(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0008071
(43) 공개일자 2025년01월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/548 (2006.01) *C08C 19/20* (2006.01)
C08C 19/25 (2006.01) *C08G 77/28* (2006.01)
C08G 77/48 (2006.01) *C08K 5/37* (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 5/548 (2021.01)
C08C 19/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7038939
(22) 출원일자(국제) 2023년04월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년11월22일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2023/060450
(87) 국제공개번호 WO 2023/208772
국제공개일자 2023년11월02일
(30) 우선권주장
22170105.5 2022년04월26일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈 게엠베하
독일 51368 레버쿠젠 게보이데 파우 7 카이젤-빌헬름-알레
(72) 발명자
마르코 마우로
독일 라이흐링겐 42799, 이미그라테르 스트리트 24
홀저 유르겐 글라제르
독일 레버쿠젠 51377, 아펜라더 스트리트 2
리차드 더블유 크루즈
미국 뉴욕 10598, 요크타운 하이츠, 몬트로스 로드 171
(74) 대리인
특허법인 동원

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **머캅토 함량이 높은 황 실란의 안정화된 조성물**

(57) 요 약

본 발명은, 조성물의 저장 및 노화 시 하이드로겐 설파이드 및 디설파이드 부산물의 형성에 관한 안정화제로서, 하나 이상의 황-함유 실란, 하나 이상의 머캅토 관능성 유기 화합물 및 온도 25℃의 수용액에서 측정한 3.75 미만의 pKa를 갖는 산 및 루이스 산으로부터 선택되는 적어도 하나의 산을 포함하여 구성되는 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C08C 19/25 (2013.01)
C08G 77/28 (2013.01)
C08G 77/485 (2013.01)
C08K 5/37 (2013.01)
C08L 21/00 (2013.01)
C08L 9/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) (자유) 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는 하나 이상의 황-함유 실란,

(b) (자유) 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 하나 이상의 유기 화합물,

(c) 온도 25℃의 수용액에서 측정된 3.75 미만의 pKa를 갖는 산(c1), 및 하나 이상의 루이스 산(c2)으로부터 선택되는 적어도 하나의 산;을 포함하여 구성되는, 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는 황-함유 실란(a)이, 블록킹된 머캅토실란, 오르가노실란 폴리설파이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군로부터 선택되는, 조성물.

청구항 3

제1항 내지 제2항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 유기 화합물(b)이 머캅토실란 및 실란 모이어티를 포함하지 않는 유기 머캅토 화합물로 이루어진 군에서 선택되고;

상기 실란 모이어티를 포함하지 않는 유기 머캅토 화합물은 예를 들어,

n-옥틸 머캅탄 또는 tert-도데칸티올과 같은 알킬 머캅탄;

티오글리콜산, 3-머캅토프로피온산, 메틸 3-머캅토프로피오네이트, 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판 트리스(3-머캅토프로피오네이트)를 포함하는, 머캅토산 및 식 $HS(CH)_nCOOH$ (여기서, n은 1 내지 5임)의 머캅토산의 에스테르;

티오글리세롤, 1,3-디머캅토-2-프로판올과 같은 하이드록시 알킬 머캅토 화합물; 또는

머캅토-2-벤조티아졸과 같은 방향족 및 헤테로방향족 머캅토 화합물인, 조성물.

청구항 4

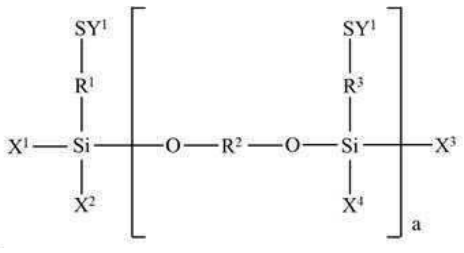
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 온도 25℃의 수용액에서 측정된 3.75 미만의 pKa를 갖는 산(c)은, 무기산과 같은 양성자 산, 유기산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 상기 온도 25℃의 수용액에서 측정된 3.75 미만의 pKa를 갖는 산(c)은 상기 조성물의 성분들에 존재하는 잔류 물과 반응하여 상기 산을 형성하는 가수분해성 화합물의 첨가를 통해 현장에서 형성되는, 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산(c)이, 리튬(Li) 및 알칼리 금속, 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg) 및 알칼리 토금속, 붕소(B), 알루미늄(Al), 규소(Si), 주석(Sn), 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 망간(Mn), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co) 및 아연(Zn)과 같은 주기율표 d 블록의 원소, 란타넘(La) 및 란타넘족 원소의 화합물; 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 바람직하게 선택되는 루이스산(c2)이고, 바람직하게는 상기 루이스산(c2)은 유기 붕소 또는 티타늄 화합물인, 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는 상기 황-함유 실란(a)이, 아래 식(I)의 블록킹된 머캅토 실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 조성물:



(I)

{여기서,

R^1 은 독립적으로 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 6개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고;

각각의 R^2 는 2 내지 8개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 8개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고;

각각의 R^3 은 독립적으로 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 6개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고;

X^1 은 $-OR^4$ 기(여기서 R^4 는 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬 기임), $-R^5OH$ 기(여기서 R^5 는 2 내지 8개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 8개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기임)이거나, 또는 X^1 은 $-OR^6(OR^7)_cOR^8$ (여기서 R^6은 2 내지 6개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 6개의 탄소 원자, 바람직하게는 3개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, 각각의 R^7 은 독립적으로 2 내지 4개의 탄소 원자의 알킬렌 기이고, R^8 은 1 내지 16개의 탄소 원자의 선형 알킬기 또는 3 내지 16개의 탄소 원자의 분지형 알킬 기임)이고, c는 1 내지 20의 정수이고;

X^2 및 X^3 은 독립적으로 X^1 또는 메틸이고;

X^4 는 각각 독립적으로 X^1 또는 메틸이고;

각각의 Y^1 은 $-C(=O)R^9$, $-C(=S)OR^9$ 또는 -CN이고, 여기서 각 R^9 는 독립적으로 1 내지 16개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 5 내지 11개의 탄소 원자, 더욱 더 바람직하게는 6 내지 9개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기, 또는 3 내지 16개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 5 내지 11개의 탄소 원자, 더욱 더 바람직하게는 6 내지 9개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, a는 0 내지 8의 정수이되, 이는,

(iii) X^1 및 X^2 가 $-OR^4$ 인 경우, 그 두 개의 $-OR^4$ 는 공유 결합을 통해 함께 결합되어 동일한 규소 원자에 결합된 $-OR^4-R^4O-$ 기를 형성할 수 있으며, 이는 2 내지 8개의 탄소 원자, 2개의 산소 원자 및 1개의 규소 원자를 포함하여 구성되는 고리 구조를 형성하고; 그리고

(iv) a가 1 내지 8이고 X^3 및 X^4 가 $-OR^4$ 인 경우, 그 두 개의 $-OR^4$ 는 공유 결합을 통해 함께 결합되어 $-OR^4-R^4O-$ 기를 형성할 수 있으며, 이는 2 내지 8개의 탄소 원자, 2개의 산소 원자 및 1개의 규소 원자를 포함하여 구성되는 고리 구조를 형성하는 것이 전제됨}.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는 황-함유 실란(a)이, 적어도 하나의 폴리설파이드 모이어티 $-S_x-$ (여기서 x는 약 2 내지 약 12, 바람직하게는 약 2 내지 약 10, 더 바람직하게는 약 2 내지 약 8, 더 바람직하게는 약 2 내지 약 6, 더 바람직하게는 약 2 내지 약 4, 더 바람직하게는 약 2 또는 약 4의 평균 값임)를 포함하여 구성되는 실란으로부터 선택되는, 조성물.

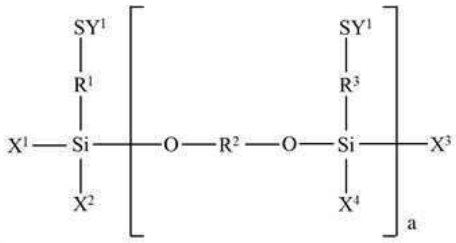
청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 황-함유 실란(a)이 전체 조성물에 대해 50 중량% 보다 많은,

조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 상기 유기 화합물(b)이, 아래 식(III)의 머캅토실란으로부터 선택되는, 조성물;



(III)

{여기서,

R^1은 서로 독립적으로 위에서 정의된 바와 같고;

각각의 R^2는 독립적으로 위에서 정의된 바와 같고;

각각의 R^3은 독립적으로 위에서 정의된 바와 같고;

X^1, X^2, X^3 및 X^4는 서로 독립적으로 위에서 정의된 바와 같고;

a는 위에서 정의된 바와 같음}.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 25℃에서 용액의 하이드로알코올성 pH가, 약 7 이하, 바람직하게는 약 3과 약 7의 사이, 더 바람직하게는 약 4와 약 6의 사이, 더욱 더 바람직하게는 약 5와 약 6의 사이인, 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

약 5 내지 약 95 중량%, 바람직하게는 약 50 내지 약 95 중량%의 상기 하나 이상의 황-함유 실란(a),

약 5 내지 약 95 중량%, 바람직하게는 약 5 내지 약 50 중량%의 상기 하나 이상의 유기 화합물(b), 및

약 0.01 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 2 중량%, 더 바람직하게는 약 0.01 내지 약 1 중량%, 더욱 더 바람직하게는 약 0.01 내지 약 0.1 중량%의 적어도 하나의 산(c)을 포함하여 구성되고,

상기 중량% 각각은 조성물의 총량 기준인, 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 제조하는 방법으로,

성분(a), 성분(b) 및/또는 성분(c)를 조합하는 또는 접촉시키는 적어도 하나의 단계를 포함하여 구성되고,

바람직하게는

(i) 하나 이상의 황-함유 실란(a)을 적어도 하나의 산(c)과 조합한 다음, 하나 이상의 유기 화합물(b)과 조합하는 단계, 또는

(ii) 하나 이상의 유기 화합물(b)을 적어도 하나의 산(c)과 조합한 다음, 하나 이상의 황-함유 실란(a)과 조합하는 단계;를 포함하여 구성되고,

또는 여기서, 적어도 하나의 산(c)이, 원료 처리, 혼합, 반응 단계, 세척 단계, 정제 단계, 여과 단계, 열처리 및 생산 후 처리를 포함하는 단위 조작을 통해 황-함유 실란(a)의 제조에 첨가되거나, 또는 유기 화합물(b)의

제조에 첨가되는, 조성물의 제조 방법.

청구항 13

황-함유 실란 조성물의 하이드로겐 설파이드 방출을 감소시키는 방법으로,

온도 25℃의 수용액에서 측정된 3.75 미만의 pKa를 갖는 산 및 루이스 산(c2)으로부터 선택되는 적어도 하나의 산을 유효량으로 상기 조성물에 첨가하는 단계를 포함하여 구성되는, 황-함유 실란 조성물의 하이드로겐 설파이드 방출을 감소시키는 방법.

청구항 14

카본 블랙 또는 실리카와 같은 필러, 바람직하게는 실리카인 필러를 포함하여 구성되는 고무 조성물용 첨가제로서의, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 용도.

청구항 15

실리카 및 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 조성물을 포함하여 구성되는, 고무 조성물 및 그 가황 물품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 하나 이상의 황-함유 실란, 하나 이상의 머캅토 관능성 유기 화합물 및 온도 25℃의 수용액에서 측정된 3.75 미만의 pKa를 갖는 산으로부터 선택되는 적어도 하나의 산, 및 안정화제로서의 루이스산을 포함하여 구성되는 조성물; 그 조성물의 제조 방법; 황-함유 실란 조성물로부터 하이드로겐 설파이드 방출을 감소시키는 방법; 그 조성물의 실리카 충전 고무 조성물용 첨가제로서의 용도, 본 발명의 조성물을 포함하여 구성되는 고무 조성물; 및 그로부터 제조된 가황 물품에 관한 것이다. 안정화된 본 발명의 조성물은 타이어 트레드의 내구성을 개선하고, 조성물의 저장 및 노화 시 하이드로겐 설파이드 및 디설파이드 부산물의 형성을 극적으로 감소 및/또는 방지한다.

배 경 기 술

[0002] 머캅탄은 아민과 같은 소량의 염기 촉매 존재 하에서 황과 반응하여 실온에서도 하이드로겐 설파이드를 방출하는 폴리설파이드를 생성하는 것으로 알려져 있고, 예를 들어 아래와 같다;

[0003] $2HS\text{-}R + S \rightarrow R\text{-}S\text{-}S\text{-}R + H_2S$

[0004] $2RSH + 2S \rightarrow RS_3R + H_2S$

[0005] [참조: 예를 들어, Freeman H. McMillan 및 John A. King "Studies on the Willgerodt Reaction. VI. A Mechanism for the Primary Thiol Oxidation" J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 12, 4143-4150; US2237625; B. D. Vineyard "Mercaptan - Alkyl Trisulfides" J. Org. Chem. 1966, 31, 2, 601-602 및 Liu, L.F. 등의 Improvement of Thiolate/Disulfide Mediated Dye-Sensitized Solar Cells through Supramolecular Lithium Cation Assembling of Crown Ether. Sci. Rep. 3, 2413; DOI:10.1038/srep02413 (2013)).

[0006] H_2S의 형성은 또한, 황 실란 및 황 실란과 머캅탄의 블렌드에 대한 문헌에 보고된 공지의 문제(issue)이기도 하다. 예를 들어, "Caren Roeben and Hans-Detlef Luginsland, Optimal mixing of precipitated silica, silanes, Rubber & Plastics News June 29, 2015 15; and H.-D. Luginsland and C. RÖben, The development of sulphur-functional silanes as coupling agents in silica-reinforced rubber compounds. Their historical development over several decades Gummi Fasern Kunststoffe, 68, No. 11, 2015, pp. 734-737"에서는, 폴리설파이드와 머캅탄이 액체 상태로 혼합될 때 높은 온도에서 H_2S를 형성하는 것으로 알려져 있다고 보고한다. US20210292520A1는, 디설파이드 실란 또는 폴리설파이드 실란과 적어도 머캅토실란의 혼합물을 포함하여 구성되는 고무 혼합물의 가공성 개선이 개시하지만, H_2S 방출(emissions)을 완화하기 위한 해결책은 제공되지 않는다.

[0007] US6384256 및 US6242618은 H_2S 문제를 완화하기 위해 시도된 솔루션의 예를 제공하지만, 황 실란 및 그 혼합물, 특히 머캅토 강화된(mercapto enriched) 황 실란 혼합물에서 H_2S 형성 메커니즘을 블록킹하는 방법은 알려지지 않았다.

[0008] 따라서, 그러한 혼합물로부터 H_2S 배출을 완화할 수 있는 해결책이 필요하다. 마찬가지로, (노화 시) 혼합물의 조성 변경으로 인해 머캅토실란이 부수적으로 감소하는 블렌드에서의, 디설파이드 실란 (비스-3-트리에톡시실릴프로필 디설파이드, 약칭 TESPD)과 같은 폴리설파이드 형성 문제에 대한 해결책이 여전히 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서, 본 발명에서 해결하려는 기술적 과제는, 고무에 배합될 때 타이어 트레드의 성능을 향상시키는, 유황 실란과 머캅탄의 상온 저장 안정성(shelf-stable) 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 놀랍게도, (자유) 머캅토 관능기를 갖지 않는 황-함유 실란과 유기 머캅토 관능성 화합물의 블렌드에 특정 pKa의 적어도 하나의 산을 첨가할 때, 노화시 하이드로겐 설파이드 및 폴리설파이드 부산물 형성의 기술적 문제가 만족스럽게 해결될 수 있다는 것을 발견하였다.

[0011] 본 발명에 의하면,

[0012] (a) (자유) 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는 하나 이상의 황-함유 실란;

[0013] (b) (자유) 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 하나 이상의 유기 화합물;

[0014] (c) 온도 25℃의 수용액에서 측정된 3.75 미만의 pKa를 갖는 산(c1) 및 루이스 산(c2)으로부터 선택되는 적어도 하나의 산;을 포함하여 구성되는 조성물이 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 따라서, 본 발명의 조성물은,

[0016] (a) (자유) 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는 하나 이상의 황-함유 실란;

[0017] (b) (자유) 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 하나 이상의 유기 화합물;

[0018] (c) 온도 25℃의 수용액에서 측정한 3.75 미만의 pKa를 가지는 산(c1) 및 루이스 산(c2)으로부터 선택되는 적어도 하나의 산;을 포함하여 구성된다.

[0019] 본 발명의 상온 저장 안정성 조성물은 노화시 하이드로겐 설파이드 및 폴리설파이드 부산물 형성을 거의 완전히 제거한다.

[0020] **(자유) 머캅토(HS-) 관능기가 없는 황-함유 실란 (성분 (a))**

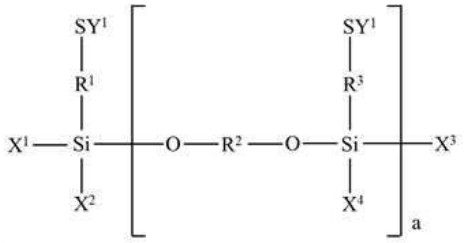
[0021] 본 발명의 조성물은, 하나 이상의 황-함유 실란(a), 바람직하게는 1개 또는 2개, 보다 바람직하게는 1개의 황-함유 실란(a)을 포함하여 구성된다.

[0022] 황-함유 실란(a)은, 자유 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는다. 즉, 그 구조에 HS- 관능기(즉, 머캅토 기)를 갖지 않는다. 이것은 특히, 황-함유 실란(a)을 아래 설명된 바와 같은 (자유) 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 유기 화합물(b)과 구별되게 한다.

[0023] 바람직하게는, 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는 황-함유 실란(a)은, 블록킹된 머캅토실란, 오르가노실란 폴리설파이드 및 그들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 블록킹된 머캅토실란으로부터 선택된다. 더욱 더 바람직하게는, 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는 황-함유 실란(a)은 블록킹된 티올 및 알콕시실란 관능기를 모두 갖는 블록킹된 머캅토실란으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더욱 더 바람직하게는 블록킹된, 머캅토 관능성 알킬알콕시실란, 즉 (머캅토알킬)(알콕시)실란으로부터 선택된다.

