



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0109186
(43) 공개일자 2013년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08C 19/25 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01) B60C 1/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7015332
(22) 출원일자(국제) 2011년11월11일
심사청구일자 2013년06월14일
(85) 번역문제출일자 2013년06월14일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/069913
(87) 국제공개번호 WO 2012/065908
국제공개일자 2012년05월24일
(30) 우선권주장
10191342.4 2010년11월16일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
란세스 도이치란트 게엠베하
독일 51369 레버쿠젠
(72) 발명자
스타인하우저, 노르베르트
독일 40789 몬하임 그라벤스트라쎄 21
(74) 대리인
위혜숙, 양영준

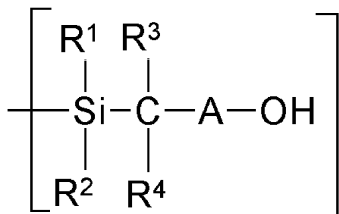
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 실란을 함유하는 메탄올-말단 중합체

(57) 요약

본 발명은 사슬 말단에 화학식 I의 실란-함유 메탄올 기를 갖는 말단-기 반응성 중합체에 관한 것이다.

<화학식 I>



상기 식에서,

R¹, R², R³, R⁴는 동일 또는 상이하고 H 기 또는 알킬-, 시클로알킬-, 아릴-, 알크아릴- 및 아르알킬 기를 나타내
고, 이들은 O, N, S, Si와 같은 헤테로원자를 포함할 수 있고,

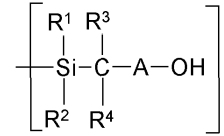
A는 2가 유기 기를 나타내고 이는 C 및 H 이외에 O, N, S, Si와 같은 헤테로원자를 포함할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

사슬 말단에 하기 화학식 I의 실란-함유 카르비놀 기를 갖는 것을 특징으로 하는, 말단 기에 의해 관능화된 중합체.

<화학식 I>



상기 식에서,

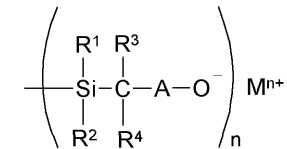
R¹, R², R³, R⁴는 동일 또는 상이하고 H, 알킬 모이어티, 시클로알킬 모이어티, 아릴 모이어티, 알크아릴 모이어티 및 아르알킬 모이어티이고, 여기서 이들은 O, N, S, Si와 같은 헤테로원자를 포함할 수 있고,

A는 2가 유기 모이어티이고 이는 C 및 H와 함께 O, N, S, Si와 같은 헤테로원자를 포함할 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서, 중합체의 말단 기가 하기 화학식 II의 금속 염의 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는, 말단 기에 의해 관능화된 중합체.

<화학식 II>



상기 식에서,

R¹, R², R³, R⁴는 동일 또는 상이하고 H, 알킬 모이어티, 시클로알킬 모이어티, 아릴 모이어티, 알크아릴 모이어티 및 아르알킬 모이어티이고, 여기서 이들은 O, N, S, Si와 같은 헤테로원자를 포함할 수 있고,

A는 2가 유기 모이어티이고 이는 C 및 H와 함께 O, N, S, Si와 같은 헤테로원자를 포함할 수 있고,

n은 1 내지 4의 정수이고,

M은 1 내지 4의 원자가를 갖는 금속 또는 반금속, 바람직하게는 Li, Na, K, Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Al, Nd, Ti, Si, Sn이다.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체가 디엔 중합체이거나 디엔과 비닐방향족 단량체의 공중합을 통해 수득가능한 디엔 공중합체인 것을 특징으로 하는, 말단 기에 의해 관능화된 중합체.

청구항 4

제3항에 있어서, 디엔 중합체가 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 부타디엔-이소프렌 공중합체, 부타디엔-스티렌 공중합체, 이소프렌-스티렌 공중합체 또는 부타디엔-이소프렌-스티렌 삼원공중합체인 것을 특징으로 하는, 말단 기에 의해 관능화된 중합체.

청구항 5

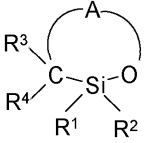
제4항에 있어서, 하나 이상의 1-옥사-2-실라시클로알칸이 관능화 시약으로서 사용된 것을 특징으로 하는, 말단

기에 의해 관능화된 중합체.

청구항 6

제5항에 있어서, 1-옥사-2-실라시클로알칸이 하기 화학식 III의 화합물인 것을 특징으로 하는, 말단 기에 의해 관능화된 중합체.

<화학식 III>



상기 식에서,

R¹, R², R³, R⁴는 동일 또는 상이하고 H, 알킬 모이어티, 시클로알킬 모이어티, 아릴 모이어티, 알크아릴 모이어티 및 아르알킬 모이어티이고, 여기서 이들은 O, N, S, Si와 같은 헤테로원자를 포함할 수 있고,

A는 2가 유기 모이어티이고 이는 C 및 H와 함께 O, N, S, Si와 같은 헤테로원자를 포함할 수 있다.

청구항 7

제6항에 있어서, 중합체의 평균 몰 질량 (수평균)이 10,000 내지 2,000,000 g/mol, 바람직하게는 100,000 내지 1,000,000 g/mol인 것을 특징으로 하는, 말단 기에 의해 관능화된 중합체.

청구항 8

제7항에 있어서, 중합체의 유리 전이 온도가 -110℃ 내지 +20℃, 바람직하게는 -110℃ 내지 0℃인 것을 특징으로 하는, 말단 기에 의해 관능화된 중합체.

청구항 9

제8항에 있어서, 중합체의 무니(Mooney) 점도 [ML 1+4 (100℃)]가 10 내지 200, 바람직하게는 30 내지 150 무니 유닛인 것을 특징으로 하는, 말단 기에 의해 관능화된 중합체.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 따른 말단 기에 의해 관능화된 중합체를 제조하기 위한 관능화 시약으로서의 1-옥사-2-실라시클로알칸의 용도.

청구항 11

하나 이상의 1-옥사-2-실라시클로알칸 (관능화 시약)을 반응성 중합체 사슬 말단을 갖는 중합체에 첨가하는 것을 특징으로 하는, 말단 기에 의해 관능화된 중합체의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 중합 과정의 종결 후에 관능화 시약의 첨가를 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 과량의 관능화 시약을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 화학량론적 양 또는 아화학량론적 양의 관능화 시약을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 관능화 시약의 양이 반응성 중합체 사슬 말단을 갖는 중합체의 양을 기준으로

0.005 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 1 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 반응성 중합체 사슬 말단과의 반응을 위해 커플링 시약을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

가황성 고무 조성물을 제조하기 위한, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 말단 기에 의해 관능화된 중합체의 용도.

