

(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
2016 年 11 月 17 日(17.11.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/181679 A1

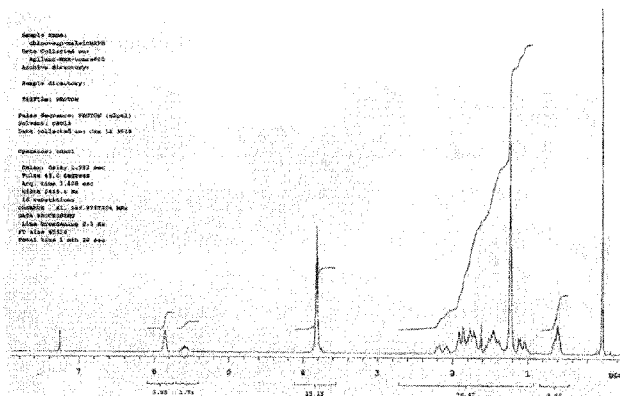
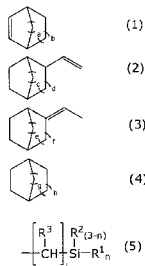
- (51) 国際特許分類:
C07F 7/18 (2006.01) C08L 21/00 (2006.01)
C08K 5/5415 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/055094
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 22 日(22.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-099390 2015 年 5 月 14 日(14.05.2015) JP
- (71) 出願人: J X エネルギー株式会社(JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目 1 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 知野 圭介(CHINO Keisuke); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 宏明(SUZUKI Hiroaki); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 永井 浩之, 外(NAGAI Hiroshi et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 丁目 6 番 6 号 日本生命丸の内ビル 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: SILANE COMPOUND

(54) 発明の名称: シラン化合物



(57) Abstract: Provided is a silane compound that is characterized by having, as a basic skeleton, a fused ring that is formed by combining at least two of one or more of formulas (1)-(4) and has at least one of the structures of formulas (1)-(3) (in the formulas: a, c, e, and g are each independent integers from 0-5; when the number of rings in the fused ring is 2, b, d, f, and h are each independent integers from 1-5; when the number of rings in the fused ring is 3 or more, b, d, f, and h are each independent integers from 0-5; and when a, c, e, and g are 0, a cross-linked structure is not formed), said basic skeleton being formed by substituting one silane group represented by formula (5). (In the formula, R1 is hydrogen or an alkyl group, R2 is an alkoxy group or an amino group substituted with one or more alkyl groups, R3 is hydrogen or an alkyl group, i is an integer from 0-30, n is an integer from 0-2, and when i is 2 or more, instances of R3 are selected independently of each other)

(57) 要約: 基本骨格として、下記式 (1) ~ (4) のうちの一つまたは複数を、2 以上組み合わせたり、かつ少なくとも下記式 (1) ~ (3) のいずれか一つの構造を有する縮合環を有し、(式中、a、c、e および g はそれぞれ独立して、0~5 の整数であり、前記縮合環が有する環数が 2 である場合、b、d、f および h はそれぞれ独立して、1~5 の整数であり、前記縮合環が有する環数が 3 以上である場合、b、d、f および h はそれぞれ独立して、0~5 の整数であり、但し、a、c、e および g が 0 の場合、架橋構造を形成しない) 前記基本骨格が、1 つの下記式 (5) で表されるシラン基により置換されてなることを特徴とするシラン化合物。(上記式中、R1 は、水素またはアルキル基であり、R2 は、アルコキシ基または 1 以上のアルキル基で置換されたアミノ基であり、R3 は、水素またはアルキル基であり、i は、0~30 の整数であり、n は、0~2 の整数であり、i が、2 以上である場合、R3 はそれぞれ独立して選択される)

WO 2016/181679 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： シラン化合物

技術分野

[0001] 本発明は、シラン化合物に関する。より具体的には、高い反応性を有し、かつ低極性の反応性官能基と、加水分解性基とを有するシラン化合物に関する。

背景技術

[0002] 従来、反応性官能基および加水分解性基を有するシラン化合物は、ゴム組成物中などにおいて、ゴムなどの有機高分子材料とシリカなどの無機材料との分散性を向上させるためのシランカップリング剤として用いられてきた。また、このようなシラン化合物は、接着剤組成物やシーリング剤組成物において、ガラスなどの無機材料への接着性を改善するための接着助剤として用いられてきた。

[0003] 通常、このようなシラン化合物は、ゴムなどの有機高分子材料との反応性が高い反応性官能基として、メルカプト基、ポリスルフィド基、アミノ基やエポキシ基などの置換基を有し、かつシリカやガラスなどの無機材料との反応性が高い加水分解性基として、アルコキシシリル基などの置換基を有する。例えば、特開平 8－2 5 9 7 3 6 号公報（特許文献 1）には、ポリスルフィド系のシランカップリング剤が開示されている。特開平 1 1－3 3 5 3 8 1 号公報（特許文献 2）には、反応性官能基としてアミノ基、加水分解性基としてメトキシ基を有するシラン化合物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献 1：特開平 8－2 5 9 7 3 6 号公報
特許文献 2：特開平 1 1－3 3 5 3 8 1 号公報

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、アミノ基やエポキシ基などの高極性の反応性官能基を有するシラン化合物を低極性の高分子材料と混合した場合、シラン化合物と有機高分子材料との親和性が低下し、分散不良や混合不良が生じる傾向があった。また、このようなシラン化合物を接着剤やシーリング剤に添加した場合、シラン化合物と有機高分子材料との親和性が低下し、無機材料との接着性が低下する傾向があった。一方、有機高分子材料との親和性を高めるために、極性が低い反応性官能基を有する従来のシラン化合物を添加した場合、有機高分子材料との反応性が低く、シランカップリング剤や接着助剤としての性能が不十分であった。

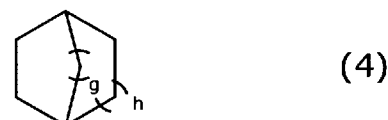
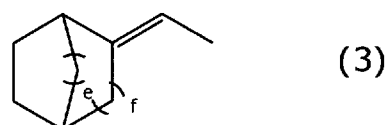
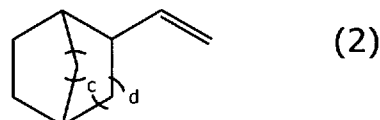
[0006] 本願発明は、上記のような問題に鑑みてなされたものである。本願発明の主目的は、ゴムなどの有機高分子材料との反応性が高く、低極性の反応性官能基と、シリカやガラスなどの無機材料との反応性が高い加水分解性基とを有するシラン化合物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 一実施形態において、本発明によるシラン化合物は、

基本骨格として、下記式(1)～(4)のうち的一种または複数を、2以上組み合わせてなり、かつ少なくとも下記式(1)～(3)のいずれか一つの構造を有する縮合環を有し、

[化1]



(式中、

a、c、e および g はそれぞれ独立して、0～5の整数であり、

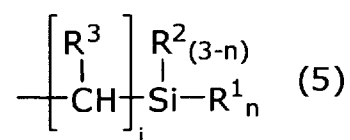
前記縮合環が有する環数が2である場合、b、d、f および h はそれぞれ独立して、1～5の整数であり、

前記縮合環が有する環数が3以上である場合、b、d、f および h はそれぞれ独立して、0～5の整数であり、

但し、a、c、e および g が0の場合、架橋構造を形成しない)

基本骨格が、1つの下記式(5)で表されるシラン基により置換されてなることを特徴とする。

[化2]



(上記式中、

R¹は、水素またはアルキル基であり、

R²は、アルコキシ基または1以上のアルキル基で置換されたアミノ基であり、

R³は、水素またはアルキル基であり、

i は、0～30の整数であり、

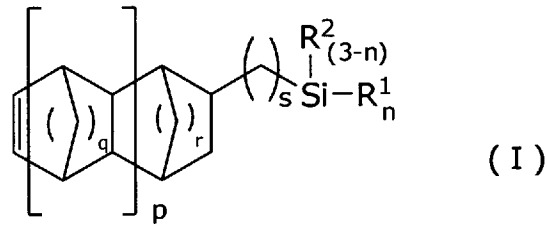
n は、0～2の整数であり、

i が、2以上である場合、R³はそれぞれ独立して選択される)

[0008] 上記態様においては、縮合環が有する環数が、2～10であることが好ましい。

[0009] 上記態様においては、シラン化合物は、下記一般式(1)で表されることが好ましい。

[化3]



(上記式中、

R^1 は、水素またはアルキル基であり、

R^2 は、アルコキシ基または1以上のアルキル基で置換されたアミノ基であり、

、

n は、0～2の整数であり、

p は、1～10の整数であり、

q は、0～5の整数であり、

r は、0～5の整数であり、

s は、0～30の整数であり、

p が2以上である場合、 q はそれぞれ独立して選択され、

但し、 q および r が0の場合、架橋構造を形成しない)

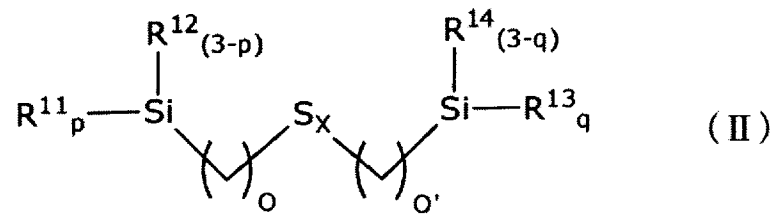
[0010] 上記態様においては、 R^2 は、炭素数1～30のアルコキシ基または1以上の炭素数1～30のアルキル基で置換されたアミノ基であることが好ましい

。

[0011] 上記態様においては、 R^2 は、メトキシ基またはエトキシ基であることが好ましい。

[0012] 本発明のゴム組成物は、上記シラン化合物と、下記一般式(II)で表されるシラン化合物とを含んでなることを特徴とする。

[化4]



(式中、

Xは、2～20の整数である)

oおよびo'は、それぞれ1～10の整数であり、

pおよびqは、それぞれ1～3の整数であり、

R¹¹およびR¹³は、それぞれ、アルコキシ基または1以上のアルキル基で置換されたアミノ基であり、

R¹²およびR¹⁴は、それぞれ、水素またはアルキル基である)

発明の効果

[0013] 本発明によれば、ゴムなどの有機高分子材料との反応性および親和性が高く、かつシリカやガラスなどの無機材料との反応性が高い、シランカップリング剤組成物や接着助剤組成物として有用なシラン化合物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、実施例1-1で合成したシラン化合物1の¹H-NMRチャートを表す。

[図2]図2は、実施例1-1で合成したシラン化合物1の¹³C-NMRチャートを表す。

[図3]図3は、実施例1-1で合成したシラン化合物1のクロマトグラムを表す。

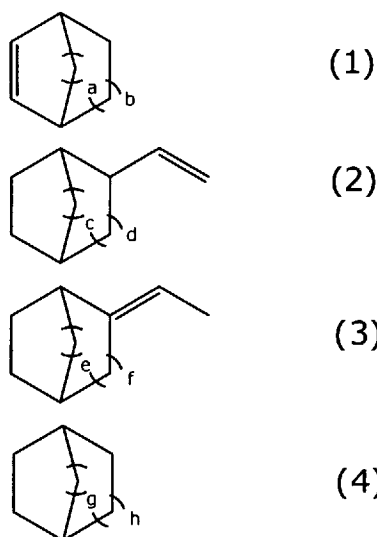
発明を実施するための形態

[0015] 本明細書において、配合を示す「部」、「%」などは特に断らない限り質量基準である。

[0016] <シラン化合物>

一実施形態において、本発明によるシラン化合物は、下記式（１）～（４）のうち一種または複数を、２以上組み合わせてなり、かつ少なくとも下記式（１）～（３）のいずれか一つの構造を有する縮合環を基本骨格とする。この縮合環は、反応性官能基として機能するものであり、その極性は、低く、高い活性部位（アリル位水素）を有しているため、ゴムなどの有機高分子材料との高い反応性を有する。

[化5]



上記式中、 a 、 c 、 e および g はそれぞれ独立して、 $0 \sim 5$ の整数であり、より好ましくは、 $0 \sim 3$ の整数であり、さらに好ましくは、 0 または 1 である。

また、縮合環が有する環数が 2 である場合、 b 、 d 、 f および h はそれぞれ独立して、 $1 \sim 5$ の整数であり、より好ましくは $1 \sim 3$ の整数であり、さらに好ましくは 1 である。

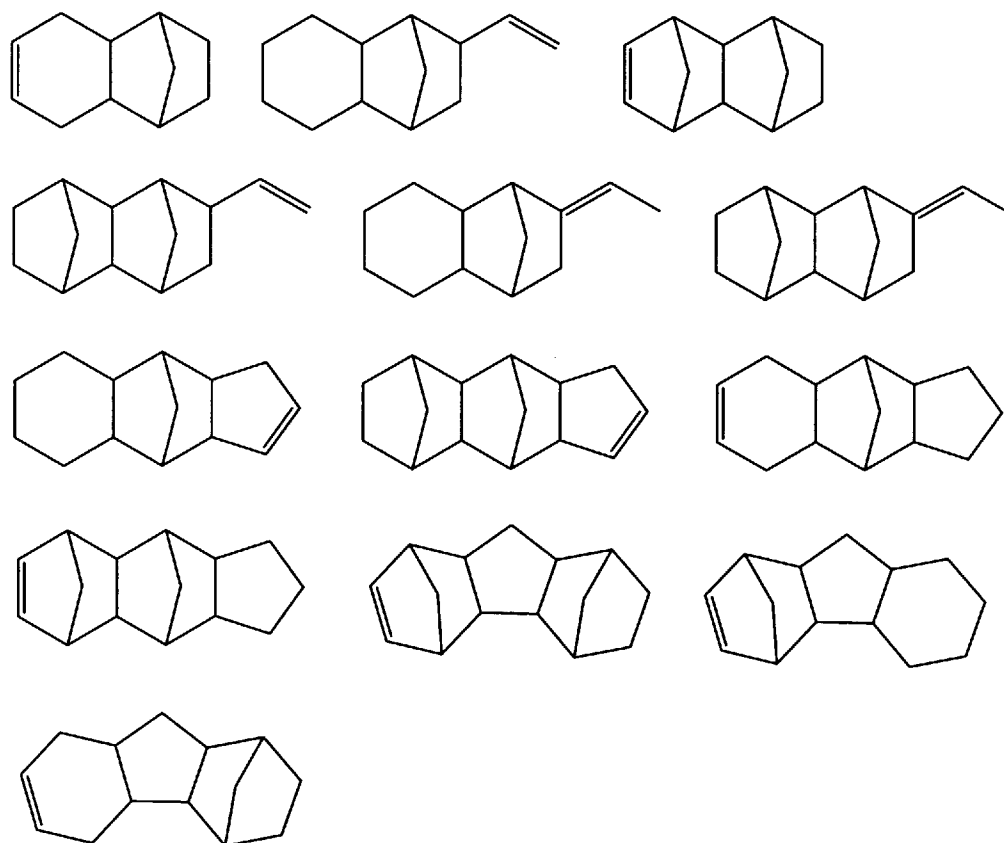
また、縮合環が有する環数が 3 以上である場合、 b 、 d 、 f および h はそれぞれ独立して、 $0 \sim 5$ の整数であり、より好ましくは $0 \sim 3$ の整数であり、さらに好ましくは 0 または 1 である。

但し、 a 、 c 、 e および g が 0 の場合、架橋構造を形成しない。

[0017] 縮合環が有する環数は、2～10であることが好ましく、2～5であることがより好ましく、2～4であることがさらに好ましい。縮合環が有する環数が上記数値範囲であることにより、合成をより簡潔に行うことができると共に、粘度の上昇を防止することができる。

