

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5196691号
(P5196691)

(45) 発行日 平成25年5月15日(2013.5.15)

(24) 登録日 平成25年2月15日(2013.2.15)

(51) Int.Cl.

F 1

CO8L 21/00	(2006.01)	CO8L 21/00
CO8K 5/29	(2006.01)	CO8K 5/29
B60C 1/00	(2006.01)	B60C 1/00

Z

請求項の数 3 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2000-392432 (P2000-392432)
 (22) 出願日 平成12年12月25日 (2000.12.25)
 (65) 公開番号 特開2001-187841 (P2001-187841A)
 (43) 公開日 平成13年7月10日 (2001.7.10)
 審査請求日 平成19年12月17日 (2007.12.17)
 (31) 優先権主張番号 19962862-9
 (32) 優先日 平成11年12月24日 (1999.12.24)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 504419760
 ランクセス ドイチュラント ゲゼルシャ
 フト ミット ベシュレンクテル ハフツ
 ング
 Lanxess Deutschland
 GmbH
 ドイツ連邦共和国 レーファークーゼン (番地なし)
 D-51369 Leverkusen,
 Germany
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 葉
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】未架橋ゴムおよび架橋ゴム粒子ならびに多官能性イソシアネートに基づくゴム混合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

二重結合を含有する未架橋ゴム(A)、粒子直径が5nm～1000nmである架橋ゴム粒子(B)および多官能性イソシアネート(C)からなるゴム混合物であって、いずれもゴム成分(A)の10重量部(phr)に基づいて、混合物中の成分(B)の量が1重量部～150重量部であり、多官能性イソシアネート(成分C)の量が1重量部～100重量部であるゴム混合物。

【請求項2】

ゴム加硫体の製造における請求項1に記載のゴム混合物の使用。

【請求項3】

ゴム成形体の製造における請求項1に記載のゴム混合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、未架橋ゴムおよび架橋ゴム粒子(いわゆるゴムゲル)ならびに多官能性イソシアネートに基づくゴム混合物に関する。本発明によるゴム混合物は、300%の伸びでの引張り応力、極限伸び、引き裂き抵抗および耐摩耗性などの機械的特性の有利な組み合わせを有するゴム加硫体を製造するために好適である。さらに、本発明によるゴム混合物から製造される加硫体は、より小さい密度を有する。このことは、加硫体から製造されるゴム成形体(特に、タイヤまたはタイヤ部品)の重量に対する有利な作用を有する。

【0002】

10

20

【従来の技術】

充填剤として未架橋ゴムおよび架橋ゴム粒子（ゴムゲル）からなるゴム混合物が従来の加硫剤で加硫されたとき（例えば、イオウ加硫）、室温での小さな反発弾性レジリエンス（良好な湿りスキッド拳動）および70°での大きな反発弾性レジリエンス（小さな転がり抵抗）をもたらす加硫体が得られることが知られている。

【0003】

これに関連して、例えば、米国特許第5 124 408号、米国特許第5 395 891号、ドイツ国特許DE-A第197 01 488.7号、同DE-A第197 01 487.9号、同DE-A第199 29 347.3号、同DE-A第199 39 865.8号、同DE-A第199 42 620.1号が参照される。

【0004】

商業的に使用される場合、加硫体におけるマイクロゲルの強化作用（300%の伸びでの引張り応力-S₃₀₀、極限伸び-D-、引き裂き抵抗および摩耗）は不十分である。これは、商業的に適切なS₃₀₀値を達成するためには大量のゲルを使用しなければならないという事実によって特に示されている。そのような大量のゲルは、混合物の過充填をもたらし、その結果、加硫体の引き裂き抵抗および極限伸びを低下させる。従って、低充填ゲルを含有するゴム加硫体の引張り応力を増大させるための対策を見出すことは商業的な観点から必要であった。さらに、DIN摩耗を低下させることが商業的な観点から必要であった。

【0005】

充填剤としてカーボンブラックを含有する天然ゴムをジイソシアネートで加硫することもまた知られている。しかし、そのような方法で得られた加硫体は、満足すべき機械的特性を有していない。さらに、そのような加硫体は、使用される加硫化用金型の金属部品に対する付着性が非常に大きい（O. Bayer, *Angewandte Chemie, Edition A*、第59巻、第9号、257頁～288頁、9月、1947）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、改善された機械的特性（300%の伸びでの引張り応力と極限伸びとの積）ならびに小さな加硫体密度（これは、例えば、タイヤまたは特定のタイヤ構成要素の場合には望ましい）を有する加硫体の製造を可能にするゴム混合物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

従って、本発明は、二重結合を含有する未架橋ゴム（A）、架橋ゴム粒子（B）および多官能性イソシアネート（C）からなるゴム混合物であって、いずれもゴム成分（A）の100重量部（phr）に基づいて、混合物中の成分（B）の量が1重量部～150重量部であり、多官能性イソシアネート（成分C）の量が1重量部～100重量部であるゴム混合物を提供する。

【0008】

本発明による好ましいゴム混合物は、いずれもゴム成分（A）の100重量部に基づいて、5重量部～100重量部の架橋ゴム粒子（成分B）および3重量～50重量部の多官能性イソシアネート（成分C）を含有するゴム混合物である。

【0009】

二重結合を含有するゴムは、DIN/ISO 1629に従って指定されるRゴムであるようなゴムであると理解され得る。そのようなゴムは、二重結合を主鎖に有する。そのようなゴムには、例えば、下記が含まれる：

