(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5153042号
(P5153042)

(45)発行日　平成25年2月27日(2013.2.27)　(24)登録日　平成24年12月14日(2012.12.14)

(51)Int.Cl.		F I		
B60C 15/06	(2006.01)	B60C	15/06	B
C08K 9/06	(2006.01)	C08K	9/06	
C09C 1/28	(2006.01)	C09C	1/28	
C09C 3/08	(2006.01)	C09C	3/08	
C09C 3/12	(2006.01)	C09C	3/12	

請求項の数 18　(全 28 頁)

(21)出願番号	特願2001-525280 (P2001-525280)
(86)(22)出願日	平成12年8月17日 (2000.8.17)
(65)公表番号	特表2003-510208 (P2003-510208A)
(43)公表日	平成15年3月18日 (2003.3.18)
(86)国際出願番号	PCT/US2000/022712
(87)国際公開番号	WO2001/021715
(87)国際公開日	平成13年3月29日 (2001.3.29)
審査請求日	平成19年8月17日 (2007.8.17)
(31)優先権主張番号	60/149,758
(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	60/172,308
(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)

(73)特許権者　596012272
ダウ・コーニング・コーポレイション
アメリカ合衆国４８６８６ミシガン州ミドランド、ウェスト・サルツバーグ・ロード２２００
(74)代理人　100062144
弁理士　青山　葆
(74)代理人　100081422
弁理士　田中　光雄
(74)代理人　100088801
弁理士　山本　宗雄
(74)代理人　100126789
弁理士　後藤　裕子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】化学変性フィラーの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（ｉ）沈降シリカ、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アモルファスまたは粒子状無機酸化物の酸性水性分散体とカップリング剤とを界面活性剤および／または水混和性溶剤の存在下に接触させて、化学変性フィラーの酸性水性分散剤を形成する工程、

（ii）化学変性フィラーの酸性水性分散剤を酸中和剤と処理して、分散剤ｐＨを３～１０の範囲に上昇する工程、および

（iii）該フィラーを回収する工程

を含む化学変性フィラーを製造する方法において、

前記工程（ｉ）において、前記カップリング剤として（ａ）ビス(アルコキシシリルアルキル)ポリスルフィドおよび（ｂ）非イオウ性有機金属化合物との組合せを（ａ）：（ｂ）の重量比少なくとも０．０５：１でｐＨ２．５以下を有する無機酸化物の水性分散剤中で用いることを特徴とする、化学変性フィラーの製造方法。

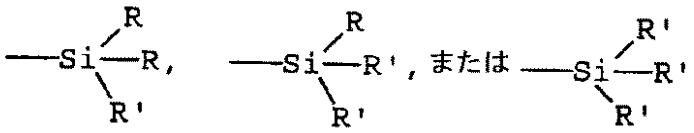
【請求項２】

ビス(アルコキシシリルアルキル)ポリスルフィドが式Ｉ：

【化１】

$$Z\text{-}alk\text{-}S_n\text{-}alk\text{-}Z, \qquad I$$

（式中、ａｌｋは炭素数１～１８を有する二価の炭化水素基であり、ｎ’は２～１２の整数を示し、およびＺは：
【化２】



（式中、ＲはＣ$_1$－Ｃ$_4$アルキルまたはフェニル基であり、Ｒ’はＣ$_1$－Ｃ$_8$アルコキシ、Ｃ$_5$－Ｃ$_8$シクロアルコキシ、またはＣ$_1$－Ｃ$_8$アルキルメルカプト基を示す。）を示す。）
で表される請求項１記載の方法。
【請求項３】
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、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から選択される請求項２記載の方法。
【請求項４】
非イオウ有機金属化合物が、式ＩＩ：
【化３】

$$R^1{}_aMX_{(4-a)} \quad II$$

で表される有機金属化合物、式ＩＩＩ：
【化４】

$$R^2{}_{2c+2}Si_cO_{(c-1)} \quad III$$

で表される有機金属化合物、式ＩＶ：
【化５】

$$R^3{}_{2d}Si_dO_d \quad IV$$

で表される有機金属化合物、式Ｖ：
【化６】

$$(R^2{}_3Si)_kNR^4{}_{(3-k)} \quad V$$

で表される有機金属化合物およびそれらの有機金属化合物の混合物から成る群から選択され、式中、各々Ｍは独立してケイ素、チタンまたはジルコニウムであり、各々Ｒ^{1}は独立

して炭素数１～１８の炭化水素基であり、またはＲ[1]は炭素数１～１２の有機官能性炭化水素基であり、該官能性がアミノ、カルボキシル酸、カルビノールエステルまたはアミドであり、各々Ｘが独立してハロゲン、アミノ、炭素数１～１２のアルコキシ基および炭素数１～１２のアシロキシ基からなる群から選択され、ａが１、２または３の整数であり、各々Ｒ[2]が独立してハロ、ヒドロキシ、または炭素数１～１８を有する炭化水素基であり、ただし、少なくとも５０モル％のＲ[2]置換基が炭素数１～１８の炭化水素基であり、ｃが２～１０,０００の整数であり、各々Ｒ[3]が独立してハロ、ヒドロキシ、または炭素数１～１８を有する炭化水素基であり、ｄが３～２０の整数であり、各Ｒ[4]が独立して水素または炭素数１～１８を有する炭化水素基であり、ｋが１または２であり、前記ハロおよびハロゲンがクロロ、フルオロ、ブロモまたはヨードから選択される請求項１記載の方法。

【請求項５】

非イオウ有機金属化合物が、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、シム（ｓｙｍ）－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、ヘキサ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、３～２０のジメチルシロキサンユニットを有する環状ジメチルポリシロキサン、テトラ(Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{18}$)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(ＣＨ$_{2}$Ｐｈ)$_{3}$(ＮＣ$_{5}$Ｈ$_{10}$)］、［Ｔｉ(ＣＨ$_{2}$ＳｉＭｅ$_{3}$)$_{2}$(ＮＥｔ$_{2}$)$_{2}$］、テトラ(Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{18}$)アルコキシジルコネート、フェニルジルコニウム(iv)トリクロリド、メチルジルコニウム(iv)トリクロリド、エチルジルコニウム(iv)トリクロリド、プロピルジルコニウム(iv)トリクロリド、メチルジルコニウム(iv)トリブロミド、エチルジルコニウム(iv)トリブロミド、プロピルジルコニウム(iv)トリブロミド、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体からなる群からなる選択される請求項１記載の方法。

【請求項６】

前記非イオウ有機金属化合物が式ＩＩ、ＩＩＩ、ＩＶ、Ｖまたはそれらの有機金属化合物の混合物で表され、各Ｍがケイ素である請求項４記載の方法。

【請求項７】

前記非イオウ有機金属化合物が式ＩＩで表され、式中Ｒ[1]がＣ$_{1}$－Ｃ$_{6}$アルキル、Ｘがクロロであり、ａが２であり、無機酸化物が沈降シリカである請求項４記載の方法。

【請求項８】

前記(ａ)：(ｂ)の重量比が０.０５：１～１０：１である請求項１記載の方法。

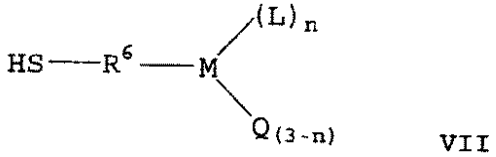
【請求項９】

前記(ａ)：(ｂ)の重量比が０.２：１～２：１である請求項７記載の方法。

【請求項１０】

（ａ）ビス(アルコキシシリルアルキル)ポリスルフィドがビス(アルコキシシリルアルキル)ポリスルフィドとメルカプト有機金属物質とのビス(アルコキシシリルアルキル)ポリスルフィド：メルカプト有機金属物質の重量比が少なくとも１：１より大きい組合せで

置き換えられる請求項１記載の方法。
【請求項１１】
前記ビス(アルコキシシリルアルキル)ポリスルフィド：メルカプト有機金属物質の重量比が５：１～５０：１であり、無機酸化物が沈降シリカである請求項１０記載の方法。
【請求項１２】
メルカプト有機金属物質が式ＶＩＩ：
【化７】



VII

（式中、Ｍはケイ素であり、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$_{12}$アルキルまたは炭素数２～１２のアルコキシアルキルであり、前記ハロゲンまたは(ハロ)基はクロロ、ブロモ、ヨードまたはフルオロであり、ｎは１、２または３である。）
で表される請求項１０記載の方法。
【請求項１３】
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１２記載の方法。
【請求項１４】
メルカプト有機金属物質のメルカプト基がブロックされて請求項１２記載の方法。
【請求項１５】
前記メルカプト有機金属物質が、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それらの混合物から選択される請求項１１記載の方法。
【請求項１６】
請求項１記載の方法により得られた製品。
【請求項１７】
請求項１０記載の方法により得られた製品。
【請求項１８】
請求項１４記載の方法により得られた製品。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の技術分野】
本発明は化学的に変性されたフィラーの製造方法に関する。より詳細には、本発明は最低限の炭素及びイオウ含有量、最低限のシラン変換インデックス及び最低限の３００％延びにおける標準引張応力を有する粒状又は無定形フィラーの製造方法に関する。より詳細には、本発明はゴム複合物のようなポリマー組成物、及び重合又は硬化製品、例えば、タイヤを提供する有用性を増大させる官能化及び疎水化されたフィラー、以降は「変性フィラー」と称する、の製造方法に関する。
【０００２】
【背景技術】
ポリマー組成物の製造において、ポリマーの物理的性質を改良するためにフィラーを含有

