



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0030650  
(43) 공개일자 2017년03월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08K 9/08* (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)  
*C08K 3/36* (2006.01) *C08K 9/06* (2006.01)  
*C08K 9/10* (2006.01) *C08L 21/00* (2006.01)  
*C08L 9/06* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C08K 9/08* (2013.01)  
*B60C 1/00* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7006115
- (22) 출원일자(국제) 2015년08월10일  
 심사청구일자 2017년03월03일
- (85) 번역문제출일자 2017년03월03일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/044420
- (87) 국제공개번호 WO 2016/025365  
 국제공개일자 2016년02월18일
- (30) 우선권주장  
 14/456,613 2014년08월11일 미국(US)

- (71) 출원인  
**쿠퍼 타이어 앤드 러버 캄파니**  
 미합중국 오하이오 45840, 핀드레이, 리마 애비뉴 701
- (72) 발명자  
**월렌 피터 존**  
 미국, 오하이오 45840, 핀드레이, 타운십 로드 67 10123  
**콜빈 하워드**  
 미국, 오하이오 43466, 웨인, 디파이언스 파이크 9814
- (74) 대리인  
**강명구**

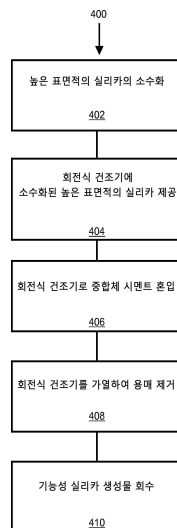
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **탄성체 결합체를 가지는 기능성 실리카**

**(57) 요약**

기능성 실리카 생성물은 중합체 코팅을 가지는 소수화된 실리카의 입자를 포함한다. 소수화된 실리카 대 중합체의 비율은 약 0.3/1 내지 약 100/1이다. 기능성 실리카 생성물은 타이어 성분과 같은 고무 물품을 위해 탄성체 배합물로 혼합될 수 있는 파쇄성 설립 또는 분말의 형태, 또는 베일의 형태일 수 있다.

**대표도** - 도4



(52) CPC특허분류

*C08K 3/36* (2013.01)

*C08K 9/06* (2013.01)

*C08K 9/10* (2013.01)

*C08L 21/00* (2013.01)

*C08L 9/06* (2013.01)

*C08K 2201/006* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

다음의 단계를 포함하는, 기능성 실리카 생성물의 제조 방법:

회전식 건조기에 소수화된 높은 표면적의 실리카를 제공하는 단계;

중합체 시멘트를 회전식 건조기에 혼입하는 단계, 상기 중합체 시멘트는 용매에 적어도 부분적으로 용해된 용액 중합체를 가지고, 여기서 용액 중합체는 용액 스타이렌 뷰타다이엔 고무임; 및

용매를 제거하기 위해 회전식 건조기를 가열하는 단계, 여기서 기능성 실리카 생성물은 용액 중합체의 코팅을 가지는 소수화된 실리카의 입자와 함께 형성되고, 여기서 소수화된 실리카 대 용액 중합체의 비율은 약 0.3/1 내지 약 100/1이고, 소수화된 실리카는 약 200 m<sup>2</sup>/g 초과 BET 비표면적을 가지는 높은 표면적의 실리카를 포함하며, 상기 입자는 파쇄성 설립 및 분말 중 하나의 형태로 느슨하게 응집됨.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 용매는 유기 용매인 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 소수화된 높은 표면적의 실리카를 제공하는 단계는 회전식 건조기에 중합체 시멘트를 혼입하는 단계 이전에, 회전식 건조기에서 높은 표면적의 실리카 및 소수성제를 혼합하는 단계를 포함하는 방법.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 소수성제는 실레인인 방법.

**청구항 5**

제1항의 방법에 따라 제조되는 기능성 실리카 생성물.

**청구항 6**

다음에 포함하는 고무 배합물: 일정량의 탄성체; 및 제 5항의 일정량의 기능성 실리카 생성물, 상기 입자는 탄성체 전체에 걸쳐 실질적으로 균일하게 분포됨.

**청구항 7**

제6항의 고무 배합물을 포함하는 물품.

**청구항 8**

제6항의 고무 배합물을 가지는 성분을 포함하는 타이어.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 관련 출원의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2014년 8월 11일자 미국 가출원 제14/456,613호의 우선권을 주장한다. 상기 출원의 전체 개시 내용은 본 명세서에 참조 문헌으로 포함된다.

[0003] 발명의 분야

[0004] 본 개시는 고무 화합물에 대한 보강 충전제 및, 더욱 구체적으로, 고무 화합물에 대한 기능성 실리카 충전제에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0005] 고무는 종종 실리카와 배합되어 타이어 및 다른 고무 제품에 바람직한 화합물 성질을 제공한다. 건식 혼합 공정을 사용하여, 혼합 공정 동안 커플링제가 실리카 표면에 부착되어 고무로 블렌딩되도록 하는 실리카의 고무 내로의 혼입이 주지되어 있다. 실리카가 커플링제로 코팅되는 경우, 실리카는 "소수화(hydrophobate)"되거나 "기능화(functionalize)"된 것으로 지칭된다. 실레인은 실리카가 고무 내로 혼입되기 위해 커플링제로 종종 사용된다.

[0006] 건식 혼합 공정 동안 실레인 커플링제를 사용하는 실리카의 반응은 바람직하지 않게 에탄올의 생성을 야기하며, 이는 이후 가공 동안 반드시 제거되어야 한다. 건식 혼합을 위한 제조 공정은 고무 매트릭스로 실리카를 동시에 분산 및 분배하면서, 에탄올을 제거한다. 이러한 공정은 효과적이지만, 시간-소모적이고, 에너지-집약적이며, 많은 양의 운영 및 유지 비용을 필요로 한다.

[0007] 건식 혼합 공정의 대안으로서, 실리카를 고무 화합물 내로 혼입하기 전, 커플링제를 사용한 실리카의 전처리가 또한 주지되어 있다. 혼합 동안 실레인으로 부터 알코올 방출이 적거나 방출하지 않으며, 건식 혼합의 경우 요구되는 혼합 동안 반응 단계의 제거를 포함하여, 전처리된 실리카를 사용하는 이점이 존재한다. 실리카의 전처리는 다양한 특허에 기재되어 있으며, Papalos의 미국 특허 제3,227,675호, Thurn et al의 미국 특허 제4,076,550호, 및 Berger의 미국 특허 제4,151,154호를 포함한다.

[0008] 실리카 충전제는 종래의 혼합을 사용하여 고무에 용이하게 분산되지 않는다. 특히 높은 표면적의 실리카를 사용하면, 높은 표면적의 실리카를 분산시킬 수 없기 때문에 최적의 물리적 성질을 제공하기에 충분한 혼합이 어려운 것이 입증되었다. 종래의 고무 혼합을 사용하여 높은 표면적의 실리카로 우수한 분산을 달성하는 것은 매우 문제가 있거나 불가능한 것으로 입증되었다. 이에 따라, 높은 표면적의 실리카의 충분한 잠재성은 타이어 산업에서 인식되지 않았다.

[0009] 높은 표면적의 실리카는 본 발명에서 약  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  초과 BET 비표면적을 가지는 실리카로서 정의된다. 가장 구체적인 실시예에서, 높은 표면적의 실리카는 약  $220 \text{ m}^2/\text{g}$  초과 BET 비표면적을 가진다. 전처리된 실리카가 소수화되었지만, 전처리된 실리카는 일반적으로 고무, 뿐만 아니라 다른 종래의 충전제, 예컨대 카본 블랙에 분산되지 않는다.

