(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5940765号
(P5940765)

(45)発行日　平成28年6月29日(2016.6.29)　(24)登録日　平成28年5月27日(2016.5.27)

(51)Int.Cl.			F I		
C07F	7/18	(2006.01)	C07F	7/18	CSPS
B60C	1/00	(2006.01)	C07F	7/18	W
C08K	3/22	(2006.01)	B60C	1/00	Z
C08K	3/34	(2006.01)	C08K	3/22	
C08K	5/549	(2006.01)	C08K	3/34	

請求項の数 20　(全 30 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2010-531075 (P2010-531075)
(86)(22)出願日　平成20年10月30日 (2008.10.30)
(65)公表番号　特表2011-502124 (P2011-502124A)
(43)公表日　平成23年1月20日 (2011.1.20)
(86)国際出願番号　PCT/US2008/012387
(87)国際公開番号　WO2009/058373
(87)国際公開日　平成21年5月7日 (2009.5.7)
審査請求日　平成23年9月28日 (2011.9.28)
(31)優先権主張番号　11/981,371
(32)優先日　平成19年10月31日 (2007.10.31)
(33)優先権主張国　米国(US)

前置審査

(73)特許権者　508229301
モメンティブ　パフォーマンス　マテリアルズ　インコーポレイテッド
アメリカ合衆国ニューヨーク州１２１８８，ウォーターフォード，ハドソン・リバー・ロード・２６０
(74)代理人　100087642
弁理士　古谷　聡
(74)代理人　100121061
弁理士　西山　清春
(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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ハロ官能性シラン、その調製プロセス、それを含むゴム組成物およびそれらから製造される製品

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ハロゲン官能性とアルカンジオキシリル官能性とを持つハロ官能性シランであって、
前記ハロ官能性シランが、
一般式（１）および（２）：

$$Y^1(-SiZ^{\theta}X^1)_a \qquad (1)$$

および

$$[Y^1(-SiZ^{\theta}Z^{\beta})_a]_m[Y^1(-SiZ^{\beta}{}_3)_a]_n[Y^1(-SiZ^{\beta}{}_2X^1)_a]_o[[Y^1(-SiZ^{\beta}X^1{}_2)]_p \qquad (2)$$

〔ここで、
Y^1のそれぞれが、一般式（３）

$$[(Z_eCR_{3-e})_bY^2]_cG^1{}_d$$

の３０個までの炭素原子の一価のもしくは多価のハロ含有炭化水素基であり、
ここで、G^1のそれぞれが、独立して、１８個までの炭素原子の二価のもしくは多価の炭化水素基であり、任意選択で、酸素、硫黄、リンおよびケイ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含有し；Y^2のそれぞれが独立して、$-CR_{3-e}Z_e$フラグメントへと結合する少なくとも一つの炭素－炭素二重結合もしくは$-CR_{3-e}Z_e$フラグメントへと結合する少なくとも一つの炭素－炭素三重結合もしくは$-CR_{3-e}Z_e$フラグメントへと結合する芳香族の環状構造を持つ、２から１２個の炭素原子の二価もしくは多価の不飽和の炭化水素基であり；Ｚのそれぞれが、独立して、Ｆ－、Ｃｌ－、Ｂ

ｒ－およびＩ－からなる群より選択されるハロゲン原子であり；Ｒのそれぞれが独立して、水素、アルキル、アルケニル、アリールもしくはアラルキルからなる群より選択され、ここで水素以外のＲが３０個までの炭素原子を含有し；
X^1のそれぞれが、独立して、R^1O-〔ここでR^1は水素もしくは６個までの炭素原子のアルキル基である〕またはR^2〔ここでR^2は水素もしくは６個までの炭素原子のアルキル基である〕であり；
二つの異なるケイ素原子の間に架橋構造を形成するZ^βのそれぞれが、$[-OG^2(OH)_{f-2}O-]_{0.5}$であり、ここで、$G^2$のそれぞれが独立して、２から１５個の炭素原子のヒドロカルビレン基、もしくは一つもしくはそれ以上のエーテル性酸素原子を含有する、４から１５個の炭素原子の二価のヘテロカルビレン基からなる群より選択され；
ケイ素原子と環状構造を形成するそれぞれのZ^θが、$-OG^2(OH)_{f-2}O-$であり、ここでG^2が独立して、２から１５個の炭素原子のヒドロカルビレン基もしくは一つもしくはそれ以上のエーテル性酸素原子を含有する４から１５個の炭素原子の二価のヘテロカルビレン基からなる群より選択され；
下付文字ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ、ｆ、ｍ、ｎ、ｏおよびｐのそれぞれが、独立して整数であり、ここで、ａが１から５であり；ｂが１から５であり；ｃが１から３であり；そしてｄがゼロのときｃが１でありそしてｄが１のときｃが１から３であるという条件であり；ｄが０もしくは１であり；ｅが１から３であり；ｆが２から６であり；ｍが１から２０であり；ｎが０から１８であり；ｏが０から２０であり；そしてｐが０から２０であり；そしてｍ＋ｎ＋ｏ＋ｐが２と等しいかもしくはそれより大きいという条件である〕
の一つより選択される、ハロ官能性シラン。

【請求項２】
それぞれのG^1が独立して１２個までの炭素原子を含有する、請求項１に記載のハロ官能性シラン。

【請求項３】
それぞれのG^1が独立して８個までの炭素原子を含有する、請求項１に記載のハロ官能性シラン。

【請求項４】
それぞれのG^1が独立して４個までの炭素原子を含有する、請求項１に記載のハロ官能性シラン。

【請求項５】
それぞれのG^1が独立して、ジエチレンシクロヘキサン；１，２，４－トリエチレンシクロヘキサン；ジエチレンベンゼン；フェニレン；$-(CH_2)_j-$〔式中、ｊは１８までの整数である〕；少なくとも一つのヘテロ原子で置換された直鎖もしくは分岐アルキレンの任意のものからなる群より選択される、請求項１に記載のハロ官能性シラン。

【請求項６】
ＺがＣｌ－である、請求項１～５のいずれか１項に記載のハロ官能性シラン。

【請求項７】
それぞれのＲが独立して、水素または、３０個までの炭素原子の直鎖の、分岐のもしくは環状のアルキル基、または一つもしくはそれ以上の炭素－炭素二重結合を含有する３０個までの炭素原子の直鎖の、分岐のもしくは環状のアルケニル基である、請求項１～６のいずれか１項に記載のハロ官能性シラン。

【請求項８】
それぞれのＲが独立して、水素または、６個までの炭素原子の直鎖の、分岐のもしくは環状のアルキル基、または一つもしくはそれ以上の炭素－炭素二重結合を含有する６個までの炭素原子の直鎖の、分岐のもしくは環状のアルケニル基である、請求項１～６のいずれか１項に記載のハロ官能性シラン。

【請求項９】
それぞれのＲが独立して、水素または、３個までの炭素原子の直鎖の、分岐のもしくは環状のアルキル基、または一つもしくはそれ以上の炭素－炭素二重結合を含有する３個ま

での炭素原子の直鎖の、分岐のもしくは環状のアルケニル基である、請求項１～６のいずれか１項に記載のハロ官能性シラン。

【請求項１０】

前記一般式（３）のシランの［（Z_eCR_{3-e}）$_bY^2$］部分が、－ＣＨ＝ＣＨ－CH_2－Ｃｌ、－ＣＨ＝ＣＨ－ＣＨ（CH_3）－Ｃｌ、－ＣＨ＝Ｃ（CH_3）－CH_2－Ｃｌ、－Ｃ≡ＣＣH_2－Ｃｌおよび－$C_6H_4CH_2$－Ｃｌ〔ここでC_6H_4は二置換のベンゼン環を示す〕、－C_6H_4ＣＨ（CH_3）－Ｃｌ、－$C_6H_4CH_2$－Ｂｒ、－$C_6H_4CHCl_2$および－$C_6H_4CCl_3$からなる群より選択される、請求項１～９のいずれか１項に記載のハロ官能性シラン。

【請求項１１】

それぞれのａ、ｂ、ｃおよびｄが独立して、整数であり、ここでａが１であり、ｂが１もしくは２であり、ｃが１もしくは２であり、ｄが０もしくは１であり、そしてｅが１もしくは２である、請求項１～１０のいずれか１項に記載のハロ官能性シラン。

【請求項１２】

ａが１であり、ｂが１であり、ｃが１であり、ｄが１であり、そしてｅが１である、請求項１１に記載のハロ官能性シラン。

【請求項１３】

２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２，５－ジメチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－メトキシ－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－ブロモメチル－フェニル）－エチル］２－エトキシ－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－エトキシ－２－［２－（４－イオドメチル－フェニル）－エチル］－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－エトキシ－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－プロピル］－２－エトキシ－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－｛２－［４－（１－クロロ－エチル）－フェニル］－プロピル｝－２－エトキシ－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－｛２－［４－（１－クロロ－エチル）－フェニル］－プロピル｝－２－エトキシ－４－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－エトキシ－４－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－エトキシ－４，４，６－トリメチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－エトキシ－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－エトキシ－［１，３，２］ジオキサシリナン、３－｛２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン－２－イルオキシ｝－２－メチル－プロパン－１－オール、３－｛２－［２－（３，４－ビス－クロロメチル－フェニル）－エチル］－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン－２－イルオキシ｝－２－メチル－プロパン－１－オール、３－［２－（３－クロロ－プロペニル）－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン－２－イルオキシ］－２－メチル－プロパン－１－オール、２－（３－クロロ－プロペニル）－２－エトキシ－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－（３－クロロ－プロプ－１－イニル）－２－エトキシ－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－（３－クロロ－プロプ－１－イニル）－２－エトキシ－４，４，６－トリメチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－（３－クロロ－ブト－１－イニル）－２－エトキシ－４，４，６－トリメチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－シクロヘキシ－３－エニル）－エチル］－２－エトキシ－４，４，６－トリメチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－（６－クロロ－ヘキシ－４－エニル）－２－エトキシ－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－（６－クロロ－４－メチル－ヘキシ－４－エニル）－２－エトキシ－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、｛２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－エトキシ－［１，３，２］ジオキサシリナン－５－イル｝－

メタノール、および｛２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－エトキシ－５－エチル－［１，３，２］ジオキサシリナン－５－イル｝－メタノールからなる群より選択される式（１）の請求項１に記載のハロ官能性シラン。

【請求項１４】

（ａ）　少なくとも一つのゴム成分；

（ｂ）　少なくとも一つのシラン反応性充填剤；

（ｃ）　少なくとも一つのハロ官能性シランであって、

前記ハロ官能性シランが、

一般式（１）および（２）：

$$Y^1(-SiZ^{\theta}X^1)_a \qquad (1)$$

および

$$[Y^1(-SiZ^{\theta}Z^{\beta})_a]_m[Y^1(-SiZ^{\beta}{}_3)_a]_n[Y^1(-SiZ^{\beta}{}_2X^1)_a]_o[[Y^1(-SiZ^{\beta}X^1{}_2)]_p \qquad (2)$$

〔ここで、

Y^1のそれぞれが、一般式（３）

$$[(Z_eCR_{3-e})_bY^2]_cG^1{}_d$$

の３０個までの炭素原子の一価のもしくは多価のハロ含有炭化水素基であり、

ここで、G^1のそれぞれが、独立して、１８個までの炭素原子の二価のもしくは多価の炭化水素基であり、任意選択で、酸素、硫黄、リンおよびケイ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含有し；Y^2のそれぞれが独立して、$-CR_{3-e}Z_e$フラグメントへと結合する少なくとも一つの炭素－炭素二重結合もしくは$-CR_{3-e}Z_e$フラグメントへと結合する少なくとも一つの炭素－炭素三重結合もしくは$-CR_{3-e}Z_e$フラグメントへと結合する芳香族の環状構造を持つ、２から１２個の炭素原子の二価もしくは多価の不飽和の炭化水素基であり；Ｚのそれぞれが、独立して、Ｆ－、Ｃｌ－、Ｂｒ－およびＩ－からなる群より選択されるハロゲン原子であり；Ｒのそれぞれが独立して、水素、アルキル、アルケニル、アリールもしくはアラルキルからなる群より選択され、ここで水素以外のＲが３０個までの炭素原子を含有し；

X^1のそれぞれが、独立して、R^1O-〔ここでR^1は水素もしくは６個までの炭素原子のアルキル基である〕またはR^2〔ここでR^2は水素もしくは６個までの炭素原子のアルキル基である〕であり；

二つの異なるケイ素原子の間に架橋構造を形成するZ^{β}のそれぞれが、$[-OG^2(OH)_{f-2}O-]_{0.5}$であり、ここで、$G^2$のそれぞれが独立して、２から１５個の炭素原子のヒドロカルビレン基、もしくは一つもしくはそれ以上のエーテル性酸素原子を含有する、４から１５個の炭素原子の二価のヘテロカルビレン基からなる群より選択され；

ケイ素原子と環状構造を形成するそれぞれのZ^{θ}が、$-OG^2(OH)_{f-2}O-$であり、ここでG^2が独立して、２から１５個の炭素原子のヒドロカルビレン基もしくは一つもしくはそれ以上のエーテル性酸素原子を含有する４から１５個の炭素原子の二価のヘテロカルビレン基からなる群より選択され；

下付文字ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ、ｆ、ｍ、ｎ、ｏおよびｐのそれぞれが、独立して整数であり、ここで、ａが１から５であり；ｂが１から５であり；ｃが１から３であり；そしてｄがゼロのときｃが１でありそしてｄが１のときｃが１から３であるという条件であり；ｄが０もしくは１であり；ｅが１から３であり；ｆが２から６であり；ｍが１から２０であり；ｎが０から１８であり；ｏが０から２０であり；そしてｐが０から２０であり；そしてｍ＋ｎ＋ｏ＋ｐが２と等しいかもしくはそれより大きいという条件である〕

