

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5651013号
(P5651013)

(45) 発行日 平成27年1月7日(2015.1.7)

(24) 登録日 平成26年11月21日(2014.11.21)

(51) Int. Cl.		F I
CO8L 23/28	(2006.01)	CO8L 23/28
CO8K 3/36	(2006.01)	CO8K 3/36
CO8K 5/54	(2006.01)	CO8K 5/54
CO8K 5/17	(2006.01)	CO8K 5/17
CO8L 7/00	(2006.01)	CO8L 7/00

請求項の数 17 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-529202 (P2010-529202)
(86) (22) 出願日	平成20年10月16日 (2008.10.16)
(65) 公表番号	特表2011-500899 (P2011-500899A)
(43) 公表日	平成23年1月6日 (2011.1.6)
(86) 国際出願番号	PCT/CA2008/001828
(87) 国際公開番号	W02009/049413
(87) 国際公開日	平成21年4月23日 (2009.4.23)
審査請求日	平成23年10月14日 (2011.10.14)
(31) 優先権主張番号	60/999,667
(32) 優先日	平成19年10月19日 (2007.10.19)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	505137432 ランクセス・インク。 カナダ国 オンタリオ州 エヌ7ティー7 エム2 サーニア ヴィダル ストリート サウス 1265
(74) 代理人	100093919 弁理士 奥村 義道
(72) 発明者	ケヴィン・クルババ カナダ国 オーエヌ エヌ7エス 4エイ チ7 サーニア ブラッドフォード ドラ イブ 348
(72) 発明者	エズィオ・キャンボミッジ カナダ国 オーエヌ エヌ7エックス 1 エイチ5 サーニア クラレンス スト リート 2088

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3成分混合改質剤系を含有するブチルゴムコンパウンド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ハロブチルエラストマー；少なくとも1種の別のエラストマー；無機充填剤；並びにシランと、ホスフィンと、ヒドロキシ基1つ以上及び塩基性アミン含有官能基を含有する添加剤とを含む少なくとも3成分混合改質剤系を含有するゴムコンパウンドであって、前記シランはアミノシラン、ビニルシラン及び硫黄含有シランよりなる群から選ばれ、前記ホスフィンは式 $PR^{10}R^{11}R^{12}$ [式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は直鎖又は分岐鎖か、或いは芳香族基 ($-C_6H_5$) 又は置換芳香族基であってよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン基で、同じか又は組み合わせが可能である。] のホスフィンであり、前記添加剤は一般式： $HO-A-NR^{13}R^{14}$ (式中、 R^{13} 及び R^{14} は、直鎖又は分岐鎖のアルキル又はアリール基から選ばれ、A は $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン基で、直鎖又は分岐鎖であっても、エーテル結合を有しても、或いは更に別のアルコール部分を有してもよい。) を有する化合物である該ゴムコンパウンド。

【請求項2】

前記ハロブチルエラストマーが、少なくともイソオレフィンと共役ジオレフィンとのハロゲン化共重合体を含有する請求項1に記載のゴムコンパウンド。

【請求項3】

前記ハロブチルエラストマーが、イソオレフィンと共役ジオレフィンとビニル芳香族モノマーとのハロゲン化三元共重合体を含有する請求項1に記載のゴムコンパウンド。

【請求項4】

前記別のエラストマーが、BR、SBR、NBR、NR、ENR又はそれらの混合物を含有する請求項1に記載のゴムコンパウンド。

【請求項5】

前記無機充填剤がシリカを含有する請求項1に記載のゴムコンパウンド。

【請求項6】

前記シランがアミノシラン、又は硫黄含有シランを含有する請求項1に記載のゴムコンパウンド。

【請求項7】

前記シランが、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-モノサルファン、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-ジサルファン、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-トリサルファン、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-テトラサルファン、3-(トリエトキシシリル)プロパンチオール、又はそれらの混合物を含む請求項6に記載のゴムコンパウンド。

10

【請求項8】

前記ホスフィンが、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、又はそれらの混合物を含む請求項1に記載のゴムコンパウンド。

【請求項9】

前記ヒドロキシル基1つ以上及び塩基性アミン含有官能基を含有する添加剤が、アミノアルコールを含む請求項1に記載のゴムコンパウンド。

20

【請求項10】

前記アミノアルコールが、モノエタノールアミン(MEA)、N,N-ジメチルアミノエタノール(DMAE)、ジエタノールアミン(DEA)、ジブチルアミノエタノール(DBAE)、メチルジエタノールアミン(MDEA)、フェニルジエタノールアミン(PDEA)、又はそれらの混合物を含む請求項9に記載のゴムコンパウンド。

【請求項11】

前記ホスフィンが、0.1~6.0 phrの範囲で存在する請求項1に記載のゴムコンパウンド。

【請求項12】

前記ヒドロキシル基1つ以上及び塩基性アミン含有官能基を含有する添加剤が、0.1~6.0 phrの範囲で存在する請求項1に記載のゴムコンパウンド。

30

【請求項13】

前記シランが、0.1~15.0 phrの範囲で存在する請求項1に記載のゴムコンパウンド。

【請求項14】

0でのtanが0.325を超え、60でのtanが0.120未満であり、摩耗容積減量(DIN)が165mm³未満であり、かつ破断点引張り値が13.0MPaを超える請求項1に記載のゴムコンパウンド。

【請求項15】

ハロブチルエラストマー；少なくとも1種の別のエラストマー；無機充填剤；並びにシランと、ホスフィンと、ヒドロキシル基1つ以上及び塩基性アミン含有官能基を含有する添加剤とを含む少なくとも3成分混合改質剤系；を混合する工程であって、前記シランはアミノシラン、ビニルシラン及び硫黄含有シランよりなる群から選ばれ、前記ホスフィンは式 $PR^{10}R^{11}R^{12}$ [式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は直鎖又は分岐鎖か、或いは芳香族基(-C₆H₅)又は置換芳香族基であってよいC₁~C₂₀アルキレン基で、同じか又は組み合わせが可能である。]のホスフィンであり、前記添加剤は一般式： $HO-A-NR^{13}R^{14}$ (式中、 R^{13} 及び R^{14} は、直鎖又は分岐鎖のアルキル又はアリール基から選ばれ、AはC₁~C₂₀アルキレン基で、直鎖又は分岐鎖であっても、エーテル結合を有しても、或いは更に別のアルコール部分を有してもよい。)を有する化合物である該工程を含むゴムコンパウンドの製造方法。

40

50

【請求項 16】

前記 3 成分混合改質剤系の 3 成分又はその複数部分が予備混合される請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記 3 成分混合改質剤系の 3 成分が、ハロブチルエラストマーと、少なくとも 1 種の別のエラストマーと、無機充填剤との予備混合した組み合わせと混合される請求項 15 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

発明の分野

本発明はハロブチルエラストマー；少なくとも 1 種の別のエラストマー；無機充填剤；並びにシラン化合物と、ホスフィン化合物と、ヒドロキシル基 1 つ以上及び塩基性アミン含有官能基を含有する添加剤とを含む少なくとも 3 成分混合改質剤系；を含有するゴムコンパウンドに関する。

【0002】

また本発明はハロブチルエラストマー；少なくとも 1 種の別のエラストマー；無機充填剤；並びにシラン化合物と、ホスフィン化合物と、ヒドロキシル基 1 つ以上及び塩基性アミン含有官能基を含有する添加剤とを含む少なくとも 3 成分混合改質剤系；を混合する工程を含むゴムコンパウンドの製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0003】

背景

カーボンブラック及びシリカのような強化性充填剤は、通常、エラストマーコンパウンドの強度及び疲労特性の改良に使用されている。またエラストマーと充填剤間に化学的相互作用が起こることも知られている。例えばカーボンブラックとポリブタジエン（BR）及びスチレンブタジエン共重合体のような高度不飽和エラストマー間では、これら共重合体に存在する多数の炭素 - 炭素二重結合により良好な相互作用が起こる。ブチルエラストマーの炭素 - 炭素二重結合の数は、BR又はSBRに見られる炭素 - 炭素二重結合の僅か

30

【0004】

カナダ特許出願第 2, 293, 149 号は、ハロブチルエラストマーにシリカ及び特定のシランを組み合わせると、特性の改良された充填剤入りブチルエラストマー組成物が製造できることを開示している。特定のシランは、ハロゲン化ブチルエラストマーと充填剤間の分散剤兼結合剤として作用する。しかし、シランを使用する欠点は、製造工程中、潜在的には該工程で製造した製造物品の使用時、アルコールを発生することである。更に、シランは得られる製造物品のコストを著しく増大させる。

40

【0005】

カナダ特許出願第 2, 339, 080 号は、ハロブチルエラストマーと、少なくとも 1 種の塩基性窒素含有基及びヒドロキシル基 1 つ以上を含有する有機化合物とを含む組成物の製造方法を開示している。この方法では、エラストマーと充填剤、特に無機充填剤間の相互作用が高まる。中でもエタノールアミンのような第一アミン及びヒドロキシル基を含有する化合物は関心があつた。エラストマーと充填剤間の相互作用を高める問題を解決しながら、組成物の望ましくないスコーチ（scorch）を防止するため、組成物は慎重に加工しなければならない。当業者は、用語“スコーチ”とは加工中の組成物の早まった架橋を

50

意味することを理解している。

【 0 0 0 6 】

カナダ特許出願第 2 , 4 1 2 , 7 0 9 号は、ハロブチルエラストマーと、少なくとも 1 種の塩基性窒素含有基及びヒドロキシル基 1 つ以上を含有する有機化合物と、金属ハロゲン水和物とを含む組成物の製造方法を開示している。この方法はエラストマーと充填剤間の相互作用を高めると同時に、スコーチ安全性を改善する。しかし、組成物のトラクション及び耐摩耗特性は、依然として向上できなかった。

【 0 0 0 7 】

カナダ特許出願第 2 , 4 1 8 , 8 2 2 号は、ハロブチルエラストマーを、少なくとも 1 種の塩基性窒素含有基及び、ヒドロキシル基 1 つ以上を含有する有機化合物及び任意に少なくとも 1 種のシラザン化合物と反応させた少なくとも 1 種の無機充填剤と混合する充填剤入りハロブチルエラストマーの製造方法を開示している。この方法はエラストマーと充填剤間の相互作用を高めると同時に、スコーチ安全性を改善する。組成物のトラクション及び耐摩耗特性は、依然として向上できなかった。

10

【 0 0 0 8 】

カナダ特許出願第 2 , 5 6 4 , 4 4 6 号は、2 成分混合改質剤をゴムコンパウンドに使用することを開示している。この混合改質剤系はシラン改質剤と、ヒドロキシル基 1 つ以上及び塩基性アミノ基含有官能基を含有する化合物との組み合わせを含有する。この 2 成分改質剤系は、個々に使用されるいずれの種類の改質剤よりも利点を有することが示された。このコンパウンドはトラクション特性の向上を示したが、コンパウンドのムーニーは高く、また加工性が劣っていた。

20

【 0 0 0 9 】

Parent 等 (Macromolecules , 3 7 , (2 0 0 4) 7 4 7 7 - 7 4 8 3 ; Polymer , 4 5 (2 0 0 4) 8 0 9 1 - 8 0 9 6) による最近の刊行物には、トリフェニルホスフィンを使用して、固体状態で混合すると、ブチル “ アイオノマー ” を発生することが示された。これらイソブチレン系 (based) エラストマーのホスホニウム臭化物アイオノマー誘導体 (I I R - P P h ₃ B r) は、イオン交換モンモリロナイト粘土とのイオン相互作用を向上して、遮断特性及び機械的強化性を改良する。アイオノマーと沈降シリカ間には同様に増大したポリマー - 充填剤相互作用が観察され、充填剤の凝集が減少すると共に、高度の充填剤強化が得られる。

30

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

しかし、優れた加工性、濡れトラクション、転がり抵抗及び / 又は耐摩耗性を示すタイヤトラクションに有用なゴムコンパウンドは、依然として必要である。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