[0024] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는 황-함유 실란(a)은, 아래 식(I)의 블

록킹된 머캅토 실란으로 이루어진 군으로부터 선택된다:

[0025]  (I)

[0026] 여기서, R^1 은 독립적으로 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 6개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고;

[0027] 각각의 R^2 는 2 내지 8개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 8개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고;

[0028] 각각의 R^3 은 독립적으로 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 6개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고;

[0029] X^1 은 $-OR^4$ 기 (여기서 R^4 는 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬 기임), $-OR^5OH$ 기 (여기서 R^5 는 2 내지 8개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 8개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기임), 또는 X^1 은 $-OR^6(OR^7)_cOR^8$ (여기서 R^6은 2 내지 6개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 6개, 바람직하게는 3개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, 각각의 R^7 은 독립적으로 2 내지 4개의 탄소 원자의 알킬렌 기이고, R^8 은 1 내지 16개의 탄소 원자의 선형 알킬기 또는 3 내지 16개의 탄소 원자의 분지형 알킬 기이고, c는 1 내지 20의 정수임)이고;

[0030] X^2 및 X^3 은 독립적으로 X^1 또는 메틸이고;

[0031] 각각의 X^4 는 독립적으로 X^1 또는 메틸이고;

[0032] 각각의 Y^1 은 $-C(=O)R^9$, $-C(=S)OR^9$ 또는 -CN이고, 여기서 각 R^9 는 독립적으로 1 내지 16개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 5 내지 11개의 탄소 원자, 더욱 더 바람직하게는 6 내지 9개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기, 또는 3 내지 16개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 5 내지 11개의 탄소 원자, 더욱 더 바람직하게는 6 내지 9개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고; a는 0 내지 8의 정수이되, 이는,

[0033] (iii) X^1 및 X^2 가 $-OR^4$ 인 경우, 그 두 개의 $-OR^4$ 는 공유 결합을 통해 함께 결합되어 동일한 규소 원자에 결합된 $-OR^4-R^4O-$ 기를 형성하여, 2 내지 8개의 탄소 원자, 2개의 산소 원자 및 1개의 규소 원자를 포함하는 고리 구조를 형성할 수 있고; 그리고

[0034] (iv) a가 1 내지 8이고 X^3 및 X^4 가 $-OR^4$ 인 경우, 그 두 개의 $-OR^4$ 는 공유 결합을 통해 함께 결합되어 $-OR^4-R^4O-$ 기를 형성하여, 2 내지 8개의 탄소 원자, 2개의 산소 원자 및 1개의 규소 원자를 포함하여 구성되는 고리 구조를 형성할 수 있는 것이 전제된다.

[0035] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는 황-함유 실란(a)은, 식(I)의 블록킹된 머캅토 실란으로 이루어진 군으로부터 선택되고: 이 식에서 R^1 은 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 6개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, Y^1 은 $-C(=O)R^9$, $-C(=S)OR^9$ 또는 -CN이고, 여기서 각각의 R^9 은, 독립적으로 1 내지 16개의 탄소 원자 , 더욱 바람직하게는 5 내지 11개의 탄소 원자, 더욱 더 바람직하게는 6 내지 9개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기, 또는 3 내지 16개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 5 내지 11개의 탄소 원자, 더욱 더 바람직하게는 6 내지 9개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이며, X^1 은 $-OR^4$ 기이고, 여기서 R^4 는 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬 기이고, X^2 및 X^3 은 독립적으로 X^1 또는 메틸이고, a는 0이다.

[0036] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는 황-함유 실란(a)은 식(I)의 블록킹된 머캅토 실란으로 이루어진 군으로부터 선택되고: 이식에서 R^1 은 독립적으로 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 6개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, 각각의 R^2 의 경우는 2 내지 8개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 8개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이며, 각각의 R^3 의 경우는 독립적으로 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 6개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, Y^1 은 $-C(=O)R^9$, $-C(=S)OR^9$ 또는 -CN이고, 여기서 각각의 R^9 는 독립적으로 1 내지 16개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 5 내지 11개의 탄소 원자, 더욱 더 바람직하게는 6 내지 9개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 16개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 5 내지 11개의 탄소 원자, 더욱 더 바람직하게는 6 내지 9개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이며; X^1 및 X^2 는 $-OR^4$ 이며, 여기서 R^4 는 1 내지 4 탄소원자의 알킬 기이고, X^1 과 X^2 의 두 $-OR^4$ 기는 공유 결합을 통해 함께 결합되어, 동일한 규소 원자에 결합된 $-OR^4-R^4O$ 기를 형성하여, 2 내지 8개의 탄소 원자, 2개의 산소 원자 및 규소 원자 기를 포함하는 고리 구조를 형성하거나, 또는 각각의 X^1 및 X^2 가 $-OR^5OH$ 기이고, 여기서 R^5 는 2 내지 8개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기이거나, 3 내지 8개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, X^3 및 X^4 는 독립적으로 $-OR^4$ 기 (여기서 R^4 는 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬 기임), $-OR^5OH$ 기 (여기서 R^5 는 2 내지 4개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 8 내지 8개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기임)이되, 이는, X^3 및 X^4 가 $-OR^4$ 인 경우, 2개의 $-OR^4$ 기가 공유 결합을 통해 함께 결합되어, 동일한 규소 원자에 결합된 $-OR^4-R^4O-$ 기를 형성하여, 2 내지 8개의 탄소 원자, 2개의 산소 원자 및 1개의 규소 원자를 포함하는 고리 구조를 형성하는 것이 전제되며, a는 1 내지 8, 바람직하게는 1 내지 3이다.

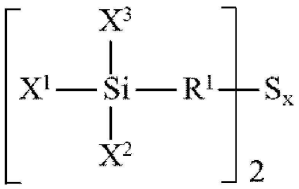
[0037] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는 황-함유 실란(a)은, 트리에톡시실릴메틸 티오포르메이트, 2-트리에톡시실릴에틸 티오아세테이트, 3-트리에톡시실릴프로필 티오프로파노에이트, 3-트리에톡시실릴프로필 티오헥사노에이트, 3-트리에톡시실릴프로필 티오-(2-에틸)-헥사노에이트, 3-트리에톡시실릴프로필 티오옥타노에이트, 3-디에톡시메틸실릴프로필 티오옥타노에이트, 3-에톡시디메틸실릴프로필 티오옥타노에이트, 3-트리에톡시실릴프로필 티오도데카노에이트, 에톡시실릴프로필 티오옥타데카노에이트, 3-트리메톡시실릴프로필 티오옥타노에이트, 3-트리아세톡시실릴프로필 티오아세테이트, 3-디프로폭시메틸실릴프로필 티오프로파노에이트, 4-옥사-헥실옥시디메틸실릴프로필 티오옥타노에이트, 3-(2-{3-[2-(4-티아-5-옥소-도데실)-5-메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일옥시]-2-메틸-프로폭시}-5-메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일)-4-티아-5-옥소-도데칸; 3-(2-{3-[2-(4-티아-5-옥소-도데실)-4,4,6-트리메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일옥시]-2-메틸-프로폭시}-4,4,6-트리메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일)-4-티아-5-옥소-도데칸; 3-(2-{3-[2-(4-티아-5-옥소-도데실)-4,4,6-트리메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일옥시]-1,1-디메틸-부톡시}-4,4,6-트리메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일)-4-티아-5-옥소-도데칸; 3-({3-[2-티아-3-옥소-데실)-5-메틸-[1,3,2]디옥사실리난-일옥시]-2-메틸-프로폭시}-비스-[3-하이드록시-2-메틸-프로폭시]-실라닐)-2-티아-3-옥소-데칸; 3-[{3-[{3-비스-(3-하이드록시-2-메틸-프로필)-(4-티아-5-옥소-도데실)-실라닐옥시]-1-메틸-프로폭시}-(3-하이드록시-2-메틸-프로폭시)-(4-티아-5-옥소-도데실)-실라닐옥시]-2-메틸-프로판-1-올; 3-[[3-((3-하이드록시-3-메틸-프로폭시)-4-티아-5-옥소-도데실)-{3-[2-(4-티아-5-옥소-도데실)-5-메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일옥시]-1-메틸-프로폭시}-실라닐옥시)-2-메틸-프로폭시-(3-하이드록시-2-메틸-프로폭시)-4-티아-5-옥소-도데실)-실라닐]-2-메틸프로판-1-올; 3-(2-{3-[2-(4-티아-5-옥소-6-에틸-데실)-[1,3,2]디옥사실리난-2-일옥시]-프로폭시}-[1,3,2]디옥사실리난-2-일)-4-티아-5-옥소-6-에틸-데칸; 3-({3-[2-티아-3-옥소-옥틸)-5-메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일옥시]-2-메틸-프로폭시}-디에톡시]-실라닐)-2 -티아-3-옥소-옥탄; 3-[{3-[{3-비스-(3-하이드록시-2,2-디메틸-프로필)-(4-티아-5-옥소-도데실)-실라닐옥시]-2,2-디메틸-프로폭시}-(3-하이드록시-2,2-디메틸-프로폭시)-(4-티아-5-옥소-도데실)-실라닐옥시]-2,2-디메틸-프로판-1-올; 3-[{3-[(메틸)-(3-하이드록시-2-메틸-프로폭시)-(4-티아-5-옥소-도데실)-실라닐옥시]-2-메틸-프로폭시}-메틸)-(4-티아-5-옥소-도데실)-실라닐옥시]-2-메틸-프로판-1-올, 3-(트리에톡시실릴)프로필 티오시아네이트 및 이들의 조합으로부터 선택된 블록킹된 머캅토 실란으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0038] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는 황-함유 실란(a)은, 3-옥타노일 티오-1-프로필트리에톡시실란 (3-트리에톡시실릴프로필 티오옥타노에이트)이다.

[0039] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는 황-함유 실란(a)은, 적어도 하나의

폴리설파이드 모이어티 $-S_x-$ 를 포함하여 구성되는 실란으로부터 선택되며, 여기서 x는 약 2 내지 약 12, 바람직하게는 약 2 내지 약 10, 더 바람직하게는 약 2 내지 약 8, 더 바람직하게는 약 2 내지 약 6, 더 바람직하게는 약 2 내지 약 4, 더 바람직하게는 약 2 또는 약 4의 평균 값이다.

[0040] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는 황-함유 실란(a)은 아래 식(II)으로부터 선택된다:

[0041] 

(II)

[0042] 여기서 R^1 은 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 6개, 바람직하게는 3개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고,

[0043] X^1, X^2 및 X^3 은 앞에서 정의된 바와 같이 서로 독립적이고, 바람직하게는 각각 에톡시이고, x는 앞에서 정의된 바와 같으며, 바람직하게는 x는 약 2 또는 약 4이다.

[0044] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 황-함유 실란(a)은, 비스-3-트리에톡시실릴프로필 디설파이드, 비스-트리에톡시실릴프로필 테트라설파이드 및 3-옥타노일티오-1-프로필트리에톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0045] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 황-함유 실란(a)은, 조성물 중의 성분들의 중량 기준으로 다른 성분들에 대해 주성분을 형성한다.

[0046] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 황-함유 실란(a)은, 전체 조성물에 대해 50 중량% 보다 많은 양을 형성한다. 여기서 그리고 명세서 전체에서 "wt-%" 또는 "wt.-%"라는 용어는 "중량%"를 의미한다.

[0047] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 조성물은 조성물의 전체 중량 기준으로, 약 5 내지 약 95 중량%, 바람직하게는 약 10 내지 약 95 중량%, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 95 중량%, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 약 95 중량%, 더 바람직하게는 약 40 내지 약 95 중량%, 더욱 더 바람직하게는 약 50 내지 약 95 중량%의 하나 이상의 황-함유 실란(a)을 포함하여 구성된다. 황-함유 실란(a)의 양의 상한은 또한 조성물의 총량을 기준으로 약 90 중량% 또는 약 85 중량%일 수 있다.

[0048] **(자유) 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 유기 화합물(b)**

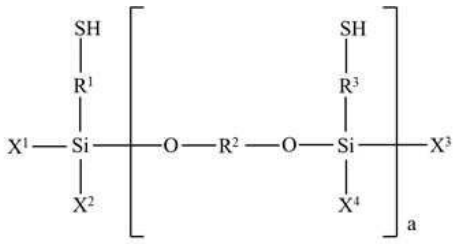
[0049] 본 발명에 따른 조성물은, (자유) 머캅토(즉, HS-) 관능기를 갖는 하나 이상의 유기 화합물(b)을 포함하여 구성된다.

[0050] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 유기 화합물(b)은 머캅토실란으로부터 선택된다.

[0051] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 유기 화합물(b)은, 티올 및 알콕시실란 관능기를 갖는 이관능성 실란으로부터 선택된다.

[0052] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 유기 화합물(b)은, 머캅토 관능성 알킬알콕시실란으로부터 선택된다.

[0053] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 유기 화합물(b)은 아래 식(III)의 머캅토실란으로부터 선택된다;

[0054] 

(III)

[0055] 여기서 R^1은 서로 독립적이고 앞에서 정의된 바와 같으며; 각각의 R^2 는 독립적으로 앞에서 정의된 바와 같고; 각각의 R^3 은 독립적으로 앞에서 정의된 바와 같고; X^1, X^2, X^3 및 X^4 는 서로 독립적이며 앞에서 정의된 바와 같고; a는 독립적으로 앞에서 정의된 바와 같다.

[0056] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 유기 화합물(b)은, 식(III)의 머캅토실란으로부터 선택되며, 여기서 R^1 은 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 6개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, X^1 은 $-OR^4$ 기이고, 여기서 R^4 는 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬 기이고, X^2 및 X^3 은 독립적으로 X^1 또는 메틸이고, a는 0이다.

[0057] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 유기 화합물(b)은, 식(III)의 머캅토실란으로부터 선택되고, 여기서 R^1 은 독립적으로 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 6개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, R^2 는 각각 2 내지 8개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 8개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, 각각의 R^3 은 독립적으로 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 6개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, X^1 및 X^2 는 OR^4 이고, 여기서 R^4 는 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬 기이고, X^1 과 X^2 의 2개의 $-OR^4$ 기가 공유결합으로 서로 결합하여 동일한 규소원자에 결합된 $-OR^4-R^4O-$ 기를 형성하여, 2 내지 8개의 탄소 원자, 2개의 산소 원자 및 규소 원자 기를 포함하여 구성되는 고리 구조를 형성하거나, 또는 각각의 X^1 및 X^2 는 $-OR^5OH$ 기이고, 여기서 R^5 는 2 내지 8개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 8개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, X^3 및 X^4 는 독립적으로 $-OR^4$ 기(여기서 R^4 는 1 내지 4 개의 탄소 원자의 알킬 기임), $-OR^5OH$ 기(여기서 R^5 는 2 내지 8개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 8개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기임)이되, 이는, X^3 및 X^4 가 $-OR^4$ 인 경우 2 개의 $-OR^4$ 기가 공유결합을 통해 서로 결합하여, 동일한 규소 원자에 결합되는 $-OR^4-R^4O-$ 기를 형성하여, 2 내지 8개의 탄소 원자, 2개의 산소 원자 및 1개의 규소 원자를 포함하는 고리 구조를 형성하는 것이 전제되며, a는 1 내지 8, 바람직하게는 1 내지 3이다.

[0058] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 유기 화합물(b)은, 3-머캅토-1-프로필트리에톡시실란, 2-머캅토-1-에틸트리에톡시실란, 머캅토메틸트리에톡시실란, 6-머캅토-1-헥실트리에톡시실란, 4-머캅토-1-부틸트리에톡시실란, 1-머캅토-1-에틸트리에톡시실란, 3-머캅토-1-프로필메틸디에톡시실란, 3-머캅토-1-프로필디메틸에톡시실란, 3-머캅토-1-프로필트리메톡시실란, 2 -머캅토-1-에틸트리메톡시실란, 머캅토메틸트리메톡시실란, 6-머캅토-1-헥실트리메톡시실란, 4-머캅토-1-부틸트리메톡시실란, 1-머캅토-1-에틸트리메톡시실란, 3-머캅토-1-프로필메틸디메톡시실란, 3-머캅토-1-프로필디메틸메톡시실란, 3- 머캅토-1-프로필트리프로폭시실란, 3-머캅토-1-프로필트리이소프로폭시실란, 3-머캅토-1-프로필트리부톡시실란, 4-(3,6,9,12,15-펜타-옥사옥타코실옥시)-4-에톡시-5,8,11, 14,17,20-헥사옥사-4-실라트리트리아콘탄-1-티올, 3-(2-{3-[2-(3-머캅토-프로필)-5-메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2- 일옥시]-2-메틸-프로폭시}-5-메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일)-프로판-1-티올; 3-(2-{3-[2-(3-머캅토-프로피)-4,4,6-트리메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일옥시]-2-메틸-프로폭시}-4, 4,6-트리메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일)-프로판-티올; 3-(2-{3-[2-(3-머캅토-프로필)-4,4,6-트리메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일옥시]-1,1-디메틸-부톡시}-4,4,6-트리메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일)-프로판-1-티올; 3-({3-[2-머캅토-프로필)-5-메틸-[1,3,2]디옥사실리난-일옥시]-2-메틸-프로폭시}-비스-[3-하이드록시-2-메틸-프로폭시]-실라닐)-프로판-1-티올; 3-[{3-[{3-비스-(3-하이드록시-2-메틸-프로필)-(3-머캅토-프로필)-실라닐옥시]-1-메틸-프로폭시}-(3-하이드록시-2-메틸 -프로폭시)-(3-머

캅토-프로필)-실라닐옥시]-2-메틸-프로판-1-올; 3-[[3-((3-하이드록시-3-메틸-프로폭시)-3-머캅토-프로필)-{3-[2-(3-머캅토-프로필)-5-메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일옥시]-1-메틸-프로폭시}-실라닐옥시)-메틸-프로폭시-(3-하이드록시-2-메틸-프로폭시)-3-머캅토-프로필)-실라닐]-2-메틸프로판-1- 올; 3-(2-{3-[2-(3-메르카파토-부틸)-[1,3,2]디옥사실리난-2-일옥시]-프로폭시}-[1,3,2]디옥사실리난-2-일)- 부탄-1-티올; 3-({3-[2-머캅토-메틸)-5-메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일옥시]-2-메틸-프로폭시}-디에톡시]-실라닐)-메탄-1-티올; 3-[{3-[{3-비스-(3-하이드록시-2,2-디메틸-프로필)-(3-머캅토-프로필)-실라닐옥시]-2,2-디메틸-프로폭시}-(3-하이드록시-2,2-디메틸-프로폭시)-(3-머캅토-프로필)-실라닐옥시]-2,2-디메틸-프로판-1-올; 3-[{3-[(메틸)-(3-하이드록시-2-메틸-프로폭시)-(3-머캅토-프로필)-실라닐옥시]-2-메틸-프로폭시}-메틸)-(3-머캅토-프로필)-실라닐옥시]-2-메틸-프로판-1-올, 3-머캅토프로필-에티옥실-디(트리데실-펜타메톡시)-실란 및 그들의 조합으로 이루어진 머캅토실란의 군으로부터 선택된다.

[0059] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 유기 화합물(b)은, 3-머캅토-1-프로필트리에톡시실란 및 4-(3,6,9,12,15-펜타-옥사옥타코실옥시)-4-에톡시-5,8,11,14,17,20-헥사옥사-4-실라트리트리아콘탄-1-티올로 이루어진 머캅토실란의 군으로부터 선택된다.

