

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5247432号
(P5247432)

(45) 発行日 平成25年7月24日(2013.7.24)

(24) 登録日 平成25年4月19日(2013.4.19)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8L 9/00 (2006.01)	CO8L 9/00	
CO8K 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36	
CO8K 5/541 (2006.01)	CO8K 5/541	
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00	A
CO7F 7/22 (2006.01)	CO7F 7/22	L
請求項の数 6 (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-510920 (P2008-510920)
 (86) (22) 出願日 平成19年4月4日(2007.4.4)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/057559
 (87) 国際公開番号 W02007/119675
 (87) 国際公開日 平成19年10月25日(2007.10.25)
 審査請求日 平成22年3月26日(2010.3.26)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-104506 (P2006-104506)
 (32) 優先日 平成18年4月5日(2006.4.5)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005278
 株式会社ブリヂストン
 東京都中央区京橋1丁目10番1号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (72) 発明者 大村 哲也
 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会
 社ブリヂストン 技術センター内
 (72) 発明者 森田 浩一
 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会
 社ブリヂストン 技術センター内
 (72) 発明者 迎 宇宙
 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会
 社ブリヂストン 技術センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性化シラン化合物を用いたゴム組成物及びタイヤ

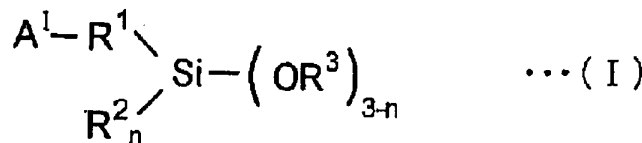
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジエン系ゴムからなるゴム成分100質量部に対してシリカ10~180質量部を、かつシリカに対して、ヒドロカルビルオキシシラン化合物が有機金属化合物と有機溶媒中で反応してなる活性化シラン化合物1~20質量%を含有してなるゴム組成物であって、該ヒドロカルビルオキシシラン化合物が、下記(1)一般式(I)、(2)一般式(II)、(3)一般式(III)、(4)一般式(IV)、(5)一般式(V)及びそれらの部分縮合物からなる群から一種以上選ばれる化合物であり、

(1) 一般式(I)

【化1】

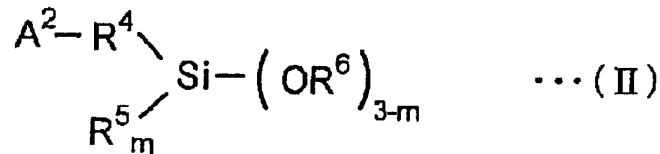


〔式中、A¹は、(チオ)エポキシ、(チオ)イソシアネート、(チオ)アルデヒド、イミン残基、(チオ)カルボン酸エステル残基、(チオ)カルボン酸エステル残基の金属塩及びカルボン酸無水物残基から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基、R¹は単結合又は二価の不活性化炭化水素基であり、R²及びR³は、それぞれ独立に炭素数1~20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6~18の一価の芳香族炭化水素基を示し、n

は 0 から 2 の整数であり、 R^2 が複数ある場合、複数の R^2 は同一でも異なってもよく、 OR^3 が複数ある場合、複数の OR^3 は同一でも異なってもよく、また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない。]

(2) 一般式 (II)

【化 2】

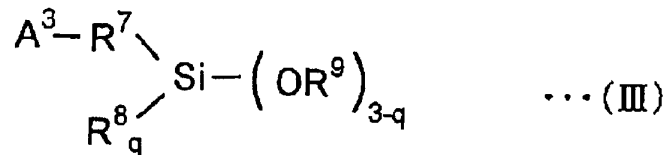


10

[式中、 A^2 は、環状三級アミン残基、非環状三級アミン残基、ピリジン残基及びニトリルの中から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基、 R^4 は単結合又は二価の不活性化炭化水素基、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 20 の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の一価の芳香族炭化水素基を示し、 m は 0 から 2 の整数であり、 R^5 が複数ある場合、複数の R^5 は同一でも異なってもよく、 OR^6 が複数ある場合、複数の OR^6 は同一でも異なってもよく、また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない。]

(3) 一般式 (III)

【化 3】

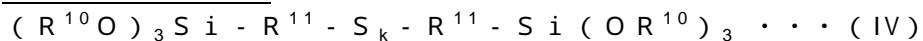


20

[式中、 A^3 は、アルコキシ、ヒドロキシ、チオール、一級アミン残基及びそのオニウム塩、環状二級アミン残基及びそのオニウム塩、非環状二級アミン残基及びそのオニウム塩、環状三級アミン残基のオニウム塩、非環状三級アミン残基のオニウム塩、スルフォニル、スルフィニル及びニトリルから選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基、 R^7 は単結合又は二価の不活性化炭化水素基、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 20 の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の一価の芳香族炭化水素基を示し、 q は 0 から 2 の整数であり、 R^8 が複数ある場合、複数の R^8 は同一でも異なってもよく、 OR^9 が複数ある場合、複数の OR^9 は同一でも異なっても良い。]

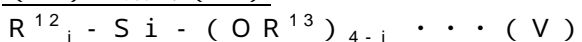
30

(4) 一般式 (IV)



[式中、 R^{10} は炭素数 1 ~ 4 の一価の炭化水素基、 R^{11} は炭素数 1 ~ 9 の二価の炭化水素基、 k は 1 以上の正数で分布を有し、 $(R^{10}O)_3$ における $R^{10}O$ は同一でも異なっても良い。]

(5) 一般式 (V)

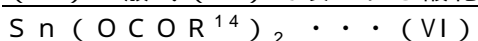


[式中、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 20 の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の一価の芳香族炭化水素基を示し、 j は 0 ~ 2 の整数であり、 R^{12} が複数ある場合、複数の R^{12} は同一でも異なってもよく、 OR^{13} が複数ある場合、複数の OR^{13} は互いに同一でも異なってもよく、また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない。]

40

該有機金属化合物が、下記 (6) ~ (9) からなる群から一種以上選ばれる化合物であるゴム組成物。

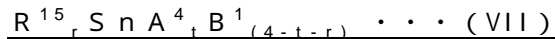
(6) 一般式 (VI) で表される酸化数 2 のスズのカルボン酸塩



50

〔式中、 R^{14} は、炭素数2から19の炭化水素基であり、2つの $OCOR^{14}$ は同一でも異なっているとしても良い。〕

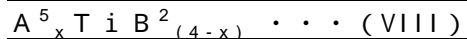
(7) 一般式(VII)で表される酸化数4のスズの化合物



〔式中、 r は1から3の整数、 t は1又は2の整数であり、かつ $t+r$ は3又は4の整数である。 R^{15} は炭素数1から30の脂肪族炭化水素基を示し、複数ある場合は同一でも異なっているとしてもよく、 B^1 はヒドロキシル基又はハロゲンである。 A^4 は、(a)炭素数2から30のカルボキシル基、(b)炭素数5から30の1,3-ジカルボニル含有基、(c)炭素数3から30のヒドロカルビルオキシ基、及び(d)炭素数1から20の炭化水素基及び/又は炭素数1から20のヒドロカルビルオキシ基で合計三置換(同一でも異なっているとしても良い)されたシロキシ基から選ばれる基であり、 A^4 が複数ある場合は同一でも異なっているとしても良い。〕

