

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-513628
(P2025-513628A)

(43)公表日 令和7年4月24日(2025.4.24)

(51)国際特許分類		F I	テーマコード (参考)	
C 0 8 L	21/00 (2006.01)	C 0 8 L	21/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K	3/04 (2006.01)	C 0 8 K	3/04	
C 0 8 K	3/36 (2006.01)	C 0 8 K	3/36	
C 0 8 K	5/37 (2006.01)	C 0 8 K	5/37	
C 0 8 K	5/548(2006.01)	C 0 8 K	5/548	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全49頁)				
(21)出願番号	特願2024-563268(P2024-563268)	(71)出願人	512135078	
(86)(22)出願日	令和5年4月21日(2023.4.21)		モメンティブ パフォーマンス マテリア	
(85)翻訳文提出日	令和6年11月7日(2024.11.7)		ルズ ゲーエムベーハー	
(86)国際出願番号	PCT/EP2023/060450		Momentive Performa	
(87)国際公開番号	WO2023/208772		nce Materials GmbH	
(87)国際公開日	令和5年11月2日(2023.11.2)		ドイツ連邦共和国 5 1 3 6 8 レーバー	
(31)優先権主張番号	22170105.5		クーゼン ゲボイデ ファウ7 ケムパーク	
(32)優先日	令和4年4月26日(2022.4.26)		レーバークーゼン	
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		Chemiepark Leverku	
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ	(74)代理人	sen, Gebaeude V7, 51	
	,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),		3 6 8 Leverkusen, Ger	
	EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(		many	
	AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,	(74)代理人	100087642	
	FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV		弁理士 古谷 聡	
	最終頁に続く	(74)代理人	100082946	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 メルカプト含有量の高い含硫黄シランの安定化組成物

(57)【要約】

本発明は、組成物であって、1つまたはより多くの硫黄含有シラン、1つまたはより多くのメルカプト官能性有機化合物、及び当該組成物の貯蔵時及び経年劣化に伴う硫化水素及びジスルフィド副生物の形成に関する安定化剤としての、25℃の温度において水溶液中で決定した3.75未満のpKaを有する酸、及びルイス酸から選択された少なくとも1つの酸を含む組成物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成物であって：

(a) (遊離の)メルカプト (HS-) 官能性を持たない 1 つまたはより多くの硫黄含有シラン、

(b) (遊離の)メルカプト (HS-) 官能性を備えた 1 つまたはより多くの有機化合物、

(c) 25℃の温度において水溶液中で決定した 3.75 未満の pKa を有する酸、及び 1 つまたはより多くのルイス酸から選択された少なくとも 1 つの酸を含む組成物。

10

【請求項 2】

メルカプト (HS-) 官能性を有しない硫黄含有シラン (a) が、ブロック化メルカプトシラン、オルガノシランポリスルフィド、及びこれらの混合物からなる群より選択される、先行する請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 3】

メルカプト (HS-) 官能性を備えた有機化合物 (b) が、メルカプトシラン及びシラン部分を含まない有機メルカプト化合物からなる群、例えば n-オクチルメルカプタンまたは tert-ドデカンチオールのようなアルキルメルカプタン、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、メチル 3-メルカプトプロピオネート、ペンタエリスリートルテトラキス (3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス (3-メルカプトプロピオネート) を含む、式 $\text{HS}(\text{CH})_n\text{COOH}$ を有し n が 1 から 5 であるようなメルカプト酸及びそのエステル、ヒドロキシアルキルメルカプト化合物例えばチオグリセロール、1,3-ジメルカプト-2-プロパノール、またはメルカプト-2-ベンゾチアゾールのような芳香族及びヘテロ芳香族メルカプト化合物より選択される、先行する請求項のいずれかに記載の組成物。

20

【請求項 4】

25℃の温度において水溶液中で決定した 3.75 未満の pKa を有する酸である酸 (c) は、無機酸、有機酸、及びこれらの混合物のようなプロトン酸からなる群より選択され、または 25℃の温度において水溶液中で決定した 3.75 未満の pKa を有する酸である酸 (c) は、加水分解性化合物の添加を通じて現場で形成され、加水分解性化合物は組成物の成分中に存在する残留水と反応して酸を形成する、先行する請求項のいずれかに記載の組成物。

30

【請求項 5】

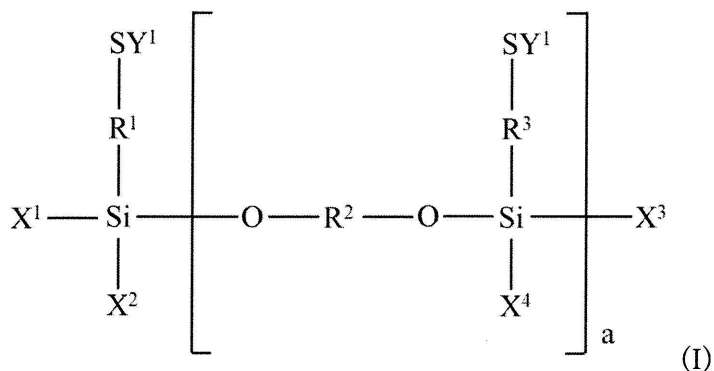
酸 (c) はルイス酸 (c2) であり、好ましくはリチウム (Li) 及びアルカリ金属、ベリリウム (Be)、マグネシウム (Mg) 及びアルカリ土類金属、ホウ素 (B)、アルミニウム (Al)、ケイ素 (Si)、スズ (Sn)、周期律表の d ブロックの元素、例えばスカンジウム (Sc)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、マンガン (Mn)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、及び亜鉛 (Zn)、ランタン (La) 及びランタノイドの化合物及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、好ましくはルイス酸 (c2) は有機ホウ素または有機チタン化合物である。先行する請求項のいずれかに記載の組成物。

40

【請求項 6】

メルカプト (HS-) 官能性を有しない硫黄含有シラン (a) は次式 (I) のブロック化メルカプトシランからなる群より選択され：

【化 7】



10

式中

R^1 は独立して 1 から 6 の炭素原子の直鎖のアルキレン基または 3 から 6 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基；

R^2 のそれぞれは 2 から 8 の炭素原子の直鎖のアルキレン基または 3 から 8 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基；

R^3 のそれぞれは独立して 1 から 6 の炭素原子の直鎖のアルキレン基または 3 から 6 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基；

X^1 は $-\text{OR}^4$ 基、ここで R^4 は 1 から 4 の炭素原子のアルキル基、 $-\text{OR}^5\text{OH}$ 基、ここで R^5 は 2 から 8 の炭素原子の直鎖のアルキレン基または 3 から 8 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、或いは X^1 は $-\text{OR}^6$ (OR^7) c OR^8 、ここで R^6 は 2 から 6 の炭素原子の直鎖のアルキレン基または 3 から 6 の炭素原子、好ましくは 3 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、 R^7 のそれぞれは独立して 2 から 4 の炭素原子のアルキレン基、及び R^8 は 1 から 16 の炭素原子の直鎖のアルキル基または 3 から 16 の炭素原子の分岐鎖のアルキル基、そして c は 1 から 20 の整数であり；

20

X^2 及び X^3 は独立して X^1 またはメチル；

X^4 のそれぞれは独立して X^1 またはメチル；

Y^1 のそれぞれは $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^9$ 、 $-\text{C}(=\text{S})\text{OR}^9$ または $-\text{CN}$ 、ここで R^9 のそれぞれは独立して 1 から 16 の炭素原子の直鎖のアルキレン基、より好ましくは 5 から 11 の炭素原子、そしてさらにより好ましくは 6 から 9 の炭素原子、または 3 から 16 の炭素原子、より好ましくは 5 から 11 の炭素原子、そしてさらにより好ましくは 6 から 9 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基；そして

30

a は 0 から 8 の整数であり、但し

(i i) X^1 及び X^2 が $-\text{OR}^4$ の場合には、2 つの $-\text{OR}^4$ は共有結合を介して相互に結合されて、同じケイ素原子に結合されて 2 つの酸素原子及びケイ素原子を含む環状構造を形成する $-\text{OR}^4 - \text{R}^4\text{O}-$ 基を形成してよく；また

(i v) a が 1 から 8 であり X^3 及び X^4 が $-\text{OR}^4$ の場合には、2 つの $-\text{OR}^4$ 基は共有結合を介して相互に結合されて、同じケイ素原子に結合されて 2 つの酸素原子及びケイ素原子を含む環状構造を形成する $-\text{OR}^4 - \text{R}^4\text{O}-$ 基を形成してよい、先行する請求項のいずれかに記載の組成物。

40

【請求項 7】

メルカプト ($\text{HS}-$) 官能性成分を有しない硫黄含有シラン (a) は、少なくとも 1 つのポリスルフィド部分 $-\text{S}_x-$ を含むシランから選択され、ここで x は約 2 から約 12、好ましくは約 2 から約 10、より好ましくは約 2 から約 8、より好ましくは約 2 から約 6、より好ましくは約 2 から約 4、より好ましくは約 2 または約 4 である平均値である、先行する請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 8】

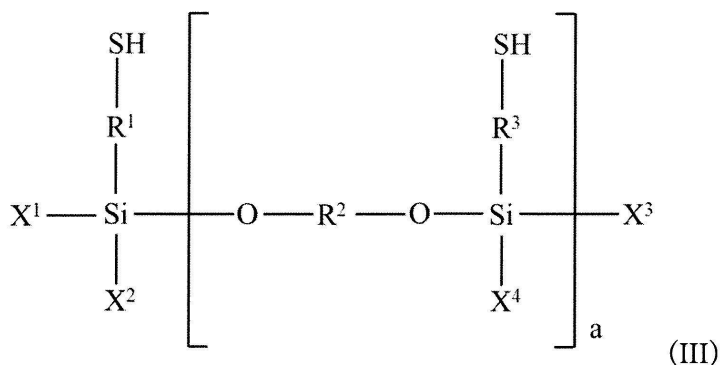
硫黄含有シラン (a) は全組成物に対して 50 重量% より多くを構成する、先行する請求項のいずれかに記載の組成物。

50

【請求項 9】

メルカプト（HS-）官能性を備えた有機化合物（b）は、次式のメルカプトシランから選択され：

【化 8】



10

式中

R¹ は相互に独立して先に定義した通りであり；

R² のそれぞれは独立して先に定義した通りであり；

R³ のそれぞれは独立して先に定義した通りであり；

X¹、X²、X³ 及び X⁴ は相互に独立して先に定義した通りであり、

そして a は先に定義した通りである、先行する請求項のいずれかに記載の組成物。

20

【請求項 10】

25℃における水アルコール溶液の pH は約 7 未満、好ましくは約 3 と約 7 の間、より好ましくは約 4 と約 6 の間、そしてさらにより好ましくは約 5 と約 6 の間である、先行する請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 11】

約 5 から約 95 重量%、好ましくは約 50 から約 95 重量%の 1 つまたはより多くの硫黄含有シラン（a）、

約 5 から約 95 重量%重量%、好ましくは約 5 から約 50 重量%の 1 つまたはより多くの有機化合物（b）、及び

30

約 0.01 から約 5 重量%、好ましくは約 0.01 から約 2 重量%、より好ましくは約 0.01 から約 1 重量%、さらにより好ましくは約 0.01 から約 0.1 重量%の少なくとも 1 つの酸（c）を含み、

それぞれの百分率は組成物の合計重量に基づいている、先行する請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 12】

先の請求項のいずれかに記載の組成物の製造方法であって、成分（a）、（b）及び／または（c）を組み合わせ、または接触させる少なくとも 1 つの工程を含み、好ましくは（i）1 つまたはより多くの硫黄含有シラン（a）を少なくとも 1 つの酸（c）と、次いで 1 つまたはより多くの有機化合物（b）と組み合わせる工程、または

40

（ii）1 つまたはより多くの有機化合物（b）を少なくとも 1 つの酸（c）と、次いで 1 つまたはより多くの硫黄含有シラン（a）と組み合わせる工程を含み、少なくとも 1 つの酸（c）は硫黄含有シラン（a）の製造中に、または有機化合物（b）の製造中に、原料の処理、混合、反応工程、洗浄工程、精製工程、濾過工程、熱処理及び後処理工程を含む単位操作によって添加される、製造方法。

【請求項 13】

硫黄含有シラン組成物からの硫化水素の放出を低減させるための方法であって、25℃の温度において水溶液中で決定した 3.75 未満の pK_a を有する酸、及びルイス酸から選択された、有効量の少なくとも 1 つの酸（c2）を前記組成物に対して添加する工程を含む、方法。

50

【請求項 14】

カーボンブラックまたはシリカのようなフィラー、好ましくはシリカを含むゴム組成物のための添加剤としての、先の請求項のいずれかに記載の組成物の使用。

【請求項 15】

シリカ及び先の請求項のいずれかに記載の 1 つまたはより多くの組成物を含むゴム組成物、及びその加硫物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

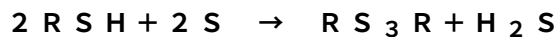
【0001】

本発明は、1 つまたはより多くの硫黄含有シラン、1 つまたはより多くのメルカプト官能性有機化合物、及び 25℃ の温度において水溶液中で決定した 3.75 未満の pK_a を有する酸、及びルイス酸から選択された、安定化剤としての少なくとも 1 つの酸を含む組成物、この組成物の製造方法、硫黄含有シラン組成物からの硫化水素放出を低減させる方法、この組成物のシリカ充填ゴム組成物のための添加剤としての使用、並びに本発明の組成物を含むゴム組成物及びそれから作成された加硫物品に関する。本発明による安定化された組成物はタイヤトレッドの摩耗特性を改善し、また組成物の貯蔵時及び経年劣化（エージング）に伴う硫化水素及びジスルフィド副生物の形成を劇的に減少及び／または防止する。

【背景技術】

【0002】

メルカプタンは、室温であってもアミンのような少量の塩基性触媒の存在下で硫黄と反応してポリスルフィドを生成し、硫化水素を放出することが知られており、例えば：



（例えば、フリーマン・エイチ・マクミラン及びジョン・エイ・キング著「ウィルゲロト反応に関する研究。VI. チオールの一次酸化機構」J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 12, 4143-4150；US 2237625；ビー・ディー・ヴィンヤード著「メルカプタン-硫黄反応. アルキルトリスルフィド」J. Org. Chem. 1966, 31, 2, 601-602；及びリウ・エル・エフ他「クラウンエーテルの超分子リチウムカチオン集合体によるチオレート／ジスルフィド媒介色素増感太陽電池の改良」Sci. Rep. 3, 2413；DOI: 10.1038/srep02413 (2013) を参照）。

【0003】

H_2S の形成はまた、含硫黄シラン及び含硫黄シランとメルカプタンのブレンドについての文献において報告されている既知の問題である。例えば、カレン・レーベン及びハンスーデトレフ・ルギンスランド著、「沈降シリカ、シランの最適混合」ラバー・プラスチックニュース 2015 年 6 月 29 日；並びにハンスーデトレフ・ルギンスランド及びカレン・レーベン著「シリカ強化ゴムコンパウンドにおけるカップリング剤としての硫黄官能性シランの開発、それらの数十年にわたる歴史的発展」Gummi Fasern Kunststoffe, 68, No. 11, 2015, pp. 734-737 は、ポリスルフィドとメルカプタンは液体状態で混合すると高温で H_2S を形成することが知られていると報告している。US 2021/0292520 A1 は、ジスルフィドシランまたはポリスルフィドシランと少なくともメルカプトシランの混合物を含むゴム混合物の加工性が改善されることを開示しているが、 H_2S の放出を軽減するための解決策は提供されていない。

【0004】

US 6384256 及び US 6242618 は、 H_2S の問題を軽減するために試みられた解決策の例を提示しているが、含硫黄シラン及びそのブレンド、特にメルカプト濃度の高い含硫黄シランブレンドにおける H_2S の形成機構を阻害する方法は知られていない。

10

20

30

40

50

【0005】

したがって、このようなブレンドからの H_2S 排出を軽減できる解決策が必要である。同様に、このようなブレンドにおけるジスルフィドシラン（ビスー３ートリエトキシシリルプロピルジスルフィド、略称TESPD）形成といったポリスルフィド形成の問題に対処し、同時に混合物の組成を変化させて（経年劣化による）メルカプトシランを減少させる解決策も依然として必要である。

【0006】

したがって、本発明が解決すべき技術的課題は、ゴムに配合された場合にタイヤトレッドの性能を向上させる、含硫黄シランとメルカプタンの貯蔵安定性組成物を提供することである。

【発明の概要】

【0007】

本発明者らは驚くべきことに、（遊離の）メルカプト官能性を有しない硫黄含有シランと有機メルカプト官能性化合物のブレンドに対し、所定の pK_a の少なくとも1つの酸が添加された場合、硫化水素の形成及び経年劣化に際してのポリスルフィド副生物の形成という技術的課題が十分に解決可能であることを見出した。かくして本発明によれば：

（a）（遊離の）メルカプト（ $HS-$ ）官能性を有しない1つまたはより多くの硫黄含有シラン、

（b）（遊離の）メルカプト（ $HS-$ ）官能性を備えた1つまたはより多くの有機化合物、

（c）（c1）25℃の温度において水溶液中で決定した3.75未満の pK_a を有する酸、及び（c2）ルイス酸から選択された少なくとも1つの酸を含む組成物が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0008】

かくして本発明の組成物は：

（a）（遊離の）メルカプト（ $HS-$ ）官能性を有しない1つまたはより多くの硫黄含有シラン、

（b）（遊離の）メルカプト（ $HS-$ ）官能性を備えた1つまたはより多くの有機化合物、

（c）25℃の温度において水溶液中で決定した3.75未満の pK_a を有する酸、及びルイス酸から選択された少なくとも1つの酸を含んでいる。

【0009】

本発明の貯蔵安定な組成物は、経年劣化に際しての硫化水素及びポリスルフィド副生物の形成を殆ど完全に排除する。

【0010】

（遊離の）メルカプト（ $HS-$ ）官能性を有しない硫黄含有シラン（成分（a））

本発明の組成物は1つまたはより多くの硫黄含有シラン（a）を含み、好ましくは1つまたは2つ、より好ましくは1つの硫黄含有シラン（a）を含む。

【0011】

硫黄含有シラン（a）は遊離のメルカプト（ $HS-$ ）官能性を有さず、つまり官能基 $HS-$ （すなわちメルカプト基）を構造中に有していない。これは硫黄含有シラン（a）を、特に以下で述べる（遊離の）メルカプト（ $HS-$ ）官能性を備えた有機化合物（b）から区別する。

