



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월19일

(11) 등록번호 10-2228721

(24) 등록일자 2021년03월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08C 19/25 (2006.01) *C08C 19/44* (2006.01)
C08F 297/04 (2006.01) *C08L 15/00* (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08C 19/25 (2013.01)
C08C 19/44 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7006102
- (22) 출원일자(국제) 2014년07월31일
 심사청구일자 2019년07월24일
- (85) 번역문제출일자 2016년03월07일
- (65) 공개번호 10-2016-0042958
- (43) 공개일자 2016년04월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2014/066553
- (87) 국제공개번호 WO 2015/018743
 국제공개일자 2015년02월12일
- (30) 우선권주장
 1357887 2013년08월08일 프랑스(FR)
- (56) 선행기술조사문헌
 KR1020100021414 A*
 KR1020110021821 A*
 JP2005290355 A
 JP2009030027 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 콩빠니 제네랄 드 에파블리세망 미셸린
 프랑스 63000 클레르몽-페랑 플레이스 드 까르메스-데쇼 23
 미셸린 러쉐르슈 에 테크니크 에스.에이.
 스위스 그랑즈-빠꼬 씨에이취-1763 루트 루이-브하일르 10
- (72) 발명자
 디르 샤를로트
 프랑스 에프-63040 클레르몽-페랑 세텍스 9 디지디/피아이-에프35-라두 플라스 데 카름-데쇼 23
 마누팩튀르 프랑세 데 프뉴마티크 미셸린
 마레살 장-마르크
 프랑스 에프-63040 클레르몽-페랑 세텍스 9 디지디/피아이-에프35-라두 플라스 데 카름-데쇼 23
 마누팩튀르 프랑세 데 프뉴마티크 미셸린
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 장훈

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 유은결

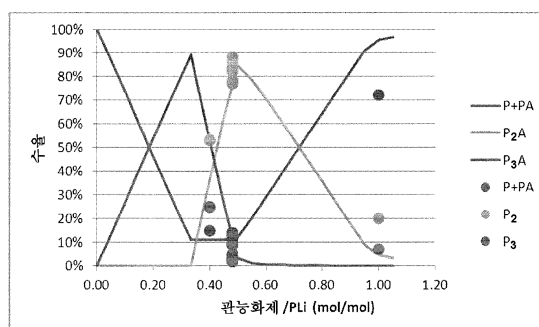
(54) 발명의 명칭 개질된 디엔 엘라스토머, 개질된 디엔 엘라스토머의 합성 방법 및 개질된 디엔 엘라스토머를 포함하는 고무 조성물

(57) 요약

본 발명은 a) 개질된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해, 적어도 55 wt%의, 화학식 $-SiOR$ (여기서, R은 수소 원자 또는 알킬 라디칼이다)을 갖는 관능기 및 임의로 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 또 다른 관능기를 갖는 관능 그룹에 의해 커플링된 디엔 엘라스토머, b) 개질된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해, 5중량% 내지 30중량%의,

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



보강 충전제와 상호작용할 수 있는 관능기를 갖거나 갖지 않을 수 있는 관능 그룹에 속하는 하나의 동일한 규소 원자에 연결된 3개의 엘라스토머 분지를 갖는 정상 디엔 엘라스토머, c) 개질된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해, 15중량% 이하 함량의, $-\text{Si}(\text{OR})_2$ 관능기(여기서, R은 수소 원자 또는 알킬 라디칼이다), 및 임의로 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 또 다른 관능기를 갖는 관능 그룹에 의해 쇄 말단에서 관능화된 디엔 엘라스토머, 및 d) 개질된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해, 15중량% 이하 함량의 비-관능성 디엔 엘라스토머로 구성된 개질된 디엔 엘라스토머에 관한 것이다. 이러한 엘라스토머는 엘라스토머의 콜드 유동과 이를 함유하는 고무 조성물의 히스테리시스 사이의 절충의 최적화를 가능하게 하며, 이는 타이어의 제조에 사용하기에 충분히 만족스럽다.

(52) CPC특허분류

C08F 297/044 (2013.01)

C08F 297/046 (2013.01)

C08L 15/00 (2013.01)

C08L 53/025 (2013.01)

(72) 발명자

도라토 마르가리타

프랑스 에프-63040 클레르몽-페랑 세텍스 9
디지디/피아이-에프35-라두 플라스 데 카름-데쇼
23 마뉘팩튀르 프랑세 데 프뉴마티크 미쉐린

망소 마티유

프랑스 에프-63040 클레르몽-페랑 세텍스 9
디지디/피아이-에프35-라두 플라스 데 카름-데쇼
23 마뉘팩튀르 프랑세 데 프뉴마티크 미쉐린

파쉴코 누노

프랑스 에프-63040 클레르몽-페랑 세텍스 9
디지디/피아이-에프35-라두 플라스 데 카름-데쇼
23 마뉘팩튀르 프랑세 데 프뉴마티크 미쉐린

명세서

청구범위

청구항 1

개질된 디엔 엘라스토머로서, 상기 엘라스토머는

- 상기 개질된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해, 적어도 55중량%의, 화학식 $-SiOR$ (여기서, R은 수소 원자 또는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이다)의 관능기 및 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 관능기를 갖는 관능 그룹에 의해 커플링된 디엔 엘라스토머로서, 상기 그룹은 규소 원자를 통해 상기 디엔 엘라스토머의 2개의 분지에 결합되는, 상기 디엔 엘라스토머,
- 상기 개질된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해, 10 내지 25중량%의, 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 관능기를 갖거나 갖지 않는 관능 그룹에 속하는 하나의 동일한 규소 원자에 연결된 3개의 엘라스토머성 분지를 갖는 성상-분지된 디엔 엘라스토머,
- 상기 개질된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해, 15중량% 이하의 함량의, 관능기 $-Si(OR)_2$ (여기서, R은 수소 원자 또는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이다) 및 임의로 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 또 다른 관능기를 갖는 관능 그룹에 의해 쇠 말단에서 관능화된 디엔 엘라스토머로서, 상기 그룹은 규소 원자를 통해 상기 디엔 엘라스토머에 결합되는, 상기 디엔 엘라스토머, 및
- 상기 개질된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해, 15중량% 이하의 함량의 비-관능성 디엔 엘라스토머

로 구성되고, 상기 디엔 엘라스토머 a), b), c) 및 d)는, 개질 전에, 동일한 거대구조 및 동일한 미세구조를 가지며, 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 상기 관능기가 1급, 2급 또는 3급 및 사이클릭 또는 비-사이클릭 아민, 이소시아네이트, 이민, 시아노, 티올, 카복실레이트, 에폭사이드 또는 1급, 2급 또는 3급 포스포늄으로부터 선택된 관능기인,

개질된 디엔 엘라스토머.

청구항 2

제1항에 있어서, 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 상기 관능기 및 상기 엘라스토머에 결합된 상기 규소 원자가, 포화된 또는 불포화된, 사이클릭 또는 비-사이클릭, 선형 또는 분지된, 2가 C_1-C_{18} 지방족 탄화수소 라디칼 또는 2가 C_6-C_{18} 방향족 탄화수소 라디칼로 정의되는 스페이서 그룹을 통해 서로 연결되고, 하나 이상의 방향족 라디칼 및/또는 하나 이상의 헤테로원자를 포함할 수 있음을 특징으로 하는, 엘라스토머.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 디엔 엘라스토머가 폴리부타디엔, 부타디엔/스티렌 공중합체, 부타디엔/이소프렌 공중합체, 이소프렌/스티렌 공중합체, 부타디엔/스티렌/이소프렌 삼원공중합체(terpolymer) 및 합성 폴리이소프렌으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 엘라스토머.

청구항 4

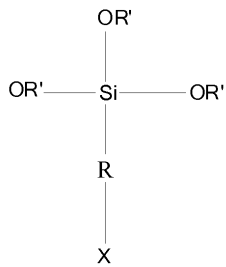
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 정의된 엘라스토머의 합성 방법으로서, 상기 방법은 하나의 동일한 관능화제에 의해 개질되고 상이한 조성을 나타내는, 동일한 성질을 갖는 적어도 2개의 디엔 엘라스토머를 혼합하는 단계를 포함하고,

상이한 조성의 이들 디엔 엘라스토머는, 중합 개시제에 대한 관능화제의 몰비를

- 커플링된 디엔 엘라스토머의 형성을 선호하게 하기 위해서는 0.40 내지 0.75,
- 성상-분지된 디엔 엘라스토머의 형성을 선호하게 하기 위해서는 0.20 내지 0.35, 및/또는
- 쇠 말단에서 관능화된 디엔 엘라스토머의 형성을 선호하게 하기 위해서는 적어도 0.75

로 변화시키면서, 음이온성 중합 단계 후 개질 단계를 수행하여 수득되고,
상기 관능화제는 화학식 1에 상응하는, 엘라스토머의 합성 방법:

화학식 1



상기 화학식 1에서,

- o R은 포화된 또는 불포화된, 사이클릭 또는 비-사이클릭, 2가 C₁-C₁₈ 지방족 탄화수소 라디칼 또는 2가 C₆-C₁₈ 방향족 탄화수소 라디칼이고,
- o X는 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 관능기이고,
- o 치환되거나 치환되지 않은 동일하거나 상이한 R' 라디칼은 C₁-C₁₀ 알킬 그룹을 나타낸다.

청구항 5

적어도 하나의 보강 충전제 및 엘라스토머 매트릭스를 토대로 하는 보강된 고무 조성물로서, 상기 엘라스토머 매트릭스가 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 정의된 적어도 하나의 개질된 디엔 엘라스토머를 포함함을 특징으로 하는, 보강된 고무 조성물.

청구항 6

타이어로서, 이의 구성 요소들 중 하나가 제5항에 정의된 가교결합성 또는 가교결합된 고무 조성물을 포함하는, 타이어.

청구항 7

삭제

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

발명의 내용

- [0001] 본 발명은, 적절한 경우, 고무 조성물 내에서 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 또 다른 관능기를 갖는, 임의로 부분적으로 또는 완전히 가수분해된, 알콕시실란 그룹에 의해 개질된 디엔 엘라스토머에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 엘라스토머를 포함하는, 특히 타이어의 제조에 사용될 수 있는 보강된 고무 조성물에 관한 것이다.
- [0002] 연료를 절약하고 환경을 보호할 필요성이 우선시되어야 하기 때문에, 타이어의 성형에 참여하는 다양한 반제품의 제조에 사용될 수 있는 고무 조성물의 형태로 가공할 수 있게 하기 위해 양호한 기계적 성질 및 가능한 한 낮은 히스테리시스(hysteresis)를 갖는 중합체를 제조하는 것이 바람직하다. 히스테리시스를 낮추는 목적을 달성하기 위해 다수의 해결책이 이미 실험되었다. 특히, 이렇게 개질된 중합체 및 충전제(카본 블랙이든 보강 무기 충전제이든) 사이의 양호한 상호작용을 얻기 위해, 관능화제를 사용한 중합을 위한 디엔 중합체와 공중합체의 구조물의 개질이 언급될 수 있다. 특히 알콕시실란 유도체에 의해 관능화된 디엔 중합체를 사용하는 것이 제공되었다.
- [0003] 예를 들면, 실리카와의 혼합물로서 적어도 하나의 비-가수분해성 알콕실 잔기를 갖는 알콕시실란에 의해 관능화된 디엔 중합체를 포함하는 고무 조성물을 기재하는, 미국 특허 US-A-5 066 721의 보강 무기 충전제에 관한 선행 기술이 예로서 언급될 수 있다. 또한, 쉘 말단에 알콕시실란 관능기를 포함하는 관능화된 중합체를 기재하는 특허 출원 EP A 0 299 074가 언급될 수 있다. 이들 관능화된 중합체는 히스테리시스를 감소시키고 내마모성을 개선시키는데 효과적인 것으로 선행 기술에 기재되었지만; 이들의 성질은 여전히 타이어의 트레드(tread)를 구성하는 것으로 의도된 조성물에서 이들 중합체의 가공을 가능케 하기에 불충분하다.
- [0004] 또한, 알콕시실란 관능기에 의한 관능화를 다른 관능기, 특히 아민 관능기에 의한 관능화와 조합하는 것이 제공되었다. 따라서, 특허 EP 0 992 537은 쉘 말단에서 알콕시실란 관능기로 개질되고 다른 말단에서 또는 이의 쉘을 따라 하나 이상의 아민 관능기를 갖는 연장된 엘라스토머를 포함하는 고무 조성물을 기재한다. 더욱이, 블랙이든, 실리카이든 또는 하이브리드 혼합물이든, 쉘 말단에서 아민 그룹을 갖는, 알콕시실란 관능기로 관능화된 엘라스토머를 사용하여 고무 조성물의 성질을 개선시키는 것이 또한 제공되었다. 예를 들면, 쉘 말단에서 아민 그룹을 갖는, 알콕시실란으로 관능화된 엘라스토머를 포함하는, 실리카에 의해 보강된 고무 조성물을 기재하는 특허 출원 US 2005/0203251이 언급될 수 있다. 그럼에도 불구하고, 블랙이든, 실리카이든 또는 하이브리드 혼합물이든, 이렇게 개질된 엘라스토머를 포함하는 조성물은 항상 허용되는 가공성 및 타이어 트레드로 사용하기에 만족스러운 히스테리시스를 나타내지 않는다.
- [0005] 출원인 회사는, 문헌 WO 2009133068 A1에서, 알콕시실란 관능기 및 아민 관능기를 갖는 그룹을 쉘 내에 갖는 엘라스토머의 커플링된 디엔 엘라스토머로 본질적으로 이루어진 관능화된 디엔 엘라스토머를 기재하였으며, 이 그룹의 규소 원자는 디엔 엘라스토머 쉘의 2 부분과 결합한다. 이러한 관능화된 엘라스토머는 이것이 존재하는 조성물에, 만족스러운 원료 가공성을 유지하면서 개선된 기계적 및 동적 성질, 특히 타이어 트레드로 사용하기 위한 개선된 히스테리시스를 부여한다.
- [0006] 제조 단계 또는 엘라스토머의 성질을 손상시키지 않으면서 고무 조성물이 존재하는 타이어의 성능을 개선시키기

위한 고무 조성물의 기계적 및 동적 성질에서의 절충(compromise)을 개선시키는 것이 타이어 제조를 위한 재료의 디자이너에게 계속되는 관심사이다. 따라서, 예를 들면, 성질의 절충에서의 개선은 고무의 운송 및 보관 동안 주요 결점을 유발하는 엘라스토머의 콜드 유동(cold flow)에 의한 손상이 이루어지지 않도록 해야 한다.

