(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C08F 36/00
C08C 19/44

(45) 공고일자 2002년12월28일
(11) 등록번호 10-0352736
(24) 등록일자 2002년09월02일

(21) 출원번호 10-1995-0020689
(22) 출원일자 1995년07월14일

(65) 공개번호 특1996-0004420
(43) 공개일자 1996년02월23일

(30) 우선권주장 94/08887 1994년07월15일 프랑스(FR)

(73) 특허권자 꽁빠니 제네랄 드 에따블리세망 미쉘린-미쉘린 에 씨
프랑스 공화국 63040 클레르몽-페랑 씨덱스 09 꾸르 사브롱 12

(72) 발명자 쟝-노엘고르스
프랑스공화국63200리옹뤼에마뉴엘샤브리에28
제라르라보제
프랑스공화국63100끌레르몽-페랑뤼뒤파르끄드몽쥐제3

(74) 대리인 이병호

심사관 : 김장강

(54) 관능성디엔중합체,이의제조방법및타이어에사용할수있는실리카충전탄성중합체성조성물에서의이의용도

요약

본 발명은 보강 충전제로서 실리카를 포함하고, 하기 일반식(I)의 관능제로 관능화된 디엔 중합체를 포함하며 구름저항이 감소된 타이어의 제조에 적합하게 사용되는, 히스테리시스가 향상된 가황 고무 조성물에 관한 것이다.

$$(Y)_m-R^1-Si(OR^2)_{3-n}-R^3{}_n \quad (I)$$

상기식에서,

Y, R^1, R^2, R^3, m 및 n은 발명의 상세한 설명에서 정의한 바와 같다.

관능화 디엔 중합체는 리빙 디엔 중합체에 활성 위치의 수에 대한 관능제의 몰 비가 1 이상이 되도록 하는 양의 관능제를 적합한 혼합조건하에서 가함으로써 제조한다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 시험 1에서 제조한 중합체에 대한, 크기 배제 크로마토그래피에 의해 수득한 분자량 분포도이고,

도 2는 시험 2에서 제조한 중합체에 대한, 크기 배제 크로마토그래피에 의해 수득한 분자량 분포도이고,

도 3은 시험 4에서 제조한 중합체에 대한, 크기 배제 크로마토그래피에 의해 수득한 분자량 분포도이며,

도 4는 시험 6에서 제조한 중합체에 대한, 크기 배제 크로마토그래피에 의해 수득한 분자량 분포도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 충전제로서 실리카를 포함하는 탄성중합체성 조성물에 있어서 비가황 상태에서 용도 특성이 향상되고 가황 상태의 경우 히스테리시스(hysteresis)특성을 갖는 관능성 디엔 중합체, 타이어에서의 이의 용도 및 당해 관능화 중합체의 신규한 제조방법에 관한 것이다.

연료 절약 및 환경 보호의 필요성이 우선되기 때문에, 우수한 기계적 특성 및 히스테리시스는 중합체를 타이어의 구성에 도입되는 다양한 반 완제품[예: 언더레이어(under-layer), 상이한 종류의 고무들 사이의 결합 고무, 금속 또는 직물 보강재용 캘린더링(calendering) 고무, 측벽 고무 또는 트레드(tread)]의 제조에 사용할 수 있는 고무 조성물의 형태로 사용할 수 있고, 특히 구름 저항(resistance to rolling)의 감소와 같은, 향상된 특성을 갖는 타이어를 수득하기 위해서는 가능한한 작아야 한다.

이를 성취하기 위해, 특히 커플링제, 성형화제(starring agent) 또는 관능화제를 사용하여 그 중에서도 특히 중합용 디엔 중합체 및 공중합체의 특성을 개선시키는 것을 포함하여 다수의 해결방법이 제안되어 왔다. 이들 해결방법 중의 다수는 개질된 중합체와 카본 블랙 사이의 우수한 상호작용을 수득하기 위해 보강 충전제로서 카본 블랙을 사용하여 개질된 중합체의 사용에 필수적으로 집중되어 있는데, 이는 백색 보강 충전제, 특히 실리카의 사용은 조성물의 특정 특성이 약해서 이러한 조성물을 사용한 타이어의 특정 특성이 약해지기 때문에 부적합한 것으로 밝혀졌기 때문이다. 또한, 원료 상태에서의 실리카/실리카 상호작용은 혼합 전 및 혼합 후에도 실리카 입자들을 응집시키는 경향이 있어서 고무 조성물의 조도(consistency)를 증가시키고, 카본 블랙을 사용하는 것보다 실리카를 사용하는 것이 더 어렵기 때문에 실리카를 사용할 경우 작업에 난점이 많다. 이러한 선행 분야의 실례가 되는 예로서, 특성이 향상된 특성을 갖는 중합체를 수득하기 위한 쇄 말단의 리빙 티엔 중합체(living diene polymer)와 다관능성 유기 커플링제와의 반응이 기재되어 있는 미합중국 특허 제3,135,716호; 규소의 폴리할로겐화 조성물을 포함하여 리빙 디엔 중합체의 커플링제 또는 그라프트제(grafting agent)로서 폴리에폭사이드, 폴리이소시아네이트, 폴리이민, 폴리알데하이드, 폴리케톤, 폴리무수물, 폴리에스테르 및 폴리할라이드가 기재되어 있는 미합중국 특허 제3,281,383호; 디엔 중합체용 커플링제 및/또는 성형화제로서 테트라알콕시실란이 기재되어 있는 미합중국 특허 제3,244,664호; 성형화제로서, -O-C(O)-O- 그룹 또는 -O-C(O)-R-C(O)-O- 그룹을 포함하고 사용 특성이 향상되고 가황 상태에서 특성이 향상된 디엔 중합체를 유도하는 조성물이 기재되어 있는 프랑스공화국 특허 제6924444호를 인용할 수 있다. 미합중국 특허 제4,185,042호에는, 커플링되고/되거나 성형화된 중합체(stared polymer)를 제조하기 위해 디엔 중합체의 커플링제 및/또는 성형화제로서 에폭사이드 그룹을 포함하는 규소 화합물의 용도가 기재되어 있다. 커플링제 및/또는 성형화제는 리빙 중합체 또는 공

중합체 1mol당 0.05 내지 4mol의 양으로 존재하고, 커플링 반응 및/또는 성형화 반응을 유도하는 조작 조건하에서 리빙 중합체와 반응한다. 상기 특허에 기재되어 있는 커플링 되거나 성형된 중합체는 탄성중합체 및 열가소성 물질 둘 다의 특성을 갖는다. 충전된 혼합물에 대한 참조문헌은 없고, 커플링되거나 성형화된 중합체가 보강 충전제로서 실리카를 포함하는 조성물에 유리할 수 있다고 당해 분야의 숙련가가 믿을 근거가 없다. 보다 최근에는, 문헌[참조: European Polymer Journal, Vol. 17, 1981, pages 213 to 220, A. Crespy and M. J. Abadie]에는, 음이온성 촉매 작용에 의해 제조된 리빙 올리고머를 관능화제에 한방울씩(drop-by-drop) 부은 다음, 메탄올을 사용하여 불활성화시켜 수득한 3-글리시독시프로필-트리메톡시실란(GPTSI)을 사용하여 에폭시 환을 개환함으로써 관능화된 폴리스티렌 및 폴리이소프렌 올리고머가 기재되어 있다. 상기 문헌에는, GPTSI를 테트라하이드로푸란(THF) 중의 용액에 넣을 경우 수율이 증가된다고 언급되어 있다. 상기 문헌 제221면 내지 제227면에는, 무엇보다도 먼저 음이온 중합시킨 다음, 과량의 나트탈렌 리튬을 사용하여 금속화시키고 리빙 중합체를 과량의 GPTSI 용액에 한방울씩 부어서 중합체를 제조함으로써 수득되는 GPTSI에 의해 관능화된 특정 중합체가 기재되어 있다. 이러한 관능화 과정은 전부 산업적으로 생소한 것이다.

탄성중합체 조성물에 보강 충전제로서 실리카를 사용하는 것에 대한 관심은 오랫동안 있어 왔지만, 이러한 조성물에 의해 나타나는 특성들의 결함을 개선하기 위한 시도에도 불구하고 보강 충전제로서의 실리카의 사용은 상기 언급한 단점들 때문에 매우 제한적이었다. 따라서, 비관능화 중합체 대신 관능화 디엔 중합체의 사용이 제안되었다. 이러한 선행 분야의 예로, 비가수분해성 알콕시 라디칼을 갖는 실란을 사용하여 관능화된 디엔 중합체를 기재로서 갖는 실리카 충전된 디엔 고무가 기재되어 있는 유럽 특허원 제0 299 074호를 언급할 수 있다. 유럽 특허원 제0 447 066호에는, 할로겐화 실란 화합물을 사용하여 관능화된 디엔 중합체를 함유하는 실리카 충전된 조성물이 기재되어 있다. 이러한 관능화 중합체를 사용하여 특성이 향상됨에도 불구하고, 선행분야에 기재된 실리카 조성물은, 나타나는 특성이 향상됨에도 불구하고 필요한 수준에 대해 부족하기 때문에 타이어 트레드의 성형에 사용할 수 없는 것으로 밝혀졌다. 실리카 보강된 조성물에 대한 관심은 최근 유럽 특허원 제0 501 227호에 의해 다시 일어났는데, 당해 특허원에는 용액 중합에 의해 제조된 공액 디엔 공중합체 및 방향족 비닐 화합물을 유럽 특허원 제0 157 703호의 목적을 이루는 방법에 의해 수득된 특별한 침강 실리카의 탄성중합체 30 내지 150중량부 내지 100중량부로 열-기계적 처리하여 수득된 가황 고무 조성물이 기재되어 있으며, 이 조성물은 양립하지 않는 몇개의 특성들이 잘 절층되어 있고 처음으로 요구되는 특성들이 실제로 잘 절층된 실리카 충전된 트레드를 갖는 타이어의 마켓팅을 가능하게 한다.

당해 분야의 숙련가에게는, 보강 충전제로서 실리카를 함유하는 조성물에 매우 흥미있는 특성을 부여하는 관능화 디엔 중합체는 관능화제로서 테트라알콕시실란, 특히 테트라메톡시실란(TMSI)을 사용하여 수득된다는 것은 공지되어 있다. 이는, 예를 들면, 오르토실리케이트를 언급하고 있고 테트라에톡시실란을 사용하여 개질된 중합체를 사용하여 향상시킨 특성을 나타내는 조성물이 기재되어 있는, 이미 인용한 미합중국 특허 제3,244,664호로부터 알 수 있다.

