

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4854897号
(P4854897)

(45) 発行日 平成24年1月18日(2012.1.18)

(24) 登録日 平成23年11月4日(2011.11.4)

(51) Int. Cl.			F I		
C09C	3/12	(2006.01)	C09C	3/12	
C09C	1/28	(2006.01)	C09C	1/28	
C08K	9/06	(2006.01)	C08K	9/06	
C08L	101/00	(2006.01)	C08L	101/00	

請求項の数 16 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2001-517623 (P2001-517623)	(73) 特許権者	399074983
(86) (22) 出願日	平成12年8月17日 (2000.8.17)		ビーピージー・インダストリーズ・オハイオ・インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2003-531215 (P2003-531215A)		PPG Industries Ohio, Inc.
(43) 公表日	平成15年10月21日 (2003.10.21)		アメリカ合衆国 オハイオ 44111クリーブランド ウェスト・ワンハンドレッドフォーティサード・ストリート3800
(86) 国際出願番号	PCT/US2000/022711	(73) 特許権者	596012272
(87) 国際公開番号	W02001/012733		ダウ・コーニング・コーポレイション
(87) 国際公開日	平成13年2月22日 (2001.2.22)		アメリカ合衆国48686ミシガン州ミッドランド、ウェスト・サルツバーグ・ロード2200
審査請求日	平成19年8月17日 (2007.8.17)	(74) 代理人	100062144
(31) 優先権主張番号	60/149,757		弁理士 青山 稜
(32) 優先日	平成11年8月19日 (1999.8.19)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	60/172,309		
(32) 優先日	平成11年12月17日 (1999.12.17)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学的に処理したフィラーを製造するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

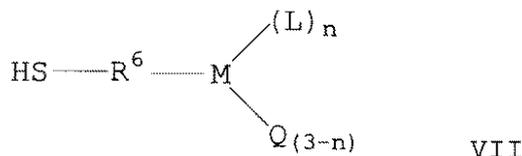
任意に界面活性剤および/または水混和溶媒の存在下で、沈殿シリカ、コロイダルシリカまたはそれらの混合物から選択される無定形または粒子状無機酸化物の酸性水性懸濁液をカップリング剤と接触させて化学的に処理したフィラーの酸性水性懸濁液を形成し、かつ前記フィラーを回収することによって、化学的に処理したフィラーを製造する方法であって、前記カップリング剤として、(a)メルカプト有機金属化合物と、(b)非硫黄有機金属化合物とを組み合わせ使用し、pHが2.5以下の無機酸化物の水性懸濁液中、(a)/(b)の重量比が、少なくとも0.05/1であり、化学的に処理したフィラーの酸性水性懸濁液を酸中和剤で処理し、前記懸濁液のpHを3.0~10の範囲に増加させることを含む、化学的に処理したフィラーの製造方法。

10

【請求項2】

前記メルカプト有機金属化合物が、以下の式VII

【化1】



で表され、式中Mはシリコンであり、Lはハロゲンまたは $-OR^7$ であり、Qは水素、 $C_1 - C_{12}$ アルキル、またはハロ置換 $C_1 - C_{12}$ アルキルであり、 R^6 は $C_1 - C_{12}$ アルキレンであり、 R^7 は $C_1 - C_{12}$ アルキルまたは2～12の炭素原子を含むアルコキシアルキルであり、前記ハロゲンまたは(ハロ)基は塩素、臭素、ヨウ素またはフッ素であり、nは1、2または3である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

Lが $-OR^7$ であり、 R^6 が $C_1 - C_3$ アルキレンであり、 R^7 が $C_1 - C_4$ アルキルであり、nが3である、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記メルカプト有機金属化合物のメルカプト基が、チオカルボキシレートエステル、ジチオカルバマートエステル、チオスルホン酸エステル、チオ硫酸エステル、チオリン酸エステル、チオホスホン酸エステルおよびチオホスフィン酸エステルからなる群から選択される保護基で保護されている、請求項2に記載の方法。

10

【請求項5】

前記メルカプト有機金属化合物が、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトエチルトリメトキシシラン、メルカプトプロピ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、メルカプトエチルトリプロポキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、(メルカプトメチル)ジメチルエトキシシラン、(メルカプトメチル)メチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピル-メチルジメトキシシランおよびこれらの混合物から選択される、請求項1に記載の方法。

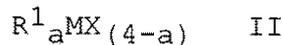
20

【請求項6】

前記非硫黄有機金属化合物が、

式 I I

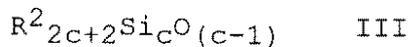
【化2】



によって表される有機金属化合物、

式 I I I

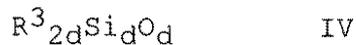
【化3】



によって表される有機金属化合物、

式 I V

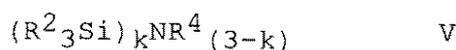
【化4】



によって表される有機金属化合物、

式 V

【化5】



によって表される有機金属化合物および前記有機金属化合物の混合物からなる群より選択され、式中それぞれのMは独立してシリコン、チタンまたはジルコニウムであり、それぞれの R^1 は独立して1～18の炭素原子の炭化水素基であり、または R^1 は1～12の炭素原子の有機官能性炭化水素基であり、そこで前記官能性はアミノ、カルボキシル酸、カ

50

ルピノールエステル、またはアミドであり、それぞれのXは独立して、ハロゲン、アミノ、1～12炭素原子のアルコキシ基、および1～12炭素原子のアシルオキシ基からなる群から選択され、aは1、2または3の整数であり、それぞれのR²は独立して、ハロ、ヒドロキシ、またはR²の置換基の少なくとも50モルパーセントが1～18炭素原子を含む炭化水素基であるという条件で、1～18炭素原子を含む炭化水素基であり、cは2～10、000の整数であり、それぞれのR³は独立して、ハロ、ヒドロキシ、または1～18炭素原子を含む炭化水素基であり、dは3～20の整数であり、それぞれのR⁴は独立して、水素または1～18炭素原子を含む炭化水素基であり、kは1または2であり、前記ハロゲンまたはハロ基は、塩素、臭素、ヨウ素またはフッ素から選択される、請求項1に記載の方法。

10

【請求項7】

前記非硫黄有機金属化合物が、ジエチルジクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、フェニルエチルジエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルジクロロシラン、トリメチルブトキシシラン、シン-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、トリビニルトリメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、ペンチルメチルジクロロシラン、ジビニルジプロポキシシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキセニルメチルジクロロシラン、ヘキセニルジメチルクロロシラン、ジメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、トリビニルトリメチルシクロトリシラザン、3～約20のジメチルシロキシユニットを含むポリジメチルシクロシロキサン類、テトラ(C₁-C₁₈)アルコキシチタネート、メチルトリエトキシチタン(iv)、メチルチタン(iv)トリイソプロポキシド、メチルチタン(iv)トリブトキシド、メチルチタン(iv)トリ-t-ブトキシド、イソプロピルチタン(iv)トリブトキシド、ブチルチタン(iv)トリエトキシド、ブチルチタン(iv)トリブトキシド、フェニルチタン(iv)トリイソプロポキシド、フェニルチタン(iv)トリブトキシド、フェニルチタン(iv)トリイソブトキシド、[Ti(CH₂Ph)₃(NC₅H₁₀)]、[Ti(CH₂SiMe₃)₂(NEt₂)₂]、テトラ(C₁-C₁₈)アルコキシジルコネート、フェニルジルコニウム(iv)トリクロライド、メチルジルコニウム(iv)トリクロライド、エチルジルコニウム(iv)トリクロライド、プロピルジルコニウム(iv)トリクロライド、メチルジルコニウム(iv)トリプロミド、エチルジルコニウム(iv)トリプロミド、プロピルジルコニウム(iv)トリプロミド、クロロトリペンチルジルコニウム(iv)およびそのような有機金属化合物の混合物からなる群より選択される、請求項1に記載の方法。

20

30

【請求項8】

前記非硫黄有機金属化合物が、式II、III、IV、Vによって表されるか、または前記有機金属化合物の混合物であり、式中それぞれのMがシリコンである、請求項6に記載の方法。

40

【請求項9】

前記非硫黄有機金属化合物が式IIで表され、式中R¹がC₁-C₆アルキルであり、Xは塩素であり、aが2であり、無機酸化物が沈殿シリカである、請求項6に記載の方法。

【請求項10】

前記(a)/(b)の重量比が0.05/1～1.0/1の範囲である、請求項1に記載の方法。

【請求項11】

前記(a)/(b)の重量比が0.2/1～2/1の範囲である、請求項9に記載の方法。

50

【請求項 1 2】

(a) メルカプト有機金属化合物が、メルカプト有機金属化合物およびビス(アルコキシシリルアルキル)ポリスルフィドで置換され、メルカプト有機金属化合物/ビス(アルコキシシリルアルキル)ポリスルフィドの重量比が、少なくとも 1 / 1 よりも大きい、請求項 1 に記載の方法。

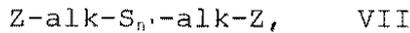
【請求項 1 3】

前記メルカプト有機金属化合物/ビス(アルコキシシリルアルキル)ポリスルフィドの重量比が 5 / 1 ~ 50 / 1 であり、無機酸化物が沈殿シリカである、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

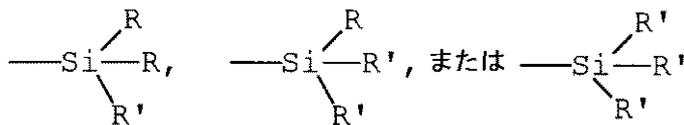
前記ビス(アルコキシシリルアルキル)ポリスルフィドが、以下の式 V I I

【化 6】



にて表され、そこで alk が 1 ~ 18 の炭素原子を持つ二価炭化水素ラジカルであり、n が 2 ~ 12 の整数であり、z が、

【化 7】



であり、式中 R は C₁ - C₄ アルキルまたはフェニル基であり、R' は C₁ - C₈ アルコキシ、C₅ - C₈ シクロアルコキシ、または C₁ - C₈ アルキルメルカプト基であるもので表される、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 5】

ビス(アルコキシシリルアルキル)ポリスルフィドが、3, 3' - ビス(トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、3, 3' - ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3, 3' - ビス(トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、2, 2' - ビス(トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、3, 3' - ビス(トリメトキシシリルプロピル)トリスルフィド、3, 3' - ビス(トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、3, 3' - ビス(トリブトキシシリルプロピル)ジスルフィド、3, 3' - ビス(トリメトキシシリルプロピル)ヘキサスルフィド、および 3, 3' - ビス(トリオクトキシシリルプロピル)テトラスルフィドおよびそれらの混合物からなる群より選択される、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記懸濁液の pH を 5.0 ~ 10.0 の範囲に増加させる、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(関連明細書の相互参照)

本明細書は、2000年5月10日に申請された米国特許仮明細書番号第60/302, 428号、1999年12月17日に申請された米国特許仮明細書番号第60/172, 309号、1999年8月19日に申請された米国特許仮明細書番号第60/149, 757号の利益を請求する。

【0002】

(技術分野)

