

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-526893

(P2005-526893A)

(43) 公表日 平成17年9月8日(2005.9.8)

| (51) Int. Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
|----------------------------|-------------|-------------|
| C08L 9/00 | C08L 9/00 | 4J002 |
| B60C 1/00 | B60C 1/00 | 4J100 |
| C08F 236/04 | C08F 236/04 | |
| C08K 5/00 | C08K 5/00 | |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2004-508169 (P2004-508169) | (71) 出願人 | 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 ドイツ連邦共和国 レーファークーゼン (番地なし) |
| (86) (22) 出願日 | 平成15年5月13日 (2003. 5. 13) | (74) 代理人 | 100061815 弁理士 矢野 敏雄 |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成16年12月20日 (2004. 12. 20) | (74) 代理人 | 100094798 弁理士 山崎 利臣 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/EP2003/004977 | (74) 代理人 | 100099483 弁理士 久野 琢也 |
| (87) 国際公開番号 | W02003/099921 | (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 |
| (87) 国際公開日 | 平成15年12月4日 (2003. 12. 4) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 102 22 887.6 | | |
| (32) 優先日 | 平成14年5月23日 (2002. 5. 23) | | |
| (33) 優先権主張国 | ドイツ(DE) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クアテルポリマーと極性の可塑剤とを含有しているゴム混合物

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも1つのクアテルポリマーと少なくとも1つの極性の合成可塑剤とを含有しているゴム混合物、その製造方法並びに全ての種類のゴム成形体の製造のための使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) オレフィン性不飽和ニトリル、ビニル芳香族化合物、共役ジエン及び極性の重合性化合物からなっている少なくとも1つのクアテルポリマー及び

b) 少なくとも1つの極性の合成可塑剤

を含有しており、その際に成分b)が、クアテルポリマー(a)の量に対して1~200質量%の量で存在している、ゴム混合物。

【請求項2】

少なくとも1つの別の合成又は天然のゴム又はその混合物を含有しており、その際に添加されたゴムの量が、全てのゴムの量に対して5~95質量%である、請求項1記載のゴム混合物。 10

【請求項3】

全ての種類の加硫物の製造のため、特にタイヤ構成要素の製造のため、並びに工業用ゴム製品の製造のための、請求項1又は2に記載のゴム混合物の使用。

【請求項4】

ラテックス形のクアテルポリマーを極性の合成可塑剤と混合し、得られた混合物を一緒に凝固させ、引き続き乾燥させることを特徴とする、請求項1記載のゴム混合物の製造。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、不飽和のオレフィン性ニトリル、ビニル芳香族化合物、共役ジエン及び極性の重合性化合物をベースとするクアテルポリマー(Quaterpolymere)並びに少なくとも1つの極性の合成可塑剤を含有しているゴム混合物に関する。本発明によるゴム混合物は、ゴム成形体、特にタイヤを製造するのに使用されることができる。

【0002】

共役ジオレフィン、ビニル芳香族化合物及びオレフィン性不飽和ニトリルをベースとするターポリマーの使用により耐ウエットスキッド性及び耐摩耗性を改善することは公知である。これに関連して例えばEP-A 537 640、US-A 5 310 815、US-A 5 225 479、DE-A 3 8 37 047、DE-A 19 643 035及びEP-A 0 736 399が指摘される。これらの公開特許公報には 30
さらにまた、そこに開示されたターポリマーが他のゴムと混合されることができ、その際にこれらの混合物に常用のゴム助剤が添加されることができることが挙げられる。多種多様なゴム助剤の中では可塑剤が常法で使用すべき助剤として同様に記載される。

【0003】

しかしながら挙げられた公開特許公報に記載されたターポリマーもしくは他のゴムとのその混合物は、動的性質、例えば低温での動的弾性率、及びころがり抵抗と耐ウエットスキッド性と摩耗との性質の組合せに関してまだ改善の余地がある。カーボンブラック又はケイ酸を含有しているトレッド混合物中で、これらのターポリマーの使用が0 でのtan 40
- 値の明らかな増大をもたらし、このことは改善された耐ウエットスキッド性を示す。また、それぞれのゴム混合物に依存して改善された耐摩耗性が見出される。しかしながらそのような混合物中のターポリマーの使用が負の影響、例えば明らかに高められた0 での動的弾性率及び高められた60 でのtan での動的弾性率を有するタイヤトレッド混合物はウエット状態でのABS - ブレーキ挙動に関して並びに駆動挙動(Fahrverhalten)の場合に低温での欠点を有する。また、高い60 でのtan 値はより高いころがり抵抗を指示する。

【0004】

ところで本発明の課題は、公知のクアテルポリマーに比較して物理的性質の改善を示すゴム混合物を提供することであった。

【0005】

不飽和のオレフィン性ニトリル、ビニル芳香族化合物、共役ジエン及び極性の重合性化 50

合物をベースとするクアテルポリマー並びに少なくとも1つの極性の合成可塑剤を含有しているゴム混合物が、技術水準に比較して改善された動的性質、例えば低温での動的弾性率、並びにころがり抵抗とウエットスキッド挙動と耐摩耗性との性質の改善された組合せを有することが現在見出された。

【0006】

本発明の対象は故に、

a) オレフィン性不飽和ニトリル、ビニル芳香族化合物、共役ジエン及び極性の重合性化合物からなっている少なくとも1つのクアテルポリマー及び

b) 少なくとも1つの極性の合成可塑剤

を含有しているゴム混合物であり、

その際に成分b)はクアテルポリマー(a)の量に対して1~200質量%の量で存在している。

10

【0007】

成分b)が、その都度クアテルポリマー(a)の量に対して2~180質量%、特に5~150質量%の量で存在しているゴム混合物が好ましい。

【0008】

成分a)として本発明によるゴム混合物中で使用されるクアテルポリマーは - 挙げられたように - 不飽和のオレフィン性ニトリル、ビニル芳香族化合物、共役ジエン及び極性の重合性化合物をベースとする。

20

【0009】

共役ジエンとして特に次のものが考慮される：1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、3,4-ジメチル-1,3-ヘキサジエン、1,3-ヘプタジエン、1,3-オクタジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン又は挙げられたジエンの混合物。好ましくは共役ジエンとして次のものが使用される：1,3-ブタジエン及び2-メチル-1,3-ブタジエン、特に1,3-ブタジエン。

【0010】

ビニル芳香族化合物として、分子中に炭素原子8~16個を有するビニル芳香族化合物、例えばスチレン、1-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-p-トルエンスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、4-t-ブチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン又はその混合物が挙げられ、その際にスチレンが好ましい。

30

【0011】

オレフィン性不飽和ニトリルとして次のものがクアテルポリマーを構成するために使用されることができる：アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エチルアクリロニトリル、クロトンニトリル、2-ペンテンニトリル又はその混合物、その際にアクリロニトリルが好ましい。

40

【0012】

極性の重合性化合物として好ましくは、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミド基、アミノ基並びにアルコキシシリル基を有する重合性化合物であると理解されるべきである。