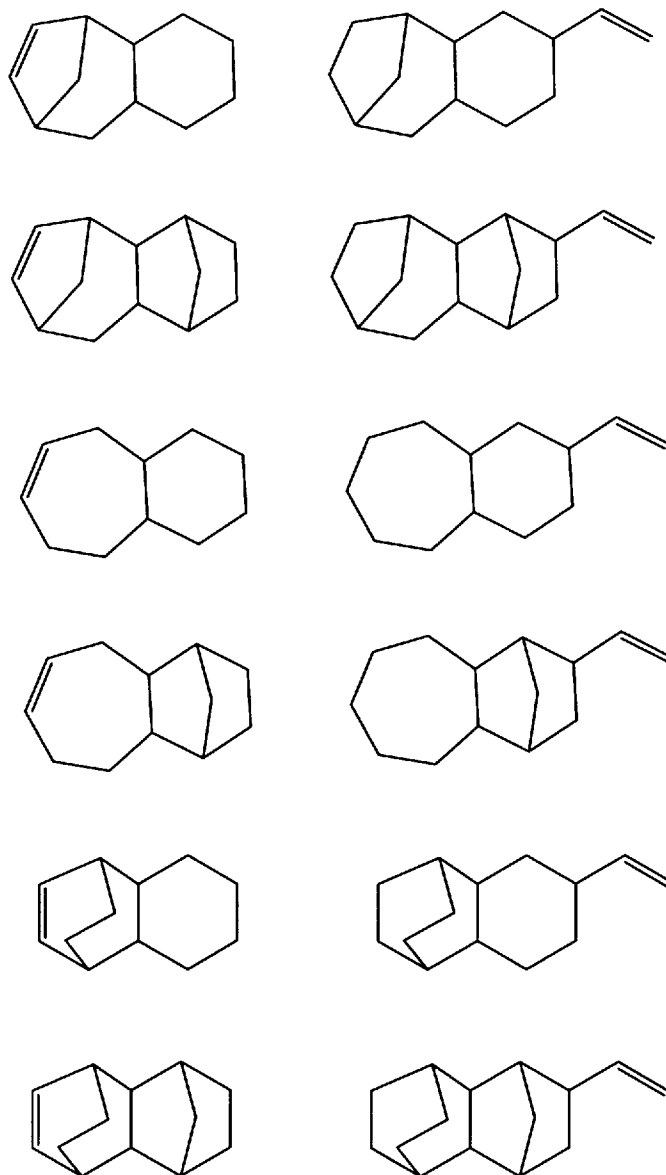
[0018] 縮合環の具体例としては以下のようなものが挙げられが、これに限定されるものではない。

[化6]



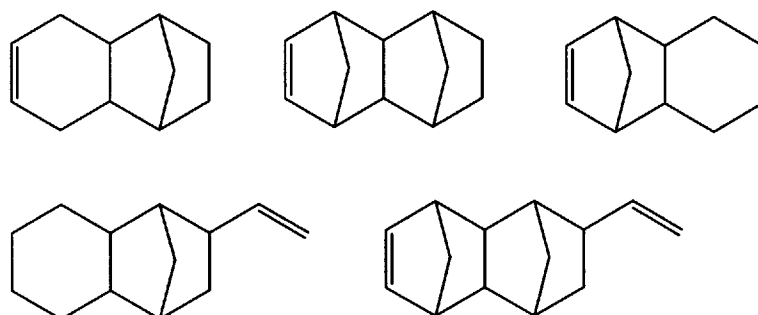
[0019]

[化7]



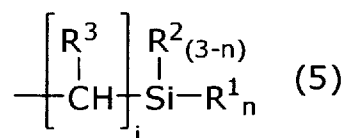
[0020] 上記した縮合環の中でも、以下の縮合環が特に好ましい。

[化8]



[0021] 一実施形態において、本発明によるシラン化合物は、上記した基本骨格が、1つの下記式(5)で表される、加水分解性基を有するシラン基により置換されてなる。

[化9]



上記式中において、 R^1 は、水素またはアルキル基であり、より好ましくは炭素数1～30のアルキル基、さらに好ましくは炭素数1～20のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基およびシクロヘキシル基などが挙げられ、これらの中でも、メチル基およびエチル基が好ましい。

また、 R^2 は、加水分解性基であり、アルコキシ基、より好ましくは炭素数1～30のアルコキシ基、さらに好ましくは炭素数1～20のアルコキシ基、または1以上のアルキル基で置換されたアミノ基、より好ましくは1以上の炭素数1～30のアルキル基で置換されたアミノ基、より好ましくは1以上の炭素数1～20のアルキル基で置換されたアミノ基である。具体的には、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基およびイソブトキシ基などが挙げられ、これらの中

でも、メトキシ基またはエトキシ基が好ましい。また、1以上のアルキル基で置換されたアミノ基としては、N-メチルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基およびN-イソプロピルアミノ基などが挙げられ、これらの中でも、N-メチルアミノ基またはN-エチルアミノ基が好ましい。なお、アルコキシ基およびアミノ基は、炭化水素基などの連結基を介してケイ素(Si)と結合してもよい。

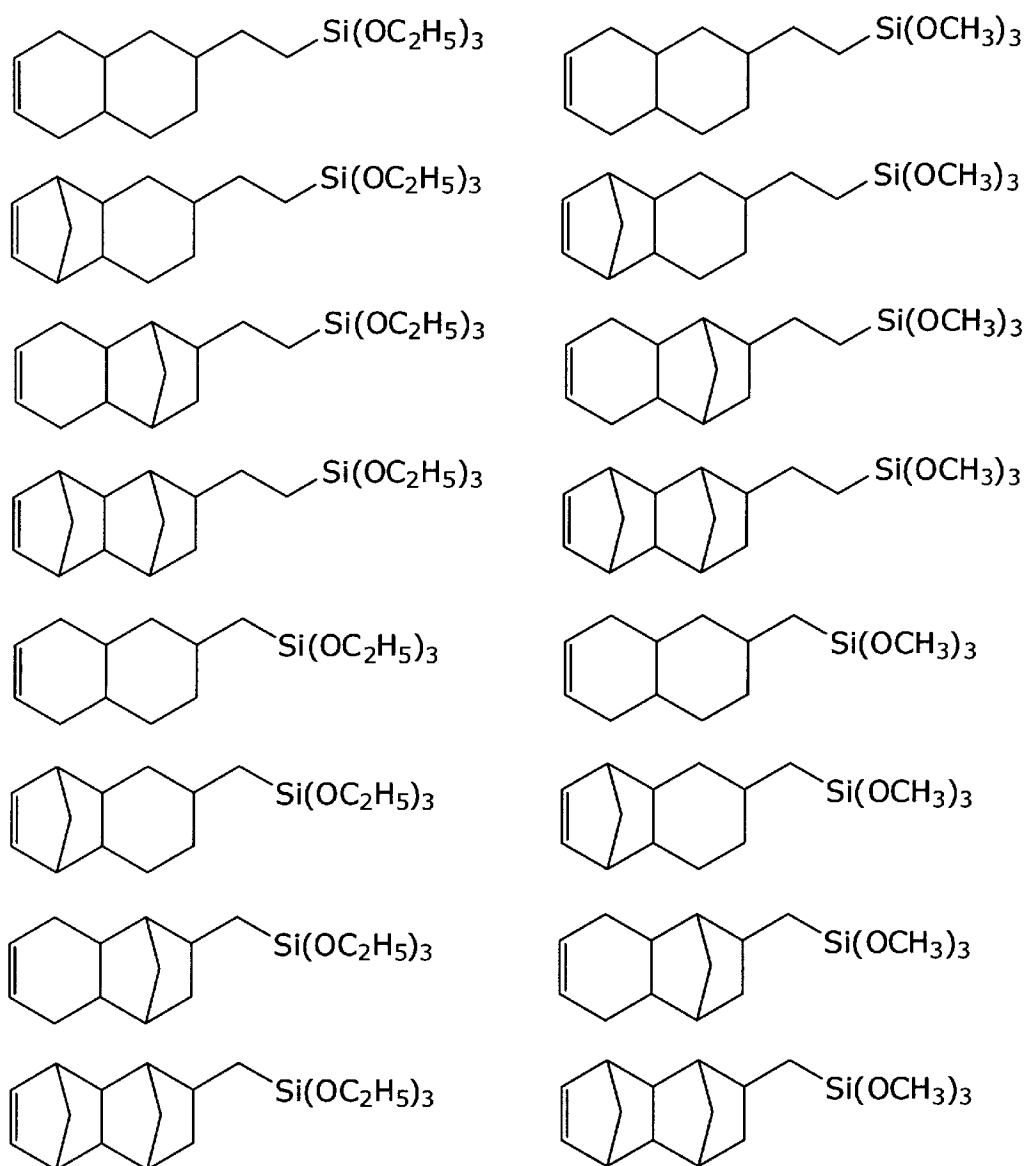
上記式中において、R³は、水素またはアルキル基、より好ましくは炭素数1~30のアルキル基、さらに好ましくは炭素数1~20のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基およびシクロヘキシル基などが挙げられる。これらの中でも、R³は、水素、メチル基およびエチル基が好ましい。

また、nは0~2の整数であり、iは0~30の整数であり、より好ましくは0~10の整数であり、さらに好ましくは0~5の整数である。

なお、iが2以上の場合、R³はそれぞれ独立して選択される。

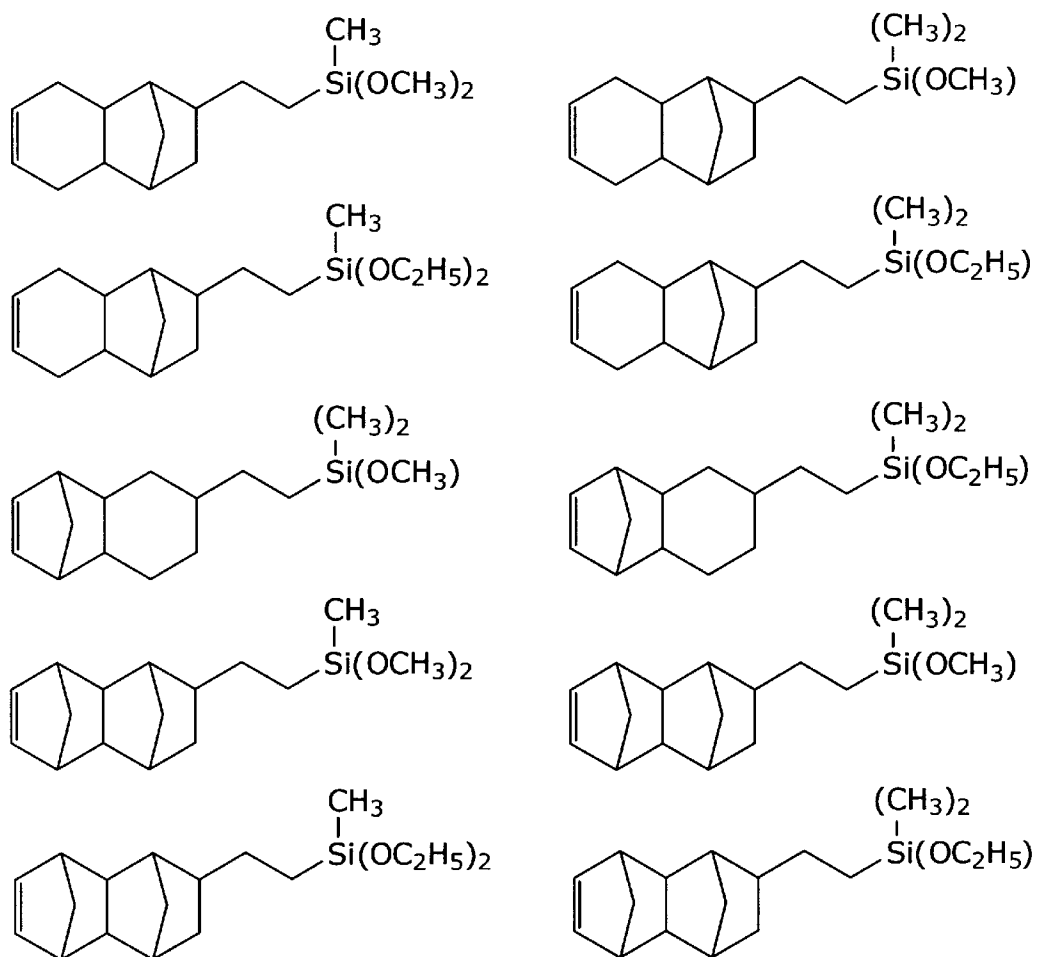
[0022] 本発明のシラン化合物の具体例としては、以下のような化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[化10]



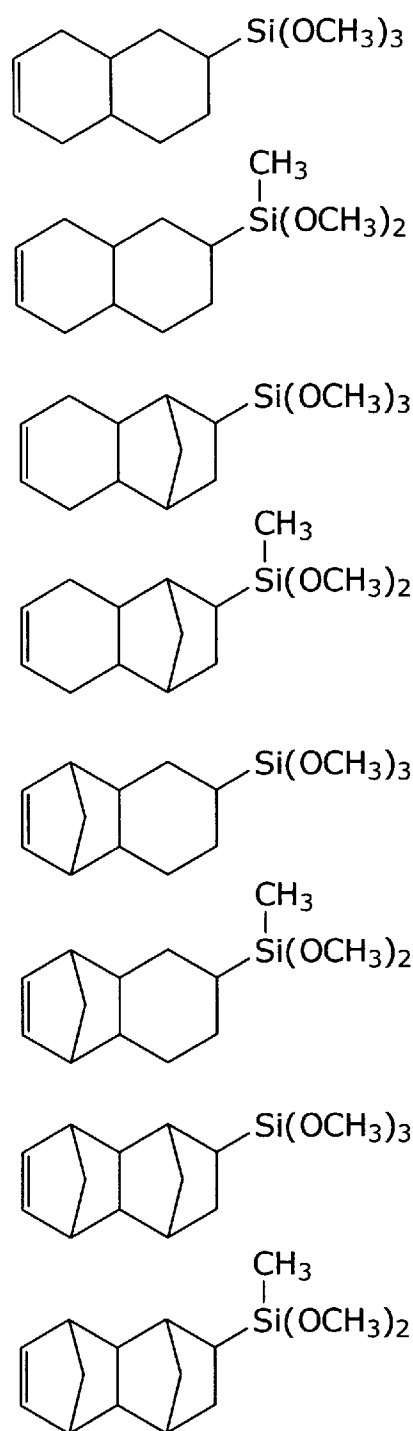
[0023]

[化11]



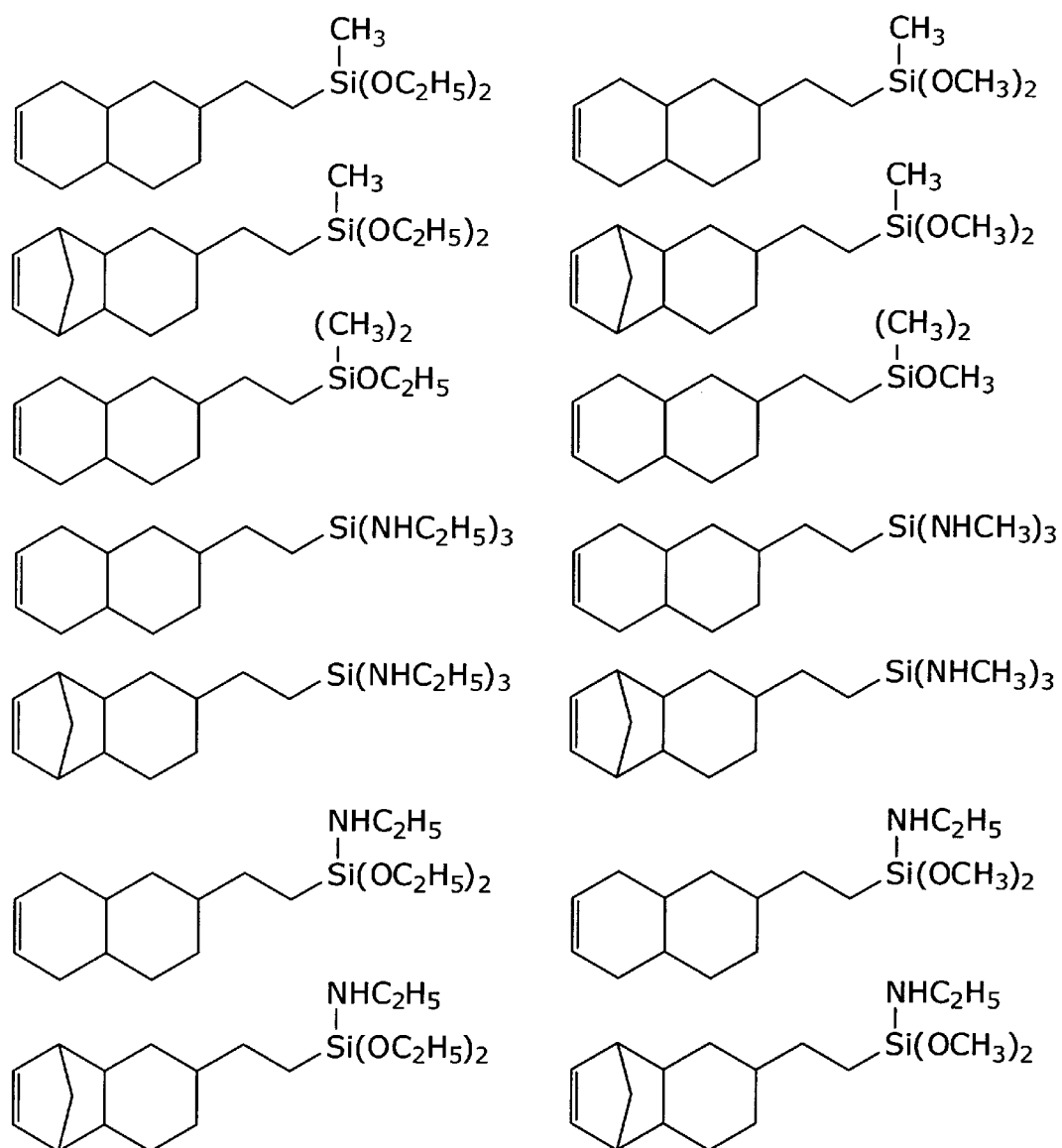
[0024]

