

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2021-504377

(P2021-504377A)

(43) 公表日 令和3年2月15日(2021.2.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07F 7/18 (2006.01)	C07F 7/18	4H049
	C07F 7/18	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

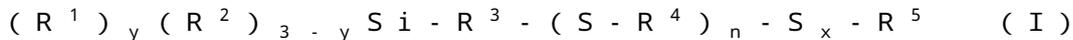
(21) 出願番号	特願2020-528914 (P2020-528914)	(71) 出願人	519414848 エボニック オペレーションズ ゲーエム ベーハー
(86) (22) 出願日	平成30年11月16日 (2018.11.16)		
(85) 翻訳文提出日	令和2年5月26日 (2020.5.26)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP2018/081486	(74) 代理人	100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ ンハルト
(87) 国際公開番号	W02019/105758	(74) 代理人	100098501 弁理士 森田 拓
(87) 国際公開日	令和1年6月6日 (2019.6.6)	(74) 代理人	100116403 弁理士 前川 純一
(31) 優先権主張番号	102017221269.1	(74) 代理人	100135633 弁理士 二宮 浩康
(32) 優先日	平成29年11月28日 (2017.11.28)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

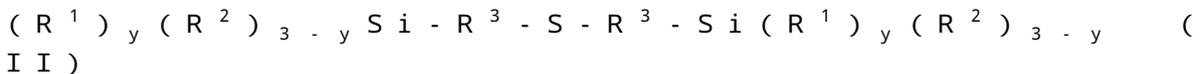
(54) 【発明の名称】 シラン混合物およびその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、式 I のシラン



および式 II のシラン

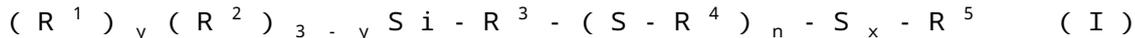


を含有し、式 I のシラン対式 II のシランのモル比が、15 : 85 ~ 90 : 10 であるシラン混合物に関する。本発明によるシラン混合物は、式 I のシランと式 II のシランとを混合することにより製造することができる。

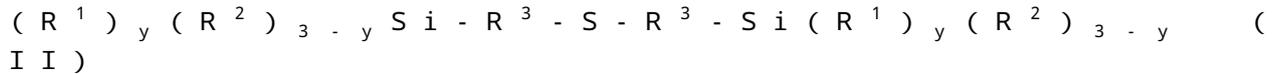
【特許請求の範囲】

【請求項1】

式Iのシラン



および式IIのシラン



[上記式中、

R¹は、同じであるか、または異なっており、かつC₁～C₁₀-アルコキシ基、フェノキシ基、C₄～C₁₀-シクロアルコキシ基またはアルキルポリエーテル基-O-(R⁶-O)_r-R⁷を表し、R⁶は、同じであるか、または異なっており、かつ分岐または非分岐の、飽和または不飽和の、脂肪族、芳香族または脂肪族/芳香族が混合された二価のC₁～C₃₀-炭化水素基であり、rは、1～30の整数であり、かつR⁷は、置換されていない、または置換された、分岐または非分岐の一価のアルキル基、アルケニル基、アリール基またはアラルキル基であり、

R²は、同じであるか、または異なっており、かつC₆～C₂₀-アリール基、C₁～C₁₀-アルキル基、C₂～C₂₀-アルケニル基、C₇～C₂₀-アラルキル基またはハロゲンであり、

R³は、同じであるか、または異なっており、かつ分岐または非分岐の、飽和または不飽和の、脂肪族、芳香族または脂肪族/芳香族が混合された二価のC₁～C₃₀-炭化水素基であり、

R⁴は、同じであるか、または異なっており、かつ分岐または非分岐の、飽和または不飽和の、脂肪族、芳香族、または脂肪族/芳香族が混合された二価のC₁～C₃₀-炭化水素基であり、

xは、1～10の整数であり、

xが1である場合には、R⁵は、水素または-C(=O)-R⁸基(R⁸は水素)、C₁～C₂₀のアルキル基、C₆～C₂₀-アリール基、C₂～C₂₀-アルケニル基またはC₇～C₂₀-アラルキル基であり、nは、0、1、2または3であり、

xが2～10である場合には、R⁵は、-(R⁴-S)_n-R³-Si(R¹)_y(R²)_{3-y}であり、かつnは、1、2または3であり、かつyは、同じであるか、または異なっており、1、2または3である]を含有し、かつ

式Iのシラン対式IIのシランのモル比は、20：80～90：10であるシラン混合物。

【請求項2】

nが1であることを特徴とする、請求項1に記載のシラン混合物。

【請求項3】

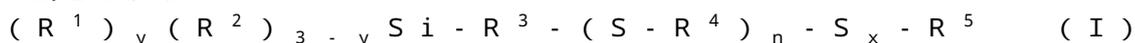
式Iのシランが、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S₂-(CH₂)₆-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-CH₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₇H₁₅または(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₇H₃₅であり、かつ式IIのシランが、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃Si(OEt)₃であることを特徴とする、請求項2に記載のシラン混合物。

【請求項4】

式Iのシラン対式IIのシランのモル比が、35：65～90：10であることを特徴とする、請求項1に記載のシラン混合物。

【請求項5】

式Iのシラン



および式IIのシラン

10

20

30

40

50

$(R^1)_y (R^2)_{3-y} Si - R^3 - S - R^3 - Si (R^1)_y (R^2)_{3-y}$ (I I)

[上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 n 、 x および y は、上記の意味を有する]を、15:85~90:10のモル比で混合することを特徴とする、請求項1に記載のシラン混合物の製造方法。

【請求項6】

n が1であることを特徴とする、請求項5に記載のシラン混合物の製造方法。

【請求項7】

式Iのシラン対式IIのシランのモル比が、35:65~90:10であることを特徴とする、請求項5に記載のシラン混合物の製造方法。

10

【請求項8】

式Iのシランが、 $(EtO)_3 Si - (CH_2)_3 - S - (CH_2)_6 - S_2 - (CH_2)_6 - S - (CH_2)_3 - Si(OEt)_3$ 、 $(EtO)_3 Si - (CH_2)_3 - S - (CH_2)_6 - S - C(=O) - CH_3$ 、 $(EtO)_3 Si - (CH_2)_3 - S - (CH_2)_6 - S - C(=O) - C_7H_{15}$ または $(EtO)_3 Si - (CH_2)_3 - S - (CH_2)_6 - S - C(=O) - C_{17}H_{35}$ であり、かつ式IIのシランが、 $(EtO)_3 Si - (CH_2)_3 - S - (CH_2)_3 Si(OEt)_3$ であることを特徴とする、請求項5に記載のシラン混合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、シラン混合物およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

欧州特許出願公開第0670347号明細書および欧州特許出願公開第0753549号明細書から、少なくとも1つの架橋剤、充てん剤、場合により他のゴム助剤、ならびに式

$R^1 R^2 R^3 Si - X^1 - (-S_x - Y -)_m - (-S_x - X^2 - Si R^1 R^2 R^3)_n$ の少なくとも1つの強化材を含有するゴム混合物が公知である。

