

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4360755号
(P4360755)

(45) 発行日 平成21年11月11日(2009.11.11)

(24) 登録日 平成21年8月21日(2009.8.21)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8J 3/16	(2006.01)	CO8J 3/16	
CO8J 3/215	(2006.01)	CO8J 3/215	CEQ
CO8K 3/00	(2006.01)	CO8K 3/00	
CO8L 21/00	(2006.01)	CO8L 21/00	

請求項の数 17 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2000-542383 (P2000-542383)	(73) 特許権者	599133727
(86) (22) 出願日	平成11年3月20日 (1999.3.20)		ペー カー ウー プルファーカウチュク
(65) 公表番号	特表2002-510728 (P2002-510728A)		ウニオン ゲゼルシャフト ミット
(43) 公表日	平成14年4月9日 (2002.4.9)		ベシュレンクテル ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/EP1999/001970		ドイツ連邦共和国 マール パウルーバウ
(87) 国際公開番号	W01999/051664		マン-シュトラ-セ 1
(87) 国際公開日	平成11年10月14日 (1999.10.14)	(74) 代理人	100061815
審査請求日	平成17年12月14日 (2005.12.14)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	198 15 453.4	(74) 代理人	100094798
(32) 優先日	平成10年4月7日 (1998.4.7)		弁理士 山崎 利臣
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100114890
			弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ
			ンハルト
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 充填剤含有粉末ゴム並びにその製法及び使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粉末状生成物の内側及びそれと結合している辺縁領域に充填剤及びゴム成分の均一な分布を有する微粒子粉末状ゴム（ゴム粉末）において、懸濁液の形の充填剤、元素周期表の第 I I a 族、第 I I b 族、第 I I I a 族及び第 V I I I 族の金属の水溶性塩及びゴムラテックス又はゴム溶液の水性エマルジョンを含有する水含有混合物から、酸を添加することにより沈殿させることによりこれを製造する際に、微粒子充填剤の 50 質量%を、ゴム 100 質量部当たり 0.1 ~ 6.5 質量部の前記の水溶性塩及びゴムラテックス又はゴム溶液の水性エマルジョンと有利には乳化剤の存在下に混合し、混合物の pH - 値を 5.5 ~ 4.5 の値に低下させ（第 1 工程）、微粒子充填剤の残分を懸濁液の形で添加し、かつ pH - 値を 3.2 に低下させて（第 2 工程）、混合物中に存在するゴムを充填剤と一緒に完全に沈殿させることにより製造されている、微粒子粉末状ゴム。

【請求項 2】

ゴム 100 部あたり充填剤含有率 20 ~ 250 phr を有する、請求項 1 に記載の微粒子ゴム粉末。

【請求項 3】

充填剤としてゴム 100 部あたり沈降ケイ酸 5 ~ 200 phr を含有する、請求項 1 又は 2 に記載の微粒子ゴム粉末。

【請求項 4】

充填剤としてゴム 100 部あたりカーボンブラックを 20 ~ 250 phr の量で含有す

る、請求項 1 又は 2 に記載の微粒子ゴム粉末。

【請求項 5】

付加的に慣用の加工助剤及び加硫助剤を含有する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の微粒子ゴム粉末。

【請求項 6】

個々の粒子が、1つの中心点を同心的に圍繞し、場合により異なる充填剤成分及び/又はゴム成分を含有し、内部で相互に結合している2つの領域から成る、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の微粒子ゴム粉末。

