

(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2005-298435

(P2005-298435A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.⁷

C07F 7/18

C08K 9/06

// C08L 21/00

F I

C07F 7/18

C08K 9/06

C08L 21/00

テーマコード (参考)

4H049

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2004-119915 (P2004-119915)

(22) 出願日 平成16年4月15日 (2004.4.15)

(71) 出願人 000108993

ダイソー株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

(72) 発明者 山田 隼男

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

ダイソー株式会社内

(72) 発明者 北川 紀樹

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

ダイソー株式会社内

(72) 発明者 市野 智之

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

ダイソー株式会社内

Fターム(参考) 4H049 VN01 VP02 VQ49 VR21 VR43

VU12 VU16 VW02 VW21 VW22

最終頁に続く

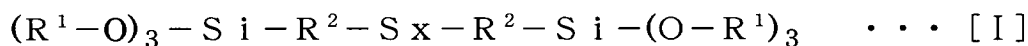
(54) 【発明の名称】 含硫黄有機珪素化合物を含む混合物およびその製法

(57) 【要約】

【課題】特殊な担持体を必要とせず、保存安定性に優れ、かつ薄色を呈する、含硫黄有機珪素化合物を主成分とした混合物とその製法を提供する。

【解決手段】一般式 [I] で表される含硫黄有機珪素化合物 (1) と、珪酸を有する無機充填剤 (2) とを、弱酸性化合物 (3) の存在下反応させた後、金属酸化物 (4) を添加して中和し、その後、新たに含硫黄有機珪素化合物 (1) を追添加してなる混合物。

【化 1】



(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 5 の一価の炭化水素基、 R^2 は炭素数 1 ~ 9 の二価の炭化水素基、 x は 2 ~ 6 の整数である。)

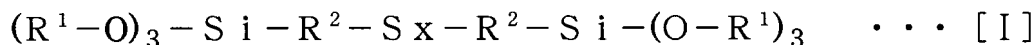
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 [I] で表される含硫黄有機珪素化合物 (1) と、珪酸を有する無機充填剤 (2) とを、弱酸性化合物 (3) の存在下反応させた後、金属酸化物 (4) を添加して中和し、その後、新たに含硫黄有機珪素化合物 (1) を追添加してなる混合物。

【化 1】



(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 5 の一価の炭化水素基、 R^2 は炭素数 1 ~ 9 の二価の炭化水素基、 x は 2 ~ 6 の整数である。) 10

【請求項 2】

無機充填剤 (2) の付着水分が予め除去されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載の混合物。

【請求項 3】

弱酸性化合物 (3) の存在下、無機充填剤 (2) を加熱処理して付着水分を予め除去し、次いで一般式 [I] で表される含硫黄有機珪素化合物 (1) を添加して反応させた後、金属酸化物 (4) を添加して中和し、その後、新たに含硫黄有機珪素化合物 (1) を追添加してなる混合物。

【請求項 4】

一般式 [I] で表される含硫黄有機珪素化合物 (1) と、珪酸を有する無機充填剤 (2) とを、弱酸性化合物 (3) の存在下反応させた後、金属酸化物 (4) を添加して中和し、その後、新たに含硫黄有機珪素化合物 (1) を追添加することを特徴とする混合物の製法。 20

【請求項 5】

無機充填剤 (2) の付着水分が予め除去されたものであることを特徴とする請求項 4 に記載の混合物の製法。

【請求項 6】

弱酸性化合物 (3) の存在下、無機充填剤 (2) を加熱処理して付着水分を予め除去し、次いで一般式 [I] で表される含硫黄有機珪素化合物 (1) を添加して反応させた後、金属酸化物 (4) を添加して中和し、その後、新たに含硫黄有機珪素化合物 (1) を追添加することを特徴とする混合物の製法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、含硫黄有機珪素化合物を主成分として含む貯蔵安定性に優れた混合物と、その製法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、充填剤とゴムとの間の付着助剤として含硫黄有機珪素化合物が使用されている (特許文献 1) 。含硫黄有機珪素化合物は、充填剤表面の OH 基とアルコキシ基が反応し、ゴムと硫黄部分が反応して、充填剤とゴムとの間に化学的な結合を形成し、ゴムの力学的物性を向上する。また、充填剤表面の OH 基と反応することで充填剤同士の凝集を防いで、ゴム組成物の粘度が著しく上昇するのを防ぎ、加工性を大幅に向上することが知られている。 40