[化12]



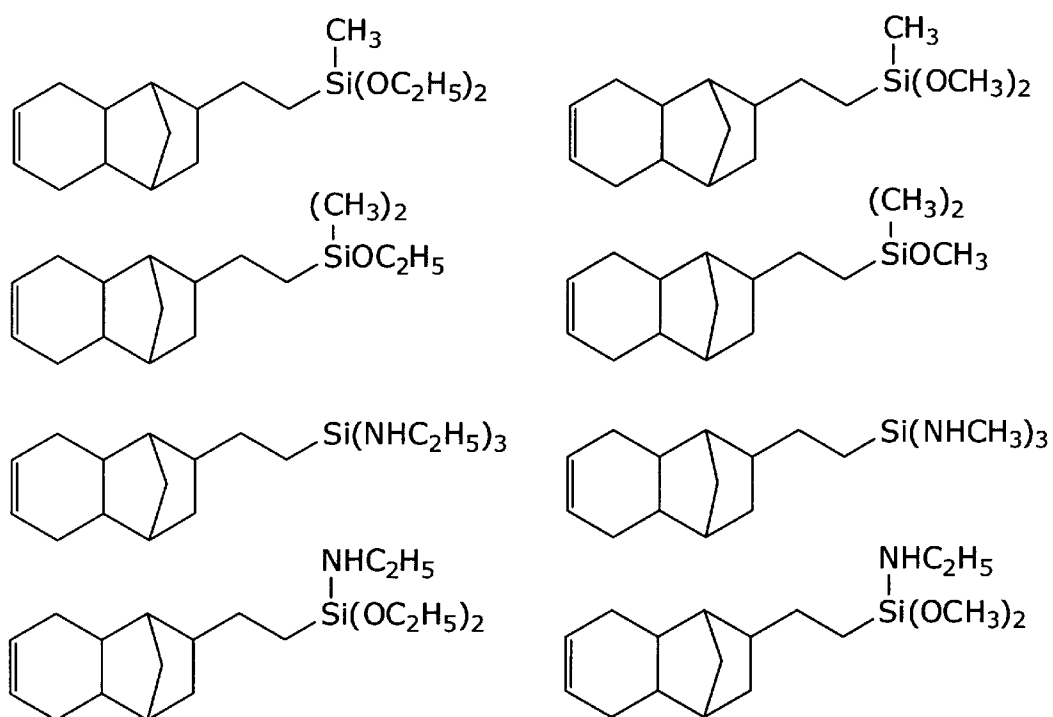
[0025]

[化13]

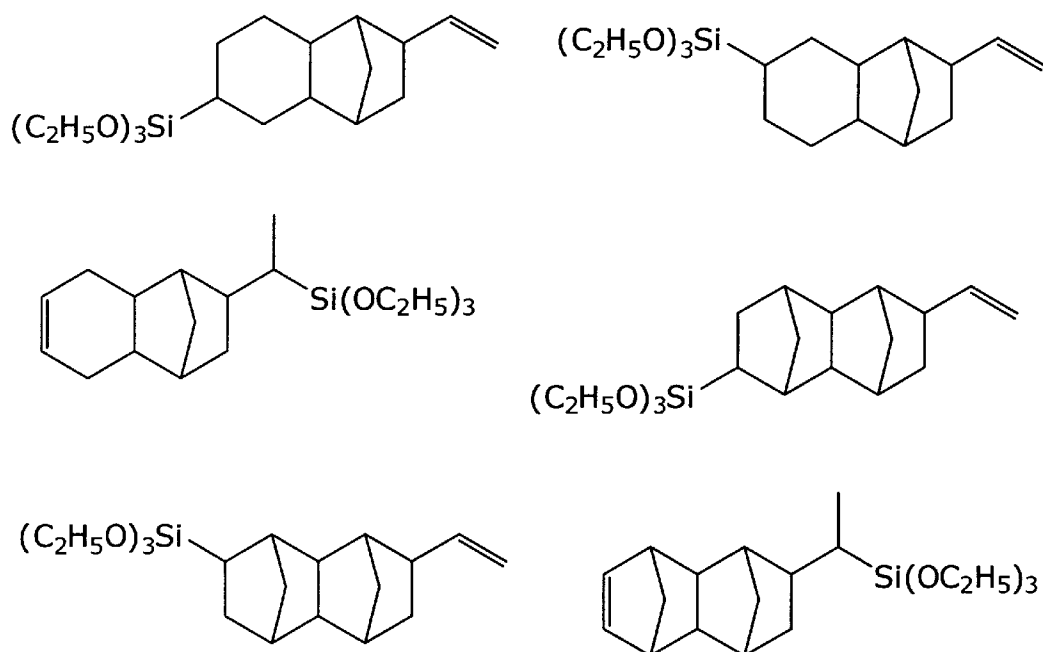


[0026]

[化14]

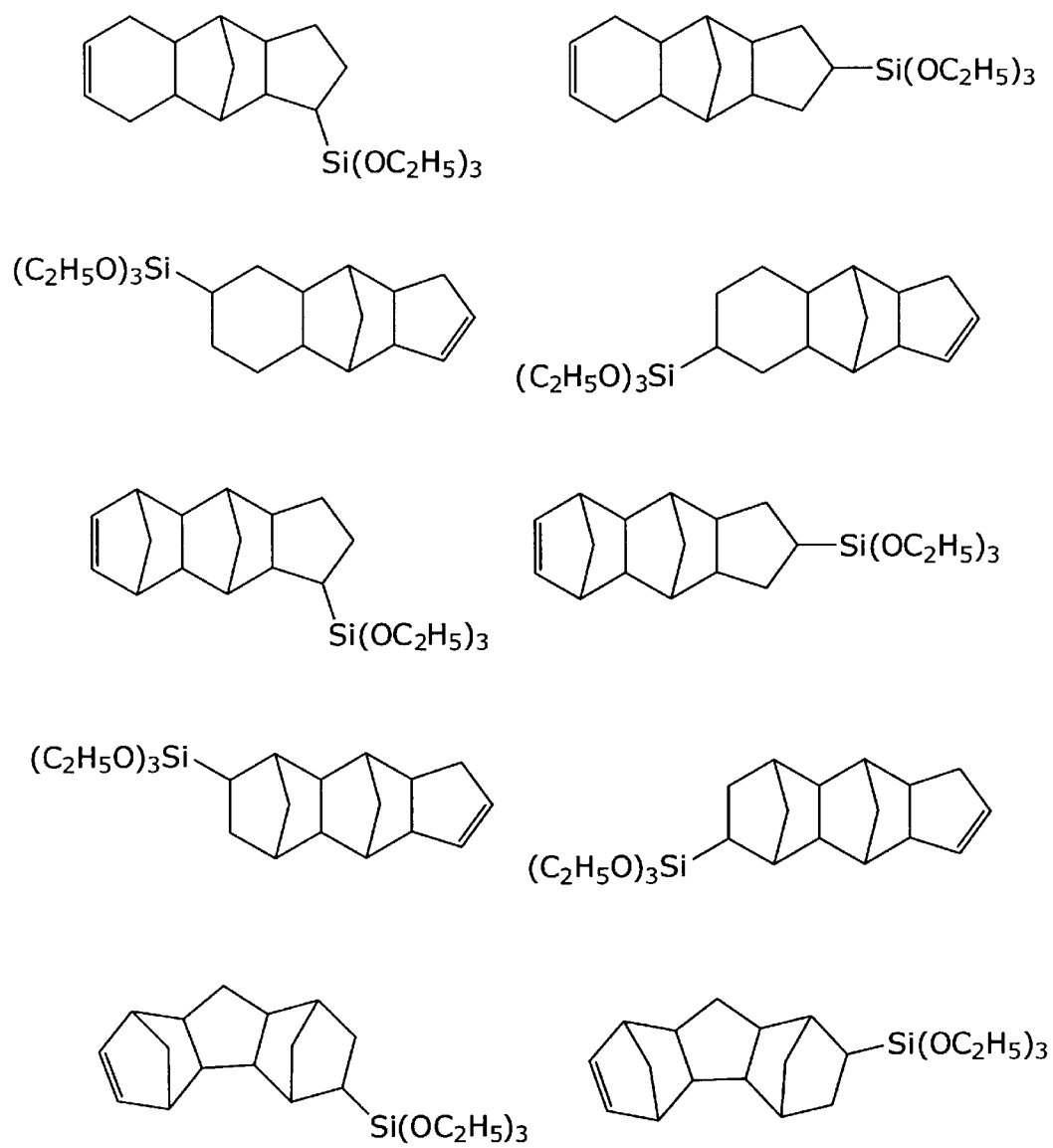


[0027] [化15]



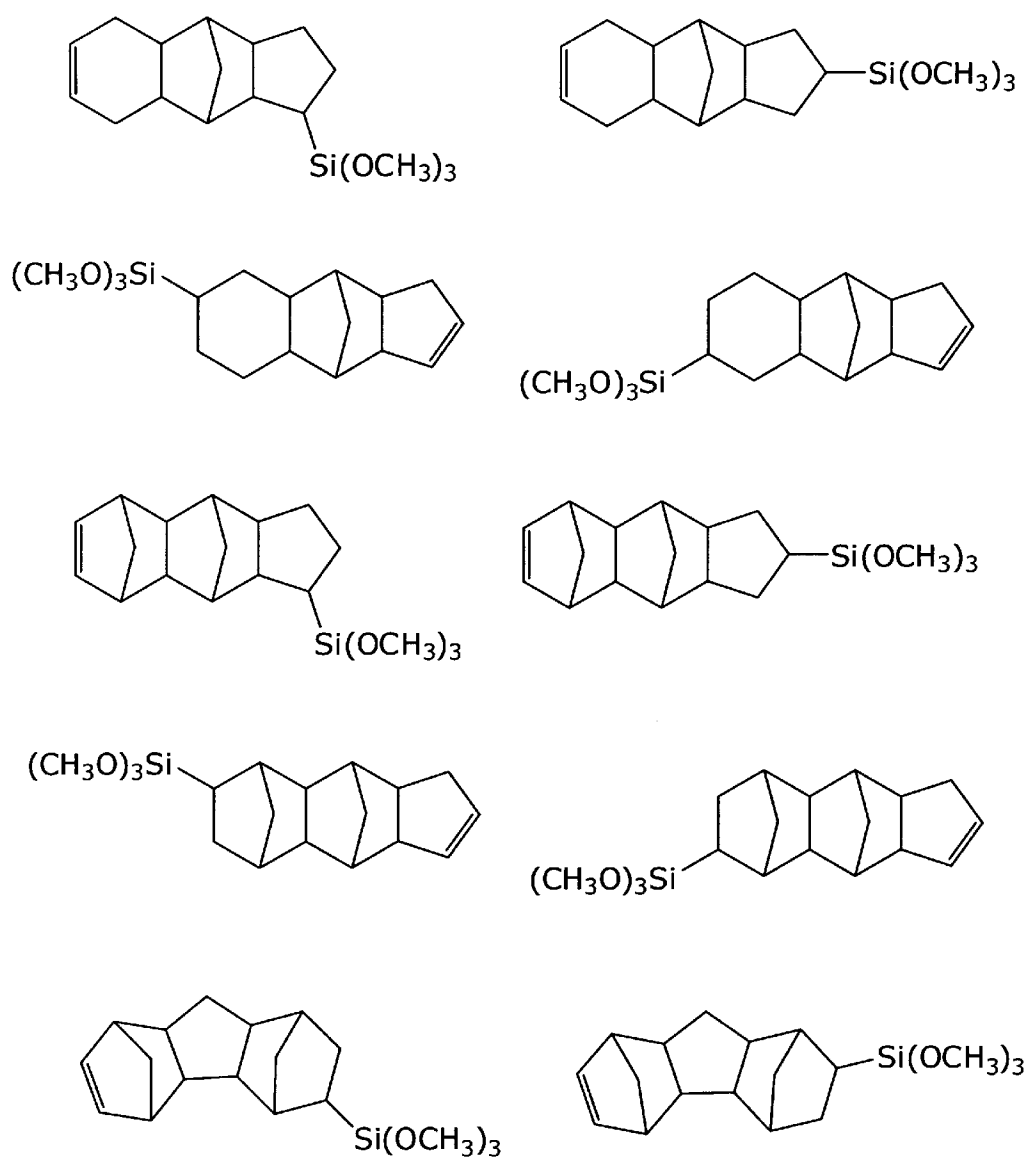
[0028]

[化16]



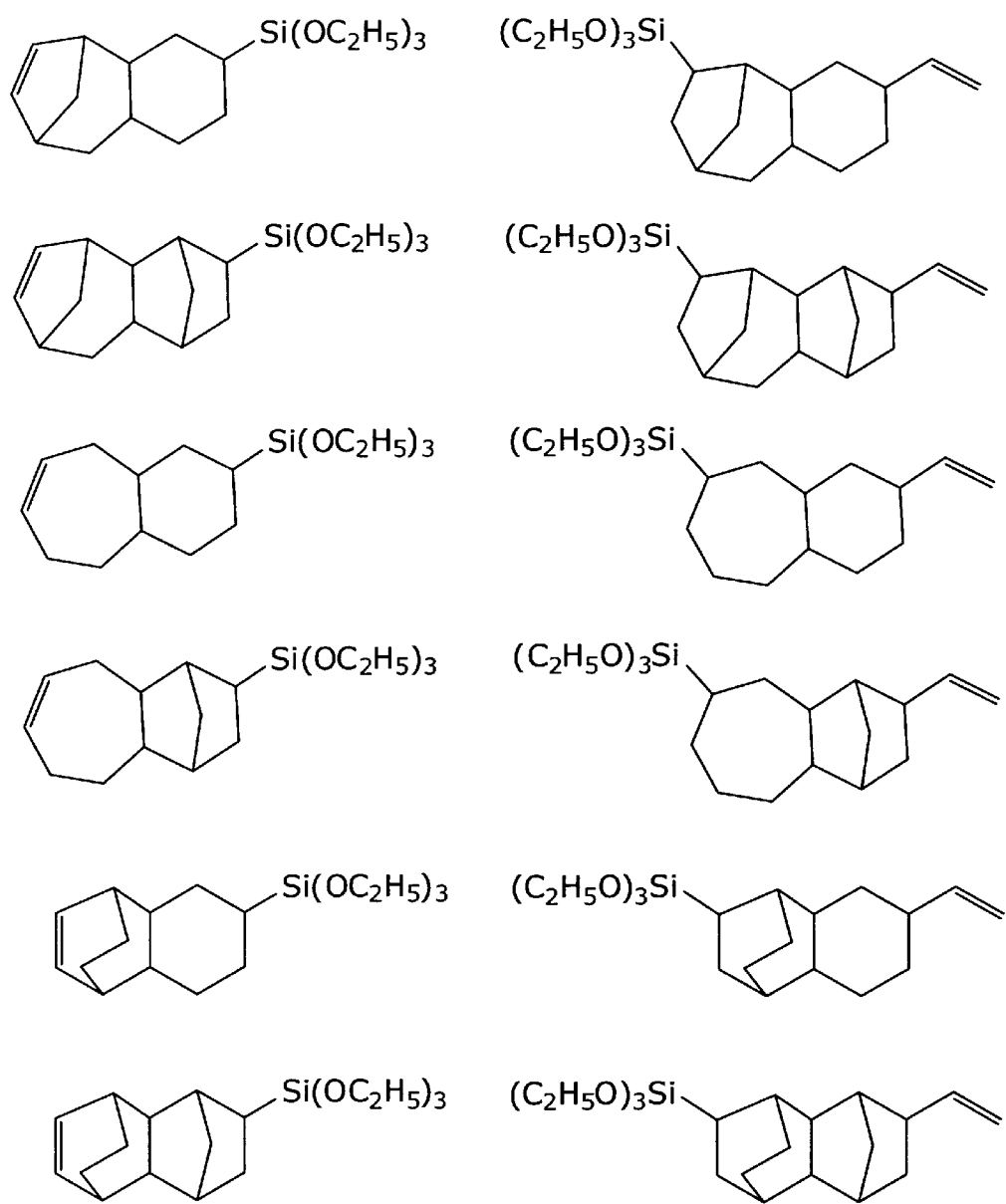
[0029]

[化17]



