(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C08G 77/28

(11) 공개번호 특2003-0005052
(43) 공개일자 2003년01월15일

(21) 출원번호 10-2002-0038921
(22) 출원일자 2002년07월05일

(30) 우선권주장 10132941.5 2001년07월06일 독일(DE)

(71) 출원인 데구사 아게
독일 데-40474 뒤쎌도르프 벤니그젠플라츠 1

(72) 발명자 루긴슐란트한스-데틀레프
독일데-50968쾰른라데르베르거슈트라쎄147
하쎄안드레
독일데-52441린니히덴크말슈트라쎄8
랏트치빌미카엘
독일데-50321브륄판탈레온슈트라쎄1
크라프치크롤란트
독일데-79618라인펠덴바리슈트라쎄6

(74) 대리인 이병호

심사청구 : 없음

(54) 올리고머성 유기실란, 이의 제조방법 및 이의 용도

요약

본 발명은 화학식 1에 따르는 2개의 구조 단위(A) 및 (B)로 이루어진 올리고머성 유기실란에 관한 것이다.

화학식 1

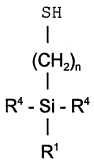
A B

상기 화학식 1에서,

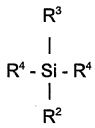
R^1, R^2, R^3, n, o 및 p는 명세서에서 정의한 바와 같다.

당해 올리고머성 유기실란은 화학식 2의 단량체 화합물과 화학식 3의 단량체 화합물을 혼합한 다음, 코올리고머화시킴으로써 제조된다.

화학식 2



화학식 3



상기 화학식 2 및 3에서,

R^1, R^2, R^3, n 및 R^4는 명세서에서 정의한 바와 같다.

당해 올리고머성 유기실란은 고무 혼합물에 사용될 수 있다.

색인어
올리고머성 유기실란, 고무 혼합물, 충전제, 가황.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 올리고머성 유기실란, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

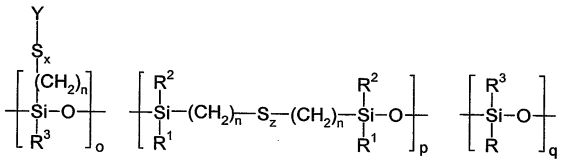
특히 자동차 타이어의 트레드 또는 기타 용품용을 포함하는, 산화물로 충전된 고무 혼합물에서의 실란 커플링제 또는 강화 보조제로서의 3-머캅토프로필트리메톡시실란 또는 비스-(3-[트리에톡시실릴]-프로필)테트라설판과 같은 황 함유 유기규소 화합물을 사용하는 것으로 공지되어 있다[독일 특허 제2 141 159호, 독일 특허 제2 212 239호, 미국 특허 제3 978 103호 및 미국 특허 제4 048 206호].

혼합에 의해 제조되는, 충전제 및 강화 보조제로서의 규산을 포함하는 하나 이상의 탄성중합체 또는 동일 반응계내 반응 생성물로서, 하나 이상의 작용성 폴리오가노실록산 화합물을 기본으로 하며, 추가의 성분으로서 작용성 유기실란을 함유하는 고무 혼합물이 유럽 공개특허공보 제0 784 072 A1호에 공지되어 있다. 단량체 구성 블록으로서, 특히, 각각의 경우 알콕시 치환체를 3개 또는 6개 함유하는 3-머캅토프로필트리알콕시실란 또는 비스(트리알콕시실릴프로필)테트라설판이 사용된다.

유기실란 및 충전제, 예를 들면, 침전된 규산을 포함하는 고무 혼합물의 제조시, 예를 들면, 내부 혼합기에서 제1 혼합 공정 동안 화학 반응이 발생한다. 이러한 화학 반응은 알콜을 상당히 방출시킴으로써 수행되는, 유기실란 및 충전제 사이의 축합반응과 관련이 있다. 이렇게 제거된 알콜은, 압출시 발생하는 고무 혼합물의 기공 또는 고무 자체내에서의 바람직하지 않은 기포의 형성과 같이 고무 혼합물의 추가의 가공 동안 어느 정도 상당한 기술적 문제점을 유발한다. 또한, 반응 동안 알콜 방출의 감소는 건강상 및 환경상의 이유 둘다에 바람직하다.

상기한 단점들은 지금까지 사용한 단량체성 황 함유 유기규소 화합물 대신 올리고머성 오가노실란폴리설판을 사용함으로써 대부분 방지할 수 있는 것으로 공지되어 있다.

상이한 구조 단위(A) 및/또는 (B) 및/또는 (C)로 이루어진 올리고머성 유기실란은 유럽 공개특허공보 제0964021호에 공지되어 있다.



