

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-106938

(P2012-106938A)

(43) 公開日 平成24年6月7日(2012.6.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07F 7/18 (2006.01)	C07F 7/18 CSPW	4H049
C08K 5/548 (2006.01)	C08K 5/548	4J002

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

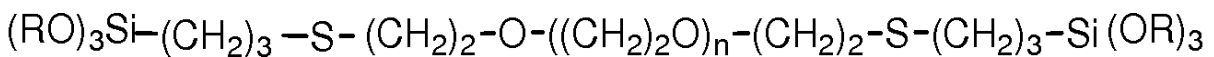
(21) 出願番号	特願2010-255563 (P2010-255563)	(71) 出願人	000180302
(22) 出願日	平成22年11月16日 (2010.11.16)		四国化成工業株式会社
			香川県丸亀市土器町東八丁目537番地1
		(72) 発明者	白川 往立
			香川県綾歌郡宇多津町浜二番丁14番地1
			四国化成工業株式会社内
		(72) 発明者	増田 武
			香川県綾歌郡宇多津町浜二番丁14番地1
			四国化成工業株式会社内
		Fターム(参考)	4H049 VN01 VP02 VQ49 VR21 VR43
			VS21 VU16 VU22 VW02
			4J002 EX086 GN01

(54) 【発明の名称】 シラン化合物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 タイヤ用ゴム組成物に添加されるシランカップリング剤として好適に使用し得るシラン化合物を提供する。

【解決手段】 式(1)で示されるシラン化合物。本化合物は、3-ハロプロピルトリアルコキシシラン化合物及びビス(2-メルカプトエチル)エーテル系化合物を脱ハロゲン化水素剤の存在下、有機溶媒中で加熱反応させることにより合成することができる。



(1)

10

(式中、Rはメチル基またはエチル基を表わす。nは0~1の整数である。)

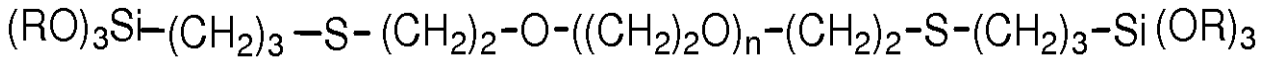
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学式 (I) で示されるシラン化合物。

【化 1】



(I)

(式中、R はメチル基またはエチル基を表わす。n は 0 ~ 1 の整数である。)

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なシラン化合物に関するものである。

【背景技術】

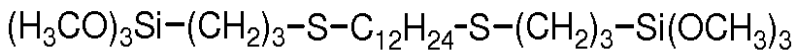
【0002】

本発明に類似のシラン化合物としては、例えば、特許文献 1 には、化学式 (I I) で示されるスルフィド系シラン化合物が、特許文献 2 には、化学式 (I I I) で示されるチオエステル系シラン化合物が記載されている。

20

【0003】

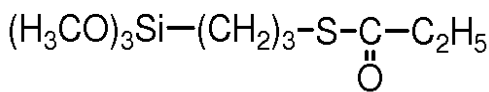
【化 1】



(II)

【0004】

【化 2】



30

(III)

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2004 - 322337 号公報

【特許文献 2】特表 2001 - 505225 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、タイヤ用ゴム組成物に添加するシランカップリング剤としての用途が期待される、新規なシラン化合物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

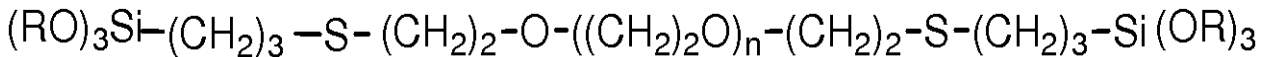
【0007】

本発明者らは、前記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、化学式 (I) で示されるシラン化合物を合成し得ることを認め、本発明を完成するに至ったものである。

【0008】

50

【化3】



(I)

(式中、Rはメチル基またはエチル基を表わす。nは0～1の整数である。)

【発明の効果】

【0009】

本発明のシラン化合物は、分子内に硫黄原子を含有する物質であり、タイヤ用ゴム組成物のシランカップリング剤として有用なものである。 10

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、前記の化学式(I)で示されるシラン化合物であり、
 ビス(トリメトキシシリルプロピルチオエチル)エーテル、
 ビス(トリエトキシシリルプロピルチオエチル)エーテル、
 エチレングリコールビス(トリメトキシシリルプロピルチオエチル)エーテルまたは、
 エチレングリコールビス(トリエトキシシリルプロピルチオエチル)エーテルである。 20

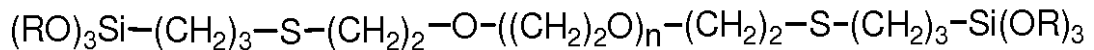
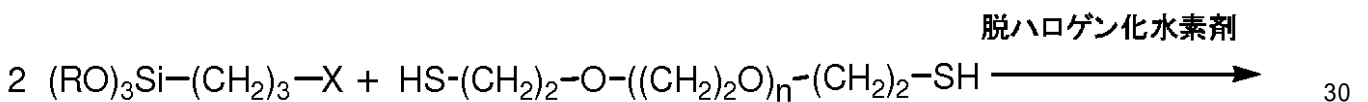
【0011】