NR：天然ゴム

SBR：スチレン／ブタジエンゴム

BR：ポリブタジエンゴム

NBR：ニトリルゴム

IIR：ブチルゴム

BIIR：臭素含有量が0.1wt%～10wt%である臭素化イソブチレン／イソブレンコポリマー

CIIR：塩素含有量が0.1wt%～10wt%である塩素化イソブチレン／イソブレンコポリマー

10

20

30

40

50

HNBR：水素化ニトリルゴムまたは部分水素化ニトリルゴム

SNBR：スチレン／ブタジエン／アクリロニトリルゴム

CR：ポリクロロブレン

ENR：エポキシ化天然ゴムまたはその混合物

X-NBR：カルボキシル化ニトリルゴム

X-SBR：カルボキシル化スチレン／ブタジエンコポリマー

【0010】

しかし、二重結合を含有するゴムはまた、DIN/ISO 1629に従って指定されるMゴムであるようなゴムであると理解され得る。これは、飽和した主鎖と、二重結合を含む側鎖を有する。そのようなゴムには、例えば、EPDMが含まれる。

10

【0011】

本発明によるゴム混合物において使用され得る上記タイプの二重結合含有ゴムは、当然のことではあるが、使用され得る官能性イソシアネートであって、下記に記載されているように、加硫状態で周囲のゴムマトリックスに対する架橋ゴム粒子の結合を改善し得る官能性イソシアネートと反応し得る官能基によって修飾することができる。

【0012】

ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基および／またはアミド基によって官能化されているそのような未架橋ゴムが特に好ましい。

【0013】

官能基の導入は、好適なコモノマーとの共重合中に直接行うことができ、あるいは重合の後でポリマー修飾により行うことができる。

20

【0014】

ポリマー修飾によるそのような官能基の導入は知られており、例えば、M.L. Hallenslebenの「Chemisch modifizierte Polymere」(Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie、第4版、「Makromolekulare Stoffe」、第1部～第3部；Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1987；1994頁～2042頁)、ドイツ国特許DE-A第2 653 144号、欧州特許EP-A第464 478号、同EP-A第806 452号、およびドイツ国特許出願第198 32 459.6号に記載されている。

【0015】

ゴム中の官能基量は、通常的には0.05wt %～25wt %であり、好ましくは0.1wt %～10wt %である。

30

【0016】

本発明による混合物において使用される架橋ゴム粒子（いわゆる、ゴムゲル）は、特に、下記のゴムの対応する架橋によって得られるものである：

BR：ポリブタジエン

ABR：ブタジエン／アクリル酸C₁～₄アルキルエステルコポリマー

IR：ポリイソブレン

SBR：スチレン含有量が1wt %～60wt %（好ましくは、5wt %～50wt %）であるスチレン／ブタジエンコポリマー

X-SBR：カルボキシル化スチレン／ブタジエンコポリマー

40

FKM：フッ素ゴム

ACM：アクリレートゴム

NBR：アクリロニトリル含有量が5wt %～60wt %（好ましくは、10wt %～50wt %）であるポリブタジエン／アクリロニトリルコポリマー

X-NBR：カルボキシル化ニトリルゴム

CR：ポリクロロブレン

IIR：イソブレン含有量が0.5wt %～10wt %であるイソブチレン／イソブレンコポリマー

IIIR：臭素含有量が0.1wt %～10wt %である臭素化イソブチレン／イソブレンコポリマー

CIIR：塩素含有量が0.1wt %～10wt %である塩素化イソブチレン／イソブレンコポリマー

HNBR：部分水素化ニトリルゴムまたは完全水素化ニトリルゴム

50

EPDM：エチレン／プロピレン／ジエンコポリマー

EAM：エチレン／アクリレートコポリマー

EVM：エチレン／酢酸ビニルコポリマー

COおよびECO：エピクロロヒドリンゴム

Q：シリコーンゴム

AU：ポリエステルウレタンポリマー

EU：ポリエーテルウレタンポリマー

【0017】

本発明に従って使用され得るゴム粒子は、通常、粒子直径が5nm～1000nmであり、好ましくは10nm～600nmである（直径データはDIN 53 206による）。その架橋性のために、ゴム粒子は不溶性であり、好適な沈澱化剤（例えば、トルエン）中で膨潤し得る。トルエン中におけるゴム粒子の膨張指数（ Q_i ）はおよそ1～15であり、好ましくは1～10である。膨張指数は、溶媒含有ゲルの重量（20,000rpmで遠心分離した後）および乾燥ゲルの重量から計算される： $Q_i = \text{ゲルの湿重量} / \text{ゲルの乾燥重量}$ 。本発明によるゴム粒子のゲル含有量は、通常80wt%～100wt%であり、好ましくは90wt%～100wt%である。

10

【0018】

上記タイプの基礎ゴムから^の使用され得る架橋ゴム粒子（ゴムゲル）の調製は、原理的には知られており、例えば、米国特許第5 395 891号および欧州特許EP-A第981 000 49.0号に記載されている。

20

【0019】

さらに、凝集させることによってゴム粒子の粒子サイズを増大させることができる。シリカ／ゴムのハイブリッドゲルを共凝集によって調製することもまた、例えば、ドイツ国特許出願第199 39 865.8号に記載されている。

【0020】

当然のことではあるが、架橋ゴム粒子は、二重結合を含有する上記の未架橋ゴムのように、上記に記載されているように、使用され、かつ／または加硫状態で周囲のゴムマトリックスに対するゴム粒子の結合の改善をもたらす多官能性イソシアネートと反応し得る好適な官能基によって同様に修飾することができる。

【0021】

この場合も、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基および／またはアミド基を好ましい官能基として挙げることができる。そのような官能基の量は、上記の二重結合含有未架橋ゴムにおけるそのような基の量に対応する。

