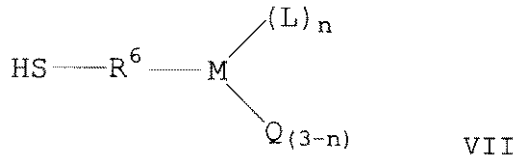
【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】平成19年10月11日(2007.10.11)

【公表番号】特表2003-531215(P2003-531215A)
【公表日】平成15年10月21日(2003.10.21)
【出願番号】特願2001-517623(P2001-517623)
【国際特許分類】
Ｃ０９Ｃ　3/12　(2006.01)
Ｃ０９Ｃ　1/28　(2006.01)
Ｃ０８Ｋ　9/06　(2006.01)
Ｃ０８Ｌ 101/00　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ０９Ｃ　3/12
Ｃ０９Ｃ　1/28
Ｃ０８Ｋ　9/06
Ｃ０８Ｌ 101/00

【手続補正書】
【提出日】平成19年8月17日(2007.8.17)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】特許請求の範囲
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】　任意に界面活性剤および／または水混和溶媒の存在下で、沈殿シリカ、コロイダルシリカまたはそれらの混合物から選択される無定形または粒子状無機酸化物の酸性水性懸濁液をカップリング剤と接触させて化学的に処理したフィラーの酸性水性懸濁液を形成し、かつ前記フィラーを回収することによって、化学的に処理したフィラーを製造する方法であって、その改善は、前記カップリング剤として、２．５以下のｐＨを持つ無機酸化物の水性懸濁液中の、少なくとも０．０５：１の（ａ）の（ｂ）に対する重量比での（ａ）メルカプト有機金属化合物および（ｂ）非硫黄有機金属化合物の組合せを用いることと、化学的に処理したフィラーの酸性水性懸濁液を酸中和剤（類）で処理し、前記懸濁液のｐＨを３．０～１０の範囲に増加させることとを含む、化学的に処理したフィラーの製造方法。
【請求項２】　前記メルカプト有機金属物質が、以下の式ＶＩＩ
【化１】



VII

で表され、式中Ｍはシリコンであり、Ｌはハロゲンまたは－ＯＲ^{7}であり、Ｑは水素、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{12}$アルキル、またはハロ置換Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{12}$アルキルであり、Ｒ^{6}はＣ$_{1}$－Ｃ$_{12}$アルキレンであり、Ｒ^{7}はＣ$_{1}$－Ｃ$_{12}$アルキルまたは２～１２の炭素原子を含むアルコキシアルキルであり、前記ハロゲンまたは（ハロ）基は塩素、臭素、ヨウ素またはフッ素であり、ｎは１、２または３である、請求項１に記載の方法。
【請求項３】　Ｌが－ＯＲ^{7}であり、Ｒ^{6}がＣ$_{1}$－Ｃ$_{3}$アルキレンであり、Ｒ^{7}がＣ

$_1$－Ｃ$_4$アルキルであり、ｎが３である、請求項２に記載の方法。

【請求項４】　前記メルカプト有機金属物質のメルカプト基が保護されている、請求項２に記載の方法。

【請求項５】　前記メルカプト有機金属物質が、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトエチルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、メルカプトエチルトリプロポキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、（メルカプトメチル）ジメチルエトキシシラン、（メルカプトメチル）メチルジエトキシシラン、３－メルカプトプロピル－メチルジメトキシシランおよびこれらの混合物から選択される、請求項１に記載の方法。

【請求項６】　前記非硫黄有機金属化合物（類）が、式ＩＩ

【化２】

$$R^1{}_aMX_{(4-a)} \quad II$$

によって表される有機金属化合物（類）、式ＩＩＩ

【化３】

$$R^2{}_{2c+2}Si_cO_{(c-1)} \quad III$$

によって表される有機金属化合物（類）、式ＩＶ

【化４】

$$R^3{}_{2d}Si_dO_d \quad IV$$

によって表される有機金属化合物（類）、式Ｖ

【化５】

$$(R^2{}_3Si)_kNR^4{}_{(3-k)} \quad V$$

によって表される有機金属化合物（類）よおび前記有機金属化合物の混合物からなる群より選択され、式中それぞれのＭは独立してシリコン、チタンまたはジルコニウムであり、それぞれのＲ^{1}は独立して１～１８の炭素原子の炭化水素基であり、またはＲ^{1}は１～１２の炭素原子の有機官能性炭化水素基であり、そこで前記官能性はアミノ、カルボキシル酸、カルビノールエステル、またはアミドであり、それぞれのＸは独立して、ハロゲン、アミノ、１～１２炭素原子のアルコキシ基、および１～１２炭素原子のアシルオキシ基からなる群から選択され、ａは１、２または３の整数であり、それぞれのＲ^{2}は独立して、ハロ、ヒドロキシ、またはＲ^{2}の置換基の少なくとも５０モルパーセントが１～１８炭素原子を含む炭化水素基であるという条件で、１～１８炭素原子を含む炭化水素であり、ｃは２～１０，０００の整数であり、それぞれのＲ^{3}は独立して、ハロ、ヒドロキシ、または１～１８炭素原子を含む炭化水素基であり、ｄは３～２０の整数であり、それぞれのＲ^{4}は独立して、水素または１～１８炭素原子を含む炭化水素基であり、ｋは１または２であり、前記ハロゲンまたは（ハロ）基は、塩素、臭素、ヨウ素またはフッ素から選択される、請求項１に記載の方法。