청구항 18

항산화제, 오일, 충전제, 고무 및/또는 고무 보조제를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제17항에 따른 가황성 고무 조성물.

청구항 19

화학적 I 또는 II의 말단 기를 갖는 말단 기에 의해 관능화된 중합체를 포함하는 가황성 고무 조성물.

청구항 20

타이어, 특히 타이어 트레드를 제조하기 위한 제19항에 따른 가황성 고무 조성물의 용도.

청구항 21

성형물, 특히 케이블 외피, 호스, 구동 벨트, 컨베이어 벨트, 롤 덮개, 신발 밑창, 실링 링 및 댐핑 요소를 제조하기 위한 제19항에 따른 가황성 고무 조성물의 용도.

청구항 22

제20항에 따라 수득가능한 타이어.

청구항 23

제21항에 따라 수득가능한 성형물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 말단 기에 의해 관능화된 중합체, 및 그의 제조 방법 및 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 타이어 트레드에서 요구되는 중요한 특성은 건조 표면 및 습윤 표면에 대한 우수한 부착성 및 또한 높은 내마모성이다. 여기에서 타이어의 스키드(skid) 저항을 개선시키면서 동시에 구름 저항(rolling resistance) 및 내마모성을 손상시키지 않는 것은 매우 어렵다. 낮은 구름 저항은 낮은 연료 소모를 위해 중요하며, 높은 내마모성은 긴 타이어 수명을 위한 결정적인 인자이다.

[0003] 타이어 트레드의 습윤 스키드 저항 및 구름 저항은 혼합물을 제조하는데 사용된 고무의 동적 기계적 특성에 크게 좌우된다. 구름 저항을 낮추기 위해, 비교적 높은 온도 (60°C 내지 100°C)에서 높은 반발 탄성을 갖는 고무가 타이어 트레드를 위해 사용된다. 한편, 낮은 온도 (0°C 내지 23°C)에서 높은 감쇠 인자, 및 0°C 내지 23°C 범위에서 낮은 반발 탄성을 각각 갖는 고무가 습윤 스키드 저항을 개선시키는데 유리하다. 이러한 복잡한 조합의 요건에 순응하기 위해, 다양한 고무로 이루어진 혼합물을 타이어 트레드에 사용한다. 보통 사용되는 혼합물은 비교적 높은 유리 전이 온도를 갖는 1종 이상의 고무, 예를 들어 스티렌-부타디엔 고무, 및 비교적 낮은 유리 전이 온도를 갖는 1종 이상의 고무, 예를 들어 높은 1,4-시스 함량을 갖는 폴리부타디엔 또는 낮은 스티렌 함량 및 낮은 비닐 함량을 갖는 스티렌-부타디엔 고무 또는 중간의 1,4-시스 함량 및 낮은 비닐 함량을 갖는 용액으로 제조된 폴리부타디엔으로 이루어진다.

- [0004] 이중 결합을 포함하는 음이온으로 중합된 용액 고무, 예를 들어 용액 폴리부타디엔 및 용액 스티렌-부타디엔 고무는, 구름 저항이 낮은 타이어 트레드를 제조하는데 있어서 상응하는 에멀전 고무에 비해 장점을 갖는다. 장점은 특히 비닐 함량 및 그와 관련된 유리 전이 온도 및 분자 분지화의 제어가능성에 있다. 이것은 타이어의 습윤 스키드 저항과 구름 저항 사이의 관계에서 특별히 실제적인 장점을 초래한다. 에너지 소산, 및 그에 따른 타이어 트레드에서의 구름 저항에 대한 상당한 기여는, 타이어 트레드 혼합물에 사용되는 자유 중합체 사슬 말단 및 충전제 (대부분 실리카 및/또는 카본 블랙)에 의해 형성되는 충전제 망의 가역적 형성과 분리에서 비롯된다.
- [0005] 중합체 사슬 말단에서의 관능기의 도입은 충전제의 표면에서의 측쇄 말단의 물리적 또는 화학적 연결을 가능하게 한다. 이것은 그의 이동 자유도를 제한하여, 타이어 트레드에 동적 응력을 가한 경우 감소된 에너지 소산을 야기한다. 동시에, 상기 말단 관능기는 타이어 트레드에서 충전제의 분산을 향상시킬 수 있고, 이것은 충전제 망의 약화를 초래하여 구름 저항의 추가의 감소로 이어질 수 있다.
- [0006] 따라서 수많은 말단 기의 변형 방법이 개발되어 왔다. 예를 들어, EP 0 180 141 A1에서는 관능화 시약으로서 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논 또는 N-메틸카프롤락탐의 사용을 서술한다. 에틸렌 옥시드 및 N-비닐피롤리돈의 사용 또한 EP 0 864 606 A1로부터 공지되어 있다. US 4,417,029에는 수많은 다른 가능한 관능화 시약이 목록으로 기재되어 있다.
- [0007] 특히 규소 상에 총 두 개 이상의 할로젠 치환기 및/또는 알킬옥시 치환기 및/또는 아릴옥시 치환기를 갖는 실란은 디엔 고무의 말단 기의 관능화에 있어서 우수한 적합성을 갖는데, 앞서 말한 Si 원자 상의 치환기 중 하나가 음이온성 디엔 중합체 사슬 말단에 의해 쉽게 치환될 수 있고, 앞서 말한 Si 상의 다른 치환기(들)이 임의로 가수분해 후 타이어 트레드 혼합물의 충전제와 상호작용할 수 있는 관능기로서 이용가능하기 때문이다. 이러한 유형의 실란의 예는 US 3,244,664, US 4,185,042 및 EP 0 890 580 A1에서 보게 된다.
- [0008] 그러나, 앞서 말한 관능화 시약 중 다수가 단점, 예를 들어 공정 용매 중의 불량한 용해도, 높은 독성 또는 높은 휘발성을 가져, 이는 반송된 용매의 오염을 초래할 수 있다. 또한, 상기 관능화 시약 중 다수는 하나보다 많은 음이온성 중합체 사슬 말단과 반응할 수 있는데, 이는 종종 파괴적이고 제어하기 어려운 커플링 반응을 야기한다. 이는 특히 앞서 말한 실란의 경우에 사실이다. 이들은 또한 음이온성 중합체 사슬 말단과 상기 실란의 반응이 할라이드 또는 알콕시 기와 같은 성분의 분해를 포함하고 후자가 알콜로 쉽게 전환되는 추가의 단점을 갖는다. 할라이드는 부식을 촉진하고; 알콜은 공정 용매의 오염을 초래할 수 있다. 관능화 시약으로서 실란을 사용하는데 추가의 단점은, 관능화 과정 후, 생성되는 실록산-말단 중합체가 중합체 사슬 말단에서 Si-OR 기를 통해 (또는 Si-OR 기의 가수분해 후 Si-OH 기를 통해) 커플링되어 Si-O-Si 결합을 형성할 수 있고, 이는 후처리 및 저장 동안 고무의 점도의 바람직하지 않은 증가를 초래한다는 점이다. 실록산-말단 중합체의 경우에 상기 점도 상승을 감소시키기 위한 많은 방법이 서술되어 있는데, 예를 들어 산 및 아실 할라이드 기재 안정화제의 첨가 (EP 0 801 078 A1), 실록산의 첨가 (EP 1 198 506 B1), 장쇄 알콜의 첨가 (EP 1 237 934 B1) 또는 pH 조절제의 첨가 (EP 1 726 598)가 있다.
- [0009] EP 0 778 311 B1에서는 특히 말단 Si-OH 기를 도입하기 위한 관능화 시약으로서 시클로실록산을 서술한다. 상기 시클로실록산은 전술한 실란에 비해 장점을 갖는데, 각각의 시클로실록산 분자에 대해, 각 경우에 오직 하나의 음이온성 중합체 사슬 말단만이 반응할 수 있다. 이는 관능화 반응 동안 관능화 시약 당 하나보다 많은 중합체 사슬과의 부가 형성을 통해 어떠한 커플링 현상도 일어나지 않음을 의미한다. 그러나, 관능화 시약의 도입 후 형성된 말단 Si-OH 기는, 상기에 및 또한 US 4 618 650에 설명된 바와 같이, 커플링되어 Si-O-Si 결합을 형성할 수 있다. 따라서, 여기에서 다시, 후처리 및 저장 동안 바람직하지 않은 점도 증가의 문제가 발생한다.