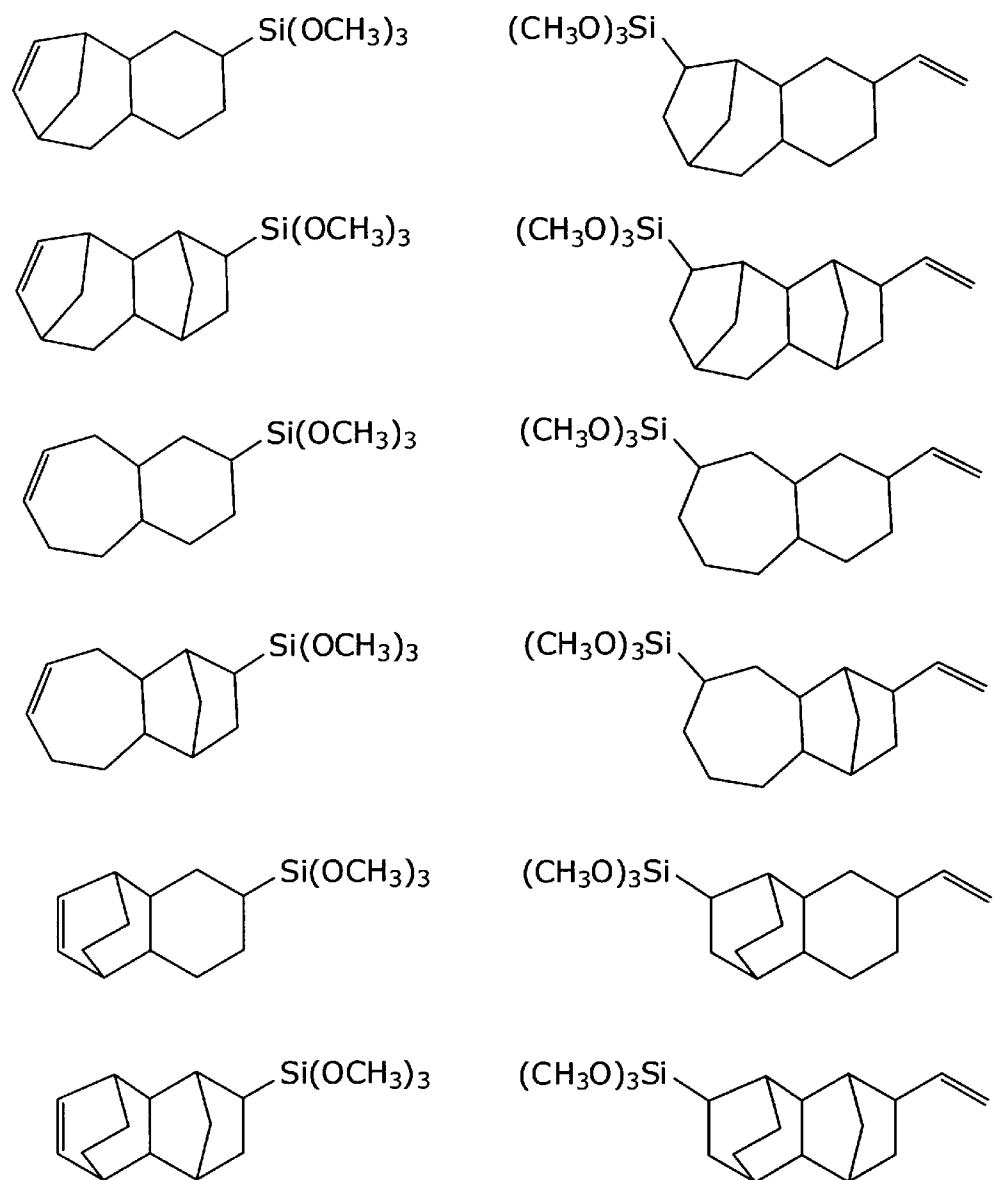
[0030]

[化18]



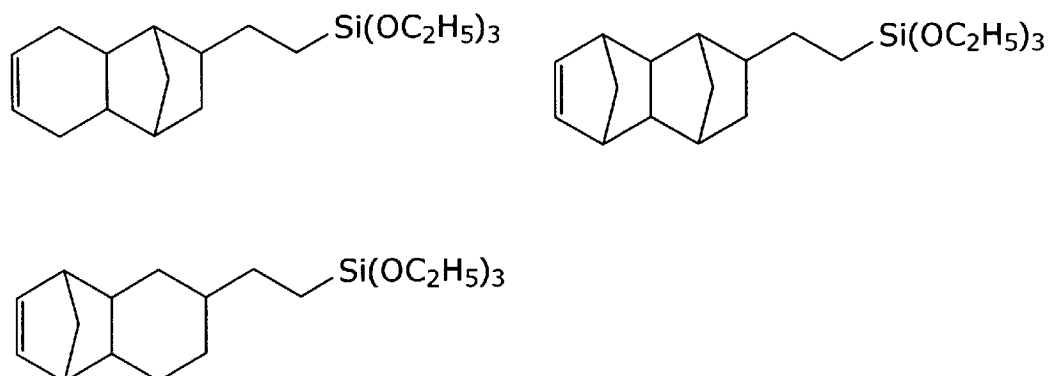
[0031]

[化19]

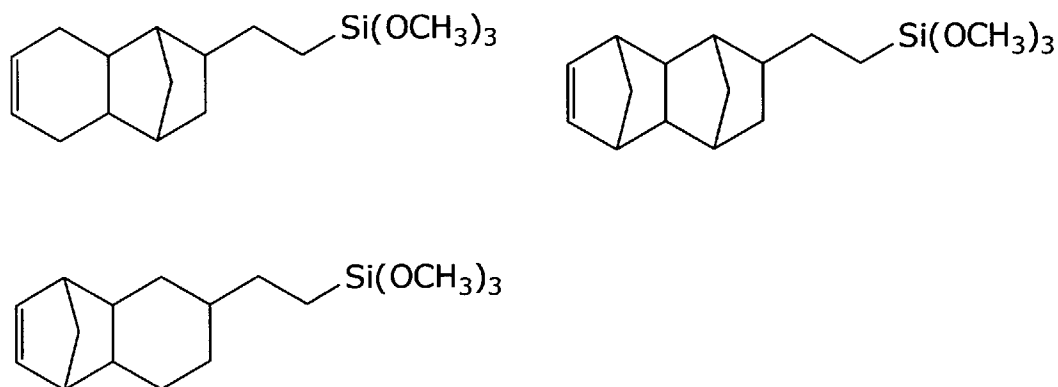


[0032] 上記したシラン化合物の中でも、以下の化合物が特に好ましい。

[化20]



[0033] [化21]



[0034] 上記したシラン化合物は、低極性でありながら、アリル位水素を有しているため、高い反応性を示す反応性官能基および加水分解性基を有するため、極性基等を有していない高分子材料と組み合わせて用いた場合であっても、優れた親和性（分散性）を有しながら、該高分子材料との反応性も維持でき、シランカップリング剤や接着助剤として好適に使用することができる。

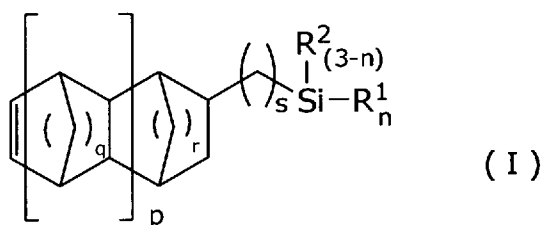
[0035] 一実施形態において、本発明によるシラン化合物は、上記式（１）および（４）を組み合わせる縮合環を基本骨格として有し、この基本骨格が、上記式（５）で表されるシラン基により置換されてなる。

このような化合物は、下記一般式（１）で表される。

下記一般式（１）で表されるシラン化合物は、低極性でありながら高い活性部位を有する反応性官能基と、加水分解性基とを有するため、極性基等を

有していない高分子材料と組み合わせて用いた場合であっても、優れた親和性（分散性）を有しながら、該高分子材料との反応性も維持でき、シランカップリング剤や接着助剤として好適に使用することができる。以下、本発明によるシラン化合物における反応性官能基および加水分解性基について、詳述する。

[化22]



[0036] （反応性官能基）

本発明によるシラン化合物における反応性官能基は、上記一般式（I）中の脂環式炭化水素を含む置換基である。この置換基は、反応性官能基全体として低極性でありながら高い活性部位（アリル位水素）を有しており、ゴムなどの有機高分子材料との高い反応性を有する。

[0037] （加水分解性基）

本発明によるシラン化合物における加水分解性基は、上記一般式（I）中の置換基 R^2 である。置換基 R^2 は、シリカやガラスなどの無機材料との反応性が高く、加水分解反応により、シラン化合物と無機材料との間で結合を形成することができる。

[0038] 一般式（I）において、 R^1 は、水素またはアルキル基であり、その好ましい態様などについては、上記式（5）における R^1 と同様である。

[0039] 一般式（I）において、 R^2 は、アルコキシ基または1以上のアルキル基で置換されたアミノ基であり、その好ましい態様などについては、上記式（5）における R^2 と同様である。

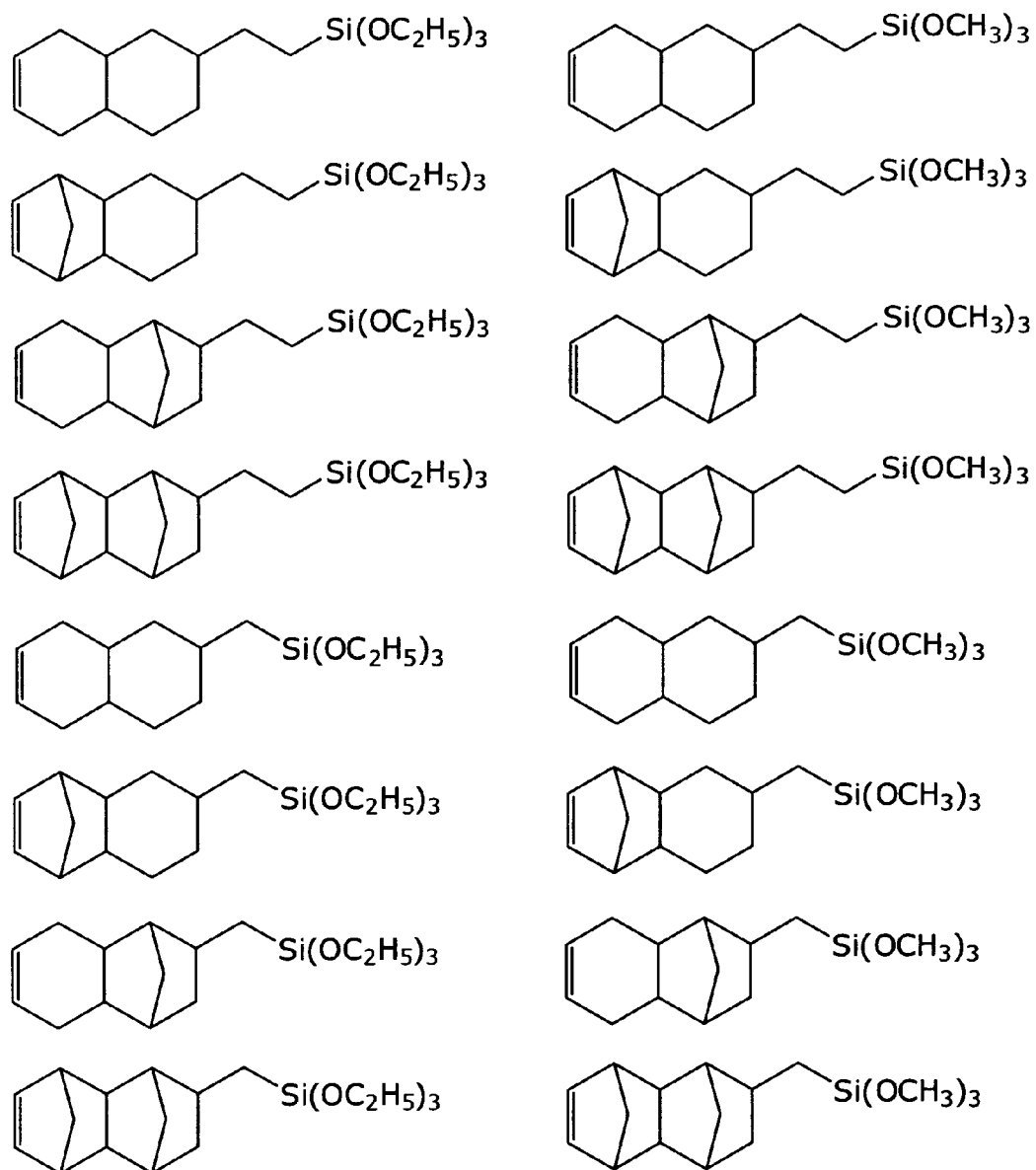
[0040] 一般式（I）において、 n は、0～2の整数であり、 p は、1～10の整数であり、より好ましくは1～5の整数であり、 q は、0～5の整数であり

、より好ましくは0～3の整数であり、 r は、0～5の整数であり、より好ましくは0～3の整数であり、 s は、0～30の整数であり、好ましくは1～30の整数であり、より好ましくは2～30の整数であり、特に好ましくは2～10の整数である。なお、 p が2以上である場合、 q はそれぞれ独立して0～5の整数から選択される。

但し、 q および r が0の場合、架橋構造を形成しない。

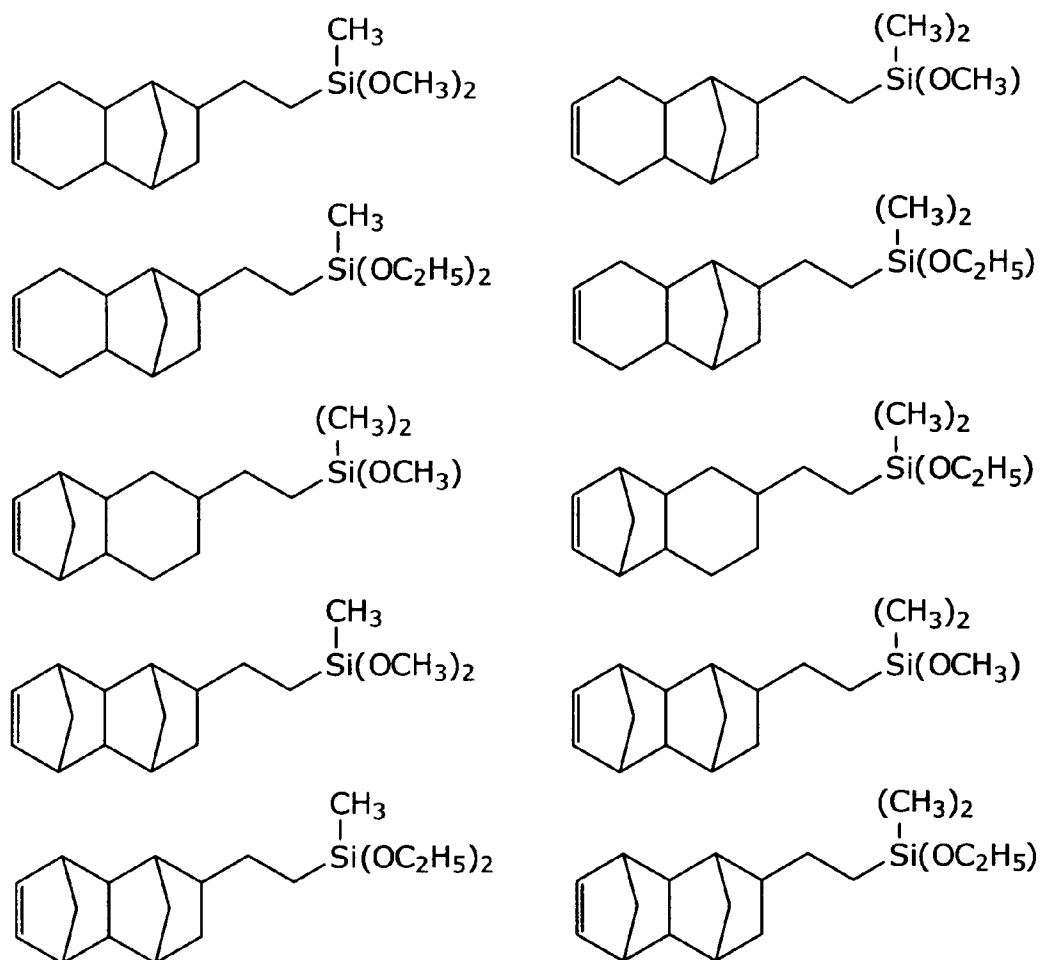
[0041] 上記一般式(1)を満たす化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[化23]



