

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08L 9/00

(11) 공개번호 특1999-013666  
(43) 공개일자 1999년02월25일

(21) 출원번호	특1998-027391
(22) 출원일자	1997년07월08일
(30) 우선권주장	97/09048 1997년07월11일 프랑스(FR)
(71) 출원인	공빠니제네랄데제따블리스망미쉐린-미쉐린에공빠니 모노장-이브 프랑스 에프-63040 끌레르몽-페랑 세덱스 09 꾸르 싸블롱 12
(72) 발명자	라보즈제라르 프랑스 63100 끌레르몽-페랑 퀴 드 빠르고 드 몽쥐제 3
(74) 대리인	이병호, 최달용

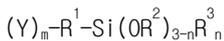
심사청구 : 없음

(54) 표면에 실리카가 고착된 카본 블랙과 알콕시실란으로 작용화된디엔 중합체를 기재로 하는 고무 조성물

### 요약

본 발명은 히스테리시스(hysteresis) 특성과 물리적 특성이 향상되어, 특히 회전 저항성이 감소된 타이어 트레드를 제조하기에 적합한, 강화 충전제의 대부분으로서 표면에 실리카가 고착된 카본 블랙과 화학식 1의 작용화제로 작용화된 디엔 중합체를 하나 이상 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다.

화학식 1



### 명세서

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 가황 상태에서의 히스테리시스(hysteresis) 특성과 물리적 특성이 향상된 것으로서, 알콕시실란으로 작용화된 디엔 중합체와 강화 충전제로서 표면에 실리카가 고착된 카본 블랙을 포함하는, 특히 타이어 트레드(tire tread)의 제조시 사용하기 위한 고무 조성물에 관한 것이다.

연료 절감과 환경 보호의 필요성이 우선적인 일이 되었으므로, 기계적 특성이 양호하고 가능한 한 히스테리시스가 최저인 중합체를 제조하여, 타이어 트레드의 조성물, 예를 들면, 하부층, 각종 고무나 타이어 트레드 또는 금속 또는 직물 강화제의 쉬이드 사이의 결합용 경, 측벽 고무 또는 타이어 트레드에 혼입되는 각종 반가공 제품의 제조시 사용할 수 있는 고무 조성물의 형태로 사용할 수 있고, 특성이 향상되어, 특히 회전 저항성이 감소된 타이어를 수득하는 것이 바람직하다.

이러한 목적을 달성하기 위해, 특히, 디엔 중합체와 공중합체의 특성을 중합공정의 후반부에 커플링제, 스타링제(starring agent) 또는 작용화제를 사용하여 개질시키는 다수의 해결방법이 제안되었다. 백색 충전제, 특히 실리카를 사용하면 이들 조성물의 일부 특성이 저하되고, 따라서 이들 조성물을 사용한 타이어의 몇가지 특성이 저하(예: 내마모성 감소)되어 부적합한 것으로 입증되었기 때문에, 필수적으로, 이들 해결방법의 대부분은 개질된 중합체와 카본 블랙 사이의 양호한 상호작용을 수득하기 위한 관점에서, 강화 충전제로서 카본 블랙을 사용하여 개질시킨 중합체를 사용하는 것에 초점이 맞추어졌다. 선행 기술의 예시로서, 미국 특허 제4,677,165호를 참고할 수 있으며, 여기에는 벤조페논 유도체로 작용화된 생 중합체를 반응시켜 카본 블랙 함유 조성물의 특성을 향상시킬 수 있다고 기재되어 있다. 동일한 목적으로, 미국 특허 제4,647,625호에는 생 중합체를 N-메틸피롤리딘과 반응시켜 중합체를 작용화시키는 것에 대해 기재되어 있다. 특허원 제EP-A-0 590 491호와 제EP-A-0 593 049호에는 중합체와 카본 블랙 사이의 상호작용을 양호하게 하는, 아민 그룹을 함유하는 중합체가 기재되어 있다.

또한, 몇가지 일부 해결방법으로서, 타이어 트레드 제조용 조성물 속에 강화 충전제로서 실리카를 사용하는 것에 대해 제안되어 있다. 따라서, 유럽공개특허공보 제0 229 074호와 제0 447 066호에는 알콕시실란 작용성 그룹을 포함하는 작용화된 중합체가 기재되어 있다. 선행기술에서는 이들 작용화된 중합체만이 히스테리시스를 감소시키고 내마모성을 향상시키는 데에 효과적인 것으로 기재되어 있다. 그럼에도 불구하고, 이들 중합체의 특성은 타이어 트레드를 제조하기 위한 조성물 속에 사용하기에는 여전히 부적합하다. 게다가, 이러한 중합체의 조성은 중합반응 용매를 제거하는 동안 거대구조를 발달시키고, 이로써 매우 중요한 특성이 상당히 열화되기 때문에 문제가 제기된다. 추가로, 이러한 거대구조의 발달은 충분히

조절할 수 없다.

게다가, 이러한 작용화 반응 동안 종종 커플링 반응이 나타나며, 이를 최소화하기 위해, 일반적으로 과량의 알콕시실란 및/또는 강력한 혼합공정을 이용한다.

최근에 실리카 함유 조성물에 대한 이러한 중요성은 특허원 제EP-A-0 501 227호에 의해 입증되었다. 여기에는 공역성 디엔 공중합체와 비닐방향족 화합물을 열기계학적으로 처리하고 특히 분산성이 큰 침강 실리카를 사용하여 수득한, 황으로 가황시킬 수 있는 고무 조성물이 기재되어 있다. 몇가지 정반대의 특성들이 잘 보완된 이 조성물에 의해 특정 실리카로 충전된 트레드를 포함하는 타이어를 제조할 수 있다.

그러나, 실리카를 기재로 하는 조성물의 경우, 이 조성물이 양호한 기계적 강도를 보유하도록 비교적 다량의 결합제를 사용해야 한다. 이들 물질은 전기 전도성이 매우 낮고, 일부 특정 조건하에서는, 충전된 정전기를 항상 효율적으로 접지시킬 수 없으므로, 바람직하게는, 전도성 고무 스트립(strip)을 타이어 트레드에 가로질러 사용하는 것에 대해 기재되어 있는 미국 특허 제5,518,055호, 유럽공개특허공보 제0 705 722호 및 제0 718 126호와, 특정 전도성 중합체를 타이어 트레드 조성물에 첨가하는 것에 대해 기재되어 있는 유럽공개특허공보 제0 556 890호에서 실시한 과거의 해결방법을 이용하여, 더욱 복잡하게 타이어를 제조해야 한다.

