(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
2009 年4 月9 日 (09.04.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/044697 A1

(51) 国際特許分類:
C07F 7/18 (2006.01) *C08K 5/54* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08L 21/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/067627

(22) 国際出願日: 2008 年9 月29 日 (29.09.2008)

(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2007-257240 2007 年10 月1 日 (01.10.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋一丁目１０番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 津布久 亮 (TSUBUKU, Makoto) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町３－１－１ 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 福島 靖王 (FUKUSHIMA, Yasuo) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町３－１－１ 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 ブリヂストン虎ノ門ビル６階 大谷特許事務所 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) **Title:** ORGANIC SILICON COMPOUND, AND RUBBER COMPOSITION COMPRISING THE SAME

(54) 発明の名称: 有機珪素化合物及びそれを用いたゴム組成物

(57) **Abstract:** Disclosed is an organic silicon compound which can prevent the reduction in the scorch time of an unvulcanized rubber composition containing an inorganic filler, can prevent the occurrence of premature curing of the unvulcanized rubber composition during processing, and can increase the dispersibility of the inorganic filler in a rubber component to improve the low heat generation property of the rubber composition. The organic silicon compound is represented by the general formula (I). Also disclosed is a rubber composition containing the organic silicon compound. $(R^1O)_{3-p}(R^2)_pSi-R^3-Y$ (I) wherein R^1 represents a linear or branched alkyl, cycloalkyl, alkenyl, aryl or aralkyl group having 1 to 20 carbon atoms, or a linear or branched alkyl monoether or alkyl polyether group having 2 to 30 carbon atoms; R^2 represents a linear or branched alkyl, cycloalkyl, alkenyl, aryl or aralkyl group having 1 to 20 carbon atoms, a linear or branched alkyl monoether or alkyl polyether group having 2 to 30 carbon atoms, a group $-OR^4$, or a group $-O-SiR^5_3$; R^3 represents an alkylene, cycloalkylene, cycloalkylalkylene, alkenylene, arylene or aralkylene group having 1 to 20 carbon atoms; Y represents a group produced by removing one hydrogen atom from a 1,3-dipole; and p represents a numeral number of 0, 1 or 2.

(57) 要約: 無機充填剤を配合した未加硫ゴム組成物のスコーチタイムの短縮を抑え、該未加硫ゴム組成物の加工中の早期加硫の発生を防ぐと共に、無機充填剤のゴム成分への分散性を高めることによって該ゴム組成物の低発熱性を向上させ得る、下記の一般式（Ｉ）で表される有機珪素化合物及びそれを配合してなるゴム組成物を提供するものである。（R^1O）$_{3-p}$（R^2）$_p$Ｓｉ－R^3－Ｙ（Ｉ）［式中、R^1は炭素数１～２０の直鎖もしくは分枝状のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基あるいは炭素数２～３０の直鎖もしくは分枝状のアルキルモノエーテル基又はアルキルポリエーテル基であり、R^2は炭素数１～２０の直鎖もしくは分枝状のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基あるいは炭素数２～３０の直鎖もしくは分枝状のアルキルモノエーテル基もしくはアルキルポリエーテル基、－ＯR^4基又は－Ｏ－ＳｉR^5_3基であり、R^3は炭素数１～２０のアルキレン基、シクロアルキレン基、シクロアルキルアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基又はアラルキレン基であり、Ｙは１，３－双極子から水素１原子を除いた基であり、ｐは０、１又は２を示す。］

WO 2009/044697 A1

明 細 書

有機珪素化合物及びそれを用いたゴム組成物

技術分野

[0001] 本発明は、シリカ等の無機充填剤を配合した未加硫ゴム組成物のスコーチタイムの短縮を抑え、かつ加硫ゴム組成物の低発熱性を向上させる有機珪素化合物及びそれを用いてなるゴム組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、天然ゴム及び／又は合成ゴム等のゴム成分にシリカ等の無機充填剤を配合することにより、低発熱性とウエットグリップ性とを両立させたタイヤトレッド用等の各種ゴム組成物が数多く提案されている。

シリカ等の無機充填剤を用いた場合、従来のカーボンブラックを用いた場合と比較すると、無機充填剤－ゴム成分の結合は、カーボンブラック－ゴム成分の結合と比較して弱くなり、ゴム組成物の補強性を改良する必要がある。

そこで、シリカ等の無機充填剤を配合したゴム組成物は、無機充填剤－ゴム成分の結合を補強し、低発熱性を向上させるため、通常、有機シラン化合物であるシランカップリング剤が用いられる。（例えば、特許文献1～3参照）

これらのシランカップリング剤の内、低発熱性に優れるものとして、3－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3－メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のようなメルカプトシランが知られている。（例えば、特許文献4及び5参照）

しかし、これらのメルカプトシランをゴム組成物に混練する際、未加硫ゴム組成物の加工中にスコーチとして知られる早期加硫を引き起こし、著しい粘度上昇をもたらすと共に、焦けゴムの発生という問題があった。

[0003] 特許文献1：特開2002－275311号公報

特許文献2：特表2005－500420号公報

特許文献3：特開2005－35889号公報

特許文献4：特開2006－89698号公報

特許文献5：特開2006－97024号公報

発明の開示

[0004] 本発明は、無機充填剤を配合した未加硫ゴム組成物のスコーチタイムの短縮を抑え、該未加硫ゴム組成物の加工中の早期加硫の発生を防ぐと共に、無機充填剤のゴム成分への分散性を高めることによって該ゴム組成物の低発熱性を向上させることを課題とするものである。