の一つより選択される、ハロ官能性シラン；ならびに

（ｄ）　任意選択で少なくとも一つの活性化剤

を含有するゴム組成物。

【請求項１５】

硬化されることによって硬化したゴム組成物となっている請求項１４に記載のゴム組成物。

【請求項１６】
請求項１４に記載のゴム組成物であって、硬化されてタイヤもしくはタイヤの構成要素となっているゴム組成物。
【請求項１７】
（ａ）シラン反応性充填剤；および
（ｂ）成分（ａ）の充填剤と混合されているかもしくは化学的に結合されている、一つのハロ官能性シランであって、
前記ハロ官能性シランが、
一般式（１）および（２）：
$Y^1(-SiZ^{\theta}X^1)_a$ （１）
および
$[Y^1(-SiZ^{\theta}Z^{\beta})_a]_m[Y^1(-SiZ^{\beta}{}_3)_a]_n[Y^1(-SiZ^{\beta}{}_2X^1)_a]_o[[Y^1(-SiZ^{\beta}X^1{}_2)]_p$ （２）
〔ここで、
Y^1のそれぞれが、一般式（３）
$[(Z_eCR_{3-e})_bY^2]_cG^1{}_d$
の３０個までの炭素原子の一価のもしくは多価のハロ含有炭化水素基であり、
ここで、G^1のそれぞれが、独立して、１８個までの炭素原子の二価のもしくは多価の炭化水素基であり、任意選択で、酸素、硫黄、リンおよびケイ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含有し；Y^2のそれぞれが独立して、$-CR_{3-e}Z_e$フラグメントへと結合する少なくとも一つの炭素－炭素二重結合もしくは$-CR_{3-e}Z_e$フラグメントへと結合する少なくとも一つの炭素－炭素三重結合もしくは$-CR_{3-e}Z_e$フラグメントへと結合する芳香族の環状構造を持つ、２から１２個の炭素原子の二価もしくは多価の不飽和の炭化水素基であり；Ｚのそれぞれが、独立して、Ｆ－、Ｃｌ－、Ｂｒ－およびＩ－からなる群より選択されるハロゲン原子であり；Ｒのそれぞれが独立して、水素、アルキル、アルケニル、アリールもしくはアラルキルからなる群より選択され、ここで水素以外のＲが３０個までの炭素原子を含有し；
X^1のそれぞれが、独立して、R^1O-〔ここでR^1は水素もしくは６個までの炭素原子のアルキル基である〕またはR^2〔ここでR^2は水素もしくは６個までの炭素原子のアルキル基である〕であり；
二つの異なるケイ素原子の間に架橋構造を形成するZ^{β}のそれぞれが、$[-OG^2(OH)_{f-2}O-]_{0.5}$であり、ここで、$G^2$のそれぞれが独立して、２から１５個の炭素原子のヒドロカルビレン基、もしくは一つもしくはそれ以上のエーテル性酸素原子を含有する、４から１５個の炭素原子の二価のヘテロカルビレン基からなる群より選択され；
ケイ素原子と環状構造を形成するそれぞれのZ^{θ}が、$-OG^2(OH)_{f-2}O-$であり、ここでG^2が独立して、２から１５個の炭素原子のヒドロカルビレン基もしくは一つもしくはそれ以上のエーテル性酸素原子を含有する４から１５個の炭素原子の二価のヘテロカルビレン基からなる群より選択され；
下付文字ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ、ｆ、ｍ、ｎ、ｏおよびｐのそれぞれが、独立して整数であり、ここで、ａが１から５であり；ｂが１から５であり；ｃが１から３であり；そしてｄがゼロのときｃが１でありそしてｄが１のときｃが１から３であるという条件であり；ｄが０もしくは１であり；ｅが１から３であり；ｆが２から６であり；ｍが１から２０であり；ｎが０から１８であり；ｏが０から２０であり；そしてｐが０から２０であり；そしてｍ＋ｎ＋ｏ＋ｐが２と等しいかもしくはそれより大きいという条件である〕
の一つより選択される、ハロ官能性シラン
を含有するゴム組成物用の充填剤組成物。

【請求項１８】
前記シラン反応性充填剤（ｂ）が、シリカ、二酸化チタン、アルミノシリカート、アルミナおよびシリカ含有物質、ならびにそれらの混合物からなる群より選択される少なくと

も一つである、請求項１６に記載の組成物。
【請求項１９】
前記シラン（ｃ）がシラン反応性充填剤（ｂ）と予め混合されているかもしくは予め反応させられている、請求項１４に記載のゴム組成物。
【請求項２０】
前記シラン反応性充填剤（ｂ）が、シリカ、二酸化チタン、アルミノシリカート、アルミナおよびシリカ含有物質、ならびにそれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一つである、請求項１９に記載の組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明はハロ官能性シラン、その調製、それを含有するゴム組成物およびそれらから製造されるたとえばタイヤのような製品に関する。
【背景技術】
【０００２】
乗用車のタイヤの転がり抵抗を減らし、そして濡れ路面駆動力を向上するためのシリカ／シラン充填剤系の使用は、当分野に公知である。転がり抵抗の減少、およびそれによる燃料消費の減少もまた、トラックのタイヤにとっても非常に興味あることである。しかしながら、トラックトレッド組成物のような天然ゴム（ＮＲ）含有配合物においてカーボンブラック充填剤の代わりにシリカを用いることは低い耐摩耗性のために制限される。こんにちにおいて、トラックタイヤトレッドは、最大限の強化および摩擦への優れた抵抗のために強い強化カーボンブラックを用いる。トラックの用途において、シリカによってカーボンブラックを置換することは、天然ゴムのポリマー鎖へのシリカの効果的でない結合によって阻まれている。
【０００３】
ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド（ＴＥＳＰＴ）のようなポリ硫化アルコキシシランおよび３－オクタノイルチオ－１－プロピルトリエトキシシランのようなブロック化メルカプト官能性シランは現在ではもっとも効果的とみなされ、そしてタイヤのゴム組成物、特にスチレン－ブタジエンゴムもしくはブタジエンゴムを含有する組成物のようなものにおいてもっとも広く用いられている結合剤である。シリカで充填された加硫物の強化効果および摩擦抵抗は、高レベルの天然ゴムを含有する配合物中のカーボンブラックの置換を正当化するのに十分とは言えない。
【０００４】
非硫黄シランの使用は、充填剤とポリマー、特に天然ゴムとの間の結合を改善するための活性化二重結合の使用に重点が置かれている。しかしながら、これらの非硫黄結合剤は不十分なカップリング性能もしくはビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィドのような多硫化シランによるものよりも劣った性能を示してきた。さらに、既知の非硫黄シランは従来の充填剤およびエラストマーと非常に反応性であり、そしてそれゆえに使用するのが難しかった。公知の非硫黄シランが充填剤のホストのエラストマーへの最適な結合を達成するために必要なレベルで用いられるとき、非硬化の充填剤エラストマーが典型的に、貧弱に分散した充填剤と硬化中の短いスコーチ時間を示す。優れた充填剤の分散と良い充填剤強化効果の両方は、満足できる最終使用品の性能を達成するのに必要とされる。
【０００５】
同一出願人による、同時継続の、２００７年２月８日出願の米国特許出願連続番頭１１／７０３，９６９は、ハロ官能性シランを用いることによって非硫黄シランの不十分な結合性能の問題に取り組む。このハロ官能性シランは、その充填されたエラストマーでの使用の間に揮発性の有機化合物（ＶＯＳ’ｓ）排出を起こすモノアルコール由来である。ハロ官能性シランの使用中に発生するモノアルコールは低い引火点を持ち、それゆえに製造および使用において潜在的な危険を作り出す。さらに、モノアルコール由来のハロ官能性

シランは、使用中に環境に悪影響を及ぼし得るモノアルコールを発生する。

【０００６】

オルガノシランのグリコール誘導体は当分野で公知である。同一出願人による、同時継続の、２００６年2月２１日出願の米国特許出願連続番号１１／３５８，５５０、２００６年2月２１日出願の１１／３５８，８１８、２００６年2月２１日出願の１１／３５８，３６９および２００６年2月２１日出願の１１／３５８，８６１は、オルガノ官能性シランもしくは、ブロック化および遊離のメルカプト基の両方を含有するオルガノ官能性シランの混合物を用いることで、充填されたエラストマーのスコーチ、ＶＯＣ排出および結合性能の問題に取り組む。同一出願人による、同時継続の、２００６年8月１４日出願の米国特許出願連続番号１１／５０５，０５５、２００６年8月１４日出願の１１／５０５，１６６および２００６年8月１４日出願の１１／５０５，１７８は、オルガノ官能性シランもしくは、分散しているものおよび遊離のメルカプト基の両方を含有するオルガノ官能性シランの混合物を用いて充填されたエラストマーの、スコーチ、ＶＯＣ排出および結合性能の問題に取り組む。さらに、同一出願人による、同時継続の、２００５年４月１２日出願の、米国特許出願連続番号１１／１０４，１０３は、アルカンジオキシシリル基を含有するオルガノ官能性シランのＶＯＣ排出の問題に取り組む。上述の米国特許出願連続番号１１／３５８，５５０、１１／３５８，８１８、１１／３５８，６８１、１１／５０５，０５５、１１／５０５，１６６、１１／５０５，１７８および１１／１０４，１０３のすべての内容は参照によりここに組み入れられる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

さまざまなゴムの用途にとって、上昇するレベルのシリカと減少するレベルのカーボンブラックとを用いる一方で、調製の間における充填されたエラストマー物質およびエラストマー製品からの低いＶＯＣ排出を保ち、低いスコーチ、良好な充填剤分散および向上した摩擦抵抗の性能をなおも示す、ゴム組成物を持つことは望ましい。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明によると、少なくとも一つのアルカンジオキシシリル基を含有するハロ官能性シランが提供される。

【０００９】

さらに、本発明によると、モノアルコールより誘導されるハロ官能性シランを少なくとも一つのポリヒドロキシル含有化合物と反応させるステップと、副産物のモノアルコールを除去するステップとを含有する、上述のハロ官能性シランを調製するプロセスが提供される。

【００１０】

さらに本発明によると、

（ａ）　少なくとも一つのゴム組成物；

（ｂ）　少なくとも一つのシラン反応性充填剤；

（ｃ）　少なくとも一つのアルカンジオキシリル基を含有するハロ官能性シラン；および

（ｄ）　任意選択で少なくとも一つの活性化剤

を含有するゴム組成物が提供される。

【００１１】

本発明の「ハロ官能性シラン」は、ハロゲン感応性およびポリヒドロキシル含有化合物由来のアルカンジオキシリル官能性を持つモノマー、ダイマー、オリゴマーもしくはポリマーの化合物であり、ここでアルカンジオキシ基は単一のケイ素原子へとケイ素－酸素結合を介して共有結合し環形成する、ならびに／またはアルカンジオキシ基は少なくとも二つのケイ素元素へとケイ素－酸素結合を介して共有結合し、ダイマー、オリゴマーもしくはポリマーを形成し、ここで近接したシリル単位はお互いに架橋化アルカンジアルコキシ構造を解して結合する。アルカンジオキシシリル官能性は、炭素－酸素結合を解してアル

カンジオキシシリル基へと結合する、二つ以上のケイ素－酸素結合および／もしくはヒドロキシル基を含有する。

【００１２】

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

【００１３】

ここで列挙される任意の数値範囲は、その範囲中のすべてのサブ範囲（ｓｕｂ－ｒａｎｇｅ）とそのような範囲もしくはサブ範囲のさまざまな終点の任意の組み合わせとを含むことを意図されているともまた理解されるべきである。

【００１４】

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

【発明を実施するための形態】

【００１５】

上述の通り、本発明の少なくとも一つのアルカンジオキシシリル基を含有するハロ官能性シランは、シラン反応性充填剤とゴム組成物との間の独創的な結合の相互作用をもたらし、揮発性有機化合物の発生を減ずるかもしくは消失させる。

【００１６】

本発明のハロ官能性シランの以下に続く実施態様によると、シランは一般式（１）および／もしくは（２）の一つもしくはそれ以上より選択しても良く、

$$Y^1(-SiZ^{\theta}X^1)_a \qquad (1)$$

および

$$[Y^1(-SiZ^{\theta}Z^{\beta})_a]_m[Y^1(-SiZ^{\beta}{}_3)_a]_n[Y^1(-SiZ^{\beta}{}_2X^1)_a]_o[[Y^1(-SiZ^{\beta}X^1{}_2)]_p \qquad (2)$$

ここで、

Y^1のそれぞれは、一般式（３）

$$[(Z_eCR_{3-e})_bY^2]_cG^1{}_d$$

の３０個までの炭素原子の一価のもしくは多価のハロ含有炭化水素基であり、

ここで、G^1のそれぞれは、独立して、１８個までの炭素原子の二価のもしくは多価の炭化水素基であり、任意選択で、酸素、硫黄、リンおよびケイ素からなる群より選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含有し；Y^2のそれぞれは、独立して、不飽和基であり；Ｚのそれぞれは、独立して、Ｆ－、Ｃｌ－、Ｂｒ－およびＩ－からなる群より選択されるハロゲン原子であり；Ｒのそれぞれは独立して、水素、アルキル、アルケニル、アリールもしくはアラルキルからなる群より選択され、ここで水素以外のＲは３０個までの炭素原子を含有し；

X^1のそれぞれは、独立して、水素、アルキル基および加水分解性基からなる群より選択され；

二つの異なるケイ素原子の間に架橋構造を形成するZ^{β}のそれぞれは、$[-OG^2(OH)_{f-2}O-]_{0.5}$であり、ここで、$G^2$のそれぞれは独立して、２から１５個の炭素原子のヒドロカルビレン基、もしくは一つもしくはそれ以上のエーテル性酸素原子を含有する、４から１５個の炭素原子の二価のヘテロカルビレン基からなる群より選択され；