本発明は、化学的に処理したフィラーを作製するための方法に関する。さらにとりわけ、本発明は、最小炭素およびメルカプト含量、最小シラン変換指数(Silane Con

10

20

30

40

50

version Index)、および最小標準強化指数(Standard Reinforcement Index)を持つ、粒子状または無定形フィラーを製造するための工程に関する。もっとも特定的には、本発明は、ゴム合成においてのような重合性組成物を製造する効率、およびたとえばタイヤのような重合化、または硬化生成物の性能を改善する、疎水性化および官能化フィラー、以下本明細書において「改変フィラー(modified filler)」と呼ぶものに関する。

【0003】

(背景技術)

重合性組成物の製造において、ポリマーの物理的特性を改善するために、補強フィラーを組み込むことが一般的である。そのようなフィラーの表面はしばしば反応性、それゆえ重合性組成物内へのフィラーの2および3次元結合を増加させるために改変される。硬化ゴム加硫物の物理的特性を増加させるために、炭素ブラックおよび他の補強フィラーを天然および合成ゴム内に組み込むことが、ゴム工業において慣習的である。そのような重合性組成物を補強するために使用されるフィラーには、天然および合成フィラーが含まれる。

10

【0004】

ゴム工業において使用される主要な非ブラックフィラーの1つは、無定形沈殿シリカである。このシリカ含有フィラーは、ゴム加硫物に対して伸張強度、断裂抵抗性および剥離抵抗性の改善を与えるために使用される。シリカフィラーはまた、乗用車タイヤおよびオフロードタイヤ、たとえば採掘、伐採装置のための、および道路建設器具のためのタイヤで最大の有用性を得るために、炭素ブラックと組み合わせ使用される。そのような適用は、よく確立されてきた。補強フィラー単独として使用する場合、ゴム内でよく分散はしておらず、および/または結合していないシリカフィラーは、炭素ブラックのみの使用によって得られた改善された性質すべてを提供はしない。このことは、タイヤたとえばタイヤ接地面に関して使用されたゴム加硫物において最も容易に観察される。

20

【0005】

種々のカップリング剤、たとえばチタネート塩、ジルコネート塩、シランは、ゴム加硫物の性能を改善するために、重合性組成物、たとえばゴムにそのようなフィラーを組み込む場合に、フィラーと共に使用することが提案されてきた。そのような使用のために提案された種々の有機シランカップリング剤には、メルカプトアルキルトリアルコキシシラン類、たとえばメルカプトプロピルトリメトキシシランがある。シリカ含有フィラー補強合成ゴムにおける適切な量のそのようなカップリング剤、とりわけメルカプトプロピルトリメトキシシランの使用によって、300%率、伸張強度、断裂抵抗性および熱強化のようなさまざまな鍵となる特性において炭素ブラック補強合成ゴムに対して少なくとも同等の性能が提供されることが報告されてきた。

30

【0006】

メルカプトアルコキシシラン類の高いコスト、ニート物質と関連した刺激臭、およびゴム組成物内にそれらを混合するのに必要である時間およびエネルギーにより、大容量ゴム適用において主要な補強フィラーとしての、シリカ含有フィラーのより一般的な使用が抑制されてきた。米国特許第4,436,847号は、共役組成物を形成するために、シランと組み合わせアルコキシシランを使用することで、シラン共役薬剤、とりわけメルカプトシランカップリング剤の能率が増加することを記述している。847号特許において記述された1つの特定の実施様態において、ゴム化合添加物、すなわちシリカ-シラン濃縮物を調製するために、シラン共役組成物が、共役組成物およびシリカ含有フィラーに関して化学的に不活性な好適な不活性体中でシリカ含有フィラーと共に処方される。

40

【0007】

米国特許第5,116,886号は、天然または合成、酸化物またはケイ酸塩フィラーが、特定の有機シリコン化合物を用いることで改変される、2段階工程を記述している。第一工程において、有機シリコン化合物を、60以下の温度にてフィラーと激しく混合する。第二工程においては、均質な混合物を、フィラーの表面改変が完了するように、60~160の温度にさらす。

50

【0008】

米国特許第5,908,660号はまた、疎水性シリカの調製のための2段階方法を記述している。第一段階において、沈殿シリカの疎水性化をもたらすために、沈殿シリカの水性懸濁液を、触媒量の酸の存在下で、有機シリコン化合物と接触させる。第二段階において、水相からの疎水性沈殿シリカの分離をもたらすために、疎水性沈殿シリカの水性懸濁液を、5:1以上の溶媒対シリカ重量比にて、水不混和有機溶媒と接触させる。

【0009】

1重量パーセントより大きな炭素含量、0.15重量パーセントより大きなメルカプト含量、少なくとも0.3のシラン変換指標(本明細書以下で記述されている)、4またはそれ以上の標準強化指数(これもまた本明細書以下で記述されている)によって特徴づけられる改善改変フィラー、たとえば粒子状または無定形無機酸化物が調製されうる。米国特許第5,908,660号に記述された工程は、pH2.5またはそれ以下である無機酸化物の水性懸濁液中で薬剤を官能化、または疎水性化すること、および改変フィラーの酸性水性懸濁液を、酸中和剤で処置することの特定の組合せを用いることによって、懸濁液のpHを3.0~10の範囲に増加させるために、本発明の改変フィラーを製造するのを改善しえ、使用されうる。

【0010】

本明細書で使用されるように、官能化剤は、無機酸化物を、使用される重合性組成物に共有結合させうる反応性化学物質である。疎水性薬剤は、使用される有機重合性組成物に対する無機酸化物の親和性が増加する一方で、無機酸化物の水に対する親和性の減少を引き起こす量まで、無機酸化物に結合でき、および/または関連可能である有機化合物である。

【0011】

少なくとも4またはそれ以上の前記標準強化指数(SRI)は、フィラー-ポリマー組成物の成分間の関連または結合の改変を指し示す。とりわけ、通常フィラーとフィラーの間の相互作用の所定の量に関して存在するものよりも強い、フィラーとポリマーおよび/またはポリマーとポリマー間の相互作用が存在する。言い換えれば、フィラーとフィラーの間の相互作用は、フィラーとポリマーおよび/またはポリマーとポリマー間の所定の量の相互作用よりも弱い。ゴム組成物におけるこれらの相互作用の適切な改変は、結果としてよりよいタイヤ官能、たとえばトレッドウェア寿命の改善、ローリング耐性の低下、雪上でのよりよい牽引力および騒音製造の低減となることが報告されてきた。特性の改善に加えて、改変フィラーは、重合性組成物内に組み込むために要求される時間およびエネルギーが少ないという利点を持つ。

【0012】

(発明の説明)

実施例を操作する、または他に示唆する場合以外、本明細書で使用された量、比、範囲などをあらわしている整数は、語句「約(about)」によってすべての場合において変更されると理解されるべきである。

【0013】

本発明の改変フィラーは、結果として1重量パーセントより大きな、好ましくは少なくとも1.5重量パーセントの、より好ましくは少なくとも2.0重量パーセントの炭素含量、0.15重量パーセントより大きな、好ましくは少なくとも0.3重量パーセントの、より好ましくは少なくとも0.5重量パーセントのメルカプト含量、少なくとも0.3、好ましくは少なくとも0.4、最も好ましくは少なくとも0.5のシラン変換指数、および少なくとも4.0の、好ましくは少なくとも4.5の、より好ましくは少なくとも5.0の標準強化指数を持つそのようなフィラー、すなわち無機酸化物になるような任意の方法によって製造してよい。本発明の改変フィラーはまた、少なくとも6.2、好ましくは少なくとも7.0、より好ましくは少なくとも7.5、最も好ましくは少なくとも8.0の、300%伸張時の伸張強度(Tensile Stress)によっても特徴づけることができる。本発明の改変フィラーはさらに、20~350m²/g、好ましくは40

10

20

30

40

50

～300 m²/g、最も好ましくは100～200 m²/gのブルナー - エメット - テラー (Brunauer - Emmett - Teller (BET)) 単一点表面領域、5～10、好ましくは5.5～9.5、より好ましくは6.0～9.0、もっとも好ましくは6.5～7.5のpH、または列挙した範囲を含むこれらの値の任意の組合せの範囲内の生成物pH、および30パーセントより少ない、好ましくは25パーセントより少ない、より好ましくは20パーセントより少ない、たとえば15パーセントのソクソヘレット (Soxhlet) 抽出可能パーセント炭素によって特徴づけることが可能である。改変フィラーの上述した特性を測定するための方法は実施例15に記述している。

【0014】

本発明の改変フィラーの調製に使用するフィラーは、沈殿シリカ、コロイダルシリカまたはこれらの混合物から選択した無機酸化物である。さらに、無機酸化物は、注入モデリング、ラミネーション、移転モデリング、圧縮モデリング、ゴム合成、コーティング (浸潤、ブラッシング、ナイフコーティング、ローラーコーティング、絹スクリーンコーティング、印刷、スプレーコーティングなどのような)、キャストイングなどを含む種々のモデリング、合成、またはコーティング工程での使用に好適である物質である。

【0015】

好ましくは、本発明の改変フィラーを製造するのに使用する無機酸化物は、ゴムで合成するために通常使用される型の沈殿シリカである。本発明での使用が考慮されうる種々の商業的に入手可能であるシリカには、210、243などの名称でのHi-Silの商標名によってPPG Industriesより購入可能であるシリカ、たとえばZ1165 MPおよびZ165 GRの名称でPhone-Poulenecより購入可能なシリカ、およびたとえばVN2およびVN3のような名称でDegussa AGより購入可能なシリカが含まれる。

【0016】

本発明の改変フィラーを製造するために使用する沈殿シリカは、たとえばケイ酸ナトリウムのようなケイ酸塩の溶液からの酸性沈殿によって製造してよい。沈殿シリカを調製する方法は、本発明に限られるわけではなく、与えられた適用に関して要求される表面積および粒子の大きさのようなシリカの望む性質に依存する可能性がある。

【0017】

本発明の改変シリカの調製で使用される沈殿シリカのBET表面積は、一般的に50 m²/g～1000 m²/gの範囲内であり、好ましくは100 m²/g～500 m²/gの範囲内であり得る。

【0018】

改変シリカを形成するために使用する沈殿シリカは、沈殿の間に形成されるスラリー、または再液化フィラー固体のような、乾燥段階に先立つ製造段階からの水性懸濁液の形態であってよい。懸濁液はまた、乾燥シリカを水性および/または有機溶媒内に再分散させることによって形成させることができる。水性および/または有機性懸濁液中の親水性沈殿シリカの濃度は、重要ではなく、約1～90重量パーセントの範囲内であり得る。好ましくは、親水性沈殿シリカの濃度は、1～50重量パーセントの範囲内であり、より好ましくは1～20重量パーセントの範囲内である。