A B C

공지된 올리고머성 유기실란의 단점은 고무 혼합물에서의 강화 거동이 불량하다는 점이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 고무 혼합물에서의 강화성이 개선되고 올리고머화로 인해 혼합 공정 및 이후의 공정 단계 동안 에탄올의 방출이 감소된 올리고머성 유기실란을 제조하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 화학식 1에 따르는 2개의 구조 단위(A) 및 (B)로 이루어짐을 특징으로 하는 올리고머성 유기실란을 제공한다.

화학식 1

A B

상기 화학식 1에서,

R^1 및 R^2는 (C_1 - C_4)알콕시 그룹, 바람직하게는 메톡시 또는 에톡시 그룹이고,

R^3은 직쇄 또는 측쇄 (C_1 - C_{20}) 알킬 그룹, 바람직하게는 프로필, 옥틸 또는 헥사데실 그룹이고,

n은 1 내지 8, 바람직하게는 3이고,

o 및 p는 각각의 경우 1 내지 40의 양수(여기서, p/o는 0.2/1 내지 6/1이다)이다.

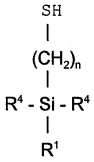
상기 화학식 1에서, R^3이 C_1-C_5이면, p/o는 바람직하게는 2/1 내지 5/1일 수 있고, R^3이 C_6-C_8이면, p/o는 바람직하게는 0.5/1 내지 3/1일 수 있으며, R^3이 C_9-C_{20}이면, p/o는 바람직하게는 0.2/1 내지 2/1일 수 있다.

올리고머성 유기실란은 한정된 분자량을 갖는 각각의 화합물로서 존재할 수 있을 뿐만 아니라, 분자량 분포를 갖는 올리고머성 혼합물로서 존재할 수도 있다.

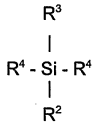
올리고머성 유기실란의 분자량은 200 내지 16,000g/mol일 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 올리고머성 유기실란의 분자량은 400 내지 5,000g/mol일 수 있다.

본 발명은 또한 화학식 2의 단량체 화합물과 화학식 3의 단량체 화합물을 혼합한 다음, 코올리고머화시킴을 특징으로 하는, 본 발명에 따르는 올리고머성 유기실란의 제조방법을 제공한다.

화학식 2



화학식 3



상기 화학식 2 및 3에서,

R^1, R^2, R^3 및 n은 위에서 정의한 바와 같고,

R^4는 동일하거나 상이할 수 있는 (C_1-C_4)알콕시 그룹, 바람직하게는 메톡시 또는 에톡시 그룹이다.

이와 관련하여, 임의의 구조를 가지며 2개의 구조 단위가 다양하게 길게 연쇄 연장된 유기규소 화합물이 상기한 화학식 2 및 화학식 3의 범주 내에서 형성될 것이다.

코올리고머화 반응은 0 내지 150℃의 반응 온도에서 용매에서 수행되고/되거나, 임의로, 촉매의 보조하에 수행될 수 있다.

화학식 2의 유기규소 화합물[구조 단위(I)]로서, 머캅토프로필트리에톡시실란, 머캅토프로필트리메톡시실란 또는 머캅토프로필메틸디에톡시실란이 사용될 수 있다.

화학식 3의 유기규소 화합물[구조 단위(II)]로서, 프로필트리에톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 프로필메틸디에톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 옥틸트리에톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 헥사데실트리에톡시실란 또는 헥사데실트리메톡시실란이 사용될 수 있다.

코올리고머화는 벌크 유기 용매, 불활성 유기 용매 또는 이들의 혼합물, 예를 들면, 방향족 용매(예: 클로로벤젠), 할로

겐화 탄화수소(예: 클로로포름 또는 메틸렌 클로라이드), 에테르(예: 디이소프로필 에테르, 3급-부틸 메틸 에테르, 테트라하이드로푸란 또는 디에틸 에테르), 아세토니트릴 또는 카복실산 에스테르(예: 에틸 아세테이트, 메틸 아세테이트 또는 이소프로필 아세테이트), 알콜(예: 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, 2급-부탄올 또는 3급-부탄올)에 물을 가하고 알콜을 방출시키면서 수행할 수 있다. 바람직한 용매는 에탄올 또는 에틸 아세테이트일 수 있다.

반응은 촉매화될 수 있다. 촉매는 촉매량 또는 화학양론적 양으로 첨가될 수 있다. 이와 관련하여, 알콕시실란의 SOLGEL 화학[참조: R. Corriu, D. Leclercq, Angew. Chem. 1996, 108, 1524-1540]으로부터 당해 기술분야의 숙련가들에게 공지되어 있는 모든 종류의 산성, 염기성 또는 친핵성 촉매가 본 발명의 범주 내에서 올리고머화에 사용하기에 적합하다. 촉매는 반응 용액(균일 촉매작용)으로서 동일 상에 존재할 수 있거나, 고체(불균일 촉매작용)로서 존재할 수 있으며, 반응 말기 이후에 분리된다.