ケイ素原子と環状構造を形成するそれぞれのZ^{θ}は、$-OG^2(OH)_{f-2}O-$であり、ここでG^2は独立して２から１５個の炭素原子のヒドロカルビレン基もしくは、一つもしくはそれ以上のエーテル性酸素原子を含有する４から１５個の炭素原子の二価のヘテロカルビレン基からなる群より選択され；

下付文字ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ、ｆ、ｍ、ｎ、ｏおよびｐのそれぞれは、独立して整数であり、ここで、ａは１から５であり；ｂは１から５であり；ｃは１から３であり；そしてｄ

がゼロのときｃが１でありそしてｄが１のときｃが１から３であるという条件であり；ｄは０もしくは１であり；ｅは１から３であり；ｆは２から６であり；ｍは０から２０であり；ｎは０から１８であり；ｏは０から２０であり；そしてｐは０から２０であり；そしてｍ＋ｎ＋ｏ＋ｐが２と等しいかもしくはそれより大きいという条件である。

【００１７】

式（１）および（２）のシランに関連して、用語「アルキル」は、直鎖の、分岐のおよび環状のアルキル基を含み；用語「アルケニル」は、一つもしくはそれ以上の炭素－炭素二重結合を含有する任意の直鎖の、分岐のもしくは環状のアルケニル基であって、ここで置換の位置が炭素－炭素二重結合においてもしくは基内のどこかのいずれでもあり得るものを含み；用語「アルキニル」は、一つもしくはそれ以上の炭素－炭素三重結合を含有する任意の直鎖の、分岐のもしくは環状のアルキニル基であって、置換の位置が炭素－炭素三重結合においてもしくは基内のどこかのいずれでもあり得るものを含み；用語「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化水素の非限定的群を含み；用語「アラルキル」は、その中で一つもしくはそれ以上の水素原子が同じ数の類似のおよび／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がそれらに限定されない。アルキルの具体例は、メチル、エチル、プロピルおよびイソブチルを含むがそれらには限定されない。アルケニルの具体例は、ビニル、プロペニル、アリル、メタリル、エチリデニルノルボルナン、エチリデンノルボルニルおよびエチリデンノルボルネニルを含むがそれらには限定されない。アリールの具体例はトリル、キシリル、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。アラルキルの具体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ない。

【００１８】

シラン式（１）および式（２）に関連して、基X^1は、水素、アルキル基および加水分解性基からなる群より選択される。X^1の非限定的ないくらかの代表例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、Ｓｓｅｃ－ブチル、シクロヘキシル；ブチル、ヘキシル、オクチル、ラウリルおよびオクタデシルのような高級直鎖アルキル；ビニル、アリル、メタリルおよび３－ブテニルの非限定的例のようなアルケニル基；フェニルおよびトリルの非限定的例のようなアリール基；ベンジルおよびフェネチルの非限定的例のようなアラルキル基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、フェノキシおよびベンジルオキシの非限定的例のようなアルコキシ基；ヒドロキシル基；クロロ、ブロモおよびイオドの非限定的例のようなハロ基；メチルエチルオキシマト、フェニルメチルオキシマトおよびジメチルオキシマトの非限定的例のようなオキシマト基；ジメチルアミンオキシ、ジエチルアミンオキシおよびメチルエチルアミンオキシの非限定的例のようなアミンオキシ基を含む

【００１９】

式（３）の構造フラグメントに関連して、基G^1は、任意の二価もしくは多価の炭化水素であり得、任意選択で、酸素、硫黄、リン、ケイ素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を少なくとも一つ含有する。基G^1は、１８個までの、好ましくは１２個までの、より好ましくは８個までの、そしてもっとも好ましくは４個までの炭素原子を含有できる。

【００２０】

基G^1の代表例は、ジエチレンシクロヘキサン；１，２，４－トリエチレンシクロヘキサン；ジエチレンベンゼン；フェニレン；－（ＣＨ２）$_j$－〔式中、ｊは１から１８の整数であり、これは－CH_2－、－CH_2CH_2－、－$CH_2CH_2CH_2$－および－$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$－
のような末端直鎖アルキルを表わす〕およびそれらのベータ置換類似体である－CH_2（CH_2）$_i$CH（CH_3）－〔式中、ｉは好ましくは０から１５の整数である〕；－CH_2CH_2C（CH_3）$_2CH_2$－；メタリルクロリドより誘導可能な構造である－CH_2CH（CH_3）CH_2－；－CH_2CH_2（C_6H_4）CH_2CH_2－および－CH_2C

H_2（C_6H_4）CH（CH_3）－のようなジビニルベンゼンより誘導可能な任意の構造〔ここで表記C_6H_4は二置換のベンゼン環を示す〕；－$CH_2CH_2CH_2CH_2$－、－CH_2CH_2CH（CH_3）－および－CH_2CH（CH_2CH_3）－のようなブタジエンより誘導可能な任意の構造；－$CH_2CH_2CH_2CH$（CH_3）－、－CH_2CH_2CH（CH_2CH_3）－および－CH_2CH（$CH_2CH_2CH_3$）－のようなピペリレンより誘導可能な任意の構造；－CH_2CH（CH_3）CH_2CH_2－、－CH_2CH（CH_3）CH（CH_3）－、－CH_2CH（CH_3）（CH_2CH_3）－、CH_2CH_2CH（CH_3）CH_2－、－CH_2CH_2C（CH_3）$_2$－および－CH_2CH［CH（CH_3）$_2$］－のようなイソプレンより誘導可能な任意の構造；－CH_2CH_2－ノルボルニル－、－CH_2CH_2－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り得られるジラジカルの任意のもの；リモネンより誘導可能な構造－CH_2CH（4－CH_3－1－C_6H_9－）CH_3〔ここで表記C_6H_9は2位での置換を欠いた三置換のシクロヘキサン環を示す〕；－CH_2CH_2（ビニルC_6H_9）CH_2CH_2－および－CH_2CH_2（ビニルC_6H_9）CH（CH_3）－〔ここで表記C_6H_9は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より誘導可能なモノビニル含有構造の任意のもの；－CH_2CH［CH_2CH_2CH＝C（CH_3）$_2$］CH_2CH_2－、CH_2CH［CH_2CH_2CH＝C（CH_3）$_2$］CH（CH_3）－、－CH_2C［CH_2CH_2CH＝C（CH_3）$_2$］（CH_2CH_3）－、－CH_2CH_2CH［CH_2CH_2CH＝C（CH_3）$_2$］CH_2－、－CH_2CH_2（C－）（CH_3）［CH_2CH_2CH＝C（CH_3）$_2$］および－CH_2CH［CH（CH_3）（CH_2CH_2CH＝C（CH_3）$_2$）－のような三置換の－C＝C－を持つミルセンより誘導可能な単不飽和構造の任意のもの；－CH_2CH（CH＝CH_2）$CH_2CH_2CH_2C$（CH_3）$_2$－、－CH_2CH（CH＝CH_2）CH_2CH_2CH［CH（CH_3）$_2$］－、－CH_2C（＝CH－CH_3）$CH_2CH_2CH_2C$（CH_3）$_2$－、－CH_2C（＝CH－CH_3）CH_2CH_2CH［CH（CH_3）$_2$］－、－CH_2CH_2C（＝CH_2）$CH_2CH_2CH_2C$（CH_3）$_2$－、－CH_2CH_2C（＝CH_2）CH_2CH_2CH［CH（CH_3）$_2$］－、－CH_2CH＝C（CH_3）$_2CH_2CH_2CH_2C$（CH_3）$_2$－および－CH_2CH＝（C（CH_3）$_2CH_2CH_2CH$［CH（CH_3）$_2$］－のような三置換の－C＝C－を欠いたミルセンより誘導可能な単不飽和構造の任意のもの；－$CH_2CH_2OCH_2$－、－$CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2$－、－$CH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2$－、－$CH_2CH_2Si$（$CH_3$）$_2CH_2CH_2$－のような少なくとも一つのヘテロ原子で置換された直鎖もしくは分岐アルキレンの任意のものを含むがそれらには限定されない。

【００２１】

式（３）の構造フラグメントに関連して、ここでの基Y^2は、少なくとも一つの炭素－炭素二重結合もしくは少なくとも一つの炭素－炭素三重結合を持つ２から１２個の炭素原子の二価もしくは多価の不飽和の炭化水素基である、式（３）のものである。炭素－炭素二重結合もしくは炭素－炭素三重結合は、他の炭素－炭素二重結合および／もしくは炭素－炭素三重結合と結合することができ、芳香族の環状構造を含み得る。式（３）のｂが少なくとも２であるとき、－$CR_{3-e}Z_e$フラグメントは、炭素－炭素二重結合上の同じ炭素原子へと、炭素－炭素二重の近接する炭素原子へともしくは異なる炭素－炭素二重の炭素原子へと結合できる。Y^2の非限定的な代表例は、－CH＝CH－、－CH_2CH＝CH－、－CH_2CH_2CH＝CH－および－CH_2CH＝CH－CH＝CH－ならびに－CH＝C（－）$_2$のようなアルケニレン基；－C≡C－、－CH_2C≡C－および－CH_2CH_2C≡C－のようなアルキレン基；ならびにフェニレンおよび２－メチルフェニレンのような芳香族基である。

【００２２】

構造フラグメント（３）において、Ｚの各々は好ましくはハロゲン原子Ｃｌ－である。

【００２３】

構造フラグメント（３）において、Ｒは水素；３０個までの、好ましくは１０個までの、より好ましくは６個までの、そしてもっとも好ましくは３個までの炭素原子の、直鎖の、分岐のもしくは環状のアルキル基；一つもしくはそれ以上の炭素－炭素二重結合を含有する、直鎖の、分岐のもしくは過剰のアルケニル基であって、ここで置換の位置が炭素－炭素二重結合においてもしくは基内のどこかのいずれでもあり得、そしてアルケニル基は、３０個までの、より好ましくは１０個までの、より好ましくは６個までの、そしてもっとも好ましくは３個までの炭素原子を含有するもの；ならびに３０個までの、より好ましくは２０個までの、より好ましくは１２個までの、そしてもっとも好ましくは８個までの炭素原子を含有するアリール基である。

【００２４】

Ｒの非限定的な代表例は、メチル、エチル、プロピルおよびイソブチルのようなアルキル基；ビニル、プロペニル、アリル、メタリル、エチリデニルノルボルナン、エチリデンノルボルニル、エチリデニルノルボルネンおよびエチリデンノルボルネリルのようなアルケニル基；フェニルおよびナフタレニル基のようなアリール基；ならびに、ベンジルおよびフェネチルのようなアラルキル基を含む。「環状アルキル」および「環状アルケニル」の非限定的ないくつかの代表例は、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を含む。

【００２５】

式（３）の構造フラグメントの$[(CR_{3-e}-Z_e)_bY^2]$部分の非限定的な代表例は、－ＣＨ＝ＣＨ－ＣＨ$_2$－Ｃｌ、－ＣＨ＝ＣＨ－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－Ｃｌ、－ＣＨ＝Ｃ（ＣＨ$_3$）－ＣＨ$_2$－Ｃｌ、－Ｃ≡ＣＣＨ$_2$－Ｃｌおよび－Ｃ$_6$Ｈ$_4$ＣＨ$_2$－Ｃｌ〔ここでＣ$_6$Ｈ$_4$は二置換のベンゼン環を示す〕、－Ｃ$_6$Ｈ$_4$ＣＨ（ＣＨ$_3$）－Ｃｌ、－Ｃ$_6$Ｈ$_4$ＣＨ$_2$－Ｂｒ－、－Ｃ$_6$Ｈ$_4$ＣＨＣｌ$_2$および－Ｃ$_6$Ｈ$_4$ＣＣｌ$_3$を含む。

【００２６】

式（１）および（２）のシランにおいて、Ｘ^{1}の各々は、Ｒ^{1}Ｏ－〔ここでＲ^{1}は独立して、水素、６個までの、より好ましくは３個までの、より好ましくは２個までの炭素原子のアルキル基である〕またはＲ^2〔水素、ならびに６個までの、より好ましくは１もしくは２のそしてもっとも好ましくは１個の炭素原子のアルキル基〕であり；Ｇ^{1}は独立して１０個までの、より好ましくは３個までの、そしてもっとも好ましくは１個の単層原子の炭化水素であり；Ｒの各々は独立して１０個までの、好ましくは３個までの、そしてもっとも好ましくは１個の炭素原子であり；Ｙ^{2}の各々は独立して、好ましくは－ＣＨ＝ＣＨ－、－Ｃ≡Ｃ－および－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－から、より好ましくは－ＣＨ＝ＣＨ－および－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－から、そしてもっとも好ましくは－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－から選択される不飽和の基であり；Ｚの各々は、Ｃｌ－もしくはＢｒ－であり、そして好ましくはＣｌ－であり；ａ、ｂ、ｃおよびｄは整数であり、ここでａは１であり；ｂは１もしくは２であり；ｃは１もしくは２であり；ｄは０もしくは１であり；そしてｅは１もしくは２であり、そして好ましくは、ａは１であり；ｂは１であり；ｃは１であり；ｄは１であり；そしてｅは１である。

【００２７】

式（１）のハロ官能性シランの非限定的な代表例は：２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２，５－ジメチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－メトキシ－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－ブロモメチル－フェニル）－エチル］２－エトキシ－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－エトキシ－２－［２－（４－イオドメチル－フェニル）－エチル］－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－エトキシ－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－プロピル］－２－エトキシ－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－｛２－［４－（１－クロロ－エチル）－フェニル］－プロピル｝－２－エトキシ－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－｛２－［４－（１－クロロ－エチル）－フェニル］－プロ

