(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월19일
(11) 등록번호 10-2011849
(24) 등록일자 2019년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 19/00 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
C08J 3/075 (2006.01) *C08K 5/548* (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01) *C08L 7/00* (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01) *C08L 9/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7024795
(22) 출원일자(국제) 2013년02월11일
심사청구일자 2018년01월12일
(85) 번역문제출일자 2014년09월03일
(65) 공개번호 10-2014-0123569
(43) 공개일자 2014년10월22일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/052694
(87) 국제공개번호 WO 2013/117762
국제공개일자 2013년08월15일
(30) 우선권주장
12154896.0 2012년02월10일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2011184546 A*
KR1020100007923 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
아란세오 도이치란드 게엠베하
독일 41540 도르마겐 알테 헤어슈트라쎄 2
(72) 발명자
오브레흐트, 베르너
독일 47447 뫼르스 베토벤스트라쎄 4
스테거, 로타르
독일 81545 뮌헨 암 퍼를라허 포르스트 192베
(74) 대리인
양영준

전체 청구항 수 : 총 19 항 심사관 : 이숙주

(54) 발명의 명칭 **겨울용 타이어를 위한 마이크로겔-함유 트레드 혼합물**

(57) 요 약

본 발명은 적어도 하기 성분: I) a) -70℃ 내지 -10℃의 유리 전이 온도 ($Tg_{(L-SBR)}$)를 갖는 적어도 하나의 용액 SBR (L-SBR) (오일-무함유) 15 - 79 pbw, 바람직하게는 20 - 70 pbw, b) -95℃ 내지 -115℃의 유리 전이 온도 ($Tg_{(BR)}$)를 갖는 적어도 하나의 1,4-시스-폴리부타디엔 (BR) (오일-무함유) 20 - 75 pbw, 바람직하게는 25 - 70 pbw, 및 c) 오일-무함유 고무 (NR) 또는 오일-무함유 합성 제조된 폴리이소프렌 (IR)에 대해 -50℃ 내지 -75℃의 유리 전이 온도 ($Tg_{(NR)}$)를 갖는 천연 고무 (NR) (오일-무함유) 및/또는 적어도 하나의 합성 제조된 폴리이소프렌 (IR) 1 - 37.5 pbw, 바람직하게는 5 - 35 pbw로 이루어진 오일-무함유 고무 매트릭스 100 pbw, II) 히드록실 기를 함유하는 적어도 하나의 폴리부타디엔-기재 마이크로겔, III) 히드록실 기를 함유하는 적어도 하나의 산화물 충전제, IV) 적어도 하나의 폴리술피드-함유 알콕시실란, V) 적어도 하나의 가황제, 및 VI) 임의로는 적어도 하나의 고무 첨가제를 함유하는 가황성 고무 혼합물에 관한 것이다.

명 세 서

청구범위

청구항 1

적어도 하기 성분:

I.) a) -70℃ 내지 -10℃의 유리 전이 온도 ($Tg_{(S-SBR)}$)를 갖는 적어도 하나의 용액 SBR (S-SBR) (오일-무함유) 15 내지 79 중량부, 또는 20 내지 70 중량부,

b) -95℃ 내지 -115℃의 유리 전이 온도 ($Tg_{(BR)}$)를 갖는 적어도 하나의 1,4-시스-폴리부타디엔 (BR) (오일-무함유) 20 내지 75 중량부, 또는 25 내지 70 중량부, 및

c) -50℃ 내지 -75℃의 유리 전이 온도 ($Tg_{(NR)}$)를 갖는 천연 고무 (NR) (오일-무함유) 및/또는 적어도 하나의 합성 폴리이소프렌 (IR) (오일-무함유) 1 내지 37.5 중량부, 또는 5 내지 35 중량부

로 이루어진 오일-무함유 고무 매트릭스 100 중량부,

II.) 폴리부타디엔 기재의 적어도 하나의 히드록실-함유 마이크로겔,

III.) 적어도 하나의 히드록실-함유 산화물 충전제,

IV.) 적어도 하나의 폴리술피드-함유 알콕시실란,

V.) 적어도 하나의 가황제, 및

VI.) 임의로는 적어도 하나의 고무 첨가제를 포함하고,

오일-무함유 고무 매트릭스 I.)이 -75℃ 내지 -90℃의 유리 전이 온도 ($Tg_{(매트릭스)}$)를 갖는 것을 특징으로 하며, 여기서 $Tg_{(매트릭스)}$는 하기 등식에 의해 계산된 것인 가황성 고무 혼합물.

$$Tg_{(매트릭스)} = X_{(BR)} \times Tg_{(BR)} + X_{(S-SBR)} \times Tg_{(S-SBR)} + X_{(NR)} \times Tg_{(NR)}$$

상기 식에서,

$Tg_{(매트릭스)}$는 고무 매트릭스 (오일-무함유)의 유리 전이 온도이고,

$X_{(BR)}$은 1,4-시스-폴리부타디엔 (오일-무함유)의 중량부이고,

$X_{(S-SBR)}$은 S-SBR (오일-무함유)의 중량부이고,

$X_{(NR)}$은 NR 또는 IR (오일-무함유)의 중량부이고,

$Tg_{(BR)}$은 1,4-시스-폴리부타디엔 (오일-무함유)의 유리 전이 온도이고,

$Tg_{(S-SBR)}$은 S-SBR (오일-무함유)의 유리 전이 온도이고,

$Tg_{(NR)}$은 NR 또는 IR (오일-무함유)의 유리 전이 온도이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 용액 SBR이 20 내지 150 무니(Mooney) 단위, 또는 30 내지 100 무니 단위의 무니 점도 (100℃에서의 ML 1+4)를 갖는 것을 특징으로 하는 가황성 고무 혼합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 1,4-시스-폴리부타디엔이 적어도 90 mol%의 1,4-시스 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 가황성 고무 혼합물.

