

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年4月26日(26.04.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/074570 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 3/22 (2006.01) C08L 7/00 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)

C08K 5/36 (2006.01)

県加古郡播磨町宮西346番地の1住友精化株式会社内Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/037933

(22) 国際出願日: 2017年10月20日(20.10.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-207383 2016年10月21日(21.10.2016) JP

(71) 出願人: 住友精化株式会社(SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 村上 真耶 (MURAKAMI, Shinya); 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 舟田 敦司(FUNADA, Atsushi); 〒6750145 兵庫

(74) 代理人: 鮫島 睦, 外 (SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号梅田阪急ビルオフィスタワー 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: MASTERBATCH

(54) 発明の名称: マスターバッチ



(57) **Abstract:** The present invention enhances kneading workability and the mechanical characteristics of rubber products by using a masterbatch which includes a sulfide compound (A) and silica (B). The sulfide compound (A) is a chain or cyclic compound effectively comprising a repeating unit represented by formula (I) [in formula (I), x represents an integer from 1 to 7], with the number n of repeating units being 2 to 400 and the n repeating units each being the same or mutually different. The silica (B) satisfies the following conditions: the BET specific surface area is 0.1 – 50 m²/g; and the DBP absorption is 150 – 200 ml/100 g.

(57) 要約: スルフィド化合物 (A) およびシリカ (B) を含むマスターバッチであって、前記スルフィド化合物 (A) は、実質的に式 (I): [式 (I) 中、x は 1 ~ 7 の整数を示す。] で示される繰り返し単位からなり、前記繰り返し単位の数 n は 2 ~ 400 であり、n 個の繰り返し単位はそれぞれ互いに同一または異なっている、鎖状または環状の化合物であって、前記シリカ (B) は、以下の条件: BET 比表面積が、0.1 ~ 50 m²/g、および、DBP 吸油量が、150 ~ 200 ml/100 g を満たす、マスターバッチを用いて、混練作業性およびゴム製品の力学特性を向上させる。

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： マスターバッチ

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物用マスターバッチ、前記マスターバッチを含むゴム組成物およびそれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ゴム製品の性能を向上させるために、例えば、硫黄等のゴム配合剤を使用することが知られている。近年、ゴム製品の耐熱性や耐久性等の様々な力学特性を更に向上させた工業用ゴムが求められている。これらの力学特性を向上させるために、高分子のゴム配合剤、例えば環状ポリスルフィドを含むゴム配合剤が開示されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-210870号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、ゴム配合剤の中には、固体ではなく高粘度のオイル状の化合物がある。特にスルフィド系ゴム配合剤はオイル状の化合物であるため、ゴム製造時にロールでゴム成分と混練する際にオイル状のまま添加するとすべり現象が生じ作業性が悪化する。更に、均一に混合させることが困難である。

[0005] また、特にスルフィド系ゴム配合剤は、臭気が強く、ゴム製造時に一般的に用いられている開放系のロールを用いてゴム成分と混練する際に、臭気が漏洩し、工業的生産において不利になる場合があった。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、スルフィド系ゴム配合剤とその他の原料との組合せについて鋭意検討を行った結果、特定のスルフィド化合物および特定のシリカを含有するマスターバッチを使用することで、前記課題を解決できることを見出し

た。

即ち、本発明は、スルフィド化合物（A）およびシリカ（B）を含むマスターバッチであって、

前記スルフィド化合物（A）は、実質的に式（I）：

[化1]



[式（I）中、xは1～7の整数を示す。]

で示される繰り返し単位からなり、前記繰り返し単位の数nは2～400であり、n個の繰り返し単位はそれぞれ互いに同一または異なっている、鎖状または環状の化合物であって、

