

(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
2010 年 11 月 25 日(25.11.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/134337 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 7/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/003375
- (22) 国際出願日: 2010 年 5 月 19 日(19.05.2010)
- (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 2009-122592 2009 年 5 月 20 日(20.05.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋 1 丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福島 靖王 (FUKUSHIMA, Yasuo) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 堀川 泰郎 (HORIKAWA, Yasuo) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 堀江 暁 (HORIE, Satoshi) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 幸村 憲明 (YUKIMURA, Noriaki) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1 号 霞が関コモンゲート西館 3 6 階 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF SILANE COUPLING AGENT

(54) 発明の名称: シランカップリング剤の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a production process which enables the production of a silane coupling agent capable of reducing the hysteresis loss of a rubber composition and also capable of improving abrasion resistance in high yield while preventing the production of any by-product. More specifically disclosed is a process for producing a silane coupling agent, which is characterized by comprising a step of acylating a silane compound having a mercapto group and an aminoalkoxyl group to produce a silane compound having a protected mercapto group and a protected aminoalkoxyl group.

(57) 要約: 本発明は、副生成物の生成を抑えつつ、高収率で、ゴム組成物のヒステリシスロスを低下せると共に、耐摩耗性を向上させることが可能なシランカップリング剤を得ることが可能な製造方法に関し、より詳細には、メルカプト基及びアミノアルコキシ基を有するシラン化合物をアシル化させて、保護されたメルカプト基及びアミノアルコキシ基を有するシラン化合物を得る工程を含むことを特徴とするシランカップリング剤の製造方法に関するものである。



WO 2010/134337 A1

明 細 書

発明の名称： シランカップリング剤の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、シランカップリング剤の製造方法に関し、副生成物の生成を抑えつつ、高収率で、ゴム組成物のヒステリシスロスを下せると共に、耐摩耗性を向上させるシランカップリング剤を得ることが可能な製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 昨今、車両の安全性の観点から、タイヤの湿潤路面における安全性を向上させることが求められている。また、環境問題への関心の高まりに伴う二酸化炭素の排出量の削減の観点から、車両を更に低燃費化することも求められている。

[0003] これらの要求に対し、従来、タイヤの湿潤路面における性能の向上と転がり抵抗の低減とを両立する技術として、タイヤのトレッドに用いるゴム組成物の充填剤としてシリカ等の無機充填剤を用いる手法が有効であることが知られている。しかしながら、シリカ等の無機充填剤を配合したゴム組成物は、タイヤの転がり抵抗を低減し、湿潤路面における制動性を向上させ、操縦安定性を向上させるものの、未加硫粘度が高く、多段練り等を要するため、作業性に問題がある。そのため、シリカ等の無機充填剤を配合したゴム組成物においては、破壊強力及び耐摩耗性が大幅に低下し、加硫遅延や充填剤の分散不良等の問題を生じる。そこで、トレッド用ゴム組成物にシリカ等の無機充填剤を配合した場合、ゴム組成物の未加硫粘度を下せ、モジュラスや耐摩耗性を確保し、また、ヒステリシスロスを更に低下させるためには、シランカップリング剤を添加することが必須となっている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：米国特許第3, 842, 111号

特許文献2：米国特許第3, 873, 489号

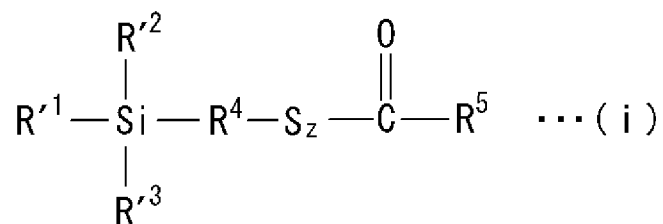
発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、シランカップリング剤は高価であるため、シランカップリング剤の配合によって、配合コストが上昇してしまう。また、分散改良剤の添加によっても、ゴム組成物の未加硫粘度が低下し、作業性が向上するが、耐摩耗性が低下してしまう。更に、分散改良剤がイオン性の高い化合物の場合には、ロール密着等の加工性の低下も見られる。

[0006] そこで、本発明者らが検討したところ、分子内に、1個以上のケイ素-酸素結合（Si-O）と1～10個の硫黄原子（S）とを有する有機ケイ素化合物であって、更に含窒素官能基が導入された有機ケイ素化合物は、シリカ等の無機充填剤との反応速度が高いため、該有機ケイ素化合物を無機充填剤と共にゴム成分に配合することで、カップリング反応の効率が向上して、ゴム組成物のヒステリシスロスを大幅に低下させつつ、耐摩耗性を大幅に向上させることが分かった。

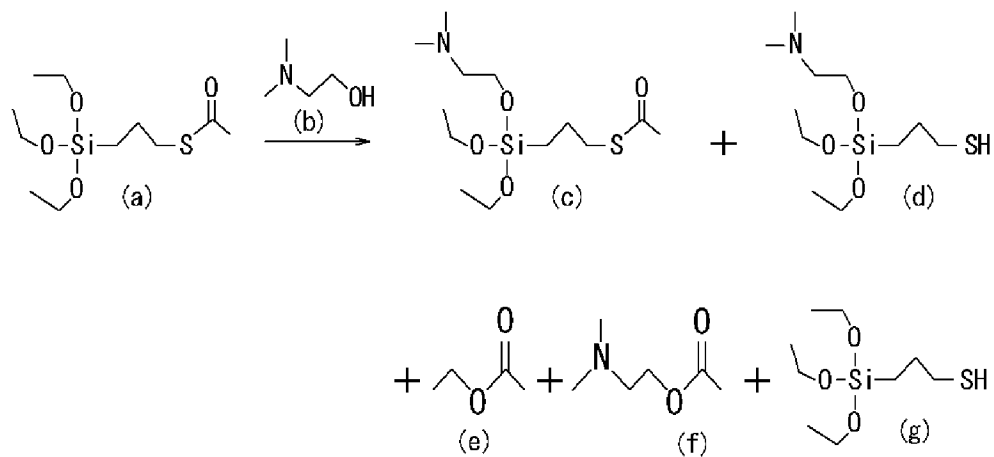
[0007] 上記有機ケイ素化合物は、例えば、下記式（i）：



〔式中、R'1、R'2及びR'3が-M-C₁H_{2l+1}で表され、R4、R5、z、M及びlは、下記に定義されるとおりであり、但し、R'1、R'2及びR'3中のMの一つ以上が-O-である〕で表されるシラン化合物に対し、アミノアルコール類を加え、必要に応じて、触媒としてp-トルエンスルホン酸、塩酸等の酸や、チタンテトラn-ブトキシド等のチタンアルコキシドを添加し、加熱して、アルコール交換反応によって合成できる。

[0008] しかしながら、上記式（i）のシラン化合物のように、保護されたメルカ

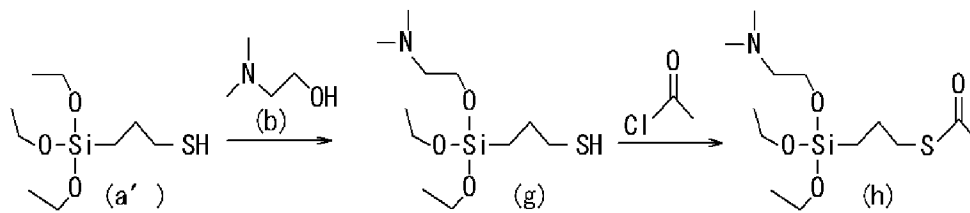
プト基と共に、トリアルコキシシリル基を有するシラン化合物（a）と、アミノアルコール類（b）とのアルコール交換反応によって、有機ケイ素化合物（c）を合成する場合においては、アミノアルコール類（b）やシラン化合物（a）から脱離するアルコール等が、エステル交換反応を引き起こし、様々な副生成物（例えば、d、e、f、g等）が生じる問題がある（以下に示すスキームを参照されたい）。そして、これらの副生成物（不純物）の分離は、通常困難であった。



[0009] そこで、本発明の目的は、上記反応経路と異なる経路により、副生成物の生成を抑えつつ、高収率で、ゴム組成物のヒステリシスを低下させると共に、耐摩耗性を向上させるシランカップリング剤を得ることが可能な製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

