

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0077757 (43) 공개일자 2009년07월15일
(51) Int. Cl. C08G 8/22 (2006.01) C08G 8/30 (2006.01) C08L 21/00 (2006.01)	(21) 출원번호 10-2009-7006000 (22) 출원일자 2007년10월11일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2009년03월24일 (86) 국제출원번호 PCT/US2007/081017 (87) 국제공개번호 WO 2008/048839 국제공개일자 2008년04월24일 (30) 우선권주장 60/829,394 2006년10월13일 미국(US)	(71) 출원인 인드스펙 케미칼 코퍼레이션 미국 펜실베이니아 16050 페트롤리아 메인 스트리트 133 (72) 발명자 데일리 테오도르 하비 주니어 미국 16201 펜실베이니아주 키타닝 그린 트리 로드 567 (74) 대리인 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 37 항

(54) 변성 알킬레조르시놀 수지 및 그의 응용 방법

(57) 요약

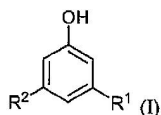
변성 알킬레조르시놀 수지는 하나 이상의 알킬레조르시놀을 하나 이상의 알데히드 및, 선택적으로, 올레핀형 불포화 화합물과 반응시킴으로써 제조된다. 상기 반응은 촉매의 존재 하에 수행될 수 있다. 얻어지는 변성 알킬레조르시놀 수지는 가황가능한 고무 조성물에서 메틸렌 공여체와 반응하는 메틸렌 수용체로서 사용될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

페놀계 조성물을, (a) 올레핀형 불포화 화합물, 및 (b) 하나 이상의 알데히드와 반응시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는 변성 알킬레조르시놀 수지로서,

상기 페놀계 조성물은, 하나 이상의 알킬레조르시놀 화합물 약 50중량% 내지 약 100중량%, 레조르시놀 약 0 내지 약 20중량%, 및 하기 식(I)으로 나타내어지는 하나 이상의 모노하이드록시페놀 화합물 약 0 내지 약 10중량%를 포함하는 것인, 변성 알킬레조르시놀 수지:

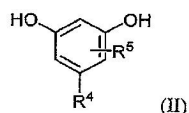


상기 식에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 H, 알킬, 또는 OR^3 이고, 여기서 R^3 는 알킬 또는 아릴임.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 알킬레조르시놀 화합물이 하기 식(II)으로 나타내어지는 변성 알킬레조르시놀 수지:



상기 식에서, R^4 는 알킬 또는 치환된 알킬이고; R^5 는 H, 알킬 또는 치환된 알킬이고; R^5 는 상기 알킬레조르시놀 환의 2, 4 또는 6번 위치에 결합되어 있음.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 페놀계 조성물이, 5-메틸레조르시놀, 5-에틸레조르시놀, 5-프로필레조르시놀, 5-부틸레조르시놀, 5-펜틸레조르시놀, 5-헥실레조르시놀, 5-헵틸레조르시놀, 5-옥틸레조르시놀, 5-노닐레조르시놀, 5-데실레조르시놀, 5-운데실레조르시놀, 5-도데실레조르시놀, 2-메틸레조르시놀, 4-메틸레조르시놀, 2,5-디메틸레조르시놀, 4,5-디메틸레조르시놀, 또는 이것들의 조합인 변성 알킬레조르시놀 수지.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 페놀계 조성물이 5-메틸레조르시놀 및 5-에틸레조르시놀을 포함하는 변성 알킬레조르시놀 수지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 페놀계 조성물이 상기 레조르시놀을 약 1중량% 내지 약 10중량% 포함하는 변성 알킬레조르시놀 수지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 페놀계 조성물이 상기 모노하이드록시페놀 화합물을 약 1중량% 내지 약 9중량% 포함하는 변성 알킬레조르시놀 수지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 알데히드가 포름알데히드인 변성 알킬레조르시놀 수지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 알데히드가 포름알데히드와, 식 $R^7-CH=O$ (여기서 R^7 은 C_{3-22} 알킬기임)으로 나타내어지는 알데히드의 혼합물인 변성 알킬레조르시놀 수지.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 페놀계 조성물 : 상기 올레핀형 불포화 화합물의 몰비가 약 1:0.05 내지 약 1:1인 변성 알킬레조르시놀 수지.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 올레핀형 불포화 화합물이 스티렌, α -메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, α -클로로 스티렌, 디비닐 벤젠, 비닐 나프탈렌, 인덴, 비닐 톨루엔 또는 이것들의 조합인 변성 알킬레조르시놀 수지.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 올레핀형 불포화 화합물이 스티렌인 변성 알킬레조르시놀 수지.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 페놀계 조성물이 5-메틸레조르시놀 및 5-에틸레조르시놀이고, 상기 알데히드가 포름알데히드인, 변성 알킬레조르시놀 수지.

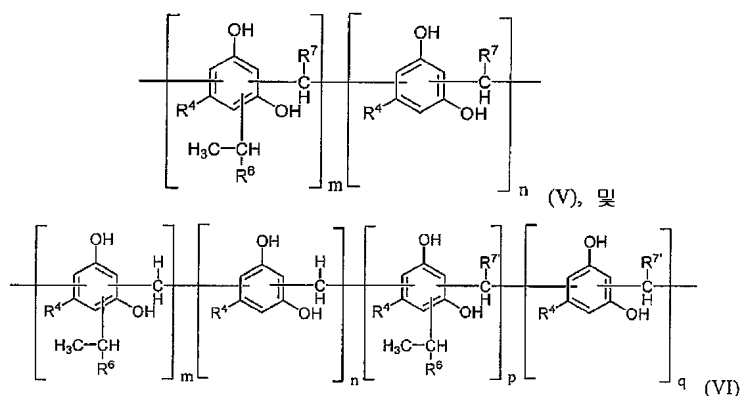
청구항 13

제1항에 있어서,

상기 페놀계 조성물과, 상기 올레핀형 불포화 화합물 및 상기 알데히드의 반응이 산에 의해 촉매화되는 변성 알킬레조르시놀 수지.

청구항 14

하기 식으로 나타내어지는 구조를 포함하는 변성 알킬레조르시놀 수지:



상기 식에서, R^4 는 알킬이고; R^6 는 알킬, 치환된 알킬, 아릴 또는 치환된 아릴이고; R^7 은 H, 알킬, 치환된 알킬, 아릴 또는 치환된 아릴이고; $R^{7'}$ 은 알킬 또는 치환된 알킬이고; m과 n은 독립적으로 양의 정수이고; p와 q는 독립적으로 0 또는 양의 정수이고, 이때 m, n, p, 및 q는 3 이상임.

청구항 15

제14항에 있어서,

R^6 가 페닐인 변성 알킬레조르시놀 수지.

청구항 16

제15항에 있어서,

R^7 이 H인 변성 알킬레조르시놀 수지

청구항 17

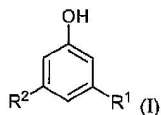
제16항에 있어서,

$R^{7'}$ 이 프로필인 변성 알킬레조르시놀 수지

청구항 18

(a) 천연 고무, 합성 고무 또는 이것들의 조합으로부터 선택되는 고무 성분, (b) 메틸렌 공여체 화합물, 및 (c) 페놀계 조성물을 올레핀형 불포화 화합물 및 하나 이상의 알데히드와 반응시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는 변성 알킬레조르시놀 수지를 포함하는 메틸렌 수용체 화합물을 포함하는 가황가능한 고무 조성물로서,

상기 페놀계 조성물은, 하나 이상의 알킬레조르시놀 화합물 약 50중량% 내지 약 100중량%, 레조르시놀 약 0 내지 약 20중량%, 및 하기 식(I)으로 나타내어지는 하나 이상의 모노하이드록시페놀 화합물 약 0 내지 약 10중량%를 포함하는 것인, 가황가능한 고무 조성물:



상기 식에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 H, 알킬, 또는 OR^3 이고, 여기서 R^3 는 알킬 또는 아릴임.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 페놀계 조성물이 5-메틸레조르시놀 및 5-에틸레조르시놀을 포함하는 가황가능한 고무 조성물.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 변성 알킬레조르시놀 수지의 상기 페놀계의 약 30몰% 내지 약 65몰%가 상기 올레핀형 불포화 화합물로 아 탈킬화된 가황가능한 고무 조성물.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 올레핀형 불포화 화합물이 스티렌, α -메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, α -클로로 스티렌, 디비닐 벤젠, 비닐 나프탈렌, 인텐, 비닐 톨루엔 또는 이것들의 조합인 가황가능한 고무 조성물.

청구항 22

제18항에 있어서,

상기 메틸렌 공여체가 헥사메틸렌테트라민, 메틸올 멜라민, 에테르화 메틸올 멜라민, 에스테르화 메틸올 멜라민, 또는 이것들의 조합인 가황가능한 고무 조성물.

청구항 23

제18항에 있어서,

상기 페놀계 조성물이 상기 레조르시놀을 약 1중량% 내지 약 10중량% 포함하는 가황가능한 고무 조성물.

청구항 24

제18항에 있어서,

상기 페놀계 조성물이 상기 모노하이드록시페놀 화합물을 약 1중량% 내지 약 9중량% 포함하는 가황가능한 고무 조성물.

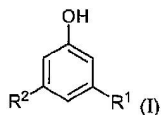
청구항 25

(I) 천연 고무, 합성 고무 또는 이것들의 조합으로부터 선택되는 고무 성분, (II) 메틸렌 공여체 화합물, 및 (III) 제14항의 변성 알킬레조르시놀 수지를 포함하는 메틸렌 수용체 화합물을 포함하는 가황가능한 고무 조성물.

청구항 26

페놀계 조성물을, (a) 올레핀형 불포화 화합물, 및 (b) 하나 이상의 알데히드와 반응시키는 단계를 포함하는 변성 알킬레조르시놀 수지의 제조 방법으로서,

상기 페놀계 조성물은, 하나 이상의 알킬레조르시놀 화합물 약 50중량% 내지 약 100중량%, 레조르시놀 약 0 내지 약 20중량%, 및 하기 식(I)으로 나타내어지는 하나 이상의 모노하이드록시페놀 화합물 약 0 내지 약 10중량%를 포함하는 것인, 변성 알킬레조르시놀 수지의 제조 방법:

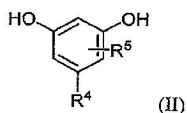


상기 식에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 H, 알킬, 또는 OR^3 이고, 여기서 R^3 는 알킬 또는 아릴임.

청구항 27

제26항에 있어서,

상기 알킬레조르시놀 화합물이 하기 식(II)으로 나타내어지는 변성 알킬레조르시놀 수지의 제조 방법:



상기 식에서, R^4 는 알킬 또는 치환된 알킬이고; R^5 는 H, 알킬 또는 치환된 알킬이고; R^5 는 상기 알킬레조르시놀 환의 2, 4 또는 6번 위치에 결합되어 있음.

청구항 28

제27항에 있어서,

상기 페놀계 조성물이, 5-메틸레조르시놀, 5-에틸레조르시놀, 5-프로필레조르시놀, 5-부틸레조르시놀, 5-펜틸레조르시놀, 5-헥실레조르시놀, 5-헵틸레조르시놀, 5-옥틸레조르시놀, 5-노닐레조르시놀, 5-데실레조르시놀, 5-운데실레조르시놀, 5-도데실레조르시놀, 2-메틸레조르시놀, 4-메틸레조르시놀, 2,5-디메틸레조르시놀, 4,5-디메틸레조르시놀, 또는 이것들의 조합인 변성 알킬레조르시놀 수지의 제조 방법.

청구항 29

제28항에 있어서,

상기 페놀계 조성물이 5-메틸레조르시놀 및 5-에틸레조르시놀을 포함하는 변성 알킬레조르시놀 수지의 제조 방법.

청구항 30

제26항에 있어서,

상기 페놀계 조성물 : 상기 올레핀형 불포화 화합물의 몰비가 약 1:0.65 내지 약 1:0.05인 변성 알킬레조르시놀 수지의 제조 방법.

청구항 31

제26항에 있어서,

상기 알데히드가 포름알데히드인 변성 알킬레조르시놀 수지의 제조 방법.

청구항 32

제26항에 있어서,

상기 알데히드가 포름알데히드와, 식 $R^7-CH=O$ (여기서 R^7 은 C_{3-22} 알킬기임)으로 나타내어지는 알데히드의 혼합물인 변성 알킬레조르시놀 수지의 제조 방법.

청구항 33

제26항에 있어서,

상기 올레핀형 불포화 화합물이 스티렌, α -메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, α -클로로 스티렌, 디비닐 벤젠, 비닐 나프탈렌, 인텐, 비닐 톨루엔 또는 이것들의 조합인 변성 알킬레조르시놀 수지의 제조 방법.

청구항 34

제33항에 있어서,

상기 올레핀형 불포화 화합물이 스티렌인 변성 알킬레조르시놀 수지의 제조 방법.

청구항 35

제26항에 있어서,

상기 페놀계 조성물이 상기 레조르시놀을 약 1중량% 내지 약 10중량% 포함하는 변성 알킬레조르시놀 수지의 제조 방법.

