



등록특허 10-2237021



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월09일
(11) 등록번호 10-2237021
(24) 등록일자 2021년04월01일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08C 19/25 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
C08C 19/44 (2006.01) *C08F 297/04* (2006.01)
C08L 25/10 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08C 19/25 (2013.01)
B60C 1/0016 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7006089
(22) 출원일자(국제) 2014년08월04일
심사청구일자 2019년07월12일
(85) 번역문제출일자 2016년03월07일
(65) 공개번호 10-2016-0042037
(43) 공개일자 2016년04월18일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/066674
(87) 국제공개번호 WO 2015/018772
국제공개일자 2015년02월12일
- (30) 우선권주장
1357908 2013년08월09일 프랑스(FR)
- (56) 선행기술조사문현
KR1020110021821 A*
JP2009242788 A
JP2012201863 A
JP2001131230 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 7 항

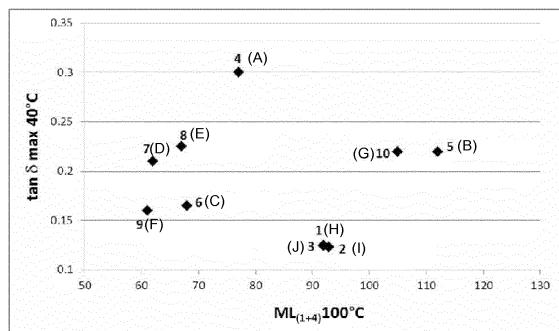
심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 아미노알콕시실란 화합물에 의해 커플링되고 쇄 말단에 아민 작용기를 갖는 디엔 엘라스토머를 포함하는 개질된 디엔 엘라스토머, 및 이를 포함하는 고무 조성물

(57) 요약

본 발명은, 알콕시실란 그룹에 의해 쇄의 중간에서 작용화되고, 임의로 부분적으로 또는 완전히 가수분해되면 실란올이 생성되고, 3급 아민 작용성 그룹을 갖고, 이의 규소 원자가 쇄의 두 부분에 결합하는 물질을 대부분 포함하는 개질된 디엔 엘라스토머에 관한 것이고, 상기 개질된 디엔 엘라스토머의 쇄 말단은 아민 작용성 그룹에 의해, 쇄 말단의 몰 수에 대하여, 적어도 70mol%로 작용화된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08C 19/44 (2013.01)

C08F 297/044 (2013.01)

C08L 25/10 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

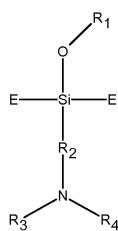
알콕시실란 그룹에 의해 쇄의 중간에서 작용화되고, 임의로 부분적으로 또는 완전히 가수분해되면 실란올이 생성되고, 3급 아민 작용성 그룹을 갖고, 이의 규소 원자가 쇄의 두 부분 (piece)에 결합하는 물질 (entity)을 개질된 디엔 엘라스토머에 대하여 적어도 50중량% 포함하는 개질된 디엔 엘라스토머로서,

상기 개질된 디엔 엘라스토머의 쇄 말단은 아민 작용성 그룹에 의해 쇄 말단의 몰수에 대해 적어도 70mol%까지 작용화되는, 개질된 디엔 엘라스토머.

청구항 2

제1항에 있어서, 알콕시실란 그룹에 의해 쇄의 중간에서 작용화되고, 임의로 부분적으로 또는 완전히 가수분해되면 실란올이 생성되고, 3급 아민 작용성 그룹을 갖고, 이의 규소 원자가 쇄의 두 부분에 결합하고, 쇄 말단이 아민 작용성 그룹에 의해 적어도 70mol%까지 작용화되는, 상기 물질이 하기 화학식 I에 상응함을 특징으로 하는, 개질된 디엔 엘라스토머:

화학식 I



상기 화학식 I에서,

- 기호 E는 쇄 말단에서 아민 작용성 그룹에 의해 적어도 70mol%까지 작용화된 디엔 엘라스토머를 나타내고,
- R₁은, 가수분해도의 작용기(function of the degree of hydrolysis)로서, 수소 원자 또는 선형 또는 분지형 C₁–C₁₀ 알킬 그룹을 나타내고,
- R₂는 포화 또는 불포화, 사이클릭 또는 비-사이클릭(non-cyclic), 2가 C₁–C₁₈ 지방족 탄화수소 그룹 또는 C₆–C₁₈ 방향족 탄화수소 그룹이고,
- R₃ 및 R₄는, 동일하거나 상이하고, 선형 또는 분지형 C₁–C₁₈ 알킬 라디칼을 나타내거나, 그렇지 않으면, R₃ 및 R₄는, 이들이 결합된 N과 함께, 질소 원자 및 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하는 헤테로사이클을 형성한다.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 정의된 개질된 디엔 엘라스토머의 제조 방법으로서, 상기 방법은,

- 아민 작용성 그룹을 갖는 중합 개시제의 존재하에 적어도 하나의 공액된 디엔 단량체를 음이온성 중합하는 단계,
- 엘라스토머 쇄를 커플링할 수 있고, 적어도 하나의 3급 아민 작용성 그룹 및 알콕시실란 작용성 그룹을 갖고, 가수분해되면 실란올을 수득할 수 있는 작용화 제제에 의해, 상기 선행 단계에서 수득된 활성 부위를 갖는 리빙(living) 디엔 엘라스토머를 개질하는 단계

를 포함하고,

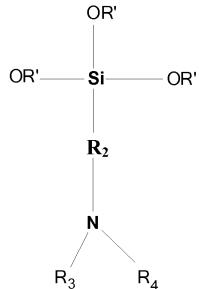
상기 중합 개시제에 대한 상기 작용화 제제의 몰 비가 0.35 내지 0.65 범위의 값을 갖는 것을 특징으로 하는,

제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 작용화 제제가 하기 화학식에 상응하는 것을 특징으로 하는, 제조 방법:

화학식 II



상기 화학식 II에서,

- R_2 는 포화 또는 불포화, 사이클릭 또는 비-사이클릭, 2가 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ 지방족 탄화수소 그룹 또는 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{18}$ 방향족 탄화수소 그룹이고,
- R_3 및 R_4 는, 동일하거나 상이하고, 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ 알킬 라디칼을 나타내거나, 그렇지 않으면, R_3 및 R_4 는, 이들이 결합된 N과 함께, 질소 원자 및 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하는 헤테로사이클을 형성하고,
- 선형 또는 분지형 R' 라디칼은, 서로 동일하거나 상이하고, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ 알킬 그룹을 나타낸다.

청구항 5

적어도 하나의 강화 충전제 및 제1항 또는 제2항에 정의된 적어도 하나의 개질된 디엔 엘라스토머를 포함하는 엘라스토머 매트릭스를 기본으로 하는 강화된 고무 조성물.

청구항 6

제5항에 따른 가교결합성 또는 가교결합된 고무 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 타이어용 고무로 만들어진 반제품 (semi-finished article).

청구항 7

제6항에 정의된 반제품을 포함하는 것을 특징으로 하는, 타이어.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 알콕시실란 그룹에 의해 쇄의 중간에서 작용화되고, 임의로 가수분해되고, 3급 아민 작용성 그룹을 갖고, 쇄 말단에서 아민 그룹에 의해 작용화되는 디엔 엘라스토머를 주로 포함하는 개질된 디엔 엘라스토머에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 이러한 개질된 디엔 엘라스토머의 제조 방법, 이를 포함하는 조성물, 및 이러한 조성물을 포함하는 반제품(semi-finished article) 및 타이어에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연료 절약 및 환경 보호의 필요성이, 우선사항이 되기 때문에, 우수한 기계적 성질, 특히 우수한 강성(stiffness) 및 히스테리시스(hysteresis)를 갖는 혼합물을 생성하는 것이 바람직하고, 상기 히스테리시스는, 타이어 케이싱(casing), 예를 들면, 하층(underlayers), 측벽 또는 트레드(tread)의 조성물에 관여하는 다양한 반제품의 제조에서 사용될 수 있는 고무 조성물 형태로 가공하기 위해 그리고 감소된 구름 저항을 갖는 타이어를 수득하기 위해 가능한 한 낮아야 한다.

[0003] 특히 혼합물의 원료 상태에서, 혼합물의 히스테리시스의 감소는, 그러나 동시에 가공 적합성을 유지하면서 수행되어야 하는 진행중인 목적이다.

[0004] 히스테리시스를 떨어뜨리는 목적을 성취하기 위한 다수의 해결책이 이미 실험되었다. 특히 작용화 제제에 의한 또는 그렇지 않으면, 작용성 개시제를 사용한 중합을 목적으로 하는 디엔 중합체 및 공중합체 구조의 개질이 언급될 수 있고, 상기 목적은 중합체 간의 우수한 상호작용을 수득하여 개질시키는 것이고, 상기 충전제는 카본 블랙이든지 또는 강화 무기 충전제이다.

[0005] 이러한 선행 기술의 예시의 방식으로, 알콕시실란 화합물을 의해 작용화되고 아민 작용성 그룹을 갖는 디엔 엘라스토머의 용도가 언급될 수 있다.

[0006] 쇄 말단에서 (디알킬아미노알킬)트리알콕시실란의 화합물을 사용한 작용화, 및 또한 실리카 또는 카본 블랙을 기본으로 하는 고무 조성물을 주장하는 특히 FR 2 867 477 A1이 언급될 수 있다. 또한, 하나에 대해, 쇄 말단에서 질소-계 그룹을 갖는 트리알콕시실란 화합물을 사용한 작용화(상기 질소 원자는 치환되거나 치환되지 않은 방향족 헤테로사이클에 포함된다), 및 다른 하나에 대해, 적어도 하나의 알콕시실릴 그룹 및 적어도 2개의 3급 아민 그룹을 갖는 아민 작용성 그룹을 갖는 알콕시실란을 사용한 작용화를 각각 주장하는 특히 US 8 071 689 B2 및 US 8 106 130 B2가 언급될 수 있다. 최종적으로, 특히 출원 WO2009133068A1이 언급될 수 있는데, 이는 쇄의 중간에서 2급 또는 3급 아민 작용성 그룹을 갖는 알콕시실란 화합물을 사용한 작용화가, 쇄 말단에서의 작용화와 비교하여, 원료 가공/히스테리시스 절충(compromise)을 개선시킬 수 있다는 것을 나타낸다.

[0007] 특히 JP4655706B2에서는, 아민 작용성 그룹을 갖는 알콕시실란 형태의 화합물을 사용한 리빙(living) 쇄 말단의 작용화를 아민-작용성 알킬리튬을 사용한 개시와, 조합한 것이 히스테리시스를 최소화하는 목적을 위해 제공된다. 동일한 방식으로, 특히 출원 US20120245275A1에서는, 아민 작용성 그룹을 갖는 알콕시실란 형태의 화합물을 사용한 리빙 쇄 말단의 작용화를, 리튬 아미드를 사용한 개시와, 그러나 또한, 비닐아미노실란 형태의 작용

성 단량체를 사용한 공중합과 조합한 것이 제공된다.

[0008] 이를 작용화된 엘라스토머는 히스테리시스를 감소시키는데 효과적인 것으로 선행 기술에서 기술되어 있다. 그럼에도 불구하고, 이에 따라 개질된 엘라스토머를 포함하는 조성물이 항상 만족스러운 히스테리시스, 타이어 트레드로서의 용도를 위해 만족스러운 허용가능한 가공 및 기계적 성질을 나타내지는 않는 것으로 판명되었다.

[0009] 이러한 이유로, 리서치 연구는 원료 가공/히스테리시스/강성 절충이 개선된 고무 조성물을 수득하기 위한 다른 작용화 반응을 수행하였다.

발명의 내용

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은 이러한 조성물을 제공하는 것이다. 하나의 목적은 특히, 특히 타이어 트레드에서 사용하기 위한 목적으로, 이의 히스테리시스를 최소화하면서 동시에 허용되는 원료 가공 및 만족스러운 강성을 유지하기 위해, 이를 포함하는 고무 조성물의 강화 충전제와 만족스럽게 상호작용하는, 작용화된 엘라스토머를 제공하는 것이다.

[0011] 이러한 목적은, 본 발명자들이 놀랍게도, 이를 리서치 연구 동안, 적어도 하나의 3급 아민 작용성 그룹 및 알콕시실란 작용성 그룹을 갖는 제제에 의한 커플링에 의해 개질되고, 가수분해되어 실란올을 제공할 수 있거나 제공할 수 없고, 이의 2개의 쇄 말단이 아민 작용성 그룹에 의해 적어도 70mol%까지 작용화된, 디엔 엘라스토머가, 이를 포함하는 조성물에, 히스테리시스/강성/원료 가공 절충에서 주목할만한 그리고 예상치 못한 개선을 부여함을 지금 발견하였다는 것에서 성취된다.