【0019】

シラン変換指数は、式 $T^3 / (T^1 + T^2 + T^3)$ によって定義される。T¹、T²およびT³の値は、固体状態²³Si NMRによって決定され、反応したシランユニットを表している。シラン変換指数は、近接したSi原子上および互いのシランの反応または架橋の程度の指標を提供する。指数の値が高ければ高いほど、シラン、シリカ表面および隣接シラン間の架橋の量が大きくなる。T¹は、シリカ表面または他のシランいずれかに対して1つの部位で化学的に結合したシランユニットを表している。T²は、シリカ表面上のSi原子に対して、および1つの隣接するシラン、2つの隣接するシランに対して、または2つの隣接する表面Si原子、すなわち部分的に架橋した構造に対していずれかの2つの部位にて化学的に結合したシランユニットを表している。T³は、シリカ表面上のS

10

20

30

40

50

i 原子および 2 つの隣接するシラン、2 つの Si 原子と 1 つのシラン、または 3 つのシランユニットに対していずれかの 3 つの部位で化学的に結合したシランユニットを表している。

【0020】

シラン変換指数と比較して、有機金属反応物変換指数 (Organometallic Reactant Conversion Index) は、ジルコネート塩および / またはチタネート塩 (単独またはシランとの組合せで) の無機酸化物およびそれ自身との反応または架橋の程度の指標を提供するために、共役薬剤技術分野の当業者によって発展され、使用され得ると信じられている。

【0021】

標準強化指数は、標準合成プロトコール (Standard Compounding Protocol) を用いて測定される。本明細書で記述した標準合成プロトコールは、ゴムバッチへの遊離または未結合カップリング剤の添加は含んでいない。このことは、他者が最近、4.0 より大きな強化指数 (Reinforcement Indexes)、すなわち 300 パーセント率 / 100 パーセント率比を報告していることから、重要な差異である。米国特許第 5,846,311 号および第 5,876,494 号を参照のこと。両特許において、ゴム合成の間、シラン X50-S、シリカ / ゴムカップリング剤が添加された。典型的には、そのようなカップリング剤のゴムバッチへの添加は、混合者による混合のためにより時間を必要とする。

【0022】

改変フィラーを添加できる、有機重合性組成物、たとえばプラスチックおよび / または樹脂には、基本的に任意の有機プラスチックおよび / または樹脂が含まれる。この定義に含まれるものはゴム化合物である。そのようなポリマーは、参考文献にて本明細書に組み込まれた記述物である、Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1996, Volume 19, pp 881-904 にて記述されている。ポリマーまたは重合化可能成分の物理的形態が、溶液、懸濁液、ラテックス、分散液などのような任意の液体または合成可能形態である一方で、改変フィラーをポリマーまたはその重合化可能成分と混合してよい。10 ~ 150 部分 / 改変フィラーのポリマー 100 部分以内で分散している重合化物を形成するために、改変フィラーを含んでいる重合化組成物を、当業者に公知の任意の方法で粉碎し、混合し、成形し、硬化させてよい。好適なポリマーには、例として、熱可塑性、および熱硬化性樹脂、ゴム化合物およびエラストマー性質を持っている他のポリマーが含まれる。

【0023】

ポリマーはアルキド樹脂類、油改変アルキド樹脂類、不飽和ポリエステル類、天然油類、(たとえばアマニ、アブラギリ、ダイズ)、エポキシド類、ナイロン類、熱可塑性ポリエステル (たとえばポリエチレンテレフタル酸塩、ポリブチレンテレフタル酸塩)、ポリカーボネート類、すなわち熱可塑性および熱硬化性、ポリエチレン類、ポリブチレン類、ポリスチレン類、ポリプロピレン類、エチレンプロピレンコ - およびテトラポリマー、アクリル類 (アクリル酸のホモポリマーおよびコポリマー、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド類、その塩、水酸化ハロゲンなど)、フェノール類樹脂類、ポリオキシメチレン (ホモポリマーおよびコポリマー)、ポリウレタン類、ポリスルホン類、ポリスルフィドゴム類、ニトロセルロース類、ビニルブチレート類、ビニル類 (塩化ビニルおよび / または酢酸ビニル含有ポリマー類)、エチルセルロース、酢酸およびブチル酸セルロース、ビスコースレーヨン、セラック、蠟、エチレンコポリマー類 (たとえばエチレン - ビニル酢酸コポリマー、エチレン - アクリル酸コポリマー、エチレンアクリル酸コポリマー)、有機ゴム類などであってよい。

【0024】

重合性組成物中で使用してよい改変フィラーの量は、プラスチック組成物の総重量を基準に、5 ~ 70 重量パーセントの範囲でよい。たとえば、ABS (アクリロニトリル - ブタ

10

20

30

40

50

ンジエン - スチレン) コポリマー中で使用する改変フィラーの典型的な量は、30 ~ 60 重量パーセントであり、アクリロニトリル - スチレン - アクリレートコポリマーは5 ~ 20 重量パーセントであり、脂肪族ポリケトン類は15 ~ 30 重量パーセントであり、(塗料およびインクのための) アルキド樹脂は30 ~ 60 重量パーセントであり、熱可塑性オレフィン は10 ~ 30 重量パーセントであり、エポキシ樹脂は5 ~ 20 重量パーセントであり、エチレンビニル酢酸コポリマーは ~ 60 重量パーセントであり、エチレン酢酸エチルコポリマーは ~ 80 重量パーセントであり、液体結晶性ポリマー(LCP) は30 ~ 70 重量パーセントであり、フェノール性樹脂は30 ~ 60 重量パーセントでありえ、ポリエチレン中では、その量は40 重量パーセントより通常大きい。

【0025】

とりわけ、有機ゴム類が好ましい。そのようなゴムの例には、天然ゴム、ブタジエンおよび、シス - 1, 4 - ポリイソプレン、3, 4 - ポリイソプレン、シス - 1, 4 - ポリブタジエン、トランス - 1, 4 - ポリブタンジエン、1, 2 - ポリブタジエンのような類似物および誘導体から形成したもの、ブタジエンおよびその類似体および誘導体と、スチレンおよびその誘導体、ビニルピリジンおよびその誘導体、アクリロニトリル、イソプチレンおよびメチルメタクリレートのようなアルキル置換アクリレートのようなエチレン不飽和を含む1つまたはそれ以上のコポリマー化可能モノマーとのコポリマー化より形成されたものが含まれる。例には、たとえば米国特許第4, 530, 959号、第4, 616, 065号、第4, 748, 199号、第4, 866, 131号、第4, 894, 420号、第4, 925, 894号、第5, 082, 901号および第5, 162, 409号で記述されたような、種々のパーセンテージのスチレンおよびブタジエンからなり、望んだようなブタジエンの種々のアイソマー(本明細書以下「SBR」)を用いているスチレン - ブタジエンコポリマーゴム、スチレン、イソプレンおよびブタジエンポリマーのターポリマー、およびそれらの種々のアイソマー、アクリロニトリルを基礎としたコポリマーおよびターポリマーゴム組成物、およびイソプチレンを基礎としたゴム組成物、またはそれらの混合物が含まれる。

【0026】

他の好適な有機ポリマー類は、エチレンの、プロピレン、ブテン - 1およびペンテン - 1およびジエンモノマーのような他の高級アルファオレフィンとのコポリマーである。有機ポリマーは、ブロック、ランダムまたは連続的であってよく、エマルション(たとえばe - SBR)または溶液重合化工程(たとえばs - SBR)によって調製してよい。使用してよいさらなるポリマーには、共役またはスター分岐ポリマーを含む部分的にまたは全体的に官能化したものが含まれる。官能化した有機ゴムのさらに特定の例には、ポリクロロプレン、クロロブチルおよびプロモブチルゴム、ならびに臭素化したイソプチレン - コパラメチルスチレンゴムが含まれる。好ましい有機ゴムはポリブタジエン、s - SBRおよびそれらの混合物である。

【0027】

好ましくは、重合性組成物は硬化可能ゴムである。語句「硬化可能ゴム(curable rubber)」は、天然のゴムおよびその種々の生のそして再生形態、並びに種々の合成ゴム両方を含むことが意図される。たとえば、硬化可能ゴムには、SBRとブタンジエンゴム(BR)の組合せ、SBR、BRおよび天然ゴム、および有機ゴムとしてすでに開示された物質の任意の他の組合せが含まれる。本発明の記述において、語句「ゴム(rubber)」、「エラストマー(elastomer)」および「ゴム状エラストマー(rubbery elastomer)」は、他に指示しない限り、変換可能に使用してよい。語句「ゴム組成物(rubber composition)」、「合成ゴム(compounded rubber)」、および「ゴム化合物(rubber compound)」は、種々の成分および物質と混和され、または混合されたゴムを表すために、変換可能に使用され、この語句はゴム混合またはゴム合成技術分野の当業者によく公知である。

【0028】

本発明の改変フィラーは、本明細書で参考文献にて組み込んだ開示物である、米国特許第5,908,660号および第5,919,298号にそれぞれ記述された疎水性シリカおよび蒸発シリカを調製するための工程Aのみまたは工程AおよびB両方を用いることで、以下の変更を加えて、調製してよい。使用した酸の量は、結果として水性懸濁液中で2.5またはそれ以下のpHとなり、好ましくは2.0またはそれ以下pH、より好ましくは1.0またはそれ以下のpH、もっとも好ましくは0.5またはそれ以下のpHとなり、使用した改变化学物質は、少なくとも0.05:1、好ましくは0.05:1~10:1、より好ましくは0.5:1~1:1、最も好ましくは0.2:1~2:1、たとえば0.5:1~1:1のメルカプト有機金属反応物の非硫黄有機金属化合物の重量比、または示した値を含む、これらの値の任意の組合せの間での範囲の重量比でのメルカプト有機金属反応物と、本明細書以下で、非硫黄有機金属化合物として呼ぶ、非硫黄含有有機金属化合物の組合せであり、化学処理の後、反応が完了し、(ハロゲン化有機金属化合物の加水分解によって*in situ*にて添加または合成された)酸性度が中和される。典型的には、化学処理反応が完了した後、得られた水性懸濁液のpHは、3~10のpH範囲まで上昇する。中和薬剤は、改変フィラーの特性が反対方向にもたらされない限り、典型的に酸性溶液のpHを上昇させるために使用される任意の型のものであり得る。好適な中和薬剤には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウムおよび重炭酸ナトリウムが含まれる。改変フィラーの中和はまた、気体アンモニアを、スプレー乾燥の間に水溶液に加えることで実施してもよい。

10

【0029】

20

工程(A)で使用した酸は、多くの型、有機および/または無機であってよい。好まし酸触媒は無機である。好適な酸触媒の例には、塩化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、およびベンゼンスルホン酸が含まれる。1つの酸触媒または2つまたはそれ以上の酸触媒の混合液を望むように使用してよい。有機金属反応物が、たとえばクロロシランである場合、触媒量の酸が、塩化シランの加水分解、または塩化シランの無機酸化物のヒドロキシルとの直接の反応によって*in situ*に合成されうる。

【0030】

工程(A)を実施する温度は重要ではなく、望んだときにはいくらかより低いまたはいくらかより高い温度を使用してもよいが、通常20~250の範囲内である。反応温度は、使用する反応物、たとえば有機金属化合物(類)、酸、およびもし使用するならば共溶媒に依存する可能性がある。望ましい場合、工程(A)で使用したスラリーの還流温度にて実施することができるが、好ましくは工程(A)は、30~150の範囲の温度にて実施する。