発明の概要

本発明はタイヤトレッドに有用なハロブチルエラストマーを含有するゴムコンパウンドに関する。少なくとも 3 成分 (シラン化合物、ホスフィン化合物、及びヒドロキシル基 1 つ以上と塩基性アミン含有官能基とを含む添加剤) を含有する混合改質剤系を配合中に利用すると、ハロブチルエラストマーコンパウンドに相乗効果が生じることが意外にも発見された。得られたコンパウンドの特性は、混合改質剤系のいずれの単独成分又はいずれの 2 種成分を用いて得られたコンパウンドよりも優れている。このコンパウンドは優れた加工性 (コンパウンドムーニーの低下及びスコーチ安全性の向上を特徴とする) 及び更に、優れた濡れトラクション、転がり抵抗 (\tan で示される) 及び耐摩耗性のようなタイヤトレッドコンパウンドに有用な予期しない優れた特性を有する。

40

【 0 0 1 2 】

本発明の一面面では、ハロブチルエラストマー ; 少なくとも 1 種の別のエラストマー ; 無機充填剤 ; 並びにシランと、ホスフィンと、ヒドロキシル基 1 つ以上及び塩基性アミン

50

含有官能基を含有する添加剤とを含む少なくとも3成分混合改質剤系；を含有するゴムコンパウンドが提供される。

【0013】

本発明の他の一局面では、ハロブチルエラストマー；少なくとも1種の別のエラストマー；無機充填剤；並びにシランと、ホスフィンと、ヒドロキシル基1つ以上及び塩基性アミン含有官能基を含有する添加剤とを含む少なくとも3成分混合改質剤系；を混合する工程を含むゴムコンパウンドの製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】選択されたコンパウンド(1~16)の応力歪を示す。

10

【図2】図2のa、b、c、dは充填剤入りブチル-SBR-BRエラストマーコンパウンド(17~27)の個々の改質剤レベルに対する特定温度でのtan δ 及び物理的特性応答を示す。

【図3】図3のa、b、c、dは充填剤入りブチル-SBR-BRエラストマーコンパウンド(28~34)の固定シランレベルでの対の改質剤に対する特定温度でのtan δ 及び物理的特性応答を示す。

【0015】

【図4】図4のa、b、c、dは充填剤入りブチル-SBR-BRエラストマーコンパウンド(35~40)の固定N,N-ジメチルアミノエタノール(DMEA)レベルでの対の改質剤に対する特定温度でのtan δ 及び物理的特性応答を示す。

20

【図5】図5のa、b、c、dは充填剤入りブチル-SBR-BRエラストマーコンパウンド(41~46)の固定トリフェニルホスフィン(TPP)レベルでの対の改質剤に対する特定温度でのtan δ 及び物理的特性応答を示す。

【図6】ハロブチルエラストマーを含有する充填剤入りブチル-SBR-BRエラストマーコンパウンド(47、48)の温度に対するtan δ 応答を示す。

【発明を実施するための形態】

【0016】

発明の詳細な説明

ここで使用する語句“ハロブチルエラストマー”とは、塩素化又は臭素化ブチルエラストマーを言う。臭素化ブチルエラストマーが好ましく、本発明では、このようなプロモブチルエラストマーを一例として説明する。しかし、本発明は塩素化ブチルエラストマーの使用まで広がるものと理解すべきである。

30

【0017】

本発明で使用するのに好適なハロブチルエラストマーとしては、限定されるものではないが、臭素化ブチルエラストマーがある。このようなエラストマーは、イソオレフィンモノマーとC₄~C₆共役ジオレフィンモノマーとの共重合体であるブチルゴムの臭素化により得られる。C₁~C₄-アルキル置換スチレンのようなアルキル置換ビニル芳香族モノマーは、追加のモノマー又は共役ジオレフィンモノマーの代替品として使用できる。共役ジオレフィンモノマーの代替品としてビニル芳香族モノマーを含むハロブチルエラストマーの一例は、ビニル芳香族モノマーがp-メチルスチレンである臭素化イソブチレンメチルスチレン共重合体(BIMS)である。共役ジオレフィンモノマーの他にビニル芳香族モノマーを有するハロブチルエラストマーの一例は、例えば米国特許第6,960,632号(この文献はここに援用する)に開示されたイソブチレンとイソプレンとp-メチルスチレンとの三元共重合体である。

40

【0018】

炭素原子数が4~7のイソオレフィン、本発明で使用するのに好適である。このようなC₄~C₇イソモノオレフィンの特定例としては、イソブチレン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、4-メチル-1-ペンテン及びそれらの混合物が挙げられる。最も好ましいC₄~C₇イソモノオレフィンモノマーはイソブチレンである。

50

好適なC₄～C₈共役ジオレフィンの例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、4-ブチル-1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、2,3-ジブチル-1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン等が挙げられ、1,3-ブタジエン及びイソプレンが最も好ましい。イソオレフィン及び共役ジオレフィンモノマーをベースとするポリマーは、1種以上の共役ジエンモノマーを含む共重合体でも、共役ジエンモノマーとビニル芳香族モノマーとを含む三元共重合体でもよい。

【0019】

ビニル芳香族モノマーを使用する場合、このモノマーは、使用される他のモノマーと共重合可能でなければならない。一般に、有機アルカリ金属開始剤で重合することが知られている、いずれのビニル芳香族モノマーも使用できる。このようなビニル芳香族モノマーは、通常、炭素原子数8～20、好ましくは8～14の範囲のものである。好適なビニル芳香族モノマーの例としては、スチレン、*m*-メチルスチレン、及び*p*-メチルスチレンを含む各種アルキルスチレン、*p*-メトキシスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、4-ビニルトルエン等が挙げられる。アルキル置換ビニル芳香族モノマーが好ましいけれども、スチレンは、1,3-ブタジエン単独との共重合用又は1,3-ブタジエン及びイソプレンとの三元共重合用に好ましい。

【0020】

前述の臭素化ブチルエラストマーの特定例は、ジオレフィン、好ましくはイソプレンから誘導された繰り返し単位を0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%、更に好ましくは約1～2.5重量%（重合体の炭化水素含有量に対し）の範囲及びイソオレフィン、好ましくはイソブチレンから誘導された繰り返し単位を90～99.9重量%、好ましくは95～99.5重量%、更に好ましくは97.5～約99重量%（重合体の炭化水素含有量に対し）の範囲含有するブチルエラストマーをベースとする。臭素化後、臭素化ブチルエラストマーは、臭素を0.1～9重量%、好ましくは0.5～3.0重量%、更に好ましくは0.75～2.3重量%の範囲（プロモブチル重合体に対し）含有する。通常のプロモブチルエラストマーのDIN（ドイツ工業規格）53523（ML 1+8（125）で）によるムーニー粘度は25～60の範囲である。

【0021】

臭素化ブチルエラストマーには、安定剤を添加してよい。好適な安定剤としては、ステアリン酸カルシウム及びエポキシ化大豆油があり、好ましくは、臭素化ブチルゴム100重量部当たり0.5～5重量部（phr）の範囲で使用される。

好適な臭素化ブチルエラストマーの市販品の例としては、LANXESS Corporationから市販されているLANXESS Bromobutyl 2030（BB2030）、LANXESS Bromobutyl 2040（BB2040）及びLANXESS Bromobutyl X2がある。Bayer BB2030は、ムーニー粘度（ML 1+8@125）32±4、臭素含有量2.0±0.3重量%、概略分子量450,000g/molのものである。

【0022】

本発明ではハロブチルエラストマーは、他の1種のエラストマー又は2種以上のエラストマーの混合物と組合わせて使用される。好適なエラストマーとしては、限定されるものではないが、ブタジエンゴム（BR）、スチレン-ブタジエンゴム（ESBR及びSSBRを含むSBR）、ニトリル-ブタジエンゴム（HNBRを含むNBR）及び天然ゴム（エポキシ化NR又はENRを含むNR）のようなジエン系エラストマーが挙げられる。好ましい組み合わせは、ハロブチルエラストマー、ブタジエンゴムエラストマー及びスチレン-ブタジエンゴムエラストマーを含有する。

【0023】

本発明ではハロブチルエラストマーは少なくとも1種の無機充填剤で強化される。無機充填剤は単独種の充填剤として、或いは無機充填剤及びカーボンブラックのような非無機

10

20

30

40

50

充填剤を含む組合わせのような充填剤の組合わせとして供給してよい。好ましい無機充填剤は、例えばシリカ、シリケート、粘土（例えばベントナイト）、石膏、アルミナ、二酸化チタン、タルク等、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0024】

好適な充填剤の別の例は、以下のとおりである。

- ・例えばシリケート溶液の沈殿、又はハロゲン化珪素の火炎加水分解により製造した高分散シリカで、比表面積（BET比表面積）は $5 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $20 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、更に好ましくは $100 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、主な粒度は $10 \sim 400 \text{ nm}$ の範囲である。このシリカは、任意に、Al、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr及びTiのような他の金属の酸化物との混合酸化物として存在してもよい。
- ・珪酸アルミニウム、及びアルカリ土類金属シリケートのような合成シリケート。
- ・BET比表面積が $20 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ で、主な粒度が $10 \sim 400 \text{ nm}$ である、珪酸マグネシウム又は珪酸カルシウム。
- ・カオリン及びその他の天然産シリカのような天然シリケート。
- ・ガラスファイバー及びガラスファイバー製品（マット、押出品）又は微小ガラス球。
- ・酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウム及び酸化アルミニウムのような金属酸化物。
- ・炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム及び炭酸亜鉛のような金属炭酸塩。
- ・金属水酸化物、例えば水酸化アルミニウム及び水酸化マグネシウム又はそれらの組合せ。

【0025】

これらの無機粒子は、表面にヒドロキシル基を有し、粒子を親水性兼疎油性にするので、充填剤粒子とブチルエラストマーとの相互作用を良好にすることは困難である。多くの目的から、好ましい無機物はシリカ、特に高分散性シリカ、例えば珪酸ナトリウムの二酸化炭素沈澱で製造したシリカである。

【0026】

本発明で無機充填剤として使用するのに好適な乾燥非晶質シリカ粒子の平均凝集物粒度は、 $0.1 \sim 100 \mu$ の範囲、好ましくは $0.5 \sim 50 \mu$ の範囲、更に好ましくは $1.0 \sim 25 \mu$ の範囲である。凝集物粒子の10容量%未満は、 0.5μ 未満か、或いは 50μ を超える粒度が好ましい。好適な非晶質乾燥シリカは、更に通常、DIN（ドイツ工業規格）66131に従って測定したBET表面積が $50 \sim 450 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲であり、DIN 53601に従って測定したDBP吸収量が、 $150 \sim 400 \text{ g} / 100 \text{ g}$ シリカの範囲であり、またDIN ISO 787/11に従って測定した乾燥減量が、 $0 \sim 10$ 重量%の範囲である。好適なシリカ充填剤は、PPG Industries Inc. から商品名HiSil 210、HiSil 233及びHiSil 243で得られる。またBayer AGから市販されているVulkasil S及びVulkasil Nや、限定されるものではないが、例えばZeosil 1165MP（Rhodia）及びUltrasil 7005（Degussa）のような高分散性シリカ種等も好適である。

【0027】

また無機充填剤は、以下のような既知の非無機充填剤と組合わせて使用できる。

- ・カーボンブラック。好適なカーボンブラックは、好ましくはランプブラック法、ファーンブラック法又はガスブラック法で製造され、BET比表面積は $20 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ で、例えばSAF、ISAF、HAF、FEF又はGPFカーボンブラックである。或いは
- ・ゴムゲル、好ましくはポリブタジエン、ブタジエン/スチレン共重合体、ブタジエン/アクリロニトリル共重合体及びポリクロロプレンをベースとするゴムゲル。

非無機充填剤は 60 phr 以下の量で存在してよい。無機充填剤は、充填剤全量に対し、 35 重量%以上を構成しなければならない。本発明のハロブチルエラストマー組成物を他のエラストマー組成物とブレンドする場合、他の組成物は、無機及び/又は非無機の充

10

20

30

40

50

填剤を含有してよい。

【0028】

本発明の混合改質剤系の一部として使用される3種の化合物のうちの第一種はシラン化合物を含む。本発明の混合改質剤系に有用なシラン化合物は、好ましくはアミノシラン、ビニルシラン又は硫黄含有シランである。好ましいアミノシランは、WO98/53004として1998年11月26日公開されたPCT国際出願PCT/CA98/00499（この文献はここに援用する）に定義された式I： $R_1R_2N-A-SiR_3R_4R_5$ のアミノシラン並びにその酸付加塩及び第四アンモニウム塩である。

