

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4450149号
(P4450149)

(45) 発行日 平成22年4月14日(2010.4.14)

(24) 登録日 平成22年2月5日(2010.2.5)

(51) Int.Cl.		F I	
C07F 7/18 (2006.01)		C O 7 F	7/18 W
C08K 5/548 (2006.01)		C O 8 K	5/548
C08L 21/00 (2006.01)		C O 8 L	21/00

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2002-180441 (P2002-180441)	(73) 特許権者	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成14年6月20日(2002.6.20)	(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司
(65) 公開番号	特開2004-18511 (P2004-18511A)	(74) 代理人	100114513 弁理士 重松 沙織
(43) 公開日	平成16年1月22日(2004.1.22)	(74) 代理人	100120721 弁理士 小林 克成
審査請求日	平成16年8月26日(2004.8.26)	(72) 発明者	柳澤 秀好 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子 材料技術研究所内

最終頁に続く

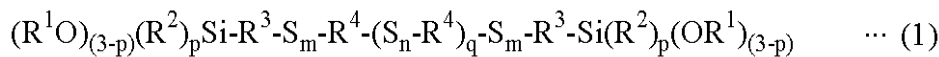
(54) 【発明の名称】 有機珪素化合物、その製造方法、及びゴム用配合剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記平均組成式(1)

【化1】



(式中、R¹及びR²はそれぞれ炭素数1～4の一価炭化水素基、R³及びR⁴はそれぞれ炭素数1～15の二価炭化水素基、mは1、nは平均で2～3の正数、pは0、1又は2、qは1、2又は3を示す。)

で表される有機珪素化合物。

【請求項2】

下記一般式(2)



(式中、R¹及びR²はそれぞれ炭素数1～4の一価炭化水素基、R³及びR⁴はそれぞれ炭素数1～15の二価炭化水素基、mは1、pは0、1又は2、Xはハロゲン原子を示す。)

で表される末端ハロゲン基含有有機珪素化合物と、下記一般式(3)



(式中、Mはアルカリ金属、rは平均で1～3の正数を示す。)

で表される無水硫化アルカリ金属又は無水多硫化アルカリ金属と、必要により下記一般式

(4)

X - R⁴ - X

・・・(4)

(式中、R⁴、Xは上記と同様の意味を示す。)

で表されるハロゲン含有化合物及びノ又は硫黄とを反応させることを特徴とする請求項1記載の有機珪素化合物の製造方法。

【請求項3】

請求項1記載の有機珪素化合物を含んでなるゴム用配合剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、分子内両末端にオルガノオキシシリル基を持ち、分子内中央部にポリスルフィド基を持ち、更にそれらがモノスルフィド基或いはポリスルフィド基を含んだ二価炭化水素基で連結された新規な有機珪素化合物並びにその製造方法、更にその有機珪素化合物を含有したゴム用配合剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来から、アルコキシシリル基とポリスルフィド基を分子内に含む化合物は知られている。これらの化合物は、シリカ、水酸化アルミニウム、タルク、クレー等の無機材料と熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴム等の有機材料との界面結合剤や無機基材へのゴムの接着改良剤、プライマー組成物等に应用されている。

【0003】

また、各種ゴムにシリカを配合したゴム組成物も知られており、例えば低発熱性で耐摩耗性などに優れたタイヤトレッド用ゴム組成物として使用されている。このような組成物に対しては、アルコキシシリル基とポリスルフィド基を分子内に含む化合物、例えば、bis-トリエトキシシリルプロピルテトラスルフィドやbis-トリエトキシシリルプロピルジスルフィド等が有効であることは従来より知られている。しかし、これらの化合物を使用しても、まだ引張強度、反発弾性や低発熱性を更に改良したいという要求特性に対しては充分でなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、特にシリカ配合加硫性ゴム組成物の特性、例えば低発熱性や反発弾性などの特性を改良するための新規な有機珪素化合物、その製造方法及びそれを用いたゴム用配合剤を提供することを目的とする。

【0005】

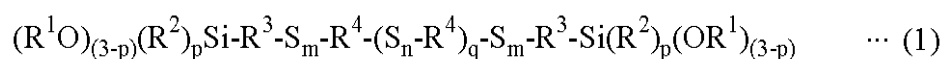
【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは、シリカ配合加硫性ゴム組成物の加硫物性を改良し得る新規なゴム用配合剤を開発することを課題として研究を進めた。その結果、下記方法で得られる下記平均組成式(1)で表される有機珪素化合物が、有機無機複合材料用の配合剤やフィラー処理剤として有用な化合物であり、特にゴム用配合剤として有用であることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0006】

従って、本発明は、第1に、下記平均組成式(1)