산성, 염기성 또는 친핵성 촉매가 촉매 작용에 사용될 수 있다.

염기성 촉매 작용은, 예를 들면, 트리에틸아민, 테트라메틸피페리딘, 트리부틸아민 또는 피리딘과 같은 유기 염기를 사용하거나, NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, Na_2CO_3, $_2CO_3$, $CaCO_3$, CaO, $NaHCO_3$, $KHCO_3$와 같은 무기 염기, 또는 $NaOCH_3$ 또는 $NaOC_2H_5$와 같은 알콜레이트를 사용하여 수행할 수 있다.

친핵성 촉매 작용은 산화알루미늄 또는 적합한 플루오르화물(예: 불화암모늄, 불화나트륨 또는 불화칼륨), 또는 임의의 테트라알킬암모늄 플루오르화물(예: 테트라부틸암모늄 플루오라이드)을 사용하여 수행할 수 있다.

산 촉매 작용은 물 속에서의 묽은 수성 광산 또는 루이스산 용액을 사용하여 수행할 수 있다.

테트라부틸 오르토티타네이트는, 예를 들면, 루이스산으로서 사용될 수 있다.

촉매 작용은 물 속에서의 묽은 수성 NaOH 또는 불화암모늄 용액을 사용하여 수행하는 것이 바람직한데, 사용한 물의 양을 기준으로 하여, 촉매 1mol%를 사용한다.

적당량의 메탄올은 촉매 작용을 위해 첨가될 수 있다.

반응 조건, 특히 첨가된 물의 양은, 반응 생성물이 다축합되어 고체를 형성하지 않도록 선택할 수 있다.

반응을 완결시킨 후에, 쉽게 휘발되는 성분을 제거할 수 있으며, 촉매는 통상적인 방식으로 탈활성화시키거나 제거할 수 있다.

본 발명은 또한 이들이 고무, 충전제(예: 침전된 규산), 임의로 추가의 고무 보조 물질 뿐만 아니라, 본 발명에 따르는 하나 이상의 올리고머성 유기실란을 함유함을 특징으로 하는 고무 혼합물을 제공한다.

본 발명에 따르는 올리고머성 유기실란은 사용한 고무의 양을 기준으로 하여, 0.1 내지 15중량%의 양으로 사용될 수 있다.

본 발명에 따르는 올리고머성 유기실란의 첨가 및 충전제의 첨가는 바람직하게는 100 내지 200℃의 용융 온도에서 수행될 수 있다. 그러나, 예를 들면, 추가의 고무 보조 물질과 함께 저온(40 내지 100℃)에서 후속적으로 첨가할 수 있다.

올리고머성 유기실란은 순수한 형태로 혼합 공정에 첨가할 수 있으며, 불활성 유기 또는 무기 담체를 이용하여 혼합 공정에 첨가할 수도 있다. 바람직한 담체 물질은 규산, 천연 또는 합성 실리케이트, 산화알루미늄 또는 카본 블랙이다.

충전제로서, 다음 물질은 본 발명에 따르는 고무 혼합물에 사용될 수 있다:

- 카본 블랙: 이와 관련하여 사용된 카본 블랙은 연소 블랙, 노(爐) 블랙 또는 가스 블랙 공정에 의해 제조되며, BET 표면은 20 내지 200m^2/g이며, 이의 예에는 SAF, ISAF, HSAF, HAF, FEF 또는 GPF 카본 블랙이다. 카본 블랙은 임의로 헤테로원자(예: Si)를 함유할 수도 있다.

- 예를 들면, 실리케이트 용액을 침전시키거나, 비표면적(BET 면적)이 5 내지 1000m^2/g, 바람직하게는 20 내지 400m^2/g이고 제1 입자 크기가 10 내지 400nm인, 규소 할로겐화물을 연소 가수분해시킴으로써 제조된 고도로 분산된 규산. 규산은 임의로 Al, Mg, Ca, Ba, Zn 및 티탄 산화물과 같은 기타 금속 산화물을 갖는 혼합된 산화물로서 존재할 수도 있다.

- BET 면적이 20 내지 400m^2/g이고 제1 입자 직경이 10 내지 400nm인 알루미늄 실리케이트와 같은 합성 실리케이트, 및 마그네슘 실리케이트 또는 칼슘 실리케이트와 같은 알칼리 토금속 실리케이트,

- 카올린과 같은 천연 실리케이트 및 기타 천연 규산,

- 유리 섬유 및 유리 섬유 제품(매트, 스트랜드) 또는 미세크기의 유리구.

