

法であって、式 I I

【化 2】



のハロシランを、式 I I I

【化 3】



10

の化合物とアルコール中で反応させ、前記式中、 R^1 、 R^2 およびRは、それぞれ請求項1に定義される通りであり、Halは、F、Cl、BrまたはIであり、かつMは、アルカリ金属であることを特徴とする製造方法。

【請求項 5】

請求項4に記載の式Iの尿素含有メルカプトシランの製造方法であって、前記反応を保護ガス雰囲気下で実施することを特徴とする製造方法。

【請求項 6】

請求項4または5に記載の式Iの尿素含有メルカプトシランの製造方法であって、前記反応を0 ~ 150 の間の温度で実施することを特徴とする製造方法。

20

【請求項 7】

請求項4から6までのいずれか1項に記載の式Iの尿素含有メルカプトシランの製造方法であって、使用されるアルコールがエタノールであることを特徴とする製造方法。

【請求項 8】

請求項4から7までのいずれか1項に記載の式Iの尿素含有メルカプトシランの製造方法であって、式I Iのハロシランを、式I V

【化 4】



30

のアミンの塩酸塩および式 V

【化 5】



のイソシアナトシランから、塩基の添加によって製造し、前記式中、Hal、 R^1 およびRは、それぞれ請求項4に定義される通りであることを特徴とする製造方法。

【請求項 9】

請求項8に記載の式Iの尿素含有メルカプトシランの製造方法であって、使用される塩基がNaOEtであることを特徴とする製造方法。

40

【請求項 10】

請求項4から7までのいずれか1項に記載の式Iの尿素含有メルカプトシランの製造方法であって、式I Iのハロシランを、式V I

【化 6】



のイソシアネートハロゲン化合物および式 V I I

50

【化7】



のアミノシランから製造し、前記式中、Ha1、RおよびR¹は、それぞれ請求項4に定義される通りであることを特徴とする製造方法。

【請求項11】

請求項4から10までのいずれか1項に記載の式Iの尿素含有メルカプトシランの製造方法であって、前記アルコールが留去されることを特徴とする製造方法。

【請求項12】

請求項11に記載の式Iの尿素含有メルカプトシランの製造方法であって、得られた生成物を乾燥させることを特徴とする製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

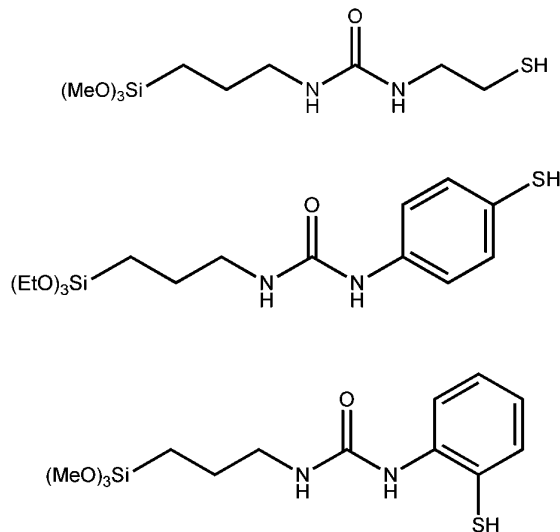
本発明は、尿素含有メルカプトシラン、その製造方法およびその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

CAS 1082204-82-7、CAS 1268617-33-9およびCAS 104261-54-3は、式

【化1】



の化合物を開示している。

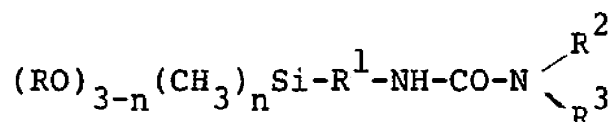
【0003】

更に、特許文献1(JP2008279736A)は、塗料用の尿素含有シランを開示している。

【0004】

特許文献2(DE3424534A1)は、式

【化2】



のN、N'-およびN、N'、N'-置換された尿素含有シランを開示している。

【 0 0 0 5 】

前記の製造は、アミノ化合物、ハロシランおよびアルカリ金属シアン酸塩を、非プロトン性極性有機溶剤、例えばDMFまたはDMSO中で反応させることによって行われる。

【 0 0 0 6 】

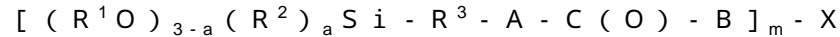
更に、特許文献3 (JP 2002311574) は、式



のシランを含む粉末塗料を開示している。

【 0 0 0 7 】

特許文献4 (WO 9955754 A1) は、式



のアルコキシシランを含む感光性樹脂組成物を開示している。

10

【 0 0 0 8 】

公知の尿素含有メルカプトシランの欠点は、不十分な加工特性と、低い網目構造密度と、不十分なウェットスキッド性能と、低い動剛性である。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 JP 2008279736 A

【 特許文献 2 】 DE 3424534 A1

【 特許文献 3 】 JP 2002311574

【 特許文献 4 】 WO 9955754 A1

20

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

本発明の課題は、ゴム混合物中で、先行技術から公知の尿素含有メルカプトシランと比較して改善された加工特性と、網目構造密度と、ウェットスキッド性能と、動剛性を有する尿素含有メルカプトシランを提供することである。

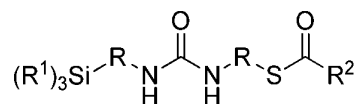
【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

本発明は、式 I

【 化 3 】

30



(I)