【化2】



(式中、R¹及びR²はそれぞれ炭素数1～4の一価炭化水素基、R³及びR⁴はそれぞれ炭素数1～15の二価炭化水素基、mは1、nは平均で2～3の正数、pは0, 1又は2、qは1, 2又は3を示す。)

で表される有機珪素化合物を提供する。

【0007】

10

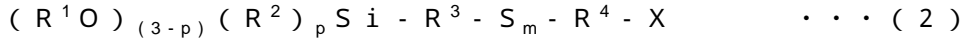
20

30

40

50

また、本発明は、第 2 に、下記一般式 (2)



(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ炭素数 1 ~ 4 の一価炭化水素基、 R^3 及び R^4 はそれぞれ炭素数 1 ~ 15 の二価炭化水素基、 m は 1、 p は 0, 1 又は 2、 X はハロゲン原子を示す。)

で表される末端ハロゲン基含有有機珪素化合物と、下記一般式 (3)



(式中、 M はアルカリ金属、 r は平均で 1 ~ 3 の正数を示す。)

で表される無水硫化アルカリ金属又は無水多硫化アルカリ金属と、必要により下記一般式 (4)



(式中、 R^4 、 X は上記と同様の意味を示す。)

で表されるハロゲン含有化合物及び / 又は硫黄とを反応させることを特徴とする上記平均組成式 (1) の有機珪素化合物の製造方法を提供する。

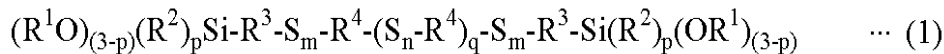
【 0 0 0 8 】

更に、本発明は、上記平均組成式 (1) の有機珪素化合物を含んでなるゴム用配合剤を提供する。この場合、この有機珪素化合物単独であっても、粉体との混合物であっても、他の配合剤との混合物であってもよい。粉体との混合物とした場合は、この有機珪素化合物 (A) と、少なくとも 1 種の粉体 (B) との重量比が (A) / (B) = 7 0 / 3 0 ~ 5 / 9 5 の割合であることが好ましい。

【 0 0 0 9 】

以下、本発明について更に詳しく説明すると、本発明の有機珪素化合物は上述したように下記平均組成式 (1) で表されるものである。

【 化 3 】



【 0 0 1 0 】

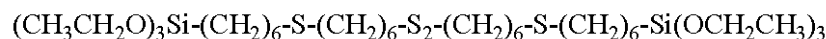
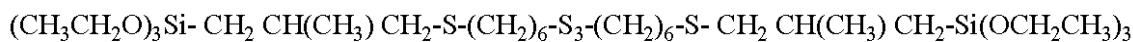
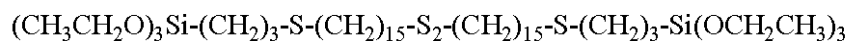
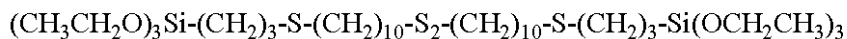
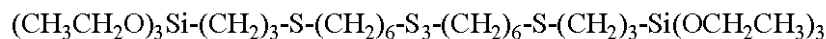
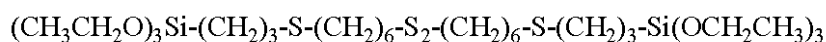
上記式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ炭素数 1 ~ 4 の一価炭化水素基を示し、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基等のアルキル基、アリル基、メタリル基等のアルケニル基などが挙げられ、 R^3 及び R^4 はそれぞれ炭素数 1 ~ 15 の二価炭化水素基を示し、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、 n -ブチレン基、 i -ブチレン基、ヘキシレン基、デシレン基、フェニレン基、メチルフェニルエチレン基等のアルキレン基、アリーレン基、これらが結合した基などが挙げられ、 m は 1、 n は平均で 2 ~ 3 の正数、 p は 0, 1 又は 2、 q は 1, 2 又は 3 を示す。

【 0 0 1 1 】

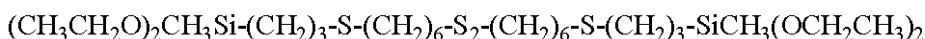
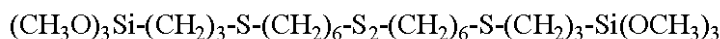
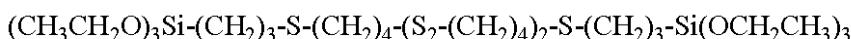
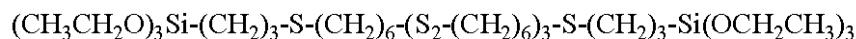
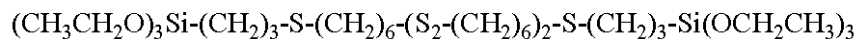
このような平均組成式 (1) で表される化合物としては、下記のものが代表例として例示される。