청구항 36

제26항에 있어서,

상기 페놀계 조성물이 상기 모노하이드록시페놀 화합물을 약 1중량% 내지 약 9중량% 포함하는 변성 알킬레조르시놀 수지의 제조 방법.

청구항 37

제26항에 있어서,

상기 페놀계 조성물과 상기 올레핀형 불포화 화합물의 반응이 산에 의해 촉매화되는 변성 알킬레조르시놀 수지의 제조 방법.

명세서

기술 분야

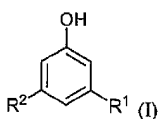
- <1> 관련 출원의 우선권 주장
- <2> 본 출원은 2006년 10월 13일에 출원한 미국 가출원 일련 번호 60/829,394호의 U.S.C. 35조 § 119(e)에 따른 우선권을 주장하며, 전술한 문헌의 전문은 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.
- <3> 연방 정부 지원 하의 연구 스테이트먼트
- <4> 해당 없음.
- <5> 마이크로피시 부록에 대한 참조
- <6> 해당 없음.
- <7> 기술분야
- <8> 본 발명은 하나 이상의 알킬레조르시놀과 하나 이상의 알데히드, 그리고 선택적으로 올레핀형 불포화 화합물(olefinically unsaturated compound)의 반응에 의해 얻어지는 레조르시놀 노볼락 수지, 그의 합성 방법 및 특히 고무 조성물의 제형에서의 응용 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <9> 자동차 타이어나 같은 보강 고무 제품의 제조에 있어서, 고무와 보강재 사이에 양호한 접착성을 갖는 것이 중요하다. 초기에는, 고무와 보강재간의 접착이 특정 접착제로 보강재를 전처리함으로써 촉진되었다. 이것은 대체로 충분하지 못하였으며, 현재 보편적으로 이용되는 방법은 반응에 의해 보강재와 고무의 접착을 향상시키는 여러 가지 화학물질을, 컴파운딩하는 동안 고무에 첨가시키는 것이다. 이 컴파운딩 접착 방법은 접착제에 의한 보강재의 전처리 여부와는 무관하게 현재 일반적으로 실행된다.
- <10> 통상적인 컴파운딩 접착 방법은 가황처리(vulcanization)하기 전에 두 부분(two part) 접착 시스템을 고무 내에 컴파운딩하는 단계를 포함한다. 한 부분은 메틸렌 공여체(donor) 화합물이다. 접착 시스템의 다른 한 부분은 메틸렌 수용체(acceptor) 화합물이다. 가황처리 단계중에, 메틸렌 공여체는 메틸렌 수용체와 반응하고, 상기 반응에 의해 고무와 보강재간의 접착성이 증진된다. 또한, 메틸렌 공여체와 메틸렌 수용체를 적절히 선택함으로써 최종 보강 고무 생성물의 여러 가지 다른 성질을 개선할 수 있다. 메틸렌 공여체와 메틸렌 수용체는 고무 내에 컴파운딩되며, 그에 따라 보강 고무 제품의 제조 공정에 지대한 영향을 미친다.
- <11> 이제까지 다양한 메틸렌 수용체가 시도되어 다양한 수준의 상업적 성공을 거두었다. 가장 보편적인 메틸렌 수용체 중 하나는 레조르시놀 수지이다. 그러나, 레조르시놀 수지 중의 미반응된 유리(free) 레조르시놀은 고무 처리 조건 하에서 발연가능하기 때문에 위생 및 환경적 문제를 야기할 수 있다.
- <12> 따라서, 레조르시놀 수지 중의 유리 레조르시놀 함량을 줄이는 것이 요구되고 있다.

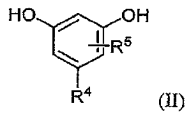
발명의 상세한 설명

- <13> 본 발명의 실시예는, 이하에 개시하는 하나 이상의 측면에서, 전술한 요구 조건 중 적어도 하나를 충족시킨다. 일 측면에서, 본 발명은 페놀계 조성물을, (a) 올레핀형 불포화 화합물, 및 (b) 하나 이상의 알데히드와 반응시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는 변성 알킬레조르시놀 수지로서, 상기 페놀계 조성물은 하나 이상의 알킬레조르시놀 화합물 약 50중량% 내지 약 100중량%, 레조르시놀 약 0 내지 약 20중량%, 및 하기 식(I)으로 나타내어지는 하나 이상의 모노하이드록시페놀 화합물 약 0 내지 약 10중량%를 포함하는, 변성 알킬레조르시놀 수지에 관한 것이다:



- <14>
- <15> 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 H, 알킬, 또는 OR^3 이고, 여기서 R^3 는 알킬 또는 아릴임.

<16> 몇몇 실시예에서, 상기 알킬레조르시놀 화합물은 하기 식(II)으로 나타내어질 수 있다:

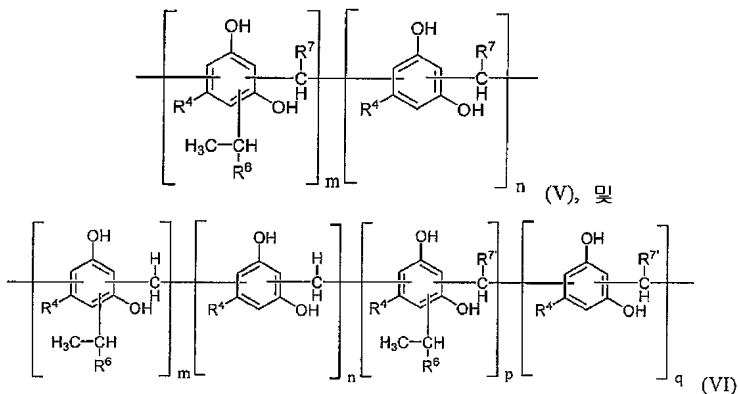


<17>

<18> 상기 식에서, R^4 는 알킬 또는 치환된 알킬이고; R^5 는 H, 알킬 또는 치환된 알킬이고; R^5 는 상기 알킬레조르시놀 환의 2, 4 또는 6번 위치에 결합되어 있다. 몇몇 실시예에서, 상기 페놀계 조성물은 5-메틸레조르시놀, 5-에틸레조르시놀, 5-프로필레조르시놀, 5-부틸레조르시놀, 5-펜틸레조르시놀, 5-헥실레조르시놀, 5-헵틸레조르시놀, 5-옥틸레조르시놀, 5-노닐레조르시놀, 5-데실레조르시놀, 5-운데실레조르시놀, 5-도데실레조르시놀, 2-메틸레조르시놀, 4-메틸레조르시놀, 2,5-디메틸레조르시놀, 4,5-디메틸레조르시놀, 또는 이것들의 조합이거나 이러한 화합물을 포함한다. 다른 실시예에서, 상기 페놀계 조성물은 5-메틸레조르시놀, 5-에틸레조르시놀 또는 이것들의 조합이거나 이러한 화합물을 포함한다. 또 다른 실시예에서, 상기 페놀계 조성물은 약 1중량% 내지 약 10중량%의 레조르시놀을 포함한다. 또 다른 실시예에서, 상기 페놀계 조성물은 약 1중량% 내지 약 9중량%의 모노하이드록시페놀 화합물을 포함한다.

<19> 몇몇 실시예에서, 상기 알데히드는 포름알데히드이다. 다른 실시예에서, 알데히드 대신에 옥사졸리딘 또는 다른 알데히드 치환체가 사용된다. 다른 실시예에서, 상기 올레핀형 불포화 화합물은 스티렌, α -메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, α -클로로 스티렌, 디비닐 벤젠, 비닐 나프탈렌, 인텐, 비닐 톨루엔 또는 이것들의 조합이거나 이러한 화합물을 포함한다. 또 다른 실시예에서, 상기 올레핀형 불포화 화합물은 스티렌이다.

<20> 또 다른 측면에서, 본 발명은 하기 식 중 하나로 나타내어지는 구조를 가진 레조르시놀 수지에 관한 것이다.



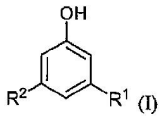
<21>

<22> 상기 식에서, R^4 는 앞에 기재된 것과 같고; R^6 는 알킬, 치환된 알킬, 아릴 또는 치환된 아릴이고; R^7 는 H, 알킬, 치환된 알킬, 아릴 또는 치환된 아릴이고; $R^{7'}$ 은 알킬 또는 치환된 알킬이고; m과 n은 독립적으로 양의 정수이고; p와 q는 독립적으로 0 또는 양의 정수이고, 여기서 m, n, p, 및 q는 3 이상이다. 이상 예시된 여러 가지 반복 단위는 폴리머 골격 내에 무작위로 분포되어 있음을 알아야 한다. 즉, 상기 변성 알킬레조르시놀 수지는 블록 코폴리머가 아니고, 랜덤 코폴리머이다.

<23> 몇몇 실시예에서, R^6 는 페닐이다. 다른 실시예에서, R^7 은 H이다. 또 다른 실시예에서, $R^{7'}$ 은 3개 이상의 탄소 원자를 가진 알킬이다. 특별한 실시예에서, $R^{7'}$ 은 프로필이다.

<24> 또 다른 측면에서, 본 발명은, (I) 천연 고무, 합성 고무 또는 이것들의 조합으로부터 선택되는 고무 성분, (II) 메틸렌 공여체 화합물, 및 (III) 본 명세서에서 개시되는 하나 이상의 변성 알킬레조르시놀 수지를 포함하는 메틸렌 수용체 화합물을 포함하는 가황가능한 고무 조성물에 관한 것이다. 몇몇 실시예에서, 메틸렌 공여체는 헥사메틸렌테트라민, 메틸을 펠라민, 에테르화 메틸을 펠라민, 에스테르화 메틸을 펠라민, 또는 이것들의 조합이거나 이러한 화합물을 포함한다. 다른 실시예에서, 상기 변성 알킬레조르시놀 수지의 페놀기의 약 1몰% 내지 약 95몰%는 올레핀형 불포화 화합물로 아랄킬화되어 있다. 또 다른 실시예에서, 상기 변성 알킬레조르시놀 수지의 페놀기의 약 2몰% 내지 약 90몰%, 약 3몰% 내지 약 80몰%, 또는 약 4몰% 내지 약 70몰%는 올레핀형 불포화 화합물로 아랄킬화되어 있다. 특정 실시예에서, 상기 변성 알킬레조르시놀 수지의 페놀기의 약 30몰% 내지 약 65몰%는 올레핀형 불포화 화합물로 아랄킬화되어 있다.

<25> 또 다른 측면에서, 본 발명은, 페놀계 조성물을 (a) 올레핀형 불포화 화합물과 (b) 하나 이상의 알데히드를 반응시키는 단계를 포함하고, 상기 페놀계 조성물은 하나 이상의 알킬레조르시놀 화합물을 약 50중량% 내지 약 100중량%, 레조르시놀을 약 0중량% 내지 20중량%, 및 하기 식(I)으로 나타내어지는 하나 이상의 모노하이드록시 페놀 화합물을 약 0 내지 약 10중량% 포함하는 변성 알킬레조르시놀 수지의 제조 방법에 관한 것이다:



<26>

<27> 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 H, 알킬, 또는 OR^3 이고, 여기서 R^3 는 알킬 또는 아릴임. 몇몇 실시예에서, 상기 페놀계 조성물 : 상기 올레핀형 불포화 화합물의 물비가 약 1:0.05 내지 약 1:1이다.

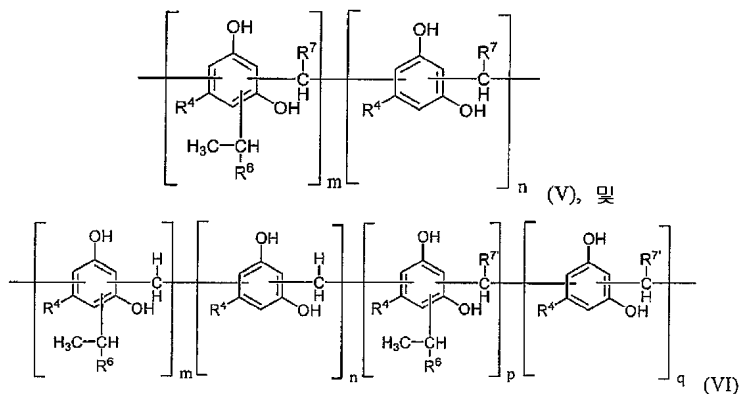
<28> 다른 실시예에서, 페놀계 조성물과 알데히드, 그리고 올레핀형 불포화 화합물의 상기 반응은 산 촉매 또는 프리델-크라프트(Friedel-Crafts) 촉매의 존재 하에서 일어날 수 있다.

<29> 본 발명의 추가적 측면 및 본 발명의 다양한 실시예의 특징 및 성질은 이하의 설명에 의해 명백해진다.

실시예

<30> 이하의 설명에서, 개시된 모든 수는 그 수에 관하여 "약" 또는 "대략"이라는 용어의 사용 여부에 무관하게 어렵 값이다. 이들 수치는 1%, 2%, 5%, 또는 경우에 따라 10% 내지 20% 만큼 변동될 수 있다. 하한치(lower limit) RL 및 상한치(upper limit) RU를 가진 수치 범위가 개시되는 모든 경우에는, 그 범위 내에 들어가는 모든 수가 구체적으로 개시된다. 특히, 다음과 같은 상기 범위 내의 수가 구체적으로 개시된다: $R = RL + k * (RU - RL)$, 여기서 k는 1% 증분으로 1% 내지 100%의 범위를 가진 변수, 즉 k는 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 또는 100%이다. 또한, 상기 식에서 정의된 2개의 R로 정의되는 모든 수치 범위도 구체적으로 개시된다.