【請求項 7】

懸濁液の形の充填剤、元素周期表の第 I I a 族、第 I I b 族、第 I I I a 族及び第 V I I 族の金属の水溶性塩及びゴムラテックス又はゴム溶液の水性エマルジョンを含有する水含有混合物から酸の添加により沈殿させることによる微粒子粉末状の充填剤含有ゴム(ゴム粉末)の製法において、微粒子充填剤の 50 質量%と、ゴム 100 質量部当たり前記の水溶性塩 0.1 ~ 6.5 質量部及びゴムラテックス又はゴム溶液の水性エマルジョンとを有利には乳化剤の存在下に混合し、混合物の pH - 値を 5.5 ~ 4.5 の範囲の値に低下させ(第 1 工程)、微粒子充填剤の残分を懸濁液の形で添加して、pH - 値を 3.2 に低下させて(第 2 工程)、混合物中に存在するゴムを充填剤と一緒に完全に沈殿させることを特徴とする、微粒子粉末状の充填剤含有ゴム(ゴム粉末)の製法。

10

【請求項 8】

充填剤の全割合がゴム 100 部あたり 80 部 p h r である場合に、この量の 1 ~ 10 部を残分として第 2 の工程で添加する、請求項 7 に記載の方法。

20

【請求項 9】

充填剤の全割合がゴム 100 部あたり < 80 部 p h r である場合に、この量の > 10 ~ 20 部を残分として第 2 工程で添加する、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

平均粒度 1 ~ 9 μ m を有するカーボンプラックを使用する、請求項 7 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

ケイ酸を塩不含有に洗浄されたフィルターケーキの形で使用する、請求項 7 から 10 までのいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 12】

ゴム粉末の沈殿の間に、更なる慣用の加工助剤又は加硫助剤を添加する、請求項 7 から 11 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

水溶性金属として硫酸アルミニウムを使用する、請求項 7 から 12 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

アルカリ金属ケイ酸塩の存在下に処理する、請求項 7 から 13 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

S i O₂ 5 p h r までをアルカリ金属ケイ酸塩溶液の形で添加する、請求項 14 に記載の方法。

40

【請求項 16】

ゴム 100 部に対して充填剤の充填度 100 p h r を有するゴム粉末を製造する場合に、pH - 値を相分離の前に 2.5 まで低下させる、請求項 7 から 15 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 17】

加硫可能なゴム混合物を製造するための、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の粉末状の充填剤含有ゴム粉末の使用。

【発明の詳細な説明】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、粉末状の充填剤含有ゴム、その製法及び使用に関する。

【 0 0 0 2 】

粉末ゴムの使用目的並びにその製造のための可能な方法に関して、多くの文献が出版されている。

【 0 0 0 3 】

粉末状のゴムの重要性に関する説明は、ゴム工業の加工技術から自由に得られる。この場合、このゴム混合物は時間、エネルギー及び人員に関して高い経費を用いて製造される。この主な理由は、原料ゴムがペール状で存在することである。

【 0 0 0 4 】

ペールの粉碎、充填剤、鉱油軟化剤及び加硫助剤との十分な混合はローラーで、又は密閉式ミキサー中で複数の方法工程で行われる。工程の間に混合物は通常、貯蔵される。密閉式ミキサーもしくはローラーの後には押出ペレタイザー又は押出ローラーダイが接続される。

10

【 0 0 0 5 】

ゴム加工のこの非常に経費のかかる技術から、全く新規な加工技術が1つだけ導きださうる。

【 0 0 0 6 】

従って長年、流動性のゴム粉末の使用が議論されている。それというのも、それを用いると、ゴム混合物、例えば熱可塑性ゴム粉末を簡単かつ迅速に加工しうる可能性があるためである。

20

【 0 0 0 7 】

DE - PS 2 8 2 2 1 4 8 から、粉末状の充填剤含有ゴムの製法が公知である。

【 0 0 0 8 】

この特許文献では、ゴムラテックス、ゴム溶液又はゴムの水性エマルジョンに水性充填剤エマルジョンを添加し、かつ所望のゴム粉末を沈殿させる。この方法で得られる粒度依存充填剤含有率を回避するために、DE - PS 3 7 2 3 2 1 3 及び DE - PS 3 7 2 3 2 1 4 として従来技術に該当する変法が出願された。