[0012] 한편으로는, 이는, 이러한 조성물의 히스테리시스/강성 절충이, 쇄 말단에서 아민 작용성 그룹을 갖지 않는 엘라스토머를 포함하는 조성물에 비해서, 특히 적어도 하나의 3급 아민 작용성 그룹 및 알콕시실란 작용성 그룹을 갖는 제제에 의한 커플링에 의해 개질되지만 쇄 말단에서 아민 작용성 그룹을 갖지 않는 디엔 엘라스토머를 포함하는 조성물에 비해서, 개선되기 때문이다. 또한, 이러한 조성물의 원료 가공은 비(non)-작용화된 엘라스토머를 포함하는 조성물과 유사하고, 허용가능하게 유지된다.

[0013] 따라서, 본 발명의 주제는, 알콕시실란 그룹에 의해 쇄의 중간에서 작용화되고, 임의로 부분적으로 또는 완전히 가수분해되면 실란올이 생성되고, 3급 아민 작용성 그룹을 갖고, 이의 규소 원자가 쇄의 두 부분(piece)에 결합하는 물질(entity)를 주로 포함하는 개질된 디엔 엘라스토머이고, 상기 개질된 디엔 엘라스토머의 쇄 말단은 아민 작용성 그룹에 의해, 쇄 말단의 몰수에 대하여, 적어도 70mol%까지 작용화된다.

[0014] 본 발명의 또 다른 주제는, 상기 개질된 디엔 엘라스토머의 합성 방법이다.

[0015] 본 발명의 또 다른 주제는, 적어도 하나의 강화 충전제 및, 적어도 상기 개질된 디엔 엘라스토머를 포함하는 엘라스토머 매트릭스를 기본으로 하는 강화된 고무 조성물이다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1 및 2는 다양한 디엔 엘라스토머를 포함하는 조성물의 동적 특성 및 무니(Mooney) 점도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본문에서, 표현 "3급 아민 작용성 그룹을 갖는 알콕시실란" 및 "아미노알콕시실란"은 동일한 의미를 갖고, 차별 없이 둘 다 사용될 수 있다.

[0018] 본 명세서에서, 특별히 달리 지시되지 않는 한, 나타낸 모든 퍼센트(%)는 중량%이다. 더욱이, 표현 "a 및 b 사이(between a and b)"로 정의된 값의 임의의 간격은 a 초과에서부터 b 미만까지 확장되는 값의 범위를 나타내고 (즉, 경계 a 및 b는 제외된다), 반면에, 표현 "a 내지 b(from a to b)"로 정의된 값의 임의의 간격은 a에서부터 b까지 확장되는 값의 범위를 의미한다(즉, 엄밀한 경계 a 및 b를 포함한다).

[0019] 용어 "아민 작용성 그룹에 의한 적어도 70mol%까지 쇄 말단의 작용화"는 본 발명에 따라, 쇄 말단의 몰 수에 대하여, 쇄 말단에서 적어도 70%의 몰 작용화 정도(molar degree of functionalization)를 의미하는 것으로 이해 한다. 다시 말해, 단량체의 중합 후, 합성된 리빙 쇄의 적어도 70mol%가, 쇄의 비-반응성 말단에서, 중합 개시 제로부터 야기된 아민 작용성 그룹을 갖는다.

[0020] 따라서, 이는, 본 발명의 주제인 개질된 디엔 엘라스토머의 쇄 말단의 적어도 70mol%가 아민 작용성 그룹에 의해 작용화되고, 그리고, 특히, 알콕시실란 그룹에 의해 쇄의 중간에서 작용화되고, 임의로 부분적으로 또는 완

전히 가수분해되면 실란올이 생성되고, 3급 아민 작용성 그룹을 갖고, 이의 규소 원자가 쇠의 두 부분에 결합하는 물질의 쇠 말단의 적어도 70mol%가, 아민 작용성 그룹에 의해 작용화된다는 것을 의미한다. 엘라스토머가 작용화 제제를 음이온성 중합 스테이지로부터 수득된 리빙 엘라스토머와 반응시켜 개질되는 경우, 이러한 엘라스토머의 개질된 물질의 혼합물이 수득되고, 이의 조성물은 특히 리빙 쇠의 수에 대해 작용화 제제의 반응 위치의 비율에 좌우된다는 것이 당해 기술 분야의 숙련가에게 공지되어 있음이 명시되어야 한다. 이러한 혼합물은 쇠 말단에서 작용화된, 커플링된, 별형-분지화된 및/또는 비-작용화된 물질을 포함한다.

[0021] 본 명세서에서, 용어로서 3급 아민 작용성 그룹 및 알콕시실란 작용성 그룹을 갖고, 가수분해되어 실란올을 수득할 수 있거나 또는 수득할 수 없는 제제에 의해 "커플링된 물질" 또는 "커플링된 엘라스토머"는, 이의 엘라스토머 쇠 내에서 작용성 그룹을 갖고, 이러한 그룹의 규소 원자가 디엔 엘라스토머의 쇠의 두 부분에 결합하는 엘라스토머성 물질을 의미하는 것으로 이해된다. 이에, 그룹이 엘라스토머 쇠의 중간에서 정확히 위치하지 않더라도, 엘라스토머가 위치 "쇠 말단에서"와 대조적으로, 쇠의 중간에서 커플링되거나, 대안적으로 작용화된다는 것을 언급한다.

[0022] 본 발명에 따른 엘라스토머는 또한 아미노알콕시실란 그룹에 의해 작용화되거나 작용화되지 않은 다른 물질을 포함할 수 있다. 작용성 그룹이 쇠 말단에 위치하는 경우, 물질은 쇠 말단에서 작용화된다고 언급될 것이다. 이러한 그룹의 규소 원자는 디엔 엘라스토머의 쇠에 직접적으로 결합된다. 작용성 그룹이 중심이고, n개의 엘라스토머 쇠 또는 분지($n > 2$)가 이에 결합하고, 별형-분지형 구조의 엘라스토머를 형성하는 경우, 물질이 별형-분지형인 것으로 언급될 것이다. 이러한 그룹의 규소 원자는 개질된 디엔 엘라스토머의 n개의 분지에 서로에 대해 결합한다.

[0023] 본 특허 출원에서, "주로" 또는 "주요한"은, 화합물과 연관되어, 이러한 화합물이 조성물에서 동일한 형태의 화합물 중에서 주요한 것을 의미하고, 다시 말해, 동일한 형태의 화합물 중에서 가장 큰 중량 분획을 나타내는 것을 의미함을 이해하여야 한다. 따라서, 예를 들면, 주요한 엘라스토머는, 조성물에서 엘라스토머의 총 중량에 대하여, 가장 큰 중량 분획을 나타내는 엘라스토머이다. 동일한 방식으로, "주요한" 충전체는, 조성물의 조합된 충전체의 총 중량에 대해, 가장 큰 분획을 나타내는 것이다. 또한, 개질된 디엔 엘라스토머의 "주요한" 작용성 물질은, 개질된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해, 디엔 엘라스토머를 구성하는 작용화된 물질 중에서 가장 큰 분획을 나타내는 것이다. 특정 형태의 단지 하나의 화합물을 포함하는 시스템에서, 후자는 본 발명의 의미 내에서 주요하다.

[0024] 표현 "기본으로 하는 조성물"은, 조성물이 사용된 다양한 구성성분의 혼합물 및/또는 반응 생성물을 포함하는 조성물임을 의미하고, 조성물의 제조의 다양한 단계 동안, 특히 이의 가교경화 또는 가황 동안, 이를 염기 구성 성분의 일부가 서로와, 적어도 부분적으로, 반응될 수 있거나 반응되기를 의도할 수 있다.

[0025] 상기 설명한 바와 같이, 본 발명의 주제는, 3급 아민 작용성 그룹 및 알콕시실란 작용성 그룹을 갖고, 가수분해되어 실란올을 수득할 수 있거나 또는 수득할 수 없는 제제에 의해 커플링되고, 개질된 규소 원자는 쇠의 두 부분에 결합된 물질을 주로 포함하는 디엔 엘라스토머이고, 이의 2개의 쇠 말단은 아민 작용성 그룹에 의해 적어도 70mol%까지 작용화된다.

[0026] 용어 "디엔 엘라스토머"는, 공지된 방식으로, 디엔 단량체(2개의 공액된 또는 비-공액된 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 단량체)로부터의 적어도 부분적으로 수득되는 (하나 이상으로 이해되는) 엘라스토머(즉, 단독중합체 또는 공중합체)를 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 보다 특히, 용어 "디엔 엘라스토머"는 4 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 공액된 디엔 단량체의 중합에 의해 수득되는 임의의 단독중합체 또는 하나 이상의 공액된 디엔의 서로 와의 또는 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 비닐방향족 화합물과의 공중합으로 수득되는 임의의 공중합체를 의미하는 것으로 이해한다. 공중합체의 경우에, 후자는 20% 내지 99중량%의 디엔 단위 및 1% 내지 80중량%의 비닐방향족 단위를 포함한다.

[0027] 하기는 특히 본 발명에 따른 방법에서 사용될 수 있는 공액된 디엔으로서 적합하다: 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디(C_1 내지 C_5 알킬)-1,3-부타디엔, 예를 들면, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-3-에틸-1,3-부타디엔 또는 2-메틸-3-이소프로필-1,3-부타디엔, 페닐-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 2,4-헥사디엔 등.

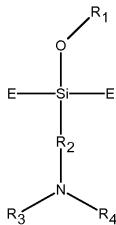
[0028] 다음은 특히 비닐방향족 화합물로서 적합하다: 스티렌, 오르토-, 메타- 또는 파라-메틸스티렌, "비닐톨루엔" 시판 혼합물, 파라-(3급-부틸)스티렌, 메톡시스티렌, 비닐메시틸렌, 디비닐벤젠 및 비닐나프탈렌 등.

[0029] 본 발명에 따른 조성물의 디엔 엘라스토머는 바람직하게는 폴리부타디엔(BRs), 합성 폴리이소프렌(IRs), 부타디

엔 공중합체, 특히 부타디엔의 및 비닐방향족 단량체의 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이들 엘라스토머의 혼합물로 이루어진 고도로 불포화된 디엔 엘라스토머의 그룹으로부터 선택된다. 이러한 공중합체는 보다 특히 부타디엔/스티렌 공중합체(SBRs), 이소프렌/부타디엔 공중합체(BIRs), 이소프렌/스티렌 공중합체(SIRs) 및 이소프렌/부타디엔/스티렌 공중합체(SBIRs)이다. 이들 공중합체 중에서, 부타디엔/스티렌 공중합체(SBRs)가 특히 바람직하다.

[0030] 알콕시실란 그룹에 의해 쇄의 중간에서 작용화되고, 임의로 부분적으로 또는 완전히 가수분해되면 실란올이 생성되고, 3급 아민 작용성 그룹을 갖고, 이의 규소 원자가 쇄의 두 부분에 결합하고 쇄 말단은 아민 작용성 그룹에 의해 적어도 70mol%까지 작용화된 물질은, 바람직하게는 하기 화학식 I에 상응한다:

[0031] 화학식 I



[0032]

[0033] 상기 화학식 I에서,

[0034] - 기호 E는 쇄 말단에서 아민 작용성 그룹에 의해 적어도 70mol%까지 작용화된 디엔 엘라스토머를 나타내고,

[0035] - R_1 은, 가수분해도의 작용기(function of the degree of hydrolysis)로서, 수소 원자 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{10} , 바람직하게는 C_1-C_8 알킬 라디칼, 보다 바람직하게는 C_1-C_4 알킬 그룹, 보다 바람직하게는 수소 원자 또는 에틸 또는 메틸 라디칼을 나타내고;

[0036] - R_2 는 포화 또는 불포화, 사이클릭 또는 비-사이클릭(non-cyclic), 2가 C_1-C_{18} 지방족 탄화수소 그룹 또는 C_6-C_{18} 방향족 탄화수소 그룹, 바람직하게는 포화, 선형 또는 분지형, 2가 C_1-C_{10} , 더욱 바람직하게는 C_1-C_6 , 지방족 탄화수소 그룹, 보다 바람직하게는 포화 선형 2가 C_3 지방족 탄화수소 그룹이고;

[0037] - R_3 및 R_4 는, 동일하거나 상이하고, 선형 또는 분지형 C_1-C_{18} , 바람직하게는 C_1-C_{10} , 보다 바람직하게는 C_1-C_4 알킬 라디칼, 특히 메틸 또는 에틸 라디칼, 보다 바람직하게는 메틸 라디칼을 나타내거나, 그렇지 않으면, R_3 및 R_4 는, 이들이 결합된 N과 함께, 질소 원자 및 적어도 하나의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 헤테로사이클을 형성한다.