테트라알콕시실란 성분이 실리카에 대한 쇄 말단에서의 반응에 대해 잠재적으로 가장 흥미있다는 교시는 또한 이미 인용한 유럽 특허원 제0 299 074호로부터 알 수 있으며, 또한 테트라알콕시실란 관능화제가 기재되어 있고 이들 화합물들이 중합체의 특성을 매우 뚜렷이 증가시켜서, 중합 용매가 거대 구조로 성장되어 잠재적으로 흥미있는 특성을 심각하게 감소시키는 것을 제거하기 위해 중합체를 증기 스트립핑시킬 경우 중합체가 관능화된다고 교시되어 있는 일본국 특허원 제 56/104,906호로 언급할 수 있다. 또한, 이러한 성장은 조절하기가 매우 어렵다.

따라서, 잠재적으로 가장 반응성인 테트라알콕시실란인 TMSI를 사용하고 통상적인 산업적 수단, 특히 증기 스트립핑 조작을 사용할 수 있는 적합하게 조절된 공정을 사용하여 관능화된 것과 실제로 동일한 수준의 특성을 갖는 관능화 디엔 중합체를 수득하는 것이 바람직하다.

본 발명의 목적은 보강 충전제로서 실리카를 함유하는 탄성중합체 조성물에 향상된 특성, 특히 히스테리시스 및 보강력을 부여할 수 있는 관능화 디엔 중합체를 수득하는 것이다.

본 발명의 목적은 또한 신규한 산업적 생성물로서 특정 관능화 디엔 중합체를 수득하는 것이다.

본 발명의 목적은 통상적인 산업적 기술을 사용할 수 있고, 특히 증기 스트립핑을 사용할 수 있는, 관능화 디엔 중합체의 신규한 제조방법을 제공하는 것이다.

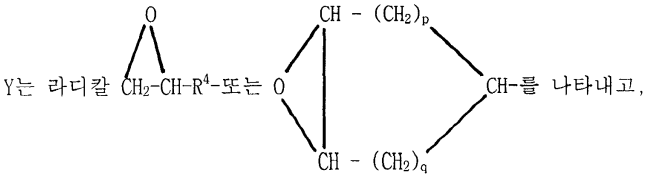
본 발명은 또한 원료 상태로 사용할 경우 만족스런 특성을 갖고 가황 상태에서 향상된 특성, 특히 우수한 히스테리시스 및 우수한 보강력을 갖는 관능화 디엔 중합체 기재를 갖고, 보강 충전제로서 실리카를 함유하는 신규한 고무 조성물에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 특히 구름 저항이 감소된, 향상된 특성을 갖는 타이어 트레드 및 타이어에 관한 것이다.

본 발명은 하나 이상의 리빙 쇄 말단을 갖는 리빙 디엔 중합체를 공지된 방법으로 제조하고, 일반식(I)의 관능화제를 개시제의 활성 위치의 수에 대한 관능화제의 몰 비(MR)가 1이상이 되도록 혼합시킴으로써 리빙 중합체에 가한 다음, 리빙 중합체를 관능화제와 반응시키고, 관능화 중합체를 회수하는 것으로 이루어진, 관능화 디엔 중합체의 신규한 제조방법을 제공한다.

$$(Y)_m\text{-}R^1\text{-}Si(OR^2)_{3-n}\text{-}R^3{}_n \quad (I)$$

상기식에서,



R^1은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 라디칼을 나타내고,

R^2은 탄소수 1 내지 12의 알킬, 아릴, 사이클로알킬, 알크아릴 또는 아르알킬 라디칼을 나타내고,

R^3은 탄소수 1 내지 12의 알킬, 아릴 또는 알크아릴 라디칼을 나타내고,

R^4은 탄소수 1 내지 6의 탄화수소 라디칼을 나타내고, 이는 탄화수소 쇄에 1개 이상의 산소원자를 포함할 수 있고,

n은 0 및 1 중에서 선택된 정수이고,

m은 1 및 2 중에서 선택된 정수이고,

p 및 q는 0, 1, 2, 3 및 4 중에서 선택된 정수로서, p와 q의 합은 2 내지 5의 정수를 나타내야 한다.

관능화 디엔 중합체에 의해, 하기 2개의 비율을 만족시키는 일반식(I)의 화합물로 완전히 또는 실질적으로 관능화된 모든 중합체가 이해된다:

$$PF = \frac{NS}{Np \times f(n)} \geq 0.85 \quad (a)$$

$$PV = \frac{Ne}{Ns \times m} \geq 0.90 \quad (b)$$

상기식에서,

Ns는 관능화 중합체의 하나의 중합체 쇄 말단에 결합된 규소의 몰수를 나타내고,

Np는 관능화 전의 중합체의 몰 수를 나타내고,

f(n)은 중합 개시제의 관능가(functionality)를 나타내고,

Ne는 관능화 중합체의 하나의 중합체 쇄 말단에 결합된 에폭시 관능기의 몰수를 나타내며,

m은 위에서 정의한 바와 같다.

관능화 중합체에 존재하는 규소의 몰 수 및 에폭시 관능기의 몰 수는 핵자기공명(NMR), 비색 정량분석 등과 같은 당해 분야의 숙련가에게 공지된 기술을 사용하여 측정할 수 있다.

Np 값은 중합체의 수분자량에 대한 중합체의 중량비로 수득하고, 중합체의 수평균분자량은 삼투압법 또는 압력측정법(tonometry)으로 측정한다.

일반식(I)을 만족시키는 시약 중에서, 2-글리시독시에틸트리메톡시릴란, 3-글리시독시프로필-트리메톡시실란(GPTSI), 3-글리시독시프로필-트리에톡시실란 및 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)-에틸트리-메톡시실란(ECETSI)이 바람직하게 적합하다.

디엔 중합체라는 용어는 탄소수 4 내지 12의 공액 디엔 단량체의 중합체에 의해 수득된 임의의 단독중합체 또는 하나 이상의 공액 디엔들간의 공중합 또는 하나 이상의 공액 디엔과 탄소수 8 내지 20의 하나의 방향족 비닐 화합물과의 공중합에 의해 수득된 임의의 공중합체로 이해된다. 공액 디엔으로서, 특히 부타디엔-1,3,2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디(C_1 내지 C_5 알킬)-1,3-부타디엔(예: 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-3-에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-3-이소프로필-1,3-부타디엔, 페닐-1,3-부타디엔), 1,3-펜타디엔, 2,4-헥사디엔 등이 적합하다.

방향족 비닐 화합물로, 특히 스티렌, 오르토-메틸스티렌, 메타-메틸스티렌 및 파라-메틸스티렌, 시판중인 " 비닐-톨루엔" 혼합물, 파라-터티오-부틸스티렌, 메톡시-스티렌, 클로로-스티렌, 비닐 메시틸렌, 디비닐 벤젠, 비닐 나프탈렌 등이 적합하다.

공중합체는 디엔 단위를 99 내지 20중량% 함유할 수 있고 방향족 비닐 단위를 1 내지 80중량% 함유할 수 있다. 중합체는 미세구조일 수 있고, 이는 사용되는 종합 조건, 특히 개질제 및/또는 랜덤화제의 존재 또는 부재 및 사용된 개질제 및/또는 랜덤화제의 함수이다. 중합체는 블록 중합체, 통계학적 중합체(statistical polymer), 순차 중합체(sequenced polymer), 미세순차 중합체(microsequenced polymer) 등일 수 있고, 분산시키거나 용액으로 제조할 수 있다.

폴리부타디엔은 1,2-단위의 함량이 4 내지 80중량%인 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 특히 스티렌 함량이 5 내지 50중량%, 보다 특히 20 내지 40중량%이고, 부타디엔 부분의 1,2 결합 함량이 1 내지 65중량%이며 트란스-1,4 결합 함량이 30 내지 80중량%인 부타디엔-스티렌 공중합체가 특히 바람직하다. 부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체의 경우, 스티렌 함량이 5 내지 50중량%, 보다 특히 10 내지 40중량%이고, 이소프렌 함량이 15 내지 60중량%, 보다 특히 20 내지 50중량%이고, 부타디엔 함량이 5 내지 50중량%, 보다 특히 20 내지 450중량%이고, 부타디엔 부분의 1,2 단위 함량이 4 내지 85중량%이고, 부타디엔 부분의 트란스-1,4 단위 함량이 6 내지 80중량%이고, 이소프렌 부분의 1,2 단위 + 3,4 단위 함량이 5 내지 70중량%이고 이소프렌 부분의 트란스-1,4 단위 함량이 10 내지 50중량%인 것이 적합하다.

중합 개시체로서 공지된 일관능성 또는 다관능성의 음이온성 또는 비이음이온성 개시체를 사용할 수 있다. 그러나, 알칼리 금속(예: 리튬) 또는 알칼리 토금속(예: 바륨)을 함유하는 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 오가노리튬 개시제로서, 특히 하나 이상의 탄소-리튬 결합을 갖는 것이 적합하다. 대표적인 화합물은 에틸 리튬, n-부틸 리튬(N-BuLi), 이소부틸 리튬, 디리튬 폴리메틸렌(예: 1,4-디리티오부탄) 등과 같은 지방족 오가노리튬이다. 바륨을 함유하는 대표적인 화합물은 본원에 인용된 프랑스공화국 특허원 제2 302 311호, 제2 273 822호, 제2 338 953호 및 제2 340 958호에 기재되어 있다.

활성 위치의 수는 중합을 개시하는데 실제로 유용한 위치의 수로 이해된다.

자체가 공지된 바와 같이, 중합은, 예를 들면, 바람직하게는 지방족 또는 치환족 탄화수소(예: 펜탄, 헥산, 헵탄, 이소-옥탄 또는 사이클로헥산) 또는 방향족 탄화수소(예: 벤젠, 톨루엔 또는 크실렌)일 수 있는 불활성 용매의 존재하에 수행된다.

중합은 연속적으로 또는 배치식으로 수행될 수 있다. 중합은 일반적으로 20내지 120℃, 바람직하게는 30 내지 90℃의 온도에서 수행된다. 물론, 리빙 쇄 말단의 반응성을 개질시키기 위해 중합 종결시 금속 교환제를 가할 수도 있다.