【 0 0 1 2 】

【 化 4 】



10



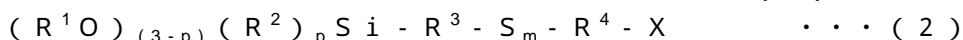
20

【 0 0 1 3 】

なお、上述した化合物の S は不均化反応等が生じるため、一般的には分布を持っており、あくまで平均値として表記されるものである。前述した平均組成式 (1) における m は、より好ましくは 1 であり、n は、平均値として好ましくは 2 ~ 3 である。また $m < n$ である。

【 0 0 1 4 】

このような有機珪素化合物は上記したように下記一般式 (2)



で表される末端ハロゲン基含有有機珪素化合物と、下記一般式 (3)



30

で表される無水硫化アルカリ金属又は無水多硫化アルカリ金属と、必要により下記一般式 (4)



で表されるハロゲン含有化合物、更に場合により硫黄とを反応させることで製造することができる。

【 0 0 1 5 】

上記式中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、m は前述の通りであり、X はハロゲン原子を表し、Cl, Br, I が例示され、r は平均で 1 ~ 3 の正数である。

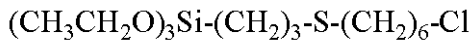
【 0 0 1 6 】

この一般式 (2) の化合物としては、下記のもの代表例として例示される。

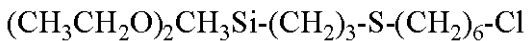
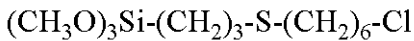
40

【 0 0 1 7 】

【 化 5 】

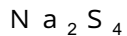
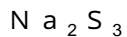
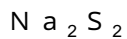
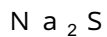


10



【0018】

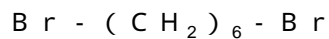
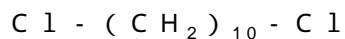
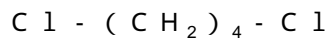
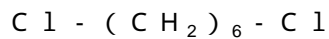
また、一般式(3)の化合物としては、下記のものゝ代表例として例示される。



20

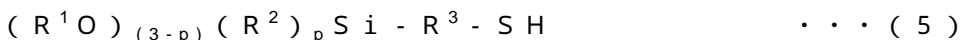
【0019】

更に、一般式(4)の化合物としては、下記のものゝ例示される。



【0020】

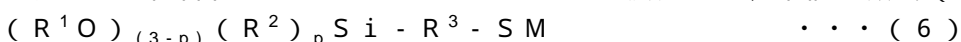
上記一般式(2)の化合物の製造方法は任意であるが、例えば下記一般式(5)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 p は前述した通りである。)

30

で表される化合物とアルカリアルコールとを反応させ、下記一般式(6)



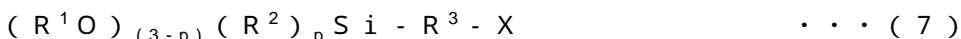
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 p は前述した通りであり、 M はアルカリ金属を表す。)

で表される化合物を得、更に下記一般式(4)



で表される化合物を反応させることで、 $m=1$ である上記一般式(2)の化合物を得ること

ができる。また、下記一般式(7)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 p は前述した通りであり、 X はハロゲン原子を表す。)

で表される化合物と下記一般式(3)

40



で表される無水硫化アルカリ金属又は無水多硫化アルカリ金属と、必要により下記一般式

(4)

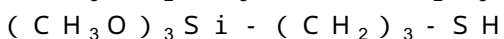
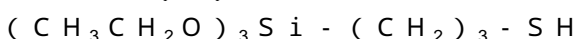


