

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5688222号  
(P5688222)

(45) 発行日 平成27年3月25日(2015.3.25)

(24) 登録日 平成27年1月30日(2015.1.30)

(51) Int.Cl.	F I
<b>C07F</b> 7/18 (2006.01)	C O 7 F 7/18 C S P Q
<b>C08L</b> 21/00 (2006.01)	C O 8 L 21/00
<b>C08K</b> 5/548 (2006.01)	C O 8 K 5/548
<b>C08K</b> 3/00 (2006.01)	C O 8 K 3/00

請求項の数 37 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2009-544061 (P2009-544061)	(73) 特許権者	508229301
(86) (22) 出願日	平成19年12月21日(2007.12.21)		モメンティブ パフォーマンス マテリア
(65) 公表番号	特表2010-514766 (P2010-514766A)		ルズ インコーポレイテッド
(43) 公表日	平成22年5月6日(2010.5.6)		アメリカ合衆国ニューヨーク州12188
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/026296		, ウォーターフォード, ハドソン・リバー
(87) 国際公開番号	W02008/085455		・ロード・260
(87) 国際公開日	平成20年7月17日(2008.7.17)	(74) 代理人	100087642
審査請求日	平成22年11月29日(2010.11.29)		弁理士 古谷 聡
(31) 優先権主張番号	11/647, 901	(74) 代理人	100121061
(32) 優先日	平成18年12月28日(2006.12.28)		弁理士 西山 清春
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	クルーズ, リチャード, ダブリュー
前置審査			アメリカ合衆国ニューヨーク州10598
			, ヨークタウン・ハイツ, モントロス・ロ
			ード・171
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シラン化環状コアポリスルフィド、その製造および充填剤配合エラストマー組成物における使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式：

$$[Y^1 R^1 S_x -]_m [G^1 (\underline{S} R^2 S i X^1 X^2 X^3)_a]_n [G^2]_o [R^3 Y^2]_p \quad (式1)$$

のシラン化環状コアポリスルフィドであって、

ここで、 $G^1$ の各々が独立して、ポリスルフィド基を含み、かつ一般式：
$$[(CH_2)_b -]_c R^4 [- (CH_2)_d S_x -]_e$$

を持つ30個までの炭素原子の多価の炭化水素基であり；

 $G^2$ の各々が、独立して、ポリスルフィド基を含み、かつ一般式：
$$[(CH_2)_b -]_c R^5 [- (CH_2)_d S_x -]_e$$

を持つ30個までの炭素原子の多価の炭化水素基であり；

 $R^1$ の各々が、1から5個の炭素原子を持ち、かつ $Y^1$ 基によって置換されている分岐のおよび直鎖のアルキル基からなる群より独立して選択され； $R^3$ の各々が、1から5個の炭素原子を持ち、かつ $Y^2$ 基によって置換されている分岐のおよび直鎖のアルキル基からなる群より独立して選択され； $Y^1$ および $Y^2$ の各々が、独立して式 $-S i X^1 X^2 X^3$ を持つシリル基であり； $R^2$ の各々が、 $-(CH_2)_f -$ であり、式中 $f$ が1から5であり； $R^4$ の各々がエチルシクロヘキシル基であり、かつここで $a + c + e - 1$ 個の水素が置き換えられ；

10

20

$R^5$  の各々が エチルシクロヘキシル基 であり、ここで  $a + c - 1$  個の水素が置き換えられ；

$X^1$  の各々が、独立して  $-OR^6$  であり、ここで  $R^6$  が、1 から 5 個の炭素原子を持つ分岐もしくは直鎖のアルキルであり；

$X^2$  および  $X^3$  の各々が、独立して、 $R^6$  または  $X^1$  であり、ここで  $R^6$  が、1 から 5 個の炭素原子を持つ分岐もしくは直鎖のアルキルであり、そして  $X^1$  が独立して  $-OR^6$  であり、ここで  $R^6$  が、1 から 5 個の炭素原子を持つ分岐もしくは直鎖のアルキルであり；

下付き文字  $a, b, c, d, e, f, m, n, o, p$ 、および  $x$  が、 $a$  が 1； $c$  および  $e$  は 1； $b$  は 1 から 3； $d$  は 1 から 3； $m$  および  $p$  は 1； $n$  が 1 から 10； $o$  が 0；ならびに  $x$  が 1 から 6、によって独立して与えられる、  
シラン化環状コアポリスルフィド。

10

【請求項 2】

$X^1$  が、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、およびブトキシからなる群から選択される、請求項 1 に記載のシラン化環状コアポリスルフィド。

【請求項 3】

$X^2$  および  $X^3$  が、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、メチルからなる群から選択される、請求項 1 に記載のシラン化環状コアポリスルフィド。

【請求項 4】

$R^1$  および  $R^3$  が、端において、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、および  $-CH_2CH_2CH_2-$  によって末端置換された、末端直鎖アルキルである、請求項 1 に記載のシラン化環状コアポリスルフィド。

20

【請求項 5】

前記シラン化環状コアポリスルフィドが、4 - (4 - トリエトキシシリル - 2 - チアブチル) - 1, 2 - ビス - (9 - トリエトキシシリル - 3, 4, 5, 6 - テトラチアノニル) シクロヘキサン；4 - (7 - トリエトキシシリル - 3 - チアヘブチル) - 1, 2 - ビス - (9 - トリエトキシシリル - 3, 4, 5 - トリチアノニル) シクロヘキサン；ビス - 2 - [4 - (3 - トリエトキシシリル - 2 - チアプロピル) - 3 - (9 - トリエトキシシリル - 3, 4, 5, 6 - テトラチアノニル) シクロヘキシル] エチルテトラスルフィド；ビス - 2 - [4 - (3 - トリエトキシシリル - 1 - チアプロピル) - 3 - (9 - トリエトキシシリル - 3, 4, 5, 6 - テトラチアノニル) シクロヘキシル] エチルトリスルフィド；ビス - 2 - [4 - (3 - トリエトキシシリル - 1 - チアプロピル) - 3 - (7 - トリエトキシシリル - 3, 4 - ジチアヘブチル) シクロヘキシル] エチルジスルフィド；4 - (6 - トリエトキシシリル - 3 - チアヘキシル) - 1, 2 - ビス - (9 - トリエトキシシリル - 3, 4, 5, 6 - テトラチアノニル) シクロヘキサン；2 - (6 - トリエトキシシリル - 3 - チアヘキシル) - 1, 4 - ビス - (9 - トリエトキシシリル - 3, 4, 5, 6 - テトラチアノニル) シクロヘキサン；1 - (6 - トリエトキシシリル - 3 - チアヘキシル) - 2, 4 - ビス - (9 - トリエトキシシリル - 3, 4, 5, 6 - テトラチアノニル) シクロヘキサン；4 - (6 - トリエトキシシリル - 3 - チアヘキシル) - 1, 2 - ビス - (7 - トリエトキシシリル - 3, 4 - ジチアヘブチル) シクロヘキサン；2 - (6 - トリエトキシシリル - 3 - チアヘキシル) - 1, 4 - ビス (7 - トリエトキシシリル - 3, 4 - ジチアヘブチル) シクロヘキサン；および 1 - (6 - トリエトキシシリル - 3 - チアヘキシル) - 2, 4 - ビス - (7 - トリエトキシシリル - 3, 4 - ジチアヘブチル) シクロヘキサンである、請求項 1 に記載のシラン化環状コアポリスルフィド。

30

40

【請求項 6】

30 から 99 重量パーセントの、請求項 1 に記載されるシラン化環状コアポリスルフィドと、70 から 1 重量パーセントの、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) トリスルフィド；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) ペンタスルフィドからなる群より選択されるシランとを含有する組成物。

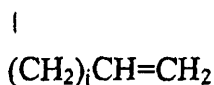
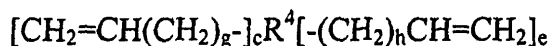
50

## 【請求項 7】

請求項 1 によるシラン化環状コアポリスルフィドを作成するためのプロセスであって：

a)  $R^6 C(=O)SH$ 〔式中、 $R^6$  が 1 から 5 個の炭素原子を持つ分岐のもしくは直鎖のアルキルである〕の構造のチオ酸を、反応性の二重結合を有し、かつ一般式：

【化 3】



10

を持つ炭化水素と反応させるステップであって、ここで

$R^4$  がエチルシクロヘキシル基であり、かつ  $a + c + e - 1$  個の水素が置き換えられている、ステップと；

b) プロトン供与体を用いてメルカプト基を脱ブロック化させるステップと；

c) ステップ b の中間体のメルカプタンを、塩基と反応させ、そして構造  $Z R^2 Si X^1 X^2 X^3$  を持つハロ含有炭水化物シランと反応させるステップであって、

ここで

$R^2$  が独立して  $-(CH_2)_f-$  であり、式中  $f$  が 0 から 5 であり；

$X^1$  が独立して  $-OR^6$  であり、ここで  $R^6$  が、1 から 5 個の炭素原子を持つ分岐もしくは直鎖のアルキルであり；

20

$X^2$  および  $X^3$  が独立して、 $R^6$  または  $X^1$  であり、ここで  $R^6$  が、1 から 5 個の炭素原子を持つ分岐もしくは直鎖のアルキルであり；

$Z$  が、 $Cl$ 、 $Br$  および  $I$  からなる群から選択されるステップと；

(d) ステップ c からの中間体のメルカプトシランを、塩基および硫黄と反応させるステップと；

(e) ステップ d の中間体を、塩素、臭素もしくはヨウ素から選択される脱離基を有した、置換のもしくは非置換の、炭化水素であって、かつ式： $Y^1 R^1 Z$  もしくは  $Y^2 R^3 Z$  を持ち、式中  $Y^1$  および  $Y^2$  の各々が独立して  $-Si X^1 X^2 X^3$  を持つシリルであり、 $X^1$  が独立して  $-OR^6$  であり、ここで  $R^6$  が、1 から 5 個の炭素原子を持つ分岐もしくは直鎖のアルキルであり； $X^2$  および  $X^3$  が独立して、 $R^6$  もしくは  $X^1$  であり、ここで  $R^6$  が、1 から 5 個の炭素原子を持つ分岐もしくは直鎖のアルキルであり、 $R^1$  が、1 から 5 個の炭素原子を持ち、かつ  $Y^1$  基によって置換されている分岐のおよび直鎖のアルキル基からなる群より独立して選択され、 $Z$  が  $Cl$ 、 $Br$  および  $I$  からなる群から選択され、 $R^3$  が、1 から 5 個の炭素原子を持ち、かつ  $Y^2$  基によって置換されている分岐のおよび直鎖のアルキル基からなる群より独立して選択される炭化水素と反応させるステップと

30

を含有する、プロセス。

## 【請求項 8】

前記プロセスが有機溶媒中で行われる、請求項 7 に記載のプロセス。

## 【請求項 9】

前記有機溶媒が、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 8 に記載のプロセス。

40

## 【請求項 10】

ステップ (b) のフリーラジカル剤が、チオカルボン酸をチオカルボン酸ラジカルへと転換する酸化剤である、請求項 7 に記載のプロセス。

## 【請求項 11】

前記酸化剤が、酸素、ペルオキシド、ヒドロペルオキシドおよびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 10 に記載のプロセス。

## 【請求項 12】

50

ステップ(c)のプロトン供与体種が、水素含有ヘテロカーボンもしくは置換ヘテロカーボンであって、ステップ(b)の中間体と反応することが出来る、請求項7に記載のプロセス。

【請求項13】

前記プロトン供与体が、アルコール、アミン、およびメルカプタンからなる群から選択される、請求項7に記載のプロセス。

【請求項14】

前記アルコールが、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、およびプロパノールからなる群から選択される、請求項13に記載のプロセス。

【請求項15】

前記アミンが、アンモニア、メチルアミン、プロピルアミン、およびジエタノールアミンからなる群から選択される、請求項13に記載のプロセス。

【請求項16】

前記メルカプタンが、プロピルメルカプタン、ブチルメルカプタン、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項13に記載のプロセス。

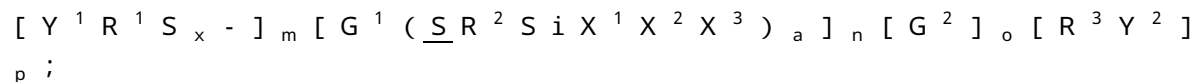
【請求項17】

前記シラン化環状コアポリスルフィドが、4-(4-トリエトキシシリル-2-シアブチル)-1,2-ビス-(9-トリエトキシシリル-3,4,5,6-テトラチアノニル)シクロヘキサン; 4-(7-トリエトキシシリル-3-シアヘブチル)-1,2-ビス-(9-トリエトキシシリル-3,4,5-トリチアノニル)シクロヘキサン; ビス-2 - [4-(3-トリエトキシシリル-2-シアプロピル)-3-(9-トリエトキシシリル-3,4,5,6-テトラチアノニル)シクロヘキシル]エチルテトラスルフィド; ビス-2 - [4-(3-トリエトキシシリル-1-シアプロピル)-3-(9-トリエトキシシリル-3,4,5,6-テトラチアノニル)シクロヘキシル]エチルトリスルフィド; ビス-2 - [4-(3-トリエトキシシリル-1-シアプロピル)-3-(7-トリエトキシシリル-3,4-ジチアヘブチル)シクロヘキシル]エチルジスルフィド; 4 - (6-トリエトキシシリル-3-シアヘキシル)-1,2-ビス-(9-トリエトキシシリル-3,4,5,6-テトラチアノニル)シクロヘキサン; 2-(6-トリエトキシシリル-3-シアヘキシル)-1,4-ビス-(9-トリエトキシシリル-3,4,5,6-テトラチアノニル)シクロヘキサン; 1-(6-トリエトキシシリル-3-シアヘキシル)-2,4-ビス-(9-トリエトキシシリル-3,4,5,6-テトラチアノニル)シクロヘキサン; 4-(6-トリエトキシシリル-3-シアヘキシル)-1,2-ビス-(7-トリエトキシシリル-3,4-ジチアヘブチル)シクロヘキサン; 2-(6-トリエトキシシリル-3-シアヘキシル)-1,4-ビス(7-トリエトキシシリル-3,4-ジチアヘブチル)シクロヘキサン; および1-(6-トリエトキシシリル-3-シアヘキシル)-2,4-ビス-(7-トリエトキシシリル-3,4-ジチアヘブチル)シクロヘキサンである、請求項7に記載のプロセス。