させることは一般的である。この様なフィラーの表面は、ポリマー組成物中でのフィラーの反応性及びその結果２次元的又は３次元的カップリングを増大させるために、しばしば変性される。ゴム業界では、硬化ゴム加硫物の物理特性を増大させるために天然及び合成ゴム中にカーボンブラック及び他の補強フィラーを組み込むことが一般的である。かかるポリマー組成物を補強するのに用いられるフィラーは天然及び合成フィラーである。

【０００３】

ゴム工業で使用される主要な非ブラックフィラーのひとつは無定形沈降シリカである。このケイ質フィラーは、ゴム加硫物に、改良された引張強さ、引裂き抵抗性、及び耐摩耗性を付与するために用いられる。シリカフィラーは、またカーボンブラックと組み合わせて乗り物タイヤ及びオフロードタイヤ、例えば、採鉱及び搬出作業用及び道路敷設装置用タイヤで最長移動距離を得るために使用される。かかる用途はよく確立されている。補強用フィラーとして単独で使用される場合、ゴム中に充分に分散及び／又はカップルされていないシリカフィラーは、カーボンブラックを単独で用いることにより全体的に改良された性能を提供しない。これはタイヤ、例えば、タイヤトレッドに使用されるゴム加硫物に最も容易に観察される。

【０００４】

ゴム加硫物の性能を改良するためにかかるフィラーをポリマー組成物、例えば、ゴムに組み込む際に、種々のカップリング剤、例えば、チタネート、ジルコネート及びシランがフィラーと共に使用するために示唆されている。かかる用途に示唆されている種々のオルガノシランカップリング剤の中には、ビス（アルコキシシリルアルキル）ポリスルフィド、例えば、３，３’－ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィドがある。ケイ質フィラー補強合成ゴム中に適量のかかるカップリング剤、特に３，３’－ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィドを使用することで、３００％モジュラス、引張強度、及び耐摩耗性のような幾つかの重要な物理特性においてカーボンブラック補強合成ゴムと少なくとも同様な性能を示すことが報告されている。

【０００５】

ビス（アルコキシシリルアルキル）ポリスルフィドのコストが高く、それらをポリマー組成物中に混合するのに時間及びエネルギーが必要なため、ケイ質フィラーは大量用途において主要な補強フィラーとして使用することが抑止されてきた。米国特許第４，４３６，８４７号には、シランと組み合わせてアルコキシシランを使用してカップリング組成物を形成することにより、シランカップリング剤、例えば、ビス（アルコキシシリルアルキル）ポリスルフィドカップリング剤の有効性を増大させることが記載されている。’８４７号特許に記載の一つの具体的な態様では、シランカップリング組成物がケイ質フィラーと共にカップリング組成物及びケイ質フィラーに対して化学的に不活性である適当な非反応性液体中で処方されてゴム複合添加剤、すなわち、シリカ－シラン濃縮物が調製される。

【０００６】

米国特許第５，１１６，８８６号には、ある種の有機シリコン化合物を使用して、天然又は合成オキシド又はシリケートフィラーの表面を変性する２段階工程が記載されている。第１工程では、オルガノシリコン化合物は、６０℃を下回る温度でフィラーと激しく混合される。第２工程では、この均一混合物は６０～１６０℃の温度にされてフィラーの表面変性が完了される。

【０００７】

米国特許第５，０９８，６６０号にも疎水性シリカの調製のための２段階工程が記載されている。第１工程では、沈降シリカの水性懸濁液が触媒量の酸の存在下でオルガノシリコン化合物と接触させられて、沈降シリカの疎水化が有効とされる。第２工程では、疎水性沈降シリカの水性懸濁液が、５：１を上回る溶媒とシリカとの重量比において水非混和性有機溶媒と接触させられて、疎水性沈降シリカの水相からの分離が有効とされる。

【０００８】

１重量％を上回る炭素含有量、０．１重量％を上回るイオウ含有量、少なくとも０．３のシラン変換インデックス（後述する。）、及び７以上の３００％伸びにおける標準引張応

力（これも後述する。）によって特徴付けられる変性フィラー、例えば、粒状又は無定形無機酸化物が調製可能であることが示された。米国特許第５，９０８，６６０号に記載の方法は、２．５以下のｐＨを有する無機酸化物の水性懸濁液中で官能化剤と疎水化剤とのある種の組合わせを用い、変性フィラーの酸性水性懸濁液を酸中和剤で処理することにより懸濁液のｐＨを３．０～１０の範囲に増大させることにより、本発明の変性フィラーを製造するために改良及び使用することができる。

【０００９】

ここで用いられる官能化剤とは、その中でそれが使用されるポリマー組成物に無機酸化物を共有結合させることができる反応性薬品をいう。疎水化剤とは、無機酸化物の親水性を弱化させる程度に無機酸化物に結合及び／又は付随することができ、他方それがその中で使用される有機ポリマー組成物に対する無機酸化物の親和性を増大させる薬品をいう。

【００１０】

上記少なくとも７以上の３００％伸びにおける標準引張応力（ＳＴＳ@３００％）はゴム組成物の改良された補強を意味する。改良された補強は製品の機械的耐久性の改良につながり、増大された引裂き強度、硬度及び耐磨耗性によって証明される。改良された特性に加え、変性フィラーはポリマー組成物中に組み込む際に時間及びエネルギーが少なくて済むという利点を有する。

【００１１】

【発明の説明】

実施例以外、及び特に断らない限りにおいて、ここで用いられる、量、比率、範囲等を表現する全ての数値は「約」の語を付するように改変して理解されるべきである。

【００１２】

本発明の変性フィラーは、かかるフィラー、すなわち、１重量％を上回る、好ましくは少なくとも１．５重量％、より好ましくは少なくとも２．０重量％の炭素含有量；０．１重量％を上回る、好ましくは少なくとも０．３重量％、より好ましくは少なくとも０．６重量％のイオウ含有量；少なくとも０．３、好ましくは少なくとも０．４、より好ましくは少なくとも０．５のシラン変換インデックス；及び少なくとも７．０、好ましくは少なくとも７．５、より好ましくは少なくとも８．０の３００％伸びにおける標準引張応力を有する無機酸化物を提供できるいずれかの方法によって製造される。本発明の変性フィラーは、２０～３５０m^2／ｇ、好ましくは４０～３００m^2／ｇ、より好ましくは１００～２００m^2／ｇの改変されたブルナウアーエメットーテラー（ＢＥＴ）、すなわち、一点表面積（single point surface area）、５～１０、好ましくは５．５～９．５、より好ましくは６．０～９．０、そして最も好ましくは６．０～７．５のｐＨ、又はそのｐＨはその値を含めてこれらの値のいずれかの組合わせであってよく、及び３０％未満、好ましくは２５％未満、より好ましくは２０％未満、例えば、１５％のソックスレー抽出可能パーセント炭素によっても特徴付けられる。変性無機酸化物の上述の特徴を決定する方法は実施例９に記載されている。

【００１３】

本発明の変性フィラーを調製するのに用いるフィラーは、沈降シリカ、コロイダルシリカ、又はそれらの混合物から選択される無機酸化物である。加えて、無機酸化物は、射出成形、ラミネーション、移送成形、圧縮成形、ゴム配合、（浸漬、ハケ塗り、ナイフ被覆、ロール被覆、シルクスクリーン被覆、印刷、スプレーコーティング等のような）被覆、注型等を含む種々のモールディング、配合、被覆法に用いるのに適する材料である。

【００１４】

好ましくは、本発明の変性フィラーを製造するのに用いる無機酸化物は、ゴムと共に配合するのに通常用いられる種類の沈降シリカである。本発明に用いられる種々の市販のシリカには、２１０、２４３等の品番を伴うＨｉ－Ｓｉｌの商標でＰＰＧインダストリーズより市販されているシリカ；例えば、Ｚ１１６５ＭＰ及びＺ１６５ＧＲの品番でローヌプーランより得られるシリカ；及び例えば、ＶＮ２及びＶＮ３等の品番でデグッサＡＧより得られるシリカが含まれる。

