



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2007년11월20일  
(11) 등록번호 10-0776926  
(24) 등록일자 2007년11월09일

(51) Int. Cl.  
*C07F 7/08* (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2003-7005042  
(22) 출원일자 2003년04월10일  
심사청구일자 2006년10월09일  
번역문제출일자 2003년04월10일  
(65) 공개번호 10-2003-0090602  
공개일자 2003년11월28일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2001/011668  
국제출원일자 2001년10월09일  
(87) 국제공개번호 WO 2002/30939  
국제공개일자 2002년04월18일  
(30) 우선권주장  
00/13254 2000년10월13일 프랑스(FR)  
(56) 선행기술조사문헌  
WO 00/05301 A  
전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자  
소시에떼 드 테크놀로지 미쉐린  
프랑스공화국 63000 클레르몽-페랑 뤼 브레쉴 23  
미쉐린 러셰르슈 에 테크니크 에스.에이.  
스위스 그랑즈-빠꼬 씨에이취-1763 루트 루이-브  
하일르 10  
(72) 발명자  
타르디바장-골로드  
프랑스에프-63000클레르몽-페랑뤼본나보35  
벨랑로르  
프랑스에프-63200리움뤼드뿔롱5  
블랑샤르크리멩  
프랑스에프-63200마르사뤼데샤노3  
(74) 대리인  
이병호, 장훈

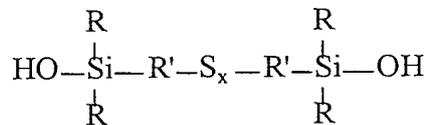
심사관 : 김동석

**(54) 커플링제로서 사용하기 위한 다관능성 오가노실란 및 이의제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 화학식 I의 모노하이드록시실란 폴리실페이드에 관한 것이다.

화학식 I

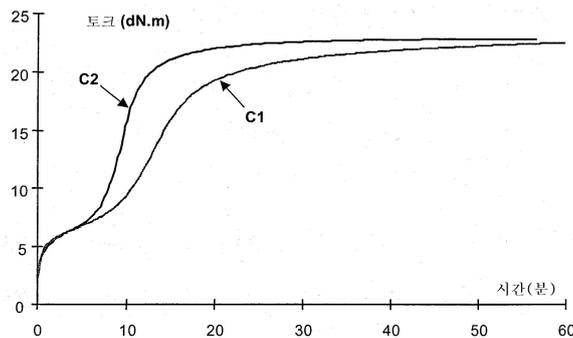


위의 화학식 I에서,

라디칼 R은 동일하거나 상이하고 바람직하게는 탄소수 1 내지 15의 탄화수소 그룹이며,  
라디칼 R'는 동일하거나 상이하고 바람직하게는 탄소수 1 내지 18의 2가 결합 그룹이며,  
x는 2 이상이다.

하이드록시실란은 특히 비스(프로필디메틸실란올)실페이드이다. 하이드록시실란을 수득하는 방법은 할로젠화 오가노실란의 알코올 분해 및/또는 가수분해에 이은 황화 단계로 이루어진다. 또한, 본 발명은 이러한 하이드록시실란의 커플링제의 용도에 관한 것이다.

**대표도** - 도1



(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터어키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 엔몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 터어키

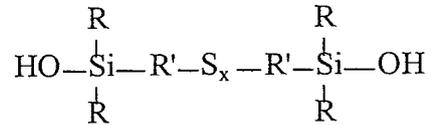
OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 적도 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

화학식 I의 모노하이드록시실란 폴리설파이드.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

라디칼 R은 동일하거나 상이할 수 있고 탄화수소 그룹이며,  
 라디칼 R'는 동일하거나 상이할 수 있고 2가 결합 그룹이며,  
 x는 2 이상이다.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

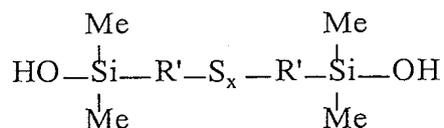
**청구항 4**

제1항에 있어서, 라디칼 R이 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬로부터 선택되고, 라디칼 R'가 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬렌으로부터 선택되는 폴리설파이드.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 화학식 II의 폴리설파이드.

화학식 II



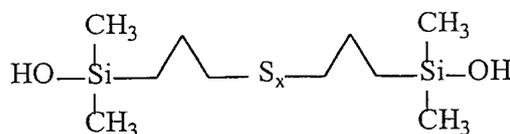
위의 화학식 II에서,

Me는 메틸이고,  
 라디칼 R'는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬렌이고,  
 x는 2 이상이다.

**청구항 6**

제4항 또는 제5항에 있어서, 라디칼 R'가 메틸렌, 에틸렌 및 프로필렌으로부터 선택되는 폴리설파이드.

**청구항 7**



제6항에 있어서, 화학식

의 비스(프로필디메틸실란올)폴리설파이드

드로 이루어지는 폴리실콤파이드.

**청구항 8**

제1항에 있어서, x가 2 내지 9인 폴리실콤파이드.

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

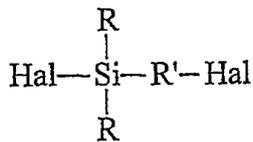
출발 화합물인 화학식 A의 할로젠화 오가노실란(이후, "생성물 A"라 함)을 생성된 산 할라이드를 포획(scavenging)하기 위한 유기 염기의 존재하에서 알코올(R"-OH)의 작용하에 임의로 알코올 분해시켜 화학식 B의 모노알콕시실란(이후, "생성물 B"라 함)을 수득하고,

하이드록실 공여체의 작용에 의한 가수분해를 불활성 유기 용매 중에서

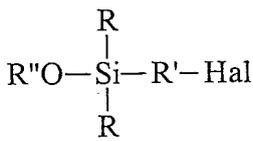
- 생성된 산 할라이드를 포획하기 위한 유기 염기의 존재하에 생성물 A 상에서 수행(여기서, 하이드록실 공여체는 물이다)하거나,
- 경우에 따라, 생성물 B 상에서 수행(여기서, 하이드록실 공여체는 무기 염기이고 유기 용매는 극성 용매이다)하여 화학식 C의 모노하이드록시실란(이하, "생성물 C"라 함)을 수득하고,

최종적으로, 폴리실콤파이드의 작용에 의해 생성물 C를 황화시켜 화학식 I의 생성물을 수득함을 포함하는, 제1항에 따르는 폴리실콤파이드의 제조방법.

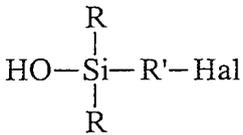
화학식 A



화학식 B



화학식 C



위의 화학식 A 내지 C에서,

Hal은 할로젠이고,

라디칼 R은 동일하거나 상이할 수 있고 탄화수소 그룹이며,

라디칼 R'는 동일하거나 상이할 수 있고 2가 결합 그룹이다.

**청구항 12**

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

**명세서**

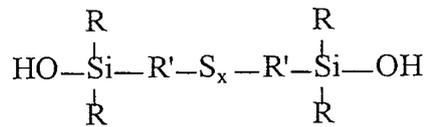
- <1> 본 발명은, 예를 들면, 타이어의 제조에 사용되는 고무 조성물에서 강화 무기 충전제 및 디엔 탄성중합체의 커플링에 특히 유용한 다관능성 커플링제에 관한 것이다.
- <2> 일반적으로, 충전제에 의해 부여되는 최적 강화 특성을 획득하기 위하여, 충전제가 가능한 한 미세하게 분할되고 가능한 한 균일하게 분포되는 최종 형태로 탄성중합체성 매트릭스에 존재해야 한다. 현재, 이러한 상태는 충전제가 첫번째로 탄성중합체와의 혼합 동안 매트릭스에 도입되어 탈응집되고, 두번째로 이러한 매트릭스에서 균일하게 분산되는 능력이 매우 양호해야 획득될 수 있다.
- <3> 카본 블랙이 이러한 능력을 갖는 것으로 공지되어 있으나, 일반적으로 이는 무기 충전제에 적용되지는 않는다. 상호간 친화력의 이유로, 무기 충전제 입자는 탄성중합체성 매트릭스 내에서 함께 응집하는 불리한 경향을 갖는다. 이러한 상호 작용은 충전제의 분산 및 강화 특성을 혼합 작동 동안 생성될 수 있는 모든 (무기 충전제/탄성중합체) 결합이 획득되는 경우 이론적으로 달성될 수 있는 것보다 사실상 더 낮은 수준으로 제한하는 유해한 결과를 가진다. 이들 상호작용은 또한 경화되지 않은 상태에서 고무 조성물의 조밀도(consistency)를 증가시켜 카본 블랙의 존재하에서보다 가공("가공성")을 더 어렵게 한다.

