(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-240924
(P2012-240924A)
(43)公開日　平成24年12月10日(2012.12.10)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
C07F	7/18	(2006.01)	C07F	7/18	Q	4H049
C08K	5/548	(2006.01)	C08K	5/548		4J002
C08K	9/06	(2006.01)	C08K	9/06		
C08L	21/00	(2006.01)	C08L	21/00		
B60C	1/00	(2006.01)	B60C	1/00	A	

審査請求 未請求　請求項の数 13　ＯＬ　（全 23 頁）

(21)出願番号　特願2011-109462 (P2011-109462)
(22)出願日　平成23年5月16日 (2011.5.16)

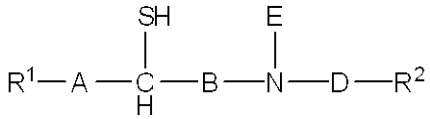
(71)出願人　000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目６番１号
(74)代理人　100079304
弁理士　小島　隆司
(74)代理人　100114513
弁理士　重松　沙織
(74)代理人　100120721
弁理士　小林　克成
(74)代理人　100124590
弁理士　石川　武史
(72)発明者　廣神　宗直
群馬県安中市松井田町人見１番地１０　信越化学工業株式会社シリコーン電子材料技術研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機ケイ素化合物及びその製造方法、ゴム用配合剤、ゴム組成物並びにタイヤ

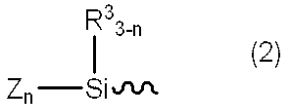
(57)【要約】
【課題】ゴム組成物の硬化物のヒステリシスロスを大幅に低下させると共に、耐磨耗性を大幅に向上させることが可能な含硫黄有機ケイ素化合物及びその製造方法、該含硫黄有機ケイ素化合物を含むゴム用配合剤、該ゴム用配合剤を配合してなるゴム組成物並びに該ゴム組成物の硬化物を用いたタイヤを提供する。
【解決手段】加水分解性シリル基、アミノ基及びメルカプト基を有する含硫黄有機ケイ素化合物。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（１）で表される有機ケイ素化合物。
【化１】



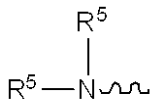
(1)

［式中、R^1は加水分解性シリル基、アルキル基、ビニル基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基から選択される基であり、R^2は加水分解性シリル基、アルキル基、ビニル基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基から選択される基であり、R^1及びR^2のうち少なくとも１つは下記一般式（２）
【化２】

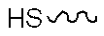


(2)

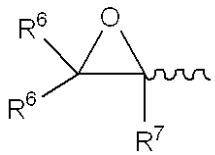
（式中、波線は結合手を示す。R^3は独立に炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基であり、Ｚは独立にハロゲン原子又は－ＯＲ^{4}を示し、R^4は酸素原子が介在されていてもよくカルボニル基が介在されていてもよい炭素数１～２０の一価炭化水素基であり、ｎは１～３の整数である。）
で表される加水分解性シリル基であり、Ａ，Ｂ及びＤはそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、窒素原子から選ばれるヘテロ原子及び／又はカルボニル炭素を間に挟んでもよく、置換基を有してもよい二価炭化水素基であり、ＡとＢがアルキレン基で連結された環式構造でもよく、Ｅは水素原子、又は酸素原子、硫黄原子、窒素原子から選ばれるヘテロ原子もしくはカルボニル炭素を間に挟んでもよく、置換基を有してもよい一価炭化水素基である。］
【請求項２】
R^1及びR^2のアミノ基が下記一般式（１１）で示される基、メルカプト基が下記式（１２）で示される基、エポキシ基が下記一般式（１３）で示される基である請求項１記載の有機ケイ素化合物。
【化３】



(11)



(12)



(13)

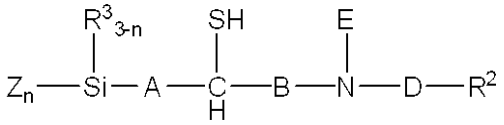
（式中、波線は結合手を示し、R^5は独立に水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、又はR^5同士がアルキレン基で連結された炭素数４～１０の環式構造である。R^6，R^7はそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、又はR^6とR^7がアルキレン基で連結された炭素数４～１０の

環式構造である。）

【請求項３】

下記一般式（３）で表されることを特徴とする請求項１記載の有機ケイ素化合物。

【化４】



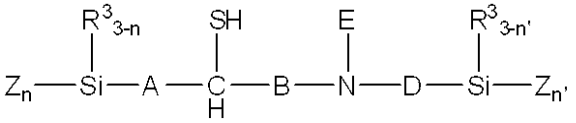
(3)

（式中、Ａ，Ｂ，Ｄ，Ｅ，Ｚ，R^2，R^3，ｎは上記と同じである。）

【請求項４】

下記一般式（４）で表されることを特徴とする請求項１記載の有機ケイ素化合物。

【化５】



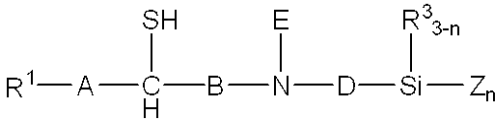
(4)

（式中、Ａ，Ｂ，Ｄ，Ｅ，Ｚ，R^3，ｎは上記と同じであり、Ｚ，R^3はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。ｎ’は１～３の整数である。）

【請求項５】

下記一般式（５）で表されることを特徴とする請求項１記載の有機ケイ素化合物。

【化６】



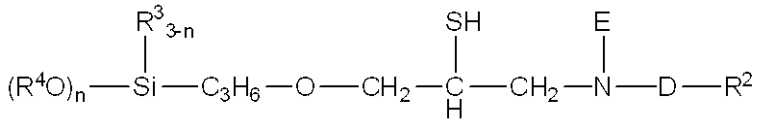
(5)

（式中、Ａ，Ｂ，Ｄ，Ｅ，Ｚ，R^1，R^3，ｎは上記と同じである。）

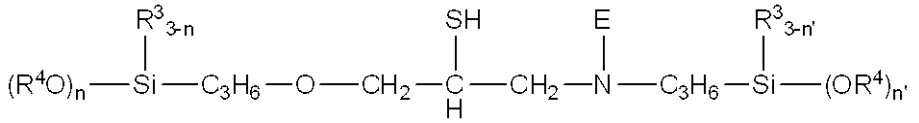
【請求項６】

下記一般式（６）～（８）で表される構造より選択される請求項１記載の有機ケイ素化合物。

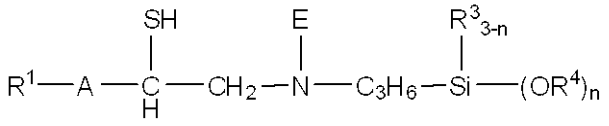
【化７】



(6)



(7)



(8)