【請求項18】

ラバー組成物であって:

(a) 一般式:



のシラン化環状コアポリスルフィド、

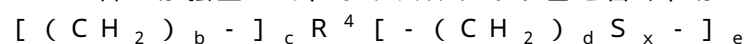
(b) 無機充填剤、および、

(c) ラバー

を含有し、

式中、

$G^1$  の各々が独立して、ポリスルフィド基を含み、かつ一般式:



を持つ30個までの炭素原子の多価の炭化水素基であり;

10

20

30

40

50

$G^2$  の各々が、独立して、ポリスルフィド基を含み、かつ一般式：  
 $[ (CH_2)_b - ]_c R^5 [ - (CH_2)_d S_x - ]_e$   
 を持つ 30 個までの炭素原子の多価の炭化水素基であり；  
 $R^1$  の各々が、1 から 5 個の炭素原子を持ち、かつ  $Y^1$  基によって置換されている分岐  
 のおよび直鎖のアルキル基からなる群より独立して選択され；  
 $R^3$  の各々が、1 から 5 個の炭素原子を持ち、かつ  $Y^2$  基によって置換されている分岐  
 のおよび直鎖のアルキル基からなる群より独立して選択され；  
 $Y^1$  および  $Y^2$  の各々が、独立して式  $- Si X^1 X^2 X^3$  を持つシリル基であり；  
 $R^2$  の各々が、 $- (CH_2)_f -$  であり、式中  $f$  が 0 から 5 であり；  
 $R^4$  の各々が エチルシクロヘキシル 基であり、かつここで  $a + c + e - 1$  個の水素が置  
 き換えられ；  
 $R^5$  の各々が エチルシクロヘキシル 基であり、ここで  $a + c - 1$  個の水素が置き換えら  
 れ；

10

$X^1$  の各々が、独立して  $- OR^6$  であり、ここで  $R^6$  が、1 から 5 個の炭素原子を持つ  
 分岐もしくは直鎖のアルキルであり；  
 $X^2$  および  $X^3$  の各々が、独立して、 $R^6$  または  $X^1$  であり、ここで  $R^6$  が、1 から 5  
 個の炭素原子を持つ分岐もしくは直鎖のアルキルであり、そして  $X^1$  が独立して  $- OR^6$   
 であり、ここで  $R^6$  が、1 から 5 個の炭素原子を持つ分岐もしくは直鎖のアルキルであり  
 ；

下付き文字  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $o$ 、 $p$ 、および  $x$  が、 $a$  が 1； $c$  および  
 $e$  は 1； $b$  は 1 から 3； $d$  は 1 から 3； $m$  および  $p$  は 1； $n$  が 1 から 10； $o$  が 0；なら  
 びに  $x$  が 1 から 6、によって独立して与えられる、組成物。

20

#### 【請求項 19】

( $d$ ) 硬化剤、ならびに、任意選択で、硫黄化合物、活性化剤、遅延剤、促進剤、加工  
 添加剤、オイル、可塑剤、粘着付与樹脂、シリカ、充填剤、顔料、脂肪酸、酸化亜鉛、ワ  
 ックス、坑酸化剤およびオゾン劣化防止剤、素練り促進剤、強化剤、およびその混合物  
 からなる群から選択される、少なくとも一つの他の添加剤をさらに含有する、請求項 18  
 に記載のラバー組成物。

#### 【請求項 20】

前記ラバー組成物が、共役ジエンホモポリマーおよび共役ジエンコポリマー、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共重合体、およびそれらの混合物からな  
 る群から選択される、少なくとも一つの硫黄加硫可能なラバーである、請求項 18 に記載  
 のラバー組成物。

30

#### 【請求項 21】

前記ラバー組成物が、少なくとも一つの天然ラバーである、請求項 18 に記載のラバー  
 組成物。

#### 【請求項 22】

前記ラバー組成物が、少なくとも一つのエマルション重合由来のラバーである、請求項  
18 に記載のラバー組成物。

#### 【請求項 23】

前記エマルション重合由来のラバーが、スチレン/ブタジエンラバー、エマルション製  
 造スチレン/ブタジエンラバー、エチレン-プロピレンコポリマーおよびエチレン-プロ  
 ピレン  $ter$ -ポリマー、ブタジエン/アクリロニトリルラバー、ポリブタジエンラバー  
 、ならびにスチレン/ブタジエン/アクリロニトリルラバーからなる群から選択される少  
 なくとも一つのラバーである、請求項 22 に記載のラバー組成物。

40

#### 【請求項 24】

前記ラバー組成物が、少なくともひとつの溶液重合由来のラバーである、請求項 18 に  
 記載のラバー組成物。

#### 【請求項 25】

前記溶液重合由来ラバーが、5 から 50 パーセントのビニル含量を含むスチレン/ブタ

50

ジエンラバーである、請求項 2 4 に記載のラバー組成物。

【請求項 2 6】

前記溶液重合由来ラバーが、9 から 36 パーセントのビニル含量を含むスチレン/ブタジエンラバーである、請求項 2 5 に記載のラバー組成物。

【請求項 2 7】

前記共役ジエンが、イソプレン、1, 3 - ブタジエン、スチレン、および - メチルスチレンである、請求項 2 0 に記載のラバー組成物。

【請求項 2 8】

前記ポリブタジエンが 90 重量パーセントであり、シス - 1, 4 ブタジエン形態である、請求項 2 3 に記載のラバー組成物。

【請求項 2 9】

前記ラバーが、シス - 1, 4 - ポリイソプレンラバー、エマルション重合製造スチレン/ブタジエンコポリマーラバー、有機溶液重合製造スチレン/ブタジエンラバー、3, 4 - ポリイソプレンラバー、イソプレン/ブタジエンラバー、スチレン/イソプレン/ブタジエン *ter* - ポリマーラバー、シス - 1, 4 - ポリブタジエン、中ビニルポリブタジエンラバー（ここで、前記中ビニルポリブタジエンラバーは 35 から 50 重量パーセントのビニルを含む）、高ビニルポリブタジエンラバー（ここで、前記高ビニルポリブタジエンラバーは 50 から 75 重量パーセントのビニルを含む）、スチレン/イソプレンコポリマー、エマルション重合製造スチレン/ブタジエン/アクリロニトリル *ter* - ポリマーラバー、およびブタジエン/アクリロニトリルコポリマーラバーからなる群から選択される、請求項 1 8 に記載のラバー組成物。

【請求項 3 0】

前記エマルション重合由来のスチレン/ブタジエンが、20 から 28 重量パーセントのスチレン含量を含む、請求項 2 9 に記載のラバー組成物。

【請求項 3 1】

前記エマルション重合由来のスチレン/ブタジエンが、30 から 45 重量パーセントのスチレン含量を含む、請求項 3 0 に記載のラバー組成物。

【請求項 3 2】

前記エマルション重合由来のスチレン/ブタジエン/アクリロニトリル *ter* - ポリマーラバーが、2 から 40 重量パーセントのアクリロニトリルを含む、請求項 2 9 に記載のラバー組成物。

【請求項 3 3】

前記シラン化環状コポリスルフィドが、4 - (4 - トリエトキシシリル - 2 - チアブチル) - 1, 2 - ビス - (9 - トリエトキシシリル - 3, 4, 5, 6 - テトラチアノニル) シクロヘキサン; 4 - (7 - トリエトキシシリル - 3 - チアヘプチル) - 1, 2 - ビス - (9 - トリエトキシシリル - 3, 4, 5 - トリチアノニル) シクロヘキサン; ビス - 2 - [4 - (3 - トリエトキシシリル - 2 - チアプロピル) - 3 - (9 - トリエトキシシリル - 3, 4, 5, 6 - テトラチアノニル) シクロヘキシル] エチルテトラスルフィド; ビス - 2 - [4 - (3 - トリエトキシシリル - 1 - チアプロピル) - 3 - (9 - トリエトキシシリル - 3, 4, 5, 6 - テトラチアノニル) シクロヘキシル] エチルトリスルフィド; ビス - 2 - [4 - (3 - トリエトキシシリル - 1 - チアプロピル) - 3 - (7 - トリエトキシシリル - 3, 4 - ジチアヘプチル) シクロヘキシル] エチルジスルフィド; 4 - (6 - トリエトキシシリル - 3 - チアヘキシル) - 1, 2 - ビス - (9 - トリエトキシシリル - 3, 4, 5, 6 - テトラチアノニル) シクロヘキサン; 2 - (6 - トリエトキシシリル - 3 - チアヘキシル) - 1, 4 - ビス - (9 - トリエトキシシリル - 3, 4, 5, 6 - テトラチアノニル) シクロヘキサン; 1 - (6 - トリエトキシシリル - 3 - チアヘキシル) - 2, 4 - ビス - (9 - トリエトキシシリル - 3, 4, 5, 6 - テトラチアノニル) シクロヘキサン; 4 - (6 - トリエトキシシリル - 3 - チアヘキシル) - 1, 2 - ビス - (7 - トリエトキシシリル - 3, 4 - ジチアヘプチル) シクロヘキサン; 2 - (6 - トリエトキシシリル - 3 - チアヘキシル) - 1, 4 - ビス (7 - トリエトキシシリル - 3, 4 -

10

20

30

40

50

ジチアヘプチル)シクロヘキサン;および1-(6-トリエトキシシリル-3-チアヘキシル)-2,4-ビス-(7-トリエトキシシリル-3,4-ジチアヘプチル)シクロヘキサンである、請求項18に記載のラバー組成物。

【請求項34】

前記ラバー組成物中に存在するシラン化環状コアポリスルフィドの全量が、ラバーの100重量部当たり、0.05から25重量部である、請求項18に記載のラバー組成物。

【請求項35】

前記ラバー組成物中に存在するシラン化環状コアポリスルフィドの全量が、ラバーの100重量部当たり、1から10重量部である、請求項34に記載のラバー組成物。

【請求項36】

前記充填剤が、100重量部当たり、5から100重量部である、請求項18に記載のラバー組成物。

【請求項37】

前記充填剤が、100重量部当たり、25から80重量部である、請求項36に記載のラバー組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、35 U.S.C. 103条(C)に該当する、共同研究契約に従って開発された発明を対象とする。補正されたように、コンチネンタルAGと、現在ではモメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社である、GEアドバンスドマテリアルズのシリコン部門の代表としてのゼネラル・エレクトリック社との間の共同契約は、2001年5月7日付である。

【0002】

関連出願への相互参照

本出願は、本出願と同日付で出願された、以下の出願と関連しており、それぞれの出願の開示は参照によりその全文をここに組み入れる。

【0003】

本出願と同日付で出願された、「シラン化環状コアポリスルフィドを含有する、タイヤ組成物および成分」というタイトルの米国特許出願シリアル番号11/617,683。

【0004】

本出願と同日付で出願された、「自由流動性充填剤組成物を含有する、タイヤ組成物および成分」というタイトルの米国特許出願シリアル番号11/617,649。

【0005】

本出願と同日付で出願された、「自由流動性充填剤組成物を含有する、タイヤ組成物および成分」というタイトルの米国特許出願シリアル番号11/617,678。

【0006】

本出願と同日付で出願された、「シラン化コアポリスルフィドを含有する、タイヤ組成物および成分」というタイトルの米国特許出願シリアル番号11/617,663。

【0007】

本出願と同日付で出願された、「ブロック化メルカプトシランカップリング剤を含有する、タイヤ組成物および成分」というタイトルの米国特許出願シリアル番号11/617,659。

【0008】

本出願と同日付で出願された、「自由流動性充填剤組成物およびそれを含有するラバー組成物」というタイトルの米国特許出願シリアル番号11/648,460。

【0009】

本出願と同日付で出願された、「自由流動性充填剤組成物およびそれを含有するラバー組成物」というタイトルの米国特許出願シリアル番号11/647,903。

【0010】

10

20

30

40

50

本出願と同日付で出願された、「ブロック化メルカプトシランカップリング剤、製造プロセス、およびラバーにおける使用」というタイトルの米国特許出願シリアル番号 11 / 647,780。

【0011】

本出願と同日付で出願された、「シラン化コアポリスルフィド、その製造および充填剤配合エラストマー組成物における使用」というタイトルの米国特許出願シリアル番号 11 / 648,287。

【0012】

本発明は、一般的に、シラン化環状コアポリスルフィド組成物、その製造方法、およびそれを含有するラバー組成物に関する。

【背景技術】

【0013】

無機充填剤配合エラストマーのための硫黄含有カップリング剤は、硫黄原子の鎖のそれぞれの端に二つのアルコキシシリルアルキル基が結合するシランを含有する。二つのアルコキシシリル基は、硫黄分子の鎖に、二つの似た、多くの場合、同一の炭化水素フラグメントによって結合する。以下、「単純ビスポリスルフィドシラン」と述べられる、一般的なシラン構造は、通常、三つのメチレン基の鎖を二つの仲介する炭化水素単位として有している。ある場合では、メチレン鎖は短く、鎖当たり、一つもしくは二つのメチレンのみ有している。これらの化合物の使用は、主として、無機充填剤配合エラストマーのカップリング剤としてである。これらのカップリング剤は、ラバーの用途に用いられるとき、シリカもしくは他の無機充填剤をポリマーと化学結合させることによって機能する。カップリングは、シランの硫黄とポリマーとの間の化学結合形成によって、および、アルコキシシリル基の加水分解と後に続くシリカのヒドロキシ基との縮合によって達成される。シランの硫黄とポリマーとの反応は、S - S 結合が破壊され、生じたフラグメントがポリマーに付加する時に起こる。ポリマーへの単一結合は、シリカに結合したそれぞれのシリル基に起こる。この結合は単一の、ポリマーとシリカとの間に弱い結合を形成する、比較的弱い C - S 結合および / もしくは S - S 結合を有する。高い負荷において、この単一の C - S 結合および / もしくは S - S 結合は壊れ、その結果、充填剤配合エラストマーの磨耗に寄与する。