[0038] 바람직한 또는 바람직하지 않은 전술되는 다양한 양태는, 서로 조합될 수 있다.

[0039] 본 발명의 유리한 대안적인 형태에 따라서, 하기한 3가지 특성 중 적어도 하나, 바람직하게는 하기한 3가지 특성이 관찰된다:

[0040] - R_3 및 R_4 그룹은 동일하고, 메틸 또는 에틸 그룹, 바람직하게는 메틸 그룹이고,

[0041] - R^2 그룹은 포화, 선형 또는 분지형, 2가 C_1-C_6 지방족 탄화수소 그룹, 보다 더욱 바람직하게는 포화 선형 2가 C_3 지방족 탄화수소 그룹이고,

[0042] - R^1 그룹은 수소 원자 또는 선형 C_1-C_4 알킬 그룹, 바람직하게는 메틸 또는 에틸 그룹이고; 보다 바람직하게는, R^1 은 수소 원자이다.

[0043] 바람직한 양태에 따라서, 본 발명에 따른 개질된 디엔 엘라스토머는, 개질된 디엔 엘라스토머에 대해, 알콕시실란 그룹에 의해 쇄의 중간에서 작용화되고, 임의로 부분적으로 또는 완전히 가수분해되면 실란올이 생성되고, 3급 아민 작용성 그룹을 갖고, 아민 작용성 그룹에 의해 쇄 말단에서 적어도 70mol%까지 작용화되는 물질을 적어도 50중량%, 보다 바람직하게는 적어도 70중량% 포함한다.

- [0044] 전술한 것과 조합될 수 있는 또 다른 양태에 따라서, 알콕시실란 그룹에 의해 쇄의 중간에서 작용화되고, 임의로 부분적으로 또는 완전히 가수분해되면 실란올이 생성되고, 3급 아민 작용성 그룹을 갖는 디엔 물질은, 아민 작용성 그룹에 의해 쇄 말단에서 100%까지 작용화된다.
- [0045] 본 발명에 따른 개질된 디엔 엘라스토머는, 커플링의 목적을 위해, 리빙 디엔 엘라스토머를 적합한 작용화 제제, 즉, 임의의 적어도 이작용성 문자와 반응시켜 엘라스토머를 개질함을 포함하는 방법에 따라 제조할 수 있고, 상기 작용성 그룹은 리빙 쇄 말단과 반응하는 당해 기술 분야의 숙련가에게 공지된 화학 그룹의 임의의 형태이다. 이러한 방법은 또한 본 발명의 주제를 형성한다.
- [0046] 이에 따라, 본 발명에 따라서, 개질된 디엔 엘라스토머는 하기 스테이지를 사용하여 수득된다:
- [0047] - 아민 작용성 그룹을 갖는 중합 개시제의 존재하에 적어도 하나의 공액된 디엔 단량체를 음이온성 중합하는 단계,
- [0048] - 엘라스토머 쇄를 커플링할 수 있고, 적어도 하나의 3급 아민 작용성 그룹 및 알콕시실란 작용성 그룹을 갖고, 가수분해하여 실란올을 제공할 수 있거나 제공할 수 없는 작용화 제제에 의해, 상기 선행 스테이지에서 수득된 활성 부위를 갖는 리빙 디엔 엘라스토머를 개질하는 단계, 여기서, 중합 개시제에 대한 작용화 제제의 몰 비는 0.35 내지 0.65 범위의 값이다.
- [0049] 아민 작용성 그룹을 포함하는 중합 개시제는 쇄의 비-반응성 말단에서 아민 그룹을 갖는 리빙 쇄를 야기한다.
- [0050] 바람직하게는 아민 작용성 그룹을 갖는 중합 개시제로서, 유기리튬 화합물, 바람직하게는 알킬리튬 화합물, 및 비-사이클릭 또는 사이클릭, 바람직하게는 사이클릭, 2급 아민의 반응 생성물인 리튬 아미드를 언급할 수 있다.
- [0051] 개시제를 제조하는데 사용될 수 있는 2급 아민으로서, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디(n-부틸)아민, 디(2급-부틸)아민, 디펜틸아민, 디헥실아민, 디(n-옥틸)아민, 디(2-에틸헥실)아민, 디사이클로헥실아민, N-메틸 벤질아민, 디알릴아민, 모르폴린, 피페라진, 2,6-디메틸모르폴린, 2,6-디메틸피페라진, 1-에틸피페라진, 2-메틸 피페라진, 1-벤질피페라진, 피페리딘, 3,3-디메틸피페리딘, 2,6-디메틸피페리딘, 1-메틸-4-(메틸아미노)피페리딘, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 피롤리딘, 2,5-디메틸피롤리딘, 아제티딘, 헥사메틸렌아민, 햅타메틸렌아민, 5-벤질옥시인돌, 3-아자스피로[5.5]운데칸, 3-아자바이사이클로[3.2.2]노난, 카바졸, 비스트리메틸실릴아민, 피롤리딘 및 헥사메틸렌아민이 언급될 수 있다.
- [0052] 2급 아민은, 사이클릭인 경우, 바람직하게는 피롤리딘 및 헥사메틸렌아민으로부터 선택된다.
- [0053] 알킬리튬 화합물은 바람직하게는 에틸리튬, n-부틸리튬(n-BuLi), 이소부틸리튬 등이다.
- [0054] 바람직하게는, 아민 작용성 그룹을 포함하는 중합 개시제는, 용매화 제제를 사용하지 않고 탄화수소 용매에 용해성이다.
- [0055] 아민 작용성 그룹을 포함하는 중합 개시제는 알킬리튬 화합물 및 2급 아민의 반응 생성물이다. 2급 아민에 대한 알킬리튬 화합물의 몰 비에 좌우되어, 반응의 생성물은 잔여 알킬리튬 화합물을 포함할 수 있다. 결과적으로, 중합 개시제는 리튬 아미드 및 잔여 알킬리튬 화합물의 혼합물로 구성될 수 있다. 이러한 잔여 알킬리튬 화합물을 쇄 말단에서 아민 그룹을 갖지 않은 리빙 쇄의 형성을 야기한다. 본 발명에 따라서, 중합 개시제는 30% 초과의 알킬리튬 화합물을 포함하지 않는다. 이러한 상기한 값, 목적하는 기술적 효과, 특히 히스테리시스 및 강성 성질 절충에서의 개선은, 만족스럽지 않다. 상기 방법의 대안적인 형태에 따라서, 중합 개시제는 알킬리튬 화합물을 포함하지 않는다.
- [0056] 중합은 바람직하게는 불활성 탄화수소 용매의 존재하에 수행되고, 상기 용매는, 예를 들면, 지방족 탄화수소, 예를 들면, 펜탄, 헥산, 햅탄, 이소옥탄, 사이클로헥산 또는 메틸사이클로헥산, 또는 방향족 탄화수소, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔 또는 자일렌일 수 있다.
- [0057] 중합은 연속식 또는 배치식으로 수행될 수 있다. 중합은 일반적으로 20°C 및 150°C 사이의 온도에서 바람직하게는 30°C 내지 110°C의 근방에서 수행된다.
- [0058] 디엔 엘라스토머는 사용되는 중합 조건에 좌우되어 임의의 미세구조를 가질 수 있다. 엘라스토머는 블록, 통계적(statistical), 순차적(sequential), 미세순차적(microsequential) 등의 엘라스토머일 수 있고, 분산액 또는 용액으로 제조될 수 있다. 이러한 엘라스토머의 미세구조는 개질제 및/또는 랜덤화제(randomizing agent)의 존

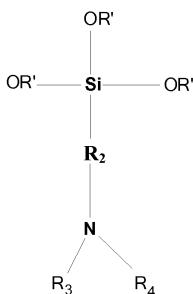
재 또는 부재에 의해 그리고 사용되는 개질체 및/또는 랜덤화제에 의해 결정될 수 있다.

[0059] 본 발명에 따른 방법의 제2 스테이지는, 디엔 엘라스토머의 적합한 작용화 제제와의 커플링 반응을 촉진시키는 작동 조건에 따라서, 음이온성 중합 스테이지의 결과로 수득된 리빙 디엔 엘라스토머의 개질로 이루어진다. 이러한 스테이지는 커플링된 물질을 주로 포함하는 개질된 디엔 엘라스토머의 합성을 야기한다.

[0060] 제1 스테이지의 결과로서 수득된 리빙 디엔 엘라스토머의 개질을 위한 반응은, -20°C 및 100°C 사이의 온도에서, 알록시실란 그룹을 형성할 수 있고, 가수분해하여 실란올을 제공할 수 있거나 제공할 수 없고, 3급 아민 작용성 그룹을 갖고 규소 원자가 엘라스토머 쇄의 두 부분에 결합하는 비-중합가능한 작용화 제제를, 리빙 중합체 쇄에 첨가하여, 또는 그 반대로(vice versa), 수행할 수 있다. 이러한 비-중합가능한 커플링제는 특히 상기한 화학식 I의 구조를 수득할 수 있게 한다. 특히, 가수분해하여 실란올을 제공할 수 있거나 제공할 수 없는 적어도 하나의 알록시실란 작용성 그룹, 및 2개의 작용성 그룹 및 또한 3급 아민 작용성 그룹을 갖는 작용화 제제이다. 이들 2개의 작용성 그룹은 리빙 엘라스토머와 반응하고, 이들 2개의 작용성 그룹 각각은 직접적으로 규소 원자에 결합된다.

[0061] 따라서, 본 발명의 방법의 대안적인 형태에 따라서, 작용화 제제는 다음 화학식에 상응한다:

[0062] 화학식 II



[0063]

[0064] 상기 화학식 II에서,

[0065] - R₂는 포화 또는 불포화, 사이클릭 또는 비-사이클릭, 2가 C₁-C₁₈ 지방족 탄화수소 그룹 또는 C₆-C₁₈ 방향족 탄화수소 그룹, 바람직하게는 선형 또는 분지형 2가 C₁-C₁₀, 바람직하게는 C₁-C₆, 지방족 탄화수소 라디칼, 더욱 바람직하게는 포화 선형 2가 C₃ 지방족 탄화수소 그룹이고;

[0066] - R₃ 및 R₄는, 동일하거나 상이하고, 선형 또는 분지형 C₁-C₁₈, 바람직하게는 C₁-C₁₀, 보다 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬 라디칼, 특히 메틸 또는 에틸 라디칼, 보다 바람직하게는 메틸 라디칼을 나타내거나, 그렇지 않으면, R₃ 및 R₄는, 이들이 결합된 N과 함께, 질소 원자 및 적어도 하나의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 헤테로사이클을 형성하고,

[0067] - 선형 또는 분지형 R' 라디칼은, 서로 동일하거나 상이하고, C₁-C₁₀, 바람직하게는 C₁-C₈ 알킬 그룹, 더욱 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬 그룹, 보다 바람직하게는 메틸 및 에틸 그룹을 나타낸다.

[0068] 예를 들면, N,N-디알킬아미노프로필트리알록시실란은 화학식 II에 상응하는 작용화 제제로서 언급될 수 있다.

[0069] 바람직하게는, 질소 원자 상에 존재하는 R₃ 및 R₄는 선형 또는 분지형이고, 1 내지 10개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖고, 보다 바람직하게는 메틸 및 에틸이다.

[0070] OR' 그룹에 의해 형성된 알록시 치환체는 바람직하게는 가수분해가능하다.

[0071] 바람직하게는, 작용화 제제는 3-(N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란, 3-(N,N-디메틸아미노프로필)트리에톡시실란, 3-(N,N-디에틸아미노프로필)트리메톡시실란, 3-(N,N-디에틸아미노프로필)트리에톡시실란, 3-(N,N-디프로필아미노프로필)트리메톡시실란, 3-(N,N-디프로필아미노프로필)트리에톡시실란, 3-(N,N-디부틸아미노프로필)트리메톡시실란, 3-(N,N-디부틸아미노프로필)트리에톡시실란, 3-(N,N-디펜틸아미노프로필)트리메톡시실란, 3-(N,N-디펜틸아미노프로필)트리에톡시실란, 3-(N,N-디헥실아미노프로필)트리메톡시실란, 3-(N,N-디헥실아미노프로필)트리에톡시실란, 3-(헥사메틸렌이미노프로필)트리메톡시실란 또는 3-(헥사메틸렌이미노프로필)트리에톡시

실란으로부터 선택된다. 보다 더욱 바람직하게는, 작용화 제제는 3-(N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란이다.