[0007] 콜드 유동을 완화시키기 위해 주석 또는 규소를 포함하는 추가의 커플링제 또는 성장-분지제(star-branching agent)를 사용하여 커플링되거나 성장-분지된 엘라스토머를 첨가하는 것이 과거에 이미 제공되었다. 따라서, 예를 들면, 특허 출원 WO 2009/077837은, 특히 규소에 의해 성장-분지된 엘라스토머와 조합하여 각 쇠의 말단에서 관능화된 엘라스토머를 기재한다. 그러나, 상기 예시된 조합물은, 가공/히스테리시스 성질에서의 절충이 타이어 용도에 만족스럽지 못한 보강된 고무 조성물을 초래한다. 출원인 회사는, 특허 출원 WO 2011/042507에서, 한쪽 쇠 말단에서 실란을 관능기에 의해 관능화된 디엔 엘라스토머, 및 특정 비율의, 주석 기반 커플링된 또는 성장-분지된 디엔 엘라스토머로 구성된 관능화된 디엔 엘라스토머를 기재하였다. 이 엘라스토머는, 콜드 유동에 대해 상당히 개선된 내성을 나타내면서, 이것이 존재하는 고무 조성물에 대해 타이어 용도에 전적으로 만족할만하고 허용되는 히스테리시스 및 가공 성질을 부여한다.

[0008] 본 발명이 해결하고자하는 기술적인 문제는, 이의 제조 또는 조성물에 존재하는 엘라스토머의 성질, 특히 콜드 유동에 대한 내성을 손상시키지 않으면서, 타이어 용도를 위한 고무 조성물의 히스테리시스 및 가공 성질에서의 절충을 추가로 개선시키는 것이다.

[0009] 본 발명에 이르러, 본 발명자들은, 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 또 다른 관능기를 갖거나 갖지 않는 트리알콕시실란 화합물과 반응시켜 수득되고, 특히 특정 비율의 성장-분지된 디엔 엘라스토머를 포함하는 특정 조성의 대부분 커플링된 디엔 엘라스토머가, 엘라스토머의 만족스러운 콜드 유동을 유지하면서, 이것이 존재하는 고무 조성물에 대해, 원료 가공/히스테리시스 절충에서의 주목할만하고 예기치 못한 개선을 제공한다는 것을 입증했다.

[0010] 따라서, 본 발명의 주제는

[0011] a) 개질된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해, 적어도 55중량%의, 화학식 $-SiOR$ (여기서, R은 수소 원자 또는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이다)의 관능기 및 임의로 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 또 다른 관능기를 갖는 관능 그룹(상기 그룹은 규소 원자를 통해 디엔 엘라스토머의 2개의 분지에 결합된다)에 의해 커플링된 디엔 엘라스토머,

[0012] b) 개질된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해, 5중량% 내지 30중량%의, 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 또 다른 관능기를 갖거나 갖지 않는 관능 그룹에 속하는 하나의 동일한 규소 원자에 연결된 3개의 엘라스토머성 분지를 갖는 성장-분지된 디엔 엘라스토머,

[0013] c) 개질된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해, 15중량% 이하의 함량의, 화학식 $-Si(OR)_2$ (여기서, R은 수소 원자 또는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이다)의 관능기 및 임의로 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 또 다른 관능기를 갖는 관능 그룹(상기 그룹은 규소 원자를 통해 디엔 엘라스토머에 결합된다)에 의해 쇠 말단에서 관능화된 디엔 엘라스토머, 및

[0014] d) 개질된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해, 15중량% 이하의 함량의 비-관능성 디엔 엘라스토머

[0015] 를 토대로 하는 개질된 디엔 엘라스토머이며, 상기 디엔 엘라스토머 a), b), c) 및 d)는, 개질 전, 동일한 거대 구조 및 동일한 미세구조를 갖는다.

[0016] 본 발명의 또 다른 주제는 상기 개질된 디엔 엘라스토머의 합성 방법이다.

[0017] 본 발명의 또 다른 주제는 적어도 하나의 보강 충전제 및 적어도 상기 개질된 디엔 엘라스토머를 포함하는 엘라스토머 매트릭스를 토대로 하는 보강된 고무 조성물이다.

[0018] 본 명세서에서, 달리 명백히 지시되지 않는 한, 나타난 모든 백분율(%)은 중량%이다. 더욱이, "a와 b 사이"라는 표현으로 표시된 값들의 임의의 간격은 a 초과 내지 b 미만에 걸친 값의 범위를 나타내며(즉, 한도 a 및 b가 배제됨), 반면 "a 내지 b"라는 표현으로 표시된 값들의 임의의 간격은 a로부터 b 이하에 걸친 값의 범위를 의미한다(즉, 엄격한 한도 a 및 b를 포함함).

[0019] 엘라스토머가, 관능화제를 음이온성 중합 단계로부터 초래된 리빙(living) 엘라스토머와 반응시켜 개질되는 경우, 이 엘라스토머의 개질된 디엔 엘라스토머의 혼합물이 수득되고, 이 조성은 특히 리빙 쇠의 수에 대한 관능화제의 반응 부위의 비율에 의존적이라는 것이 당업자에게 공지되어 있음이 명시되어야 한다. 이 혼합물은 쇠

말단에서 관능화된, 커플링된, 성장-분지된 및/또는 비-관능화된 디엔 엘라스토머를 포함한다.

- [0020] 본 명세서에서, 용어 "개질된 디엔 엘라스토머"는 적어도 하나의 규소 원자, 및 임의로 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 관능기를 포함하고, 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 또 다른 관능기를 갖거나 갖지 않는 트리알콕시실란 타입의 관능화제에 의한 개질로부터 초래되는 디엔 엘라스토머를 의미하는 것으로 이해된다. 이것은 일반적으로 당해 관능화제와 음이온성 중합 단계로부터 초래된 리빙 디엔 엘라스토머의 반응에 의해 수득된 엘라스토머이다.
- [0021] 상기 그룹이 쇠 말단에 위치하는 경우, 이때 디엔 엘라스토머는 쇠 말단에서 관능화되는 것으로 언급될 것이다.
- [0022] 상기 그룹이 주요 선형 엘라스토머 쇠에 위치하는 경우, 이때 상기 디엔 엘라스토머는 커플링되거나, 대안적으로, 상기 그룹이 정확히 엘라스토머 쇠의 중간에 위치하지 않더라도, "쇠 말단에서"의 위치와 대조적으로 쇠의 중간에서 관능화된다고 언급될 것이다. 이 그룹의 규소 원자는 디엔 엘라스토머 쇠의 2개의 분지와 결합한다.
- [0023] 3개의 엘라스토머 쇠 또는 분지가 결합된 그룹이 중심에 있어서 엘라스토머의 성장-분지된 구조물을 형성하는 경우, 이때 디엔 엘라스토머는 성장-분지된다고 언급될 것이다. 이 그룹의 규소 원자는 서로가 개질된 디엔 엘라스토머의 3개의 분지와 결합한다.
- [0024] 따라서, 본 발명의 주제는 상기 지시된 비율의 디엔 엘라스토머 a), b), c) 및 d)로 구성된 개질된 디엔 엘라스토머이다.
- [0025] 성장-분지된 디엔 엘라스토머 b)와 관련하여, 개질된 디엔 엘라스토머는 바람직하게는, 개질된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해, 적어도 10중량%의 상기 성장-분지된 디엔 엘라스토머 b)를 포함한다. 다시 바람직하게는, 개질된 디엔 엘라스토머는 개질된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해, 최대 25중량%, 더 바람직하게는 최대 20중량%의 상기 성장-분지된 디엔 엘라스토머 b)를 포함한다.
- [0026] 비-관능성 디엔 엘라스토머 d)와 관련하여, 개질된 디엔 엘라스토머는 바람직하게는, 개질된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해, 엄격하게 0중량% 초과 및 10중량% 미만의 함량의 상기 비-관능성 디엔 엘라스토머 d)를 포함한다.
- [0027] 커플링된 디엔 엘라스토머 a)와 관련하여, 개질된 디엔 엘라스토머는 바람직하게는, 개질된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해, 65중량% 이상, 사실상 70중량% 이상의 함량의 상기 커플링된 디엔 엘라스토머 a)를 포함한다.
- [0028] 쇠 말단에서 관능화된 디엔 엘라스토머 c)와 관련하여, 개질된 디엔 엘라스토머는 바람직하게는, 개질된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해, 10중량% 이하의 함량의 상기 쇠 말단에서 관능화된 디엔 엘라스토머 c)를 포함한다.
- [0029] 디엔 엘라스토머 a), b), c) 및 d)에 관한 바람직한 측면은 서로 조합될 수 있다.
- [0030] 용어 "디엔 엘라스토머"는, 본 발명에 따라서, 4 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 공액 디엔 단량체의 중합에 의해 수득된 임의의 단독중합체, 또는 하나 이상의 공액 디엔 서로의 공중합 또는 하나 이상의 공액 디엔의 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 비닐방향족 화합물과의 공중합에 의해 수득된 임의의 블록, 랜덤, 순차적 또는 마이크로순차적(microsequential) 공중합체를 의미하는 것으로 이해된다. 공중합체의 경우에, 후자는 20% 내지 99중량%의 디엔 단위, 및 1중량% 내지 80중량%의 비닐방향족 단위를 포함한다.
- [0031] 공액 디엔으로서 하기 디엔이 특히 적합하다: 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디(C_1-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, 아틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 2,4-헥사디엔 등. 예를 들면, 비닐방향족 화합물로서 하기 화합물이 적합하다: 스티렌, 오르토-, 메타- 또는 파라-메틸스티렌, "비닐톨루엔" 상업적 혼합물, 파라-(3-급-부틸)스티렌, 메톡시스티렌, 클로로스티렌, 비닐메시틸렌, 디비닐벤젠, 비닐나프탈렌 등.
- [0032] 바람직하게는, 디엔 엘라스토머는 폴리부타디엔, 부타디엔/스티렌 공중합체, 부타디엔/스티렌/이소프렌 공중합체, 스티렌/이소프렌 공중합체, 부타디엔/이소프렌 공중합체 및 합성 폴리이소프렌으로부터 선택된다. 유리하게는, 디엔 엘라스토머는 부타디엔/스티렌 공중합체이다.
- [0033] 본 발명의 대안적인 형태에 따라서, 개질된 디엔 엘라스토머는 엘라스토머 쇠에 직접 결합된 규소 원자를 포함하는 것 이외의 또 다른 관능기를 포함하지 않는다.
- [0034] 본 발명의 다른 대안적인 형태에 따라서, 개질된 디엔 엘라스토머는 또한 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 또

다른 관능기를 포함하며, 이 관능기는 규소 원자를 포함하는 그룹에 의해 운반된다. 이들 대안적인 형태는 엘라스토머쇄에 직접 결합된 규소 원자를 포함하는 관능기가 보강 충전제와 유리하게 상호작용한다는 사실을 배제하지 않는 것으로 이해된다.

- [0035] 용어 "그룹" 또는 "보강 충전제와 상호작용할 수 있는 관능기"는, 충전제에 의해 보강된 고무 조성물 내에서, 상기 충전제와 물리적 또는 화학적 결합을 형성할 수 있는 임의의 그룹 또는 관능기를 의미하는 것으로 이해된다. 이러한 상호작용은, 예를 들면, 상기 관능기 및 충전제에 존재하는 관능기들 사이의 공유 결합, 수소 결합, 이온 결합 및/또는 정전 결합을 통해 확립될 수 있다.
- [0036] 용어 "보강 충전제와 상호작용할 수 있는 관능기"는 바람직하게는 N, S, O 또는 P로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 관능기를 의미하는 것으로 이해된다. 이들 관능기들 중에서, 1급, 2급 또는 3급 및 사이클릭 또는 비-사이클릭 아민, 이소시아네이트, 이민, 시아노, 티올, 카복실레이트, 에폭사이드 또는 1급, 2급 또는 3급 포스핀이 예로서 언급될 수 있다.
- [0037] 따라서, 2급 또는 3급 아민 관능기로서, C₁-C₁₀, 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬 라디칼, 더 바람직하게는 메틸 또는 에틸 라디칼에 의해 치환된 아민, 그렇지 않으면 질소 원자 및 적어도 하나의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 6 개의 탄소 원자를 포함하는 헤테로사이클을 형성하는 사이클릭 아민이 언급될 수 있다. 예를 들면, 메틸아미노-, 디메틸아미노-, 에틸아미노-, 디에틸아미노-, 프로필아미노-, 디프로필아미노-, 부틸아미노-, 디부틸아미노-, 펜틸아미노-, 디펜틸아미노-, 헥실아미노-, 디헥실아미노- 또는 헥사메틸렌아미노- 그룹, 바람직하게는 디에틸아미노- 및 디메틸아미노- 그룹이 적합하다.
- [0038] 이민 관능기로서 케티민이 언급될 수 있다. 예를 들면, (1,3-디메틸부틸리덴)아미노-, (에틸리덴)아미노-, (1-메틸프로필리덴)아미노-, (4-N,N-디메틸아미노벤질리덴)아미노-, (사이클로헥실리덴)아미노-, 디하이드로이미다졸 및 이미다졸 그룹이 적합하다.
- [0039] 따라서, 카복실레이트 관능기로서 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트가 언급될 수 있다. 이러한 관능기는 바람직하게는 메타크릴레이트이다.
- [0040] 에폭사이드 관능기로서, 에폭시 또는 글리시딜옥시 그룹이 언급될 수 있다.
- [0041] 2급 또는 3급 포스핀 관능기로서, C₁-C₁₀, 바람직하게는 C₁-C₄, 알킬 라디칼, 더 바람직하게는 메틸 또는 에틸 라디칼에 의해 치환된 포스핀, 그렇지 않으면 디페닐포스핀이 언급될 수 있다. 예를 들면, 메틸포스피노-, 디메틸포스피노-, 에틸포스피노-, 디에틸포스피노-, 에틸메틸포스피노- 및 디페닐포스피노- 그룹이 적합하다.
- [0042] 본 발명의 대안적인 형태에 따라서, 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 다른 관능기는 디엔 엘라스토머에 그 자체가 직접 결합된 규소 원자에 직접 결합된다.
- [0043] 본 발명의 다른 대안적인 형태에 따라서, 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 다른 관능기, 및 디엔 엘라스토머에 직접 결합된 규소 원자는 원자 또는 원자들의 그룹일 수 있는 스페이서 그룹을 통해 결합된다. 스페이서 그룹은 포화 또는 불포화, 사이클릭 또는 비-사이클릭, 선형 또는 분지된, 2가 C₁-C₁₈ 지방족 탄화수소 라디칼 또는 2가 C₆-C₁₈ 방향족 탄화수소 라디칼일 수 있으며 하나 이상의 방향족 라디칼 및/또는 하나 이상의 헤테로원자를 포함할 수 있다. 탄화수소 라디칼은 임의로 치환될 수 있다.
- [0044] 본 발명의 바람직한 대안 형태에 따라서, 스페이서 그룹은 선형 또는 분지된, 2가 C₁-C₁₀ 지방족 탄화수소 라디칼, 더 바람직하게는 선형 2가 C₁-C₆ 지방족 탄화수소 라디칼, 더욱 더 바람직하게는 선형 2가 C₃ 탄화수소 라디칼이다.
- [0045] 선행하고, 특히 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 다른 관능기의 성질, 스페이서 그룹의 성질, 디엔 엘라스토머의 성질, 규소 원자를 포함하는 관능기의 성질 및 상이한 디엔 엘라스토머의 비율과 관련된, 바람직하거나 바람직하지 않은 상이한 측면들은 서로 조합될 수 있다.
- [0046] 본 발명의 유리한 대안적인 형태에 따라서, 하기 4가지 특성 중 적어도 하나가 관찰되며, 바람직하게는 4가지 모두가 관찰된다:
- [0047] - 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 다른 관능기는 3급 아민, 더 특히 디에틸아미노- 또는 디메틸아미노- 그룹이고,

