



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년05월31일

(11) 등록번호 10-1862952

(24) 등록일자 2018년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09C 1/30 (2006.01) *C08J 3/22* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08K 9/04* (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01) *C08L 7/00* (2006.01)
C09C 3/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09C 1/3063 (2013.01)
C08J 3/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7011978
(22) 출원일자(국제) 2014년10월06일
심사청구일자 2016년05월04일
(85) 번역문제출일자 2016년05월04일
(65) 공개번호 10-2016-0067947
(43) 공개일자 2016년06월14일
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/059254
(87) 국제공개번호 WO 2015/054107
국제공개일자 2015년04월16일
(30) 우선권주장
61/887,713 2013년10월07일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
W02013043955 A1*
US20090071368 A1*
US20090214449 A1*
JP2007308608 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
피피지 인더스트리즈 오하이오 인코포레이티드
미국 오하이오주 44111클레블랜드 3800 웨스트
143 스트리트
(72) 발명자
마틴 저스틴 조나단
미국 펜실베이니아주 15642 어윈 버치우드 웨이 145
오켈 팀 앨런
미국 펜실베이니아주 15085 트래포드 올드 게이트
로드 111
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 28 항

심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 **처리된 충전제, 이를 함유하는 조성물, 및 이로부터 제조된 제품**

(57) 요약

본 발명은 (a) 미리 건조되지 않은 미처리된 충전제를 포함하는 슬러리를, 처리제를 포함하는 처리 조성물로 처리하여, 처리된 충전제 슬러리를 형성하는 단계; 및 (b) 상기 처리된 충전제 슬러리를 건조시켜 처리된 충전제를 생성하는 단계를 포함하는, 처리된 충전제를 제조하는 방법을 제공한다. 상기 처리제는 무수물, 환형 이미드 및 이들의 유도체 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 또한 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 처리된 충전제, 및 상기 처리된 충전제를 포함하는 고무 배합 조성물 및 타이어에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08K 3/36 (2013.01)
C08K 9/04 (2013.01)
C08K 9/06 (2013.01)
C08L 7/00 (2013.01)
C09C 1/309 (2013.01)
C09C 3/08 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)
C01P 2006/22 (2013.01)
C01P 2006/80 (2013.01)

(72) 발명자

보트루바-드르잘 피터 로렌스

미국 펜실베이니아주 15208 피츠버그 요크셔 드라이브 119

콜라 라파엘

미국 펜실베이니아주 15090 웨스포트 프로이 드라이브 311

윌트 트루먼

미국 펜실베이니아주 15026 클린턴 샌디 드라이브 154

에델먼 클린트 스티븐

미국 펜실베이니아주 15218 피츠버그 포코노 스트리트 1358

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 미리 건조되지 않은 미처리된 충전제를 포함하는 슬러리를, 처리제를 포함하는 처리 조성물로 처리하여, 처리된 충전제 슬러리를 형성하는 단계; 및

(b) 상기 처리된 충전제 슬러리를 건조시켜 처리된 충전제를 생성하는 단계

를 포함하는, 처리된 충전제를 제조하는 방법으로서,

상기 처리제는 환형 이미드 및 그의 유도체 중 하나 이상을 포함하고,

상기 처리 조성물은 (4-클로로메틸-페닐) 트라이메톡시실란, (4-클로로메틸-페닐) 트라이에톡시실란, [2-(4-클로로메틸-페닐)-에틸] 트라이메톡시실란, [2-(4-클로로메틸-페닐)-에틸] 트라이에톡시실란, (3-클로로-프로펜일)-트라이메톡시실란, (3-클로로-프로펜일)-트라이에톡시실란, 트라이메톡시-(2-p-톨일-에틸)실란 및 트라이에톡시-(2-p-톨일-에틸)실란, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 실란을 포함하는 커플링제를 포함하는, 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 미처리된 충전제가 알루미늄 실리케이트, 실리카 겔, 콜로이드성 실리카, 침전 실리카, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 충전제가 침전 실리카를 포함하는, 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 처리제가 환형 이미드의 개환 생성물을 포함하는, 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 처리제가 환형 이미드의 염을 포함하는, 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 처리제가 말레이미드, 석신이미드 및/또는 이들의 유도체 중 하나 이상을 포함하는, 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 환형 이미드 및/또는 그의 유도체가 각각 독립적으로, 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 하나 이상의 기를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 처리 조성물이 상기 처리제와 상이한 비-커플링제를 추가로 포함하고, 상기 처리제와 상이한 비-커플링제가 바이오중합체, 지방산, 유기 산, 중합체 에멀전, 중합체 코팅 조성물, 및 이들의 조합 중 하나 이상인, 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 처리 조성물이, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제, 및 이들의 조합으로부터 선택되며 미처리된 충전제의 중량을 기준으로 1중량% 초과 내지 25중량%의 양으로 존재하는 비-커플링제를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 처리된 충전제가 처리된 침전 실리카를 포함하고;

상기 처리 조성물이

음이온성, 비이온성 및/또는 양쪽성 계면활성제로부터 선택되며 미처리된 충전제의 중량을 기준으로 1중량% 초과 내지 25중량%의 양으로 존재하는 비-커플링제

를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 14

제 1 항의 방법에 의해 제조된 처리된 충전제.

청구항 15

제 1 항의 방법에 의해 제조된 처리된 충전제를 포함하는 고무 조성물.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 고무 조성물이 천연 고무를 포함하는, 고무 조성물.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 고무 조성물이 고무 배합 마스터배치인, 고무 조성물.

청구항 18

(a) 알칼리 금속 실리케이트와 산을 합쳐, 미리 건조되지 않은 미처리된 실리카를 포함하는 슬러리를 형성하는 단계;

(b) 상기 슬러리를, 처리제를 포함하는 처리 조성물로 처리하여, 처리된 슬러리를 형성하는 단계; 및

(c) 상기 처리된 슬러리를 건조시켜 처리된 침전 실리카를 생성하는 단계를 포함하는, 처리된 침전 실리카를 제조하는 방법으로서,
상기 처리제는 환형 이미드 및 그의 유도체 중 하나 이상을 포함하고,

상기 처리 조성물은 (4-클로로메틸-페닐) 트라이메톡시실란, (4-클로로메틸-페닐) 트라이에톡시실란, [2-(4-클로로메틸-페닐)-에틸] 트라이메톡시실란, [2-(4-클로로메틸-페닐)-에틸] 트라이에톡시실란, (3-클로로-프로펜일)-트라이메톡시실란, (3-클로로-프로펜일)-트라이에톡시실란, 트라이메톡시-(2-p-톨일-에틸)실란 및 트라이에톡시-(2-p-톨일-에틸)실란, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 실란을 포함하는 커플링제를 포함하는, 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,
상기 처리제가 환형 이미드의 개환 생성물을 포함하는, 방법.

청구항 20

제 18 항에 있어서,
상기 처리제가 환형 이미드의 염을 포함하는, 방법.

청구항 21

제 18 항에 있어서,
상기 처리제가 말레이미드, 석신이미드 및/또는 이들의 유도체 중 하나 이상을 포함하는, 방법.

청구항 22

제 18 항에 있어서,
상기 환형 이미드 및/또는 그의 유도체가 각각 독립적으로, 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 하나 이상의 기를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 23

제 18 항에 있어서,
상기 알칼리 금속 실리케이트가 알루미늄 실리케이트, 리튬 실리케이트, 나트륨 실리케이트, 및/또는 칼륨 실리케이트를 포함하는, 방법.

청구항 24

삭제

청구항 25

제 18 항에 있어서,
상기 처리 조성물이, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제, 및 이들의 조합으로부터 선택되며 미처리된 충전제의 중량을 기준으로 1중량% 초과 내지 25중량%의 양으로 존재하는 비-커플링제를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 26

(a) 알칼리 금속 실리케이트와 산을 합쳐, 미리 건조되지 않은 미처리된 실리카를 포함하는 미처리된 슬러리를 형성하는 단계;
(b) 상기 미처리된 슬러리를 건조시켜 건조된 침전 실리카를 생성하는 단계;
(c) 처리제를 포함하는 처리 조성물과 상기 건조된 침전 실리카의 수성 슬러리를 형성하여, 처리된 침전 실리카

슬러리를 형성하는 단계; 및

(d) 상기 처리된 침전 실리카 슬러리를 건조시켜 건조된 처리된 침전 실리카를 생성하는 단계

를 포함하는, 처리된 침전 실리카를 제조하는 방법으로서,

상기 처리제는 환형 이미드 및 그의 유도체 중 하나 이상을 포함하고,

상기 처리 조성물은 (4-클로로메틸-페닐) 트라이메톡시실란, (4-클로로메틸-페닐) 트라이에톡시실란, [2-(4-클로로메틸-페닐)-에틸] 트라이메톡시실란, [2-(4-클로로메틸-페닐)-에틸] 트라이에톡시실란, (3-클로로-프로펜일)-트라이메톡시실란, (3-클로로-프로펜일)-트라이에톡시실란, 트라이메톡시-(2-p-톨일-에틸)실란 및 트라이에톡시-(2-p-톨일-에틸)실란, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 실란을 포함하는 커플링제를 포함하는, 방법.

청구항 27

제 26 항에 있어서,

상기 처리제가 환형 이미드의 개환 생성물을 포함하는, 방법.

청구항 28

제 26 항에 있어서,

상기 처리제가 환형 이미드의 염을 포함하는, 방법.

청구항 29

제 26 항에 있어서,

상기 처리제가 말레이미드, 석신이미드 및/또는 이들의 유도체 중 하나 이상을 포함하는, 방법.

청구항 30

제 26 항에 있어서,

상기 환형 이미드 및/또는 그의 유도체가 각각 독립적으로, 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 하나 이상의 기를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 31

제 26 항의 방법에 의해 제조된 처리된 침전 실리카.

청구항 32

제 26 항의 방법에 의해 제조된 처리된 침전 실리카를 포함하는 고무 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 처리된 충전제의 제조 방법, 상기 방법에 의해 제조된 처리된 충전제, 및 상기 처리된 충전제를 함유하는 조성물 및 제품에 관한 것이다.

[0002] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0003] 본원은, 본원에 전체가 참고로 인용되는 2013년 10월 7일자로 출원된 미국 가특허출원 제 61/887,713 호를 우선권으로 주장한다.

배경 기술

[0004] 승용차 및 트럭 타이어의 롤링 내성을 감소시키고 습윤 접지력(wet traction)을 개선하기 위한 실리카/실란 충전제 시스템의 용도는 당해 분야에 공지되어 있다. 롤링 내성의 감소는 보다 적은 연료 소비를 제공한다.