【0012】

好ましくは、メルカプト（ $HS-$ ）官能性を有しない硫黄含有シラン（a）は、ブロック化メルカプトシラン、オルガノシランポリスルフィド、及びこれらの混合物からなる群より選択され、より好ましくはブロック化メルカプトシランから選択される。さらにより好ましくは、それらはブロックされたチオール官能性及びアルコキシシラン官能性の

10

20

30

40

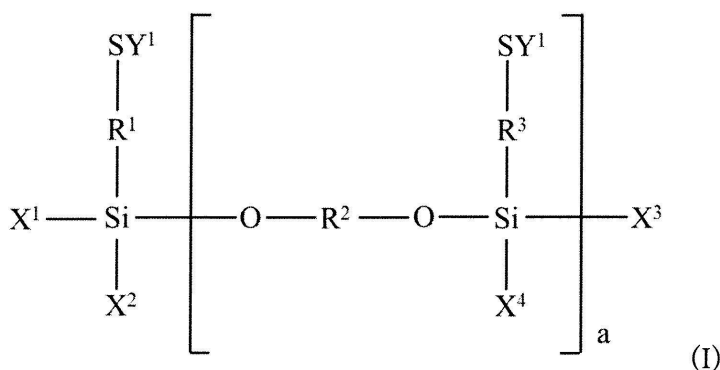
50

両者を有するブロック化メルカプトシランからなる群より選択され、そしてさらにより好ましくはそれらは、ブロック化メルカプト官能性アルキルアルコキシシラン、すなわち（メルカプトアルキル）（アルコキシ）シランから選択される。

【0013】

本発明による組成物の幾つかの態様において、メルカプト（HS-）官能性を有しない硫黄含有シラン（a）は、次式のブロック化メルカプトシランからなる群より選択され：

【化1】



10

式中 R^1 は独立して1から6の炭素原子の直鎖のアルキレン基または3から6の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基；

20

R^2 のそれぞれは2から8の炭素原子の直鎖のアルキレン基または3から8の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基；

R^3 のそれぞれは独立して1から6の炭素原子の直鎖のアルキレン基または3から6の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基；

X^1 は $-\text{OR}^4$ 基、ここで R^4 は1から4の炭素原子のアルキル基、 $-\text{OR}^5\text{OH}$ 基、ここで R^5 は2から8の炭素原子の直鎖のアルキレン基または3から8の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、或いは X^1 は $-\text{OR}^6(\text{OR}^7)\text{cOR}^8$ 、ここで R^6 は2から6の炭素原子の直鎖のアルキレン基または3から6の炭素原子、好ましくは3の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、 R^7 のそれぞれは独立して2から4の炭素原子のアルキレン基、及び R^8 は1から16の炭素原子の直鎖のアルキル基または3から16の炭素原子の分岐鎖のアルキル基、そして c は1から20の整数であり；

30

X^2 及び X^3 は独立して X^1 またはメチル；

X^4 のそれぞれは独立して X^1 またはメチル；

Y^1 のそれぞれは $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^9$ 、 $-\text{C}(=\text{S})\text{OR}^9$ または $-\text{CN}$ であり、ここで R^9 のそれぞれは独立して1から16の炭素原子、より好ましくは5から11の炭素原子、そしてさらにより好ましくは6から9の炭素原子の直鎖のアルキレン基、または3から16の炭素原子、より好ましくは5から11の炭素原子、そしてさらにより好ましくは6から9の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基；そして a は0から8の整数であり、但し

(i i i) X^1 及び X^2 が $-\text{OR}^4$ の場合には、2つの $-\text{OR}^4$ は共有結合を介して相互に結合されて、同じケイ素原子に結合されて2つの酸素原子及びケイ素原子を含む環状構造を形成する $-\text{OR}^4-\text{R}^4\text{O}-$ 基を形成してよく；また

40

(i v) a が1から8であり X^3 及び X^4 が $-\text{OR}^4$ である場合には、2つの $-\text{OR}^4$ 基は共有結合を介して相互に結合されて、同じケイ素原子に結合されて2から8の炭素原子、2つの酸素原子及びケイ素原子を含む環状構造を形成する $-\text{OR}^4-\text{R}^4\text{O}-$ 基を形成してよい。

【0014】

本発明による組成物の幾つかの態様において、メルカプト（HS-）官能性を有しない硫黄含有シラン（a）は、式（XI）のブロック化メルカプトシランからなる群より選択され、式中 R^1 は1から6の炭素原子の直鎖のアルキレン基または3から6の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、 Y^1 は $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^9$ 、 $-\text{C}(=\text{S})\text{OR}^9$ または $-\text{CN}$ 、こ

50

ここで R^9 のそれぞれは独立して 1 から 16 の炭素原子、より好ましくは 5 から 11 の炭素原子、そしてさらにより好ましくは 6 から 9 の炭素原子の直鎖のアルキレン基、または 3 から 16 の炭素原子、より好ましくは 5 から 11 の炭素原子、そしてさらにより好ましくは 6 から 9 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、 X^1 は $-OR^4$ 基、ここで R^4 は 1 から 4 の炭素原子のアルキル基、 X^2 及び X^3 は独立して X^1 またはメチル、そして a は 0 である。

【0015】

本発明による組成物の幾つかの態様において、メルカプト ($HS-$) 官能性を有しない硫黄含有シラン (a) は、式 (I) のブロック化メルカプトシランからなる群より選択され、式中 R^1 は独立して 1 から 6 の炭素原子の直鎖のアルキレン基または 3 から 6 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、 R^2 のそれぞれは 2 から 8 の炭素原子の直鎖のアルキレン基または 3 から 8 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、 R^3 のそれぞれは独立して 1 から 6 の炭素原子の直鎖のアルキレン基または 3 から 6 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、 Y^1 は $-C(=O)R^9$ 、 $-C(=S)OR^9$ または $-CN$ であり、ここで R^9 のそれぞれは独立して 1 から 16 の炭素原子、より好ましくは 5 から 11 の炭素原子、そしてさらにより好ましくは 6 から 9 の炭素原子の直鎖のアルキレン基、または 3 から 16 の炭素原子、より好ましくは 5 から 11 の炭素原子、そしてさらにより好ましくは 6 から 9 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基； X^1 及び X^2 は $-OR^4$ 、ここで R^4 は 1 から 4 の炭素原子のアルキル基であり、そして X^1 及び X^2 の 2 つの $-OR^4$ 基は共有結合を介して相互に結合されて、同じケイ素原子に結合されて 2 から 8 の炭素原子、2 つの酸素原子及びケイ素原子を含む環状構造を形成する $-OR^4-R^4O-$ 基を形成し、或いは X^1 及び X^2 のそれぞれは $-OR^5OH$ 基であり、ここで R^5 は 2 から 8 の炭素原子の直鎖のアルキレン基または 3 から 8 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、 X^3 及び X^4 は独立して $-OR^4$ 基であり、ここで R^4 は 1 から 4 の炭素原子のアルキル基、 $-OR^5OH$ 基、ここで R^5 は 2 から 8 の炭素原子の直鎖のアルキレン基または 3 から 8 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、但し X^3 及び X^4 が $-OR^4$ である場合には 2 つの $-OR^4$ 基は共有結合を介して相互に結合されて、同じケイ素原子に結合されて 2 から 8 の炭素原子、2 つの酸素原子及びケイ素原子を含む環状構造を形成する $-OR^4-R^4O-$ 基を形成してよく、 a は 1 から 8、好ましくは 1 から 3 である。

【0016】

本発明による組成物の幾つかの態様において、メルカプト ($HS-$) 官能性を有しない硫黄含有シラン (a) は、トリエトキシシリルメチルチオホルメート、2-トリエトキシシリルエチルチオアセテート、3-トリエトキシシリルプロピルチオプロパノエート、3-トリエトキシシリルプロピルチオヘキサノエート、3-トリエトキシシリルプロピルチオオクタノエート、3-ジエトキシメチルシリルプロピルチオオクタノエート、3-エトキシジメチルシリルプロピルチオオクタノエート、3-トリエトキシシリルプロピルチオドデカノエート、3-トリエトキシシリルプロピルチオオクタデカノエート、3-トリメトキシシリルプロピルチオオクタノエート、3-トリアセトキシシリルプロピルチオアセテート、3-ジプロポキシメチルシリルプロピルチオプロパノエート、4-オキサーヘキシルオキシジメチルシリルプロピルチオオクタノエート、3-(2-{3-[2-(4-チア-5-オキソードデシル)-5-メチル-[1,3,2]ジオキサシリナン-2-イルオキシ]-2-メチル-プロポキシ}-5-メチル-[1,3,2]ジオキサシリナン-2-イル)-4-チア-5-オキソードデカン；3-(2-{3-[2-(4-チア-5-オキソードデシル)-4,4,6-トリメチル-[1,3,2]ジオキサシリナン-2-イルオキシ]-2-メチル-プロポキシ}-4,4,6-トリメチル-[1,3,2]ジオキサシリナン-2-イル)-4-チア-5-オキソードデカン；3-(2-{3-[2-(4-チア-5-オキソードデシル)-4,4,6-トリメチル-[1,3,2]ジオキサシリナン-2-イルオキシ]-1,1-ジメチル-ブトキシ}-4,4,6-トリメチル-[1,3,2]ジオキサシリナン-2-イル)-4-チア-5-オキソードデカン；3-(3-[2-チア-3-

オキソードシル) - 5 - メチル - [1, 3, 2] ジオキサシリナン - イルオキシ] - 2 - メチル - プロポキシ} - ビス - [3 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロポキシ] - シラニル) - 2 - チア - 3 - オキソードカン; 3 - [{ 3 - [{ 3 - ビス - (3 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロピル) - (4 - チア - 5 - オキソードデシル) - シラニルオキシ] - 1 - メチル - プロポキシ} - (3 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロポキシ) - (4 - チア - 5 - オキソードデシル) - シラニルオキシ] - 2 - メチル - プロパン - 1 - オル; 3 - [[3 - ((3 - ヒドロキシ - 3 - メチル - プロポキシ) - 4 - チア - 5 - オキソードデシル) - { 3 - [2 - (4 - チア - 5 - オキソードデシル) - 5 - メチル - [1, 3, 2] ジオキサシリナン - 2 - イルオキシ] - 1 - メチル - プロポキシ} - シラニルオキシ) - 2 - メチル - プロポキシ - (3 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロポキシ) - 4 - チア - 5 - オキソードデシル) - シラニル] - 2 - メチル - プロパン - 1 - オル; 3 - (2 - { 3 - [2 - (4 - チア - 5 - オキソ - 6 - エチル - デシル) - [1, 3, 2] ジオキサシリナン - 2 - イルオキシ] - プロポキシ} - [1, 3, 2] ジオキサシリナン - 2 - イル) - 4 - チア - 5 - オキソ - 6 - エチル - デカン; 3 - ({ 3 - [2 - チア - 3 - オキソ - オクチル) - 5 - メチル - [1, 3, 2] ジオキサシリナン - 2 - イルオキシ] - 2 - メチル - プロポキシ} - ジエトキシ] - シラニル) - 2 - チア - 3 - オキソ - オクタン; 3 - [{ 3 - [{ 3 - ビス - (3 - ヒドロキシ - 2, 2 - ジメチル - プロピル) - (4 - チア - 5 - オキソードデシル) - シラニルオキシ] - 2, 2 - ジメチル - プロポキシ} - (3 - ヒドロキシ - 2, 2 - ジメチル - プロポキシ) - (4 - チア - 5 - オキソードデシル) - シラニルオキシ] - 2, 2 - ジメチル - プロパン - 1 - オル; 3 - [{ 3 - [(メチル) - (3 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロポキシ) - (4 - チア - 5 - オキソードデシル) - シラニルオキシ] - 2 - メチル - プロポキシ} - メチル) - (4 - チア - 5 - オキソードデシル) - シラニルオキシ] - 2 - メチル - プロパン - 1 - オル、3 - (トリエトキシシリル) プロピルチオシアネート、及びこれらの組み合わせから選ばれるブロック化メルカプトシランからなる群より選択される。

【0017】

本発明による組成物の幾つかの態様において、メルカプト (HS-) 官能性を有さない硫黄含有シラン (a) は、3 - オクタノイルチオ - 1 - プロピルトリエトキシシラン (3 - トリエトキシシリルプロピルチオオクタノエート) である。

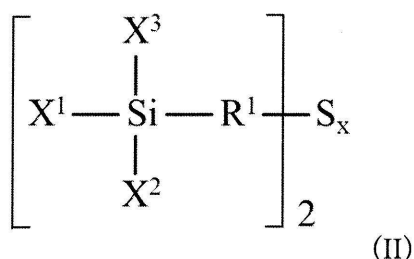
【0018】

本発明による組成物の幾つかの態様において、メルカプト (HS-) 官能性を有しない成分である硫黄含有シラン (a) は、少なくとも1つのポリスルフィド部分 - S_x - を含むシランから選択され、ここで x は約 2 から約 12、好ましくは約 2 から約 10、より好ましくは約 2 から約 8、より好ましくは約 2 から約 6、より好ましくは約 2 から約 4、より好ましくは約 2 または約 4 である平均値である。

【0019】

本発明による組成物の幾つかの態様において、メルカプト (HS-) 官能性を有しない成分である硫黄含有シラン (a) は、式 (II) から選択され：

【化2】



式中 R¹ は 1 から 6 の炭素原子の直鎖のアルキレン基または 3 から 6 の炭素原子、好ましくは 3 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、

X¹、X² 及び X³ は相互に独立して上記で定義した通りであり、好ましくはそれぞれが

エトキシ、そして x は上記で定義した通りであり、好ましくは x は約 2 または約 4 である。

【0020】

本発明による組成物の幾つかの態様において、硫黄含有シラン (a) は、ビス-3-トリエトキシシリルプロピルジスルフィド、ビス-トリエトキシシリルプロピルテトラスルフィド、及び 3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシランからなる群より選択される。

【0021】

本発明による組成物の幾つかの態様において、硫黄含有シラン (a) は組成物中の成分の重量に基づいて、他の成分に対して主成分を形成する。

10

【0022】

本発明による組成物の幾つかの態様において、硫黄含有シラン (a) は全組成物に対して 50 重量%より多くを形成する。本記載及び明細書の全体において、用語「wt %」または「重量%」は「重量パーセント」を意味している。

【0023】

本発明による組成物の幾つかの態様において、組成物は組成物の合計重量に基づいて約 5 から約 95 重量%、好ましくは約 10 から約 95 重量%、より好ましくは約 20 から約 95 重量%、より好ましくは約 30 から約 95 重量%、より好ましくは約 40 から約 95 重量%、そしてさらにより好ましくは約 50 から約 95 重量%の、1つまたはより多くの硫黄含有シラン (a) を含む。硫黄含有シラン (a) の量の上限はまた、組成物の合計重量に基づいて約 90 重量%または約 85 重量%であることができる。

20

【0024】

(遊離の)メルカプト (HS-) 官能性を備えた有機化合物 (b)

本発明による組成物は、(b) (遊離の)メルカプト (すなわち HS-) 官能性を備えた 1つまたはより多くの有機化合物を含んでいる。

【0025】

本発明による組成物の幾つかの態様において、メルカプト (HS-) 官能性を備えた有機化合物 (b) はメルカプトシランから選択される。

【0026】

本発明による組成物の幾つかの態様において、メルカプト (HS-) 官能性を備えた有機化合物 (b) は、チオール官能性及びアルコキシシラン官能性を有する 2 官能性シランから選択される。

30

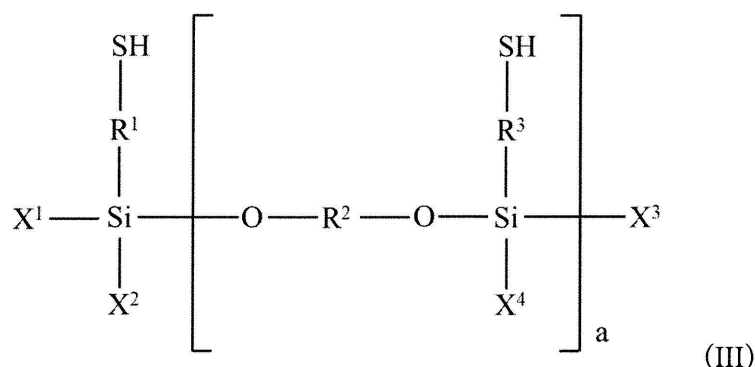
【0027】

本発明による組成物の幾つかの態様において、メルカプト (HS-) 官能性を備えた有機化合物 (b) は、メルカプト官能性アルキルアルコキシシランから選択される。

【0028】

本発明による組成物の幾つかの態様においてメルカプト (HS-) 官能性を備えた有機化合物 (b) は、式 (III) のメルカプトシランから選択される：

【化 3】



40

50

式中 R^1 は相互に独立して上記で定義した通りであり；
 R^2 のそれぞれは独立して上記で定義した通りであり；
 R^3 のそれぞれは独立して上記で定義した通りであり；
 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は相互に独立して上記で定義した通りであり、そして
 a は独立して上記で定義した通りである。

【0029】

本発明による組成物の幾つかの態様においてメルカプト ($HS-$) 官能性を備えた有機化合物 (b) は式 (III) のメルカプトシランから選択され、そして式中 R^1 は1から6の炭素原子の直鎖のアルキレン基または3から6の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、 X^1 は $-OR^4$ 基、ここで R^4 は1から4の炭素原子のアルキル基、 X^2 及び X^3 は独立して X^1 またはメチルであり、そして a は0である。

10

【0030】

本発明による組成物の幾つかの態様においてメルカプト ($HS-$) 官能性を備えた有機化合物 (b) は式 (III) のメルカプトシランから選択され、そして式中 R^1 は独立して1から6の炭素原子の直鎖のアルキレン基または3から6の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、 R^2 のそれぞれは2から8の炭素原子の直鎖のアルキレン基または3から8の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、 R^3 のそれぞれは独立して1から6の炭素原子の直鎖のアルキレン基または3から6の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、 X^1 及び X^2 は $-OR^4$ 、ここで R^4 は1から4の炭素原子のアルキル基、そして X^1 及び X^2 の2つの $-OR^4$ 基は共有結合を介して相互に結合されて、同じケイ素原子に結合されて2から8の炭素原子、2つの酸素原子及びケイ素原子を含む環状構造を形成する $-OR^4-R^4O-$ 基を形成し、或いは X^1 及び X^2 のそれぞれは $-OR^5OH$ 基であり、ここで R^5 は2から8の炭素原子の直鎖のアルキレン基または3から8の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、 X^3 及び X^4 は独立して $-OR^4$ 基であり、ここで R^4 は1から4の炭素原子のアルキル基、 $-OR^5OH$ 基、ここで R^5 は2から8の炭素原子の直鎖のアルキレン基または3から8の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、但し X^3 及び X^4 が $-OR^4$ である場合には2つの $-OR^4$ 基は共有結合を介して相互に結合されて、同じケイ素原子に結合されて2から8の炭素原子、2つの酸素原子及びケイ素原子を含む環状構造を形成する $-OR^4-R^4O-$ 基を形成してよく、 a は1から8、好ましくは1から3である。