【0013】

アミノ基及びアミド基含有のモノマーとして、前記のモノマーと重合可能で少なくとも1つのアミノ基を有する全てのモノマーが考慮される。アミノ基は、第一、第二又は第三であってよい。第一又は第三アミノ基を有する、特に第三アミノ基を有する前記モノマーが好ましい。アミノ基含有のモノマーはそしてまた単独でか又は他のアミノ基含有のモノマーと組み合わせられて使用されることができる。

50

【0014】

第一アミノ基を有する適しているモノマーとして特に、EP-A 0 849 321、3頁、12~14行に挙げられたようなモノマーが挙げられうる。これらは次のものである：アクリルアミド、メタクリルアミド、p-アミノスチレン、アミノメチルアクリレート、アミノメチルメタクリレート、アミノエチルアクリレート、アミノエチルメタクリレート、アミノプロピルアクリレート、アミノプロピルメタクリレート、アミノブチルアクリレート及びアミノブチルメタクリレート。

【0015】

第二アミノ基を有するアミノ基含有のモノマーとして例えば、EP-A 0 849 321、3頁、15~19行に挙げられたようなモノマーが挙げられうる。次のものが挙げられうる：アニリノスチレン、アニリノフェニルブタジエン、メチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、メチルメタクリルアミド、エチルメタクリルアミド、N-モノ置換アクリルアミド、例えばN-メチロールアクリルアミド、及びN-モノ置換メタクリルアミド、例えばN-(4-アニリノフェニル)メタクリルアミド。

10

【0016】

第三アミノ基を有する適しているアミノ基含有のモノマーは同様に挙げられた欧州公開特許公報、3頁、20~23行に挙げられている。次のものが挙げられうる：N, N-ジ置換アミノアルキルアクリレート、N, N-ジ置換アミノアルキルメタクリレート、N, N-ジ置換アミノアルキルアクリルアミド、N, N-ジ置換アミノアルキルアクリルメタミド、N, N-ジ置換アミノ芳香族ビニル化合物及びピリジル基を有しているビニル化合物。

20

【0017】

特にアミノ基含有のモノマーとしてEP-A-0 849 321、3頁、24~56行に挙げられたようなモノマーが挙げられうる。これらは例えば次のものである：N, N-ジメチルアミノメチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノメチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノブチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノブチルメタクリレート、N-メチル-N-エチルアミノエチルアクリレート、N-メチル-N-エチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジプロピルアミノエチルアクリレート、N, N-ジプロピルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジブチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジブチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジブチルアミノプロピルアクリレート、N, N-ジブチルアミノプロピルメタクリレート、N, N-ジブチルアミノブチルアクリレート、N, N-ジブチルアミノブチルメタクリレート、N, N-ジヘキシルアミノエチルアクリレート、N, N-ジヘキシルアミノエチルメタクリレート及びアクリロイルモルホリン。アクリル酸エステルとして次のものが挙げられうる：N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジプロピルアミノエチルアクリレート、N, N-ジオクチルアミノエチルアクリレート及びN-メチル-N-エチルアミノエチルアクリレート、メタクリル酸エステルとして：N, N-ジメチルアミノメチルメタクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジプロピルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジオクチルアミノメチルメタクリレート及びN-メチル-N-エチルアミノエチルメタクリレートが好ましい。

30

40

【0018】

N, N-ジ置換アミノアルキルアクリルアミド及びN, N-ジ置換アミノアルキルメタクリルアミドの特別な例として次のものが挙げられうる：N, N-ジメチルアミノメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノメチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアミノブチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノブチルメタクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアミ

50

ノエチルメタクリルアミド、N, N - ジエチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N - ジエチルアミノプロピルメタクリルアミド、N, N - ジエチルアミノブチルアクリルアミド、N, N - ジエチルアミノブチルメタクリルアミド、N - メチル - N - エチル - アミノエチルアクリルアミド、N - メチル - N - エチル - アミノエチルメタクリルアミド、N, N - ジプロピルアミノエチルアクリルアミド、N, N - ジプロピルアミノエチルメタクリルアミド、N, N - ジブチルアミノエチルアクリルアミド、N, N - ジブチルアミノエチルメタクリルアミド、N, N - ジブチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N - ジブチルアミノプロピルメタクリルアミド、N, N - ジブチルアミノブチルアクリルアミド、N, N - ジブチルアミノブチルメタクリルアミド、N, N - ジヘキシルアミノエチルアクリルアミド、N, N - ジヘキシルアミノエチルメタクリルアミド、N, N - ジヘキシルアミノプロピルアクリルアミド、N, N - ジヘキシルアミノプロピルメタクリルアミド、N, N - ジオクチルアミノプロピルアクリルアミド及びN, N - ジオクチルアミノプロピルメタクリルアミド。好ましいものとして次のものが挙げられうる：N, N - ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N - ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N, N - ジエチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N - ジエチルアミノプロピルメタクリルアミド、N, N - ジオクチルアミノプロピルアクリルアミド及びN, N - ジオクチルアミノプロピルメタクリルアミド。

10

【0019】

N, N - ジ置換アミノ芳香族化合物の特別な例として次のものが挙げられうる：N, N - ジメチルアミノエチルスチレン、N, N - ジエチルアミノエチルスチレン、N, N - ジプロピルアミノエチルスチレン及びN, N - ジオクチルアミノエチルスチレン。

20

【0020】

ピリジル基を有している化合物の特別な例として次のものが挙げられうる：2 - ビニルピリジン、4 - ビニルピリジン、5 - メチル - 2 - ビニルピリジン及び2 - エチル - 2 - ビニルピリジン。2 - ビニルピリジン及び4 - ビニルピリジンが好ましい。

【0021】

ヒドロキシル基及びエポキシ基含有のビニルモノマーとして、前記のモノマーと重合可能で少なくとも1つのヒドロキシル基又はエポキシ基を有する全てのビニルモノマーが考慮される。ヒドロキシル基含有のモノマーのヒドロキシル基は、第一、第二又は第三ヒドロキシル基であってよい。ヒドロキシル基又はエポキシ基含有のビニルモノマーは、単独でか又はヒドロキシル - 又はエポキシ - 含有の他のビニルモノマーと組み合わせられて使用されることができる。

30

【0022】

ヒドロキシル基又はエポキシド基 - 含有のビニルモノマーは、例えば不飽和カルボン酸 - モノマー、ビニルエーテル - モノマー、芳香族ビニルモノマー、ビニルケトン - モノマー、グリシジルアクリレート及びグリシジルメタクリレート、アリルエーテル及びメタリルエーテル並びにシクロヘキサンモノオキシドを含む。不飽和カルボン酸 - モノマーの使用が好ましい。不飽和カルボン酸 - モノマー、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸及びマレイン酸は例えばそれらのエステル、アミンの形で並びに無水物の形で存在していてよい。ヒドロキシル基含有のアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルが好ましい。

40

【0023】

ヒドロキシル基含有のモノマーとして例えば次のものが考慮される：ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3 - フェノキシ - 2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシオクチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド

50

、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド、ジ-(エチレングリコール)イタコネート、ジ-(プロピレングリコール)イタコネート、ビス-(2-ヒドロキシプロピル)イタコネート、ビス-(2-ヒドロキシエチル)イタコネート、ビス-(2-ヒドロキシエチル)フマレート、ビス-(2-ヒドロキシエチル)マレエート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシメチルビニルケトン、グリシジル(メタ)アクリレート及びアリルアルコール。ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシオクチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド及びグリシジルメタクリレートが好ましい。ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート及びグリシジルメタクリレートが特に好ましい。そのようなヒドロキシル基含有のモノマーは例えばEP-A 0 806 457、4頁、18~38行にも記載されている。

10

【0024】

またヒドロキシル基含有の不飽和アミド、例えばN-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミドも適している。

20

【0025】

さらにまたカルボキシル基を有する極性の重合性化合物、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸及びマレイン酸が適している。

【0026】

同様にアルコキシシリル基を有する極性の重合性化合物、例えば(メタ)アクリルオキシメチルトリメトキシシラン、(メタ)アクリルオキシメチルメチルジメトキシシラン、(メタ)アクリルオキシメチルジメチルメトキシシラン、(メタ)アクリルオキシプロピル-トリメトキシシラン、(メタ)アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、(メタ)アクリルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、(メタ)アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、(メタ)アクリルオキシプロピル-ジメチルエトキシシラン、(メタ)アクリルオキシプロピルメチルジプロポキシシランが適している。2, 4, 6, 8-テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサンも適している。

30

【0027】

本発明によるゴム混合物中で使用すべきクアテルポリマーは共役ジエンを40~95質量%、好ましくは50~90質量%、特に好ましくは55~85質量%の量で、ビニル芳香族化合物を1~30質量%、好ましくは5~30質量%、特に好ましくは10~30質量%の量で、オレフィン性不飽和ニトリルを1~30質量%、好ましくは5~25質量%、特に好ましくは9~20質量%の量で、及び極性の重合性化合物を0.1~20質量%、好ましくは0.5~15質量%、特に好ましくは1~10質量%、殊に1~6質量%の量で含有し、その際に個々の成分の量の合計は100質量%である。

40

【0028】

使用される構成成分の量に依存して本発明により使用されるクアテルポリマーのガラス転移温度は約-60~0、好ましくは-45~-15である。

【0029】

本発明によるゴム混合物に使用されるクアテルポリマーの製造は公知の重合技術により行われる。乳化重合が好ましい。

【0030】

挙げられたように、本発明によるゴム混合物もしくはこれから製造された加硫物もしくは

50

は成形体の物理的性質にとって、ゴム混合物に極性の合成可塑剤が添加されることが特に重要である。極性の合成可塑剤として分子中に例えばエステル基又はエーテル基を有する極性の合成可塑剤、例えばフタレート、例えばジブチル - フタレート (DBP)、ジオクチル - フタレート (DOP)、ジイソノニル - フタレート (DINP)、ジイソデシル - フタレート (DIDP)、ジイソトリデシル - フタレート (DITDP)、ジウンデシル - フタレート (DUP)、セバケート、例えばジオクチル - セバケート (DOS)、ジブチル - セバケート (DBS)、アジペート、例えばジオクチル - アジペート (DOA)、ジイソデシル - アジペート (DIDA)、ジイソノニル - アジペート (DINA)、ジ - (ブトキシ - エトキシ - エチル) - アジペート、リン酸エステル、例えばトリクレジル - ホスフェート (TCP)、トリキシリル - ホスフェート (TXP)、トリオクチル - ホスフェート (TOF)、ジフェニルクレジル - ホスフェート、ジフェニルオクチル - ホスフェート、トリクロロエチル - ホスフェート、ステアレート、例えばブチルステアレート、アゼレート、例えばジオクチル - アゼレート、オレエート、例えばジブチル - オレエート、トリメリテート、例えばトリオクチル - メリエート、トリ - 線状 - C₇ ~ C₉ - トリメリテート、グリコラート、例えばジブチルメチレン - ビス - チオグリコラート、ジ - 2 - エチル - ヘキシル - エステル - チオジグリコラート、ナイロネート (Nylonate)、例えばジオクチル - ナイロネート、ジイソデシル - ナイロネート、フェニルアルキル - スルホン酸 - エステル、ブチル - カルビトール - ホルマール、並びにアジピン酸、グルタル酸及びコハク酸の混合エステルが考慮される。

【0031】

極性の可塑剤としてさらにまた次のものも考慮される：40 ~ 70 質量%の塩素含量を有する塩素化パラフィン並びにエポキシエステル - ベースの可塑剤、ポリエステル - 及びポリエーテル - ベースの可塑剤、エーテル - チオエーテル - ベースの可塑剤並びにフェノールスルホン酸エステルベースの可塑剤。

【0032】

極性の合成可塑剤は個々に並び互いの混合物で使用されることができる。最も好都合な混合比は本発明によるゴム混合物のそれぞれの使用目的に依存している。

【0033】

前記の種類 of フタル酸、セバシン酸及びアジピン酸ベースの可塑剤が好ましい。

【0034】

もちろん本発明によるゴム混合物は極性の合成可塑剤に加えてさらに公知の充てん剤及びゴム助剤、例えば顔料、酸化亜鉛、ステアリン酸、加硫促進剤、加硫剤、例えば硫黄 - 及びペルオキシドベースの加硫剤、安定剤、酸化防止剤、樹脂、オイル、ろう並びに防止剤を含有してよい。

【0035】

本発明によるゴム混合物のための充てん剤として、公知のカーボンブラック及びケイ酸並びにケイ酸塩、二酸化チタン、白亜又は粘土又はその混合物が適している。好ましくは充てん剤としてカーボンブラック及びケイ酸が使用される。

【0036】

ゴム混合物中でケイ酸を使用する場合に、さらにいわゆる充てん剤活性剤、例えばビス - 3 - (トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィットが公知方法で添加されることができる。

【0037】

挙げられた添加剤もしくは助剤は当業者に同様に公知であり、とりわけ Kautschuk-Technologie von Werner Hoffmann, Habilitationsschrift der Fakultät fuer Maschinenwesen, TH Aachen, 1975; Handbuch fuer die Gummiindustrie bei Bayer AG Leverkusen, Hoffmann, W.: Kautschuk-technologie Stuttgart (Genter 1980) 並びに Helle Füllstoffe in Polymeren, Gummi Faser Kunststoffe 42 (1989) No. 11 に記載されている。

【0038】

充てん剤及び挙げられたゴム助剤は常用の量で使用される。その都度好都合な量はとり

わけゴム混合物の意図された使用目的に依存しており、かつ相応する予備試験により簡単に決定されることができる。

【0039】

もちろん本発明によるゴム混合物にさらに他の天然ゴム(NR)並びに合成ゴム、例えばポリブタジエン(BR)、スチレン-ブタジエン-コポリマー(SBR)、ポリイソブレン-ゴム(IR)、イソブレン-ブタジエン-ゴム、イソブレン-ブタジエン-スチレンゴム、エチレン-プロピレン-ゴムが添加されることができる。好ましくはポリブタジエン、スチレン-ブタジエン-コポリマー並びに天然ゴムが使用される。本発明によるゴム混合物中で使用される挙げられた付加的なゴムはもちろん-通常のように-芳香族系、ナフテン系又はパラフィン系ベースのオイルと混合されていてもよい。

