

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.<sup>7</sup>  
C08K 5/54

(45) 공고일자 2005년09월02일  
(11) 등록번호 10-0511701  
(24) 등록일자 2005년08월25일

(21) 출원번호	10-2000-7000257	(65) 공개번호	10-2001-0021698
(22) 출원일자	2000년01월10일	(43) 공개일자	2001년03월15일
번역문 제출일자	2000년01월10일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1998/004308	(87) 국제공개번호	WO 1999/02602
국제출원일자	1998년07월10일	국제공개일자	1999년01월21일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 가나, 감비아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아 공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장	97/09047	1997년07월11일	프랑스(FR)
	98/01452	1998년02월04일	프랑스(FR)

(73) 특허권자      뽁빠니 제네랄 드 에따블리세망 미셸린-미셸린 에 씨  
프랑스 63000 끌레르몽-페랑 세텍스 09 꾸르 사블롱 12

(72) 발명자      쉬롱프레데릭  
프랑스에프-63100클레르몽-페랑뤼데카르트54

라포레끌로드  
프랑스에프-63000클레르몽-페랑뤼퐁지에브117

망제레장-뤼  
프랑스에프-63200리움뤼폴엘뤼아르66

(74) 대리인                      김영관  
   이병호  
   홍동오

심사관 : 정진성

(54) 다관능화 폴리오가노실록산을 커플링제(백색충전제/탄성중합체)로서 포함하는, 백색 충전제로 강화된 디엔 고무 조성물

## 요약

본 발명은 하나 이상의 디엔 탄성중합체, 강화 충전제로서의 백색 충전제 및 분자당 규소원자에 하나 이상의 직쇄 또는 측쇄  $C_1-C_{15}$  알콕시 라디칼을 함유하는 하나 이상의 제1 실록실 단위( $\alpha$ )와, 규소원자에 바람직하게는 탄소수가 2 내지 30인 하나 이상의 화학식  $Z-SH$ 의 라디칼(여기서,  $Z$ 는 직쇄 또는 측쇄 2가 결합이다)을 함유하는 하나 이상의 제2 실록실 단위( $\beta$ )를 갖는 다관능화 폴리오가노실록산을 커플링제(백색 충전제/탄성중합체)로서 포함하는, 황으로 가황가능하고 타이어 트레드를 제조하기 위해 고안된 고무 조성물에 관한 것이다.

## 대표도

도 1

## 색인어

가황성 고무 조성물, 디엔 탄성중합체, 타이어, 강화 충전제, 커플링제(백색 충전제/탄성중합체), 다관능화 폴리오가노실록산(POS), 실록실 단위

## 명세서

본 발명은 타이어 또는 타이어용 반가공품, 특히 이러한 타이어의 트레드를 제조하기 위한 가황성 디엔 고무 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 특히 백색 충전제로 강화되고 알콕시 관능기와 머캅토-알킬(또는 알킬-티올) 관능기를 둘 다 포함하는 다관능화 폴리오가노실록산(이후, POS로 약칭함)을 기본으로 하는 커플링제(백색 충전제/탄성중합체)를 포함하는 신규한 디엔 고무 조성물에 관한 것이다.

(다)관능화 POS는 널리 공지되어 있고 매우 많은 문헌에 기재되어 있으며, 특히 POS의 다관능화가 기재되어 있는 국제 공개공보 제WO 96/16125호를 언급할 수 있다. 이 문헌에는 특히  $\equiv Si-(O-알킬)$  및  $\equiv Si-(\text{각종 황 함유 그룹, 특히 SH를 함유하는 쇠})$  관능성 단위를 포함하는 POS의 제조법이 기재되어 있다.  $-(O-알킬)$  관능기를  $-(O-알킬)$  관능기를 유도하는 알콜로 개시되는 탈수소-축합 반응에 의해 적합한 폴리하이드로게노-오가노실록산에 도입시킨 다음(이 단계에서 원래의  $\equiv SiH$  그룹 분획이 알콕시 관능기로 치환된다),  $-(\text{각종 황화 그룹을 함유하는 쇠})$  관능기를 황 함유 그룹을 함유하는 올레핀의, 잔여  $\equiv SiH$  그룹에 의한 하이드로실릴화에 의해 도입시킨다.

연료 경제성 및 환경 보호의 필요성이 우선시되므로, 타이어, 예를 들어, 하층, 캘린더링 고무, 측벽 또는 트레드의 구성에 포함되는 각종 반가공품의 제조에 적합한 고무 조성물 형태에 사용할 수 있도록 기계적 특성이 우수하고 히스테리시스가 가능한 한 낮은 탄성중합체를 제조하고, 특성이 개선된, 특히 롤링 저항이 감소된 타이어를 수득하는 것이 바람직하다.

목적을 달성하기 위해서, 다수의 해결책이 제안되었는데, 무엇보다도, 개질된 탄성중합체와 카본 블랙 간의 우수한 상호작용을 수득하기 위한 목적으로 강화 충전제로서의 카본 블랙과 함께 커플링제, 스타링제(starring agent) 또는 관능화제와 같은 제제에 의해 개질된 탄성중합체의 사용에 본질적으로 집중되었다. 사실상 충전제에 의해 부여된 최적 강화 특성을 수득하기 위해서, 충전제가 가능한 한 미분되고 가능한 한 균질하게 분포된 최종 형태로 탄성중합체 매트릭스에 존재해야

함은 일반적으로 공지되어 있다. 현재, 이러한 조건은 한편으로는 충전제가 탄성중합체와 혼합되는 동안 매트릭스에 혼입되고 응집되지 않고, 다른 한편으로는 탄성중합체에 균질하게 분산되는 매우 우수한 성능을 갖는 정도로 실현될 수 있을 뿐이다.

카본 블랙이 이러한 성능을 가짐은 익히 공지되어 있지만, 이는 일반적으로 백색 충전제에 대해서는 사실이 아니다. 상호유인성 때문에, 백색 충전제 입자, 특히 실리카 입자는 탄성중합체 매트릭스 속에서 함께 응집하는 성가신 경향이 있다. 이러한 상호반응에 의해 충전제의 분산성을 제한하는 유해한 결과가 나타나고, 따라서 이의 강화 특성을, 혼합 작업 동안에 형성될 수 있는 (백색 충전제/탄성중합체) 결합 전체가 사실상 수득되는 경우에, 이론적으로 달성될 수 있는 더욱 낮은 수준으로 제한하는 유해한 결과가 나타나며, 이러한 상호작용은 또한 고무 조성물의 조도를 증가시키고, 따라서 카본 블랙의 존재하에서보다 부재 상태에서 더욱 작업하기 곤란하게 하는 경향이 있다.

그러나, 백색 충전제(들)로 강화된 조성물에 대한 관심은 유럽 공개특허공보 제0 501 227호에 의해 상당히 부활되었으며, 당해 공보에는 고분산형의 특정 침강 실리카로 강화된 가황성 디엔 고무 조성물이 기재되어 있고, 이에 의해, 다른 특성, 특히 접착성, 내구성 및 내마모성에 영향을 주지 않으면서, 롤링 저항이 더욱 우수한 타이어 또는 트레드를 제조할 수 있다.

최근에 공개된 유럽 공개특허공보 제0 810 258호에는 또한 또다른 특정한 백색 충전제, 이 경우, 특정 고분산성 알루미늄( $Al_2O_3$ )로 강화된 신규한 디엔 고무 조성물이 기술되어 있으며, 이를 사용하여 반대되는 특성 사이에서 유사하게 우수하게 절충된 타이어 또는 트레드를 제조할 수도 있다.

강화 충전제로서 이러한 특정 고분산성 실리카 또는 알루미늄을 사용함으로써, 이들이 주요 성분으로 사용되는가와 무관하게, 이를 함유하는 조성물의 처리 곤란성을 확실히 감소시키지만, 통상적으로 카본 블랙으로 충전된 조성물보다 여전히 작업하기 곤란하다.

특히, 결합제로도 공지되어 있고, 백색 충전제 입자와 탄성중합체 표면 사이의 결합을 확실하게 하는 한편, 탄성중합체 매트릭스 속에서의 백색 충전제의 분산을 촉진시키기 위한 커플링제를 사용할 필요가 있다.

"커플링제"(백색 충전제/탄성중합체)라는 용어는 당해 분야의 숙련가에게 백색 충전제와 탄성중합체 사이에 충분한 화학적 결합 및/또는 물리적 결합을 설정할 수 있는 제제를 의미한다고 이해된다. 이러한 커플링제는 적어도 이관능성이며, 예를 들어, 간단히 화학식 "Y-T-X"[여기서, Y는 백색 충전제에 물리적으로 결합되고/되거나 화학적으로 결합될 수 있는 관능성 단위("Y" 관능기)이고, 이러한 결합은, 예를 들어, 백색 충전제의 표면(예를 들어, 실리카의 경우, 표면 실라놀)상의 커플링제의 규소원자와 하이드록실(OH) 그룹 사이에 설정되며, X는, 예를 들어, 황 원자를 통해 탄성중합체에 물리적으로 결합되고/되거나 화학적으로 결합될 수 있는 관능성 단위("X" 관능기)이고, T는 Y와 X를 결합시키는 탄화수소 그룹이다]로 나타낼 수 있다.

커플링제는 특히 백색 충전제, 특히 실리카를 단순히 도포하는 도포제와 혼동하지 않아야 하며, 이는 공지된 방법으로 백색 충전제에 대해 활성인 Y 관능기를 포함하지만, 탄성중합체에 대해 활성인 X 관능기는 포함하지 않는다.

실리카/탄성중합체 커플링제는 특히 많은 문헌에 기재되어 있으며, 이관능성 오가노실란이 가장 많이 공지되어 있다.

따라서, 프랑스 공개특허공보 제2 094 859호에는 타이어 트레드를 제조하기 위한 머캅토실란의 사용이 제안되어 있다. 머캅토실란, 특히  $\gamma$ -머캅토프로필트리메톡시실란과  $\gamma$ -머캅토프로필트리에톡시실란이 더욱 우수한 실리카/탄성중합체 커플링 특성을 제공할 수 있지만, 이들 커플링제의 -SH 관능기의 높은 반응성에 의해 내부 혼합기에서 조성물을 제조하는 동안 "스코칭(scorching)"으로도 공지되어 있는 조기 가황이 매우 급속하게 일어나고, 이에 의해 매우 높은 무니(Mooney) 가소성 값이 수득되고, 결국 실제로는 산업상 작업하고 사용할 수 없는 조성물이 생성되므로, 이들 커플링제는 산업상 사용할 수 없다는 사실이 곧 밝혀져 오늘날에는 익히 공지되어 있다. -SH 관능기를 함유하는 이러한 커플링제 및 이를 함유하는 조성물의 산업상 사용 불가성을 예시하기 위해서, 프랑스 공개특허공보 제2 206 330호 및 미국 특허공보 제 4,002,594호를 인용할 수 있다.

이러한 단점을 극복하기 위해서, 이들 머캅토실란을 다황화 오가노실란(참고: 프랑스 공개특허공보 제2 206 330호)으로 대체시키는 것이 제안되었다. 이들 화합물중에서, 비스-3-트리에톡시실릴프로필의 사황화물(이하, TESPT로 약칭함)은 특히 오늘날, 실리카로 충전된 가황 고무 조성물에 대해, 스코칭 내성, 작업 용이성 및 강화력 면에서 최상의 절충을 제공하는 생성물로 간주된다.