【 0 0 0 9 】

DE - PS 3 7 2 3 2 1 3 には、2段階で進行する方法で初め、充填剤 50 % をゴム粉末粒子に導入する。第2の工程で充填剤の残量をいわゆるゴムベース粒子に張り付ける。

30

【 0 0 1 0 】

これは、「パウダー処理(Pudern)」の1変法とみなしうる。それというのも、充填剤とゴムとの間に結合は全く生じないためである。

【 0 0 1 1 】

しかし E . T . Italiaander (Vortrag 151. Technische Tagung der Rubber Div. der ACS , Anaheim, Kalifornien, 6.-9. Mai 1997 (GAK 6/1997) (50)456-464) が述べているように、Delphi-Report (Delphi Report "Kuenftige Herstellverfahren in der Gummiindustrie " Rubber Journal, Vol. 154, Nr. 11, 20-34 (1972)) で粉末及び加硫ゴムに関して予言された長い将来にも関わらず、かつ著名なポリマー製造者によって70年代半ばから80年代初期まで粉末状 NBR、SBR - カーボンブラックマスターバッチ及び加硫NRの製造のために行われた数多くの実験にも関わらず、ポリマーの標準納入形態はゴムペールのままであった。

40

【 0 0 1 2 】

公知の方法の欠点は1つには、最終生成物の品質に必要と見なされる充填剤粒子 10 μm の粒度直径を調整するために、粉碎プロセスが必要であることである。

【 0 0 1 3 】

しかし、このことは高いエネルギー経費をもたらすだけでなく、活性表面の他にゴム使用での効果に関して重要な特徴である充填剤構造の損傷ももたらす。

【 0 0 1 4 】

50

他方で、従来技術による生成物の取り扱い、貯蔵すると粒子が相互に粘着するという被害を被っている。

【 0 0 1 5 】

従って本発明の課題は、容易に取り扱い可能な充填剤を含有する粉末状ゴム並びにその製法を提供することである。

【 0 0 1 6 】

本発明の目的は、沈殿方法により固くゴムマトリックスと結合した充填剤成分を有する粉末状のゴム（ゴム粉末）である。従って、表面にのみ（粘着性に）施与されたゴム粒子（見出し語：「パウダー処理」、「ふりかけ処理（Auffaellen）」）との混同はありえない。

10

【 0 0 1 7 】

本発明の粉末は、従来技術よりも狭く、かつより小さい粒度にスライドしたスペクトルを有する（Kautschuk + Gummi + Kunststoffe 7, 28(1975) 397-402）。この状態により、粉末の加工が容易になる。製法に基づき、個々の粒子中で粒子に左右される充填剤割合もない。

【 0 0 1 8 】

粉末状のゴムは充填剤 20 ~ 250 phr、殊に 50 ~ 100 phr を含有する（phr : parts per hundred parts of rubber）。

【 0 0 1 9 】

ゴムタイプとして、次の種が個々で、又は相互に混合して好適であると判明している：天然ゴム、スチレン割合 10 ~ 50 % を有するエマルジョン SBR、ブチル - アクリルニトリルゴム。

20

【 0 0 2 0 】

ブチルゴム、エチレン、プロピレン（EPM）及び非共有結合ジエンからなるターポリマー（EPDM）、ブタジエンゴム、スチレン含有率 10 ~ 25 % 並びに 1, 2 - ビニル成分含有率 20 ~ 55 % を有する溶液重合法により製造された SBR 及びイソプレンゴム、ことに 3, 4 - ポリイソプレン。

【 0 0 2 1 】

前記のゴムの他に、次のエラストマーが個々で、又は混合物として該当する：カルボキシルゴム、エポキシドゴム、トランス - ポリペンテナマー（Polypentenamer）、ハロゲン化ブチルゴム、2 - クロロブタジエンからなるゴム、エチレン - ビニルアセテートコポリマー、エピクロロヒドリン、更に、場合により化学的に変性された天然ゴム、例えばエポキシ化タイプ。