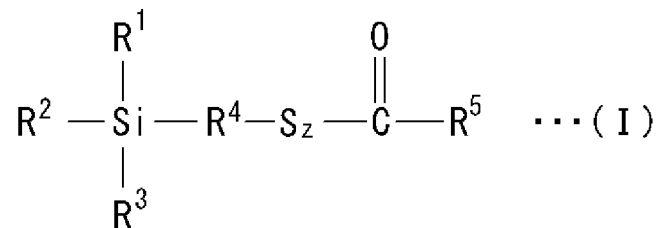
[0010] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、分子内に、1個以上のケイ素－酸素結合（Si－O）とメルカプト基とを有する有機ケイ素化合物（a'）と、アミノアルコール類（b）とのアルコール交換反応によって、アミノアルコキシ基を導入した化合物（g）を合成し、次いで、該化合物（g）のメルカプト基をアシル化により保護することで、不純物の少ない有機ケイ素化合物（h）が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った（以下に示すスキームを参照されたい）。



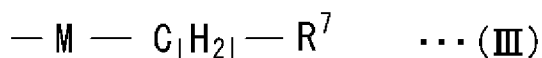
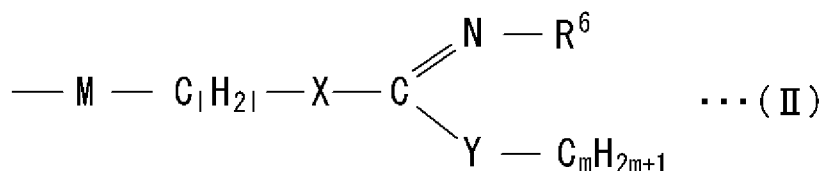
[0011] 即ち、本発明のシランカップリング剤の製造方法は、メルカプト基及びアミノアルコキシル基を有するシラン化合物をアシル化させて、保護されたメルカプト基及びアミノアルコキシル基を有するシラン化合物を得る工程を含むことを特徴とする。

[0012] なお、本発明において、アミノアルコキシル基とは、アミノ基、イミノ基、置換アミノ基、置換イミノ基等の含窒素官能基を含むアルコキシル基を意味する。

[0013] 本発明のシランカップリング剤の製造方法は、前記保護されたメルカプト基及びアミノアルコキシル基を有するシラン化合物が、下記一般式 (I) :



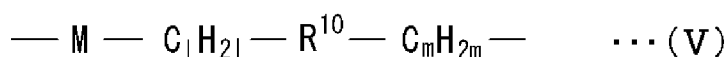
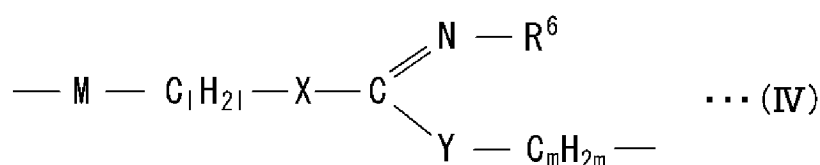
[式 (I) 中の R^1 、 R^2 及び R^3 は、少なくとも一つが下記一般式 (II) 又は式 (III) :



(式中、M は ---O--- 又は $\text{---CH}_2\text{---}$ で、X 及び Y はそれぞれ独立して ---O--- 、 $\text{---NR}^8\text{---}$ 又は $\text{---CH}_2\text{---}$ で、 R^6 は ---OR^8 、 $\text{---NR}^8\text{R}^9$ 又は ---R^8 で、 R^7 は ---N

R^8R^9 、 $-NR^8-NR^8R^9$ 又は $-N=NR^8$ で、但し、 R^8 は $-C_nH_{2n+1}$ であり、 R^9 は $-C_qH_{2q+1}$ であり、 l 、 m 、 n 及び q はそれぞれ独立して $0 \sim 20$ である)で表わされ、その他が $-M-C_rH_{2r+1}$ (ここで、 M は上記と同義であり、 r は $0 \sim 20$ である)又は $-(M-C_lH_{2l})_yC_sH_{2s+1}$ (M 及び l は上記と同義であり、 y 及び s はそれぞれ独立して $1 \sim 20$ である)で表わされ、但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 の一つ以上は M が $-O-$ であり、

R^4 は下記一般式 (IV) 又は式 (V) :

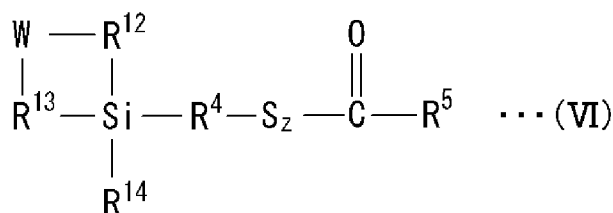


(式中、 M 、 X 、 Y 、 R^6 、 l 及び m は上記と同義であり、 R^{10} は $-NR^8-$ 、 $-NR^8-NR^8-$ 又は $-N=N-$ で、但し、 R^8 は上記と同義である) 或いは $-M-C_lH_{2l}-$ (ここで、 M 及び l は上記と同義である)で表され、

R^5 は上記一般式 (II) 又は式 (III) 或いは $-C_lH_{2l}-R^{11}$ (ここで、 R^{11} は $-NR^8R^9$ 、 $-NR^8-NR^8R^9$ 、 $-N=NR^8$ 又は $-M-C_mH_{2m+1}$ であり、但し、 R^8 、 R^9 、 M 、 l 及び m は上記と同義である)で表わされ、

z は $1 \sim 10$ である]で表されることが好ましい。

[0014] 本発明のシランカップリング剤の製造方法は、前記保護されたメルカプト基及びアミノアルコキシル基を有するシラン化合物が、下記一般式 (VI) :



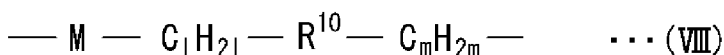
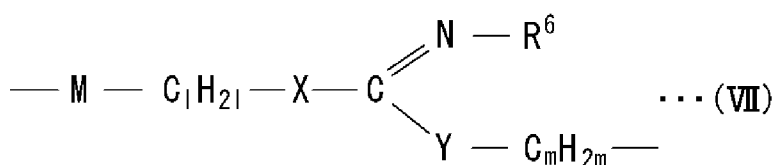
[式 (VI) 中の W は $-NR^8-$ 、 $-O-$ 又は $-CR^8R^{15}-$ (ここで、 R^{15} は $-R^9$ 又は $-C_mH_{2m}-R^7$ であり、但し、 R^7 は $-NR^8R^9$ 、 $-NR^8-NR^8R^9$ 又は $-$

$N=N R^8$ であり、 R^8 は $-C_n H_{2n+1}$ で、 R^9 は $-C_q H_{2q+1}$ で、 m 、 n 及び q はそれぞれ独立して $0 \sim 20$ である)で表わされ、

R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ独立して $-M-C_l H_{2l}-$ (ここで、 M は $-O-$ 又は $-CH_2-$ で、 l は $0 \sim 20$ である)で表わされ、

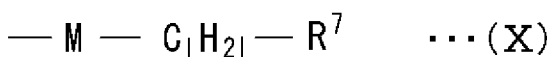
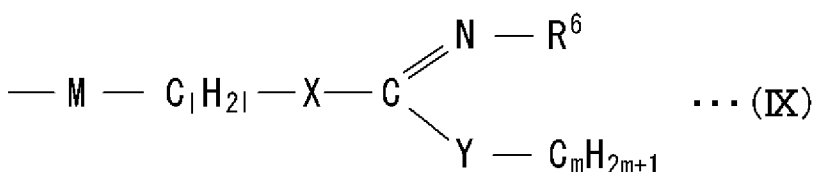
R^{14} は $-M-C_r H_{2r+1}$ 又は $-M-C_r H_{2r}-R^7$ (ここで、 M 及び R^7 は上記と同義であり、 r は $0 \sim 20$ である)或いは $-(M-C_l H_{2l})_y C_s H_{2s+1}$ (M 及び l は上記と同義であり、 y 及び s はそれぞれ独立して $1 \sim 20$ である)で表わされ、但し、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} の一つ以上は M が $-O-$ であり、

