

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6510191号  
(P6510191)

(45) 発行日 令和1年5月8日(2019.5.8)

(24) 登録日 平成31年4月12日(2019.4.12)

(51) Int.Cl.		F I
<b>CO8L 71/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 71/02
<b>CO8K 3/36</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 3/36
<b>CO8K 5/548</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 5/548
<b>CO8K 5/17</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 5/17
<b>CO8K 5/09</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 5/09

請求項の数 16 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-139192 (P2014-139192)  
 (22) 出願日 平成26年7月4日(2014.7.4)  
 (65) 公開番号 特開2016-17100 (P2016-17100A)  
 (43) 公開日 平成28年2月1日(2016.2.1)  
 審査請求日 平成29年3月31日(2017.3.31)

(73) 特許権者 000003506  
 第一工業製薬株式会社  
 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地  
 (73) 特許権者 000108993  
 株式会社大阪ソーダ  
 大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号  
 (74) 代理人 110000338  
 特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK  
 (72) 発明者 鍵政 俊夫  
 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 第一工業製薬株式会社内  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 充填材用組成物、充填材および充填材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

湿式シリカ、ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルおよび硫黄含有シランカップリング剤を含有し、

上記湿式シリカ100重量部に対し、上記硫黄含有シランカップリング剤1~20重量部を含有し、

上記湿式シリカ100重量部に対し、上記ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステル0.001~5重量部を含有することを特徴とする充填材用組成物。

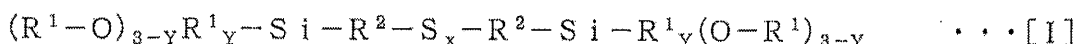
【請求項2】

上記湿式シリカは、湿式シリカスラリーであることを特徴とする請求項1に記載の充填材用組成物。 10

【請求項3】

上記硫黄含有シランカップリング剤は、下記式[I]で表される硫黄含有シランカップリング剤および下記式[II]で表される硫黄含有シランカップリング剤からなる群より選択される少なくとも1つであることを特徴とする請求項1または2に記載の充填材用組成物。

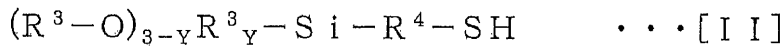
【化1】



(式中、R<sup>1</sup>はそれぞれ独立して炭素数1~18の一価の炭化水素基、R<sup>2</sup>は炭素数1 20

～ 9 の二価の炭化水素基、 $x$  は 2 ～ 6、 $Y$  は 0、1、または 2 の整数である。)

【化 2】



(式中、 $R^3$  はそれぞれ独立して炭素数 1 ～ 18 の一価の炭化水素基、 $R^4$  は炭素数 1 ～ 9 の二価の炭化水素基、 $Y$  は 0、1、または 2 の整数である。)

【請求項 4】

上記ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルの上記 HLB 値が、5 ～ 10 であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載の充填材用組成物。

【請求項 5】

上記湿式シリカの上記 BET 比表面積が、 $50 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$  であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項に記載の充填材用組成物。

【請求項 6】

更に、塩基性物質および酸性物質からなる群より選択される少なくとも 1 つを含有することを特徴とする請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載の充填材用組成物。

【請求項 7】

上記塩基性物質は、ヒドロキシル基を含有していてもよい炭素数 1 ～ 24 のアルキル基を有する、モノアルキルアミン、ジアルキルアミンおよびトリアルキルアミンからなる群より選択される少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 6 に記載の充填材用組成物。

【請求項 8】

上記酸性物質は、炭素数 1 ～ 18 である、(ポリ)カルボン酸およびヒドロキシ酸からなる群から選択される少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の充填材用組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 の何れか 1 項に記載の充填材用組成物の製造方法であって、

上記湿式シリカ、ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルおよび硫黄含有シランカップリング剤を、 $10 \sim 120$  にて 10 分間～ 24 時間混合することを特徴とする製造方法。

【請求項 10】

上記混合は、 $\text{pH} 4 \sim 10$  の条件下で行われることを特徴とする請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 ～ 8 の何れか 1 項に記載の充填材用組成物より得られたことを特徴とする充填材。

【請求項 12】

湿式シリカ、ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルおよび硫黄含有シランカップリング剤を含む充填材であって、

上記湿式シリカ 100 重量部に対し、上記硫黄含有シランカップリング剤 1 ～ 20 重量部を含有し、

上記湿式シリカ 100 重量部に対し、上記ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステル 0.001 ～ 5 重量部を含有することを特徴とする充填材。

【請求項 13】

上記充填材を溶剤抽出にかけたときの上記硫黄含有シランカップリング剤の抽出量が、上記充填材の 2 重量% 以下であることを特徴とする請求項 11 または 12 に記載の充填材。

【請求項 14】

請求項 1 ～ 8 の何れか 1 項に記載の充填材用組成物を乾燥させる乾燥工程を含むことを特徴とする充填材の製造方法。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

上記乾燥工程は、スプレードライ法によって上記充填材用組成物を乾燥させる工程を含むことを特徴とする請求項 1 4 に記載の充填材の製造方法。

【請求項 1 6】

上記乾燥工程にて得られた乾燥産物を、80 ~ 200 にて10分間~24時間加熱する加熱工程を含むことを特徴とする請求項 1 4 または 1 5 に記載の充填材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、充填材用組成物、充填材および充填材の製造方法に関し、特に、特定の組成を有する充填材用組成物、充填材および充填材の製造方法を含むものである。

10

【背景技術】

【0002】

近年、環境意識の高まりから、低燃費性および制動性に優れた、いわゆる低燃費タイヤが普及しつつある。一般的に低燃費タイヤには、シリカとシランカップリング剤とが配合されており、これらによってゴムの発熱性を低減することによって、低燃費化が図られている。また、省資源化の観点から、低燃費性を維持しつつ、かつ、タイヤの耐摩耗性を向上させた上で、タイヤに使用されるゴムの量を低減する事が望まれており、耐摩耗性向上のために、タイヤにおけるシリカおよびシランカップリング剤の配合量が増加しつつある。

【0003】

20

タイヤ工業では一般的に、ゴム中へシリカとシランカップリング剤とをそれぞれ配合し、ゴムの混練作業中にシリカとシランカップリング剤とを反応させる、いわゆるインテグラルブレンド法が採用されている。インテグラルブレンド法では、シランカップリング剤がシリカと反応すると、アルコールが生成される。このアルコールは大気中へと放出されるため、作業環境の悪化やVOC (Volatile Organic Compound) の増加が引き起こされるという問題が存在する。更に、インテグラルブレンド法では、シリカとシランカップリング剤との反応時間を十分に得るために、混練時間を長くする、あるいは、多段練りを行う必要が生じる。この場合、製品の生産性が低下するという問題が存在する。