보다 최근에, 국제특허공보 제W0 96/37547호와 유럽공개특허공보 제0 711 805호에는 강화 충전제로서 표면에 실리카가 고착된 카본 블랙을 사용하고, 작용성 또는 비작용성 디엔 중합체, 실란 피복제 및 실란 커플링제를 기재로 하는 고무 조성물이 기재되어 있다. 이들 조성물은 강화 충전제로서 카본 블랙을 함유하는 조성물에 비해 히스테리시스 특성이 향상된 것으로 보인다. 그러나, 실란 피복제와 실란 커플링제를 항상 비교적 다량으로 사용해야 한다.

추가로, 유럽공개특허공보 제0 718 126호에는 카본 블랙에 의해 히스테리시스가 향상되는 것으로 공지된 작용화된 중합체, 커플링제 및 강화 충전제로서 표면에 실리카가 고착된 카본 블랙을 함유하는 조성물을 사용하여, 강화 충전제로서 저분산성 실리카를 사용한 조성물에 비해, 히스테리시스 특성을 향상시키는 것에 기재되어 있다. 그러나, 이 문헌에는 기타 특성, 특히 물리적 특성을 변형시킨 데이터가 제시되어 있지 않다.

놀랍게도, 강화 충전제로서 표면에 실리카가 고착된 카본 블랙과 알콕시실란으로 작용화된 몇몇 특정 디엔 중합체를 포함하는 가황 조성물이, 카본 블랙에 적용된 작용성 또는 비작용성 디엔 중합체를 기재로 하는 조성물에 비해, 고무 특성, 특히 히스테리시스 특성과 물리적 특성이 향상되고, 이 특성이 결합제와 강화 충전제로서의 실리카를 함유하는 작용성 또는 비작용성 디엔 중합체를 기재로 하는 조성물과 동일한 수준이라는 사실과 또한 이 조성물이 결합제와 강화 충전제로서의 실리카를 함유하는 작용성 또는 비작용성 디엔 중합체를 기재로 하는 조성물에 비해 전기 전도성이 현저하게 증가한다는 사실이 밝혀졌다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 히스테리시스 특성과 물리적 특성이 향상되어, 특히 회전 저항성이 감소된 타이어 트레드를 제조하기에 적합한 고무 조성물을 제공하기 위한 것이다.

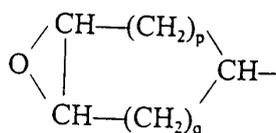
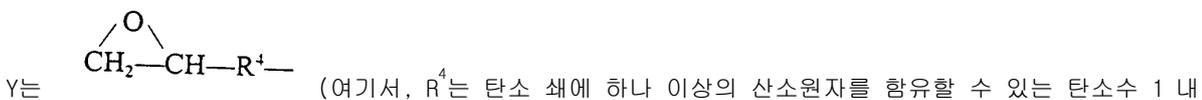
### 발명의 구성 및 작용

본 발명은 화학식 1의 작용화제로 작용화됨을 특징으로 하는 작용화된 디엔 중합체 하나 이상과 강화 충전제로서 표면에 실리카가 고착된 카본 블랙 및 이러한 조성물에 통상적으로 사용하는 기타 성분을 포함하는 가황 고무 조성물에 관한 것이다.

### 화학식 1



위의 화학식 1에서,



지 6의 탄화수소 그룹이다) 또는 (여기서, p와 q는 0 내지 4의 정수이고, 단 p와 q의 합은 2 내지 5의 정수이다)의 그룹이고,

R<sup>1</sup>은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 그룹이고,

R<sup>2</sup>는 탄소수 1 내지 12의 알킬, 아릴, 사이클로알킬, 알크아릴 또는 아르알킬 그룹이고,

R<sup>3</sup>은 탄소수 1 내지 12의 알킬, 아릴 또는 알크아릴 그룹이고,

n은 0 또는 1의 정수이고,

m은 1 또는 2의 정수이다.

수학식 1

$$PF = \frac{N_s}{N_p \times (f_n)} \geq 0,85$$

수학식 2

$$PV = \frac{N_e}{N_s \times m} \geq 0,90$$

위의 수학식 1과 2에서,

$N_s$ 는 작용화된 중합체의 중합체 쇄의 한 쪽 말단에 결합된 실리콘의 몰 수이고,

$N_p$ 는 작용화되기 전의 중합체의 몰 수이고,

$f(n)$ 은 중합반응 개시제의 작용가이고,

$N_e$ 는 작용화된 중합체의 중합체 쇄의 한 쪽 말단에 결합된 에폭시 작용성 그룹의 몰 수이고,

m은 화학식 1에 대해 정의한 바와 동일하다.

작용화된 중합체 속에 존재하는 실리콘의 몰 수와 에폭시 그룹의 몰 수는 당해 분야의 숙련가들에게 공지된 기술(예: 핵자기 공명(NMR), 비색법 등)을 이용하여 측정함으로써 결정할 수 있다.

몰 수  $N_p$ 는 중합체의 수평균분자량에 대한 중합체의 분자량의 비율에 의해 수득할 수 있으며, 중합체의 수평균분자량은 삼투압측정법 또는 음진동측정법(tonometry)으로 측정한다.

화학식 1의 제제 중에서, 특히, 2-글리시딜옥시에틸트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란(GPTS1), 3-글리시딜옥시프로필트리에톡시실란 및 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란(ECETS1)이 적합하다.

본 발명의 조성물에 사용하기에 적합한 디엔 중합체는 탄소수 4 내지 12의 공액성 디엔 단량체의 중합반응에 의해 수득한 임의의 단독중합체 또는 하나 이상의 공액성 디엔을 서로 또는 탄소수 8 내지 20의 비닐방향족 화합물 하나 이상과 공중합시켜 수득한 임의의 공중합체를 의미한다. 공액성 디엔으로는, 특히, 부타디엔-1,2,3-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디(C<sub>1</sub> 내지 C<sub>5</sub>-알킬)-1,3-부타디엔(예: 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), 페닐-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 2,4-헥사디엔 등이 적합하다.