【0029】

式I中、 R_1 、 R_2 は直鎖又は分岐鎖のアルキル又はアリール基から選択され、Aは直鎖又は分岐鎖のアルキル又はアリール基（架橋基）であり、 R_3 は直鎖又は分岐鎖のアルコキシ又はアリーロキシ基から選択され、 R_4 及び R_5 は直鎖又は分岐鎖のアルキル又はアリール基、或いは直鎖又は分岐鎖のアルコキシ又はアリーロキシ基から選択される。

【0030】

式Iの好適なアミノシランとしては、限定されるものではないが以下のものが挙げられる。

- 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、
- 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、
- 3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、
- 3 - アミノプロピルジイソプロピリエトキシシラン、
- N - (6 - アミノヘキシル)アミノプロピルトリメトキシシラン、
- 4 - アミノブチルトリエトキシシラン、
- 4 - アミノブチルジメチルメトキシシラン、
- 3 - アミノプロピルビス(メトキシエトキシエトキシ)シラン、
- 3 - アミノプロピルジイソプロピリエトキシシラン、
- N - (6 - アミノヘキシル)アミノプロピルトリメトキシシラン、
- 4 - アミノブチルトリエトキシシラン、及び
- (シクロヘキシルアミノメチル) - メチルジエトキシシラン。

追加の官能基を有する好適な代替アミノシランとしては、限定されるものではないが、以下のものが挙げられる。

- N - 2 - (ビニルベンジルアミノ) - エチル - 3 - アミノプロピル - トリメトキシシラン
- 、
- N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピル - トリメトキシシラン、
- トリメトキシシリルプロピルジエチレントリアミン、
- N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリス(2 - エチルヘキソキシ) - シラン、
- トリエトキシシリルプロピル - ジエチレントリアミン、
- N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、
- N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリス(2 - エチルヘキソキシ) - シラン。

【0031】

以上のアミノシラン(式Iのものを含む)は、遊離塩基として、或いはその酸付加体又は第四アンモニウム塩の形態で使用できる。式Iのアミノシランの好適な塩の非限定的例としては、以下のものが挙げられる。

- N - オレイル - N - [(3 - トリエトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロリド、
- N - 3 - アミノプロピルメチルジエトキシ - シラン臭酸、
- (アミノエチルアミノメチル)フェニルトリメトキシシラン臭酸、
- N - [(3 - トリメトキシシリル)プロピル] - N - メチル、
- N - N - ジアルキルアンモニウムクロリド、
- N - テトラデシル - N , N - ジメチル - N - [(3 - トリメトキシシリル)プロピル]アン

10

20

30

40

50

モニウムプロミド、

3 [2 - N - ベンジルアミノエチル - アミノプロピル] トリメトキシシラン塩酸、
N - オクタデシル - N , N - ジメチル - N - [(3 - トリメトキシシリル) プロピル] アン

モニウムプロミド、

N - [(トリメトキシシリル) プロピル] - N - トリ (n - ブチル) アンモニウムクロリド

、
N - オクタデシル - N - [(3 - トリエトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロリド、
N - 2 - (ビニルベンジルアミノ) エチル - 3 - アミノプロピル - トリメトキシシラン塩

酸、及び

N - オレイル - N - [(3 - トリメトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロリド。

【 0 0 3 2 】

シラン化合物は硫黄含有シラン化合物であってよい。好適な硫黄含有シランとしては、
米国特許第 4 , 7 0 4 , 4 1 4 号、欧州特許出願公開 0 , 6 7 0 , 3 4 7 A 1 及びドイツ特許出願公開 4 4 3 5 3 1 1 A 1 (これらの文献はここに援用する) に記載のものが
挙げられる。

【 0 0 3 3 】

好ましい硫黄含有シランはサルファン部分を有するか、又はサルファン部分含有化合物
の混合物を有する。好適な一例は、ビス[3 (トリエトキシシリル) プロピル] - モノサル
ファンとビス[3 (トリエトキシシリル) プロピル] ジサルファンとビス[3 (トリエトキ
シシリル) プロピル] トリサルファンとビス[3 (トリエトキシシリル) プロピル] テトラ
サルファンとの混合物、或いは C K W i t c o から商品名 S i - 6 9 ^{T M} (商標) (平
均サルファン 3 . 5) で、C K W i t c o から S i l q u e s t ^{T M} A - 1 5 8 9 で
、又は E v o n i k (以前は D e g u s s a) から S i - 7 5 ^{T M} (平均サルファン 2
. 0) で得られる高級サルファン同族体である。他の好適な一例は、S i l q u e s t ^{T M}
R C - 2 で得られるビス[2 - (トリエトキシシリル) エチル] - テトラサルファンであ
る。その他の好適なシラン化合物としては、シリカ表面に結合させるため、嵩張ったエー
テル基及びモノエトキシ基と共同で付与されたメルカプト又はチオ官能価を有するものが
挙げられる。このような化合物の非限定的例は、E v o n i k (以前は D e g u s s a)
から商品名シラン V P S i 3 6 3 ^{T M} で市販されている 3 - (トリエトキシシリル)
プロパンチオールである。

【 0 0 3 4 】

その他の好適な硫黄含有シランとしては、式 : R ⁶ R ⁷ R ⁸ S i R ⁹ の化合物が挙げら
れる。式中、R ⁶、R ⁷ 及び R ⁸ の少なくとも 1 種、好ましくは 2 種、最も好ましくは 3
種はヒドロキシル基又は加水分解可能な基である。R ⁶、R ⁷ 及び R ⁸ 基は珪素原子に結
合している。R ⁶ 基はヒドロキシル又は O C _p H _{2p+1} (但し、p は 1 ~ 1 0 である。
炭素鎖は酸素原子で中断されて基、例えば式 C H ₃ O C H ₂ O -、C H ₃ O C H ₂ O C H
2 O -、C H ₃ (O C H ₂) ₄ O -、C H ₃ O C H ₂ C H ₂ O -、C ₂ H ₅ O C H ₂ O -
、C ₂ H ₅ O C H ₂ O C H ₂ O -、又は C ₂ H ₅ O C H ₂ C H ₂ O - を示してよい。或い
は R ⁸ は、フェノキシであってよい。R ⁷ 基は R ⁶ と同じでよい。R ⁷ は C ₁₋₁₀ アル
キル基、又は C ₂₋₁₀ モノ - 又はジ - 不飽和アルケニル基であってよい。更に、R ⁷
は下記 R ⁹ 基と同じでよい。

【 0 0 3 5 】

R ⁸ は R ⁶ と同じであってよいが、R ⁶、R ⁷ 及び R ⁸ は全てがヒドロキシルではない
ことが好ましい。R ⁸ は C ₁₋₁₀ アルキル、フェニル、C ₂₋₁₀ モノ - 又はジ - 不飽
和アルケニルであってよい。更に、R ⁸ は下記 R ⁹ 基と同じでよい。

【 0 0 3 6 】

珪素原子に結合した R ⁹ 基は、架橋の形成に寄与するか、或いは架橋に関与して、不飽
和重合体との架橋反応に関与し得るような基である。R ⁹ は下記構造を有してよい。

10

20

30

40

50

$(alk)_e (Ar)_f Si (alk)_g (Ar)_h Si R^6 R^7 R^8$
 式中、 R^6 、 R^7 及び R^8 は前記定義したとおりである。 alk は炭素原子数1～6の2価の直鎖炭化水素基、又は炭素原子数2～6の分岐鎖炭化水素基である。 Ar はフェニレン： $-C_6H_4-$ 、ビフェニレン： $-C_6H_4-C_6H_4-$ 又は $-C_6H_4-OC_6H_4-$ 基である。 e 、 f 、 g 及び h は0、1又は2であり、 i は2～8の整数であるが、 e と f との合計は常に1以上であり、 g と h との合計も常に1以上である。或いは R^9 は構造： $(alk)_e (Ar)_f SH$ 又は $(alk)_e (Ar)_f SCN$ (但し、 e 、 f は前記定義したとおりである)で表すことができる。

【0037】

R^6 、 R^7 及び R^8 は、好ましくは全て OCH_3 、 OC_2H_5 又は OC_3H_8 基のいずれかであり、最も好ましくは全てが OCH_3 又は OC_2H_5 である。硫黄含有シランの非限定的例としては、以下のものが挙げられる。

- 3-オクタニルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン(シランNEXT)、
- ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ジサルファン、
- ビス[2-(トリメトキシシリル)エチル]テトラサルファン、
- ビス[2-(トリエトキシシリル)エチル]トリサルファン、
- ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ジサルファン、
- 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
- 3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、及び
- 3-メルカプトエチルプロピルメトキシシラン。

【0038】

本発明の混合改質剤系の一部として使用される3種の化合物のうちの第二種は基本構造： $PR^{10}R^{11}R^{12}$ のホスフィンである。式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は、直鎖又は分岐鎖か、或いは場合により芳香族基($-C_6H_5$)又は置換芳香族基であってよい、いずれかの $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン基で同じか又は組み合わせが可能である。好適なホスフィンとしては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ n -ブチルホスフィン及びトリフェニルホスフィンが挙げられる。これらのうち最も好ましいものはトリフェニルホスフィンである。

【0039】

本発明の混合改質剤系の一部として使用される3種の化合物のうちの第三種は、ヒドロキシル基1つ以上及び塩基性アミン含有官能基を有する添加剤を含む。この改質剤は、分岐してよいメチレン橋により分離された、第一アルコール基1つ以上及びアミン基を含有する。このような化合物は一般式： $HO-A-NR^{13}R^{14}$ を有する。式中、 R^{13} 及び R^{14} は、直鎖又は分岐鎖のアルキル又はアリール基から選ばれ、 A は $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン基で、直鎖又は分岐鎖であっても、エーテル結合を有しても、或いは更に別のアルコール部分を有してもよい。好ましくは前記2つの官能基間のメチレン基の数は1～4の範囲とすべきである。このような好ましい添加剤の例としては、モノエタノールアミン(MEA)、 N,N -ジメチルアミノエタノール(DMAE)、ジエタノールアミン(DEA)、ジブチルアミノエタノール(DBAE)、メチルジエタノールアミン(MDEA)及びフェニルジエタノールアミン(PDEA)が挙げられる。

【0040】

本発明に使用される3種の改質剤の好ましい組み合わせとしては、トリフェニルホスフィン、 N,N -ジメチルアミノエタノール及び $Si69^{TM}$ シランの改質剤；トリフェニルホスフィン、ジブチルアミノエタノール及び $Si69^{TM}$ シランの改質剤；及びトリフェニルホスフィン、フェニルジエタノールアミン及び $Si69^{TM}$ シランの改質剤が挙げられる。

【0041】

ハロブチルエラストマーコンパウンドに取り入れるる充填剤の量は、広い限定範囲で変化できる。充填剤の量は、エラストマー100部当たり、通常、20～250重量部、好ましくは30～100部、更に好ましくは65～85部の範囲である。無機充填剤(シリカ

10

20

30

40

50

)を75 phr含むコンパウンドの場合、ホスフィン添加剤の量は約0.1~8.0 phrの範囲であり、アミノアルコール添加剤の量は約0.1~8.0 phrの範囲であり、またシランの量は約0.1~8.0 phrの範囲である。

【0042】

更に詳しくは、無機充填剤(シリカ)を75 phr含むコンパウンドの場合、混合改質剤系に存在するホスフィン(具体的にはトリフェニルホスフィン)添加剤の量は約0.1~6.0 phr、更に好ましくは約1.0~4.0 phr、なお更に好ましくは約1.5~2.5 phrの範囲である。混合改質剤系に存在するアミノアルコール(具体的にはN、N-ジメチルアミノエタノール)添加剤の量は約0.1~6.0 phr、更に好ましくは約0.5~3.0 phr、なお更に好ましくは約0.8~2.5 phr、最も好ましくは1.0~2.0 phrの範囲である。混合改質剤系中のシラン化合物(具体的にはビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]テトラサルファン含有シラン)の量は約0.1~15.0 phr、更に好ましくは約1.0~6.0 phr、なお更に好ましくは約2.5~5.5 phr、最も好ましくは3.0~4.5 phrの範囲である。混合物中の改質剤の量は、コンパウンド中の無機充填剤(例えばシリカ)の量に従って増加、減少する。例えばコンパウンド中のシリカ量が減少すれば、3種の改質剤の量も減少させる必要がある。同様にシリカ量が増加すれば、3種の改質剤の量も増加させる必要がある。各改質剤種とは異なる化合物を選択すれば、各化合物の最終添加量(phr)は、一般化学構造との分子量差に応じて変化できる。