[0005] "매직 트라이앵글(magic triangle)"을 확장시키는 것으로 알려진, 롤링 내성, 마모 및 접지력의 동시 개선은 고무 복합체 개발에 대한 새로운 접근방법을 요구한다. 침전 실리카는 과거의 기술에 비해 롤링 내성에서 큰 개선을 자랑하는 그린 타이어의 출현에 주된 역할을 하였다. 실리카 입자들 간의 상호작용은 최소화하면서, 고도로 가교결합된 중합체 매트릭스 내로의 실리카의 (커플링에 의한) 직접 가교결합은 승용차 및 트럭 타이어의 제조에서 사용되는 고무의 바람직한 동적 기계적 성질에 대단히 중요한 것으로 생각된다. 천연 고무(전혀적으로 트럭 타이어의 제조에서 사용됨)에서, 천연 고무 생합성으로부터 존재하는 단백질은 우선적으로 실리카 표면에 흡착되어, 동일반응계내 커플링 반응을 방해한다. 또한, 커플링 효율을 개선시킬 수 있는 증가된 덤프(dump) 온도도 또한 천연 고무를 열화시키는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 고무 산업에 개선된 실리카-고무 커플링 물질에 대한 요구가 지속되고 있다.

[0006] 또한, 고 표면적 충전제 물질을 고무 조성물로 혼입시키는 것은 점도에서 바람직하지 못한 증가를 유발시킬 수 있으므로, 공정 문제 때문에 고무 조성물에 포함될 수 있는 고 표면적 물질의 양을 제한함이 확인되었다. 따라서, 이런 고 표면적 물질(예컨대, 침전 실리카)을, 상기 고 표면적 물질이 혼입되는 중합체 매트릭스와 더욱 상용성이 되게 하여 가공 점도를 개선하고, 상기 중합체 매트릭스로부터 상기 고 표면적 물질의 상 분리를 방지하는 역할을 수행할 수 있는 물질로 처리하는 것이 필요하다.

발명의 내용

[0007] 본 발명에 따르면, (a) 미리 건조되지 않은 미처리된 충전제를 포함하는 슬러리를, 처리제를 포함하는 처리 조성물로 처리하여, 처리된 충전제 슬러리를 형성하는 단계; 및 (b) 상기 처리된 충전제 슬러리를 건조시켜 처리된 충전제를 생성하는 단계를 포함하는, 처리된 충전제를 제조하는 방법이 제공된다. 상기 처리제는 무수물, 환형 이미드 및 이들의 유도체 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0008] 본 발명에 따르면, (a) 알칼리 금속 실리케이트와 산을 합쳐, 미리 건조되지 않은 미처리된 실리카를 포함하는 슬러리를 형성하는 단계; (b) 상기 슬러리를, 처리제를 포함하는 처리 조성물로 처리하여, 처리된 슬러리를 형성하는 단계; 및 (c) 상기 처리된 슬러리를 건조시켜 처리된 침전 실리카를 생성하는 단계를 포함하는, 처리된 침전 실리카를 제조하는 방법이 추가로 제공된다. 상기 처리제는 무수물, 환형 이미드 및 이들의 유도체 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0009] 본 발명에 따르면, (a) 알칼리 금속 실리케이트와 산을 합쳐, 미리 건조되지 않은 미처리된 실리카를 포함하는 미처리된 슬러리를 형성하는 단계; (b) 상기 미처리된 슬러리를 건조시켜 건조된 침전 실리카를 생성하는 단계; (c) 처리제, 및 임의적으로 커플링제 및/또는 임의적으로 비-커플링제를 포함하는 처리 조성물과 상기 건조된 침전 실리카의 수성 슬러리를 형성하여, 처리된 침전 실리카 슬러리를 형성하는 단계; 및 (d) 상기 처리된 침전 실리카 슬러리를 건조시켜 건조된 처리된 침전 실리카를 생성하는 단계를 포함하는, 처리된 침전 실리카를 제조하는 방법이 추가로 제공된다. 상기 처리제는 무수물, 환형 이미드 및 이들의 유도체 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0010] 본 발명에 따르면, 본원에 기재된 방법에 의해 제조된 처리된 충전제, 상기 처리된 충전제를 포함하는 고무 조성물, 예컨대 고무 배합 조성물, 및 본 발명의 처리된 충전제를 포함하는 고무 제품이 또한 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 전술된 바와 같이, 본 발명은 처리된 충전제를 제조하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 (a) 미리 건조되지 않은 미처리된 충전제를 포함할 수 있는 슬러리를, 처리제를 포함하는 처리 조성물로 처리하여, 처리된 충전제 슬러리를 형성하는 단계; 및 (b) 상기 처리된 충전제 슬러리를 건조시켜 처리된 충전제를 생성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0012] 충전제(즉, 처리된 및/또는 미처리된 충전제)와 관련하여 본원에서 사용되는, "미리 건조되지 않은"이란 용어는 처리 공정 전에 20 중량% 미만의 수분 함량으로 건조되지 않은 충전제를 의미한다. 본 발명에 있어서, 미처리된 충전제는 20 중량% 미만의 수분 함량으로 미리 건조된 다음 재수화된 충전제는 포함하지 않는다.

[0013] 본원에서 사용되는, 용어 "충전제"는, 필수적으로 중합체의 하나 이상의 특성을 개선하기 위해 중합체 조성물에 사용될 수 있는 무기 산화물을 의미한다. 본원에서 사용되는, 용어 "슬러리"는 적어도 충전제 및 물을 포함하는 혼합물을 의미한다.

[0014] 본원에서 사용되는 단수 표현은, 달리 명시적으로 명확하게 하나만으로 한정되지 않는 한, 복수 표현을 포함한다.

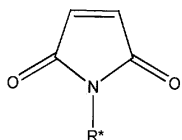
다.

- [0015] 본원에 개시된 모든 범위 또는 비는 그 안에 포함되는 임의의 모든 하위범위 또는 하위비를 포괄하는 것으로 이해된다. 예를 들어, "1 내지 10"의 언급된 범위 또는 비는 최소값인 1과 최대값인 10(이들 값들도 포함) 사이의 임의의 모든 하위범위, 즉 1 이상의 최소값에서 시작하여 10 이하의 최대값으로 끝나는 모든 하위범위 또는 하위비(예컨대 비제한적으로 1 내지 6.1, 3.5 내지 7.8, 및 5.5 내지 10)를 포함하는 것으로 고려되어야 한다.
- [0016] 작업 실시예에서 또는 달리 지시된 부분 이외에는, 명세서 및 특허청구범위에서 사용된 성분, 반응 조건 등의 양을 나타내는 모든 수치는 모든 경우에서 용어 "약"에 의해 변형된 것으로 이해하여야 한다.
- [0017] 본원에서 사용되는 중합체의 분자량 값, 예컨대 중량 평균 분자량(M_w) 및 수 평균 분자량(M_n)은 적절한 표준물, 예컨대 폴리스티렌 표준물을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피로 측정된다.
- [0018] 본원에서 사용되는 다분산도 지수(PDI) 값은 중합체의 수 평균 분자량(M_n)에 대한 중량 평균 분자량(M_w)의 비(즉, M_w/M_n)를 나타낸다.
- [0019] 본원에서 사용되는 용어 "중합체"는 단독중합체(예컨대, 단일 단량체 종으로부터 제조됨), 공중합체(예컨대, 2 종 이상의 단량체 종으로부터 제조됨), 및 그래프트 중합체를 의미한다.
- [0020] 본원에서 사용되는 용어 "(메트)아크릴레이트" 및 유사 용어, 예컨대 "(메트)아크릴산 에스터"는 메타크릴레이트 및/또는 아크릴레이트를 의미한다. 본원에서 사용되는 용어 "(메트)아크릴산"은 메타크릴산 및/또는 아크릴산을 의미한다.
- [0021] 본원에 인용된 모든 문헌, 예컨대 비제한적으로 등록 특허 및 특허 출원, 달리 지시되지 않는 한, 전체가 "참고로 인용"되는 것으로 고려된다.
- [0022] 본원에서 사용되는 "선형 또는 분지형" 기라는 표현, 예컨대 선형 또는 분지형 알킬은 본원에서, 메틸렌 기 또는 메틸 기; 선형인 기, 예컨대 선형 C_2 - C_{36} 알킬 기; 및 적절하게 분지된 기, 예컨대 분지형 C_3 - C_{36} 알킬 기를 포함하는 것으로 이해된다.
- [0023] 본원에서 사용되는 "임의적으로 치환된" 기라는 표현은, 알킬 기, 사이클로알킬 기, 헤테로사이클로알킬 기, 아릴 기, 및/또는 헤테로아릴 기를 포함하지만 이로 한정되지는 않는 기를 의미하며, 여기서 이들의 하나 이상의 수소는, 수소 이외의 기, 예컨대, 비제한적으로, 할로 기(예컨대, F, Cl, I, 및 Br), 하이드록실 기, 에터 기, 티올 기, 티오 에터 기, 카복실산 기, 카복실산 에스터 기, 인산 기, 인산 에스터 기, 설폰산 기, 설폰산 에스터 기, 니트로 기, 시아노 기, 하이드로카빌 기[알킬; 알켄일; 알킨일; 사이클로알킬(다중-융합형-고리 사이클로알킬 및 폴리사이클로알킬 포함); 헤테로사이클로알킬; 아릴(하이드록실 치환된 아릴, 예컨대 페놀, 및 다중-융합형-고리 아릴 포함); 헤테로아릴(다중-융합형-고리 헤테로아릴 포함); 및 아르알킬 기를 포함하지만, 이로 한정되지는 않음], 및 아민 기, 예컨대 $N(R_{11}')(R_{12}')$ (상기 식에서, R_{11}' 및 R_{12}' 는 각각 서로 독립적으로, 일부 실시양태에서는, 수소, 선형 또는 분지형 C_1 - C_{20} 알킬, C_3 - C_{12} 사이클로알킬, C_3 - C_{12} 헤테로사이클로알킬, 아릴, 및 헤테로아릴로부터 선택된다)로 임의적으로 대체 또는 치환된다.
- [0024] 본 발명의 방법과 함께 사용될 수 있는 일부 화합물은, 각각의 경우에서 독립적으로 하이드로카빌 및/또는 치환된 하이드로카빌 및/또는 작용성 하이드로카빌(또는 하나 이상의 작용성 기를 갖는 하이드로카빌 기)로부터 선택될 수 있는 기 및 하위 기(sub group)를 포함한다. 일부 실시양태에 따라 본원에서 사용되는 용어 "하이드로카빌" 및 유사 용어, 예컨대 "하이드로카빌 치환체"는 선형 또는 분지형 C_1 - C_{36} 알킬(예컨대, 선형 또는 분지형 C_1 - C_{10} 알킬); 선형 또는 분지형 C_2 - C_{36} 알켄일(예컨대, 선형 또는 분지형 C_2 - C_{10} 알켄일); 선형 또는 분지형 C_2 - C_{36} 알킨일(예컨대, 선형 또는 분지형 C_2 - C_{10} 알킨일); C_3 - C_{12} 사이클로알킬(예컨대, C_3 - C_{10} 사이클로알킬); C_5 - C_{18} 아릴(다환형 아릴 기 포함)(예컨대, C_5 - C_{10} 아릴); 및 C_6 - C_{24} 아르알킬(예컨대, C_6 - C_{10} 아르알킬)을 의미한다.
- [0025] 대표적 알킬 기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 2급-부틸, 3급-부틸, 펜틸, 네오펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐 및 데실을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 대표적 알켄일 기는 비닐, 알릴 및 프로펜일을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 대표적 알킨일 기는 에틴일, 1-프로핀일, 2-프로핀일, 1-부틴일, 및 2-부틴일을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 대표적 사이클로알킬 기는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 및 사이클로옥틸 치환체를 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 대표적 아르알킬 기는 벤질, 및 페닐을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다.