비닐방향족 화합물로는, 특히, 스티렌, *o*-, *m*- 및 *p*-메틸스티렌, 시판되고 있는 혼합물인 비닐톨루엔, *p*-3급-부틸스티렌, 메톡시스티렌, 비닐메시탈렌, 디비닐벤젠, 비닐나프탈렌 등이 적합하다.

공중합체는 디엔 단위 99 내지 20중량%와 비닐방향족 화합물 단위 1 내지 80중량%를 함유할 수 있다.

작용화된 디엔 중합체는 임의의 미세구조를 가질 수 있으며, 이것은 사용되는 중합반응 조건에 따라 달라진다. 중합체는 블록 중합체, 통계 중합체, 서열 중합체, 미세 서열 중합체 등일 수 있으며, 분산액 또는 용액 속에서 있다. 음이온 중합반응의 경우, 이들 중합체의 미세구조는 개질제 및/또는 랜덤화제(radomizing agent)의 존재 여부와 그 양에 의해 결정할 수 있다.

바람직하게는 폴리부타디엔(특히, 1,2-단위 함량이 4 내지 80%인 폴리부타디엔), 폴리스티렌, 부타디엔-스티렌 공중합체(특히, 스티렌 함량이 4 내지 50중량%, 더욱 특히 20 내지 40중량%이고, 부타디엔 부분의 1,2-결합 함량이 4 내지 65%, 트랜스-1,4-결합 함량이 30 내지 80%인 부타디엔-스티렌 공중합체), 부타디엔-이소프렌 공중합체(특히, 이소프렌 함량이 5 내지 90중량%이고 유리 전이 온도( $T_g$ )가 -40 내지 -80°C인 부타디엔-이소프렌 공중합체), 이소프렌-스티렌 공중합체(특히 스티렌 함량이 5 내지 50중량%이고  $T_g$ 가 -25 내지 -50°C인 이소프렌-스티렌 공중합체)가 적합하다. 부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체의 경우, 스티렌 함량이 5 내지 50중량%, 더욱 특히 10 내지 40중량%이고, 이소프렌 함량이 15 내지 60중량%, 더욱 특히 20 내지 50중량%이고, 부타디엔 함량이 5 내지 50중량%, 더욱 특히 20 내지 40중량%이고, 부타디엔 부분의 1,2-단위 함량이 4 내지 85중량%이고, 부타디엔 부분의 트랜스-1,4-단위 함량이 6 내지 80중량%이고, 이소프렌 부분의 1,2-단위와 3,4-단위를 합한 함량이 5 내지 70중량%이고, 이소프렌 부분의 트랜스-1,4-단위 함량이 10 내지 50중량%인 것이 적합하고, 더욱 일반적으로는,  $T_g$ 가 -20 내지 -70°C인 부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체가 적합하다.

중합반응 개시제로는, 공지된 임의의 음이온성 또는 비이온성의 일가 또는 다가 개시제를 사용할 수 있다. 그러나, 바람직하게는 알칼리 금속(예: 리튬) 또는 알칼리 토금속(예: 바륨)을 함유하는 개시제를 사용한다. 유기리튬 개시제로는, 특히, 하나 이상의 탄소-리튬 결합을 가진 것이 적합하다. 대표적인 화합물은 지방족 유기리튬 화합물(예: 에틸 리튬, n-부틸 리튬(n-BuLi), 이소부틸 리튬, 디리튬 폴리메틸렌(예: 1,4-디리티오부탄) 등)이다. 또한, 프랑스 특허원 제2 250 774호에 기재된 바와 같이 리튬 아미드도 바람직한 개시제이다. 대표적인 바륨 함유 화합물은 예를 들면, 프랑스 특허원 제2 302 311호, 제2 273 822호와, 제2 338 953호, 제2 340 958호에 기재된 화합물이고, 이 내용은 본원에 기재되어 있다.

이렇게 알콕시실란으로 작용화된 중합체의 제조방법은 유럽공개특허공보 제0 692 493호에 상세히 제시되어 있으며, 이 내용은 본원에 기재되어 있다.

유럽공개특허공보 제0 692 493호에 기재된 바와 같이, 이렇게 하여 수득한 알콕시실란으로 작용화된 디엔 중합체는 강화 충전제로서 실리카와 카본 블랙 둘 다를 함유하는 조성물 속의 실리카에 비해 향상된 특성을 제공하기 때문에 특히 중요한 것으로 입증되었다.

놀랍게도, 동일한 알콕시실란 작용화 중합체에 의해, 강화 충전제로서 표면에 실리카가 고착된 카본 블랙을 함유하는 조성물이, 강화 충전제로서 카본 블랙을 함유하는 조성물과 강화 충전제로서 고분산성 실리카를 함유하는 조성물에 비해, 히스테리시스 특성과 물리적 특성이 향상될 수 있다는 사실이 본 발명에 의해 밝혀졌으며, 당해 분야의 숙련가들은 이러한 유형의 실리카에 의해 비분산성 실리카보다 훨씬 더 중요한 특성을 보완할 수 있다는 사실을 인정할 것이다. 게다가, 이러한 알콕시실란 작용화 중합체와 표면에 실리카가 고착된 카본 블랙을 사용한 조성물의 경우, 커플링제의 부재하에서도 이와 같이 특성을 향상시킬 수 있다는 사실이 밝혀졌다.

표면에 실리카가 고착된 카본 블랙은 기타 강화 충전제(예: 카본 블랙 또는 백색 충전제, 특히, 실리카, 알루미늄, 카올린 및 백악(chalk))와 함께 혼합된 상태로 사용할 수 있다. 이들 충전제의 상대적 백분율은 당해 분야의 숙련가들이 목적으로 하는 조성물의 특성 보완을 기준으로 하여 적용시킬 수 있다.

표면에 실리카가 고착된 카본 블랙의 비율은 중합체 100중량부당 30중량부 이상이다.

카본 블랙의 표면에 존재하는 실리카의 비율은 0.1 내지 50중량%, 바람직하게는 0.3 내지 30중량%이다.