30

【0022】

架橋ゴム粒子（ゴムゲル）の修飾および上記官能基の導入も同様に当業者には知られており、例えば、ドイツ国特許出願第199 19 459.9号、同第199 29 347.3号、同第198 34 804.5号に記載されている。

【0023】

この点においてのみ、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基および／またはカルボキシル基をゴムに導入することができる対応する極性モノマーを用いて、水性分散液中で対応するゴムを修飾することが言及され得る。

40

【0024】

-OH基、-COOH基、-NH₂基、-CONH₂基、-CONHR基によって表面が修飾され、かつ上記の量の範囲内で存在する修飾された架橋ゴム粒子を本発明によるゴム混合物において使用することが特に好ましい。

【0025】

本発明によるゴム混合物に必要な多官能性イソシアネート（成分C）としては、分子内に2個以上のイソシアネート基、好ましくは2個、3個および4個のイソシアネート基を有するイソシアネートが好適である。従って、知られている脂肪族、環状脂肪族、芳香族、オリゴマー状およびポリマー状の多官能性イソシアネートが好適である。脂肪族多官能性イソシアネートの代表例としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）であり

50

、環状脂肪族多官能性イソシアネートの代表例としては、例えば、1-イソシアナト-3-(イソシアナトメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート/IPDI)である。芳香族多官能性イソシナートの代表例としては下記のものを挙げることができる:2,4-ジイソシアナトルエンおよび2,6-ジイソシアナトルエンならびに対応する工業用の異性体混合物(TDI);ジフェニルメタンジイソシアネート、例えば、ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン2,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン2,2'-ジイソシアネートならびに対応する工業用の異性体混合物(MDI)。ナフタレン1,5-ジイソシアネート(NDI)および4,4',4"-トリイソシアナトトリフェニルメタンもまた挙げができる。

【0026】

10

例えば、混合物の調製時において、蒸気圧を低くし、かつ早期の架橋反応を避けるために(混合物のスコーチに対する感受性を低下させる)、多官能性イソシアネートを修飾された形態で使用しなければならないことがある。最も重要な修飾変化体は、二量体化および三量体化ならびに可逆的なブロッキングであり、特に、知られているタイプの特定のアルコール、フェノール類、カプロラクタム類、オキシムまたは-ジカルボニル化合物によるイソシアネート基の温度可逆的なブロッキング(マスキング)である。

【0027】

本発明によるゴム混合物は、知られているゴム補助物質および充填剤をさらに含有することができる。本発明によるゴム混合物または加硫体の製造に特に好ましい充填剤としては、例えば、下記のものが挙げられる:

20

【0028】

- カーボンブラック。これに関して使用されるカーボンブラックは、フレームカーボンブラック法、ファーネスカーボンブラック法またはガスカーボンブラック法に従って調製され、 $20\text{m}^2/\text{g} \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有し、例えば、SAF、ISAF、IISAF、HAF、FEFまたはGPFのカーボンブラックなどである。

- 非常に微細なシリカ。例えば、ケイ酸塩の溶液からの沈澱によって、あるいはハロゲン化ケイ素の火炎加水分解によって調製され、比表面積が $5\text{m}^2/\text{g} \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは $20\text{m}^2/\text{g} \sim 400\text{m}^2/\text{g}$ (BET表面積)であり、一次粒子サイズが $5\text{nm} \sim 400\text{nm}$ である非常に微細なシリカ。このようなシリカは、必要に応じて、Al酸化物、Mg酸化物、Ca酸化物、Ba酸化物、Zn酸化物およびTi酸化物などの他の金属酸化物との混合酸化物の形態で存在し得る。

30

- 合成ケイ酸塩。ケイ酸アルミニウム、アルカリ土類金属のケイ酸塩(ケイ酸マグネシウムまたはケイ酸カルシウムなど)などであり、BET表面積が $20\text{m}^2/\text{g} \sim 400\text{m}^2/\text{g}$ であり、一次粒子直径が $5\text{nm} \sim 400\text{nm}$ である合成ケイ酸塩。

- 天然ケイ酸塩。カオリンおよび天然に存在する他のシリカなど。

【0029】

- 金属酸化物。酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムなど。

- 金属の炭酸塩。炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛など。

- 金属の硫酸塩。硫酸カルシウム、硫酸バリウムなど。

- 金属の水酸化物。水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウムなど。

40

- ガラス纖維およびガラス纖維製品(ラス、スレッドまたはガラス微小球体)

- 熱可塑性纖維(ポリアミド、ポリエステル、アラミド)

【0030】

これらの充填剤は、ゴム成分Aの100重量部に基づいて、0.1重量部~100重量部の量で使用することができる。

上記の充填剤は、単独であるいは別の充填剤との混合物として使用することができる。

【0031】

10重量部~100重量部の架橋ゴム粒子(成分B)、0.1重量部~100重量部のカーボンブラック、および/または0.1重量部~100重量部の上記タイプのいわゆる軽充填剤を、それぞれがゴム成分Aの100重量部に基づいて含有するゴム混合物が特に好ましい。カーボンブラック

50

クおよび軽充填剤の混合物が使用される場合、充填剤の量は約100重量部を超えない。

【0032】

本発明によるゴム混合物は、述べられているように、架橋剤、加硫促進剤、老化防止剤、熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、加工助剤、可塑剤、粘着性付与剤、発泡剤、着色剤、顔料、ワックス、增量剤、有機酸、抑制剤、金属酸化物ならびに充填剤活性化剤（トリエタノールアミン、ポリエチレングリコール、ヘキサントリオール、ビス（トリエトキシリルプロピル）テトラスルフィドなど）などのゴム補助物質をさらに含有することができる。このようなゴム補助物質は、例えば、J. van Alphen、W.J.K. Schoenbau、M. van TempelのGummichemikalien（Berliner Union GmbH、Stuttgart、1956）およびHandbuch fur die Gummiindustrie（Bayer AG、第2版、1991）に記載されている。