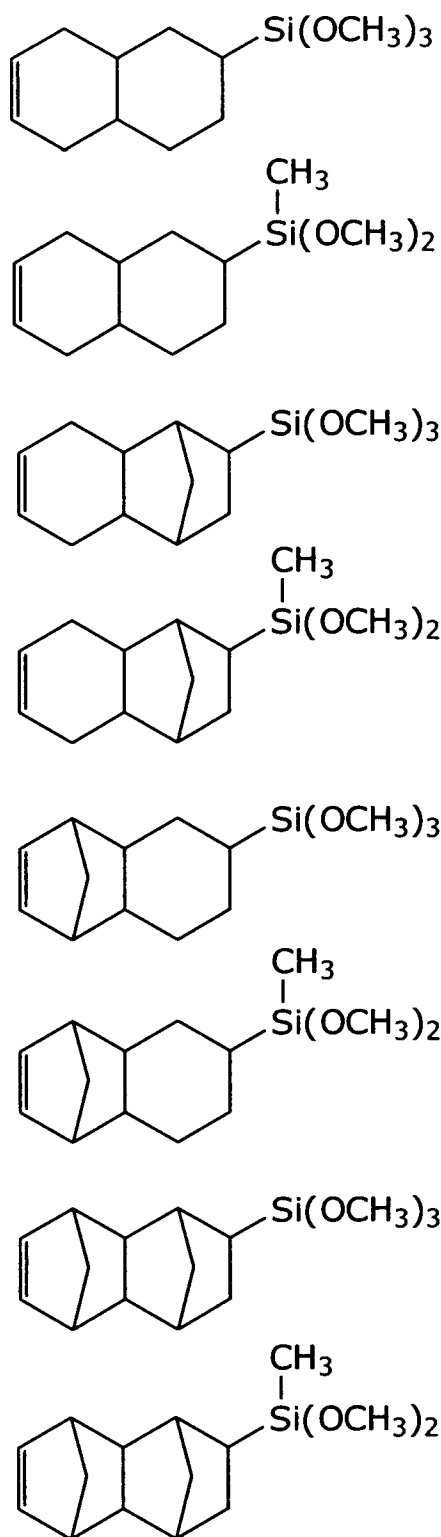
[0042]

[化24]



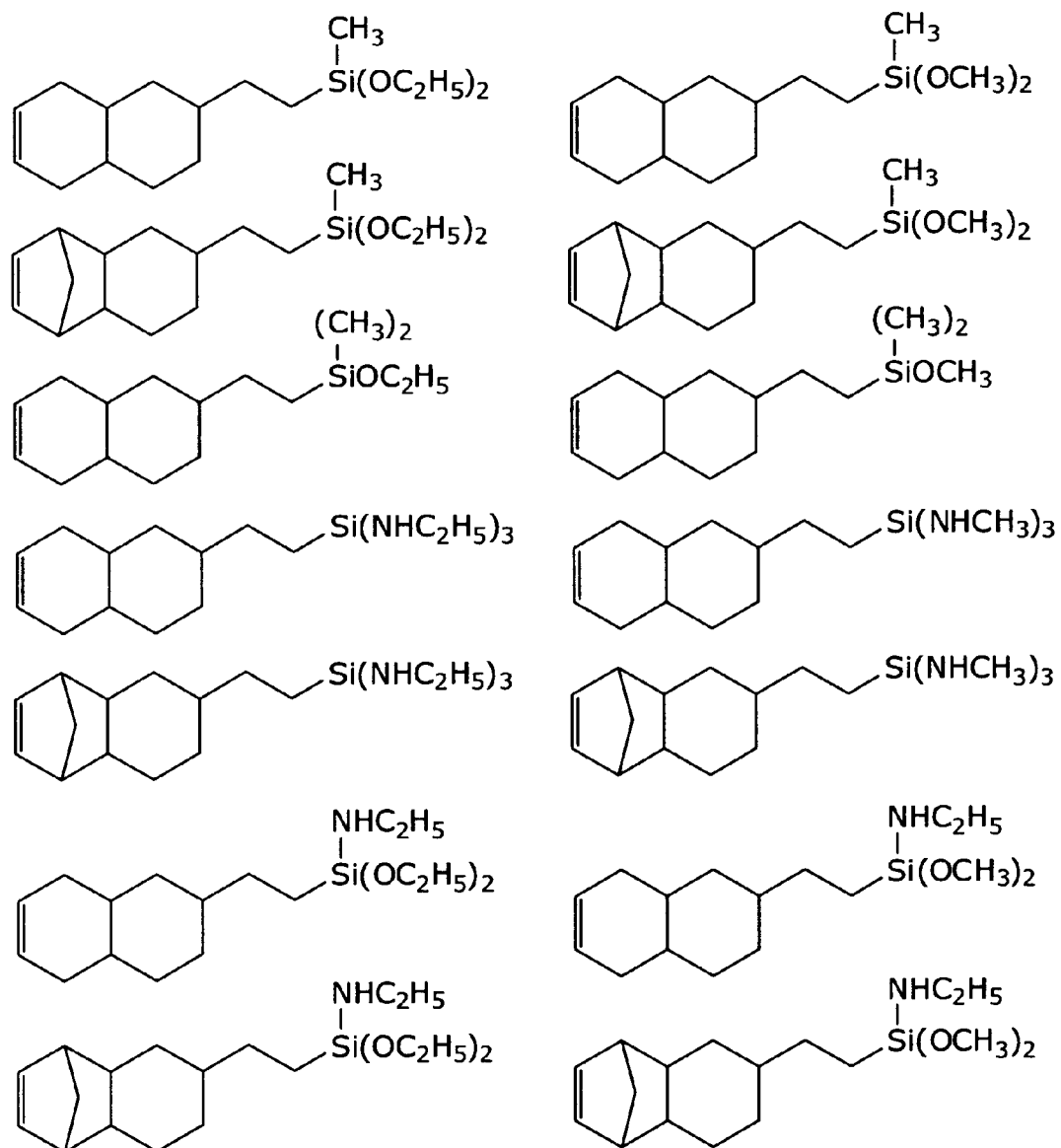
[0043]

[化25]



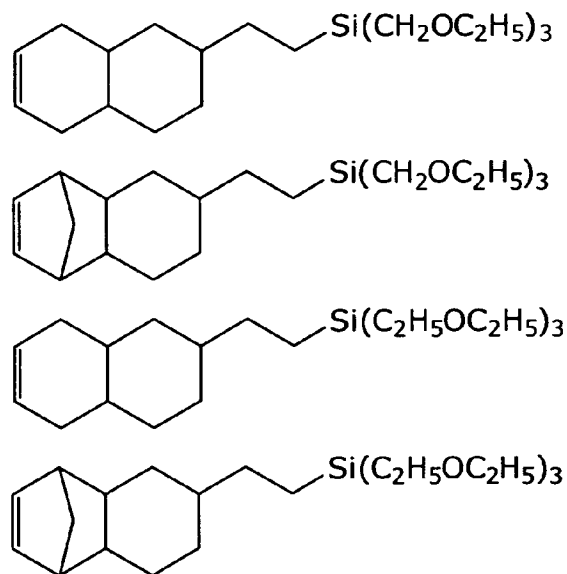
[0044]

[化26]



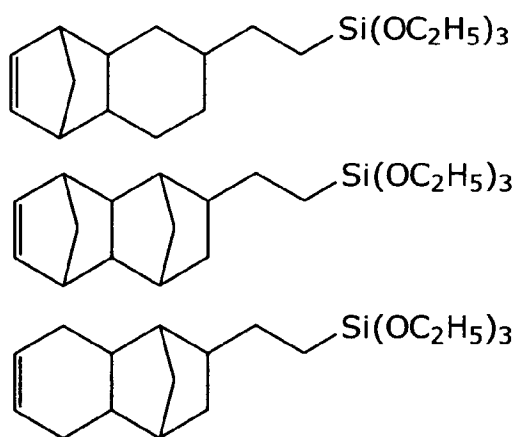
[0045]

[化27]



[0046] 上記した化合物の中でも、下記化合物は、ノルボルネン骨格を有しているため、有機材料と反応性の高く、また、シリカなどの表面と縮合した際、健康上問題ないエタノールを脱離させることができるため特に好ましい。

[化28]



[0047] <シラン化合物の合成方法>

一実施形態において、本発明のシラン化合物は、不飽和基を有する脂環式炭化水素化合物と、シラン化合物とを、ヒドロシリル化触媒の存在下において、ヒドロシリル化反応させることにより得ることができる。

[0048] 不飽和基を有する脂環式炭化水素化合物は、例えば、1, 4-ブタジエンとシクロペンタジエンのディールズアルダー反応により、ビニルノルボルネンが生成し、さらにシクロペンタジエンが反応することにより得ることができる。また、不飽和基を有する脂環式炭化水素化合物と反応させるシラン化合物は、対応するハロシランとアルコール又はアミンと反応させることにより得ることができる。

[0049] (ヒドロシリル化触媒)

ヒドロシリル化触媒は、一方の原料化合物中の脂肪族不飽和基（アルケニル基、ジエン基等）と他方の原料化合物中のケイ素原子結合水素原子（即ち、Si-H基）とを付加反応させる触媒である。ヒドロシリル化触媒としては、例えば、白金族の金属単体やその化合物などの白金族金属系触媒が挙げられる。白金族金属系触媒としては従来公知のものが使用でき、その具体例としては、シリカ、アルミナ又はシリカゲルのような担体上に吸着させた微粒子状白金金属、塩化第二白金、塩化白金酸、塩化白金酸6水塩のアルコール溶液、パラジウム触媒、ロジウム触媒等が挙げられる。たとえば、Speier触媒 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、Karstedt触媒 ($\text{Pt}_2 \{ [(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{O} \}_3$)、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ や $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4$ などのRh触媒などの公知の触媒が挙げられるが、白金族金属として白金を含むものが好ましい。ヒドロシリル化触媒は一種単独で使用しても二種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0050] ヒドロシリル化触媒の添加量は、上記付加反応を促進できる有効量であればよく、通常、白金族金属量に換算して原料化合物の合計に対して0.1 ppm（質量基準。以下、同様）～1質量%の範囲であることが好ましく、1～500 ppmの範囲であることがより好ましい。該添加量がこの範囲内にあると、付加反応が十分に促進されやすく、また、該添加量の増加に応じて付加反応の速度が向上しやすいので、経済的にも有利となりやすい。

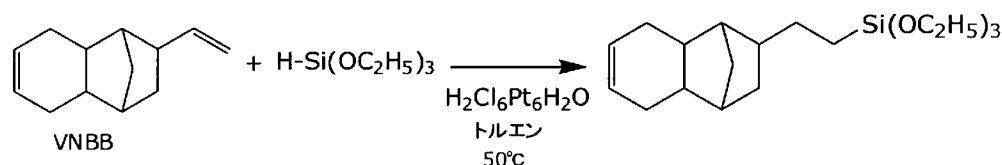
[0051] 以下、本発明のシラン化合物の合成方法の一実施形態について具体的に説明する。まず、2-エテニル-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オク

タヒドロ-1, 4-メタノナフタレン（以下、場合により「VNBB」と表す。）は、5-ビニル-2-ノルボルネン（VNB）と、1, 4-ブタジエンとをディールズアルダー反応させることにより得ることができる。VNBBは、1, 4-ブタジエンとシクロペンタジエンのディールズアルダー反応させることにより得ることができる。

[0052] 常圧窒素雰囲気としたフラスコ内に、トルエンなどの溶媒を入れ、塩化白金酸IPA溶液等の遷移金属触媒溶液を注入する。次に上述のようにして得られたVNBBを入れ、オイルバスに浸漬し、加熱し（例えば、バス温度を50℃程度とする。）、そこへトリエトキシシランなどのシラン化合物を滴下する。

[0053] バス温度としては、20～120℃であることが好ましい。3～12時間後、フラスコからオイルバスをはずし、室温まで放置する。場合によっては、水洗、乾燥を行った後に、溶媒を減圧留去した後、減圧乾燥機などを用いて乾燥させることにより、本発明のシラン化合物を得ることができる。純度が低い場合は、蒸留やカラムにより精製を行うことが好ましい。

[化29]



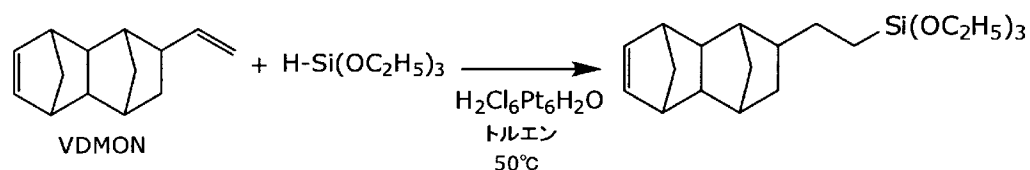
[0054] 本発明のシラン化合物の合成方法の他の実施形態について具体的に説明する。まず、化合物である2-エテニル-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-1, 4, 5, 8-ジメタノナフタレン（以下、場合により「VDMON」と表す。）は、VNBと、シクロペンタジエンとをディールズアルダー反応させることにより得ることができる。

[0055] 常圧窒素雰囲気としたフラスコ内に、トルエンなどの溶媒を入れ、塩化白金酸IPA溶液等の遷移金属触媒溶液を注入する。次に上述のようにして得られたVDMONを入れ、オイルバスに浸漬し、加熱し（例えば、バス温度

を50℃程度とする。)、そこへトリエトキシシランなどのシラン化合物を滴下する。

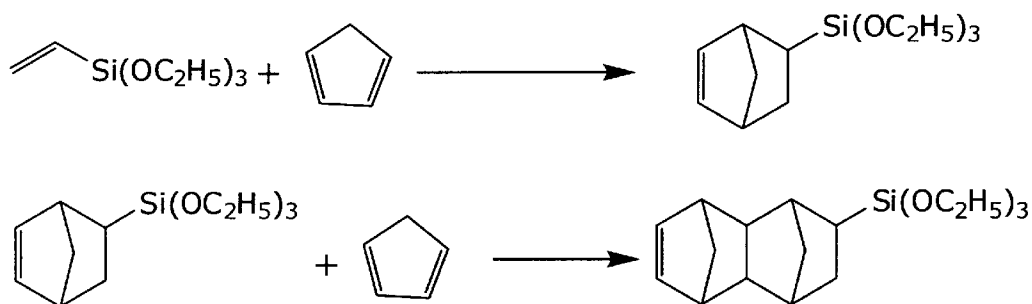
[0056] バス温度としては、20～120℃であることが好ましい。3～12時間後、フラスコからオイルバスをはずし、室温まで放置する。場合によっては水洗、乾燥を行った後に、溶媒を減圧留去した後、減圧乾燥機などを用いて乾燥させることにより、本発明のシラン化合物を得ることができる。純度が低い場合は、蒸留やカラムにより精製を行うことが好ましい。

[化30]

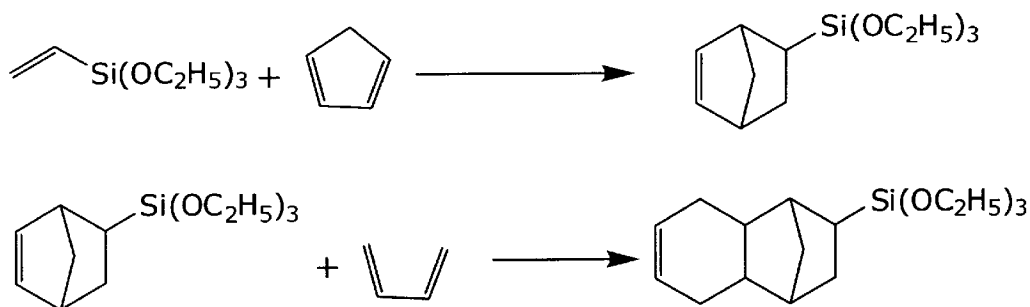


[0057] また、一実施形態において、本発明のシラン化合物は、以下のような2段階のディールズアルダー反応を利用することにより得ることができる。

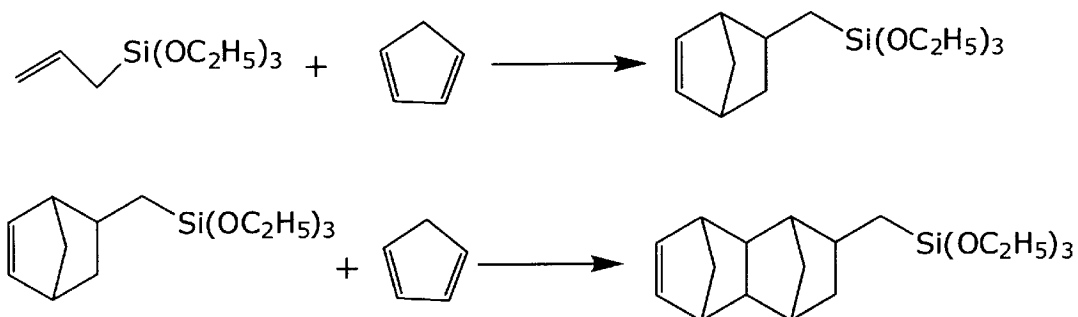
[化31]



