

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-507548

(P2012-507548A)

(43) 公表日 平成24年3月29日(2012.3.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 381/00 (2006.01)	C07C 381/00 CSP	4H006
C08L 21/00 (2006.01)	C08L 21/00	4J002
C08K 9/06 (2006.01)	C08K 9/06	
C08K 3/04 (2006.01)	C08K 3/04	
C08K 3/36 (2006.01)	C08K 3/36	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-534751 (P2011-534751)
 (86) (22) 出願日 平成21年10月29日 (2009.10.29)
 (85) 翻訳文提出日 平成23年7月1日 (2011.7.1)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/062515
 (87) 国際公開番号 W02010/059363
 (87) 国際公開日 平成22年5月27日 (2010.5.27)
 (31) 優先権主張番号 12/290,366
 (32) 優先日 平成20年10月30日 (2008.10.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 508229301
 モメンティブ パフォーマンス マテリア
 ルズ インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国ニューヨーク州12211
 , アルバニー, コーポレート・ウッズ・ブ
 ールバード・22, セカンド・フロア
 (74) 代理人 100087642
 弁理士 古谷 聡
 (74) 代理人 100076680
 弁理士 溝部 孝彦
 (74) 代理人 100121061
 弁理士 西山 清春

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫黄含有脂環式化合物、その調製プロセス、それを含有する充填剤入り硫黄加硫可能エラストマ
 ー組成物およびそれらより製造される物品

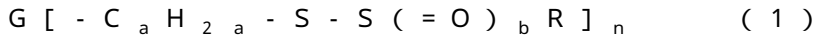
(57) 【要約】

充填剤入り硫黄加硫可能エラストマー組成物用の架橋剤として有用である、一般式： $G [- C_a H_{2a} - S - S(=O)_b R]_n$ [ここでGが5から12個の炭素原子を含有し、任意選択で少なくとも一つのハロゲンを含有する、価数nの飽和した単環式の脂肪族基であるか、または価数nの飽和した単環式のシリコン $[R S i O -]_n [R_2 S i O -]_p$ 基でありそれぞれのRが独立して20個までの炭素原子の一価の炭化水素であり；下付文字aおよびbの各々が独立して整数であり、ここでaが2から6であり、そしてbが1もしくは2であり；nが3から6の整数であり；そしてpが0から3の整数である]で表わされる硫黄含有脂環式化合物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫黄含有脂環式化合物であって、一般式：



であり、

ここでGが5から12個の炭素原子を含有し、任意選択で少なくとも一つのハロゲンを含有する、価数nの飽和した単環式の脂肪族基であるか、または価数nの飽和した単環式のシリコン[RSiO-]_n[R₂SiO-]_p基であり、それぞれのRが独立して20個までの炭素原子の一価の炭化水素であり；下付文字aおよびbの各々が独立して整数であり、ここでaが2から6であり、そしてbが1もしくは2であり；nが3から6の整数であり；そしてpが0から3の整数である、
硫黄含有脂環式化合物。

10

【請求項 2】

Gがシクロペンタン、シクロヘキサンもしくはシクロヘプタン基であり、任意選択で少なくとも一つの塩素を含有している、請求項1に記載の硫黄含有脂環式化合物。

【請求項 3】

-S-S(=O)_b-R基がG基と比較して赤道面の位置にあるような異性体が混合物の少なくとも50重量パーセントを占めるような、請求項1に記載の硫黄含有脂環式化合物の立体化学の混合物。

【請求項 4】

それぞれのRが独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ベンジル、トリル、キシリルおよびメチルベンジルからなる群より選択される、請求項1に記載の硫黄含有脂環式化合物。

20

【請求項 5】

メタンチオスルホン酸 2-[4,6-ビス-(2-メタンスルホニルスルファニル-エチル)-2,4,6-トリメチル-[1,3,5,2,4,6]トリオキサトリシリナン-2-イル]-エチルエステル；ベンゼンチオスルホン酸 2-[4,6-ビス-(2-ベンゼンスルホニルスルファニル-エチル)-2,4,6-トリメチル-[1,3,5,2,4,6]トリオキサトリシリナン-2-イル]-エチルエステル、トルエンチオスルホン酸 2-[4,6-ビス-(2-トルエンスルホニルスルファニル-エチル)-2,4,6-トリメチル-[1,3,5,2,4,6]トリオキサトリシリナン-2-イル]-エチルエステル、トルエン-4-チオスルホン酸 S-{2-[ビス-2,4-(2-トルエン-4-スルホニルスルファニル-エチル)-シクロヘキシル]-エチル}エステル、エテンチオスルホン酸 S-{2-[ビス-2,4-(2-エテンスルホニルスルファニル-エチル)-シクロヘキシル]-エチル}エステル、シクロヘキサチオスルホン酸 S-{2-[ビス-2,4-(2-シクロヘキサンスルホニルスルファニル-エチル)-シクロヘキシル]-エチル}エステル、ベンゼンチオスルホン酸 S-{2-[ビス-2,4-(2-ベンゼンスルホニルスルファニル-エチル)-シクロヘキシル]-エチル}エステル、トルエン-4-チオスルホン酸 S-{2-[ビス-2,4-(2-トルエン-4-スルホニルスルファニル-エチル)-シクロヘキシル]-エチル}エステル、トルエン-4-チオスルホン酸 S-{2-[ビス-2,4-(2-トルエン-4-スルホニルスルファニル-エチル)-シクロヘキシル]-エチル}エステル、メタンチオスルホン酸 S-{2-[ビス-2,4-(2-メタンスルホニルスルファニル-エチル)-2,4-ジクロロシクロヘキシル]-エチル}エステル、メタンチオスルホン酸 S-{2-[ビス-2,4-(2-メタンスルホニルスルファニル-エチル)-シクロペンチル]-エチル}エステル、メタンチオスルホン酸 S-{2-[ビス-2,4-(2-メタンスルホニルスルファニル-エチル)-シクロドデシル]-エチル}エステル、トルエン-4-チオスルホン酸 S-{2-[ビス-2,4-(2-

30

40

50

トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロオクチル } - エチル] エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [トリス - 2 , 4 , 6 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロオクチル] - エチル } エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [テトラ - 3 , 5 , 7 , 9 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロデシル] - エチル } エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 3 - [ビス - 2 , 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - プロピル) - シクロヘキシル] - エチル } エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 4 - [ビス - 2 , 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - プチル } エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 6 - [ビス - 2 , 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - ヘキシル } エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2 , 4 - (2 - トルエン - 4 - スルフィニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル } エステル、メチルチオスルフィン酸 S - { 2 - [ビス - 2 , 4 - (2 - メチルスルフィニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル } エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2 , 4 - (2 - トルエン - 4 - スルフィニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル } エステル、80重量パーセントのトルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [シス , シス - ビス - 2 , 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル } エステルと少なくとも5重量パーセントのトルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [シス , トランス - ビス - 2 , 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル } エステルとからなる混合物、ならびに85重量パーセントのトルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [シス , シス - ビス - 2 , 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル } エステルと少なくとも5重量パーセントのトルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [トランス , シス - ビス - 2 , 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル } エステルとからなる混合物からなる群の少なくとも1種である、請求項1に記載の硫黄含有脂環式化合物。

【請求項6】

a) フリーラジカルの源の存在下において、ポリ - アルケニル置換シクロアルカンとチオ酸とを反応させてポリ - チオカルボキシラート置換アルキルシクロアルカンをもたらすステップ；

b) ポリチオカルボキシラート置換アルキルシクロアルカンと脱ブロック化剤とを反応させて遊離したポリ - メルカプタン - 官能性アルキルシクロアルカンを生成するステップ；

c) 遊離したポリ - メルカプタン - 官能性アルキルシクロアルカンとハロゲン化剤とを反応させポリスルフェニルハライド官能性アルキルシクロアルカンをもたらすステップ；ならびに

d) ポリスルフェニルハライド官能性アルキルシクロアルカンと式 $R - S(=O)_b \cdot M^+$ [式中、R は 20 個の炭素原子までの一価の炭化水素であり； M^+ はアルカリ金属カチオンであり；そして下付文字 b は 1 もしくは 2 である] のアルカリ金属塩とを反応させ、硫黄含有脂環式化合物を得るステップ

を含有する、請求項1に記載の硫黄含有脂環式化合物を調製するためのプロセス。

【請求項7】

i) 少なくとも一つの硫黄加硫可能エラストマー；

ii) 少なくとも一つの微粒子充填剤；および

iii) 架橋に効果的な量の、硫黄加硫可能エラストマー (i) の架橋剤としての、少なくとも一つの請求項1に記載の硫黄含有脂環式化合物

を含有する、充填剤入り硫黄加硫可能エラストマー組成物。

【請求項8】

硫黄加硫可能エラストマー (i) が、シス - 1 , 4 - ポリイソブレンゴム、エマルショ

ン重合調製スチレン/ブタジエンコポリマーゴム、有機溶液重合調製スチレン/ブタジエンゴム、3,4-ポリイソプレンゴム、イソプレン/ブタジエンゴム、スチレン/イソプレン/ブタジエンターポリマーゴム、シス-1,4-ポリブタジエンゴム、中程度のビニルポリブタジエンゴム、高ビニルのポリブタジエンゴム、スチレン/イソプレンコポリマー、エマルジョン重合調製のスチレン/ブタジエン/アクリロニトリルターポリマーゴム、ブタジエン/アクリロニトリルコポリマーゴム、20から28パーセントの結合スチレンというスチレン含量を持つエマルジョン重合調製スチレン/ブタジエン(ESBR)、ならびに30から45パーセントという結合スチレン含量を持つESBRからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項7に記載の充填剤入り硫黄加硫可能エラストマー組成物。

10

【請求項9】

微粒子充填剤(ii)がシランを担持する不活性の多孔性充填剤およびシランと反応性の充填剤からなる群より選択される少なくとも1種であり、ここで充填剤が、硫黄加硫可能エラストマー(i)と反応性である官能性を持つ少なくとも一つのシランと混合されている、請求項7に記載の充填剤入り硫黄加硫可能エラストマー組成物。

【請求項10】

不活性の多孔性充填剤がカーボンであり、シランと反応性である充填剤がシリカである、請求項9に記載の充填剤入り硫黄加硫可能エラストマー組成物。

【請求項11】

シランがシリル化コアポリスルフィドである、請求項9に記載の充填剤入り硫黄加硫可能エラストマー組成物。

20

【請求項12】

シランがシリル化コアポリスルフィドである、請求項10に記載の充填剤入り硫黄加硫可能エラストマー組成物。

【請求項13】

硫黄含有脂環式化合物(iii)中のGが、任意選択で少なくとも1個の塩素を含有しているシクロペンタン、シクロヘキサンもしくはシクロヘプタン基である、請求項7に記載の充填剤入り硫黄加硫可能エラストマー組成物。

【請求項14】

硫黄含有脂環式化合物(iii)が、-S-S(=O)_b-R基がG基と比較して赤道面の位置にあるような異性体が混合物の少なくとも50重量パーセントを占めるような立体化学の混合物である、請求項7に記載の充填剤入り硫黄加硫可能エラストマー組成物。

30

【請求項15】

硫黄含有脂環式化合物(iii)中のそれぞれのRが独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ベンジル、トリル、キシリルおよびメチルベンジルからなる群より選択される、請求項7に記載の充填剤入り硫黄加硫可能エラストマー組成物。

【請求項16】

硫黄含有脂環式化合物(iii)が、メタンチオスルホン酸2-[4,6-ビス-(2-メタンスルホニルスルファニル-エチル)-2,4,6-トリメチル-[1,3,5,2,4,6]トリオキサトリシリナン-2-イル]-エチルエステル;ベンゼンチオスルホン酸2-[4,6-ビス-(2-ベンゼンスルホニルスルファニル-エチル)-2,4,6-トリメチル-[1,3,5,2,4,6]トリオキサトリシリナン-2-イル]-エチルエステル、トルエンチオスルホン酸2-[4,6-ビス-(2-トルエンスルホニルスルファニル-エチル)-2,4,6-トリメチル-[1,3,5,2,4,6]トリオキサトリシリナン-2-イル]-エチルエステル、トルエン-4-チオスルホン酸S-{2-[ビス-2,4-(2-トルエン-4-スルホニルスルファニル-エチル)-シクロヘキシル]-エチル}エステル、エテンチオスルホン酸S-{2-[ビス-2,4-(2-エテンスルホニルスルファニル-エチル)-シクロヘキシル]-エチル}エステル、シクロヘキサチオスルホン酸S-{2-[ビス-2,4-(2-シクロヘキサニルホ

40

50

ニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エステル、ベンゼンチオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 - ベンゼンスルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エステル、メタンチオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 - メタンスルホニルスルファニル - エチル) - 2, 4 - ジクロロ - シクロヘキシル] - エチル} エステル、メタンチオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 - メタンスルホニルスルファニル - エチル) - シクロペンチル] - エチル} エステル、メタンチオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 - メタンスルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘプチル] - エチル} エステル、メタンチオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 - メタンスルホニルスルファニル - エチル) - シクロドデシル] - エチル} エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロオクチル] - エチル} エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [トリス - 2, 4, 6 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロオクチル] - エチル} エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [テトラ - 3, 5, 7, 9 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロドデシル] - エチル} エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 3 - [ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - プロピル) - シクロヘキシル] - エチル} エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 4 - [ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - ブチル} エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 6 - [ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - ヘキシル} エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルフィニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エステル、メチルチオスルフィン酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 - メチルスルフィニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルフィニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エステル、80重量パーセントのトルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [シス, シス - ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エステルと少なくとも5重量パーセントのトルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [シス, トランス - ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エステルとからなる混合物、ならびに85重量パーセントのトルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [シス, シス - ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エステルと少なくとも5重量パーセントのトルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [トランス, シス - ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エステルとからなる混合物からなる群の少なくとも1種である、請求項7に記載の充填剤入り硫黄加硫可能エラストマー組成物。