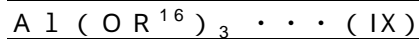
10

(8) 一般式(VIII)で表される酸化数4のチタン化合物



〔式中、 x は2又は4の整数である。 A^5 は(a)炭素数2から30のヒドロカルビルオキシ基、(b)炭素数1から30のアルキル基及び/又は炭素数1から20のヒドロカルビルオキシ基で合計三置換されたシロキシ基であり、 A^5 が複数ある場合は同一でも異なっているとしても良い。 B^2 は、炭素数5から30の1,3-ジカルボニル含有基であり、 B^2 が複数ある場合は同一でも異なっているとしても良い。〕

(9) 一般式(IX)で表される酸化数3のアルミニウム化合物



〔式中、 R^{16} は炭素数1~30の炭化水素基である。〕

20

【請求項2】

前記一般式(I)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物が、オクタンチオ酸S-3-(トリエトキシシリル)プロピルである請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項3】

前記一般式(IV)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物が、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(3-トリメトキシプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)トリスルフィド、ビス(3-トリメトキシプロピル)トリスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)トリスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)ジスルフィド、ビス(3-トリメトキシプロピル)ジスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)ジスルフィド及びそれらの一種以上を含有する混合物からなる群から選ばれる化合物又は混合物である請求項1又は2に記載のゴム組成物。

30

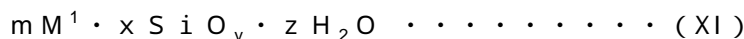
【請求項4】

前記一般式(VI)で表される酸化数2のスズのカルボン酸塩が、ビス(2-エチルヘキサン酸)スズ、ジオレイン酸スズ及びジラウリン酸スズから一種以上選ばれる有機金属化合物である請求項1~3のいずれかに記載のゴム組成物。

40

【請求項5】

前記ゴム成分100質量部に対して、更にカーボンブラック及び/又は下記一般式(XI)で表される無機フィラーを、5~100質量部含有してなる請求項1~4のいずれかに記載のゴム組成物。



〔式中、 M^1 は、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム、及びジルコニウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、又はこれらの金属の炭酸塩から選ばれる少なくとも一種であり、 m 、 x 、 y 及び z は、それぞれ1~5の整数、0~10の整数、2~5の整数、及び0~10の整数である。尚、上記式において、 x 、 z がともに0である場合には、該無機化合物はアルミニウム、マ

50

グネシウム、チタン、カルシウム及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物となる。]

【請求項6】

請求項1～5のいずれに記載のゴム組成物を少なくとも一部の部材に用いてなるタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリカとの反応性が高められた活性化シラン化合物、それを用いたゴム組成物及びそのゴム組成物を少なくとも一部の部材に用いてなるタイヤに関する。

10

【背景技術】

【0002】

一般に、シリカ配合ゴム組成物においては、弾性率、切断時強度、切断時伸び、耐摩耗性等の加硫物性を向上する目的のために、種々のシランカップリング剤が使用されている。しかしながら、シランカップリング剤のシリカに対する反応性は未だ十分とは言えず、従来より種々の改良が検討されている。

特許文献1には、シリカ及びシランカップリング剤等を配合したゴム組成物において、ゴム混練り時にシランカップリング剤等とシラノール縮合触媒を添加することにより、シランカップリング剤等とシリカとの反応を促進させ、シランカップリング剤等の配合量を削減する方法が提案されている。

20

しかし、この方法は、ゴム混練り時にシラノール縮合触媒を添加するため、触媒とシランカップリング剤等との接触効率が十分とは言えず、シランカップリング剤等のシリカとの反応を十分促進し得なかった。

また、活性末端を有する共役ジエン系重合体の該活性末端にヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させる第1次変性の途中及び/又は終了後に、反応系に更にヒドロカルビルオキシシラン化合物等の縮合促進剤を加え第2次変性を行うことにより、シリカ及びカーボンブラックとの相互作用を高め、破壊特性、耐摩耗性、低発熱性を向上させる変性重合体を得る製造方法が提案されている(特許文献2又は3参照)。

しかしながら、この方法は、上記の変性重合体ゴムを用いなければならず、通常共役ジエン系重合体ゴム組成物には適用できない。

30

そこで、特殊な変性重合体ゴムを用いなくても、シリカ等との相互作用を高め、配合量を削減し得るシランカップリング剤が要望されていた。

【0003】

【特許文献1】特開平10-67887号公報

【特許文献2】WO2003/046020パンフレット

【特許文献3】WO2003/087171パンフレット

【発明の開示】

【0004】

本発明は、このような状況下で、シリカ及びカーボンブラックとの相互作用を高め、破壊特性、耐摩耗性、低発熱性を向上させることにより、配合量を削減し得る活性化シラン化合物、それをシランカップリング剤として配合してなるゴム組成物、及び該ゴム組成物を用いてなる耐久性及び低発熱性等に優れる空気入りタイヤを提供することを目的とするものである。

40

【0005】

本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定のシラン化合物と有機金属化合物との反応生成物を用いることにより、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

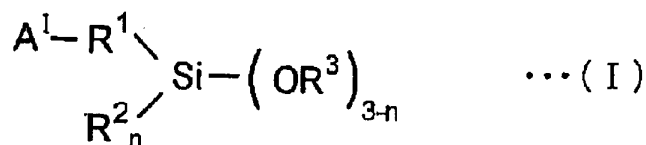
すなわち、本発明は、ジエン系ゴムからなるゴム成分100質量部に対してシリカ10～180質量部を、かつシリカに対して、ヒドロカルビルオキシシラン化合物が有機金属化合物と有機溶媒中で反応してなる活性化シラン化合物1～20質量%を含有してなるゴ

50

ム組成物であって、該ヒドロカルビルオキシシラン化合物が、下記(1)一般式(I)、(2)一般式(II)、(3)一般式(III)、(4)一般式(IV)、(5)一般式(V)及びそれらの部分縮合物からなる群から一種以上選ばれる化合物であり、

(1)一般式(I)

【化1】

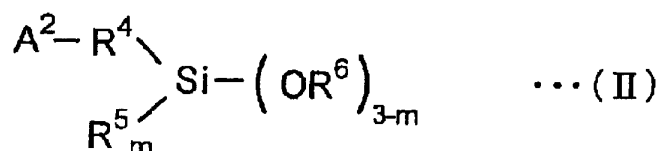


10

〔式中、 A^1 は、(チオ)エポキシ、(チオ)イソシアネート、(チオ)アルデヒド、イミン残基、(チオ)カルボン酸エステル残基、(チオ)カルボン酸エステル残基の金属塩及びカルボン酸無水物残基から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基、 R^1 は単結合又は二価の不活性炭化水素基であり、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に炭素数1~20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6~18の一価の芳香族炭化水素基を示し、 n は0から2の整数であり、 R^2 が複数ある場合、複数の R^2 は同一でも異なってもよく、 OR^3 が複数ある場合、複数の OR^3 は同一でも異なってもよく、また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない。〕

(2)一般式(II)

【化2】



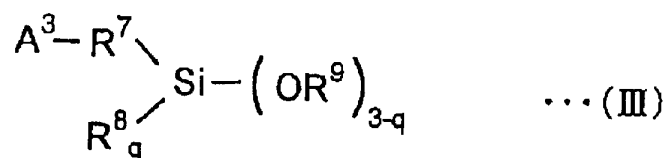
20

〔式中、 A^2 は、環状三級アミン残基、非環状三級アミン残基、ピリジン残基及びニトリルの中から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基、 R^4 は単結合又は二価の不活性炭化水素基、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に炭素数1~20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6~18の一価の芳香族炭化水素基を示し、 m は0から2の整数であり、 R^5 が複数ある場合、複数の R^5 は同一でも異なってもよく、 OR^6 が複数ある場合、複数の OR^6 は同一でも異なってもよく、また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない。〕