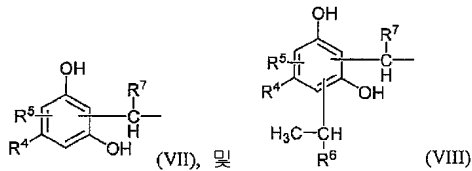
<31> 본 발명의 실시예는 고무 컴파운딩 및 많은 다른 응용 분야에 사용되는 변성 알킬레조르시놀 수지를 제공한다. 몇몇 실시예에서, 본 명세서에서 개시되는 변성 알킬레조르시놀 수지는 하나 이상의 하기 식으로 나타내어지는 폴리머 구조를 포함한다:



<32>

<33> 상기 식에서, R^4 , R^6 , R^7 및 $R^{7'}$ 은 앞에 기재된 것과 같고; m과 n은 독립적으로 양의 정수이고; p와 q는 독립적으로 0 또는 양의 정수이고, 이때 m, n, p, 및 q는 3이상이다. 이상 예시된 여러 가지 반복 단위는 폴리머 골격 내에 무작위로 분포되어 있음을 알아야 한다. 즉, 상기 변성 알킬레조르시놀 수지는 블록 코폴리머가 아니고, 랜덤 코폴리머이다.

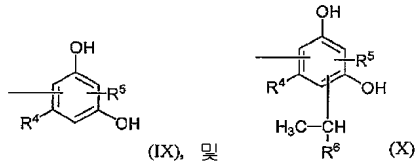
<34> 식(V) 및 (VI)의 말단기는, 출발 물질의 물비, 사슬 종결제(chain terminating agent)의 존재 여부, 및 중합 단계 종료시의 특별한 중합 공정의 상태와 같은 많은 인자에 따라 상이한 폴리머 분자들간에서 변동될 수 있다. 몇몇 실시예에서, 상기 말단기 중 일부는 H이거나, 하기 식으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다:



<35>

<36>

상기 식에서, R^4 , R^5 , R^6 , 및 R^7 은 앞에 기재된 것과 같다. 다른 실시예에서, 상기 말단기 중 일부는 하기 식으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다:



<37>

<38>

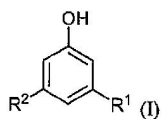
상기 식에서, R^4 , R^5 , 및 R^6 은 앞에 기재된 것과 같다.

<39>

본 명세서에 개시되는 변성 알킬레조르시놀 수지는 페놀계 조성물을 하나 이상의 알데히드 및 선택적으로 하나 이상의 올레핀형 불포화 화합물과 반응시키거나 접촉시킴으로써 제조되거나 수득될 수 있다. 몇몇 실시예에서, 상기 변성 알킬레조르시놀 수지는 페놀계 조성물을 알데히드와 반응시키거나 접촉시킴으로써 제조된다. 다른 실시예에서, 상기 변성 알킬레조르시놀 수지는 페놀계 조성물을 알데히드 및 올레핀형 불포화 화합물과 동시에, 또는 숙련된 기술자에게 인지되어 있는 임의의 순서로 순차적으로 반응시키거나 접촉시킴으로써 제조된다. 또 다른 실시예에서, 페놀계 조성물은 올레핀형 불포화 화합물 및 알데히드와 동시에 반응한다. 특정 실시예에서, 페놀계 조성물은 순차적으로, 먼저 올레핀형 불포화 화합물과 반응한 다음 알데히드와 반응한다. 이와는 달리, 페놀계 조성물은 순차적으로, 먼저 알데히드와 반응한 다음 올레핀형 불포화 화합물과 반응할 수 있다. 또한, 페놀계 조성물, 올레핀형 불포화 화합물 및 알데히드는 각각 독립적으로 2개 이상의 투입량으로 분할되어, 개별적으로 또는 임의의 조합으로 반응 혼합물에 첨가될 수 있다.

<40>

몇몇 실시예에서, 상기 페놀계 조성물은 하나 이상의 알킬레조르시놀 화합물을, 상기 페놀계 조성물 총중량을 기준으로, 약 50중량% 내지 약 100중량%, 약 60중량% 내지 약 99중량%, 약 65중량% 내지 약 95중량%, 또는 약 70중량% 내지 약 90중량% 포함한다. 다른 실시예에서, 상기 페놀계 조성물은 레조르시놀을, 상기 페놀계 조성물 총중량을 기준으로, 약 0 내지 약 20중량%, 약 0.5중량% 내지 약 15중량%, 약 1중량% 내지 약 10중량%, 또는 약 0 내지 약 5중량% 포함한다. 또 다른 실시예에서, 상기 페놀계 조성물은 하나 이상의 모노하이드록시페놀 화합물을, 상기 페놀계 조성물 총중량을 기준으로, 약 0 내지 약 10중량%, 약 1중량% 내지 약 9중량%, 약 1중량% 내지 약 7중량%, 약 1중량% 내지 약 5중량%, 또는 약 0 내지 약 3중량% 포함한다. 상기 모노하이드록시페놀 화합물은 하기 식(I)으로 나타내어질 수 있다:



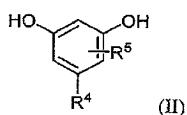
<41>

<42>

상기 식에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 H, 알킬, 또는 OR^3 이고, 여기서 R^3 는 알킬 또는 아릴이다. 특별한 실시예에서, 상기 페놀계 조성물은 하나 이상의 알킬레조르시놀 화합물을 약 50중량% 내지 약 100중량%, 레조르시놀을 약 0 내지 약 20중량%, 및 하나 이상의 모노하이드록시페놀 화합물을 약 0 내지 약 10중량% 포함한다. 특정 실시예에서, 상기 페놀계 조성물은 필수적으로, 본 명세서에서 개시되는 하나 이상의 알킬레조르시놀 화합물로 구성된다.

<43>

본 명세서에서 개시되는 변성 알킬레조르시놀 수지를 제조하는 데에는 알데히드 또는 올레핀형 불포화 화합물과 반응하는 임의의 알킬레조르시놀 화합물을 사용할 수 있다. 몇몇 실시예에서, 상기 알킬레조르시놀 화합물은 일반적으로 하기 식(II)으로 나타내어질 수 있다:



<44>

- <45> 상기 식에서, R^4 는 알킬 또는 치환된 알킬이고; R^5 는 H, 알킬 또는 치환된 알킬이고; R^5 는 상기 알킬레조르시놀 환의 2, 4, 또는 6 위치에 결합되어 있다. 몇몇 실시예에서, 상기 알킬레조르시놀 화합물의 알킬기는 알케닐, 알키닐, 알콕시, 아릴, 아록실, 할로, -CN, -OH, -NH₂, -CO₂H, -C(=O)NH₂, -C(=O)OCH₃ 등으로 치환될 수 있다.
- <46> 식(II)의 알킬레조르시놀 화합물은 상업적으로 구입하거나, 공지된 문헌 상의 방법으로 제조될 수 있다. R^5 가 H가 아닌 몇몇 실시예에서, 식(II)의 알킬레조르시놀 화합물은 염화아연 촉매의 존재 하에서, 5-알킬레조르시놀과, 식 $R^{5'}-CO_2H$ (여기서 $R^{5'}$ 는 H, 알킬 또는 치환된 알킬임)와 반응시켜 케토기 -C(=O)- $R^{5'}$ 를 가지는 대응하는 케톤 화합물을 형성함으로써 제조될 수 있다. 다음으로, 상기 케토기는 임의의 적합한 환원제에 의해 -CH₂- R^5 (즉, R^5)로 환원되어 얻고자 하는 식(II)의 알킬레조르시놀 화합물을 형성할 수 있으며, 상기 알킬레조르시놀 화합물은 추출, 증류, 재결정 또는 컬럼 크로마토그래피와 같은 종래의 정제 기술에 의해 정제될 수 있다. R^5 가 H인 다른 실시예에서, 식(II)의 5-알킬레조르시놀 화합물은 상업적으로 구입하거나, 또는 공지된 문헌에 기재되어 있는 방법, 예를 들면, Cleaver et al., "Chemical studies of the Preteaceae. IX. synthesis of 5-alkylresorcinols from aliphatic precursors," *Australian Journal of Chemistry*, 29(9)m 1989-2001(1976); 및 Alonso et al., "Simple synthesis of 5-substituted resorcinols: A revised family of interesting bioactive molecules," *J. Org. Chem.*, 62, 417(1997)에 기재된 방법에 의해 제조될 수 있고, 상기 두 문헌은 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.
- <47> 몇몇 실시예에서, R^5 는 H이고, R^4 는 C₁₋₂₂ 알킬, 예를 들면 메틸 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 옥타데실, 에이코사닐, 도코사닐, 등이다. 다른 실시예에서, R^5 와 R^4 는 모두 독립적으로 C₁₋₂₂ 알킬이다. 적합한 알킬레조르시놀 화합물의 몇 가지 비제한적 예로는, 5-메틸레조르시놀, 5-에틸레조르시놀, 5-프로필레조르시놀, 5-부틸레조르시놀, 5-펜틸레조르시놀, 5-헥실레조르시놀, 5-헵틸레조르시놀, 5-옥틸레조르시놀, 5-노닐레조르시놀, 5-데실레조르시놀, 5-운데실레조르시놀, 5-도데실레조르시놀, 2-메틸레조르시놀, 4-메틸레조르시놀, 2,5-디메틸레조르시놀, 4,5-디메틸레조르시놀, 및 이것들의 조합이 포함된다. 치환된 R^4 기를 가진 알킬레조르시놀 화합물의 몇 가지 비제한적 예로는, 3,5-디하이드록시벤질 알코올, 메틸 3,5-디하이드록시페닐아세테이트 및 이것들의 조합이 포함된다.
- <48> 페놀계 조성물 중 하나 이상의 알킬레조르시놀의 양은 페놀계 조성물 총중량을 기준으로, 약 50중량% 내지 약 100중량%, 약 50중량% 내지 약 90중량%, 약 50중량% 내지 약 80중량%, 약 50중량% 내지 약 70중량%, 약 60중량% 내지 약 100중량%, 약 60중량% 내지 약 90중량%, 약 60중량% 내지 약 80중량%, 약 70중량% 내지 약 100중량%, 약 70중량% 내지 약 90중량%, 또는 약 80중량% 내지 약 100중량%로 변동될 수 있다. 페놀계 조성물이 2개 이상의 알킬레조르시놀을 포함할 때, 각각의 알킬레조르시놀은 개별적으로, 또는 다른 알킬레조르시놀과 함께 반응 혼합물에 첨가될 수 있다.
- <49> 몇몇 실시예에서, 상기 페놀계 조성물은 레조르시놀을 포함하지 않는다. 다른 실시예에서, 상기 페놀계 조성물은, 상기 페놀계 조성물 총중량을 기준으로, 레조르시놀을 약 0.1중량%, 약 1중량%, 약 2중량%, 약 5중량%, 약 7.5중량%, 약 10중량%, 약 15중량%, 약 20중량% 포함한다. 또 다른 실시예에서, 상기 페놀계 조성물 중 레조르시놀의 양은, 상기 페놀계 조성물 총중량을 기준으로, 약 0 내지 약 20중량%, 약 0 내지 약 15중량%, 약 0 내지 약 10중량% 또는 약 0 내지 약 8중량%로 변동된다.
- <50> 몇몇 실시예에서, 상기 페놀계 조성물은 식(I)의 모노하이드록시페놀 화합물을 포함하지 않는다. 다른 실시예에서, 상기 페놀계 조성물은 식(I)의 모노하이드록시페놀 화합물을 실질적으로 포함하지 않아서, 페놀계 조성물은 상기 페놀계 조성물 총중량을 기준으로, 식(I)의 모노하이드록시페놀 화합물을 약 0.1 중량% 미만, 약 0.5중량%, 약 1중량%, 약 2중량%, 약 3중량%, 약 4중량%, 약 5중량%, 약 7중량%, 또는 약 10중량% 포함한다. 또 다른 실시예에서, 상기 페놀계 조성물 중 식(I)의 모노하이드록시페놀 화합물의 양은 상기 페놀계 조성물 총중량을 기준으로, 약 0 내지 약 10중량%, 약 0 내지 약 5중량%, 약 0 내지 약 3중량%, 또는 약 0 내지 약 2중량%로 변동된다.
- <51> 본 명세서에 개시되어 있는 변성 알킬레조르시놀 수지를 제조하는 데에는 상기 페놀계 조성물 중의 알킬레조르시놀 화합물과 반응하는 임의의 올레핀형 불포화 화합물을 이용할 수 있다. 몇몇 실시예에서, 상기 올레핀형 불포화 화합물은, 제한되지는 않지만, 하기 식(III)으로 나타내어지는 비닐 화합물을 포함한다:



<53> 여기서, R^6 는 알킬, 아랄킬과 같은 치환된 알킬, 페닐 및 나프틸과 같은 아릴, 또는 알카릴, 알켄아릴, 및 할로아릴과 같은 치환된 아릴이다. 몇몇 실시예에서, 상기 올레핀형 불포화 화합물은 비닐 방향족 화합물을 포함한다. 몇몇 실시예에서, 상기 올레핀형 불포화 화합물은, 제한되지는 않지만, 스티렌, α -메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, α -클로로 스티렌, 디비닐 벤젠, 비닐 나프탈렌, 인덴, 비닐 톨루엔, 및 이것들의 조합을 포함한다. 몇몇 실시예에서, 상기 올레핀형 불포화 화합물은 스티렌이다. 2개 이상의 올레핀형 불포화 화합물이 사용될 경우, 각각의 올레핀형 불포화 화합물은 개별적으로, 또는 다른 올레핀형 불포화 화합물과 함께 반응 혼합물에 첨가될 수 있다.

