

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C01B 33/193  
C01B 33/18  
C09C 1/30  
C08K 3/36

(11) 공개번호 10-2005-0029286  
(43) 공개일자 2005년03월24일

(21) 출원번호	10-2005-7001917	(87) 국제공개번호	WO 2004/014795
(22) 출원일자	2005년02월02일	국제공개일자	2004년02월19일
번역문 제출일자	2005년02월02일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2003/008021		
국제출원출원일자	2003년07월23일		

(30) 우선권주장	10235560.6	2002년08월03일	독일(DE)
	10330221.2	2003년07월04일	독일(DE)

(71) 출원인            대구사 악티엔게젤샤프트  
                          독일 40474 뒤셀도르프 베니히젠플라츠 1

(72) 발명자            우틀란트 슈테판  
                          미국 뉴 저지주 08502 벨 미드 호아글랜드 드라이브 34  
                          베마이어 안드레  
                          독일 48429 라이네 빈젠백 3  
                          루긴슬란드 데틀레프  
                          미국 뉴 저지주 07030 호보켄 원 인디펜던스 코트 아파트먼트 715  
                          슈텐첼 올레크  
                          독일 50999 쾰른 뮐러-아르마크-슈트라쎈 12

(74) 대리인            김영관  
                          홍동오

심사청구 : 없음

(54) 고분산성 침강 실리카

명세서

본 발명은 표면적이 큰 고분산성 침강 실리카, 이의 제조방법, 및 일반적인 차량, 오토바이 및 고속 차량용 타이어 충전제로서의 이의 용도에 관한 것이다.

타이어와 같은 엘라스토머 블렌드에 침강 실리카를 사용하는 것은 오랫동안 공지되어 왔다. 타이어에 사용되는 실리카는 엄격한 요건을 필요로 한다. 이들은 다루기 쉬워야 하고 고무에 완전히 분산되어야 하며 고무에 존재하는 충합체 쇄 및 기타의 충전제와 잘 결합해야 하고 카본 블랙과 유사하게 높은 내마모성을 가져야 한다. 따라서, 실리카의 분산성 이외에, 비표면적(BET 또는 CTAB) 및 오일 흡수능(DBP)이 중요하다. 실리카의 표면 특성은 이들의 가능한 용도의 중요한 결정 인자이다. 실리카의 특정한 용도(예를 들면, 엘라스토머 블렌드용 캐리어 시스템 또는 충전제)는 특별한 표면 특성을 필요로 한다.

이에 따라, 미국 특허 제6,013,234호에는, BET 및 CTAB 표면적이, 각각의 경우, 100 내지 350m<sup>2</sup>/g인 침강 실리카의 제조방법이 기재되어 있다. 당해 실리카는 엘라스토머 블렌드에 혼입시키기에 특히 적합하며, BET/CTAB 비가 1 내지 1.5이다. 유럽 공개특허공보 제0 937 755호에는, BET 표면적이 약 180 내지 약 430m<sup>2</sup>/g이고 CTAB 표면적이 약 160 내지 340m<sup>2</sup>/g인 각종 침강 실리카가 기재되어 있다. 이러한 실리카는 캐리어 재료로서 특히 적합하며 BET 대 CTAB 비가 1.1 내지 1.3이다. 유럽 공개특허공보 제0 647 591호에는, BET 대 CTAB 표면적의 비가 0.8 내지 1.1이고 이러한 표면 특성이 350m<sup>2</sup>/g 이하의 절대값을 채택할 수 있는 침강 실리카가 기재되어 있다. 유럽 공개특허공보 제0 643 015호에는, 치약에서 연마 및/또는 증점 성분으로서 사용될 수 있고 BET 표면적이 10 내지 130m<sup>2</sup>/g이며 CTAB 표면적이 10 내지 70m<sup>2</sup>/g이고, 즉 BET 대 CTAB 비가 약 1 내지 5.21인 침강 실리카가 소개되어 있다.

엘라스토머 블렌드, 특히 자동차 타이어용 충전제로서 특히 바람직한 실리카가 유럽 공개특허공보 제0 901 986호에 기재되어 있으며, 이의 특성은 다음과 같다:

BET 표면적 120 내지 300m<sup>2</sup>/g

CTAB 표면적 100 내지 300m<sup>2</sup>/g

BET/CTAB 비 0.8 내지 1.3

시어즈 수(Sears number) (0.1N NaOH의 소모량) 6 내지 25ml

DBP 수 150 내지 300g/100g

WK 계수 < 3.4

분해된 입자의 입자 크기 < 1.0μm

분해되지 않은 입자의 입자 크기 1.0 내지 100μm

차량 타이어는 이의 최종 용도에 따라 매우 상이한 요건을 필요로 한다. 자동차 및 트럭 타이어로 대충 분류한다면, 적어도 다음의 차이를 고려해야 한다:

	자동차 타이어 요건 (권장치)	트럭 타이어 요건 (권장치)
주요 트레드 성분	E- 및 S-SBR/BR 블렌드	BR 블렌드로서 부분적으로 NR
재생능	중요하지 않음	3배 이상
원거리 성능	유럽에서는 40,000km USA에서는 64,000km	3 × 200,000km
최대 속도	160 - 240km/h 이상	100km/h(최대 140km/h)
충전압	2.2bar	8.5bar
차축당 하중-운반 용량	1000kg	6300kg(1개의 타이어 장착시)
오프로드 사용	낮음	높음
열 축적	낮음	매우 중요
회전 저항	매우 중요	중요
인장 강도	낮음	중요

본 발명의 목적을 위한 자동차는 주로 사적인 용도를 위한 사람 수송용 차량으로서, 즉, 예를 들면, 배달 차량과 같은 일반 차량이 아니다. 이것은 이들의 구조를 기초로 하면 자동차로서 분류될 수 있지만 통상적으로 고속으로 운전되는 차량은 포함하지 않는다. 이러한 차량은 표에 명시된 자동차 타이어와는 상이한 타이어 요건을 갖는다.

오토바이 및 고속 차량용 타이어도 마찬가지로 고속에서 높은 하중을 나타내고 매우 양호한 견식 및 습식 견인력을 나타내야 한다. 그러나, 우수한 견인력이 증가된 마모 및/또는 높은 회전 저항과 연계되어서는 안된다.

차량의 상이한 타이어 요건은 타이어에 사용되는 충전제에 대해서도 상응하는 결과를 갖는다. 자동차 타이어에서 오래전부터 확립된 충전제 시스템으로서 실리카와 유기 화합물을 혼합하면 회전 저항이 감소하고 견인력이 증가되며 마모가 감소한다. 이러한 향상된 특성들을 트럭과 같은 일반 차량용 타이어에 전가시키는 것이 바람직할 수 있는데, 그 이유는 회전 저항의 감소가 연료 소모 저하와 관련되기 때문이다. 그러나, 이러한 차량의 상이한 타이어 요건으로 인해, 사용되는 충전제 측면에서의 요건도 자동적으로 달라진다.

자동차 타이어에 사용되는 실리카는, 필요 요건이 상이하기 때문에, 트럭 타이어, 오토바이용 타이어 및 고속 차량용 타이어에 사용하기에 적합하지 않은 것으로 밝혀졌다. 따라서, 본 발명의 목적은 이러한 차량에 구체적으로 적용되는 특성을 갖는 침강 실리카를 제공하는 것이다. 숙련자들은, 활성 카본 블랙을 타이어 충전제로서 사용할 경우, 타이어의 표면적 증가, 강화 및 이에 따른 내마모성 향상이 수득됨을 알고 있다. 그러나, 표면적이 높은 카본 블랙(CTAB 표면적 >130m<sup>2</sup>/g)의 사용은, 열 축적을 급격하게 증가시키기 때문에 이러한 충전물과의 혼합물에서는 제한된다(히스테리시스 거동은 DIN 53535 또는 상기 DIN에 인용된 참고 문헌에 기재되어 있거나 이에 따라 측정할 수 있다).

본 발명에 이르러, CTAB 표면적이 큰 침강 실리카가 상업용 차량 타이어 시스템, 오토바이용 타이어 및 고속 차량용 타이어를 위한 엘라스토머 블렌드에서 충전제로서 특히 적합한 것으로 밝혀졌다.

따라서, 본 발명은 BET 표면적이 178 내지 302m<sup>2</sup>/g이고 CTAB 표면적이 ≥170m<sup>2</sup>/g이며, DBP 수가 200 내지 300g/(100g), 바람직하게는 207 내지 276g/(100g)이고 시어즈 수(V<sub>2</sub>)가 10 내지 35, 바람직하게는 10 내지 25, 10 내지 20, 10 내지 16ml/(5g)인 침강 실리카를 제공한다.

따라서, 본 발명의 실리카를 충전제로서 사용하는 경우 히스테리시스가 크게 감소하기 때문에, 카본 블랙의 경우에 높은 히스테리시스로 인해 방해되었던 표면적을 실현할 수 있어 내마모성을 개선시킬 수 있다.

유럽 공개특허공보 제1 186 629호에는 타이어용 충전제로서 적합한 CTAB 표면적이 높은 실리카가 기재되어 있다. 유럽 공개특허공보 제1 186 629호에는 시어즈 수 및 이에 따른 실리카 표면에서의 하이드록실 그룹의 농도에 대한 기재가 명확하지 않다.

본 발명의 침강 실리카의 최대 CTAB 표면적은 300m<sup>2</sup>/g, 특히 170 내지 220m<sup>2</sup>/g 또는 245 내지 300m<sup>2</sup>/g일 수 있다.

본 발명의 침강 실리카의 BET 표면적은 바람직하게는 178 내지 257m<sup>2</sup>/g 또는 257 내지 300m<sup>2</sup>/g 또는 190 내지 230m<sup>2</sup>/g일 수 있다.

따라서, 본 발명은

pH가 7.0 내지 8.5인 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트 및/또는 유기 염기 및/또는 무기 염기의 수용액을 초기 충전물로서 도입시키는 단계(a),

물유리와 산성화제를 55 내지 95℃에서 10 내지 120분, 바람직하게는 10 내지 60분 동안 교반하면서 당해 초기 충전물에 동시에 계량도입하는 단계(b),

당해 혼합물을 산성화제로 pH 약 3.5로 산성화시키는 단계(e) 및

산성화된 혼합물을 여과하여 건조시키는 단계(f)를 포함하여,

BET 표면적이 178 내지 302m<sup>2</sup>/g이고 CTAB 표면적이 ≥170m<sup>2</sup>/g이며 DBP 수가 200 내지 300g/(100g)이고 시어즈 수(V<sub>2</sub>)가 10 내지 35ml/(5g)인 침강 실리카를 제조하는 방법을 제공한다.