【0004】

上記の問題を解決すべく、様々な手法が提案されている。

30

【0005】

例えば、(i) シランカップリング剤のアルコキシ基を長鎖アルコール類にする技術(特許文献1参照)、(ii) 化学変性を施したシリカの製造する技術(特許文献2参照)および(iii) 硫黄含有シランカップリング剤、水、アルコール、塩基性物質からなる処理液をシリカへ付与し、シリカに対して表面処理を行う技術(特許文献3参照)、などが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2005-35889号公報(2005年2月10日公開)

40

【特許文献2】特表2003-531215号公報(2003年10月21日公開)

【特許文献3】特開2011-63690号公報(2011年3月31日公開)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上述のような従来技術は、作業環境の悪化およびVOCを抑制しつつ、かつ、生産性良く高性能な充填材を作製できないという問題点を有している。

【0008】

例えば、特許文献1に記載の技術では、生成されるアルコールを沸点が高いアルコールにすることによって、VOCの抑制は達成できるが、生産性の問題については改善が望め

50

ない。

【 0 0 0 9 】

特許文献 2 に記載の技術では、過酷な条件下（具体的には、pH 2.5 以下）で化学変性処理を行い、当該化学変性処理の後で中和処理を行う必要があることから、複数の製造工程が必要であり、生産性や経済性の面で問題がある。

【 0 0 1 0 】

特許文献 3 に記載の技術では、シリカ粒子の凝集体の内部にまでシランカップリング剤が浸透せず、シリカ粒子の凝集体の表面のみがシランカップリング剤によって処理され、シリカ粒子の凝集体の全体を均一にシランカップリング剤によって処理することが難しいという問題がある。

10

【 0 0 1 1 】

本発明は、上記の問題点に鑑みなされたものであって、その目的は、作業環境の悪化および VOC を抑制しつつ、かつ、生産性良く高性能な充填材を作製するための充填材用組成物、充填材および充填材の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルが存在下において、湿式シリカを硫黄含有シランカップリング剤にて表面処理することにより、効率よく湿式シリカと硫黄含有シランカップリング剤とを反応させることができ（換言すれば、未反応の硫黄含有シランカップリング剤の量を低減させることができ）、その結果、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

20

【 0 0 1 3 】

本発明の充填材用組成物は、上記課題を解決するために、湿式シリカ、ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルおよび硫黄含有シランカップリング剤を含有することを特徴としている。

【 0 0 1 4 】

本発明の充填材用組成物では、上記湿式シリカは、湿式シリカスラリーであることが好ましい。

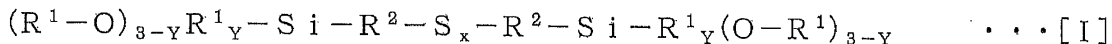
【 0 0 1 5 】

本発明の充填材用組成物では、上記硫黄含有シランカップリング剤は、下記式 [ I ] で表される硫黄含有シランカップリング剤および下記式 [ I I ] で表される硫黄含有シランカップリング剤からなる群より選択される少なくとも 1 つであることが好ましい。つまり、

30

【 0 0 1 6 】

【化 1】



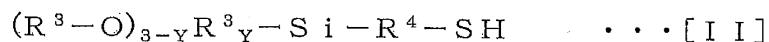
【 0 0 1 7 】

（式中、 $R^1$  はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 18 の一価の炭化水素基、 $R^2$  は炭素数 1 ~ 9 の二価の炭化水素基、 $x$  は 2 ~ 6、 $Y$  は 0、1、または 2 の整数である。）

40

【 0 0 1 8 】

【化 2】



【 0 0 1 9 】

（式中、 $R^3$  はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 18 の一価の炭化水素基、 $R^4$  は炭素数 1 ~ 9 の二価の炭化水素基、 $Y$  は 0、1、または 2 の整数である。）

本発明の充填材用組成物は、上記湿式シリカ 100 重量部に対し、上記硫黄含有シランカップリング剤 1 ~ 20 重量部を含有することが好ましい。

【 0 0 2 0 】

本発明の充填材用組成物では、上記ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルの HLB

50

値が、5 ~ 10 であることが好ましい。

【0021】

本発明の充填材用組成物は、上記湿式シリカ100重量部に対し、上記ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステル0.001 ~ 5重量部を含有することが好ましい。

【0022】

本発明の充填材用組成物では、上記湿式シリカのBET比表面積が、50 ~ 300 m<sup>2</sup> / gであることが好ましい。

【0023】

本発明の充填材用組成物は、更に、塩基性物質および酸性物質からなる群より選択される少なくとも1つを含有することが好ましい。

10

【0024】

本発明の充填材用組成物では、上記塩基性物質は、ヒドロキシル基を含有していてもよい炭素数1 ~ 24のアルキル基を有する、モノアルキルアミン、ジアルキルアミンおよびトリアルキルアミンからなる群より選択される少なくとも1つであることが好ましい。

【0025】

本発明の充填材用組成物では、上記酸性物質は、炭素数1 ~ 18である、(ポリ)カルボン酸およびヒドロキシ酸からなる群から選択される少なくとも1つであることが好ましい。

【0026】

本発明の製造方法は、上記課題を解決するために、本発明の充填材用組成物の製造方法であって、上記湿式シリカ、ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルおよび硫黄含有シランカップリング剤を、10 ~ 120 にて10分間 ~ 24時間混合することを特徴としている。

20

【0027】

本発明の製造方法では、上記混合は、pH 4 ~ 10の条件下で行われることが好ましい。

【0028】

本発明の充填材は、上記課題を解決するために、本発明の充填材用組成物より得られたものであることを特徴としている。

【0029】

本発明の充填材は、上記課題を解決するために、湿式シリカ、ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルおよび硫黄含有シランカップリング剤を含む充填材であって、上記湿式シリカ100重量部に対し、上記硫黄含有シランカップリング剤1 ~ 20重量部を含有し、上記湿式シリカ100重量部に対し、上記ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステル0.001 ~ 5重量部を含有することを特徴としている。

30

【0030】

本発明の充填材は、上記充填材を溶剤抽出にかけたときの上記硫黄含有シランカップリング剤の抽出量が、上記充填材の2重量%以下であることが好ましい。

【0031】

本発明の充填材の製造方法は、上記課題を解決するために、本発明の充填材用組成物を乾燥させる乾燥工程を含むことを特徴としている。

40

【0032】

本発明の充填材の製造方法では、上記乾燥工程は、スプレードライ法によって上記充填材用組成物を乾燥させる工程を含むことが好ましい。

【0033】

本発明の充填材の製造方法は、上記乾燥工程にて得られた乾燥産物を、80 ~ 200 にて10分間 ~ 24時間加熱する加熱工程を含むことが好ましい。

【発明の効果】

【0034】

本発明によれば、作業環境の悪化およびVOCを抑制しつつ、かつ、生産性良く高性能

50

な充填材を作製できるという効果を奏する。

【発明を実施するための形態】

【0035】

本発明の一実施形態について以下に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明は、以下に説明する各構成に限定されるものではなく、特許請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態や実施例にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態や実施例についても本発明の技術的範囲に含まれる。また、本明細書中に記載された学術文献及び特許文献の全てが、本明細書中において参考文献として援用される。なお、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上（Aを含みかつAより大きい）B以下（Bを含みかつBより小さい）」を意味する。