- [0048] - 스페이서 그룹은 선형 C_1-C_6 탄화수소 라디칼, 더 바람직하게는 선형 C_3 탄화수소 라디칼이고,
- [0049] - 화학식 $-SiOR$ 및 $-Si(OR)_2$ 에서, R은 수소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼, 바람직하게는 메틸 또는 에틸이고,
- [0050] - 디엔 엘라스토머는 부타디엔/스티렌 공중합체이다.
- [0051] 본 발명에 따르는 개질된 디엔 엘라스토머는, 리빙 엘라스토머 쇠 말단과 반응하는 것으로 당업자에 의해 공지된, 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 또 다른 관능기를 갖거나 갖지 않는, 리빙 디엔 엘라스토머의 트리알콕시실란 타입의 제제와의 반응에 의한 엘라스토머의 개질을 포함하는 방법에 따라서 제조될 수 있다. 본 발명에 따라서, 상기 방법은 연속적 또는 배치식일 수 있다.
- [0052] 이러한 합성 방법은 하기 단계들을 포함한다:
- [0053] - 중합 개시제의 존재 하에 적어도 하나의 공액 디엔 단량체의 음이온성 중합,
- [0054] - 앞선 단계에서 트리알콕시실란 타입의 비-중합성 관능화제에 의해 수득된 활성 부위(상기 알콕시 관능기는 실란올 관능기를 제공하도록 가수분해되거나 가수분해되지 않음) 및 임의로 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 또 다른 관능기를 갖는 리빙 디엔 엘라스토머의 개질(상기 관능화제는 쇠 말단에서 이의 규소 원자를 통해 엘라스토머의 적어도 하나의 리빙 쇠에 결합한다).
- [0055] 중합 개시제로서, 임의의 공지된 단일작용성 음이온성 개시제가 사용될 수 있다. 그러나, 알칼리금속, 예를 들면, 리튬을 포함하는 개시제가 바람직하게는 사용된다. 탄소-리튬 결합 및 질소-리튬 결합을 포함하는 것들이 유기리튬 개시제로서 특히 적합하다. 대표적인 화합물은 지방족 유기리튬 화합물, 예를 들면, 에틸리튬, n-부틸리튬(n-BuLi) 또는 이소부틸리튬, 또는 사이클릭 2급 아민, 예를 들면, 피롤리딘 및 헥사메틸렌아민으로부터 수득된 리튬 아미드이다.
- [0056] 중합은 바람직하게는, 예를 들면, 지방족 또는 지환족 탄화수소, 예를 들면, 펜탄, 헥산, 헵탄, 이소옥탄, 사이클로헥산 또는 메틸사이클로헥산, 또는 방향족 탄화수소, 예를 들면 벤젠, 톨루엔 또는 크실렌일 수 있는 불활성 탄화수소 용매의 존재 하에 수행된다.
- [0057] 중합은 분산액 또는 용액 중에서 연속적으로 또는 배치식으로 수행될 수 있다. 중합은 일반적으로 20℃와 150℃ 사이의 온도에서 바람직하게는 30℃ 내지 110℃ 부근의 온도에서 수행된다.
- [0058] 디엔 엘라스토머는 사용되는 중합 조건에 따라서 임의의 미세구조를 가질 수 있다. 엘라스토머는 블록, 랜덤, 순차적, 마이크로순차적 등일 수 있다. 이 엘라스토머의 미세구조는 개질제 및/또는 랜덤화제의 유무, 및 사용된 개질제 및/또는 랜덤화제의 양에 의해 결정될 수 있다.
- [0059] 중합으로부터 생성된 리빙 디엔 엘라스토머를 이후 관능화제와 반응시켜 개질하여 본 발명에 따르는 개질된 디엔 엘라스토머를 제조한다.
- [0060] 중합으로부터 생성된 리빙 디엔 엘라스토머와 관능화제 사이의 반응 시간은 10초와 2시간 사이일 수 있다.
- [0061] 당업자는 목적하는 개질된 디엔 엘라스토머의 조성물을 초래하기 위해 개질 반응의 작동 조건을 결정하는 방법을 안다.
- [0062] 대안적인 제조 형태에 따라서, 본 발명에 따르는 개질된 디엔 엘라스토머는, 표적 함량의 커플링된 디엔 엘라스토머, 성장-분지된 디엔 엘라스토머, 쇠 말단에서 관능화된 디엔 엘라스토머 및 비-관능성 디엔 엘라스토머를 수득하기 위해 상이한 조성을 가지면서, 동일한 관능화제에 의해 개질된, 동일한 성질을 갖는 적어도 2개의 디엔 엘라스토머를 혼합하여 수득된다.
- [0063] 혼합물 중 비-관능성 디엔 엘라스토머의 함량은, 혼합물 또는 혼합 전에는 각각의 디엔 엘라스토머에 직접 비-관능성 디엔 엘라스토머를 부가하여 조절될 수 있으며, 상기 엘라스토머의 중합은, 예를 들면, 메탄올의 첨가에 의해 중지되고, 상기 엘라스토머는 개질 단계에 적용되지 않는다.
- [0064] 혼합물 중 상이한 조성을 갖는 개질된 디엔 엘라스토머들은 중합 개시제에 대한 관능화제의 몰비를 변화시키면서 개질 단계를 수행하여 각각 수득된다. 따라서, 0.40 내지 0.75, 바람직하게는 0.45 내지 0.65, 더 바람직하게는 0.45 내지 0.55의 범위의 비를 갖는 커플링된 디엔 엘라스토머의 형성이 선호된다. 동일한 방식으로, 0.15 내지 0.40, 바람직하게는 0.20 내지 0.35, 더 바람직하게는 0.30 내지 0.35의 범위의 비를 갖는 성장-분지

된(3 분지) 디엔 엘라스토머가 주로 형성된다. 0.75 이상의 비, 바람직하게는 1 초과와 비를 갖는 쇠 말단에서 관능화된 디엔 엘라스토머가 주로 형성된다.

[0065] 따라서, 예시로서, 상이한 조성을 갖는 적어도 2개의 개질된 디엔 엘라스토머(상기 엘라스토머는 개질 전에 동일한 성질(동일한 미세구조 및 동일한 거대구조)을 가짐)는 하나의 동일한 관능화제에 의해 제조되고, 이의 비율은 표적된 주요 디엔 엘라스토머에 따라 변화된다. 각각의 개질된 디엔 엘라스토머에 대해, 비-관능성 엘라스토머의 함량은 대략 8%로 조절된다.

[0066] 배치식 합성의 결과에 대해, 개질된 디엔 엘라스토머의 조성은, 예를 들면, 고-분해능 SEC 기술에 의해 결정된다. 본 발명에 따르는 개질된 디엔 엘라스토머에서의 각각의 디엔 엘라스토머의 표적 함량을 달성하기 위한 혼합물 중 각 엘라스토머의 비율은 이후 당업자에 의해 용이하게 평가될 수 있다.

[0067] 이들 엘라스토머의 혼합은 불활성 용매, 예를 들면, 지방족 또는 지환족 탄화수소, 예를 들면, 펜탄, 헥산, 헵탄, 이소옥탄 또는 사이클로헥산, 또는 방향족 탄화수소, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔 또는 크실렌 중에서 수행될 수 있으며, 상기 용매는 중합 용매와 동일할 수 있다. 이후, 혼합은 20℃와 120℃ 사이의 온도, 바람직하게는 30℃ 내지 90℃ 부근의 온도에서 수행될 것이다.

[0068] 상이한 조성을 갖는 이들 엘라스토머는 그 자체로 공지된 방식으로, 당업자에 따라서 완전히 교반되는 것으로 추정되는 교반 반응기 중에서 바람직하게는 배치식으로 합성될 수 있다.

[0069] 본 발명자들은 또한 본 발명에 따르는 개질된 엘라스토머를 연속적으로 제조하는 것을 가능하게 하는 혁신적인 방법을 개발하였지만, 지금까지, 디엔 엘라스토머의 분배의 조절만은 배치식으로 예상될 수 있었다. 중합 단계 및 관능화제에 의한 개질 단계는 하나의 동일한 생산 라인에서 연속적으로 일어난다.

[0070] 당업자는 적어도 하나의 공액 디엔 단량체의 음이온성 중합을 연속적으로 수행하는 방법을 알 것이며, 상기 중합은 그 자체로 공지되어 있다.

[0071] 중합 후 수득된 활성 부위를 갖는 리빙 엘라스토머의 관능화제에 의한 개질 단계와 관련하여, 이것은 특정 체류 시간 분포 및 특정 동역학 모델을 특징으로 한다.

[0072] 따라서, 디엔 엘라스토머의 개질 단계는 관능화 디바이스에서 중합 후 수득된 활성 부위를 갖는 리빙 디엔 엘라스토머를, (a) 적절한 경우, 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 관능기 및 (b) 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 가수분해성 또는 비-가수분해성 알콕시 라디칼인, 트리알콕시실란 그룹을 포함하는 비-중합성 관능화제와 접촉시켜 연속적으로 일어나며,

[0073] ▶ 상기 개질은 3개의 반응을 연속하여 포함하고

반응	기전
R1	$PLi + A \xrightarrow{k_1} PA$
R2	$PLi + PA \xrightarrow{k_2} P_2A$
R3	$PLi + P_2A \xrightarrow{k_3} P_3A$

[0074]

[0075] 여기서:

[0076]

- A는 관능화제를 나타내고,

[0077]

- PLi는 리빙 엘라스토머 쇠를 나타내고,

[0078]

- PA는 쇠 말단에서 관능화된 엘라스토머를 나타내고,

[0079]

- P₂A는 커플링된 엘라스토머를 나타내고,

[0080]

- P₃A는 3개의 분지를 포함하는 정상-분지된 엘라스토머를 나타내고,

[0081]

- k_i는 반응 R_i의 동역학 상수를 나타내고,

[0082] 상기 반응은 하기 반응속도식에 따라서 수행되고:

반응	반응 속도
R1	$V_1 = k_1[PLi][A]$
R2	$V_2 = k_2[PLi][PA]$
R3	$V_3 = k_3[PLi][P_2A]$

[0083]

[0084] 여기서:

[0085] - k_1 , k_2 및 k_3 는 각각 반응 R1, R2 및 R3의 동역학 상수($(\text{m}^3/\text{mol}) \cdot \text{s}^{-1}$ 로 표시됨)이고,

[0086] - $[PLi]$ 는 리빙 쇠의 농도(mol/m^3 으로 표시됨)이고,

[0087] - $[A]$ 는 개질제 A의 농도(mol/m^3 으로 표시됨)이고,

[0088] - $[PA]$ 는 쇠 말단에서 관능화된 엘라스토머의 농도(mol/m^3 으로 표시됨)이고,

[0089] - $[P_2A]$ 는 커플링된 엘라스토머의 농도(mol/m^3 으로 표시됨)이고,

[0090] - $[P_3A]$ 는 3개의 분지를 포함하는 성장-분지된 엘라스토머의 농도(mol/m^3 으로 표시됨)이고,

[0091] 동역학 상수의 비 $K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_2}{k_3}$ 로서 정의되고, 이는 1 초과이며,

[0092] ▶ 상기 관능화 디바이스에서의 체류 시간 분포는 하기 수학적 1 및 3 중 하나에 따라서 표시되며:

[0093] (i) 적어도 하나의 연속적 관형 반응기를 포함하거나 적어도 2개의 교반 반응기의 적어도 하나의 캐스케이드(cascade)를 포함하는 관능화 장치에서,

[0094] 수학적 1

[0095]
$$E_1(t) = \frac{1}{2} \left(\frac{P}{\pi \theta_1 t} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{P(\theta_1 - t)^2}{4 \theta_1 t}}$$

[0096] 여기서:

[0097] • P 는 분산에 대한 저항의 무차원 파라미터이고,

[0098] • θ_1 은 반응기 용적/용적 비에 의한 총 유속으로 정의되는, 바람직하게는 적어도 0.1분 및 최대 10분까지, 더 바람직하게는 최대 5분까지인, 체류 시간이고,

[0099] • t 는 체류 시간 분포의 시간 변수이고,

[0100] (ii) 하기 수학적식에 의해 규정된 체류 시간 분포를 나타내는, 디바이스 (i), 및 적어도 하나의 연속적인 교반 반응기를 포함하는 디바이스의 조합인 관능화 디바이스에서:

[0101] 수학적 2

[0102]
$$E_2(t) = \frac{e^{\left(-\frac{t}{\theta_2}\right)}}{\theta_2}$$

[0103] 여기서:

[0104] • θ_2 는 반응기 용적/용적 비에 의한 총 유속으로 정의되는, 바람직하게는 0분과 60분 사이, 더 바람직하게는 5분과 50분 사이인, 체류 시간이고,

- [0105] t 는 체류 시간 분포의 시간 변수이고,
- [0106] 디바이스 (ii)는 수학적 식 1과 2의 컨볼루션(convolution) 결과인, 하기 수학적 식 3에 의해 규정된 체류 시간 분포를 나타낸다:
- [0107] 수학적 식 3

$$E_{12}(t) = \int_0^t E_1(t-T) E_2(T) dT$$

$$E_{12}(t) = \int_0^t \frac{1}{2} \left(\frac{P}{\pi \theta_1 (t-T)} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{P(\theta_1 - (t-T))^2}{4 \theta_1 (t-T)}} \frac{e^{-\left(\frac{T}{\theta_2}\right)} dT}{\theta_2}$$

[0108]

[0109] 여기서:

[0110] θ_1 및 θ_2 는 상기 정의된 바와 같은 체류 시간이고,

[0111] P 는 분산에 대한 저항의 무차원 파라미터이고,

[0112] t 는 체류 시간 분포의 시간 변수이고,

[0113] T 는 적분 변수이다.