10

【0040】

付加的に使用すべき合成ゴムは通常ラジカル乳化重合、ラジカル溶液重合、アニオン重合又はカチオン重合によるか又はチ-グラ-ナッタ重合による公知方法で製造される。

【0041】

添加される付加的なゴムの量は幅広い範囲内で変動されうるものであり、かつとりわけクアテルポリマー(官能化されたNSBR)及び合成可塑剤をベースとする本発明によるゴム混合物のその後の使用目的に依存している。

【0042】

一般的に挙げられた付加的なゴムは全てのゴムの量に対して5~95質量%、好ましくは10~90質量%、極めて特に好ましくは20~80質量%の量で使用される。

20

【0043】

本発明によるゴム混合物は、個々の成分が適している混合装置、例えばローラー又はニーダー中で強力に互いに混合されることによって製造されることができる。

【0044】

好ましくは本発明によるゴム混合物は、成分a)、すなわちクアテルポリマーがラテックス形で1つ又はそれ以上の極性の合成可塑剤(成分b))と混合され、その際に得られた混合物が凝固、引き続き乾燥により相応して後処理されることによって製造される。

【0045】

クアテルポリマーラテックスへの可塑剤の添加は双方の成分の単純な混合により行われることができる。可塑剤を水性乳濁液の形でラテックスに添加することも可能であり、その際に常用で公知の乳化剤が添加される。その際にラテックスの製造の際にも使用された乳化剤を使用することが可能である。もちろん他の乳化剤の使用も可能である。

30

【0046】

ラテックス/可塑剤-混合物の製造は室温で、しかしまた特に添加すべき可塑剤が高い粘度を有する場合に、より高い温度で行われることができる。

【0047】

ラテックス/可塑剤-混合物の凝固は公知で常用の方法により行われることができる。このための例は機械的エネルギーの導入であり、その際に凝固はせん断により、純粋に熱的な方法の適用によるか又は沈殿剤、例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアルミニウム塩又は無機又は有機の酸の添加により行われ、その際に沈殿助剤、例えばゼラチン及び/又は高分子電解質の使用が付加的に可能である。挙げられた種類の沈殿剤及び沈殿助剤の使用が好ましい。

40

【0048】

公知方法において、凝固された混合物は1つ又はそれ以上の洗浄工程にかけられることができ、その際に凝固された混合物の乾燥前に予備脱水が、このために適している装置、例えば脱水スクリーニング中で可能である。

【0049】

得られた凝固されかつ乾燥された混合物とついで前記の別のゴム、充てん剤及びゴム助剤が公知方法で混合されることができる。

【0050】

50

本発明によるゴム混合物は常法で加硫されることができ、その際に最も好都合な加硫法はゴム混合物のそれぞれの使用目的に依存している。

【0051】

本発明によるゴム混合物は全ての種類の加硫物の製造のため、特にタイヤ構成要素の製造のため及び工業用ゴム製品、例えばベルト、ガasket及びホースの製造のために使用されることができる。

【0052】

タイヤ構造における、特にタイヤトレッドのための本発明によるゴム混合物の使用が好ましい。

【0053】

次の例において本発明によるゴム混合物、比較ゴム混合物及び生じた加硫物の性質を次のように測定した：

- (1) ポリマー組成をIR - 分光法を用いて測定した。
- (2) ゴムのムーニー粘度をDIN 53523に従って決定した。
- (3) 加硫物の引張強さをDIN 53504に従って決定した。
- (4) 加硫物の破断伸びをDIN 53504に従って決定した。
- (5) 100及び300%伸びでの加硫物のモジュラスをDIN 53504に従って決定した。
- (6) 23及び70での加硫物の硬さをDIN 53505に従って決定した。
- (7) 加硫物の摩耗をDIN 53516に従って決定した。
- (8) 加硫物のtan δ をDIN 53513に従って決定した。

10

20

【実施例】

【0054】

ゴムの製造
ゴムA

排気した攪拌可能な20 lの鋼製反応器中に、スチレン1416.38g、t - ドデシルメルカプタン16.59g、アクリロニトリル900g、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート214.88g及び完全脱塩水7537.5gと不均化された樹脂酸197.44g (ナトリウム塩、70%)と部分水素化された獣脂脂肪酸2175g (カリウム塩、9%)と水酸化カリウム14.06g (85%)と縮合ナフタレンスルホン酸32.06g (Na - 塩)と塩化カリウム14.63gとからなる溶液を装入した。全ての成分を前もって窒素ですすいだ。ついでブタジエン3093.8gを添加し、乳濁液を攪拌しながら10に温度調節した。p - メンタンヒドロペルオキシド1.01g (50%)及び完全脱塩水111.94gとEDTA 1.13gと硫酸鉄(II) $\times 7 H_2 O$ 0.90gとナトリウム - ホルムアルデヒドスルホキシレート2.31gとリン酸ナトリウム $\times 12 H_2 O$ 3.49gとからなる溶液の添加により重合を開始させ、その際に装入物を完全脱塩水384.75gで後すすぎし、10で攪拌しながら継続した。

30

【0055】

78.6%の転化率で重合をジエチルヒドロキシルアミン22.5g (25%)及びナトリウムジチオニット1.13gの添加により停止させた。ラテックスを、47.7%分散液(28.3g)として添加されたVulkanox^(R) BKF 13.5g (2,2 - メチレン - ビス - (4 - メチル - 6 - t - プチルフェノール、Bayer AG社 Leverkusenの製品)と混合した。未反応のブタジエンを脱気し、未反応のモノマーを、蒸気を用いてラテックスから除去した。脱気したラテックスを、攪拌しながら完全脱塩水80 l (60)と混合し、10%硫酸を添加しながらpH 4で塩化ナトリウム3.38kg及びポリアミン113g (Superfloc^(R) C567、10%)の添加により60で沈殿させた。得られたポリマーをろ別し、攪拌しながら完全 - 脱塩水で65で洗浄した。湿ったゴムを70で真空乾燥器中で< 0.5%の残留含水量まで乾燥させた。ポリマーは51のムーニー - 粘度 (ML1 + 4) を有していた。ブタジエン、スチレン及び2 - ヒドロキシエチルメタクリレートの含量は¹H - NMRを用いて測定し、60.3、18.7及び2.6質量%であった。アクリロニトリル含量は窒素含量を用いて決定し、かつ18.5質量%であ