30

【0031】

前記した反応において、改变化学薬剤またはカップリング剤は、メルカプト有機金属化合物の代わりに官能化剤(類)そして非硫黄有機金属化合物の代わりに疎水化剤(類)の組合せであってよい。官能化および疎水化剤の組合せを、メルカプト有機金属化合物の非硫黄有機金属化合物に対する組合せに関して特定したのと同じ重量比にて使用してよい。官能化剤が含んでよい反応基の例には、ビニル、エポキシ、グリシドキシおよび(メス)アクリルオキシが限定しないが含まれる。硫化物、ポリ硫化物およびメルカプト基もまた、本明細書に含まれる化学式IおよびVIIによって表される反応物と関連はしないという条件で、官能化剤の反応基であってよい。疎水化剤として、天然または合成脂肪および油および化学式II、III、IV、Vによって表される非硫黄有機金属化合物のような化学物質およびそのような疎水化剤の混合物が限定しないが含まれる。

40

【0032】

無機酸化物の酸性水性懸濁液を、メルカプト有機金属化合物および非硫黄有機金属化合物の組合せ、好ましくは非硫黄有機金属化合物と接触させる最初の段階には、無機酸化物とのその反応を促進するのに十分な量で、水混和溶媒を添加することがさらに含まれる。溶媒は、疎水性硫黄および非硫黄有機金属化合物の組合せの、親水性無機酸化物との相互作用をはやめる相伝達剤として働く。使用したとき、水混和有機溶媒の量は、典型的には

50

、水性懸濁液の少なくとも5重量パーセント、より好ましくは15～50重量パーセント、最も好ましくは水性懸濁液の20～30重量パーセントを含む可能性があり、または示した値を含む、これらの値に任意の組合せの範囲であってよい。好適な水混和溶媒には、たとえばエタノール、イソプロパノールおよびテトラヒドロフランのようなアルコール類が含まれる。好ましくは、イソプロパノールが水混和有機溶媒として使用される。

【0033】

界面活性剤もまた、水混和有機溶媒と組合せて、または水混和有機溶媒の代わりにいずれかで、メルカプト有機金属化合物と非硫黄化合物による無機酸化物の化学的改変を促進するのに十分な量で、初期段階で使用してよい。界面活性剤は、その意図した使用に関して、得られた化学的に改変された無機酸化物の性能に不都合な効果を持たないという条件で、非イオン性、陽イオン性、陰イオン性、両性またはそのような界面活性剤の組合せであってよい。典型的には、使用する場合、界面活性剤は、水性懸濁液の0.05～10重量パーセントのレベルで、より好ましくは0.1～5重量パーセント、最も好ましくは0.1～3重量パーセントで使用し、または示した値を含む、これらの値の任意の組合せの範囲であってよい。

10

【0034】

好適な界面活性剤の代表的な例には、アルキルフェノールポリグリコールエーテル類、たとえばp-オクチルフェノールポリエチレングリコール(20ユニット)エーテル、p-ノニルフェノールエチレングリコール(20ユニット)エーテル、アルキルポリエチレングリコールエーテル類、たとえばドデシルポリエチレングリコール(20ユニット)エーテル、ポリグリコール類、たとえばポリエチレングリコール2000、アルキルトリメチルアンモニウム塩類、たとえば塩化(または臭化)セチルトリメチルアンモニウム、ジアルキルジメチルアンモニウム塩類、たとえば塩化ジラウリルジメチルアンモニウム、アルキルベンジルトリメチルアンモニウム塩類、アルキルベンゼンスルホネート類、たとえばp-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、p-ノニルベンゼンスルホン酸ナトリウム、硫酸水素アルキル類、たとえば硫酸水素ラウリル、および硫酸アルキル類、たとえば硫酸ラウリルが含まれる。界面活性剤はまた、たとえばアリル末端保護酸化ポリエチレンを持つポリシロキサンポリマーまたはコポリマーであってよい。

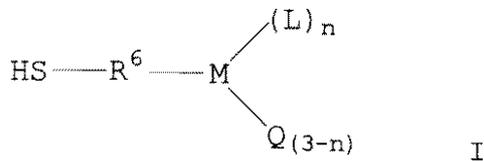
20

【0035】

本発明の改変フィラーを製造するために使用したメルカプト有機金属化合物は、以下の式Iにて表され、

30

【化8】



式中Mはシリコンであり、Lはハロゲンまたは $-\text{OR}^7$ であり、Qは水素、 C_1-C_{12} アルキル、またはハロ置換 C_1-C_{12} アルキルであり、 R^6 は C_1-C_{12} アルキレンであり、 R^7 は C_1-C_{12} アルキルまたは2～12の炭素原子を含むアルコキシアルキルであり、前記ハロゲンまたは(ハロ)基は塩素、臭素、ヨウ素またはフッ素であり、nは1、2または3である。 R^6 は好ましくは C_1-C_3 アルキレン、たとえばメチレン、エチレン、およびプロピレンであり、 R^7 は好ましくは C_1-C_4 アルキル、より好ましくはメチルおよびエチルであり、Lは好ましくは $-\text{OR}^6$ であり、nは好ましくは3である。2つのメルカプト基を持つメルカプト有機金属反応物も使用してよい。

40

【0036】

メルカプト基が保護されている、すなわちメルカプト水素原子が他の基によって置換されたメルカプト有機金属化合物もまた使用してよい。保護されたメルカプト有機金属化合物は、一重結合を介して硫黄に直接結合している不飽和ヘテロ原子または炭素を持つ可能性

50

がある。特定の保護基の例には、チオカルボキシレートエステル、ジチオカルバマートエステル、チオスルホン酸エステル、チオ硫酸エステル、チオリン酸エステル、チオホスホン酸エステル、チオホスフィン酸エステルなどが含まれる。

【0037】

フィラーをポリマーに共役させるために混合液の反応が望まれる場合、脱保護剤をこの混合液に加え、保護されたメルカプト有機金属化合物を脱保護する。水および/またはアルコールが混合液中に存在する場合、触媒、たとえば第四級アミン、ルイス酸またはチオールを、相当するメルカプト有機金属化合物を遊離させるために、加水分解またはアルコール分解による保護基の欠失を開始させ、促進するために使用してよい。そのような化合物、たとえば保護メルカプトシランの調製および使用のための手順は、PCT特許明細書第W099/09036号に開示されている。保護メルカプトシランを調製するための他の手順は、参考文献にて本明細書に組み込まれている特許である、米国特許第3,692,812号および第3,922,436号にて開示されている。

10

【0038】

有用なメルカプト有機金属化合物(類)の例には、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトエチルトリメトキシシラン、メルカプトプロピ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、メルカプトエチルトリプロポキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、(メルカプトメチル)ジメチルエトキシシラン、(メルカプトメチル)メチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピル-メチルジメトキシシランおよびこれらの混合物が限定はしないが含まれる。最も好ましい化合物はメルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシランまたはこれらの混合物である。

20

【0039】

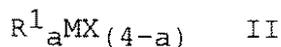
有用な保護されたメルカプトシランの例には、2-トリエトキシシリル-1-エチルチオアセテート、3-トリメトキシ-シリル-1-プロピルチオオクトエート、ビス-(3-トリエトキシシリル-1-プロピル)-メチルジチオホスホネート、3-トリエトキシシリル-1-プロピルジメチルチオホスフィネート、3-トリエトキシシリル-1-プロピルメチルチオスルフェート、3-トリエトキシシリル-1-プロピルトルエンチオスホネートおよびそれらの混合物が限定はしないが含まれる。

【0040】

本発明の改変フィラーを製造するために使用してよい非硫黄有機金属化合物は、少なくとも1つの非硫黄有機金属化合物、または式II

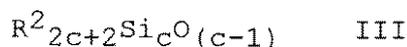
30

【化9】



によって表される有機金属化合物(類)、式III

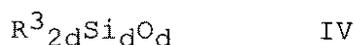
【化10】



40

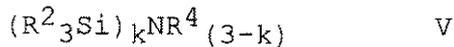
によって表される有機金属化合物(類)、式IV

【化11】



によって表される有機金属化合物(類)、式V

【化12】



によって表される有機金属化合物（類）からなる群より選択した非硫黄有機金属化合物の混合物であってよく、

式中それぞれのMは独立してシリコン、チタンまたはジロコニウムであり、それぞれのR¹は独立して1～18の炭素原子の炭化水素基であり、またはR¹は1～12の炭素原子の有機官能基炭化水素基でありえ、そこでたとえば官能基はアミノ、カルボキシル酸、カルピノールエステル、またはアミドであり、それぞれのXは独立して、ハロゲン、アミノ、1～12炭素原子のアルコキシ基、および1～12炭素原子のアシルオキシ基からなる群から選択され、aは1、2または3の整数であり、それぞれのR²は独立して、ハロ、ヒドロキシ、またはR²の置換基の少なくとも50モルパーセントが1～18炭素原子を含む炭化水素基であるという条件で、1～18炭素原子を含む炭化水素であり、cは2～10、000の整数であり、それぞれのR³は独立して、ハロ、ヒドロキシ、または1～18炭素原子を含む炭化水素基であり、dは3～20の整数であり、それぞれのR⁴は独立して、水素または1～18炭素原子を含む炭化水素基であり、kは1または2であり、ハロゲンまたは（ハロ）基は、塩素、臭素、ヨウ素またはフッ素から選択される。式I I、I I I、I VおよびVにて示した置換基の定義において、他に言及しない限り同様の記号は同一の意味を持っている。

【0041】

式I Iにおいて、それぞれのR¹は飽和または不飽和一価炭化水素基、または置換または非置換一価炭化水素基であり得る。R¹は、たとえばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル、t-ブチル、n-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルおよびドデシルのようなアルキル基、ビニル、アリルおよびヘキセニルのようなアルケニル、クロロメチル、3,3,3-トリフルオロプロピルおよび6-クロロヘキシルのような置換アルキル基、シクロヘキシルおよびシクロオクチルのようなシクロアルキル基、フェニルおよびナフチルのようなアリール基、およびベンジル、トリルおよびエチルフェニルのような置換アリール基であり得る。

【0042】

式I IにおいてXがハロゲンである場合、ハロゲンが塩素であることが好ましい。Xがアルコキシ基である場合、Xは、たとえばメトキシ、エトキシ、およびプロポキシであってよい。Xがアシルオキシ基の場合、Xはたとえばアセトキシであってよい。より好ましいのは、それぞれのXを、塩素およびメトキシからなる群より選択する場合である。

【0043】

上記した有機金属化合物の粘性は限定されてはならず、流体からガムまでの範囲であり得る。一般的に、より高い分子量の有機金属化合物は、親水性無機酸化物との反応を許容する化学改変段階の酸性条件によって開裂されるべきである。

【0044】

式I I I、I VおよびVにおいて、それぞれR²、R³およびR⁴は、R¹に関して記述した炭化水素基と同様でありえる。本発明の目的のために、有機金属反応物が有機シリコン反応物である場合、シリコンは金属であると考えられる。

