

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7268025号
(P7268025)

(45)発行日 令和5年5月2日(2023.5.2)

(24)登録日 令和5年4月24日(2023.4.24)

(51)国際特許分類 F I
C 0 7 F 7/18 (2006.01) C 0 7 F 7/18 Q
C 0 7 F 7/18 W

請求項の数 8 (全22頁)

(21)出願番号	特願2020-528914(P2020-528914)	(73)特許権者	519414848
(86)(22)出願日	平成30年11月16日(2018.11.16)		エボニック オペレーションズ ゲーエム
(65)公表番号	特表2021-504377(P2021-504377		ペーハー
	A)		Evonik Operations G
(43)公表日	令和3年2月15日(2021.2.15)		mbH
(86)国際出願番号	PCT/EP2018/081486		ドイツ連邦共和国 4 5 1 2 8 エッセン
(87)国際公開番号	WO2019/105758		レリングハウザー シュトラッセ 1 - 1 1
(87)国際公開日	令和1年6月6日(2019.6.6)		Rellinghauser Stra
審査請求日	令和3年10月14日(2021.10.14)		sse 1 - 1 1, 4 5 1 2 8 Ess
(31)優先権主張番号	102017221269.1		en, Germany
(32)優先日	平成29年11月28日(2017.11.28)	(74)代理人	100114890
(33)優先権主張国・地域又は機関	ドイツ(DE)		弁理士 アインゼル・フェリックス=ラ
			インハルト
		(74)代理人	100098501
			弁理士 森田 拓

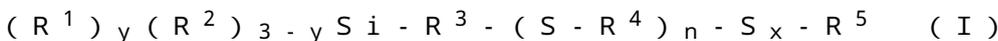
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シラン混合物およびその製造方法

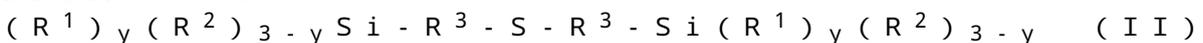
(57)【特許請求の範囲】

【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、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】

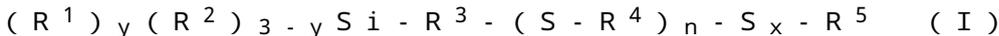
式Iのシランが、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S₂-(CH₂)₆-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-CH₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₇H₁₅または(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₇H₃₅であり、かつ式IIのシランが、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃であることを特徴とする、請求項2に記載のシラン混合物。

【請求項4】

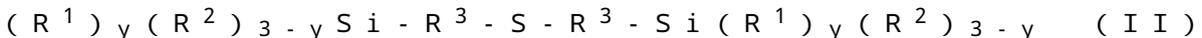
式Iのシラン対式IIのシランのモル比が、35:65~90:10であることを特徴とする、請求項1に記載のシラン混合物。

【請求項5】

式Iのシラン



および式IIのシラン



[上記式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、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。

【請求項8】

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)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】

【0001】

本発明は、シラン混合物およびその製造方法に関する。

10

20

30

40

50

【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】

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、 $R^6 = C1 \sim C20$) のシランが公知である。

10

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

20

【0007】

欧州特許出願公開第1928949号明細書から、シラン $(H_5 C_2 O)_3 Si - (CH_2)_3 - X - (CH_2)_6 - S_2 - (CH_2)_6 - X - (CH_2)_3 - Si(OC_2 H_5)_3$ および/または $(H_5 C_2 O)_3 Si - (CH_2)_3 - X - (CH_2)_{10} - S_2 - (CH_2)_6 - X - (CH_2)_{10} - Si(OC_2 H_5)_3$ および $(H_5 C_2 O)_3 Si - (CH_2)_3 - S_m - (CH_2)_3 - Si(OC_2 H_5)_3$ を含有するゴム混合物が公知である。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

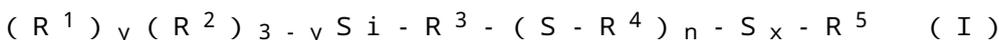
【0008】

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】

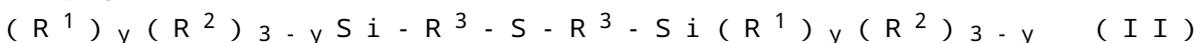
【0009】

本発明の対象は、式Iのシラン



40

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、

50

OEt)₃、
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₅-S₂-(CH₂)₅-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃、
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₅-S₂-(CH₂)₅-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃、
 (EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₆-S₂-(CH₂)₆-S-CH₂-Si(OEt)₃、
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₆-S₂-(CH₂)₆-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃、
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S₂-(CH₂)₆-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃、
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-C(=O)-CH₃、
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₂H₅、
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₃H₇、
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₄H₉、
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₅H₁₁、
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₆H₁₃、
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₇H₁₅、
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₉H₁₉、
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₁H₂₃、
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₃H₂₇、
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₅H₃₁、
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₇H₃₅、
 (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、