적합하게 혼합함으로써 관능화제를 리빙 중합체에 가하는 것이 필수적인데, 혼합은 리빙 중합체의 단일 반응성 위치와 관능화제의 단일 $SiOR^2$ 그룹과의 반응만을 사실상 가능하게 하는 것과 같은 정도의 동질성을 수득하기 위해 두 성분이 소량으로 서로 확실히 반응할 수 있기 전에 최다량의 미세혼합물을 수득하기 위함이다. 이러한 목적을 위해, 특징적인 혼합 시간은 두 성분간의 특징적인 반응시간보다 짧거나 길거나, 바람직하게는 훨씬 짧아야 하고, 존재하는 성분들의 특징적인 분자 확산 시간보다 짧거나, 바람직하게는 훨씬 짧아야 한다.

혼합은 적합한 수단, 특히 당해 분야의 숙련가에게 공지된 정적 혼합기 및/또는 동적 혼합기를 사용하여 수행할 수 있다. 특히 적합한 혼합 장치는 0.1 내지 100kW/㎥/Pa ·s (반응 혼합물의 동적 점도 단위) 정도로 용적 전력이 소비되고, 바람직하게는 1 내지 10kW/㎥/Pa ·s의 용적 전력이 소비되는 장치이다.

당해 분야의 숙련자에게 익히 공지된 바와 같이, 화학적으로 서로 반응할 수 있는 두 성분의 혼합 온도는 혼합된 성분의 화학적 반응 속도 및 혼합으로 인한 반응 유체의 물리적 특성에 크게 영향을 미치는 매개변수 중의 하나이고, 당해 분야의 숙련가는 이미 규정한 특성을 갖는 관능화되고/되거나 실질적으로 관능화된 디엔 중합체를 제조하기 위해 서로 상이한 매개변수, 특히 혼합 온도, 혼합 장치, 혼합 강도 및 분자비(MR)의 선택을 확실히 변경시킬 것이고, 산업적 견지에서 MR 값이 1에 근접한 것이 경제적으로 유리한 것으로 이해된다.

따라서, 본 발명에 따르는 방법으로 융통성 있게 관능화 반응을 수득하고 수행할 수 있으며, 이는 커플링 반응 및/또는 성형화 반응에 유해한 것이다. 중합체의 관능성은 당해 분야의 숙련가에 의해, 존재하는 규소의 몰수 및 에폭시 관능기의 몰수를 측정하는, 당해 분야의 숙련가에게 공지된 적합한 기술, 예를 들면, NMR, 비색정량분석 등으로 정량적으로 측정할 수 있고, 이는 중합체가 일관능성이든지 또는 다관능성이든지 모두 측정할 수 있다.

관능 반응의 실체는 PF와 PV의 두 비에 의해 나타낼 수 있다. 본 발명의 방법에 의해 관능화된 디엔 중합체는 동일한 시간에서 PF 비가 0.85 이상이고 PV 비가 0.90 이상이다.

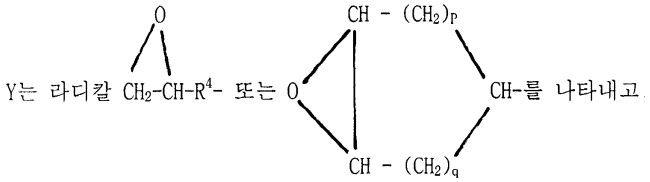
커플링 반응 및/또는 성형화 반응의 실체는 겉보기 성형화도(apparent degree of starring; ADS) 또는 점도 점프(viscosity jump; VJ)에 의해 나타날 수 있다. 일관능성 개시제의 경우, ADS는 관능화 중합체/비관능화 중합체의 분자량의 비와 동일하다. 이 비가 높을수록 커플링 또는 성형화가 많이 이루어졌음을 나타낸다. 점도 점프(VJ)는 메탄올을 사용하여 중지시킨 리빙 중합체의 고유점도에 대한 관능화 중합체, 즉 관능화제와의 반응 후 회수되는 중합체의 고유점도 비와 동일하다. 점도 점프에 대한 비가 1이라는 것은 관능 반응이 순수함을 나타낸다. 이 비가 높을수록, 커플링 반응 및/또는 성형화 반응이 많이 존재함을 나타낸다. 고유점도(dl/g)는 1g/ℓ 톨루엔 용액 중에서 25℃에서 측정한다.

물론, 관능화 반응은 일반식(I)을 만족시키는 화합물(들)을 사용하여 수행할 수 있다. 관능화 반응은 디엔 중합체를 완전히 관능화시키기 위해 단일 단계로 수행할 수 있다. 관능 반응은 또한 디엔 중합체를 실질적으로 관능화시키기 위해, 즉 일관능성 개시제를 사용하는 경우 하기 일반식(II)를 만족시키는 분자를 70% 이상 갖는 중합체로 만들거나, 다관능성 개시제를 사용하는 경우 하기 일반식(III)을 만족시키는 쇄 말단을 60% 이상 갖는 중합체로 만들기 위해 몇가지 단계로 수행할 수 있다.

$$(Y)_m\text{-}R^1\text{-}Si(OR^2)_2\text{-}P \quad (II)$$

$$(Y)_m\text{-}R^1\text{-}Si(OR^2)_2\text{-}P' \quad (III)$$

상기식에서,



R^1은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 라디칼을 나타내고,

R^2은 탄소수 1 내지 12의 알킬, 아릴, 사이클로알킬, 알크아릴 또는 아르알킬 라디칼을 나타내고,

R^3은 탄소수 1 내지 12의 알킬, 아릴 또는 알크아릴 라디칼을 나타내고,

R^4는 탄소수 1 내지 6의 탄화수소 라디칼을 나타내고, 이는 탄화수소 쇄에 1개 이상의 산소원자를 포함할 수 있고,

n은 0 및 1 중에서 선택된 정수이고,

m은 1 및 2 중에서 선택된 정수이고,

p 및 q는 0, 1, 2, 3 및 4 중에서 선택된 정수로서, p와 q의 합은 2 내지 5의 정수를 나타내야 하고,

p는 다관능성 개시제의 경우 디엔 중합체의 쇄를 나타내고, p'는 디엔 중합체 쇄의 말단을 나타내고, 바람직하게는 성형화되거나 커플링된 쇄의 80 내지 100%및 기껏해야 20%를 나타낸다.

리빙 중합체의 변형을 2단계 이상으로 수행할 경우, 관능화 반응은 항상 리빙 쇄의 관능화 반응이 선행 단계(들) 동안 중지되지 않도록 하기 위해 커플링 반응 및/또는 성형화 반응 후에 최종적으로 일어나야 한다. 물론, 2단계 이상의 관능화 반응 범위내에서 리빙 중합체를 일반식(I)을 만족시키는 것과 상이한 관능화제, 예를 들면, 벤조페논 또는 주석의 적합한 유도체, 할로겐화 또는 비할로겐화 알콕시실란 화합물 등으로 관능화할 수 있다.

또한, 제1 단계에서 카본 블랙에 친화성이 있는 선행 기술의 디엔 중합체 커 플링제 및/또는 성형화제(예: 주석 유도체)를 사용할 수 있는 것과 같이 커플링제 및/또는 성형화제로서 일반식(I)의 화합물을 제1 단계에서 사용할 수 있다. 따라서, 실리카 및 카본 블랙 둘 다를 보강 충전제로서 합유하는 조성물에 실리카 및 카본 블랙에 대해 향상된 특성을 부여하는데 특히 유리한 실질적으로 관능화된 중합체를 수득할 수 있다.

물론, 하나 이상의 산화방지제를 관능화 중합체를 회수하기 전에 반응 혼합물에 가할 수 있다. 관능화 중합체를 통상적인 기술, 즉 용매의 응고 또는 증기 스트립핑에 의해, 또는 진공하에서 증발시키고, 경우에 따라, 건조시키는 것과 같은 어떠한 방법에 의해서든지 증발시켜 반응 매질로부터 분리한다.

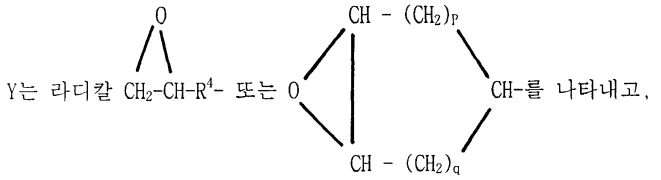
선행 기술의 방법과는 대조적으로, 본 발명에 따르는 방법은 리빙 중합체의 관능화 반응이 신속하여 산업적 조작에 적합하다는 이유 뿐만 아니라 원래 통상적으로 스트립핑으로서 공지된 스팀 동반(steam entrainment)에 의한, 관능화 중합체에 존재하는 중합 용매의 후속적 제거가 가능하고, 이로 인해 관능화 중합체가 실리카 및 충전제로서 실리카를 함유하고, 특성, 특히 히스테리시스가 우수한 조성물에 대해 가장 반응성인 관능화 중합체를 유도하는 실란 관능화제로서 당해 분야의 숙련가에게 고려되어지는 TMSI를 사용한 선행 경우에 비해 미세구조적으로 성장[이는 무니(Mooney) 점도의 상당한 증가로 나타낸다]하지 않았다는 사실로 인해 경제적으로 산업적으로 사용할 수 있다. 본 발명의 방법으로 무니 점도가 10 내지 150, 바람직하게는 30 내지 100으로 광범위하게 확장될 수 있는 관능화 디엔 중합체를 수득할 수 있다.