- <4> 연료 절약 및 환경 보호 요구가 중요해짐에 따라, 이의 내마모성에 악영향 없이 회전 저항(rolling resistance)이 감소된 타이어를 제조할 필요가 있다. 이는 특히 강화 관점에서 통상의 타이어 등급 카본 블랙과 경쟁할 수 있고 또한 이들을 포함하는 타이어에 대한 낮은 회전 저항과 동의어인 낮은 이력현상을 이들 조성물에 부여할 수 있는 "강화" 충전제라 하는 특정 무기 충전제로 강화된 새로운 고무 조성물의 개발에 의해 가능할 수 있다.
- <5> 실리카 또는 알루미늄 형태의 강화 무기 충전제를 포함하는 이러한 고무 조성물은, 예를 들면, 특허 또는 특허원[참조: 유럽 공개특허공보 제0501227호(또는 미국 특허 제5227425호), 유럽 공개특허공보 제0735088호(또는 미국 특허 제5852099호), 유럽 공개특허공보 제0810258호(또는 미국 특허 제5900449호), 유럽 공개특허공보 제0881252호, 국제 공개공보 제WO 99/02590호, 국제 공개공보 제WO 99/02601호, 국제 공개공보 제WO 99/02602호, 국제 공개공보 제WO 99/28376호, 국제 공개공보 제WO 00/05300호 및 국제 공개공보 제WO 00/05301호]에 기술되어 있다.
- <6> 특허, 고분산성 침강 실리카로 강화된 디엔 고무 조성물이 기술되어 있는 유럽 공개특허공보 제0501227호, 유럽 공개특허공보 제0735088호 또는 유럽 공개특허공보 제0881252호를 언급할 수 있으며, 이러한 조성물은 다른 특성, 특히 그립, 내구성 및 내마모성의 악영향 없이 유의하게 개선된 회전 저항을 갖는 트레드의 제조를 가능케 한다. 상반되는 특성이 절충된 이러한 조성물은 또한 강화 무기 충전제로서 고분산성의 특정 알루미늄 충전제 [알루미늄 또는 알루미늄 (산화물-)수산화물]를 기술하는 유럽 공개특허공보 제0810258호 및 국제 공개공보 제WO 99/28376호 또는 강화 형태의 특정 티탄 산화물을 기술하는 국제 공개공보 제WO 00/73372호 및 제WO 00/73373호에 기술되어 있다.
- <7> 주성분 또는 부성분에 상관없이 강화 충전제로서 특정 고분산성 무기 충전제의 사용이 이들을 함유하는 고무 조성물의 가공 곤란성을 감소시킬지라도, 이러한 조성물은 통상 카본 블랙으로 충전된 고무 조성물보다 가공하기가 더 어렵다.
- <8> 특허, 또한 결합체로서 공지된 커플링제를 사용할 수 있으며, 이의 작용은 무기 충전제 입자와 탄성중합체의 표면 사이의 결합을 제공하며 탄성중합체 매트릭스내에서 이러한 무기 충전제의 분산성을 촉진시킨다.
- <9> 통상 (무기 충전제/탄성중합체) "커플링제"는 무기 충전제와 디엔 탄성중합체 사이의 충분한 화학적 및/또는 물리적 결합을 달성할 수 있는 제제를 의미하며, 적어도 이관능성인 이러한 커플링제는 예를 들면, 화학식 "Y-W-X"의 화합물[여기서, Y는 무기 충전제와 물리적으로 및/또는 화학적으로 결합할 수 있는 관능 그룹("Y" 관능기)이며, 예를 들면, 커플링제의 규소원자와 무기 충전제의 하이드록실(OH) 표면 그룹(예: 실리카의 경우 표면 실란올) 사이에 결합을 달성할 수 있고, X는, 예를 들면, 황원자를 사용하여 디엔 탄성중합체와 물리적으로 및/또는 화학적으로 결합할 수 있는 관능 그룹("X" 관능기)이며, W는 Y 및 X를 결합시킬 수 있는 2가 그룹이다]이다.
- <10> 커플링제는 특허 공지된 방법으로 디엔 탄성중합체에 대하여 활성인 X 관능기가 배제된, 무기 충전제에 대하여 활성인 Y 관능기를 포함할 수 있는 무기 충전제를 포함하는 간단한 제제로 혼동되어서는 안 된다.
- <11> 커플링제, 특히 실리카/디엔 탄성중합체 커플링제는 다수의 문헌에 기술되어 있으며, Y 관능기로서 하나 이상의 알콕실 관능기 및 X 관능기로서 디엔 탄성중합체와 반응할 수 있는 하나 이상의 관능기, 예를 들면, 황 관능기(즉, 황을 포함하는)를 포함하는 이관능성 오가노실란이 최상으로 공지되어 있다.
- <12> 따라서, 프랑스 공개특허공보 제2094859호 또는 영국 공개특허공보 제1310379호에 타이어용 트레드의 제조에 머캅토알콕시실란 커플링제의 용도가 제안되어 있다. 머캅토알콕시실란이 탁월한 실리카/탄성중합체 커플링 특성을 제공할 수 있으나, 이러한 커플링제가 산업적으로 사용될 수 없는데, 이는 티올-SH 형태 황화 관능기(X 관능기)의 높은 반응성으로, 내부 혼합기에서 고무 조성물의 제조 동안 조기 가황을 매우 빠르게 야기하며 이는 또한, 경화되지 않은 상태에서 및 최종적으로 고무 조성물에서 매우 높은 점도 상태의 "스코칭(scorching)"으로 공지되어 있으며, 이 경우 사실상 산업적으로 가공할 수 없다. 이러한 문제점이, 예를 들면, 프랑스 공개특허공보 제2206330호, 미국 특허 제3873489호, 미국 특허 제4002594호에 언급되어 있다.
- <13> 이러한 단점을 극복하기 위해, 이들 머캅토알콕시실란을 알콕시실란 폴리실파이드, 특허 비스(알콕시실릴프로필) 폴리실파이드로 대체시키는 것이 제안되었다[참조: 프랑스 공개특허공보 제2149339호, 프랑스 공개특허공보 제2206330호, 미국 특허 제3842111호, 미국 특허 제3873489호, 미국 특허 제3997581호, 유럽 공개특허공보 제680997호 또는 미국 특허 제5650457호, 유럽 공개특허공보 제791622호 또는 미국 특허 제5733963호, 독일 공개특허공보 제19951281호 또는 유럽 공개특허공보 제1043357호, 국제 공개공보 제WO

00/53671호). 이들 폴리설파이드 중에서, 비스-3-트리에톡시실릴프로필 테트라설파이드(이후, "TESPT"라 함) 및 비스-3-트리에톡시실릴프로필 디설파이드(이후, "TESPD"라 함)이 특히 언급되어 있다.

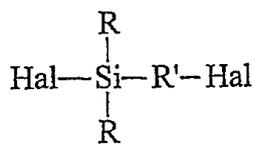
- <14> 이들 알콕시실란 폴리설파이드, 특히 TESPT는 일반적으로 강화 무기 충전제, 특히 실리카를 포함하는 가황 고무 조성물에 대하여 스코칭에 대한 내성, 가공 용이성 및 강화 작용면에서 최상의 절충을 제공하는 생성물로 일반적으로 간주된다. 오늘날, 이들이 비교적 값비싸고, 또한 가장 빈번하게 비교적 다량으로 사용될지라도 타이어 용 고무 조성물에서 가장 폭넓게 사용되는 커플링제이다.
- <15> 그러나, 알콕시실란 폴리설파이드는 카본 블랙으로 강화된 통상의 조성물의 반응속도(kinetic)와 비교하여 이들을 함유하는 고무 조성물의 가황 반응속도를 사실상 지연시키는 단점을 갖는다. 생성된 보다 긴 경화 시간은 무기 충전제로 강화된 고무 조성물 및 이들을 함유하는 고무 제품의 산업적 가공에 손상을 준다.
- <16> 본 발명자들은 이러한 조사 동안 신규한 특성의 오가노실란이 예기치 않게도 커플링 및 강화에 손상 없이 경화 반응속도에 관한 이러한 단점에 대한 개선을 제공하고 탄성중합체 조성물에 지금까지 알콕시실란 폴리설파이드, 특히 TESPT로 달성된 것과 비교하여 개선된 특성의 절충을 제공함을 발견하였다.
- <17> 이들 특정 알콕시실란은 또한 머캡토알콕시실란에서 고유의 단점인 경화되지 않은 상태에서 고무 조성물의 과도한 점도에 기인하는 가공 문제점 및 조기 스코칭 문제를 갖지 않는다.
- <18> 따라서, 본 발명의 제1 목적은 화학식 I의 모노하이드록시실란 폴리설파이드이다.