[式中、 R^1 は、同一または異なって、 $C_1 \sim C_{10}$ - アルコキシ基、好ましくはメトキシもしくはエトキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ - 環状ジアルコキシ基、フェノキシ基、 $C_4 \sim C_{10}$ - シクロアルコキシ基、 $C_6 \sim C_{20}$ - アリール基、好ましくはフェニル、 $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル基、好ましくはメチルもしくはエチル、 $C_2 \sim C_{20}$ - アルケニル基、 $C_7 \sim C_{20}$ - アラルキル基もしくはハロゲン、好ましくはClであり、 R^2 は、一価の $C_1 \sim C_{20}$ - 炭化水素基、好ましくは $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$ - アリール基、 $C_2 \sim C_{20}$ - アルケニル基もしくは $C_7 \sim C_{20}$ - アラルキル基であり、かつRは、同一または異なって、分枝鎖状もしくは非分枝鎖状の、飽和もしくは不飽和の、脂肪族の、芳香族の、もしくは脂肪族/芳香族の混合型の二価の $C_1 \sim C_{30}$ - 炭化水素基、好ましくは $C_1 \sim C_{20}$ - 炭化水素基、より好ましくは $C_1 \sim C_{10}$ - 炭化水素基、更により好ましくは $C_1 \sim C_7$ - 炭化水素基、特に好ましくは C_2 および C_3 - 炭化水素基であって、場合によりF -、Cl -、Br -、I -、-CNもしくはHS - によって置換された基である] の尿素含有メルカプトシランを提供する。

40

【 0 0 1 2 】

50

尿素含有メルカプトシランは、式 I の複数の尿素含有メルカプトシランの混合物であってよい。

【0013】

プロセス生成物は、式 I の尿素含有メルカプトシランのアルコキシシラン官能基の加水分解と縮合により形成するオリゴマーを含んでよい。

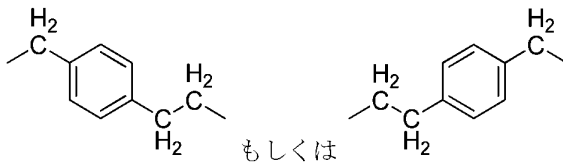
【0014】

式 I の尿素含有メルカプトシランは、担体に、例えばワックス、ポリマーまたはカーボンブラックに適用されてよい。式 I の尿素含有メルカプトシランは、シリカに適用されてよく、その場合に、結合は物理結合または化学結合であってよい。

【0015】

R は、好ましくは、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH(C_2H_5)-$ 、 $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、または

【化4】



であってよい。

【0016】

R^1 は、好ましくは、メトキシまたはエトキシであってよい。

【0017】

R^2 は、好ましくは、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $CH_2CH_2CH_3$ または $(CH_2)_6CH_3$ であってよい。

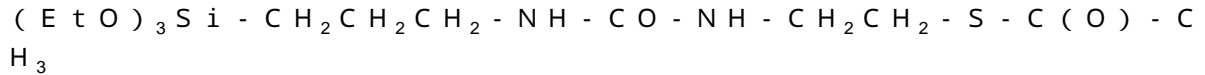
【0018】

式 I の尿素含有メルカプトシランは、好ましくは、
 $(CH_3CH_2O)_3Si-CH_2-NH-CO-NH-CH_2-S-C(O)-CH_3$ 、
 $(CH_3CH_2O)_3Si-CH_2CH_2-NH-CO-NH-CH_2-S-C(O)-CH_3$ 、
 $(CH_3CH_2O)_3Si-CH_2-NH-CO-NH-CH_2CH_2-S-C(O)-CH_3$ 、
 $(CH_3CH_2O)_3Si-CH_2CH_2-NH-CO-NH-CH_2CH_2-S-C(O)-CH_3$ 、
 $(CH_3CH_2O)_3Si-CH_2CH_2CH_2-NH-CO-NH-CH_2-S-C(O)-CH_3$ 、
 $(CH_3CH_2O)_3Si-CH_2CH_2CH_2-NH-CO-NH-CH_2CH_2-S-C(O)-CH_3$ 、
 $(CH_3CH_2O)_3Si-CH_2-NH-CO-NH-CH_2CH_2CH_2-S-C(O)-CH_3$ 、

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{S} - \text{C}(\text{O}) -$
 $(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{S} - \text{C}(\text{O}) -$
 $(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、
 であってよい。

【0019】

特に好ましい化合物は、式



H₃
の化合物である。

10

【0020】

本発明は、更に、式 I

【化5】



[式中、R¹、R²およびRは、それぞれ前記定義の通りである] の本発明による尿素含有メルカプトシランの製造方法であって、式 I I

20

【化6】



のハロシランを、式 I I I

【化7】



30

の化合物とアルコール中で反応させ、前記式 I I および I I I 中、R¹、R²およびRは、それぞれ前記定義の通りであり、Halは、F、Cl、BrまたはI、好ましくはClであり、かつMは、アルカリ金属、好ましくはKまたはNaであることを特徴とする製造方法を提供する。

【0021】

式 I I のハロシランは、好ましくは、

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ 、
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ 、
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ 、
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Cl}$ 、
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Cl}$ 、
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Cl}$ 、
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Cl}$ 、
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Cl}$ 、
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Cl}$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ 、

40

50

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Cl}$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Cl}$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Cl}$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Cl}$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Cl}$ 、または
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Cl}$

