



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0036002
 (43) 공개일자 2015년04월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/37 (2006.01) *C08K 3/00* (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01) *C08L 9/06* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08K 5/37 (2013.01)
B60C 1/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7000195
- (22) 출원일자(국제) 2013년07월09일
 심사청구일자 空
- (85) 번역문제출일자 2015년01월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/064493
- (87) 국제공개번호 WO 2014/009373
 국제공개일자 2014년01월16일
- (30) 우선권주장
 12175550.8 2012년07월09일
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
란세스 도이치란트 게엠베하
 독일 50569 켈른 케네디플라츠 1
- (72) 발명자
펠트휘스, 올리히
 독일 51465 베르기쉬 글라트바하 자우어브루흐스
 트라쎄 18
운터베르크, 하인츠
 독일 41540 도르마겐 비젠틱스트라쎄 16
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 안철균

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 다가 알콜의 오메가-메르캅토카르복실산 에스테르를 함유하는 규산질 고무 혼합물

(57) 요 약

본 발명은 적어도 1종의 고무, 황 알콕시실란, 규소-기재 충전제, 및 다가 알콜의 ω-메르캅토카르복실산 에스테르를 포함하는 고무 혼합물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C08K 3/0016 (2013.01)
C08K 3/0033 (2013.01)
C08L 21/00 (2013.01)
C08L 9/06 (2013.01)

(72) 발명자
바이엔하우프트, 헤르만-요제프
독일 50259 르하임 칸트스트라쎄 6아

비데마이어-야라드, 멜라니
독일 41540 도르마겐 하우프트스트라쎄 68

명세서

청구범위

청구항 1

- 적어도 1종의 고무,
- 적어도 1종의 황-함유 알콕시실란,
- 적어도 1종의 실리카-기재 충전제, 및
- 다가 C₂-C₆-알콜의 적어도 1종의 ω-메르캅토-C₂-C₆-카르복실산 에스테르

를 각각 포함하며, 여기서 상기 다가 C₂-C₆-알콜의 히드록시 기의 33% 이상, 바람직하게는 50% 이상, 특히 바람직하게는 66% 이상, 가장 바람직하게는 75% 이상이면서 적어도 2개의 히드록시 기가 ω-메르캅토-C₂-C₆-카르복실산(들)으로 에스테르화되고, 여기서 다가 C₂-C₆-알콜의 ω-메르캅토-C₂-C₆-카르복실산 에스테르란 표현은 다가 C₂-C₆-알콜의 ω-메르캅토-C₂-C₆-카르복실산 에스테르의 염을 또한 포함하는 것인 고무 혼합물.

청구항 2

제1항에 있어서, 적어도 1종의 가교제를 또한 포함하는 것을 특징으로 하는 고무 혼합물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, ω-메르캅토-C₂-C₆-카르복실산 에스테르(들)의 총량이 0.1 내지 15 phr, 특히 바람직하게는 0.3 내지 7 phr, 매우 특히 바람직하게는 0.5 내지 3 phr, 가장 바람직하게는 0.7 내지 1.5 phr인 것을 특징으로 하는 고무 혼합물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 다가 알콜이 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 네오펜틸 글리콜, 글리세롤 또는 펜타에리트리톨, 바람직하게는 에틸렌 글리콜, 트리메틸올프로판 또는 펜타에리트리톨, 특히 바람직하게는 트리메틸올프로판 또는 펜타에리트리톨인 것을 특징으로 하는 고무 혼합물.

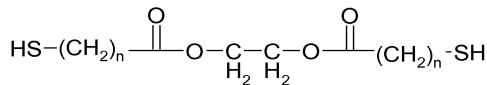
청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, ω-메르캅토-C₂-C₆-카르복실산 에스테르가, 티올 기와 카르복시 기 사이에, 선형 또는 분지형, 바람직하게는 선형의 C₁-C₅-알칸디일 유닛, 바람직하게는 C₁-C₃-알칸디일 유닛, 매우 특히 바람직하게는 C₂-알칸디일 유닛을 갖는 1종 이상의 ω-메르캅토-C₂-C₆-카르복실산을 기재로 하는 것을 특징으로 하는 고무 혼합물.

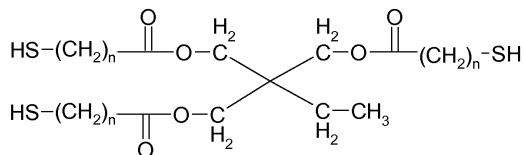
청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 다가 C₂-C₆-알콜의 ω-메르캅토-C₂-C₆-카르복실산 에스테르로서 하기 화학식 I 및/또는 화학식 II 및/또는 화학식 III의 1종 이상의 화합물이 사용된 것인 고무 혼합물.

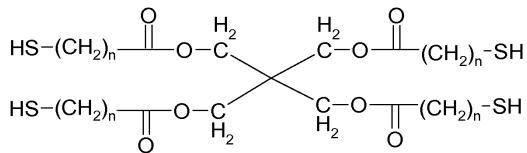
<화학식 I>



<화학식 II>



<화학식 III>



상기 식에서, n은 1, 2 또는 3, 바람직하게는 1 또는 2, 특히 바람직하게는 2이다.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 고무로서, 적어도 1종의 SBR 고무 및 적어도 1종의 BR 고무를, 바람직하게는 60:40 내지 90:10의 SBR 고무 대 BR 고무의 중량비로 포함하는 것을 특징으로 하는 고무 혼합물.

청구항 8

제7항에 있어서, 적어도 1종의 NR 고무를, 바람직하게는 60 내지 85 : 10 내지 35 : 5 내지 20의 SBR 고무 대 BR 고무 대 NR 고무의 중량비로 또한 포함하는 것을 특징으로 하는 고무 혼합물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 황-함유 알콕시실란의 총 함량이 2 내지 20 phr, 바람직하게는 3 내지 11 phr, 특히 바람직하게는 5 내지 8 phr이고, 여기서 알콕시실란 대 다가 C₂-C₆-알콜의 ω-메르캅토-C₂-C₆-카르복실산 에스테르(들)의 총량의 중량비가 바람직하게는 1.5:1 내지 20:1, 특히 바람직하게는 3:1 내지 15:1, 가장 바람직하게는 5:1 내지 10:1인 것을 특징으로 하는 고무 혼합물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 실리카-기재 충전제가 침강 실리카, 발연(fumed) 실리카, 천연 규산염 및 합성 규산염의 군, 바람직하게는 20 내지 400 m²/g의 비표면적을 갖는 침강 실리카 또는 규산염을 포함하는 군, 특히 바람직하게는 100 내지 200 m²/g의 비표면적을 갖는 침강 실리카 및 규산염을 포함하는 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 고무 혼합물.

청구항 11

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 다른 충전제, 특히 카본 블랙, 및/또는 반응 촉진제, 노화 억제제, 열 안정화제, 광 안정화제, 항산화제, 특히 오존화방지제(antiozonant), 난연제, 가공 조제, 내충격성 개선제, 가소제, 접착제, 밸포제, 염료, 안료, 왁스, 중량제, 유기 산, 지연제, 금속 산화물 및 활성화제, 특히 트리에탄올아민, 폴리에틸렌 글리콜, 헥산트리올, 및 리버전방지제(anti-reversion agent), 특히 1,6-비스(N,N-디벤질티오카르바모일디티오)헥산의 군으로부터 선택된 고무 보조제를 포함하는 것을 특징으로 하는 고무 혼합물.