**화학식 I**



- <19>
- <20> 위의 화학식 I에서,
- <21> 라디칼 R은 동일하거나 상이할 수 있고, 탄화수소 그룹이고,
- <22> 라디칼 R'는 동일하거나 상이할 수 있고, 2가 결합 그룹이고,
- <23> x는 2 이상이다.
- <24> 본 발명자들이 알고 있는 바와 같이, 이러한 모노하이드록시실란 폴리설파이드는 특히 하이드록실 관능기를 갖는 오가노실란의 인지된 불안정성과 관련한 강한 편견에 의해 커플링제로서의 사용 목적으로는 지금까지 합성되지 않았다. 이러한 불안정성이 특히 강산(할로겐화 실란으로부터 오가노옥시실란의 합성 동안 생성되는)의 존재하에 하이드록시실릴 그룹( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ )이 자신들끼리 축합되어  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  결합, 즉 실록산 결합을 형성하는 경향이 강하기 때문이며, 이러한 메카니즘이 폴리실록산의 합성에서 이용된다[참조: "The Chemistry of organic silicon compounds", S. Patai and Z. Rappoport, John Wiley & Sons, 1989, Part I, 722-725; "Siloxane polymers", S. J. Clarson and J. A. Semlyen, Ellis Horwood Pretice-Hall, Elgelwood Cliffs N. J., 1993, 577-578; 597].
- <25> 본 발명의 추가의 목적은 다음의 단계를 포함하는, 본 발명에 따르는 모노하이드록시실란의 제조방법이다:
- <26> 출발 화합물은 화학식 A의 할로겐화 오가노실란(이후, "생성물 A"라 함)이다.

**화학식 A**

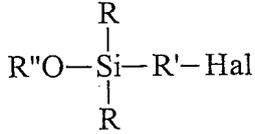


- <27>
- <28> 위의 화학식 A에서,
- <29> Hal은 할로젠이고,

<30> R 및 R'는 위에서 정의한 바와 같다.

<31> 화학식 A의 오가노실란을 생성된 산 할라이드를 포획(scavenging)하기 위한 유기 염기의 존재하에 알코올(R"-OH)의 작용하에 임의로 알코올 분해시켜 화학식 B의 모노알콕시실란(이후, "생성물 B"라 함)을 수득한다.

**화학식 B**



<32>

위의 화학식 B에서,

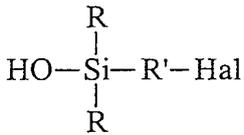
Hal, R 및 R'는 위에서 정의한 바와 같다.

<33> 하이드록실 공여체의 작용에 의한 가수분해를 불활성 유기 용매 중에서

<34> - 생성된 산 할라이드를 포획하기 위한 유기 염기의 존재하에 생성물 A 상에서 수행(여기서, 하이드록실 공여체는 물이다)하거나,

<35> - 경우에 따라, 생성물 B 상에서 수행(여기서, 하이드록실 공여체는 무기 염기이고 유기 용매는 극성 용매이다)하여 화학식 C의 모노하이드록시실란(이후, "생성물 C"라 함)을 수득한다.

**화학식 C**



<36>

위의 화학식 C에서,

Hal, R 및 R'는 위에서 정의한 바와 같다.

<37> 최종적으로, 폴리실라이드의 작용에 의해 생성물 C를 황화시켜 화학식 I의 생성물을 수득한다.

<38> 또한, 본 발명은 고무 조성물에서 커플링제, 특히 (무기 충전제/디엔 탄성중합체) 커플링제로서의 본 발명에 따르는 모노하이드록시실란의 용도에 관한 것이다.

<39> 본 발명 및 이의 이점은 이들 실시예에 관한 도면과 함께 다음의 기술 및 양태의 실시예를 통해 용이하게 이해될 것이다.

<40> 도 1은 커플링제로서 본 발명에 따르거나 따르지 않는 다관능성 오가노실란을 포함하는 고무 조성물에 대하여 기록된 레오그램(rheogram, 경화 곡선)이다.

<41> 도 2는 이들 고무 조성물에 대한 신도의 함수로서 모듈러스의 변화 곡선이다.

<42> I. 측정 및 사용되는 시험

<43> 오가노실란 커플링제가 시험되는 고무 조성물은 다음과 같이 경화 전후에 특징화된다.

<44> I-1. 무니 가소성(Mooney plasticity)

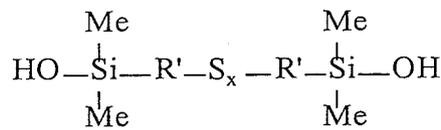
<45> 프랑스 표준 NF T 43-005(1991)에 기술된 진동 컨시스토미터(consistometer)를 사용한다. 무니 가소성을 다음 원리에 따라 측정한다: 미가공 조성물(즉, 경화 전)을 100℃로 가열한 원통형 금형에서 성형한다. 1분 예열 후, 로터를 2rpm에서 시험 건본내에서 회전시키고, 이러한 운동을 유지시키기 위해 사용되는 토크를 4분 회전 후 측정한다. 무니 가소성(ML 1+4)을 "무니 단위"(MU, 1MU=0.83N.m)로 나타낸다.

- <46> I-2. 스코칭 시간(Scorching time)
- <47> 측정은 프랑스 표준 NF T 43-005(1991)에 따라 130℃에서 수행한다. 시간의 함수로서 컨시스토미터 시험 지수 변화로부터 스코칭 시간을 측정할 수 있는데, 이는 상기 표준에 따라 파라미터 T5(큰 로터의 경우)에 의해 평가 되고 분 단위로 나타내며, 컨시스토미터 시험 지수(MU로 나타낸)를 측정된 최소값 보다 5단위 증가시키는 데 필요한 시간으로서 정의된다.
- <48> I-3. 인장 시험
- <49> 이러한 시험은 탄성 응력 및 파단 특성을 측정할 수 있게 한다. 달리 언급되지 않는 한, 이들은 프랑스 표준 NF T 46-002(1988년 9월)에 따라 수행한다. 10% 신도(M10), 100% 신도(M100) 및 300% 신도(M300)에서 공칭 할선(secant) 모듈러스(또는 겉보기 응력, MPa)을 제2 신도(즉, 그 자체가 측정을 위해 제공된 신장의 양으로의 조정 사이클 후)에서 측정한다. 파단 응력(MPa) 및 파단 신도(%)를 또한 측정한다. 모든 이들 인장 측정은 프랑스 표준 NF T 40-101(1979년 12월)에 따라 온도 및 상대 습도의 기준 조건하에 수행한다.
- <50> 기록된 인장 데이터를 처리하여 신도의 함수로서 모듈러스의 곡선을 플롯팅할 수 있으며(도 2 참조), 사용된 모듈러스는 시험 건본의 실질 단면을 기본으로 하나, 명목상의 모듈러스로서 초기 단면을 기본으로 하지 않고 계산된, 제1 신도에서 측정된 실질 할선 모듈러스이다.
- <51> I-4. 동적 특성
- <52> 동적 특성을 ASTM 표준 D5992-96에 따라 점도분석기(Metravib VA4000)에서 측정한다. 표준 ASTM D 1349-99에 따라 상온 조건(23℃)하에 10Hz의 주파수에서 변화 단일 사인 곡선 전단 응력에 적용된 가황 조성물 샘플(원통형 시험 건본, 두께 4mm, 단면 400mm<sup>2</sup>)의 반응을 기록한다. 스캐닝을 0.1%로부터 50%(외향 사이클), 이어서 50%로부터 1%(반송 사이클)로의 변형 크기로 수행하며, 반송 사이클에서 손실 인자  $\tan(\delta)$ 의 최대 관찰 값을 기록하며, 이 값은  $\tan(\delta)_{\max}$ 로 나타낸다.
- <53> I-5. 레오메트리(Rheometry)
- <54> 측정은 표준 DIN 53529, 파트 3(1983년 6월)에 따라 진동 챔버 레오미터를 사용하여 150℃에서 수행한다. 시간에 따른 레오메트리 토크의 변화는 가황 반응의 결과로서 조성물의 강화 과정을 기술한다(도 1 참조). 측정을 표준 DIN 53529, 파트 2(1983년 5월)에 따라 수행한다. dN.m(decinewton.metre)로 측정된 최소 및 최대 토크 값은 각각  $C_{\min}$  및  $C_{\max}$ 으로 나타낸다.  $t_i$ 는 도입 시간, 즉 가황 반응 개시에 요구되는 시간이다.  $t_a$ (예:  $t_{99}$ )는  $\alpha\%$ , 즉 최소 및 최대 토크 값 사이의 차  $\alpha\%$ (예: 99%) 전환을 달성하는 요구되는 시간이다. 가황 반응속도를 평가할 수 있는 전환율 상수  $K(\text{min}^{-1})$ 로서 최대 및 최소 토크 값의 차( $\Delta$ 토크, dN.m)를 또한 측정한다.
- <55> II. 본 발명의 수행 조건
- <56> II-1. 본 발명의 하이드록시실란 폴리실파이드
- <57> 본 발명의 제1 목적은 화학식 I의 모노하이드록시실란 폴리실파이드(여기서, x는 2 이상, 즉 디실파이드를 포함하며, 라디칼 R은 동일하거나 상이할 수 있고, 탄화수소 그룹이고, 라디칼 R'는 동일하거나 상이할 수 있고, 2가 결합 그룹이다)이다.
- <58> 이러한 오가노실란은 각각의 분자가
- <59> - 중합체, 예를 들면, 디엔 탄성중합체와 안정한 결합을 형성할 수 있는 하나 이상의 관능 그룹(폴리실파이드 관능기  $S_x$ , "X" 관능기로서) 및
- <60> - 각종(예: 금속 또는 무기) 기질, 예를 들면, 강화 무기 충전제의 표면에 그래프트 작용을 허락하는 "Y" 관능기로서의 하이드록시실릴 관능기( $\equiv\text{Si-OH}$ )로서 공지된, 각각의 규소원자 상에 하이드록실 그룹(OH)을 포함한다는 점에서 커플링제의 정의를 충족시킨다.
- <61> 라디칼 R은 측쇄 또는 직쇄일 수 있으며, 바람직하게는 탄소수가 1 내지 15이다. 이들은 보다 바람직하게는 알킬, 사이클로알킬 및 아릴로부터 선택되고, 특히  $C_1$ - $C_6$  알킬,  $C_5$ - $C_8$  사이클로알킬 및 페닐 라디칼로부터 선택된다. 이들 라디칼 중에서, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 3급-부틸, n-펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 2-에틸헥실, n-옥틸, 이소옥틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 2-메틸사이클로헥실, 페닐, 톨루

일 및 벤질로부터 선택된 것이 특히 일례로서 언급될 수 있다.

