(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 9 月 21 日(21.09.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/159633 A1

(51) 国際特許分類:
C07F 7/18 (2006.01) *C08K 5/54* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 21/00* (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/010030

(22) 国際出願日: 2017 年 3 月 13 日(13.03.2017)

(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 2016-049690 2016 年 3 月 14 日(14.03.2016) JP

(71) 出願人: ＪＸ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 ＪＸ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 ＪＸ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.

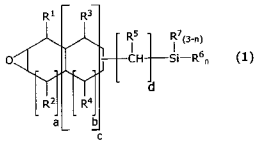
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2017/159633 A1

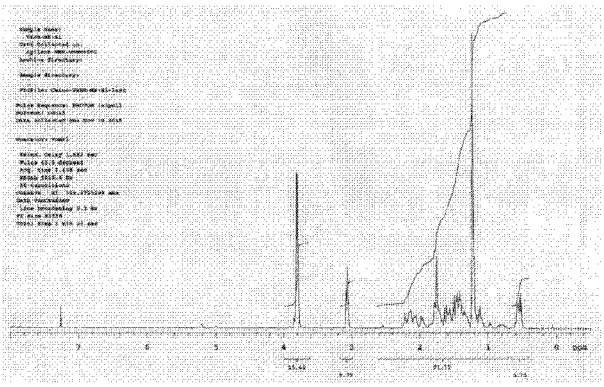
(54) **Title**: SILANE COMPOUND, RUBBER COMPOSITION, AND TIRE

(54) 発明の名称 : シラン化合物、ゴム組成物およびタイヤ



(1)

[図1]



(57) **Abstract**: A silane compound represented by general formula (1), a rubber composition containing the same, and a tire according to the present invention are disclosed. The silane compound represented by general formula (1) is useful in that it is possible to provide a silane compound having a reactive functional group that is highly reactive with an organic polymer material such as rubber and has a low polarity and a hydrolysable group that is highly reactive with an inorganic material such as silica or glass. (1) (In the formula, R^1 and R^2 each independently represent hydrogen or an alkyl group, but R^1 and R^2 may form a crosslinked structure represented by $-(CH_2)_e-$; R^3 and R^4 each independently represent hydrogen or an alkyl group, but R^3 and R^4 may form a crosslinked structure represented by $-(CH_2)_f-$; R^5 is hydrogen or an alkyl group; R^6 is an alkoxy group or an amino group substituted with at least one alkyl group; R^7 is hydrogen or an alkyl group; a is an integer of 0-5; b is an integer of 0-5; c is an integer of 0-10; d is an integer of 0-30; e and f are each independently an integer of 1-5; and n is an integer of 1-3, where at least one R^5 is an alkyl group when c=0 and d=2.)

(57) 要約:

[続葉有]

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、かつ低極性の反応性官能基と、シリカやガラスなどの無機材料との反応性が高い加水分解性基とを有するシラン化合物の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、水素若しく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、水素若しく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は、水素またはアルキル基であり、R^6は、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は、水素またはアルキル基であり、ａは、０～５の整数であり、ｂは、０～５の整数であり、ｃは、０～１０の整数であり、ｄは、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は、１～３の整数であり、但し、ｃ＝０かつｄ＝２の場合、少なくとも１つのR^5はアルキル基である。）

明　細　書

発明の名称 ： シラン化合物、ゴム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２０１６－０４９６９０号（出願日：２０１６年３月１４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、これを含んでなるゴム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、これを含んでなるゴム組成物、およびタイヤに関する。

背景技術

[0003] 従来、反応性官能基および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を向上させるためのシランカップリング剤の構成成分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] 通常、このようなシラン化合物は、ゴムなどの有機高分子材料との反応性が高い反応性官能基として、メルカプト基、ポリスルフィド基、アミノ基やエポキシ基などの置換基を有し、かつシリカやガラスなどの無機材料との反応性が高い加水分解性基として、アルコキシシリル基などの置換基を有する。例えば、特開平８－２５９７３６号公報（特許文献１）には、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。特開平１１－３３５３８１号公報（特許文献２）には、反応性官能基としてアミノ基、加水分解性基としてメトキシ基を有するシラン化合物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平８－２５９７３６号公報

特許文献2：特開平１１－３３５３８１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

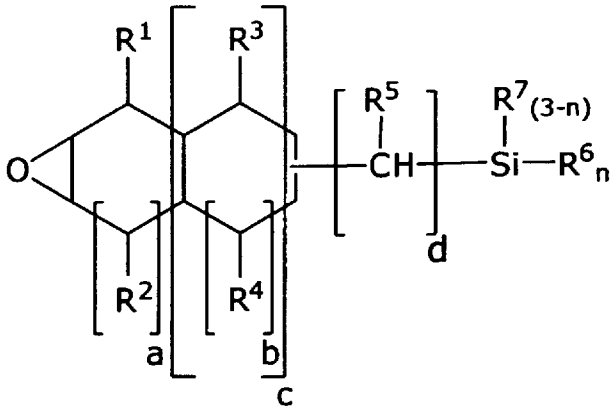
[0006] しかしながら、特許文献１および２において開示されるシラン化合物が有する反応性官能基は、極性が高く、低極性の高分子材料と混合した場合、シラン化合物と有機高分子材料との親和性が低下し、分散不良や混合不良が生じる傾向があった。また、このようなシラン化合物を接着剤やシーリング剤に添加した場合、シラン化合物と有機高分子材料との親和性が低下し、無機材料との接着性が低下する傾向があった。一方、有機高分子材料との親和性を高めるために、極性が低い反応性官能基を有する従来のシラン化合物を添加した場合、有機高分子材料との反応性が低く、シランカップリング剤や接着助剤としての性能が不十分であった。

[0007] 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、かつ低極性の反応性官能基と、シリカやガラスなどの無機材料との反応性が高い加水分解性基とを有する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

[0008] 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]