前記シリカ（B）は、以下の条件：

BET比表面積が、0.1～50m²/g、および、

DBP吸油量が、150～200ml/100g

を満たす、マスターバッチ、およびその製造方法を提供する。

[0007] 本発明は、前記マスターバッチおよびゴム成分を含有するゴム組成物、およびその製造方法も提供する。

発明の効果

[0008] 本発明におけるマスターバッチを用いれば、ゴム配合剤をゴム組成物中に効率よく均一に、混合させることができる。また、本発明のマスターバッチを添加したゴム組成物は、得られるゴム製品に優れた力学特性を付与することができる。

発明を実施するための形態

[0009] <マスターバッチ>

本発明におけるマスターバッチは、少なくとも、スルフィド化合物およびシリカを含有する。特に、本発明のマスターバッチにおいては、前記スルフィド化合物（A）およびシリカ（B）の両方を含有する。

[0010] ゴム組成物の製造工程において、本発明のマスターバッチを使用すると、

ロールでの混練時にすべり現象が生じにくい。また、本発明のマスターバッチはゴム組成物中への分散性に優れる。さらに、ゴム組成物の製造工程において、本発明のマスターバッチを使用すると、優れた力学特性（例えば、耐熱性、耐久性、機械的性質、防振性、成形性等）をゴム製品に付与することができる。

[0011] 本発明のマスターバッチを使用することにより、スルフィド化合物（A）およびシリカ（B）を別々に添加した場合と比較して、優れた前記の効果を達成することができる。

[0012] [スルフィド化合物]

本発明におけるスルフィド化合物は、実質的に式（I）：

[化2]



[式（I）中、xは1～7の整数を示す。]

で示される繰り返し単位からなり、前記繰り返し単位の数nは2～400であり、n個の繰り返し単位はそれぞれ互いに同一または異なっている、鎖状または環状のスルフィド化合物（A）である。スルフィド化合物（A）が、鎖状のスルフィド化合物である場合、該スルフィド化合物の末端は水素原子、または塩素原子であってよい。

[0013] 実質的に式（I）の繰り返し単位からなるスルフィド化合物とは、式（I）の繰り返し単位である部分が、例えば85質量%以上、好ましくは95質量%以上であるスルフィド化合物を意味してもよい。スルフィド化合物（A）は式（I）の繰り返し単位のみからなってもよい。

[0014] スルフィド化合物（A）における式（I）で示される繰り返し単位の数nは2～400であり、好ましくは10～400、より好ましくは30～250である。

[0015] 式（I）中におけるxは1～7の整数であり、2～7の整数が好ましい。なお、n個の繰り返し単位におけるn個のxは、それぞれ互いに同一または

異なってもよい。

[0016] スルフィド化合物（A）において、 $x = 1$ 、2または3である各繰返し単位の合計を100モル%としたとき、 $x = 1$ である繰返し単位は1～40モル%であってよく、好ましくは1～20モル%、より好ましくは1～10モル%である。

スルフィド化合物（A）において、 $x = 1$ 、2または3である各繰返し単位の合計を100モル%としたとき、 $x = 2$ である繰返し単位は45モル%以上であってよく、好ましくは55モル%以上、より好ましくは65モル%以上である。 $x = 2$ である繰返し単位の上限は、好ましくは100モル%以下、より好ましくは98モル%以下、さらに好ましくは95モル%以下である。

スルフィド化合物（A）において、 $x = 1$ 、2または3である各繰返し単位の合計を100モル%としたとき、 $x = 3$ である繰返し単位は1～50モル%であってよく、好ましくは5～40モル%、より好ましくは10～35モル%であってよい。

得られるゴム製品の力学特性向上の観点から、 $x = 1$ である繰返し単位、 $x = 2$ である繰返し単位および $x = 3$ である繰返し単位の少なくとも1つが前記組成比率であってよく、 $x = 2$ である繰返し単位が前記組成比率であることが好ましい。

スルフィド化合物（A）において、 $x = 1$ 、2または3である各繰返し単位の合計を100モル%としたとき、 $x = 4$ 、5、6または7である繰返し単位の合計は、好ましくは10モル%以下であり、より好ましくは7モル%以下である。