30

(3)一般式(III)

【化3】



40

〔式中、 A^3 は、アルコキシ、ヒドロキシ、チオール、一級アミン残基及びそのオニウム塩、環状二級アミン残基及びそのオニウム塩、非環状二級アミン残基及びそのオニウム塩、環状三級アミン残基のオニウム塩、非環状三級アミン残基のオニウム塩、スルフォニル、スルフィニル及びニトリルから選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基、 R^7 は単結合又は二価の不活性炭化水素基、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立に炭素数1~20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6~18の一価の芳香族炭化水素基を示し、 q は0から2の整数であり、 R^8 が複数ある場合、複数の R^8 は同一でも異なってもよく、 OR^9 が複数ある場合、複数の OR^9 は同一でも異なっても良い。〕

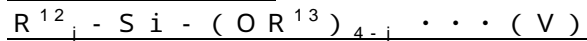
(4)一般式(IV)

$(R^{10}O)_3Si-R^{11}-S_k-R^{11}-Si(OR^{10})_3 \dots(IV)$

50

[式中、 R^{10} は炭素数1～4の一価の炭化水素基、 R^{11} は炭素数1～9の二価の炭化水素基、 k は1以上の正数で分布を有し、 $(R^{10}O)_3$ における $R^{10}O$ は同一でも異なっても良い。]

(5)一般式(V)

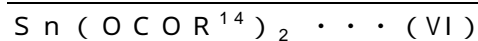


[式中、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基を示し、 j は0～2の整数であり、 R^{12} が複数ある場合、複数の R^{12} は同一でも異なってもよく、 OR^{13} が複数ある場合、複数の OR^{13} は互いに同一でも異なってもよく、また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない。]

10

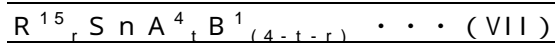
該有機金属化合物が、下記(6)～(9)からなる群から一種以上選ばれる化合物であるゴム組成物及びそのゴム組成物を少なくとも一部の部材に用いてなるタイヤを提供するものである。

(6)一般式(VI)で表される酸化数2のスズのカルボン酸塩



[式中、 R^{14} は、炭素数2から19の炭化水素基であり、2つの $OCOR^{14}$ は同一でも異なっても良い。]

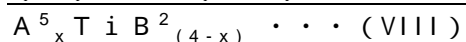
(7)一般式(VII)で表される酸化数4のスズの化合物



[式中、 r は1から3の整数、 t は1又は2の整数であり、かつ $t+r$ は3又は4の整数である。 R^{15} は炭素数1から30の脂肪族炭化水素基を示し、複数ある場合は同一でも異なってもよく、 B^1 はヒドロキシル基又はハロゲンである。 A^4 は、(a)炭素数2から30のカルボキシル基、(b)炭素数5から30の1,3-ジカルボニル含有基、(c)炭素数3から30のヒドロカルビルオキシ基、及び(d)炭素数1から20の炭化水素基及び/又は炭素数1から20のヒドロカルビルオキシ基で合計三置換(同一でも異なっても良い)されたシロキシ基から選ばれる基であり、 A^4 が複数ある場合は同一でも異なっても良い。]

20

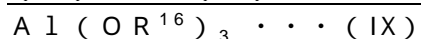
(8)一般式(VIII)で表される酸化数4のチタン化合物



[式中、 x は2又は4の整数である。 A^5 は(a)炭素数2から30のヒドロカルビルオキシ基、(b)炭素数1から30のアルキル基及び/又は炭素数1から20のヒドロカルビルオキシ基で合計三置換されたシロキシ基であり、 A^5 が複数ある場合は同一でも異なっても良い。 B^2 は、炭素数5から30の1,3-ジカルボニル含有基であり、 B^2 が複数ある場合は同一でも異なっても良い。]

30

(9)一般式(IX)で表される酸化数3のアルミニウム化合物



[式中、 R^{16} は炭素数1～30の炭化水素基である。]

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明は、ヒドロカルビルオキシシラン化合物が有機金属化合物と有機溶媒中で反応してなる活性化シラン化合物であって、これをシリカ配合ゴム組成物等にシランカップリング剤として配合するものである。

40

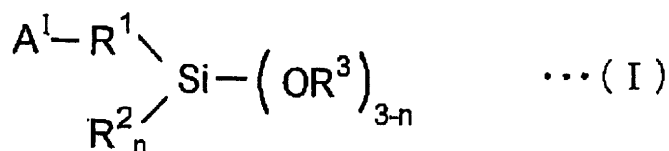
ここで、ヒドロカルビルオキシシラン化合物は、下記(1)一般式(I)、(2)一般式(II)、(3)一般式(III)、(4)一般式(IV)、(5)一般式(V)及びそれらの部分縮合物からなる群から一種以上選ばれる化合物であることが好ましい。

ここで、部分縮合物とは、ヒドロカルビルオキシシラン化合物の $SiOR$ の一部(全部ではない)が縮合により $Si-O-Si$ 結合したものをいう。

(1)一般式(I)

【0007】

【化 1】



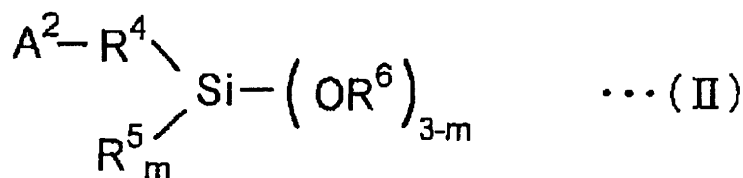
〔式中、 A^1 は、(チオ)エポキシ、(チオ)イソシアネート、(チオ)ケトン、(チオ)アルデヒド、イミン残基、アミド、イソシアヌル酸トリヒドロカルビルエステル残基、(チオ)カルボン酸エステル残基、(チオ)カルボン酸エステル残基の金属塩、カルボン酸無水物残基、カルボン酸ハロゲン化物残基及び炭酸ジヒドロカルビルエステル残基から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基、 R^1 は単結合又は二価の不活性化炭化水素基であり、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基を示し、 n は0から2の整数であり、 R^2 が複数ある場合、複数の R^2 は同一でも異なってもよく、 OR^3 が複数ある場合、複数の OR^3 は同一でも異なってもよく、また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない。〕

10

(2)一般式(II)

【0008】

【化 2】



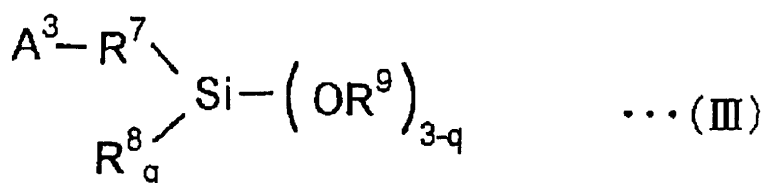
〔式中、 A^2 は、環状三級アミン残基、非環状三級アミン残基、ピリジン残基、スルフィド、マルチスルフィド及びニトリルの中から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基、 R^4 は単結合又は二価の不活性化炭化水素基、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基を示し、 m は0から2の整数であり、 R^5 が複数ある場合、複数の R^5 は同一でも異なってもよく、 OR^6 が複数ある場合、複数の OR^6 は同一でも異なってもよく、また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない。〕