【0003】

30

特開2012-149189号公報から、式 $(R^1 O)_1 R^2_{(3-1)} Si - R^3 - (S_m R^4)_n - S - R^5$ (式中、 $R^5 = -C(=O) - R^6$ であり、 $R^6 = C_1 \sim C_20$)のシランが公知である。

【0004】

さらに、欧州特許出願公開第1375504号明細書からは、式

$(R^1 O)_{(3-p)} (R^2)_p Si - R^3 - S_m - R^4 - (S_n - R^4)_q - S_m - R^3 - Si (R^2)_p (OR^1)_{(3-p)}$ のシランが公知である。

【0005】

国際公開第2005/059022号から、式

40

$[R^2 R^3 R^4 Si - R^5 - S - R^6 - R^7 -] R^1$

のシランを含有するゴム混合物が公知である。

【0006】

さらに、二官能性シランおよび式 $(Y)G(Z)$ の別のシランを含有するゴム混合物(国際公開第2012/092062号)、ならびにビストリエトキシシリルプロピルポリスルフィドおよびビストリエトキシシリルプロピルモノスルフィドを含有するゴム混合物(欧州特許出願公開第1085045号明細書)が公知である。

【0007】

欧州特許出願公開第1928949号明細書から、シラン $(H_5 C_2 O)_3 Si - (CH_2)_3 - X - (CH_2)_6 - S_2 - (CH_2)_6 - X - (CH_2)_3 - Si(OC_2 H$

50

5) および / または $(H_5 C_2 O)_3 Si - (CH_2)_3 - X - (CH_2)_{10} - S_2 - (CH_2)_6 - X - (CH_2)_{10} - Si(O C_2 H_5)_3$ および $(H_5 C_2 O)_3 Si - (CH_2)_3 - S_m - (CH_2)_3 - Si(O C_2 H_5)_3$ を含有するゴム混合物が公知である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

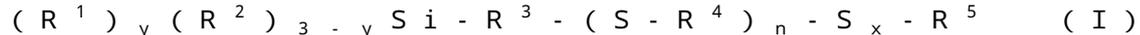
【0008】

本発明の課題は、従来技術から公知のシランに対して、ゴム混合物において改善された転がり抵抗および改善された破壊エネルギー密度を有するシラン混合物を提供することである。

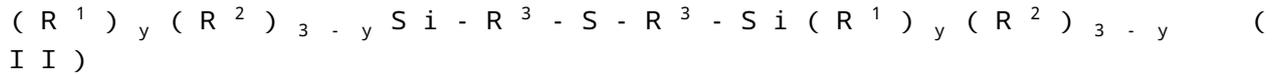
【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の対象は、式 I のシラン



および式 II のシラン



[上記式中、

R^1 は、同じであるか、または異なっており、かつ $C_1 \sim C_{10}$ - アルコキシ基、有利にはメトキシ基またはエトキシ基、フェノキシ基、 $C_4 \sim C_{10}$ - シクロアルコキシ基またはアルキルポリエーテル基 - $O - (R^6 - O)_r - R^7$ を表し、 R^6 は、同じであるか、または異なっており、かつ分岐または非分岐の、飽和または不飽和の、脂肪族、芳香族または脂肪族 / 芳香族が混合された二価の $C_1 \sim C_{30}$ - 炭化水素基であり、有利には $-CH_2 - CH_2 -$ であり、 r は、 $1 \sim 30$ 、有利には $3 \sim 10$ の整数であり、かつ R^7 は、置換されていない、または置換された、分岐または非分岐の一価のアルキル基、アルケニル基、アリール基またはアラルキル基であり、有利には $C_{13}H_{27}$ のアルキル基であり、

R^2 は、同じであるか、または異なっており、かつ $C_6 \sim C_{20}$ - アリール基、有利にはフェニル、 $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル基、有利にはメチルまたはエチル、 $C_2 \sim C_{20}$ - アルケニル基、 $C_7 \sim C_{20}$ - アラルキル基またはハロゲン、有利には Cl であり、

R^3 は、同じであるか、または異なっており、かつ分岐または非分岐の、飽和または不飽和の、脂肪族、芳香族または脂肪族 / 芳香族が混合された二価の $C_1 \sim C_{30}$ - 炭化水素基、有利には $C_1 \sim C_{20}$ の、特に有利には $C_1 \sim C_{10}$ の、さらに特に有利には $C_2 \sim C_8$ の基、とりわけ有利には $CH_2 CH_2$ および $CH_2 CH_2 CH_2$ であり、

R^4 は、同じであるか、または異なっており、かつ分岐または非分岐の、飽和または不飽和の、脂肪族、芳香族、または脂肪族 / 芳香族が混合された二価の $C_1 \sim C_{30}$ - 炭化水素基、有利には $C_1 \sim C_{20}$ の、特に有利には $C_1 \sim C_{10}$ の、さらに特に有利には $C_2 \sim C_7$ の基、とりわけ有利には $(CH_2)_6$ であり、

x は、 $1 \sim 10$ の整数であり、有利には $1 \sim 4$ 、特に有利には 1 または 2 であり、

x が 1 である場合には、 R^5 は、水素または $-C(=O) - R^8$ 基 (R^8 は水素)、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、有利には $C_1 \sim C_{17}$ のアルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$ - アリール基、有利にはフェニル、 $C_2 \sim C_{20}$ - アルケニル基または $C_7 \sim C_{20}$ - アラルキル基であり、 n は、 0 、 1 、 2 または 3 、有利には 1 であり、

x が $2 \sim 10$ である場合には、 R^5 は、 $-(R^4 - S)_n - R^3 - Si (R^1)_y (R^2)_3 - y$ であり、かつ n は、 1 、 2 または 3 、有利には 1 であり、

かつ y は、同じであるか、または異なっており、 1 、 2 または 3 である] を含有し、かつ

式 I のシラン対式 II のシランのモル比が、 $20 : 80 \sim 90 : 10$ 、有利には $25 : 75 \sim 90 : 10$ 、特に有利には $30 : 70 \sim 90 : 10$ 、さらに特に有利には $35 : 65 \sim 90 : 10$ であるシラン混合物である。

10

20

30

40

50

- (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-CH₃、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₂H₅、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₃H₇、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₄H₉、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₅H₁₁、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₆H₁₃、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₇H₁₅、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₉H₁₉、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₁₁H₂₃、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₁₃H₂₇、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₁₅H₃₁、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₁₇H₃₅、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-CH₃、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₂H₅、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₃H₇、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₄H₉、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₅H₁₁、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₆H₁₃、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₇H₁₅、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₉H₁₉、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₁H₂₃、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₃H₂₇、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₅H₃₁、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₇H₃₅、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-CH₃、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₂H₅、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₃H₇、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₄H₉、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₅H₁₁、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₆H₁₃、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₇H₁₅、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₉H₁₉、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₁H₂₃、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₃H₂₇、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₅H₃₁、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₇H₃₅、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-CH₃、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₂H₅、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₃H₇、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₄H₉、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₅H₁₁、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₆H₁₃、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₇H₁₅、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₉H₁₉、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₁H₂₃、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₃H₂₇、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₅H₃₁、
 - (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₇H₃₅、
- 特に有利であるのは、式I
- (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S₂-(CH₂)₆-S-(CH