スルフィド化合物（A）における各繰返し単位の組成比率が前記のような範囲にある場合、耐熱性、耐老化性、および耐加硫戻り性の少なくとも1つがより向上したゴム製品を得ることができる。なお、スルフィド化合物（A）における各繰返し単位の組成比率は $^1\text{H-NMR}$ により決定することができる。

[0017] スルフィド化合物（A）は、高粘度のオイル状であってよく、半固形状、液状であってよい。スルフィド化合物（A）の粘度は、 $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であってよく、好ましくは $10 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、より好ましくは $100 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。

[0018] 本発明において、式（I）で示される繰り返し単位を有するスルフィド化合物の製造方法は、特に限定されない。例えば、一塩化硫黄と塩素ガスを反応させ、中間生成物を調製し、この中間生成物と、メルカプト基含有化合物、特に、2個のメルカプト基を有するメルカプト基含有化合物（例えば、ビス（2-メルカプトエチル）エーテル）を不活性な溶媒中で反応させることにより生成できる。

[0019] 前記不活性な溶媒は、例えば、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系有機溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系有機溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系有機溶媒、アセトニトリル等が挙げられる。

[0020] 本発明にかかるスルフィド化合物（A）は、ゴム成分と配合させて加硫剤（架橋剤）として機能する。配合させる際に、下記シリカ（B）と組み合わせることで、その加硫剤としての性能が向上する。

[0021] [シリカ]

本発明におけるシリカ（B）は、以下の条件：

BET比表面積が、 $0.1 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ および、

DBP吸油量が、 $150 \sim 200 \text{ ml}/100 \text{ g}$

を満たす。

[0022] ゴム組成物中での分散性、得られるゴム製品の力学特性等の観点から、シリカ（B）におけるBET比表面積は $0.1 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であって、得られるゴム製品に、より優れた力学特性を付与できる観点から、 $10 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $20 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましく、 $30 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ がさらに好ましい。

[0023] 本発明におけるシリカ（B）のBET比表面積は、窒素吸着量比表面積を

意味し、例えば J I S Z 8830 : 2013 に準拠して測定される。

[0024] 得られるマスターバッチの性質、状態、およびゴム組成物中での分散性、ならびに得られるゴム製品の力学特性等の観点から、シリカ（B）における DBP（ジブチルフタレート）吸油量は 150～200 ml / 100 g であって、得られるゴム製品により優れた力学特性を付与できる観点から、160～200 ml / 100 g が好ましく、170～200 ml / 100 g がより好ましく、175～200 ml / 100 g がさらに好ましく、175～195 ml / 100 g がよりさらに好ましい。

[0025] 本発明におけるシリカ（B）の DBP 吸油量は、J I S K 6217-4 : 2008 に準拠して測定される。

[0026] 本発明におけるシリカ（B）は前記条件を満たし、具体的には、例えば、沈殿法シリカ、ゲル法シリカ、乾燥シリカ、コロイダルシリカ、非晶質シリカ、結晶質シリカ、乾式法シリカ、湿式法シリカ、合成シリカ、天然シリカ等が使用できる。

[0027] 本発明におけるシリカ（B）の水性分散液の 25℃における pH は 6.0～7.0 であることが好ましく、6.2～6.8 であることがより好ましい。pH が 6.0 より大きい場合には、ゴム製品製造時の加硫時間を短縮できる。また、pH が 7.0 より小さい場合には、マスターバッチ中におけるスルフィド化合物の安定性がより向上する。

[0028] なお、前記シリカ（B）の水性分散液の pH は、100 mL の水に 4 g のシリカを添加し、5 分間攪拌して調製した 25℃の水性分散液を測定した値である。

[0029] [マスターバッチ中のその他成分]