BET 및 CTAB 표면적에 대해 앞서 명시한 바람직한 범위 이외에, 본 발명에 따라 제조한 침강 실리카는 각각의 경우에 독립적으로 다음의 바람직한 범위내의 특성을 가질 수 있다:

DBP 흡수 200 내지 300g/(100g), 특히 207 내지 276g/(100g)

WK 계수 ≤3.4, 바람직하게는 ≤3.0, 특히 ≤2.5

시어즈 수(V<sub>2</sub>) 10 내지 25, 특히 10 내지 20, 바람직하게는 10 내지 16ml/(5g)

WK 계수는 초음파에 의해 분해된 입자들(입자 크기: < 1.0μm)의 피크 높이에 대한 초음파에 의해 분해될 수 없는 입자들(입자 크기: 1.0 내지 100μm)의 피크 높이의 비로 정의된다(도 1 참조).

초기 충전물의 양은 최종 침전 용량의 약 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 또는 90%에 이를 수 있다. 초기 충전물에 첨가되는 염기성 화합물은 특히 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 토금속 수산화물, 알칼리 금속 카보네이트, 알칼리 금속 하이드로겐 카보네이트 및 알칼리 금속 실리케이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 물유리 및/또는 수산화나트륨 용액을 사용하는 것이 바람직하다. 초기 충전물의 pH는 7.0 내지 8.5, 바람직하게는 7.5 내지 8.5이다.

본 발명의 방법은 임의로 대기 시점(holding point)을 포함할 수 있다. 이 경우, 단계(b)와 단계(e) 사이에 다음 단계를 수행한다:

온도를 유지하면서 30 내지 90분 동안 계량도입을 중단하는 단계(c) 및

물유리와 산성화제, 바람직하게는 황산을 동일 온도에서 20 내지 120분, 바람직하게는 20 내지 80분 동안 교반하면서 동시에 계량도입하는 단계(d).

단계(b)와 단계(d) 동안 유기 또는 무기염을 추가로 첨가하는 것은 임의사항이다. 이는 각각의 경우, 물유리와 산성화제, 바람직하게는 황산을 첨가하는 시간에 걸쳐 연속적으로 용액으로 또는 고체로서 수행하거나, 배치식 첨가 형태로 수행할 수 있다. 또한, 성분 중의 하나 또는 둘 다에 염을 용해시킨 다음 이들을 상기 성분과 동시에 첨가하는 것도 가능하다.

무기염으로서는, 알칼리 금속염 또는 알칼리 토금속염을 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 다음의 이온의 배합물을 사용할 수 있다: Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, TiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, ZrO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, ZrO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, BO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

적합한 유기염은 포름산, 아세트산 및 프로피온산의 염이다. 언급할 수 있는 양이온에는 상기한 알칼리 금속 이온 또는 알칼리 토금속 이온이 포함된다. 용액 중의 상기 염의 첨가 농도는 0.01 내지 5mol/l 일 수 있다. 무기염으로서, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하는 것이 바람직하다.

단계(b)와 단계(d)에서 동일하거나 상이한 방식으로, 즉 동일하거나 상이한 농도 및/또는 첨가 속도로 산성화제를 공급할 수 있다.

유사하게는, 물유리도 단계(b) 및 단계(d)에서 동일하거나 상이한 방식으로 반응에 공급할 수 있다.

한 가지 특정 양태에 있어서, 단계(b) 및 단계(d)에서, 산성화제 및 물유리 성분은 단계(d)에서의 첨가 속도가 단계(b)에서의 첨가 속도의 125 내지 140%로 되도록 공급되고, 성분은 각각의 경우에 두 가지 단계 모두에서 등물 농도로 사용된다. 성분들을 동일한 농도와 첨가 속도에서 첨가하는 것이 바람직하다.

물유리(나트륨 실리케이트 용액) 이외에, 칼륨 실리케이트 또는 칼슘 실리케이트와 같은 기타의 실리케이트를 사용하는 것도 가능하다. 황산 이외에, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 또는 CO<sub>2</sub>와 같은 기타의 산성화제를 사용할 수도 있다.

본 발명의 실리카의 여과 및 건조는 숙련자들에게 친숙하며, 예를 들면, 인용된 문헌에서 알 수 있다. 자체 침강된 실리카를 바람직하게는 공기 이송 건조기, 분무 건조기, 락 건조기, 벨트 건조기, 회전 튜브 건조기, 플래쉬 건조기, 스펀-플래쉬 건조기 또는 노즐 타워에서 건조시킨다. 이러한 건조방법은 분무기, 단일상 또는 2상 노즐 또는 집적 유동상을 사용하여 실시함을 포함한다. 건조 단계 후, 본 발명의 침강 실리카는 평균 직경이 바람직하게는 15 $\mu$ m 이상, 특히 80 $\mu$ m 이상, 특히 바람직하게는 200 $\mu$ m 이상인 입자 형태를 갖는다. 평균 입자 직경은 입자의 50중량%가 보다 크거나 작은 직경을 가짐을 정의된다.

건조 후, 롤 압축기를 사용하여 과립화를 수행하는 것도 가능하다. 이 경우에, 평균 입자 직경은  $\geq 1$ mm이다.

본 발명의 실리카는 바람직하게는 일반 차량, 트럭, 고속 차량 및 오토바이용 타이어에 사용된다.

본 발명의 목적을 위한 일반 차량은 원거리 성능 및/또는 마모 측면에서 타이어에 엄격한 요건이 요구되는 모든 차량인 것으로 간주된다. 높은 원거리 성능의 요건에 대해서는, 특히 버스, 트럭 및/또는 운반 차량과 트레일러용 타이어가 언급된다. 바 인열 저항, 칩핑(chipping), 처킹(chunking)과 같은 내마모성 측면에서는, 예를 들면, 오프로드 차량, 건설 및 농업 용구, 광산 차량 및 트랙터용 타이어를 언급할 수 있다. 특히 차축 하중이 1톤 이상이거나 허용 가능한 총 중량이 2, 4, 7.5 또는 15톤 이상인 차량이 언급된다. 본 발명의 실리카는 특히 중형 트럭 또는 이의 트레일러용 견인 타이어에 사용될 수 있다. 이러한 종류의 차량은 종종 차축 하중이 5톤 이상 및/또는 타이어 직경이 17" 이상이다.

트럭과 같은 일반 차량용 타이어는 속도에 따라 분류된다. 본 발명의 실리카는 80 내지 140km/h의 속도에 대해 승인되고 F, G, J, K, L, M 또는 N 기호를 갖는 (트럭) 타이어에 특히 적합하다.

고속 차량(오토바이 또는 자동차)용 타이어는 180km/h 이상의 속도에 대해 승인된 것이다. 이들은 S, T, U, H, V, W, Y 및 ZR 기호를 갖는 (자동차) 타이어이다.

또한, 본 발명은, 예를 들면, 공기 타이어, 타이어 트래드, 케이블 커버, 호스, 드라이브 벨트, 컨베이어 벨트, 롤 커버, 타이어, 신발 구두창, 개스킷 및 맴핑 소자와 같은 성형 구조물과 같은, 본 발명의 실리카를 포함하는 엘라스토머 블렌드, 가황 가능한 고무 블렌드 및/또는 기타 가황물을 제공한다.

또한, 본 발명의 실리카는, 실리카가 통상적으로 사용되는 모든 용도, 예를 들면, 배터리 세퍼레이터에, 점착방지제로서, 잉크 및 페인트에서 무광칠제(flattening agent)로서, 농업 제품 및 식품의 캐리어로서, 피막에서, 인쇄 잉크에, 소방 분말에, 플라스틱에, 비충격 인쇄 분야에, 페이퍼스톡에, 퍼스널 케어 분야에, 특수 용도에 사용될 수 있다.

잉크젯 공정과 같은 비충격 인쇄 분야에 사용된다는 것은

- 증점화용 또는 얼룩(splashing) 및 오프셋 방지를 위해 인쇄 잉크에

- 인쇄 잉크의 삭제선(strikethrough) 방지, 이미지 배경의 균일성 및 콘트라스트 향상 및 도트 선명도와 색 밝기 향상을 위해, 종이, 충전제 또는 피복 안료로서, 윤활지, 감열지, 열 승화에 본 발명의 실리카를 사용함을 의미한다.

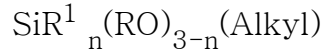
퍼스널 케어 분야에 사용된다는 것은, 예를 들면, 약제학적 분야 또는 바디 케어 분야에서 충전제 또는 증점제로서 본 발명의 실리카를 사용함을 의미한다.

본 발명의 실리카는 화학식 I 내지 화학식 III의 실란 또는 오가노실란에 의해 임의로 개질시킬 수 있다.

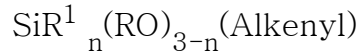
화학식 I



화학식 II



화학식 III



위의 화학식 I, 화학식 II 및 화학식 III에서,

B는 -SCN, -SH, -Cl, -NH<sub>2</sub>, -OC(O)CHCH<sub>2</sub>, -OC(O)C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>(q가 1인 경우) 또는 -S<sub>w</sub>-(q가 2인 경우)이고, B는 Alk에 화학적으로 결합되어 있으며,

R 및 R<sup>1</sup>은 하이드록실, 아미노, 알콕사이드, 시아나이드, 티오시아나이드, 할로젠, 설펜산, 설펜산 에스테르, 티올, 벤조산, 벤조산 에스테르, 카복실산, 카복실산 에스테르, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 오가노실란 라디칼로 임의로 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 30의 지방족, 올레핀성, 방향족 또는 아릴방향족 라디칼이고, R과 R<sup>1</sup>은 동일하거나 상이한 정의 또는 치환체를 가질 수 있으며,

n은 0, 1 또는 2이고,

Alk는 탄소수 1 내지 6의 2가 직쇄 또는 측쇄 탄화수소 라디칼이며,

m은 0 또는 1이고,

Ar은 하이드록실, 아미노, 알콕사이드, 시아나이드, 티오시아나이드, 할로젠, 설펜산, 설펜산 에스테르, 티올, 벤조산, 벤조산 에스테르, 카복실산, 카복실산 에스테르 또는 오가노실란 라디칼로 치환될 수 있는 탄소수 6 내지 12, 바람직하게는 탄소수 6의 아릴 라디칼이며,

p는 0 또는 1이고,

p와 n은 동시에 0이 아니며,

q는 1 또는 2이고,

w는 2 내지 8이며,

r은 1, 2 또는 3이고,

r + n + m + p는 4이며,

Alkyl은 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 탄소수 2 내지 8의 1가 직쇄 또는 측쇄 포화 탄화수소 라디칼이고,

Alkenyl은 탄소수 2 내지 20, 바람직하게는 탄소수 2 내지 8의 1가 직쇄 또는 측쇄 불포화 탄화수소 라디칼이다.

