



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0085889
(43) 공개일자 2020년07월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/54 (2006.01) C07F 7/18 (2006.01)
C08K 5/5419 (2006.01) C08K 5/548 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01) C08L 9/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08K 5/54 (2013.01)
C07F 7/188 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7018218
(22) 출원일자(국제) 2018년11월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년06월24일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/081486
(87) 국제공개번호 WO 2019/105758
국제공개일자 2019년06월06일

(30) 우선권주장
10 2017 221 269.1 2017년11월28일 독일(DE)

(71) 출원인
에보닉 오퍼레이션즈 게엠베하
독일 45128 에센 렐링하우저 스트라쎬 1-11

(72) 발명자
뢰퍼, 알렉산더
독일 79872 베르나우 임 슈바르츠발트 도르프마텐
베크 3
뢰벤, 카렌
독일 45133 에센 홀룬더베크 33
(뒷면에 계속)

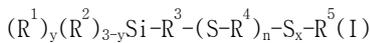
(74) 대리인
양영준, 이윤기

전체 청구항 수 : 총 8 항

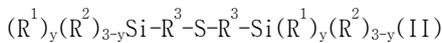
(54) 발명의 명칭 실란 혼합물 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 I의 실란



및 하기 화학식 II의 실란



을 포함하며, 화학식 I의 실란 대 화학식 II의 실란의 몰비는 15:85-90:10인 실란 혼합물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 실란 혼합물은 화학식 I의 실란 및 화학식 II의 실란을 혼합함으로써 제조될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/5419 (2013.01)

C08K 5/548 (2013.01)

C08L 21/00 (2013.01)

C08L 9/06 (2013.01)

(72) 발명자

하쎄, 안드레

독일 52428 울리히 포겔스루트 14

포르스터, 프랑크

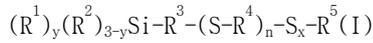
독일 63825 쉴크리펜 마이젠베크 24

명세서

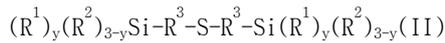
청구범위

청구항 1

하기 화학식 I의 실란



및 하기 화학식 II의 실란



을 포함하며,

상기 식에서, R¹은 동일 또는 상이하고, C1-C10-알콕시 기, 페녹시 기, C4-C10-시클로알콕시 기 또는 알킬 폴리 에테르 기 -O-(R⁶-O)_r-R⁷이고, 여기서 R⁶은 동일 또는 상이하고, 분지형 또는 비분지형, 포화 또는 불포화, 지방 족, 방향족 또는 혼합된 지방족/방향족 2가의 C1-C30 탄화수소 기이고, r은 1 내지 30의 정수이고, R⁷은 비치환 또는 치환된, 분지형 또는 비분지형 1가의 알킬, 알케닐, 아릴 또는 아르알킬 기이고,

R²는 동일 또는 상이하고, C6-C20-아릴 기, C1-C10-알킬 기, C2-C20-알케닐 기, C7-C20-아르알킬 기 또는 할로 겐이고,

R³은 동일 또는 상이하고, 분지형 또는 비분지형, 포화 또는 불포화, 지방족, 방향족 또는 혼합된 지방족/방향족 2가의 C1-C30 탄화수소 기이고,

R⁴는 동일 또는 상이하고, 분지형 또는 비분지형, 포화 또는 불포화, 지방족, 방향족 또는 혼합된 지방족/방향족 2가의 C1-C30 탄화수소 기이고,

x는 1 내지 10의 정수이고,

x가 1인 경우, R⁵는 수소 또는 R⁸ = 수소, C1-C20 알킬 기, C6-C20-아릴 기, C2-C20-알케닐 기 또는 C7-C20-아 르알킬 기인 -C(=O)-R⁸ 기이고, n은 0, 1, 2 또는 3이고,

x가 2 내지 10인 경우, R⁵는 -(R⁴-S)_n-R³-Si(R¹)_y(R²)_{3-y}이고, n은 1, 2 또는 3이고,

y는 동일 또는 상이하고, 1, 2 또는 3이고,

화학식 I의 실란 대 화학식 II의 실란의 몰비는 20:80-90:10인 실란 혼합물.

청구항 2

제1항에 있어서, n이 1인 것을 특징으로 하는 실란 혼합물.

청구항 3

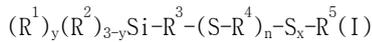
제2항에 있어서, 화학식 I의 실란이 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S₂-(CH₂)₆-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-CH₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₇H₁₅ 또는 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₇H₃₅이고, 화학식 II의 실란이 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃인 것을 특징으로 하는 실란 혼합물.

청구항 4

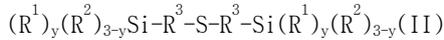
제1항에 있어서, 화학식 I의 실란 대 화학식 II의 실란의 몰비가 35:65-90:10인 것을 특징으로 하는 실란 혼합 물.

청구항 5

하기 화학식 I의 실란



및 하기 화학식 II의 실란



을 15:85-90:10의 몰비로 혼합하는 것을 특징으로 하며,

상기 식에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, n, x 및 y는 상기 주어진 정의를 갖는 제1항에 따른 실란 혼합물의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, n이 1인 것을 특징으로 하는 실란 혼합물의 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 화학식 I의 실란 대 화학식 II의 실란의 몰비가 35:65-90:10인 것을 특징으로 하는 실란 혼합물의 제조 방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 화학식 I의 실란이 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S₂-(CH₂)₆-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-CH₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₇H₁₅ 또는 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₇H₃₅이고, 화학식 II의 실란이 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃인 것을 특징으로 하는 실란 혼합물의 제조 방법.