30

【 0 0 2 2 】

充填剤としては、ゴム加工から公知のカーボンブラック及び合成天然物の白色充填剤、例えば沈降ケイ酸又は天然充填剤、例えばケイ酸チョーク、クレイ等を挙げることができる。

【 0 0 2 3 】

一般的にゴム化合で使用されるようなカーボンブラックが特に好適である。

【 0 0 2 4 】

これにはゴム 100 部当たり 5 ~ 250 部、殊に 20 ~ 150、有利には 40 ~ 100 部の量の、ヨウ素吸着量 5 ~ 1000 m^2/g 、CTAB 数 15 ~ 600 m^2/g 、DBP 吸収 30 ~ 400 $\text{ml}/100\text{g}$ 及び 24M4 DBP 数 50 ~ 370 $\text{ml}/100\text{g}$ を有するファーネスブラック、ガスブラック及びフレームブラックが該当する。

40

【 0 0 2 5 】

同様に、ゴム分野で公知の沈降ケイ酸も好適である。

【 0 0 2 6 】

これらは一般に、公知の BET 方で測定して N_2 表面積 35 ~ 700 m^2/g 、CTAB 表面積 30 ~ 500 m^2/g 、DBP 数 150 ~ 400 $\text{ml}/100\text{g}$ を有する。

【 0 0 2 7 】

50

本発明の生成物はこのケイ酸を、ゴム100部に対して5~250部、ことに20~100部の量で含有する。

【0028】

N_2 表面積2~35 m^2/g を有する白色充填剤、例えばクレー又はケイ酸クレーの場合には、これらをゴム100部に対して5~350部の量で使用する。

【0029】

ケイ酸及びカーボンブラックを混合物として含有する充填剤含有ゴム粉末も好適である。充填剤の総量はこの場合、ゴム100部当たり充填剤20~250部である。

【0030】

本発明のゴム粉末は、既に前記の充填剤の他に場合により、公知の加工助剤又は加硫助剤、例えば酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸、ポリアルコール、ポリアミン、軟化剤、熱、光又は酸素及びオゾンに対する老化防止剤、強化樹脂、防炎剤、例えば $Al(OH)_3$ 及び $Mg(OH)_2$ 、顔料、様々な架橋化学物質及び場合によりイオウをゴム工業で慣用の濃度で含有する。

10

【0031】

本発明のゴム粉末は断面で明らかに、従来技術から公知の生成物とは異なる。これは、ゴム混合物中に理想では均一な充填剤分布を（もしくは逆で）、かつ充填剤粒子からなる被覆を有するが、本発明では充填剤及びゴム成分の均一な分布が、粉末状生成物の内部に、かつそれと結合している辺縁領域に存在する。

【0032】

粒子の充填度に依存して、表面では充填剤粒子と結合しているので、圧力下でも、例えば複数の袋が積み重なっている場合にも粒子の接着は生じない。

20

【0033】

表面のこの「不活性化」は、充填剤での粘着性粉末の公知の「パウダー処理」とは異なる。この表面にのみ付着して居る充填剤は機械的応力により、例えばコンベヤ装置中で、又はサイロ貯蔵で迅速に剥離する。防ぐべき微粒子粉末の接着及び粘着は「パウダー処理」にも関わらず、生じる。従来技術で公知の、表面を流動剤としての充填剤で被覆された粘着性粒子に対して、本発明では、粉末状ゴムを製造するための沈殿工程の間に表面に充填剤粒子を導入する。1種以上の前記の充填剤の充填度に関わらず、粒子内部とこれと結合する外部領域との間での十分な分布が生じる。

30

【0034】

高い充填度（ゴム100部当たり充填剤80部）を有する生成物の場合、外側粒子領域にはこの充填剤量の1~10部のみが導入されている。しかし粉末状ゴムがゴム100部当たり全部で<80部の充填剤を含有する場合、このうち10~20部が外側領域（辺縁領域）で結合している、即ち低い有効付着力によってではなく、付着性に結合している。