그러나, 이러한 커플링제는 매우 고가이고, 동등한 커플링 결과를 수득하기 위해 필요한  $\gamma$ -머캅토프로필트리메톡시실란 양의 2 내지 3배 정도의 다량으로 사용해야 한다.

따라서, 바람직하게는, 특히 전체 제조 비용을 감소시키기 위해서, 실리카 또는 더욱 일반적으로는 강화 백색 충전제로 강화되고 다황화 오가노실란의 경우에 사용되는 것보다 적은 양으로 커플링제를 함유하는 산업용 고무 조성물을 제조할 수 있도록, 이들 제제는 또한 머캅토타실란만큼 우수한 성능을 제공하는 한편, 조성물의 과도하게 높은 점도와 관련된 조기 스코칭 및 작업 문제를 방지한다.

연구 과정 동안에, 출원인은 특정한 알콕시 및 머캅토타실란 다관능화 POS 화합물이 예상 밖으로 위의 모든 조건들을 충족 시킴을 밝혀냈다.

(다)관능화 POS 화합물이 디엔 고무 조성물에, 특히 타이어를 제조하기 위한 디엔 고무 조성물에 이미 기재되어 있음은 사실이며, 특히 유럽 공개특허공보 제O 731 133호 및 제O 761 748호와 국제 공개공보 제WO 96/29364호의 문헌을 참조할 수 있고, 당해 문헌에는 극성 그룹(특히 하이드록실 그룹 및/또는 알콕시 그룹) 및 가능하게는 유기 그룹, 예를 들어, 장쇄 알킬, (사이클로헥센-3-일)-2-에틸 라디칼 또는 (메틸-4-사이클로헥센-3-일)-2-프로필 라디칼에 의해 관능화된 POS가 기재되어 있다. 그러나, 이러한 POS는 기껏해야 실리카(Y 관능기)에 대한 도포제로서 단순히 작용할 수 있을 뿐이지, (X 관능기의 부족 때문에) 커플링제로서는 작용하지 못하고, 또한, 기술된 조성물에서 이들은 항상 상기한 종류의 황화 오가노실란과 관련되어 있다.

타이어 제조용 디엔 고무 조성물에서 알콕시 관능기와 티올 -SH 관능기를 둘 다 함유하는 다관능화 POS를 커플링제(백색 충전제/탄성중합체)로서 사용하는 것은 더욱 더 예상 밖인데, 왜냐하면 "X" 관능기로서 -SH 관능기를 함유하는 머캅토타실란에 의해 발생한다고 공지된 스코칭 문제는, 도리어 당해 분야의 전문가가 이러한 조성물에 티올 관능기를 사용하지 못하도록 하기 때문이다.

결국, 본 발명의 제1 목적은 하나 이상의 디엔 탄성중합체, 강화 충전제로서의 백색 충전제 및 둘 이상의 Y 및 X 관능기를 함유하고, 한편으로는 Y 관능기에 의해 백색 충전제에 그래프트될 수 있고, 다른 한편으로는 X 관능기에 의해 탄성중합체에 그래프트될 수 있는 커플링제(백색 충전제/탄성중합체)를 포함하는, 타이어 제조용 가황성 고무 조성물에 있으며, 이러한 조성물은 커플링제가 분자당

$C_1-C_{15}$  알콕시로부터 선택된 하나 이상의 직쇄 또는 측쇄 알콕시 라디칼(i)(Y 관능기)을 규소원자에 갖는 하나 이상의 제1 실록실 단위( $\alpha$ )와 화학식  $Z-SH$ 의 하나 이상의 라디칼(2i)(X 관능기)(여기서, Z는 바람직하게는 탄소수 2 내지 30의 직쇄 또는 측쇄 2가 결합 그룹이다)을 규소원자에 갖는 하나 이상의 제2 실록실 단위( $\beta$ )를 포함하는 다관능화 폴리오가노실록산(POS)으로 이루어짐을 특징으로 한다.

본 발명에 따르는 조성물은 특히, 다황화 오가노실란, 특히 TESPT의 사용에 대한 유리한 대체물을 제공하는 한편, 이러한 오가노실란을 함유하는 통상적인 조성물에 비해서 커플링제의 양을 상당히 감소시키는 이점이 있으며, 따라서 전체 배합 비용이 감소된다.

본 발명의 추가의 목적은 본 발명에 따르는 고무 조성물을, 타이어를 제조하는 데 또는 이러한 타이어용 고무 제품을 제조하는 데 사용하는 것이며, 당해 제품은 특히 트레드, 예를 들어, 이들 트레드의 아래에 위치시킬 하층, 측벽, 비드, 보호장치, 내부 튜브 또는 튜브 없는 타이어용 기밀 내부 고무를 포함하는 그룹으로부터 선택된다.

본 발명의 목적은 또한 타이어 및 고무 제품이 본 발명에 따르는 고무 조성물을 포함하는 경우, 이러한 타이어 및 고무 제품 그 자체이다.

본 발명의 또 다른 목적은 백색 충전제로 강화되고 타이어를 제조하기 위한 목적의 디엔 고무 조성물에서 커플링(백색 충전제/탄성중합체)을 확실하게 하는 방법이며, 이러한 방법은 위의 정의에 따르는 POS를 조성물의 가황 전에 혼합함으로써 상기 조성물에 혼입시킴을 특징으로 한다.

최종적으로, 본 발명의 목적은 백색 충전제로 강화되고 타이어를 제조하기 위한 목적의 디엔 고무 조성물에 커플링제(백색 충전제/탄성중합체)로서 위에서 정의한 POS를 사용하는 것이다.

본 발명 및 이의 이점은 다음의 설명과 양태의 실시예, 및 본 발명에 따르거나 따르지 않는 각종 디엔 고무 조성물에 대한 신도의 함수로서 모듈러스 변화 곡선을 나타내는 실시예와 관련된 도 1 및 도 2에 비추어 용이하게 이해된다.

## I. 사용되는 측정 및 시험

고무 조성물은 경화 전후에 다음에 지시하는 바와 같이 특징지워진다.

### I-1. 무니 가소성

진동 조도계를 표준 AFNOR-NF-T-43-005(1980년 11월)에 기재된 바와 같이 사용한다. 무니 가소성은 다음 원리에 따라 측정한다: 경화되지 않은 혼합물을 100℃로 가열된 원통형 밀봉기에서 성형시킨다. 1분 동안 예열시킨 후, 회전자를 2rpm으로 시험편 내에서 회전시키고, 4분 동안 회전시킨 후에 이러한 운동을 유지시키기 위해 사용되는 토크를 측정한다. 무니 가소성은 "무니 단위"(MU; 1 MU=0.83N·m)로 나타낸다.

### I-2. 스코칭 시간

130℃에서 표준 AFNOR-NF-T43-005(1980년 11월)에 따라서 측정한다. 시간의 함수로서 조도계 지수의 발생에 의해 고무 조성물에 대한 스코칭 시간을 측정할 수 있으며, 이는 위의 표준에 따라서 파라미터 T5로 평가하고, 분으로 나타내며, 조도계 지수에 대해 측정된 최소치의 5단위 위의 조도계 지수("무니 단위"로 나타냄) 값으로 증가시키는 데 필요한 시간으로 정의된다.

### I-3. 인장 시험

본 시험으로 탄성 응력과 파단 특성을 측정할 수 있으며, 달리 언급하지 않는 한, 1988년 9월의 표준 AFNOR-NF-T46-002에 따라서 수행한다.

10% 신도(M10), 100% 신도(M100) 및 300% 신도(M300)에서의 할선 모듈러스는 제2 연신에서(즉, 조정 사이클 후에) 측정한다. 파단 응력과 파단 신도도 측정한다. 이러한 인장 측정은 모두 일반적인 온도 및 습도 조건하에 표준 AFNOR-NF-T40-101(1979년 12월)에 따라서 수행한다.

또한, 인장 데이터를 처리하여 신도의 함수로서 모듈러스 곡선을 추적할 수 있으며(본원에 첨부된 도 1과 도 2 참고), 여기서 사용된 모듈러스는 제1 연신에서 측정된 할선 모듈러스이고, 상기한 최초 단면이 아닌 시험편의 실제 단면으로 환산하여 계산한다.

### I-4. 히스테리시스 손실률

히스테리시스 손실률(HL)은 60℃에서 6번째 충격시의 반발로 측정하며, 다음 수학식에 따라서 %로 나타낸다:

$$\text{수학식 1} \\ HL(\%) = 100[(W_0 - W_1)/W_0]$$

위의 수학식 1에서,

$W_0$ 는 공급된 에너지이고,

$W_1$ 은 복구된 에너지이다.

## II. 본 발명을 수행하는 조건

각종의 일반적인 첨가제 또는 타이어를 제조하기 위한 목적의 가황성 고무 조성물에 사용할 수 있는 첨가제 이외에, 본 발명에 따르는 조성물은 기본 성분으로서, 하나 이상의 디엔 탄성중합체, 강화 충전제로서의 하나 이상의 백색 충전제 및 알콕시 및 머캅토-알킬 다관능화 POS로 이루어진 하나 이상의 커플링제(백색 충전제/탄성중합체)를 포함한다.

## II-1. 디엔 탄성중합체

"디엔" 탄성중합체 또는 고무는, 공지된 방법으로, 적어도 일부가 디엔 단량체(단량체는 공액 여부에 무관하게 2개의 탄소-탄소 이중 결합을 함유함)로부터 생성된 탄성중합체(즉, 단독중합체 또는 공중합체)를 의미하는 것으로 이해된다.

일반적으로, "본질적으로 불포화된" 디엔 탄성중합체는 본원에서 원래 디엔(공액 디엔)의 구성원 또는 단위의 함량이 15%(mole%)를 초과하는 공액 디엔 단량체로부터 적어도 부분적으로 생성된 디엔 탄성중합체를 의미하는 것으로 이해된다.

따라서, 예를 들어, 디엔 탄성중합체(예: 부틸 고무 또는 디엔들의 공중합체 및 EPDM형  $\alpha$ -올레핀들의 공중합체)는 위의 정의에 해당되지 않으며, 특히 "본질적으로 포화된" 디엔 탄성중합체로서 기재될 수 있다(원래 디엔의 단위의 함량은 항상 15% 미만으로서 낮거나 매우 낮다).

"본질적으로 불포화된" 디엔 탄성중합체의 범위내에서, "고도로 포화된" 디엔 탄성중합체는 특히 원래 디엔(공액 디엔)의 단위의 함량이 50%를 초과하는 디엔 탄성중합체를 의미하는 것으로 이해된다.

이들 정의를 적용시켜, 특히 본 발명에 따르는 조성물에 사용할 수 있는 디엔 탄성중합체가 다음을 의미하는 것으로 이해된다.