청구항 5

제4항에 있어서, 1,4-시스-폴리부타디엔이 Ti-BR, Co-BR, Ni-BR 또는 Nd-BR인 것을 특징으로 하는 가황성 고무 혼합물.

청구항 6

제1항에 있어서, 폴리이소프렌이 적어도 70 mol%의 1,4-시스 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 가황성 고무 혼합물.

청구항 7

제1항에 있어서, 히드록실-함유 마이크로겔 II.)가 -82℃ 내지 -60℃, 또는 -65℃ 내지 -82℃, 또는 -70℃ 내지 -80℃의 유리 전이 온도 ($Tg_{(마이크로겔)}$)를 갖는 것을 특징으로 하는 가황성 고무 혼합물.

청구항 8

제1항에 있어서, 오일-무함유 고무 매트릭스 100 중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부, 또는 2.5 내지 30 중량부, 또는 5 내지 20 중량부의 히드록실-함유 마이크로겔 II.)가 사용된 것을 특징으로 하는 가황성 고무 혼합물.

청구항 9

제8항에 있어서, 히드록실-함유 마이크로겔이 70 중량% 초과, 또는 75 중량% 초과, 또는 80 중량% 초과의 겔 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 가황성 고무 혼합물.

청구항 10

제9항에 있어서, 히드록실-함유 마이크로겔이 30 미만, 또는 25 미만, 또는 20 미만의 톨루엔 중 팽윤 지수(Qi)를 갖는 것을 특징으로 하는 가황성 고무 혼합물.

청구항 11

제10항에 있어서, 히드록실-함유 마이크로겔이 10 내지 100 nm의 입자 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 가황성 고무 혼합물.

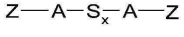
청구항 12

제1항에 있어서, 히드록실-함유 산화물 충전제 III.)이 실리카이고, 그의 함량은 오일-무함유 고무 매트릭스 100 중량부를 기준으로 10 내지 150 중량부의 범위, 또는 20 내지 120 중량부의 범위, 또는 25 내지 100 중량부인 것을 특징으로 하는 가황성 고무 혼합물.

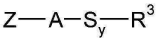
청구항 13

제1항에 있어서, 폴리술피드-함유 알콕시실란이 하기 화학식 1 또는 2의 화합물인 것을 특징으로 하는 가황성 고무 혼합물.

<화학식 1>



<화학식 2>



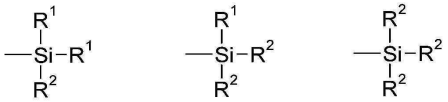
상기 식에서,

x는 2 내지 8의 정수이고,

y는 1 내지 8의 정수이고,

A는 동일 또는 상이하고, 각각 2가 탄화수소 기 ("스페이서")이고,

Z는 동일 또는 상이하고, 하기 화학식 중 하나를 갖고,

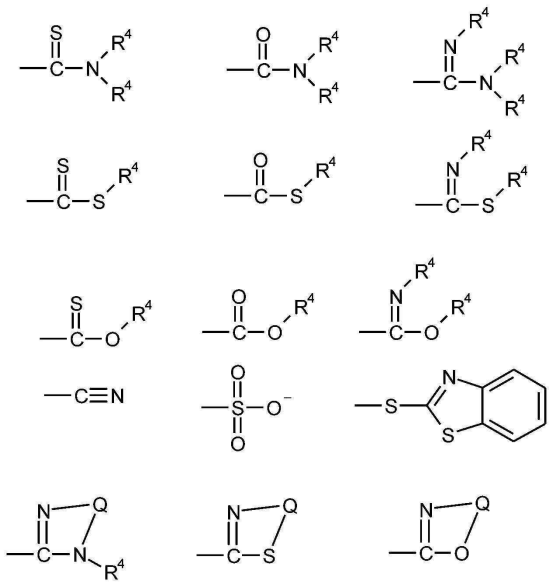


상기 식에서,

R^1은 동일 또는 상이하고, 치환 또는 비치환될 수 있고, 각각 C_1-C_{18} 알킬 기, C_5-C_{18} 시클로알킬 기 또는 C_6-C_{18} 아릴 기이고,

R^2는 동일 또는 상이하고, 치환 또는 비치환될 수 있고, 각각 C_1-C_{18} 알콕시 기, C_5-C_{18} 시클로알콕시 기 또는 C_6-C_{18} 아릴옥시 기이고,

R^3은 수소, 알킬 쇄에 1개 이상, 또는 1개 이상 5개 이하의 헤테로원자, 또는 산소, 황 또는 N(H)가 임의로 개재될 수 있는 직쇄형 또는 분지형 알킬, 아릴, 또는 C_6-C_{20}-아릴 및/또는 하기 구조 중 적어도 한 가지를 갖는 라디칼이고,



상기 식에서, R^4는 1 내지 20개, 또는 1 내지 10개의 탄소 원자를 가지며, 임의로는 1 내지 3개의 헤테로원자, 또는 산소, 질소 또는 황을 갖는 지방족, 헤테로지방족, 시클로지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 라디칼이다.

청구항 14

제13항에 있어서, 오일-무함유 고무 매트릭스 100 중량부를 기준으로 0.2 내지 12 중량부, 또는 1 내지 10 중량부의 폴리술피드-함유 알콕시실란이 사용된 것을 특징으로 하는 가황성 고무 혼합물.

청구항 15

제1항 및 제3항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 임의의 폴리티오포스포러스 화합물을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 가황성 고무 혼합물.