10

【0036】

〔1. 充填材用組成物〕

本発明の充填材用組成物は、湿式シリカ、ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルおよび硫黄含有シランカップリング剤を含有するものであればよく、その他の具体的な構成および用途については特に限定されない。

【0037】

上記充填材用組成物により得られる充填材は、様々な用途に利用でき、特に限定されないが、例えば、ゴム、樹脂、塗料または封止材などの組成物に対して添加して使用され得る。

20

【0038】

上記充填材用組成物によれば、ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステル存在下にて、湿式シリカと硫黄含有シランカップリング剤とを効率よく反応させることができる。これにより、得られる充填材では、シリカ表面に、均一に硫黄含有シランカップリング剤を結合させることができる。

【0039】

より具体的には、本充填材用組成物から充填材を作製する場合、充填材用組成物に含まれる湿式シリカと硫黄含有シランカップリング剤とが反応するが、ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルが存在することにより、シリカ粒子の凝集体の表面のみならず凝集体の内部にまで硫黄含有シランカップリング剤が入り込み、シリカと硫黄含有シランカップリング剤とが結合する。つまり、上記ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルは、充填材用組成物中で湿式シリカおよび硫黄含有シランカップリング剤をより均一に分散させるための乳化剤として機能する。

30

【0040】

均一かつ大量に硫黄含有シランカップリング剤が結合したシリカ粒子の凝集体は、充填材としての優れた機能を有する。例えば、当該シリカ粒子の凝集体とゴムとを混ぜ合わせれば、低燃費性および耐摩耗性が向上したタイヤを実現できる。

【0041】

上記充填材用組成物から得られる充填材は、様々な組成物（例えば、ゴム組成物など）と混練して使用し得るが、本充填材は、事前に湿式シリカと硫黄含有シランカップリング剤とが均一に反応しているため、混練中のアルコールの発生を防止または低減できる。これにより、作業環境の改善や、VOCの抑制を実現できるという効果を奏する。

40

【0042】

また、本充填材を使用する場合、湿式シリカと硫黄含有シランカップリング剤とを混練中に反応させる必要がないため、混練時間の短縮や多段混練を省略することができる。これにより、本充填材を利用する製品（例えば、タイヤなど）の製造工程を簡略化できるため、製品の生産性を向上させ得る。

【0043】

以下に、本実施の形態の充填材用組成物に含まれる各構成について説明する。

【0044】

50

## 〔 1 - 1 . 湿式シリカ 〕

本充填材用組成物に使用し得る湿式シリカは、公知の湿式シリカを好適に利用でき、その具体的な構成等は特に限定されない。例えば、湿式法（沈降法、ゲル法など）によって作製された湿式シリカを好適に用いることができる。

## 【 0 0 4 5 〕

乾式法によって作製された乾式シリカと比較して、湿式法によって作製された湿式シリカは、表面に活性な水酸基（シラノール）が多くシランカップリング剤を多数反応させる事が可能であり、また低コストであるという特徴点を有している。それ故に、本充填材用組成物の成分として湿式シリカを用いれば、乾式シリカを用いた場合と比較して、シランカップリング剤による製品の改質効果がより高く、湿式シリカが安価である為に製品のコストを低減可能であるという利点がある。

10

## 【 0 0 4 6 〕

湿式シリカのBET比表面積は、特に限定されないが、 $50 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましく、 $80 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることがより好ましく、 $100 \sim 180 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることがより好ましく、 $120 \sim 165 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが特に好ましい。BET比表面積が上記範囲であれば、本充填材用組成物から作製される充填材の性能を向上させ得る。例えば、本充填材用組成物から作製された充填材とゴム組成物とを混ぜ合わせれば、ゴムの粘度上昇を抑えることができ、充填材とゴムとを、より均一に混練できる。また、ゴムの耐摩耗性を向上させ得る。

## 【 0 0 4 7 〕

20

なお、BET比表面積は、島津製作所社製のトライスターII3020測定装置を用い、当該装置に添付されるプロトコールにしたがって測定することができる。

## 【 0 0 4 8 〕

上記湿式シリカの形態は特に限定されないが、例えば、湿式シリカスラリーであることが好ましい。なお、本明細書において「湿式シリカスラリー」とは、湿式シリカが溶媒中に分散している状態を意図する。換言すれば、本充填材用組成物は、上述した溶媒中に、湿式シリカ、ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルおよび硫黄含有シランカップリング剤が分散しているものであってもよい。

## 【 0 0 4 9 〕

上記構成であれば、充填材用組成物中で湿式シリカおよび硫黄含有シランカップリング剤をより均一に分散させ得る。また、上記構成であれば、充填材を作製する工程において充填材用組成物に高温の加熱処理を施したとしても、充填材用組成物の温度が必要以上に上昇することを防ぐことができる。充填材用組成物の温度が必要以上に上昇しなければ、充填材用組成物中の構成（例えば、湿式シリカ、ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステル、硫黄含有シランカップリング剤など）や、作製された充填材が熱分解することを防ぐことができる。その結果、充填材用組成物と略同じ組成を有する充填材を作製することができ、充填材の品質管理を容易にすることができる。

30

## 【 0 0 5 0 〕

湿式シリカを分散させる溶媒としては、特に限定されないが、水、アセトンなどのケトン類、エタノールなどのアルコール類およびTHFなどのエーテル類を挙げることができる。これらの溶媒の中では、水が好ましい。上記溶媒として水を用いれば、後述するポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルを併用することによって、当該溶媒中に湿式シリカおよび硫黄含有シランカップリング剤をより容易に均一に分散させることができ、また、湿式シリカと硫黄含有シランカップリング剤との反応を促進することができる事からも好ましい。

40

## 【 0 0 5 1 〕

上記湿式シリカスラリーは、湿式シリカを作製するときに得られる半製品の状態の湿式シリカスラリーであってもよいし、製品である湿式シリカを作製した後で、当該湿式シリカを溶媒に分散させて得られる湿式シリカスラリーであってもよい。

## 【 0 0 5 2 〕

50

湿式シリカスラリー中の固形分（湿式シリカ）の濃度は、特に限定されないが、湿式シリカスラリーに対して、5～50重量%であることが好ましく、5～40重量%であることがより好ましく、5～35重量%であることが更に好ましく、8～30重量%であることが更に好ましく、10～17重量%であることが特に好ましい。湿式シリカスラリー中の固形分（湿式シリカ）の濃度が上記範囲内であれば、本充填材用組成物中で湿式シリカおよび硫黄含有シランカップリング剤をより均一に分散させ得るとともに、充填材用組成物中で湿式シリカおよび硫黄含有シランカップリング剤をより容易に混合できる。

【0053】

〔1-2. ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステル〕

本発明に使用し得るポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルは、公知のものや市販品を利用でき、特に限定されない。例えば、周知の方法にしたがって、不飽和脂肪酸にエチレンオキシドを付加重合して得られたものを使用できる。