탄소수 4 내지 12의 공액 디엔 단량체를 중합시켜 수득한 임의의 단독중합체(a),

하나 이상의 공액 디엔들을 함께 공중합시키거나 이와 탄소수 8 내지 20의 방향족 비닐 화합물 하나 이상을 공중합시켜 수득한 임의의 공중합체(b),

에틸렌, 탄소수 3 내지 6의  $\alpha$ -올레핀과 탄소수 6 내지 12의 비공액 디엔 단량체를 공중합시켜 수득한 삼원 공중합체, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌 및 상기한 종류의 비공액 디엔 단량체, 예를 들어, 특히 1,4-헥사디엔, 에틸리텐 노르보르넨 또는 디사이클로펜타디엔으로부터 수득되는 탄성중합체(c),

이소부텐과 이소프렌의 공중합체(부틸 고무) 및 이러한 종류의 공중합체의 할로겐화, 특히 염소화 또는 브롬화 변성물(d).

이는 모든 유형의 디엔 탄성중합체에 적용되지만, 타이어 분야의 숙련가는 본 발명이 우선 맨 먼저 보질적으로 불포화된 디엔 탄성중합체, 위의 유형 (a) 또는 (b)로 사용됨을 이해한다.

적합한 공액 디엔은 특히 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디( $C_1$ - $C_5$ 알킬)-1,3-부타디엔, 예를 들어, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-3-에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-3-이소프로필-1,3-부타디엔, 아릴-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 2,4-헥사디엔이다.

적합한 비닐 방향족 화합물은 특히 스티렌, 오르토-메틸스티렌, 메타-메틸스티렌 및 파라-메틸스티렌, 시판 혼합물 "비닐-톨루엔", 파라-3급-부틸스티렌, 메톡시-스티렌, 클로로-스티렌, 비닐 메시틸렌, 디비닐 벤젠 및 비닐 나프탈렌이다.

공중합체는 99 내지 20중량%의 디엔 단위와 1 내지 80중량%의 비닐 방향족 단위를 함유할 수 있다. 탄성중합체는 사용되는 중합 조건, 특히 개질제 및/또는 랜덤화제(randomising agent)의 존재 또는 부재 및 사용되는 개질제 및/또는 랜덤화제의 양의 함수인 어떠한 미소구조라도 가질 수 있다. 중합체는, 예를 들어, 블록, 랜덤, 연속 또는 미소연속 중합체일 수 있고, 분산에 의해 또는 용액 속에서 제조할 수 있다.

바람직하게는 폴리부타디엔, 특히 1,2-단위의 함량이 4 내지 80%인 폴리부타디엔, 시스-1,4[결합]의 함량이 80%를 초과하는 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 부타디엔-스티렌 공중합체, 특히 스티렌 함량이 5 내지 50중량%, 특히 20 내지 40중

량%이고, 부타디엔 부분의 1,2-결합의 함량이 4 내지 65%이고, 트랜스-1,4 결합의 함량이 20 내지 80%인 부타디엔-스티렌 공중합체, 특히 이소프렌 함량이 5 내지 90중량%이고 유리전이온도(Tg)가 -40 내지 -80℃인 부타디엔-스티렌 공중합체, 이소프렌-스티렌 공중합체, 특히 스티렌 함량이 5 내지 50중량%이고 Tg가 -25 내지 -50℃인 이소프렌-스티렌 공중합체이다.

부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체의 경우, 스티렌 함량이 5 내지 50중량%, 특히 10 내지 40중량%이고, 이소프렌 함량이 15 내지 60중량%, 특히 20 내지 50중량%이고, 부타디엔 함량이 5 내지 50중량%, 특히 20 내지 40중량%이고, 부타디엔 부분의 1,2-단위의 함량이 4 내지 85%이고, 부타디엔 부분의 트랜스-1,4 단위의 함량이 6 내지 80%이고, 이소프렌 부분의 1,2-단위와 3,4-단위를 합한 함량이 5 내지 70%이고, 이소프렌 부분의 트랜스-1,4 단위의 함량이 10 내지 50%인 것이 특히 적합하고, Tg가 -20 내지 -70℃인 부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체가 더욱 일반적이다.

물론, 탄성중합체는 커플링되고/되거나 스타링(starring)되거나, 커플링제 및/또는 스타링제 또는 관능화제로 관능화시킬 수 있다. 탄성중합체는 또한 천연 고무와 합성 탄성중합체, 특히 디엔 탄성중합체를 기본으로 하는 블렌드의 천연 고무일 수 있다.

바람직하게는, 본 발명에 따르는 조성물의 디엔 탄성중합체는 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 또는 천연 고무, 부타디엔-스티렌 공중합체, 부타디엔-이소프렌 공중합체, 이소프렌-스티렌 공중합체, 부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체 또는 이들 화합물의 둘 이상의 혼합물로 이루어진 매우 불포화된 디엔 탄성중합체 그룹으로부터 선택된다.

본 발명에 따르는 조성물이 타이어 트레드용으로 사용되는 경우, 디엔 탄성중합체는 바람직하게는 스티렌 함량이 20 내지 30중량%이고, 부타디엔 부분의 비닐 결합의 함량이 15 내지 65%이고, 트랜스-1,4 결합의 함량이 20 내지 75%이고, 유리전이온도가 -20 내지 -55℃인 용액 속에서 제조된 부타디엔-스티렌 공중합체이고, 이러한 부타디엔-스티렌 공중합체는 시스-1,4 결합이 바람직하게는 90%를 초과하는 폴리부타디엔과의 혼합물로도 사용될 수 있다.

## II-2. 강화 충전제

강화 충전제로서 사용되는 백색 충전제는 전체 강화 충전제의 전부 또는 일부만을 구성할 수 있으며, 후자의 경우, 예를 들어, 카본 블랙과 결합된다.

바람직하게는, 강화 백색 충전제는 본 발명에 따르는 조성물에서 전체 강화 충전제의 대부분, 즉 50중량% 초과, 더욱 바람직하게는 80중량% 초과를 구성한다.

본원에서, "강화 백색 충전제"는 중간체 커플링제 이외의 다른 수단의 부재하에, 타이어를 제조하기 위한 목적의 고무 조성물을 단지 강화할 수 있는, 즉 통상적인 카본 블랙 충전제를 이의 강화 작용시에 대체할 수 있는 백색 충전제를 의미하는 것으로 이해된다.

바람직하게는, 강화 백색 충전제는 실리카( $\text{SiO}_2$ ), 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 또는 이들 충전제의 혼합물이다.

사용되는 실리카는 고분산성 침강 실리카가 바람직할 경우에도, 특히 본 발명이 롤링 저항이 낮은 타이어를 제조하는 데 사용되는 경우, 당해 기술분야의 숙련자에게 공지된 강화 실리카, 특히 BET 표면적과 CTAB 비표면적이 둘 다  $450\text{m}^2/\text{g}$  미만인 침강 실리카 또는 열분해법 실리카일 수 있다. "고분산성 실리카"는 박편에 대해 전자 현미경 또는 광학 현미경법으로 공지된 방법으로 관찰될 수 있는, 중합체 매트릭스 속에서 응집되지 않고 분산되는 성능이 매우 큰 실리카를 의미하는 것으로 이해된다. 이러한 바람직한 고분산성 실리카의 비제한적 예로서, 실리카 Perkasil KS 430[제조원: 아크조(Akzo)], 실리카 BV 3380[제조원: 데구사(Degussa)], 실리카 Zeosil 1165 MP 및 1115 MP[제조원: 룽-프랑(Rhone-Poulenc)], 실리카 Hi-Sil 2000[제조원: 피피지(PPG)], 실리카 Zeopol 8741 또는 8745[제조원: 허버(Huber)] 및 처리된 침강 실리카, 예를 들어, 유럽 공개특허공보 제O 735 088호에 기재되어 있는 알루미늄-"도핑된" 실리카를 언급할 수 있다.

바람직하게 사용되는 강화 알루미나는 BET 표면적이 30 내지  $400\text{m}^2/\text{g}$ , 더욱 바람직하게는 80 내지  $250\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 평균 입자 크기가 500nm 이하, 더욱 바람직하게는 200nm 이하이고, 다량의 반응성 Al-OH 표면 관능기를 갖는, 위에서 언급한 유럽 공개특허공보 제O 810 258호에 기재되어 있는 바와 같은 고분산성 알루미나이다. 이러한 강화 알루미나의 비제한적 예는 특히 알루미나 A125, CR125 및 D65CR[제조원: 바이코브스키(Baikowski)]이다.

강화 백색 충전제가 존재하는 물리적 상태는 이것이 분말, 마이크로비드, 과립 및 볼 중의 어떠한 형태이든 중요하지 않다. 물론, "강화 백색 충전제"는 상이한 강화 백색 충전제, 특히 위에서 언급한 고분산성 실리카 및/또는 알루미늄의 혼합물을 의미하는 것으로도 이해된다.

강화 백색 충전제는 또한 카본 블랙과의 블렌드(혼합물)로 사용할 수 있다. 적합한 카본 블랙은 모든 카본 블랙, 특히 HAF, ISAF 또는 타이어, 특히 타이어의 트레드에 통상적으로 사용되는 유형의 카본 블랙이다. 이러한 블랙의 비제한적 예로서, N115, N134, N234, N339, N347 및 N375 블랙을 언급할 수 있다. 전체 강화 충전제에 존재하는 카본 블랙의 양은 넓은 범위내에서 변화시킬 수 있으며, 이러한 양은 바람직하게는 조성물에 존재하는 강화 백색 충전제의 양보다 적다.

바람직하게는, 전체 강화 충전제(사용하는 경우, 강화 백색 충전제 + 카본 블랙)의 양은 30 내지 150phr[탄성중합체(또는 고무) 100부당 중량부]이고, 적정량은 의도하는 용도에 따라 상이한데, 이는 자전거 타이어에 대해 기대되는 강화 수준은, 예를 들어, 공지된 방법에서 승용차용 타이어 또는 다용도 차량(예: 중공업 제품 운송차)용 타이어에 필요한 것보다 명백히 낮기 때문이다.

### II-3. 커플링제

본 발명에 따르는 조성물에 사용되는 커플링제는 분자당  $C_1-C_{15}$  알콕시로부터 선택된 하나 이상의 직쇄 또는 측쇄 알콕시 라디칼(i)(Y 관능기)을 규소원자에 갖는 하나 이상의 제1 실록실 단위( $\alpha$ )와 화학식 Z-SH의 하나 이상의 라디칼(2i)(X 관능기)(여기서, Z는 바람직하게는 탄소수 2 내지 30의 직쇄 또는 측쇄 2가 결합 그룹이다)을 규소원자에 갖는 하나 이상의 제2 실록실 단위( $\beta$ )를 포함하는 알콕시 및 머캡토-알킬 다관능화 POS이다.

따라서, 이러한 POS는 폴리실록산 쇠에 대해 위에서 정의되고, 쇠를 따라 또는 쇠의 말단에 존재하는 두 개 이상의 X 및 Y 관능기를 포함하는, 측쇄, 직쇄 또는 환식 랜덤, 연속 또는 블록 공중합체이다.

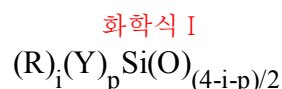
본 발명의 특정한 양태에 따라서, POS는 X 관능기가 황화 반응에 의해 유도되는 에틸렌계 불포화 탄화수소 쇠로 이루어진 하나 이상의 라디칼(3i)(W로 표시되는 관능기)를 규소원자에 갖는 제3의 관능화 실록실 단위를 하나 이상 포함할 수 있고, 이때 불포화 쇠는 규소원자에 Si-C 결합에 의해 결합되고, 탄소수가 2 내지 30이다.