[0060] 일부 태양에서, 본 발명에 따른 조성물은, 실리콘 또는 실란 모이어티를 포함하지 않으며 (자유) 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 하나 이상의 유기 화합물(b)을 더 포함하여 구성되고, 그 예를 들면, n-옥틸 머캅탄 또는 tert-도데칸티올과 같은 알킬 머캅탄; 티오글리콜산, 3-머캅토프로피온산, 메틸 3-머캅토프로피오네이트, 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판 트리스(3-머캅토프로피오네이트)를 포함하는, 머캅토산 및 식 $HS(CH)_nCOOH$ (여기서, n은 1 내지 5임)의 머캅토산의 에스테르; 티오글리세롤, 1,3-디머캅토-2-프로판올과 같은 하이드록시 알킬 머캅토 화합물; 또는 머캅토-2-벤조티아졸과 같은 방향족 및 헤테로방향족 머캅토 화합물이 있다.

[0061] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 조성물은, 조성물의 총량을 기준으로, 약 5 내지 약 95 중량%, 바람직하게는 약 5 내지 약 90 중량%, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 약 80 중량%, 더욱 바람직하게는 약 5 중량% 내지 약 70 중량%, 더 바람직하게는 약 5 내지 약 60 중량%, 더욱 더 바람직하게는 약 5 내지 약 50 중량%의 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 하나 이상의 유기 화합물(b)을 포함하여 구성된다. 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 유기 화합물(b)의 양의 상한은 또한 조성물의 총량을 기준으로 약 90 중량% 또는 약 85 중량%일 수 있다.

[0062] 위에서 설명한 바와 같이, 본 발명에서는 안정성 문제가 근본적으로 성분 (a) 및/또는 성분 (b)에 염기성 성분 또는 염기성 불순물이 존재함으로써 발생하며, 이는 그들 성분의 제조 공정에서 발생할 수 있다고 가정된다.

[0063] 기본 성분은, 실란 성분(a) 또는 머캅토 성분(b)에 또는 둘 모두에 존재할 수 있고, 실란 성분(a)에 그리고 머캅토 성분(b)에 존재할 수 있다. 일반적으로, 기본 성분의 대부분 양(중량)은 성분 (a)에 존재한다. 따라서, 성분(a) 및 성분(b)의 조성물의 안정화는, 특히 적어도 하나의 염기성 성분 또는 염기성 불순물을 포함하여 구성되는 성분(a) 및 성분(b)의 조성물에 대해 달성된다. 이러한 염기성 성분 또는 염기성 불순물은 염기인 임의의 성분일 수 있으며, 일반적으로 양성자를 받아들일 수 있는 물질, 특히 아민(예를 들어, 트리부틸 아민과 같은 트리알킬 아민)과 같은 유기 염기, 또는 하이드록사이드, 설파이드 및 하이드로실폭사이드와 같은 무기 염기일 수 있으며, 또한 예를 들어 알콕사이드일 수 있다.

[0064] 이러한 기본 성분은, 예를 들어, 성분(a) 및 성분(b)의 총량을 기준으로, 최대 약 4 중량%, 바람직하게는 최대 약 3 중량%, 보다 바람직하게는 최대 약 1 중량%, 더욱 더 바람직하게는 최대 약 0.5 중량%, 더욱 더 바람직하게는 최대 약 0.4 중량% , 더욱 더 바람직하게는 최대 약 0.2 중량%의 상한 값의 양으로, 본 발명의 조성물에 존재할 수 있다. 하한 값과 관련하여, 기본 성분은, 성분(a) 및 성분(b)에, 성분(a) 및 성분(b)의 총량을 기준으로, 예를 들어, > 약 0 중량%(여기 및 본 명세서의 다른 곳에서 ">"는 "보다 큼"을 의미), > 약 0.01 중량%, 또는 > 약 0.1 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 또한, 그 범위는 > 약 0.1 내지 약 4 중량% 또는 > 약 0.1 내지 약 0.4 중량%와 같이 표시된 기본 성분의 상한 값 및 하한 값으로부터 형성되는 것으로 본 발명에 의해 고려된다.

[0065] 또한, 이러한 기본 성분은 성분(a)에 예를 들어 약 4 중량% 이하, 바람직하게는 약 3 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 1 중량% 이하의 상한의 양으로 존재할 수 있다. 더욱 더 바람직하게는 성분(a)의 양을 기준으로 약 0.5 중량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 약 0.4 중량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 약 0.2 중량% 이하이다. 하한치와 관련하여, 기본 성분은 예를 들어 성분(a)를 기준으로 > 약 0 중량%, 또는 > 약 0.01 중량%, 또는 > 약 0.1 중량%의 양으로 성분(a)에 존재할 수 있다. 또한, 성분(a)의 총량은. > 약 0.1 내지 약 4 중량% 또는 > 약 0.1 내지 약 0.4 중량%와 같은 범위가 표시된 기본 성분의 상한 및 하한으로부터 형성되는 것으로 본 발명에 의

해 고려된다.

[0066] 또한, 이러한 기본 성분은 그 상한이, 성분(b)의 양을 기준으로, 예를 들어, 최대 약 1 중량%, 바람직하게는 최대 약 0.5 중량%, 더욱 바람직하게는 최대 약 0.2 중량%, 더욱 바람직하게는 최대 약 0.1 중량%, 더욱 더 바람직하게는 최대 약 0.06 중량%, 더욱 더 바람직하게는 최대 약 0.01 중량%의 양으로 성분(b)에 존재할 수 있다. 하한과 관련하여, 기본 성분은, 성분(b)의 총량을 기준으로, 예를 들어 > 약 0 중량%, 또는 > 약 0.001 중량%, 또는 > 약 0.01 중량%, 또는 > 약 0.1 중량%의 양으로 성분(b)에 존재할 수 있다. 또한 본 발명에 의해 고려되는 것은, 범위가 > 약 0.001 내지 약 0.5 중량%, 또는 > 약 0.001 내지 약 0.1 중량%, 또는 약 0.001 내지 약 0.06 중량%와 같이 표시된 기본 성분의 상한 및 하한으로부터 형성된다는 것이다.

[0067] **산(c)**

[0068] 본 발명의 조성물은, 온도 25℃의 수용액에서 측정된 3.75 미만의 pKa를 가지는 산(c1) 및 루이스 산(c2)으로부터 선택되는 하나 이상의 산을 포함하여 구성된다.

[0069] 하나의 구현예에서, 상기 적어도 하나의 산(c)은, 온도 25℃의 수용액에서 측정된 3.75 미만의 pKa를 갖는 하나 이상의 산(c1)을 포함한다.

[0070] 하나의 구현예에서 상기 적어도 하나의 산(c)은, 하나 이상의 루이스 산(c2)을 포함한다.

[0071] 하나의 구현예에서, 상기 적어도 하나의 산(c)은, 온도 25℃의 수용액에서 측정된 3.75 미만의 pKa를 갖는 하나 이상의 산(c1) 및 하나 이상의 루이스 산(c2)을 조합하여 포함한다.

[0072] 놀랍게도, 산(c)은, 황-실란(a) 및 머캅토-관능성 유기 화합물(b)을 포함하여 구성되는 본 발명의 조성물을, 특히 저장시 하이드로겐 설파이드의 생성 및 예를 들어 S2 실란의 함량을 증가시키는 분해 생성물의 형성에 대해 안정화하는 것으로 밝혀졌다.

[0073] 이러한 산은, 예를 들어, 하나 이상의 산(c1), 하나 이상의 산(c2), 또는 하나 이상의 산(c1)과 하나 이상의 산(c2)의 조합으로 사용될 수 있다.

[0074] **온도 25℃의 수용액에서 측정된 3.75 미만의 pKa를 갖는 산(c1)**

[0075] pKa는 산의 강도를 정량적으로 표현하는 지수 중 하나이며, 여기에 참고 문헌으로 통합되는, 참고문헌 CRC Handbook of Chemistry and Physics 95th Edition, section 5, page 94에 보고된 바와 같이 정의된, 산 해리 상수(acid dissociation constant)라고도 한다.

[0076] 본 발명에 사용된 산의 pKa는 특히 온도 25℃에서 희석 수용액에서 측정된 pKa이다. 이러한 pKa 값은, 예를 들어, 전위차법, 전도도법, 분광광도법 등과 같은 이 분야에 공지된 방법에 의해 결정될 수 있고(참조: 예를 들어 Jetse Reijenga, Arno van Hoof, Antonie van Loon 및 Bram Teunissen, Analytical Chemistry Insights 2013:8 53-71 또는 X Subirats, E Fuguet, M Roses, E Bosch 및 C Rafols, http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11559-8 1 Elsevier Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, (2015)), 또는 R. Williams가 컴파일한 pKa 데이터 (https://organicchemistrydata.org/hansreich/ 참조) 등과 같이 산의 pKa 값에 대한 다양한 데이터 컴파일(data compilation)이 이용가능하게 공개되어 있다.

[0077] 이해하여야 할 것은, 본 발명의 pKa 값의 범위는, 측정 불확실성(measurement uncertainty)를 통한 일반적인 편차, 예를 들어 ±0.25 pKa 단위 또는 ±0.20 pKa 단위 또는 ± 0.15 pKa 단위 또는 ±0.10 pKa 단위의 편차를 포함할 수 있다는 것이다.

[0078] 본 발명의 한 태양에서, 온도 25℃의 수용액에서 측정된 3.75 미만의 pKa를 갖는 산(c1)은, 이어서 예시되는 바와 같이, 바람직하게는 무기산과 같은 양성 산(양성자 공여체), 유기산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0079] 본 발명의 한 태양에서, 온도 25℃의 수용액에서 측정된 3.75 미만의 pKa를 갖는 산(c1)은 양성자성 무기산 및 유기산, 바람직하게는 카르복실산, 유기 설폰산, 유기 포스폰산, 유기 인산과 같은 유기산 등과 같은 유기산으로부터 선택된다.

[0080] 적합한 산(c)은 일반적으로 다음 식(IV)으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다;

[0081] $H_pE_qO_r$ (IV)

[0082] 여기서, p는 ≥ 1, 바람직하게는 1 내지 4이고, q는 ≥ 1, 바람직하게는 1 내지 3이고, r은 0 내지 6, 바람직하게는 0 내지 4이고, E는 독립적으로 Ti, Mo, W, Cr, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, B, C, Si, Sb, CN, CNO, SCN, N, P, As, Te, S, Se, F , Cl, Br 및 I이다.

[0083] 본 발명의 한 태양에서, 산 (c1)은 바람직하게는, -C(=O)(-OH); -C(=S)(-OH); $-S(=O)_2(-OH)$; $-O-S(=O)_2(-OH)$; -S(=O)(-OH); -O-S(=O)(-OH); $(-O)_2P(=O)(-OH)$; -O-P(=O)(-OH);및 -O-N(=O)(-OH) 로 이루어진 군으로부터 선택되는, 바람직하게는 카르복실산 기(-C(=O)(-OH)-) 또는 설폰산 기($-S(=O)_2(-OH)$인, 적어도 하나의 산 관능기(A)를 갖는 유기산으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0084] 이러한 유기산은 아래 일반식(V)을 가질 수 있다:

[0085] $R-(A)_y$ (V)

[0086] 여기서 R은 최대 30개, 바람직하게는 최대 20개, 더 바람직하게는 최대 10개의 탄소 원자를 가질 수 있고, 산성 관능기 A에 의해 제공되는 것 외에 추가적인 헤테로 원자, 예를 들어 할로겐(F, Cl, Br, I) O, N, S, P, Si, B 등과 같은 헤테로 원자를 임의로 포함하여 구성될 수 있는, 임의선택적으로 치환된 방향족 또는 지방족 기 등의 유기 기이고, 여기서 임의선택적인 치환기(substituent groups)는 바람직하게는, 할로겐(F, Cl, Br, I), 하이드록시, 알콕시, 아실, 시아노, 니트로 등이고, 여기서 A는 앞에서 정의한 바와 같은 산성 관능기이며, 여기서 y는 1 내지 4, 바람직하게는 1 내지 3, 더욱 바람직하게는 1 내지 2의 정수이다.

[0087] 본 발명의 한 태양에서, 산(c1)은, 염산(HCl), 질산(HNO_3), 인산(H_3PO_4), 황산 (H_2SO_4), 플루오르화수소산(HF), 브롬화수소 산(HBr), 과염소산($HClO_4$), 요오드화수소 산(HI), 인몰리브덴산($H_5Mo_{12}O_{41}P$), 차아인산(HO_2P), 폴리인산($(H)_{n+2}(P)_n(O)_{3n+1}$), 인산(H_3O_3P), 요오드산 (HIO), 과요오드산(H_5IO_6), 헥사플루오로규산(F_6H_2Si), 염소산($ClHO_3$), 발연 황산 ($H_2O_7S_2$), 피로인산($H_4O_7P_2$) 등으로부터 선택되는 무기산으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0088] 본 발명의 한 태양에서, 산(c1)은, 알킬, 할로알킬, 퍼플루오로알킬, 사이클로알킬, 알케닐, 아릴, 아르알킬과 같은 유기 기에 연결되고; 임의선택적 치환기로서 F, Cl, Br, I과 같은 할라이드, 니트로 기, 시아노 기, 티오시아노 기, 하이드록시 기, 설프하이드릴 기, 알콕시 기, 알킬티오 또는 아릴티오 기, 아실기, 카르복실 에스테르 또는 산기, 설포네이트 에스테르 또는 산기, 및 포스페이트 에스테르 또는 산 기를 포함하는; 카르복실산, 설폰산, 포스폰산, 포스핀산 및 인산으로부터 선택된 유기산으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0089] 바람직하게는 산은, 클로로설폰산, 트리플루오로메탄설폰산, 메탄설폰산, 벤젠설핀산, 4-도데실벤젠설폰산, p-톨루엔설폰산과 같은 설폰산 또는 설핀 산; 퍼플루오로부탄산, 트리플루오로아세트산, 디클로로아세트산, 클로로아세트산, 2-브로모벤조산과 같은 플루오르화 또는 염소화 같은 할로겐화 카르복실산; 옥틸포스폰산, 12-머캅토도데실포스폰산과 같은 인계 유기산; 옥살산, 피루브산, 3-옥소부탄산, 말레산 또는 푸마르산, 2,3- 디하이드록시프로판산, 시트르산, 타르타르산, 시스 또는 트랜스-1,2-사이클로프로판디카르복실산 및 테레프탈산 등과 같은 카르복실산; 및 이들의 조합이다.

[0090] 추가적인 예는, 트리플루오로메탄설폰산, 플루오로황산, 살리실산, 트리플루오로아세트산, 테트라플루오로붕산, 살리실산, 말산, 1-나프탈렌 설폰산, 4-하이드록시벤젠 설폰산, 1,5-나프탈렌디설폰산, 10-캄포르설폰산, 1-헥산 설폰산, 아미노에탄설폰산, 디페닐 포스페이트, 페닐포스폰산, p-니트로벤젠 설폰산, 2,2-디클로로아세트산, 2-하이드록시에탄설폰산 등 및 이들의 조합을 포함한다.

[0091] 본 발명의 한 태양에서, 온도 25℃의 수용액에서 측정된 3.75 미만의 pKa를 갖는 산(c1)은, 조성물의 성분(a) 및 성분(b)에 존재하는 잔류 물과 반응하여 산을 형성하는 하나 이상의 가수분해성 화합물의 첨가를 통해서도 현장에서(*in situ*) 형성될 수 있다.

[0092] 상기 가수분해성 화합물은, 알킬, 아실, 카르복실레이트 에스테르, 설포닐, 설포네이트 에스테르, 포스포릴, 포스포네이트 에스테르, 티오에테르 기 또는 에폭시드 고리를 포함하는, 물에 의한 친핵성 공격(nucleophilic attack)을 받는 기에 연결된; 할라이드, F, Cl, Br, I, 알킬, 알케닐 또는 아릴 카르복실레이트 에스테르, 알킬, 알케닐 또는 아릴 설포네이트 에스테르, 퍼플루오로알킬설포네이트 에스테르, 알킬, 알케닐 또는 아릴 포스포네이트 에스테르를 포함하는, 이질 결합 분해(heterolytic bond cleavage)의 결과로서 음 전하를 안정화시킬 수 있는 기로 구성된다.

[0093] 이러한 현장 산-형성 화합물은, 예를 들어, 말레산 무수물, 메탄설폰산 무수물과 같은 산 무수물(acid

anhydrides); 디클로로페닐보란, 디부틸보론 트리플루오로메탄설포네이트와 같은 할로겐 보란; 할로겐트리알킬실란, 클로로트리메틸실란 또는 (3-클로로프로필)트리클로로실란과 같은 할로겐 실란; 1-클로-아실 할라이드; 옥타노일 클로라이드와 같은 알카노일 할라이드; 메탄설포닐 클로라이드와 같은 설포닐 할라이드; 벤질 클로라이드와 같은 벤질 할라이드; 할로하이드린 또는 에피할로하이드린, 예를 들어 에피클로로히드린; 설페닐 클로라이드, 설퍼릴 또는 티오닐 클로라이드, 포스포릴 클로라이드, 디메틸 메틸포스포네이트등을 포함한다.

[0094] 해당 클로로 화합물은, 산(c1)으로서 HCl을 형성하고; 카르복실레이트 기, 설포네이트 기, 퍼플루오로설포네이트 기 또는 포스포네이트 기를 포함하는 해당 화합물은 산(c1)으로 카르복실산, 설폰산, 퍼플루오로설폰산, 포스폰산을 형성한다.

[0095] **루이스 산(c2)**

[0096] 해당 분야에 잘 알려진 바와 같이, 루이스 산은 일반적으로 루이스 염기로부터 전자 쌍을 받아 루이스 부가생성물(Lewis adduct)을 형성할 수 있는 빈 오비탈(empty orbital)을 함유하는 화학 종이다. 본 발명에 따르는 루이스 산은, (c1)에 따르는 양성자 산을 포함하지 않는다.

[0097] 본 발명의 한 태양에서, 산(c)은, 바람직하게는 리튬(Li) 및 알칼리 금속, 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg) 및 알칼리토금속, 붕소(B), 알루미늄(Al), 규소(Si), 주석(Sn); 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 망간(Mn), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co) 및 아연(Zn)과 같은 주기율표 *d* 블록의 원소, 란타넘(La) 및 란타넘족 원소의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 루이스산(c2)이고, 바람직하게는 루이스산(c2)은 유기 붕소 또는 티타늄 화합물이다.