발명의 설명

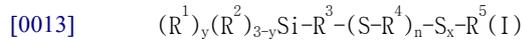
발명의 내용

- [0001] 본 발명은 실란 혼합물 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0002] EP 0670347 및 EP 0753549는 적어도 하나의 가교제, 충전제, 임의로 추가의 고무 보조제 및 하기 화학식의 적어도 하나의 강화 첨가제를 포함하는 고무 혼합물을 개시한다.
- [0003] $R^1R^2R^3Si - X^1 - (-S_x - Y -)_m - (-S_x - X^2 - SiR^1R^2R^3)_n$
- [0004] JP2012149189는 R⁵ = -C(=O)-R⁶이고, R⁶ = C1-C20인 화학식 (R¹O)₁R²₍₃₋₁₎Si-R³-(S_mR⁴)_n-S-R⁵의 실란을 개시한다.
- [0005] 또한, EP 1375504는 하기 화학식의 실란을 개시한다.
- [0006] $(R^1O)_{(3-P)}(R^2)_P Si-R^3-S_m-R^4-(S_n-R^4)_q-S_m-R^3-Si(R^2)_P(OR^1)_{(3-P)}$
- [0007] WO 2005/059022는 하기 화학식의 실란을 포함하는 고무 혼합물을 개시한다.
- [0008] $[R^2R^3R^4Si-R^5-S-R^6-R^7-R^1]$
- [0009] 이관능성 실란 및 추가로 화학식 (Y)G(Z)의 실란을 포함하는 고무 혼합물 (WO 2012/092062) 및 비스트리에톡시실릴프로필 폴리술퍼드 및 비스트리에톡시실릴프로필 모노술퍼드를 포함하는 고무 혼합물 (EP1085045)이 추가로 공지되어 있다.
- [0010] EP 1928949는 실란 (H₃C₂O)₃Si-(CH₂)₃-X-(CH₂)₆-S₂-(CH₂)₆-X-(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃ 및/또는 (H₃C₂O)₃Si-(CH₂)₃-X-(CH₂)₁₀-

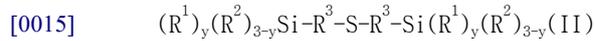
$S_2-(CH_2)_6-X-(CH_2)_{10}-Si(OC_2H_5)_3$ 및 $(H_5C_2O)_3Si-(CH_2)_3-S_m-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$ 을 포함하는 고무 혼합물을 개시한다.

[0011] 본 발명의 목적은 선행 기술로부터 공지된 실란과 비교하여 고무 혼합물에서 개선된 구름 저항 및 개선된 파괴 에너지 밀도를 갖는 실란 혼합물을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명은 하기 화학식 I의 실란



[0014] 및 하기 화학식 II의 실란



[0016] 을 포함하며,

[0017] 상기 식에서, R^1 은 동일 또는 상이하고, C1-C10-알콕시 기, 바람직하게는 메톡시 또는 에톡시 기, 페녹시 기, C4-C10-시클로알콕시 기 또는 알킬 폴리에테르 기 $-O-(R^6-O)_r-R^7$ 이고, 여기서 R^6 은 동일 또는 상이하고, 분지형 또는 비분지형, 포화 또는 불포화, 지방족, 방향족 또는 혼합된 지방족/방향족 2가의 C1-C30 탄화수소 기, 바람직하게는 $-CH_2-CH_2-$ 이고, r은 1 내지 30, 바람직하게는 3 내지 10의 정수이고, R^7 은 비치환 또는 치환된, 분지형 또는 비분지형 1가의 알킬, 알케닐, 아릴 또는 아르알킬 기, 바람직하게는 $C_{13}H_{27}$ -알킬 기이고,

[0018] R^2 는 동일 또는 상이하고, C6-C20-아릴 기, 바람직하게는 페닐, C1-C10-알킬 기, 바람직하게는 메틸 또는 에틸, C2-C20-알케닐 기, C7-C20-아르알킬 기 또는 할로젠, 바람직하게는 Cl이고,

[0019] R^3 은 동일 또는 상이하고, 분지형 또는 비분지형, 포화 또는 불포화, 지방족, 방향족 또는 혼합된 지방족/방향족 2가의 C1-C30 탄화수소 기, 바람직하게는 C1-C20, 보다 바람직하게는 C1-C10, 보다 더 바람직하게는 C2-C8, 특히 바람직하게는 CH_2CH_2 및 $CH_2CH_2CH_2$ 이고,

[0020] R^4 는 동일 또는 상이하고, 분지형 또는 비분지형, 포화 또는 불포화, 지방족, 방향족 또는 혼합된 지방족/방향족 2가의 C1-C30 탄화수소 기, 바람직하게는 C1-C20, 보다 바람직하게는 C1-C10, 보다 더 바람직하게는 C2-C7, 특히 바람직하게는 $(CH_2)_6$ 이고,

[0021] x는 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 4, 보다 바람직하게는 1 또는 2의 정수이고,

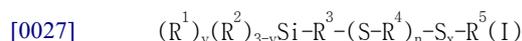
[0022] x가 1인 경우, R^5 는 수소 또는 $R^8 =$ 수소, C1-C20 알킬 기, 바람직하게는 C1-C17, C6-C20-아릴 기, 바람직하게는 페닐, C2-C20-알케닐 기 또는 C7-C20-아르알킬 기인 $-C(=O)-R^8$ 기이고, n은 0, 1, 2 또는 3, 바람직하게는 1이고,

[0023] x가 2 내지 10인 경우, R^5 는 $-(R^4-S)_n-R^3-Si(R^1)_y(R^2)_{3-y}$ 이고, n은 1, 2 또는 3, 바람직하게는 1이고,

[0024] y는 동일 또는 상이하고, 1, 2 또는 3이고,

[0025] 화학식 I의 실란 대 화학식 II의 실란의 몰비는 20:80-90:10, 바람직하게는 25:75-90:10, 보다 바람직하게는 30:70-90:10, 가장 바람직하게는 35:65-90:10인 실란 혼합물을 제공한다.

[0026] 바람직하게는, 실란 혼합물은 하기 화학식 I의 실란



[0028] 및 하기 화학식 II의 실란



[0030] 을 포함할 수 있으며,

- [0052] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3,$
- [0053] $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3,$
- [0054] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OEt})_3,$
- [0055] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3,$
- [0056] $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_5-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3,$
- [0057] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_5-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OEt})_3,$
- [0058] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_5-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3,$
- [0059] $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3,$
- [0060] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OEt})_3,$
- [0061] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3.$
- [0062] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3,$
- [0063] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_2\text{H}_5,$
- [0064] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_3\text{H}_7,$
- [0065] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_4\text{H}_9,$
- [0066] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_5\text{H}_{11},$
- [0067] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_{13},$
- [0068] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_7\text{H}_{15},$
- [0069] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_9\text{H}_{19},$
- [0070] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{11}\text{H}_{23},$
- [0071] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{13}\text{H}_{27},$
- [0072] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{15}\text{H}_{31},$
- [0073] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35},$
- [0074] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3,$
- [0075] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_2\text{H}_5,$
- [0076] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_3\text{H}_7,$
- [0077] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_4\text{H}_9,$
- [0078] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_5\text{H}_{11},$
- [0079] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_{13},$
- [0080] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_7\text{H}_{15},$
- [0081] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_9\text{H}_{19},$