[0005] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、有機珪素化合物のゴム成分と反応する部分を改良することによりその目的を達成し得ることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、下記の一般式(I)で表される有機珪素化合物であり、さらに、その有機珪素化合物を配合してなるゴム組成物である。

$$(R^1O)_{3-p}(R^2)_pSi-R^3-Y \qquad (I)$$

[式中、R^1は炭素数1～20の直鎖もしくは分枝状のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基あるいは炭素数2～30の直鎖もしくは分枝状のアルキルモノエーテル基又はアルキルポリエーテル基であり、R^2は炭素数1～20の直鎖もしくは分枝状のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基あるいは炭素数2～30の直鎖もしくは分枝状のアルキルモノエーテル基もしくはアルキルポリエーテル基、$-OR^4$基又は$-O-SiR^5_3$基であり(ここで、R^4は炭素致1～20のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基あるいは炭素数2～30の直鎖もしくは分枝状のアルキルモノエーテル基又はアルキルポリエーテル基であり、R^5は炭素数2～30の直鎖もしくは分枝状のアルキルモノエーテル基又はアルキルポリエーテル基である)、R^3は炭素数1～20のアルキレン基、シクロアルキレン基、シクロアルキルアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基又はアラルキレン基であり(ここで、R^3内に置換又は非置換のエーテル結合、アミノ結合、エステル結合、チオールエステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、ウレイド結合、チオウレイド結合、スルフィド結合、カルバミン酸エステル結合、炭酸エステル結合、尿素結合及びチオ尿素結合からなる群から選択される1種以上の結合を含んでいてもよい)、Yは1，3－双極子から水素1原子を除いた基であり、pは0、1又は2を示す。]

[0006] 上記の一般式(I)で表される本発明の有機珪素化合物は、アルコキシシラン基がシリカ等の無機充填剤と結合し、1，3－双極子がポリマーと結合することにより、混練り中シリカ等の無機充填剤とポリマーを結合しシリカ等の無機充填剤の分散を改良することができる。

従って、本発明の有機珪素化合物を、シリカ等の無機充填剤を配合したゴム組成物に配合することにより、その未加硫ゴム組成物のスコーチタイムの短縮を抑え、該未加硫ゴム組成物の加工中の早期加硫の発生を防ぐと共に、シリカ等の無機充填剤のゴム成分への分散性を高めることによって該ゴム組成物の低発熱性を向上させることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0007] 一般的に、シランカップリング剤は、ゴム等のポリマーと結合可能な部分及びシリカ等の無機充填剤と結合可能な部分を有するものである。例えば、上述のメルカプトシランは、ポリマーと結合可能な部分としてメルカプト基を有する。

本発明の有機珪素化合物は、ポリマーと結合可能な部分として1，3－双極子から水素1原子を除いた基を、シリカ等の無機充填剤と結合可能な部分として$(R^1O)_{3-p}(R^2)_pSi$－基(ここで、R^1、R^2及びpは上述の通り)を有することにより、初めて上述の効果を奏することとなった。

本発明における1，3－双極子は、いずれもジエン系ゴム等の不飽和ポリマーと反応するため、不飽和ポリマーとの混練り中にシリカ等の無機充填剤と不飽和ポリマーをカップリングすることによりシリカ等の無機充填剤の分散を改良することができる。

[0008] 本発明の有機珪素化合物は下記の一般式(I)で表される。

$$(R^1O)_{3-p}(R^2)_pSi-R^3-Y \qquad (I)$$

ここで、R^1は炭素数1～20の直鎖もしくは分枝状のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基あるいは炭素数2～30の直鎖もしくは分枝状のアルキルモノエーテル基又はアルキルポリエーテル基である。直鎖もしくは分枝状のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基としては炭素数1～10が好ましく、炭素数1～5が特に好ましい。直鎖もしくは分枝状のアルキルモノエーテル基又はアルキルポリエーテル基としては炭素数2～15が好

ましく、炭素数2～5が特に好ましい。

R^2は炭素数1～20の直鎖もしくは分枝状のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基あるいは炭素数2～30の直鎖もしくは分枝状のアルキルモノエーテル基もしくはアルキルポリエーテル基、－OR^4基又は－0－SiR^5_3基である。直鎖もしくは分枝状のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基としては炭素数1～10が好ましく、炭素数1～5が特に好ましい。直鎖もしくは分枝状のアルキルモノエーテル基もしくはアルキルポリエーテル基としては炭素数2～15が好ましく、炭素数2～5が特に好ましい。

－OR^4基におけるR^4としては炭素致1～20のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基あるいは炭素数2～30の直鎖もしくは分枝状のアルキルモノエーテル基又はアルキルポリエーテル基である。アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基としては炭素数1～10が好ましく、炭素数1～5が特に好ましい。直鎖もしくは分枝状のアルキルモノエーテル基又はアルキルポリエーテル基としては炭素数2～15が好ましく、炭素数2～5が特に好ましい。

－0－SiR^5_3基におけるR^5は炭素数2～30の直鎖もしくは分枝状のアルキルモノエーテル基又はアルキルポリエーテル基であり、炭素数2～15であることが好ましく、炭素数2～5であることが特に好ましい。

また、R^3は炭素数1～20のアルキレン基、シクロアルキレン基、シクロアルキルアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基又はアラルキレン基であり、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～6であることが特に好ましい。ここで、R^3内に置換又は非置換のエーテル結合、アミノ結合、エステル結合、チオールエステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、ウレイド結合、チオウレイド結合、スルフィド結合、カルバミン酸エステル結合、炭酸エステル結合、尿素結合及びチオ尿素結合からなる群から選択される1種以上の結合を含んでいてもよい。

さらに、Yは1，3－双極子から水素1原子を除いた基であり、pは0、1又は2を示す。

[0009] また、上記一般式(I)の－R^3－が、下記一般式(II)で表される有機珪素化合物であ

ることが好ましい。

$$-R^6-X-R^7- \qquad (II)$$

ここで、R^6及びR^7は、それぞれ炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、シクロアルキルアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基又はアラルキレン基である。また、R^6及びR^7は硫黄原子、窒素原子及び酸素原子からなる群から選択される1種以上の原子を有していてもよい。

さらに、R^6及びR^7は、所望により、R^6及びR^7内に置換又は非置換のエーテル結合、アミノ結合、エステル結合、チオールエステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、ウレイド結合、チオウレイド結合、スルフィド結合、カルバミン酸エステル結合、炭酸エステル結合、尿素結合及びチオ尿素結合からなる群から選択される1種以上の結合を含んでいてもよい。