【0014】

ラバー作成におけるポリスルフィドシランカップリング剤の使用は良く知られている。それらシランは、それらのそれぞれが二置換された炭化水素基に結合する二つのケイ素原子と、少なくとも一つは加水分解によってケイ素から除去されうる、他の三つの基を有する。それぞれシリル基と結合している、二つのそのような炭化水素基は、少なくとも二つの硫黄元素の鎖のそれぞれの端とさらに結合している。これらの構造はこのように、二つのケイ素原子と、硫黄原子の連続した単一の可変長の鎖とを有している。

【0015】

硫黄 - 硫黄結合によって分子中のケイ素から隔てられた、中心の分子コアを特徴とする、炭化水素コアポリスルフィドシランは当分野に良く知られている。単一の硫黄およびポリスルフィド基によって、ケイ素分子から隔てられているアミノアルキル基であるコアを有し、ポリスルフィド基が第2級炭素原子においてコアと結合している、ポリスルフィドシランはまた、当分野に知られている。二つのポリスルフィド基のみがコアに連結したコアフラグメントもまたしかりである。

【0016】

ポリスルフィド基が芳香族コアに直接に連結するとき、ポリマー（ラバー）との反応性は減ぜられる。芳香族コアは、反応を阻害するように立体的にかさ高い。その中でビニルシクロヘキセンから誘導された環状脂肪族フラグメントに、ポリスルフィドが直接的に連結する組成物は、一つ以上のシラン化コアを有し、大きい環を形成する。シクロヘキシルコアは芳香族コアよりも、立体的により妨害され、そしてより反応性が低い。これらの組成物は、カップリング剤のシリカに対するシリル基を介してのそれぞれの連結に対して、

10

20

30

40

50

一つ以上の硫黄結合をポリマーラバーに対して形成するが、その低い反応性のためその効率は低い。

#### 【 0 0 1 7 】

低い反応性は、環状コア構造の第2級炭素に対するポリスルフィドの連結のためである。ポリスルフィド基の位置は、促進剤との反応およびポリマーとの反応のためには最適ではない。

#### 【 0 0 1 8 】

本発明は、先に述べたシランカップリング剤を有した組成物の欠点を、いくつかの方法で克服する。ここに記載された本発明のシランは、二つのシリル基にも硫黄原子の一つの鎖にも限定されない。実際、複数のポリスルフィド鎖が、同一線上でない配置で並んでいる（すなわち、分岐点が、ポリスルフィド鎖を相互に連結している炭素骨格中に起こるという意味で、分岐している）分子構造は新規である。

#### 【 0 0 1 9 】

本発明のシランは、ケイ素の充填剤に連結する点当たり、複数の硫黄のポリマーに対して連結する点を達成するための手段を提供することによって、従来技術におけるものを超えた利点を有する。ここに記載されるシランは、硫黄鎖の二つの端の基に関して非対象であり得る。シリル基は、分子の端に生じるよりむしろ、より中心において生じ、炭素 - 炭素、炭素 - 硫黄、もしくは炭素 - ケイ素結合を介して環状コアと化学結合される傾向にある。チオエステル結合（スルフィド）の炭素 - 硫黄結合は、ジスルフィドもしくはポリスルフィド官能基の硫黄 - 硫黄結合よりも安定である。それゆえ、これらのチオエーテル基は促進剤および硬化剤とより反応しにくく、ラバー調合物の混合及び硬化に通常伴う高いせん断と温度に置かれる時、分解しにくい。チオエーテル結合はまた、本発明のシランの作成のための汎用の合成ルートを提供する。環状コアはまた、二価の直鎖アルキレン基を介して環に結合する多重ポリスルフィド基を含む。アルキレン基の第1級炭素原子に対するポリスルフィド基の連結は、有意にコアの立体障害を減らし、ポリスルフィドのポリマーとの反応性を高める。さらに加えて、環状コアは、それらのポリスルフィド基を含むアルキレン基を互いに別方向へ向け、ポリスルフィド基近辺の立体障害をさらに減らす。この特徴が、本発明のシランを用いて、ケイ素をポリマーに対して複数の点で（共有化学結合の連続の仲介を介して）結合させ、そして結合させたままにするものである。

#### 【 発明の概要 】

#### 【 発明が解決しようとする課題 】

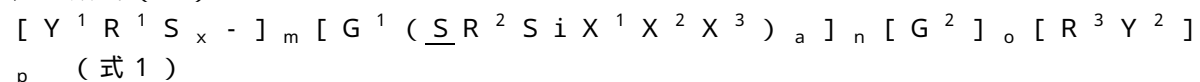
#### 【 0 0 2 0 】

ここに示された例は、本発明のシランが、これらエラストマーから製造された製品に対して、物理特性（無機充填剤配合エラストマー組成物に対する性能）とより良い磨耗特性との望ましいバランスを授けることを明示する。タイヤの用途に用いられるエラストマーに対する、転がり抵抗における改善もまた明らかである。

#### 【 課題を解決するための手段 】

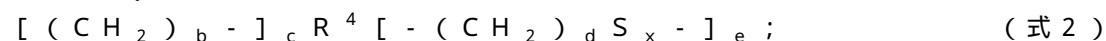
#### 【 0 0 2 1 】

本発明の最初の実施態様において、本発明の新規のシラン化環状コアポリスルフィドは、一般式（1）：

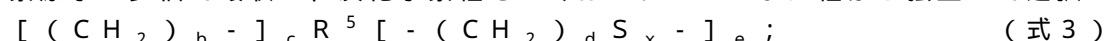


によって表すことが出来、

ここで  $G^1$  の各々は、式（2）によって表されるポリスルフィド基を含む、1から約30の炭素原子を持つ多価で環状の、炭化水素種もしくはヘテロカーボン（heterocarbon）種から独立して選択され、



$G^2$  の各々は、式（3）によって表されるポリスルフィド基を含む、1から約30の炭素原子の多価で環状の、炭化水素種もしくはヘテロカーボン種から独立して選択され、



$R^1$  および  $R^3$  の各々は、一つの水素原子が  $Y^1$  もしくは  $Y^2$  基で置換された分岐のおよび直鎖の、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、もしくはアラルキル基を含む、1 から約 20 の炭素原子を持つ二価の炭化水素フラグメントから独立して選択され；

$Y^1$  および  $Y^2$  の各々は、シリル ( $-SiX^1X^2X^3$ )、アルコキシ ( $-OR^6$ )、水素、カルボン酸 ( $-C(=O)OH$ )、エステル ( $-C(=O)OR^6$ ) [ここで、 $R^6$  が、分岐のもしくは直鎖の、アルキル、アルケニル、アリールもしくはアラルキル基を含む、1 から 20 の炭素原子を持つ任意の一価の炭化水素基である] などから独立して選択されるが、それらに限定はされず；

$R^2$  の各々は、分岐のおよび直鎖の、アルキル、アルケニル、アリールもしくはアラルキル基を含む、1 から約 20 の炭素原子を持つ二価の炭化水素フラグメントから独立して選択され；

10

$R^4$  の各々は、 $a + c + e - 1$  個の水素が置き換えられた環状のおよび多環式の、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、およびアラルキル基を含む、 $a + c + e$  の合計に等しい水素原子の置換によって得られる 1 から約 28 の炭素原子の多価で環状の炭化水素フラグメント、または、 $a + c + e$  の合計に等しい水素原子の置換によって得られる 1 から 27 の炭素原子の多価で環状のヘテロカーボンフラグメントから独立して選択され；

$R^5$  の各々は、 $c + e - 1$  個の水素が置き換えられた環状のおよび多環式の、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、およびアラルキル基を含む、 $c + e$  の合計に等しい水素原子の置換によって得られる 1 から約 28 の炭素原子の多価で環状の炭化水素フラグメント、または、 $c + e$  の合計に等しい水素原子の置換によって得られる 1 から 27 の炭素原子の多価で環状のヘテロカーボンフラグメントから独立して選択され；

20

$X^1$  の各々は、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OH$ 、 $-OR^6$ 、および  $R^6C(=O)O-$  からなる加水分解性の基から独立して選択され、ここで  $R^6$  は、分岐のもしくは直鎖の、アルキル、アルケニル、アリール、もしくはアラルキル基を含む、1 から 20 の炭素原子を持つ任意の一価の炭化水素基であり；

$X^2$  および  $X^3$  の各々は、水素、 $R^6$  のために上に列挙された要素、 $X^1$  のために上に列挙された要素、および、シラノールの縮合によって生じる  $-OSi$  含有基からなる群から独立して選択され；

下付き文字  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $o$ 、 $p$ 、および  $x$  は、 $a$  は 1 から約 3； $b$  は 1 から約 5； $c$  は 1 から約 3； $d$  は 1 から約 5； $e$  は 1 から約 3； $m$  は 1 から約 100； $n$  が 1 から約 15； $o$  が 0 から約 10； $p$  が 1 から約 100；ならびに  $x$  が 1 から約 10、によって独立して与えられる。

30

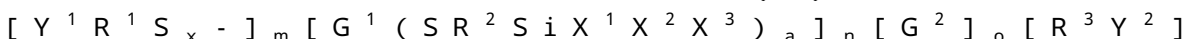
#### 【0022】

本発明の第二の実施態様においては、ビニル基を有した環状の炭化水素もしくは環状のヘテロカーボンとチオ酸とを反応させ、アシル基が取り除かれ、メルカプト基が、塩基およびハロ含有炭化水素シランと反応し、最終的に塩基、硫黄、ハロ含有置換炭化水素となることを含有する、シラン化環状コアポリスルフィド組成物作成のためのプロセスである。

#### 【0023】

40

本発明の第三の実施態様によると、ラバー組成物は、(a) 一般式：



を有するシラン化環状コアポリスルフィド組成物と (b) 無機充填剤、および (c) ラバーを含有して提供され、ここで  $Y^1$ 、 $R^1$ 、 $G^1$ 、 $R^2$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $G^2$ 、 $R^3$ 、 $Y^2$ 、 $a$ 、 $o$ 、 $p$ 、 $x$ 、 $m$ 、および  $n$  は前述の意味を有する。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0024】

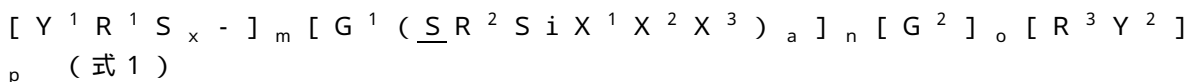
【図1】図1は実施例1の産物のHPLC分析を示す。

【発明を実施するための形態】

50

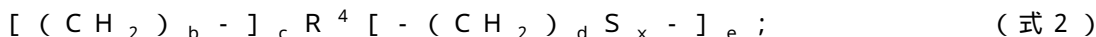
## 【 0 0 2 5 】

本発明の新規のシラン化環状コアポリスルフィドは、一般式 ( 1 ) :

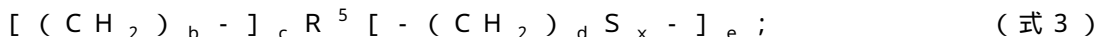


によって表され、

ここで  $G^1$  の各々は、式 ( 2 ) によって表されるポリスルフィド基を含む、1 から約 30 の炭素原子を持つ多価で環状の、炭化水素種もしくはヘテロカーボン種から独立して選択され、



$G^2$  の各々は、式 ( 3 ) によって表されるポリスルフィド基を含む、1 から約 30 の炭素原子の、多価で環状の、炭化水素種もしくはヘテロカーボン種から独立して選択され、



$R^1$  および  $R^3$  の各々は、一つの水素原子が  $Y^1$  もしくは  $Y^2$  基で置換された分岐のおよび直鎖の、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、もしくはアラルキル基を含む、1 から約 20 の炭素原子を持つ二価の炭化水素フラグメントから独立して選択され；

$Y^1$  および  $Y^2$  の各々は、シリル (  $- Si X^1 X^2 X^3$  )、アルコキシ (  $- OR^6$  )、水素、カルボン酸 (  $- C(=O)OH$  )、エステル (  $- C(=O)OR^6$  ) [ ここで、 $R^6$  が、分岐のもしくは直鎖の、アルキル、アルケニル、アリールもしくはアラルキル基を含む、1 から 20 の炭素原子を持つ任意の一価の炭化水素基である ] などから独立して選択されるが、それらに限定はされず；

$R^2$  の各々は、分岐のおよび直鎖の、アルキル、アルケニル、アリールもしくはアラルキル基を含む、1 から約 20 の炭素原子を持つ二価の炭化水素フラグメントから独立して選択され；

$R^4$  の各々は、 $a + c + e - 1$  個の水素が置き換えられた環状のおよび多環式の、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、およびアラルキル基を含む、 $a + c + e$  の合計に等しい水素原子の置換によって得られる 1 から約 28 の炭素原子の多価で環状の炭化水素フラグメント、または、 $a + c + e$  の合計に等しい水素原子の置換によって得られる 1 から 27 の炭素原子の多価で環状のヘテロカーボンフラグメントから独立して選択され；