청구항 16

성분 I.) 내지 VI.)을 하나 이상의 단계로, 또는

내부 혼합기에서의 두 혼합 단계 및 롤러 상에서의 최종 혼합 단계를 이용하는 3-단계 혼합 작업에 의해, 또는

제1 혼합 단계를 내부 혼합기에서 수행하고 제2 혼합 단계를 롤러 상에서 수행하는 2-단계 혼합 작업에 의해, 또는

두 혼합 단계를 모두 내부 혼합기에서 수행하며, 상기 3-단계 혼합 작업에서 롤러 상에 첨가되는 성분의 첨가 전에 혼합물을 < 120℃, 또는 < 110℃의 온도로 냉각시키는 것인 2-단계 혼합 작업에 의해

서로 혼합하는 것을 특징으로 하는, 제1항 및 제3항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 가황성 고무 혼합물의 제조 방법.

청구항 17

제1항 및 제3항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 가황성 고무 혼합물을 1 내지 200 bar 범위의 압력 하에 가교 반응시키는 것을 특징으로 하는 가황물의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 가교가 성형 작업 동안 일어나는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 19

제17항에 따른 방법에 의해 수득가능한 가황물.

청구항 20

제1항 및 제3항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 공기 타이어, 또는 겨울용 타이어, 타이어 부품, 또는 타이어 트레드, 또는 겨울용 타이어의 트레드, 서브트레드, 카카스(carcass), 측벽, 런플랫(runflat) 타이어를 위한 강화된 측벽 및 에이펙스(apex) 혼합물의 제조, 및 산업적 고무 물품, 또는 댐핑 요소, 롤 피복재, 컨베이어 벨트 피복재, 구동 벨트, 스피닝 콥(spinning cop), 밀봉재, 골프공 코어 및 신발 밑창의 제조를 위한, 가황성 고무 혼합물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 가황성 고무 혼합물 및 그로부터 제조된, 겨울용 타이어를 위한 스터드리스 트레드(studless tread)의 제조에 적합한 가황물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 스터드(stud)란 가황에 의해 겨울용 타이어의 트레드 내로 합체된 강철 또는 경질 금속 기재의 핀이다. 이들은 트레드의 표면으로부터 돌출되어, 얼음 또는 눈 덮인 도로 상에서의 더욱 우수한 타이어 접착을 보장한다. 그러나, 이들은 해동 중에 있는 도로 표면 또는 눈이 없는 도로를 손상시킬 수 있어서, 많은 국가에서는 이와 같은 겨울용 타이어의 사용을 완전히 금지하거나 또는 특정 조건 하에서만 허용하고 있다.

[0003] 많은 유럽 국가에서 및 또한 일본에서 겨울용 스터드 타이어가 금지된 결과, 겨울용 타이어를 위한 트레드 프로파일의 설계 및 겨울용 타이어를 위한 고무 혼합물의 최적화 둘 다가 중요해지게 되었다. 그러나, 모든 노력에도 불구하고, 현재까지 달성된 기술 현황은 여전히 불만족스러운데, 이는 특히 얼음 및 눈 위에서 우수한 그립(grip)을 갖는 타이어 트레드가 고무 혼합물의 리버전 내성에서 및/또는 구름 저항에서 및/또는 내마모성에서 결점을 갖기 때문이다.

[0004] 선행 기술은 겨울용 타이어를 위한 트레드 프로파일의 설계만을 다룬 하기 지적 재산권을 포함한다: WO 2009/077231 A1, WO 2009/059849 A1, WO 2011/0365440, WO 2010/136989 A1 및 EP 1 088 685 A1.

[0005] 하기 출원들은 겨울용 타이어를 위한 고무 혼합물에 대하여 논의한다. DE 24 47 614는 폴리부타디엔으로 이루

어지거나, 또는 합성 고무 및/또는 천연 고무와 조합된 폴리부타디엔으로 이루어진 트레드 혼합물을 기술한다. 사용된 충전제는 실리카 또는 실리카 및 카본 블랙이다. 실리카는 비스[알콕시실릴알킬] 올리고술피드로 활성화된다. 여기서 수득된 타이어 트레드는 카본 블랙-충전된 타이어 트레드에 비해 빙상에서의 제동 및 가속 특성을 개선시키는 것을 특징으로 한다. 그러나, 천연 고무에 대한 합성 고무의 비율이 명시되지 않았다.

[0006] DE 10 2009 033 611 A1은 높은 리버젼 내성, 얼음 및 눈 위에서의 우수한 제동력 및 높은 제어 안정성, 및 높은 내마모성을 갖는 겨울용 타이어를 위한 혼합물을 기술한다. 고무 혼합물의 제조를 위해, 천연 고무 또는 폴리이소프렌 고무는 폴리부타디엔과 조합으로 사용된다. 사용된 충전제는 표준 실란 커플러 및 산화아연 휘스커(0.3 내지 30 중량부의 양; 산화아연 휘스커의 바늘형 섬유 길이 및 바늘형 섬유 직경에 대하여 특정 한계치가 관찰됨)와 조합된 카본 블랙 및 실리카의 혼합물이다. 긍정적인 가황물 특성을 달성하기 위해, 특이적으로 소량인 황 0.5 내지 0.75 중량부 (고무 100 중량부 기준)로 가황을 수행하는 것이 중요하다.

[0007] 마이크로겔 또는 고무 겔이라 지칭되는 것이, 다양한 타이어 부품 및 타이어 트레드의 제조에 사용되는 고무 혼합물에서 사용되는 것 또한 공지되어 있다.