【0043】

一実施態様では本発明に従って製造したゴムコンパウンドは、以下の特性を所望の組合わせで持つことができる。0でのtanが0.325以上、60でのtanが0.120以下、摩耗容積減量(DIN)が165mm³以下、かつ破断点引張り値が13.0MPaを超える。他の一実施態様では本発明に従って製造したゴムコンパウンドは、以下の特性を単独で又は所望の組合わせで持つことができる。ムーニー粘度(ML1+4@100)が20~85、ムーネースコーチ(MSLR@125、105分)が>30、MDR硬化(1.7Hz、弧度(arc)1°、160、30分、100dNm)が20~45(MH)又は2~9(ML)、極限伸びが約150~約700%、硬度ショアーA2が40~90点、DIN摩耗(t90+10)が50~200mm³、及びtan@0が0.1~0.70。更に他の一実施態様では他の一実施態様では本発明に従って製造したゴムコンパウンドは、以下の特性を単独で又は所望の組合わせで持つことができる。ムーニー粘度(ML1+4@100)が56.9~90.8、好ましくは56.9~76.0;ムーネースコーチ(MSLR@125、105分)が12.4~>30、好ましくは15.0~>30;MDR硬化(1.7Hz、弧度1°、160、30分、100dNm)が23.9~32.3(MH)又は3.4~6.4(ML);極限伸びが178~367%;硬度ショアーA2が53~59点;DIN摩耗(t90+10)が83~135mm³、好ましくは83~116mm³;及びtan@0が0.32~0.43。

【0044】

本発明ではエラストマー;充填剤;並びにシラン化合物と、ホスフィンと、ヒドロキシル基1つ以上及び塩基性アミン含有官能基を含有する添加剤とを含む混合改質剤系を、好適には25~200の範囲の温度で一緒に混合する。普通、この混合時間は1時間を超えない。普通、混合は当業者に公知の各種混合機器、例えば2本ロールミルミキサー、Brabenderミキサー又はミニチュア密閉式ミキサー、或いは接線方向又は噛合い型ローター構造を用いた製造規模のミキサーで実施できる。混合改質剤は、エラストマー及び充填剤の配合中、予備混合又は混合できる。特に好ましい混合方法は三段階を使用する。この実施態様ではエラストマー及び無機充填剤を、まず混合し、次いで3成分混合改質剤系(予備混合又は現場混合のいずれか)を混合し、続いてブチルゴムの配合に有用な他の試剤を混合する。或いは充填剤及び改質剤の添加は、これら充填剤及び改質剤のエラストマーブレンドへの分散及び取り込みを容易にするため、多数装填サイクルに分割してよい

10

20

30

40

50

。

【実施例】

【0045】

試験

硬度及び応力歪特性をASTM D-2240要件に従って、A-2型デュロメーターを用いて測定した。この応力歪データは、ASTM D-412法Aの要件に従って、23で得られた。2mm厚の引張りシート(160でtc90+5分間硬化)から切断したダイクダンベルを用いた。DIN耐磨耗性は、DIN 53516試験法に従って測定した。DIN磨耗分析用のサンプルボタンを160でtc90+10分間硬化した。動的試験片を160でt90+5分間硬化した。10Hzの周波数及び0.1%の動歪を用いて-100 ~ +100の範囲に亘って測定される動的応答を得るため、GABO Eplexorを用いてサンプルを試験した。ムーニースコーチを、ASTM 1646に従ってAlpha Technologies MV2000を用いて大型ローターにより125で測定した。tc90時間を、振動周波数1.7Hz、160での弧度1°で合計運転時間30分間用いる可動ダイ流動計(Moving Die Rheometer)(MDR 2000E)でASTM D-5289に従って測定した。硬化は、Alan-Bradleyプログラマブルコントローラーを備えた電気プレスを用いて行った。

10

【0046】

三段階混合を用いず、標準的な混合法でコンパウンドを製造した。表1に示す処方に従って、接線方向ローターを備えた1.5リットルBR-82 Banbury密閉型ミキサーを用い、第1表に示す配合表に従ってこれらの例を製造した。温度をまず40で安定化させた。70rpmにセットしたローター速度で、成分1Aの半分、次いで1B、引続き1Aの半분을ミキサーに導入し、次いで0.5分後、1Cを導入した。1.5分後、このミキサーに成分1Dを添加した。3.5分(又は135)後、ラム(ram)の清掃(sweep)を行った。5.5分(又は150)後、ラムの清掃を行った。合計混合時間6.5分後、コンパウンドを降ろし(dump)、シート状にし(sheeted)、24時間静置した。第二段階中、ローター速度を70rpmにセットしたBR-82 Banbury密閉型ミキサーに段階1マスターバッチの半分を加え、次いで成分2Aを加え、引続き段階1マスターバッチの残りを加えた。3分間(又は165)混合後、コンパウンドを降ろし、ミル上でシート状にした。次いで転がり溜り(rolling bank)上に硬化剤3Aを加え、3/4カットを用いて分散し、2本ロールミル上で最小6回両端を接して通過させ(6 endwise passes)精製した。

20

30

【0047】

例1~15

例1~15は、これら3種の改質剤に対し関係する範囲を示す初期の研究に基づく実験(DOE)のBox-Behnken応答表面デザインの結果である。

シラン、Si69TM (1.40、2.80及び4.20phr)

N,N-ジメチルアミノエタノール(DMEA)

・ 45、0.90及び1.35phr)

トリフェニルホスフィン(PPh₃)

(1.32、2.65及び3.97phr)

40

【0048】

当業者は、選択された特定の改質剤の相対モル質量及び反応性を当然考慮して、これら3種の改質剤内で代替改質剤を選択できる。

これらの実験を用いて、関係するトレッド特性に対するこれら改質剤の影響を測定した。これらの例から得られたデータにより、雛型を生み出し、コンパウンド16についての物理試験結果を予測するのに使用した。雛型の選択特性についての結果及び精度を以下に検討する。

【0049】

50

例 1 ~ 15 についてのコンパウンド粘度 (100 での ML) は 57 ~ 91 MU の範囲内で、この値が低いほど、コンパウンドの加工及び取扱いが良好であった。予測離型の R^2 値は 0.8408 で、例 16 についての予測値は、実測値の 61.8 MU に対し、59.5 MU であった。コンパウンド粘度に対する最も重要なパラメーターは、コンパウンド処方中のシラン (S)、アミノアルコール (D) 及びトリフェニルホスフィン (T) の量である。この研究は、コンパウンドの加工に好適な粘度に到達するには、これら 3 種の改質剤が全て必要であることを示している。

【 0050 】

例 1 ~ 15 についてのコンパウンドスコーチ時間 (160 での MDR t_s) は 0.99 ~ 3.15 の範囲内で、この値が高いほど、コンパウンドの加工及び取扱いが良好であった。予測離型の R^2 値は 0.8226 で、例 16 についての予測値は、実測値の 2.28 分に対し、2.35 分であった。コンパウンドスコーチ時間に対する最も重要なパラメーターは、コンパウンド処方中のシラン (S)、アミノアルコール (D) 及びトリフェニルホスフィン (T) の量である。この研究は、好適なスコーチ安全性に到達するには、3 種の改質剤が全て必要であることを示している。

10

【 0051 】

例 1 ~ 15 についてのコンパウンド伸びは 150 ~ 369 の範囲内で、またトレッドコンパウンドに必要な最小値は約 300 % であり、この値が高いほど、一般に良好である。予測離型の R^2 値は 0.8936 で、例 16 についての予測値は、実測値の 302 % に対し、327 % であった。コンパウンド伸びに対する最も重要なパラメーターは、コンパウンド処方中のシラン (S)、アミノアルコール (D) 及びトリフェニルホスフィン (T) の量である。この研究は、これら 3 種の改質剤の組合わせがトレッド用としてのコンパウンド伸び基準に適合し、全ての改質剤がコンパウンドの極限伸びに影響を与えることを示している。

20

【 0052 】

コンパウンド摩耗 (容積減量、DIN法を使用)は、ブチル系トレッドコンパウンドにとって重要なパラメーターである。例 1 ~ 15 についての摩耗減量は、135 ~ 83 mm³ の範囲内で、摩耗ゴム量が少ないほど、トレッド用として好ましい。予測離型の R^2 値は 0.9326 で、例 16 についての予測値は、実測値の 96 mm³ に対し、105 mm³ であった。耐摩耗性に影響を与える最も重要な変数は、コンパウンド処方中のシラン (S)、アミノアルコール (D) 及びトリフェニルホスフィン (T) の量であった。この研究は、耐摩耗性を最大化するには 3 種の改質剤が全て必要であることを示している。

30

【 0053 】

表 2 は、例 1 ~ 15 の充填剤入りブチル - SBR - BR エラストマーコンパウンドの選択された温度での $\tan \delta$ 応答を示す。コンパウンドについて比較的低温 (即ち、10 未満) で測定した $\tan \delta$ 値は、トレッド用としてのトラクション特性に有用な予言者となり得る。一般に 0 では、 $\tan \delta$ 値が高いほど、予測される濡れトラクションは良好である。例 1 ~ 15 についての $\tan \delta$ 値は 0.3265 ~ 0.4260 の範囲内で、この値が高いほど、トレッド用として好ましい。予測離型の R^2 値は 0.9049 で、例 16 についての予測値は、実測値の 0.3818 に対し、0.3836 であった。0 付近での $\tan \delta$ 値に対する最も重要なパラメーターはコンパウンド処方中のシラン (S) の量及びトリフェニルホスフィン (T) の量である。

40

【 0054 】

例 1~15 (混合改質剤 : DMEA、Si69、PPH₃)

表 1 : コンパウンド 1~16 の処方

[0 0 5 5]

標識	成分 (phr)															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
BUNA™ CB 25	1A	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
LANXESS® ブレオチル 2030	1A	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
NIPOL NS 116 R (SSBR)	1A	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
ZEOSIL 1165 MP	1B	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
カーボンブラック、N 234 VULCAN 7H	1C	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ジレン SI-69®	1C	4.20	2.80	4.20	2.80	1.40	2.80	1.40	4.20	2.80	2.80	2.80	4.20	1.40	1.40	3.50
N,N-ジメチルエタノールアミン	1C	0.45	0.90	0.90	0.90	1.35	0.45	0.90	0.45	0.90	1.35	1.35	0.90	0.90	0.90	1.13
トリアエニルホスフィン	1C	2.65	2.65	3.97	2.65	1.32	2.65	2.65	1.32	3.97	1.32	3.97	2.65	1.32	3.97	2.00
STRUKTOL ZB 47	1C	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ZEOSIL 1165 MP	1C	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
CALSOL 8240	1D	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5
ステアリン酸	1D	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
SUNOLITE 160 PRILLS	1D	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
ZEOSIL 1165 MP	1D	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
VULKANOX™ 4020 LG (6PPD)	2A	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
VULKANOX™ HSLG	2A	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
スバ イダ ー硫黄	3A	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
VULKACIT CZ/EGC	3A	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
VULKACIT D/C (DPG)	3A	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
酸化亜鉛	3A	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5