- [0072] 리빙 디엔 중합체 및 작용화 제제의 혼합은 임의의 적합한 수단에 의해 수행될 수 있다. 리빙 디엔 중합체과 커플링제 간의 반응 시간은 10초 및 2시간 사이일 수 있다.
- [0073] 리빙 중합체 쇄의 개시제에 대한 작용화 제제의 몰 비는 0.35 내지 0.65, 바람직하게는 0.40 내지 0.60, 또한 보다 바람직하게는 0.45 내지 0.55로 가변적이다.
- [0074] 본 발명에 따른 개질된 디엔 엘라스토머의 합성 방법은 개질된 엘라스토머의 회수 스테이지에 의해 자체 공지된 방법으로 연속될 수 있다.
- [0075] 이러한 방법의 대안적인 형태에 따라서, 이를 스테이지는 스테이지 이전에 건조 형태로 수득된 엘라스토머를 회수하기 위한 목적의 스트리핑 스테이지를 포함한다. 이러한 스트리핑 스테이지는 특히 개질된 디엔 엘라스토머의 가수분해가능한 알콕시실란 작용성 그룹의 전체 또는 일부를 가수분해하여 이들을 실란을 작용성 그룹으로 전환시키는 효과를 가져올 수 있다.
- [0076] 이러한 방법의 다른 대안적인 형태에 따라서, 이를 스테이지는 개질된 디엔 엘라스토머의 가수분해가능한 알콕시실란 작용성 그룹의 전체 또는 일부를 가수분해시켜 실란을 작용성 그룹으로 전환시키는데 전념하는 (dedicated) 특정 가수분해 스테이지를 포함한다. 이러한 완전 또는 부분 가수분해 스테이지는 산성 또는 염기성 화합물의 첨가에 의해 자체 공지된 방식으로 수행될 수 있다. 이러한 가수분해 스테이지는, 예를 들면, 문현 EP 2 266 819 A1에 기재되어 있다.
- [0077] 또한 다른 본 발명의 대안적인 형태에 따라서, 본 발명에 따른 개질된 디엔 엘라스토머의 추가의 별형 분지화를 제공할 수 있다. 이러한 별형 분지화는 유리하게는 엘라스토머 매트릭스의 원료 흐름(raw flow)을 감소시키기 위해 수행된다. 이어서, 본 발명에 따른 개질된 디엔 엘라스토머의 제조 방법은, 하나의 양태에 따라서, 일반적으로 개질 스테이지 전에 별형-분지형 물질의 형성 스테이지를 포함할 수 있다. 이러한 별형-분지화 스테이지는, 예를 들면 주석 또는 규소를 기본으로 하는 자체 공지된 별형-분지화제를 사용하거나 또는 또한 3급 아민 작용성 그룹을 갖는 트리알콕시실란 형태의 동일 제제를 사용한 반응에 의해 수행될 수 있고, 중합 개시제에 대한 작용화 제제의 몰 비는 0.33 보다 적거나 동일한 값이다.
- [0078] 이를 다른 대안적인 형태의 스테이지는 하나의 또 다른 것과 조합될 수 있다.
- [0079] 본 발명의 또 다른 주제는 상기한 적어도 하나의 개질된 디엔 엘라스토머를 포함하는 엘라스토머 매트릭스 및 적어도 하나의 강화 충전제를 기본으로 하는 강화된 고무 조성물이다. 고무 조성물이 본 발명에 따른 이들 개질된 디엔 엘라스토머 중 하나 이상을 포함할 수 있다는 것을 이해하여야 한다.
- [0080] 본 발명에 따른 강화된 고무 조성물은 가교결합된 상태 또는 비-가교결합된 상태, 다시 말해 가교결합성 상태로 제공될 수 있다.
- [0081] 본 발명에 따른 개질된 디엔 엘라스토머는, 다른 대안적인 형태에 따라서, 조성물 단독으로 또는 적어도 하나의 다른 통상의 디엔 엘라스토머와의 블렌드로서 사용될 수 있고, 상기 엘라스토머는 별형-분지되든지, 커플링되든지 또는 작용화된다. 바람직하게는, 본 발명에 사용된 이러한 다른 디엔 엘라스토머는 폴리부타디엔(BRs), 합성 폴리이소프렌(IRs), 천연 고무(NR), 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이들 엘라스토머의 혼합물로 이루어진 고 불포화 디엔 엘라스토머의 그룹으로부터 선택된다. 이러한 공중합체는 보다 바람직하게는 부타디엔/스티렌 공중합체(SBRs), 이소프렌/부타디엔 공중합체(BIRs), 이소프렌/스티렌 공중합체(SIRs) 및 이소프렌/부타디엔/스티렌 공중합체(SBIRs)로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 또한 디엔 엘라스토머 이외의 다른 합성 엘라스토머와의 블렌드를 예상할 수 있고, 사실은 심지어 엘라스토머 이외의 다른 중합체, 예를 들면 열가소성 중합체와의 블렌드 조차도 예상할 수 있다.
- [0082] 이러한 조성물 중 본 발명의 개질된 디엔 엘라스토머와 상이한 엘라스토머(들)의 비율을 더 적게 할 수록 본 발명에 따른 조성물의 성질은 더 많이 개선될 것이다는 것을 주지하여야 한다.
- [0083] 따라서, 바람직하게는, 엘라스토머 매트릭스는 주로 본 발명에 따른 개질된 디엔 엘라스토머를 포함한다.
- [0084] 블렌딩에 사용되는 통상의 엘라스토머가 천연 고무 및/또는 하나 이상의 디엔 중합체, 예를 들면, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 또는 부타디엔/스티렌 또는 부타디엔/스티렌/이소프렌 공중합체인 경우, 개질된 또는 개질되지 않는 이러한 엘라스토머 또는 이들 엘라스토머들은, 본 발명에 따라 개질된 디엔 엘라스토머 100질

량부당 1 내지 70중량부로 존재할 수 있다.

[0085] 보다 바람직하게는, 엘라스토머 매트릭스는 본 발명에 따른 개질된 디엔 엘라스토머 단독으로 구성된다.

[0086] 본 발명의 고무 조성물은, 상기한 적어도 하나의 엘라스토머 매트릭스 이외에, 적어도 하나의 강화 충전제를 포함한다.

[0087] 타이어 트레드의 제조에 사용될 수 있는 고무 조성물을 강화시키는 이의 능력이 있는 것으로 공지된 임의의 형태의 강화 충전제가 사용될 수 있고, 예를 들면 카본 블랙, 강화 무기 충전제, 예를 들면, 실리카(이는 공지된 방식으로 커플링제와 배합됨), 또는 또한 2가지 형태의 이들 충전제의 혼합물이다.

[0088] 타이어의 트레드에 통상적으로 사용되는, 개별적으로 또는 혼합물 형태로 사용되는 모든 카본 블랙, 특히 HAF, ISAF 또는 SAF 형태의 블랙("타이어-등급" 블랙)이, 카본 블랙으로서 적합하다. 후자 중에서, 100, 200 또는 300 시리즈(ASTM 등급)의 강화 카본 블랙, 예를 들면, N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347 또는 N375 블랙이 보다 특히 언급될 수 있다. 카본 블랙은, 예를 들면, 이소프렌 엘라스토머에 마스터배치 형태로 이미 도입될 수 있다(참조: 예를 들면, 출원 WO 97/36724 또는 WO 99/16600).

[0089] "강화 무기 충전제"는, 본 특허 출원에서, 정의에 의해, 중간체 커플링제 이외에 수단 없이, 타이어의 제조를 위해 의도된 고무 조성물을 단독으로 스스로 강화시킬 수 있는 임의의 무기 또는 광물 충전제(이의 색상 및 기원(천연 또는 합성)이 어떤 것인든)로서 이해되어야 하고; 이러한 충전제는 일반적으로, 공지된 방식으로, 이의 표면에 하이드록실(-OH) 그룹의 존재에 의해 특성화된다.

[0090] 실리카질 형태의 광물 충전제, 특히 실리카(SiO_2), 또는 알루미나질 형태의 광물 충전제, 특히 알루미나(Al_2O_3) 가, 특히 강화 무기 충전제로서 적합한다. 사용되는 실리카는 당해 기술 분야의 숙련가에 공지된 임의의 강화 실리카일 수 있고, 특히, BET 비표면 및 CTAB 비표면 둘 다가 $450\text{m}^2/\text{g}$ 미만, 바람직하게는 30 내지 $400\text{m}^2/\text{g}$, 특히 60 및 $300\text{m}^2/\text{g}$ 사이를 나타내는 임의의 침전된 또는 발연된 실리카일 수 있다. 알루미나질 형태의 광물 충전제, 특히 알루미나(Al_2O_3) 또는 알루미늄 (옥사이드) 하이드록사이드, 또는 그렇지 않으면, 예를 들면, US 6 610 261 및 US 6 747 087에 기재된 된 강화 티탄 옥사이드를 또한 언급할 수 있다.

[0091] 또다른 천연의 강화 충전제, 특히 카본 블랙이 강화 충전제로서 또한 적합한데, 단, 이들 강화 충전제는 실리카질 층으로 덮혀있거나, 또는 그렇지 않으면, 이들의 표면에, 작용성 위치, 특히 하이드록실 위치를 포함하고, 충전제와 엘라스토머 간의 결합을 확립하기 위해 커플링제의 사용이 요구된다. 예의 방식에 의해, 예를 들면, 특히 문헌 WO 96/37547 및 WO 99/28380에 기재된 것과 같은 타이어용 카본 블랙을 언급할 수 있다.

[0092] 강화 무기 충전제가 제공되는 물리적 상태가, 분말이든, 미세비즈이든, 과립이든, 비즈이든 또는 임의의 다른 적합한 고밀화 형태이든 중요하지 않다. 물론, 용어 "강화 무기 충전제"는 또한 다양한 강화 충전제, 특히 상기한 고 분산성 실리카질 충전제의 혼합물임을 의미한다는 것을 이해하여야 한다.

[0093] 바람직하게는, 총 강화 충전제(카본 블랙 및/또는 다른 강화 충전제, 예를 들면, 실리카)의 양은 10 및 200phr 사이, 보다 바람직하게는 30 및 150phr 사이, 보다 더욱 바람직하게는 70 및 130phr 사이이고, 최적치는, 공지된 방식으로, 목표하는 특정한 적용에 따라 상이하다.

[0094] 본 발명의 대안적인 형태에 따라서, 강화 충전제는 주로 카본 블랙 이외의 것이고, 다시 말해, 충전제 총 중량의 50중량% 초과의, 카본 블랙 이외의 하나 이상의 충전제, 특히 강화 무기 충전제, 예를 들면, 실리카를 포함하고; 사실상, 심지어 독점적으로(exclusively) 이러한 충전제로 구성된다.

[0095] 이러한 대안적인 형태에 따라서, 카본 블랙이 또한 존재하는 경우, 20phr 미만, 보다 바람직하게는 10phr 미만(예를 들면, 0.5 및 20phr 사이, 특히 1 내지 10phr)의 함량으로 사용될 수 있다.

[0096] 본 발명의 또다른 대안적인 형태에 따라서, 카본 블랙 및 임의로 실리카 또는 또다른 무기 충전제를 주로 포함하는 강화 충전제가 사용된다.

[0097] 강화 충전제가 충전제 및 엘라스토머 간의 결합을 확립하기 위해 커플링제의 사용을 요구하는 충전제를 포함하는 경우, 본 발명에 따른 고무 조성물은 추가로 통상적으로 이러한 결합을 효율적으로 제공할 수 있는 제제를 포함한다. 실리카가 조성물에 강화 충전제로서 존재하는 경우, 커플링제로서, 유기실란, 특히 알콕시실란 폴리설파이드 또는 머캅토실란, 또는 또한 적어도 이작용성 폴리유기실록산을 사용할 수 있다.

[0098] 본 발명에 따른 조성물에서, 커플링제의 함량은 유리하게는 20phr 미만이고, 일반적으로 가능한 적게 사용하는

것이 바람직하다는 것을 이해하여야 한다. 이의 함량은 바람직하게는 0.5 및 12phr 사이이다. 커플링제의 존재는 강화 무기 충전제의 존재에 좌우된다. 이의 함량은 이러한 충전제의 함량에 따라 당해 기술 분야의 숙련가에 의해 용이하게 조절되고; 카본 블랙 이외의 강화 무기 충전제의 양에 대하여, 통상적으로 0.5% 내지 15중량% 정도이다.

[0099] 본 발명에 따른 고무 조성물은 또한, 커플링제 이외에, 커플링 활성화제, 충전제를 커버링하기 위한 제제 또는, 보다 일반적으로 공지된 방식으로 고무 매트릭스 중 충전제의 분산을 개선시키고 조성물의 점도를 낮추고 원료 상태에서 가공되는 능력을 개선시키는 장점을 가능하게 하는 가공 조제를 포함할 수 있고, 이들 가공 조제는, 예를 들면, 가수분해가능한 실란, 예를 들면, 알킬알콕시실란, 폴리올, 폴리에테르, 1급, 2급 또는 3급 아민, 또는 하이드록시화된 또는 가수분해가능한 폴리유기실록산이다.