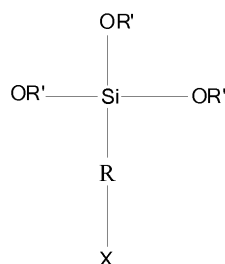
[0114] 이들 수학적식에서, P 는 문헌(참조: "Villermieux, J; Genie de la reaction chimique [Engineering of the Chemical Reaction]; 1993")에 정의된 바와 같이, 분산에 대한 저항의 무차원 파라미터이다. P 는 바람직하게는 6.9 초과, 더 바람직하게는 9.6 이상, 실제로 12 이상이다. P 는 본 발명의 맥락에서 최대 값에 의해 제한되지 않는다. P 는 무한대로 향하는 경향이 있을 수 있다. P 가 무한대로 향하는 경향이 있는 경우, 이때 관능화가 일어나는 디바이스는 플러그-유동(plug-flow) 타입의 유동을 갖는 이상적인 반응기로서 거동한다.

[0115] K 로 표시된 동역학 상수의 비가 1 초과인, 상기 정의된 관능화의 동역학 모델에 일치시키기 위한 본 발명의 필수 요소들 중 하나는 이러한 관능화제의 선택에 있다. 상기 비 K 는 1 초과, 바람직하게는 10 이상, 실제로 100 이상이다. 이 값이 1 미만이면, 상이한 디엔 엘라스토머의 분포가 개질된 엘라스토머를 초래하고, 보강된 고무 조성물에서의 이의 사용은 타이어 트레드에서의 만족스러운 사용을 위해 항상 최적화되지 않는 가공 및 히스테리시스 성질에 반영된다. K 에 대한 상한은 없다. 당업자는, K 가 커질수록, 더 많은 반응이 중합 개시제에 대한 관능화제의 몰비에 의해 조절됨을 이해할 것이다. 이 값이 무한대로 향하는 경향이 있는 경우, 공정은 정량적이고 화학양론적이다.

[0116] 본 발명에 따르는 관능화제는, 가수분해되어 실란을 관능기를 제공할 수 있는 알콕시실란 관능기, 또는 비-가수분해성 알콕시실란 관능기, 및 임의로 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 또 다른 관능기를 가질 수 있고, 2개의 관능기는 서로 직접 결합되거나 스페이서 그룹을 통해 결합된다. 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 다른 관능기 및 스페이서 그룹은 상기 정의된 바와 같다.

[0117] 상기 관능화제는 화학식 1로 나타낼 수 있다.

화학식 1



[0118]

[0119] 상기 화학식 1에서:

- [0120] - R은 포화된 또는 불포화된, 사이클릭 또는 비-사이클릭, 2가 C₁-C₁₈ 지방족 탄화수소 라디칼 또는 2가 C₆-C₁₈ 방향족 탄화수소 라디칼, 바람직하게는 선형 또는 분지된, 2가 C₁-C₁₀ 지방족 탄화수소 라디칼, 더 바람직하게는 선형 2가 C₁-C₆ 지방족 탄화수소 라디칼, 더 바람직하게는 선형 C₃ 탄화수소 라디칼이고,
- [0121] - X는 수소 원자 또는 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 관능기이고,
- [0122] - 치환되거나 치환되지 않은 동일하거나 상이한 R' 라디칼은 C₁-C₁₀ 알킬 그룹, 실제로 C₁-C₈ 알킬 그룹, 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬 그룹, 더 바람직하게는 메틸 및 에틸을 나타낸다.
- [0123] 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 관능기는 상기 정의된 바와 같다.
- [0124] 본 발명의 대안적인 형태에 따라서, 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 관능기는 보호되거나 보호되지 않은 1급 아민, 보호되거나 보호되지 않은 2급 아민 또는 3급 아민이다. 이때, 질소 원자는 트리알킬실릴 라디칼(상기 알킬 그룹은 1 내지 4개의 탄소 원자를 가짐), 또는 C₁-C₁₀, 바람직하게는 C₁-C₄, 알킬 라디칼, 더 바람직하게는 메틸 또는 에틸 라디칼일 수 있는 2개의 동일하거나 상이한 그룹, 그렇지 않으면 질소 형태의 2개의 치환체에 의해 치환될 수 있으며, 후자의 경우, 헤테로사이클은 질소 원자 및 적어도 하나의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자를 포함한다.
- [0125] 예를 들면, 관능화제로서, (N,N-디알킬아미노프로필)트리알콕시실란, (N-알킬아미노프로필)트리알콕시실란(이의 2급 아민 관능기는 트리알킬실릴 그룹으로 보호됨) 및 아미노프로필트리알콕시실란(이의 1급 아민 관능기는 2개의 트리알킬실릴 그룹으로 보호됨)이 언급될 수 있다. 바람직하게는, 관능화제는 (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-헥사메틸렌아미노프로필)트리메톡시실란, (3-헥사메틸렌아미노프로필)트리에톡시실란, (3-모르폴리노프로필)트리메톡시실란, (3-모르폴리노프로필)트리에톡시실란, (3-피페리디노프로필)트리메톡시실란 또는 (3-피페리디노프로필)트리에톡시실란으로부터 선택될 수 있다. 더 바람직하게는, 커플링제는 (3-N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란이다.
- [0126] 바람직하게는, 관능화제는 (3-N,N-메틸트리메틸실릴아미노프로필)트리메톡시실란, (3-N,N-메틸트리메틸실릴아미노프로필)트리에톡시실란, (3-N,N-에틸트리메틸실릴아미노프로필)트리메톡시실란, (3-N,N-에틸트리메틸실릴아미노프로필)트리에톡시실란, (3-N,N-프로필트리메틸실릴아미노프로필)트리메톡시실란 또는 (3-N,N-프로필트리메틸실릴아미노프로필)트리에톡시실란으로부터 선택될 수 있다. 더 바람직하게는, 커플링제는 (3-N,N-메틸트리메틸실릴아미노프로필)트리메톡시실란이다.
- [0127] 바람직하게는, 관능화제는 (3-N,N-비스트리메틸실릴아미노프로필)트리메톡시실란 및 (3-N,N-비스트리메틸실릴아미노프로필)트리에톡시실란으로부터 선택될 수 있다. 더 바람직하게는, 커플링제는 (3-N,N-비스트리메틸실릴아미노프로필)트리메톡시실란이다.
- [0128] 본 발명의 대안적인 형태에 따라서, 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 관능기는 이소시아네이트 관능기이다. 바람직하게는, 관능화제는 (3-이소시아네이트프로필)트리메톡시실란 및 (3-이소시아네이트프로필)트리에톡시실란으로부터 선택될 수 있다.
- [0129] 본 발명의 대안적인 형태에 따라서, 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 관능기는 이민 관능기이다. 바람직하게는, 관능화제는 N-(1,3-디메틸부틸리덴)-3-(트리메톡시실릴)-1-프로판아민, N-(1,3-디메틸부틸리덴)-3-(트리에톡시실릴)-1-프로판아민, N-(1,3-메틸에틸리덴)-3-(트리메톡시실릴)-1-프로판아민, N-(1,3-메틸에틸리덴)-3-(트리에톡시실릴)-1-프로판아민, N-에틸리덴-3-(트리메톡시실릴)-1-프로판아민, N-에틸리덴-3-(트리에톡시실릴)-1-프로판아민, N-(1-메틸프로필리덴)-3-(트리메톡시실릴)-1-프로판아민, N-(1-메틸프로필리덴)-3-(트리에톡시실릴)-1-프로판아민, N-(4-N,N-디메틸아미노벤질리덴)-3-(트리메톡시실릴)-1-프로판아민, N-(4-N,N-디메틸아미노벤질리덴)-3-(트리에톡시실릴)-1-프로판아민, N-(사이클로헥실리덴)-3-(트리메톡시실릴)-1-프로판아민, N-(사이클로헥실리덴)-3-(트리에톡시실릴)-1-프로판아민, N-(3-트리메톡시실릴프로필)-4,5-디하이드로이미다졸, N-(3-트리에톡시실릴프로필)-4,5-디하이드로이미다졸, N-(3-트리메톡시실릴프로필)-4,5-이미다졸 또는 N-(3-트리에톡시실릴프로필)-4,5-이미다졸로부터 선택될 수 있다.

- [0130] 본 발명의 대안적인 형태에 따라서, 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 관능기는 시아노 관능기이다. 바람직하게는, 관능화제는 (3-시아노프로필)트리메톡시실란 및 (3-시아노프로필)트리에톡시실란으로부터 선택될 수 있다.
- [0131] 본 발명의 대안적인 형태에 따라서, 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 관능기는 보호되거나 보호되지 않은 티올 관능기이다. 예로서, (S-트리알킬실릴머캅토프로필)트리알콕시실란이 언급될 수 있다. 바람직하게는, 관능화제는 (S-트리메틸실릴머캅토프로필)트리메톡시실란, (S-트리메틸실릴머캅토프로필)트리에톡시실란, (S-3급-부틸디메틸실릴머캅토프로필)트리메톡시실란 또는 (S-3급-부틸디메틸실릴머캅토프로필)트리에톡시실란으로부터 선택될 수 있다.
- [0132] 본 발명의 대안적인 형태에 따라서, 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 관능기는 카복실레이트 관능기이다. 카복실레이트 관능기로서, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트가 언급될 수 있다. 이러한 관능기는 바람직하게는 메타크릴레이트이다. 바람직하게는, 관능화제는 (3-메타크릴로일옥시프로필)트리메톡시실란 및 (3-메타크릴로일옥시프로필)트리에톡시실란으로부터 선택될 수 있다.
- [0133] 본 발명의 대안적인 형태에 따라서, 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 관능기는 에폭사이드 관능기이다. 바람직하게는, 관능화제는 (2-글리시딜옥시에틸)트리메톡시실란, (2-글리시딜옥시에틸)트리에톡시실란, (3-글리시딜옥시프로필)트리메톡시실란, (3-글리시딜옥시프로필)트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 또는 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리에톡시실란으로부터 선택될 수 있다.
- [0134] 본 발명의 대안적인 형태에 따라서, 보강 충전제와 상호작용할 수 있는 관능기는 보호되거나 보호되지 않은 1급 포스포닉 관능기, 보호되거나 보호되지 않은 2급 포스포닉 관능기 또는 3급 포스포닉 관능기이다. 바람직하게는, 관능화제는 (3-P,P-비스트리메틸실릴포스포노프로필)트리메톡시실란, (3-P,P-비스트리메틸실릴포스포노프로필)트리에톡시실란, (3-메틸트리메틸실릴포스포노프로필)트리메톡시실란, (3-메틸트리메틸실릴포스포노프로필)트리에톡시실란, (3-에틸트리메틸실릴포스포노프로필)트리메톡시실란, (3-에틸트리메틸실릴포스포노프로필)트리에톡시실란, (3-디메틸포스포노프로필)트리메톡시실란, (3-디메틸포스포노프로필)트리에톡시실란, (3-디에틸포스포노프로필)트리메톡시실란, (3-디에틸포스포노프로필)트리에톡시실란, (3-에틸메틸포스포노프로필)트리메톡시실란, (3-에틸메틸포스포노프로필)트리에톡시실란, (3-디페닐포스포노프로필)트리메톡시실란 또는 (3-디페닐포스포노프로필)트리에톡시실란으로부터 선택될 수 있다.
- [0135] 관능화제가 보호된 1급 또는 2급 아민 관능기를 갖는 본 발명의 대안적인 형태에 따라서, 합성 방법은 1급 또는 2급 아민의 탈보호 단계로 계속될 수 있다. 이 단계는 개질 반응 후 수행된다. 보호된 아민 그룹에 의해 관능화된 쇠는 이러한 아민 관능기를 탈보호하기 위해, 예로서, 산, 염기, 플루오르화된 유도체, 예를 들면, 테트라부틸암모늄 플루오라이드, 은 염, 예를 들면, 질산은 등과 반응시킬 수 있다. 이들 상이한 방법은 문헌(참조: Protective Groups in Organic Synthesis, T. W. Green and P. G. M. Wuts, Third Edition, 1999)에 기재되어 있다. 이러한 탈보호 단계는 실란을 관능기로 전환시키기 위해 개질된 디엔 엘라스토머의 가수분해성 알콕시실란 관능기의 모두 또는 일부를 가수분해하는 효과를 가질 수 있다.
- [0136] 관능화제가 보호된 티올 관능기를 갖는 본 발명의 대안적인 형태에 따라서, 합성 방법은 티올의 탈보호 단계로 계속될 수 있다. 이 단계는 개질 반응 후 수행된다. 보호된 티올 그룹에 의해 관능화된 쇠는, 예로서, 물, 알코올 또는 산(염산, 황산, 카복실산)과 반응시킬 수 있다. 이러한 탈보호 단계는 실란을 관능기로 전환시키기 위해 개질된 디엔 엘라스토머의 가수분해성 알콕시실란 관능기의 모두 또는 일부를 가수분해하는 효과를 가질 수 있다.
- [0137] 관능화제가 보호된 1급 또는 2급 포스포닉 관능기를 갖는 본 발명의 대안적인 형태에 따라서, 합성 방법은 포스포닉의 탈보호 단계로 계속될 수 있다. 이 단계는 개질 반응 후 수행된다. 보호된 포스포닉 그룹에 의해 관능화된 쇠는, 예로서, 물, 알코올 또는 산(염산, 황산, 카복실산)과 반응시킬 수 있다. 이러한 탈보호 단계는 실란을 관능기로 전환시키기 위해 개질된 디엔 엘라스토머의 가수분해성 알콕시실란 관능기의 모두 또는 일부를 가수분해하는 효과를 가질 수 있다.
- [0138] 본 발명의 대안적인 형태에 따라서, 합성 방법은 문헌 EP 2 266 819 A1에 기재된 바와 같이, 산성, 염기성 또는 중성 화합물을 추가하여 가수분해성 알콕시실란 관능기를 가수분해하는 단계를 포함할 수 있다. 이때, 가수분해성 관능기는 실란을 관능기로 전환된다.
- [0139] 본 발명에 따르는 개질된 디엔 엘라스토머의 합성 방법은 개질된 엘라스토머의 회수 단계가 그 자체로 공지된 방식으로 계속될 수 있다.