10

20

30

40

50

$2)_{3} - Si(OEt)_{3}$ 、 $(EtO)_{3}Si - (CH_{2})_{3} - S - (CH_{2})_{6} - S - C(=O) - CH_{3}$ 、 $(EtO)_{3}Si - (CH_{2})_{3} - S - (CH_{2})_{6} - S - C(=O) - C_{7}H_{15}$ および $(EtO)_{3}Si - (CH_{2})_{3} - S - (CH_{2})_{6} - S - C(=O) - C_{17}H_{35}$ のシランである。

【0017】

以下の式 I I のシランは有利でありうる：

$(EtO)_{3}Si - (CH_{2}) - S - (CH_{2}) - Si(OEt)_{3}$ 、
 $(EtO)_{3}Si - (CH_{2})_{2} - S - (CH_{2})_{2}Si(OEt)_{3}$ 、
 $(EtO)_{3}Si - (CH_{2})_{3} - S - (CH_{2})_{3}Si(OEt)_{3}$ 、
 $(EtO)_{3}Si - (CH_{2})_{4} - S - (CH_{2})_{4}Si(OEt)_{3}$ 、
 $(EtO)_{3}Si - (CH_{2})_{5} - S - (CH_{2})_{5}Si(OEt)_{3}$ 、
 $(EtO)_{3}Si - (CH_{2})_{6} - S - (CH_{2})_{6}Si(OEt)_{3}$ 、
 $(EtO)_{3}Si - (CH_{2})_{7} - S - (CH_{2})_{7}Si(OEt)_{3}$ 、
 $(EtO)_{3}Si - (CH_{2})_{8} - S - (CH_{2})_{8}Si(OEt)_{3}$ 、
 $(EtO)_{3}Si - (CH_{2})_{9} - S - (CH_{2})_{9}Si(OEt)_{3}$ 、
 $(EtO)_{3}Si - (CH_{2})_{10} - S - (CH_{2})_{10}Si(OEt)_{3}$ 、

10

特に有利であるのは、式 I I のシラン

$(EtO)_{3}Si - (CH_{2})_{3} - S - (CH_{2})_{3}Si(OEt)_{3}$

である。

【0018】

さらに特に有利であるのは、 $(EtO)_{3}Si - (CH_{2})_{3} - S - (CH_{2})_{6} - S - (CH_{2})_{6} - S - (CH_{2})_{3} - Si(OEt)_{3}$ 、 $(EtO)_{3}Si - (CH_{2})_{3} - S - (CH_{2})_{6} - S - C(=O) - CH_{3}$ 、 $(EtO)_{3}Si - (CH_{2})_{3} - S - (CH_{2})_{6} - S - C(=O) - C_{7}H_{15}$ または $(EtO)_{3}Si - (CH_{2})_{3} - S - (CH_{2})_{6} - S - C(=O) - C_{17}H_{35}$ または $(EtO)_{3}Si - (CH_{2})_{3} - S - (CH_{2})_{3}Si(OEt)_{3}$ のシランの混合物である。

20

【0019】

本発明のもう1つの対象は、本発明によるシラン混合物を製造する方法であり、この方法は、式 I のシラン

$(R^1)_y(R^2)_{3-y}Si - R^3 - (S - R^4)_n - S_x - R^5$ (I)

30

および式 I I のシラン

$(R^1)_y(R^2)_{3-y}Si - R^3 - S - R^3 - Si(R^1)_y(R^2)_{3-y}$ (II)

[上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 n 、 x および y は、上記の意味を有する]を、20：80～90：10、有利には25：75～90：10、特に有利には30：70～90：10、さらに特に有利には35：65～90：10のモル比で混合することを特徴とする。

【0020】

有利には、式 I のシラン

$(R^1)_y(R^2)_{3-y}Si - R^3 - (S - R^4)_n - S_x - R^5$ (I)

40

および式 I I のシラン

$(R^1)_y(R^2)_{3-y}Si - R^3 - S - R^3 - Si(R^1)_y(R^2)_{3-y}$ (II)

[上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 x および y は、上記の意味を有し、 n は1である]を混合することができる。

【0021】

本発明による方法は、空気の排除下で実施することができる。本発明による方法は、保護ガス雰囲気下で、たとえばアルゴンまたは窒素下で、有利には窒素下で実施することができる。

【0022】

50

本発明による方法は、常圧、加圧または減圧で実施することができる。たとえば本発明による方法を常圧で実施することができる。加圧は、1.1バール～100バール、有利には1.1バール～50バール、特に有利には1.1バール～10バール、およびさらに特に有利には1.1～5バールであってよい。減圧は、1ミリバールから1000ミリバール、有利には250ミリバール～1000ミリバール、特に有利には500ミリバールから1000ミリバールであってよい。

【0023】

本発明による方法は、20～100、有利には20～50、特に有利には20～30で実施することができる。

【0024】

本発明による方法は、溶剤、たとえばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ペントタン、ヘキサソ、シクロヘキサソ、ヘプタン、オクタン、デカン、トルエン、キシレン、アセトン、アセトニトリル、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエチレン、ジエチルエーテル、メチルt-ブチルエーテル、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサソ、ピリジン、または酢酸メチルエステル、または前記の溶剤の混合物中で実施することができる。本発明による方法は有利には溶剤を用いることなく実施することができる。

10

【0025】

本発明によるシラン混合物は、無機材料、たとえばガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラス表面、ガラス繊維、または酸化物充てん剤、有利にはシリカ、たとえば沈降シリカおよび熱分解法シリカと、有機ポリマー、たとえば熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、またはエラストマーとの間の付着媒介剤として、たとえば架橋剤または酸化物表面の表面変性剤として使用することができる。

20

【0026】

本発明によるシラン混合物は、充てん剤を含有するゴム混合物、たとえばタイヤトレッド面、工業用ゴム製品または靴底において、カップリング試薬として使用することができる。

【0027】

本発明によるシラン混合物の利点は、ゴム混合物において改善された転がり抵抗および改善された強化である。

30

【実施例】

【0028】

NMR法：実施例において分析結果として記載されているモル比および質量割合は、次の指針による¹³C-NMR測定に由来する：100.6MHz、1000スキャン、溶剤CDCl₃、較正のための内部標準：テトラメチルシラン、緩和助剤Cr(acac)₃、生成物中の質量割合を決定するためには、規定量のジメチルスルホンを内部標準として添加し、この標準に対する生成物のモル比から質量割合を算出する。

【0029】

比較例1：3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン Momentive Performance Materials社のNEXTシラン

40

比較例2：ABC R GmbH社のピストリエトキシシリルオクタン

比較例3：Evonik Industries AG社のビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド

比較例4：1-クロロ-6-チオプロピルトリエトキシシリルヘキサソ

NaOEt(EtOH中21%、1562g、4.820モル)を、1時間にわたり室温で攪拌しながらメルカプトプロピルトリエトキシシラン(1233g、5.170モル)に計量供給した。添加完了後、反応混合物を還流で2時間加熱し、引き続き室温に冷却した。生じた中間体を30分間にわたり、80に加熱した1,6-ジクロロヘキサソ(4828g、31.14モル)に計量供給した。添加完了後、反応混合物を還流で3時間

50

加熱し、次いで室温に冷却した。反応混合物をろ過し、フィルターケーキをEtOHで洗浄した。揮発性の成分を減圧下で除去し、中間生成物である1-クロロ-6-チオプロピルトリエトキシシリルヘキサン(収率:89%、モル比:1-クロロ-6-チオプロピルトリエトキシシリルヘキサン97%、ビス(チオプロピルトリエトキシシリル)ヘキサン3%;質量%:1-クロロ-6-チオプロピルトリエトキシシリルヘキサン95質量%、1,6-ビス(チオプロピルトリエトキシシリル)ヘキサン)5質量%が、無色ないし褐色の液体として得られた。

【0030】

比較例5:6-ビス(チオプロピルトリエトキシシリルヘキシル)ジスルフィド

6-ビス(チオプロピルトリエトキシシリルヘキシル)ジスルフィドを、欧州特許出願公開第1375504号明細書の合成例1および実施例1に従って製造した。

10

【0031】

欧州特許出願公開第1375594号明細書の合成例1に対して、中間生成物は蒸留しなかった。

分析:(収率88%、モル比:式Iのシラン(EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆S₂(CH₂)₆S(CH₂)₃Si(OEt)₃:94%および式IIのシラン(EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆S(CH₂)₃Si(OEt)₃:6%、質量%:式Iのシラン(EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆S₂(CH₂)₆S(CH₂)₃Si(OEt)₃:95質量%および式IIのシラン(EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆S(CH₂)₃Si(OEt)₃:5質量%)

20

比較例6:S-(6-(3-(トリエトキシシリル)プロピル)チオ)ヘキシル)チオアセテート

Na₂CO₃(59.78g、0.564モル)およびNaSHの水溶液(水中40%、79.04g、0.564モル)を水(97.52g)と共に装入した。次いで、臭化テトラブチルホスホニウム(TBPB)(水中50%、3.190g、0.005モル)を添加し、塩化アセチル(40.58g、0.517モル)を1時間にわたって滴下し、その際、反応温度を25~32に維持した。塩化アセチルの添加完了後、室温で1時間攪拌した。次いで、TBPB(水中50%、3.190g、0.005モル)および1-クロロ-6-チオプロピルトリエトキシシリルヘキサン(比較例4からのもの。167.8g、0.470モル)を添加し、還流で3~5時間加熱した。反応の進行は、ガスクロマトグラフィーで追跡した。1-クロロ-6-チオプロピルトリエトキシシリルヘキサンが96%超まで反応し終わったら、すべての塩が溶解するまで水を添加し、かつ相を分離した。有機相の揮発性成分を減圧下で除去し、S-(6-(3-(トリエトキシシリル)プロピル)チオ)ヘキシル)チオアセテート(収率:90%、モル比:S-(6-(3-(トリエトキシシリル)プロピル)チオ)ヘキシル)チオアセテート97%、ビス(チオプロピルトリエトキシシリル)ヘキサン3%、質量%:S-(6-(3-(トリエトキシシリル)プロピル)チオ)ヘキシル)チオアセテート96質量%、1,6-ビス(チオプロピルトリエトキシシリル)ヘキサン4質量%)が、黄色ないし褐色の液体として得られた。

30

【0032】

比較例7:S-(6-(3-(トリエトキシシリル)プロピル)チオ)ヘキシル)チオオクタノエート

Na₂CO₃(220.2g、2.077モル)およびNaSHの水溶液(水中40%、291.2g、2.077モル)を水(339.2g)と共に装入した。次いで、臭化テトラブチルアンモニウム(TBAB)(水中50%、10.96g、0.017モル)を添加し、塩化オクタノイル(307.2g、1.889モル)を2.5時間にわたって滴下し、その際、反応温度を24~28に維持した。塩化オクタノイルの添加完了後、室温で1時間攪拌した。次いで、TBAB(水中50%、32.88g、0.051モル)および1-クロロ-6-チオプロピルトリエトキシシリルヘキサン(比較例4からのもの。606.9g、1.700モル)を添加し、還流で10時間加熱した。次いで、すべ

40

50

ての塩が溶解するまで水を添加し、かつ相を分離した。有機相の揮発性成分を減圧下で除去し、S - (6 - ((3 - (トリエトキシシリル) プロピル) チオ) ヘキシル) チオオクタノエート (収率 : 95 %、モル比 : S - (6 - ((3 - (トリエトキシシリル) プロピル) チオ) ヘキシル) チオオクタノエート 97 %、ビス (チオプロピルトリエトキシシリル) ヘキサン 3 %、質量 % : S - (6 - ((3 - (トリエトキシシリル) プロピル) チオ) ヘキシル) チオオクタノエート 96 質量 %、1, 6 - ビス (チオプロピルトリエトキシシリル) ヘキサン 4 質量 %) が、黄色ないし褐色の液体として得られた。

【 0 0 3 3 】

比較例 8 : S - (6 - ((3 - (トリエトキシシリル) プロピル) チオ) ヘキシル) チオオクタデカノエート

10

特開 2 0 1 2 - 1 4 9 1 8 9 号公報の合成例 1 および 3 に従って 1 - クロロ - 6 - チオプロピルトリエトキシシリルヘキサン (比較例 4 からのも) から S - (6 - ((3 - (トリエトキシシリル) プロピル) チオ) ヘキシル) チオオクタデカノエートを製造した。S - (6 - ((3 - (トリエトキシシリル) プロピル) チオ) ヘキシル) チオオクタデカノエート (収率 : 89 %、モル比 : S - (6 - ((3 - (トリエトキシシリル) プロピル) チオ) ヘキシル) チオオクタデカノエート 97 %、ビス (チオプロピルトリエトキシシリル) ヘキサン 3 % ; 質量 % : S - (6 - ((3 - (トリエトキシシリル) プロピル) チオ) ヘキシル) チオオクタデカノエート 97 質量 %、1, 6 - ビス (チオプロピルトリエトキシシリル) ヘキサン 3 質量 %) が、黄色ないし褐色の液体として得られた。

20

【 0 0 3 4 】

比較例 9 : ビス (トリエトキシシリルプロピル) スルフィド

エタノール (3 6 0 m l) 中のクロロプロピルトリエトキシシランの溶液 (3 6 1 g、1.5 モル、1.92 当量) に、60 を超えないように、Na₂S (6 1.5 g、0.78 モル、1.00 当量) を少量ずつ添加した。添加完了後、還流で 3 時間加熱し、次いで室温に冷却した。反応生成物からろ過により沈殿した塩を除去した。蒸留 (0.04 ミリバール、110) による精製によって、生成物 (収率 : 73 %、純度 : ¹³C - NMR で > 99 %) が、清澄な液体として得られた。

