

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-59270

(P2010-59270A)

(43) 公開日 平成22年3月18日(2010.3.18)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)	
CO8K	9/04	(2006.01)	CO8K	9/04	4J002
CO8L	9/00	(2006.01)	CO8L	9/00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-224772 (P2008-224772)	(71) 出願人	000003148 東洋ゴム工業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
(22) 出願日	平成20年9月2日(2008.9.2)	(74) 代理人	100059225 弁理士 葛田 璋子
		(74) 代理人	100076314 弁理士 葛田 正人
		(74) 代理人	100112612 弁理士 中村 哲士
		(74) 代理人	100112623 弁理士 富田 克幸
		(72) 発明者	井原 郁夫 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】疎水性無機酸化物およびそれを用いたゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】低発熱性と耐摩耗性に優れたゴム組成物を提供する。

【解決手段】シリカ等の親水性無機酸化物粒子を、スルフィドシランカップリング剤と有機シラン化合物（例えば、アミノシラン化合物）と疎水化剤（例えば、カルボン酸化合物、アルキルケテンダイマー、ジイソシアネート化合物）で表面処理することにより得られた疎水性無機酸化物であって、粒子表面のヒドロキシル基に結合されたスルフィドシランカップリング剤と、粒子表面のヒドロキシル基に有機シラン化合物を介して結合された疎水化剤とを有する疎水性無機酸化物である。この疎水性無機酸化物とゴムを混合してゴム組成物を調製する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

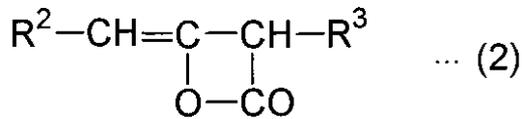
【請求項 1】

親水性無機酸化物粒子をスルフィドシランカップリング剤と有機シラン化合物と疎水化剤で表面処理することにより得られた、粒子表面のヒドロキシル基に結合されたスルフィドシランカップリング剤と、粒子表面のヒドロキシル基に有機シラン化合物を介して結合された疎水化剤とを有する疎水性無機酸化物。

【請求項 2】

前記疎水化剤が、一般式(1)(式中、 R^1 は炭素数3~22の直鎖または分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、 X はヒドロキシル基、塩素原子、臭素原子である。)で表されるカルボン酸化合物、一般式(2)(式中、 R^2 、 R^3 は共に炭素数3~22の直鎖または分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、アルキルフェニル基である。)で表されるアルキルケテンダイマー、一般式(3)(式中、 R^4 は炭素数6~24のアルキレン基、アルキルフェニレン基である。)で表されるジイソシアネート化合物から選ばれた少なくとも1種の疎水化剤であることを特徴とする請求項1記載の疎水性無機酸化物。

【化 1】



【請求項 3】

前記疎水化剤の炭素数が10以上であることを特徴とする請求項2記載の疎水性無機酸化物。

【請求項 4】

前記有機シラン化合物が、前記疎水化剤との結合部位としてアミノ基を持つ有機シラン化合物であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の疎水性無機酸化物。

【請求項 5】

ゴムと請求項1~4のいずれか1項に記載の疎水性無機酸化物とを混合してなるゴム組成物。

【請求項 6】

前記ゴムがジエン系ゴムであることを特徴とする請求項5記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、疎水性無機酸化物と、該疎水性無機酸化物を含むゴム組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

シリカなどの無機酸化物は、ゴム組成物や樹脂組成物への充填剤をはじめとして各種の用途に用いられている。無機酸化物には、粒子表面にヒドロキシル基を有する親水性無機酸化物があり、例えば、シリカの場合、粒子表面にシラノール基($Si-OH$)を有している。このように粒子表面にヒドロキシル基が存在すると、その影響により無機酸化物の

10

20

30

40

50

粒子が凝集しやすく、分散性に劣るという問題がある。そのため、親水性無機酸化物を疎水化剤で表面処理することにより疎水化してなる疎水性無機酸化物が知られている。

【0003】

ところで、一般に、空気入りタイヤにおいては、低燃費性、良好な耐摩耗性、高グリップ力などの要求性能がある。そのうち、低燃費性の向上のためには、タイヤを構成するゴム組成物のヒステリシスを低減して低発熱性にすることが有効である。そこで、タイヤ用ゴム組成物において、充填剤としてのカーボンブラックをシリカで置換し、更にシランカップリング剤を配合することが行われている。

