

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成27年4月2日(2015.4.2)

【公表番号】特表2012-507560(P2012-507560A)

【公表日】平成24年3月29日(2012.3.29)

【年通号数】公開・登録公報2012-013

【出願番号】特願2011-534792(P2011-534792)

【国際特許分類】

C 07 C 321/16	(2006.01)
C 08 L 21/00	(2006.01)
C 08 K 5/36	(2006.01)
C 08 K 3/36	(2006.01)
C 08 K 3/04	(2006.01)
C 07 C 319/24	(2006.01)
C 07 C 321/06	(2006.01)

【F I】

C 07 C 321/16	C S P
C 08 L 21/00	
C 08 K 5/36	
C 08 K 3/36	
C 08 K 3/04	
C 07 C 319/24	
C 07 C 321/06	

【誤訳訂正書】

【提出日】平成27年2月12日(2015.2.12)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

架橋したポリスルフィド含有脂環式化合物であって、一般式：

$$[(C_aH_{2a}-)_mG^1(-C_bH_{2b}S_x-)_n-m]_p[R]_q \quad (1)$$

であり、

ここで  $G^1$  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り；  $G^2$  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 2 の飽和した二価の脂環基であり； それぞれの  $R$  が独立して水素原子、20 個までの炭素原子の一価の炭化水素およびハロゲン原子からなる群より選択され； 下付文字  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $o$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $x$  および  $y$  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；  $b$  が 2 から 6 であり；  $c$  が 1 から 6 であり；  $d$  が 1 から 6 であり；  $m$  が 1 もしくは 2 であり；  $n$  が 3 であり；  $o$  が正の整数であり；  $p$  が 0 もしくは正の整数であり；  $q$  が正の整数であり；  $x$  が 1 から 10 であり、そして  $y$  が 1 から 10 であり、但し、

(i) 少なくとも 1 つの  $x$  が 2 から 10 であるという条件であり、

(ii)  $p$  対  $o$  の比が 1 対 5 より小さく、そして

(iii)  $q$  が  $(C_aH_{2a}-)_mG^1(-C_bH_{2b}S_x-)_n-m$  および  $C_cH_{2c}$

- G<sup>2</sup> - C<sub>d</sub>H<sub>2-d</sub>S<sub>y</sub> - 基の満たされていない価数の合計と等しい  
という条件である、

架橋したポリスルフィド含有脂環式化合物。

【請求項 2】

それぞれの G<sup>1</sup> および G<sup>2</sup> が独立してシクロ pentan 、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 に記載の架橋したポリスルフィド含有脂環式化合物。

【請求項 3】

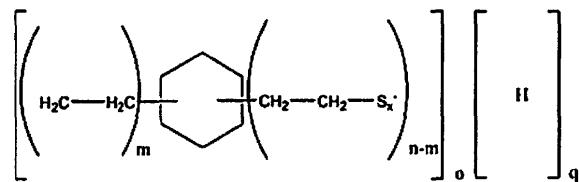
ポリスルフィド基が G<sup>1</sup> および G<sup>2</sup> 基と比較してエクアトリアル位にあるような異性体が混合物の少なくとも 50 重量パーセントを占めるような、請求項 1 に記載のポリスルフィド含有脂環式化合物の立体化学の混合物。

【請求項 4】

それぞれの R が独立して水素、塩素、およびジビニルシクロヘキシリエチルからなる群より選択される、請求項 1 に記載の架橋したポリスルフィド含有脂環式化合物。

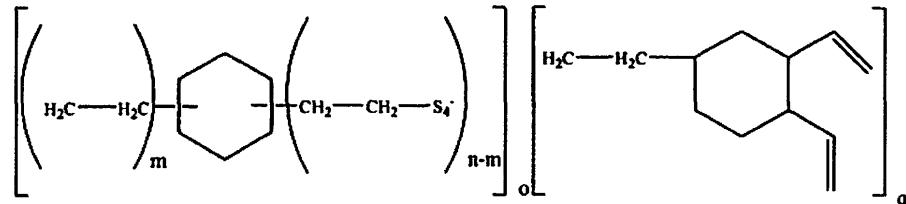
【請求項 5】

【化 8】



[式中、それぞれの m は独立して 1 もしくは 2 であり、 n は 3 であり、それぞれの o および q は独立して正の整数であり、それぞれの x は独立して 2 から 6 の整数であり、そして環の置換は 1 、 2 および 4 である] ; ならびに

【化 9】



[式中、それぞれの m は独立して 1 もしくは 2 であり、 n は 3 であり、それぞれの o および q は独立して正の整数であり、そして環の置換は 1 、 2 、 4 である]

からなる群の少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載の架橋したポリスルフィド含有脂環式化合物。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の架橋したポリスルフィド含有脂環式化合物およびそれらの混合物を調製するためのプロセスであって、

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、一般式 :

$X^1 S_z X^2$  (2)

[式中、 $X^1$  が塩素、臭素もしくはヨウ素原子であり、 $X^2$  が  $X^1$  、水素もしくは 1 2 個までの炭素原子の炭化水素であり、そして  $z$  が独立して整数であり、ここで  $z$  が 1 から 10 である] で表わされるハロゲン化硫黄含有化合物、ペルオキシド、ヒドロペルオキシド、および酸素から選択される酸化剤とを反応させて、架橋したポリスルフィド含有脂環式化合物をもたらすステップ

を含有するプロセス。

【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；

( 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、少なくとも一つの請求項 1 に記載の架橋したポリスルフィド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 / イソブレンコポリマー、エマルシ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ション重合調製スチレン / ブタジエン ( E S B R ) 、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 E S B R 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。