表2：コンパウンド1～16の選択された物理的及び動的特性

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
例 コンパウンド																
コンパウンドA-ニ-粘度： ML1+4 @ 100°C	66.4	64.3	63.9	63.6	81.4	69.8	65.5	90.8	60.7	85.1	64.6	83.9	56.9	66.6	76.0	61.8
コンパウンドA-ニ-スコーチ： MSLR @ 125°C, 105 (分)	>30	25.2	21.5	22.5	13.2	>30	24.2	21.6	28.1	14.6	24.0	10.2	19.1	>30	12.4	23.2
MDR 硬化特性： 1.7Hz, 弧度1°, 160°C, 30分, 100dNm	25.2	24.8	23.9	24.9	30.2	25.2	25.2	29.6	26.1	31.8	26.3	32.3	25.9	27.9	28.9	26.2
MH (d.Nm)	3.5	3.9	3.4	3.7	5.6	4.4	4.1	6.4	3.9	6.2	4.6	6.2	3.6	5.1	5.7	4.3
ML (d.Nm)	3.03	2.22	2.31	2.04	1.05	3.15	2.10	1.29	2.61	1.05	2.16	1.05	2.16	1.44	0.99	2.28
ts2	10.9	10.4	10.1	10.1	10.4	10.9	9.9	9.4	11.7	10.5	11.5	8.9	11.3	11.5	8.8	10.9
190 (分)	2.6	2.4	2.5	2.4	3.1	2.3	2.3	3.2	2.4	4.3	2.1	4.7	2.6	2.0	3.4	2.3
応力歪 (t90+5)	13.8	13.9	14.0	14.2	12.0	14.4	12.9	14.7	12.9	12.7	15.3	13.0	15.0	11.3	13.7	13.7
応力 @ 100 (MPa)	14.6	15.0	15.3	16.0	15.3	15.6	15.6	13.9	14.7	13.2	15.3	13.0	15.0	14.9	13.9	13.8
極限引張り (MPa)	319	316	320	329	254	367	321	229	335	193	327	178	309	361	225	302
極限伸び (%)	56	54	57	54	57	54	53	56	57	58	55	59	57	56	57	55
硬度JAY-A2 (pis.)	135	121	125	130	105	129	114	101	125	90	107	95	104	116	83	96
DIN 磨耗 (t90+10)	53.9	47.0	53.2	50.6	57.1	48.0	47.9	58.1	57.2	61.6	53.7	64.7	56.6	65.6	57.8	51.8
磨耗容積減量 (mm³)	0.66	0.70	0.68	0.71	0.68	0.62	0.71	0.71	0.57	0.70	0.63	0.68	0.62	0.56	0.69	0.65
GABO (動試験, t90+5)	15.4	13.1	14.3	12.5	13.3	16.1	12.7	12.5	20.8	13.2	16.4	13.5	17.8	21.8	13.1	15.0
10 Hz, 静歪1%, 動歪0.1%	0.39	0.40	0.40	0.43	0.41	0.36	0.42	0.43	0.33	0.43	0.36	0.42	0.37	0.33	0.41	0.38
E' @ -20°C	5.7	5.2	5.4	4.9	5.5	5.9	5.1	5.2	7.8	5.6	6.2	5.7	6.5	8.1	5.4	5.7
tan δ @ -20°C	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.10	0.08	0.08	0.09	0.06	0.08	0.07	0.09	0.10	0.09	0.09
E' @ 0°C																
tan δ @ 0°C																
E' @ +60°C																
tan δ @ +60°C																

10

20

30

【0056】

コンパウンドについて僅かに高い温度（即ち、60 付近）で測定した tan 値は、このようなトレッド用コンパウンドの転がり抵抗に有用な予言者となり得る。一般に 60 では tan 値が低いほど、予測される転がり抵抗が小さい（また、燃費が向上する）。例 1～15 についての tan 値は 0.0633～0.1023 の範囲内で、また予測難型の R² 値は 0.6164 であり、更に例 16 についての予測値は、実測値の 0.0921 に対し、0.0856 であった。

40

図 1 は、選択されたコンパウンドの応力/歪特性を示し、高/中間/高荷重及び低/中間/低荷重対中間荷重（++-）を比較する。

これらの例は、所望の特性バランスを得るには、ブチル系トレッドコンパウンドにとって3つの異なる改質剤種が必要であることを明示している。

【0057】

例 17～27（比較例）

50

例 17 ~ 27 は、いずれの単独の改質剤では、3つの改質剤種の混合物により付与された所望特性を有するコンパウンドが得られないことを示す比較例である。このデータは、Si69又はDMAE又はPPH₃改質剤を単独で添加、使用した場合、プロモブチル系トレッドコンパウンドの特定の特性を向上するかも知れないが、他の特性の大幅な低下という犠牲を払わなければならないことを示している。3種の全ての改質剤の組み合わせを同じコンパウンドに用いた場合のみ、最良の特性バランスが得られる。

【0058】

図2のa、b、c、dは充填剤入りブチル-SBR-BRエラストマーコンパウンド(17~27が選択された)及びトリブレンド(3種の改質剤の混合物)の改質剤荷重、tan δ 、引張り及び物理的特性応答を示す。図2bは、トリブレンドの0でのtan δ が単一改質剤を単独使用したコンパウンドよりも良好な応答(高い値は濡れトラクション特性の向上を予測する)を与えることを示している。同様に図2aは、トリブレンドの60でのtan δ が所望の低い値を与える(60での低tan δ 値はタイヤの一層良好な転がり抵抗を予測する)ことを示している。また図2c及び2dは、トリブレンドが前記tan δ 値を維持しながら、高い破断点引張り強度伸びの所望の組み合わせを与えることを示している。トリブレンドは、3種の改質剤のいずれかを単独使用した場合と比較して、特性の最良の組み合わせを与えると共に、バランスしたトラクション特性及び転がり抵抗特性、並びに所望の物理的特性を与えることは明らかである。

【0059】

例 28 ~ 34 (比較例) : DMAE 又は PPH₃ のいずれかの改質剤種と一緒に添加した Si69

例 28 ~ 34 のコンパウンド処方を表 5 に示し、また対応する物理的特性を表 6 に示す。これらの例において、シランを一定に保持した場合、2種の改質剤の組み合わせ用の処方を示す。これらの例は、2成分混合改質剤系中のアミノアルコール(DMAE)又はホスフィン(PPH₃)のいずれかと一緒に添加した通常シラン改質剤Si69の効果を説明する。図3のa、b、c、dは、選択された特性に対する2種の改質剤の組み合わせの効果を説明する。これらコンパウンドの破断点伸びは受容可能な範囲にある場合、予測される転がり抵抗値(60でのtan δ)及び引張り強度は、トリブレンドで得られた転がり抵抗及び引張り応答よりも劣っている。同様に、予測される濡れトラクションは、破断点の引張り及び伸び値について犠牲を払ってのみ、受容可能である。このような事例は、優れたトレッドコンパウンドに必要な、転がり特性以外の他の主要特性について犠牲を払って、転がり抵抗を向上するため、過剰硬化させたコンパウンドに多く見られる。これらの結果は、Si69と他の2種の改質剤のいずれか1種との組み合わせが本発明の3成分系に匹敵する特性を生じないことを示している。

【0060】

例 35 ~ 40 (比較例) : Si69 又は PPH₃ のいずれかの改質剤種と一緒に添加した DMAE

例 35 ~ 40 のコンパウンド処方を表 7 に示し、また対応する物理的特性を表 8 に示す。これらの例において、DMAEを一定に保持した場合、2種の改質剤の組み合わせ用の処方を示す。これらの例は、2成分混合改質剤系中の通常シラン(Si69)又はホスフィン改質剤(PPH₃)のいずれかと一緒に添加したアミノアルコール(DMAE)の効果を説明する。図4のa、b、c、dは、選択された特性に対する2種の改質剤の組み合わせの効果を説明する。トリブレンドは同時に十分な濡れトラクション、破断点引張り及び伸び特性を与えながら、最良の予測転がり抵抗を与える。比較のため、再び繰り返すが、トリブレンドはトレッドコンパウンド用として最良の特性バランスを提供する。これらの結果は、DMAEと他の2種の改質剤のいずれか1種との組み合わせが本発明の3成分系に匹敵する特性バランスを生じないことを示している。

【0061】

例 41 ~ 46 (比較例) : Si69 又は DMAE のいずれかの改質剤種と一緒に添加した PPH₃

例 4 1 ~ 4 6 のコンパウンド処方を表 9 に示し、また対応する物理的特性を表 1 0 に示す。これらの例において、T P P を一定に保持した場合、2 種の改質剤の組合わせ用の処方を示す。これらの例は、2 成分混合改質剤系中の通常のシラン (S i 6 9) 又はアミノアルコール (D M A E) のいずれかと一緒に添加したホスフィン改質剤 (P P h ₃) の効果を説明する。図 5 の a、b、c、d は、選択された特性に対する 2 種の改質剤の組合わせの効果を説明する。トリブレンドは、T P P 及び D M A E の組合わせと比較すると、一層良好な t a n 及び一層良好な物理的特性を与える。トリブレンドを T P P 及び S i 6 9 改質剤の組合わせと比較すると、図 5 の a、b、c、d に示す特性は同様であるが、2 種改質剤ブレンドについての摩耗結果は劣り、幾つかの場合はこれらのサンプルは柔らかすぎて試験できない。これらの結果は、P P h ₃ と他の 2 種の改質剤のいずれか 1 種との組合わせが本発明の 3 成分系に匹敵する特性バランスを生じないことを示している。

10

【 0 0 6 2 】

これらの例は、試験した改質剤の 1 成分又は 2 成分改質剤のいずれかにより、得られるトレッドコンパウンドの所望の特性バランスが適合できないことを示している。3 つの全ての改質剤種の組合わせによってのみ、所望の特性を有する優れたブチル系トレッドコンパウンドが得られる。

【 0 0 6 3 】

K a n z a s による米国特許第 6 , 9 6 0 , 6 3 2 及び K a n z a s 等による R u b b e r C h e m i s t r y a n d T e c h n o l o g y , 2 0 0 1 7 5 , 1 5 5 に記載の方法によりブチル三元共重合体を製造した。このベース重合体を標準的方法 (ヘキサ中 B r ₂) を用いて臭素化し、臭素化ブチル三元共重合体を得た。臭素化ブチル三元共重合体の 2 つのグレードを、5 モル% 及び 8 モル% の p M e S t により生成した。

20

材料	残留 1, 4IP (モル%)	臭化アリル (モル%)	pMeSt (モル%)	ムーニー (MU)
BB2030	0.4	0.8	0	32
Terp 5	0.3	0.8	5	28
Terp 8	0.3	0.8	8	30

【 0 0 6 4 】

N M R 微細構造分析により測定した臭化アリル、及び残留 1 , 4 イソプレンの量は、商用グレードの B B 2 0 3 0 と類似することに注意。

30

B B 2 0 3 0 と、5 モル% p M e S t ブチル三元共重合体 (T e r p 5、例 4 7) 及び 8 モル% p M e S t ブチル三元共重合体 (T e r p 8、例 4 8) との置換を含む処方は、関係する各種物理的特性及び動的トレッド特性に対するブチル系三元共重合体の影響を示すために作製した。

【 0 0 6 5 】

例 4 7 及び例 4 8 についてのコンパウンド粘度 (1 0 0 での M L) は 4 9 . 3 及び 5 0 . 9 であった。これらの粘度はコンパウンド 2 7 の粘度 (5 5 . 2) の粘度よりも僅かに低く、この値が低いほど、コンパウンドの加工及び取扱いが一層良好である。例 4 7 及び例 4 8 についてのコンパウンドスコーチ時間 (1 2 5 での M D R t 0 5) は、コンパウンド 2 7 の 2 3 . 9 分に対し、1 5 . 3 分及び 1 4 . 1 分であった。この値が高いほど、コンパウンドの加工及び取扱いが一層良好である。

40

【 0 0 6 6 】

例 4 7 及び例 4 8 についてのコンパウンド伸びは、コンパウンド 2 7 の 3 5 1 % に対し、2 6 1 % 及び 3 0 6 % であり、トレッドコンパウンドに必要な最大値、約 3 0 0 % を有していた。この値が高いほど、一般に一層良好である。コンパウンド摩耗 (容積減量、D I N 使用) はブチル系トレッドコンパウンドにとって重要なパラメーターである。例 4 7 及び例 4 8 についての摩耗減量は、コンパウンド 2 7 の 1 4 9 m m ³ に対し、1 3 7 m m ³ 及び 1 3 5 m m ³ であり、摩耗ゴムの量が少ないほど、トレッド用として好ましい。

50

【 0 0 6 7 】

表 1 2 は、例 4 7 及び例 4 8 の充填剤入りブチル - S B R - B R エラストマーコンパウンドの選択された温度での t a n を示す。コンパウンドについて比較的低温（即ち、1 0 未満）で測定した t a n 値は、トレッド用としてのトラクション特性に有用な予言者となり得る。一般に 0 では、t a n 値が高いほど、予測される濡れトラクションは一層良好である。例 4 7 及び例 4 8 についての t a n 値は、コンパウンド 1 7 の 0 . 3 6 6 に対し、0 . 3 4 2 及び 0 . 4 0 0 で、この値が高いほど、トレッド用として好ましい。

【 0 0 6 8 】

これらの例は、トレッド用に関連する有用な特性バランスを得るために、前記 3 種の改質剤系が他のブチル系材料（特にブチル三元共重合体）に首尾よく利用できることを示している。実際に、得られるトレッドコンパウンドは、トレッド用として要求される耐摩耗及び加工特性を維持しながら、優れた予測トラクション特性を有する。