[0100] 본 발명에 따른 고무 조성물은 또한 카본 블랙 또는 상기한 다른 강화 무기 충전제의 전체 또는 일부를 대체할 수 있는 강화 유기 충전제를 포함할 수 있다. 예를 들면, 출원 WO-A-2006/069792, WO-A-2006/069793, WO-A-2008/003434 및 WO-A-2008/003435에 기재된 강화 유기 충전제, 작용화된 폴리비닐 유기 충전제를 예로서 언급할 수 있다.

[0101] 본 발명에 따른 고무 조성물은 또한 타이어의 제조를 위해 의도되는 엘라스토머 조성물에서 일반적으로 사용되는 일반적 첨가제 전체 또는 일부를 포함할 수 있고, 상기 첨가제는 예를 들면, 안료, 비-강화 충전제, 보호제, 예를 들면, 항오존 왁스, 화학적 항오존제(antiozonant) 또는 산화방지제, 내피로 제제(antifatigue agents), 가소제, 강화 또는 가소화 수지, 예를 들면, 공보 WO 02/10269에 기재된 메틸렌 억셉터(acceptors)(예를 들면, 페놀성 노볼락 수지) 또는 메틸렌 공여체(예를 들면, HMT 또는 H3M), 황을 또는 황 공여체를 및/또는 과산화물을 및/또는 비스말레이미드를 기본으로 하는 가교경화 시스템, 가황 가속화제 또는 가황 활성화제이다.

[0102] 조성물은 당해 기술 분야의 숙련가에게 잘 공지된 하기한 2개의 연속 제조 단계를 사용하여 적합한 믹서에서 제조된다: 고온에서, 110°C 및 190°C 사이, 바람직하게는 130°C 및 180°C 사이의 최대 온도 이하에서 열기계적 작업 또는 혼련하는 제1 단계("비-생산" 단계), 이어서, 저온, 통상적으로 110°C 미만까지, 예를 들면 40°C 및 100°C 사이에서 기계적 작업하는 제2 단계("생산하는" 단계). 이러한 마무리 단계 동안 가교경화 시스템이 도입된다.

[0103] 본 발명에 따른 조성물의 제조 방법은 일반적으로 다음을 포함한다:

[0104] (i) 가교경화 시스템을 제외하고, 최대 온도 130°C 및 200°C 사이에서, 본 발명에 따른 개질된 디엔 엘라스토머 및 강화 충전제를 포함하는 조성물의 구성성분의 열기계적 작업인 제1 단계의 실행, 이어서,

[0105] (ii) 상기 제1 단계의 상기 최대 온도 보다 낮은 온도에서 기계적 작업인 제2 단계의 실행, 이 실행 동안 상기 가교경화 시스템이 도입된다.

[0106] 이러한 방법은 또한, 상기 스테이지 (i) 및 (ii)의 실행 이전에, 상기한 방법에 따라 상기 디엔 엘라스토머가 3급 아민 작용성 그룹을 갖는 알콕시실란 그룹에 의해 주로 커플링되고, 상기 디엔 엘라스토머에 규소 원자를 통해 결합되는, 제조 스테이지를 포함할 수 있다.

[0107] 본 발명의 또 다른 주제는 가교결합성이거나 가교결합된 본 발명에 따른 고무 조성물을 포함하거나 이러한 조성물로 이루어진 타이어용 고무로부터 만들어지는 반제품이다.

[0108] 이에 따라 수득된 최종 조성물은 후속적으로 예를 들면 시트 또는 플라그 형태로 캘린더링될 수 있거나, 또한 압출되어 예를 들면 타이어를 위해 의도된 반가공 고무 제품으로서 사용될 수 있는 고무 프로파일 부재(profiled element)를 형성할 수 있다. 이러한 반제품은 또한 본 발명의 주제를 형성한다.

[0109] 본 발명에 따른 강화된 고무 조성물의 특징이 되는 히스테리시스/원료 가공/강성 절충의 개선으로 인해, 이러한 조성물이 특히 이의 구름 저항을 감소시키고 내구성을 개선시킨 타이어 및 매우 특히 트레드의 임의의 반제품을 구성할 수 있다는 것을 주지하여야 한다.

[0110] 따라서, 본 발명의 최종 주제는 본 발명에 따른 반제품을 포함하는 타이어, 특히 트레드이다.

[0111] 상기한 본 발명의 특성 및 또한 다른 것은, 제한 없이 예시의 방식으로 제공되는 하기한 본 발명의 수개의 실행 실시예의 기재를 읽으면 더 잘 이해할 수 있다.

[0112] 실시예

[0113] 개질된 엘라스토머의 제조 실시예

[0114] **중합체 A의 제조:** 비-작용성 SBR - 대조군

1.8kg의 스티렌 및 4.9kg의 부타디엔, 및 또한 메틸사이클로헥산 중 테트라하이드로푸르푸릴 에테르의 $0.1\text{mol} \cdot \ell^{-1}$ 용액 395ml를, 대략 2 bar의 질소 압력하에서 유지되고, 44.7kg의 메틸사이클로헥산을 포함하는 90-리터 반응기로 주입한다. n-부틸리튬을 첨가하여 중합될 용액에서 불순물을 중화한 후, 메틸사이클로헥산 중 $0.05\text{mol} \cdot \ell^{-1}$ n-부틸리튬 535ml를 첨가한다. 중합을 50°C 에서 수행한다.

40분 후, 단량체의 전환도는 90%에 도달한다. 이러한 함량은 140°C 에서 200mmHg의 감압하에 건조된 추출물을 칭량하여 측정한다. 이어서, 툴루엔 중 메탄올의 $0.15\text{mol} \cdot \ell^{-1}$ 용액 530ml를 첨가한다. 용액을 4,4'-메틸렌비스(2,6-(3급-부틸)페놀)의 엘라스토머 100부당 0.8부(phr) 및 N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민의 엘라스토머 100부당 0.2부(phr)를 첨가하여 후속적으로 산화방지한다. 이에 따라 처리한 공중합체를 증기 스트리핑 작동에 의해 이의 용액으로부터 분리하고, 이어서, 100°C 에서 15분 동안 개방 밀에서 건조시킨다.

[0117] 중합체의 무니 점도는 60이다.

[0118] SEC 기술에 의해 측정된 이러한 공중합체의 수평균 몰 질량 M_n 은, $192\ 000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 이고, 다분산 지수 PI는 1.07이다.

[0119] 이러한 공중합체의 미세구조는 NIR 방법에 의해 측정된다. 부타디엔 단위에 대하여 1,2- 단위의 함량은 59%이다. 스티렌의 중량 기준 함량은 25%이다.

[0120] 이러한 공중합체의 유리 전이 온도는 -24°C 이다.

[0121] **중합체 B의 제조:** 쇄 말단에서 아민-작용성 SBR - 대조군

1.8kg의 스티렌 및 4.9kg의 부타디엔, 및 또한 메틸사이클로헥산 중 테트라하이드로푸르푸릴 에테르의 $0.1\text{mol} \cdot \ell^{-1}$ 용액 395ml를, 대략 2 bar의 질소 압력하에서 유지되고, 44.7kg의 메틸사이클로헥산을 포함하는 90-리터 반응기로 주입한다. n-부틸리튬을 첨가하여 중합될 용액에서 불순물을 중화한 후, 메틸사이클로헥산 중 $0.05\text{mol} \cdot \ell^{-1}$ 리튬 헥사메틸렌아민 1.07ℓ 를 첨가한다. 중합을 50°C 에서 수행한다.

[0123] 32분 후, 단량체의 전환도는 90%에 도달한다. 이러한 함량은 140°C 에서 200mmHg의 감압하에 건조된 추출물을 칭량하여 측정한다. 이어서, 대조군 샘플을 반응기로부터 수집하고, 이어서, 리튬에 대하여 과량의 메탄올로 중지시킨다. 25°C 에서 툴루엔 중 $0.1 \text{ g} \cdot \ell^{-1}$ 에서 측정한 고유 점도("초기" 점도)는, $1.10 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$ 이다. 메틸사이클로헥산 중 디메틸디클로로실란의 $0.1\text{mol} \cdot \ell^{-1}$ 용액 268ml를 첨가한다. 50°C 에서 20분 동안 반응시킨 후, 용액을 4,4'-메틸렌비스(2,6-(3급-부틸)페놀)의 엘라스토머 100부당 0.8부(phr) 및 N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민의 엘라스토머 100부당 0.2부(phr)의 첨가에 의해 산화방지한다. 이에 따라 처리한 공중합체를 증기 스트리핑 작동에 의해 이의 용액으로부터 분리하고, 이어서, 100°C 에서 15분 동안 개방 밀에서 건조시킨다.

[0124] 측정된 "최종" 고유 점도는 $1.80 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$ 이다. 상기 "최종" 점도 대 상기 "초기" 점도의 비로서 정의된 점도 점프는, 이러한 경우 1.63이다. 이에 따라 커플링된 중합체의 무니 점도는 59이다.

[0125] SEC 기술에 의해 측정된 이러한 공중합체의 수평균 몰 질량 M_n 은, $188\ 000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 이고, 다분산 지수 PI는 1.09이다.

[0126] 이러한 공중합체의 미세구조는 NIR 방법에 의해 측정된다. 부타디엔 단위에 대하여 1,2- 단위의 함량은 60%이다. 스티렌의 중량 기준 함량은 25%이다.

[0127] 이러한 공중합체의 유리 전이 온도는 -24°C 이다.

[0128] **중합체 C의 제조:** 쇄의 중간에서 아미노알콕시실란-작용성 SBR - 대조군

[0129] 1.8kg의 스티렌 및 4.9kg의 부타디엔, 및 또한 메틸사이클로헥산 중 테트라하이드로푸르푸릴 에테르의 $0.1\text{mol} \cdot \ell^{-1}$

ℓ^{-1} 용액 395ml를, 대략 2 bar의 질소 압력하에서 유지되고, 44.7kg의 메틸사이클로헥산을 포함하는 90-리터 반응기로 주입한다. n-부틸리튬을 첨가하여 중합될 용액에서 불순물을 중화한 후, 메틸사이클로헥산 중 0.05mol ℓ^{-1} n-부틸리튬 1.07 ℓ 를 첨가한다. 중합을 50°C에서 수행한다.

[0130] 30분 후, 단량체의 전환도는 90%에 도달한다. 이러한 함량은 140°C에서 200mmHg의 감압하에 건조된 추출물을 청량하여 측정한다. 이어서, 대조군 샘플을 반응기로부터 수집하고, 이어서, 리튬에 대하여 과량의 메탄올로 중지시킨다. 톨루엔 중 0.1 g. dl^{-1} 에서 25°C에서 측정한 고유 점도("초기" 점도)는, 1.11 $\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$ 이다. 메틸사이클로헥산 중 3-(N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란의 0.1mol ℓ^{-1} 용액 268ml를 첨가한다. 50°C에서 20분 동안 반응시킨 후, 용액을 4,4'-메틸렌비스(2,6-(3급-부틸)페놀)의 엘라스토머 100부당 0.8부(phr) 및 N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민의 엘라스토머 100부당 0.2부(phr)를 첨가하여 후속적으로 산화방지한다. 이에 따라 처리한 공중합체를 증기 스트리핑 작동에 의해 이의 용액으로부터 분리하고, 이어서, 100°C에서 15분 동안 개방 밀에서 건조시킨다.

[0131] 측정된 "최종" 고유 점도는 1.78 $\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$ 이다. 상기 "최종" 점도 대 상기 "초기" 점도의 비로서 정의된 점도 점프는, 이러한 경우 1.60이다. 이에 따라 커플링된 중합체의 무니 점도는 59이다.

[0132] SEC 기술에 의해 측정된 이러한 공중합체의 수평균 몰 질량 M_n 은, 187 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 이고, 다분산 지수 PI는 1.13이다.

[0133] 고해상도 SEC 기술에 의해 측정된 커플링된 물질의 중량 퍼센트는, 85%이다.

[0134] 이러한 공중합체의 미세구조는 NIR 방법에 의해 측정된다. 부타디엔 단위에 대하여 1,2- 단위의 함량은 60%이다. 스티렌의 중량 기준 함량은 25%이다.

[0135] 이러한 공중합체의 유리 전이 온도는 -24°C이다.

[0136] ^1H NMR에 의해 측정된 스트리핑/건조 후 잔여 SiOCH_3 작용성 그룹의 함량은, 65%이다.