【００１５】
本発明の変性フィラーを製造するのに用いる沈降シリカは、例えば、シリケート、例えば、ケイ酸ナトリウムの酸沈殿によって製造される。沈降シリカを調製する方法は本発明のものに限定されず、意図する用途のために要求される表面積及び粒子サイズのようなシリカの所望の特性に依存する。
【００１６】
本発明の変性シリカを調製するのに用いる沈降シリカのＢＥＴ表面積は、一般に５０ｍ^2／ｇ～１００ｍ^2／ｇの範囲であり、好ましくは１００ｍ^2／ｇ～５００ｍ^2／ｇの範囲である。
【００１７】
変性シリカを形成するのに使用される沈降シリカは、沈殿の間に形成されたスラリー又は再液化したフィルターケーキのような、乾燥工程の前の製造過程からの水性懸濁液の形態でもよい。懸濁液は乾燥させたシリカを水性及び／又は有機溶媒中に再分散させて形成してもよい。水性及び／又は有機懸濁液中の水性沈降シリカの濃度は重要ではなく、約１～９０重量％の範囲でありうる。好ましくは、親水性沈降シリカの濃度は１～５０重量％、より好ましくは１～２０重量％の範囲である。
【００１８】
シラン変換インデックスは、式Ｔ^3／（Ｔ^1＋Ｔ^2＋Ｔ^3）で定義される。Ｔ^1、Ｔ^{2}及びＴ^{3}の値は固体状^{29}ＳｉＮＭＲにより決定され、反応したシラン単位を表わす。シラン変換インデックスは、それぞれ隣接するＳｉ原子上のシランの反応又は架橋の程度の指標を提供する。このインデックス値が高いほど、シラン、シリカ表面及び隣接シラン中の架橋の量が高くなる。Ｔ^{1}は、１部位からシリカ表面又は他のシランに対し化学的に結合されたシラン単位を表わす。Ｔ^{2}は、２部位からシリカ表面上のＳｉ原子及び隣接シラン、２個の隣接シラン、又は２個の隣接表面Ｓｉ原子に対し化学的に結合されたシラン単位、すなわち、部分的架橋構造を表わす。Ｔ^{3}は３部位からシリカ表面上のＳｉ原子及び２個の隣接シラン、２個のＳｉ原子及び１個のシラン、又は３個のシラン単位に対し化学的に結合されたシラン単位を表わす。
【００１９】
有機金属反応体変換インデックス、同等のシラン変換インデックスはカップリング剤業界の当業者であれば開発及び使用することができ、ジルコネート及び／又はチタネート（単独又はシランとの組合わせ）と無機酸化物及びそれら自体との反応又は架橋の程度の指標を提供できると考えられる。
【００２０】
３００％伸びにおける標準引張応力は標準配合プロトコルを用いて決定される。ここでいう標準配合プロトコルはゴムバッチに対し遊離又は非結合カップリング剤を添加することを含まない。他の物は３００％モジュラス値が７．０を上回ると報告されているため、これは重要な相違である。米国特許第５，７０５，１３７号を参照のこと。この特許において、ゴム配合中にシランＸ５０－Ｓ、シリカ／ゴムカップリング剤が添加されている。典型的には、かかるカップリング剤のゴムバッチに対する添加は配合機による混合によって時間を要する。
【００２１】
その中に変性フィラーが添加されるポリマー組成物、例えば、プラスチック及び／又は樹脂には、必然的に、全てのプラスチック及び／又は樹脂が含まれる。この定義に含まれるのはゴム複合体である。このようなポリマーは、カーク・オスマー科学技術百科事典、第４版、１９９６年、第１９巻、第８８１～９０４頁に記載されており、この記載は参照としてここに含める。変性フィラーはポリマー又はそれらの重合性成分と混合でき、このポリマー又は重合性成分は溶液、懸濁液、ラテックス、分散体等のようないずれかの液体又は配合可能な形態である。変性フィラーを含有するポリマー組成物は当業者に知られているいずれかの方法によって粉砕、混合、モールド及び硬化されて、その中にポリマー１００部に対して１０～１５０部の分散された変性フィラーを有するポリマー用品を形成する

。好ましいポリマーには、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴム複合体及びエラストマー特性を有する他のポリマーが含まれる。

【００２２】

ポリマーはアルキッド樹脂、オイル変性アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル、天然オイル、（例えば、亜麻仁油、桐油、大豆油）、エポキサイド、ナイロン、熱可塑性ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート）、ポリカーボネート、すなわち、熱可塑性及び熱硬化性、ポリエチレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンコ－及びターポリマー、アクリル（アクリル酸、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、それらの塩、ヒドロハライド等のホモポリマー及びコポリマー等）、フェノール樹脂、ポリオキシメチレン（ホモポリマー及びコポリマー）、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリスルフィドゴム、ニトロセルロース、ビニルブチレート、ビニル（ビニルクロライド及び／又はビニルアセテート含有ポリマー）、エチルセルロース、セルロースアセテート及びブチレート、ビスコースレーヨン、シェラック、ワックス、エチレンコポリマー（例えば、エチレン－ビニルアセテートコポリマー、エチレン－アクリル酸コポリマー、エチレンアクリレートコポリマー）、有機ゴム、シリコングリース、樹脂及びゴム等であってよい。

【００２３】

ポリマー組成物中に用い得る変性フィラーの量はプラスチック組成物の合計重量を基準にして５～７０重量％であってよい。例えば、ＡＢＳ（アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン）コポリマー中に使用される変性フィラーの典型的な量は３０～６０重量％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では５～２０重量％であり、脂肪族ポリケトンでは１５～３０重量％であり、アルキッド樹脂（塗料及びインク用）では３０～６０重量％であり、熱可塑性オレフィンでは１０～３０重量％であり、エポキシ樹脂では５～２０重量％であり、エチレンビニルアセテートコポリマーでは６０重量％までであり、エチレンエチルアセテートコポリマーでは８０重量％までであり、液晶ポリマー（ＬＣＰ）では３０～７０重量％であり、フェノール樹脂では３０～６０重量％であり、及びポリエチレンではその量は通常４０重量％を上回る。

【００２４】

特に、有機ゴムが好ましい。このようなゴムの例には、天然ゴム；ブタジエンおよびその同族体および誘導体の単独重合から形成されるもの例えば、：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－ポリブタジエン；１，２－ポリブタジエン；およびブタジエンおよびその同族体および誘導体と、エチレン性不飽和部を有する1またはそれ以上の共重合可能なモノマー、例えば、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、イソブチレンおよびアルキル置換アクリレート類、例えば、メチルメタクリレートとの共重合から形成されるものがある。その例には、例えば、米国特許第４，５３０，９５９号、４，６１６，０６５号、４，７４８，１９９号、４，８６６，１３１号、４，８９４，４２０号、４，９２５，８９４号、５，０８２，９０１号および５，１６２，４０９号に、色々なパーセンテージのスチレンとブタジエンからなり、必要なら色々な異性体のブタジエンを用いたスチレン－ブタジエンコポリマーゴム（以後「ＳＢＲ」）；スチレン、イソプレンおよびブタジエンポリマー、およびそれらの色々な異性体のターポリマー；アクリロニトリルベースのコポリマーおよびターポリマーゴム組成物；およびイソブチレンベースのゴム組成物；または必要ならその混合物がある。

【００２５】

他の好ましい有機ポリマーはエチレンと、他の高アルファーオレフィン類例えば、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とのコポリマーである。有機ポリマーはブロックでも、ランダムでもまたは順次性でもよく、かつエマルジョン重合プロセス（例えば、ｅ－ＳＢＲ）によってでもまたは溶液重合プロセス（例えば、ｓ－ＳＢＲ）によって調製されてもよい。使用してもよい更なるポリマーには、部分的または完全に官能基化された架橋または星状枝分れポリマーを含むものがある。官能基化された有機

ゴムの更に特別な例にはポリクロロプレン、クロロブチルおよびブロモブチルゴムだけでなく臭素化イソブチレン－コ－パラメチルスチレンゴムがある。好ましい有機ゴムはポリブタジエン、ｓ－ＳＢＲおよびその混合物である。

【００２６】

好ましくは、ポリマー状組成物は硬化可能なゴムである。「硬化可能なゴム」という用語は天然ゴムおよびその色々な原料および再生の形態だけでなく、色々な合成ゴムをともに含むことを意図している。例えば、硬化可能なゴムはＳＢＲとブタジエンゴム（ＢＲ）の組み合わせ、ＳＢＲ、ＢＲと天然ゴムの組み合わせ、および有機ゴムとして先に記載したような材料のいずれか別の組み合わせがある。本発明の記載では、「ゴム」、「エラストマー」および「弾性エラストマー」という用語は、特に示さない限り互換性を持って使用されてもよい。「ゴム組成物」「配合ゴム」および「ゴム化合物」という用語は互換性を持って使用されて、色々な成分および材料をブレンドまたは混合したゴムを示し、このような用語はゴム混合およびゴムコンパウンド製造の業界における当業者に公知である。

本発明の改良された充填剤は、以下の変更を伴って、米国特許第５，９０８，６６０号および５，９１９，２９８号にそれぞれ開示されている（その開示を参照してここに挿入する）疎水性シリカおよびフュームシリカを調製するための工程Ａを単独でまたは工程ＡおよびＢの両方を用いて調製してもよい。使用した酸の量は水懸濁液中で２．５以下のｐＨ、好ましくは２．０以下のｐＨ、より好ましくは１．０以下ｐＨ、最も好ましくは０．５以下のｐＨを生じ；使用した改良化学物質はビス（アルコキシシリルアルキル）ポリスルフィドと硫黄非含有有機金属化合物（これは以後非硫黄有機金属化合物として示す）との組み合わせであって、ビス（アルコキシシリルアルキル）ポリスルフィドの非硫黄有機金属化合物に対する重量比については、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、例えば、０．５：１～１：１であり、または重量比は述べた値を含むこれらの値のいずれかの組み合わせの間にあってもよく；化学処理反応が完了した後、（ハロゲン化された有機金属化合物の加水分解によってそのまま付加されたまたは生じた）酸性を中性化する。典型的に、化学処理反応を完了した後、生じた水懸濁液のｐＨを３～１０のｐＨ範囲に増加させる。中和剤は、改良充填剤の性質が逆効果にならないかぎり、典型的に酸性溶液のｐＨを増加させるのに使用されるいずれのタイプのものでもよい。好適な中和剤には、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炭酸水素ナトリウムがある。改良充填剤の中和はまた、プレイ乾燥中にガス状アンモニアを水溶液に添加することによって達成されてもよい。

【００２７】

工程（Ａ）に使用される酸は、多くのタイプのもの、有機物および／または無機物でもよい。好ましい酸触媒は無機物である。好適な酸触媒の例には、塩酸、臭酸、ヨウ酸、硫酸、硝酸、リン酸、およびベンゼンスルホン酸がある。１つの酸触媒または２以上の酸触媒の混合物を必要なら使用しても良い。有機金属反応物が例えば、クロロシランの場合には、酸の触媒量をクロロシランの加水分解またはクロロシランと無機酸化物のヒドロキシルとの直接反応によってそのまま生じさせても良い。