- [0026] 본원에서 사용되는 용어 "치환된 하이드로카빌" 및 유사 용어, 예컨대 "작용성 하이드로카빌"(또는 하나 이상의 작용성 기를 갖는 하이드로카빌)은 이의 하나 이상의 수소가, 수소 이외의 기, 예컨대, 비제한적으로, 할로 기, 하이드록실 기, 에터 기, 티올 기, 티오 에터 기, 카복실산 기, 카복실산 에스터 기, 인산 기, 인산 에스터 기, 설폰산 기, 설폰산 에스터 기, 니트로 기, 시아노 기, 하이드로카빌 기(예컨대, 알킬, 알켄일, 알킨일, 사이클로알킬, 아릴, 및 아르알킬 기), 헤테로사이클로알킬 기, 헤테로아릴 기, 및 아민 기, 예컨대 $-N(R_{11}')(R_{12}')$ (상기 식에서, R_{11}' 및 R_{12}' 는 각각 독립적으로 수소, 하이드로카빌 및 치환된 하이드로카빌로부터 선택된다)로 치환된 하이드로카빌 기를 의미한다.
- [0027] 일부 실시양태에 따라 본원에서 사용되는 용어 "알킬"은 선형 또는 분지형 알킬, 예컨대, 비제한적으로, 선형 또는 분지형 C_1-C_{25} 알킬, 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{10} 알킬, 또는 선형 또는 분지형 C_2-C_{10} 알킬을 의미한다. 본 발명의 다양한 알킬 기가 선택될 수 있는 알킬 기의 예는, 상기에 언급된 것들을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 본 발명의 다양한 화합물의 알킬 기는, 일부 실시양태에서, $-CH=CH-$ 기 및/또는 하나 이상의 $-C\equiv C-$ 기로부터 선택되는 하나 이상의 불포화 연결기를 포함할 수 있으며, 단 상기 알킬 기는 2개 이상의 공액 불포화 연결기를 포함하지 않는다. 일부 실시양태에서, 상기 알킬 기는 불포화 연결기, 예컨대 $-CH=CH-$ 기 및 $-C\equiv C-$ 기를 포함하지 않는다.
- [0028] 일부 실시양태에 따라 본원에서 사용되는 용어 "사이클로알킬"은, 적절하게는 환형인 기, 예컨대 비제한적으로, C_3-C_{12} 사이클로알킬(환형 C_5-C_7 알킬을 포함하지만 이로 한정되지는 않음) 기를 의미한다. 사이클로알킬 기의 예는 상기에 언급된 것들을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 일부 실시양태에 따라 본원에서 사용되는 용어 "사이클로알킬"은 또한 가교 고리 폴리사이클로알킬 기(또는 가교 고리 다환형 알킬 기), 예컨대 비제한적으로, 바이사이클로[2.2.1]헵틸(또는 노보닐) 및 바이사이클로[2.2.2]옥틸; 및 융합 고리 폴리사이클로알킬 기(또는 융합 고리 다환형 알킬 기), 예컨대, 비제한적으로, 옥타하이드로-1H-인덴일, 및 데카하이드로나프탈렌일을 포함한다.
- [0029] 일부 실시양태에 따라 본원에서 사용되는 용어 "헤테로사이클로알킬"은, 적절하게는 환형인 기(환형 고리 내에 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 기), 예컨대 비제한적으로, C_3-C_{12} 헤테로사이클로알킬 기 또는 C_5-C_7 헤테로사이클로알킬 기로서, 환형 고리 내에 하나 이상의 헤테로원자, 예컨대, 비제한적으로, O, S, N, P, 및 이들의 조합을 갖는 기를 의미한다. 헤테로사이클로알킬 기의 예는, 이미다졸일, 테트라하이드로푸란일, 테트라하이드로피란일, 및 피페리딘일을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 일부 실시양태에 따라 본원에서 사용되는 용어 "헤테로사이클로알킬"은 또한 가교 고리 다환형 헤테로사이클로알킬 기, 예컨대 비제한적으로, 7-옥사바이사이클로[2.2.1]헵탄일; 및 융합 고리 다환형 헤테로사이클로알킬 기, 예컨대 비제한적으로, 옥타하이드로사이클로펜타[b]피란일, 및 옥타하이드로 1H 이소크로멘일을 포함한다.
- [0030] 일부 실시양태에 따라 본원에서 사용되는 용어 "아릴"은 C_5-C_{18} 아릴, 예컨대 C_5-C_{10} 아릴(다환형 융합 고리 아릴 기를 비롯한 다환형 아릴 기를 포함함)을 포함한다. 대표적 아릴 기는 페닐, 나프틸, 안트라신일(anthracenyl), 및 트립티센일(triptyceny)을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다.
- [0031] 일부 실시양태에 따라 본원에서 사용되는 용어 "헤테로아릴"은 고리 내에 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 아릴 기를 의미하며, C_5-C_{18} 헤테로아릴, 예컨대 비제한적으로 C_5-C_{10} 헤테로아릴(융합 고리 다환형 헤테로아릴 기 포함)을 포함하지만 이로 한정되지는 않고, 방향족 고리 또는 융합 고리 다환형 헤테로아릴 기의 경우 하나 이상의 방향족 기 내에 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 아릴 기를 의미한다. 헤테로아릴 기의 예는, 푸란일, 피란일, 피리딘일, 이소퀴놀린, 및 피리미딘일을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다.
- [0032] 본원에서 사용되는 용어 "융합 고리 다환형-아릴-알킬 기" 및 유사 용어 예컨대, 융합 고리 다환형-알킬-아릴 기, 융합 고리 폴리사이클로-아릴-알킬 기, 및 융합 고리 폴리사이클로-알킬-아릴 기는, 함께 융합되어 융합 고리 구조를 형성하는 하나 이상의 아릴 고리 및 하나 이상의 사이클로알킬 고리를 포함하는 융합 고리 다환형 기를 의미한다. 비-제한적 예시를 목적으로, 융합 고리 다환형-아릴-알킬 기의 예는 인덴일, 9H-플루오렌일, 사이클로펜타나프텐일, 및 인다센일을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다.
- [0033] 일부 실시양태에 따라 본원에서 사용되는 용어 "아르알킬"은 C_6-C_{24} 아르알킬, 예컨대 비제한적으로 C_6-C_{10} 아르알킬을 포함하지만 이로 한정되지는 않으며, 알킬 기로 치환된 아릴 기를 의미한다. 아르알킬 기의 예는 상기에 언급된 것들을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다.

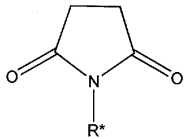
- [0034] 본 발명의 방법에 사용하기에 적합한 미처리된 충전제는 당해 분야에 통상의 기술자에게 공지된 매우 다양한 물질을 포함할 수 있다. 비-제한적 예는 노출된 표면에 산소(화합물착되거나 또는 공유 결합된) 또는 하이드록실(결합되거나 또는 유리 상태)을 갖는 무기 입자상 및 무정형 고체 물질과 같은 무기 산화물, 예를 들면, 문헌 [Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text by F. Albert Cotton et al., Fourth Edition, John Wiley and Sons, 1980]에 원소 주기율표의 Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb(탄소 제외), Va, VIa, VIIa 및 VIII 족의 2, 3, 4, 5 및 6 주기 금속의 산화물(이로 한정되지는 않는다)을 포함할 수 있다. 적합한 무기 산화물의 비-제한적 예는 알루미늄 실리케이트, 실리카, 예를 들어, 실리카겔, 콜로이드성 실리카, 침전 실리카 및 그의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이로 한정되지는 않는다.
- [0035] 무기 산화물은 일부 실시양태에서 실리카일 수 있다. 예를 들면, 특정 실시양태에서, 무기 산화물은 침전 실리카, 콜로이드성 실리카 및 그의 혼합물을 포함할 수 있다. 실리카는 전자 현미경으로 측정할 때, 0.1 μm 미만, 또는 0.001 μm 초과, 또는 0.01 내지 0.05 μm , 또는 0.015 내지 0.02 μm 의 평균 소립자 크기를 가질 수 있다. 또한, 실리카는 ASTM D 1993-91에 따라서 브루나우어(Brunauer), 에메트(Emmett) 및 텔러(Teller)(BET) 방법에 의해 측정할 때, 25 내지 1000 m^2/g , 예컨대 75 내지 250 m^2/g , 또는 100 내지 200 m^2/g 의 표면적을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 충전제는 침전 실리카이다.
- [0036] 전술된 바와 같이, 미처리된 충전제 슬러리는, 처리제를 포함할 수 있는 처리 조성물로 처리된다. 특정 실시양태에서, 상기 처리제는 커플링제와 작용할 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "커플링제"는 (i) 충전제 입자의 표면 상에(예컨대 실리카 표면 상에) 존재하는 기 및 (ii) 충전제가 혼입되는 중합체 매트릭스의 성분(들) 상에 존재하는 작용성 기에 (이온적으로 또는 공유결합적으로) 결합하는 물질을 의미한다. 따라서, 충전제 입자는 중합체 매트릭스 중의 성분들과 "커플링"될 수 있다.
- [0037] 다르게는, 일부 실시양태에서, 상기 처리제는 비-커플링제로서 작용할 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "비-커플링제"는, 처리된 충전제를 상기 처리된 충전제가 궁극적으로 사용되는 중합체 조성물과 상용화시킬(compatibilizing) 수 있는 역할을 하는 물질을 의미한다. 즉, 상기 비-커플링제는, 상기 처리된 충전제 입자가 상기 중합체 조성물의 표면 에너지와 유사한 표면 에너지를 갖도록 상기 처리된 충전제 입자의 자유 표면 에너지에 영향을 줄 수 있다. 이는 처리된 충전제의 중합체 조성물로의 혼입을 촉진하고, 상기 조성물의 혼합 정도를 개선(예컨대, 감소)시키는 역할을 할 수 있다. 비-커플링제는 반 데어 발스 상호작용을 벗어나서 고무 매트릭스와 커플링되는 것이 예상되지 않음에 주목해야 한다. 본원에서 사용되는 용어 "비-커플링제"는 "상용화제"와 상호교환적으로 사용될 수 있다.
- [0038] 많은 처리제들이 커플링제 및 비-커플링제/상용화제 둘다로서 동시에 기능할 수 있음에 주목해야 한다.
- [0039] 본 발명의 일부 실시양태에서, 처리제는 무수물, 환형 이미드 및 이들의 유도체 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 상기 무수물은 환형 무수물일 수 있다. 적합한 무수물, 환형 이미드 및 이들의 유도체의 비-제한적 예는, 벤조산 무수물, 아세트산 무수물, 말레인산 무수물, 석신산 무수물, 말레이미드, 석신이미드, 및/또는 이들의 유도체를 포함한다. 본원에서 사용되는 "유도체"는, 무수물 및 환형 이미드의 염, 개환 생성물(이들의 카복실산 에스터, 다이-카복실산 에스터, 및 다이-카복실산 포함), 및 치환된 생성물을 의미한다. 특정 실시양태에서, 상기 개환 생성물은 가수분해 반응을 통해 형성될 수 있다. 처리제, 예컨대 무수물 및 환형 이미드에 대하여 본원에서 사용되는 용어 "치환된 생성물"은 무수물 및 환형 이미드에 공유 결합된 하나 이상의 치환체, 예컨대, 비제한적으로, 치환된 하이드로카빌 및 임의적으로 치환된 기에 대해 전술된 치환체 및 기를 포함하는 화합물을 의미한다. 이들 실시양태 중 일부에서, 무수물 및/또는 환형 이미드는 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 기로 치환된다. 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 기의 비-제한적 예는 알켄, 알릴, 알켄일, 비닐, 및 이들의 조합을 포함한다.
- [0040] 일부 실시양태에서, 처리제는 각각 하기 화학식 A, B 및 C로 표시될 수 있는 말레이미드, 석신이미드, 및 융합 고리 석신이미드 중 하나 이상을 포함한다:

[0041] [화학식 A]



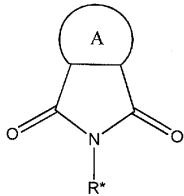
[0042]

[0043] [화학식 B]



[0044]

[0045] [화학식 C]



[0046]

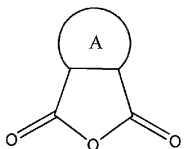
[0047] 상기 식에서,

[0048] 각각의 경우에서 R*은 독립적으로 수소, 또는 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 하이드로카빌이다. 화학식 C에서, 고리-A는, 예를 들면, 사이클로알킬, 융합 고리 폴리사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 융합 고리 다환형헤테로사이클로알킬, 아릴, 융합 고리 다환형아릴, 헤테로아릴, 융합 고리 다환형헤테로아릴, 및 융합 고리 다환형-아릴-알킬로부터 선택될 수 있으며, 이들은 각각 독립적으로 임의적으로 치환될 수 있다. 일부 실시양태에서, 고리-A는 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 하나 이상의 기로 치환된다. 일부 실시양태에서, 고리-A는 임의적으로 치환된 사이클로헥산 고리, 또는 임의적으로 치환된 벤젠 고리이다.

[0049] 일부 다른 실시양태에서, 말레이미드, 예컨대 화학식 A로 표시되는 것은, 말레산 무수물을 아만과 반응시키고, 이어서 당해 분야에 공지된 방법에 따라 탈수시켜 제조된다. 일부 추가 실시양태에서, 석신이미드, 예컨대 화학식 B로 표시되는 것은, 석신산 무수물을 아만과 반응시키고, 이어서 당해 분야에 공지된 방법에 따라 탈수시켜 제조된다. 일부 추가 실시양태에서, 융합 고리 석신이미드, 예컨대 화학식 C로 표시되는 것은, 융합 고리 석신산 무수물을 아만과 반응시키고, 이어서 당해 분야에 공지된 방법에 따라 탈수시켜 제조된다.

[0050] 일부 실시양태에서, 처리제는 하기 화학식 D로 표시될 수 있는 환형 무수물을 포함한다:

[0051] [화학식 D]



[0052]

[0053] 화학식 D에서, 고리-A는 화학식 C의 고리-A에 대해 기재된 바와 같다.

[0054] 일부 실시양태에서, 상기에서 열거된 처리제에 더불어, 처리 조성물은, 상기 처리제와 상이한 제 1 또는 추가의 커플링제를 추가로 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 커플링제는 임의의 다양한 유기실란을 포함할 수 있다. 본 발명의 일부 실시양태에서 사용될 수 있는 적합한 유기실란의 예는 하기 화학식 I로 표시되는 것들을 포함한다:

[0055] [화학식 I]

[0056] $(R_1)_a(R_2)_bSiX_{4-a-b}$

[0057] 화학식 I에서, R₁은 각각의 "a"에서 독립적으로, 1 내지 36개의 탄소 원자 및 작용성 기를 갖는 하이드로카빌 기이다. 상기 하이드로카빌 기의 작용성기는 비닐, 알릴, 헥센일, 에폭시(옥시란), 글리시독시, (메트)아크릴 옥시, 설펜이드, 이소시아네이트(-NCO), 폴리설펜이드, 머캅토, 또는 할로젠이다. 화학식 I에서, R₂는 각각의 "b"에서 독립적으로 1 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 기 또는 수소이다. 화학식 I의 X는 독립적으로 할로젠 또는 1 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 알콕시이고; 하첨자 "a"는 0, 1, 2, 또는 3이고; 하첨자 "b"는 0, 1, 또는 2이고; (a+b)는 1, 2, 또는 3이다. 일부 실시양태에서, b가 1인 경우, (a+b)는 2 또는 3인

단서가 존재한다. 본 발명의 일부 추가의 실시양태에서, 처리 조성물은 화학식 I로 표시되는 커플링제(상기 식에서, X는 알콕시이고; a는 1이고; b는 0이고, 하이드로카빌 R₁의 작용기는 할로겐이다)를 추가로 포함한다.

[0058] 할로-작용성 유기실란, 예컨대 화학식 I로 표시되는 것들의 예는 (4-클로로메틸-페닐) 트라이메톡시실란, (4-클로로메틸-페닐) 트라이에톡시실란, [2-(4-클로로메틸-페닐)-에틸] 트라이메톡시실란, [2-(4-클로로메틸-페닐)-에틸] 트라이에톡시실란, (3-클로로-프로펜일)-트라이메톡시실란, (3-클로로-프로펜일)-트라이에톡시실란, (3-클로로-프로필)-트라이메톡시실란, (3-클로로-프로필)-트라이에톡시실란, 트라이메톡시-(2-p-톨일-에틸)실란 및/또는 트라이에톡시-(2-p-톨일-에틸)실란을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다.

[0059] 특정 실시양태에서, 추가 커플링제는 침전된 SiO₂의 총 질량을 기준으로 0.25 내지 30.0 중량%, 예컨대 1 내지 15 중량%, 또는 5 내지 10 중량% 범위의 양으로 상기 슬러리 중에 존재할 수 있다.

[0060] 특정 실시양태에서, 본 발명의 방법에 유용한 처리 조성물은 또한 전술된 임의적인 유기실란 커플링제, 예컨대 화학식 I로 표시되는 것들과는 상이한 황-함유 유기실란을 추가로 포함할 수 있다. 이런 물질의 비-제한적 예는, 하기 화학식 II로 표시되는 유기실란을 포함할 수 있지만 이로 한정되지는 않는다:

[0061] [화학식 II]

[0062] (R₃)_c(R₄)_dSiY_{4-c-d}

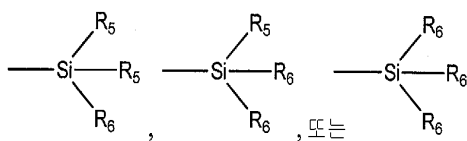
[0063] 화학식 II에서, R₃은 각각의 "c"에서 독립적으로 1 내지 12개의 탄소 원자 및 작용성 기를 갖는 하이드로카빌 기일 수 있다. 상기 작용성 기는 설파이드, 폴리설파이드 또는 머캅토일 수 있다. 화학식 II에서, R₄는 각각의 "d"에서 독립적으로 1 내지 18개의 탄소 원자 또는 수소를 갖는 하이드로카빌 기일 수 있다. 각 Y는 각각 독립적으로 할로겐 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 기일 수 있다. 하첨자 "c"는 0, 1, 2, 또는 3 일 수 있고; 하첨자 "b"는 0, 1, 또는 2일 수 있고; c+d는 1, 2, 또는 3일 수 있다. 일부 실시양태에서, b가 1 인 경우 a+b는 2 또는 3인 단서가 존재한다. 화학식 II의 R₃ 및 R₄ 기는, 처리된 충전제가 혼입될 수 있는 중합체 조성물과 반응할 수 있도록 선택될 수 있다.

[0064] 또한, 황-함유 유기실란은 하기 화학식 III으로 표시되는 비스(알콕시실릴알킬)폴리설파이드를 포함할 수 있다:

[0065] [화학식 III]

[0066] Z'-alk-Sn'-alk-Z'

[0067] 화학식 III에서, "alk"는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 2가 탄화수소 라디칼을 나타내고; n'은 2 내지 12의 정수이고; Z'는 하기와 같다:



[0068]

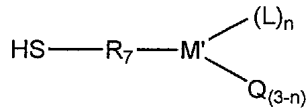
[0069] 상기 식에서,

[0070] R₅는 독립적으로 1 내지 4 탄소 원자를 갖는 알킬 기 또는 페닐이고, 각 R₆은 독립적으로 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 기, 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알콕시 기, 또는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬머캅토 기이다. R₅ 및 R₆ 기는 동일하거나 상이할 수 있다. 또한, 2가 alk 기는 직쇄 또는 분지쇄, 포화 또는 불포화 지방족 탄화수소 기 또는 환형 탄화수소 기일 수 있다. 비스(알콕시실릴알킬)-폴리설파이드의 비-제한적 예는 비스(2-트라이알콕시실릴에틸)-폴리설파이드를 포함할 수 있고, 이때 상기 트라이알콕시 기는 트라이메톡시, 트라이에톡시, 트라이(메틸에톡시), 트라이프로폭시, 트라이부톡시 등 내지 트라이옥틸옥시일 수 있고, 상기 폴리설파이드는 다이-, 트라이-, 테트라-, 펜타-, 또는 헥사설파이드, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 추가의 비-제한적 예는 상응하는 비스(3-트라이알콕시실릴프로필)-, 비스(3-트라이알콕시실릴이소부틸)-, 비스(4-트라이알콕시실릴부틸)- 등 내지 비스(6-트라이알콕시실릴-헥실)- 폴리설파이드를 포함할 수 있다. 비스(알콕시실릴알킬)-폴리설파이드의 추가의 비-제한적 예는 미국 특허 제3,873,489호, 컬럼 6, 라인 5-55 및 미국 특허 제5,580,919호, 컬럼 11, 라인 11-41에 기재되어 있다. 이런 화합물의 추가의 비-제한적 예는 3,3'-비스(트라이메톡시실릴프로필)다이설파이드, 3,3'-비스(트라이에톡시실릴프로필)테트라설파이드,

3,3'-비스(트라이메톡시실릴프로필)테트라설파이드, 2,2'-비스(트라이에톡시실릴에틸)테트라설파이드, 3,3'-비스(트라이메톡시실릴프로필)트라이설파이드, 3,3'-비스(트라이에톡시실릴프로필)트라이설파이드, 3,3'-비스(트라이부톡시실릴프로필)다이설파이드, 3,3'-비스(트라이메톡시실릴프로필)헥사설파이드, 및 3,3'-비스(트라이옥톡시실릴프로필)테트라설파이드 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0071] 황-함유 유기실란은 또한 하기 화학식 IV로 표시되는 머캅토유기금속 화합물일 수도 있다:

[0072] [화학식 IV]



[0073]

[0074] 화학식 IV에서, M'는 규소이고, L은 할로겐 또는 -OR₈이고, Q는 수소, C₁-C₁₂ 알킬, 또는 할로-치환된 C₁-C₁₂ 알킬이고, R₇은 C₁-C₁₂ 알킬렌이고, R₈은 C₁-C₁₂ 알킬 또는 2 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 알콕시알킬이고, 상기 할로겐 또는 (할로) 기는 클로로, 브로모, 요오도 또는 플루오로이고, n은 1, 2 또는 3이다. 비-제한적 실시양태에서, 2개의 머캅토 기를 갖는 머캅토유기금속 반응물들이 사용될 수 있다.