각각의 경우, 고무 100부를 기준으로 하여, 5 내지 150중량부의 양으로 BET 면적이 20 내지 400m^2/g인 카본 블랙, 또는 실리케이트 용액을 침전시킴으로써 제조된, BET 면적 20 내지 400m^2/g의 고도로 분산된 규산을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

상기한 충전제는 단독으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다. 당해 공정의 특히 바람직한 양태에 있어서, 혼합물을 제조하기 위해, 각각의 경우, 고무 100중량부를 기준으로 하여, 경중량 충전제 10 내지 150중량부, 임의로 카본 블랙 0 내지 100중량부 및 본 발명에 따른 올리고머성 유기실란 화합물 0.3 내지 10중량부가 사용될 수 있다.

천연 고무 이외에, 합성 고무도 본 발명에 따르는 고무 혼합물의 제조에 적합하다. 바람직한 합성 고무는, 예를 들면, 문헌[참조: W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Genter Verlag, Stuttgart 1980]에 기재되어 있다. 당해 고무에는, 특히 폴리부타디엔(BR), 폴리이소프렌(IR), 스티렌 함량이 1 내지 60중량%, 바람직하게는 2 내지 50중량%인 스티렌/부타디엔 공중합체(SBR), 이소부틸렌/이소프렌 공중합체(IIR), 아크릴로니트릴 함량이 5 내지 60중량%, 바람직하게는 10 내지 50중량%인 부타디엔/아크릴로니트릴 공중합체(NBR), 부분적으로 수소화되거나 완전히 수소화된 NBR 고무(HNBR), 에틸렌/프로필렌/디엔 공중합체(EPDM) 및 이들 고무의 혼합물이 포함된다. 유리 전이온도가 -50℃를 초과하는 음이온적으로 중합된 L-SBR 고무 뿐만 아니라 이의 디엔 고무와의 혼합물이 자동차 타이어를 제조하는데 특히 적합하다.

본 발명에 따른 고무 가황물은 반응 촉진제, 시효 경화방지제, 열안정화제, 광안정화제, 오존방지제, 가공보조 물질, 가소화제, 점착부여제, 취입제, 염료, 안료, 왁스, 증량제, 유기산, 억제제, 금속 산화물과 같은 고무 보조제 물질 뿐만 아니라, 고무 산업 분야에 공지되어 있는 트리에탄올아민, 폴리에틸렌 글리콜, 헥산트리올과 같은 활성화제를 추가로 함유할 수 있다.

고무 보조제 물질은 특히 목적하는 용도에 좌우되는 공지된 양으로 사용될 수 있다. 통상적인 양은, 예를 들면, 고무를 기준으로 하여, 0.1 내지 50중량%의 양이다. 황 또는 황 공여 물질은 가교결합제로서 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 고무 혼합물은 가황 촉진제를 추가로 함유할 수 있다. 적합한 가황 촉진제의 예는 머캅토벤조티아졸, 설펜아미드, 구아니딘, 티우람, 디티오카바메이트, 티오우레아 및 티오카보네이트이다. 가황 촉진제 및 황은 고무를 기준으로 하여, 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5중량%의 양으로 사용된다.

본 발명에 따르는 고무 혼합물의 가황은 100 내지 200℃, 바람직하게는 130 내지 180℃의 온도 및, 임의로, 10 내지 200bar의 압력하에 발생할 수 있다. 고무와 충전제, 임의의 고무 보조제 물질 및 본 발명에 따르는 올리고머성 실란(I)은 롤러, 내부 혼합기 및 혼합-압출기와 같이 공지된 혼합 장치에서 혼합할 수 있다.

본 발명에 따른 고무 혼합물은, 예를 들면, 공기 타이어, 타이어 트레드, 케이블 피복물, 호스, 드라이브 벨트, 컨베이어 벨트, 롤러 피복물, 타이어, 신발 밑창, 밀봉 링 및 제동 부품을 제조하기 위한 성형품을 제조하는데 적합하다.

본 발명에 따른 올리고머성 유기실란은 회전저항성[tan δ(60℃)와 연관됨]이 낮고, 내마모성이 개선되며, 스코치(scorch) 거동이 개선되고, 강화 인자(M300/M100)가 높다는 장점이 있다.