청구항 12

적어도 1종의 실리카-기재 충전제, 적어도 1종의 황-함유 알콕시실란, 및 다가 알콜의 적어도 1종의 ω-메르캅토카르복실산 에스테르와 적어도 1종의 고무의 혼합을 통해,

바람직하게는 다가 알콜의 ω-메르캅토카르복실산 에스테르의 첨가를 혼합 공정의 제1 단계에서 수행하고, 1종 이상의 가교제의 첨가를 후속적 혼합 단계에서 수행하는 다단계 혼합 공정을 통해,

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 고무 혼합물을 제조하는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 고무 혼합물을, 바람직하게는 100 내지 200°C의 조성물 온도, 특히 바람직하게는 130 내지 180°C의 조성물 온도로 가황시키는 것을 특징으로 하는, 가황물을 제조하는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 고무 혼합물의 가황을 통해 수득가능한 가황물, 특히 타이어 또는 타이어 부재.

청구항 15

고무 혼합물 및 그의 가황물의 제조에 있어서 다가 C₂-C₆-알콜의 ω-메르캅토-C₂-C₆-카르복실산 에스테르이며 여기서 상기 다가 C₂-C₆-알콜의 히드록시 기의 33% 이상, 바람직하게는 50% 이상, 특히 바람직하게는 66% 이상, 가장 바람직하게는 75% 이상이면서 적어도 2개의 히드록시 기가 ω-메르캅토-C₂-C₆-카르복실산(들)으로 에스테르화된 것인 다가 C₂-C₆-알콜의 ω-메르캅토-C₂-C₆-카르복실산 에스테르, 특히 제6항에 따른 화학식 I, II 및 III의 1종 이상의 화합물의 용도이며,

여기서, 다가 알콜은 바람직하게는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 네오펜틸 글리콜, 글리세롤 또는 펜타에리트리톨, 특히 바람직하게는 에틸렌 글리콜, 트리메틸올프로판 또는 펜타에리트리톨, 매우 특히 바람직하게는 트리메틸올프로판 또는 펜타에리트리톨이고,

ω-메르캅토-C₂-C₆-카르복실산 에스테르는 바람직하게는 티올 기와 카르복시 기 사이에, 선형 또는 분지형, 바람직하게는 선형의 C₁-C₅-알칸디일 유닛, 바람직하게는 C₁-C₃-알칸디일 유닛, 매우 특히 바람직하게는 C₂-알칸디일 유닛을 갖는 1종 이상의 ω-메르캅토-C₂-C₆-카르복실산을 기재로 하는 것인 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다가 알콜의 ω-메르캅토-카르복실산 에스테르를 포함하는 실리카-함유 고무 혼합물, 그로부터 제조된 고무 가황물, 및 그의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 실리카-함유 고무 혼합물은, 예를 들어 감소된 구름 저항(rolling resistance)을 갖는 타이어를 제조하는데 중요한 출발 물질이다. 이들은 더 적은 구름 변형 에너지를 소비하고, 그래서 연료 소비량을 줄여준다. 여러 나라에서 타이어에 대하여 구름 저항 표시를 요구할 것을 결정했고, 그래서 이러한 저항에서의 추가 개선을 이루는데 큰 관심이 있다; 그러나, 이는 웨트 그립(wet grip)을 희생함으로써 이를 수 없는데, 이는 웨트 그립이 안전성과 관련이 있기 때문이다.

[0003] 제안된 많은 해결책은 구름 저항을 감소시키기 위해 고안되었다. DE 2 255 577 A 및 DE 4 435 311 A, EP-A 0 0670 347 및 US-A-4 709 065에서는 실리카-함유 고무 가황물용 강화 첨가제로서 폴리슬피드 실란을 서술한다. 얻어진 고무 가황물의 특성 프로파일은 아직 이상적이지 않다. 특히, 마모 값이 불리하게 높다. 높은 마모 값은 제품의 수명에 매우 불리한 영향을 미칠 수 있다.

[0004] 고무의 가공에서 또 다른 중요 인자는, 첨가제를 사용하여 처음에 제조된 고무 혼합물이, 용이하게 가공처리될 수 있도록, 낮은 유동 점도 (무니(Mooney) 점도 ML 1+4/100°C)를 갖는 것이다. 실리카-함유 고무 혼합물의 가공성을 개선시키기 위해 다른 추가 물질이 제안되었고, 예로는 지방산 에스테르, 지방산 염 및 미네랄 오일이 있다. 언급된 추가 물질은, 이들이 유동성을 증가시키는 동안, 동시에 비교적 높은 연신율 (예를 들어 100% 내지 300%)에서 모듈러스를 감소시키거나, 그렇지 않으면 가황물의 경도를 감소시켜, 충전제의 강화 효과를 감소시키는 단점을 갖는다. 가황물의 부적절한 경도 또는 강성도는 만족스럽지 않은 타이어의 구름 성능, 특히 어라운드 커브를 초래한다. 가황물의 경도는, 강화 충전제의 비율을 높임으로써, 또는 가소제 오일의 비율을 줄

임으로써 높일 수 있지만, 각각의 이들 두 조치는 가공 동안 더 높은 혼합물 점도의 단점을 가져온다.

[0005] EP 1 134 253에서는 모듈러스 감소의 전술한 단점을 나타내지 않는 실리카-함유 고무 가황물용 폴리에테르 첨가제를 서술한다. 그러나, 당업자는 많은 사용 양 (실시예에서 사용된 양은 4 phr 및 8 phr임)을 필요로 한다. EP 1 134 253의 교시내용은 개선된 가공 성능의 달성을 위한 것이고, 거기에서 발명의 실시예는 또한 낮은 혼합물 점도 및 높아진 경도의 증거를 제공한다. 그러나, 사용된 폴리에테르 첨가제가 선행 기술에 비해서 마모, 웨트 그립 또는 구름 저항을 개선시킨다는 언급이 없다.

[0006] EP 0 489 313에서는 글리콜 관능기를 포함하고 양호한 기계적 특성 및 개선된 히스테리시스 성능을 갖는 첨가제를 서술한다. 그러나, 실시예를 DE-OS (독일 공보) 2 255 577에 따른 비스-[3-(트리에톡시실릴)프로필] 테트라술피드와 비교했을 때, 실시예는 구름 저항 (60°C 에서 $\tan \delta$)에서의 개선을 보이지 않는다. 실제로 웨트 그립 (저온에서 $\tan \delta$)에 미치는 영향이 없다. 또한, EP 0 489 313에서는 글리콜 관능기를 포함하는 사용된 첨가제가 선행 기술에 비해서 마모를 개선시킨다는 말을 포함하지 않는다.

[0007] EP 1 000 968에서는 또한 SBR에서 특정 리버전방지제(anti-reversion agent)와 조합해서 비스-[3-(트리에톡시실릴)프로필] 테트라술피드를 사용한다. 선행 기술에 비해서, 웨트 그립 (0°C 에서 $\tan \delta$) 또는 구름 저항 (60°C 에서 $\tan \delta$)에서 개선이 없고, 마모에서 단지 약간의 개선이 있다. 그러나, 마모는 계속 불리하게 높게 있다.

[0008] EP 0 791 622 B1에서는 충전제로서 적어도 1종의 디엔-기재 엘라스토머, 실리카, 및 카본 블랙, 및 테트라티오디프로판을 폴리술피드를, 단독으로 또는 비스(3-트리알콕시실릴알킬) 폴리술피드와 함께 포함하는 고무 조성물을 서술한다. 그러나, 여기서 테트라티오디프로판을 폴리술피드의 양은 비스(3-트리알콕시실릴알킬) 폴리술피드의 양보다 많고, 이는 경제적으로 불리하다. 특히, 테트라티오디프로판을 폴리술피드의 첨가는 웨트 그립을 손상시키는 것으로 나타난다. 이 혼합물은 또한 매우 낮은 인장 강도 값 및 높은 마모 값을 나타낸다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 첨가제를 발견하고, 그와 함께 양호한 유동성을 유지하면서, 타이어에서 사용되는 경우 구름 저항, 마모 및 웨트 그립을 개선시키는, 증가된 경도 및/또는 강성도를 갖는 가황물로 전환될 수 있는, 신규한 고무 혼합물을 제공하는 것이다.