【請求項７】　前記非硫黄有機金属化合物（類）が、ジエチルジクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、フェニルエチルジエトキシシラン、３，３，３－トリフルオロプロピルメチルジクロロシラン、トリメチルブトキシシラン、シン－ジフェニルテトラメチルジシロキサン、トリビニルトリメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、ペンチルメチルジクロロシラン、ジビニルジプロポキシシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビ

ニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキセニルメチルジクロロシラン、ヘキセニルジメチルクロロシラン、ジメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、トリビニルトリメチルシクロトリシラザン、３～約２０のジメチルシロキシユニットを含むポリジメチルシクロシロキサン類、テトラ（C_1－C_{18}）アルコキシチタネート、メチルトリエトキシチタン（ｉｖ）、メチルチタン（ｉｖ）トリイソプロポキシド、メチルチタン（ｉｖ）トリブトキシド、メチルチタン（ｉｖ）トリ－ｔ－ブトキシド、イソプロピルチタン（ｉｖ）トリブトキシド、ブチルチタン（ｉｖ）トリエトキシド、ブチルチタン（ｉｖ）トリブトキシド、フェニルチタン（ｉｖ）トリイソプロポキシド、フェニルチタン（ｉｖ）トリブトキシド、フェニルチタン（ｉｖ）トリイソブトキシド、［Ｔｉ（$CH_2Ph)_3$（NC_5H_{10}）］、［Ｔｉ（$CH_2SiMe_3)_2$（$NEt_2)_2$］、テトラ（C_1－C_{18}）アルコキシジルコネート、フェニルジルコニウム（ｉｖ）トリクロライド、メチルジルコニウム（ｉｖ）トリクロライド、エチルジルコニウム（ｉｖ）トリクロライド、プロピルジルコニウム（ｉｖ）トリクロライド、メチルジルコニウム（ｉｖ）トリブロミド、エチルジルコニウム（ｉｖ）トリブロミド、プロピルジルコニウム（ｉｖ）トリブロミド、クロロトリペンチルジルコニウム（ｉｖ）およびそのような有機金属化合物の混合物からなる群より選択される、請求項１に記載の方法。

【請求項８】　前記非硫黄有機金属化合物（類）が、式ＩＩ、ＩＩＩ、ＩＶ、Ｖによって表されるか、または前記有機金属化合物（類）の混合物であり、式中それぞれのＭがシリコンである、請求項６に記載の方法。

【請求項９】　前記非硫黄有機金属化合物（類）が式ＩＩで表され、式中R^1がC_1－C_6アルキルであり、Ｘは塩素であり、ａが２であり、無機酸化物が沈殿シリカである、請求項６に記載の方法。

【請求項１０】　（ａ）の（ｂ）に対する前記重量比が０．０５：１～１０：１の範囲である、請求項１に記載の方法。

【請求項１１】　（ａ）の（ｂ）に対する前記重量比が０．２：１～２：１の範囲である、請求項９に記載の方法。

【請求項１２】　（ａ）メルカプト有機金属化合物が、少なくとも１：１より大きなメルカプト有機金属化合物のビス（アルコキシシリルアルキル）ポリスルフィドに対する重量比におけるメルカプト有機金属化合物及びビス（アルコキシシリルアルキル）ポリスルフィドで置換される、請求項１に記載の方法。

【請求項１３】　前記メルカプト有機金属化合物のビス（アルコキシシリルアルキル）ポリスルフィドに対する重量比が５：１～５０：１であり、無機酸化物が沈殿シリカである、請求項１２に記載の方法。

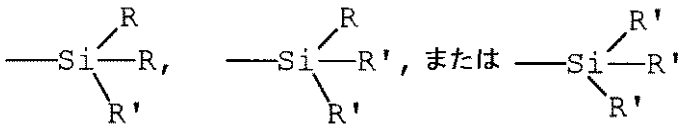
【請求項１４】　前記ビス（アルコキシシリルアルキル）ポリスルフィドが、以下の式ＶＩＩ

【化６】

$$Z\text{-}alk\text{-}S_{n'}\text{-}alk\text{-}Z, \quad VII$$

にて表され、そこでａｌｋが１～１８の炭素原子を持つ二価炭化水素ラジカルであり、ｎ’が２～１２の整数であり、ｚが、

【化７】



であり、式中ＲはＣ$_1$－Ｃ$_4$アルキルまたはフェニル基であり、Ｒ’はＣ$_1$－Ｃ$_8$アルコキシ、Ｃ$_5$－Ｃ$_8$シクロアルコキシ、またはＣ$_1$－Ｃ$_8$アルキルメルカプト基であるもので表される、請求項１２に記載の方法。