[0010] 실리카의 건식 혼합 및 전처리 모두에 대한 또 다른 대안은 농축된 양의 실리카를 고무 마스터배치에 혼입하는 것이다. 일반적으로 베일(bale)에 제공되는 실리카-고무 마스터배치는, 이후 고무와 통상적으로 혼합되어 고무 화합물에서 원하는 충전으로 실리카를 분산시킬 수 있다. 고무 화합물에 직접적으로 실리카를 혼합하는 것과 비교하여, 고무 마스터배치를 형성하기 전에 고무 라텍스에 소수화된 실리카의 혼합하는 것이 이점이 있음을 이해해야 한다. 실리카-고무 마스터배치는 일반적으로 실리카 및 중합체 그리고, 선택적으로, 다른 배합 성분 예컨대 가공 오일 및 불활성 물질의 조합이다. 공지된 실리카-고무 마스터배치는 Wallen et al의 미국 특허 제8,357,733호 및 Lightsey et al의 미국 특허 제5,763,388호에 기재된다.

[0011] 최소한의 제조 복잡성으로 인해, 실리카-고무 마스터배치는 유화 중합체 마스터배치 고무로서 유화 스타이렌-부타다이엔 고무 (ESBR)와 같은 유화 중합체를 가장 흔히 사용한다. 그러나, 많은 고무 화합물, 특히 타이어고무 화합물은, 성능 상의 이유로 유화 중합체 대신에, 용액 중합체 예컨대 용액 스타이렌-부타다이엔 고무 (SSBR)의 사용을 필요로 한다. 용액 중합체-기반의 고무 화합물에서의 유화 중합체-기반의 실리카-고무 마스터배치의 사용은 고무 화합물 성능에 악영향을 미칠 수 있어, 바람직하지 않다.

[0012] 다른 유형의 비-용액 중합체 예컨대 천연 고무를 가지는 실리카-고무 마스터배치의 사용도 또한 바람직하지 않다.

[0013] 우수한 분산 및 최소한의 분진 방출을 가지는 고무 시스템으로의 혼입을 가능하게 하는 기능성 실리카 및 중합체 복합체에 대한 지속적인 필요성이 존재한다. 바람직하게는, 기능성 실리카 및 중합체 복합체는 최종 제품의 전체 성능에 유의한 영향을 미치지 않고 대개 SSBR 고무 배합물로 혼입될 수 있다.

**발명의 내용**

[0014] 본 개시와 일치하여, 우수한 분산 및 최소한의 분진 방출을 가지는 고무 시스템에 혼입될 수 있고, 최종 제품의 전체 성능에 유의한 영향을 미치지 않으며 대개 SSBR 고무 배합물 내에 혼입될 수 있는 기능성 실리카 및 중합체 복합체가, 놀랍게도 개시된다.

[0015] 본 개시의 목적은 고무 화합물, 예를 들어, 타이어 성분의 제조에 사용되는 고무 화합물에서의 실리카의 분포를 용이하게 하는 것이다. 본 개시는 또한 SSBR 배합물에 사용되는 경우 ESBR 마스터배치 기술과 관련된 특정 성능 단점을 해소한다.

[0016] 하나의 구체예에서, 기능성 실리카 생성물은 중합체 코팅을 가지는 소수화된 실리카의 입자를 포함한다. 소수화된 실리카 대 중합체의 비율은 약 0.3/1 내지 약 100/1이다. 소수화된 실리카는 약 200 m<sup>2</sup>/g 초과 BET 비표면적을 가지는 높은 표면적의 실리카를 포함한다.

[0017] 또 다른 구체예에서, 고무 배합물은 일정량의 탄성체 및 일정량의 중합체 코팅을 가지는 소수화된 실리카의 입자, 즉, 기능성 실리카 생성물을 포함한다. 입자는 실질적으로 탄성체 전체에 실질적으로 균일하게 분포되어 있다.

[0018] 또 다른 구체예에서, 기능성 실리카 생성물의 제조 방법은 회전식 건조기에 소수화된 높은 표면적의 실리카를 제공하는 단계를 포함한다. 중합체 시멘트가 이후 회전식 건조기로 혼입된다. 중합체 시멘트는 용매에 적어도 부분적으로 용해된 용액 중합체를 가진다. 회전식 건조기를 이후 가열하여 용매를 제거하고, 기능성 실리카 생성물을 형성한다.

**도면의 간단한 설명**

[0019] 본 발명의 상기, 뿐만 아니라 다른 이점은, 특히 하기 설명되는 도면에 비추어 고려될 때, 다음의 상세한 설명으로부터 당업자에게 명백해질 것이다.

도 1은 본 개시에 따른 기능성 실리카 생성물의 제조 방법을 도시하는 흐름도이고;

도 2는 본 개시에 따른 기능성 실리카 생성물의 제조 시스템을 도시하는 개략도이고;

도 3은 본 개시의 기능성 실리카 생성물을 가지는 고무 배합물과 관련된 분산 지수 시험 결과를 도시하는 그래프이며, 이러한 기능성 실리카 생성물은 다양한 실리카/중합체 비율로 제공되고;

도 4는 본 개시의 또 다른 구체예에 따른 기능성 실리카 생성물의 제조 방법을 도시하는 흐름도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0020] 다음의 설명은 본질적으로 단지 예시적이며, 본 개시, 응용, 또는 용도에 제한하고자 하는 것은 아니다. 도면에 걸쳐, 대응하는 참조 번호는 동일하거나 대응하는 부분 및 특징을 지시하는 것을 또한 이해해야 한다. 개시된 방법에 관하여, 제시된 단계의 순서는 본질적으로 예시적이며, 이에 따라, 달리 개시되지 않는 한 필수적이거나 중요하지 않다.

[0021] 본 개시는 기능성 실리카 생성물, 뿐만 아니라 상기 기능성 실리카 생성물을 포함하는 고무 제품의 제조 방법 및 시스템을 포함한다. 기능성 실리카 생성물은 실리카, 실레인 커플링제, 및 다양한 탄성체로 충전제의 신속한 혼합을 가능하게 하는 중합체의 양을 가지는 충전제 조성물을 포함한다. 기능성 실리카 생성물은 중합체 코팅을 가지는 소수화된 실리카의 입자 형태이고, 상기 입자는 실리카 대 중합체의 충분히 높은 비율로 인해, 파쇄성 설립(crumb) 또는 분말 물질로 느슨하게 응집될 수 있거나, 종래의 베일 형태일 수 있다. 입자가 파쇄성 설립 또는 분말 물질의 형태인 경우, 중합체에 대한 실리카의 임계 충전에 도달하게 되면, 실리카는 분할제(partitioning agent)로서 작용하며 파쇄성 설립 또는 분말 물질이 덩어리로 응집하는 것을 방지한다.

[0022] 기능성 실리카 생성물의 중합체는 유화 중합체 또는 용액 중합체일 수 있다. 유화 중합체의 경우, 유화 중합체는 충전제/중합체/실레인 복합체의 제조 공정이 상당히 단순한 이점을 제공한다. 유화 중합은 보통 물, 단량체, 및 계면 활성제를 포함하는 유화액으로 시작하는 라디칼 중합의 한 유형이다. 유화 중합은 상업적으로 중요한 여러 중합체를 제조하는데 사용된다. 많은 이러한 중합체는 고체 물질로서 사용되며 중합 이후 수성 분산액으로부터 반드시 분리되어야 한다. 유화 중합으로부터 기인한, 수성 매질 중 중합체 미세입자의 안정한 분산액(유화액)은 흔히 라텍스(latex)로 불린다.