(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、水素若しく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は、水素またはアルキル基であり、

R^6は、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は、水素またはアルキル基であり、

ａは、０～５の整数であり、

ｂは、０～５の整数であり、

ｃは、０～１０の整数であり、

ｄは、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は、１～３の整数であり、

但し、ｃ＝０かつｄ＝２の場合、少なくとも１つのR^5はアルキル基である。）

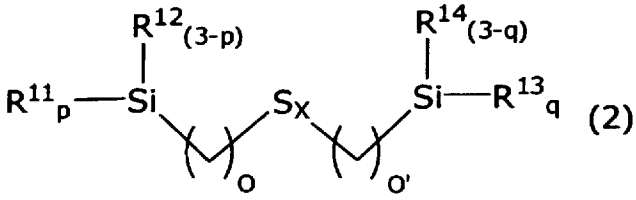
[0009] 上記態様においては、ｂが、０～３の整数であることが好ましい。

[0010] 上記態様においては、ｃが、１～５の整数であることが好ましい。

[0011] 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。

[0012] 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]



(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^{11}およびR^{13}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^{12}およびR^{14}は、それぞれ独立して、水素またはアルキル基である。）

[0013] 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。

[0014] 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。

発明の効果

[0015] 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。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図１は、実施例１で合成したシラン化合物１の^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートを表す。

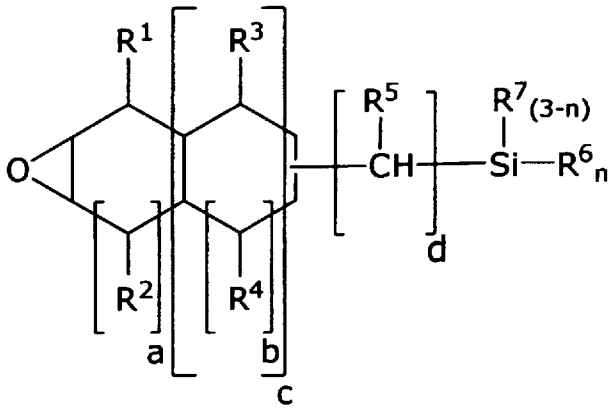
発明を実施するための形態

[0017] 本明細書において、配合を示す「部」、「%」などは特に断らない限り質量基準である。

[0018] ＜シラン化合物＞

本発明のシラン化合物は、下記一般式（１）で表される。本発明のシラン化合物は、高い反応性を有し、かつ低極性の反応性官能基と、加水分解性基を有しているため、低極性の高分子材料と混合しても、分散不良や混合不良が生じることがなく、シランカップリング剤やゴム組成物の構成成分として好適に使用することができる。また、接着剤組成物やシーリング剤組成物の構成成分としても好適に使用することができる。

[化3]



(1)

[0019] 上記一般式（１）中、ａおよびｂは、それぞれ独立して０～５の整数であり、より好ましくは０～３の整数であり、さらに好ましくは０または１であり、特に好ましくは１である。

なお、ｃが２以上である場合、ｂはそれぞれ独立して選択される。

[0020] 上記一般式（１）中、ｃは、０～１０の整数であり、より好ましくは１～５の整数であり、さらに好ましくは１～３の整数である。

[0021] 上記一般式（１）中、ｄは、０～３０の整数であり、より好ましくは０～１０の整数であり、さらに好ましくは０～５の整数である。

[0022] 上記一般式（１）中、ｎは、１～３の整数である。

[0023] 上記一般式（１）中、R^1およびR^2は、それぞれ独立して、水素若しく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。

[0024] 上記一般式（１）中、R^3およびR^4は、それぞれ独立して、水素若しく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ｃ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、ｃ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。

[0025] 上記一般式（１）中、R^5は、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^5は、水素、メチル基およびエチル基が好ましい。

但し、ｃ＝０かつｄ＝２の場合、少なくとも１つのR^5はアルキル基である。また、一般式（１）においてｄが２以上である場合、R^5はそれぞれ独立して選択される。

[0026] 上記一般式（１）中、R^6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

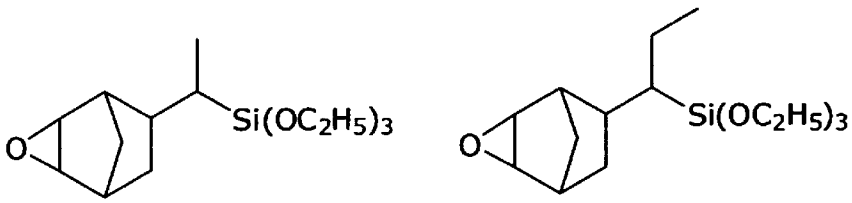
ル基で置換されたアミノ基、より好ましくは１以上の炭素数１～２０のアルキル基で置換されたアミノ基である。