【００２８】

工程（Ａ）を行う温度は重要ではなく、通常２０℃～２５０℃の範囲内であるが、必要な場合には幾分低いまたは幾分高い温度を用いてもよい。反応温度は使用する反応物、例えば、有機金属化合物、酸、および使用するなら共溶媒に依存する。好ましくは、工程（Ａ）を３０℃～１５０℃の範囲内の温度で行うが、必要な場合には工程（Ａ）を工程（Ａ）で使用されるスラリーの還流温度で行うことができる。

【００２９】

前述の反応では、改良化学物質または架橋剤は、ビス（アルコキシシリルアルキル）ポリスルフィドの代わりに官能化剤、および非硫黄有機金属化合物の代わりに疎水化剤の組み合わせであってもよい。官能化剤および疎水化剤の組み合わせは、ビス（アルコキシシリルアルキル）ポリスルフィドの非硫黄有機金属化合物に対する組み合わせで特定した重量

比と同じ重量比で使用しても良い。官能化剤が含有してもよい反応性基の例には、これに限定されないが、ビニル、エポキシ、グリシドキシおよび（メソ）アクリルオキシがある。スルフィド、ポリスルフィドおよびメルカプト基も、化学式Ｉ～ＶＩＩによって示される反応物と結びつかないならば、官能化剤の反応性基であってもよく、ここで含まれる。疎水化剤としての材料には、これに限定されないが、化学物質、例えば、天然または合成の脂肪および油および化学式ＩＩ、ＩＩＩ、ＩＶ、Ｖで示される非硫黄有機金属化合物およびこのような疎水化剤の混合物がある。

【００３０】

無機酸化物の酸性水懸濁液を、ビス（アルコキシシリルアルキル）ポリスルフィドと非硫黄有機金属化合物、好ましくは非硫黄有機シリコン化合物との組み合わせに接触させる最初の工程は、水混和性溶媒を無機酸化物との反応を促進するのに十分な量添加することを更に含む。溶媒は、疎水性硫黄および非硫黄有機金属化合物の疎水性無機酸化物との組み合わせの相互作用をスピードアップする相間移動剤として機能する。使用する場合には、水混和性有機溶媒の量は典型的には、少なくとも水懸濁液の５重量％、より好ましくは水懸濁液の１５～５０重量％、最も好ましくは２０～３０重量％含有し、またはこの重量％は示した値を含むこれらの値のいずれかの組み合わせの間にあってもよい。好適な水混和性溶媒には、例えば、アルコール、例えば、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がある。好ましくは、イソプロパノールを水混和性有機溶媒として使用する。

【００３１】

また、界面活性剤を最初の工程において、水混和性有機溶媒と組み合わせてまたは水混和性有機溶媒と置き換えて、無機酸化物のビス（アルコキシシリルアルキル）ポリスルフィドおよび非硫黄有機金属化合物による化学的改良を促進するのに十分な量で使用しても良い。界面活性剤はその意図する使用のために、得られた化学的に改良された無機酸化物の機能に対して逆効果をもたらすことがなければ、非イオン性、陰イオン性、陽イオン性、両性またはこのような界面活性剤の混合物でもよい。典型的に、使用する場合には、界面活性剤は水懸濁液の０．０５～１０重量％、より好ましくは０．１～５重量％、最も好ましくは０．１～３重量％のレベルで使用し、またはこの重量％は示した値を含むこれらの値のいずれかの組み合わせの間にあってもよい。

【００３２】

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例えば、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－ノニルフェノールポリ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、例えば、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、例えば、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の塩類、例えば、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の塩類、例えば、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の塩類、アルキルベンゼンスルホネート類、例えば、ナトリウムｐ－ドデシルベンゼンスルホネート、ナトリウムｐ－ノニルベンゼンスルホネート、硫酸水素アルキル類、例えば、硫酸水素ラウリル、および硫酸アルキル類、例えば、硫酸ラウリルがある。また、界面活性剤は例えば、アリル末端ブロック化酸化ポリエチレンを有するポリシロキサンポリマーまたはコポリマーでもよい。

【００３３】

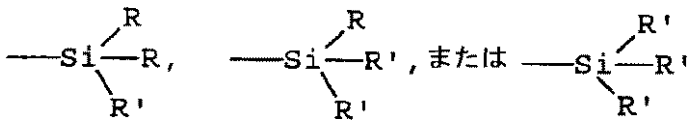
本発明の改良充填剤を製造するのに使用されるビス（アルコキシシリルアルキル）ポリスルフィドは、米国特許第３，８７３，４８９号および５，５８０，９１９号に記載されており（その開示を参照してここに挿入する）、以下の式Ｉで示される：

【００３４】

【化８】

$$Z\text{-}alk\text{-}S_{n'}\text{-}alk\text{-}Z, \quad I$$

【００３５】
ここで、ａｌｋは１～１８、好ましくは１～６、より好ましくは２～３個の炭素原子を有する２価の炭化水素基であり；ｎ’は２～１２、好ましくは２～６、より好ましくは３～４の整数であり；かつＺは：
【００３６】
【化９】



【００３７】
ここで、Ｒは１～４個の炭素原子を有する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個の炭素原子を有するアルコキシ基、５～８個の炭素原子を有するシクロアルコキシ基、または１～８個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖のアルキルメルカプト基である。ＲおよびＲ’基は同じでも異なっていてもよい。２価の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りうる。米国特許第５，５８０，９１９号に開示されている高純度の有機シランジスルフィド類は式Ｉ中のｎ’の８０％が２であることを必要とする。
【００３８】
ビス（アルコキシシリルアルキル）ポリスルフィドの例には；ビス（２－トリアルコキシシリルエチル）ポリスルフィドがあり、ここでトリアルコキシ基はトリメトキシ、トリエトキシ、トリ（メチルエトキシ）、トリプロポキシ、トリブトキシ等、トリオクチルオキシまでであり、ポリスルフィドは、ジ－、トリ－、テトラ－、ペンター およびヘキサスルフィドである。これに相当するビス（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）－、等ビス（６－トリアルコキシシリルヘキシル）までのポリスルフィドを使用することができる。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；即ち、ジ－、トリ－およびテトラスルフィド類を含む比較的簡単に構成された有機シランが好ましい。
【００３９】
このようなビス（アルコキシシリルアルキル）ポリスルフィドの特別な例は、前述の米国特許第３,８７３,４８９号の６段落、５～５５行目、米国特許第５，５８０，９１９号の１１段落、１１～４１行目に記載されている。こ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（ＴＥＳＰＴ）である

。
【００４０】
ＴＥＳＰＴはデグッサ社（Ｄｅｇｕｓｓａ Ｃｏｒｐ）から商品名Ｓｉ－６９で入手可能である。これは、３．５の平均スルフィドを有する
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より高次のスルフィド同族体の混合物であると報告されている。
【００４１】
本発明の改良充填剤を製造するのに使用してもよい非硫黄有機金属化合物は、式ＩＩ：
【００４２】
【化１０】

$$R^1{}_aMX_{(4-a)} \quad II$$

【００４３】
で示す有機金属化合物（類）、
式ＩＩＩ：
【００４４】
【化１１】

$$R^2{}_{2c+2}Si_cO_{(c-1)} \quad III$$

【００４５】
で示す有機金属化合物（類）、
式ＩＶ：
【００４６】
【化１２】

$$R^3{}_{2d}Si_dO_d \quad IV$$

【００４７】
で示す有機金属化合物（類）、および
式Ｖ：
【００４８】
【化１３】

$$(R^2{}_3Si)_kNR^4{}_{(3-k)} \quad V$$

【００４９】
で示す有機金属化合物（類）からなる群から選択される少なくとも１つの非硫黄有機金属化合物または非硫黄有機金属化合物の混合物であってもよく、
ここで、各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；各Ｒ^{1}は独立して１～１８個の炭素原子の炭化水素基であり、またはＲ^{1}は１～１２個の炭素原子の有機官能炭化水素基であってもよく、ここで例えば、官能基はアミノ、カルボン酸、カルビノールエステル、またはアミドであり；各Ｘは独立してハロゲン、アミノ、１～１２個の炭素原子のアルコキシ基、および１～１２個の炭素原子のアシロ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；各Ｒ^{2}は独立してハロ、ヒドロキシ、または１～

１８個の炭素原子を有する炭化水素基（ただし、R^2置換基の少なくとも５０モル％は１～１８個の炭素原子を有する炭化水素基である）であり、ｃは２～１０，０００の整数であり；各R^3は独立してハロ、ヒドロキシ、または１～１８個の炭素原子を有する炭化水素基であり、ｄは３～２０の整数であり；各R^4は独立して水素または１～１８個の炭素原子を有する炭化水素基であり、ｋは１または２であり；ハロゲンまたは（ハロ）基はクロロ、ブロモ、ヨードまたはフルオロから選択される。式ＩＩ、ＩＩＩ、ＩＶおよびＶに符号で示す置換基の定義は、明言しない限り同じ意味を有する。

【００５０】

式ＩＩにおいて、各R^1は飽和または不飽和の１価の炭化水素基でも置換または非置換の１価の炭化水素基でもありうる。R^1は例えば、アルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソープロピル、イソーブチル、ｔーブチル、ｎーブチル、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；アルケニル基、例えば、ビニル、アリル、およびヘキセニル；置換アルキル基、例えば、クロロメチル、３，３，３ートリフルオロプロピル、および６ークロロヘキシル；シクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル温度シクロオクチル；アリール基、例えば、フェニルおよびナフチル；および置換アリール基、例えば、ベンジル、トリルおよびエチルフェニルでありうる。

【００５１】

式ＩＩのＸがハロゲンである場合、上記ハロゲンはクロロであることが好ましい。Ｘがアルコキシ基である場合、Ｘは例えば、メトキシ、エトキシおよびプロポキシであってもよい。Ｘがアシルオキシ基である場合、Ｘは例えば、アセトキシであってもよい。各Ｘがクロロおよびメトキシから成る群から選択される場合がより好ましい。