발명의 내용

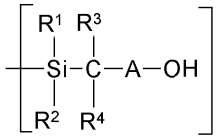
해결하려는 과제

- [0010] 따라서 이러한 단점, 예를 들어 실란 분자 당 다수의 음이온성 중합체 사슬 말단의 반응, 문제 있는 성분의 제거 및 후처리 및 저장 동안 Si-O-Si 결합을 형성하는 커플링 없이, 말단 기에 의해 관능화되고 선행 기술의 단점을 갖지 않고 특히 음이온성 중합체 사슬 말단과 실란의 우수한 반응의 이용을 가능하게 하는 중합체를 제공하는 것이 목적이었다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위해, 중합체 사슬 말단에 화학식 I의 실란-함유 카르비놀 기를 갖는, 말단 기에 의해 관능화된 중합체가 제안되었다.

[0012] <화학식 I>



[0013]

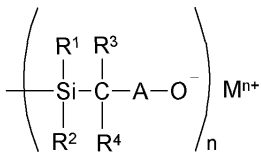
[0014] 상기 식에서,

[0015] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 는 동일 또는 상이하고 H, 알킬 모이어티, 시클로알킬 모이어티, 아릴 모이어티, 알크아릴 모이어티 및 아르알킬 모이어티이고, 여기서 이들은 O, N, S, Si와 같은 헤테로원자를 포함할 수 있고,

[0016] A는 2가 유기 모이어티이고 이는 C 및 H와 함께 O, N, S, Si와 같은 헤테로원자를 포함할 수 있다.

[0017] 말단 기에 의해 관능화된 본 발명의 중합체는 바람직하게는 화학식 II의 말단 기를 갖는 금속 염의 형태를 취할 수 있다.

[0018] <화학식 II>



[0019]

[0020] 상기 식에서,

[0021] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 는 동일 또는 상이하고 H, 알킬 모이어티, 시클로알킬 모이어티, 아릴 모이어티, 알크아릴 모이어티 및 아르알킬 모이어티이고, 여기서 이들은 O, N, S, Si와 같은 헤테로원자를 포함할 수 있고,

[0022] A는 2가 유기 모이어티이고 이는 C 및 H와 함께 O, N, S, Si와 같은 헤테로원자를 포함할 수 있고,

[0023] n은 1 내지 4의 정수이고,

[0024] M은 1 내지 4의 원자수를 갖는 금속 또는 반금속, 바람직하게는 Li, Na, K, Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Al, Nd, Ti, Si, Sn이다.

[0025] 말단 기에 의해 관능화된 본 발명의 중합체를 제조하는데 바람직한 중합체는 디엔 중합체 및 디엔과 비닐방향족 단량체의 공중합을 통해 수득가능한 디엔 공중합체이다.

[0026] 바람직한 디엔은 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 2,3-디메틸부타디엔, 1-페닐-1,3-부타디엔 및/또는 1,3-헥사디엔이다. 1,3-부타디엔 및/또는 이소프렌을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0027] 사용될 수 있는 비닐방향족 공단량체의 예로는 스티렌, o-, m- 및/또는 p-메틸스티렌, p-tert-부틸스티렌, α-메틸스티렌, 비닐나프탈렌, 디비닐벤젠, 트리비닐벤젠 및/또는 디비닐나프탈렌이 있다. 스티렌을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0028] 상기 중합체는 바람직하게는 음이온성 용액 중합을 통해 또는 배위 촉매에 의한 중합을 통해 제조된다. 본 문맥에서, 배위 촉매는 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매 또는 단일금속 촉매 시스템이다. 바람직한 배위 촉매는 Ni, Co, Ti, Zr, Nd, V, Cr, Mo, W 또는 Fe를 기재로 한 것들이다.