표면에 실리카가 고착된 카본 블랙을 다양한 제조방법으로 수득할 수 있다. 예를 들면, 유럽공개특허공보 제0 711 805호, 일본 특허 제63-63755호에 기재되어 있는 방법, CABOT Co.가 시판하고 있는 ECOBLACK CRX2000의 제조방법 및 특허 제W096/37547호에 기재되어 있는 방법을 들 수 있다.

본 발명에서 사용하기 적합한 실리카의 예는 당해 분야의 숙련가에게 공지된 모든 불용성 실리카와 또는 열분해시킨 실리카이고, 특히 고분산성 실리카이다. 고분산성 실리카라는 용어는 중합체 금형 속에서 해응집과 분산이 매우 잘 되는 임의의 실리카이며, 박막 위에서 전자 현미경 또는 광학 현미경으로 관찰할 수 있다. 또한, 유럽공개특허공보 제0 520 860호에 기재된 바와 같이, 실리카의 분산성은 초음파를 이용하여 해응집력을 시험하여 평가하고, 이어서 입도계 속에서의 굴절률에 의해 실리카의 입도를 측정함으로써, 해응집 후의 해응집 지수( $F_0$ )와 입자의 메디안 직경(D50)을 결정하며, 이 내용은 본원에서 참고로 인용한 유럽공개특허공보 제0 520 860호 또는 문헌[참고: 정기 간행물 Rubber World, June 1994, pages 20-24, 제목: Dispersibility Measurements of Prec. Silicas]에 기재되어 있다.

이러한 실리카의 비제한적 예로는, 실리카 Perkasil KS 430(제조사: AKZO Company), 실리카 Zeosil 1165MP, 120MP 및 85MP(제조사: Rhone-Poulenc), 실리카 HI-Sil 2000(제조사: PPG Co.), 실리카 Zeopol 8741 또는 8745(제조사: Huber Co.) 및 유럽공개특허공보 제0 735 088호에 기재되어 있는 알루미늄 도우핑된(doped) 실리카를 들 수 있다.

사용하기 적합한 카본 블랙은 시판되고 있거나 통상적으로 타이어, 특히 타이어 트레드에 사용하는 모든 카본 블랙이다. 이러한 카본 블랙의 비제한적 예로는, 카본 블랙 N234, N339, N326, N375 등을 들 수 있다.

본 발명에 따르는 조성물에서, 알콕시실란 작용화 디엔 중합체는 단독으로, 또는 천연 고무와 같이 타이어에 통상적으로 사용하는 기타 탄성중합체와 혼합된 상태로, 또는 천연 고무와 합성 탄성중합체, 또는 커플링 및/또는 스타링시킬 수 있거나 화학식 1의 알콕시실란 그룹 이외의 그룹으로 부분적 또는 전체적으로 작용화시킬 수 있는 기타 디엔 중합체를 기재로 하는 혼합물 상태로 사용할 수 있다. 본 발명에 따르는 조성물 속의 통상적인 탄성중합체의 비율이 높을수록 조성물 특성의 향상이 감소한다는 것은 분명하다. 이 때문에 통상적인 탄성중합체가 알콕시실란 작용화 중합체 100중량부당 1 내지 50중량부로 존재할 수 있다.

본 발명에 따르는 조성물은 하나 이상의 디엔 중합체와 표면에 실리카가 고착된 카본 블랙 뿐만 아니라, 통상적으로 고무 블렌드에 사용하는 기타 모든 또는 일부 성분과 첨가제(예: 가소제, 안료, 산화방지제, 오존화방지용 왁스, 황 및/또는 과산화물 및/또는 비스말레인이미드를 기재로 하는 가황 시스템, 가황 가속화제, 증량 오일, 또는 탄성중합체 및/또는 실리카 피복제(예: 알콕시실란, 다가알콜, 아민 등)용 결합제)를 함유한다.

또한, 본 발명은 타이어 트레드와 회전 저항성이 감소된 타이어 트레드에 관한 것이다.

#### 바람직한 양태의 기술

본 발명을 다음 실시예로 설명하지만, 이들 실시예에 의해 본 발명의 범주가 제한되지 않는다.

실시예에서, 조성물의 특성을 다음과 같이 평가한다.

- 무니(Mooney) 점도  $ML_{1+4}(100^\circ C)$ 는 ASTM 표준 D-1646에 따라 측정하며, 표에 무니로 나타낸다.
- 300%(EM 300), 100%(EM 100) 및 10%(EM 10)에서의 신장 모듈러스: ISO 37에 따라 측정한다.

- 스코트 인장 지수 (Scott tear indices): 20°C에서 측정한다(파열력(Fr)은 MPa, 파열 신장율(Er)은 %로 나타낸다).
- 히스테리시스 감량은 60°C에서 측정하고 %로 나타낸다. 측정된 감량에 대한 변형율은 35%이다.
- 쇼어 A 경도(Shore A hardness): DIN 53505에 따라 측정한다.
- 동적 전단 특성은 10 내지 23°C에서 변형율의 함수로서 측정한다.
- MPa로 나타낸 비선형성  $\Delta G$ 는 피크 변형율에 대한 피크의 0.15%와 50%의 전단 모듈러스의 차이이다.
- 히스테리시스는 ASTM D-2231-71(1997년 재승인됨)에 따라서, 23°C와 변형율 약 7%에서 피크 G와 피크  $\tan \delta$  (각각,  $G_{\max 23^\circ\text{C}}$ 와  $\tan \delta_{\max 23^\circ\text{C}}$ 로 나타냄)를 측정하여 나타낸다.
- 용적 저항율( $\rho_v$ )을 ASTM D-257에 따라서 ohm·cm 단위로 측정하며, 이 값은  $10^5$  내지  $10^{10}$  Ωcm이다. 이것을 자연 로그의 형태로 나타내고 로그 저항율로 기재한다.

#### 실시예 1

실시예 1의 목적은 알콕시실란 작용화 중합체를 기재로 하는 조성물의 특성을 각각 동일한 중합체를 기재로 하나 작용화시키지 않은 중합체와 공지된 선행 기술의 작용화제로 작용화시킨 중합체를 기재로 하는 두 가지 다른 조성물의 특성과 비교하는 것이고, 이들 세 가지 조성물은 강화 충전제로서 표면에 실리카가 고착된 카본 블랙을 함유한다.