40

50

った。トルエン中のゲル含量は2.9%であった。

【0056】

同じようにして複数の官能化されたゴムを製造した。配合表及びキャラクタリゼーションの結果は第1表に記載されている。

【0057】

【表1】

第1表

| 使用モノマー | ゴムA | ゴムB | ゴムC | ゴムD | ゴムE | |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|----|
| | 質量% | 質量% | 質量% | 質量% | 質量% | |
| ブタジエン | 55,00 | 55,00 | 55,00 | 55,00 | 56,00 | |
| スチレン | 25,18 | 25,14 | 25,14 | 25,18 | 33,00 | |
| アクリロニトリル | 16,00 | 16,00 | 16,00 | 16,00 | 8,00 | |
| 2-ヒドロキシエチルメタクリレート | 3,82 | | | | | |
| ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド | | 3,86 | | | | |
| ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド | | | 3,86 | | | |
| 2-ヒドロキシエチルメタクリレート | | | | 3,82 | | |
| ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド | | | | | 3,00 | |
| 総和 モノマー | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | |
| ムーニー-粘度 (ME) | 51 | 46 | 128 | 120 | 47 | |
| トルエン中のゲル含量 (%) | 2,9 | 1,5 | 3,7 | 2,2 | 2,8 | 20 |

| ポリマー組成 | ゴムA | ゴムB | ゴムC | ゴムD | ゴムE | |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|----|
| | 質量% | 質量% | 質量% | 質量% | 質量% | |
| ブタジエン | 60,3 | 60,4 | 62,3 | 61,5 | 63,0 | |
| スチレン | 18,7 | 20,9 | 17,9 | 17,1 | 26,3 | |
| アクリロニトリル | 18,4 | 17,1 | 18,8 | 18,4 | 10,1 | |
| 2-ヒドロキシエチルメタクリレート | 2,6 | | | | | |
| ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド | | 1,6 | | | | |
| ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド | | | 1,0 | | | |
| 2-ヒドロキシエチルメタクリレート | | | | 3,0 | | |
| ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド | | | | | 0,6 | |
| 総和 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 30 |

【0058】

次の成分を、比較ゴム混合物並びに本発明によるゴム混合物のために使用した：

- N S B R 1 (乳化重合により製造されたゴム、ブタジエン58.5%、スチレン20.3%及びアクリロニトリル21.1%、ムーニー-粘度49)、
- N S B R 2 (乳化重合により製造されたゴム、ブタジエン62.1%、スチレン26.8%及びアクリロニトリル11.1%、ムーニー-粘度51)、
- S B R 1500 : Krylene^(R) 1500 (エマルジョン - S B R、スチレン23.5%、製造者Bayer Elastomeres)、
- N R (天然ゴムTSR 5、シス1,3-ポリイソプレン)、
- Buna^(R) VSL 5025-0 HM (溶液 - S B R、ビニル含量50%、スチレン含量25%、製造者Bayer Elastomeres)、
- Buna^(R) VSL 2525-0 (溶液 - S B R、ビニル含量25%、スチレン含量25%、製造者Bayer Elastomeres)、
- Buna^(R) CB 24 ブタジエンゴム (製造者Bayer AG)
- Buna^(R) CB 25 ブタジエンゴム (製造者Bayer AG)
- Enerthene 1849-1^(R) (鉱油 - 可塑剤、製造者Mobil Schmierstoff GmbH)、
- Vulkasil^(R) S (活性ケイ酸、Bayer AGの製品)、
- Corax^(R) N339 (カーボンブラック、製造者Degussa Huels AG)、
- Corax^(R) N347 (カーボンブラック、製造者Degussa Huels AG)、

Si 69 (ビス - 3 - (トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、製造者 Degussa AG)

ステアリン酸、
ZnO (酸化亜鉛)、
硫黄、

Vulkanox^(R) 4010 Na (N - イソプロピル - N - フェニル - p - フェニレンジアミン、製造者 Bayer AG)、

Vulkanox^(R) 4020 (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、製造者 Bayer AG)、

Antilux 654^(R) (光保護ワックス、製造者 Rhein-Chemie GmbH)

Vulkanox^(R) HS (2, 2, 4 - トリメチル - 1, 2 - ジヒドロキノリン、重合された、製造者 Bayer AG)

Vulkacit^(R) NZ (N - t - ブチル - ベンゾチアジル - スルフェンアミド、製造者 Bayer AG)

Vulkacit^(R) D (ジフェニルグアニジン、製造者 Bayer AG)、

Vulkacit^(R) CZ/C (N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジル - スルフェンアミド、製造者 Bayer AG)、

DOP : Vestinol AH、(ジオクチルフタレート、Huels AG)、

DOS : Edenol 888、(ジオクチルセバケート、Henkel KGaA)。

【0059】

カーボンブラック混合物をニーダー (Werner & Pfleiderer GK 1.5) 中で 50 rpm で混合した。ニーダー温度は 50 であり、かつ充てん度は 70% であった。混合物を 1 工程で混合した。排出温度は 125 であった。加硫促進剤をローラーで混合した。

【0060】

ケイ酸混合物をニーダー (Werner & Pfleiderer GK 1.5) 中で 70 rpm で混合した。ニーダー温度は 70 であり、かつ充てん度は 72% であった。ここでは二段階で混合した。第一工程においてポリマー、ケイ酸、鉱油及びシランを混合した。排出温度は 150 であった。第二工程において、その他の混合物成分を架橋薬品を含めて添加し；排出温度は 95 であった。引き続きローラー上で均質化した。

【0061】

混合物及び試験の結果は第 2 及び 5 表に記載されている。

【0062】

10

20

30

【表 2】

第2表

| | 比較例1 | 比較例2 | 例1 | 例2 | |
|------------------------------|---------|--------|--------|--------|----|
| Buna VSL-5025-0 HM | 9 | 9 | 9 | 9 | |
| NSBR 1 | 45 | 0 | 0 | 0 | |
| ゴムA | 0 | 45 | 45 | 0 | |
| ゴムB | 0 | 0 | 0 | 45 | |
| Buna CB 24 | 36 | 36 | 36 | 36 | |
| TSR 5 Defo 700 | 10 | 10 | 10 | 10 | |
| Vulkasil S | 70 | 70 | 70 | 70 | |
| Si 69 | 5,6 | 5,6 | 5,6 | 5,6 | 10 |
| Enerthene 1849-1 | 37,5 | 37,5 | 20 | 20 | |
| DOP | 0 | 0 | 17,5 | 17,5 | |
| ZnO | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | |
| ステアリン酸 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| Antilux 654 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | |
| Vulkanox HS | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| Vulkanox 4020 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| Vulkacit CZ | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | |
| Vulkacit D | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| 硫黄 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 20 |
| 加硫物の性質 | | | | | |
| 引張強さ (MPa) | 18,6 | 15,4 | 16,1 | 17,8 | |
| 破断伸び (%) | 545 | 425 | 460 | 495 | |
| モジュラス 100% (MPa) | 2,9 | 3,3 | 3,1 | 3,0 | |
| モジュラス 300% (MPa) | 8,8 | 10,0 | 9,4 | 9,5 | |
| 硬さ 23°C (Shore A) | 68 | 71 | 69 | 71 | |
| 硬さ 70°C (Shore A) | 65 | 67 | 66 | 67 | |
| DIN 摩耗 60 (mm ³) | 66 | 67 | 67 | 55 | |
| | | | | | |
| tan δ 0 °C | 0,421 | 0,430 | 0,371 | 0,428 | |
| tan δ 23 °C | 0,303 | 0,285 | 0,234 | 0,234 | 30 |
| tan δ 60 °C | 0,151 | 0,157 | 0,138 | 0,144 | |
| | | | | | |
| E*at at 0°C | 111,230 | 75,265 | 37,060 | 36,832 | |
| E*at at 23°C | 19,027 | 19,971 | 17,806 | 17,528 | |
| E*at 60°C | 11,239 | 11,366 | 11,670 | 11,841 | |
| | | | | | |
| E'at 0°C | 102,522 | 69,143 | 34,744 | 33,862 | |
| E'at 23°C | 18,211 | 19,208 | 17,337 | 17,068 | |
| E'at 60°C | 11,113 | 11,228 | 11,560 | 11,719 | |
| | | | | | |
| E''at 0°C | 43,144 | 29,734 | 12,897 | 14,490 | |
| E''at 23°C | 5,511 | 5,466 | 4,057 | 3,987 | 40 |
| E''at 60°C | 1,675 | 1,766 | 1,594 | 1,691 | |