[0029] 상기 음이온성 용액 중합 방법을 위한 개시제는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 기재로 한 것들, 예를 들어 메틸리튬, 에틸리튬, 이소프로필리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, 펜틸리튬, n-헥실리튬, 시클로헥실리튬, 옥틸리튬, 데실리튬, 2-(6-리티오-n-헥소옥시)테트라히드로피란, 3-(tert-부틸디메틸실록시)-1-프로필리튬, 페닐리튬, 4-부틸페닐리튬, 1-나프틸리튬, p-톨릴리튬, 2급 아민의 리튬 아마이드, 예를 들어 리튬 피롤리다이드, 리튬 피페리다이드, 리튬 헥사메틸렌이미드, 리튬 디페닐아미드이다. 이들 리튬 아마이드는 또한 2급 아민과 유기리튬 화합물의 반응을 통해 계내 제조될 수 있다. 이- 및 다관능성 유기리튬 화합물, 예를 들어 1,4-디리티오부탄

및 디리튬 피페라자이드를 사용하는 것 또한 가능하다. n-부틸리튬 및 sec-부틸리튬을 사용하는 것이 바람직하다.

[0030] 중합체의 미세구조를 위해 공지된 랜덤화제 및 조절제, 예를 들어 디에틸 에테르, 디-n-프로필 에테르, 디이소프로필 에테르, 디-n-부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디-n-부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디-tert-부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디-n-부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디-tert-부틸 에테르, 2-(2-에톡시에톡시)-2-메틸프로판, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라히드로푸란, 에틸 테트라히드로푸르푸릴 에테르, 헥실 테트라히드로푸르푸릴 에테르, 2,2-비스(2-테트라히드로푸릴)프로판, 디옥산, 트리메틸아민, 트리에틸아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린, 1,2-디피페리디노에탄, 1,2-디피롤리디노에탄, 1,2-디모르폴리노에탄, 및 또한 알콜, 페놀, 카르복실산 및 술폰산의 칼륨 및 나트륨 염을 또한 사용할 수 있다.

[0031] 이러한 유형의 용액 중합 방법은 공지되어 있고 예를 들어 문헌 [I. Franta, Elastomers and Rubber Compounding Materials; Elsevier 1989, pp. 113-131], [Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Volume XIV/1, pp. 645 to 673 or Volume E 20 (1987), pp. 114 to 134 and pp. 134 to 153], 및 또한 [Comprehensive Polymer Science, Vol. 4, Part II (Pergamon Press Ltd., Oxford 1989), pp. 53-108]에 서술되어 있다.

[0032] 바람직한 디엔 단독중합체 및 공중합체는 바람직하게는 용매 중에서 제조된다. 중합 방법에 사용되는 바람직한 용매는 불활성 비양성자성 용매, 예를 들어 파라핀계 탄화수소, 예컨대 이성질체 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 및 데칸, 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산 또는 1,4-디메틸시클로헥산, 또는 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌, 디에틸벤젠 또는 프로필벤젠이다. 이들 용매는 개별적으로 또는 조합으로 사용될 수 있다. 시클로헥산 및 n-헥산이 바람직하다. 극성 용매와의 블렌딩 또한 가능하다.

[0033] 본 발명에 따른 방법에 있어서 용매의 양은 사용된 단량체의 총량 100 g을 기준으로 대체로 100 내지 1000 g, 바람직하게는 200 내지 700 g이다. 그러나, 용매의 부재 하에 사용된 단량체를 또한 중합시킬 수도 있다.

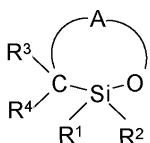
[0034] 중합 방법을 수행하기 위한 가능한 방법에서는, 단량체 및 용매를 초기 충전물로서 사용하고, 이어서 개시제 또는 촉매의 첨가를 통해 중합 방법을 개시한다. 단량체 및 용매가 중합 반응기에 첨가되되, 개시제 또는 촉매가 초기 충전물로서 사용되거나 단량체 및 용매와 함께 첨가되는 공급 공정으로 물질을 또한 중합시킬 수 있다. 가능한 변형으로서, 예를 들어 반응기 내 초기 충전물로서 용매의 사용, 개시제 또는 촉매의 첨가 및 이어서 단량체의 첨가가 있다. 중합 방법을 연속적으로 조작하는 것 또한 가능하다. 모든 경우에, 중합 방법 동안, 또는 마지막에 추가의 단량체 및 용매를 첨가할 수 있다.

[0035] 중합 시간은 몇 분에서 몇 시간까지 폭넓게 다를 수 있다. 중합 시간은 대체로 약 10 분 내지 8 시간 이하, 바람직하게는 20 분 내지 4 시간이다. 중합 방법은 대기압 또는 그 밖의 승압 (1 내지 10 bar)에서 수행할 수 있다.

[0036] 놀랍게도, 하나 이상의 1-옥사-2-실라시클로알칸을 관능화 시약으로서 사용함으로써 말단 기에 의해 관능화되고 선행 기술의 단점을 갖지 않은 중합체를 제조할 수 있는 것으로 발견되었다. 예를 들어, 후처리 및 저장 동안 다음은 일어날 수 없다: 관능화 시약에서의 다수의 반응을 통한 커플링 현상, 문제 있는 성분의 제거, 및 Si-O-Si 결합의 형성을 통한 커플링 현상.

[0037] 1-옥사-2-실라시클로알칸은 화학식 III의 화합물이다.

[0038] <화학식 III>



[0039]

[0040] 상기 식에서,

[0041] R¹, R², R³, R⁴는 동일 또는 상이하고 H, 알킬 모이어티, 시클로알킬 모이어티, 아릴 모이어티, 알크아릴 모이어티

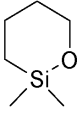
티 및 아르알킬 모이어티이고, 여기서 이들은 O, N, S, Si와 같은 헤테로원자를 포함할 수 있고,

[0042] A는 2가 유기 모이어티이고 이는 C 및 H와 함께 O, N, S, Si와 같은 헤테로원자를 포함할 수 있다.

[0043] 화학식 III의 Si 원자는 여기에서 일관능성이고, 일관능성이란 용어는 Si 원자가 세 개의 Si-C 결합 및 한 개의 Si-O 결합을 가짐을 의미한다.

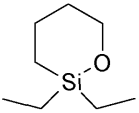
[0044] 화학식 III의 화합물의 예는 다음과 같다.