【0004】

しかしながら、空気入りタイヤの低燃費化は、最近ますますその要求レベルが高くなっており、ゴム組成物のヒステリシスを従来にも増して低減することが求められる。その一方で、タイヤとしての良好な耐摩耗性を確保するため、ゴム組成物には優れた補強性も要求される。このような観点から、充填剤として用いられる上記無機酸化物の更なる改良が望まれる。

10

【0005】

下記特許文献1には、シリカをアミノアルキルシラン化合物で処理し、その後、カルボン酸、アルキルケテンダイマーおよびジイソシアネート化合物から選ばれる少なくとも一種の疎水化剤と反応させて得られる疎水性シリカが提案されている。しかしながら、この文献は、一般塗料における光老化防止性能の向上等を目的として単にシリカの疎水性を高めたものにすぎず、ゴムや樹脂の耐摩耗性向上および機械的強度の補強性向上の点も課題として挙げられているものの、実際にゴム組成物に配合すると、耐摩耗性に劣り、低発熱性の点でも不十分なものであった。

20

【0006】

下記特許文献2には、有機珪素化合物によって所定の疎水化度に表面処理されたシリカをジエン系ゴムに配合、混練してなるゴム組成物が開示されている。この文献では、上記部分疎水化したシリカとともに、シランカップリング剤を配合することが開示されているが、シランカップリング剤はゴム混合時に添加されている。そのため、シリカの分散性が不十分であり、低発熱性の改良効果が小さく、補強性も十分とは言えない。

【0007】

下記特許文献3には、チオシアネート基またはスルフィド結合を持ったアルコキシシラン化合物によって表面処理した無水酸化物の製造方法、及びそのゴム組成物への配合が提案されている。しかしながら、この文献は、シリカ自体の貯蔵安定性を向上するために、スルフィドシランカップリング剤等の有機珪素化合物を用いた所定の変性法によってシリカを表面処理することを開示したものであり、このようなシリカではゴム組成物中での分散性が不十分であり、低燃費性の改良効果が小さい。

30

【0008】

下記特許文献4には、ジエン系ゴムに予め疎水化されたシリカを配合したゴム組成物を用いてなるタイヤが開示されており、予め疎水化されたシリカとして、オルガノメルカプトシランとアルコキシアルキルシランを用いて処理したシリカが開示されている。このようにメルカプトシランカップリング剤と疎水化剤を用いて表面処理したシリカは開示されているが、低発熱性と補強性の点で更なる改良が求められる。

40

【0009】

なお、下記特許文献5には、タイヤを構成するゴム組成物において、充填剤としてのシリカとともに、シリカカップラーとしてのビスー(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドと、疎水化剤としてのn-オクタデシルトリメトキシシランを配合することが開示されている。しかしながら、この文献は、上記シリカカップラーと疎水化剤を、ゴム混合時にシリカとともに配合するものであって、シリカを予め表面処理するものではない。

【特許文献1】特開2006-117445号公報

【特許文献2】特開平08-176345号公報

50

- 【特許文献3】特開平05-017705号公報
【特許文献4】特開2001-354805号公報
【特許文献5】特開平10-001565号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上記特許文献1～4のように、従来シリカ等の無機酸化物を表面処理することは知られており、また特許文献2～4のように、かかる表面処理したシリカをゴム組成物に配合することも知られている。しかしながら、無機酸化物をスルフィドシランカップリング剤と有機シラン化合物と疎水化剤とで予め表面処理すること、及びそれをゴム組成物に配合することは知られていなかった。

10

【0011】

本発明は、以上の点に鑑み、ゴム組成物に配合した場合に優れた低発熱性と耐摩耗性を付与することができる疎水性無機酸化物、および、これを用いたゴム組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明に係る疎水性無機酸化物は、親水性無機酸化物粒子をスルフィドシランカップリング剤と有機シラン化合物と疎水化剤で表面処理することにより得られたものであり、粒子表面のヒドロキシル基に結合されたスルフィドシランカップリング剤と、粒子表面のヒドロキシル基に有機シラン化合物を介して結合された疎水化剤とを有するものである。