<54> 전형적으로, 상기 폐놀계 조성물 : 상기 올레핀형 불포화 화합물의 몰비는 약 1:0.05 내지 약 1:1이다. 몇몇 실시예에서, 상기 몰비는 약 1:0.1 내지 약 1:0.99, 약 1:0.2 내지 약 1:0.9, 약 1:0.3 내지 약 1:0.8, 약 1:0.35 내지 약 1:0.7, 약 1:0.4 내지 1:0.65이다. 다른 실시예에서, 상기 몰비는 약 1:0.3 내지 약 1:0.65이다.

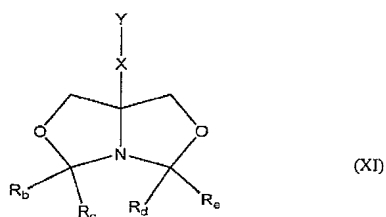
<55> 본 명세서에 개시되어 있는 변성 알킬레조르시놀 수지를 제조하는 데에는 상기 폐놀계 조성물 중의 알킬레조르시놀 화합물과 반응하는 임의의 알데히드를 이용할 수 있다. 몇몇 실시예에서, 상기 알데히드는 하기 식(IV)으로 나타낼 수 있다:



<57> 여기서, R^7 은 H, 알킬, 아랄킬과 같은 치환된 알킬, 아릴, 또는 알카릴과 같은 치환된 아릴이다. 상기 알킬은, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 펜틸, 이소펜틸, 헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 옥타데실, 벤질 등과 같은 C_{1-22} 알킬일 수 있다. 몇몇 실시예에서, R^7 은 H이다. 즉 상기 알데히드는 포름알데히드이다. 다른 실시예에서, R^7 은 C_{3-22} 알킬기이다. 또 다른 실시예에서, R^7 은 C_3 알킬기이다. 여기서 사용하는 "포름알데히드"라는 용어는 또한, 파라포름알데히드와 트리옥산과 같이, 포름알데히드를 분할하거나 방출할 수 있는 임의의 물질을 포괄한다.

<58> 몇몇 실시예에서, 상기 알데히드는 n-부티르알데히드, 이소부티르알데히드, 발레르알데히드, 라우릴 알데히드, 팔미틸 알데히드, 스테아릴 알데히드, 및 이것들의 조합과 같은 알킬 알데히드이다. 또 다른 실시예에서, 상기 알데히드는 포름알데히드, 알킬 알데히드, 또는 이것들의 조합이다. 알데히드류의 혼합물이 사용될 경우, 그것들은 개별적으로, 동시에, 또는 순차적으로 반응 혼합물에 첨가될 수 있다.

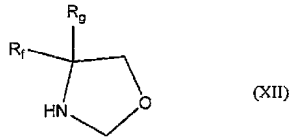
<59> 몇몇 실시예에서, 알데히드 대신에 옥사졸리딘 유도체를 사용할 수 있다. 다른 실시예에서, 상기 옥사졸리딘 유도체는 하기 식(XI)으로 나타내어지는 1-아자-3,7-디옥사비시클로[3.3.0]옥탄 화합물이다:



<60>

<61> 여기서, X는 하나의 결합, O, S, NR_a 또는 알킬렌이고; Y는 H, 알킬, 또는 OR' (여기서 R' 은 H, 아실, 알킬 또는 아릴임)이고; R_a-R_e 는 각각 독립적으로 H, 직쇄형 또는 분지형 알킬, 직쇄형 또는 분지형 아릴, 또는 시클로알킬이다. 몇몇 실시예에서, 상기 1-아자-3,7-디옥사비시클로[3.3.0]옥탄 화합물은 5-하이드록시메틸-1-아자-3,7-디옥사비시클로[3.3.0]옥탄 또는 5-에틸-1-아자-3,7-디옥사비시클로[3.3.0]옥탄이다.

<62> 몇몇 실시예에서, 상기 옥사졸리딘 유도체는 하기 식(XII)으로 나타내어지는 옥사졸리딘 화합물이다:



<63>

<64> 여기서, R₁와 R₂는 각각 독립적으로 H, 직쇄형 또는 분지형 알킬, 직쇄형 또는 분지형 아릴, 또는 시클로알킬이다. 몇몇 실시예에서, 상기 옥사졸리딘 화합물은 4,4-디메틸-1-옥사-3-아자시클로펜탄이다.

<65>

상기 알데히드와 페놀계 조성물간의 축합 반응은, 선택적으로는, 촉매화 처리될 수 있다. 상기 축합 반응은 포름알데히드와 다른 저분자량 알데히드가 사용될 경우에는 일반적으로 촉매 없이도 용이하게 진행될 수 있지만, 고분자량 알데히드 중 몇 가지를 사용할 때에는 촉매가 바람직할 수 있다. 페놀 화합물과 알데히드의 축합 반응에 적합한 종래 기술에 알려져 있는 임의의 산성 또는 염기성 촉매를 사용할 수 있다. 적합한 촉매의 몇 가지 비제한적 예가 A. Gardziella, L.a. Pilato, 및 A. Knop, "Phenolic Resins: Chemistry, applications, Standardization, Safety and Ecology," 2nd Edition, Springer-Verlag, New York, chapter 2, pp. 24-79(1999)에 개시되어 있고, 그 내용은 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.

<66>

일반적으로, 페놀계 조성물 : 하나 이상의 알데히드의 몰비는 약 1:0.2 내지 약 1:1일 수 있다. 몇몇 실시예에서, 상기 몰비는 약 1:0.3 내지 약 1:1, 약 1:0.4 내지 약 1:1, 약 1:0.5 내지 약 1:1, 또는 약 1:0.4 내지 약 1:0.65이다. 다른 실시예에서, 상기 몰비는 약 1:0.6, 약 1:0.7, 약 1:0.8, 또는 약 1:0.9이다. 몇몇 실시예에서, 상기 하나 이상의 알데히드는 포름알데히드 및 제2 알데히드를 포함한다. 상기 제2 알데히드 대 포름알데히드의 몰비는 약 0.25:1 내지 약 3:1로 변동될 수 있다. 몇몇 실시예에서, 상기 몰비는 약 0.35:1 내지 약 2.5:1; 약 0.5:1 내지 약 2:1; 약 0.6:1 내지 약 1.8:1; 약 0.7:1 내지 약 1.7:1; 약 0.8:1 내지 약 1.6:1; 약 0.9:1 내지 약 1.5:1; 또는 약 1:1 내지 약 1.2:1이다.

<67>

본 명세서에서 개시되는 변성 알킬레조르시놀 수지는, 스티렌, α-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, α-클로로 스티렌, 디비닐 벤젠, 비닐 나프탈렌, 인덴, 비닐 톨루엔 및 이것들의 조합과 같이, 하나 이상의 올레핀형 불포화 화합물로 아랄킬화된 알킬레조르시놀 화합물의 알킬레조르시놀기를 10몰% 이상 가질 수 있다. 몇몇 실시예에서, 상기 변성 알킬레조르시놀 수지는 상기 아랄킬화 알킬레조르시놀기를 약 5 내지 100몰%, 약 10 내지 약 90몰%, 약 15 내지 약 80몰%, 약 20 내지 약 75몰%, 또는 약 30 내지 약 65몰% 가질 수 있다. 다른 실시예에서, 약 25 내지 약 75몰%의 알킬레조르시놀기가 아랄킬화되고, 알킬레조르시놀기는 단지 모노-아랄킬화되어 있다. 다른 실시예에서, 알킬레조르시놀기 중 일부는 디-아랄킬화되어 있다. 아랄킬기의 정확한 양은 사용된 몰비에 의해 좌우되며, 상기 몰비는 최종 생성물의 소망하는 성질을 얻기 위해 변경될 수 있다. 예를 들면, 아랄킬기의 양이 많으면 변성 알킬레조르시놀 수지의 연화점이 바람직하지 않은 수준으로 저하될 수 있다. 일반적으로 아랄킬화의 양은 연화점이 약 80℃ 내지 약 150℃, 바람직하게는 약 80℃ 내지 약 120℃가 되도록 선택된다. 아랄킬화의 양은 또한, 고무와 보강재간의 접착성, 및 변성 알킬레조르시놀 수지와 메틸렌 공여체의 반응성, 변성 알킬레조르시놀 수지의 고무에서의 이중 결합에 대한 반응성, 발연량(amount of fuming), 블루밍(blooming)의 양, 및 가황된 생성물의 특성, 즉 강성(stiffness)과 같은 다른 성질들을 극대화하도록 선택될 수 있다.

<68>

아랄킬기는 하나 이상의 올레핀형 불포화 화합물과 알킬레조르시놀-알데히드 수지간의 아랄킬화 반응에 의해 알킬레조르시놀-알데히드 수지의 알킬레조르시놀기 상에 형성될 수 있다. 알킬레조르시놀-알데히드 수지는, 본 명세서에 개시된 하나 이상의 알킬레조르시놀 화합물과 하나 이상의 알데히드의 반응에 의해 제조될 수 있다. 이와는 달리, 먼저 식(II)의 하나 이상의 알킬레조르시놀 화합물을 하나 이상의 올레핀형 불포화 화합물로 아랄킬화한 다음, 단독으로, 또는 추가량의 알킬레조르시놀 화합물과 함께 하나 이상의 알데히드와 반응시킬 수 있다. 몇몇 실시예에서, 하나 이상의 알킬레조르시놀 화합물을 먼저 하나 이상의 올레핀형 불포화 화합물로 아랄킬화한 다음, 아랄킬화된 알킬레조르시놀 화합물과 추가량의 알킬레조르시놀 화합물을 하나 이상의 알데히드와 반응시킨다.

<69>

올레핀형 불포화 화합물에 의한 알킬레조르시놀 화합물의 아랄킬화는 용매의 존재 하에서 또는 부재 하에서 수행될 수 있다. 알킬레조르시놀 화합물과 올레핀형 불포화 화합물을 모두 용해시킬 수 있는 적합한 용매이면 어느 것이나 사용될 수 있다. 적합한 용매의 비제한적 예로는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 및 이것들의 조합이 포함된다.