[0045] 2,2-디메틸-1-옥사-2-실라시클로hex산



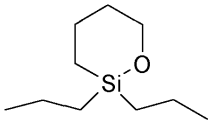
[0046]

[0047] 2,2-디에틸-1-옥사-2-실라시클로hex산



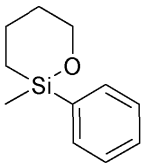
[0048]

[0049] 2,2-디프로필-1-옥사-2-실라시클로hex산



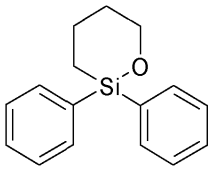
[0050]

[0051] 2-메틸-2-페닐-1-옥사-2-실라시클로hex산



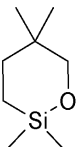
[0052]

[0053] 2,2-디페닐-1-옥사-2-실라시클로hex산



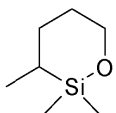
[0054]

[0055] 2,2,5,5-테트라메틸-1-옥사-2-실라시클로hex산



[0056]

[0057] 2,2,3-트리메틸-1-옥사-2-실라시클로hex산



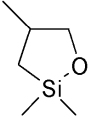
[0058]

[0059] 2,2-디메틸-1-옥사-2-실라시클로펜탄



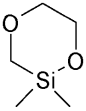
[0060]

[0061] 2,2,4-트리메틸-1-옥사-2-실라시클로펜탄



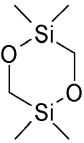
[0062]

[0063] 2,2-디메틸-1,4-디옥사-2-실라시클로hex산



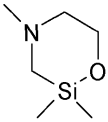
[0064]

[0065] 2,2,5,5-테트라메틸-1,4-디옥사-2,5-디실라시클로hex산



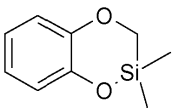
[0066]

[0067] 2,2,4-트리메틸-1-옥사-4-아자-2-실라시클로hex산



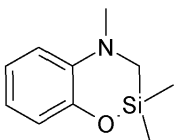
[0068]

[0069] 벤조-2,2-디메틸-1,4-디옥사-2-실라시클로hex산



[0070]

[0071] 벤조-2,2,4-트리메틸-1-옥사-4-아자-2-실라시클로hex산



[0072]

[0073] 말단 기에 의해 관능화된 본 발명의 중합체는, 1-옥사-2-실라시클로알칸과 반응성 중합체 사슬 말단의 반응 및 임의로 후속적인 알콜을 생성하는 말단 알콜레이트 기의 양성자 첨가 반응을 통해 제조될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0074] 본 발명은 화학식 I 또는 II의 말단 기를 갖는, 말단 기에 의해 관능화된 본 발명의 중합체를 제조하기 위한 관능화 시약으로서의 1-옥사-2-실라시클로알칸의 용도를 또한 제공한다.

[0075] 말단 기에 의해 관능화된 본 발명의 중합체의 평균 몰 질량 (수평균)은 바람직하게는 10,000 내지 2,000,000 g/mol, 보다 바람직하게는 100,000 내지 1,000,000 g/mol이고, 그의 유리 전이 온도는 -110°C 내지 +20°C, 바

람직하게는 -110℃ 내지 0℃이고, 그의 무니(Mooney) 점도 ML 1+4 (100℃)는 10 내지 200, 바람직하게는 30 내지 150 무니 유닛이다.

- [0076] 본 발명은, 순수한 물질, 용액 또는 현탁액의 형태로 화학식 III의 하나 이상의 화합물을 반응성 중합체 사슬 말단을 갖는 중합체에 첨가함으로써, 말단 기에 의해 관능화된 본 발명의 중합체를 제조하는 방법을 추가로 제공한다. 바람직하게는 중합 과정의 종결 후에 상기 첨가를 수행하지만; 그러나 이를 또한 완전한 단량체 전환 이전에 수행할 수도 있다. 반응성 중합체 사슬 말단을 갖는 중합체와 화학식 III의 화합물의 반응을 중합 방법을 위해 보통 사용되는 온도에서 수행한다. 반응성 중합체 사슬 말단과 화학식 III에 따른 화합물의 반응을 위한 반응 시간은 몇 분 내지 수 시간일 수 있다.
- [0077] 상기 화합물의 양은 모든 반응성 중합체 사슬 말단이 화학식 III의 화합물과 반응하도록 선택될 수 있거나, 또는 상기 화합물의 아화학적 양이 사용될 수 있다. 화학식 III에 따른 화합물의 사용 양은 광범위에 이를 수 있다. 바람직한 양은 중합체의 양을 기준으로 0.005 내지 2 중량%, 특히 0.01 내지 1 중량%이다.
- [0078] 화학식 III에 따른 화합물 이외에, 음이온성 디엔-중합 방법, 반응성 중합체 사슬 말단과의 반응을 위해 통상적으로 사용되는 커플링 시약을 또한 사용할 수 있다. 이들 커플링 시약의 예로는 귀소 테트라클로라이드, 메틸 트리클로로실란, 디메틸디클로로실란, 주석 테트라클로라이드, 디부틸주석 디클로라이드, 테트라알콕시실란, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 및 1,2,4-트리스(클로로메틸)벤젠이 있다. 이들 커플링 시약을 화학식 III의 화합물 전에, 이들과 함께, 또는 이들 후에 첨가할 수 있다.
- [0079] 화학식 III의 화합물 및 임의로 커플링 시약의 첨가 후, 본 발명의 실란-함유 카르비놀-말단 중합체의 후처리 전 또는 후처리 동안, 종래의 항산화제, 예컨대 입체 장애 페놀, 방향족 아민, 포스파이트, 티오에테르를 첨가하는 것이 바람직하다. 디엔 고무를 위해 사용되는 종래의 익스텐더 오일, 예를 들어 DAE (Distillate Aromatic Extract) 오일, TDAE (Treated Distillate Aromatic Extract) 오일, MES (Mild Extraction Solvate) 오일, RAE (Residual Aromatic Extract) 오일, TRAE (Treated Residual Aromatic Extract) 오일, 및 나프텐계 및 중 나프텐계 오일을 첨가하는 것 또한 가능하다. 충전제, 예컨대 카본 블랙 및 실리카, 및 고무 및 고무 보조제를 첨가하는 것 또한 가능하다.
- [0080] 임의로 승온에서, 증류, 증기 스트리핑, 또는 진공의 적용과 같은 종래의 방법에 의해 용매를 중합 공정으로부터 제거할 수 있다.
- [0081] 본 발명은 또한 가황성 고무 조성물을 제조하기 위한, 말단 기에 의해 관능화된 본 발명의 중합체의 용도를 제공한다.
- [0082] 상기 가황성 고무 조성물은 바람직하게는 다른 고무, 충전제, 고무 화학물질, 가공 보조제 및 익스텐더 오일을 포함한다.
- [0083] 추가의 고무의 예로는 천연 고무 및 또한 합성 고무가 있다. 이들이 존재하는 정도까지, 그의 양은 혼합물 중 중합체의 총량을 기준으로 대체로 0.5 내지 95 중량%, 바람직하게는 10 내지 80 중량%의 범위에 있다. 추가로 첨가되는 고무의 양은 결국 본 발명의 혼합물의 각각의 사용 목적에 좌우된다.
- [0084] 문헌으로부터 공지된 합성 고무의 목록을 여기에서 예를 들어 나타낸다. 이들에는 특히,
- [0085] BR 폴리부타디엔
- [0086] ABR 부타디엔/C₁-C₄-알킬 아크릴레이트 공중합체
- [0087] IR 폴리이소프렌
- [0088] ESBR 에멀전 중합을 통해 제조된, 1 내지 60 중량%, 바람직하게는 20 내지 50 중량%의 스티렌 함량을 갖는 스티렌-부타디엔 공중합체
- [0089] SSBP 용액 중합을 통해 제조된, 1 내지 60 중량%, 바람직하게는 15 내지 45 중량%의 스티렌 함량을 갖는 스티렌-부타디엔 공중합체
- [0090] IIR 이소부틸렌-이소프렌 공중합체
- [0091] NBR 5 내지 60 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%의 아크릴로니트릴 함량을 갖는 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체

