

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2017年8月31日(31.08.2017)



(10) 国際公開番号  
WO 2017/146103 A1

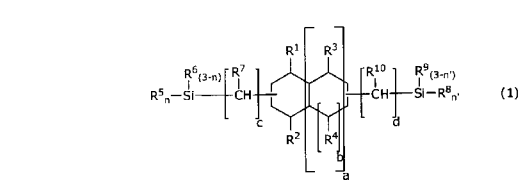
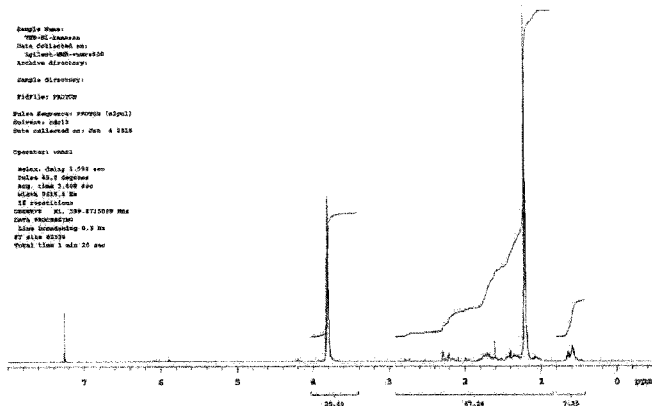
- (51) 国際特許分類:  
C07F 7/18 (2006.01) C09J 1/00 (2006.01)  
B60C 1/00 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)  
B60C 19/12 (2006.01) C09J 201/00 (2006.01)  
C08K 5/5445 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)  
C08L 21/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/006620
- (22) 国際出願日: 2017年2月22日(22.02.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2016-032342 2016年2月23日(23.02.2016) JP
- (71) 出願人: J X エネルギー株式会社 (JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 知野 圭介 (CHINO Keisuke); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 宏明 (SUZUKI Hiroaki); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 永井 浩之, 外 (NAGAI Hiroshi et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1丁目6番6号 日本生命丸の内ビル 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SILANE COMPOUND, AND RUBBER COMPOSITION, SEALING AGENT COMPOSITION, ADHESIVE AGENT COMPOSITION, AND TIRE CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: シラン化合物ならびに、これを含んでなるゴム組成物、シーリング剤組成物、接着剤組成物およびタイヤ



(57) Abstract: Disclosed are a silane compound represented by general formula (1), and a rubber composition, a sealing agent composition, an adhesive agent composition, and a tire which contain the silane compound. The silane compound represented by general formula (1) is useful since it can be provided as a low-polar silane compound which is highly reactive with organic polymeric materials such as rubber, and has high affinity for low-polar polymeric materials (in the formula, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> each independently represent hydrogen or an alkyl group, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> may form a crosslinked structure represented by -(CH<sub>2</sub>)<sub>c</sub>-, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> each independently represent hydrogen or an alkyl group, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> may form a crosslinked structure represented by -(CH<sub>2</sub>)<sub>f</sub>-, R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> each independently represent an alkoxy group or an amino group substituted with one or more alkyl groups, R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> each independently represent hydrogen or an alkyl group, R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> each independently represent hydrogen or an alkyl group, R<sup>9</sup> represents an integer of 0-10, b represents an integer of 0-5, c and d each independently represent an integer of 0-30, e and f each independently represent an integer of 1-5, and n and n' each independently represent an integer of 1-3).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/146103 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

以下の一般式 (1) のシラン化合物ならびに、これを含んでなるゴム組成物、シーリング剤組成物、接着剤組成物およびタイヤが開示される。一般式 (1) のシラン化合物は、ゴムなどの有機高分子材料との反応性が高く、かつ低極性の高分子材料との親和性の高い、低極性のシラン化合物を提供することができる点で有用である。(式中、 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立して、水素またはアルキル基を表すが、 $R^1$ および $R^2$ は $-(CH_2)_f-$ で表される架橋構造を形成してもよく、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ独立して、水素またはアルキル基を表すが、 $R^3$ および $R^4$ は $-(CH_2)_f-$ で表される架橋構造を形成してもよく、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ独立して、アルコキシ基または 1 以上のアルキル基で置換されたアミノ基であり、 $R^7$ および $R^8$ は、それぞれ独立して、水素またはアルキル基であり、 $R^9$ および $R^{10}$ は、それぞれ独立して、水素またはアルキル基であり、 $a$ は、0~10 の整数であり、 $b$ は、0~5 の整数であり、 $c$ および $d$ は、それぞれ独立して、0~30 の整数であり、 $e$ および $f$ は、それぞれ独立して、1~5 の整数であり、 $n$ および $n'$ は、それぞれ独立して、1~3 の整数である。)

## 明 細 書

発明の名称：

シラン化合物ならびに、これを含んでなるゴム組成物、シーリング剤組成物、接着剤組成物およびタイヤ

### 関連出願の参照

[0001] 本特許出願は、先に出願された日本国における特許出願である特願2016-032342号（出願日：2016年2月23日）に基づく優先権の主張を伴うものである。この先の特許出願における全開示内容は、引用することにより本明細書の一部とされる。

### 技術分野

[0002] 本発明は、シラン化合物ならびに、これを含んでなるゴム組成物、シーリング剤組成物、接着剤組成物およびタイヤに関する。より具体的には、ゴムなどの有機高分子材料との反応性が高く、かつ低極性の高分子材料との親和性の高い、低極性のシラン化合物ならびに、これを含んでなるゴム組成物、シーリング剤組成物、接着剤組成物およびタイヤに関する。

### 背景技術

[0003] 従来、末端に加水分解性基を有するシラン化合物は、ゴム組成物中などにおいて、ゴムなどの有機高分子材料とシリカなどの無機材料との分散性の向上、硬度の向上、引張特性の改善および粘弾性の向上などを目的として用いられてきた。

また、このようなシラン化合物は、接着剤組成物やシーリング剤組成物において、ガラスなどの無機材料への接着性を改善するための接着助剤として用いられてきた。

[0004] 従来、このようなシラン化合物として、ポリスルフィド基やエポキシ基などの置換基を有する、ビス〔3-（トリエトキシシリル）プロピル〕テトラスルフィド、ビス〔3-（トリエトキシシリル）プロピル〕ジスルフィド、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどの

化合物が使用されている。例えば、特開平 8-259736 号公報（特許文献 1）においては、ポリスルフィド系のシランカップリング剤が開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献 1：特開平 8-259736 号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、ポリスルフィド基やエポキシ基などを有する極性の高いシラン化合物を、低極性の高分子材料と混合した場合、シラン化合物と有機高分子材料との親和性が低下し、分散不良や混合不良が生じる傾向があった。

また、このようなシラン化合物を接着剤やシーリング剤に添加した場合、シラン化合物と有機高分子材料との親和性が低下し、無機材料との接着性が低下する傾向があった。

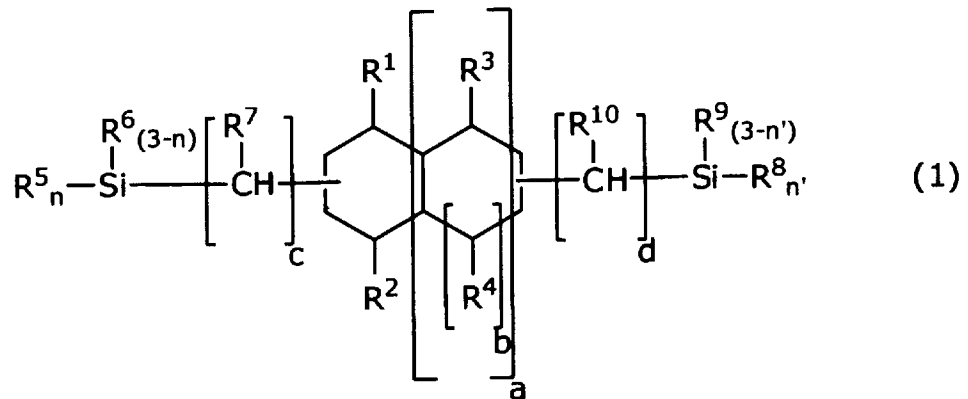
[0007] 一方、有機高分子材料との親和性を高めるために、ビニルトリメトキシシランなどのような極性の低い従来のシラン化合物を添加した場合、有機高分子材料との反応性が低く、シランカップリング剤や接着助剤としての性能が不十分であった。

[0008] 本願発明は、上記のような問題に鑑みてなされたものである。本願発明の主目的は、ゴムなどの有機高分子材料との反応性が高く、かつ低極性の高分子材料との親和性の高い、低極性のシラン化合物を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明のシラン化合物は、下記一般式（1）で表されることを特徴とする。

[化1]



(式中、

$\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、それぞれ独立して、水素またはアルキル基を表すが、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は $-(\text{CH}_2)_e-$ で表される架橋構造を形成してもよく、

$\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は、それぞれ独立して、水素またはアルキル基を表すが、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は $-(\text{CH}_2)_f-$ で表される架橋構造を形成してもよく、

$\text{R}^5$ および $\text{R}^8$ は、それぞれ独立して、アルコキシ基または1以上のアルキル基で置換されたアミノ基であり、

$\text{R}^6$ および $\text{R}^9$ は、それぞれ独立して、水素またはアルキル基であり、

$\text{R}^7$ および $\text{R}^{10}$ は、それぞれ独立して、水素またはアルキル基であり、

$a$ は、0~10の整数であり、

$b$ は、0~5の整数であり、

$c$ および $d$ は、それぞれ独立して、0~30の整数であり、

$e$ および $f$ は、それぞれ独立して、1~5の整数であり、

$n$ および $n'$ は、それぞれ独立して、1~3の整数である。) )

[0010] 上記態様においては、 $a$ が、0~5の整数であることが好ましい。

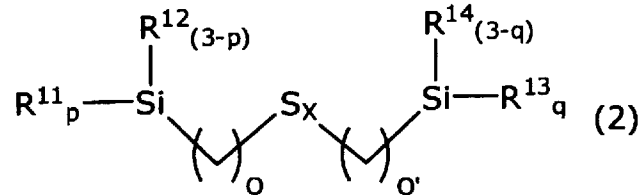
[0011] 上記態様においては、 $b$ が、0~3の整数であることが好ましい。

[0012] 上記態様においては、 $b$ が、1であることが好ましい。

[0013] 本発明のゴム組成物は、本発明のシラン化合物、エラストマー性ポリマーおよび無機材料を含んでなることを特徴とする。

[0014] 上記態様においては、下記一般式（2）で表されるシラン化合物をさらに含んでなることが好ましい。

[化2]



（式中、

Xは、2～20の整数であり、

oおよびo'は、それぞれ独立して、1～10の整数であり、

pおよびqは、それぞれ独立して、1～3の整数であり、

R<sup>11</sup>およびR<sup>13</sup>は、それぞれ独立して、アルコキシ基または1以上のアルキル基で置換されたアミノ基であり、

R<sup>12</sup>およびR<sup>14</sup>は、それぞれ独立して、水素またはアルキル基である。）

[0015] 上記態様においては、ゴム組成物における本発明のシラン化合物の含有量が、エラストマー性ポリマー100質量部に対し、0.1～30質量部であることが好ましい。

[0016] 本発明のタイヤは、本発明のゴム組成物を含んでなることを特徴とする。

[0017] 本発明のシーリング剤組成物は、本発明のシラン化合物およびシーリング剤を含んでなることを特徴とする。

[0018] 本発明の接着剤組成物は、本発明のシラン化合物および接着剤を含んでなることを特徴とする。

## 発明の効果

[0019] 本発明によれば、ゴムなどの有機高分子材料との反応性が高く、かつ低極性の高分子材料との親和性の高い、低極性のシラン化合物を提供することができる。



[0026] 上記一般式(1)中、 $n$ および $n'$ はそれぞれ独立して、1~3の整数である。

[0027] 上記一般式(1)中、 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立して、水素またはアルキル基を表すが、 $R^1$ および $R^2$ は $-(CH_2)_e-$ で表される架橋構造を形成してもよい。式中、 $e$ は、1~5の整数であり、より好ましくは1~3の整数である。

[0028] 上記一般式(1)中、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ独立して、水素またはアルキル基を表すが、 $R^3$ および $R^4$ は $-(CH_2)_f-$ で表される架橋構造を形成してもよい。式中、 $f$ は、1~5の整数であり、より好ましくは1~3の整数である。

なお、一般式(1)において $a$ が2以上である場合、 $R^3$ および $R^4$ はそれぞれ独立して選択される。また、 $b$ が2以上である場合、 $R^4$ はそれぞれ独立して選択される。

なお、 $a$ が1以上であり、かつ $b$ が2以上である場合、 $R^4$ は2以上存在することとなるが、 $R^3$ と架橋構造を形成することができるのは、任意の一箇所の $R^4$ のみであり、その他の $R^4$ は、水素またはアルキル基である。

[0029] 上記一般式(1)中、 $R^5$ および $R^8$ は、それぞれ独立して加水分解性基であり、(i)アルコキシ基、より好ましくは炭素数1~30のアルコキシ基、さらに好ましくは炭素数1~20のアルコキシ基、または(ii)1以上のアルキル基で置換されたアミノ基、より好ましくは1以上の炭素数1~30のアルキル基で置換されたアミノ基、より好ましくは1以上の炭素数1~20のアルキル基で置換されたアミノ基である。

具体的には、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基およびイソブトキシ基などが挙げられ、これらの中でも、メトキシ基またはエトキシ基が好ましく、安全性という観点からは、エトキシ基が特に好ましい。また、1以上のアルキル基で置換されたアミノ基としては、 $N$ -メチルアミノ基、 $N$ ,  $N$ -ジメチルアミノ基、 $N$ -エチルアミノ基、 $N$ ,  $N$ -ジエチルアミノ基および $N$ -イソプロピル

アミノ基などが挙げられ、これらの中でも、N-メチルアミノ基またはN-エチルアミノ基が好ましい。なお、アルコキシ基およびアミノ基は、炭化水素基などの連結基を介してケイ素 (Si) と結合してもよい。