マスターバッチ中に含有させるその他成分として、アクリルポリマー等の樹脂成分、前記以外の加硫剤（架橋剤）、加硫促進剤、加硫助剤、補強剤、フィラー、老化防止剤、耐熱性向上剤、可塑剤、粘度調整剤、分子量調整剤、安定剤等の添加剤を本発明の効果に影響を与えない範囲で用いることができる。

[0030] [マスターバッチ中の成分組成]

本発明のマスターバッチにおけるスルフィド化合物（A）とシリカ（B）の質量比は、用いるスルフィド化合物（A）およびシリカ（B）の種類により、適宜選択される。スルフィド化合物（A）とシリカ（B）の質量比（（A）／（B））は、20／80～80／20であってよく、好ましくは30／70～70／30である。ここで、スルフィド化合物（A）の質量比が20より大きいと、作業性がより向上する。スルフィド化合物（A）の質量比が80より小さいと、臭気を低減する等マスターバッチの取扱い性を向上させることができる。

[0031] 本発明のマスターバッチ中、スルフィド化合物（A）が20質量%以上であることが好ましい。また、マスターバッチ中、シリカ（B）が20質量%以上であることが好ましい。マスターバッチ中、スルフィド化合物（A）とシリカ（B）の合計量が40質量%以上であることが好ましく、55質量%以上であることがより好ましく、75質量%以上であることがさらに好ましい。

[0032] [マスターバッチの製造方法]

[0033] 本発明におけるマスターバッチの製造方法は前記のマスターバッチの成分を混合できる方法であれば、特に限定されないが、スルフィド化合物（A）、シリカ（B）および有機溶媒を混合し、該有機溶媒を除去することで製造することが好ましい。

[0034] 以下、前記したマスターバッチの製造方法について説明する。前記有機溶媒としては、スルフィド化合物（A）およびシリカ（B）に対して不活性な有機溶媒が用いられ、例えば、ヘキサン、ペンタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系有機溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系有機溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系有機溶媒、メタノール、エタノール、酢酸エチル、アセトン、アセトニトリル等の極性有機溶媒が挙げられる。溶媒を除去する際の効率の観点から沸点が200℃以下である溶媒が好

ましく、より好ましくは沸点が150℃以下である溶媒である。作業性およびスルフィド化合物の溶解性等の観点から、ハロゲン化炭化水素系有機溶媒を使用することが好ましい。

[0035] 前記有機溶媒に、スルフィド化合物（A）およびシリカ（B）に加えて、必要に応じてその他の成分を加え、混合する。混合は、例えば、ホモジナイザー、プロペラ式攪拌装置、ロータリー式攪拌装置等の公知の混合機を用いて行うことができる。

[0036] このようにして得られた混合液から有機溶媒を除去することでマスターバッチを得ることができる。例えば、減圧乾燥（減圧留去）、自然乾燥、加熱乾燥、噴霧乾燥、凍結乾燥等の一般的方法により混合液から溶媒を除去すればよい。好ましくは、減圧乾燥であり、成分が均一に分散されているマスターバッチを得ることができる。乾燥温度としては、0℃～200℃であってよく、40℃～100℃であることが好ましい。乾燥温度が200℃より低い場合には、スルフィド化合物が安定となり、0℃より高い場合には乾燥が効率的となる。

[0037] 本発明におけるマスターバッチは、例えば粉末状、ペレット状、ペースト状等であってよいが、取り扱い性の観点から、粉末状またはペレット状であることが好ましい。

[0038] <ゴム組成物>

本発明におけるゴム組成物は、少なくとも、スルフィド化合物（A）およびシリカ（B）を含むマスターバッチ、ならびに、ゴム成分を含有する。

[0039] [ゴム成分]