[0023] 용액 중합체의 경우, 도 4에 도시된 하나의 비제한적인 예로서, 기능성 실리카 생성물은 회전식 건조기에 소수

화된 높은 표면적의 실리카를 혼입하는 단계(404)를 포함하는 방법(400)에 의해 형성될 수 있다. 높은 표면적의 실리카는 사전에, 예를 들어, 단계(402)에서 소수화하거나, 회전식 건조기에서 인시튜(in situ)로 소수화될 수 있다. 또한, 방법(400)은 중합체 시멘트, 즉, 용액 중합체가 적어도 부분적으로 용해되는 (및 특히 구체에는 완전히 용해되는) 유기 용매를 가지는 용액을, 수화된 높은 표면적의 실리카를 가지는 회전식 건조기로 혼입하는 단계(406)를 포함한다. 중합체 시멘트는 예를 들어, 회전식 건조기 내로 분무될 수 있다. 중합체 시멘트의 용매는 이후 회전식 건조기의 가열(408)을 통해 제거되어, 후속적인 수집(410)을 위해 소수화된 높은 표면적의 실리카의 입자 상에 용액 중합체의 코팅을 형성한다. 적절한 가열 온도는 필요에 따라 당업자에 의해 선택될 수 있다. 분할제와 같은 추가적인 물질은 또한 파쇄성 설립 또는 분말의 제조가 바람직한 회전식 건조기에서 실리카와 혼합될 수 있음을 이해해야 한다.

[0024] 임의의 적절한 중합체가 본 개시의 기능성 실리카 생성물에 사용될 수 있으며, 다음을 포함하지만 이에 제한되지 않는다: 천연 고무; 뷰타다이엔 또는 아이소프렌과 같은 4 내지 12 개의 탄소 원자, 바람직하게 4 내지 6 개의 탄소 원자를 가지는 하나 이상의 컨쥬게이션된 다이엔으로부터 제조된 중합체; 4 내지 12 개의 탄소 원자를 가지는 컨쥬게이션된 다이엔과 스타이렌, 알파-메틸 스타이렌, 바이닐피리딘, 등과 같은 8 내지 12 개의 탄소 원자를 가지는 바이닐 치환된 방향족으로부터 제조된 중합체; 클로로프렌으로부터 제조된 중합체 및 공중합체 (즉, 폴리클로로프렌); 다양한 할로젠-포함 중합체, 예컨대 바이닐리덴 플루오라이드 및 헥사플루오로프로필렌의 공중합체; 알킬 아크릴레이트의 중합체 및 공중합체를 비롯한 아크릴 고무; 다양한 나이트릴 고무; 및 이의 조합. 당업자는 기능성 실리카 생성물을 위해 필요에 따라 다른 중합체를 선택할 수 있다.

[0025] 비정질 실리카 및 흡수 실리카 제품을 비롯한 다양한 실리카 유형이 본 발명의 기능성 실리카 생성물에 사용하기에 적절하다. 가장 특별한 구체예에서, 기능성 실리카 생성물에 사용된 실리카는 높은 표면적의 실리카이다. 공지된 유형의 높은 표면적의 실리카는 Stenzel et al의 미국 특허 제 7,628,971호에 개시되어 있으며, 이의 전체 내용은 본 명세서에 참조 문헌으로 포함된다. 상기 요건을 충족하는 상업적으로 입수 가능한 실리카의 대표적인 예로는 Zeosil® Premium 200 P (220 m<sup>2</sup>/g BET 비표면적)을 포함한다. 다른 적절한 유형의 높은 표면적의 실리카가 또한 본 발명의 범위 내에서 사용될 수 있다.

[0026] 본 발명에 정의된 바와 같은 높은 표면적의 실리카가 타이어와 같은 고무 최종 제품으로 배합될 때 이점을 제공하는 것을 이해해야 한다. 예를 들어, 높은 표면적의 실리카는 개선된 내마모성 (예컨대, 타이어 트레드 마모), 더 낮은 표면적을 가지는 실리카 충전제와 비교하여 더 큰 탄성 및 인장, 및 더 높은 동적 탄성 (예컨대, 개선된 타이어 취급 및 및 구동력)을 제공할 수 있다.

[0027] 당업자는 또한 기능성 실리카 생성물과 함께 다양한 실레인 커플링제를 사용할 수 있다. 커플링제는 실리카 및 고무와 반응할 수 있는 작용기를 포함할 것이다. 실레인의 대표적인 예로는 (3-머캅토프로필) 트리에톡시실레인, (3-머캅토프로필) 트리메톡시실레인, (3-싸이오시아니아네이토프로필) 트리메톡시 실레인, (3-싸이오시아니아네이토프로필) 트리에톡시실레인, 비스[3-(트리에톡시실릴)프로필]테트라설파이드, 비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]테트라설파이드, 비스[3-(트리에톡시실릴)프로필]다이설파이드, 비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]다이설파이드 및 3-(트리에톡시실릴)프로필 옥테인싸이오에이트, 및 블록된 머캅탄 그룹을 포함하는 실레인을 포함한다. 다른 유형의 적절한 실레인 커플링제가 필요에 따라 사용될 수 있음을 이해해야 한다.

[0028] 사용되는 실레인의 유형은 실레인이 실리카 표면에 적용되는 방식에 영향을 줄 것이다. 모든 실레인에 대해 작용하는 소수화의 한 가지 방법은 실레인을 유기 용매에 용해시키고 반응이 완료될 때까지 실리카를 용매에 슬러리화 하는 것이다. 실리카는 이후 여과 및 건조될 수 있다. 이러한 방법은 Hess et al의 미국 특허 제 3,768,537호에 개시되어 있으며, 이의 전체 내용은 본 명세서에 참조 문헌으로 포함된다. 실리카 소수화의 또 다른 방법은 실리카 표면 상에 실레인을 직접적으로 분무하는 것을 포함한다. 종래의 소수화 방법은 Wallen et al의 미국 특허 제 8,357,733호에 개시된 바와 같이 산성 수용액에 실레인을 용해시킨 다음, 약염기성 pH에서 실리카 슬러리와 반응시키는 것을 포함하며, 상기 특허의 전체 내용은 본 명세서에 참조 문헌으로 포함된다. 후자의 절차는 용이하게 가수분해되어 수용액을 형성하는 실레인에 국한되지만, 적용 가능한 이러한 방법이 유리하다는 점을 유의해야 한다.

[0029] 소수화 방법에 관계없이, 결과의 실리카 실레인 반응 생성물은 라텍스와 슬러리화되고 응고될 수 있다. 이것은 예를 들어, von Hellens의 미국 특허 제6,407,153호에 개시된 바와 같이, 용액 중합체를 사용하여 중합체/소수화된 실리카 복합체를 제조하는 것보다 훨씬 간단하며, 상기 특허의 전체 개시는 본 명세서에 참조 문헌으로 포함된다. von Hellens의 특허에서, 실리카의 수성 현탁액은 탄화수소 용매에서 고점성의 스타이렌 뷰타다이엔 고무 용액과 혼합되어야 한다. 이러한 두 가지의 양립 불가능한 상을 합치고, 실리카가 중합체 내로 균일하게 혼

합되도록 하는 어려움 이외에도, 휘발성 용매를 제거하는 것 또한 고려되어야 한다. 이에 따라, 실레인 처리된 실리카를 코팅하기 위해, 유기 용매에서 용액 기반의 중합체 보다 물 기반의 라텍스 중합체를 사용하는 것이 유리하다.