本発明のシラン化合物は、公知の方法に準拠して合成することができる。例えば、反応式(I)に示されるように、3-ハロプロピルトリアルコキシシラン化合物とビス(2-メルカプトエチル)エーテル系化合物を脱ハロゲン化水素剤の存在下、有機溶媒中で加熱反応させることにより合成することができる。

【0012】

【化4】

反応式(I)



(式中、Xは塩素原子又は臭素原子を表す。Rはメチル基又はエチル基を表す。nは0～1の整数である。)

【0013】

尚、本発明のシラン化合物は、加熱終了後に、液中の有機塩又は無機塩を分離除去した後の反応液を濃縮することにより取り出すことができる。また、常法の蒸留操作により精製することができる。 40

【0014】

前記の3-ハロプロピルトリアルコキシシラン化合物としては、
 3-クロロプロピルトリメトキシシラン、
 3-クロロプロピルトリエトキシシラン、
 3-ブロモプロピルトリメトキシシラン及び、
 3-ブロモプロピルトリエトキシシランが使用できる。

【0015】

前記のビス(2-メルカプトエチル)エーテル系化合物としては、
 ビス(2-メルカプトエチル)エーテル及び、
 エチレングリコールビス(2-メルカプトエチル)エーテルが使用できる。 50

前記の反応において、ビス(2-メルカプトエチル)エーテル系化合物の使用量は、3-ハロプロピルトリアルコキシシラン化合物に対して、0.3~1倍モルが好ましく、より好ましくは0.4~0.6倍モルの割合である。

【0016】

前記の脱ハロゲン化水素剤としては、公知のものを制限なく使用できる。このような脱ハロゲン化水素剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウムのような無機アルカリ類、トリエチルアミン、ピリジン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン(DBU)のような有機塩基類、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、カリウムtert-ブトキシドのような金属アルコキシド化合物等が挙げられる。

10

脱ハロゲン化水素剤の使用量は、3-ハロプロピルトリアルコキシシラン化合物に対して、0.5~5倍モルの割合が好ましく、より好ましくは0.8~2倍モルの割合とすればよい。

【0017】

前記の有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、ヘキサン、トルエン等の炭化水素類、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)等のアミド類、ジメチルスルホキシド(DMSO)等

20

【0018】

反応温度は、使用する原料、有機溶媒や反応スケール等に応じて適宜設定すればよいが、好ましくは室温~還流温度である。また、反応時間も適宜設定すればよいが、1~24時間の範囲から選択される。

【実施例】

【0019】

以下、本発明を実施例に示した合成試験によって具体的に説明する。

【0020】

[原料]

30

実施例で使用した主要原料は以下のとおりである。

- ・3-クロロプロピルトリエトキシシラン(東京化成工業社製)
- ・3-プロモプロピルトリメトキシシラン(アルドリッチ社製)
- ・3-クロロプロピルトリメトキシシラン(東京化成工業社製)
- ・エチレングリコールビス(2-メルカプトエチル)エーテル(ワイエスケー社製)
- ・ビス(2-メルカプトエチル)エーテル(東京化成工業社製)
- ・ナトリウムエトキシド(東京化成工業社製)
- ・ナトリウムメトキシド(東京化成工業社製)

【0021】

[実施例1]

40

<ビス(トリエトキシシリルプロピルチオエチル)エーテルの合成>

ビス(2-メルカプトエチル)エーテル13.8g(0.1mol)、ナトリウムエトキシド13.6g(0.2mol)及びエタノール50mlからなる懸濁液を室温で1時間攪拌した後、60℃まで昇温し、3-クロロプロピルトリエトキシシラン48.0g(0.2mol)を、内温が80℃を越えないように滴下した。滴下終了後、反応液を60℃で12時間加熱し、続いて、室温まで放冷して不溶物を濾去し、濾液を減圧濃縮して黄色油状物を48.4g(収率88.5%)得た。

【0022】

得られた黄色油状物の¹H-NMR及びマススペクトルデータは、以下のとおりであった。

50

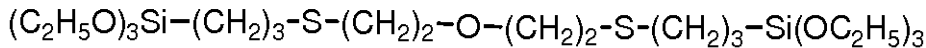
・ $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 0.74(m,4H)、1.24(t,18H)、1.72(m,4H)、2.58(t,4H)、2.70(t,4H)、3.62(t,4H)、3.83(q,12H)

・MS : 546(M+), 531(M-Me), 517(M-Et), 501(M-EtO), 473(M-EtOSi), 427(M-EtO-EtOSi-H)

これらのスペクトルデータから、得られた黄色油状物は、化学式(IV)で示されるビス(トリエトキシシリルプロピルチオエチル)エーテルであるものと同定した。

【0023】

【化5】



10

(IV)