ゴム成分としては、天然ゴム（NR）および／または合成ゴム（SR）が好ましく用いられる。合成ゴムは、好ましくはジエン系合成ゴムである。ジエン系合成ゴムとしては、例えばポリイソプレン合成ゴム（IR）、ポリブタジエンゴム（BR）、スチレンーブタジエン共重合体ゴム（SBR）、アクリロニトリルーブタジエン共重合体ゴム（NBR）、クロロプレンゴム（CR）、ブチルゴム（IIR）等が挙げられる。これらのゴム成分は単独で

用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0040] [ゴム組成物におけるその他添加剤]

本発明のゴム組成物は、スルフィド化合物（A）およびシリカ（B）を含むマスターバッチ、ならびに、ゴム成分に加えて、その他の添加剤を含むことができる。

[0041] その他の添加剤は、当該技術分野において公知のものを使用でき、例えば、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、可塑剤、粘度調整剤、安定剤、加工助剤、加硫促進助剤、フィラー、着色剤等が含まれる。

[0042] [ゴム組成物中の成分組成]

[0043] ゴム組成物中、マスターバッチは、ゴム成分100質量部に対して、0.5～60質量部であってよく、好ましくは0.5～40質量部であり、0.5～30質量部がより好ましく、0.5～20質量部がさらに好ましい。

[0044] ゴム組成物中、マスターバッチ中のスルフィド化合物（A）は、ゴム成分100質量部に対して、0.1～30質量部であってよく、好ましくは0.1～20質量部であり、0.1～10質量部がより好ましい。

[0045] ゴム組成物中、マスターバッチ中のシリカ（B）は、ゴム成分100質量部に対して、0.1～30質量部であってよく、好ましくは0.1～20質量部であり、0.1～10質量部がより好ましい。

[0046] ゴム組成物中、その他の添加剤は、ゴム成分100質量部に対して、合計で0.1～160質量部であってよく、1～120質量部が好ましい。

[0047] [ゴム組成物の製造方法]

本発明におけるゴム組成物は、前記マスターバッチと、天然ゴムおよび／または合成ゴム、ならびに必要に応じてその他添加剤を、公知の方法で混合することにより製造できる。ゴム組成物は、好ましくは20～100℃の範囲、より好ましくは20～80℃の範囲で混合されて製造される。このような温度範囲で各成分を、5～60分間、例えば10～30分間、混合することにより、加硫反応を進行させることなく、ゴム組成物を調製可能である。

[0048] <ゴム製品>

前記ゴム組成物に対して、高温（例えば、120～200℃、好ましくは130～170℃）で、5～30分間、例えば10～20分間、プレス処理を行い、加硫反応を進行させることにより、ゴム製品を得ることができる。当該方法は、例えば、JIS K 6299：2012を参考にできる。ゴム製品は、例えば、防振ゴム；自動車の車両等に用いられるエンジンマウント、スタビライザブッシュ、サスペンションブッシュ等の防振材料；コンピューターのハードディスクの制御ダンパー、洗濯機等の一般家電製品の制振ダンパー；建築・住宅分野における建築用震壁；制震（制振）ダンパー等の制震（制振）装置および免震装置；、自動車部品、タイヤ、履物、ホース、ベルト、空気バネ、滑り止めシート等の一般用または工業用製品が含まれる。本発明のゴム組成物を用いたゴム製品は、優れた耐老化性、耐熱性および機械的性質を備えることができる。

実施例

[0049] 以下の実施例により本発明の一実施形態を更に具体的に説明する。実施例中「部」および「％」は、ことわりのない限り質量基準による。

[0050] <合成例：スルフィド化合物（A）[ポリ（4-オキサー1，7，8-ポリチアオクタメチレン）]の合成>

100 mLの四つ口フラスコに、一塩化硫黄80 gと鉄粉0.02 gを入れ、液温を20℃にした。次いで、液温を20℃に維持しながら、3時間かけて塩素ガス43 gを吹き込んだ。その後、鉄粉を除去することで二塩化硫黄118 gを得た。