$R^5$  の各々は、 $c + e - 1$  個の水素が置き換えられた環状のおよび多環式の、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、およびアラルキル基を含む、 $c + e$  の合計に等しい水素原子の置換によって得られる 1 から約 28 の炭素原子の多価で環状の炭化水素フラグメント、または、 $c + e$  の合計に等しい水素原子の置換によって得られる 1 から 27 の炭素原子の多価で環状のヘテロカーボンフラグメントから独立して選択され；

$X^1$  の各々は、 $- Cl$ 、 $- Br$ 、 $- OH$ 、 $- OR^6$ 、および  $R^6 C(=O)O-$  からなる加水分解性の基から独立して選択され、ここで  $R^6$  は、分岐のもしくは直鎖の、アルキル、アルケニル、アリール、もしくはアラルキル基を含む、1 から 20 の炭素原子を持つ任意の一価の炭化水素基であり；

$X^2$  および  $X^3$  の各々は、水素、 $R^6$  のために上に列挙された要素、 $X^1$  のために上に列挙された要素、および、シラノールの縮合によって生じる  $- OSi$  含有基からなる群から独立して選択され；

下付き文字  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $o$ 、 $p$ 、および  $x$  は、 $a$  は 1 から約 3； $b$  は 1 から約 5； $c$  は 1 から約 3； $d$  は 1 から約 5； $e$  は 1 から約 3； $m$  は 1 から約 100； $n$  が 1 から約 15； $o$  が 0 から約 10； $p$  が 1 から約 100；ならびに  $x$  が 1 から約 10、によって独立して与えられる。

## 【 0 0 2 6 】

ヘテロカーボン ( heterocarbon ) という用語はここで用いられる時に、炭素 - 炭素結合骨格が、窒素および / もしくは酸素の原子に対する結合によって分断される任意の炭化水素構造、または、炭素 - 炭素結合骨格が、たとえばシアヌール酸塩 (  $C_3 N$

10

20

30

40

50

₃)のような窒素および/もしくは酸素を含む原子の基に対する結合によって分断される任意の炭化水素構造の事である。ヘテロカーボンフラグメントはまた、炭素に結合する、水素または二つもしくはそれ以上の水素が、たとえば、第一級アミン( - NH₂ )およびオキシ( = O )などのような窒素、酸素もしくは窒素原子と置き換えられている、任意の炭化水素構造をも指す。

#### 【 0 0 2 7 】

このように R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリールおよび/もしくはアラルキル基によって置換されていてよい、環状の、および/もしくは多環式の、多価の脂肪族炭水化物；任意選択で、その各々が二つの分離した炭素原子に結合する酸素原子を介したエーテル官能性、ポリスルフィド基( - S<sub>x</sub> - )が G<sup>1</sup> もしくは G<sup>2</sup> 上の二つの分離した炭素原子に結合して環を形成するポリスルフィド官能性、その各々が三つの分離した炭素原子に結合する窒素原子を介した第四級アミン官能性、シアン( C N )基、および/もしくはシアヌール( C<sub>3</sub> N<sub>3</sub> )基を有する、環状の、および/もしくは多環式の、多価のヘテロカーボン；芳香族炭化水素；ならびに、先に述べた芳香族化合物の、分岐のまたは直鎖の、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリールおよび/もしくはアラルキル基による置換によって誘導されるアレーンを含むが、それらに限定されない。

#### 【 0 0 2 8 】

ここで使用される時に、「アルキル」は直鎖の、分岐の、および環状の、アルキル基を含む；「アルケニル」は、一つもしくはそれ以上の炭素 - 炭素二重結合を有した任意の直鎖の、分岐の、もしくは環状のアルケニル基を含み、ここで置換の場所は、炭素 - 炭素二重結合においてか、または基の中の他の場所の、いずれか一方であり得る；「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、ならびに任意選択で同様に一つもしくはそれ以上の炭素 - 炭素二重結合を有した任意の直鎖の、分岐の、もしくは環状のアルキニル基を含み、ここで置換の場所は、炭素 - 炭素三重結合においてか、炭素 - 炭素二重結合においてか、または基の中の他の場所の、いずれかであり得る。アルキルの例は、メチル、エチル、プロピル、イソブチルを含むがそれらに限定されない。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( ethy l i d e n y l )ノルボルナン、エチリデンノルボルニル( N o r b o r n y l )、エチリデニルノルボルネン、およびエチリデンノルボルネニルを含むがそれらに限定されない。アルキニルのいくつかの例は、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がそれらに限定されない。

#### 【 0 0 2 9 】

ここで使用される時に、「アリール」は、そこから一つの水素原子が取り除かれた、任意の芳香族炭水化物を含む；「アラルキル」は、一つもしくはそれ以上の水素原子が、同じ数の同類のおよび/もしくは異なった(ここで定義されるような)アリールの置換基によって置換されている上述のアルキル基の任意のものを含む；ならびに「アレニル」は、一つもしくはそれ以上の水素原子が、同じ数の同類のおよび/もしくは異なった(ここで定義された)アルキルの置換基によって置換されている上述のアリール基の任意のものを含む。アリールのいくつかの例はフェニルおよびナフタレニルを含むがそれらには限定されない。アラルキルの例はベンジルおよびフェネチルを含むがそれらには限定されず、そしてアレニルのいくつかの例はトリルおよびキシリルを含むがそれらには限定されない。

#### 【 0 0 3 0 】

ここで使用される時に、「環状アルキル」、「環状アルケニル」、および「環状アルキニル」はまた、二環式の、三環式の、およびより高次の環状構造をも含み、ならびに、上述の環状構造はまた、アルキル、アルケニル、および/もしくはアルキニル基によって置換される。代表例は、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、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などを含むがそれらには限定されない。

#### 【 0 0 3 1 】

X<sup>1</sup> の代表例は、メトキシ、エトキシ、プロボキシ、イソプロボキシ、ブトキシ、フェ

10

20

30

40

50

ノキシ、ベンジルオキシ、ヒドロキシ、クロロ、およびアセトキシを含むがそれらには限定されない。X<sup>2</sup>およびX<sup>3</sup>の代表例はX<sup>1</sup>のために上に列挙された代表例、および、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、sec-ブチル、フェニル、ビニル、シクロヘキシル、ならびにブチル、ヘキシル、オクチル、ラウリル、およびオクタデシルなどのより高次の直鎖アルキルを含む。

# 【0032】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、およびR<sup>3</sup>の代表例は、-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、および-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-のような、他の端もまたさらに末端で置換された、末端直鎖アルキル、ならびに-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-（ここでuはゼロから17である）のようなそれらのベータ置換類似体；-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-のような、メタリルクロライドから誘導可能な構造の任意のもの；-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-および-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)-（ここでC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>の表記が二置換されたベンゼン基を示す）のような、ジビニルベンゼンから誘導可能な構造の任意のもの；-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-および-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-のような、ジアリルエーテルから誘導可能な構造の任意のもの；-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-、および-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-のような、ブタジエンから誘導可能な構造の任意のもの；-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、および-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-のような、ピペリレンから誘導可能な構造の任意のもの；-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)-、-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、および-CH<sub>2</sub>CH[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-のような、イソブレンから誘導可能な構造の任意のもの；-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-ノルボルニル-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-シクロヘキシル-の異性体の任意のもの；ノルボルナン、シクロヘキサン、シクロペンタン、テトラヒドロジシクロペンタジエン、もしくはシクロドデセンから二つの水素原子の消失によって得られる、ジラジカルの任意のもの；リモネンから誘導可能な構造、-CH<sub>2</sub>CH(4-メチル-1-C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>-)CH<sub>3</sub>-、ここでC<sub>6</sub>H<sub>9</sub>の表記が2の位置での置換を欠いた三置換のシクロヘキサン環の異性体を示す；-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(ビニルC<sub>6</sub>H<sub>9</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-および-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(ビニルC<sub>6</sub>H<sub>9</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)-（ここでC<sub>6</sub>H<sub>9</sub>の表記が三置換のシクロヘキサン環の異性体の任意のものを示す）のような、トリビニルシクロヘキサンから誘導可能なモノビニル含有構造の任意のもの；-CH<sub>2</sub>CH[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]CH(CH<sub>3</sub>)-、-CH<sub>2</sub>C[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C-)(CH<sub>3</sub>)[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]、および-CH<sub>2</sub>CH[CH(CH<sub>3</sub>)[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]]-のような、三置換のC=Cを有する、ミルセンから誘導可能な単不飽和構造の任意のもの；ならびに、-CH<sub>2</sub>CH(CH=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH(CH=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-、-CH<sub>2</sub>C(=CH-CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>C(=CH-CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-、-CH<sub>2</sub>CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、および-CH<sub>2</sub>CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-のような、三置換のC=Cを欠いた、ミルセンから誘導可能な単不飽和構造の任意のものを含む。

# 【0033】

G<sup>1</sup>の代表例は、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH(CH<sub>2</sub>-)-および-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>(CH-)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH(CH<sub>2</sub>-)-（式中、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>の表記は二置換のベンゼン環を示し、そしてC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-の表記は三置換

10

20

30

40

50

の環を示す)のような、ジビニルベンゼンから誘導可能な構造； $-CH_2(CH-)(\text{ビニル}C_6H_9)CH_2CH_2-$ 、 $(-CH_2CH_2)_3C_6H_9$ 、および $(-CH_2CH_2)_2C_6H_9CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2(CH-)(\text{ビニル}C_6H_9)(CH-)CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2C_6H_9[(CH-)(CH_2-)]_2$ 、 $-CH(CH_3)C_6H_9[(CH-)(CH_2-)]_2$ 、および $C_6H_9[(CH-)(CH_2-)]_3$ 、 $C_6H_9[(CH-)(CH_2-)]_3$ 、 $-CH_2(CH-)(C_6H_9[CH_2CH_2-])_2$  および  $-CH_2(CH-)(C_6H_9[CH(CH_3)-])[CH_2CH_2-]$  (ここで $C_6H_9$ の表記は三置換シクロヘキサン環の任意の異性体を示す)のような、トリビニルシクロヘキサンから誘導可能な任意の構造を含むが、それらには限定されない。

#### 【0034】

$G^2$ の代表例は、 $-CH_2CH_2(C_6H_4)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2(C_6H_4)CH(CH_2-)-$  および  $-CH_2CH_2(C_6H_3-)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2(CH-)(C_6H_4)CH(CH_2-)-$  (ここで、 $C_6H_4$ の表記は二置換のベンゼン環を示す)のような、ジビニルベンゼンから誘導可能な構造； $-CH_2CH_2(\text{ビニル}C_6H_9)CH_2CH_2-$  および  $(-CH_2CH_2)C_6H_9CH_2CH_3$ 、 $-CH_2(CH-)(\text{ビニル}C_6H_9)CH_2CH_2-$ 、 $(-CH_2CH_2)_3C_6H_9$ 、および $(-CH_2CH_2)_2C_6H_9CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2(CH-)(\text{ビニル}C_6H_9)(CH-)(CH_2-)$ 、 $-CH_2CH_2C_6H_9[(CH-)(CH_2-)]_2$ 、 $-CH(CH_3)C_6H_9[(CH-)(CH_2-)]_2$ 、および $C_6H_9[(CH-)(CH_2-)]_3$ 、 $C_6H_9[(CH-)(CH_2-)]_3$ 、 $-CH_2(CH-)(C_6H_9[CH_2CH_2-])_2$  および  $-CH_2(CH-)(C_6H_9[CH(CH_3)-])[CH_2CH_2-]$  (ここで $C_6H_9$ の表記は三置換シクロヘキサン環の任意の異性体を示す)のような、トリビニルシクロヘキサンから誘導可能な任意の構造を含むが、それらには限定されない。

#### 【0035】

本発明のシラン化環状コアポリスルフィドシランの代表例は、4-(6-トリエトキシシリル-3-チアヘキシル)-1,2-ビス-(13-トリエトキシシリル-3,4,5,6-テトラチアトリデシル)シクロヘキサン；4-(6-トリエトキシシリル-3-チアヘキシル)-1,2-ビス-(13-トリエトキシシリル-3,4-ジチアトリデシル)シクロヘキサン；4-(6-トリエトキシシリル-3-チアヘキシル)-1,2-ビス-(13-トリエトキシシリル-3,4,5-トリチアトリデシル)シクロヘキサン；4-(6-トリエトキシシリル-3-チアヘキシル)-1,2-ビス-(12-トリエトキシシリル-3,4,5-テトラチアドデシル)シクロヘキサン；1-(6-トリエトキシシリル-3-チアヘキシル)-2,4-ビス-(11-トリエトキシシリル-3,4-テトラチアウンデシル)シクロヘキサン、4-(3-トリエトキシシリル-1-チアエチル)-1,2-ビス-(13-トリエトキシシリル-3,4,5,6,7-ペンタチアトリデシル)シクロヘキサン；4-(6-ジエトキシメチルシリル-2-チアヘキシル)-1,2-ビス-(13-トリエトキシシリル-3,4,5,6-テトラチアトリデシル)シクロヘキサン；4-(4-トリエトキシシリル-2-チアブチル)-1,2-ビス-(9-トリエトキシシリル-3,4,5,6-テトラチアノニル)シクロヘキサン；4-(7-トリエトキシシリル-3-チアヘプチル)-1,2-ビス-(9-トリエトキシシリル-3,4,5-トリチアノニル)シクロヘキサン；4-(5-トリエトキシシリル-2-チアペンチル)-1,2-ビス-(9-トリエトキシシリル-3,4,5,6-テトラチアノニル)ベンゼン；4-(5-トリエトキシシリル-2-チアペンチル)-1,2-ビス-(9-トリエトキシシリル-3,4,5-トリチアノニル)ベンゼン；4-(5-トリエトキシシリル-2-チアペンチル)-1,2-ビス-(9-トリエトキシシリル-3,4-ジチアノニル)ベンゼン；ビス-2-[4-(3-トリエトキシシリル-2-チアプロピル)-3-(9-トリエトキシシリル-3,4,5,6-テトラチアノニル)シクロヘキシル]エチルトリスルフィド；ビス-2-[4-(3-トリエトキシシリル-1-チアプロピル)-3-(9-トリエトキシシリル-3,4,5,6-テトラチアノニル)シクロヘキシル]エチルトリスルフィド；ビス-2-[4-(3-トリエトキシシリル