[0098] 그 예는, 13족의 금속 원자를 함유한 루이스 산 화합물, 예를 들어 $AlCl_3$와 같은 알루미늄계 루이스 산, 할로겐화 붕소와 같은 붕소계 루이스 산, 트리아릴 붕소(예를 들어, $B(C_6H_5)_3$ 또는 $B(C_6F_5)_3$)와 같은 유기 붕소 화합물, 및 이의 에테르 부가생성물을 포함한다.

[0099] 추가적인 예는, 플루오르화 베릴륨(II), 염화 베릴륨(II) 및 브롬화 베릴륨(II); 플루오르화붕소(III), 염화붕소(III), 브롬화붕소(III) 등의 붕소 화합물, 페닐보란, 트리페녹시보란, 페닐디클로로보란 등의 붕소 화합물; 염화알루미늄(III), 브롬화알루미늄(III), 요오드화알루미늄(III), 염화디메틸알루미늄, 염화디에틸알루미늄, 이염화메틸알루미늄, 이염화에틸알루미늄, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 알루미늄트리초부틸레이트, 알루미늄 이소프로폭시드 등의 알루미늄 화합물; 트리메틸실릴 트리플레이트, tert-부틸디메틸실릴 트리플레이트, 트리이소프로필실릴 트리플레이트, 트리메틸실릴요오다이드, 테트라에틸 오르토실리케이트, 사염화규소, 주석 이염화물 또는 주석 사염화물과 같은 주석 화합물; 디부틸틴 아세테이트, 디부틸틴 디라우레이트 및 디부틸틴 옥사이드와 같은 유기주석 화합물; 티타늄(IV) 플루오라이드, 티타늄(IV) 클로라이드, 티타늄(IV) 브로마이드, 티타늄 요오다이드(IV)와 같은 티타늄 화합물; 주석(IV) 클로라이드, 주석 티타늄 화합물; 테트라-n-부틸 오르토티타네이트와 같은 테트라-알킬 오르토티타네이트; 플루오르화크롬(II), 플루오르화크롬(III), 염화크롬(II), 염화크롬(III), 브롬화크롬(II), 브롬화크롬(III); 염화철(II), 염화철(III), 철(III) 아세틸아세토네이트, 브롬화철(II), 요오드화철(II); 요오드화크롬(II); 코발트(II) 플루오라이드, 코발트(II) 클로라이드, 코발트(II) 브로마이드, 코발트(II) 요오다이드와 같은 코발트 화합물; 아연 옥타노에이트, 아연 스테아레이트 등과 같은 아연 화합물이다.

[0100] 상기 루이스 산 중에서는, 붕소 화합물, 알루미늄 화합물이 바람직하고, 트리에틸보레이트 등의 트리알킬보레이트, 테트라-n-부틸오르토티타네이트 등의 테트라알킬오르토티타네이트, 알루미늄트리-sec-부틸레이트 등의 알루미늄알콕사이드가 특히 바람직하다.

[0101] 본 발명의 한 태양에서, 산(c)은 예를 들어, 트리플루오로메탄설폰산, 황산, 트리플루오로아세트산, 디클로로아세트산, 클로로아세트산 및/또는 시트르산이다.

[0102] 가장 바람직한 것은, 메탄설폰산 또는 4-도데실벤젠설폰산과 같은 설폰산이다.

[0103] 본 발명의 한 태양에서, 산(c1)은 바람직하게는 3.5 미만, 3.0 미만, 2.5 미만, 2.0 미만, 1.5 미만, 또는 1.0 미만의 pKa를 갖는다.

[0104] 본 발명의 한 태양에서, 산(c1)은 인산, 피로인산, 포스폰산, 폴리인산, 메탄 설폰산, 벤젠 설폰산, 에탄 설폰산, 프로판 설폰산, 부탄 설폰산, 톨루엔 설폰산, 크실렌 설폰산, 설포살리실산, 설파민 산, 벤젠 디설폰산, 쿠멘 설폰산, 설포살리실산, 나프탈렌 모노- 또는 디-설폰산, 설포숙신 산, 이세티온 산 및 인계 산(예: 인산, 피

로인산, 포스폰산, 폴리인산), 질산, 황산, 염산, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0105] 본 발명의 한 태양에서, 산(c1)은, 벤젠설폰산, 염소 산, 크롬 산, 플루오로붕산, 플루오로황산, 헥사플루오로인산, 염산, 브롬화수소 산, 요오드화수소 산, 메탄설폰산, 질산, p-톨루엔설폰산, 과염소 산, 과요오드 산, 과망간 산, 황산, 트리플루오로메탄설폰산 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다

[0106] 본 발명의 태양에서, 산(c1)은, pKa < 2.5 인, 염산, 브롬산 및 요오드산, 아염소산, 염소산, 과염소산, 요오드산, 과요오드산, 과크롬산, 질산, 인산, 아인산, 차아인산, 이인산, 셀렌산, 아셀렌산, 아황산, 황산, 황산수소염, 티오시안산; 인산 메틸, 인산 에틸, 인산 n-프로필, 인산 n-부틸, 인산 디메틸, 인산 디-(n-프로필) , 인산 디-(n-부틸) 및 인산 디-(2-에틸헥실) 에스테르; 메탄설폰산, p-톨루엔설폰산, 2,6-디하이드록시벤조산, 아미도설폰산, 니트로아세트산, 트리메틸암모늄아세트산, 디클로로아세트산, 디플루오로아세트산, 트리브로모아세트산, 트리클로로아세트산 및 트리플루오로아세트산, 말론산, 말레산, 브로모말레산, 클로로말레산, 클로로푸마르산, 브로모푸마르산, 옥살산, 옥살루르산, 옥사닐산, 4-니트로벤조산, 양성자화(protonated) 아미노산 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0107] 본 발명의 한 태양에서, 산(c)은 고체 형태, 액체 형태 또는 기체 형태로 사용된다. 언급된 형태 중에서, 액체 형태가 바람직하다. 이러한 집합(aggregation) 상태는, 편의상 실온(25℃) 및 정상 압력(1013.25mbar)에서의 집합 상태이다.

[0108] 본 발명의 한 태양에서, 산(c)은 약 98 중량% 이상의 농도를 갖는 형태로 사용되며, 바람직하게는 나머지는 물이다.

[0109] 본 발명의 한 태양에서, 산(c)은, 그 산의 총량을 기준으로, 적어도 약 30 중량%, 바람직하게는 적어도 약 50 중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 약 70 중량%, 바람직하게는 적어도 약 90 중량%상, 더욱 더 바람직하게는 적어도 약 98 중량%의 농도를 갖고, 나머지는 바람직하게는 물인 형태로 사용된다.

[0110] 본 발명의 한 태양에서, 산(c)은, 약 50 중량% 내지 약 99 중량%의 농도를 갖는 형태로 사용되며, 여기서 물 함량은 최대 2 중량%, 바람직하게는 최대 0.1 중량%이고, 나머지는 바람직하게는 용매, 오일, 성분(c) 이외의 산, 산 무수물 및 산 에스테르로부터 선택되는 또 다른 성분이다.

[0111] 본 발명의 한 태양에서, 산(c)은, 성분(a) 및 성분(b)를 포함하여 구성되는 조성물에서 저장시 H_2S의 형성을, 예를 들어 산(c)을 포함하여 구성되지 않는 조성물에 비해. 감소시킬 수 있는 양으로 사용된다.

[0112] 본 발명의 태양에서, 산(c)의 양은, 아래에 나타낸 바와 같은 하이드로-알코올 방법(hydro-alcoholic method)으로 측정한 조성물의 pH가 바람직하게는 4 내지 7, 더욱 바람직하게는 4 내지 6, 더욱 더 바람직하게는 5 내지 6이 되도록 하는 양이다.

[0113] 본 발명의 한 태양에서, 산(c)은, 조성물의 총량을 기준으로, 약 0.01 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 4 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.01 내지 약 3 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.01 내지 약 2 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.01 내지 약 1 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.01 내지 약 0.5 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.01 내지 약 0.1 중량%의 양으로 사용된다.

[0114] **추가적인 산**

[0115] 본 발명의 한 태양에서, 조성물은 임의선택적으로, 아세트산, 헥사노산, 사이클로헥사노산, 헵타노산, 옥타노산, 4-메틸 옥타노산, 2-메틸헥사노산, 노나노산, 데카노산, 벤조산 및 4-메톡시 벤조산 등과 같은, 3.75 ≤ pKa ≤ 7인 하나 이상의 산을 포함하여 구성된다.

[0116] 본 발명의 한 태양에서, 조성물은 임의선택적으로, 조성물의 성분 (a) 및 (b)에 존재하는 잔류 물과의 반응 시 현장에서 3.75 < pKa < 7의 산을 형성하는 하나 이상의 가수분해성 화합물을 포함하여 구성된다. 이러한 화합물은, 예를 들어, 에틸옥타노에이트와 같은 에스테르; 감마-부티로락톤, 델타-발레로락톤 또는 락타이드와 같은 락톤, 엡실론-카프로락탐과 같은 락탐; 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트 또는 디에틸카보네이트와 같은 카보네이트 에스테르; 숙신산 무수물과 같은 산 무수물; 글리시딜 메타크릴레이트와 같은 글리시딜 에스테르 및 이들의 조합을 포함한다.

[0117] **황을 포함하지 않는 실란(d)**

[0118] 일부 태양에서, 본 발명에 따른 조성물은, 알콕시 실란, (알콕시)(알킬)실란과 같이 황을 함유하지 않는 하나

이상의 실란을 더 포함하여 구성되며, 그 예를 들면 $Si(OEt)_4$, $MeSi(OEt)_3$, $MeSi(OCH_2CH_2OMe)_3$, $ViSi(OEt)_3$, $ViSi(OCH_2CH_2OMe)_3$, $PhSi(OEt)_3$, $PhSi(OCH_2CH_2OEt)_3$, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-클로로프로필트리에톡시실란, $CH_3(CH_2)_2Si(OEt)_3$, $CH_3(CH_2)_7Si(OEt)_3$, 비스(트리에톡시실릴)옥탄 등이 있다.

[0119] **조성물 특징**

[0120] **하이드로알코올성 pH (Hydroalcoholic pH)**

[0121] 일부 태양에서, 본 발명에 따른 조성물은, 25℃에서 용액의 하이드로알코올성 pH가 약 7 이하, 바람직하게는 약 3 과 약 7의 사이, 더 바람직하게는 약 4와 약 6의 사이, 더욱 더 바람직하게는 약 5와 약 6의 사이이다. 하이드로알코올성 pH는 일반적으로 pH-반응성 유리 전극과 기준전극으로서 은-염화은 전극을 포함하여 구성되는 pH-미터를 사용하여 25℃에서 측정된다. 먼저, 이소프로판올과 탈이온수의 2:1 부피 용액(하이드로알코올성 용액)을 제조하여 비커에 60 mL를 첨가한다. 물에 용해된 0.01M NaOH 및 0.01M HCl 용액을 사용하여 pH를 7로 조정한다. 이어서, 조성물 10g을 하이드로알코올성 용액에 교반하면서 용해시킨 후, pH를 측정한다.

[0122] **조성물 범위**

[0123] 일부 태양에서, 본 발명에 따른 조성물은,

[0124] 약 5 내지 약 95 중량%, 바람직하게는 약 50 내지 약 95 중량%의 하나 이상의 황-함유 실란(a);

[0125] 약 5 내지 약 95 중량%, 바람직하게는 약 5 내지 약 50 중량%의 하나 이상의 유기 화합물(b); 및

[0126] 약 0.01 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 2 중량%, 더 바람직하게는 약 0.01 내지 약 1 중량%, 더욱 더 바람직하게는 약 0.01 내지 약 0.1 중량%의 적어도 하나의 산(c);을 포함하여 구성되며, 각각의 중량%는 조성물의 총량을 기준으로 한 것이다.

[0127] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 화합물(a) 대 화합물(b)의 중량비는, 약 >1:1 내지 약 50:1 w/w, 바람직하게는 약 50/50 w/w 내지 약 90/10 w/w이다. 보다 바람직하게는 약 60/40 내지 약 80/20, 보다 더 바람직하게는 약 70/30 내지 약 80/20, 가장 바람직하게는 75/25 w/w 또는 바람직하게는 이 비율의 +/- 5 중량% 이내이다.

[0128] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 화합물 (a) 대 화합물 (b)의 중량비는 아래의 비로부터 선택된다:

[0129] - 약 75 대 약 25,

[0130] - 약 4.8 대 약 1.6,

[0131] - 약 7 대 약 0.35,

[0132] - 약 6.25 대 약 0.7,

[0133] - 약 5.75 대 약 1,

[0134] - 약 5.2 대 약 1.3,

[0135] - 약 4.4 대 약 1.9,

[0136] - 약 3.6 대 약 2.4,

[0137] - 약 3 대 약 1, 또는

[0138] - 약 2.85 대 약 3.15.

[0139] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 조성물은,

[0140] (a) (자유) 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는 하나 이상의 황-함유 실란;

[0141] (b) (자유) 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 하나 이상의 유기 화합물;

[0142] (c) 25℃ 온도의 수용액에서 측정된 3.75 미만의 pKa를 갖는 산, 및 하나 이상의 루이스 산 중에서 선택되는 하나 이상의 산;으로 구성되거나, 본질적으로 구성되고:

[0143] 여기서 성분(a)와 성분(b)는 앞에서 자세히 설명한 바와 같이 염기성 성분 또는 염기성 불순물을 포함할 수 있

다.

[0144] 본 발명에 따른 조성물의 일부 태양에서, 가스 크로마토그래피-헤드스페이스 분석(gas chromatography-headspace analysis)에 의해 측정된 H_2S의 농도는, 300ppm 미만, 바람직하게는 200ppm 미만, 더 바람직하게는 100ppm 미만, 더욱 더 바람직하게는 50ppm 미만이다.

[0145] 바람직하게는, 가스 크로마토그래피-헤드스페이스 분석에 의해 측정된 H_2S의 농도는, 본 발명의 조성물을 1일 이상, 2일 이상, 3일 이상, 4일 이상, 5일 이상, 6일 이상, 7일 이상, 30일 이상, 60일 이상, 120일 이상, 또는 365일 이상 저장한 후, 300ppm 미만, 바람직하게는 200ppm 미만, 더 바람직하게는 100ppm 미만, 훨씬 더 바람직하게는 50ppm 미만이다.

[0146] 바람직하게는 가스 크로마토그래피-헤드스페이스 분석에 의해 결정된 H_2S의 농도는, 본 발명의 조성물을 -20℃ 내지 130℃, 바람직하게는 0℃ 내지 50℃, 더욱 바람직하게는 10℃ 내지 40℃, 더욱 더 바람직하게는 20℃ 내지 30℃로 저장한 후, 300ppm 미만, 바람직하게는 200ppm 미만, 더 바람직하게는 100ppm 미만, 훨씬 더 바람직하게는 50ppm 미만이다.

[0147] 일부 태양에서, 본 발명에 따른 조성물은 고무 성분을 함유하지 않는데, 그 이유는 일반적으로 이러한 형태로 사용, 생산 및 판매될 것이기 때문이다.

[0148] 추가 태양에서, 본 발명에 따른 조성물은 통상적인 고무 첨가제와 같은 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함하여 구성된다.

[0149] **생산 방법**

[0150] 추가 태양에서, 조성물은 성분 (a), (b) 및/또는 (c)를 조합하거나 접촉시키거나 혼합하는 적어도 하나의 단계를 포함하여 구성되는, 본 발명에 따른 조성물의 제조 방법에 의해 제조된다.

[0151] 추가 태양에서, 조성물은,

[0152] (i) 하나 이상의 황-함유 실란(a)을 적어도 하나의 산(c)과 조합한 다음 하나 이상의 유기 화합물(b)과 조합하는 단계; 또는

[0153] (ii) 하나 이상의 유기 화합물(b)을 적어도 하나의 산(c)과 조합한 다음 하나 이상의 황-함유 실란(a)과 조합하는 단계;를 포함하여 구성되는 본 발명에 따른 조성물의 제조 방법에 의해 제조된다.

[0154] 본 발명에 따른 조성물의 제조 방법의 일부 태양에서, 성분(a), 성분(b) 및 성분(c)는, 교반 용기 내에서, 혼합에 적합한 온도, 바람직하게는 약 10℃ 내지 약 40℃ 더 바람직하게는 약 20℃ 내지 약 40℃, 훨씬 더 바람직하게는 약 20℃ 내지 약 30℃에서 최대 약 1시간, 바람직하게는 30분 동안 접촉된다.

[0155] 본 발명에 따른 조성물의 제조 방법의 일부 태양에서, 적어도 하나의 산(c)이 황-함유 실란(a)의 제조 시에, 또는 유기 화합물(b)의 제조 시에, 원료 처리, 혼합, 반응 단계, 세척 단계, 정제 단계, 여과 단계, 열처리 및 생산 후 처리(post-production treatments)를 포함하는 단위 조작(unit operation)을 통해 첨가된다.

[0156] 추가 태양에서, 본 발명은, 각각 전술한 바와 같이, 온도 25℃의 수용액 중에서 측정된 3.75 미만의 pKa를 갖는 산 및 루이스 산으로부터 선택되는 적어도 하나의 산의 유효량을 조성물에 첨가하는 단계를 포함하여 구성되는, 황-함유 실란 조성물의 하이드로겐 설파이드 방출을 감소시키는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 황-함유 실란 조성물의 하이드로겐 설파이드 방출을 감소시키는 방법에서, 상기 산은 바람직하게는 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 내지 약 5 중량%의 양으로 첨가된다.

[0157] **고무 조성물에서 용도**

[0158] 본 발명의 추가 태양에서, 본 발명은 카본 블랙 또는 실리카, 바람직하게는 실리카와 같은 필러를 포함하여 구성되는 고무 조성물용 첨가제로서의 본 발명에 따른 조성물의 용도에 관한 것이다.

[0159] 이러한 고무 조성물은 바람직하게는 실리카와 같은 필러 및 본 발명에 따른 하나 이상의 조성물을 포함하여 구성되며, 예를 들어, 고무 조성물은

[0160] (A) 적도 하나의 디엔계 폴리머;

[0161] (B) 침강 실리카와 같은 필러, 바람직하게는 ISO 9277에 의해 측정된 50m2/g 이상의 BET 표면을 갖는 침강 실

리카와 같은 필러;

[0162] (C) 위에 정의된 바와 같은 본 발명에 따른 적어도 하나의 조성물;

[0163] (D) 적어도 하나의 탈블록킹제(deblocking agent);

[0164] (E) 황을 포함하여 구성되는 적어도 하나의 가황제 및 및 적어도 하나의 촉진제를 함하여 구성되는 가황 패키지(vulcanizing package); 및

[0165] (F) 적어도 하나의 스코치 개질제(scorch modifier)를 포함하여 구성된다.