【0063】

技術水準（比較例 1 及び 2）に比較して、本発明によるゴム混合物は、匹敵しうる機械的性質で、ころがり抵抗（tan δ 60）及び部分的にまた摩耗の性質における利点を示す（第 2 表参照）。0 での tan δ - 値は全ての場合に技術水準を達成しないが、しかしながら、当業者が知っているように、0 での高い tan δ は良好な耐ウエットスキッド性を保証しない、それというのも同時の高い 0 での動的弾性率はウエット状態での ABS - ブレーキ挙動に関して並びに駆動挙動の場合に低い温度で欠点を示すからである。

【0064】

【表 3】

第3表

| | 比較例3 | 例3 | |
|------------------------------|--------|--------|----|
| Buna VSL 2525-0 | 25 | 25 | |
| Buna CB 25 | 30 | 30 | |
| ゴムA | 45 | 45 | |
| カーボンブラック N-347 | 60 | 60 | 10 |
| Enerthene 1849-1 | 20 | 10 | |
| DOP | 0 | 10 | |
| ZnO | 2,5 | 2,5 | |
| ステアリン酸 | 0,5 | 0,5 | |
| Vulkanox 4020 | 1,2 | 1,2 | |
| Vulkacit NZ | 1,5 | 1,5 | |
| 硫黄 | 2 | 2 | |
| Antilux 654 | 2,5 | 2,5 | |
| 加硫物の性質 | | | |
| 引張強さ (Mpa) | 18,3 | 18,1 | 20 |
| 破断伸び (%) | 347 | 330 | |
| モジュラス 100 (Mpa) | 4,1 | 4,1 | |
| モジュラス 300 (Mpa) | 15,7 | 16,5 | |
| 硬さ 23°C (ShoreA) | 69 | 69 | |
| 硬さ 70°C (ShoreA) | 64 | 65 | |
| DIN 摩耗 60 (mm ³) | 65 | 65 | |
| tan δ 0 °C | 0,493 | 0,462 | |
| tan δ 23 °C | 0,306 | 0,274 | |
| tan δ 60 °C | 0,183 | 0,173 | 30 |
| E* at 0°C | 56,052 | 32,092 | |
| E* at 23°C | 15,926 | 14,076 | |
| E* at 60°C | 9,000 | 8,614 | |
| E' at 0°C | 50,265 | 29,130 | |
| E' at 23°C | 15,229 | 13,577 | |
| E' at 60°C | 8,854 | 8,488 | |
| E'' at 0°C | 24,805 | 13,466 | |
| E'' at 23°C | 4,659 | 3,715 | 40 |
| E'' at 60°C | 1,616 | 1,467 | |

【 0 0 6 5 】

極性の合成可塑剤の添加なしの官能化されたNSBRの使用（比較例3）に比較して、本発明によるゴム混合物は、匹敵しうる機械的性質でころがり抵抗（tan δ 60 °C）における利点を示す。0 °Cでのtan δ - 値は確かに本発明による例の場合に僅かばかりより低い、しかしながら0 °Cでの動的弾性率は明らかにより僅かである（第3表参照）。当業者が知っているように、高い0 °Cでのtan δ は良好な耐ウエットスキッド性を保証しない、それというの、同時の高い0 °Cでの動的弾性率でウエット状態でのABS - プレーキ挙動に関して並びに駆動挙動で低温で欠点を示すからである。

ラテックス法による本発明によるゴム混合物の製造

ラテックス法による本発明によりゴム混合物を製造するために、ゴム C 及び D のラテックス (第 1 表参照) を使用した。

【 0 0 6 6 】

ゴム C のラテックスからゴム / D O S - マスターバッチ 1 が生じ、ゴム D のラテックスからゴム / D O P - マスターバッチ 2 が生じる。

ラテックス - 可塑剤 - 混合物の製造

ポリマー 1 0 0 0 g に相当するゴム C のラテックス 3 1 6 4 . 6 g (3 1 . 6 %) を D O S 3 7 5 g (3 7 . 5 p h r) と混合した。このためには D O P を、水 4 6 4 . 9 1 g 、ポリナフタレンスルホン酸 0 . 5 6 g 、不均化された樹脂酸、ナトリウム塩 8 1 . 1 9 g (1 0 %) 及び部分水素化された獣脂脂肪酸 1 5 . 8 4 g (カリウム塩、 9 %) からなる水溶液中で攪拌しながら乳化した。ラテックス及び D O S - 乳濁液を 6 0 に温め、攪拌しながら混合した。 3 0 分間攪拌した。

10

ラテックス - 可塑剤 - 混合物の凝固

攪拌釜中に、 6 5 に温めた完全脱塩水 1 7 l 、塩化ナトリウム 7 5 0 g 及びポリアミン 2 5 g (Superfloc^(R) C567、 1 0 %) を装入した。 6 5 で攪拌しながらラテックス - 可塑剤 - 混合物を添加した。その際に、沈殿上清 (Faellserum) の p H - 値を、 1 0 % 硫酸の添加により 4 に調節し、かつ保持した。

【 0 0 6 7 】

沈殿上清は澄明であった。 D O S - 増量されたゴムをろ別し、 6 5 に温めた完全脱塩水 1 7 l で、攪拌しながら 1 5 分間洗浄した。湿ったゴム / D O S - マスターバッチ 1 を 7 0 で真空乾燥器中で乾燥させた。(M L 1 + 4) のムーニー - 粘度は 2 9 M E であった。

20

【 0 0 6 8 】

D O P 3 7 . 5 p h r を有するゴム / D O P - マスターバッチ 2 を同じようにして製造した。(M L 1 + 4) のムーニー - 粘度は 3 9 M E であった。