- <70> 선택적으로, 올레핀형 불포화 화합물과 알킬레조르시놀 화합물간의 아랄킬화 반응은 촉매화될 수 있다. 적합한 촉매의 몇 가지 비제한적 예로는 프리델-크라프츠 촉매, 산 촉매 및 이것들의 조합이 포함된다. 산 촉매의 몇 가지 비제한적 예로는 무기산(예; 염화수소산, 황산, 인산 및 아인산), 알킬 술폰산(예; 메탄 술폰산), 아릴 술폰산(예; 벤젠 술폰산, 톨렌 디술폰산, 톨루엔 술폰산 및 크실렌 술폰산), 및 이것들의 조합이 포함된다. 몇몇 실시예에서, 상기 촉매는 아릴 술폰산이다. 다른 실시예에서, 상기 촉매의 양은 알킬레조르시놀 화합물 100부당 약 0.01부 내지 약 10부 범위의 촉매이다. 상기 아랄킬화 반응은 일반적으로 약 50℃ 내지 약 180℃의 온도에서 수행된다.
- <71> 본 명세서에 개시된 변성 알킬레조르시놀 수지를 제조하기 위해서는, 하나 이상의 알킬레조르시놀 화합물은 하나 이상의 알데히드와 반응해야 한다. 몇몇 실시예에서, 이 축합 반응은 아랄킬화되는 알킬레조르시놀 화합물을 사용하거나 사용하지 않고 일어날 수 있다. 다른 실시예에서, 이 축합 반응은 알킬레조르시놀 화합물이 아랄킬화되기 전 또는 후에 일어날 수 있다. 또 다른 실시예에서, 이 축합 반응은 아랄킬화 반응 후에 일어난다. 상기 축합 반응은 촉매의 존재 하에서, 또는 부재 하에서 수행될 수 있다. 몇몇 실시예에서, 상기 축합 반응은 앞에 제시된 하나 이상의 산 촉매의 존재 하에서 일어난다. 상기 반응은 바람직하게는 약 50℃ 내지 약 200℃ 범위에서 수행될 수 있다. 용매의 사용은 선택적이며, 적합한 용매는 앞에 제시된 것과 동일할 수 있다.
- <72> 몇몇 실시예에서, 하나 이상의 알킬레조르시놀 화합물과 스티렌은 산 촉매의 존재 하에 약 120℃에서 알킬레조르시놀 화합물 1몰에 대해 0.3~0.65몰의 스티렌의 몰비로 반응된다. 따라서, 먼저 알킬 알데히드가 0.2~0.45의 몰비로 반응 혼합물에 첨가되고; 이어서 0.2~0.4의 몰비로 포름알데히드가 첨가된다. 반응 혼합물이 약 100℃에서 약 1시간 내지 약 24시간 동안 반응한 후, 반응 생성물을 탈수한다.
- <73> 다른 실시예에서, 하나 이상의 알킬레조르시놀 화합물과 포름알데히드는, 약 100℃의 온도에서 1몰의 알킬레조르시놀 화합물에 대해 0.5~0.7몰의 알데히드 전체(즉, 포름알데히드와 알킬 알데히드)의 몰비로 축합 반응을 진행한다. 이어서, 축합 반응 생성물을 대기압에서 약 140℃에서 탈수시킨다. 다음으로, 약 140℃~150℃에서 스티렌을 0.30~0.65의 몰비로 상기 축합 반응 생성물의 아랄킬레이트 부분에 첨가한다. 축합 반응이나 아랄킬화 반응 중 어느 하나는 앞에 제시된 적합한 촉매의 존재 하에서 수행될 수 있다. 몇몇 실시예에서, 아랄킬화 반응 및 축합 반응에 사용되는 촉매는 동일하다.
- <74> 전술한 바와 같이, 가황가능한 고무 조성물은 상기 변성 알킬레조르시놀 수지를 메틸렌 수용체로서 사용하여 제조될 수 있다. 가황가능한 고무 조성물은, (I) 천연 고무 및 합성 고무로부터 선택된 고무 성분; (II) 메틸렌 공여체 화합물; 및 (III) 본 명세서에 개시된 변성 알킬레조르시놀 수지를 포함하는 메틸렌 수용체를 포함한다. 선택적으로, 상기 고무 조성물은, (IV) 황과 같은 가황제; 및 (V) 하나 이상의 고무 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- <75> 상기 고무 성분은 천연 고무, 합성 고무 또는 그의 조합일 수 있다. 적합한 합성 고무 폴리머의 비제한적 예로는, 폴리부타디엔과 같은 부타디엔 폴리머, 이소부틸렌 고무(부틸 고무), 에틸렌-프로필렌 고무(EPDM), 네오프렌(폴리클로로프렌), 폴리이소프렌, 1,3-부타디엔 또는 이소프렌과 스티렌과 같은 모노머의 코폴리머, 아크릴로니트릴과 메틸 메타크릴레이트, 에틸렌/프로필렌/디엔 모노머(EPDM) 및 특히 에틸렌/프로필렌/디시클로펜타디엔 터폴리머가 포함된다. 적합한 부타디엔 폴리머의 비제한적 예로는, 고무형 성질을 가진 폴리머로서, 부타디엔 단독으로, 또는 스티렌, 메틸스티렌, 메틸 이소프로페닐 케톤 및 아크릴로니트릴과 같은 하나 이상의 다른 중합 가능한 에틸렌형 불포화 화합물과의 중합에 의해 제조되는 폴리머가 포함된다. 부타디엔은 중합가능한 물질 총량의 40% 이상의 양으로 혼합물 중에 존재할 수 있다.
- <76> 상기 메틸렌 공여체 성분은 고무 컴파운드 제형에서 사용되는 메틸렌 수용체와 반응할 수 있는 임의의 화합물일 수 있다. 적합한 메틸렌 공여체의 예로는, 제한되지는 않지만, 헥사메틸렌테트라민(HEXA 또는 HMT), 메틸올 멜라민, 헥사메톡시메틸멜라민(HMMM)과 같은 에테르화된 메틸올 멜라민, 에스테르화된 메틸올 멜라민, 옥사졸리딘 유도체, N-메틸-1,3,5-디옥사진 또는 이것들의 조합이 포함된다. 다른 적합한 메틸렌 공여체는 미국 특허 제 3,751,331호에 기재되어 있으며, 그 전문은 원용에 의해 본 명세서에 포함된다. 메틸렌 공여체는 통상 고무 100부당 약 0.5 내지 약 15부, 바람직하게는 고무 100부당 약 0.5 내지 약 10부의 농도로 존재한다. 메틸렌 공여체 대 메틸렌 수용체의 중량비는 변동될 수 있다. 그러나, 일반적으로, 상기 중량비는 약 1:10 내지 약 10:1 범위이다. 바람직하게는, 메틸렌 공여체 대 메틸렌 수용체의 중량비는 약 1:3 내지 약 3:1 범위이다.
- <77> 상기 가황가능한 고무 조성물은 황과 같은 가황제를 포함할 수 있다. 적합한 황계 가황제의 예로는, 원소 상태의 황 또는 황 공여형 가황제가 포함된다. 바람직하게는, 상기 황계 가황제는 원소 상태의 황이다.

- <78> 상기 가황가능한 고무 조성물은 또한, 카본 블랙, 산화아연, 실리카, 산화방지제, 스테아레이트, 가속화제, 오일, 접착 촉진제, 코발트염, 스테아르산, 충전제, 가소제, 왁스, 프로세싱 오일, 지연제, 오존화 방지제 등과 같은 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다. 가속화제는 가황에 필요한 시간 및/또는 온도를 제어하기 위해, 그리고 가황물의 성질을 개선하기 위해 사용될 수 있다. 적합한 가속화제로는, 제한되지는 않지만, 아민, 디설파이드, 구아니딘, 티오우레아, 티아졸, 티우람, 술펜아미드, 디티카르보네이트, 및 잔테이트가 포함된다. 몇몇 실시예에서, 주된 가속화제는 N,N-디시클로헥실-2-벤젠티아졸 술펜아미드와 같은 술펜아미드이다. 스테인레스 강과 같은 금속에 대한 고무의 접착성을 증진시킬 수 있는 코발트 화합물이면 어느 것이나 사용할 수 있다. 적합한 코발트 화합물로는, 제한되지는 않지만, 스테아르산, 팔미트산, 올레산, 리놀레산 등과 같은 지방산 및 기타 카르복시산의 코발트염; 코발트 네오데카노에이트와 같이 6~30개의 탄소 원자를 가진 지방족 또는 지환족 카르복시산의 코발트염; 코발트 나프테네이트와 같은 방향족 카르복시산의 코발트염; 염화코발트와 같은 코발트 할라이드; 및 MANOBOND[®] 680C(미국 오하이오주 클리블랜드 소재 OM Group, Inc. 제품)와 같은 유기-코발트-붕소 착화합물이 포함된다.
- <79> 몇몇 실시예에서, 상기 가황가능한 고무 조성물은 고무 소재, 카본 블랙, 산화아연, 윤활제 및 메틸렌 수용체를 밴버리 믹서(Banbury mixer)에서 약 150℃의 온도에서 혼합함으로써 제조할 수 있다. 얻어지는 마스터배치는 이어서, 하나 이상의 황계 가속화제 및 메틸렌 공여체와 함께 표준 2-롤 고무 밀을 사용하여 컴파운딩된다. 고무 조성물 및 그의 제형을 제조하는 다른 방법은 미국 특허 제6,875,807호; 제6,605,670호; 제6,541,551호; 제6,472,457호; 제5,945,500호; 및 제5,936,056호에 기재되어 있고, 이들 특허는 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.
- <80> 상기 수지를 기재로 하는 가황가능한 고무 조성물은, 타이어, 파워 벨트, 컨베이어 벨트, 인쇄용 롤, 고무신 굽과 깔창, 고무 탈수기(wringer), 자동차 바닥 매트, 트럭용 머드 플랩(mud flap), 볼밀 라이너 등을 제조하기 위한 복합 제품의 제조에 사용될 수 있다. 본 명세서에 기재된 고무 컴파운드는 또한 타이어 응용 분야에서, 예를 들면, 와이어 코트 또는 비드 코트(bead coat)로서 사용될 수 있다. 스테인리스강과 같은 금속에 대한 고무의 접착을 촉진하기 위해 종래에 공지된 임의 형태의 코발트 화합물을 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 코발트 화합물로서 적합한 것은 스테아르산, 팔미트산, 올레산, 리놀레산 등과 같은 지방산의 코발트염; 6~30개의 탄소 원자를 가진 지방족 또는 지환족 카르복시클릭 에시드의 코발트염; 염화코발트, 코발트 나프테네이트, 코발트 네오데카노에이트, 및 상품명 Monobond C로 시중 구입이 가능한 유기-코발트-붕소 착화합물을 포함한다.
- <81> 몇몇 실시예에서, 가황가능한 고무 조성물은 고무 보강재를 추가로 포함한다. 고무 소재의 강도를 높일 수 있는 임의의 고무 보강재를 사용할 수 있으며, 여기에는, 제한되지는 않지만, 폴리에스테르, 폴리아미드(예; 나일론 및 아라미드), 폴리비닐 알코올, 탄소, 유리, 스틸(황동, 아연 또는 청동이 도금된 것), 폴리벤족사졸, 레이온, 및 기타 유기 또는 무기 조성물이 포함된다. 이들 고무 보강재의 형태는 필라멘트, 섬유, 코드 또는 직물일 수 있다. 몇몇 실시예에서, 고무 보강재는 황동, 아연, 청동 또는 이것들의 조합으로 코팅된 스틸 코드일 수 있다.
- <82> 필요한 것은 아니지만, 고무 보강재는 미경화 고무 조성물과 혼합되기 전에 접착성 조성물로 코팅될 수 있다. 보강재와 경화된 고무 성분간의 접착성을 높일 수 있는 것이면 임의의 접착성 조성물을 사용할 수 있다. 예를 들면, 고무 소재와 고무 보강재간의 접착성을 높이기 위한 특성의 적합한 접착성 조성물은 미국 특허 제6,416,869호; 제6,261,638호; 제5,789,080호; 제5,126,501호; 제4,588,645호; 제4,441,946호; 제4,236,564호; 제4,051,281호; 제4,052,524호; 및 제4,333,787호에 개시되어 있으며, 이들 특허는 전체가 원용에 의해 본 명세서에 포함된다. 이들 접착성 조성물은 변형될 수만하거나 변형되지 않고 그 특허에 교시된 방법에 따라 사용될 수 있다.
- <83> 본 명세서에 개시된 가황가능한 고무 조성물로부터 제조품을 제조할 수 있다. 제조품의 비제한적 예로는, 타이어, 동력 전달용 벨트, 컨베이어 벨트 및 V-벨트와 같은 벨트, 공압식 및 수압식 호스와 같은 호스류, 인쇄용 롤, 고무신 굽, 고무신 깔창, 자동차 바닥 매트, 트럭 머드 플랩 및 볼 밀 라이너가 포함된다.
- <84> 몇몇 실시예에서, 상기 제조품은, (1) 가교제와 혼합시킨 전술한 가황가능한 고무 조성물을 얻는 단계; (2) 상기 가황가능한 고무 조성물에 고무 보강재를 혼입시키는 단계; 및 (3) 고무 조성물을 가교결합시키는 단계를 포함하는 방법에 따라 제조될 수 있다.
- <85> 이하의 실시예는 본 발명의 실시예를 예시하기 위해 제시된다. 모든 수치는 어림수이다. 수치상 범위가 주어질 때, 언급된 범위를 벗어나는 실시예도 본 발명의 범위에 포함될 수 있음을 이해해야 한다. 각 실시예에서

설명하는 구체적 사항은 본 발명의 필수적 특징으로 해석되어서는 안된다.

<86> 실시예

<87> 이하의 실시예에서, 여러 가지 메틸렌 수용체 수지를 제조하고, 강선(steel-wire) 접착성 및 경화된 고무 컴파운드의 동적 성질에 있어서, PENACOLITE[®] 수지 B-19-S 및/또는 PENACOLITE[®] 수지 B-20-S(이들 두 수지는 모두, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재 INDSPEC Chemical Corporation으로부터 입수가가능함)에 대비한 제조품의 성능을 평가하고 비교하기 위해 흑색 천연 고무 컴파운드 중에서 평가했다. 표 1에 나타난 일반적 포물레이션을 가진 가황가능한 고무 조성물을 3-스테이지 혼합 공정으로 제조했다. 이어서, 이들 가황가능한 고무 조성물을 이용하여, 메틸렌 수용체로서 변형 알킬레조르시놀 수지와 메틸렌 공여체인 헥사메톡시메틸멜라민(HMMM)의 접착성 및 보강 효과를 평가했다. 메틸렌 수용체/공여체의 중량비는, 가황가능한 고무 조성물에서의 조합된 하중(load)을 5중량부로 하여 3:2로 유지했다.