次に、1000 mLの四つ口フラスコに、ビス（2-メルカプトエチル）エーテル150 gとトルエン370 gを入れ、液温を20℃に維持しながら、合成した二塩化硫黄112 gを入れた。得られた反応液の溶媒を、減圧留去により除去し、ポリ（4-オキサー1，7，8-ポリチアオクタメチレン）182 gを得た。構造は、GPC、¹H-NMRにより確認した。

また、これにより得られたスルフィド化合物（A）の重量平均分子量および数平均分子量はそれぞれ20000、5000であった。重量平均分子量

および数平均分子量はGPC（LC-10A system、島津製作所製）、カラムとしてShodex KF804、KF803、KF802およびKF801（昭和電工株式会社製）を連結して用い、溶離液としてはテトラヒドロフランを用いた。測定はカラムオーブンの温度40℃にて測定し、標準ポリスチレンを基準にして算出した。

[0051] <実施例1、比較例1～3：マスターバッチの製造および評価>

[マスターバッチの製造（マスターバッチ化）]

1000 mLの四つ口フラスコに、合成例で得られたスルフィド化合物100 g、モノクロロベンゼン300 g、および表2に示す性状のシリカ100 gを入れ、室温にて攪拌した。得られた混合物中のモノクロロベンゼンを、減圧留去により除去し、マスターバッチ200 gを得た。各実施例および比較例におけるスルフィド化合物／シリカの質量比は、表2に示した。

なお、製造したマスターバッチにおいて、粉末状になったものを「○」、団子状、又は、オイル状のままであり良好なマスターバッチが製造できなかったものを「×」とした。

[0052] [マスターバッチ中のスルフィド化合物の安定性]

実施例1、比較例1～3にて取得したマスターバッチ中のスルフィド化合物（A）の安定性を評価した。なお、比較例3については、マスターバッチが製造できなかったため、評価は実施しなかった。

安定性評価は、各実施例および比較例で得られたマスターバッチから、スルフィド化合物（A）を抽出し、マスターバッチ化前後でのスルフィド化合物（A）の重量平均分子量の変化を測定した。分子量の測定には、島津製作所製GPC（LC10A）を使用した。

なお、マスターバッチ化後のスルフィド化合物（A）の抽出は、マスターバッチ5 gにジクロロメタン100 gを添加し、25℃、30分間の攪拌後、シリカを濾過することで取得した。

表2に示した、安定性の評価は以下で行った。

分子量変化率（％）＝[（マスターバッチ化前のスルフィド化合物（A）

の重量平均分子量) - (マスターバッチ化後のスルフィド化合物 (A) の重量平均分子量)] / (マスターバッチ化前のスルフィド化合物 (A) の重量平均分子量) × 100

○ : 分子量変化率 ≤ 10 %

△ : 10 % < 分子量変化率 ≤ 20 % : マスターバッチ中のスルフィド化合物の安定性

× : 分子量変化率 > 20 % : マスターバッチ中のスルフィド化合物の安定性

[0053] <実施例 2、比較例 4 ~ 5 : ゴム組成物の製造および評価>

[ゴム組成物の製造]

実施例 1 および比較例 1 で得られたマスターバッチをそれぞれ、未加硫ゴム組成物と混合することにより、ゴム組成物を製造した (それぞれ、実施例 2 および比較例 4)。具体的には、オープンロールを使用して、前記マスターバッチと未加硫ゴム組成物とを一定 (15 分間) の練り時間にて混練した。なお、未加硫ゴム組成物とは、加硫剤以外の配合剤を事前に混練した A 練りゴムコンパウンドである。混練の方法は J I S K 6299-2001 記載の方法に従い、実施した。また、オープンロールは、(株) 安田精機製作所製 6 インチミキシングロールを使用した。実施例 1 で使用したスルフィド化合物およびシリカをマスターバッチ化せずに実施例 1 と同じ質量比 ((A) / (B) = 50 / 50) で、別々に添加して、ゴム組成物を製造した (比較例 5)。なお、各配合量は表 1 に示したとおりである。