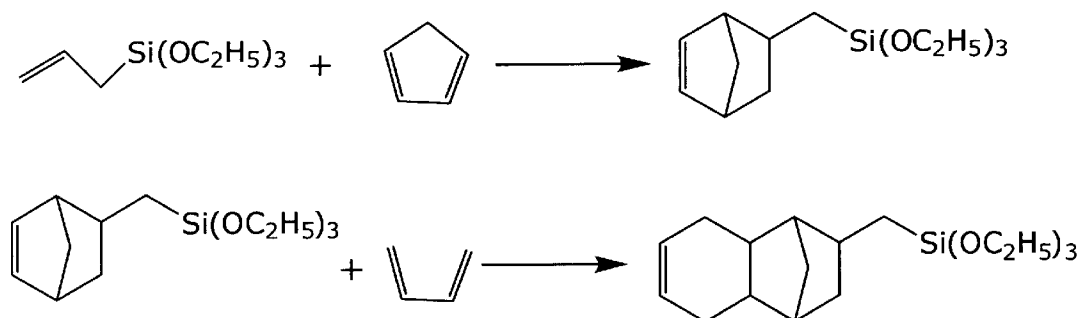
[化32]



[化33]



[化34]



[0058] <シランカップリング剤>

本発明のシラン化合物は、低極性でありながら高い活性部位を有する反応性官能基と、加水分解性基とを有するため、極性基等を有していない高分子材料と組み合わせて用いた場合であっても、優れた親和性（分散性）を有しながら、該高分子材料との反応性も維持できるため、シランカップリング剤の構成成分として好適に用いることができる。

[0059] <シーリング剤組成物>

本発明のシラン化合物は、シーリング剤組成物の構成成分として好適に用いることができる。

[0060] シーリング剤組成物は、本発明のシラン化合物を含んでなり、所望により、その他のシーリング剤（シーリング性ポリマー）を含んでなることができる。なお、シーリング剤は、一液硬化型（湿気硬化、酸素硬化、乾燥硬化、非硬化型）のものであってもよく、二液硬化型（反応硬化型）のものであってもよい。

- [0061] シラン化合物の含有量は、0.1～30質量%であることが好ましく、1～20質量%であることがより好ましい。
- [0062] シーリング剤（シーリング性ポリマー）は特に限定されるものではなく、アクリル系ポリマー、アクリルウレタン系ポリマー、ポリウレタン系ポリマー、シリコン系ポリマー、変成シリコン系ポリマー、ポリサルファイド系ポリマー、SBR系ポリマー、ブチルゴム系ポリマー、油性コーキング系ポリマーなどが挙げられ、これらの中でも、一液硬化型のポリウレタン系ポリマー、シリコン系ポリマー、変成シリコン系ポリマー、ポリサルファイド系ポリマー、ブチルゴム系ポリマーが好ましい。シーリング剤組成物は、上記したシーリング剤を1または2以上含んでいてもよい。
- [0063] シーリング剤の重量平均分子量は、300～500,000であることが好ましく、1000～300,000であることがさらに好ましい。なお、本発明において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（Gel permeation chromatography（GPC））により測定した重量平均分子量（ポリスチレン換算）である。測定にはテトラヒドロフラン（THF）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、クロロホルムを溶媒として用いるのが好ましい。
- [0064] また、シーリング剤組成物は、その効果を損なわない範囲で、老化防止剤、耐電防止剤、熱安定剤、光安定剤などの添加剤を含んでいてもよい。
- [0065] <接着剤組成物>
- 本発明のシラン化合物は、接着剤組成物の構成成分として、好適に用いることができる
- [0066] 接着剤組成物は、本発明のシラン化合物と、接着剤（接着性ポリマー）と、を含んでなることができる。なお、接着剤は、一液硬化型のものであってもよく、二液硬化型のものであってもよい。
- [0067] シラン化合物の含有量は、0.1～30質量%であることが好ましく、1～20質量%であることがより好ましい。
- [0068] 接着剤（接着性ポリマー）は特に限定されるものではなく、水溶性接着剤

(酢酸ビニールエマルジョン)、ゴム系接着剤(ニトリルゴム系樹脂、合成ゴム系樹脂)、エポキシ系接着剤、シアノアクリル系接着剤、ビニール系接着剤、シリコンゴム系接着剤、プラスチック系接着剤、ホットメルト系接着剤などが挙げられ、これらの中でも、相溶性、安定性の観点からゴム系接着剤またはエポキシ系接着剤が好ましい。接着剤組成物は、上記した接着剤を1または2以上含んでもよい。

[0069] 接着剤の重量平均分子量は、300～500,000であることが好ましく、1000～300,000であることがさらに好ましい。

[0070] 接着剤組成物は、その効果を損なわない範囲で、酸化防止剤、老化防止剤、耐電防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、核剤、透明化剤、加工性改良剤、滑剤などの添加剤を含んでもよい。

[0071] <ゴム組成物>

本発明のシラン化合物は、ゴム組成物の構成成分として、好適に用いることができる。ゴム組成物が上記シラン化合物を含んでなることにより、ゴム組成物の $\tan \delta$ バランス(= $\tan \delta(0^\circ\text{C}) / \tan \delta(60^\circ\text{C})$)を改善することができ、良好な粘弾性を付与することができる。なお、 $\tan \delta(60^\circ\text{C})$ および $\tan \delta(0^\circ\text{C})$ は、JIS K 6394に準拠し、測定することができる。

[0072] ゴム組成物は、上記したシラン化合物、エラストマー性ポリマーと、無機材料と、を含んでなることができる。

[0073] シラン化合物の含有量は、エラストマー性ポリマー100質量部に対し、0.1～30質量部であることが好ましく、1～20質量部であることがより好ましい。

[0074] (エラストマー性ポリマー)

エラストマー性ポリマーは、一般的に公知の天然高分子または合成高分子であって、そのガラス転移点が室温(25℃)以下のポリマー、すなわちエラストマーであれば特に限定されず、液状または固体状であってもよい。

[0075] 本発明のゴム組成物に使用されるエラストマー性ポリマーとしては、従来

から一般的に使用されている任意のゴムを用いることができ、具体的には、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、1,2-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソプレン-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、ハロゲン化ブチルゴム、ハロゲン化イソプレンゴム、ハロゲン化イソブチレンコポリマー、クロロプレンゴム、ブチルゴムおよびハロゲン化イソブチレン-p-メチルスチレンゴム、ニトリルゴム、クロロプレンゴムなどのジエン系ゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレン系ゴム（EPDM、EPM）、エチレン-ブテンゴム（BBM）、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、フッ素ゴムなどのオレフィン系ゴム、エピクロロヒドリンゴム、多硫化ゴム、シリコンゴム、ウレタンゴムなどを挙げることができ、また、水添されていてもよいポリスチレン系エラストマー性ポリマー（SBS、SIS、SEBS）、ポリオレフィン系エラストマー性ポリマー、ポリ塩化ビニル系エラストマー性ポリマー、ポリウレタン系エラストマー性ポリマー、ポリエステル系エラストマー性ポリマーまたはポリアミド系エラストマー性ポリマーなどの熱可塑性エラストマーでもよい。なお、これらは単独、または任意のブレンドとして使用することができる。好ましいエラストマー性ポリマーは、天然ゴム、ブチルゴム、イソプレンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴムなどのジエン系ゴムである。

[0076] エラストマー性ポリマーの重量平均分子量は、1000～3000,000であることが好ましく、10,000～1000,000であることがさらに好ましい。

[0077] エラストマー性ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）は、上述したように25℃以下であることが好ましく、0℃以下であることがさらに好ましい。エラストマー性ポリマーの T_g がこの範囲であると、ゴム組成物が室温でゴム状弾性を示すため好ましい。なお、本発明において、 T_g は、示差走査熱量測定（DSC-Differential Scanning Calorimetry）により測定したガラス転移点である。昇温速度は10℃/m

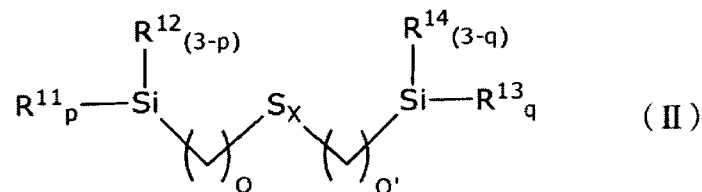
i nにするのが好ましい。

[0078] 無機材料としては、例えば、シリカ、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、クレイ、クレイおよびタルクなどが挙げられ、これらの中でも、機械的特性および耐熱性をより向上させることができることから、シリカおよび／またはカーボンブラックを用いることが好ましい。

[0079] 無機材料の添加量は、エラストマー性ポリマー１００質量部に対し、０．１～５００質量部であることが好ましく、１～３００質量部であることがより好ましい。

[0080] また、本発明のゴム組成物は、本発明の目的を損なわない範囲において、上記シラン化合物以外のその他のシラン化合物をさらに含んでもよい。その他のシラン化合物としては例えば、以下の一般式（ⅠⅠ）で表されるシラン化合物が挙げられる。

[化35]



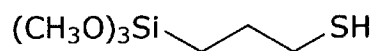
[0081] 上記一般式（ⅠⅠ）中、 x は、２～２０の整数であり、好ましくは２～８の整数である。また、 o および o' は、それぞれ１～１０の整数であり、好ましくは１～５の整数である。 p および q は、それぞれ１～３の整数である。また、 R^{11} および R^{13} は、それぞれ加水分解性基であり、（ⅰ）アルコキシ基、より好ましくは炭素数１～３０のアルコキシ基、さらに好ましくは炭素数１～２０のアルコキシ基、または（ⅱ）１以上のアルキル基で置換されたアミノ基、より好ましくは１以上の炭素数１～３０のアルキル基で置換されたアミノ基、より好ましくは１以上の炭素数１～２０のアルキル基で置換されたアミノ基である。アルコキシ基などの具体例としては上記した通りである。 R^{12} および R^{14} は、それぞれ、水素またはアルキル基であり、より好ましくは炭素数１～３０のアルキル基、さらに好ましくは炭素数１～２０

のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基およびシクロヘキシル基などが挙げられ、これらの中でも、メチル基およびエチル基が好ましい。

上記式(11)を満たすシラン化合物として、市販されているものを使用してもよく、例えば、エボニック社製の*Si-69*や*Si-75*などが挙げられる。

[0082] 上記一般式(11)で表されるシラン化合物以外にも、以下のような構造を有するその他のシラン化合物を含有させることができる。

[化36]



[化37]



[0083] ゴム組成物は、その効果を損なわない範囲で、シリカ補強剤、カーボンブラックなどの補強剤、シランカップリング剤、硫黄、酸化亜鉛などの加硫剤、架橋剤、加硫促進剤、架橋促進剤、加硫促進助剤、老化防止剤、軟化剤、各種オイル、酸化防止剤、老化防止剤、充填剤及び可塑性材などの添加剤を含んでいてもよい。

[0084] シリカ補強剤としては、特に限定されないが、例えば、乾式法ホワイトカーボン、湿式法ホワイトカーボン、コロイダルシリカ、および沈降シリカなどが挙げられる。これらの中でも、含水ケイ酸を主成分とする湿式法ホワイトカーボンが好ましい。これらのシリカは、10～300重量部の配合量で、それぞれ単独あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらシリカの比表面積は、特に制限されないが、窒素吸着比表面積(BET法)で通常10～400 m²/g、好ましくは20～300 m²/g、更に好ましくは40～250 m²/gの範囲であるときに、補強性、耐摩耗性および発熱

性等の改善が十分に達成され好適である。ここで、窒素吸着比表面積は、ASTM D3037-81に準じ、BET法で測定される値である。

[0085] 前記カーボンブラックは、用途に応じて適宜選択使用される。一般に、カーボンブラックは粒子径に基づいて、ハードカーボンとソフトカーボンとに分類される。ソフトカーボンはゴムに対する補強性が低く、ハードカーボンはゴムに対する補強性が強い。本発明のゴム組成物では、特に補強性の強いハードカーボンを用いるのが好ましい。エラストマー性ポリマー100重量部に対して10～250重量部、好ましくは20～200重量部、より好ましくは30～150重量部含んでいるのがよい。

[0086] 前記老化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、脂肪族および芳香族のヒンダードアミン系等の化合物が挙げられ、エラストマー性ポリマー100重量部に対して0.1～10重量部、より好ましくは1～5重量部添加するのがよい。また、前記酸化防止剤としては、例えば、ブチルヒドロキシトルエン（BHT）、ブチルヒドロキシアニソール（BHA）等が挙げられる。エラストマー性ポリマー100重量部に対して0.1～10重量部、より好ましくは1～5重量部添加するのがよい。

[0087] 前記着色剤としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リトボン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩等の無機顔料、アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料などが挙げられる。エラストマー性ポリマー100重量部に対して0.1～10重量部、より好ましくは1～5重量部添加するのがよい。

[0088] 前記加硫剤としては、粉末硫黄、沈降性硫黄、高分散性硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄、ジモルフォリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイドなどの硫黄系加硫剤や亜鉛華、酸化マグネシウム、リサージ、p-キノンジオキサム、p-ジベンゾイルキノンジオキシム、テトラクロロ-p-ベンゾキノン、ポリ-p-ジニトロベンゼン、メチレンジアニリンなどが挙げられる。

[0089] 前記加硫助剤としては、アセチル酸、プロピオン酸、ブタン酸、ステアリ

ン酸、アクリル酸、マレイン酸等の脂肪酸、アセチル酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、ブタン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、マレイン酸亜鉛等の脂肪酸亜鉛、酸化亜鉛などが挙げられる。

[0090] 前記加硫促進剤としては、テトラメチルチウラムジスルフィド（TMTD）、テトラエチルチウラムジスルフィド（TETD）等のチウラム系、ヘキサメチレンテトラミン等のアルデヒド・アンモニア系、ジフェニルグアニジン等のグアニジン系、ジベンゾチアジルジサルファイド（DM）等のチアゾール系、シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアמיד系などが挙げられる。

[0091] 本発明では、前記配合剤および添加剤は、公知のゴム用混練機、例えば、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー等で混練し、任意の条件で加硫してゴム組成物として使用することができる。これら配合剤および添加剤の添加量も、本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。

[0092] <タイヤ>

上記ゴム組成物を用いて、従来公知の方法によりタイヤを作製することができる。例えば、上記ゴム組成物を押し出し、次いで、タイヤ成型機を用いて成形した後、加硫機を用いて加熱・加圧することにより、タイヤを作製することができる。

[0093] <その他>

本発明のシラン化合物は、シーリング剤組成物、接着剤組成物およびゴム組成物に使用することができる他、例えば、電気・電子、化学、自動車、機械、食品・化粧品、繊維、パルプ、建築・土木関係の製品に適用することができる。

[0094] 本発明のシラン化合物は、パワートレイン関係製品として、ハイブリッド・電気自動車用製品、ディーゼルエンジン関係製品、スタータ、オルタネータ、エンジン冷却製品、駆動系製品など自動車関係製品に適用することができる。

具体的には、例えば、

- (1) タイヤのトレッド、カーカス、サイドウォール、インナーライナー、アンダートレッド、ベルト部などのタイヤ各部、
- (2) 外装のラジエータグリル、サイドモール、ガーニッシュ（ピラー、リア、カウルトップ）、エアロパーツ（エアダム、スポイラー）、ホイールカバー、ウェザーストリップ、カウベルトグリル、エアアウトレット・ルーバー、エアスクープ、フードバルジ、換気口部品、防触対策部品（オーバーフェンダー、サイドシールパネル、モール（ウインドー、フード、ドアベルト））、マーク類；ドア、ライト、ワイパーのウェザーストリップ、ガラスラン、ガラスランチャンネルなどの内装窓枠用部品、
- (3) エアダクトホース、ラジエーターホース、ブレーキホース、
- (4) クランクシャフトシール、バルブステムシール、ヘッドカバーガスケット、A／Tオイルクーラーホース、ミッションオイルシール、P／Sホース、P／Sオイルシールなどの潤滑油系部品、
- (5) 燃料ホース、エミッションコントロールホース、インレットフィルターホース、ダイヤフラム類などの燃料系部品；エンジンマウント、インタンクポンプマウントなどの防振用部品、
- (6) C V J ブーツ、ラック&ピニオンブーツなどのブーツ類、
- (7) A／Cホース、A／Cシールなどのエアコンデショニング用部品、
- (8) タイミングベルト、補機用ベルトなどのベルト部品、
- (9) ウィンドシールドシーラー、ビニルプラスチックシーラー、嫌気性シーラー、ボディシーラー、スポットウェルドシーラーなどのシーラー類などが挙げられる。