であってよい。

10

【0022】

式IIIの化合物は、好ましくは、

$\text{NaS} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH}_3$ 、
 $\text{NaS} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH}_2\text{CH}_3$ 、
 $\text{NaS} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、
 $\text{NaS} - \text{C}(\text{O}) - (\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、
 $\text{KS} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH}_3$ 、
 $\text{KS} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH}_2\text{CH}_3$ 、
 $\text{KS} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、または
 $\text{KS} - \text{C}(\text{O}) - (\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$

であってよい。

20

【0023】

本発明による方法においては、式IIのハロシランは、式IIIの化合物中に計量供給してよい。

【0024】

本発明による方法においては、式IIIの化合物は、好ましくは、式IIのハロシラン中に計量供給してよい。

【0025】

本発明による方法においては、式IIのハロシランは、式IIIの化合物に対して、0.85:1~1.15:1のモル比で、好ましくは0.90:1~1.10:1のモル比で、より好ましくは0.95:1~1.05:1のモル比で使用することができる。

30

【0026】

前記反応は、空気を排除して行うことができる。

【0027】

前記反応は、保護ガス雰囲気下で、例えばアルゴンまたは窒素下で、好ましくは窒素下で行うことができる。

【0028】

本発明の方法は、大気圧、高められた圧力または低減された圧力で行うことができる。好ましくは、本発明による方法は、標準圧力で行うことができる。

【0029】

高められた圧力は、1.1バール~100バールの、好ましくは1.5バール~50バールの、より好ましくは2バール~20バールの、非常に好ましくは2~10バールの圧力であってよい。

40

【0030】

低減された圧力は、1ミリバール~1000ミリバールの、好ましくは1ミリバール~500ミリバールの、より好ましくは1ミリバール~250ミリバールの、非常に好ましくは5ミリバール~100ミリバールの圧力であってよい。

【0031】

本発明による方法は、0 ~ 150 で、好ましくは20 ~ 100 で、より好ましく50 ~ 80 で行うことができる。特に好ましくは、本発明による方法は、前記アル

50

コールの沸点で行うことができる。

【0032】

本発明による方法で使用されるアルコールは、好ましくはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールまたはシクロヘキサノールであってよい。前記アルコールは、特に好ましくはエタノールであってよい。

【0033】

前記アルコールは、反応後に除去してよい、好ましくは留去してよい。

【0034】

該反応生成物は、引き続き乾燥させることができる。前記乾燥は、+20 ~ +100の、好ましくは+25 ~ +75の温度で行うことができる。前記乾燥は、1 ~ 50 10
0ミリバールの低減された圧力で行うことができる。

【0035】

本発明による方法によって得られる式 I

【化8】



の尿素含有メルカプトシランは、50%を上回る、好ましくは60%を上回る、非常に好ましくは70%を上回る収率で得ることができる。 20

【0036】

一実施形態においては、式 I I のハロシランは、式 I I I の化合物との反応の前に、式 I V

【化9】



のアミンの塩酸塩および式 V

【化10】



のイソシアナトシランから、塩基、好ましくはNaOEtの添加によって製造でき、前記式中、Hal、R¹およびRは、それぞれ前記定義の通りである。

【0037】

前記塩基は、pH 7 ~ 14に至るまで添加することができる。

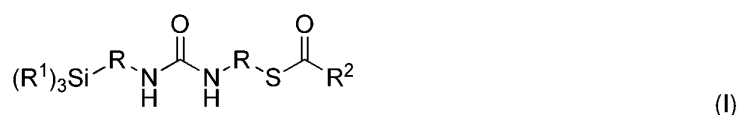
【0038】

本発明による方法においては、式 I V のアミンの塩酸塩は、式 V のイソシアナトシランに対して、0.85 : 1 ~ 1.15 : 1のモル比で、好ましくは0.90 : 1 ~ 1.10 : 1のモル比で、より好ましくは0.95 : 1 ~ 1.05 : 1のモル比で使用することができる。 40

【0039】

前記実施形態においては、式 I

【化11】



[式中、 R^1 、 R^2 および R は、それぞれ前記定義の通りである] の尿素含有メルカプトシランの製造のための本発明による方法は、式 I V

【化 1 2】



のアミンの塩酸塩を、アルコール中に溶解させ、そして塩基と反応させ、次いで式 V

【化 1 3】



のイソシアナトシランを添加し、次いで式 I I I

【化 1 4】



の化合物を添加し、該混合物を濾過し、そして溶剤を除去することを特徴とし、前記式 I V、V、I I I 中、 Hal 、 M 、 R^1 、 R^2 および R は、それぞれ前記定義の通りである。

【0040】

20

更なる一実施形態においては、式 I I のハロシランは、式 I I I の化合物との反応の前に、式 V I

【化 1 5】



のイソシアネートハロゲン化合物および式 V I I

【化 1 6】



のアミノシランから製造でき、前記式 V I、V I I 中、 Hal 、 R および R^1 は、それぞれ前記定義の通りである。前記反応は、溶剤中、好ましくはアルコール中、より好ましくはエタノール中で行うことができる。