- [0082] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)-S-C(=O)-C_{11}H_{23}$,
- [0083] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)-S-C(=O)-C_{13}H_{27}$,
- [0084] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)-S-C(=O)-C_{15}H_{31}$,
- [0085] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)-S-C(=O)-C_{17}H_{35}$,
- [0086] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_2-S-C(=O)-CH_3$,
- [0087] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_2-S-C(=O)-C_2H_5$,
- [0088] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_2-S-C(=O)-C_3H_7$,
- [0089] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_2-S-C(=O)-C_4H_9$,
- [0090] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_2-S-C(=O)-C_5H_{11}$,
- [0091] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_2-S-C(=O)-C_6H_{13}$,
- [0092] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_2-S-C(=O)-C_7H_{15}$,
- [0093] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_2-S-C(=O)-C_9H_{19}$,
- [0094] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_2-S-C(=O)-C_{11}H_{23}$,
- [0095] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_2-S-C(=O)-C_{13}H_{27}$,
- [0096] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_2-S-C(=O)-C_{15}H_{31}$,
- [0097] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_2-S-C(=O)-C_{17}H_{35}$,
- [0098] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-S-C(=O)-CH_3$,
- [0099] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-S-C(=O)-C_2H_5$,
- [0100] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-S-C(=O)-C_3H_7$,
- [0101] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-S-C(=O)-C_4H_9$,
- [0102] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-S-C(=O)-C_5H_{11}$,
- [0103] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-S-C(=O)-C_6H_{13}$,
- [0104] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-S-C(=O)-C_7H_{15}$,
- [0105] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-S-C(=O)-C_9H_{19}$,
- [0106] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-S-C(=O)-C_{11}H_{23}$,
- [0107] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-S-C(=O)-C_{13}H_{27}$,
- [0108] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-S-C(=O)-C_{15}H_{31}$,
- [0109] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-S-C(=O)-C_{17}H_{35}$,
- [0110] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S-C(=O)-CH_3$,
- [0111] $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S-C(=O)-C_2H_5$,

- [0112] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_3\text{H}_7$.
- [0113] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_4\text{H}_9$.
- [0114] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_5\text{H}_{11}$.
- [0115] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_{13}$.
- [0116] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_7\text{H}_{15}$.
- [0117] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_9\text{H}_{19}$.
- [0118] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$.
- [0119] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$.
- [0120] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$.
- [0121] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$.
- [0122] 하기 화학식 I의 실란이 특히 바람직하다:
- [0123] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$, $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$, $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 및 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$.
- [0124] 화학식 II의 실란은 바람직하게는 다음과 같을 수 있다:
- [0125] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OEt})_3$,
- [0126] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3$,
- [0127] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$,
- [0128] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_4-\text{S}-(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OEt})_3$,
- [0129] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_5-\text{S}-(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OEt})_3$,
- [0130] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OEt})_3$,
- [0131] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_7-\text{S}-(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OEt})_3$,
- [0132] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_8-\text{S}-(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OEt})_3$,
- [0133] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_9-\text{S}-(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OEt})_3$,
- [0134] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{S}-(\text{CH}_2)_{10}\text{Si}(\text{OEt})_3$,
- [0135] 하기 화학식 II의 실란이 특히 바람직하다:
- [0136] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$.
- [0137] $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$, $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$, $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 또는 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ 및 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ 의 실란 혼합물이 매우 특히 바람직하다.
- [0138] 본 발명은 추가로 하기 화학식 I의 실란
- [0139] $(\text{R}^1)_y(\text{R}^2)_{3-y}\text{Si}-\text{R}^3-(\text{S}-\text{R}^4)_n-\text{S}_x-\text{R}^5$ (I)

- [0140] 및 하기 화학식 II의 실란
- [0141] $(R^1)_y(R^2)_{3-y}Si-R^3-S-R^3-Si(R^1)_y(R^2)_{3-y}(II)$
- [0142] 을 20:80-90:10, 바람직하게는 25:75-90:10, 보다 바람직하게는 30:70-90:10, 가장 바람직하게는 35:65-90:10의 몰비로 혼합하는 것을 특징으로 하는, 본 발명에 따른 실란 혼합물의 제조 방법을 제공하며,
- [0143] 상기 식에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , n, x 및 y는 상기 주어진 정의를 갖는다.
- [0144] 바람직하게는, 하기 화학식 I의 실란
- [0145] $(R^1)_y(R^2)_{3-y}Si-R^3-(S-R^4)_n-S_x-R^5(I)$
- [0146] 및 하기 화학식 II의 실란
- [0147] $(R^1)_y(R^2)_{3-y}Si-R^3-S-R^3-Si(R^1)_y(R^2)_{3-y}(II)$
- [0148] 은 혼합될 수 있으며,
- [0149] 상기 식에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , x 및 y는 상기 주어진 정의를 갖고, n은 1이다.
- [0150] 본 발명에 따른 방법은 공기를 배제하여 수행될 수 있다. 본 발명에 따른 방법은 보호 기체 분위기하에, 예를 들어 아르곤 또는 질소하에, 바람직하게는 질소하에 수행될 수 있다.
- [0151] 본 발명에 따른 방법은 표준압, 승압 또는 감압에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법은 표준압에서 수행될 수 있다.
- [0152] 승압은 1.1 bar 내지 100 bar, 바람직하게는 1.1 bar 내지 50 bar, 보다 바람직하게는 1.1 bar 내지 10 bar, 매우 바람직하게는 1.1 내지 5 bar의 압력일 수 있다.
- [0153] 감압은 1 mbar 내지 1000 mbar, 바람직하게는 250 mbar 내지 1000 mbar, 보다 바람직하게는 500 mbar 내지 1000 mbar의 압력일 수 있다.
- [0154] 본 발명에 따른 방법은 20 °C 내지 100 °C, 바람직하게는 20 °C 내지 50 °C, 보다 바람직하게는 20 °C 내지 30 °C에서 수행될 수 있다.
- [0155] 본 발명에 따른 방법은 용매, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 시클로헥산올, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸 술폭시드, 펜탄, 헥산, 시클로헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 톨루엔, 크실렌, 아세톤, 아세토니트릴, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 테트라클로로에틸렌, 디에틸 에테르, 메틸 tert-부틸 에테르, 메틸 에틸 케톤, 테트라히드로푸란, 디옥산, 피리딘 또는 메틸 아세테이트, 또는 상기 언급된 용매의 혼합물 중에서 수행될 수 있다. 본 발명에 따른 방법은 바람직하게는 용매 없이 수행될 수 있다.
- [0156] 본 발명에 따른 실란 혼합물은 무기 물질, 예를 들어 유리 비드, 유리 플레이크, 유리 표면, 유리 섬유, 또는 산화 충전제, 바람직하게는 실리카, 예컨대 침강 실리카 및 흡수 실리카 및 유기 중합체, 예를 들어 열경화성 물질, 열가소성 물질 또는 엘라스토머 사이의 접착 촉진제로서, 또는 가교제 및 산화 표면을 위한 표면 개질제로서 사용될 수 있다.
- [0157] 본 발명에 따른 실란 혼합물은 충전된 고무 혼합물, 예를 들어 타이어 접지면, 산업용 고무 물품 또는 신발 밑창에서 커플링제로서 사용될 수 있다.
- [0158] 본 발명에 따른 실란 혼합물의 이점은 고무 혼합물에서 개선된 구름 저항 및 개선된 강화이다.
- [0159] **실시예**
- [0160] NMR 방법: 실시예에서 분석 결과로서 기록된 몰비 및 질량 비율은 하기 지수: 100.6 MHz, 1000 스캔, 용매: $CDCl_3$, 보정을 위한 내부 표준: 테트라메틸실란, 이완 보조제: $Cr(acac)_3$ 을 사용한 ^{13}C NMR 측정으로부터 유래하였고; 생성물 중 질량 비율의 결정을 위해, 정의된 양의 디메틸 술포를 내부 표준물질로서 첨가하고 생성물의 몰비를 사용하여 질량 비율을 계산하였다.
- [0161] 비교 실시예 1: 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈(Momentive Performance Materials)로부터의 3-옥타노일티오-