라디칼(i)는 더욱 바람직하게는  $C_1-C_6$  알콕시, 특히 메톡시, 에톡시 및 (이소)프로폭시로부터 선택된다.

라디칼(2i)는 더욱 바람직하게는 Z가 가능하게는 산소원자를 포함하는 직쇄 또는 측쇄  $C_2-C_{10}$  알킬렌 그룹, 또는 알킬렌 부분이 위에서 정의한 바와 같고, 사이클릭 부분의 탄소수가 5 내지 12이고, 하나 또는 두 개의  $C_1-C_3$  알킬 그룹에 의해 치환될 수 있는 알킬렌-사이클로알킬렌 그룹인 라디칼 Z-SH 중에서 선택된다. 1급, 2급 또는 3급 티올 관능기를 갖는 이러한 정의에 부합되는 라디칼은 특히 위에 언급된, 국제 공개공보 제WO 96/16125호에 기재되어 있다.

본 발명의 조성물에 사용할 수 있는 다관능화 POS로서, 특히 분자당 다음을 포함하는 POS를 선택할 수 있다(i,j,k,p,q 및 r은 정수이다):

하나 이상의 화학식 I의 제1 관능성 실록실 단위( $\alpha$ ):



위의 화학식 I에서,

i는 0, 1 또는 2이고,

p는 1, 2 또는 3이고,

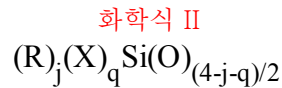


(i+ p)는 1, 2 또는 3이며,

R은 직쇄 또는 측쇄 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 특히 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 및/또는 아릴, 특히 페닐로부터 선택된 1가 탄화수소 라디칼이고, 라디칼 R은, i가 2인 경우, 동일하거나 상이하고,

Y는 위에서 정의한 라디칼(i)이고, 라디칼 Y는, p가 2 또는 3인 경우, 동일하거나 상이하다.

하나 이상의 화학식 II의 제2 관능성 실록실 단위( $\beta$ ):



위의 화학식 II에서,

j는 0, 1 또는 2이고,

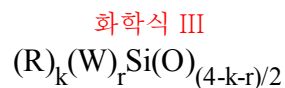
q는 1, 2 또는 3이고,

(j+ q)는 1, 2 또는 3이며,

R은 위의 화학식 I의 단위의 치환체 R에 대해 정의한 바와 동일하고, J가 2인 경우 동일하거나 상이할 수 있으며,

X는 위에서 정의한 라디칼(2i)이고, 라디칼 X는, q가 2 또는 3인 경우, 동일하거나 상이하다.

가능하게는 위의 화학식 II의 단위의 전구체인 하나 이상의 화학식 III의 제3 관능성 실록실 단위( $\gamma$ ):



위의 화학식 III에서,

k는 0, 1 또는 2이고,

r은 1, 2 또는 3이고,

(k+ r)은 1, 2 또는 3이며,

R은 화학식 II의 단위의 치환체 R에 대해 정의한 바와 같고,

W는 위에서 정의한 라디칼(3i)이고, 라디칼 W는, r이 2 또는 3인 경우, 동일하거나 상이하다.

위의 화학식 I 내지 III에 사용된 간단한 표시는 폴리오가노실록산 분야의 숙련가들에게 익히 공지되어 있으며, 이는 실록실 단위에 가능한 상이한 특정 화학식을, 특히 이의 관능화 양, 폴리실록산 쇄상의 (쇄를 따라서 또는 쇄의 말단(들)에서) 이의 위치 또는 POS의 특성(예를 들어, 직쇄, 측쇄 또는 환식)에 관계없이 포함한다.

위의 정의를 충족시키고 Y, X 및 가능하게는 W 관능기를 함유하는 POS는 특히 국제 공개공보 제WO 96/16125호에 기재되어 있다.

더욱 바람직한 양태의 방법에 따라서, 본 발명은 부분 화학식 IV의 직쇄 POS로부터 출발하여 폴리실록산 쇄를 따라 적어도 다음 화학식 IV의 단위를 다음 비율로 혼입시켜 수행한다(다음에 i,j,k,p,q 및 r은 폴리실록산 쇄를 따라 위치한 실록실 단위에 대해 모두 1이다):



위의 화학식 IV에서,

R, Y, W 및 X는 동일하거나 상이할 수 있으며, 위에서 정의한 바와 같고,

a, b 및 c(정수 또는 분수)는 다음 조건을 충족시킨다: a=1 내지 150; b=0 내지 85; c= 1 내지 100; a+ b+ c=2 내지 300.

위의 부분 화학식 IV의 POS가 폴리실록산 쇄를 따라 위의 세 가지 이외의 다른 단위를 포함하지 않는 경우, 포괄적 화학식 IV-1을 충족시킨다는 것이 쉽게 이해될 것이다:



위의 화학식 IV-1에서,

말단 그룹 A 및 B는 Y, X 또는 W 관능기를 갖거나 갖지 않을 수 있으며 다음 그룹 A 및 B로부터 선택될 수 있고,

R, Y, W 및 X는, A 및/또는 B에 존재하는 경우, 각각 동일하거나 상이할 수 있고,

a, b 및 c는 위에서 정의한 바와 같다.

A: (R<sub>i</sub>'Y<sub>p</sub>'SiO-) 및/또는 (R<sub>j</sub>'X<sub>q</sub>'SiO-) 및/또는 (R<sub>k</sub>'W<sub>r</sub>'SiO-),

B: (-SiR<sub>i</sub>'Y<sub>p</sub>') 및/또는 (-SiR<sub>j</sub>'X<sub>q</sub>') 및/또는 (-SiR<sub>k</sub>'W<sub>r</sub>')

[여기서,

i'은 0, 1, 2 또는 3이고, p'은 0, 1, 2 또는 3이고, (i'+ p')는 3이며,

j'은 0, 1, 2 또는 3이고, q'은 0, 1, 2 또는 3이고, (j'+ q')는 3이며,

k'은 0, 1, 2 또는 3이고, r'은 0, 1, 2 또는 3이고, (k'+ r')는 3이다]

예를 들어, 폴리실록산 쇄가 쇄의 말단에 Y, X 또는 W 관능기를 갖지 않는 경우, 위의 포괄적 화학식 IV-1의 POS는 특정 화학식 IV-2로서 나타내어진다:



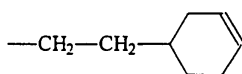
폴리실록산 쇜가, 예를 들어, (단일) Y 관능기를 쇜의 각 말단에 포함하는 경우, 위의 포괄적 화학식 IV-1의 POS는 특정 화학식 IV-3으로 나타내어진다:

화학식 IV-3

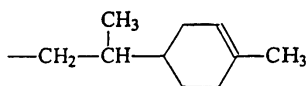


더욱 바람직하게는, 위의 화학식 I 내지 IV-3에서, R은 메틸 또는 에틸이고, Y는 메톡시 또는 에톡시이고, W는 다음 화학식 3i-1 및 3i-2의 라디칼 중에서 선택되고, 이로부터 유도되는 상응하는 라디칼 X는 다음 화학식 2i-1 또는 2i-2의 라디칼이다:

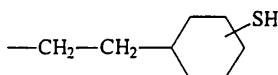
화학식 3i-1



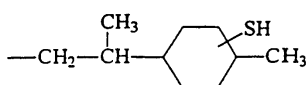
화학식 3i-2



화학식 2i-1

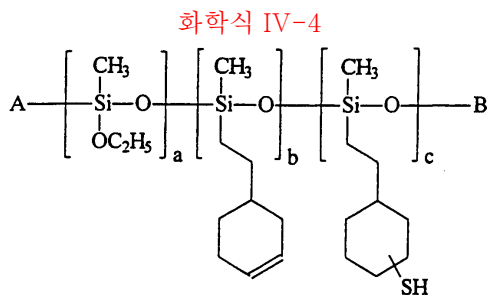


화학식 2i-2



본 발명에서는 R이 메틸이고, Y(라디칼 i)가 에톡시(OEt)이고, W(라디칼 3i)가 에틸렌-사이클로헥세닐(즉, 라디칼 3i-1)이고, X(라디칼 2i)가 Z-SH[여기서, Z는 에틸렌-사이클로헥실렌이다(즉, 라디칼 2i-1)]이며, a가 1 내지 50, 더욱 바람직하게는 1 내지 40이고, b가 0 내지 30, 더욱 바람직하게는 0 내지 20이고, c가 1 내지 40, 더욱 바람직하게는 1 내지 25이고, a+b+c가 10 내지 100, 더욱 바람직하게는 10 내지 70인 위의 포괄적 화학식 IV의 직쇄 POS, 특히 화학식 IV-1, IV-2 또는 IV-3의 직쇄 POS가 매우 바람직하게 사용된다.

폴리실록산 쇜가 위의 화학식 I, II 및 III의 단위 이외의 실록실 단위를 함유하지 않는 경우, 즉 Y, X 또는 W 관능기 이외의 다른 관능기(예: 특히, 예를 들어, X 또는 W 관능기 중의 하나의 2차 황화 반응에 의해 유도될 수 있는 제4 관능기)를 함유하지 않는 경우, 당해 기술분야의 숙련가는 이러한 바람직한 POS가 화학식 IV-4로서 나타내어짐을 쉽게 이해한다:



위의 화학식 IV-4에서,

말단 그룹 A 및 B는 위에서 정의한 바와 같고,

R, Y, W 및 X는, A 및/또는 B에 1회 이상 존재하는 경우,

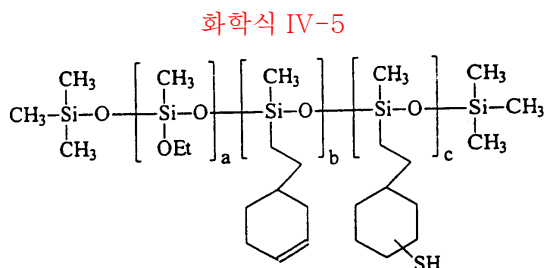
R은 메틸이고,

Y는 OEt이고,

W는 라디칼 3i-1이고,

X는 라디칼 2i-1이다.

특히, 화학식 IV-4의 POS가 주로 메틸 그룹만을 갖는 말단 그룹 A 및 B를 포함하는 경우, 이의 화학식은 IV-5가 된다:



2급 티올 관능기를 갖는 포괄적 화학식 IV의 POS, 특히 화학식 2i-1의 라디칼을 갖는 특정 화학식 IV-4 및 IV-5의 POS는 타이어 조성물에 사용되는 디엔 탄성중합체에 대해 매우 우수한 반응성을 나타낸다.

이들은 상응하는 Y 및 W 관능기를 함유하는 중간체 POS상에서의 황화수소( $H_2S$ )와의 황화 반응으로 제조할 수 있으며, 이러한 중간체 POS는 이후에는 "전구체 POS"라고 한다.