【0041】

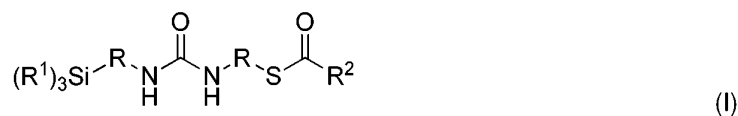
本発明による方法においては、式 V I のイソシアネートハロゲン化合物は、式 V I I のアミノシランに対して、0.85 : 1 ~ 1.15 : 1 のモル比で、好ましくは 0.90 : 1 ~ 1.10 : 1 のモル比で、より好ましくは 0.95 : 1 ~ 1.05 : 1 のモル比で使用することができる。

【0042】

40

前記実施形態においては、式 I

【化 1 7】



[式中、 R^1 、 R^2 および R は、それぞれ前記定義の通りである] の尿素含有メルカプトシランの製造のための本発明による方法は、式 V I

【化 1 8】



のイソシアネートハロゲン化合物および式 V I I

【化 1 9】



のアミノシランを、アルコール中で、好ましくはエタノール中で反応させ、次いで式 I I I

【化 2 0】



の化合物を添加し、その混合物を濾過し、そしてアルコールを除去し、前記式 V I、V I I、I I I 中、H a l、M、R、R¹および R²は、それぞれ前記定義の通りであることを特徴とする。

【0 0 4 3】

20

本発明による方法により製造される生成物は、25モル%未満の、好ましくは10モル%未満の、より好ましくは5モル%未満の、非常に好ましくは3モル%未満の式 I I のハロシランの残留含量を有してよい。

【0 0 4 4】

本発明による方法により製造される生成物中の、式 I I のハロシランの相対モル百分率は、¹H NMRにおいて、式 I の尿素含有メルカプトシランの S i - C H₂ - 基における水素原子に対する、式 I I のハロシランの - C H₂ C H₂ - C l 基中の水素原子の積分によって測定される。例えば式 I I の物質 (E t O)₃ S i - C H₂ C H₂ C H₂ - N H - C O - N H - C H₂ C H₂ - C l のためには、前記相対含量の測定のために、- C H₂ C H₂ - C l 基の水素原子 (δ = 3 . 1 7 p p m) の積分が使用される。

30

【0 0 4 5】

本発明による方法により製造される生成物は、25モル%未満の、好ましくは10モル%未満の、より好ましくは5モル%未満の、非常に好ましくは3モル%未満の式 I V のアミンの塩酸塩の残留含量を有してよい。

【0 0 4 6】

本発明による方法により製造される生成物中の、式 I V のアミンの塩酸塩の相対モル百分率は、¹³C NMRにおいて、式 I の尿素含有メルカプトシランの S i - C H₂ - 基における炭素原子に対する、式 I V のアミンの塩酸塩の - C H₂ - N H₂ · H C l 基中の炭素原子の積分によって測定される。

【0 0 4 7】

40

例えば式 I V の物質 H C l · H₂N - C H₂ - C H₂ - C l のためには、前記相対含量の測定のために、H C l · H₂N - C H₂ - C H₂ - C l 基の炭素原子 (δ = 4 1 . 2 5 p p m) または H C l · H₂N - C H₂ - C H₂ - C l 基の炭素原子 (δ = 4 0 . 7 9 p p m) の積分が使用される。

【0 0 4 8】

本発明による方法により製造される生成物は、10モル%未満の、好ましくは5モル%未満の、より好ましくは1モル%未満の、非常に好ましくは0.1モル%未満の式 V のイソシアナトシランの残留含量を有してよい。

【0 0 4 9】

本発明による方法により製造される生成物中の、式 V のイソシアナトシランの1モル%

50

を上回る範囲内の相対モル百分率は、 ^{13}C NMRにおいて、式Iの尿素含有メルカプトシランの $\text{Si}-\text{CH}_2$ -基における炭素原子に対する、式Vのイソシアナトシランの $-\text{NCO}$ 基中の炭素原子の積分によって測定される。

【0050】

例えば式Vの物質 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NCO}$ のためには、前記1モル%を上回る範囲内の相対含量の測定のために、 $-\text{NCO}$ 基の炭素原子 ($\delta = 122.22 \text{ ppm}$)の積分が使用される。

【0051】

本発明による方法により製造される生成物中の、式Vのイソシアナトシランの1モル%を下回る範囲内の相対モル百分率は、当業者に公知の定量的FT-IR分光分析法によって測定される。該方法は、好適な濃度の較正溶液(例えば C_2Cl_4 中)を使用することによって較正される。その測定のために、約1gのサンプルを25mlの丸口ボトル中に量り入れ、そして25gの C_2Cl_4 を添加する。前記サンプルを、攪拌機上で1~2時間にわたり攪拌する。その後、下方の液相を20mmのIRキュベット中に慎重に量り入れ、FT-IR分光分析法($4000 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 、分解能 2 cm^{-1})によって分析する。同じ条件下で、前記溶剤のスペクトルを減算のために記録する。例えば式Vの物質 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NCO}$ のためには、前記1モル%を下回る範囲内の相対含量の測定のために、 2270 cm^{-1} での $-\text{NCO}$ 基の原子価振動の波長が使用される。

10

【0052】

本発明による方法により製造される生成物は、25モル%未満の、好ましくは10モル%未満の、より好ましくは5モル%未満の、非常に好ましくは3モル%未満の式VIのイソシアネートハロゲン化合物の残留含量を有してよい。

20

【0053】

本発明による方法により製造される生成物中の、式VIのイソシアネートハロゲン化合物の相対モル百分率は、 ^{13}C NMRにおいて、式Iの尿素含有メルカプトシランの $\text{Si}-\text{CH}_2$ -基における炭素原子に対する、式VIのイソシアネートハロゲン化合物の $\text{OCN}-\text{CH}_2$ -基中の炭素原子の積分によって測定される。