20

【0031】

本発明による組成物の幾つかの態様において、メルカプト ($HS-$) 官能性を備えた有機化合物 (b) は、3-メルカプト-1-プロピルトリエトキシシラン、2-メルカプト-1-エチルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、6-メルカプト-1-ヘキシルトリエトキシシラン、4-メルカプト-1-ブチルトリエトキシシラン、1-メルカプト-1-エチルトリエトキシシラン、3-メルカプト-1-プロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカプト-1-プロピルジメチルエトキシシラン、3-メルカプト-1-プロピルトリメトキシシラン、2-メルカプト-1-エチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、6-メルカプト-1-ヘキシルトリメトキシシラン、4-メルカプト-1-ブチルトリメトキシシラン、1-メルカプト-1-エチルトリメトキシシラン、3-メルカプト-1-プロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプト-1-プロピルジメチルメトキシシラン、3-メルカプト-1-プロピルトリプロポキシシラン、3-メルカプト-1-プロピルトリイソプロポキシシラン、3-メルカプト-1-プロピルトリブトキシシラン、4-(3,6,9,12,15-ペンターオキサオクタコシルオキシ)-4-エトキシ-5,8,11,14,17,20-ヘキサオキサ-4-シラトリトリアコンタン-1-チオール、3-(2-{3-[2-(3-メルカプト-プロピル)-5-メチル-[1,3,2]ジオキサシリナン-2-イルオキシ]}-2-メチル-プロポキシ)-5-メチル-[1,3,2]ジオキサシリナン-2-イル)-プロパン-1-チオール；3-(2-{3-[2-(3-メルカプト-プロピル)-4,4,6-トリメチル-[1,3,2]ジオキサシリナン-2-イルオキシ]}-2-メチル-プロポキシ)-4,4,6-トリメチル-[1,3,2]ジオキサシリナン-2-イル)-プロパン-チオー

30

40

50

ル；3-（2-（3-〔2-（3-メルカプト-プロピル）-4,4,6-トリメチル-〔1,3,2〕ジオキサシリナン-2-イルオキシ〕-1,1-ジメチル-ブトキシ〕-4,4,6-トリメチル-〔1,3,2〕ジオキサシリナン-2-イル）-プロパン-1-チオール；3-（〔3-〔2-メルカプト-プロピル）-5-メチル-〔1,3,2〕ジオキサシリナン-イルオキシ〕-2-メチル-プロポキシ〕-ビス-〔3-ヒドロキシ-2-メチル-プロポキシ〕-シラニル）-プロパン-1-チオール；3-〔〔3-〔〔3-ビス-（3-ヒドロキシ-2-メチル-プロピル）-（3-メルカプト-プロピル）-シラニルオキシ〕-1-メチル-プロポキシ〕-（3-ヒドロキシ-2-メチル-プロポキシ）-（3-メルカプト-プロピル）-シラニルオキシ〕-2-メチル-プロパン-1-オール；3-〔〔3-（（3-ヒドロキシ-3-メチル-プロポキシ）-3-メルカプト-プロピル）-〔3-〔2-（3-メルカプト-プロピル）-5-メチル-〔1,3,2〕ジオキサシリナン-2-イルオキシ〕-1-メチル-プロポキシ〕-シラニルオキシ〕-メチル-プロポキシ-（3-ヒドロキシ-2-メチル-プロポキシ）-3-メルカプト-プロピル）-シラニル〕-2-メチル-プロパン-1-オール；3-（2-〔3-〔2-（3-メルカプト-ブチル）-〔1,3,2〕ジオキサシリナン-2-イルオキシ〕-プロポキシ〕-〔1,3,2〕ジオキサシリナン-2-イル）-ブタン-1-チオール；3-（〔3-〔2-メルカプト-メチル）-5-メチル-〔1,3,2〕ジオキサシリナン-2-イルオキシ〕-2-メチル-プロポキシ〕-ジエトキシ〕-シラニル）-メタン-1-チオール；3-〔〔3-〔〔3-ビス-（3-ヒドロキシ-2,2-ジメチル-プロピル）-（3-メルカプト-プロピル）-シラニルオキシ〕-2,2-ジメチル-プロポキシ〕-（3-ヒドロキシ-2,2-ジメチル-プロポキシ）-（3-メルカプト-プロピル）-シラニルオキシ〕-2,2-ジメチル-プロパン-1-オール；3-〔〔3-〔（メチル）-（3-ヒドロキシ-2-メチル-プロポキシ）-（3-メルカプト-プロピル）-シラニルオキシ〕-2-メチル-プロポキシ〕-メチル）-（3-メルカプト-プロピル）-シラニルオキシ〕-2-メチル-プロパン-1-オール、3-メルカプトプロピル-エチオキシル-ジ（トリデシル-ペンタメトキシ）-シラン、及びこれらの組み合わせからなるメルカプトシランの群より選択される。

10

20

30

40

50

【0032】

本発明による組成物の幾つかの態様において、メルカプト（HS-）官能性を備えた有機化合物（b）は、3-メルカプト-1-プロピルトリエトキシシラン、及び4-（3,6,9,12,15-ペンタ-オキサオクタコシルオキシ）-4-エトキシ-5,8,11,14,17,20-ヘキサオキサ-4-シラトリトリアコンタン-1-チオールからなるメルカプトシランの群より選択される。

【0033】

幾つかの態様において、本発明による組成物はさらに、シリコーンまたはシラン部分を含まない（遊離の）メルカプト（HS-）官能性を備えた1つまたはより多くの有機化合物（b）を含み、これは例えばn-オクチルメルカプタンまたはtert-ドデカンチオールのようなアルキルメルカプタン、例えば式 $HS(CH_2)_nCOOH$ を有する種類のメルカプト酸及びそれらのエステル、ここでnは1から5であって、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、メチル-3-メルカプトプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）などを含み、ヒドロキシアルキルメルカプト化合物、例えばチオグリセロール、1,3-ジメルカプト-2-プロパノール、または芳香族及びヘテロ芳香族メルカプト化合物、例えばメルカプト-2-ベンゾチアゾールを含む。

【0034】

本発明による組成物の幾つかの態様において、組成物は1つまたはより多くのメルカプト（HS-）官能性を備えた有機化合物（b）を、組成物の合計重量に基づいて約5から約95重量%、好ましくは約5から約90重量%、より好ましくは約5から約80重量%、より好ましくは約5から約70重量%、より好ましくは約5から約60重量%、そしてさらにより好ましくは約5から約50重量%含んでいる。メルカプト（HS-）官能性を

備えた有機化合物（b）の量の上限はまた、組成物の合計重量に基づいて約90重量%または約85重量%であることができる。

【0035】

上述したように、本発明によれば安定性の問題は本質的に、成分（a）及び／または（b）中の塩基性成分または塩基性不純物の存在に由来すると推定され、また塩基性成分または塩基性不純物は成分（a）及び／または（b）の製造プロセスに由来する。

【0036】

塩基性成分は、シラン成分（a）またはメルカプト成分（b）、或いはシラン成分（a）及びメルカプト成分（b）の両者に存在する。一般に、塩基性成分の大部分の量（重量）は、成分（a）に存在する。従って、成分（a）及び（b）の組成物の安定化は特に、少なくとも1つの塩基性成分または不純物を含む（a）及び（b）の組成物について達成される。こうした塩基性成分または塩基性不純物は、一般的にはプロトンを受容することのできる物質、例えば特にアミン、例えばトリブチルアミンのようなトリアルキルアミンといった有機塩基、またはヒドロキシド、スルフィド、及びヒドロスルフィドのような無機塩基、並びに例えばアルコキシドのような任意の塩基成分であることができる。

【0037】

こうした塩基性成分は本発明の組成物中に、成分（a）及び（b）の合計重量に基づいて、例えば上限が約4重量%まで、好ましくは約3重量%まで、より好ましくは約1重量%まで、さらにより好ましくは約0.5重量%まで、さらにより好ましくは約0.4重量%まで、さらにより好ましくは約0.2重量%までの量で存在することができる。下限に関しては、塩基性成分は成分（a）及び成分（b）中に、成分（a）及び（b）の合計重量に基づいて、例えば>約0重量%（ここで「>」は、他の箇所も含めて、「より大きい」を意味する）、または>約0.01重量%、または>約0.1重量%の量で存在することができる。さらに本発明によれば、記載された塩基性成分の上限と下限から、>約0.1から約4重量%または>約0.1から約0.4重量%のように範囲を形成することが考慮されている。

【0038】

さらにまた、こうした塩基性成分は成分（a）中に、例えば上限が成分（a）の量に基づいて約4重量%まで、好ましくは約3重量%まで、より好ましくは約1重量%まで、さらにより好ましくは約0.5重量%まで、さらにより好ましくは約0.4重量%まで、さらにより好ましくは約0.2重量%までの量で存在することができる。下限に関しては、塩基性成分は成分（a）中に、例えば成分（a）の合計重量に基づいて>約0重量%、または>約0.01重量%、または>約0.1重量%の量で存在することができる。さらに本発明によれば、記載された塩基性成分の上限と下限から、>約0.1から約4重量%または>約0.1から約0.4重量%のように範囲を形成することが考慮されている。

【0039】

さらにまた、こうした塩基性成分成分（b）中に、例えば上限が成分（b）の量に基づいて約1重量%まで、好ましくは約0.5重量%まで、より好ましくは約0.2重量%まで、さらにより好ましくは約0.1重量%まで、さらにより好ましくは約0.06重量%まで、さらにより好ましくは約0.01重量%までの量で存在することができる。下限に関しては、塩基性成分は成分（b）中に、例えば成分（b）の合計重量に基づいて>約0重量%、または>約0.001重量%、または>約0.01重量%、または>約0.1重量%の量で存在することができる。さらに本発明によれば、記載された塩基性成分の上限と下限から、>約0.001から約0.5重量%、または>約0.001から約0.1重量%、または約0.001から約0.06重量%のように範囲を形成することが考慮されている。

【0040】

酸（c）

本発明の組成物は、25℃の温度において水溶液中で決定した3.75未満のpKaを有する酸（c1）から選択された少なくとも1つの酸、及び（c2）ルイス酸を含んでいる。

【0041】

1つの実施形態において、少なくとも1つの酸(c)は、25℃の温度において水溶液中で決定した3.75未満のpKaを有する1つまたはより多くの酸(c1)を含む。

【0042】

1つの実施形態において、少なくとも1つの酸(c)は、1つまたはより多くのルイス酸(c2)を含む。

【0043】

1つの実施形態において、少なくとも1つの酸(c)は、25℃の温度において水溶液中で決定した3.75未満のpKaを有する1つまたはより多くの酸(c1)、及び1つまたはより多くのルイス酸(c2)を組み合わせる含む。

10

【0044】

この酸(c)は驚くべきことに、特に貯蔵時の硫化水素の形成及び例えばジスルフィドシランの含有量を増大させる分解生成物の形成に対して、含硫黄シラン(a)及びメルカプト官能性有機化合物(b)を含む本発明の組成物を安定化させることが見出された。

【0045】

これらの酸は、例えば1つより多い酸(c1)、1つより多い酸(c2)、または1つまたはより多くの酸(c1)と1つまたはより多くの酸(c2)の組み合わせを含む、組み合わせにおいて使用することが可能である。

25℃の温度において水溶液中で決定した3.75未満のpKaを有する酸(c1)

pKaは酸の強さを定量的に表す指標の1つであり、酸解離定数とも呼ばれていて、参照によって本願に取り入れる参考文献「CRC化学及び物理ハンドブック」95版、5節、94頁に報告されているように定義されている。

20

【0046】

本発明において使用される酸のpKaは特に、25℃の温度において希釈水溶液中で測定されるpKaである。こうしたpKa値は例えば技術的に知られた方法(例えばジェツェ・レイジェンガ、アルノ・ファン・ホーフ、アントニー・ファン・ルーン、ブラム・テウニッセン、「分析化学の洞察」2013:853-71、またはX.スピラッツ、E.フュゲ、M.ローゼズ、E.ボッシュ、C.ラフォルス、<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11559-8>「Elsevier化学、分子科学、化学工学の参考モジュール」(2015)参照)、例えば電位測定、導電率測定、分光光度測定その他によって決定することができ、或いはまた、例えばR.ウィリアムズ編のpKaデータ(<https://organicchemistrydata.org/hansreich/>参照)などのように、酸のそうしたpKa値の各種のデータ編纂物が市販されている。

30

【0047】

理解されるように、本発明の範囲内においてpKa値は、±0.25pKa単位または±0.20pKa単位または±0.15pKa単位、或いは±0.10pKa単位といった測定の不確かさにわたる、通常の偏倚を含むことができる。

【0048】

本発明の態様において、25℃の温度において水溶液中で決定した3.75未満のpKaを有する酸(c1)は、好ましくはプロトン酸(プロトン供与体)からなる群、例えば以下で例示されるような無機酸、有機酸、及びこれらの混合物から選択される。

40

【0049】

本発明の態様において、25℃の温度において水溶液中で決定した3.75未満のpKaを有する酸(c1)は、無機プロトン酸及び有機プロトン酸から、好ましくはカルボン酸、有機スルホン酸、有機ホスホン酸、有機リン酸その他のような有機酸から選択される。

【0050】

適切な酸(c)は一般に、以下の式(IV)からなる群より選択されてよい：



式中

50

p は ≥ 1 、好ましくは 1 から 4、
 q は ≥ 1 、好ましくは 1 から 3、
 r は 0 から 6、好ましくは 0 から 4、
 E は独立して Ti、Mo、W、Cr、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、B、C、Si、Sb、CN、CNO、SCN、N、P、As、Te、S、Se、F、Cl、Br、及び I である。

【0051】

本発明の態様において、酸 (c1) は好ましくは以下の群から選択される少なくとも 1 つの酸性官能基 A を有する有機酸からなる群より選択される：

—C(=O)(—OH)；

—C(=S)(—OH)；

—S(=O)₂(—OH)；

—O—S(=O)₂(—OH)；

—S(=O)(—OH)；

—O—S(=O)(—OH)；

(—O)₂P(=O)(—OH)；

—O—P(=O)(—OH)；

—O—P(=O)₂(—OH)；及び

—O—N(=O)(—OH)、そして

好ましくはカルボン酸基 (—C(=O)(—OH)—) またはスルホン酸基 (—S(=O)₂(—OH)) である。

【0052】

こうした有機酸は以下の一般式 (V) のものであってよく：

R—(A)_y (V)

式中 R は 30 まで、好ましくは 20 まで、より好ましくは 10 までの炭素原子を有してよく、そして任意選択的に酸性官能基 A によりもたらされるものとは別に、ハロゲン (F、Cl、Br、I)、O、N、S、P、Si、B その他のような追加のヘテロ原子を含んでいてよい、任意選択的に置換された芳香族または脂肪族基のような有機基であり、ここで任意選択的な置換基は好ましくはハロゲン (F、Cl、Br、I)、ヒドロキシ、アルコキシ、アシル、シアノ、ニトロその他から選択され、式中酸性官能基 A は上記で定義した通りであり、また式中 y は 1 から 4、好ましくは 1 から 3、より好ましくは 1 から 2 の整数である。

【0053】

本発明の態様において、酸 (c1) は、塩酸 HCl、硝酸 HNO₃、リン酸 H₃PO₄、硫酸 H₂SO₄、フッ化水素酸 HF、臭化水素酸 HBr、過塩素酸 HClO₄、ヨウ化水素酸 HI、リンモリブデン酸 H₅Mo₁₂O₄₁P、次亜リン酸 HO₂P、ポリリン酸 (H)_{n+2}(P)_n(O)_{3n+1}、ホスホン酸 H₃O₃P、ヨウ素酸 HIO₃、過ヨウ素酸 H₅IO₆、ヘキサフルオロケイ酸 F₆H₂Si、塩素酸 ClHO₃、発煙硫酸 H₂O₇S₂、ピロリン酸 H₄O₇P₂、その他から選択される無機酸からなる群より選択される。

【0054】

本発明の態様において、酸 (c1) は、任意選択的に F、Cl、Br、I などのハライド、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基、ヒドロキシ基、スルフヒドリル基、アルコキシ基、アルキルチオ基またはアリールチオ基、アシル基、カルボン酸エステルまたは酸基、スルホン酸エステルまたは酸基、リン酸エステルまたは酸基などを含む、アルキル、ハロアルキル、パーフルオロアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリール、アラルキルまたは置換アルキル、置換シクロアルキル、置換アルケニル、置換アリール、置換アラルキルなどの有機基に結合したカルボン酸、スルホン酸、スルフィン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸およびリン酸から選択される有機酸からなる群より選択される。

【0055】

好ましくは、酸はスルホン酸またはスルフィン酸、例えばクロロスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルフィン酸、4-ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、フッ素化または塩素化などのハロゲン化カルボン酸、例えばパーフルオロブタン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、クロロ酢酸、2-ブロモ安息香酸、リン系有機酸、例えばオクチルホスホン酸、12-メルカプトドデシルホスホン酸、カルボン酸、例えばシュウ酸、ピルビン酸、3-オキソブタン酸、マレイン酸またはフマル酸、2,3-ジヒドロキシプロパン酸、クエン酸、酒石酸、シスまたはトランス-1,2-シクロプロパンジカルボン酸およびテレフタル酸その他、及びこれらの組み合わせである。

【0056】

さらなる例には：トリフルオロメタンスルホン酸、フルオロ硫酸、サリチル酸、トリフルオロ酢酸、テトラフルオロホウ酸、サリチル酸、リンゴ酸、1-ナフタレンスルホン酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、1,5-ナフタレンジスルホン酸、10-カンパルスルホン酸、1-ヘキサンスルホン酸、アミノエタンスルホン酸、ジフェニルホスフェート、フェニルホスホン酸、p-ニトロベンゼンスルホン酸、2,2-ジクロロ酢酸、2-ヒドロキシエタンスルホン酸その他、及びこれらの組み合わせが含まれる。