전구체 POS는 위에서 언급한 국제 공개공보 제WO 96/16125호에 기재된 방법에 따라서 필수적으로 다음과 같이 제조할 수 있다:

먼저, 수소 관능기를 갖는 폴리메틸하이드로젠실록산(PMHS)과 알콕시 관능기 Y가 유도되고, 반응물 및 반응 용매로서 사용될 수 있는 하나 이상의 알콜(예: 에탄올)을, 적합한 촉매(카르스테트 백금 촉매)의 존재하에 출발시에 수득될 수 있는 극히 일부의  $\equiv SiH$  그룹을 사용하여 탈수소-축합 반응 메커니즘에 따라서 반응시키고,

이어서, 탈수소-축합 반응으로 수득한 POS를 불포화 관능기 W가 유도되는 둘 이상의 에틸렌계 불포화를 포함하는 하나 이상의 화합물에 잔여  $\equiv SiH$  그룹을 사용하여 수행되는 하이드로실릴화 매카니즘에 따라서 부가반응을 수행한다.

최종 POS, 즉 알콕시 및 머캡토-알킬 관능화된 POS는, 전구체 POS상에서  $H_2S$ 를 반응시킴으로써 전구체 POS의 황화 반응으로 제조한다. 실질적인 관점에서, 이 방법은 밀폐된 표준 반응기 속에서 수행하여 액체와 기체를 가능하게는 비균질 촉매와 접촉시켜 가능하게는 압력하에 수행할 수 있으며; 압력이 중요한 파라미터는 아니지만, 0.1MPa 이상, 바람직하게는 0.5 내지 2MPa, 더욱 바람직하게는 0.7 내지 1.4MPa의 압력에서 작업하는 것이 유리하다.  $H_2S$  공급 조건은 전구체 POS가 함유하는 W 관능기의 에틸렌계 불포화에 대해 5% 이상의 몰 과량의  $H_2S$ 를 갖도록 결정한다. 반응 온도의 범위는 바람직하게는 50 내지 120°C이다.

사용하기에 적합한 촉매는 라디칼 개시제 화합물, 예를 들어, 아조-유기 화합물, 유기 과산화물, 유기 과탄산염이며, 이는 단독으로 또는 촉진제, 예를 들어, 니켈 및/또는 3가 인 화합물과 혼합하여 사용한다(참고: 프랑스 공개특허공보 제2 048 451호). 바람직하게는, 아조-유기 화합물 및 유기 과산화물 그룹에 속하는 하나 이상의 유리 라디칼 개시제 화합물이 촉매로서 사용되며, 더욱 바람직하게는 아조-유기 화합물 그룹에 속하는 하나 이상의 라디칼 개시제 화합물, 예를 들어, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸)펜탄니트릴, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2-(3급-부틸아조)-2,4-디메틸펜탄니트릴, 2-(3급-부틸아조)-이소부티로니트릴, 2-(3급-부틸아조)-2-메틸부탄니트릴 또는 1,1-아조비스사이클로hex산카보니트릴이다. 매우 특히 바람직하게 사용되는 촉매는 2,2'-아조비스-(이소부티로니트릴)(AIBN으로 약칭)이다. 대부분의 반응에 대해, 전구체 POS에 대한 촉매의 중량%로 나타낸 촉매의 양은 0.1 내지 10%, 바람직하게는 0.5 내지 4%이다.

$H_2S$ 와 전구체 POS 사이의 반응은 비균질 매질 속에서 용매의 부재하에 벌크 상태로 수행할 수 있지만, 바람직하게는 균질한 매질중에 전구체 POS 및 촉매에 통상적인 용매 또는 용매 혼합물을 첨가하여 수행한다. 바람직한 용매는 비극성 비양성자형, 예를 들어, 클로로벤젠, 톨루엔, 크실렌, 헥산, 사이클로hex산, 옥탄 또는 데칸이다. 더욱 바람직하게 사용되는 용매는 톨루엔과 크실렌이다. 반응 시간은 중요하지 않으며, 예를 들어, 70 내지 90°C 정도의 온도의 경우 1 내지 4시간이다.

방법은 배치식으로 또는 연속식으로 공지된 작업 방법을 사용하여 수행할 수 있다. 매우 적합한 한가지 작업 방법은 다음과 같다: 제1 단계에서, 반응기에 용매와 전구체 POS를 공급하고, 이어서  $H_2S$  공급원에 연결하여 반응 매질을 기체로 포화시키고, 제2 단계에서 촉매 용액을 반응기에 도입한다. 그러나, 또다른 작업 방법에 따라서, 전구체 POS를 제2 단계까지 촉매 용액과 동시에 도입하지 않을 수도 있다.

알콕시 관능기와 티올 관능기를 함유하는 다관능화 POS는 그 자체가 충분히 유효하다고 판명되었으며, 유리하게는 본 발명에 따르는 조성물에 존재하는 유일한 커플링제를 구성할 수 있다.

당해 분야의 숙련인은 본 발명의 조성물 중의 POS 커플링제의 함량을 예정된 용도, 사용되는 중합체의 특성 및 사용되는 강화 백색 충전제의 양에 따라서 조절할 수 있다.

이러한 POS 커플링제의 함량은 강화 백색 충전제의 중량을 기준으로 하여, 일반적으로 0.5 내지 12중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 10중량%이다.

위에 지시된 최소량 미만에서 효과는 충분하지 못한 반면, 위에 지시된 최대량을 초과하면 커플링의 추가 개선이 관찰되지 않으면서 제조 비용은 계속 증가한다.

#### II-4. 각종 첨가제

물론, 본 발명에 따르는 조성물은, 위에서 언급한 화합물 이외에, 타이어를 제조하기 위한 목적의 디엔 고무 혼합물에 일반적으로 사용되는 성분(예: 가소제, 안료, 산화방지제, 오존균열화 방지제, 황 또는 황 공여체 및/또는 과산화물 및/또는 비스말레이미드계 가교결합 시스템, 가황 촉진제, 증량 오일 등)의 전부 또는 일부를 함유한다. 약간 강화되거나 강화되지 않은 통상적인 백색 충전제는 또한, 필요한 경우 강화 백색 충전제, 예를 들어, 점토, 벤토나이트, 활석, 백악, 카올린 또는 산화티탄과 혼합할 수 있다.

본 발명에 따르는 조성물은 다관능화 POS를 보충하여, 강화 백색 충전제 도포제, 예를 들어, 알콕시실란, 폴리올, 폴리에테르(예: 폴리에틸렌 글리콜), 아민, 하이드록시화 POS, 예를 들어,  $\alpha,\omega$ -디하이드록시폴리디오가노실록산(특히 디하이드록시폴리디메틸실록산), 또는, 예를 들어, 하나의 Y 알콕시 관능기를 갖는 가수분해성 POS를 함유할 수 있다. 본 발명에 따르는 조성물은 다른 커플링제도 함유할 수 있다.

## II-5. 조성물의 제조

고무 조성물은 디엔 중합체를 완전히 공지된 기술에 따라서 1단계 또는 2단계로 내부 패들 믹서 속에서 열기계적 처리한 다음에 외부 믹서에서 혼합함으로써 제조한다.

통상적인 1단계 방법에 따라서, 가황 시스템을 제외한 모든 필요한 구성 성분을 내부 믹서로 도입한다. 그 다음, 이러한 제1 혼합 단계의 생성물을 외부 믹서에서, 일반적으로 개방 밀에서 용해시킨 다음에, 가황 시스템을 여기에 가한다. 제2 단계는 내부 믹서에서, 필수적으로 혼합물을 보충 열 처리할 목적으로 가할 수 있다.

## III. 본 발명의 양태의 실시예

### III-1. POS의 합성

다음에 나타내는 양태의 예에 사용되는 알콕시 및 머캅토-알킬 다관능화 POS는 R이 메틸이고, Y(라디칼 i)가 에톡시(OEt)이고, W(라디칼 3i)가 에틸렌-사이클로헥세닐(즉, 라디칼 3i-1)이고, X(라디칼 2i)가 Z-SH[여기서, Z는 에틸렌-사이클로헥실렌(즉, 2i-1)이다]인 화학식 IV의 직쇄 POS이다.

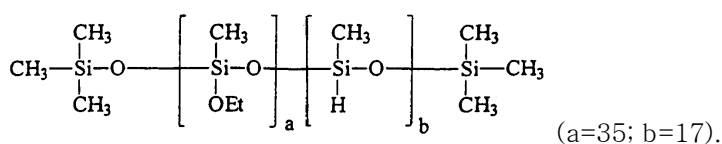
이러한 POS는 공지된 PMHS(예를 들어, 국제 공개공보 제WO 96/16125호에 기재된 것)로부터 3단계(에톡시화, 하이드로실릴화 및 황화)로 बै치식으로 또는 연속식으로 합성된다.

#### III-1-A) बै치식 합성-POS 1, 2 및 3번

##### a) 단계 1: $\equiv\text{SiOC}_2\text{H}_5$ (Y 관능기) 및 $\equiv\text{SiH}$ 관능성 단위를 함유하는 POS의 제조

방법은 다음과 같다: 교반 시스템이 장착되고 내부 용량이 무수 질소 대기하에 유지되는 5ℓ들이 반응기에 무수 에탄올 3ℓ 및 디비닐테트라메틸디실록산에 의해 리간드화된 백금 금속을 13.6중량% 갖는 백금 착체의 디비닐테트라메틸 디실록산 용액(카르스테트 촉매) 1.081g을 도입한다. 혼합물을 교반하고, 6시간 15분에 걸쳐 오일 100g당  $\equiv\text{SiH}$  단위 1584밀리당량(meq)을 함유하는 트리메틸실릴 말단을 갖는 PMHS 오일 1kg을 점차적으로 가한다. PMHS 오일을 점차적으로 가하는 동안, 반응 물질의 온도는 65℃에서 유지시킨다. 수소 발생이 관찰된다. 과량의 에탄올은 회전 증발기를 사용하여 제거한다.

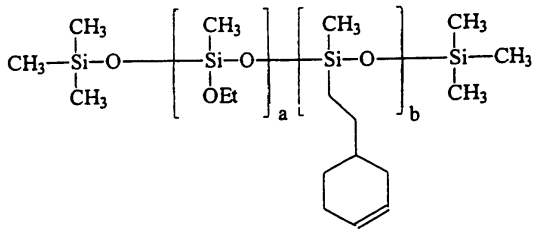
이에 의해 다음 평균 화학식에 상응하고 규소의 핵 자기 공명(NMR) 분석으로 확인되는 바와 같은 투명한 실리콘 오일을 1566g 수득한다.



##### b) 단계 2: 관능기 단위 $\equiv\text{SiOC}_2\text{H}_5$ (Y 관능기) 및 $\equiv\text{Si}-(\text{CH}_2)_2$ -사이클로헥세닐(W 관능기)을 함유하는 전구체 POS의 제조

방법은 다음과 같다: 교반 시스템이 장착되고 내부 용량이 무수 질소 대기하에 유지되는 2ℓ들이 반응기에 4-비닐-1-사이클로헥센 용액 295.4g 및 카르스테트 촉매 용액 0.3434g을 도입한다. 혼합물을 교반하고 반응 매질의 온도를 90℃로 상승시킨다. 7시간에 걸쳐, 단계 1의 말기에 수득된 실리콘 오일 618.5g을 점차적으로 가한다. 이러한 첨가 말기에 모든  $\equiv\text{SiH}$  관능성 단위의 변형이 완결됨에 주목한다. 다음에, 반응 혼합물을 80℃로 1.33 X 10<sup>2</sup>Pa의 감압하에 30분 동안 가열하여 휘발시킨다.