R^4 は下記一般式(VII)又は式(VIII)：



(式中、 M 、 l 及び m は上記と同義であり、 X 及び Y はそれぞれ独立して $-O-$ 、 $-N R^8-$ 又は $-CH_2-$ で、 R^6 は $-O R^8$ 、 $-N R^8 R^9$ 又は $-R^8$ で、 R^{10} は $-N R^8-$ 、 $-N R^8-N R^8-$ 又は $-N=N-$ であり、但し、 R^8 及び R^9 は上記と同義である)或いは $-M-C_l H_{2l}-$ (ここで、 M 及び l は上記と同義である)で表され、

R^5 は下記一般式(IX)又は式(X)：



(式中、 M 、 X 、 Y 、 R^6 、 R^7 、 l 及び m は上記と同義である)或いは $-C_l H$

$_{21}-R^{11}$ （ここで、 R^{11} は $-NR^8R^9$ 、 $-NR^8-NR^8R^9$ 、 $-N=NR^8$ 又は $-M$
 $-C_mH_{2m+1}$ であり、但し、 R^8 、 R^9 、 M 、 l 及び m は上記と同義である）で表
 わされ、

z は1～10である]で表されることが好ましい。

[0015] 本発明のシランカップリング剤の製造方法において、前記保護されたメル
 カプト基及びアミノアルコキシル基を有するシラン化合物としては、3-オク
 タノイルチオ-プロピル(モノジメチルアミノエトキシ)ジエトキシシラン、3-
 -オクタノイルチオ-プロピル(ジジメチルアミノエトキシ)モノエトキシシラ
 ン、3-オクタノイルチオ-プロピルトリジメチルアミノエトキシシラン、3-
 オクタノイルチオ-プロピル(モノジエチルアミノエトキシ)ジエトキシシラン
 、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジジエチルアミノエトキシ)モノエトキシ
 シラン、3-オクタノイルチオ-プロピルトリジエチルアミノエトキシシラン
 、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジメチルアミノエトキシ)エトキシメチル
 シラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジメチルアミノエトキシ)ジメチル
 シラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジジメチルアミノエトキシ)モノメ
 チルシラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジエチルアミノエトキシ)エト
 キシメチルシラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジエチルアミノエトキシ
)ジメチルシラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジジエチルアミノエトキ
 シ)モノメチルシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(モノジメチルアミノエ
 トキシ)ジエトキシシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジジメチルアミノ
 エトキシ)モノエトキシシラン、3-ラウロイルチオ-プロピルトリジメチルア
 ミノエトキシシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(モノジエチルアミノエト
 キシ)ジエトキシシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジジエチルアミノエ
 トキシ)モノエトキシシラン、3-ラウロイルチオ-プロピルトリジエチルアミ
 ノエトキシシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジメチルアミノエトキシ)
 エトキシメチルシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジメチルアミノエトキ
 シ)ジメチルシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジジメチルアミノエトキ
 シ)モノメチルシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジエチルアミノエトキ

シ) エトキシメチルシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジエチルアミノエトキシ)ジメチルシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジジエチルアミノエトキシ)モノメチルシラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(エトキシ) 1, 3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-オクタノイルチオ-プロピル(エトキシ) 1, 3-ジオキサ-6-エチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-オクタノイルチオ-プロピル(エトキシ) 1, 3-ジオキサ-6-プロピルアザ-2-シラシクロオクタン、3-オクタノイルチオ-プロピル(エトキシ) 1, 3-ジオキサ-6-ブチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-オクタノイルチオ-プロピル(メチル) 1, 3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-オクタノイルチオ-プロピル(メチル) 1, 3-ジオキサ-6-エチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-オクタノイルチオ-プロピル(メチル) 1, 3-ジオキサ-6-プロピルアザ-2-シラシクロオクタン、3-オクタノイルチオ-プロピル(メチル) 1, 3-ジオキサ-6-ブチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-ラウロイルチオ-プロピル(エトキシ) 1, 3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-ラウロイルチオ-プロピル(エトキシ) 1, 3-ジオキサ-6-エチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-ラウロイルチオ-プロピル(エトキシ) 1, 3-ジオキサ-6-プロピルアザ-2-シラシクロオクタン、3-ラウロイルチオ-プロピル(エトキシ) 1, 3-ジオキサ-6-ブチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-ラウロイルチオ-プロピル(メチル) 1, 3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-ラウロイルチオ-プロピル(メチル) 1, 3-ジオキサ-6-エチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-ラウロイルチオ-プロピル(メチル) 1, 3-ジオキサ-6-プロピルアザ-2-シラシクロオクタン及び3-ラウロイルチオ-プロピル(メチル) 1, 3-ジオキサ-6-ブチルアザ-2-シラシクロオクタンが好ましい。

発明の効果

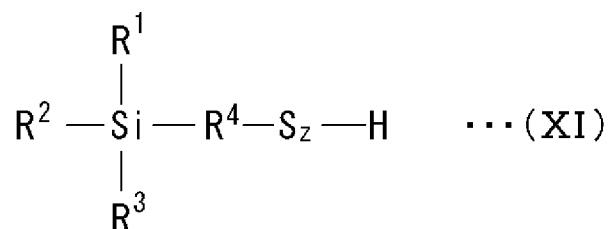
- [0016] 本発明によれば、メルカプト基及びアミノアルコキシル基を有するシラン化合物をアシル化させることにより、副生成物の生成を抑えつつ、高収率で、ゴム組成物のヒステリシスを低下させると共に、耐摩耗性を向上させ

ることが可能なシランカップリング剤を提供することができる。

発明を実施するための形態

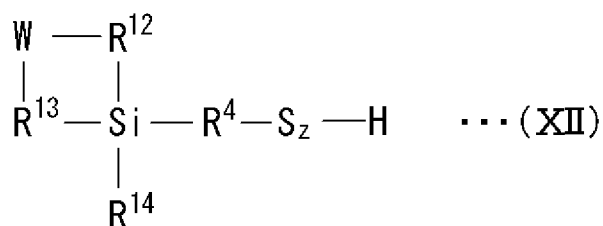
[0017] 以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のシランカップリング剤の製造方法は、メルカプト基及びアミノアルコキシル基を有するシラン化合物をアシル化させて、保護されたメルカプト基及びアミノアルコキシル基を有するシラン化合物を得る工程を含むことを特徴とする。本発明のシランカップリング剤の製造方法は、メルカプト基を有するアルコキシル基含有シラン化合物に対し、該メルカプト基を保護してからアミノアルコキシル基を導入するのではなく、アミノアルコキシル基を導入してからメルカプト基をアシル化により保護する反応経路を採用するため、副生成物の生成を大幅に抑えることができる。また、本発明の製造方法によって得られるシランカップリング剤は、シリカ等の無機充填剤と共にゴム成分に配合することで、ゴム組成物のヒステリシスロスを大幅に低下させつつ、耐摩耗性を大幅に向上させることができる。なお、本発明において、シラン化合物のメルカプト基をアシル化する手法としては、特に限定されるものではなく、通常の方法を採用することができる。

[0018] 本発明のシランカップリング剤の製造方法に用いるシラン化合物（以下、原料シラン化合物ともいう）は、メルカプト基とアミノアルコキシル基とを有するシラン化合物であり、より具体的には、下記式(XI)：



[式(XI)中の R^1 、 R^2 及び R^3 は、少なくとも一つが上記一般式(II)又は式(III)で表わされ、その他が $-\text{M}-\text{C}_r\text{H}_{2r+1}$ （ここで、 M は $-\text{O}-$ 又は $-\text{CH}_2-$ で、 r は $0 \sim 20$ である）又は $-(\text{M}-\text{C}_l\text{H}_{2l})_y\text{C}_s\text{H}_{2s+1}$ （ M は上記と同義であり、 l は $0 \sim 20$ であり、 y 及び s はそれぞれ独立して $1 \sim 20$ である）で表わされ、但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 の一つ以上は M が $-\text{O}-$ であり、 R^4 は上

記一般式 (IV) 又は式 (V) 或いは $-M-C_lH_{2l}-$ (ここで、M 及び l は上記と同義である) で表され、z は 1 ~ 10 である] で表される化合物、及び下記式 (XII) :