20

【0013】

また、本発明に係るゴム組成物は、上記疎水性無機酸化物とゴムとを混合してなるものである。

【発明の効果】

【0014】

本発明の疎水性無機酸化物であると、スルフィドシランカップリング剤とともに、有機シラン化合物を介して粒子表面に結合された疎水化剤を有するため、ゴム組成物に配合したときの分散性に優れ、低発熱性に優れるとともに、補強性が改善されることで耐摩耗性に優れる。

30

【0015】

より詳細には、スルフィドシランカップリング剤による無機酸化物への表面処理だけの疎水性無機酸化物では、ゴムへの分散性に乏しい。また、有機シラン化合物と疎水化剤だけで表面処理した疎水性無機酸化物では、ゴムとの補強性に乏しい。有機シラン化合物を介して結合された疎水化剤と、スルフィドシランカップリング剤とを粒子表面に結合した状態に備えることで、ゴムへの補強性とゴムへの分散性を兼ね備えた疎水性無機酸化物となり、低発熱性と耐摩耗性において顕著な相乗効果が得られる。なお、ゴム混合時に、無機酸化物とスルフィドシランカップリング剤、有機シラン化合物及び疎水化剤を添加、混合したのでは、このような優れた効果は得られず、予め表面処理することによって、上記効果が得られるものである。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明の実施に関連する事項について詳細に説明する。

【0017】

本発明において表面処理対象となる上記親水性無機酸化物は、粒子表面にヒドロキシル基を有するものであり、特に限定されない。無機酸化物としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、クレー、タルク、珪藻土などが挙げられ、これらを1種又は2種以上組み合わせることができる。無機酸化物としては特にシリカが好ましく、シリカとしては、湿式沈殿法シリカ、湿式ゲル化法シリカ、乾式シリカなどが挙げられる。

50

【 0 0 1 8 】

本発明で用いられる上記有機シラン化合物としては、疎水化剤との結合部位としてアミノ基を持つアミノシラン化合物であることが好ましく、上記疎水化剤としては、アミノ基と反応し得る官能基を持つものが好ましい。また、疎水化剤としては、無機酸化物に高い疎水性を付与するために、炭素数が5以上であることが好ましく、より好ましくは炭素数が10以上の化合物である。ここで、疎水化とは、無機酸化物表面の極性を表面処理によって小さくすることを意味し、従って、本発明の疎水性無機酸化物とは、表面処理により処理前の親水性無機酸化物に対して表面の極性が小さく形成されたものを意味する。

【 0 0 1 9 】

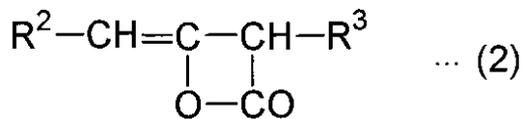
上記疎水化剤としては、具体的には、下記一般式(1)(式中、 R^1 は炭素数3~22の直鎖または分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、 X はヒドロキシル基、塩素原子、臭素原子である。)で表されるカルボン酸化合物、下記一般式(2)(式中、 R^2 、 R^3 は共に炭素数3~22の直鎖または分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、アルキルフェニル基である。)で表されるアルキルケテンダイマー、下記一般式(3)(式中、 R^4 は炭素数6~24のアルキレン基、アルキルフェニレン基である。)で表されるジイソシアネート化合物が挙げられ、これらの少なくとも1種を用いることが好適である。

10

【化1】



20



30

【 0 0 2 0 】

一般式(1)で表されるカルボン酸化合物は、カルボン酸またはカルボン酸ハロゲン化物である。具体的にはカルボン酸としては、プロピオン酸、ブタン酸、ヘキサン酸、デカン酸、ドデカン酸、ミリスチン酸、イソミリスチン酸、パルミチン酸、イソパルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、ベヘニル酸等が挙げられる。また、カルボン酸ハロゲン化物としては、前記のカルボン酸の酸塩化物、酸臭化物であり、具体的にはプロピオン酸塩化物、プロピオン酸臭化物、ブタン酸塩化物、ヘキサン酸塩化物、デカン酸塩化物、ドデカン酸塩化物、ミリスチン酸塩化物、イソミリスチン酸塩化物、パルミチン酸塩化物、イソパルミチン酸塩化物、ステアリン酸塩化物、ステアリン酸臭化物、イソステアリン酸塩化物、イソステアリン酸臭化物、オレイン酸塩化物、ベヘニル酸塩化物等が挙げられる。これらは単独または2種以上を組合せて用いることができる。