[0008] EP 0 575 851 A1은 관능기 없는 폴리부타디엔을 기재로 하는 마이크로겔을 포함하는 가황물 및 고무 혼합물을 기술한다. 이 가황물은 낮은 히스테리시스 손실 및 높은 내마모성으로 주목된다. 그러나, 사용된 고무 매트릭스가 NR/BR/SBR, 실리카 및 실란 커플링제의 조합물인 예는 없다. EP 0 575 851 A1은 상기 혼합물이 타이어의 제조에 적합하다라고 기재하고 있지만, 겨울용 타이어를 위한 트레드로서의 상기 혼합물의 용도에 대하여는 구체적 교시가 없다.

[0009] EP 1 063 259 A1은 마이크로겔-함유 고무 혼합물의 제조, 및 그로부터 황-함유 유기규소 화합물을 이용하여 제조된 가황물을 교시한다. 마이크로겔-함유 고무 혼합물에의 황-함유 유기규소 화합물의 첨가는 트레드 화합물과 관련하여 구름 저항/웨트 스키드 저항의 열화 없이 기계적 특성 및 DIN 내마모성에서의 향상을 이룬다. 실제로 상기 출원에서는 상기 혼합물이 타이어 및 특히 타이어 트레드의 제조에 적합하다고 언급하고 있지만, 그러나 겨울용 타이어 트레드의 제조에 관한 고무 혼합물의 구성에 대하여는 구체적 설명이 부족하다.

[0010] US 6,809,146은 용액 SBR 기재의 카본 블랙- 및 실리카-충전된 고무 혼합물의 제조를 교시하는데, 이때 S-SBR에 더하여 NR 또는 IR 및 BR을 사용하는 것이 가능하다. 고무 혼합물에 사용되는 실리카는 BR, SBR, NBR 등을 기재로 하는 마이크로겔 0.1 내지 5 중량%에 의해 부분적으로 대체되며, 상기 마이크로겔은 또한 히드록실, 카르복실, 아미노, 디에틸아미노, 비닐피리딘, 클로로메틸페닐 또는 에폭시 기와 같은 관능기를 함유할 수 있다. 실리카 외에도, 실란이 사용된다. 실시예에서는, 오직 S-SBR 및 NdBR의 혼합물이 사용되었고, 여기서 관능기가 없는 BR 마이크로겔 및 히드록실-함유 SBR 마이크로겔이 사용되었다. 그러나, 이 출원에서도 겨울용 타이어 트레드의 제조에 관한 고무 혼합물의 구성에 대한 구체적 설명은 역시 부족하다.

[0011] EP 2 311 907 A1의 교시에 따르면, 이중 결합을 함유하며 또한 히드록실-함유 마이크로겔 및 폴리술피드-함유 알콕시실란을 함유하는 고무의 실리카-충전된 혼합물에서, 알레르기 유발 구아니딘이 폴리티오포스포러스 화합물에 의해 대체된다. 상기 혼합물은 높은 가공 신뢰도 및 우수한 가공 특성을 갖는다. 가황 후, 가황물은 높은 가교 밀도와 함께 우수한 기계적 및 물리적 특성을 나타낸다. 상기 혼합물은 타이어의 제조 및 다양한 타이어 부품을 위해 사용된다. 실시예에서는, S-SBR 및 BR의 혼합물이 사용되었다. 더욱이, 상기 출원에서는 겨울용 타이어를 위한 트레드로서의 우수한 특성 달성을 위해 BR, S-SBR 및 NR 또는 IR이 사용되어야 하는 비율에 관한 아무런 교시가 없다.

[0012] EP 1 935 668 A1은 측벽이 천연 고무 및 폴리부타디엔 고무의 고무 혼합물로 이루어진 공기 타이어를 기술한다. 고무 혼합물은 또한 실리카 및 고무 겔을 포함하고, 상기 고무 겔은 바람직한 실시양태에서 폴리부타디엔으로 이루어지며 관능기를 임의로 함유한다. 타이어 측벽은 높은 300% 모듈러스에 기인한 고 기능성, 고 탄력성에 기인한 낮은 히스테리시스 손실, 및 내마모성 개선에 기인한 긴 유효 수명으로 주목된다.

[0013] EP 1 241 219 A1은 고무 겔, 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔 및 이중 결합 함유 고무로 이루어진 고무 성분을 포함하는 공기 타이어를 기술한다. 이중 결합 함유 고무는 IR 또는 NR, 3,4-폴리이소프렌, S-SBR, E-SBR, BR 및 NBR로부터 선택되고, 상기 고무는 단독으로 또는 2종 이상의 이중 결합 함유 고무의 블렌드로서 사용된다. 고무 성분은 자동차, 오토바이, 항공기, 농업용 차량, 토공 차량, 오프로드 차량 및 트럭 타이어를 위한 타이어에 사용될 수 있다. EP 1 241 219A1에서는 겨울용 타이어를 위한 마이크로겔-함유 고무 혼합물의 용도에 관하여는 어떠한 설명도 없다.

[0014] BR 겔, 실리카, 용액 SBR, 고-시스-1,4 BR 및 천연 고무 및/또는 합성 폴리이소프렌을 포함하며, 겨울용 타이어

의 제조에 적합하고, 가황 동안의 높은 리버젼 내성, 및 -60℃ 내지 0℃의 온도 범위 내에서의, 얼음 및 눈 위에서의 우수한 그립, 낮은 구름 저항 및 높은 내마모성을 갖는 트레드 혼합물에 대한 기술은 현재까지 없었다.

발명의 내용

[0015] 그러므로, 본 발명의 목적은 가황 동안 리버젼-내성을 가지며, 가황된 상태에서는, -60℃ 내지 0℃의 온도 범위 내에서, 눈 및 얼음 위에서의 개선된 그립 및 높은 내마모성 및 낮은 구름 저항을 갖는 겨울용 타이어 트레드의 제조를 위한 고무 혼합물을 제공하는 것이었다.