【請求項17】

請求項7に記載の組成物を硬化したもの。

【請求項18】

ウェザー・ストリップ、ホース、ベルト、シール、ガasketもしくは靴底として提供される、請求項17に記載の組成物を硬化したもの。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機硫黄化合物、その調製プロセス、有機硫黄化合物を架橋剤（加硫剤）と

10

20

30

40

50

して含有する充填剤入り硫黄加硫可能組成物、ならびにそのような組成物より製造されるタイヤ、タイヤトレッド、ウェザー・ストリップ、ホース、ベルト、シール、ガスケット、靴底などのような物品に関する。

【背景技術】

【0002】

元素の硫黄は、不飽和のジエン系エラストマー（ゴム）のための加硫剤として一般的に用いられる。硫黄によって形成される架橋は、エラストマーの加硫化物の熱安定性を高めるような、主として多硫化物の架橋である。

【0003】

ジエン系ゴムのための加硫剤として硫黄含有反応基を有する有機化合物を使用する事は知られている。これらの有機硫黄化合物は、架橋基へと化学結合する二つのみのジチオカルバマー基もしくはチオスルホナート基をしばしば含んでいる。そのような化合物によってもたらされる連携点の数の少なさはジエン系ゴムの不十分な架橋をもたらし、そして摩耗、静止摩擦および転がり抵抗の十分なバランスを示す加硫物を達成することに失敗する。例えば、二つより多くのジチオカルバマー基もしくはチオスルホナート基が架橋基へと化学結合されている場合、架橋基はエーテル架橋もしくはエステル架橋のような不安定な架橋をしばしば含むか、または架橋した（硬化した）エラストマーが機械的ストレスへと供された時に亀裂を増殖させ得るエネルギーを消散させるのに必要な柔軟性を欠く。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0004】

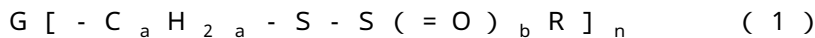
たとえば、ウェザー・ストリップ、ホース、ベルト、シール、ガスケット、靴底、タイヤおよびタイヤ構成部品のような硫黄加硫可能エラストマーによって製造される物品の、特に摩滅および磨損のような摩耗性状を向上させつつ、一方で硬度、40より上の温度でのより低いtanデルタ値および5度から-15の温度での上昇したtanデルタ値を維持するような、硫黄加硫可能エラストマー用の架橋剤を得る事が望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明によると、
一般式：

30



〔ここでGが5から12個の炭素原子を含有し、任意選択で少なくとも一つのハロゲンを含有する、価数nの飽和した単環式の脂肪族基であるか、または価数nの飽和した単環式のシリコン[RSiO-]_n[R₂SiO-]_p基でありそれぞれのRが独立して20個までの炭素原子の一価の炭化水素であり；下付文字aおよびbの各々が独立して整数であり、ここでaが2から6であり、そしてbが1もしくは2であり；nが3から6の整数であり；そしてpが0から3の整数である〕の硫黄含有脂環式化合物、およびその混合物が提供される。

【0006】

さらに本発明によると、上述の硫黄含有脂環式化合物は、

40

a) フリーラジカルの源の存在下において、ポリ-アルケニル置換シクロアルカンとチオ酸とを反応させてポリ-チオカルボキシラート置換アルキルシクロアルカンをもたらすステップ；

b) ポリチオカルボキシラート置換アルキルシクロアルカンと脱ブロック化剤とを反応させて遊離したポリ-メルカプタン-官能性アルキルシクロアルカンを生成するステップ；

c) 遊離したポリ-メルカプタン-官能性アルキルシクロアルカンとハロゲン化剤とを反応させポリスルフェニルハライド官能性シクロアルカンをもたらすステップ；ならびに

d) ポリスルフェニルハライド官能性アルキルシクロアルカンと式R-S(=O)_b-M⁺〔式中、Rは20個の炭素原子までの一価の炭化水素であり；M⁺はアルカリ金属カ

50

チオンであり；そして下付文字 b は 1 もしくは 2 である〕で表わされるアルカリ金属塩とを反応させ、硫黄含有脂環式化合物を得るステップを含有するプロセスによって調製される。

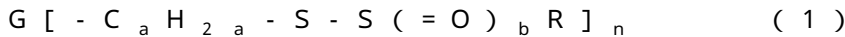
【0007】

本発明の他の実施態様によると、硬化性充填剤入りエラストマー組成物は、

(i) 少なくとも一つの硫黄加硫可能エラストマー；

(i i) 少なくとも一つの微粒子充填剤；および

(i i i) 架橋に効果的な量の、硫黄加硫可能エラストマー (i) の架橋剤としての、少なくとも一つの一般式：



の硫黄含有脂環式化合物を含有して提供され、

ここで G は、5 から 12 個の炭素原子を含有し、任意選択で少なくとも一つのハロゲンを含有する、価数 n の飽和した単環式の脂肪族基、または価数 n の飽和した単環式のシリコン [R S i O -]_n [R₂ S i O -]_p 基であり、ここでそれぞれの R は独立して 20 個までの炭素原子の一価の炭化水素であり；下付文字 a および b の各々は独立して整数であり、ここで a は 2 から 6 であり、そして b は 1 もしくは 2 であり；n は 3 から 6 の整数であり；そして、p は 0 から 3 の整数である。

10

【0008】

本発明のさらに他の態様によると、タイヤもしくはトレッドのようなタイヤの部品、ホース、ベルト、シール、ガasket などのような物品は、上述の硬化性充填剤入りエラストマー組成物の一定量を所望の物品の型へと入れ、そしてその後該組成物を硬化することによって製造される。

20

【0009】

ここでの明細書および請求項において、以下の術語および表現は示されるように理解されるべきである。

【0010】

術語「エラストマー」は「ゴム」と同義語であり、そしてそれゆえに入れ替え可能である。

【0011】

「カップリング剤」という表現は、加硫可能エラストマーとその充填剤との間の有効な化学的および/もしくは物理的結合を確立する事の出来る薬剤を意味する。有効なカップリング剤は、例えば、カップリング剤のケイ素原子と充填剤のヒドロキシル (O H) 表面基との間で表面 - O - S i 結合 (すなわちシリカの場合のように表面がシラノールを含むときにはシロキサン) を形成するもののような、充填剤との物理的および/もしくは化学的結合を可能にする官能基と、そして、例えば、加硫 (硬化) の結果としてエラストマーと物理的および/もしくは化学的に結合できる硫黄原子とを持つ。

30

【0012】

「充填剤」という表現は、エラストマーを伸長させるためかもしくはエラストマー架橋を強化させるためにエラストマーへと添加される物質を意味する。強化充填剤はそのモジュラスがエラストマー組成物の有機ポリマーよりも高い物質であり、そしてエラストマーに負荷がかかるときに有機ポリマーから応力を吸収可能である。充填剤は、線維、微粒子、およびシート状構造を含み、シリカート、シリカ、粘土、セラミクス、カーボンおよび珪藻土のような無機物質、ならびに有機ポリマーのような有機物質からなっており、充填剤は、それが混合される他の物質に対して本質的に不活性であってよく、もしくはそれは他の物質と反応性であってよい。

40

【0013】

「微粒子充填剤」という表現は微粒子または凝集体もしくは塊を形成する微粒子の群を意味する。ここで有用な微粒子充填剤は、それらが混合される例えばシランカップリング剤のようなカップリング剤に対して本質的に不活性であってよく、またはそれらはカップリング剤と反応性であってよい。

50

【 0 0 1 4 】

「担体」という術語は、そのフリー・フロー性と乾燥特性とを保ちつつ高い吸着もしくは吸着能を持ち、そして75パーセントの液体成分を保持できる多孔性ポリマーもしくは広い表面積の充填剤を意味する。ここでの有用な担体は、液体に対して本質的に不活性であり、そして硫黄加硫可能エラストマー組成物に対して添加されるとき、液体を放出もしくは脱着することができる。

【 0 0 1 5 】

実施例以外において、もしくは他に示されていなければ、物質の量、反応条件、時間、物質の定量化された性質などを表す、明細書および請求項に述べられるすべての数字は、すべての場合において単語「約」によって修飾されていると理解されるべきである。

10

【 0 0 1 6 】

ここで列挙される任意の数値範囲は、その範囲中のすべてのサブ範囲 (s u b - r a n g e) とそのような範囲もしくはサブ範囲のさまざまな終点の任意の組み合わせを含むことは理解されよう。

【 0 0 1 7 】

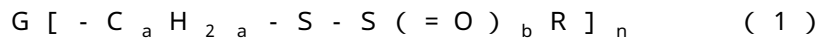
構造的、構成的ならびに/または機能的に関連した化合物、物質もしくは基質の群に属するとして、明細書に明確にもしくは暗に開示される、ならびに/または請求項に引用される任意の化合物、物質もしくは基質は、その群の個々の要素およびそれらのすべての組み合わせを含むことはまた理解されるべきである。

20

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 8 】

本発明の硫黄含有脂環式化合物は以下の一般式：



によって表わされ、

ここでGが5から12個の炭素原子を含有し、任意選択で少なくとも一つのハロゲンを含有する、価数nの飽和した単環式の脂肪族基であるか、または価数nの飽和した単環式のシリコン [R S i O -]_n [R₂ S i O -]_p 基でありそれぞれのRが独立して20個までの炭素原子の一価の炭化水素であり；下付文字aおよびbの各々が独立して整数であり、ここでaが2から6であり、そしてbが1もしくは2であり；nが3から6の整数であり；そしてpが0から3の整数である。

30

【 0 0 1 9 】

「一価の炭化水素基」という表現はそこから一つの水素原子が取り除かれた任意の炭化水素基を意味し、アルキル、アルケニル、アルキニル、環状アルキル、環状アルケニル、環状アルキニル、アリール、アラルキルおよびアレニルを含む。

【 0 0 2 0 】

術語「アルキル」は、任意の一価の、飽和した、直鎖の、分岐のもしくは環状の炭化水素基を意味し、術語「アルケニル」は、任意の一つもしくはそれ以上の炭素 - 炭素二重結合を含有する任意の一価の、直鎖の、分岐のもしくは環状の炭化水素基であって、ここで基の結合の位置が炭素 - 炭素二重結合においてもしくは基内のどこかのいずれでもあり得るものを意味し；術語「アルキニル」は、一つもしくはそれ以上の炭素 - 炭素三重結合を含有し、そして任意選択でひとつもしくはそれ以上の炭素 - 炭素二重結合を含有する、任意の一価の、直鎖の、分岐のもしくは環状の炭化水素基であって、ここで基の結合の位置が炭素 - 炭素三重結合において、炭素 - 炭素二重結合において、もしくは基内のどこかのいずれでもあり得るものを意味する。アルキルの例は、メチル、エチル、プロピルおよびイソブチルを含む。アルケニルの例は、ビニル、プロペニル、アリル、メタリル、エチリデニルノルボルナン、エチリデンノルボルニル、エチリデニルノボルネンおよびエチリデンノルボルネニルを含む。アルキニルの例はアセチレニル、プロパルギルおよびメチルアセチレニルを含む。

40

【 0 0 2 1 】

「環状アルキル」、「環状アルケニル」および「環状アルキニル」という表現は、二環

50

式構造、三環式構造およびより高次の環状構造、ならびにアルキル基、アルケニル基、および/もしくはアルケニル基でさらに置換された上述の環状構造を含む。代表的例は、ノルボルニル、ノルボルネニル、エチルノルボルニル、エチルノルボルネニル、シクロヘキシル、エチルシクロヘキシル、エチルシクロヘキセニル、シクロヘキシルシクロヘキシルおよびシクロドデカトリエニルを含む。

【0022】

術語「アリール」は任意の一価の芳香族炭化水素基を意味し；術語「アラルキル」は（ここで定義されるような）任意のアルキル基であってその中の一つもしくはそれ以上の水素原子が同種の、および/もしくは異なる（ここで定義されるような）同じ数のアリール基によって置換されるものを意味し；術語「アレニル」は（ここで定義されるような）任意のアリール基であって、その中の一つもしくはそれ以上の水素原子が同じ数の同種の、および/もしくは異なる（ここで定義されるような）アルキル基によって置換されるものを意味する。アリールの例はフェニルおよびナフタフェニルを含む。アラルキルの例はベンジルおよびフェネチルを含む。アレニルの例はトリルおよびキシリルを含む。

10

【0023】

本発明の硫黄含有脂環式化合物中の飽和した、単環式の脂肪族基 G の代表的でかつ非限定的な例は、三価の、四価のおよび五価のシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロデカンおよびシクロドデカンである。-C_aH_{2a}-S-S(=O)_bR 基の結合は、シクロアルキル環 G の周囲における、軸方向の、もしくは赤道面の立体化学的な構造のいずれでも起こることは理解されよう。ここでの硫黄含有脂環式化合物はまた、任意の一つの立体異性体における -C_aH_{2a}-S-S(=O)_bR 基の配置がすべて赤道面の位置であるか、軸方向の位置であるか、または赤道面の位置と軸方向の位置の両方であり得るような立体異性体の混合物を含む。ここでの立体異性体の混合物は、少なくとも 50 重量パーセントの、すべての -C_aH_{2a}-S-S(=O)_bR 基が脂環式の基 G と比較して赤道面の位置にあるような異性体を含むことが好ましく、そしてより好ましくは少なくとも 80 重量パーセントが、そしてもっとも好ましくは少なくとも 90 重量パーセントの前記立体異性体を含む。シクロアルキル環 G の周囲の立体化学は、ポリアルケニル置換シクロアルカン中間体もしくは反応物の調製において通常は決定される。例えば、シス、トランス、トランス-1, 5, 9-シクロドデカントリエンの熱転位からの 1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンの調製において、反応条件はシクロヘキシル環の周囲の立体化学に影響を与え得る。ポリアルケニル置換シクロアルカンの蒸留もしくは分離液体クロマトグラフィーのような他の分離方法もまた、所望の比率の立体化学的異性体を得るのに用いられ得る。