【 0 0 6 9 】

表 3 : コンパウンド 1 7 ~ 2 7 の処方

標識	成分 (phr)	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
BUNA™ CB 25		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
LANXESS® ブロモブチル		35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
2030		35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
NIPOL NS 116 R (SSBR)		25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
ZEOSIL 1165 MP		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
カーボンブラック、 シアン		0	6.0	3.5	8.5	0	0	0	0	0	0	3.5
SI-69®		0	0	0	0	3.6	2.2	5.0	0	0	0	1.13
N,N-ジメチルエタノールアミン		0	0	0	0	0	0	0	5.3	3.2	7.4	2.0
トリフェニルホスフィン		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
STRUKTOL ZB 47		25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
ZEOSIL 1165 MP		25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
CALSOL 8240		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸		1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
SUNOLITE 160 PRILLS		25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
ZEOSIL 1165 MP		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
VULKANOX™ 4020 LG (6PPD)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
VULKANOX™ HS/LG (スディン-硫黄)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
VULKACIT CZIEG		1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
VULKACIT D/C (DPG) 酸化亜鉛		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5

10

20

30

40

50

【 0 0 7 0 】

表 4 : コンパウンド17~27の選択された物理的及び動的特性

	例 コンパウンド										
	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
コンパウンドA-ニ-粘度:											
ML 1+4 @ 100°C	142.8	61.66	67.65	61.0	108.76	106.42	109.75	189.9	>200	172.2	55.2
コンパウンドA-ニ-スチ:											
MS LR @ 125°C, 105 (分)	>30	>30	>30	>30	22.3	24.5	20.7	N/A	N/A	N/A	23.9
MDR 硬化特性:											
1.7Hz, 弧度 1°, 160°C, 30分, 100dNm											
MH (d.Nm)	30.5	26.3	24.1	28.0	34.3	35.6	33.0	23.7	26.7	21.4	23.6
ML (d.Nm)	9.3	3.4	4.1	3.2	8.1	8.3	8.0	6.2	7.0	5.9	3.4
t90 (分)	18.2	11.7	11.5	13.6	15.8	17.2	14.4	6.4	7.9	4.8	10.2
応力歪 (たんの率, t90+5)											
応力 @ 100 (MPa)	1.6	2.7	3.0	3.5	1.6	1.4	1.6	1.5	1.6	1.5	2.3
応力 @ 300 (MPa)	4.1	13.4	14.2	--	5.2	4.1	5.1	4.0	4.6	3.6	12.4
極限引張り (MPa)	11.5	14.0	16.3	12.7	12.9	12.3	12.6	11.7	12.1	11.5	15.1
極限伸び (%)	699	309	332	248	646	702	652	790	707	911	351
硬度 Shore-A2 (pts.)	67.4	58.7	62.2	62.4	64.2	65	62.5	63.4	64.9	63.5	54.2
DIN 磨耗 (690 + 10)											
磨耗容積減量 (mm³)	318	133	256	128	226	136	218	280	284	274	149
GABO (動試験, t90+5)											
10 Hz, 静歪 1%, 動歪 0.1%											
E' @ -20°C	109.05	44.06	39.91	50.99	99.34	102	94.93	94.43	97.2	109.5	43.29
tan δ @ -20°C	0.3465	.6196	.6295	.5957	.3449	.3186	.3253	.339	.3256	.3098	.6598
E' @ 0°C	62.385	17.23	15.55	20.35	56.95	61.41	56.65	53.27	56.13	63.65	14.48
tan δ @ 0°C	0.1891	.332	.337	.325	.177	.160	.163	.189	.179	.181	.366
E' @ +60°C	32.894	7.48	6.84	8.40	29.45	32.47	29.24	22.35	26.50	26.02	5.92
tan δ @ +60°C	0.0774	.096	.105	.094	.105	.094	.102	.133	.114	.134	.099

【 0 0 7 1 】

10

20

30

表5：コンパウンド28～35の処方

標識	28	29	30	31	32	33	34	35	27
BUNA™ CB 25	30	30	30	30	30	30	30	30	27
LANXESS® BR プロモチル 2030	35	35	35	35	35	35	35	35	30
NIPOL NS 116 R (SSBR)	35	35	35	35	35	35	35	35	35
ZEOSIL 1165 MP	25	25	25	25	25	25	25	25	25
カーボンブラック、 N 234 VULCAN 7H	5	5	5	5	5	5	5	5	5
シラン SI-69®	0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.5
N,N-ジメチルエタノールアミン	0	1.8	1.1	2.5	0	0	0	0	1.13
トリフェノキシラン	0	0	0	0	2.65	1.6	3.7	2.0	2.0
STRUKTOL ZB 47	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ZEOSIL 1165 MP	25	25	25	25	25	25	25	25	25
CALSOL 8240	25	25	25	25	25	25	25	25	25
ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
SUNOLITE 160 PRILLS	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
ZEOSIL 1165 MP	25	25	25	25	25	25	25	25	25
VULKANOX™ 4020 LG (6PPD)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
VULKANOX™ HS/LG	1	1	1	1	1	1	1	1	1
スズイカ-硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
VULKACIT CZ/EGC	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
VULKACIT D/C (DPG)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5

【 0 0 7 2 】

10

20

30

表 6 : コンパウンド 2 8 ~ 3 5 の選択された物理的及び動的特性

	例 コンパウンド									
	28	29	30	31	32	33	34	37	27	
コンパウンド A-ニ-粘度:										
ML 1+4 @ 100°C	142.8	68.73	66.88	67.17	56.3	56.6	76.8	55.2		
コンパウンド A-ニ-スコーチ:										
MS LR @ 125°C, t05 (分)	>30	18.5	26.9	15.4	>30	>30	28.4	23.9		
硬化特性:										
1.7Hz, 弧度 1°, 160°C, 30分, 100dNm										
MH (d.Nm)	30.5	27.3	25.6	27.1	23.2	22.0	28.6	23.6		
ML (d.Nm)	9.3	4.7	4.4	4.9	3.9	3.6	6.3	3.4		
t90 (分)	18.2	12.0	11.2	11.2	10.0	11.6	9.6	10.2		
応力歪 (ダハル, t90+5)										
応力 @ 100 (MPa)	1.5	2.2	2.1	2.2	1.9	1.8	3.3	2.3		
応力 @ 300 (MPa)	3.9	11.2	10.9	11.7	11.2	9.4	—	12.4		
極限引張り (MPa)	8.6	14.5	14.9	15.4	13.4	14.7	12.6	15.1		
極限伸び (%)	573	366	378	369	332	420	218	351		
硬度ゾア7-A2 (pts.)	68	57.5	54.7	56.2	52	51.0	57.2	54.2		
磨耗 (t90 + 10)										
磨耗容積減量 (mm³)	363	128	132	126	164	186	125	149		
GABO (動試験, t90+5)										
10 Hz, 静歪 1%, 動歪 0.1%										
E' @ -20°C	109.5	52.8	42.3	48.3	40.9	39.6	50.5	43.29		
tan δ @ -20°C	0.3465	.5375	.6163	.5836	.7362	.6549	.7259	.6598		
E' @ 0°C	62.4	22.1	16.2	19.0	12.0	14.0	12.1	14.48		
tan δ @ 0°C	0.1891	.292	.334	.309	.415	.367	.416	.366		
E' @ +60°C	32.9	9.6	6.8	8.1	4.9	5.6	5.2	5.92		
tan δ @ +60°C	0.0774	0.109	0.103	0.105	0.104	0.110	0.083	.099		

【 0 0 7 3 】

10

20

30

表7：コンパウンド35～40の処方

標識	成分 (phr)	35	36	37	38	39	40	27
BUNA™ CB 25		30	30	30	30	30	30	30
LANXESS® ブロブチル 2030		35	35	35	35	35	35	35
NIPOL NS 116 R (SSBR)		35	35	35	35	35	35	35
ZEOSIL 1165 MP		25	25	25	25	25	25	25
カーボンブラック、 N 234 VULCAN 7H		5	5	5	5	5	5	5
シラン SI-69®		3.0	1.75	4.25	0	0	0	3.5
N,N-ジメチルエタノールアミン		1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.13
トリアエチルホスフィン		0	0	0	2.65	1.6	3.7	2.0
STRUKTOL ZB 47		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ZEOSIL 1165 MP		25	25	25	25	25	25	25
CALSOL 8240		25	25	25	25	25	25	25
ステアリン酸		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
SUNOLITE 160 PRILLS		1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
ZEOSIL 1165 MP		25	25	25	25	25	25	25
VULKANOX™ 4020 LG (6PPD)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
VULKANOX™ HS/LG		1	1	1	1	1	1	1
スディン-硫黄		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
VULKACIT CZ/EGC		1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
VULKACIT D/C (DPG)		2	2	2	2	2	2	2
酸化亜鉛		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5

【 0 0 7 4 】

10

20

30

表 8 : コンパウンド 35 ~ 40 の選択された物理的及び動的特性

	例 コンパウンド						
	35	36	37	38	39	40	27
コンパウンド A-ニ-粘度 :							
ML 1+4 @ 100°C	67.29	67.32	67.74	93.02	97.52	116.84	55.2
コンパウンド A-ニ-スロー :							
MS LR @ 125°C, 105 (分)	18.7	21.7	15.8	7.1	7.8	4.5	23.9
MDR 硬化特性 :							
1.7Hz, 弧度 1°, 160°C, 30 分, 100dNm							
MH (d.Nm)	27.3	27.8	27.1	31.4	34.6	29.3	23.6
ML (d.Nm)	4.8	5.3	4.4	7.2	8.0	7.2	3.4
t90 (分)	11.6	13.0	10.5	16.3	17.4	15.8	10.2
芯力歪 (タプル, t90+5)							
芯力 @ 100 (MPa)	2.5	1.8	2.5	1.6	1.6	1.4	2.3
芯力 @ 300 (MPa)	12.4	9.4	13.2	4.6	4.6	3.7	12.4
極限引張り	15.8	15.3	15.3	12.4	12.2	10.8	15.1
極限伸び	365	431	337	699	689	749	351
硬度 JIS-A2	60	56.3	57.3	63.1	63.3	63.3	54.2
DIN 磨耗 (t90 + 10)							
磨耗容積減量 (mm³)	132	142	129	270	304	360	149
GABO (動試験, t90+5)							
10 Hz, 静歪 1%, 動歪 0.1%							
E' @ -20°C	50.27	52.25	47.09	106.9	110.3	115.4	43.29
tan δ @ -20°C	.5672	.5142	.5860	.3472	.3242	.3216	0.6598
E' @ 0°C	20.28	22.2	18.8	57.91	63.71	65.67	14.48
tan δ @ 0°C	.308	.274	.316	.204	.177	.190	0.366
E' @ +60°C	8.53	9.73	8.03	24.51	29.67	29.02	5.92
tan δ @ +60°C	.109	.111	.101	.125	.109	.118	0.099

【 0 0 7 5 】

表9：コンパウンド41～46の処方

標識	成分 (phr)	41	42	43	44	45	46	27
BUNA™ CB 25		30	30	30	30	30	30	30
LANXESS® プロモアチル 2030		35	35	35	35	35	35	35
NIPOL NS 116 R (SSBR)		35	35	35	35	35	35	35
ZEOSIL 1165 MP		25	25	25	25	25	25	25
カーボンブラック、 シアン SI-69® N 234 VULCAN 7H		5	5	5	5	5	5	5
N,N-ジメチルエタノールアミン		3.0	1.75	4.25	0	0	0	3.5
トリフェニルホスフィン		0	0	0	1.8	1.1	2.5	1.13
STRUKTOL ZB 47		2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.0
ZEOSIL 1165 MP		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
CALSOL 8240		25	25	25	25	25	25	25
ステアリン酸		25	25	25	25	25	25	25
SUNOLITE 160 PRILLS		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ZEOSIL 1165 MP		1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
VULKANOX™ 4020 LG (6PPD)		25	25	25	25	25	25	25
VULKANOX™ HS/LG		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
スズイタリウム-硫黄		1	1	1	1	1	1	1
VULKACIT CZIEGC		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
VULKACIT D/C (DPG)		1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
酸化亜鉛		2	2	2	2	2	2	2
		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5