【００５２】

前述の有機金属化合物の粘度は限定されず、流体からガムまでの粘度の範囲内であってもよい。一般に、より高分子量の有機金属化合物は、それらを親水性無機酸化物と反応させる上記化学的変性ステップの酸性条件によって結合される。

【００５３】

式ＩＩＩ、ＩＶおよびＶにおいて、各R^2、R^3およびR^4はR^1に対して記載した炭化水素基と同様である。本発明の目的に対して、上記有機金属化合物が有機ケイ素反応体である場合、ケイ素は金属であると考えられる。

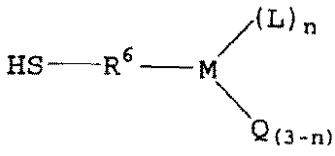
【００５４】

好ましくは、上記非硫黄有機金属化合物は、式ＩＩ、ＩＩＩ、ＩＶ、Ｖによって表されるか、または各Ｍがケイ素である上記有機金属化合物の混合物である。より好ましくは、上記非硫黄有機金属化合物は、式ＩＩ（式中、R^1がC_1‐C_6アルキルであり、Ｘがクロロであり、ａが２である）によって表される。

【００５５】

有用な有機ケイ素化合物の例には、それらに限定されないが、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、ｓｙｍ‐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、オクタメタ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のジメチルシロキサンユニットを含有するポリジメチルシロキサン、および２５℃で１～１，０００ｍＰａ・ｓの範囲内の明瞭な粘度を有する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ブロックしたポリ(ジメチルシロキサン)ポリマーが挙げられる。

【００５６】
使用可能な有機チタン化合物の例には、それらに限定されないが、テトラ(Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{18}$)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)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(ＣＨ$_{2}$Ｐｈ)$_{3}$(ＮＣ$_{5}$Ｈ$_{10}$)］および［Ｔｉ(ＣＨ$_{2}$ＳｉＭｅ$_{3}$)$_{2}$(ＮＥｔ$_{2}$)$_{2}$］が挙げられる。
【００５７】
使用可能な有機ジルコニウム化合物の例には、それらに限定されないが、テトラ(Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{18}$)アルコキシジルコネート、フェニルジルコニウム(ｉｖ)トリクロリド、メチルジルコニウム(ｉｖ)トリクロリド、エチルジルコニウム(ｉｖ)トリクロリド、プロピルジルコニウム(ｉｖ)トリクロリド、メチルジルコニウム(ｉｖ)トリブロミド、エチルジルコニウム(ｉｖ)トリブロミド、プロピルジルコニウム(ｉｖ)トリブロミド、クロロトリペンチルジルコニウム(ｉｖ)が含まれる。上記有機チタン化合物用に前述したものと類似のジルコニウム化合物およびその逆も含まれる。
【００５８】
前述の化学的変性プロセスに用いられるビス(アルコキシシリルアルキル)ポリスルフィドおよび非硫黄有機金属化合物の配合量は、１重量％を超える炭素含有量、０．１重量％を超える硫黄含有量、シラン・コンバージョン・インデックス（Ｓｉｌａｎｅ　Ｃｏｎｖｅｒｓｉｏｎ　Ｉｎｄｅｘ）少なくとも０．３およびスタンダード・テンサイル・ストレス(Ｓｔａｎｄａｒｄ　Ｔｅｎｓｉｌｅ　Ｓｔｒｅｓｓ)@３００％の伸び少なくとも７．０によって特徴付けられる変性フィラーを作製するのに十分な量である。そのような量は、カップリング量、即ち、上記フィラーに結合するのに十分な量、および上記変性フィラーをポリマー組成物と結合させるのに十分な量として、本明細書中に記載されている。
【００５９】
ビス(アルコキシシリルアルキル)ポリスルフィド：非硫黄有機金属化合物の重量比は、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、例えば０．５：１～１：１と変化し、また上記重量比は上記列挙された値を含むこれらの値の如何なる組合せの間の範囲であってもよい。個々の有機金属化合物反応体は、共に加えられても、または如何なる順序で逐次加えられてもよい。無機酸化物粒子への反応に有効なヒドロキシル基に対して過剰の有機金属ユニットを提供する量で、有機金属反応体を加えるのが好ましい。上記プロセスに加えられる有機金属反応体量の上限は限定されない。過剰のビス(アルコキシシリルアルキル)ポリスルフィドおよび非硫黄有機金属化合物は、濾過、蒸留、溶媒による洗浄、または他の公知の分離技術によって除去されてもよい。
【００６０】
他の態様では、ビス(アルコキシシリルアルキル)ポリスルフィド反応体は、少なくとも１：１を超えるビス(アルコキシシリルアルキル)ポリスルフィド：硫黄含有有機金属化合物の重量比、例えば１．０１：１の、ビス(アルコキシシリルアルキル)ポリスルフィドおよび異なる硫黄含有有機金属化合物との組合せに置き換えてもよい。上記比は、１．０１：１～１００：１、好ましくは５：１～５０：１、より好ましくは１０：１～３０：１の範囲であってもよく、また上記重量比は上記列挙された値を含むこれらの値の如何なる組合せの間の範囲であってもよい。フィラー含有ゴムの加硫においてカップリング剤として機能する（式Ｉによって表されるビス(アルコキシシリルアルキル)ポリスルフィド以外の）如何なる硫黄含有有機金属化合物も有用である。
【００６１】
有用な硫黄含有有機金属化合物の例には、以下の式ＶＩＩ：
【化１４】



VII

（式中、Ｍはケイ素であり、Ｌはハロゲンまたは－ＯＲ^{7}、Ｑは水素であり、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、Ｒ^{7}はＣ$_{1}$－Ｃ$_{12}$アルキルまたは炭素原子２～１２個を有するアルコキシアルキルであり、上記ハロゲンまたは（ハロ）基はクロロ、ブロモ、ヨードまたはフルオロであり、ｎは１、２または３である）

で表されるメルカプト有機金属反応体が挙げられる。Ｒ^{6}は好ましくはＣ$_{2}$－Ｃ$_{3}$アルキレン、例えばメチレン、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－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有するメルカプト有機金属反応体を用いてもよい。

【００６２】

メルカプト基がブロックされている、即ち、メルカプト水素原子が他の基で置換されているメルカプト有機金属化合物を用いてもよい。上記ブロックしたメルカプト有機金属化合物は、不飽和ヘテロ原子または単結合によって硫黄と直接結合した炭素を有していてもよい。特定のブロック(ｂｌｏｃｋｉｎｇ)基の例には、チオカルボキシレートエステル、ジチオカルバメートエステル、チオスルホネートエステル、チオスルフェートエステル、チオホスフェートエステル、チオホスホネートエステル、チオホスフィネートエステル等が挙げられる。

【００６３】

上記フィラーをポリマーに結合する上記混合物の反応が望ましい場合、デブロッキング（ｄｅｂｌｏｃｋｉｎｇ）剤を上記混合物に加えて、上記ブロックしたメルカプト有機金属化合物をデブロックする。上記混合物中に水および／またはアルコールが存在する場合、対応するメルカプト有機金属化合物を遊離させる加水分解またはアルコーリシスによってブロック基のロスを開始および促進するために、触媒、例えば第３アミン、ルイス酸またはチオコールを用いてもよい。そのような化合物、例えばブロックしたメルカプトシランを調製および使用する方法が、国際特許出願第ＷＯ９９/０９０３６号に開示されている。ブロックしたメルカプトシランを調製する他の方法が、米国特許第３,６９２,８１２号および同３,９２２,４３６号に開示されており、これら特許文献の記載をここに挿入する。

【００６４】

有用なメルカプト有機金属化合物の例として、それらに限定されないが、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それらの混合物が挙げられる。

【００６５】

有用なブロックしたメルカプトシランの例として、それらに限定されないが、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ルホネートおよびそれらの混合物が挙げられる。上記化学的変性プロセス完了後、変性無機酸化物の水性懸濁液のｐＨを、処理ｐＨ２．５以下からｐＨ３．

０～１０.０まで増加する。通常、得られる水性懸濁液のｐＨは、３以上、好ましくは４以上、より好ましくは５以上、最も好ましくは６以上、および通常１０以下、好ましくは９以下、より好ましくは８以下、最も好ましくは７以下に増加する。上記水性懸濁液のｐＨは、上記列挙された値を含むこれらの値の如何なる組合せの間の範囲であってもよい。これを行って、増加したまたは生じた酸性度を中和し、ｐＨ５．０～１０．０を有する最終生成物（乾燥後）を作製する。

【００６６】

濾過および乾燥することにより、また１/１より大きい、好ましくは５/１より大きい溶媒/無機酸化物の重量比で、変性無機酸化物の水性懸濁液を水不混和性有機溶媒と接触させることにより、上記変性無機酸化物を回収する。溶媒相に回収された変性無機酸化物を更なる処理なしに用いても、または乾燥してもよい。本発明の１つの意図した態様は、水不混和性溶媒中に変性フィラーのスラリーを含有する組成物である。上記スラリー中の上記変性フィラーの濃度は、上記スラリーの総重量に対して、１～９０重量％である。

【００６７】

有用な水不混和性有機溶媒の例には、低分子量シロキサン、例えば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ブロックしたポリジメチルシロキサン流体が挙げられる。シロキサンを溶媒として用いる場合、溶媒および上記無機酸化物との反応体の両方として機能する。加えて、有用な水不混和性有機溶媒には、芳香族炭化水素溶媒、例えばトルエンおよびキシレン；ヘプタンおよび他の脂肪族炭化水素溶媒；シクロアルカン、例えばシクロヘキサン；エーテル、例えばジエチルエーテルおよびジブチルエーテル；ハロ炭化水素溶媒、例えば塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレンおよびクロロベンゼン；およびケトン、例えばメチルイソブチルケトン；が挙げられる。