【0054】

例えば式VIの物質 $\text{OCN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ のためには、前記相対含量の測定のために、 $\text{OCN}-\text{CH}_2$ -基の炭素原子 ($\delta = 124.33 \text{ ppm}$)の積分が使用される。

30

【0055】

本発明による方法により製造される生成物は、10モル%未満の、好ましくは5モル%未満の、より好ましくは1モル%未満の、非常に好ましくは0.1モル%未満の式VIIのアミノシランの残留含量を有してよい。

【0056】

本発明による方法により製造される生成物中の、式VIIのアミノシランの相対モル百分率は、 ^{13}C NMRにおいて、式Iの尿素含有メルカプトシランの $\text{Si}-\text{CH}_2$ -基における炭素原子に対する、式VIIのアミノシランの $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 基中の炭素原子の積分によって測定される。

40

【0057】

例えば式VIIの物質 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ のためには、前記相対含量の測定のために、 $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 基の炭素原子 ($\delta = 45.15 \text{ ppm}$)の積分が使用される。

【0058】

本発明による方法によって製造される式Iの尿素含有メルカプトシランは、当業者に公知の ^1H NMR法、 ^{13}C NMR法または ^{29}Si NMR法によって特性決定することができる。

【0059】

本発明による方法によって得られる生成物中の式Iの尿素含有メルカプトシランの、D

50

M S O - d⁶中またはC D C l₃中での可溶性成分は、内部標準、例えばトリフェニルホスフィンオキド(T P P O)をD M S O - d⁶中またはC D C l₃中に添加して、当業者に公知の¹H N M R法によって測定される。

【0060】

式Iの尿素含有メルカプトシランは、無機材料、例えばガラスビーズ、ガラス片、ガラス表面、ガラス繊維もしくは酸化物充填剤、好ましくはシリカ、例えば沈降シリカおよびフュームドシリカと、有機ポリマー、例えば熱硬化性ポリマー、熱可塑性ポリマーもしくはエラストマーとの間の接着促進剤として、または架橋剤として、および酸化物表面用の表面改質剤として使用できる。

【0061】

式Iの尿素含有メルカプトシランは、充填剤が加えられたゴム混合物中でカップリング試薬として使用してよく、例は、タイヤトレッド、工業用ゴム製品または履物のソールである。

【0062】

式Iの本発明による尿素含有メルカプトシランの利点は、ゴム混合物における、改善された加工特性、網目構造密度、ウェットスキッド性能および動剛性である。

【実施例】

【0063】

比較例1：(E t O)₃S i - C H₂C H₂C H₂ - N H - C O - N H - C H₂C H₂ - S H
の、(E t O)₃S i - C H₂C H₂C H₂ - N H - C O - N H - C H₂C H₂ - C lおよびN a S Hからの製造

N a S Hをエタノール中に溶かした溶液[H₂S (1 5 . 2 1 g、0 . 4 5 モル、1 . 0 7 当量)をナトリウムエトキシド溶液(N a (1 0 . 5 5 g、0 . 4 6 モル、1 . 1 0 当量)からE t O H (3 0 0 m L) 中で製造した)中に導入することによって製造した]に、5 2 での計量添加によって、エタノール(3 0 0 m l) 中の(E t O)₃S i - C H₂C H₂C H₂ - N H - C O - N H - C H₂C H₂ - C l (1 3 8 . 9 0 g、0 . 4 2 モル、1 . 0 0 当量)を添加し、そして該混合物を7 8 に加熱する。5時間の反応時間の後に、該混合物を室温に冷却し、そして該懸濁液を濾過する。濾液から溶剤を回転蒸発器で除去し、そして減圧下で乾燥させる。生成物の(E t O)₃S i - C H₂C H₂C H₂ - N H - C O - N H - C H₂C H₂ - S H (1 3 4 . 9 6 g、理論値の9 7 . 9 %) が白色の固体として得られる。

【0064】

¹H N M R (_{ppm}, 500 MHz, C D C l₃) : 0.64 (2H, t) , 1.23 (9H, t) , 1.36 (1H, br) , 1.61 (2H, m) , 2.67 (2H, t) , 3.17 (2H, m) , 3.37 (2H, m) , 3.81 (6H, q) , 4.74 (1H, br) , 4.94 (1H, br)

¹³C N M R (_{ppm}, 125 MHz, C D C l₃) : 7.8 (1C) , 18.3 (3C) , 23.8 (1C) , 25.6 (1C) , 43.0 (1C) , 43.5 (1C) , 58.4 (3C) , 158.9 (1C) 。

【0065】

実施例1：(E t O)₃S i - C H₂C H₂C H₂ - N H - C O - N H - C H₂C H₂ - S - C O - C H₃の、(E t O)₃S i - C H₂C H₂C H₂ - N H - C O - N H - C H₂C H₂ - C lおよびK S A cからの製造