30

(3)一般式(III)

【0009】

【化 3】



40

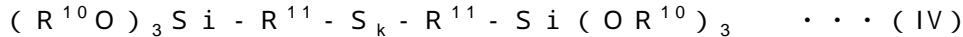
〔式中、 A^3 は、アルコキシ、ヒドロキシ、チオール、一級アミン残基及びそのオニウム塩、環状二級アミン残基及びそのオニウム塩、非環状二級アミン残基及びそのオニウム塩、環状三級アミン残基のオニウム塩、非環状三級アミン残基のオニウム塩、アリール又はアリールアルキル S_n 結合を有する基、スルフォニル、スルフィニル及びニトリルから選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基、 R^7 は単結合又は二価の不活性化炭化水素基、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立に炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基を示し、 q は0から2の整数であり、 R^8 が複数ある場合、複数の R^8 は同一でも異なってもよく、 OR^9 が複数ある場合、複数の OR^9

50

は同一でも異なっても良い。]

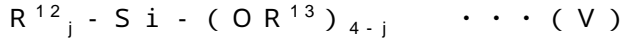
【0010】

(4) 一般式(IV)



[式中、 R^{10} は炭素数1~4の一価の炭化水素基、 R^{11} は炭素数1~9の二価の炭化水素基、 k は1以上の正数で分布を有し、 $(R^{10}O)_3$ における $R^{10}O$ は同一でも異なっても良い。]

(5) 一般式(V)



[式中、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に炭素数1~20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6~18の一価の芳香族炭化水素基を示し、 j は0~2の整数であり、 R^{12} が複数ある場合、複数の R^{12} は同一でも異なってもよく、 OR^{13} が複数ある場合、複数の OR^{13} は互いに同一でも異なってもよく、また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない。]

【0011】

上記一般式(I)において、 A^1 における官能基の中で、イミン残基はケチミン、アルジミン、アミジンを含むし、(チオ)カルボン酸エステル残基は、アクリレートやメタクリレート等の不飽和カルボン酸エステル残基を含む。また、(チオ)カルボン酸残基の金属塩の金属としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Al、Sn、Zn等を挙げることができる。なお、チオカルボン酸としては、S-酸及びO-酸の双方を含むが、S-酸が好ましい。

R^1 のうちの二価の不活性化炭化水素基としては、炭素数1~20のアルキレン基を好ましく挙げることができる。このアルキレン基は直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであっても良いが、特に直鎖状のものが好適である。この直鎖状のアルキレン基の例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基等が挙げられる。

R^2 及び R^3 としては、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~18のアリール基、炭素数7~18のアラルキル基等を挙げることができる。ここで、上記アルキル基及びアルケニル基は直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよく、その例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

また、該アリール基は、芳香環上に低級アルキル基等の置換基を有していてもよく、その例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。更に該アラルキル基は、芳香環上に低級アルキル基等の置換基を有していてもよく、その例としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

n は0~2の整数であるが、0が好ましく、また、この分子中には活性プロトン及びオニウム塩を有しないことが必要である。

【0012】

この一般式(I)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、例えば(チオ)エポキシ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物として、2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、2-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、(2-グリシドキシエチル)メチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル(メチル)ジメトキシシラン等、及びこれらの化合物におけるエポキシ基をチオエポキシ基に置き換えたものを好ましく挙げることができるが、これらの

10

20

30

40

50

中で、特に 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及び 3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシランが好適である。

【 0 0 1 3 】

また、イミン残基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物として、N - (1 , 3 - ジメチルブチリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (1 - メチルエチリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - エチリデン - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (1 - メチルプロピリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (4 - N , N - ジメチルアミノベンジリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (シクロヘキシリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン及びこれらのトリエトキシシリル化合物に対応するトリメトキシシリル化合物、メチルジエトキシシリル化合物、エチルジエトキシシリル化合物、メチルジメトキシシリル化合物、エチルジメトキシシリル化合物等を好ましく挙げることができるが、これらの中で特に、N - (1 - メチルプロピリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン及び N - (1 , 3 - ジメチルブチリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミンが好適である。また、イミン残基 (アミジン基) 含有化合物の他の例として、1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 4 , 5 - ジヒドロイミダゾール、1 - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] - 4 , 5 - ジヒドロイミダゾール、N - (3 - トリエトキシシリルプロピル) - 4 , 5 - ジヒドロイミダゾール、N - (3 - イソプロポキシシリルプロピル) - 4 , 5 - ジヒドロイミダゾール、N - (3 - メチルジエトキシシリルプロピル) - 4 , 5 - ジヒドロイミダゾール等が挙げられ、その中でも、N - (3 - トリエトキシシリルプロピル) - 4 , 5 - ジヒドロイミダゾールが好ましい。

【 0 0 1 4 】

更に、その他のヒドロカルビルオキシシラン化合物として、カルボン酸エステル残基含有化合物が挙げられる。具体的には、3 - メタクリロイロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロイロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - メタクリロイロキシプロピルトリイソプロポキシシラン等が挙げられ、その中でも、3 - メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。チオカルボン酸エステル残基含有化合物の具体例としては、オクタンチオ酸 S - 3 - (トリエトキシシリル) プロピルが挙げられる。

また、ヒドロカルビルオキシシラン化合物としてイソシアネート基含有化合物が挙げられる。具体的には、3 - イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、3 - イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、3 - イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、3 - イソシアナトプロピルトリイソプロポキシシラン等が挙げられ、その中でも 3 - イソシアナトプロピルトリエトキシシランが好ましい。

【 0 0 1 5 】

更に、ヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、カルボン酸無水物残基含有化合物が挙げられる。具体的には、3 - トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3 - トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3 - メチルジエトキシシリルプロピルコハク酸無水物等が挙げられ、その中でも、3 - トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物が好ましい。

これらのヒドロカルビルオキシシラン化合物 (I) は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いても良い。

【 0 0 1 6 】

上記一般式 (II) において、A²のうちの非環状三級アミン残基は N , N - 二置換アニリン残基等の N , N - 二置換芳香族アミン残基を包含し、また環状三級アミン残基は、環の一部として (チオ) エーテル結合を含むことができる。R⁴のうちの二価の不活性炭化水素基、R⁵及び R⁶については、それぞれ前記一般式 (I) における R¹、R²及び R³について説明したとおりである。この分子中には活性プロトン及びオニウム塩は有しないことが必要である。

【0017】

この一般式(II)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、例えば非環状三級アミン残基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物として、3-ジメチルアミノプロピル(トリエトキシ)シラン、3-ジメチルアミノプロピル(トリメトキシ)シラン、3-ジエチルアミノプロピル(トリエトキシ)シラン、3-ジエチルアミノプロピル(トリメトキシ)シラン、2-ジメチルアミノエチル(トリエトキシ)シラン、2-ジメチルアミノエチル(トリメトキシ)シラン、3-ジメチルアミノプロピル(ジエトキシ)メチルシラン、3-ジブチルアミノプロピル(トリエトキシ)シラン等を挙げることができるが、これらの中で、3-ジメチルアミノプロピル(トリエトキシ)シラン及び3-ジメチルアミノプロピル(トリメトキシ)シランが好適である。