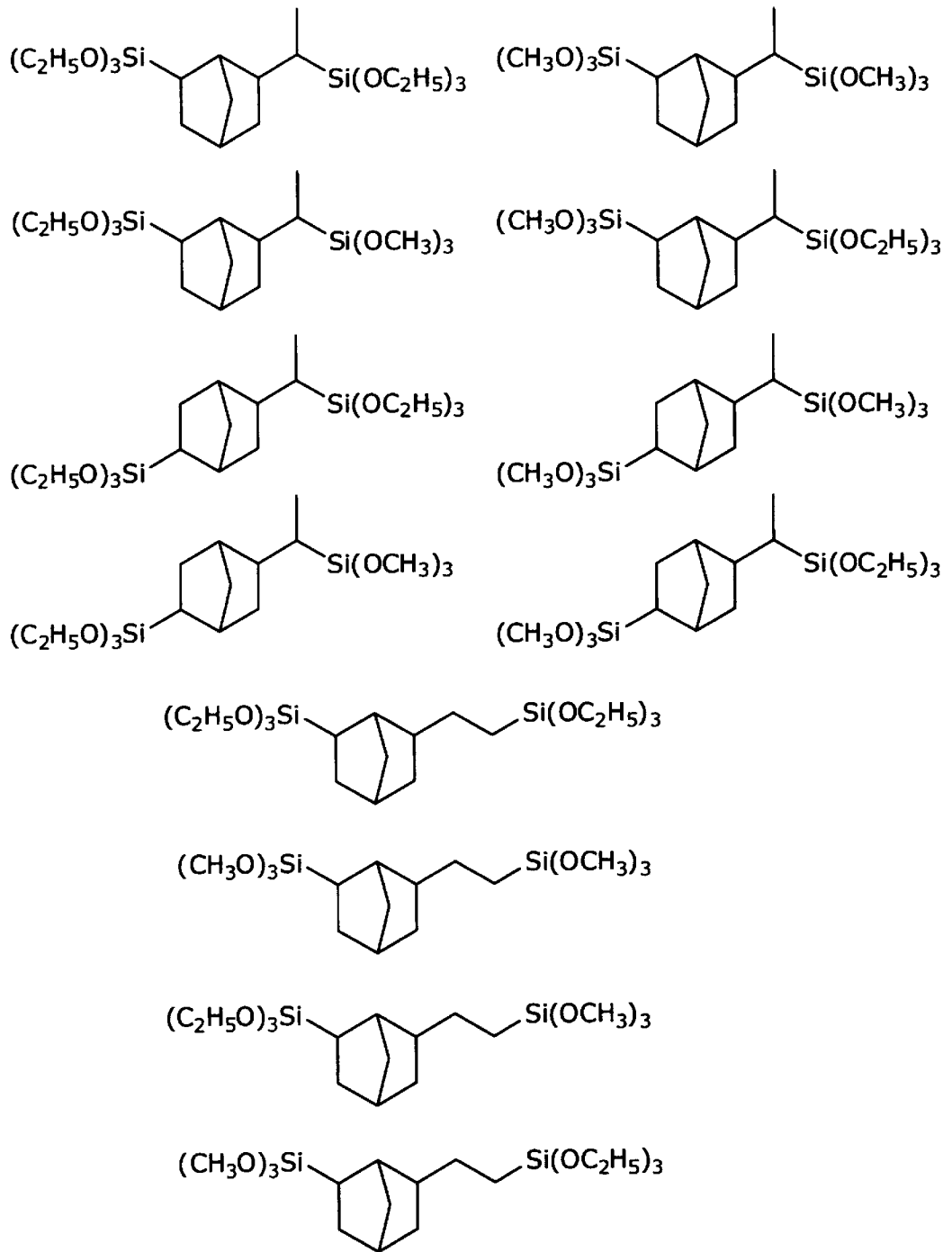
[0030] また、上記一般式 (1) 中、 $R^6$  および  $R^9$  は、それぞれ独立して、水素またはアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1~30 のアルキル基、さらに好ましくは炭素数 1~20 のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基およびシクロヘキシル基などが挙げられ、これらの中でも、メチル基およびエチル基が好ましい。

[0031] 上記一般式 (1) 中、 $R^7$  および  $R^{10}$  は、それぞれ独立して、水素またはアルキル基、より好ましくは炭素数 1~30 のアルキル基、さらに好ましくは炭素数 1~20 のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基およびシクロヘキシル基などが挙げられる。これらの中でも、 $R^7$  および  $R^{10}$  は、水素、メチル基およびエチル基が好ましい。

なお、一般式 (1) において c および d が 2 以上である場合、 $R^7$  および  $R^{10}$  はそれぞれ独立して選択される。

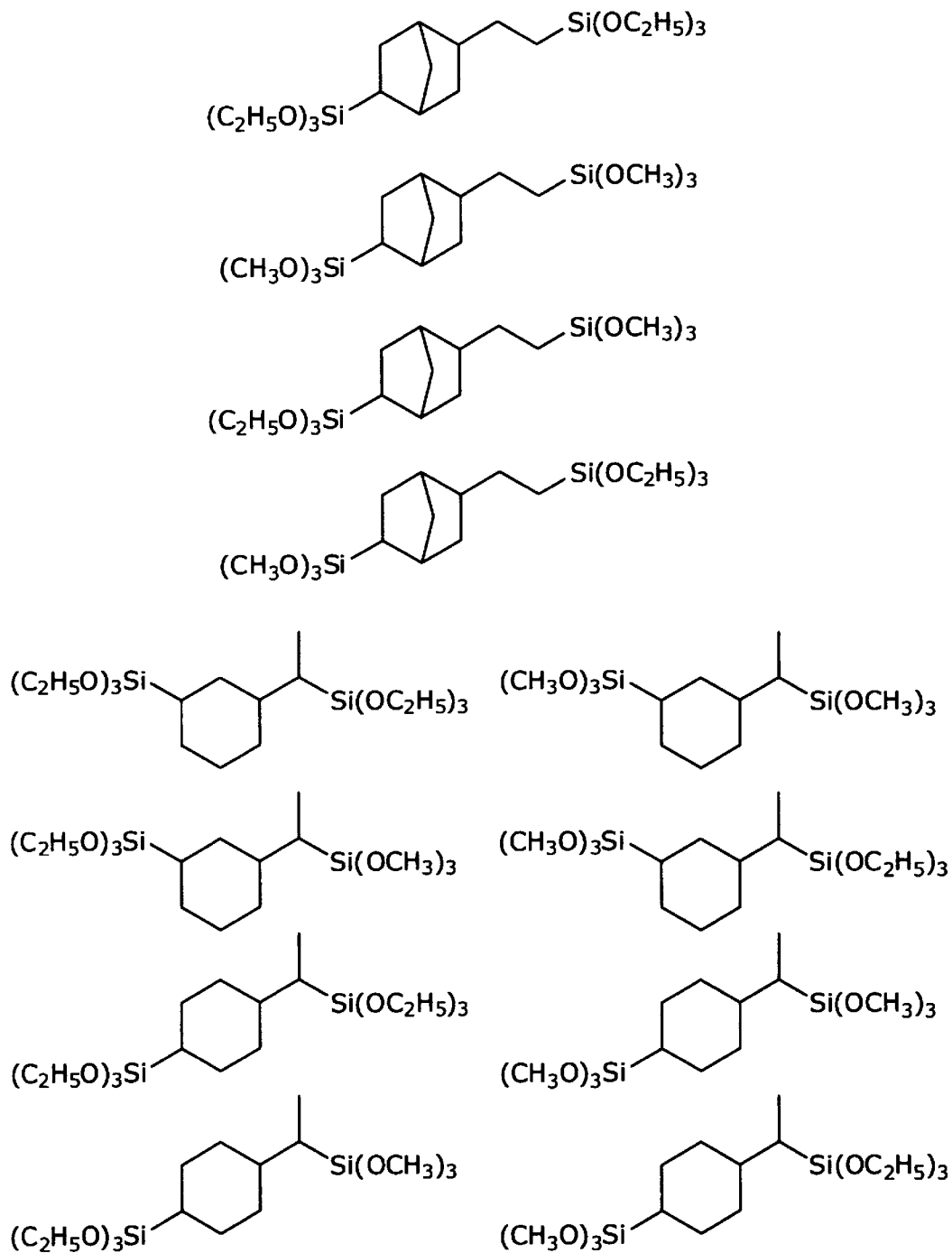
[0032] 上記一般式 (1) を満たすシラン化合物としては以下の化合物を挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

[化4]



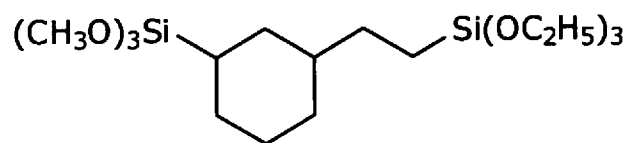
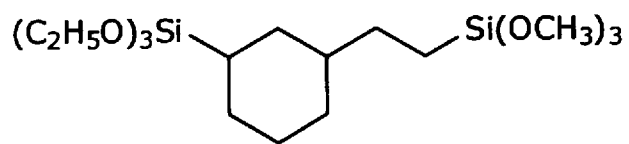
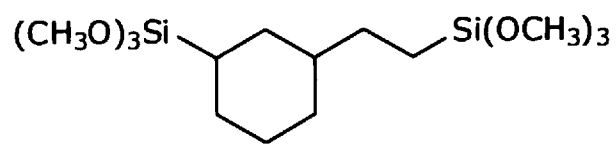
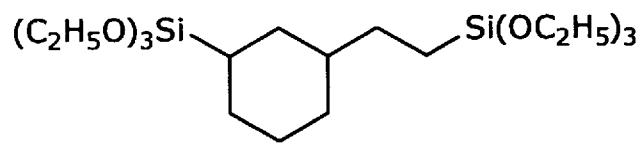
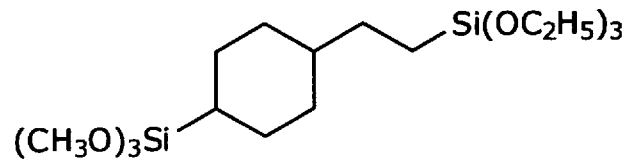
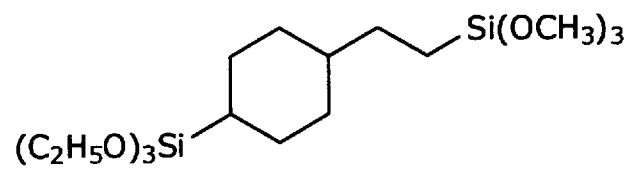
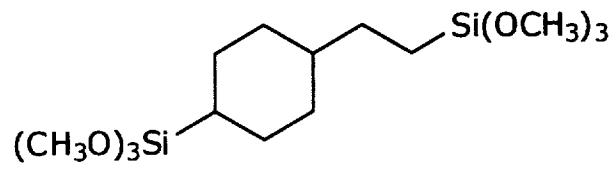
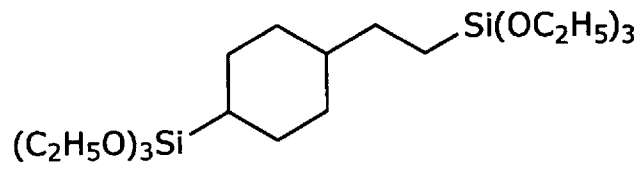
[0033]

[化5]



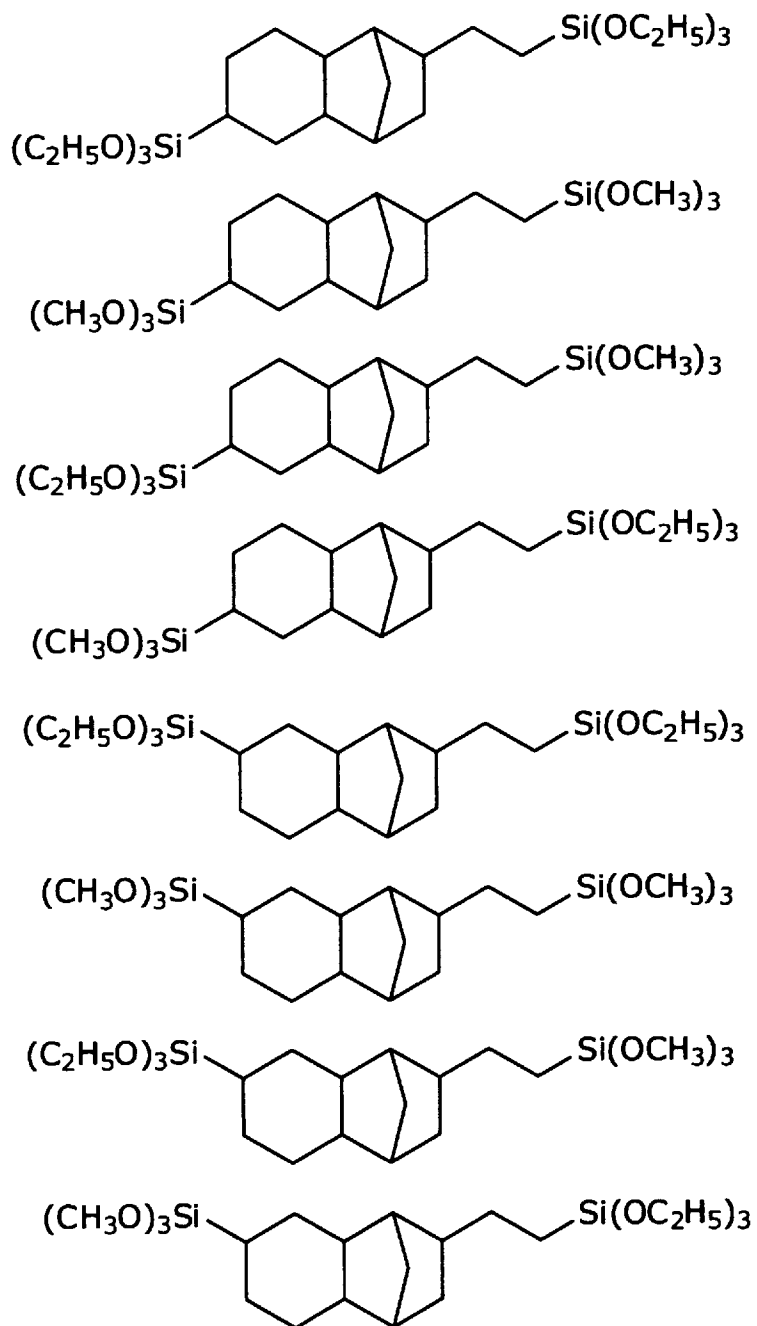
[0034]

[化6]



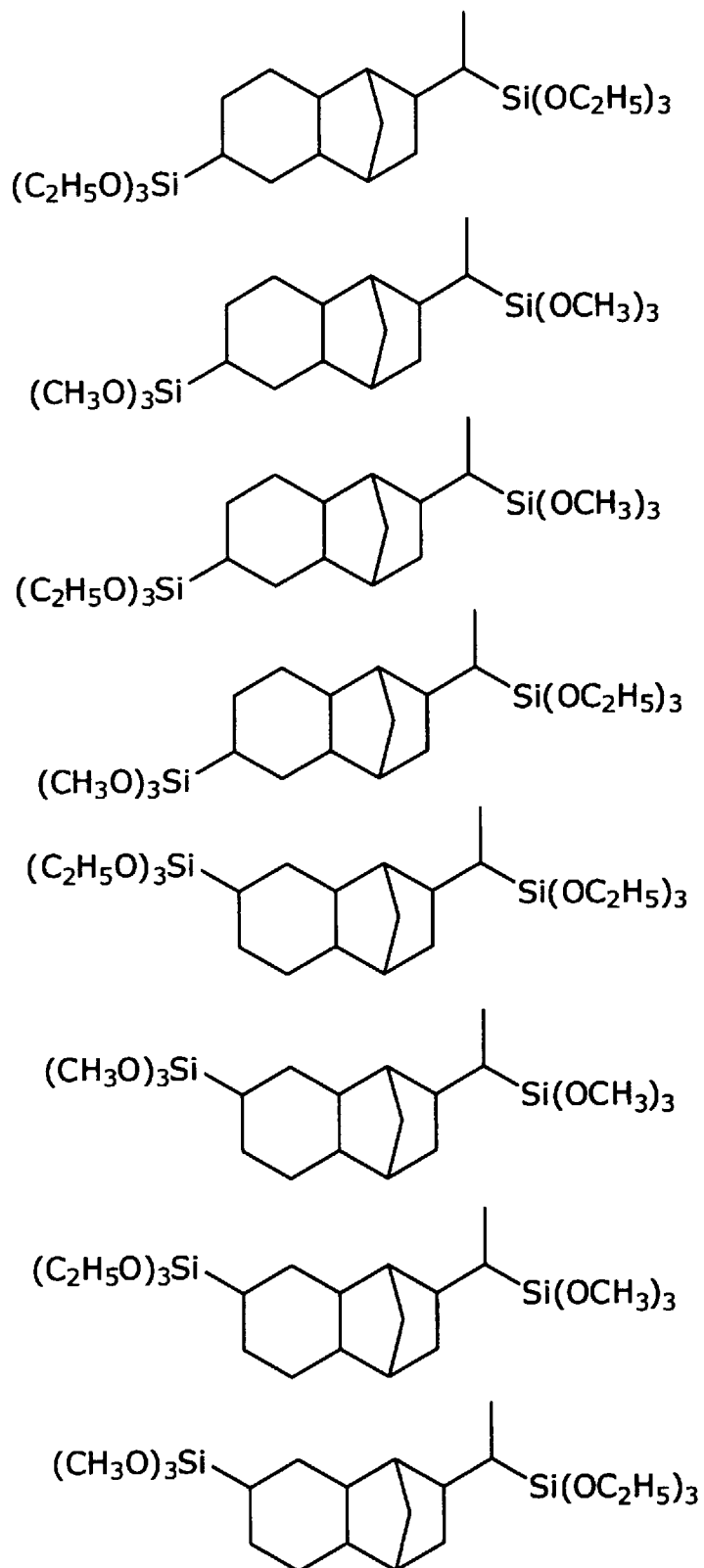
[0035]