실시예 1의 모든 시험에서, 디엔 중합체는 1,2-부타디엔 결함 40%, 스티렌 25%를 함유하고, 유리 전이 온도( $T_g$ )가 -38°C이며, 무니 점도가 60인 부타디엔-스티렌 공중합체이다.

세 가지 조성물에 사용하는 부타디엔-스티렌 공중합체는

- 시험 A의 경우, 글리시딜옥시프로필트리메톡시실란(GPTSI)으로 이루어진 작용화제로 작용화된, 본 발명에 따르는 알콕시실란 작용성 공중합체(SBR-A)이며,
- 시험 B의 경우, 카본 블랙과 함께 양호한 히스테리시스 특성을 갖는 조성물을 제공하는 것으로 공지된 비스디에틸아미노벤조페논(DEAB)으로 작용화된 공중합체(SBR-B)이며,
- 시험 C의 경우, 메탄올로 차단시킨 비작용성 공중합체(SBR-C)이다.

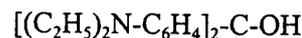
이들 SBR-A, SBR-B 및 SBR-C는, 중합반응 용매로서 톨루엔 속에서 개시제로서 부틸 리튬을 사용하여 연속 공정으로 합성한다. 따라서, 모든 시험의 경우, 공중합체를 가용 용량 32 l의 반응조 속에서 터빈형 교반기를 사용하여, 여기에 연속적으로 질량비 100:10:4.3:0.3의 톨루엔, 부타디엔, 스티렌 및 THF와 단량체 100g당 활성 n-BuLi 500 μmol의 용액을 투입하여 제조한다. 이들 상이한 용액의 유속을 격렬한 교반 하에 평균 정체시간이 45분이 되도록 계산한다. 온도는 60°C에서 일정하게 유지한다. 반응조로부터 꺼낼 때 측정된 전환율은 88%이고, SBR은 혼합된 스티렌 25%(질량 기준)를 함유하며 부타디엔 부분의 1,2-결합의 함량이 40%이다.

SBR-A를 수득하기 위해, 작용화제인 글리시딜옥시프로필트리메톡시실란(GPTSI)을 26개의 부재로 이루어져 있고 용량이 250ml인 통상적인 정막서(SM)의 주입구 또는 장착된 교반기의 회전속도를 2500rpm으로 조절된 250ml 용량의 동막서(DM)의 주입구에서 생 중합체에 첨가한다. GPTSI를 GPTSI/활성 n-BuLi의 비율이 2가 되도록 투입한다. 작용화 반응은 60°C에서 수행한다.

SBR-B의 합성공정에서는, GPTSI 대신에 비스디에틸아미노벤조페논(DEAB)을 DEAB/활성 n-BuLi의 비율이 1.5가 되도록 첨가한다. SBR-C를 수득하기 위해, DEAB 대신에 메탄올을 MeOH/활성 n-BuLi의 비율이 1.5가 되도록 사용한다.

세 가지 경우, 5분 후에, 탄성중합체 100부당 산화방지제로서 2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-3급-부틸페놀) 0.8부와 N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민 0.2부를 첨가한다. 용매를 증발시킨 후 중합체를 100°C에서 10분 동안 원통형 기구 위에서 건조시킴으로써, 중합체를 통상적인 회수공정에 의해 회수한다.

에폭시 작용성 그룹과 실리콘 원자의 비율은 유럽공개특허공보 제0 692 493호에 기재된 바와 같이 양성자 NMR로 측정한다. 이 측정에 의해, 작용화된 중합체 SBR-A가 중합체 Kg당 SiCH<sub>2</sub> 단위 5.3mmol과 에폭시 단위 4.9mmol을 함유한다는 것을 확인할 수 있다. 삼투압법에 의해 수득한 중합체의 분자량은 170,000g/mol이다. 이 값으로 PF와 PV의 비율을 수득할 수 있는데, 각각 PF는 0.90이고 PV는 0.92이다.



작용화된 중합체인 SBR-B의 경우, 양성자 NMR에 의해 측정된  $\frac{I}{\text{단위의 mmol}}$  수는 중합체 Kg당 4.7이고, 이 값은 작용성 그룹 함량 82%와 분자량 175,000g/mol에 상응한다.

본래 공지된 방법으로 중합체 SBR-A, SBR-B 및 SBR-C를 사용하여 중량부로 나타낸 다음의 조성에 따라서 표면에 실리카가 고착된 카본 블랙으로 강화시킨 세 가지 고무 조성물 A1, B1 및 C1을 제조한다.

탄성중합체	100
실리카 처리 카본 블랙(*)	60
방향성 오일	25
결합제(**)	1.8
산화아연	2.5

스테아르산	1.5
산화방지제(a)	1.9
파라핀(b)	1.5
황	1.1
설펜아미드(c)	2
디페닐구아디닌	0.42

(\*) 표면에 실리카가 고착된 카본 블랙은 CABOT Co.로부터 구입한 카본 블랙[상품명: NOIR ECOBLACK CRX2000(%Si는 HF 처리하지 않은 경우 2.74%, HF 처리한 후 0.33%이고, 비표면적(N2)은 HF 처리하지 않은 경우 138.9m<sup>2</sup>/g, HF 처리한 후 179.6m<sup>2</sup>/g이다)]이다.

(\*\*) Degussa Co.로부터 구입한 다황처리한 오가노실란[상품명: SI69]

(a): 산화방지제: N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민

(b): 파라핀: 거대결정성 왁스와 미세결정성 왁스의 혼합물

(c): 설펜아미드: N-사이클로헥실-2-벤조티아질 설펜아미드

앞에 기재한 세 가지 공중합체를 본원에서 인용하고 있는 특허원 제EP-A-0 501 227호에 기재되어 있는 방법으로 제조하는 조성물 속에서 사용하며, 이 방법은 특징적으로 각 단계가 5분 및 4분 동안 지속되는 2 단계로 이루어진 열기계학적 공정을 평균 패들 속도 45rpm에서 실시하여, 160℃의 동일한 최대 처리 온도에 도달시키면서, 가황 시스템을 30℃에서 원통형 기구에 투입한다.

가황공정을 150℃에서 50분 동안 수행한다. 이들 3가지 조성물의 특성을 비가황 상태와 가황 상태에서 서로 비교한다.

결과는 표 1에 나타나 있다.