- [0030] 매우 높은 실리카 대 중합체 비율을 사용하는 본 개시의 공정은, 최종 고무 화합물 배합에서 중합체의 최소화를 가능하게 하는 것을 이해해야 한다. 이것은 이러한 적용 분야에서, 최고 성능 실리카-고무 화합물이 유화 중합체보다 우수한 용액 중합체를 가지기 때문에 중요하다. G. Heinrich KGK, 2008년 7월호 368 페이지, "Why Silica Technology needs SSBR in high performance tires"를 참조한다. 이에 따라, 기능성 실리카 및 중합체 복합체의 제조를 최적화하기 위해, 라텍스-기반의 공정이 사용되지만, 전체 고무 화합물 성능에 대한 복합체 중의 유화 중합체의 영향을 최소화하기 위해, 높은 실리카 대 중합체 비율이 사용된다. 이것은 종래의 실리카 마스터배치 기술로는 지금까지 가능하지 않았다.
- [0031] 당해 분야에 공지된 베일 가능한 마스터배치 생성물과는 대조적으로, 본 개시의 기능성 실리카 생성물은 과쇄성 설립 또는 분말을 형성하기에 충분한 높은 실리카 대 중합체 비율을 가질 수 있다. 구체적인 비제한적인 예로서, 실리카 대 중합체 비율은 약 0.3/1 대 100/1, 더욱 구체적으로 약 5/1 내지 약 25/1, 및 가장 구체적으로 약 10/1일 수 있다. 그러나, 당업자는 기능성 실리카 생성물을 가지는 과쇄성 설립 또는 분말을 형성하기에 충분하지만, 베일을 형성하기에는 충분하지 않은, 기능성 실리카 생성물에서 실리카 대 중합체의 다른 비율은 또한 당업자에 의해 필요에 따라 사용될 수 있음을 이해해야 한다.
- [0032] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명은 기능성 실리카 생성물을 제조하는 방법(100)을 추가적으로 포함한다. 방법 (100)에서, 실레인 수용액이 제조되거나 제공된다. 비제한적인 예로서, 일정량의 아이소프로판올 (실레인과 동일한 중량부)은 아세트산과 혼합된다. 연속적으로 교반하면서, 머캅토 실레인과 같은 실레인의 동일한 중량부가 이후 첨가된다. 이후, 과량의 물 (예컨대, 중량으로 아이소프로판올 양의 9 배)이 여러 단계로 천천히 첨가하면서, 첨가 사이에 용액을 투명하게 한다.
- [0033] 이후 방법(100)을 위해 실리카 슬러리가 제조되거나 제공될 수 있다. 하나의 비제한적인 예에서, 실리카 슬러리는 침강 실리카 습윤 케이크가 원하는 퍼센트 고형분 (예컨대, 대략 8% 고형분)으로 희석될 때까지 침강 실리카 습윤 케이크에 물을 첨가함으로써 제조된다. 본 명세서에서 사용 시, 용어 "습윤 케이크"는 실리카 산업에서 통상적으로 사용되는 부분적으로 탈수된 실리카 생성물을 의미한다. 실리카 슬러리는 이후 칭량되고 가열될 수 있다. 예를 들어, 실리카 슬러리는 약 160 °F 또는 71 °C로 가열될 수 있다. 당업자는 실리카 슬러리를 필요에 따라 다른 적절한 온도로 가열할 수 있다.
- [0034] 또 다른 구체예에서, 실리카 슬러리는 건조 실리카 분말 또는 과립으로부터 제조된다. 건조 실리카 분말 또는 과립은 입자 크기를 감소시키기 위해 분쇄기를 통해 가공될 수 있다. 특정 구체예에서, 입자 크기는 평균 3 μm 이하로 감소된다. 이후 물이 첨가되어 예를 들어, 대략 8% 고형분의 실리카 슬러리를 제조한다. 실리카 슬러리는 이후 칭량되고 가열된다. 예를 들어, 실리카 슬러리는 약 160 °F 또는 71 °C로 가열될 수 있다. 당업자는 실리카 슬러리를 필요에 따라 다른 적절한 온도로 가열할 수 있다.
- [0035] 실리카는 이후 단계(102)에서 수성 실레인 용액 및 실리카 슬러리를 혼합함으로써 소수화된다. 실리카 슬러리 및 수성 실레인 용액은 이후 사전 결정된 시간 동안 혼합된다. 예를 들어, 사전 결정된 시간은 대략 5-10 분일 수 있다. 당업자는 본 개시의 범위 내에서 다른 사전 결정된 시간을 선택할 수 있다.
- [0036] 수성 실레인 용액 및 실리카 슬러리를 혼합하는 단계(102) 동안, 혼합물의 pH는 조정될 수 있다. 예를 들어, pH는 NaOH 용액과 같은 염기성 용액을 첨가함으로써 7.0 내지 9.5 범위로 증가시켜, 예를 들어, 실레인과 실리카 슬러리에 현탁된 실리카 입자 상의 실란올 그룹과 축합시켜, 실록세인 연결 또는 결합을 형성하여 실리카를 소수화할 수 있다. 바람직하게 이러한 범위는 7.3 내지 8.5이며, 가장 바람직하게 7.6 내지 7.8이다. 반응 혼합물은 이후 대략 1-3 시간 동안 바람직한 온도, 예컨대 160 °F 또는 71 °C로 가열될 수 있다.
- [0037] 방법(100)은 고무 라텍스를 제조하거나 제공하는 단계를 추가적으로 포함한다. 예를 들어, 20% 고형분 함량의 고무 라텍스는 칭량된 다음, 바람직한 온도 (예컨대, 140 °F 또는 60 °C)로 가열될 수 있다. 고무 라텍스는 이후 가열로부터 제거되고 고무 라텍스의 pH는 NaOH 용액과 같은 염기성 용액을 사용하여 대략 11.0로 증가된다.
- [0038] 이후 공정 오일 및 산화 방지제와 같은 성분이 고무 라텍스로 내로 격렬하게 교반될 수 있다. 공정 오일 및 산화 방지제가 첨가되는 경우, 공정 오일 및 산화 방지제는 사전 블렌딩될 수 있다. 예를 들어, 공정 오일은 중량이 증가될 수 있고 일정량의 산화 방지제가 공장 오일에 첨가될 수 있다. 공정 오일 및 산화 방지제의 혼합물은 이후 바람직한 온도 (예컨대, 210 °F 또는 99 °C)로 가열되어 산화 방지제가 공정 오일 내로 용해하는 것을 용

이하에 한다.