ピル}－２－エトキシ－４－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－エトキシ－４－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－エトキシ－４，４，６－トリメチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－エトキシ－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－エトキシ－［１，３，２］ジオキサシリナン、３－｛２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン－２－イルオキシ｝－２－メチル－プロパン－１－オール、３－｛２－［２－（３，４－ビス－クロロメチル－フェニル）－エチル］－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン－２－イルオキシ｝－２－メチル－プロパン－１－オール、３－［２－（３－クロロ－プロペニル）－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン－２－イルオキシ］－２－メチル－プロパン－１－オール、２－（３－クロロ－プロペニル）－２－エトキシ－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－（３－クロロ－プロプ－１－イニル）－２－エトキシ－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－（３－クロロ－プロプ－１－イニル）－２－エトキシ－４，４，６－トリメチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－（３－クロロ－ブト－１－イニル）－２－エトキシ－４，４，６－トリメチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－シクロヘキシル）－エチル］－２－エトキシ－４，４，６－トリメチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－シクロヘキシ－３－エニル）－エチル］－２－エトキシ－４，４，６－トリメチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－（６－クロロ－ヘキシ－４－エニル）－２－エトキシ－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－（６－クロロ－４－メチル－ヘキシ－３－エニル）－２－エトキシ－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、｛２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－エトキシ－［１，３，２］ジオキサシリナン－５－イル｝－メタノール、｛２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－エトキシ－５－エチル－［１，３，２］ジオキサシリナン－５－イル｝－メタノールおよびそれらの混合物を含む。

【００２８】

式（２）のハロ官能性シランの非限定的な代表例は：２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－（３－｛２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－［１，３，２］ジオキサシリナン－２－イルオキシ｝－２－メチル－プロポキシ）－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－（３－｛２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン－２－イルオキシ｝－２－メチル－プロポキシ）－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－（３－｛２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－４，４，６－トリエチル－［１，３，２］ジオキサシリナン－２－イルオキシ｝－１，３－ジメチル－ブトキシ）－４，４，６－トリメチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－（３－｛２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－［１，３，２］ジオキサシリナン－２－イルオキシ｝－１，３－ジメチル－ブトキシ）－４，４，６－トリメチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－（３－｛２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－［１，３，２］ジオキサシリナン－２－イルオキシ｝－１－メチル－プロポキシ）－４－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－ブロモメチル－フェニル）－エチル］－２－（３－｛２－［２－（４－ブロモメチル－フェニル）－エチル］－［１，３，２］ジオキサシリナン－２－イルオキシ｝－２－メチル－プロポキシ）－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－｛２－［４－（１－クロロ－エチル）－フェニル］－プロピル｝－２－［３－（２－｛２－［４－（１－クロロ－エチル）－フェニル］－プロピル｝－［１，３，２］ジオキサシリナン－２－イルオキシ）－２－メチル－プロポキシ］－５－メチル

－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－｛２－［４－（１－クロロ－エチル）－フェニル］－プロピル｝－２－［３－（｛２－［４－（１－クロロ－エチル）－フェニル］－プロピル｝－エトキシ－メチル－シラニルオキシ）－２－メチル－プロポキシ］－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－｛２－［４－（１－クロロ－エチル）フェニル］－プロピル｝－２－［３－（｛２－［４－（１－クロロ－エチル）－フェニル］－プロピル｝－ジエトキシ－シラニルオキシ）－２－メチル－プロポキシ］－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、１－［２－（｛３－［（７－クロロ－ヘプト－５－エニル）－ジエトキシ－シラニルオキシ］－プロポキシ｝－ジエトキシ－シラニル）－エチル］－４－クロロメチル－ベンゼン、１－［２－（｛３－［（７－クロロ－ヘプト－５－エニル）－エトキシ－メチル－シラニルオキシ］－プロポキシ｝－エトキシ－メチル－シラニル）－エチル］－４－クロロメチル－ベンゼン、１－クロロ－７－（｛３－［（７－クロロ－ヘプト－５－エニル）－エトキシ－メチル－シラニルオキシ］－プロポキシ｝－エトキシ－メチル－シラニル）－ヘプト－２－エン、３－クロロ－１－（｛３－［（３－クロロ－プロペニル）－エトキシ－メチル－シラニルオキシ］－プロポキシ｝－エトキシ－メチル－シラニル）－プロペン、３－クロロ－１－（｛３－［（３－クロロ－プロペニル）－ジエトキシ－シラニルオキシ］－プロポキシ｝－ジエトキシ－シラニル）－プロペン、２－（３－クロロ－プロペニル）－２－｛３－［（３－クロロ－プロペニル）－エトキシ－メチル－シラニルオキシ］－２－メチル－プロポキシ｝－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－（３－クロロ－プロペニル）－２－｛３－［（３－クロロ－プロペニル）－ジエトキシ－シラニルオキシ］－２－メチル－プロポキシ｝－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－（３－クロロ－プロペニル）－２－［３－（（３－クロロ－プロペニル）－｛３－［（３－クロロ－プロペニル）－エトキシ－メチル－シラニルオキシ］－２－メチル－プロポキシ｝－メチル－シラニルオキシ）－２－メチル－プロポキシ］－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－（３－クロロ－プロペニル）－２－［３－（（３－クロロ－プロペニル）－｛３－［（３－クロロ－プロペニル）－ジエトキシ－シラニルオキシ］－２－メチル－プロポキシ｝－エトキシ－シラニルオキシ）－２－メチル－プロポキシ］－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－｛３－［［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－（３－｛［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－エトキシ－メチル－シラニルオキシ｝２－メチル－プロポキシ）－メチル－シラニルオキシ］－２－メチル－プロポキシ｝－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－｛３－［［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－（３－｛［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－ジヒドロキシ－シラニルオキシ｝－２－メチル－プロポキシ）－エトキシ－シラニルオキシ］－２－メチル－プロポキシ｝－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン、２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－｛３－［［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－（３－｛［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－エトキシ－メチル－シラニルオキシ｝－１，３－ジメチル－ブトキシ）－メチル－シラニルオキシ］プロポキシ｝－４，４，６－トリメチル－［１，３，２］ジオキサシリナンおよびそれらの混合物を含む。

【００２９】

本発明のハロ官能性シランはその部分加水分解物を含む。それらの部分加水分解物は、ハロ官能性シランが水と反応するとき、シラノールを生じる結果をもたらし、それはその後、縮合してシロキサン結合を形成する。シラン加水分解物は二つの異なるケイ素原子間の架橋構造を形成する少なくとも一つのZ^{β}基、もしくはケイ素原子と環状構造を形成する少なくとも一つのZ^{θ}基を含有する。

【００３０】

本発明のハロ官能性シランは、モノアルコールより誘導されるハロ官能性シランを少なくとも一つのポリヒドロキシル含有化合物と反応させるステップと、副産物のモノアルコールを除去するステップとを含有するプロセスによって調製できる。

【００３１】
式（１）および（２）のハロ官能性シランの場合、上述のプロセスは：
ａ）一般式（４）：
［$X^2X^3X^4Si-]_a(G)_d[-Y^2-(CR_{3-e}-Z_e)_b]_c$　（４）
〔ここで、
X^2の各々は独立してＣｌ－、Ｂｒ－、Ｉ－、R^1O-、$R^1(=O)O-$、$R^1{}_2C=NO-$および$R^1{}_2NO-$からなる加水分解性基より選択され、ここでR^1は独立して水素、アルキル、アルケニル、アリールおよびアラルキル基からなる群より選択され、ここで水素以外のそれぞれのR^1は、１８個までの炭素原子と任意選択で、酸素および硫黄からなる群より選択される一つもしくはそれ以上のヘテロ原子とを含有し；
X^3およびX^4の各々は独立してX^2およびR^2基より選択され、ここでR^2は、水素、直鎖の、環状のもしくは分岐のアルキル、アルケニル、アリールおよびアラルキル基からなる群より選択され、ここで水素以外のそれぞれのR^2は１８個までの炭素原子と任意選択で、酸素および硫黄からなる群より選択される一つもしくはそれ以上のヘテロ原子とを含有し；
G^1の各々は、独立して、１８個の炭素原子までの二価のもしくは多価の炭化水素基と、任意選択で、酸素、硫黄、リンおよびケイ素からなる群より選択される一つもしくはそれ以上のヘテロ原子とを含有し；
Y^2の各々は、独立して不飽和基であり；
Ｚの各々は、独立してＦ－、Ｃｌ－、Ｂｒ－およびＩ－からなる群より選択されるハロゲン原子であり；
Ｒの各々は、独立して水素、アルキル、アルケニル、アリールもしくはアラルキルからなる群より選択され、水素以外のそれぞれのＲは３０個までの炭素原子を含有し；そして
下付文字ａ、ｂ、ｃおよびｄの各々は独立して、整数であり、ここでａは１もしくは５であり；ｂは１から５であり；ｃは１から３であり；ただしｄがゼロのときｃが１でありそしてｄが１のときｃが１から３であるという条件であり；ｄは０もしくは１であり、そしてｅは１から３である〕
からなる群より選択される少なくとも一つのハロ官能性シランと、
ｂ）一般式（５）：
$G^2(OH)_f$　（５）
〔ここでＧ２は２から１５個の炭素原子のヒドロカルビル基もしくは一つもしくはそれ以上のエーテル性酸素原子を含有する４から１５個の炭素原子のヘテロカルビル基であり、そしてｆが２から６の整数である〕
の一つもしくはそれ以上のポリヒドロキシル含有化合物とをエステル交換反応条件において反応させ、それによってハロ官能性シランを産生し、副産物のモノアルコールの除去を伴うステップを含有する。
【００３２】
一般式（４）のX^2は加水分解性基である。X^2の非限定的ないくつかの代表例は、エトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、フェノキシおよびベンジルオキシのようなアルコキシ基；クロロ、ブロモおよびイオドのようなハロ基；メチルエチルオキシマト、フェニルメチルオキシマトおよびジメチルオキシマトのようなオキシマト基；ジメチルアミンオキシ、ジメチルアミンオキシおよびメチルフェニルアミンオキシのようなアミンオキシ基；ならびにホルミルオキシ、アセトキシおよびプロパノイルオキシのようなアシルオキシ基を含む。
【００３３】
式（４）におけるX^3およびX^4の非限定的ないくつかの代表例は、上でX^2に対して列挙した例、ならびに水素；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ｓｅｃ－ブチルおよびシクロヘキシルのようなアルキル基；ブチル、ヘキシル、オクチル、ラウリルおよびオクタデシルのような高級直鎖アルキル；ビニル、アリル、メタリルおよび３－ブテニ

ルのようなアルケニル基；フェニルおよびトリルのようなアリール基；ならびにベンジルおよびフェネチルのようなアラルキル基を含む。

【００３４】

一般式（４）のシランを、例えば以下のものの中から選択できる：

３－クロロプロプ－１－イニルトリエトキシシラン、３－クロロプロプ－１－エニルトリエトキシシラン、３－クロロプロプ－１－エニルトリメトキシシラン、３－クロロプロプ－１－エニルメチルジエトキシシラン、３－クロロプロプ－１－エニルジメチルエトキシシラン、３－クロロプロプ－１－エニルトリブトキシシラン、３－ブロモプロプ－１－エニルトリエトキシシラン、３－ブロモプロプ－１－エニルトリメトキシシラン、３－ブロモプロプ－１－エニルトリブトキシシラン、３－イオドプロプ－１－エニルトリエトキシシラン、３－イオドプロプ－１－エニルトリメトキシシラン、３－イオドプロプ－１－エニルブトキシシラン、（ｐ－クロロメチルフェニルエチル）トリエトキシシラン、（ｐ－ジクロロメチルフェニルエチル）トリエトキシシラン、（ｐ－トリクロロメチルフェニルエチル）トリエトキシシラン、（ｐ－クロロメチルフェニルエチル）メチルジエトキシシラン、（ｐ－クロロメチルフェニルエチル）ジメチルエトキシシラン、（ｐ－α－クロロエチルフェニルエチル）トリエトキシシラン、（ｐ－α－クロロプロピルフェニルエチル）トリエトキシシラン、（ｐ－クロロメチルフェニルエチル）トリメトキシシラン、（ｐ－α－クロロエチルフェニルエチル）トリメトキシシラン、（ｐ－α－クロロプロピルフェニルエチル）トリメトキシシラン、（ｐ－クロロメチルフェニルエチル）トリブトキシシラン、（ｐ－α－クロロエチルフェニルエチル）トリブトキシシラン、（ｐ－α－クロロプロピルフェニルエチル）トリブトキシシラン、（ｐ－ブロモメチルフェニルエチル）トリエトキシシラン、（ｐ－α－ブロモエチルフェニルエチル）トリエトキシシラン、（ｐ－α－ブロモプロピルフェニルエチル）トリエトキシシラン、（ｐ－ブロモメチルフェニルエチル）トリメトキシシラン、（ｐ－α－ブロモエチルフェニルエチル）トリメトキシシラン、（ｐ－α－ブロモプロピルフェニルエチル）トリメトキシシラン、（ｐ－ブロモメチルフェニルエチル）トリブトキシシラン、（ｐ－α－ブロモエチルフェニルエチル）トリブトキシシラン、（ｐ－α－ブロモプロピルフェニルエチル）トリブトキシシラン、（ｐ－イオドメチルフェニルエチル）トリエトキシシラン、（ｐ－α－イオドエチルフェニルエチル）トリエトキシシラン、（ｐ－α－イオドプロピルフェニルエチル）トリエトキシシラン、（ｐ－イオドメチルフェニルエチル）トリメトキシシラン、（ｐ－α－イオドエチルフェニルエチル）トリメトキシシラン、（ｐ－α－イオドプロピルフェニルエチル）トリメトキシシラン、（ｐ－イオドメチルフェニルエチル）トリブトキシシラン、（ｐ－α－イオドエチルフェニルエチル）トリブトキシシラン、（ｐ－α－イオドプロピルフェニルエチル）トリブトキシシラン、（ｍ－クロロメチルフェニルエチル）トリエトキシシラン、（ｍ－α－クロロエチルフェニルエチル）トリエトキシシラン、（ｍ－α－クロロプロピルフェニルエチル）トリエトキシシラン、（ｍ－クロロメチルフェニルエチル）トリメトキシシラン、（ｍ－α－クロロエチルフェニルエチル）トリメトキシシラン、（ｍ－α－クロロプロピルフェニルエチル）トリメトキシシラン、（ｍ－クロロメチルフェニルエチル）トリブトキシシラン、（ｍ－α－クロロエチルフェニルエチル）トリブトキシシラン、（ｍ－α－クロロプロピルフェニルエチル）トリブトキシシラン、（ｍ－ブロモメチルフェニルエチル）トリエトキシシラン、（ｍ－α－ブロモエチルフェニルエチル）トリエトキシシラン、（ｍ－α－ブロモプロピルフェニルエチル）トリエトキシシラン、（ｍ－ブロモメチルフェニルエチル）トリメトキシシラン、（ｍ－α－ブロモエチルフェニルエチル）トリメトキシシラン、（ｍ－α－ブロモプロピルフェニルエチル）トリメトキシシラン、（ｍ－ブロモメチルフェニルエチル）トリブトキシシラン、（ｍ－α－ブロモエチルフェニルエチル）トリブトキシシラン、（ｍ－α－ブロモプロピルフェニルエチル）トリブトキシシラン、（ｍ－イオドメチルフェニルエチル）トリエトキシシラン、（ｍ－α－イオドエチルフェニルエチル）トリエトキシシラン、（ｍ－α－イオドプロピルフェニルエチル）トリエトキシシラン、（ｍ－イオドメチルフェニルエチル）トリメトキシシラン、（ｍ－α－イオドエチルフェニルエチル）トリメトキシシラン、（ｍ－