본 발명의 실리카는 또한 화학식  $\text{SiR}^2_{4-n}\text{X}_n$  (n = 1, 2, 3),  $[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z$  (0 ≤ x ≤ 2; 0 ≤ y ≤ 2; 3 ≤ z ≤ 10, x + y = 2),  $[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{N}]_z$  (0 ≤ x ≤ 2; 0 ≤ y ≤ 2; 3 ≤ z ≤ 10, x + y = 2),  $\text{SiR}^2_n\text{X}_m\text{OSiR}^2_o\text{X}_p$  (0 ≤ n ≤ 3; 0 ≤ m ≤ 3; 0 ≤ o ≤ 3; 0 ≤ p ≤ 3; n + m = 3, o + p = 3),  $\text{SiR}^2_n\text{X}_m\text{NSiR}^2_o\text{X}_p$  (0 ≤ n ≤ 3; 0 ≤ m ≤ 3; 0 ≤ o ≤ 3; 0 ≤ p ≤ 3; n + m = 3, o + p = 3),  $\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$  (0 ≤ n ≤ 3; 0 ≤ m ≤ 3; 0 ≤ x ≤ 2; 0 ≤ y ≤ 2; 0 ≤ o ≤ 3; 0 ≤ p ≤ 3; 1 ≤ z ≤ 10000, n + m = 3, x + y = 2, o + p = 3)의 유기 규소 화합물로 개질될 수도 있다. 이들 화합물은 직쇄, 사이클릭 및 측쇄 실란, 실라잔 및 실록산 화합물일 수 있다. R<sup>2</sup>는 하이드록실 그룹, 아미노 그룹, 폴리에테르(예; 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드) 및 할라이드 그룹(예; 플루오라이드)과 같은 관능 그룹으로 치환될 수 있는 탄소수 1

내지 20의 알킬 및/또는 아릴 라디칼을 포함할 수 있다. R<sup>2</sup>는 또한 알콕시, 알케닐, 알키닐 및 아릴 그룹, 및 황 함유 그룹을 함유할 수 있다. X는 또한 실란올, 아미노, 티올, 할라이드, 알콕시, 알케닐 및 하이드라이드 그룹과 같은 반응성 그룹을 포함할 수 있다.

R<sup>2</sup>가 바람직하게는 메틸인 화학식 SiR<sup>2</sup><sub>n</sub>X<sub>m</sub>[SiR<sup>2</sup><sub>x</sub>X<sub>y</sub>O]<sub>z</sub>SiR<sup>2</sup><sub>o</sub>X<sub>p</sub>의 직쇄 폴리실록산(0 ≤ n ≤ 3; 0 ≤ m ≤ 3; 0 ≤ x ≤ 2; 0 ≤ y ≤ 2; 0 ≤ o ≤ 3; 0 ≤ p ≤ 3; 1 ≤ z ≤ 10000, n + m = 3, x + y = 2, o + p = 3)을 사용하는 것이 바람직하다.

R<sup>2</sup>가 바람직하게는 메틸인 화학식 SiR<sup>2</sup><sub>n</sub>X<sub>m</sub>[SiR<sup>2</sup><sub>x</sub>X<sub>y</sub>O]<sub>z</sub>SiR<sup>2</sup><sub>o</sub>X<sub>p</sub>의 폴리실록산(0 ≤ n ≤ 3; 0 ≤ m ≤ 1; 0 ≤ x ≤ 2; 0 ≤ y ≤ 2; 0 ≤ o ≤ 3; 0 ≤ p ≤ 1; 1 ≤ z ≤ 10000, n + m = 3, x + y = 2, o + p = 3)이 특히 바람직하다.

임의로 과립화, 비과립화, 분쇄 및/또는 비분쇄된 침강 실리카가 침강 실리카 100부당 0.5 내지 50부, 특히 1 내지 15부의 혼합물로 하나 이상의 당해 오가노실란에 의해 개질될 수 있으며, 이때 침강 실리카와 오가노실란 사이의 반응은 분무 적용 및 후속적인 혼합물의 가열 컨디셔닝에 의해, 오가노실란과 실리카 현탁액의 혼합 및 후속적인 건조 및 가열 컨디셔닝(예를 들면, 독일 공개특허공보 제3 437 473호 및 독일 공개특허공보 제19 609 619호에 따라)에 의해 또는 독일 공개특허공보 제19 609 619호 또는 제4 004 781호에 기재된 방법에 따라 혼합물 제조 동안(동일 반응계 내에서) 또는 외부에서 수행할 수 있다.

적합한 유기 규소 화합물은 원칙적으로, 한편으로는 실란올 관능성 충전제에 커플링될 수 있고 다른 한편으로는 중합체에 커플링될 수 있는 모든 이관능성 실란올을 포함한다. 유기 규소 화합물의 통상적인 사용량은, 침강 실리카의 총량을 기준으로 하여, 1 내지 10중량%이다.

이러한 유기 규소 화합물의 예는 다음과 같다: 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라설판, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)디설판, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란 및 3-아미노프로필트리에톡시실란. 추가의 유기 규소 화합물이 제 WO 99/09036호, 유럽 공개특허공보 제1108231호, 독일 공개특허공보 제10137809호, 독일 공개특허공보 제10163945호 및 독일 공개특허공보 제10223658호에 기재되어 있다.

본 발명의 한 가지 바람직한 양태에서, 사용되는 실란올은 비스(트리에톡시실릴프로필)테트라설판일 수 있다.

본 발명의 실리카는 보강 충전제로서 실란 개질되거나 실란 개질되지 않은채로 분말, 비드 생성물 또는 과립의 형태로 엘라스토머 블렌드, 타이어 또는 가황 가능한 고무 혼합물에, 고무 100부당 5 내지 200부의 양으로 혼입될 수 있다.

고무 혼합물 및 엘라스토머 혼합물은 본 발명의 의미내에서 동등한 것으로 간주되어야 한다.

충전제로서 언급한 오가노실란의 존재 또는 부재하에 전적으로 본 발명의 실리카만을 함유하는 혼합물 이외에, 엘라스토머 또는 고무 혼합물은 추가로 보다 크거나 덜한 보강 효과를 갖는 하나 이상의 충전제로 충전될 수 있다.

추가의 충전제로서, 다음의 물질을 사용할 수 있다:

- 카본 블랙 : 여기서 사용되는 카본 블랙은 램프 블랙, 노 블랙(furnace black) 또는 가스 블랙 공정에 의해 제조되며, 예를 들면, SAF, ISAF, HSAF, HAF, FEF 또는 GPF 블랙과 같이 20 내지 200m<sup>2</sup>/g의 BET 표면적을 갖는다. 블랙은 또한 경우에 따라 규소와 같은 헤테로원자를 함유할 수 있다.
- 예를 들면, 할로겐화규소의 화염 가수분해에 의해 제조된 고분산성 발열 실리카. 실리카는 또한, 경우에 따라, Al, Mg, Ca, Ba, Zn 및 티탄의 산화물과 같은 기타의 금속 산화물과의 혼합 산화물 형태로 존재할 수 있다.
- 기타의 시판 실리카.
- BET 표면적이 20 내지 400m<sup>2</sup>/g이고 1차 입자 직경이 10 내지 400nm인 합성 실리케이트, 예를 들면, 알루미늄 실리케이트, 알칼리 토금속 실리케이트, 예를 들면, 마그네슘 실리케이트 또는 칼슘 실리케이트.
- 합성 또는 천연 알루미나 및 수산화알루미늄.
- 천연 실리케이트, 예를 들면, 카올린 및 기타 천연 이산화규소 화합물.
- 유리 섬유 및 유리 섬유 제품(매트, 스트랜드) 또는 유리 마이크로비드.
- 전분 및 개질된 전분 등급.
- 천연 충전제, 예를 들면, 점토 및 실리카 함유 백악.

오가노실란의 개량도입의 경우에서와 같이, 블렌딩 비는 완성된 고무 블렌드를 수득하는 데 바람직한 특성에 의해 좌우된다. 본 발명의 실리카와 상기한 기타 충전제(혼합물로서) 간의 비가 5 내지 95%인 것이 가능하며 또한 본원에서 실현되고 있다.

특히 바람직한 한 가지 양태에서, 전부 또는 일부가 본 발명의 실리카로 이루어진 실리카 10 내지 150중량부를, 경우에 따라, 각각의 경우 고무 100중량부를 기준으로 하여, 카본 블랙 0 내지 100중량부 및 유기 규소 화합물 1 내지 10중량부와 함께 사용하여 블렌드를 제조할 수 있다.

본 발명의 실리카, 오가노실란 및 기타의 충전제 이외에, 엘라스토머가 고무 블렌드의 추가의 중요한 구성분을 형성한다. 본원에서는 천연 및 합성 엘라스토머, 오일-중량된 엘라스토머 또는 각각의 중합체 또는 기타 고무[예를 들면, 천연 고무, 폴리부타디엔(BR), 폴리이소프렌(IR), 스티렌 함량이 1 내지 60중량%, 바람직하게는 2 내지 50중량%인 특히 용액 중합 공정에 의해 제조된 스티렌/부타디엔 공중합체, 부틸 고무, 이소부틸렌/이소프렌 공중합체(IIR), 아크릴로니트릴 함량이 5 내지 60중량%, 바람직하게는 10 내지 50중량%인 부타디엔/아크릴로니트릴 공중합체(NBR), 부분 또는 전부 수소화된 NBR 고무(HNBR), 에틸렌/프로필렌/디엔 공중합체(EPDM) 및 이들 고무의 블렌드]와의 블렌드로서의 엘라스토머를 언급할 수 있다.

상기한 고무와의 혼합물의 경우, 하기의 추가의 고무도 적합할 수 있다: 카복실 고무, 에폭시 고무, 트랜스-폴리헥테나며, 할로겐화 부틸 고무, 2-클로로부타디엔 고무, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체 및, 경우에 따라, 천연 고무 및 개질된 천연 고무의 화학적 유도체.

바람직한 합성 고무가, 예를 들면, 문헌[참조; W. Hofmann, "Kautschuktechnologie", Genter Verlag, Stuttgart 1980]에 기재되어 있다.

본 발명의 타이어를 제조하기 위해서는, 유리 전이 온도가 약 -50°C 이상인 음이온 중합된 S-SBR 고무(용액-SBR) 및 이와 디엔 고무와의 혼합물이 특히 주목된다.

실란을 함유하거나 함유하지 않는 본 발명의 실리카는 고무의 모든 용도에, 예를 들면, 성형품, 타이어, 타이어 트래드, 컨베이어 벨트, 밀봉재, 드라이브 벨트, 호스, 신발 구두창, 케이블 외장재, 롤 커버링, 댐핑 소자 등에 사용될 수 있다.

이러한 실리카의 혼입 및 이들 실리카를 포함하는 혼합물의 제조는 내부 혼합기 또는 롤 유닛 속에서 바람직하게는 80 내지 200°C에서 고무 산업에서 통상적인 방식으로 수행된다. 실리카의 제시 형태 또는 사용 형태는 분말, 비드 생성물 또는 과립 형태일 수 있다. 이러한 측면에서도, 본 발명의 실리카는 공지된 담색 충전제와 다르지 않다.

본 발명의 고무 가황물은 반응 촉진제, 노화 억제제, 열 안정화제, 광 안정화제, 오존 보호제, 가공 보조제, 가소제, 점착제, 발포제, 염료, 안료, 왁스, 증량제, 유기 산, 지연제, 금속 산화물 및 활성화제, 예를 들면, 트리에탄올아민, 폴리에틸렌 글리콜 및 헥산트리올과 같은 추가의 고무 보조제를 통상적인 양으로 포함할 수 있다. 이러한 화합물은 고무 산업 분야에 공지되어 있다.