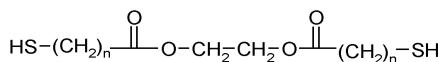
과제의 해결 수단

[0010] 놀랍게도, 현재 황-함유 알콕시실란과 조합된, 다가 알콜의 ω -메르캅토카르복실산 에스테르가 실질적으로 고무 혼합물의 유동성을 손상시키지 않고 양호한 동적 성능 및 현저하게 증가한 경도/강성도, 특히 낮은 마모를 갖는 가황물로 이어짐이 밝혀졌다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

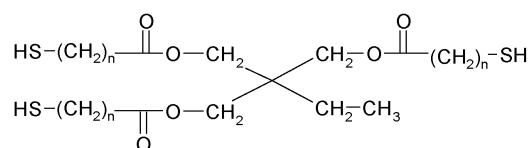
[0011] 따라서 본 발명은 적어도 1종의 고무, 적어도 1종의 황-함유 알콕시실란, 적어도 1종의 실리카-기재 충전제, 및 다가 $C_2\text{-}C_6$ -알콜의 적어도 1종의 ω -메르캅토- $C_2\text{-}C_6$ -카르복실산 에스테르 (여기서 다가 $C_2\text{-}C_6$ -알콜의 히드록시 기의 33% 이상, 바람직하게는 50% 이상, 특히 바람직하게는 66% 이상, 가장 바람직하게는 75% 이상이면서 적어도 2개의 히드록시기가 ω -메르캅토- $C_2\text{-}C_6$ -카르복실산(들)으로 에스테르화됨)를 각각 포함하는 고무 혼합물을 제공한다. 다가 $C_2\text{-}C_6$ -알콜은 통상적으로 C 원자 당 적어도 1개의 히드록시기를 갖는다. 다가 알콜이 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 네오펜틸 글리콜, 글리세롤 또는 펜타에리트리톨, 특히 에틸렌 글리콜, 트리메틸올프로판 또는 펜타에리트리톨, 매우 특히 트리메틸올프로판 또는 펜타에리트리톨인 것이 바람직하다. 사용될 수 있는 ω -메르캅토- $C_2\text{-}C_6$ -카르복실산은, 티올 기와 카르복시 기 사이에, 선형 또는 분지형, 바람직하게는 선형의 $C_1\text{-}C_5$ -알칸디일 유닛, 바람직하게는 $C_1\text{-}C_3$ -알칸디일 유닛, 매우 특히 바람직하게는 C_2 -알칸디일 유닛을 갖는 카르복실산이다. 또한 다가 알콜로 에스테르화된 다른 ω -메르캅토- $C_2\text{-}C_6$ -카르복실산이 있을 수 있다. 본 다가 알콜의 ω -메르캅토- $C_2\text{-}C_6$ -카르복실산 에스테르의 특히 바람직한 실시양태는 화학식 I, II 및 III의 화합물이다:

[0012] <화학식 I>



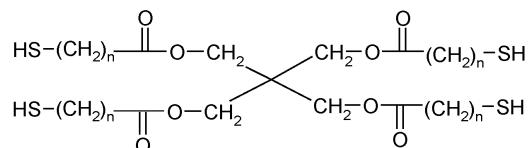
[0013]

[0014] <화학식 II>



[0015]

[0016] <화학식 III>



[0017]

[0018] 상기 식에서, n은 1, 2 또는 3, 바람직하게는 1 또는 2, 특히 바람직하게는 2이다.

[0019] 화학식 II 및/또는 III의 1종 이상의 화합물을 포함하는 고무 혼합물, 특히 화학식 III의 적어도 1종의 화합물을 포함하는 고무 혼합물이 바람직하고, 트리메틸올프로판 트리-3-메르캅토프로피오네이트 (CAS No.: 33007-83-9) 및/또는 펜타에리트리톨 테트라-3-메르캅토프로피오네이트 (CAS No.: 7575-23-7)를 포함하는 고무 혼합물이 가장 바람직하다.

[0020]

발명의 고무 혼합물은 또한 다가 알콜의 ω -메르캅토카르복실산 에스테르를 전부 또는 어느 정도까지 그의 염의 형태로, 예를 들어 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 스트론튬, 바륨 및/또는 아연 염, 바람직하게는 아연 염의 형태로 포함할 수 있다. 따라서 이러한 유형의 화합물은 청구항에서 다가 알콜의 ω -메르캅토카르복실산 에스테르란 표현의 의미에 포함되는 것으로 여겨진다.

[0021]

발명의 고무 혼합물에서 다가 알콜의 ω -메르캅토카르복실산 에스테르의 티올 관능기는 또한 어느 정도까지는 디술피드 기를 제공하도록 분자내 또는 분자간 산화된 형태로 존재할 수 있고, 여기서 유사한 화합물 및/또는 다른 티올과 분자간 디술피드 형성이 일어난 경우, 올리고머성 또는 중합체성 구조가 또한 존재할 수 있다. 따라서 이러한 유형의 화합물은 청구항에서 다가 알콜의 ω -메르캅토카르복실산 에스테르란 표현의 의미에 포함되는 것으로 여겨진다.

[0022]

다가 알콜의 ω -메르캅토카르복실산 에스테르는 또한 어느 정도 또는 전부 비활성, 유기 또는 무기 담체에 흡수된 형태로 사용될 수 있다. 바람직한 담체 물질은 실리카, 천연 및 합성 규산염, 알루미늄 산화물 및/또는 카본 블랙이다.

[0023]

발명의 고무 혼합물에서 다가 알콜의 ω -메르캅토카르복실산 에스테르의 총 함량은 바람직하게는 0.1 내지 15 phr, 특히 바람직하게는 0.3 내지 7 phr, 매우 특히 바람직하게는 0.5 내지 3 phr, 가장 바람직하게는 0.7 내지 1.5 phr이다. 단위 phr은 고무 혼합물에 사용된 고무의 100 중량부를 기준으로 한 중량부를 나타낸다.

[0024]