30

【 0 0 3 5 】

比較例 10 : 平坦な PE バックに、比較例 1 を 6.84 質量部、および比較例 2 を 1.65 質量部秤量し、混合した。この混合物は、(EtO)₃ Si (CH₂)₃ SCO (CH₂)₆ CH₃ 83 % および (EtO)₃ Si (CH₂)₈ Si (OEt)₃ 17 % のモル比に相当する。

40

【 0 0 3 6 】

比較例 11 : 平坦な PE バックに、比較例 1 を 6.84 質量部、および比較例 2 を 2.47 質量部秤量し、混合した。この混合物は、(EtO)₃ Si (CH₂)₃ SCO (CH₂)₆ CH₃ 77 % および (EtO)₃ Si (CH₂)₈ Si (OEt)₃ 23 % のモル比に相当する。

50

【 0 0 3 7 】

比較例 12 : 平坦な PE バックに、比較例 3 を 6.84 質量部、および比較例 9 を 2.65 質量部秤量し、混合した。この混合物は、(EtO)₃ Si (CH₂)₃ S₂ (CH₂)₃ Si (OEt)₃ 71 % および (EtO)₃ Si (CH₂)₃ S (CH₂)₃ Si (OEt)₃ 29 % のモル比に相当する。

60

【 0 0 3 8 】

比較例 13 : 平坦な PE バックに、比較例 3 を 6.84 質量部、および比較例 9 を 3.65 質量部秤量し、混合した。この混合物は、(EtO)₃ Si (CH₂)₃ S₂ (CH₂)₃ Si (OEt)₃ 64 % および (EtO)₃ Si (CH₂)₃ S (CH₂)₃ Si (OEt)₃ 36 % のモル比に相当する。

70

【 0 0 3 9 】

比較例 14 : 平坦な PE バックに、比較例 1 を 6.30 質量部、および比較例 2 を 2.53 質量部秤量し、混合した。この混合物は、(EtO)₃ Si (CH₂)₃ SCO (C

80

$H_2)_6CH_3$ 75%および $(EtO)_3Si(CH_2)_8Si(OEt)_3$ 25%のモル比に相当する。

【0040】

比較例15：平坦なPEバックに、比較例1を4.20質量部、および比較例2を3.79質量部秤量し、混合した。この混合物は、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 57%および $(EtO)_3Si(CH_2)_8Si(OEt)_3$ 43%のモル比に相当する。

【0041】

比較例16：平坦なPEバックに、比較例1を2.10質量部、および比較例2を5.06質量部秤量し、混合した。この混合物は、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 33%および $(EtO)_3Si(CH_2)_8Si(OEt)_3$ 67%のモル比に相当する。

10

【0042】

比較例17：平坦なPEバックに、比較例3を4.10質量部、および比較例9を2.44質量部秤量し、混合した。この混合物は、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S_2(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 61%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 39%のモル比に相当する。

【0043】

比較例18：平坦なPEバックに、比較例3を2.74質量部、および比較例9を3.65質量部秤量し、混合した。この混合物は、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S_2(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 41%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 59%のモル比に相当する。

20

【0044】

例1：平坦なPEバックに、比較例1を6.84質量部、および比較例9を1.66質量部秤量し、混合した。この混合物は、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 83%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 17%のモル比に相当する。

【0045】

例2：平坦なPEバックに、比較例1を6.84質量部、および比較例9を2.49質量部秤量し、混合した。この混合物は、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 77%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 23%のモル比に相当する。

30

【0046】

例3：平坦なPEバックに、比較例5を6.84質量部、および比較例9を1.71質量部秤量し、混合した。この混合物は、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S_2(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 66%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 34%のモル比に相当する。

【0047】

例4：平坦なPEバックに、比較例5を6.84質量部、および比較例9を2.57質量部秤量し、混合した。この混合物は、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S_2(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 58%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 42%のモル比に相当する。

40

【0048】

例5：平坦なPEバックに、比較例6を6.84質量部、および比較例9を1.53質量部秤量し、混合した。この混合物は、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCOCH_3$ 80%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 20%のモル比に相当する。

【0049】

例6：平坦なPEバックに、比較例6を6.84質量部、および比較例9を2.29質量部秤量し、混合した。この混合物は、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCOCH_3$ 7

50

4%および(EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₃Si(OEt)₃ 26%のモル比に相当する。

【0050】

例7：平坦なPEバックに、比較例7を6.84質量部、および比較例9を1.26質量部秤量し、混合した。この混合物は、(EtO)₃Si(CH₂)₃SCO(CH₂)₆CH₃ 80%および(EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₃Si(OEt)₃ 20%のモル比に相当する。

【0051】

例8：平坦なPEバックに、比較例7を6.84質量部、および比較例9を1.89質量部秤量し、混合した。この混合物は、(EtO)₃Si(CH₂)₃SCO(CH₂)₆CH₃ 74%および(EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₃Si(OEt)₃ 26%のモル比に相当する。

10

【0052】

例9：平坦なPEバックに、比較例8を6.84質量部、および比較例9を0.98質量部秤量し、混合した。この混合物は、(EtO)₃Si(CH₂)₃SCO(CH₂)₁₆CH₃ 80%および(EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₃Si(OEt)₃ 20%のモル比に相当する。

【0053】

例10：平坦なPEバックに、比較例8を6.84質量部、および比較例9を1.46質量部秤量し、混合した。この混合物は、(EtO)₃Si(CH₂)₃SCO(CH₂)₁₆CH₃ 74%および(EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₃Si(OEt)₃ 26%のモル比に相当する。

20

【0054】

例11：平坦なPEバックに、比較例1を8.40質量部、および比較例9を1.28質量部秤量し、混合した。この混合物は、(EtO)₃Si(CH₂)₃SCO(CH₂)₆CH₃ 89%および(EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₃Si(OEt)₃ 11%のモル比に相当する。

【0055】

例12：平坦なPEバックに、比較例1を6.30質量部、および比較例9を2.55質量部秤量し、混合した。この混合物は、(EtO)₃Si(CH₂)₃SCO(CH₂)₆CH₃ 75%および(EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₃Si(OEt)₃ 25%のモル比に相当する。

30

【0056】

例13：平坦なPEバックに、比較例1を4.20質量部、および比較例9を3.83質量部秤量し、混合した。この混合物は、(EtO)₃Si(CH₂)₃SCO(CH₂)₆CH₃ 57%および(EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₃Si(OEt)₃ 43%のモル比に相当する。

【0057】

例14：平坦なPEバックに、比較例1を2.10質量部、および比較例9を5.10質量部秤量し、混合した。この混合物は、(EtO)₃Si(CH₂)₃SCO(CH₂)₆CH₃ 33%および(EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₃Si(OEt)₃ 67%のモル比に相当する。