실시예:

올리고머성 유기실란 폴리설판의 제조

실시예 1:

3-머캅토프로필트리에톡시실란[MPTES, 다이나실란(Dynasylan) 3201, 데구사 아게(Degussa AG)] 92.0g(0.38mol), 프로필트리에톡시실란(PTES, VP Si203, 데구사 아게) 412.0g(2mol), 물 51.8g, 에탄올 132.0g, 메탄올 5.0g 및 염산(37%) 0.2g을 교반하면서 1L들이 환저 플라스크에서 혼합한다. 이어서, 용매를 회전 증발기에서 진공하에 제거한다. 쉽게 휘발되는 성분은 후속되는 건조 공정 동안 진공하에 제거된다. 황 함량이 3.94%인 생성물을 수득한다.

유럽 공개특허공보 제0964021호에 따른 비교실시예 1:

테트라부틸 오르토티타네이트 1mL와 함께 비스-(3-[트리에톡시실릴]-프로필)테트라설판(TESPT, Si69, 데구사 아게) 133g(0.25mol) 및 프로필트리에톡시실란(PTES) 44.0g(0.21mol)을 80℃에서 교반하면서 500mL들이 환저 플라스크에 첨가한다. 이어서, H_2O 8.50g(0.47mol)을 에탄올(분석용 순도) 10mL에 용해시킨 다음, 교반하면서 서서히 첨가한다. 첨가의 말기 이후에, 반응 혼합물을 80℃에서 1시간 동안 교반한 다음, 에탄올을 80℃ 및 500 내지 300mbar에서 증류시킨다. 이어서, 나머지 휘발성 성분을 80℃/30bar에서 제거한다. Si 단위 당 1.85개의 에톡시 그룹을 함유하는 오일성 생성물(^1H-NMR에 따라 측정함) 및 어닐링 잔사 28.8%를 수득한다.

유럽 공개특허공보 제0964021호에 따른 비교실시예 2:

PTES 대신, 이러한 경우 디메틸디에톡시실란[DMDES, 겔레스트(Gelest)] 31.0g(0.21mol)이 사용되는 것을 제외하고는, 비교실시예 1과 유사하게 제조한다. 수득한 오일성 생성물은 ^1H-NMR 분석에 따라, Si 단위당 1.60개의 에톡시 그룹을 갖는다. 어닐링 잔여량은 30.3%이다.

실시예 2

3-머캅토프로필트리에톡시실란(MPTES) 120.0g과 프로필트리에톡시실란(PTES) 225.0g(1.09mol)과의 혼합물을 교반기를 구비한 1L들이 4구 플라스크에 첨가한다. 에탄올 100mL 중의 물 17.2g, 메탄올 5.0g 및 진한 염산 0.4g으로 이루어진 용액을 1시간 내에 첨가한다. 2시간 동안 환류하에 가열한 후에, 용매 및 모든 휘발성 성분을 100℃에서 고압하에 제거한다. 점성 액체 250.5g을 수득한다.

생성물의 황 함량은 6.8%이고, 어닐링 잔여량은 36.4%이다.

실시예 3:

3-머캅토프로필트리에톡시실란(MPTES) 120.0g(0.50mol)과 옥틸트리에톡시실란(OTES, VP Si208, 데구사 아게) 125.0g(0.45mol)과의 혼합물을 교반기를 구비한 1L들이 4구 플라스크에 첨가한다. 에탄올 60mL 중의 물 5.3g, 메탄올 5.0g 및 진한 염산 1.5g으로 이루어진 용액을 1시간 내에 적가한다. 환류하에 4.5시간 동안 가열한 후에, 용매 및 모든 휘발성 성분을 110℃에서 고압하에 제거한다. 점성 액체 197.1g을 수득한다.

생성물의 황 함량은 7.5%이고, 어닐링 잔여량은 27.1%이다.

실시예 4:

3-머캅토프로필트리에톡시실란(MPTES) 120.0g(0.50mol)과 헥사데실트리에톡시실란(HDTES, VP Si216, 데구사 아게) 80.0g(0.20mol)과의 혼합물을 교반기를 구비한 1L들이 4구 플라스크에 첨가한다. 에탄올 45mL 중의 물 4.0g, 메탄올 5.0g 및 진한 염산 0.37g으로 이루어진 용액을 1시간 내에 적가한다. 환류하에 4시간 동안 가열한 후에, 용매 및 모든 휘발성 성분을 120℃에서 고압하에 제거한다. 점성 액체 156.0g을 수득한다.

생성물의 황 함량은 8.7%이고, 어닐링 잔여량은 22.8%이다.

고무 혼합물 및 가황물의 제조

실시예 5:

실시예 5에서, 혼합물은 원 위치에서 Si 69, Si 263/Si 203의 혼합물 및 유럽 공개특허공보 제0964021호에 따른 비교용 실란(비교실시예 1 및 2)을 갖는 실시예 1의 본 발명에 따른 올리고머성 유기실란을 사용하여 제조된다.