발명의 고무 혼합물의 제조는 천연 고무 및 합성 고무를 사용할 수 있다. 바람직한 합성 고무의 예는

[0025] BR - 폴리부타디엔

[0026] ABR - 부타디엔/C₁-C₄-알킬 아크릴레이트 공중합체

[0027] CR - 폴리클로로프렌

[0028] IR - 폴리이소프렌

[0029] SBR - 1 내지 60 중량%, 바람직하게는 20 내지 50 중량%의 스티렌 함량을 갖는 스티렌/부타디엔 공중합체

- [0030] IIR - 이소부틸렌/이소프렌 공중합체
- [0031] NBR - 5 내지 60 중량%, 바람직하게는 10 내지 50 중량%의 아크릴로니트릴 함량을 갖는 부타디엔/아크릴로니트릴 공중합체
- [0032] HNBR - 부분 수소화 또는 완전 수소화 NBR 고무
- [0033] EPDM - 에틸렌/프로필렌/디엔 공중합체,
- [0034] 및 이들 고무의 둘 이상의 혼합물이다.
- [0035] 발명의 고무 혼합물이 적어도 1종의 SBR 고무 및 적어도 1종의 BR 고무를, 특히 60:40 내지 90:10의 SBR:BR 중량비로 포함하는 것이 바람직하다.
- [0036] 한 유리한 실시양태에서, 발명의 고무 혼합물은 또한 적어도 1종의 NR 고무를 포함한다. 고무 혼합물이 적어도 1종의 SBR 고무, 적어도 1종의 BR 고무 및 적어도 1종의 NR 고무를 포함하는 것이 특히 바람직하고, 본원에서는 SBR 고무 대 BR 고무 대 NR 고무의 중량비가 60 내지 85 : 10 내지 35 : 5 내지 20인 것이 매우 특히 바람직하다.
- [0037] 발명의 고무 혼합물에 적합한 황-함유 알콕시실란의 예는 비스(트리에톡시실릴프로필) 테트라술판 (예를 들어 에보니크(Evonik)로부터의 Si 69) 및 비스(트리에톡시실릴프로필) 디술판 (예를 들어 에보니크로부터의 Si 75), 3-(트리에톡시실릴)-1-프로판티올, 폴리에테르-관능화 메르캅토실란, 예컨대 에보니크로부터의 Si 363, 및 티오에스테르-관능화 알콕시실란, 예컨대 모멘티브(Momentive) (이전에는 GE)로부터의 NXT 또는 NXT Z이다. 황-함유 알콕시실란의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다. 액체 황-함유 알콕시실란은 계량의 용이함 및/또는 분산 (건조 액체)의 용이함을 개선시키기 위해 담체에 흡수시킬 수 있다. 활성 구성성분 함량은 모든 건조 액체 100 중량부에 대해, 30 내지 70 중량부, 바람직하게는 40 내지 60 중량부이다.
- [0038] 발명의 고무 혼합물에서 황-함유 알콕시실란의 비율은, 각각 100% 활성 구성성분을 기준으로 계산해서, 바람직하게는 2 내지 20 phr, 특히 바람직하게는 3 내지 11 phr, 매우 특히 바람직하게는 5 내지 8 phr이다. 황-함유 알콕시실란의 양이 다가 알콜의 ω -메르캅토카르복실산 에스테르의 총량보다 많거나 같은 것이 바람직하다. 황-함유 알콕시실란 대 다가 알콜의 ω -메르캅토카르복실산 에스테르의 총량의 중량비는 특히 바람직하게는 1.5:1 내지 20:1, 매우 특히 바람직하게는 3:1 내지 15:1, 가장 바람직하게는 5:1 내지 10:1이다.
- [0039] 발명의 고무 혼합물은 또한 1종 이상의 실리카-기재 충전제를 포함한다. 본원에서 바람직하게 사용되는 물질은 다음과 같다:
- [0040] - 실리카, 구체적으로 예를 들어 규산염의 용액의 침강 또는 할로겐화 규소의 불꽃 가수분해를 통해 제조된, 5 내지 1000 m^3/g , 바람직하게는 20 내지 400 m^3/g 의 비표면적 (BET 표면적) 및 10 내지 400 nm의 일차 입도를 갖는 침강 실리카 또는 발연(fumed) 실리카. 실리카는 임의로 또한 다른 금속 산화물, 예컨대 Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr 또는 Ti의 산화물과의 혼합된 산화물의 형태를 취할 수 있다.
- [0041] - 20 내지 400 m^3/g 의 BET 표면적 및 10 내지 400 nm의 일차 입도를 갖는 합성 규산염, 예컨대 알루미늄 규산염, 알칼리 토금속 규산염, 예컨대 마그네슘 규산염 또는 칼슘 규산염,
- [0042] - 천연 규산염, 예컨대 카올린 및 기타 천연 발생 실리카,
- [0043] - 매트 및 스트랜드의 형태의 유리 섬유를 비롯한 유리 섬유,
- [0044] - 유리 마이크로스피어.
- [0045] 물론 추가 충전제를 사용할 수 있다. 램프-블랙, 퍼니스-블랙 또는 가스-블랙 공정에 의해 제조된 카본 블랙은, 이들의 BET 표면적이 20 내지 200 m^3/g 인 경우 이 목적에 특히 적합하고, 예로는 SAF, ISAF, IIISAF, HAF, FEF 또는 GPF 카본 블랙이 있다.
- [0046] 충전제의 총 함량은 바람직하게는 10 내지 200 phr, 특히 바람직하게는 50 내지 160 phr, 매우 특히 바람직하게는 60 내지 120 phr이다.
- [0047] 특히 바람직한 실시양태는 실리카, 카본 블랙, 및 다가 알콜의 ω -메르캅토카르복실산 에스테르의 조합에 의해 제공된다. 본원에서 실리카 대 카본 블랙의 비율은 임의의 바람직한 범위 내에서 달라질 수 있지만, 타이어에서의 적용에 있어서 20:1 내지 1.5:1의 실리카 : 카본 블랙 중량비가 바람직하다.