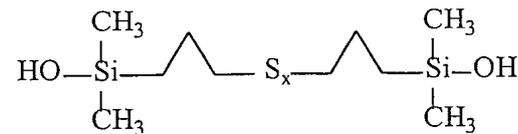
- <62> 보다 바람직하게는, 이들은 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬(즉, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필)이며, 매우 특히 메틸 및 에틸로부터 선택된다.
- <63> 라디칼 R'는 치환되지 않거나 치환되고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 18의 포화 또는 불포화 탄화수소 라디칼이며, 이들 라디칼 R'의 탄화수소쇄는 가능하게는 하나 이상의 헤테로 원자, 예를 들면, O, S 또는 N에 의해 차단될 수 있다. 특히, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬렌 그룹 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 아릴렌 그룹, 보다 특히 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬렌, 특히 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬렌, 매우 특히 메틸렌, 에틸렌 및 프로필렌으로부터 선택된 것이 적합하다.
- <64> 즉, 본 발명의 모노하이드록시실란 폴리설파이드는 보다 바람직하게는 화학식 I의 비스(모노하이드록시-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-알킬-실릴(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)-알킬) 폴리설파이드(라디칼 R 또는 R'의 성질에 대하여 대칭 또는 비대칭), 특히 비스(모노하이드록시-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-알킬-실릴(메틸, 에틸 또는 프로필) 폴리설파이드이다.
- <65> 화학식 I의 하이드록시실란 중에서, 라디칼 R이 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬이고, 라디칼 R'가 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬렌이고, x가 2 이상인 화합물이 특히 바람직하다.
- <66> 이들 중에서, R이 Me(메틸)인 화학식 II의 비스[(C-C<sub>4</sub>)-알킬디메틸실란올]폴리설파이드가 특히 언급될 수 있다.

**화학식 II**



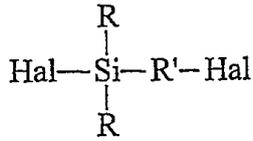
- <67>
- <68> 위의 화학식 II에서,
- <69> x는 2 이상이고,
- <70> 라디칼 R'는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬렌, 특히 메틸렌, 에틸렌 또는 프로필렌, 보다 특히 프로필렌이다.
- <71> 일례로, 화학식 III의 비스(프로필디메틸실란올) 폴리설파이드를 언급할 수 있다.

**화학식 III**



- <72>
- <73> 화학식 I 내지 III에서, 황원자의 수 x는 모노하이드록시실란이 합성되는 특정 조건에 따라, 예를 들면, 2 내지 9로 다양할 수 있다. 그러나, x의 값은 바람직하게는 2(디설파이드) 내지 6(헥사설파이드)의 범위로 선택되고, 상응하는 트리설파이드(x=3), 테트라설파이드(x=4) 및 펜타설파이드(x=5)를 포함한다. 보다 바람직하게는, x는 2 내지 4의 범위에서 선택된다.
- <74> 상기 모노하이드록시실란 폴리설파이드는 본 발명의 다른 양태인 신규한 합성 방법에 따라 제조할 수 있다.
- <75> II-2. 합성 방법
- <76> 화학식 I의 모노하이드록시실란을 제조하기 위한 본 발명의 방법은 다음 단계를 포함한다:
- <77> 출발 화합물은 화학식 A의 할로젠화 오가노실란(이후, "생성물 A"라 함)이다.

<78> 화학식 A



<79>

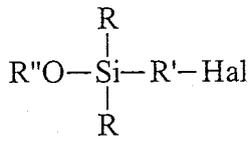
<80> 위의 화학식 A에서,

<81> Hal은 할로젠이고,

R 및 R'는 위에서 정의한 바와 같다.

<82> 오가노실란을 생성된 산 할라이드를 포획하기 위한 유기 염기의 존재하에 알코올(R"-OH)의 작용하에 임의로 알코올 분해시켜 화학식 B의 모노알콕시실란(이후, "생성물 B"라 함)을 수득한다.

<83> 화학식 B



<84>

위의 화학식 B에서,

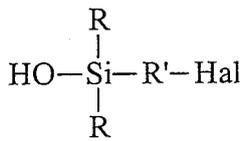
Hal, R 및 R'는 위에서 정의한 바와 같다.

<85> 하이드록실 공여체의 작용에 의한 가수분해를 불활성 유기 용매 중에서

<86> - 생성된 산 할라이드를 포획하기 위한 유기 염기의 존재하에 생성물 A 상에서 수행(여기서, 하이드록실 공여체는 물이다)하거나,

<87> - 경우에 따라, 생성물 B 상에서 수행(여기서, 하이드록실 공여체는 무기 염기이고 유기 용매는 극성 용매이다)하여 화학식 C의 모노하이드록시실란(이후, "생성물 C"라 함)을 수득한다.

<88> 화학식 C



<89>

위의 화학식 C에서,

Hal, R 및 R'는 위에서 정의한 바와 같다.

<90> 최종적으로, 폴리실플라이드의 작용에 의해 생성물 C를 황화시켜 화학식 I의 생성물을 수득한다.

<91> 본 발명에 따르는 방법의 특정 단계(알코올 분해, 황화)는 적어도 일반적인 용어로 황화 알콕시실란, 예를 들면, 머캅토알콕시실란 또는 폴리실플라이드 알콕시실란의 합성에 이미 적용되었다[참조: 프랑스 공개특허공보 제2149339호 또는 미국 특허 제4076550호, 프랑스 공개특허공보 제2206330호, 유럽 공개특허공보 제0694552호 또는 미국 특허 제5405985호]. 그러나, 본 발명자도 알고 있는 바와 같이, 상기 단계들은 지금까지 모노하이드록시실란 폴리실플라이드를 수득하기 위해 조합되어 기술되어 있지 않다.

<92> 출발 실란(생성물 A)의 할로젠(Hal)은 동일하거나 상이할 수 있고, 바람직하게는 브롬 및 염소로부터 선택되고, 염소가 보다 바람직하게 사용된다. 일반적으로, 출발 할로실란(생성물 A) 및 이의 중간 유도체(생성물 B 또는 C)는 액체이다. 이들은 그 자체로 사용되거나 본 발명의 방법의 각종 단계의 수행 동안 적합한 용매에 희석시킬 수 있다.

<93> 따라서, 제1의 임의 알코올 분해 단계는 생성물 A의 규소원자에 의해 매개된 할로젠(Hal)을 반응 동안 유리된 산 할라이드를 포획하기 위한 유기 염기의 존재하에 알코올의 알콕실 그룹(OR")으로 대체시키는 것으로 이루어

진다. 알코올(R'-OH)의 탄화수소 라디칼 R"는 바람직하게는 탄소수가 1 내지 8이다. 보다 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 특히 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬, 보다 특히 메틸 또는 에틸로부터 선택된다. 아민, 바람직하게는 3급 아민, 예를 들면, 트리에틸아민이 형성되는 산 할라이드를 포획하기 위한 유기 염기로서 사용될 수 있다. 산 할라이드의 포획을 개선시키기 위해, 알코올 분해는 바람직하게는 15°C 미만, 보다 바람직하게는 10°C 미만의 온도에서 수행한다.

<94> 가수 분해 단계는 또한 불활성 무기 용매, 예를 들면, 에테르 중에서, 형성되는 산 할라이드를 포획하기 위한 유기 염기의 존재하에 물의 작용에 의해 출발 할로겐화 실란(생성물 A) 상에서 직접 수행할 수 있다.

<95> 그러나, 출발 할로겐화 실란은 바람직하게는 가수분해 전에 알코올 분해된다. 생성물 B의 가수분해는 극성 유기 용매, 바람직하게는 알코올에서 수용액 중의 무기 염기의 작용에 의해 수행한다. 무기 염기는 바람직하게는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 수산화물, 특히 수산화나트륨(NaOH)이다. 염기는 바람직하게는 약간 과량으로 사용된다. 이러한 과량은 반응 말기에 약산, 예를 들면, 인산이수소칼륨에 의해 중화된다. 극성 유기 용매는 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알코올, 보다 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알코올, 보다 특히 메탄올이다.