【0003】

しかし、このような含硫黄有機珪素化合物は液体であることが多く、また、該化合物に含まれる加水分解性基が水の存在下に容易にポリシロキサンに縮合されて変性を受け易く (非特許文献 1) 、その取扱いが難しい。そのため、このような含硫黄有機珪素化合物を固体に担持させ、それとの混合物として使用されることが少なくない。 50

【 0 0 0 4 】

例えば、既存の該混合物としては、担持体としてカーボンブラックを使用したもの（特許文献 2）や、珪酸を有するオルガノ珪素混合物（特許文献 3）が知られているが、前者は混合物が黒色ゆえ明色のゴム組成物には使用できず、また、後者は保存安定性が未だ十分でなく密閉容器に保存する必要がある。これに対し、貯蔵安定性の優れた白色混合物の開示もなされてはいるが（特許文献 4）、特殊な充填剤を担持体として使用する必要がある等の欠点がある。

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】欧州特許第 5 0 1 2 2 7 号明細書

【特許文献 2】独国特許第 2 2 5 5 5 7 7 号明細書

10

【特許文献 3】W O 9 7 / 0 7 1 6 5

【特許文献 4】特開 2 0 0 2 - 2 0 6 5 1 号公報

【非特許文献 1】Silane Coupling Agents, 第 2 版, Edwin P. Plueddemann 編, Plenum Press

【 発 明 の 開 示 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

【 0 0 0 6 】

本発明の目的は、上記先行技術にあるような特殊な担持体を必要とせず、保存安定性に優れ、かつ薄色を呈する、含硫黄有機珪素化合物を主成分とした混合物とその製法を提供することである。

20

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは上記課題に鑑み、含硫黄有機珪素化合物と珪酸を有する無機充填剤との混合物について鋭意検討した結果、以下の本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 8 】

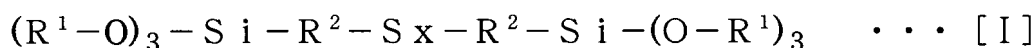
即ち、本発明は、一般式 [I] で表される含硫黄有機珪素化合物 (1) と、珪酸を有する無機充填剤 (2) とを、弱酸性化合物 (3) の存在下反応させた後、金属酸化物 (4) を添加して中和し、その後、新たに含硫黄有機珪素化合物 (1) を追添加してなる反応混合物である。

なお、本質的にこれら 4 つの成分で構成されておれば、本発明の趣旨を逸脱しない限り、他の任意成分を若干含んでもよい。

30

【 0 0 0 9 】

【 化 1 】



(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 5 の一価の炭化水素基、 R^2 は炭素数 1 ~ 9 の二価の炭化水素基、 x は 2 ~ 6 の整数である。)

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 1 0 】

40

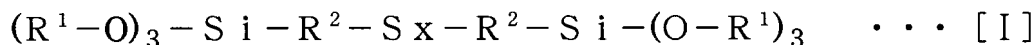
汎用性のある充填剤を用いて、優れた保存安定性を有する、薄色を呈する、含硫黄有機珪素化合物を主成分とした混合物を提供することができる。本発明により得られた当該混合物は上記特質を有することから、ゴム組成物に添加される付着助剤として有効に使用することができる。

【 発 明 を 実 施 す る た め の 最 良 の 形 態 】

【 0 0 1 1 】

含硫黄有機珪素化合物 (1) は、一般式 [I] で表される含硫黄有機珪素化合物である。

【化 2】



(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 5 の一価の炭化水素基、 R^2 は炭素数 1 ~ 9 の二価の炭化水素基、 x は 2 ~ 6 の整数である。)