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。

[0027] また、上記一般式（１）中、R^7は、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。

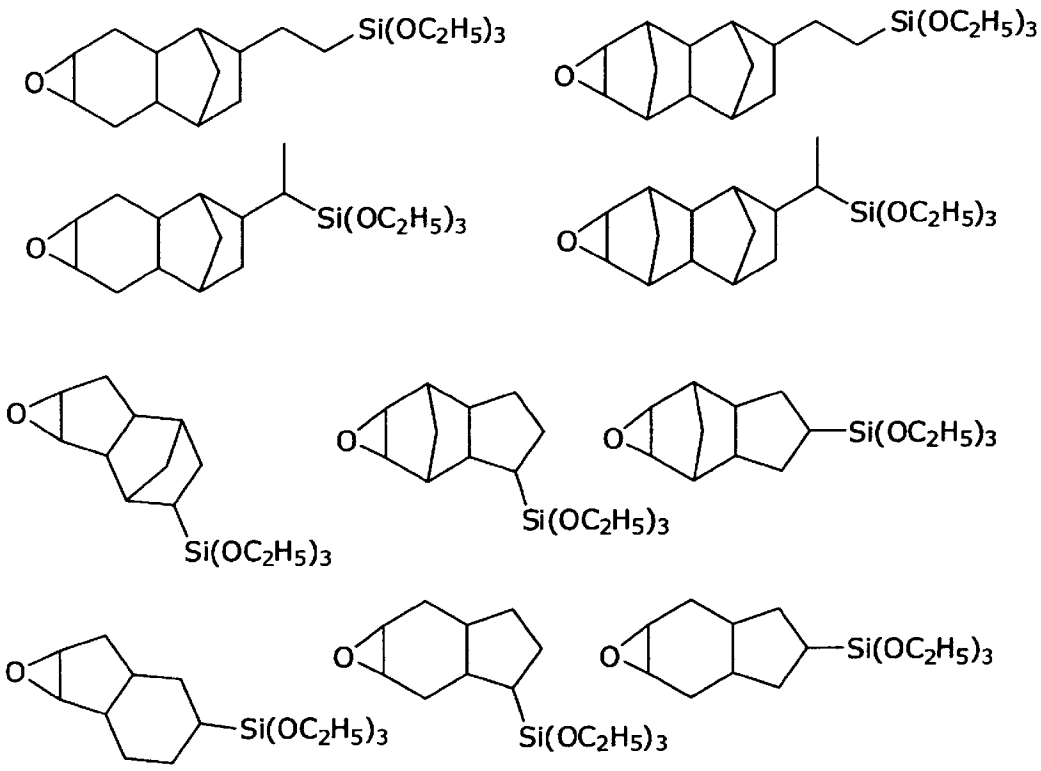
[0028] 上記一般式（１）を満たすシラン化合物としては以下の化合物を挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

[化4]



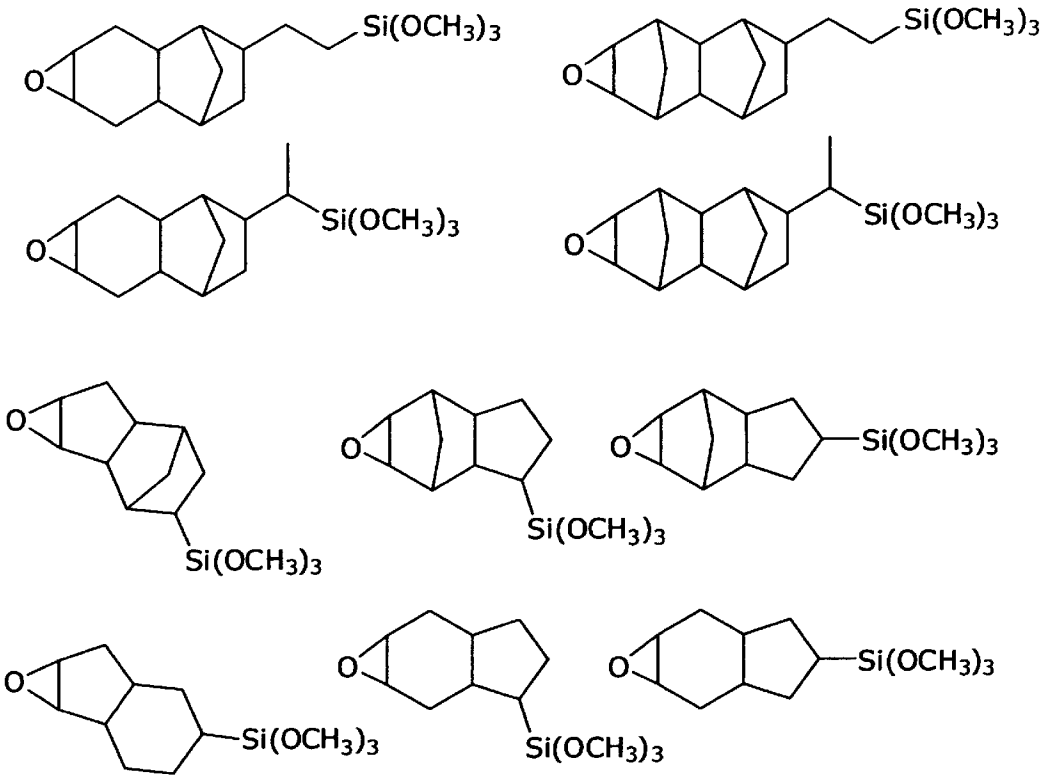
[0029]

[化5]



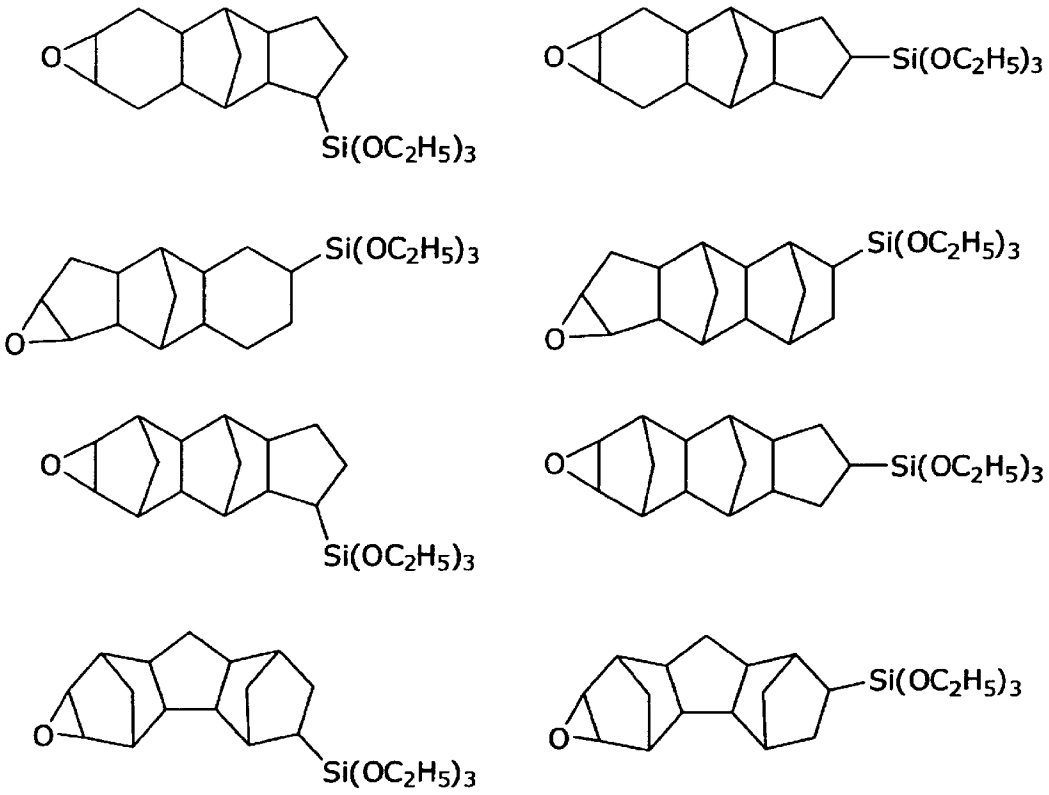
[0030]