1-프로필트리에톡시실란, NXT 실란.

- [0162] 비교 실시예 2: 아베체에르 게엠베하(ABCR GmbH)로부터의 비스(트리에톡시실릴)옥탄.
- [0163] 비교 실시예 3: 에보니크 인더스트리즈 아게(Evonik Industries AG)로부터의 비스(트리에톡시실릴프로필) 디술퍼이드.
- [0164] 비교 실시예 4: 1-클로로-6-티오프로필트리에톡시실릴핵산
- [0165] NaOEt (EtOH 중 21 %; 1562 g; 4.820 mol)를 실온에서 교반하면서 1 시간에 걸쳐 메르캅토프로필트리에톡시실란 (1233 g; 5.170 mol) 내로 계량 첨가하였다. 첨가가 완결되면, 반응 혼합물을 환류하에 2 시간 동안 가열한 다음, 실온으로 냉각되도록 하였다. 형성된 중간체를 30 분에 걸쳐 80 °C로 가열된 1,6-디클로로핵산 (4828 g; 31.14 mol) 내로 계량 첨가하였다. 첨가가 완결되면, 반응 혼합물을 환류하에 3 시간 동안 가열한 후, 실온으로 냉각되도록 하였다. 반응 혼합물을 여과하고, 여과 케이크(filtercake)를 EtOH로 행구었다. 휘발성 구성 성분을 감압하에 제거하고, 1-클로로-6-티오프로필트리에톡시실릴핵산 중간체 (수율: 89 %, 몰비: 97 % 1-클로로-6-티오프로필트리에톡시실릴핵산, 3 % 비스(티오프로필트리에톡시실릴)핵산; 중량%: 95 중량%의 1-클로로-6-티오프로필트리에톡시실릴핵산, 5 중량%의 1,6-비스(티오프로필트리에톡시실릴)핵산)를 무색 내지 갈색 액체로서 수득하였다.
- [0166] 비교 실시예 5: 6-비스(티오프로필트리에톡시실릴) 디술퍼이드
- [0167] 6-비스(티오프로필트리에톡시실릴) 디술퍼이드를 EP 1375504의 합성 실시예 1 및 실시예 1에 따라 제조하였다.
- [0168] EP1375504의 합성 실시예 1과 대조적으로, 중간체는 증류되지 않았다.
- [0169] 분석: (88 % 수율, 몰비: 화학식 I의 실란: 94 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S_2(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 및 화학식 II의 실란: 6 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$, 중량%: 화학식 I의 실란: 95 중량%의 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S_2(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 및 화학식 II의 실란: 5 중량%의 $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$)
- [0170] 비교 실시예 6: S-(6-((3-(트리에톡시실릴)프로필)티오)핵실) 티오아세테이트
- [0171] Na_2CO_3 (59.78 g; 0.564 mol) 및 NaSH 수용액 (물 중 40 %; 79.04 g; 0.564 mol)을 처음에 물 (97.52 g)과 함께 충전하였다. 이어서, 테트라부틸포스포늄 브로마이드(TBPB) (물 중 50 %; 3.190 g; 0.005 mol)를 첨가하고, 아세틸 클로라이드 (40.58 g; 0.517 mol)를 1 시간에 걸쳐 적가하고, 그 동안 반응 온도를 25-32 °C에서 유지하였다. 아세틸 클로라이드의 첨가가 완결되면, 혼합물을 실온에서 1 시간 동안 교반하였다. 이어서, TBPB (물 중 50 %; 3.190 g; 0.005 mol) 및 1-클로로-6-티오프로필트리에톡시실릴핵산 (비교 실시예 4로부터; 167.8 g; 0.470 mol)을 첨가하고, 혼합물을 환류하에 3-5 시간 동안 가열하였다. 반응의 진행을 기체 크로마토그래피에 의해 모니터링하였다. 1-클로로-6-티오프로필트리에톡시실릴핵산이 96 % 초과로 반응하면, 모든 염이 용해될 때까지 물을 첨가하고, 상을 분리하였다. 유기 상의 휘발성 구성 성분을 감압 하에 제거하고, S-(6-((3-(트리에톡시실릴)프로필)티오)핵실) 티오아세테이트 (수율: 90 %, 몰비: 97 % S-(6-((3-(트리에톡시실릴)프로필)티오)핵실) 티오아세테이트, 3 % 비스(티오프로필트리에톡시실릴)핵산; 중량%: 96 중량%의 S-(6-((3-(트리에톡시실릴)프로필)티오)핵실) 티오아세테이트, 4 중량%의 1,6-비스(티오프로필트리에톡시실릴)핵산)를 황색 내지 갈색 액체로서 수득하였다.
- [0172] 비교 실시예 7: S-(6-((3-(트리에톡시실릴)프로필)티오)핵실) 티오옥타노에이트
- [0173] Na_2CO_3 (220.2 g; 2.077 mol) 및 NaSH 수용액 (물 중 40 %; 291.2 g; 2.077 mol)을 처음에 물 (339.2 g)과 함께 충전하였다. 이어서, 테트라부틸암모늄 브로마이드(TBAB) (물 중 50 %; 10.96 g; 0.017 mol)를 첨가하고, 옥타노일 클로라이드 (307.2 g; 1.889 mol)를 2.5 시간에 걸쳐 적가하고, 그 동안 반응 온도를 24-28 °C에서 유지하였다. 옥타노일 클로라이드의 첨가가 완결되면, 혼합물을 실온에서 1 시간 동안 교반하였다. 이어서, TBAB (물 중 50 %; 32.88 g; 0.051 mol) 및 1-클로로-6-티오프로필트리에톡시실릴핵산 (비교 실시예 4로부터, 606.9 g; 1.700 mol)을 첨가하고, 혼합물을 환류하에 10 시간 동안 가열하였다. 이어서, 모든 염이 용해될 때까지 물을 첨가하고, 상을 분리하였다. 유기 상의 휘발성 구성 성분을 감압 하에 제거하고, S-(6-((3-(트리에톡시실릴)프로필)티오)핵실) 티오옥타노에이트 (수율: 95 %, 몰비: 97 % S-(6-((3-(트리에톡시