10

【0054】

上記ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルは、炭素数12～26の不飽和脂肪酸にエチレンオキシドを付加重合することによって得られるものであることが好ましく、炭素数14～24の不飽和脂肪酸にエチレンオキシドを付加重合することによって得られるものであることがより好ましく、炭素数16～20の不飽和脂肪酸にエチレンオキシドを付加重合することによって得られるものであることがさらに好ましく、炭素数18の不飽和脂肪酸にエチレンオキシドを付加重合することによって得られるものであることが特に好ましい。上記構成であれば、湿式シリカと硫黄含有シランカップリング剤とをより効率良く反応させることができる。

20

【0055】

上記不飽和脂肪酸内に含まれている不飽和結合の数は、特に限定されず、1個であってもよいし、2個であってもよいし、3個であってもよいし、4個であってもよいし、5個以上であってもよい。

【0056】

上記不飽和脂肪酸内に含まれている不飽和結合の種類は、特に限定されず、二重結合であってもよいし、三重結合であってもよい。湿式シリカと硫黄含有シランカップリング剤とをより効率良く反応させるという観点および低コストにて充填材を作製するという観点からは、二重結合であることがより好ましいといえる。

30

【0057】

より具体的に、上記ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルは、パルミトレイン酸、オレイン酸、バクセン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸、アラキドン酸、またはネルボン酸に、エチレンオキシドを付加重合することによって得られるものであってもよい。

【0058】

また、上記ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルは、上述した脂肪酸を複数種類含む混合物にエチレンオキシドを付加重合することによって得られるものであってもよい。

【0059】

上記ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルのHLB (hydrophile lipophile balance) 値は、特に限定されないが、5～10であることが好ましく、6～10であることがより好ましく、7～9であることが特に好ましい。なお、本発明において、HLB値は、グリフィンの式に基づいて算出されるHLB値である。グリフィンの式は、界面活性剤の親水基の式量と分子量を元に定義されるものであり、「 $HLB値 = 20 \times \frac{\text{親水部の式量}}{\text{分子量}}$ 」の式により算出されるものである。上記構成であれば、湿式シリカと硫黄含有シランカップリング剤とをより効率良く反応させることができる。

40

【0060】

充填材用組成物中に含まれるポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルの量は、特に限定されないが、例えば、湿式シリカ100重量部に対して、0.001～5重量部であることが好ましく、0.001～4重量部であることがより好ましく、0.001～3重量

50



部であることがより好ましく、0.002～2.5重量部であることがより好ましく、0.005～2重量部であることがより好ましく、0.01～1.8重量部であることが特に好ましい。

【0061】

上記範囲内であれば、本充填材用組成物中で湿式シリカおよび硫黄含有シランカップリング剤をより均一に分散させることができる。また、当該充填材用組成物から製造される充填材中に残存するポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルを少なくすることができる。その結果、残存するポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルが充填材、または、充填材を含む製品（例えば、ゴム製品）に及ぼす様々な影響を、最小限に抑えることができる。さらに、使用するポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルを少なくでき、低コストにて高性能な充填材を作製できる。

10

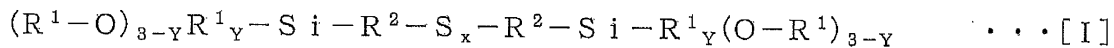
【0062】

〔1-3. 硫黄含有シランカップリング剤〕

本発明に使用し得る硫黄含有シランカップリング剤の具体的な構造は、特に限定されず、公知の硫黄含有シランカップリング剤を用いることができる。例えば、下記式〔I〕で表される硫黄含有シランカップリング剤および下記式〔II〕で表される硫黄含有シランカップリング剤からなる群より選択される少なくとも1つであることが好ましい。つまり；

【0063】

【化3】



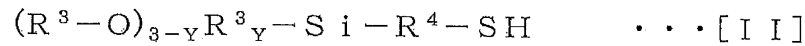
20

【0064】

（式中、 $R^1$  はそれぞれ独立して炭素数1～18の一価の炭化水素基、 $R^2$  は炭素数1～9の二価の炭化水素基、 $x$  は2～6、 $Y$  は0、1、または2の整数である。）

【0065】

【化4】



【0066】

（式中、 $R^3$  はそれぞれ独立して炭素数1～18の一価の炭化水素基、 $R^4$  は炭素数1～9の二価の炭化水素基、 $Y$  は0、1、または2の整数である。）

30

【0067】

$R^1$  および  $R^3$  の炭素数は、1～12がより好ましく、1～8がさらに好ましく、1～4が特に好ましい。当該構成であれば、湿式シリカと硫黄含有シランカップリング剤とをより効率良く反応させることができる。

【0068】

上記  $x$  は、2～6がより好ましく、2～4が特に好ましい。その理由は、当該構成であれば、硫黄含有シランカップリング剤とゴムとの反応性を担保しながら、ゴムのスコーチ性を抑制することができるからである。

【0069】

上記  $Y$  は、0または1が特に好ましい。その理由は、当該構成であれば、硫黄含有シランカップリング剤が、シラノールとの反応点を複数持つので、より多くのシラノールと反応することができるからである。

40

【0070】

このような硫黄含有シランカップリング剤の例としては、ビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィド、ビス(トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(ジエトキシメチルシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(ジエトキシメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、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

50

エトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランおよび3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどが例示されるが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0071】

充填材用組成物中に含まれる硫黄含有シランカップリング剤の量は、特に限定されないが、湿式シリカ100重量部に対して、1~20重量部であることが好ましく、1~18重量部であることがより好ましく、2~18重量部であることがより好ましく、3~15重量部であることがより好ましく、4~15重量部であることが特に好ましい。上記構成であれば、単位重量あたりの湿式シリカに対して、効率よく、多くの硫黄含有シランカップリング剤を結合させることができる。また、高性能な充填材を実現できる。例えば、当該充填材とゴムとを混合した場合、ゴムのスコーチや粘弾性特性を向上させ得る。

10

【0072】

〔1-4. その他の成分〕

本充填材用組成物は、上述した湿式シリカ、ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルおよび硫黄含有シランカップリング剤の他に、他の成分を含んでもよい。

【0073】

例えば、塩基性物質および酸性物質からなる群より選択される少なくとも1つを含有していてもよい。

【0074】

塩基性物質や酸性物質を含むことにより、硫黄含有シランカップリング剤の加水分解が促進され、湿式シリカと硫黄含有シランカップリング剤との反応がより進行するという効果がある。

20

【0075】

上記塩基性物質の具体的な構成は、特に限定されないが、炭素数1~24であるアルキル基を有する、モノアルキルアミン、ジアルキルアミンおよびトリアルキルアミンからなる群より選択される少なくとも1つを挙げることができる。この場合、上記アルキル基には、ヒドロキシル基が結合していてもよい。なお、アルキル基に結合しているヒドロキシル基の数は特に限定されず、1個であってもよいし、複数個であってもよい。