본 발명의 목적은 또한 신규한 산업적 생성물을 사용하여 중합 개시제가 일관능성인 경우 일반식(II)를 만족시키는 분자를 70% 이상 함유하거나, 개시제가 다관능성인 경우 일반식(III)을 만족시키는 쇄 말단을 60% 이상 갖고, 무니 점도가 10 내지 150인 관능화 디엔 중합체를 제공하는 것이다.

$$(Y)_m\text{-}R^1\text{-}Si(OR^2)_2\text{-}P \qquad (II)$$

$$(Y)_m\text{-}R^1\text{-}Si(OR^2)_2\text{-}P' \qquad (III)$$

상기식에서,



R^1은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 라디칼을 나타내고,

R^2은 탄소수 1 내지 12의 알킬, 아릴, 사이클로알킬, 알크아릴 또는 아르알킬 라디칼을 나타내고,

R^3은 탄소수 1 내지 12의 알킬, 아릴 또는 알크아릴 라디칼을 나타내고,

R^4는 탄소수 1 내지 6의 탄화수소 라디칼을 나타내고, 이는 탄화수소 쇄에 1개 이상의 산소원자를 포함할 수 있고,

n은 0 및 1 중에서 선택된 정수이고,

m은 1 및 2 중에서 선택된 정수이고,

p 및 q는 0, 1, 2, 3 및 4 중에서 선택된 정수로서, p와 q의 합은 2 내지 5의 정수를 나타내야 하고,

p는 다음 그룹에 포함되는 중합체 중 하나의 중합체 쇄를 나타내며,

p'는 1,3-부타디엔의 단독중합체, 2,3-디(C_1 내지 C_5 알킬)-1,3-부타디엔의 단독중합체, 아릴-1,3-부타디엔의 단독중합체, 1,3-펜타디엔의 단독중합체 및 2,4-헥사디엔의 단독중합체 및 탄소수 4 내지 12의 하나 이상의 공액 디엔 및 하나 이상의 방향족 비닐 화합물을 포함하는 공액 디엔의 중합체의 그룹에 포함된 중합체 중의 하나의 중합체 쇄 말단을 나타낸다.

바람직하게는, 일반식(II) 또는 (III)을 만족시키는 신규한 관능화 중합체로서 폴리부타디엔, 부타디엔-스티렌 공중합체가 적합하고, 스티렌 함량이 5 내지 50 중량%이고, 부타디엔 부분의 1,2 결합 함량이 4 내지 65중량%이고, 트란스-1,4 결합 함량이 30 내지 80중량%인 부타디엔-스티렌 공중합체가 보다 특히 적합하다. 부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체는 스티렌 함량이 5 내지 50중량%, 보다 특히 10 내지 40중량%이고, 이소프렌 함량이 15 내지 60중량%, 보다 특히 20 내지 50중량%이고, 부타디엔 함량이 5 내지 50중량%, 보다 특히 20 내지 40중량%이고, 부타디엔 부분의 1,2 단위 함량이 4 내지 85중량%이고, 부타디엔 부분의 트란스-1,4 단위 함량이 6 내지 80중량%이고, 이소프렌 부분의 1,2 단위 + 3,4 단위 함량이 5 내지 70중량%이며, 이소프렌 부분의 트란스-1,4 단위 함량이 10 내지 50중량%인 것이 적합하다. 물론, 상이한 결합들의 총 함량은 항상 100중량%이다.

일반식(I)을 만족시키는 관능화제를 사용하여 관능화시킨 중합체는 보강 충전제로서 실리카를 포함하는 고무 조성물을 형성시키는데 사용하기에 특히 적합하다. 중합체는 보강 충전제로서 실리카를 부분적으로 또는 모두 함유하는 비가황 조성물에 대해 만족스러운 사용 특성, 특히 산업적 장치와 함께 사용되는 압출기를 사용하여 스트립핑시키기 위해 압출성 또는 적합성을 지니며 이를 부여한다. 또한, 이들 중합체로, 타이어 제조에 특히 적합한, 기계적 특성이 향상되고 히스테리시스가 감소된 가황 조성물을 수득할 수 있다. 관능화 중합체 쇄가 80 내지 100%인 디엔 중합체를 기재로 갖는 조성물이 특히 적합하다.

특성에 관하여 유리한 이러한 효과는 BET 표면적이 450㎡/g 이하이고, CTAB 비표면적이 450㎡/g 이하인 당해 분야의 숙련가에게 공지된 모든 침강 실리카를 사용하여 수득하는데, 이러한 향상은 고분산성 침강 실리카를 사용할지라도 보다 뚜렷하다.

고분산성 실리카라는 용어는 전자 또는 광학 현미경에 의해 얇은 단면에서 관찰되는 바와 같이 중합체 매트릭스에서 매우 잘 응집되고 분산되는 능력이 있는 실리카로 이해된다. 이러한 바람직한 고분산성 실리카의 비제한적 예는 유럽 특허원 제0 157 703호 및 제0 520 862호에 기재되어 있고, 실리카 제오실(Zeosil) 1165 MP[롱 프랑(Rhone Poulenc)], 실리카 퍼카실(Perkasil) KS 430[아크조(Akzo)] 또는 실리카 하이실(Hi-Sil) 2000[피피지(PPG)]이 있다.

유리한 효과는 물리적 상태에서 실리카 존재 유무에 관계없이 수득되는데, 즉 분말, 미세 비드, 입상 또는 볼(ball)의 형태로 존재하든지, 실리카의 비표면적이 얼마이든지 관계없다. 실리카와 카본 블랙을 조성물에 보강 충전제로서 함께 사용하는 경우, 가황 조성물의 경우 향상된 특성이 항상 수득된다. 물론, 상이한 실리카의 블렌드(blend) 및 기타 화이트 충전제를 사용할 수도 있다.

카본 블랙으로서, 모든 카본 블랙은 적합하고, 특히 타이어, 특히 타이어의 트레드로 시판되거나 통상적으로 사용되는 모든 카본 블랙이 적합하다. 존재하는 카본 블랙의 양은 광범위한 범위내에서 변할 수 있지만, 존재하는 실시카의 양이 많을수록 특성의 향상이 크다고 이해된다. 존재하는 카본 블랙의 양은 바람직하게는 조성물에 존재하는 실리카의 양의 200% 이하이다.

관능화 중합체는 고무 조성물에 단독으로 사용하거나 기타 디엔 탄성중합체, 특히 타이어의 트레드에 통상적으로 사용되는 탄성중합체와 혼합하여 사용할 수 있다. 그러나, 조성물에 존재하는 통상적인 탄성중합체의 비가 클수록 특성의 향상은 작아질 것이다. 이는 천연 고무, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 부타디엔-스티렌 공중합체 또는 부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체 등과 같은 통상적인 탄성중합체가 본 발명에 따르는 관능화 중합체의 1 내지 70중량부 내지 100중량부의 양으로 존재할 수 있기 때문이다. 물론, 이러한 통상적인 탄성중합체는 본 발명의 방법에 사용된 것 이외의 관능화제를 사용하여 완전 또는 부분 관능화된 중합체이거나 일반식(I)에 따르는 화합물을 포함하는 커플링되거나 성형화된 중합체 그 자체일 수 있다.

물론, 본 발명에 따르는 조성물은 또한 기타 성분 및 고무 혼합물에 통상적으로 사용된 부가제[예: 가소제, 안료, 산화방지제, 황 가황촉진제, 쇄 연장 오일, 하나 이상의 실리카 커플링제 또는 결합제 또는 실리카 결합제 및/또는 하나 이상의 실리카 커버링제(예: 폴리올, 아민, 알콕시실란) 등]를 함유할 수 있다.

본 발명은 실시예로 설명되지만, 이는 본 발명의 범위를 제한하려는 의도는 아니다.

실시예에서, 조성물의 특성은 다음과 같이 평가한다:

- 300%(ME 300), 100%(ME 100) 및 10%(ME 10)의 신장 모듈러스 : ISO 표준 37에 따라 측정,

- 파단시 스코트(scott) 지수 : 20℃ 및 100℃에서 측정,

파단신도(RF) : MPa

파단신도(ER) : %,

- 히스테리시스 손실율(HL) : 60℃에서 리바운드(rebound)하여 측정,

- 전단시의 동적 특성 :

변형률의 함수로서 측정 : 10Hz에서 0.15 내지 50%, 범위의 피크-피크 변형률을 사용하여 수행함.

나타낸 비직선은 변형률(MPa) 0.15 내지 50%의 전단 모듈러스 차이이다. 히스테리시스는 7% 변형률에서 tanδ를 측정함으로써 나타낸다.

온도의 함수로서 측정 : 10Hz에서 -80 내지 100℃의 온도 범위에서 반복성 응력 20N/㎠하에 수행함. 히스테리시스는 ASTM 표준 D2231-71(1977년에 재승인)에 따라 0℃ 및 60℃에서 tanδ를 측정함으로써 나타낸다.

실시예 1

본 실시예의 목적은 본 발명에 따른 관능화 중합체의 배치식 제조방법을 기술하는 것이다.

본 실시예에 있어서, 각각의 시험에 사용된 관능화제의 양을 변화시키는 것을 제외하고는, 6회의 시험은 동일하게 수행한다. 질소 압력하에 10ℓ들이 반응기속에 용매로서 톨루엔 6.35ℓ, 이어서 1,3-부타디엔 500g을 도입하고, 비닐 결합 촉진제로서 THF 250ppm을 최종적으로 도입한다. 이 후, n-BuLi를 반응 매질에 존재하는 불순물을 중화시키기에 적합한 양으로 가한 후, n-BuLi를 중합 개시를 위한 활성 개시제의 양을 나타내는 0.00300mol로 가한다. 중합을 60℃에서 48분 동안 수행하고, 측정한 전환율은 100%이다. 모든 폴리부타디엔은 1,2 결합 함량이 23%이고, 트란스-1,4 결합 함량이 44%이며, 시스-1,4 결합 함량이 33%이다.

C-리튬 리빙 말단을 갖는 폴리부타디엔을 함유하는 반응기에 GPTSI[휠스(Huls)가 상표명 다이나실란 글리모(Dynasylan Glymo)로 시판중]를 각각의 시험에 적합한 다양한 양으로 강하게 교반하면서 가한다. 관능화 반응은 60℃에서 수행한다. 대조용 시험 1에서, 메탄올을 GPTSI 대신 개시제에 대한 메탄올의 비가 2가 되도록 하는 양으로 가한다. GPTSI 또는 메탄올을 가한지 3분 후, 탄성중합체 100부당 산화제로서 4,4'-메틸렌-비스-2,6-디터티오부틸 페놀을 0.5부를 가한다. 각각의 시험에 대해 수득한 폴리부타디엔은 메탄올 속에서 응고시키고 감압하에 36시간 동안 50℃에서 건조시킨다.

각각의 중합체에 대해, 최종 고유점도, 무니 점도(100℃에서 1+4), 삼투압법으로 측정한 수평균분자량(Mn), 에폭시 관능기 및 규소원자와 함량, 겉보기 성형화도 및 점도 점프를 측정한다.

에폭시 관능기 및 규소원자 함량의 측정은 다음 방법으로 수행한다: 각각의 시험에 있어서 개질된 중합체 10g을 취하고 이황화탄소를 사용하여 수회 용해시켜 추출한 다음, 미량 잔류하는 일반식(Ⅰ)의 시약, 즉 중합체에 결합하지 않은 것을 제거하기 위해 메탄올 속에서 응고시킨다. 중합체의 ^{1}H NMR 스펙트럼은 에폭시 관능기의 CH-O 단위의 화학적 치환에 상용하는 2.9ppm에서 차단되고 $SiCH_2$ 단위의 화학적 치환에 상응하는 0.5ppm에서 차단됨을 특징으로 한다.