<96> 최종 황화 단계는 화학식 M<sub>2</sub>S<sub>x</sub> 또는 M'S<sub>x</sub>의 암모늄 또는 금속 폴리설파이드(여기서, x는 2 이상이고, M은 알칼리 금속 또는 NH<sub>4</sub>이고, M'는 Zn 또는 알칼리 토금속이다)를 사용하여 수행할 수 있다. 이러한 화합물의 예는 Na, K, Cs, Rb, Ca, Mg, Zn 및 NH<sub>4</sub>의 폴리설파이드이고, x는 바람직하게는 2 내지 6, 보다 바람직하게는 2 내지 4이다. 다황화나트륨 Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>, 특히 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>6</sub>(이러한 폴리설파이드는 바람직하게는 Na<sub>2</sub>S 상에 황(S<sub>8</sub>)을 작용시켜 수득한다)가 바람직하게 사용된다. 공지된 방법으로, 폴리설파이드를 반응 파트너가 완전 또는 부분 가용성인 무기 또는 유기 용매, 예를 들면, 물, 알코올, 케톤 또는 에테르 중에서 제조한다.

<97> 그러나, 생성물 C의 실란을 관능기의 기생 알코올 분해 반응으로 인한 알콕시실란 폴리설파이드 형태의 부산물의 형성 위험을 제거하기 위하여, 황화 단계를 알코올의 부재하에 수행하는 것이 바람직하다. 이러한 경우에서, 반응은 바람직하게는 수성 상, 보다 바람직하게는 알콕시실란 폴리설파이드의 합성에 관한 유럽 공개 특허공보 제0694552호 또는 미국 특허 제5405985호에 기술된 2상 물/유기 용매 매질(예: 톨루엔, 크실렌, 벤젠 또는 헵탄 또는 이의 등가물)에서 수행한다. 반응은 공지된 방법으로 상 전이 촉매 및 화학식 M"Hal 또는 M"SO<sub>4</sub>의 염(여기서, M"는 Li, Na 및 K로부터 선택되고, Hal은 F, Cl 및 Br로부터 선택된다)의 존재하에 수행한다. 사용되는 염은 바람직하게는 NaCl, NaBr 및 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로부터 선택되고, NaCl이 보다 바람직하게 사용된다. 염의 양은, 예를 들면, 수용액의 10중량% 내지 용액의 완전 포화량 이하로 다양할 수 있다. 상 전이 촉매는, 예를 들면, 테트라부틸암모늄 브로마이드(TBAB)이다.

<98> 황화 단계는 바람직하게는 불활성 기체, 예를 들면, 아르곤하에 수행한다. 반응 매질의 온도는 중요하지 않으나, 예를 들면, 주위 온도에서 수행할 수 있다. 그러나, 반응의 속도를 증가시키기 위해 승온, 예를 들면, 60 내지 100°C, 심지어 용매의 비점 이하에서 수행하는 것이 바람직하다. 하이드록시실란(생성물 C) 및 (암모늄 또는 금속) 폴리설파이드 사이의 물 비는 바람직하게는 화학량론적 양에 대하여 약간 과량의 폴리설파이드를 달성하도록 조절된다.

<99> 황화가 유기 상에서 수행되는 경우, 생성물 C는 그 자체가 바람직하게는 불활성 유기 용매, 예를 들면, 알코올, 케톤 또는 에테르에 예비 희석된다. 반응이 완결되면, 형성된 염(금속 할라이드)을 여과하고, 유기 용매를 진공 증류에 의해 여액으로부터 제거한다. 황화를 수성 상 또는 2상 매질(물/유기 용매)에서 수행하는 경우, 경우에 따라, 생성물 D를 함유하는 유기 상을 분리하고, 잔류 용매를 진공하에 증류한다.

<100> 상기 기술된 방법에 따라 합성된 모노하이드록시실란 폴리설파이드는 폴리설파이드의 혼합물(예: x는 2 내지 9 이다)이므로, x의 평균값은 정수가 아니다. 목적하는 x의 평균 값은 2 내지 6, 보다 바람직하게는 2 내지 4이다.

<101> II-3. 커플링제로서의 용도

<102> 위에서 언급한 바와 같이, 이의 이관능성으로 인해, 본 발명의 화합물은, 예를 들면, 반응성 중합체성 매트릭스(특히 고무 매트릭스) 및 하이드록실화 표면을 갖는 물질, 특히 무기(예: 유리 섬유) 또는 금속 물질(예: 카본 스틸 또는 스테인레스 스틸 와이어) 사이의 결합을 생성시키기 위한 커플링제로서 유익한 산업 적용성을 갖는다.

<103> 제한하는 것이 아니라, 화합물은, 예를 들면, 타이어 제조용으로 의도된 고무 조성물에서 특히 백색 충전제 또

는 강화 무기 충전제 및 디엔 탄성중합체의 커플링에 사용될 수 있다. "강화 무기 충전제"는 공지된 방법으로 카본 블랙과 대조적으로 "백색" 충전제 또는 때때로 "맑은" 충전제라 하는 이의 색상 및 기원(천연 또는 합성)이 무엇이든, 무기(inorganic 또는 mineral) 충전제를 의미하며, 이러한 무기 충전제는 그 자체가 중간 커플링제 이외의 기타 수단 없이 타이어의 제조용으로 의도된 고무 조성물을 강화시킬 수 있다. 즉, 이의 강화 기능에서 종래의 타이어 등급 카본 블랙 충전제를 대체할 수 있다.

<104> 이러한 용도에 대하여, 디엔 탄성중합체는 바람직하게는 폴리부타디엔(BR), 합성 폴리이소프렌(IR), 천연 고무(NR), 부타디엔-스티렌 공중합체(SBR), 부타디엔-이소프렌 공중합체(BIR), 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체(NBR), 이소프렌-스티렌 공중합체(SIR), 부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체(SBIR) 및 이들 탄성중합체의 혼합물로 이루어진 고급 불포화 디엔 탄성중합체의 그룹으로부터 선택된다.

<105> 모노하이드록시실란 무기 충전제가, 예를 들면, 승용차 타이어 트레드의 일부 또는 전부를 구성하는 고무 조성물에서 (무기 충전제/디엔 탄성중합체) 커플링을 위해 사용되는 경우, 디엔 탄성중합체는 바람직하게는 SBR 또는 SBR 및 다른 디엔 탄성중합체, 예를 들면, BR, NR 또는 IR의 블렌드(혼합물)이다. SBR 탄성중합체가 사용되는 경우, 이는 특히 스티렌 함량이 20 내지 30중량%이고, 부타디엔 잔기의 비닐 결합의 함량이 15 내지 65%이고, 트란스-1,4 결합의 함량이 15 내지 75%이고, 유리전이온도("Tg", ASTM 표준 D3418-82에 따라 측정)이 -20 내지 -55°C인 SBR이고, 바람직하게는 용액에서 제조된 이러한 SBR 공중합체(SSBR)는 가능하게는 시스-1,4 결합이 90% 이상인 폴리부타디엔(BR)과의 혼합물로 사용된다.

<106> 트레드가 차량 타이어, 예를 들면, 중장비 차량 타이어에 사용하고자 하는 경우, 디엔 탄성중합체는 바람직하게는 이소프렌 탄성중합체, 즉 천연 고무(NR), 합성 폴리이소프렌(IR), 각종 이소프렌 공중합체 및 이들 탄성중합체의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 디엔 탄성중합체이고, 이러한 경우, 고무는 보다 바람직하게는 천연 고무 또는 시스-1,4 결합의 함량이 90% 초과, 보다 바람직하게는 98% 초과인 시스-1,4 형태의 합성 폴리이소프렌을 포함한다.

<107> 본 발명의 모노하이드록시실란 폴리실파이드는 디엔 탄성중합체 및 1phr(탄성중합체 100부당 중량부) 초과, 보다 바람직하게는 2 내지 20phr의 바람직한 양으로 사용되는 강화 무기 충전제, 예를 들면, 실리카를 커플링하는데 충분히 효과적인 것으로 입증되었다. 이들은 유익하게는 무기 충전제로 강화되고 타이어 제조용으로 의도된 고무 조성물에 존재하는 유일한 커플링제를 구성할 수 있다.

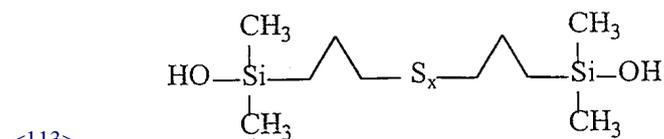
<108> 언급될 수 있는 강화 무기 충전제는 실리카 형태, 특히 실리카(SiO<sub>2</sub>), 또는 알루미늄 형태, 특히 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 또는 알루미늄(산화물-)수산화물의 무기 충전제 또는 상기 언급된 특허 또는 특허원에 기술된 강화 티탄 산화물이다.

<109> 본 발명의 하이드록시실란은 강화 무기 충전제상에 (하이드록시실릴 관능기를 통해) 이미 그래프트된 형태로 사용될 수 있으며, 유리 폴리실파이드 관능기 S<sub>x</sub>에 의해 디엔 탄성중합체에 이러한 방법으로 "예비 커플링된" 무기 충전제를 결합시킬 수 있다.