[표 1]

조성물	A1	B1	C1
차단제	GPTSI	DEAB	MeOH
비가황 상태의 특성:			
ML <sub>1+4</sub> (100℃)	100	87.5	75.5
가황 상태의 특성:			
로그 저항율	8.38	8.14	7.98
쇼어	59.5	58.8	59.7
EM10	4.21	4.15	4.14
EM100	1.73	1.56	1.56
EM300	2.72	2.32	2.32
EM300/EM100	1.57	1.49	1.49
스코트 20℃ Fr	20.6	23.7	21.2
스코트 20℃ Er %	485	585	530
PH 60℃	23.4	24.4	26.1
변형율의 함수인 동적 특성:			
$\Delta G_{\max 23^\circ\text{C}}$	1.43	2.29	2.60
$G_{\max 23^\circ\text{C}}$	0.45	0.70	0.83
$\tan \delta_{\max 23^\circ\text{C}}$	0.25	0.29	0.33

가황 상태의 특성과 관련하여, SBR-A(GPTSI 작용화)를 기재로 하는 조성물 A1은 기타 특성이 열화되지 않으면서, 히스테리시스 특성이 저( $G_{\max 23^\circ\text{C}}$ ;  $\tan \delta_{\max 23^\circ\text{C}}$ )와 고(PH 60℃) 변형율에서 (메탄올로 차단된) SBR-C를 함유하는 조성물 C1보다 현저하게 양호할 뿐만 아니라 조성물 B1(DEAB로 작용화된 SBR-B)보다 양호하다는 사실이 주목된다.

#### 실시예 2

실시예 2의 목적은 본 발명에 따르는 고무 조성물 A1(GPTSI로 작용화된 중합체와 표면에 실리카가 고착된 카본 블랙을 함유함)을, 한편으로는, DEAB로 작용화된 SBR-B와 카본 블랙으로 이루어진 충전제를 함유하는 고무 조성물 B2와, 또 한편으로는, SBR-C, 실리카로 이루어진 충전제 및 실란 커플링제를 함유하는 고무 조성물 C2와 비교하는 것이다. 이들 마지막 두 가지 조성물 B2와 C2는 카본 블랙과 실리카를 사용하여 양호한 히스테리시스 특성을 제rhd하는 것으로 공지되어 있다.

제조방법은 실시예 1에 기재되어 있는 조성물 C1의 제조방법과 동일하다.

이들 조성물의 조성은 다음과 같다.

조성물 B2		조성물 C2	
탄성중합체	100	탄성중합체	100
카본 블랙 N234	60	실리카(*)	60
방향성 오일	25	방향성 오일	25
		결합제(**)	4.8
산화아연	3	산화아연	2.5
스테아르산	2	스테아르산	1.5
산화방지제(a)	1.9	산화방지제(a)	1.9
파라핀(b)	1.5	파라핀(b)	1.5
황	1.2	황	1.1
셀펜아미드(c)	1.2	셀펜아미드(c)	2
		디페닐구아니딘	1.5

(\*) 실리카: Rhone-Poulenc으로부터 구입한 ZEOSIL 1165

(\*\*) Degussa Co.로부터 구입한 다황처리한 오가노실란[상품명: SI69]

결과는 표 2에 나타나 있다.

[표 2]

조성물	A1	B2	C2
차단제	GPTSI	DEAB	MeOH
충전제	실리카 처리 카본 블랙	카본 블랙	실리카
비가황 상태의 특성:			
ML <sub>1+4</sub> (100℃)	100	90	68.5
가황 상태의 특성:			
로그 저항율	8.38	5.3	10
쇼어	59.5	60	58.4
EM10	4.21	4.44	4.16
EM100	1.73	1.51	1.37
EM300	2.72	2.02	1.53
EM300/EM100	1.57	1.34	1.12
스코트 20℃ Fr	20.6	22.7	23.0
스코트 20℃ Er %	485	650	705
PH 60℃	23.4	30	26.1
변형율의 함수인 동적 특성:			
$\Delta G_{\max 23^\circ\text{C}}$	1.43	4.84	1.88
$G_{\max 23^\circ\text{C}}$	0.45	1.25	0.58
$\tan \delta_{\max 23^\circ\text{C}}$	0.25	0.36	0.25

카본 블랙 ECOBLACK CRX2000을 함유하는 조성물 A1(GPTSI로 작용화된 SBR-A를 함유함)은 기타 특성이 열화되지 않으면서 카본 블랙을 기재로 하는 조성물 B2에 비해 (저변형율과 고변형율에서의) 히스테리시스가 30% 만큼 매우 많이 감소한다는 사실이 주목된다.

게다가, 조성물 A1은 실리카를 기재로 하는 조성물 C2에 비해서도 히스테리시스 특성이 향상되고, 전도성이 매우 감소된다는 사실이 주목된다.

### 실시에 3

실시에 3에서는 결합제는 함유하지 않으면서 강화 충전제로서 표면에 실리카가 고착된 카본 블랙을 함유하고, 각각 SBR-A(GPTSI로 작용화된 중합체), SBR-C(MeOH로 차단시킨 중합체) 및 SBR-B(DEAB로 작용화된 중합체)를 기재로 하는 세 가지 조성물 A3, C3 및 B3을 비교한다.

조성물 A3, C3 및 B3을 실시에 1에 제시된 방법으로 제조하며, 조성은 다음과 같다.

탄성중합체	100
실리카 처리 카본 블랙(*)	60
방향성 오일	25
결합제	0

산화아연	2.5
스테아르산	1.5
산화방지제(a)	1.9
파라핀(b)	1.5
황	1.1
설펜아미드(c)	2
디페닐구아디닌	0.42

(\*) 표면에 실리카가 고착된 카본 블랙은 CABOT Co.로부터 구입한 카본 블랙[상품명: NOIR ECOBLACK CRX2000(%Si는 HF 처리하지 않은 경우 2.74%, HF 처리한 후 0.33%이고, 비표면적(N2)은 HF 처리하지 않은 경우 138.9m<sup>2</sup>/g, HF 처리한 후 179.6m<sup>2</sup>/g이다)]이다.

결과는 표 3에 나타나 있다.