40

【 0 0 2 1 】

一般式(2)で表されるアルキルケテンダイマーにおいて、 R^2 、 R^3 の具体例としては、プロピル基、ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、ヤシアルキル(炭素数10~12)基、テトラドデシル基、ステアリル基、イソステアリル基、硬化牛脂アルキル(炭素数14~18)基、牛脂アルキル(炭素数14~18)基、オレイル基、ベヘニル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ドデシルフェニル基等が挙げられる。 R^2 、 R^3 の炭素数は10~22であることがより好ましい。

【 0 0 2 2 】

50

アルキルケテンダイマーとして、具体的には、ブチレンケテンダイマー、オクチルケテンダイマー、2-エチルヘキシルケテンダイマー、デシルケテンダイマー、ドデシルケテンダイマー、ヤシアルキル(炭素数10~12)ケテンダイマー、テトラデシルケテンダイマー、ヘキサデシルケテンダイマー、ステアリルケテンダイマー、イソステアリルケテンダイマー、ベヘニルケテンダイマー、硬化牛脂アルキル(炭素数14~18)ケテンダイマー、オレイルケテンダイマー、オクチルフェニルケテンダイマー、ドデシルフェニルケテンダイマー等が挙げられる。これらは単独または2種以上を組合せて用いることができる。このようなアルキルケテンダイマーとしては、製紙産業でサイズ剤として用いられている製紙用アルキルケテンダイマー(AKD)を用いることができ、例えば、荒川化学工業株式会社製のサイズパイン Kシリーズが市販されており、その使用が推奨される。

10

【0023】

一般式(3)で表されるジイソシアネート化合物としては、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルトトラメチレンジイソシアネート、メチレンビス-(1,4-シクロヘキシレン)ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等のアルキレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等のアルキルフェニレンジイソシアネートが挙げられる。これらは単独または2種以上を組合せて用いることができる。R⁴の炭素数は6~14であることがより好ましい。

【0024】

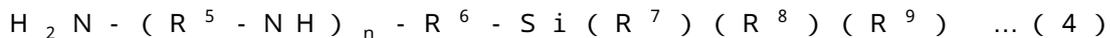
上記の中で特に好ましい疎水化剤としては、デカン酸、ドデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、デカン酸塩化物、ドデカン酸塩化物、ステアリン酸塩化物、硬化牛脂アルキル(炭素数14~18)ケテンダイマー、ステアリルケテンダイマー、ベヘニルケテンダイマー、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートが挙げられる。更に好ましくは、ドデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸である。

20

【0025】

上記有機シラン化合物として好適なアミノシラン化合物としては、下記一般式(4)で表されるものが好適である。

【0026】



30

式中、R⁵は炭素数1~4のアルキレン基であり、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基が挙げられる。R⁶は炭素数1~4のアルキレン基であり、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基が挙げられる。R⁷、R⁸、R⁹は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~3のアルキル基、アルコキシ基であり、例えば水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、メトキシ基、エトキシ基である。nは0~5の整数である。

【0027】

アミノシラン化合物として、具体的には、2-アミノエチルトリメトキシシラン、2-アミノエチルトリエトキシシラン、2-アミノエチルエチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン等があり、好ましくは2-アミノエチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランである。これらは単独あるいは2種以上を組合せて用いることができる。

40

【0028】

本発明で用いられる上記スルフィドシランカップリング剤は、シリカとゴムとを結合させるものであり、ゴムポリマーと反応し得る官能基としてのスルフィド部と、無機酸化物のヒドロキシル基(シリカの場合、シラノール基)と反応し得るアルコキシ基やハロゲン

50

等の官能基を有するシラン化合物である。好ましくは、下記一般式(5)で表されるものが用いられる。

【0029】



式中、 R^{10} は、メチル基またはエチル基であり、 R^{11} は、炭素数1~4のアルキレン基である。 x は2~8であり、より好ましくは2~4である。なお、 x は通常分布を有しており、即ち、硫黄連鎖結合の数が異なるものの混合物として一般に市販されており、 x はその平均値を表す。かかるスルフィドシランカップリング剤の具体例としては、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドなどが挙げられる。