- [0039] 실리카 슬러리는 이후 단계(104)에서 고무 라텍스/오일 블렌드로 첨가된다. 예를 들어, 고무 라텍스를 격렬하게 교반하는 동안, 공정 오일/산화 방지제 블렌드가 천천히 첨가된다. 소수화된 실리카 슬러리는 이후 고무 라텍스 및 공정 오일/산화 방지제의 블렌드로 첨가된다. 필요한 경우, 블렌드의 pH를 대략 9.5로 조정하여, 혼합 이전에 응고를 방지하고, 현탁된 실리카 입자의 표면 상에 흡수, 그렇지 않으면 코팅되는 기회를 고무 라텍스 샘플에 제공한다. 블렌드는 필요에 따라 다른 염기성 pH 수준으로 조정될 수 있다. 블렌드는 블렌드가 실질적으로 일관성있게 될 때까지, 사전 결정된 시간, 예를 들어, 15 분간 혼합된다. 소수화된 실리카 슬러리를 수성 고무 라텍스 내로 블렌딩하기 위한 다른 적절한 시간이 또한 필요에 따라 사용될 수 있다.
- [0040] 이후 단계(106)에서 소수화된 실리카 슬러리 및 고무 라텍스의 블렌드를 응고시키기 위한 목적을 위해, 응고제가 제조되거나 제공될 수 있다. 응고제는 과량의 물에 CaCl<sub>2</sub> 를 칭량함으로써 제조될 수 있다. CaCl<sub>2</sub>가 용해될 때까지 응고제 혼합물이 혼합된다. 다른 적절한 유형의 응고제가 또한 당업자에 의해 선택될 수 있다.
- [0041] 응고제의 제조 이후, 응고제는 소수화된 실리카 슬러리 및 고무 라텍스의 블렌드에 첨가되고, 단계(106)에서 충분히 혼합된다. 블렌드에 응고제를 첨가 및 혼합하는 동안 응고가 일어나, 응고된 블렌드를 형성한다. 택일적으로, 소수화된 실리카 슬러리/고무 라텍스 혼합물이 교반하면서 응고제 용액 첨가된다.
- [0042] 응고된 블렌드는 이후 단계(108)에서 탈수를 위한 목적으로, 압력 여과기와 같은 탈수 장치로 펌핑된다. 탈수 장치는 예를 들어, 침강 실리카의 제조 공정에 사용되는 유형과 유사한, 다공성 포(porous cloth)를 가지는 수직 압력 여과기일 수 있다. 이후 응고된 슬러리와 혼합된 물은 다공성 포를 통해 압착되어 응고된 블렌드가 남게 된다. 응고된 블렌드는 탈수 장치에서 계속해서 세척되어 응고 공정 동안 형성된 임의의 염을 제거한다. 물은 이후 다시 압착되어 대략 75% 미만 물의 초기 물 함량을 가지는 응고된 블렌드를 남긴다.
- [0043] 초기 탈수 이후, 응고된 블렌드는 최종 건조 단계(110)로 들어가고, 여기서 응고된 기능성 실리카 생성물이 건조되고 분해된다. 최종 건조 단계에서, 반건조 응고된 블렌드는 건조 장치, 예를 들어, 유동층 오븐에서, 2% 미만 물의 최종 물 함량으로 건조된다. 당업자는 필요에 따라 유동층 오븐에 적절한 온도 및 건조 시간을 선택할 수 있다. 또 다른 건조 공정의 예로는 분무 건조이며, 이는 과립화 단계를 요구하지 않는 이점을 가진다.
- [0044] 최종 건조 단계 이전 또는 이후에, 응고된 블렌드는 또한 필요한 경우, 과립화 장치를 사용하여 과립 점조도 (granular consistency)로 느슨하게 분해된다. 추가적인 분할제가 또한 과립화된 기능성 실리카 생성물에 추가될 수 있다. 비제한적인 예로서, 적절한 분할제는 갈슘 카보네이트, 활석, 운모, 점토, 징크 스테아레이트, 갈슘 스테아레이트, 추가적<sup>o</sup>니 비-소수화된 또는 소수화된 실리카, 등을 포함할 수 있다. 응고된 블렌드로부터 과쇄성 설립 및 분말 중 하나를 형성하기에 적절한 임의의 장치, 및 고무 제품에서 후속의 사용에 적절한 임의의 분할제가 본 개시의 범위 내에서 사용될 수 있다.
- [0045] 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명은 기능성 실리카 생성물을 제조하는 시스템(200)을 추가적으로 포함한다. 시스템(200)은 예를 들어, 도 1에 도시되고 상기 기재된 방법(100)에 따라 제공되는 기능성 실리카 생성물의 공급원(202)을 포함한다.
- [0046] 시스템(200)은 방법(100)에 따라 제조되는 기능성 실리카 생성물을 수용하는 탈수 장치(204)를 포함할 수 있다. 특정 구체예에서, 탈수 장치는 수직 압력 여과기이다. 비제한적인 예로서, 수직 압력 여과기는 Larox Hoesch ([http://larox.smartpage.fi/en/hoesch/pdf/Larox\\_Hoesch.pdf](http://larox.smartpage.fi/en/hoesch/pdf/Larox_Hoesch.pdf)) 또는 Menardi ([http://www.menardifilters.com/pdf/liquid\\_brochure.pdf](http://www.menardifilters.com/pdf/liquid_brochure.pdf))로부터 상업적으로 입수 가능한 수직 압력 여과기일 수 있다.
- [0047] 본 개시의 기능성 실리카 생성물에 대하여 적용되는 수직 압력 여과기의 일반적인 작동 원리는 다음과 같다.
- [0048] 1. 충전 및 여과: 작동에서, 단계(106)에서 생성된 응고된 블렌드는 주입 채널로부터 수직 압력 여과기의 여과 챔버로 동시에 펌핑된다. 여과 동안, 응고된 블렌드의 고형분은 챔버의 양 측면 상에서 여과포에 의해 포획되어, 포를 통해 배수된 여과액을 가지는 케이크를 형성한다. 여과 동안, 케이크 두께는 바람직한 고형분 농도에 도달할 때까지 증가한다.
- [0049] 2. 슬러리 채널을 통한 케이크 세척: 여과 이후, 세척수는 유입 채널로부터의 현탁액 및 챔버로의 흐름을 이동시킨다. 챔버에서, 세척 매질은 여과된 케이크 사이의 틈에 흘러 모액을 세척한다. 균일한 케이크로 인해, 케이크 세척은 전체 여과 영역에 걸쳐 균일하게 일어난다.