20

30

【0024】

本発明の硫黄含有脂環式化合物中の一価の炭化水素基 R の代表的でかつ非限定的な例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ベンジル、トリル、キシリル、メチルベンジルなどである。

【0025】

チオスルホナート基とシクロアルキル環との間の二価の架橋基、-C_aH_{2a}-、は直鎖でも分岐でもあり得る。-C_aH_{2a}-基はチオスルホナート基が末端部に存在する直鎖であることが好ましい。

40

【0026】

二価の架橋基の代表的でかつ非限定的な例は、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレンおよびヘキシレンである。好ましい架橋基はエチレンおよびプロピレンである。

【0027】

本発明の硫黄含有脂環式化合物の代表的でかつ非限定的な例は：メタンチオスルホン酸 2-[4, 6-ビス-(2-メタンスルホニルスルファニル-エチル)-2, 4, 6-トリメチル-[1, 3, 5, 2, 4, 6]トリオキサトリシリナン-2-イル]-エチルエステル；ベンゼンチオスルホン酸 2-[4, 6-ビス-(2-ベンゼンスルホニルスルフ

50

アニル - エチル) - 2, 4, 6 - トリメチル - [1, 3, 5, 2, 4, 6] トリオキサト
 リシリナン - 2 - イル] - エチルエステル、トルエンチオスルホン酸 2 - [4, 6 - ビス
 - (2 - トルエンスルホニルスルファニル - エチル) - 2, 4, 6 - トリメチル - [1,
 3, 5, 2, 4, 6] トリオキサトリシリナン - 2 - イル] - エチルエステル、トルエン
 - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスル
 ファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エステル、エテンチオスルホン酸 S -
 { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 - エテンスルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシ
 ル] - エチル} エステル、シクロヘキサチオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 -
 シクロヘキサスルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エ
 ステル、ベンゼンチオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 - ベンゼンスルホニル
 スルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エステル、トルエン - 4 - チオス
 ルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エ
 チル) - シクロヘキシル] - エチル} エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2
 - [ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘ
 キシル] - エチル} エステル、メタンチオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 -
 メタンスルホニルスルファニル - エチル) - 2, 4 - ジクロロ - シクロヘキシル] - エチ
 ル} エステル、メタンチオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 - メタンスルホニ
 ルスルファニル - エチル) - シクロペンチル] - エチル} エステル、メタンチオスルホン
 酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 - メタンスルホニルスルファニル - エチル) - シクロ
 ヘプチル] - エチル} エステル、メタンチオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2
 - メタンスルホニルスルファニル - エチル) - シクロドデシル] - エチル} エステル、トル
 エン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニ
 ルスルファニル - エチル) - シクロオクチル] - エチル} エステル、トルエン - 4 - チオ
 スルホン酸 S - { 2 - [トリス - 2, 4, 6 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファ
 ニル - エチル) - シクロオクチル] - エチル} エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸
 S - { 2 - [テトラ - 3, 5, 7, 9 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル -
 エチル) - シクロデシル] - エチル} エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 3
 - [ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - プロピル) - シクロ
 ヘキシル] - エチル} エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 4 - [ビス - 2,
 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - プチ
 ル} エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 6 - [ビス - 2, 4 - (2 - トルエ
 ン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - ヘキシル} エステル、
 トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルフ
 ィニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エステル、メチルチオスル
 フィン酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 - メチルスルフィニルスルファニル - エチル)
 - シクロヘキシル] - エチル} エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [ビ
 ス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルフィニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシ
 ル] - エチル} エステル、80重量パーセントのトルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2
 - [シス, シス - ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル)
) - シクロヘキシル] - エチル} エステルと少なくとも5重量パーセントのトルエン - 4
 - チオスルホン酸 S - { 2 - [シス, トランス - ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - ス
 ルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エステルとからなる混合
 物、85重量パーセントのトルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [シス, シス - ビス
 - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル]
 - エチル} エステルと少なくとも5重量パーセントのトルエン - 4 - チオスルホン酸 S -
 { 2 - [トランス, シス - ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル
 - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エステルとからなる混合物、ならびにそれらの
 混合物を含む。

【0028】

ここでの好ましい硫黄含有脂環式化合物は、メタンチオスルホン酸 S - { 2 - [ビス -

10

20

30

40

50

2, 4 - (2 - メタンスルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エステル、ベンゼンチオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 - ベンゼンスルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エステル、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エステル、80重量パーセントのトルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [シス, シス - ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エステルと少なくとも5重量パーセントのトルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [シス, トランス - ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エステルとからなる混合物、ならびに85重量パーセントのトルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [シス, シス - ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エステルと少なくとも5重量パーセントのトルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [トランス, シス - ビス - 2, 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル} エステルとからなる混合物を含む。

10

20

30

40

50

【0029】

本発明の硫黄含有脂環式化合物は、

e) フリーラジカルの源の存在下において、ポリ - アルケニル置換シクロアルカンとチオ酸とを反応させてポリ - チオカルボキシラート置換アルキルシクロアルカンをもたらすステップ；

f) ポリチオカルボキシラート置換アルキルシクロアルカンと脱ブロック化剤とを反応させて遊離したポリ -メルカプタン - 官能性アルキルシクロアルカンを生成するステップ；

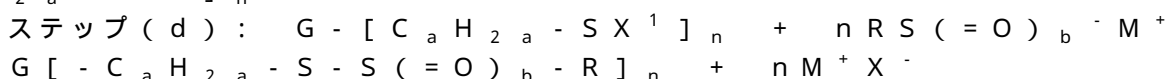
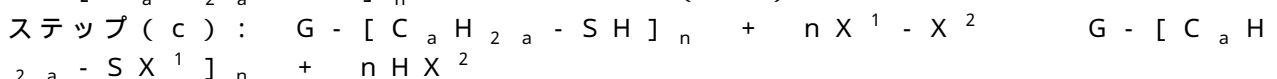
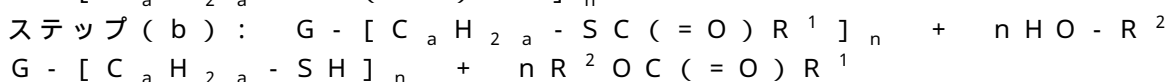
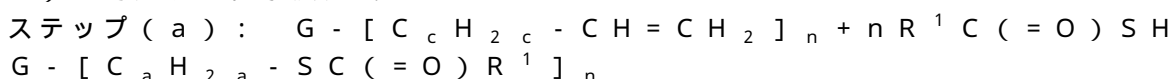
g) 遊離したポリ -メルカプタン - 官能性アルキルシクロアルカンとハロゲン化剤とを反応させポリスルフェニルハライド官能性アルキルシクロアルカンをもたらすステップ；ならびに

h) ポリスルフェニルハライド官能性アルキルシクロアルカンと式 $R - S(=O)_b^- M^+$ [式中、Rは20個の炭素原子までの一価の炭化水素であり； M^+ はアルカリ金属カチオンであり；そして下付文字bは1もしくは2である]で表わされるアルカリ金属塩とを反応させ、硫黄含有脂環式化合物を得るステップ

を含有するプロセスによって調製され得る。

【0030】

本発明の硫黄含有脂環式化合物を調製する上述のプロセスは、反応ステップ(a) ~ (d)に対応する化学反応式：



によって表わされ、

ここで、Gは5から12個の炭素原子を含有し、任意選択で少なくとも一つのハロゲンを含有する、価数nの飽和した単環式の脂肪族基、または価数nの飽和した単環式のシリコン $[RSiO -]_n [R_2SiO -]_p$ 基であり；それぞれのRが独立して20個までの炭素原子の一価の炭化水素であり；それぞれの R^1 が独立して20個までの炭素原子の一価の炭化水素であり；それぞれの R^2 が独立して20個までの炭素原子の一価の炭化水素または M^+ であり、ここで M^+ はアルカリ金属カチオンであり； X^1 の各々は独立して塩素、臭素もしくはヨウ素より選択されるハロゲン原子であり； X^2 の各々は独立してX

¹ およびスクシンイミド基より選択され；下付文字 a、b および c の各々は独立して整数であり、ここで a は 2 から 6 であり；b は 1 もしくは 2 であり；c は 0 から 4 であり；n は 3 から 6 の整数であり；そして p は 0 から 3 の整数である。

【0031】

硫黄含有脂環式化合物の異性体の混合物は、アルケニル基 $G[-C_cH_{2c}CH=CH_2]_n$ 〔式中、G、c および n は上に定義される〕の 3 から 5 個を含有する多価の脂環式化合物の立体化学により決定される。反応物の立体化学的構造は、ステップ (a) におけるチオカルボン酸基の添加反応によって変化しない。

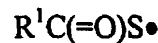
【0032】

本発明の硫黄含有脂環式化合物を製造するための好ましい開始物質であるトリビニルシクロヘキサンは、1, 5, 9-シクロドデカトリエンの熱分解によって生じる。ここでの参照によりそのすべての内容が組み込まれる、米国特許第 3, 011, 003 号および英国特許第 848, 637 号に開示されるように、高温における、任意選択で触媒の存在下での、1, 5, 9-シクロドデカトリエンの転換は、トリビニルシクロヘキサン化合物を生成する。

【0033】

チオカルボン酸が、3 から 5 個のアルケニル基を含有する多価の脂環式化合物と反応する、ステップ (a) の添加反応は、任意選択でフリーラジカル試薬の存在下において実行されても良い。好適なフリーラジカル試薬は、チオカルボン酸をチオカルボン酸ラジカル、すなわち

【化 1】



へと転換することができ、そして、酸素、ペルオキシド、ヒドロペルオキシドなどを含むがそれらには限定されない酸化剤と UV 照射とを含む。

【0034】

$G[-C_aH_{2a}-SC(=O)R^1]_n$ 中間体の調製において、0.95 から 3 モル当量の、好ましくは 1.0 から 1.25 モル当量の、そしてもっとも好ましくは化学量論的な量のチオカルボン酸が用いられる。

【0035】

ペルオキシドもしくはヒドロペルオキシドのフリーラジカル試薬の効果的な量は、3 から 5 個のアルケニル基を含有する脂環式化合物の重量に基づいて 0.01 から 2 の、そして好ましくは 0.1 から 0.5 の重量パーセントの範囲であり得る。酸素がフリーラジカルの生成源として用いられるとき、酸素の源は純粋な酸素ガス、空気または酸素と不活性ガスとの混合物であって良い。酸素と不活性ガスとの混合物は 3 から 15 重量パーセントの酸素と不活性ガスであるバランスとを含有しても良い。空気または酸素と不活性ガスとの混合物は、有機物質の存在下における純粋な酸素を取り扱う困難さから一般的に好ましくあり、そしてそれらのうちで、空気が好ましい。UV 照射の源は石英窓を備える水銀ランプであってよい。

【0036】

3 から 5 個のアルケニル基を含有する脂環式化合物の代表的でかつ非限定的な例は、1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサン、1, 2, 4-トリプロペニルシクロヘキサン、1, 3, 5-トリヘキセニルシクロヘキサン、1, 3, 5, 7-テトラビニルシクロオクタン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタビニルシクロデカン、ならびに少なくとも 80 重量パーセントのシス, シス, シス-1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンと少なくとも 5 重量パーセントのシス-トランス-シス-1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンとの混合物を含む。

【0037】

チオカルボン酸の代表的でかつ非限定的な例は、チオ酢酸、チオプロパン酸、チオブタ

10

20

30

40

50

ン酸、チオヘキサン酸などを含む。

【0038】

ペルオキシドおよびヒドロペルオキシドのフリーラジカル試薬の代表的でかつ非限定的な例は、ジ(2,4-ジクロロベンゾイル)ペルオキシド、tert-ブチルペルオキシピバル酸、ジラウロイルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサン酸、1,1-ジ(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ジ(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、tert-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサン酸、tert-ブチルペルオキシアセタート、tert-ブチルペルオキシベンゾアート、ジ-tert-アミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、tert-ブチルペルオキシアセタート、tert-ブチルペルオキシベンゾアート、ジ-tert-アミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、tert-ブチル-クミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、ジ-tert-ブチルペルオキシドなどを含む。

10

【0039】

ステップ(a)の添加反応は、室温以下、室温もしくは高温において、大気圧以下、大気圧もしくは大気圧以上において、そして、溶媒の非存在下もしくは存在下において実施できる。好適な温度は、0 から200 の、そして好ましくは40 から150 の範囲である。反応は通常終了まで実行された。これを達成するのに必要とされる時間は、採用される特定の反応条件ならびに触媒が使用されるかどうかによって依存する。5分から24時間の反応時間が通常好適である。好ましくは大気圧が用いられる。典型的な溶媒は、芳香族および脂肪族溶媒を含む炭化水素溶媒、そして塩素系溶媒を含む。

20

【0040】

ステップ(b)のエステル交換反応は、ステップ(a)から生じる $G[-C_aH_{2a}-SC(=O)R^1]_n$ 中間体とアルコールとを、任意選択でアルカリ触媒の存在下において接触させることによって影響を受ける。アルコールの量は化学量論的な量から大過剰まで変化し得る。典型的には1から20当量のアルコールがエステル交換に影響を与えるべく使用される。代替的に、アシル基はアルカリ金属ヒドロキシドの存在下における鹸化反応によって除去し得る。典型的な触媒は水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウム・メトキシド、ナトリウム・エトキシド、カリウム・メトキシド、カリウム・エトキシドなどを含む。