【 0 0 7 6 】

10

20

30

表10:コンパウンド41~46の選択された物理的及び動的的特性

	41	42	43	44	45	46	27
例 コンパウンド							
コンパウンドA-ニ-粘度:							
ML 1+4 @ 100°C	56.33	76.45	55.59	99.93	104.89	96.87	55.2
コンパウンドA-ニ-スコーチ:							
MS LR @ 125°C, 105 (分)	>30	>30	>30	6.5	7.3	6.2	23.9
MDR 硬化特性:							
1.7Hz, 弧度 1°, 160°C, 30分, 100dNm							
MH (d.Nm)	20.6	25.6	21.9	30.9	28.3	31.8	23.6
ML (d.Nm)	3.2	5.4	3.3	7.2	6.8	7.5	3.4
t90 (分)	9.3	8.4	9.9	16.0	16.0	16.1	10.2
応力歪 (t90, t90+5)							
応力 @ 100 (MPa)	1.9	2.8	2.1	1.5	1.3	1.4	2.3
応力 @ 300 (MPa)	11.9	-	12.2	4.1	3.7	3.8	12.4
極限引張り (MPa)	14.6	15.0	14.8	11.3	11.7	12.0	15.1
極限伸び (%)	353	269	346	72.3	73.2	759	351
硬度 J7-A2 (pts.)	50	55	51.6	65.7	61.4	63.6	54.2
DIN 磨耗 (t90 + 10)							
磨耗容積減量 (mm³)	soft	144	soft	322	341	324	149
GABO (動試験, t90+5)							
10 Hz, 静歪 1%, 動歪 0.1%							
E' @ -20°C	40.92	52.42	43.64	106.2	106.8	111.1	43.29
tan δ @ -20°C	0.7963	0.7452	0.7796	.3344	.3217	.326	.6598
E' @ 0°C	11.788	12.087	12.908	59.11	62.25	64.03	14.48
tan δ @ 0°C	0.4782	0.4358	0.4634	.189	.181	.186	0.366
E' @ +60°C	4.4096	4.8861	4.8721	25.71	28.74	28.25	5.92
tan δ @ +60°C	0.0984	0.0887	0.0969	.117	.110	.122	0.099

[0 0 7 7]

表 11 : コンパウンド 47 ~ 48 の処方

	成分 (phr)	
BUNA CB25	27	47
LANXESS プロポアチル 2030	30	30
MB TERP5	35	35
MB TERP 10		
NIPOL NS 116 R (SSBR)	35	35
トリエホスフィン	2	2
ZEOSIL 1165 MP	25	25
カーボンブラック、 N 234 VULCAN 7H	5	5
N,N-ジメチルエタノールアミン	1.13	1.13
シラン SI-69	3.5	3.5
ZEOSIL 1165 MP	25	25
CALSOL 8240	25	25
ステアリン酸	1.5	1.5
STRUKTOL JV 46F	1.5	1.5
SUNOLITE 160 PRILLS	1.25	1.25
ZEOSIL 1165 MP	25	25
VULKANOX 4020 LG (6PPD)	1.5	1.5
VULKANOX HS/LG	1	1
スルファニル黄	1.5	1.5
VULKACIT CZEGC	1.75	1.75
VULKACIT D/C (DPG)	2	2
酸化亜鉛	2.5	2.5

【 0 0 7 8 】

10

20

30

表 1 2 : コンパウンド 4 7 ~ 4 8 の選択された物理的及び動的特性

	例 コンパウンド		
	27	47	48
コンパウンド A-1 粘度:			
ML 1+4 @ 100°C	55.2	49.3	50.9
コンパウンド A-2 粘度:			
MSLR @ 125°C, t05 (分)	23.9	15.3	14.1
MDR 硬化特性:			
1.7Hz, 弧度 1°, 160°C, 30 分, 100dNm			
MH (d.Nm)	23.6	26.8	28.7
ML (d.Nm)	3.4	3.1	3.2
t90 (分)	10.2	10.7	12.1
応力歪 (クランプ, t90+5)			
応力 @ 100 (MPa)	2.3	3.0	2.9
応力 @ 300 (MPa)	12.4	—	15.1
極限引張り (MPa)	15.1	12.1	15.4
極限伸び (%)	351	261	306
硬度 Shore-A2 (pts.)	54.2	62.7	60.1
DIN 磨耗 (t90 + 10) (mm ³)	149	137	135
GABO (動試験, t90+5) 10 Hz, 静歪 1%, 動歪 0.1%			
E' @ -20°C	43.29	105.09	140.36
tan δ @ -20°C	0.6598	0.587	0.632
E' @ 0°C	14.48	35.51	34.015
tan δ @ 0°C	0.366	0.342	0.400
E' @ +60°C	5.92	11.89	11.46
tan δ @ +60°C	0.099	0.116	0.117

10

20

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0079】

【特許文献 1】カナダ特許出願第 2, 293, 149 号

【特許文献 2】カナダ特許出願第 2, 339, 080 号

【特許文献 3】カナダ特許出願第 2, 412, 709 号

【特許文献 4】カナダ特許出願第 2, 418, 822 号

【特許文献 5】カナダ特許出願第 2, 564, 446 号

【特許文献 6】米国特許第 6, 960, 632 号

【特許文献 7】米国特許第 4, 704, 414 号

40

【特許文献 8】欧州特許出願公開 0, 670, 347 A 1

【特許文献 9】ドイツ特許出願公開 4 435311 A 1

【特許文献 10】米国特許第 6, 960, 632 号

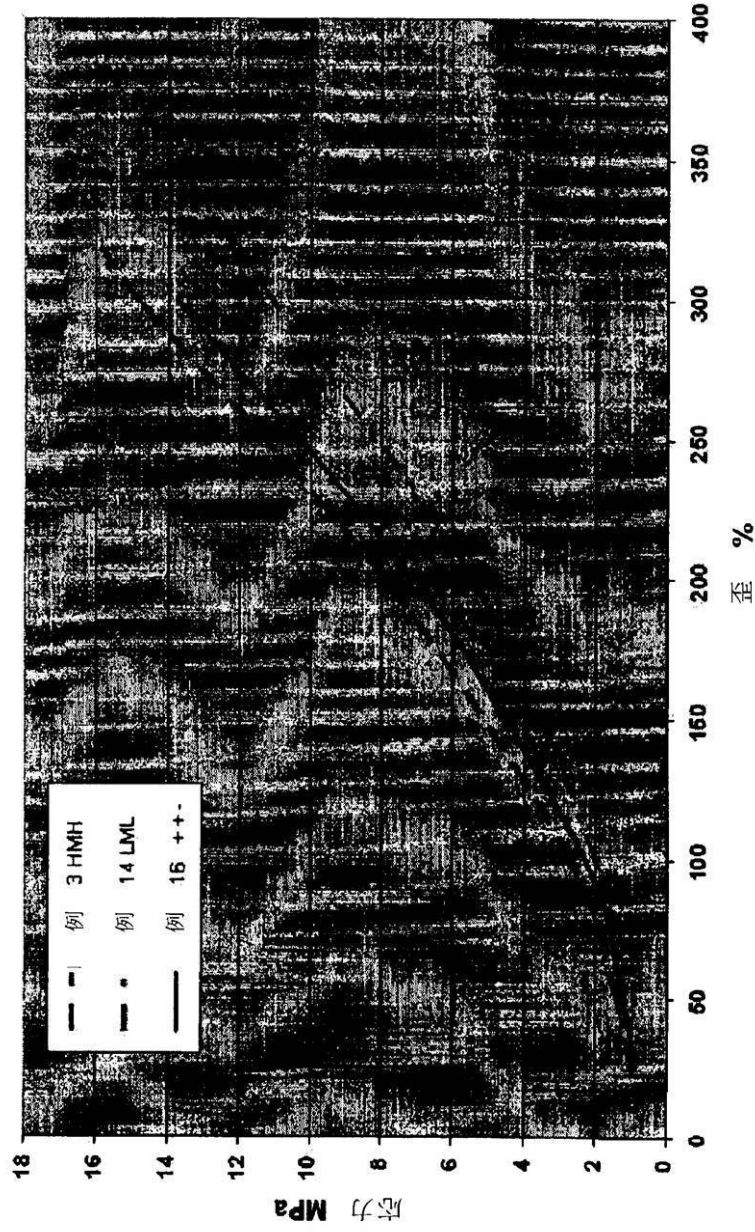
【非特許文献】

【0080】

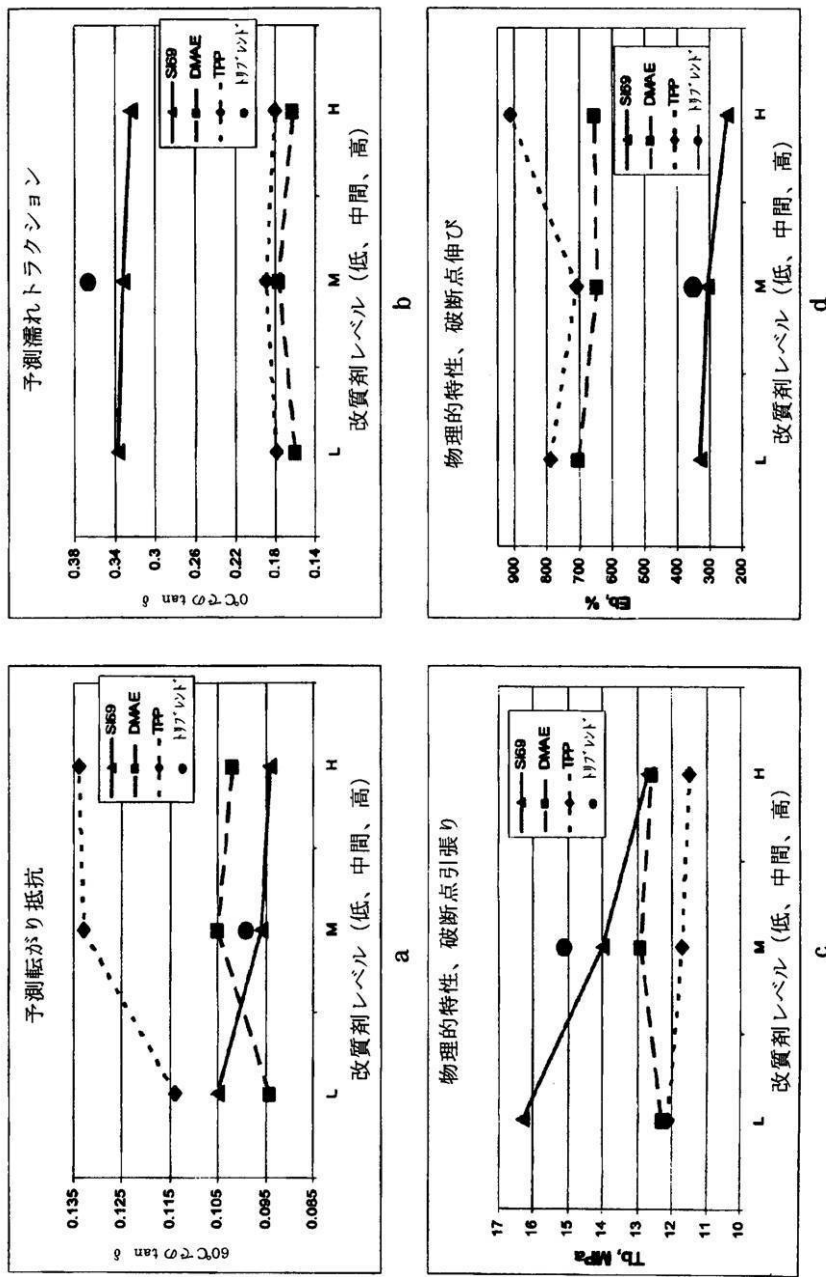
【非特許文献 1】Kansas 等による Rubber Chemistry and Technology, 2001 75, 155