[化7]

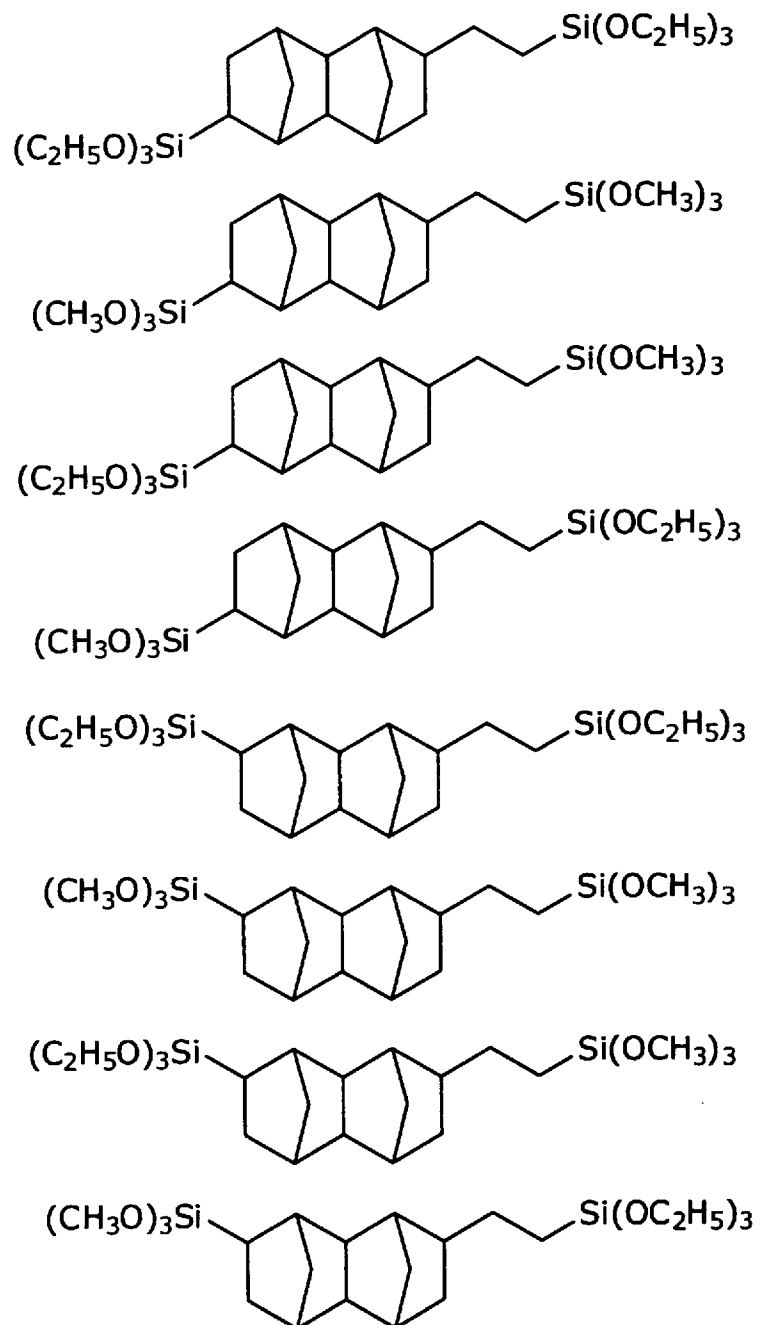


[0036]

[化8]

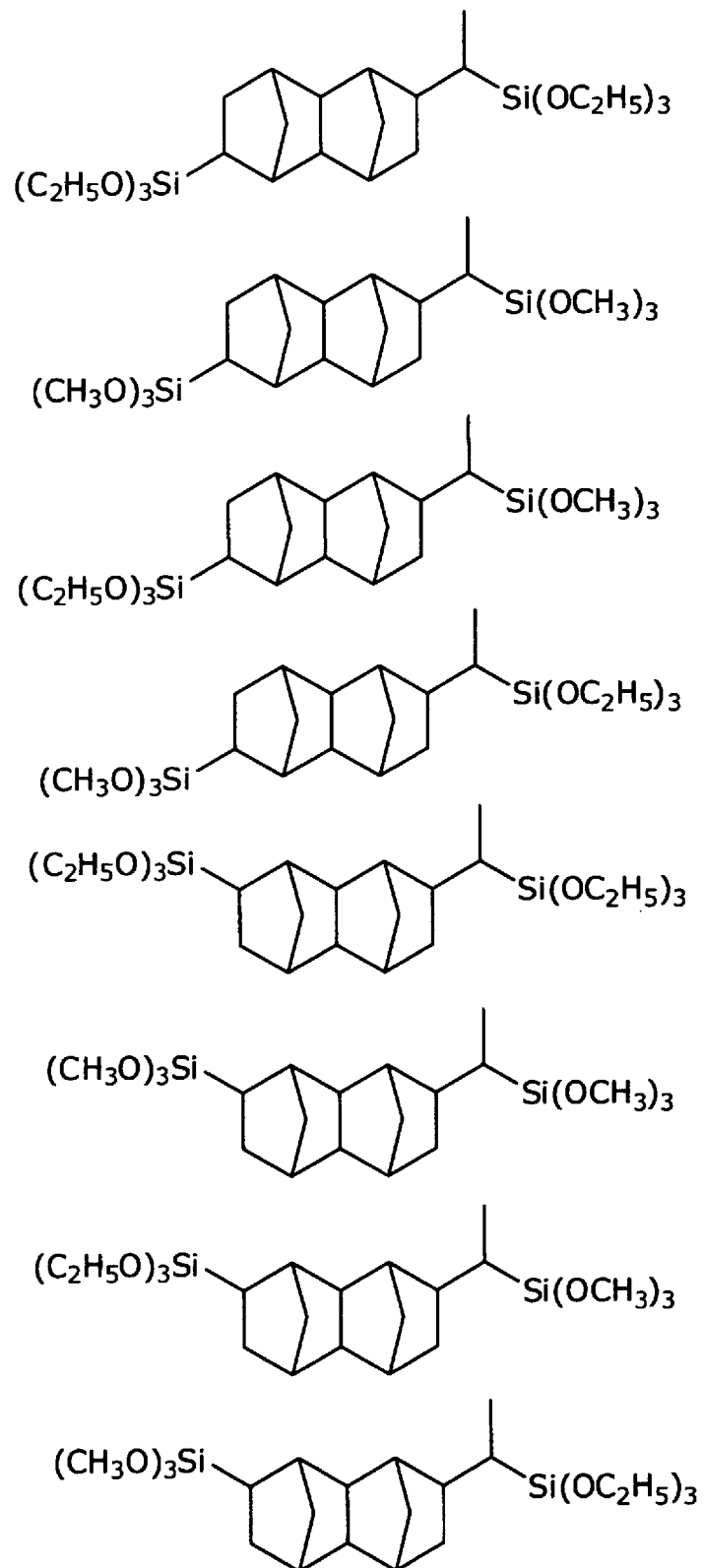


[0037] [化9]

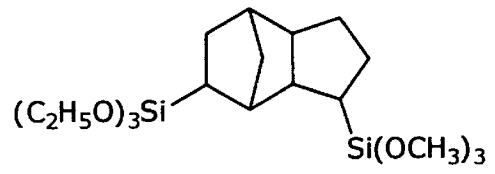
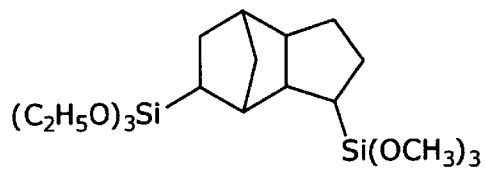
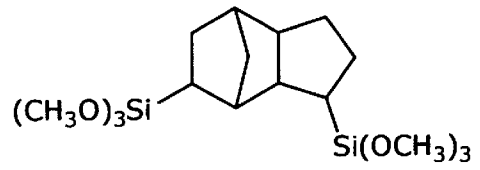
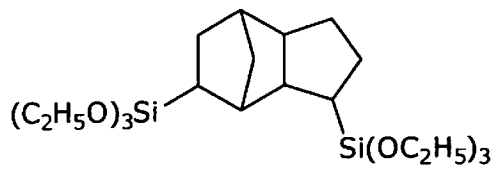
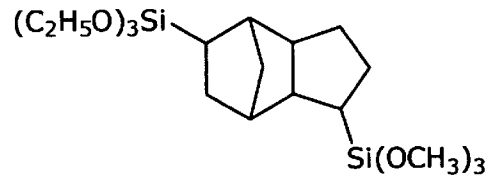
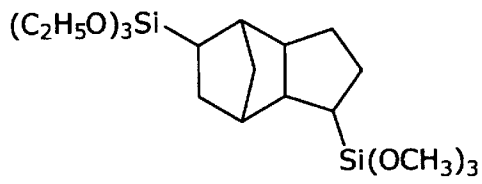
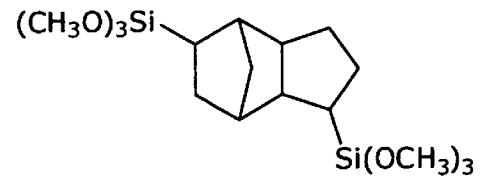
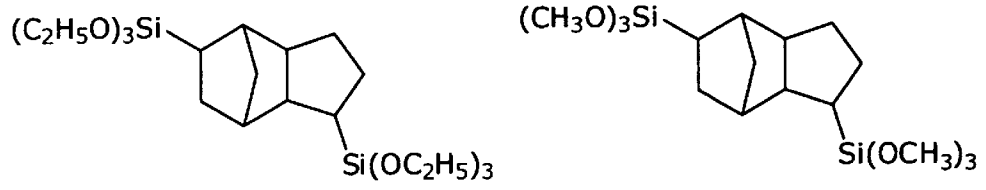


[0038]

[化10]

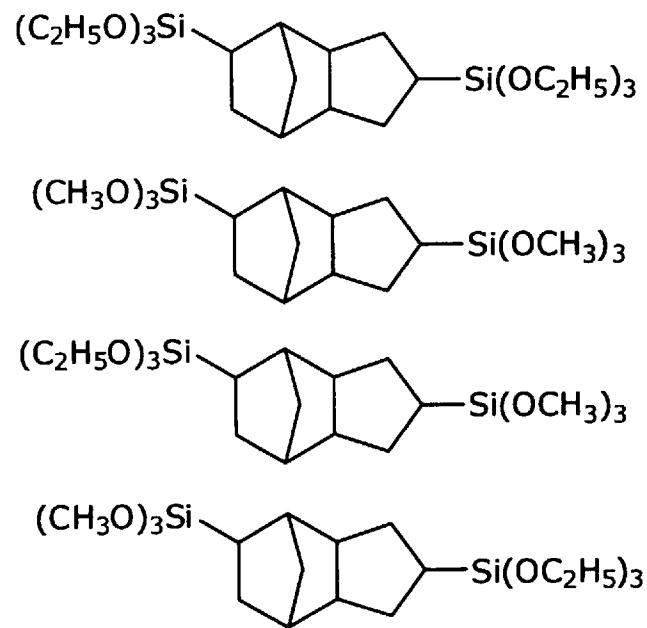


[0039] [化11]



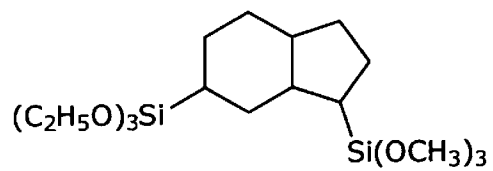
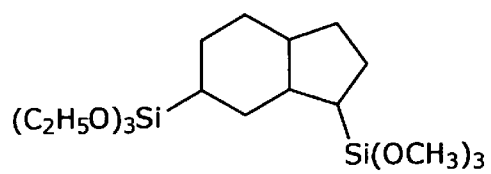
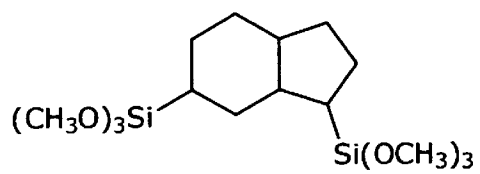
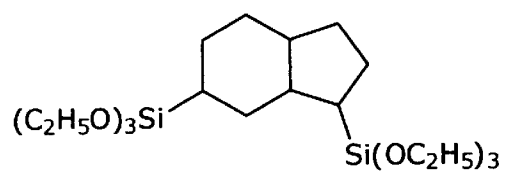
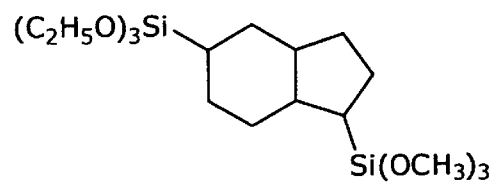
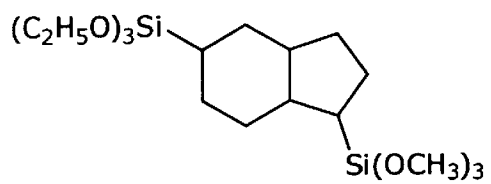
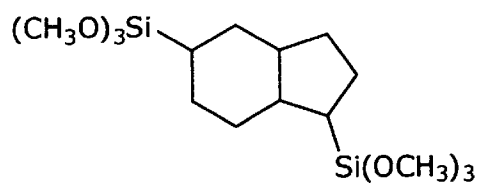
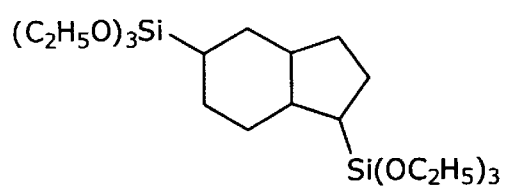
[0040]

[化12]



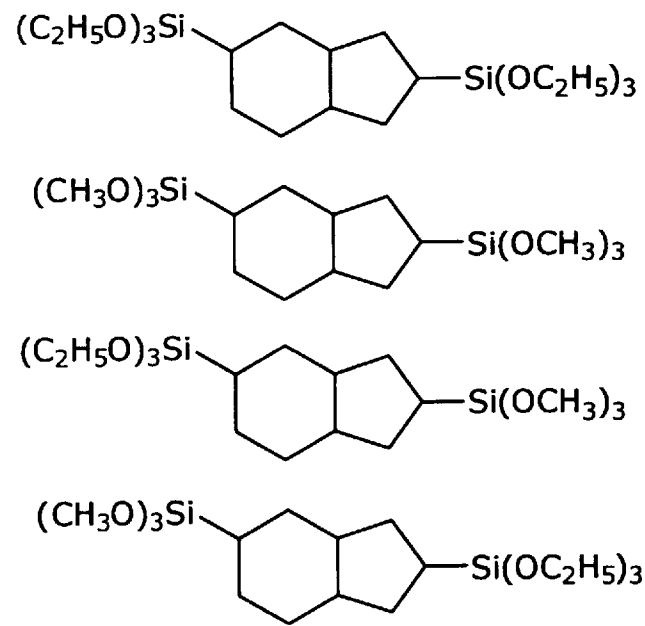
[0041]

[化13]