실릴)프로필)티오)헥실) 티오옥타노에이트, 3 % 비스(티오프로필트리에톡시실릴)헥산; 중량%: 96 중량%의 S-(6-((3-(트리에톡시실릴)프로필)티오)헥실) 티오옥타노에이트, 4 중량%의 1,6-비스(티오프로필트리에톡시실릴)헥산)를 황색 내지 갈색 액체로서 수득하였다.

- [0174] 비교 실시예 8: S-(6-((3-(트리에톡시실릴)프로필)티오)헥실) 티오옥타데카노에이트
- [0175] JP2012149189의 합성 실시예 1 및 3에 따라 1-클로로-6-티오프로필트리에톡시실릴헥산 (비교 실시예 4로부터)으로부터 S-(6-((3-(트리에톡시실릴)프로필)티오)헥실) 티오옥타데카노에이트를 제조하였다.
- [0176] S-(6-((3-(트리에톡시실릴)프로필)티오)헥실) 티오옥타데카노에이트 (수율: 89 %, 몰비: 97 % S-(6-((3-(트리에톡시실릴)프로필)티오)헥실) 티오옥타데카노에이트, 3 % 비스(티오프로필트리에톡시실릴) 헥산; 중량%: 97 중량%의 S-(6-((3-(트리에톡시실릴)프로필)티오)헥실) 티오옥타데카노에이트, 3 중량%의 1,6-비스(티오프로필트리에톡시실릴)헥산)를 황색 내지 갈색 액체로서 수득하였다.
- [0177] 비교 실시예 9: 비스(트리에톡시실릴프로필) 숄피드
- [0178] 에탄올 (360 ml) 중 클로로프로필트리에톡시실란 (361 g; 1.5 mol; 1.92 eq)의 용액에 Na₂S (61.5 g; 0.78 mol, 1.00 eq)를 60 °C를 초과하지 않는 속도로 나누어 첨가하였다. 첨가가 완결되면, 환류하에 3 시간 동안 가열한 다음, 실온으로 냉각되도록 하였다. 반응 생성물은 여과에 의해 침강된 염을 제거하였다. 증류 정제 (0.04 mbar; 110 °C에 의해 생성물 (¹³C NMR에 의한 수율: 73 %, 순도: > 99 %)을 투명한 액체로서 수득하는 것이 가능했다.
- [0179] 비교 실시예 10: 비교 실시예 1의 6.84 중량부를, 비교 실시예 2의 1.65 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 83 % (EtO)₃Si(CH₂)₃SCO(CH₂)₆CH₃ 및 17 % (EtO)₃Si(CH₂)₈Si(OEt)₃에 상응한다.
- [0180] 비교 실시예 11: 비교 실시예 1의 6.84 중량부를, 비교 실시예 2의 2.47 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 77 % (EtO)₃Si(CH₂)₃SCO(CH₂)₆CH₃ 및 23 % (EtO)₃Si(CH₂)₈Si(OEt)₃에 상응한다.
- [0181] 비교 실시예 12: 비교 실시예 3의 6.84 중량부를, 비교 실시예 9의 2.65 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 71 % (EtO)₃Si(CH₂)₃S₂(CH₂)₃Si(OEt)₃ 및 29 % (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₃Si(OEt)₃에 상응한다.
- [0182] 비교 실시예 13: 비교 실시예 3의 6.84 중량부를, 비교 실시예 9의 3.65 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 64 % (EtO)₃Si(CH₂)₃S₂(CH₂)₃Si(OEt)₃ 및 36% (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₃Si(OEt)₃에 상응한다.
- [0183] 비교 실시예 14: 비교 실시예 1의 6.30 중량부를, 비교 실시예 2의 2.53 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 75 % (EtO)₃Si(CH₂)₃SCO(CH₂)₆CH₃ 및 25 % (EtO)₃Si(CH₂)₈Si(OEt)₃에 상응한다.
- [0184] 비교 실시예 15: 비교 실시예 1의 4.20 중량부를, 비교 실시예 2의 3.79 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 57 % (EtO)₃Si(CH₂)₃SCO(CH₂)₆CH₃ 및 43 % (EtO)₃Si(CH₂)₈Si(OEt)₃에 상응한다.
- [0185] 비교 실시예 16: 비교 실시예 1의 2.10 중량부를, 비교 실시예 2의 5.06 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 33 % (EtO)₃Si(CH₂)₃SCO(CH₂)₆CH₃ 및 67 % (EtO)₃Si(CH₂)₈Si(OEt)₃에 상응한다.
- [0186] 비교 실시예 17: 비교 실시예 3의 4.10 중량부를, 비교 실시예 9의 2.44 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 61 % (EtO)₃Si(CH₂)₃S₂(CH₂)₃Si(OEt)₃ 및 39 % (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₃Si(OEt)₃에 상응한다.
- [0187] 비교 실시예 18: 비교 실시예 3의 2.74 중량부를, 비교 실시예 9의 3.65 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량

첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 41 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S_2(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 및 59 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.