고무 보조제는 공지된 양으로 사용될 수 있으며, 이는 의도되는 용도에 따라 좌우된다. 통상적인 양은, 예를 들면, 고무를 기준으로 하여, 0.1 내지 50중량%의 양이다. 가교결합체로서, 황 또는 황 공여체 성분을 사용할 수 있다. 본 발명의 고무 블렌드는 가황 촉진제를 추가로 포함할 수 있다. 적합한 주요 촉진제의 예는 0.5 내지 3중량% 양의 머캅 토멘조디아졸, 셀렌아미드, 티우람, 디티오카바메이트이다. 보조 촉진제의 예는 0.5 내지 5중량% 양의 구아니딘, 티오우레아 및 티오카보네이트이다. 황은 통상적으로 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 1 내지 3중량%의 양으로 사용될 수 있다.

본 발명의 실리카는 촉진제 및/또는 황과 가교결합 가능하지만 과산화물에 의해서도 가교결합될 수 있는 고무에 사용될 수 있다.

본 발명의 고무 블렌드의 가황은, 경우에 따라, 10 내지 200bar의 압력하에 100 내지 200°C, 바람직하게는 130 내지 180°C의 온도에서 일어날 수 있다. 고무와 충전제, 경우에 따라, 고무 보조제, 및 유기 규소 화합물과의 블렌딩은 공지된 혼합 장치, 예를 들면, 롤, 내부 혼합기 및 혼합 압출기에서 수행할 수 있다.

표면적이 높은 본 발명의 고분산성 실리카는 CTAB 표면적이 비교적 높기 때문에 고무 가황물에 개선된 내마모성을 제공하는 잇점이 있다. 또한, 0°C 및 60°C에서의 동적 강성이 보다 크므로 건식 핸들링이 향상되고, tan δ(60°C) 값의 감소에 의해 나타내어지는 바와 같이 회전 저항의 감소가 성취된다. 카본 블랙과 유사하게, 표면적이 높은 본 발명의 고분산성 실리카는 개선된 컷 앤드 칩(cut & chip) 및 처킹 거동{이에 대한 정의 및 상세한 설명은 문헌[참조: "New insights into the tear mechanism" and references therein, presented at Tire Tech 2003 in Hamburg by Dr. W. Niedermeier]}을 참고한다}의 성취를 동반한다.

본 발명의 고무 블렌드는, 현존 실리카를 혼입시킨 동일한 고무 블렌드에 비해, 개선된 낮은 회전 내성, 개선된 습지 미끄러움 저항, 개선된 건식 특성 및 우수한 내마모성을 갖는 타이어 트래드를 제조하는 데 특히 적합하다. 이러한 트래드 블렌드는 감소된 회전 저항과 우수한 내마모성 및 개선된 컷 앤드 칩 및 처킹 거동을 구비하여 고속 차량 및 오토바이용 타이어 뿐만 아니라 일반 차량용 타이어에도 특히 적합하다.

추가로, 유기 규소 화합물을 첨가하지 않은 경우, 본 발명의 실리카는 건설, 농업 기계류 및 광산 차량용 타이어의 컷 앤드 칩 특성을 증강시키기 위한 전형적인 트래드-등급 카본 블랙과의 블렌드 형태인 것이 적합하다.

중합체 혼합물에서 우수한 값을 성취하기 위해서는 매트릭스, 중합체에서의 침강 실리카의 분산이 매우 중요하다. 이는 WK 계수를 통해 추정할 수 있다.

도 1은 WK 계수를 계산하는 데 필요한 값의 다이어그램이다.

플롯은 처음에 약 1.0 내지 100 $\mu$ m에서 최대 입자 크기 분포를 나타내고 추가로 < 1.0 $\mu$ m 영역에서 최대를 나타낸다. 1.0 내지 100 $\mu$ m 영역의 피크는 초음파 처리한 후의 분쇄되지 않은 실리카 입자의 분획을 나타낸다. 이러한 상당히 조악한 입자는 고무 블렌드에 불량하게 분산된다. 입자 크기가 훨씬 더 작은(< 1.0 $\mu$ m) 두번째 피크는 초음파 처리 동안 분쇄되었던 실리카 입자의 분획을 나타낸다. 이러한 매우 작은 입자는 고무 블렌드에 매우 효과적으로 분산된다. 여기서, WK 계수는 최대치(A')가 < 1.0 $\mu$ m 범위에 있는 분해된 입자의 피크 높이(A)에 대한 최대치(B')가 1.0 내지 100 $\mu$ m 범위에 있는 분해될 수 없는 입자의 피크 높이(B)의 비이다.

따라서, WK 계수는 침강 실리카의 "분해능"(즉, 분산능)의 척도이다. 일반적으로, WK 계수가 낮을 수록 침강 실리카를 분산시키기가 용이하다; 즉 고무에 혼입시키는 동안 분해된 입자의 수가 더 커진다.

본 발명의 실리카의 WK 계수는  $\leq 3.4$ , 바람직하게는  $\leq 3.0$ , 특히 바람직하게는  $\leq 2.5$ 이다. 공지된 침강 실리카는 Coulter LS 230을 사용하여 측정시 다른 입자 크기 분포의 최대치 및 다른 WK 계수를 나타내므로 덜 용이하게 분산된다.

본 발명의 침강 실리카의 물리화학적 데이터는 다음의 방법으로 측정한다:

#### 실리카의 수분 함량의 측정

ISO 787-2를 기초로 한 방법에 따라, 실리카의 휘발 물질 분획(이하 간단히 하기 위해 수분 함량이라 함)을 105 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 건조시킨 후에 측정한다. 이러한 건조감량은 일반적으로 주로 수증기로 이루어진다.

#### 과정

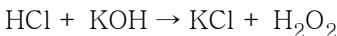
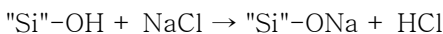
분말, 비드 또는 과립 형태의 실리카 10g을 0.1mg의 정확도로 불투명 유리 뚜껑(ground glass lid)이 달린 드라이 글래스 칭량 보트(직경 8cm, 높이 3cm)에 계량도입한다(초기 질량 E). 뚜껑을 열고서, 샘플을 105  $\pm$  2 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 건조 캐비닛 속에서 건조시킨다. 이어서, 칭량 보트를 밀봉하여 실리카겔 건조제가 들어있는 건조기 캐비닛에서 실온으로 냉각시킨다. 최종 질량 A를 중량 분석에 의해 측정한다.

수분 함량(%)은  $[E(g) - A(g) * 100\%] / [E(g)]$ 로부터 결정된다.

#### 실리카의 개질된 시어즈 수의 측정

개질된 시어즈 수[이하 시어즈 수( $V_2$ )라고 함]는 실리카를 pH 6 내지 9의 수산화칼륨 용액으로 적정함으로써 유리 하이드록실 그룹의 수의 척도로서 측정할 수 있다.

측정방법은 다음 화학반응을 기초로 하며, 여기서 "Si"-OH는 실리카의 실란올 그룹을 나타내기 위한 것이다:



#### 과정

수분 함량이 5  $\pm$  1%인 분말, 비드 또는 과립 형태의 실리카 10.00g을 IKA 다목적 밀 M20(550W, 20,000rpm)을 사용하여 60초 동안 크기를 감소시킨다. 105 $^{\circ}$ C의 건조 오븐에서 건조시키거나 균일하게 습윤시켜 출발 성분의 수분 함량을 조절하고 크기-감소 공정을 반복하는 것이 필요할 수 있다. 이렇게 처리한 실리카 2.50g을 실온에서 250ml 적정 용기에 계량도입하여 메탄올 p.A. 60.0ml를 가한다. 샘플이 완전히 습윤되면, 탈이온수 40.0ml를 가하고 혼합물을 울트라 투렉스 T25 교반기(교반기 샤프트 KV-18G, 18mm 직경)를 사용하여 18,000rpm의 회전 속도에서 30분 동안 분산시킨다. 용기의 가장자리에 달라붙은 샘플의 입자와 교반기를 탈이온수 100ml를 사용하여 현탁액 속으로 세정하고, 현탁액을 자동 온도 조절된 수욕 속에 25 $^{\circ}$ C에서 컨디셔닝시킨다.

pH 미터(제조원: Knick, 모델: 온도 센서가 갖는 자동 교정된 766 pH-미터) 및 pH 전극[스코트(Schott)로부터의 유리 전극, 타입 N7680]을 실온에서 완충액(pH 7.00 및 9.00)을 사용하여 교정한다. 먼저 pH-미터를 사용하여 25 $^{\circ}$ C에서 현탁액의 초기 pH를 측정한다. 다음 결과에 따라 수산화칼륨 용액(0.1mol/l) 또는 염산 용액(0.1mol/l)을 사용하여 pH를 6.00으로 조절한다. pH 6.00에 도달하기 위한 KOH 또는 HCl 용액의 소모량(ml)이  $V_1$ '에 상응한다.

그후, 염화나트륨 용액(NaCl p.A. 250.00g을 탈이온수로 1l로 되게 하여 제조합) 20.0ml를 계량도입한다. 이어서, KOH 0.1mol/l를 사용하여, pH가 9.00으로 되도록 계속 적정한다. pH 9.00에 도달하기 위한 KOH 용액의 소모량(ml)이  $V_2$ '에 상응한다.

이어서, 용적  $V_1$ ' 및  $V_2$ '를 먼저 이론적 초기 질량 1g으로 표준화한 다음 5를 곱하여  $V_1$  및 시어즈 수( $V_2$ )를 ml/(5g)의 단위로 제공한다.

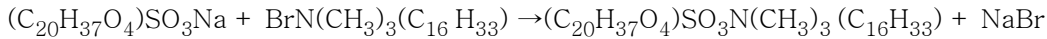


BET 표면적의 측정

분말, 비드 또는 과립 실리카의 질소 비표면적(이하 BET 표면적이라고 함)은 AREA-미터[제조원: Strohlein, JUWE]를 사용하여 ISO 6791-1/부록 D에 따라 측정한다.

CTAB 표면적의 측정

방법은 ASTM 3765 또는 NFT45-007(섹션 5.12.1.13)에 따라, "고무 활성 표면"이라고도 하는 실리카의 "외부" 표면 상의 CTAB(N-헥사데실-N,N,N-트리메틸암모늄 브로마이드)의 흡착을 기초로 한다. CTAB의 흡착은 수용액 속에서 교반 및 초음파 처리에 의해 일어난다. 과량의 흡착되지 않은 CTAB는 티트로프로세서(titroprocessor)를 사용하여 SDSS(디옥틸나트륨 설포숙시네이트 용액, "에어로졸 OT" 용액)으로 역적정하여 측정하며, 이때 종료점은 용액의 최대 혼탁도에 의해 나타내어지며, 포토트로드(phototrode)를 사용하여 측정한다. CTAB의 결정화를 방지하기 위해, 작업이 수행되는 전반적인 온도는 23 내지 25°C이다. 역적정은 다음의 반응식을 기초로 한다:



NDSS CTAB

장치

각각 pH 전극, 메틀러(Mettler), 타입 DG 111 및 포토트로드, 메틀러, 타입 DL 500이 장착되어 있는 티트로프로세서 메틀러 톨레도 타입 DL 55 및 티트로프로세서 메틀러 톨레도 타입 DL 77,

100ml 폴리프로필렌 적정 비이커

뚜껑이 달린 150ml 유리 적정 용기

용량이 100ml인 가압 여과 장치

기공 크기가 0.1µm, 47mmφ인 셀룰로즈 니트레이트 막 필터, 예를 들면, 와트만(Whatman, 주문 번호 7181-004)

시약

CTAB(탈이온수 중의 0.015mol/l)와 SDSS(탈이온수 중의 0.00423mol/l)의 용액을 바로 사용할 수 있는 제품(제조원: Kraft, Duisburg; 주문 번호 6056.4700 CTAB 용액 0.015mol/l; 주문 번호 6057.4700 SDSS dyddor 0.00423mol/l)으로 구입하여 25°C에서 저장하고 1개월내에 사용한다.