시험 3에서 제조한 중합체에 대해 수득한 스펙트럼을 기준으로 하여, 중합체가 $SiCH_2$를 0.028단위, 에폭시를 0.026단위 내지 부타디엔을 100단위 함유함을 계산할 수 있는데, 이는 중합체 1kg당 $SiCH_2$ 단위 5.2mmol 및 에폭시 단위 4.8mmol에 상응한다. 개질된 중합체의 분자량은 169,000g/mol이다. 따라서, 수득된 값으로 PF 및 PV 비가 각각 다음과 같은 값을 결정할 수 있다.

$PF = [0.0052/(1000/169,000)] \times 1 = 0.088$

$PV = (0.0048/0.0052) \times 1 = 0.92$

결과를 표 I에 나타낸다.

표 I

시험	MR	고유점도	무니 점도	Mn×10^3	VJ	ADS	PF	PV
1	0	1.97	25	169	--	--	--	--
2	0.5	2.57	82	252	1.30	1.49	0.52	0.71
3	1.0	2.17	46	195	1.12	1.15	0.88	0.92
4	1.5	2.11	43	188	1.08	1.10	0.90	0.93
5	3.0	2.05	34	177	1.05	1.05	0.93	0.96
6	5.0	1.99	31	171	1.01	1.01	0.95	0.97

크기 배제 크로마토그래피에 의해 수득한 분자량 분포는 시험 1, 2, 4 및 6의 중합체에 대해 도 1 내지 도 4 에 나타낸다.

도 1 내지 도 4에서, X축은 $\log_{10}$ 형태로 중합체의 분자량(Mi; g/mol) 눈금을 나타낸다. 분자량(Mi)의 축은 1,2 결합을 11% 함유하고 트란스-1,4 결합을 48% 함유하는 대조용 폴리부타디엔을 사용하여 눈금화한 것이다.

Y축은 분자량(Mi)을 중합체 중량에 대한 임의의 눈금 비율을 나타낸다.

결과는, MR 비가 1 이상인 경우 시험 6 또는 시험 3 내지 5에서와 같이, 선행 기술인 미합중국 특허 제4,185,042호에 따르는 시험 2에서 주로 일어나는 커플링 반응과는 대조적으로 관능화 반응이 배타적임을 나타낸다. 시험 2에 따라 제조한 중합체의 ADS는 크지만, 그래도 상기 특허에 나타낸 값인, 2 이상의 값보다는 작다.

실시예 2

본 실시예의 목적은 본 발명에 따라 관능화된 부타디엔-스티렌 공중합체의 연속 제조방법 및 관능화 반응에 대한 혼합 및 강도의 영향을 기재하는 것이다.

터빈형 교반기가 장착된 가용 용적 32ℓ들이 반응기 속에 톨루엔, 부타디엔, 스티렌 및 THF를 100:10:4.3:0.3의 중량비로 연속적으로 도입하고 단량체 100g당 활성 n-BuLi 530μmmol 용액을 도입한다. 이러한 상이한 용액들을 강하게 교반하면서 이의 유속을 평균 체류 시간이 45분이 되도록 계산한다. 온도를 60℃에서 일정하게 유지시킨다. 반응기 배출시, 측정된 전환율은 88%이다. SBR 공중합체는 도입된 스티렌을 26% 함유하고 부타디엔 부분에 대한 1,2 결합 함량은 41%이다.

반응기로부터 배출될 때, 관능화제를 중합체에 소자가 26개이고 용적이 250ml인 통상적인 정적 혼합기(SM) 입구에서 가하거나, 회전 속도를 3,100rpm으로 조절해 놓은 교반기를 갖춘 250ml들이 동적 혼합기(DM) 입구에서 가한다. GPTSI의 양을 상이하게 하여 8개의 시험을 수행한다. 관능화 반응을 60℃에서 수행한다. 대조용 시험 14에서, 메탄올을 GPTSI 대신 개시제에 대한 메탄올의 비가 2가 되도록 하는 양으로 가한다. 또한, MR 비를 1.00 이상으로 수행한 시험 7 내지 시험 11 각각에 대해 b를 붙인 대조용 시험을 수행하는데, 이 시험에서 고중합체를 4가지의 시험 7 내지 11에서와 같이 메탄올/개시제 비가 2인 메탄올로 중지시키거나 각각의 상응하는 시험의 관능화 공중합체와 고유점도가 거의 동일한 공중합체를 수득하기에 적합한 양의 활성 개시제를 사용한다. 모든 시험에 있어서, 2분 후 공중합체 100부당 2,2'-메틸렌 비스(4-메틸-6-터티오부틸 페놀) 0.8부 및 N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민 0.2부를 산화방지제로서 가한다. 용매를 통상적으로 증기 스트립핑한 다음, 오븐에서 50℃에서 건조시켜, 공중합체를 회수한다. 고유점도는 스트립핑 조작 전에 측정한다.

결과를 표 II에 나타낸다.

표 II

시험	MR	혼합기	고유점도	무니 점도	Mn×10^{3}	VJ	ADS	PF	PV
7	4.13	SM	2.28	84	196	1.09	1.11	0.90	0.94
7b	0	SM	2.26	82	-	-	-	-	-
8	3.00	DM	2.12	72	184	1.01	1.05	0.94	0.96
8b	0	SM	2.10	69	-	-	-	-	-
9	2.00	DM	2.10	70	178	1.00	1.01	0.95	0.98
9b	0	SM	2.10	69	-	-	-	-	-
10	1.65	SM	2.33	86	207	1.11	1.18	0.86	0.92
10b	0	SM	2.30	85	-	-	-	-	-
11	1.00	DM	2.23	77	187	1.06	1.06	0.92	0.94
11b	0	SM	2.20	76	-	-	-	-	-
12	0.83	SM	2.43	91	220	1.16	1.25	0.78	0.86
13	0.20	SM	2.62	109	240	1.25	1.36	0.22	0.36
14	0	SM	2.10	68	176	-	-	-	-

시험 7 내지 시험 11의 결과는 두 성분을 동적 혼합기를 사용하여 혼합하는 경우, 즉 혼합 강도가 큰 경우 관능화 반응이 크다는 것을 나타낸다; 이로써 산업적 견지로부터 경제적으로 흥미있는 비율인 1에 가까운 MR 비로 관능화될 수 있다.

시험 8 및 시험 9에 대한 값은 규소에 대해 특히 배타적인 관능화 반응을 나타내고, 시험 12 및 시험 13에 대한 값은 주로 에폭시 관능기의 개방에 의한 광범위한 커플링 및/또는 성형화를 나타낸다.

본 실시예는 혼합 공정을 공정하게 선택함으로써 몰 비 MR 값을 조절할 수 있어서 관능화 반응을 지휘하고 조절함을 나타낸다.

시험 7 내지 시험 11은 또한 스트립핑 전의 고유점도가 동일한 상응하는 대조용 시험의 중합체와 비교하여 본 발명의 방법에 따라 관능화된 중합체가 무니 점도 지수로 나타낸 바와 같이 스트립핑 조작시 거대 구조가 성장하지 않는 것을 나타낸다.

실시예 3

본 실시예의 목적은 본 발명에 따르는 방법에 의해 관능화된 부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체를 제조하는 것이다.

터빈형 교반기가 장착된 가용 용적 32ℓ들이 반응기 속에 톨루엔, 부타디엔, 스티렌, 이소프렌 및 THF를 100:3.0:4.0:4.1:0.06의 중량비로 연속적으로 도입하고 단량체 100g당 활성 n-BuLi 410μmmol 용액을 도입한다. 이러한 상이한 용액들의 유속을 체류 시간이 45분이 되도록 계산한다. 온도를 75℃에서 일정하게 유지시킨다. 반응기 배출시, 측정된 전환율은 81%이다. SBIR 삼원공중합체는 도입된 스티렌을 25% 함유하고 이소프렌 부분에 대한 1,2 결합 함량이 25%인 반면 3,4 결합 함량이 25%인 도입된 부타디엔을 33% 함유한다.

반응기로부터 배출될 때, GPTSI를 리빙 중합체에 소자가 26개이고 용적이 250ml인 정적 혼합기 입구에서 가한다.

관능화 반응을 60℃에서 수행한다. 대조용 시험 16에서, 메탄올을 GPTSI 대신 개시제에 대한 메탄올의 비가 2가 되도록 하는 양으로 가한다. 2분 후 공중합체 100부당 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-터티오부틸 페놀) 0.8부 및 N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민 0.2부를 산화방지제로서 가한다. 공중합체를 회수하고, 통상적으로 증기 스트립핑한 다음, 오븐에서 50℃에서 건조시킨다. 고유점도는 스트리핑 조작 전에 측정한다.

결과를 표 III에 나타낸다.

표 III

시험	관능화제	MR	고유점도	무니 점도	Mn×10³	VJ	ADS	PF	PV
15	GPTSI	2.0	2.38	69	220	1.10	1.16	0.88	0.91
16	-	-	2.16	54	190	-	-	-	-

실시예 4

본 실시예의 목적은 보강 충전제로서 실리카를 함유하고 일반식(I)의 관능화제로 관능화된 중합체를 포함하는 고무 조성물의 우수한 특성을 나타내기 위해 상이한 관능화제로 관능화된 공중합체의 제조방법을 기재하는 것이다.

실시예 2에 기재된 합성법에 따라 7개의 중합체를 제조하고, 당해 중합체는 사용된 활성 개시제량을 단지 각각의 관능화 중합체의 무니 점도 지수값이 70 ± 3이 되도록 조절한다는 사실에 의해서만 구별된다. 고유점도는 점도 점프(VJ)를 측정할 수 있기 위해 스트립핑 전에 관능화 전 및 관능화 후에 측정한다. 7개의 중합체는 실시예 2에 제조한 것과 동일한 미세구조를 갖는다.

5가지의 시험을 수행하기 위해, 다음 관능화제를 사용한다:

시험 A의 경우, GPTSI,

시험 A'의 경우, ECETSI,

시험 B의 경우, 프로필트리메톡시실란(PTSI),

시험 C의 경우, 3-클로로프로필트리메톡시실란(CPTSI),

시험 D의 경우, TMSI.