이에 의해 다음 평균 화학식에 상응하고, NMR 분석으로 확인되는 바와 같은 점도 300MPa.s의 투명한 실리콘 오일을 754g 수득한다.



(a=35; b=17).

Y 및 W 관능기를 포함하는 위의 전구체 POS는 이후로는 POS 1번으로 언급한다.

c) 단계 3: 관능성 단위  $\equiv\text{SiOC}_2\text{H}_5$ (Y 관능기) 및  $\equiv\text{Si}$ (에틸렌-사이클로헥실렌)-SH(X 관능기)를 함유하는 최종 POS(POS 2번 및 3번)의 제조

당해 마지막 단계의 방법은 다음과 같다: 교반 시스템 및  $\text{H}_2\text{S}$  기체 공급 시스템이 장착되고 내부 용량이 무수 질소 대기 하에 유지되는 2ℓ들이 스테인레스 스틸 반응기에 V1g의 무수 톨루엔을 도입한 다음, 단계 2의 말기에 수득된 M1g의 실리콘 오일(전구체 POS)을 도입한다. 그 다음, 이를 함유하는 반응기의 내부를  $\text{H}_2\text{S}$ 로 플러싱한다. 혼합물을 교반하고 P1(MPa)의  $\text{H}_2\text{S}$  압력하에 반응 매질의 온도를  $T1^\circ\text{C}$ 로 상승시킨다. t1분에 걸쳐서, M2g의 AIBN 및 V2g의 무수 톨루엔을 기본으로 하는 촉매 용액을 서서히 가한다. 첨가가 완결된 후, 반응 혼합물을 t2분 동안  $T1^\circ\text{C}$ 의 온도에서, 교반하면서 반응시킨다. t2기간의 말기에 장치를 질소 스트림으로 퍼징한 다음, 용매를 회전 증발기내에서, 약  $7 \times 10^2\text{Pa}$ 의 감압하에 1시간 30분 동안 80 내지  $100^\circ\text{C}$ 로 가열하면서 증발시킨다.

이에 의해 담황색 오일을 M3g 수득하고, 이를 NMR로 분석한다. NMR 분석에 의해 단계 3)이 수행되는 특정 조건에 따라서, 소량의 X 또는 W 관능기가 이러한 마지막 단계 동안에 2차 황화 반응을 거쳐서 하나의 동일한 폴리실록산 쇄에 속하거나 인접 폴리실록산 쇄에 속하는 인접 에틸렌-사이클로헥실렌-SH 또는 에틸렌-사이클로헥세닐 위치 사이에 일황 또는 다황 가교를 형성할 수 있음이 나타난다.

POS의 두 가지 예(POS 2번 및 3번)는 다음 특정 조건하에 제조한다:

POS 2번: V1=530g; M1=70.4g;  $T1=70^\circ\text{C}$ ; P1=0.85MPa; t1=65분; M2=0.72g; V2=24.4g; t2=115분; M3=62g;

POS 3번: V1=415g; M1=140.1g;  $T1=70^\circ\text{C}$ ; P1=1.3MPa; t1=60분; M2=4.21g; V2=210.8g; t2=120분; M3=120g.

위와 같이 제조된 POS 2번은 a가 35이고, b가 9.7이고, c가 7.3이고, b+c가 17인 평균 화학식 IV-5에 상응한다. 즉, 전구체(POS 1번)의 17개의 W 관능기의 평균 43%가  $\equiv\text{Si}$ (에틸렌-사이클로헥실렌)-SH 관능기(X 관능기)로 변형되는 반면, 나머지 57%는 미반응 W 관능기이다.

화학식 IV에 상응하는 POS 3번은 a가 35이고, b가 2.7이고, c가 12.8이고, b+c가 15.5라는 차이를 제외하고는 POS 2번과 동일하다. 즉, 전구체(POS 1번)의 17개의 W 관능기의 평균 75%가  $\equiv\text{Si}$ (에틸렌-사이클로헥실렌)-SH 관능기(X 관능기)로 변형된 반면, 처음 W 관능기의 16%는 반응되지 않는다. 이 경우, NMR 분석에 의해 나머지 9%는 2차 황화 반응을 거쳐서 하나의 동일한 폴리실록산 쇄에 속하거나 인접 폴리실록산 쇄에 속하는 인접 에틸렌-사이클로헥실렌-SH 또는 에틸렌-사이클로헥세닐 위치 사이에 일황 또는 이황 가교( $S_1$  또는  $S_2$  가교)가 형성된 Y 또는 W 관능기에 상응함이 나타난다.

### III-1-B) 연속 합성-POS 4번

a) 단계 1:  $\equiv\text{SiOC}_2\text{H}_5$ (Y 관능기)와  $\equiv\text{SiH}$  관능성 단위를 함유하는 POS의 제조

방법은 교반 시스템 및 내부 용량이 무수 질소 대기하에 유지되는 연속 작동 공업 반응기를 사용하며, 다음과 같다:

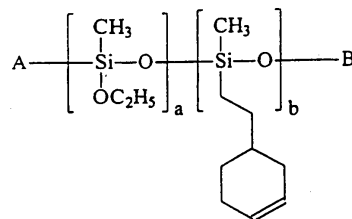
오일 100g당 1584밀리당량(meq)의  $\equiv\text{SiH}$  단위를 포함하는 트리메틸실릴 말단을 갖는 PMHS 오일을  $47^\circ\text{C}$ 에서 5.3kg/h의 유량으로 반응기에 도입한다. 카르스테트 촉매(백금 농도가 10중량%인 디비닐테트라메틸디실록산)중의 디비닐테트

라메틸디실록산으로 리간드화된 백금 용액)을 에탄올에 용해시켜 백금 금속 20ppm(일백만부당 부)의 최종 농도를 수득한다. 이렇게 제조된 용액을 50℃에서 4.5kg/h의 유량으로 반응기에 도입한다. 따라서, 반응은 반응 매질의 환류 온도에서 일어나고, 다음에 반응 물질의 온도는 약 72℃이다. 형성된 기체(약 1.08m<sup>3</sup>/h)를 배출시키고 회수하여 이를 함유하는 수소를 제거하고 알콜을 축합에 의해 재순환시킨다.

이에 의해 ≡SiH 단위와 ≡SiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 단위(Y 관능기)를 갖는 투명한 실리콘 오일이 수득된다. 공업용 반응기에서 이의 제조 단계 동안에, 실록산 쇄는 분리되어 이의 쇄 말단(들)에서 일에톡시화 또는 이에톡시화된 단쇄를 생성할 수 있음이 밝혀졌다.

**b) 단계 2:** ≡SiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(Y 관능기) 및 ≡Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-사이클로헥세닐(W 관능기) 관능성 단위를 갖는 전구체 POS의 제조

≡SiH와 ≡SiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 단위를 함유하는 POS를 "뱃치"식으로 작동하는 제2 반응기로 옮기고, 여기서 하이드로실릴화하여 잔류 ≡SiH 단위를 ≡Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-사이클로헥세닐 관능기(W 관능기)로 변형시킨다. 비닐사이클로헥센의 소비량은 10시간 작업의 경우 51.3kg이고, 반응기 내부의 온도는 70℃이다. 휘발된 에탄올과 비닐사이클로헥센을 냉각시키고 재순환시킨다.



이에 의해 규소의 NMR에 의해 결정된 화학식  $\text{A} - \left[ \text{Si} \left( \text{CH}_3 \right) \left( \text{OC}_2\text{H}_5 \right) \right]_a - \left[ \text{Si} \left( \text{CH}_3 \right) \left( \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_9 \right) \right]_b - \text{B}$ 의 투명한 실리콘 오일[여기서, a는 18±2이고, b=10±2이며, A 및 B(몰%)는 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO- 및/또는 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 59%, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO- 및/또는 -Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 20%, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SiO- 및/또는 -Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>) 21%이다]이 수득된다.

**c) 단계 3:** 관능성 단위 ≡Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(Y 관능기)와 ≡Si-(에틸렌-사이클로헥실렌)-SH(X 관능기)를 갖는 최종 POS(POS 4번)의 제조

당해 마지막 단계의 방법은 POS 2번 및 3번에 대해 위에서 지시된 바와 같지만, 다음 특정 조건에 따른다: V1=530g; M1=70.4g; T1=70℃; P1=0.85MPa; t1=65분; M2=0.72g; V2=24.4g; t2=115분; M3=62g.

NMR 분석에 의해 POS 4번은 a가 18이고, b가 5.5이고, c가 4.5이고 b+c가 10인 위의 화학식 IV-4(여기서, A 및 B는 위에서 정의한 바와 동일하다)에 상응한다.

즉, 전구체 POS의 10개의 W 관능기의 평균 45%는 관능기 ≡Si-(에틸렌-사이클로헥실렌)-SH(X 관능기)로 변형된 반면, 처음 W 관능기의 55%는 반응하지 않는다.

## III-2. 조성물의 제조 및 시험

다음에 기재된 시험에 적합한 방법은 다음과 같다: 디엔 탄성중합체 또는 디엔 탄성중합체의 혼합물을 70%까지 충전되어 있고 온도가 약 60℃인 내부 믹서에 도입하고 적당한 혼련 시간, 예를 들어, 약 1분 후에, 가황 시스템을 제외한 모든 다른 성분을 가한다. 그 다음, 혼합물을 2단계로, 각각 약 5분 및 4분 동안 지속적으로 45rpm의 평균 패들 속도로 최대 적가 온도가 160℃에 도달할 때까지 열기계적 처리를 수행한다. 이렇게 수득된 혼합물을 회수한 다음, 가황 시스템을 외부 믹서(동일 가공기)내에 30℃에서 가한다. 가황은 150℃에서 수행한다.

### A) 시험 1

다음에 기술된 시험에서 실리카를 기본으로 하고 타이어 또는 트레드를 제조하기 위한 용도의 네 가지 고무 조성물(SBR/BR 혼합물)을 비교한다. SBR 탄성중합체(스티렌-부타디엔 공중합체)는 용액 속에서 제조하고, 스티렌 26.5%, 1-2-폴리부타디엔 단위 59.5% 및 폴리부타디엔 1-4 트랜스 단위 23%를 함유한다. BR 탄성중합체(폴리부타디엔)는 시스-1,4 결합을 90% 넘게 함유한다(약 93%).



이러한 네 가지 조성물은 다음 차이를 제외하고는 동일하다:

조성물 1번: 커플링제 없음;

조성물 2번: TESPT(테구사에서 제조한 Si69);

조성물 3번: POS 1번;

조성물 4번: POS 2번.

조성물 4번만 본 발명에 따르는 것이다. 조성물 1번은 시험 대조인 한편, 조성물 2번은 선행 기술의 참고 조성물을 나타낸다. 표 1과 표 2는 각종 조성물의 제형[표 1- 각종 생성물의 함량(pbw)], 경화(150℃, 40분) 전후의 특성을 연속적으로 나타낸다. 특히, 조성물 2번에서의 커플링제(Si69)의 함량은 조성물 4번에서의 커플링제(POS 2번)의 함량보다 60% 많음을 주의한다.