30

【0041】

ステップ(c)のハロゲン化反応は、ステップ(b)より生じるポリ-メルカプト-脂環式化合物 $G-[C_aH_{2a}-SH]_n$ と構造 X^1-X^2 のハロゲン含有酸化剤との反応によって影響を受け、ここでG、 X^1 、 X^2 およびnは上に定義される。ステップ(c)のハロゲン化反応は、室温以下、室温もしくは高温において、大気圧以下、大気圧もしくは大気圧以上において、そして、溶媒の非存在下もしくは存在下において実施できる。反応温度は-10 から200 の範囲で、そして好ましくは0 から50 の範囲であり得る。反応は通常終了まで実行された。反応時間は、採用される反応条件に依存する。5分から24時間の反応時間が通常好適である。ハロゲン化反応物の損失を防ぐために好ましくは大気圧が用いられる。典型的な溶媒は、芳香族および脂肪族溶媒を含む炭化水素溶媒、ならびにフッ素化溶媒および塩素系溶媒を含むハロゲン化溶媒を含む。四塩化炭素のようなペルハロゲン化溶媒は、ハロゲン化反応物と溶媒との反応を防ぐために好ましい。

40

【0042】

ステップ(d)で示される反応は、室温以下、室温もしくは高温において、大気圧以下、大気圧もしくは大気圧以上において、そして、溶媒の非存在下もしくは存在下において実施できる。好ましい温度は-15 から100 の範囲である。反応物のスラリーを維

50

持するために、溶媒の存在下で反応を実施する事もまた好ましい。芳香族もしくは脂肪族の溶媒のような非プロトン性の溶媒、塩素系溶媒、ならびにエーテル、ケトンおよびエステルのような酸素化溶媒は好ましい。

【0043】

本発明の硫黄含有脂環式化合物は、硫黄加硫可能エラストマー (i) の架橋剤として特に有用である。硫黄含有脂環式化合物は3から5個の反応性の $-S-S(=O)_b-R$ 基を持ち、それは硬化反応中に脱ブロック化し、反応性メルカプタンを生じるようなブロック化メルカプタンである。硫黄含有脂環式化合物はそれゆえ、ゴム分子に対して3から5個の連携点を持つ。いずれの理論によってもとられることはないが、6個よりも多いようなより多い数の連携点は、バルクのゴムにおいて、非常に密であり、そしてポリマー鎖もしくは充填剤に対して効率的に応力やエネルギーを伝達できない局在化した領域を生じると信じられている。この応力の伝達は脂環式環構造によって促進される。環は、環から外へ向かってそれらに向けさせている $-C_aH_{2a}S-S(=O)_b-R$ 基間の平均距離を制御する。その向きは反応基を異なるポリマー鎖へと結合させることができ、それにより架橋の効率を高める。さらに、脂環式の環は柔軟性があり、舟形配座、椅子型配座およびねじれ型配座の間を交互に移行できる。高い応力のもとでは、環はエネルギーを吸収する経路を提供するような配座へと変化できる。この性質が無いと、エネルギーは結合の切断へと進み、硬化したゴム組成物における貧弱な摩耗および疲労性能を生じる。直鎖および分岐のアルキル基は、 $-C_aH_{2a}S-S(=O)_b-R$ 基の向きにおいてはそれほど効果的でない。芳香族環は平坦でかつ硬く、そしてそれゆえにそれらの配座の変化を実行できない。特に環が1, 2, 4-置換シクロヘキシル基であるとき、脂環式環に関して好ましい配座は、すべてのシス構造である。配座がすべての軸方向の位置へと変化するとき、1, 3-立体相互作用が起こるために、平衡状態の $-C_aH_{2a}S-S(=O)_b-R$ 基は主として赤道面の位置にある。すべてのシス構造は $-C_aH_{2a}S-S(=O)_b-R$ 基をそれぞれお互いに離すように配向し、 $-C_aH_{2a}S-S(=O)_b-R$ 基の間の平均距離を最大化する。

【0044】

ここでの硬化性充填剤入りエラストマー組成物中の硫黄加硫可能エラストマー (i) の濃度は、組成物の全重量の、10から99の、好ましくは50から95の、そしてより好ましくは60から85重量パーセントの範囲であって良い。

【0045】

本発明の硬化性充填剤入りエラストマー組成物中の微粒子充填剤 (ii) の濃度は、組成物の全重量の、0.5から90の、好ましくは5から60の、そしてより好ましくは10から50重量パーセントの範囲であって良い。

【0046】

充填剤入り硫黄加硫可能エラストマー組成物中の本発明の架橋性硫黄含有脂環式化合物 (iii) の濃度は、組成物の全重量の、0.05から30の、好ましくは0.5から10の、そしてより好ましくは2から5重量パーセントの範囲であって良い。

【0047】

充填剤は、液体の硫黄含有脂環式化合物の担体として利用する事が出来る。担体として使用する充填剤は硫黄含有脂環式化合物と非反応性であるべきである。そのような充填剤の非反応性の性質は、有機溶媒を用いることで硫黄含有脂環式化合物がそのもとの充填の50パーセントより多く充填剤から抽出されるような性能によって示される。抽出手順は、ここでの参照によりそのすべての内容をここに組み入れる米国特許第6,005,027号に記載される。充填剤および担体は、多孔性有機ポリマー、カーボンブラック、珪藻土およびシリカを含むがそれらには限定されない。

【0048】

本発明において有用な強化充填剤は、シランが充填剤の表面と反応性であるような充填剤を含む。そのような充填剤の代表例は、シリカ(焼成および/もしくは沈降)、チタン、アルミノシリケートおよびアルミナのようなシリカ充填剤、酸化金属、粘土、滑石など

10

20

30

40

50

を含むがそれらには限定されない。充填剤は水和物の形状で供給されても良い。微粒子の沈降シリカは、充填剤として特に有用であり、特にシリカが反応性の表面シラノールを有するときにそうである。

【0049】

充填剤の多孔性は例えば水銀多孔度測定という既知の方法によって測定できる。この方法によると、充填剤の孔は、揮発分を除去するための熱処理の後に水銀によって浸透される。試験条件は100mgのサンプルを使用し、大気圧から2000バールの圧力において105で2時間以上揮発物を除去するというものである。水銀多孔度測定は、Winslow, et al. in ASTM bulletin (ASTM公報), p. 39 (1959)に記載された方法に従って、またはDIN 66133に従って実行し得る。測定には、カルロ-エルバ多孔度計2000 (CARLO-ERBA Porosimeter 2000)を使用できる。ここでのシリカ充填剤の平均水銀多孔度比表面積は、100から300m²/gの範囲であるべきである。

10

【0050】

そのような水銀多孔度測定による、好ましいシリカ、アルミノもしくはアルミノシリカート充填剤の細孔径分布は、その細孔の5パーセント以下が10nm未満の直径を有し、その細孔の60から90パーセントが10から100nmの直径を有し、その細孔の10から30パーセントが100から1,000nmの直径を有し、そしてその細孔の5から20パーセントが1,000nmを超える直径を有するものであるとここでは考えられる。

20

【0051】

好適なシリカ充填剤は、例えば電子顕微鏡によって決定される10から50nmの範囲の平均粒径を持つものを含むが、より小さなものやより大きな粒径のものもまた有用である。ここでの使用に好適な様々な市販のシリカは、たとえば、PPG IndustriesからのHI-SIL 210および243などのようなもの；Rhone-PoulencからのZEOSIL 1165MPのようなもの；DegussaからのVN2およびVN3などのようなもの、ならびにHuberからのHUBERSIL 8745のようなものを含む。

【0052】

一実施態様において、一つもしくはそれ以上の充填剤はシランカップリング剤と組み合わせられる。充填剤は、シリカ、アルミナおよび/もしくはアルミノシリカートのようなシリカ充填剤とカーボンブラック強化顔料との混合物であってよい。このように充填剤成分は15から95重量パーセントのシリカ充填剤と、カーボンブラック、例えば80から150までの範囲のCTAB値を持つものであるバランスとの混合物であってよく、そして、実例としてここでの参照によりそのすべての内容をここに組み入れる米国特許出願公開2008/0161461および2008/0161477にその構造が開示されるような、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、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、S-チオオクタン酸、3-トリエトキシシリルプロピルエステル、およびシリル化コアポリスルフィドの一つもしくはそれ以上を含む、0.1から20重量パーセントのシランカップリング剤を含んでもよい。他の実施態様において、シリカ充填剤対カーボンブラックの重量比は少なくとも3対1、好ましくは少なくとも10対1、そしてより好ましくは少なくとも30対1である。

30

40

【0053】

充填剤混合物は、60から95重量パーセントまでのシリカ、アルミナおよび/またはアルミノシリカートと、これに対応する、40から5重量パーセントまでのカーボンブラックと、そして0.1から20重量パーセントまでのシランカップリング剤を含有してよく、そして各成分の混合物は合計で100パーセントまでという条件である。シリカ充填剤およびカーボンブラックは、加硫ゴムの製造の際、前もって混合しても一緒に混合してもよい。

50

【0054】

ここでの硫黄加硫可能エラストマー (i) は、共役ジエンホモポリマーおよびコポリマーならびに少なくとも一つの共役ジエンと芳香族ビニル化合物とのコポリマーを含む。ゴム組成物の調製に好適な有機ポリマーは当分野に周知されており、「The Vanderbilt Rubber Handbook」、Ohm, R. F.、R. T. Vanderbilt Company, Inc. 1990年、および「Manual For The Rubber Industry」、Kempermann, T. および、Koch, S. Jr.、Bayer AG、Leverkusen、1993年を含む様々な教科書に記載される。

【0055】

本発明の一実施態様において、硫黄加硫可能エラストマーは溶液重合スチレン-ブタジエンゴム (SSBR) であり、例えば、5から50パーセントの、より好ましくは9から36パーセントのスチレン含量を持つものである。本発明の他の実施態様において、硫黄加硫可能エラストマーはエマルジョン重合スチレン-ブタジエンゴム (ESBR)、天然ゴム (NR)、エチレン-プロピレンコポリマーおよびターポリマー (EP、EPDM)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR)、ポリブタジエン (BR) など、ならびにそれらの混合物からなる群より選択される。

【0056】

好適な共役ジエンエラストマーは、イソブレンおよび1,3-ブタジエンを含むがそれらに限定されず、好適なビニル芳香族エラストマーはスチレンおよびアルファメチルスチレンを含むがそれらに限定されない。有用なポリブタジエンは、典型的には約90重量パーセントの単位をシス-1,4-ブタジエンの形状で含有するものを含む。

【0057】

硫黄加硫可能エラストマー (i) は、例えば、シス-1,4-ポリイソブレンゴム (天然および/もしくは合成)、エマルジョン重合調製スチレン/ブタジエンコポリマーゴム、有機溶液重合調製スチレン/ブタジエンゴム、3,4-ポリイソブレンゴム、イソブレン/ブタジエンゴム、スチレン/イソブレン/ブタジエンターポリマーゴム、シス-1,4-ポリブタジエン、中程度のビニルポリブタジエンゴム (35-50パーセントのビニル)、高ビニルのポリブタジエンゴム (50-75パーセントのビニル)、スチレン/イソブレンコポリマー、エマルジョン重合調製のスチレン/ブタジエン/アクリロニトリルターポリマーゴムならびにブタジエン/アクリロニトリルコポリマーゴムの少なくとも一つより選択できる。ある用途においては、20から28パーセントの結合スチレンという比較的標準的なスチレン含量を持つエマルジョン重合調製スチレン/ブタジエン (ESBR)、または30から45パーセントという中程度から比較的高い結合スチレン含量を持つESBRを用いてもよい。

【0058】

ターポリマー中に2から40重量パーセント結合アクリロニトリルを含むエマルジョン重合調製スチレン/ブタジエン/アクリロニトリルターポリマーゴムもまた本発明における使用のためのジエン系ゴムとして考えられている。

【0059】

硬化した、すなわち、加硫したここでのエラストマー組成物は、満足できる高いモジュラス、例えば8MPaより大きい100パーセント伸びでのモジュラスと、高い引き裂き抵抗、例えば25Nより大きい引き裂き抵抗とを示すために十分な量の充填剤 (ii) を含む。本発明の一実施態様において、充填剤の合計重量は、100部当たり (phr) 5部という低いものから100部までであって良い。他の実施態様において、充填剤の合計重量は25から85phrであり、そして他の実施態様において少なくとも一つの沈降シリカが充填剤として利用される。シリカは、40から600 m^2/g の、好ましくは50から300 m^2/g の窒素ガスを用いて測定されたBET表面積を有することにより特徴づけられ得る。表面積を測定するBET法は、Journal of the American Chemical Society, Volume 60, page 304 (1

10

20

30

40

50

930)に記載されている。シリカは、100から350の、そして好ましくは150から300のジブチルフタレート(DBP)の吸収値を有することによっても特徴づけられる。さらにシリカ、ならびに前述のアルミナおよびアルミノシリケートは、100から220のCTAB表面積を有してよい。CTAB表面積は、約9のpHを持つセチルトリメチルアンモニウムブロミドによって測定される外部表面積である。この方法はASTM D3849に記載される。