[0016] -60℃ 내지 -10℃ 범위에서의 낮은 저장 모듈러스 (E')는 얼음 및 눈 위에서의 그립 개선의 지표이다. 낮은 DIN 마모는 높은 내마모성의 지표이다. 60℃에서의 낮은 tan δ 값은 낮은 구름 저항의 지표이다.

[0017] 놀랍게도 상기 목적은 적어도 하기 성분을 포함하는 가황성 고무 혼합물에 의해 달성된다는 것을 알아내었다.

[0018] I.) a) -10℃ 내지 -70℃의 유리 전이 온도 ($Tg_{(S-SBR)}$)를 갖는 적어도 하나의 용액 SBR (S-SBR) (오일-무함유) 15 내지 79 중량부, 바람직하게는 20 내지 70 중량부,

[0019] b) -100℃ 내지 -115℃의 유리 전이 온도 ($Tg_{(BR)}$)를 갖는 적어도 하나의 1,4-시스-폴리부타디엔 (BR) (오일-무함유) 20 내지 75 중량부, 바람직하게는 25 내지 70 중량부, 및

[0020] c) -50℃ 내지 -75℃의 유리 전이 온도 ($Tg_{(NR)}$)를 갖는 천연 고무 (NR) (오일-무함유) 및/또는 적어도 하나의 합성 폴리이소프렌 (IR) (오일-무함유) 1 내지 37.5 중량부, 바람직하게는 5 내지 35 중량부

[0021] 로 이루어진 오일-무함유 고무 매트릭스 100 중량부,

[0022] II.) 폴리부타디엔 기재의 적어도 하나의 히드록실-함유 마이크로겔,

[0023] III.) 적어도 하나의 히드록실-함유 산화물 충전제,

[0024] IV.) 적어도 하나의 폴리술피드-함유 알콕시실란,

[0025] V.) 적어도 하나의 가황제, 및

[0026] VI.) 임의로는 적어도 하나의 고무 첨가제.

[0027] 고무 매트릭스에 대하여 Ia), Ib) 및 Ic)에 언급된 고무의 중량 비율의 합은 합하면 (오일 없이) 100 중량부가 되지만, 유전 고무의 사용 또한 배제되지 않는다. 이하 모든 기타 혼합물 구성성분 및 첨가제는 고무 매트릭스 100 중량부를 기준으로 한다.

[0028] 오일-무함유 고무 매트릭스의 유리 전이 온도 $Tg_{(매트릭스)}$는 하기 등식에 의해 계산된다:

[0029] $$Tg_{(매트릭스)} = \sum X_{(KA\ 1)} \times Tg_{(KA\ 1)} + X_{(KA\ 2)} \times Tg_{(KA\ 2)} + X_{(KA\ n)} \times Tg_{(KA\ n)}$$

[0030] 상기 식에서,

[0031] X는 오일-무함유 고무 KA1, KA2 및 KAn의 중량 비율이고,

[0032] Tg는 오일-무함유 고무 KA1, KA2 및 KAn 의 유리 전이 온도이다.

[0033] 오일-무함유 고무 Ia), Ib) 및 Ic)가 사용된 경우, 등식은 하기와 같다:

[0034] $$Tg_{(매트릭스)} = X_{(BR)} \times Tg_{(BR)} + X_{(S-SBR)} \times Tg_{(S-SBR)} + X_{(NR)} \times Tg_{(NR)}$$

[0035] 변수는 하기 의미를 갖는다:

[0036] $Tg_{(매트릭스)}$는 고무 매트릭스 (오일-무함유)의 유리 전이 온도이고,

[0037] $X_{(BR)}$은 1,4-시스-폴리부타디엔 (오일-무함유)의 중량 비율이고,

[0038] $X_{(S-SBR)}$은 S-SBR (오일-무함유)의 중량 비율이고,

[0039] $X_{(NR)}$은 NR 또는 IR (오일-무함유)의 중량 비율이고,

[0040] $Tg_{(BR)}$은 1,4-시스-폴리부타디엔 (오일-무함유)의 유리 전이 온도이고,

[0041] $Tg_{(S-SBR)}$은 S-SBR (오일-무함유)의 유리 전이 온도이고,

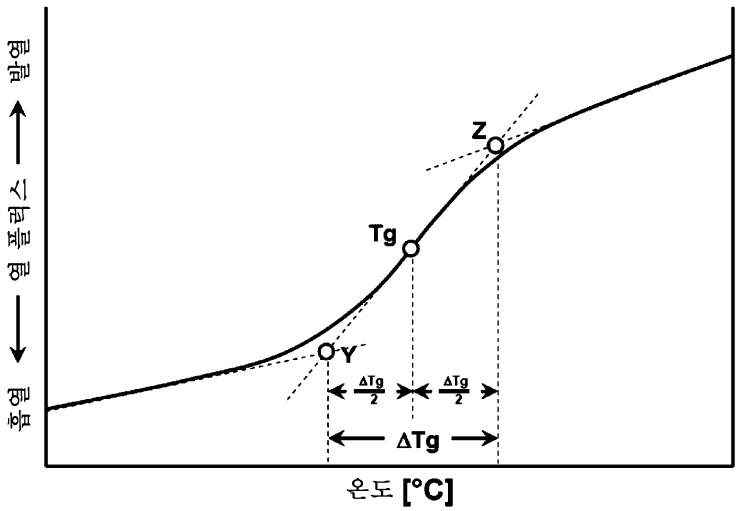
[0042] $Tg_{(NR)}$은 NR (오일-무함유)의 유리 전이 온도이다.

[0043] 동일한 유형이지만 상이한 유리 전이 온도를 갖는 하나 초과의 고무, 예를 들어 상이한 용액 SBR 유형 또는 상이한 1,4-시스-폴리부타디엔 유형이 사용되는 경우, 고무 매트릭스의 유리 전이 온도의 계산은 상기 등식에 따라 각각의 개별 고무 성분의 중량 비율 및 유리 전이 온도를 고려한다.