과정

블랭크 적정

CTAB 용액 5ml를 적정하기 위한 SDSS 용액의 소모량을 각각의 일련의 측정전에 매일 1회 확인해야 한다. 이는, 적정을 시작하기 전에 포토트로드를 100 ± 20mV(100% 투명도에 상응함)로 설정함으로써 수행한다. 정확하게 5.00ml의 CTAB 용액을 적정 비이커에 피펫팅하여 탈이온수 50.0ml를 가한다. SDSS 용액을 사용한 적정은 숙련자들에게 친숙한 측정방법에 의해 DL 55 티트로프로세서를 사용하여, 용액이 최대 혼탁도에 이를 때까지, 교반하여 수행한다. SDSS 용액의 소모량 V<sub>I</sub>(ml)을 측정한다. 각각의 적정은 삼중으로 수행해야 한다.

흡착

수분 함량이 5 ± 2%(경우에 따라, 수분 함량을 건조 오븐 속에서 105°C에서 건조시키거나 균일하게 습윤시켜 조절한다)인 분말, 비드 또는 과립 실리카 10.0g을 밀(제조원: Krups, Model KM 75, 제품 번호 2030-70)을 사용하여 30초 동안 크기를 감소시킨다. 정확하게 500.0mg의 크기-감소된 샘플을 자기 교반기 막대가 달린 150ml 적정 용기에 옮기고 정확하게 100.0ml의 CTAB 용액을 계량도입한다. 적정 용기를 뚜껑으로 밀폐하고 자기 교반기를 사용하여 15분 동안 교반한다. 소수성 실리카를, 습윤이 완료될 때까지, 18,000rpm에서 최대 1분 동안 울트라 투렉스 T 25 교반기(교반기 샤프트 KV-18G, 18mm 직경)로 교반한다. 적정 용기를 DL 70 티트로프로세서에 나사로 고정하고, 현탁액의 pH를 KOH(0.1mol/ml)를 사용하여 9 ± 0.05로 되도록 조절한다. 현탁액을 초음파욕(제조원: Bandelin, Sonorex RK 106 S, 35kHz) 속에서 적정 용기에서 4분 동안 초음파 분해시킨다. 그후, 즉시 1.2bar의 질소압하에서 막 필터를 통해 가압 여과시킨다. 5ml의 초기 분획은 버린다.

적정

잔류 여액 5.00ml를 100ml 적정 비이커에 피펫팅하여 탈이온수로 50.00ml로 되도록 채운다. 적정 비이커를 DL 70 티트로프로세서에 나사로 고정하고, 최대 혼탁도에 도달할 때까지 교반하면서 SDSS 용액으로 적정한다. SDSS 용액의 소모량 V<sub>II</sub>(ml)을 측정한다. 각각의 혼탁도는 삼중 측정으로 수행해야 한다.

계산

다음 측정치

$V_I$  = 블랭크 샘플의 적정을 위한 SDSS 용액의 소비량(ml)

$V_{II}$  = 여액을 사용하는 경우 SDSS 용액의 소비량(ml)

를 사용하여 다음을 수득하였다:

$V_I/V_{II}$  = 블랭크 샘플 중의 CTAB의 몰량/여액 샘플 중의 CTAB의 잔류 몰량.

이로부터 CTAB에 흡착된 N의 몰량(g)은 다음과 같다:

$$N = ((V_I - V_{II}) \times 5.5g \times 5ml) / (V_I \times 1000ml).$$

여액 100ml 중에서 단지 5ml만 적정되었으므로, 한정된 수분 함량의 실리카 0.5g이 사용되며, CTAB 1g의 점유는  $578435 \times 10^{-3} m^2$ 이며, 이로부터 다음을 나타낸다:

$$CTAB \text{ 표면적(물 보정 없음)}(m^2/g) = (N \times 20 \times 578.435 m^2/g) / (0.5g) \text{ 및}$$

$$CTAB \text{ 표면적(물 보정 없음)}(m^2/g) = [(V_I - V_{II}) \times 636.2785 m^2/g] / V_I.$$

CTAB 표면적은 무수 실리카를 기준으로 하며, 다음 보정이 이루어진다.

$$CTAB \text{ 표면적}(m^2/g) = [CTAB \text{ 표면적(물 보정 없음)}(m^2/g) \times 100\%] / [100\% - \text{수분 함량}(\%)].$$

DBP 흡수량의 측정

침강 실리카의 흡수도 측정치인 DBP 흡수량(DBP 수)은 다음과 같이 표준 DIN 53601을 기준으로 한 방법으로 측정된다:

과정:

수분 함량이 0 내지 10%(수분 함량은 105°C의 건조 오븐 속에서 건조시킴으로써 적절하게 조절된다)인 분말 또는 비드형 실리카 12.50g을 브라벤더 흡수계(Brabender Absorptometer) "E"의 반죽 챔버(제품 번호 279061) 속으로 도입시킨다. 과립의 경우, 3.15 내지 1mm의 체 분획[레취(Retsch)가 제조한 스텐레스 강 체]을 사용한다(플라스틱 스파틀라를 사용하여 공극 크기가 3.15mm인 체를 통과시켜 과립을 부드럽게 압착시킴 제조). 계속 혼합하면서(반죽 패들은 125rpm의 속도로 회전함), 디부틸 프탈레이트를 브라벤더 T 90/50 도시메이트(Dosimate)를 사용하여 4ml/min의 속도로 혼합물에 적가한다. 이를 혼합함으로써 단지 약간의 힘으로 혼입시키며, 디지털 디스플레이에 의해 모니터링한다. 측정 종료 무렵에, 혼합물은 페이스트로 되며, 이는 필요한 힘의 급격한 증가로 나타난다. 이러한 디스플레이가 600디지트를 나타내는 경우, 전기 접촉부는 반죽기와 DBP 공급기를 모두 폐쇄한다. DBP 공급용 동시 모터는 디지털 카운터에 결합되어 DBP의 소모량은 ml로 판독할 수 없다.

평가

DBP 흡수량은 g/(100g)으로 판독되며 다음 수학적식을 사용하여 측정된 DBP 소모량으로부터 계산된다. 20°C에서의 DBP의 밀도는 전형적으로 1.047g/ml이다.

$$DBP \text{ 흡수량}(g/(100g)) = [(DBP \text{ 소모량}(ml) \times (DBP \text{ 밀도}(g/ml)) \times 100] / (12.5g).$$

DBP 흡수량은 무수 건조 실리카에 대해 정의된다. 습윤 침강 실리카가 사용되는 경우, 다음 보정 표를 사용하여 값을 보정하는 것이 필수적이다. 수분 함량에 상응하는 보정 값은 실험적으로 측정된 DBP 값에 첨가되며; 예를 들면, 수분 함량 5.8%는 DBP 흡수량에 대한 33g/(100g)의 첨가량을 의미한다.

디부틸 프탈레이트 흡수량에 대한 보정 표 - 무수물 -

	수분(%)				
수분(%)	.0	.2	.4	.6	.8
0	0	2	4	5	7

1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

레이저 회절에 의한 WK 계수 응집체 크기 분포의 측정

샘플 제조

측정용 실리카가 과립을 포함하는 경우, 입상 실리카 5g을 유리 비이커 속으로 도입시키고, 조약한 과립을 막자로 분쇄하지만, 모르타르처리하지는 않는다. 수분 함량이  $5 \pm 1\%$ 인 분쇄된 분말 또는 비드 실리카 1.00g(수분 함량을, 경우에 따라, 105°C의 건조 오븐 속에서 건조시키거나 균질 수분화에 의해 조절한다)을 10일 이하 전에 제조하고, 돛 기체(높이 7cm,  $\Phi 3\text{cm}$ , 볼록 돛 깊이: 1cm)를 사용하여 30ml들이 유리 원심분리관 속으로 계량하고, 분산 용액 20.0ml를 가한다[친수성 실리카의 경우: 탈이온수로 1000ml 이하로 제조된 나트륨 헥사메타포스페이트[베이커(Baker)] 20.0g; 소수성 실리카의 경우: 탈이온수로 1000ml 이하로 제조된 25% 강한 암모니아 용액 2.0ml 및 트리트론(Triton) X-100(머크) 0.50g을 함유하는 에탄올 p.A. 200.0ml]. 후속적으로, 메인 물(20°C)용 냉각수 회로를 사용하여 원심분리관을 이중벽 유리 냉각 용기(80ml 용량, 높이: 9cm,  $\phi$  3.4cm) 안쪽에 놓고, 샘플을 초음파 핑거 [반델린(Bandelin), DH 13 G 호른 및  $\phi$  13mm 다이아몬드 플레이트를 갖는 유형 UW 2200]를 사용하여 270초 동안 처리한다. 초음파 핑거[소노펄스(Sonopuls), 반델린, 유형 HD 2200]의 파워 섹션에서 50% 파워 및 80% 펄스(파워 0.8초 및 포즈 0.2초에 상응)를 세팅한다. 물 냉각은 현탁액이 8°C 이상으로 가열되지 않음을 보증한다. 샘플이 15분내에 레이저 회절 기구의 액체 모듈로 도입될 때까지, 현탁액을 임의의 퇴적을 예방하기 위해 자기 교반기로 교반한다.

과정

측정의 개시 전에, 레이저 회절 기구 LS 230[콜터(Coulter) 제조] 및 액체 분자(콜터가 제조한 집적된 초음파 핑거 CV 181을 사용한 LS 변화 속도 유체 모듈 플러스)를 2시간 동안 가운하고, 분자를 10분 동안 세팅한다(메뉴 바 "컨트롤/세팅"). 당해 기구의 소프트웨어의 컨트롤 바에서, 메뉴 항목 "측정"을 사용하여 화일창 "계산 선택 모델"을 선택하고 회절 지수는 다음과 같이 .rfd 화일로 저장된다: 액체 굴절 지수 R.I. 실측치 = 1.332이고; 물질 굴절 지수 실측치 = 1.45이고; 허수 = 0.1이다. "측정 사이클" 화일창에서, 펌프 속도의 산출량은 26%로 세팅되며 집적된 초음파 핑거 CV 181의 초음파 산출률은 3으로 세팅된다. 초음파 "샘플 첨가중", "10초 동안 각각의 측정전" 및 "측정중" 항목은 활성화된다. 추가로, 다음 항목이 이러한 화일창에서 선택된다: 오프셋 측정, 조절, 배경 측정, 측정 농도 세팅, 샘플 정보 엔터, 측정 정보 엔터, 두 가지 측정 개시, 자동 세팅 및 PIDS 데이터.