【0035】

これらの成分間では通常、粒子内部においてと、かついわゆる辺縁領域においてとは充填剤の分布が変動する。

【0036】

充填剤の全含有率が高くなると、辺縁領域での高い充填剤濃度により、粉末の粘着性はより低く、妨げられるはずである。

40

【0037】

本発明の目的は懸濁液の形の充填剤、元素周期表の第IIa族、第IIb族、第IIIa族及び第VII族の金属の水溶性塩及びゴムラテックス又はゴム溶液の水性エマルジョンを含有する水含有混合物から酸の添加により沈殿させることによる微粒子粉末状の充填剤含有ゴム（ゴム粉末）の製法であり、その際、微細な充填剤の50質量%と、ゴム100質量部当たり前記の水溶性塩0.1~6.5質量部及びゴムラテックス又はゴム溶液の水性エマルジョンとを混合し、混合物のpH-値を5.5~4.5の範囲の値に低下させ（第1工程）、微粒子充填剤の残分を懸濁液の形で添加して、pH-値を約3.2に低下させて（第2工程）、混合物中に存在するゴムを充填剤と一緒に完全に沈殿させること

50

を特徴とする。

【0038】

pH - 値及び充填剤含有率に依存する沈殿プロセスの期間及び範囲は、一連の測定により簡単に決定することができる。

【0039】

高い充填度を有する粉末ゴム（充填剤 80部phr）の場合には一般に、この量の1～10部を残分として第2の工程で粉末ゴムを沈殿させる場合に使用する。

【0040】

粉末ゴムが充填剤80部phr未満、例えば全部で50部phrのみを含有する場合、沈殿プロセスを終了する前に、なおこの量の>10～20部を懸濁液の形で混合物に導入する。

10

【0041】

こうして、充填剤は外側領域（辺縁領域）でゴム粉末に結合する。

【0042】

充填剤のこの割合は従って、外側で個々のゴム粒子を被覆しているのではなく（DE - PS 3723213参照）、ゴム表面に組み入れられている。

【0043】

ゴム材料中の充填剤分布及び充填剤の結合種類は、本発明の粉末の高い流動性をもたらす、かつ粉末を貯蔵する間の粘着を阻止するが、その際、この特性はコンベヤ運搬、サイロ貯蔵等の際の機械的負荷によっても失われることはない。

20

【0044】

充填剤として、前記のカーボンブラックを一般に平均粒度1～9µm、有利には1～8µmを有する微細な形（綿毛様）で使用し、その後、これを懸濁する。

【0045】

これにより懸濁液が軽くなり、高いエネルギー消費が無くても明らかに10µm未満の平均粒径の充填剤粒子を有する水性分散液が得られる。沈降ケイ酸は有利には塩不含に洗浄されたフィルターケーキの形で使用することができる。

【0046】

金属塩としては、元素周期表の第IIa族、第IIb族、第IIIa族及び第VII族の元素に由来するものがこれに該当する。この族区分は古いIUPAC推奨に相応する（元素周期表、Verlag Chemie, Weinheim, 1985参照）。典型的な代表物質は、塩化マグネシウム、硫酸亜鉛、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化鉄、硫酸鉄、硝酸コバルト及び硫酸ニッケルであり、この際、アルミニウム塩が有利である。硫酸アルミニウムが特に有利である。

30

【0047】

これらの塩は、ゴム100質量部当たり0.1～6.5質量部の量で使用する。一定のpH - 値を調節するために好適で、かつ場合により使用される酸は第一に、鉱酸、例えば硫酸、リン酸及び塩酸であり、この際、硫酸が特に有利である。カルボン酸、例えばギ酸及び酢酸も使用することができる。