10

20

30

40

50

- 1 - チアプロピル) - 3 - ( 7 - トリエトキシシリル - 3 , 4 - ジチアヘプチル) シクロヘキシル] エチルジスルフィド; ビス - 2 - [ 4 - ( 6 - トリエトキシシリル - 3 - チアヘキシル) - 3 - ( 9 - トリエトキシシリル - 3 , 4 , 5 - トリチアノニル) フェニル] エチルテトラスルフィド; ビス - 2 - [ 4 - ( 6 - トリエトキシシリル - 3 - チアヘキシル) - 3 - ( 9 - トリエトキシシリル - 3 , 4 , 5 - トリチアノニル) ナチル] エチルテトラスルフィド; ビス - 2 - [ 4 - ( 4 - ジエトキシメチルシリル - 2 - チアブチル) - 3 - ( 9 - トリエトキシシリル - 3 , 4 , 5 , 6 - テトラチアノニル) フェニル] エチルトリスルフィド; ビス - 2 - [ 4 - ( 4 - トリエトキシシリル - 2 - チアエチル) - 3 - ( 7 - トリエトキシシリル - 3 , 4 - ジチアヘプチル) シクロヘプチル] エチルジスルフィド; ビス - 2 - [ 4 - ( 4 - トリエトキシシリル - 2 - チアエチル) - 3 - ( 7 - トリエトキシシリル - 3 , 4 - ジチアヘプチル) シクロオクチル] エチルジスルフィド; ビス - 2 - [ 4 - ( 4 - トリエトキシシリル - 2 - チアエチル) - 3 - ( 7 - トリエトキシシリル - 3 , 4 - ジチアヘプチル) シクロドデシル] エチルジスルフィド; 4 - ( 6 - トリエトキシシリル - 3 - チアヘキシル) - 1 , 2 - ビス - ( 9 - トリエトキシシリル - 3 , 4 , 5 , 6 - テトラチアノニル) シクロヘキサン; 2 - ( 6 - トリエトキシシリル - 3 - チアヘキシル) - 1 , 4 - ビス - ( 9 - トリエトキシシリル - 3 , 4 , 5 , 6 - テトラチアノニル) シクロヘキサン; 1 - ( 6 - トリエトキシシリル - 3 - チアヘキシル) - 2 , 4 - ビス - ( 9 - トリエトキシシリル - 3 , 4 , 5 , 6 - テトラチアノニル) シクロヘキサン; 4 - ( 6 - トリエトキシシリル - 3 - チアヘキシル) - 1 , 2 - ビス - ( 7 - トリエトキシシリル - 3 , 4 - ジチアヘプチル) シクロヘキサン; 2 - ( 6 - トリエトキシシリル - 3 - チアヘキシル) - 1 , 4 - ビス ( 7 - トリエトキシシリル - 3 , 4 - ジチアヘプチル) シクロヘキサン; 1 - ( 6 - トリエトキシシリル - 3 - チアヘキシル) - 2 , 4 - ビス - ( 7 - トリエトキシシリル - 3 , 4 - ジチアヘプチル) シクロヘキサンの任意の異性体を含む。

#### 【 0 0 3 6 】

本発明の他の実施態様において、式 ( 1 )、( 2 ) および ( 3 ) が記載され、式中、 $R^1$  および  $R^3$  の各々は、一つの水素原子が  $Y^1$  もしくは  $Y^2$  基によって置換されている分岐のおよび直鎖の、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、もしくはアラルキル基を含む、1 から約 5 の炭素原子を持つ二価の炭化水素フラグメントから独立して選択され;  $Y^1$  および  $Y^2$  の各々は、シリル ( - Si  $X^1$  ,  $X^2$  ,  $X^3$  ) から独立して選択され;  $R^2$  の各々は、- ( CH<sub>2</sub> )<sub>f</sub> - によって表される直鎖の炭化水素であって、式中 f は約 1 から約 5 までの整数であり;  $R^4$  の各々は、 $a + c + e - 1$  個の水素が置き換えられた環状のアルキルアリール、およびアレニルを含む、 $a + c + e$  の合計に等しい水素原子の置換によって得られる 5 から約 12 の炭素原子の多価で環状の炭化水素フラグメントから独立して選択され;  $R^5$  の各々は、 $a + c - 1$  の水素が置き換えられた環状のアルキルアリール、およびアレニルを含む、 $a + c$  の合計に等しい水素原子の置換によって得られる 5 から約 12 の炭素原子の、多価で環状の炭化水素フラグメントから独立して選択され;  $X^1$  の各々は、- OH および - OR<sup>6</sup> からなる加水分解性の基のセットから独立して選択され、ここで  $R^6$  は、分岐のもしくは直鎖の、アルキル、アルケニル、アリール、もしくはアラルキル基を含む、1 から 5 の炭素原子を持つ一価の炭化水素基であり;  $X^2$  および  $X^3$  の各々は、 $R^6$  のために上に列挙された要素、 $X^1$  のために上に列挙された要素、およびシラノールの縮合によって生じる - OSi 含有基からなる群から独立して選択され; 下付き文字 a、b、c、d、e、f、m、n、o、p、および x の各々は、a は 1 から約 2 ; b は 1 から約 3 ; c は 1 ; d は 1 から約 3 ; e は 1 ; f は 0 から約 5 ; m は 1 ; n が 1 から約 10 ; o が 0 から約 1 ; p が 1 ; ならびに x が 1 から約 6、によって独立して与えられる。

#### 【 0 0 3 7 】

他の実施態様において、30 から 99 重量パーセントの本発明のシラン化環状コアポリスルフィドは、70 から 1 重量パーセントの、式 ( 4 ) で表される構造のシランを含む他のシランと混合され、

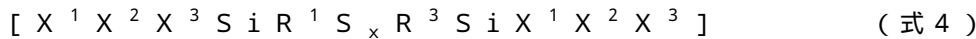
10

20

30

40

50



式中、 $R^1$  および  $R^3$  の各々は、一つの水素原子がシリル基 ( $-Si X^1 X^2 X^3$ ) によって独立して置換されている分岐のおよび直鎖の、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、もしくはアラルキル基を含む、1 から約 20 の炭素原子を持つ二価の炭化水素フラグメントから独立して選択され、 $X^1$  は、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OH$ 、 $-OR^6$ 、および  $R^6 C(=O)O-$  からなる加水分解性の基のセットから独立して選択され、ここで  $R^6$  は、分岐のもしくは直鎖の、アルキル、アルケニル、アリール、もしくはアラルキル基を含む、1 から 20 の炭素原子を持つ任意の一価の炭化水素基であり、 $X^2$  および  $X^3$  は、水素、 $R^6$  のために上に列挙された要素、 $X^1$  のために上に列挙された要素、およびシラノールの縮合によって生じる  $-OSi$  含有基からなる群から独立して選択される。式 4 で記載されるシランの代表例は、米国特許 3,842,111 号に列挙され、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)トリスルフィド；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)ペンタスルフィド；ビス-(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)ジスルフィド；ビス-(3-エトキシジメチルシリルプロピル)ジスルフィド；ビス-(トリエトキシシリルメチル)ジスルフィド；ビス-(4-トリエトキシシリルベンジル)ジスルフィド；ビス-(3-トリエトキシシリルフェニル)ジスルフィドなどを含む。

【0038】

$R^4$  および  $R^5$  上のメチレン基に対する硫黄の結合は、メリレン基がシランと充填剤およびポリマーとの間の過剰な立体的な相互作用を軽減するために、望まれる。二つの連続したメチレン基は、立体相互作用をさらに軽減し、シランの化学構造に自由度を与え、それによって、界面におけるラバーと充填剤の両方の表面の形態によって強制される、分子レベルの位置のおよび方向的な制約に対して適応するその能力を高める。 $G^1$  および  $G^2$  へと結合するケイ素および硫黄原子の総数が 3 から 4 まで、およびそれ以上に増加するにともなう、シランの自由度はますます重要になってくる。ポリスルフィド基が、第 2 級炭素原子および第 3 級炭素原子、環状構造、そして特に、芳香族構造に結合した構造は、硬直しており、そして立体的に妨害されている。促進剤および硬化剤は、ポリスルフィド基を伴ってそれらの向きを簡単に变えて、反応に影響を与えることが出来ず、シラン化環状コアポリスルフィドは容易にそれ自身の向きを変えて、シリカおよびポリマー上の可能な結合部位と遭遇することが出来ない。これは硫黄基をポリマーと結合しない状態に置く傾向があり、それにより、シランのポリマーへの、シランの多重硫黄基を介した多重結合の原理が現実化する効率を減らす。

【0039】

シリル基を、コアである  $-S-R^2 Si X^1 X^2 X^3$  へと連結するためにスルフィド基を用いる事は、シリル基をコアに結合させるための簡便でコスト効率の良い方法を提供する。スルフィド基は本発明のポリスルフィド基よりも反応性が低く、それゆえ、シラン化環状コアポリスルフィドを含んだラバーの硬化中に破壊されにくい。シリル基のコアに対するスルフィド結合は、 $R^1$  および  $R^3$  と比較して異なった長さの  $R^2$  を持つ分子の合成をより容易にし、それゆえに、シリカのような無機充填剤とラバーとの間の結合を達成するためにシラン化環状コアポリスルフィドの化学構造を最適化する。

【0040】

混合液中の、他のシランの機能はシリカの表面上の部位を占めることであり、それはシリカを分散させるのと、ポリマーとカップリングするのに助けとなる。

【0041】

#### シラン化環状コアポリスルフィド作成のためのプロセス

本発明の他の実施態様において、シラン化環状コアポリスルフィドは、(a)  $R^6 C(=O)SH$  の構造のチオ酸を、反応性の二重結合を有した炭化水素と反応させ；(b) プロトン供与体を用いてメルカプト基を脱ブロック化させ；(c) ステップ (b) の中間体のメルカプタンを塩基、そしてハロ含有炭水化物シランと反応させ；(d) ステップ (c)

10

20

30

40

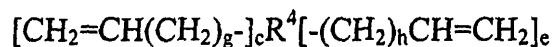
50

）からの中間体、メルカプトシランを、塩基および硫黄と反応させ；（e）ステップ（d）の中間体を、塩素、臭素もしくはヨウ素から選択される脱離基を有した、置換のもしくは非置換の、炭化水素と反応させることによって作成される。

【0042】

ステップ（a）の反応性の二重結合を含む炭化水素の構造を、式（5）によって示される化学構造で表す事ができる。

【化1】



|



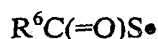
10

式中、各々は上に記載されており、下付き文字 g、h、および i は、g が約 0 から 3；h が 0 から約 3；ならびに i が 0 から約 3 によって独立して与えられる。

【0043】

フリーラジカル試薬は、酸化剤を含み、チオカルボン酸を、チオカルボン酸ラジカル、すなわち

【化2】



20

へと転換する事が可能であり、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限定されない。

【0044】

プロトン供与体種は、任意の水素含有ヘテロカーボンもしくは置換ヘテロカーボンであって、ステップ（c）においてチオカルボン酸エステル中間体と反応して、脱ブロック化したメルカプタンを生成する事が可能である。それらの水素供与体種の代表例は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、プロパノールなどのようなアルコール；アンモニア、メチルアミン、プロピルアミン、ジエタノールアミンなどのようなアミン；プロピルメルカプタン、ブチルメルカプタンなどのようなメルカプタンなどを含むが、それらに限定されない。

30

【0045】

ステップ（e）で用いられる、脱離基を含む、置換のもしくは非置換の、炭化水素の構造は、式（6）および（7）によって表され、



ここで、 $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$ 、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  の各々は上に定義されたとおりで、Z は Cl、Br および I の群から選択される。

【0046】

ステップ（c）で用いられる、ハロ含有炭化水素シランの構造は式（8）によって表され、



ここで、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  および  $\text{X}^3$  の各々は上に定義されたとおりで、Z は Cl、Br および I の群から選択される。

40

【0047】

反応は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレンなどを含む、有機溶媒の存在下もしくは非存在下で実施された。

【0048】

ラバー組成物における使用

本発明の一つの実施態様はラバー組成物であって：

50

- ( a ) 本発明のシラン化環状コアポリスルフィド ( 式 1 ) ;
  - ( b ) 無機充填剤 ; そして
  - ( c ) ラバー ;
- を含有する。

【 0 0 4 9 】

本発明の他の実施態様は硬化ラバー組成物であって :

- ( a ) 本発明のシラン化環状コアポリスルフィド ( 式 1 ) ;
  - ( b ) 無機充填剤 ; そして
  - ( c ) ラバー ;
  - ( d ) 硬化剤 ; そして
  - ( e ) 任意選択で他の添加剤、
- を含有する。

10

【 0 0 5 0 】

ここに記載のカップリング剤を含む有用なラバーは、共役ジエンホモポリマーおよび共役ジエンコポリマー、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共重合体を含む、硫黄加硫ラバーを含む。ラバー組成物作成のための適切な有機ポリマーは当分野によく知られており、The Vanderbilt Rubber Handbook、Ohm, R. F. 編集、R. T. Vanderbilt Company, Inc., 1990、および、Manual for the Rubber Industry、Kempermann, T および Koch, S. Jr., Bayer AG, Leverkusen, 1993、を含むさまざまな参考書に記載されている。