【請求項１５】　ビス（アルコキシシリルアルキル）ポリスルフィドが、３，３’ビス（トリメトキシシリルプロピル）ジスルフィド、３，３’－ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、３，３’－ビス（トリメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、２，２’－ビス（トリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、３，３’－ビス（トリメトキシシリルプロピル）トリスルフィド、３，３’－ビス（トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、３，３’－ビス（トリブトキシシリルプロピル）ジスルフィド、３，３’－ビス（トリメトキシシリルプロピル）ヘキサスルフィド、および３，３’－ビス（トリオクトキシシリルプロピル）テトラスルフィドおよびそれらの混合物からなる群より選択される、請求項１２に記載の方法。

【請求項１６】　請求項１の工程の生成物。

【請求項１７】　請求項４の工程の生成物。

【請求項１８】　請求項１２の工程の生成物。

【手続補正２】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００３５

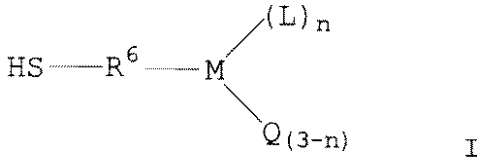
【補正方法】変更

【補正の内容】

【００３５】

本発明の改変フィラーを製造するために使用したメルカプト有機金属化合物は、以下の式Ｉにて表され、

【化８】



Ｉ

式中Ｍはシリコンであり、Ｌはハロゲンまたは－ＯＲ^{7}であり、Ｑは水素、Ｃ$_1$－Ｃ$_{12}$アルキル、またはハロ置換Ｃ$_1$－Ｃ$_{12}$アルキルであり、Ｒ^{6}はＣ$_1$－Ｃ$_{12}$アルキレンであり、Ｒ^{7}はＣ$_1$－Ｃ$_{12}$アルキルまたは２～１２の炭素原子を含むアルコキシアルキルであり、前記ハロゲンまたは（ハロ）基は塩素、臭素、ヨウ素またはフッ素であり、ｎは１、２または３である。Ｒ^{6}は好ましくはＣ$_1$－Ｃ$_3$アルキレン、たとえばメチレン、エチレン、およびプロピレンであり、Ｒ^{7}は好ましくはＣ$_1$－Ｃ$_4$アルキル、より好ましくはメチルおよびエチルであり、Ｌは好ましくは－ＯＲ^{6}であり、ｎは好ましくは３である。２つのメルカプト基を持つメルカプト有機金属反応物も使用してよい。

【手続補正３】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００４０

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００４０】

本発明の改変フィラーを製造するために使用してよい非硫黄有機金属化合物は、少なくとも１つの非硫黄有機金属化合物、または式ＩＩ
【化９】

$$R^1_aMX_{(4-a)} \quad II$$

によって表される有機金属化合物（類）、式ＩＩＩ
【化１０】

$$R^2_{2c+2}Si_cO_{(c-1)} \quad III$$

によって表される有機金属化合物（類）、式ＩＶ
【化１１】

$$R^3_{2d}Si_dO_d \quad IV$$

によって表される有機金属化合物（類）、式Ｖ
【化１２】

$$(R^2_3Si)_kNR^4_{(3-k)} \quad V$$

によって表される有機金属化合物（類）からなる群より選択した非硫黄有機金属化合物の混合物であってよく、

式中それぞれのＭは独立してシリコン、チタンまたはジロコニウムであり、それぞれのR^1は独立して１～１８の炭素原子の炭化水素基であり、またはR^1は１～１２の炭素原子の有機官能基炭化水素基でありえ、そこでたとえば官能基はアミノ、カルボキシル酸、カルビノールエステル、またはアミドであり、それぞれのＸは独立して、ハロゲン、アミノ、１～１２炭素原子のアルコキシ基、および１～１２炭素原子のアシルオキシ基からなる群から選択され、ａは１、２または３の整数であり、それぞれのR^2は独立して、ハロ、ヒドロキシ、またはR^2の置換基の少なくとも５０モルパーセントが１～１８炭素原子を含む炭化水素基であるという条件で、１～１８炭素原子を含む炭化水素であり、ｃは２～１０，０００の整数であり、それぞれのR^3は独立して、ハロ、ヒドロキシ、または１～１８炭素原子を含む炭化水素基であり、ｄは３～２０の整数であり、それぞれのR^4は独立して、水素または１～１８炭素原子を含む炭化水素基であり、ｋは１または２であり、ハロゲンまたは（ハロ）基は、塩素、臭素、ヨウ素またはフッ素から選択される。式ＩＩ、ＩＩＩ、ＩＶおよびＶにて示した置換基の定義において、他に言及しない限り同様の記号は同一の意味を持っている。