で表されるハロゲン含有化合物、更に場合により硫黄とを反応させることでも製造すること

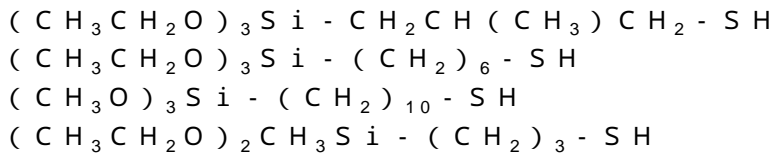
ができる。

【0021】

上記一般式(5)の化合物としては、下記のものゝ代表例として例示される。

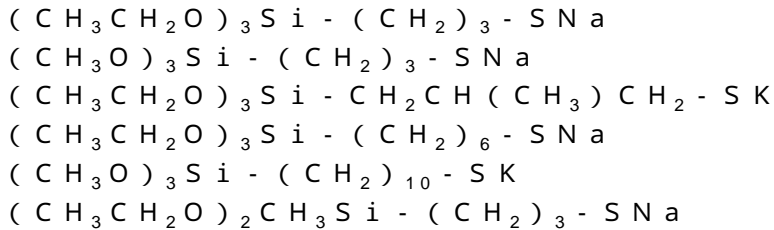


50



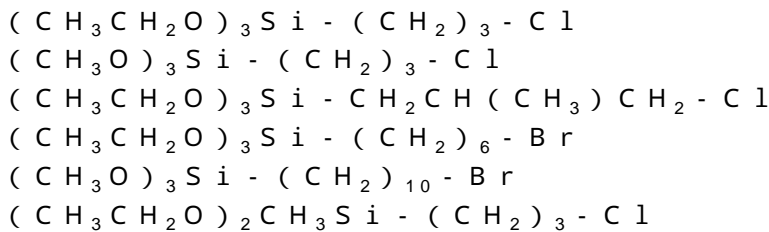
【0022】

上記一般式(6)の化合物としては、下記のものゝ代表例として例示される。



【0023】

上記一般式(7)の化合物としては、下記のものゝ代表例として例示される。

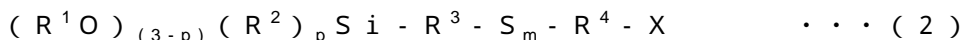


【0024】

また、化合物(3)の無水硫化アルカリ金属の製造方法としては、含水の硫化ソーダを脱水したものを使用してもよく、無水状態で硫化水素とアルカリ金属アルコールとを反応させたものゝ使用してもよく、更に金属ナトリウム又はカリウムと硫黄とを無水状態で反応させたものゝ使用してもよい。無水多硫化アルカリ金属は、含水の多硫化ソーダを脱水したものを使用してもよく、前記した無水硫化アルカリ金属と硫黄とを無水状態で反応させたものゝ使用してもよく、更に金属ナトリウム又はカリウムと硫黄とを無水状態で反応させたものゝ使用してもよい。

【0025】

なお、下記一般式(2)



及び下記一般式(3)



で表される無水硫化アルカリ金属又は無水多硫化アルカリ金属と必要により下記一般式(4)



で表されるハロゲン含有化合物、更に場合により硫黄を反応させて本発明の化合物を製造する際の溶媒の使用は任意であり、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、メタノール、エタノール等のアルコール類、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類等が挙げられ、特にメタノール、エタノール等のアルコール類の使用が好ましい。

【0026】

その際の反応温度は、0~150 程度であり、好ましくは50~100 程度である。反応時間は、硫化アルカリ金属又は多硫化アルカリ金属が消失するまで行えばよいが、通常30分~20時間程度である。

【0027】

反応の方法は、任意であるが、例えば、一般式(3)で表される化合物と場合により硫黄及び溶媒を仕込み、一般式(2)及び場合により一般式(4)で表される化合物の混合物

10

20

30

40

50

を滴下してもよく、一般式(2)で表される化合物を滴下後、場合により一般式(4)で表される化合物を滴下してもよい。更に、一般式(2)及び場合により一般式(4)で表される化合物及び場合により硫黄及び溶媒を仕込み、一般式(3)で表される化合物を徐々に導入してもよい。

【0028】

各成分の反応モル比は以下の通りである。

一般式(2)で表される末端ハロゲン基含有有機珪素化合物と一般式(3)で表される無水硫化アルカリ金属又は無水多硫化アルカリ金属とのモル比は、一般式(2)の化合物中のハロゲン/一般式(3)の化合物中のアルカリ金属 = 1/0.9 ~ 1.1 とすればよい。硫黄の添加量は任意であるが、少なくとも(n-r)モル添加すればよい。

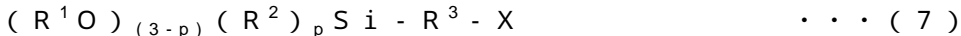
10

【0029】

また、一般式(4)で表されるハロゲン含有化合物を更に反応させる場合、一般式(2)で表される末端ハロゲン基含有有機珪素化合物と一般式(4)で表されるハロゲン含有化合物とのモル比は、一般式(2)で表される末端ハロゲン基含有有機珪素化合物/一般式(4)で表されるハロゲン含有化合物 = 1/0.5 ~ 1.5 とすればよく、その際の一般式(3)で表される無水硫化アルカリ金属又は無水多硫化アルカリ金属とのモル比は、(一般式(2)の化合物のハロゲン + 一般式(4)の化合物のハロゲン)/一般式(3)の化合物のアルカリ金属 = 1/0.9 ~ 1.1 とすればよい。

【0030】

本発明の化合物は、下記一般式(7)



(式中、R¹、R²、R³、pは前述した通りであり、Xはハロゲンを表す。)

で表される化合物と、下記一般式(3)