10

【0033】

ゴム補助物質は、目的とする使用に特に依存する従来量で使用される。従来量とは、例えば、ゴム(A)の100重量部に基づいて0.1重量部～50重量部である。

【0034】

本発明によるゴム混合物はまた、従来の架橋剤を含むことができる。そのような架橋剤は、イオウ、イオウ供与体、過酸化物、または他の架橋剤などであり、例えば、ジイソプロペニルベンゼン、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、1,2-ポリブタジエン、N,N'-m-フェニレンマレイミドおよび/またはトリメリト酸トリアリルなどである。また、多価アルコール、好ましくは、2価～4価のC₂～C₁₀アルコール（エチレングリコール、ブロパンジオール、1,2-ブタンジオール、ヘキサンジオール、2個～20個（好ましくは、2個～8個）のオキシエチレンユニットを有するポリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、ソルビトールなど）のアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルもまた、脂肪族ジオールおよび脂肪族ポリオールならびにマレイン酸、フマル酸および/またはイタコン酸の不飽和ポリエステルとともに考慮に入れられる。

20

【0035】

架橋剤として、イオウおよびイオウ供与体は、好ましくは知られている量で、例えば、ゴム成分(A)の100重量部に基づいて、0.1重量部～10重量部の量で、好ましくは0.5重量部～5重量部の量で使用される。

30

【0036】

本発明によるゴム混合物はまた、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトスルフェンアミド類、グアニジン類、チウラム類、ジチオカルバマート類、チオ尿素類、チオカルボネート類および/またはジチオホスファート類などの知られているタイプの加硫促進剤を含有することができる。加硫促進剤は、架橋剤と同様に、ゴム成分(A)の100重量部に基づいて、およそ0.1重量%～10重量部の量で、好ましくは0.1重量%～5重量部の量で使用される。

【0037】

本発明によるゴム混合物は、知られている方法で、例えば、ローラー、ニーダーまたは混合押し出し機などのその目的に適する装置で個々の固体成分を混合することによって調製され得る。個々の成分相互の混合は、通常20～100の混合温度で行われる。

40

【0038】

本発明によるゴム混合物はまた、ラテックス形態のゴム成分(A)成分(B)のラテックスから、他の成分をラテックス混合物（成分A+B）に混合し、次いで蒸発による濃縮、沈澱または凍結凝析などの従来の操作により処理することによって調製され得る。

【0039】

本発明によるゴム混合物の調製における目的は、特に、混合物の成分を互いに十分に混合して、使用される充填剤のゴムマトリックス中での良好な分散を達成することである。

【0040】

本発明によるゴム混合物は、知られている架橋剤との対応する架橋反応によってゴム加硫

50

体の製造に適しており、任意の種類の成形体の製造において使用されるが、特に、ケーブル被覆、ホース、駆動ベルト、コンベアベルト、ローラー外皮、タイヤ構成要素、靴底、ガスケット、防振エレメントおよびメンプランの製造において使用される。

【0041】

本発明の好ましい態様を次に挙げる：

(1) 二重結合を含有する未架橋ゴム(A)、架橋ゴム粒子(B)および多官能性イソシアネート(C)からなるゴム混合物であって、いずれもゴム成分(A)の100重量部(phr)に基づいて、混合物中の成分(B)の量が1重量部～150重量部であり、多官能性イソシアネート(成分C)の量が1重量部～100重量部であるゴム混合物。

(2) 5重量部～100重量部の架橋ゴム粒子(B)および3重量～50重量部の多官能性イソシアネート(C)が、いずれもゴム成分(A)の100重量部に基づいてゴム混合物中に存在することを特徴とする、上記第1項に記載のゴム混合物。 10

【0042】

(3) 前記架橋ゴム粒子(B)は、粒子直径が5nm～1000nmであり、トルエン中の膨張指数が1～15であることを特徴とする、上記第1項に記載のゴム混合物。

(4) 分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有するイソシアネートが多官能性イソシアネート(C)として使用されることを特徴とする、上記第1項に記載のゴム混合物。

【0043】

(5) ゴム加硫体の製造における上記第1項に記載のゴム混合物の使用。

(6) 任意の種類のゴム成形体の製造における上記第1項に記載のゴム混合物の使用であって、特に、ケーブル被覆、ホース、駆動ベルト、コンベアベルト、ローラー外皮、タイヤ構成要素、靴底、ガスケット、防振エレメントおよびメンプランの製造における使用。 20

【0044】

(7) イソシアネートと反応し得る官能基を含有するゴムゲル。

(8) 前記ゴムゲルは、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基および/またはアミド基で官能化されていることを特徴とする、上記第7項に記載のゴムゲル。

【0045】

実施例

ゴムマイクロゲルの調製

A)マイクロゲル(1)：

マイクロゲル(1)は、スチレン含有量が24wt %のSBRゲルである。これは、50wt %のNRゴムの含有量を有するマスター・バッチの形態で本発明によるゴム混合物において使用される。

ゲル(1)は、スチレン含有量が24wt %のSBRラテックス(Bayer France (Port Jerome) から得られるBaystal BL 1357(登録商標))を1.5phrのジクミルペルオキシドで後架橋することによって調製される。架橋反応および処理は欧州特許EP-A第0 854 170号の実施例1に従って行った。このマイクロゲル(1)は、直径が60nmであり、トルエン中の膨張指数が5であった。

