

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 3 部門第 3 区分
 【発行日】平成20年2月7日 (2008.2.7)

【公開番号】特開2001-187841 (P2001-187841A)
 【公開日】平成13年7月10日 (2001.7.10)
 【出願番号】特願2000-392432 (P2000-392432)
 【国際特許分類】

C 0 8 L 75/04 (2006.01)

B 6 0 C 1/00 (2006.01)

C 0 8 L 21/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 L 75/04

B 6 0 C 1/00 Z

C 0 8 L 21/00

【手続補正書】

【提出日】平成19年12月17日 (2007.12.17)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 0 1 】

【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。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 0 4 】

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- S_{300} -、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 S_{300} 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。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 0 5 】

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）。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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
。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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 $C_1 \sim 4$ アルキルエステルコポリマー

IR：ポリイソプレン

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

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：ポリクロロプレン

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

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

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

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

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

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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事ができる。

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。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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、増量剤、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 für die Gummiindustrie（Bayer AG、第2版、1991）に記載されている。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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、チオカーボネート類および／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。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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、トルエン中での膨張指数が5であった。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 4 8】

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：

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)。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 5 1】

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。

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3p hr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。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 5 7】

混合物を160 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℃	66	75	73	72	70	78	76	75	73
ショアA硬度、 70℃	63	70	69	68	66	73	71	71	69
反発弾性 レジリエンス、 23℃ [%]	59	42	44	47	51	41	43	46	51
反発弾性 レジリエンス、 70℃ [%]	66	61	62	63	65	60	62	62	64
60エメリー摩耗 [mm ³]	155	138	135	137	139	119	117	125	128
S ₃₀₀ x 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

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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℃	52	59	70	73	74	72	72	72
ショアA硬度、 70℃	47	55	65	70	71	70	69	68
反発弾性 レジリエンス、 23℃ [%]	33	31	32	30	30	29	29	28
反発弾性 レジリエンス、 70℃ [%]	70	64	67	64	61	58	55	54
60エメリー摩耗 [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

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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 1 0】

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℃	54	61	62	64	60	58	58	59
ショアA硬度／ 70℃	49	53	55	57	53	50	51	51
反発弾性レジリエン ス／23℃ [%]	47	47	51	53	47	49	48	49
反発弾性レジリエン ス／70℃ [%]	66	64	65	65	62	66	63	66
60エメリー摩耗 [mm ³]	134	87	77	62	77	109	117	123
S ₃₀₀ x D	2.624	4.358	4.823	5.325	4.358	3.302	3.720	3.979

【手続補正 1 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 7 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 7 2】

下記のデータが加硫体について測定された。

【表 1 4】

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℃	54	59	55	53
ショアA硬度、70℃	49	53	53	54
反発弾性レジリエンス、23℃ [%]	47	50	52	51
反発弾性レジリエンス、70℃ [%]	66	67	68	69
60エメリー摩耗 [mm ³]	134	103	92	98
S ₃₀₀ x D	2.624	3.200	4.012	4.028