- [0050] 3. 사전 압착: 공기 또는 물은 막을 여과 챔버로 가압한다. 막은 챔버 부피를 감소시키고 각 면의 여과 케이크를 압착하여 기능성 실리카 생성물의 단일 케이크를 형성하고 기계적으로 여과액을 제거한다.
- [0051] 4. 코너 채널을 통한 케이크 세척: 세척 매질은 막 측면상에서 여과액 채널을 통해 혼입되어 압력에 의해 기능성 실리카 생성물의 케이크를 관통한다. 세척 여과액은 챔버 측면 상에서 여과액 채널을 통해 챔버를 떠난다. 균열 형성을 방지하고 세척 결과를 향상시키기 위해 세척 동안 막의 사전-압착을 지속한다.
- [0052] 5. 사후-압착: 기능성 실리카 생성물의 여과 케이크는 고압에서 막을 사용하여 압착함으로써 추가적으로 탈수되어, 최대 기계적 탈수를 보장한다. 동시에, 이러한 단계는 통풍-건조를 위한 케이크를 제조한다.
- [0053] 6. 통풍-건조: 압착된 공기는 여과액 채널을 통해 막 플레이트 상으로 혼입되어 기능성 실리카 생성물의 케이크를 통해 통풍하여, 여과액을 제거하고 낮은 잔류 수분을 획득할 수 있다. 통풍-건조 동안, 케이크는 막 압력 하에 잔존한다.
- [0054] 7. 케이크 배출: 여과 순서가 완료되면 필터를 개봉하여 기능성 실리카 생성물의 케이크가 필터로부터 탈락하도록 한다.
- [0055] 8. 포 세척: 일관된 여과를 위해서, 여과포를 세척할 필요가 있을 수 있다. 이러한 세척은 매니폴드 위로부터 플레이트를 플러싱하거나, 플레이트 사이를 통과하는 고압 분무 바에 의해 달성될 수 있다.
- [0056] 시스템(200)은 건조 장치(206)를 추가로 포함할 수 있다. 건조 장치(206)은 탈수 장치(204)와 연결되어 있다. 예를 들어, 건조 장치(206)는 수직 압력 여과기로부터 기능성 실리카 생성물의 케이크를 수용하는 유동층 오븐일 수 있다. 다른 유형의 건조 장치(206)가 또한 고려될 수 있으며, 본 개시의 범위 내에서 사용될 수 있다.
- [0057] 선택적으로, 건조된 기능성 실리카 생성물은 원하는 입자 크기의 파쇄성 설립 또는 분말로 자가-분리하지 않으며, 시스템(200)은 과립화 장치(208)를 추가로 포함할 수 있다. 과립화 장치(208)는 유동층 오븐으로부터 기능성 실리카 생성물의 건조된 케이크를 수용하는 과립화 밀일 수 있다. 과립화 장치(208)는 원하는 입자 크기로 파쇄성 설립 또는 분말을 형성하기 위해, 기능성 실리카 생성물의 건조된 케이크를 분쇄하도록 구성된다. 당업자는 파쇄성 설립 또는 분말을 형성하기 위해 필요에 따라 적절한 과립화 밀 및 분쇄 파라미터를 선택할 수 있다.
- [0058] 대안의 구체예에서, 시스템(200)은 기능성 실리카 생성물이 수집될 수 있는 표면에 대하여 기능성 실리카 생성물을 분무 건조하기 위해 고압 분무기와 같은 분무 건조 장치(210)를 포함한다. 분무 건조 장치(210)의 사용은 별도의 과립화 장치(208)를 필요로 하지 않는 이점을 가지는 것을 이해해야 한다. 당업자는 필요에 따라 분무 파라미터 및 기능성 실리카 생성물이 수집되는 분무 표면을 포함하는 적절한 분무 건조 장치(210)를 선택할 수 있다.
- [0059] 과립화 장치(208) 또는 분무 건조 장치(210)의 경우에, 시스템은 회수기(212)를 추가로 포함할 수 있다. 회수기(212)는 추후의 사용을 위해 건조 및 과립화된 기능성 실리카 생성물을 수용한다. 한 예에서, 회수기(212)는 예를 들어, 전달을 위한 사일로, 슈퍼색 또는 소형 저-용융 백 및 원하는 최종 용도로 저장하기 위해 기능성 실리카 생성물을 수송하는 생성물 수집 사이클론을 포함할 수 있다.
- [0060] 본 개시는 또한 일정량의 탄성체, 및 일정량의 기능성 실리카 생성물을 가지는 고무 배합물을 포함한다. 기능성 실리카 생성물의 입자는 비제한적인 예로서, 압출 또는 성형 작업 이전에 예를 들어, 혼합 작업에 의해 탄성체 전체에 걸쳐 실질적으로 균일하게 분포될 수 있다. 탄성체에 전체에 걸친 기능성 실리카 생성물의 실질적으로 균일한 분포는 철저한 혼합 작업을 통해 촉진될 수 있으며, 이러한 혼합 조업을 수행하는 능력은 당업자가 소유하고 있음을 이해해야 한다.
- [0061] 고무 배합물은 고무 배합 분야에 공지된 방법, 예로서 다양한 황-가황성 구성 중합체와 통상적으로 사용되는 다양한 첨가제 물질과 혼합함으로써 배합될 수 있으며, 상기 물질은 예를 들어, 경화 산 예컨대 황산, 황산화제, 지연제 및 촉진제, 가공 첨가제, 예컨대 오일, 수지, 예를 들어, 점착제용 수지, 실리카, 가소제, 충전제, 안료, 지방산, 징크 옥사이드, 왁스, 산화 방지제 및 오존 분해 방지제, 해교제, 및 보강 재료, 예를 들어, 카본 블랙, 등이 있다. 고무 배합물을 위한 다른 적절한 첨가제가 또한 필요에 따라 사용될 수 있다. 고무 배합물의 의도된 용도에 따라, 통상적인 첨가제가 선택되고 종래의 양으로 흔히 사용된다.
- [0062] 특정 구체예에서, 탄성체의 양은 SBR과 같은 용액 중합체를 포함한다. 그러나, 당업자는 기능성 실리카 생성물을 필요에 따라 상이한 유형 및 탄성체 유형의 조합을 포함하는 다른 유형의 고무 배합물로 배합할 수 있다.

[0063] 본 개시는 또한 고무 배합물을 포함하는 물품을 포함한다. 기능성 실리카 생성물을 가지는 고무 배합물은 압출, 성형될 수 있거나, 가열 및 압력 중 적어도 하나에 의한 적용을 통해 원하는 형태로 성형되고 경화될 수 있음을 이해해야 한다. 비제한적인 예로서, 고무 배합물은 구성 요소, 예컨대 타이어 트레드, 측벽, 벨트 코트, 또는 타이어의 또 다른 구성 요소를 가지는 타이어에 사용될 수 있다. 상용의 제품을 포함하는 다른 유형의 물품은 또한 본 발명의 범위 내에서 기능성 실리카 생성물을 가지는 고무 배합물을 사용하여 제조될 수 있다.

[0064] 실시예

[0065] 기능성 실리카 생성물은 표 1에 나타난 바와 같은 화학식을 가질 수 있으며, 대략 일 (1) 킬로그램의 기능성 실리카 생성물을 형성한다.

[0066] 표 1

재료	PHR	실제 중량 (그램)	(% 고형분 함량)	재료 중량 (그램)
고무 라텍스	100	437	20.0%	87
실리카	1000	10925	8.0%	874
실레인	65	56.8	---	57
공정 오일	1.5	1.3	---	1.3
산화 방지제	0.4	0.35	---	0.4

[0067] 표 1은 본 발명을 도시하기 위해 나타난 기능성 실리카 생성물의 예시적인 배합물임을 이해해야 한다. 표 1에 기능성 실리카 생성물에 대한 10/1 실리카 대 중합체 비율이 나타났지만, 상이한 비율, 예컨대, 4/1, 6/1, 30/1, 50/1, 등을 가지는 기능성 실리카 생성물이 이에 상응하게 배합될 수 있음을 이해해야 한다. 기능성 실리카 생성물의 실리카 함량이 증가하는 경우, 일정량의 실레인, 공정 오일, 및 산화 방지제 중 적어도 하나는 중량 기준 당 비례적으로 증가할 수 있음을 이해해야 한다.

[0069] 실리카 대 중합체 비율은 과쇄성 설립 또는 분말 충전제 재료를 형성하기에 충분하다. 특정 실리카/중합체 비율은 또한 복합체가 과쇄성 설립 또는 분말이 되는 경우, 비율에 얽매일 필요 없이 성능 특성에 기초하여 설정될 수 있음을 이해해야 한다.