で表される無水硫化アルカリ金属又は無水多硫化アルカリ金属と、必要により下記一般式(4)



で表されるハロゲン含有化合物、更に場合により硫黄とを反応させることにより、反応モル比によっては、本発明の化合物を直接製造することも可能である。但し、この際には、本発明のより好ましい化合物である m < n となるような化合物の製造は困難である。

30

【0031】

更に、本発明の化合物は、下記平均組成式(8)



(式中、R⁴、X、n、qは前述の通りである。)

で表される化合物と下記一般式(7)



で表される化合物と下記一般式(3)



で表される無水硫化アルカリ金属又は無水多硫化アルカリ金属、更に場合により硫黄を反応させた場合にも、本発明の化合物を直接製造することも可能である。しかし、この反応の場合には、スルフィド鎖の平衡化反応が進行するため、本発明のより好ましい化合物である m < n を満たす化合物の製造は困難である。

40

【0032】

更に、本発明の化合物は、下記平均組成式(9)



(式中、R¹、R²、R³、pは前述の通りである。)

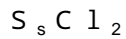
で表される化合物と下記一般式(10)



(式中、R⁴は前述の通りである。)

で表される化合物と下記一般式(3a)

50



・・・(3a)

(式中、sは1又は2を表す。)

で表される二塩化硫黄又は二塩化二硫黄とを脱塩酸剤存在下反応させた場合にも、本発明の化合物を製造することも可能である。しかし、この反応の場合には、平均スルフィド鎖が4となり、本発明のより好ましい化合物である $m < n$ を満たす化合物の製造は困難である。

【0033】

本発明の上記平均組成式(1)で表される有機珪素化合物は、ゴム用配合剤として有効に使用され、従って本発明は、この平均組成式(1)の有機珪素化合物を含んでなるゴム用配合剤を提供する。特に本発明のゴム配合剤は、シリカ配合のゴム組成物に対して好適に用いられる。ゴム用配合剤とした場合、この有機珪素化合物単独で使用しても粉体との混合物として使用しても他の配合剤との混合物であってもよい。

10

【0034】

粉体との混合物として用いる場合、粉体(B)としてはカーボンブラック、タルク、炭酸カルシウム、ステアリン酸、シリカ等を挙げることができ、シリカが好ましい。この粉体(B)の配合量は、(A)/(B)の重量比で70/30~5/95、更に好ましくは60/40~30/70の割合で、粉体の量が少なすぎると粉体と平均組成式(1)で表される有機珪素化合物が速く反応しすぎること、補強性が低下するので好ましくなく、逆に多すぎると、平均組成式(1)で表される有機珪素化合物の粉体への表面処理効果が薄れるので好ましくない。

20

【0035】

本発明に係るゴム用配合剤を用いるゴム組成物に主成分として配合されるゴムは、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(IIR)など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)などを単独又は任意のブレンドとして使用することができる。

【0036】

また、これらのゴム組成物において、本発明の有機珪素化合物はシランカップリング剤の代わりをなすことも可能であるが、更に他のシランカップリング剤の添加は任意であり、従来からシリカ充填材と併用される任意のシランカップリング剤を添加してもよく、それらの典型例としてはビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、bis-トリエトキシシリルプロピルテトラスルフィド、bis-トリエトキシシリルプロピルジスルフィド等を挙げることができ、より好ましくはbis-トリエトキシシリルプロピルテトラスルフィド、bis-トリエトキシシリルプロピルジスルフィド等が挙げられる。

30

【0037】

なお、平均組成式(1)で表される有機珪素化合物を含むゴム用配合剤のゴム組成物に対する添加量は、上記ゴム100重量部に対し、平均組成式(1)の有機珪素化合物の配合量が0.2~30重量部、特に1~20重量部であることが好ましい。この配合量が少なすぎると、所望の効果が得られない。

40

【0038】

本発明に係るゴム用配合剤を用いるゴム組成物には、前記した必須成分に加えて、カーボンブラック、加硫又は架橋剤、加硫又は架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、充填剤、可塑性剤などのタイヤ用、その他一般ゴム用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる配合物は一般的な方法で混練、加硫して組成物とし、加硫又は架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量も本発明の目的に反しない限

50

り、従来の一般的な配合量とすることができる。

【0039】

【実施例】

以下、合成例、実施例及び比較例に従って本発明を更に詳しく説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、下記例において部は重量部を示す。

【0040】

[合成例1]

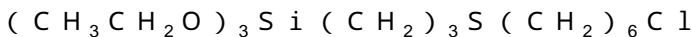
窒素ガス導入管、温度計、ジムロート型コンデンサー及び滴下漏斗を備えた1リットルのセパラブルフラスコに、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン119g(0.5mol)を仕込み、攪拌下、有効成分20%のナトリウムエチラートのエタノール溶液151.2g(0.45mol)を加えた。滴下終了後、昇温し、80℃にて、3時間攪拌を続けた。その後、冷却し、滴下漏斗に移した。