10

【0030】

本発明に係る疎水性無機酸化物は、親水性無機酸化物の粒子表面のヒドロキシル基に結合されたスルフィドシランカップリング剤と、粒子表面のヒドロキシル基に有機シラン化合物を介して結合された疎水化剤とを有するものである。かかる疎水性無機酸化物は、上記親水性無機酸化物粒子に、スルフィドシランカップリング剤と有機シラン化合物とを予め表面処理し、更に有機シラン化合物のアミノ基と反応し得る官能基を持った疎水化剤を反応させることによって製造することができる。

【0031】

各処理方法は特に限定されるものではなく、通常疎水化表面処理方法に準じて行うことができる。例えば、ミキサーやブレンダー中で、親水性無機酸化物を攪拌しながら、スルフィドシランカップリング剤と有機シラン化合物を添加して反応させ、次いで、疎水化剤を添加して反応させることができる。スルフィドシランカップリング剤と有機シラン化合物は、いずれか一方を先に反応させてもよく、同時に反応させてもよい。また、各反応は、水やイソプロピルアルコールなどの溶媒中にシリカを分散させた状態で行うことができる。このようにして製造することにより、スルフィドシランカップリング剤と有機シラン化合物が、親水性無機酸化物の粒子表面のヒドロキシル基にそれぞれ結合し、そのうちの有機シラン化合物に対して疎水化剤が結合する。

20

【0032】

スルフィドシランカップリング剤の使用量は、親水性無機酸化物100重量部に対して、2~20重量部であることが好ましく、より好ましくは4~15重量部である。スルフィドシランカップリング剤の使用量が少なすぎると、ゴム組成物に配合したときの補強性向上効果に劣る。また、その使用量が多すぎると、コストが高く不経済であるとともに、疎水剤を導入するための有機シラン化合物の無機酸化物表面に対する結合量が少なくなる。

30

【0033】

有機シラン化合物の使用量は、親水性無機酸化物100重量部に対して0.5~10重量部であることが好ましく、より好ましくは0.8~4重量部である。有機シラン化合物の使用量が少なすぎると、ゴム組成物に対する分散性の向上効果に劣る。また、その使用量が多すぎると、コストが高く不経済であるとともに、スルフィドシランカップリング剤の無機酸化物表面に対する結合量が少なくなる。

40

【0034】

スルフィドシランカップリング剤と有機シラン化合物のモル比は、10:1~1:3であることが好ましく、より好ましくは5:1~1:1である。スルフィドシランカップリング剤の比率が多すぎると、ゴム組成物に対する分散性の向上効果が低くなり、逆に、有機シラン化合物の比率が多すぎると、ゴム組成物に配合したときの補強性向上効果に劣る。

【0035】

本発明に係るゴム組成物は、上記のようにして予め表面処理された疎水性無機酸化物とゴムとを混合してなるものである。有機シラン化合物との結合反応によって粒子表面に固着された疎水化剤により、主としてゴム組成物中での分散性を向上することができる。ま

50

た、これとは別に粒子表面に結合されたスルフィドシランカップリング剤が、スルフィド部によってゴムポリマーと結合することにより、主として補強性を向上することができる。そのため、該疎水性無機酸化物を配合したゴム組成物であると、無機酸化物の優れた分散性により低発熱性に優れるとともに、補強性が改善されることで耐摩耗性に優れる。これに対し、ゴム混合時に、無機酸化物とスルフィドシランカップリング剤、有機シラン化合物及び疎水化剤を添加、混合したのでは、上記有機シラン化合物を介した疎水化剤の無機酸化物表面への固着構成は得られず、スルフィドシランカップリング剤との相乗効果も得られないことから、ゴム組成物として全く異なるものであり、上記の優れた効果も得られない。

【0036】

上記ゴムとしては、スルフィドシランカップリング剤のスルフィド部と反応し得る不飽和結合を持つジエン系ゴムが好適である。ジエン系ゴムとしては、特に限定されないが、天然ゴム、イソpreneゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-イソpreneゴム、ブタジエン-イソpreneゴム、ニトリルゴム、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマーなどが挙げられ、これらはそれぞれ単独で、または2種以上混合して用いることができる。

【0037】

上記ゴムに対する疎水性無機酸化物の配合量は、特に限定されず、ゴム組成物の用途などに応じて適宜設定することができる。一般には、ゴム100重量部に対し、5~200重量部にて用いることができる。また、例えば、タイヤ用ゴム組成物であれば、ジエン系ゴム100重量部に対し、10~150重量部で用いることができ、より好ましくは20~100重量部である。