（式中、Ａ，Ｄ，Ｅ，R^1，R^2，R^3，R^4，ｎは上記と同じであり、ｎ’は１～３の整数

である。）
【請求項７】
１個以上のエピスルフィド基を含有する有機ケイ素化合物と、１個以上の１級アミノ基及び／又は２級アミノ基を有する化合物とを反応させることを特徴とする請求項１～６のいずれか１項記載の有機ケイ素化合物の製造方法。
【請求項８】
１個以上の１級アミノ基及び／又は２級アミノ基を含有する有機ケイ素化合物と、１個以上のエピスルフィド基を有する化合物とを反応させることを特徴とする請求項１～６のいずれか１項記載の有機ケイ素化合物の製造方法。
【請求項９】
１個以上の１級アミノ基及び／又は２級アミノ基を含有する有機ケイ素化合物と、１個以上のエピスルフィド基を含有する有機ケイ素化合物とを反応させることを特徴とする請求項１～６のいずれか１項記載の有機ケイ素化合物の製造方法。
【請求項１０】
請求項１～６のいずれか１項記載の有機ケイ素化合物を含んでなるゴム用配合剤。
【請求項１１】
更に、少なくとも１種の粉体（Ｂ）を含有してなり、前記有機ケイ素化合物（Ａ）と少なくとも１種の粉体（Ｂ）との質量比が、（Ａ）／（Ｂ）＝７０／３０～５／９５の割合である請求項１０記載のゴム用配合剤。
【請求項１２】
請求項１０又は１１記載のゴム用配合剤を配合してなるゴム組成物。
【請求項１３】
請求項１２記載のゴム組成物の硬化物を用いたタイヤ。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、分子内に加水分解性シリル基、メルカプト基及びアミノ基を有する有機ケイ素化合物及びその製造方法、該有機ケイ素化合物を含むゴム用配合剤、該ゴム用配合剤を配合してなるゴム組成物並びにゴム組成物の硬化物を用いたタイヤに関するものである。
【背景技術】
【０００２】
含硫黄有機ケイ素化合物は、タイヤの製造に用いられるシリカ充填ゴム組成物に配合する成分として有用である。シリカ充填タイヤは、自動車用途で向上した性能、特に耐磨耗性、転がり抵抗及びウェットグリップ性に優れる。こういった性能向上は、タイヤの低燃費性向上と密接に関連しており、昨今盛んに研究されている。
【０００３】
低燃費性向上には、ゴム組成物のシリカ充填率を上げることが必須であるが、シリカ充填ゴム組成物は、タイヤの転がり抵抗を低減し、ウェットグリップ性を向上させるものの、未加硫粘度が高く、多段練り等を要し、作業性に問題がある。そのためシリカ等の無機充填剤を単に配合したゴム組成物においては、充填剤の分散が不足し、破壊強度及び耐磨耗性が大幅に低下するといった問題が生じる。そこで、無機充填剤のゴム中への分散性向上、並びに充填剤とゴムマトリックスの化学結合をさせるため、含硫黄有機ケイ素化合物が必須であった。
【０００４】
含硫黄有機ケイ素化合物としては、アルコキシシリル基とポリスルフィドシリル基を分子内に含む化合物、例えば、ビス－トリエトキシシリルプロピルテトラスルフィドやビス－トリエトキシシリルプロピルジスルフィド等が有効であることが知られている。
【０００５】
上記ポリスルフィド基を有する有機ケイ素化合物の他に、シリカの分散性に有利なチオエステル型の封鎖メルカプト基含有有機ケイ素化合物や、水素結合によるシリカとの親和

性に有利な加水分解性シリル基部分にアミノアルコール化合物をエステル交換したタイプの含硫黄有機ケイ素化合物の応用も知られている。

【０００６】

しかしながら、上記のような含硫黄有機ケイ素化合物を使用しても所望の低燃費性を実現するタイヤ用ゴム組成物を得るには至っておらず、他にもスルフィド型の化合物と比較して高コストである他、製造法が複雑であることから生産性に問題があるなど種々課題が残されるものであった。

なお、本発明に関連する従来技術として、下記文献が挙げられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】特公昭５１－２０２０８号公報
【特許文献２】特表２００４－５２５２３０号公報
【特許文献３】特開２００４－１８５１１号公報
【特許文献４】特開２００５－８６３９号公報
【特許文献５】特開２００２－１４５８９０号公報
【特許文献６】特開２００８－１５０５４６号公報
【特許文献７】特開２０１０－１３２６０４号公報
【特許文献８】特許第４５７１１２５号公報
【特許文献９】米国特許出願公開第２００５／０２４５７５４号明細書
【特許文献１０】米国特許第６２２９０３６号明細書
【特許文献１１】米国特許第６４１４０６１号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、上記従来技術の問題を解決し、ゴム組成物の硬化物のヒステリシスロスを大幅に低下させると共に、耐磨耗性を大幅に向上させることが可能な含硫黄有機ケイ素化合物及びその製造方法、該含硫黄有機ケイ素化合物を含むゴム用配合剤、該ゴム用配合剤を配合してなるゴム組成物並びに該ゴム組成物の硬化物を用いたタイヤを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、加水分解性シリル基、アミノ基及びメルカプト基を有する含硫黄有機ケイ素化合物を主成分とするゴム用配合剤を使用したゴム組成物が、所望の低燃費タイヤ特性を満足することを見出し、本発明をなすに至った。

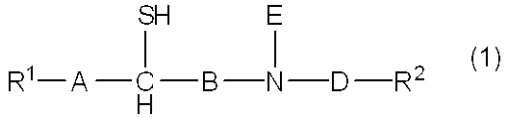
【００１０】

従って、本発明は、下記に示す有機ケイ素化合物及びその製造方法、ゴム用配合剤、ゴム組成物並びにタイヤを提供する。

〔請求項１〕

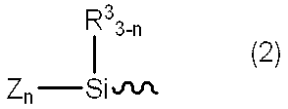
下記一般式（１）で表される有機ケイ素化合物。

【化１】



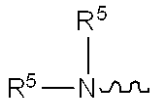
［式中、R^1は加水分解性シリル基、アルキル基、ビニル基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基から選択される基であり、R^2は加水分解性シリル基、アルキル基、ビニル基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基から選択される基であり、R^1及びR^2のうち少な

くとも１つは下記一般式（２）
【化２】

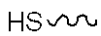


(2)

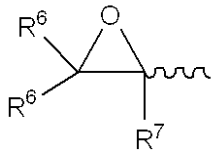
（式中、波線は結合手を示す。R^3は独立に炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基であり、Ｚは独立にハロゲン原子又は－ＯＲ^{4}を示し、R^4は酸素原子が介在されていてもよくカルボニル基が介在されていてもよい炭素数１～２０の一価炭化水素基であり、ｎは１～３の整数である。）
で表される加水分解性シリル基であり、Ａ，Ｂ及びＤはそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、窒素原子から選ばれるヘテロ原子及び／又はカルボニル炭素を間に挟んでもよく、置換基を有してもよい二価炭化水素基であり、ＡとＢがアルキレン基で連結された環式構造でもよく、Ｅは水素原子、又は酸素原子、硫黄原子、窒素原子から選ばれるヘテロ原子もしくはカルボニル炭素を間に挟んでもよく、置換基を有してもよい一価炭化水素基である。］
〔請求項２〕
R^1及びR^2のアミノ基が下記一般式（１１）で示される基、メルカプト基が下記式（１２）で示される基、エポキシ基が下記一般式（１３）で示される基である請求項１記載の有機ケイ素化合物。
【化３】



(11)

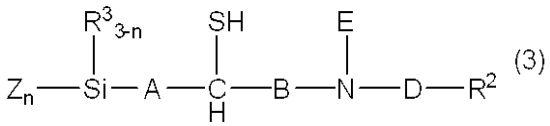


(12)



(13)

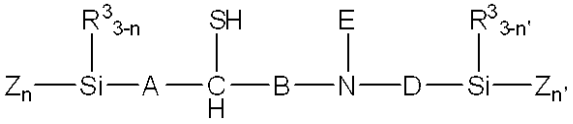
（式中、波線は結合手を示し、R^5は独立に水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、又はR^5同士がアルキレン基で連結された炭素数４～１０の環式構造である。R^6，R^7はそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、又はR^6とR^7がアルキレン基で連結された炭素数４～１０の環式構造である。）
〔請求項３〕
下記一般式（３）で表されることを特徴とする請求項１記載の有機ケイ素化合物。
【化４】