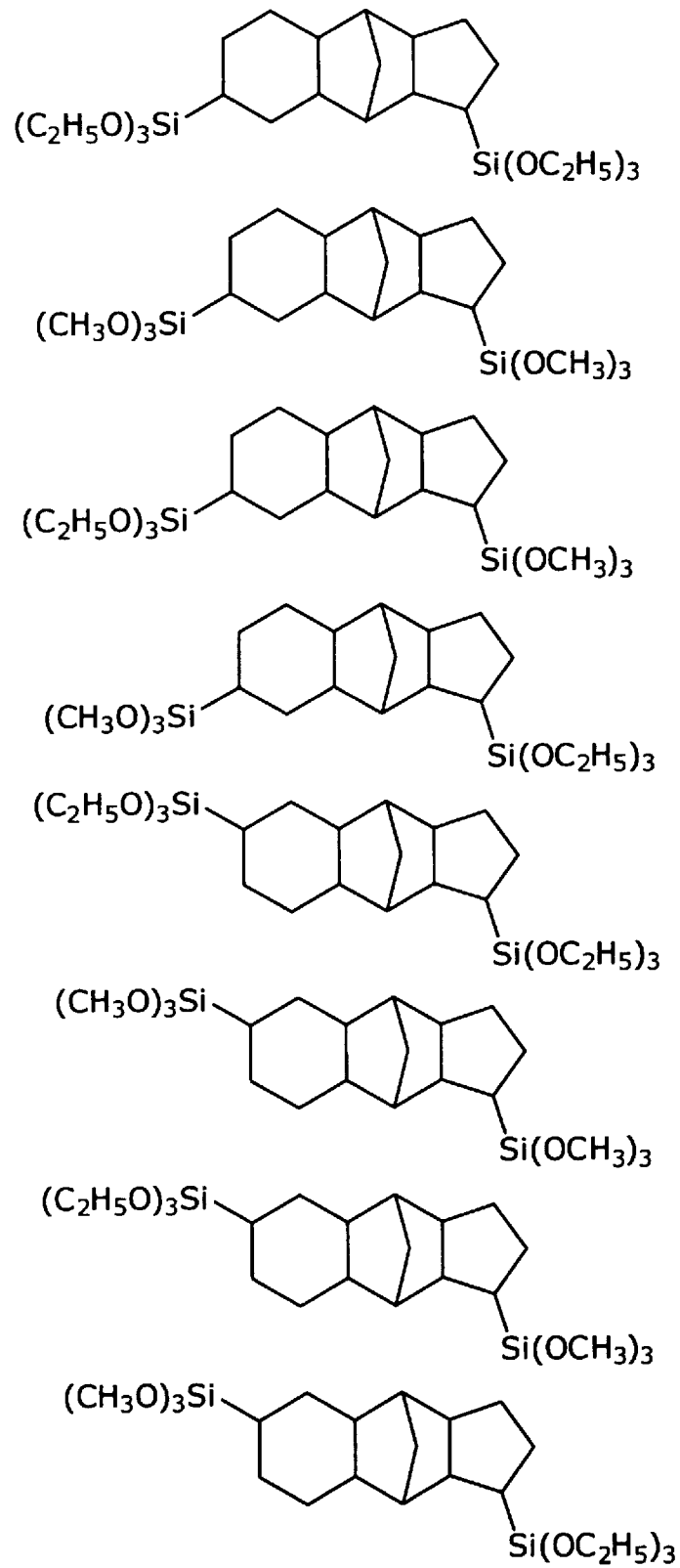
[0042]

[化14]

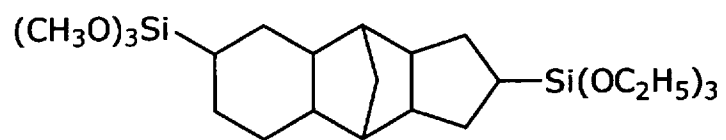
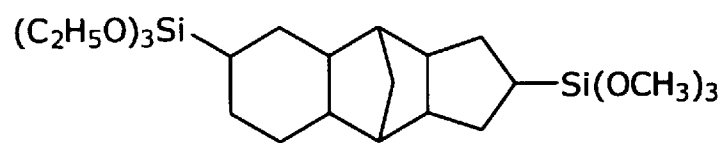
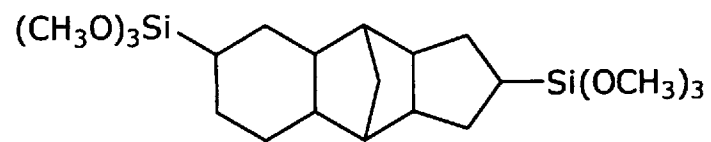
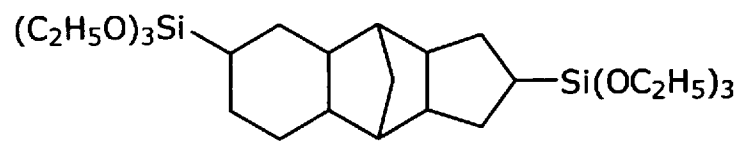


[0043]

[化15]

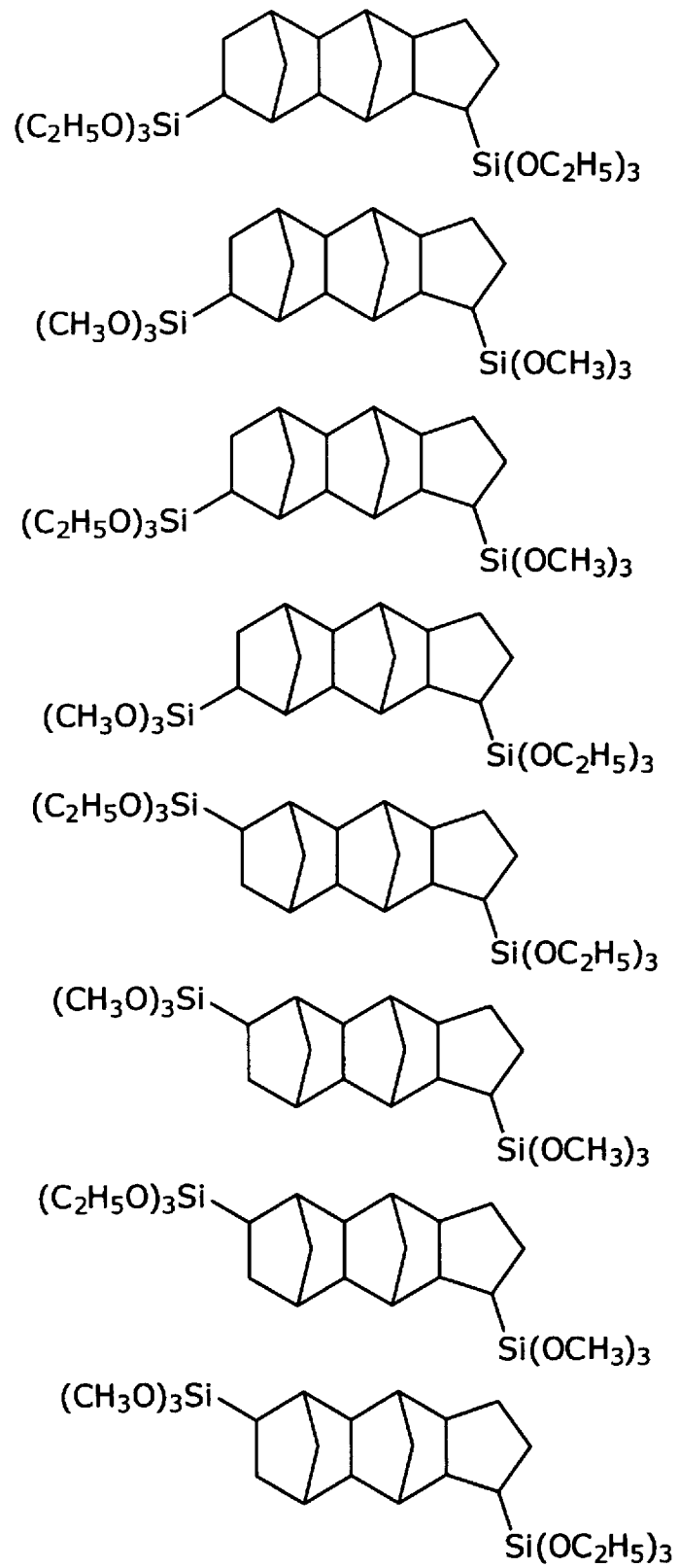


[0044] [化16]

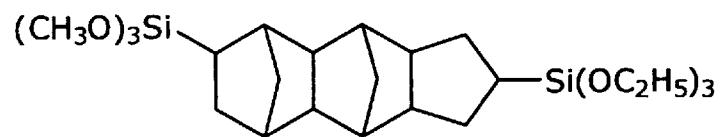
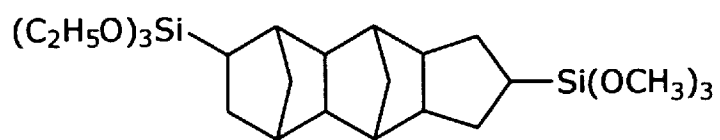
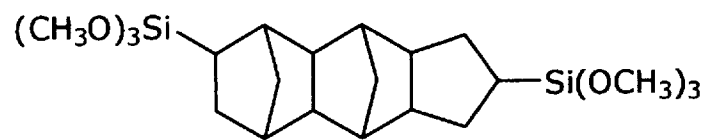
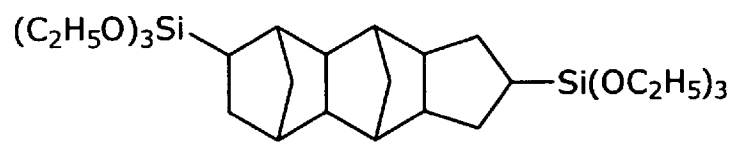


[0045]

[化17]

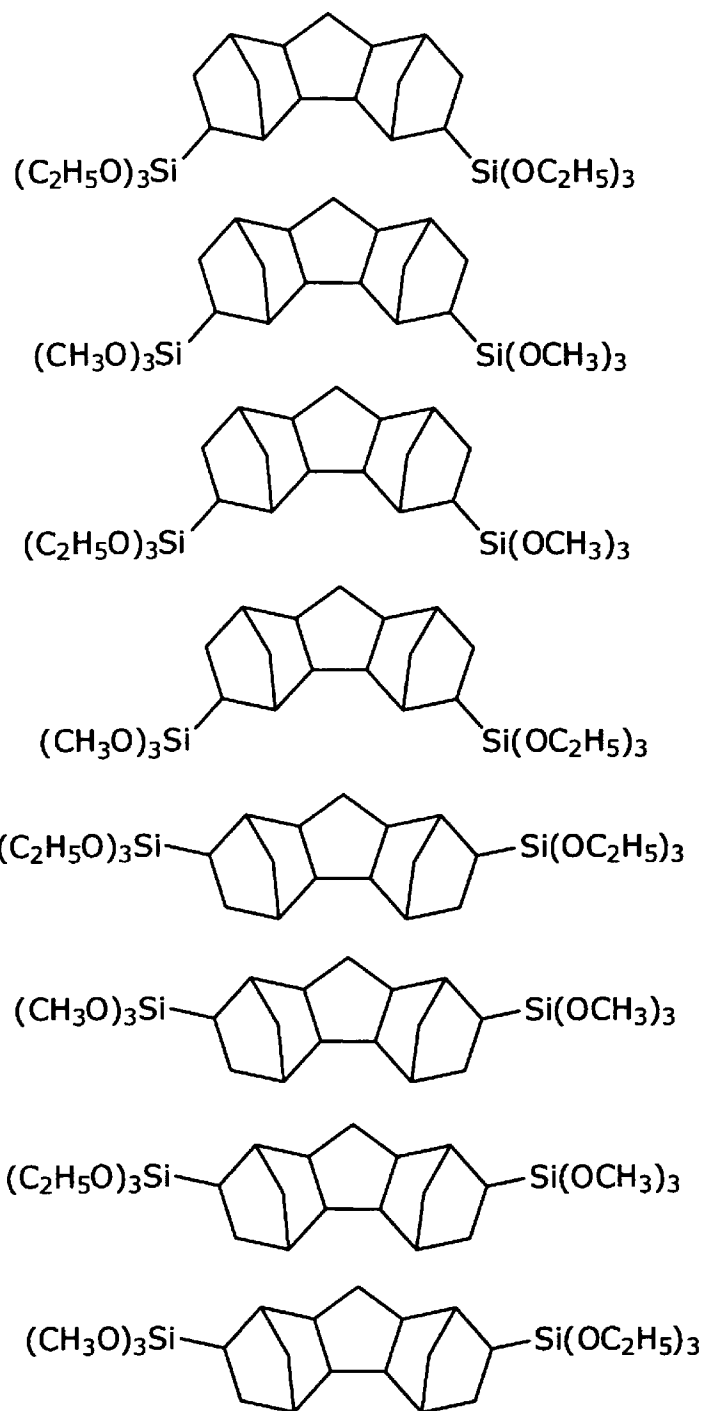


[0046] [化18]



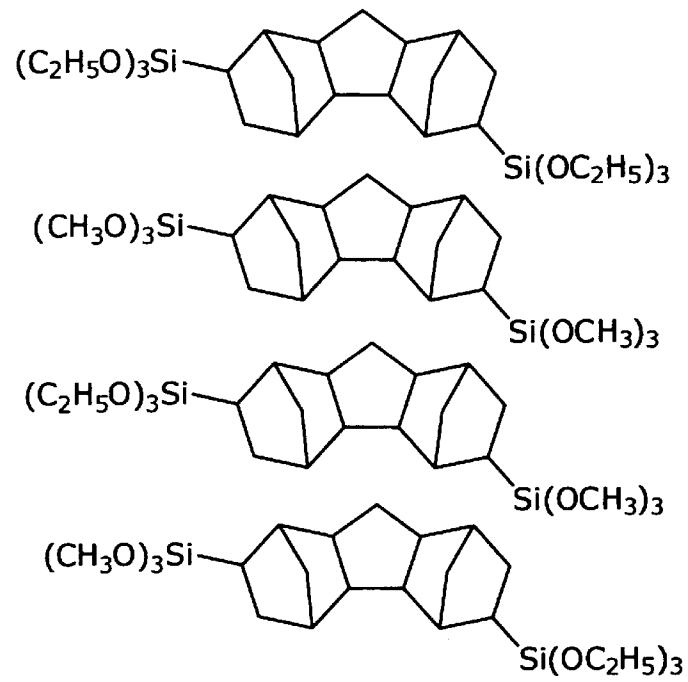
[0047]

[化19]



[0048]

[化20]



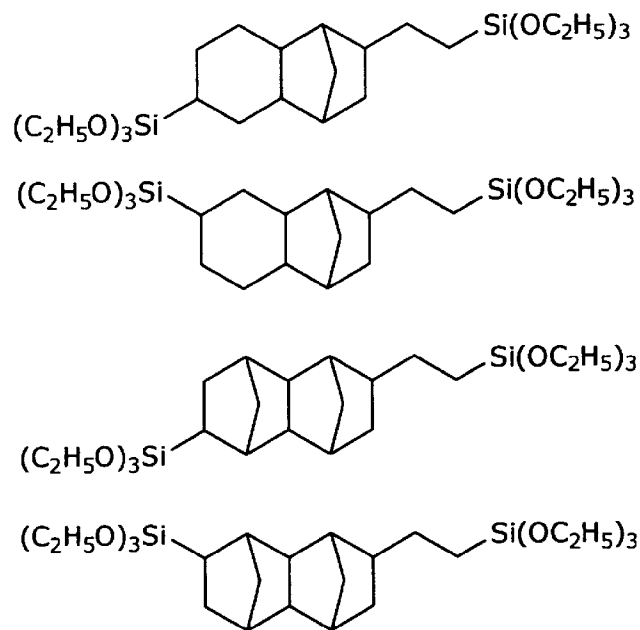
[0049] 上記したシラン化合物の中でも、以下のシラン化合物が特に好ましい。

[化21]



[0050]

[化22]