【0038】

本発明に係るゴム組成物には、上記の他、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、亜鉛華、軟化剤、可塑剤、活性剤、滑剤等の各種添加剤を必要に応じて添加することができる。また、本発明に係る疎水性無機酸化物は、未処理のシリカ等、公知の無機酸化物、又は公知のシランカップリング剤と併用することができる。また、該ゴム組成物は、通常に用いられるパンバリーミキサーやニーダー等の混合機を用いて混練し作成することができる。ゴム組成物の用途は、特に限定されないが、トレッドやサイドウォール等のタイヤ、コンベアベルト、防振ゴムなどの各種ゴム組成物に用いることができる。

【実施例】

【0039】

以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0040】

(疎水性シリカ1(実施例)の作製)

攪拌機、温度計を備えた500mL三口フラスコを用いて、イソプロピルアルコール100mLに親水性シリカ(東ソーシリカ株式会社製「ニップシールAQ」)20gを加えて攪拌した。攪拌しながら、スルフィドシランカップリング剤A(デグサ社製「Si75」、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド)1.6gを添加した。20分間攪拌した後、アミノシラン化合物A(東レ・ダウコーニング株式会社製「SH6020」、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン)0.8gを添加し、更に20分間攪拌を続けた。

【0041】

得られたスラリーを500mLナスフラスコに移し、エバポレータで溶媒が約1/3になるまで、溶媒を減圧除去した。その後、トルエン50mLにステアリン酸(花王株式会社製「ルナックS-20」)1gを50で溶融させて、ナスフラスコ中のスラリーと混合させ、マグネチックスターを用いて120分間攪拌した。その後、エバポレータで減圧乾燥して、疎水性シリカ1を得た。

【0042】

(疎水性シリカ2(実施例)の作製)

10

20

30

40

50

攪拌機、温度計を備えた500 mL三口フラスコを用いて、イソプロピルアルコール100 mLに親水性シリカ（東ソーシリカ株式会社製「ニップシールAQ」）20 gを加えて攪拌した。攪拌しながら、スルフィドシランカップリング剤B（デグサ社製「Si69」、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド）1.6 gを添加した。20分間攪拌した後、アミノシラン化合物B（東レ・ダウコーニング株式会社製「SH6011」、3-アミノプロピルトリエトキシシラン）0.8 gを添加し、更に20分間攪拌を続けた。

【0043】

得られたスラリーを500 mLナスフラスコに移し、エバポレータで溶媒が約1/3になるまで、溶媒を減圧除去した。その後、アルキルケテンダイマー（荒川化学工業株式会社製「サイズパインK-931」、固形分濃度30重量%）3.33 gをナスフラスコ中のスラリーと混合させ、マグネチックスターラを用いて120分間攪拌した。その後、エバポレータで減圧乾燥して、疎水性シリカ2を得た。

10

【0044】

（疎水性シリカ3（実施例）の作製）

攪拌機、温度計を備えた500 mL三口フラスコを用いて、イソプロピルアルコール100 mLに親水性シリカ（東ソーシリカ株式会社製「ニップシールAQ」）20 gを加えて攪拌した。攪拌しながら、上記スルフィドシランカップリング剤Bを1.6 g添加した。20分間攪拌した後、上記アミノシラン化合物Bを0.8 g添加し、更に20分間攪拌を続けた。

20

【0045】

得られたスラリーを500 mLナスフラスコに移し、エバポレータで溶媒が約1/3になるまで、溶媒を減圧除去した。その後、トルエン50 mLとジフェニルメタンジイソシアネート（株式会社トーメンケミカル製）1 gとを混合したものを、ナスフラスコ中のスラリーと混合させ、マグネチックスターラを用いて120分間攪拌した。その後、エバポレータで減圧乾燥して、疎水性シリカ3を得た。

【0046】

（疎水性シリカ4（実施例）の作製）

攪拌機、温度計を備えた500 mL三口フラスコを用いて、イソプロピルアルコール100 mLに親水性シリカ（東ソーシリカ株式会社製「ニップシールAQ」）20 gを加えて攪拌した。攪拌しながら、上記スルフィドシランカップリング剤Bを1.6 g添加した。20分間攪拌した後、上記アミノシラン化合物Bを0.8 g添加し、更に20分間攪拌を続けた。