- [0140] 본 방법의 대안적인 형태에 따라서, 이들 단계는 이전 단계로부터 수득된 엘라스토머를 건조 형태로 회수하기 위한 스트리핑(stripping) 단계를 포함한다. 이러한 스트리핑 단계는 실란을 관능기로 전환시키기 위해 개질된 디엔 엘라스토머의 가수분해성 알콕시실란 관능기의 모두 또는 일부를 가수분해하는 효과를 가질 수 있다. 유리하게는, 50mol% 이상 70mol%까지의 관능기가 이에 따라 가수분해될 수 있다.
- [0141] 본 발명의 추가의 주제는 적어도 하나의 보강 충전제, 및 본 발명에 따르는 적어도 하나의 개질된 디엔 엘라스토머를 포함하는 엘라스토머 매트릭스를 토대로 하는 보강된 고무 조성물이다.
- [0142] 엘라스토머 매트릭스는 100phr 이하의 본 발명에 따르는 개질된 디엔 엘라스토머를 포함할 수 있다. 보강된 고무 조성물의 맥락에서, 용어 "본 발명에 따르는 개질된 디엔 엘라스토머"는 또한 본 발명에 따르는 적어도 2개의 개질된 엘라스토머의 임의의 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0143] 본 발명의 대안적인 형태에 따라서, 엘라스토머 매트릭스는 또한 본 발명에 따르는 상기 개질된 디엔 엘라스토머 이외의 적어도 하나의 디엔 엘라스토머를 포함할 수 있다. 본 발명에 따르는 개질된 디엔 엘라스토머 이외의 이러한 디엔 엘라스토머는 타이어에 통상적으로 사용되는 디엔 엘라스토머, 예를 들면, 천연 고무 또는 합성 엘라스토머, 또는 또 다른 관능화된, 커플링된 또는 성상-분지된 엘라스토머로부터 선택될 수 있다. 이때, 본 발명에 따르는 상기 개질된 디엔 엘라스토머 이외의 이러한 디엔 엘라스토머는 본 발명에 따르는 개질된 디엔 엘라스토머 100질량부당 1 내지 70질량부로 존재할 수 있다.
- [0144] 다른 대안적인 형태에 따라서, 매트릭스는 본 발명에 따르는 이러한 개질된 디엔 엘라스토머 단독으로 구성된다.
- [0145] 타이어의 제조에 사용될 수 있는 고무 조성물을 보강하는 능력에 대해 공지된 임의의 타입의 보강 충전제로서, 예를 들면, 카본 블랙, 커플링제와 공지된 방식으로 조합된, 보강 무기 충전제, 예를 들면, 실리카, 또는 이들 2가지 타입의 충전제의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0146] 본 발명의 특히 유리한 대안적인 형태에 따라서, 보강 충전제는 주로 카본 블랙 이외의 것이며; 더 바람직하게는, 이는 충전제의 총 중량 중 50중량%를 초과하는, 카본 블랙 이외의 하나 이상의 충전제, 특히 보강 무기 충전제, 예를 들면, 실리카를 포함하고; 실제로, 이는 심지어 이러한 충전제로 배타적으로 구성된다.
- [0147] 이러한 다른 대안적인 형태에 따라서, 카본 블랙이 또한 존재하는 경우, 이는 20phr 미만, 더 바람직하게는 10phr 미만(예를 들면, 0.5phr과 20phr 사이, 특히 1 내지 10phr)의 함량으로 사용될 수 있다.
- [0148] 바람직하게는, 총 보강 충전제(카본 블랙 및/또는 다른 보강 충전제, 예를 들면, 실리카)의 양은 10phr과 200phr 사이, 더 바람직하게는 30phr과 150phr 사이이고, 최적의 양은, 공지된 방식으로, 표적화된 특정 용도에 따라 상이하다.
- [0149] 개별적으로 또는 혼합물의 형태로 사용된 모든 카본 블랙은, 카본 블랙, 특히 타이어 또는 이의 트레드에 통상적으로 사용되는 블랙으로 적합하다("타이어-등급" 블랙). 이러한 카본 블랙은 상업적으로 이용가능한 독립된 상태로, 또는, 예를 들면, 사용된 고무 첨가제의 일부에 대한 지지체로서의 임의의 다른 형태로 사용될 수 있다.
- [0150] "보강 무기 충전제"는 타이어 제조를 위한 고무 조성물을, 중간 커플링제 이외의 수단 없이, 단독으로 보강할 수 있는 임의의 다른 무기 또는 미네랄 충전제(이의 색상 및 기원(천연 또는 합성)에 상관없이)를 의미하는 것으로 본원에서 이해되어야 하며; 이러한 충전제는 일반적으로, 공지된 방식으로, 이의 표면에 하이드록실(OH) 그룹의 존재를 특징으로 한다.
- [0151] 규산질 타입의 미네랄 충전제, 바람직하게는 실리카(SiO_2)는 보강 무기 충전제로서 특히 적합하다. 사용된 실리카는 당업자에게 공지된 임의의 보강 실리카, 특히 BET 비표면적 및 CTAB 비표면적 둘다 $450\text{m}^2/\text{g}$ 미만, 바람직하게는 $30\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $400\text{m}^2/\text{g}$, 특히 $60\text{m}^2/\text{g}$ 과 $300\text{m}^2/\text{g}$ 사이를 나타내는 임의의 침강 또는 폼드 실리카일 수 있다. 알루미늄 타입의 미네랄 충전제, 특히 알루미늄(Al_2O_3) 또는 수산화알루미늄(산화물), 또는, 예를 들면, US 6 610 261 및 US 6 747 087에 기재된 보강 산화티타늄이 또한 언급될 것이다. 보강 충전제로서, 또 다른 성질을 갖는 보강 충전제, 특히 카본 블랙이 또한 적합하며, 단, 이러한 보강 충전제는 충전제와 엘라스토머 사이의 결합을 확립하기 위한 커플링제의 사용을 필요로 하기 때문에, 규산질 층에 의해 커버되거나 이의 표면에 관능 부위, 특히 하이드록실 부위를 포함한다. 예를 들면, 특허 문헌 WO 96/37547 및 WO 99/28380에 기재된 타이어용

카본 블랙이 예로서 언급될 수 있다.

- [0152] 보강 충전제가 제공되는 물리적 상태는, 이것이 분말, 마이크로비드, 과립 또는 비드의 형태인지와 상관없이 중요하지 않다. 물론, 용어 "보강 무기 충전제"는 상이한 보강 충전제들, 특히 상기 기재된 고 분산성 실리카들의 혼합물을 의미하는 것으로 또한 이해된다.
- [0153] 실리카가 보강 충전제로서 조성물에 존재하는 경우, 커플링제로서, 유기실란, 특히 알콕시실란 폴리설파이드 또는 머캅토실란, 또는 적어도 이관능성 폴리유기실록산이 사용될 수 있다. 실리카/엘라스토머 결합제는, 특히, 다수의 문헌에 기재되어 있으며, 가장 잘 알려진 것은 이관능성 알콕시실란, 예를 들면, 알콕시실란 폴리설파이드이다.
- [0154] 본 발명에 따르는 조성물에서, 커플링제의 양은 유리하게는 20phr 미만이고, 일반적으로 가능한 한 적게 사용하는 것이 바람직함이 이해된다. 이의 양은 바람직하게는 0.5phr과 12phr 사이이다. 커플링제의 존재는 보강 무기 충전제의 존재에 좌우된다. 이의 함량은 이 충전제의 함량에 따라서 당업자에 의해 쉽게 조절되며; 통상적으로는, 보강 무기 충전제의 양에 대해, 대략 0.5중량% 내지 15중량%이다.
- [0155] 본 발명에 따르는 고무 조성물은 또한, 커플링제 이외에, 커플링 활성화제, 충전제를 커버링하는 제제 또는 더 일반적으로는, 공지된 방식으로, 고무 매트릭스에서의 충전제의 분산 개선으로 인해, 조성물의 점도를 저하시키고 원료 상태에서 가공될 능력을 개선시킬 수 있는 가공 조제를 포함할 수 있으며, 이들 제제는, 예를 들면, 가수분해성 실란, 예를 들면 알킬알콕시실란, 폴리올, 폴리에테르, 1급, 2급 또는 3급 아민, 또는 하이드록실화된 또는 가수분해성 폴리유기실록산이다.
- [0156] 본 발명에 따르는 고무 조성물은 또한 카본 블랙 또는 상기 기재된 다른 보강 충전제를 모두 또는 일부 대체할 수 있는 보강 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 관능화된 폴리비닐 유기 충전제가 보강 유기 충전제의 예로서 언급될 수 있다.
- [0157] 본 발명에 따르는 고무 조성물은 또한 타이어의 제조를 위한 엘라스토머 조성물에 통상적으로 사용되는 표준 첨가제, 예를 들면, 안료, 보호제, 예를 들면, 항오존 왁스(antiozone wax), 화학적 오존분해 방지제 또는 항산화제, 피로방지제(antifatigue agent), 보강 또는 가소화 수지, 예를 들면, 출원 WO 02/10269에 기재된 바와 같은 메틸렌 수용체(예를 들면, 페놀성 노볼락 수지) 또는 메틸렌 공여체(예를 들면, HMT 또는 H3M), 황 또는 황 공여체 및/또는 과산화물 및/또는 비스말레이미드에 기반하는 가교결합 시스템, 가황 가속화제, 가황 활성화제, 접착 촉진제, 예를 들면, 코발트계 화합물, 가소화제, 바람직하게는 나프텐성 오일, 파라핀성 오일, MES 오일, TDAE 오일, 에테르 가소제, 에스테르 가소제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 비-방향족 또는 매우 약간 방향족 가소화제, 예를 들면, 출원 WO 2005/087859, WO 2006/061064 및 WO 2007/017060에 기재된, 바람직하게는 30℃ 초과인 높은 Tg를 나타내는 탄화수소 수지, 및 이러한 화합물들의 혼합물을 모두 또는 일부 포함할 수 있다.
- [0158] 본 발명의 또 다른 주제는 상기 기재된 고무 조성물의 제조 방법이다.
- [0159] 상기 조성물은 적절한 혼합기에서 당업자에게 익히 공지된 2개의 연속적인 제조 단계들을 사용하여 제조된다: 고온, 110℃와 190℃ 사이, 바람직하게는 130℃와 180℃ 사이의 최대 온도 이하에서 열기계적으로 작동시키거나 혼련하는 제1 단계("비-생산적인" 단계), 이어서 가교결합 시스템이 도입되는 마무리 단계 동안, 저온, 통상적으로는 110℃ 미만, 예를 들면, 40℃와 100℃ 사이의 온도에 이르도록 기계적으로 작동시키는 제2 단계("생산적인" 단계).
- [0160] 본 발명에 따르는 고무 조성물을 제조하기 위한 본 발명에 따르는 방법은 적어도 하기 단계들을 포함한다:
- [0161] · 110℃와 190℃ 사이, 바람직하게는 130℃와 180℃ 사이의 최대 온도에서, 가교결합 시스템을 제외하고, 고무 조성물에 필요한 기본 성분들 및, 적절한 경우, 접착 촉진제를, 친밀하게 혼입하고, 하나 이상의 단계에서, 본 발명에 따르는 개질된 디엔 엘라스토머를 포함하는 엘라스토머 매트릭스에서 상기 조성물의 성분들을 혼련하여 열기계적으로 작동시키는 제1 단계를 수행하고, 이어서
- [0162] · 상기 제1 단계의 상기 최대 온도보다 더 낮은 온도, 바람직하게는 110℃ 미만의 온도에서 상기 가교결합 시스템 및, 적절한 경우, 접착 촉진제가 혼입되는 동안 기계적으로 작동시키는 제2 단계를 수행함.
- [0163] 본 발명의 대안적인 형태에 따라서, 고무 조성물의 제조 방법은 이의 상이한 합성 방법에 따르는, 상기 기재된 본 발명에 따르는 개질된 디엔 엘라스토머의 제조 단계를 포함한다.