(3)

（式中、Ａ，Ｂ，Ｄ，Ｅ，Ｚ，R^2，R^3，ｎは上記と同じである。）
〔請求項４〕
下記一般式（４）で表されることを特徴とする請求項１記載の有機ケイ素化合物。

【化５】



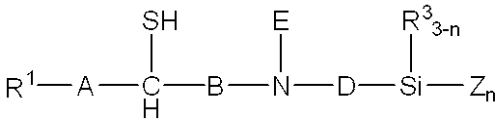
(4)

（式中、Ａ，Ｂ，Ｄ，Ｅ，Ｚ，R^3，ｎは上記と同じであり、Ｚ，R^3はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。ｎ’は１～３の整数である。）

〔請求項５〕

下記一般式（５）で表されることを特徴とする請求項１記載の有機ケイ素化合物。

【化６】



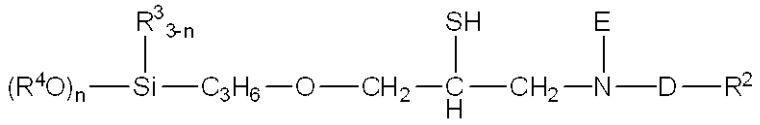
(5)

（式中、Ａ，Ｂ，Ｄ，Ｅ，Ｚ，R^1，R^3，ｎは上記と同じである。）

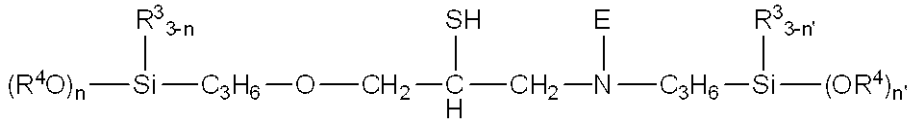
〔請求項６〕

下記一般式（６）～（８）で表される構造より選択される請求項１記載の有機ケイ素化合物。

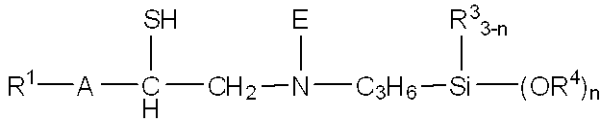
【化７】



(6)



(7)



(8)

（式中、Ａ，Ｄ，Ｅ，R^1，R^2，R^3，R^4，ｎは上記と同じであり、ｎ’は１～３の整数である。）

〔請求項７〕

１個以上のエピスルフィド基を含有する有機ケイ素化合物と、１個以上の１級アミノ基及び／又は２級アミノ基を有する化合物とを反応させることを特徴とする請求項１～６のいずれか１項記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

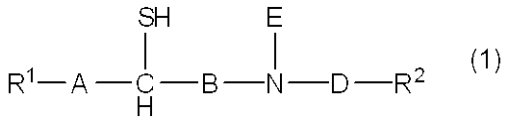
〔請求項８〕

１個以上の１級アミノ基及び／又は２級アミノ基を含有する有機ケイ素化合物と、１個以上のエピスルフィド基を有する化合物とを反応させることを特徴とする請求項１～６のいずれか１項記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

〔請求項９〕

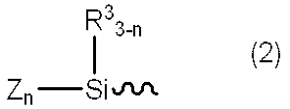
１個以上の１級アミノ基及び／又は２級アミノ基を含有する有機ケイ素化合物と、１個以上のエピスルフィド基を含有する有機ケイ素化合物とを反応させることを特徴とする請

求項１～６のいずれか１項記載の有機ケイ素化合物の製造方法。
〔請求項１０〕
請求項１～６のいずれか１項記載の有機ケイ素化合物を含んでなるゴム用配合剤。
〔請求項１１〕
更に、少なくとも１種の粉体（Ｂ）を含有してなり、前記有機ケイ素化合物（Ａ）と少なくとも１種の粉体（Ｂ）との質量比が、（Ａ）／（Ｂ）＝７０／３０～５／９５の割合である請求項１０記載のゴム用配合剤。
〔請求項１２〕
請求項１０又は１１記載のゴム用配合剤を配合してなるゴム組成物。
〔請求項１３〕
請求項１２記載のゴム組成物の硬化物を用いたタイヤ。
【発明の効果】
【００１１】
本発明の有機ケイ素化合物は、加水分解性シリル基、メルカプト基及びアミノ基を有しており、該化合物を主成分とするゴム用配合剤を使用したシリカ充填ゴム組成物は、上記化合物中のアミノ基とゴム中のシリカとの相互作用により、シリカ近傍での反応性及び分散性が上がるため、ゴム組成物を用いて製造されたタイヤのヒステリシスロスを大幅に低下し、所望の低燃費タイヤ特性を満たすことができる。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
以下、本発明について具体的に説明する。なお、本発明において「シランカップリング剤」は「有機ケイ素化合物」に含まれる。
【００１３】
［有機ケイ素化合物（シランカップリング剤）］
本発明の有機ケイ素化合物（シランカップリング剤）は、下記一般式（１）で表されるものである。
【化８】



(1)

［式中、R^1は加水分解性シリル基、アルキル基、ビニル基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基から選択される基であり、R^2は加水分解性シリル基、アルキル基、ビニル基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基から選択される基であり、R^1及びR^2のうち少なくとも１つは下記一般式（２）
【化９】



(2)

（式中、波線は結合手を示す（以下、同じ）。R^3は独立に炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基であり、Ｚは独立にハロゲン原子又は－ＯＲ^{4}を示し、R^4は酸素原子が介在されていてもよくカルボニル基が介在されていてもよい炭素数１～２０の一価炭化水素基であり、ｎは１～３の整数である。）
で表される加水分解性シリル基であり、Ａ，Ｂ及びＤはそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、窒素原子から選ばれるヘテロ原子及び／又はカルボニル炭素を間に挟んでもよく、置換基を有してもよい二価炭化水素基であり、ＡとＢがアルキレン基で連結された環式構造でもよく、Ｅは水素原子、又は酸素原子、硫黄原子、窒素原子から選ばれるヘテロ原子もしくはカルボニル炭素を間に挟んでもよく、置換基を有してもよい一価炭化水素基である

。］

【００１４】

上記一般式（１）で表される本発明の有機ケイ素化合物（シランカップリング剤）の特徴としては、下記構造（ｉ）、（ｉｉ）、（ｉｉｉ）を共に有することが挙げられる。

（ｉ）加水分解性シリル基

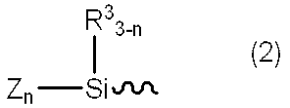
（ｉｉ）メルカプト基

（ｉｉｉ）アミノ基

【００１５】

上記式（１）において、R^1，R^2の加水分解性シリル基は、下記一般式（２）で表される。

【化１０】



(2)

ここで、R^3は独立に炭素数１～１０、好ましくは１～６のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基であり、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基などが挙げられる。

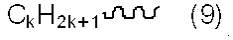
また、Ｚは独立にハロゲン原子又は－ＯＲ^{4}を示し、R^4は酸素原子が介在されていてもよくカルボニル基が介在されていてもよい炭素数１～２０、好ましくは１～１８の一価炭化水素基であり、－ＯＲ^{4}としては、アルキル部分に酸素原子が介在してもよい炭素数１～２０、好ましくは１～１０のアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルケニルオキシ基もしくはアシルオキシ基又は炭素数６～１０のアリーロキシ基である。具体的には、塩素原子、臭素原子、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、プロペノキシ基、アセトキシ基、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシメトキシ基、エチレングリコールモノアルキルエーテル基などが挙げられる。