【0060】

実際的に、硫化エラストマー物品は、硫黄加硫可能エラストマー(i)、充填剤(i i)および硫黄含有脂環式架橋剤(i i i)を段階的な様式によって熱機械的に混合して硬化性のエラストマーを提供し、その後物品を提供するために組成物を成型し、そして硬化することが続くことによって典型的には調製される。第一に、硫黄加硫可能エラストマーと、典型的に硫黄含有脂環式架橋剤、硫黄および硫黄加硫促進剤(集合的に、硬化剤)を除いた他の成分との上述の混合のために、エラストマーとエラストマー配合成分とは、適切なミキサー中における、少なくとも1回の、そしてしばしば(シリカ充填剤入り低い転がり抵抗のタイヤの場合)2回もしくはそれ以上の予備的な混合段階において混合される。そのような予備的混合は、非硬化発現混合(non-productive mixing)、または非硬化発現混合の工程もしくは段階と呼ばれる。そのような予備的混合は、140から200の、そしてある組成物では150から170の温度で通常は実施される。そのような予備的混合段階に続いて、しばしば硬化発現混合段階と呼ばれる最終混合段階において、硬化剤と、場合によると一つもしくはそれ以上の追加的な成分とが、しばしばスコーチ(scorching)と呼ばれる硫黄加硫可能ゴムの時期尚早の硬化を防ぐかまたは遅らせるために、例えば50から130の低い温度でゴム化合物または組成物と混合される。ゴム化合物もしくはゴム組成物とも呼ばれるゴム混合物は、しばしば中間的なミル混合のプロセスの後もしくはプロセスの途中で、前述の種々の混合工程の間に、例えば約50もしくはそれ以下の温度に典型的には冷却される。充填剤入り硬化性エラストマー組成物の成型および硬化が望まれる場合、所望の量の組成物が適切な形態の型へと導入され、そして130から200の温度において、ここでの硫黄含有脂環式架橋剤の硫黄含有基と組成物中に存在するであろう任意の他の遊離の硫黄源との反応を通じてゴムの加硫が達成される。

【0061】

熱機械的混合は、それによって、ゴムミキサー中の高いせん断条件下で、高いせん断のミキサー中のゴム化合物の混合、又はゴム化合物それ自身およびゴム配合成分の混合の結果として起こるせん断力および付随する摩擦で温度が自発的に上昇し、すなわちそれが加熱する現象を指す。いくつかの化学反応は混合および硬化プロセスの様々な工程で起こるだろう。

【0062】

例えば、S₈のようなものであるがそれには限定しない元素硫黄の形状のような一つもしくはそれ以上の他の硫黄源も利用可能である。硫黄の供与体は、140から190の範囲の温度において遊離のもしくは元素の硫黄を遊離させる硫黄含有化合物であるここでは考えられる。そのような硫黄供与体は、少なくともそのポリスルフィド架橋基に2つの結合した硫黄原子を有するポリスルフィド加硫促進剤およびオルガノシランポリスルフィドを含む。ここでの硬化性組成物中の遊離の硫黄源の量は、硫黄含有脂環式架橋剤の添加と比較的独立した選択事項として、調節もしくは調製することが出来る。

【0063】

本発明の一実施態様において、ゴム組成物は、ゴムの100重量部の共役ジエンホモポリマーおよびコポリマー、ならびに少なくとも一つの共役ジエンおよび芳香族ビニル化合物のコポリマーから選択される少なくとも一つの硫黄加硫可能ゴムと、5から100 phr、そして好ましくは25から80 phrの、少なくとも一つの充填剤と、5 phrまでの硬化剤と、ならびに0.05から25 phrの少なくとも一つの架橋剤としての本発明の硫黄含有脂環式化合物とを含有できる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

他の実施態様において、充填剤組成物は、充填剤組成物の全重量に基づいて1から85重量パーセントのカーボンブラックと、ゴム組成物の全重量に基づいて0.5から10重量部の架橋剤としての少なくとも一つの本発明の硫黄含有脂環式化合物とを含有できる。

【 0 0 6 5 】

ゴム組成物は、もし必要ならば120 から200 の温度までの2から20分間の第一の熱機械的混合段階において、ゴム、充填剤およびシランカップリング剤、またはゴムならびにシランカップリング剤の全部もしくは一部分によって予め処理された充填剤を最初に混合することによって調製できる。硫黄含有脂環式架橋剤および他の硬化剤がもし存在するならば、後に続く50 から100 の温度で1から30分間の熱機械的混合段階において添加できる。温度はその後、130 から200 まで上昇し、硬化は5から60分間で達成される。

10

【 0 0 6 6 】

本発明の他の実施態様において、プロセスはタイヤもしくは硫黄加硫可能ゴムと本発明によって調製されたゴム組成物からなるトレッドとの組立品を調製し、組立品を130 から200 の範囲の温度で加硫する追加のステップを含有してもよい。

【 0 0 6 7 】

例えば、シランカップリング剤のようなカップリング剤、活性化剤、遅延剤および促進剤を含む硫黄化合物のような硬化助剤、オイルのような加工助剤、可塑剤、粘着樹脂、シリカ、他の充填剤、顔料、脂肪酸、酸化亜鉛、ワックス、抗酸化剤およびオゾン劣化防止剤、素練り促進剤、例えばカーボンブラックのような強化物質などを含む他の任意選択の成分を、本発明のゴム組成物へと添加できる。そのような添加剤は意図する使用もしくは使用すると選択された硫黄加硫可能物質に基づいて選択され、そしてそのような選択は当業者の知識の範囲内であり、当業者に知られるそのような添加剤の必要とされる量においてである。

20

【 0 0 6 8 】

加硫は追加の硫黄加硫剤の存在下で実施されてもよい。好適な硫黄加硫剤の例は、例えば元素の硫黄（遊離の硫黄）もしくは例えばアミノジスルフィド、ポリマーポリジスルフィドもしくは硫黄オレフィン付加物のような硫黄供与加硫剤を含み、それらは典型的には最終の硬化発現のゴム組成物混合ステップにおいて添加される。0.4から3 phrの範囲の量で、またはある状況では8 phrまでの量で、一実施態様において1.5から2.5 phrの範囲の量で、そして他の実施態様において2から2.5 phrの範囲の量で、当分野において一般的な硫黄加硫剤が、硬化発現の混合段階において用いられるか、または添加される。

30

【 0 0 6 9 】

加硫促進剤、つまり追加の硫黄供与体、例えばベンゾチアゾール、アルキルチウラムジスルフィド、グアニジン誘導体、およびチオカルバマートもここで使用してよい。それらの促進剤の代表的な具体例は、メルカプトベンゾチアゾール、テトラメチルチウラムジスルフィド、ベンゾチアゾールジスルフィド、ジフェニルグアニジン、ジチオカルバミン酸亜鉛、アルキルフェノールジスルフィド、ブチルキサントゲン酸亜鉛、N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシジエチレンベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド、N,N-ジフェニルチオ尿素、ジチオカルバミルスルフェンアミド、N,N-ジイソプロピルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド、亜鉛-2-メルカプトールイミダゾール、ジチオビス(N-メチルピペラジン)、ジチオビス(N-ベータ-ヒドロキシエチルピペラジン)ならびにジチオビス(ジベンジルアミン)を含む。他の硫黄供与体は、例えばチウラムおよびモルホリン誘導体を含む。そのような供与体の代表的な具体例は、ジモルホリンジスルフィド、ジモルホリンテトラスルフィド、テトラメチルチウラムテトラスルフィド、ベンゾチアジル-2, N-ジチオモルホリド、チオプラスト、ジペンタメチレンチウラムヘキサスルフィドおよびジスルフィドカプロラクタムを含む。

40

50

【0070】

促進剤は、加硫に必要な時間および/または温度を制御し、そして硫化物の性能を改善するために使用される。一実施態様において、単一の促進剤システム、つまり一次促進剤を使用してよい。汎用的には、一次促進剤は、0.5から4、そして好ましくは0.8から1.5 phrの範囲の合計量で使用される。硫化物の性能を活性化しそして改善するために、一次促進剤と二次促進剤の組み合わせを使用でき、二次促進剤は、より少ない量（例えば0.05から約3 phr）で使用される。遅延作用の促進剤および加硫遅延剤も使用してよい。適切な促進剤の型は、アミン、ジスルフィド、グアニジン、チオウレア、チアゾール、チウラム、スルフェンアミド、ジチオカルバマート、およびキサントゲン酸塩を含む。一実施態様において、一次促進剤はスルフェンアミドである。二次促進剤が使用される場合、その二次促進剤はグアニジン化合物、ジチオカルバマート化合物またはチウラム化合物であってよい。

10

【0071】

粘着付与剤樹脂の典型的な量は、もし使用するなら、0.5から10 phr、そして好ましくは1から5 phrである。加工助剤の典型的な量は1から50 phrである。好適な加工助剤は、芳香族、ナフテン系および/もしくはパラフィン系の加工オイルを含む。酸化防止剤の典型的な量は1から5 phrである。代表的な抗酸化剤は、ジフェニル-p-フェニレンジアミン、ならびに、例えば「Vanderbilt Rubber Handbook」(1978), pages 344 - 346において同定される他のものを含む。オゾン劣化防止剤の典型的な量は1から5 phrである。例えばステアリン酸のような脂肪酸の典型的な量は、もし使用されるなら、0.5から3 phrまでである。酸化亜鉛の典型的な量は2から5 phrまでである。例えば微結晶ワックス(microcrystalline wax)のようなワックスの典型的な量は1から5 phrである。例えばペンタクロロチオフェノールおよびジベンズアミドジフェニルジスルフィドのような素練り促進剤の典型的な量は0.1から1 phrである。

20

【0072】

本発明のゴム組成物は、例えば、タイヤ、ウェザー・ストリップ、ホース、ベルト、シール、ガasket、靴底などの製造のような様々な目的に使用できる。本発明の一実施態様において、ここに記載されるゴム組成物はタイヤのトレッドの製造に特に有用であるが、タイヤの他のすべての部品にも同様に利用できる。タイヤは、当業者に周知の様々な任意の方法によって、組み立てられ、成形され、成型され、そして硬化される。

30

【0073】

提供される実施例は、ここでの硫黄含有脂環式化合物の合成および充填剤入り硫黄加硫可能エラストマー組成物への架橋剤としてのそれらの使用を例示する。

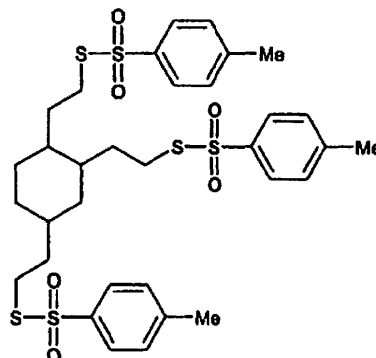
【実施例】

【0074】

実施例 1

この実施例は、その構造が：

【化 2】



40

50

であるトルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2 , 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル } エステルの調製を例示する。

【 0 0 7 5 】

チオ酢酸 (1 , 9 7 4 グラム、 2 5 . 9 モル) が 5 リットルの丸底フラスコへと充填された。フリットチューブを用いて空気がチオ酢酸へと泡立てながら入れられた。 1 , 2 , 4 - トリビニルシクロヘキサン (1 , 3 0 3 グラム、 8 . 0 モル) が添加漏斗を用いて 2 . 5 時間にわたって滴下された。発熱が観察された。温度はアイス罰を用いて 3 2 に維持された。 4 時間後、アイスバスは取り除かれ、反応混合物はさらなる 1 6 時間、反応混合物中に空気を泡立てながら通しつつ攪拌された。過剰のチオ酢酸は真空下でおおよそ 1 0 0 において液体を蒸発させることによって除去された。収量は定量でき、 3 , 1 3 7 グラムの産物を産生した。GC 分析により反応が完了した事を確かめた。

10

【 0 0 7 6 】

アシル基はエステル交換反応により除去された。S , S , S - [2 , 2 , 2 - (1 , 2 , 4 - シクロヘキサントリイル) トリエチル] トリチオアセタート中間体 (3 , 0 9 0 グラム、 7 . 9 モル) が 5 リットルの丸底フラスコへと充填された。エタノール (1 , 0 7 0 グラム、 2 3 . 3 モル) およびナトリウム・エトキシド (6 8 . 6 グラム) が攪拌しながら添加された。混合物は還流条件で 4 時間熱せられ、生成するエチルアセタートは大気圧において蒸留して除去された。追加の量のエタノール (6 7 2 グラム、 1 5 . 6 モル) が添加され、混合物は一晩還流された。エタノールとエチルアセタートは蒸留によって除去された。エタノールの添加とエタノールおよびエチルアセタートの除去とはさらに 2 回繰り返された。 1 , 2 , 4 - トリス (2 - メルカプトエチル) シクロヘキサン中間体 (1 , 8 8 4 グラム) は淡黄色の濁った液体であった。

20

【 0 0 7 7 】

メルカプタンの塩素化は塩素ガスを用いて実施された。 1 , 2 , 4 - トリス (2 - メルカプトエチル) シクロヘキサン (1 2 4 グラム、 0 . 4 7 モル) と四塩化炭素 (2 , 9 6 4 グラム) とが 5 リットルの丸底フラスコへと充填された。溶液はアイスバスを用いて冷却され、窒素ガスでパージされた。塩素ガス (1 0 0 グラム 1 . 4 1 モル) が溶液へと、 2 . 9 時間、フリットチューブを用いて泡立てながら入れられた。

30

【 0 0 7 8 】

乾燥ナトリウムトルエンスルフィナート (2 5 4 グラム、 1 . 4 2 モル) と四塩化炭素 (9 3 9 グラム) とのスラリーが、上で調製された塩素化硫黄含有中間体である 1 , 2 , 4 - トリス - (3 - クロロ - 3 - チア - プロピル) シクロヘキサンへと 3 0 分にわたって添加された。温度はアイスバスで 2 6 度未満に維持された。テトラヒドロフラン (2 7 1 グラム) は混合物へと添加され室温で一晩攪拌された。溶液はろ過され、四塩化炭素とテトラヒドロフランとは減圧下で除去された。低融点の固体であるトルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2 , 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル } エステルが定量出来る収量で産生された。