[化6]



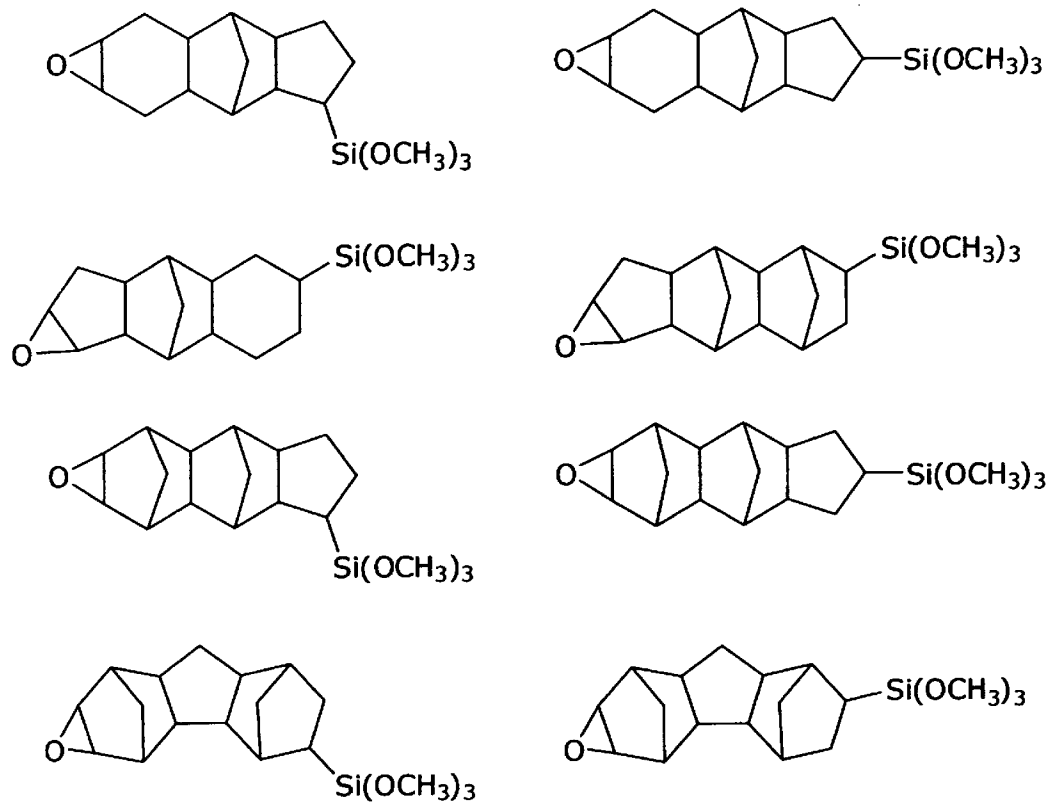
[0031]

[化7]



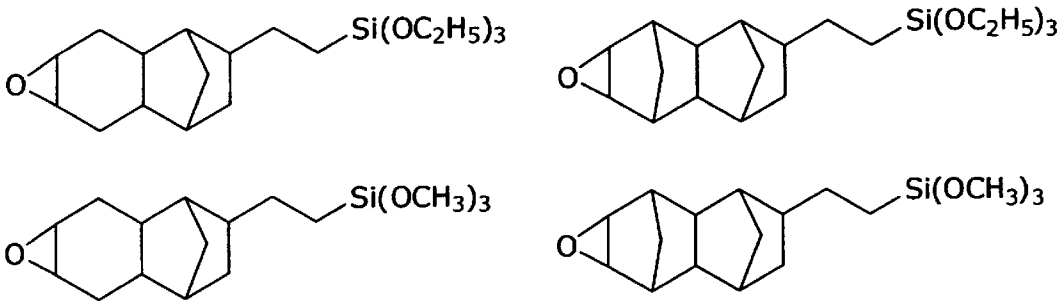
[0032]

[化8]



[0033] 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9]