<110> III. 발명의 양태의 실시예

<111> 다음의 양태 실시예에서, 본 발명은 화학식 III의 비스(프로필디메틸실란올)폴리실파이드를 사용하여 수행된다.

<112> 화학식 III

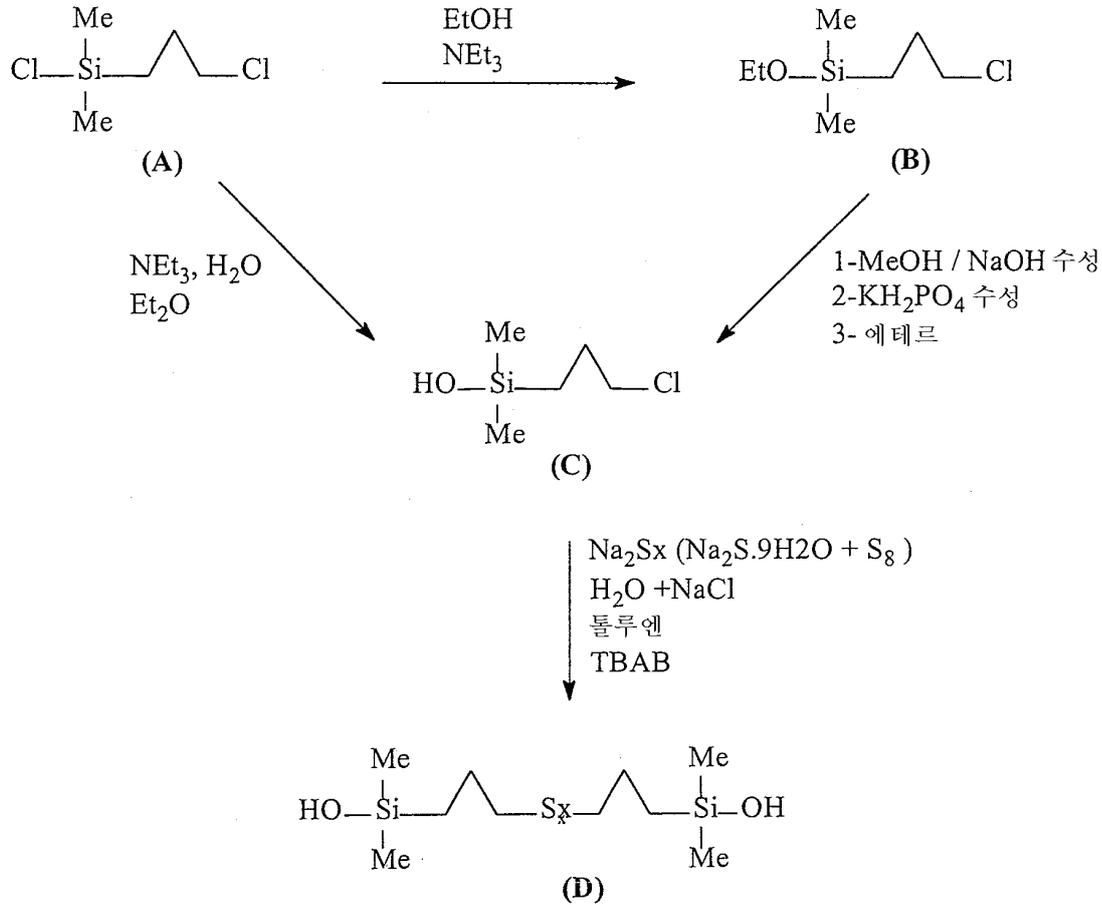


<114> III-1. 모노하이드록시실란 폴리실파이드의 합성

<115> 이러한 시험은 우선 클로로프로필디메틸클로로실란(이후, "생성물 A"라 함)으로부터 출발하여 클로로프로필디메틸에톡시실란(이후, "생성물 B"라 함, 임의 단계) 및 클로로프로필디메틸실란올(이후, "생성물 C"라 함)을 통해 2 또는 3단계로 본 발명에 따르는 방법을 사용하여 화학식 III의 화합물(이후, "생성물 D"라 함)의 합성을 기술한다.

<116> 사용되는 반응식은 다음과 같다:

**반응식 1**



<117>

<118> a) 클로로프로필디메틸에톡시실란(생성물 B)의 제조

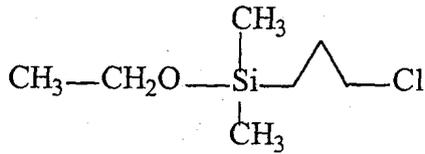
<119> 제1 단계는 생성물 A의 규소원자에 의해 매개된 염소를 에탄올의 에톡시 그룹으로 대체시키는 알코올 분해를 포함하며, 이러한 반응은 반응 동안 유리되는 염산을 포획하기 위한 트리에틸아민의 존재하에 수행한다.

<120> 에탄올(Normapur 등급) 950ml 및 트리에틸아민 288ml(2.07mol 또는 209g)을 아르곤의 스트림하에 시린지를 사용하여 응축기 및 자기 교반기가 장착된 2ℓ 3구 플라스크(24시간 동안 오븐에서 사전에 건조시킴)에 도입한다. 혼합물을 약 5℃의 온도로 냉각시키고, 생성물 A(237.7g 또는 1.38mol, 참조 SIC2336.0하에 판매되는 ABCR의 제품)를 연동 펌프를 사용하여 가한다. 유리된 염산을 즉시 트리에틸아민에 의해 포획시켜 트리에틸아민 클로로하이드라이드를 형성한다.

<121> 첨가가 완료되면(약 8시간 후), 얼음 욕을 제거하면서 주위 온도에서 밤새 아르곤 스트림하에 계속 교반한다. 8시간 후, GPC(기체 상 크로마토그래피) 분석은 출발 생성물 A에 상응하는 피크의 부재 및 클로로프로필디메틸 에톡시실란(생성물 B)의 형성을 나타낸다. 반응 매질을 Alhin 튜브를 통해 여과하여 트리에틸아민 클로로하이드라이드로부터 에탄올 중에 용해된 생성물 B를 분리한다.

<122> 생성물 B 함유 여액을 농축시키고 진공 증류(2mmHg, 오일 욕 온도 70℃, 오버헤드 온도 45℃)시켜 과량의 유리 트리에틸아민을 제거하고 순수한 상태로 생성물 B를 분리한다.

<123> 이러한 방법으로, 무색 액체 160g을 수집하고, NMR 및 질량 분광에 의한 분석은 이것이 목적하는 화학식



의 생성물 B임을 나타낸다.

<124>

b) 클로로프로필디메틸실란올(생성물 C)의 제조

<125>

제2 단계는 앞선 에톡시실란을 가수분해(메탄올 중의 용액에서)하여 하이드록시실란을 수득하는 것으로 이루어진다. 이러한 반응은 NaOH의 수용액의 작용에 의해 수행한다. 반응 후, 초기에 도입된 과량의 염기를 인산이 수소칼륨으로 중화시킨다.

<126>

수산화나트륨 2.62g(65mmol 또는 생성물 B에 대하여 2.4당량)을 응축기 및 자기 교반기가 장착된 100ml 3구 플라스크에 도입하고, 탈염수 15ml에 용해시킨다. 용해가 완결되고, 용액의 온도가 주위 온도로 될 때, 메탄올 20ml를 가한 다음, 적하 깔때기를 사용하여 메탄올 35ml에 희석된 이미 제조된 생성물 B(5g 또는 27.7mmol)을 가한다. 반응 매질을 90분 동안 교반하고, 인산이수소칼륨의 수용액(물 200ml 중의 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 16g)에 붓는다. pH가 7인 생성된 용액을 수분 동안 교반하고, 에테르 200ml와 합하여 형성된 생성물 C를 추출한다. 2상 매질을 약 30 내지 45분 동안 교반하고, 분액 깔대기에 넣는다. 분리된 유기 상을 물로 1회 세척하고, MgSO<sub>4</sub>로 건조시킨 다음, 여과하고, 진공하에 농축한다.

<127>

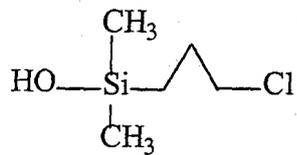
이러한 방법으로 수거한 조 반응 생성물의 GPC 크로마토그램은 각각 (i) 아마도 생성물 B에 대한 메탄올의 반응으로부터 나타나는 클로로프로필디메틸메톡시실란(H NMR에 따라 단위의 2% 정도), (ii) 대부분 생성물 C(H NMR에 따라 단위의 85% 정도) 및 (iii) 비스(클로로프로필)테트라메틸디실록산(단위의 13%의 양으로 존재)로 할당될 수 있는 3개의 피크를 나타낸다.