Xは置換又は非置換のエーテル結合、アミノ結合、エステル結合、チオールエステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、ウレイド結合、チオウレイド結合、スルフィド結合、カルバミン酸エステル結合、炭酸エステル結合、尿素結合及びチオ尿素結合からなる群から選択される結合である。

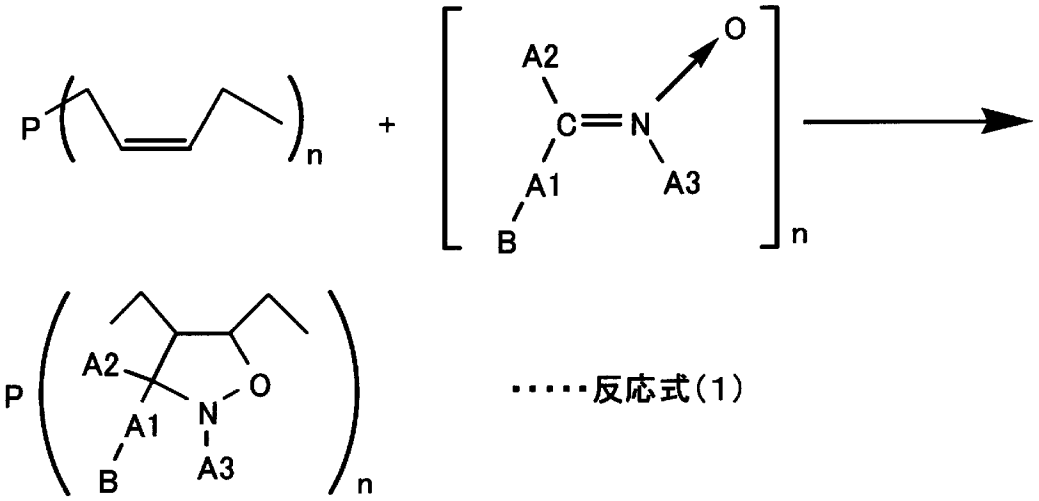
[0010] なお、上記の一般式(I)におけるR^1及びR^2の具体例としては、n－プロピル基、イソプロピル基、n－ブチル基、イソブチル基、sec－ブチル基、tert－ブチル基、n－ペンチル基、イソペンチル基、tert－ペンチル基、シクロペンチル基、n－ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、n－ヘプチル基、イソヘプチル基、n－オクチル基、2－エチルヘキシル基、イソオクチル基、プロペニル基、アリル基、各種ブテニル基、各種ペンテニル基、シクロペンテニル基、各種ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、各種ヘプテニル基、各種オクテニル基等が挙げられる。これらの中で、特に、n－ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、n－ヘプチル基、イソヘプチル基、各種ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、各種ヘプテニル基が好ましい。

[0011] また、上記の一般式(I)及び$-R^3-$が一般式(II)で表される有機珪素化合物において、Yに用いられる1，3－双極子としては、アジド、ジアゾアルカン、亜硝酸オキシド、ニトリルイミン、アゾメチンイミン、ニトリルイリド、アゾメチンイリド、ニトリルオキシド、アゾキシ化合物、ニトロン及びその前駆体からなる群から選択される化合物が好まし

い。

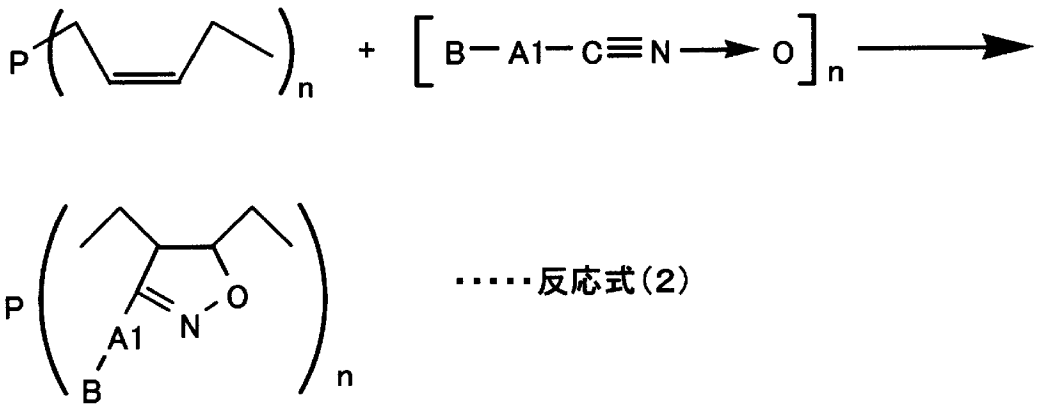
これらの1，3－双極子の好ましい具体例としてA1－C(A2)＝N(A3)→O(ニトロン系)、A1－C≡N→O(ニトリルオキシド系)、及びA1－C≡N→N－A4(ニトリルイミン系)の3つが挙げられる。これらの1，3－双極子は、ゴム成分等のポリマー中の二重結合部分と下記の反応式(1)～(3)で示すように反応結合するものである。

[0012] [化1]



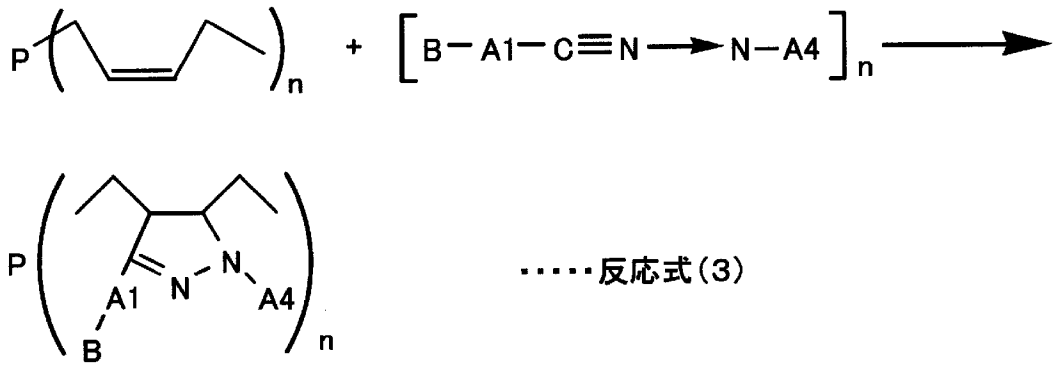
・・・・・反応式(1)