[0166] 상기 적어도 하나의 디엔계 폴리머(A)는, 예를 들어, 적어도 하나의 관능기를 함유하는 디엔계 폴리머, 관능기를 함유하지 않는 디엔계 폴리머, 및 이들의 조합, 또는 적어도 하나의 관능기를 함유하는 디엔계 폴리머와 관능기를 함유하지 않는 디엔계 폴리머의 조합을 포함하고, 적어도 하나의 관능기를 함유하는 디엔계 폴리머는 예를 들어 아미노 기, 알콕시실릴 기, 스탄닐 기, 하이드록실 기, 티올 기, 설피도 기, 티오이소시아네이토 기, 이소시아네이토 기, 이미노 기, 피리디노 기, 에폭시 기, 티오에폭시 기, 티오케톤 기, 케톤 기, 케티민 기, 이소시아누르 산 기, 아미도 기, 실라자노 기, 하이드록시실릴(실라놀) 기, 실록산 기, 프탈로시아니노 기, 실란-황화물 기, 카르복실산 기, 카르복실산 에스테르 기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 관능기로부터 선택되는 적어도 하나의 관능기를 함유한다.

[0167] 고무 조성물은,

[0168] (i) 고무 약 100부(여기서 고무의 중량은, 포뮬레이션에 사용된 적어도 하나의 관능기를 함유하는 디엔계 폴리머 각각의 중량의 합계 및 포뮬레이션에 사용된 적어도 하나의 관능기를 함유하지 않는 디엔계 폴리머 각각의 중량의 합계임);

[0169] (ii) 고무(i) 100부당 약 5 내지 약 140중량부의 침강 실리카;;

[0170] (iii) 고무(i) 100부당 약 1 내지 약 20중량부의 앞에서 정의된 본 발명의 조성물; ;

[0171] (iv) 고무(i) 100부당 약 0.1 내지 약 20중량부의 통상적인 탈블록킹 제;

[0172] (v) 고무(i) 100부당 약 0.1 내지 약 10 중량부의, 황 및 적어도 하나의 촉진제를 포함하여 구성되는 통상적인 가황 패키지; 및

[0173] (vi) 고무(i) 100부당 약 0.1 내지 약 5중량부 통상적인 스코치 개질제;를 포함하여 구성될 수 있다.

[0174] 본 발명의 추가 태양에서, 본 발명은 본 발명에 따른 고무 조성물의 고무 조성물로부터 제조된 가황 물품에 관한 것이다.

[0175] **의미(explanations)**

[0176] 위에서 그리고 발명의 설명 전반에 걸쳐 사용된 다음 용어는, 달리 명시하지 않는 한, 다음과 같은 의미를 갖는 것으로 이해되어야 한다.

[0177] 본 명세서에 사용된 용어 "약"은 임의의 측정에서 발생하는 실험 오차의 범위를 포함한다.

[0178] "포함하여 구성되는"이라는 용어는 세 가지 대체 표현, 즉 (i) "포함하여 구성되는" 또는 "포함하는"(즉, 임의의 추가적 구성 요소 또는 방법 단계가 존재할 수 있음), (ii) "구성되는"(즉, 임의의 추가적 구성 요소 또는 방법 단계가 존재할 수 없음), (iii) "본질적으로 구성되는"(즉, 예를 들어, 구성이나 방법의 필수적인 특성에 실질적으로 영향을 미치지 않는 구성 요소 또는 방법 단계가 존재할 수 있음)을 포함한다.

[0179] 또한, 본 명세서에 사용된 "및/또는"은 표시된 모든 구성요소 또는 특징, 또는 하나 이상의 구성요소 또는 특징 중 하나 또는 임의의 조합의 구체적 개시로서 간주되어야 하며, 예를 들어, a, b 및/또는 c는, a, b, c, ab, ac, bc 및 abc를 포함한다.

[0180] "블록킹된 머캅토실란(들)"이라는 표현은 부분 가수분해물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 블록킹된 머캅토실란의 부분 가수분해물은 일부 제조 방법으로 인해 발생하거나 그리고/또는 보관 시에,특히 습한 조건에서 보관 시에 발생할 수 있다.

[0181] "필러"라는 용어는 고무를 증량하거나(extend) 탄성 네트워크를 강화하기 위해 디엔계 폴리머(고무)에 첨가되는 물질을 의미한다. 강화 필러는, 그 모듈러스가 엘라스토머 조성물의 디엔계 폴리머보다 높고, 엘라스토머가 변

형될(strained) 때 디엔계 폴리머로부터 응력(stress)을 흡수할 수 있는 재료이다. 필러는, 섬유, 바늘, 나노튜브, 미립자 및 시트형 구조를 포함하며, 무기 광물, 규산염, 실리카, 점토, 세라믹, 탄소, 유기 폴리머 및 규조토로 구성될 수 있다.

[0182] "유기 기" 또는 "유기 화합물"의 "유기"라는 용어는, 하나 이상의 탄소 원자, 수소 및 임의선택적으로 N, O, S, Si, P, B 또는 N, O, S, Si, P, B 또는 그 유사물을 함유하는 임의의 화학 구조를 지칭한다.

[0183] 본 명세서에 사용된 용어 "탄화수소" 또는 "하이드로카르빌 기"는 수소 원자 및 탄소 원자, 그리고 임의선택적으로 N, O, S, Si, P, B 등과 같은 하나 이상의 헤테로 원자를 함유하는 임의의 화학 구조를 의미한다.

[0184] 본 명세서에 사용된, "알킬"은 바람직하게는, 선형, 분지형 및 환형 치환 또는 비치환 알킬 기를 포함하며; "알케닐"은 바람직하게는 임의의 선형, 분지형 또는 환형 치환된 또는 비치환된 알킬 기를 포함하며, 알케닐 기는 치환 지점이 탄소-탄소 이중 결합 또는 기 내의 다른 곳에 있을 수 있는 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하고; "알키닐"은 바람직하게는 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합 및 임의선택적으로 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 임의의 선형, 분지형 또는 환형 치환 또는 비치환된 알킬 기를 포함하고, 여기서, 치환 지점이 탄소-탄소 삼중 결합, 탄소-탄소 이중 결합 또는 기의 다른 곳 중 하나일 수 있다.

[0185] 치환 또는 비치환 알킬기의 구체적인 비제한적 예는, 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, 및 할로겐알킬 기를 포함된다. 알케닐의 구체적이고 비제한적인 예는, 비닐, 프로페닐, 알릴 및 메탈릴을 포함한다. 알키닐의 구체적이고 비제한적인 예는 아세틸레닐, 프로파르길 및 메틸아세틸레닐을 포함한다.

[0186] 본 명세서에 사용된 "아릴" 또는 "방향족 기"는, 하나의 수소 원자가 제거된 임의의 치환 또는 비치환 방향족 탄화수소가 포함되며; "아르알킬"은 하나 이상의 수소 원자가 동일한 수의 유사 및/또는 상이한 아릴(본 명세서에 정의된 바와 같음) 치환기로 치환된, 전술한 임의의 알킬 기를 포함하고; "아레닐"은 하나 이상의 수소 원자가 동일한 수의 유사 및/또는 상이한 알킬(본 명세서에 정의된 바와 같음) 치환기로 치환된 전술한 임의의 아릴 기를 포함한다. 아릴 기의 구체적이고 비제한적인 예는, 페닐 및 나프탈레닐을 포함한다. 아르알킬 기의 구체적이고 비제한적인 예는, 벤질 및 페네틸을 포함한다. 아레닐 기의 구체적이고 비제한적인 예는 톨릴 및 크실릴을 포함한다.

[0187] 본 명세서에 사용된 "알킬렌"은, 2개의 수소 원자를 제거하여 알칸으로부터 유도된 2가 포화 지방족 치환 또는 비치환 라디칼이다.

[0188] 방향족 또는 지방족 기과 같은 유기 기의 임의선택적 치환기는, F, Cl, Br, I, 하이드록시, 알콕시, 아실, 아미노 등과 같은 할로겐을 포함할 수 있다.

[0189] 실시예가 아닌 것 또는 다르게 표시된 경우를 제외하고, 명세서 및 청구범위에 기술된 물질의 양, 반응 조건, 기간, 물질의 정량화된 특성 등을 표현하는 모든 숫자는, 모든 경우에 "약"이라는 용어에 의해 수정되는 것으로 이해되어야 한다.

[0190] 본 명세서에 언급된 임의의 수치 범위는, 해당 범위를 갖는 모든 하위 범위 및 그러한 범위 또는 하위 범위의 다양한 종점의 임의의 조합을 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[0191] 구조적, 구성적 및/또는 기능적으로 관련된 화합물, 재료 또는 물질의 군에 속하는 것으로 명세서에 명시적으로 또는 묵시적으로 개시되고 그리고/또는 청구범위에 기술된 임의의 화합물, 재료 또는 물질은, 그 군의 개별 대표 및 이들의 모든 조합를 포함한다는 것이 추가로 이해될 것이다.

[0192] 본 발명은, 달리 명시되지 않는 한, 부(parts) 및 백분율이 중량 기준인 다음의 실시예를 참조하여 더 잘 이해할 수 있을 것이다.

[0193] **본 발명의 바람직한 구현예**

[0194] 이하에서는, 본 발명의 바람직한 구현예를 설명한다.

[0195] 1. 다음 성분을 포함하여 구성되는 조성물:

[0196] (a) (자유) 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는 하나 이상의 황-함유 실란,

[0197] (b) (자유) 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 하나 이상의 유기 화합물,

[0198] (c) 온도 25℃의 수용액에서 측정된 3.75 미만의 pKa를 갖는 산(c1) 및 하나 이상의 루이스 산(c2)으로부터 선

택되는 적어도 하나의 산.

[0199] 2. 구현예 1에 있어서, (d) 황을 함유하지 않는 하나 이상의 실란을 더 포함하여 구성되는, 조성물.

[0200] 3. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는 황-함유 실란(a)이, 블록킹된 머캅토실란, 오르가노실란 폴리설파이드 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는, 조성물.

[0201] 4. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는 황-함유 실란(a)이, 블록킹된 머캅토 실란으로부터 선택되는, 이전 구현예 중 어느 하나에 따른 조성물.

[0202] 5. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는 황-함유 실란(a)이, 블록킹된 티올 및 알콕시실란 관능기를 갖는 블록킹된 머캅토실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 이전 구현예 중 어느 하나에 따른 조성물.

[0203] 6. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 머캅토(HS-) 관능기을 갖지 않는 황-함유 실란(a)이, 블록킹된 머캅토 관능성 알킬알콕시실란으로부터 선택되는, 조성물.

[0204] 7. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 하나 이상의 유기 화합물(b)이, 머캅토실란 및 실란 모이어티를 포함하지 않는 유기 머캅토 화합물로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 유기 머캅토 화합물은 예를 들어 n-옥틸 머캅탄 또는 tert-도데칸티올과 같은 알킬 머캅탄; 티오글리콜산, 3-머캅토프로피온산, 메틸 3-머캅토프로피오네이트, 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판 트리스(3-머캅토프로피오네이트)를 포함하는, 머캅토산 및 식 $HS(CH)_nCOOH$ (여기서, n은 1 내지 5임)의 머캅토산의 에스테르; 티오글리세롤, 1,3-디머캅토-2-프로판올과 같은 하이드록시 알킬 머캅토 화합물; 또는 머캅토-2-벤조티아졸과 같은 방향족 및 헤테로방향족 머캅토 화합물을 포함하는, 조성물.

[0205] 8. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 유기 화합물(b)이, 티올 및 알콕시실란 관능기를 갖는 이관능성 실란과 같은 머캅토실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 조성물.

[0206] 9. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 유기 화합물(b)이, 머캅토 관능성 알킬알콕시실란으로부터 선택되는, 조성물.

[0207] 10. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 적어도 하나의 산(c)이, 온도 25℃의 수용액에서 측정된 3.75 미만의 pKa를 갖는 산(c1)으로부터 선택되는, 조성물.

[0208] 11. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 적어도 하나의 산(c)이, 루이스산(c2)으로부터 선택되는, 조성물.

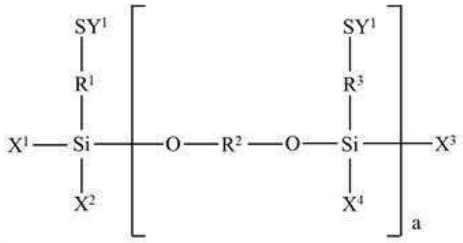
[0209] 12. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 온도 25℃의 수용액에서 측정된 3.75 미만의 pKa를 갖는 산(c)이, 양성자 산, 예를 들어 무기산, 유기산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 조성물.

[0210] 13. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 온도 25℃의 수용액에서 측정된 3.75 미만의 pKa를 갖는 산(c)이, 상기 조성물의 성분들에 존재하는 잔류 물과 반응하여 상기 산을 형성하는 가수분해성 화합물의 첨가를 통해 현장에서 형성되는, 조성물.

[0211] 14. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 온도 25℃의 수용액에서 측정된 3.75 미만의 pKa를 갖는 산(c)이, 말레산 무수물, 메탄설폰산 무수물과 같은 산 무수물(acid anhydrides), 할로겐 보란, 예를 들어 디클로로페닐보란, 디부틸보론 트리플루오로메탄설포네이트, 할로겐 실란, 예를 들어 할로겐트리알킬실란, 클로로트리메틸실란 또는 (3-클로로프로필)트리클로로실란, 옥타노일 클로라이드와 같은 알카노일 할라이드와 같은 1-클로-아실 할라이드, 메탄설포닐 클로라이드와 같은 설포닐 할라이드, 벤질 클로라이드와 같은 벤질 할라이드, 할로하이드린 또는 에피할로하이드린, 예를 들어 에피클로로히드린, 설페닐 클로라이드, 설퍼릴 또는 티오닐 클로라이드, 포스포릴 클로라이드, 디메틸 메틸포스포네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 가수분해성 화합물의 첨가를 통해 현장에서 형성되는, 조성물.

[0212] 15. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 산(c)이, 바람직하게는 리튬(Li) 및 알칼리 금속, 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg) 및 알칼리 토금속, 붕소(B), 알루미늄(Al), 규소(Si), 주석(Sn); 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 망간(Mn), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co) 및 아연(Zn)과 같은 주기율표 d 블록의 원소, 란타넘(La) 및 란타넘족 원소의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 루이스 산(c2)이고, 바람직하게는 상기 루이스 산(c2)이 유기 붕소 또는 티타늄 화합물인, 조성물.

[0213] 16. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 머캡토(HS-) 관능기(a)를 갖지 않는 상기 황-함유 실란이, 아래 식(I)의 블록킹된 머캡토 실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물:

[0214] 

(I)

[0215] (여기서, R^1 은 독립적으로 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 6개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고;

[0216] R^2 는 각각 2 내지 8개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 8개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고;

[0217] R^3 은 각각 독립적으로 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 6개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고;

[0218] X^1 은 $-OR^4$ 기(여기서 R^4 는 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬 기임), $-R^5OH$ 기(여기서 R^5 는 2 내지 8개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기임) 또는 3 내지 8개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기임)이거나, 또는 X^1 은 $-OR^6(OR^7)_cOR^8$(여기서 R^6은 2 내지 6개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 6개, 바람직하게는 3개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, 각각의 R^7 은 독립적으로 2 내지 4개의 탄소 원자의 알킬렌 기이고, R^8 은 1 내지 16개의 탄소 원자의 선형 알킬기 또는 3 내지 16개의 탄소 원자의 분지형 알킬 기이고, c는 1 내지 20의 정수이고;

[0219] X^2 및 X^3 은 독립적으로 X^1 또는 메틸이고;

[0220] X^4 는 각각 독립적으로 X^1 또는 메틸이고;

[0221] Y^1의 각 경우는 $-C(=O)R^9$, $-C(=S)OR^9$ 또는 -CN이고, 여기서 각 R^9 는 독립적으로 1 내지 16개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 5 내지 11개의 탄소 원자, 더욱 더 바람직하게는 6 내지 9개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기, 또는 3 내지 16개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 5 내지 11개의 탄소 원자, 더욱 더 바람직하게는 6 내지 9개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고; a는 0 내지 8의 정수이며, 이는,

[0222] (iii) X^1 및 X^2 가 $-OR^4$ 인 경우, 그 두 개의 $-OR^4$ 는 공유 결합을 통해 함께 결합되어 동일한 규소 원자에 결합된 $-OR^4-R^4O-$ 기를 형성할 수 있으며, 이는 2 내지 8개의 탄소 원자, 2개의 산소 원자 및 1개의 규소 원자를 포함하여 구성되는 고리 구조를 형성하고; 그리고

[0223] (iv) a가 1 내지 8이고 X^3 및 X^4 가 $-OR^4$ 인 경우, 그 두 개의 $-OR^4$ 는 공유 결합을 통해 함께 결합되어 $-OR^4-R^4O-$ 기를 형성할 수 있으며, 이는 2 내지 8개의 탄소 원자, 2개의 산소 원자 및 1개의 규소 원자를 포함하여 구성되는 고리 구조를 형성하는 것이 전제됨).

[0224] 17. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 머캡토(HS-) 관능기(a)를 갖지 않는 황-함유 실란은, 식(I)의 블록킹된 머캡토 실란으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 R^1 은 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 6개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, Y^1 은 $-C(=O)R^9$, $-C(=S)OR^9$ 또는 -CN이고, 여기서 각각의 R^9 은, 독립적으로 1 내지 16개의 탄소 원자 , 더욱 바람직하게는 5 내지 11개의 탄소 원자, 더욱 더 바람직하게는 6 내지 9개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기, 또는 3 내지 16개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 5 내지 11개의 탄소 원자, 더욱 더 바람직하게는 6 내지 9개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이며, X^1 은 $-OR^4$ 기이고, 여기서 R^4 는 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬 기이고, X^2 및 X^3 은 독립적으로 X^1 또는 메틸이고, a는 0

인, 조성물.