- [0048] 한 바람직한 실시양태에서, 발명의 고무 혼합물은 또한 1종 이상의 가교제를 포함한다. 황-기재 또는 과산화물 가교제가 이 목적에 특히 적합하다.
- [0049] 바람직하게 사용되는 과산화물 가교제는 비스(2,4-디클로로벤질) 퍼옥시드, 디벤조일 퍼옥시드, 비스(4-클로로벤조일) 퍼옥시드, 1,1-비스(tert-부틸페옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, tert-부틸 퍼벤조에이트, 2,2-비스(tert-부틸페옥시)부탄, 4,4-디-tert-부틸페옥시노닐 발레레이트, 디쿠밀 퍼옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸페옥시)헥산, tert-부틸 쿠밀 퍼옥시드, 1,3-비스(tert-부틸페옥시이소프로필)벤젠, 디-tert-부틸 퍼옥시드 및 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸페옥시)-3-헥신이다.
- [0050] 또한 유리하게 사용될 수 있는 다른 첨가제는, 이를 과산화물 가교제와 함께, 가교 수율을 높일 수 있는 것들이며: 이 목적에 적합한 화합물의 예는 트리알릴 이소시아누레이트, 트리알릴 시아누레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리알릴 트리멜리테이트, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 아연 디아크릴레이트, 아연 디메타크릴레이트, 1,2-폴리부타디엔 및 N,N'-m-페닐렌디말레이이미드이다.
- [0051] 황은 가교제로서 원소 가용성 또는 불용성 형태로, 또는 황 공여체의 형태로 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 황 공여체의 예는 디모르폴릴 디술피드 (DTDM), 2-모르폴리노디티오벤조티아졸 (MBSS), 카프로락탐 디술피드, 디펜타메틸렌티우람 테트라술피드 (DPTT) 및 테트라메틸티우람 디술피드 (TMTD)이다.
- [0052] 발명의 고무 혼합물의 가교는 원칙적으로 황 또는 황 공여체 단독으로, 또는 가황 촉진제와 함께 이루어질 수 있고, 이들에 적합한 화합물의 예는 디티오카르바메이트, 티우람, 티아졸, 술펜아미드, 크산토게네이트, 비시클릭 또는 폴리시클릭 아민, 구아닌 유도체, 디티오포스페이트, 카프로락탐 및 티오우레아 유도체이다. 적합한 다른 화합물에는 또한 아연 디아민 디이소시아네이트, 헥사메틸렌테트라민, 1,3-비스(시트라콘이미도메틸)벤젠 및 또한 시클릭 디술판이 있다. 발명의 고무 혼합물이 황-기재 가교제 및 가황 촉진제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0053] 특히 바람직하게 사용되는 가교제는, 황, 마그네슘 산화물 및/또는 아연 산화물이고; 공지된 가황 촉진제, 예컨대 메르캅토벤조티아졸, 티아졸술펜아미드, 티우람, 티오카르바메이트, 구아닌, 크산토게네이트 및 티오포스페이트를 이들에 첨가한다.
- [0054] 가교제 및 가황 촉진제의 사용되는 바람직한 양은 0.1 내지 10 phr, 특히 0.1 내지 5 phr이다.
- [0055] 발명의 고무 혼합물은 다른 고무 보조제, 예컨대 반응 촉진제, 노화 억제제, 열 안정화제, 광 안정화제, 항산화제, 특히 오존화방지제(antiozonant), 난연제, 가공 조제, 내충격성 개선제, 가소제, 접착제, 발포제, 염료, 안료, 왁스, 중량제, 유기 산, 지연제, 금속 산화물 및 활성화제, 특히 트리에탄올아민, 폴리에틸렌 글리콜, 헥산트리올, 및 리버전방지제를 포함할 수 있다.
- [0056] 이들 고무 보조제의 사용되는 양은 통상적이며, 그 중에서도 가황물의 의도하는 목적에 좌우된다. 통상적인 양은 0.1 내지 30 phr이다.
- [0057] 사용되는 바람직한 노화 억제제는 알킬화 폐놀, 스티렌화 폐놀, 입체 장애 폐놀, 예컨대 2,6-디-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸 (BHT), 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀, 에스테르 기를 포함하는 입체 장애 폐놀, 티오에테르를 포함하는 입체 장애 폐놀, 2,2'-메틸렌비스-(4-메틸-6-tert-부틸페놀) (BPH) 및 또한 입체 장애 티오비스페놀이다.
- [0058] 고무의 변색이 중요하지 않은 경우, 아민계 노화 억제제, 예를 들어 디아릴-p-페닐렌디아민 (DTPD), 옥틸화 디페닐아민 (ODPA), 폐닐- α -나프틸아민 (PAN), 폐닐- β -나프틸아민 (PBN), 바람직하게는 폐닐렌디아민, 예를 들어 N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-1,3-디메틸부틸-N'-페닐-p-페닐렌디아민 (6PPD), N-1,4-디메틸펜틸-N'-페닐-p-페닐렌디아민 (7PPD), N,N'-비스(1,4-디메틸펜틸)-p-페닐렌디아민 (77PD)을 기재로 하는 것들의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0059] 다른 노화 억제제는 포스파이트, 예컨대 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 종합된 2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린 (TMQ), 2-메르캅토벤즈이미다졸 (MBI), 메틸-2-메르캅토벤즈이미다졸 (MMBI), 아연 메틸메르캅토벤즈이미다졸 (ZMBI)이고, 이들은 대부분 상기 폐놀계 노화 억제제와 조합해서 사용된다. 과산화물에 의해 가황되는 NBR의 경우 TMQ, MBI 및 MMBI가 주로 사용된다.
- [0060] 내오존성은 항산화제, 예컨대 N-1,3-디메틸부틸-N'-페닐-p-페닐렌디아민 (6PPD), N-1,4-디메틸펜틸-N'-페닐-p-페닐렌디아민 (7PPD), N,N'-비스(1,4-디메틸펜틸)-p-페닐렌디아민 (77PD), 애놀 에테르 또는 시클릭 아세탈을

통해 개선될 수 있다.

[0061] 가공 조제는 혼합, 가소화 및 변형 동안 고무 입자 사이에 작용하여, 마찰력에 대응하도록 의도된 것이다. 발명의 고무 혼합물은, 가공 조제로서, 플라스틱, 예를 들어 탄화수소의 가공에 통상적인 임의의 윤활제, 예컨대 오일, 파라핀, 및 PE 왁스, 6 내지 20개 C 원자를 갖는 지방 알콜, 케톤, 카르복실산, 예컨대 지방산 및 몬탄산, 산화된 PE 왁스, 예를 들어 산 성분으로서 알콜 에탄올, 지방 알콜, 글리세롤, 에탄디올, 펜타에리트리톨, 및 장쇄 카르복실산과 카르복실산, 카르복스아미드, 및 또한 카르복실산 에스테르의 금속 염을 포함할 수 있다.

[0062] 발명의 고무 혼합물 조성물은 연소 동안 가연성을 줄이고 발연을 감소시키기 위해 난연제를 또한 포함할 수 있다. 이 목적에 사용되는 물질의 예는 삼산화 안티모니, 인산 에스테르, 클로로파라핀, 수산화 알루미늄, 봉소화합물, 아연 화합물, 삼산화 몰리브덴, 페로센, 탄산 칼슘 및 탄산 마그네슘이다.

[0063] 가교 전에, 예를 들어 중합체성 가공 조제 또는 내충격성 개선제로서 작용하는, 다른 플라스틱을 또한 고무 가황물에 첨가할 수 있다. 이러한 플라스틱은, 바람직하게는 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 스티렌, 비닐 아세테이트, 비닐 클로라이드, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트를 기재로 하는, 및 분지형 또는 비분지형 C_1 -내지 C_{10} -알콜의 알콜 성분을 갖는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 기재로 하는 단독중합체 및 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 C_4 -내지 C_8 -알콜, 특히 부탄올, 헥산올, 옥탄올 및 2-에틸헥산올의 군으로부터의 동일 또는 상이한 알콜 모이어티를 갖는 폴리아크릴레이트, 폴리메틸 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트-부틸 아크릴레이트 공중합체, 메틸 메타크릴레이트-부틸 메타크릴레이트 공중합체, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 염소화 폴리에틸렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체 및 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체가 특히 바람직하다.

[0064] 한 바람직한 실시양태에서, 발명의 고무 혼합물은 0.1 내지 15 phr의 리버전방지제 1,6-비스(N,N-디벤질티오카르바모일디티오)헥산 (CAS No.: 151900-44-6)을 포함하고, $\tan \delta$ (60°C), 즉 구름 저항의 추가 감소를 허용한다.

[0065] 발명의 고무 혼합물의 전형적인 특징은 $170^{\circ}\text{C}/t95$ 가열 조건 하에 그로부터 제조된 가황물의 60°C 에서의 순실계수 $\tan \delta$ 가 0.12 미만인 점이다.

[0066] 발명의 고무 혼합물의 바람직한 특징은 $170^{\circ}\text{C}/t95$ 가열 조건 하에 그로부터 제조된 가황물의 60°C 에서의 순실계수 $\tan \delta$ 가 0.12 미만이고, 동시에 23°C 에서의 그의 쇼어(Shore) A 경도가 64 초파, 특히 65 초파인 점이다. 이와 조합해서, 발명의 고무 혼합물은 또한 2000 초 미만의 완전 가황 시간, 및 60 미만, 특히 바람직하게는 55 미만의 마모를 나타낼 수 있다.

[0067] 본 발명은, 적어도 1종의 실리카-기재 충전제, 적어도 1종의 황-함유 알콕시실란, 및 다가 알콜의 적어도 1종의 ω -메르캅토카르복실산 에스테르와 적어도 1종의 고무의 혼합을 통해 고무 혼합물을 제조하는 방법을 추가로 제공한다. 본원에서는 10 내지 150 phr, 특히 30 내지 120 phr, 매우 특히 50 내지 100 phr의 충전제, 0.1 내지 15 phr, 특히 0.3 내지 7 phr, 매우 특히 0.5 내지 3 phr, 가장 바람직하게는 0.7 내지 1.5 phr의 다가 알콜의 ω -메르캅토카르복실산 에스테르, 및 2 내지 20 phr, 특히 3 내지 11 phr, 매우 특히 5 내지 8 phr의 황-함유 알콕시실란을 사용하는 것이 바람직하다. 전술한 추가 충전제, 가교제, 가황 촉진제 및 고무 보조제를 또한 혼합 공정에서, 바람직하게는 상기 명시된 양으로 첨가할 수 있다.