[0070] 다양한 비율의 실리카 대 중합체를 가지는, 본 개시의 기능성 실리카 생성물을 가지는 일련의 실험적인 고무 배합물이 하기 표 2에 나타난다. 모든 배합물은 중량 기준으로 100 PHR(parts per hundred rubber)의 고무 또는 탄성체에 대하여 기재되며, 기능성 실리카 생성물 내 탄성체는 기능성 실리카 생성물이 사용된 실험적 고무 배합물 내 총 100 중량부의 탄성체에 기여한다.

[0071] 표 2

설명	대조	2/1 비율	4/1 비율	6/1 비율	10/1 비율	30/1 비율
용액 SBR/폴리뷰타다이엔	100.00	60.00	80.00	86.67	92.00	98.25
실리카	80.00	---	---	---	---	---
카본 블랙	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
왁스	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
징크 옥사이드	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
산화 방지제	2.50	2.34	2.42	2.45	2.47	2.49
스테아르산	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
실레인	6.40	---	---	---	---	---
오일	30.25	6.26	10.10	10.89	29.46	30.00
지방산; 아연 염	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
FSP 200phr 실리카 60phr 오일	---	147.95	---	---	---	---
FSP 400phr 실리카 100phr 오일	---	---	123.62	---	---	---
FSP 600phr 실리카 145.85phr 오일	---	---	---	116.30	---	---
FSP 1000phr 실리카 10phr 오일	---	---	---	---	92.21	---
FSP 3000phr 실리카 30phr 오일	---	---	---	---	---	85.39
황	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
촉진제	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
전체 PHR:	245.15	242.55	242.13	242.30	242.13	242.13
비중:	1.196	1.200	1.200	1.199	1.204	1.196

[0072]

[0073]

대조의 고무 배합물은 혼합기에서 혼입되는 실리카 충전제의 인시츄 실레인화를 허용하기 위해 제어된 온도를 가지는 단계를 포함하는 종래의 3 단계의 혼합 주기에 따라 혼합된다. 2/1, 4/1, 6/1, 10/1, 및 30/1의 실리카 대 중합체 비율로 기능성 실리카 생성물을 가지는 실험적인 고무 배합물은 또한 종래의 3 단계의 혼합 주기에 따라 혼합되어, 고무 배합물 모두에 대하여 유사한 전단 이력을 보장하였다.

[0074]

대조 및 실험의 고무 배합물을 종래의 유동, 물리적, 및 다른 고무 성능 시험의 배터리에 따라 특성화하였다. 대조 및 실험의 고무 배합물의 시험은 분산 시험을 포함하며, 시험 결과는 도 3에 나타난다. Ohio, Akron의 Alpha Technologies로부터 상업적으로 입수 가능한 disperGRADER™ 분산 측정 시스템을 사용하여 분산 시험을 수행하였다. disperGRADER™ 분산 측정 시스템은 새롭게 절단된 샘플 표면에 존재하는 응집체에 의한 그림자를 측정함으로써, 혼합된 고무 화합물에서 충전제의 분산 시험을 위한 반사광 현미경을 사용한다. 분산 시험 결과는 0-100의 규모로 제공되고, 숫자가 클수록 분산량이 우수함을 나타낸다.

[0075]

도 3에 도시된 바와 같이, 놀랍게도, 파쇄성 설립 또는 분말 형태인 기능성 실리카 생성물 중 약 400 phr (4/1)의 최소 실리카 충전은, 기능성 실리카 생성물을 사용하여 최종적인 고무 배합물에서 허용 가능한 분산을 획득하는 것이 필요할 수 있음을 발견하였다. 또한 필요에 따라, 기능성 실리카 생성물에 대하여 특정 실리카/중합체 비율을 선택함에 있어서 다른 성능 특성이 당업자에 의해 사용될 수 있다.

[0076]

유리하게는, 기능성 실리카 생성물이 고무 레이어로 코팅된 입자를 포함하기 때문에, 본 개시의 기능성 실리카 생성물은 우수한 분산 및 최소한의 분진 방출을 가지는 고무 시스템에 혼입될 수 있다. 기능성 실리카 생성물이 유화 고무 (예를 들어, 유화 SBR)를 사용하지만, 기능성 실리카 생성물은 기능성 실리카 생성물 내 존재하는 매우 낮은 수준의 유화 고무로 인해 전체 고무 화합물 성능에 유의한 영향을 미치지 않으면서 SBR 고무 화합물에 혼입될 수 있다.

[0077]

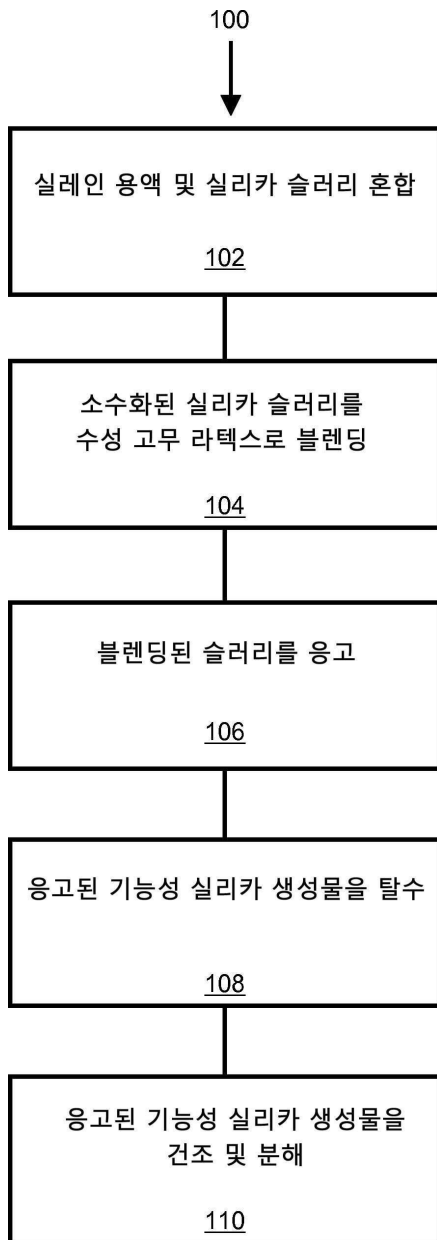
기능성 실리카 생성물은 바람직하게 높은 표면적의 실리카와 함께 사용된다. 놀랍게도 얇은 레이어의 유화 중합체를 가지는 입자를 가지고, 파쇄성 설립 또는 분말의 형태로 제공되는 기능성 실리카 생성물은, 고무 배합물에서 높은 표면적의 실리카의 분산성을 촉진시키는 것으로 밝혀졌다. 기능성 실리카 생성물의 사용은 또한 유리하게는 연속 혼합 작업에서 고무 화합물로 실리카의 혼입을 가능하게 한다.