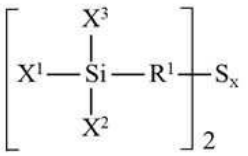
[0225] 18. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는 황-함유 실란(a)은 식(I)의 블록킹된 머캅토 실란으로 이루어진 군으로부터 선택되고: 여기서 R^1 은 독립적으로 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 6개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, 각각의 R^2 의 경우는 2 내지 8개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 8개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이며, 각각의 R^3 의 경우는 독립적으로 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 6개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, Y^1 은 $-C(=O)R^9$, $-C(=S)OR^9$ 또는 -CN이고, 여기서 각각의 R^9 는 독립적으로 1 내지 16개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 5 내지 11개의 탄소 원자, 더욱 더 바람직하게는 6 내지 9개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 16개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 5 내지 11개의 탄소 원자, 더욱 더 바람직하게는 6 내지 9개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이며; X^1 및 X^2 는 $-OR^4$ 이며, 여기서 R^4 는 1 내지 4개의 ㅍ의 알킬 기이고, X^1 과 X^2 의 두 $-OR^4$ 기는 공유 결합을 통해 함께 결합되어,동일한 규소 원자에 결합된 $-OR^4-R^4O$ 기를 형성하여, 2 내지 8개의 탄소 원자, 2개의 산소 원자 및 규소 원자 기를 포함하여 구성되는 고리 구조를 형성하거나, 또는 X^1 및 X^2 가 각각 $-OR^5OH$ 기이고, 여기서 R^5 는 2 내지 8개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기이거나, 3 내지 8개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, X^3 및 X^4는 독립적으로 탄소 원자 3 내지 8개의 분지형 알킬렌 기, X^3 및 X^4 는 독립적으로 $-OR^4$ 기(여기서 R^4 는 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬 기임), $-OR^5OH$ 기(여기서 R^5 는 2 내지 4개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기임) 또는 8 내지 8개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이며, 이는, X^3 및 X^4 가 $-OR^4$ 인 경우, 2개의 $-OR^4$ 기가 공유 결합을 통해 함께 결합되어, 동일한 규소 원자에 결합된 $-OR^4-R^4O-$ 기를 형성하여, 2 내지 8개의 탄소 원자, 2개의 산소 원자 및 1개의 규소 원자를 포함하여 구성되는 고리 구조를 형성하는 것이 전제되며, a는 1 내지 8, 바람직하게는 1 내지 3인, 조성물.

[0226] 19. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는 황-함유 실란(a)은, 트리에톡시실릴메틸 티오포르메이트, 2-트리에톡시실릴에틸 티오아세테이트, 3-트리에톡시실릴프로필 티오프로파노에이트, 3-트리에톡시실릴프로필 티오헥사노에이트, 3-트리에톡시실릴프로필 티오-(2-에틸)-헥사노에이트, 3-트리에톡시실릴프로필 티오옥타노에이트, 3-디에톡시메틸실릴프로필 티오옥타노에이트, 3-에톡시디메틸실릴프로필 티오옥타노에이트, 3-트리에톡시실릴프로필 티오도데카노에이트, 에톡시실릴프로필 티오옥타데카노에이트, 3-트리메톡시실릴프로필 티오옥타노에이트, 3-트리아세톡시실릴프로필 티오아세테이트, 3-디프로폭시메틸실릴프로필 티오프로파노에이트, 4-옥사-헥실옥시디메틸실릴프로필 티오옥타노에이트, 3-(2-{3-[2-(4-티아-5-옥소-도데실)-5-메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일옥시]-2-메틸-프로폭시}-5-메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일)-4-티아-5-옥소-도데칸; 3-(2-{3-[2-(4-티아-5-옥소-도데실)-4,4,6-트리메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일옥시]-2-메틸-프로폭시}-4,4,6-트리메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일)-4-티아-5-옥소-도데칸; 3-(2-{3-[2-(4-티아-5-옥소-도데실)-4,4,6-트리메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일옥시]-1,1-디메틸-부톡시}-4,4,6-트리메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일)-4-티아-5-옥소-도데칸; 3-({3-[2-티아-3-옥소-데실)-5-메틸-[1,3,2]디옥사실리난-일옥시]-2-메틸-프로폭시}-비스-[3-하이드록시-2- 메틸-프로폭시]-실라닐)-2-티아-3-옥소-데칸; 3-[{3-[{3-비스-(3-하이드록시-2-메틸-프로필)-(4-티아-5-옥소-도데실)-실라닐옥시]-1-메틸-프로폭시}-(3-하이드록시 -2-메틸-프로폭시)-(4-티아-5-옥소-도데실)-실라닐옥시]-2-메틸-프로판-1-올; 3-[[3-((3-하이드록시-3-메틸-프로폭시)-4-티아-5-옥소-도데실)-{3-[2-(4-티아-5-옥소-도데실)-5-메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일옥시]-1-메틸-프로폭시}-실라닐옥시)-2-메틸-프로폭시-(3-하이드록시-2-메틸-프로폭시)-4-티아-5-옥소-도데실)-실라닐]-2-메틸프로판-1-올; 3-(2-{3-[2-(4-티아-5-옥소-6-에틸-데실)-[1,3,2]디옥사실리난-2-일옥시]-프로폭시}-[1,3,2]디옥사실리난-2-일)-4-티아-5-옥소-6-에틸-데칸; 3-({3-[2-티아-3-옥소-옥틸)-5-메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일옥시]-2-메틸-프로폭시}-디에톡시]-실라닐)-2-티아-3-옥소-옥탄; 3-[{3-[{3-비스-(3-하이드록시-2,2-디메틸-프로필)-(4-티아-5-옥소-도데실)-실라닐옥시]-2,2-디메틸-프로폭시}-(3-하이드록시-2,2-디메틸-프로폭시)-(4-티아-5-옥소-도데실)-실라닐옥시]-2,2-디메틸-프로판-1-올; 3-[{3-[(메틸)-(3-하이드록시-2-메틸-프로폭시)-(4-티아-5-옥소-도데실)-실라닐옥시]-2-메틸-프로폭시}-메틸)-(4 -티아-5-옥소-도데실)-실라닐옥시]-2-메틸-프로판-1-올, 3-(트리에톡시실릴)프로필 티오시아네이트 및 그들의 조합으로부터 선택된 블록킹된 머캅토 실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

[0227] 20. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 머캅토(HS-) 관능기를 갖지 않는 황-함유 실란(a)이, 3-옥타노일티오-1-프로필트리에톡시실란(3-트리에톡시실릴프로필 티오옥타노에이트)인, 조성물.

[0228] 21. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 머캡토(HS-) 관능기를 갖지 않는 황-함유 실란(a)이, 적어도 하나 의 폴리설파이드 잔기 -Sx-(여기서 x는 약 2 내지 약 12, 바람직하게는 약 2 내지 약 10, 더 바람직하게는 약 2 내지 약 8, 더 바람직하게는 약 2 내지 약 6, 더 바람직하게는 약 2 내지 약 4, 더 바람직하게는 약 2 또는 약 4의 평균 값임)를 포함하여 구성되는 실란으로부터 선택되는, 조성물.

[0229] 22. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 머캡토(HS-) 관능기를 갖지 않는 황-함유 실란(a)이, 아래 식(II);으로부터 선택되는 조성물:

[0230]  (II)

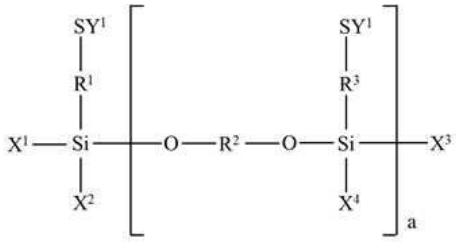
[0231] (여기서 R^1 은 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 6개, 바람직하게는 3개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, X^1, X^2 및 X^3 은 앞에서 정의된 바와 같이 서로 독립적이고, 바람직하게는 각각 에톡시이고, x는 앞에서 정의된 바와 같으며, 바람직하게는 x는 약 2 또는 약 4임).

[0232] 23. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 황-함유 실란(a)이, 비스-3-트리에톡시실릴프로필 디설파이드, 비스-트리에톡시실릴프로필 테트라설파이드 및 3-옥타노일티오-1-프로필트리에톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 조성물.

[0233] 24. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 황-함유 실란(a)이, 조성물 중 성분의 중량을 기준으로, 다른 성분에 비해 주요 성분을 형성하는, 조성물.

[0234] 25. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 황-함유 실란(a)이, 전체 조성물에 대해 50 중량% 초과를 형성하는, 조성물.

[0235] 26. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 머캡토(HS-) 관능기를 갖는 상기 유기 화합물(b)이, 아래 식(III)의 머캡토실란으로부터 선택되는 조성물;

[0236]  (III)

[0237] (여기서 R^1은 앞에서 정의된 바와 같이 서로 독립적이고; R^2 의 각 경우는 앞에서 정의된 바와 같이 독립적이고; R^3 의 각 경우는 앞에서 정의된 바와 같이 독립적이고; X^1, X^2, X^3 및 X^4 는 앞에서 정의된 바와 같이 서로 독립적이며, a는 앞에서 정의된 바와 같음).

[0238] 27. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 머캡토(HS-) 관능기를 갖는 유기 화합물(b)이 상기 식(III)의 머캡토실란으로부터 선택되고, 여기서, R^1 은 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 6개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, X^1 은 $-OR^4$ 기이고, 여기서 R^4 는 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬 기이고, X^2 및 X^3 은 독립적으로 X1 또는 메틸이고, a는 0인, 조성물.

[0239] 28. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 머캡토(HS-) 관능기를 갖는 유기 화합물(b)은, 식(III)의 머캡토실란으로부터 선택되고, 여기서 R^1 은 독립적으로 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 6개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, R^2 는 각각 2 내지 8개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 8개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, R^3 의 각 경우는 독립적으로 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 6개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, X^1 및 X^2 는 OR^4 이고, 여기서 R^4 는 1 내지 4개의 탄소

원자의 알킬 기이고, X^1 과 X^2 의 2개의 $-OR^4$ 기가 공유결합으로 서로 결합하여 동일한 규소원자에 결합된 $-OR^4-R^4O-$ 기를 형성하여, 2 내지 8개의 탄소 원자, 2개의 산소 원자 및 규소 원자 기를 포함하여 구성되는 고리 구조를 형성하거나, 또는 각각의 X^1 및 X^2 는 $-OR^5OH$ 기이고, 여기서 R^5 는 2 내지 8개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 8개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, X^3 및 X^4 는 독립적으로 $-OR^4$ 기(여기서 R^4 는 1 내지 4 개의 탄소 원자의 알킬 기임), $-O^COH$ 기(여기서 R^5 gr는 2 내지 8개의 탄소 원자의 선형 알킬렌 기 또는 3 내지 8개의 탄소 원자의 분지형 알킬렌 기이고, 이는, X^3 및 X^4 가 $-OR^4$ 인 경우 2 개의 $-OR^4$ 기가 공유결합을 통해 서로 결합하여, 동일한 규소 원자에 결합되는 $-OR^4-R^4O-$ 기를 형성하여, 2 내지 8개의 탄소 원자, 2개의 산소 원자 및 1개의 규소 원자를 포함하여 구성되는 고리 구조를 형성하는 것이 전제되며, a는 1 내지 8, 바람직하게는 1 내지 3인, 조성물.

[0240] 29. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 유기 화합물(b)이, 3-머캅토-1-프로필트리에톡시실란, 2-머캅토-1-에틸트리에톡시실란, 머캅토메틸트리에톡시실란, 6-머캅토-1-헥실트리에톡시실란, 4-머캅토-1-부틸트리에톡시실란, 1-머캅토-1-에틸트리에톡시실란, 3-머캅토-1-프로필메틸디에톡시실란, 3-머캅토-1-프로필디메틸에톡시실란, 3-머캅토-1-프로필트리메톡시실란, 2 -머캅토-1-에틸트리메톡시실란, 머캅토메틸트리메톡시실란, 6-머캅토-1-헥실트리메톡시실란, 4-머캅토-1-부틸트리메톡시실란, 1-머캅토-1 에틸트리메톡시실란, 3-머캅토-1-프로필메틸디메톡시실란, 3-머캅토-1-프로필디메틸메톡시실란, 3- 머캅토-1-프로필트리프로폭시실란, 3-머캅토-1-프로필트리이소프로폭시실란, 3-머캅토-1-프로필트리부톡시실란, 4-(3,6,9,12,15-펜타-옥사옥타코실옥시)-4-에톡시-5,8,11, 14,17,20-헥사옥사-4-실라트리트리아콘탄-1-티올, 3-(2-{3-[2-(3-머캅토-프로필)-5-메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2- 일옥시]-2-메틸-프로폭시}-5-메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일)-프로판-1-티올; 3-(2-{3-[2-(3-머캅토-프로피)-4,4,6-트리메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일옥시]-2-메틸-프로폭시}-4, 4,6-트리메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일)-프로판-티올; 3-(2-{3-[2-(3-머캅토-프로필)-4,4,6-트리메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일옥시]-1,1-디메틸-부톡시}- 4,4,6-트리메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일)-프로판-1-티올; 3-({3-[2-머캅토-프로필)-5-메틸-[1,3,2]디옥사실리난-일옥시]-2-메틸-프로폭시}-비스-[3-하이드록시-2-메틸-프로폭시] -실라닐)-프로판-1-티올; 3-[{3-[{3-비스-(3-하이드록시-2-메틸-프로필)-(3-머캅토-프로필)-실라닐옥시]-1-메틸-프로폭시}-(3-하이드록시-2-메틸 -프로폭시)-(3-머캅토-프로필)-실라닐옥시]-2-메틸-프로판-1-올; 3-[[3-((3-하이드록시-3-메틸-프로폭시)-3-머캅토-프로필)-{3-[2-(3-머캅토-프로필)-5-메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일옥시]-1-메틸-프로폭시}-실라닐옥시)-메틸-프로폭시-(3-하이드록시-2-메틸-프로폭시)-3-머캅토-프로필)-실라닐]-2-메틸프로판-1- 올; 3-(2-{3-[2-(3-메르카파토-부틸)-[1,3,2]디옥사실리난-2-일옥시]-프로폭시}-[1,3,2]디옥사실리난-2-일)- 부탄-1-티올; 3-({3-[2-머캅토-메틸)-5-메틸-[1,3,2]디옥사실리난-2-일옥시]-2-메틸-프로폭시}-디에톡시]-실라닐)-메탄-1-티올 ; 3-[{3-[{3-비스-(3-하이드록시-2,2-디메틸-프로필)-(3-머캅토-프로필)-실라닐옥시]-2,2-디메틸-프로폭시}-(3-하이드록시 -2,2-디메틸-프로폭시)-(3-머캅토-프로필)-실라닐옥시]-2,2-디메틸-프로판-1-올; 3-[{3-[(메틸)-(3-하이드록시-2-메틸-프로폭시)-(3-머캅토-프로필)-실라닐옥시]-2-메틸-프로폭시}-메틸)-(3-머캅토-프로필)-실라닐옥시]-2-메틸-프로판-1-올, 3-머캅토프로필-에티옥실-디(트리데실-펜타메톡시)-실란 및 그들의 조합으로 이루어진 머캅토실란의 군으로부터 선택되는, 조성물.

[0241] 30. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 머캅토(HS-) 관능기를 갖는 유기 화합물(b)이, 3-머캅토-1-프로필트리에톡시실란 및 4-(3,6,9,12,15-펜타-옥사옥타코실옥시)-4-에톡시-5,8,11,14,17,20-헥사옥사-4-실라트리트리아콘탄-1-티올로 이루어진 군으로부터 선택되는. 조성물.

[0242] 31. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 산(c)이, 양성자성 무기산, 및 유기산, 바람직하게는 카르복실산, 유기 설폰산, 유기 설핀 산, 유기 포스핀산, 유기 인산과 같은 유기산으로부터 선택되는, 조성물.

[0243] 30. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 산(c)이, 다음 식(IV)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물:

[0244] $H_pE_qO_r$ (IV)

[0245] (여기서, p는 ≥ 1, 바람직하게는 1 내지 4이고, q는 ≥ 1, 바람직하게는 1 내지 3이고, r은 0 내지 6, 바람직하게는 0 내지 4이고, E는 독립적으로 Ti, Mo, W, Cr, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, B, C, Si, Sb, CN, CNO, SCN, N, P, As, Te, S, Se, F , Cl, Br 및 I임).

[0246] 33. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 산(c)이, 산 (c1)은 바람직하게는, -C(=O)(-OH); -C(=S)(-OH); -S(=O)$_2$(-OH); -O-S(=O)$_2$(-OH); -S(=O)(-OH); -O-S(=O)(-OH); (-O)$_2$P(=O)(-OH); -O-P(=O)(-OH);및 O-N(=O)(-OH) 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 그리고 바람직하게는 카르복실산 기(-C(=O)(-OH)-) 또는 설폰산 기(-S(=O)$_2$(-OH))인, 적어도 하나의 산성 관능기(A)를 가지는 유기산으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 조성물.

[0247] 34. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 산(c)이, 알킬, 할로알킬, 퍼플루오로알킬, 사이클로알킬, 알케닐, 아릴, 아르알킬 또는 치환된 알킬, 사이클로알킬, 알케닐, 아릴, 아르일킬과 같은 유기 기에 연결되고, 임의선택적으로 치환기로서 치환기로서 F, Cl, Br, I와 같은 할라이드를, 니트로 기, 시아노 기, 티오시아노 기, 하이드록시 기, 설프하이드릴 기, 알콕시 기, 알킬티오 또는 아릴티오 기, 아실기, 카르복실 에스테르 또는 산 기, 설포네이트 에스테르 또는 산기, 및 포스페이트 에스테르를 함유하는, 카로복실산, 설폰산, 설핀산, 포스폰산 및 포스핀산으로로부터 선택된 유기 산으로 이루어진 군에서 선택되며; 바람직하게는, 클로로설폰산, 트리플루오로메탄설폰산, 메탄설폰산, 벤젠설핀산, 4-도데실벤젠설폰산, p-톨루엔설폰산과 같은 설폰산 또는 설핀 산, 플루오르화 또는 염소화와 같이 할로겐화된 카르복실산, 퍼플루오로부탄산, 트리플루오로아세트산, 디클로로아세트산, 클로로아세트산, 2-브로모벤조산, 인계 유기산(예: 옥틸포스폰산, 12-머캅토도데실포스폰산), 카르복실산(예: 옥살산), 피루브산, 3-옥소부탄산, 말레산 또는 푸마르산, 2,3- 디하이드록시프로판산, 시트르산, 타르타르산, 시스 또는 트랜스-1,2-사이클로프로판디카르복실산, 테레프탈산 및 이들의 조합으로부터 선택되는 유기산으로 이루어진 군에서 선택되는, 조성물.

[0248] 35. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 3.75 ≤ pKa ≤ 7인 하나 이상의 산, 예를 들어 아세트산을 더 포함하여 구성되는, 조성물.

[0249] 36. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 25℃에서 용액의 하이드로알코올성 pH는 약 7 미만, 바람직하게는 약 3 내지 약 7, 더 바람직하게는 약 4 내지 약 6, 더욱 더 바람직하게는 약 5 내지 약 6인, 조성물.

[0250] 37. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 약 5 내지 약 95 중량%, 바람직하게는 약 50 내지 약 95 중량%의 하나 이상의 상기 황-함유 실란(a), 약 5 내지 약 95 중량%, 바람직하게는 약 5 내지 약 50 중량%의 하나 이상의 상기 유기 화합물(b), 및 약 0.01 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 2 중량%, 더 바람직하게는 약 0.01 내지 약 1 중량%, 더욱 더 바람직하게는 약 0.01 내지 약 0.1 중량%의 적어도 하나의 산(c)을 포함하여 구성되고, 또는 상기 산(c)이, 약 0.01 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 4 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.01 내지 약 3 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.01 중량%의 양으로 사용된다. 내지 약 2 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.01 내지 약 1 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.01 내지 약 0.5 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.01 내지 약 0.1 중량%의 양으로 사용되고, 각각의 상기 백분율은 상기 조성물의 총량을 기준으로하는, 조성물.