도 1은, 이의 일부에 대해, 신도(%)의 함수로서의 모듈러스 곡선(MPa)을 도시하며, 곡선은 C1 내지 C4로 나타내고 각각 조성물 1번 내지 4번에 상응한다.

이러한 다양한 결과에 대한 연구는 다음과 같이 관찰된다:

커플링제 Si69 또는 POS을 함유하는 경화되지 않은 조성물의 처리는 감지가능하게 낮은 무니 점도에 의해 용이해지며, 이는 실리카가 효과적으로 도포되었음을 나타낸다;

스코칭 문제(즉, 조기 경화)는 조성물 4번(커플링제 Si69보다 30분 더 긴 T5)에서는, POS 2번에서의 티올 관능기의 존재에도 불구하고 나타나지 않는다;

또한, 전혀 예상밖으로 (당해 기술분야의 숙련인을 위한 강화 수준의 좋은 지표가 되는) M300/M100 비에 의해 예시된 실리카/탄성중합체 커플링 수준은, POS의 상당히 더 낮은 함량에도 불구하고, 참고 커플링제(Si69)에 대한 것만큼 POS 2번에 대해 우수하게 나타난다;

예상되는 바와 같이, Y 관능기를 갖는 POS 1번은 단지 실리카에 대한 도포제로서 작용한다(원래 점도, M10 모듈러스는 감소하지만, M300/M100 비는 조성물 1번에 비해서 거의 변하지 않는다);

조성물 2번(Si69) 및 조성물 4번(POS 2번)의 히스테리시스 및 파단 특성은 동일하다;

도 1은 위의 관찰사항을 확인시킨다: 본 발명에 따르는 조성물 4번(POS 2번 및 곡선 C4)은 조성물 2번(Si69 및 곡선 C2)의 것과 매우 유사한 성능을 나타내는 반면, 조성물 3번(POS 1번 및 곡선 C3)은, 커플링제 또는 도포제를 함유하지 않는 대조 조성물(C1)에 비해서, 낮은 신도에서 관찰된 도포 효과 이외에 다른 개선을 전혀 나타내지 않는다.

따라서, 훨씬 더 낮은 커플링제 함량에도 불구하고, 본 발명에 따르는 조성물은 예상외로, 통상적인 TESPT 커플링제를 함유하는 참고 조성물의 성능에 상당하는 성능을 제공한다.

또한, 보충 시험은 상기한 바와 같이 제조된 조성물에서 POS 2번을 POS 3번으로 대체시킴으로써 POS 2번에 의해 제공된 커플링 성능과 거의 동일한 커플링 성능이 유도됨을 나타낸다.

## B) 시험 2

당해 제2 시험에서, 침강 실리카를 기본으로 하고 적은 비율의 커플링제(3.2pce)를 함유하는 세 가지 천연 고무 조성물을 비교한다. 이러한 세 가지 조성물은 다음 차이를 제외하고는 동일하다:

조성물 5번: 통상적인 커플링제 Si69;

조성물 6번: POS 1번;

조성물 7번: POS 2번.

따라서, 조성물 7번만 본 발명에 따르는 것이다. 표 3과 표 4는 각종 조성물의 제형과 경화(150℃, 25분) 전후의 특성을 연속적으로 나타낸다. 도 2는, 이의 일부에 대해, 신도(%)의 함수로서의 모듈러스 곡선(MPa)를 재현하는 것이며, 곡선은 각각 조성물 5번 내지 7번에 상응하는 C5 내지 C7을 나타낸다.

많은 결과의 검사시에, POS 2번이 통상적인 커플링제에 의해 제공된 성능에 근접하거나 이에 상당하는 성능을 제공함을 명백하게 나타내는 반면(특히 도 2, 곡선 C5 및 C7 참고), POS 1번(곡선 C6)은 아주 명백하게 부적합한 성능을 나타낸다.

### C) 시험 3

다음에 기술된 시험으로 타이어 또는 타이어의 트레드를 제조하기 위한 용도의, 카본 블랙과 배합된 백색 충전제(고분산성 실리카)로 강화된 디엔 고무의 두 가지 조성물을 비교한다. SBIR 탄성중합체(스티렌-부타디엔-이소프렌 공중합체)는 스티렌 단위 36%, 부타디엔 단위 20% 및 이소프렌 단위 44%를 함유하는 시판중인 탄성중합체이다.

두가지 조성물은 다음 차이를 제외하고는 동일하다:

조성물 8번(대조): 커플링제 없음;

조성물 9번(본 발명에 따름): 화학식 IV-4의 POS 4번.

표 5와 표 6은 각각 각종 조성물의 제형[표 5: 각종 생성물의 함량(pbw)] 및 150℃에서의 경화 전후의 특성을 나타낸다. 이러한 경우, 경화 후의 특성은 "적정 경화"점에서(즉, T99에서) 측정하고, 공지된 방법으로 1975년 8월의 표준 AFNOR-NF-T43-015에 따라서 결정하며, 여기서 T99는 경화 온도(본 시험의 경우 150℃)에서, 경화 전의 최소 커플링 및 경화 후의 최대 커플링 사이의 최대 커플링 차이의 99%를 수득하기 위해 필요한 시간에 상당한다.

이러한 다양한 결과에 대한 연구는 다음과 같이 관찰된다:

커플링제(POS)를 함유하는 경화되지 않은 조성물의 처리는, 대조 조성물에 비해서 훨씬 더 낮은 무니 점도(62MU 대신에 37MU)에 의해 상당히 용이해지며, 이는 백색 충전제가 효과적으로 도포되었음을 지시한다;

경화는 POS의 존재하에 더욱 급속하지만, 조성물 9번을 사용하는 경우(10분보다 긴 T5), POS에서의 티올 관능기의 존재에도 불구하고, 스코칭(즉, 조기 경화) 문제가 없다;

M300/M100 비에 의해 나타나는 커플링 수준(실리카/탄성중합체)은 POS의 존재하에 훨씬 더(1/3 넘게) 우수하다;

히스테리시스와 파단 응력 특성이 개선된다.

### D) 시험 4

이 시험에서는 고분산성 알루미늄으로 강화된 디엔 고무(SBR 탄성중합체)의 두 가지 조성물을 비교한다.

두 가지 조성물은 다음 차이를 제외하고는 동일하다:

조성물 10번(대조): 커플링제 없음;

조성물 11번(본 발명에 따름): 화학식 IV-4의 POS 4번.

표 7과 표 8은 각종 조성물의 제형 및 경화(150℃, 40분) 전후의 이의 특성을 연속적으로 나타낸다. 본 발명에 따르는 조성물은 위의 시험 3에서 밝혀진 것과 동일한 유형의 개선을 나타낸다, 즉:

POS 커플링제를 사용하는 경우에 개선된 미경화 상태로 처리(64MU 대신에 47MU의 무니 점도);

POS를 사용하는 경우 스코칭 문제 없음(15분의 T5);

M300/M100 비는 대조의 비의 거의 2배;

히스테리시스 및 파단 응력 특성의 개선.

결론적으로, 당해 기술분야의 숙련인에 의해 예측되지 못하는 방식으로, 백색 충전제로 강화되고 하나 이상의 알콕시 관능기와 하나 이상의 티올 관능기를 함유하는 다관능화 폴리오가노실록산을 커플링제로서 함유하는 본 발명에 따르는 고무 조성물은 커플링제로서 통상적인 다황화 오가노실란, 특히 TESPT를 사용하는 선행 기술의 조성물에서 관찰되는 것에 상당하는 만족스러운 강화 특성을 제공한다.

거의 동일한 커플링 성능에 대해, 본 발명에 의해 통상적인 TESPT형 다황화 오가노실란의 경우에 통상적으로 사용되는 것보다 커플링제 함량을 훨씬 더 적게 사용할 수 있다.

예상외로, 위의 결과는, -SH 티올 관능기의 존재에도 불구하고, "스코칭 내성"에 의해 유해성이 생기지 않고, 따라서 조성물의 처리에 대한 역효과 없이 수득된다.

따라서, 본 발명에 따르는 고무 조성물에 의해 백색 충전제로 충전되고, 일반적으로 선행 기술의 공지된 용액에 비해서 유리한 특성 조합이 존재하는 경화된 고무 조성물을 제조할 수 있다.

표 1.

조성물 번호	1	2	3	4
SBR (1)	75	75	75	75
BR (2)	25	25	25	25
실리카(3)	80	80	80	80
Si69		6.4		
POS 1 번			4	
POS 2 번				4
방향족 오일 (전체)	34	34	34	34
ZnO	2.5	2.5	2.5	2.5
스테아르산	2	2	2	2
산화방지제 (4)	1.9	1.9	1.9	1.9
DPG (5)	1.5	1.5	1.5	1.5
황	1.1	1.1	1.1	1.1
CBS (6)	2	2	2	2

(1): 1-2 59.5%; 트랜스 23%; 스티렌 26.5%를 함유하고, 오일 37.5%로 증량된 무수 SBR(Tg: -29 °C).

(2): 1-2 4.3%; 트랜스 2.7%; 시스 1-4 93%를 함유하는 BR(Tg: -106°C)

(3): 실리카 Zeosil 1165 MP(제조원: 룽-프랑)

(4): N-1,3-디메틸부틸-N-페닐-파라-페닐렌디아민

(5): 디페닐구아니딘

(6): N-사이클로헥실-2-벤조티아질-설펜아미드

표 2.

조성물 번호	1	2	3	4
경화 전 특성				
무니 점도 (MU)	81	53	56	58
스코칭 시간 T5 (분)	16	>30	>30	>30
경화 후 특성				
M10 (MPa)	7.07	3.91	3.82	4.12
M100 (MPa)	1.12	1.32	0.79	1.24
M300 (MPa)	0.69	1.62	0.59	1.45
M300/M100	0.62	1.23	0.75	1.17
HL (%)	44	26	37	28
파단 응력 (MPa)	17	24	18	24
파단 신도 (%)	1020	700	1000	750

표 3.

조성물 번호	5	6	7
천연 고무	100	100	100
실리카(1)	50	50	50
Si69	3.2		
POS 1 번		3.2	
POS 2 번			3.2
ZnO	3	3	3
스테아르산	2.5	2.5	2.5
산화방지제 (2)	1.9	1.9	1.9
황	1.5	1.5	1.5
CBS (3)	1.8	1.8	1.8

(1): 실리카 Zeosil 1165 MP(제조원: 룡-프랑)

(2): N-1,3-디메틸부틸-N-페닐-파라-페닐렌디아민

(3): N-사이클로헥실-2-벤조티아질-설펜아미드

표 4.

조성물 번호	5	6	7
경화 전 특성			
무니 점도 (MU)	53	54	48
스코칭 시간 T5 (분)	24	27	>30
경화 후 특성			
M10 (MPa)	3.89	3.74	4.19
M100 (MPa)	1.51	0.92	1.26
M300 (MPa)	1.58	0.71	1.18
M300/M100	1.05	0.77	0.94
HL (%)	18	23	21
파단 응력 (MPa)	28	16	26
파단 신도 (%)	640	800	670

표 5.