대조용 시험인 마지막 2가지의 시험을 수행하기 위해, GPTSI를 미합중국 특허 제4 185 042호의 조건하에 시험 E에 대한 성형화제로서 사용하는 반면, 시험 T의 경우 메탄올을 사용하여 간단히 중지시킨 SBR을 제조한다. 7가지의 시험에 있어서, 실시예 2에 기재한 바와 같이 동일한 정적 혼합기를 사용한다.

TMSI를 사용하여 관능화된 중합체를 실시예 2에 기재된 방법이 아니라 실시예 1에 기재된 방법으로 수집하는데, 이는 커플링제 또는 성형화제로서가 아니라 관능화제로서의 TMSI의 사용으로, 당해 분야의 숙련가에게 익히 공지된, 성장에 따라 측정된 무니 점도 값이 78 내지 107로 나타나는 바와 같이 스트립핑 조작시 거대구조의 성장이 불가피하기 때문이다.

결과를 표 IV에 나타낸다.

표 IV

시험	관능화제	MR	고유점도	무니 점도	VJ	$Mn \times 10^{3}$	PF
A	GPTSI	2.0	2.16	72	1.08	180	0.91
A'	ECETSI	2.0	2.12	70	1.00	178	0.95
B	PTSI	1.5	2.14	73	1.02	185	0.93
C	CPTSI	1.5	2.18	70	1.02	180	0.90
D	TMSI	2.6	2.10	68	1.07	175	0.90
E	GPTSI	0.2	2.08	72	1.32	180	0.19
T	MEOH	1.5	2.12	70	-	182	0

스트립핑시 시험 A 및 A'에서의 성장의 부재는 메탄올을 사용하여 중지된 대조용 T의 것과 매우 근사한, 스트립핑 전 고유점도에 대한 무니 점도의 비에 의해 나타냄을 주목할 것이다.

실시예 5

실시예 4에서 수득한 7가지의 공중합체를 보강 충전제로서 실리카에 의해 배타적으로 보강된 조서물로 연구하고 승용차용 타이어 트레드를 생성시키는데 작용한다.

본원에 참조로 도입되고, 최대 일치 온도가 160℃로 감소할때 까지 45rpm의 평균 팰릇(pallet) 속도로 각각 5분 및 4분 동안 지속되고 최종 단계가 30℃에서 수행되는 2단계로 수행되는 열-기계적 공정이 주요점인, 유럽 특허원 제0 501 227호에 기재된 방법을 사용하여 각각의 조성물을 제조한다.

다음 제형을 사용하여 7가지 조성물을 제조하며, 모든 부는 중량부이다:

탄성중합체 : 100

실리카(*) : 75

방향족 오일(d) : 37.5

결합제(**) : 6

산화아연 : 2.5

스테아르산 : 1.5

산화방지제(a) : 1.9

파라핀 왁스(b) : 1.5

황 : 1.1

설펜아미드(c) : 2

디페닐 구아니딘 : 1.5

(*) 실리카는 상표명 제오실 1165MP(롱 프랑)인 미세 비드 형태의 고분산성 실리카이다.

(**) 데구사(Degussa)에서 시판중인 폴리설퍼 오가노실란인 SI 69

(a) 산화방지제 : N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민

(b) 파라핀 왁스 : 거대 결정성 왁스와 미세 결정성 왁스와의 혼합물

(c) 설펜아미드 : N-사이클로헥실-2-벤조티아졸릴 설펜아미드

(d) 방향족 오일 : BP에서 시판중인 에너플렉스(ENERFLEX) 65

(*) 이러한 히스테리시스 손실에 대한 변형률은 34%이다.

가황 상태의 특성에 대해, 한편으로는 대개 관능화 조성물(A) 및 (A')의 기계 저항이 조성물(D)의 기계 저항에 매우 근사하고 조성물(B) 및 (C)의 기계 저항보다 약간 크며, 이는 이러한 조성물로 형성된 트레드를 함유하는 타이어의 내후성에 대해 유용한 반면 큰 변형률 및 작은 변형률을 갖는 히스테리시스 특성이 조성물(B) 및 (C)에 의해 나타나는 것에 비해 향상되었으며 조성물(D)에 의해 나타나는 것에 매우 근사하고, 이는 이러한 조성물로 형성된 트레드를 함유하는 타이어의 구름 저항을 감소시키고 트레드 언더레이어 또는 측면 고무를 구성하기 위해 유용하다는 것을 주목한다. 관능화 공중합체(A) 및 (A')의 특성이 GPTSI를 사용하여 성형화된 중합체 SBR E 및 메탄올을 사용하여 증지된 중합체 SBR T의 특성보다 명백히 우수함을 주목한다.

반면, 일반식(I)의 관능화제를 사용하여 관능화된 중합체 및 공중합체로 TMSI를 사용하여 실험실에서 관능화하고 스트립핑 조작시 거대분자가 성장되지 않는 중합체 기재를 갖는 조성물로 수득된 것과 거의 동일한 고무 특성을 갖는 조성물을 수득할 수 있다.

실시예 6

본 실시예의 목적은 실리카의 표면적이 어떻든지, 또한 존재 형태가 어떻든지 향상된 특성을 수득함을 나타내는 것이다.

본 실시예에서, 2가지 계열의 시험을 수행하는데, 하나는 BET 비표면적이 85㎡/g이고 상표명 제오실 85MP(롱 프랑)로 시판중인 미세 비드 형태의 실리카를 사용하는 것이고, 다른 하나는 울트라실 VN3(데구사)으로 시판중이고 CTAB 비표면적이 170㎡/g인 입상 형태의 침강 실리카를 사용하는 것이다.

두 계열의 시험 둘 다에 대해, 실시예 4에 기재된 제형을 사용하여 실시예 4에서 제조한 관능화 공중합체(A) 및 (B)를 사용하여 3가지 조성물을 제조하며, 세번째 조성물은 대조용 조성물로서 작용하는 비관능화 SBR T와 동일하게 제조된다.

결과를 표 VI에 나타낸다.

표 VI

	제오심 85MP			울트라실 VN3		
조성물	SBR A	SBR B	SBR T	SBR A	SBR B	SBR T
무니	66	72	57	86	92	71
비가황 상태의 특성						
전단경도	60	61	63	63	64	66
ME10	3.60	3.80	4.00	4.20	4.90	5.20
ME100	1.82	1.85	1.90	1.72	1.80	1.85
ME300	2.93	2.86	2.75	2.03	2.01	1.87
ME300/ ME100	1.61	1.55	1.45	1.18	1.12	1.01
스코트 파단 지수						
20℃ RF	16.5	15.5	15	18.5	16.5	16
20℃ ER%	420	400	450	520	500	600
100℃ RF	5.5	5.1	4.8	7.0	6.5	6
100℃ ER%	230	200	260	330	300	330
60℃*에서의 HL	14.5	15	19	20.5	24	29
변형률의 함수로서의 동적 특성						
△G (23℃)	1.00	1.20	1.60	1.50	1.70	2.70
tan δ(23℃)	0.15	0.16	0.20	0.21	0.23	0.30
온도의 함수로서의 동적 특성						
tan δ(0℃)	0.30	0.30	0.30	0.42	0.42	0.42
tan δ(60℃)	.070	.070	.100	.110	.118	.140

(*) 이러한 히스테리시스 손실에 대한 변형률은 실리카 제오실 85MP에 대해서는 37%이고 실리카 울트라실 VN3에 대해서는 34%이다.

실리카의 비표면적이 어떻든지, 또한 존재 형태가 미세 비드 또는 입상이든지, 관능화 공중합체 A를 사용하는 조성물은 대개 보강 특성(ME300/ME100), 특히 다른 조성물에 의해 나타나는 것에 비해 현저히 향상된 큰 변형률 및 작은 변형률을 갖는 히스테리시스 특성이 흥미롭다. 따라서 일반식(I)의 관능화제로 관능화된 중합체 및 공중합체 기재를 갖는 조성물은 내후성 및 구름 저항에 대해 특성이 향상된 트레드 및 타이어를 형성하는데 특히 적합하다.

실시예 7

본 실시예의 목적은 일반식(I)의 관능화제를 사용하여 관능화된 중합체를 사용하는 조성물이 보강 충전제가 단지 실리카만이 아니라, 예를 들면, 카본 블랙/실리카 혼합물일 경우 특성이 향상됨을 보이는 것이다.

본 실시예에서, 실시예 4의 조작 방법을 반복하면서 하기 제형을 사용한다.

탄성중합체 : 100중량부

실리카(*) : 40중량부

카본 블랙 N234 : 40중량부

방향족 오일(d) : 37.5중량부

결합제(**) : 3.2중량부

산화아연 : 2.5중량부

스테아르산 : 1.5중량부

산화방지제(a) : 1.9중량부

파라핀 왁스(b) : 1.5중량부

황 : 1.1중량부

설펜아미드(c) : 2중량부

디페닐 구아니딘 : 0.75중량부

(*), (**), (a), (b), (c), (d) : 실시에 5에 사용된 것과 동일.

결과를 표 VII에 나타낸다.

표 VII

조성물	SBR A	SBR B	SBR T
원료 상태의 특성			
무니 점도	83	86	72
가황 상태의 특성			
쇼어 경도	61	63	64
ME10	3.90	4.10	4.55
ME100	1.51	1.51	1.50
ME300	1.93	1.89	1.74
ME300/ME100	1.28	1.24	1 16
스코트 파단 지수			
20℃ RF	20	20.5	19
20℃ ER%	600	610	620
100℃ RF	10.5	9.9	9.5
100℃ ER%	450	450	500
60℃*에서의 HL	32.5	33.5	39
변형률의 함수로서의 동적 특성			
△G (23℃)	3.40	4.40	6.30
tan δ (23℃)	0.35	0.38	0.43
온도의 함수로서의 동적 특성			
tan δ (0℃)	0.70	0.70	0.67
tan δ (60℃)	0.180	0.200	0.220

(*) 이러한 히스테리시스 손실에 대한 변형률은 35%이다.

일반식(I)의 화합물을 사용하여 관능화된 중합체를 포함하는 조성물의 특성이 기타 조성물에 비해 카본 블랙/실리카 혼합물의 경우 향상됨을 주목한다.