【0045】

好ましくは、非硫黄有機金属化合物（類）は、式中それぞれのMがシリコンである式I I、I I I、I V、V、または前記有機金属化合物の混合物によって表される。より好ましくは、非硫黄有機金属は、式中R¹がC₁-C₆アルキルであり、Xが塩素であり、aが2である、式I Iによって表される。

【0046】

有用な有機金属化合物の例には、ジエチルジクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、フェニルエチルジエトキシシラン、3,3,3-トリ

10

20

30

40

50

フルオロプロピルメチルジクロロシラン、トリメチルブトキシシラン、シン - ジフェニルテトラメチルジシロキサン、トリビニルトリメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、ペンチルメチルジクロロシラン、ジビニルジプロポキシシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキセニルメチルジクロロシラン、ヘキセニルジメチルクロロシラン、ジメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、トリビニルトリメチルシクロトリシラザン、25 にて1 ~ 1000 mPa · sの範囲内の
 10 明白な粘性を持っている、3 ~ 約20のジメチルシロキシユニットおよびトリメチルシロキシまたはヒドロキシジメチルシロキシ末端保護ポリ(ジメチルシロキサン)ポリマーを含むポリジメチルシロキサン類からなる群より選択した化合物および化合物の混合物が、限定はしないが含まれる。

【0047】

使用してよい有機チタン化合物の例には、テトラ(C₁ - C₁₈)アルコキシチタネート、メチルトリエトキシチタン(iv)、メチルチタン(iv)トリイソプロポキシド、メチルチタン(iv)トリブトキシド、メチルチタン(iv)トリ-t-ブトキシド、イソプロピルチタン(iv)トリブトキシド、ブチルチタン(iv)トリエトキシド、ブチルチタン(iv)トリブトキシド、フェニルチタン(iv)トリイソプロポキシド、フェニルチタン(iv)トリブトキシド、フェニルチタン(iv)トリイソブトキシド、[Ti(CH₂Ph)₃(NC₅H₁₀)]および[Ti(CH₂SiMe₃)₂(NEt₂)₂]が、限定はしないが含まれる。
 20

【0048】

使用してよい有機ジルコニウム化合物の例には、テトラ(C₁ - C₁₈)アルコキシジルコネート、フェニルジルコニウム(iv)トリクロライド、メチルジルコニウム(iv)トリクロライド、エチルジルコニウム(iv)トリクロライド、プロピルジルコニウム(iv)トリクロライド、メチルジルコニウム(iv)トリプロミド、エチルジルコニウム(iv)トリプロミド、プロピルジルコニウム(iv)トリプロミド、クロロトリペンチルジルコニウム(iv)が、限定はしないが含まれる。有機チタン化合物に関して上述したものと同様のジルコニウム化合物およびその逆もまた企図される。
 30

【0049】

上記した化学改変工程にて使用したメルカプト有機金属化合物および非硫黄有機金属化合物の量は、1重量パーセントよりも大きな炭素含量、0.15重量パーセントよりも大きなメルカプト含量、少なくとも0.3のシラン変換指数および少なくとも0.4の標準強化指数によって特徴づけられる改変フィラーを製造するのに十分な量である。そのような量は、共役量、すなわちフィラーに結合するのに十分な量で、新規改変フィラーが重合性組成物に結合することを可能にする量として、本明細書で言及されている。

【0050】

メルカプト有機シランの非硫黄有機金属化合物に対する重量比は、少なくとも0.05 : 1、好ましくは0.05 : 1 ~ 10 : 1、より好ましくは0.1 : 1 ~ 5 : 1、最も好ましくは0.2 : 1 ~ 2 : 1、たとえば0.5 : 1 ~ 1 : 1で変化する可能性があり、重量比は示した範囲を含むこれらの値の任意の組合せの間の範囲であってよい。個々の有機金属反応物は、互いに、または任意の順番で連続的に加えてよい。有機金属反応物を、反応中の過剰の有機金属ユニットを、反応に対する無機酸化物粒子上で利用可能なヒドロキシル基に提供する量で加えることが好ましい。本工程に加える有機金属反応物の量の上限は重要ではない。過剰のメルカプト有機金属化合物および非硫黄有機金属化合物は、濾過、蒸留、溶媒での洗浄、または他の公知の分離技術によって除去することができる。
 40

【0051】

他の実施形態において、メルカプト有機金属反応物は、メルカプト有機金属および異なる
 50

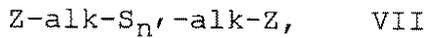
硫黄含有有機金属化合物の組合せによって、少なくとも1：1より大きな、たとえば1.01：1のメルカプト有機金属化合物の硫黄含有有機金属化合物に対する重量比で置き換えてよい。この比は、1.01：1～100：1、好ましくは5：1～50：1、およびより好ましくは10：1～30：1の範囲であってよく、または重量比は示した値を含むこれらの値の任意の組合せ間の範囲であってよい。(式Iによって表されたメルカプト有機金属化合物よりも)ゴムを含むフィラーの加硫におけるカップリング剤として官能する任意の硫黄含有有機金属化合物が有用である。

【0052】

有用な硫黄含有有機金属化合物の例には、参考文献にて本明細書にて組み込まれた開示物である、米国特許第3,873,489号および第5,580,919号にて記述された

10

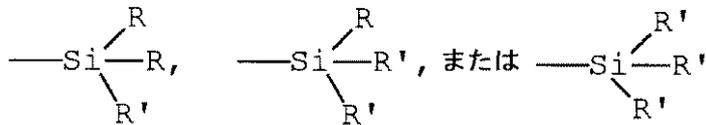
【化13】



にて表され、そこでalkは1～18、好ましくは1～6、より好ましくは2～3の炭素原子を持つ二価炭化水素ラジカルであり、n'は2～12、好ましくは2～6、そしてより好ましくは3～4の整数であり、zは

【化14】

20



であり、式中Rは1～4の炭素原子を持つアルキル基またはフェニルであり、R'は1～8、好ましくは1～4、より好ましくは1～2の炭素原子を持っているアルコキシ基、5～8の炭素原子を持つシクロアルコキシ基、または1～8の炭素原子を持つ直鎖または分岐鎖アルキルメルカプト基であるものによって表される。RおよびR'基は同一のもでも、異なるものでもよい。二価alk基は、直鎖または分岐鎖、飽和または不飽和脂肪族炭化水素基、または環状炭化水素基である。米国特許第5,580,919号にて開示された高い純度の有機シランジスルフィド類は、式I内の80パーセントのn'が2であることを必要とする。

30

【0053】

ビス(アルコキシシリルアルキル) - ポリスルフィド類の例には、トリアルコキシ基がトリメトキシ、トリエトキシ、トリ(メチルエトキシ)、トリプロポキシ、トリブトキシなどからトリオクチルオキシまでであり、ポリスルフィドがジ -、トリ -、テトラ -、ペンタ - およびヘキサスルフィドである、ビス(2 - トリアルコキシシリルエチル) - ポリスルフィドが含まれる。相当するビス(3 - トリアルコキシシリルプロピル) -、ビス(3 - トリアルコキシシリルイソブチル) -、ビス(4 - トリアルコキシシリルブチル) - などからビス(6 - トリアルコキシシリルヘキシル)ポリスルフィドまでがまた使用できる。ビス(3 - トリメトキシ -、トリエトキシ - および - トリプロポキシシリル - プロピル)ポリスルフィド、すなわち、ジ -、トリ - およびテトラスルフィドを含む比較的単純な構造の有機シランが好ましい。

40

【0054】

そのようなビス(アルコキシシリルアルキル) - ポリスルフィド類の特定の例は、前記米国特許第3,873,489号の第6段落、5～55行目、および米国特許第5,580,919号の第11段落、11～41行目にて記述されている。そのような化合物の代表的な例は、3,3' - ビス(トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、3,3' - ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3,3' - ビス(トリメトキシシリ

50

ルプロピル)テトラスルフィド、2, 2'-ビス(トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、3, 3'-ビス(トリメトキシシリルプロピル)トリスルフィド、3, 3'-ビス(トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、3, 3'-ビス(トリプトキシシリルプロピル)ジスルフィド、3, 3'-ビス(トリメトキシシリルプロピル)ヘキサスルフィド、および3, 3'-ビス(トリオクトキシシリルプロピル)テトラスルフィドおよびそれらの混合物である。最も好ましい化合物は、3, 3'-ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(TE S P T)である。

【0055】

TE S P TはDegussa Corp.から、商標名Si-69として入手可能である。これは、3, 3'-ビス(トリエトキシシリルプロピル)モノスルフィド、3, 3'-ビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、3, 3'-ビス(トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、3, 3'-ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドおよび3.5の平均スルフィドを持つより硬度のスルフィド類似体の混合物であると報告されている。

10

【0056】

化学改変工程が完了した後に、改変した無機酸化物の水性懸濁液のpHは、2.5またはそれよりも低い処置pHから3.0~10.0のpHまで増加する。典型的には、得られた水性懸濁液のpHは、3またはそれより高く、好ましくは4またはそれより高く、より好ましくは5またはそれより高く、最も好ましくは6またはそれより高く、通常10またはそれより低く、好ましくは9またはそれより低く、より好ましくは8またはそれより低く、最も好ましくは7またはそれより低くまで増加する。水性懸濁液のpHは、示したレベルを含む、これらのレベルの任意の組合せ間の範囲であってよい。このことは、添加した、または製造された酸性度を中和し、5.0~10.0のpHを持っている最終生成物(乾燥後)を製造するために実施する。

20

【0057】

改変無機酸化物は、濾過および乾燥によって、または改変無機酸化物の水性懸濁液を水不混和有機溶媒に、1:1より高い、好ましくは5:1より高い溶媒の無機酸化物重量比にて接触させることで回収する。溶媒相中に回収された改変無機酸化物は、さらに処理することなしに使用してよく、または乾燥してよい。本発明の1つの企図される実施様態は、水不混和溶媒中の改変フィラーのスラリーを含む組成物である。本スラリー中の改変フィラーの濃度は、スラリーの総重量に基づき1~90重量パーセントの範囲であってよい。

30

【0058】

有用な水不混和有機溶媒の例には、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ジフェニルテトラメチルジシロキサンおよびトリメチルシロキシ末端保護ポリジメチルシロキサン流体のような低分子量シロキサンが含まれる。シロキサンを溶媒として使用する場合、溶媒として、そして無機酸化物との反応物として両方で役立つ。さらに、有用な水不混和有機溶媒には、トルエンおよびキシレンのような芳香族炭化水素類、ヘプタンおよび他の脂肪族炭化水素溶媒、シクロヘキサンのようなシクロアルカン類、ジエチルエーテルおよびジブチルエーテルのようなエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレンおよびクロロベンゼンのようなハロゲン化炭化水素溶媒類、およびメチルイソブチルケトンのようなケトン類が含まれる。

40

【0059】

疎水性粒子無機酸化物の水性懸濁液に接触させるために使用する水不混和有機溶媒は、望むように、その中に溶解した1つまたはそれ以上の物質を含んでよく、または含まなくてもよい。そのような物質の例には、1つまたはそれ以上のゴム、油、カップリング剤、抗酸化剤、およびアクセラレーターが限定はしないが、含まれる。