10

また、環状三級アミン残基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物として、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリメトキシ)シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリメトキシ)シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリエトキシ)シラン、2-(1-ヘキサメチレンイミノ)エチル(トリエトキシ)シラン、2-(1-ヘキサメチレンイミノ)エチル(トリメトキシ)シラン、3-(1-ピロリジニル)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ピロリジニル)プロピル(トリメトキシ)シラン、3-(1-ヘプタメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ドデカメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(ジエトキシ)メチルシラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(ジエトキシ)エチルシラン、3-[10-(トリエトキシシリル)デシル]-4-オキサゾリン等が挙げることができるが、これらの中で、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン及び(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリメトキシ)シランを好ましく挙げることができる。特に、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シランが好適である。

20

更に、その他のヒドロカルビルオキシシラン化合物として、2-(トリメトキシシリルエチル)ピリジン、2-(トリエトキシシリルエチル)ピリジン、2-シアノエチルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

これらのヒドロカルビルオキシシラン化合物(II)は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いても良い。

30

【0018】

上記一般式(III)において、 A^3 のうちの一級アミン残基はアニリン残基等の芳香族アミン残基を包含し、また非環状二級アミン残基はN-(一置換)アニリン残基等のN-(一置換)芳香族アミン残基を包含する。更に、非環状三級アミン残基のオニウム塩は、N,N-(二置換)アニリン残基等のN,N-(二置換)芳香族アミン残基のオニウム塩を包含する。また、環状二級アミン残基や環状三級アミン残基の場合は、環の一部として(チオ)エーテルを含むことができる。 R^7 のうちの一価の不活性化炭化水素基、 R^8 及び R^9 については、それぞれ前記一般式(I)における R^1 、 R^2 及び R^3 について説明したとおりである。

【0019】

この一般式(III)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ヒドロキシメチルトリメトキシシラン、ヒドロキシメチルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、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トリエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリエトキシシラン、3-(N-メチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(N-メチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、オクタデシルジメチル(3-トリメチルシリルプロピル)アンモニウムクロリド、オクタデシルジメチル(3-トリエチルシリルプロピル)アンモニウムクロリド、シアノメチルトリ

40

50

メトキシシラン、シアノメチルトリエトキシシラン、スルホニルメチルトリメトキシシラン、スルホニルメチルトリエトキシシラン、スルフィニルメチルトリメトキシシラン及びスルフィニルメチルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

これらの内、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、2 -メルカプトエチルトリメトキシシラン、2 -メルカプトエチルトリエトキシシラン、3 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン及び3 -メルカプトプロピルトリエトキシシランが特に好ましい。

このヒドロカルビルオキシシラン化合物(III)は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いても良い。

【0020】

また、上記(4)のヒドロカルビルオキシシラン化合物は、上記一般式(IV)のヒドロカルビルオキシシラン化合物及び/又はその部分縮合物を用いることができる。尚、ここで部分縮合物とは一般式(I)に記載したのと同様である。

【0021】

一般式(IV)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、ビス(3 -トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2 -トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(3 -トリメトキシプロピル)テトラスルフィド、ビス(2 -トリメトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(3 -トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(2 -トリエトキシシリルエチル)トリスルフィド、ビス(3 -トリメトキシプロピル)トリスルフィド、ビス(2 -トリメトキシシリルエチル)トリスルフィド、ビス(3 -トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(2 -トリエトキシシリルエチル)ジスルフィド、ビス(3 -トリメトキシプロピル)ジスルフィド、ビス(2 -トリメトキシシリルエチル)ジスルフィド及びそれらの一種以上を含有する混合物が好適に挙げられる。上記の内、市販品としては、ビス(3 -トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(以下、TESPTという)を主成分とする商品名Si69(Degussa社製)が挙げられる。

【0022】

更に、上記(5)のヒドロカルビルオキシシラン化合物は、上記一般式(V)のヒドロカルビルオキシシラン化合物及び/又はその部分縮合物を用いることができる。尚、ここで部分縮合物とは一般式(I)に記載したのと同様であり、上記一般式(V)において、 R^{12} 及び R^{13} は、前述の一般式(I)における R^2 及び R^3 で説明したとおりである。

【0023】

この一般式(V)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ - n - プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ - n - ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ - sec - ブトキシシラン、テトラ - tert - ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、n - オクチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン等を挙げることができる。

このヒドロカルビルオキシシラン化合物(V)は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いても良い。

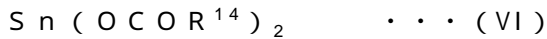
更に、上記一般式(I) ~ (V)のヒドロカルビルオキシシラン化合物の二種以上を組み合わせて用いても良い。

【0024】

次に、本発明の活性化シラン化合物の製造に用いられる有機金属化合物を説明する。この有機金属化合物は、下記(6) ~ (9)からなる群から一種以上選ばれる化合物であり、有機金属化合物を単独で用いても良いし、二種以上組み合わせても良い。

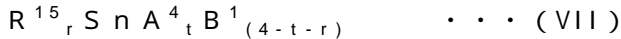
【 0 0 2 5 】

(6) 一般式 (VI) で表される酸化数 2 のスズのカルボン酸塩



[式中、 $R ^ { 1 4}$ は、炭素数 2 から 1 9 の炭化水素基であり、2 つの $O C O R ^ { 1 4}$ は同一でも異なっても良い。]

(7) 一般式 (VII) で表される酸化数 4 のスズの化合物



[式中、 r は 1 から 3 の整数、 t は 1 又は 2 の整数であり、かつ $t + r$ は 3 又は 4 の整数である。 $R ^ { 1 5}$ は炭素数 1 から 3 0 の脂肪族炭化水素基を示し、複数ある場合は同一でも異なってもよく、 $B ^ 1$ はヒドロキシル基又はハロゲンである。 $A ^ 4$ は、(a) 炭素数 2 から 3 0 のカルボキシル基、(b) 炭素数 5 から 3 0 の 1 , 3 - ジカルボニル含有基、(c) 炭素数 3 から 3 0 のヒドロカルビルオキシ基、及び (d) 炭素数 1 から 2 0 の炭化水素基及び / 又は炭素数 1 から 2 0 のヒドロカルビルオキシ基で合計三置換 (同一でも異なっても良い) されたシロキシ基から選ばれる基であり、 $A ^ 4$ が複数ある場合は同一でも異なっても良い。]

【 0 0 2 6 】

(8) 一般式 (VIII) で表される酸化数 4 のチタン化合物



[式中、 x は 2 又は 4 の整数である。 $A ^ 5$ は (a) 炭素数 2 から 3 0 のヒドロカルビルオキシ基、(b) 炭素数 1 から 3 0 のアルキル基及び / 又は炭素数 1 から 2 0 のヒドロカルビルオキシ基で合計三置換されたシロキシ基であり、 $A ^ 5$ が複数ある場合は同一でも異なっても良い。 $B ^ 2$ は、炭素数 5 から 3 0 の 1 , 3 - ジカルボニル含有基であり、 $B ^ 2$ が複数ある場合は同一でも異なっても良い。]

(9) 一般式 (IX) で表される酸化数 3 のアルミニウム化合物



[式中、 $R ^ { 1 6}$ は炭素数 1 ~ 3 0 の炭化水素基である。]