- [0092] HNBR 부분적으로 수소화된 또는 완전히 수소화된 NBR 고무
- [0093] EPDM 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원공중합체
- [0094] 및 또한 상기 고무의 혼합물이 포함된다. 자동차 타이어의 제조에 있어서 관심 있는 재료는 특히 천연 고무, -60℃보다 높은 유리 전이 온도를 갖는 ESBR 및 SSBR, Ni, Co, Ti 또는 Nd를 기재로 한 촉매를 사용하여 제조된, 높은 시스-함량 (>90%)을 갖는 폴리부타디엔 고무, 및 또한 80% 이하의 비닐 함량을 갖는 폴리부타디엔 고무, 및 또한 이들의 혼합물이다.
- [0095] 본 발명에 따른 고무 조성물에 사용될 수 있는 충전제는 고무 산업에 사용되는 임의의 공지된 충전제이다. 이 들에는 활성 충전제 및 불활성 충전제가 포함된다.
- [0096] 언급할 수 있는 예로는:
- [0097] - 예를 들어 규산염 용액으로부터의 침전을 통해, 또는 5 내지 1000 m²/g (BET 표면적), 바람직하게는 20 내지 400 m²/g의 비표면적, 및 10 내지 400 nm의 일차 입자 크기를 갖는 할로젠화 규소의 화염 가수분해를 통해 제조된, 미립자 실리카 (실리카는 또한 적절한 경우, Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr 또는 Ti의 산화물과 같은 다른 금속 산화물과 혼합된 산화물의 형태를 취할 수 있음);
- [0098] - 20 내지 400 m²/g의 BET 표면적 및 10 내지 400 nm의 일차 입자 직경을 갖는, 합성 규산염, 예컨대 규산알루미늄, 또는 알칼리 토금속 규산염, 예를 들어 규산마그네슘 또는 규산칼슘;
- [0099] - 천연 규산염, 예컨대 카올린 및 실리카의 임의의 다른 천연 발생 형태;
- [0100] - 유리 섬유 및 유리-섬유 제품 (매트, 스트랜드), 또는 유리 마이크로비드;
- [0101] - 금속 산화물, 예컨대 산화아연, 산화칼슘, 산화마그네슘 또는 산화알루미늄;
- [0102] - 금속 탄산염, 예컨대 탄산마그네슘, 탄산칼슘 또는 탄산아연;
- [0103] - 금속 수산화물, 예를 들어 수산화알루미늄 또는 수산화마그네슘;
- [0104] - 금속 황산염, 예컨대 황산칼슘 또는 황산바륨;
- [0105] - 카본 블랙: 본원에서 사용하기 위한 카본 블랙은 화염 공정, 채널 공정, 퍼니스 공정, 가스 공정, 열 공정, 아세틸렌 공정 또는 아크 공정에 의해 제조된 것들이고, 그의 BET 표면적은 9 내지 200 m²/g이며, 예를 들어 SAF, ISAF-LS, ISAF-HM, ISAF-LM, ISAF-HS, CF, SCF, HAF-LS, HAF, HAF-HS, FF-HS, SPF, XCF, FEF-LS, FEF, FEF-HS, GPF-HS, GPF, APF, SRF-LS, SRF-LM, SRF-HS, SRF-HM 및 MT 카본 블랙, 또는 ASTM 분류에 따른 카본 블랙: N110, N219, N220, N231, N234, N242, N294, N326, N327, N330, N332, N339, N347, N351, N356, N358, N375, N472, N539, N550, N568, N650, N660, N754, N762, N765, N774, N787 및 N990 카본 블랙임;
- [0106] - 고무 겔, 특히 5 내지 1000 nm의 입자 크기를 갖는 BR, ESBR 및/또는 폴리클로로프렌을 기재로 한 것들이 있다.
- [0107] 사용되는 바람직한 충전제는 미립자 실리카 및/또는 카본 블랙이다.
- [0108] 언급된 충전제를 단독으로 또는 혼합물로 사용할 수 있다. 특히 바람직한 한 실시양태에서, 고무 조성물은 충전제로서, 연한-색상의 충전제, 예컨대 미립자 실리카, 및 카본 블랙으로 이루어진 혼합물을 포함하고, 여기서 연한-색상의 충전제 대 카본 블랙의 혼합 비는 0.01:1 내지 50:1, 바람직하게는 0.05:1 내지 20:1이다.
- [0109] 본원에서 사용되는 충전제의 양은 고무 100 중량부를 기준으로 10 내지 500 중량부의 범위에 있다. 20 내지 200 중량부를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0110] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 고무 조성물은 또한 예를 들어 고무 조성물의 가공 특성을 개선하거나, 고무 조성물을 가교하는 역할을 하거나, 본 발명의 고무 조성물로부터 제조된 가황물의 물리적 특성을 가황물의 특정 사용 목적을 위해 개선하거나, 고무와 충전제 사이의 상호작용을 개선하거나 고무를 충전제에 커플링하는 역할을 하는 고무 보조제를 포함한다.
- [0111] 고무 보조제의 예로는 가교제, 예를 들어 황 또는 황-공여체 화합물, 및 또한 반응 촉진제, 황산화제, 열 안정화제, 광 안정화제, 오존 방지제, 가공 보조제, 가소제, 점착부여제, 발포제, 염료, 안료, 왁스, 증량제, 유기 산, 실란, 지연제, 금속 산화물, 엑스텐더 오일, 예를 들어 DAE (Distillate Aromatic Extract) 오일, TDAE (Treated Distillate Aromatic Extract) 오일, MES (Mild Extraction Solvate) 오일, RAE (Residual Aromatic

Extract) 오일, TRAE (Treated Residual Aromatic Extract) 오일, 및 나프텐계 및 중 나프텐계 오일, 및 또한 활성화제가 있다.