[0054]

[表1]

	配合量 (phr)	備考
NR	100	—
カーボンブラック	50	旭カーボン(株) HAF(N330)旭 #70
酸化亜鉛	5	正同化学工業(株)
ステアリン酸	1	旭電化工業(株)
加硫促進剤	0.8	大内新興化学工業(株) ノクセラ—NS
老化防止剤	1	川口化学工業(株) アンテージ LDA
スルフィド化合物	2	ポリ(4—オキサー1, 7, 8—ポリチアオクタメチレン)
シリカ	(表 2 参照)	(表 2 参照)

[0055] [混練作業性、ゴム組成物の加硫特性およびゴムの耐熱性]

ゴム組成物製造時における混練作業性、ゴム組成物の加硫特性および、ゴム（加硫ゴム）の耐熱性を測定した。

加硫特性は J I S K 6 3 0 0 — 2 — 2 0 0 1 に従った加硫試験により評価した。加硫試験機は（株）オリエンテック製キュラストメーターV型を使用し、架橋曲線を求め、トルクの変化より T 9 0 の値（最適架橋時間）を求めた。

ゴムの耐熱性は熱老化試験によりゴム硬さの変化を測定して評価した。熱老化試験は、J I S K 6 2 5 7 — 1 9 9 3 に従い実施した。ゴム硬さは、J I S K 6 2 5 3 — 1 9 9 7 に従い測定した。ゴムの試験片は、J I S K 6 2 9 9 — 2 0 1 2 に従い作製した。

結果を表 3 に示す。評価の基準は次の通りである。

[0056] (混練作業性)

マスターバッチと未加硫ゴム組成物とを 1 0 分間混練して得られたゴム組成物の状態を目視にて確認した。

○：均一に分散

△：不均一であり、ゴム表面にスルフィド化合物またはシリカが遊離

×：スルフィド化合物またはシリカがゴム組成物に練りこまれておらず、ロールに付着

[0057] (加硫時間)

実施例 1 記載のマスターバッチを使用したゴムサンプルの T 9 0 の値に対する差を確認した。

○ : T 9 0 の差 $\leq$ 1 min

× : T 9 0 の差 $>$ 1 min

[0058] (耐熱性)

熱老化前後でのゴムサンプルの硬さの変化を測定した。熱老化試験は、100℃にて72hr実施した。

○ : 硬さの変化 $\leq$ 5

× : 硬さの変化 $>$ 5

硬さの変化は J I S K 6 2 5 7 - 1 9 9 3 を参考にし、下記に示す式によって算出した。

$$A_H = H_1 - H_0$$

A_H : 硬さの変化

H_0 : 老化前の硬さ

H_1 : 老化後の硬さ

[表2]

<マスターバッチ化およびマスターバッチ中のスルフィド化合物の安定性>

	シリカ		シリカ水性分散液 pH	スルフィド化合物／シリカ質量比	マスターバッチ化	マスターバッチ中のスルフィド化合物の安定性評価
	BET比表面積 (m ² /g)	DBP 吸油量 (ml/100g)				
実施例 1	50	180	6.8	50/50	○	○
比較例 1	240	290	6.0	50/50	○	○
比較例 2	113	215	8.3	50/50	○	×
比較例 3	260	140	6.5	50/50	×	—

[表3]

<混練作業性、ゴム組成物の加硫特性およびゴムの耐熱性>

	ゴム組成物の製造方法	混練作業性	加硫時間 (T90の差)	耐熱性 (硬さの変化)
実施例2	実施例1で得たマスターバッチを混合	○	－	○
比較例4	比較例1で得たマスターバッチを混合	○	×	×
比較例5	実施例1で用いたスルフィド化合物およびシリカを 同じ質量比で別々に添加	×	×	×