30

【0047】

得られたスラリーを500 mLナスフラスコに移し、エバポレータで溶媒が約1/3になるまで、溶媒を減圧除去した。その後、トルエン50 mLにラウリン酸（ナカライテスク株式会社製）1 gを50 で混合させたものを、ナスフラスコ中のスラリーと混合させ、マグネチックスターラを用いて120分間攪拌した。その後、エバポレータで減圧乾燥して、疎水性シリカ4を得た。

【0048】

（疎水性シリカ5（比較例）の作製）

攪拌機、温度計を備えた500 mL三口フラスコを用いて、イソプロピルアルコール100 mLに親水性シリカ（東ソーシリカ株式会社製「ニップシールAQ」）20 gを加えて攪拌した。攪拌しながら、上記スルフィドシランカップリング剤Aを1.6 g添加し、20分間攪拌を続けた。得られたスラリーを500 mLナスフラスコに移し、エバポレータで減圧乾燥して、疎水性シリカ5を得た。

40

【0049】

（疎水性シリカ6（比較例）の作製）

攪拌機、温度計を備えた500 mL三口フラスコを用いて、イソプロピルアルコール100 mLに親水性シリカ（東ソーシリカ株式会社製「ニップシールAQ」）20 gを加

50

えて攪拌した。攪拌しながら、上記アミノシラン化合物 A を 0.8 g 添加し、20 分間攪拌を続けた。

【0050】

得られたスラリーを 500 mL ナスフラスコに移し、エバポレータで溶媒が約 1/3 になるまで、溶媒を減圧除去した。その後、トルエン 50 mL にステアリン酸（花王株式会社製「ルナック S - 20」）1 g を 50 で溶融させて、ナスフラスコ中のスラリーと混合させ、マグネチックスターラを用いて 120 分間攪拌した。その後、エバポレータで減圧乾燥して、疎水性シリカ 6 を得た。

【0051】

（疎水性シリカ 7（比較例）の作製）

攪拌機、温度計を備えた 500 mL 三口フラスコを用いて、イソプロピルアルコール 100 mL に親水性シリカ（東ソーシリカ株式会社製「ニップシール A Q」）20 g を加えて攪拌した。攪拌しながら、上記スルフィドシランカップリング剤 A を 1.6 g 添加した。20 分間攪拌した後、アルキルシラン化合物（東レ・ダウコーニング株式会社製「Z 6341」、トリエトキシオクチルシラン）1 g を添加し、更に 20 分間攪拌を続けた。得られたスラリーを 500 mL ナスフラスコに移し、エバポレータで減圧乾燥して、疎水性シリカ 7 を得た。

【0052】

（ゴム組成物の評価）

バンバリーミキサーを使用し、下記表 1 に示す配合に従い、各成分を添加混合してゴム組成物を調製した。表 1 の各成分の詳細は以下の通りである。

【0053】

- ・SSBR：スチレン-ブタジエンゴム、バイエル製「VSL5025-OHM」、
- ・BR：ブタジエンゴム、宇部興産製「BR150B」、
- ・シリカ：東ソーシリカ株式会社製「ニップシール A Q」、
- ・スルフィドシランカップリング剤：デグサ社製「Si75」、
- ・アミノシラン化合物：東レ・ダウコーニング株式会社製「SH6020」、
- ・ステアリン酸：花王株式会社製「ルナック S - 20」。

【0054】

各ゴム組成物には、共通配合として、ジエン系ゴム 100 重量部に対して、亜鉛華（三井金属鉱業製「亜鉛華 1 号」）3 重量部、老化防止剤（住友化学製「アンチゲン 6 C」）2 重量部、プロセスオイル（JOMO 製「プロセスオイル X - 140」）40 重量部、ワックス（日本精織製「OZOACE0355」）2 重量部、硫黄（鶴見化学工業製「5% 油入微粉末硫黄」）1.5 重量部、加硫促進剤（住友化学製「ソクシノール CZ」）1.8 重量部、加硫促進剤（大内新興化学製「ノクセラード」）2.0 重量部を配合した。

【0055】

得られた各ゴム組成物について、160 × 30 分間の条件で加硫したサンプルを作製して、低発熱性と耐摩耗性を評価した。また、両者のバランス（耐摩耗性 / 低発熱性）を評価した。評価方法は、以下の通りである。