【 0 0 6 9 】

結果は第 4 表にまとめられている。

【 0 0 7 0 】

【表4】

第4表

| | 比較例4 | 比較例5 | 例4 | 例5 | |
|---------------------------------------|-------|--------|--------|--------|----|
| SBR 1500 | 100 | 53,33 | 53,33 | 53,33 | |
| NSBR 1 | 0 | 46,67 | 0 | 0 | |
| ゴム/DOS-マスターバッチ1 | 0 | 0 | 64,17 | 0 | |
| ゴム/DOP-マスターバッチ2 | 0 | 0 | 0 | 64,17 | |
| カーボンブラック N-339 | 50 | 50 | 50 | 50 | 10 |
| Enerthene 1849-1 | 30 | 30 | 12,5 | 12,5 | |
| ステアリン酸 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| ZnO | 3 | 3 | 3 | 3 | |
| Vulkanox 4010 NA | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| Vulkanox 4020 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| 硫黄 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| Vulkacit CZ | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | |
| Vulkacit D | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | |
| 混合物中のDOS 質量部 | 0 | 0 | 17,5 | 0 | |
| 混合物中のDOP 質量部 | 0 | 0 | 0 | 17,5 | |
| (総和 ゴムに対して) | | | | | |
| 混合物中のNSBR又は官能化されたNSBR 質量部 (総和 ゴムに対して) | 0 | 46,67 | 46,67 | 46,67 | 20 |
| 加硫物の性質 | | | | | |
| 引張強さ (MPa) | 21,6 | 22,6 | 21,6 | 23,6 | |
| 破断伸び (%) | 625 | 585 | 515 | 525 | |
| モジュラス 100% (MPa) | 1,4 | 1,9 | 1,8 | 2,0 | |
| モジュラス 300% (MPa) | 6,7 | 8,4 | 9,7 | 10,1 | |
| 硬さ 23°C (Shore A) | 53 | 58 | 57 | 59 | |
| 硬さ 70°C (Shore A) | 50 | 51 | 52 | 53 | |
| DIN 摩耗 60 (mm ³) | 130 | 105 | 70 | 75 | |
| tan δ 0 °C | 0,302 | 0,601 | 0,485 | 0,614 | |
| tan δ 23 °C | 0,228 | 0,332 | 0,238 | 0,252 | 30 |
| tan δ 60 °C | 0,165 | 0,196 | 0,158 | 0,158 | |
| E*at 0°C | 9,618 | 90,912 | 15,354 | 21,692 | |
| E*at 23°C | 6,516 | 10,064 | 8,12 | 8,523 | |
| E*at 60°C | 4,638 | 5,845 | 5,786 | 5,799 | |
| E'at 0°C | 9,209 | 77,936 | 13,813 | 18,485 | |
| E'at 23°C | 6,353 | 9,55 | 7,898 | 8,265 | |
| E'at 60°C | 4,577 | 5,736 | 5,715 | 5,729 | |
| E''at 0°C | 2,778 | 46,809 | 6,705 | 11,351 | |
| E''at 23°C | 1,449 | 3,174 | 1,884 | 2,079 | |
| E''at 60°C | 0,755 | 1,123 | 0,903 | 0,904 | 40 |

【0071】

第4表中の結果は、本発明によるゴム混合物が市販のESBR（比較例4）に比較してころがり抵抗（tan δ 60）及び耐ウエットスキッド性（tan δ 0）における利点を有することを示し、その際に0での動的弾性率は高すぎない値を有する。本発明によるゴム混合物の摩耗は明らかにより僅かである。

【0072】

NSBR（比較例5）に比較して、本発明によるゴム混合物は摩耗及びころがり抵抗（tan δ 60）における利点を示す。0でのtan δ - 値は全ての場合に技術水準を達成しないが、しかしながら、当業者が知っているように、高い0でのtan δ は良好な耐

ウエットスキッド性を保証しない、それというのでも同時の高い0での動的弾性率の場合にウエット状態でのABS-ブレーキ挙動に関して並びに駆動挙動の場合に低温で欠点を示すからである。

【0073】

【表5】

第5表

| | 比較例6 | 例6 | |
|------------------------------|--------|--------|----|
| SBR 1500 | 70 | 70 | 10 |
| NSBR 2 | 30 | 0 | |
| ゴムE | 0 | 30 | |
| カーボンブラック N-339 | 50 | 50 | |
| Enerthene 1849-1 | 30 | 15 | |
| DOS | 0 | 15 | |
| ステアリン酸 | 2 | 2 | |
| ZnO | 3 | 3 | |
| Vulkanox 4010 NA | 1 | 1 | |
| Vulkanox 4020 | 1 | 1 | |
| 硫黄 | 2 | 2 | 20 |
| Vulkacit CZ | 1,5 | 1,5 | |
| Vulkacit D | 0,2 | 0,2 | |
| 加硫物の性質 | | | |
| 引張強さ (MPa) | 16,5 | 12,7 | |
| 破断伸び (%) | 470 | 370 | |
| モジュラス 100% (MPa) | 2,1 | 2,3 | |
| モジュラス 300% (MPa) | 9,3 | 9,7 | |
| 硬さ 70°C | 58 | 58 | |
| 硬さ 23°C | 52 | 54 | |
| DIN 摩耗 60 (mm ³) | 170 | 135 | 30 |
| tan δ 0 °C | 0,726 | 0,582 | |
| tan δ 23 °C | 0,355 | 0,265 | |
| tan δ 60 °C | 0,182 | 0,168 | |
| E*at at 0°C | 64,763 | 20,546 | |
| E*at at 23°C | 9,794 | 8,425 | |
| E*at 60°C | 5,395 | 5,685 | |
| E'at 0°C | 52,410 | 17,760 | 40 |
| E'at 23°C | 9,230 | 8,144 | |
| E'at 60°C | 5,308 | 5,606 | |
| E''at 0°C | 38,045 | 10,330 | |
| E''at 23°C | 3,277 | 2,159 | |
| E''at 60°C | 0,966 | 0,943 | |

【0074】

第5表中の結果は、本発明によるゴム混合物の場合に、利点を失うことなく、クアテルポリマーのポリマー組成を変化させることができることを示している。これまで示されている本発明によるゴム混合物のクアテルポリマーよりも僅かなアクリロニトリル含量を有

するクアテルポリマーを含有している本発明によるゴム混合物は、技術水準（比較例 6）に比較してころがり抵抗（ $\tan \delta$ ）及び摩耗における利点を示す。同時に 0 での動的弾性率は本発明による例 6 の場合に明らかにより僅かである。

【 国際調査報告 】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International Application No. PCT/EP 03/04977 |
|---|---|---|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L9/06 C08K5/00 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L C08K | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SOFUE, TOSHIE ET AL: "Thermoplastic styrene polymers containing uniformly dispersed powdered wooden materials and plasticizers" retrieved from STN Database accession no. 127:162861 XP002247726 abstract -& JP 09 176436 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD., JAPAN) 8 July 1997 (1997-07-08) | 1-4 |
| X | US 4 366 281 A (ABE MITSUO ET AL) 28 December 1982 (1982-12-28) examples 1-7 claims 1,4,5,8 --- -/-- | 1-3 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents: | | |
| *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of mailing of the international search report |
| 15 July 2003 | | 31/07/2003 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Russell, G |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|------------------------------|
| International Application No |
| PCT/EP 03/04977 |