[0075] 유용한 머캅토유기금속 화합물의 비-제한적 예는 머캅토메틸트라이메톡시실란, 머캅토에틸트라이메톡시실란, 머캅토프로필트라이메톡시실란, 머캅토메틸트라이에톡시실란, 머캅토에틸트라이프로폭시실란, 머캅토프로필트라이에톡시실란, (머캅토메틸)다이메틸에톡시실란, (머캅토메틸)메틸다이메톡시실란, 3-머캅토프로필-메틸다이메톡시실란, 및 이들의 혼합물을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다.

[0076] 본 발명의 일부 실시양태에서, 황-함유 유기실란은 단계 (a)의 처리 조성물에 사용되는 유기실란과 상이한 머캅토실란과 같은 머캅토유기금속 화합물, 예를 들면, 머캅토프로필트라이메톡시실란 및/또는 머캅토메틸트라이메톡시실란일 수 있다.

[0077] 또한, 화학식 IV로 표시되며 본 발명의 방법의 단계 (a)에 사용될 수 있는 황-함유 유기실란(화학식 I로 표시되는 전술된 유기실란 커플링제와 상이함)은 머캅토기가 차단된, 즉, 머캅토 수소 원자가 또 다른 기로 치환된 머캅토유기금속 화합물일 수 있는 것으로 생각된다. 차단된 머캅토유기금속 화합물은 단일 결합에 의해 황에 직접 결합된 불포화 헤테로원자 또는 탄소를 가질 수 있다. 특정 차단기의 비-제한적 예는 티오키복실레이트 에스터, 다이티오키복실레이트 에스터, 티오설포네이트 에스터, 티오설파이트 에스터, 티오포스페이트 에스터, 티오포스페이트 에스터, 및 티오포스피네이트 에스터를 포함할 수 있다.

[0078] 차단된 머캅토유기금속 화합물이 임의적 커플링 물질로 사용되는 일부 비-제한적 실시양태에서, 차단된 머캅토유기금속 화합물을 탈차단하기 위해 탈차단제를 중합체 화합물 혼합물에 첨가할 수 있다. 물 및/또는 알콜이 혼합물에 존재하는 비-제한적 실시양태에서, 촉매, 예를 들면, 3급 아민, 루이스산 또는 티올을 사용하여 가수분해 또는 알콜분해에 의해 차단기의 소실을 개시하고 촉진시켜 상응하는 머캅토유기금속 화합물을 유리시킬 수 있다. 차단된 머캅토실란의 비-제한적 예는 2-트라이에톡시실릴-1-에틸 티오아세테이트, 3-트라이메톡시-실릴-1-프로필 티오택토에이트, 비스-(3-트라이에톡시실릴-1-프로필)-메틸다이티오포스페이트, 3-트라이에톡시실릴-1-프로필다이메틸티오포스피네이트, 3-트라이에톡시실릴-1-프로필메틸티오설파이트, 3-트라이에톡시실릴-1-프로필톨루엔티오설포네이트 및 그의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이로 한정되지는 않는다.

[0079] 상기 임의적 황-함유 유기실란의 양은 광범위하게 달라질 수 있으며 선택된 특정 물질에 따라 달라질 수 있다. 예를 들면, 상기 임의적 황-함유 유기실란의 양은 미처리된 충전제의 중량을 기준으로 0.1% 초과, 예를 들면, 미처리된 충전제의 중량을 기준으로 0.5 내지 25%, 또는 1 내지 20%, 또는 2 내지 15%일 수 있다.

[0080] 특정 실시양태에서, 처리 조성물은 할로-작용성 유기실란을 추가로 포함할 수 있으며, 이것은 할로겐 작용기, 및 (i) 알칸다이옥시기가 Si-O 결합을 통해 단일 Si 원자에 공유결합되어 고리를 형성하는 폴리하이드록실-함유 화합물, 및/또는 (ii) 알칸다이옥시기가 Si-O 결합을 통해 2개 이상의 Si 원자에 공유 결합되어 인접 실릴 단위가 가교된 알칸알콕시 구조를 통해 서로에 결합된 이량체, 올리고머 또는 중합체를 형성하는 폴리하이드록실-함유 화합물로부터 유도된 알칸다이옥시실릴 작용기를 갖는 단량체, 이량체, 올리고머 및/또는 중합체 화합물을 포함한다. 상기 할로-작용성 유기실란은 본원에 참고로 인용된, 2011년 1월 6일자로 공개된 미국 특허 출원 공개공보 제 2011/0003922 A1 호, [0020] 내지 [0057] 단락에 상세히 기술되어 있다.

- [0081] 임의의 전술된 커플링제의 혼합물이 본 발명의 방법에서 사용될 수 있다,
- [0082] 일부 실시양태에서, 본원에서 전술된 처리제에 부가하여, 처리 조성물은 임의적으로, 상기 처리제와 상이한 제 1 또는 추가의 비-커플링제/상용화제를 추가로 포함할 수 있다. 추가의 비-커플링제/상용화제는 포화 바이오중합체, 포화 지방산, 포화 유기산, 포화 중합체 에멀전, 포화 중합체 코팅 조성물, 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 추가의 비-커플링제/상용화제는 음이온성, 비이온성 및 양쪽성 계면활성제, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 계면활성제를 대안적으로 또는 추가로 포함할 수 있다.
- [0083] 추가의 비-커플링제/상용화제는, 일부 실시양태에서, 미처리된 충전제의 총 중량, 예컨대 침전된 SiO_2 의 총 질량을 기준으로 1 중량% 초과 내지 25중량%의 양으로 존재할 수 있다. 예를 들면, 추가의 비-커플링제/상용화제는 지방산의 염, 알킬 사코시네이트, 알킬 사코시네이트의 염, 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 이들의 구체적인 비-제한적 예는 U.S. 7,569,107, 컬럼 5, 라인 9, 내지 컬럼 7, 라인 21에서 찾을 수 있으며, 이의 인용 부분은 본원에 참고로 인용된다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 추가의 비-커플링제/상용화제는 나트륨 스테아레이트, 암모늄 스테아레이트, 암모늄 코코에이트, 나트륨 라우레이트, 나트륨 코실 사코시네이트, 나트륨 라우로일 사코시네이트, 탈로우의 나트륨 비누, 코코넛의 나트륨 비누, 나트륨 미리스토일 사코시네이트, 및/또는 스테아로일 사코신산으로부터 선택되는 하나 이상의 음이온성 계면활성제를 포함할 수 있다.
- [0084] 추가의 비-커플링제/상용화제는, 일부 실시양태에서, 미처리된 충전제의 총 중량, 예컨대 침전된 SiO_2 의 총 질량을 기준으로 1 중량% 초과 내지 25 중량% 이하(25 중량% 포함), 예를 들면 2.0 중량% 내지 20.0 중량%, 또는 4 중량% 내지 15 중량%, 또는 5 중량% 내지 12 중량%의 양으로 존재한다.
- [0085] 일부 실시양태에서, 추가의 비-커플링제/상용화제는 비-커플링 유기실란일 수 있다. 일부 실시양태에서, 추가의 비-커플링제/상용화제가 선택될 수 있는 비-커플링 실란의 비-제한적 예는 옥타데실트라이에톡시실란, 옥타데실트라이클로로실란, 옥타데실트라이메톡시실란, 프로필트라이에톡시실란, 프로필트라이메톡시실란, 프로필트라이클로로실란, n-옥틸트라이메톡시실란, n-옥틸트라이에톡시실란, n-옥틸트라이클로로실란, n-헥실트라이메톡시실란, n-헥실트라이에톡시실란, 및/또는 n-헥실트라이클로로실란을 포함한다.
- [0086] 본 발명에 있어서, 일부 실시양태에서, 전술한 바와 같은 화학식 I을 갖는 유기실란을 포함하여 임의의 전술한 유기실란은 그의 부분 가수분해물을 포함할 수 있음을 이해해야 한다.
- [0087] 본 발명의 다양한 실시양태에서 사용되는 미처리된 충전제는 당해 분야에 공지된 임의의 다양한 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들면, 미처리된 충전제가 미처리된 실리카인 경우, 미처리된 충전제는 가용성 금속 실리케이트의 수용액을 산 용액과 혼합하여 실리카 슬러리를 생성함으로써 제조될 수 있고; 상기 실리카 슬러리는 임의적으로 시효(aging)될 수 있고; 산 또는 염기를 상기 임의적으로 숙성된 실리카 슬러리에 첨가하여 슬러리의 pH를 조정할 수 있고; 상기 실리카 슬러리는 여과되고, 임의적으로 세척된 후, 당해 분야에 공지된 기술을 사용하여 건조될 수 있다. 처리 조성물, 예컨대 전술된 임의의 것들은 본 발명의 다양한 실시양태에 따라 건조 전에 전술한 방법중 임의의 단계에서 첨가될 수 있다.
- [0088] 일부 다른 실시양태에서, 본 발명은 처리된 침전 실리카를 제조하는 방법에 관한 것으로서,
- [0089] (a) 알칼리 금속 실리케이트와 산을 합쳐 미처리된 슬러리를 형성하는 단계;
- [0090] (b) 임의적으로, 상기 미처리된 슬러리를, 처리제를 포함하는 처리 조성물로 처리하여, 처리된 슬러리를 형성하는 단계;
- [0091] (c) 단계 (a)의 미처리된 슬러리를 건조시키거나, 또는 단계 (b)의 처리된 슬러리를 건조시켜 각각의 경우에서 건조된 침전 실리카를 생성하는 단계;
- [0092] (d) 처리제를 포함하는 처리 조성물을 사용하여 단계 (c)의 건조된 침전 실리카의 수성 슬러리를 형성하여 처리된 실리카 슬러리를 형성하는 단계; 및
- [0093] (e) 상기 처리된 실리카 슬러리를 건조시켜 건조된 처리된 침전 실리카를 생성하는 단계
- [0094] 를 포함한다.
- [0095] 일부 실시양태에서 및 상기 요약된 방법에서, 건조 전에 미처리된 슬러리 중에 처리 조성물이 포함되거나 포함되지 않은 경우, 건조된 (처리된 또는 미처리된) 침전 실리카의 수성 슬러리가 제조될 수 있고, 그 후 처리 조성물이 첨가되어 처리된 침전 실리카의 슬러리를 형성할 수 있고, 이후 이는 재-건조되어 처리된 침전 실리카를

생성할 수 있다.