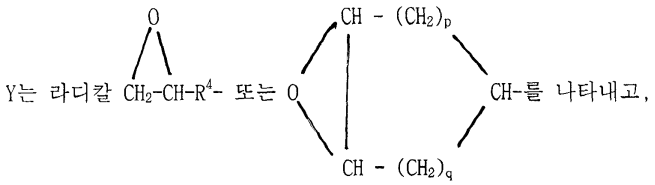
(57) 청구의 범위

청구항 1.

촉매작용에 의해 리빙 디엔 중합체(living diene polymer)를 제조하고, 일반식(I)의 관능화제를 개시제의 활성 위치의 수에 대한 관능화제의 몰 비(MR)가 1 이상이 되도록 하는 양으로 혼합함으로써 리빙 중합체에 가한 다음, 리빙 중합체를 관능화제와 반응시키고, 관능화 중합체를 회수하는 것을 특징으로 하여, 에폭시화 알콕시실란에 의해 관능화된 디엔 중합체를 제조하는 방법.

$$(Y)_m\text{-}R^1\text{-}Si(OR^2)_{3-n}\text{-}R^3{}_n \qquad (I)$$

상기식에서,



R^1은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴라디칼을 나타내고,

R^2는 탄소수 1 내지 12의 알킬, 아릴, 사이클로알킬, 알크아릴 또는 아르알킬 라디칼을 나타내고,

R^3은 탄소수 1 내지 12의 알킬, 아릴 또는 알크아릴 라디칼을 나타내고,

R^4는 탄소수 1 내지 6의 탄화수소 라디칼을 나타내고, 이는 탄화수소 쇄에 1개 이상의 산소원자를 포함할 수 있고,

n은 0 및 1 중에서 선택된 정수이고,

m은 1 및 2 중에서 선택된 정수이며,

p 및 q는 0, 1, 2, 3 및 4 중에서 선택된 정수로서, p와 q의 합은 2 내지 5의 정수를 나타내야 한다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 관능화 중합체가 다음의 두 관계식(a) 및 (b)를 동시에 만족시킴을 특징으로 하는 방법.

$$PF = \frac{NS}{Np \times f(n)} \geq 0.85 \qquad (a)$$

$$PV = \frac{Ne}{Ns \times m} \geq 0.90 \qquad (b)$$

상기식에서,

Ns는 관능화 중합체의 하나의 중합체 쇄 말단에 결합된 규소의 몰 수를 나타내고,

Np는 관능화 전의 중합체의 몰 수를 나타내고,

f(n)은 중합 개시제의 관능가를 나타내고,

Ne는 관능화 중합체의 하나의 중합체 쇄 말단에 결합된 에폭시 관능기의 몰수를 나타내며,

m은 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 3.

제1항에 있어서, 관능화제와 리빙 중합체와의 혼합시간이 두 성분들간의 특징적인 반응시간보다 짧거나 같으며, 성분들의 특징적인 분자 확산시간보다 짧음을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 리빙 중합체와 관능화 화합물과의 반응이 120℃ 이하의 온도에서 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 관능화 중합체가 스트립핑됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

중합 개시제가 일관능성인 경우 일반식(II)의 분자를 70 내지 100% 함유하거나, 중합 개시제가 다관능성인 경우 일반식(III)의 중합체 쇄 말단을 60 내지 100% 함유하는, 무니 점도가 10 내지 150인 관능화 디엔 중합체.

$$(Y)_m-R^1-Si(OR^2)_2-P \qquad (II)$$

$$(Y)_m-R^1-Si(OR^2)_2-P' \qquad (III)$$

상기식에서,

Y, R^1, R^2 및 m은 제1항에서 정의한 바와 같고,

P 및 P'는 1,3-부타디엔의 단독중합체, 2,3-디(C_1-C_5 알킬)-1,3-부타디엔의 단독중합체, 아릴-1,3-부타디엔의 단독중합체, 1,3-펜타디엔의 단독중합체 및 2,4-헥사디엔의 단독중합체의 쇄, 또는 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디(C_1-$_5$ 알킬)-1,3-부타디엔, 아릴-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 2,4-헥사디엔으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 2개 이상의 단량체성 공액 디엔의 공중합체의 쇄, 또는 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디(C_1-C_5 알킬)-1,3-부타디엔, 아릴-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 2,4-헥사디엔으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 공액 디엔 화합물과 하나 이상의 방향족 비닐 화합물과의 공중합체의 쇄를 나타낸다.

청구항 7.

제6항에 있어서, 중합체 쇄가 폴리부타디엔 또는 부타디엔-스티렌 공중합체 또는 부타디엔-스티렌-이소프렌 삼원공중합체의 쇄를 나타냄을 특징으로 하는 중합체.

청구항 8.

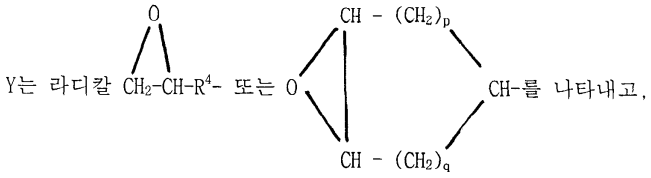
보강 충전제로서 실리카를 포함하고, 디엔 중합체가 일반식(I)의 관능화제로 관능화된 중합체이며, 동시에 다음의 두 관계식(a) 및 (b)를 만족시킴을 특징으로 하는, 관능화 디엔 중합체의 기재를 갖는 가황 고무 조성물.

$$(Y)_m-R^1-Si(OR^2)_{3-n}-R^3_n \qquad (I)$$

$$PF = \frac{NS}{Np \times f(n)} \geq 0.85 \qquad (a)$$

$$PV = \frac{Ne}{Ns \times m} \geq 0.90 \qquad (b)$$

상기식에서,



Y는 라디칼 CH_2-CH-R^4- 또는 O CH-(CH2)p CH-(CH2)q CH-를 나타내고,

R^1은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 라디칼을 나타내고,

R^2는 탄소수 1 내지 12의 알킬, 아릴, 사이클로알킬, 알크아릴 또는 아르알킬 라디칼을 나타내고,

R^3은 탄소수 1 내지 12의 알킬, 아릴 또는 알크아릴 라디칼을 나타내고,

R^4는 탄소수 1 내지 6의 탄화수소 라디칼을 나타내고, 이는 탄화수소 쇄에 1개 이상의 산소원자를 포함할 수 있고,

n은 0 및 1 중에서 선택된 정수이고,

m은 1 및 2 중에서 선택된 정수이고,

p 및 q는 0, 1, 2, 3 및 4 중에서 선택된 정수로서, p와 q의 합은 2 내지 5의 정수를 나타내야 하고,

Ns는 관능화 중합체의 하나의 중합체 쇄 말단에 결합된 규소의 몰 수를 나타내고,

Np는 관능화 전의 중합체의 몰 수를 나타내고,

f(n)은 중합 개시제의 관능가를 나타내며,

Ne는 관능화 중합체의 하나의 중합체 쇄 말단에 결합된 에폭시 관능기의 몰수를 나타낸다.

청구항 9.

제8항에 있어서, 관능화 중합체가 관능화 쇄를 80 내지 100% 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10.

제8항에 있어서, 관능화제가 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 및 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 중에서 선택됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11.

제8항에 있어서, 실리카가, BET 표면적이 450㎡/g 이하이고 CTAB 비표면적이 450㎡/g 이하인 침강 실리카임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12.

제11항에 있어서, 실리카가 분말, 미세 비드(microbead), 볼(ball) 또는 입상체 형태의 고분산성 실리카임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13.

제8항에 있어서, 관능화 디엔 중합체가 폴리부타디엔, 부타디엔-스티렌 공중합체 또는 부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14.

제13항에 있어서, 부타디엔-스티렌 공중합체의 1,2 결합 함량이 4 내지 65%임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 15.

제8항에 있어서, 천연 고무, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 부타디엔-스티렌 및 부타디엔-스티렌-이소프렌으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 다른 디엔 탄성 중합체를 1 내지 70중량부 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 16.

제8항에 있어서, 카본 블랙을 추가로 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 17.

제16항에 있어서, 카본 블랙의 양이 존재하는 실리카의 양에 대해 200% 이하임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 18.

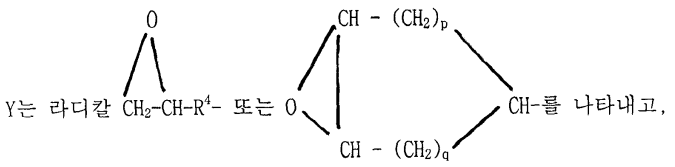
보강 충전제로서 실리카를 포함하고, 일반식(I)의 관능화제로 관능화된 디엔 중합체를 포함하며, 동시에 다음의 두 관계식(a) 및 (b)를 만족시킴을 특징으로 하는 타이어 트레드.

$$(Y)_m\text{-}R^1\text{-}Si(OR^2)_{3-n}\text{-}R^3{}_n \qquad (I)$$

$$PF = \frac{Ns}{Np \times f_{(n)}} \geq 0.85 \qquad (a)$$

$$PV = \frac{Ne}{Ns \times m} \geq 0.90 \qquad (b)$$

상기식에서,



R^1 은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 라디칼을 나타내고,

R^2 는 탄소수 1 내지 12의 알킬, 아릴, 사이클로알킬, 알크아릴 또는 아르알킬 라디칼을 나타내고,

R^3은 탄소수 1 내지 12의 알킬, 아릴 또는 알크아릴 라디칼을 나타내고,

R^4는 탄소수 1 내지 6의 탄화수소 라디칼을 나타내고, 이는 탄화수소 쇄에 1개 이상의 산소원자를 포함할 수 있고,

n은 0 및 1 중에서 선택된 정수이고,

m은 1 및 2 중에서 선택된 정수이고,

p 및 q는 0, 1, 2, 3 및 4 중에서 선택된 정수로서, p와 q의 합은 2 내지 5의 정수를 나타내야 하고,

Ns는 관능화 중합체의 하나의 중합체 쇄 말단에 결합된 규소의 몰 수를 나타내고,

Np는 관능화 전의 중합체의 몰 수를 나타내고,

f(n)은 중합 개시제의 관능가를 나타내며,

Ne는 관능화 중합체의 하나의 중합체 쇄 말단에 결합된 에폭시 관능기의 몰수를 나타낸다.

청구항 19.

제18항에 있어서, 관능화제가 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 및 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 중에서 선택됨을 특징으로 하는 타이어 트레드.

청구항 20.