검정 측정이 완료되면, LS 크기 컨트롤 G15 표준(콜터) 및 배경 측정을 사용하여 샘플을 가한다. 광 흡수율이 45 내지 55%에 이르고 이 기구가 "OK"로 기록될때까지 현탁된 실리카를 첨가한다.

측정은 위에서 저장한 .rfd 화일의 평가 모델을 사용하여 실온에서 이루어진다. 각각의 실리카 샘플의 경우, 대기 시간이 0초인 각각 60초의 세 가지 이중 측정을 수행한다.

소프트웨어는 원료 데이터 플롯을 사용하여, 용적 분포를 기준으로 하여, 입자 크기 분포를 계산함으로써 미에(Mie) 이론 및 프라운호퍼(Fraunhofer) 광학 모델을 설명한다. 전형적으로, 이점 분포 커브가 발견되고, 모드 A가 0 내지 1 $\mu\text{m}$ (약 0.2 $\mu\text{m}$ 에서 최대)이고 모드 B가 1 내지 100 $\mu\text{m}$ (약 5 $\mu\text{m}$ 에서 최대)이다. 도 1에 따르면, 이로부터 WK 계수를 측정할 수 있으며, 6개의 개별 측정치로부터 평균값으로서 보고된다.

pH 측정

이 방법은 DIN EN ISO 787-9의 라인을 따라 운행하며, 20°C에서 수성 실리카 현탁액 pH를 측정하기 위해 사용된다. 이러한 목적을 위해, 수성 현탁액은 분석중인 샘플로 제조된다. 현탁액이 간단하게 진탕된 후, 이의 pH는 이전에 검정한 pH 미터에 의해 측정된다.

과정

pH 측정 이전에, pH 미터[니크(Knick) 제조; 유형 766 pH 미터 캘리매틱, 온도 센서 사용] 및 pH 전극[스코트(Schott) N7680 조합 전극]은 20°C에서 완충 용액을 사용하여 매일 검정되어야 한다. 검정 작용은 사용된 2개의 완충 용액이 예상된 샘플의 pH를 포함하도록 선택되어야 한다(pH 4.00 및 7.00, pH 7.00 및 pH 9.00 및, 경우에 따라, pH 7.00 및 12.00의 완충 용액). 과립을 사용하는 경우, 실리카 20.0g은 밀에 의해 20초 동안 먼저 크기-감소된다[크롭스(Krupps), 모델 KM 75, 제품 번호: 2030-70].

수분 함량이  $5 \pm 1\%$ 인 분말 또는 비드 실리카 5.00g(수분 함량은, 경우에 따라, 가능한 크기-감소 전에 105°C의 건조 오븐 속에서 건조시키거나 균질 수분화에 의해 조절된다)을 이전에 테어링한 와이드넥 유리병 속으로 정확한 저

울 위에서 0.01g의 정확도로 칭량한다. 탈이온수 95.0ml를 샘플에 가한다. 후속적으로, 현탁액을 진탕기[게르하르트(Gerhard) 제조, 모델 LS10, 55W, 세팅 7]에 의해 5분 동안 밀폐 용기 속에서 실온에서 진탕시킨다. pH는 진탕시킨 후 직접 측정한다. 이러한 목적을 위해, 전극은 먼저 탈이온수로 세정하고, 이어서 현탁액 일부로 세정하고, 이후에 현탁액 속으로 침지시킨다. 자기 피시(fish)를 현탁액에 가하고, 현탁액을 약간 와동시키면서 이를 일정 교반 속도로 교반하고, 이의 도중에 pH 측정을 수행한다. pH 미터가 일정한 값을 나타내는 경우, pH 값은 디스플레이에서 판독되지 않는다.

소수성 실리카를 사용하는 경우, 과정은 동일하지만, 이 경우에 샘플 5.00g를 사용하며, 경우에 따라, 수분 함량이  $5 \pm 1\%$ 인 다음의 크기 감소는 이전에 테어링한 와이드넥 유리병 속으로 정확한 저울 위에서 0.01g의 정확도로 칭량한다. 메탄올 p.A. 50.0ml 및 탈이온수 50.0ml를 가하고, 현탁액을 후속적으로 진탕기(게르하르트 제조, 모델 LS10, 55W, 세팅 7)를 사용하여 5분 동안 밀폐 용기 속에서 진탕시킨다. pH는 교반하면서, 그러나 정확히 5분 후 다시 측정한다.

### 여과 케이크 고체 함량의 측정

이 방법은 105°C에서 휘발물 분해를 제거함으로써 여과 케이크의 고체 함량을 측정한다.

#### 과정

여과 케이크 100.00g을 테어링된 하나의 무수 자기 접시(직경 20cm) 속으로 칭량한다(초기 피상 E). 여과 케이크를, 경우에 따라, 스파툴라로 분쇄하여 1cm<sup>3</sup> 이하의 상대적으로 유리된 피상을 수득한다. 샘플을 105 ± 2°C의 건조 오븐 속에서 일정한 중량으로 건조시킨다. 후속적으로, 샘플을 실리카 겔 건조체를 사용하여 건조 캐비닛 속에서 실온으로 냉각시킨다. 최종 매스 A는 중량으로 측정한다.

고체 함량(%)은  $100\% - [(E(g) - A(g)) \times 100\% / (E(g))]$ 에 따라 측정된다.

#### 전기 전도도의 측정

실리카의 전기 전도도(CV)는 수성 용액 속에서 측정된다.

#### 과정

과립을 사용하는 경우, 먼저 실리카 20.0g을 밀을 사용하여 20초 동안 크기-감소시킨다(크롭스, 모델 KM 75, 제품 번호 2030-70). 수분 함량이  $5 \pm 1\%$ 인 분말 또는 비드 실리카(수분 함량은, 경우에 따라, 크기-감소되기 전에 105°C의 건조 오븐 속에서 건조시키거나 균질 수분화에 의해 조절된다) 4.00g을 탈이온수 50.0ml 속에서 현탁시키고, 현탁액을 100°C에서 1분 동안 가열한다. 20°C로 냉각시킨 후, 샘플을 정확하게 100ml 이하로 제조하고, 진탕에 의해 균질화한다.

전도도 미터 LF 530의 측정 셀[더블류티더블류(WTW) 제조]을 소량의 샘플로 세정한 후, LTA01 측정 셀을 현탁액 속으로 침지시킨다. 디스플레이에 도시된 도면은 20°C에서의 전도도에 상응하며, 이는 외부 온도 센서 TFK 530이 자동 온도 보정을 수행하기 때문이다. 이 온도 계수 및 셀 상수(k)는 각각의 일련의 측정 이전에 점검되어야 한다.

사용되는 검정 용액은 0.01mol/l 염화나트륨 용액(20°C에서의 CV = 1278 μs/cm)이다.

아래 실시예는 본 발명을 이의 범위를 제한하지 않으면서 설명하고자 한다.

#### 실시예 1

프로펠러 교반 시스템 및 이중 재킷 가열기가 구비되어 있는 스테인레스 강 반응기를 물 43.8l 및 물유리 0.01kg으로 충전시킨다(밀도 1.348kg/l, SiO<sub>2</sub> 27.1%, Na<sub>2</sub>O 8.00%). 후속적으로, 물유리 7.20l/h 및 황산 약 1.79l/h(밀도 1.40kg/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50.6%)를 격렬하게 교반하면서 75°C에서 50분 동안 칭량한다. 이러한 황산 공급물은 (실온에서 측정된) 반응 매질 속에서 우세한 pH가 7.5로 되도록 조절된다. 후속적으로, 물유리의 첨가가 중단되고 황산의 첨가는 pH가 3.3(실온에서 측정)에 도달할 때까지 계속된다.

생성된 현탁액을 통상의 방식으로 여과하고, 물로 세척한다. 고체 함량이 18%인 여과 케이크를 수성 황산 및 전단 장치를 사용하여 액화한다. 고체 함량이 16%인 실리카 공급물은 후속적으로 분무 건조된다.

생성된 분말 생성물은 BET 표면적이 211m<sup>2</sup>/g이고, CTAB 표면적이 198m<sup>2</sup>/g이며 DBP 흡수량이 295g/(100g)이고 시어즈 수(V<sub>2</sub>)가 16.0ml(5g)이고 전도도가 1,600 μs/cm이다.

#### 실시예 2

실시예 1로부터의 본 발명의 침강 실리카를 에멀전-SBR 고무 블렌드 속에서 조사한다. 당해 분야에 대한 설명으로서, 용이하게 분산 가능한 트레드 등급 실리카 Ultrasil 7000GR 및 표면적이 높은 실리카 Zeosil 1205MP가 선택되었다. Ultrasil 7000GR은 CTAB 표면적이 160 ± 10m<sup>2</sup>/g인 테구사 아게로부터 용이하게 분산 가능한 침강 실리카이다. Zeosil 1205MP는 CTAB 표면적이 200 ± 10m<sup>2</sup>/g인 로디아(Rhodia)가 제조한 표면적이 높은 실리카이다.

고무 블렌드에 사용되는 처방은 다음 표 1에서 나타낸 것이다. 표 1에서, 유닛 "phr"은 사용된 미정제 고무 100부당 중량부를 나타낸다. 혼합물 A는 본 발명의 실리카를 포함하며, 혼합물 R1 및 R2는 당해 분야에 대한 설명에 따라 참고로 사용된다. 분산액의 특성을 평가하기 위해, 가능한 한 일정하게 혼합하는 동안에 전단력이 도입되도록 유지하는 데 필요하다. 이는 CTAB 표면적에 따라 실란을 계량함에 의해 성취될 수 있으며; 그러나, 실란의 양과 필적하는 가교결합 밀도가 변하지 않도록 유지하기 위하여, 실란의 황 함량에 따르는 황 보정이 필수적이다[참조: H.-D. Luginsland, J. Frohlich, A. Wehmeier, paper No. 59 presented at the ACS meeting, April 24-27, 2001, Providence/Rhode Island, USA].

고무 블렌드 및 이의 가황물의 제조를 위한 일반적인 과정은 문헌[참조: "Rubber Technology handbook", W. Hofmann, Hanser Verlag 1994]에 기재되어 있다.

표 1.