조성물 번호	8	9
SBIR (1)	100	100
N234	30	30
실리카 (2)	50	50
POS (3)		4
방향족 오일	35	35
ZnO	2.5	2.5
스테아르산	2	2
산화방지제 (4)	1.9	1.9
DPG (5)	1.5	1.5
황	1.1	1.1
CBS (6)	2	2

(1): 부타디엔 단위 20%(1-2 45% 및 트랜스 45%), 이소프렌 단위 44%(시스 39%, 트랜스 24% 및 3-4 37%) 및 스티렌 단위 36%를 함유하는 SBIR(Tg: -23℃).

(2): 실리카 Zeosil 1165 MP(제조원: 룡-프랑)

(3): POS 4번

(4): N-1,3-디메틸부틸-N-페닐-파라-페닐렌디아민

(5): 디페닐구아니딘

(6): N-사이클로헥실-2-벤조티아질-설펜아미드

표 6.

조성물 번호	8	9
경화 전 특성		
무니 점도 (MU)	62	37
스코칭 시간 T5 (분)	24	11
150°C 에서의 경화 시간(분):	25	15
M10 (MPa)	4.67	4.47
M100 (MPa)	0.95	1.39
M300 (MPa)	0.82	1.62
M300/M100	0.86	1.17
HL (%)	46	36
파단 응력 (MPa)	16	19
파단 신도 (%)	860	750

표 7.

조성물 번호	10	11
SBR (1)	100	100
알루미나(2)	120	120
POS (3)		4
방향족 오일 (전체)	37.5	37.5
ZnO	2.5	2.5
스테아르산	2	2
산화방지제 (4)	1.9	1.9
황	1.1	1.1
CBS (5)	2	2

(1): 부타디엔 단위 78%(1-2 16%; 1-4 트랜스 70%; 1-4 시스 14%) 및 스티렌 단위 22%를 함유하고, 오일 37.5%로 증량된 무수 SBR(Tg: -50°C)

(2): γ알루미나형 CR125(제조원: 바이코브스키)(BET=105m<sup>2</sup>/g)

(3): POS 4번

(4): N-1,3-디메틸부틸-N-페닐-파라-페닐렌디아민

(5): N-사이클로헥실-2-벤조티아질-설펜아미드

표 8.

조성물 번호	10	11
경화 전 특성:		
무너 점도 (MU)	64	47
스코칭 시간 T5 (분)	>30	15
150°C에서의 경화 시간(분):	40	40
M10 (MPa)	4.93	4.47
M100 (MPa)	1.06	1.50
M300 (MPa)	0.70	1.81
M300/M100	0.66	1.21
HL (%)	35	29
파단 응력 (MPa)	19	23
파단 신도 (%)	970	600

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

하나 이상의 디엔 탄성중합체, 강화 충전제로서의 백색 충전제 및 한편으로는 Y 관능기에 의해 백색 충전제에 그래프트될 수 있고 다른 한편으로는 X 관능기에 의해 탄성중합체에 그래프트될 수 있는 두 개 이상의 관능기 Y 및 X를 갖는 커플링제(백색 충전제/탄성중합체)를 포함하는 타이어 제조용 가황성 고무 조성물로서,

커플링제가 분자당

$C_1-C_{15}$  알콕시로부터 선택된 하나 이상의 직쇄 또는 측쇄 알콕시 라디칼(i)(Y 관능기)을 규소원자에 갖는 하나 이상의 제1 실록실 단위( $\alpha$ )와

화합식  $Z-SH$ 의 하나 이상의 라디칼(2i)(X 관능기)(여기서, Z는 탄소수 2 내지 30의 직쇄 또는 측쇄 2가 결합 그룹이다)을 규소원자에 갖는 하나 이상의 제2 실록실 단위( $\beta$ )를 포함하는 다관능화 폴리오가노실록산(POS)으로 이루어짐을 특징으로 하는 가황성 고무 조성물.

### 청구항 2.

제1항에 있어서, POS가, X 관능기가 황화 반응으로 유도된 에틸렌계 불포화 탄화수소 쇠(이는 Si-C 결합에 의해 규소원자에 결합되고, 탄소수가 2 내지 30이다)로 이루어진 하나 이상의 라디칼(3i)(W 관능기)을 규소원자에 갖는 하나 이상의 제3 관능화 실록실 단위를 포함하는 조성물.

### 청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 라디칼(i)이  $C_1-C_6$  알콕시이고, 그룹 Z가 직쇄 또는 측쇄  $C_2-C_{10}$  알킬렌이거나, 알킬렌 부분이 제1항에서 정의한 바와 동일하고, 사이클릭 부분의 탄소수가 5 내지 12인 알킬렌-사이클로알킬렌인 조성물.

### 청구항 4.

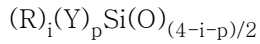
제1항 또는 제2항에 있어서, 다관능화 POS가, 분자당,

하나 이상의 화학식 I의 제1 관능성 실록실 단위( $\alpha$ ),

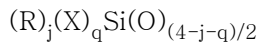
하나 이상의 화학식 II의 제2 관능성 실록실 단위( $\beta$ ) 및

가능하게는 화학식 II의 단위의 전구체인 하나 이상의 화학식 III의 제3 관능성 실록실 단위( $\gamma$ )를 포함하는 조성물.

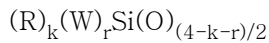
화학식 I



화학식 II



화학식 III



화학식 I 내지 화학식 III에서,

i는 0, 1 또는 2이고,

p는 1, 2 또는 3이며,

(i+p)는 1, 2 또는 3이고,

R은 직쇄 또는 측쇄  $C_1-C_6$  알킬 및/또는 아릴로부터 선택된 1가 탄화수소 라디칼이고, 라디칼 R은, i, j 또는 k가 2인 경우, 동일하거나 상이하고,

Y는 제1항에서 정의한 라디칼(i)이고, 라디칼 Y는, p가 2 또는 3인 경우, 동일하거나 상이하고,

j는 0, 1 또는 2이고,

q는 1, 2 또는 3이며,

(j+q)는 1, 2 또는 3이고,

X는 제1항에서 정의한 라디칼(2i)이고, 라디칼 X는, q가 2 또는 3인 경우, 동일하거나 상이하고,

k는 0, 1 또는 2이고,

r은 1, 2 또는 3이며,

(k+r)은 1, 2 또는 3이고,

W는 제2항에서 정의한 라디칼(3i)이고, 라디칼 W는, r이 2 또는 3인 경우, 동일하거나 상이하다.

## 청구항 5.



제4항에 있어서, 다관능화 POS가 폴리실록산쇄를 따라 적어도 다음 단위를 다음 비율로 혼입시킨 화학식 IV의 직쇄 POS인 조성물.

화학식 IV



위의 화학식 IV에서,

R, Y, W 및 X는 각각 동일하거나 상이하며,

a, b 및 c(정수 또는 분수)는 다음 조건을 충족시킨다: a=1 내지 150; b=0 내지 85; c= 1 내지 100; a+ b+ c=2 내지 300.

## 청구항 6.

제5항에 있어서, 다관능화 POS가 화학식 IV-1의 직쇄 POS인 조성물.

화학식 IV-1



위의 화학식 IV-1에서,

말단 그룹 A 및 B는 Y, X 또는 W 관능기를 갖거나 갖지 않을 수 있으며 다음 그룹 A 및 B로부터 선택되고,

R, Y, W 및 X는, A 및/또는 B에 존재하는 경우, 각각 동일하거나 상이하고,

a, b 및 c는 제5항에서 정의한 바와 같다.

A:  $(R_iY_pSiO-)$  및/또는  $(R_jX_qSiO-)$  및/또는  $(R_kW_rSiO-)$ ,

B:  $(-SiR_iY_p)$  및/또는  $(-SiR_jX_q)$  및/또는  $(-SiR_kW_r)$

[여기서,

i'은 0, 1, 2 또는 3이고, p'은 0, 1, 2 또는 3이며, (i'+ p')은 3이고,

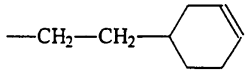
j'은 0, 1, 2 또는 3이고, q'은 0, 1, 2 또는 3이며, (j'+ q')는 3이고,

k'은 0, 1, 2 또는 3이고, r'은 0, 1, 2 또는 3이며, (k'+ r')은 3이다]

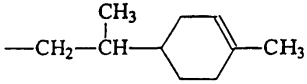
## 청구항 7.

제5항에 있어서, R이 메틸 또는 에틸이고, Y가 메톡시 또는 에톡시이고, W가 화학식 3i-1의 라디칼 및 화학식 3i-2의 라디칼로부터 선택되고, 이로부터 유도된 상응하는 라디칼 X가 화학식 2i-1의 라디칼 또는 화학식 2i-2의 라디칼인 조성물.

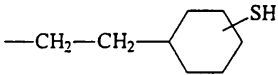
화학식 3i-1



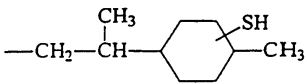
화학식 3i-2



화학식 2i-1



화학식 2i-2



## 청구항 8.

제7항에 있어서, R이 메틸이고, Y가 에톡시이고, W가 에틸렌-사이클로헥세닐(화학식 3i-1의 라디칼)이고, Z가 에틸렌-사이클로헥실렌(화학식 2i-1의 라디칼)이고, a가 1 내지 50이고, b가 0 내지 30이고, c가 1 내지 40이고, a+b+c가 10 내지 100인 조성물.

## 청구항 9.

제1항 또는 제2항에 있어서, 디엔 탄성중합체가 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 또는 천연 고무, 부타디엔-스티렌 공중합체, 부타디엔-이소프렌 공중합체, 이소프렌-스티렌 공중합체, 부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체, 또는 이들 2종 이상의 화합물의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 조성물.

## 청구항 10.

삭제

## 청구항 11.

삭제

## 청구항 12.

삭제

## 청구항 13.

삭제

## 청구항 14.

삭제

청구항 15.

제1항에 따르는 고무 조성물을 포함하는, 타이어 또는 타이어용 고무 제품.

청구항 16.

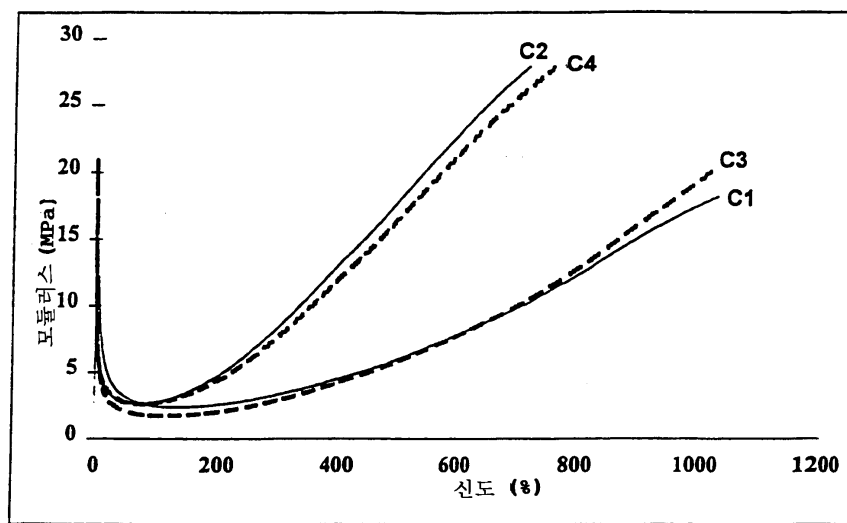
삭제

청구항 17.

삭제

도면

도면1



도면2