α－イオドプロピルフェニルエチル）トリメトキシシラン、（ｍ－イオドメチルフェニルエチル）トリブトキシシラン、（ｍ－α－イオドエチルフェニルエチル）トリブトキシシラン、（ｍ－α－イオドプロピルフェニルエチル）トリブトキシシラン、２，２－ビス－（トリエトキシシリル）－１－（ｐ－クロロメチルフェニル）エタン、２，３－ビス－（トリエトキシシリル）－１－（ｐ－クロロメチルフェニル）プロパン、$(CH_3CH_2O)_3SiCH_2CH_2CH_2OCH_2CH=CHCH_2Cl$およびそれらの混合物。

【００３５】

シランがダイマー、オリゴマーもしくはポリマーであるとき、それのそれぞれのシリル単位は、選択されるシランモノマーと上述の一般式（５）の一つもしくはそれ以上のポリヒドロキシル含有化合物との反応によって生じる架橋基を介して近接するシリル単位へと結合する。

【００３６】

ここでの一実施態様において、式（５）の選択されるポリヒドロキシル含有化合物は、一般式（６）および（７）：

$HO(R^0CR^0)_gOH$　　（６）

$HO(CR^0{}_2\underline{C}R^0{}_2O)_hH$　　（７）

〔ここでR^0は独立してＲに対して列挙された要素の一つによってあたえられ、ｇは２から１５であり、そしてｈは２から７である〕の少なくとも一つのジオール（グリコール）である。

【００３７】

そのようなジオールの非限定的ないくつかの代表例は、$HOCH_2CH_2OH$、$HOCH_2CH_2CH_2OH$、$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$、$HOCH_2CH(CH_3)CH_2OH$、$(CH_3)_2C(OH)CH_2CH(OH)CH_3$、$CH_3CH(OH)CH_2CH_2OH$；$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$、$HOCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2OH$、$HOCH_2CH(CH_3)OCH_2CH(CH_3)OH$のようなエーテル性酸素含有基を持つジオール；$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$のようなポリエーテル骨格を持つジオール；ならびに式（６）のようなジオールであってR^0が水素もしくはメチルでかつｅが３もしくは４であるものである。

【００３８】

式（５）のポリヒドロキシル含有化合物は、トリオールおよびテトロールのような高級ヒドロキシル官能性を持ち得る。そのような高級ヒドロキシル官能性化合物の非限定的な代表例は、グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、１，２，４－ブタントリオール、１，２，６－ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、マンニトール、ガラクチコール、ソルビトールおよびそれらの組み合わせを含む。式（５）－（７）のポリヒドロキシル含有化合物の混合物もまたここで用いられ得る。

【００３９】

本発明によると：

（ａ）　少なくとも一つのゴム成分；

（ｂ）　少なくとも一つのシラン反応性充填剤；

（ｃ）　少なくとも一つのアルカンジオキシシリル基を含有する少なくとも一つのハロ官能性シラン；および

（ｄ）　任意選択で少なくとも一つの活性化剤

を含有するゴム組成物が提供される。

【００４０】

前述のゴム組成物中のハロ官能性シラン成分（ｃ）は、有利にも式（１）および／もしくは（２）の一つもしくはそれ以上である。

【００４１】

ここでのゴム組成物は、シラン反応性充填剤（ｂ）を疎水化して分散を助ける一つもしくはそれ以上の加水分解性オルガノシランを含有できる。これらの加水分解性オルガノシ

ランは、好ましくは１８個までの、そしてより好ましくは１０個までの炭素原子の少なくとも一つのアルキル基と、少なくとも一つのR^3O－加水分解性基〔ここでR^3は水素、または１０個までの炭素原子のアルキル、アルケニル、アリールもしくはアラルキルである〕とを含有する。これらの加水分解性オルガノシランは、例えば０．５から１０、そして好ましくは１から５ｐｈｒの量において用いられ得る。

【００４２】

具体的な一実施態様において、ここでのゴム組成物は成分（ａ）、（ｂ）、（ｃ）および任意選択での（ｄ）の混合物ならびに／または反応産物である。

【００４３】

ここでのゴム組成物のさらなる実施態様において、ハロ官能性シラン（ｃ）はシラン反応性充填剤（ｂ）と一つの官能性を介して結合し、そして他の官能性を介して、ゴム成分（ａ）、例えばジエンポリマーへと結合する。

【００４４】

一実施態様において、ゴム成分（ａ）とハロ官能性シラン（ｃ）との間の結合反応を促進するように、少なくとも一つの活性化剤（ｄ）をゴム配合プロセスにおいて用いても良い。活性化剤は遷移金属塩の中から選択できる。有用な遷移金属塩は、金属オキシド、金属ハライド、金属カルボキシラート、金属ヒドロキシドおよび他の好適な金属錯体を含む。有用な金属塩の非限定的な代表例は、亜鉛オキシド、アルミニウムオキシドおよびチタンオキシドのような金属オキシド；亜鉛クロリド、亜鉛ブロミド、アルミニウムクロリド、アルミニウムブロミド、チタンクロリド、チタンブロミドおよびスズクロリドのような金属ハライド；亜鉛ステアラート、亜鉛アセタートおよびスズオクタノアートのような金属カルボキシラートを含む。

【００４５】

ゴム成分（ａ）は、一つもしくはそれ以上のジエン系エラストマーおよび／もしくはゴムであり得、当分野に周知されているものの任意のものであり得、それらの多くはＲ．Ｆ．Ｏｈｍ編集、Ｒ．Ｔ．Ｖａｎｄｅｒｂｉｌｔ Ｃｏｍｐａｎｙ，Ｉｎｃ．、Ｎｏｒｗａｌｋ、ＣＴ、１９９０年の「Ｔｈｅ Ｖａｎｄｅｒｂｉｌｔ Ｒｕｂｂｅｒ Ｈａｎｄｂｏｏｋ」およびｔ。Ｋｅｍｐｅｒｍａｎｎ、Ｓ．Ｋｏｃｈ、Ｊ．Ｓｕｍｎｅｒ編集、ＢａｙｅｒＡＧ、Ｌｅｖｅｒｋｕｓｅｎ、Ｇｅｒｍａｎｙ、１９９３年の「Ｍａｎｕａｌ Ｆｏｒ Ｔｈｅ Ｒｕｂｂｅｒ Ｉｎｄｕｓｔｒｙ」に記載される。

【００４６】

ゴム成分（ａ）（有機ポリマー）の非限定的な代表例は、天然ゴム（ＮＲ）、合成ポリイソプレン（ＩＲ）、ポリブタジエン（ＢＲ）、ブタジエンの様々なコポリマー、イソプレンの様々なコポリマーおよびそれらのエラストマーの混合物；液体スチレン－ブタジエンゴム（ＳＳＢＲ）、エマルションスチレン－ブタジエンゴム（ＥＳＢＲ）、エチレン－プロピレンターポリマー（ＥＰＤＭ）およびアクリロニトリル－ブタジエンゴム（ＮＢＲ）を含む。ゴム成分（ａ）は好ましくは天然ゴムおよび／もしくは合成ポリイソプレンである。

【００４７】

ゴム成分（ａ）を調製するのに好適なモノマーは、イソプレンおよび１，３－ブタジエンのような共役ジエン、スチレンおよびアルファメチルスチレンのようなビニル芳香族化合物、およびそれらの組み合わせを含む。特定の実施態様において、ゴム成分（ａ）は硫黄硬化性ゴムである。

【００４８】

ゴム成分（ａ）は、シス－１，４－ポリイソプレンゴム（天然および／もしくは合成）、そして好ましくは天然ゴム、エマルション重合調製のスチレン／ブタジエンコポリマーゴム、有機溶液重合調製のスチレン／ブタジエンゴム、３，４－ポリイソプレンゴム、イソプレン／ブタジエンゴム、スチレン／イソプレン／ブタジエンターポリマーゴム、シス－１，４－ポリブタジエン、中程度のビニルポリブタジエンゴム（約３５－５０パーセントのビニル）、高ビニルのポリブタジエンゴム（約５０－７５パーセントのビニル）、ス

チレン／イソプレンコポリマー、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およびブタジエン／アクリロニトリルコポリマーゴムの少なくとも一つの非限定的な例より選択できる。エマルション重合調製由来のスチレン／ブタジエン（ＥＳＢＲ）はまた、比較的低いものから中程度のスチレン含量（例えば２０から２９パーセント結合スチレン）または、ある用途においては、中程度から比較的高い結合スチレン含量（例えば３０から４５パーセント結合スチレン）を持つもののようなここでの使用のためのジエン系ゴムとして意図されても良い。他の実施態様において、ゴム成分（ａ）は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（例えば2から４０重量パーセント結合アクリロニトリル）であってよい。

【００４９】

好適な溶液重合調製ＳＢＲ（ＳＳＢＲ）ゴムは5から５０、好ましくは9から３６、そしてより好ましくは２０から３０重量パーセント結合スチレンを含有する。

【００５０】

他の実施態様において、有用なポリブタジエンエラストマーは、少なくとも９０重量パーセントのシス－１，４－含量を持つ。

【００５１】

本発明のゴム組成物の他の実施態様において、ゴム成分（ａ）はアルコキシシラン誘導体によって官能化されるかもしくは修飾される、ジエンポリマーである。従って、シラン官能化有機溶液重合調製のスチレン－ブタジエンゴムおよびシラン官能性の有機溶液重合調製の１，４－ポリブタジエンゴムが用いられ得る。これらのゴム組成物は、例えば、ここでの参照によりその全ての内容を組み入れる米国特許第５，８２１，２９０号により公知である。

【００５２】

本発明のゴム組成物のさらに他の実施態様において、ゴム成分（ａ）は、スズ誘導体によって官能化されるかもしくは修飾されるジエンポリマーである。スチレンおよびブタジエンのスズ結合のコポリマーは、例えば、有機溶媒溶液におけるスチレンおよび１，３－ブタジエンモノマー共重合化反応の間に、通常は反応の最後もしくは最後近くにおいて、スズ結合剤を導入することによって調製できる。そのようなスズ結合スチレン－ブタジエンゴムは、例えばここでの参照によりその全ての内容をここに組み入れる米国特許第５，２６８，４３９号により当分野に周知である。実施において、少なくとも５０パーセント、そして好ましくは６０から８５パーセントのスズが、スチレンブタジエンゴムのブタジエン単位へと結合し、スズジエニル結合を作り出す。

【００５３】

シラン反応性充填剤（ｂ）は、シラン（ｃ）と反応して安定なＳｉ－Ｏ－充填剤結合を形成できる物質である。シラン反応性充填剤（ｂ）は、ゴム成分（ａ）に添加され、硬化ゴム組成物を強化できる物質である。強化充填剤は、そのモジュラスがゴム組成物のゴム成分（ａ）よりも高く、ゴム成分が歪められたときにそこから応力を吸収できる物質である。好適なシラン反応性充填剤（ｂ）は線維、微粒子およびシート状構造を含み、無機鉱物、シリカート、シリカ、粘土、セラミック、カーボン、有機ポリマーおよび珪藻土から作製される。一実施態様において、シラン反応性充填剤（ａ）は、個別の粒子または凝集体および／もしくは集塊の形の粒子の群であり得る。シラン反応性充填剤（ｂ）は、シラン（ｃ）と反応しない他の充填剤と混合できる。これらの充填剤はゴム成分（ａ）を引き伸ばすか、またはエラストマーネットワークを強化するのに用いられ得る。

【００５４】

好適なシラン反応性充填剤（ｃ）の非限定的ないくつかの代表例は、シリカ（焼成および／もしくは沈降）、二酸化チタン、アルミノシリカート、アルミナならびに、粘土及び滑石のようなシリカ含有物質のような金属オキシドを含む。一実施態様において、微粒子沈降し理科がシランとの結合に用いられる。好ましくは、シラン反応性充填剤（ｂ）は、単独で用いられるかもしくは一つもしくはそれ以上の他の充填剤と用いられるシリカである。一実施態様において、シリカとカーボンブラックとの組み合わせは、例えばタイヤの