(E t O)₃S i - C H₂C H₂C H₂ - N H - C O - N H - C H₂C H₂ - C l (8 1 . 5 2 g、0 . 2 5 モル、1 . 0 0 当量)を、攪拌機、還流冷却器および内部温度計を備える5 0 0 m l の三口フラスコ中でエタノール(8 5 m l) 中に初充填する。チオ酢酸カリウム(2 8 . 4 8 g、0 . 2 5 モル、1 . 0 0 当量)を添加し、そして該混合物を加熱還流する。3 . 5時間の反応時間の後に、該混合物を室温に冷却し、そして該懸濁液を濾過する。濾液から溶剤を回転蒸発器で除去し、そして減圧下で乾燥させる。生成物の(E t O)₃S i - C H₂C H₂C H₂ - N H - C O - N H - C H₂C H₂ - S - C H₃(8 1 . 6 4 g、理論値の8 9 %) が淡褐色の固体として得られる。

【0066】

10

20

30

40

50

^1H NMR (ppm , 500 MHz, CDCl_3) : 0.64 (2H, t), 1.24 (9H, t), 1.61 (2H, m), 2.35 (3H, s), 3.01 (2H, t), 3.16 (2H, t), 3.34 (2H, t), 3.82 (6H, q), 4.5-7.0 (2H, br)

^{13}C NMR (ppm , 125 MHz, CDCl_3) : 7.8 (1C), 18.3 (3C), 23.8 (1C), 29.9 (1C), 30.6 (1C), 40.0 (1C), 43.0 (1C), 58.4 (3C), 159.0 (1C), 195.8 (1C)。

【 0 0 6 7 】

実施例 2 : (E t O)₃ S i - C H₂ C H₂ C H₂ - N H - C O - N H - C H₂ C H₂ - S - C O - C H₃ の、 (E t O)₃ S i - C H₂ C H₂ C H₂ - N H₂、 O C N - C H₂ C H₂ - C l および K S A c からの製造

3 - アミノプロピルトリエトキシシラン (1 3 2 . 8 2 g、 0 . 6 0 モル、 1 . 0 0 当量) を、精密ガラス攪拌機、内部温度計、滴下漏斗および還流冷却器を備える三ツ口フラスコ中でエタノール (3 0 0 m l) 中に初充填し、そして - 7 8 に冷却する。2 - クロロエチルイソシアネート (6 3 . 3 4 g、 0 . 6 0 モル、 1 . 0 0 当量) を - 7 8 ~ - 6 8 で 1 . 7 5 時間以内で滴加し、次いで該混合物を 5 0 に加熱する。チオ酢酸カリウム (6 8 . 5 3 g、 0 . 6 0 モル、 1 . 0 0 当量) を 5 回に分けて添加し、そして該混合物を加熱還流する。2 . 2 5 時間の反応時間の後に、該混合物を室温に冷却し、そして該懸濁液を濾過する。濾液から溶剤を回転蒸発器で除去し、そして減圧下で乾燥させる。生成物の (E t O)₃ S i - C H₂ C H₂ C H₂ - N H - C O - N H - C H₂ C H₂ - S - C H₃ (2 1 3 . 9 1 g、理論値の 9 7 . 3 %) が蠟様の白色の固体として得られる。

【 0 0 6 8 】

^1H NMR (ppm , 500 MHz, CDCl_3) : 0.64 (2H, t), 1.22 (9H, t), 1.62 (2H, m), 2.35 (3H, s), 3.01 (2H, t), 3.16 (2H, t), 3.34 (2H, t), 3.82 (6H, q), 4.7-5.0 (2H, br)

^{13}C NMR (ppm , 125 MHz, CDCl_3) : 7.8 (1C), 18.3 (3C), 23.8 (1C), 29.9 (1C), 30.6 (1C), 40.1 (1C), 43.0 (1C), 58.4 (3C), 158.7 (1C), 195.9 (1C)。

【 0 0 6 9 】

実施例 3 : (E t O)₃ S i - C H₂ C H₂ C H₂ - N H - C O - N H - C H₂ C H₂ - S - C H₃ の、 (E t O)₃ S i - C H₂ C H₂ C H₂ - N C O、 H C l · H₂ N - C H₂ C H₂ - C l および K S A c からの製造

2 - クロロエチルアミン塩酸塩 (7 3 . 8 6 g、 0 . 7 0 モル、 1 . 0 0 当量) を、精密ガラス攪拌機、内部温度計、滴下漏斗および還流冷却器を備える 4 l の三ツ口フラスコ中でエタノール (2 . 0 l) 中に初充填し、そして - 7 8 に冷却し、そしてナトリウムエトキシド (2 2 6 . 8 3 g、 0 . 7 0 モル、 1 . 0 0 当量、エタノール中 2 1 %) を添加する。3 - イソシアナトプロピル (トリエトキシシラン) (1 7 3 . 1 5 g、 0 . 7 0 モル、 1 . 0 0 当量) を次いで - 7 8 ~ - 6 5 で 3 時間以内で滴加し、そして次いで該混合物を 5 0 に加熱する。チオ酢酸カリウム (7 9 . 9 5 g、 0 . 7 0 モル、 1 . 0 0 当量) を 5 回に分けて添加し、そして該混合物を加熱還流する。4 時間の反応時間の後に、該混合物を室温に冷却し、そして該懸濁液を濾過する。濾液から溶剤を回転蒸発器で除去し、そして減圧下で乾燥させる。生成物の (E t O)₃ S i - C H₂ C H₂ C H₂ - N H - C O - N H - C H₂ C H₂ - S - C H₂ C H₃ (2 8 8 . 0 2 g、定量的) が橙色の油状物として得られる。