중합체 D의 제조: 쇄의 중간에서 실란올-작용성 SBR - 대조군

[0138] 1.8kg의 스티렌 및 4.9kg의 부타디엔, 및 또한 메틸사이클로헥산 중 테트라하이드로푸르푸릴 에테르의 0.1mol ℓ^{-1} 용액 395ml를, 대략 2 bar의 질소 압력하에서 유지되고, 44.7kg의 메틸사이클로헥산을 포함하는 90-리터 반응기로 주입한다. n-부틸리튬을 첨가하여 중합될 용액에서 불순물을 중화한 후, 메틸사이클로헥산 중 0.05mol ℓ^{-1} n-부틸리튬 1.07 ℓ 를 첨가한다. 중합을 50°C에서 수행한다.

[0139] 30분 후, 단량체의 전환도는 90%에 도달한다. 이러한 함량은 140°C에서 200mmHg의 감압하에 건조된 추출물을 청량하여 측정한다. 이어서, 대조군 샘플을 반응기로부터 수집하고, 이어서, 리튬에 대하여 과량의 메탄올로 중지시킨다. 톨루엔 중 0.1 g. dl^{-1} 에서 25°C에서 측정된 고유 점도("초기" 점도)는, 1.10 $\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$ 이다. 메틸사이클로헥산 중 메틸트리클로로실란의 0.1mol ℓ^{-1} 용액 268ml를 첨가한다. 0°C에서 20분 동안 반응시킨 후, 과량의 물을, 중합체 쇄 상에 존재하는 SiCl 작용성 그룹을 가수분해하기 위해, 첨가한다. 용액을 4,4'-메틸렌비스(2,6-(3급-부틸)페놀)의 엘라스토머 백부당 0.8부(phr) 및 N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민의 엘라스토머 100부당 0.2부(phr)를 첨가하여 후속적으로 산화방지한다. 이에 따라 처리한 공중합체를 증기 스트리핑 작동에 의해 이의 용액으로부터 분리하고, 이어서, 100°C에서 15분 동안 개방 밀에서 건조시킨다.

[0140] 측정된 "최종" 고유 점도는 1.80 $\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$ 이다. 상기 "최종" 점도 대 상기 "초기" 점도의 비로서 정의된 점도 점프는, 이러한 경우 1.64이다. 이에 따라 커플링된 중합체의 무니 점도는 60이다.

[0141] SEC 기술에 의해 측정된 이러한 공중합체의 수평균 몰 질량 M_n 은, 190 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 이고, 다분산 지수 PI는 1.10이다.

[0142] 고해상도 SEC 기술에 의해 측정된 커플링된 물질의 중량 퍼센트는, 82%이다.

[0143] 이러한 공중합체의 미세구조는 NIR 방법에 의해 측정된다. 부타디엔 단위에 대하여 1,2- 단위의 함량은 60%이다.

다. 스티렌의 중량 기준 함량은 25%이다.

[0144] 이러한 공중합체의 유리 전이 온도는 -24°C이다.

[0145] **중합체 E의 제조:** 쇄의 중간에서 에폭사이드 + 알콕시실란-작용성 SBR - 대조군

[0146] 1.8kg의 스티렌 및 4.9kg의 부타디엔, 및 또한 메틸사이클로헥산 중 테트라하이드로푸르푸릴 에테르의 0.1mol. ℓ^{-1} 용액 395ml를, 대략 2 bar의 질소 압력하에서 유지되고, 44.7kg의 메틸사이클로헥산을 포함하는 90-리터 반응기로 주입한다. n-부틸리튬을 첨가하여 중합될 용액에서 불순물을 중화한 후, 메틸사이클로헥산 중 0.05mol. ℓ^{-1} n-부틸리튬 1.07 ℓ 를 첨가한다. 중합을 50°C에서 수행한다.

[0147] 30분 후, 단량체의 전환도는 90%에 도달한다. 이러한 함량은 140°C에서 200mmHg의 감압하에 건조된 추출물을 칭량하여 측정한다. 이어서, 대조군 샘플을 반응기로부터 수집하고, 이어서, 리튬에 대하여 과량의 메탄올로 중지시킨다. 툴루엔 중 0.1 g. $d\ell^{-1}$ 에서 25°C에서 측정한 고유 점도("초기" 점도)는, 1.10 $d\ell.g^{-1}$ 이다. 메틸사이클로헥산 중 3-(글리시딜옥시프로필)트리메톡시실란의 0.1mol. ℓ^{-1} 용액 268ml를 첨가한다. 50°C에서 20분 동안 반응시킨 후, 용액을 4,4'-메틸렌비스(2,6-(3급-부틸)페놀)의 엘라스토머 100부당 0.8부(phr) 및 N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민의 엘라스토머 100부당 0.2부(phr)를 첨가하여 후속적으로 산화방지한다. 이에 따라 처리한 공중합체를 증기 스트리핑 작동에 의해 이의 용액으로부터 분리하고, 이어서, 100°C에서 15분 동안 개방 밀에서 건조시킨다.

[0148] 측정된 "최종" 고유 점도는 1.77 $d\ell.g^{-1}$ 이다. 상기 "최종" 점도 대 상기 "초기" 점도의 비로서 정의된 점도 점프는, 이러한 경우 1.61이다. 이에 따라 커플링된 중합체의 무니 점도는 58이다.

[0149] SEC 기술에 의해 측정된 이러한 공중합체의 수평균 몰 질량 M_n 은, 186 000 $g.mol^{-1}$ 이고, 다분산 지수 PI는 1.14이다.

[0150] 고해상도 SEC 기술에 의해 측정된 커플링된 물질의 중량 퍼센트는, 86%이다.

[0151] 이러한 공중합체의 미세구조는 NIR 방법에 의해 측정된다. 부타디엔 단위에 대하여 1,2- 단위의 함량은 60%이다. 스티렌의 중량 기준 함량은 25%이다.

[0152] 이러한 공중합체의 유리 전이 온도는 -24°C이다.

[0153] **중합체 F의 제조:** 쇄의 중간에서 실란올 + 폴리에테르-작용성 SBR - 대조군

[0154] 1.8kg의 스티렌 및 4.9kg의 부타디엔, 및 또한 메틸사이클로헥산 중 테트라하이드로푸르푸릴 에테르의 0.1mol. ℓ^{-1} 용액 395ml를, 대략 2 bar의 질소 압력하에서 유지되고, 44.7kg의 메틸사이클로헥산을 포함하는 90-리터 반응기로 주입한다. n-부틸리튬을 첨가하여 중합될 용액에서 불순물을 중화한 후, 메틸사이클로헥산 중 0.05mol. ℓ^{-1} n-부틸리튬 1.07 ℓ 를 첨가한다. 중합을 50°C에서 수행한다.

[0155] 30분 후, 단량체의 전환도는 90%에 도달한다. 이러한 함량은 140°C에서 200mmHg의 감압하에 건조된 추출물을 칭량하여 측정한다. 이어서, 대조군 샘플을 반응기로부터 수집하고, 이어서, 리튬에 대하여 과량의 메탄올로 중지시킨다. 툴루엔 중 0.1 g. $d\ell^{-1}$ 에서 25°C에서 측정한 고유 점도("초기" 점도)는, 1.10 $d\ell.g^{-1}$ 이다. 디에틸에테르 중 폴리(옥시-1,2-에탄디일), α -[3-(디클로로메틸실릴)프로필]- ω -[3-(디클로로메틸실릴)프로포시]의 0.1mol. ℓ^{-1} 용액 268ml를, 첨가한다. 50°C에서 90분 동안 반응시킨 후, 과량의 물을, 중합체 쇄 상에 존재하는 SiCl₄ 작용성 그룹을 중화시키기 위해, 첨가한다. 용액을 4,4'-메틸렌비스(2,6-(3급-부틸)페놀)의 엘라스토머 100부당 0.8부(phr) 및 N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민의 엘라스토머 100부당 0.2부(phr)를 첨가하여 후속적으로 산화방지한다. 이에 따라 처리한 공중합체를 증기 스트리핑 작동에 의해 이의 용액으로부터 분리하고, 이어서, 100°C에서 15분 동안 개방 밀에서 건조시킨다.

[0156] 측정된 "최종" 고유 점도는 1.76 $d\ell.g^{-1}$ 이다. 상기 "최종" 점도 대 상기 "초기" 점도의 비로서 정의된 점도 점프는, 이러한 경우 1.60이다. 이에 따라 커플링된 중합체의 무니 점도는 59이다.

[0157] SEC 기술에 의해 측정된 이러한 공중합체의 수평균 몰 질량 M_n 은, 186 000 $g.mol^{-1}$ 이고, 다분산 지수 PI는 1.15

이다.

[0158] 이러한 공중합체의 미세구조는 NIR 방법에 의해 측정된다. 부타디엔 단위에 대하여 1,2- 단위의 함량은 60%이다. 스티렌의 중량 기준 함량은 25%이다.

[0159] 이러한 공중합체의 유리 전이 온도는 -24°C이다.

[0160] **중합체 G의 제조:** 쇄 말단에서 실란올-작용성 SBR - 대조군

[0161] 1.8kg의 스티렌 및 4.9kg의 부타디엔, 및 또한 메틸사이클로헥산 중 테트라하이드로푸르푸릴 에테르의 0.1mol. ℓ^{-1} 용액 395ml를, 대략 2 bar의 질소 압력하에서 유지되고, 44.7kg의 메틸사이클로헥산을 포함하는 90-리터 반응기로 주입한다. n-부틸리튬을 첨가하여 중합될 용액에서 불순물을 중화한 후, 메틸사이클로헥산 중 0.05mol. $1. \ell^{-1}$ n-부틸리튬 535ml를 첨가한다. 중합을 50°C에서 수행한다.

[0162] 40분 후, 단량체의 전환도는 90%에 도달한다. 이러한 함량은 140°C에서 200mmHg의 감압하에 건조된 추출물을 칭량하여 측정한다. 이어서, 메틸사이클로헥산 중 헥사메틸사이클로트리실록산의 0.1mol. ℓ^{-1} 용액 134ml를 첨가한다. 60°C에서 30분 후, 이어서, 톨루엔 중 메탄올의 0.15mol. ℓ^{-1} 용액 535ml를 첨가한다. 용액을 4,4'-메틸렌비스(2,6-(3급-부틸)페놀)의 엘라스토머 100부당 0.8부(phr) 및 N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민의 엘라스토머 100부당 0.2부(phr)를 첨가하여 후속적으로 산화방지한다. 이에 따라 처리한 공중합체를 증기 스트리핑 작동에 의해 이의 용액으로부터 분리하고, 이어서, 100°C에서 15분 동안 개방 밀에서 건조시킨다.

[0163] 중합체의 무니 점도는 59이다.

[0164] SEC 기술에 의해 측정된 이러한 공중합체의 수평균 몰 질량 M_n 은, 190 000 g.mol $^{-1}$ 이고, 다분산 지수 PI는 1.05이다.

[0165] 이러한 공중합체의 미세구조는 NIR 방법에 의해 측정된다. 부타디엔 단위에 대하여 1,2- 단위의 함량은 59%이다. 스티렌의 중량 기준 함량은 25%이다.

[0166] 이러한 공중합체의 유리 전이 온도는 -24°C이다.

[0167] **중합체 H의 제조:** 본 발명에 따라서 쇄 말단에서 아민-작용성 및 쇄의 중간에서 아미노알콕시실란-작용성 SBR (작용화 제제: 디메틸아미노프로필트리메톡시실란)

[0168] 1.8kg의 스티렌 및 4.9kg의 부타디엔, 및 또한 메틸사이클로헥산 중 테트라하이드로푸르푸릴 에테르의 0.1mol. ℓ^{-1} 용액 395ml를, 대략 2 bar의 질소 압력하에서 유지되고, 44.7kg의 메틸사이클로헥산을 포함하는 90-리터 반응기로 주입한다. n-부틸리튬을 첨가하여 중합될 용액에서 불순물을 중화한 후, 메틸사이클로헥산 중 0.05mol. $1. \ell^{-1}$ 의 리튬 헥사메틸렌아민 1.07 ℓ 를 첨가한다. 중합을 50°C에서 수행한다.