- [0096] 또한, 임의의 전술된 실시양태의 침전 실리카는 중합체 블렌드 중에 포함될 수 있고, 전술된 처리 조성물과 배합될 수 있다.
- [0097] 처리된 실리카를 형성하는 방법의 더욱 상세한 설명은 이후의 실시예에서 확인할 수 있다.
- [0098] 본 발명의 일부 실시양태에서 사용될 수 있는 적합한 금속 실리케이트는 당해 분야에 공지된 매우 다양한 물질을 포함할 수 있다. 비-제한적 예는 알루미늄 실리케이트, 리튬 실리케이트, 나트륨, 칼륨 실리케이트 및 그의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이로 한정되지는 않는다. 상기 금속 실리케이트는 하기 구조식: $M_2O(SiO_2)_x$ 로 나타낼 수 있으며, 여기서, M은 알루미늄, 리튬, 나트륨 또는 칼륨일 수 있고, x는 0.1 내지 4의 정수일 수 있다.
- [0099] 본 발명의 일부 실시양태에서 사용될 수 있는 적합한 산은 당해 분야에 공지된 매우 다양한 산으로부터 선택될 수 있다. 비-제한적 예는 무기산, 유기산, 이산화탄소, 황산 및 그의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이로 한정되지는 않는다.
- [0100] 본 발명의 방법에 의해 제조된 처리된 충전제는 유기 중합체 조성물에 혼입되기에 적합하다. 본 발명의 방법에 의해 제조된 처리된 충전제 물질은 고무 배합 조성물, 예컨대 타이어, 및 타이어 트레드와 같은 타이어 부품의 제조에 사용되는 고무 조성물에 유용하다.
- [0101] 본 발명의 방법에 따라 제조된 처리된 충전제가 혼입되는 중합체 조성물은, 본원에 참고로 인용된 문헌 [Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Volume 19, pp 881-904 (1996)]에 기재된 것들을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 본 발명의 다양한 실시양태에 따라 제조된 처리된 충전제는, 중합체 또는 중합성 성분의 물리적 형태가 용액, 현탁액, 라텍스, 분산액 등과 같은 임의의 액체 또는 배합가능한 형태인 동안 중합체 또는 그의 중합성 성분과 혼합될 수 있다. 본 발명의 처리된 충전제를 함유하는 중합체 조성물은 당해 분야에 공지된 임의의 방법에 의해 밀링, 혼합, 성형, 및 임의적으로, 경화되어 중합체 제품을 형성할 수 있다. 중합체의 부류는 열가소성 및 열경화성 수지, 고무 화합물 및 탄성체 특성을 갖는 다른 중합체를 포함할 수 있으나, 이로 한정되지는 않는다.
- [0102] 전술한 중합체는, 예를 들면, 알키드 수지, 오일 변성 알키드 수지, 불포화 폴리에스터, 천연 오일(예, 아마씨유, 동유, 대두유), 에폭사이드, 나일론, 열가소성 폴리에스터(예, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트), 폴리카보네이트, 즉, 열가소성 및 열경화성, 폴리에틸렌, 폴리부틸렌, 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 에틸렌 프로필렌 공중합체 및 삼원중합체, 아크릴(아크릴산의 단독중합체 및 공중합체, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴아미드, 그의 염, 하이드로할라이드 등), 페놀성 수지, 폴리옥시메틸렌(단독중합체 및 공중합체), 폴리우레탄, 폴리설폰, 폴리설파이드 고무, 니트로셀룰로스, 비닐 부티레이트, 비닐(비닐 클로라이드 및/또는 비닐 아세테이트 함유 중합체), 에틸 셀룰로스, 셀룰로스 아세테이트 및 부티레이트, 비스코스 레이온, 셀락, 왁스, 에틸렌 공중합체(예, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌아크릴레이트 공중합체), 유기 고무(합성 및 천연 고무 둘 다) 등을 포함할 수 있다.
- [0103] 중합체 조성물에 사용될 수 있는 처리된 충전제의 양은 중합체 조성물 및 상기 중합체 조성물로부터 제조될 제품의 목적하는 성질에 따라서 광범위하게 달라질 수 있다. 예를 들면, 중합체 조성물에 존재하는 처리된 충전제의 양은 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 5 내지 70 중량%까지의 범위일 수 있다.
- [0104] 일부 비-제한적 실시양태에서, 중합체 조성물은 유기 고무를 포함할 수 있다. 상기 고무의 비-제한적 예는 천연 고무; 부타디엔과 그의 동족체의 단독중합으로부터 생성된 것들 및 유도체, 예를 들면, 시스-1,4-폴리이소프렌, 3,4-폴리이소프렌, 시스-1,4-폴리부타디엔, 트랜스-1,4-폴리부타디엔, 1,2-폴리부타디엔; 및 부타디엔과 그의 동족체의 공중합으로부터 생성된 것들 및 에틸렌 불포화기를 함유하는 하나 이상의 공중합성 단량체와의 유도체, 예를 들면, 스티렌 및 그의 유도체, 비닐-피리딘 및 그의 유도체, 아크릴로니트릴, 이소부틸렌 및 알킬-치환된 아크릴레이트, 예를 들면, 메틸 메타크릴레이트를 포함할 수 있으나, 이로 한정되지는 않는다. 추가의 비-제한적 예는, 예를 들면, 미국 특허 제 4,530,959 호, 제 4,616,065 호, 제 4,748,199 호, 제 4,866,131 호, 제 4,894,420 호, 제 4,925,894 호, 제 5,082,901 호 및 제 5,162,409 호에 기술된, 다양한 비율의 스티렌 및 부타디엔으로 이루어지고 바람직하게는 부타디엔의 다양한 이성질체를 사용하는 스티렌-부타디엔 공중합체 고무(이하에서 "SBR"); 스티렌, 이소프렌 및 부타디엔 중합체의 삼원중합체, 및 그의 다양한 이성질체; 아크릴로니트릴계 공중합체 및 삼원중합체 고무 조성물; 및 이소부틸렌계 고무 조성물; 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

- [0105] 적합한 유기 중합체의 비-제한적 예는 에틸렌과 다른 고 알파 올레핀, 예를 들면, 프로필렌, 부텐-1 및 펜텐-1 및 디엔 단량체와의 공중합체를 포함할 수 있다. 유기 중합체는 블록, 랜덤 또는 연속 중합체일 수 있으며, 에멀전(예를 들면, e-SBR) 또는 용액 중합 공정(예를 들면, s-SBR)과 같은(이로 한정되지는 않는다) 당해 분야에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 본 발명에 사용하기 위한 중합체의 추가의 비-제한적 예는, 커플링되거나 또는 별모양-분지된 중합체를 포함하여, 부분적으로 또는 완전히 작용화된 중합체를 포함할 수 있다. 작용화된 유기 고무의 추가의 비-제한적 예는 폴리클로로프렌, 클로로부틸 및 브로모부틸 고무, 및 브롬화 이소부틸렌-코-파라메틸스티렌 고무를 포함할 수 있다. 비-제한적 실시양태에서, 유기 고무는 폴리부타디엔, s-SBR 및 그의 혼합물일 수 있다.
- [0106] 중합체 조성물은 경화성 고무일 수 있다. 용어 "경화성 고무"는 천연 고무 및 그의 다양한 원료 및 재생 형태 뿐 아니라 다양한 합성 고무를 포함하는 것이다. 대안적인 비-제한적 실시양태에서, 경화성 고무는 SBR과 부타디엔 고무(BR), SBR, BR 및 천연 고무를 혼합물, 및 유기 고무로서 앞에서 개시된 물질들의 임의의 다른 혼합물을 포함할 수 있다. 본 발명의 설명에서, 용어 "고무", "탄성체" 및 "고무 탄성체"는 달리 언급되지 않는 한, 상호교환적으로 사용될 수 있다. 용어 "고무 조성물", "배합된 고무" 및 "고무 화합물"은 다양한 성분 및 물질과 블렌딩되거나 혼합된 고무를 지칭하기 위해 상호교환적으로 사용되며, 상기 용어는 고무 혼합 또는 고무 배합 분야에서 기술자들에게 공지되어 있다.
- [0107] 본 발명의 방법에 의해 제조된 처리된 충전제를 포함하는 고무 조성물은 많은 고무 제품, 예를 들면, 그중 하나 이상의 성분, 예를 들어, 트레드가 경화된 고무 조성물을 포함하는 타이어뿐 아니라, 신발 밑창, 호스, 밀봉제(seal), 케이블 재킷, 가스켓, 벨트 등과 같은 다른 고무 제품의 제조에 사용될 수 있다. 본 발명의 방법에 의해 제조된 처리된 충전제를 포함하는 고무 조성물은, 낮은 롤링 내성 및 높은 내마모성을 나타내는 타이어 트레드(타이어 트레드가 천연 고무를 기재로 하는 경우 포함)의 제조에 사용하기에 특히 유리하다. 또한, 일부 실시양태에서, 본 발명의 방법에 의해 제조된 처리된 충전제를 함유하는 상기 천연 고무 조성물에 더 낮은 경화온도가 달성될 수 있다.
- [0108] (분말, 과립, 펠렛, 슬러리, 수성 현탁액, 또는 용매 현탁액으로서의) 본 발명의 처리된 충전제는 기재 물질, 즉 제조되는 생성물에서 사용되는 물질과 합쳐져서 마스터배취로서 불리는 혼합물을 형성할 수 있다. 마스터배취에서, 처리된 충전제는 최종 생성물에서보다 더 높은 농도로 존재할 수 있다. 분취량의 상기 혼합물을, 매우 소량의 첨가제가 중합체 조성물, 예컨대 플라스틱, 고무 및 코팅 조성물로 균일하게 분산되는 것을 돕기 위해 혼합 작업 동안 제조-크기 양에 첨가한다.
- [0109] 처리된 충전제는 에멀전 및/또는 용액 중합체, 예컨대 용액 스티렌/부타디엔을 포함하는 유기 고무(SBR), 폴리부타디엔 고무, 또는 이들의 혼합물과 합쳐져서 마스터배취를 형성한다. 하나의 고려되는 실시양태는 유기 고무, 수-불혼화성 용매, 처리된 충전제 및, 임의적으로, 가공유의 조합물을 포함하는 마스터배취이다. 이러한 생성물은 고무 제조업체에 의해 타이어 제조업체로 공급될 수 있다. 마스터배취의 사용이 제조업체에 주는 이점은, 처리된 충전제가 고무 중에 균일하게 분산되고, 이는 배합된 고무를 생성하기 위한 혼합 시간의 최소화를 제공한다는 것이다. 마스터배취는 고무 100 부 당 10 내지 150 부(phr)의 처리된 실리카, 또는 20 내지 130 phr, 또는 30 내지 100 phr, 또는 50 내지 80 phr의 처리된 실리카를 함유할 수 있다.
- [0110] 본 발명은, 많은 변형 및 변화가 당해 분야에 숙련된 자에게 명백할 것이므로, 오직 예시하기 위한 하기 실시예에서 보다 상세히 기술된다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 부 및 모든 비율은 중량 기준이다.
- [0111] 실시예
- [0112] **파트 1 - 분석 시험**
- [0113] 본원의 실시예에서 보고된 실리카 CTAB 표면적 값은 CTAB 용액 및 이후에 기재되는 방법을 사용하여 측정되었다. 분석은 메트로hm 교체가능 "스냅-인"(Metrohm Interchangeable "Snap-In") 50 ml 뷰렛이 장착된 메트로hm 751 티트리노(Metrohm 751 Titrino) 자동 적정기, 및 550 nm 필터가 장착된 브링크만 프로브 비색계 모델(Brinkmann Probe Colorimeter 모델) PC 910을 사용하여 수행하였다. 또한, 실리카의 105°C 수분 손실을 측정하기 위해 메틀러 톨레도(Mettler Toledo) HB43 또는 균등물을 사용하였고, 실리카 및 잔류 CTAB 용액의 분리를 위해 피셔 사이언티픽 센트리픽TM 센트리퓨즈 모델 225(Fisher Scientific CentrifTM Centrifuge 모델 225)를 사용하였다. 과량의 CTAB는, 프로브 비색계를 사용하여 검출된 최대 탁도가 달성될 때까지 에어로졸(AEROSOL, 등록상표) OT(다이옥틸나트륨 설포숙시네이트, 사이텍 인더스트리즈 인코포레이티드(Cytec Industries, Inc.)로부터 입수 가능)의 용액을 사용한 자가 적정에 의해 측정하였다. 최대 탁도 포인트는 150의 mV 판독치에 상응