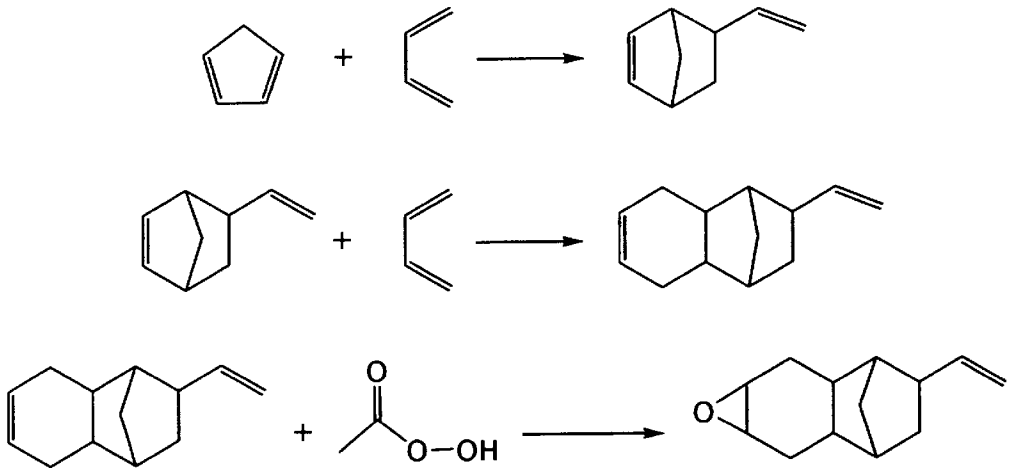
[0034] ＜シラン化合物の合成方法＞

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エポキシ化合物と、トリメトキシシラン、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。

[0035] 不飽和基を有する脂環式エポキシ化合物は、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、５－ビニル－２－ノルボルネン（ＶＮＢ）を生成し、さらにＶＮＢと、１，４－ブタジエンとを反応させ、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。）を生成し、これに過酢酸などの過酸を反応させ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エポキシ化合物と反応させるトリメトキシシラン、トリエトキシシランなどのシラン化合物は、例えば、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。

[化10]



[0036] 脂環式エポキシ化合物の合成に使用する過酸の量は、反応させるＶＮＢＢなどの不飽和基を有する脂環式炭化水素化合物１．００モルに対して、０．１～１．８モルであることが好ましく、０．５～１．５モルであることがさらに好ましい。

[0037] （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（$H_2PtCl_6 \cdot H_2O$）、Ｋａｒｓｔｅｄｔ触媒（$Pt_2\{[(CH_2=CH)Me_2Si]_2O\}_3$、$RhCl(PPh_3)_3$や$RhH(PPh_3)_4$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て使用してもよい。

[0038] 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０．１ｐｐｍ（質量基準。以下、同様）～１質量％の範囲であることが好ましく、１～５００ｐｐｍ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。

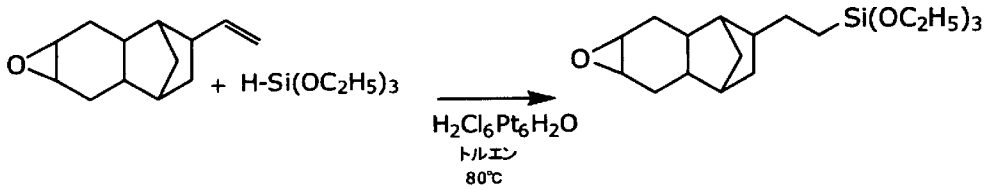
[0039] 以下、本発明によるシラン化合物の合成方法についてより具体的に説明する。

[0040] 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、ＶＮＢＢのエポキシ化物を入れ、オイルバスに浸漬し、加熱し（例えば、バス温度を８０℃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。

[0041] 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。

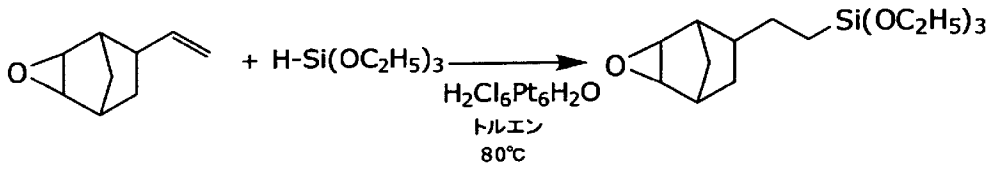
[化11]



[0042] 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。）のエポキシ化物を入れ、オイルバスに浸漬し、加熱し（例えば、バス温度を８０℃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。

[0043] 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12]



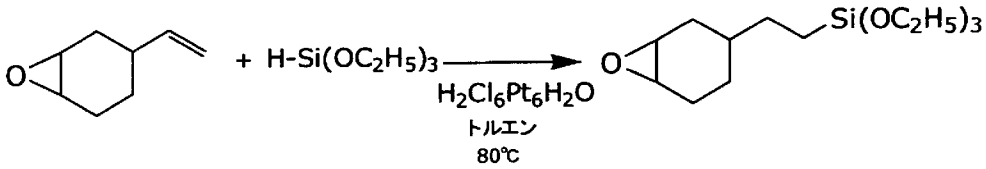
[0044] ＶＮＢのエポキシ化物は、ＶＮＢと、過酢酸などの過酸とを反応させることにより得ることができ、ＶＮＢは、１，４－ブタジエンとシクロペンタジエンのディールズ・アルダー反応により得ることができる。

[0045] 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。）のエポキシ化物を入れ、オイルバスに浸漬し、加熱し（例えば、バス温度を８０℃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。

[0046] 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13]



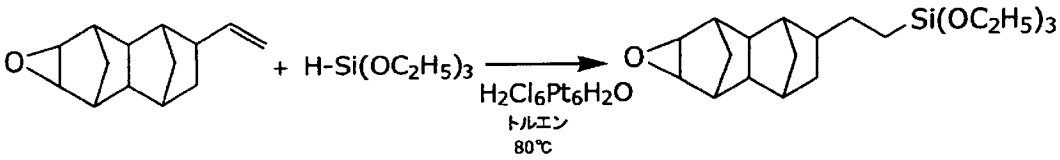
[0047] ＶＣＨのエポキシ化物は、ＶＣＨと、過酢酸などの過酸とを反応させることにより得ることができ、ＶＣＨは、ブタジエン同士をディールズ・アルダー反応させることにより得ることができる。

[0048] 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。）のエポキシ化物を入れ、オイルバスに浸漬し、加熱し（例えば、バス温度を８０℃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。