20

【 0 0 5 1 】

ここでの利用に適切なポリマーの一つの例は、溶液重合スチレンブタジエンラバー ( s S B R ) である。本発明の一つの実施態様において、溶液重合作成 S B R ( S S B R ) は、約 5 から約 5 0 パーセントの範囲の結合スチレン含量を持つ。本発明の他の実施態様において、溶液重合作成 s S B R は、約 9 から約 3 6 パーセントの範囲の結合スチレン含量を持つ。他の有用なポリマーは、エマルジョン重合スチレン - ブタジエンゴム ( e S B R )、天然ラバー ( N R )、エチレンプロピレンコポリマーおよび t e r - ポリマー ( E P、E P D M )、アクリロニトリルブタジエンラバー ( N B R )、ポリブタジエン ( B R ) などを含む。

30

【 0 0 5 2 】

他の実施態様において、ラバー組成物は、少なくとも一つのジエン系エラストマー、もしくはラバーからなる。適切な共役ジエンは、イソプレンおよび 1, 3 - ブタジエンを含むがそれらに限定せず、適切なビニル芳香族化合物はスチレンおよび - メチルスチレンを含むがそれらに限定しない。ポリブタジエンは当初は励起していると特徴づけられ、典型的に約 9 0 重量 % であり、シス - 1, 4 ブタジエン形態であり得るが、他の組成物もまた、ここに記載の目的に使用される。

【 0 0 5 3 】

このように、ラバーは硫黄硬化可能なラバーである。そのようなジエン系エラストマーもしくはラバーは、たとえば、シス - 1, 4 - ポリイソプレンラバー ( 天然および / もしくは合成の )、エマルジョン重合製造スチレン / ブタジエンコポリマーラバー、有機溶液重合製造スチレン / ブタジエンラバー、3, 4 - ポリイソプレンラバー、イソプレン / ブタジエンラバー、スチレン / イソプレン / ブタジエン t e r - ポリマーラバー、シス - 1, 4 - ポリブタジエン、中ビニルポリブタジエンラバー ( 3 5 ~ 5 0 パーセントビニル )、高ビニルポリブタジエンラバー ( 5 0 ~ 7 5 パーセントビニル )、スチレン / イソプレンコポリマー、エマルジョン重合製造スチレン / ブタジエン / アクリロニトリル t e r - ポリマーラバー、ならびにブタジエン / アクリロニトリルコポリマーラバー、の少なくとも一つから選択される。本発明の一つの実施態様において、比較的汎用の約 2 0 から約 2 8 パーセント結合スチレンのスチレン含量のエマルジョン重合由来のスチレン / ブタジエン ( e S B R ) が用いられる。他の実施態様において、中程度から比較的高い結合スチレ

40

50

ン含量、すなわち、約 30 から約 45 パーセントの結合スチレン含量を有した e S B R が、用いられ得る。

【 0 0 5 4 】

t e r - ポリマー中に約 2 から約 40 重量パーセントの結合アクリロニトリルを有したエマルジョン重合作成のスチレン / ブタジエン / アクリロニトリル t e r - ポリマーラバーはまた、ジエン系ラバーとして本発明における使用が意図される。

【 0 0 5 5 】

シリカの充填剤、カーボンブラック等の微粒子充填剤を、本発明の架橋可能なエラストマー組成物に加えても良い。ここで有用な充填剤物質は、シリカ（焼成および / もしくは沈降）、二酸化チタン、アルミノケイ酸塩、アルミナのような、金属酸化物、粘土、タルク、ならびにカーボンブラックなどを含むが、それらに限定されない。

【 0 0 5 6 】

微粒子の沈降シリカはまた、しばしばそのような目的、特にシリカがシランとの結合に用いられるときに、に用いられる。いくつかの例では、シリカとカーボンブラックの組み合わせが、タイヤの接地面を含むラバー製品の強化充填剤として用いられる。アルミナは、単独でもシリカと組み合わせても用いられ得る。用語「アルミナ」はここでは酸化アルミニウムもしくは  $Al_2O_3$  として記載され得る。充填剤は、水和物もしくは無水物であり得る。

【 0 0 5 7 】

シラン化環状コアポリスルフィドは、充填剤粒子と予備混合、もしくは予備反応され、またはラバーおよび充填剤の加工中または混合段階において、ラバー混合物へと添加される。もし、シラン化コアポリスルフィドと充填剤とが、ラバーおよび充填剤の混合中にもしくは加工段階でラバー混合物中へ別々に添加されるなら、シラン化環状コアポリスルフィドはその場で ( i n s i t u ) 充填剤と結合すると考えられる。

【 0 0 5 8 】

加硫したラバー組成物は、合理的に高いモジュラスと高い耐摩耗性に寄与するのに十分な量の充填剤を含有すべきである。本発明の一つの実施態様において、混合された充填剤の重量は、100部のラバー当たり、約5から約100重量部 ( p h r ) という低さである。他の実施態様において、混合された充填剤の重量は、約25 p h r から約85 p h r であり、少なくとも一つの沈降シリカが充填剤として用いられる。シリカは、窒素ガスを用いて計測される、好ましくは約40から約600  $m^2 / g$  の範囲の、B E T 表面積を有する事で特徴付けられる。本発明の他の実施態様において、シリカは、約50から約300  $m^2 / g$  の範囲の、B E T 表面積を有する。表面積を測定する B E T 法は、J o u r n a l o f t h e A m e r i c a n C h e m i c a l S o c i e t y , V o l u m e 6 0 , p a g e 3 0 4 ( 1 9 3 0 ) に記載される。シリカは典型的には、約100から約350の範囲の、より通常には、約150から約300の、フタル酸ジブチル ( D B P ) 吸収値を有する事によって特徴付けられる。さらに、シリカは、前述のアルミナおよびアルミノケイ酸塩と同様、約100から約220の範囲の C T A B 表面積を有すると予想される。C T A B 表面積は、p H 9 の臭化セチルトリメチルアンモニウムによって評価されるような外部表面である。この方法は A S T M D 3 8 4 9 に記載される。

【 0 0 5 9 】

水銀多孔度表面積は、水銀ボロシメトリーによって決定される特定の表面積である。この方法を用いて、揮発物を取り除くための温度処理ののち、水銀はサンプルの孔に浸透させられる。セットアップ条件は100 m g の試料を用いて適切に記載され；環境大気圧（周囲環境から2000バールの圧力測定範囲）で、2時間、105 の間に揮発物を取り除かれる。そのような評価は、A S T M 公報 39 ページ ( 1 9 5 9 ) の W i n s l o w , S h a p i r o 記載の方法、もしくは D I N 6 6 1 3 3 に従って実施される。そのような評価のため、C A R L O - E R B A P o r o s i m e t e r 2 0 0 0 が使用されるかも知れない。シリカの平均水銀多孔度の特定の表面積は約100から約300  $m^2 / g$  の範

10

20

30

40

50

囲であるべきである。

【0060】

本発明の一つの実施態様において、そのような水銀多孔度評価による、シリカ、アルミナ、およびアルミノケイ酸塩の適切な細孔径分布は、その孔の5%もしくはそれ以下が、約10nm以下の直径を有し、その孔の約60パーセントから約90パーセントが、約10から約100nmの直径を有し、その孔の約10パーセントから約30パーセントが約100から約1000nmの直径を有し、そして、その孔の約5パーセントから約20パーセントが約1000nmより大きい直径を有する、とここでは考えられる。

【0061】

他の実施態様において、シリカは、電子顕微鏡によって決定されるように、たとえば約10から約50nmの範囲の平均素粒子径を有すると予想されるが、シリカ粒子がサイズとして、より小さくもしくは場合によってより大きい可能性がある。PRG Industriesからの、HI-SIL 210, 243などの呼称を持つHI-SILの商標によるもの; Rhone-Poulencから入手可能な、たとえばZEO-SIL 1165MPの呼称によるシリカ; Degussaから入手可能な、たとえばVN2およびVN3などの呼称によるシリカ; Huberから市販される、たとえばHUBER-SIL 78745の呼称を持つシリカのような、種々の市販のシリカは、本発明での使用を考えても良い。

【0062】

本発明のさらに他の実施態様において、組成物は、シリカ、アルミナおよび/もしくはアルミノケイ酸塩のようなシリカ充填剤を、カーボンブラック強化顔料と組み合わせて用いてよい。組成物は、約15から約95重量パーセントのシリカ充填剤と約5から約85重量パーセントのカーボンブラックとの充填剤混合物を含有し、ここでカーボンブラックは80から150の範囲のCTAB値を有する。シリカ充填剤のカーボンブラックに対する重量比が少なくとも約3/1のもの、他の実施態様において、少なくとも約10/1のものをを用いるのが、より典型的には望ましい。シリカ充填剤のカーボンブラックに対する重量比は約3/1から約30/1の範囲にあるだろう。

【0063】

本発明の他の実施態様において、充填剤は約60から約95重量パーセントの、前記シリカ、アルミナ、および/もしくはアルミノケイ酸塩、そして対応する約40から約5重量パーセントのカーボンブラックからなる。シリカ充填剤とカーボンブラックは加硫ラバーの製造において予備混合もしくは一緒に混合できる。

【0064】

本発明のさらに他の実施態様において、本発明のラバー組成物は、一つもしくはそれ以上のシラン化環状コアポリスルフィドシランと有機ポリマーとを、充填剤を有機ポリマーへと配合する前に、最中に、もしくはその後において、混合することによって、作成される。他の実施態様において、シラン化環状コアポリスルフィドシランは、これらのシランが充填剤の分散を促進し、向上するため、充填剤を有機ポリマーへと配合する前もしくは配合する間に、加えられる。他の実施態様において、生成する混合物に存在するシラン化環状コアポリスルフィドシランの全量は、ラバーの100重量部当たり、約0.05から約25重量部(phr)であるべきで、他の実施態様においては、1から10phrである。さらに他の実施態様において、充填剤を、約5から約100phrの間の範囲の量で用いることが出来、さらに他の実施態様において、約25から約80phrの範囲である。

【0065】

実施面では、硫黄加硫ラバー産物は典型的には、順次的な段階的な方法で、ラバーとさまざまな成分とを熱力学的に混合することによって作成され、加硫産物を作成するために、配合されたラバーを成型し硬化することが後に続く。最初に、典型的に硫黄と硫黄硫化促進剤(まとめて「硬化剤」)を除いた前述のラバーとさまざまな成分との混合のために、ラバーとさまざまなラバー配合成分は、典型的には、適切なミキサー内における、予備

的な熱力学的混合の少なくとも一つ、そしてしばしば（シリカ充填剤配合低転がり抵抗のタイヤの場合）二つもしくはそれ以上の段階で混合される。そのような予備的な混合は、非生産的混合または非生産的混合ステップもしくは段階と呼ばれる。そのような予備的な混合は通常、約140 から約200 で、そしてある成分の場合には、約150 から約180 において実施される。そのような予備的な混合段階に続いて、しばしば生産的混合段階と呼ばれる最終混合段階において、硬化剤、ならびに場合によっては一つもしくはそれ以上の補足的な成分が、ラバー組成物もしくは成分と、典型的には、しばしばラバー組成物のスコーチと呼ばれる、硫黄硬化ラバーの早期加硫を防ぐかまたは遅らせるため、予備的な混合段階と比較してより低い温度である、約50 から約130 の範囲の温度において、混合される。しばしばラバー組成物もしくは成分と呼ばれるラバー混合物は、前述のさまざまな混合のステップの間で、しばしば、中間的なミル混合の後もしくはその最中に、たとえば約50 もしくはそれより低い温度へと、典型的には冷まされる。ラバーを成型したり硬化することが望まれるなら、最低約130 から約200 までにおいて、ラバーは適切な型へと置かれ、これは、シラン化環状コアポリスルフィドシラン上のS-S結合含有基（すなわち、ジスルフィド、トリスルフィド、テトラスルフィドなど；ポリスルフィド）とラバー混合物中の任意の他の遊離硫黄源によってラバーの加硫を引き起こす。

#### 【0066】

熱力学的な混合とは、それによって、せん断に関連した摩擦とが、高せん断ミキサーにおける、ラバー組成物の混合、またはラバーの成分それ自身およびラバー配合成分の混合の結果生じるような、ラバーミキサー内の高いせん断条件において、温度が自己生産的に上昇する、すなわち「温まる」という現象を示す。いくつかの化学反応は、混合もしくは硬化プロセスにおけるさまざまな段階において起こるであろう。

#### 【0067】

最初の反応は、比較的速い反応であり、ここでは充填剤とシラン化環状コアポリスルフィドのケイ素アルコキシド基との間で起こると考えられている。そのような反応は、たとえば、約120 という比較的低い温度で起こる。第二の反応は、ここではシラン化環状コアポリスルフィドの硫黄含有部分と硫黄加硫ラバーとの間で、たとえば、約140 というより高い温度において起こる反応である。

#### 【0068】

それに限定しないが、たとえば、S<sub>8</sub>としての元素硫黄の形状のような、他の硫黄源も用いられ得る。硫黄供給体は、ここでは、遊離のもしくは元素の硫黄を、140 から190 の範囲の温度において解放する、硫黄含有化合物であると考えられる。そのような硫黄供給体は、たとえば、そのポリスルフィド架橋において少なくとも二つの結合硫黄原子をもつ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化物であり得るが、それらに限定されない。混合物へ添加する遊離の硫黄源の量は、前述のシラン化環状コアポリスルフィドシランの添加から比較的独立した選択の問題として、制御されるか操作され得る。このように、たとえば、硫黄源の独立した添加は、それ自身の添加の量、およびラバー混合物への他の成分の添加と比較した添加の順序によって操作され得る。