【0076】

上述した塩基性物質に由来する効果をより高くするという観点から、上記塩基性物質の具体的な構成は、炭素数2~24であるアルキル基を有する、モノアルキルアミン、ジアルキルアミンおよびトリアルキルアミンからなる群より選択される少なくとも1つであることが好ましく、炭素数4~24であるアルキル基を有する、ジアルキルアミンおよびトリアルキルアミンからなる群より選択される少なくとも1つであることが特に好ましい。更に、上記アルキル基には、ヒドロキシル基が結合していることが、より好ましい(換言すれば、上記塩基性物質は、ヒドロキシル基を有するアミン類であることが、より好ましい)。

30

【0077】

このような塩基性物質の例としては、メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジオクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルエタノールアミン、エチルエタノールアミン、ブチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジブチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、ブチルジエタノールアミンおよびアミノエチルエタノールアミンなどが例示されるが、本発明は、これらに限定されるものではない。

40

【0078】

上記酸性物質の具体的な構成は、特に限定されないが、炭素数が1~18である、(ポリ)カルボン酸およびヒドロキシ酸からなる群より選択される少なくとも1つを挙げることができる。

50

## 【0079】

上述した酸性物質に由来する効果をより高くするという観点から、上記酸性物質の具体的な構成は、炭素数1～12である、(ポリ)カルボン酸およびヒドロキシ酸からなる群より選択される少なくとも1つであることが好ましく、炭素数2～12である、(ポリ)カルボン酸およびヒドロキシ酸からなる群より選択される少なくとも1つであることがより好ましく、炭素数3～8である、(ポリ)カルボン酸およびヒドロキシ酸からなる群より選択される少なくとも1つであることが特に好ましい。

## 【0080】

また、上記酸性物質は、分子内に、炭素間の二重結合を含んでいてもよい。酸性物質が分子内に二重結合を含んでいれば、酸性物質が加硫反応に関与する事により、ブルームやブリード等を抑制し得るため好ましい。

10

## 【0081】

このような酸性物質の例としては、酢酸、酪酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、リンゴ酸、クエン酸、コハク酸、酒石酸、乳酸、フマル酸およびマレイン酸などが例示されるが、本発明は、これらに限定されるものではない。

## 【0082】

本充填材用組成物中に含まれる塩基性物質および酸性物質の各々の量は、特に限定されないが、湿式シリカ100重量部に対して、0.1～5重量部であることが好ましく、0.1～3重量部であることがより好ましく、0.3～2重量部であることがより好ましく、0.5～2重量部であることが特に好ましい。上記構成であれば、上述した塩基性物質に由来する効果および上述した酸性物質に由来する効果を、より高くすることができる。

20

## 【0083】

本充填材用組成物は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、上述した成分以外に、更に別の成分を含んでいてもよい。例えば、カーボンブラック、炭酸カルシウムなどの充填材、加工油、ワックス、老化防止剤、スコーチ防止剤、粘着付与剤、ステアリン酸、ポリオキシエチレン飽和脂肪酸エステル、亜鉛華、加工助剤、加硫促進剤および加硫剤等を含んでいてもよい。

## 【0084】

本充填材用組成物中に含まれる上記別の配合剤の量は、特に限定されないが、湿式シリカ100重量部に対して、1～30重量部であってもよいし、1～15重量部であってもよい。

30

## 【0085】

## 〔2. 充填材用組成物の製造方法〕

本発明に係る充填材用組成物の製造方法は、湿式シリカ(例えば、湿式シリカスラリー)、ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルおよび硫黄含有シランカップリング剤が十分に分散される方法であれば、特に限定されることはない。

## 【0086】

また、本製造方法は、湿式シリカ(例えば、湿式シリカスラリー)、ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルおよび硫黄含有シランカップリング剤に加えて、必要であれば上述したその他の成分が十分に分散される方法であってもよい。

40

## 【0087】

なお、本製造方法では、適宜、市販の攪拌装置が用いられ得る。

## 【0088】

本製造方法においては、混合の温度条件としては、特に限定されないが、0～120であることが好ましく、10～120であることがより好ましく、20～105であることがより好ましく、20～95であることが特に好ましい。上記混合温度であれば、充填材用組成物中の成分、および、充填材が熱分解することを防ぐことができる。その結果、本実施の形態の充填材の組成を、充填材用組成物の組成を反映した組成にすることができる。

## 【0089】

50

本製造方法においては、混合時間としては、特に限定されないが、5分間～24時間であることが好ましく、10分間～24時間であることがより好ましく、30分間～4時間であることがより好ましく、1～24時間であることが特に好ましい。

【0090】

本製造方法においては、pH4～10の条件下で混合することが好ましい。また、上記pHは、4～9であることがより好ましく、4～7であることが特に好ましい。上記のpH4～10の条件であれば、充填材の製造において、pHの調節に用いる酸または塩基の量を少なくできる。更に、硫黄含有シランカップリング剤などが、混合する際に容器の壁面などに付着することを防止できる。

【0091】

〔3. 充填材〕

本発明に係る充填材は、上述した充填材用組成物より得られるものであればよく、その他の具体的な構成等は特に限定されない。

【0092】

例えば、本充填材は、湿式シリカ、ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルおよび硫黄含有シランカップリング剤を含む充填材であって、湿式シリカ100重量部に対し、硫黄含有シランカップリング剤1～20重量部を含有し、湿式シリカ100重量部に対し、ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステル0.001～5重量部を含有する充填材であり得る。また、上記充填材は、湿式シリカ、ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステル、および、硫黄含有シランカップリング剤によって形成されている充填材であって、上記湿式シリカ100重量部に対し、上記硫黄含有シランカップリング剤1～20重量部が結合しており、上記湿式シリカ100重量部に対し、上記ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステル0.001～5重量部を含有する充填材とも換言できる。

【0093】

本充填材では、湿式シリカ100重量部に対し、硫黄含有シランカップリング剤を、1～18重量部含有するものであってもよく、2～18重量部含有するものであってもよく、3～15重量部含有するものであってもよく、4～15重量部含有するものであってもよい。

【0094】

また、本充填材では、湿式シリカ100重量部に対し、ポリオキシエチレン不飽和脂肪酸エステルを、0.001～5重量部含有するものであってもよく、0.001～4重量部含有するものであってもよく、0.001～3重量部含有するものであってもよく、0.002～2.5重量部含有するものであってもよく、0.005～2重量部含有するものであってもよく、0.01～1.8重量部含有するものであってもよい。

【0095】

一般的に、充填材を溶剤抽出にかけると、未反応の硫黄含有シランカップリング剤が、充填材から抽出される。抽出された硫黄含有シランカップリング剤の量によって、湿式シリカと硫黄含有シランカップリング剤との反応効率を知ることができる。つまり、抽出された硫黄含有シランカップリング剤の量が少ないほど、湿式シリカと硫黄含有シランカップリング剤との反応効率が高いと判定でき、好ましい充填材であるといえる。