[0068] 다가 알콜의 복수의 ω -메르캅토카르복실산 에스테르를 사용한 경우, 이들을 개별적으로 또는 임의의 원하는 혼합물로 고무 혼합물에 첨가할 수 있다. 다단계 혼합 공정에서는 혼합 공정의 제1 파트로 다가 알콜의 ω -메르캅토카르복실산 에스테르의 첨가를 수행하고, 후속적 혼합 단계에서 1종 이상의 가교제, 특히 황, 및 임의로 가황 촉진제의 첨가를 수행하는 것이 바람직하다. 본원에서 고무 조성물의 온도는 바람직하게는 100 내지 200°C, 특히 120°C 내지 170°C이다. 혼합 공정 동안 전단 속도는 1 내지 1000 sec^{-1} , 바람직하게는 1 내지 100 sec^{-1} 이다. 한 바람직한 실시양태에서, 제1 혼합 단계 후 고무 혼합물을 냉각하고, 후속적 혼합 단계에서 140°C 미만, 바람직하게는 100°C 미만에서 가교제 및 임의로 가교 촉진제 및/또는 가교 수율을 높이기 위해 사용된 첨가제를 첨가한다. 또한 후속적 혼합 단계에서 그리고 더 낮은 온도, 예를 들어 40 내지 100°C에서, 예를 들어 황 및 가교 촉진제와 함께, 다가 알콜의 ω -메르캅토카르복실산 에스테르를 첨가하는 것이 가능하다.

[0069] 충전제 및 다가 알콜의 ω -메르캅토카르복실산 에스테르와 고무의 블렌딩은 통상적인 혼합 조립체, 예를 들어 률, 내부 혼합기 및 혼합 압출기 내/상에서 수행할 수 있다.

[0070] 1,6-비스(N,N-디벤질티오카르바모일디티오)헥산의 임의적인 첨가는 바람직하게는 다단계 혼합 공정의 제1 단계에서 수행한다.

[0071] 본 발명은 조성물의 온도가 100 내지 200°C, 특히 130 내지 180°C인 경우 바람직하게 수행되는 발명의 고무 혼합물의 가황 방법을 추가로 제공한다. 한 바람직한 실시양태에서 가황 방법은 10 내지 200 bar의 압력에서 수행한다.

[0072] 본 발명은 또한 발명의 고무 혼합물의 가황을 통해 얻을 수 있는 고무 가황물을 포함한다. 이러한 가황물은, 특히 타이어에서 사용된 경우, 양호한 웨트 그립 및 낮은 마모와 결부된 낮은 구름 저항의 이점을 갖는다.

[0073] 발명의 고무 가황물은 개선된 특성을 갖는 성형물의 제조, 예를 들어 케이블 피복제, 호스, 구동 벨트, 컨베이어 벨트, 롤 커버링, 타이어, 신발 밀창, 기밀 링 및 댐핑 소자의 제조에 적합하다.

[0074] 발명의 고무 가황물은 또한 발포체를 제조하는데 사용될 수 있다. 이를 위해, 화학적 또는 물리적 발포제를 거기에 첨가한다. 이 목적을 위해 공지된 임의의 물질, 예를 들어 아조디카르본아미드, p-톨루엔술포닐 히드라지드, 4,4'-옥시비스(벤젠술포히드라지드), p-톨루엔술포닐 세미카르바지드, 5-페닐테트라졸, N,N'-디니트로소펜타메틸렌테트라민, 탄산 아연 또는 탄산수소 나트륨, 및 또한 이들 물질을 포함하는 혼합물을 화학적 발포제로서 사용할 수 있다. 물리적 발포제의 예는 이산화탄소 또는 할로겐화 탄화수소이다.

[0075] 본 발명은, 고무 혼합물 및 그의 가황물의 제조, 특히 적어도 1종의 고무, 적어도 1종의 황-함유 알콕시실란, 및 적어도 1종의 실리카-기재 충전제를 각각 포함하는 고무 혼합물의 제조를 위한, 다가 C₂-C₆-알콜의 히드록시기의 33% 이상, 바람직하게는 50% 이상, 특히 바람직하게는 66% 이상, 가장 바람직하게는 75% 이상이면서 적어도 2개의 히드록시기가 ω-메르캅토-C₂-C₆-카르복실산(들)으로 에스테르화된 것인, 다가 C₂-C₆-알콜의 ω-메르캅토-C₂-C₆-카르복실산 에스테르 (여기서, 다가 알콜은 바람직하게는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 네오펜틸 글리콜, 글리세롤 또는 웬타에리트리톨, 특히 바람직하게는 에틸렌 글리콜, 트리메틸올프로판 또는 웬타에리트리톨, 매우 특히 바람직하게는 트리메틸올프로판 또는 웬타에리트리톨이고, ω-메르캅토-C₂-C₆-카르복실산 에스테르는 바람직하게는 티올 기와 카르복시 기 사이에, 선형 또는 분지형, 바람직하게는 선형의 C₁-C₅-알칸디일 유닛, 바람직하게는 C₁-C₃-알칸디일 유닛, 매우 특히 바람직하게는 C₂-알칸디일 유닛을 갖는 1종 이상의 ω-메르캅토-C₂-C₆-카르복실산을 기재로 함), 특히 화학식 I, II 및 III의 1종 이상의 화합물의 용도를 추가로 제공한다.

고무 혼합물 및 가황물의 특성 측정:

무니 점도의 측정:

[0078] 점도는 고무 (및 고무 혼합물)가 그의 가공을 견디는 힘으로부터 직접 측정될 수 있다. 무니 전단-디스크형 점도계에서, 흄이 새겨진 디스크는 시험 물질에 의해 상하로 둘러싸여, 가열 가능한 챔버에서 분당 약 2 회전으로 회전한다. 여기서 필요한 힘은 토크의 형태로 측정되고, 각각의 점도에 해당된다. 일반적으로 샘플을 100°C까지 1분간 예열하고; 측정에 추가 4분이 걸리고, 여기서 온도는 일정하게 유지된다. 점도는 각각의 시험 조건과 함께 명시되며, 예는 ML (1+4) 100°C (무니 점도, 큰 회전자, 예열 시간 및 시험 시간 (분), 시험 온도)이다.

스코치 성능 (스코치 시간 t5):

[0080] 혼합물의 스코치 성능을 측정하는데 전술한 바와 같이 동일한 시험을 또한 이용할 수 있다. 선택된 온도는 130 °C였다. 토크 값이 최초치를 통과할 때까지 회전자를 작동시키고, 그 후에 5 무니 유닛을 최소 값 (t5) 이상으로 상승시켰다. 상기 값 (단위는 초임)이 클수록, 스코치는 더 느리다. 유리한 스코치 시간은 실제로 대체로 300 초 초과이고, 가공 위험의 감소 및 시간의 비용과 관련해서 상기 시간은 1000 초 미만, 및 특별한 예에서는 500 초 미만이어야 한다.

레오미터 (불카미터(vulcameter))로부터의 170°C/t95 완전 가황 시간:

[0082] MDR (이동 다이 레오미터) 가황 진행 및 그와 관련된 분석 데이터는 ASTM D5289-95에 따라 몬산토(Monsanto) MDR 2000 레오미터에서 측정한다. 측정된 완전 가황 시간은 95%의 고무가 가교되는 시간이다. 선택된 온도는 170°C였다.

경도 측정:

[0084] 발명의 고무 혼합물의 경도는 표 1의 배합물에 따른 고무 혼합물로부터 두께 6 mm의 롤-분쇄된 시트를 제조함으로써 측정되었다. 직경 35 mm의 시험 샘플을 롤-분쇄된 시트로부터 절단하고, 이들의 쇼어 A 경도를 디지털 쇼어 경도 시험기 (울름 소재 즈윅 게엠베하 앤드 코 카게(Zwick GmbH & Co. KG))를 사용하여 측정하였다. 고무 가황물의 경도는 그의 강성도의 제1 정후를 나타낸다.