【 図 1 】

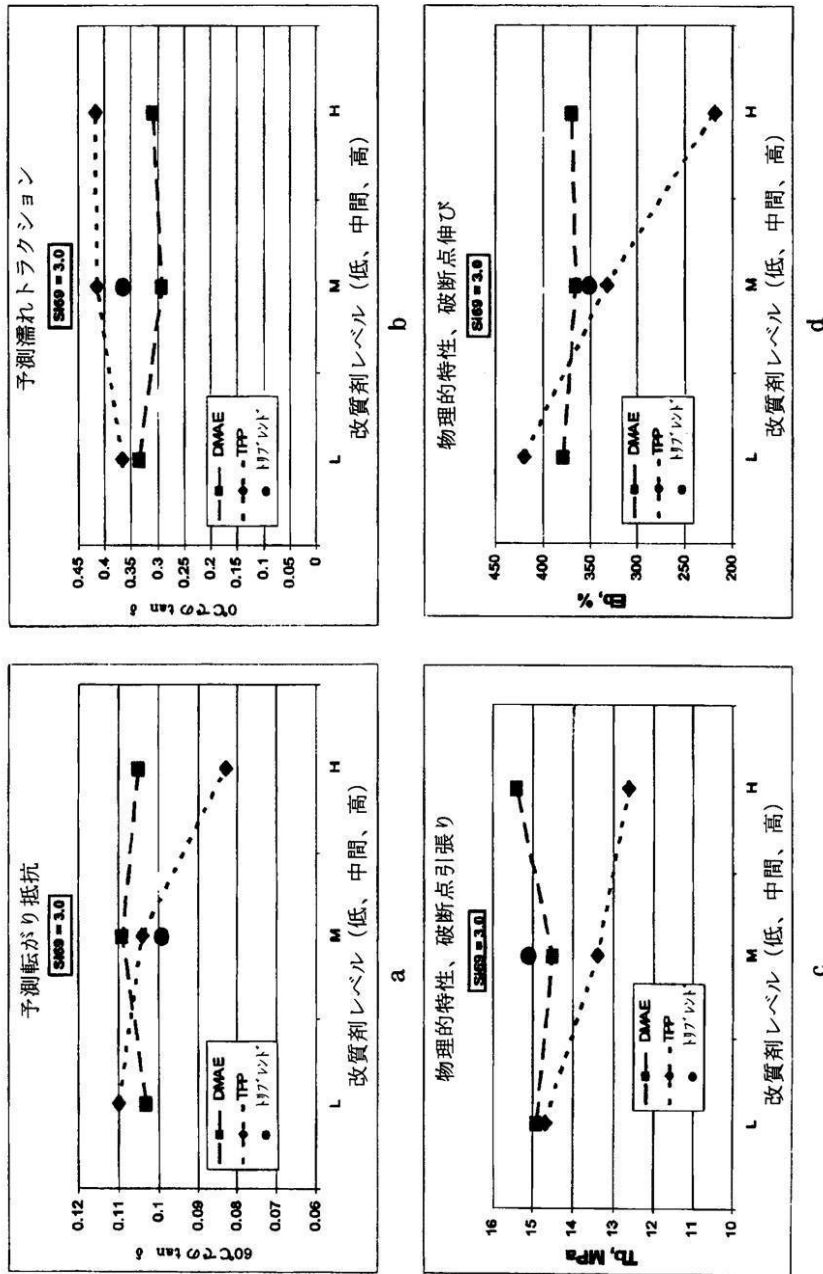
非老化応力歪
硬化 $t_{e90+5@180^{\circ}\text{C}}$



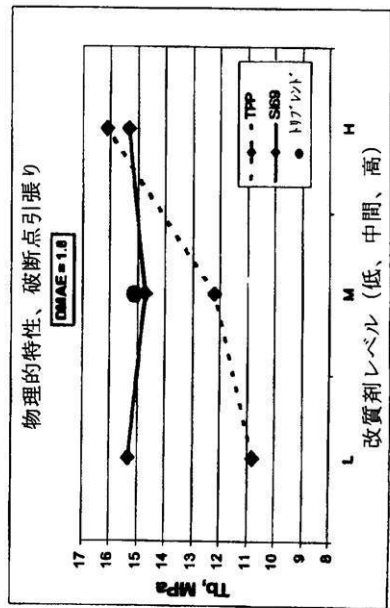
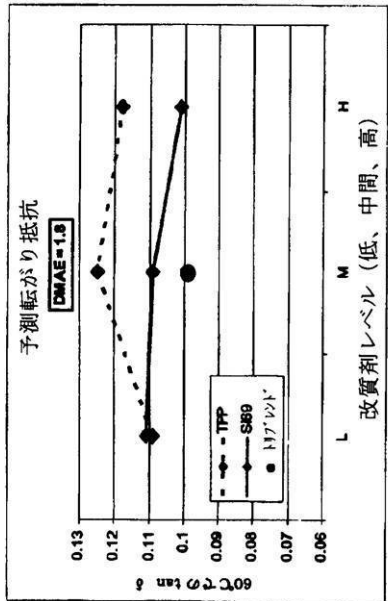
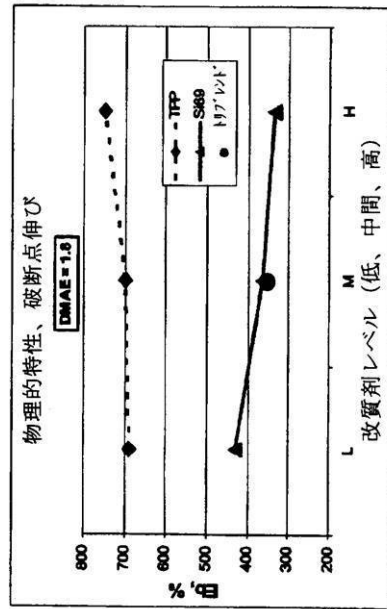
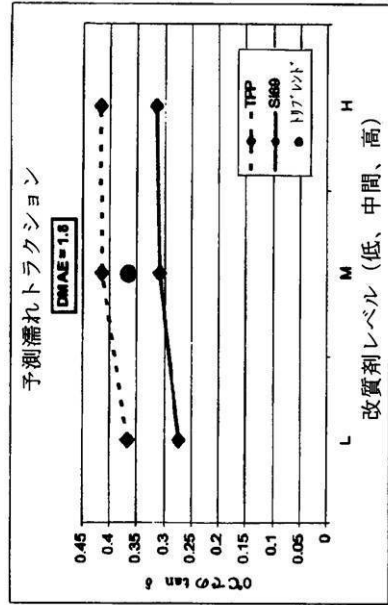
【図2】



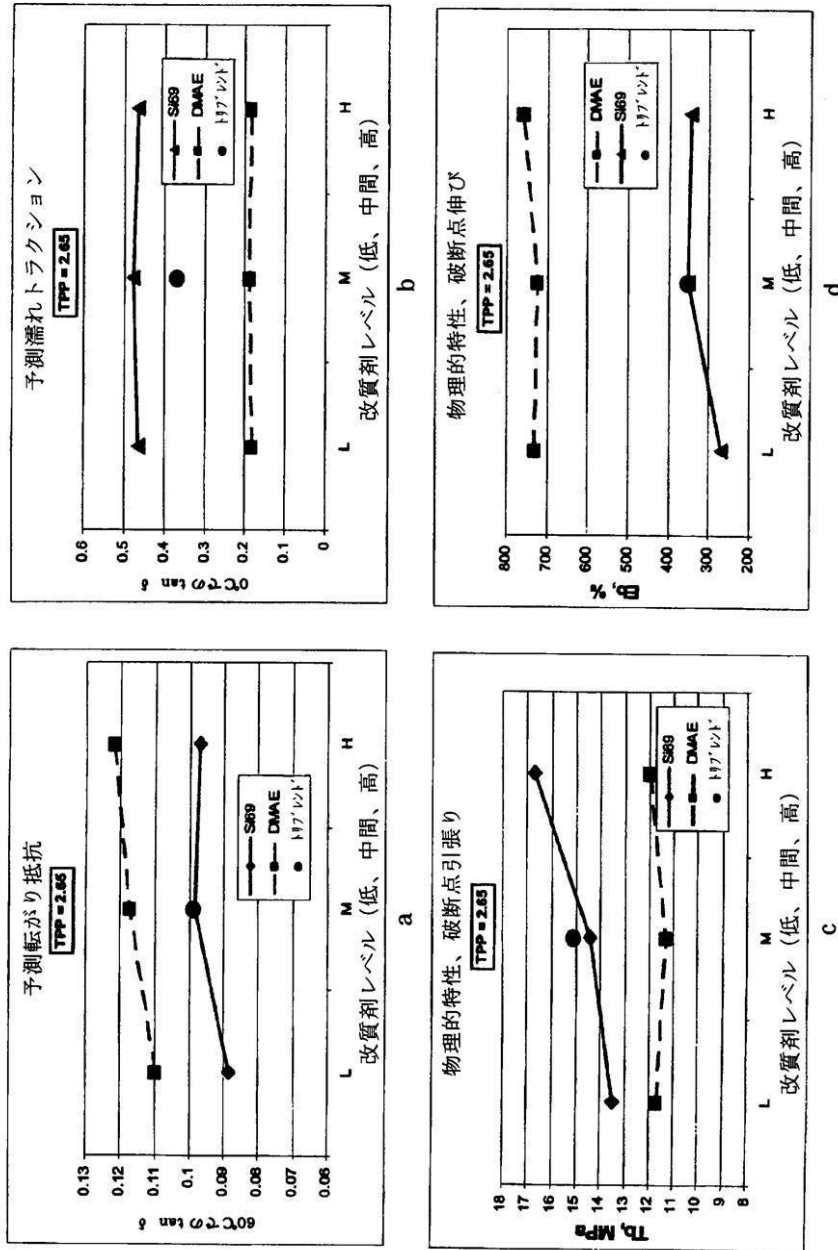
【 図 3 】



【 図 4 】

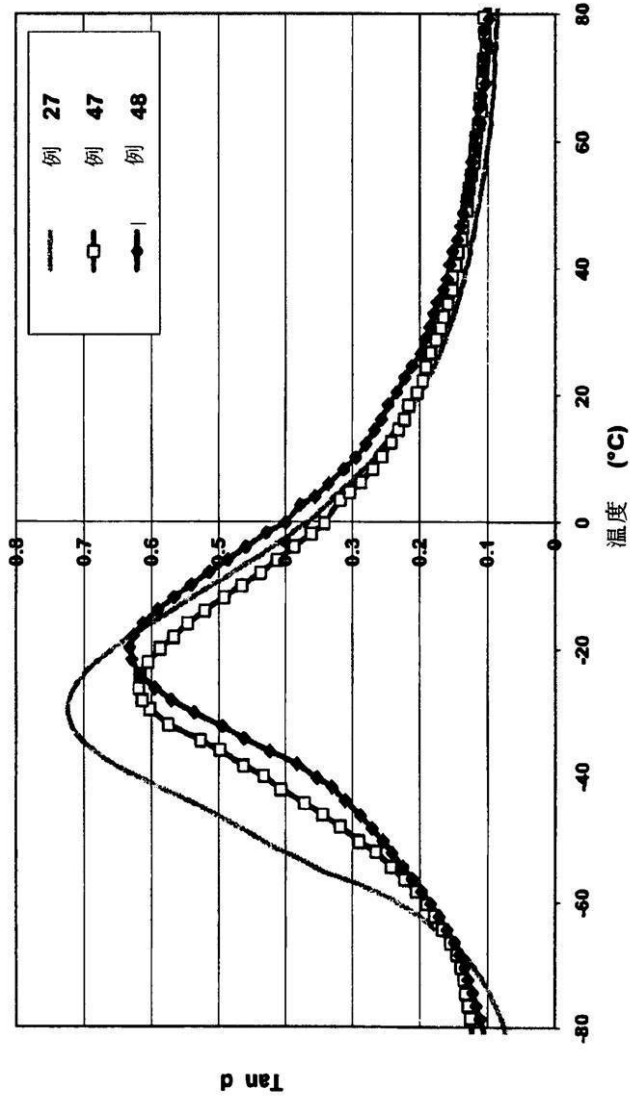


【図5】



【図6】

温度に対する $\tan \delta$



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 9/00 (2006.01) C 0 8 L 9/00
C 0 8 L 15/00 (2006.01) C 0 8 L 15/00
C 0 8 K 5/50 (2006.01) C 0 8 K 5/50

(72)発明者 ラルフ・インゴ・シェエンケル
カナダ国 オーエヌ エヌ7ヴィ 4シー1 サニア ウントン ロード 1655
(72)発明者 リオネル・チャー・ヤング
カナダ国 オーエヌ エヌ0エヌ 1シー0 ブライツ グローヴ ブルックサイド クレス.3
156

審査官 久保 道弘

(56)参考文献 特開2007-126659(JP,A)
国際公開第97/048264(WO,A1)
特開2005-314695(JP,A)
特開2000-186172(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 L 3 / 0 0 - 5 / 5 9