40

【 0 0 7 9 】

実施例 2

この実施例はトルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2 , 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル } エステルの調製を例示する。

【 0 0 8 0 】

1 , 2 , 4 - トリス - (2 - メルカプトエチル) シクロヘキサン (1 3 0 グラム、 0 . 4 8 モル) と四塩化炭素 (1 0 0 ミリリットル) とが、コンデンサ、機械的スターラーおよび窒素ガス注入口を備える 3 リットルの 3 口丸底フラスコ内にある、四塩化炭素 (1 リットル) 中の N - クロロスクシンイミド (2 1 3 グラム、 1 . 5 9 モル) のスラリーへゆっくりと 1 . 6 時間にわたって添加された。混合物は 2 7 未満の温度に維持された。 1

50

、2,4-トリス-(2-メルカプトエチル)シクロヘキサンは実施例1の手順によって調製された。添加の後、混合物は室温において2.5時間攪拌され、その後にスクシンイミドを除去するためにろ過された。スクシンイミドの固体は四塩化炭素(150ミリリットル)によって洗浄され、ろ過物は反応混合物へと添加された。反応混合物は、1.5時間にわたってゆっくりと、テトラヒドロフラン(700ミリリットル)中のナトリウムトルエン sulfinate(300グラム、1.7モル)のスラリーへと温度を25 未満に維持しつつ添加された。混合物は2.5時間攪拌され、Celiteを通じてろ過され、そして、ろ過物は60から70 の範囲に温度を維持しつつ、13.3 kPa(100 mmHg)から133.3 Pa(1 mmHg)未満へとゆっくりと真空を増加した真空下で蒸発された。粘性のオレンジ色の油(326グラム、93%収量)が得られた。¹H NMR(CDCl₃) : 7.80(d, J = 7.6 Hz, 6H); 7.36(d, J = 7.6 Hz, 6H); 2.8-3.1(m, 6H); 2.45(s, 9H); 0.4-1.9(m, 15H)

【0081】

実施例3

この実施例は、84.82重量パーセントのシス-トルエン-4-チオスルホン酸S-{2-[シス,シス-ビス-2,4-(2-トルエン-4-スルホニルスルファニル-エチル)-シクロヘキシル]-エチル}エステルを含有する異性体混合物の調製を例示する。

【0082】

1,2,4-トリビニルシクロヘキサンの立体化学異性体の混合物は分留によって調製された。蒸留ユニットは5リットル丸底フラスコ、316ステンレススチールPropac 0.16メッシュボールを支持するステンレススチールの平らなメッシュクリーンと0.16インチの定格サイズのパッキング物質とを備える細い銀色のカラム(51mmの内径、1470mmの高さ)、ならびに還流冷却器からなる。トリビニルシクロヘキサン(4,150グラム)および4-tert-ブチルカテコール(4.5グラム)がフラスコに充填された。圧は866.6パスカル(6.5トル)から973パスカル(7.3トル)の範囲内に減ぜられ、そして温度は90.0 から90.8 の範囲にされた。沸騰速度は秒当たり6滴に維持された。蒸留物は回収され、ガスクロマトグラフィーで分析された。ガスクロマトグラフィーカラムと条件は、DB-5カラム、30メートル長、0.32ミリメートル内径、0.25マイクロメートル(25ミクロン)フィルム、フレームイオン化検出器、413.7キロパスカル(60 psi)の空気、344.7キロパスカル(50 psi)のヘリウムおよび206.8キロパスカル(30 psi)の水素の圧であった。温度のプロファイルは、80 の開始温度で、分当たり10 の傾斜で250までで、250 で10分間保持され、分当たり10 の第二の傾斜で300まででそして、300 で5分間の最後の保持というものであった。混合物は低い沸点の異性体(84.2重量パーセント)、少し高い沸点の異性体(14.4重量パーセント)および2つの高い沸点の異性体(1.3重量パーセント)からなった。低い沸点の成分はシス,シス,シス-1,2,4-トリビニルシクロヘキサンであるとされた。他の3つの異性体はシスとトランスの両方の立体化学を含んでいた。

【0083】

84.2重量パーセントのシス,シス-1,2,4-トリビニルシクロヘキサン異性体を含有する1,2,4-トリビニルシクロヘキサンが、実施例1の手順によるシス-トルエン-4-チオスルホン酸S-{2-[シス,シス-ビス-2,4-(2-トルエン-4-スルホニルスルファニル-エチル)-シクロヘキシル]-エチル}エステルを84.2重量パーセント含有する異性体の混合物を調製するのに利用された。

【0084】

比較例1

この例は、その構造が：

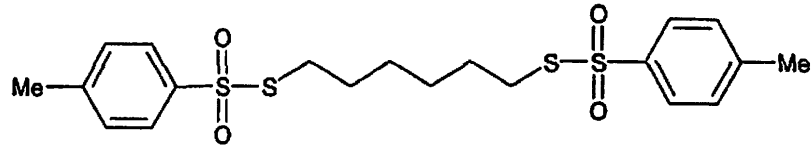
10

20

30

40

【化3】



である化合物、1-トルエン-4-チオスルホン酸S-(6-トルエン-4-スルホニル
スルファニル)ヘキシルエステルの調製を例示する。

10

【0085】

1,6-ジブromoヘキサン(39.6グラム、0.325モル)、ナトリウムチオトシ
ラート(77.9グラム、0.325モル、純度に基づく)およびアセトン(225ミリ
リットル)がコンデンサを備える丸底フラスコへと充填され、窒素下において一晩加熱さ
れた。溶液は冷され、溶媒はロータリーエバポレーターによって蒸発させられた。固体残
留物はクロロホルムと水とに分画された。底部の有機相はそのあとで水と飽和塩化ナトリ
ウム溶液によって洗浄された。無水の硫酸ナトリウムを乾燥させた後、クロロホルムが真
空下で蒸発させられ、おおよそ82グラムの粗生成物を得た。この物質はその後、210
ミリリットルのエタノールから再結晶化され、真空オープンにおいて、50℃で一晩乾燥
された。最終の産物は、71.0グラムもしくは95%の収量で、融点が86~88℃であ
った。プロトンNMR(CDC1₃) : 1.27(m, 4H)、1.57(m, 4H)
)、2.48(s, 6H、CH₃-Ar)、2.96(t, J=6Hz, 4H、CH₂-
S)、7.37(d, J=8Hz, 4H、Ar-H)、7.82(d, J=8Hz, 4
H、Ar'-H)。

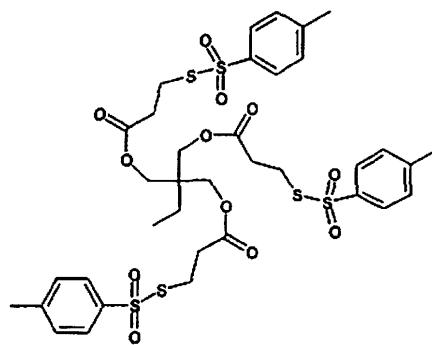
20

【0086】

比較例2

この例は、その構造が：

【化4】



30

である化合物、トリメチロールプロパントリス(3-p-トルエンチオスルホナートプロ
ピオナート)の調製を例示する。

40

【0087】

サーモカップル、機械的スターラーおよび滴下漏斗を備える500ミリリットルの3口
フラスコ中で、窒素ガス雰囲気において、N-クロロスクシイミド(13.3グラム、
0.099モル)が四塩化炭素(100ミリリットル)中にスラリーとされた。四塩化炭
素(20ミリリットル)中のトリメチロールプロパントリス-(3-メルカプトプロピオナ
ート)(12.0グラム、0.030モル)の溶液が、温度を25℃未満に維持しつつ1
1分間にわたって添加された。反応メディウムは室温において4時間攪拌され、その後
にそれはろ過された。ろ過物は45分にわたって、テトラヒドロフラン(50ミリリットル
)中のナトリウムトルエン sulfinate(17.7グラム、0.099モル)のスラリー

50

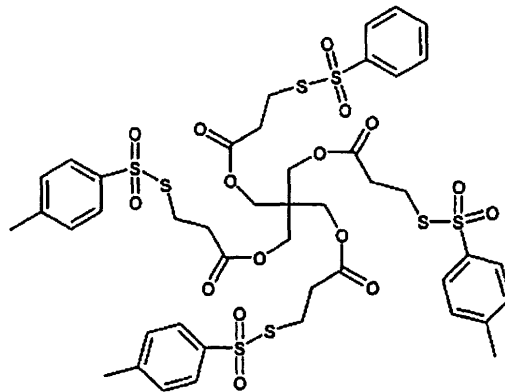
へと添加された。15時間の反応の後、混合物はCeliteを通じてろ過され、透明な黄色い溶液を提供した。溶液は濃縮され、そして液化され、18.0グラムの濃い淡黄色オイルを得た。 ^1H NMR (CDCl_3) : 7.81 (d、 $J = 7.9\text{ Hz}$ 、6H) ; 7.36 (d、 $J = 7.9\text{ Hz}$ 、6H) ; 3.98 (s、6H) ; 3.16 (t、 $J = 6.6\text{ Hz}$ 、6H) ; 2.75 (t、 $J = 6.6\text{ Hz}$ 、6H) ; 2.45 (s、9H) ; 1.41 (q、 $J = 7.5\text{ Hz}$ 、2H) ; 0.85 (t、 $J = 7.5\text{ Hz}$ 、3H)。 ^{13}C { ^1H } NMR (CDCl_3) : 170.7、145.2、141.4、130.0、127.1、68.0、40.7、4.0、29.6、22.8、21.7、7.3 ppm。

【0088】

比較例3

この例は、その構造が：

【化5】



である化合物、ペンタエリスリトールテトラキス(3-p-トルエンチオスルホナートプロピナート)の調製を例示する。

【0089】

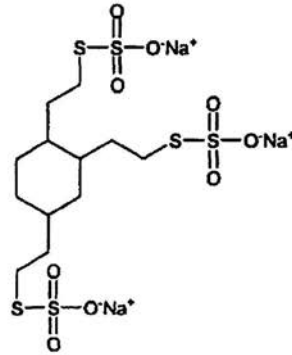
サーモカップル、機械的スターラーおよび滴下漏斗を備える500ミリリットルの3口フラスコ中で、窒素ガス雰囲気において、N-クロロスクシンイミド(18.0グラム、0.135モル)が四塩化炭素(130ミリリットル)中にスラリーとされた。四塩化炭素(30ミリリットル)およびクロロホルム(30ミリリットル)中のペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオナート)(15.0グラム、0.0307モル)の溶液が、温度を26℃未満に維持しつつ45分間にわたって添加された。生じた固体物質はろ過され、四塩化炭素(50ミリリットル)によって洗浄され洗浄物はろ過物と合わせられた。ろ過物は30分間にわたって、テトラヒドロフラン(80ミリリットル)中のナトリウムトルエンサルフィナート(24グラム、0.135モル)のスラリーへと添加された。2時間後、反応混合物はCeliteを通じてろ過され、透明な黄色い溶液を提供した。ろ過物は濃縮され、そして液化され、12.0グラムの濃い茶色のオイルを得た。 ^1H NMR (CDCl_3) : 7.82 (d、 $J = 7.9\text{ Hz}$ 、8H) ; 7.37 (d、 $J = 7.9\text{ Hz}$ 、8H) ; 4.08 (s、8H) ; 3.16 (t、 $J = 6.6\text{ Hz}$ 、8H) ; 2.78 (t、 $J = 6.6\text{ Hz}$ 、8H) ; 2.45 (s、12H)。 ^{13}C { ^1H } NMR (CDCl_3) : 170.5、145.2、141.4、130.1、127.1、68.0、44.3、33.9、30.4、25.6 ppm。

【0090】

実施例4

この実施例は、その構造が：

【化6】



10

である化合物、1,2,4-トリス(2-ナトリウムチオスルホナートエチル)シクロヘキサンの調製を例示する。

【0091】

無水臭化水素ガスは、7時間の間、ペンタン(100ミリリットル)中の1,2,4-トリビニルシクロヘキサン(10.0グラム、0.72モル)の溶液を通して泡立てられた。30分間、窒素ガスを通してフラスコが泡立てられ、その後に溶液が飽和重炭酸ナトリウム(200ミリリットル)および水によつて過物のpHが中性になるまで洗浄された。硫酸マグネシウムによって有機相が乾燥され、ろ過され、真空下で蒸発され、22.5グラムの、保持している間に暗くなるような少し黄色っぽい茶色のオイルを得た。¹H NMR(CDC1₃) : 3.3 - 3.6 (m, 6H); 0.6 - 2.2 (s, 15H)。

20

【0092】

粗生成物の1,2,4-トリス-(2-プロモエチル)シクロヘキサン(1.5グラム、0.037モル)がテトラヒドロフラン(20ミリリットル)および水(20ミリリットル)中のナトリウムチオサルファートペンタヒドラート(3.03グラム、0.0122モル)中に溶解された。二相系が形成し、その中にアセトン(10ミリリットル)とエタノール(5ミリリットル)が添加された。反応混合物は65で15分間加熱された。揮発物は減圧下で除去され、粘性の黄色い産物が得られた。¹H NMR(CDC1₃) : 2.8 - 3.2 (m, 6H); 0.6 - 2.0 (s, 15H)。