- [0188] 실시예 1: 비교 실시예 1의 6.84 중량부를, 비교 실시예 9의 1.66 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 83 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 및 17 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0189] 실시예 2: 비교 실시예 1의 6.84 중량부를, 비교 실시예 9의 2.49 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 77 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 및 23 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0190] 실시예 3: 비교 실시예 5의 6.84 중량부를, 비교 실시예 9의 1.71 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 66 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S_2(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 및 34 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0191] 실시예 4: 비교 실시예 5의 6.84 중량부를, 비교 실시예 9의 2.57 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 58 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S_2(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 및 42 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0192] 실시예 5: 비교 실시예 6의 6.84 중량부를, 비교 실시예 9의 1.53 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 80 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCOCH_3$ 및 20 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0193] 실시예 6: 비교 실시예 6의 6.84 중량부를, 비교 실시예 9의 2.29 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 74 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCOCH_3$ 및 26 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0194] 실시예 7: 비교 실시예 7의 6.84 중량부를, 비교 실시예 9의 1.26 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 80 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 및 20 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0195] 실시예 8: 비교 실시예 7의 6.84 중량부를, 비교 실시예 9의 1.89 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 74 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 및 26 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0196] 실시예 9: 비교 실시예 8의 6.84 중량부를, 비교 실시예 9의 0.98 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 80 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_{16}CH_3$ 및 20 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0197] 실시예 10: 비교 실시예 8의 6.84 중량부를, 비교 실시예 9의 1.46 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 74 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_{16}CH_3$ 및 26 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0198] 실시예 11: 비교 실시예 1의 8.40 중량부를, 비교 실시예 9의 1.28 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 89 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 및 11 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0199] 실시예 12: 비교 실시예 1의 6.30 중량부를, 비교 실시예 9의 2.55 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 75 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 및 25 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0200] 실시예 13: 비교 실시예 1의 4.20 중량부를, 비교 실시예 9의 3.83 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 57 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 및 43% $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.

상응한다.

- [0201] 실시예 14: 비교 실시예 1의 2.10 중량부를, 비교 실시예 9의 5.10 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 33 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3SCO(CH_2)_6CH_3$ 및 67 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0202] 실시예 15: 비교 실시예 5의 8.15 중량부를, 비교 실시예 9의 1.28 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 74 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S_2(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 및 26 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0203] 실시예 16: 비교 실시예 5의 6.11 중량부를, 비교 실시예 9의 2.55 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 56 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S_2(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 및 44 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0204] 실시예 17: 비교 실시예 5의 4.08 중량부를, 비교 실시예 9의 3.83 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 38 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S_2(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 및 62 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0205] 실시예 18: 비교 실시예 5의 9.14 중량부를, 비교 실시예 9의 1.28 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 76 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S_2(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 및 24 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0206] 실시예 19: 비교 실시예 5의 6.86 중량부를, 비교 실시예 9의 2.55 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 59 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S_2(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 및 41 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0207] 실시예 20: 비교 실시예 5의 4.57 중량부를, 비교 실시예 9의 3.83 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 40 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6S_2(CH_2)_6S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 및 60 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0208] 실시예 21: 비교 실시예 7의 11.08 중량부를, 비교 실시예 9의 1.28 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 85 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6SCO(CH_2)_6CH_3$ 및 15 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0209] 실시예 22: 비교 실시예 7의 8.31 중량부를, 비교 실시예 9의 2.55 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 72 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6SCO(CH_2)_6CH_3$ 및 28 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0210] 실시예 23: 비교 실시예 7의 5.54 중량부를, 비교 실시예 9의 3.83 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 55 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6SCO(CH_2)_6CH_3$ 및 45 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0211] 실시예 24: 비교 실시예 7의 2.77 중량부를, 비교 실시예 9의 5.10 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 32 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6SCO(CH_2)_6CH_3$ 및 68 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0212] 실시예 25: 비교 실시예 8의 14.32 중량부를, 비교 실시예 9의 1.28 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 85 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6SCO(CH_2)_{16}CH_3$ 및 15 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 에 상응한다.
- [0213] 실시예 26: 비교 실시예 8의 10.74 중량부를, 비교 실시예 9의 2.55 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 72 % $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6SCO(CH_2)_{16}CH_3$ 및 28 %

(EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₃Si(OEt)₃에 상응한다.

[0214] 실시예 27: 비교 실시예 8의 7.16 중량부를, 비교 실시예 9의 3.83 중량부와 함께 평평한 PE 백 내로 칭량 첨가하고 혼합하였다. 이 혼합물은 몰비: 55 % (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₆SCO(CH₂)₁₆CH₃ 및 45 % (EtO)₃Si(CH₂)₃S(CH₂)₃Si(OEt)₃에 상응한다.

[0215] 실시예 28: 고무 시험

[0216] 고무 혼합물에 사용된 제제를 하기 표 1에 명시하였다. 단위 phr은 사용된 원료 고무 100 부를 기준으로 한 중량부를 의미한다. 실란 혼합물은 모두 가황 동안 고무와 반응하는 동일한 phr 양의 실란을 함유한다. 제2 실란은 추가로 첨가된다.