【0046】

B)マイクロゲル(2)：

マイクロゲル(2)は、スチレン含有量が24wt %であり、メタクリル酸ヒドロキシエチルで表面修飾されたSBRゲルである。

ゲル(2)は、後架橋されたSBRラテックス(これに関してはゲル(1)を参照のこと)を3phrのメタクリル酸ヒドロキシエチル(HEMA)で反応または修飾することによって調製された。

【0047】

修飾するために、1.5phrのジクミルペルオキシドで後架橋されたSBRラテックス(Baystal BL 1357(登録商標))をフラスコに入れ、ラテックスを水で希釈して、ラテックスの固体含有量を20wt %にした。3phrの97%メタクリル酸ヒドロキシエチルをラテックスの固体含有量に基づいて加え、そして0.12phrの50%のp-メタンヒドロペルオキシドを加えた後

50

30

30

40

50

、反応混合物を攪拌しながら70℃に加熱し、次いでその温度で1時間攪拌した。次いで、この1時間の途中において、1-ヒドロキシメタンスルフィン酸二水和物のナトリウム塩(BASFから得られるRongalit(登録商標))の0.5wt%水溶液を、ラテックスの固体含有量に基づいて0.05wt%で混合物に加えた。反応中、pH値を、1N水酸化ナトリウム溶液を加えることによってpH9で一定に保った。70℃で1時間の反応時間の後、ラテックスは、重合転換率が90%であった。ラテックス粒子の密度は0.987g/cm³であった。粒子直径は下記の通りであった：d₁₀ = 46nm；d₅₀ = 52nm；d₈₀ = 57nm。

【0048】

修飾されたSBRラテックスを沈澱させる前に、更に下記の老化防止剤を固体の100重量部に基づいて、それぞれの場合において示されている量でラテックスに加えて攪拌した：

10

0.05phr 2,2-メチレン-ビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)(Bayer AGから得られるVulkanox ZKF)

0.22phr ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(Bayer AGから得られるVulkanox KB)

0.38phr ジ-ラウリルチオジプロピオネート(Ciba Geigy AGから得られるPS 800)。

【0049】

ヒドロキシル基で修飾された19.86%のSBRラテックスの5.035kgを沈澱させるために、6000gの水、795.6gの塩化ナトリウムおよび425gの沈澱化剤(American Cyanamide Corporationから得られるSuperfloc(登録商標)C567(1%))を容器に入れた。

容器内の沈澱化剤を60℃に加熱し、pH値を、10wt%硫酸を使用して4に調節した。そのpH値を維持しながら、修飾されたラテックスを沈澱化剤に導入した。ラテックスを加えた後、混合物を60℃に加熱し、次いで冷水を加えることによって約30℃に冷却した。これにより得られたゴムゲルを数回洗浄し、ろ過後、重量が一定するまで70℃で真空乾燥した(約60時間)。

20

【0050】

得られたゲル(2)は、ゲル含有量が97wt%であり、ゲル化部分の膨張指数が5.3であった。得られたゲル(2)のOH価は、1gのゴムゲルあたり9mgのKOHであり、ガラス転移温度T_gは-9.5℃であった。

【0051】

C)ゴムゲル(3)：

ゴムゲル(3)は、スチレン含有量が40wt%であり、メタクリル酸ヒドロキシエチルで表面修飾されたSBRゲルである。

30

ゲル(3)を、Bayer France(La Wantzenau)から得られるオイル不含有Krylene(登録商標)1721ラテックスから出発して、1.0phrのジクミルペルオキシドによる後架橋および3phrのメタクリル酸ヒドロキシエチルによるその後の修飾によって調製した。

メタクリル酸ヒドロキシエチルを用いたゴムゲル(3)の修飾を、ゴムゲル(2)の修飾と同様に行った。

【0052】

修飾後、得られたラテックス粒子の密度は0.9947g/cm³であった。粒子直径は下記の通りであった：d₁₀ = 37nm；d₅₀ = 53nm；d₈₀ = 62nm。修飾されたゴムゲル(3)の安定化、沈澱および乾燥を、ゲル(2)の安定化、沈澱および乾燥と類似して同様に行った。

40

単離されたゴムゲル(3)のゲル含有量は99wt%であり、ゲル化部分の膨張指数は6.7であった。OH価は、1gのゴムゲルあたり7.9mgのKOHであった。ゲルのガラス転移温度は-12℃であった。

【0053】

ゴム混合物の調製、その加硫および加硫体の測定された物性値

混合物シリーズA：

下記の表に示される混合物成分(phr単位の量)を従来の方法で実験室ローラーにおいて混合した。

【0054】

【表1】

50

混合物番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
素練り化天然ゴム ¹⁾	100	50	60	70	80	100	100	100	100
未修飾 SBR ゲル (マスター バッチ KA8650/19)	-	100	80	60	40	-	-	-	-
ヒドロキシル修飾 SBR ゲル (OBR 952)	-	-	-	-	-	50	40	30	20
ステアリン酸	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
酸化防止剤ワックス ²⁾	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
IPPD ³⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
TMQ ⁴⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
鉱油可塑剤 ⁵⁾	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
イオウ	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
促進剤 TBBS ⁶⁾	2	2	2	2	2	2	2	2	2
二量体トライレン ジイソシアネート ⁷⁾	15	15	15	15	15	15	15	15	15

10

20

30

【0055】

1) TSR 5、Defo 700

2) パラフィンおよびマイクロワックスの混合物 (Rheinchemie Rheinau GmbHから得られるAntilux (登録商標) 654)

3) N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン (Bayer AGから得られるVulkanox (登録商標) 4010 NA)

4) 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン (polym.) (Bayer AGから得られるVulkanox (登録商標) HS)