#### 【0069】

本発明の一つの実施態様において、ラバー組成物はそれゆえ、共役ジエンホモポリマーおよび共役ジエンコポリマー、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共重合体、からなる群から選択される、少なくとも一つの硫黄加硫可能なラバーを約100重量部、100重量部のラバー当たり約5から約100重量部、好ましくは約25から約80重量部、の少なくとも一つの微粒子充填剤、100重量部のラバー当たり約5重量部までの硬化剤、そして、100部のポリマー当たり約0.05から約25部の少なくとも一つの、本発明に記載されるようなシラン化環状コアポリスルフィドを含有する。

#### 【0070】

本発明の他の実施態様において、充填剤は、充填剤の全重量をもとにして約1から約8

10

20

30

40

50

5重量パーセントのカーボンブラックと、充填剤の全重量をもとにして0から約20重量部の少なくとも一つのシラン化環状コアポリスルフィドシランとを含有する。

【0071】

さらの他の実施態様において、ラバー組成物は、約140 から約200 の温度への、約2から約20分の間の最初の熱力学的な混合ステップで、ラバー、充填剤、およびシラン化環状コアポリスルフィドシランを、またはラバー、シラン化環状コアポリスルフィドシランで予備処理された充填剤、および任意の残りのシラン化環状コアポリスルフィドシランを、最初に混合する事によって作成される。他の実施態様において、全部分の、もしくは一部分のシラン化環状コアポリスルフィドシランで予備処理された充填剤および任意の残りのシラン化環状コアポリスルフィドシランは、約140 から約200 の温度への、約4から約15分の間の最初の熱力学的な混合ステップになる。任意選択で、硬化剤は、約50 の温度での他の熱力学的な混合ステップへと加えられ、約1から約30分の間、混合される。その温度はその後、再び約130 から約200 の間にまで温められ、約5から約60分までに硬化が達成される。

10

【0072】

本発明の他の実施態様において、プロセスはまた、本発明によって作成されたラバー組成物からなるタイヤもしくは接地面を持つ硫黄硬化可能なラバーの部品を作成し、その部品を130 から200 の範囲の温度において加硫する、追加的なステップを含有する。

【0073】

他の任意選択の成分を本発明のラバー組成物に加えても良く、活性化剤、遅延剤および促進剤を含む硬化助剤、すなわち硫黄化合物、オイルのような加工添加剤、可塑剤、粘着付与樹脂(tackifying resins)、シリカ、他の充填剤、顔料、脂肪酸、酸化亜鉛、ワックス、坑酸化剤およびオゾン劣化防止剤、素練り促進剤、および、たとえばカーボンブラックのような強化剤などを含んでいる。そのような添加剤は、意図される使用と、使用すると選択された硫黄加硫可能な物質とに基づいて選択され、そのような選択は当業者の知識の範囲内であり、そのような添加剤の要求される量は当業者に知られる事である。

20

【0074】

加硫は追加的な硫黄加硫剤の存在下で行われる。適切な硫黄加硫剤の例は、たとえば、最終的な生産的なラバー組成物混合ステップにおいて慣例的に添加される、たとえば、アミノジスルフィド、ポリマーポリスルフィド、もしくは硫化オレフィン付加物のような元素硫黄(遊離硫黄)もしくは硫黄供与加硫剤を含む。硫黄加硫剤(当分野で一般的に用いられる)は、約0.4から約3phrの範囲の量で、ある状況では約8phrまで、約1.5から約2.5phrの範囲で、およびそれらのすべての副範囲(subrange)で、一つの実施態様においては約2から約2.5phrで、およびそれらのすべての副範囲で、生産的な混合段階において添加される。

30

【0075】

加硫促進剤、すなわち、追加的な硫黄供与体はここでも用いる事が出来る。それらがたとえば、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、およびチオカルバメートのようなタイプのものであることが、好まれる。そのような促進剤の代表はたとえば、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、ジチオカルバメート亜鉛、アルキルフェノールジスルフィド、キサント酸ブチル亜鉛、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-ジフェニルチオウレア、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オゾール-2-スルフェンアミド、2-メルカプトトリイミダゾール亜鉛、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)、およびジチオビス(ジベンジルアミン)であるが、それらに限定されない。他の追加的な硫黄

40

50

供与体はたとえば、チウラムおよびモルフォリン誘導体であり得る。そのような供与体の代表はたとえば、ジモルフォリンジスルフィド、ジモルフォ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 - ジチオモルフォリド、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であるが、それらに限定されない。

#### 【 0 0 7 6 】

促進剤は、加硫に必要な時間および/もしくは温度を制御し、加硫の性質を改善するために用いられる。一つの実施態様において、単一の促進剤系、すなわち一次促進剤が用いられ得る。慣例として、一次促進剤は、一つの実施態様において約 0 . 5 から約 4 p h r の範囲およびそれらのすべての副範囲の、他の実施態様において、約 0 . 8 から約 1 . 5 p h r の範囲およびそれらのすべての副範囲の総量で用いられる。活性化し加硫の性能を向上するために、一次および二次促進剤の組み合わせを使用することが出来、二次促進剤はより少ない量 ( 約 0 . 0 5 から約 3 p h r およびそれらのすべての副範囲 ) で用いる。作用遅延促進剤もまた用いる事が出来る。加硫遅延剤もまた用いても良いだろう。適切な促進剤のタイプは、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、ジチオカーバメート、およびキサントートである。一つの実施態様において、一次促進剤はスルフェンアミドである。もし二次促進剤を用いるなら、二次促進剤は好ましくは、グアニジン、ジチオカーバメート、もしくはチオウラム化合物である。

#### 【 0 0 7 7 】

もし用いるとするならば、粘着付与樹脂の典型的な量は、約 0 . 5 から約 1 0 p h r およびそれらのすべての副範囲、通常は約 1 から約 5 p h r およびそれらのすべての副範囲を含有する。加工助剤の典型的な量は約 1 から約 5 0 p h r およびそれらのすべての副範囲を含有する。そのような加工助剤はたとえば、芳香族の、ナフテン酸の、および/もしくはパラフィンの加工オイルを含む。坑酸化剤の典型的な量は約 1 から約 5 p h r を含む。代表的な坑酸化剤は、たとえば、ジフェニル - p - フェニレンジアミン、および、V a n d e r b i l t R u b b e r H a n d b o o k ( 1 9 7 8 )、3 4 4 - 4 6 ページに開示されるような他の物であり得る。坑酸化剤の典型的な量は約 1 から約 5 p h r およびそれらのすべての副範囲を含有する。脂肪酸は、もし用いられるならステアリン酸を含み、典型的な量は 0 . 約 5 から約 3 p h r およびそれらのすべての副範囲を含有する。酸化亜鉛の典型的な量は約 2 から約 5 p h r を含有する。ワックスの典型的な量は約 1 から約 5 p h r およびそれらのすべての副範囲を含有する。しばしばマイクロクリスタリンワックスが用いられる。素練り促進剤の典型的な量は約 0 . 1 から約 1 p h r およびそれらのすべての副範囲を含む。典型的な素練り促進剤は、たとえば、ペンタクロロチオフェノールおよびジベンザミドジフェニルジスルフィドであり得る。

#### 【 0 0 7 8 】

本発明のラバー組成物はさまざまな目的に用いる事が出来る。たとえば、それはさまざまなタイヤ調合物、隙間充填材および靴底に用いる事が出来る。本発明の一つの実施態様において、ここに記載されるラバー組成物は、特にタイヤ接地面に有用であるが、タイヤの他のすべての部分に対してもまた同様に有用であろう。そのようなタイヤは、当業者にとって明白なよく知られたさまざまな方法によって、作られ、成型され、型に入れられ、そして硬化される。

#### 【 0 0 7 9 】

他の実施態様において、本発明のシラン化環状コアポリスルフィドは、たとえば、多孔性ポリマー、カーボンブラック、シリカなどのような担体もしくは充填剤に乘せられ、それゆえにそれらが、ラバーへの送達に便利な乾燥した自由流動性形態になることが出来る。一つの実施態様において、担体はラバーにおいて用いられる無機充填剤の一部であり得る。

#### 【 0 0 8 0 】

本発明の一つの実施態様において、乾燥した自由流動性組成物は、一つもしくはそれ以

10

20

30

40

50

上の前述の担体物質と、たとえば、約 0.1 から約 60 の重量パーセントの重量比において予備混合された、本発明によるシラン化環状コアポリスルフィドを含有する。シリカのようなそのような担体の BET 表面積は、広範囲で変化し得、一つの実施態様において、約  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  から約  $300 \text{ m}^2 / \text{g}$  へと変化し得る。そのような担体の他の性質はそれらの DOP 吸収、つまり油吸収指標である。シリカのような無孔性担体の場合、DOP 吸収は、約  $100 \text{ ml} / 100 \text{ gm}$  から約  $400 \text{ ml} / 100 \text{ gm}$  までの範囲であり得る。発泡ポリオレフィンのような多孔性ポリマーは、本発明のシランの約  $10 \text{ ml}$  から約  $250 \text{ ml} / 100 \text{ gm}$  (約 9 から約 70 重量パーセント) を有利にも吸収することが出来る。

#### 【0081】

充填剤は、カーボンブラックもしくは有機ポリマーの場合、それと予備混合されたシランに対して実質的に不活性であり得、または、たとえば、表面シラノール機能性を有するシランもしくはシラン微粒子のような、たとえば、メタルヒドロキシ表面機能性を有する担体の場合、それらと反応性であり得る。

#### 【実施例】

#### 【0082】

下に示された実施例は、ここに記載されるシランのシリカ充填剤配合ラバーにおけるカップリング剤としてのその性能において、従来技術のものと比較した上での大きな優位性を例証する。

#### 【0083】

##### 実施例 1

(6 - トリエトキシシリル - 3 - チア - 1 - ヘキシル) - ビス - (7 - トリエトキシシリル - 3, 4 - ジチアヘプチル) シクロヘキサン、関連するオリゴマーおよびビス - (3 - トリエトキシシリルプロピル) ポリスルフィドの混合物の作成

この実施例は、三つのビニル基を含有したコアからの中間体、チオ酢酸シランの生成を介したシラン化環状コアジスルフィドの作成について例示する。トリス - (4 - オキソ - 3 - チアペンチル) シクロヘキサンは、チオ酢酸をトリビニルシクロヘキサンと反応させて作成された。マグネチックスターラーバー、温度プローブ/コントローラ、加熱マントル、添加ロート、コンデンサー、および気体注入口を備えた 5 リットル三口丸底フラスコに、1, 2, 4 - トリビニルシクロヘキサン (779 グラム、4.8 モル) と t - ブチルペルオキシド (8.0 グラム、0.055 モル) が充填された。新しく蒸留されたチオ酢酸 (1297 グラム、16.8 モル) が、添加ロートによって、30 分にわたって添加された。温度は室温から 59 に上昇した。反応混合物は室温へと冷まされ、tert - ブチルペルオキシド (25.3 グラム、0.173 モル) が、二段階で加えられ、反応混合物が 75 で終夜温められた。42 にまで冷ましたのち、空気が混合物へ泡立てたなら入れられ、過熱が観察された。混合物は 75 で終夜かく拌され、室温に冷まされた。反応混合物は、任意の低沸点種を取り除くために減圧下において最高温度 135 でストリップされ、最終産物 (1,866 グラム、4.77 モル) を提供した。収率は 99 パーセントであった。

#### 【0084】

1, 2, 4 - トリス - (2 -メルカプトエチル) シクロヘキサンはアシル基を取り除くことによって作成された。マグネチックスターラーバー、温度プローブ/コントローラ、加熱マントル、添加ロート、ト字管、および、コンデンサー、ならびに窒素注入口を備えた 5 リットル三口丸底フラスコに、トリス - (4 - オキソ - 3 - チアペンチル) シクロヘキサン (1,866 グラム、4.77 モル) と無水エタノール (1,219 グラム、26.5 モル) が充填された。ナトリウムエトキシド・エタノール溶液 (99 グラムの 2.1% ナトリウムエトキシド、Aldrich Chemical より購入) が 5 段階で添加された。混合物は加熱され、エタノールとエチルアセタートが取り除かれた。エタノール (785 グラム) が加えられ、エチルアセタートとエタノールは室温で混合物から蒸留された。エタノール (1,022 グラム) が混合物に加えられ、エチルアセタート、エタノール

ル、および低沸点成分が、減圧下において、73 で、混合物から蒸留された。メルカプタン中間体(1, 161グラム、4.5モル)が合成のための次のステップで用いられた。収率は93パーセントであった。

【0085】

ビス-(2-メルカプトエチル)(6-トリエチルシリル-3-チア-1ヘキシル)シクロヘキサンは、トリメルカプタン中間体を3-クロロプロピルトリエトキシシランと反応させて作成された。マグネチックスターラーバー、温度プローブ/コントローラ、加熱マントル、添加ロート、コンデンサー、気体注入口、および水酸化ナトリウムスクラバーを備えた、3リットル三口丸底フラスコに、1, 2, 4-トリス-(2-メルカプトエチル)シクロヘキサン(450グラム、1.7モル)が充填された。ナトリウムエトキシド・エタノール溶液(421グラムの21%ナトリウムエトキシド、Aldrich Chemicalより購入)が2時間にわたって添加された。3-クロロプロピルトリエトキシシラン(410グラム、1.7モル)が2時間にわたってゆっくりと添加され、14時間還流で加熱された。追加の一定分量の3-クロロプロピルトリエトキシシラン(42.5グラム、0.18モル)が添加され、79 で2.5時間加熱された。粗生成物は減圧下で蒸留された。191 と215 の間で沸騰するフラクションが回収され(343グラム、0.73モル)、合成の次のステップで用いられた。終了は43パーセントであった。