【００６８】

疎水性粒状無機酸化物の水性懸濁液を接触させるのに用いられる上記水不混和性有機溶媒は、所望のように、その中に溶解した１つ以上の材料を含有しても含有していなくてもよい。そのような材料の例には、それらに限定されないが、１種以上のゴム、油、カップリング剤、酸化防止剤および促進剤が挙げられる。

【００６９】

本発明の変性フィラー（粉末、グラニュール、ペレット、スラリー、水性懸濁液または溶剤懸濁液として）は、ベース材料、即ち製造される製品中に用いられる材料と組合せて、記載された混合物をマスターバッチとして形成してもよい。上記マスターバッチ中では、上記変性フィラーが、最終製品中より高濃度で存在してもよい。この混合物のアリコート（ａｌｉｑｕｏｔ）を通常、混合操作の間に、製造サイズの量に加えて、非常に少量のそのような添加物をポリマー組成物、例えばプラスチック、ゴムおよびコーティング組成物中に均一分散するのを補助する。

【００７０】

上記変性フィラーは、エマルジョンおよび/または溶液ポリマー、例えば溶液スチレン/ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ポリブタジエンゴムまたはそれらの混合物を含有する有機ゴムと組み合わせて、マスターバッチを形成してもよい。本発明の１つの意図した態様は、有機ゴム、水不混和性溶媒、変性フィラー、および要すればプロセスオイルを含有するマスターバッチである。そのような製品は、ゴム製造業者によってタイヤ製造業者に供給される。マスターバッチを用いるタイヤ製造業者の有用性は、上記変性フィラーがゴム中に均一に分散されることであり、それによって配合ゴムを製造するための混合時間を最小にすることができる。上記マスターバッチは、ゴム１００部に対して、変性フィラー１０～１５０部、好ましくは２０～１３０部、より好ましくは３０～１００部、最も好ましくは５０～８０部を含有してもよい。

【００７１】

本発明の更なる態様では、ポリマー１００部に対して、変性フィラー１０～１５０部、好ましくは２０～１３０部、より好ましくは３０～１００部、最も好ましくは５０～８０部

を分散したポリマー物品が意図されている。更に、変性フィラーの上記配合量は、上記列挙された範囲を含むこれらの値の如何なる組合せの間の範囲であってもよい。本明細書中に記載のように、上記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成る群から選択されてもよい。好ましくは、上記ポリマーは硬化性有機ゴムである。

【００７２】

本発明の変性フィラーと組合せて用いることを主に意図した硬化性ゴムは、ゴム化学の技術分野で公知であり、加硫性および硫黄硬化性ゴムを含む。機械的ゴム製品に通常用いられるものを特に意図した。

【００７３】

本発明の変性フィラーは、従来の手段、例えば約１００～３００°Ｆ（３８～１５０℃）でバンバリー（Ｂａｎｂｕｒｙ）ミキサーまたはゴム用ロール機によって、加硫性ゴム組成物を作製するのに用いられる未硬化ゴム状エラストマーと混合してもよい。加硫性ゴム組成物は、加硫性ポリマー組成物１００部に対して、変性フィラー１０～１５０部、好ましくは２０～１３０部、より好ましくは３０～１００部、最も好ましくは５０～８０部を含有してもよい。従来の硫黄または過酸化物硬化系に用いられる他の従来のゴム添加物を含んでもよい。

【００７４】

上記硫黄硬化系は、硫黄０．５～３部、酸化亜鉛２～５部および促進剤０．５～２部を含んでもよい。上記過酸化物硬化系は、１～４部の過酸化物、例えばジクミルパーオキシドを含んでもよい。他の従来のゴム添加剤を用いてもよい。そのような添加剤には、他のフィラー、例えばカーボンブラック、オイル、可塑剤、促進剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、ゾーン安定剤（ｚｏｎｅ　ｓｔａｂｉｌｉｚｅｒ）、有機酸、例えばステアリン酸、安息香酸またはサリチル酸、他の活性剤、エクステンダーおよび着色顔料が挙げられる。上記特定の配合は、作製される特定の加硫物と共に変化するが、そのような配合はゴム配合の技術分野では公知のものである。

【００７５】

上記加硫性ゴム組成物を、ゴム工業の分野で公知の従来の方法に従って、加硫または硬化してゴム加硫物を作製する。本発明の変性フィラーを用いて製造される工業ゴム加硫物（物品）の典型例として、ワイヤーおよびケーブル外被、ホース、ガスケットおよびシール、工業用および自動車用駆動ベルト、エンジン台（ｍｏｕｎｔ）、Ｖ‐ベルト、コンベヤーベルト、ローラーコーティング、タイヤおよびタイヤ部品、例えば車両タイヤトレッド、サブトレッド、タイヤカーカス、タイヤサイドウォール、タイヤベルトエッジ、タイヤビードフィラー（ｔｉｒｅ　ｂｅａｄ　ｆｉｌｌｅｒ）、タイヤワイヤスキンコート（ｔｉｒｅ　ｗｉｒｅ　ｓｋｉｎ　ｃｏａｔ）、靴底材料、パッキンリング、制動エレメント（ｄａｍｐｉｎｇ　ｅｌｅｍｅｎｔ）およびその他多くのものが挙げられる。

【００７６】

本発明は、数多くの改良および変形が当業者に明らかであるので、スタンダード・コンパウンド・プロトコル（Ｓｔａｎｄａｒｄ　Ｃｏｍｐｏｕｎｄ　Ｐｒｏｔｏｃｏｌ）、例示の目的のみに示した実施例および比較例に関しての以下の議論について特に記載されている。

【００７７】

スタンダード・コンパウンド・プロトコル

スタンダード・コンパウンド・プロトコルを、実施例および比較例のシリカを含有する配合ゴム組成物の試験試料を調製するのに用いた。

【００７８】

パートＡ

ゴム１００重量部に対する重量部で表した配合量の以下の成分を、５００ミリリットル（ｍＬ）のプラスチックカップ中に口を上向きに立てて保持したポリエチレンバッグに、記載された順序で加えた。

【００７９】

【表１】

材料	量（ｐｈｒ）
プロセス油(1)	３０．０
酸化亜鉛(2)	２．５
抗オゾン剤(3)	２．０
ステアリン酸(4)	１．０
シリカ試料	１２．５

【００８０】
(1) サン社（Ｓｕｎ Ｃｏｍｐａｎｙ Ｉｎｃ．）、リファイニング・アンド・マーケティング・ディビジョン（Ｒｅｆｉｎｉｎｇ ａｎｄ Ｍａｒｋｅｔｉｎｇ Ｄｉｖｉｓｉｏｎ）から商品名「サンデックス（Ｓｕｎｄｅｘ®）８１２５」で市販の芳香族炭化水素プロセスオイル
(2) ジンク・コーポレーション・オブ・アメリカ（Ｚｉｎｃ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ ｏｆ Ａｍｅｒｉｃａ）から商品名「カドックス（Ｋａｄｏｘ®）」で市販の表面処理酸化亜鉛
(3) ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー社（Ｔｈｅ Ｇｏｏｇｙｅａｒ ＆ Ｒｕｂｂｅｒ Ｃｏ．）から商品名「ウィングステイ（Ｗｉｎｇｓｔａｙ®）１００」で市販のオゾン亀裂防止剤
(4) Ｃ．Ｐ．ホール（Ｈａｌｌ）社から市販のゴムグレードのステアリン酸
【００８１】
パートＢ
１．８９リットル（Ｌ）のパーレル・バンバリー（Ｐａｒｒｅｌ Ｂｕｎｂａｒｙ）ミキサー（モデル（Ｍｏｄｅｌ）「ＢＲ」）を、上記種々の材料を混合するのに用いた。上記バッチ成分を上記ミキサーに加える直前に、８００ｇのＣＶ－６０グレードの天然ゴムを上記ミキサーを通過させることによって、前の使用での残留物を洗浄し、温度を約９３℃（２００°Ｆ）に上昇した。上記ゴムを除去した後、上記ミキサーを約６５℃（１５０°Ｆ）に冷却し、上記成分を加えてゴムの試験試料を作製した。
【００８２】
テストシリカ、以下に列挙する他の成分を使用し、下記手順を使用してゴム組成物を調製した。
【表２】

成分	量(phr)	材料をミキサーに加えたまたは(ミキサーから取り除いた)時間 分	ロータースピード (rpm)
第１工程			
ＳＢＲゴム[5]	70.0	0	116
ＢＲゴム[6]	30.0	0	116
テストシリカ	57.5	0.5	116
パートＡの	全て	3.0	116
サンプル			
ダンプ含有量		((5.0))	

【表３】

第２工程

第１工程の生産物	全て	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
ダンプ含有量		((4.0))	

[5] Solflex(登録商標)1216 溶液のスチレン-ブタジエンゴム(ＳＢＲ)、The Goodyear Tire & Rubber Co.から購入

[6] Budene 1207 ブタジエンゴム(ＢＲ)、The Goodyear Tire & Rubber Co.から購入

[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公表されている、Flexsys から購入

[8] Okerin (登録商標)7240 マイクロクリスタリンワックス/パラフィンワックス配合、Astor Corporation から購入

[9] ゴムメーカー(RM)硫黄、100%活性、Taber, Inc.から購入

[10] N-ターシャル-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェナミド、Monsanto から購入