【0057】

本発明の態様において、(c) 25℃の温度において水溶液中で決定した3.75未満のpKaを有する酸(c1)はまた、組成物の成分(a)及び(b)中に存在する残留水と反応して前記酸を形成する1種以上の加水分解性化合物の添加によって、現場で形成することもできる。こうした加水分解性化合物は、ハロゲン化物、F、Cl、Br、I、アルキル、アルケニルまたはアリールカルボキシレートエステル、アルキル、アルケニルまたはアリールスルホネートエステル、パーフルオロアルキルスルホネートエステル、アルキル、アルケニルまたはアリールホスホネートエステルを含む不均一結合開裂の結果として負電荷を安定化することができる基によって構成されており、アルキル、アシル、カルボキシレートエステル、スルホニル、スルホネートエステル、ホスホリル、ホスホネートエステル、チオエーテル基またはエポキシド環を含む水による求核攻撃を受ける基に結合されている。このような現場で酸を形成する化合物には例えば、酸無水物、例えば無水マレイン酸、メタンスルホン酸無水物、ハロゲンボラン、例えばジクロロフェニルボラン、ジブチルボロントリフルオロメタンスルホネート、ハロゲン化トリアルキルシランのようなハロゲンシラン、例えばクロロトリメチルシラン、または(3-クロロプロピル)トリクロロシラン、アルカノイルハロゲン化物のような1-クロロアシルハロゲン化物、例えばオクタノイルクロリド、スルホニルハロゲン化物、例えばメタンスルホニルクロリド、ベンジルハロゲン化物、例えばベンジルクロリド、ハロヒドリンまたはエピハロヒドリン、例えばエピクロロヒドリン、スルフェニルクロリド、スルフリルまたはチオニルクロリド、ホスホリルクロリド、ジメチルメチルホスホネートなどが含まれる。対応する塩素化合物は酸(c1)としてHClを形成し、カルボキシレート基、スルホネート基、パーフルオロスルホネート基またはホスホネート基を含む対応する化合物は、酸(c1)としてカルボン酸、スルホン酸、パーフルオロスルホン酸、ホスホン酸を形成する。

【0058】

ルイス酸(c2)

技術的に周知のように、ルイス酸とは一般に、ルイス塩基から電子対を受け取ってルイス付加物を形成できる空の軌道を含む化学種である。本発明によれば、こうしたルイス酸は(c1)によるプロトン酸を含まない。

【0059】

本発明の態様において、酸(c)はルイス酸(c2)であり、これは好ましくは、リチウム(Li)及びアルカリ金属、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)及びアルカリ土類金属、ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、シリコン(Si)、スズ(Sn)、周期表のdブロック元素、例えばスカンジウム(Sc)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、マンガン(Mn)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、及び亜鉛(Zn)。

Zn)、ランタン(La)及びランタノイドの化合物からなる群から選択され、好ましくはルイス酸(c2)は有機ホウ素またはチタン化合物である。

【0060】

例としては、13族の金属原子を含むルイス酸化合物、例えばAlCl₃のようなアルミニウムに基づくルイス酸、ハロゲン化ホウ素のようなホウ素に基づくルイス酸、トリオルガニルホウ素、例えばトリアリルホウ素のような有機ホウ素化合物、例えばB(C₆H₅)₃またはB(C₆F₅)₃およびそのエーテル付加物がある。

【0061】

その他の例としては、例えばフッ化ベリリウム(II)、塩化ベリリウム(II)、臭化ベリリウム(II)、フッ化ホウ素(III)、塩化ホウ素(III)、臭化ホウ素(III)などのホウ素化合物；フェニルボラン、トリフェノキシボラン、フェニルジクロロボランなどのホウ素化合物；塩化アルミニウム(III)、臭化アルミニウム(III)、ヨウ化アルミニウム(III)、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリドなどのアルミニウム化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、アルミニウムトリスブチレート、アルミニウムイソプロポキシドなどのアルミニウム化合物；トリメチルシリルトリフラート、tert-ブチルジメチルシリルトリフラート、トリイソプロピルシリルトリフラート、トリメチルシリルヨージド、テトラエチルオルトシリケート、四塩化ケイ素などのシリル化合物、二塩化スズまたは四塩化スズなどのスズ化合物、ジブチルスズアセテート、ジブチルスズジラウレートおよびジブチルスズオキシドなどの有機スズ化合物；フッ化チタン(IV)、塩化チタン(IV)、臭化チタン(IV)、塩化スズ(IV)などのチタン化合物、ヨウ化チタン(IV)などのスズチタン化合物、テトラアルキルオルトチタン酸、テトラ-n-ブチルオルトチタン酸などのテトラアルキルオルトチタン酸などのチタン化合物；フッ化クロム(II)、フッ化クロム(III)、塩化クロム(II)、塩化クロム(III)、臭化クロム(II)、臭化クロム(III)、塩化鉄(II)、塩化鉄(III)、アセチルアセトン鉄(II)、臭化鉄(II)、ヨウ化鉄(II)、ヨウ化クロム(II)；フッ化コバルト(II)、塩化コバルト(II)、臭化コバルト(II)、ヨウ化コバルト(II)などのコバルト化合物、オクタン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛などの亜鉛化合物などがある。上述したルイス酸の中で、ホウ素化合物およびアルミニウム化合物が好ましく、トリエチルホウ酸などのトリアルキルホウ酸、テトラ-n-ブチルオルトチタン酸などのテトラアルキルオルトチタン酸、アルミニウムトリ-sec-ブチラートなどのアルミニウムアルコキシドが特に好ましい。

【0062】

本発明の態様において、酸(c)は例えば、トリフルオロメタンスルホン酸、硫酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、クロロ酢酸、及び／またはクエン酸である。

【0063】

最も好ましいのは、メタンスルホン酸または4-ドデシルベンゼンスルホン酸などのスルホン酸である。

【0064】

本発明の態様において、酸(c1)は好ましくは3.5未満、または3.0未満、または2.5未満、または2.0未満、または1.5未満、または1.0未満のpKaを有する。

【0065】

本発明の態様において、酸(c1)は、リン酸、ピロリン酸、ホスホン酸、ポリリン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、スルホサリチル酸、スルファミン酸、ベンゼンジスルホン酸、クメンスルホン酸、スルホサリチル酸、ナフタレンモノスルホン酸またはジスルホン酸、スルホコハク酸、イセチオン酸、およびリンに基づく酸(例えば、リン酸、ピロリン酸、ホスホン酸、ポリリン酸)、硝酸、硫酸、および塩酸、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0066】

本発明の態様において、酸(c1)は、ベンゼンスルホン酸、塩素酸、クロム酸、フッ化ホウ酸、フッ化硫酸、ヘキサフルオロリン酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、メタンスルホン酸、硝酸、p-トルエンスルホン酸、過塩素酸、過ヨウ素酸、過マンガン酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0067】

本発明の態様において、酸(c1)は、塩酸、臭化水素酸およびヨウ化水素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、ヨウ素酸、過ヨウ素酸、過クロム酸、硝酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ニリン酸、セレン酸、亜セレン酸、亜硫酸、硫酸、硫酸水素塩、チオシアン酸、リン酸のメチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、ジメチル、ジ- (n-プロピル)、ジ- (n-ブチル) 及びジ- (2-エチルヘキシル) エステル、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、アミドスルホン酸、ニトロ酢酸、トリメチルアンモニウム酢酸、ジクロロ-、ジフルオロ-、トリプロモ-、トリクロロ-およびトリフルオロ酢酸、マロン酸、マレイン酸、プロモマレイン酸、クロロマレイン酸、クロロフマル酸の群から選択される。酸、プロモフマル酸、シュウ酸、オキサリ尿酸、オキサニル酸、4-ニトロ安息香酸、 $pK_a < 2.5$ のプロトン化アミノ酸、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される。

10

【0068】

本発明の態様において、酸(c)は固体状、液体状、気体状のいずれかの形態で使用される。これらの形態のうち、液体状が好ましい。これらの凝集状態は、便宜上、室温(25℃)および常圧(1013.25ミリバール)での凝集状態である。

20

【0069】

本発明の態様において、酸(c)は約98重量%またはそれを超える濃度の形態で使用され、残部は好ましくは水である。

【0070】

本発明の態様において、酸(c)は酸の合計重量に基づいて少なくとも約30重量%、好ましくは少なくとも約50重量%、より好ましくは少なくとも約70重量%、より好ましくは少なくとも約90重量%、そしてさらにより好ましくは少なくとも約98重量%の濃度を有する形態で使用され、残部は好ましくは水である。

30

【0071】

本発明の態様において、酸(c)は約50重量%から約99重量%の濃度を有する形態で使用され、ここで水の含有量は2重量%まで、好ましくは0.1重量%までであり、そして残部は別の成分であり、好ましくは溶媒、油、成分(c)以外の酸、酸無水物、及び酸エステルから選択される。

【0072】

本発明の態様において、酸(c)は成分(a)及び(b)を含む組成物の保存時に、例えば酸(c)を含まない組成物と比較して、 H_2S の形成を低減できる量で使用される。

【0073】

本発明の態様において、酸(c)の量は好ましくは、下記に示すような水-アルコール法で測定した組成物のpHが4から7の間、より好ましくは4から6の間、さらに好ましくは5から6の間となるようにされる。

40

【0074】

本発明の態様において、酸(c)は組成物の合計重量に基づいて、約0.01から約5重量%、好ましくは約0.01から約4重量%、より好ましくは約0.01から約3重量%、より好ましくは約0.01から約2重量%、より好ましくは約0.01から約1重量%、より好ましくは約0.01から約0.5重量%、そしてより好ましくは約0.01から約0.1重量%の量で使用される。

【0075】

他の酸

50

本発明の態様において、組成物は任意選択的に、 $3.75 \leq pK_a \leq 7$ の1つまたはより多くの酸、例えば酢酸、ヘキサン酸、シクロヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、4-メチルオクタン酸、2-メチルヘキサン酸、ノナン酸、デカン酸、安息香酸、及び4-メトキシ安息香酸その他を含む。

【0076】

本発明の態様において、組成物は任意選択的に、組成物の成分(a)及び(b)中に存在する残留水と現場で反応して $3.75 < pK_a < 7$ である酸を形成する1つまたはより多くの加水分解性化合物を含む。こうした化合物には例えば、エチルオクタン酸などのエステル、ガンマブチロラクトン、デルタバレロラクトンなどのラクトンまたはラクチド、イブシロンカプロラクタムなどのラクタム、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートまたはジエチルカーボネートなどの炭酸エステル、コハク酸無水物などの酸無水物、グリシジルメタクリレートなどのグリシジルエステル、及びこれらの組み合わせが含まれる。

10

【0077】

硫黄を含まないシラン(d)

幾つかの態様において、本発明による組成物はさらに、硫黄を含まない1つまたはより多くのシラン、例えば(アルコキシ)(アルキル)シランのようなアルコキシシラン、例えば $Si(OEt)_4$ 、 $MeSi(OEt)_3$ 、 $MeSi(OCH_2CH_2OMe)_3$ 、 $ViSi(OEt)_3$ 、 $ViSi(OCH_2CH_2OMe)_3$ 、 $PhSi(OEt)_3$ 、 $PhSi(OCH_2CH_2OEt)_3$ 、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、 $CH_3(CH_2)_2Si(OEt)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_7Si(OEt)_3$ 、ビス(トリエトキシシリル)オクタンその他を含む。

20

【0078】

組成物の特徴

水アルコール溶液のpH

幾つかの態様において本発明による組成物は、 $25^\circ C$ において約7未満、好ましくは約3から約7の間、より好ましくは約4から約6の間、そしてさらにより好ましくは約5から約6の間、水アルコール溶液のpHを有する。水アルコール溶液のpHは一般に、 $25^\circ C$ において、好ましくはpHに応答するガラス電極と、参照電極としての銀/塩化銀電極を含むpH計を使用することによって測定される。最初に、イソプロパノールと脱イオン水の容積比2:1の溶液(水アルコール溶液)が調製され、60mLがビーカーに注入される。0.01MのNaOH水溶液及び0.01MのHCl水溶液を使用して、pHを7に調節する。次いで、10gの組成物を水アルコール溶液中に攪拌しながら溶解し、そしてその後pHを測定する。

30

【0079】

組成物の範囲

幾つかの態様において本発明による組成物は：

約5から約95重量%、好ましくは約50から約95重量%の1つまたはより多くの硫黄含有シラン(a)、

約5から約95重量%、好ましくは約5から約50重量%の1つまたはより多くの有機化合物(b)、及び

40

約0.01から約5重量%、好ましくは約0.01から約2重量%、より好ましくは約0.01から約1重量%、さらにより好ましくは約0.01から約0.1重量%の少なくとも1つの酸(c)を含み、

これらの百分率のそれぞれは、組成物の合計重量に基づいている。

【0080】

本発明による組成物の幾つかの態様において、化合物(a)と化合物(b)の重量比は $> \text{約} 1:1$ から $\text{約} 50:1 w/w$ 、好ましくは $\text{約} 50/50 w/w$ から $\text{約} 90/10$ 、より好ましくは $\text{約} 60/40$ から $\text{約} 80/20$ 、さらにより好ましくは $\text{約} 70/30$ から $\text{約} 80/20$ 、最も好ましくは $75/25 w/w$ または好ましくはこの比の $+/-5$ 重量%

50

の範囲内にある。

【0081】

本発明による組成物の幾つかの態様において、化合物（a）と化合物（b）の重量比は、

- 約7.5から約2.5、
- 約4.8から約1.6、
- 約7から約0.35、
- 約6.25から約0.7、
- 約5.75から約1、
- 約5.2から約1.3、
- 約4.4から約1.9、
- 約3.6から約2.4、
- 約3から約1、または
- 約2.85から約3.15から選択される。

【0082】

本発明による組成物の幾つかの態様において、組成物は以下からなり、または以下から本質的になり：

（a）（（遊離の）メルカプト（HS-）官能性を有しない1つまたはより多くの硫黄含有シラン、

（b）（遊離の）メルカプト（HS-）官能性を備えた1つまたはより多くの有機化合物、

（c）25℃の温度において水溶液中で決定した3.75未満のpKaを有する酸、及び1つまたはより多くのルイス酸から選択された少なくとも1つの酸、

ここで成分（a）及び（b）は以下でより詳細に説明するように、塩基性成分または塩基性不純物を含んでいてよい。

【0083】

本発明による組成物の幾つかの態様において、ガスクロマトグラフィーヘッドスペース分析によって決定したH₂Sの濃度は300ppm未満、好ましくは200ppm未満、より好ましくは100ppm未満、そしてさらにより好ましくは50ppm未満である。

【0084】

好ましくは、本発明の組成物を少なくとも1日、または少なくとも2日、または少なくとも3日、または少なくとも4日、または少なくとも5日、または少なくとも6日、または少なくとも7日、または少なくとも30日、または少なくとも60日、または少なくとも120日、または少なくとも365日貯蔵した後に、ガスクロマトグラフィーヘッドスペース分析によって決定したH₂Sの濃度は300ppm未満、好ましくは200ppm未満、より好ましくは100ppm未満、そしてさらにより好ましくは50ppm未満である。

【0085】

好ましくは、本発明の組成物を-20℃と130℃の間、好ましくは0℃と50℃の間、より好ましくは10℃と40℃の間、さらにより好ましくは20℃と30℃の間で貯蔵した後に、ガスクロマトグラフィーヘッドスペース分析によって決定したH₂Sの濃度は300ppm未満、好ましくは200ppm未満、より好ましくは100ppm未満、そしてさらにより好ましくは50ppm未満である。

【0086】

本発明による組成物の幾つかの態様においては、ゴム成分が含まれていないが、それは組成物が通常、その形態で使用され、製造され、また販売されるからである。

【0087】

本発明による組成物のさらなる態様においては、従来のゴム添加剤のような1つまたはより多くの添加剤がさらに含まれる。

【0088】

10

20

30

40

50

製造方法

さらなる態様において、本組成物は本発明による組成物の製造方法によって調製され、成分（a）、（b）及び／または（c）を組み合わせ、または接触させ、または混合する少なくとも1つの工程が含まれる。

【0089】

さらなる態様において、本組成物は本発明による組成物の製造方法によって調製され、（i）1つまたはより多くの硫黄含有シラン（a）を少なくとも1つの酸（c）と、次いで1つまたはより多くの有機化合物（b）と組み合わせる工程、または（ii）1つまたはより多くの有機化合物（b）を少なくとも1つの酸（c）と、次いで1つまたはより多くの硫黄含有シラン（a）と組み合わせる工程が含まれる。

10

【0090】

本発明による組成物の製造方法における幾つかの態様において、成分（a）、（b）及び（c）は混合に適した温度、好ましくは約10℃から約40℃、より好ましくは約20℃から約40℃、さらにより好ましくは約20℃から約30℃において、約1時間まで、好ましくは半時間まで、攪拌容器中で接触される。

【0091】

本発明による組成物の製造方法における幾つかの態様において、少なくとも1つの酸（c）は硫黄含有シラン（a）の製造中に、または有機化合物（b）の製造中に、原料の処理、混合、反応工程、洗浄工程、精製工程、濾過工程、熱処理及び後処理工程といった単位操作によって添加される。

20

【0092】

本発明はさらなる態様において、硫黄含有シラン組成物からの硫化水素の放出を低減させるための方法に関し、これは25℃の温度において水溶液中で決定した3.75未満のpKaを有する酸、及びルイス酸から選択された、有効量の少なくとも1つの酸を組成物に対して添加する工程を含み、酸のそれぞれは上記で記載した通りである。硫黄含有シラン組成物からの硫化水素の放出を低減させるための本発明のこうした方法において、酸は好ましくは、組成物の合計重量に基づいて約0.01から約5重量%の量で添加される。

【0093】

ゴム組成物における使用

本発明はさらなる態様において、本発明による組成物を、カーボンブラックまたはシリカのようなフィラー、好ましくはシリカを含むゴム組成物用の添加剤として使用することに関する。

30

【0094】

こうしたゴム組成物は、好ましくはシリカのようなフィラーと、本発明による1つまたはより多くの組成物を含み、そして例えば：

（A）少なくとも1つのジエン系ポリマー；

（B）沈降シリカのようなフィラー、好ましくは例えばISO9277によって決定された50m²/gまたはより高いBET比表面積を有する；

（C）上記で定義した通りの本発明による少なくとも1つの組成物；

（D）少なくとも1つの脱ブロック化剤；

40

（E）硫黄及び少なくとも1つの促進剤を含む少なくとも1つの加硫化剤を含む加硫化パッケージ；及び

（F）少なくとも1つのスコッチ変性剤

を含むゴム組成物が含まれる。

【0095】

上記少なくとも1つのジエン系ポリマー（a）には、例えば、少なくとも1つの官能基を含むジエン系ポリマー、官能基を含まないジエン系ポリマー、及びこれらの組み合わせ、または少なくとも1つの官能基を含むジエン系ポリマーと官能基を含まないジエン系ポリマーの組み合わせ、または例えばアミノ基、アルコキシシリル基、スタニル基、ヒドロキシル基、チオール基、スルフィド基、チオイソシアネート基、イソシアネート基、イミ