<88> 표 1. 시험에 사용된 가황가능한 고무 조성물의 일반적 포물레이션

		중량부
<u>제1 스테이지</u>		
1	천연 고무	100
2	카본 블랙	55
3	산화아연	8
4	스테아르산	1
5	N-(1,2-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민	2
6	1,2-디하이드로-2,2,4-트리메틸퀴놀린	1
7	예비-가황 억제제(N-(시클로헥실티오)프탈이미드	0.2
<u>제2 스테이지</u>		
8	메틸렌 수용체(수지)	3
9	코발트염(MANOBOND [®] 680C, 22% Co)	0.44
<u>제3 스테이지</u>		
10	불용성 황(80%)	5
11	N,N-디시클로헥실-2-벤젠티아졸 술폰아미드	2
12	메틸렌 공여체(HMMM, 활성 72%)	2.78

<90> 제1 스테이지에서, 표 1의 제1 스테이지 항목에 수록된 성분들을 뱅버리 믹서에서 150℃에서 혼합하여 고무 마스터배치를 제조했다. 제2 스테이지에서, 코발트염인 MANOBOND[®] 680C와, PENACOLITE[®] 수지 B-19-S, PENACOLITE[®] 수지 B-20-S와 같은 메틸렌 수용체, 그리고 본 명세서에 개시된 변형 알킬레조르시놀 수지를 적절한 양의 상기 마스터배치와 함께 2-롤 밀을 사용하여 약 121℃에서 혼합했다. 제3 스테이지에서, 표 1에 나타난 바와 같은 적절한 양의 불용성 황, 가속화제 및 HMMM을 상기 2-롤 밀에 첨가하고, 그 혼합물을 95℃에서 혼합했다. 상기 가황가능한 고무 조성물을 약 23℃의 일정한 실온 및 약 50% 상대습도에서 컨디셔닝했다. 그런 다음, 가황가능한 고무 조성물을 Mooney 점도, 레오미터 경화, 와이어 접착성, 동적 기계적 성질, Shore A 경도 값, 인장성 및 Die C Tear 특성에 대해 시험했다.

<91> Mooney 점도는, 원용에 의해 본 명세서에 포함되는 ASTM D1646-04에 따라, Alpha Technologies MV2000 Mooney 점도계를 사용하여 측정했다. Mooney 점도는 원통형 캐비티 내 고무 중에 매설된(embedded) 원통형 금속 디스크(또는 회전자)의 회전에 저항하는 전단 토크(shearing torque)로서 정의된다. 경화 특성은, 원용에 의해 본 명세서에 포함되는 ASTM D-5289에 따라 Alpha Technologies MDR2000 Rheometer를 사용하여 150℃, 0.5°의 원호 및 1.67Hz에서 측정했다. 샘플은 각각 Mooney 점도와 경화 특성의 측정을 위해 100℃ 및 150℃에서 경화시켰다.

<92> 와이어 접착성은 ASTM D 2229-02에 따라 고무 패드 내 19mm에 매설된 황동 도금된 스틸 코드(와이어: Bekaert 3×0.2+6×0.35, 64% 구리 도금)를 사용하여 판정했다. 샘플은 150℃에서 Rheometer t'100 플러스 7분까지 경화시킨 다음, 에이징 안된 상태, 스티프 에이징된 상태 및 습기 에이징된 상태에서 시험했다. ASTM D 2229-02는

원용에 의해 본 명세서에 포함된다.

- <93> 동적 강성(dynamic stiffness) G' 및 탄젠트 델타(tangent delta)와 같은 동적 기계적 성질은 TA Instruments ARES-RDA를 사용하여 23℃와 60℃에서 측정했다. 시험은 1.0Hz의 주파수에서 2%의 비틀림 전단 변형(torsional shear strain)으로 수행되었다. 길이 18mm, 폭 12mm, 두께 4mm인 직사각형 시편을 사용했다.
- <94> Shore A 경도값은, 원용에 의해 본 명세서에 포함되는 ASTM D412에 따라 측정했다. Die C Tear 특성은, 원용에 의해 본 명세서에 포함되는 ASTM D624C에 따라 측정했다.
- <95> 변성 알킬레조르시놀 수지의 연화점은, 원용에 의해 전체가 본 명세서에 포함되는 ASTM E 28 및 ASTM D 3104의 최근편을 참조하여 다음과 같은 방법에 따라 측정했다.
- <96> 장치: 컵 - 개구부 0.257"까지 구멍을 낸 피치형(F 드릴); 440 스테인레스 강구(직경 0.2500", 컵을 통과해야 함); (1) 제어부 Model FP-90 또는 그와 동등물, (2) 퍼니스 Model FP-83 또는 그와 동등물, 및 (3) 카트리지 어셈블리를 포함하는 Mettler 연화점 장치; 타이머; 자기(porcelain) 증발 접시(직경 약 3"); 및 핫 플레이트. Mettler 장치의 보정에 대해서는, 원용에 의해 본 명세서에 포함된 ASTM D 3104를 참조하면 된다.
- <97> 절차: 수지 15g을 자기 또는 알루미늄 증발 접시에서 용융시킨다. 600~650°F의 핫 플레이트의 표면 온도에서, 용융 시간은 약 4분이다. 과열되지 않도록 해야 한다. 수지가 용융되면, 용융 수지의 온도 이상으로 예열된 컵에 수지를 쏟아 넣는다. 컵에 넣은 수지의 양은, 응고 후 초과량을 가열된 스파툴라 또는 퍼티 나이프로 제거할 수 있을 정도라야 한다. 컵의 측면과 저면 상에 지지부를 형성하도록 구멍이 천공된 알루미늄 판을 사용할 수 있고, 또는 과량의 수지를 제거할 때 집게(forceps)로 잡을 수 있다. 테시케이터 내에서 샘플이 실온까지 냉각된 후, 수지의 상부에 볼이 놓이도록 카트리지를 조립한다. 85℃ 또는 예상되는 연화점보다 10~15℃ 낮은 온도로 예열된 퍼니스에 조립된 상기 카트리지를 넣는다. 가열 속도를 1℃/분으로 설정한다. 카트리지가 정위치에 잠금될 때까지 카트리지를 돌리고 30초 동안 대기한다. 이어서, 연화점 장치의 가동을 시작한다. 완료된 연화점을 표시기 상에서 판독한다. 반복 측정의 차이가 1.0℃를 초과하지 않아야 한다.
- <98> 본 명세서에 개시된 변성 알킬레조르시놀 수지 중 유리 레조르시놀과 알킬레조르시놀의 양은 해당 기술 분야에 알려져 있는 LC, GC 및 HPLC 기술과 같은 임의의 적합한 방법에 의해 측정될 수 있다. 예를 들면, 표 2와 3에 열거되어 있는 변성 알킬레조르시놀 수지 1-15에서의 유리 레조르시놀과 알킬레조르시놀의 양은 이하의 HPLC 과정에 따라 측정될 수 있고, 측정되었다. 상기 유리 레조르시놀과 알킬레조르시놀의 함량은, 254nm에서의 UV 검출기, 10 μ l 고정 루프 주입기, 및 250mm $\times$ 4.6mm Phenomenex Prodigy ODS(2) 컬럼 또는 그와 동등물을 포함하는 HPLC 시스템을 사용하여 역상(reverse phase) 액체 크로마토그래피 분리법에 의해 판정되었다. 상기 HPLC 시스템은 이동상(mobile phase)의 35분 구배 용리(elution)에 대해 1ml/분의 유속, 30℃의 온도, 및 10 μ l의 주입 체적으로 프로그램되었다. 이동상은 HPLC급 물(W) 및 HPLC급 아세트니트릴(A)의 혼합물로서, 그 비율은 시작 시점의 W 80~85% 및 A 15~20%로부터 W 15~20% 및 A 80~85%까지의 범위가 되고, 이어서 종료 시점에 본래 조성인 W 80~85% 및 A 15~20%로 복귀하도록 선형으로 프로그램되었다. 외부적 표준 보정 방법이 사용되었고, 여기서 보정을 위한 표준은 알고 있는 양의 레조르시놀과 알킬레조르시놀을 칭량함으로써 만들어졌다. 이러한 공지된 농도를 HPLC 시스템에 주입하여 당업자에게 공지되어 있는 기술을 이용하여 체류 시간(retention time)을 결정하고 응답 계수(response factor)를 계산했다. 샘플을 칭량하고, 용해시킨 다음, 95% 에탄올 중에 희석시켰다. 각각의 샘플을 주입하고, 보정 시 생성된 응답 계수를 이용하여 계산에 의해, 피크 면적을 대응하는 성분들의 중량% 농도로 변환했다.
- <99> 실시예 1
- <100> 알킬레조르시놀-포름알데히드 및 알킬레조르시놀-레조르시놀-포름알데히드 수지의 합성

표 2. 알킬레조르시놀-포름알데히드 수지의 합성

	수지 번호							
	1	2	3	4	5	6	7	8
원재료(몰)								
레조르시놀	0	0	0	0.18	0.36	0.54	1.20	0
레조르시놀 호모폴리머	0	0	0	0	0	0	0	0.75
HONEYOL	1.67	1.67	1.67	1.50	1.30	1.17	0.67	0.88
포름알데히드	0.88	0.79	0.84	0.84	0.85	0.86	0.83	1.01
수지 성질								
연화점 (°C)	112.9	96.3	103.3	103.1	100.7	98.7	83.6	115.5
유리 레조르시놀(중량%)	0.6	1.1	0.5	2.7	5.0	7.5	17.0	5.6
유리 2-메틸레조르시놀(중량%)	< 0.1	< 0.1	0.51	0.38	0.53	0.49	< 0.05	< 0.05
유리 5-메틸레조르시놀(중량%)	5.6	7.6	7.2	6.9	6.6	5.7	3.9	1.9
유리 2,5-디메틸레조르시놀(중량%)	1.6	1.7	1.9	1.6	1.5	1.2	0.9	0.5

주: HONEYOL은 에스토니아 코틀라-자르브 소재 VKG Oie AS로부터 입수했음.

알킬레조르시놀-포름알데히드 수지 1-3 및 알킬레조르시놀-레조르시놀-포름알데히드 수지 4-8을 이하에 기재된 일반적 절차에 따라 제조했다. 각 수지에 대한 성분들의 몰 투입량을 상기 표 2에 나타낸다.

먼저, HONEYOL, HONEYOL과 레조르시놀의 혼합물 또는 HONEYOL, 레조르시놀 및 레조르시놀 호모폴리머의 혼합물을, 교반기, 히팅 맨틀 및 응축기가 장착된 반응 플라스크에 투입했다. 응축기로부터의 환류액은 반응 플라스크로 반송되도록 설정했다. 레조르시놀 성분이 용융될 때까지 가열하고 교반했다. 레조르시놀 성분의 온도가 100°C 이상이 되었을 때, 응축기의 용량을 초과하지 않도록 포름알데히드를 1~3시간에 걸쳐 적하시켜 가했다. 응축기로부터의 환류액은 반응 혼합물을 냉각시키도록 플라스크로 반송시켰다.

규정된 양의 포름알데히드가 첨가된 후, 응축기 유출물을 증류액 용기로 반송시키고, 수지로부터 반응수를 증류하기 위해 온도를 상승시켰다. 증류는 반응물 온도가 140°C 내지 145°C에 도달할 때까지 대기압에서 계속 실시한 다음, 플라스크에 진공을 적용하여 잔류 수분을 제거했다. 상기 배치(batch)를 약 685torr의 진공도와 155°C 내지 165°C의 온도에 도달할 때까지, 또는 수분 함량이 2중량% 미만이 될 때까지 진공 증류했다.

진공을 해제한 후, 수지를 배출하고, 트레이 상에 박층으로 캐스팅했다. 굳어진 후, 수지를 밀봉된 병에 보관했다. 수지에 대해 연화점 및 유리 레조르시놀의 양과, 2-메틸레조르시놀, 5-메틸레조르시놀 및 2,5-디메틸레조르시놀과 같은 알킬레조르시놀의 양을 시험한 후, 수지를 사용하여 아래에 기재된 고무 컴파운드 실험을 행했다. 알킬레조르시놀-포름알데히드 수지 1-3 및 알킬레조르시놀-레조르시놀-포름알데히드 수지 4-8의 연화점 및 유리 레조르시놀, 2-메틸레조르시놀, 5-메틸레조르시놀 및 2,5-디메틸레조르시놀의 양을 상기 표 2에 나타낸다.

실시예 2

알킬레조르시놀-스티렌-포름알데히드 수지의 합성

표 3. 알킬레조르시놀-스티렌-포름알데히드 수지의 합성

	수지 번호					
	9	10	11	12	13	14
원재료(몰)						
HONEYOL	1.49	1.49	1.49	1.49	1.49	1.49
스티렌	0.80	0.64	0.64	0.38	0.25	0.50
포름알데히드	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73
수지 성질						
연화점 (°C)	95.4	100.7	98.0	97.8	99.1	98.7
유리 레조르시놀(중량%)	0.04	0.14	0.05	0.17	0.14	0.03
유리 2-메틸레조르시놀(중량%)	< 0.05	< 0.05	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
유리 5-메틸레조르시놀(중량%)	0.6	1.4	1.2	2.9	3.9	1.7
유리 2,5-디메틸레조르시놀(중량%)	0.4	0.5	0.7	1.3	1.5	1.0

주: HONEYOL은 에스토니아 코틀라-자르브 소재 VKG Oie AS로부터 입수했음.

알킬레조르시놀-스티렌-포름알데히드 수지 9-14를 이하에 기재된 일반적 절차에 따라 제조했다. 각 수지에 대한 성분들의 몰 투입량을 상기 표 3에 나타낸다.