[0013] [化2]



・・・・・反応式(2)

[0014] [化3]



・・・・・反応式(3)

[0015] 上記の反応式(1)～(3)において、Bは一般式(I)における$(R^1O)_{3-p}(R^2)_pSi$－を表し、Pはポリマー分子鎖を表し、A1はR^3を表し、A2～A4の基は、水素、又は炭素数が20以下の基あるいは連結鎖であることが望ましい。炭素数が20を超えると、化合物自体の分子量が嵩み、ゴム成分との反応性が悪くなる。

A2～A4の具体的な基又は連結鎖としては、具体的に水素、炭素数が1～20の範囲にある直鎖もしくは分枝状のアルキル基、シクロアルキル基及びアルケニル基、並びに炭素数が6～20のアリール基及びアラルキル基(但し、芳香族環にはニトロ基、シアノ基、クロロ基、ブロモ基、アシル基、カルボニルアルキル基、アルキル基、及びアルコキシル基を有してよい。)からなる群から選択される基、又は連結鎖である。上記アシル基、カルボニルアルキル基、及びアルコキシル基は、分岐鎖を有していてもよく、またシクロ環があってもよい。またA2～A4はそれぞれ同じであってもよく、異なっていてもよい。

[0016] 一般式(I)で表される本発明の有機珪素化合物の具体例としては、例えば、N－(3－トリエトキシシリルプロピル)－4－フェニルイミノメチルベンズアミド－N－オキシド、S－(3－トリエトキシシリルプロピル)－4－フェニルイミノメチルチオベンゾエート－N－オキシド、3－アジドプロピルトリエトキシシラン、N－(トリエトキシシリルプロピル)－4－フェニルイミノメチルアニリン－N－オキシド、4－(3－トリエトキシシリルプロピルオキシ)フェニルイミノメチルベンゼン－N－オキシド、3－シアノプロピルトリエトキシシラン－N－オキシド等が挙げられる。

[0017] 本発明の有機珪素化合物は、種々の既知の反応方法を組み合わせて製造することができる。例えば、N－(3－トリエトキシシリルプロピル)－4－フェニルイミノメチル

ベンズアミド－Ｎ－オキシド又はＳ－（３－トリエトキシシリルプロピル）－４－フェニルイミノメチルチオベンゾエート－Ｎ－オキシドは、Ｎ－（３－トリエトキシシンリル）プロピル－４－ホルミルベンズアミド又はＳ－（３－トリエトキシシリルプロピル）－４－ホルミルチオベンゾエートを、トルエン等の有機溶媒中で、Ｎ－フェニルヒドロキシルアミンと反応させればよい。

また、３－アジドプロピルトリエトキシシランは、（３－クロロプロピル）トリエトキシシランをアセトン溶媒中でアジ化ナトリウムと反応させればよい。

ニトロンは、ヒドロキシルアミンとアルデヒドを脱水縮合させることで調製することができ、アジドは、ハロゲン化アルキルとアジドイオン（例えば、アジドのナトリウム塩）を反応させることで得ることができる。

[0018] 本発明の有機珪素化合物を配合するゴム組成物（以下、本発明のゴム組成物という）は、ゴム成分としてジエン系ゴム、即ち、天然ゴム及び／又は合成ゴム、の少なくとも一種を含有する。合成ゴムとしては、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレン－ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、エチレン－プロピレン－ジエン三元共重合体ゴム（EPDM）、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム、ニトリルゴム（NBR）等を挙げることができる。これらの内、IR、BR及びSBRから選ばれる1種以上のものをゴム成分100質量部に対して30質量部以上用いることが好ましい。

[0019] 本発明のゴム組成物に用いられる無機充填剤としては、シリカが好ましい。シリカとしては、沈降法による湿式シリカが特に好ましく用いられる。シリカのBET比表面積（ISO 5794／1に準拠して測定する）は、好ましくは40～400m^2／g、さらに好ましくは70～400m^2／gであるのがよい。このようなシリカとして、東ソー・シリカ（株）製「ニップシールAQ」；デグサ社製「Ultrasil VN3」；ローディア社製「Zeosil 1165MP」、「Zeosil 165GR」及び「Zeosil 175P」；並びにPPG社製「Hisil 233」、「Hisil 210」及び「Hisil 255」等を挙げることができるが、これらに限定されない。

[0020] 本発明のゴム組成物に用いられるシリカ以外の無機充填剤としては、アルミナ一水和物（$Al_2O_3 \cdot H_2O$）を含むアルミナ類、ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム［$Al(OH)_3$］、炭酸アルミニウム［$Al_2(CO_3)_2$］、水酸化マグネシウム［$Mg(OH)_2$］、酸化マグネシウム（MgO）、炭酸マグネシウム（$MgCO_3$）、タルク（$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2$

O)、アタパルジャイト(5MgO・8SiO$_2$・9H$_2$O)、チタン白(TiO$_2$)、チタン黒(Ti$_{2n-1}$O$_{2n-1}$)、酸化カルシウム(CaO)、水酸化カルシウム[Ca(OH)$_2$]、酸化アルミニウムマグネシウム(MgO・Al$_2$O$_3$)、クレー(Al$_2$O$_3$・2SiO$_2$)、カオリン(Al$_2$O$_3$・2SiO$_2$・2H$_2$O)、パイロフィライト(Al$_2$O$_3$・4SiO$_2$・H$_2$O)、ベントナイト(Al$_2$O$_3$・4SiO$_2$・2H$_2$O)、ケイ酸アルミニウム(Al$_2$SiO$_5$、Al$_4$・3SiO$_4$・5H$_2$O等)、ケイ酸マグネシウム(Mg$_2$SiO$_4$、MgSiO$_3$等)、ケイ酸カルシウム(Ca$_2$・SiO$_4$等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム(Al$_2$O$_3$・CaO・2SiO$_2$等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム(CaMgSiO$_4$)、炭酸カルシウム(CaCO$_3$)、酸化ジルコニウム(ZrO$_2$)、水酸化ジルコニウム[ZrO(OH)$_2$・nH$_2$O]、炭酸ジルコニウム[Zr(CO$_3$)$_2$]、各種ゼオライト、長石、マイカ、モンモリロナイト等を例示できる。