【0048】

酸の量は水溶性金属塩、充填剤、ゴム及び場合により存在するアルカリ金属ケイ酸塩の種類及び量による。これは、いくつかの予備実験で容易に決定することができる。

40

【0049】

本発明の方法の有利な1実施形では付加的になお、ゴム100質量部当たり5質量部のケイ酸（SiO₂）をアルカリ金属ケイ酸塩溶液の形で、有利にはNa₂O : SiO₂ - モル比2 : 1～1 : 4を有する水ガラスとして使用する。アルカリ金属ケイ酸塩溶液はその場合、ゴム成分にも充填剤懸濁液にも添加することができる。特に連続運転でのゴム成分の添加が有利である。

【0050】

一般に、本発明の方法を次のように実施する：

50

最終生成物に含有される充填剤の一部、有利には 50% を金属塩及び場合によりアルカリ金属ケイ酸塩溶液と一緒に水中に懸濁させることにより先ず、充填剤懸濁液を製造する。総じて使用される水の量は充填剤及び溶解度の種類による。一般に、充填剤の非水溶性成分は約 6 質量% である。この値は拘束的制限ではなく、この値未満でもそれを上回ってもよい。最大含有率は懸濁液のポンプ導入性により制限される。

【0051】

こうして製造された充填剤 - 懸濁液を引き続き、場合によりアルカリ金属希酸塩溶液を含有するゴムラテックス又は場合によりアルカリ金属ケイ酸塩溶液を含有するゴム溶液の水性エマルジョンと、有利には乳化剤の存在下に十分に混合する。このためには公知の攪拌装置、例えばプロペラ型攪拌機が好適である。

10

【0052】

混合の後に、攪拌プロセスを保持したまま先ず、pH - 値を 5.5 ~ 4.5 に調節する。そうすると、一定の充填剤含有率を有するゴム - ベース粒子が生じる。このベース粒子の大きさを、0.1 ~ 6.5 phr の範囲で選択した金属塩量により調節する。この調節を、最も少ない量の金属塩を用いて最も大きい粒子が得られるように実施する。

【0053】

使用ラテックスの固体含有率は一般に 20 ~ 25 質量% である。ゴム溶液の固体含有率は一般に、3 ~ 35 質量% であり、ゴムエマルジョンの固体含有率は一般に 5 ~ 30 質量% である。

【0054】

これらの混合物及びその製造は従来技術から公知である。

20

【0055】

充填剤含有率 100 phr を有するゴム粉末の後処理のために、pH - 値を相分離の前に 2.5 に低下させるのが有利である。このために有利には、前記の群の酸からの 1 種の酸を使用する。

【0056】

本発明の方法は断続的にも、連続的にも実施することができる。

【0057】

沈殿したゴム粉末を有利には、遠心力を用いて分離し、次いで、殊には流動床乾燥器中で一般に 1% の残留水分まで乾燥させる。

30

【0058】

製造の間、本発明のゴム粉末に更なる加工助剤及び/又は加硫助剤を、加硫可能なゴム混合物が通常含有する量又はそれ未満で添加することができる。

【0059】

本発明のゴム粉末を加硫可能なゴム混合物を製造するために使用する。その場合、混合物製造のために必要な成分は全て、ゴム粉末に含有されていてよい。しかし有利にはこれらは、前記のタイプのゴム及び充填剤を含有する。

【0060】

しかし、所望のゴム混合物に必要な場合には、他のゴム及び充填剤と慣用に混合することができる。

40

【0061】

流動性で、かつ機械的応力（例えばコンベヤ運搬、梱包）の後にも流動性なままである微粒子ゴム粉末を製造することが本発明では可能である。

【0062】

その微細性の故に、微細な分散液を得るための粉碎処理又は他の磨砕処理は必要ない。

【0063】

次いでこのことは、改善された特性を有する加硫物に容易に加工可能な微細なゴム粉末をもたらす。

【0064】

例

50

A. 例では、従来技術により製造されたゴム粉末 (DE - PS 3723213) 及び本発明のゴム粉末の加工特性を記載する。同様に、これらの粉末を用いて得られるゴム適用データを比較する。例1では混合物1~4を、一般に提供されているような、即ち湿潤顆粒化 (nassgeperlt) された形のN375カーボンブラックの使用下に製造する。DE - PS 3723213に必要な微細度10 μ m (平均粒径) を達成するために、予めこれを粉砕しなければならなかった。これは、前記の文献の時点との関係に相応する。混合物5~8を「綿毛」様のN375の使用下に製造する。本発明のゴム粉末の使用下に製造された加硫ゴムは、ゴム混合物及び混合物の同じ組成のためのより短い混合時間で、優れたゴム適用データをもたらすことが判明している。