【請求項 9】

微粒子充填剤 ( i i ) が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】

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。

【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】

架橋したポリスルフィド含有脂環式化合物 ( i i i ) 中のそれぞれの  $G^1$  および  $G^2$  が独立して、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ヘンタン、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】

架橋したポリスルフィド含有脂環式化合物 ( i i i ) が、ポリスルフィド基が  $G^1$  および / もしくは  $G^2$  基と比較して エクアトリアル位 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。

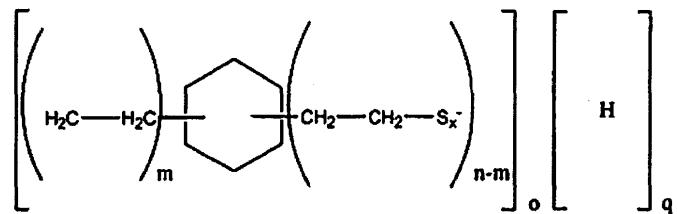
## 【請求項 15】

架橋したポリスルフィド含有脂環式化合物（i i i）中のそれぞれのRが独立して、水素、塩素、およびジビニルシクロヘキシリエチ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】

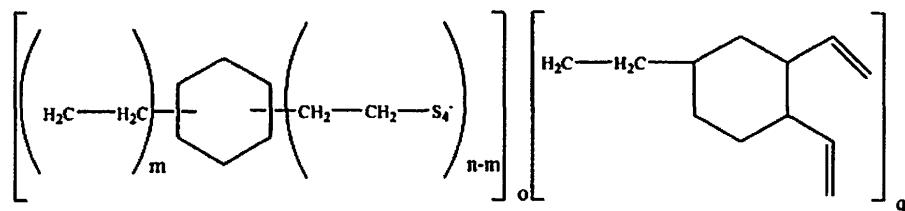
硫黄含有脂環式化合物（i i i）が

## 【化 10】



[式中、それぞれのmは独立して1もしく2であり、nは3であり、それぞれのoおよびqは独立して正の整数であり、それぞれのxは独立して2から6の整数であり、そして環の置換は1、2および4である]；ならびに

## 【化 11】



[式中、それぞれのmは独立して1もしくは2であり、nは3であり、それぞれのoおよびqは独立して正の整数であり、そして環の置換は1、2、4である]

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、ガスケット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。

## 【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0023

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0023】

本発明の本発明の架橋したポリスルフィド含有脂環式化合物中の飽和した、単環式の脂肪族基G<sup>1</sup>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ヘキサン、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<sub>a</sub>H<sub>2a</sub>-基および-C<sub>b</sub>H<sub>2b</sub>S<sub>x</sub>-基の結合は、シクロアルキル環G<sup>1</sup>の周囲における、軸方向の、もしくはエクアトリアル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。ここでのポリスルフィド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  $C_a H_{2a}$  - 基および  $-C_b H_{2b} S_x$  - 基の配置がすべてエクアトリアル位であるか、軸方向の位置であるか、またはエクアトリアル位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。ここでこ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  $C_a H_{2a}$  - 基および  $-C_b H_{2b} S_x$  - 基が脂環式の基  $G^1$  と比較してエクアトリアル位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  $G^1$  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ために用いられ得る。

## 【誤訳訂正 3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0024

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

## 【0024】

本発明の本発明の架橋したポリスルフィド含有脂環式化合物中の飽和した、単環式の脂肪族基  $G^2$  の代表的でかつ非限定的な例は、二価のシクロ pentan、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ドドデカンである。  $C_c H_{2c}$  - 基および  $-C_d H_{2d} S_y$  - 基の結合は、シクロアルキル環  $G^1$  の周囲における、軸方向の、もしくはエクアトリアル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。ここでこのポリスルフィド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  $C_c H_{2c}$  - 基および  $-C_d H_{2d} S_y$  - 基の配置がすべてエクアトリアル位であるか、軸方向の位置であるか、またはエクアトリアル位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。ここでこ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  $C_c H_{2c}$  - 基および  $-C_d H_{2d} S_y$  - 基が脂環式の基  $G^1$  と比較してエクアトリアル位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  $G^2$  の周囲の立体化学は、ジ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。

## 【誤訳訂正 4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0032

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

## 【0032】

ここで好ましい架橋したポリスルフィド含有脂環式化合物は、 $G^1$  が三価のシクロヘキシル基であり、 $G^2$  が二価のビニルシクロヘキシル基であり、 $x$  および  $y$  が 2 から 5 であり、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  および  $d$  が 2 もしくは 3 である、式(1)の化合物を含む。より好ましいものは、平均で 50 パーセントのシクロヘキシル環上の置換がエクアトリアル位にあり、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  および  $d$  が 2 であり、 $x$  および  $y$  が 3 から 5 であり、そして  $R$  が水素もしくは 1 から 12 個の炭素原子の一価の炭化水素である。

## 【誤訳訂正 5】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0048

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

## 【 0 0 4 8 】

本発明の架橋したポリスルフィド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。架橋したポリスルフィド含有脂環式化合物は、硬化反応中に反応する3から5個の反応基を持ち、そして望まれない副産物をいっさい产生しない。架橋したポリスルフィド含有脂環式化合物は硬化反応中に分解し、ゴム分子に対して3から5個の連携点を持つために有用な架橋剤であるモノマーもしくはオリゴマー種を生じる。いずれの理論によってもとらわれることはないが、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を向けさせているポリスルフィド官能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、ポリスルフィド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、平衡状態のゴムの化合物中のポリスルフィド基は主としてエクアトリアル位にある。すべてのシス構造はポリスルフィド基をそれぞれお互いに離すように配向し、ポリスルフィド基の間の平均距離を最大化する。