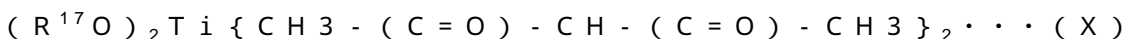
【 0 0 2 7 】

上記 (6) の一般式 (VI) で表される酸化数 2 のスズのカルボン酸塩としては、ビス (2 - エチルヘキサン酸) スズ、ジオレイン酸スズ及びジラウリン酸スズから一種以上選ばれる有機金属化合物であることが好ましい。

また、上記 (7) の一般式 (VII) で表される酸化数 4 のスズの化合物の内、(a) のスズのカルボン酸塩としては、四価のジヒドロカルビルスズのジカルボン酸塩 (ビス (ヒドロカルビルジカルボン酸) 塩を含む)、モノカルボン酸塩ヒドロキシドが、(b) 炭素数 5 から 3 0 の 1 , 3 - ジカルボニル含有基を有するものとしては、ビス (1 , 3 - ジケトネート) が、(c) 炭素数 3 から 3 0 のヒドロカルビルオキシ基を有するものとしては、アルコキシハライドが、(d) 炭素数 1 から 2 0 の炭化水素基及び / 又は炭素数 1 から 2 0 のヒドロカルビルオキシ基で合計三置換 (同一でも異なっても良い) されたシロキシ基を有するものとしては、アルコキシ (トリヒドロカルビルシロキシド)、アルコキシ (ジヒドロカルビルアルコキシシロキシド)、ビス (トリヒドロカルビルシロキシド)、ビス (ジヒドロカルビルアルコキシシロキシド) 等が好適に挙げられる。スズに結合した炭化水素基としては炭素数が 4 以上のものが望ましく、炭素数 4 から炭素数 8 のものがより好ましい。四価のジヒドロカルビルスズのジカルボン酸塩としては、ジブチルスズジラウレート及びジオクチルスズジラウレートが特に好ましい。

【 0 0 2 8 】

また、上記 (8) の一般式 (VIII) で表される酸化数 4 のチタン化合物としては、酸化数 4 のチタンのテトラアルコキシド又はテトラキス (トリヒドロカルビルオキシシロキシド)、あるいは下記一般式 (X) で表されるチタンキレート化合物等が挙げられる。



[式中、 $R ^ { 1 7} O$ は、炭素数 2 から 3 0 のヒドロカルビルオキシ基であり、同一でも異なっても良い。]

10

20

30

40

50

これらの内、チタニウム(IV)2-エチル-1,3-ヘキサジオリート又は一般式(X)のチタンキレート化合物の一例であるジイソプロポキシビス(アセチルアセトネート)チタンが特に好適に用いられる。

【0029】

更に、上記(9)の一般式(IX)で表される酸化数3のアルミニウム化合物としては、トリ-tert-ブトキシアルミニウム、トリ-sec-ブトキシアルミニウム等が挙げられる。これらの内、トリ-tert-ブトキシアルミニウム及びトリ-sec-ブトキシアルミニウムが特に好ましい。

【0030】

本発明の活性化シラン化合物の製造において用いられる有機溶媒は、ヒドロカルビルオキシシラン化合物及び有機金属化合物を溶解するものであれば良いが、シクロヘキサン等の炭化水素溶媒、エタノール、ブタノール、ペンタノール等のアルコール、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン等の環状又は鎖状エーテルが挙げられる。

これらの有機溶媒は、単独で用いても良いが、必要に応じ、二種類以上を組み合わせても用いても良い。また、ヒドロカルビルオキシシラン化合物及び有機金属化合物の種類によっては、水を必要量用いても良い。この水は、単体やアルコール等の溶液、炭化水素溶媒中の分散ミセル等の形態が好適に用いられるほか、必要ならば固体表面の吸着水や水和物の水和水等の、反応系中で水を放出し得る化合物が潜在的に含んだ水分も有効に用いることができる。従って吸着水を持つ固体や、水和物等、容易に水を放出することができる化合物を上記金属化合物と併用することも好ましい態様として挙げられる。

【0031】

上記のヒドロカルビルオキシシラン化合物及び有機金属化合物は、反応系に別々に投入しても、使用直前に混合して混合物として投入しても良いが、混合物の長期保存は金属化合物の分解を招くので好ましくない。

この有機金属化合物及び必要に応じ用いられる水の使用量は、有機金属化合物の金属及び水の、系内に存在するヒドロカルビルオキシシラン結合総量に対するモル比が、共に0.1以上になるように選定するのが好ましい。

また、ヒドロカルビルオキシシラン化合物と有機金属化合物との反応は窒素等の不活性ガス雰囲気下において20以上の温度で行うことが好ましく、通常、室温で行なわれる。但し、必要に応じ、30~120の範囲の加温下で行なっても良い。反応時間としては、30~300分程度で行うことが好ましい。

【0032】

以上のようにして製造された本発明の活性化シラン化合物は、ゴム成分100質量部に対してシリカ10~180質量部を含有することが好ましく、更にこのゴム組成物において、シリカに対して活性化シラン化合物1~20質量%、好ましくは1~15質量%、より好ましくは1~15質量%、更に好ましくは3~15質量%、特に好ましくは5~15質量%配合される。

【0033】

本発明のゴム組成物に用いられるシリカとしては特に制限はなく、従来ゴムの補強用充填材として慣用されているものの中から任意に選択して用いることができる。

このシリカとしては、例えば湿式シリカ(含水ケイ酸)、乾式シリカ(無水ケイ酸)等が挙げられるが、中でも破壊特性、耐摩耗性、低発熱性の改良効果が最も顕著である湿式シリカが好ましい。そして、シリカの窒素吸着比表面積(N₂SA、BET法による)は100~500m²/gであることが好ましい。好適な湿式シリカとしては、東ソー・シリカ(株)製のAQ、VN3、LP、NA等、Degussa社製のウルトラジルVN3(N₂SA:210m²/g)等が挙げられる。

上記のシリカを、ゴム成分100質量部に対して、10~180質量部配合することが、物性改良効果及び混練作業性等の観点から好ましい。

【0034】

本発明においては、所望により、物性等を改良する目的で、上記のシリカに加えて、更

10

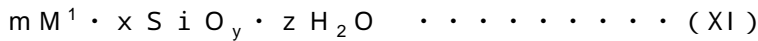
20

30

40

50

にカーボンブラック及び/又は下記一般式(XI)で表される無機フィラーを5~100質量部配合しても良い。



〔式中、M¹は、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム、及びジルコニウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、又はこれらの金属の炭酸塩から選ばれる少なくとも一種であり、m、x、y及びzは、それぞれ1~5の整数、0~10の整数、2~5の整数、及び0~10の整数である。尚、上記式において、x、zがともに0である場合には、該無機化合物はアルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物となる。〕

10

【0035】

上記のカーボンブラックとしては、例えばFEF、GPF、SRF、HAF、N339、IISAF、ISAF、SAF等が挙げられる。カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N₂SA、JIS K 6217-2:2001に準拠する)は20~160m²/gであることが好ましく、70~160m²/gであることがより好ましい。また、好ましくはジブチルフタレート吸油量(DBP、JIS K 6217-4:2001に準拠する)が80~170cm³/100gのカーボンブラックである。これらのカーボンブラックを用いることにより、諸物性、特に破壊特性の改良効果は大きくなる。好ましいカーボンブラックはHAF、N339、IISAF、ISAF、SAFである。