[11] ジフェニルグアニジン、Monsanto から購入

【００８３】

第１工程を、ミキサーにゴム(すなわちＳＢＲおよびＢＲ)を加え、116rpmで0.5分間撹拌して開始した。ロータ速度を116 rpmに保ち、処理シリカサンプル 57.5 phrを加えた。さらに1.5分後に、ラムを上げてシュートを払った、すなわち入口シュート上のカバーを上げて、シュート中にあった材料をミキサー中へ戻した。さらに１分後に、パートＡのサンプルを加えた。少ししてから、ラムを上げてシュートを払った。ミキサー中の内容物をさらに１分混合し、145～150℃(293～302°Ｆ)の範囲の最大温度にし、ミキサーの第１工程を完了した。サンプルのタイプによって、ミキサーのロータ速度を４分後に高めるか弱めるかして、特定の混合時間内に前記範囲の温度にしてもよい。

【００８４】

第１工程完了後、材料の温度を熱電対で測定し、最高温度 150℃を超えていないか確認した。取り出した材料の重さを量り、ファレル 12インチ ２ロールゴムミルで2.032mm±0.127mm(0.080インチ±0.005インチ)のシートにした。得られたミルドストックを、第２工程

ミキサー調製に備えてストリップに切断した。

【００８５】

ミキサー中第１工程完了と第２工程の開始までの間を最低限１時間おいて、ミルドストックを冷却した。必要である場合は、前記の清掃とＣＶ-60グレード天然ゴムを用いる準備手順を、第２工程開始前に完了させた。ミキサーの温度をおよそ49℃(120°Ｆ)に調節した。冷却水を流し、第１工程のストックのストリップを77 rpmで操作するミキサーに加え、そして前もって計量したSantoflex(登録商標)13 オゾン劣化防止剤および0kerin(登録商標)7240 マイクロクリスタリンワックス/パラフィン配合の組合せを加えて、第２工程を開始した。0.5分後に、ＲＭ硫黄、ＴＢＢＳおよびＤＰＧの組み合わせの第２添加を加えた。さらに1.5分後に、ラムを上げてシュートを払った。125℃(257°Ｆ)以下の温度を維持しながら、さらに2.0分ストックを混合して、第２工程を完了させた。

【００８６】

パートＣ

ファレル 12インチ ２ロールゴムミルを、およそ60℃(140°Ｆ)まで加熱した。パートＢの第２工程のストックを、2.032mm±0.127mm(0.080インチ±0.005インチ)のニップセッティングで、運転中のミルに送り込んだ。得られたシートを、シートの温度が室温になるまで平面上に置いた。通常、シートを約30分間冷却した。その後、ミルドシートを、3.81mm±0.51mm(0.15インチ±0.02インチ)のニップセッティングでゴムミルに送り込んだ。必要である場合は、均一な厚さを維持するために回転バンクを調節した。得られた材料を16サイドカット、および8エンドパスにかけた。ゴムミルのニップを調節し、厚さ2.032mm±0.127mm(0.080インチ±0.005インチ)のシートを製造した。ミルから取り出したシートストックを清潔な平面上に置いた。型板を使用して、シートストックから、203.2mm×152.4mm(8インチ×6インチ)の長方形サンプルに切断した。これらのサンプルの条件を整えた：即ち清潔なポリエチレンシート間で保存し、温度23±2℃、相対湿度50％±5％で15～18時間保った。

【００８７】

条件を整えた後、サンプルを、磨かれた表面を有する、203.2mm×152.4mm×2.286mm(8インチ×6インチ×0.09インチ)標準フレーム機械鋼圧縮型に置いた。サンプルを、61cm×61cm(24インチ×24インチ)890キロニュートン(100トン) 4-ポスト電気的加熱圧縮圧力で、T90(すなわち90パーセントの硬化が生じる時間)硬化させ、ASTM D-2084に従ってさらに5分、150℃(302°Ｆ)、13.79メガパスカル(2000ポンド/(インチ)^2)圧で硬化させた。 通常硬化は約10分で完了した。得られた硬化ゴムシートを型から取り除き、パートＤの試験の前に、温度23℃±2℃(73.4±3.6°Ｆ)、相対湿度50％±5％で15～18時間保持した。

【００８８】

パートＤ

ASTM D 412-98a-試験方法Aに従って試験を行なった。Die Cを使用してダンベル試験用試験片を調製した。伸びの測定に、自動接触伸び計インストロンモデル4204を使用した。クロスヘッドスピードは508mm/分であったことが判明した。全ての計算は、製造メーカー提供のSeries IX Automated Materials Testing softwareを使用して行った。標準配合手順を使用して調製したサンプルの、300％伸び(MPa)の引張り応力を、300％伸び(STS @ 300％)の標準引張り応力として表３に記載した。

【００８９】

沈降シリカの調製

ケイ酸ナトリウム溶液を硫酸で酸性にして、沈降シリカを製造した。沈降の大部分はｐＨ8.5をすぎて形成した。溶液のｐＨが約3.5のレベルになるまで酸を添加しつづけて、さらに沈降を製造した。

【００９０】

表面積分析用の沈降シリカのサンプル(実施例９に記載)を、洗浄水が約300～800マイクロモーの伝導率を示すまでシリカの一部を濾過および洗浄して調製した。得られた濾過ケーキを、高剪断撹拌機を使用して再び液化し、液中固体型懸濁液を形成した。懸濁液をニロ

噴霧乾燥機(吸気口温度 約360℃、排気口温度 約110 ℃)で乾燥させた。表１に、実施例および比較例の変性シリカ調製に使用した沈降シリカの表面積を示す。

【００９１】

実施例１－２

およそ40キログラム(kg)の沈降シリカ懸濁液(シリカ 約5.2kg、イソプロピルアルコール約11.7 kg)を、排水底を有する30ガロンガラスライニング容器に加えた。この容器に、温度記録計、メカニカルスターラー、加熱手段およびコンデンサーも備えた。

【００９２】

容器の内容物を撹拌しながら加熱を開始し、表３に記載の実施例について、シリカ(乾燥基準)に対するＴＥＳＰＴの重量％が記載されたおおよその量となるように、Si-69補強材(本明細書中、ＴＥＳＰＴと記載する)を一定時間にわたり(通常約10分)加えた。ＴＥＳＰＴ添加完了後に、表３でシリカ(乾燥基準)に対するＤＭＤＣＳの重量％が記載されたおおよその量となるように、ジメチルジクロロシラン(ＤＭＤＣＳ)を同じ方法で加えた。ＴＥＳＰＴ/ＤＭＤＣＳの重量比を表３に示す。得られた溶液のｐＨは約0.8であった。

【００９３】

ＤＭＤＣＳの添加が完了した後、混合物を約68℃に加熱し、この温度で約10 分保った。冷却中に、十分な量のトルエン(通常15kg)を撹拌混合物中に加え、エマルション形成が起こることなく水相から疎水性沈降シリカを分離できた。水相を容器から排出した。容器中の、疎水性沈降シリカを含む撹拌混合物を、実施例１について約30kgの水、実施例2について約40kgの水(実施例１については約400グラム、実施例２については約500グラムの炭酸水素ナトリウムを含む)で、二度洗浄した。水相を排出した。

【００９４】

洗浄が完了した後、十分な量の別のトルエン(実施例１では約13.9 kg、実施例２では23.7 kg)を撹拌混合物に加えて、容器から容易に排出できる、流動性を有する液中固体型懸濁液を作成した。得られた懸濁液を、減圧下(最小で水銀 23インチ)、ロトコーンドライヤー(rotocone drier)で、最低温度 140℃で乾燥させた。160℃に10分間露出した場合のサンプルの重量％損失が4.5％未満となるまで、乾燥を続けた。

【００９５】

実施例３-８

およそ19kgの沈降シリカ懸濁液(約1.5kgがシリカである)を、排水底を有する40リットルガラス容器に加えた。容器に、温度記録計、メカニカルスターラー、加熱手段およびコンデンサーも備えた。

【００９６】

容器の内容物を撹拌し、表２に示す界面活性剤をシリカ(乾燥基準)に対して約１重量加えた。界面活性剤の添加が完了した後、得られた混合物を５分間撹拌した。ＴＥＳＰＴを撹拌混合物に５分間隔で加え、シリカ(乾燥基準)に対してＴＥＳＰＴ 約10重量％を得た。得られた溶液のｐＨは約3.0であった。ＴＥＳＰＴの添加が完了した後、ジメチルジクロロシラン(ＤＭＤＣＳ)を同様の方法で加え、シリカ(乾燥)に対してＤＭＤＣＳ 約15重量％を得た。得られた溶液のｐＨは約0.9～1.6の範囲であった。混合物を約61～68℃に加熱し、この温度で通常約20分保持した。実施例５および８の懸濁液をそれぞれ約40分および約16分加熱した。冷却中、十分な量の50重量％ＮａＯＨを一定時間にわたり(通常10-15分)混合物に加え、ｐＨ 約7.0に調節した。疎水性沈降シリカを含む撹拌混合物 20Lを、ブフナー漏斗を用いて吸引濾過で容器から排出し、それからそれぞれの洗浄で約8kgの水を用いて３回洗浄した。洗浄が完了した後、濾過ケーキに十分な量の脱イオン水を加え高剪断撹拌を行ない、流動性を有する液中固体型懸濁液を作成した。得られた懸濁液をニロ噴霧乾燥機(吸気口温度 約400℃、排気口温度 約150℃)で乾燥させ、実施例３－８の処理シリカサンプルを形成した。