40

【0058】

例15：平坦なPEバックに、比較例5を8.15質量部、および比較例9を1.28質量部秤量し、混合した。この混合物は、(EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆S₂(CH₂)₆S(CH₂)₃Si(OEt)₃ 74%および(EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₃Si(OEt)₃ 26%のモル比に相当する。

【0059】

例16：平坦なPEバックに、比較例5を6.11質量部、および比較例9を2.55質量部秤量し、混合した。この混合物は、(EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆

50

$S_2(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 56%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 44%のモル比に相当する。

【0060】

例17：平坦なPEバックに、比較例5を4.08質量部、および比較例9を3.83質量部秤量し、混合した。この混合物は、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S_2(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 38%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 62%のモル比に相当する。

【0061】

例18：平坦なPEバックに、比較例5を9.14質量部、および比較例9を1.28質量部秤量し、混合した。この混合物は、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S_2(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 76%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 24%のモル比に相当する。

【0062】

例19：平坦なPEバックに、比較例5を6.86質量部、および比較例9を2.55質量部秤量し、混合した。この混合物は、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S_2(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 59%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 41%のモル比に相当する。

【0063】

例20：平坦なPEバックに、比較例5を4.57質量部、および比較例9を3.83質量部秤量し、混合した。この混合物は、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S_2(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 40%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 60%のモル比に相当する。

【0064】

例21：平坦なPEバックに、比較例7を11.08質量部、および比較例9を1.28質量部秤量し、混合した。この混合物は、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6SCO(CH_2)_6CH_3$ 85%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 15%のモル比に相当する。

【0065】

例22：平坦なPEバックに、比較例7を8.31質量部、および比較例9を2.55質量部秤量し、混合した。この混合物は、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6SCO(CH_2)_6CH_3$ 72%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 28%のモル比に相当する。

【0066】

例23：平坦なPEバックに、比較例7を5.54質量部、および比較例9を3.83質量部秤量し、混合した。この混合物は、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6SCO(CH_2)_6CH_3$ 55%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 45%のモル比に相当する。

【0067】

例24：平坦なPEバックに、比較例7を2.77質量部、および比較例9を5.10質量部秤量し、混合した。この混合物は、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6SCO(CH_2)_6CH_3$ 32%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 68%のモル比に相当する。

【0068】

例25：平坦なPEバックに、比較例8を14.32質量部、および比較例9を1.28質量部秤量し、混合した。この混合物は、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6SCO(CH_2)_6CH_3$ 85%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 15%のモル比に相当する。

【0069】

例26：平坦なPEバックに、比較例8を10.74質量部、および比較例9を2.55質量部秤量し、混合した。この混合物は、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6SCO(CH_2)_6CH_3$ 85%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 15%のモル比に相当する。

10

20

30

40

50

$6 \text{SCO}(\text{CH}_2)_1 6 \text{CH}_3$ 72%および $(\text{EtO})_3 \text{Si}(\text{CH}_2)_3 \text{S}(\text{CH}_2)_3 \text{Si}(\text{OEt})_3$ 28%のモル比に相当する。

【0070】

例27：平坦なPEバックに、比較例8を7.16質量部、および比較例9を3.83質量部秤量し、混合した。この混合物は、 $(\text{EtO})_3 \text{Si}(\text{CH}_2)_3 \text{S}(\text{CH}_2)_6 \text{SCO}(\text{CH}_2)_1 6 \text{CH}_3$ 55%および $(\text{EtO})_3 \text{Si}(\text{CH}_2)_3 \text{S}(\text{CH}_2)_3 \text{Si}(\text{OEt})_3$ 45%のモル比に相当する。

【0071】

例28：ゴム技術的試験

ゴム混合物のために使用した組成は、以下の第1表に記載されている。この表では、単位phrは、使用した原料ゴム100部に対する質量割合を意味する。これらのシラン混合物はすべて、同一のphr量のシランを含有しており、このシランは加硫反応においてゴムと反応する。第2のシランは追加的に添加される。

10

【0072】

【表 1】

第 1 表:

	混合物 1 / pHr	混合物 2 / pHr	混合物 3 / pHr	混合物 4 / pHr	混合物 5 / pHr 本発明	混合物 6 / pHr 本発明	混合物 7 / pHr 本発明	混合物 8 / pHr 本発明	混合物 9 / pHr 本発明	混合物 10 / pHr 本発明	混合物 11 / pHr 本発明	混合物 12 / pHr 本発明	混合物 13 / pHr 本発明	混合物 14 / pHr 本発明
第 1 段階														
NR ^{a)}	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
BR ^{b)}	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
S-SBR ^{c)}	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0
シリカ ^{d)}	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0
TDAE オイル ^{e)}	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
6PPD ^{f)}	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
オゾン劣化防止ワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ステアリン酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
比較例 10	8.49													
比較例 11		9.31												
比較例 12			9.49											
比較例 13				10.49										
例 1					8.50									
例 2						9.33								
例 3							8.55							
例 4								9.41						
例 5									8.37					
例 6										9.13				
例 7											8.10			
例 8												8.73		
例 9													7.82	
例 10														8.30
第 2 段階														
第 1 段階のバッチ														
第 3 段階														
第 2 段階のバッチ														
DPG ^{g)}	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
CBS ^{h)}	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫黄 ⁱ⁾	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

使用した物質：

- a) NR TSR：天然ゴム (TSR = 技術的格付けゴム (Technically Specified Rubber))
- b) Europrene Neocis BR40、Polimeri 社製
- c) S-SBR：Sprintan (R) SLR-4601、Trinseo 社製
- d) シリカ：ULTRASIL (R) VN3 GR、Evonik Industries AG 社製 (沈降シリカ、BET 表面積 = 175 m² / g)
- e) TDAE オイル：TDAE = 処理芳香族抽出蒸留物 (Treated Distillate Aromatic Extract)
- f) 6PPD：N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン (6PPD) 10
- g) DPG：N,N'-ジフェニルグアニジン (DPG)
- h) CBS：N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド
- i) 硫黄：硫黄粉末

【0074】

混合物の製造は、ゴム工業において慣用の方法により3段階で容量300ミリリットル～3リットルの実験室用ミキサー中で行った。その際、まず第1の混合段階 (基本混合段階) で、加硫系 (硫黄および加硫に影響を与える物質) 以外のすべての成分を200～600秒間、145～165 で、目標温度を152～157 として攪拌した。第2段階では、第1段階からの混合物を再度、十分に混合し、いわゆる再混練 (Remill) を実施した 20。第3段階 (最終混合段階) で加硫系を添加することにより、最終混合物が得られるが、ここでは180～300秒間、90～120 で混合した。全混合物から、160～170 で、t95～t100 (ASTM D5289-12 / ISO 6502 による稼働ディスクレオメーターで測定) の加硫により、試験体を製造した。

【0075】

ゴム混合物および加硫物を製造するための一般的な方法は、Rubber Technology Handbook, W. Hofmann, Hanser Verlag 1994に記載されている。