[0044] 본 발명의 오일-무함유 고무 매트릭스의 유리 전이 온도는 -70℃ 내지 -90℃이다.

[0045] 고무의 유리 전이 온도는 DIN EN ISO 11357-1 및 DIN EN 61006에 따라 DSC (시차 주사 열량측정법)에 의해 측정된다. 온도 보정은 인듐 (156.6℃) 및 납 (328℃)의 고/액 전이의 개시 온도 (출발 기준선 및 상승하는 용융 곡선으로부터의 편차)에 의해 수행된다. 제1 가열 주기의 시작 전에, 샘플을 액체 질소를 이용해 -130℃로 320 K/분의 냉각 속도로 냉각시킨다. 질소 기체로 퍼징하면서 20 K/분의 가열 속도로 150℃ 이하의 온도로 후속 가열을 수행한다. 이후, 샘플을 액체 질소를 이용해 -130℃로 냉각시키고, 20 K/분으로 가열한다. 평가를 위해, 제2 가열 단계의 온도기록도를 이용한다. 평가는 그래픽 수단에 의해 세 개의 직선을 적용함으로써 수행된다 (도 1 참조). 유리 전이 온도 Tg는 교차점 Y 및 Z의 중간점 온도로서 수득된다.

[0046] <도 1>



[0047]

[0048] 유전 고무의 유리 전이 온도의 측정을 위해서는, 오일이 고무로부터 제거되어야 한다. 오일은 속슬렛(Soxhlet) 추출기에서 메탄올을 이용한 철저한 추출에 의해 제거될 수 있으며, 유리 전이 온도의 측정에 앞서 일정 중량을 얻도록 고착 아세톤을 감압 하에 제거한다. 대안적으로, 오일은 또한 메탄올을 이용한 톨루엔계 고무 용액의 재침전에 의해 제거될 수 있다. 이 목적을 위해, 유전 고무를 작은 조각으로 절단하고, 교반 하에 실온에서 톨루엔 중에 용해시킨다 (50 g의 톨루엔 중에 1 g의 고무를 용해시킴). 이후, 톨루엔계 고무 용액을 500 g의 메탄올에 실온에서 교반 하에 서서히 적가한다. 응고된 고무를 단리시키고, 고착 용매를 기계적 수단에 의해 스퀴징해내고, 이어서 고무를 감압 하에 일정 중량으로 건조시킨다.

[0049] 용액 SBR Ia)는 용액 공정에서 제조되는, 비닐방향족 및 디엔, 바람직하게는 공액 디엔 기재의 고무를 의미하는 것으로 이해된다 (문헌 [H. L. Hsieh, R. P. Quirk, Marcel Dekker Inc. New York-Basle 1996, p. 447-469]; [Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, volume E 20, pages 114 to 134]; [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A 23, Rubber 3. Synthetic, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, p. 240-364]). 적합한 비닐방향족 단량체는 스티렌, o-, m- 및 p-메틸스티렌, 공업용 메틸스티렌 혼합물, p-tert-부틸스티렌, α-메틸스티렌, p-메톡시스티렌, 비닐나프탈렌, 디비닐벤젠, 트리비닐벤젠 및 디비닐나프탈렌이다. 스티렌이 바람직하다. 중합된 비닐방향족의 함량은 바람직하게는 5 내지 50 중량%의 범위, 보다 바람직하게는 10 내지 40 중량%의 범위이다. 적합한 디올레핀은 1,3-부티다엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 2,3-디메틸부타디엔, 1-페닐-1,3-부

티다엔 및 1,3-헥사디엔이다. 1,3-부티다엔 및 이소프렌이 바람직하다. 중합된 디엔의 함량은 50 내지 95 중량%의 범위, 바람직하게는 60 내지 90 중량%의 범위이다. 중합된 디엔 중 비닐 기의 함량은 10 내지 90%의 범위이고, 1,4-트랜스 이중 결합의 함량은 10 내지 80%의 범위이고, 1,4-시스 이중 결합의 함량은 비닐 기 및 1,4-트랜스 이중 결합의 합의 나머지이다. S-SBR의 비닐 함량은 바람직하게는 > 10 %이다.

[0050] 중합된 단량체 및 다양한 디엔 배위는 전형적으로 중합체에서 무작위로 분포된다.

[0051] 용액 SBR은 또한 선형 또는 분지형일 수 있거나, 개질된 말단 기를 가질 수 있다. 예를 들어, 그와 같은 유형은 DE 2 034 989 C2 및 JP-A-56-104 906에 명시되어 있다. 사용되는 분지화제는 바람직하게는 사염화규소 또는 사염화주석을 포함한다.

[0052] 이들 비닐방향족/디엔 고무는 본 발명의 고무 혼합물을 위한 고무 성분 Ia)로서, 특히 음이온성 용액 중합에 의해, 즉 유기 용매 중에서의 알칼리 금속- 또는 알칼리 토금속-기재 촉매에 의해 생성된다.

[0053] 용액-중합된 비닐방향족/디엔 고무는 20 내지 150 무니 단위 (ME) 범위, 바람직하게는 30 내지 100 무니 단위 범위의 무니 점도 (100℃에서의 ML 1+4)를 갖는다. 특히 > 80 ME의 무니 점도를 갖는 고분자량 S-SBR 유형은 고무 100 중량부를 기준으로 30 내지 100 중량부의 양으로 오일을 함유할 수 있다. 오일-무함유 S-SBR 고무는 시차 열량측정법 (DSC)에 의해 측정시 -70℃ 내지 -10℃ 범위의 유리 전이 온도를 갖는다.