[0169] 32분 후, 단량체의 전환도는 90%에 도달한다. 이러한 함량은 140°C에서 200mmHg의 감압하에 건조된 추출물을 칭량하여 측정한다. 이어서, 대조군 샘플을 반응기로부터 수집하고, 이어서, 리튬에 대하여 과량의 메탄올로 중지시킨다. 톨루엔 중 0.1 g.dl $^{-1}$ 에서 25°C에서 측정한 고유 점도("초기" 점도)는, 1.10 dl.g $^{-1}$ 이다. 메틸사이클로헥산 중 3-(N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란의 0.1mol. ℓ^{-1} 용액 268ml를 첨가한다. 50°C에서 20분 동안 반응시킨 후, 용액을 4,4'-메틸렌비스(2,6-(3급-부틸)페놀)의 엘라스토머 100부당 0.8부(phr) 및 N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민의 엘라스토머 100부당 0.2부(phr)를 첨가하여 후속적으로 산화방지한다. 이에 따라 처리한 공중합체를 증기 스트리핑 작동에 의해 이의 용액으로부터 분리하고, 이어서, 100°C에서 15분 동안 개방 밀에서 건조시킨다.

[0170] 측정된 "최종" 고유 점도는 1.79 dl.g $^{-1}$ 이다. 상기 "최종" 점도 대 상기 "초기" 점도의 비로서 정의된 점도 점프는, 이러한 경우 1.63이다. 이에 따라 커플링된 중합체의 무니 점도는 59이다.

[0171] SEC 기술에 의해 측정된 이러한 공중합체의 수평균 몰 질량 M_n 은, 189 000 g.mol $^{-1}$ 이고, 다분산 지수 PI는 1.13이다.

[0172] 고해상도 SEC 기술에 의해 측정된 커플링된 물질의 중량 퍼센트는, 79%이다.

- [0173] 이러한 공중합체의 미세구조는 NIR 방법에 의해 측정된다. 부타디엔 단위에 대하여 1,2- 단위의 함량은 60%이다. 스티렌의 중량 기준 함량은 25%이다.
- [0174] 이러한 공중합체의 유리 전이 온도는 -24°C이다.
- [0175] ^1H NMR에 의해 측정된 스트리핑/건조 후 잔여 SiOCH_3 작용성 그룹의 함량은, 45%이다.
- [0176] **중합체 I의 제조:** 본 발명에 따라서 쇄 말단에서 아민-작용성 및 쇄의 중간에서 아미노알콕시실란-작용성 SBR(작용화 제제: 디에틸아미노프로필트리메톡시실란)
- [0177] 1.8kg의 스티렌 및 4.9kg의 부타디엔, 및 또한 메틸사이클로헥산 중 테트라하이드로푸르푸릴 에테르의 $0.1\text{mol} \cdot \ell^{-1}$ 용액 395m1를, 대략 2 bar의 질소 압력하에서 유지되고, 44.7kg의 메틸사이클로헥산을 포함하는 90-리터 반응기로 주입한다. n-부틸리튬을 첨가하여 중합될 용액에서 불순물을 중화한 후, 메틸사이클로헥산 중 $0.05\text{mol} \cdot \ell^{-1}$ 리튬 헥사메틸렌아민 1.07 ℓ 를 첨가한다. 중합을 50°C에서 수행한다.
- [0178] 32분 후, 단량체의 전환도는 90%에 도달한다. 이러한 함량은 140°C에서 200mmHg의 감압하에 건조된 추출물을 칭량하여 측정한다. 이어서, 대조군 샘플을 반응기로부터 수집하고, 이어서, 리튬에 대하여 과량의 메탄올로 중지시킨다. 툴루엔 중 0.1 g.dl^{-1} 에서 25°C에서 측정한 고유 점도("초기" 점도)는, 1.12 dl.g^{-1} 이다. 메틸사이클로헥산 중 3-(N,N-디에틸아미노프로필)트리메톡시실란의 $0.1\text{mol} \cdot \ell^{-1}$ 용액 268m1를 첨가한다. 50°C에서 20분 동안 반응시킨 후, 용액을 4,4'-메틸렌비스(2,6-(3급-부틸)페놀)의 엘라스토머 100부당 0.8부(phr) 및 N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민의 엘라스토머 100부당 0.2부(phr)를 첨가하여 후속적으로 산화방지한다. 이에 따라 처리한 공중합체를 증기 스트리핑 작동에 의해 이의 용액으로부터 분리하고, 이어서, 100°C에서 15분 동안 개방 밀에서 건조시킨다.
- [0179] 측정된 "최종" 고유 점도는 1.80 dl.g^{-1} 이다. 상기 "최종" 점도 대 상기 "초기" 점도의 비로서 정의된 점도 점프는, 이러한 경우 1.61이다. 이에 따라 커플링된 중합체의 무니 점도는 61이다.
- [0180] SEC 기술에 의해 측정된 이러한 공중합체의 수평균 몰 질량 M_n 은, $192\ 000 \text{ g.mol}^{-1}$ 이고, 다분산 지수 PI는 1.14이다.
- [0181] 고해상도 SEC 기술에 의해 측정된 커플링된 물질의 중량 퍼센트는, 81%이다.
- [0182] 이러한 공중합체의 미세구조는 NIR 방법에 의해 측정된다. 부타디엔 단위에 대하여 1,2- 단위의 함량은 60%이다. 스티렌의 중량 기준 함량은 25%이다.
- [0183] 이러한 공중합체의 유리 전이 온도는 -24°C이다.
- [0184] ^1H NMR에 의해 측정된 스트리핑/건조 후 잔여 SiOCH_3 작용성 그룹의 함량은 65%이다.
- [0185] **중합체 J의 제조:** 본 발명에 따라서 가수분해된, 쇄 말단에서 아민-작용성 및 쇄의 중간에서 아미노알콕시실란-작용성 SBR(작용화 제제: 디메틸아미노프로필트리메톡시실란)
- [0186] 1.8kg의 스티렌 및 4.9kg의 부타디엔, 및 또한 메틸사이클로헥산 중 테트라하이드로푸르푸릴 에테르의 $0.1\text{mol} \cdot \ell^{-1}$ 용액 395m1를, 대략 2 bar의 질소 압력하에서 유지되고, 44.7kg의 메틸사이클로헥산을 포함하는 90-리터 반응기로 주입한다. n-부틸리튬을 첨가하여 중합될 용액에서 불순물을 중화한 후, 메틸사이클로헥산 중 $0.05\text{mol} \cdot \ell^{-1}$ 의 리튬 헥사메틸렌아민 1.07 ℓ 를 첨가한다. 중합을 50°C에서 수행한다.
- [0187] 32분 후, 단량체의 전환도는 90%에 도달한다. 이러한 함량은 140°C에서 200mmHg의 감압하에 건조된 추출물을 칭량하여 측정한다. 이어서, 대조군 샘플을 반응기로부터 수집하고, 이어서, 리튬에 대하여 과량의 메탄올로 중지시킨다. 툴루엔 중 0.1 g.dl^{-1} 에서 25°C에서 측정한 고유 점도("초기" 점도)는, 1.10 dl.g^{-1} 이다. 메틸사이클로헥산 중 3-(N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란의 $0.1\text{mol} \cdot \ell^{-1}$ 용액 268m1를 첨가한다. 50°C에서 20분 동안 반응시킨 후, $0.1\text{mol} \cdot \ell^{-1}$ 수성 염산 용액(리튬에 대해 2 mol. Eq.의 HCl)을 첨가하고, 용액을 30분 동안 교반한다. 용액을 4,4'-메틸렌비스(2,6-(3급-부틸)페놀)의 엘라스토머 100부당 0.8부(phr) 및 N-(1,3-디메

틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민의 엘라스토머 100부당 0.2부(phr)를 첨가하여 후속적으로 산화방지한다. 이에 따라 처리한 공중합체를 증기 스트리핑 작동에 의해 이의 용액으로부터 분리하고, 이어서, 100°C에서 15분 동안 개방 밀에서 건조시킨다.

[0188] 측정된 "최종" 고유 점도는 1.79 dl.g^{-1} 이다. 상기 "최종" 점도 대 상기 "초기" 점도의 비로서 정의된 점도 점프는, 이러한 경우 1.63이다. 이에 따라 커플링된 중합체의 무니 점도는 61이다.

[0189] SEC 기술에 의해 측정된 이러한 공중합체의 수평균 몰 질량 M_n 은, $190\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ 이고, 다분산 지수 PI는 1.15이다.

[0190] 고해상도 SEC 기술에 의해 측정된 커플링된 물질의 중량 퍼센트는, 81%이다.

[0191] 이러한 공중합체의 미세구조는 NIR 방법에 의해 측정된다. 부타디엔 단위에 대하여 1,2- 단위의 함량은 60%이다. 스티렌의 중량 기준 함량은 25%이다.

[0192] 이러한 공중합체의 유리 전이 온도는 -24°C이다.

[0193] 가수분해/스트리핑/건조 후 ^1H NMR에 의해 측정된 잔여 SiOCH_3 작용성 그룹의 함량은, 0이다.

고무 조성물의 비교 실시례

사용된 측정 및 시험

크기 배제 크로마토그래피

[0197] SEC(Size Exclusion Chromatography) 기술은 이들의 크기에 따라 다공성 겔로 채운 컬럼을 통해 용액 중 거대 분자를 분리할 수 있게 한다. 거대 분자를 이들의 수력학적 용적에 따라 분리하고, 가장 부피가 큰 것을 먼저 용리한다.

[0198] 절대 방법 없이, SEC는 중합체의 몰 질량의 분포를 이해할 수 있게 한다. 다양한 수평균 몰 질량(M_n) 및 중량 평균 몰 질량(M_w)은 상업용 표준으로부터 측정할 수 있고, 다분산 지수($PI = M_w/M_n$)는 "무어(Moore)" 캘리브레이션(calibration)을 통해 계산할 수 있다.

[0199] 분석 전에 중합체 샘플의 특정한 처리는 없다. 후자는 단순히 용리 용매에 대략 1g. l^{-1} 의 농도로 용해된다. 용액을 주입 전에 $0.45\mu\text{m}$ 의 공극을 갖는 필터를 통해 여과한다.

[0200] 사용된 장치는 "Waters Alliance" 크로마토그래피 라인이다. 용리 용매는 테트라하이드로푸란 또는 테트라하이드로푸란 +1 vol%의 디이소프로필아민 +1 vol%의 트리에틸아민이고, 유속은 1ml.min^{-1} 이고, 시스템의 온도는 35°C이고, 분석 시간은 30분이다. 상표명 "Styragel HT6E"를 갖는 2개의 Waters 컬럼의 세트를 사용한다. 주입된 중합체 샘플 중 용액의 용적은 $100\mu\text{l}$ 이다. 검출기는 "Waters 2410" 시차 굴절계이고, 크로마토그래피 데이터를 사용하기 위한 소프웨어는 "Waters Empower" 시스템이다.

[0201] 계산된 평균 몰 질량은 하기 미세구조를 갖는 SBRs에 대해 생성된 캘리브레이션 곡선에 비례한다: 스티렌 형태의 단위 25중량%, 1,2- 형태의 단위 23중량% 및 트랜스-1,4- 형태의 단위 50중량%.

고해상도 크기 배제 크로마토그래피

[0203] 고해상도 SEC 기술은 중합체 샘플에 존재하는 쇄의 다양한 집단(populations)의 중량 백분율을 측정하는데 사용된다.

[0204] 분석 전에 중합체 샘플의 특정한 처리는 없다. 후자는 단순히 용리 용매에 대략 1g. l^{-1} 의 농도로 용해된다. 이어서, 용액을 주입 전에 $0.45\mu\text{m}$ 의 공극을 갖는 필터를 통해 여과한다.

[0205] 사용되는 장치는 "Waters Alliance 2695" 크로마토그래피 라인이다. 용리 용매는 테트라하이드로푸란이고, 유속은 0.2ml.min^{-1} 이고, 시스템의 온도는 35°C이다. 3개의 동일한 일련의 컬럼 세트를 사용한다(Shodex, 길이 300mm, 직경 8mm). 컬럼 세트의 이론적인 플레이트의 수는 22 000 보다 많다. 주입된 중합체 샘플 용액의 용적은 $50\mu\text{l}$ 이다. 검출기는 "Waters 2414" 시차 굴절계이고, 크로마토그래피 데이터를 사용하기 위한 소프웨어는

"Waters Empower" 시스템이다.

[0206] 계산된 물 질량은 하기 미세구조를 갖는 SBRs에 대해 생성된 캘리브레이션 곡선에 비례한다: 스티렌 형태의 단위 25중량%, 1,2- 형태의 단위 23중량% 및 트랜스-1,4- 형태의 단위 50중량%.

[0207] 무니 점도

[0208] 중합체 및 고무 조성물에 대해, 무니 점도 $ML_{(1+4)}^{100\text{ }^\circ\text{C}}$ 를 표준 ASTM D-1646에 따라서 측정한다.