<128>

생성물 C를 벌브 튜브 오븐(Kugelrohr)에서 수행되는 진공 증류에 의해 분리할 수 있다. 이러한 증류 동안, 오븐의 선택된 온도는 바람직하게는, 생성물 C가 축합되어 상응하는 디실록산이 생성되는 축합 위험을 최소화하기 위해 45°C 미만이다. 따라서, 클로로프로필디메틸메톡시실란이 1.3mbar의 진공 및 35°C의 온도를 적용시켜 제거되면, 생성물 C를 온도를 40°C로 상승시켜 1mbar의 진공하에 분리한다. 이의 보다 높은 비점으로 인해, 비스(클로로프로필)테트라메틸디실록산은 증류 플라스크에 남아 있다.

<129>

이러한 방법으로, 순수한 무색 액체 2.48g을 분리하고, NMR 및 질량 분광에 의한 분석은 화학식



의 생성물 C가 수득됨을 나타낸다.

<130>

이미 설명한 바와 같이, 생성물 C는 또한 출발 생성물 A를 불활성 유기 용매(에테르) 중에서 하이드록실 공여체로서 물 및 유리되는 염산을 포획하기 위한 트리에틸아민의 존재하에 가수분해시켜 직접 제조할 수 있다. 바람직하게는 과량의 물을 목적하는 반응을 촉진하고, 생성된 실란올의 부가된 클로로실란 상의 축합 반응을 배제하기 위해 도입한다. 약간 과량의 트리에틸아민의 사용은 모든 염산이 포획됨을 보장하고, 잔류 트리에틸아민은 반응 완결시 증류된다.

<131>

보다 구체적으로, 다음 방법이 사용된다: 트리에틸아민 9.78ml(70.1mmol 또는 생성물 A에 대하여 1.5당량), 물 3.36g(187mmol 또는 생성물 A에 대하여 4당량) 및 에테르 150ml를 응축기 및 자기 교반기가 장착된 500ml 3구 플라스크에 도입한다. 용액을 빙욕(온도 < 10°C)으로 냉각시키고, 생성물 A(에테르 80ml 중의 8.0g 또는 46.7mmol)의 용액을 서서히 가한다. 트리에틸아민 클로로하이드레이트에 상응하는 백색 침전물이 즉시 나타난다. 생성물 A의 첨가가 완료되면, 반응 매질을 30분 동안 교반하면서, 10°C 미만의 온도를 유지시킨다. 형성된 침전물을 여과하고, 수거된 여액을 황산마그네슘으로 건조시킨 다음, 여과하고, 진공하에 농축시킨다. 잔류 트리에틸아민을 증류에 의해 제거한다. 이러한 방법으로, 선명한 황색 액체 6.1g을 수거하고, NMR 및 질량 분광에 의한 분석에 따르면 이는 생성물 C(생성물 순도는 95% 초과이다)에 상응한다.

<132>

c) 다황화 하이드록시실란(생성물 D)의 제조

<133>

당해 최종 단계에서, 나트륨을 수성 매질에서 황화나트륨 Na<sub>2</sub>S에 삽입시켜 생성된 다황화나트륨의 염소원자를 툴

루엔 중의 용액에서 생성물 C의 2개의 분자로 대체한다. 반응은 상 전이 촉매(TBAB) 및 염화나트륨 NaCl의 존재하에 수행한다.

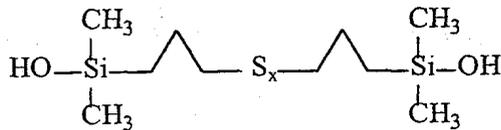
<134> Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O 3.50g(또는 14.5mmol) 및 황 1.40g(또는 43.7mmol)을 NaCl 수용액 40ml(5.0g 또는 85.8mmol)에 용해시키고, 톨루엔 8ml를 응축기 및 자기 교반기가 장착된 250ml 3구 플라스크에 도입한다. 혼합물을 85℃로 가열하고, 온도가 상승되면, 반응 매질은 황색에서 심적색으로 색 변화가 관찰된다.

<135> 셋포인트(setpoint) 온도에 도달하면, TBAB 0.25g(또는 0.77mmol)의 분취량을 1회 가하고, 톨루엔 30ml에 용해된 생성물 C(4.60g 또는 28.6mmol)을 적가한다. 첨가 동안, 톨루엔 상은 밝은 적색이 점진적으로 오렌지색으로 되고, 초기 밝은 적색 수성 상은 보다 얇아져서 최종적으로 첨가 완료시 무색 및 투명해진다. 85℃의 온도에서 75분 동안 계속 반응시키고, 반응 매질을 아르곤하에 냉각한다.

<136> 반응 매질을 분리 갈때기에 붓고 톨루엔 상을 분리한 다음, 황산마그네슘으로 건조시키고, 물로 세척한다. 유기 용액을 여과하고, 에테르로 재추출한 다음, 벌브 튜브 오븐(40℃)에서 증류시켜 잔류 클로로프로필디메틸실란올(생성물 C)을 회수한다.

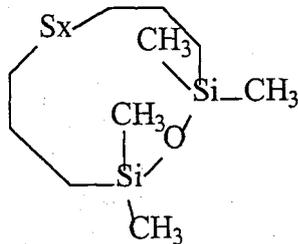
<137> 최종적으로, 점성 적-오렌지색 액체 3.82g을 회수하고, 이의 NMR 및 질량 분광에 의한 분석은 화학식 III의 비스(프로필디메틸실란올)폴리설파이드 약 95% 및 화학식 IV의 사이클릭 실록산 화합물 약 5%를 포함(몰%)함을 나타낸다.

<138> 화학식 III



<139>

**화학식 IV**



<140>

<141> 이러한 방법으로 합성된 생성물 D는 x의 평균 값이 3.7인 디설파이드(x=2) 내지 헥사설파이드(x=6)의 폴리설파이드의 분포로 이루어진다. NMR로 측정된 디설파이드 δ 함량은 폴리설파이드 단위의 약 18%에 상응한다.

<142> 따라서, 이러한 생성물은 특히 알콕시실란 폴리설파이드, 예를 들면, TESPT의 경우에서와 같이, x의 평균 값이 4에 근접하는 폴리설파이드의 분포로 이루어진다. 변형된 합성 조건이 x가 가변 평균 값을 갖는, 바람직하게는 2 내지 6, 보다 바람직하게는 2 내지 4인 기타 폴리설파이드 분포의 제조를 가능케 한다.

<143> III-2. 커플링제로서의 용도

<144> 이러한 시험의 목적은 본 실시에서 참조 물질인 통상의 커플링제(알콕시실란 폴리설파이드, TESPT)와 비교하여 고무 타이어 조성물에서 커플링제로서의 본 발명의 하이드록시실란의 개선된 성능을 입증하기 위한 것이다.

<145> 따라서, 이를 위해, SBR 및 BR 탄성중합체를 기본으로 하고 실리카로 강화된 2개의 고무 조성물 C-1 및 C-2를 제조하고, 이들 조성물은 승용차 타이어용 트레드용으로 의도된다. 이들 조성물은 사용되는 커플링제를 제외하고는 동일하다:

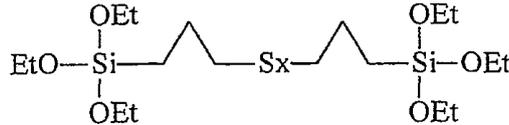
<146> - 조성물 C-1: TESPT

<147> - 조성물 C-2: 상기 합성된 생성물 D

<148> 이들 조성물을 공지된 방법으로 다음과 같이 제조한다: 디엔 탄성중합체(또는 경우에 따라, 디엔 탄성중합체의 혼합물), 강화 충전제, 커플링제 및 가황 시스템을 제외한, 각종 기타 성분을 내부 혼합기에 70%로 충전하고,

초기 탱크 온도는 약 60℃이다. 초기 열역학적 가공(비-제조 단계)을 약 165℃의 최대 "강하" 온도에 도달할 때까지 하나 또는 2개의 단계(전체 혼련 시간은 약 7분이다)로 수행한다. 수득된 혼합물을 회수하고, 냉각시킨 다음, 가황 시스템(황 및 설펜아미드 촉진제)를 30℃에서 모두를 3 내지 4분 동안 혼합("제조" 단계)하여 외부 혼합기(호모-피니셔)에 가한다. 조성물을 시트(두께 2 내지 3mm) 또는 고무의 박막의 형태로 캘린더링하여 물리적 또는 기계적 특성을 측정하거나, 압출시켜 프로파일된 성분을 형성시키고, 목적하는 치수로 커팅 및/또는 어셈블링한 후, 예를 들면, 타이어용 반가공 생성물, 특히 승용차 타이어용 트레드로서 직접 사용할 수 있다.

<149> TESPT(조성물 C-1)은 화학식  $[(C_3H_7O)_5Si(CH_3)_2S_2]_2$ 의 비스(1-트리에톡시실릴프로필)테트라설파이드이다. 이는, 예를 들면, 상표명 "Si69"(또는 카본 블랙에 50중량%로 지지되는 경우, "X50S") [제조원: Degussa] 또는 "Silquest A1289" [제조원: Witco]으로 시판된다(둘 다의 경우, x의 평균값이 4에 근접하는 폴리설파이드 S<sub>x</sub>의 시판 혼합물이다).