[0054] 용액 SBR은 특히 바람직하게는 오일-무함유 고무 매트릭스 100 중량부를 기준으로 25 내지 65 중량부의 양으로 사용된다.

[0055] b) 1,4-시스-폴리부타디엔 (BR)은 특히 90 mol% 이상의 1,4-시스 함량을 갖는 폴리부타디엔 유형을 포함하며 전이 금속 기재의 지글러/나타 촉매를 이용해 제조된다. Ti, Ni, Co 및 Nd 기재의 촉매계를 사용하는 것이 바람직하다 (문헌 [Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, volume E 20, pages 798 to 812; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A 23, Rubber 3. Synthetic, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, p. 239-364]). 1,4-시스-폴리부타디엔 (BR)은 시차 열량측정법 (DSC)에 의해 측정시 -95℃ 내지 -115℃ 범위의 유리 전이 온도를 갖는다. 바람직한 폴리부타디엔 유형 (오일-무함유)에 대한 유리 전이 온도는 하기와 같다 (DSC에 의해 측정)

[0056] Ti-BR: -103℃

[0057] Co-BR: -107℃

[0058] Ni-BR: -107℃

[0059] Nd-BR: -109℃

[0060] 용액-중합된 BR 유형은 20 내지 150 무니 단위 (ME) 범위, 바람직하게는 30 내지 100 무니 단위 범위의 무니 점도 (100℃에서의 ML1+4)를 갖는다. 특히 > 80 ME의 무니 점도를 갖는 고분자량 BR 유형은 고무 100 중량부를 기준으로 30 내지 100 중량부의 양으로 오일을 함유할 수 있다.

[0061] 1,4-시스-폴리부타디엔은 특히 바람직하게는 오일-무함유 고무 매트릭스 100 중량부를 기준으로 35 내지 65 중량부의 양으로 사용된다.

[0062] c) 천연 고무 (NR) 또는 합성 폴리이소프렌 (IR):

[0063] 폴리이소프렌 (IR)은 전형적으로 적어도 70 mol%의 1,4-시스 함량을 갖는다. 용어 IR은 합성 1,4-시스-폴리이소프렌 및 천연 고무 (NR) 둘 다를 포함한다.

[0064] IR은 리튬 촉매에 의해 또는 지글러/나타 촉매, 바람직하게는, 티타늄 및 네오디뮴 촉매의 이용으로 합성적으로 제조된다 (문헌 [Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, volume E 20, pages 114 - 134; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 23, Rubber 3. Synthetic, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, p. 239-364]). 네오디뮴-기재 촉매계에 의한 합성 폴리이소프렌의 제조를 위해 특히 WO 02/38635 A1 및 WO 02/48218 A1을 참조한다.

[0065] 사용되는 1,4-시스-폴리이소프렌은 바람직하게는 천연 고무이고, 적합한 NR 품질은 립(Rib)형 훈연 시트 (RSS), 공기 건조된 시트 (ADS) 및 페일 크레이프(pale crepe)와 같은 것이고, 산업적 표준 품질은 기원에 관계 없이 TSR 5, TSR 10, TSR 20 및 TSR 50과 같은 것이다. 사용 전, 천연 고무는 소련(mastication)된다.

[0066] 사전 소련 없이 사용되는 CV ("일정 점도") 품질이 또한 적합하다.

[0067] 오일-무함유 NR 또는 IR은 시차 열량측정법 (DSC)에 의해 측정시 -50℃ 내지 -75℃ 범위의 유리 전이 온도를 갖는다.

[0068] 천연 고무 또는 폴리이소프렌은 특히 바람직하게는 오일-무함유 고무 매트릭스 100 중량부를 기준으로 10 내지 30 중량부의 양으로 사용된다.

[0069] II.) 폴리부타디엔 기재의 히드록실-함유 마이크로겔

[0070] 성분 II.)로서, 폴리부타디엔 기재의 적어도 하나의 히드록실-함유 마이크로겔이 사용된다.

[0071] 본 발명의 문맥에서 폴리부타디엔 기재의 히드록실-함유 마이크로겔은 적어도 하나의 공액 디엔 (A), 적어도 하나의 가교 단량체 (B) 및 적어도 하나의 히드록실-함유 단량체 (C)의 반복 단위를 갖는다.

[0072] 사용되는 공액 디엔 (A)은 바람직하게는 1,3-부타디엔, 이소프렌 및 2,3-디메틸-1,3-부타디엔이다. 1,3-부타디엔 및 이소프렌이 바람직하다.

[0073] 바람직하게는, 각 경우에 중합에 사용되는 단량체 100 중량부를 기준으로 65 내지 94.9 중량%, 보다 바람직하게는 72.5 내지 94.0 중량%, 특히 바람직하게는 80 내지 93.5 중량%의 디엔 (A)이 사용된다.

[0074] 사용되는 가교 단량체 (B)는 분자 내에 적어도 2개의 이중 결합를 함유하는 단량체이다. 이들은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 디올의 (메트)아크릴레이트, 예컨대 에탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,2-프로판디올 디(메트)아크릴레이트, 1,3-프로판디올 (메트)아크릴레이트, 1,2-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트 (B1), 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트 및 폴리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 및 중합도가 1 내지 25인 에틸렌 옥시드와 프로필렌 옥시드의 공중합체 기재의 디올 (B2), 중합도가 1 내지 25인 중합된 테트라히드로푸란 기재의 디올 (B3), 3가 알콜의 비스- 및 트리스(메트)아크릴레이트, 예컨대 트리메틸올프로판 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 글리세릴 디(메트)아크릴레이트 및 글리세릴 트리(메트)아크릴레이트 (B4), 4가 알콜의 비스-, 트리스- 및 테트라(메트)아크릴레이트, 예컨대 펜타에리트리틸 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리틸 트리(메트)아크릴레이트 및 펜타에리트리틸 테트라(메트)아크릴레이트 (B5), 방향족 폴리비닐 화합물 (B6) 예컨대 디비닐벤젠, 디이소프로페닐벤젠, 트리비닐벤젠, 및 2개 이상의 비닐 기를 갖는 기타 화합물, 예컨대 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 비닐 크로토네이트 및 알릴 크로토네이트 (B7)를 포함한다. 에탄디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 및 방향족 폴리비닐 화합물 디비닐벤젠의 (메트)아크릴산 에스테르가 바람직하다.