10

【0041】

次いで、窒素ガス導入管、温度計、ジムロート型コンデンサー及び滴下漏斗を備えた1リットルのセパラブルフラスコに、1,6-ジクロロヘキサン310.0g(2.0mol)を仕込み、80℃に昇温し、攪拌下、上記の3-メルカプトプロピルトリエトキシシランとナトリウムエチレートとの反応物をゆっくり滴下した。滴下終了後、80℃にて5時間攪拌を続けた。その後冷却し、得られた溶液中から塩を濾別し、更にエタノール及び過剰の1,6-ジクロロヘキサンを減圧留去した。得られた液を減圧蒸留したところ、沸点148~150℃/0.005torrにて無色透明の液体64.2gが得られた。このものの赤外線吸収スペクトル分析、¹H核磁気共鳴スペクトル分析、及びマススペクトル分析を行った結果、下記式

20



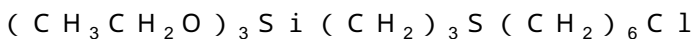
で表される化合物であることを確認した。また、ガスクロマトグラフ分析における純度は、98.7%であった。

【0042】

[実施例1]

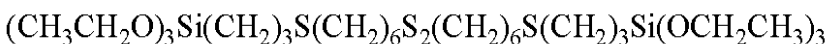
窒素ガス導入管、温度計、ジムロート型コンデンサー及び滴下漏斗を備えた500ミリリットルのセパラブルフラスコに、エタノール80g、無水硫化ソーダ5.46g(0.07mol)、硫黄2.24g(0.07mol)を仕込み、80℃に昇温した。攪拌下、合成例1で合成した下記式

30



で表される化合物49.91g(0.14mol)をゆっくり滴下した。滴下終了後、80℃にて10時間攪拌を続けた。攪拌終了後、冷却し、生成した塩を濾別した後、溶媒のエタノールを減圧留去したところ、赤褐色透明の溶液46.3gが得られた。このものの赤外線吸収スペクトル分析、¹H核磁気共鳴スペクトル分析、超臨界クロマトグラフィー分析、元素分析を行った結果、下記平均組成式

【化6】



40

で表される化合物であることを確認した。このもののゲルパーミネーションクロマトグラフ分析におけるモノマー純度は、89.7%であった。

なお、このものの元素分析結果は下記の通りであった。

【0043】

【表1】

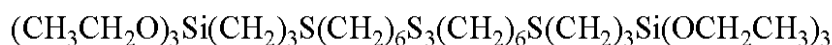
	C	H	S	Si
計算値 (%)	50.9	9.4	18.1	7.9
実測値 (%)	50.5	9.2	18.3	8.0

【0044】

[実施例2]

実施例1における硫黄2.24gを4.48g(0.14mol)とした他は同様に合成を行ったところ、赤褐色透明の溶液48.1gが得られた。このものの赤外線吸収スペクトル分析、¹H核磁気共鳴スペクトル分析、超臨界クロマトグラフィー分析、元素分析を行った結果、下記平均組成式

【化7】



で表される化合物であることを確認した。このもののゲルパーミネーションクロマトグラフ分析におけるモノマー純度は、88.3%であった。

なお、このものの元素分析結果は下記の通りであった。

【0045】

【表2】

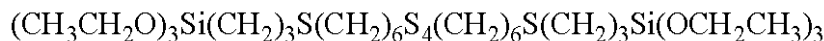
	C	H	S	Si
計算値 (%)	48.7	9.0	21.7	7.6
実測値 (%)	48.4	8.8	22.0	7.8

【0046】

[参考例1]

実施例1における硫黄2.24gを6.72g(0.21mol)とした他は同様に合成を行ったところ、赤褐色透明の溶液50.3gが得られた。このものの赤外線吸収スペクトル分析、¹H核磁気共鳴スペクトル分析、超臨界クロマトグラフィー分析、元素分析を行った結果、下記平均組成式