【0065】

10

B. 例で使用される試験基準：

	単位	基準
引張強度	Mpa	DIN53504
モジュール300%	Mpa	DIN53504
引裂強度	N/mm	DIN53507
ショアーA硬度	-	DIN53507
DIN摩滅	nm ³	DIN53516
伸張度	%	DIN53504

C. 例で使用された化学薬品：

TESPT ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン (Si 69 Degussa AG)、

Naftolen ZD 軟化剤、芳香族炭化水素、

6PPD N-1, 3-ジメチルブチル-N'-フェニル-P-フェニレンジアミン、

CBS N-シクロヘキシル-2-ベンゾ-チアゾールスルフェンアミド。

【0066】

例1 混合時間とは無関係なN375(82部)充填E-SBR混合物の比較(標準対本発明)

a) 処方物	1~4	5~8
PBI (標準)	180	-
EPBI (本発明)	-	180
ZnO RS	3	3
ステアリン酸	2	2
Naftolen ZD	30	30
6PPD	2	2
ワックス	1	1
CBS	1.35	1.35
イオウ	1.35	1.35

30

b) 混合方法

【0067】

【表1】

40

1. 工程

密閉式ミキサー： GK 1,5 N , 容量 1,6 L , 摩擦力 1 : 1,11 , ラム圧 5,5 bar	
混合物	1 - 8
PRM [1/min]	60
温度 [°C]	50
充填度	0,85
混合時間	PB I もしくは EPB I Naftolen ZD , ZnO RS, ステアリン酸、6PPD, ワックス 洗浄及び通気 混合及び排出
0 - 0,5'	
0,5'	
0,5' - x'	
x' = 1,2,3,4	
バッチ温度 : ~ 150 °C	

10

2. 工程

密閉式ミキサー： GK 1,5 N , 容量 1,6 L , 摩擦力 1 : 1,11 , ラム圧 5,5 bar RPM 40 , 温度 50 °C , 充填度 0,68	
混合時間 :	バッチ工程 1 促進剤、イオウ
0 - 0,5'	
0,5 - 1,5	混合、排出及びシート形成
バッチ温度 : ~ 110 °C	

20

【 0 0 6 8 】

c) 加硫ゴムの試験

【 0 0 6 9 】

30

【 表 2 】

1. 充填剤分散液、粒度、不均一性

混合時間 [min]	標準				本発明方法			
	4	3	2	1	4	3	2	1
分散係数 [%]	96,5	95,7	95,4	93,5	95,4	95,6	95,2	93,4
1. モーメント (um)	13,0	17,6	16,3	16,5	11,4	10,8	12,3	12,1
2. モーメント (um)	21,7	28,9	28,9	27,7	15,8	13,5	17,9	16,8
3. モーメント (um)	36,4	40,5	40,7	41,5	27,6	19,6	30,2	26,4
不均一性	0,67	0,64	0,65	0,68	0,38	0,25	0,46	0,39

40

【 0 0 7 0 】

本発明の方法による生成物の場合、粒径 (1 ~ 3 モーメント) は明らかに、標準の場合よりも小さく、かつ更に粒子はより均一 (不均一性に関してより低い値) であることをこの比較は示している。