【 0 0 7 0 】

実施例 4 : ゴム混合物

ゴム混合物のために使用される配合は、以下の第 1 表に具体的に示されている。この表中で、単位 p h r は、使用される原料ゴム 1 0 0 質量部に対しての質量部を意味する。本発明によるシランは、比較シランに対して等モル量で使用される。

【 0 0 7 1 】

第 1 表 :

【表 1】

物質	量 [phr]	量 [phr]
第 1 段階	比較例 1 を含む 参照ゴム混合物 I	本発明の実施例 2 を含む ゴム混合物 I I
NR TSR ^a	10	10
BR ^b	18	18
SSBR ^c	72	72
シリカ ^d	95	95
ZnO	2.5	2.5
ステアリン酸	2.5	2.5
TDAE オイル	50	50
オゾン劣化防止ワックス	2	2
6PPD ^e	2	2
比較例 1	12	-
実施例 2	-	14
第 2 段階		
バッチ 段階 2		
DPG ^f	2	2
CBS ^g	2	2
硫黄	2	2

10

20

【 0 0 7 2 】

使用した物質：

- ^a) NR TSR : SIR 20 SED, Aneka Bumi Pratama社製 (T S R = 技術的格付けゴム ; S I R = 標準インドネシアゴム)
- ^b) BR : ポリブタジエン, Europrene Neocis BR 40, Polimeri社製
- ^c) SSBR : Sprintan (登録商標) SLR-4601, Styron社製
- ^d) シリカ : ULTRASIL (登録商標) VN3 GR, Evonik Industries AG社製
- ^e) 6PPD : 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
- ^f) DPG : ジフェニルグアニジン
- ^g) CBS : 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。

30

【 0 0 7 3 】

前記混合物は、慣用の条件下で 2 段階においてゴム混合物製造用の研究室用ニーダー (容量 3 0 0 ミリリットル ~ 3 リットル) 中で、まずは第一の混合段階 (基礎混合段階) において、架橋系 (硫黄および加硫に影響する物質) 以外の全ての成分を 1 4 5 ~ 1 6 5 (1 5 2 ~ 1 5 7 の標的溫度) で 2 0 0 ~ 6 0 0 秒にわたり混合することによって製造した。第二段階 (調合段階) での加硫系の添加により、9 0 ~ 1 2 0 で 1 8 0 ~ 3 0 0 秒にわたり混合して最終混合物を製造する。

40

【 0 0 7 4 】

ゴム混合物およびそれらの加硫物の一般的製造方法は、「ゴム技術ハンドブック (Rubber Technology Handbook) 」, W. Hofmann, Hanser 出版 1994 に記載されている。

【 0 0 7 5 】

50

ゴム試験を、第2表に具体的に示される試験方法によって行う。

【0076】

第2表：

【表2】

物理的試験	規格／条件
ムービングダイレオメーター（ローターレス加硫計）	ISO 6502
最低トルク (dNm)	ASTM D5289-12
トルク差：最高トルク－最低トルク (dNm)	
23℃での反発弾性 (%)	DIN 53512
55℃での動的／機械的分析	ISO 4664-1
0.15%伸長時8%伸長時での動的貯蔵弾性率E' (MPa)	

10

【0077】

前記混合物を使用して、160 で圧力下で加硫することにより試験片を t_{95} (ISO 6502/ASTM D5289-12によりムービングダイレオメーターで測定) 後で作製した。第3表は、加硫物についてのゴムデータを報告している。

【0078】

第3表：

【表3】

物質	比較例1を含む参照ゴム混合物I	本発明の実施例2を含むゴム混合物II
原料混合物の結果：		
ムービングダイ法：第3段階後の最低トルク [dNm]	4.4	3.5
ムービングダイ法：トルク差：第3段階後の、最高トルク－最低トルク (dNm)	12	18
加硫物の結果：		
23℃での反発弾性 [%]	29	26
55℃での動的／機械的分析 0.15%伸長時のE' (MPa)	10.1	16.5
55℃での動的／機械的分析 8%伸長時のE' (MPa)	6.0	7.1
55℃での動的／機械的分析 8%伸長時のE'－0.15%伸長時のE' (MPa)	4.1	9.4

30

40

【0079】

50

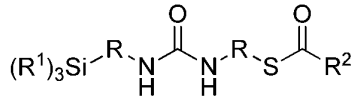
実施例 2 からの本発明による尿素含有メルカプトシランを含むゴム混合物 I I は、等モル使用で比較例 1 (尿素含有メルカプトシラン) を含む参照ゴム混合物 I と比較して、改善された加工特性 (3 番目の混合段階の後のより低い最低トルク)、高められた網目構造密度 (最高トルク - 最低トルクのより大きな差)、改善されたウェットスキッド性能 (23 での反発弾性) および高められた動剛性 (0.15% 伸長時の E'、8% 伸長時の E' および 8% 伸長時の E' - 0.15% 伸長時の E') を示している。

【0080】

[本発明の態様]

1. 式 I

【化 2 1】



(I)

[式中、R¹は、同一または異なって、C₁~C₁₀-アルコキシ基、C₂~C₁₀-環状ジアルコキシ基、フェノキシ基、C₄~C₁₀-シクロアルコキシ基、C₆~C₂₀-アリール基、C₁~C₁₀-アルキル基、C₂~C₂₀-アルケニル基、C₇~C₂₀-アラルキル基もしくはハロゲンであり、R²は、一価の C₁~C₂₀-炭化水素基であり、かつ R は、同一または異なって、分枝鎖状もしくは非分枝鎖状の、飽和もしくは不飽和の、脂肪族の、芳香族の、もしくは脂肪族/芳香族の混合型の二価の C₁~C₃₀-炭化水素基である]の尿素含有メルカプトシラン。