【化8】



で表される化合物であることを確認した。このもののゲルパーミネーションクロマトグラフ分析におけるモノマー純度は、88.9%であった。

なお、このものの元素分析結果は下記の通りであった。

【0047】

【表3】

	C	H	S	Si
計算値 (%)	46.7	8.6	24.9	7.3
実測値 (%)	46.4	8.4	25.2	7.6

【0048】

10

20

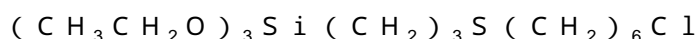
30

40

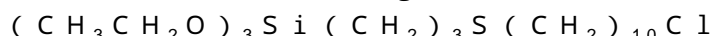
50

【実施例 3】

実施例 1 における下記式

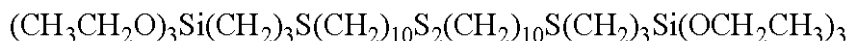


で表される化合物 49.91 g (0.14 mol) を下記式



で表される化合物 57.75 g (0.14 mol) とした他は同様に合成を行ったところ、赤褐色透明の溶液 53.8 g が得られた。このものの赤外線吸収スペクトル分析、¹H 核磁気共鳴スペクトル分析、超臨界クロマトグラフィー分析、元素分析を行った結果、下記平均組成式

【化 9】



で表される化合物であることを確認した。このもののゲルパーミネーションクロマトグラフ分析におけるモノマー純度は、85.9%であった。

なお、このものの元素分析結果は下記の通りであった。

【0049】

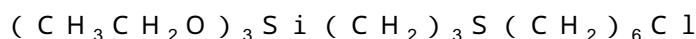
【表 4】

	C	H	S	Si
計算値 (%)	55.7	10.1	15.7	6.9
実測値 (%)	55.3	9.7	16.0	7.3

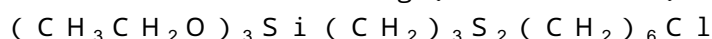
【0050】

【参考例 2】

実施例 2 における下記式

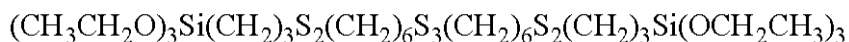


で表される化合物 49.91 g (0.14 mol) を下記平均組成式



で表される化合物 54.39 g (0.14 mol) とした他は同様に合成を行ったところ、赤褐色透明の溶液 50.8 g が得られた。このものの赤外線吸収スペクトル分析、¹H 核磁気共鳴スペクトル分析、元素分析を行った結果、下記平均組成式

【化 10】



で表される化合物であることを確認した。但し、ゲルパーミネーションクロマトグラフ分析における分析結果では、硫黄の平衡化反応による分布が確認され、本化合物は高純度ではなく、あくまで平均組成物であることが確認された。

なお、このものの元素分析結果は下記の通りであった。

【0051】

【表 5】

	C	H	S	Si
計算値 (%)	44.9	8.3	27.9	7.0
実測値 (%)	44.3	8.0	28.3	7.2

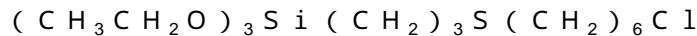
【0052】

[実施例 4]

実施例 1 における無水硫化ソーダ 5.46 g (0.07 mol) を 10.92 g (0.14 mol) にし、硫黄 2.24 g (0.07 mol) を 4.48 g (0.14 mol) にし、更に下記式



で表される化合物 49.91 g (0.14 mol) を下記式



で表される化合物 49.91 g (0.14 mol) と 1,6-ジクロロヘキサン 10.85 g (0.07 mol) の混合液とした他は同様に合成を行ったところ、赤褐色透明の溶液 55.1 g が得られた。このものの赤外線吸収スペクトル分析、¹H核磁気共鳴スペクトル分析、元素分析を行った結果、下記平均組成式

【化 1 1】



で表される化合物であることを確認した。但し、ゲルパーミネーションクロマトグラフ分析における分析結果では、広い分布が確認され、本化合物は高純度ではなく、あくまで平均組成物であることが確認された。

なお、このものの元素分析結果は下記の通りであった。

【 0 0 5 3 】

【表 6】

	C	H	S	Si
計算値 (%)	50.5	9.2	22.5	6.6
実測値 (%)	50.1	9.0	22.9	6.8

【 0 0 5 4 】

以下、ゴム用配合剤に関する実施例を示すが、その際のサンプルの調製は以下の通りである。

サンプルの調製

油展エマルジョン重合 SBR (JSR 株式会社製 # 1712) 110 部、NR (一般的な RSS # 3 グレード) 20 部、カーボンブラック (一般的な N234 グレード) 20 部、シリカ (日本シリカ工業株式会社製ニブシル AQ) 50 部、実施例 1 ~ 6 の化合物又は比較例に使用した化合物 6.5 部、ステアリン酸 1 部、老化防止剤 6C (大内新興化学工業株式会社製ノクラック 6C) 1 部を配合して、マスターバッチを調製し、これに亜鉛華 3.0 部、加硫促進剤 DM (ジベンゾチアジルスルフィド) 0.5 部、加硫促進剤 NS (N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド) 1.0 部、硫黄 1.5 部を加えて混練しゴム組成物を得た。得られたゴム組成物を 15 × 15 × 0.2 cm の金型中、160 で 15 分間プレス加硫して、目的とする試験片 (ゴムシート) を調製し、加硫物性を評価した。