【0012】

具体的には、カブラス 2 A、カブラス 2 B、カブラス 4 (以上、ダイソー(株)製)、Si 7 5、Si 6 9 (以上、デグサ社製)、A - 1 2 8 9 (クロンプトン社製)、K B E - 8 4 6 (信越化学(株)製)などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独または混合して使用することもできる。特にビス(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)ジスルフィドが好ましい。

10

【0013】

珪酸を有する無機充填剤(2)としては、湿式シリカ、乾式シリカ、珪酸アルミ、マイカ、クレー、ゼオライトなどを好ましく使用することができ、特に湿式シリカが好ましい。

【0014】

湿式シリカとしては、具体的には、トクシール U、ニブシル A Q (以上、トクヤマ(株)製)、カープレックス # 1 1 2 0、カープレックス # 6 7 (以上、塩野義製薬(株)製)、ウルトラシル V N - 3 (デグサ社製)、ゼオシル 1 1 5 G R、ゼオシル 1 6 5 G R、ゼオシル 2 1 5 G R (以上、ローデア社製)、ハイシル 2 3 3、ハイシル 2 3 7、ハイシル 2 5 5 (以上、P P G 社製)などが好ましく挙げられるが、これらに限定されるものではない。特にハイシル 2 3 3 が好ましい。

20

【0015】

珪酸を有する無機充填剤(2)は B E T 比表面積が $50 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ であるものが好ましく、また、付着水を除去するために十分乾燥して使用するのが好ましい。

【0016】

弱酸性化合物(3)は、含硫黄有機珪素化合物(1)の加水分解性を促進するものであれば特に限定されないが、例えば、ステアリン酸、ラウリル酸、安息香酸などのカルボン酸、フェノール、クレゾール、チモール、*t*-ブチルフェノールなどのフェノール類を好ましく挙げることができる。特にステアリン酸が好ましい。

30

【0017】

金属酸化物(4)は、上述の弱酸性化合物(3)を受酸出来れば特に限定はされないが、例えば、亜鉛華、酸化マグネシウム、酸化カルシウムなどの金属酸化物を好ましく挙げることができる。特に亜鉛華が好ましい。

【0018】

この弱酸性化合物(3)と金属酸化物(4)の役割は、弱酸性化合物が含硫黄有機珪素化合物(1)の加水分解を促進して、珪酸を有する無機充填剤(2)の表面シラノール基との反応を促進し、金属酸化物が含硫黄有機珪素化合物と珪酸を有する無機充填剤との反応後の弱酸性化合物を中和することである。

40

【0019】

本発明による含硫黄有機珪素化合物(1)と珪酸を有する無機充填剤(2)との混合物の成分割合は、含硫黄有機珪素化合物(1)：珪酸を有する無機充填剤(2)が重量%で 30 : 70 ~ 70 : 30 が好ましく、更に 40 : 60 ~ 60 : 40 が好ましい。

【0020】

また、弱酸性化合物(3)の添加量は、珪酸を有する無機充填剤(2)に対して、0.01 ~ 5 重量%が好ましく、更に 0.05 ~ 3 重量%が好ましい。一方、金属酸化物(4)の添加量は、弱酸性化合物(3)に対して、当量 ~ 3 倍当量が好ましく、更には当量 ~ 1.5 倍当量が好ましい。

50

【0021】

次に、混合物の好ましい製法について説明する。

まず、珪酸を有する無機充填剤(2)の前処理として付着水分の除去を十分に行うのがよい。具体的には、該充填剤を100以上、好ましくは105~130で加熱処理する。該加熱を減圧下で行なってもよい。加熱時間は加熱温度、減圧度等に依存するが、例えば加熱温度が105であれば10分以上加熱すればよく、好ましくは1時間から10時間、より好ましくは3時間程度である。

【0022】

次いで、弱酸性化合物(3)を、必要に応じ上記前処理された無機充填剤(2)に添加する。該弱酸性化合物が本乾燥条件で十分な耐熱性を有する場合には、無機充填剤の前処理の際に予め共存させておいてもよい。