10

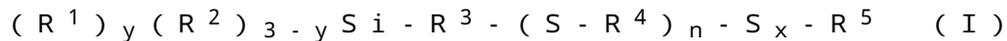
20

30

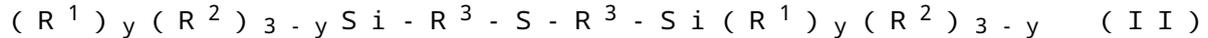
40

50

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



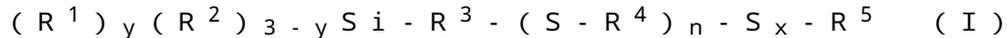
および式IIのシラン



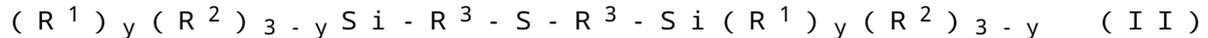
[上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 n 、 x および y は、上記の意味を有する]を、20:80~90:10、有利には25:75~90:10、特に有利には30:70~90:10、さらに特に有利には35:65~90:10のモル比で混合することを特徴とする。

【0020】

有利には、式Iのシラン



および式IIのシラン



[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】

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、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、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、ジオキサン、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。

【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。

【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】

10

20

30

40

50

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。

【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 ^{13}C -NMR測定に由来する：100.6MHz、1000スキャン、溶剤 CDCl_3 、較正のための内部標準：テトラメチルシラン、緩和助剤 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 、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NXTシラン

比較例2：ABC R GmbH社のビス(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ン

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-ジクロロヘキサン(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。

【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) $_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ ：94%および式IIのシラン(EtO) $_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ ：6%、質量%：式Iのシラン(EtO) $_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ ：95質量%および式IIのシラン(EtO) $_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ ：5質量%)

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

Na_2CO_3 (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.

10

20

30

40

50

8 g、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%超まで反応し終えたら、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。

10

【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(220.2 g、2.077 モル)およびNaSHの水溶液(水中40%、291.2 g、2.077 モル)を水(339.2 g)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%、10.96 g、0.017 モル)を添加し、塩化オクタノイル(307.2 g、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時間撹拌した。次いで、TBAB(水中50%、32.88 g、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。606.9 g、1.700 モル)を添加し、還流で10時間加熱した。次いで、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。

20

【0033】

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

特開2012-149189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からのもの)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。

30

40

【0034】

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(360 ml)中のクロロプロピルトリエトキシシランの溶液(361 g、1.5 モル、1.92 当量)に、60 を超えないように、Na₂S(61.5 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。

【0035】

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.

50

6.5質量部秤量し、混合した。この混合物は、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 8.3%および $(EtO)_3Si(CH_2)_8Si(OEt)_3$ 1.7%のモル比に相当する。

【0036】

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、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 7.7%および $(EtO)_3Si(CH_2)_8Si(OEt)_3$ 2.3%のモル比に相当する。

【0037】

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、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S_2(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 7.1%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 2.9%のモル比に相当する。

10

【0038】

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、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S_2(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 6.4%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 3.6%のモル比に相当する。

【0039】

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、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 7.5%および $(EtO)_3Si(CH_2)_8Si(OEt)_3$ 2.5%のモル比に相当する。

20

【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、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 5.7%および $(EtO)_3Si(CH_2)_8Si(OEt)_3$ 4.3%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、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 3.3%および $(EtO)_3Si(CH_2)_8Si(OEt)_3$ 6.7%のモル比に相当する。

30

【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、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S_2(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 6.1%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 3.9%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、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S_2(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 4.1%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 5.9%のモル比に相当する。

40

【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、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 8.3%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 1.7%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

50

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。

【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。

10

【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、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCOCH_3$ 74%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 26%のモル比に相当する。

20

【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、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 80%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 20%のモル比に相当する。

【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、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 74%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 26%のモル比に相当する。

30

【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、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_16CH_3$ 80%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 20%のモル比に相当する。

【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、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_16CH_3$ 74%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 26%のモル比に相当する。

40

【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、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 89%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 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

50

質量部秤量し、混合した。この混合物は、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 75%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 25%のモル比に相当する。

【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、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 57%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 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、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 33%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 67%のモル比に相当する。

10

【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、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S_2(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 74%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 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、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S_2(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 56%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 44%のモル比に相当する。

20

【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 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 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 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 24%のモル比に相当する。

30

【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 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 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 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 60%のモル比に相当する。

40

【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

50

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、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6SCO(CH_2)_{16}CH_3$ 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、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6SCO(CH_2)_{16}CH_3$ 72%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 28%のモル比に相当する。

【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、 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6SCO(CH_2)_{16}CH_3$ 55%および $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 45%のモル比に相当する。

【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。

【0072】

10

20

30

40

50

【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

10

20

30

40

【 0 0 7 3 】

使用した物質 :

- a) NR T S R : 天然ゴム (T S R = 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 E

50

xtract)

f) 6 P P D : 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 (6 P P D)

g) D P G : N , N ' - ジフェニルグアニジン (D P G)

h) C B S : 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 7 4 】

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 7 5 】

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 7 6 】

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。

20

【 0 0 7 7 】

【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

30

40

【 0 0 7 8 】

50

【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

【 0 0 7 9 】

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。

30

【 0 0 8 0 】

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

【 0 0 8 1 】

50

【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

50

【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：

- 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)
- g) DPG：N , N' - ジフェニルグアニジン (DPG)

40

50

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、 $t_{95} \sim t_{100}$ （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。

【 0 0 8 6 】

【表5】

20

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 】

40

50

【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

	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

	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

【 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）。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (74)代理人 100116403
弁理士 前川 純一
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (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 シェルクリップン マイゼンヴェーク 2 4
- 審査官 三須 大樹
- (56)参考文献 特開2006-312633(JP,A)
特表2021-504376(JP,A)
国際公開第2013/099825(WO,A1)
特開2012-149189(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C07F
C08K
Caplus/REGISTRY(STN)