- [0164] 이에 따라 수득된 최종 조성물은 이후, 예를 들면, 타이어용 고무 반제품으로 사용될 수 있는 고무 프로파일링된 요소를 형성하기 위해, 예를 들면, 시트 또는 플라크의 형태로 캘린더링(calendering)되거나 압출될 수 있다.
- [0165] 본 발명의 또 다른 주제는 본 발명에 따르는 보강된 고무 조성물을 포함하는 고무로 제조된 반제품이다.
- [0166] 본 발명의 또 다른 주제는 타이어이고, 이의 구성 요소 중 적어도 하나는 본 발명에 따르는 보강된 고무 조성물을 포함하는 고무 반제품이다.
- [0167] 본 발명에 따르는 보강된 고무 조성물을 특성화하는 히스테리시스/가공 절충에서의 개선으로 인해, 이러한 조성물은 임의의 타이어 반제품, 매우 특히 트레드를 구성할 수 있으며, 이에 따라 이의 구름(rolling) 저항을 감소시키는 것으로 주지되어야 한다.
- [0168] 상기 언급된 본 발명의 특성 등은 제한 없이 예시로서 주어진 하기 본 발명의 몇몇 실행 실시예의 기재내용을 관독하여 더욱 잘 이해될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0169] **I- 사용된 측정법 및 시험**
- [0170] (a) 크기 배제 크로마토그래피(통상적인 SEC) 기술에 의한 엘라스토머의 몰 질량 분포의 측정
- [0171] SEC(크기 배제 크로마토그래피) 기술은 다공성 겔로 채워진 컬럼을 통해 이의 크기에 따라 용액 중의 거대분자를 분리시킬 수 있게 한다. 거대분자는 이의 유체역학적 용적에 따라 분리되며, 가장 큰 용적이 우선 용출된다.
- [0172] 절대 방법은 아니지만, 통상적인 SEC는 중합체의 몰 질량의 분포의 이해를 가능하게 한다. 다양한 수-평균 몰 질량(M_n) 및 중량-평균 몰 질량(M_w)이 상업적 표준으로부터 측정될 수 있고, 다분산 지수($PI = M_w/M_n$)는 "무어(Moore)" 보정을 통해 계산될 수 있다.
- [0173] 분석 전에 중합체 샘플에 특정한 처리는 하지 않는다. 단순히 중합체 샘플을 용출 용매에 대략 $1g.l^{-1}$ 의 농도로 용해시킨다. 이후 상기 용액을 주입 전에 $0.45\mu m$ 의 기공을 갖는 필터를 통해 여과한다.
- [0174] 사용된 장치는 워터스 얼라이언스(Waters Alliance) 크로마토그래피 라인이다. 용출 용매는 테트라하이드로푸란, 또는 테트라하이드로푸란 + 1용적%의 디소프로필아민 + 1용적%의 트리에틸아민이고, 유속은 $1ml.min^{-1}$ 이고, 시스템의 온도는 $35^{\circ}C$ 이고 분석 시간은 30분이다. 상표명 스티라겔(Styragel) HT6E의 2개의 워터스 컬럼 세트를 사용한다. 주입되는 중합체 샘플 용액의 용적은 $100\mu l$ 이다. 검출기는 워터스 2410 시차 굴절계이고, 크로마토그래피 데이터를 이용하기 위한 소프트웨어는 워터스 엠파워(Waters Empower) 시스템이다.
- [0175] 계산된 몰 질량은 하기 미세구조를 갖는 SBR에 대해 생성된 보정 곡선에 대해 상대적이다: 25중량%의 스티렌 타입 단위, 23중량%의 1,2-타입 단위 및 50중량%의 트랜스-1,4-타입 단위.
- [0176] (b) 고-분해능 크기 배제 크로마토그래피(고-분해능 SEC) 기술을 사용한 쇠 말단에서 관능화된 쇠, 쇠의 중간에서 관능화된 쇠, 및 성장-분지된(3개의 분지) 쇠의 분포 측정
- [0177] 고-분해능 SEC 기술은 중합체 샘플에 존재하는 다양한 쇠 집단의 중량백분율을 측정하기 위해 사용된다.
- [0178] 분석 전에 중합체 샘플에 특정한 처리는 하지 않는다. 단순히 중합체 샘플을 용출 용매에 대략 $1g.l^{-1}$ 의 농도로 용해시킨다. 이후 상기 용액을 주입 전에 $0.45\mu m$ 의 기공을 갖는 필터를 통해 여과한다.
- [0179] 사용된 장치는 워터스 얼라이언스 2695 크로마토그래피 라인이다. 용출 용매는 테트라하이드로푸란이고, 유속은 $0.2ml.min^{-1}$ 이고, 시스템의 온도는 $35^{\circ}C$ 이다. 연속된 3개의 동일한 컬럼 세트를 사용한다(쇼덱스(Shodex), 길이 300mm, 직경 8mm). 컬럼 세트의 이론단(theoretical plate)의 수는 22 000 초과이다. 주입되는 중합체 샘플 용액의 용적은 $50\mu l$ 이다. 검출기는 워터스 2414 시차 굴절계이고, 크로마토그래피 데이터를 이용하기 위한 소프트웨어는 워터스 엠파워 시스템이다.
- [0180] 계산된 몰 질량은 하기 미세구조를 갖는 SBR에 대해 생성된 보정 곡선에 대해 상대적이다: 25중량%의 스티렌 타입 단위, 23중량%의 1,2-타입 단위 및 50중량%의 트랜스-1,4-타입 단위.

[0181] (c) 근적외선 분광법(NIR) 기술을 사용한 엘라스토머의 미세구조의 특성화

[0182] 근적외선 분광법(NIR)은 엘라스토머 중 스티렌의 중량 기준 함량 및 또한 이의 미세구조(1,2-, 트랜스-1,4- 및 시스-1,4-부타디엔 단위의 상대 분포)를 정량적으로 측정하는데 사용된다. 상기 방법의 원리는 다성분 시스템에 대해 일반화된 비어-람버트 법칙(Beer-Lambert law)에 기초한다. 상기 방법이 간접적이기 때문에, 이는 ^{13}C NMR에 의해 결정된 조성을 갖는 표준 엘라스토머를 사용하여 수행된 다변량 보정[참조: Vilmin, F., Dussap, C. and Coste, N., Applied Spectroscopy, 2006, 60, 619-29]을 수반한다. 이후, 스티렌 함량 및 미세구조를 대략 730 μm 의 두께를 갖는 엘라스토머 필름의 NIR 스펙트럼으로부터 계산한다. 상기 스펙트럼은 펠트에 효과에 의해 냉각되는 InGaAs 검출기가 장착된 브루커 텐서(Bruker Tensor) 37 푸리에-변환 근적외선 분광계를 사용하여 2cm^{-1} 의 분해능으로 4000cm^{-1} 와 6200cm^{-1} 사이의 전송 모드에서 획득된다.

[0183] (d) 표준 ASTM D-1646에 따르는 엘라스토머 및 고무 조성물에 대한 무니 $\text{ML}_{(1+4)}100^\circ\text{C}$ 점도의 측정

[0184] 표준 ASTM D-1646에 기재된 바와 같이 진동 컨시스토미터(oscillating consistometer)를 사용한다. 무니 가소성 측정은 하기 원리에 따라서 수행된다: 엘라스토머(또는 원료 상태(즉, 경화 전)의 조성물)를 100°C 로 가열된 원통형 챔버에서 성형한다. 1분 동안 예열한 후, 로터를 2rev.min^{-1} 으로 시험편 내에서 회전시키고, 4분 동안 회전시킨 후 이 운동을 유지시키기 위한 작동 토크를 측정한다. 무니 가소성($\text{ML}_{(1+4)}$)은 "무니 단위"(MU, $1\text{MU} = 0.83\text{N.m}$)로 표시된다.

[0185] (e) 시차 주사 열량계를 사용한 엘라스토머의 유리 전이 온도(T_g) 측정

[0186] (f) 하기 원리에 따르는, 톨루엔 중 엘라스토머의 0.1g.dl^{-1} 용액으로부터 출발하는 25°C 에서의 엘라스토머의 고유 점도의 측정:

[0187] 고유 점도는 모세관에서 중합체 용액의 유동 시간 t 및 톨루엔의 유동 시간 t_0 의 측정에 의해 측정된다.

[0188] 톨루엔의 유동 시간 및 0.1g.dl^{-1} 중합체 용액의 유동 시간을 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 자동온도조절되는 욕조에 배치된 우벨로테(Ubbelohde) 튜브(모세관의 직경 0.46mm, 용량 18 내지 22ml)에서 측정한다.

[0189] 고유 점도는 하기 관계에 의해 수득된다:

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln \left[\frac{(t)}{(t_0)} \right]$$

[0190]

[0191] C : 톨루엔 중 중합체 용액의 농도(g.dl^{-1}),

[0192] t : 톨루엔 중 중합체 용액의 유동 시간(초),

[0193] t_0 : 톨루엔의 유동 시간(초),

[0194] η_{inh} : 고유 점도(dl.g^{-1}).

[0195] 관능화 전 중합체의 점도인, "초기" 고유 점도, 및 관능화 후 중합체의 점도인, "최종" 고유 점도의 측정은 상기 "최종" 고유 점도 대 상기 "초기" 고유 점도의 비인, 점도의 급상승(jump)을 계산할 수 있게 한다.

[0196] (g) 하기 측정 방법에 따르는 엘라스토머의 콜드 유동($\text{CF}_{(1+6)}100^\circ\text{C}$)의 측정

[0197] 이는 주어진 시간(6시간)에 걸쳐 고정된 조건($T = 100^\circ\text{C}$) 하에 보정된 다이(die)를 통해 압출된 고무의 중량을 측정하는 문제이다. 상기 다이는 6.35mm의 직경 및 0.5mm의 두께를 가지며 직경 52mm의 속이 움푹하게 파진 원통형 디쉬의 바닥 및 중심에 위치한다.

[0198] 펠렛으로 미리 형성된 고무(두께 2cm 및 직경 52mm) $40 \pm 4\text{g}$ 을 상기 디바이스에 배치한다. $1\text{kg} (\pm 5\text{g})$ 중량의 보정된 피스톤을 고무 펠렛 위에 위치시킨다. 이후 상기 어셈블리를 $100^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 의 오븐에 둔다.

[0199] 조건이 오븐에서 처음 1시간 동안 안정화되지 않기 때문에, $t = 1$ 시간에 압출된 생성물은 절단하여 폐기한다.

[0200] 측정은 이후 6시간 ± 5 분 동안 계속되고, 이 기간 동안 생성물은 오븐에 방치된다. 6시간의 결과에 대해, 압

출된 생성물 샘플을 절단하고 칭량한다. 측정 결과는 칭량된 고무의 중량이다. 이 결과가 낮을수록, 엘라스토머가 콜드 유동에 대해 더 저항성이다.

[0201] (h) $\tan \delta$ max 동적 성질의 측정

[0202] 동적 성질, 특히 $\tan \delta$ max는 표준 ASTM D 5992-96에 따라 점도 분석기(Metravib VA4000)에서 측정된다. 10Hz의 주파수에서 단순 교호 사인과 전단 응력에 적용된, 가해진 조성물의 샘플(두께가 2mm이고 단면적이 79mm^2 인 원통형 시험편)의 반응을 표준 ASTM D 1349-99에 따라서 표준 온도 조건(23°C) 하에 기록한다. 0.1 내지 50%(전진 사이클) 이어서 50% 내지 0.1%(복귀 사이클)의 피크-대-피크 변형을 진폭 스위프(sweep)가 수행된다. 결과는 손실 계수 $\tan \delta$ 를 사용한다. 복귀 사이클에 대해, 관찰된 $\tan \delta$ 의 최대 값($\tan \delta$ max)이 표시된다. 이 값은 구름 저항이 존재하는 경우에 물질의 히스테리시스를 대표하고: $\tan \delta$ max의 값이 작아질수록 구름 저항도 낮아진다.

[0203] (i) 개질된 엘라스토머의 디엔 엘라스토머 분포 측정

[0204] 1- 배치식 교반 반응기에서 관능화의 동역학 모델의 동역학 상수 비(K)의 측정의 예

[0205] 쇠 말단에서 관능화된 쇠, 쇠의 중간에서 관능화된 쇠 및 성상-분지된(3 분지) 쇠의 중량백분율, 및 (3-N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란/n-BuLi 몰비의 함수로서 점도의 급상승의 실험적 측정

[0206] 메틸사이클로헥산 91.6ml(70.5g), 부타디엔 14.8ml(9.65g), 및 메틸사이클로헥산 중 테트라하이드로푸르푸릴 에테르의 0.078mol.l^{-1} 용액 0.49ml를 11개의 250ml 유리병(슈타이니(Steinie) 병)에 도입한다. n-부틸리튬(n-BuLi)의 첨가에 의해 중합되는 용액에서 불순물을 중화한 후, 메틸사이클로헥산 중 0.097mol.l^{-1} n-BuLi 1.90ml를 첨가한다. 중합을 60°C 에서 수행한다.

[0207] 15분 후, 단량체의 전환율은 95%에 이른다. 이 함량은 200mmHg의 감압 하에 140°C 에서 건조된 추출물을 칭량하여 결정된다. 대조 병(병 번호 1)은 리튬에 대해 과량의 메탄올에 의해 중지된다. 측정된 "초기" 고유 점도는 0.66dl.g^{-1} 이다. 메틸사이클로헥산 중 (3-N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란의 0.1mol.l^{-1} 용액 0.88ml를 병 번호 2 내지 9에 존재하는 리빙 중합체 용액(Li에 대해 0.48몰당량)에 첨가하고, 상기 동일 용액 0.73ml를 병 번호 10(Li에 대해 0.40몰당량)에 첨가하고, 상기 동일 용액 1.83ml를 병 번호 11(Li에 대해 1.0몰당량)에 첨가한다. 60°C 에서 15분 동안 반응시킨 후, 100부 엘라스토머당 0.4부(phr)의 4,4'-메틸렌비스(2,6-디(3급-부틸)페놀), 및 100부 엘라스토머당 0.2부(phr)의 N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민을 첨가하여 용액을 향산화처리한다. 이에 따라 처리된 중합체를 감압 및 질소 스트림 하에 60°C 에서 12시간 동안 건조시켜 이의 용액으로부터 분리한다.