[0209] 표준 ASTM D-1646에 기재된 진동 컨시스토미터(oscillating consistometer)를 사용한다. 무니 가소성 측정을 하기 원리에 따라서 수행한다: 원료 상태(즉, 경화 전)의 조성물을 100°C로 가열된 원통형 챔버에서 물딩한다. 1분 동안 예비가열한 후, 회전자는 시험편 내에서 2회전(revolutions)/분으로 회전하고, 4분 동안 회전한 후 이러한 이동을 유지하기 위한 작동 토크를 측정한다. 무니 가소성 $ML_{(1+4)}$ 를 "무니 단위"로 표현한다(MU, 1 MU = 0.83 N.m).

[0210] 시차 열량측정법

[0211] 엘라스토머의 유리 전이 온도(T_g)는 시차 주사 열량계를 사용하여 측정한다.

[0212] 근적외선(NIR) 분광학

[0213] 엘라스토머의 미세구조는 근적외선(NIR) 분광학 기술에 의해 특성화된다.

[0214] 근적외선 분광학(NIR)을 엘라스토머 중 스티렌 및 또한 이의 미세구조(1,2-, 트랜스-1,4- 및 시스-1,4- 부타디엔 단위의 상대 분포)의 중량 기준 함량을 정량적으로 측정하는데 사용된다. 상기 방법의 원리는 다성분 시스템에 대해 일반화된 비어-람버트(Beer-Lambert)법에 기초한다. 상기 방법은 간접적이기 때문에, ^{13}C NMR에 의해 측정된 표준 엘라스토머를 갖는 조성물을 사용하여 수행된 다변수(multivariate) 캘리브레이션을 수반한다[참조: Vilmin, F., Dussap, C. and Coste, N., Applied Spectroscopy, 2006, 60, 619-29]. 이어서, 스티렌 함량 및 미세구조를 대략 730 μm 두께를 갖는 엘라스토머 필름의 NIR 스펙트럼으로부터 계산한다. 스펙트럼을, Peltier 효과에 의해 냉각되는 InGaAs 검출기가 장착된 부루커 텐서 37 푸리에 변환(Bruker Tensor 37 Fourier-transform) 근적외선 분광계를 사용하여 2cm^{-1} 해상도로 4000 및 6200cm^{-1} 사이의 전송 방식에서 획득한다.

[0215] 양성자 핵자기 공명(^1H NMR)

[0216] SiOCH_3 작용성 그룹의 함량은 ^1H NMR에 의해 측정된다. NMR 분석은 5mm BBIz "광대역(broad band)" 프로브가 장착된 Bruker 500 MHz 분광계에서 수행된다. 정량적 ^1H NMR 실험에 대해, 시퀀스(sequence)는 30° 팰스 및 반복 시간 2초를 사용한다. 샘플을 이황화탄소(CS_2)에 용해시킨다. 100 μl 의 중수소화된 사이클로헥산(C_6D_{12})을 잠금 신호(lock signal) 동안 첨가한다.

[0217] 고유 점도

[0218] 25°C에서 엘라스토머의 고유 점도는 하기 원리에 따라서 톨루엔 중 엘라스토머의 0.1g.dl^{-1} 용액으로부터 측정된다:

[0219] 고유 점도는 중합체 용액의 흐름 시간(t) 및 모세관에서 톨루엔의 흐름 시간(t_o)을 측정하여 결정된다.

[0220] 톨루엔의 흐름 시간 및 0.1 g.dl^{-1} 중합체 용액의 흐름 시간을 $25 \pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 자동온도조절장치로 제어된 욕(bath)에 위치시킨 우베로데 관(Ubbelohde tube)(모세관 직경 0.46mm, 18 내지 22ml의 용량)에서 측정한다.

[0221] 고유 점도는 하기 관계에 의해 수득된다:

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln \left[\frac{(t)}{(t_o)} \right]$$

[0223] C: 톨루엔 중 중합체의 용액의 농도(g.dl^{-1}),

[0224] t : 톨루엔 중 중합체의 용액의 흐름 시간(초)

[0225] t_o : 톨루엔의 흐름 시간(초)

[0226] n_{inh} : 고유 점도($d\ell \cdot g^{-1}$).

동적 특성

[0228] 동적 특성 G^* 및 $\tan(\delta)_{max}$ 를 점도 분석기(Metrarib VA4000)에서 표준 ASTM D 5992-96에 따라 측정한다. 10Hz의 주파수에서, 표준 온도 조건(40°C)하에 표준 ASTM D 1349-99에 따라 단순한 교호 정현곡선 전단응력에 적용된 가황 조성물(두께 2mm 및 단면적 79mm²의 원통형 시험편)의 샘플의 반응을, 기록한다. 변형 진폭 스윕(strain amplitude sweep)을 0.1% 내지 50% 피크-대(to)-피크(겉보기 주기)에서부터, 이어서, 50% 내지 0.1% 피크-대-피크(복귀(return) 주기)에서부터 수행한다. 사용되는 결과는 복합 동적 전단 계수(complex dynamic shear modulus)(G^*) 및 손실 계수 $\tan(\delta)$ 이다. 복귀 주기에 대해, $\tan(\delta)_{max}$ 로 정의되는, 관찰된 $\tan(\delta)$ 의 최대 값이 나타난다. 이러한 값은 물질의 히스테리시스를 나타내고, 이러한 경우 구름 저항에서: $\tan(\delta)_{max}$ 값이 작을 수록, 구름 저항이 낮아진다. 40°C에서 측정되는 G^* 값은, 강성, 즉, 변형에 대한 저항을 나타내고: G^* 값이 높을 수록, 물질의 강성이 커지고, 이에 따라, 내구성이 높아진다.

조성물

[0230] 하기 표 1에 제공된 10개의 조성물을 비교한다. 이들 중 7개(조성물 4 내지 10)는 본 발명에 의해 추천된 조성물에 따른 것이 아니다. 조성은 엘라스토머의 100중량부당 중량으로서 표현된다(phr).

[표 1]

	실시예			비교 실시예						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
중합체 A				100						
중합체 B					100					
중합체 C						100				
중합체 D							100			
중합체 E								100		
중합체 F									100	
중합체 G										100
중합체 H	100									
중합체 I		100								
중합체 J			100							
실리카(1)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
N234	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

[0232]

MES 오일 (2)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
수지 (3)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
커플링 제제 (4)	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
ZnO	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
스테아르산	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
산화방지제 (5)	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
항 오존 왁스 C32ST (6)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
디페닐구아니딘	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
황	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
설펜아미드 (7)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

[0233]

[0234] (1) Silica Zeosil 1165MP (제조원: Rhodia).

[0235] (2) Catenex® SBR (제조원: Shell).

[0236] (3) 폴리리모넨.

[0237] (4) "Si69" (제조원: Degussa).

[0238] (5) N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민.

[0239] (6) 항오존 (제조원: Repsol).

[0240] (7) N-사이클로헥실-2-벤조티아졸설펜아미드.

[0241] 하기 절차를 다음 시험을 위해 사용한다:

[0242] 각각의 조성물을, 제1 단계에서, 열기계적 작업에 의해, 그리고 이어서, 제2 마무리 단계에서, 기계적 작업에 의해 제조한다.

[0243] 엘라스토머, 실리카 중 3분의 2, 커플링제, 디페닐구아니딘 및 카본 블랙을 400cm³ 용량을 갖는 "Banbury" 타입의 실험실 내부 믹서 내로 도입하는데, 상기 믹서는 72% 충전되고, 90°C의 내부 온도를 갖는다.

[0244] 열기계적 작업을 블레이드에 의해 수행하는데, 이의 평균 속도는 50 rev/min이고, 이의 온도는 90°C이다.

[0245] 1분 후, 실리카 중 마지막 3분의 1, 산화방지제, 스테아르산, 항오존 왁스, MES 오일 및 수지를 도입하는데, 여전히 열기계적 작업하이다.

[0246] 2분 후, 산화아연을 도입하는데, 블레이드의 속도는 50 rev/min이다.

[0247] 열기계적 작업은 추가로 2분 동안 약 160°C의 최대 강하(dropping) 온도까지 수행한다.

[0248] 이에 따라 수득된 혼합물을 회수하고, 냉각하고, 이어서, 외부 믹서(동형마무리기(homofinisher))에서, 황 및 설펜아미드를 30°C에서 첨가하고, 상기 합한 혼합물을 3 내지 4분 동안 추가로 혼합한다(기계적 작업의 제2 단계).

[0249] 이에 따라 수득된 조성물을 후속적으로, 이들의 물리적 또는 기계적 성질을 측정하기 위해, 플라크(plaques)(2 내지 3mm 범위의 두께를 가짐) 또는 얇은 시트의 고무 형태로 캘린더링하거나, 예를 들면, 타이어용, 특히 트레드용 반제품으로서 목적하는 치수로 절단 또는 어셈블링한 후, 직접적으로 사용할 수 있는 프로파일 부재(profiled elements) 형태로 캘린더링한다.

[0250] 가교경화를 150°C에서 40분 동안 수행한다.

[0251] 결과를 표 2에 그리고 도 1 및 2에 나타낸다.

[0252]

[표 2]

[0253]

고무 결과 ($\tan(\delta)_{\max}$ 40°C, $G^*_{10\%, 40^\circ\text{C}}$, $ML_{(1+4)} 100^\circ\text{C}$):

	실시예			비교 실시예						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Tan(δ) _{max} 40°C	0,125	0,123	0,124	0,30	0,22	0,165	0,21	0,225	0,16	0,22
$G^*_{10\%, 40^\circ\text{C}}$	1,83	1,82	1,81	2,62	2,35	1,85	1,87	1,92	1,66	2,04
$ML_{(1+4)} 100^\circ\text{C}$	92	93	92	77	112	68	62	67	61	105

[0254]

도 1은, 쇄 밀단에서 아민-작용성이고 쇄의 중간에서 아미노알콕시실란-작용성인 SBR을 포함하는 조성물 1, 2 및 3(각각 디메틸아미노프로필트리메톡시실란(중합체 H), 디에틸아미노프로필트리메톡시실란(중합체 I) 및 가수분해된 디메틸아미노프로필트리메톡시실란(중합체 J))은, 대조군 중합체 A(비-작용성)를 포함하는 조성물 4 보다, 대조군 중합체 B(쇄 밀단에서 아민-작용성)를 포함하는 조성물 5 보다, 그리고 각각 대조군 중합체 C(쇄의 중간에서 아미노알콕시실란-작용성(디메틸아미노프로필트리메톡시실란)), 중합체 D(쇄의 중간에서 실란올-작용성), 중합체 E(쇄의 중간에서 에폭사이드 + 알콕시실란-작용성), 중합체 F(쇄의 중간에서 실란올 + 폴리에테르-작용성) 및 중합체 G(쇄 밀단에서 실란올-작용성)를 포함하는 조성물 6, 7, 8, 9 및 10 보다 더 낮은 $\tan(\delta)_{\max}$ 40°C 값을 나타낸다는 것을 보여준다. 이는 개선된 히스테리시스를 반영한다.

[0256]

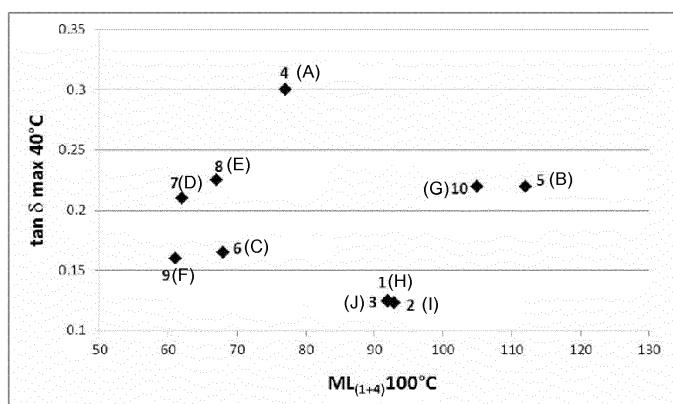
그럼에도 불구하고 조성물 1, 2 및 3의 가공은, 특히 타이어의 제조를 위해 의도된 반제품용 제형화에서 일반적으로 사용되는 비-작용성 엘라스토머를 포함하는 조성물 A를 고려하면 전적으로 허용가능하다.

[0257]

도 2는, 조성물 1, 2 및 3이 나머지 다른 조성물에 대해 그리고 특히 대조군 중합체 C(쇄의 중간에서 아미노알콕시실란-작용성)를 포함하는 조성물 6에 대해 오프셋(offset)인 $\tan(\delta)_{\max}$ 40°C/ $G^*_{10\%, 40^\circ\text{C}}$ 절충을 나타낸다는 것을 보여준다. 이는 본 발명에 따른 개질된 중합체를 포함하는 조성물 1, 2 및 3에 대해 개선된 강성/히스테리시스 절충을 반영한다.

도면

도면1



도면2