トレッドのような様々なゴム製品に対して用いられる。アルミナは単独でもしくはシリカと組み合わせて用いられ得る。用語「アルミナ」は、ここでは酸化アルミニウムまたはAl_2O_3を指す。さらに具体的な実施態様において、充填剤は水和されていても、無水の形でもよい。例えば、ここでの参照によりその両方のすべての内容を組み入れる米国特許第５，１１６，８８６号および欧州特許第６３１９８２号により、ゴム組成物中でアルミナを使用することは公知である。

【００５５】

以下に用いる用語「担体」は、高い吸着または吸収の能力を有し、その自由流動性および乾性を維持する一方で、７５パーセントまでの液体のシランを担持することができる、多孔性または大表面積の充填剤をここでは意味する。ここでの担体充填剤もしくは担体ポリマーは、シランに対し本質的に不活性であり、エラストマー組成物に添加されるとき、液体シランを放出するか、脱離することができる。

【００５６】

ここでのシラン反応性充填剤（ｂ）は、そこでハロ官能性シラン（ｃ）が表面と反応するか結合できる、液体シランに対する担体およびエラストマーに対する強化充填剤として使用できる。担体として使用する充填剤はシラン（ｃ）と非反応性である。充填剤の非反応性の性質は担持したハロ官能性シラン（ｃ）の５０パーセント以上のハロ官能性シラン（ｃ）が有機溶媒を用いて抽出される能力によって説明される。抽出手順は、参照によりその全ての内容をここに組み入れる米国特許第６，００５，０２７号に記載されている。

【００５７】

担体の非限定的な代表例は、多孔性の有機ポリマー、カーボンブラック、珪藻土およびシリカを含み、これらは、上述の米国特許第６，００５，０２７号で記載されるように、１０５℃で測定された時および５００℃で測定された時の、シリカの３５０２cm^{-2}における赤外線吸光度の差が１．３未満と比較的小さいことによって特徴づけられる。一つの実施態様において、担体に担持させることができるハロ官能性シラン（ｃ）の量は、０．１と７０パーセントの間である。他の実施態様において、ハロ官能性シラン（ｃ）は、約１０と約５０パーセントの間の濃度で担体上に担持される。

【００５８】

シラン反応性充填剤（ｂ）は、ハロ官能性シラン（ｃ）が充填剤表面と反応性である充填剤を含む。微粒子沈降シリカは、特にシリカが反応性表面シラノールを持つとき、シラン反応性充填剤（ｂ）として有用である。シラン反応性充填剤（ｂ）は水和物の形で提供できる。

【００５９】

シラン反応性充填剤（ｂ）と混合できる他の充填剤は、ハロ官能性シラン（ｃ）に対して本質的に不活性であるものを含み、それらはカーボンブラックと有機ポリマー充填剤とのケースのように混合できる。

【００６０】

少なくとも二つの異なるシラン反応性充填剤は一緒に混合でき、そしてその後シラン（ｃ）と反応させることが出来る。このように、一つもしくはそれ以上のシリカのような金属ヒドロキシル表面官能性を含有する担体および表面シラノール官能性を持つ他のシリカ含有微粒子とを、一つもしくはそれ以上の例えば、アルミナ、アルミノシリカート、粘土、滑石、水酸化マグネシウムおよび酸化鉄のような金属ヒドロキシル表面官能性を単有する強化充填剤と混合することが出来、そしてその後に、選択されるシラン（ｃ）と反応させることが出来る。

【００６１】

沈降シリカは、有利にもシラン反応性充填剤（ｂ）として用いることが出来る。沈降シリカは、４０から６００m^2／ｇまでの範囲の、好ましくは５０から３００m^2／ｇまでの範囲の、そしてより好ましくは１００から１５０m^2／ｇまでの範囲の、窒素ガスを使用して測定されるＢｒｕｎａｕｅｒ、ＥｍｍｅｔｔおよびＴｅｌｌｅｒ（ＢＥＴ）表面積を持つものとして特徴付けられる。表面積を測定するＢＥＴ法は、Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ

ｔｈｅ Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ，Ｖｏｌｕｍｅ ６０，ｐａｇｅ ３０４（１９３０）に記載されており、これがここで用いた方法である。

【００６２】

沈降シリカはまた、１００から３５０まで、好ましくは１５０から３００まで、そしてより好ましくは２００から２５０までの範囲でフタル酸ジブチル（ＤＢＰ）吸収値を持つものとして特徴付けられる。シラン反応性充填剤（ｂ）ならびに前述のアルミナおよびアルミノシリカートの充填剤は、典型的には１００から２２０ｍ^2／ｇまでの範囲のＣＴＡＢ表面積を持つ。ＣＴＡＢ表面積は、ｐＨ９を持つ臭化セチルトリメチルアンモニウムによって測定される外部表面積である。ＣＴＡＢ表面積の測定のための方法はＡＳＴＭ Ｄ３８４９に記載されている。

【００６３】

シラン反応性充填剤（ｂ）の表面積は、水銀ポロシメトリーによって測定される水銀細孔度比表面積（ｍｅｒｃｕｒｙ ｐｏｒｏｓｉｔｙ ｓｕｒｆａｃｅ ａｒｅａ）として表現される。この方法では水銀は、揮発性物質を除去するための熱処理の後に試料の細孔に浸透される。より詳細には、測定条件は、充填剤１００ｍｇの試料を使用し、１０５℃および周囲の大気圧で２時間にわたって揮発物質を除去し、そして大気圧から２０００ｂａｒの圧力の測定範囲を使用する。そのような測定は、Ｗｉｎｓｌｏｗ，ｅｔ ａｌ．，ＡＳＴＭ ｂｕｌｌｅｔｉｎ，ｐ．３９（１９５９）に記載される方法、またはＤＩＮ ６６１３３によって行ってよい。そのような測定に、ＣＡＲＬＯ－ＥＲＢＡポロシメーター２０００を使用してよい。選択されるシラン反応性充填剤（ｂ）（例えばシリカ）の平均水銀細孔度比表面積は、通常、１００から３００ｍ^2／ｇまで、好ましくは１５０から２７５ｍ^2／ｇまで、そしてより好ましくは２００から２５０ｍ^2／ｇまでの範囲である。

【００６４】

そのような水銀ポロシメトリーによる、たとえば非限定的な例としてのシリカ、アルミナおよびアルミノシリカートのようなシラン反応性充填剤（ｂ）にとっての好適な細孔径分布は以下のようであり得る：細孔の５パーセントもしくはそれ以下が１０ｎｍ以下の直径を有し；細孔の６０から９０パーセントまでが１０から１００ｎｍまでの直径を有し；細孔の１０から３０パーセントまでが１００から１，０００ｎｍまでの直径を有し；そして細孔の５から２０パーセントまでが１，０００ｎｍを超える直径を有する。電子顕微鏡によって測定される、例えば０．０１から０．０５μｍまでの範囲で平均究極粒径を例えばシリカのようなシラン反応性充填剤（ｂ）は持つと予想されるが、粒子はサイズにおいてより小さいかより大きくてもよい。ＨＩ－ＳＩＬ、特にＨＩ－ＳＩＬ ２１０および２４３の商標でＰＰＧ Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓから入手できるもの；例えばＺＥＯＳＩＬ １１６５ＭＰのＲｈｏｎｅ－Ｐｏｕｌｅｎｃから入手可能なシリカ；例えばＶＮ２およびＶＮ３などのＤｅｇｕｓｓａから入手可能なシリカ、そして、例えばＨＵＢＥＲＳＩＬ－８７４５のＨｕｂｅｒから入手可能なシリカのような種々の市販のシリカをここで使用することができる。

【００６５】

一実施態様において、シリカ、アルミナおよび／またはアルミノシリカートのようなシリカの充填剤と、さらにカーボンブラック補強顔料との両方を含むゴム組成物が、シリカの充填剤によって主として強化されることが望まれる場合、カーボンブラックに対するシリカの充填剤の重量比は、３０／１までであり得、そして有利には３／１から１０／１の範囲である。

【００６６】

シラン反応性充填剤（ｂ）は、１５から９５重量パーセンの沈降シリカ、アルミナおよび／またはアルミノシリカートと、これに対応して５から８５重量パーセントまでのＣＴＡＢ値が８０から１５０までの範囲であるカーボンブラックを含有してよい。代替的に、シラン反応性充填剤（ｂ）は、６０から９５重量パーセントまでの前記シリカ、アルミナ

および／またはアルミノシリカートと、これに対応して４０から５重量パーセントまでのカーボンブラックを含有してよい。シリカの充填剤およびカーボンブラックは、共に用いられる際、加硫ゴムの製造の中に、前もって混合するか、一緒に混合してよい。

【００６７】

さらに他の実施態様において、（ａ）、（ｂ）、（ｃ）、および任意選択で（ｄ）の有効量を混合することを含有するゴム組成物を調製するプロセスが提供される。ハロ官能性シラン（ｃ）の有効量は、ゴム組成物の全重量に基づいて、０．２から２０、好ましくは０．５から１５まで、そしてより好ましくは、２から１０重量パーセントの範囲であってよい。シラン反応性充填剤（ｂ）の有効量は、ゴム組成物の全重量に基づいて、２から７０まで、好ましくは５から５０まで、そしてより好ましくは２０から４０重量パーセントまでの範囲であってよい。ゴム成分（ａ）の有効量は、ゴム組成物の全重量に基づいて、３０から９０重量パーセントまで、好ましくは、５０から９５重量パーセントまで、そしてより好ましくは６０から８０重量パーセントの範囲であってよい。ゴム組成物の調製のためのプロセスは、ゴム組成物を成型の前、その最中および／もしくはその後にゴム組成物を硬化するステップをさらに含有してもよい。加硫ゴム組成物は、それらの妥当な高さのモジュラスおよび高い引き裂き抵抗を達成するのに充分な量のシラン反応性充填剤（ｂ）を含むべきである。具体的には、シラン反応性充填剤（ｂ）の有効量は、ゴム成分（ａ）１００部当たり５から１００部（ｐｈｒ）と少なくてよいが、しかしより好ましくは２５から８５ｐｈｒまで、そしてより好ましくは５０から７０ｐｈｒまでである。

【００６８】

一実施態様において、ハロ官能性シラン（ｃ）は、シラン反応性充填剤（ｂ）の粒子、凝集体、および／もしくは集塊体と前もって混合または前もって反応させてもよいし、またはゴム（ａ）とシラン反応性充填剤（ｂ）との加工中もしくは混合中にゴム混合物に対して添加してもよい。ハロ官能性シラン（ｃ）とシラン反応性充填剤（ｂ）とが、ゴム成分（ａ）とシラン反応性充填剤（ｂ）との混合中に加工混合物に対して別々に添加されるなら、シラン（ｃ）はシラン反応性充填剤（ｂ）とその場で結合すると考えられる。

【００６９】

実際上、硫黄加硫ゴム産物は、典型的にはゴムと様々な成分とを連続的で段階的な方法によって熱機械的に混合し、続いて配合ゴムを成形し、硬化して加硫産物を生成させることによって作製される。より具体的には、最初に、ゴム成分（ａ）および種々の成分の前述の混合のために、硫黄および硫黄加硫促進剤（まとめて「加硫剤」）を典型的には除外したゴムおよび種々のゴム配合成分が、適切なミキサー中における、少なくとも一つの、そして、任意選択で二つもしくはそれ以上の予備の熱機械的な混合段階で通常は混合される。そのような予備の混合は、非生産的な混合（ｎｏｎ－ｐｒｏｄｕｃｔｉｖｅ　ｍｉｘｉｎｇ）、または非生産的な混合の工程もしくは段階と呼ばれる。そのような予備混合は、１３０℃から１８０℃まで、そしてより好ましくは１４０℃から１６０℃までの範囲の温度で、典型的には行われる。

【００７０】

予備の混合段階の後に続いて、しばしば生産的な混合段階と呼ばれる最終混合段階において、加硫剤と、任意選択で一つもしくはそれ以上の追加的な成分とが、典型的には５０℃から１３０℃の範囲の温度でゴム化合物または組成物と混合され、この温度は、しばしばゴム組成物のスコーチ（ｓｃｏｒｃｈｉｎｇ）と呼ばれる硫黄硬化性ゴムの時期尚早の硬化を防ぐかまたは遅らせるために、予備の混合段階の温度より低い。

【００７１】

ゴム組成物は、しばしば中間的なミル混合のプロセスの後でもしくはプロセスの途中で、前述の種々の混合工程の間に、例えば５０℃もしくはそれ以下の温度に典型的には冷却される。