먼저, 약 84%의 HONEYOL, 및 0.2중량%의 HONEYOL에 해당하는 레벨의 p-톨루엔 술폰산을, 교반기, 히팅 맨틀 및

응축기가 장착된 반응 플라스크에 투입했다. 응축기로부터의 환류액은 반응 플라스크로 반송되도록 설정했다. HONEYOL을 125℃까지 가열하고 교반했다. HONEYOL의 온도가 125℃에 도달했을 때, 온도가 125℃ 내지 135℃로 유지되도록 주의하면서, 스티렌을 약 1~2시간에 걸쳐 플라스크에 적하했다.

<113> 스티렌이 첨가된 다음, 반응 혼합물을 150℃까지 단시간 가열하여 반응을 완결시켰다. HONEYOL 투입량의 나머지 부분을 첨가했다. p-톨루엔 술폰산을 동일한 몰량의 수산화나트륨 용액으로 중화한 다음, 약 100℃까지 냉각시켰다.

<114> 다음으로, 응축기의 용량을 초과하지 않도록 포름알데히드를 1~3시간에 걸쳐 적하하여 첨가했다. 응축기로부터의 환류액은 플라스크로 반송시켜 반응 물질을 냉각시켰다.

<115> 포름알데히드가 전부 첨가된 후, 응축기 유출물을 증류액 용기로 반송시키고, 수지로부터 반응수를 증류하기 위해 온도를 상승시켰다. 증류는 반응물 온도가 140℃ 내지 145℃에 도달할 때까지 대기압에서 계속 실시한 다음, 플라스크에 진공을 적용하여 잔류 수분을 제거했다. 상기 배치를 약 685torr의 진공도와 155℃ 내지 165℃의 온도에 도달할 때까지, 또는 수분 함량이 2중량% 미만이 될 때까지 진공 증류했다.

<116> 진공을 해제한 후, 수지를 배출하고, 트레이 상에 박층으로 캐스팅했다. 굳어진 후, 수지를 밀봉된 병에 보관했다. 수지에 대해 연화점 및 유리 레조르시놀의 양과, 2-메틸레조르시놀, 5-메틸레조르시놀 및 2,5-디메틸레조르시놀과 같은 알킬레조르시놀의 양을 시험한 후, 수지를 사용하여 아래에 기재된 고무 컴파운드 실험을 행했다. 알킬레조르시놀-포름알데히드 수지 9-14의 연화점 및 유리 레조르시놀, 2-메틸레조르시놀, 5-메틸레조르시놀 및 2,5-디메틸레조르시놀의 양을 상기 표 2에 나타낸다.

<117> **실시예 3**

<118> **알킬레조르시놀-포름알데히드 수지의 시험**

<119> 알킬레조르시놀-포름알데히드 수지 1 및 2를 사용하여 전술한 절차 및 하기 표 4에 나타낸 수용체/공여체 비에 따라 각각 고무 컴파운드 B와 C를 제조했다. 고무 컴파운드 A, D 및 E도 대조용으로서, PENACOLITE[®] 수지 B-19-S, VKG SF-281 및 VKG AFES를 메틸렌 수용체로서 사용하여 유사한 방법으로 제조했다. 상기 고무 컴파운드의 물성을 평가하고, 시험 결과를 하기 표 4에 수록한다. 표 4에 기재된 데이터는, 컴파운드 A-E의 Mooney 점도, 레오미터 경화, 와이어 접착성, 동적 기계적 성질, Shore A 경도값, 인장성 및 Die C Tear 특성이 대등한 것을 나타낸다.

표 4.

	컴파운드				
	A	B	C	D	E
메틸렌 수용체	PENACOLITE®			VKG	VKG
메틸렌 공여체	수지 B-19-S	수지 1	수지 2	SF-281	AFES
중량비; 수용체/공여체, phr	HMMM	HMMM	HMMM	HMMM	HMMM
	3 / 2	3 / 2	3 / 2	3 / 2	3 / 2
<u>Mooney 점도, 100 °C</u>					
ML (1+4)	60.1	61.0	58.5	58.9	59.0
<u>레오미터 경화, 150 °C</u>					
M _H , dN-m	36.40	40.98	42.86	38.21	36.68
M _L , dN-m	2.79	3.06	2.91	2.84	2.79
t ₂ , 분	2.01	1.65	1.67	2.10	2.37
t ₉₀ , 분	17.13	16.77	16.00	17.62	18.81
<u>와이어 접착성, N(고무 피복률 %)</u>					
에이징 미처리	1181(95)	1225(90)	1242(85)	1139(85)	1086(80)
스팀, 24시간 @ 120 °C	1267(100)	1244(100)	1121(90)	1129(90)	1037(80)
습도, 21일, 85 °C/95% RH	1130(95)	1108(95)	1129(95)	1150(90)	1072(80)
<u>동적 기계적 성질</u>					
2%변형에서의 GMPa, @ 23 °C	11.65	14.65	14.90	14.34	14.35
2% 변형에서의 탄젠트 델타	0.178	0.169	0.161	0.167	0.170
2%변형에서의 GMPa, @ 60 °C	10.05	12.92	13.12	12.43	12.42
2% 변형에서의 탄젠트 델타	0.165	0.159	0.155	0.158	0.167
<u>Shore A 경도</u>	81	84	84	84	83
<u>인장성</u>					
100% 모듈러스, MPa	4.64	5.19	5.18	5.11	5.28
인장 강도, MPa	25.6	26.4	25.7	26.2	25.7
연신율, %	448	457	446	469	458
Die C Tear, N/mm	111.3	112.3	112.7	116.4	113.3

주: PENACOLITE® 수지 B-19-S는 펜실베이니아주 피츠버그 소재 INDSPEC Chemical Corporation으로부터 입수했고, VKG SF-281 및 VKG AFES는 에스토니아 코틀라-자르브 소재 VKG Oil AS사로부터 입수했음.

실시예 4

알킬레조르시놀-포름알데히드 수지 및 알킬레조르시놀-레조르시놀-포름알데히드 수지의 시험

알킬레조르시놀-포름알데히드 수지 3 및 알킬레조르시놀-레조르시놀-포름알데히드 수지 4-7을 사용하여 전술한 절차 및 하기 표 5에 나타난 수용체/공여체 비에 따라 각각 고무 컴파운드 G, H, I, J 및 K를 제조했다. 고무 컴파운드 F도 대조용으로서, PENACOLITE® 수지 B-19-S를 메틸렌 수용체로서 사용하여 유사한 방법으로 제조했다. 상기 고무 컴파운드의 물성을 평가하고, 시험 결과를 하기 표 5에 수록한다. 표 5에 기재된 데이터는, 컴파운드 F-K의 Mooney 점도, 레오미터 경화, 와이어 접착성, 동적 기계적 성질, Shore A 경도값, 인장성 및 Die C Tear 특성이 대등한 것을 나타낸다.

표 5.

	컴파운드					
	F	G	H	I	J	K
에틸렌 수용체	B-19-S*	수지 3	수지 4	수지 5	수지 6	수지 7
에틸렌 공여체	HMMM	HMMM	HMMM	HMMM	HMMM	HMMM
중량비; 수용체/공여체, phr	3 / 2	3 / 2	3 / 2	3 / 2	3 / 2	3 / 2
<u>Mooney 점도, 100 °C</u>						
ML (1+4)	58.6	58.8	58.1	57.8	57.7	57.1
<u>레오미터 경화, 150 °C</u>						
M ₁₀ , dN-m	37.17	42.39	42.26	42.55	42.36	42.21
M _L , dN-m	2.59	2.81	2.74	2.74	2.68	2.54
t ₂ , 분	2.12	1.72	1.69	1.77	1.78	1.99
t ₉₀ , 분	17.96	16.79	16.66	16.79	16.78	17.25
<u>와이어 접착성, N (고무 피복률 %)</u>						
에이징 미처리	1198(90)	1250(95)	1237(95)	1193(90)	1140(95)	1178(95)
스텝, 24시간 @ 120 °C	1268(95)	1147(80)	1155(85)	1267(100)	1233(100)	1220(95)
습도, 21일, 85 °C/95% RH	1252(100)	1303(100)	1278(100)	1280(100)	1240(100)	1258(100)
<u>동적 기계적 성질</u>						
2% 변형에서의 GMPa @ 23 °C	12.91	15.51	15.18	15.16	15.09	14.73
2% 변형에서의 탄젠트 델타	0.186	0.168	0.173	0.177	0.176	0.183
2% 변형에서의 GMPa @ 60 °C	11.07	13.14	13.63	13.45	13.25	12.64
2% 변형에서의 탄젠트 델타	0.176	0.16	0.166	0.165	0.165	0.173
<u>Shore A 경도</u>	82	84	84	84	83	84
<u>인장성</u>						
100% 모듈러스, MPa	4.32	4.95	4.85	4.76	4.70	4.64
인장 강도, MPa	25.8	27.3	27.0	27.2	26.8	27.2
연신율, %	469	476	470	483	478	485
Die C Tear, N/mm	119.4	125.0	114.1	115.8	120.5	116.6

주: * B-19-S는 펜실베이니아주 피츠버그 소재 INDSPEC Chemical Corporation으로부터 입수한 PENACOLITE[®] 수지 B-19-S임.

실시예 5

알킬레조르시놀-레조르시놀-포름알데히드 수지의 시험

알킬레조르시놀-레조르시놀-포름알데히드 수지 7 및 8을 사용하여, 전술한 절차 및 하기 표 6에 나타난 수용체/공여체 비에 따라 각각 고무 컴파운드 M 및 N을 제조했다. 고무 컴파운드 L도 대조용으로서, PENACOLITE[®] 수지 B-19-S를 메틸렌 수용체로서 사용하여 유사한 방법으로 제조했다. 상기 고무 컴파운드의 물성을 평가하고, 시험 결과를 하기 표 6에 수록한다. 표 6에 기재된 데이터는, 컴파운드 L-N의 Mooney 점도, 레오미터 경화, 와이어 접착성, 동적 기계적 성질, Shore A 경도값, 인장성 및 Die C Tear 특성이 대등한 것을 나타낸다.

표 6.

	컴파운드		
	L	M	N
메틸렌 수용체	B-19-S*	Resin 7	Resin 8
메틸렌 공여체	HMMM	HMMM	HMMM
총량비; 수용체/공여체, phr	3 / 2	3 / 2	3 / 2
<u>Mooney 점도, 100 °C</u>			
ML (1+4)	57.8	55.7	56.8
<u>레오미터 경화, 150 °C</u>			
M _H , dN-m	35.84	40.52	36.35
M _L , dN-m	2.66	2.63	2.73
t ₂ , 분	1.83	1.79	1.77
t ₉₀ , 분	16.61	16.23	16.81
<u>와이어 접착성, N (고무 피복률 %)</u>			
에이징 미처리	1267(100)	1203(100)	1277(100)
스팀, 24시간 @ 120 °C	1172(95)	1177(90)	1219(95)
습도, 21일, 85 °C/95% RH	1136(95)	1196(100)	1211(95)
<u>동적 기계적 성질</u>			
2% 변형에서의 GMPa @ 23 °C	11.99	11.19	13.19
2% 변형에서의 탄젠트 델타	0.188	0.171	0.190
2% 변형에서의 GMPa @ 60 °C	11.00	11.69	11.33
2% 변형에서의 탄젠트 델타	0.175	0.173	0.177
<u>Shore A 경도</u>	81	81	80
<u>인장성</u>			
100% 모듈러스, MPa	4.62	4.81	4.76
인장 강도, MPa	26.4	25.2	26.6
연신율, %	450	437	454
Die C Tear, N/mm	102.2	117.4	120.8

주: * B-19-S는 펜실베이니아주 피츠버그 소재 INDSPEC Chemical Corporation으로부터 입수한 PENACOLITE[®] 수지 B-19-S임.

실시예 6

알킬레조르시놀-스티렌-포름알데히드 수지의 시험

알킬레조르시놀-스티렌-포름알데히드 수지 9 및 10을 사용하여, 전술한 절차 및 하기 표 7에 나타난 수용체/공여체 비에 따라 각각 고무 컴파운드 P 및 Q를 제조했다. 고무 컴파운드 O도 대조용으로서, PENACOLITE[®] 수지 B-20-S를 메틸렌 수용체로서 사용하여 유사한 방법으로 제조했다. 상기 고무 컴파운드의 물성을 평가하고, 시험 결과를 하기 표 7에 수록한다. 표 7에 기재된 데이터는, 컴파운드 O-Q의 Mooney 점도, 레오미터 경화, 와이어 접착성, 동적 기계적 성질, Shore A 경도값, 인장성 및 Die C Tear 특성이 대등한 것을 나타낸다.

표 7.