上記の内、下記一般式(III)で表されるアルミニウムの酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物から選ばれる少なくとも一つである場合が好ましい。

$$Al_2O_3 \cdot sH_2O \quad \cdots (III)$$

[式中、sは、0～3の整数である。]

水酸化アルミニウムとしては、昭和電工(株)製の商標名「ハイジライト」微粒品又は細粒品が好ましい。本発明においては、水酸化アルミニウムを表面等に有するアルミナも水酸化アルミニウムの一種と見做す。

以上例示した無機充填剤は、1種のみ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。シリカ以外の無機充填剤は、シリカと併用して用いることが好ましい。

[0021] 本発明のゴム組成物に用いられる無機充填剤の配合量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは10～200質量部、より好ましくは10～150質量部、さらに好ましくは20～130質量部である。この範囲であれば、本発明の効果、即ち十分な低発熱性及び未加硫時作業性(ムーニー粘度及びムーニースコーチタイム)を奏することができる。なお、無機充填剤の配合量が少なすぎると、補強性が乏しくなり加硫ゴム組成物の300%伸長時の引張応力が低下する。また、無機充填剤の配合量が多すぎると、低発熱性及び作業性が低下する傾向が生じる。

また、本発明の有機珪素化合物の配合量は、前記無機充填剤に対して、好ましくは1～30質量%、より好ましくは5～20質量%であるのがよい。

[0022] 本発明で無機充填剤、特にシリカを配合する場合には、無機充填剤(シリカ)－ゴム成分間の結合をより強化するために、更に、シランカップリング剤を添加することが望ましい。

[0023] シランカップリング剤としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、ｎ－オクチルトリメトキシシラン、ｎ－オクチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(メトキシエトキシ)シラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、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、Ｎ－(２－アミノエチル)－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－(２－アミノエチル)－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、(３－グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン、(３－グリシドキシプロピル)トリエトキシシラン、２－(３，４－エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、２－(３，４－エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、３－イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、３－イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、３－オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン、ビス(３－トリメトキシシリル)ジスルフィド、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)トリスルフィド、ビス(３－トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(２－トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(３－トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(２－トリメトキシシリルエチル)テトラスルフィド及びビス(３－ジエトキシメチルシリルプロピル)テトラスルフィドからなる群から1種以上選択されたシラン化合物が好ましい。これらの内、ｎ－オクチルトリエトキシシラン、ビス(３－トリメトキシシリル)ジスルフィド、ビス(３－トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(３－トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、３－オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン等が特に好ましい。

[0024] 上記のシランカップリング剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。シランカップリング剤の配合量としては、上記無機充填剤(シリカ)の配合量に対して、1～30質量％が好ましく、5～20質量％がより好ましい。

[0025] 本発明のゴム組成物は、上述の成分の他、ゴム組成物に通常用いられる各種の添加剤、例えば硫黄等の加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤(酸化亜鉛、ステアリン酸等)、老化防止剤(酸化防止剤、オゾン劣化防止剤等)、軟化剤(プロセスオイル、石油樹脂等)等を適宜配合することができる。

[0026] 本発明のゴム組成物は、バンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサー等の混練機を用いて混練することによって得られ、成型加工後、加硫を行い、空気入りタイヤ、各種工業用ゴム製品等の用途に使用される。

実施例

[0027] 以下、実施例を用いて、本発明を具体的に説明する。なお、本実施例は、単に例示であって、本発明を制限するものと解釈してはならない。

なお、ムーニー粘度(ML_{1+4})、ムーニースコーチタイム(MST)、切断時伸び(Eb)、切断時引張応力(TSb)、300%伸長時の引張応力(M300)、反発弾性及び動的損失正接($\tan\delta$)は、下記の方法に従って測定した。

1. ムーニー粘度(ML_{1+4})及びムーニースコーチタイム(MST)

JIS K 6300－1:2001に準拠し、いずれもL形ロータを用い、130℃にて測定した。得られたムーニー粘度(ML_{1+4})及びムーニースコーチタイム(MST)は、比較例1の値を100として以下のように指数表示した。

供試試料の指数値＝(供試試料のML_{1+4}／比較例1のML_{1+4})×100

供試試料の指数値＝(供試試料のMST／比較例1のMST)×100

ムーニー粘度(ML_{1+4})指数の値が小さいほど粘度が低く、加工性が優れることを示す。

また、ムーニースコーチタイム(MST)指数の値が大きいほどスコーチしにくく、加工安定性が良好であることを示す。

2. 切断時伸び(Eb)、切断時引張応力(TSb)及び300%伸長時の引張応力(M300)

供試試料を160℃、15分間の条件で加硫し、厚さ約2mmの加硫ゴムシートを作成して、JIS K 6251－1:2004に準拠し、室温(25℃)にて測定した。Eb、TSb及びM300は、ムーニー粘度(ML_{1+4})と同様に比較例1の値を100として指数表示した。

Eb、TSb及びM300の指数の値が大きいほど良好である。

3. 反発弾性

供試試料を160℃、15分間の条件で加硫し、JIS K 6255－1996トリプソ式反発弾性試験法に準拠し、室温(25℃)にて測定した。得られた反発弾性値は、ムーニー粘度(ML_{1+4})と同様に比較例1の値を100として指数表示した。反発弾性指数の値が大きいほど反発弾性が大きく低発熱であり良好である。

4. 動的損失正接(tan δ)

上島製作所製、スペクトロメーター(動的粘弾性測定試験機)を用い、厚さ2mm、幅5mmのゴムシートを用い、使用挟み間隔20mm、周波数50Hz、初期荷重160g、動歪1%及び測定温度60℃の条件でtan δを測定し、ムーニー粘度(ML_{1+4})と同様に比較例1のtan δを100として指数表示した。指数の値が小さいほどヒステリシスロスが小さく低発熱性である。