【0076】

ゴム技術的試験は、第2表に記載されている試験法に従って行った。ゴム技術的試験の結果は、第3表に記載されている。 30

【0077】

【表 2】

第 2 表:

物理的試験	基準/条件
70°C、1.0 Hz における加硫物の粘弾性 Payne 効果 動的貯蔵弾性率 $G'(1\%) - (G'100\%) / \text{kPa}$	ASTM D6601 に準拠した RPA (ゴム加工分析装置)、2 回目のひずみ掃引から
55°C における加硫物の粘弾性 Payne 効果 動的貯蔵弾性率 $E'(0.15\%) - E'(8\%) / \text{MPa}$	DIN 53 513 に準拠した動的機械的測定による 0.15%および 8%伸び率におけるひずみ掃引で測定
23°C でロッドを用いた引張試験 破壊エネルギー密度 / J/cm^3	DIN 53 504 に準拠 破壊エネルギー密度は、試験体の体積を基準として、破壊までに必要とされる作業に相当

10

20

【 0 0 7 8 】

【表 3】

第3表:

	混合物 1	混合物 2	混合物 3	混合物 4
E'(0.15%) - E'(8.0%) / MPa	7.7	7.6	6.4	7.2
G'(1%) - G'(100%) / kPa	1089	1046	1096	1106
破壊エネルギー密度 / J/cm ³	25.0	23.6	26.7	23.4

10

	混合物 5 本発明	混合物 6 本発明	混合物 7 本発明	混合物 8 本発明	混合物 9 本発明
E'(0.15%) - E'(8.0%) / MPa	4.2	4.4	5.7		5.9
G'(1%) - G'(100%) / kPa	859	908	915	965	922
破壊エネルギー密度 / J/cm ³	29.7	32.6	31.8	27.6	39.9

20

	混合物 10 本発明	混合物 11 本発明	混合物 12 本発明	混合物 13 本発明	混合物 14 本発明
E'(0.15%) - E'(8.0%) / MPa	5.8	4.7	4.8	4.4	4.8
G'(1%) - G'(100%) / kPa	930	885	890	918	911
破壊エネルギー密度 / J/cm ³	33.9	39.1	37.0	38.9	39.6

【0079】

30

比較混合物に対して、本発明による混合物は、Eplexor測定による動的貯蔵弾性率E'と、RPA測定による動的剛性G'に関する差が小さいことから認識できるように、Payne効果の低減によって特徴づけられる。このことから、ヒステリシス特性の改善と、転がり抵抗の低減とを結論付けることができる。さらに、本発明によるシラン混合物は、改善された破壊エネルギー密度により引き裂き特性における利点につながる。

【0080】

例29：ゴム技術的試験

ゴム混合物のために使用した組成は、以下の第4表に記載されている。この表では、単位phrは、使用した原料ゴム100部に対する質量割合を意味する。シラン混合物中で、加硫反応においてゴムと反応するシランの一部を、ゴムに対して反応性ではない第2のシランと交換する。

40

【0081】

【表 4 - 1】

第 4 表:

	混合物 15 / phr	混合物 16 / phr	混合物 17 / phr	混合物 18 / phr	混合物 19 / phr	混合物 20 / phr 本発明	混合物 21 / phr 本発明	混合物 22 / phr 本発明	混合物 23 / phr 本発明	混合物 24 / phr 本発明	混合物 25 / phr 本発明	混合物 26 / phr 本発明
第 1 段階												
NR ^{a)}	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
BR ^{b)}	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
S-SBR ^{c)}	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0
シリカ ^{d)}	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0
TDAE オイル ^{e)}	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
6PPD ^{f)}	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
オゾン劣化防止ワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ステアリン酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
比較例 14	8.83											
比較例 15		7.99										
比較例 16			7.16									
比較例 17				6.54								
比較例 18					6.39							
例 11						9.68						
例 12							8.85					
例 13								8.03				
例 14									7.20			
例 15										9.43		
例 16											8.66	
例 17												7.91
第 2 段階												
第 1 段階のバッチ												
第 3 段階												
第 2 段階のバッチ												
DPG ^{g)}	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
CBS ^{h)}	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫黄 ⁱ⁾	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

10

20

30

40

【表 4 - 2】

	混合物 27 / phr 本発明	混合物 28 / phr 本発明	混合物 29 / phr 本発明	混合物 30 / phr 本発明	混合物 31 / phr 本発明	混合物 32 / phr 本発明	混合物 33 / phr 本発明	混合物 34 / phr 本発明	混合物 35 / phr 本発明	混合物 36 / phr 本発明
第 1 段階										
NR ^{a)}	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
BR ^{b)}	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
S-SBR ^{c)}	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0
シリカ ^{d)}	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0
TDAE オイル ^{e)}	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
6PPD ^{f)}	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
オゾン劣化防止ワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ステアリン酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
例 18	10.42									
例 19		9.41								
例 20			8.40							
例 21				12.36						
例 22					10.86					
例 23						9.37				
例 24							7.87			
例 25								15.60		
例 26									13.29	
例 27										10.99
第 2 段階										
第 1 段階のバッチ										
第 3 段階										
第 2 段階のバッチ										
DPG ^{g)}	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
CBS ^{h)}	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫黄 ⁱ⁾	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

10

20

30

【 0 0 8 2 】

使用した物質：

40

- a) NR TSR : 天然ゴム (TSR = 技術的格付けゴム (Technically Specified Rubber))
- b) Europrene Neocis BR40、Polimeri 社製
- c) S-SBR : Sprintan (R) SLR-4601、Trinseo 社製
- d) シリカ : ULTRASIL (R) VN3 GR、Evonik Industries AG 社製 (沈降シリカ、BET 表面積 = 175 m² / g)
- e) TDAE オイル : TDAE = 処理芳香族抽出蒸留物 (Treated Distillate Aromatic Extract)
- f) 6PPD : N - (1 , 3 - ジメチルブチル) - N ' - フェニル - p - フェニレンジアミン (6PPD)

50

- g) DPG : N , N ' - ジフェニルグアニジン (D P G)
- h) CBS : N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド
- i) 硫黄 : 硫黄粉末

【 0 0 8 3 】

混合物の製造は、ゴム工業において慣用の方法により3段階で容量300ミリリットル～3リットルの実験室用ミキサー中で行った。その際、まず第1の混合段階（基本混合段階）で、加硫系（硫黄および加硫に影響を与える物質）以外のすべての成分を200～600秒間、145～165 で、目標温度を152～157 として攪拌した。第2段階では、第1段階からの混合物を再度、十分に混合し、いわゆる再混練(Remill)を実施した。第3段階（最終混合段階）で加硫系を添加することにより、最終混合物が得られるが、ここでは180～300秒間、90～120 で混合した。全混合物から、160～170 で、t95～t100 (ASTM D5289 - 12 / ISO 6502による稼働ディスクレオメーターで測定)の加硫により、試験体を製造した。