30

【0093】

比較例4~6ならびに実施例5および6

本発明の硫黄含有脂環式化合物の代表例を評価するために、見本の低転がり抵抗の乗用車タイヤトレッドの下記の表1に記載される配合物と混合手順が用いられた。混合は、103立方インチ(1690立方センチメートル)のチャンバ容量を持つ「B」BANBURY(登録商標)(Farrell Corp.)ミキサー内で以下のように行われた。ゴムの混合は2段階で実施された。ミキサーを80rpmで冷却水を71にしてミキサーの電源が入れられた。ゴムのポリマーがミキサーへと添加され、30秒間ラムダウン(ram down)混合された。シリカならびにシランカップリング剤、硬化剤およびオイルを除く表1のマスターバッチ中の他の成分がミキサーへと添加され、そして60秒間ラムダウン混合された。ミキサーの速度は35rpmへと減ぜられ、その後、マスターバッチのシランとオイルがミキサーへと添加され、そして60秒間ラムダウン混合された。ミキサー投入口はダストダウン(dust down)され、成分は温度が149に達するまでラムダウン混合された。成分はその後、さらなる3分30秒間混合された。ミキサーのスピードは152と157との間の温度を維持するように調節された。ゴムはダンプされ(ミキサーより取り出され)、シートが約85から88に設定されたロールミル上において形成され、そして、室温まで冷まされた。

40

【0094】

50

第二の段階において、マスターバッチはミキサーへと再充填された。ミキサーの速度は80rpmであり、冷却水は71に設定され、バッチ圧は6MPaに設定された。マスターバッチは30秒間ラムダウン混合され、マスターバッチの温度はその後149へと上げられ、ミキサーの速度は32rpmに減ぜられ、ゴムは3分20秒間、152と157の間の温度において混合された。混合の後、ゴムはミキサーよりダンプされ、硫黄含有脂環式化合物と硬化剤とが添加され、そして混合され、シートが約85から88に設定されたロールミル上において形成され、そして、室温まで冷まされた。

【0095】

ゴム組成物の測定および試験

ゴム組成物の特性評価のために用いられた測定および試験は以下に記載される。ゴム組成物は下に示すように硬化の前後で特性評価された。

【0096】

組成物のレオロジー特性は、Monsanto R-100 Oscillating Disk RheometerとMonsant M1400 Mooney Viscometerによって測定された。力学的性質を測定するための試料は、149で(90+1)分間硬化した6mmのプラークから切り出した。プラークの形状の硬化したゴム組成物の硬化と試験はASTM標準に従って実施された。さらに、微小ひずみ動的試験がRheometrics Dynamic Analyzer (ARES-Rheometrics Inc.)上で実施された。Payne効果ひずみ掃引(strain sweep)は、10Hzで60において、せん断ひずみ振幅が0.01%から約25%までの動的ひずみ振幅で実行された。動的パラメータ、 $G'_{initial}$ 、 G' 、 G''_{max} 、 $\tan \delta_{max}$ は、微小ひずみでゴム組成物の非線形応答から抽出した。幾つかの場合において、 $\tan \delta$ の定常値は35%のひずみ振幅(60で)において15分間の動的な振動の後に測定された。動的性質の温度依存性も、10Hzの周波数での微小ひずみ振幅(1または2%)で約-80から+80まで測定した。

【0097】

具体的な硬化手順および測定手順は以下のようであった：

硬化手順 / 測定	試験標準
ムーニー粘度およびスコーチ	ASTM D1646
振動円板レオメトリー	ASTM D2084
試験プラークの硬化	ASTM D3182
応力-歪み特性	ASTM D412
発熱性	ASTM D623

【0098】

結果は表2に示される。

【0099】

10

20

30

【表 1】

表 1 乗用車の夏用トレッド配合物の配合

マスターバッチ	比較例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
	p h r	p h r	p h r	p h r	p h r
スチレン-ブタジエンゴム	77	77	77	77	77
シス-ブチルゴム	23	23	23	23	23
シリカ	95	95	95	95	95
カーボンブラック	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
芳香油	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
ステアリン酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
6PPD	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
TMQ	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
シラン	8.075	8.075	8.075	8.075	8.075
マスターバッチ	252.1	252.1	252.1	252.1	252.1
硫黄	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
CBS	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
DPG	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
実施例 1 からの化合物		1.675		3.35	
実施例 4 からの化合物			1.325		2.65

10

20

【0100】

表 1 のトレッドの配合物の成分の市販物の供給源は以下のとおりである：スチレンブタジエンゴム：Lanxess からの Buna VSL 5025（非油展）；シリカ：Rhodia からの Zeosil 1165MP；カーボンブラック（N-330）；プロセスオイル：Sun Oil からの Sundex 8125；ZnO：Zinc Corp からの Kadox 720C；ステアリン酸：Witco、Crompton からの Indutrene R；6PPD：（Uniroyal からの Flexzone 7P）；TMQ：Crompton からの Naugard Q；ワックス：Uniroyal、Crompton からの Sunproof Improved；硫黄：Harwick からの Rubbermakers Sulfer 104；CBS：Uniroyal、Crompton からの Delac S；DPG：Uniroyal、Crompton からの DPG；シラン：Momentive Performance Materials からの Silquest A-1589 シラン。

30

40

【0101】

【表 2】

表 2 夏用の乗用車のトレッド配合の結果

ゴム組成物の性能	単位	比較例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
硬化、t 95	分	14.57	17.47	11.87	20.03	13.82
$M_H - M_L$		27.82	28.81	23.71	33.78	23.25
50%モジュラス	MPa	1.3	1.3	1.0	1.6	1.0
100%モジュラス	MPa	2.4	2.9	1.9	3.9	1.8
300%モジュラス	MPa	15.2	—	15.0	—	11.7
引っ張り	MPa	17.1	16.2	15.4	15.1	14.4
伸び	%	332	264	311	220	326
硬度RT	ショアA	61.0	58.9	52.5	62.9	53.2
リバウンドRT	%	38.6	41.8	41.7	40.0	40.9
リバウンド70℃	%	60.1	63.7	62.4	66.7	60.1
デルタリバウンド		21.5	21.9	20.7	26.7	19.2
引き裂き抵抗	N	34.6	38.4	32.4	36.7	32.2

10

20

【0102】

これらの実験結果は、本発明の硫黄含有脂環式化合物によって配合されたゴム組成物の、それらの添加物を欠いた同一のゴム組成物と比較して改善された性能を示す。例えば、3,3,5-トリトルエン-4-チオスルホン酸 S - { 2 - [ビス-2,4-(2-トルエン-4-スルホニルスルファニル-エチル)-シクロヘキシル]-エチル} エステル (実施例 5) を含有する化合物の引き裂き抵抗およびデルタリバウンドは、それらの添加物を含有しないゴム組成物 (比較例 5) に対してそれぞれ 7 パーセントおよび 24 パーセントの改善を示し、同様に、1,2,4-トリス(2-ナトリウムチオスルホナートエチル)シクロヘキサン添加物を含有するゴム組成物 (比較例 7) に対してそれぞれ 14 パーセントおよび 40 パーセントの改善を示す。

30

【0103】

比較例 5 ; 実施例 9 ~ 11

硫黄含有脂環式添加剤の量によるゴム組成物の性能への影響が評価された。実施例 5 の手順によってゴム組成物が調製され、硬化され、そして試験された。ゴム配合物は、添加されるトルエン-4-チオスルホン酸 S - { 2 - [ビス-2,4-(2-トルエン-4-スルホニルスルファニル-エチル)-シクロヘキシル]-エチル} エステルの量 (表 3 に示される) を除いて比較例 4 および実施例 5 のものと同一であった。

40

【0104】

この結果は、トルエン-4-チオスルホン酸 S - { 2 - [ビス-2,4-(2-トルエン-4-スルホニルスルファニル-エチル)-シクロヘキシル]-エチル} エステルの量が増加したのに伴って、300%モジュラスおよび引っ張りにおいて増加があったことを示す。

【0105】

【表 3】

表 3 夏用の乗用車のトレッドの配合物の配合および結果

	単位	比較例 5	実施例 9	実施例 10	実施例 11
実施例 1 からの添加物の量	p h r	0	1. 7 8	3. 5 6	5. 3 3
性能	単位				
比重	g / c m ³	1. 2 0 9	1. 2 0 9	1. 2 1 2	1. 2 1 2
50%モジュラス	M P a	1. 2 6	1. 3 9	1. 8 7	2. 1 5
100%モジュラス	M P a	2. 0 6	2. 2 3	3. 1 2	3. 6 4
300%モジュラス	M P a	8. 9 6	9. 1 0	12. 7 5	14. 2 5
引っ張り	M P a	13. 9 5	14. 6 3	14. 6 1	14. 9 1
伸び	%	4 4 9	4 5 8	3 6 3	3 4 0
シヨア A RT	シヨア A	70. 7	70. 7	78. 1	80. 3
シヨア A 70℃	シヨア A	67. 5	66. 5	74. 4	76. 0
リバウンド RT	%	24. 2	25. 2	25. 1	25. 1
リバウンド 70℃	%	42. 6	41. 2	42. 1	41. 9
Graves Tear (100 C)		36. 3	55. 4	50. 0	46. 0
疲労破損		23. 5 5	23. 2 5	5. 8	3. 7 5
E' 平均	M P a	8. 1	9. 7	10. 1	11. 7

10

20

30

【0106】

比較例 6 ~ 10 ; 実施例 12 および 13

天然ゴムを基にした配合でゴム組成物が調製された。これらの配合はトラックのタイヤのトレッドに使用されているゴム組成物の代表例である。混合、硬化および試験の手順は比較例 8 と同一であった。配合は表 4 に示され、結果は表 5 に提示される。

【0107】

【表 4】

表4 トラックNRトレッド配合物の配合

マスター バッチ	比較例6	実施例12	実施例13	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
	p h r	p h r	p h r	p h r	p h r	p h r	p h r
天然ゴム	100	100	100	100	100	100	100
カーボン ブラック	48.5	48.5	48.5	48.5	48.5	48.5	48.5
ミネラル オイル	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
ステアリン 酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
6PPD	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
DTPD	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ワックス	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
マスター バッチ	160.9	160.9	160.9	160.9	160.9	160.9	160.9
硫黄	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
TBBS	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
CTP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
実施例1 からの添 加物		1.69	3.37				
比較例3 からの添 加物				2.99	5.99		
比較例2 からの添 加物						3.84	4.61

10

20

30

【0108】

表4のトレッドの配合物の成分の市販物の供給源は以下のとおりである：天然ゴム：(SMR-L)；TBBS：UniroyalからのDelac NS；CTP：Lanxesからのカーボン処理無水フタル酸遅延剤；カーボンブラック(N-330)；酸化亜鉛：ZincCorpからのKadox720C；ステアリン酸：Witco、CromptonからのIndustreneR；6PPD：UniroyalからのFlexzone 7P；ワックス：Uniroyal、CromptonからのSunproof Improved；硫黄：HarwickからのRubbermakers Sulfur 104。

40

【0109】

【表 5】

表 5 トラック天然ゴムトレッド配合の結果

ゴム組成物性能	単位	比較例 6	実施例 1 2	実施例 1 3	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 1 0
硬化、 t 9 5	分	1 1 . 4	1 4 . 0 7	1 6 . 8 4	1 4 . 2 2	1 7 . 5 3	1 4 . 7 2	1 4 . 4 2
$M_H - M_L$		3 5 . 4 8	3 9 . 5 7	3 9 . 5 6	3 9 . 3 1	3 8 . 7 6	3 9 . 1 3	4 1 . 6 1
5 0 % モジ ュラス	MP a	1 . 3	1 . 6	1 . 8	1 . 7	1 . 8	1 . 9	2 . 1
1 0 0 % モ ジュラス	MP a	2 . 6 6	2 . 9 1	3 . 2 4	3 . 1 0	3 . 2 9	3 . 1 5	3 . 3 9
3 0 0 % モ ジュラス	MP a	1 4 . 6 3	1 4 . 5 1	1 4 . 6 8	1 4 . 4 2	1 4 . 4 7	1 3 . 6 8	1 4 . 2 2
引つ張り	MP a	3 1 . 1 3	2 9 . 9 1	3 0 . 2 9	2 9 . 7 6	2 5 . 8 8	2 7 . 6 9	2 8 . 6 7
伸び	%	5 2 4	5 1 1	5 2 1	5 2 8	4 6 6	5 1 2	5 1 4
硬度 RT	ショア A	6 3 . 0	6 8 . 1	7 0 . 6	6 9 . 5	7 1 . 5	7 2 . 8	7 4 . 3
リバウンド RT	%	5 2 . 9	5 3 . 1	4 6 . 6	4 3 . 3	5 0 . 5	5 2 . 8	5 0 . 6
リバウンド 7 0 °C	%	6 3 . 1	6 6 . 2	5 7 . 7	5 4 . 6	6 3 . 5	6 5 . 4	6 3 . 4
デルタリバ ウンド		1 3 . 1	1 1 . 3	9 . 8	1 1 . 1	1 1 . 3	7 . 9	7 . 3
引き裂き抵 抗	N	2 8 0 . 4	2 6 3 . 7	2 6 4 . 0	2 6 2 . 5	2 4 7 . 1	2 6 8 . 0	2 5 2 . 0

10

20

【 0 1 1 0 】

比較例 1 1 および 1 2、実施例 1 4

これらの実施例のゴム組成物は比較例 5 の手順に従って調製され、硬化され、そして試験された。天然ゴムの配合物は下の表 6 に示される。この例は、トルエン - 4 - チオスルホン酸 S - { 2 - [ビス - 2 , 4 - (2 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル - エチル) - シクロヘキシル] - エチル } エステルの天然ゴム組成物へ添加による効果を、1 - トルエン - 4 - チオスルホン酸 - S - (6 - トルエン - 4 - スルホニルスルファニル) ヘキシルエステルの天然ゴム組成物への添加による効果と比較して調べている。試験の結果は下の表 7 に提示される。