【0060】

(粉末、顆粒、ペレット、スラリー、水性懸濁液また溶媒懸濁液としての)本発明の改変フィラーは、マスターバッチとして言及される混合物を形成するために、基礎物質、すなわち製造するための生成物中で使用した物質と結合させてよい。マスターバッチにおいて

50

、改変フィラーは、最終生成物中よりもより高い濃度で存在してよい。とても少量のそのような添加物を重合性組成物、たとえばプラスチック、ゴムおよびコーティング組成物に均一分散するのを補助するために、典型的には、本混合物の一部を混合操作の間、生成物サイズ量に加える。

【0061】

改変フィラーを、マスターバッチを形成するために、エマルジョンおよび/または溶液ポリマー類、たとえば溶液スチレン/ブタジエン(SBR)を含む有機ゴム、ポリブタジエンゴムまたはそれらの混合物と結合させてよい。1つの企図される実施形態は、有機ゴム、水不混和溶媒、改変フィラーおよび任意にプロセルオイルの組合せを含むマスターバッチである。そのような生成物は、タイヤ製造業者に対してゴム製造者より供給されうる。マスターバッチを使用することのタイヤ製造業者に対する利点は、改変フィラーがゴム中に均一分散することであり、結果として化合ゴムを製造するための混合時間が最小になることである。マスターバッチは、100のゴム部分あたり10~150の改変シリカ部分(phr)、好ましくは20~130phr、より好ましくは30~100phr、最も好ましくは50~80phrを含んでよい。

10

【0062】

本発明のさらなる実施形態において、100のポリマー部分あたり10~150の改変フィラー部分、好ましくは20~130、より好ましくは30~100、もっとも好ましくは100のポリマー部分あたり50~80の改変フィラー部分がある中に分散した重合性物品が企図される。あるいは、改変フィラーの量は、示した範囲を含む、これらの値の任意の組合せの間の範囲であってよい。本明細書で記述したように、ポリマーは熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂および有機ゴムからなる群より選択してよい。好ましくはポリマーは硬化可能有機ゴムである。

20

【0063】

本発明の改変フィラーとの組合せでの使用を主として企図された硬化可能ゴムが、ゴム化学の当業者によく公知であり、加硫可能、硫黄硬化可能ゴムを含む。典型的に機械的ゴム器具に対して使用されるものがとりわけ企図される。

【0064】

本発明の改変フィラーは、約100°F~300°F(38~150)の間の温度にて、バンブリー(Banbury)混合器中、またはゴム粉碎器上でのような従来の方法にて加硫可能ゴム組成物を調製するために使用した未硬化ゴムエラストマーと混合してよい。加硫可能ゴム組成物は、加硫可能ゴムポリマーの100の部分に基づいて、10~150の改変充填物の部分、好ましくは20~130phr、より好ましくは30~100phr、最も好ましくは50~80phrを含む。存在する他の従来のゴム添加物は従来の硫黄またはペルオキシド硬化系である。

30

【0065】

硫黄-硬化系は、0.5~3部分硫黄、2~5部分酸化亜鉛、および0.5~2部分アクセラレーターが含まれうる。ペルオキシド-硬化系には、1~4部分の、ジクミルペルオキシドのようなペルオキシドが含まれうる。他の従来のゴム添加物もまた使用できる。そのような添加物には、炭素ブラック、油、可塑剤、アクセラレーター、抗酸化剤、熱安定剤、光安定剤、ゾーン安定剤のような他のフィラー、たとえばステアリン酸、安息香酸、または去リチル酸のような有機酸、他の活性化剤、増量剤、着色色素が含まれる。特定の化合物方法は、調製した特定の加硫物にもなって変化する可能性があるが、しかしそのような方法はゴム化合物技術分野の当業者によく公知である。

40

【0066】

加硫可能ゴム組成物は、ゴム工業で公知の手順にしたがってゴム加硫物に加硫化または硬化される。本発明の改変フィラーを用いて製造できる工業的ゴム加硫物(物品)の例には、ワイヤおよびケーブル外装、ソックス、ガスカートおよびシール、工業的および自動車駆動ベルト、エンジンマウント、V-ベルト、コンベアベルト、ローラーコーティング、乗物タイヤ接地面、サブトレッド、タイヤカーカス、タイヤサイドウォール、タイヤベル

50

トウェッジ、タイヤヘッドフィラーおよびタイヤワイヤ表面コートのようなタイヤおよびタイヤの成分、靴底物質、パッキングリング、ダンピング成分および多くの他のものが含まれる。

【0067】

本発明は、その中での多くの改変および変更が当業者に対して明らかにあるであろうことから、ただ例示として意図している標準化合物プロトコール、実施例、比較実施例の以下の議論において、よりとりわけ記述されている。

【0068】

標準的合成プロトコール

標準的合成プロトコールを用いて、実施例及び比較例（CE）のシリカを含有する調製したゴム組成物の試験試料を調製した。

10

【0069】

部分A

ゴムの百重量部に対する重量部の量で表した以下の原料を、500ミリリットル（mL）プラスチックカップのポリエチレン立ち袋に記載量を加えた。

【0070】

【表1】

材料	量 (phr)
加工油 ⁽¹⁾	30.0
酸化亜鉛 ⁽²⁾	2.5
オゾン劣化防止剤 ⁽³⁾	2.0
ステアリン酸 ⁽⁴⁾	1.0
シリカ試料	12.5

20

30

【0071】

(1) Sundex (登録商標) 8125 芳香属炭化水素加工油、Sun Company, Inc., Refining and Marketing Division より商業入手

(2) Kadox (登録商標) 表面処理酸化亜鉛、Zinc Corporation of America より商業入手

(3) Wingsstay (登録商標) 100 オゾン劣化防止剤、ジアリールp-フェニレンジアミンの混合物、The Goodyear Tire & Rubber Co. より商業入手

(4) ゴムグレードステアリン酸、C. P. Hall より商業入手可能

40

【0072】

部分B

1.89リットル（L）のFarrel Banburyミキサー（モデル「BR」）を用いて種々の原料を混合した。バッチ成分をミキサーに加える直前に、CV-60グレード天然ゴム800gをミキサーに通して以前の操作による残さを除去し、温度を約93（200°F）にあげた。ゴムを除去後、原料を加えてゴム試験試料を製造する前にミキサーを約65（150°F）に冷却した。

【0073】

試験シリカ、以下の他に列挙した原料及び以後に記載する手順を用いてゴム組成物を調製した。

50

【 0 0 7 4 】

【 表 2 】

原料	量 (phr)	材料をミキサー に添加又は(から 除去)した時間 (分)	ローター速度 (rpm)	
<u>第1パス</u>				10
SBRゴム ⁽⁵⁾	70.0	0	116	
BRゴム ⁽⁶⁾	30.0	0	116	
試験シリカ	57.5	0.5	116	
部分Aからの試料	全量	3.0	116	
その他の含量		((5.0))		
<u>第2パス</u>				20
第1パスの生成物	全量	0	77	
オゾン劣化防止剤 ⁽⁷⁾	2.0	0	77	
石油ワックス ⁽⁸⁾	1.5	0	77	
RM硫黄 ⁽⁹⁾	1.4	0.5	77	
TBBS ⁽¹⁰⁾	1.7	0.5	77	
DPG ⁽¹¹⁾	2.0	0.5	77	
その他の含量		((4.0))		30

【 0 0 7 5 】

(5) Solflex (登録商標) 1216 溶液スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、

The Goodyear Tire & Rubber Co. より商業入手

(6) Budene 1207 ブタジエンゴム (BR)、The Goodyear Tire & Rubber Co. より商業入手

(7) Santoflex (登録商標) 13 オゾン劣化防止剤、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と記載されており、Flexsys より商業入手 40

(8) Okerin (登録商標) 7240 微結晶ワックス/パラフィンワックスのブレンド、Astor Corporation より商業入手

(9) Rubber Makers (RM) 硫黄、100% 活性、Taber, Inc. より商業入手

(10) N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾルスルフェンアミド、Monsanto より商業入手

【 0 0 7 6 】

第1パスは、ゴム、viz.、SBR及びBRをミキサーに加え、116rpmで0.5分間混合することにより開始した。ローター速度は116rpmで維持し、処理シリカ試 50

料 57.5 phr を加えた。さらに 1.5 分後、ラムを引き起こし、シュートで押し出されたもの、すなわち全シュートをカバーするものを引き起こし、シュートにある他の材料をミキサーに押し戻した。さらに 1 分後、部分 A の試料を加えた。さらにもう 1 分後、ラムを引き起こし、シュートを押し出した。ミキサーの内容物をさらに 1 分間混合して、145 ~ 150 (293 ~ 302 °F) の範囲の最大温度を達し、ミキサーの第 1 パスを完了した。試料のタイプにより、特異的な混合時間内に前記範囲の温度を達成するため、約 4 分後ミキサーのローター速度を上昇又は減少してもよい。

【0077】

第 1 パス完了後、材料の温度をサーモカップルにより決定し、最大温度 150 を越えないことを確認した。除去した材料の重量を量り、Farrel 12 インチ 2 回転ゴムミルに 2.032 mm ± 0.127 mm (0.080 インチ ± 0.005 インチ) で敷いた。得られたミルストックをミキサーでの第 2 パス用調製として、ストリップ状に切断した。

10

【0078】

最低 1 時間を、ミキサーでの第 1 パスと第 2 パスの開始の間にあて、ミルストックを冷却させた。必要であれば、前記 CV-60 グレード天然ゴムを用いた洗浄及びウォーミングアップ手順を、第 2 パス開始前に完了した。ミキサーの温度は約 49 (120 °F) に調整した。冷却水を流し、第 1 パスストックのストリップを 77 rpm で操作するミキサー及び予備的に重量測定した Santoflex (登録商標) 13 オゾン劣化防止剤及び Okerin (登録商標) 7240 微結晶ワックス/パラフィンワックスブレンドの組み合わせに加えることにより第 2 パスを開始した。0.5 分後、RM 硫黄、TBBS 及び DPG の組み合わせの第 2 添加をした。さらに 1.5 分後、ラムを引き起こし、シュートを押し出した。温度を 125 (257 °F) 以下に維持しつつ、さらに 2.0 分間ストックを混合して第 2 パスを完了した。

20

【0079】

部分 C

Farrel 12 インチ 2 回転ゴムミルを約 60 (140 °F) に加熱した。部分 B の第 2 パスからのストックを、2.032 mm ± 0.127 mm (0.080 インチ ± 0.005 インチ) の少量セットで操作ミルにおいた。得られたシートを、シートの温度が室温に達するまで平坦表面上においた。典型的に、シートを約 30 分間で冷却した。その後、ミルしたシートを 3.81 mm ± 0.51 mm (0.15 インチ ± 0.02 インチ) の少量セットでゴムミルにおいた。必要であれば、回転バンクを調整して均一な厚みを維持した。得られた材料を 16 サイド切断、次に 8 エンドパスに付した。ゴムミルニップを調整して、2.032 mm ± 0.127 mm (0.080 インチ ± 0.005 インチ) 厚みのシートを製造した。ミルから収集したシートストックを平坦で清潔な表面上においた。ステンシルを用いて、長方形試料 203.2 mm × 152.4 mm (8 インチ × 6 インチ) をシートストックから切断した。試料を調整、すなわち清潔なポリエチレンシートの間保存し、15 ~ 18 時間、温度 23 ° ± 2 及び相対湿度 50 % ± 5 % に維持した。