【００９７】

比較例１-３

シリカ 820グラムを含む、実施例１-２で使用した非処理沈降シリカ 17Lを、メカニカル

スターラーを備えた容器に加えた。処置前のスラリーのｐＨは約6.5であった。懸濁液を撹拌器で混合し、表３記載の比較例１-３について、シリカ(乾燥基準)に対するＴＥＳＰＴの重量％が記載されたおおよその量となるような、十分な量のＴＥＳＰＴを加えた。得られた処理懸濁液をニロ噴霧乾燥機(吸気口温度 約360℃、排気口温度 約110℃)で乾燥した。

【００９８】

実施例９

実施例１-８および比較例(ＣＥ)１-３の、処理したおよび処理していないテストシリカサンプルの表面積を、Horiba 6200シリーズ機器により、動的単一点表面積法(dynamic single point surface area technique) ASTM D3037-93、手順Ｃ(変更)を使用して測定した。この手順は、P/P_o =0.294で、吸着ガスとしてヘリウム中30％窒素を使用する、ブルナウアー‐エメット‐テラー(ＢＥＴ)方式に似せている。ＡＳＴＭ手順を次の様に変更した：ヘリウム中30％窒素ガス混合物を使用した；およそ40mL/分の流量を保持した；サンプルを分析セル中で、窒素流下、180±5 ℃で１時間乾燥させた；そしてサンプル上の吸着窒素を、デュアーの液体窒素除去によって取り除き、そして外部熱源を使用せずにサンプルを室温まで温めた。処理していないテストシリカサンプルの結果を表１に示し、処理したテストシリカサンプルの結果を表４に示す。

【００９９】

パーセント炭素を、Carlo Erbaモデル 1106元素分析器を用いるＣＨＮ分析で測定した。封止したスズカプセル中のサンプル 1-2mgを、酸素豊富化雰囲気、1040℃で、ヘリウム担体を用い、Cr_2O_3上で定量的に燃焼させ、それから燃焼ガズを650℃でＣｕに通して過剰量の酸素を除去し、それから窒素酸化物を窒素に還元した。ガスをクロマトグラフィーカラムに通し、N_2、CO_2およびH_2Oに分離および溶離した。溶離したガスを熱伝導率検出器で測定した。この機器を標準化合物の燃焼で校正した。結果を表４に示す。

【０１００】

パーセント硫黄を、理学RIX2000 波長波長分散型分光器を使用して、Ｘ線蛍光分光分析法(ＸＲＦ)で測定した。SpectroBlend(登録商標)バインダー(Chemplex Industries, Tuckahoe, N.Y.)と１:１重量比で混合した後、サンプルを344.75メガパスカル(25トン/インチ^2)圧で、アルミニウム担持カップでブリケットした。ＮＩＳＴ-およびＮＢＳ-トレース可能な二次標準(ＰＰＧ製品シリカ類またはその均等物)を、実験によって得られるＸＲＦ校正に使用した。検出を、ガス比例流量カウンタを介して、ゲルマニウム結晶モノクロメーターを使用して行なった。結果を表４に示す。

【０１０１】

表４のＳＣＩとして記録するシラン変換インデックスを、固体状態^{29}Ｓｉ ＮＭＲで測定した。このデータを、周囲温度で、細孔磁石およびDoty 7mm標準スピードＭＡＳプローブを有するBruker AM-300 ＮＭＲに収集した。サンプルをそれぞれ7mm ジルコニアローター中にパックし、短いKel-Fキャップで封止した。ローターをマジック角で約5.0kHzのスピードでスピンさせた。交差分極(CP/MAS)データを、90°^{1}Ｈパルス、5600-8400スキャン/スペクトル、5 m秒接触時間、データ収集中に高性能プロトンデカップリング、そして3秒緩和遅延を使用して収集した。カオリナイトサンプルを使用してHartmann-Hahn条件を実現した(J. Rocha and J. Klinowski, J. Magn. Reson., 90, 567 (1990))。全てのケミカルシフトは外部からのテトラメチルシラン(ＴＭＳ)を基準とした。

【０１０２】

全スペクトルを、Aspect 3000コンピューターの非線形曲線用プログラム(LINESIM)を使用して、T^1(-49 ppm)、T^2(-57 ppm)、およびT^3(-65 ppm)ピークについての相対面積％を測定した。T^1、T^2およびT^3の面積％値を、-30ppm～-80ppmの領域について曲線適合により測定した。

【０１０３】

実施例および比較例の処理シリカについて、ｐＨ測定を下記手順で行なった：シリカ 5.0g(粉状)を、磁気撹拌子を含む150mLビーカーに加える；イソプロパノール 50mLおよび脱

イオン水 50mLを加える；そしてシリカが懸濁するまで、飛び出ることのないよう強く撹拌する。校正したｐＨ電極を強く撹拌する溶液中に置き、１分(±5秒)後に表示されたｐＨを記録する。結果を表４に示す。

【０１０４】

材料 5.44グラムを、コンデンサーに合わせた、適した大きさのソックスレー抽出チューブ中に設置した43mm×123mm(内径×外部長さ)セルロース抽出シンブルに加えて、実施例１の処理シリカのソックスレー抽出パーセント炭素を測定した。このソックスレー抽出機およびコンデンサーシステムを、トルエン 700mLを含む丸底フラスコに取りつけた。フラスコをトルエンの還流温度まで加熱した。25時間還流した後、使用したトルエンを使用していないトルエンと交換し、還流を22.5時間続けた。得られた抽出済処理シリカを回収し、160℃に10分間露出した場合のサンプルの重量％損失が1.0％を示すまで乾燥した。抽出済サンプルのパーセント炭素を、本明細書に記載の手順により測定した。ソックスレー抽出パーセント炭素を、下記の数式を使用して測定した：

【数１】

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

【０１０５】

抽出前のパーセント炭素は3.50であり、抽出後のパーセント炭素は3.02であった。従って、実施例１の処理シリカのソックスレー抽出パーセント炭素は13.7であった。

【０１０６】

【表４】

表１

実施例で使用した処理していないシリカ	表面積 M^2/g
1-2 & CE1-3	198
3-8	180

【表５】

表２

実施例番号	界面活性剤
3	MAFO(登録商標) CAB(12)
4	MASIL(登録商標) SF 19(13)
5	AVANEL(登録商標) N-1525/90(14)
6	MACOL(登録商標) 48(15)
7	BRIJ(登録商標) 35(16)
8	ETHOMEEN 18/60(17)

(12) 両性界面活性剤、コカミドプロピルアミノベタインベースと報告されている、BASF から入手できる

(13) 非イオン性界面活性剤、エトキシル化シリコーンベースと報告されている、BASF から入手できる

(14) 非イオン性界面活性剤、アルキルクロライドエンドキャップエチレンオキシドベースと報告されている、BASF から入手できる

(15) 非イオン性界面活性剤、グリコールエーテルベースと報告されている、BASF から入手できる

(16) 非イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテルベースと報告されている、Aldrich Chemical Co.から入手できる

(17) 非イオン性/陽イオン性、エトキシル化(50)ステアリルアミンベースと報告されている、AKZO Chemical, Inc.から入手できる

【表６】

表３

実施例番号	% TESPT/SiO_2	% DMDCS/SiO_2	TESPT/DMDCSの比
1	10.0	15.0	0.67:1
2	10.0	15.0	0.67:1
3	10.0	15.0	0.67:1
4	10.0	15.0	0.67:1
5	10.0	15.0	0.67:1
6	10.0	15.0	0.67:1
7	10.0	15.0	0.67:1
8	10.0	15.0	0.67:1
CE1	5.0	0.0	5:0
CE2	7.5	0.0	7.5:0
CE3	10.0	0.0	10:0

【表７】

表４

実施例番号	表面積 (m^2/g)	ｐＨ	炭素 (重量%)	硫黄 (重量%)	SCI**	STS@ 300%***
1	126	7.2	3.5	1.78	ND*	9.4
2	124	7.4	3.4	1.50	0.53	9.9
3	114	9.1	3.7	1.12	ND*	8.0
4	112	8.3	3.6	1.09	ND*	7.7
5	115	9.4	3.5	1.32	ND*	7.8
6	124	8.4	2.3	0.83	ND*	8.0
7	111	9.5	3.8	1.12	ND*	7.1
8	104	8.4	3.8	1.36	ND*	8.1
CE 1	167	6.7	0.7	0.77	ND*	3.6
CE 2	153	6.9	1.3	1.25	ND*	6.1
CE 3	148	6.9	1.7	1.60	0.06	6.2

ND* テストを行なっていない

SCI** シラン変換インデックスを示す

STS @ 300%*** 300 パーセント伸びでの標準引張り応力を示す

【０１０７】
表１の結果は、実施例および比較例の変性シリカの調製法で使用した、処理していないシリカは、180～198m^2/gの範囲の表面積を有することを示している。
【０１０８】
表４の結果は、本発明の処理シリカサンプルは、標準引張り応力@300％伸び 少なくとも7.0、炭素重量％ 1.0以上、硫黄重量％ 0.1％以上、およびシラン変換インデックス 0.3以上を示すことを表わしている。
【０１０９】
比較例１は、炭素重量％が必要量より低く、STS@300％ 3.6を示した。比較例２および３の両方は、必要とされる範囲内の炭素および硫黄レベルを有していたが、両方共STS@300％が7.0未満であった。比較例３も必要値に満たないＳＣＩ値であった。
【０１１０】
特定の実施態様の詳細について本発明を説明してきたけれども、これらの詳細は本発明の視野を限定するものと理解されてはならない。本発明の視野は請求の範囲によって定められる。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 60/203,427
(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 09/636,312
(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)

(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 桜田 政美

(56)参考文献 特開平１０－２３１３８１（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２４６２１０（ＪＰ，Ａ）
特開昭４８－０２９７２６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－００００３１（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０７１４７７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B60C 15/06
C08K 9/06
C09C 1/28
C09C 3/08
C09C 3/12