30

【 0 1 1 1 】

【表 6】

表 6 トラック天然ゴムトレッド配合物の配合

マスターバッチ	比較例 1 1	比較例 1 2	実施例 1 4
	p h r	p h r	p h r
天然ゴム	1 0 0	1 0 0	1 0 0
カーボンブラック	4 3 . 5	4 3 . 5	4 3 . 5
D P T D	1	1	1
ワックス	2 . 5	2 . 5	2 . 5
酸化亜鉛	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2
6 - P P D	1 . 5	1 . 5	1 . 5
T M Q	1	1	1
T B B S	1 . 1	1 . 1	1 . 1
硫黄	1 . 8	1 . 6	1 . 1
実施例 1 からの添加物			2 . 2 5
比較例 1 からの添加物		0 . 9 5	

40

50

【0112】

表6のトレッドの配合物の成分の市販物の供給源は以下のとおりである：天然ゴム：(SMR-L)；TBBS：UniroyalからのDelac NS；TMQ：CromptonからのNaugard Q；カーボンブラック(N-330)；酸化亜鉛：Zinc CorpからのKadox 720C；ステアリン酸：Witco、CromptonからのIndustrene R；6PPD：UniroyalからのFlexzone 7P；ワックス：Uniroyal、CromptonからのSunproof Improved；硫黄：HarwickからのRubbermakers Sulfer 104。

【0113】

試験結果は表7に提示される

【表7】

表7 トラック天然ゴムトレッドの配合の結果

ゴム組成物、性能	単位	比較例11	比較例12	実施例14
密度 RT	g/cm ³	1.09	1.09	1.09
硬度RT	ショアA	56.9	59.5	60.9
硬度70C	ショアA	51.6	55.3	54.6
引き裂き抵抗	MPa	20.9	23.3	21.7
伸び	%	559	562	571
100%モジュラス	MPa	1.57	1.86	1.72
300%モジュラス	MPa	8.87	10.16	9.02
破断エネルギー密度	J/cm ³	42.2	48.5	45.3
HSTE	MJ/cm ³	10.13	9.18	13.03
Graves Tear		60.02	60.52	73.2

【0114】

本発明の硫黄含有脂環式化合物、トルエン-4-チオスルホン酸S-{2-[ビス-2,4-(2-トルエン-4-スルホニルスルファニル-エチル)-シクロヘキシル]-エル}エステルを含有するゴム組成物は、添加物を含まないゴム組成物および二官能性の添加物、1-トルエン-4-チオスルホン酸S-(6-トルエン-4-スルホニルスルファニル)ヘキシルエステルを含むゴム組成物と比較された時、他の物理的性質を維持しつつ、引き裂き抵抗(Graves Tear)のためのASTM D1004標準テスト方法によって測定されるような22パーセントおよび21パーセントのGraves Tearの改善を示した。

【0115】

比較例13および14ならびに実施例15

表8のゴム化合物は、2600立方センチメートルのチャンバ容量を備える装備された「OOC」BANBURY(登録商標)ミキサー内で混合された。ゴムの混合は3段階で実施された。ミキサーを80rpmで冷却水を71にしてミキサーの電源が入れられた。ゴムのポリマーがミキサーへと添加され、30秒間ラムダウン混合された。充填剤とシランがミキサーへと添加され、30秒間ラムダウン混合された。表8のゴム化合物のオイルを除く他の成分がミキサーへと添加され60秒間ラムダウン混合された。ミキサーの速度は65rpmへと減ぜられ、そしてオイルがミキサーへと添加され60秒間ラムダウン混合された。ミキサーの投入口はダストダウンされ、成分は温度が150に達するまでラムダウン混合された。成分はさらに追加で3分30秒間混合された。ミキサーの速度は

温度を150 と155 の間に保つために調整された。ゴムはダンプされ（ミキサーから取り出され）、シートが約85 から90 に設定されたロールミル上において形成され、そして、室温まで冷まされた。

【0116】

第2の段階において、第1の段階のゴム化合物はミキサーへと再充填された。ミキサーの速度は80rpmであり、冷却水は71 に設定され、そしてラム圧は171.8kPa（25psi）に設定された。温度を150 に上昇させつつ第1の段階で調製されたゴム化合物が150秒間ラムダウン混合され、そしてその後ミキサーは50rpmまで減速された。150 と155 の間の温度でゴムが40秒間混合された。混合の後、ゴムはダンプされ（ミキサーから取り出され）、そしてシートが約85 から90 に設定されたロールミル上において形成された。ゴムは室温まで冷まされた。

10

【0117】

第3の段階において、ミキサーの速度は50rpmへと設定され、冷却水は71 に設定され、そしてラム圧は171.8kPa（25psi）に設定された。第2の段階のゴム化合物と硬化剤とが、最終混合物の温度を115 に上昇させつつ190秒間ラムダウン混合された。混合のあと、ゴムはダンプされ（ミキサーから取り出され）、シートが約85 から90 に設定されたロールミル上において形成され、そしてその後室温まで冷まされた。硬化の条件は160 で20分間であった。

【0118】

本発明の硫黄含有脂環式化合物の性能がトラックのトレッド組成物中で示された。ゴム配合は表8に示され、そして結果は表9に提示される。試験手順は以下のASTMおよびDIN法に記載される：

20

ムーニースコーチ	ASTM	D 1 6 4 6		
ムーニー粘度	ASTM	D 1 6 4 6		
レオメトリー（MDR2000）	DIN	5 3	2 5 9	
保存モジュラス、損失モジュラス				
引っ張りおよび伸び	DIN	5 3	5 0 4 - R 1	
ショアA硬度	DIN	5 3	5 0 5	
リバウンド	DIN	5 3	5 1 2	ASTM D 1 0 5
4				30
DIN 摩耗	DIN	5 3	5 1 6	

【0119】

【表8】

表8 トラックトレッド配合物の配合

成分	比較例13	比較例14	実施例15
	phr	phr	phr
天然ゴム	100	100	100
カーボンブラックN-220	43.5	43.5	43.5
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0
酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0
劣化防止剤	6.0	6.0	6.0
硫黄	1.8	1.8	1.8
TBBS	1.1	1.1	1.1
DBTCH		0.95	
実施例1からの架橋剤			2.78

40

【0120】

50

表 8 のトレッドの配合物の成分の市販物の供給源は以下のとおりである：天然ゴム：(SMR-L)；カーボンブラック(N-220)；ZnO：Zinc CorpからのKadox 720C；ステアリン酸：Witco、CromptonからのIndustrene R；TBBS：UniroyalからのDelac NS；DBTCH：LanxessからのVulcuren；硫黄：HarwickからのRubbermakers Sulfur 104。

【0121】

【表 9】

表 9 トラックトレッドの結果

ゴム組成物、性能	単位	比較例 1 3	比較例 1 4	実施例 1 5
比重	g/cm ³	1.09	1.09	1.09
100℃でのムーニー (ML1+4)	ムーニー単位	60	59.3	60.3
160℃でのMDR 2000				
時間(硬化状態) - 10	分	2.41	2.20	2.28
時間(硬化状態) - 90	分	5.92	6.05	7.6
ML	dNm	2.52	2.53	2.67
MHF	dNm	15.15	16.10	15.12
MHF-ML	dNm	12.63	13.57	12.45
50%モジュラス	MPa	0.96	1.10	1.07
300%モジュラス	MPa	8.87	10.16	9.02
引っ張り	MPa	20.9	23.3	21.7
伸び	%	559	562	517
ショアA RT	ショアA	56.9	59.5	60.9
弾力 RT	%	45.7	46.8	43.6
リバウンド 70C	%	56.9	57.9	52.4
破断エネルギー密度	J/cm ³	42.2	48.5	45.3
Gravesの100℃ の引き裂き抵抗	N/mm	60.02	60.52	73.20
Epl. 温度スweep 50/30N				
Tg (E'')	℃	-61.3	-61.2	61.2

10

20

30

【0122】

トラックトレッドは、硫黄含有脂環式化合物を持たない化合物およびDBTCHを含有する化合物と比較して、Graves引き裂き抵抗において、それぞれ22パーセントおよび21パーセントの増加を示す。Graves引き裂き抵抗は過酷な状況下の摩耗の改善の指標である。

40

【0123】

上述の実施例において言及されるゴム組成物は、トラックのトレッド組成物として記載されていたが、それらのゴム組成物は例示的にコンベヤのベルト用などを含む他の産業用ゴム製品においても好適であると予想できる。

【0124】

実施例 1 6

下の表 1 0 に記載されるような見本の靴底の配合物および混合手順が、本発明のチオカルバモイルジスルファニル官能性脂環式化合物の代表的な例を評価するのに用いられた。混合は、103立方インチ(1690立方センチメートル)のチャンバ容量を持つ「B」BANBURY(登録商標)(Farrell Corp.)ミキサー内で下のように行

50

われた。ゴムの混合は2段階で実施された。第1の段階は、硬化剤なしでマスターバッチを調製する。ミキサーは速度数字2で冷却水を最大限にして電源を入れられた。ゴムのポリマーはミキサーに添加され、30秒間ラムダウン混合された。シリカの半分がミキサーへと添加され、30秒間ラムダウン混合された。シリカの半分とオイルとがミキサーへと添加され、30秒間ラムダウン混合された。硬化剤を除くゴム化合物の残りすべての成分がミキサーへと添加され30秒間ラムダウン混合された。ミキサーはダストダウンされ、15秒間ラムダウン混合され、そしてミキサー速度が数字3まで増加され、さらに15秒間ラムダウン混合された。ゴムはダンプされ（ミキサーから取り出され）、シートが約49から55に設定されたロールミル上において形成され、そして、室温まで冷まされた。

10

【0125】

第2の段階において最終混合物が調製された。第1の段階において調製されたゴム化合物は約49から55のロールミル上に再び充填され、そして硬化剤のパッケージが添加された。硬化剤のパッケージが混合され、それぞれの側において6回切断された。シートは設定されたロールミル上で形成され、そして室温へと冷まされた。

【0126】

【表10】

表10 見本の靴底の配合物の配合

実施例16	
成分	phr
天然ゴム	20
ニトリルゴム	20
シスーブチルゴム	60
シリカ	42
ジエチレングリコール	2
BHT	1
酸化亜鉛	4.0
ステアリン酸	1
活性化剤	1.5
ディスペンサー	2.0
ホモジナイザー	2
ワックス	1.0
シラン	1.5
硫黄	2
MBTS	1.0
MBT	0.2
TMTM	0.15
実施例1からの架橋剤	2.5

20

30

40

【0127】

表8の靴底の配合物の成分の市販物の供給源は以下のとおりである：シス-ブタジエンゴム：Goodyear Corporationからのブタジエン1207；天然ゴム：(SMR-L)；ニトリルゴム：BayerからのPerbunan NT2445；シリカ：PPGからのHiSil233；Dow Corporationからのジエチレングリコール；BHT：Asia Pacificからのブチル化ヒドロキシルエン；ZnO：Zinc CorpからのKadox720C；ステアリン酸：Witco、CromptonからのIndustreneR；ワックス：Witco Corpora

50

tionからのSunolite 240；活性化剤：Rhein-ChemieからのRhenofit 2555；ディスペンサー：Rhein-ChemieからのAflux 12；ホモジナイザー：Rhein-ChemieからのPhenosin N260；硫黄：Rhein-ChemieからのRhenogran S-80；MBTS：FlexsysからのThiofide；MBT：FlexsysからのThiotax MBT；TMTM：Rhein-ChemieからのRhenogran TMTM；シラン：Momentive Performance MaterialsからのSilquest A-1289シラン。

【0128】

本発明の他の実施形態は、ここに開示された本明細書への理解もしくは本発明の実施から当業者には明白であろう。明細書および実施例は例示にすぎないと考えられるべきであり、そして本発明の真の範囲および精神は以下の請求項によって定義されるということが意図されている。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International application No PCT/US2009/062515
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08K3/00 C08K5/00 C08K5/37 C08L21/00		
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) C08K C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2008/161463 A1 (CRUSE RICHARD W [US] ET AL) 3 July 2008 (2008-07-03) cited in the application the whole document -----	1-18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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 26 January 2010		Date of mailing of the international search report 01/02/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Scheunemann, Sven

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2009/062515

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008161463 A1	03-07-2008	EP 2109640 A2	21-10-2009
		WO 2008085450 A2	17-07-2008

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 K 5/42 (2006.01)	C 0 8 K 5/42	
C 0 7 C 381/02 (2006.01)	C 0 7 C 381/02	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PE, 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

(72) 発明者 オブライエン, マイケル, ジョセフ
アメリカ合衆国ニューヨーク州 1 2 0 6 5, クリフトン・パーク, メープルリッジ・アベニュー・
2

(72) 発明者 ペリー, ロバート, ジェームス
アメリカ合衆国ニューヨーク州 1 2 3 0 9, ニスカユナ, グロウセスター・プレイス・9 7 5

(72) 発明者 クルーズ, リチャード, ダブリュー.
アメリカ合衆国ニューヨーク州 1 0 5 9 8, ヨークタウン・ハイツ, モントロス・ロード・1 7 1

(72) 発明者 ヨーク, ウィリアム, マイケル
アメリカ合衆国ノースカロライナ州 2 8 0 2 5, コンコード, フォクスウッド・ドライブ・7 2 5

(72) 発明者 レッカー, カーラ
ドイツ国 3 0 1 6 7 ハノーバー, ブルーメンハーゲンシュトラッセ・1 3

(72) 発明者 クラマー, トーマス
ドイツ国 3 1 8 3 2 シュプリングェ, ツム・ヨハニスブルーク・3 2

(72) 発明者 ヘルツォーク, カタリナ
ドイツ国 3 1 1 7 7 ハルスム, コッペルヴェーク・1 8

F ターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AA03 AB40 AB48 AC60
4J002 AC021 AC031 AC051 AC061 AC081 BN151 DA037 DJ017 EV236 FB097
FD017 FD146 GJ02 GM00 GM01