30

【0080】

調整後、試料を研磨表面を有する 203.2 mm × 152.4 mm × 2.286 mm (8 インチ × 6 インチ × 0.09 インチ) 標準的フレーム機械スチール圧縮金型においた。試料を、61 センチメートル × 61 センチメートル (24 インチ × 24 インチ) 890 キロニュートン (100 トン) 4 位置電氣的加温圧縮プレスに T90、すなわち ASTM D-2084 に従って 90 % 硬化に要する時間プラス 5 分間 150 (302 °F)、13.79 メガパスカル (インチ四方当たり 2000 ポンド) の圧力下においた。典型的に、硬化は約 10 分間で完了した。得られた硬化ゴムシートを金型から除去し、部分 D を試験する前に、15 ~ 18 時間、温度 23 ° ± 2 (73.4 ± 3.6 °F) 及び相対湿度 50 % ± 5 % に維持した。

40

【0081】

部分 D

試験は、ASTM D412-98a-試験方法 A に従って実施した。ダンベル試験片を D

50

ie Cを用いて調製した。伸びを測定するための接触伸長測定計を備えたインストロンモデル4201を用いた。クロス・ヘッド速度は、508mm/分に相当すると見られた。全ての計算は、製造者により与えられたシリーズIX Automated Materials Testingソフトウェアを用いて行った。300%の伸びでの引っ張り応力に相当するリインフォースメント指数(MPa)を、100%の伸びでの引っ張り応力(MPa)で割った。標準的合成プロトコルを用いて試料を調製する際、結果を標準的リインフォースメント指数として報告した。

【0082】

沈殿シリカの調製

ケイ酸ナトリウム溶液を硫酸で酸化することにより、沈殿シリカを製造した。沈殿の大部分は、pH8.5で形成した。溶液pHが3.3~4.0レベルに達するまで、酸を添加し続けることによりさらに沈殿を製造した。

10

【0083】

実施例15に記載するような表面領域分析用に、リンス水が約300~800マイクロメートルの伝導率レベルを示すまでシリカ部分を濾過及び洗浄して沈殿シリカの試料を調製した。得られたフィルターケーキを、高シアアジエーターを用いて再度液化し、液体懸濁液中に固体を形成した。懸濁液をニトロ噴射乾燥機において乾燥した(吸気口温度約360及び排気口温度約110)。表1に、実施例及び比較例の修飾シリカを調製するために用いた沈殿シリカの表面領域を挙げる。

【0084】

20

実施例1~6

うち約3.25kgがシリカであり、15.2~15.9kgがイソプロピルアルコールである沈殿シリカ懸濁液約50キログラム(kg)を、底に排水口を有する30ガロンガラス製ライン容器に加えた。容器には温度記録器、機械的攪拌機、加熱手段及びコンデンサー手段も備わっていた。

【0085】

容器の内容物を攪拌し、加熱を開始しつつ、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(MPTMS)を表1に挙げる実施例のための乾燥基準に基づくシリカ当たりのMPTMS重量%について挙げたおおよその量を産生するであろう時間間隔(典型的には、約10分間)にわたって加えた。MPTMS添加完了後、ジメチルジクロロシラン(DMDCS)を同様の方法で加えて表1の乾燥基準に基づくシリカ当たりのDMDCS重量%について挙げたおおよその量を産生した。MPTMS/DMDCSの重量比率も、表1に挙げる。得られた溶液のpHは、約1.5~約2.2の範囲であった。

30

【0086】

DMDCS添加完了後、溶液のpHを約0.3に下げるのに必要な濃縮の、すなわち約37重量%塩酸を加えた。混合物を約68に加熱し、約30分間この温度に保った。冷却しながら、充分な50重量%NaOHを混合物に、pHを約3.5に調製するための時間間隔にわたって加えた。NaOH添加完了後、充分なトルエン(典型的には6.75~7.75kg)を攪拌混合物に加え、乳液を形成せずに水相から疎水性沈殿シリカを分離した。水相を容器から排出した。

40

【0087】

次に、疎水性沈殿シリカを含有する容器の攪拌混合物を水約30kgで洗浄した。さらに充分なトルエン(典型的には6.5~8.0kg)を攪拌混合物に加え、乳液を形成せずに水相から疎水性沈殿シリカを分離した。水相を排出した。次に、疎水性沈殿シリカを含有する攪拌混合物を二回以上一洗浄当たり水30kgで洗浄した。各洗浄後及び次の洗浄に付す前に、水相を容器から排出した。

【0088】

洗浄完了後、充分なトルエン(典型的には12.5~15.3kg)を攪拌混合物に加え、容易に容器から排出しうる液体中に固体を含む流動性懸濁液を作成した。得られた懸濁液を減圧下(水銀23インチ)最低140で、ロトコーン乾燥機において乾燥した。乾

50

燥を、試料を160 で10分間におくと、4重量%未満の損失を示すまで続けた。

【0089】

実施例7

以下の：3-メルカプト-プロピルトリメトキシシラン（MPTMS）80gを10分間にわたって加え、ジメチルジクロロシラン487gを約10分間にわたって加え、イソプロピルアルコール及びトルエンは用いず、3つの各バッチのスラリーを組み合わせ、リンス水が約300～800マイクロモの伝導率レベルを示すまで濾過及び洗浄したこと以外は、実施例1～6に記載の手順を行った。処理シリカ試料を、試料が160 で10分間あると、2重量%未満の損失を示すまで乾燥した。

【0090】

実施例7の修飾シリカ試料について、乾燥基準に基づくシリカ当たりのMPTMS及びDMDCSのおおよその重量%及びMPTMS/DMDCSの重量比率を、表2に挙げる。

【0091】

実施例8

以下の：液体沈殿シリカ懸濁液における再度液化した固体40kg（シリカ3.3kg）及びイソプロピルアルコール12.2kgを用い、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（MPTMS）を約7分間にわたって加え、ジメチルジクロロシラン（DMDCS）506gを約2分間にわたって加え、濃塩酸を24分間にわたって加えてpH約4.0の溶液を得、30分間約68 で溶液を加熱後、充分な50重量%NaOHを加えてpH約7.0に調整し、充分なトルエン（約7.1kg）を加えて乳液を形成することなく水相から疎水性シリカを分離したこと以外は、実施例1～6に記載の手順を行った。回収した製造物を水洗浄に付さず、水相から排出後トルエン約2.2kgを製造物に加えて液体中に固体を含む流動性懸濁液を作成した。処理シリカ試料を、試料が160 で10分間あると、1.5重量%未満の損失を示すまで乾燥した。

【0092】

実施例8の修飾シリカ試料について、乾燥基準に基づくシリカ当たりのMPTMS及びDMDCSのおおよその重量%及びMPTMS/DMDCSの重量比率を、表2に挙げる。

【0093】

実施例9

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（MPTMS）86.5gを用いたこと以外は、実施例8に記載の手順に従った。実施例9の修飾シリカ試料について、乾燥基準に基づくシリカ当たりのMPTMS及びDMDCSのおおよその重量%及びMPTMS/DMDCSの重量比率を、表2に挙げる。

【0094】

実施例10～13

シラン（DMDCS及びMPTMS）及び酸（pH約0.3となる重分量）の両者を、容器に加える直前に温度約65～85 を有する新しく調整したシリカスラリーと共に混合した。用いた酸は濃縮の、すなわち約96重量%であり、塩酸を用いた実施例13以外の全実施例においては硫酸を用いた。得られた混合物を、少なくとも15分間静置した。水を加え、アジテーションし、50重量%水性水酸化ナトリウムを用いてpHを約3.5に調整した。得られた疎水性シリカの水性懸濁液を、リンス水が約300～800マイクロモの伝導率レベルを示すまで、濾過及び洗浄した。疎水性シリカを、試料が106 で10分間におくと2.5重量%未満の損失を示すまで乾燥した。スラリーに加えたシランのおおよその量を、MPTMS/DMDCSの重量比率と共に乾燥シリカに基づく重量%で、表2に報告する。

【0095】

実施例14

酸を加えず、DMDCSの加水分解により産生した酸のみが存在すること以外は、実施例10～13の手順に従った。充分な（MPTMS）及び充分なジメチルジクロロシラン（DMDCS）を加え、表2に挙げる乾燥基準に基づくシリカ当たりのおおよその重量%を

10

20

30

40

50

それぞれ得た。得られた溶液のpHは、1.6であった。

【0096】

比較例 1 ~ 3

実施例 1 ~ 6 の手順に従った。スラリーに加えたシランのおおよその量を、MPTMS / DMDCSの重量比率と共に乾燥シリカに基づく重量%について、表2に報告する。

【0097】

比較例 4

メルカプトプロピルトリメトキシシランのみを加え、表2に挙げる乾燥基準に基づくシリカ当たりのMPTMSのおおよその重量%を得、十分な濃硫酸を加えてpH約0.0としたこと以外は、実施例10~13の手順に従った。

【0098】

比較例 5

ジメチルジクロロシランのみを加え、表2に挙げる乾燥基準に基づくシリカ当たりのDCDMSのおおよその重量%を得、十分な濃硫酸を加えてpH約0.4としたこと以外は、比較例4の手順に従った。

【0099】

実施例 15

実施例1~14及び比較例(CE)1~5の処理試験シリカ試料及び未処理試験シリカ試料の表面領域を、Horiba 6200シリーズ機器を用いて、動的単点表面領域技術、ASTM D3037-93、手順C(修飾)により決定した。この手順は、吸着ガスとしてヘリウム中に窒素を30%含有するガスを用いて、 $P/P_0 = 0.294$ でBrunauer-Emmett-Teller(BET)法を真似る。以下のように：ヘリウム中に窒素を30%含有するガス混合物を用い、約40mL/分のフローを維持し、試料を窒素通風下 180 ± 5 で1時間分析セル内で乾燥し、かつ試料に吸着した窒素を、液体窒素のデュワを除去し、試料を外部加温源を用いずに室温に温めることにより取り除いて、ASTM手順を修飾した。未処理試験シリカ試料の結果を表1に挙げ、処理試験シリカ試料の結果を表3に挙げる。

【0100】

Carlo Erbaモデル1106要素分析器を用いたCHN分析により、百分率炭素を決定した。密封スズカプセルの試料1~2mgを、ヘリウム担体を用いて1040で酸素豊富な風囲気下燃やし、Cr₂O₃より量的に燃やし、次に燃焼ガスをCuにより650で通過させて過剰な酸素を除去し、窒素に対する窒素酸化物を減少させた。次に、ガスをケマトグラフカラムに通過させ、N₂、CO₂及びH₂Oとして分離し、抽出した。抽出ガスを、温熱伝導率検出器により測定した。機器を、標準化合物の燃焼により校正した。結果を表3に挙げる。