ｎは１～３の整数、好ましくは２又は３である。

【００１６】

また、上記式（１）において、R^1及びR^2のアルキル基としては、下記一般式（９）で表される一価の構造基が例示できる。

【化１１】



(9)

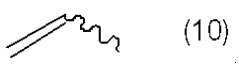
（式中、ｋは１～２０、好ましくは１～１０の整数である。）

アルキル基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

【００１７】

また、R^1及びR^2のビニル基は、下記式（１０）

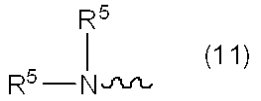
【化１２】



(10)

で表される一価の構造基であり、アミノ基としては、下記一般式（１１）で表される一価の構造基が例示できる。

【化１３】



(11)

上記式中、R^5は独立に水素原子、炭素数１～１０、好ましくは１～６のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、又はR^5同士がアルキレン基で連結された炭素数４～１０、好ましくは４～８の環式構造であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などの脂肪族炭化水素基や、フェニル基、ナフチル基、スチリル基などの芳香族炭化水素基などが挙げられる。

アミノ基の具体的な構造としては、１級アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、フェニルアミノ基などの２級アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ピリジニル基などの３級アミノ基が挙げられる。

【００１８】

また、R^1, R^2のメルカプト基は、下記式（１２）

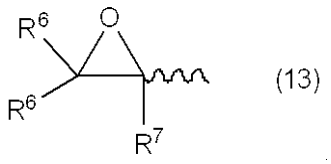
【化１４】



(12)

で表される一価の構造基であり、エポキシ基としては、下記一般式（１３）で表される一価の構造基が例示できる。

【化１５】



(13)

上記式中、R^6, R^7はそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～１０、好ましくは１～６のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、又はR^6とR^7がアルキレン基で連結された炭素数４～１０、好ましくは４～８の環式構造であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などの脂肪族炭化水素基や、フェニル基、ナフチル基、スチリル基などの芳香族炭化水素基などが挙げられる。

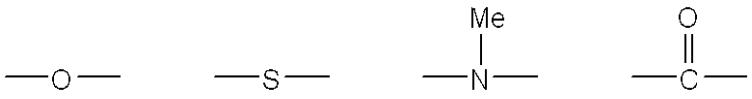
エポキシ基の具体的な構造としては、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基、ブテンオキシド基、ペンテンオキシド基、ヘキセンオキシド基、スチレンオキシド基、シクロヘキセンオキシド基などが挙げられる。

【００１９】

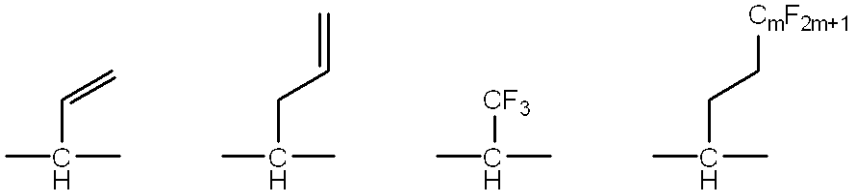
Ａ，Ｂ及びＤは、それぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、窒素原子から選ばれるヘテロ原子及び／又はカルボニル炭素を間に挟んでもよく、置換基を有してもよい二価炭化水素基であり、二価炭化水素基としては、好ましくは炭素数１～２０、より好ましくは３～１８の直鎖状、分岐状又は環状の二価炭化水素基、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基（トリメチレン基、メチルエチレン基）、ブチレン基（テトラメチレン基、メチルプロピレン基）、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基等のアルキレン基、フェニレン基等のアリーレン基、又はこれらの基の２種以上の組み合わせ（アルキレン・アリーレン基等）などが挙げられる。

また、酸素原子、硫黄原子、窒素原子から選ばれるヘテロ原子又はカルボニル炭素を間に挟んでもよい二価炭化水素基としては、例えば、

【化１６】



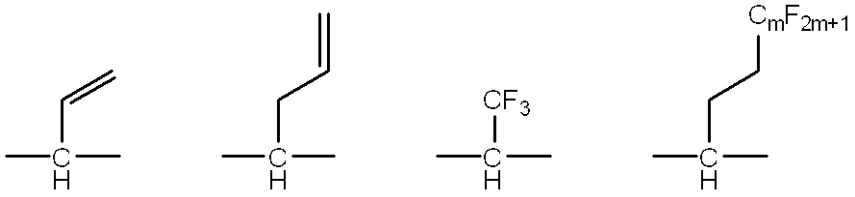
（Ｍｅはメチル基を示す。）
などを間に挟む二価炭化水素基が例示でき、置換基を有してもよい二価炭化水素基としては、例えば、
【化１７】



などの置換基を間に挟む二価炭化水素基が例示できる。
　また、ＡとＢがアルキレン基で連結された環式構造を形成してもよい。
【００２０】
　Ｅは水素原子、又は酸素原子、硫黄原子、窒素原子から選ばれるヘテロ原子もしくはカルボニル炭素を間に挟んでもよく、置換基を有してもよい一価炭化水素基であり、一価炭化水素基としては、好ましくは炭素数１～２０、より好ましくは３～１８の直鎖状、分岐状又は環状の一価炭化水素基、例えば、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、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基などが挙げられる。
　また、酸素原子、硫黄原子、窒素原子から選ばれるヘテロ原子又はカルボニル炭素を間に挟んでもよい一価炭化水素基としては、例えば、
【化１８】

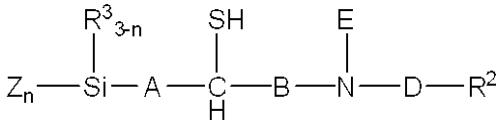


（Ｍｅはメチル基を示す。）
などを間に挟む一価炭化水素基が例示でき、置換基を有してもよい一価炭化水素基としては、例えば、
【化１９】



などの置換基を間に挟む一価炭化水素基が例示できる。
【００２１】
　上記一般式（１）で表される有機ケイ素化合物として、具体的には、下記一般式（３）～（５）で示すものを挙げることができる。

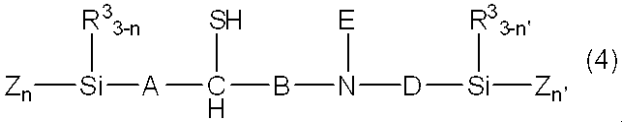
【化２０】



(3)

（式中、Ａ，Ｂ，Ｄ，Ｅ，Ｚ，Ｒ[2]，Ｒ[3]，ｎは上記と同じである。）

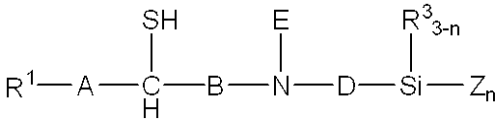
【化２１】



(4)

（式中、Ａ，Ｂ，Ｄ，Ｅ，Ｚ，Ｒ[3]，ｎは上記と同じであり、Ｚ，Ｒ[3]はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。ｎ’は１～３の整数、好ましくは２又は３である。）

【化２２】



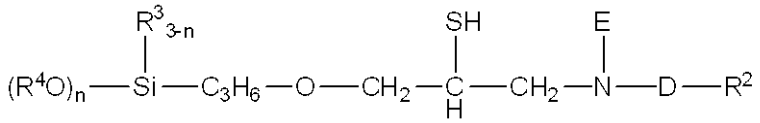
(5)