고무 혼합물 1 내지 5에 사용된 제형은 표 1에 제공되어 있다. 이와 관련하여, 단위 " phr" 은 사용된 원 고무 100부를 기준으로 한 비(중량%)를 나타낸다. 3-머캅토프로필트리에톡시실란(MPTES) 및 본 발명에 따른 올리고머성 유기실란을 갖는 혼합물 2 및 5의 경우에 있어서, 황 함량은 Si 69에 함유된 폴리설피드산 황을 고려하여 1.5 내지 2.2배 증가해야 한다. 고무 혼합물 및 이들의 가황물을 제조하는 일반적인 방법은 문헌[참조: " Rubeer Technology Handbook" , W. Hofmann, Hanser Verlag 1994]에 기재되어 있다.

[표 1]

	혼합물 1	혼합물 2	혼합물 3	혼합물 4	혼합물 5
물질	양[phr]				
제1 단계					
부나(Buna) VSL5025-1	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0
부타 CB 24	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
울트라실(Ultrasil) 7000 GR	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
ZnO	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
스테아르산	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
불카녹스(Vulkanox) 4020	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
프로텍터(Protector)G35P	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Si69	6.4	-	-	-	-
다이나실란 3201	-	5	-	- -	-
VP Si203	-	1	-	-	-
유럽 공개특허공보제0964021호에 따른비교실시예 1	-	-	6.4	-	-
유럽 공개특허공보제0964021호에 따른 비교실시예 2	-	-		6.4	-
실시예 1	-	-	-	-	6.4
제2 단계					
뱃치 단계 1					
제3 단계					
뱃치 단계 2					
불카시트(Vulkacit) D	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
TBzTD	0.2	0.2	-	-	0.2
불카시트 Cz	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
황	1.5	2.2	1.5	1.5	2.2

중합체 VSL 5025-1은 스티렌 함량이 25중량%이고, 부타디엔 함량이 75중량%인 용액[제조원: 바이엘 아게(Bayer AG)]에 중합된 SBR 공중합체이다. 부타디엔 73%는 1,2-커플링되고, 10% 부타디엔은 시스-1,4-커플링되고, 17% 부타디엔은 1,4-커플링된다. 공중합체는 오일 37.5phr을 함유하고, 무니 점도(ML 1+4/100℃)가 약 50이다.

중합체 부나 CB 24는 시스-1,4-폴리부타디엔 함량이 96%를 초과하고, 시스-1,2-폴리부타디엔 함량이 2% 미만이고, 무니 점도가 44 ±5인 바이엘 아게사의 시스-1,4-폴리부타디엔이다.

규산 울트라실 7000 GR[제조원: 데구사 휠스 아게(Degussa-Huls Ag)]의 BET 면적은 175m^2/g이다.

Si69는 (비스-(3-[트리에톡시실릴]-프로필)테트라설판)이고, VP Si203은 프로필트리에톡시실란이며, 다이나실란 3201은 3-머캅토프로필트리에톡시실란[제조원: 데구사 아게]이다.

나프톨렌(Naftolen) ZD[제조원: 케메탈(Chemetall)]는 방향족 오일로서 사용되고, 불카녹스 4020(제조원: 바이엘 아게)은 PPD이며, 프로텍터 G35P[제조원: 하브-풀러 게엠베하(HB-Fuller GmbH)]는 항오존제이다. 불카시트 D(DPG) 및 불카시트 CZ(CBS)는 바이엘 아게에서 시판중인 제품이다. TBzTD는 플렉시스 에스 아(Flexis S. A.)에서 시판중이다.

표 2의 혼합 방법에 상응하는 고무 혼합물을 내부 혼합기에서 제조한다.

[표 2]

단계 1	
설정	
혼합 장치	Werner & Pfleiderer E-유형
회전 속도	70분$^{-1}$
램(ram) 압력	5.5bar
공 용적	1.58L
충전도	0.56
유동 온도	70℃
혼합 과정	
0 내지 1분	부나 VSL 5025-1 + 부나 CB 24
1 내지 3분	1/2 규산, ZnO, 스테아르산, 나프톨렌 ZD, 실란
3 내지 4분	1/2 규산, 불카녹스 4020, 프로텍터 G35P
4분	세정
4 내지 5분	혼합
5분	세정
5 내지 6분	혼합 및 배출
뱃치 온도	145 내지 150℃
저장	실온에서 24시간
단계 2	
설정	
혼합 장치	단계 1에서와 같음
회전 속도	80분$^{-1}$
유동 온도	80℃
충전도	0.53
혼합 과정	
0 내지 2분	뱃치 단계 1로 파쇄
2 내지 5분	회전 속도의 변화를 유지시킴으로써 150℃의 뱃치 온도
5분	배출
뱃치 온도	140 내지 145℃
저장	실온에서 4시간
단계 3	
설정	
혼합 장치	단계 1에서와 같음
회전 속도	40분$^{-1}$
충전도	0.51
유동 온도	50℃
혼합 과정	
0 내지 2분	뱃치 단계 2, 촉진제, 황
2분	배출 및 실험실 혼합 롤러상에서 박편으로 만듦(직경: 200mm, 길이: 450mm, 유동 온도: 50℃)균질화:3x(왼쪽 면),3x(오른쪽 면)으로 절단하고, 접은 다음,8x(좁은 롤러 갭: 1mm), 3x(넓은 롤러 갭:3.5mm)으로 파쇄시키고, 시트를 제거한다.