하는 것으로 취하였다. 주어진 중량의 실리카에 대해 흡착된 CTAB의 양 및 CTAB 분자에 의해 차지된 공간을 알면 실리카의 외부 비표면적이 계산되고, 건조-중량 기준으로 m^2/g 으로 기록되었다.

- [0114] 시험 및 제조에 필요한 용액은 pH 9.6의 완충액, 세틸[헥사데실] 트라이메틸 암모늄 브로마이드(CTAB, 헥사데실 트라이메틸 암모늄 브로마이드도 공지됨, 공업용), 에어로졸(등록상표) OT 및 1 N 수산화나트륨을 포함하였다. pH 9.6의 완충 용액은 탈이온수(500 ml) 및 염화칼륨 고체(3.708 g)(피셔 사이언티픽 인코포레이티드, 공업용, 결정성)를 함유하는 1 L 부피 플라스크에 오르토붕산(3.101 g)(99%; 공업용, 결정성)을 용해시켜 제조하였다. 뷰렛을 사용하여, 1 N 수산화나트륨 용액(36.85 ml)을 첨가하였다. 용액을 혼합하고 부피로 희석하였다.
- [0115] 계량 접시 위에 분말화 CTAB(11.0 g +/- 0.005 g)(피셔 사이언티픽 인코포레이티드, 공업용)를 사용하여 CTAB 용액을 제조하였다. CTAB 분말을 2 L 비이커로 옮기고, 탈이온수로 계량 접시를 행구었다. pH 9.6의 완충액(약 700 ml) 및 1000 ml의 증류수 또는 탈이온수를 2 L 비이커 내에 첨가하고 자석 교반 막대로 교반하였다. 대형 시계 접시를 비이커 위에 놓고 비이커를 실온에서 CTAB 분말이 완전히 용해될 때까지 교반하였다. 용액을 2 L 부피 플라스크로 옮기고 비이커와 교반 막대를 탈이온수로 행구었다. 기포를 소멸시키고, 상기 용액을 탈이온수로 부피까지 희석하였다. 대형 교반 막대를 첨가하고, 상기 용액을 약 10 시간 동안 자석 교반기 상에서 혼합하였다. CTAB 용액은 24시간 후에 및 단지 15일 동안만 사용될 수 있다. 에어로졸 OT(등록상표) 용액을 3.46 g +/- 0.005 g을 사용하여 제조하고, 이를 계량 접시 위에 놓았다. 계량 접시 상의 에어로졸(등록상표) OT를 탈이온수(약 1500 ml) 및 대형 교반 막대를 함유한 2 L 비이커 내로 행구어냈다. 에어로졸(등록상표) OT 용액을 용해시키고 2 L 부피 플라스크 내로 행구어냈다. 용액을 부피 플라스크 내에서 2 L 부피 표시까지 희석하였다. 에어로졸(등록상표) OT 용액을 사용 전에 최소 12 일동안 숙성시켰다. 에어로졸(등록상표) OT 용액의 유효 기간은 제조일로부터 2 개월이다.
- [0116] 표면적 샘플 제조 전에, CTAB 용액의 pH를 확인하고, 1 N 수산화나트륨 용액을 사용하여 9.6 +/- 0.1의 pH로 조정하였다. 시험 계산을 위해, 블랭크 샘플을 제조하고 분석하였다. CTAB 용액(5 ml)을 피펫팅하고, 탈이온수(55 ml)를 150 ml 비이커에 첨가하고 메트롬 751 티트리노(등록상표) 자동 적정기에서 분석하였다. 자동 적정기는 하기의 파라미터 하에 블랭크 및 샘플의 측정을 위해 프로그램되었다: 계측점 밀도 = 2, 신호 이동 = 20, 평형 시간 = 20 초, 출발 부피 = 0 ml, 중지 부피 = 35 ml 및 고정 종료점 = 150 mV. 뷰렛 팁 및 비색계 프로브를 용액의 표면 바로 아래로 넣어, 상기 팁과 광 프로브 경로 길이가 완전히 잠기도록 위치시켰다. 팁과 광 프로브 둘 다 필수적으로 비이커의 바닥으로부터 동일한 거리로 서로 접촉하지 않고 위치하였다. 최소 교반(메트롬 728 교반기 상에서 1의 세팅)하에, 비색계를 모든 블랭크 및 샘플 측정 전에 100% T로 설정하고, 에어로졸(등록상표) OT 용액을 사용하여 적정을 개시하였다. 종료점은 150 mV에서 적정제의 부피(ml)로서 기록하였다.
- [0117] 시험 샘플 제조를 위해, 분말화 충전제(약 0.30 g)를 교반 막대를 함유하는 50 ml 용기내에 계량하였다. 과립화된 실리카 샘플을(그라인딩 및 계량 이전에) 리플(riffle)시켜 대표적 서브-샘플(sub-sample)을 수득하였다. 커피 밀 스타일 그라인더를, 과립화된 물질을 그라인딩하기 위해 사용하였다. pH 조정된 CTAB 용액(30 ml)을 분말화 실리카(0.30 g)를 함유하는 샘플 용기내에 피펫팅하였다. 이어서, 실리카 및 CTAB 용액을 교반기 상에서 35 분 동안 혼합하였다. 혼합이 완료되면, 실리카와 CTAB 용액을 20 분 동안 원심분리하여 실리카 및 과량의 CTAB 용액을 분리하였다. 원심분리가 완료되면, CTAB 용액을, "원심분리물"로 지칭되는 분리된 고체를 제거한 깨끗한 용기 내에 피펫팅하였다. 샘플 분석을 위해, 탈이온수(50 ml)를 교반 막대를 함유한 150 ml 비이커 내에 넣었다. 그 후 샘플 원심분리물(10 ml)을 동일한 비이커 내에 분석을 위해 피펫팅하였다. 블랭크 용액에서 사용된 것과 동일한 기술 및 프로그래밍된 절차를 이용하여 샘플을 분석하였다.
- [0118] 본 출원의 실시예에 기록된 BET 표면적 값은 ASTM D 1993-91에 따라서 브루нау어-에메트-텔러(BET) 방법에 따라 측정하였다. BET 표면적을, 마이크로메리틱스 트라이스타(Micromeritics TriStar) 3000TM로써 수행된 질소 흡수 등은 측정으로부터 5개의 상대 압력점을 피팅함에 의해 측정하였다. 유동 프랩(Prep)-060TM 스테이션이 열 및 연속 가스를 제공하여 분석용 샘플을 제조하였다. 질소 흡수 전에, 실리카 샘플을, 유동 질소(P5 등급)에서 1시간 이상 동안 160°C의 온도로 가열함으로써 건조시켰다.
- [0119] 본원 실시예에 보고된 탄소(C) 및 황(S) 값의 중량%는 플래시(Flash) 2000 원소 분석기를 사용하여 측정되었다. 상기 시스템은 탄소 및 황을 모니터링하기 위해 설치되었다. 대표적인 파라미터는 다음을 포함하였다: 950°C로 설정된 연소 노, 65°C로 설정된 GC 오븐 온도, 140 ml/분으로 설정된 운반 헬륨 가스 유속, 100 ml/분으로 설정된 기준 헬륨 가스 유속, 250 ml/분으로 설정된 산소 유속 및 5초의 산소 주입 시간. 주어진 수행에서, 보정 표준물, 샘플, 및 대조군이 전형적으로 수행되었다. 각각 8-10 mg의 바나듐 펜톡사이드(V_2O_5)를 첨가하였다.

샘플 크기는 2 내지 4 mg이었고, 이들은 분석 전에 캡슐에 밀봉되었다. 대조군 표준물이 알려진 허용치의 $\pm 10\%$ 상대치 이내에 들지 않거나 또는 2중으로 작업되는 샘플이 매치하지 않는 경우($\pm 5\%$ 상대치), 전체 샘플 작업량을 재분석하였다.

[0120] 본원의 실시예에 보고된 머캅탄(SH) 중량% 값은 역-적정(back-titration) 방법을 이용하여 측정되었다. 샘플을 75 mL의 2-프로판올에 분산시킨 후, 과량의 0.1N 요오드 용액을 첨가하였다. 그 후 시험 용액을 질소로 플러싱하고, 캡핑하고, 15 분 동안 교반하였다. 이어서 미반응된 요오드를 표준화된 0.05N 나트륨 티오설페이트로써 무색 말단점으로 역-적정하였다.