【0096】

上述した充填材用組成物は、湿式シリカと硫黄含有シランカップリング剤とを、効率良く反応させることができる。それ故に、本充填材では、抽出される硫黄含有シランカップリング剤の量が少ない。

【0097】

具体的に、本充填材を溶剤抽出にかけたときの硫黄含有シランカップリング剤の抽出量は、充填材の2重量%以下であることが好ましく、充填材の1重量%以下であることがより好ましい。さらには、充填材の0.9重量%以下、充填材の0.8重量%以下、充填材の0.7重量%以下、充填材の0.6重量%以下、充填材の0.5重量%以下、充填材の0.4重量%以下、充填材の0.3重量%以下、充填材の0.2重量%以下および充填材

10

20

30

40

50

の0.1重量%以下の順で、より好ましい。

【0098】

溶剤抽出に用いる溶剤としては、硫黄含有シランカップリング剤を溶解させることができ、かつ、硫黄含有シランカップリング剤と反応しない溶剤が用いられ得る。このような溶剤の例としては、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルムなどが挙げられるが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0099】

以下に、抽出量の算出方法の一例を説明する。

【0100】

充填材を作製した翌日（充填材を作製してから、約16時間後）に、充填材について、溶剤抽出試験を行う。

【0101】

まず、充填材10.0gをガラス容器内に秤量し、当該ガラス容器へ50mlのメチルエチルケトンを添加する。そして、500rpmで10分間、ガラス容器内の充填材とメチルエチルケトンとを撈拌する。

【0102】

次いで、充填材を含むメチルエチルケトンを減圧濾過して、充填材が除去された濾液を取得する。更に、充填材を含む濾過残渣を5mlのメチルエチルケトンで5回リンスし、当該リンスに用いたメチルエチルケトンを回収する。

【0103】

上記濾液と、上記回収したリンスに用いたメチルエチルケトンとを混ぜ合わせた後、当該混合液を、20mmHg減圧下、70℃にて衡量となるまで減圧濃縮する。そして、減圧濃縮後に回収された抽出物（換言すれば、未反応の硫黄含有シランカップリング剤）の重量を測定する。

【0104】

そして、抽出量を、充填材10.0gに対する、抽出物の重量の割合として求める。

【0105】

〔4. 充填材の製造方法〕

本発明に係る充填材の製造方法は、上述した充填材用組成物を用いて、上述した充填材を作製するための方法である。本充填材の製造方法は、乾燥工程を含み、必要であれば更に加熱工程を含んでもよい。以下に、各工程について説明する。

【0106】

〔4-1. 乾燥工程〕

乾燥工程は、上記充填材用組成物を、高温にて、所定の時間反応させる工程であればよく、その他の構成は限定されない。当該乾燥工程において、湿式シリカと硫黄含有シランカップリング剤とが反応して、シリカ粒子の凝集体の表面のみならず内部にまでも、均一、かつ、大量に硫黄含有シランカップリング剤が結合する。従って、乾燥工程は反応工程として考えてもよい。

【0107】

乾燥工程に用いる具体的な乾燥方法としては、特に限定されないが、棚段乾燥、ドラムドライヤー、ロータリーキルン、真空加熱乾燥機およびスプレードライヤー（スプレードライ法）などを挙げることができる。これらの乾燥方法の中では、スプレードライヤー（スプレードライ法）が好ましい。その理由は、スプレードライヤー（スプレードライ法）であれば、シリカ同士の凝集を抑制しつつ、シランカップリング剤でシリカ表面を被覆する事が可能となるからである。

【0108】

なお、乾燥方法としてスプレードライヤー（スプレードライ法）を採用する場合、噴霧方式は、特に限定されず、ノズル方式であってもよいし、遠心噴霧方式であってもよい。

【0109】

10

20

30

40

50

乾燥温度（例えば、乾燥用の熱風の温度）としては、特に限定されないが、60 ~ 1000 であることが好ましく、100 ~ 800 であることがより好ましい。乾燥温度は、200 ~ 900 であってもよい。この場合、乾燥直後の充填材の温度は、80 ~ 200 に調整され得る。上述した乾燥温度であれば、充填材を十分に乾燥させることができる、また、充填材用組成物中の成分および充填材が熱分解することを防ぐことができる。

【0110】

乾燥時間としては、特に限定されないが、乾燥時間としては1秒間~24時間であることが好ましく、1秒間~8時間であることがより好ましい。

【0111】

〔4-2.加熱工程〕

本実施の形態の充填材の製造方法は、乾燥工程にて得られた乾燥産物を加熱する加熱工程を含んでいてもよい。加熱工程に用いる具体的な加熱方法としては、特に限定されないが、市販のオープンなどを挙げることができる。

【0112】

加熱温度（例えば、オープン内の温度）および加熱時間としては、特に限定されないが、乾燥工程にて得られた乾燥産物を、80 ~ 200 にて10分間~24時間加熱することが好ましく、80 ~ 180 にて10分間~12時間加熱することがより好ましく、100 ~ 160 にて30分間~8時間がさらに好ましく、150 にて6時間加熱することが特に好ましい。上述した加熱温度および加熱時間であれば、充填材を十分に乾燥させることができるのみならず、充填材用組成物中の成分、および、充填材が熱分解することを防ぐことができる。

【実施例】

【0113】

以下に、本発明の実施例および比較例について説明する。但し、本発明は、その要旨を逸脱しない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0114】

<実施例1.充填材1の製造>

Tokusil 233 (OSC製、BET比表面積 $120\text{ m}^2/\text{g}$ )を15重量%含む水分散された湿式シリカスラリー2kgに、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル(商品名: H-3549A (第一工業製薬株式会社製)、HLB値: 8) 0.9g (湿式シリカ100重量部に対し、0.3重量部)と、硫黄含有シランカップリング剤(ダイソー株式会社製カプラス2B) 45g (湿式シリカ100重量部に対し、15重量部)と、を添加した。そして、当該混合溶液を、室温(約23)にて24時間攪拌した。なお、当該混合溶液のpHは6であった。

【0115】

続いて、日本ビュッヒ製スプレードライヤーにより、上記混合溶液を、熱風温度200の条件下にて乾燥させて粉体を得た。

【0116】

更に、得られた粉体を150のオープンにて6時間乾燥させて、充填材1を得た。

【0117】

<実施例2.充填材2の製造>

Tokusil 233 (OSC製、BET比表面積 $120\text{ m}^2/\text{g}$ )を10重量%含む水分散された湿式シリカスラリー2kgに、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル(商品名: H-3549A (第一工業製薬株式会社製)、HLB値: 8) 0.4g (湿式シリカ100重量部に対し、0.2重量部)と、硫黄含有シランカップリング剤(ダイソー株式会社製カプラス2B) 20g (湿式シリカ100重量部に対し、10重量部)と、3gの90%DL乳酸(株式会社武蔵野化学研究所製)と、を添加した。そして、当該混合溶液を、室温(約23)にて24時間攪拌した。なお、当該混合溶液のpHは4であった。