[표 3]

조성물	A3	B3	C3
차단제	GPTSI	DEAB	MeOH
비가황 상태의 특성:			
ML <sub>1+4</sub> (100℃)	103	91.5	76.5
가황 상태의 특성:			
로그 저항율	7.61	7.09	6.79
쇼어	55.3	57.3	58.1
EM10	3.66	4.13	4.35
EM100	1.33	1.32	1.30
EM300	1.88	1.65	1.61
EM300/EM100	1.41	1.25	1.24
스코트 20℃ Fr	21.8	21.9	20.8
스코트 20℃ Er %	620	670	685
PH 60℃	27.2	28.8	33.4
변형율의 함수인 동적 특성:			
ΔG <sub>at23℃</sub>	1.49	3.03	3.83
G <sub>max23℃</sub>	0.54	0.78	0.97
tan δ <sub>max23℃</sub>	0.26	0.38	0.38

결합제를 사용하지 않은 경우에도, (GPTSI로 작용화된) SBR-A를 사용한 조성물 A3은 기타 특성이 열화되지 않으면서, 또한 강화 충전제로서 표면에 실리카가 고착된 카본 블랙도 함유하는 다른 두 가지 조성물에 비해 히스테리시스 특성이 저(G<sub>max23℃</sub>; tan δ<sub>max23℃</sub>)와 고(PH 60℃) 변형율에서 매우 낮다는 사실이 주목된다.

게다가, 각각 SBR-B와 SBR-C를 기재로 하는 조성물 B3과 C3의 히스테리시스 특성이 동일한 중합체를 기재로 하지만 피복제와 결합제를 함유하는 실시예 2의 조성물 B2와 C2에 비해 매우 약간 저하되는 반면에, 이와 반대로 조성물 A3의 히스테리시스 특성은 결합제를 함유하는 조성물 A1과 유사하다는 사실이 주목된다.

조성물 A3이 조성물 A1에 비해 기타 특성인 기계적 접착성이 감소되지 않고 전도성도 감소되지 않는다는 사실 또한 강조되어야 한다.

#### 실시예 4

실시예 4의 목적은 본 발명에 따르는 조성물 A1을 시판 SBR을 기재로 하는 다른 두 가지 조성물 D1 및 E1과 비교하는 것이다.

조성물 D1과 E1은 각각 다음의 시판 SBR을 기재로 하여 제조한다.

- 실리카와 반응하도록 특별히 개질시킨 중합체로서, T<sub>g</sub>=-32℃, %1,2=41%, %sty=33%, ML<sub>1+4</sub>(100℃)=45의 특징을 갖는 T0589(제조사: JAPAN SYNTHETIC RUBBER Co.)

- 카본 블랙과 반응하도록 특별히 개질시킨 중합체로서, 특징적으로 T<sub>g</sub>=-25℃, %1,2=60%, %sty=21%, ML<sub>1+4</sub>(100℃)=50의 특징을 갖는 NS116(제조사: NIPPON ZEON Co.)

세 가지 조성물 A1, D1 및 E1은 표면에 실리카가 고착된 카본 블랙(ECOBLACK CRX2000)을 기재로 하여 실시예 1에서 특정화한 조성물과 동일하며, 또한 이들 조성물의 제조방법은 실시예 1의 조성물 A1을 제조하기 위해 사용한 방법과 동일하다.

결과는 표 4에 나타나 있다.

[표 4]

조성물	A1	D1	E1
차단제	SBR-A	T0589	NS116
비가황 상태의 특성:			
ML <sub>1+4</sub> (100℃)	100	56	48
가황 상태의 특성:			
로그 저항율	8.38	7.84	7.48
쇼어	59.5	58.6	59.8
EM10	4.21	4.39	4.47
EM100	1.73	1.72	1.70
EM300	2.72	2.60	2.49
EM300/EM100	1.57	1.51	1.46
스코트 20℃ Fr	20.6	23.3	20.8
스코트 20℃ Er %	485	535	515
PH 60℃	23.4	29.0	29.1
변형율의 함수인 동적 특성:			
ΔG <sub>at23℃</sub>	1.43	2.47	2.60
G <sub>max23℃</sub>	0.45	0.0951	0.977
tan δ <sub>max23℃</sub>	0.25	0.341	0.364

가황 상태의 특성의 견지에서, 본 발명에 따르는 SBR-A를 기재로 하는 조성물 A1에 의해 두 가지 조성물 D1과 E1에 비해 히스테리시스 특성이 매우 낮고 강화 효과 특성이 매우 높도록 할 수 있다는 사실이 주목된다.

따라서, 단순히 카본 블랙으로 작용화된 임의의 작용화된 중합체를 실리카 처리 카본 블랙(이 경우, ECOBLACK CRX2000)을 기재로 하는 조성물에 사용함으로써 히스테리시스 특성과 물리적 특성을 향상시킬 수 없고, 또한 단순히 실리카로 특별히 작용화된 임의의 중합체를 강화 충전제로서 실리카 처리 카본 블랙을 포함하는 조성물에 혼입하는 경우에도 이들 특성이 향상되지 않는 것으로 보인다.

#### 발명의 효과

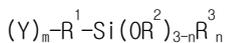
본 발명의 강화 충전제로서 표면에 실리카가 고착된 카본 블랙과 화학식 1의 작용화제로 작용화된 디엔 중합체를 하나 이상 포함하는 고무 조성물에 의해 히스테리시스 특성과 물리적 특성이 향상되어, 특히 회전 저항성이 감소된 타이어 트레드를 제조할 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

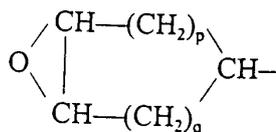
##### 청구항 1

화학식 1의 작용화제로 작용화됨과 동시에 수학식 1과 2를 충족시킴을 특징으로 하는 작용화된 디엔 중합체 하나 이상과 강화 충전제로서 표면에 실리카가 고착된 카본 블랙을 포함하는 가황 고무 조성물.

화학식 1



위의 화학식 1에서,



지 6의 탄화수소 그룹이다) 또는 (여기서, p와 q는 0 내지 4의 정수이고, 단 p와 q의 합은 2 내지 5의 정수이다)의 그룹이고,

R<sup>1</sup>은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 그룹이고,

R<sup>2</sup>는 탄소수 1 내지 12의 알킬, 아릴, 사이클로알킬, 알콕아릴 또는 아르알킬 그룹이고,

$R^3$ 은 탄소수 1 내지 12의 알킬, 아릴 또는 알크아릴 그룹이고,  
 $n$ 은 0 또는 1의 정수이고,  
 $m$ 은 1 또는 2의 정수이다.