請求の範囲

[請求項1] スルフィド化合物（A）およびシリカ（B）を含むマスターバッチであって、

前記スルフィド化合物（A）は、実質的に式（I）：

[化1]



[式（I）中、 x は1～7の整数を示す。]

で示される繰り返し単位からなり、前記繰り返し単位の数 n は2～400であり、 n 個の繰り返し単位はそれぞれ互いに同一または異なっている、鎖状または環状の化合物であって、

前記シリカ（B）は、以下の条件：

BET比表面積が、0.1～50 m²/g、および、

DBP吸油量が、150～200 ml/100g

を満たす、マスターバッチ。

[請求項2] 前記シリカ（B）の水性分散液の25℃におけるpHが6.0～7.0である請求項1に記載のマスターバッチ。

[請求項3] 前記スルフィド化合物（A）と前記シリカ（B）の質量比（（A）／（B））が、20／80～80／20である、請求項1または2に記載のマスターバッチ。

[請求項4] スルフィド化合物（A）およびシリカ（B）を含むマスターバッチの製造方法であって、前記スルフィド化合物（A）は、実質的に式（I）：

[化2]



[式（I）中、 x は1～7の整数を示す。]

で示される繰り返し単位からなり、前記繰り返し単位の数 n は2～4

00であり、n個の繰り返し単位はそれぞれ互いに同一または異なっている、鎖状または環状の化合物であって、

前記シリカ（B）は、以下の条件：

BET比表面積が、 $0.1 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、および、

DBP吸油量が、 $150 \sim 200 \text{ ml}/100 \text{ g}$

を満たし、

前記スルフィド化合物（A）、前記シリカ（B）および有機溶媒を混合し、前記有機溶媒を除去する、マスターバッチの製造方法。

[請求項5] 請求項1～3のいずれか1項に記載のマスターバッチ、ならびに、天然ゴムおよび／または合成ゴムを含有する、ゴム組成物。

[請求項6] 請求項1～3のいずれか1項に記載のマスターバッチ、ならびに、天然ゴムおよび／または合成ゴムを含有するゴム組成物の製造方法であって、

前記天然ゴムおよび／または合成ゴム100質量部に対して、前記マスターバッチ0.5～60質量部を混合することを特徴とする、ゴム組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/037933

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08J3/22 (2006.01) i, C08K3/36 (2006.01) i, C08K5/36 (2006.01) i, C08L7/00 (2006.01) i, C08L9/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C08J3/00-3/28, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C08G75/00-75/32, C08G79/00-79/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2017
Registered utility model specifications of Japan 1996-2017
Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Int. Cl. C Aplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-225651 A (DAISO CO., LTD.) 10 November 2011, claims 2-3], paragraphs [0016], [0043] (Family: none)	1-6
A	JP 2007-177221 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 12 July 2007, entire text & US 2007/0129479 A1, entire text & EP 1792937 A1 & CN 1974647 A	1-6
A	JP 59-213745 A (KAWAGUCHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 03 December 1984, entire text (Family: none)	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/037933

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 58-167634 A (KAWAGUCHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 03 October 1983, entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J3/22(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/36(2006.01)i, C08L7/00(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J3/00-3/28, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C08G75/00-75/32, C08G79/00-79/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-225651 A (ダイソー株式会社) 2011.11.10, 【請求項2】 - 【請求項3】、【0016】、【0043】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2007-177221 A (住友ゴム工業株式会社) 2007.07.12, 文献全体 & US 2007/0129479 A1, 文献全体 & EP 1792937 A1 & CN 1974647 A	1-6
A	JP 59-213745 A (川口化学工業株式会社) 1984.12.03, 文献全体 (フ ァミリーなし)	1-6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.12.2017

国際調査報告の発送日

19.12.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鏡 宣宏

4 F

1203

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 58-167634 A (川口化学工業株式会社) 1983. 10. 03, 文献全体 (ファミリーなし)	1-6