[式 (XII) 中の W は $-NR^8-$ 、 $-O-$ 又は $-CR^8R^{15}-$ (ここで、 R^{15} は $-R^9$ 又は $-C_mH_{2m}-R^7$ であり、但し、 R^7 は $-NR^8R^9$ 、 $-NR^8-NR^8R^9$ 又は $-N=NR^8$ であり、 R^8 は $-C_nH_{2n+1}$ で、 R^9 は $-C_qH_{2q+1}$ で、m、n 及び q はそれぞれ独立して 0 ~ 20 である) で表わされ、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ独立して $-M-C_lH_{2l}-$ (ここで、M は $-O-$ 又は $-CH_2-$ で、l は 0 ~ 20 である) で表わされ、 R^{14} は $-M-C_rH_{2r+1}$ 又は $-M-C_rH_{2r}-R^7$ (ここで、M 及び R^7 は上記と同義であり、r は 0 ~ 20 である) 或いは $-(M-C_lH_{2l})_yC_sH_{2s+1}$ (M 及び l は上記と同義であり、y 及び s はそれぞれ独立して 1 ~ 20 である) で表わされ、但し、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} の一つ以上は M が $-O-$ であり、 R^4 は上記一般式 (VII) 又は式 (VIII) 或いは $-M-C_lH_{2l}-$ (ここで、M 及び l は上記と同義である) で表され、z は 1 ~ 10 である] で表される化合物が好ましい。これら原料シラン化合物は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0019] <<式 (XI) の化合物>>

上記式 (XI) において、z は 1 ~ 10 であり、1 ~ 4 の範囲が好ましい。また、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、少なくとも一つが上記一般式 (II) 又は式 (III) で表わされ、その他が $-M-C_rH_{2r+1}$ (ここで、M は $-O-$ 又は $-CH_2-$ であり、r は 0 ~ 20 であり、0 ~ 10 の範囲が好ましい) 又は $-(M-C_lH_{2l})_yC_sH_{2s+1}$ (M は上記と同義であり、l は 0 ~ 20 であり、0 ~ 10 の範囲が好ましく、y 及び s はそれぞれ独立して 1 ~ 20 である) で表わされる。但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 の一つ以上は M が $-O-$ である。なお、 $-C_rH_{2r+1}$ は、r が

0～20であるため、水素又は炭素数1～20のアルキル基である。また、 $-C_sH_{2s+1}$ は、 s が1～20であるため、炭素数1～20のアルキル基である。ここで、炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアリル基等が挙げられ、該アルキル基は、直鎖状でも、分岐状でもよい。また、 $-C_lH_{2l}-$ は、 l が0～20であるため、単結合又は炭素数1～20のアルキレン基である。ここで、炭素数1～20のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基等が挙げられ、該アルキレン基は、直鎖状でも分岐状でもよい。

[0020] 上記式(II)及び(III)において、 M は $-O-$ 又は $-CH_2-$ であり、 l は0～20であり、0～10の範囲が好ましい。また、上記式(II)において、 m は0～20であり、0～10の範囲が好ましい。

[0021] 上記式(II)において、 X 及び Y は、それぞれ独立して $-O-$ 、 $-NR^8-$ 又は $-CH_2-$ である。ここで、 R^8 は $-C_nH_{2n+1}$ であり、 n は0～20であり、0～10の範囲が好ましい。なお、 $-C_nH_{2n+1}$ は、 n が0～20であるため、水素又は炭素数1～20のアルキル基である。また、 R^6 は、 $-OR^8$ 、 $-NR^8R^9$ 又は $-R^8$ である。ここで、 R^8 は $-C_nH_{2n+1}$ であり、 R^9 は $-C_qH_{2q+1}$ であり、 n 及び q はそれぞれ独立して0～20であり、0～10の範囲が好ましい。なお、 $-C_nH_{2n+1}$ については、上述の通りであり、 $-C_qH_{2q+1}$ は、 q が0～20であるため、水素又は炭素数1～20のアルキル基である。また、炭素数1～20のアルキル基については、上述の通りである。

[0022] 上記式(III)において、 R^7 は、 $-NR^8R^9$ 、 $-NR^8-NR^8R^9$ 又は $-N=NR^8$ である。ここで、 R^8 は $-C_nH_{2n+1}$ であり、 R^9 は $-C_qH_{2q+1}$ であり、 n 及び q はそれぞれ独立して0～20であり、0～10の範囲が好ましい。なお、 $-C_nH_{2n+1}$ 及び $-C_qH_{2q+1}$ については、上述の通りである。

[0023] また、上記式(XI)において、 R^4 は、上記一般式(IV)又は式(V)或いは

$-M-C_1H_{21}-$ で表され、特には $-C_1H_{21}-$ で表されることが好ましく、ここで、Mは $-O-$ 又は $-CH_2-$ であり、1は0～20であり、0～10の範囲が好ましい。なお、 $-C_1H_{21}-$ は、1が0～20であるため、単結合又は炭素数1～20のアルキレン基である。ここで、炭素数1～20のアルキレン基については、上述の通りである。

[0024] 上記式 (IV) 又は式 (V) において、Mは $-O-$ 又は $-CH_2-$ であり、1及びmは0～20であり、0～10の範囲が好ましい。また、上記式 (IV) において、X及びYはそれぞれ独立して $-O-$ 、 $-NR^8-$ 又は $-CH_2-$ であり、 R^6 は $-OR^8$ 、 $-NR^8R^9$ 又は $-R^8$ である。なお、 R^8 及び R^9 については、上述の通りである。更に、上記式 (V) において、 R^{10} は、 $-NR^8-$ 、 $-NR^8-NR^8-$ 又は $-N=N-$ であり、ここで、 R^8 は $-C_nH_{2n+1}$ であり、 $-C_nH_{2n+1}$ については、上述の通りである。

[0025] <<式 (XII) の化合物>>

上記式 (XII) において、xは1～10であり、1～4の範囲が好ましい。また、Wは、 $-NR^8-$ 、 $-O-$ 又は $-CR^8R^{15}-$ で表わされ、ここで、 R^{15} は $-R^9$ 又は $-C_mH_{2m}-R^7$ であり、但し、 R^7 は $-NR^8R^9$ 、 $-NR^8-NR^8R^9$ 又は $-N=NR^8$ であり、 R^8 は $-C_nH_{2n+1}$ で、 R^9 は $-C_qH_{2q+1}$ で、m、n及びqはそれぞれ独立して0～20であり、0～10の範囲が好ましい。なお、 $-C_mH_{2m}-$ は、mが0～20であるため、単結合又は炭素数1～20のアルキレン基である。ここで、炭素数1～20のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基等が挙げられ、該アルキレン基は、直鎖状でも分岐状でもよい。また、 $-C_nH_{2n+1}$ 及び $-C_qH_{2q+1}$ は、n及びqが0～20であるため、水素又は炭素数1～20のアルキル基である。ここで、炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアシル基等が挙げられ、該アルキル基は、直鎖状でも、分岐状でもよい。

[0026] 上記式 (XII) において、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ独立して $-M-C_lH_{2l}-$ で表わされ、 R^{14} は $-M-C_rH_{2r+1}$ 又は $-M-C_rH_{2r}-R^7$ 或いは $-(M-C_lH_{2l})_yC_sH_{2s+1}$ で表わされ、ここで、 M は $-O-$ 又は $-CH_2-$ であり、 R^7 は $-NR^8$ 、 R^9 、 $-NR^8-NR^8R^9$ 又は $-N=NR^8$ であり、 R^8 は $-C_nH_{2n+1}$ で、 R^9 は $-C_qH_{2q+1}$ で、 l 、 n 、 q 及び r はそれぞれ独立して $0 \sim 20$ であり、 $0 \sim 10$ の範囲が好ましく、 y 及び s はそれぞれ独立して $1 \sim 20$ である。但し、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} の一つ以上は、 M が $-O-$ である。なお、 $-C_lH_{2l}-$ は、 l が $0 \sim 20$ であるため、単結合又は炭素数 $1 \sim 20$ のアルキレン基であり、ここで、炭素数 $1 \sim 20$ のアルキレン基については、上述の通りである。また、 $-C_rH_{2r+1}$ は、 r が $0 \sim 20$ であるため、水素又は炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基である。更に、 $-C_sH_{2s+1}$ は、 s が $1 \sim 20$ であるため、炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基である。ここで、炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基については、上述の通りである。なお、 $-C_nH_{2n+1}$ 及び $-C_qH_{2q+1}$ については、上述の通りである。