50

ノ基、ピリジノ基、エポキシ基、チオエポキシ基、チオケトン基、ケトン基、ケチミン基、イソシアヌル酸基、アミド基、シラザノ基、ヒドロキシシリル（シラノール）基、シロキサン基、フタロシアニノ基、シラン－スルフィド基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの官能基である、少なくとも1つの官能基を含むジエン系ポリマーである、少なくとも1つのジエン系ポリマーが含まれる。

【0096】

ゴム組成物は：

(i) 約100部のゴム、ここでゴムの重量は少なくとも1つの官能基を含む配合物中で使用されるそれぞれのジエン系ポリマーの重量の合計及び少なくとも1つの官能基を含まない配合物中で使用されるそれぞれのジエン系ポリマーの重量の合計であり；

10

(ii) ゴム(i)の100部当たり約5から約140重量部の沈降シリカ；

(iii) ゴム(i)の100部当たり約1から約20重量部の上記で定義した通りの本発明の組成物；

(iv) ゴム(i)の100部当たり約0.1から約20重量部の従来の脱ブロック化剤；

(v) ゴム(i)の100部当たり約0.1から約10重量部の、硫黄及び少なくとも1つの促進剤を含む加硫化パッケージ；及び

(vi) ゴム(i)の100部当たり約0.1から約5重量部の従来のスコーチ変性剤を含んでいてよい。

【0097】

20

本発明はさらなる態様において、本発明によるゴム組成物から作成された加硫化物品に関する。

【0098】

説明

上記、及び詳細な説明を通じて使用されるところにおいて、以下の用語は特に明記しない限り以下の意味を有するものとして理解される。

【0099】

本願において使用するところでは、用語「約」は任意の測定において生ずる実験誤差の範囲を包含している。

【0100】

30

用語「含む」は3つの代替物、すなわち(i)任意のさらなる、例えば成分または方法的工程が存在することができる「含む」または「包含する」、(ii)さらなる、例えば成分または方法的工程が存在することができない「からなる」、及び(iii)例えばさらなる特定の成分または方法的工程であって例えば組成物または方法の本質的な特性に重要な影響を与えないものが存在することができる「から本質的になる」を包含することが理解される。

【0101】

さらにまた、「及び／または」は本願で使用されるところでは、示された成分または特徴のすべて、または1つまたはより多くの成分または特徴の1つまたは任意の組み合わせの特定的な開示として理解される。例えばa、b及び／またはcは、a、b、c、ab、ac、bc、及びabcを含んでいる。

40

【0102】

「ブロック化メルカプトシラン（単数または複数）」という表現は、部分加水分解物を含むものとして理解される。ブロック化メルカプトシランの部分加水分解物は、その製造のための何らかの方法に由来し、及び／または特に湿気の多い条件下での貯蔵に際して生じうる。

【0103】

「フィラー」という用語は、ゴムを増量させ、またはエラストマー網状構造を強化するためにジエン系ポリマー（ゴム）に添加される物質を意味している。強化フィラーは、エラストマー組成物のジエン系ポリマーよりもモジュラスが大きな材料であり、エラストマ

50

ーが歪まされた場合にジエン系ポリマーから応力を吸収することができる。フィラーには、ファイバー、ニードル、ナノチューブ、粒子、及びシート状構造が含まれ、無機鉱物、シリケート、シリカ、クレイ、セラミック、炭素、有機ポリマー及び珪藻土から構成されることができる。

【0104】

「有機基」または「有機化合物」といったような「有機」という用語は、1つまたはより多くの炭素原子、水素、及び任意選択的にN、O、S、Si、P、Bその他のような1つまたはより多くのヘテロ原子を含む任意の化学構造を指している。

【0105】

本願で使用するところでは、「炭化水素」または「ヒドロカルビル基」という用語は、水素原子及び炭素原子、並びに任意選択的にN、O、S、Si、P、Bその他のような1つまたはより多くのヘテロ原子を含む、任意の化学構造を指している。

【0106】

本願で使用するところでは、「アルキル」は好ましくは、直鎖、分岐鎖、及び環状の置換または未置換のアルキル基を含む；「アルケニル」は好ましくは、1つまたはより多くの炭素-炭素2重結合を含有する任意の直鎖、分岐鎖または環状の置換または未置換のアルキル基を含み、アルケニル基は1つまたはより多くの炭素-炭素2重結合を含有し、置換位置は炭素-炭素2重結合または基の他の場所であることができる；そして「アルキニル」は好ましくは任意の直鎖、分岐鎖または環状の置換または未置換のアルキル基を含み、アルキニル基は1つまたはより多くの炭素-炭素3重結合及び任意選択的に1つまたはより多くの炭素-炭素2重結合を含有し、置換位置は炭素-炭素3重結合、炭素-炭素2重結合または基の他の場所であることができる。

【0107】

置換または未置換のアルキル基の具体的な、非限定的な例には、メチル基、エチル基、プロピル基、及びイソブチル基、並びにハロゲン化アルキル基が含まれる。アルケニルの具体的で非限定的な例には、ビニル、プロペニル、アリル、及びメタリルが含まれる。アルキニルの具体的で非限定的な例には、アセチレニル、プロパルギル、及びメチルアセチレニルが含まれる。

【0108】

本願で使用するところでは、「アリール」または「芳香族基」は、1つの水素原子が取り除かれた任意の置換または未置換の芳香族炭化水素を含む；「アラルキル」は上述した任意のアルキル基であって、1つまたはより多くの水素原子が同数の同様の及び／または異なるアリール（本願で定義した通りの）置換基で置換されたものを含む；そして「アレニル」は上述した任意のアリール基であって、1つまたはより多くの水素原子が同数の同様の及び／または異なるアルキル（本願で定義した通りの）置換基で置換されたものを含む。アリール基の具体的で非限定的な例には、フェニル及びナフタレニルが含まれる。アラルキル基の具体的で非限定的な例には、ベンジル及びフェネチルが含まれる。アレニル基の具体的で非限定的な例には、トリル及びキシリルが含まれる。

【0109】

本願で使用するところでは、「アルキレン」はアルカンから2つの水素原子を取り除くことによって導かれる置換または未置換の2価の飽和脂肪族ラジカルである。

【0110】

芳香族基または脂肪族基のような有機基の任意選択的な置換基には、F、Cl、Br、Iのようなハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシ、アシル、アミノ、その他が含まれてよい。

【0111】

実施例以外において、または特に断りがない限り、本明細書および特許請求の範囲に記載された材料の量、反応条件、時間の長さ、物質の定量化された特性およびその他を表現するすべての数値は、すべての場合において用語「約」によって修飾されているものとして理解される。

10

20

30

40

50

【0112】

本願で記載した任意の数値範囲は、その範囲内のすべての部分範囲、およびそうした範囲または部分範囲の種々の端点の任意の組み合わせを含むことが理解される。

【0113】

さらに、構成的、組成的及び／または機能的に関連する化合物、材料または物質の群に属するものとして本明細書に明示的または黙示的に開示され、及び／または請求項において記載されたすべての化合物、材料または物質は、その群の個々の構成因子およびそれらのすべての組み合わせを含むことが理解される。

【0114】

本発明は以下の例を参照することによってより良く理解されうるものであり、そこでは部及びパーセントは特に明記しない限り重量基準である。

【0115】

本発明の好ましい実施形態

以下では本発明の好ましい実施形態を記載する。

【0116】

1. 組成物であって：

(a) (遊離の)メルカプト(HS-)官能性を持たない1つまたはより多くの硫黄含有シラン、

(b) (遊離の)メルカプト(HS-)官能性を備えた1つまたはより多くの有機化合物、

(c) 25℃の温度において水溶液中で決定した3.75未満のpKaを有する酸(c1)、及び1つまたはより多くのルイス酸(c2)から選択された少なくとも1つの酸を含む組成物。

【0117】

2. (d)硫黄を含まない1つまたはより多くのシランをさらに含む、実施形態1による組成物。

【0118】

3. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここでメルカプト(HS-)官能性を有しない硫黄含有シラン(a)は、ブロック化メルカプトシラン、オルガノシランポリスルフィド、及びこれらの混合物からなる群より選択される。

【0119】

4. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここでメルカプト(HS-)官能性を有しない硫黄含有シラン(a)は、ブロック化メルカプトシランから選択される。

【0120】

5. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここでメルカプト(HS-)官能性を有しない硫黄含有シラン(a)は、ブロックされたチオール及びアルコキシシラン官能性を有するブロック化メルカプトシランからなる群より選択される。

【0121】

6. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここでメルカプト(HS-)官能性を有しない硫黄含有シラン(a)は、ブロック化メルカプト官能性アルキルアルコキシシランから選択される。

【0122】

7. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここでメルカプト(HS-)官能性を備えた有機化合物(b)は、メルカプトシラン及びシラン部分を含まない有機メルカプト化合物からなる群、例えばn-オクチルメルカプタンまたはtert-ドデカンチオールのようなアルキルメルカプタン、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、メチル3-メルカプトプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)を含む、式HS(CH)_nCOOHを有しnが1から5であるようなメルカプト酸及びそのエステル、ヒドロキシアルキルメルカプト化合物例えばチオグリセロール、1,3-ジメル

10

20

30

40

50

カプトー２－プロパノール、またはメルカプトー２－ベンゾチアゾールのような芳香族及びヘテロ芳香族メルカプト化合物より選択される。

【０１２３】

８．先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここでメルカプト（HS－）官能性を備えた有機化合物（b）は、チオール及びアルコキシシラン官能性を有する２官能性シランのようなメルカプトシランからなる群より選択される。

【０１２４】

９．先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここでメルカプト（HS－）官能性を備えた有機化合物（b）は、メルカプト官能性アルキルアルコキシシランから選択される。

10

【０１２５】

１０．先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここで少なくとも１つの酸（c）は２５℃の温度において水溶液中で決定した３．７５未満のpKaを有する酸（c１）から選択される。

【０１２６】

１１．先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここで少なくとも１つの酸（c）はルイス酸（c２）から選択される。

【０１２７】

１２．先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここで２５℃の温度において水溶液中で決定した３．７５未満のpKaを有する酸である酸（c）は、無機酸、有機酸、及びこれらの混合物のようなプロトン酸からなる群より選択される。

20

【０１２８】

１３．先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここで２５℃の温度において水溶液中で決定した３．７５未満のpKaを有する酸である酸（c）は、加水分解性化合物の添加を通じて現場で形成され、加水分解性化合物は組成物の成分中に存在する残留水と反応して酸を形成する。

【０１２９】

１４．先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここで２５℃の温度において水溶液中で決定した３．７５未満のpKaを有する酸である酸（c）は、加水分解性化合物の添加を通じて現場で形成され、加水分解性化合物は、無水マレイン酸、メタンスルホン酸無水物といった酸無水物、ジクロロフェニルボラン、ジブチルボロントリフルオロメタンスルホネートのようなハロゲン化ボラン、クロロトリメチルシランといったハロゲン化トリアルキルシランまたは（３－クロロプロピル）トリクロロシランのようなハロゲン化シラン、オクタノイルクロリドといったアルカノイルハライドのような１－クロロアシルハライド、メタンスルホニルクロリドのようなスルホニルハライド、ベンジルクロリドのようなベンジルハライド、エピクロロヒドリンのようなハロヒドリンまたはエピハロヒドリン、及びスルフェニルクロリド、スルフリルまたはチオニルクロリド、ホスホリルクロリド、及びジメチルメチルホスホネートからなる群より選択される。

30

【０１３０】

１５．先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここで酸（c）はルイス酸（c２）であり、好ましくはリチウム（Li）及びアルカリ金属、ベリリウム（Be）、マグネシウム（Mg）及びアルカリ土類金属、ホウ素（B）、アルミニウム（Al）、ケイ素（Si）、スズ（Sn）、周期律表のdブロックの元素、例えばスカンジウム（Sc）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、マンガン（Mn）、クロム（Cr）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、及び亜鉛（Zn）、ランタン（La）及びランタノイドの化合物及びこれらの組み合わせからなる群より選択され、好ましくはルイス酸（c２）は有機ホウ素または有機チタン化合物である。

40

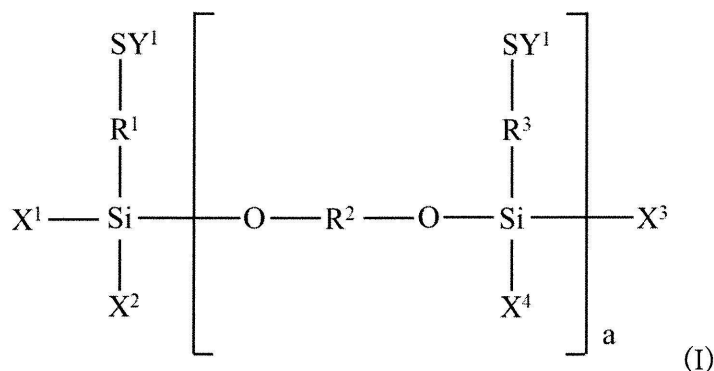
【０１３１】

１６．先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここでメルカプト（HS－）官能性を有しない硫黄含有シラン（a）は、次式（I）のブロック化メルカプトシランからなる

50

群より選択され：

【化 4】



10

式中

R^1 は独立して 1 から 6 の炭素原子の直鎖のアルキレン基または 3 から 6 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基；

R^2 のそれぞれは 2 から 8 の炭素原子の直鎖のアルキレン基または 3 から 8 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基；

R^3 のそれぞれは独立して 1 から 6 の炭素原子の直鎖のアルキレン基または 3 から 6 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基；

20

X^1 は $-\text{OR}^4$ 基、ここで R^4 は 1 から 4 の炭素原子のアルキル基、 $-\text{OR}^5\text{OH}$ 基、ここで R^5 は 2 から 8 の炭素原子の直鎖のアルキレン基または 3 から 8 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、或いは X^1 は $-\text{OR}^6$ (OR^7) cOR^8 、ここで R^6 は 2 から 6 の炭素原子の直鎖のアルキレン基または 3 から 6 の炭素原子、好ましくは 3 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、 R^7 のそれぞれは独立して 2 から 4 の炭素原子のアルキレン基、及び R^8 は 1 から 16 の炭素原子の直鎖のアルキル基または 3 から 16 の炭素原子の分岐鎖のアルキル基、そして c は 1 から 20 の整数であり；

X^2 及び X^3 は独立して X^1 またはメチル；

X^4 のそれぞれは独立して X^1 またはメチル；

Y^1 のそれぞれは $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^9$ 、 $-\text{C}(=\text{S})\text{OR}^9$ または $-\text{CN}$ 、ここで R^9 のそれぞれは独立して 1 から 16 の炭素原子の直鎖のアルキレン基、より好ましくは 5 から 11 の炭素原子、そしてさらにより好ましくは 6 から 9 の炭素原子、または 3 から 16 の炭素原子、より好ましくは 5 から 11 の炭素原子、そしてさらにより好ましくは 6 から 9 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基；そして a は 0 から 8 の整数であり、但し

30

(i i) X^1 及び X^2 が $-\text{OR}^4$ の場合には、2 つの $-\text{OR}^4$ は共有結合を介して相互に結合されて、同じケイ素原子に結合されて 2 つの酸素原子及びケイ素原子を含む環状構造を形成する $-\text{OR}^4 - \text{R}^4\text{O}-$ 基を形成してよく；また

(i v) a が 1 から 8 であり X^3 及び X^4 が $-\text{OR}^4$ の場合には、2 つの $-\text{OR}^4$ 基は共有結合を介して相互に結合されて、同じケイ素原子に結合されて 2 つの酸素原子及びケイ素原子を含む環状構造を形成する $-\text{OR}^4 - \text{R}^4\text{O}-$ 基を形成してよい。

40

【0132】

17. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここでメルカプト ($\text{HS}-$) 官能性を有しない硫黄含有シラン (a) は、式 (XI) のブロック化メルカプトシランからなる群より選択され、式中

R^1 は 1 から 6 の炭素原子の直鎖のアルキレン基または 3 から 6 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、 Y^1 は $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^9$ 、 $-\text{C}(=\text{S})\text{OR}^9$ または $-\text{CN}$ 、ここで R^9 のそれぞれは独立して 1 から 16 の炭素原子の直鎖のアルキレン基、より好ましくは 5 から 11 の炭素原子、そしてさらにより好ましくは 6 から 9 の炭素原子、または 3 から 16 の炭素原子、より好ましくは 5 から 11 の炭素原子、そしてさらにより好ましくは 6 から 9 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、 X^1 は $-\text{OR}^4$ 基、ここで R^4 は 1 から 4 の炭素原

50

子のアルキル基、 X^2 及び X^3 は独立して X^1 またはメチル、そして a は 0 である。

【0133】

18. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここでメルカプト ($HS-$) 官能性を有しない硫黄含有シラン (a) は、式 (I) のブロック化メルカプトシランからなる群より選択され、式中

R^1 は独立して 1 から 6 の炭素原子の直鎖のアルキレン基または 3 から 6 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、 R^2 のそれぞれは 2 から 8 の炭素原子の直鎖のアルキレン基または 3 から 8 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、 R^3 のそれぞれは独立して 1 から 6 の炭素原子の直鎖のアルキレン基または 3 から 6 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、 Y^1 は $-C(=O)R^9$ 、 $-C(=S)OR^9$ または $-CN$ 、ここで R^9 のそれぞれは独立して 1 から 16 の炭素原子、より好ましくは 5 から 11 の炭素原子、そしてさらにより好ましくは 6 から 9 の炭素原子の直鎖のアルキレン基、または 3 から 16 の炭素原子、より好ましくは 5 から 11 の炭素原子、そしてさらにより好ましくは 6 から 9 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基； X^1 及び X^2 は $-OR^4$ 、ここで R^4 は 1 から 4 の炭素原子のアルキル基であり X^1 及び X^2 の 2 つの $-OR^4$ 基は共有結合を介して相互に結合されて、同じケイ素原子に結合されて 2 から 8 の炭素原子、2 つの酸素原子及びケイ素原子を含む環状構造を形成する $-OR^4-R^4O-$ 基を形成し；或いは X^1 及び X^2 のそれぞれは $-OR^5OH$ 基であり、ここで R^5 は 2 から 8 の炭素原子の直鎖のアルキレン基または 3 から 8 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、 X^3 及び X^4 は独立して $-OR^4$ 基であり、ここで R^4 は 1 から 4 の炭素原子のアルキル基、 $-OR^5OH$ 基、ここで R^5 は 2 から 8 の炭素原子の直鎖のアルキレン基または 3 から 8 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、但し X^3 及び X^4 が $-OR^4$ である場合には 2 つの $-OR^4$ 基は共有結合を介して相互に結合されて、同じケイ素原子に結合されて 2 から 8 の炭素原子、2 つの酸素原子及びケイ素原子を含む環状構造を形成する $-OR^4-R^4O-$ 基を形成してよく、 a は 1 から 8、好ましくは 1 から 3 である。