【0086】

産物である(6-トリエトキシシリル-3-チア-1-ヘキシル)-ビス-(7-トリエトキシシリル-3, 4-ジチアヘプチル)シクロヘキサンは、硫黄介在のシラン化時メルカプタンを3-クロロプロピルトリエトキシシランと反応させることで作成される。マグネチックスターラーバー、温度プローブ/コントローラ、加熱マントル、添加ロート、ト字管、およびコンデンサー、ならびに窒素注入口を備えた3リットル三口丸底フラスコに、ビス-(2-メルカプトエチル)(6-トリエチルシリル-3-チア-1-ヘキシル)シクロヘキサン(326グラム、0.7モル)、ナトリウムエトキシド・エタノール溶液(451グラムの21%ナトリウムエトキシド、Aldrich Chemicalより購入)、硫黄粉末(45グラム、1.4モル)および無水エタノール(352グラム)が充填され、3時間還流された。3-クロロプロピルトリエトキシシラン(336グラム、1.4モル)が添加され、72時間還流され、冷やされ、そして、25-50マイクロメートルポアサイズのガラスフリットフィルタを用いてろ過された。固体はトルエンで洗浄され、有機相は混合され、低沸点物質を除去するためにストリップされた。最終産物(635グラム、0.7モル)がHPLCで分析された。図1に見られるクロマトグラフはモノマー産物とオリゴマー産物の混合物を示す。

【0087】

実施例2

(6-トリエトキシシリル-3-チア-1-ヘキシル)-ビス-(9-トリエトキシシリル-3, 4, 5, 6-テトラチアノニル)シクロヘキサン、関連するオリゴマーおよびビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィドの混合物の作成

ジメルカプタンシラン中間体、(6-トリエトキシシリル-3-チア-1-ヘキシル)-ビス-(2-メルカプトエチル)シクロヘキサンは、実施例1に記載される手順によって作成された。

【0088】

産物である、(6-トリエトキシシリル-3-チア-1-ヘキシル)-ビス-(9-トリエトキシシリル-3, 4, 5, 6-テトラチアノニル)シクロヘキサン、関連するオリゴマーおよびビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィドの混合物は、ジメルカプタンシランを、塩基、硫黄および3-クロロプロピルトリエトキシシランと反応させることによって作成された。マグネチックスターラーバー、温度プローブ/コントローラ、加熱マントル、添加ロート、ト字管、および、コンデンサー、ならびに窒素注入口を備えた2リットルの三口丸底フラスコに、ビス-(2-メルカプトエチル)(6-トリ

エチルシリル - 3 - チア - 1 ヘキシル) シクロヘキサン ( 2 4 9 . 7 グラム、 0 . 5 3 モル)、ナトリウムエトキシド・エタノール溶液 ( 3 4 5 . 2 グラムの 2 1 % ナトリウムエトキシド、A l d r i c h C h e m i c a l より購入)、硫黄粉末 ( 1 0 2 . 5 グラム、 3 . 2 モル) および無水エタノール ( 2 5 0 グラム) が充填され、 2 4 時間還流された。 3 - クロロプロピルトリエトキシシラン ( 2 5 6 . 5 グラム、 1 . 0 7 モル) が添加され、 7 2 時間還流され、その後、 3 . 5 マイクロメートルのアスベストセル ( A S B E S T O C E L ) を用いてろ過された。最終産物 ( 4 8 7 . 3 グラム、 0 . 4 7 モル、 8 8 パーセント収率) は H P L C で分析された。クロマトグラフは産物の混合物を示す。

【 0 0 8 9 】

比較例 A - C、実施例 3 - 5

低転がり抵抗のタイヤ接地面調合物におけるシランの使用

表 1 に記載されるような低転がり抵抗の乗用車用タイヤ接地面調合物のモデルと混合手順とは、本発明のシランの代表例を評価するために用いられた。実施例 2 のシランは後述のように、 1 6 9 0 m l ( 1 0 3 c u . i n . ) のチャンバ容量の「 B 」 B A N B U R Y ( 登録商標) ( F a r r e l l C o r p . ) ミキサーにおいて混合された。ラバーの混合は 2 ステップで行われた。ミキサーを 8 0 r p m にし、冷却水を 7 1 ° にして、ミキサーを起動した。ラバーポリマーはミキサーに添加され、 3 0 秒間ラムダウン ( r a m d o w n ) 混合された。シランおよびオイルを除く、表 1 のマスターバッチのシリカおよび他の成分がミキサーに添加され、 6 0 秒間ラムダウン混合された。ミキサーの速度が 3 5 r p m に減ぜられ、そしてマスターバッチのシランおよびオイルがミキサーに添加され、 6 0 秒間ラムダウン混合された。ミキサー口 ( m i x e r t h r o a t ) は塊を落とされ、成分は温度が 1 4 9 ° に達するまでラムダウン混合された。成分は追加的に 3 分 3 0 秒間混合された。ミキサーの速度は、温度が 1 5 2 ° と 1 5 7 ° に維持されるように調整された。ラバーは投げ下ろされ ( ミキサーから取り出され)、約 8 5 ° から 8 8 ° にセットされたロールミルの上でシートが形成され、その後、室温に冷まされた。

【 0 0 9 0 】

第二のステップにおいて、マスターバッチはミキサーに再び充填された。ミキサーの速度は 8 0 r p m であり、冷却水は 7 1 ° で、そしてバッチの圧は 6 M P a にセットされた。マスターバッチは 3 0 秒間ラムダウン混合され、マスターバッチの温度は 1 4 9 度にまでされ、ミキサーの速度は 3 2 r p m に減ぜられ、ラバーは 3 分 2 0 秒、 1 5 2 ° と 1 5 7 ° の間の温度で混合された。混合中、( もし必要なら) トリメチロールプロパンが添加された。混合の後、ラバーは投げ下ろされ ( ミキサーから取り出され)、約 8 5 ° から 8 8 ° にセットされたロールミルの上でシートが形成され、その後、室温に冷された。

【 0 0 9 1 】

ラバーマスターバッチと硬化剤は、 4 8 ° と 5 2 ° の間に温められた 1 5 c m × 3 3 c m の 2 ロールミルにおいて混合された。硫黄と促進剤はラバーに添加され ( マスターバッチ)、ロールミル上で完全に混合され、シートを形成させた。シートは、硬化される前に、室温にて 2 4 時間冷された。硬化条件は 1 6 0 ° で 2 0 分間であった。実施例 1 および 2 からのシラン化環状コアポリスルフィドは、上述の手順によってタイヤ接地面調合物へと配合され、それらの性能は、従来技術において作成されたシラン、ビス - ( 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピル) ジスルフィド ( T E S P D )、ビス - ( 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピル) テトラスルフィド ( T E S P T )、1, 2, 4 - トリス - ( 7 - トリエトキシシリル - 3, 4 - ジチアヘプチル) シクロヘキサン ( T E S H C )、比較例 A - C の性能と比較された。試験手順は下記の A S T M 法に記載される：

ムーニースコーチ A S T M D 1 6 4 6

ムーニー粘度 A S T M D 1 6 4 6

振動ディスクレオメーター ( O D R )

A S T M D 2 0 8 4

貯蔵モジュラス、ロスモジュラス、

張力および伸長 A S T M D 4 1 2 および D 2 2 4

D I N 磨 耗                      D I N 手 順 5 3 5 1 6  
 発 熱 性                        A S T M    D 6 2 3  
 パーセント永久変形        A S T M    D 6 2 3  
 ショア A 硬 さ                A S T M    D 2 2 4 0  
 【 0 0 9 2 】

この手順の結果は以下の表 1 で一覧できる。

【表 1】

表 1

実施例番号		比較例 A	比較例 B	比較例 C	実施例 3	実施例 4	実施例 5
成分	単位						
<b>マスターバッチ</b>							
SMR-10、天然ラバー	phr	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
Budene1207、ポリブタジエン	phr	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
BunaVSL5025-1、oil -ext. sSBR	phr	75.63	75.63	75.63	75.63	75.63	75.63
N339、カーボンブラック	phr	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
UltrasilVN3GR、シリカ	phr	85.00	85.00	85.00	85.00	85.00	85.00
Sundex8125TN、加工オイル	phr	6.37	6.37	6.37	6.37	6.37	6.37
ErucialH102、菜種オイル	phr	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Flexzone7P、抗酸化剤	phr	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
TMQ	phr	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Sunproof Improved ワックス	phr	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
Kadox720C、酸化亜鉛	phr	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
IndustreneR、ステアリン酸	phr	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
AktioplastST、分散剤	phr	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
シランTESPD	phr	6.00					
シランTESPT	phr		6.80				
シランTESHC	phr			8.20			
シラン実施例 1	phr				7.90		
シラン実施例 2	phr					6	9
<b>触媒</b>							
NaugexMBT	phr	0.10					
CBD	phr	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
ジフェニルグアニジン	phr	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Rubbermakers sulf ur167	phr	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

<b>ラバーの特性</b>							
<b>ムーニー特性</b>							
100℃での粘度ML1+4	ムーニー単位	70	75	67	68	68.2	68.7
135℃でのMV、ML1+4	ムーニー単位	22.4	37	30	34.6	33.2	34.5
135℃でのスコーチ、MS1+t3	分	14.2	6.1	13.2	7.3	8.1	5
135℃での硬化、MS1+t18	分	18.5	13.3	17.1	11.3	13.3	9.5
<b>レオメーター (ODR) 特性 1° Arc 149℃において</b>							
M <sub>L</sub>	dN. m	8.9	10.1	6.4	8.8	8.6	9.1
M <sub>H</sub>	dN. m	34.8	38.9	36.6	35.9	32.9	37.9
t90	分	18	17.1	14.5	11.5	17.4	13.5
<b>物理特性、149℃においてt90まで硬化</b>							
デュロメーター・ショア「A」	ショアA	68	69	68	66	66	69
100%モジュラス	Mpa	2.35	2.8	2.58	2.72	2.38	2.89
300%モジュラス	MPa	8.54	10.66	9.06	11.42	9.79	12.32
強化指数		3.63	3.88	3.54	4.2	4.11	4.26
張力	Mpa	18.96	18.18	16.97	21.57	22.36	22.13
伸長	%	582	448	492	505	590	500
摩耗 (DIN)	mm <sup>3</sup>	144	145	158	132	138	135
<b>硬化状態での動的特性、60℃、単純せん断</b>							
G' <sub>initial</sub>	MPa	8.1	7.7	9	4.7	6.91	6.2
ΔG'	MPa	5.8	6.2	6.5	2.65	4.65	3.87
G'' <sub>max</sub>	MPa	1	0.91	1.07	0.53	0.786	0.66
tan δ <sub>max</sub>		0.243	0.228	0.243	0.188	0.206	0.189

TESPD=ビスー (3-トリエトキシシリルプロピル) ジスルフィド

TESPT=ビスー (3-トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド

TESHC=1, 2, 4-トリスー (6-トリエトキシシリル-3, 4-ジチアヘプチル) シクロヘキサン

【 0 0 9 3 】

表 1 は、比較例 A - C および実施例 3 - 5 に列挙される本発明のシラン化環状コアポリスルフィド、ビス - ( 3 - トリエトキシシリルプロピル ) ジスルフィド、ビス - ( 3 - トリエトキシシリルプロピル ) テトラスルフィド、および 1 , 2 , 4 - トリス - ( 6 - トリエトキシシリル - 3 , 4 - ジチアヘプチル ) シクロヘキサンの性能パラメーターを示す。実施例 1 および 2 からのシラン化環状コアポリスルフィドを配合したラバーの物理的性能は、対照のシランよりも常にそして非常に高い。

【 0 0 9 4 】

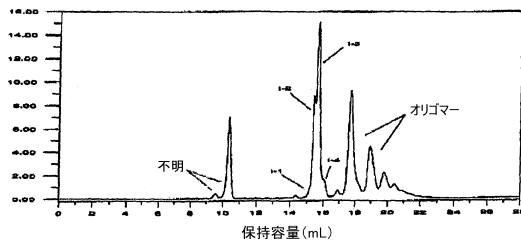
本発明のシラン化環状コアポリスルフィドシランは、より高い強化指数によって示されるような、シリカのラバーへのより良いカップリングを含むより優れた性能を、シリカ充填剤配合エラストマー組成物に対し授ける。より良い強化指数は、エラストマー組成物およびそれらのエラストマーから製造される製品への性能の改善と解釈される。

10

【 0 0 9 5 】

上の記述は多くの具体例を含んでいるが、これらの具体例は発明の限定と解釈されるべきでなく、単にそれらの好ましい実施態様の例示として取られるべきである。当業者なら、ここに添付された請求項によって定義される、本発明の範囲と精神に含まれる、多くの他の実施態様を想像する事ができよう。

【 図 1 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者   ヨーク, ダブリュー, マイケル  
              アメリカ合衆国ノースキャロライナ州28025, コンコード, フォックスウッド・ドライブ・7  
              25
- (72)発明者   ポール, エリック, アール  
              アメリカ合衆国ニューヨーク州10549, マウント・キスコ, カンタベリー・ウェイ・2501
- (72)発明者   チェイヴス, アントニオ  
              アメリカ合衆国ニューヨーク州10514, チャパクア, ハードスクラブル・ロード・675
- (72)発明者   ジョシ, プラシャント  
              アメリカ合衆国メリーランド州20877, ガイザーズバーク, パーク・アベニュー・208

審査官   水島 英一郎

- (56)参考文献   特開昭62-067092(JP, A)  
              特表2005-503337(JP, A)  
              特開平8-092376(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |               |       |
|---------------|-------|
| C07F          | 7/18  |
| C08K          | 5/548 |
| C08L          | 21/00 |
| CAplus(STN)   |       |
| REGISTRY(STN) |       |