。

10

20

30

40

50

## 【0118】

続いて、日本ビュッヒ製スプレードライヤーにより、上記混合溶液を、熱風温度200の条件下にて乾燥させて粉体を得た。

## 【0119】

更に、得られた粉体を、150のオーブンにて6時間乾燥させて、充填材2を得た。

## 【0120】

<実施例3．充填材3の製造>

Tokusil233 (OSC製、BET比表面積 $120\text{ m}^2/\text{g}$ )を10重量%含む水分散された湿式シリカスラリー2kgに、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル(商品名:H-3549A(第一工業製薬株式会社製)、HLB値:8)0.02g(湿式シリカ100重量部に対し、0.01重量部)と、硫黄含有シランカップリング剤(ダイソー株式会社製カプラス2B)8g(湿式シリカ100重量部に対し、4重量部)と、を添加した。そして、当該混合溶液を、室温(約23)にて24時間攪拌した。なお、当該混合溶液のpHは6であった。

10

## 【0121】

続いて、日本ビュッヒ製スプレードライヤーにより、上記混合溶液を、熱風温度200の条件下にて乾燥させて粉体を得た。

## 【0122】

更に、得られた粉体を、150のオーブンにて6時間乾燥させて、充填材3を得た。

## 【0123】

<実施例4．充填材4の製造>

TokusilUSG-L (OSC製、BET比表面積 $150\text{ m}^2/\text{g}$ )を15重量%含む水分散された湿式シリカスラリー2kgに、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル(商品名:H-3549A(第一工業製薬株式会社製)、HLB値:8)0.9g(湿式シリカ100重量部に対し、0.3重量部)と、硫黄含有シランカップリング剤(ダイソー株式会社製カプラス2B)45g(湿式シリカ100重量部に対し、15重量部)と、を添加した。そして、当該混合溶液を、室温(約23)にて24時間攪拌した。なお、当該混合溶液のpHは7であった。

20

## 【0124】

続いて、日本ビュッヒ製スプレードライヤーにより、上記混合溶液を、熱風温度200の条件下にて乾燥させて粉体を得た。

30

## 【0125】

更に、得られた粉体を150のオーブンにて6時間乾燥させて、充填材4を得た。

## 【0126】

<実施例5．充填材5の製造>

Tokusil255EG (OSC製、BET比表面積 $165\text{ m}^2/\text{g}$ )を10重量%含む水分散された湿式シリカスラリー2kgに、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル(商品名:H-3549A(第一工業製薬株式会社製)、HLB値:8)0.4g(湿式シリカ100重量部に対し、0.2重量部)と、硫黄含有シランカップリング剤(ダイソー株式会社製カプラス2B)20g(湿式シリカ100重量部に対し、10重量部)と、を添加した。そして、当該混合溶液を、60にて4時間攪拌した。なお、当該混合溶液のpHは5であった。

40

## 【0127】

続いて、日本ビュッヒ製スプレードライヤーにより、上記混合溶液を、熱風温度200の条件下にて乾燥させて粉体を得た。

## 【0128】

更に、得られた粉体を150のオーブンにて6時間乾燥させて、充填材5を得た。

## 【0129】

<実施例6．充填材6の製造>

Tokusil233 (OSC製、BET比表面積 $120\text{ m}^2/\text{g}$ )を17重量%含む

50

水分散された湿式シリカスラリー 8 kg に、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル（商品名：H-3549A（第一工業製薬株式会社製）、HLB値：8）10 g（湿式シリカ100重量部に対し、0.74重量部）と、硫黄含有シランカップリング剤（ダイソー株式会社製カプラス2B）200 g（湿式シリカ100重量部に対し、14.7重量部）と、を添加した。そして、当該混合溶液を、40 にて1時間攪拌した。なお、当該混合溶液のpHは6であった。

【0130】

続いて、自製のスプレードライヤーにより、上記混合溶液を、熱風温度900 の条件下にて乾燥させて粉体を得、当該粉体を充填材6とした。

【0131】

<実施例7．充填材7の製造>

Tokusil233（OSC製、BET比表面積120m<sup>2</sup>/g）を15重量%含む水分散された湿式シリカスラリー2kgに、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル（商品名：H-3549C（第一工業製薬株式会社製）、HLB値：7）0.9g（湿式シリカ100重量部に対し、0.3重量部）と、硫黄含有シランカップリング剤（ダイソー株式会社製カプラス2B）45g（湿式シリカ100重量部に対し、15重量部）と、を添加した。そして、当該混合溶液を、室温（約23）にて24時間攪拌した。なお、当該混合溶液のpHは6であった。

【0132】

続いて、日本ビュッヒ製スプレードライヤーにより、上記混合溶液を、熱風温度200 の条件下にて乾燥させて粉体を得た。

【0133】

更に、得られた粉体を150 のオープンにて6時間乾燥させて、充填材7を得た。

【0134】

<実施例8．充填材8の製造>

Tokusil233（OSC製、BET比表面積120m<sup>2</sup>/g）を15重量%含む水分散された湿式シリカスラリー2kgに、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル（商品名：H-3549B（第一工業製薬株式会社製）、HLB値：9）0.9g（湿式シリカ100重量部に対し、0.3重量部）と、硫黄含有シランカップリング剤（ダイソー株式会社製カプラス2B）45g（湿式シリカ100重量部に対し、15重量部）と、を添加した。そして、当該混合溶液を、室温（約23）にて24時間攪拌した。なお、当該混合溶液のpHは6であった。

【0135】

続いて、日本ビュッヒ製スプレードライヤーにより、上記混合溶液を、熱風温度200 の条件下にて乾燥させて粉体を得た。

【0136】

更に、得られた粉体を150 のオープンにて6時間乾燥させて、充填材8を得た。

【0137】

<実施例9．充填材9の製造>

TokusilUSG-L（OSC製、BET比表面積150m<sup>2</sup>/g）を15重量%含む水分散された湿式シリカスラリー4kgに、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル（商品名：H-3549A（第一工業製薬株式会社製）、HLB値：8）9g（湿式シリカ100重量部に対し、1.5重量部）と、硫黄含有シランカップリング剤（ダイソー株式会社製カプラス4）90g（湿式シリカ100重量部に対し、15重量部）と、を添加した。そして、当該混合溶液を、40 にて1時間攪拌した。なお、当該混合溶液のpHは7であった。

【0138】

続いて、自製のスプレードライヤーにより、上記混合溶液を、熱風温度1000 の条件下にて乾燥させて粉体を得、当該粉体を充填材9とした。

【0139】

10

20

30

40

50



< 比較例 1 . 充填材 1 0 の製造 >

カワタ製作所製スーパーミキサーピッコロに 2 0 0 g の Tokusil 2 3 3 ( O S C 製、 B E T 比表面積 1 2 0 m<sup>2</sup> / g ) を仕込み、 1 0 0 0 r p m で攪拌しながら 1 g の 9 0 % D L 乳酸 ( 株式会社武蔵野化学研究所製 ) を添加して、更に 1 5 分間攪拌した。