2. 式 I の尿素含有メルカプトシランが、

(CH₃CH₂O)₃Si-CH₂-NH-CO-NH-CH₂-S-C(O)-CH₃、

(CH₃CH₂O)₃Si-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂-S-C(O)-CH₃

、

(CH₃CH₂O)₃Si-CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-S-C(O)-CH₃

、

(CH₃CH₂O)₃Si-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-S-C(O)-CH₃、

(CH₃CH₂O)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂-S-C(O)-CH₃、

(CH₃CH₂O)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-S-C(O)-CH₃、

(CH₃CH₂O)₃Si-CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂CH₂-S-C(O)-CH₃、

(CH₃CH₂O)₃Si-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂CH₂-S-C(O)-CH₃、

(CH₃CH₂O)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂CH₂-S-C(O)-CH₃、

(CH₃CH₂O)₃Si-CH₂-NH-CO-NH-CH₂-S-C(O)-(CH₂)₆CH₃、

(CH₃CH₂O)₃Si-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂-S-C(O)-(CH₂)₆CH₃、

(CH₃CH₂O)₃Si-CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-S-C(O)-(CH₂)₆CH₃、

(CH₃CH₂O)₃Si-CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-S-C(O)-(CH₂)₆CH₃、

(CH₃CH₂O)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂-S-C(O)-(CH₂)₆CH₃、

10

20

30

40

50

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{S} - \text{C}(\text{O})$
 $)- (\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{S} - \text{C}(\text{O}) -$
 $(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{S} - \text{C}(\text{O})$
 $)- (\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、または
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{S} -$
 $\text{C}(\text{O}) - (\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、

であることを特徴とする、1に記載の尿素含有メルカプトシラン。

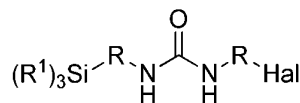
3. 式Iの尿素含有メルカプトシランが、

$(\text{EtO})_3\text{Si} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{S} - \text{C}(\text{O}) - \text{C}$
 H_3

であることを特徴とする、1または2に記載の尿素含有メルカプトシラン。

4. 1から3までのいずれかに記載の式Iの尿素含有メルカプトシランの製造方法であって、式II

【化22】



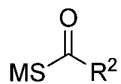
(II)

10

20

のハロシランを、式III

【化23】



(III)

の化合物とアルコール中で反応させ、前記式中、 R^1 、 R^2 およびRは、それぞれ1に定義される通りであり、Halは、F、Cl、BrまたはIであり、かつMは、アルカリ金属であることを特徴とする製造方法。

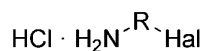
5. 4に記載の式Iの尿素含有メルカプトシランの製造方法であって、前記反応を保護ガス雰囲気下で実施することを特徴とする製造方法。

6. 4または5に記載の式Iの尿素含有メルカプトシランの製造方法であって、前記反応を0 ~ 150 の間の温度で実施することを特徴とする製造方法。

7. 4から6までのいずれかに記載の式Iの尿素含有メルカプトシランの製造方法であって、使用されるアルコールがエタノールであることを特徴とする製造方法。

8. 4から7までのいずれかに記載の式Iの尿素含有メルカプトシランの製造方法であって、式IIのハロシランを、式IV

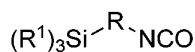
【化24】



(IV)

のアミンの塩酸塩および式V

【化25】



(V)

のイソシアナトシランから、塩基の添加によって製造し、前記式中、Hal、 R^1 およびRは、それぞれ4に定義される通りであることを特徴とする製造方法。

9. 8に記載の式Iの尿素含有メルカプトシランの製造方法であって、使用される塩

30

40

50

基が NaOEt であることを特徴とする製造方法。

10. 4 から 9 までのいずれかに記載の式 I の尿素含有メルカプトシランの製造方法であって、式 I I のハロシランを、式 V I
【化 2 6】



のイソシアネートハロゲン化合物および式 V I I
【化 2 7】



10

のアミノシランから製造し、前記式中、 Hal 、 R および R^1 は、それぞれ 4 に定義される通りであることを特徴とする製造方法。

11. 10 に記載の式 I の尿素含有メルカプトシランの製造方法であって、前記反応がエタノール中で行われることを特徴とする製造方法。

12. 4 から 10 までのいずれかに記載の式 I の尿素含有メルカプトシランの製造方法であって、前記アルコールが留去されることを特徴とする製造方法。

13. 12 に記載の式 I の尿素含有メルカプトシランの製造方法であって、得られた生成物を乾燥させることを特徴とする製造方法。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 カーレン レーベン
ドイツ連邦共和国 ケルン ニーラー シュトラーセ 3エフ
- (72)発明者 ラルフ モーザー
ドイツ連邦共和国 フライブルク・イム・ブライスガウ ハプスブルガーシュトラーセ 90
- (72)発明者 シュテファニー マイアー
ドイツ連邦共和国 ラインフェルデン ミュースマットシュトラーセ 14

審査官 伊佐地 公美

- (56)参考文献 特開2002-311574(JP,A)
特開昭61-018792(JP,A)
特開2008-174535(JP,A)
特開昭59-144792(JP,A)
米国特許出願公開第2008/0194681(US,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07F
CAplus/REGISTRY(STN)