단계 1	-R1-	-R2-	-A-
Buna 1500	100	100	100
Ultrasil 7000GR	60	---	---
Zeosil 12205MP	---	60	---
실시에 1로부터의 실리카	---	---	60
Si 69	4.80	5.77	5.83
Renopal NS	15	15	15
스테아르산	1	1	1
ZnO	3	3	3
Vulkanox HS/LG	1	1	1
단계 2			
배치 단계 1			
단계 3			
배치 단계 2			
Vulkacit CZ/EG	1.0	1.0	1.0
Vulkacit Thiuram/C	0.75	0.75	0.75
황	0.68	0.57	0.57

중합체 Buna 1500은 스티렌 함량이 23.5중량%인, 바이엘 아게(Bayer AG)가 제조한 에멀전 중합 SBR 공중합체이다. Si 69는 데구사 아게(Degussa AG)가 제조한 커플링 반응물인 비스(3-트리에톡시실릴-프로필)테트라실판이다. Renopal NS는 푸치스 미네랄올베르케(Fuchs Mineralolwerke)가 제조한 광유이다. Vulkanox HS/LG(TMQ), Vulkacit CZ/EG(CBS) 및 Vulkacit Thiuram/C(TMTD)는 바이엘 아게가 제조한 시판 제품이다.

고무 블렌드는 표 2에서 혼합법에 따라 내부 혼합기 속에서 제조된다. 표 3은 고무의 시험을 위한 방법을 요약한다. 이러한 방식으로 수득한 블렌드는 165°C에서 15분 동안 가황시킨다. 표 4는 고무 시험 결과를 기재한다.

표 2.

단계 1 세팅 혼합물 베르너 운트 플라이더러(Werner & Pfleiderer) E 유형 회전 속도 70min <sup>-1</sup> 다이 압력 5.5bar 빈 용적 1.58l 충전 수준 0.56 관통-유량 온도 70°C 혼합 조작 0 내지 1분 Buna 1500 1 내지 3분 1/2필터, Si 69, 3 내지 4분 1/2필터, 단계 1로부터의 잔류 성분(Renopal NS, 스테아르산, ZnO, Vulkanox HS/LG) 4분 세팅 4 내지 5분 혼합 5분 방출 저장 실온에서 24시간 동안
단계 2 세팅 혼합기 다음을 제외하고는 단계 1에서와 같음: 회전 속도 80min <sup>-1</sup> 관통-유량 온도 70°C 충전 수준 0.53

<p>혼합 조작 0 내지 2분 단계 1에서 배치를 분열시킨다 2 내지 4분 회전 속도를 변화시킴으로써 140 내지 150℃의 배치 온도를 유지시킨다 5분 방출 저장 실온에서 4시간 동안</p>
<p>단계 3</p>
<p>세팅 혼합기 다음을 제외하고는 단계 1에서와 같음: 회전 속도 40min<sup>-1</sup> 충진 수준 0.51 통과 유량 온도 40℃</p>
<p>혼합 조작 0 내지 2분 단계 2로부터의 배치, Vulkacit CZ/EG, Vulkacit Thiuram/C, 황 2분 실험실 혼합 롤 단위로 시트의 방출 및 형성 균질화: 3* 레프트, 3* 라이트에서 절단, 위로 접음, 및 롤 압착이 좁은(1mm) 텀블 3* 및 롤 압착이 넓은(3.5mm) 3*, 및 시트의 회수</p>

표 3.

<p>물리적 시험 표준/첨가 ML 1+ 4, 100℃, 단계 3(-) DIN 53523/3, ISO 667</p> <p>Volkameter 시험, 165℃ DIN 53529/3, ISO 6502 토크의 차이 Dmax-Dmin(dNm) t10% 및 T90%(min) 환에서의 인장 시험, 23℃ DIN 53504, ISO 37 인장 강도(MPa) 변형값(MPa) 파단 신도(%) 쇼어 A 경도, 23℃(-) DIN 53 505 불 리바운드(%) DIN EN ISO 8307, 스틸 볼 19mm, 28g 분산 계수(%) 발명의 상세한 설명 참조 점탄성, DIN 53 613, ISO 2856 0 및 60℃, 16Hz, 50N 예비 동력 및 25N 진폭 동력 2분의 시험 시간, 즉 2분 후의 측정값 컨디셔닝 착체 모듈러스 E*(MPa) 손실 계수 tan δ(-)</p>
--

분산 계수는 광선-광학 방법으로 측정한다. 이 측정은 독일 하노버에 소재하는 도이체 인스티튜트 휘어 카우트슈크 테크놀로지 예.베.(Deutsche Institut für Kautschuktechnologie e.V.)(DIK)에 의해 수행될 수 있다. 또한, 이 방법은 문헌[참조: H. Geisler, "Bestimmung der Mischgute", presented at the DIK Workshop, November 27-28, 1997, Hannover, Germany]에 기재되어 있다.

표 4.

미정제 혼합물의 데이터	-R1-	-R2-	-A-
ML 1+ 4	62	84	79
Dmax-Dmin	5.8	5.0	5.4
t10%	4.3	3.5	3.5
t90%	4.8	8.1	7.8
가황 데이터			
인장 강도	23.5	23.4	24.2
변형값 100%	1.5	2.0	1.6
변형값 300%	7.0	6.6	6.6
파단 신도	640	670	660
쇼어 A 경도	57	65	61
분산 계수	96	78	91

표 4의 데이터로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 실리카를 함유하는 혼합물 A는 참조 혼합물 R1보다 무니 점도가 높다. 이는 참조 실리카 Ultrasil 7000GR에 비하여 본 발명의 실리카의 고표면적의 결과로서, 강한 실리카 네트워크에 기인될 수 있다. 그러나, 참조 혼합물 R2의 통상의 고표면적 실리카 Zeosil 1205MP에 비하여, 점도가 유리하

게 낮으며, 이는 개선된 가공 특성을 수반한다. 가황 시간(t90%)은 촉진제 적응의 부재로 인해 Ultrasil 7000GR에 비하여 연장되며, 본 발명의 실리카의 증가된 표면적에 기인될 수 있으며; 유사하게, 토크 Dmax-D-min의 차이로 측정된 가공 결합 밀도가 저해된다. 촉진제 적응의 부재에도 불구하고, 본 발명의 혼합물 A의 인장 강도, 변형값 및 경도는 우수한 강화성을 나타낸다. 혼합물 A의 경도는 R3에 대해 단지 4점까지 증가된다. 혼합물 R2의 경도는 상당히 보다 현저하게 8점이 증가된다. 이는 이미 R2에서 통상의 고표면적 실리카의 부적합한 분산을 나타낸다. 혼합물 A의 분산 특성은 91% 이상에서 매우 우수한 반면, 고표면적을 갖는 R2에서의 분산성은 선행 기술 실리카가 훨씬 열등하다.

실시예 3

실시예 1로부터의 본 발명의 침강 실리카는 S-SBR/BR 고무 블렌드 속에서 조사한다. 한번 다시, 실리카 Ultrasil 7000 GR 및 Zeosil 1205 MP는 당해 분야에 대한 설명으로서 선택되었다.

고무 혼합물에 사용되는 처방은 아래 표 5에 기재한다. 혼합물 R3에서 참조용 실리카 Ultrasil 7000GR은 Si 69 6.5phr에 의해 변경되었다. 참조용 실리카 Zeosil 1205MP 및 본 발명의 실리카의 고표면적을 설명하기 위해, 실란의 양을 8phr로 높이고 황의 양은 혼합물 R4 및 B에서 상응하게 감소시킨다. 황 보정은 실란의 황 함량에 필수적으로 상응한다[참조: H. - D. Luginsland, J. Frohlich, A. Wehmeier, paper No. 59 presented at the ACS Meeting, April 24-27, 2001, Providence/Rhode Island, USA].

표 5.

단계 1	-R3-	-R4-	-B-
Buna VSL 5025-1	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30
Ultrasil 7000GR	80	---	---
Zeosil 1205MP	---	80	---
실시예 1로부터의 Silica	---	---	80
Si 69	6.4	8.0	8.0
ZnO	2	2	2
스테아르산	2	2	2
나프톨렌 ZD	10	10	10
Vulkanox 4020	1.5	1.5	1.5
Protektor G35P	1	1	1
단계 2			
배치 단계 1			
단계 3			
배치 단계 2			
Vulkacit D/C	2.0	2.0	2.0
Vulkacit CA/EG	1.5	1.5	1.5
Perkazit TBZTD	0.2	0.2	0.2
황	1.51	1.33	1.33

중합체 VSL 5025-1은 스티렌 함량이 25중량%이고 부타디엔 함량이 75중량%인 바이엘 아게가 제조한 용액-중합 SBR 공중합체이다. 공중합체는 오일 37.5phr을 함유하며 무니 점도가 50±4이다.

중합체 Buna CB 24는 시스-1,4- 함량이 97% 이상이고 무니 점도가 44±5인 바이엘 아게가 제조한 시스-1,4-폴리부타디엔(네오디움 유형)이다.

방향족 오일, 즉 케메탈(Chemetall)이 제조한 Naftolen ZD를 사용함에 따라, Vulkanox 4020은 바이엘 아게가 제조한 6PPD이고, Protektor G35P는 하베 풀러 게엠베하(HB-Fuller GmbH)가 제조한 오존 보호제 왁스이다. Vulkacit D/C(DPG) 및 Vulkacit CZ/EG(CBS)는 바이엘 아게가 제조한 시판 제품이다. Perkazit TBZTD는 아크조 케미에 게엠베하(Zkzo Chemie GmbH)가 시판한다.

고무 블렌드는 표 6의 혼합 방법에 따르는 내부 혼합기로 제조된다. 표 3은 고무 시험 방법을 요약한다. 혼합물은 165°C에서 20분 동안 가황된다. 표 7은 고무 시험 결과를 기재한다.

표 6.

단계 1
세팅
혼합물 베르너 운트 플라이더러 E 유형
회전 속도 70min <sup>-1</sup>
다이 압력 5.5bar
빈 용적 1.58l
충전 수준 0.56
관통-유량 온도 80°C

혼합 조작 0 내지 1분 Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24 1 내지 3분 1/2필터, ZnO, 스테아르산 나프톨렌 ZD, Si 69 3 내지 4분 1/2필터, Vulkanox 4020, Protektor G35P 4분 세팅 4 내지 5분 혼합 및 방출 저장 실온에서 24시간 동안
단계 2 세팅 혼합기 다음을 제외하고는 단계 1에서와 같음: 회전 속도 80min <sup>-1</sup> 충전 수준 0.53
혼합 조작 0 내지 2분 단계 1에서 배치를 분열시킨다 2 내지 4분 회전 속도를 변화시킴으로써 140 내지 150℃의 배치 온도를 유지시킨다 5분 방출 저장 실온에서 4시간 동안
단계 3 세팅 혼합기 다음을 제외하고는 단계 1에서와 같음: 회전 속도 40min <sup>-1</sup> 충전 수준 0.51 통과 유량 온도 40℃
혼합 조작 0 내지 2분 단계 2로부터의 배치, Vulkacit CZ/EG, Perkazit TBZTD, 황 2분 실험실 혼합 롤 단위로 시트의 방출 및 형성 균질화: 3* 레프트, 3* 라이트에서 절단, 위로 접음, 및 롤 압착이 좁은(1mm) 텀블 8* 및 롤 압착이 넓은(3.5mm) 3*, 및 시트의 회수

표 7.