인장 시험:

[0086] 인장 시험은 엘라스토머의 하중 한계를 측정하는데 직접 기여하고, DIN 53504에 따라 수행된다.

동적 탱핑:

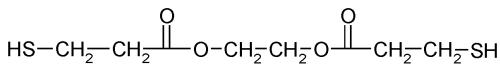
[0088] 동적 시험 방법을 이용하여 주기적으로 변하는 하중 하의 엘라스토머의 변형 거동을 특징짓는다. 외부에서 가해진 응력은 중합체 사슬의 배치를 변화시킨다. 손실 계수 $\tan \delta$ 는 본원에서는 손실 모듈러스 G" 대 저장 모듈러스 G'의 비율에 의해 간접적으로 측정된다. 손실 계수 $\tan \delta$ (0°C)는 웨트 그립의 제1 정후를 나타내고, 가능한 높아야 하고 (양호한 웨트 그립), 한편 60 내지 70°C 에서의 $\tan \delta$ 는 구름 저항과 관련되고 가능한 낮아야 한다.

마모:

[0090] 마모는 많음, 및 따라서 제품 수명의 정후를 나타낸다. 마모는 DIN 53516에 따라 측정되었다. 낮은 값은 경제적 및 환경적인 이유로 바람직하다.

화합물 1

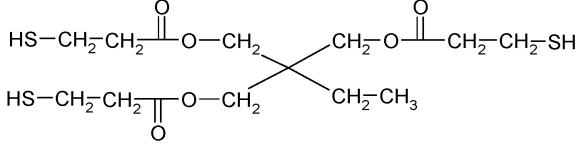
<화학식 IV>



[0093]

화합물 2

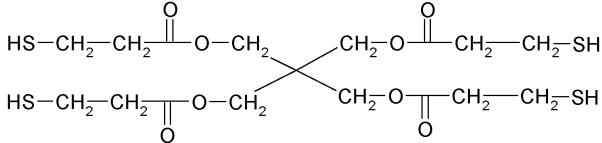
<화학식 V>



[0096]

화합물 3

<화학식 VI>



[0099]

화합물 4 글리콜 디(3-메르캅토프로피오네이트)의 아연 염



[0101]

[0102] 장치: 온도계, 균압 장치를 포함하는 적하 깔대기, 가스-배출 부속장치 (기포 계수관), 및 튜빙을 포함하는 환류 응축기, 교반기, pH 전극을 갖춘 2000 mL 4구 플라스크

[0103] 초기 충전물: 72.7 g (0.3 mol)의 글리콜 디(3-메르캅토프로피오네이트) 98% ex 브루노 보크(Bruno Bock)

[0104] 600 mL의 탈이온수

[0105] 공급물: 240 g (0.6 mol)의 NaOH 용액 (10%)

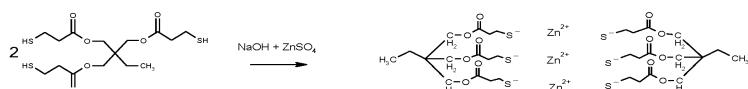
[0106] 공급물: 53.8 g (0.3 mol)의 450 mL의 탈이온수에 용해된 ZnSO₄ x H₂O p.A.(알드리치(Aldrich))

[0107] 질소-플러싱된 장치에서 초기 충전물로서 물 및 글리콜 디(3-메르캅토프로파오네이트)를 사용했다. 이어서 질소를 시스템에 통과시키면서 NaOH 용액을 0 내지 5°C의 온도에서 약 30 분 내로 적가하고, 교반을 추가 30 분간 계속했다.

[0108] 이어서 ZnSO₄ 용액을 0 내지 5°C에서 1h 내로 적가하고, 교반을 30 분간 계속했다. D4 프릿에 의한 흡인 여과에 의해 Zn 염을 단리시키고, 전도도가 0.3 밀리지멘스 미만이 될 때까지 500 mL의 물의 일부분으로 세척했다. 생성물을 진공 건조 오븐 안에서 50°C에서 건조시켰다.

[0109] 수율: 92.4 g (102%)

화합물 5 트리메틸올프로판 트리스(3-메르캅토프로파오네이트)의 아연 염



[0111]

[0112] 장치: 온도계, 균압 장치를 포함하는 적하 칼대기, 가스-배출 부속장치 (기포 계수관), 및 투빙을 포함하는 환류 응축기, 교반기, pH 전극을 갖춘 2000 mL 4구 플라스크

[0113] 초기 충전물: 81.9 g (0.2 mol)의 트리메틸올프로판 트리스(3-메르캅토프로파오네이트) 97% ex 브루노 보크
600 mL의 탈이온수

[0114] 공급물: 215 g (0.54 mol)의 NaOH 용액 (10%)

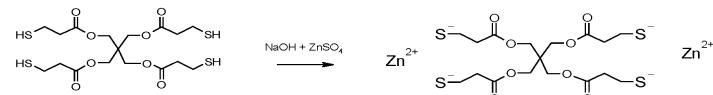
[0115] 공급물: 53.8 g (0.3 mol)의 450 mL의 탈이온수에 용해된 ZnSO₄ x H₂O (알드리치, 100%)

[0116] 질소-플러싱된 장치에서 초기 충전물로서 물 및 트리메틸올프로판 트리스(3-메르캅토프로파오네이트)를 사용했다. 이어서 질소를 시스템에 통과시키면서 NaOH 용액을 0 내지 5°C의 온도에서 약 30 분 내로 적가하고, 교반을 추가 30 분간 계속했다.

[0117] 이어서 ZnSO₄ 용액을 0 내지 5°C에서 1h 내로 적가하고, 교반을 30 분간 계속했다. D4 프릿에 의한 흡인 여과에 의해 Zn 염을 단리시키고, 전도도가 0.3 밀리지멘스 미만이 될 때까지 500 mL의 물의 일부분으로 세척했다. 생성물을 진공 건조 오븐 안에서 35°C에서 건조시켰다.

[0118] 수율: 98.9 g (100%)

화합물 6 펜타에리트리톨 테트라(3-메르캅토프로파오네이트)의 아연 염



[0119]

[0120] 장치: 온도계, 균압 장치를 포함하는 적하 칼대기, 가스-배출 부속장치 (기포 계수관), 및 투빙을 포함하는 환류 응축기, 교반기, pH 전극을 갖춘 1000 mL 4구 플라스크

[0121] 초기 충전물: 37.5 g (0.075 mol)의 펜타에리트리톨 테트라(3-메르캅토프로파오네이트) 98% ex 브루노 보크

[0122]

300 mL의 탈이온수

[0123] 공급물: 26.9 g (0.15 mol)의 225 mL의 탈이온수에 용해된 ZnSO₄ x H₂O (알드리치, 100%)

[0124] 공급물: 120 g (0.3 mol)의 NaOH 용액 (10%)

[0125] 질소-플러싱된 장치에서 초기 충전물로서 물 및 펜타에리트리톨 테트라(3-메르캅토프로파오네이트)를 사용했다. 이어서 질소를 시스템에 통과시키면서 ZnSO₄ 용액을 0 내지 5°C의 온도에서 약 60 분 내로 적가하고, 교반을 추가 30 분간 계속했다.