제18항에 있어서, 실리카가, BET 표면적이 450㎡/g 이하이고 CTAB 비표면적이 450㎡/g 이하이며 침강 실리카임을 특징으로 하는 타이어 트레드.

청구항 21.

제18항에 있어서, 관능화 디엔 중합체가 폴리부타디엔 및 부타디엔-스티렌 공중합체 또는 부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 타이어 트레드.

청구항 22.

제21항에 있어서, 부타디엔-스티렌 공중합체의 1,2 결합 함량이 4 내지 65%임을 특징으로 하는 타이어 트레드.

청구항 23.

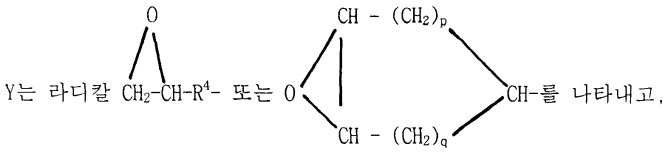
트레드가 충전제로서 실리카를 포함하고 일반식(I)의 관능화제로 관능화된 디엔 중합체를 포함하며, 동시에 다음의 두 관계식(a) 및 (b)를 만족시킴을 특징으로 하는, 구름 저항이 감소된 타이어.

$$(Y)_m\text{-}R^1\text{-}Si(OR^2)_{3-n}\text{-}R^3{}_n \qquad (I)$$

$$PF = \frac{NS}{Np \times f(n)} \geq 0.85 \qquad (a)$$

$$PV = \frac{Ne}{Ns \times m} \geq 0.90 \qquad (b)$$

상기식에서,



R^1은 탄소수 1 내지 10의 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 라디칼을 나타내고,

R^2는 탄소수 1 내지 12의 알킬, 아릴, 사이클로알킬, 알크아릴 또는 아르알킬 라디칼을 나타내고,

R^3은 탄소수 1 내지 12의 알킬, 아릴 또는 알크아릴 라디칼을 나타내고,

R^4는 탄소수 1 내지 6의 탄화수소 라디칼을 나타내고, 이는 탄화수소 쇄에 1개 이상의 산소원자를 포함할 수 있고,

n은 0 및 1 중에서 선택된 정수이고,

m은 1 및 2 중에서 선택된 정수이고,

p 및 q는 0, 1, 2, 3 및 4 중에서 선택된 정수로서, p와 q의 합은 2 내지 5의 정수를 나타내야 하고,

Ns는 관능화 중합체의 하나의 중합체 쇄 말단에 결합된 규소의 몰 수를 나타내고,

Np는 관능화 전의 중합체의 몰 수를 나타내고,

f(n)은 중합 개시제의 관능가를 나타내며,

Ne는 관능화 중합체의 하나의 중합체 쇄 말단에 결합된 에폭시 관능기의 몰수를 나타낸다.

청구항 24.

일반식(I)의 화합물을 활성 위치의 수에 대한 관능화제의 몰 비(MR)가 1 이상이 되도록 하는 양으로 혼합시킴으로써 디엔 중합체에 가하고, 개질된 중합체를 회수하고, 실리카 및 기타 통상적인 성분들을 가하여 가황 조성물을 생성시킨 다음, 조성물을 가황시킴을 특징으로 하여, 중합체 기재를 갖는 가황 조성물의 히스테리시스(hysteresis)를 감소시키는 방법.

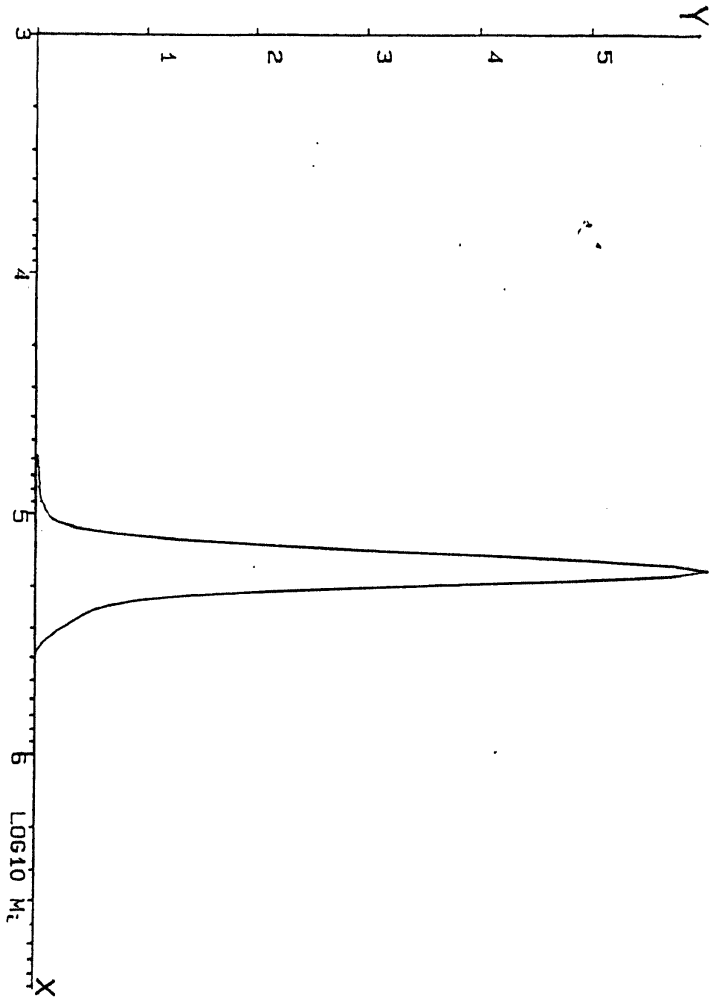
$$(Y)_m-R^1-Si(OR^2)_{3-n}-R^3_n \qquad (I)$$

상기식에서,

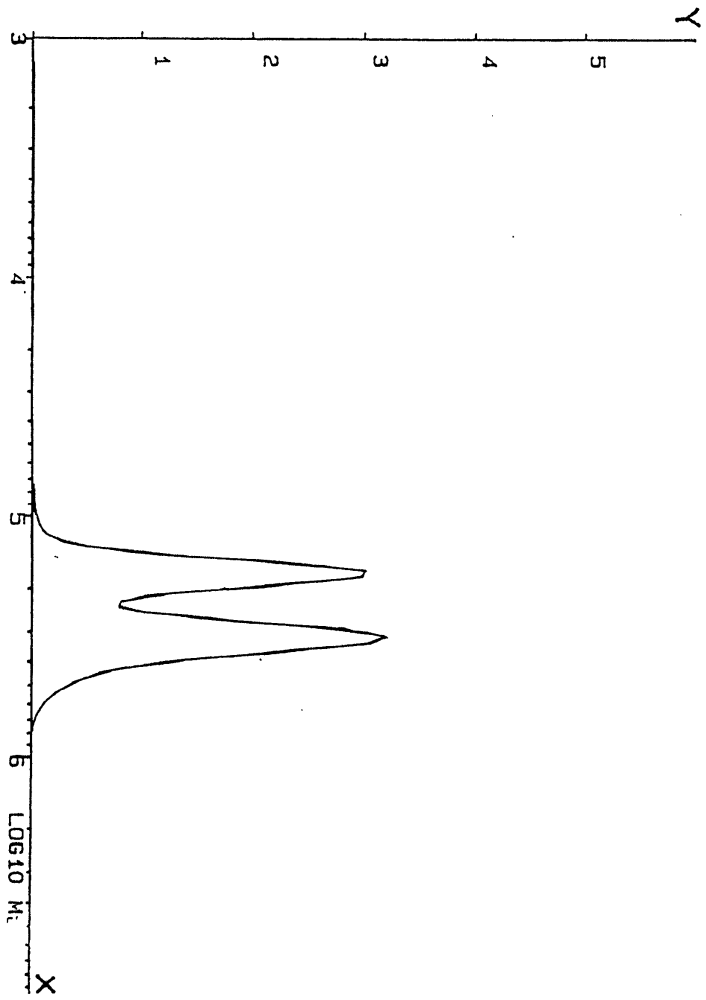
Y, R^1, R^2, R^3, m 및 n은 제1항에서 정의한 바와 같다.

도면

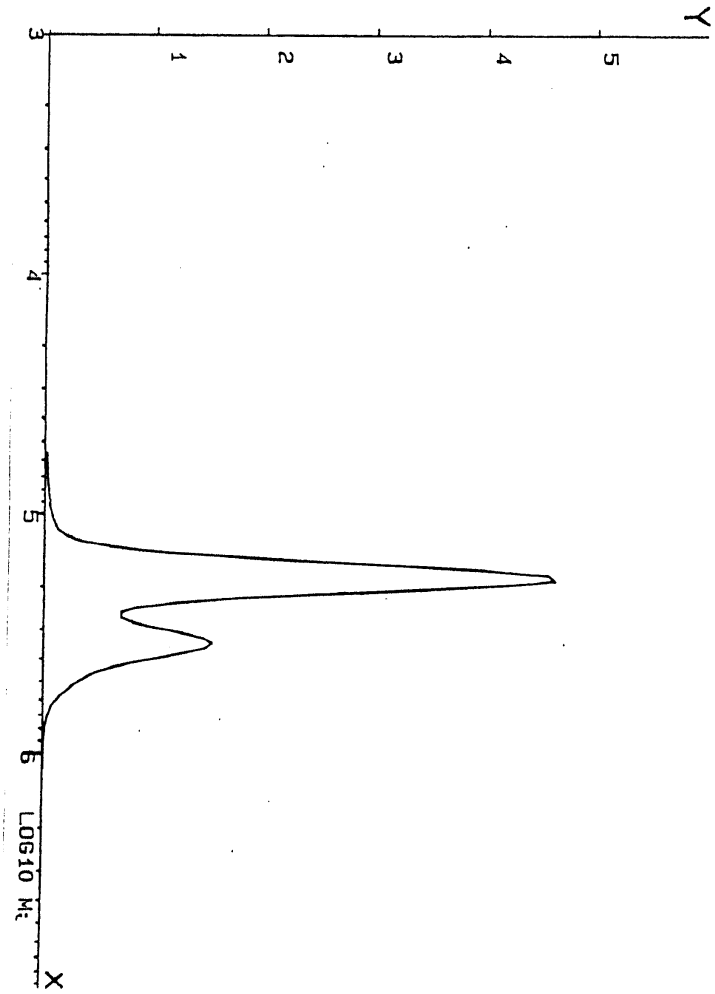
도면 1



도면 2



도면 3



도면 4