【００７２】

ゴム組成物の成型および硬化が望まれる場合、ゴム組成物は所望の鋳型に入れられ、少

なくとも１３０℃、そして２００℃にまで加熱され、ゴムの加硫をもたらす。
【００７３】
熱機械的な混合によって意味することは、ゴム化合物またはゴムとゴム配合成分との組成物がゴムミキサーにおいて高い煎断条件下で混合され、ここでそれらが、主としてせん断および関連する摩擦が原因で、自発的に発熱することである。
【００７４】
混合と硬化のプロセスにおける種々のステップで、幾つかの化学反応が起り得る。例えば硫黄源の独立した添加は、ゴム混合物への、それの添加量によって、および他の成分の添加と比較した添加の順序によってコントロールされる。
【００７５】
本発明のゴム組成物は：
（Ａ）少なくとも一つの予備的混合操作における
（ａ） 少なくとも一つのゴム組成物（ａ）；
（ｂ） 少なくとも一つのシラン反応性充填剤（ｂ）；
（ｃ） 少なくとも一つのハロ官能性シラン（ｃ）；および
（ｄ） 任意選択で少なくとも一つの活性化剤（ｄ）；
を熱力学的に混合するステップ、
（Ｂ） ステップ（Ａ）で生じる混合物を最終的な熱力学混合ステップにおいて、任意選択で少なくとも一つの硬化剤とともに混合して実質的に均一な混合物をもたらすするステップ；そして、
（Ｃ） 任意選択でステップ（Ｂ）から生じる混合物を硬化して硬化したゴム組成物をもたらすステップ
を含有するプロセスによって有利にも調製される。
【００７６】
上述の二つの段階のプロセスの好ましい実施態様において：予備的な混合ステップ（Ａ）は、１４０℃から１８０℃までの温度で１から２０分間、そして好ましくは１５０℃から１７０℃までの温度で４から１５分間、４から１５分までの、合計の混合時間で、１００重量部の共役ジエン単独ポリマー、および少なくとも一つの共役ジエンと芳香族ビニル化合物とのコポリマーからなる群より選択される硫黄硬化性ゴム成分（ａ）、５から１００重量部の、好ましくは２５から８０重量部の、０から８５重量パーセントのカーボンブラックを含むシラン反応性充填剤（ｂ）、０．０５から２０の、そして好ましくは２から１０重量部のハロ官能性シラン（ｃ）、そして任意選択で、０．０１から１５の、そして好ましくは１から５重量部の少なくとも一つの活性剤によって実施され；最終的な混合ステップ（Ｂ）は、０から５重量部の少なくとも一つの硬化剤によって、５０℃から１３０℃の温度において１から３０分間、そして好ましくは１から５分間実施され、そして任意選択の硬化ステップ（Ｃ）は、１３０℃から２００度の温度で、５から６００、そして好ましくは１０から６０分間実施される。
【００７７】
ここでのゴム組成物は、成分（ａ）（様々な硫黄加硫成分ゴム）を、例えば硫黄、活性剤、遅延剤および促進剤のような硬化助剤、油、例えば粘着付与樹脂などの樹脂、シリカ、可塑剤、充填剤、顔料、脂肪酸、酸化亜鉛、ワックス、酸化防止剤、およびオゾン劣化防止剤のような加工添加物、素練り促進剤、そして例えばカーボンブラックのような強化材などのような種々の一般に使用される添加物物質と混合するようなゴム配合分野において公知の方法によって配合され得る。前述の添加物は、（硫黄加硫性）ゴム組成物および硬化ゴム組成物（硫黄加硫物）の意図される用途に応じて、選択され、そして公知で汎用の量で一般に使用される。
【００７８】
加硫は、追加的な硫黄加硫剤の存在下で行ってよい。一実施態様において、好適な硫黄加硫剤の幾つかの非限定的な説明的な例は、例えば元素硫黄（遊離の硫黄）、またはアミノジスルフィド、重合性ポリスルフィドもしくは硫黄オレフィン付加物のような硫黄供与

加硫剤を含み、それらは汎用的には、最終の、すなわち生産的なゴム組成物混合ステップにおいて添加される。他の具体的な実施態様において、硫黄加硫剤（それらは当分野に一般的である）は、約８ｐｈｒまでの量で、好ましくは０．４から５ｐｈｒまで、そしてより好ましくは約１．５から約４．０ｐｈｒまで、そして、ある状況においては約２から約２．５ｐｈｒまでが、生産的な混合段においてで使用されるか、または添加され、これが、一般的に適切である。

【００７９】

所望なら、加硫促進剤、すなわち追加的な硫黄供与体も使用してよい。加硫促進剤の非限定的な説明的な例は、ベンゾチアゾール、アルキルチウラムジスルフィド、グアニジン誘導体、およびチオカルバマートを含む。そのようなタイプの具体的な促進剤は、メルカプトベンゾチアゾール、テトラメチルチウラムジスルフィド、ベンゾチアゾールジスルフィド、ジフェニルグアニジン、ジチオカルバミン酸亜鉛、アルキルフェノールジスルフィド、ブチルキサントゲン酸亜鉛、Ｎ－ジシクロヘキシル－２－ベンゾチアゾールスルフェンアミド、Ｎ－シクロヘキシル－２－ベンゾチアゾールスルフェンアミド、Ｎ－オキシジエチレンベンゾチアゾール－２－スルフェンアミド、Ｎ，Ｎ－ジフェニルチオ尿素、ジチオカルバミルスルフェンアミド、Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルベンゾチアゾール－２－スルフェンアミド、亜鉛－２－メルカプトールイミダゾール、ジチオビス（Ｎ－メチルピペラジン）、ジチオビス（Ｎ－ベーター－ヒドロキシエチルピペラジン）、ジチオビス（ジベンジルアミン）、およびそれらの組み合わせである。他の具体的な実施態様において、他の添加される硫黄供与体は、用いられ得る例えばチウラムおよびモルホリン誘導体を含む。そのような供与体の代表例は、例えばジモルホリンジスルフィド、ジモルホリンテトラスルフィド、テトラメチルチウラムテトラスルフィド、ベンゾチアジル－２，Ｎ－ジチオモルホリド、チオプラスト、ジペンタメチレンチウラムヘキサスルフィド、ジスルフィドカプロラクタム、およびそれらの組み合わせである。

【００８０】

促進剤は、加硫に必要な時間および／または温度を制御するために添加され、そして加硫物の性能を改善する。単一の促進剤系、すなわち一次促進剤を使用してよい。汎用的には、一次促進剤を０．５から４ｐｈｒまで、好ましくは０．８から１．５ｐｈｒまでの範囲の量で使用する。一次および二次の促進剤の組合せを、加硫物を活性化し、その特性を改善する目的で、より少ない量（例えば、０．０５から３ｐｈｒまで）の二次促進剤と一緒に使用してよい。遅延作用促進剤もおよび／もしくは加硫遅延剤も使用してよい。

【００８１】

適切なタイプの促進剤は、アミン、ジスルフィド、グアニジン、チオ尿素、チアゾール、チウラム、スルフェンアミド、ジチオカルバマート、キサントゲン酸塩、およびそれらの組合せを含む。一次促進剤はスルフェンアミドであってよい。二次促進剤を使用するならば、それはグアニジン、ジチオカルバマートまたはチウラム化合物であってよい。

【００８２】

粘着付与剤樹脂を、０．５から１０ｐｈｒまで、そして好ましくは１から５ｐｈｒの量で使用してよい。加工助剤の典型的な量は、１から５０ｐｈｒまでの範囲である。好適な加工助剤は、芳香族、ナフテン酸および／またはパラフィンの加工オイル、およびそれらの組合せを含んでよい。酸化防止剤の典型的な量は、１から５ｐｈｒまでである。代表的な酸化防止剤は、ジフェニル－ｐ－フェニレンジアミン、その他に、例えばＶａｎｄｅｒｂｉｌｔ　Ｒｕｂｂｅｒ　Ｈａｎｄｂｏｏｋ　（１９７８）、３４４～３４６ページに開示されるものを含む。オゾン劣化防止剤の典型的な量は、１から５ｐｈｒまでである。例えばステアリン酸のような任意選択での脂肪酸の典型的な量は、０．５から３ｐｈｒまでである。酸化亜鉛の典型的な量は、２から５ｐｈｒである。例えばマイクロクリスタリンワックスのようなワックスの典型的な量は、１から５ｐｈｒまでである。例えばペンタクロロチオフェノール、ジベンズアミドジフェニルジスルフィドおよびそれらの組合せのような素練り促進剤の典型的な量は、０．１から１ｐｈｒまでである。

【００８３】

ここでのゴム組成物は、さまざまな目的に使用できる。具体的な一実施態様において、少なくとも一つの構成要素がここに記載された硬化ゴム組成物である製品が提供される。他の具体的な一実施態様において、その少なくとも一つの要素、例えばその接地面がここに記載された硬化ゴム組成物を含むタイヤが提供される。さらに他の実施態様においてここでのゴム組成物は、たとえば、靴底部、ホース、シール、ケーブル外被、ガスケット、および他の工業製品のような製品の製造に用いられ得る。そのような製品は、当業者に容易に明白である種々の既知のそして汎用の方法によって形成され、成形され、成型され、そして硬化され得る。

【００８４】

本発明は、以下の実施例を参照することによって一層よく理解されよう。ここでは、部とパーセントは特に示されない限り、重量に基づく。

【実施例】

【００８５】

比較例１

３－クロロプロペニルトリエトキシシラン（シランＡ）の調製

２５０ｍｌの３口丸底フラスコは、還流冷却器、添加ロートおよびスターゴムを備えられた。塩化プロパルギル（５０ｇ、０．６７１モル）および、０．１５ｇの白金（０）－１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン錯体（キシレン中３重量％）がフラスコに添加された。トリエトキシシラン（１１５．６ｇ、０．７０５ｍｏｌ）が添加ロートより反応混合物へと液滴で添加された。フラスコは素早く温められた。添加の完了後、フラスコは１時間１００℃で保持された。最終産物の１０３ｇは蒸留（１０８℃／４９ｍｍＨｇ）によって異性体の混合物として精製された。ＮＭＲは１：０．１３の二つの異性体の比率を示した。

【００８６】

比較例２

（ｐ－クロロメチルフェニルエチル）トリエトキシシラン（シランＢ）の調製

２リットルの３口丸底フラスコは、還流冷却器、添加ロートおよびスターゴムを備えられた。塩化ビニルベンジル（４５８ｇ、３．０モル）、触媒としての白金－テトラビニル－テトラメチル－シクロテトラシロキサン錯体（０．１５ｇ、５０ｐｐｍ　Ｐｔ）および促進剤としてのフェノチアジン（０．８６ｇ、０．１重量％）がフラスコに添加された。フラスコを７０℃に加熱した後、トリクロロシラン（４０６．２ｇ、３．０ｍｏｌ）が添加ロートより反応混合物へと液滴で添加された。添加の完了後、フラスコは３時間８０℃付近で保持された。蒸留（１０８℃／４９ｍｍＨｇ）の後、予想されたヒドロシリル化産物、（ｐ－クロロメチルフェニルエチル）トリクロロシシランが得られ、その後、エタノールによるエステル交換によって、シランＢとしての（ｐ－クロロメチルフェニルエチル）トリエトキシシランを産生した（９２％収量）。

【００８７】

実施例１

２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－（３－｛２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン－２－イルオキシ｝－２－メチル－プロポキシ）－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナンおよび高級オリゴマー（シランＣ）の調製

マグネチックスターラー、添加ロート、分留ヘッド、２つのサーモカップル、受器およびドライアイストラップを備える１リットル丸底フラスコへと１００グラム（０．３６モル）の１－クロロメチル－４－（２－トリメトキシシリルエチル）ベンゼンが、０．０９９グラム（０．０００５２モル）のｐ－トルエンスルホン酸モノヒドラートと共に充填された。添加ロートへと９８．３グラム（１．０９モル）の２－メチル－１，３－プロパンジオールが充填された。バキュームポンプが接続され、反応ポットがゆるやかに加熱（８６℃）される一方で真空度が下げられた。この混合物へ２－メチル－１，３－プロパンジオールが添加された。混合物は３時間１５分のあいだ、加熱され、反応中に産生するメタ

ノールが下げられた圧のもと除去され、透明の液体産物がシランＣとして生じる。ＧＰＣは、産物が７００の数平均分子量（もしくは重量平均重量として８００）を持つことを示した。

【００８８】

実施例２

２－［２－（４－クロロメチル－フェニル）－エチル］－２－エトキシ－５－メチル－［１，３，２］ジオキサシリナン（シランＤ）の調製

マグネチックスターラー、分留ヘッド、２つのサーモカップル、受器、ドライアイストラップおよび真空ポンプを備える２５０ミリリットルの３口丸底フラスコへと１－クロロメチル－４－（２－トリエトキシシリルエチル）ベンゼン７０．１２グラム（０．２２モル）および１９．９２グラムの２－メチル－１，３－プロパンジオール（０．２２モル）が充填された。減圧下において、反応ポットがゆるやかに最大温度８０℃まで加熱された。放出されるエタノールが後に透明の液体産物をシランＤとして残して除去された。

【００８９】

実施例３

２－（３－クロロ－プロペニル）－２－エトキシ－５－メチル［１，３，２］ジオキサシリナン（シランＥ）の調製

マグネチックスターラー、分留ヘッド、２つのサーモカップル、受器、ドライアイストラップおよび真空ポンプを備える２５０ミリリットルの３口丸底フラスコへと４７．６グラム（０．２０モル）の３－クロロ－１－プロペニルトリエトキシシランおよび１７．８グラム（０．２０モル）の２－メチル－１，３－プロパンジオールが充填された。混合物は５５℃で２時間３０分のあいだ、ゆるやかに加熱された。反応中に形成されるエタノールは、減圧下に除去され、シランＥとして透明の液体産物を生じた。

【００９０】

比較例３、４および５、実施例４および５

ゴム組成物の調製

以下の実施例において、反応物の量は他に指定がない限り、ゴム１００当たりの部（ｐｈｒ）である。以下のゴム組成物は天然ゴムに基づいて調製され、もっとも望ましい沈降シリカによって強化されるが、前記組成物はトラックタイヤのトレッド構成要素として意図される。これらの実施例におけるゴム組成物の配合は表１に記載される。比較例３（Ｃｏｍ（ｐａｒａｔｉｖｅ）Ｅｘ（ａｍｐｌｅ）３）のゴム組成物は強化充填剤としてカーボンブラックを含む。残りのゴム組成物（比較例４および５ならびに実施例４および５）は充填剤としてシリカを含む。試験されるシラン結合剤はケイ素の等モル量において用いられる。比較例４ならびに実施例４および５のゴム組成物はシラン成分を除いて同じ配合である。