【 0 0 7 1 】

【 表 3 】

2. ゴム適用データ

混合時間: [min]	標準				本発明方法			
	4	3	2	1	4	3	2	1
試験法:								
引張強度 [MPa]	15,9	15,8	15,1	15,0	16,4	16,7	16,4	16,4
モジュール300% [MPa]	6,8	7,1	6,8	7,0	7,3	7,5	7,3	7,4
伸張度 [%]	600	570	560	550	590	590	590	600
破壊エネルギー [J]	145	135	127	124	147	149	148	155
ショアーA硬度	64	63	65	65	64	63	64	65
ボールリバウンド		%						
0°C	18,7	18,1	17,9	18,1	18,4	18,3	18,2	18,4
60°C	35,1	34,8	34,3	33,9	37,5	36,8	37,1	36,3
損失角								
tan δ (0°C)	0,374	0,373	0,368	0,368	0,381	0,374	0,359	0,365
tan δ (60°C)	0,311	0,304	0,318	0,311	0,298	0,299	0,302	0,300

10

【0072】

より短い混合時間 (1') でも請求の方法による生成物は優れたデータを示すことをこの比較は示している。利点が特に、強度値、破壊エネルギー及び長期伸張度で明らかである。利点は、60 での弾性反発及びtan δでも示される。

20

【0073】

例2 ケイ酸/TESEPTを充填されたE-SBRをベースとする乗用車用(室内面)混合物の比較(標準方法対本発明の方法)

a) 処方物	1	2
PBII (標準)	175	—
EPBII (本発明)	—	175
ZnO RS	3	3
ステアリン酸	2	2
Naftolen ZD	10	10
6PPD	2	2
ワックス	1	1
CBS	1.5	1.5
DPG	2	2
イオウ	1.5	1.5

30

b) 混合方法

【0074】

【表4】

1. 工程

密閉式ミキサー: GK 1,5 N , Volumen 1,6 L , Friktion 1 : 1,11 , Stempeldruck 5,5 bar	
混合物	1 + 2
PRM [1/min]	60
温度 [°C]	50
充填度	0,8
混合時間:	
0 - 3'	PB II もしくは EPB II
3'	Naftolen ZD, ZnO RS, ステアリン酸、6PPD, ワックス
3' - 4'	洗浄及び通気 混合及び排出
バッチ温度 : ~ 155 °C	

10

2. 工程

密閉式ミキサー: GK 1,5 N , 容量 1,6 L , 摩擦力 1 : 1,11 , ラム圧 5,5 bar RPM 40 , 温度 50 °C , 充填度 0,68	
混合時間	
0 - 0,5'	バッチ工程 1 促進剤 イオウ
0,5 - 1,5'	混合、排出及びシート形成
バッチ温度 : ~ 110 °C	

20

【 0 0 7 5 】

c) ゴム適用データ

【 0 0 7 6 】

【 表 5 】

試験方法:	単位	1	2
分散	粗さ係数	3025	960
伸張強度	MPa	20,2	22,7
モジュール300%	MPa	12,9	13,7
引張強度	%	410	440
破壊エネルギー	J	126	143
ショアーA硬度	-----	78	77
D I N 摩擦	mm ³	90	80

30

【 0 0 7 7 】

本発明方法による生成物は、改善された分散、高い強度、高い強化特性及び改善された D I N 摩擦において優れている。

40

フロントページの続き

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ウド ゲアル

ドイツ連邦共和国 ボルンハイム ヘルダーシュトラッセ 38

(72)発明者 ラインハルト シュトーパー

ドイツ連邦共和国 ハッセルロート ボルンヴィーゼンヴェーク 22

(72)発明者 ハルトムート ラウアー

ドイツ連邦共和国 バート ゴーデン - ザールミュンスター エッカルトローター シュトラッセ
2

(72)発明者 ウーヴェ エルンスト

ドイツ連邦共和国 マール ビターフェルダー シュトラッセ 7アー

審査官 吉澤英一

(56)参考文献 特開昭51-049240(JP,A)

特開平02-088640(JP,A)

特開昭53-071147(JP,A)

特開昭64-033102(JP,A)

特開昭64-033101(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/00-3/28

C08L 1/00-101/16