【0134】

19. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここでメルカプト ($HS-$) 官能性を有しない硫黄含有シラン (a) は、トリエトキシシリルメチルチオホルメート、2-トリエトキシシリルエチルチオアセテート、3-トリエトキシシリルプロピルチオプロパノエート、3-トリエトキシシリルプロピルチオヘキサノエート、3-トリエトキシシリルプロピルチオ- (2-エチル)-ヘキサノエート、3-トリエトキシシリルプロピルチオオクタノエート、3-ジエトキシメチルシリルプロピルチオオクタノエート、3-エトキシジメチルシリルプロピルチオオクタノエート、3-トリエトキシシリルプロピルチオドデカノエート、3-トリエトキシシリルプロピルチオオクタデカノエート、3-トリメトキシシリルプロピルチオオクタノエート、3-トリアセトキシシリルプロピルチオアセテート、3-ジプロポキシメチルシリルプロピルチオプロパノエート、4-オキサーヘキシルオキシジメチルシリルプロピルチオオクタノエート、3- (2- {3- [2- (4-チア-5-オキソードデシル)-5-メチル- [1,3,2] ジオキサシリナン-2-イルオキシ]-2-メチル-プロポキシ}-5-メチル- [1,3,2] ジオキサシリナン-2-イル)-4-チア-5-オキソードデカン；3- (2- {3- [2- (4-チア-5-オキソードデシル)-4,4,6-トリメチル- [1,3,2] ジオキサシリナン-2-イルオキシ]-2-メチル-プロポキシ}-4,4,6-トリメチル- [1,3,2] ジオキサシリナン-2-イル)-4-チア-5-オキソードデカン；3- (2- {3- [2- (4-チア-5-オキソードデシル)-4,4,6-トリメチル- [1,3,2] ジオキサシリナン-2-イルオキシ]-1,1-ジメチル-ブトキシ}-4,4,6-トリメチル- [1,3,2] ジオキサシリナン-2-イル)-4-チア-5-オキソードデカン；3- ({3- [2-チア-3-オキソードデシル)-5-メチル- [1,3,2] ジオキサシリナン-イルオキシ]-2-メチル-プロポキシ}-ビス- [3-ヒドロキシ-2-メチル-プロポキシ]-シラニル)-2-チア-3-オキソードデカン；3- [{3- [{3-ビス- (3-ヒドロキシ-2-メチル-プロピル)- (4-チア-5-オキソードデシル)-シラニルオキシ

] - 1 - メチル - プロポキシ } - (3 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロポキシ) - (4 -
 チア - 5 - オキソ - ドデシル) - シラニルオキシ] - 2 - メチル - プロパン - 1 - オル ;
 3 - [[3 - ((3 - ヒドロキシ - 3 - メチル - プロポキシ) - 4 - チア - 5 - オキソ -
 ドデシル) - { 3 - [2 - (4 - チア - 5 - オキソ - ドデシル) - 5 - メチル - [1 , 3 ,
 2] ジオキサシリナン - 2 - イルオキシ] - 1 - メチル - プロポキシ } - シラニルオキシ
) - 2 - メチル - プロポキシ - (3 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロポキシ) - 4 - チア
 - 5 - オキソ - ドデシル) - シラニル] - 2 - メチル - プロパン - 1 - オル ; 3 - (2 - {
 3 - [2 - (4 - チア - 5 - オキソ - 6 - エチル - デシル) - [1 , 3 , 2] ジオキサシリ
 ナン - 2 - イルオキシ] - プロポキシ } - [1 , 3 , 2] ジオキサシリナン - 2 - イル) -
 4 - チア - 5 - オキソ - 6 - エチル - デカン ; 3 - ({ 3 - [2 - チア - 3 - オキソ - オ
 クチル) - 5 - メチル - [1 , 3 , 2] ジオキサシリナン - 2 - イルオキシ] - 2 - メチル
 - プロポキシ } - ジエトキシ] - シラニル) - 2 - チア - 3 - オキソ - オクタン ; 3 - [
 { 3 - [{ 3 - ビス - (3 - ヒドロキシ - 2 , 2 - ジメチル - プロピル) - (4 - チア -
 5 - オキソ - ドデシル) - シラニルオキシ] - 2 , 2 - ジメチル - プロポキシ } - (3 -
 ヒドロキシ - 2 , 2 - ジメチル - プロポキシ) - (4 - チア - 5 - オキソ - ドデシル) -
 シラニルオキシ] - 2 , 2 - ジメチル - プロパン - 1 - オル ; 3 - [{ 3 - [(メチル)
 - (3 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロポキシ) - (4 - チア - 5 - オキソ - ドデシル)
 - シラニルオキシ] - 2 - メチル - プロポキシ } - メチル) - (4 - チア - 5 - オキソ -
 ドデシル) - シラニルオキシ] - 2 - メチル - プロパン - 1 - オル、3 - (トリエトキシ
 シリル) プロピルチオシアネート、及びこれらの組み合わせから選択されるブロック化メ
 ルカプトシランからなる群より選択される。

10

20

【 0 1 3 5 】

2 0 . 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここでメルカプト (H S -) 官能性
 を有さない硫黄含有シラン (a) は、3 - オクタノイルチオ - 1 - プロピルトリエトキシ
 シラン (3 - トリエトキシシリルプロピルチオオクタノエート) である。

【 0 1 3 6 】

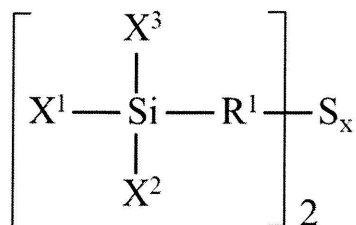
2 1 . 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここでメルカプト (H S -) 官能性
 成分を有しない硫黄含有シラン (a) は、少なくとも 1 つのポリスルフィド部分 - S_x -
 を含むシランから選択され、ここで x は約 2 から約 12、好ましくは約 2 から約 10、よ
 り好ましくは約 2 から約 8、より好ましくは約 2 から約 6、より好ましくは約 2 から約 4
 、より好ましくは約 2 または約 4 である平均値である。

30

【 0 1 3 7 】

2 2 . 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここでメルカプト (H S -) 官能性
 を有しない成分である硫黄含有シラン (a) は式 (I I) から選択され：

【 化 5 】



(II)

40

式中

R¹ は 1 から 6 の炭素原子の直鎖のアルキレン基または 3 から 6 の炭素原子、好ましくは
 3 の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、

X¹、X² 及び X³ は相互に独立して先に定義した通りであり、好ましくはそれぞれエト
 キシであり、

x は先に定義した通りであり、好ましくは x は約 2 または約 4 である。

【 0 1 3 8 】

50

23. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここで硫黄含有シラン (a) はビス-3-トリエトキシシリルプロピルジスルフィド、ビス-トリエトキシシリルプロピルテトラスルフィド、及び3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシランからなる群より選択される。

【0139】

24. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここで硫黄含有シラン (a) は組成物中の成分の重量に基づいて、他の成分に対して主成分を形成する。

【0140】

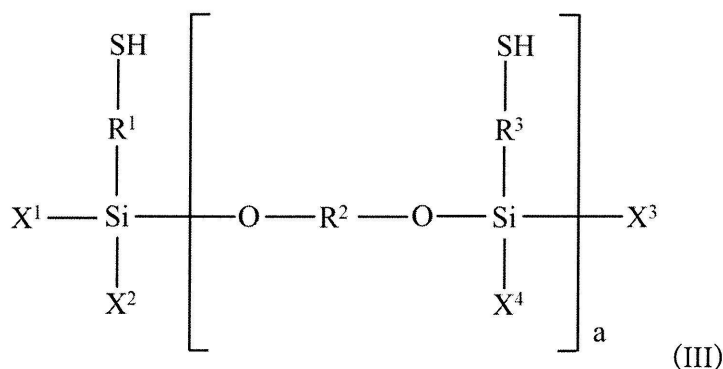
25. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここで硫黄含有シラン (a) は全組成物に対して50重量%より多くを構成する。

10

【0141】

26. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここでメルカプト (HS-) 官能性を備えた有機化合物 (b) は、式 (III) のメルカプトシランから選択され：

【化6】



20

式中

R¹ は相互に独立して先に定義した通りであり；

R² のそれぞれは独立して先に定義した通りであり；

R³ のそれぞれは独立して先に定義した通りであり；

X¹、X²、X³ 及び X⁴ は相互に独立して先に定義した通りであり、

30

そして a は先に定義した通りである。

【0142】

27. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここでメルカプト (HS-) 官能性を備えた有機化合物 (b) は、式 (III) のメルカプトシランから選択され：

式中

R¹ は1から6の炭素原子の直鎖のアルキレン基または3から6の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、X¹ は-O-R⁴基、ここでR⁴は1から4の炭素原子のアルキル基、X² 及び X³ は独立してX¹ またはメチル、そして a は0である。

【0143】

28. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここでメルカプト (HS-) 官能性を備えた有機化合物 (b) は、式 (III) のメルカプトシランから選択され：

40

式中

R¹ は独立して1から6の炭素原子の直鎖のアルキレン基または3から6の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、R² のそれぞれは2から8の炭素原子の直鎖のアルキレン基または3から8の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、R³ のそれぞれは独立して1から6の炭素原子の直鎖のアルキレン基または3から6の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、X¹ 及び X² は-O-R⁴、ここでR⁴は1から4の炭素原子のアルキル基でありX¹ 及びX² の2つの-O-R⁴基は共有結合を介して相互に結合されて、同じケイ素原子に結合されて2から8の炭素原子、2つの酸素原子及びケイ素原子を含む環状構造を形成する-O-R⁴-R⁴-O-基を形成し、またはX¹ 及びX² のそれぞれは-O-R⁵-OH基であり、ここでR⁵

50

は2から8の炭素原子の直鎖のアルキレン基または3から8の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、 X^3 及び X^4 は独立して $-OR^4$ 基、ここで R^4 は1から4の炭素原子のアルキル基、 $-OR^5OH$ 基、ここで R^5 は2から8の炭素原子の直鎖のアルキレン基または3から8の炭素原子の分岐鎖のアルキレン基、但し X^3 及び X^4 が $-OR^4$ の場合には、2つの $-OR^4$ は共有結合を介して相互に結合されて、同じケイ素原子に結合されて2つの酸素原子及びケイ素原子を含む環状構造を形成する $-OR^4-R^4O-$ 基を形成してよく、 a は1から8、好ましくは1から3である。

【0144】

29. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここでメルカプト($HS-$)官能性を備えた有機化合物(b)は、3-メルカプト-1-プロピルトリエトキシシラン、2-メルカプト-1-エチルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、6-メルカプト-1-ヘキシルトリエトキシシラン、4-メルカプト-1-ブチルトリエトキシシラン、1-メルカプト-1-エチルトリエトキシシラン、3-メルカプト-1-プロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカプト-1-プロピルジメチルエトキシシラン、3-メルカプト-1-プロピルトリメトキシシラン、2-メルカプト-1-エチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、6-メルカプト-1-ヘキシルトリメトキシシラン、4-メルカプト-1-ブチルトリメトキシシラン、1-メルカプト-1-エチルトリメトキシシラン、3-メルカプト-1-プロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプト-1-プロピルトリプロポキシシラン、3-メルカプト-1-プロピルトリイソプロポキシシラン、3-メルカプト-1-プロピルトリブトキシシラン、4-(3,6,9,12,15-ペンタ-オキサオクタコシルオキシ)-4-エトキシ-5,8,11,14,17,20-ヘキサオキサ-4-シラトリリアコンタン-1-チオール、3-(2-{3-[2-(3-メルカプト-プロピル)-5-メチル-[1,3,2]ジオキサシリナン-2-イルオキシ]}-2-メチル-プロポキシ)-5-メチル-[1,3,2]ジオキサシリナン-2-イル)-プロパン-1-チオール; 3-(2-{3-[2-(3-メルカプト-プロピル)-4,4,6-トリメチル-[1,3,2]ジオキサシリナン-2-イルオキシ]}-2-メチル-プロポキシ)-4,4,6-トリメチル-[1,3,2]ジオキサシリナン-2-イル)-プロパン-1-チオール; 3-(2-{3-[2-(3-メルカプト-プロピル)-4,4,6-トリメチル-[1,3,2]ジオキサシリナン-2-イルオキシ]}-1,1-ジメチル-ブトキシ)-4,4,6-トリメチル-[1,3,2]ジオキサシリナン-2-イル)-プロパン-1-チオール; 3-(3-[2-メルカプト-プロピル)-5-メチル-[1,3,2]ジオキサシリナン-イルオキシ]-2-メチル-プロポキシ)-ビス-[3-ヒドロキシ-2-メチル-プロポキシ]-シラニル)-プロパン-1-チオール; 3-[3-[3-ビス-(3-ヒドロキシ-2-メチル-プロピル)-(3-メルカプト-プロピル)-シラニルオキシ]-1-メチル-プロポキシ)-(3-ヒドロキシ-2-メチル-プロポキシ)-(3-メルカプト-プロピル)-シラニルオキシ]-2-メチル-プロパン-1-オール; 3-[3-(3-ヒドロキシ-3-メチル-プロポキシ)-3-メルカプト-プロピル)-{3-[2-(3-メルカプト-プロピル)-5-メチル-[1,3,2]ジオキサシリナン-2-イルオキシ]}-1-メチル-プロポキシ]-シラニルオキシ)-メチル-プロポキシ-(3-ヒドロキシ-2-メチル-プロポキシ)-3-メルカプト-プロピル)-シラニル]-2-メチルプロパン-1-オール; 3-(2-{3-[2-(3-メルカプト-ブチル)-[1,3,2]ジオキサシリナン-2-イルオキシ]}-プロポキシ)-[1,3,2]ジオキサシリナン-2-イル)-ブタン-1-チオール; 3-(3-[2-メルカプト-メチル)-5-メチル-[1,3,2]ジオキサシリナン-2-イルオキシ]-2-メチル-プロポキシ)-ジエトキシ]-シラニル)-メタン-1-チオール; 3-[3-[3-ビス-(3-ヒドロキシ-2,2-ジメチル-プロピル)-(3-メルカプト-プロピル)-シラニルオキシ]-2,2-ジメチル-プロポキシ)-(3-ヒドロキシ-2,2-ジメチル-プロポキシ)-(3-メルカプト-プロピル)-シラニルオキシ]-2,2-ジメチル-プロパン-1-オール; 3-[3-[3-(メチル)

10

20

30

40

50

－（３－ヒドロキシ－２－メチル－プロポキシ）－（３－メルカプト－プロピル）－シラニルオキシ］－２－メチル－プロポキシ}－メチル）－（３－メルカプト－プロピル）－シラニルオキシ］－２－メチル－プロパン－１－オール、３－メルカプトプロピル－エチオキシルージ（トリデシル－ペンタメトキシ）－シラン及びこれらの組み合わせからなるメルカプトシランの群より選択される。

【０１４５】

３０．先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここでメルカプト（HS－）官能性を備えた有機化合物（b）は、３－メルカプト－１－プロピルトリエトキシシラン、及び４－（３，６，９，１２，１５－ペンターオキサオクタコシルオキシ）－４－エトキシ－５，８，１１，１４，１７，２０－ヘキサオキサ－４－シラトリトリアコンタン－１－チオールからなるメルカプトシランの群から選択される。

10

【０１４６】

３１．先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここで酸（c）は、無機プロトン酸及び有機プロトン酸から、好ましくはカルボン酸、有機スルホン酸、有機スルフィン酸、有機ホスフィン酸、有機リン酸のような有機酸から選択される。

【０１４７】

３２．先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここで酸（c）は以下の式（I V）からなる群より選択され：



式中

20

pは ≥ 1 、好ましくは１から４、

qは ≥ 1 、好ましくは１から３、

rは０から６、好ましくは０から４、

Eは独立してTi、Mo、W、Cr、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、B、C、Si、Sb、CN、CNO、SCN、N、P、As、Te、S、Se、F、Cl、BrまたはIである。

【０１４８】

３３．先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここで酸（c）は少なくとも１つの酸性官能基、好ましくは以下の群から選択される官能基を有する有機酸からなる群より選択され：

30

－C(=O)(－OH)；

－C(=S)(－OH)；

－S(=O)₂(－OH)；

－O－S(=O)₂(－OH)；

－S(=O)(－OH)；

－O－S(=O)(－OH)；

(－O)₂P(=O)(－OH)；

－O－P(=O)(－OH)；

－O－P(=O)₂(－OH)；

－O－N(=O)(－OH)、そして

40

好ましくはカルボン酸基（－C(=O)(－OH)－）またはスルホン酸基（－S(=O)₂(－OH)）である。

【０１４９】

３４．先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここで酸（c）は、アルキル基、ハロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル、または任意選択的にF、Cl、Br、Iのようなハライドを含む置換されたアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基、ヒドロキシ基、スルフヒドリル基、アルコキシ基、アルキルチオまたはアリールチオ基、アシル基、カルボン酸エステル基またはカルボン酸基、スルホン酸エステル基またはスルホン酸基、及びリン酸エステル基またはリン酸基のような有

50

機基が置換基として結合された、カルボン酸、スルホン酸、スルフィン酸、ホスホン酸、及びホスフィン酸から選択される有機酸からなる群より他選択され、好ましくはクロロスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、パーフルオロ酪酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルフィン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、クロロ酢酸、2-ブロモ安息香酸、4-ドデシルベンゼンスルホン酸、オクチルホスホン酸、12-メルカプトドデシルホスホン酸、シュウ酸、ピルビン酸、3-オキソブタン酸、マレイン酸またはフマル酸、2,3-ジヒドロキシプロパン酸、クエン酸、酒石酸、シスまたはトランス-1,2-シクロプロパンジカルボン酸、及びテレフタル酸、並びにこれらの組み合わせである。