[0049] 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。

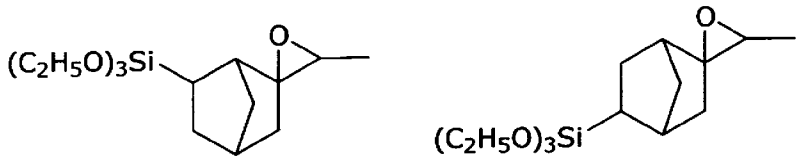
[化14]



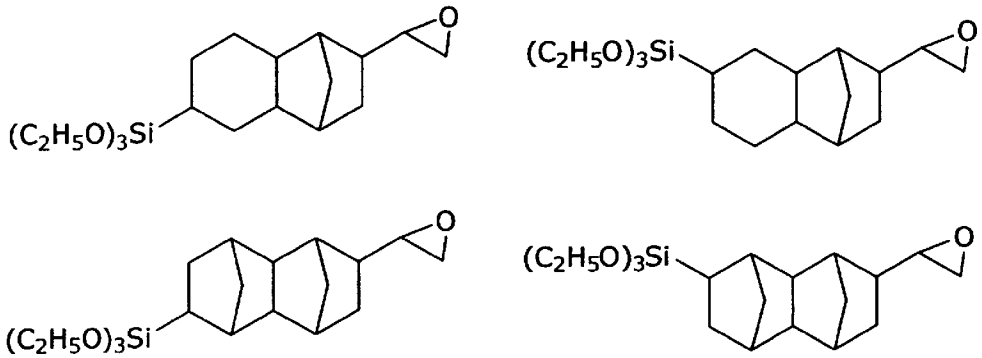
[0050] ＶＤＭＯＮのエポキシ化物は、ＶＤＭＯＮと、過酢酸などの過酸とを反応させることにより得ることができ、ＶＤＭＯＮは、ＶＮＢと、シクロペンタジエンとをディールズ・アルダー反応させることにより得ることができる。

[0051] 上記方法により、一般式（１）を満たすシラン化合物を合成した場合、以下のようなシラン化合物が不純物として合成されうる。

[化15]



[0052] [化16]



[0053] ＜シランカップリング剤＞

本発明のシラン化合物は、低極性でありながら、高い活性を示す反応性官能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。

[0054] ＜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。ゴム組成物が本発明の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特性を向上させることができる。

[0055] 本発明のゴム組成物は、一般式（１）で表されるシラン化合物、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。

[0056] 一般式（１）で表される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。

[0057] （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。

[0058] 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。

[0059] エラストマー性ポリマーの重量平均分子量は、１０００～３０００，０００であることが好ましく、１０，０００～１０００，０００であることがさらに好ましい。

[0060] エラストマー性ポリマーのガラス転移温度（Ｔｇ）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Ｔｇ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、Ｔｇ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。

[0061] 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

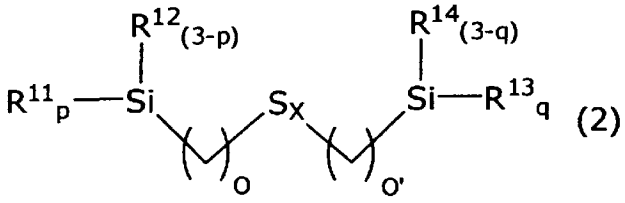
、酸化チタンクレイ、クレイおよびタルクなどが挙げられ、これらの中でも、機械的特性および耐熱性をより向上させることができることから、シリカおよび／またはカーボンブラックを用いることが好ましい。

[0062] 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。

[0063] 本発明のゴム組成物は、その他のシラン化合物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。

[0064] 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17]



(2)

上記一般式（２）中、Ｘは、２～２０の整数であり、好ましくは２～８の偶数である。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、R^{11}および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。R^{12}および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。

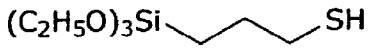
上記一般式（２）を満たすシラン化合物として、市販されているものを使用してもよく、例えば、エボニック社製のＳｉ－６９やＳｉ－７５などが挙げられる。

[0065] ゴム組成物は、上記一般式（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。

[0066] 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シラン化合物を使用することができる。

[化18]

[化19]



[0067] 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、充填剤及び可塑材などの添加剤を含んでいてもよい。

[0068] 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て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１０～４００m^2／ｇ、好ましくは２０～３００m^2／ｇ、更に好ましくは１２０～１９０m^2／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。

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] 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。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] 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マイド系などが挙げられる。

[0075] 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、従来の一般的な配合量とすることができる。

[0076] ＜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。

実施例

[0077] 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。

[0078] （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回繰り返し、常圧窒素雰囲気下とした。

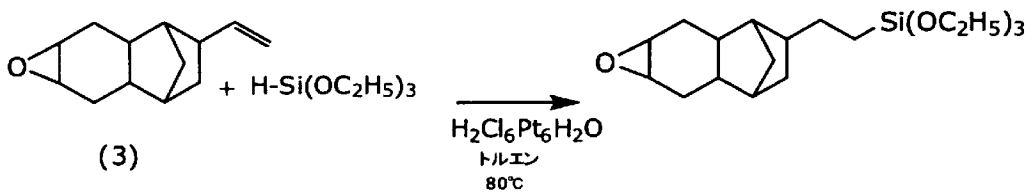
[0079] そのフラスコ内に、４０ｇのトルエン溶媒を、シリンジを用いて注入した。

次に塩化白金酸０．４８６ｍｍｏｌ／ｇイソプロパノール溶液を０．１７１ｇ（０．０８３１ｍｍｏｌ）を注入した後、下記式（３）で表される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）のエポキシ化物２１．８４ｇ（０．１１４８ｍｏｌ）を入れた。

[0080] その後、スターラーを用いて撹拌しながら、温度を８０℃まで徐々に上昇させた。次に２２．６３ｇ（０．１３７８ｍｏｌ）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。