【0101】

表3に挙げた百分率メルカプト(SH)を、Erlenmeyerフラスコにおいて最も近い0.001gに対し処理シリカ2~3gを精密重量測定し、イソプロピルアルコール75mLを加え、窒素をフラッシュし、湿らせたストッパーで密封し、かつ30分間磁石を用いて攪拌することにより決定した。攪拌溶液を、LabChem Inc.より商業入手可能な0.01Nヨウ素溶液を用いて素早くわずかに黄色の終点まで滴定した。ブランクの滴定も、処理シリカを加えなかったこと以外は同じ手順に従って行った。ブロックしたメルカプトシランを用いてフィルターを修飾する場合は、滴定前にブロックしたメルカプトシランのブロックを解除することが必要であろう。以下の方程式を用いて、最終値を得る。

$$SH\% = (V_1 - V_2) \times N \times 3.3 / W$$

(式中、V₁は試料と共に用いたヨウ素溶液の容量であり、

V₂はブランクに用いたヨウ素溶液の容量であり、

Nは通常のヨウ素溶液であり、

Wはシリカの重量グラムである)

10

20

30

40

50

【0102】

表3のSCIとして報告したシラン転換指数は、固体状態 ^{29}Si NMRにより決定した。このデータは、細径マグネット及びDoty 7mm標準速度MASプローブを用いてBruker AM-300 NMRにより周囲温度で収集した。試料を7mm o.d. ジルコニアローターに詰め、短いKel-Fキャップで密封した。ローターをMagic Angleで約5.0kHzの速度でスパンした。交差分極(CP/MAS)データを、データ取得時には90°1Hパルス、スペクトル当たり5600~8400スキャン、5m秒接触時間、ハイパワープロトン分離を用いて、かつ3秒緩和遅延で収集した。Hartmann-Hahn条件は、kaolinite試料を用いて達成した(J. Rocha及びJ. Klinowski, J. Magn. Reson., 90, 567 (1990))。全ての化学的シフトを、テトラメチルシラン(TMS)に外部参照した。

10

【0103】

全てのスペクトルは、非直線曲線フィッティングプログラム(LINESIM)を用いてAspect 3000コンピュータで分析し、T1(-49ppm)、T2(-57ppm)及びT3(-65ppm)ピークについて相対領域%を決定した。T1、T2及びT3についての領域%値は、-30ppm~-80ppmの領域にわたって曲線フィッティングにより決定した。

【0104】

pH決定は、実施例及び比較例の処理シリカについて、以下の手順：磁石攪拌棒を入れた150mLビーカーにシリカ5.0g(粉末型)を加え、イソプロパノール50mL及び脱イオン水50mLを加え、かつシリカが懸濁されるまで液飛びさせずに勢いよく攪拌することにより作成した。勢いよく攪拌する溶液中に更正したpH電極を入れ、1分後(±5秒)pHの読みとりを記録した。結果を、表3に挙げる。

20

【0105】

表3に報告した標準リインフォースメント指数は、300%の伸びでの引っ張り応力を100%の伸びでの引っ張り応力で割ることにより決定した。300%及び100%での引っ張り応力についての値を、表4に含める。

【0106】

実施例1、2及び7の処理シリカのソックスレー抽出可能な百分率炭素を、コンデンサーにフィットさせ、おおよそのサイズ合わせをしたソックスレー抽出管においた43mm×123mm(内部径×外部長)セルロース抽出シンプルに各材料約5グラムを加えて決定した。このソックスレー抽出器及びコンデンサーシステムは、トルエン700mLを入れた丸底フラスコに付けた。フラスコをトルエンの還流温度に加熱した。最低19時間(典型的には19~26時間)還流後、使用後トルエンを未使用のトルエンと交換し、還流を最低19時間(典型的には19~24時間)続けた。得られた抽出処理シリカを回収し、試料が160で10分間にある場合1.2重量%未満の損失を示すまで乾燥した。各抽出試料の百分率炭素を、本明細書中に記載する手順を用いて決定した。ソックスレー抽出可能な百分率炭素を、以下の方程式：

30

$$(\text{抽出前の炭素}\%) - (\text{抽出後の炭素}\%) / (\text{抽出前の炭素}\%) \times 100$$

40

を用いて決定した。結果を、表5に挙げる。

【0107】

【表3】

表1

実施例で用いた 未処理シリカ	表面領域 (M ² /g)
1-7 & CE1-3	191
8 & 9	193
10	172
11	187
12	182
13	214
14	188
CE4 & 5	199

10

20

【 0 1 0 8 】

【 表 4 】

表2

実施例 #	MPTMS/SiO ₂	DMDCS/SiO ₂	MPTMS/DMDCS	
	(%)	(%)	比率	
1	2.5	15.0	0.17:1	
2	2.5	27.1	0.09:1	
3	1.0	22.0	0.05:1	10
4	5.0	15.0	0.33:1	
5	2.5	15.0	0.17:1	
6	4.0	22.2	0.18:1	
7	2.5	15.0	0.17:1	
8	5.2	15.3	0.34:1	
9	2.6	15.3	0.17:1	
10	4.0	22.2	0.18:1	20
11	4.0	10.0	0.40:1	
12	6.0	15.0	0.40:1	
13	4.0	22.2	0.18:1	
14	4.0	20.0	0.20:1	
CE1	0.0	15.0	0:15	
CE2	1.0	12.0	0.08:1	30
CE3	0.5	15.0	0.03:1	
CE4	4.0	0.0	4:0	
CE5	0	22.0	0:22	
Ciptane®1 ⁽¹²⁾	3.0	0.0	3:0	

(12) 合成沈殿シリカ、ガンマ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン3重量%
 で予備被覆してあると報告され、PPG Industries, Incから入手
 可能

【0109】

【表5】

表 3

実施例 #	表面 領域 (m^2/g)	炭素 (重量 %)	SH (重量 %)	SCI**	SRI***	pH	
1	132	2.2	0.32	0.55	4.8	6.0	
2	112	3.1	0.30	0.56	4.5	6.7	10
3	119	2.5	0.16	0.62	4.2	6.8	
4	128	2.3	ND*	0.56	4.9	7.3	
5	128	2.0	0.30	0.51	4.6	6.5	
6	113	3.0	0.65	ND*	5.3	6.6	
7	126	2.2	0.43	0.52	4.3	7.1	
8	103	2.8	0.63	ND*	5.1	8.8	
9	108	2.7	ND*	ND*	5.1	10.1	20
10	118	3.3	0.38	ND*	4.6	6.9	
11	146	2.0	0.53	ND*	4.3	6.3	
12	123	3.0	0.58	ND*	4.3	6.7	
13	115	3.9	0.41	ND*	4.0	6.8	
14	139	1.5	0.24	0.45	4.1	6.6	
CE 1	137	1.5	<0.001	ND*	2.7	6.5	30
CE 2	149	1.4	0.12	ND*	3.6	6.1	
CE 3	139	1.6	0.1	ND*	3.5	5.8	
CE 4	194	0.6	0.34	ND*	2.9	6.7	
CE 5	134	2.6	<0.001	ND*	2.6	6.6	
Ciptane® 1	132	0.5	0.4	0.27	3.2	7.0	

10

20

30

40

ND * は試験していないことを示す。

SCI ** はシラン変換指数を表す。

SRI *** は標準リインフォースメント指数を表す。

【 0 1 1 0 】

【 表 6 】

表4

実施例#	300%モジュラスでの	100%モジュラスでの	
	引っ張り応力	引っ張り応力	
1	8.9	1.8	
2	8.2	1.8	
3	7.0	1.7	10
4	10.8	2.2	
5	8.7	1.9	
6	12.0	2.3	
7	7.8	1.8	
8	11.1	2.2	
9	9.9	1.9	
10	9.3	2.0	20
11	8.0	1.9	
12	10.2	2.4	
13	6.2	1.6	
14	7.4	1.8	
CE1	2.8	1.0	
CE2	6.1	1.7	30
CE3	5.5	1.6	
CE4	5.5	1.9	
CE5	3.8	1.5	
Ciptane [®] 1	4.8	1.5	

【 0 1 1 1 】

【 表 7 】

40

表5

実施例#	前の炭素%	後の炭素%	抽出炭素%
1	2.18	1.81	16.97
2	3.11	2.54	18.33
7	2.20	2.16	1.82

10

【0112】

表1の結果は、実施例及び比較例の手順で用いた未処理シリカ試料の表面領域が $172 \sim 214 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲にあることを示す。

【0113】

実施例1～14についての表2に挙げたMPTMS/DMDCS比率は、 $0.05 : 1 \sim 0.40 : 1$ の範囲にある。両シランを含む比較例2及び3についての比率は、それぞれ $0.08 : 1$ 及び $0.03 : 1$ であった。比較例(CE)2のMPTMS/DMDCS比率は $0.05 : 1 \sim 10 : 1$ の所望とする範囲内であったが、CE-2の処理シリカについての表3に挙げたメルカプト(SH)重量百分率についての結果は 0.15 重量百分率より大きい要求量未満であった。

20

【0114】

表3の結果は、本発明の修飾シリカ試料、すなわち実施例1～14が、少なくとも 4.0 の標準リインフォースメント指数、 1.0 より大きい炭素重量百分率、 0.15 より大きいメルカプト重量百分率及び少なくとも 0.3 のシラン変換指数、すなわち $T3 / (T1 + T2 + T3)$ を示すことを示す。比較例では、実施例1～14のものより低い炭素重量百分率及び/又はメルカプト重量百分率であり、 1.0 未満、例えば 3.6 の標準リインフォースメント指数であった。

【0115】

表4の結果は、本発明の修飾シリカの全て、すなわち実施例1～14が、 6.2 以上の 300% 伸長時引っ張り応力を示すことを示した。比較例についての 300% 伸長時引っ張り応力は、 6.1 以下であった。

30

【0116】

表5の結果は、ソックスレー抽出可能な百分率炭素が実施例7については 1.82% の低さから実施例2については 18.33% の高さまでの範囲にあることを示す。

【0117】

本発明をその特異的に詳細な実施例を参照して記載したが、このような詳述は請求項に記載されている限りを除いて本発明の範囲を限定するものと見なされるべきではない。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 60/203,428

(32)優先日 平成12年5月10日(2000.5.10)

(33)優先権主張国 米国(US)

(31)優先権主張番号 09/636,308

(32)優先日 平成12年8月11日(2000.8.11)

(33)優先権主張国 米国(US)

(74)代理人 100088801

弁理士 山本 宗雄

(72)発明者 ティモシー・エイ・オーケル

アメリカ合衆国15085ペンシルベニア州トラフォード、オールド・ゲート・ロード111番

(72)発明者 ジェイムズ・アール・ハーン

アメリカ合衆国48640ミシガン州ミドランド、マーティン・コート2988番

審査官 仁科 努

(56)参考文献 国際公開第98/037016(WO, A1)

特表2001-516323(JP, A)

特開平10-081839(JP, A)

特開平10-292127(JP, A)

特開2000-239560(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09C 3/12

C09C 1/28