【 0 1 4 0 】

次いで、 1 0 0 0 r p m で攪拌しながら、 3 0 g の硫黄含有シランカップリング剤 ( ダイソー株式会社製カプラス 4 ) を添加し、 4 5 分間攪拌して充填材 1 0 を得た。

【 0 1 4 1 】

< 比較例 2 . 充填材 1 1 の製造 >

Tokusil 2 3 3 ( O S C 製、 B E T 比表面積 1 2 0 m<sup>2</sup> / g ) を 1 5 重量 % 含む水分散された湿式シリカスラリー 2 k g に、乳化剤として N S ソープ ( 花王ケミカル製 ) 0 . 9 g と、硫黄含有シランカップリング剤 ( ダイソー株式会社製カプラス 2 B ) 4 5 g と、を添加して、攪拌した。

【 0 1 4 2 】

1 時間攪拌した後で攪拌を停止すると、硫黄含有シランカップリング剤が分離してスラリーの表面へ浮き出ており、湿式シリカスラリー中に硫黄含有シランカップリング剤を分散させることが、全くできなかった。それ故に、混合溶液の乾燥は、行わなかった。

【 0 1 4 3 】

< 比較例 3 . 充填材 1 2 の製造 >

Tokusil 2 3 3 ( O S C 製、 B E T 比表面積 1 2 0 m<sup>2</sup> / g ) を 1 5 重量 % 含む水分散された湿式シリカスラリー 2 k g に、ポリオキシエチレンステアリン酸エステル ( 商品名 : H - 3 5 4 9 S ( 第一工業製薬株式会社製 ) 、 H L B 値 : 8 ) 0 . 9 g と、硫黄含有シランカップリング剤 ( ダイソー株式会社製カプラス 2 B ) 4 5 g と、を添加した。そして、当該混合溶液を、室温 ( 約 2 3 ) にて 2 4 時間攪拌した。なお、当該混合溶液の p H は 6 であった。

【 0 1 4 4 】

2 4 時間攪拌した後で攪拌を停止すると、硫黄含有シランカップリング剤が分離してスラリーの表面へ浮き出ており、湿式シリカスラリー中に硫黄含有シランカップリング剤を分散させることが、全くできなかった。それ故に、混合溶液の乾燥は、行わなかった。

【 0 1 4 5 】

< 溶剤抽出試験 >

充填材には、湿式シリカと硫黄含有シランカップリング剤との反応産物の他に、未反応の硫黄含有シランカップリング剤が含まれている。

【 0 1 4 6 】

充填材中の未反応の硫黄含有シランカップリング剤が少なければ少ないほど、湿式シリカと硫黄含有シランカップリング剤との反応が良好に進行したことを示している。

【 0 1 4 7 】

このような充填材は、様々な構成 ( 例えば、ゴム、樹脂、塗料または封止材など ) との相性 ( 例えば、相溶性、分散性、または、混練性など ) が良く、様々な構成と組み合わせたときに、優れた効果を発揮することができる。例えば、このような充填材とゴムとを混ぜ合わせれば、低燃費性および耐摩耗性が向上したタイヤを実現することができる。

【 0 1 4 8 】

充填材中に含まれる未反応の硫黄含有シランカップリング剤は有機溶剤によって抽出されるので、抽出に用いた有機溶剤を解析すれば、充填材中に含まれる未反応の硫黄含有シランカップリング剤の量を測定することができる。

【 0 1 4 9 】

そこで、充填材を作製した翌日 ( 約 1 6 時間後 ) に、上述した充填材について、溶剤抽出試験を行った。溶剤抽出試験は、具体的に以下の手順にて行った。

【 0 1 5 0 】

まず、充填材 1 0 . 0 g をガラス容器内に秤量し、当該ガラス容器へ 5 0 m l のメチル

10

20

30

40

50

エチルケトンを添加した。そして、マグネティックスターラーを用いて、500rpmで10分間、ガラス容器内の充填材とメチルエチルケトンとを撈拌した。

【0151】

次いで、充填材を含むメチルエチルケトン減圧濾過して、充填材が除去された濾液を取得した。更に、充填材を含む濾過残渣を5mLのメチルエチルケトンで5回リンスし、当該リンスに用いたメチルエチルケトンを回収した。

【0152】

上記濾液と、上記回収したリンスに用いたメチルエチルケトンとを混ぜ合わせた後、当該混合液を、ロータリーエバポレーターにて、20mmHg減圧下、70℃にて衡量となるまで減圧濃縮した。そして、減圧濃縮後に回収された抽出物（換言すれば、未反応の硫黄含有シランカップリング剤）の重量を測定した。

10

【0153】

そして、抽出量（％）は、充填材10.0gに対する、抽出物の重量の割合として求めた。

【0154】

以下の表1および表2に、試験結果を示す。

【0155】

表1および表2に示すように、実施例の充填材は抽出量が少なく、湿式シリカと硫黄含有シランカップリング剤とが良好に反応していること（換言すれば、未反応の硫黄含有シランカップリング剤が少ないこと）が明らかになった。このことは、実施例の充填材は、充填材として好適であることを示している。

20

【0156】

【表1】

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
抽出量（％）	0.4	0.3	0.1	0.6	0.3	0.3	0.5	0.2	0.4

【0157】

【表2】

	比較例		
	1	2	3
抽出量（％）	5.8	試験せず	試験せず

30

【産業上の利用可能性】

【0158】

本発明は、材料の性質を改変させるための充填材を利用する分野に広く利用することができる。例えば、本発明は、ゴム工業分野（例えば、タイヤの製造）などに利用することができる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 1 B 33/18 (2006.01)		C 0 1 B 33/18
C 0 9 C 3/08 (2006.01)		C 0 9 C 3/08
C 0 9 C 3/10 (2006.01)		C 0 9 C 3/10

- (72)発明者 井 崎 奈穂子  
京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 第一工業製薬株式会社内
- (72)発明者 中村 正吉  
大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号 ダイソー株式会社内
- (72)発明者 市野 智之  
大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号 ダイソー株式会社内
- (72)発明者 藤谷 涼太  
大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号 ダイソー株式会社内

審査官 大 わき 弘子

- (56)参考文献 特表2003-510208(JP,A)  
特表2003-531215(JP,A)  
特開2010-059272(JP,A)  
特開2014-031419(JP,A)  
国際公開第2014/098155(WO,A1)  
特開2013-095806(JP,A)  
国際公開第2011/013513(WO,A1)  
国際公開第2016/002654(WO,A1)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 7 1 / 0 2  
C 0 1 B 3 3 / 1 8  
C 0 8 K 3 / 3 6  
C 0 8 K 5 / 0 9  
C 0 8 K 5 / 1 7  
C 0 8 K 5 / 5 4 8  
C 0 9 C 3 / 0 8  
C 0 9 C 3 / 1 0