10

【0023】

更に、含硫黄有機珪素化合物(1)の一部を添加、混合する。含硫黄有機珪素化合物の好ましい添加量は珪酸を有する無機充填剤(2)に対して5~20重量%、更に好ましくは10~15重量%である。混合時間は温度条件、攪拌条件等に依存するが、おおよそ10分~3時間が好ましく、更に好ましくは30分~2時間である。

【0024】

その後、金属酸化物(4)を加えて、好ましくは10分~2時間、更に好ましくは30分~1時間混合する。

【0025】

最後に、更に残りの含硫黄有機珪素化合物を追添加し、好ましくは10分~2時間、更に好ましくは30分~1時間混合攪拌の後、冷却して、本発明の目的物である混合物を得ることができる。

20

【0026】

なお、混合に使用できる機器は特に限定はされず、攪拌翼、加熱機を備えた混合機であればよい。例えば、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー等が挙げられる。

【実施例】

【0027】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

30

【0028】

[実施例1a]

温度計、攪拌機、窒素導入管、蒸留装置を備えた500mL四つ口フラスコにハイシル233(PPG(株)社製)を33g、ステアリン酸を0.1g入れ、120の油浴中で3時間攪拌し、付着水分を除去した。次いで、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドを3.3g加えて1.5時間混合した後、亜鉛華を0.03g加えて30分混合した後、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドを30g加えて30分混合し、油浴を外して放冷後、混合物を得た。

【0029】

[実施例2a]

含硫黄有機珪素化合物をビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドに置き換えた以外は実施例1aと同様の操作を行い、混合物を得た。

40

【0030】

[実施例3a]

珪酸を有する無機充填剤をカープレックス#1120(塩野義製薬(株)製)に置き換えた以外は実施例1aと同様の操作を行い、混合物を得た。

【0031】

[比較例1a]

ステアリン酸、亜鉛華を加えない以外は実施例1aと同様の操作を行い、混合物を得た。

50

【 0 0 3 2 】

評価試験

(1) 上記実施例及び比較例で得られた混合物を、それぞれ所定のスチレンーブタジエンゴム (S B R)、ブタジエンゴム (B R) に添加してゴム配合とし、ゴム物性を測定することで各混合物の特性を評価した (表 2 中、実施例 1 A、2 A、3 A、および比較例 1 A の「保存前」の欄)。

(2) また、比較試験として、混合物を用いる代わりに、純粋なビス (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) ジスルフィドを相当量添加してゴム配合とし、同じく評価試験を行なった (表 2 中、比較例 2 および比較例 3 の「保存前」の欄)。

(3) 更に、上記実施例 1 A、2 A、3 A および比較例 1 A で使用する混合物、並びに比較例 2 および比較例 3 で使用する純粋なビス (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) ジスルフィドを 3 5 、相対湿度 7 5 % で 3 週間の恒温恒湿下で保存したのものについても同様に特性を評価した (表 2 中、全ての実施例、比較例の「保存後」の欄)。

10

【 0 0 3 3 】

配合 (重量部) は下記の通りである。

【 0 0 3 4 】

【 表 1 】

			実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例
			1 A	2 A	3 A	1 A	2	3
(i)	S B R S L 5 5 2		70	70	70	70	70	70
	B R 0 1		30	30	30	30	30	30
	シリカ ニブシルVN-3		55	55	55	55	60	60
	軟化剤 サーコライトオイル		25	25	25	25	25	25
	亜鉛華		4	4	4	4	4	4
	ステアリン酸		2	2	2	2	2	2
	老化防止剤 フェニル- α -ナフチルアミン		1	1	1	1	1	1
(ii)	混合物	実施例 1 a 品	10	-	-	-	-	-
		実施例 2 a 品	-	10	-	-	-	-
		実施例 3 a 品	-	-	10	-	-	-
		比較例 1 a 品	-	-	-	10	-	-
	ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド		-	-	-	-	5.4	-
	ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) ジスルフィド		-	-	-	-	-	4.8