[0027] また、上記式 (XII) において、 R^4 は上記一般式 (VII) 又は式 (VIII)、或いは $-M-C_lH_{2l}-$ で表わされ、特には $-C_lH_{2l}-$ で表わされることが好ましく、ここで、 M は $-O-$ 又は $-CH_2-$ であり、 l は $0 \sim 20$ であり、 $0 \sim 10$ の範囲が好ましい。なお、 $-C_lH_{2l}-$ については、上述の通りである。

[0028] 上記式 (VII) 及び (VIII) において、 M は $-O-$ 又は $-CH_2-$ であり、 l 及び m は $0 \sim 20$ であり、 $0 \sim 10$ の範囲が好ましい。また、上記式 (VII) において、 X 及び Y はそれぞれ独立して $-O-$ 、 $-NR^8-$ 又は $-CH_2-$ であり、 R^6 は $-OR^8$ 、 $-NR^8R^9$ 又は $-R^8$ であり、ここで、 R^8 は $-C_nH_{2n+1}$ で、 R^9 は $-C_qH_{2q+1}$ である。更に、上記式 (VIII) において、 R^{10} は、 $-NR^8-$ 、 $-NR^8-NR^8-$ 又は $-N=N-$ であり、ここで、 R^8 は $-C_nH_{2n+1}$ である。なお、 $-C_nH_{2n+1}$ 及び $-C_qH_{2q+1}$ については、上述の通りである。

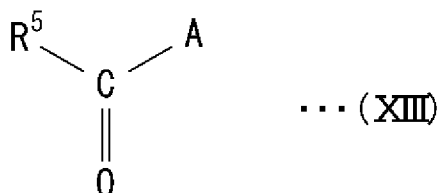
[0029] なお、上記原料シラン化合物は、例えば、上記一般式 (XI) で表され、 R^1 、 R^2 及び R^3 が $-M-C_lH_{2l+1}$ で表わされ、 R^1 、 R^2 及び R^3 中の M の一つ以上が $-O-$ である化合物に対し、2-(ジメチルアミノ)エタノール、2-(ジエチル

アミノ)エタノール、2-(ジメチルアミノ)プロパノール、2-(ジエチルアミノ)プロパノール、N-メチルジエタノールアミン等のアミン化合物を加え、更に触媒としてp-トルエンスルホン酸、塩酸等の酸や、チタンテトラn-ブトキシド等のチタンアルコキシドを添加し、加熱して、 R^1 、 R^2 及び R^3 の一つ以上を式(II)又は式(III)で表わされる窒素含有基で置換、或いは R^1 及び R^2 を $-R^{12}-W-R^{13}-$ で表わされる窒素含有基で置換することで合成できる。

[0030] 上記原料シラン化合物の具体例としては、例えば、3-メルカプトプロピル(モノジメチルアミノエトキシ)ジエトキシシラン、3-メルカプトプロピル(ジジメチルアミノエトキシ)モノエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリジメチルアミノエトキシシラン、3-メルカプトプロピル(モノジエチルアミノエトキシ)ジエトキシシラン、3-メルカプトプロピル(ジジエチルアミノエトキシ)モノエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリジエチルアミノエトキシシラン、3-メルカプトプロピル(ジメチルアミノエトキシ)エトキシメチルシラン、3-メルカプトプロピル(ジメチルアミノエトキシ)ジメチルシラン、3-メルカプトプロピル(ジジメチルアミノエトキシ)モノメチルシラン、3-メルカプトプロピル(ジエチルアミノエトキシ)エトキシメチルシラン、3-メルカプトプロピル(ジエチルアミノエトキシ)ジメチルシラン、3-メルカプトプロピル(ジジエチルアミノエトキシ)モノメチルシラン、3-メルカプトプロピル(エトキシ)1,3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-メルカプトプロピル(エトキシ)1,3-ジオキサ-6-エチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-メルカプトプロピル(エトキシ)1,3-ジオキサ-6-プロピルアザ-2-シラシクロオクタン、3-メルカプトプロピル(エトキシ)1,3-ジオキサ-6-ブチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-メルカプトプロピル(メチル)1,3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-メルカプトプロピル(メチル)1,3-ジオキサ-6-エチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-メルカプトプロピル(メチル)1,3-ジオキサ-6-プロピルアザ-2-シラシクロオクタン、3-メルカプトプロピル(メチル)1,3-ジオキサ-6-ブ

チルアザ-2-シラシクロオクタン等が挙げられる。

[0031] また、本発明のシランカップリング剤の製造方法は、上記原料シラン化合物にアシル化剤を反応させることで、該原料シラン化合物のメルカプト基を保護することができる。ここで、上記アシル化剤としては、例えば、下記式(XIII)：



[式中、 R^5 は上記一般式(II)、式(III)、式(IX)又は式(X) 或いは $-\text{C}_l\text{H}_{2l}-\text{R}^{11}$ (ここで、 R^{11} は $-\text{NR}^8\text{R}^9$ 、 $-\text{NR}^8-\text{NR}^8\text{R}^9$ 、 $-\text{N}=\text{NR}^8$ 又は $-\text{M}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ であり、但し、 R^8 、 R^9 、 M 、 l 及び m は上記と同義である) で表わされ、 A はハロゲン原子である] で表される化合物、及び該化合物からなる酸無水物等が挙げられる。

[0032] <<式(XIII)の化合物>>

上記(XIII)において、 A は、ハロゲン原子であって、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。また、 R^{11} は、 $-\text{NR}^8\text{R}^9$ 、 $-\text{NR}^8-\text{NR}^8\text{R}^9$ 、 $-\text{N}=\text{NR}^8$ 又は $-\text{M}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ である。ここで、 R^8 は $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ であり、 R^9 は $-\text{C}_q\text{H}_{2q+1}$ であり、 M は $-\text{O}-$ 又は $-\text{CH}_2-$ であり、 m 、 n 及び q はそれぞれ独立して $0 \sim 20$ であり、 $0 \sim 10$ の範囲が好ましい。 $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ 、 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 及び $-\text{C}_q\text{H}_{2q+1}$ は、 m 、 n 及び q が $0 \sim 20$ であるため、水素又は炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基であり、ここで、炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、ステアリル基等が挙げられ、該アルキル基は、直鎖状でも、分岐状でもよい。なお、上記一般式(II) 及び式(III) については、上記式(XI)の化合物において記載した通りであり、また、上記式(IX) 及び式(X) につい

ては、上記式 (II) 及び式 (III) と同様に定義される。

[0033] なお、上記アシル化剤としては、市販品を好適に使用することができ、具体的には、アセチルクロリド、ブタノイルクロライド、オクタノイルクロリド、ラウロイルクロリド、ドデカノイルクロライド、ステアロイルクロライド等の酸塩化物や、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水オクタン酸等の酸無水物等が挙げられる。

[0034] 本発明のシランカップリング剤の製造方法において、アシル化剤の使用量は、副生成物の生成を抑え、収率を向上させる観点から、原料シラン化合物のメルカプト基 1 モル当たり 0.75~1.5 モル当量の範囲が好ましく、1.0 モル当量であることが特に好ましい。メルカプト基 1 モル当たりのアシル化剤の使用量が 0.75 モル当量未満では、シランカップリング剤の収率が低下し、一方、1.5 モル当量を超えると、不純物が生成されるおそれがある。

[0035] 本発明のシランカップリング剤の製造方法は、アミンや無機塩基の存在下において、アシル化反応を行うことができる。該アミンとしては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、ジイソプロピルエチルアミン等が挙げられ、該無機塩基としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等が挙げられる。これらの使用量は、原料シラン化合物 1 モルに対して 1~5 モル当量の範囲が好ましい。

[0036] 本発明のシランカップリング剤の製造方法は、アシル化反応において、溶媒を用いることができる。該溶媒としては、例えば、ヘキサン、オクタン、デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン (THF)、クロロホルム、酢酸エチル、1,2-ジクロロエタン、ジブチルエーテル、メシチレン、ジオキサン等が挙げられる。

[0037] なお、本発明のシランカップリング剤の製造方法においては、アシル化反応の温度が、-20~80℃の範囲が好ましく、アシル化反応の反応時間は、0.5~3時間の範囲が好ましい。