5) BP Oil GmbHから得られるEnerthene (登録商標) 1849-1

6) N-tert-ブチル-2-ベンズチアジルスルフェンアミド (Bayer AGから得られるVulkacit NZ (登録商標))

7) 1,3-ビス(3-イソシアナト-4-メチルフェニル)-1,3-ジアゼチジン-2,4-ジオ

ン (Rheinchemie Rheinau GmbHから得られるDesmodur TT (登録商標))

【0056】

混合物の加硫速度を160 °Cでのレオメーター実験で調べた。Monsanto社のレオメーターMDR 2000Eをその目的のために使用した。その測定値を使用して、下記の特性データを決定した: F_{min} ; $F_{max-Fmin}$; t_{10} ; t_{80} および t_{90} 。

【表2】

40

混合物番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
F_{min} [dNM]	0.54	1.06	0.91	0.79	0.63	1.75	1.46	0.98	0.77
$F_{max-Fmin}$ [dNM]	24.2	27.01	26.14	25.53	25.12	30.95	29.69	29.67	28.77
t_{10} [分]	0.74	0.61	0.63	0.66	0.70	0.36	0.39	0.40	0.45
t_{80} [分]	15.23	18.47	18.15	17.63	17.00	19.75	18.87	17.91	17.86
t_{90} [分]	17.60	21.40	21.08	20.59	19.74	23.04	21.93	20.85	20.49

【0057】

混合物を160°Cで37分間プレス機で加硫した。下記の物性データが加硫体について測定された。

【表3】

混合物番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
引張り強度(F) [MPa]	25.7	24.9	27.1	27.5	26.7	25.8	27.5	28.7	27.1
極限伸び(D) [%]	635	480	555	570	585	475	510	520	550
100%伸びでの 引張り応力 (S_{100}) [MPa]	2.0	3.1	2.8	2.6	2.4	4.6	4.0	3.6	2.8
300%伸びでの 引張り応力 (S_{300}) [MPa]	5.0	11.5	9.7	8.4	7.2	12.5	11.4	11.0	8.4
ショアA硬度、 23°C	66	75	73	72	70	78	76	75	73
ショアA硬度、 70°C	63	70	69	68	66	73	71	71	69
反発弾性 レジリエンス、 23°C [%]	59	42	44	47	51	41	43	46	51
反発弾性 レジリエンス、 70°C [%]	66	61	62	63	65	60	62	62	64
60エメリ一摩耗 [mm ³]	155	138	135	137	139	119	117	125	128
$S_{300} \times D$	3.17 5	5.52 0	5.38 4	4.78 8	4.21 2	5.93 8	5.81 4	5.72 0	4.62 0

【0058】

結果：

未修飾SBRゲルを含有する加硫体およびヒドロキシル修飾SBRゲルを含有する加硫体の両方において、ゲルを含まない加硫体の場合よりも大きな硬度、大きな引張り応力、および小さな摩耗値が、15phrの二量体トルイレンジイソシアネートが使用された場合に見出され

る。積 ($S_{300} \times D$) によって特徴づけられる機械的特性のレベルは、未修飾ゲルおよびヒドロキシル修飾ゲルの両方の場合において、ゲルを含まない加硫体の場合よりも大きい。

【0059】

混合物シリーズB：

ゴム混合物の下記の成分を、表に示される順序で実験室ローラーにおいて混合した（量はphr単位である）。

【表4】

混合物番号	1	2	3	4	5	6	7	8
素練り化天然ゴム ¹⁾	100	100	100	100	100	100	100	100
ヒドロキシル修飾 SBRゲル (OBR 1026)	40	40	40	40	40	40	40	40
ステアリン酸	3	3	3	3	3	3	3	3
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3
酸化防止剤ワックス ²⁾	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
IPPD ³⁾	1	1	1	1	1	1	1	1
TMQ ⁴⁾	1	1	1	1	1	1	1	1
鉱油可塑剤 ⁵⁾	3	3	3	3	3	3	3	3
イオウ	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
促進剤TBBS ⁶⁾	2	2	2	2	2	2	2	2
二量体トルイレン ジイソシアネート ⁷⁾	5	10	15	20	25	30	35	40

【0060】

1) TSR 5、Defo 700

2) パラフィンおよびマイクロワックスの混合物 (Rheinchemie Rheinau GmbHから得られるAntilux (登録商標) 654)

3) N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン (Bayer AGから得られるVulkanox (登録商標) 4010 NA)

4) 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン (polym.) (Bayer AGから得られるVulkanox (登録商標) HS)

5) BP Oil GmbHから得られるEnerthene (登録商標) 1849-1

6) N-tert-ブチル-2-ベンズチアジルスルフェンアミド (Bayer AGから得られるVulkacit NZ (登録商標))

7) 1,3-ビス(3-イソシアナト-4-メチルフェニル)-1,3-ジアゼチジン-2,4-ジオ

ン (Rheinchemie Rheinau GmbHから得られるDesmodur TT (登録商標))

【0061】

混合物の加硫速度を160°でのレオメーター実験で調べた。Monsanto社のレオメーターMDR 2000Eをその目的のために使用した。その測定値を使用して、下記の特性データを決定し

10

20

30

40

50

た： F_{min} ; $F_{max-Fmin}$; t_{10} ; t_{80} および t_{90} 。

【表 5】

混合物番号	1	2	3	4	5	6	7	8
F_{min} [dNM]	0.85	1.01	1.16	1.23	1.34	1.26	1.41	1.39
$F_{max-Fmin}$ [dNM]	8.07	12.57	21.85	24.86	22.45	16.87	13.16	11.27
t_{10} [分]	0.52	0.34	0.37	0.37	0.35	0.32	0.30	0.28
t_{80} [分]	11.68	15.42	14.53	17.38	17.23	16.80	18.31	20.78
t_{90} [分]	12.88	16.62	16.69	20.69	20.05	19.46	22.50	26.42