[0126] 이어서 NaOH 용액을 0 내지 5°C에서 1h 내로 적가하고, 교반을 30 분간 계속했다. D4 프릿에 의한 흡인 여과에

의해 Zn 염을 단리시키고, 전도도가 0.3 밀리지멘스 미만이 될 때까지 500 ml의 물의 일부분으로 세척했다. 생성물을 진공 건조 오븐 안에서 50°C에서 건조시켰다.

[0129] 수율: 47.0 g (102%)

고무 혼합물 및 고무 가황물의 제조

표 1에 기재된 고무 배합물을 각각 하기 서술된 다단계 공정에 따라 혼합했다.

[0132] 제1 혼합 단계:

- 내부 혼합기에서 초기 충전물로서 부나(BUNA)[®] CB 24 및 부나[®] VSL 5025-2를 사용했고, 약 30 초간 혼합했다.

[0134]

- 불카실(VULKASIL)[®] S의 3분의 2, SI[®] 69의 3분의 2, 다가 알콜의 ω -메르캅토카르복실산 에스테르의 총량의 3분의 2의 첨가, 및 약 60 초간 혼합.

[0135]

- 불카실[®] S의 3분의 1, SI[®] 69의 3분의 1, 다가 알콜의 ω -메르캅토카르복실산 에스테르의 총량의 3분의 1, 및 또한 투달렌(TUDALEN) 1849-1의 첨가, 및 약 60 초간 혼합.

[0136] 코락스(CORAX)[®] N 339, 에데노르(EDENOR)[®] C 18 98-100, 불카녹스(VULKANOX)[®] 4020/LG, 불카녹스[®] HS/LG, 로트지겔 징크 화이트(ROTSIEGEL ZINC WHITE), 및 안티룩스(ANTILUX)[®] 654의 첨가, 및 약 60 초간 혼합. 혼합 온도는 150°C였다

[0137] 제2 혼합 단계:

[0138] 제1 혼합 단계의 마무리 후, 혼합물을 다운스트림 를 밀로 통과시키고, 형태를 만들어 시트를 제공하고, 실온에서 24 시간 동안 보관했다. 본원에서 가공처리 온도는 60°C 미만이었다.

[0139] 제3 혼합 단계:

[0140] 제3 혼합 단계는 150°C에서 혼련기에서의 추가의 소련(mastication)을 포함했다.

[0141] 제4 혼합 단계:

[0142] 80°C 미만의 온도에서 룰 상에 추가 물질 90/95 찬셀(CHANCEL) 분쇄 황, 불카시트(VULKACIT)[®] CZ/C, 불카시트[®] D/C를 첨가하였다.

[0143] 이어서 고무 혼합물을 170°C에서 완전히 가황시켰다. 표 2는 제조된 고무 제제 및 이들의 가황물의 특성을 제공한다.

[0144]

<표 1> 고무 배합물

	기준물	고무 배합물 1	고무 배합물 2	고무 배합물 3
부나 CB 24	30	30	30	30
부나 VSL 5025-2	96	96	96	96
코락스 N 339	6.4	6.4	6.4	6.4
불카실 S	80	80	80	80
투달렌 1849-1	8	8	8	8
에 베노르 C 18 98-100	1	1	1	1
불카녹스 4020/LG	1	1	1	1
불카녹스 HS/LG	1	1	1	1
로트지겔 정크 화이트	2.5	2.5	2.5	2.5
안티록스 654	1.5	1.5	1.5	1.5
SI 69	6.4	6.4	6.4	6.4
불카시트 D/C	2	2	2	2
불카시트 CZ/C	1.5	1.5	1.5	1.5
찬셀 90/95 분쇄 황	1.5	1.5	1.5	1.5
화합물 1		1		
화합물 2			1	
화합물 3				1

[0145]

[0146]

phr (고무 100 부당 중량부)로 명시된 양

[0147]

<표 1a> 고무 배합물

	기준물	고무 배합물 4	고무 배합물 5	고무 배합물 6
부나 CB 24	30	30	30	30
부나 VSL 5025-2	96	96	96	96
코락스 N 339	6.4	6.4	6.4	6.4
불카실 S	80	80	80	80
투달렌 1849-1	8	8	8	8
에네노르 C 18 98-100	1	1	1	1
불카녹스 4020/LG	1	1	1	1
불카녹스 HS/LG	1	1	1	1
로트지겔 정크 화이트	2.5	2.5	2.5	2.5
안티록스 654	1.5	1.5	1.5	1.5
SI 69	6.4	6.4	6.4	6.4
불카시트 D/C	2	2	2	2
불카시트 CZ/C	1.5	1.5	1.5	1.5
잔셀 90/95 분쇄 황	1.5	1.5	1.5	1.5
화합물 4		1		
화합물 5			1	
화합물 6				1

[0148]

[0149] phr (고무 100 부당 중량부)로 명시된 양

상표명	설명	제조사/시판됨
부나 CB 24	BR	란세스 도이치란트 게엠베하 (Lanxess Deutschland GmbH)
부나 VSL 5025-2	SBR	란세스 도이치란트 게엠베하
쿄락스 N 339	카본 블랙	데구사-에보니크 게엠베하 (Degussa-Evonik GmbH)
불카실 S	실리카	란세스 도이치란트 게엠베하
투달렌 1849-I	미네랄 오일	한센엔드로젠탈 카게 (Hansen&Rosenthal KG)
에테노르 C 18 98-100	스테아르산	코그니스 도이치란트 게엠베하 (Cognis Deutschland GmbH)
불카녹스 4020/LG	N-1,3-디메틸부틸-N-페닐-p-페닐렌디아민	란세스 도이치란트 게엠베하
불카녹스 HS/LG	중합된 2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린	란세스 도이치란트 게엠베하
로트지겔 징크 화이트	아연 산화물	그릴로 징콕시드 게엠베하 (Grillo Zinkoxid GmbH)
안티룩스 654	광 안정화제 왁스	라인케미 라이나우 게엠베하 (RheinChemie Rheinau GmbH)
SI 69	비스(트리에톡시실릴프로필) 테트라술피드	에보니크 인더스트리스 (Evonik Industries)
불카시트 D/C	1,3-디페닐구아니딘	란세스 도이치란트 게엠베하
불카시트 CZ/C	N-시클로헥실-2-벤조티아졸- 술펜아미드	란세스 도이치란트 게엠베하
챈셀 90/95 분쇄 황	황	솔베이 도이치란트 게엠베하 (Solvay Deutschland GmbH)

[0150]

[0151]

<표 2>

파라미터	단위	DIN	기준물	고무 배합물 1	고무 배합물 2	고무 배합물 3
무니 점도 (ML 1+4)	[MU]	53523	94	121	116	109
130°C (t5)에서의 무니 스코치	초	ASTM D5289- 95에 따름	602	388	398	405
170°C / t95에서의 완전 가황	초	53529	1494	1963	1671	1646
23°C에서의 쇼어 A 정도	[쇼어 A]	53505	65	68	68	65
인장 강도	MPa	53504	22	20	19	18
마모	mm ³	53516	65	49	52	53
웨트 그립 (tan δ (0°C))	-		0.430	0.474	0.483	0.481
구름 저항 (tan δ (60°C))	-		0.129	0.111	0.114	0.109

[0152]

[0153]

시험한 가황물을 기준물과 비교한 경우, 이들은 매우 유리한 마모 값 (< 60 mm³)과 겹비해서 매우 양호한 웨트 그립 (0°C에서의 tan δ > 0.45) 및 탁월한 구름 저항 값 (60°C에서의 tan δ < 0.12)을 나타낸다. 다가 C₂-C₆-알콜의 ω-메르캅토-C₂-C₆-카르복실산 에스테르의 아연 염을 포함하는 고무 배합물 4-6의 가황물로부터 얻은 결과는 고무 배합물 1-3으로부터의 결과와 유사했다.