また、乗用車用エアコン、バス用エアコン、冷凍機などの空調関係製品に適用することができる。また、コンビネーションメータ、ヘッドアップディスプレイ、ボデー製品、リレーなどのボデー関係製品に適用することができる。また、車間制御クルーズ／プリクラッシュセーフティ／レーンキーピングアシストシステム、ステアリングシステム、灯火制御システム、エアバッ

グ関連センサ&ECU、ブレーキコントロールなどの走行安全関係製品に適用することができる。また、カーナビゲーションシステム、ETC、データ通信モジュール、CAN-Gateway ECUなどの情報通信関係製品に適用することができる。また、自動車部品、ホース、ベルト、シート、防振ゴム、ローラー、ライニング、ゴム引布、シール材、手袋、防舷材、医療用ゴム（シリンジガasket、チューブ、カテーテル）、ガasket（家電用、建築用）、アスファルト改質剤、ホットメルト接着剤、ブーツ類、グリップ類、玩具、靴、サンダル、キーパッド、ギア、ペットボトルキャプライナーなどのエラストマー、ゴム履物、ベルト、ホース、防振ゴム、ゴムロール、印刷用ブランケット、ゴム・樹脂ライニング、ゴム板（ゴムシート）、導電性ゴム製品、シーリング材、シート防水、ウレタン塗膜防水、土木用遮水シート、密封装置、押出ゴム製品、スポンジゴム製品、防舷材、建築用ガasket、免震ゴム、舗装用ゴムブロック、非金属チェーン、医療・衛生用ゴム製品、ゴム引布製品、ゴム・ビニール手袋に適用することができる。また、タッチパネル用耐指紋コーティング、金属表面用潤滑性コート、金属塗装用プライマーなどのコーティング剤に適用することができる。

[0095] また、本発明によるシラン化合物は、無機充填剤の表面処理に使用することができる。表面処理方法としては、（１）乾式法、（２）湿式法および（３）インテグラルブレンド法がある。

乾式法は、大量の無機充填剤の表面処理をするのに適している方法で、無機充填剤をよくかき混ぜながらシラン化合物を噴霧するか蒸気状態で吹き込むことにより行われる。また、必要に応じて加熱処理工程を入れる。この方法は、希釈剤を使用しないため作業性に優れる。

湿式法は、無機充填剤を溶媒中に分散させ、シラン化合物も水や有機溶媒に希釈し、スラリー状態で激しくかき混ぜながら添加することにより行われる。この方法によれば、均一な表面処理が可能である。

インテグラルブレンド法は、無機充填剤を有機樹脂に混合する際に、シラン化合物を直接有機樹脂に添加することにより行われる。この方法は、簡便

であることから工業的に広く行われている。この方法で無機充填剤にシラン化合物が作用する際には、フィラー表面へのシラン化合物の移行、加水分解および縮合の3工程を経る。したがって、この方法ではシラン化合物と有機樹脂の反応性に注意する必要があります。

シラン化合物の添加量としては、一般的に以下の式により計算することができる。

$$\cdot \text{添加量 (g)} = [\text{無機充填剤の重量 (g)} \times \text{無機充填剤の比表面積 (m}^2/\text{g)}] / \text{シラン化合物の最小被覆面積 (m}^2/\text{g)}$$

なお、シラン化合物の最小被覆面積は、以下の式により計算することができる。

$$\cdot \text{最小被覆面積 (m}^2/\text{g)} = (6.02 \times 10^{23} \times 13 \times 10^{-20}) / \text{シラン化合物の分子量}$$

なお、無機充填剤の比表面積が不明の場合、1重量%のシラン化合物により処理し、次いで量を適宜増減して最適な結果が得られる量を見出すことにより求める。

無機充填剤としては、例えば、E-ガラス（比表面積0.1～0.12 m²/g）、マイカ（比表面積0.2～0.3 m²/g）、石英粉（比表面積1.0～2.0 m²/g）、ケイ酸カルシウム（比表面積1.0～3.0 m²/g）、磁性粉（比表面積1.0～3.0 m²/g）、炭酸カルシウム（比表面積2.0～5.0 m²/g）、クレイ（比表面積6.0～15.0 m²/g）、カオリン（比表面積7.0～30.0 m²/g）、タルク（比表面積830～200.0 m²/g）、合成シリカ（比表面積200.0～300.0 m²/g）などが挙げられる。

[0096] 本発明によるシラン化合物を塗料またはコーティング剤に適用することにより、接着性、耐候性、耐久性、耐摩耗性、耐薬品性を向上させることができるとともに、充填剤および顔料分散性を改善することができる。

また、本発明によるシラン化合物をガラス繊維強化樹脂に適用することにより、衝撃強度、耐水性、電気絶縁性および湿潤環境下における長期安定性

を向上させることができる。また、強度保持能力および断熱マットの弾性を改善することができる。さらにガラス繊維束のほつれを防止することができる。

また、本発明によるシラン化合物を印刷用インクに適用することにより、接着性および離型性を向上させることができるとともに、濡れ性を改善することができる。

また、本発明によるシラン化合物をエラストマーに適用することにより、耐摩耗性、耐引き裂き性、追従性、伸び性を向上させることができるとともに、充填剤の分散性を改善することができる。また、混練工程を短縮させることができるため、コストを低減させることもできる。

また、本発明によるシラン化合物を熱可塑性樹脂に適用することにより、充填剤や顔料の分散性を改善することができるとともに、オレフィン樹脂などの架橋性を向上させることができる。また、高機能化や難燃性の付与も期待することができる。

[0097] 本発明によるシラン化合物を有機材料または有機溶剤へ添加する場合、その添加量としては、一般的に0.2～2.0質量%とすることができる。

[0098] 本発明によるシラン化合物をプライマーとして使用する場合、まず、アルコール系溶媒、例えば、イソプロピルアルコール（IPA）の1～2%溶液を調製し、被着体に塗布することが好ましい。その後IPAを揮発させ、目的の接着剤またはコーティング剤を塗布することが好ましい。

[0099] 本発明によるシラン化合物を接着向上剤として使用する場合、接着剤またはコーティング材に、シラン化合物を1%程度添加することができる。使用する接着剤またはコーティング材によっては、反応してゲル化する場合があるため留意する。

実施例

[0100] 以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されるものではない。

[0101] （実施例1－1）

シラン化合物 1 の合成

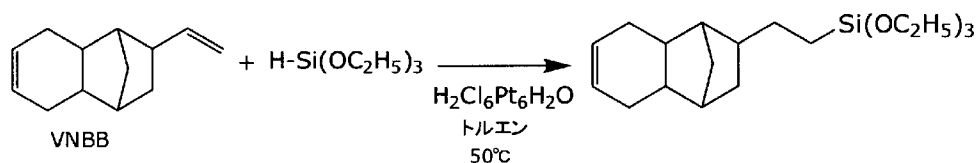
100 mL の 2 口フラスコに玉栓、真空ラインを繋げた 3 方コック、スターラーバーを入れ、真空ラインを用いて、ドライヤーで加熱しながら、系内の脱気—窒素置換を 10 回繰り返す、常圧窒素雰囲気下とした。

[0102] そのフラスコ内に、モレキュラシーブスにて乾燥した 11.37 g のトルエン溶媒を入れた後、塩化白金酸 0.267% イソプロパノール溶液を 0.5 g ($2.55 \mu\text{mol}$) 注入し、2-エテニル-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-1, 4-メタノナフタレン (VNBB) を 1.838 g (10.54 mmol) をシリンジを用いて注入した。

[0103] その後、スターラーを用いて攪拌し溶解させた。次にフラスコをオイルバスに浸漬し、バス温度を 50°C まで徐々に上昇させ反応させた。シリンジを用いて、2.00 g (12.22 mmol) のトリエトキシシランを滴下した。

[0104] 6 時間後、フラスコからオイルバスをはずし、室温まで放置した。次に、トルエンを減圧去した後、減圧乾燥機にて 1 mmHg、12 時間、室温にて乾燥することにより、3.39 g の化合物を得た (収率 95%)。得られた化合物の構造を $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定および GC-MS 測定により確認したところ、シランの導入率は 100% であり、目的とするシラン化合物 1 が得られていることを確認した。それぞれの NMR チャートを図 1 および 2 に表す。また、得られたシラン化合物 1 のクロマトグラムを図 3 に表す。

[化38]



[0105] シーリング剤組成物の作成

シラン化合物 1 を、1 成分形ウレタン系シーリング剤 (ウレタンシール S

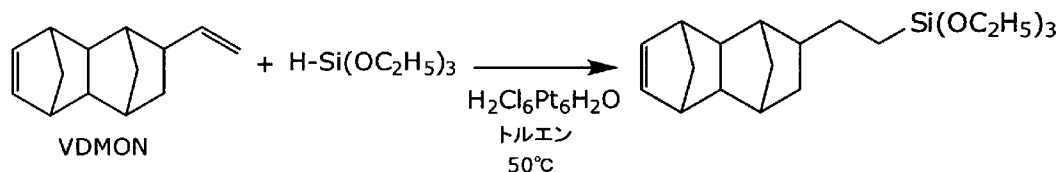
700NB、セメダイン株式会社製）に、表1に示す量で混合し、減圧乾燥機にて脱気し、シーリング剤組成物を得た。得られたシーリング剤組成物を、ガラス板（松波硝子工業株式会社、76mm×26mm×1.0mmのマイクロスライドガラス）に塗布し、室温で1週間放置、硬化させた。次に硬化させたシーリング剤組成物の接着力（N/m）をJIS K6854-1に準拠し、90°剥離試験（引張速度300mm/分、室温）により測定した。結果を表1に示す。

[0106]（実施例1-2）

シラン化合物2の合成

2-エテニル-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-1, 4-メタノナフタレン（VNBB）に代え、2-エテニル-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-1, 4, 5, 8-ジメタノナフタレン（VDMON）に変更し、1.96g滴下させた以外は、実施例1-1と同様にしてシラン化合物を得た（3.55g、収率96%）。得られた化合物の構造を¹H-NMR、¹³C-NMR測定およびGC-MS測定により確認したところ、シランの導入率は100%であり、目的とするシラン化合物2が得られていることを確認した。

[化39]



[0107] シラン化合物1を、シラン化合物2に変更した以外は実施例1-1と同様にして、シーリング剤組成物を得た。また、実施例1-1同様、シーリング剤組成物の接着力（N/m）を測定し、結果を表1に示した。

[0108]（比較例1-1）

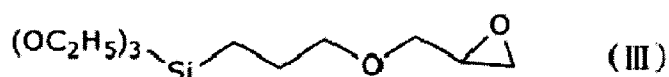
1成分形ウレタン系シーリング剤（ウレタンシールS700NB、セメダイン株式会社製）を、ガラス板（松波硝子工業株式会社、マイクロスライド

ガラス 76 mm × 26 mm × 1.0 mm) に塗布し、室温で 1 週間放置、硬化させた。次に硬化させたシーリング剤の接着力を実施例 1 同様、90° 剥離試験により測定した。結果を表 1 に示す。

[0109] (比較例 1-2)

1 成分形ウレタン系シーリング剤 (ウレタンシール S700NB、セメダイン株式会社製) に、上記式 (I) を満たすシラン化合物である 3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン (KBE-403、信越化学工業株式会社、下記化学式 (III)) を、表 1 に示す量で混合して、減圧乾燥機にて脱気し、シーリング剤組成物を得た。得られたシーリング剤を、ガラス板 (松波硝子工業株式会社、マイクロスライドガラス 76 mm × 26 mm × 1.0 mm) に塗布し、室温で 1 週間放置、硬化させた。次に硬化させたシーリング剤組成物の接着力を実施例 1 同様、90° 剥離試験により測定した。結果を表 1 に示す。

[化40]



[0110] [表1]

表 1	シーリング剤	シラン化合物	接着力 (N/m)
実施例 1-1	97	3	1453
実施例 1-2	97	3	1468
比較例 1-1	100	—	1280
比較例 1-2	97	3	1367

[0111] (実施例 2-1)

[0112] ゴム組成物の作成

以下の各成分を 100 mL ニーダー (東洋精機社製ラボプラストミル) を用いて混練し、ゴム組成物を得た。このゴム組成物について 160°、15 分間のプレス加硫を行いゴム組成物からなる厚さ 1 mm のゴムシートを得た。

。

- ・天然ゴム（RSS # 3） 100質量部
- ・シラン化合物1 1.19質量部
- ・その他のシラン化合物（エボニック社製、商品名：Si69） 3.2質量部
- ・シリカAQ（東ソー社製、商品名：ニップシールAQ） 40質量部
- ・酸化亜鉛3号（東邦亜鉛社製、商品名：銀嶺R） 3質量部
- ・ステアリン酸（新日本理化社製、商品名：ステアリン酸300） 1質量部
- ・老化防止剤（大内新興化学社製、ノクラック224） 2質量部
- ・硫黄（細井化学社製、油処理硫黄） 2質量部
- ・加硫促進剤（大内新興化学社製、商品名：ノクセラーCZ） 1質量部
- ・加硫促進剤（大内新興化学社製、商品名：ノクセラーD） 0.5質量部

[0113]（実施例2-2）

シランカップリング剤の含有量を2.2質量部に変更した以外は実施例2-1と同様にしてゴム組成物およびゴムシートを得た。

[0114]（実施例2-3）

天然ゴムをスチレンブタジエンゴム（日本ゼオン社製、商品名：にポール1502）に変更し、加硫時間を20分に変更した以外は実施例2-1と同様にしてゴム組成物およびゴムシートを得た。

[0115]（実施例2-4）

混練成分を以下のものに変更した以外は、実施例2-1と同様にしてゴムシートを得た。

- ・天然ゴム（RSS # 3） 100質量部
- ・シラン化合物2 1質量部
- ・その他のシラン化合物（エボニック社製、商品名：Si69） 3.2質量部
- ・シリカAQ（東ソー社製、商品名：ニップシールAQ） 40質量部
- ・酸化亜鉛3号（東邦亜鉛社製、商品名：銀嶺R） 3質量部

- ・ステアリン酸（新日本理化社製、商品名：ステアリン酸 300） 1 質量部
- ・老化防止剤（大内新興化学社製、ノクラック 224） 1 質量部
- ・硫黄（川崎化学社製、油処理硫黄） 2 質量部
- ・加硫促進剤（大内新興化学社製、商品名：ノクセラー C Z） 1 質量部
- ・加硫促進剤（大内新興化学社製、商品名：ノクセラー D） 0.5 質量部

[0116]（比較例 2-1）

シラン化合物 1 を含有させなかった以外は実施例 2-1 と同様にしてゴム組成物およびゴムシートを得た。

[0117]（比較例 2-2）

シラン化合物 1 を含有させなかった以外は実施例 2-3 と同様にしてゴム組成物およびゴムシートを得た。

[0118]（比較例 2-3）

混練成分を以下のものに変更した以外は、実施例 2-1 と同様にしてゴムシートを得た。

- ・天然ゴム（RSS #3） 100 質量部
- ・その他のシラン化合物（エボニック社製、商品名：Si69） 4.2 質量部
- ・シリカ AQ（東ソー社製、商品名：ニップシール AQ） 40 質量部
- ・酸化亜鉛 3 号（東邦亜鉛社製、商品名：銀嶺 R） 3 質量部
- ・ステアリン酸（日本精製、商品名：ステアリン酸 300） 1 質量部
- ・老化防止剤（大内新興化学社製、ノクラック 224） 1 質量部
- ・硫黄（川崎化学社製、油処理硫黄） 2 質量部
- ・加硫促進剤（大内新興化学社製、商品名：ノクセラー C Z） 1 質量部
- ・加硫促進剤（大内新興化学社製、商品名：ノクセラー D） 0.5 質量部

[0119] <物性評価>

上記実施例 2-1 ～ 2-4 および比較例 2-1 ～ 2-3 で得られたおよびゴムシートの物性を下記の方法により評価した。

[0120]（JIS-A 硬度）

実施例 2-1 で得られたゴムシートを 6 枚重ね、J I S K 6 3 5 3 (2012 年発行) に準拠して、J I S-A 硬度を測定した。実施例 2-2 ~ 2-4 および比較例 2-1 ~ 2-3 において得られたゴムシートについても同様に測定した。測定結果を表 2 に表す。

[0121] (引張特性)

実施例 2-1 で得られたゴムシートから 3 号ダンベル状の試験片を打ち抜き、引張速度 500 mm/分での引張試験を J I S K 6 2 5 1 (2010 年発行) に準拠して行い、100%モジュラス (100%Mod) [MPa]、300%モジュラス (300%Mod) [MPa]、破断強度 (TB) [MPa]、および、破断伸び (EB) [%] を室温 (25℃) にて測定した。実施例 2-2 ~ 2-4 および比較例 2-1 ~ 2-3 において得られたゴムシートについても同様に測定した。測定結果を表 2 に表す。