- [0112] 고무 보조제의 총량은 전체 고무 100 중량부를 기준으로 1 내지 300 중량부의 범위에 있다. 5 내지 150 중량부의 고무 보조제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0113] 가황성 고무 조성물은 단일-단계 공정 또는 다단계 공정, 본원에서 바람직하게는 2 내지 3 개의 혼합 단계로 제조될 수 있다. 따라서, 예를 들어, 황 및 촉진제를 개별 혼합 단계로, 예를 들어 물 상에서, 본원에서 바람직하게는 30°C 내지 90°C 범위의 온도에서 첨가하는 것이 가능하다. 마지막 혼합 단계에서 황 및 촉진제의 첨가를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0114] 상기 가황성 고무 조성물을 제조하는데 적합한 조립품의 예로는 롤, 혼련기, 내부 혼합기 및 혼합 압출기가 있다.
- [0115] 따라서 본 발명은 화학식 I 또는 II의 말단 기를 갖는, 말단 기에 의해 관능화된 중합체를 포함하는 가황성 고무 조성물을 추가로 제공한다.
- [0116] 본 발명은 또한 고무 가황물의 제조를 위한, 특히 높은 습윤 스키드 저항 및 내마모성과 함께 특히 낮은 구름 저항을 갖는, 타이어, 구체적으로 타이어 트레드의 제조를 위한, 본 발명의 가황성 고무 조성물의 용도를 제공한다.
- [0117] 본 발명의 가황성 고무 조성물은 또한 성형물의 제조, 예를 들어 케이블 외피, 호스, 구동 벨트, 컨베이어 벨트, 롤 덮개, 신발 밑창, 실링 링 및 댐핑 요소의 제조에도 적합하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0118] 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 역할을 하나, 그에 따른 어떠한 제한적인 효과도 생기지 않는다.
- [0119] **실시예**
- [0120] 실시예 1a: 스티렌-부타디엔 공중합체의 합성 (비교 실시예)
- [0121] 불활성화된 20L 반응기를 다음과 같이 8.5 kg의 헥산, 1125 g의 1,3-부타디엔, 375 g의 스티렌, 28 mmol의 2,2-비스(2-테트라히드로푸릴)프로판 및 또한 10 mmol의 부틸리튬으로 채우고, 내용물을 70°C로 가열했다. 혼합물을 1 h 동안 70°C에서 교반하면서 중합시켰다. 이어서 고무 용액을 배출하고, 3 g의 이르가녹스(Irganox)® 1520 (2,4-비스(옥틸티오메틸)-6-메틸페놀)을 첨가함으로써 안정화하고, 용매를 증기-스트리핑에 의해 제거했다. 고무 크럼을 진공 속에서 65°C에서 건조시켰다.
- [0122] 비닐 함량 (IR 분광법에 의함): 51.5 중량%; 스티렌 함량 (IR 분광법에 의함): 24.7 중량%, 유리 전이 온도 (DSC): -16°C; 수-평균 몰 질량 M_n (GPC, PS 표준): 242 kg/mol; M_w/M_n : 1.30; 무니 점도 (ML1+4, 100°C에서): 71 MU
- [0123] 실시예 1b: 실란-함유 카르비놀-말단 스티렌-부타디엔 공중합체의 합성 (본 발명에 따름)
- [0124] 불활성화된 20L 반응기를 다음과 같이 8.5 kg의 헥산, 1125 g의 1,3-부타디엔, 375 g의 스티렌, 28 mmol의 2,2-비스(2-테트라히드로푸릴)프로판 및 또한 10 mmol의 부틸리튬으로 채우고, 내용물을 70°C로 가열했다. 혼합물을 1 h 동안 70°C에서 교반하면서 중합시켰다. 이어서 11 mmol (1.43 g)의 2,2-디메틸-1-옥사-2-실라시클로hex산을 첨가하고, 반응기 내용물을 추가의 20 분 동안 70°C로 가열했다. 이어서 고무 용액을 배출하고, 3 g의 이르가녹스® 1520을 첨가함으로써 안정화하고, 용매를 증기-스트리핑에 의해 제거했다. 고무 크럼을 진공 속에서 65°C에서 건조시켰다.
- [0125] 비닐 함량 (IR 분광법에 의함): 51.2 중량%; 스티렌 함량 (IR 분광법에 의함): 24.8 중량%, 유리 전이 온도 (DSC): -15°C; 수-평균 몰 질량 M_n (GPC, PS 표준): 261 kg/mol; M_w/M_n : 1.17; 무니 점도 (ML1+4, 100°C에서): 73 MU
- [0126] 실시예 1c: 실란-함유 카르비놀-말단 스티렌-부타디엔 공중합체의 합성 (본 발명에 따름)
- [0127] 불활성화된 20L 반응기를 다음과 같이 8.5 kg의 헥산, 1125 g의 1,3-부타디엔, 375 g의 스티렌, 28 mmol의 2,2-비스(2-테트라히드로푸릴)프로판 및 또한 10.5 mmol의 부틸리튬으로 채우고, 내용물을 70°C로 가열했다. 혼합물을 1 h 동안 70°C에서 교반하면서 중합시켰다. 이어서 11.6 mmol (1.69 g)의 2,2,4-트리메틸-1-옥사-4-

아자-2-실라시클로헥산을 첨가하고, 반응기 내용물을 추가의 20 분 동안 70℃로 가열했다. 이어서 고무 용액을 배출하고, 3 g의 이르가녹스® 1520을 첨가함으로써 안정화하고, 용매를 증기-스트리핑에 의해 제거했다. 고무 크립을 진공 속에서 65℃에서 건조시켰다.