[0051] 上記したシラン化合物は、低極性でありながら、2つの加水分解性基を有しているため、極性基等を有していない高分子材料と組み合わせて用いた場合であっても、優れた親和性（分散性）を有しながら、該高分子材料との反応性も維持でき、シランカップリング剤や接着助剤の構成成分として好適に使用することができる。

[0052] <シラン化合物の合成方法>

一実施形態において、本発明によるシラン化合物は、不飽和基を有する脂環式炭化水素化合物と、トリメトキシシランやトリエトキシシランなどのシラン化合物とを、ヒドロシリル化触媒の存在下において、ヒドロシリル化反応させることにより得ることができる。

[0053] 不飽和基を有する脂環式炭化水素化合物は、例えば、1,4-ブタジエンとシクロペンタジエンのディールズ・アルダー反応により、ビニルノルボルネンが生成し、さらにシクロペンタジエンが反応することにより得ることができる。また、不飽和基を有する脂環式炭化水素化合物と反応させるシラン化合物は、対応するハロシランとアルコール又はアミンと反応させることにより得ることができる。

## [0054] (ヒドロシリル化触媒)

ヒドロシリル化触媒は、一方の原料化合物中の脂肪族不飽和基（アルケニル基、ジエン基等）と他方の原料化合物中のケイ素原子結合水素原子（即ち、SiH基）とを付加反応させる触媒である。ヒドロシリル化触媒としては、例えば、白金族の金属単体やその化合物などの白金族金属系触媒が挙げられる。白金族金属系触媒としては従来公知のものが使用でき、その具体例としては、シリカ、アルミナ又はシリカゲルのような担体上に吸着させた微粒子状白金金属、塩化第二白金、塩化白金酸、塩化白金酸6水塩のアルコール溶液、パラジウム触媒、ロジウム触媒等が挙げられる。たとえば、Speier触媒 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、Karstedt触媒 ( $\text{Pt}_2 \{ [(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{O} \}_3$ )、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  や  $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4$  などのRh触媒などの公知の触媒が挙げられるが、白金族金属として白金を含むものが好ましい。ヒドロシリル化触媒は一種単独で使用しても二種以上を組み合わせ使用してもよい。

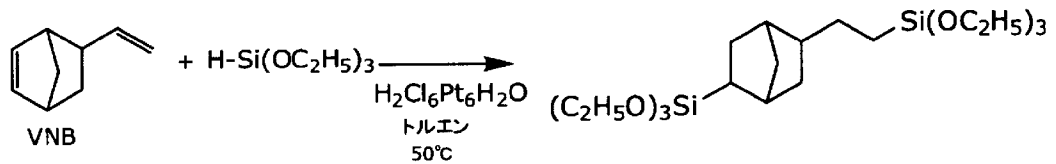
[0055] ヒドロシリル化触媒の添加量は、上記付加反応を促進できる有効量であればよく、通常、白金族金属量に換算して原料化合物の合計に対して0.1 ppm（質量基準。以下、同様）～1質量%の範囲であることが好ましく、1～500 ppmの範囲であることがより好ましい。該添加量がこの範囲内にあると、付加反応が十分に促進されやすく、また、該添加量の増加に応じて付加反応の速度が向上しやすいので、経済的にも有利となりやすい。

[0056] 以下、本発明によるシラン化合物の合成方法についてより具体的に説明する。

[0057] 一実施形態において、常圧窒素雰囲気としたフラスコ内に、トルエンなどの溶媒を入れ、塩化白金酸イソプロパノール溶液等の遷移金属触媒溶液を注入する。次に、5-ビニル-2-ノルボルネン（以下、場合により「VNB」と表す。）を入れ、オイルバスに浸漬し、加熱し（例えば、バス温度を50℃程度とする。）、そこへトリエトキシシランなどのシラン化合物を滴下する。このときバス温度としては、20～120℃であることが好ましい。

[0058] 3～12時間後、フラスコからオイルバスをはずし、室温まで放置する。場合によっては、水洗、乾燥を行った後に、溶媒を減圧留去した後、減圧乾燥機などを用いて乾燥させることにより、上記一般式(1)を満たすシラン化合物を得ることができる。純度が低い場合は、蒸留やカラムにより精製を行うことが好ましい。

[化23]

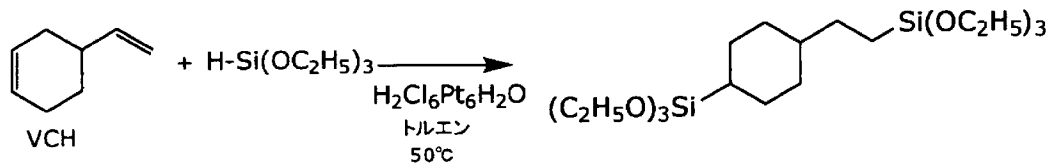


[0059] VNBは、1,4-ブタジエンとシクロペンタジエンのディールズ・アルダー反応させることにより得ることができる。

[0060] 一実施形態において、常圧窒素雰囲気としたフラスコ内に、トルエンなどの溶媒を入れ、塩化白金酸イソプロパノール溶液等の遷移金属触媒溶液を注入する。次に、5-ビニル-2-シクロヘキセン（以下、場合により「VCH」と表す。）を入れ、オイルバスに浸漬し、加熱し（例えば、バス温度を50℃程度とする。）、そこへトリエトキシシランなどのシラン化合物を滴下する。このときバス温度としては、20～120℃であることが好ましい。

[0061] 3～12時間後、フラスコからオイルバスをはずし、室温まで放置する。場合によっては、水洗、乾燥を行った後に、溶媒を減圧留去した後、減圧乾燥機などを用いて乾燥させることにより、上記一般式(1)を満たすシラン化合物を得ることができる。純度が低い場合は、蒸留やカラムにより精製を行うことが好ましい。

## [化24]

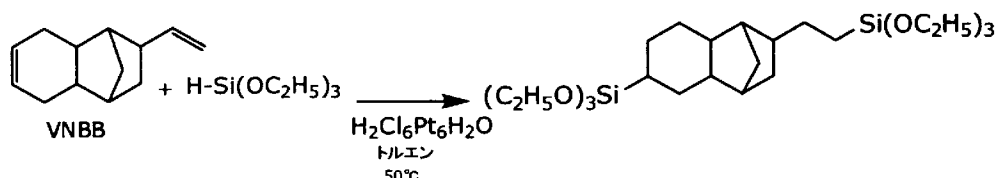


[0062] VCHは、ブタジエン同士をディールス・アルダー反応させることにより得ることができる。

[0063] 一実施形態において、常圧窒素雰囲気としたフラスコ内に、トルエンなどの溶媒を入れ、塩化白金酸イソプロパノール溶液等の遷移金属触媒溶液を注入する。次に、2-エテニル-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-1, 4-メタノナフタレン（以下、場合により「VNBB」と表す。）を入れ、オイルバスに浸漬し、加熱し（例えば、バス温度を50℃程度とする。）、そこへトリエトキシシランなどのシラン化合物を滴下する。このときバス温度としては、20～120℃であることが好ましい。

[0064] 3～12時間後、フラスコからオイルバスをはずし、室温まで放置する。場合によっては、水洗、乾燥を行った後に、溶媒を減圧留去した後、減圧乾燥機などを用いて乾燥させることにより、上記一般式（1）を満たすシラン化合物を得ることができる。純度が低い場合は、蒸留やカラムにより精製を行うことが好ましい。

## [化25]



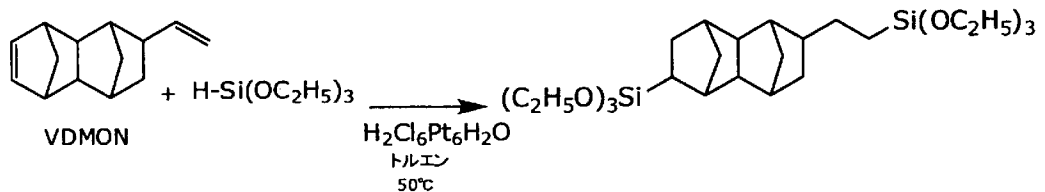
[0065] VNBBは、VNBと、1, 4-ブタジエンとをディールズ・アルダー反応させることにより得ることができる。

[0066] 一実施形態において、常圧窒素雰囲気としたフラスコ内に、トルエンなどの溶媒を入れ、塩化白金酸IPA溶液等の遷移金属触媒溶液を注入する。次

に上述のようにして得られた2-エテニル-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-1, 4, 5, 8-ジメタノナフタレン（以下、場合により「VDMON」と表す。）を入れ、オイルバスに浸漬し、加熱し（例えば、バス温度を50℃程度とする。）、そこへトリエトキシシランなどのシラン化合物を滴下する。このときバス温度としては、20～120℃であることが好ましい。

[0067] 3～12時間後、フラスコからオイルバスをはずし、室温まで放置する。場合によっては水洗、乾燥を行った後に、溶媒を減圧留去した後、減圧乾燥機などを用いて乾燥させることにより、上記一般式（1）を満たすシラン化合物を得ることができる。純度が低い場合は、蒸留やカラムにより精製を行うことが好ましい。

[化26]



[0068] VDMONは、VNBと、シクロペンタジエンとをディールズ・アルダー反応させることにより得ることができる。

[0069] <シランカップリング剤>

本発明のシランカップリング剤は、上記シラン化合物を含んでなる。上記したシラン化合物は、低極性でありながら、2つの加水分解性基を有しているため、極性基等を有していない高分子材料と組み合わせて用いた場合であっても、優れた親和性（分散性）を有しながら、該高分子材料との反応性も維持できるため、シランカップリング剤の構成成分として好適に用いることができる。

[0070] <ゴム組成物>

本発明のシラン化合物は、ゴム組成物の構成成分として、好適に用いるこ

とができる。ゴム組成物が上記シラン化合物を含んでなることにより、ゴム組成物の硬度、引張特性および粘弾性を向上させることができる。

[0071] 本発明のゴム組成物は、上記したシラン化合物、エラストマー性ポリマーおよび無機材料を含んでなることができる。

[0072] シラン化合物の含有量は、エラストマー性ポリマー100質量部に対し、0.1～30質量部であることが好ましく、1～20質量部であることがより好ましい。

[0073] (エラストマー性ポリマー)

エラストマー性ポリマーは、一般的に公知の天然高分子または合成高分子であって、そのガラス転移点が室温(25℃)以下のポリマー、すなわちエラストマーであれば特に限定されず、液状または固体状であってもよい。

[0074] このようなガラス転移点が室温(25℃)以下のエラストマー性ポリマーとしては、従来から一般的に使用されている任意のゴムを用いることができ、具体的には、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、1,2-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソプレン-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、ハロゲン化ブチルゴム、ハロゲン化イソプレンゴム、ハロゲン化イソブチレンコポリマー、クロロプレンゴム、ブチルゴムおよびハロゲン化イソブチレン-p-メチルスチレンゴム、ニトリルゴム、クロロプレンゴムなどのジエン系ゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレン系ゴム(EPDM、EPM)、エチレン-ブテンゴム(BBM)、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、フッ素ゴムなどのオレフィン系ゴム、エピクロロヒドリンゴム、多硫化ゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴムなどを挙げることができ、また、水添されていてもよいポリスチレン系エラストマー性ポリマー(SBS、SIS、SEBS)、ポリオレフィン系エラストマー性ポリマー、ポリ塩化ビニル系エラストマー性ポリマー、ポリウレタン系エラストマー性ポリマー、ポリエステル系エラストマー性ポリマーまたはポリアミド系エラストマー性ポリマーなどの熱可塑性エラストマーでもよい。なお、これらは単独、ま

たは任意のブレンドとして使用することができる。好ましいエラストマー性ポリマーは、天然ゴム、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、シリコーンゴム、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソプレン-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、ハロゲン化ブチルゴム、ハロゲン化イソプレンゴム、ハロゲン化イソブチレンコポリマー、クロロプレンゴム、ブチルゴムおよびハロゲン化イソブチレン-p-メチルスチレンゴムであり、より好ましくは、天然ゴム、ブチルゴム、イソプレンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴムなどのジエン系ゴムである。

[0075] エラストマー性ポリマーの重量平均分子量は、1000~3,000,000であることが好ましく、10,000~1,000,000であることがさらに好ましい。

[0076] エラストマー性ポリマーのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、上述したように25℃以下であることが好ましく、0℃以下であることがさらに好ましい。エラストマー性ポリマーのT<sub>g</sub>がこの範囲であると、ゴム組成物が室温でゴム状弾性を示すため好ましい。なお、本発明において、T<sub>g</sub>は、示差走査熱量測定(DSC-Differential Scanning Calorimetry)により測定したガラス転移点である。昇温速度は10℃/minにするのが好ましい。

[0077] 無機材料としては、例えば、シリカ、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタンクレイ、クレイおよびタルクなどが挙げられ、これらの中でも、機械的特性および耐熱性をより向上させることができることから、シリカおよび/またはカーボンブラックを用いることが好ましい。

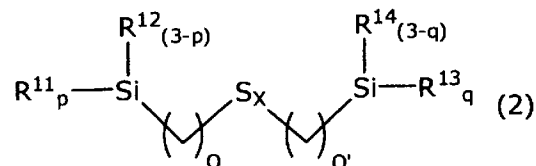
[0078] 無機材料の添加量は、エラストマー性ポリマー100質量部に対し、0.1~500質量部であることが好ましく、1~300質量部であることがより好ましい。

[0079] 本発明のゴム組成物は、本発明のシラン化合物以外のその他のシラン化合物(シランカップリング剤)を含んでなることが好ましい。その他のシラン

化合物の含有量は、エラストマー性ポリマー 100 質量部に対し、0.1～10 質量部であることが好ましく、0.3～5 質量部であることがより好ましい。

[0080] その他のシラン化合物としては例えば、以下の一般式 (2) で表されるシラン化合物が挙げられる。

[化27]



[0081] 上記一般式 (2) 中、 $x$  は、2～20 の整数であり、好ましくは 2～8 の整数である。また、 $o$  および  $o'$  は、それぞれ独立して 1～10 の整数であり、好ましくは 1～5 の整数である。 $p$  および  $q$  は、それぞれ独立して 1～3 の整数である。また、 $\text{R}^{11}$  および  $\text{R}^{13}$  は、それぞれ独立して加水分解性基であり、(i) アルコキシ基、より好ましくは炭素数 1～30 のアルコキシ基、さらに好ましくは炭素数 1～20 のアルコキシ基、または (ii) 1以上のアルキル基で置換されたアミノ基、より好ましくは 1 以上の炭素数 1～30 のアルキル基で置換されたアミノ基、より好ましくは 1 以上の炭素数 1～20 のアルキル基で置換されたアミノ基である。アルコキシ基などの具体例としては上記した通りである。 $\text{R}^{12}$  および  $\text{R}^{14}$  は、それぞれ独立して、水素またはアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1～30 のアルキル基、さらに好ましくは炭素数 1～20 のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基およびシクロヘキシル基などが挙げられ、これらの中でも、メチル基およびエチル基が好ましい。

上記式 (2) を満たすシラン化合物として、市販されているものを使用してもよく、例えば、エポニック社製の Si-69 や Si-75 などが挙げら

れる。

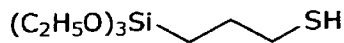
[0082] ゴム組成物は、上記式（２）で表されるその他のシラン化合物を、ゴム組成物に含まれるシリカの総量１００質量部に対し、１～１５質量％含んでなることが好ましく、２～１２質量％含んでなることが好ましく、３～１０質量％含んでなることがさらに好ましい。

[0083] 上記一般式（２）で表されるシラン化合物以外にも、以下のような構造を有するその他のシラン化合物を含有させることができる。

[化28]



[化29]



[0084] 本発明のゴム組成物は、その効果を損なわない範囲で、シリカ補強剤、カーボンブラックなどの補強剤、硫黄、酸化亜鉛などの加硫剤、架橋剤、加硫促進剤、架橋促進剤、加硫促進助剤、老化防止剤、軟化剤、各種オイル、酸化防止剤、老化防止剤、充填剤及び可塑性などの添加剤を含んでいてもよい。