【0024】

〔実施例2〕

<エチレングリコールビス(トリエトキシシリルプロピルチオエチル)エーテルの合成>

エチレングリコールビス(2-メルカプトエチル)エーテル18.2g(0.1mol)、ナトリウムエトキシド13.6g(0.2mol)及びエタノール80mlからなる懸濁液を室温で1時間攪拌した後、60℃まで昇温し、3-クロロプロピルトリエトキシシラン48.0g(0.2mol)を、内温が80℃を越えないように滴下した。滴下終了後、反応液を60℃で18時間加熱し、続いて、室温まで放冷して不溶物を濾去し、濾液を減圧濃縮して黄色油状物を54.9g(収率93.0%)得た。

20

【0025】

得られた黄色油状物の $^1\text{H-NMR}$ 及びマススペクトルデータは、以下のとおりであった。

・ $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 0.77(m,4H)、1.26(t,18H)、1.74(m,4H)、2.61(t,4H)、2.74(t,4H)、3.66(m,8H)、3.85(q,12H)

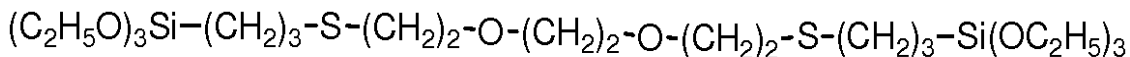
・MS : 590(M+), 575(M-Me), 561(M-Et), 545(M-EtO), 517(M-EtOSi), 471(M-EtO-EtOSi-H)

これらのスペクトルデータから、得られた黄色油状物は、化学式(V)で示されるエチレングリコールビス(トリエトキシシリルプロピルチオエチル)エーテルであるものと同定した。

30

【0026】

【化6】



(V)

【0027】

〔実施例3〕

<ビス(トリメトキシシリルプロピルチオエチル)エーテルの合成>

ビス(2-メルカプトエチル)エーテル13.8g(0.1mol)、ナトリウムメトキシド10.8g(0.2mol)及びメタノール80mlからなる懸濁液を室温で1時間攪拌した後、60℃まで昇温し、3-プロモプロピルトリメトキシシラン48.6g(0.2mol)を、内温が70℃を越えないように滴下した。滴下終了後、反応液を60℃で12時間加熱し、続いて、室温まで放冷して不溶物を濾去し、濾液を減圧濃縮して黄色油状物を43.1g(収率85.0%)得た。

40

【0028】

得られた黄色油状物の $^1\text{H-NMR}$ 及びマススペクトルデータは、以下のとおりであった。

50

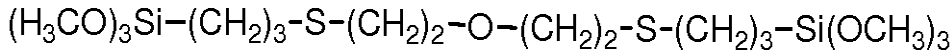
・ $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 0.75(m,4H)、1.70(m,4H)、2.57(t,4H)、2.69(t,4H)、3.57(m,18H)、3.61(m,4H)

・MS : 462(M+)、447(M-Me)、431(M-MeO)、403(M-MeOSi)、371(M-MeOSi-MeO-H)

これらのスペクトルデータから、得られた黄色油状物は、化学式(VI)で示されるビス(トリメトキシシリルプロピルチオエチル)エーテルであるものと同定した。

【0029】

【化7】



10

(VI)

【0030】

〔実施例4〕

<エチレングリコールビス(トリメトキシシリルプロピルチオエチル)エーテルの合成>

エチレングリコールビス(2-メルカプトエチル)エーテル18.2g(0.1mol)、ナトリウムメトキシド10.8g(0.2mol)及びメタノール80mlからなる懸濁液を室温で1時間攪拌した後、60℃まで昇温し、3-クロロプロピルトリメトキシシラン39.7g(0.2mol)を、内温が70℃を越えないように滴下した。滴下終了後、反応液を60℃で18時間加熱し、続いて、室温まで放冷して不溶物を濾去し、濾液を減圧濃縮して黄色油状物を54.9g(収率93.0%)得た。

20

【0031】

得られた黄色油状物の $^1\text{H-NMR}$ 及びマスマスペクトルデータは、以下のとおりであった。

・ $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 0.75(m,4H)、1.70(m,4H)、2.57(t,4H)、2.70(t,4H)、3.56(m,18H)、3.62(m,8H)

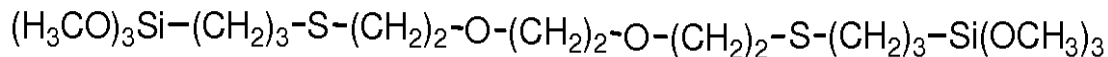
・MS : 506(M+)、491(M-Me)、475(M-MeO)、447(M-MeOSi)、415(M-MeOSi-MeO-H)

これらのスペクトルデータから、得られた黄色油状物は、化学式(VII)で示されるエチレングリコールビス(トリメトキシシリルプロピルチオエチル)エーテルであるものと同定した。

30

【0032】

【化8】



(VII)

【産業上の利用可能性】

【0033】

本発明によれば、タイヤ用ゴム組成物のシランカップリング剤としての用途が期待されるシラン化合物を提供することができる。

40