[0038] 本発明のシランカップリング剤の製造方法により得られるシラン化合物（以下、生成シラン化合物）は、保護されたメルカプト基とアミノアルコキシ

ル基とを有するシラン化合物であり、より具体的には、上記式 (I) で表される化合物及び上記式 (VI) で表される化合物が好ましい。なお、上記式 (I) で表される化合物は、上記式 (XI) の化合物を上記式 (XIII) の化合物でアシル化させることで得られ、また、上記式 (VI) で表される化合物は、上記式 (XII) の化合物を上記式 (XIII) の化合物でアシル化させることで得られる。

[0039] <<式 (I) の化合物>>

上記式 (I) において、 z は 1 ~ 10 であり、1 ~ 4 の範囲が好ましい。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 については、上記式 (XI) において定義したとおりであり、一方、 R^5 については、上記式 (XIII) において定義したとおりである。

[0040] <<式 (VI) の化合物>>

上記式 (VI) において、 z は 1 ~ 10 であり、1 ~ 4 の範囲が好ましい。また、 W 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^4 については、上記式 (XII) において定義したとおりであり、一方、 R^5 については、上記式 (XIII) において定義したとおりである。

[0041] 上記生成シラン化合物の具体例としては、例えば、3-オクタノイルチオ-プロピル(モノジメチルアミノエトキシ)ジエトキシシラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジジメチルアミノエトキシ)モノエトキシシラン、3-オクタノイルチオ-プロピルトリジメチルアミノエトキシシラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(モノジエチルアミノエトキシ)ジエトキシシラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジジエチルアミノエトキシ)モノエトキシシラン、3-オクタノイルチオ-プロピルトリジエチルアミノエトキシシラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジメチルアミノエトキシ)エトキシメチルシラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジメチルアミノエトキシ)ジメチルシラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジジメチルアミノエトキシ)モノメチルシラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジエチルアミノエトキシ)エトキシメチルシラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジエチルアミノエトキシ)ジメチルシ

ラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジジエチルアミノエトキシ)モノメチルシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(モノジメチルアミノエトキシ)ジエトキシシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジジメチルアミノエトキシ)モノエトキシシラン、3-ラウロイルチオ-プロピルトリジメチルアミノエトキシシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(モノジエチルアミノエトキシ)ジエトキシシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジジエチルアミノエトキシ)モノエトキシシラン、3-ラウロイルチオ-プロピルトリジエチルアミノエトキシシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジメチルアミノエトキシ)エトキシメチルシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジメチルアミノエトキシ)ジメチルシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジジメチルアミノエトキシ)モノメチルシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジエチルアミノエトキシ)エトキシメチルシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジエチルアミノエトキシ)ジメチルシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジジエチルアミノエトキシ)モノメチルシラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(エトキシ)1, 3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-オクタノイルチオ-プロピル(エトキシ)1, 3-ジオキサ-6-エチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-オクタノイルチオ-プロピル(エトキシ)1, 3-ジオキサ-6-プロピルアザ-2-シラシクロオクタン、3-オクタノイルチオ-プロピル(エトキシ)1, 3-ジオキサ-6-ブチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-オクタノイルチオ-プロピル(メチル)1, 3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-オクタノイルチオ-プロピル(メチル)1, 3-ジオキサ-6-エチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-オクタノイルチオ-プロピル(メチル)1, 3-ジオキサ-6-プロピルアザ-2-シラシクロオクタン、3-オクタノイルチオ-プロピル(メチル)1, 3-ジオキサ-6-ブチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-ラウロイルチオ-プロピル(エトキシ)1, 3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-ラウロイルチオ-プロピル(エトキシ)1, 3-ジオキサ-6-エチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-ラウロイルチオ-プロピル(エトキシ)1, 3-ジオキサ-6-プロピルアザ-2-シラシクロオクタン、3-ラウロイルチオ-プロピル(

エトキシ) 1, 3-ジオキサ-6-ブチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-ラウロイルチオ-プロピル(メチル) 1, 3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-ラウロイルチオ-プロピル(メチル) 1, 3-ジオキサ-6-エチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-ラウロイルチオ-プロピル(メチル) 1, 3-ジオキサ-6-プロピルアザ-2-シラシクロオクタン及び3-ラウロイルチオ-プロピル(メチル) 1, 3-ジオキサ-6-ブチルアザ-2-シラシクロオクタンが挙げられる。

実施例

[0042] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0043] (比較例 1)

＜3-オクタノイルチオ-プロピル(エトキシ) 1, 3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオクタンの製造＞

室温で、200mLのナスフラスコに、3-オクタノイルチオ-プロピルトリエトキシシラン20g、N-メチルジエタノールアミン6.7g、チタンテトラ n-ブトキシド0.1g、キシレン70mLを投入した。乾燥窒素を流しつつ、マグネティックスターラーで攪拌しながら、オイルバスにて170～180℃で8時間加熱した。その後、ロータリーエバポレーターにより溶媒を除去し、さらにロータリーポンプとコールドトラップにて残存する揮発分を除去し、23gの黄色透明の液体を得た。ガスクロマトグラフィー(GC)により、得られた液体の純度を測定したところ、85%であった。また、得られた液体を¹H-NMRで分析したところ、0.7(t;2H), 0.9(t;3H), 1.2(t;3H), 1.4(m;8H), 1.7(m;4H), 2.4, 2.3(s×2;合計3H), 2.5(m;6H), 2.9(t;2H), 3.8(m;6H)であり、3-オクタノイルチオ-プロピル(エトキシ) 1, 3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオクタンであることが分かった。

[0044] (実施例 1)

＜3-オクタノイルチオ-プロピル(エトキシ) 1, 3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオクタンの製造＞

室温で、200mLのナスフラスコに、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン11.9g、N-メチルジエタノールアミン6g、チタンテトラ n-ブトキシド0.1g、キシレン70mLを投入した。乾燥窒素を流しつつ、マグネティックスターラーで攪拌しながら、オイルバスにて170~180℃で10時間加熱した。次いで、ジイソプロピルエチルアミン7gと、トルエン30mlを投入し、混合物を室温まで冷却した。続いて、オクタノイルクロリド8.1gを30分以上かけて滴下ロートにて添加したところ、白色の固体の析出が見られた。得られた反応液をろ過し、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮したところ、18.5g黄色透明の液体を得た。ガスクロマトグラフィー（GC）により、得られた液体の純度を測定したところ、純度は95%であり、比較例1に比べて大幅に向上することが分かった。また、得られた液体を¹H-NMRで分析したところ、0.7(t; 2H), 0.9(t; 3H), 1.2(t; 3H), 1.4(m; 8H), 1.7(m; 4H), 2.4, 2.3(s×2; 合計3H), 2.5(m; 6H), 2.9(t; 2H), 3.8(m; 6H)であり、3-オクタノイルチオ-プロピル(エトキシ)1, 3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオクタンであることが分かった。

[0045] （実施例2）

<3-オクタノイルチオ-プロピル(メチル)1, 3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオクタンの製造>

室温で、200mLのナスフラスコに、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン9g、N-メチルジエタノールアミン6g、チタンテトラ n-ブトキシド0.1g、キシレン70mLを投入した。乾燥窒素を流しつつ、マグネティックスターラーで攪拌しながら、オイルバスにて170~180℃で10時間加熱した。次いで、ジイソプロピルエチルアミン7gと、トルエン30mlを投入し、混合物を室温まで冷却した。続いて、オクタノイルクロリド8.1gを30分以上かけて滴下ロートにて添加したところ、白色の固体の析出が見られた。得られた反応液をろ過し、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮したところ、16.8g黄色透明の液体を得た。ガスクロマトグラフィー（GC）により、得られた液体の純度を測定したところ、純度は93%であった。また、得られた液体を¹H-

NMRで分析したところ、0.1(s;3H), 0.7(t;2H), 0.9(t;3H), 1.4(m;8H), 1.7(m;4H), 2.4, 2.3(s×2;合計3H), 2.5(m;6H), 2.9(t;2H), 3.8(m;4H)であり、3-オクタノイルチオ-プロピル(メチル) 1, 3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオクタンであることが分かった。

[0046] (実施例3)