10

混合物を160 のプレス機で加硫した。

【表 6】

混合物番号	1	2	3	4	5	6	7	8
加硫時間 [分]	8	8	8	6	6	6	6	6

20

【0 0 6 2】

下記のデータが加硫体について測定された。

【表 7】

混合物番号	1	2	3	4	5	6	7	8
引張り強度(F) [MPa]	19.9	20.9	25.1	21.6	20.9	19.5	18.9	18.4
極限伸び(D) [%]	590	555	515	465	495	480	485	490
100%伸びでの 引張り応力 (S ₁₀₀) [MPa]	1.5	1.9	2.7	3.0	3.2	3.3	3.5	3.8
300%伸びでの 引張り応力 (S ₃₀₀) [MPa]	4.2	5.8	9.1	9.5	9.1	8.8	9.0	8.6
ショアA硬度、 23°C	52	59	70	73	74	72	72	72
ショアA硬度、 70°C	47	55	65	70	71	70	69	68
反発弾性 レジリエンス、 23°C [%]	33	31	32	30	30	29	29	28
反発弾性 レジリエンス、 70°C [%]	70	64	67	64	61	58	55	54
60エメリ一摩耗 [mm ³]	186	146	131	133	136	136	137	144
S ₃₀₀ x D	2.478	3.219	4.685	4.417	4.505	4.224	4.365	4.214

【0063】

結果：

二量体トルイレンジイソシアネートの量を5phr～40phrの間で変化させた場合、S₃₀₀ x Dの最適な積が、15phr～25phrが加えられたときに見出される。

【0064】

混合物シリーズC：

ゴム混合物の下記の成分を、表に示される順序で実験室ローラーにおいて混合した（量はphr単位である）。

【表8】

10

20

30

混合物番号	1	2	3	4	5	6	7	8
素練り化天然ゴム ¹⁾	100	100	100	100	100	100	100	100
ヒドロキシル修飾 SBR ゲル (OBR 1031)	30	30	30	30	30	30	30	30
ステアリン酸	3	3	3	3	3	3	3	3
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3
酸化防止剤ワックス ²⁾	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
IPPD ³⁾	1	1	1	1	1	1	1	1
TMQ ⁴⁾	1	1	1	1	1	1	1	1
鉱油可塑剤 ⁵⁾	3	3	3	3	3	3	3	3
イオウ	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
促進剤 TBBS ⁶⁾	2	2	2	2	2	2	2	2
三量体化ヘキサメチレン ジイソシアネート ⁷⁾		5	10	15				
二量体化および三量体化 されたヘキサメチレンジ イソシアネートの混合物 ⁸⁾					5			
ブタンオキシムでブロック化さ れた三量体化ヘキサメチレンジ イソシアネート ⁹⁾						5	10	15

【 0 0 6 5 】

1) TSR 5、Defo 700

2) パラフィンおよびマイクロワックスの混合物 (Rheinchemie Rheinau GmbHから得られる
Antilux (登録商標) 654)3) N - イソプロピル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン (Bayer AGから得られるVulk
anox (登録商標) 4010 NA)4) 2,2,4 - トリメチル - 1,2 - ジヒドロキノリン (polym.) (Bayer AGから得られるVulka
nox (登録商標) HS)

5) BP Oil GmbHから得られるEnerthene (登録商標) 1849-1

6) N - tert - ブチル - 2 - ベンズチアジルスルフェンアミド (Bayer AGから得られるVulkac
it NZ (登録商標))

7) Bayer AGから得られるDesmodur 3300 (登録商標)

8) Bayer AGから得られるDesmodur 3400 (登録商標)

9) Bayer AGから得られるDesmodur BL 3175 (登録商標) (溶媒含まず)

10

20

30

40

50

【0066】

混合物の加硫速度を160 でのレオメーター実験で調べた。Monsanto社のレオメーターMDR 2000Eをその目的のために使用した。その測定値を使用して、下記の特性データを決定した： F_{min} ; $F_{max-Fmin}$; t_{10} ; t_{80} および t_{90} 。

【表9】

混合物番号	1	2	3	4	5	6	7	8
F_{min} [dNM]	0.5	1.18	1.32	1.81	1.09	0.55	0.43	0.4
$F_{max-Fmin}$ [dNM]	10.06	9.61	9.54	9.56	9.63	10.02	10.35	10.79
t_{10} [分]	5.04	3.71	3.36	3.46	3.01	2.39	2.07	1.93
t_{80} [分]	7.41	6.23	5.69	6.06	5.61	4.54	4.65	5.55
t_{90} [分]	9.03	7.55	6.79	7.06	6.7	5.59	6.09	7.9

【0067】

混合物を、20分の間、160 のプレス機で加硫した。下記のデータが加硫体について測定された。

【表10】

混合物番号	1	2	3	4	5	6	7	8
引張り強度(F) [MPa]	26.9	27.7	24.5	21.6	26.8	25.9	24.2	21.4
極限伸び(D) [%]	640	525	455	375	525	635	600	545
100%伸びでの引張り応力(S_{100}) [MPa]	1.3	2.1	2.2	2.5	2.3	1.6	1.9	2.2
300%伸びでの引張り応力(S_{300}) [MPa]	4.1	8.3	10.6	14.2	8.3	5.2	6.2	7.3
ショアA硬度／23°C	54	61	62	64	60	58	58	59
ショアA硬度／70°C	49	53	55	57	53	50	51	51
反発弾性レジリエンス／23°C [%]	47	47	51	53	47	49	48	49
反発弾性レジリエンス／70°C [%]	66	64	65	65	62	66	63	66
60エメリ一摩耗 [mm ³]	134	87	77	62	77	109	117	123
$S_{300} \times D$	2.624	4.358	4.823	5.325	4.358	3.302	3.720	3.979