[0028] 実施例1

(1)4－ホルミル安息香酸クロリドの調製

コンデンサー、及び塩化カルシウム管を装着した500ミリリットルのナス型フラスコにテレフタルアルデヒド酸25g(167ミリモル)、トルエン180ミリリットル、塩化チオニル39.8g(334ミリモル、2当量)、及びN,N－ジメチルホルムアミドを触媒量添加し、2.5時間還流した。室温に冷却後、反応液を濃縮した。得られた反応物にシクロヘキサンを50ミリリットル添加し、氷温下にて一晩放置し、生成した結晶を濾取することで4－ホルミル安息香酸クロリド21.08g(収率76%)を白色結晶として得た。

1H－NMR(600MHz, $CDCl_3$)

10.15(lH, s)、8.29(2H, d, 8Hz)、8.09(2H, d, 8Hz)

(2)N－(3－トリエトキシシリル)プロピル－4－ホルミルベンズアミドの調製

温度計、滴下漏斗及び塩化カルシウム管を装着した200ミリリットルの三つ口フラスコに、4－ホルミル安息香酸クロリド9.14g(54.2ミリモル)とテトラヒドロフラン(THF)30ミリリットルを添加し氷冷した。この反応液に3－アミノプロピルトリエトキシシラン12.0g(54.2ミリモル)、トリエチルアミン11.0g(108.4ミリモル、2当量)、THF15ミリリットルの混液を、室温(25℃)にて2時間かけて滴下した。薄層クロマトグラフィーで

4－ホルミル安息香酸クロリドの消失を確認した後に、副生したトリエチルアミン塩酸塩を除去し、濃縮した。得られた混合物をシリカゲルのショートカラム（シリカゲル25g、溶出液：酢酸エチルのみ）に通し、N－（3－トリエトキシシリル）プロピル－4－ホルミルベンズアミドを含む混合物を17．5g得た。この混合物は精製することなく、次工程に用いた。

（3）N－（3－トリエトキシシリルプロピル）－4－フェニルイミノメチルベンズアミド－N－オキシドの調製

塩化カルシウム管を装着した300ミリリットルのナス型フラスコに，N－（3－トリエトキシシリル）プロピル－4－ホルミルベンズアミド9．7g（純度100％として27．5ミリモル〉、硫酸マグネシウム9．9g及びトルエン90ミリリットルを添加した。ここに、N－フェニルヒドロキシルアミン（Organic Syntheses、Coll. Vol. 3, p. 668を参照して反応を行い、粗結晶は乾燥後にシクロヘキサンで洗浄することにより精製した）3．0g（27．5ミリモル、1当量）を室温にて分割添加し、1．5時間撹拌した。反応後、硫酸マグネシウムを濾過で除去し、濃縮したところ、N－（3－トリエトキシシリルプロピル）－4－フェニルイミノメチルベンズアミド－N－オキシドが結晶で得られた。得られた結晶の乾燥後の重量は5．7gだった。（2工程での収率46％）融点は125～129℃であった。

1H－NMR（600MHz, $CDCl_3$）

8．45（2H, d, 8Hz）、7．98（lH, s）、7．89（2H, d, 8Hz）、7．80～7．7（2H, m）、7．2～7．6（3H, m）、6．65（1H, br. s）、3．84（6H, q, 7Hz）、3．49（2H, t, 7Hz）、1．79（2H, tt, 7Hz, 8Hz）、1．23（9H, t, 7Hz）、0．73（2H, t, 8Hz）

[0029] 実施例2

（1）S－（3－トリエトキシシリルプロピル）－4－ホルミルチオベンゾエートの調製

50ミリリットルのナス型フラスコに水素化ナトリウム（純度60％）0．53g（13．1ミリモル、1．1当量）、THF5ミリリットルを添加し、撹拌下、3－メルカプトプロピルトリエトキシシラン2．37g（11．9ミリモル）のTHF溶液を室温下、ゆっくり滴下した。滴下後、反応液を20分還流した。

温度計、塩化カルシウム管、滴下漏斗をつけた100ミリリットルの3つ口フラスコに、4－ホルミル安息香酸クロリド2．0g（11．9ミリモル）とTHF10ミリリットルを添加し、そ

こに上記方法で調製した反応液を反応温度が20℃を超えないようゆっくり滴下し、滴下後室温にて15分撹拌した。薄層クロマトグラフィーにて反応の完結が確認されたため、不溶分を減圧濾過により除去し、ろ液を濃縮した。得られた反応物については精製することなく、次工程に用いた。

(2)S－(3－トリエトキシシリルプロピル)－4－フェニルイミノメチルチオベンゾエート－N－オキシドの調製

ジムロートコンデンサーと塩化カルシウム管を取り付けた100ミリリットルのなすフラスコに上記反応物及びトルエン10ミリリットル及び硫酸マグネシウム適量を添加した。撹拌下n－フェニルヒドロキシルアミン1．3g(4－ホルミル安息香酸クロリドに対して1．0当量)を分割添加し、添加後15分還流した。薄層クロマトグラフィーにて反応の完結が確認されたため、不溶分を減圧濾過により除去し、ろ液を濃縮した。得られた反応物についてフロリジルを用いたカラムクロマトグラフィー{シクロヘキサン／酢酸エチル＝(3／1)～(0／1)}で精製を行い、目的物を3．29g得た．(収率は2工程で60％)NMRの測定結果より、目的物S－(3－トリエトキシシリルプロピル)－4－フェニルイミノメチルチオベンゾエート－N－オキシドであることが確認された。融点は49℃であった。

1H－NMR(600MHz, $CDCl_3$)

8．45(2H, d, 8Hz)、8．06(2H, d, 8Hz)、7．99(1H, s)、7．80～7．78(2H, m)、7．49～7．52(3H, m)、3．83(6H, q, 7Hz)、3．14(2H, t, 7Hz)、1．82(2H, tt, 6Hz, 8Hz)、1．25(9H, t, 7Hz)、0．82(2H, t, 6Hz)