[0208] 쇠 말단에서 관능화된 쇠(PA), 쇠의 중간에서 관능화된 쇠(P_2A) 및 성상-분지된 쇠(P_3A)의 "최종" 고유 점도, "최종" 고유 점도 대 "초기" 고유 점도의 비로 정의된 점도의 급상승, 및 또한 불활성화된 쇠(P)의 중량 백분율은 하기 표 1에 주어진다.

표 1

(3-N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란/n-BuLi 몰비의 함수로서 점도의 급상승 및 화학종 P+PA/P₂A/P₃A의 분포에서의 변화

병	(3-N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란/Li 몰비	점도의 급상승	P+PA/P ₂ A/P ₃ A (중량%)
2	0.48		12/77/10
3	0.48		13/77/9
4	0.48		13/78/9
5	0.48		13/82/5
6	0.48		13/83/5
7	0.48		13, 83, 4.
8	0.48		14/83/4
9	0.48	1.54	11/84/4
10	0.40	1.61	15/53/25
11	1.00	1.09	72/20/7

[0209]

- [0210] 리빙 디엔 엘라스토머는 상기 설명에 기재된 반응 기전에 따라서 관능화된다.
- [0211] 완전히 교반되는 배치식 반응기 모델(참조: bibliography: Villermeaux, J; Genie de la reaction chimique; 1993)에서, 당업자에 따라서, 도입되는 관능화에 대한 동역학 모델은 상이한 디엔 엘라스토머의 분포를 결정할 수 있게 한다. 더욱이, 쇠는 중합 및/또는 관능화 단계 동안 불활성화(P)될 수 있다. 따라서, 최종 생성물은 불활성화된 엘라스토머(P), 쇠 말단에서 관능화된 엘라스토머(PA), 쇠의 중간에서 관능화된 엘라스토머(P₂A) 및 성장-분지된 엘라스토머(P₃A)의 혼합물이다.
- [0212] 상기 표 1의 실험 포인트에 대해, 이 실험에 사용된 반응기를 나타내는, 완전히 교반되는 배치식 반응기 모델의 설명에 따라서 $K=10^{2\pm1}$ 의 값이 추정되었다.
- [0213] 관능화제/리빙 중합체 쇠(PLi) 몰비의 함수로서 P, PA, P₂A 및 P₃A 디엔 엘라스토머의 분포는 도 1에 도시된다: 시뮬레이션됨(선) 및 측정됨(점).
- [0214] **2- 배치식 교반 반응기에서 관능화의 동역학의 측정의 예**
- [0215] (3-N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란(Li에 대해 ~ 0.5몰당량)과 커플링 시간의 함수로서 쇠 말단에서 관능화된 쇠, 쇠의 중간에서 관능화된 쇠 및 성장-분지된(3 분지) 쇠의 중량백분율의 실험적 측정
- [0216] 메틸사이클로헥산 91.6ml(70.5g), 부타디엔 14.8ml(9.65g), 및 메틸사이클로헥산 중 테트라하이드로푸르푸릴 에테르의 $0.078\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 용액 0.49ml를 22개의 250ml 유리병(슈타이니 병)에 도입한다. n-부틸리튬(n-BuLi)의 첨가에 의해 중합된 용액에서 불순물을 중화한 후, 메틸사이클로헥산 중 $0.097\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ n-BuLi 1.90ml를 첨가한다. 중합을 60℃에서 수행한다.
- [0217] 15분 후, 단량체의 전환율은 95%에 이른다. 이 함량은 200mmHg의 감압 하에 140℃에서 건조된 추출물을 칭량하여 측정된다. 메틸사이클로헥산 중 (3-N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란의 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 용액 0.88ml를 남아있는 21개의 병에 존재하는 리빙 중합체 용액(Li에 대해 0.48몰당량)에 첨가한다. 60℃에서 10초(병 번호 12, 13 및 14), 15초(병 번호 15, 16 및 17), 20초(병 번호 18, 19 및 20), 30초(병 번호 21 및 22), 2분(병 번호 23) 및 15분(병 번호 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 및 32) 동안 반응시킨 후, 100부 엘라스토머당 0.4부(phr)의 4,4'-메틸렌비스(2,6-디(3급-부틸)페놀), 및 100부 엘라스토머당 0.2부(phr)의 N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민을 첨가하여 용액을 향산화처리했다. 이에 따라 처리된 중합체를 감압 및 질소 스트림 하에 60℃에서 12시간 동안 건조시켜 이의 용액으로부터 분리한다.
- [0218] 불활성화된 쇠(P), 쇠 말단에서 관능화된 쇠(PA), 쇠의 중간에서 관능화된 쇠(P₂A) 및 성장-분지된 쇠(P₃A)의 중량백분율은 하기 표 2에 주어진다.

표 2

(3-N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란과의 반응 시간의 함수로서 화학종 P+PA/P₂A/P₃A 의 분포 변화

병	(3-N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란과의 반응 시간	P+PA (중량%)	P ₂ A (중량%)	P ₃ A (중량%)
12	10 초	23	76	1
13	10 초	23	76	1
14	10 초	22	77	1
15	15 초	19	79	1
16	15 초	20	79	1
17	15 초	19	79	1
18	20 초	18	81	1
19	20 초	17	81	1
20	20(초)	18	81	1
21	30 초	16	82	2
22	30 초	14	83	2
23	2 분	11	86	2
24	15 분	12	77	10
25	15 분	13	77	9
26	15 분	13	78	9
27	15 분	13	82	5
28	15 분	13	83	4
29	15 분	13	83	4
30	15 분	14	83	4
31	15 분	11	84	4
32	15 분	9	88	3

[0219]

[0220] 앞선 실시예와 동일한 동역학 모델 및 $K=10^{2\pm1}$ 의 값을 사용하여, 동역학 모델에서 $k_1[PLi]$ 의 값이 $10^{4\pm0.2}$ 에서 추정된다. 시뮬레이션된 수율을 도 2에서 완전히 교반되는 배치식 반응기에서의 반응 시간의 함수로서 측정된 수율과 비교한다.

[0221] 3- 연속적 배열에서 관능화의 동역학 상수 비(K)의 측정의 예

[0222] 연속적 관능화 섹션을 규정하기 위해, 다양한 양의 관능화제를 완전히 교반되는 것으로 추정되는 연속적 교반 중합 반응기의 유출구에서 연속적 파일럿-규모(pilot-scale) 중합 플랜트 내로 주입한다. 관능화 섹션은 36개의 4-리터 요소들을 포함하는 케닉스(Kenics) 타입의 정적 교반기, 및 완전히 교반되는 것으로 추정되는 용량이 32.5 리터인 연속적 교반 반응기로 구성된다. 교반 반응기에서의 최소 체류 시간은 20분이다.

[0223] 메틸사이클로헥산, 부타디엔, 스티렌 및 테트라하이드로푸르푸릴 에틸 에테르를 당업자에 따라서 완전히 교반되는 것으로 추정되는 32.5-리터 연속적 교반 반응기 내로 하기 비율에 따라서 연속적으로 도입한다: 부타디엔 중량 기준 유속 = $2.85\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$, 스티렌 중량 기준 유속 = $1.25\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$, 단량체의 중량 기준 농도 = 11wt.%, 테트라하이드로푸르푸릴 에틸 에테르 60ppm. n-부틸리튬(n-BuLi)을 라인 유입구에 존재하는 상이한 성분들에 의해 도입된 양성자성 불순물을 중화시키는데 충분한 양으로 도입한다. 단량체 100g당 n-BuLi 850 μmol 을 반응기의 유입구에서 도입한다.

[0224] 반응기에서의 평균 체류 시간이 40분이 되도록 상이한 유속이 계산된다. 온도는 90℃에서 유지된다.

[0225] 반응기 유출구에서 배출된 샘플에 대해 측정된 전환율은 92.6%이다.

[0226] 관능화 공정을 규정하기 위해, 중합 반응기의 유출구에서, 메틸사이클로헥산 중 (3-N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란 용액을 상이한 양(상이한 (3-N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란/PLI 몰비)으로 리빙 중합체 용액에 첨가한다. 이 용액을 36개의 혼합 요소로 구성된 케닉스(Kenics) KMR 타입의 정적 혼합기에서 혼합하고 이어서 빈 파이프(파이프에서의 총 체류 시간은 3분임(정적 혼합기 + 빈 파이프)), 및 당업자에 따라서 완전히 교반되는 것으로 추정되는 32.5-리터 연속적 교반 반응기(체류 시간은 40분임)를 통과시킨다. 중합체는 이후

0.4phr의 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-(3급-부틸)페놀) 및 0.2phr의 N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민을 추가하여 황산화처리시킨다.

[0227] 이에 따라 처리된 중합체를 스팀 스트리핑 조작에 의해 이의 용액으로부터 분리한 후 100℃의 개방 밑에서 건조시킨다.

[0228] 측정된 고유 점도(VJ)에서의 급상승은 도 3에 주어진다.

[0229] 상기 기재된 관능화의 동역학 모델은, 당업자에 따라서, 관상 반응기(케닉스 정적 혼합기를 대표함)에 이어서 완전히 교반되는 연속적 반응기(교반 관능화 반응기를 대표함)(참조: bibliography: Villermeaux, J; Genie de la reaction chimique; 1993)의 모델에 도입되어 PLi, P, PA, P₂A 및 P₃A 디엔 엘라스토머의 분포를 결정할 수 있게 한다.

[0230] 관능화의 동역학 모델에 의해 계산된 디엔 엘라스토머 PLi, P, PA, P₂A 및 P₃A의 분포와 관능화(VJ) 전후 고유 점도의 실험적인 비를 연관시키기 위해, VJ를 하기 수학식에 의해 이론적으로 계산한다:

$$VJ = \left(\frac{\sum_{i=1}^n w_{PiA} \bar{M}_{w, PiA}^a g_i'}{\bar{M}_{w, P}^a} \right)$$

[0231]

[0232] 여기서:

[0233] w_{PiA}는 디엔 엘라스토머 P_iA, PLi 및 P의 중량 분율이고;

[0234] Mw는 중량-평균 분자량이고;

[0235] a는 MHS(마크-하우윅-사쿠라다(Mark-Houwink-Sakurada)) 방정식의 파라미터이고, 0.75이고;

[0236] g_i'는 성상-분지된 중합체에 대한 보정, 예를 들면, 하기의 수학식이고:

$$g_i' = \left(\frac{3i-2}{i^2} \right)^b$$

[0237]

[0238] 여기서:

[0239] b는 0.58이다(출판물: 용융된 폴리머의 구조 및 레올로지).

[0240] 체류 시간이 무한대로 여겨지기에 충분히 긴 시간인 것으로 가정함으로써, 동역학 상수의 비 K는 실험적 및 계산된 VJ간의 차이를 최소화함으로써 추정된다. K의 값은 도 3에 주어진 바와 같이 10^{1±1}이다.

[0241] 계산된 VJ는 관상 및 완전히 교반되는 연속적 반응기의 모델에 도입된 동역학 모델에 의해 계산된 디엔 엘라스토머의 분포로부터 측정된다(도 4).

[0242] II- 시현

[0243] II-1. 엘라스토머의 제조

[0244] 중합체 1의 제조: 본 발명에 따라서 쉐의 중간에서 (3-N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란으로 관능화된 중합체

[0245] 메틸사이클로hex산, 부타디엔, 스티렌 및 테트라하이드로푸르푸릴 에틸 에테르를 당업자에 따라서 완전히 교반되는 것으로 추정되는 32.5-리터 연속적 교반 반응기 내로 하기 비율에 따라서 연속적으로 도입한다: 부타디엔 중량 기준 유속 = 2.85kg.h⁻¹, 스티렌 중량 기준 유속 = 1.25kg.h⁻¹, 단량체의 중량 기준 농도 = 11wt.%, 테트라하이드로푸르푸릴 에틸 에테르 60ppm. n-부틸리튬(n-BuLi)을 라인 유입구에 존재하는 상이한 성분들에 의해 도입된 양성자성 불순물을 중화시키는데 충분한 양으로 라인 유입구에서 도입한다. 단량체 100g당 n-BuLi 850 μmol을 반응기의 유입구에서 도입한다.

[0246] 반응기에서의 평균 체류 시간이 40분이 되도록 상이한 유속이 계산된다. 온도는 90℃에서 유지된다.