[0078]

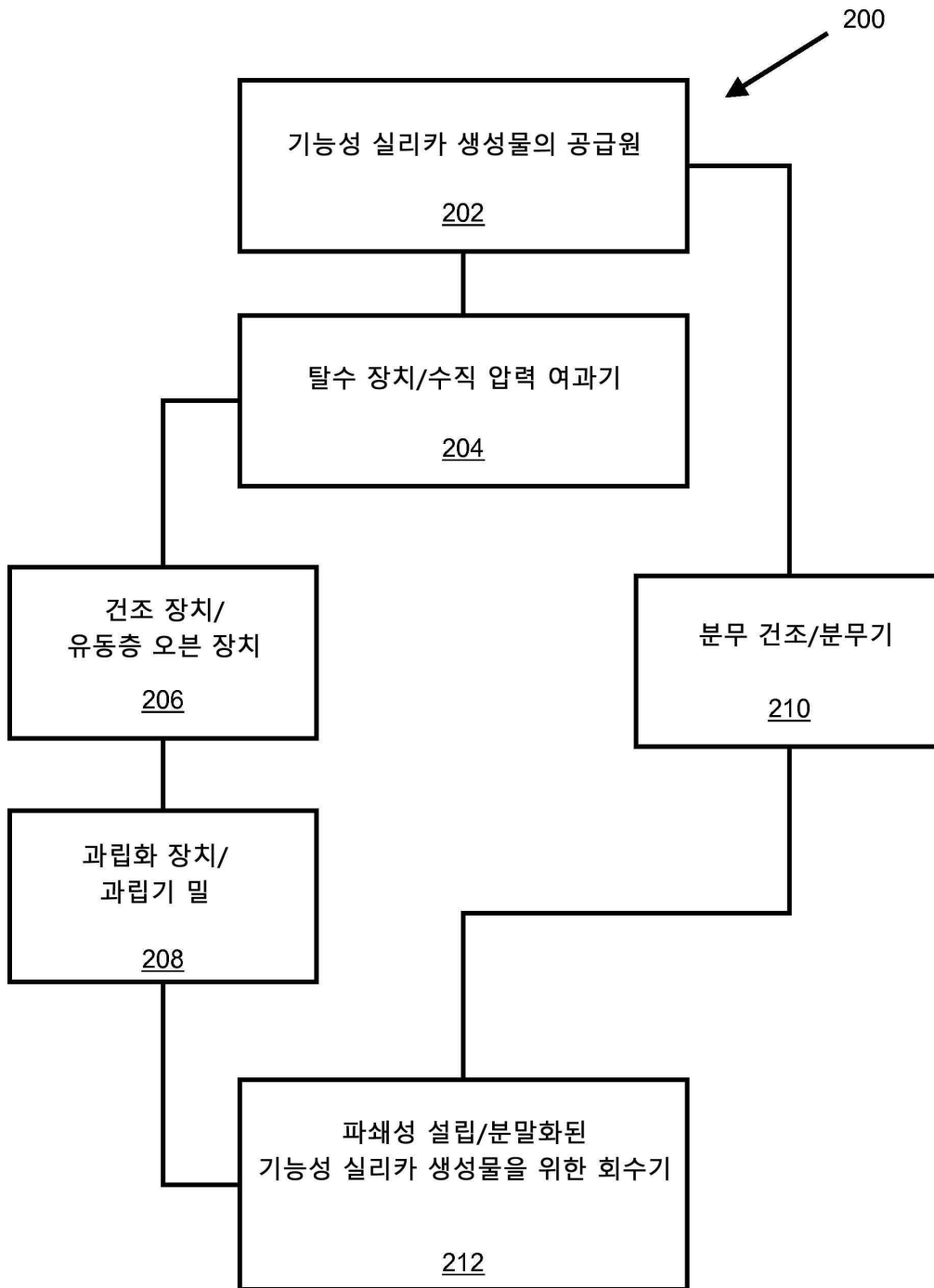
특정 대표적인 구체예 및 상세한 설명이 본 발명을 설명하기 위한 목적으로 도시되었지만, 당업계의 숙련자라면 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 다양한 변경이 가해질 수 있음을 알 수 있으며, 이는 첨부된 청구 범위에서 추가적으로 설명된다.

도면

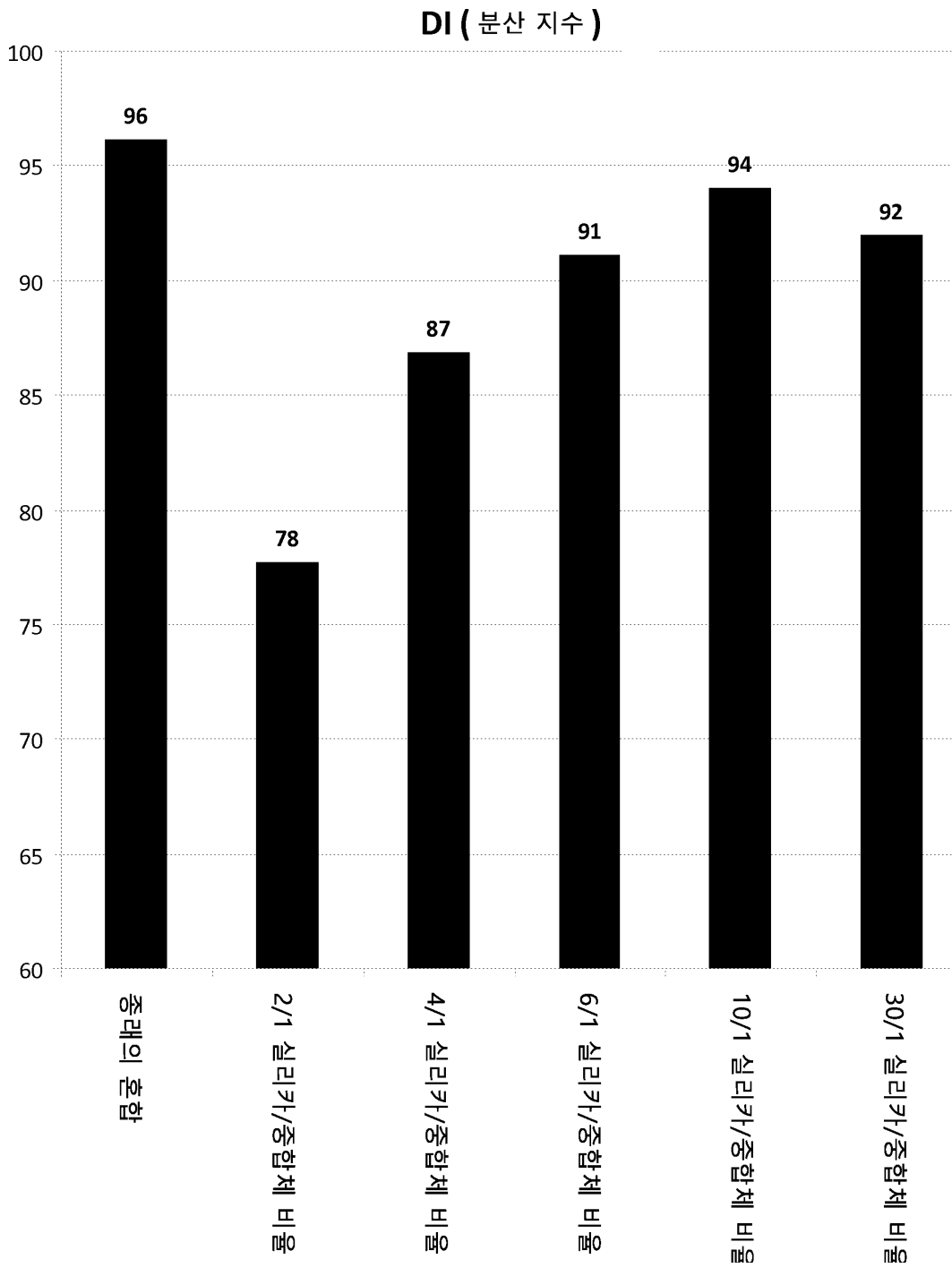
도면1



도면2



도면3



도면4