미정제 혼합물의 데이터	-R3-	-R4-	-B-
ML 1+ 4	60	82	74
Dmax-Dmin	16.4	19.0	17.4
t10%	1.5	0.7	1.2
t90%	7.4	6.7	8.2
가황 데이터			
인장 강도	13.3	15.4	10.6
변형값 100%	1.8	3.0	2.0
변형값 300%	10.4	12.1	10.2
과단 신도	350	350	310
쇼어 A 경도	60	71	63
볼 리바운드 60℃	60.9	56.2	60.2
E*(0℃)	18.0	26.4	22.6
E*(60℃)			
tan δ(0℃)	7.7	8.8	9.0
tan δ(60℃)	0.458	0.527	0.441
	0.122	0.145	0.123
분산 계수	98	81	96

표 7의 데이터로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 실리카의 고표면적의 결과로서, 혼합물 B의 무니 점도는 R3에 비하여 약간 증가하지만, 선행 기술의 참조용 혼합물 R4보다 여전히 우수하며, 이는 점도가 증가하고 가공 특성이 나쁘다. R3 및 B의 100% 변형값은 필적한 반면, R4는 훨씬 높은 경도 및 100% 변형값을 가지며, 낮은 분산성으로 인해 훨씬 높은 실리카 네트워크를 나타낸다. 참조용 R3에 비하여 혼합물 B의 이점은 증가된 동력 모듈 E\* 0℃ 및 60℃에서 명백하다. 이러한 고강도는 고속 차량 및 오토바이용 타이어용으로 특히 중요하며, 이는 무수 취급능이 개선되고 코너 안정성이 우수하기 때문이다. 실리카가 CTAB 표면적이 높은 혼합물 B 속에서 사용되지만, tan δ(60℃)는 유리하게는 실제로 필적하는 회전 저항을 암시하는 혼합물 R3에 대해 변하지 않음을 나타내지만, 선행 기술 혼합물 R4는 상당히 높은 tan δ(60℃) 및 회전 저항을 증명한다. 본 발명의 실리카의 CTAB 고표면적에 비하여 우수한 강화는 혼합물 B의 개선된 도로 마모도를 가능하게 한다. 도로 마모도의 이러한 개선은 또한 트럭 트레드 혼합물로 사용되는 바와 같은 천연 고무 블렌드 속에서 본 발명의 고표면적 실리카를 사용하는 경우에 성취될 수 있



다. 특히 고표면적과 조합하여, 트럭 타이어의 경우에 도로 마모도가 우수한 N 121과 같은 매우 구조화된 카본 블랙이 성취될 수 있다. 특히, 이러한 적용 영역에서는, 컷 앤드 칩 및 덩어리화 거동의 개선이 또한 특히 중요하며, 이는 본 발명의 고표면적 실리카를 사용함으로써 이해될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

BET 표면적이 178 내지 302m<sup>2</sup>/g이고,

CTAB 표면적이 ≥170m<sup>2</sup>/g이고,

DBP 수가 200 내지 300g/(100g)이고

시어즈 수(Sears number)(V<sub>2</sub>)가 10 내지 35ml/(5g)임을 특징으로 하는, 침강 실리카.

청구항 2.

제1항에 있어서, CTAB 표면적이 300m<sup>2</sup>/g 이하임을 특징으로 하는, 침강 실리카.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 초음파에 의해 분해된 입자들(입자 크기: < 1.00μm)의 피크 높이에 대한 초음파에 의해 분해될 수 없는 입자들(입자 크기: 1.0 내지 100μm)의 피크 높이의 비로 정의되는 WK 계수가 ≤3.4인, 침강 실리카.

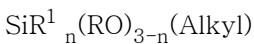
청구항 4.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 표면이 화학식 I 내지 화학식 III의 오가노실란에 의해 개질되는, 침강 실리카.

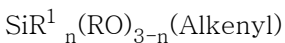
화학식 I



화학식 II



화학식 III



위의 화학식 I, 화학식 II 및 화학식 III에서,

B는 -SCN, -SH, -Cl, -NH<sub>2</sub>, -OC(O)CHCH<sub>2</sub>, -OC(O)C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>(q가 1인 경우) 또는 -S<sub>w</sub>-(q가 2인 경우)이고, B는 Alk에 화학적으로 결합되어 있으며,

R 및 R<sup>1</sup>은 하이드록실, 아미노, 알콕사이드, 시아나이드, 티오시아나이드, 할로젠, 설펡산, 설펡산 에스테르, 티올, 벤조산, 벤조산 에스테르, 카복실산, 카복실산 에스테르, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 오가노실란 라디칼로 임의로 치환될 수 있는 탄소수 2 내지 30의 지방족, 올레핀성, 방향족 또는 아릴방향족 라디칼이고, R과 R<sup>1</sup>은 동일하거나 상이한 정의 또는 치환체를 가질 수 있으며,

n은 0, 1 또는 2이고,

Alk는 탄소수 1 내지 6의 2가 직쇄 또는 측쇄 탄화수소 라디칼이며,

m은 0 또는 1이고,

Ar은 하이드록실, 아미노, 알콕사이드, 시아나이드, 티오시아나이드, 할로젠, 설펜산, 설펜산 에스테르, 티올, 벤조산, 벤조산 에스테르, 카복실산, 카복실산 에스테르 또는 오가노실란 라디칼로 치환될 수 있는 탄소수 6 내지 12, 바람직하게는 탄소수 6의 아릴 라디칼이며,

p는 0 또는 1이고,

p와 n은 동시에 0이 아니며,

q는 1 또는 2이고,

w는 2 내지 8이며,

r은 1, 2 또는 3이고,

$r + n + m + p$ 는 4이며,

Alkyl은 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 탄소수 2 내지 8의 1가 직쇄 또는 측쇄 포화 탄화수소 라디칼이고,

Alkenyl은 탄소수 2 내지 20, 바람직하게는 탄소수 2 내지 8의 1가 직쇄 또는 측쇄 불포화 탄화수소 라디칼이다.

### 청구항 5.

pH가 7.0 내지 8.5인 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트 및/또는 유기 염기 및/또는 무기 염기의 수용액을 초기 충전물로서 도입시키는 단계(a),

물유리와 산성화제를 55 내지 95°C에서 10 내지 120분 동안 교반하면서 당해 초기 충전물에 동시에 계량도입하는 단계(b),

당해 혼합물을 산성화제로 pH 약 3.5로 산성화시키는 단계(e) 및

산성화된 혼합물을 여과하여 건조시키는 단계(f)를 포함하는,

BET 표면적이 178 내지 302m<sup>2</sup>/g이고 CTAB 표면적이  $\geq 170$ m<sup>2</sup>/g이며 DBP 수가 200 내지 300g/(100g)이고 시어즈 수(V<sub>2</sub>)가 10 내지 35ml/(5g)인 침강 실리카의 제조방법.

### 청구항 6.

제5항에 있어서,

온도를 유지하면서 30 내지 90분 동안 계량도입을 중단하는 단계(c)와

물유리와 산성화제를 동일 온도에서 20 내지 120분 동안 교반하면서 동시에 계량도입하는 단계(d)를 단계(b)와 단계(c) 사이에 수행함을 포함하는, 침강 실리카의 제조방법.

### 청구항 7.

제6항에 있어서, 단계(b)와 단계(d)에서 산화제 및/또는 물유리의 농도 또는 첨가 속도가 각각 동일한, 침강 실리카의 제조방법.

### 청구항 8.

제6항에 있어서, 단계(b)와 단계(d)에서 산화제 및/또는 물유리의 농도 또는 첨가 속도가 각각 상이한, 침강 실리카의 제조방법.

### 청구항 9.

제8항에 있어서, 단계(b)와 단계(d)에서 산화제 및/또는 물유리의 농도가 동일하며, 단계(d)의 첨가 속도가 단계(b)의 첨가 속도의 125 내지 140%인, 침강 실리카의 제조방법.

**청구항 10.**

제5항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 건조가 공기 이송 건조기, 분무 건조기, 랙 건조기, 벨트 건조기, 회전 튜브 건조기, 플래쉬 건조기, 스펀-플래쉬 건조기 또는 노즐 타워를 사용하여 수행되는, 침강 실리카의 제조방법.

**청구항 11.**

제5항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, 건조 후에 롤 압축기로 과립화되는, 침강 실리카의 제조방법.

**청구항 12.**

제5항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 단계(b) 및/또는 단계(d) 동안에 유기염 또는 무기염이 첨가되는, 침강 실리카의 제조방법.

**청구항 13.**

제5항 내지 제12항 중의 어느 한 항에 있어서, 과립화 또는 비과립화 침강 실리카가 침강 실리카 100부당 0.5 내지 50부, 특히 1 내지 15부의 혼합물로 오가노실란에 의해 개질되며, 침강 실리카와 오가노실란 사이의 반응이 분무 적용 및 후속적인 혼합물의 가열 컨디셔닝, 또는 오가노실란과 실리카 현탁액의 혼합 및 후속적인 건조 및 가열 컨디셔닝에 의해 혼합물의 제조 동안(동일 반응계 내에서) 또는 외부에서 수행되는, 침강 실리카의 제조방법.

**청구항 14.**

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 따르는 침강 실리카를 포함하는, 엘라스토머 블렌드, 가황 가능한 고무 블렌드 또는 가황물.

**청구항 15.**

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 따르는 침강 실리카를 포함하는, 타이어.

**청구항 16.**

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 따르는 침강 실리카를 포함하는, 일반 차량용 타이어.

**청구항 17.**

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 따르는 침강 실리카를 포함하는, 오토바이용 타이어.

**청구항 18.**

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 따르는 침강 실리카를 포함하는, 고속 차량용 타이어.

**요약**

본 발명은 표면적이 높은 고분산성 침강 실리카, 이의 제조방법 및 일반 차량, 오토바이 및 고속 차량용 타이어 충전제로서의 이의 용도에 관한 것이다.

**대표도**

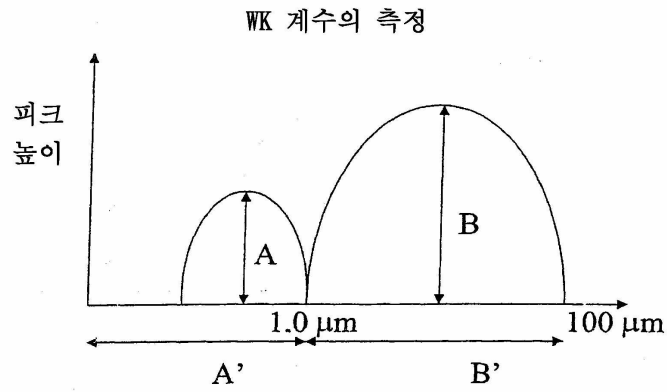
도 1

색인어

고분산성 침강 실리카, 일반 차량, 오토바이, 고속 차량용 타이어 충전제, 엘라스토머 블렌드, 내마모성

도면

도면1



$$WK = \frac{\text{분해될 수 없는 입자들의 피크 높이(B)}}{\text{분해된 입자들의 피크 높이(A)}}$$

A' = 0 내지 1.0 μm 미만의 범위

B' = 1.0 μm - 100 μm 의 범위