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | US 3 825 515 A (LUCAS H ET AL) 23 July 1974 (1974-07-23) examples --- | 1-4 |
| A | EP 1 184 415 A (JSR CORP) 6 March 2002 (2002-03-06) abstract claims 1,6 --- | 1-4 |
| Y | WO 02 20632 A (REIF LOTHAR ;BAYER AG (DE); PETER ROLF (DE); WENDLING PETER (DE);) 14 March 2002 (2002-03-14) claims --- | 1-4 |
| P,Y | EP 1 229 072 A (BAYER AG) 7 August 2002 (2002-08-07) claims --- | 1-4 |
| P,Y | WO 02 46254 A (ENGEHAUSEN RUEDIGER ;REIF LOTHAR (DE); BAYER AG (DE); PETER ROLF () 13 June 2002 (2002-06-13) paragraph '0037! claims ----- | 1-4 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | |
|----------------------------------|----------------|
| International PCT/EP 03/04977 | Application No |
|----------------------------------|----------------|

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|--|--|
| JP 9176436 | A | 08-07-1997 | NONE | |
| US 4366281 | A | 28-12-1982 | JP 1433899 C JP 56062845 A JP 62041977 B DE 3040574 A1 GB 2061975 A ,B NL 8005893 A | 07-04-1988 29-05-1981 05-09-1987 07-05-1981 20-05-1981 01-06-1981 |
| US 3825515 | A | 23-07-1974 | AU 6892874 A BE 816254 A1 CA 1026029 A1 DE 2428371 A1 FR 2233155 A1 GB 1437932 A IT 1013400 B JP 50048044 A NL 7407843 A | 20-11-1975 13-12-1974 07-02-1978 30-01-1975 10-01-1975 03-06-1976 30-03-1977 28-04-1975 17-12-1974 |
| EP 1184415 | A | 06-03-2002 | EP 1184415 A2 JP 2002145965 A US 2002045691 A1 | 06-03-2002 22-05-2002 18-04-2002 |
| WO 0220632 | A | 14-03-2002 | AU 7982401 A WO 0220632 A1 US 2002120086 A1 | 22-03-2002 14-03-2002 29-08-2002 |
| EP 1229072 | A | 07-08-2002 | DE 10104236 A1 BR 0200249 A CA 2369421 A1 EP 1229072 A1 HU 0200340 A2 JP 2002241541 A SK 1482002 A3 US 2002147266 A1 | 01-08-2002 08-10-2002 31-07-2002 07-08-2002 28-12-2002 28-08-2002 06-11-2002 10-10-2002 |
| WO 0246254 | A | 13-06-2002 | DE 10060222 A1 AU 2487702 A WO 0246254 A1 US 2002120052 A1 | 13-06-2002 18-06-2002 13-06-2002 29-08-2002 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Zeichen
PCT/EP 03/04977

| | | |
|--|--|--|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08L9/06 C08K5/00 | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE | | |
| Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08L C08K | | |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen | | |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | <p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SOFUE, TOSHIE ET AL: "Thermoplastic styrene polymers containing uniformly dispersed powdered wooden materials and plasticizers" retrieved from STN Database accession no. 127:162861 XP002247726 Zusammenfassung -& JP 09 176436 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD., JAPAN) 8. Juli 1997 (1997-07-08)</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p> | 1-4 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen | | <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie |
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | | <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist</p> <p>*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 15. Juli 2003 | | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 31/07/2003 |
| Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Bevollmächtigter Bediensteter Russell, G |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International einzelchen
PCT/EP 03/04977

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|---|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | US 4 366 281 A (ABE MITSUO ET AL) 28. Dezember 1982 (1982-12-28) Beispiele 1-7 Ansprüche 1,4,5,8 --- | 1-3 |
| X | US 3 825 515 A (LUCAS H ET AL) 23. Juli 1974 (1974-07-23) Beispiele --- | 1-4 |
| A | EP 1 184 415 A (JSR CORP) 6. März 2002 (2002-03-06) Zusammenfassung Ansprüche 1,6 --- | 1-4 |
| Y | WO 02 20632 A (REIF LOTHAR ;BAYER AG (DE); PETER ROLF (DE); WENDLING PETER (DE);) 14. März 2002 (2002-03-14) Ansprüche --- | 1-4 |
| P,Y | EP 1 229 072 A (BAYER AG) 7. August 2002 (2002-08-07) Ansprüche --- | 1-4 |
| P,Y | WO 02 46254 A (ENGEHAUSEN RUEDIGER ;REIF LOTHAR (DE); BAYER AG (DE); PETER ROLF ()) 13. Juni 2002 (2002-06-13) Absatz '0037! Ansprüche ----- | 1-4 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale
nzeichen
PCT/EP 03/04977

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|--|--|
| JP 9176436 | A | 08-07-1997 | KEINE | |
| US 4366281 | A | 28-12-1982 | JP 1433899 C JP 56062845 A JP 62041977 B DE 3040574 A1 GB 2061975 A ,B NL 8005893 A | 07-04-1988 29-05-1981 05-09-1987 07-05-1981 20-05-1981 01-06-1981 |
| US 3825515 | A | 23-07-1974 | AU 6892874 A BE 816254 A1 CA 1026029 A1 DE 2428371 A1 FR 2233155 A1 GB 1437932 A IT 1013400 B JP 50048044 A NL 7407843 A | 20-11-1975 13-12-1974 07-02-1978 30-01-1975 10-01-1975 03-06-1976 30-03-1977 28-04-1975 17-12-1974 |
| EP 1184415 | A | 06-03-2002 | EP 1184415 A2 JP 2002145965 A US 2002045691 A1 | 06-03-2002 22-05-2002 18-04-2002 |
| WO 0220632 | A | 14-03-2002 | AU 7982401 A WO 0220632 A1 US 2002120086 A1 | 22-03-2002 14-03-2002 29-08-2002 |
| EP 1229072 | A | 07-08-2002 | DE 10104236 A1 BR 0200249 A CA 2369421 A1 EP 1229072 A1 HU 0200340 A2 JP 2002241541 A SK 1482002 A3 US 2002147266 A1 | 01-08-2002 08-10-2002 31-07-2002 07-08-2002 28-12-2002 28-08-2002 06-11-2002 10-10-2002 |
| WO 0246254 | A | 13-06-2002 | DE 10060222 A1 AU 2487702 A WO 0246254 A1 US 2002120052 A1 | 13-06-2002 18-06-2002 13-06-2002 29-08-2002 |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ベーター ヴェントリング

ドイツ連邦共和国 レーファークーゼン フランツ - マーク - シュトラーセ 9

(72)発明者 エイドリアン ローリンソン

ドイツ連邦共和国 レーファークーゼン ハイリッヒ - リュブケ - シュトラーセ 5 5

(72)発明者 リュディガー エンゲハウゼン

ドイツ連邦共和国 ドルマーゲン ポンメルンアレー 7

Fターム(参考) 4J002 AC02W AC07W AC08W AC11W AE04X CF03X EH096 EH106 EH146 EV246

EW046 EW056 FD010 FD02X FD026 FD150 GN00

4J100 AB00Q AB02Q AB03Q AB04Q AB07S AB08Q AB09Q AJ02S AL08S AL09S

AL10S AL39S AL46S AM02R AM15S AM21S AQ12S AS01P AS02P AS03P

AS04P AS06S BA03S BA04S BA29S BA31S BB01S BC43S CA06 JA29