수학식 1

$$PF = \frac{N_s}{N_p \times (f_m)} \geq 0,85$$

수학식 2

$$PV = \frac{N_e}{N_s \times m} \geq 0,90$$

위의 수학식 1과 2에서,

$N_s$ 는 작용화된 중합체의 중합체 쇠의 한 쪽 말단에 결합된 실리콘의 몰 수이고,

$N_p$ 는 작용화되기 전의 중합체의 몰 수이고,

$f(n)$ 은 중합반응 개시제의 작용가이고,

$N_e$ 는 작용화된 중합체의 중합체 쇠의 한 쪽 말단에 결합된 에폭시 작용성 그룹의 몰 수이고,

$m$ 은 화학식 1에 대해 정의한 바와 동일하다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 작용화된 중합체가 작용화된 쇠를 80 내지 100% 함유함을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 작용화제가 3-글리시딜-옥시프로필트리메톡시실란과 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)-에틸트리메톡시실란으로 이루어진 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 작용화된 디엔 중합체가 폴리부타디엔, 부타디엔-스티렌 공중합체 또는 부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 천연 고무, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 부타디엔-스티렌 공중합체 및 부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 기타 디엔 탄성중합체 하나 이상을 1 내지 70중량부 포함함을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 카본 블랙 표면에 존재하는 실리카의 양이 0.1 내지 50중량%임을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 카본 블랙 표면에 존재하는 실리카의 양이 0.3 내지 30중량%임을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 표면에 실리카가 고착된 카본 블랙이 기타 강화 충전제와 혼합된 상태로 사용됨을 특징으로 하는 조성물.

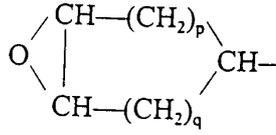
#### 청구항 9

화학식 1의 작용화제로 작용화됨과 동시에 수학식 1과 2를 충족시킴을 특징으로 하는 작용화된 디엔 중합체 하나 이상과 강화 충전제로서 표면에 실리카가 고착된 카본 블랙을 포함하는 가황 고무 조성물을 포함하는 타이어.

화학식 1



위의 화학식 1에서,



지 6의 탄화수소 그룹이다) 또는 (여기서, p와 q는 0 내지 4의 정수이고, 단 p와 q의 합은 2 내지 5의 정수이다)의 그룹이고,

R<sup>1</sup>은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 그룹이고,

R<sup>2</sup>은 탄소수 1 내지 12의 알킬, 아릴, 사이클로알킬, 알크아릴 또는 아르알킬 그룹이고,

R<sup>3</sup>은 탄소수 1 내지 12의 알킬, 아릴 또는 알크아릴 그룹이고,

n은 0 또는 1의 정수이고,

m은 1 또는 2의 정수이다.

수학식 1

$$PF = \frac{N_s}{N_p \times (f)} \geq 0,85$$

수학식 2

$$PV = \frac{N_e}{N_s \times m} \geq 0,90$$

위의 수학식 1과 2에서,

N<sub>s</sub>는 작용화된 중합체의 중합체쇄의 한 쪽 말단에 결합된 실리콘의 몰 수이고,

N<sub>p</sub>는 작용화되기 전의 중합체의 몰 수이고,

f(n)은 중합반응 개시제의 작용가이고,

N<sub>e</sub>는 작용화된 중합체의 중합체쇄의 한 쪽 말단에 결합된 에폭시 작용성 그룹의 몰 수이고,

m은 화학식 1에 대해 정의한 바와 동일하다.

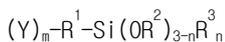
#### 청구항 10

제9항에 있어서, 조성물이 타이어 트레드(tire tread) 구조물에 혼입되는 타이어.

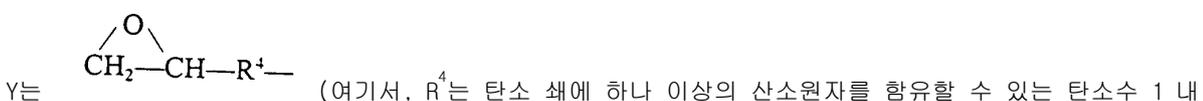
#### 청구항 11

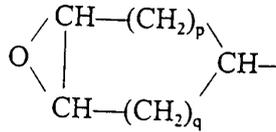
화학식 1의 작용화제로 작용화됨과 동시에 수학식 1과 2를 충족시킴을 특징으로 하는 작용화된 디엔 중합체 하나 이상과 강화 충전제로서 표면에 실리카가 고착된 카본 블랙을 포함하는 가황 고무 조성물로 이루어진 타이어 트레드.

화학식 1



위의 화학식 1에서,





지 6의 탄화수소 그룹이다) 또는 (여기서, p와 q는 0 내지 4의 정수이고, 단 p와 q의 합은 2 내지 5의 정수이다)의 그룹이고,

R<sup>1</sup>은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 그룹이고,

R<sup>2</sup>은 탄소수 1 내지 12의 알킬, 아릴, 사이클로알킬, 알크아릴 또는 아르알킬 그룹이고,

R<sup>3</sup>은 탄소수 1 내지 12의 알킬, 아릴 또는 알크아릴 그룹이고,

n은 0 또는 1의 정수이고,

m은 1 또는 2의 정수이다.

수학식 1

$$PF = \frac{N_s}{N_p \times (f_m)} \geq 0,85$$

수학식 2

$$PV = \frac{N_e}{N_s \times m} \geq 0,90$$

위의 수학식 1과 2에서,

N<sub>s</sub>는 작용화된 중합체의 중합체 쇠의 한 쪽 말단에 결합된 실리콘의 몰 수이고,

N<sub>p</sub>는 작용화되기 전의 중합체의 몰 수이고,

f(n)은 중합반응 개시제의 작용가이고,

N<sub>e</sub>는 작용화된 중합체의 중합체 쇠의 한 쪽 말단에 결합된 에폭시 작용성 그룹의 몰 수이고,

m은 화학식 1에 대해 정의한 바와 동일하다.