（式中、Ａ，Ｂ，Ｄ，Ｅ，Ｚ，Ｒ[1]，Ｒ[3]，ｎは上記と同じである。）

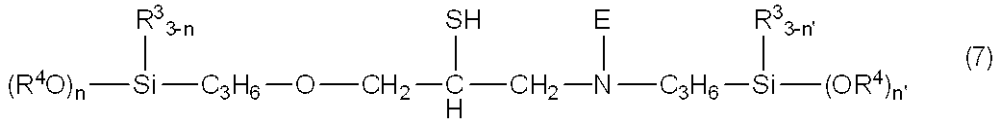
【００２２】

より具体的には、下記一般式（６）～（８）で示すことができる。

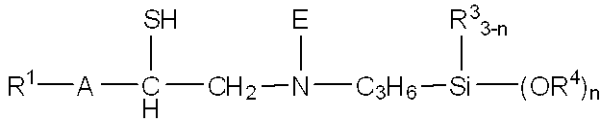
【化２３】



(6)



(7)



(8)

（式中、Ａ，Ｄ，Ｅ，Ｒ[1]，Ｒ[2]，Ｒ[3]，ｎ，ｎ’は上記と同じであり、Ｒ[4]は独立に酸素原子が介在されていてもよくカルボニル基が介在されていてもよい炭素数１～２０の一価炭化水素基である。１分子中のＲ[3]，Ｒ[4]はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。）

上記式中、Ｒ[4]は上記の通りである。

【００２３】

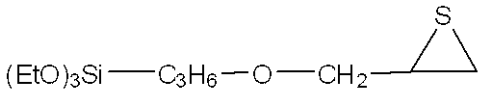
本発明の有機ケイ素化合物は、１個以上のエピスルフィド基を含有する有機ケイ素化合物と、１個以上の１級アミノ基及び／又は２級アミノ基を有する化合物との反応や、１個以上の１級アミノ基及び／又は２級アミノ基を含有する有機ケイ素化合物と、１個以上のエピスルフィド基を有する化合物との反応、１個以上のエピスルフィド基を含有する有機

ケイ素化合物と、１個以上の１級アミノ基及び／又は２級アミノ基を含有する有機ケイ素化合物との反応等により得ることができる。

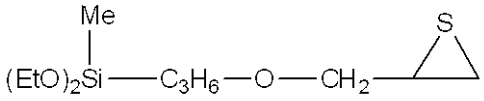
【００２４】

本発明の有機ケイ素化合物製造時に必要とされる原料であるエピスルフィド基を含有する有機ケイ素化合物としては特に限定されないが、加水分解性シリル基を含有するものであることが好ましく、具体的には、下記式（１４）～（１７）で示される化合物が挙げられるが、ここに例示されたものに限らない。

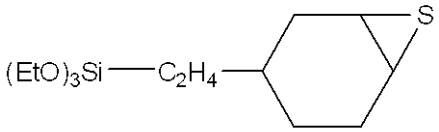
【化２４】



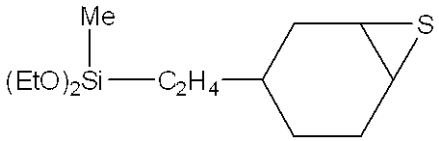
(14)



(15)



(16)



(17)

【００２５】

この化合物の製造は、極性溶媒中で対応するエポキシ化合物と、エピスルフィド化剤とを反応させる方法に従って行うことができ、エピスルフィド化剤としては、例えば、チオ尿素、チオシアン酸カリウムが挙げられ、極性溶媒としては、エタノール、アセトン、トルエン等を用いることができる。

【００２６】

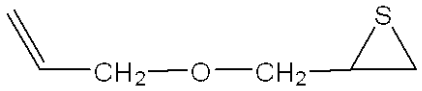
本発明の有機ケイ素化合物製造時に必要とされる原料である１級アミノ基及び／又は２級アミノ基を含有する有機ケイ素化合物としては特に限定されないが、加水分解性シリル基を含有するものであることが好ましく、具体的には、α－アミノメチルトリメトキシシラン、α－アミノメチルメチルジメトキシシラン、α－アミノメチルジメチルメトキシシラン、α－アミノメチルトリエトキシシラン、α－アミノメチルメチルジエトキシシラン、α－アミノメチルジメチルエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－アミノプロピルジメチルメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ－アミノプロピルジメチルエトキシシラン、Ｎ－２（アミノエチル）α－アミノメチルトリメトキシシラン、Ｎ－２（アミノエチル）α－アミノメチルメチルジメトキシシラン、Ｎ－２（アミノエチル）α－アミノメチルジメチルメトキシシラン、Ｎ－２（アミノエチル）α－アミノメチルトリエトキシシラン、Ｎ－２（アミノエチル）α－アミノメチルメチルジエトキシシラン、Ｎ－２（アミノエチル）α－アミノメチルジメチルエトキシシラン、ビス－（トリメトキシシリルプロピル）アミン、ビス－（メチルジメトキシシリルプロピル）アミン、ビス－（ジメチルメトキシシリルプロピル）アミン、ビス－（トリエトキシシリルプロピル）アミン、ビス－（メチルジエトキシシリルプロピル）アミン、ビス－（ジメチルエトキシシリルプロピル）アミン等が挙げられるが、ここに例示され

たものに限らない。

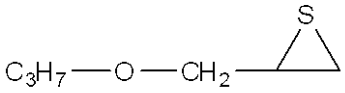
【００２７】

本発明の有機ケイ素化合物製造時に必要とされる原料であるエピスルフィド基を含有する化合物としては特に限定されないが、具体的には、下記式（１８）～（２１）で示される化合物が挙げられ、ここに例示されたものに限らない。

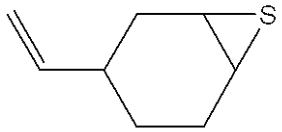
【化２５】



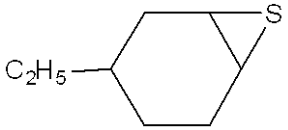
(18)



(19)



(20)



(21)

【００２８】

この化合物の製造は、極性溶媒中で対応するエポキシ化合物と、エピスルフィド化剤とを反応させる方法に従って行うことができ、エピスルフィド化剤としては、例えば、チオ尿素、チオシアン酸カリウムが挙げられ、極性溶媒としては、エタノール、アセトン、トルエン等を用いることができる。

【００２９】

本発明の有機ケイ素化合物製造時に必要とされる原料である１級アミノ基及び／又は２級アミノ基を有する化合物としては特に限定されないが、市販されていて入手容易なものとしては、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、ドデシルアミン、ステアリルアミン、ジブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ピペラジンなどが挙げられるが、ここに例示されたものに限らない。

【００３０】

本発明の有機ケイ素化合物を製造するにあたり、エピスルフィド基を含有する有機ケイ素化合物と、１級アミノ基及び／又は２級アミノ基を有する化合物との配合比、１級アミノ基及び／又は２級アミノ基を含有する有機ケイ素化合物とエピスルフィド基を有する化合物との配合比、及びエピスルフィド基を含有する有機ケイ素化合物と、１級アミノ基及び／又は２級アミノ基を含有する有機ケイ素化合物との配合比は、反応性、生産性の点から、エピスルフィド基１モルに対し、１級アミノ基及び／又は２級アミノ基を０．５～１．５モル、特に０．７～１．３モルの範囲で反応させることが好ましい。エピスルフィド化合物の配合量が少なすぎると、アミノ基が残存し、シランの諸物性に影響を与えないものの、ゴム用配合剤として使用時にスコーチが生じやすくなるおそれがある。逆に多すぎるとエピスルフィド化合物が重合し、ゲル化するおそれがある。