[0081] 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、３７．８５ｇ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^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}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。ＮＭＲチャートを図１に表す。

[化20]



(3)

[0082] 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（エボニック社製、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：ノクセラーＣＺ）　１質量部
・加硫促進剤（大内新興化学社製、商品名：ノクセラーＤ）　０．５質量部

[0083]（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。

[0084]（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。

[0085]＜物性評価＞

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。

[0086]（ＪＩＳ－Ａ硬度）

実施例１で得られたゴムシートを６枚重ね、ＪＩＳ　Ｋ６３５３（２０１

２年発行）に準拠して、ＪＩＳ－Ａ硬度を測定した。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。

[0087]（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５００ｍｍ／分での引張試験をＪＩＳ　Ｋ６２５１（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。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。なお、破断伸び（ＥＢ）が４００％以上であれば良好な引張特性を示すことができる。

[0088]（粘弾性）

粘弾性測定装置（ＵＢＭ社製ＲＥＯＧＥＬ　Ｅ－４０００）を用い、ＪＩＳ　Ｋ　６３９４に準拠して、歪２０μｍ、約０．１％、周波数１０Ｈｚの条件下において、実施例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ｔａｎδを求め、この値からｔａｎδバランス（＝ｔａｎδ（０℃）／ｔａｎδ（６０℃））を算出した。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。なお、ｔａｎδバランスが高いほど、粘弾性特性が高いことを示す。

[0089]

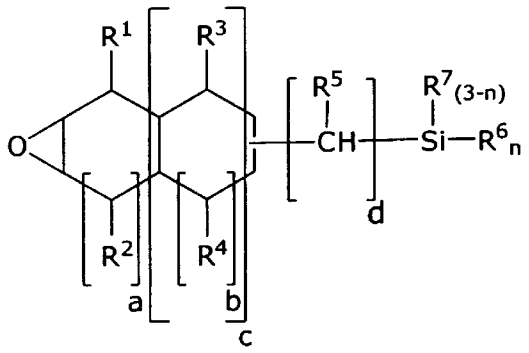
[表1]

表1		実施例1	比較例1	比較例2
ゴム組成物の組成	天然ゴム	100	100	100
	シラン化合物1	1		
	その他のシラン化合物A(Si69)	3.2	3.2	4.2
硬度		51	46	48
引張特性	100%Mod	1.68	1.41	1.53
	300%Mod	5.6	4.39	5.1
	破断強度(MPa)	29.88	24.1	28.1
	破断伸び	400%以上	400%以上	400%以上
粘弾性	tanδ(0℃)	0.0853	0.0929	0.0916
	tanδ(60℃)	0.0657	0.0794	0.0727
	tanδバランス	129.8	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]



(1)

（式中、

R^1およびR^2は、それぞれ独立して、水素若しく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、水素若しく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は、水素またはアルキル基であり、

R^6は、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は、水素またはアルキル基であり、

ａは、０～５の整数であり、

ｂは、０～５の整数であり、

ｃは、０～１０の整数であり、

ｄは、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は、１～３の整数であり、

但し、ｃ＝０かつｄ＝２の場合、少なくとも１つのR^5はアルキル

基である。）

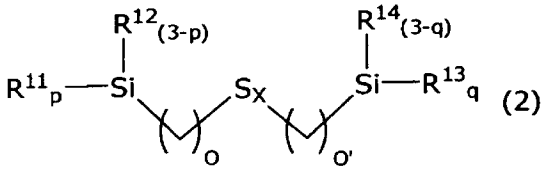
[請求項2] 前記ｂが、０～３の整数である、請求項１に記載のシラン化合物。

[請求項3] 前記ｃが、１～５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] 請求項１～３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5] 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４に記載のゴム組成物。

[化2]



(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、

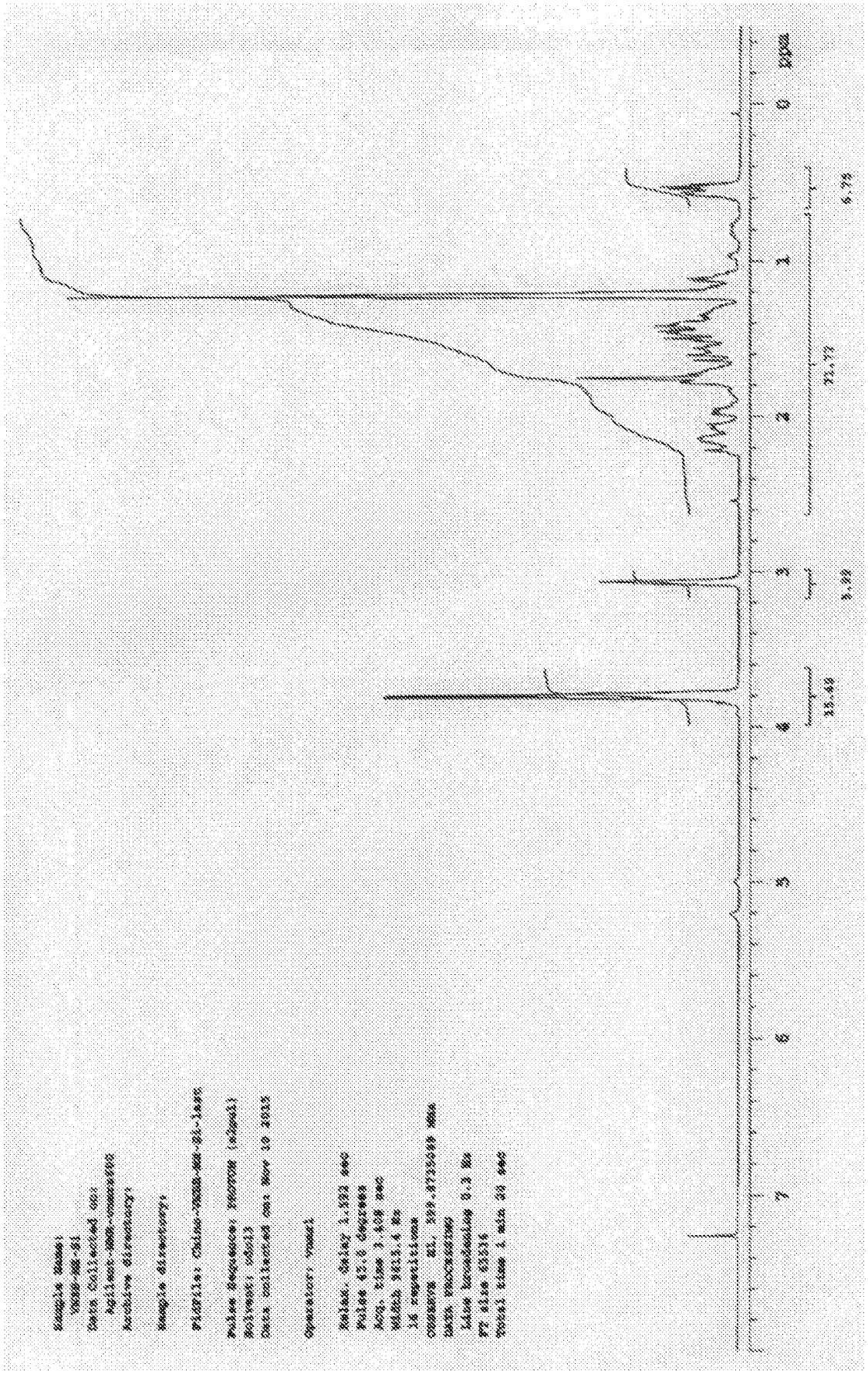
R^{11}およびR^{13}は、それぞれ独立して、アルコキシ基または１以上のアルキル基で置換されたアミノ基であり、