[0122] (粘弾性)

粘弾性測定装置 (UBM 社製 REO GEL E-4000) を用い、J I S K 6 3 9 4 に準拠して、歪 20 μ m、約 0.1%、周波数 10 Hz の条件下において、実施例 2-1 で得られたゴムシートの、測定温度 0℃ および 60℃ における $\tan \delta$ を求め、この値から $\tan \delta$ バランス (= $\tan \delta$ (0℃) / $\tan \delta$ (60℃)) を算出した。実施例 2-2 ~ 2-4 および比較例 2-1 ~ 2-3 において得られたゴムシートについても同様に測定した。測定結果を表 2 に表す。

[0123] [表 2]

表 2	硬度	引張特性				粘弾性		
		100% Mod	300% Mod	破断強度 (MPa)	破断伸び (%)	$\tan \delta$ (0℃)	$\tan \delta$ (60℃)	$\tan \delta$ バランス
実施例 2-1	50	1.5	6.0	26.1	636	0.0964	0.0791	121.9
実施例 2-2	45	1.5	5.6	25.3	659	0.0887	0.076	116.7
実施例 2-3	55	1.9	8.4	27.0	520	0.16	0.118	135.6
実施例 2-4	50	1.48	4.99	26.7	559	0.0933	0.0768	121.5
比較例 2-1	47	1.5	6.0	25.9	594	0.0849	0.0789	107.6
比較例 2-2	50	1.7	7.2	29.4	355	0.15	0.119	126.1
比較例 2-3	48	1.48	5.11	24.9	555	0.0948	0.0859	110.4

[0124] 実施例 2-1 および 2-2 で得られたゴムシートと、比較例 2-1 で得ら

れたゴムシートを比較すると、 $\tan \delta$ バランスは実施例 2-1 で得られたゴムシートのほうが高く、粘弾性に優れることが分かる。

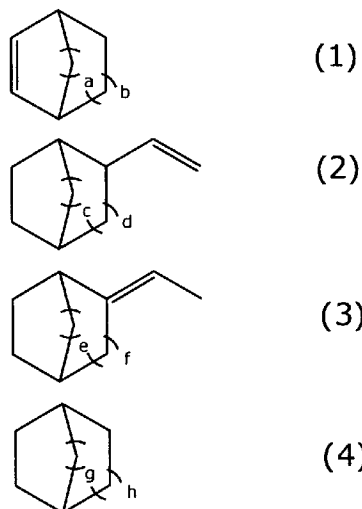
[0125] また、実施例 2-3 で得られたゴムシートと、比較例 2-2 で得られたゴムシートを比較すると、 $\tan \delta$ バランスは実施例 2-3 で得られたゴムシートのほうが高く、粘弾性に優れることが分かる。

[0126] また、実施例 2-4 で得られたゴムシートと、比較例 2-3 で得られたゴムシートを比較すると、 $\tan \delta$ バランスは実施例 2-3 で得られたゴムシートのほうが高く、粘弾性に優れることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 基本骨格として、下記式(1)～(4)のうち的一种または複数を、2以上組み合わせてなり、かつ少なくとも下記式(1)～(3)のいずれか一つの構造を有する縮合環を有し、

[化1]



(式中、

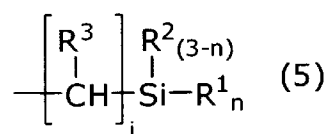
a、c、eおよびgはそれぞれ独立して、0～5の整数であり、
前記縮合環が有する環数が2である場合、b、d、fおよびhはそれぞれ独立して、1～5の整数であり、

前記縮合環が有する環数が3以上である場合、b、d、fおよびhはそれぞれ独立して、0～5の整数であり、

但し、a、c、eおよびgが0の場合、架橋構造を形成しない)

前記基本骨格が、1つ下記式(5)で表されるシラン基により置換されてなることを特徴とする、シラン化合物。

[化2]



(上記式中、

R^1 は、水素またはアルキル基であり、

R^2 は、アルコキシ基または1以上のアルキル基で置換されたアミノ基であり、

R^3 は、水素またはアルキル基であり、

i は、0～30の整数であり、

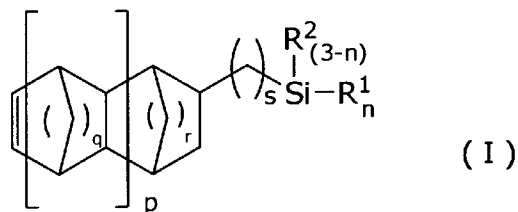
n は、0～2の整数であり、

i が、2以上である場合、 R^3 はそれぞれ独立して選択される)

[請求項2] 前記縮合環が有する環数が、2～10である、請求項1に記載のシラン化合物。

[請求項3] 下記一般式(Ⅰ)で表される、請求項1または2に記載のシラン化合物。

[化3]



(上記式中、

R^1 は、水素またはアルキル基であり、

R^2 は、アルコキシ基または1以上のアルキル基で置換されたアミノ基であり、

n は、0～2の整数であり、

p は、1～10の整数であり、

q は、0～5の整数であり、

r は、0～5の整数であり、

s は、0～30の整数であり、

p が2以上である場合、 q はそれぞれ独立して選択され、

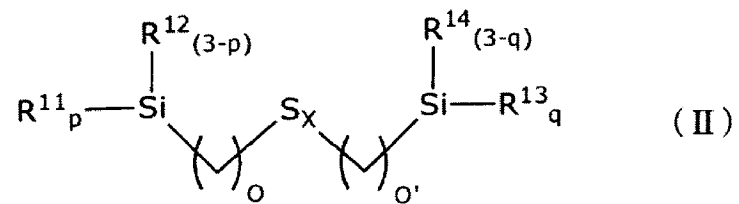
但し、 q および r が 0 の場合、架橋構造を形成しない)

[請求項4] R^2 は、炭素数 1 ～ 30 のアルコキシ基または 1 以上の炭素数 1 ～ 30 のアルキル基で置換されたアミノ基である、請求項 3 に記載のシラン化合物。

[請求項5] R^2 は、メトキシ基またはエトキシ基である、請求項 3 または 4 に記載のシラン化合物。

[請求項6] 請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のシラン化合物と、下記一般式 (I) で表されるシラン化合物とを含んでなる、ゴム組成物。

[化4]



(式中、

X は、2 ～ 20 の整数である)

o および o' は、それぞれ 1 ～ 10 の整数であり、

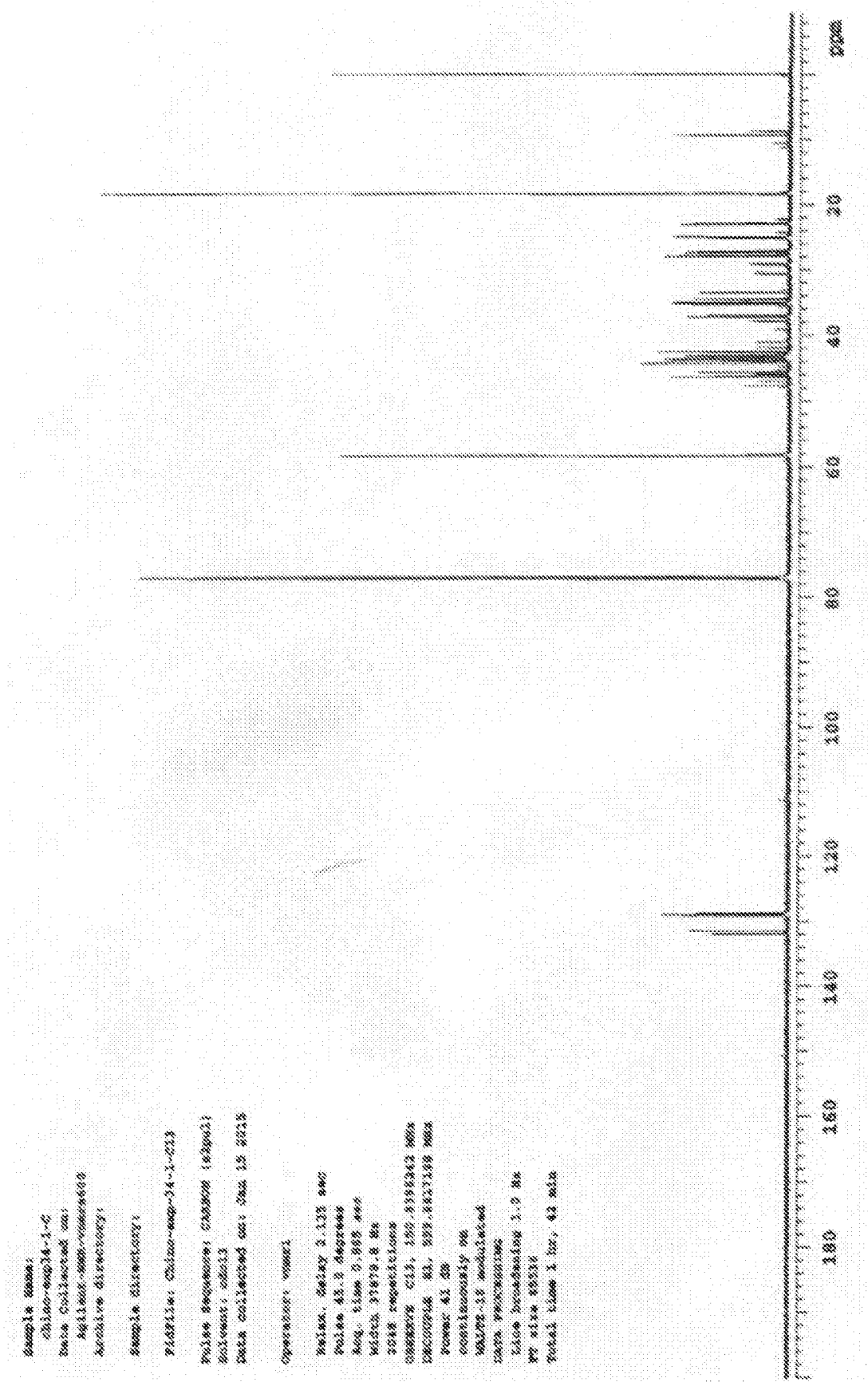
p および q は、それぞれ 1 ～ 3 の整数であり、

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

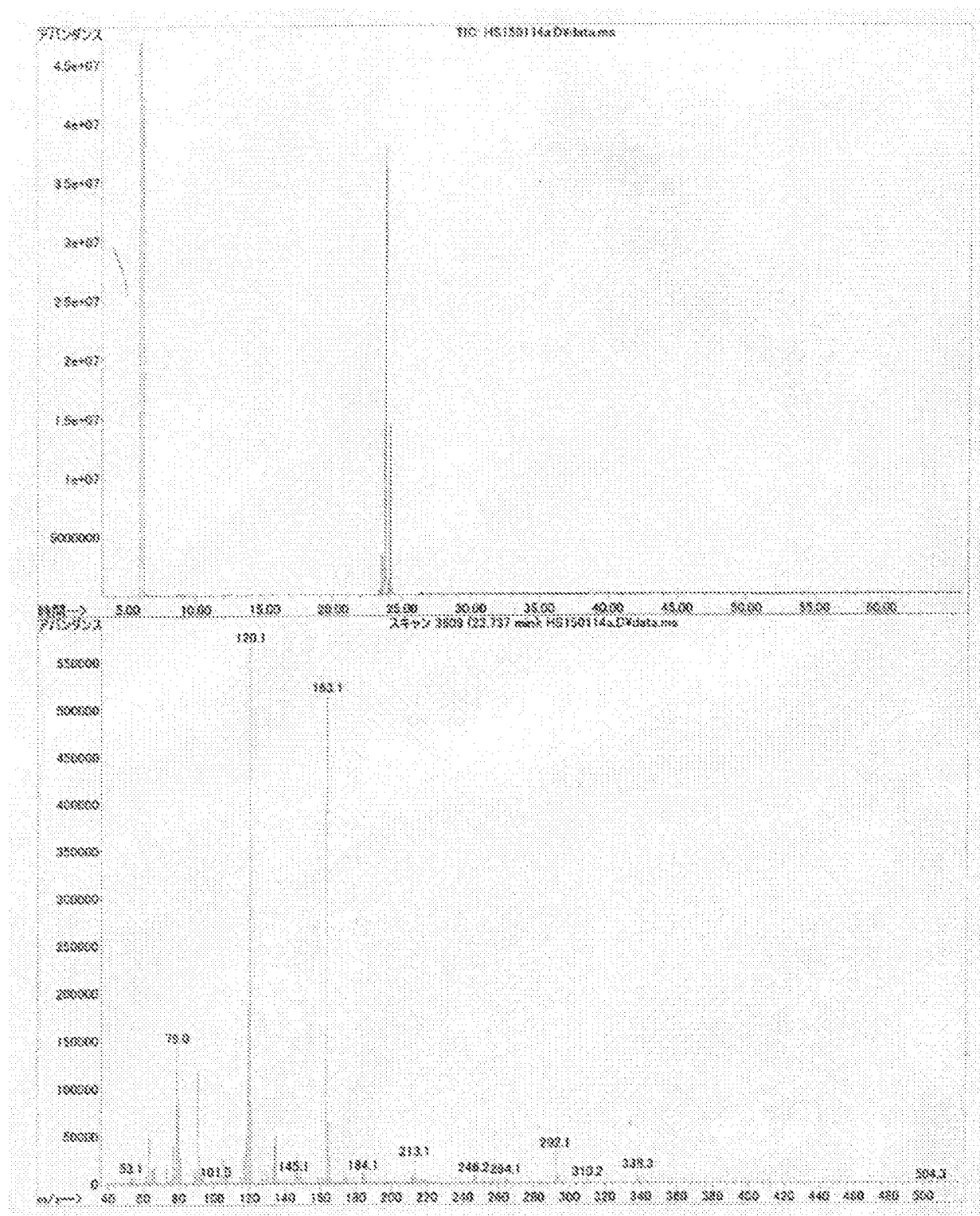
R^{12} および R^{14} は、それぞれ、水素またはアルキル基である)

[illegible]

[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/055094

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F7/18(2006.01)i, C08K5/5415(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F7/18, C08K5/5415, C08L21/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2011-503004 A (Promerus L.L.C.), 27 January 2011 (27.01.2011), paragraph [0099] & US 2009/0118539 A1 & US 2010/0099906 A1 & WO 2009/061723 A1 paragraph [0099]	1-5 6
X Y	JP 2002-322185 A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 08 November 2002 (08.11.2002), paragraphs [0025] to [0027] (Family: none)	1-5 6

☒ 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
06 April 2016 (06.04.16)

Date of mailing of the international search report
17 May 2016 (17.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/055094

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2013/018506 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 07 February 2013 (07.02.2013), claims; paragraphs [0027] to [0037], [0112] & US 2014/0256878 A1 claims; paragraphs [0036] to [0053], [0198]	1-5 6
X A	JP 2009-255380 A (RIMTEC Corp.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims; paragraphs [0051] to [0056]; examples (Family: none)	1-5 6
Y	JP 2010-509291 A (Rhodia Operations), 25 March 2010 (25.03.2010), claims; examples & US 2010/0144959 A1 & WO 2008/055989 A2 claims; examples	6
Y	JP 2004-525230 A (Societe de Technologie Michelin), 19 August 2004 (19.08.2004), claims; examples & US 2004/0132880 A1 claims; examples & WO 2002/083782 A1	6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C07F7/18(2006.01)i, C08K5/5415(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C07F7/18, C08K5/5415, C08L21/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2011-503004 A（プロメラス， エルエルシー）2011.01.27, 【0099】 & US 2009/0118539 A1 & US 2010/0099906 A1 & WO 2009/061723 A1, [0099]	1-5 6
X Y	JP 2002-322185 A（新日本石油化学株式会社）2002.11.08, 【0025】 ～【0027】（ファミリーなし）	1-5 6

☒ 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

06.04.2016

国際調査報告の発送日

17.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

井上 千弥子

4H

9356

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2013/018506 A1 (日本ゼオン株式会社) 2013.02.07, 特許請求の 範囲、【0027】～【0037】、【0112】 & US 2014/0256878 A1, Claims, [0036]-[0053], [0198]	1 - 5 6
X A	JP 2009-255380 A (R I M T E C株式会社) 2009.11.05, 特許請求 の範囲、【0051】～【0056】、実施例 (ファミリーなし)	1 - 5 6
Y	JP 2010-509291 A (ロディア オペレーションズ) 2010.03.25, 特 許請求の範囲、実施例 & US 2010/0144959 A1 & WO 2008/055989 A2, Claims, Examples	6
Y	JP 2004-525230 A (ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン) 2004.08.19, 特許請求の範囲、実施例 & US 2004/0132880 A1, Claims, Examples & WO 2002/083782 A1	6