【００９１】

【表１】

表１．　ゴム組成物の配合

成分	比較例３	比較例４	比較例５	実施例４	実施例５
ＮＲ	100	100	100	100	100
シリカ	-	58	58	58	58
ＣＢ	50	3	3	3	3
シランＦ*	-	4.4	-	-	-
シランＢ（比較例２）	-	-	5.0	-	-
シランＣ（実施例１）	-	-	-	7.0	-
シランＤ（実施例２）	-	-	-	-	5.0
プロセスオイル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ＺｎＯ	4.0	4.0	5.0	4.0	4.0
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
６ＰＰＤ	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Ｎａｕｇｕｒａｄ　Ｑ	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ワックス	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫黄	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
ＴＢＢＳ	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
ＤＰＧ	-	2.0	2.0	2.0	2.0

*シランＦはビス－（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、商標名Ｓｉｌｑｕｅｓｔ　Ａ－１２８９（Ｍｏｍｅｎｔｉｖｅ　Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ）である。

【００９２】

表１における表記は以下のように定義される：ＮＲ：天然ゴム（ＳＭＲ－Ｌ）；シリカ：ＲｈｏｄｉａからのＺｅｏｓｉｌ　１１６５ＭＰ；ＣＢ：カーボンブラック（Ｎ－２２０）；プロセスオイル：Ｓｕｎ　ＯｉｌからのＳｕｎｄｅｘ　８１２５；ＺｎＯ：ＺｉｎｃＣｏｒｐからのＫａｄｏｘ　７２０Ｃ；ステアリン酸：Ｗｉｔｃｏ、ＣｒｏｍｐｔｏｎからのＩｎｄｕｓｔｒｅｎｅ　Ｒ；６ＰＰＤ：（ＵｎｉｒｏｙａｌからのＦｌｅｘｚｏｎｅ　７Ｐ）；ワックス：Ｕｎｉｒｏｙａｌ、ＣｒｏｍｐｔｏｎからのＳｕｎｐｒｏｏｆ　Ｉｍｐｒｏｖｅｄ；Ｎａｕｇｕａｒｄ　Ｑ：Ｕｎｉｒｏｙａｌからのもの；硫黄：ＨａｒｗｉｃｋからのＲｕｂｂｅｒｍａｋｅｒｓ　Ｓｕｌｆｕｒ１０４；ＴＢＢＳ：Ｕｎｉｒｏｙａｌ、ＣｒｏｍｐｔｏｎからのＤｅｌａｃ　Ｓ；ＤＰＧ：Ｕｎｉｒｏｙａｌ、Ｃｒｏｍｐｔｏｎからのもの。

【００９３】

ゴムのマスターバッチの混合は、１５５０平方センチメーター（ｃｃ）のチャンバー容量のＫｒｕｐｐミキサーを用いて、以下に記載されるような２パスの手順によってなされた。第一のパスにおいて、ミキサーは、ミキサーを３０ｒｐｍにして、冷却水をフルにして稼動された。ゴムポリマーはミキサーへと添加され６０秒間、ラムダウン混合された。シリカの半分およびシランの全ては、エチルビニルアセタート（ＥＶＡ）バッグ中のおおよそ３５～４０グラムのこの部分のシリカとともに添加されそして６０秒間ラムダウン混合された。ＥＶＡバッグ中の残りのシリカおよびプロセスオイルは次に添加され、６０秒間ラムダウン混合された。混合口はゴミを落とされ、ミキサーの混合スピードは、ゴムのマスターバッチの温度を１４０℃へと上昇させるにに必要なように９０ｒｐｍへと増加された。マスターバッチはダンプされ（ミキサーから取り出され）、約６０から６５℃に設定されるロールミル上でシートが形成され、シートは周囲温度へと冷やされた。

【００９４】

第二のパスにおいて、第一のパスからのシートは、ミキサーへと添加され、６０秒間ラムダウン混合された。硬化剤以外の成分の残りが一緒に添加され、６０秒間ラムダウン混合された。ミキサーの口はゴミが落とされ、ミキサーの混合速度は、ゴムのマスターバッチの温度を１３５℃と１４０℃の間へと上昇させるのに必要な９０ｒｐｍへと上昇された。ゴムのマスターバッチは５分間混合され、Ｋｒｕｐｐミキサーの速度は温度を１３５℃

と１４０℃の間に維持するのに調整された。

【００９５】

ゴムのマスターバッチおよび硬化剤は６０度と６５℃の間に加熱されたロールミル上で混合された。硫黄および促進剤はゴムのマスターバッチへと添加され、ロールミル上で完全に混合され、シートを形成するようにされた。シートは抗構えに周囲温度へと冷やされた。

【００９６】

ゴム組成物の特性評価のために用いられる測定および試験は以下に記載される。以下に示されるようにゴム組成物は硬化前と後に特性評価された。

【００９７】

組成物のレオロジー的性質は、Ｍｏｎｓａｎｔｏ Ｒ－１００Ｏｓｃｉｌａｔｉｎｇ Ｄｉｓｋ ＲｈｅｏｍｅｔｅｒおよびＭｏｎｓａｎｔｏ Ｍ１４００Ｍｏｏｎｅｙ Ｖｉｓｃｏｍｅｔｅｒ上で測定された。機械的性質の測定のためのサンプルは、（ｔ９０＋１）分間１４９℃で硬化された６ｍｍのプラークより切り取られた。プラークの形状の硬化および硬化ゴム組成物の試験は、ＡＳＴＭ標準によって実施された。さらに、動的小歪テストはＲｈｅｏｍｅｔｒｉｃｓ Ｄｙｎａｍｉｃ Ａｎａｌｙｚｅｒ（ＡＲＥＳ－Ｒｈｅｏｍｅｔｒｉｃｓ Ｉｎｃ．）上で実施された。Ｐａｙｎｅ硬化歪スウィープは、０．０１％の動的歪み度数から約２５％せん断歪み度数まで、１０Ｈｚおよび６０℃で実施された。動的パラメーターＧ’$_{initial}$、ΔＧ’、Ｇ’’$_{max}$およびｔａｎδ$_{max}$は、小歪でのゴム組成物の非線形反応より抽出された。いくつかの例では、安定状態のｔａｎδ値は、歪み度数３５％（６０℃で）の１５分の動的振動の後に測定された。動的性質の温度依存性はまた、約－８０℃から＋８０℃で、小歪度数（１もしくは２％）で、１０Ｈｚの周波数で測定された。

【００９８】

具体的な効果手順および測定手順は以下のようであった：

硬化手順／測定	試験規格
ムーニー粘度およびスコーチ	ＡＳＴＭ Ｄ１６４６
振動ディスクレオメトリー	ＡＳＴＭ Ｄ２０８４
試験プラークの硬化	ＡＳＴＭ Ｄ３１８２
応力－歪み特性	ＡＳＴＭ Ｄ４１２
発熱性	ＡＳＴＭ Ｄ６２３

【００９９】

具体的な効果手順および測定手順は以下のようであった：

硬化手順／測定	試験規格
ムーニー粘度およびスコーチ	ＡＳＴＭ Ｄ１６４６
振動ディスクレオメトリー	ＡＳＴＭ Ｄ２０８４
試験プラークの硬化	ＡＳＴＭ Ｄ３１８２
応力－歪み特性	ＡＳＴＭ Ｄ４１２
発熱性	ＡＳＴＭ Ｄ６２３

【０１００】

これらの実験的試験は、本発明のゴム組成物において、カーボンブラック充填剤（比較例３）もしくはＡ１２８９のような従来のシラン結合剤（比較例４）を用いるものような公知のゴム組成物と比較して向上した（充填剤／ポリマー）結合性能を示す。

【０１０１】

表１のゴム配合物の硬化の前と後で測定された様々な性質のデータは以下の表２、３および４に示される。

【０１０２】

【表２】

表２：　ゴム組成物のレオロジー的（ムーニー）性質

ムーニー性質	比較例３	比較例４	比較例５	実施例４	実施例５
１００℃での粘土（ＭＬ１＋４）	53.8	37.2	44.3	41.5	42.6
１３５℃でのＭＶ（ＭＳ１＋）	23.0	13.5	22.2	17.3	22.1
１３５℃でのスコーチ（ＭＳ１＋t_3）（分）	3.2	6.4	17.31	8.2	15.1
１３５℃での硬化（ＭＳ１＋t_{18}）（分）	4.1	9.4	20.2	9.5	17.1
レオメーター（ＯＤＲ）性質					
M_H（ｄＮ－Ｍ）（３０分タイマー）	40.3	42.1	35.3	39.5	35.9
M_L（ｄＮ－Ｍ）	8.0	5.1	6.5	6.5	6.0
M_H-M_L	32.4	37.0	28.7	32.9	29.9
ｔ９０（分）（３０分、タイマー）	5.8	9.7	15.1	7.8	11.7
t_{s1}（分）	1.9	3.3	8.1	4.0	6.9

【０１０３】

【表３】

表３：　ゴム組成物の物理的性質

物理的性質	比較例３	比較例４	比較例５	実施例４	実施例５
硬さ（ショアＡ）	66	64	61	70	64
引張（ＭＰａ）	27.4	29.4	30.3	28.8	28.1
伸び（％）	573	605	528	632	519
２５％モジュラス（ＭＰａ）	1.03	1.03	0.74	1.64	0.83
１００％モジュラス（ＭＰａ）	2.37	2.74	2.12	2.53	2.26
３００％モジュラス（ＭＰａ）	11.06	12.77	14.8	10.40	13.93
ＲＩ（３００％／２５％）	10.76	12.46	20.08	6.36	16.84
ＲＩ（３００％／１００％）	4.67	4.66	6.98	4.11	6.16

【０１０４】

【表４】

表４：　ゴム組成物の動的性質

動的性質	比較例３	比較例４	比較例５	実施例４	実施例５
非線性（０～６０％）６０℃					
Ｇ’ｉｎｉｔｉａｌ（ＭＰａ）	7.15	6.9	3.86	7.99	3.63
ΔＧ’（ＭＰａ）	5.03	4.56	2.05	5.53	2.03
Ｇ’’Ｍａｘ（ＭＰａ）	1.1	0.72	0.349	1.24	0.368
ｔａｎδｍａｘ	0.307	0.204	0.151	0.289	0.172
温度依存性					
ｔａｎδ０℃	0.168	0.183	0.186	0.200	0.178
Ｇ’０℃（ＭＰａ）	10.00	7.29	4.59	13.47	4.81
Ｇ’６０℃（ＭＰａ）	4.41	4.4	2.93	4.98	2.66
ｔａｎδ６０℃	0.241	0.154	0.112	0.233	0133

【０１０５】

ここでの本発明によるシラン（ｃ）によって得られる強化パウダーの利点は、当業者には明確であろう。

【０１０６】

表２、３および４に示されるデータの検討は以下の見解を導く：硬化してない状態で加工される組成物の優れた性能を示すムーニー粘度値は全て低く、スコーチ時間が優れた安全マージンをもたらすのに十分長い。

【０１０７】

比較例３および４（それぞれカーボンブラックとＳｉｌｑｕｅｓｔ　Ａ－１２８９シランであるコントロール組成物）と比較して、実施例５のものは有意により良い全体の性質

を持つ。特に高歪み下でのモジュラス値（Ｍ３００）および（Ｍ３００／Ｍ１００）比率は両方とも、実施例５で比較例３および４よりも十分に高く、前者の後者と比較してのより優れた強化を示す。

【産業上の利用可能性】

【０１０８】

本発明のゴム組成物は、特にトレッドが天然ゴム系もしくは合成ポリイソプレン系であるとき、低い転がり抵抗と高い耐摩耗性を示すタイヤトレッドの製造での使用に特に有利である。

【０１０９】

本発明は、多数の例示的な実施態様に関して記載されているが、当業者は、本発明の範囲から逸脱せずに、様々な変更を行なってよく、そしてそれの要素を等価物と置き換えてよいことを理解するであろう。さらに、本発明の本質的な範囲から逸脱せずに、特定の状況や物質を本発明の教示に適応させるために多くの修正を行ってもよい。したがって、本発明は、ここに開示した特定の代表的な実施態様に限定されるのではない、と意図するものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI

C08K	*9/06*	*(2006.01)*	C08K	5/549
C08L	*21/00*	*(2006.01)*	C08K	9/06
			C08L	21/00

(72)発明者 ジアン，ピン
アメリカ合衆国ニューヨーク州１０９５６，ニューシティ，シムキン・ドライブ・９
(72)発明者 ヴェセレ，リンダ
アメリカ合衆国ニューヨーク州１２５２４，フィッシュキル，サンディ・レーン・１８
(72)発明者 アルフォンソ，ジュアン
アメリカ合衆国ニューヨーク州１２５３３，ホープウェルジャンクション，ベイカー・ロード・２５

審査官 山本 昌広

(56)参考文献 特開平６－２６３６６０（ＪＰ，Ａ）
特開平８－３１１０８２（ＪＰ，Ａ）
特開平９－１４３１８５（ＪＰ，Ａ）
仏国特許出願公開第２３８２４５６（ＦＲ，Ａ１）
米国特許出願公開第２００５／０２４５７５３（ＵＳ，Ａ１）
国際公開第２００４／０３７８２７（WO，Ａ１）
国際公開第０３／０２９１８４（WO，Ａ１）
米国特許第４６７５４２６（ＵＳ，Ａ）
米国特許出願公開第２００６／００３６０３４（ＵＳ，Ａ１）
Tetrahedron Letters, １９９７年, Vol.38, No.23, p.4183-4186
Tetrahedron Letters, １９９７年, Vol.38, No.8, p.1345-1348
Journal of the American Chemical Society, ２０００年, Vol.122, No.45, p.11090-11097
Journal of the American Chemical Society, ２００６年, Vol.128, No.23, p.7428-7429

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)

Ｃ０７Ｆ ７／００－７／３０
Ｂ６０Ｃ １／００
Ｃ０８Ｋ ３／００－１３／０８
Ｃ０８Ｌ １／００－１０１／１６
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）