[0121] **파트 2 - 화합물 시험 절차 및 장비**

이용된 시험 방법 및 장비		
고무 특성	시험 방법	장비
가공	ASTM D1646-00	알파 테크놀로지스 무니 MV2000 점도계
경화	ASTM D2084-01	몬산토 MDR2000
응력/변형	ASTM D412-98A	인스트론 4204/4400R
밀도(물)	ISO 2787-2008	밀도 키트가 구비된 메틀러 톨레도 XS203S
반동	ISO 4662	쓰빅 5109
경도	ASTM D2240-02, 쇼어 A	쓰빅 디지털 경도계
동적 특성	ASTM D5992-96, 평형 플레이트 기하구조	아레스-G2 유동계
충전제 분산액	ISO 11345, 방법 B, 100X 배율, Ref. Lib. G (CB / 실리카)	광학등급 AB 디스퍼그레이더(DisperGrader) 1000 NT+
내마모성	ASTM D-5963-97A	햄프덴(Hampden) 모델 APH-40 DIN 마모 시험기

[0122]

[0123] **실시예 A**

[0124] 침전 실리카 슬러리를 나트륨 실리케이트의 황산 중화를 통해 생성하였다. 이 슬러리를 여과하고, 세척하여 필터 케이크를 생성하였다. 이 필터 케이크를 코울스(Cowles) 블레이드로써 혼합하여 액체 현탁액 중의 고체를 형성하였다. 액화된 슬러리의 고체 퍼센트를 측정하고, 표 1의 각각의 처리 물질에 대해 기재된 값과 함께 수학적 식 1에서 사용하여 표 1에 기재된 각각의 실시예에 적용된 처리량을 결정하였다.

[0125] **수학적 식 1:** 처리(g) = 슬러리 중량(g) * 고체(중량% / 100) * 0.75%

[0126] **표 1 - 처리**

실시예	무수물 유형	무수물의 양 (중량%)
CE-A.1 (비교)	없음	없음
A.2	석신산 무수물	0.75
A.3	알릴 석신산 무수물	0.75

[0127]

[0128] 각각의 처리 물질을 첨가하고, 코울스 블레이드로써 최소 10분 동안 혼합하였다. 그 후 이 처리된 슬러리를 니로(Niro) 스프레이 건조기(입구 온도 약 400℃; 출구 온도 약 105℃)에서 건조시켰다. 스프레이 건조된 분말의 수분은 4-7 중량% 범위이었다. 스프레이 건조된 분말을, 54.5 rpm의 공급물 스크류 속도, 4.6 rpm의 롤 압착기 속도, 55.0 rpm의 분쇄기 속도, 1.5 mm의 스크린 갭, 26.2 BAR의 진공 압력 및 20 BAR의 과립화 압력을 이용하는 알렉산더베르크(Alexanderwerk) WP 120 x 40 롤로 압착기를 사용하여 과립화시켰다. 물리적 및 화학적 특성을 표 2에 기재한다. 실시예 A.2 및 A.3에서의 검출가능한 탄소 함량은, 실리카 상에 남아 있는 무수물 처리물의 지시자이다.

표 2 - 물리적 및 화학적 특성

실시에	처리 설명	CTAB, m ² /g	BET, m ² /g	C, 중량%
CE-A.1	없음	133.0	134.0	0.0
A.2	0.75 중량% 석신산 무수물	129.0	124.0	0.35
A.3	0.75 중량% 알릴 석신산 무수물	127.0	120.0	0.48

모델 승용차 트레드 제형 I

본 발명의 실시예 A 및 비교 실리카를 비교하기 위해 사용된 모델 승용차 트레드 제형이 표 3에 기재되어 있다. 4 워 로터 및 파렐(Farrel) 12 인치 2-롤 고무 밀이 구비된 1.89 리터(L) 코벨코 스투어트 볼링 인코포레이티드(Kobelco Stewart Bolling Inc.) 혼합기(모델 "00")를 ASTM D3182-89에 따라 성분들을 혼합하기 위해 사용하였다.

상기 제형을, 하나의 비-생산 패스(non-productive pass)를 이용하여 혼합하여 화합물을 냉각시키고, 이어서 2-롤 밀 상에서 밀링 후처리하였다. 제 1 패스에서, 혼합기 속도를 85 rpm 및 150°F의 출발 온도로 조정하였다. 용액 스티렌부타디엔 고무(SBR), 란세스(LANXESS)로부터 상업적으로 입수한 부나(BUNA)(등록상표) VSL 5228-2(비닐 함량: 52%; 스티렌 함량: 28%; 처리된 증류물 방향족 추출(TDAE) 오일 함량: 고무 100부 당 37.5 부(phr); 무니 점도 (ML(1+4)100℃):50) 및 부타디엔 고무(BR), 굿이어 타이어 앤드 러버 캄파니로부터 상업적으로 입수한 부덴(BUDENE)TM 1207(시스 1,4 함량 98%; 무니 점도 (ML(1+4)100℃):55) 중합체를 둘다를 혼합기에 첨가하였다. 혼합 사이클로 30초 후에 시험 실리카의 절반 및

Si-69(등록상표) 실란(비스(트라이에톡시실릴프로필)테트라설파이드, 에보닉으로부터 상업적으로 입수) 전부를 혼합기에 첨가하였다. 혼합 사이클로의 또 다른 30초 후에 시험 실리카의 다른 절반 및 그룹 인코포레이티드로부터 상업적으로 입수한 비바텍(등록상표) 500 TDAE 가공유를 혼합기에 첨가하였다. 혼합 사이클로의 또 다른 30초 후, 램(ram)을 상승시키고, 슈트(chute)를 스위핑하고, 즉, 도입 슈트 상의 커버링을 올리고, 슈트에서 발견되는 임의의 물질을 혼합기로 다시 스위핑하고, 램을 하강시켰다. 혼합 사이클로의 또 다른 30초 후, 징크 코포레이션 오브 아메리카(Zinc Corporation of America)로부터 상업적으로 입수한 KADOX(등록상표)-720C 표면 처리된 아연 옥사이드, R.E. 캐롤(Carroll)로부터 상업적으로 입수한 고무 등급 스테아르산, 하비크 스탠다드(하비크 스탠다드)로부터 상업적으로 입수한 스탠가드(Stangard) 산토플렉스(등록상표) 13 오존분해방지제(N-(1,3-다이메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민으로 기재됨), 및 애디반트(Addivant)TM USA, LLC로부터 상업적으로 입수한 선프루프(SUNPROOF)(등록상표) 개선된 오존분해방지제 탄화수소 왁스의 조합물을 혼합기에 첨가하였다. 또 다른 30초 후, 램을 상승시키고, 슈트를 스위핑하였다. 혼합기로 향한 혼합 사이클로의 150초로부터 속도를, 390초 시간 프레임에 걸쳐 338°F +/- 5°F의 온도에 도달 및/또는 유지하도록 조정하였다. 약 540초의 총 혼합 시간 후에 제 1 패스를 338°F +/- 5°F의 온도에서 중단(drop)시켰다.

타버 인코포레이티드(Taber, Inc.)로부터 상업적으로 입수한 러버 메이커스 황 ("RM 황")(100% 활성), 하비크 스탠다드(Harwick Standard)로부터 상업적으로 입수한 산토크어(등록상표) CBS(n-사이클로헥실-2-벤조티아졸설펜아마이드), 및 하비크 스탠다드 인코포레이티드 로부터 상업적으로 입수한 다이페닐구아니딘을 2-롤 고무 밀 상에서 냉각된 제 1 패스 마스터배치로 블렌딩시켰다. 5회의 측면 컷(cut) 및 5회의 단부 패스(end pass)를 수행하여 밀링을 약 5분 동안 수행하였다.

표 3: 모델 승용차 트레드 제형 I				
패스 1		실시예		
		A.1A	A.2A	A.3A
혼합 프로그램 단계	첨가	(PHR)	(PHR)	(PHR)
중합체	VLS 5228-2	130.10	130.10	130.10
	BR 1207	25.00	25.00	25.00
실시예 CE-A.1의 실리카	실리카	40.00	0.0	0.0
실시예 A.2의 실리카	처리된 실리카	0.0	40.0	0.0
실시예 A.3의 실리카	처리된 실리카	0.0	0.0	40.0
실란	Si-69	7.00	7.00	7.00
실시예 CE-A.1의 실리카	실리카	40.00	0.0	0.0
실시예 A.2의 실리카	처리된 실리카	0.0	40.0	0.0
실시예 A.3의 실리카	처리된 실리카	0.0	0.0	40.0
	비바텍 500	5.00	5.00	5.00
기타	아연 옥사이드(720C)	2.50	2.50	2.50
	스테아르산	1.00	1.00	1.00
	산토플렉스 13	2.00	2.00	2.00
	선프루프 개량	1.50	1.50	1.50
	소계 중량:	227.10	227.10	227.10
약 0.085"에서 쉬트 오프된(sheeted off)스톡				
스톡은 최소 1시간 변형 후 밀링 후처리 전에 냉각되었다.				
밀링 후처리	첨가	중량(g)		
	마스터배취 (패스 1 으로부터 입수됨)	227.10	227.10	227.10
	RM 황	1.40	1.40	1.40
	산토크어 CBS	1.70	1.70	1.70
	DPG	2.0	2.0	2.0
	18회의 단부 패스			
	총 PHR:	232.20	232.20	232.20

[0136]

[0137] 응력/변형 시험편을 30초 동안 150℃에서 경화시킨 반면, 다른 모든 시험편을 40초 동안 150℃에서 경화시켰다. 시험편 제조 및 시험을, 파트 2에 기재된 절차 및 장비를 이용하여 수행하였다. 화합물 성능 특성을 표 4에 기재한다.

[0138] 표 4: 모델 승용차 트레드 제형 결과

실시예	CE-A.1A	A.2A	A.3A
무수물 처리 설명	없음	석신산 무수물	알릴 석신산 무수물
Si-69 첨가 (PHR)	7.0	7.0	7.0
무니 점도, ML(1+4)	82.1	67.7	67.3
응력 변형			
300/100 % 모듈러스 비	5.4	5.7	6.0
DIN 마모 손실, mm ³	144	140	138
ARES - 온도 스윙, 1 Hz, 2 % 변형			
탄젠트 (δ)			
@ 60 °C	0.053	0.055	0.059
@ 0 °C	0.323	0.304	0.313
델타: 0 °C - 60 °C	0.270	0.249	0.254
ARES - 변형 스윙, 30 °C, 1 Hz			
ΔG', 0.5 % - 16 %	0.403	0.388	0.342

[0139]

[0140] 본 발명의 실리카는 비교 대조군에 비해 무니 점도, ML (1+4)를 감소시키는 것을 알 수 있다. 또한, 강화 비 (300/100% 모듈러스)에서의 약간의 증가뿐만 아니라 유사한 또는 감소된 마모가 관찰되었다. 다른 중요한 특성들은 상기 처리에 의해 부정적으로 영향을 주지 않았다.

[0141] 본 발명을 그 특정 실시양태들의 특정한 세부사항에 관해 기술하였지만, 상기 세부사항은 특허청구범위에 포함되는 경우를 제외하고 본 발명의 범위에 대해 제한하는 것으로 의도되지는 않는다.