【0150】

35. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、 $3.75 \leq pK_a \leq 7$ の1つまたはより多くの酸、例えば酢酸をさらに含む。

10

【0151】

36. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここで25℃における水アルコール溶液のpHは約7未満、好ましくは約3と約7の間、より好ましくは約4と約6の間、そしてさらにより好ましくは約5と約6の間である。

【0152】

37. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、約5から約95重量%、好ましくは約50から約95重量%の1つまたはより多くの硫黄含有シラン(a)、

約5から約95重量%重量%、好ましくは約5から約50重量%の1つまたはより多くの有機化合物(b)、及び

20

約0.01から約5重量%、好ましくは約0.01から約2重量%、より好ましくは約0.01から約1重量%、さらにより好ましくは約0.01から約0.1重量%の少なくとも1つの酸(c)を含み、または

酸(c)は約0.01から約5重量%、好ましくは約0.01から約4重量%、より好ましくは約0.01から約3重量%、より好ましくは約0.01から約2重量%、より好ましくは約0.01から約1重量%、より好ましくは約0.01から約0.5重量%、そしてより好ましくは約0.01から約0.1重量%の量で使用され、それぞれの百分率は組成物の合計重量に基づいている。

【0153】

38. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここで化合物(a)と化合物(b)の重量比は約 $>1:1$ から約50:1 w/w、好ましくは約50/50 w/wから約90/10、より好ましくは約60/40から約80/20、さらにより好ましくは約70/30から約80/20、最も好ましくは75/25 w/wである。

30

【0154】

39. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここで化合物(a)と化合物(b)の重量比は

—約75から約25、

—約4.8から約1.6、

—約7から約0.35、

—約6.25から約0.7、

—約5.75から約1、

—約5.2から約1.3、

—約4.4から約1.9、

—約3.6から約2.4、

—約3から約1、または

—約2.85から約3.15から選択される。

40

【0155】

40. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここでガスクロマトグラフィーヘッドスペース分析によって決定したH₂Sの濃度は300 ppm未満、好ましくは200 p

50

p m未満、より好ましくは100 p p m未満、そしてさらにより好ましくは50 p p m未満である。

【0156】

41. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここで酸(c)は酸の合計重量に基づいて少なくとも約30重量%、好ましくは少なくとも約50重量%、より好ましくは少なくとも約70重量%、より好ましくは少なくとも約90重量%、そしてさらにより好ましくは少なくとも約98重量%の濃度を有する形態で使用され、残部は好ましくは水である。

【0157】

42. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ここで酸(c)は約50重量%から約99重量%の濃度を有する形態で使用され、ここで水の含有量は2重量%まで、好ましくは0.1重量%までであり、そして残部は別の成分であり、好ましくは溶媒、油、成分(c)以外の酸、酸無水物、及び酸エステルから選択される。

【0158】

43. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、ゴム成分を含まない。

【0159】

44. 先の実施形態のいずれかによる組成物の製造方法であり、成分(a)、(b)及び/または(c)を組み合わせ、または接触させる少なくとも1つの工程を含む。

【0160】

45. 先の実施形態のいずれかによる組成物の製造方法であり、
(i) 1つまたはより多くの硫黄含有シラン(a)を少なくとも1つの酸(c)と、次いで1つまたはより多くの有機化合物(b)と組み合わせる工程、または
(ii) 1つまたはより多くの有機化合物(b)を少なくとも1つの酸(c)と、次いで1つまたはより多くの硫黄含有シラン(a)と組み合わせる工程を含む。

【0161】

46. 先の実施形態のいずれかによる組成物の製造方法であり、成分(a)、(b)及び(c)は混合に適した温度、好ましくは約20℃から約40℃において、半時間まで攪拌容器中で接触される。

【0162】

47. 先の実施形態による組成物の製造方法であり、少なくとも1つの酸(c)は硫黄含有シラン(a)の製造中に、または有機化合物(b)の製造中に、原料の処理、混合、反応工程、洗浄工程、精製工程、濾過工程、熱処理及び後処理工程を含む単位操作によって添加される。

【0163】

48. 硫黄含有シラン組成物からの硫化水素の放出を低減させるための方法であって、25℃の温度において水溶液中で決定した3.75未満のpKaを有する酸、及びルイス酸から選択された、有効量の少なくとも1つの酸(c2)を組成物に対して添加する工程を含む。

【0164】

49. 先の実施形態による硫黄含有シラン組成物からの硫化水素の放出を低減させるための方法であり、ここで酸は組成物の合計重量に基づいて少なくとも1つの酸(c)が約0.01から約5重量%、好ましくは約0.01から約2重量%、より好ましくは約0.01から約1重量%、さらにより好ましくは約0.01から約0.1重量%添加される。

【0165】

50. 先の実施形態のいずれかによる組成物であり、1つまたはより多くの添加剤、例えばゴム添加剤をさらに含む。

【0166】

51. カーボンブラックまたはシリカのようなフィラー、好ましくはシリカを含むゴム組成物のための添加剤としての、先の実施形態のいずれかによる組成物の使用。

【0167】

10

20

30

40

50

52. シリカ及び先の実施形態のいずれかによる1つまたはより多くの組成物を含むゴム組成物。

【0168】

53. 先の実施形態によるゴム組成物であり：

- (A) 少なくとも1つのジエン系ポリマー；
- (B) 好ましくは例えばISO9277によって決定された $50\text{ m}^2/\text{g}$ またはより高いBET比表面積を有する沈降シリカ；
- (C) 上記で定義した通りの少なくとも1つの組成物；
- (D) 少なくとも1つの脱ブロック化剤；
- (E) 硫黄及び少なくとも1つの促進剤を含む少なくとも1つの加硫化剤を含む加硫化パッケージ；及び
- (F) 少なくとも1つのスコーチ変性剤を含む。

【0169】

54. 先の実施形態ゴム組成物から作成された加硫物品。

【0170】

実施例

方法

シラン原材料の組成及びブレンドの組成は、ガスクロマトグラフィー（GC）によって決定した。化学構造は質量分光分析（GC-MS）によって確認した。シグマアルドリッチ社のヘプタデカン（CAS#629-78-7）を内部標準として使用した。

【0171】

ニート（無溶媒）のシランまたはシランのブレンドから発生する H_2S の量は、GC-ヘッドスペース（GC-HS）分析によって決定した（以下では「 $\text{H}_2\text{S}-\text{HS}$ 」と示す）。組成物の試料5gを秤量して適切なバイアル、好ましくは20mLのヘッドスペース用ロングネックガラスバイアルに密封し、1時間にわたり50℃まで加熱して、バイアルのヘッドスペースにあるガスを自動化されたシーケンスを用いてサンプリングし、注入し、測定した。

【0172】

酸を添加したシランブレンドが示す水アルコール溶液のpHは室温（25℃）において、好ましくはpHに応答するガラス電極と、参照電極としての銀／塩化銀電極を含むpH計を使用することによって測定した。最初に、イソプロパノールと脱イオン水の容積比2：1の溶液を調製し、60mLをビーカーに注入した。0.01MのNaOH水溶液及び0.01MのHCl水溶液を使用して、pHを7に調節した。次いで、10gのシランブレンドを水アルコール溶液中に攪拌しながら溶解し、そしてその後pHを測定した。

【0173】

事例1

75重量%（3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、OTPTESと略称する）：25重量%（メルカプトプロピルトリエトキシシラン、MPTESと略称する）のブレンドを、GC-HS分析を行うのに適した20mLのバイアルに3.75gのOTPTESと1.25gのMPTESを入れることによって調製した。それぞれのバイアルは密封し、次いでオービタルシェーカーを使用して300rpmにおいて5分間攪拌した。

【0174】

本発明による3成分のブレンドOTPTES/MPTES/DBSA（3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン／メルカプトプロピルトリエトキシシラン／DBSA（4-ドデシルベンゼンスルホン酸））は、最初にOTPTES/MPTESシランブレンドの75重量%に等しい量でOTPTESを含有する40mLのガラスバイアルに、DBSAを3成分ブレンドの合計質量に対して異なる重量パーセントで添加することによって調製した。バイアルは密封し、次いでオービタルシェーカーを使用して300rpmにおいて5分間攪拌した。その後、OTPTES/MPTESシランブレンドの25

重量％に等しい量のMPTESを、酸性化されたOTPTESを含有している同じバイアルに添加した。バイアルは密封し、再度オービタルシェーカーを使用して300rpmにおいて5分間攪拌した。DBSAを3成分ブレンドの合計質量の0.1重量％とすることを目標とする典型的な実験では、上述した手順に従って0.03gのDBSAが22.48gのOTPTESに添加され、その後7.49gのMPTESが酸性化されたOTPTESに添加された。DBSAを異なる割合で含有するブレンドのそれぞれについて、水アルコール溶液のpHを測定し、GC分析を行った。その後、それぞれのブレンドから5gの試料をGC-HS分析を行うのに適した20mLのバイアルに取り、そのバイアルを密封し、試料を50℃で7日から30日までオープン中でエージングした。新たに調製した試料及びエージングした試料の両方をGC-HS分析及びGC分析に供した。対照として、出発物質のシラン、OTPTES及びMPTESの両方について、同様のデータを収集した。この場合、5gのシランをGC-HS分析に使用した。

10

【0175】

表1は、75重量％OTPTES：25重量％MPTESのシランブレンドからのH₂Sの放出を軽減するための、DBSAのような強いスルホン酸の添加の効果を示しており（実行例No.1及び2参照）、一方でメルカプトリッチな75：25w/wのブレンドは50℃においてH₂S-HSを7日間で261ppmから30日間で547ppmまで増大させている（実行例No.3参照）。ブレンド中のDBSAの割合が増大すると、水アルコール溶液のpHは減少し、6.16（実行例No.4参照）から4.71（実行例No.5参照）まで低下する。30日間のエージング時におけるH₂S-HSの対応する量はpHが低下するにつれて、pH=4.71における25ppm（実行例No.5参照）まで劇的に減少する。

20

【0176】

【表1】

表1 ブロック化メルカプトシラン/メルカプトシラン/DBSA (OTPTES/MPPTES)(3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン/メルカプトプロピルトリエトキシシラン/DBSA)の発明実施例

実行例No.	ブレンド中の量(重量%)			実行例の種類	水アルコール溶液pH	50℃でのH ₂ S-HSのppm単位の量		
	ブロック化メルカプトシラン ^a (化合物(a))	メルカプトシラン ^b (化合物(b))	DBSA ^c (化合物(c))			0日間	7日間	30日間
1	100	0	0	-	8.85	4.8	7.1	13.1
2	0	100	0	-	7.99	5.5	11.7	13.1
3	75	25	0	比較例	8.63	11.6	261.2	546.7
4	74.83	24.93	0.24	実施例	6.16	12.0	13.1	23.4
5	74.83	24.93	0.25	実施例	4.71	14.6	15.6	25.4
^a 3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、モメンティブ社製NXT*シラン								
^b 3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、モメンティブ社製SILQUEST*A-1891シラン								
^c 4-ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA)、シグマアルドリッチ社製								

30

40

【0177】

表2は表1からの実行例3及び4の分析結果を示しており、オルガノシランジスルフィドTESPDが現場で形成され、50℃で30日間のエージング後のブレンドの組成を同じブレンドの作成時（表1の実行例No.3）の組成と比較すると、その含有量が0.15重量％から0.28重量％まで増大することを明らかにしている。0.24重量％のDBSAを含有しているシランブレンド（実行例No.4）の組成は、50℃で30日間エージングした場合にも許容可能な安定性を有し、酸を含まない単純なブレンド（実行例No.

50

3)と比較すると、TESPDオルガノシランジスルフィドの含有量における僅かな減少のみが観察される。

【0178】

【表2】

表2 DBSAが添加されたブレンドにおけるオルガノシランジスルフィド含有量の安定化

種類	単位	実行例No. 3	実行例No. 3	実行例No. 4	実行例No. 4	実行例No. 4
		表1より	表1より	表1より	表1より	表1より
		作成時	50℃で30日間	作成時	50℃で7日間	50℃で30日間
		25℃で0日間		50℃で0日間		
メルカプトシラン ^a	重量%	25.18	24.52	24.72	24.60	24.60
オルガノシランジスルフィド ^b	重量%	0.15	0.28	0.14	0.13	0.13
^a 3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、モメンティブ社製SILQUEST*A-1891シラン						
^b ビス-3-トリエトキシシリルプロピルジスルフィド、現場で形成						

10

【0179】

事例2

事例1において報告した手順と同様の手順を用いて、異なる量のMPTESを含有するOTPTES/MPTESのブレンドを調製した。OTPTES/MPTESのシランブレンド中のMPTESを50重量%とすることを目標とする典型的な実験では、2.50gのOTPTES及び2.50gのMPTESがGC-HS分析を行うのに適した20mLのバイアルに注入された。

20

【0180】

異なる量のMPTESを含有するOTPTES/MPTES/DBSAの3成分ブレンドが、やはり事例1において報告した手順と同様の手順を用いて調製された。

【0181】

表3は、MPTESの含有量が増大していくOTPTES/MPTESブレンドにおけるH₂S-HS生成の変動を示している。30日間のエージング時にH₂S-HSが1391ppmという最大値は、50重量%OTPTES：50重量%MPTESシランのブレンドによって到達された（実行例No.8参照）。DBSAを添加することによって得られた3成分系組成物はいずれも、試料の作成時/調製時において既に低下したH₂S-HSを示し、またDBSAが添加されたメルカプトリッチな50：50w/wのブレンド（実行例No.13）は50℃において30日間後に33ppmのH₂S-HS含有量を有する（実行例No.8に対する98%の減少）ことから、H₂S生成の劇的な減少もまた観察される。

30

【0182】

40

50

【表 3】

表3 メルカプタンとブロック化メルカプタンの異なる比率の例

実行例No.	ブレンド中の量(重量%)			実行例の種類	水アルコール溶液pH	50℃でのH ₂ S-HSのppm単位の量		
	ブロック化メルカプトシラン ^a (化合物(a))	メルカプトシラン ^b (化合物(b))	DBSA ^c (化合物(c))		作成時 25℃で 0日間	0日間	7日間	30日間
6	90	10	0	比較例	8.82	7.8	76.0	232.3
7	75	25	0	比較例	8.72	13.9	416.2	607.8
8	50	50	0	比較例	8.43	37.7	952.3	1391.2
9	25	75	0	比較例	8.25	30.8	587.1	890.8
10	10	90	0	比較例	8.13	19.8	219.4	257.4
11	89.75	9.97	0.28	実施例	4.46	4.4	3.7	6.8
12	74.81	24.94	0.25	実施例	4.23	6.5	9.8	28.4
13	49.90	49.90	0.20	実施例	3.83	8.1	16.1	33.5
14	24.96	74.88	0.15	実施例	3.71	10.7	11.4	19.4
15	9.99	89.89	0.13	実施例	3.63	7.3	12.7	15.3
^a 3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、モメンティブ社製NXT*シラン								
^b 3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、モメンティブ社製SILQUEST*A-1891シラン								
^c 4-ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA)、シグマアルドリッチ社製								

【0183】

事例 3

ポリスルフィドシラン（化合物（a））、例えばTESPD及びTESPTと略称されるビスー3ートリエトキシシリルプロピルテトラスルフィド、そしてメルカプトシランとしてMP TES（化合物（b））のブレンドが、事例1において報告した手順と同様の手順を用いて調製された。75重量%TESPD：25重量%MP TESのシランブレンドを目標とする典型的な実験において、3.75gのTESPD及び1.25gのMP TESを、GC-HS分析を行うのに適した20mLのバイアルに注入した。

【0184】

3成分ブレンドTESPD／MP TES／DBSA（化合物（a）としてポリスルフィド／化合物（b）としてメルカプトシラン／化合物（c）としてDBSA、並びにTESPT／MP TES／DBSA（化合物（a）としてポリスルフィド／化合物（b）としてメルカプトシラン／化合物（c）としてDBSA）を、やはり事例1において報告した手順と同様の手順を用いて調製した。酸は最初に、TESPDまたはTESPTをTESPD／MP TESまたはTESPT／MP TESのシランブレンドの75重量%に等しい量で含有しているバイアルに添加した。その後、TESPD／MP TESまたはTESPT／MP TESのシランブレンドの25重量%に等しい量のMP TESを、酸性化されたTESPDまたは酸性化されたTESPTをそれぞれ含有する、同じバイアルに添加した。典型的な実験においては、最初に3.70gのTESPDが、GC-HS分析を行うのに適した20mLのバイアル中の0.06gのDBSAと混合された。その後、1.23gのMP TESが酸性化されたTESPDに添加された。TESPT／MP TES／DBSAのブレンドの場合、3.58gのTESPTが最初に0.23gのDBSAと混合され、その後1.19gのMP TESが酸性化されたTESPTに添加された。新たに調製した試料及び7日間まで50℃のオーブン中でエージングした試料の両方をGC-HS分析に

供した。対照として、出発物質のシラン、TESPD及びTESPTの両方について、同様のデータを収集した。この場合、5 gのシランをGC-HS分析に使用した。

【0185】

酸の添加による安定化効果はまた、メルカプトリッチなポリスルフィドシランのブレンドについても例証する。表4は、75：25w/wのメルカプトリッチなブレンド（実行例No.18及び19参照）は、50℃程度の高い温度に曝露された場合に1重量%を超えるH₂Sを容易に生成するが、これに対してニート（無溶媒）のシランTESPD及びTESPTは同じ条件下でより安定である（実行例No.16及び17参照）ことを示している。市販のTESPD/MPTESのブレンドからアルカリ性を除去すると、メルカプトリッチなポリスルフィドシランのブレンドもまた劇的に安定化される。

【0186】

【表4】

表4 オルガノシランポリスルフィド/メルカプトシラン/DBSAの発明事例

実行例No.	ブレンド中の量(重量%)				実行例の種類	50℃でのH ₂ S-HSのppm単位の量		
	オルガノシランポリスルフィド ^a (化合物(a))	オルガノシランポリスルフィド ^b (化合物(a))	メルカプトシラン ^c (化合物(b))	DBSA ^d (化合物(c))		0日間	7日間	30日間
16	100	0	0	0	-	116.7	107.4	287.3
17	0	100	0	0	-	14.1	13.1	12.1
18	75	0	25	0	比較例	>10000	>10000	>10000
19	0	75	25	0	比較例	>10000	>10000	>10000
20	74.05	0.00	24.69	1.26	実施例	72.6	20.3	3.7
21	0.00	71.55	23.85	4.60	実施例	21.5	52.2	32.6
^a ビス-3-トリエトキシシリルプロピルジスルフィド、ストラクトール社製SCA-985								
^b ビス-3-トリエトキシシリルプロピルテトラスルフィド、ストラクトール社製SCA-98								
^c 3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、モメンティブ社製SILQUEST*A-1891シラン								
^d 4-ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA)、シグマアルドリッチ社製								