<3-ラウロイルチオ-プロピル(メチル) 1, 3-ジオキサ-6-ブチルアザ-2-シラシクロオクタンの製造>

室温で、200mLのナスフラスコに、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン9g、N-ブチルジエタノールアミン8.1g、チタンテトラ n-ブトキシド0.1g、キシレン70mLを投入した。乾燥窒素を流しつつ、マグネティックスターラーで攪拌しながら、オイルバスにて170~180℃で10時間加熱した。次いで、ジイソプロピルエチルアミン7gと、トルエン30mlを投入し、混合物を室温まで冷却した。続いて、ラウロイルクロリド10.9gを30分以上かけて滴下ロートにて添加したところ、白色の固体の析出が見られた。得られた反応液をろ過し、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮したところ、20.5gの黄色透明の液体を得た。ガスクロマトグラフィー(GC)により、得られた液体の純度を測定したところ、純度は93%であった。また、得られた液体を¹H-NMRで分析したところ、0.1(s;3H), 0.7(t;2H), 0.9(t;3H), 1.4(m;16H), 1.7(m;4H), 2.4, 2.3(s×2;合計3H), 2.5(m;6H), 2.9(t;2H), 3.8(m;4H)であり、3-ラウロイルチオ-プロピル(メチル) 1, 3-ジオキサ-6-ブチルアザ-2-シラシクロオクタンであることが分かった。

[0047] (実施例4)

<3-オクタノイルチオ-プロピル(ジジエチルアミノエトキシ)メチルシランの製造>

室温で、200mLのナスフラスコに、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン18.0g、ジエチルアミノエタノール23.5gを投入した。乾燥窒素を流しつつ、マグネティックスターラーで攪拌しながら、オイルバスにて150~160℃で6時間加熱した。次いで、ジイソプロピルエチルアミン15gと、トルエン

80mlを投入し、混合物を室温まで冷却した。続いて、オクタノイルクロリド16.27gを30分以上かけて滴下ロートにて添加したところ、白色の固体の析出が見られた。得られた反応液をろ過し、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮したところ、45.2g無色透明な液体を得た。ガスクロマトグラフィー（GC）により、得られた液体の純度を測定したところ、純度は95%であった。また、得られた液体を¹H-NMRで分析したところ、0.11(s;3H), 0.68(t;2H), 0.88(t;3H), 1.02(t;12H), 1.2-1.4(m;8H), 1.64(m;4H), 2.51-2.62(m;14H), 2.88(t;2H), 3.74(t;4H)であり、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジジエチルアミノエトキシ)メチルシランである化合物であることが分かった。

[0048]（実施例5）

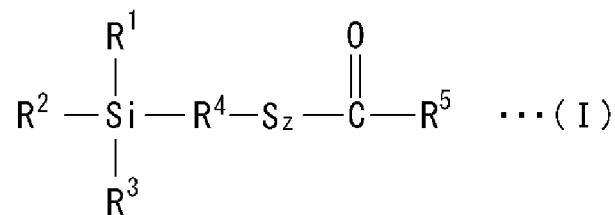
＜3-オクタノイルチオ-プロピル(デカノキシ)1,3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオクタンの製造＞

室温で、200mLのナスフラスコに、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン11.9g、N-メチルジエタノールアミン6g、チタンテトラ n-ブトキシド0.1g、キシレン70mLを投入した。乾燥窒素を流しつつ、マグネティックスターラーで攪拌しながら、オイルバスにて170~180℃で10時間加熱した。次いで、デカノール7.9gを投入し、さらに1時間加熱を続けた。続いて、ジイソプロピルエチルアミン7gと、トルエン30mlを投入し、混合物を室温まで冷却した後、オクタノイルクロリド8.1gを30分以上かけて滴下ロートにて添加したところ、白色の固体の析出が見られた。得られた反応液をろ過し、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮したところ、18.5g黄色透明の液体を得た。ガスクロマトグラフィー（GC）により、得られた液体の純度を測定したところ、純度は91%であった。また、得られた液体を¹H-NMRで分析したところ、0.7(t;2H), 0.9(t;6H), 1.3(m;22H), 1.6(m;2H), 1.7(m;4H), 2.4, 2.3(s×2;合計3H), 2.5(m;6H), 2.9(t;2H), 3.7-3.8(m;6H)であり、3-オクタノイルチオ-プロピル(デカノキシ)1,3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオタンであることが分かった。

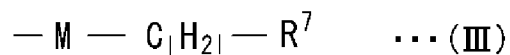
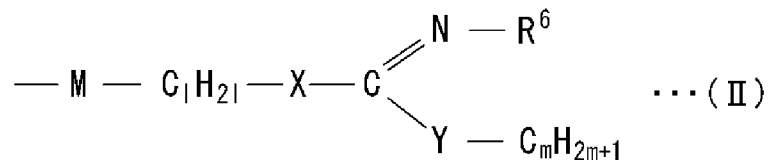
請求の範囲

[請求項1] メルカプト基及びアミノアルコキシ基を有するシラン化合物をアシル化させて、保護されたメルカプト基及びアミノアルコキシ基を有するシラン化合物を得る工程を含むことを特徴とするシランカップリング剤の製造方法。

[請求項2] 前記保護されたメルカプト基及びアミノアルコキシ基を有するシラン化合物が、下記一般式 (I) :

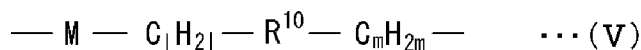
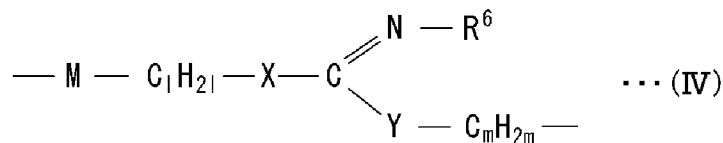


[式 (I) 中の R^1 、 R^2 及び R^3 は、少なくとも一つが下記一般式 (II) 又は式 (III) :



(式中、Mは ---O--- 又は $\text{---CH}_2\text{---}$ で、X及びYはそれぞれ独立して ---O--- 、 $\text{---NR}^8\text{---}$ 又は $\text{---CH}_2\text{---}$ で、 R^6 は ---OR^8 、 $\text{---NR}^8\text{R}^9$ 又は ---R^8 で、 R^7 は $\text{---NR}^8\text{R}^9$ 、 $\text{---NR}^8\text{---NR}^8\text{R}^9$ 又は ---N=NR^8 で、但し、 R^8 は $\text{---C}_n\text{H}_{2n+1}$ であり、 R^9 は $\text{---C}_q\text{H}_{2q+1}$ であり、 l 、 m 、 n 及び q はそれぞれ独立して $0 \sim 20$ である) で表わされ、その他が $\text{---M---C}_r\text{H}_{2r+1}$ (ここで、Mは上記と同義であり、 r は $0 \sim 20$ である) 又は $\text{---(M---C}_l\text{H}_{2l})_y\text{C}_s\text{H}_{2s+1}$ (M及び l は上記と同義であり、 y 及び s はそれぞれ独立して $1 \sim 20$ である) で表わされ、但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 の一つ以上はMが ---O--- であり、

R⁴は下記一般式 (IV) 又は式 (V) :



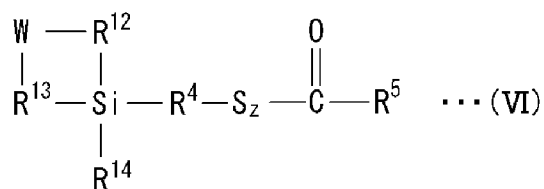
(式中、M、X、Y、R⁶、l 及び m は上記と同義であり、R¹⁰は－NR⁸－、－NR⁸－NR⁸－又は－N＝N－で、但し、R⁸は上記と同義である) 或いは－M－C_lH_{2l}－(ここで、M 及び l は上記と同義である) で表され、

R⁵は上記一般式 (II) 又は式 (III) 或いは－C_lH_{2l}－R¹¹ (ここで、R¹¹は－NR⁸R⁹、－NR⁸－NR⁸R⁹、－N＝NR⁸又は－M－C_mH_{2m+1}であり、但し、R⁸、R⁹、M、l 及び m は上記と同義である) で表わされ、

z は 1 ～ 10 である] で表されることを特徴とする請求項 1 に記載のシランカップリング剤の製造方法。

[請求項3]