10

【 0 0 8 4 】

ゴム混合物および加硫物を製造するための一般的な方法は、Rubber Technology Handbook, W. Hofmann, Hanser Verlag 1994に記載されている。

【 0 0 8 5 】

ゴム技術的試験は、第5表に記載されている試験法に従って行った。ゴム技術的試験の結果は、第6表に記載されている。

20

【 0 0 8 6 】

【表5】

第5表:

物理的試験	基準/条件
70°C、1.0 Hz における加硫物の粘弾性	ASTM D6601 に準拠した RPA (ゴム加工分析装置)、2 回目のひずみ掃引 (1%-100%)から
10%のひずみにおける損失係数 $\tan \delta$	

30

【 0 0 8 7 】

【表 6】

第 6 表:

	混合物 15	混合物 16	混合物 17	混合物 18	混合物 19
tan δ (10%) RPA	0.214	0.221	0.223	0.183	0.187

	混合物 20 本発明	混合物 21 本発明	混合物 22 本発明	混合物 23 本発明	混合物 24 本発明
tan δ (10%) RPA	0.152	0.152	0.149	0.172	0.160

10

	混合物 25 本発明	混合物 26 本発明	混合物 27 本発明	混合物 28 本発明	混合物 29 本発明
tan δ (10%) RPA	0.161	0.165	0.159	0.161	0.169

20

	混合物 30 本発明	混合物 31 本発明	混合物 32 本発明	混合物 33 本発明	混合物 34 本発明
tan δ (10%) RPA	0.159	0.155	0.166	0.177	0.150

	混合物 35 本発明	混合物 36 本発明
tan δ (10%) RPA	0.160	0.169

30

【 0 0 8 8 】

ゴムに対して反応性のシランの一部を、第 2 のシランと交換したことによって、比較混合物に比べて、本発明による混合物において、転がり抵抗が改善される（70 で測定して伸び率 10%での tan δ ）。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/EP2018/081486
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08L 83/14</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/549</i> (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) C08L 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.
X Y	US 2002002220 A1 (REEDY JAMES D [US] ET AL) 03 January 2002 (2002-01-03) example 8	1,4,5 2,3,6-8
X Y	US 6433206 B1 (GEDON STEVEN C [US] ET AL) 13 August 2002 (2002-08-13) table 1	1,4,5 2,3,6-8
Y	US 2014350173 A1 (MATSUO SHIGEAKI [JP]) 27 November 2014 (2014-11-27) paragraph [0052]	3,7,8
Y	Thomson Scientific, London, GB; , Vol. 2012, No. 55, AN 2012-K33113, abstract No. 0, Retrieved from: DATABASE WPI [online] XP002787572 & JP 2012149189 A (SUMITOMO RUBBER IND LTD) 09 August 2012 (2012-08-09) cited in the application abstract paragraph [0022]	2,3,6-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 19 December 2018		Date of mailing of the international search report 09 January 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Dalet, Pierre Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/081486

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2002002220	A1	03 January 2002	AT	279420	T	15 October 2004
				CN	1394208	A	29 January 2003
				DE	60106381	T2	24 February 2005
				EP	1244676	A1	02 October 2002
				JP	2003519237	A	17 June 2003
				TW	526203	B	01 April 2003
				US	2002002220	A1	03 January 2002
				WO	0149695	A1	12 July 2001
US	6433206	B1	13 August 2002	BR	0214066	A	13 October 2004
				CN	1612883	A	04 May 2005
				DE	60219193	T2	23 August 2007
				EP	1448570	A1	25 August 2004
				JP	4632663	B2	23 February 2011
				JP	2005510520	A	21 April 2005
				KR	20050035179	A	15 April 2005
				US	6433206	B1	13 August 2002
US	2014350173	A1	27 November 2014	BR	112014015784	A2	13 June 2017
				CN	104024309	A	03 September 2014
				EP	2799467	A1	05 November 2014
				JP	5977517	B2	24 August 2016
				JP	2013133400	A	08 July 2013
				RU	2014126083	A	27 January 2016
				US	2014350173	A1	27 November 2014
				WO	2013099825	A1	04 July 2013
JP	2012149189	A	09 August 2012	NONE			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/081486

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C08L83/14 C08K5/548 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2002/002220 A1 (REEDY JAMES D [US] ET AL) 3. Januar 2002 (2002-01-03)	1,4,5
Y	Beispiel 8 -----	2,3,6-8
X	US 6 433 206 B1 (GEDON STEVEN C [US] ET AL) 13. August 2002 (2002-08-13)	1,4,5
Y	Tabelle 1 -----	2,3,6-8
Y	US 2014/350173 A1 (MATSUO SHIGEAKI [JP]) 27. November 2014 (2014-11-27)	3,7,8
	Absatz [0052] ----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. Dezember 2018		09/01/2019
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Dalet, Pierre

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2018/081486

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DATABASE WPI Week 201255 Thomson Scientific, London, GB; AN 2012-K33113 XP002787572, -& JP 2012 149189 A (SUMITOMO RUBBER IND LTD) 9. August 2012 (2012-08-09) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Absatz [0022] -----	2,3,6-8

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/081486

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2002002220 A1	03-01-2002	AT 279420 T	15-10-2004
		CN 1394208 A	29-01-2003
		DE 60106381 T2	24-02-2005
		EP 1244676 A1	02-10-2002
		JP 2003519237 A	17-06-2003
		TW 526203 B	01-04-2003
		US 2002002220 A1	03-01-2002
		WO 0149695 A1	12-07-2001
US 6433206 B1	13-08-2002	BR 0214066 A	13-10-2004
		CN 1612883 A	04-05-2005
		DE 60219193 T2	23-08-2007
		EP 1448570 A1	25-08-2004
		JP 4632663 B2	23-02-2011
		JP 2005510520 A	21-04-2005
		KR 20050035179 A	15-04-2005
		US 6433206 B1	13-08-2002
WO 03040153 A1	15-05-2003		
US 2014350173 A1	27-11-2014	BR 112014015784 A2	13-06-2017
		CN 104024309 A	03-09-2014
		EP 2799467 A1	05-11-2014
		JP 5977517 B2	24-08-2016
		JP 2013133400 A	08-07-2013
		RU 2014126083 A	27-01-2016
		US 2014350173 A1	27-11-2014
		WO 2013099825 A1	04-07-2013
JP 2012149189 A	09-08-2012	KEINE	

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), 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, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 アレクサンダー ケプファー

ドイツ連邦共和国 ベアノウ・イム・シュヴァーツヴァルト ドアフマッテンヴェーク 3

(72)発明者 カーレン レーベン

ドイツ連邦共和国 エッセン ホルンダーヴェーク 3 3

(72)発明者 アンドレ ハッセ

ドイツ連邦共和国 ユーリヒ フォーゲルスルート 1 4

(72)発明者 フランク フォルスター

ドイツ連邦共和国 シェルクリップペン マイゼンヴェーク 2 4

Fターム(参考) 4H049 VN01 VP01 VP02 VQ49 VQ51 VQ77 VR21 VR43 VU22