<150> TESPT는 화학식  $[(C_3H_7O)_5Si(CH_3)_2S_2]_2$ 의 화합물(여기서, Et는 에틸이다)이다.

<151> 이 구조는 본 발명에서 시험하는 본 발명의 모노하이드록시실란(화학식 III)과 매우 밀접하며, 화학식 III은 3개의 통상의 알콕실 그룹 대신 1개의 하이드록실 그룹 및 2개의 메틸의 존재만이 상이하다.

<152> 표 1 및 표 2는 2개의 조성물의 제형(표 1 - phr로 나타낸 상이한 생성물의 양) 및 경화(150℃에서 약 30분) 전과 후의 이들의 특성을 나타낸 것이다. 가황 시스템은 황 및 설펜아미드 촉진제로 이루어진다. 시험되는 2개의 조성물(표 1에 나타내지 않음)은 흑색 안료 및 황-UV 제로서 사용되는 소량의 카본 블랙 N330(6phr)을 추가로 포함한다.

<153> 도 1 및 도 2는 각각 레오그램[가황 시간(분)의 함수로서 토크(dN.m)] 및 신도(%)의 함수로서 모듈러스 곡선(MPa)을 나타낸다. 이들 곡선은 도 1에서 C1 및 C2 및 도 2에서 C1' 및 C2'이며 각각 조성물 C-1 및 C-2에 상응한다.

<154> 표 2의 각종 결과의 검토는 다음의 관찰을 제공한다:

<155> - 생성물 D를 포함하는 조성물 C-2는 대조 조성물 C-1보다 더 단축된 스킵 시간을 나타내며, 이러한 시간 T5는 스킵 문제에 대하여 만족할 만한 안전 수익을 제공하기에 충분하다.

<156> - 무니 가소성 값은 모든 경우에서 낮고(85 내지 90MU), 가장 낮은 값은 조성물 C-2에서 기록된다. 이는 경화되지 않은 상태에서 고무 조성물의 매우 양호한 가공성을 나타내며, 적어도 알콕시실란 폴리설파이드를 사용하는 종래의 조성물의 경우 만큼 양호하다.

<157> - 경화후, 대조 조성물과 비교하여 조성물 C-2는 매우 비슷한, 높은 변형(M100 및 M300)에서의 모듈러스 값 및 (M300/M100) 비를 나타내며, 이들 둘 다는 생성물 D에 의해 제공된 커플링 특성을 당해 분야의 숙련가에게 명백히 나타낸다.

<158> -이력 현상 특성은 (낮은 회전 저항과 동의어인) 보다 낮은  $\tan(\delta)_{\max}$  값에 의해 예시된 바와 같이 조성물 C-2에 대하여 약간 개선되었다.

<159> - 최종적으로 무엇보다도, 조성물 C-2는 예기치 않게도 대조 조성물보다 2배 이상 높은 전환율 상수 K에 의해 구별된다. 즉, 조성물의 경화는 명백히 보다 단축된 시간에서 수행될 수 있다.

<160> 도 1의 레오그램은 본 발명의 하이드록시실란을 함유하는 조성물 C-2의 우수성을 입증한다. 유도 시간은 대조 조성물의 유도 시간에 가깝고, 최대 토크는 대조 조성물과 동일하나, 명백히 보다 단축된 시간에서 달성되고, 보다 높은 전환율 상수 K를 갖는다.

<161> 도 2는 앞선 관찰을 입증한다: 곡선 C2'(조성물 C-2) 및 곡선 C1'(대조 조성물 C-1)이 특히 고무의 강화 및 내마모성 능력을 나타내는 보다 큰 신도에 대하여 대부분 일치한다.

<162> 요약하면, 본 발명의 모노하이드록시실란을 함유하는 조성물의 전반적인 거동은 적어도 종래의 알콕시실란 폴리설파이드, 예를 들면, TESPT를 함유하는 경우와 동일한, 강화 무기 충전제와 디엔 탄성중합체 사이의 고품질의 결합(또는 커플링) 및 예기치 않은 매우 명백히 개선된 가황능을 반영한다.

<163> 고무 조성물 그 자체의 제조 동안 및 이들 조성물을 혼합시킨 고무 제품의 경화 동안 알콧시실란의 알콧실 그룹 (예: TESPT의 에콧실 그룹)이 사실상 알코올(에탄올) 방출의 원인이므로, 알콧시실란 폴리실과이드, 예를 들면, TESPT를 본 발명의 하이드록시실란 폴리실과이드로 대체하여 VOC("휘발성 유기 화합물")의 방출에 의해 야기되는 문제점 및 환경에 대하여 상당한 이점을 구성한다.

<164> 요약하면, 본 발명의 모노하이드록시실란은 타이어 제조, 특히 트레드가 승용차 또는 산업용 중장비 차량용 타이어용으로 의도되는 경우, 낮은 회전 저항 및 높은 내마모성을 갖는 타이어용 트레드의 제조에 특히 사용되는 고무 조성물에서 커플링제로서 특히 유익하게 사용될 수 있다.

**표 1**

<165>

조성물 번호	C-1	C-2
SBR(1)	75	75
BR(2)	25	25
실리카(3)	80	80
알콧시실란(4)	6.4	-
생성물 D(5)	-	4.6
DPG(6)	1.5	1.5
ZnO	2.5	2.5
스테아르산	2	2
산화방지제(7)	1.9	1.9
황	1.1	1.1
촉진제(8)	2	2

<166> (1) SBR은 1,2-폴리부타디엔 단위 59.5%, 스티렌 26.5%를 갖고, 방향족 오일 37.5중량%(또는 무수 SBR 100phr 당 오일 37.5phr)로 증량됨, Tg=-29°C, 무수 SBR로 나타냄.

<167> (2) BR은 1,2 4.3%, 트란스 2.7%, 시스-1,4 93%를 가짐(Tg=-106°C)

<168> (3) 실리카 형 "HD" -"Zeosil 1165 MP"(Rhodia), 마이크로비드 형태(BET 및 CTAB: 약 150-160m<sup>2</sup>/g).

<169> (4) TESPT("Si69", DEGUSSA-HULS).

<170> (5) 합성된 생성물 D[비스(프로필디메틸실란올)폴리실과이드, 95mol%].

<171> (6) 디페닐구아니딘("Vulcacit D", Bayer).

<172> (7) N-1,3-디메틸부틸-N-페닐-파라-페닐렌디아민("Santoflex 6-PPD", Flexsys).

<173> (8) N-사이클로헥실-2-벤조티아질 설펜아미드("Santocure CBS", Flexsys).

**표 2**

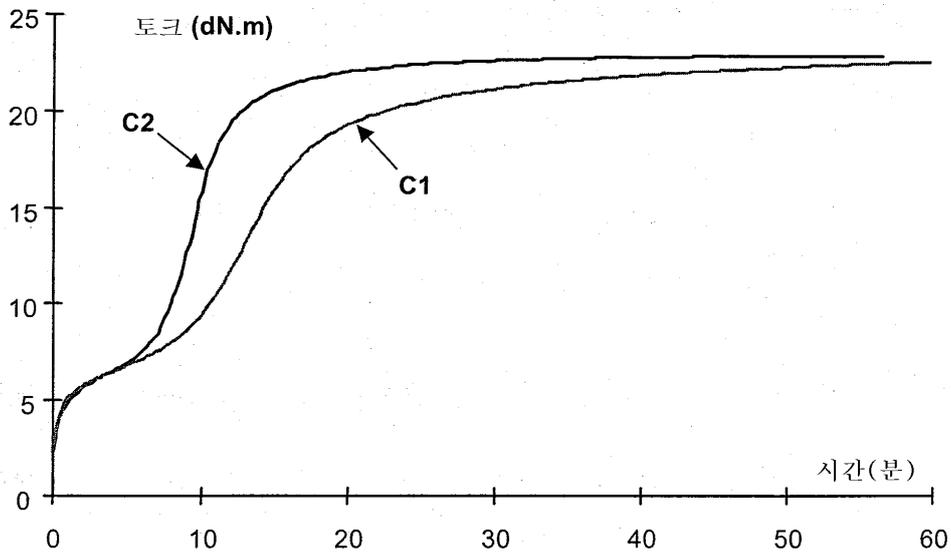
<174>

조성물 번호	C-1	C-2
<u>경화 전 특성</u>		
ML 1+4(MU)	90	85
T5(분)	20	13
t <sub>i</sub> (분)	9	7
t <sub>99</sub> (분)	41	21
K(분 <sup>-1</sup> )	0.14	0.32
t <sub>99</sub> -t <sub>i</sub> (분)	32	14
Δ 토크	17.8	19.6

경화 후 특성		
M10(MPa)	7.0	6.8
M100(MPa)	2.6	2.8
M300(MPa)	4.4	4.3
M300/M100	1.7	1.6
$\tan(\delta)_{\max}$	0.310	0.299
파단응력(MPa)	20.6	20.8
파단 신도(%)	416	443

도면

도면1



도면2