[0128] 비닐 함량 (IR 분광법에 의함): 51.3 중량%; 스티렌 함량 (IR 분광법에 의함): 25.4 중량%, 유리 전이 온도 (DSC): -17℃; 수-평균 몰 질량 M_n (GPC, PS 표준): 233 kg/mol; M_w/M_n : 1.18; 무니 점도 (ML1+4, 100℃에서): 69 MU

[0129] 실시예 2 a-c: 고무 조성물

[0130] 비교 실시예로서 실시예 1a로부터의 스티렌-부타디엔 공중합체를 포함하는 타이어 트레드 고무 조성물 (고무 조성물 2a), 및 또한 실시예 1b 및 1c로부터의 본 발명의 실란-함유 카르비놀-말단 스티렌-부타디엔 공중합체를 포함하는 타이어 트레드 고무 조성물 (고무 조성물 2b 및 2c)을 제조했다. 표 1에 구성성분을 목록으로 기재했다. 고무 조성물을 (황 및 촉진제 없이) 1.5 L 혼련기에서 제조했다. 이어서 황 및 촉진제 구성성분을 40℃에서 롤 상에서 혼합했다.

표 1

| 실시예 | 비교 실시예 2a | 본 발명의 실시예 2b | 본 발명의 실시예 2c |
|---|-----------|--------------|--------------|
| 실시예 1a로부터의 스티렌-부타디엔 공중합체 | 70 | 0 | 0 |
| 실시예 1b로부터의 실란-함유 카르비놀-말단 스티렌-부타디엔 공중합체 | 0 | 70 | 0 |
| 실시예 1c로부터의 실란-함유 카르비놀-말단 스티렌-부타디엔 공중합체 | 0 | 0 | 70 |
| 높은-시스 함량의 폴리부타디엔 (란세스 도이치란트 케엠베하(Lanxess Deutschland GmbH)로부터의 부나(BUNAY) TM CB 24) | 30 | 30 | 30 |
| 실리카 (울트라실(Ultrasil)® 7000) | 90 | 90 | 90 |
| 카본 블랙 (블칸(Vulcan)® J/N 375) | 7 | 7 | 7 |
| TDAE 오일 (비바텍(Vivatec) 500) | 36.3 | 36.3 | 36.3 |
| 가공 보조제 (아플릭스(Aflux) 37) | 3 | 3 | 3 |
| 스테아르산 (에데노트(Edenot) C 18 98-100) | 1 | 1 | 1 |
| 황산화제 (란세스 도이치란트 케엠베하로부터의 볼카녹스(Vulkanox)® 4020/LG) | 2 | 2 | 2 |
| 황산화제 (란세스 도이치란트 케엠베하로부터의 볼카녹스® HS/LG) | 2 | 2 | 2 |
| 산화아연 (로트지겔(Rotziegel) 아연 화이트) | 2 | 2 | 2 |
| 왁스 (안티룩스(Antilux) 654) | 2 | 2 | 2 |
| 실란 (에보니크(Evonik)로부터의 SI 69®) | 7.2 | 7.2 | 7.2 |
| 디페닐구아니딘 (란세스 도이치란트 케엠베하로부터의 볼카시트(Vulkacid)® D/C) | 2.2 | 2.2 | 2.2 |
| 솔벤아미드 (란세스 도이치란트 케엠베하로부터의 볼카시트® NZ/BGC) | 1.6 | 1.6 | 1.6 |
| 황 (90/95 찬슬(Chance) 분쇄 황) | 1.6 | 1.6 | 1.6 |
| 솔벤아미드 (볼칸렌트(Vulkanent)® E/C) | 0.2 | 0.2 | 0.2 |

타이어 트레드 고무 조성물의 구성성분 (phr 데이터: 고무 100 중량부 당 중량부)

[0131]

[0132] 실시예 3 a-c: 가황물 특성

[0133] 표 1에 따른 실시예 2a-c의 타이어 트레드 고무 조성물을 160℃에서 20 분 동안 가황시켰다. 상응하는 가황물의 특성을 표 2에서 실시예 3a-c로서 목록으로 기재했다.

표 2

| 가황물 특성 | 가황물 특성 | | |
|--|-----------|--------------|--------------|
| | 비교 실시예 3a | 본 발명의 실시예 3b | 본 발명의 실시예 3c |
| 가황물 중 스티렌-부타디엔 공중합체: | | | |
| 실시예 1a로부터의 스티렌-부타디엔 공중합체 | X | | |
| 실시예 1b로부터의 실란-함유 카르비놀-말단 스티렌-부타디엔 공중합체 | | X | |
| 실시예 1c로부터의 실란-함유 카르비놀-말단 스티렌-부타디엔 공중합체 | | | X |
| 가황물 특성: | | | |
| 23℃에서의 탄성 [%] | 28 | 29.5 | 30 |
| 60℃에서의 탄성 [%] | 50.5 | 55.5 | 55.5 |
| tan δ 최대치 (1 Hz, 60℃에서의 MTS 진폭 스위프) | 0.193 | 0.177 | 0.178 |
| 0℃에서의 tan δ (10 Hz에서의 동적 감쇠) | 0.291 | 0.324 | 0.326 |
| 60℃에서의 tan δ (10 Hz에서의 동적 감쇠) | 0.120 | 0.108 | 0.113 |
| 파단 인도 (S2 시험 조건) [%] | 428 | 428 | 428 |
| 파단 인장 응력 (S2 시험 조건) [MPa] | 18.3 | 19.5 | 19.3 |
| 마모 (DIN 53516) [mm] | 95 | 90 | 84 |

[0134]

[0135] 타이어 적용은 낮은 구름 저항을 요하며, 이것은 상기 가황물에서 측정된 값에 있어서 60℃에서의 반발 탄성이 높고, 고온 (60℃)에서의 동적 감쇠에서의 tan δ가 낮고 진폭 스위프에서의 tan δ 최대치가 낮은 경우에 나타난다. 표 2에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예 3b 및 3c의 가황물은 60℃에서 높은 반발 탄성, 60℃에서 동적 감쇠에서 낮은 tan δ, 및 진폭 스위프에서 낮은 tan δ 최대치가 특징이다.

[0136] 타이어 적용은 또한 높은 습윤 스키드 저항을 요하며, 이것은 상기 가황물이 저온 (0℃)에서 동적 감쇠에서 높은 tan δ 값을 가질 경우에 나타난다. 표 2에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예 3b 및 3c의 가황물은 0℃에서 동적 감쇠에서 높은 tan δ 값이 특징이다.

[0137] 타이어 적용은 게다가 높은 내마모성을 요한다. 표 2에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예 3b 및 3c의 가황물은 낮은 DIN 마모가 특징이다.