【0187】

事例4

事例1において報告した手順と同様の手順を用いて、OTPTES、MPTES、及びメタンスルホン酸(MSA)のブレンドを、メタンスルホン酸のppmレベルを異ならせて調製した。新たに調製した試料及びエージングした試料の両方をGC-HS分析及びGC分析に供した。

【0188】

表5は、75重量%OTPTES：25重量%MPTESのシランブレンドに対して添加されたMSAの量の関数として、30日間のエージングにおけるH₂S-HSについてのデータの傾向が同様であることを、表1のデータと比較して示している。こうしたブレンドからのH₂S-HSの量（実行例No.23、24及び25）は、単純なブレンド（実行例No.22）と比較してみると劇的に低い。加えて表6は、酸性化されたシランブレンド（実行例No.24参照）の組成は50℃で30日間エージングした場合にも許容可能な安定性を有し、単純なブレンド（実行例No.22）と比較すると、TESPDシランの含有量を増大させないことを示している。

【0189】

表7は、25℃で365日間まで貯蔵された試料（実行例No.27）は、単純なブレ

ンド（実行例No.26）と比較して硫化水素の形成が99%減少することを示しており、酸の添加の結果としてのブレンドの安定性は長期にわたって維持可能であることを明らかにしている。

【0190】

【表5】

表5 ブロック化メルカプトシラン/メルカプトシラン/MSAの発明事例

実行例No.	ブレンド中の量(重量%)			実行例の種類	水アルコール溶液pH	50°CでのH ₂ S-HSのppm単位の量		
	ブロック化メルカプトシラン ^a (化合物(a))	メルカプトシラン ^b (化合物(b))	MSA ^c (化合物(c))		作成時 25°Cで 0日間	0日間	7日間	30日間
22	75	25	0	比較例	8.91	29.7	323.1	574.1
23	74.9441	24.9813	0.0746	実施例	6.14	18.8	17.3	24.8
24	74.9429	24.9810	0.0761	実施例	5.94	21.1	13.6	16.7
25	74.9422	24.9807	0.0771	実施例	5.58	21.2	11.7	17.9
^a 3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、モメンティブ社製NXT*シラン								
^b 3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、モメンティブ社製SILQUEST*A-1891シラン								
^c メタンスルホン酸(MSA)、シグマアルドリッチ社製								

【0191】

【表6】

表6 MSAを添加したブレンドにおけるオルガノシランジスルフィド含有量の安定化

種類	単位	実行例No. 22	実行例No. 22	実行例No. 24	実行例No.24	実行例No. 24
		表5より	表5より	表5より	表5より	表5より
		作成時 25°Cで0日間	50°Cで30日間	作成時 50°Cで0日間	50°Cで7日間	50°Cで30日間
メルカプトシラン ^a	重量%	24.80	24.68	24.75	24.73	24.68
オルガノシランジスルフィド ^b	重量%	0.21	0.28	0.17	0.17	0.17
^a 3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、モメンティブ社製SILQUEST*A-1891シラン						
^b ビス-3-トリエトキシシリルプロピルジスルフィド、現場で形成						

【0192】

10

20

30

40

50

【表 7】

表7 硫化水素放出に対する長期安定性

実行例No.	ブレンド中の量(重量%)			実行例の 種類	水アルコール 溶液pH	25°CでのH ₂ S-HSのppm単位の量			
	ブロック化 メルカプト シラン ^a (化合物(a))	メルカプト シラン ^b (化合物(b))	MSA ^c (化合物(c))		作成時 25°Cで 0日間	0日間	60日間	120日間	365日間
26	75	25	0	比較例	8.85	23.9	421.3	511.3	1550.4
27	74.9411	24.9804	0.0785	実施例	5.45	19.5	4.3	4.5	11.6
^a 3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、モメンティブ社製NXT*シラン									
^b 3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、モメンティブ社製SILQUEST*A-1891シラン									
^c メタンスルホン酸(MSA)、シグマアルドリッチ社製									

10

【0193】

事例5（比較例）：化合物（a）として3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン（OTPTES）／化合物（b）としてメルカプトプロピルトリエトキシシラン（MPTES）／比較例化合物（c'）として酢酸

20

【0194】

事例1において報告した手順と同様の手順を用いて、OTPTES及びMPTESのブレンドに、酢酸を異なるレベルの割合で投与した。

【0195】

酢酸と同程度に低い強さの弱酸の添加は、表8に示すようにH₂S-HSの経時的な生成を防止するものではない。

【0196】

【表 8】

表8 ブロック化メルカプトシラン(a)/メルカプトシラン(b)/酢酸(pKa4.89)の比較例

実行例No.	ブレンド中の量(重量%)			実行例の種 類	水アルコール 溶液pH	50°CでのH ₂ S-HSのppm単位の量		
	ブロック化 メルカプト シラン ^a (化合物(a))	メルカプト シラン ^b (化合物(b))	酢酸 ^c (化合物(c))		作成時 25°Cで 0日間	0日間	7日間	30日間
28	75	25	0	比較例	8.63	11.6	261.2	546.7
29	74.9	25	0.1	比較例	6.58	25	320.8	1127.3
30	74.8	25	0.2	比較例	6.2	37.7	453.2	745.2
31	74.7	25	0.3	比較例	5.74	25.4	353.5	543.6
32	74.6	25	0.4	比較例	5.66	25.9	399.3	508.5
33	74.5	25	0.5	比較例	5.46	21.7	436.7	721.1
^a 3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、モメンティブ社製NXT*シラン								
^b 3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、モメンティブ社製SILQUEST*A-1891シラン								
^c シグマアルドリッチ社から入手可能(pKa4.89)								

30

40

【0197】

事例6：化合物（a）として3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン／

50

化合物（b）としてメルカプトプロピルトリエトキシシラン／化合物（c）として強さの異なる酸

事例 1 において報告した手順と同様の手順を用いて、O T P T E S 及び M P T E S のブレンドに、酢酸を異なるレベルの割合で投与した。

【 0 1 9 8 】

4.89 よりも低い p K a 値を有する強さの酸を O T P T E S 及び M P T E S のブレンドに投与して、エージングに際して硫化水素の形成を低減させることのできる最小の酸の強さを識別した。表 9 は、3.75 よりも低い p k a 値を有する酸が、酸を含まない単純なブレンド（実行例 N o. 3 4）と比較して、50℃で7日間における硫化水素の形成を効果的に低減させることを示している（実行 N o. 3 5 から 4 1）。3.75 に等しいかまたはより高い p k a 値の酸（実行 N o. 4 2 から 4 5）は結果的に、エージングに際しての硫化水素の形成を軽減するには有効でない。

【 0 1 9 9 】

10

20

30

40

50

【表 9】

表9 強さの異なる酸についての発明事例

実行例No.	ブレンド中の量(重量%)			酸(c)の説明	解離定数	実行例の種類	水アルコール溶液pH	50°CでのH ₂ S-HSのppm単位の量	
	ブロック化メルカプトシラン ^a (化合物(a))	メルカプトシラン ^b (化合物(b))	酸 ^c		pK _a		作成時	作成時	7日間
37	75	25	0	-	-	比較例	8.85	21	329.4
38	74.9131	24.9711	0.1158	トリフルオロメタン スルホン酸 ^d	-14.7 ^e	実施例	3.65	8.7	68.8
39	74.9431	24.9811	0.0758	硫酸 ^{f,g}	-2.8 ^h	実施例	3.59	11.3	78.5
40	74.9411	24.9804	0.0785	メタンスルホン酸	-1.9 ^h	実施例	5.45	19.5	12.5
41	74.9340	24.9780	0.0880	トリフルオロ酢酸	0.52 ⁱ	実施例	4.45	31.1	29.2
42	74.9255	24.9752	0.0993	ジクロロ酢酸	1.35 ⁱ	実施例	4.74	32.2	34.4
43	74.9452	24.9818	0.0730	クロロ酢酸	2.87 ^j	実施例	5.03	34.2	36.7
44	74.8905	24.9635	0.1460	エタノール中10重 量%のクエン酸 ^j	3.13 ^j	実施例	5.42	24.8	26.1
45	74.9734	24.9911	0.0355	ギ酸	3.75 ^j	比較例	6.15	31.5	378.8
46	74.9288	24.9777	0.0935	エタノール中10重 量%の安息香酸	4.20 ^j	比較例	7.14	31.2	408.4
47	74.9659	24.9887	0.0454	酢酸	4.76 ^j	比較例	7.25	31.3	378.4
48	74.9164	24.9721	0.1115	オクタン酸	4.89 ^j	比較例	7.48	32.3	387.7
^a 3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、モメンティブ社製NXT*シラン									
^b 3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、モメンティブ社製SILQUEST*A-1891シラン									
^c シグマアルドリッチ社から入手可能									
^d G.A.オラー、G.K.S.プラカシュ、J.ゾマー、A.モルナー「超酸化学」2009(第2版)による濃縮酸についてのハメットの酸度関数(H ₀)は-14.1									
^e データはA.トルンマル、L.リッピン、I.カルジュランド、I.A.コッペル、I.レイト「物理化学ジャーナル」A2016. 120. 20. 3663-3669から入手可能									
^f G.A.オラー、G.K.S.プラカシュ、J.ゾマー、A.モルナー「超酸化学」2009(第2版)による濃縮酸についてのハメットの酸度関数(H ₀)は-12.0									
^g ジプロトン酸;pK _{a2} は1.99であり、CRC化学及び物理ハンドブック第95版から入手可能									
^h データはJ.P.グスリー「カナダ化学ジャーナル」1978. 56. 17. 2342-2354から入手可能									
ⁱ データは酸の希釈水溶液に適用されCRC化学及び物理ハンドブック第95版から入手可能									
^j トリプロトン酸;pK _{a2} は4.76、pK _{a3} は6.40であり、CRC化学及び物理ハンドブック第95版から入手可能									

10

20

30

40

【0200】

事例7及び8

OTPTESとMPPTESのブレンド、並びにTESPDとMPPTESのブレンドに、表10及び11に示したように添加剤成分を投与した。

【0201】

表10及び11は、現場でHClを成分(c)として形成する化合物(表10における実行例No.51、52、53、54及び56)、または現場でメタンスルホン酸を成分(c)として形成する化合物(表10における実行例No.55)の使用、並びにルイス酸(表11における実行例No.58及び59)の使用もまた、エージングに際しての硫

50

化水素の形成を低減させることを示している。

【 0 2 0 2 】

【 表 1 0 】

表10 成分(c)の現場形成の事例

実行例No.	ブレンド中の量(重量%)				現場での添加剤の説明	実行例の種類	50°CでのH ₂ S-HSのppm単位の量	
	ブロック化メルカプトシラン ^a (化合物(a))	オルガノシランポリスルフィド ^b (化合物(a))	メルカプトシラン ^c (化合物(b))	添加剤の量 ^d			作成時	7日間
49	75	0	25	0	-	比較例	32.1	366.1
50	0	75	25	0	-	比較例	>10000	>10000
51	74.9081	0	24.9694	0.1225	ジクロロフェニルボラン	実施例	30.1	19.4
52	74.9372	0	24.9791	0.0837	クロロトリメチルシラン	実施例	30.1	22.9
53	74.8118	0	24.9372	0.2510	オクタノイルクロリド	実施例	8.5	9.7
54	74.9339	0	24.9780	0.0881	メタンスルホン酸クロリド	実施例	25.7	22.1
55	74.8993	0	24.9665	0.1342	メタンスルホン酸無水物	実施例	40.5	26.1
56	0	74.6844	24.8948	0.4208	クロロトリメチルシラン	実施例	44.4	37.3
^a 3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、モメンティブ社製NXT*シラン ^b ビス-3-トリエトキシシリルプロピルジスルフィド、ストラクトール社製SCA-985 ^c 3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、モメンティブ社製SILQUEST*A-1891シラン ^d シグマアルドリッチ社から入手可能								

【 0 2 0 3 】

10

20

30

40

50

【表 1 1】

表11 成分(c2)としてのルイス酸の使用の事例

実行例No.	ブレンド中の量(重量%)			添加剤(c2)の説明	実行例の種類	50℃でのH ₂ S-HSのppm 単位の量	
	ブロック化 メルカプト シラン ^a (化合物(a))	メルカプト シラン ^b (化合物(b))	添加剤の量 ^c			作成時	7日間
57	75	25	0	-	比較例	30.3	385.2
58	74.9535	24.9845	0.0620	トリエチルホウ酸	実施例	23.8	125.2
59	74.9547	24.9849	0.0604	テトラ-n-ブチルオル トチタン酸	実施例	11.2	10.3
60	74.8800	24.9600	0.1600	アルミニウム-トリ- sec-ブチレート	実施例	17.8	12.8
^a 3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、モメンティブ社製NXT*シラン ^b 3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、モメンティブ社製SILQUEST*A-1891シラン ^c シグマアルドリッチ社から入手可能							

10

20

【0204】

事例 9

事例 1 において報告した手順と同様の手順を用いて、OTPTES、MPTES、及びメタンスルホン酸(MSA)のブレンドを調製した。

【0205】

新たに調製した試料及びエージングした試料の両方をGC-HS分析及びGC分析に供した。

【0206】

表 1 2 は、単純なブレンド(実行例 No. 6 1)と比較すると、酸性化したシランブレンドのH₂S-HS量は、50℃よりも高い温度、特に130℃の温度で7日間エージングした場合に(実行例 No. 6 2 参照)、やはり劇的に減少することを示している。加えて表 1 3 は、酸性化したシランブレンド(実行例 No. 6 2)の組成は、130℃で7日間エージングした場合に許容可能な安定性を有すること、これに対して同じ条件下での単純なブレンドの組成は変化し、TESPDが劇的に増大すること(実行例 No. 6 1)を示している。

30

【0207】

40

50

【表 1 2】

表12 50℃より高い温度での硫化水素放出の安定化

実行例No.	ブレンド中の量(重量%)			実行例の種 類	水アルコー ル溶液pH	130℃でのH ₂ S-HSの ppm単位の量	
	ブロック化 メルカプト シラン ^a (化合物(a))	メルカプト シラン ^b (化合物(b))	MSA ^c (化合物(c))		作成時	0日間	7日間
					25℃で0日 間		
61	75	25	0	比較例	8.92	22.9	878.4
62	74.9411	24.9804	0.0785	実施例	5.48	19.5	102.1
a3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、モメンティブ社製NXT*シラン							
b3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、モメンティブ社製SILQUEST*A-1891シラン							
cメタンスルホン酸(MSA)、シグマアルドリッチ社製							

【 0 2 0 8 】

【表 1 3】

表13 MSAが添加され50℃より高い温度でエージングされたブレンドにおける
オルガノシランジスルフィド含有量の安定化

種類	単位	実行例No. 61	実行例No. 61	実行例No. 62	実行例No. 62
		表12より	表12より	表12より	表12より
		作成時	130℃で7日間	作成時	130℃で7日間
		25℃で0日間		25℃で0日間	
メルカプトシ	重量%	24.9	23.73	24.85	24.46
オルガノシラ	重量%	0.21	0.65	0.17	0.18
^a 3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、モメンティブ社製SILQUEST*A-1891シラン					
^b ビス-3-トリエトキシシリルプロピルジスルフィド、現場で形成					

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/060450

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C08K5/548	C08K5/37
	C08L9/00	C08G77/28
	C08G77/48	
ADD.		
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)		
C08K C09J C08L C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 242 618 B1 (FORESTER DAVID R [US] ET AL) 5 June 2001 (2001-06-05) column 2, line 32 - column 3, line 60 -----	1-15
A	US 2021/292520 A1 (WEHMEIER ANDRE [DE] ET AL) 23 September 2021 (2021-09-23) column 5 - column 31 Table 1: Rubber mixtures 2 and 3 paragraph [0085] ----- -/--	1-15
☒ 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		"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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
"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)		"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
8 June 2023		19/06/2023
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Stinchcombe, John

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/060450

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Roeben Caren ET AL: "Rubber & Plastics News - Optimal mixing of precipitated silica, silanes Part 1: Mixing of precipitated silica with silane coupling agents: Silica incorporation and dispersion", , 29 June 2015 (2015-06-29), pages 15-21, XP055968645, Retrieved from the Internet: URL:https://s3-prod.rubbernews.com/s3fs-public/RN100232626.PDF [retrieved on 2022-10-06] page 19, column 4, paragraph 3 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2023/060450

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6242618	B1	05-06-2001	AU 3699501 A	03-10-2001
			US 6242618 B1	05-06-2001
			WO 0170679 A1	27-09-2001

US 2021292520	A1	23-09-2021	BR 112021002827 A2	04-05-2021
			CA 3109416 A1	20-02-2020
			CN 112566971 A	26-03-2021
			DE 102018213774 A1	20-02-2020
			EP 3837310 A1	23-06-2021
			ES 2931820 T3	02-01-2023
			FI 3837310 T3	13-01-2023
			HU E060499 T2	28-03-2023
			IL 280805 A	29-04-2021
			JP 2021534291 A	09-12-2021
			KR 20210045427 A	26-04-2021
			PH 12021550295 A1	11-10-2021
			PL 3837310 T3	09-01-2023
			PT 3837310 T	02-12-2022
			RS 63748 B1	30-12-2022
			US 2021292520 A1	23-09-2021
			WO 2020035353 A1	20-02-2020
			ZA 202101619 B	29-06-2022

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,
ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,C
O,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,I
R,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,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
,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

弁理士 大西 昭広

(74)代理人 100195693

弁理士 細井 玲

(72)発明者 マウロ, マルコ

ドイツ連邦共和国 4 2 7 9 9 ライヒリンゲン, イミングラーター シュトラーセ 2 4

(72)発明者 グラッツァー, ホルガー, ユルゲン

ドイツ連邦共和国 5 1 3 7 7 レーベンクーゼン, アーペンラーダー シュトラーセ 2

(72)発明者 クルーズ, リチャード, ダブリュー

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 0 5 9 8, ヨークタウンハイツ, モントロス ロード 1 7 1

F ターム (参考) 4J002 AC001 DA037 DD068 DD078 DE178 DE188 DJ017 EG048 EV026 EV238
EV258 EX086 FD017 FD146 FD206 FD208 GN01