[0030] 実施例3

(1)3－アジドプロピルトリエトキシシランの調製

コンデンサー、及び塩化カルシウム管を装着した100ミリリットルのナス型フラスコにアジ化ナトリウム1．2g(18．5ミリモル)、アセトン30ミリリットル及び(3－クロロプロピル)トリエトキシシラン2．41g(10ミリモル)を添加し、18時間還流した。室温に冷却後、反応液を濃縮した。得られた反応物をジエチルエーテルに溶解した後に飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。得られた反応物をフロリジルを用いたカラムクロマトグラフィーによって精製することで目的物を0．78g得た。(

収率32%)

1H－NMR(600MHz, $CDCl_3$)

3. 82(6H, q, 7Hz)、2. 83(2H, t, 8Hz)、1. 2～1. 3(11H, complex)、0. 64(2H, t, 8Hz)

[0031] 実施例4～8及び比較例1～4

表1に示す配合内容の9種類のゴム組成物をバンバリーミキサーにて混練して調製した。これら未加硫ゴム組成物のムーニー粘度(ML_{1+4})及びムーニースコーチタイム(MST)を、加硫ゴム組成物につき切断時伸び(Eb)、切断時引張応力(TSb)、300%伸長時の引張応力(M300)、反発弾性及び動的損失正接(tan δ)を評価した。結果を表1に示す。

[0032] [表1]

表1

配合内容(質量部)	比較例				実施例				
	1	2	3	4	4	5	6	7	8
乳化重合SBR ＊1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
シリカ ＊2	55	55	55	55	55	55	55	55	55
有機珪素化合物A ＊3	—	—	—	—	4.4	—	8.0	—	—
有機珪素化合物B ＊4 注)	—	—	—	—	—	4.4	—	2.5	2.5
有機珪素化合物C ＊5 注)	—	—	3.5	1.0	—	—	—	—	—
有機珪素化合物D ＊6 注)	4.4	—	—	—	—	—	—	2.5	—
有機珪素化合物E ＊7 注)	—	6.5	—	—	—	—	—	—	4.6
アロマティックオイル	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
老化防止剤6PPD ＊8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
亜鉛華	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
加硫促進剤(DPG) ＊9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加硫促進剤(MBTS) ＊10	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
加硫促進剤(CBS) ＊11	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ムーニー粘度(ML_{1+4})	100	77	380	180	138	226	171	127	128
ムーニースコーチタイム(MST)	100	118	22	102	76	111	57	114	90
引張試験									
切断時伸び(Eb)	100	103	107	162	105	94	70	92	93
切断時引張応力(TSb)	100	93	98	140	99	120	96	104	108
300%伸長時の引張応力(M300)	100	90	86	63	89	130	141	118	119
反発弾性	100	107	119	96	105	117	114	108	120
動的損失正接(tanδ)	100	98	88	96	90	82	82	100	83

注) 比較例1～4及び実施例5、7及び8において、
有機珪素化合物B～Eは、有機珪素化合物Aに対して、等モルで置換した。

＊1: JSR(株)製、乳化重合SBR #1500
＊2: 東ソー・シリカ(株)製、商標名「ニップシールAQ」
＊3: 本発明の実施例1の有機珪素化合物
＊4: 本発明の実施例2の有機珪素化合物
＊5: シランカップリング剤、3－メルカプトプロピルトリエトキシシラン
＊6: ビス(3－トリメトキシシリル)ジスルフィド:
Degussa社製シランカップリング剤、商標名「Si75」
＊7: 3－オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン:
General Electric 社製シランカップリング剤、商標名「NXTシラン」
＊8: 大内新興化学工業(株)製、商標名「ノクラック 6C」
＊9: 三新化学工業(株)製、商標名「サンセラー D」
＊10: 三新化学工業(株)製、商標名「サンセラー DM」
＊11: 大内新興化学工業(株)製、商標名「ノクセラー CZ－G」

[0033] 表1により明らかなように、本発明の有機珪素化合物を配合した実施例4～8のゴム組成物は、比較例3のメルカプトシラン配合ゴム組成物と比較して、ムーニー粘度(ML_{1+4})が低下しかつムーニースコーチタイム(MST)が著しく長くなり、良好な未加硫ゴム加工性を示した。

また、実施例4～8のゴム組成物の反発弾性及び動的損失正接（tan δ）は、比較例1及び2のゴム組成物と比較して格段に優れ、比較例3のゴム組成物とほぼ同等であり、かつ比較例4の反発弾性と比較して格段に優れており、実施例4～8のゴム組成物の低発熱性はいずれも良好であった。

産業上の利用可能性

[0034] 本発明の有機珪素化合物は、乗用車用、小型トラック用、軽乗用車用、軽トラック用及び大型車両用等の各種空気入りラジアルタイヤのトレッド用等の無機充填剤配合ゴム組成物の無機充填剤分散剤として好適に用いられる。

請求の範囲

[1] 下記の一般式(I)で表される有機珪素化合物。

$$(R^1O)_{3-p}(R^2)_pSi-R^3-Y \qquad (I)$$

[式中、R^1は炭素数1～20の直鎖もしくは分枝状のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基あるいは炭素数2～30の直鎖もしくは分枝状のアルキルモノエーテル基又はアルキルポリエーテル基であり、R^2は炭素数1～20の直鎖もしくは分枝状のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基あるいは炭素数2～30の直鎖もしくは分枝状のアルキルモノエーテル基もしくはアルキルポリエーテル基、$-OR^4$基又は$-O-SiR^5_3$基であり(ここで、R^4は炭素致1～20のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基あるいは炭素数2～30の直鎖もしくは分枝状のアルキルモノエーテル基又はアルキルポリエーテル基であり、R^5は炭素数2～30の直鎖もしくは分枝状のアルキルモノエーテル基又はアルキルポリエーテル基である)、R^3は炭素数1～20のアルキレン基、シクロアルキレン基、シクロアルキルアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基又はアラルキレン基であり(ここで、R^3内に置換又は非置換のエーテル結合、アミノ結合、エステル結合、チオールエステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、ウレイド結合、チオウレイド結合、スルフィド結合、カルバミン酸エステル結合、炭酸エステル結合、尿素結合及びチオ尿素結合からなる群から選択される1種以上の結合を含んでいてもよい)、Yは1，3－双極子から水素1原子を除いた基であり、pは0、1又は2を示す。]