[0217] 표 1:

계 1 단계	혼합물 1/phr		혼합물 2/phr		혼합물 3/phr		혼합물 4/phr		혼합물 5/phr Inv.		혼합물 6/phr Inv.		혼합물 7/phr Inv.		혼합물 8/phr Inv.		혼합물 9/phr Inv.		혼합물 10/phr Inv.		혼합물 11/phr Inv.		혼합물 12/phr Inv.		혼합물 13/phr Inv.		혼합물 14/phr Inv.		
	10.0	13.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	
BR ^a	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
S-SBR ^b	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0
칼리퀴 ^c	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0
TDNE 오일 ^d	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
BPBP ^e	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
오존 분해 방지 왁스 산화아연	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
스타이렌산	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
비교 실시예 10	8.49																												
비교 실시예 11		9.31																											
비교 실시예 12				9.49																									
비교 실시예 13					10.49																								
실시예 1						8.50																							
실시예 2							9.33																						
실시예 3								8.55																					
실시예 4									9.41																				
실시예 5										8.37																			
실시예 6											9.13																		
실시예 7												8.10																	
실시예 8													8.73																
실시예 9														7.92															
실시예 10															8.30														
계 2 단계																													
계 2 단계																													
계 3 단계																													
계 3 단계																													
DRX ^g	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
CBS ^h	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
황 ⁱ	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

[0218]

[0219] 사용된 물질:

- [0220] a) NR TSR: 천연 고무 (TSR = 기술적으로 명시된 고무).
- [0221] b) 폴리메리(Polimeri)로부터의 유로프렌 네오시스(Europrene Neocis) BR 40.
- [0222] c) S-SBR: 트린세오(Trinseo)로부터의 스프린탄(Sprintan)® SLR-4601.
- [0223] d) 실리카: 예보니크 인더스트리즈 아게로부터의 울트라실(ULTRASIL)® VN 3 GR (침강 실리카, BET 표면적 = $175 \text{ m}^2/\text{g}$).
- [0224] e) TDAE 오일: TDAE = 처리된 증류물 방향족 추출물.
- [0225] f) 6PPD: N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민(6PPD).
- [0226] g) DPG: N,N'-디페닐구아니딘(DPG).
- [0227] h) CBS: N-시클로헥실-2-벤조티아졸술펜아미드.
- [0228] i) 황: 분쇄된 황.
- [0229] 혼합물은 고무 산업에서 통상적인 공정에 의해 300 밀리리터 내지 3 리터 용량의 실험실 혼합기에서 3 단계에 의해, 제1 혼합 단계(베이스 혼합 단계)에서는, 가황 시스템(황 및 가황-영향 물질) 이외의 모든 구성 성분을, 145 내지 165°C, 152 내지 157 °C의 목표 온도에서 200 내지 600 초 동안 제1 혼합하는 것에 의해 제조하였다. 제2 단계에서는, 단계 1로부터의 혼합물을 1 회 더 철저히 혼합하여, 리밀(remill)로 지칭되는 것을 수행하였다. 제3 단계(레디-믹스 단계)에서는 가황 시스템을 첨가하고, 90 내지 120 °C에서 180 내지 300 초 동안 혼합하여 최종 혼합물을 제조하였다. 모든 혼합물을 사용하여 t95-t100 (ASTM D 5289-12/ISO 6502에 따라 이동 디스크 레오미터에서 측정함) 후 160 °C-170 °C에서 압력하에 가황에 의해 시험 시편을 제조하였다.
- [0230] 고무 혼합물 및 그의 가황물의 일반적인 제조 방법은 문헌 ["Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, Hanser Verlag 1994]에 기재되어 있다.
- [0231] 고무 시험을 표 2에 명시된 시험 방법에 따라 수행하였다. 고무 시험의 결과를 표 3에 기록하였다.
- [0232] 표 2:

물리적 시험	표준/조건
70 °C, 1.0 Hz 에서 가황물의 점탄성 특성 동적 저장 모듈러스 G'(1 %) - (G' 100 %)의 페인 효과(Payne effect) / kPa	제 2 변형 스위프로부터 ASTM D6601 에 따른 RPA ("고무 공정 분석기")
55 °C에서 가황물의 점탄성 특성 동적 저장 모듈러스 E'(0.15 %) - E'(8 %)의 페인 효과 / MPa	DIN 53 513 에 따른 동적-기계적 측정으로부터 0.15 % 및 8 % 신장률에서의 변형 스위프에서 측정
23 °C에서 로드(Rod) 인장 시험 파괴 에너지 밀도 / J/cm ³	DIN 53 504 에 따름 파괴 에너지 밀도는 샘플의 파괴를 기준으로, 파괴 전까지 요구되는 일에 상응함.

[0233]

[0234] 표 3:

	혼합물 1	혼합물 2	혼합물 3	혼합물 4
E'(0.15 %) - E'(8.0 %) / MPa	7.7	7.6	6.4	7.2
G'(1 %) - G'(100 %) / kPa	1089	1046	1096	1106
파괴 에너지 밀도 / J/cm ³	25.0	23.6	26.7	23.4

	혼합물 5 Inv.	혼합물 6 Inv.	혼합물 7 Inv.	혼합물 8 Inv.	혼합물 9 Inv.
E'(0.15 %) - E'(8.0 %) / MPa	4.2	4.4	5.7		5.9
G'(1 %) - G'(100 %) / kPa	859	908	915	965	922
파괴 에너지 밀도 / J/cm ³	29.7	32.6	31.8	27.6	39.9

	혼합물 10 Inv.	혼합물 11 Inv.	혼합물 12 Inv.	혼합물 13 Inv.	혼합물 14 Inv.
E'(0.15 %) - E'(8.0 %) / MPa	5.8	4.7	4.8	4.4	4.8
G'(1 %) - G'(100 %) / kPa	930	885	890	918	911
파괴 에너지 밀도 / J/cm ³	33.9	39.1	37.0	38.9	39.6

[0235]

[0236]

비교 혼합물과 비교하여, 본 발명의 혼합물은 이플렉서(Eplexor) 측정으로부터의 동적 저장 모듈러스 E' 및 RPA 측정으로부터의 동적 강성 G'에 대한 더 작은 차이로부터 명백한 바와 같이, 감소된 페인 효과를 특징으로 하며, 이는 히스테리시스(hysteresis) 특성에서의 개선 및 감소된 구름 저항을 초래한다. 또한, 본 발명에 따른 실란 혼합물은 개선된 파괴 에너지 밀도의 결과로서의 지지성(bear property)에서 이점을 초래한다.

[0237]

실시예 29: 고무 시험

[0238]

고무 혼합물에 사용된 제제를 하기 표 4에 명시하였다. 단위 phr은 사용된 원료 고무 100 부를 기준으로 한 중량부를 의미한다. 실란 혼합물에서, 가황 동안 고무와 반응하는 실란의 일부는 고무에 대해 비반응성인 제2 실란으로 대체된다.