【0056】

・低発熱性（低ヒステリシスロス性）：レオロジー社製のレオスペクトラを用い、60、剪断歪み 5% の条件で、損失正接 $\tan \delta$ を測定した。 $\tan \delta$ の値を、比較例 1 の値を 100 とした指数で示した。数値が小さいほど、ヒステリシスロスが小さく、低発熱性に優れることを示す。

【0057】

・耐摩耗性：ランボーン摩耗試験機を用いて、温度 23、スリップ率 50% で摩耗損失量を測定し、比較例 1 を 100 とした指数で示した。数値が大きいほど、耐摩耗性に優れることを示す。

【0058】

・耐摩耗性 / 低発熱性：低発熱性と耐摩耗性のバランスの指標であり、（耐摩耗性 / 低発

10

20

30

40

50

熱性) × 100 により算出した。この値が高いほど良好である。

【表 1】

	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5	比較 例 6	比較 例 7	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6
SSBR	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
BR	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
シリカ	80	80											
疎水性シリカ 1								80	87.3	93.6	93.6	93.6	93.6
疎水性シリカ 2													
疎水性シリカ 3													
疎水性シリカ 4													
疎水性シリカ 5			86.4		86.4								
疎水性シリカ 6				87.2		87.2							
疎水性シリカ 7							90.4						
スルフトシランカップリング剤	6.4	6.4				6.4							
アミノシラン化合物		3.2			3.2								
ステアリン酸	2	6	2	2	6	2	2	2	2	2	2	2	2
低発熱性	100	98	94	95	95	95	96	83	86	85	86	86	87
耐摩耗性	100	86	103	35	81	94	99	108	111	110	113	112	113
耐摩耗性 / 低発熱性 × 100	100	88	110	37	85	99	103	130	129	129	131	130	130

配合 (重量部)

【0059】

結果は表 1 に示すとおりであり、本発明に係る実施例 1 ~ 6 のゴム組成物であると、スルフトシランカップリング剤とアミノシラン化合物で表面処理したシリカを、更にステアリン酸などの疎水化剤と反応させて得られた疎水性シリカを用いたことにより、シリカ

10

20

30

40

50

の分散性向上により、ヒステリシスロスが顕著に低減され、低発熱性に優れたものであった。また、補強性も改善されることで耐摩耗性に優れたものであった。

【0060】

これに対し、比較例2のように、ゴム混合時に、シリカとスルフィドシランカップリング剤とアミノシラン化合物とステアリン酸を添加して混合したものでは、低発熱性の改善効果は小さく、耐摩耗性については比較例1に対し悪化していた。

【0061】

また、シリカを予め表面処理するも、スルフィドシランカップリング剤のみで表面処理した疎水性シリカ5を用いた比較例3では、ゴムへの分散性に乏しく、低発熱性の改善効果が実施例に対して明確に劣っていた。また、これにアミノシラン化合物とステアリン酸をゴム混合時に添加した比較例5では、低発熱性の更なる改善効果はなく、耐摩耗性が悪化してしまった。

【0062】

一方、予めアミノシラン化合物とステアリン酸で表面処理しただけの疎水性シリカ6を用いた比較例4では、ゴムとの補強性に劣り、耐摩耗性が顕著に悪化した。また、これにスルフィドシランカップリング剤をゴム混合時に添加した比較例6では、低発熱性が却って悪化し、耐摩耗性も不十分であった。

【0063】

更に、スルフィドシランカップリング剤とアルキルシラン化合物とで予め表面処理した疎水性シリカ7を用いた比較例7でも、実施例1～6に対して、低発熱性、耐摩耗性に劣っていた。

【0064】

以上のように、実施例1～6であると、スルフィドシランカップリング剤とともに、アミノシラン化合物を介して粒子表面に結合されたステアリン酸等の疎水化剤を有する疎水性シリカを用いたことにより、これら表面処理の単なる組合せとは到底いえない程の、当業者の予測を超える優れた低発熱性と耐摩耗性の向上効果が得られた。

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 林 浩文

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内

Fターム(参考) 4J002 AC011 AC021 AC031 AC061 AC071 AC081 BB151 DE106 DE136 DE146

DJ016 DJ036 DJ046 FB086 FB096 FB156 FD016 GM00 GM01 GN01