【0068】

結果：

ジイソシアネートを含まない比較用加硫体との比較において、改善された機械的特性 ($S_{300} \times D$) およびより小さい摩耗値が、三量体化ジイソシアネートの場合と、二量体化ジイ

10

20

30

40

50

ソシアネートおよび三量体化ジイソシアネートの混合物の場合との両方において、三量体化ブロックジイソシアネートの場合と同様に見出される。

【0069】

混合物シリーズD:

ゴム混合物の下記の成分を、表に示される順序で実験室ローラーにおいて混合する（量はphr単位である）。

【表11】

混合物番号	1	2	3	4
素練り化天然ゴム ¹⁾	100	100	100	100
ヒドロキシル修飾SBR ゲル (OBR 1031)	30	30	30	30
ステアリン酸	3	3	3	3
酸化亜鉛	3	3	3	3
酸化防止剤ワックス ²⁾	1.5	1.5	1.5	1.5
IPPD ³⁾	1	1	1	1
TMQ ⁴⁾	1	1	1	1
鉱油可塑剤 ⁵⁾	3	3	3	3
イオウ	1.6	1.6	1.6	1.6
促進剤TBBS ⁶⁾	2	2	2	2
ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート (MDI) ⁷⁾		5		
約50%のMDIと約50%のポリマー化MDIとの混合物 ⁸⁾			5	
30%のMDIと70%のポリマー化MDIとの混合物 ⁹⁾				5

【0070】

1) TSR 5, Defo 700

2) パラフィンおよびマイクロワックスの混合物 (Rheinchemie Rheinau GmbHから得られるAntilux (登録商標) 654)

3) N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン (Bayer AGから得られるVulkanox (登録商標) 4010 NA)

4) 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン (polym.) (Bayer AGから得られるVulkanox (登録商標) HS)

5) BP Oil GmbHから得られるEnerthene (登録商標) 1849-1

6) N-tert-ブチル-2-ベンズチアジルスルフェンアミド (Bayer AGから得られるVulkacit NZ (登録商標))

7) Bayer AGから得られるDesmodur N 44M (登録商標)

10

20

30

40

50

⁸⁾Bayer AGから得られるDesmodur N 44 V 20 LF (登録商標)

⁹⁾Bayer AGから得られるDesmodur N 44 V 40 L (登録商標)

【0071】

混合物の加硫速度を160 のレオメーター実験で調べた。Monsanto社のレオメーターMDR 2000Eをその目的のために使用した。その測定値を使用して、下記の特性データを決定した： F_{min} ; $F_{max-Fmin}$; t_{10} ; t_{80} および t_{90} 。

【表12】

混合物番号	1	2	3	4
F_{min} [dNM]	0.5	1.28	1.61	1.50
$F_{max-Fmin}$ [dNM]	10.06	9.64	9.33	9.31
t_{10} [分]	5.04	6.53	8.26	8.42
t_{80} [分]	7.41	10.21	12.55	12.56
t_{90} [分]	9.03	12.30	14.07	14.07

10

混合物を160 のプレス機で加硫した。

20

【表13】

混合物番号	1	2	3	4
加硫時間 [分]	20	16	24	24

30

【0072】

下記のデータが加硫体について測定された。

【表14】

混合物番号	1	2	3	4
引張り強度(F) [MPa]	26.9	28.4	28.2	26.6
極限伸び(D) [%]	640	640	565	530
100%伸びでの引張り応力 (S_{100}) [MPa]	1.3	1.4	1.7	1.8
300%伸びでの引張り応力 (S_{300}) [MPa]	4.1	5.0	7.1	7.6
ショアA硬度、23°C	54	59	55	53
ショアA硬度、70°C	49	53	53	54
反発弾性レジリエンス、23°C [%]	47	50	52	51
反発弾性レジリエンス、70°C [%]	66	67	68	69
60エメリー摩耗 [mm ³]	134	103	92	98
$S_{300} \times D$	2,624	3,200	4,012	4,028

40

【0073】

結果：

ジイソシアネートを含まない比較用加硫体との比較において、改善された機械的特性 ($S_{300} \times D$) およびより小さい摩耗値が、ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート(MDI) の場合、およびモノマーMDIとポリマーMDIとの混合物の場合の両方において見出される。

50

フロントページの続き

(74)代理人 100083356

弁理士 柴田 康夫

(74)代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(72)発明者 ヴェルナー・オブレヒト

ドイツ連邦共和国 4 7 4 4 7 メールス、ベートホーフェンシュトラーセ 4 番

(72)発明者 マルティン・メッツガー

ドイツ連邦共和国 5 1 3 9 9 ブルシャイト、ベンニングハウゼン 5 5 番

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開昭 5 8 - 2 0 7 4 0 4 (JP, A)

特開平 1 1 - 0 6 0 8 1 8 (JP, A)

特開平 0 4 - 0 5 3 8 4 6 (JP, A)

特開平 0 5 - 0 1 7 6 3 0 (JP, A)

特開昭 5 2 - 1 3 4 6 8 3 (JP, A)

特開昭 6 2 - 1 9 2 4 2 8 (JP, A)

特開昭 5 0 - 1 5 8 6 3 1 (JP, A)

特開昭 5 6 - 0 4 1 2 3 6 (JP, A)

特開 2 0 0 0 - 0 8 6 8 2 5 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/14

B60C 1/00

C08G 18/00- 18/87

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)