[2] 一般式(I)の$-R^3-$が、下記一般式(II)で表される請求項1に記載の有機珪素化合物。

$$-R^6-X-R^7- \qquad (II)$$

[式中、R^6及びR^7は、それぞれ炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、シクロアルキルアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基又はアラルキレン基であり(ここで、R^6及びR^7は硫黄原子、窒素原子及び酸素原子からなる群から選択される1種以上の原子を有していてもよい)、Xは置換又は非置換のエーテル結合、アミノ結合、エステル結合、チオールエステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、ウレイド

結合、チオウレイド結合、スルフィド結合、カルバミン酸エステル結合、炭酸エステル結合、尿素結合及びチオ尿素結合からなる群から選択される結合である。]

[3] 1，3－双極子が、アジド、ジアゾアルカン、亜硝酸オキシド、ニトリルイミン、アゾメチンイミン、ニトリルイリド、アゾメチンイリド、ニトリルオキシド、アゾキシ化合物、ニトロン及びその前駆体からなる群から選択される化合物である請求項1に記載の有機珪素化合物。

[4] 天然ゴム及び合成ゴムからなる群から1種以上選択されたゴム成分と、その100質量部に対して、無機充填剤を10～200質量部含み、かつ該無機充填剤に対し、請求項1～3のいずれかに記載の有機珪素化合物を1～30質量％含んでなるゴム組成物。

[5] 無機充填剤がシリカである請求項4に記載のゴム組成物。

[6] さらに、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、n－オクチルトリメトキシシラン、n－オクチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(メトキシエトキシ)シラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、3－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、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、N－(2－アミノエチル)－3－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－(2－アミノエチル)－3－アミノプロピルトリエトキシシラン、(3－グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン、(3－グリシドキシプロピル)トリエトキシシラン、2－(3，4－エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2－(3，4－エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3－イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3－イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3－オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン、ビス(3－トリメトキシシリル)ジスルフィド、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)トリスルフィド、ビス(3－トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(2－トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(3－トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2－トリメトキシシリルエチル)テトラス

ルフィド及びビス(3－ジエトキシメチルシリルプロピル)テトラスルフィドからなる群から1種以上選択されたシラン化合物を無機充填剤に対して1～30質量%含んでなる請求項4に記載のゴム組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/067627

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07F7/18(2006.01)i, *C08K3/36*(2006.01)i, *C08K5/54*(2006.01)i, *C08L21/00*(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)
C07F7/18, C08K3/36, C08K5/54, C08L21/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 55-131029 A (Phillips Petroleum Co.), 11 October, 1980 (11.10.80), Examples 6, 7; table III & US 4292234 A & EP 18503 A2 & CA 1150291 A	1,3-5 6 2
X Y A	JP 59-161452 A (Degussa AG.), 12 September, 1984 (12.09.84), Page 6, upper right column, line 11 to lower left column, line 6; example 1 & US 4524169 A & EP 126186 A1 & DE 3305373 A & DE 3376216 D & DE 3305373 A1 & ES 529703 A & BR 8400725 A & CA 1232991 A & IN 168211 A & YU 27584 A	1,3-5 6 2

☒ 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
06 November, 2008 (06.11.08)	18 November, 2008 (18.11.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/067627

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Li Liu, et al., Surface and Interface Control on Photochemically Initiated Immobilization, Journal of the American Chemical Society, 2006, Vol.128, p.14067-14072	2 1,3-6

<Subject of search>

The term "a group produced by removing one hydrogen atom from a 1,3-dipole" recited in claim 1 includes great many groups within its scope. However, those which are disclosed in the meaning within PCT Article 5 are limited to an extremely small part of the claimed compounds. Therefore, this claim is not fully supported in the meaning within PCT Article 6.

Further, a 1,3-dipole compound having no hydrogen group also exists. Therefore, it is unclear as to what types of groups are specifically included within the scope of the term. Thus, this claim does not comply with the requirement of clearness in the meaning within PCT Article 6.

Such being the case, the search was made on the part disclosed in and supported by the description, namely a 1,3-dipole recited in claim 3. With regard to claim 3, the search was not made completely.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０６７６２７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07F7/18(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C08L21/00(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.　C07F7/18, C08K3/36, C08K5/54, C08L21/00

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	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８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(STN), 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	関連する請求の範囲の番号
X Y A	JP 55-131029 A (フイリツプス・ペトロリユーム・コンパニー) 1980.10.11, 実施例６、７及び第 III 表 & US 4292234 A & EP 18503 A2 & CA 1150291 A	1,3-5 6 2
X Y A	JP 59-161452 A (デグツサ・アクチエンゲゼルシヤフト) 1984.09.12, 第６頁右上欄第 11 行～左下欄第６行、及び例１ & US 4524169 A & EP 126186 A1 & DE 3305373 A & DE 3376216 D & DE 3305373 A1 & ES 529703 A & BR 8400725 A & CA 1232991 A & IN 168211 A & YU 27584 A	1,3-5 6 2

☑　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 ０６．１１．２００８	国際調査報告の発送日 １８．１１．２００８
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｖ　４５１２ 櫛引　智子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

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	関連する請求の範囲の番号
X A	Li Liu, et al., Surface and Interface Control on Photochemically Initiated Immobilization, Journal of the American Chemical Society, 2006, Vol.128, p.14067-14072	2 1,3-6

＜調査の対象について＞

請求の範囲１における「１，３－双極子から水素１原子を除いた基」は多数の基を包含している。しかしながら、ＰＣＴ第５条の意味において開示されているのは、クレームされた化合物の一部分にすぎず、ＰＣＴ第６条の意味で十分に裏付けられていない。

また、水素原子を有しない１，３－双極子化合物もあり得るため、具体的にどのような基が包含されるのか不明であり、ＰＣＴ第６条における明確性の要件も欠いている。

よって、調査は、明細書に開示され、裏付けられている部分、すなわち、請求の範囲３に記載された１，３－双極子について行った。また、請求の範囲３については、完全な調査を行った。