	컴파운드		
	O	P	Q
메틸렌 수용체	B-20-S*	수지 9	수지 10
스티렌/알킬레조르시놀 몰비	0.66:1	0.535:1	0.43:1
메틸렌 공여체	HMMM	HMMM	HMMM
중량비; 수용체/공여체, phr	3 / 2	3 / 2	3 / 2
<u>Mooney 점도, 100 °C</u>			
ML (1+4)	56.2	56.1	57.2
<u>레오미터 경화, 150 °C</u>			
M _H , dN-m	34.42	33.96	35.40
M _L , dN-m	2.57	2.63	2.74
t ₂ , 분	2.58	3.04	2.37
t ₉₀ , 분	20.27	22.21	20.30
<u>와이어 접착성, N (고무 피복률 %)</u>			
에이징 미처리	1240(95)	1222(90)	1237(100)
스팀, 24시간 @ 120 °C	1215(90)	1212(95)	1187(90)
습도, 21일, 85 °C/95% RH	1199(80)	1090(80)	1167(85)
<u>동적 기계적 성질</u>			
2% 변형에서의 G', MR@ 23 °C	13.22	13.66	13.89
2% 변형에서의 탄젠트 델타	0.183	0.183	0.177
2% 변형에서의 G', MR@ 60 °C	12.38	12.22	12.29
2% 변형에서의 탄젠트 델타	0.177	0.176	0.169
<u>Shore A 경도</u>	82	82	83
<u>인장성</u>			
100% 모듈러스, MPa	4.84	5.14	5.06
인장 강도, MPa	26.2	25.7	26.8
연신율, %	438	430	448
Die C Tear, N/mm	110.9	95.2	114.0

주: * B-20-S는 펜실베이니아주 피츠버그 소재 INDSPEC Chemical Corporation으로부터 입수한 PENACOLITE[®] 수지 B-20-S임.

실시예 7

알킬레조르시놀-스티렌-포름알데히드 수지의 시험

알킬레조르시놀-스티렌-포름알데히드 수지 11, 14, 12 및 13을 사용하여, 전술한 절차 및 하기 표 8에 나타난 수용체/공여체 비에 따라 각각 고무 컴파운드 S, T, U 및 V를 제조했다. 고무 컴파운드 R도 대조용으로서, PENACOLITE[®] 수지 B-20-S를 메틸렌 수용체로서 사용하여 유사한 방법으로 제조했다. 상기 고무 컴파운드의 물성을 평가하고, 시험 결과를 하기 표 8에 수록한다. 표 8에 기재된 데이터는, 컴파운드 R-V의 Mooney 점도, 레오미터 경화, 와이어 접착성, 동적 기계적 성질, Shore A 경도값, 인장성 및 Die C Tear 특성이 대등한 것을 나타낸다.

표 8.

	컴파운드				
	R	S	T	U	V
메틸렌 수용체	B-20-S*	수지 11	수지 14	수지 12	수지 13
스티렌/알킬레조르시놀 몰비	0.66:1	0.51:1	0.4:1	0.3:1	0.2:1
메틸렌 공여체	HMMM	HMMM	HMMM	HMMM	HMMM
중량비; 수용체/공여체, phr	3/2	3/2	3/2	3/2	3/2
Mooney 점도, 100 °C					
ML (1+4)	54	55	55	56	56
레오미터 경화, 150 °C					
M _H , dN-m	34.54	34.71	36.04	37.01	36.63
M _L , dN-m	2.44	2.55	2.60	2.66	2.65
t ₂ , 분	2.76	2.68	2.44	2.23	2.13
t ₉₀ , 분	20.69	21.64	20.57	19.55	19.13
와이어 접착성, N (고무 피복률 %)					
에이징 미처리	1280(95)	1181(90)	1225(90)	1172(90)	1163(90)
스텝, 24시간 @ 120 °C	1375(95)	1234(95)	1291(90)	1172(90)	1212(90)
습도, 21일, 85 °C/95% RH	1179(95)	1274(90)	1274(95)	1285(95)	1261(95)
동적 기계적 성질					
2% 변형에서의 G', MPa @ 23 °C	16.5	15.95	16.58	16.67	15.36
2% 변형에서의 탄젠트 델타	0.185	0.181	0.18	0.177	0.175
2% 변형에서의 G', MPa @ 60 °C	13.82	14.31	14.00	14.58	13.73
2% 변형에서의 탄젠트 델타	0.174	0.174	0.170	0.170	0.167
Shore A 경도	84	84	83	84	83
인장성					
100% 모듈러스, MPa	4.02	4.55	4.43	4.62	4.49
인장 강도, MPa	26.2	27.7	27.1	27.6	27.7
연신율, %	489	492	486	490	487
Die C Tear, N/mm	112	116	108	114	112

주: * B-20-S는 펜실베이니아주 피츠버그 소재 INDSPEC Chemical Corporation으로부터 입수한 PENACOLITE[®] 수지 B-20-S임.

실시예 8

알킬레조르시놀-스티렌-이중-알데히드 수지의 합성

표 9. 알킬레조르시놀-스티렌-이중-알데히드 수지의 합성

	수지 번호	
	15	16
원재료(몰)		
HONEYOL	1.37	1.37
스티렌	0.823	0.549
포름알데히드	0.339	0.339
부티르알데히드	0.663	0.663
수지 성질		
연화점 (°C)	95.6	86.3
유리 레조르시놀(중량%)	<0.02	<0.02
유리 2-메틸레조르시놀(중량%)	<0.02	<0.02
유리 5-메틸레조르시놀(중량%)	0.5	0.1
유리 2,5-디메틸레조르시놀(중량%)	0.7	0.5

알킬레조르시놀-스티렌-이중-알데히드 수지 15 및 16을, 아래에 기재된 일반적 절차에 따라 제조했다. 각각의 수지에 대한 성분들의 몰 투입량은 상기 표 9에 수록되어 있다.

먼저, HONEYOL 및 p-톨루엔 술폰산을 0.2중량%의 HONEYOL과 같은 레벨로, 교반기, 히팅 맨틀 및 응축기가 장착

된 반응 플라스크에 가했다. 응축기로부터의 환류액은 반응 플라스크에 반송되도록 설정했다. HONEYOL을 125℃까지 가열하고 교반했다. HONEYOL의 온도가 125℃에 도달했을 때, 온도가 125℃ 내지 135℃로 유지되도록 주의하면서, 스티렌을 약 1~2시간에 걸쳐 플라스크에 적하시켜 가했다.

<153> 스티렌이 첨가된 다음, 반응 혼합물을 150℃까지 단시간 가열하여 반응을 완결시켰다. 반응 혼합물을 약 115℃까지 냉각시켰다.

<154> 다음으로, 1~1.5시간에 걸쳐 온도를 110℃ 내지 115℃로 유지하면서 부티르알데히드를 반응 혼합물에 첨가했다. 이어서, 상기 배치를 115℃에서 30분간 유지한 다음 약 100℃로 냉각시켰다.

<155> 다음으로, 응축기의 용량을 초과하지 않도록 포름알데히드를 1~3시간에 걸쳐 적하하여 첨가했다. 응축기로부터의 환류액은 플라스크로 반송시켜 반응 물질을 냉각시켰다.

<156> 포름알데히드가 전부 첨가된 후, p-톨루엔 술폰산을 동일 물량의 수산화나트륨 용액으로 중화했다. 응축기 유출물을 증류액 용기로 반송시키고, 수지로부터 반응수를 증류하기 위해 온도를 상승시켰다. 증류는 반응물 온도가 140℃ 내지 145℃에 도달할 때까지 대기압에서 계속 실시한 다음, 플라스크에 진공을 적용하여 잔류 수분을 제거했다. 상기 배치를 약 685torr의 진공도와 155℃ 내지 165℃의 온도에 도달할 때까지, 또는 수분 함량이 2중량% 미만이 될 때까지 진공 증류했다.

<157> 진공을 해제한 후, 수지를 배출하고, 트레이 상에 박층으로 캐스팅했다. 굳어진 후, 수지를 밀봉된 병에 보관했다. 수지에 대해 연화점 및 유리 레조르시놀의 양과, 2-메틸레조르시놀, 5-메틸레조르시놀 및 2,5-디메틸레조르시놀과 같은 알킬레조르시놀의 양을 시험했다. 시험 후, 수지를 사용하여 아래에 기재된 고무 컴파운드 실험을 행했다. 알킬레조르시놀-스티렌-포름알데히드 수지 15 및 16의 연화점 및 유리 레조르시놀, 2-메틸레조르시놀, 5-메틸레조르시놀 및 2,5-디메틸레조르시놀의 양을 상기 표 9에 나타낸다.

<158> **실시에 9**

<159> **알킬레조르시놀-스티렌-이중-알데히드 수지의 시험**

<160> 본 시험에서 사용된 고무 컴파운드는 표 1의 항목 7에 나타난 예비-가황 억제제를 함유하지 않은 것을 제외하고 전술한 절차에 따라, 알킬레조르시놀-스티렌-포름알데히드 수지 15 및 16을 사용하여 각각 고무 컴파운드 X 및 Y를 제조했다. 고무 컴파운드 W도 대조용으로서, PENACOLITE[®] 수지 B-20-S를 메틸렌 수용체로서 사용하여 유사한 방법으로 제조했다. 상기 고무 컴파운드의 물성을 평가하고, 시험 결과를 하기 표 10에 수록한다. 표 10에 기재된 데이터는, 컴파운드 W-Y의 Mooney 점도, 2% 변형에서의 동적 기계적 성질, Shore A 경도값, 인장성 및 Die C Tear 특성이 대등한 것을 나타낸다. 레오미터 경화에서, 컴파운드 X 및 Y의 스코치 안전성(scorch safety)은 컴파운드 W보다 양호하다. 컴파운드 X 및 Y의 경화는 컴파운드 W보다 느리다. 와이어 접착성에서, 에이징 처리되지 않은 모든 샘플은 유사하다. 스틱 에이징 접착성에서, 풀아웃 힘(pullout force)은 동등하지만, 컴파운드 X 및 Y는 고무 피복물에 있어서 더 양호하다. 습기 에이징 처리된 와이어 접착성에서, 모든 컴파운드의 풀아웃 힘은 동등하지만, 컴파운드 X는 고무 피복물에서 컴파운드 W 및 Y보다 낮다.

표 10.

	컴파운드		
	W	X	Y
에틸렌 수용체	B-20-S*	수지 15	수지 16
스티렌/알킬레조르시놀 몰비	0.66:1	0.4:1	0.6:1
에틸렌 공여체	HMMM	HMMM	HMMM
총량비; 수용체/공여체, phr	3/2	3/2	3/2
<u>Mooney 점도, 100 °C</u>			
ML (1+4)	64.9	62.9	62.3
<u>레오미터 경화, 150 °C</u>			
M _H , dN-m	34.27	33.86	31.64
M _L , dN-m	3.17	3.01	2.85
t ₂ , 분	2.26	2.71	3.32
t ₉₀ , 분	18.21	20.30	22.27
<u>와이어 접착성, N (고무 피복률 %)</u>			
에이징 미처리	1399(100)	1407(95)	1394(100)
스틱, 24시간 @ 120 °C	1012(50)	1030(65)	1056(70)
습도, 21일, 85 °C/95% RH	1006(65)	1045(50)	987(65)
<u>동적 기계적 성질</u>			
2% 변형에서의 G', MR@ 23 °C	17.88	18.13	17.46
2% 변형에서의 탄젠트 델타	0.197	0.194	0.206
2% 변형에서의 G', MR@ 60 °C	14.20	14.66	14.13
2% 변형에서의 탄젠트 델타	0.187	0.189	0.200
<u>Shore A 경도</u>	81	82	81
<u>인장성</u>			
100% 모듈러스, MPa	4.82	4.94	4.75
인장 강도, MPa	25.5	26.1	25.1
연신율, %	438	447	447
Dic C Tear, N/mm	94	102	106

이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 실시예는 고무 컴파운딩에 사용되는 변성 알킬레조르시놀 수지를 제공한다. 상기 변성 알킬레조르시놀 수지는 상대적으로 낮은 연화점을 가지므로 수지와 혼합되는 미경화 고무 조성물의 가공성을 높여준다. 그러나, 가공성이 향상됨에 따라 다른 성능 특성이 손상되는 것은 아니다. 예를 들어, 미경화 고무 조성물의 접착성, 동적 기계적 성질, 인열성은 기존 레조르시놀계 수지와 대등하거나 그보다 양호하다. 따라서, 상기 변성 알킬레조르시놀 수지를 고무 컴파운딩에 사용함으로써 보다 양호한 고무 제품을 얻을 수 있다.

본 발명을 한정된 수의 실시예에 관하여 설명하였지만, 어느 한 실시예의 특징이 본 발명의 다른 실시예로 인한 것은 아니다. 어느 한 실시예가 본 발명의 모든 측면을 대표하지 않는다. 몇 가지 실시예에서, 상기 조성물은 본원에서 언급되지 않은 다수의 화합물을 포함할 수 있다. 다른 실시예에서는, 상기 조성물이 여기에 열거되지 않은 화합물은 일체 포함하지 않거나 실질적으로 없다. 상기 설명한 실시예로부터의 변경 및 변형이 존재한다. 상기 수지의 제조 방법은 소정 수의 작업 또는 단계를 포함하는 것으로 설명되어 있다. 이들 단계 또는 작업은 달리 언급되지 않은 한 임의의 순서로 실행할 수 있다. 마지막으로, 본원에 개시된 모든 수는, 그 수를 설명하는 데에 "약" 또는 "대략"이라는 용어의 사용 여부에 관계없이 어림수를 의미하는 것으로 해석해야 한다. 첨부하는 청구의 범위는 그러한 모든 변형 및 변경을 본 발명의 범위에 포함시키는 것이다.