시험편에 대한 가황 시간은 165℃에서 60분이다.

고무 기술 시험은 표 3에 제공된 시험 방법에 따라 수행된다.

[표 3]

물리적 시험	표준/조건
ML 1+4, 100℃	DIN 53523/3, ISO 667
가황측정기 시험, 165℃	DIN 53529/3, ISO 6502
링에서의 인장 시험, 23℃인장 강도모듈러스 값파단 신도	DIN 53504, ISO 37
쇼어(Shore) A 경도, 23℃	DIN 53 505
볼 탄성, 0 ° 및 60℃	ASTM D 5308
점탄성, 0 ° 및 60℃E*tan δ	DIN 53 513, ISO 2856
DIN 마모, 10N 힘	DIN 53 516
분산	ISO/DIS 11345

고무 혼합물 및 가황물의 제조

원료 혼합물 및 가황물에 대한 결과는 표 4에 있다.

[표 4]

특성	단위	혼합물 1	혼합물 2	혼합물 3	혼합물 4	혼합물 5
원료 혼합 결과						
ML(1+4), 100℃	[ME]	58	80	65	66	60
무니 스코치 130℃, t5	[분]	26.9	2.1	-	-	27.5
$D_{최대}$ - $D_{최소}$ (MDR, 165℃)	[dNm]	15.7	10.8	18.9	18.2	14.5
t 10%(MDR, 165℃)	[분]	1.3	0.3	1.9	1.9	2.0
t 90%(MDR, 165℃)	[분]	7.6	4.4	24.3	25.4	4.9
가황 결과						
인장 강도	[MPa]	14.0	12.6	14.1	15.6	14.4
모듈러스 100%	[MPa]	1.4	1.6	2.7	2.6	1.8
모듈러스 300%	[MPa]	6.6	10.1	12.5	11.7	10.1
모듈러스 300%/100%	[-]	4.7	6.2	4.6	4.5	5.8
파단 신도	[%]	460	340	330	360	380
쇼어 A 경도	[SH]	61	57	66	66	59
볼 탄성(0℃)	[%]	12.5	10.0	10.1	10.5	8.7
볼 탄성(60℃)	[%]	57.4	68.0	63.2	63.0	66.2
손실 인자, tan δ(0℃)	[-]	0.468	0.435	0.496	0.500	0.507
손실 인자, tan δ(60℃)	[-]	0.147	0.107	0.105	0.111	0.098

본 발명에 따른 올리고머성 유기실란을 갖는 혼합물(혼합물 5)은 유럽 공개특허공보 제0964021호(실시예 3/4)에 따라 제조된 오가노실란폴리설판을 갖는 혼합물보다 강화 인자(모듈러스 300%/100%)가 상당히 높다.

또한, 본 발명에 따른 올리고머성 유기실란을 갖는 혼합물(혼합물 5)은 최고 tan δ(0℃) 값[개선된 습윤 스키딩(skidding) 내성] 및 최저 tan δ(60℃) 값(개선된 회전저항성)을 갖는다.

혼합물 2는 극히 짧은 t 10% 시간을 고려하여 어렵게 가공될 수 있으며, 따라서 실행하기에 적합하지 않다.

실시예 6

실시예 6은 원 위치에서 참조용 혼합물인 상응하는 Si 69를 사용하여 실시예 2 내지 4의 발명에 따라 올리고머성 유기실란과 비교한다. 사용된 제형은 표 1(혼합물 3)에 상응하고, 표 5에 상응하는 실란이 첨가된다. 올리고머성 유기실란의 양은 혼합물 7 내지 9에서 규소 단위의 수가 동일하도록 선택되어야 한다. 대조용 혼합물용 황 함량은 1.5phr이고, 올리고머성 유기실란을 갖는 혼합물 7 내지 9에 대한 황 함량은 2.3phr이다.