[0251] 38. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 화합물(a) 대 화합물(b)의 중량비가, 약 >1:1 내지 약 50:1 w/w, 바람직하게는 약 50/50 w/w 내지 약 90/10, 더욱 바람직하게는 약 60/40 내지 약 80/20, 훨씬 더 바람직하게는 약 70/30 내지 약 80/20, 가장 바람직하게는 75/25 w/w인, 조성물.

[0252] 39. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 화합물(a) 대 화합물(b)의 중량비가, 약 75 대 약 25, 약 4.8 대 약 1.6, 약 7 대 약 0.35, 약 6.25 대 약 0.7, 약 5.75 대 약 1, 약 5.2 대 약 1.3, 약 4.4 대 약 1.9, 약 3.6 대지 약 2.4, 약 3 대지 약 1, 또는 약 2.85 대지 약 3.15인, 조성물.

[0253] 40. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 가스 크로마토그래피-헤드스페이스 분석에 의해 측정된 H_2S의 농도가, 300ppm 미만, 바람직하게는 200ppm 미만, 더 바람직하게는 100ppm 미만, 더욱 더 바람직하게는 50ppm 미만인, 조성물.

[0254] 41. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 산(c)이, 산의 총량을 기준으로, 적어도 약 30 중량%, 바람직하게는 적어도 약 50 중량% 이상, 더 바람직하게는 적어도 약 70 중량% 이상, 더 바람직하게는 적어도 약 90 중량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 적어도 약 98 중량%이고, 나머지가 바람직하게는 물인, 조성물.

[0255] 42. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 산(c)이, 약 50 중량% 내지 약 99 중량%의 농도를 갖는 형태로 사용되며, 여기서 물 함량이 최대 2 중량%, 바람직하게는 최대 0.1 중량%이고, 나머지는 바람직하게는 용매, 오일, 성분(c) 이외의 산, 산 무수물 및 산 에스테르로부터 선택되는 다른 성분인, 조성물.

[0256] 43. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 고무 성분을 함유하지 않는, 조성물.

[0257] 44. 성분(a), 성분(b) 및/또는 성분(c)를 조합하거나 접촉시키는 적어도 하나의 단계를 포함하여 구성되는, 이전 구현예 중 어느 하나에 따른 조성물의 제조 방법.

[0258] 45. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, (i) 하나 이상의 황-함유 실란(a)을 적어도 하나의 산(c)과 조합한 다음, 하나 이상의 유기 화합물(b)과 조합하는 단계; 또는 (ii) 하나 이상의 유기 화합물(b)을 적어도 하나의 산(c)과 조합한 다음 하나 이상의 황-함유 실란(a)과 조합하는 단계;를 포함하여 구성되는, 조성물의 제조 방법.

[0259] 46. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 상기 성분(a), 성분(b) 및 성분(c)를, 교반된 용기에서 혼합에 적합한 온도, 바람직하게는 약 20℃ 내지 약 40℃에서 최대 약 30분 접촉시키는, 조성물의 제조 방법.

[0260] 47. 이전 구현예 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 산(c)을 상기 황-함유 실란(a)의 제조에서 또는 상기 유기 화합물(b)의 제조에서, 원료 처리, 혼합, 반응 단계, 세척 단계, 정제 단계, 여과 단계, 열처리 및 생산 후 처리를 포함하는 단위 조작을 통해 첨가하는, 조성물의 제조 방법.

[0261] 48. 온도 25℃의 수용액에서 측정된 3.75 미만의 pKa를 갖는 산 및 루이스 산으로부터 선택되는 적어도 하나의 산의 유효량을 조성물에 첨가하는 단계를 포함하여 구성되는, 황-함유 실란 조성물의 하이드로겐 설파이드 방출을 감소시키는 방법.

[0262] 49. 이전 구현예중 어느 하나에 있어서, 상기 산을, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.01 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 2 중량%, 더 바람직하게는 약 0.01 내지 약 1 중량%, 더욱 더 바람직하게는 약 0.01 내지 약 0.1 중량%의 적어도 하나의 산(c)에 첨가하는, 황-함유 실란 조성물의 하이드로겐 설파이드 방출을 감소시키는 방법.

[0263] 50. 고무 첨가제와 같은 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함하여 구성되는, 이전 구현예 중 어느 하나에 따른 조성물.

[0264] 51. 카본 블랙 또는 실리카, 바람직하게는 실리카와 같은 필러를 포함하여 구성되는 이전 구현예 중 어느 하나에 따른 조성물의 고무 조성물용 첨가제로서의 용도.

[0265] 52. 실리카 및 이전 구현예 중 어느 하나에 따른 하나 이상의 조성물을 포함하여 구성되는, 고무 조성물.

[0266] 53. (A) 적어도 하나의 디엔계 폴리머; (B) 바람직하게는, 예를 들어 ISO 9277에 따라 측정된 50 m^2/g 이상의 BET 표면을 갖는 침강 실리카; (C) 위에 정의된 바와 같은 적어도 하나의 조성물; (D) 적어도 하나의 탈블록킹제; (E) 황을 포함하여 구성되는 적어도 하나의 가황제 및 적어도 하나의 촉진제를 포함하여 구성되는 가황 패키지; 및 (F) 적어도 하나의 스코치 개질제;를포함하여 구성되는, 이전 구현예에 따른 고무 조성물.

[0267] 54. 이전 구현예의 고무 조성물로부터 제조된, 가황된 물품.

[0268] **실시예**

[0269] **방법**

[0270] 실란 원료의 조성물 뿐만아니라 블렌드의 조성물을 가스 크로마토그래피(gas chromatography: GC)로 측정하였고, 화학 구조를 질량 분석법(mass spectrometry: Ms)으로 확인하였다(GC-MS). Sigma-Aldrich의 헵타데칸(CAS# 629-78-7)을 내부 표준(internal standard)으로 사용하였다.

[0271] 순수 실란 또는 실란 혼합물로부터 생성된 H_2S의 양은 GC-헤드스페이스(GC-HS) 분석(이하 "H_2S-HS"로 표시함)으로 결정하였다. 5g의 조성물 샘플을 칭량하고 적합한 바이알, 바람직하게는 긴 목(long neck)을 갖는 20mL 헤드스페이스 유리 바이알에 밀봉하여, 1시간 동안 최대 50℃로 가열하고, 바이알의 헤드스페이스에 있는 가스를 샘플링하고. 자동화 시퀀스를 사용하여 주입하고 측정하였다.

[0272] 산이 첨가된 실란 블렌드에 표시된 하이드로알코올성 pH는 바람직하게는 pH-반응성 유리 전극과 기준전극으로서 은-염화은 전극을 포함하여 구성되는 pH-미터를 사용하여 실온(25℃)에서 측정되었다. 먼저, 이소프로판올과 탈이온수의 2:1 부피 용액을 준비하고 비이커에 60mL를 첨가했다. 물에 용해된 0.01M NaOH 및 0.01M HCl 용액을 사용하여 pH를 7로 조정했다. 이어서, 실란 블렌드 10g을 상기 하이드로알코올성 용액에 교반하면서 용해시킨 후 pH를 측정하였다.

[0273] **실시예 1**

[0274] 75 중량%의 3-옥타노일티오-1-프로필트리에톡시실란(OTPTES로 약칭) 및 25중량%의 머캅토프로필트리에톡시실란(MPTES로 약칭)의 블렌드를 GC-HS 분석을 실행하기에 적합한 20mL 바이알에 3.75g의 OTPTES와 1.25g의 MPTES를 첨가하여 제조하였다. 이 바이알을 밀봉한 다음, 궤도형 쉐이커(orbital shaker)를 사용하여 300rpm에서 5분 동안 교반하였다.

[0275] 본 발명에 따른 3성분 블렌드 OTPTES/MPTES/DBSA (3-옥타노일티오-1-프로필트리에톡시실란/머캅토프로필트리에톡시실란/DBSA(4-도데실벤젠설폰산))은, 먼저 OTPTES/MPTES 실란 블렌드의 75중량%와 동일한 양으로 OTPTES를 수용한 40 mL 유리 바이알에 3성분 블렌드의 전체 질량에 대해 서로 다른 중량%로 DBSA를 첨가하여 제조되었다. 그 후, OTPTES/MPTES/DBSA 실란 블렌드의 25중량%와 동일한 양의 MPTES를 산성화된(acidified) OTPTES를 수용한 동일한 바이알에 첨가하였다. 이 바이알을 막고 궤도형 쉐이커를 사용하여 300rpm에서 5분 동안 다시 교반했다. 전형적인 실험에서는 0.1%wt를 목표로 한다. 3원 혼합물의 전체 질량의 DBSA, 0.03g DBSA를 22.48g OTPTES에 첨가한 후, 7.49g MPTES를 산성화된 OTPTES에 첨가하고, 위에 설명된 절차를 수행하였다. 서로 다른 백분율의 DBSA를 함유한 각 혼합물에 대해 하이드로알코올성 pH를 측정하고 GC 분석을 수행했다. 그 후, 각 혼합물의 샘플 5g을 GC-HS 분석을 실행하는 데 적합한 20mL 바이알에 넣고 바이알을 밀봉하고 샘플을 50℃ 오븐에서 7일부터 최대 30일까지 노화하였다. 새로 준비한 샘플과 노화된 샘플 모두 GC-HS 및 GC 분석하였다. 레퍼런스로서, 출발 실란인 OTPTES 및 MPTES 양자에 대해 유사한 데이터가 수집되었다. 이 경우 실란 5g이 GC-HS 분석을 위해 사용했다.

[0276] 표 1은 75% 중량% OTPTES: 25 중량% MPTES의 실란 블렌드로부터 H_2S 배출을 완화하는 데 있어 DBSA와 같은 농축 설폰산 첨가의 효과를 보여주며, 75:25 w/w 머캅토 강화된 블렌드는 H_2S-HS 가 50℃에서 7일에 261 ppm에서 30일에 최대 547 ppm으로 증강하였다 (실행 번호 3 참조).

[0277] 블렌드에서 DBSA의 비율이 증가함에 따라 하이드로알코올성 pH는 감소하여, pH 6.16(실행 번호 4 참조)에서 4.71(실행 번호 5 참조)까지 지속적으로 떨어진다. 30일 노화시 해당 H_2S-HS의 양은 pH가 떨어지면서 급격하게 줄어들고, pH = 4.71에서 25ppm이 된다 (실행 번호 5 참조).

[0278] 표 1. 블록킹된 머캅토실란/머캅토실란/DBSA(OTPTES/MPTES)(3-옥타노일티오-1-프로필트리에톡시실란/머캅토프로필트리에톡시실란/DBSA)의 본 발명의 실시예

표 1

[0279]

실행 번호	블렌드내 함량(중량%)			실시예 유형	하이드로 알코올성 pH	50 ℃에서 H_2S-HS의 양 (ppm)		
	블록킹된 머캅토실란[a] (화합물 (a))	머캅토실란[b] (화합물 (b))	DBSA[c] (화합물(c))			0 일	7 일	30 일
1	100	0	0	-	8,85	4,8	7,1	13,1
2	0	100	0	-	7,99	5,5	11,7	13,1
3	75	25	0	비교예	8,63	11,6	261,2	546,7
4	74,83	24,93	0,24	본발명	6,16	12,0	13,1	23,4
5	74,83	24,93	0,25	본발명	4,71	14,6	15,6	25,4
[a]3-옥타노일티오-1프로필트리에톡시실란, Momentive 의 NXT* Silane								
[b]3-머캅토프로필트리에톡시실란, Momentive의 SILQUEST* A-1891 Silane								
[c]4-도데실벤젠설폰산(DBSA), Sigma-Aldrich에서 구입								

[0280] 표 2는 50℃에서 30일 노화 후 블렌드의 조성물을 갓 만든 동일한 블렌드의 조성물과 비교할 때(표 1의 실행 번호 3), 오르가노실란 디설파이드 TESPD가 현장에서 형성되고 그 함량이 0.15%wt에서 최대 0.28%wt로 증가한다는 것을 보여주는 표 1의 실행번호 3과 4의 분석 결과를 보여준다. 0.24 %wt DBSA를 함유하는 실란 블렌드의 조성물(실행번호 4)이 50℃에서 30일 동안 노화 시 허용 가능한 안정성을 가지며, 산이 없는 단순 블렌드(실행 번호 3)에 비해 TESPD 오르가노실란 디설파이드 함량에서 약간의 감소만이 관찰된다.

[0281] 표 2. DBSA가 첨가된 블렌드에서 오르가노실란 디설파이드 함량의 안정화

표 2

[0282]

특징	단위	표 1에서 실행번호 3 갓 제조됨 25 ℃에서 0일	표 1에서 실행번호 3 50 ℃에서 30일	표 1에서 실행번호 4 갓 제조됨 50 ℃에서 0일	표 1에서 실행번호 4 50 ℃에서 7일	표 1에서 실행번호 4 50 ℃에서 30일
머캡토실란[a]	% wt.	25,18	24,52	24,72	24,60	24,60
오르가노실란 디설파이드[b]	% wt.	0,15	0,28	0,14	0,13	0,13
[a]3-머캡토프로필트리에톡시실란, Momentive의 SILQUEST* A-1891 Silane						
[b]현장 형성된 비스-3-트리에톡시프로필 디설파이드						

[0283] **실시예 2**

[0284] 다양한 양의 MPTES를 함유한 OTPTES/MPTES 블렌드는 실시예 1에 보고된 것과 같은 절차를 사용하여 제조되었다. 전형적인 실험에서, OTPTES/MPTES 실란 블렌드의 50%wt. MPTES, 2.50g의 OTPTES 및 2.50g의 MPTES를 GC-HS 분석을 실행하기에 적합한 20mL 바이알에 첨가했다.

[0285] 다양한 양의 MPTES를 함유하는 OTPTES/MPTES/DBSA의 3원 블렌드도 실시예 1에 보고된 것과 같은 절차를 사용하여 제조되었다.

[0286] 표 3은 MPTES 양이 증가하는 OTPTES/MPTES 블렌드에서 H_2S-HS 빌드업의 변화를 보여준다. 30일 노화 시 H_2S-HS에 대한 최대 1391ppm은 50%wt OTPTES: 50 %wt. MPTES 실란 블렌드에서 달성되었다(실행 번호 8 참조). DBSA의 첨가에 의해 수득된 각각의 3원 조성물은 갓 만든/제조된 샘플에서 이미 H_2S-HS가 더 적음을 보여주며, H_2S 빌드업의 극적인 감소도 관찰되고, DBSA 첨가된 50:50 w/w 머캡토 강화 블렌드의 경우 50℃에서 30일 후 H_2S-HS 함량 33ppm을 가진다 (실행 번호 8에 비해 98% 감소).

[0287] 표 3. 블록킹된 머캡탄에 대한 다양한 머캡탄 비율에 대한 예

표 3

[0288]

실행 번호	블렌드내 함량(중량%)			실시예 유형	하이드로알코올성 pH	50 ℃에서 H_2S-HS의 양 (ppm)		
	블록킹된 머캡토실란[a] (화합물(a))	머캡토실란[b] (화합물(b))	DBSA[c] (화합물(c))		갓 제조됨 25 ℃에서 0일	0 일	7 일	30 일
6	90	10	0	비교예	8,82	7,8	76,0	232,3
7	75	25	0	비교예	8,72	13,9	416,2	607,8
8	50	50	0	비교예	8,43	37,7	952,3	1391,2
9	25	75	0	비교예	8,25	30,8	587,1	890,8
10	10	90	0	비교예	8,13	19,8	219,4	257,4
11	89,75	9,97	0,28	본발명	4,46	4,4	3,7	6,8
12	74,81	24,94	0,25	본발명	4,23	6,5	9,8	28,4
13	49,90	49,90	0,20	본발명	3,83	8,1	16,1	33,5
14	24,96	74,88	0,15	본발명	3,71	10,7	11,4	19,4
15	9,99	89,89	0,13	본발명	3,63	7,3	12,7	15,3
[a]3-옥타놀일티오-1-프로필트리에톡시실란, Momentive의 NXT* Silane								
[b]3-머캡토프로필트리에톡시실란, Momentive의 SILQUEST* A-1891 Silane								
[c]4-도데실벤젠설폰산 (DBSA), Sigma-Aldrich 제품								

[0289] **실시예 3**

[0290] 폴리설파이드 실란, 예를 들어 TESPD 및 비스-3-트리에톡시실릴프로필 테트라설파이드(TESPT(화합물 (a))로 약칭됨) 및 머캅토 실란인 MPTES(화합물 (b))의 블렌드은 실시예에 보고된 것과 유사한 절차를 사용하여 제조되었다. 1. 75%wt를 목표로 하는 일반적인 실험에서. TESPD: 25%wt. MPTES 실란 블렌드, 3.75g의 TESPD 및 1.25g의 MPTES를 GC-HS 분석을 실행하기에 적합한 20mL 바이알에 첨가했다.

[0291] TESPD/MPTES/DBSA(화합물(a)의 폴리설파이드/(b)의 머캅토실란/화합물(c)의 DBSA 및 TESPT/MPTES/DBSA(화합물(a)의 폴리설파이드/(b)의 머캅토실란/DBSA의 3원 블렌드 화합물(c)은, 또한 실시예 1에 보고된 것과 유사한 절차를 사용하여 제조되었다. 먼저 TESPD/MPTES 또는 TESPT/MPTES의 75%wt와 동일한 양으로 TESPD 또는 TESPT를 함유하는 바이알에 산을 첨가했다. 그 후, TESPD/MPTES 또는 TESPT/MPTES 실란 블렌드의 25%wt에 해당하는 양의 MPTES를 전형적인 실험에서 각각 3.70g의 TESPD를 함유하는 동일한 바이알에 첨가했다. 먼저 GC-HS 분석을 실행하기에 적합한 20mL 바이알에 0.06g DBSA를 혼합한 후, TESPT/MPTES/DBSA 블렌드의 경우 3.58g TESPT를 먼저 0.23g과 혼합했다. DBSA 이후 MPTES 1.19g을 산성화된 TESPT에 첨가했다. 새로 준비된 샘플과 50℃ 오븐에서 최대 7일 동안 노화된 샘플을 모두 GC-HS 분석에 제출했다. 참고로, TESPD와 TESPT 모두 출발 실란에 대해 유사한 데이터가 수집되었다. 이 경우 GC-HS 분석는 5g 또는 실란을 사용했다.