【0036】

上記一般式(XI)で表される無機フィラーとしては、-アルミナ、-アルミナ等のアルミナ(Al₂O₃)、ペーマイト、ダイアスポア等のアルミナー水和物(Al₂O₃・H₂O)、ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム[Al(OH)₃]、炭酸アルミニウム[Al₂(CO₃)₂]、水酸化マグネシウム[Mg(OH)₂]、酸化マグネシウム(MgO)、炭酸マグネシウム(MgCO₃)、タルク(3MgO・4SiO₂・H₂O)、アタパルジャイト(5MgO・8SiO₂・9H₂O)、チタン白(TiO₂)、チタン黒(TiO_{2n-1})、酸化カルシウム(CaO)、水酸化カルシウム[Ca(OH)₂]、酸化アルミニウムマグネシウム(MgO・Al₂O₃)、クレー(Al₂O₃・2SiO₂)、カオリン(Al₂O₃・2SiO₂・2H₂O)、パイロフィライト(Al₂O₃・4SiO₂・H₂O)、ベントナイト(Al₂O₃・4SiO₂・2H₂O)、ケイ酸アルミニウム(Al₂SiO₅、Al₄・3SiO₄・5H₂O等)、ケイ酸マグネシウム(Mg₂SiO₄、MgSiO₃等)、ケイ酸カルシウム(Ca₂・SiO₄等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム(Al₂O₃・CaO・2SiO₂等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム(CaMgSiO₄)、炭酸カルシウム(CaCO₃)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)、水酸化ジルコニウム[ZrO(OH)₂・nH₂O]、炭酸ジルコニウム[Zr(CO₃)₂]、各種ゼオライトのように電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩等が使用できる。これらの内、上記一般式(XI)中のM¹がアルミニウム金属、アルミニウムの酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、又はアルミニウムの炭酸塩から選ばれる無機フィラーが好ましく、水酸化アルミニウムが特に好ましい。

20

30

【0037】

本発明のゴム組成物のゴム成分に用いられるゴムとしては、従来から各種ゴム組成物に一般的に配合されている任意のゴム、例えば、天然ゴム(NR)、ポリイソプレンゴム(IR)、各種スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、各種ポリブタジエンゴム(BR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(NBR)、ブチルゴム等のジエン系ゴムやエチレン-プロピレン共重合体ゴム(EPR、EPDM)等を単独で又は任意のブレンドとして使用することができる。

40

【0038】

本発明のゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、通常ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えば加硫剤、加硫促進剤、プロセス油、老化防止剤、スコッチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸等を含有させることができる。

50

上記加硫剤としては、硫黄等が挙げられ、その使用量は、ゴム成分100質量部に対し、硫黄分として0.1～10.0質量部が好ましく、0.5～5.0質量部がより好ましい。

本発明で使用できる加硫促進剤は、特に限定されるものではないが、例えば、M(2-メルカプトベンゾチアゾール)、DM(ジベンゾチアジルスルフィド)、CZ(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)等のチアゾール系、あるいはDPG(ジフェニルグアニジン)等のグアニジン系の加硫促進剤等を挙げることができ、その使用量は、ゴム成分100質量部に対し、0.1～5.0質量部が好ましく、更に好ましくは0.2～3.0質量部である。

また、本発明のゴム組成物で使用できるプロセス油としては、例えばパラフィン系、ナフテン系、アロマチック系等を挙げることができる。引張強度、耐摩耗性を重視する用途にはアロマチック系が、ヒステリシスロス、低温特性を重視する用途にはナフテン系又はパラフィン系が用いられる。その使用量は、ゴム成分100質量部に対して、0～100質量部が好ましく、100質量部以下であれば加硫ゴムの引張強度、低発熱性が良好となる。

【0039】

本発明のゴム組成物は、パンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサー等の混練り機を用いて混練りすることによって得られ、成形加工後、加硫を行い、タイヤ用途として、例えばタイヤトレッド、アンダートレッド、サイドウォール、カーカスコーティングゴム、ベルトコーティングゴム、ビードフィラー、チェーファー、ビードコーティングゴム等の部材に用いることができる。

本発明の空気入りタイヤは、前述の本発明のゴム組成物を用いて通常の方法によって製造される。すなわち、必要に応じて、上記のように各種薬品を含有させた本発明のゴム組成物が未加硫の段階で各部材に加工され、タイヤ成形機上で通常の方法により貼り付け成形され、生タイヤが成形される。この生タイヤを加硫機中で加熱加圧して、タイヤが得られる。

このようにして得られた本発明の空気入りタイヤは、耐久性及び低発熱性等に優れている。

【実施例】

【0040】

次に、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、各例で得られたゴム組成物の未加硫ゴムのムーニー粘度及び加硫ゴム物性は、下記の方法に従って測定した。

(1) ムーニー粘度

JIS K 6300:2001に準拠し、130にてML1+4を測定した。

(2) 破壊特性

JIS K 6251:2004に準拠し、ダンベル状3号形試験片を用いて引張り試験を行い、切断時引張応力(TSb、単位:MPa)及び切断時伸び(Eb、単位:%)を測定した。測定値が大きい程、破壊特性が良好である。

(3) 耐摩耗性

JIS K 6264-2:2005改良ランボーン摩耗試験に準拠し、I(摩耗抵抗指数(%))を測定し、この数値を比較例1のデータを100として指数表示した。指数値が大きいほど、耐摩耗性が良好である。

(1) 低発熱性

上島製作所製、スペクトロメーター(動的粘弾性測定試験機)を用い、周波数52Hz、初期歪10%、測定温度60、動歪1%でtanを測定した。測定値が小さい程、低発熱性が良好である。

【0041】

製造例1

T E S P Tとジオレイン酸スズ（酸化数2）との反応生成物の調製

T E S P T { 商品名 S i 6 9 (Degussa社製)を用いた } とジオレイン酸スズ（酸化数2）との反応生成物を以下のようにして調製した。

窒素雰囲気下、300ミリリットルのコルベンに脱酸素したシクロヘキサン100ミリリットルを投入し、更にS i 6 9を0.05モル導入し、よく攪拌を行なった。この溶液に対しジオレイン酸スズ（酸化数2）0.05モルの窒素置換したシクロヘキサン50ミリリットル溶液を室温にてゆっくり滴下した後に15分攪拌を行なった。この溶液を50の湯浴を用いたエバポレーターを用いて30分かけて26.7hPaの減圧下で溶媒の留去を行なった。更に、この後1.33hPa以下に保持することにより完全に溶媒成分を除き、活性化シラン化合物を得た。

【0042】

製造例2

T E S P Tとジブチルジオレイン酸スズ（酸化数4）との反応生成物の調製

ジオレイン酸スズの代わりにジブチルジオレイン酸スズを用いた点以外は製造例1と同様の方法にて調製を行った。

製造例3

T E S P Tとチタニウム（IV）2-エチル-1,3-ヘキサジオリート（Sigma-Aldrich社製、酸化数4）との反応生成物の調製

ジオレイン酸スズの代わりにチタニウム（IV）2-エチル-1,3-ヘキサジオリート（Sigma-Aldrich社製）を用いた点以外は製造例1と同様の方法にて調製を行った。

【0043】

製造例4

3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシランとジブチルジオレイン酸スズ（酸化数4）との反応生成物の調製

T E S P Tの代わりに3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン（Gelest Inc. 製）0.01モル及び、n-オクチルトリエトキシシラン（東京化成工業株式会社製）0.04モルを用い、ジオレイン酸スズの代わりにジブチルジオレイン酸スズを用いた点以外は製造例1と同様の方法にて調製を行った。