R^{12}およびR^{14}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6] 前記ゴム組成物における請求項１～３のいずれか一項に記載の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４または５に記載のゴム組成物。

[請求項7] 請求項４～６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。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/010030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07F7/18(2006.01)i, *B60C1/00*(2006.01)i, *C08K3/00*(2006.01)i, *C08K5/54*(2006.01)i, *C08L21/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07F7/00, B60C1/00, C08K3/00, C08K5/00, C08L21/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CRIVELLO, James V. et al., Synthesis and Cationic Photopolymerization of Novel Monomers Based on Dicyclopentadiene, Chemistry of Materials, 2000, 12(12), p.3674-3680, page 3675, table 1, compound V	1-3
X	JP 62-96495 A (Degussa AG.), 02 May 1987 (02.05.1987), claim 9 & US 4705868 A claim 11 & EP 215224 A1 & DE 3528006 A	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report
08 May 2017 (08.05.17)	23 May 2017 (23.05.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/010030

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 54-107999 A (Japan Atomic Energy Research Institute), 24 August 1979 (24.08.1979), claim 1; page 9, table 2 (Family: none)	1-2
X	JP 2006-52310 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 23 February 2006 (23.02.2006), page 24, table 1, example 8 (Family: none)	1-2
X	CN 1966577 A (Nanjing Tech University), 23 May 2007 (23.05.2007), page 6, line 3, compounds (Family: none)	1-2
X	JP 2005-10476 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 13 January 2005 (13.01.2005), page 8, compounds SL-7, SL-8 (Family: none)	1-2
X	JP 2005-8870 A (JSR Corp.), 13 January 2005 (13.01.2005), claims 2, 11; paragraph [0053] & US 2005/0009979 A1 claims 2, 15; paragraph [0116] & EP 1479698 A1	4-7
X	GAILIUNAS, I. et al., Oxidation of alkenylalkoxysilanes by hydroperoxides, catalyzed by molybdenum and vanadium compounds, Zhurnal Obshchei Khimii, 1979, 49(8), p.1798-1801, page 1799, compounds XIV, XVIII, XIX	1-2

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１００３０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07F7/18(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07F7/00, B60C1/00, C08K3/00, C08K5/00, C08L21/00

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

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

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）

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　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	CRIVELLO, James V. et al., Synthesis and Cationic Photopolymerization of Novel Monomers Based on Dicyclopentadiene, Chemistry of Materials, 2000, 12(12), p.3674-3680, 第３６７５頁の表１の化合物Ｖ	1-3
X	JP 62-96495 A (デグツサ・アクチエンゲゼルシヤフト) 1987.05.02, 特許請求の範囲第９項 & US 4705868 A,CLAIM 11 & EP 215224 A1 & DE 3528006 A	1-3

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「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
「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
「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）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「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
「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
「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
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０８．０５．２０１７	２３．０５．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　８３１８
前田　憲彦
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

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	JP 54-107999 A（日本原子力研究所）1979.08.24，特許請求の範囲第１項、第９頁の表２（ファミリーなし）	1-2
X	JP 2006-52310 A（関西ペイント株式会社）2006.02.23，第２４頁の表１の実施例８（ファミリーなし）	1-2
X	CN 1966577 A（南京工業大学）2007.05.23，第６頁の第３行の化合物（ファミリーなし）	1-2
X	JP 2005-10476 A（コニカミノルタエムジー株式会社）2005.01.13，第８頁の化合物ＳＬ－７，ＳＬ－８（ファミリーなし）	1-2
X	JP 2005-8870 A（ＪＳＲ株式会社）2005.01.13，請求項２，１１、［００５３］ & US 2005/0009979 A1,CLAIM 2,15,[0116] & EP 1479698 A1	4-7
X	GAILIUNAS, I. et al., Oxidation of alkenylalkoxysilanes by hydroperoxides, catalyzed by molybdenum and vanadium compounds, Zhurnal Obshchei Khimii, 1979, 49(8), p.1798-1801，第１７９９頁の化合物 XIV,XVIII,XIX	1-2