표 4:

	혼합물 15/p/hr	혼합물 16/p/hr	혼합물 17/p/hr	혼합물 18/p/hr	혼합물 19/p/hr	혼합물 20/p/hr Inv.	혼합물 21/p/hr Inv.	혼합물 22/p/hr Inv.	혼합물 23/p/hr Inv.	혼합물 24/p/hr Inv.	혼합물 25/p/hr Inv.	혼합물 26/p/hr Inv.
계 1 단계												
NR ²⁰	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
BR ²¹	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
S-SBR ²²	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0
실리카 ²³	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0
IDM ²⁴ 오일 ²⁵	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
DBP ²⁶	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
오존 분해 방지 왁스	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
산화이연	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
스티아르산	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
비교 실시예 14												
비교 실시예 15		7.99										
비교 실시예 16			7.16									
비교 실시예 17				6.54								
비교 실시예 18					6.39							
실시예 11						9.63						
실시예 12							8.85					
실시예 13								8.03				
실시예 14									7.20			
실시예 15										9.43		
실시예 16											8.56	
실시예 17												7.91
계 2 단계												
계 1 단계												
계 2 단계												
계 3 단계												
단계 2 배치												
DR ²⁷	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
GBS ²⁸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
황 ²⁹	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

[0240]

계 1 단계	혼합물 27/pht Iw.	혼합물 28/pht Iw.	혼합물 29/pht Iw.	혼합물 30/pht Iw.	혼합물 31/pht Iw.	혼합물 32/pht Iw.	혼합물 33/pht Iw.	혼합물 34/pht Iw.	혼합물 35/pht Iw.	혼합물 36/pht Iw.
NR ^{a)}	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
BR ^{b)}	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
S-SBR ^{c)}	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0
실리카 ^{d)}	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0
TDAE 오일 ^{e)}	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
6PPD ^{f)}	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
오존 분해 방지 왁스	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
산화이렌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
스테이브란	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
실시에 18	10.42									
실시에 19		9.41								
실시에 20			3.40							
실시에 21				12.36						
실시에 22					10.86					
실시에 23						9.37				
실시에 24							7.87			
실시에 25								15.60		
실시에 26									13.29	
실시에 27										10.99
계 2 단계										
단계 1 배치										
계 3 단계										
단계 2 배치										
DPG ^{g)}	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
CBS ^{h)}	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
황 ⁱ⁾	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

[0241]

[0242]

사용된 물질:

[0243]

a) NR TSR: 천연 고무 (TSR = 기술적으로 명시된 고무).

[0244]

b) 폴리메리로부터의 유로프렌 네오시스 BR 40.

[0245]

c) S-SBR: 트린세오로부터의 스프린탄® SLR-4601.

[0246]

d) 실리카: 예보니크 인터스트리즈 아게로부터의 울트라실® VN 3 GR (침강 실리카, BET 표면적 = 175 m²/g).

[0247]

e) TDAE 오일: TDAE = 처리된 증류물 방향족 추출물.

[0248]

f) 6PPD: N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민(6PPD).

[0249]

g) DPG: N,N'-디페닐구아니딘(DPG).

[0250]

h) CBS: N-시클로헥실-2-벤조티아졸술펜아미드.

[0251]

i) 황: 분쇄된 황.

[0252]

혼합물은 고무 산업에서 통상적인 공정에 의해 300 밀리리터 내지 3 리터 용량의 실험실 혼합기에서 3 단계에 의해, 제1 혼합 단계(베이스 혼합 단계)에서는, 가황 시스템(황 및 가황-영향 물질) 이외의 모든 구성 성분을, 145 내지 165 °C, 152 내지 157 °C의 목표 온도에서 200 내지 600 초 동안 제1 혼합하는 것에 의해 제조하였다. 제2 단계에서는, 단계 1로부터의 혼합물을 1 회 더 철저히 혼합하여, 리밀로 지칭되는 것을 수행하였다. 제3 단계(레디-믹스 단계)에서는 가황 시스템을 첨가하고, 90 내지 120 °C에서 180 내지 300 초 동안 혼합하여 최종 혼합물을 제조하였다. 모든 혼합물을 사용하여 t95-t100 (ASTM D 5289-12/ISO 6502에 따라 이동 디스크 레오미

터에서 측정함) 후 160 °C- 170 °C에서 압력하에 가황에 의해 시험 시편을 제조하였다.

[0253] 고무 혼합물 및 그의 가황물의 일반적인 제조 방법은 문헌 ["Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, Hanser Verlag 1994]에 기재되어 있다.

[0254] 고무 시험을 표 5에 명시된 시험 방법에 따라 수행하였다. 고무 시험의 결과를 표 6에 기록하였다.

[0255] 표 5:

물리적 시험	표준/조건
70 °C, 1.0 Hz 에서 가황물의 점탄성 특성	제 2 변형 스위프(1 %-100 %)로부터 ASTM D6601 에 따른 RPA ("고무 공정 분석기")
10 % 변형에서의 손실 계수 $\tan \delta$	

[0256]

[0257] 표 6:

	혼합물 15	혼합물 16	혼합물 17	혼합물 18	혼합물 19
$\tan \delta$ (10 %) RPA	0.214	0.221	0.223	0.183	0.187

	혼합물 20 Inv.	혼합물 21 Inv.	혼합물 22 Inv.	혼합물 23 Inv.	혼합물 24 Inv.
$\tan \delta$ (10 %) RPA	0.152	0.152	0.149	0.172	0.160

	혼합물 25 Inv.	혼합물 26 Inv.	혼합물 27 Inv.	혼합물 28 Inv.	혼합물 29 Inv.
$\tan \delta$ (10 %) RPA	0.161	0.165	0.159	0.161	0.169

	혼합물 30 Inv.	혼합물 31 Inv.	혼합물 32 Inv.	혼합물 33 Inv.	혼합물 34 Inv.
$\tan \delta$ (10 %) RPA	0.159	0.155	0.166	0.177	0.150

	혼합물 35 Inv.	혼합물 36 Inv.
$\tan \delta$ (10 %) RPA	0.160	0.169

[0258]

[0259] 제2 실란에 대한 고무-반응성 실란의 부분적인 교환은 비교 혼합물과 비교하여 본 발명에 따른 혼합물에서 개선된 구름 저항 (70 °C에서 측정된 10 % 변형 시 $\tan \delta$)을 초래한다.