製造例5

オクタンチオ酸S-3-（トリエトキシシリル）プロピルとジオレイン酸スズとの反応生成物の調製

T E S P Tの代わりにオクタンチオ酸S-3-（トリエトキシシリル）プロピル（General Electric 社製、商品名「NXTシラン」）を用いた点以外は製造例1と同様の方法にて調製を行った。

【0044】

実施例1～8及び比較例1～6

表1に示す配合処方に基づき、表2に示す配合処方により、実施例1～8及び比較例1～6のゴム組成物を調製した後、上記の試験方法によりムーニー粘度、切断時引張応力、切断時伸び、耐摩耗性及び低発熱性の試験を行った。その結果を表2に示す。

【0045】

10

20

30

40

【表 1】

表1

配合処方	質量部
SBR * 1	100
シリカ * 2	50
活性化シラン化合物 * 3	表2参照
シリカ分散剤 * 4	表2参照
アロマオイル	20
ステアリン酸	2
亜鉛華	3
老化防止剤 6C * 5	1
加硫促進剤 D * 6	0.4
加硫促進剤 NS * 7	1
硫黄	1.75

10

[注]

20

* 1 : JSR(株)製、SBR1500、スチレン含量 = 23.5 質量%、ビニル結合量 = 18%

* 2 : 東ソー・シリカ(株)製、湿式シリカ、商品名「ニブシルAQ」

* 3 : 製造例 1 ~ 5 記載の活性化シラン化合物及びシランカップリング剤 1 ~ 3 並びにスズ触媒 {ビス(2-エチルヘキサン酸)スズ(酸化数2)}

* 4 : n-オクチルトリエトキシシラン

* 5 : 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、大内新興化学工業製、商品名「ノクラック6C」

* 6 : 1,3-ジフェニルグアニジン、大内新興化学工業製、商品名「ノクセラード」

* 7 : N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、大内新興化学工業製、商品名「ノクセラードNS」

30

【 0 0 4 6 】

【表2】

表2

実施例・比較例番号	実施例								比較例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6
シランカップリング剤1 *A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-
シランカップリング剤2 *B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-
シランカップリング剤3 *C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7	-	-
製造例1記載の活性化シラン化合物	5	2.5	1.5	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
製造例2記載の活性化シラン化合物	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
製造例3記載の活性化シラン化合物	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-
製造例4記載の活性化シラン化合物	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-
製造例5記載の活性化シラン化合物	-	-	-	-	-	-	-	7	-	-	-	-	-	-
ビス(2-エチルヘキサン酸)スズ(酸化数2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-
シリカ分散剤 (表1参照)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5
評価結果														
ムーニー粘度 (ML1+4: 130°C)	60	63	80	100	64	64	64	46	110	65	68	52	105	62
切断時引張応力 [TSb(MPa)]	23.5	22.7	22	20.5	23	23.6	29.7	25.7	19.5	22.5	23	25.2	20.5	20
切断時伸び [Eb(%)]	515	490	480	460	551	551	508	508	435	475	489	513	440	515
耐摩耗性 (指数)	130	125	118	115	126	126	124	126	100	125	120	123	102	105
低発熱性 (tan δ)	0.10	0.11	0.12	0.13	0.11	0.10	0.10	0.11	0.16	0.13	0.12	0.12	0.15	0.15

【注】

* A : T E S P T (商品名 S i 6 9 (Degussa社製)

* B : オクタンチオ酸 S - 3 - (トリエトキシシリル) プロピル (General Electric 社製、商品名 : N X T シラン)

* C : 3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン (Gelest Inc . 製) / n - オクチルトリエトキシシラン (東京化成工業株式会社製) = 2 0 / 8 0 (モル比) 混合物

【 0 0 4 7 】

表 2 から分かるように、本発明のゴム組成物 (実施例 1 ~ 8) は、比較例 1 のゴム組成物に比べて、破壊特性、耐摩耗性及び低発熱性が改良された。更に、ムーニー粘度が低く良好な作業性を示した。

また、実施例 1 ~ 8 と、比較例 1 ~ 6 とを比較すれば明らかなく、本発明の活性化シラン化合物は、従来のシランカップリング剤対比、配合量の削減が可能となった。

10

【 0 0 4 8 】

実施例 9 ~ 1 6 及び比較例 7 ~ 1 2

実施例 1 ~ 8 及び比較例 1 ~ 6 のゴム組成物をそれぞれタイヤサイズ 1 8 5 / 6 0 R 1 4 の乗用車用ラジアルタイヤのトレッドに配設し、実施例 9 ~ 1 6 及び比較例 7 ~ 1 2 の 1 4 種類のタイヤを試作し、耐摩耗性及び低発熱性を評価した。実施例 9、13 ~ 16 のタイヤは、比較例 8 ~ 12 のタイヤと比較して、耐摩耗性及び低発熱性の双方とも良好であった。

また、実施例 9 ~ 16 のタイヤは、比較例 7 と比較して、いずれも耐摩耗性及び低発熱性の双方とも良好であった。

20

【 0 0 4 9 】

本発明によれば、シリカ及びカーボンブラックとの相互作用を高め、破壊特性、耐摩耗性、低発熱性を向上させることにより、配合量を削減し得る活性化シラン化合物、それをシランカップリング剤として配合してなるゴム組成物、及び該ゴム組成物を用いてなる耐久性及び低発熱性等に優れる空気入りタイヤを提供することができる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 5 0 】

本発明の活性化シラン化合物は、シリカ及びカーボンブラックとの相互作用を高め、破壊特性、耐摩耗性、低発熱性を向上させるので、各種ゴム組成物、特にシリカ配合ゴム組成物に好適に配合される。そして、それらのゴム組成物は、乗用車用ラジアルタイヤ、軽自動車用ラジアルタイヤ、軽トラック用ラジアルタイヤ、トラック・バス用ラジアルタイヤ及び建設車両用タイヤ等のトレッド、サイドウォール、各種ケース部材等に好適に用いられる。また、各種工業用ゴム製品、例えば、ベルトコンベア、ホース、ゴム堰、免震ゴム等にも好適に用いられる。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 7 F	7/28	(2006.01)	C 0 7 F	7/28	G
C 0 7 F	7/02	(2006.01)	C 0 7 F	7/02	C
C 0 7 F	7/18	(2006.01)	C 0 7 F	7/18	Q

審査官 藤原 浩子

- (56)参考文献 特開2005 - 247923 (JP, A)
 特開平11 - 302348 (JP, A)
 特開昭60 - 090258 (JP, A)
 特開昭58 - 149912 (JP, A)
 特開昭51 - 146426 (JP, A)
 特開昭49 - 031765 (JP, A)
 特開平10 - 067887 (JP, A)
 特開平11 - 181161 (JP, A)
 特開平10 - 182885 (JP, A)
 特開2000 - 086905 (JP, A)
 国際公開第03/048216 (WO, A1)
 特開2002 - 036831 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 7 / 0 0 - 2 1 / 0 2
 C 0 8 K 3 / 3 6
 C 0 8 K 3 / 0 4
 C 0 8 K 5 / 5 4 1
 C 0 7 F 7 / 1 8
 C 0 7 F 7 / 2 2
 C 0 7 F 7 / 2 8
 B 6 0 C 1 / 0 0
 CA / REGISTRY (STN)