[0085] シリカ補強剤としては、特に限定されないが、例えば、乾式法ホワイトカーボン、湿式法ホワイトカーボン、コロイダルシリカ、および沈降シリカなどが挙げられる。これらの中でも、含水ケイ酸を主成分とする湿式法ホワイトカーボンが好ましい。これらのシリカ補強剤は、１０～３００重量部の配合量で、それぞれ単独あるいは２種以上を組み合わせ用いることができる。これらシリカの比表面積は、特に制限されないが、窒素吸着比表面積（ＢＥＴ法）で通常１０～４００ $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは２０～３００ $\text{m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは１２０～１９０ $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲であるときに、補強性、耐摩耗性および発熱性等の改善が十分に達成され好適である。ここで、窒素吸着比表面

積は、ASTM D3037-81に準じ、BET法で測定される値である。

[0086] カーボンブラックは、用途に応じて適宜選択使用される。一般に、カーボンブラックは粒子径に基づいて、ハードカーボンとソフトカーボンとに分類される。ソフトカーボンはゴムに対する補強性が低く、ハードカーボンはゴムに対する補強性が強い。本発明のゴム組成物では、特に補強性の強いハードカーボンを用いるのが好ましい。エラストマー性ポリマー100重量部に対して10~250重量部、好ましくは20~200重量部、より好ましくは30~50重量部含んでいるのがよい。

[0087] 老化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、脂肪族および芳香族のヒンダードアミン系等の化合物が挙げられ、エラストマー性ポリマー100重量部に対して0.1~10重量部、より好ましくは1~5重量部添加するのがよい。また、酸化防止剤としては、例えば、ブチルヒドロキシトルエン(BHT)、ブチルヒドロキシアニソール(BHA)等が挙げられる。エラストマー性ポリマー100重量部に対して0.1~10重量部、より好ましくは1~5重量部添加するのがよい。

[0088] 着色剤としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リトポン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩等の無機顔料、アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料などが挙げられる。エラストマー性ポリマー100重量部に対して0.1~10重量部、より好ましくは1~5重量部添加するのがよい。

[0089] 加硫剤としては、粉末硫黄、沈降性硫黄、高分散性硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄、ジモルフォリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイドなどの硫黄系加硫剤や亜鉛華、酸化マグネシウム、リサージ、p-キノンジオキサム、p-ジベンゾイルキノンジオキシム、テトラクロロ-p-ベンゾキノン、ポリ-p-ジニトロベンゼン、メチレンジアニリンなどが挙げられる。

[0090] 加硫助剤としては、アセチル酸、プロピオン酸、ブタン酸、ステアリン酸、アクリル酸、マレイン酸等の脂肪酸、アセチル酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛

、ブタン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、マレイン酸亜鉛等の脂肪酸亜鉛、酸化亜鉛などが挙げられる。

[0091] 加硫促進剤としては、テトラメチルチウラムジスルフィド（TMTD）、テトラエチルチウラムジスルフィド（TETD）等のチウラム系、ヘキサメチレンテトラミン等のアルデヒド・アンモニア系、ジフェニルグアニジン等のグアニジン系、ジベンゾチアジルジサルファイド（DM）等のチアゾール系、シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアמיד系などが挙げられる。

[0092] 本発明では、配合剤および添加剤は、公知のゴム用混練機、例えば、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー等で混練し、任意の条件で加硫してゴム組成物として使用することができる。これら配合剤および添加剤の添加量も、本発明の目的に反しない限り、従来一般的な配合量とすることができる。

[0093] <タイヤ>

上記ゴム組成物を用いて、従来公知の方法によりタイヤを作製することができる。例えば、上記ゴム組成物を押し出し、次いで、タイヤ成型機を用いて成形した後、加硫機を用いて加熱・加圧することにより、タイヤを作製することができる。

[0094] <シーリング剤組成物>

本発明のシーリング剤組成物は、上記本発明のシラン化合物およびシーリング剤（シーリング性ポリマー）を含んでなる。なお、シーリング剤は、一液硬化型（湿気硬化、酸素硬化、乾燥硬化、非硬化型）のものであってもよく、二液硬化型（反応硬化型）のものであってもよい。

[0095] シーリング剤組成物における本発明のシラン化合物の含有量は、0.1～30質量%であることが好ましく、1～20質量%であることがより好ましい。

[0096] シーリング剤（シーリング性ポリマー）は特に限定されるものではなく、アクリル系ポリマー、アクリルウレタン系ポリマー、ポリウレタン系ポリマ

一、シリコン系ポリマー、変成シリコン系ポリマー、ポリサルファイド系ポリマー、SBR系ポリマー、ブチルゴム系ポリマー、油性コーキング系ポリマーなどが挙げられ、これらの中でも、一液硬化型のポリウレタン系ポリマー、シリコン系ポリマー、変成シリコン系ポリマー、ポリサルファイド系ポリマー、ブチルゴム系ポリマーが好ましい。シーリング剤組成物は、上記したシーリング剤を1または2以上含んでもよい。

[0097] シーリング剤の重量平均分子量は、300～500,000であることが好ましく、1000～300,000であることがさらに好ましい。なお、本発明において、重量平均分子量は、ゲルパーミエシオンクロマトグラフィー (Gel permeation chromatography (GPC)) により測定した重量平均分子量 (ポリスチレン換算) である。測定にはテトラヒドロフラン (THF)、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、クロロホルムを溶媒として用いるのが好ましい。

[0098] 本発明のシーリング剤組成物は、本発明のシラン化合物以外にも、上記したその他のシラン化合物を含んでもよい。

[0099] 本発明のシーリング剤組成物は、その効果を損なわない範囲で、酸化防止剤、老化防止剤、耐電防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、核剤、透明化剤、加工性改良剤、滑剤、充填剤、可塑剤、フィラー、アンチブロッキング剤、架橋剤、染料および顔料などの添加剤を含んでもよい。

[0100] 被着体の材質については特に限定されるものではないが、例えば、ステンレス、アルミ、銅、鉄などの金属、ナイロン、スチロール、アクリル、塩化ビニル、ABS、FRP、ポリカーボネートなどのプラスチック、天然ゴム、合成ゴム、シリコーンゴムなどのゴム、コンクリート、モルタル、天然石、タイル、ガラス、陶磁器などの無機材料、木材、合板、皮革、厚紙などの天然素材、その他ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素樹脂、ポリアセタールなどが挙げられる。

[0101] <接着剤組成物>

本発明の接着剤組成物は、上記シラン化合物および接着剤（接着性ポリマー）を含んでなる。なお、接着剤は、一液硬化型のものであってもよく、二液硬化型のものであってもよい。

[0102] 接着剤組成物におけるシラン化合物の含有量は、0.1～30質量%であることが好ましく、1～20質量%であることがより好ましい。

[0103] 接着剤は、水分散系接着剤、溶液系接着剤、反応系接着剤、固体系接着剤、テープ系接着剤のいずれであってもよい。また、接着剤（接着性ポリマー）は、有機系接着剤であっても、無機系接着剤であってもよい。

有機系接着剤としては、例えば、酢酸ビニル系接着剤、酢酸ビニル樹脂エマルジョン系接着剤、ビニル樹脂系接着剤、エチレン-酢酸ビニル樹脂系エマルジョン接着剤、ポリ酢酸ビニル樹脂溶液系接着剤、エチレン-酢酸ビニル樹脂ホットメルト接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、エポキシ樹脂エマルジョン接着剤、ポリビニルアルコール系接着剤、エチレン酢酸ビニル系接着剤、塩化ビニル系接着剤、塩化ビニル樹脂溶剤系接着剤、水性高分子-イソシアネート系接着剤、 $\alpha$ -オレフィン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、アクリル樹脂嫌気性接着剤、アクリル樹脂エマルジョン接着剤、アクリル樹脂系粘着テープ、ポリアミド系接着剤、ポリアミド樹脂ホットメルト系接着剤、ポリイミド系接着剤、セルロース系接着剤（エーテルセルロース、ニトロセルロースなど）、ポリビニルピロリドン系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリスチレン樹脂溶剤系接着剤、シアノアクリレート系接着剤、ポリビニルアセタール系接着剤、ウレタン樹脂系接着剤、ウレタン樹脂溶剤系接着剤、ウレタン樹脂エマルジョン接着剤、ポリウレタン樹脂ホットメルト接着剤、ポリオレフィン樹脂ホットメルト接着剤、ポリビニルブチラール樹脂系接着剤、ポリアロマティック系接着剤、構造用アクリル樹脂系接着剤、ユリア樹脂系接着剤、メラミン樹脂系接着剤、フェノール樹脂系接着剤、レゾルシノール系接着剤、エステル系接着剤、クロロブレンゴム系接着剤、ニトリルゴム系接着剤、スチレンブタジエンゴム接着剤、スチレン-ブタジエンゴム系ラテックス接着剤、ポリベンズイミダソール接着剤、ポリメタクリレート樹脂溶液

系接着剤、熱可塑性エラストマー系接着剤、ブチルゴム系接着剤、シリコン系接着剤、変性シリコン系接着剤、シリル化ウレタン系接着剤、ウレタンゴム系接着剤、ポリサルファイト系接着剤、アクリルゴム系接着剤などの合成系接着剤、並びにデンプン系接着剤、天然ゴム系接着剤、天然ゴムラテックス系接着剤、アスファルト、膠、アラビアガム、漆、カゼイン、大豆タンパク、松やになどの天然系接着剤、反応性ホットメルト接着剤などが挙げられる。

無機系接着剤としては、シリカ系接着剤、はんだ、水ガラス（珪酸ソーダ、珪酸ナトリウム）、セメント（ポルトランドセメント、漆喰、石膏、マグネシウムセメント、リサーチセメント、歯科用セメントなど）およびセラミックなどが挙げられる。

上記した接着剤の中でも、被着体の材質が厚紙や木材である場合には、セルロース系接着剤、酢酸ビニル系接着剤、酢酸ビニル樹脂エマルジョン系接着剤、デンプン系接着剤、ポリビニルアルコール系接着剤、ポリビニルピロリドン系接着剤が好ましい。また、被着体の材質がプラスチックである場合には、ビニル系接着剤、スチレン樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、シアノアクリレート系接着剤が好ましい。また、被着体の材質がゴムや皮革である場合には、クロロブレンゴム系接着剤、ニトリルゴム系接着剤、スチレンブタジエンゴム系接着剤が好ましい。また、被着体の材質が金属、陶磁器、コンクリートである場合には、エポキシ樹脂系接着剤、シリコン系接着剤、酢酸ビニル系接着剤が好ましい。また、相溶性および安定性の観点からは、エポキシ系接着剤が好ましい。接着剤組成物は、上記した接着剤を1または2以上含んでもよい。

[0104] 接着剤の重量平均分子量は、300～500,000であることが好ましく、1000～300,000であることがさらに好ましい。

[0105] 本発明の接着剤組成物は、本発明のシラン化合物以外にも、上記したその他のシラン化合物を含んでもよい。

[0106] 接着剤組成物は、その効果を損なわない範囲で、酸化防止剤、老化防止剤

、耐電防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、核剤、透明化剤、加工性改良剤、滑剤などの添加剤を含んでいてもよい。

[0107] 被着体の材質については特に限定されるものではなく、シーリング剤と同様である。

[0108] <その他>

本発明のシランカップリング剤は、シーリング剤組成物、接着剤組成物およびゴム組成物に使用することができる他、例えば、電気・電子、化学、自動車、機械、食品・化粧品、繊維、パルプ、建築・土木関係の製品に適用することができる。

[0109] 本発明のシランカップリング剤は、パワトレイン関係製品として、ハイブリッド・電気自動車用製品、ディーゼルエンジン関係製品、スタータ、オルタネータ、エンジン冷却製品、駆動系製品など自動車関係製品に適用することができる。

具体的には、例えば、

(1) タイヤのトレッド、カーカス、サイドウォール、インナーライナー、アンダートレッド、ベルト部などのタイヤ各部、

(2) 外装のラジエータグリル、サイドモール、ガーニッシュ（ピラー、リア、カウルトップ）、エアロパーツ（エアダム、スポイラー）、ホイールカバー、ウェザーストリップ、カウベルトグリル、エアアウトレット・ルーバー、エアスクープ、フードバルジ、換気口部品、防触対策部品（オーバーフェンダー、サイドシールパネル、モール（ウインドー、フード、ドアベルト））、マーク類；ドア、ライト、ワイパーのウェザーストリップ、ガラスラン、ガラスランチャンネルなどの内装窓枠用部品、

(3) エアダクトホース、ラジエーターホース、ブレーキホース、

(4) クランクシャフトシール、バルブステムシール、ヘッドカバーガスケット、A/Tオイルクーラーホース、ミッションオイルシール、P/Sホース、P/Sオイルシールなどの潤滑油系部品、

(5) 燃料ホース、エミッションコントロールホース、インレットフィルター

ホース、ダイヤフラム類などの燃料系部品；エンジンマウント、インタンクポンプマウントなどの防振用部品、

(6) CVJブーツ、ラック&ピニオンブーツなどのブーツ類、

(7) A/Cホース、A/Cシールなどのエアコンデショニング用部品、

(8) タイミングベルト、補機用ベルトなどのベルト部品、

(9) ウィンドシールドシーラー、ビニルプラスチックゾルシーラー、嫌気性シーラー、ボディシーラー、スポットウェルドシーラーなどのシーラー類などが挙げられる。

また、乗用車用エアコン、バス用エアコン、冷凍機などの空調関係製品に適用することができる。また、コンビネーションメータ、ヘッドアップディスプレイ、ボデー製品、リレーなどのボデー関係製品に適用することができる。また、車間制御クルーズ／プリクラッシュセーフティ／レーンキーピングアシストシステム、ステアリングシステム、灯火制御システム、エアバッグ関連センサ&ECU、ブレーキコントロールなどの走行安全関係製品に適用することができる。また、カーナビゲーションシステム、ETC、データ通信モジュール、CAN-Gateway ECUなどの情報通信関係製品に適用することができる。また、自動車部品、ホース、ベルト、シート、防振ゴム、ローラー、ライニング、ゴム引布、シール材、手袋、防舷材、医療用ゴム（シリンジガスケット、チューブ、カテーテル）、ガスケット（家電用、建築用）、アスファルト改質剤、ホットメルト接着剤、ブーツ類、グリップ類、玩具、靴、サンダル、キーパッド、ギア、ペットボトルキャプライナーなどのエラストマー、ゴム履物、ベルト、ホース、防振ゴム、ゴムロール、印刷用ブランケット、ゴム・樹脂ライニング、ゴム板（ゴムシート）、導電性ゴム製品、シーリング材、シート防水、ウレタン塗膜防水、土木用遮水シート、密封装置、押出ゴム製品、スポンジゴム製品、防舷材、建築用ガスケット、免震ゴム、舗装用ゴムブロック、非金属チェーン、医療・衛生用ゴム製品、ゴム引布製品、ゴム・ビニール手袋に適用することができる。また、タッチパネル用耐指紋コーティング、金属表面用潤滑性コート、金属塗装

用プライマーなどのコーティング剤に適用することができる。

[0110] また、本発明によるシランカップリング剤は、無機充填剤の表面処理に使用することができる。表面処理方法としては、(1) 乾式法、(2) 湿式法および(3) インテグラルブレンド法がある。

乾式法は、大量の無機充填剤の表面処理をするのに適している方法で、無機充填剤をよくかき混ぜながらシランカップリング剤を噴霧するか蒸気状態で吹き込むことにより行われる。また、必要に応じて加熱処理工程を入れる。この方法は、希釈剤を使用しないため作業性に優れる。

湿式法は、無機充填剤を溶媒中に分散させ、シランカップリング剤も水や有機溶媒に希釈し、スラリー状態で激しくかき混ぜながら添加することにより行われる。この方法によれば、均一な表面処理が可能である。