【００３１】

上記より、エピスルフィド基と活性水素を有するアミノ基との反応によりメルカプト基とアミノ基を有する構造が形成され、本発明の有機ケイ素化合物が得られる。

【００３２】

エピスルフィド基と活性水素基を有するアミノ基との反応には２つの反応点が考えられるが、立体障害の少ない炭素への反応が進行するため、上記式（６）～（８）の構造の有機ケイ素化合物が主生成物として得られる。

【００３３】

本発明の有機ケイ素化合物製造時には、必要に応じて溶媒を使用してもよい。溶媒は上述した原料となるエピスルフィド基を含有する有機ケイ素化合物、１級アミノ基あるいは２級アミノ基を含有する有機ケイ素化合物、エピスルフィド基を含有する化合物、１個以上の１級アミノ基あるいは２級アミノ基を有する化合物等と非反応性であれば特に限定されないが、具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、デカンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などが挙げられる。

【００３４】

本発明の有機ケイ素化合物製造時において、好ましい反応温度は３０～１５０℃であり、より好ましくは４０～１２０℃、更に好ましくは５０～１００℃の範囲である。反応温度が低すぎると、反応速度が遅くなることがあり、反応温度が高すぎると、反応速度の更なる向上はなく、非経済的となることがある。

【００３５】

本発明の有機ケイ素化合物製造時に必要とされる反応時間は、好ましくは１０分～２４時間、より好ましくは１～１０時間程度である。

【００３６】

本発明のゴム用配合剤は、上記有機ケイ素化合物（Ａ）を含んでなるものである。また、本発明の上記有機ケイ素化合物（Ａ）を予め少なくとも１種の粉体（Ｂ）と混合したものをゴム用配合剤として使用することも可能である。粉体（Ｂ）としては、各種ゴム組成物でフィラーとして用いるカーボンブラック、タルク、炭酸カルシウム、ステアリン酸、シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ、水酸化マグネシウム等が挙げられる。補強性の観点からシリカ及び水酸化アルミニウムが好ましく、シリカが特に好ましい。

【００３７】

粉体（Ｂ）の配合量は、成分（Ａ）／（Ｂ）の質量比で７０／３０～５／９５、更に好ましくは６０／４０～１０／９０の割合である。粉体（Ｂ）の量が少なすぎるとゴム用配合剤が液状となり、ゴム混練機への仕込みが困難となる場合がある。粉体（Ｂ）の量が多すぎるとゴム用配合剤の有効量に対し、全体量が多くなってしまい輸送費用が高くなる場合がある。

【００３８】

本発明のゴム用配合剤は、本発明の目的を損なわない範囲で脂肪酸、脂肪酸塩、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオキシアルキレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、天然ゴム、スチレン－ブタジエン共重合体等の有機ポリマーやゴムと混合されたものでもよく、加硫剤、架橋剤、加硫促進剤、架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、充填剤、可塑剤などのタイヤ用、その他一般ゴム用に一般的に配合されている各種添加剤を配合してもよく、その形態として液体状でも固体状でもよく、更に有機溶媒に希釈したものでもよく、またエマルジョン化したものでもよい。

【００３９】

本発明のゴム用配合剤は、シリカ配合のゴム組成物に対して好適に用いられる。

この場合、上記ゴム用配合剤の添加量は、ゴム組成物に配合されるフィラー（上記粉体（Ｂ）を含む全フィラー）１００質量部に対して本発明の有機ケイ素化合物を好ましくは０．２～３０質量部、特に好ましくは１～２０質量部添加するのが望ましい。有機ケイ素化合物の添加量が少なすぎると所望のゴム物性が得られないおそれがある。逆に多すぎると添加量に対して効果が飽和し、非経済的である。

【００４０】

ここで、本発明にかかるゴム用配合剤を用いるゴム組成物に主成分として配合されるゴ

ムとしては、従来から各種ゴム組成物に一般的に配合されている任意のゴム、例えば、天然ゴム（ＮＲ）、イソプレンゴム（ＩＲ）、各種スチレン－ブタジエン共重合体ゴム（ＳＢＲ）、各種ポリブタジエンゴム（ＢＲ）、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体ゴム（ＮＢＲ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）などのジエン系ゴムやエチレン－プロピレン共重合体ゴム（ＥＰＲ，ＥＰＤＭ）などを単独又は任意のブレンドとして使用することができる。また、配合されるフィラーとしては、シリカ、タルク、クレー、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン等が挙げられる。ここで、上記粉体（Ｂ）を含む全フィラーの配合量は、上記ゴム１００質量部に対し２０～２，０００質量部、特に４０～１，０００質量部であることが好ましい。

【００４１】

本発明にかかるゴム用配合剤を用いるゴム組成物には、前述した必須成分に加えて、加硫剤、架橋剤、加硫促進剤、架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、充填剤、可塑剤などのタイヤ用、その他一般ゴム用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができる。これら添加剤の配合量も本発明の目的に反しない限り従来の一般的な配合量とすることができる。

【００４２】

なお、これらのゴム組成物において、本発明の有機ケイ素化合物は、公知のシランカップリング剤の代わりをなすことも可能であるが、更に他のシランカップリング剤の添加は任意であり、従来からシリカ充填剤と併用される任意のシランカップリング剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加してもよく、それらの典型例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、β－アミノエチル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、β－アミノエチル－γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビス－トリエトキシシリルプロピルテトラスルフィド、ビス－トリエトキシシリルプロピルジスルフィド等を挙げることができる。

【００４３】

本発明のゴム用配合剤を配合してなるゴム組成物は、一般的な方法で混練して組成物とし、加硫又は架橋するのに使用することができる。なお、加硫は通常の公知の条件でよい。

【００４４】

本発明のタイヤは、上記のゴム組成物を用いて製造することを特徴とし、上記のゴム組成物の硬化物がトレッドに用いられていることが好ましい。本発明のタイヤは、転がり抵抗が大幅に低減されていることに加え、耐磨耗性も大幅に向上している。なお、本発明のタイヤは、従来公知の構造で特に限定はなく、通常の方法で製造できる。また、本発明のタイヤが空気入りのタイヤの場合、タイヤ内に充填する気体として通常のあるいは酸素分圧を調整した空気の他、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを用いることができる。

【実施例】

【００４５】

以下、製造例、実施例及び比較例を示して本発明をより詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、下記例中、部は質量部を示し、粘度、屈折率は、２５℃において測定した値である。また、ＮＭＲは核磁気共鳴分光法の略である。粘度は毛細管式動粘度計による２５℃における測定に基づく。

【００４６】

［製造例１］

撹拌機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた２Ｌセパラブルフラスコに、γ－

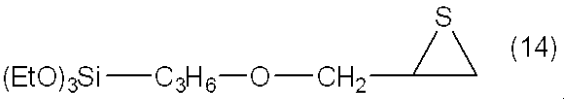
グリシドキシプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業社製ＫＢＥ－４０３）５５６．８ｇ（２．０ｍｏｌ）、チオ尿素２１３．１ｇ（２．８ｍｏｌ）、アセトン４００．０ｇを納め、オイルバスにて６０℃に加熱した。その後６０℃にて１６時間加熱撹拌した。その後濾過し、濾液をロータリーエバポレーターにて減圧濃縮することで得られた２３５．６ｇの反応生成物は、粘度６．７ｍｍ^2／ｓ、屈折率１．４５９０の淡黄色透明液体であり、^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルにより反応生成物は下記化学構造式（１４）に示す構造を有する生成物であることを確認した。この化合物の^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルデータは以下の通りである。