- [0247] 반응기 유출구에서 배출된 샘플에 대해 측정된 전환율은 92.6%이고, 고유 점도는 1.68dl.g^{-1} 이다.
- [0248] 반응기 유출구에서, 단량체 100g당 메틸사이클로헥산 중 (3-N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란 용액 386 μmol 을 리빙 중합체 용액에 첨가한다. 이 용액을 36개의 혼합 요소로 구성된 케닉스 KMR 타입의 정적 혼합기에서 혼합하고, 이어서 빈 파이프(파이프에서의 총 체류 시간은 3분임(정적 혼합기 + 빈 파이프)), 및 당업자에 따라서 완전히 교반되는 것으로 추정되는 32.5-리터 연속적 교반 반응기(체류 시간은 40분임)를 통과시킨다. 중합체를 이후 0.4phr의 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-(3급-부틸)페놀) 및 0.2phr의 N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민을 첨가하여 향산화처리시킨다.
- [0249] 이에 따라 처리된 중합체를 스팀 스트리핑 조작에 의해 이의 용액으로부터 분리한 후 100℃의 개방 밑에서 건조시켜 본 발명에 따르는 쉘의 중간에서 (3-N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란에 의해 관능화된 중합체 1을 수득한다.
- [0250] 이 중합체 1의 고유 점도는 2.15dl.g^{-1} 이고, 점도의 급상승은 1.28이고, 점도 $\text{ML}_{(1+4)}100^\circ\text{C}$ 는 72.0이다. 통상적인 SEC 기술에 의해 측정된, 중합체의 수-평균 몰 질량 Mn은 $145\,000\text{g.mol}^{-1}$ 이고, 다분산 지수 PI는 1.72이다. 이 엘라스토머의 콜드 유동 $\text{CF}_{(1+6)}100^\circ\text{C}$ 는 0.452이다.
- [0251] 이 중합체의 미세구조를 NIR 방법에 의해 측정하고: 1,2-단위의 중량 기준 함량은 24.1%이고, 이 함량은 부타디엔 단위에 대한 것이다. 스티렌의 중량 기준 함량은 26.5%이다.
- [0252] **중합체 2의 제조: 본 발명에 따라서 쉘의 중간에서 (3-N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란으로 관능화된 중합체**
- [0253] 메틸사이클로헥산, 부타디엔, 스티렌 및 테트라하이드로푸르푸릴 에틸 에테르를 당업자에 따라서 완전히 교반되는 것으로 추정된 32.5-리터 연속적 교반 반응기 내로 하기 비율에 따라서 연속적으로 도입한다: 부타디엔 중량 기준 유속 = 2.85kg.h^{-1} , 스티렌 중량 기준 유속 = 1.25kg.h^{-1} , 단량체의 중량 기준 농도 = 11wt.%, 테트라하이드로푸르푸릴 에틸 에테르 60ppm. n-부틸리튬(n-BuLi)을 라인 유입구에 존재하는 상이한 성분들에 의해 도입된 양성자성 불순물을 중화시키는데 충분한 양으로 라인 유입구에서 도입한다. 단량체 100g당 n-BuLi 850 μmol 을 반응기의 유입구에서 도입한다.
- [0254] 반응기에서의 평균 체류 시간이 40분이 되도록 상이한 유속이 계산된다. 온도는 90℃에서 유지된다.
- [0255] 반응기 유출구에서 배출된 샘플에 대해 측정된 전환율은 92.7%이고, 고유 점도는 1.66dl.g^{-1} 이다.
- [0256] 반응기 유출구에서, 단량체 100g당 메틸사이클로헥산 중 (3-N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란 용액 396 μmol 을 리빙 중합체 용액에 첨가한다. 이 용액을 36개의 혼합 요소로 구성된 케닉스 KMR 타입의 정적 혼합기에서 혼합하고, 이어서 빈 파이프(파이프에서의 총 체류 시간은 3분임(정적 혼합기 + 빈 파이프))를 통과시킨다. 중합체를 이후 0.4phr의 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-(3급-부틸)페놀) 및 0.2phr의 N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민을 첨가하여 향산화처리시킨다.
- [0257] 이에 따라 처리된 중합체를 스팀 스트리핑 조작에 의해 이의 용액으로부터 분리한 후 100℃의 개방 밑에서 건조시켜 본 발명에 따르는 쉘의 중간에서 (3-N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란에 의해 관능화된 중합체 2를 수득한다.
- [0258] 이 중합체 2의 고유 점도는 2.12dl.g^{-1} 이고, 점도의 급상승은 1.28이고, 점도 $\text{ML}_{(1+4)}100^\circ\text{C}$ 는 70.4이다. 통상적인 SEC 기술에 의해 측정된, 중합체의 수-평균 몰 질량 Mn은 $142\,000\text{g.mol}^{-1}$ 이고, 몰 질량 및 다분산 지수 PI는 1.73이다. 이 엘라스토머의 콜드 유동 $\text{CF}_{(1+6)}100^\circ\text{C}$ 는 0.614이다.
- [0259] 이 중합체의 미세구조를 NIR 방법에 의해 결정하고: 1,2-단위의 중량 기준 함량은 23.6%이고, 이 함량은 부타디엔 단위에 대한 것이다. 스티렌의 중량 기준 함량은 26.6%이다.
- [0260] **중합체 3의 제조: 쉘의 중간에서 (3-N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란으로 관능화된 중합체**
- [0261] 메틸사이클로헥산, 부타디엔, 스티렌 및 테트라하이드로푸르푸릴 에틸 에테르를 당업자에 따라서 완전히 교반되는 것으로 추정되는 32.5-리터 연속적 교반 반응기 내로 하기 비율에 따라서 연속적으로 도입한다: 부타디엔 중

량 기준 유속 = $2.85\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$, 스티렌 중량 기준 유속 = $1.25\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$, 단량체의 중량 기준 농도 = 11wt.%, 테트라하이드로푸르푸릴 에틸 에테르 60ppm. n-부틸리튬(n-BuLi)을 라인 유입구에 존재하는 상이한 성분들에 의해 도입된 양성자성 불순물을 중화시키는데 충분한 양으로 라인 유입구에서 도입한다. 단량체 100g당 n-BuLi 840 μmol 을 반응기의 유입구에서 도입한다.

[0262] 반응기에서의 평균 체류 시간이 40분이 되도록 상이한 유속이 계산된다. 온도는 90℃에서 유지된다.

[0263] 반응기 유출구에서 배출된 샘플에 대해 측정된 전환율은 93.5%이고, 고유 점도는 $1.66\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$ 이다.

[0264] 리빙 중합체 용액을, 단량체 100g당 메틸사이클로헥산 중 (3-N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란 용액 393 μmol 이 연속적으로 도입되는, 당업자에 따라서 완전히 교환되는 것으로 추정되는 두 번째 32.5-리터 연속적 교반 반응기(체류 시간은 40분임) 내로 연속적으로 도입한다. 중합체를 이후 0.4phr의 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-(3급-부틸)페놀) 및 0.2phr의 N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민을 첨가하여 항산화처리시킨다.

[0265] 이에 따라 처리된 중합체를 스팀 스트리핑 조작에 의해 이의 용액으로부터 분리한 후 100℃의 개방 밑에서 건조시켜 쇠의 중간에서 (3-N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란에 의해 관능화된 중합체 3을 수득한다.

[0266] 이 중합체 3의 고유 점도는 $2.14\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$ 이고, 점도의 급상승은 1.29이고, 점도 $\text{ML}_{(1+4)}100^\circ\text{C}$ 는 76.4이다. 통상적인 SEC 기술에 의해 측정된, 중합체의 수-평균 몰 질량 Mn은 $144\,000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 이고, 다분산 지수 PI는 1.80이다. 이 엘라스토머의 콜드 유동 $\text{CF}_{(1+6)}100^\circ\text{C}$ 는 0.216이다.

[0267] 이 중합체의 미세구조를 NIR 방법에 의해 결정하고: 1,2-단위의 중량 기준 함량은 24.4%이고, 이 함량은 부타디엔 단위에 대한 것이다. 스티렌의 중량 기준 함량은 27.0%이다.

[0268] 상이한 엘라스토머의 특성은 표 3에 주어진다:

표 3

	실시예		비교
	1	2	실시예 3
$\text{ML}_{(1+4)}100^\circ\text{C}$	72.0	70.4	76.4
$\text{CF}_{(1+6)}100^\circ\text{C}$	0.452	0.614	0.216
점도의 급상승 ($\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$)	1.28	1.28	1.29
비-관능성 쇠 (%)*	8.0	8.0	8.0
비-관능화된 리빙 쇠 (%)*	0.0	5.4	0.0
쇠 말단에서 관능화된 쇠 (%)*	5.4	9.0	8.9
쇠의 중간에서 관능화된 쇠 (%)*	70.5	66.8	51.3
성상-분지된 쇠 (%)*	16.1	10.8	31.8

*쇠 분포의 이론적 추정치(반응 기전(상기), 동역학 모델(상기) 및 K=10을 추정함).

[0269]

II-2. 조성물의 제조

[0270]

[0271] 이어지는 시험 절차는 하기와 같다: 위에서 합성된 개질된 디엔 엘라스토머를 85cm^3 폴리랩(Polylab) 내부 혼합기에 도입하고, 70%까지 채우며, 초기 용기 온도는 대략 110℃이다. 보강 충전제, 커플링제 및 이어서, 1 내지 2분 동안 혼련 후, 가황 시스템을 제외한 기타 다양한 성분들을 이후 혼합기 내로 도입한다. 이후, 열기계적 작동(비-생산적인 단계)을 160℃의 최대 "강하" 온도에 도달할 때까지 한 단계로 수행한다(혼련의 총 지속기간은 대략 5분이다). 이에 따라 수득된 혼합물을 회수하고 냉각시키고 이어서 가황 시스템(황)을 25℃에서 외부 혼합기(호모피니셔(homofinisher))에 첨가하고, 이들 모두를 대략 5 내지 6분 동안 혼합한다(생산적인 단계). 이에 따라 수득된 조성물은 이후 이의 물리적 또는 기계적 성질을 측정하기 위해 고무 플라크(2 내지 3mm의 두께) 또는 박막 시트의 형태 중 하나로 캐런더링된다.

[0272] 고무 조성물은 표 4에 주어진다. 양은 100중량부 엘라스토머당 부(phr)로 표시된다.

표 4

조성물	실시예		비교 실시예
	1	2	3
중합체 1	100		
중합체 2		100	
중합체 3			100
실리카 (1)	80	80	80
N234	1	1	1
MES 오일 (2)	15	15	15
수지 (3)	15	15	15
커플링제 (4)	6.4	6.4	6.4
ZnO	2.5	2.5	2.5
스테아르산	2	2	2
항산화제 (5)	1.9	1.9	1.9
항오존 왁스 C32ST (6)	1.5	1.5	1.5
디페닐구아니딘	1.5	1.5	1.5
황	1.2	1.2	1.2
설펜아미드 (7)	2	2	2

- (1) 로디아(Rhodia)로부터의 실리카 제오실(Zeosil) 1165MP.
 (2) 셸(Shell)로부터의 카테넥스(Catenex®) SBR.
 (3) DRT 로부터의 수지 더콜라이트(Dercolyte) L120.
 (4) 데구사(Degussa)로부터의 "Si69".
 (5) N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민.
 (6) 렉솔(Repsol)로부터의 항오존.
 (7) N-사이클로헥실 -2-벤조티아졸설펜아미드.

[0273]

[0274] 동적 성질의 측정 결과는 하기 표 5에 표시된다:

표 5

조성물	실시예		비교 실시예
	1	2	3
tan δ max 23°C	0.197	0.203	0.217

[0275]

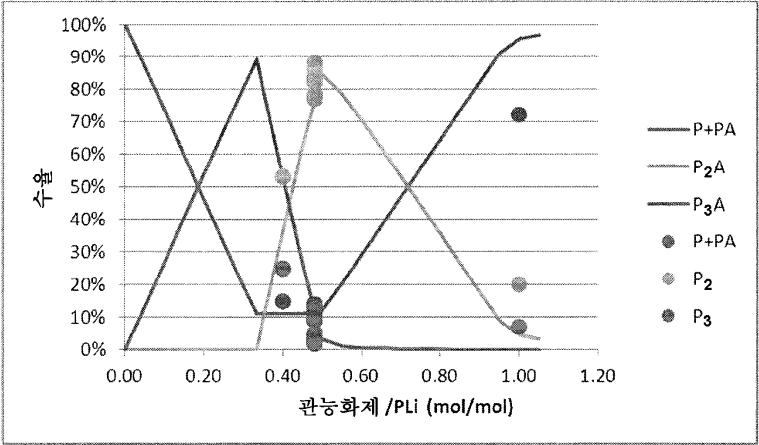
[0276] 엘라스토머 1 및 2가, 히스테리시스의 감소를 나타내는, 보강된 고무 조성물에서의 tan δ 값을 최소화시키면서, 유동 문제를 한정하기에 충분히 낮은 것으로 여겨지는 콜드 유동 값을 나타낸다는 것이 관찰되었다. 역으로, 엘라스토머 3은, 추가로 감소된 콜드 유동 값을 나타내지만, 이것이 존재하는 보강된 고무 조성물의 히스테리시스에 손상을 준다. 엘라스토머들의 콜드 유동, 및 이것이 존재하는 고무 조성물의 히스테리시

스 사이의 절충은 본 발명에 따르는 엘라스토머 1 및 2에 대해 최적화되고 전적으로 만족스럽다.

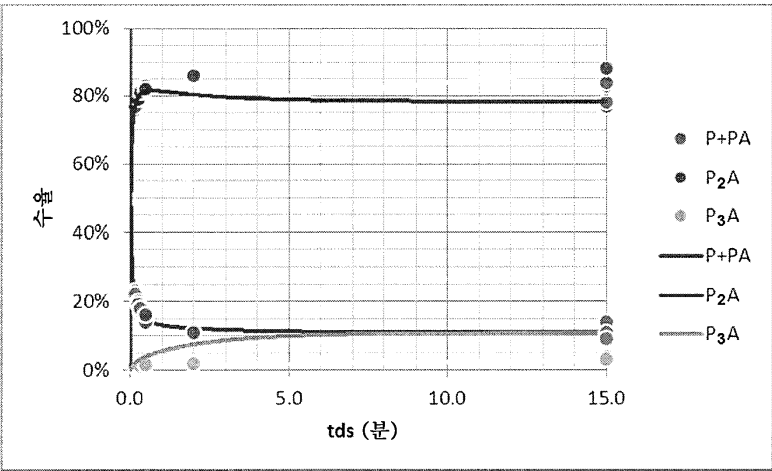
[0277]

도면

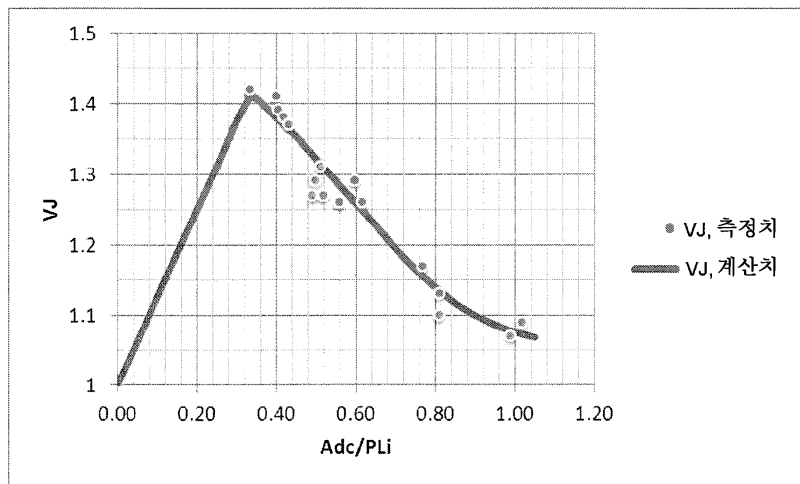
도면1



도면2



도면3



도면4