【 0 0 5 5 】

各例において得られた組成物の物性の試験方法は以下の通りである。

未加硫物性

1) ムーニー粘度: JIS K 6300 に準拠し、予熱 1 分、測定 4 分、温度 130 にて測定し、比較例 1 を 100 として指数で表した。指数の値が小さいほどムーニー粘度が低く、加工性に優れている。

加硫物性

1) 300% 変形応力、引張強度: JIS K 6251 に準拠して測定し、比較例 1 を 100 として指数で表した。数値が大きいほど、300% 変形応力、引張強度が大きい。

2) 反発弾性: J I S K 6 2 5 2 に準拠して測定し、比較例 1 を 1 0 0 として指数で表した。数値が大きいほど、反発弾性が大きい。

3) $\tan \delta$: 粘弾性測定装置(レオメトリックス社製)を使用し、引張の動歪 5 %、周波数 1 5 H z、6 0 の条件にて測定した。なお、試験片は、厚さ 0 . 2 c m、幅 0 . 5 c m のシートを用い、使用挟み間距離 2 c m として初期加重を 1 6 0 g とした。 $\tan \delta$ の値は比較例 1 を 1 0 0 として指数で表した。指数値が小さいほどヒステリシスロスが小さく、低発熱性である。

【 0 0 5 6 】

[実施例 5 ~ 9、参考例 3、4、比較例 1 ~ 3]

これらの例は、本発明のゴム用配合剤の評価結果を示すものである。評価結果は表 7 に示す通りである。

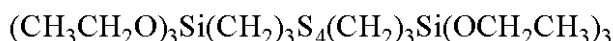
10

なお、比較例に使用した化合物は以下の通りである。

【 0 0 5 7 】

【化 1 2】

比較例 1 の化合物

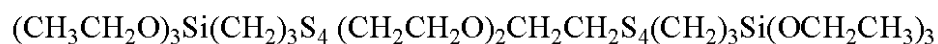


比較例 2 の化合物



20

比較例 3 の化合物



【 0 0 5 8 】

また、実施例 9 は、カーボンブラック配合量を 1 3 . 5 部とし、実施例 1 の化合物 6 . 5 部とカーボンブラック N 2 3 4 6 . 5 部を混合した配合剤を 1 3 部添加したものをを使用した。

30

【 0 0 5 9 】

【表 7】

	実施例		参考例	実施例	参考例	実施例		比較例		
	5	6	3	7	4	8	9	1	2	3
配合 (重量部)										
SBR	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0
NR	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
カーボンブラック	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	13.5	20.0	20.0	20.0
シリカ	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
6C	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
亜鉛華	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
DM	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
NS	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
実施例1の化合物	6.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例2の化合物	—	6.5	—	—	—	—	—	—	—	—
参考例1の化合物	—	—	6.5	—	—	—	—	—	—	—
実施例3の化合物	—	—	—	6.5	—	—	—	—	—	—
参考例2の化合物	—	—	—	—	6.5	—	—	—	—	—
実施例4の化合物	—	—	—	—	—	6.5	—	—	—	—
実施例1の化合物とカーボンブラックの混合物	—	—	—	—	—	—	13.0	—	—	—
比較例1の化合物	—	—	—	—	—	—	—	6.5	—	—
比較例2の化合物	—	—	—	—	—	—	—	—	6.5	—
比較例3の化合物	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.5
<u>未加硫物性</u>										
ムーニー粘度	93	95	94	92	98	97	96	100	103	99
<u>加硫物性</u>										
300%変形応力	120	122	125	126	117	112	116	100	106	97
引張強度	105	106	106	107	103	102	108	100	100	98
反発弾性	112	110	110	111	108	106	109	100	103	96
tan δ (60°C)	79	81	80	79	85	88	85	100	96	102

10

20

30

【0060】

【発明の効果】

以上、説明した通り、本発明の有機珪素化合物は、有機無機複合材料用の配合剤又はフィラー処理剤として有用な化合物であり、特にゴム用配合剤として有用であり、本発明の製造方法によれば、かかる有機珪素化合物を確実に製造することができる。更に、本発明の有機珪素化合物からなるゴム用配合剤を用いることで、ゴム組成物の各物性（引張強度、反発弾性、tan δ など）を向上させることができる。

40

フロントページの続き

(72)発明者 山谷 正明

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

審査官 関 美祝

(56)参考文献 国際公開第2004/000930(WO, A1)

特開平07-258474(JP, A)

特開昭52-053819(JP, A)

特開昭62-283982(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 7/08

C07F 7/18

C07B 61/00

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)