インテグラルブレンド法は、無機充填剤を有機樹脂に混合する際に、シランカップリング剤を直接有機樹脂に添加することにより行われる。この方法は、簡便であることから工業的に広く行われている。この方法で無機充填剤にシランカップリング剤が作用する際には、フィラー表面へのシランカップリング剤の移行、加水分解および縮合の3工程を経る。したがって、この方法ではシランカップリング剤と有機樹脂の反応性に注意する必要がある。

シランカップリング剤の添加量としては、一般的に以下の式により計算することができる。

$$\cdot \text{添加量 (g)} = [\text{無機充填剤の重量 (g)} \times \text{無機充填剤の比表面積 (m}^2/\text{g)}] / \text{シランカップリング剤の最小被覆面積 (m}^2/\text{g)}$$

なお、シランカップリング剤の最小被覆面積は、以下の式により計算することができる。

$$\cdot \text{最小被覆面積 (m}^2/\text{g)} = (6.02 \times 10^{23} \times 1.3 \times 10^{-20}) / \text{シランカップリング剤の分子量}$$

なお、無機充填剤の比表面積が不明の場合、1重量%のシランカップリング剤により処理し、次いで量を適宜増減して最適な結果が得られる量を見出すことにより求める。

無機充填剤としては、例えば、E-ガラス（比表面積 $0.1 \sim 0.12 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、マイカ（比表面積 $0.2 \sim 0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、石英粉（比表面積 $1.0 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、ケイ酸カルシウム（比表面積 $1.0 \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、磁性粉（比表面積 $1.0 \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、炭酸カルシウム（比表面積 $2.0 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、クレイ（比表面積 $6.0 \sim 15.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、カオリン（比表面積 $7.0 \sim 30.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、タルク（比表面積 $830 \sim 2000.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、合成シリカ（比表面積 $200.0 \sim 300.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ）などが挙げられる。

ゴム組成物に用いられる場合は、シリカ量の $1 \sim 15\%$ が好ましく、より好ましくは $2 \sim 12\%$ 、さらに好ましくは $3 \sim 10\%$ で、通常は約 $8\%$ 用いられる。

[0111] 本発明によるシランカップリング剤を塗料またはコーティング剤に適用することにより、接着性、耐候性、耐久性、耐摩耗性、耐薬品性を向上させることができるとともに、充填剤および顔料分散性を改善することができる。

また、本発明によるシランカップリング剤をガラス繊維強化樹脂に適用することにより、衝撃強度、耐水性、電気絶縁性および湿潤環境下における長期安定性を向上させることができる。また、強度保持能力および断熱マットの弾性力を改善することができる。さらにガラス繊維束のほつれを防止することができる。

また、本発明によるシランカップリング剤を印刷用インクに適用することにより、接着性および離型性を向上させることができるとともに、濡れ性を改善することができる。

また、本発明によるシランカップリング剤をエラストマーに適用することにより、耐摩耗性、耐引き裂き性、追従性、伸び性を向上させることができるとともに、充填剤の分散性を改善することができる。また、混練工程を短縮させることができるため、コストを低減させることもできる。

また、本発明によるシランカップリング剤を熱可塑性樹脂に適用することにより、充填剤や顔料の分散性を改善することができるとともに、オレフィ

ン樹脂などの架橋性を向上させることができる。また、高機能化や難燃性の付与も期待することができる。

[0112] 本発明によるシランカップリング剤を有機材料または有機溶剤へ添加する場合、その添加量としては、一般的に0.2～2.0質量%とすることができる。

[0113] 本発明によるシランカップリング剤をプライマーとして使用する場合、まず、アルコール系溶媒、例えば、イソプロピルアルコール（IPA）の1～2%溶液を調製し、被着体に塗布することが好ましい。その後IPAを揮発させ、目的の接着剤またはコーティング剤を塗布することが好ましい。

[0114] 本発明によるシランカップリング剤を接着向上剤として使用する場合、接着剤またはコーティング材に、シランカップリング剤を1%程度添加することができる。使用する接着剤またはコーティング材によっては、反応してゲル化する場合があるため留意する。

## 実施例

[0115] 以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されるものではない。

[0116] (実施例1)

### シラン化合物1の合成

真空ラインを繋げたジムロート、玉栓、滴下ロートを付けた300mLの3口フラスコに、スターラーバーを入れ、真空ラインを用いて、ドライヤーで加熱しながら、系内の脱気-窒素置換を10回繰り返す、常圧窒素雰囲気下とした。

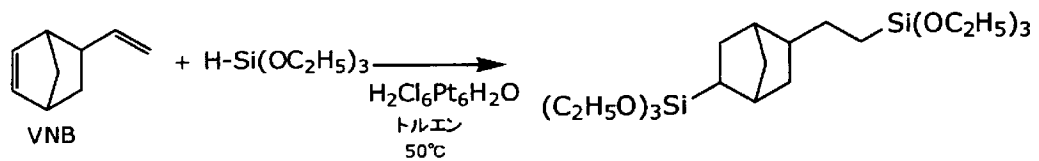
[0117] そのフラスコ内に、80gのトルエン溶媒を、シリンジを用いて注入した。次に塩化白金酸0.486mmol/gイソプロパノール溶液を0.4825g(0.2345mmol)を注入した後、5-ビニル-2-ノルボルネン(VNB)を20.56g(0.171mol)入れた。

[0118] その後、スターラーを用いて攪拌しながら、温度を80℃まで徐々に上昇させた。次に61.82g(0.3763mol)のトリエトキシシランを

滴下ロートを用いて30分かけてゆっくり滴下しながら反応させた。

[0119] 5. 5時間後、フラスコからオイルバスをはずし、室温まで放置した。次に、トルエンを減圧留去した後、溶媒を減圧留去し、71.36gのシラン化合物1を得た（収率93%）。得られたシラン化合物1の構造を<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR測定により確認したところ、シランの導入率は100%であり、ビニル基の消失を確認すると共に、目的とするシラン化合物1が得られていることを確認した。<sup>1</sup>H-NMRチャートを図1に表す。

[化30]



#### [0120] ゴム組成物の合成

以下の各成分を100mLニーダー（東洋精機社製ラボプラストミル）を用いて混練し、ゴム組成物を得た。このゴム組成物について160℃、15分間のプレス加硫を行いゴム組成物からなる厚さ1mmのゴムシートを作製した。

- |                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| ・天然ゴム（RSS #3）                   | 100質量部 |
| ・シラン化合物1                        | 1質量部   |
| ・その他のシラン化合物A（エポニック社製、商品名：Si-69） | 3.2質量部 |
| ・シリカAQ（東ソー社製、商品名：ニップシールAQ）      | 40質量部  |
| ・酸化亜鉛3号（東邦亜鉛社製、商品名：銀嶺R）         | 3質量部   |
| ・ステアリン酸（新日本理化社製、商品名：ステアリン酸300）  | 1質量部   |
| ・老化防止剤（大内新興化学社製、商品名：ノクラック224）   | 2質量部   |
| ・硫黄（細井化学社製、油処理硫黄）               | 2質量部   |
| ・加硫促進剤（大内新興化学社製、商品名：ノクセラ-CZ）    | 1質量部   |
| ・加硫促進剤（大内新興化学社製、商品名：ノクセラ-D）     | 0.5質量部 |

[0121] (実施例 2)

シラン化合物 2 の合成

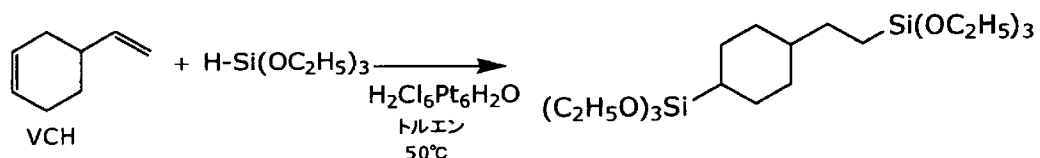
真空ラインを繋げたジムロート、玉栓、滴下ロートを付けた 300 mL の 3 口フラスコに、スターラーバーを入れ、真空ラインを用いて、ドライヤーで加熱しながら、系内の脱気-窒素置換を 10 回繰り返す、常圧窒素雰囲気下とした。

[0122] そのフラスコ内に、150 g のトルエン溶媒を、シリンジを用いて注入した。次に塩化白金酸 0.15 mmol / g イソプロパノール溶液を 2.07 g (0.31 mmol) を注入した後、5-ビニル-2-シクロヘキセン (VCH) を 40 g (0.37 mol) 入れた。

[0123] その後、スターラーを用いて攪拌しながら、温度を 80°C まで徐々に上昇させた。次に 131.18 g (0.798 mol) のトリエトキシシランを滴下ロートを用いて 30 分かけてゆっくり滴下しながら反応させた。

[0124] 5.5 時間後、フラスコからオイルバスをはずし、室温まで放置した。次に、トルエンを減圧留去した後、溶媒を減圧留去し、153.5 g のシラン化合物 2 を得た (収率 95%)。得られたシラン化合物 2 の構造を  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  測定により確認したところ、シランの導入率は 100% であり、ビニル基の消失を確認すると共に、目的とするシラン化合物 2 が得られていることを確認した。

[化 31]



[0125] ゴム組成物の合成

シラン化合物 1 に代え、シラン化合物 2 を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてゴム組成物およびゴムシートを作製した。

[0126] (実施例 3)

### シラン化合物3の合成

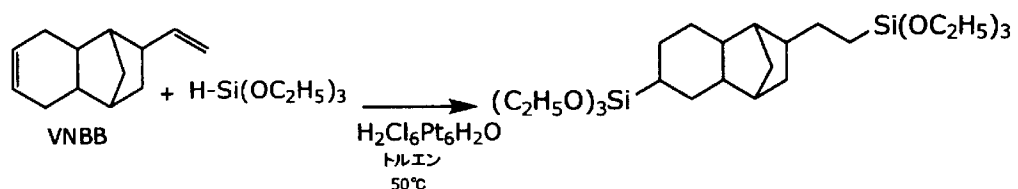
真空ラインを繋げたジムロート、玉栓、滴下ロートを付けた300 mLの3口フラスコに、スターラーバーを入れ、真空ラインを用いて、ドライヤーで加熱しながら、系内の脱気-窒素置換を10回繰り返す、常圧窒素雰囲気下とした。

[0127] そのフラスコ内に、130 gのトルエン溶媒を、シリンジを用いて注入した。次に塩化白金酸0.15 mmol/g イソプロパノール溶液を1.89 g (0.2835 mmol) を注入した後、2-エテニル-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-1, 4-メタノナフタレン (VNBB) を43.95 g (0.2522 mmol) 入れた。

[0128] その後、スターラーを用いて攪拌しながら、温度を80°Cまで徐々に上昇させた。次に93.14 g (0.567 mmol) のトリエトキシシランを滴下ロートを用いて30分かけてゆっくり滴下しながら反応させた。

[0129] 5.5時間後、フラスコからオイルバスをはずし、室温まで放置した。次に、トルエンを減圧留去した後、溶媒を減圧留去し、121.74 gのシラン化合物3を得た(収率96%)。得られたシラン化合物3の構造を<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR測定により確認したところ、シランの導入率は100%であり、ビニル基の消失を確認すると共に、目的とするシラン化合物3が得られていることを確認した。

[化32]



### [0130] ゴム組成物の合成

シラン化合物1に代え、シラン化合物3を用いた以外は、実施例1と同様にしてゴム組成物およびゴムシートを作製した。

## [0131] (比較例 1)

シラン化合物 1 を含有させなかった以外は実施例 1 と同様にしてゴム組成物およびゴムシートを作製した。

## [0132] (比較例 2)

シラン化合物 1 を含有させず、その他のシラン化合物 A の含有量を 4.2 質量部へ変更した以外は実施例 1 と同様にしてゴム組成物およびゴムシートを作製した。

## [0133] &lt;物性評価&gt;

上記実施例および比較例で得られたおよびゴムシートの物性を下記の方法により評価した。

## [0134] (J I S - A 硬度)

実施例 1 で得られたゴムシートを 6 枚重ね、J I S K 6 3 5 3 (2012 年発行) に準拠して、J I S - A 硬度を測定した。実施例 2 および 3、ならびに比較例 1 および 2 において得られたゴムシートについても同様にして測定した。測定結果を表 1 に表す。

## [0135] (引張特性)

実施例 1 で得られたゴムシートから 3 号ダンベル状の試験片を打ち抜き、引張速度 500 mm/分での引張試験を J I S K 6 2 5 1 (2010 年発行) に準拠して行い、100%モジュラス (100%Mod) [MPa]、300%モジュラス (300%Mod) [MPa]、破断強度 (TB) [MPa]、および、破断伸び (EB) [%] を室温 (25℃) にて測定した。実施例 2 および 3、ならびに比較例 1 および 2 において得られたゴムシートについても同様にして測定した。測定結果を表 1 に表す。

## [0136] (粘弾性)

粘弾性測定装置 (UBM 社製 REOGEL E-4000) を用い、J I S K 6 3 9 4 に準拠して、歪 20  $\mu$ m、約 0.1%、周波数 10 Hz の条件下において、実施例 2-1 で得られたゴムシートの、測定温度 0℃ および 60℃ における  $\tan \delta$  を求め、この値から  $\tan \delta$  バランス (=  $\tan \delta$

(0°C) /  $\tan \delta$  (60°C) ) を算出した。実施例2および3、ならびに比較例1および2において得られたゴムシートについても同様にして測定した。測定結果を表1に表す。

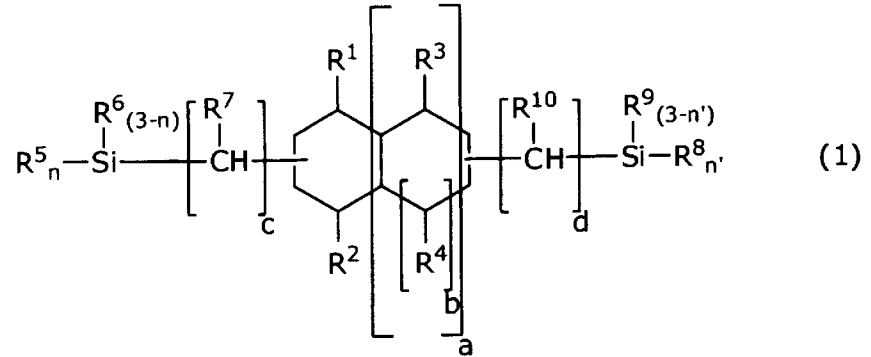
[0137] [表1]

表1		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
ゴム組成物の組成	天然ゴム	100	100	100	100	100
	シラン化合物	1	1	1		
	その他のシラン化合物A(Si69)	3.2	3.2	3.2	3.2	4.2
硬度		52	51	52	46	48
引張特性	100%Mod	1.61	1.59	1.6	1.41	1.53
	300%Mod	5.29	5.26	5.3	4.39	5.1
	破断強度(MPa)	29.5	29.4	29.6	24.1	28.1
	破断伸び(%)	459	478	466	535	589
粘弾性	$\tan \delta$ (0°C)	0.0882	0.0883	0.1	0.0929	0.0916
	$\tan \delta$ (60°C)	0.0668	0.0665	0.0666	0.0794	0.0727
	$\tan \delta$ バランス	132	132.8	132.3	117	126

## 請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表されるシラン化合物。

[化1]



(式中、

$R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立して、水素またはアルキル基を表すが、 $R^1$ および $R^2$ は $-(CH_2)_e-$ で表される架橋構造を形成してもよく、

$R^3$ および $R^4$ は、それぞれ独立して、水素またはアルキル基を表すが、 $R^3$ および $R^4$ は $-(CH_2)_f-$ で表される架橋構造を形成してもよく、