고무 혼합물은 표 2에 따라 제조되고, 시험편은 165℃에서 가황시킨다. 참조용 혼합물 6에 대한 가황 시간은 25분이고, 혼합물 7 내지 9에 대한 가황 시간은 각각의 경우 20분이다.

고무 기술 시험은 표 3에 제시된 시험 방법에 따라 수행된다.

원 혼합물 및 가황물에 대한 결과는 표 5에 있다.

[표 5]

		혼합물 6	혼합물 7	혼합물 8	혼합물 9
Si 69	[phr]	6.4	-	-	-
실시예 2	[phr]	-	5.2	-	-
실시예 3	[phr]	-	-	4.2	-
실시예 4	[phr]	-	-	-	3.0
원료 혼합 결과					
ML(1+4)	[ME]	59	60	59	57
$D_{최대} - D_{최소}$	[dNm]	15.3	12.4	12.1	12.6
t 10%	[분]	1.7	1.2	1.1	1.3
t 90%	[분]	11.4	7.3	12.2	18.5
가황 결과					
인장 강도	[MPa]	16.0	13.1	13.1	15.1
모듈러스 100%	[MPa]	1.8	1.8	1.6	1.4
모듈러스 300%	[MPa]	9.7	12.4	11.2	9.2
모듈러스 300%/100%	[MPa]	5.3	6.9	7.0	6.6
파단 신도	[%]	410	310	330	400
쇼어 A 경도	[SH]	61	57	55	55
볼 탄성, 60℃	[%]	62.9	69.2	68.9	67.8
DIN 마모율	[mm^3]	80	61	63	69
동적 모듈러스 탄성 E*, 0℃	[MPa]	12.7	11.3	10.8	11.1
동적 모듈러스 탄성E*, 60℃	[MPa]	6.4	6.1	5.8	5.7
손실 인자 tan δ (0℃)	[-]	0.452	0.44	0.446	0.445
손실 인자 tan δ (60℃)	[-]	0.122	0.088	0.092	1.105
필립스 분산도 (0℃)	[-]	8	8	8	8

표 5에 나타낸 데이타로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따르는 올리고머성 유기실란은 증가된 강화 비/모듈러스 값 300%/100%, 감소된 DIN 마모, 및 회전저항성과 상응하는 낮은 이력현상을 나타낸다.

발명의 효과

본 발명에 의해, 고무 혼합물에서의 강화성, 마모성, 회전저항성 등이 개선되고 에탄올 방출이 감소된 올리고머성 유기실란이 제조된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

화학식 1에 따르는 2개의 구조 단위(A) 및 (B)로 이루어짐을 특징으로 하는 올리고머성 유기실란.

화학식 1

A B

상기 화학식 1에서,

R^1 및 R^2는 (C_1 - C_4)알콕시 그룹이고,

R^3은 직쇄 또는 측쇄 (C_1 - C_{20}) 알킬 그룹이고,

n은 1 내지 8이고,

o 및 p는 각각의 경우 1 내지 40의 양수(여기서, p/o는 0.2/1 내지 6/1이다)이다.

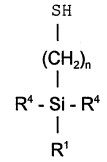
청구항 2.

제1항에 있어서, 올리고머성 유기실란의 분자량이 200 내지 16,000g/mol임을 특징으로 하는 올리고머성 유기실란.

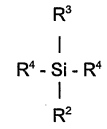
청구항 3.

화학식 2의 단량체 화합물과 화학식 3의 단량체 화합물을 혼합한 다음, 코올리고머화시킴을 특징으로 하여, 제1항에 따르는 올리고머성 유기실란을 제조하는 방법.

화학식 2



화학식 3



상기 화학식 2 및 3에서,

R^1, R^2, R^3 및 n은 위에서 정의한 바와 같고,

R^4는 동일하거나 상이할 수 있는 (C_1 - C_4)알콕시 그룹이다.

청구항 4.

제3항에 있어서, 머캅토프로필트리에톡시실란이 화학식 2의 화합물로서 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제3항에 있어서, 프로필트리에톡시실란이 화학식 3의 화합물로서 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

고무 혼합물에서 제1항에 따르는 올리고머성 유기실란의 용도.

청구항 7.

고무, 충전제 및 제1항에 따르는 하나 이상의 올리고머성 유기실란을 함유하는 고무 혼합물.

청구항 8.

제1항에 따르는 올리고머성 유기실란이 존재함을 특징으로 하는, 고무 이외에 하나 이상의 추가의 충전제를 함유하는 고무 혼합물의 제조방법.

청구항 9.

제7항에 따르는 고무 혼합물로부터 수득가능한 성형품.

청구항 10.

고무 혼합물의 마모를 개선시키기 위한 제1항에 따르는 올리고머성 유기실란의 용도.