20

30

40

【 0 0 3 5 】

上記の配合にて、まず先に (i) 部の成分を 4 0 に調整した 7 インチロールを用いて 2 0 分間混練し、その後 1 0 0 で 4 分間ロールを通した後、更に (ii) 部の成分を添加して混練を行なった。その後、一晩寝かせ、翌日、これに硫黄 1 . 5 重量部、促進剤 N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド 1 . 8 重量部及びジフェニルグアニジン 2 重量部を混練した。

【 0 0 3 6 】

得られたゴム配合物に対して粘度挙動 (表 2 - 1)、加硫性 (表 2 - 2)、引張特性 (表 2 - 3) について評価した。引張特性は J I S - K 6 3 0 1 に準じた。

【 0 0 3 7 】

50

【 2 2 】

表 2-1. 含硫黄有機珪素化合物と珪酸を有する無機充填剤との混合物添加後の粘度 (J S R キュラストメーターⅢ型、180℃測定)

	実施例 1 A		実施例 2 A		実施例 3 A		比較例 1 A		比較例 2		比較例 3	
	保存前	保存後	保存前	保存後	保存前	保存後	保存前	保存後	保存前	保存後	保存前	保存後
最大トルク (kg-cm)	9. 2	9. 8	9. 1	7. 1	4. 6	4. 4	9. 2	12. 4	8. 0	混練不可	9. 9	混練不可
最小トルク (kg-cm)	5. 7	7. 3	5. 8	5. 5	2. 0	2. 1	5. 8	9. 8	4. 5		5. 8	

表 2-2. 加硫剤混練後の粘度及び加硫速度 (J S R キュラストメーターⅢ型、160℃測定)

	実施例 1 A		実施例 2 A		実施例 3 A		比較例 1 A		比較例 2		比較例 3	
	保存前	保存後	保存前	保存後	保存前	保存後	保存前	保存後	保存前	保存後	保存前	保存後
最小トルク (kg-cm)	2. 7	4. 2	3. 2	3. 2	2. 0	2. 0	2. 6	7. 4	2. 3	混練不可	2. 2	混練不可
架橋度 T90 (分)	8. 8	8. 6	9. 8	7. 9	6. 0	5. 4	8. 9	10. 4	8. 1		8. 2	

表 2-3. 引張特性 (160℃、20分架橋)

	実施例 1 A		実施例 2 A		実施例 3 A		比較例 1 A		比較例 2		比較例 3	
	保存前	保存後	保存前	保存後	保存前	保存後	保存前	保存後	保存前	保存後	保存前	保存後
引張強度 (MPa)	9. 6	8. 2	6. 6	5. 8	8. 1	7. 3	9. 7	6. 2	8. 9		6. 0	
伸び (%)	15. 6	13. 5	15. 9	17. 2	14. 0	15. 8	14. 9	15. 3	14. 9	混練不可	19. 0	混練不可
硬度 (JIS A)	455	425	605	695	460	565	445	670	480		675	
	72	72	68	66	68	67	71	70	69		67	

【 0 0 3 8 】

表 2-1 および表 2-2 に示す通り、比較例 2、比較例 3 では、保存後ゲル化して測定以前に混練そのものがない。また、比較例 1 A についても保存後の粘度上昇が激しく、含硫黄有機珪素化合物の失活が示唆される。

引張特性も同様のことが言え、表 2-3 に示す通り、実施例 1 A ~ 3 A では、保存後若干の物性低下が認められるものの、比較例に対して格段の改善が見られる。

【 0 0 3 9 】

以上の通り、改善された保存安定性を有する含硫黄有機珪素化合物と珪酸を有する無機充填剤との混合物を得ることができた。

【 産 業 上 の 利 用 可 能 性 】

【 0 0 4 0 】

本発明による混合物は、各種ゴム製品、例えば、タイヤ、ベルト、防振ゴムなどのゴム産業製品中に必要な添加剤として利用することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 AC031 AC081 DJ006 DJ016 DJ036 DJ046 DJ056 FB156 FD020 FD030
FD140 GM00 GM01 GN01