$R^5$ および $R^8$ は、それぞれ独立して、アルコキシ基または1以上のアルキル基で置換されたアミノ基であり、

$R^6$ および $R^9$ は、それぞれ独立して、水素またはアルキル基であり、

$R^7$ および $R^{10}$ は、それぞれ独立して、水素またはアルキル基であり、

$a$ は、0～10の整数であり、

$b$ は、0～5の整数であり、

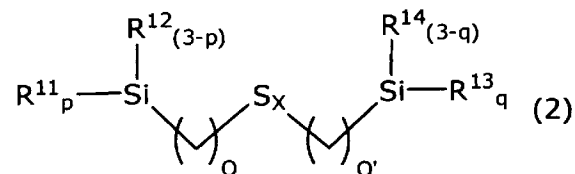
$c$ および $d$ は、それぞれ独立して、0～30の整数であり、

$e$ および $f$ は、それぞれ独立して、1～5の整数であり、

$n$ および $n'$ は、それぞれ独立して、1～3の整数である。) )

- [請求項2] 前記 a が、0～5の整数である、請求項1に記載のシラン化合物。
- [請求項3] 前記 b が、0～3の整数である、請求項1または2に記載のシラン化合物。
- [請求項4] 前記 b が、1である、請求項1～3のいずれか一項に記載のシラン化合物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載のシラン化合物、エラストマー性ポリマーおよび無機材料を含んでなる、ゴム組成物。
- [請求項6] 下記一般式(2)で表されるシラン化合物をさらに含んでなる、請求項5に記載のゴム組成物。

[化2]



(式中、

Xは、2～20の整数であり、

oおよびo'は、それぞれ独立して、1～10の整数であり、

pおよびqは、それぞれ独立して、1～3の整数であり、

R<sup>11</sup>およびR<sup>13</sup>は、それぞれ独立して、アルコキシ基または1以上のアルキル基で置換されたアミノ基であり、

R<sup>12</sup>およびR<sup>14</sup>は、それぞれ独立して、水素またはアルキル基である。)

- [請求項7] 前記ゴム組成物における前記シラン化合物の含有量が、前記エラストマー性ポリマー100質量部に対し、0.1～30質量部である、請求項5または6に記載のゴム組成物。
- [請求項8] 請求項5～7のいずれか一項に記載のゴム組成物を含んでなる、タイヤ。
- [請求項9] 請求項1～4のいずれか一項に記載のシラン化合物およびシーリン

グ剤を含んでなる、シーリング剤組成物。

[請求項10] 請求項1～4のいずれか一項に記載のシラン化合物および接着剤を含んでなる、接着剤組成物。

[ 1 ]

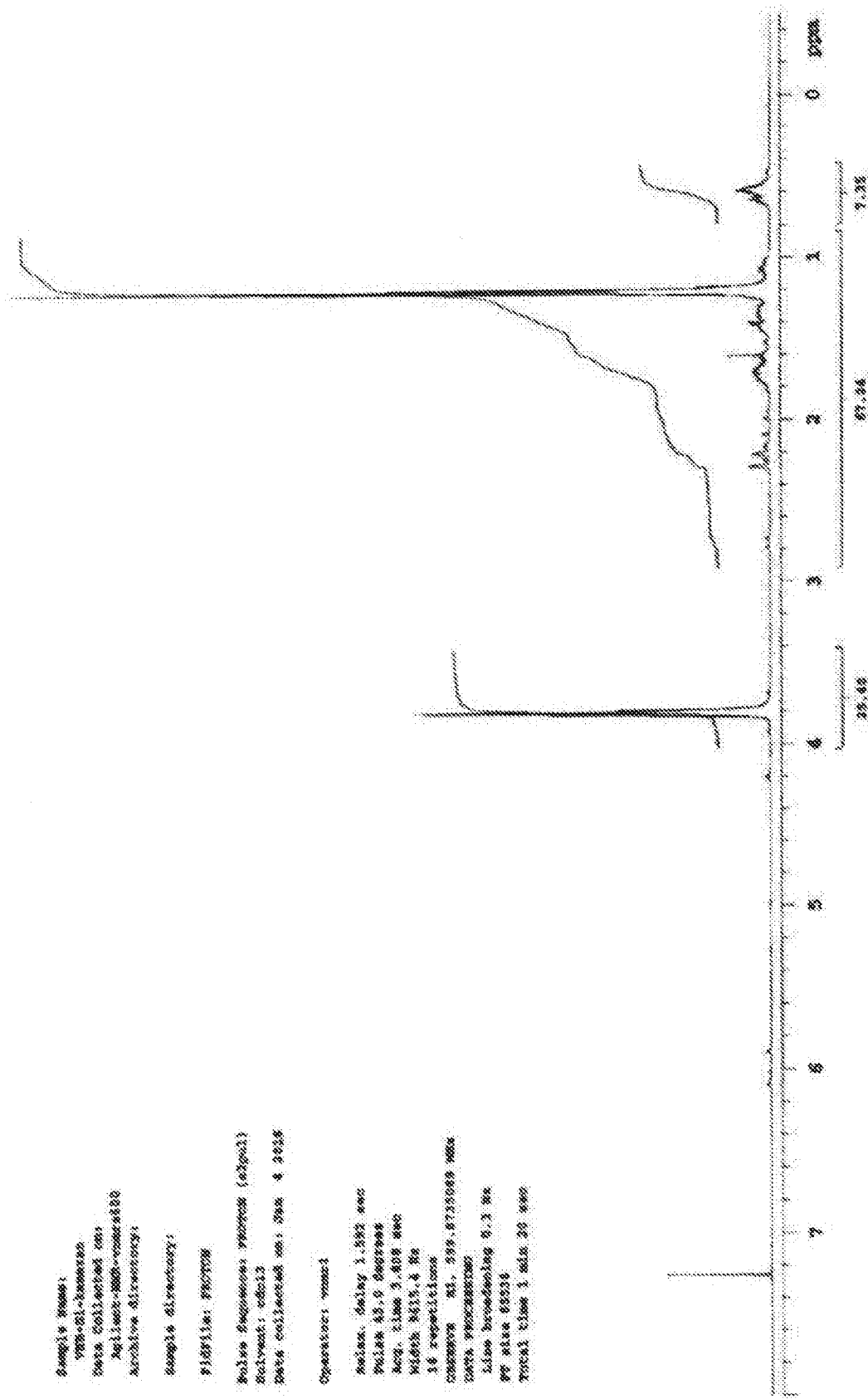
Sample Name:  
 1705-01-2000000  
 Data Collection Method: 1000  
 Acquisition: 1000-0000-00000000  
 Acquisition: 01/00/00000000

Sample Structure:  
 #1000000: 00000000

Peak Acquisition Parameters (02/00/01)  
 Resolution: 0.010  
 Data Collection Method: 0000 # 0000

Operator: 000001

Peak: 0000 1.000 sec  
 Pulse: 0.0 sec  
 Acq. Time: 0.000 sec  
 Width: 0.010 Hz  
 10 repetitions  
 Count: 00.000-000000000000  
 Data: 000000000000  
 Line: 000000000000 0.0 Hz  
 RF: 000000000000  
 Track: 0000 0.000 sec



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/006620

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C07F7/18(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, B60C19/12(2006.01)i, C08K5/5445(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i, C09J1/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C07F7/18, B60C1/00, B60C19/12, C08K5/5445, C08L21/00, C09J1/00, C09J11/06, C09J201/00, C09K3/10</i>		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <i>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017</i> <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017</i>		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <i>CAplus/REGISTRY (STN)</i>		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	CN 104860981 A (INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, JIANGXI ACADEMY OF SCIENCES), 26 August 2015 (26.08.2015), claims; paragraphs [0001], [0002], [0022]; example 3 (Family: none)	1-5, 7, 9, 10 6, 8
X Y A	JP 2012-7058 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 January 2012 (12.01.2012), claims; example 2 (Family: none)	1-5, 7 6, 8 9, 10
X A	CN 104140679 A (JIANGSU JIANATAI ORGANIC SILICON CO., LTD.), 12 November 2014 (12.11.2014), claims; paragraph [0002]; paragraph [0006], S21. (Family: none)	1-4, 9, 10 5-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 April 2017 (28.04.17)		Date of mailing of the international search report 16 May 2017 (16.05.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/006620

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-525480 A (Momentive Performance Materials Inc.), 22 October 2012 (22.10.2012), claims (particularly, claim 18); table 1, component 5 & US 2013/0245194 A1 claims (claim 18); table 1 (Component 5) & US 2010/0317796 A1 & US 2014/0323650 A1 & WO 2010/126937 A1	1-4, 9, 10 5-8
X A	KR 10-2009-0072418 A (SAMYANG CORP.), 02 July 2009 (02.07.2009), derivatives (2), (4) (Family: none)	1-4 5-10
X A	WO 2008/082128 A1 (SAMYANG CORP.), 10 July 2008 (10.07.2008), Derivatives (B), (D) (Family: none)	1-4 5-10
X A	WO 2008/073340 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 19 June 2008 (19.06.2008), example 4 & US 2008/0287622 A1	1-4 5-10
X A	JP 2006-241304 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 September 2006 (14.09.2006), compound examples (I-1) to (I-3), (I-7), (I-11) (Family: none)	1-4 5-10
X A	JP 2006-241305 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 September 2006 (14.09.2006), compound examples (I-6), (I-7), (I-9) (Family: none)	1-4 5-10
X A	JP 2002-69083 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 08 March 2002 (08.03.2002), referential example 1 & US 2002/0035286 A1 Reference example 1	1-4 5-10
X A	US 6329489 B1 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 11 December 2001 (11.12.2001), Scheme 1; Oligomer of Example 22 (Family: none)	1-4 5-10
X A	GB 917770 A (DOW CORNING CORP.), 06 February 1963 (06.02.1963), page 3, left column, 1,4-Bis(methoxymethyl) cyclohexane & DE 1170405 B1 & FR 1305845 A1	1-4 5-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/006620

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 51-13724 A (Owens-Corning Fiberglass Corp.), 03 February 1976 (03.02.1976), claims 5, 7 & GB 1510801 A1                      & DE 2517601 A1 & FR 2272100 A1	1-4 5-10
Y	JP 2004-525230 A (Societe de Technologie Michelin), 19 August 2004 (19.08.2004), claims; examples & US 2004/0132880 A1 claims; examples & WO 2002/083782 A1	6, 8
Y	JP 2010-509291 A (Rhodia Operations), 25 March 2010 (25.03.2010), claims; examples & US 2010/0144959 A1 claims; examples & WO 2008/055989 A2	6, 8
A	JP 2014-177432 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 25 September 2014 (25.09.2014), (Family: none)	1-10
P,A	WO 2016/181679 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 17 November 2016 (17.11.2016), (Family: none)	1-10
P,A	WO 2016/181678 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 17 November 2016 (17.11.2016), (Family: none)	1-10

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C07F7/18(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, B60C19/12(2006.01)i, C08K5/5445(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i, C09J1/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C07F7/18, B60C1/00, B60C19/12, C08K5/5445, C08L21/00, C09J1/00, C09J11/06, C09J201/00, C09K3/10</p>												
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2017年	日本国実用新案登録公報	1996-2017年	日本国登録実用新案公報	1994-2017年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2017年											
日本国実用新案登録公報	1996-2017年											
日本国登録実用新案公報	1994-2017年											
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>CN 104860981 A (INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, JIANGXI ACADEMY OF SCIENCES) 2015.08.26, 特許請求の範囲、[0001]、[0002]、[0022]、実施例3（ファミリーなし）</td> <td>1-5, 7, 9, 10 6, 8</td> </tr> <tr> <td>X Y A</td> <td>JP 2012-7058 A (信越化学工業株式会社) 2012.01.12, 特許請求の範囲、実施例2（ファミリーなし）</td> <td>1-5, 7 6, 8 9, 10</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X Y	CN 104860981 A (INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, JIANGXI ACADEMY OF SCIENCES) 2015.08.26, 特許請求の範囲、[0001]、[0002]、[0022]、実施例3（ファミリーなし）	1-5, 7, 9, 10 6, 8	X Y A	JP 2012-7058 A (信越化学工業株式会社) 2012.01.12, 特許請求の範囲、実施例2（ファミリーなし）	1-5, 7 6, 8 9, 10
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号										
X Y	CN 104860981 A (INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, JIANGXI ACADEMY OF SCIENCES) 2015.08.26, 特許請求の範囲、[0001]、[0002]、[0022]、実施例3（ファミリーなし）	1-5, 7, 9, 10 6, 8										
X Y A	JP 2012-7058 A (信越化学工業株式会社) 2012.01.12, 特許請求の範囲、実施例2（ファミリーなし）	1-5, 7 6, 8 9, 10										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: center;">28.04.2017</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: center;">16.05.2017</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align: center;">日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td colspan="2"> <p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p style="text-align: center;">井上 千弥子</p> </td> <td style="width:10%; text-align: center;">4H</td> <td style="width:10%; text-align: center;">9356</td> </tr> <tr> <td colspan="4"> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p> </td> </tr> </table>		<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p style="text-align: center;">井上 千弥子</p>		4H	9356	<p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>				
<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p style="text-align: center;">井上 千弥子</p>		4H	9356									
<p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>												

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	CN 104140679 A (JIANGSU JIANATAI ORGANIC SILICON CO., LTD.) 2014.11.12, 特許請求の範囲、[0002]、[0006]S21. (ファミリーなし)	1-4, 9, 10 5-8
X A	JP 2012-525480 A (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) 2012.10.22, 特許請求の範囲 (特に請求項 18)、表1の成分5 & US 2013/0245194 A1, Claims(claim 18), Table1(Component 5) & US 2010/0317796 A1 & US 2014/0323650 A1 & WO 2010/126937 A1	1-4, 9, 10 5-8
X A	KR 10-2009-0072418 A (SAMYANG CORPORATION) 2009.07.02, 誘導体 (2)、(4) (ファミリーなし)	1-4 5-10
X A	WO 2008/082128 A1 (SAMYANG CORPORATION) 2008.07.10, Derivatives(B)、(D) (ファミリーなし)	1-4 5-10
X A	WO 2008/073340 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2008.06.19, EXAMPLE 4 & US 2008/0287622 A1	1-4 5-10
X A	JP 2006-241304 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.09.14, 化合 物例(I-1)-(I-3), (I-7), (I-11) (ファミリーなし)	1-4 5-10
X A	JP 2006-241305 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.09.14, 化合 物例(I-6), (I-7), (I-9) (ファミリーなし)	1-4 5-10
X A	JP 2002-69083 A (信越化学工業株式会社) 2002.03.08, 参考例1 & US 2002/0035286 A1, Reference Example 1	1-4 5-10
X A	US 6329489 B1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2001.12.11, Scheme 1, Oligomer of Example 22 (ファミリーなし)	1-4 5-10
X A	GB 917770 A (DOW CORNING CORPORATION) 1963.02.06, 第3頁左欄 1, 4-ビスメトキシジメチルシリルシクロヘキサン & DE 1170405 B1 & FR 1305845 A1	1-4 5-10
X A	JP 51-13724 A (オウエンス コーニング ファイバーグラス コー ポレーション) 1976.02.03, 特許請求の範囲第5項及び第7項 & GB 1510801 A1 & DE 2517601 A1 & FR 2272100 A1	1-4 5-10

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-525230 A (ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン) 2004. 08. 19, 特許請求の範囲、実施例 & US 2004/0132880 A1, Claims, Examples & WO 2002/083782 A1	6, 8
Y	JP 2010-509291 A (ロディア オペレーションズ) 2010. 03. 25, 特 許請求の範囲、実施例 & US 2010/0144959 A1, Claims, Examples & WO 2008/055989 A2	6, 8
A	JP 2014-177432 A (東洋ゴム工業株式会社) 2014. 09. 25, (ファミリ ーなし)	1-10
P A	WO 2016/181679 A1 (J X エネルギー株式会社) 2016. 11. 17, (ファ ミリーなし)	1-10
P A	WO 2016/181678 A1 (J X エネルギー株式会社) 2016. 11. 17, (ファ ミリーなし)	1-10