【００４７】

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（３００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$，δ（ｐｐｍ））：０．７５（ｔ，２Ｈ），
１．１８（ｔ，９Ｈ），１．６２（ｍ，２Ｈ），２．１３（ｄ，１Ｈ），
２．４２（ｄ，１Ｈ），２．９７（ｍ，１Ｈ），３．３６（ｍ，１Ｈ），
３．４０（ｔ，２Ｈ），３．５７（ｍ，１Ｈ），３．７６（ｔ，６Ｈ）

【００４８】

【化２６】



（式中、Ｅｔはエチル基を示す。以下同じ。）

【００４９】

［実施例１］

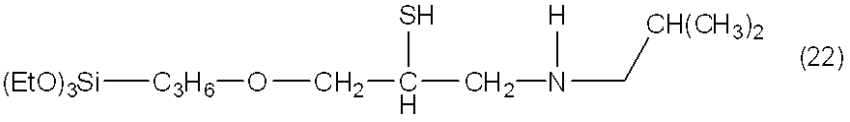
撹拌機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた２Ｌセパラブルフラスコに、製造例１で得られた化合物（１４）を２９４．５ｇ（１．０ｍｏｌ）、テトラヒドロフラン５００．０ｇを仕込み、イソブチルアミン８７．７ｇ（１．２ｍｏｌ）を滴下し、オイルバスにて６０℃まで昇温した。続いて５時間熟成した。その後、溶液をロータリーエバポレーターにて減圧濃縮、濾過することで得られた３６０．２ｇの反応生成物は、粘度１８．７ｍｍ^2／ｓ、屈折率１．４５７４の淡黄色透明液体であり、^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルにより反応生成物は下記化学構造式（２２）に示す構造を有する生成物であることを確認した。この化合物の^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルデータは以下の通りである。

【００５０】

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（３００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$，δ（ｐｐｍ））：０．５９（ｔ，２Ｈ），
０．８５（ｄ，６Ｈ），１．１９（ｔ，９Ｈ），１．５８－１．７９（ｍ，５Ｈ），
２．３８（ｍ，２Ｈ），２．６０（ｍ，１Ｈ），２．８２（ｍ，１Ｈ），
３．０５（ｍ，１Ｈ），３．３８（ｍ，２Ｈ），３．７０（ｍ，２Ｈ），
３．７９（ｔ，８Ｈ）

【００５１】

【化２７】



【００５２】

［実施例２］

撹拌機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた２Ｌセパラブルフラスコに、製造例１で得られた化合物（１４）を２９４．５ｇ（１．０ｍｏｌ）、テトラヒドロフラン５００．０ｇを仕込み、ドデシルアミン２２２．５ｇ（１．２ｍｏｌ）を滴下し、オイルバスにて６０℃まで昇温した。続いて５時間熟成した。その後、溶液をロータリーエバポレーターにて減圧濃縮、濾過することで得られた４５５．８ｇの反応生成物は、粘度２５．３ｍｍ^2／ｓ、屈折率１．４５９０の淡黄色透明液体であり、^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルによ

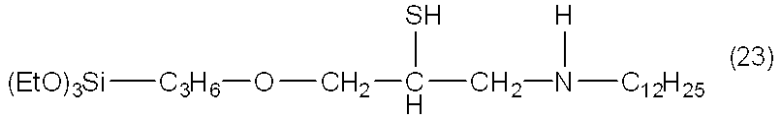
り反応生成物は下記化学構造式（２３）に示す構造を有する生成物であることを確認した。この化合物の^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルデータは以下の通りである。

【００５３】

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（３００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$，δ（ｐｐｍ））：０．６２（ｔ，２Ｈ），０．６９（ｔ，３Ｈ），１．１２（ｔ，９Ｈ），１．１０－１．２０（ｍ，１８Ｈ），１．２９（ｍ，２Ｈ），１．６８（ｍ，２Ｈ），１．７９（ｍ，２Ｈ），２．４８（ｍ，３Ｈ），２．７８（ｍ，１Ｈ），２．９５（ｍ，１Ｈ），３．２０－３．４０（ｍ，４Ｈ），３．６５（ｔ，９Ｈ）

【００５４】

【化２８】



(23)

【００５５】

［実施例３］

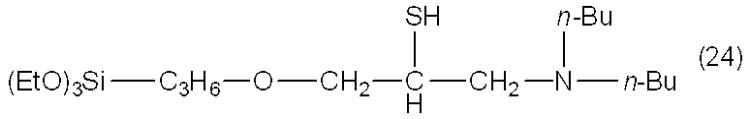
撹拌機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた２Ｌセパラブルフラスコに、製造例１で得られた化合物（１４）を２９４．５ｇ（１．０ｍｏｌ）、テトラヒドロフラン５００．０ｇを仕込み、ジブチルアミン１５５．０ｇ（１．２ｍｏｌ）を滴下し、オイルバスにて６０℃まで昇温した。続いて５時間熟成した。その後、溶液をロータリーエバポレーターにて減圧濃縮、濾過することで得られた４０６．７ｇの反応生成物は、粘度１３．５ｍｍ^{2}／ｓ、屈折率１．４５４５の淡黄色透明液体であり、^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルにより反応生成物は下記化学構造式（２４）に示す構造を有する生成物であることを確認した。この化合物の^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルデータは以下の通りである。

【００５６】

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（３００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$，δ（ｐｐｍ））：０．６０（ｔ，２Ｈ），０．８１（ｔ，３Ｈ），１．１２（ｔ，９Ｈ），１．１７（ｍ，４Ｈ），１．２７（ｍ，４Ｈ），１．５５（ｍ，２Ｈ），２．３９（ｍ，６Ｈ），２．５０（ｍ，１Ｈ），２．９７（ｍ，１Ｈ），３．２０－３．３５（ｍ，３Ｈ），３．４１（ｍ，１Ｈ），３．６３（ｔ，９Ｈ）

【００５７】

【化２９】



(24)

（式中、ｎ－Ｂｕはｎ－ブチル基を示す。）

【００５８】

［実施例４］

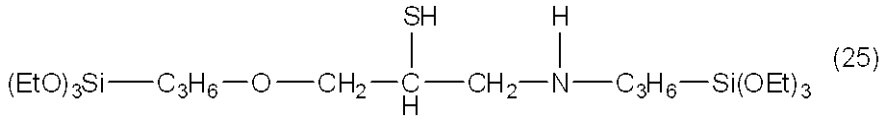
撹拌機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた２Ｌセパラブルフラスコに、製造例１で得られた化合物（１４）を２９４．５ｇ（１．０ｍｏｌ）、テトラヒドロフラン３００．０ｇを仕込み、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業社製ＫＢＥ－９０３）２２１．４ｇ（１．０ｍｏｌ）を滴下し、オイルバスにて６０℃まで昇温した。続いて５時間熟成した。その後、溶液をロータリーエバポレーターにて減圧濃縮、濾過することで得られた５０５．６ｇの反応生成物は、粘度３２．７ｍｍ^{2}／ｓ、屈折率１．４５０２の淡黄色透明液体であり、^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルにより反応生成物は下記化学構造式（２５）に示す構造を有する生成物であることを確認した。この化合物の^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルデータは以下の通りである。