前記保護されたメルカプト基及びアミノアルコキシル基を有するシラン化合物が、下記一般式 (VI) :



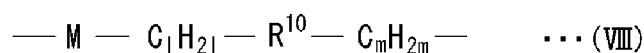
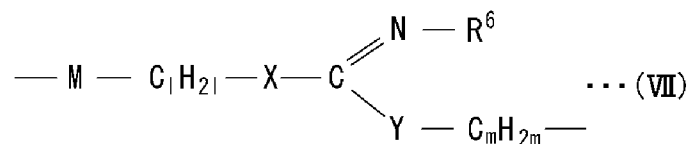
[式 (VI) 中の W は－NR⁸－、－O－又は－CR⁸R¹⁵－(ここで、R¹⁵は－R⁹又は－C_mH_{2m}－R⁷であり、但し、R⁷は－NR⁸R⁹、－NR⁸－NR⁸R⁹又は－N＝NR⁸であり、R⁸は－C_nH_{2n+1}で、R⁹は－C_qH_{2q+1}で、m、n 及び q はそれぞれ独立して 0 ～ 20 である) で表わされ、

R¹²及びR¹³はそれぞれ独立して－M－C_lH_{2l}－(ここで、M は

—O—又は—CH₂—で、*l*は0～20である）で表わされ、

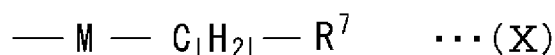
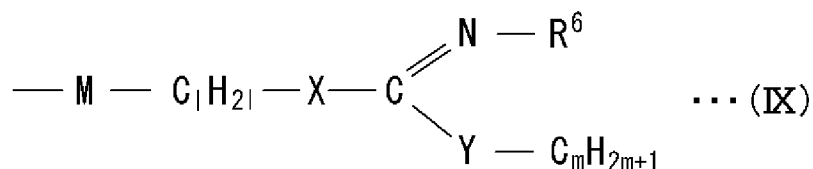
R¹⁴は—M—C_rH_{2r+1}又は—M—C_rH_{2r}—R⁷（ここで、M及びR⁷は上記と同義であり、*r*は0～20である）或いは—(M—C_lH_{2l})_yC_sH_{2s+1}（M及び*l*は上記と同義であり、*y*及び*s*はそれぞれ独立して1～20である）で表わされ、但し、R¹²、R¹³及びR¹⁴の一つ以上はMが—O—であり、

R⁴は下記一般式 (VII) 又は式 (VIII) :



（式中、M、*l*及び*m*は上記と同義であり、X及びYはそれぞれ独立して—O—、—NR⁸—又は—CH₂—で、R⁶は—OR⁸、—NR⁸R⁹又は—R⁸で、R¹⁰は—NR⁸—、—NR⁸—NR⁸—又は—N=N—であり、但し、R⁸及びR⁹は上記と同義である）或いは—M—C_lH_{2l}—（ここで、M及び*l*は上記と同義である）で表され、

R⁵は下記一般式 (IX) 又は式 (X) :



（式中、M、X、Y、R⁶、R⁷、*l*及び*m*は上記と同義である）或いは—C_lH_{2l}—R¹¹（ここで、R¹¹は—NR⁸R⁹、—NR⁸—NR⁸R⁹、—N=N—R⁸又は—M—C_mH_{2m+1}であり、但し、R⁸、R⁹、M、*l*及び*m*は上記と同義である）で表わされ、

zは1～10である]で表されることを特徴とする請求項1に記載のシランカップリング剤の製造方法。

[請求項4]

前記保護されたメルカプト基及びアミノアルコキシル基を有するシラン化合物が、3-オクタノイルチオ-プロピル(モノジメチルアミノエトキシ)ジエトキシシラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジジメチルアミノエトキシ)モノエトキシシラン、3-オクタノイルチオ-プロピルトリジメチルアミノエトキシシラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(モノジエチルアミノエトキシ)ジエトキシシラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジジエチルアミノエトキシ)モノエトキシシラン、3-オクタノイルチオ-プロピルトリジエチルアミノエトキシシラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジメチルアミノエトキシ)エトキシメチルシラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジメチルアミノエトキシ)ジメチルシラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジジメチルアミノエトキシ)モノメチルシラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジエチルアミノエトキシ)エトキシメチルシラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジエチルアミノエトキシ)ジメチルシラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(ジジエチルアミノエトキシ)モノメチルシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(モノジメチルアミノエトキシ)ジエトキシシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジジメチルアミノエトキシ)モノエトキシシラン、3-ラウロイルチオ-プロピルトリジメチルアミノエトキシシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(モノジエチルアミノエトキシ)ジエトキシシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジジエチルアミノエトキシ)モノエトキシシラン、3-ラウロイルチオ-プロピルトリジエチルアミノエトキシシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジメチルアミノエトキシ)エトキシメチルシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジメチルアミノエトキシ)ジメチルシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジジメチルアミノエトキシ)モノメチルシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジエチルアミノエトキシ)エトキシメチ

ルシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジエチルアミノエトキシ)ジメチルシラン、3-ラウロイルチオ-プロピル(ジジエチルアミノエトキシ)モノメチルシラン、3-オクタノイルチオ-プロピル(エトキシ) 1, 3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-オクタノイルチオ-プロピル(エトキシ) 1, 3-ジオキサ-6-エチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-オクタノイルチオ-プロピル(エトキシ) 1, 3-ジオキサ-6-プロピルアザ-2-シラシクロオクタン、3-オクタノイルチオ-プロピル(エトキシ) 1, 3-ジオキサ-6-ブチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-オクタノイルチオ-プロピル(メチル) 1, 3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-オクタノイルチオ-プロピル(メチル) 1, 3-ジオキサ-6-エチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-オクタノイルチオ-プロピル(メチル) 1, 3-ジオキサ-6-プロピルアザ-2-シラシクロオクタン、3-オクタノイルチオ-プロピル(メチル) 1, 3-ジオキサ-6-ブチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-ラウロイルチオ-プロピル(エトキシ) 1, 3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-ラウロイルチオ-プロピル(エトキシ) 1, 3-ジオキサ-6-エチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-ラウロイルチオ-プロピル(エトキシ) 1, 3-ジオキサ-6-プロピルアザ-2-シラシクロオクタン、3-ラウロイルチオ-プロピル(エトキシ) 1, 3-ジオキサ-6-ブチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-ラウロイルチオ-プロピル(メチル) 1, 3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-ラウロイルチオ-プロピル(メチル) 1, 3-ジオキサ-6-エチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-ラウロイルチオ-プロピル(メチル) 1, 3-ジオキサ-6-プロピルアザ-2-シラシクロオクタン及び3-ラウロイルチオ-プロピル(メチル) 1, 3-ジオキサ-6-ブチルアザ-2-シラシクロオクタンよりなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載のシランカップリング剤の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/003375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F7/18 (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)

C07F7/18

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

CAPLUS (STN), 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 A	JP 2007-51146 A (Deggsa AG.), 01 March 2007 (01.03.2007), claims; examples & US 2007/0066760 A1 & EP 1795534 A2 & DE 102005038791 A & DE 502006006388 D & CN 1916002 A & BRA PI0603370 & AT 460419 T & CA 2556156 A1	1 2-4
P, A	WO 2009/104766 A1 (Bridgestone Corp.), 27 August 2009 (27.08.2009), claims; examples (Family: none)	1-4

☐ 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
14 June, 2010 (14.06.10)

Date of mailing of the international search report
22 June, 2010 (22.06.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07F7/18(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 (I P C))

Int.Cl. C07F7/18

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 (STN)
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	JP 2007-51146 A (デグサ アクチエンゲゼルシャフト) 2007.03.01, 特許請求の範囲、実施例	1
A	& US 2007/0066760 A1 & EP 1795534 A2 & DE 102005038791 A & DE 502006006388 D & CN 1916002 A & BRA PI0603370 & AT 460419 T & CA 2556156 A1	2-4
P, A	WO 2009/104766 A1 (株式会社ブリヂストン) 2009.08.27, 請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4

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

1 4 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

関 美祝

4 H

9 0 4 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3