[0292] 산 첨가의 안정화 효과는 머캅토가 풍부한 폴리설파이드 실란 블렌드에 대해서도 입증되었다. 표 4는 75:25 w/w 머캅토 강화 블렌드(실행 번호 18 및 19 참조)가 쉽게 1%wt 이상을 생성함을 보여줍니다. 순수 실란 TESPD 및 TESPT가 동일한 조건에서 더 안정적임에도 불구하고 최대 50℃의 온도에 노출되면 H2S가 발생합니다(실행 번호 16 및 17 참조). 상업용 TESPD/MPTES 블렌드에서 알칼리도를 제거하면 머캅토가 풍부한 폴리설파이드 실란 블렌드도 극적으로 안정화된다.

[0293] 표 4. 본 발명 실시예의 오르가노실란 폴리설파이드/머캅토실란/DBSA

표 4

[0294]

실행 번호	블렌드내 함량 (중량%)				실시예 유형	50 ℃에서 H_2S-HS의 양 (ppm)		
	오르가노실란 폴리설파이드[a] (화합물 (a))	오르가노실란 폴리설파이드[b] (화합물 (a))	머캅토 실란[c] (화합물 (b))	DBSA[d] (화합물(c))		0 일	7 일	30 일
16	100	0	0	0	-	116,7	107,4	287,3
17	0	100	0	0	-	14,1	13,1	12,1
18	75	0	25	0	비교예	>10000	>10000	>10000
19	0	75	25	0	비교예	>10000	>10000	>10000
20	74,05	0,00	24,69	1,26	본발명	72,6	20,3	3,7
21	0,00	71,55	23,85	4,60	본발명	21,5	52,2	32,6

[a]비스-3-트리에톡시실릴프로필 디설파이드, Struktol의 SCA-985

[b]비스-3-트리에톡시실릴프로필 테트라설파이드, Struktol의 SCA-98

[c]3-머캅토프로필트리에톡시실란, Momentive의 SILQUEST* A-1891 Silane

[d]4-도데실벤젠설폰산(DBSA), Sigma-Aldrich 제품

[0295] **실시예 4**

[0296] OTPTES, MPTES 및 메탄 설폰산(MSA)의 블렌드가 실시예 1에 보고된 것과 유사한 절차를 사용하여 다양한 메탄설폰산 ppm 수준에서 제조되었다. 갓 제조된 샘플과 노화된 샘플 모두 GC-HS 및 GC 분석을 수행하였다.

[0297] 표 5는 표 1의 데이터와 비교된 75%wt OTPTES: 25 %wt. MPTES 실란 블렌드에 첨가된 MSA 양의 함수로서 노화 30일의 H_2S-HS 데이터에 대한 유사한 경향을 보여줍니다. 이러한 블렌드에서 나오는 H_2S-HS의 양은 단순 블렌드(실행 번호 22)와 비교할 때 극적으로 낮다(실행 번호 23, 24 및 25).

[0298] 게다가, 표 6은 산성화된 실란 블렌드(실행 번호 24 참조)의 조성물이 50℃에서 30일 동안 노화 시에도 허용 가능하게 안정적이며 단순 블렌드(실행 번호 22 참조)에 비해 TESPD 실란 함량의 증가가 관찰되지 않음을 보여준다.

[0299] 표 7은 단순 블렌드(실행 번호 26)과 비교하여 25℃에서 저장된 샘플(실행 번호 27)의 경우 최대 365일까지 하이드로겐 설파이드 형성이 99% 감소한 것을 보여주며, 산 첨가의 결과로 블렌드의 안정화가 장기간 지속 가능한 것을 보여준다.

[0300] 표 5. 본 발명 실시예의 블록킹된 머캅토실란/머캅토실란/MSA

표 5

[0301]

실행번호	블렌드내 함량 (중량%)			실시예 유형	하이드로알코올성 pH	50 ℃에서 H_2S-HS의 양 (ppm)		
	블로킹된 머캅토 실란[a] 화합물 (a))	머캅토 실란[b] 화합물(b))	MSA[c] (화합물(c))		갓 제조됨 25 ℃에서 0일	0 일	7 일	30 일
22	75	25	0	비교예	8,91	29,7	323,1	574,1
23	74,9441	24,9813	0,0746	본발명	6,14	18,8	17,3	24,8
24	74,9429	24,9810	0,0761	본발명	5,94	21,1	13,6	16,7
25	74,9422	24,9807	0,0771	본발명	5,58	21,2	11,7	17,9

[a]3-옥타노일티오-1-프로필트리에톡시실란, Momentive의 NXT* Silane

[b]3-머캅토프로필트리에톡시실란, Momentive의 SILQUEST* A-1891 Silane

[c]메탄설폰산 (MSA), Sigma-Aldrich 제품

[0302] 표 6. MSA가 첨가된 블렌드에서 오르가노실란 디설파이드 함량의 안정화

표 6

[0303]

특성	단위	표 5에서 실행번호 22	표 5에서 실행번호 22	표 5에서 실행번호 24	표 5에서 실행번호24	표 5에서 실행번호 24
		갓 제조됨 25 ℃에서 0일	50 ℃에서 30 일	갓 제조됨 50 ℃에서 0일	50 ℃에서 7일	50 ℃에서 30일
머캅토실란[a]	%wt.	24,80	24,68	24,75	24,73	24,68
오르가노실란 디설파이드[b]	%wt.	0,21	0,28	0,17	0,17	0,17

[a]3-머캅토프로필트리에톡시실란, Momentive의 SILQUEST* A-1891 Silane

[b]비스-3-트리에톡시실릴프로필 디설파이드, 현장에서 형성됨

[0304] 표 7. 하이드로겐 설파이드 방출에 대한 장기적 안정화

표 7

[0305]

실행번호	블렌드내 함량 (중량%)			실시예 유형	하이드로알코올성 pH	50 ℃에서 H_2S-HS의 양 (ppm)			
	블록킹된 머캅토 실란[a] (화합물 (a))	머캅토 실란[b] (화합물 (b))	MSA[c] (화합물 (c))		갓 제조됨 25℃에서 0일	0 일	60 일	120 일	365 일
26	75	25	0	비교예	8,85	23,9	421,3	511,3	1550,4
27	74,9411	24,9804	0,0785	본발명	5,45	19,5	4,3	4,5	11,6

[a]3-옥타노일티오-프로필트리에톡시실란, Momentive의 NXT* Silane

[b]3-머캅토프로필트리에톡시실란, Momentive의 SILQUEST* A-1891 Silane

[c]메탄설폰산 (MSA), Sigma-Aldrich 제품

[0306] **실시예 5(비교예):** 화합물(a)로서 3-옥타노일티오-1-프로필트리에톡시실란(OTPTES)/화합물(b)로서 머캡토프로필트리에톡시실란(MPTES)/비교 화합물(c')로서 아세트산

[0307] 실시예 1에 보고된 것과 같은 절차를 사용하여 OTPTES와 MPTES의 블렌드에 아세트산을 다양한 비율로 첨가했다.

[0308] 표 8에 표시된 것처럼 아세트산 만큼 낮은 강도의 약산을 첨가는 시간 경과에 따른 H_2S-HS 빌드업을 방지할 수 없었다.

[0309] 표 8. 비교예인 블록킹된 머캡토실란(a)/머캡토실란(b)/아세트산(pKa 4.89)

표 8

[0310]

실행 번호	블렌드내 함량 (중량%)			실시예 유형	하이드로 알코올성 pH	50 ℃에서 H_2S-HS의 양 (ppm)		
	블록킹된 머캡토 실란[a] (화합물(a))	머캡토 실란[b] (화합물(b))	아세트산[c] (화합물(c))		갓 제조됨 25 ℃에서 0일	0 일	7 일	30 일
28	75	25	0	비교예	8,63	11,6	261,2	546,7
29	74,9	25	0,1	비교예	6,58	25	320,8	1127,3
30	74,8	25	0,2	비교예	6,2	37,7	453,2	745,2
31	74,7	25	0,3	비교예	5,74	25,4	353,5	543,6
32	74,6	25	0,4	비교예	5,66	25,9	399,3	508,5
33	74,5	25	0,5	비교예	5,46	21,7	436,7	721,1

[a]3-옥타노일티오-프로필트리에톡시실란, Momentive의 NXT* Silane

[b]3-머캡토프로필트리에톡시실란, Momentive의 SILQUEST* A-1891 Silane

[c] Sigma-Aldrich에서 구입 (pKa 4.89)

[0311] **실시예 6:** 화합물(a)로서 3-옥타노일티오-1-프로필트리에톡시실란/화합물(b)로서 머캡토프로필트리에톡시실란/화합물(c)로서 다양한 강도의 산

[0312] 실시예 1에 보고된 것과 유사한 절차를 사용하여 OTPTES와 MPTES의 블렌드에 다양한 레벨의 산을 다양한 비율로 첨가했다.

[0313] pKa 값이 4.89보다 낮은 강도를 갖는 산을 OTPTES와 MPTES의 블렌드에 첨가하여 노화 시 하이드로겐 설파이드의 형성을 줄일 수 있는 최소 산 강도를 확인했다. 표 9는 산이 없는 단순 블렌드(실행 번호 34)와 비교하여 pKa 값이 3.75보다 낮은 산을 갖는 블렌드가 50℃에서 7일 동안 하이드로겐 설파이드 형성을 효과적으로 감소시킨다는 것을 보여준다(실행 번호 35 내지 41). pka 값이 3.75 이상인 산(실행번호 42 내 45번)은 노화 시 하이드로겐 설파이드 형성을 완화하는 데 효과가 없음을 보여준다.

[0314] 표 9. 다양한 강도를 갖는 산에 대한 본 발명의 실시예

표 9

[0315]

실행 번호	블렌드내 함량 (중량%)	산(c) 종류	해리 상수	실시예 유형	하이드로 알코올성 pH	50 ℃에서 H_2S-HS의 양 (ppm)

	블로킹된 머캅토 실란[a] (화합물 (a))	머캅토 실란[b] (화합물 (b))	산[c]		pK_a		갓 제조	갓 제조	7 일
37	75	25	0	-	-	비교예	8,85	21,0	329,4
38	74,9131	24,9711	0,1158	트리플루오로메탄설폰산[d]	-14,7[e]	본발명	3,65	8,7	68,8
39	74,9431	24,9811	0,0758	황산[f,g]	-2,8[h]	본발명	3,59	11,3	78,5
40	74,9411	24,9804	0,0785	메탄설폰산	-1,9[h]	본발명	5,45	19,5	12,5
41	74,9340	24,9780	0,0880	트리플루오로아세트산	0,52[i]	본발명	4,45	31,1	29,2
42	74,9255	24,9752	0,0993	디클로로아세트산	1,35[i]	본발명	4,74	32,2	34,4
43	74,9452	24,9818	0,0730	클로로아세트산	2,87[i]	본발명	5,03	34,2	36,7
44	74,8905	24,9635	0,1460	에탄올중 10%wt. 시트르산[j]	3,13[i]	본발명	5,42	24,8	26,1
45	74,9734	24,9911	0,0355	포름산	3,75[i]	비교예	6,15	31,5	378,8
46	74,9288	24,9777	0,0935	에탄올중 10%wt. 벤조산	4,20[i]	비교예	7,14	31,2	408,4
47	74,9659	24,9887	0,0454	아세트산	4,76[i]	비교예	7,25	31,3	378,4
48	74,9164	24,9721	0,1115	옥타노산	4,89[i]	비교예	7,48	32,3	387,7

[a] 3-옥타노일티오-1-프로필트리에톡시실란, Momentive의 NXT* Silane

[b] 3-머캅토프로필트리에톡시실란, Momentive의 SILQUEST* A-1891 Silane

[c] Sigma-Aldrich에서 구입

[d] 농축산에 대한 하메트 산도 함수(Hammett acidity function)(H_0)는 14.1임.

데이터는 G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, A. Molnar. Superacid Chemistry. 2009 (2nd ed.)에서 입수.

[e] "Chemistry A 2016, 120, 20, 3663-3669:"에서 데이터 입수함.

[f] 농축산에 대한 하메트 산도 함수(Hammett acidity function)(H_0)는 12.0임.

데이터는 "G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, A. Molnar. Superacid Chemistry. 2009 (2nd ed."에서 입수.

[g] 이양성자산(Diprotic acid): pk_{a2} i는 1,99임.

데이터는 "CRC Handbook of Chemistry and Physics 95th Edition"에서 입수.

[h] "J. P. Guthrie. Canadian Journal of Chemistry 1978, 56, 17, 2342-2354"에서 데이터 입수.

[i] 데이터는 산의 수용액을 희석하는데 적용하며, "CRC Handbook of Chemistry and Physics 95th Edition"에서 입수.

[j] 삼양성자산(Triprotic acid): pk_{a2} 는 4,76이고, pk_{a3} 는 6,40임.

"CRC Handbook of Chemistry and Physics 95th Edition"에서 데이터 입수.

[0316] **실시예 7 및 8:**

[0317] OTPTES와 MPTES의 블렌드와, TESPD와 MPTES의 블렌드는 표 10 및 11에 표시된 첨가제 성분이 투여되었다.

[0318] 표 10 및 11은 또한 성분(c)로서 현장에서 HCl을 형성하는 화합물(표 10의 실행 번호 51, 52, 53, 54 및 56)의 사용 또는 성분(c)로서 현장에서 메탄설폰산을 형성하는 화합물(표 10의 실행번호 55)의 사용은 노화시 하이드로겐 설파이드의 형성을 감소시킬 수 있다.

[0319] 표 10. 실시예 - 성분(c)의 현장 형성

표 10

[0320]

실행 번호	블렌드내 함량 (%wt.)				현장 형성 첨가제 종류	실시예 유형	50℃에서 H_2S-HS의 양 (ppm)	
	블록킹된 머캅토 실란[a] 화합물(a)	오르가노실란 폴리설파이드[b] (화합물(a))	머캅토 실란[c] 화합물(b)	첨가제 양[d]			갓 제조	7 일
49	75	0	25	0	-	비교예	32,1	366,1
50	0	75	25	0	-	비교예	>10000	>10000
51	74,9081	0	24,9694	0,1225	디클로로페닐보란	본발명	30,1	19,4
52	74,9372	0	24,9791	0,0837	클로로트리메틸실란	본발명	30,1	22,9
53	74,8118	0	24,9372	0,2510	옥타닐클로라이드	본발명	8,5	9,7
54	74,9339	0	24,9780	0,0881	메탄설포닐클로라이드	본발명	25,7	22,1
55	74,8993	0	24,9665	0,1342	메탄설폰산 무수물	본발명	40,5	26,1
56	0	74,6844	24,8948	0,4208	클로로트리메틸실란	본발명	44,4	37,3

[a]3-옥타노일티오-1-프로필트리에톡시실란, Momentive의 NXT* Silane

[b]비스-3-트리에톡시프로필 디설파이드, Struktol의 SCA-985

[c]3-머캅토프로필트리에톡시실란, Momentive의 SILQUEST* A-1891 Silane

[d]Sigma-Aldrich에서 구입가능.

[0321] 표 11. 실시예 - 성분(c2)로서 루이스산의 사용

표 11

[0322]

실행 번호	블렌드내 함량(%wt.)			첨가제(c2) 종류	실시예 유형	500℃에서 H_2S-HS의 양 (ppm)	
	블록킹된 머캅토 신란[a] (화합물(a))	머캅토 실란[b] (화합물(b))	첨가제 양[c]			갓 제조	7 일
57	75	25	0	-	비교예	30,3	385,2
58	74,9535	24,9845	0,0620	Triethyl borate	본발명	23,8	125,2
59	74,9547	24,9849	0,0604	Tetra-n-butyl orthotitanate	본발명	11,2	10,3
60	74,8800	24,9600	0,1600	Aluminium-tri-sec-butylate	본발명	17,8	12,8

[a]3-옥타노일티오-1-프로필트리에톡시실란, Momentive의 NXT* Silane

[b]3-머캅토프로필트리에톡시실란, Momentive의 SILQUEST* A-1891 Silane

[c] Sigma-Aldrich에서 구입가능

[0323] **실시예 9**

[0324] OTPTES, MPTES 및 메탄 설폰산(MSA)의 블렌드가 실시예 1에 보고된 것과 유사한 절차를 사용하여 제조되었다.

[0325] 갓 제조한 샘플과 노화된 샘플 모두 GC-HS 및 GC 분석에 제공되었다.

[0326] 표 12는 산성화된 실란 블렌드의 H_2S-HS의 양이, 단순 블렌드(실행 번호 61)에 비해. 50℃보다 높은 온도, 특히 130℃의 온도에서 7일 동안 노화 시(실행 번호 62 참조) 극적으로 낮아짐을 보여준다. 게다가, 표 13은 산성화된 실란 블렌드(실행 번호 62 참조)의 조성물이 130℃에서 7일 동안 노화된 경우에도 허용 가능한 수준인 반면, 동일한 조건에서 단순 블렌드의 조성이 변경되고 TESPD가 극적으로 증가함을 보여준다(실행 번호 61).

[0327] 표 12. 50℃ 보다 높은 온도에서 하이드로겐 설파이드 방출에 대한 안정화

표 12

[0328]

실행 번호	블렌드내 함량 (%wt.)			실시예 유형	하이드로 알코올성 pH	130℃에서 H_2S-HS의 양 (ppm)	
	블록킹된 머캅토 실란[a] (화합물 (a))	머캅토 실란[b] (화합물(b))	MSA[c] 화합물(c)		갓 제조됨 25℃에서 0일	0 일	7 일
61	75	25	0	비교예	8,92	22,9	878,4
62	74,9411	24,9804	0,0785	본발명	5,48	19,5	102,1
[a]3-옥타노일티오-1-프로필트리에톡시실란, Momentive의 NXT* Silane							
[b]3-머캅토프로릴트리에톡시실란, Momentive의 SILQUEST* A-1891 Silane							
[c] 메탄설폰산 (MSA), Sigma-Aldrich 제품							

[0329] 표 13. MSA가 첨가되고 50℃보다 높은 온도에서 노화된 블렌드 내 오르가노실란 디설파이드 함량의 안정화

표 13

[0330]

특성	단위	표 12에서 실행번호 61	표 12에서 실행번호 61	표 12에서 실행번호 62	표 12에서 실행번호 62
		갓 제조됨 25℃에서 0일	130℃에서 7일	갓 제조됨 25 ℃에서 0일	130 ℃에서 7일
머캅토실란[a]	%wt.	24,9	23,73	24,85	24,46
오르가노실란 디설파이드[b]	%wt.	0,21	0,65	0,17	0,18
[a]3-머캅토프로필트리에톡시실란, Momentive의 SILQUEST* A-1891 Silane					
[b]현장 형성된 비스-3-트리에톡시실릴프로필 디설파이드					