【００５９】

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（３００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$，δ（ｐｐｍ））：０．６３（ｔ，４Ｈ），
１．０８（ｔ，１８Ｈ），１．４２（ｍ，２Ｈ），１．５３（ｍ，２Ｈ），
１．８０（ｍ，２Ｈ），２．４０－２．５８（ｍ，３Ｈ），２．８０（ｍ，１Ｈ），
２．９５（ｍ，１Ｈ），３．２３－３．４０（ｍ，３Ｈ），３．６５（ｔ，１２Ｈ）

【００６０】

【化３０】



(25)

【００６１】

［実施例５］

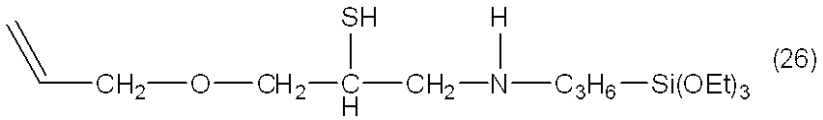
撹拌機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた１Ｌセパラブルフラスコに、アリルグリシジルエーテル１１２．２ｇ（１．０ｍｏｌ）、チオ尿素１０６．６ｇ（１．４ｍｏｌ）、トルエン２００．０ｇを納め、オイルバスにて６０℃に加熱した。その後６０℃にて１６時間加熱撹拌した。その後濾過し、濾液にγ－アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業社製ＫＢＥ－９０３）１６６．２ｇ（０．７５ｍｏｌ）を滴下し、オイルバスにて６０℃まで昇温した。続いて５時間熟成した。その後、溶液をロータリーエバポレーターにて減圧濃縮、濾過することで得られた３４１．１ｇの反応生成物は、粘度６．２５ｍｍ^2／ｓ、屈折率１．４６４２の淡黄色透明液体であり、^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルにより反応生成物は下記化学構造式（２６）に示す構造を有する生成物であることを確認した。この化合物の^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルデータは以下の通りである。

【００６２】

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（３００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$，δ（ｐｐｍ））：０．６３（ｔ，２Ｈ），
１．０９（ｔ，９Ｈ），１．４４（ｍ，２Ｈ），１．７１（ｍ，２Ｈ），
２．４３－２．６０（ｍ，３Ｈ），２．７８（ｍ，３Ｈ），２．９９（ｍ，１Ｈ），
３．４０（ｍ，２Ｈ），３．７０（ｔ，９Ｈ），３．８２（ｔ，２Ｈ），
５．０７（ｄｄ，２Ｈ），５．７２（ｍ，１Ｈ）

【００６３】

【化３１】



(26)

【００６４】

［実施例６～１０、比較例１～３］

油展エマルジョン重合ＳＢＲ（ＪＳＲ社製＃１７１２）１１０部、ＮＲ（一般的なＲＳＳ＃３グレード）２０部、カーボンブラック（一般的なＮ２３４グレード）２０部、シリカ（日本シリカ工業社製ニプシルＡＱ）５０部、実施例１～５の有機ケイ素化合物又は下記に示す比較化合物Ａ～Ｃ６．５部、ステアリン酸１部、老化防止剤６Ｃ（大内新興化学工業社製ノクラック６Ｃ）１部を配合してマスターバッチを調製した。これに亜鉛華３．０部、加硫促進剤ＤＭ（ジベンゾチアジルジスルフィド）０．５部、加硫促進剤ＮＳ（Ｎ－ｔ－ブチル－２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド）１．０部、硫黄１．５部を加えて混練し、ゴム組成物を得た。

次に、ゴム組成物の未加硫又は１６５℃×３０分の条件で加硫した場合の加硫物性を下記の方法で測定した。結果を表１，２に示す。

【００６５】

〔未加硫物性〕

（１）ムーニー粘度

ＪＩＳ　Ｋ　６３００に準拠し、余熱１分、測定４分、温度１３０℃にて測定し、比較

例１を１００として指数で表した。指数の値が小さいほど、ムーニー粘度が低く、加工性に優れている。

【００６６】

〔加硫物性〕

（２）動的粘弾性

粘弾性測定装置（レオメトリックス社製）を使用し、引張の動歪５％、周波数１５Ｈｚ、６０℃の条件にて測定した。なお、試験片は厚さ０．２ｃｍ、幅０．５ｃｍのシートを用い、使用挟み間距離２ｃｍとして初期荷重を１６０ｇとした。ｔａｎδの値は比較例１を１００として指数で表した。指数値が小さいほどヒステリシスロスが小さく低発熱性である。

【００６７】

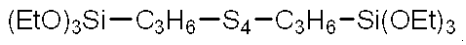
（３）耐磨耗性

ＪＩＳ Ｋ ６２６４－２：２００５に準拠し、ランボーン型磨耗試験機を用いて室温、スリップ率２５％の条件で試験を行い、比較例１の磨耗量の逆数を１００として指数表示した。指数値が大きいほど、磨耗量が少なく耐磨耗性に優れることを示す。

【００６８】

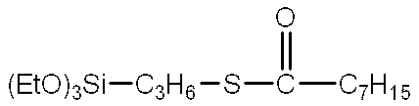
〔比較化合物Ａ〕

【化３２】



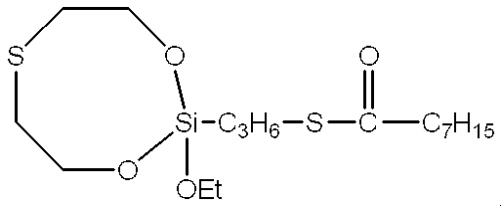
〔比較化合物Ｂ〕

【化３３】



〔比較化合物Ｃ〕

【化３４】



【００６９】

【表１】

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
配合（質量部）					
SBR	110	110	110	110	110
NR	20	20	20	20	20
カーボンブラック	20	20	20	20	20
シリカ	50	50	50	50	50
ステアリン酸	1	1	1	1	1
6C	1	1	1	1	1
亜鉛華	3	3	3	3	3
DM	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
NS	1	1	1	1	1
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
実施例1の化合物	6.5	－	－	－	－
実施例2の化合物	－	6.5	－	－	－
実施例3の化合物	－	－	6.5	－	－
実施例4の化合物	－	－	－	6.5	－
実施例5の化合物	－	－	－	－	6.5
〔未加硫物性〕					
ムーニー粘度	101	102	101	101	102
〔加硫物性〕					
動的粘弾性 tanδ（60℃）	95	97	98	96	95
耐磨耗性	103	102	105	104	105

【００７０】

【表２】

	比較例1	比較例2	比較例3
配合（質量部）			
SBR	110	110	110
NR	20	20	20
カーボンブラック	20	20	20
シリカ	50	50	50
ステアリン酸	1	1	1
6C	1	1	1
亜鉛華	3	3	3
DM	0．5	0．5	0．5
NS	1	1	1
硫黄	1．5	1．5	1．5
比較化合物A	6．5	―	―
比較化合物B	―	6．5	―
比較化合物C	―	―	6．5
〔未加硫物性〕			
ムーニー粘度	100	98	97
〔加硫物性〕			
動的粘弾性 tanδ（60℃）	100	99	98
耐磨耗性	100	101	101

フロントページの続き

(72)発明者　土田　和弘
群馬県安中市松井田町人見１番地１０　信越化学工業株式会社シリコーン電子材料技術研究所内

Ｆターム(参考) 4H049 VN01 VP01 VP02 VQ48 VR21 VR43 VS61 VU16
4J002 AC011 AC031 AC061 AC071 AC081 BB151 BB181 DA036 DE076 DE146
DE236 DJ016 DJ046 EF056 EX086 FB156 GN01