[0075] 가교 단량체 (B)는, 각 경우에 중합에 사용되는 단량체 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 15 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 12.5 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 7.5 중량%의 양으로 사용된다.

[0076] 마이크로겔의 팽윤 지수 및 겔 함량은, 다수의 기타 파라미터, 예컨대 중합에 전형적으로 사용되는 조절제의 양, 중합 전환율 및 중합 온도 뿐 아니라, 특히 가교 단량체 (B)의 양에 영향을 받는다. 또한, 단량체 (B)는 단량체 (A)로 이루어진 상응하는 비가교 단독- 및/또는 공중합체의 유리 전이 온도를 상승시킨다.

[0077] 사용되는 히드록실-함유 단량체 (C)는 일반적으로 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트 (C1), 히드록시알킬 크로토네이트 (C2), 폴리올의 모노(메트)아크릴레이트 (C3), 히드록실-개질 불포화 아미드 (C4), 히드록실-함유 방향족 비닐 화합물 (C5) 및 기타 히드록실-함유 단량체 (C6)이다.

[0078] 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트 (C1)는, 예를 들어, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 3-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 3-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 3-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트 및 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트이다.

[0079] 히드록시알킬 크로토네이트 (C2)는, 예를 들어, 2-히드록시에틸 크로토네이트, 3-히드록시에틸 크로토네이트, 2-히드록시프로필 크로토네이트, 3-히드록시프로필 크로토네이트, 2-히드록시부틸 크로토네이트, 3-히드록시부틸 크로토네이트 및 4-히드록시부틸 크로토네이트이다.

[0080] 폴리올의 모노(메트)아크릴레이트 (C3)는 2가 및 다가 알콜, 예컨대 에틸렌 글리콜, 프로판디올, 부탄디올, 헥산디올, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 및 1 내지 25개의 언급된 글리콜 단위를 함유하는 올리고머화 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜로부터 유도된다.

[0081] 히드록실-개질 불포화 아미드 (C4)는, 예를 들어, N-히드록시메틸(메트)아크릴아미드, N-(2-히드록시에틸)(메트)아크릴아미드 및 N,N-비스(2-히드록시에틸) (메트)아크릴아미드와 같은 단량체이다.

[0082] 히드록실-함유 방향족 비닐 화합물 (C5)은 2-히드록시스티렌, 3-히드록시스티렌, 4-히드록시스티렌, 2-히드록시-α-메틸스티렌, 3-히드록시-α-메틸스티렌, 4-히드록시-α-메틸스티렌 및 4-비닐벤질 알콜이다.

[0083] 추가의 히드록실-함유 단량체 (C6)는, 예를 들어, (메트)알릴 알콜이다.

[0084] 히드록실-함유 단량체 (C)는, 각 경우에 중합에 사용되는 단량체 100 중량부를 기준으로 바람직하게는 0.1 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 12.5중량의 양으로 사용된다.

[0085] 마이크로겔의 유리 전이 온도는 중합된 단량체 (A), (B) 및 (C)의 비에 의해 확립된다. 유리 전이 온도의 추정치는 유화 중합에 의해 제조된 폴리부타디엔의 유리 전이 온도에서 비롯될 수 있다. 이것은 대략 -82℃이다.

[0086] 성분 (B) 및 (C)는 중합된 양에 따라 유리 전이 온도를 상승시켜, 폴리부타디엔 기재의 오일-무함유 히드록실-함유 마이크로겔의 유리 전이 온도가 -82℃ 내지 -60℃, 바람직하게는 -65℃ 내지 -82℃, 특히 바람직하게는 -70℃ 내지 -80℃가 되도록 한다.

[0087] 마이크로겔 성분 II.)는 오일-무함유 고무 매트릭스 100 중량부를 기준으로 적어도 하나의 히드록실-함유 마이크로겔 1 내지 50 중량부, 바람직하게는 2.5 내지 30 중량부, 특히 바람직하게는 5 내지 20 중량부의 양으로 사용된다.

[0088] 마이크로겔 성분 II.)는 전형적으로 70 중량% 초과, 바람직하게는 75 중량% 초과, 보다 바람직하게는 80 중량% 초과의 겔 함량을 갖는다. 이것은 또한 일반적으로 30 미만, 바람직하게는 25 미만, 보다 바람직하게는 20 미만의 톨루엔 중 팽윤 지수 (Qi)를 가지며, 0.1 중량% 초과의 중합된 히드록실-함유 단량체 함량을 갖는다. 생성된 마이크로겔의 히드록실가는 일반적으로 0.5를 초과한다.

[0089] 폴리부타디엔 (II.) 기재 및 단량체 부타디엔, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트 및 히드록시에틸 메타크릴레이트 기재의 히드록실-함유 마이크로겔, 및 부타디엔, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 히드록시프로필 메타크릴레이트 기재의 마이크로겔이 바람직하다.

[0090] 히드록실-함유 마이크로겔은, 바람직하게는 10 내지 100℃, 보다 바람직하게는 12 내지 90℃, 특히 15 내지 50℃의 온도에서 적합한 단량체의 통상의 유화 중합에 의해 제조된다. 유화 중합은 등온, 반단열 또는 완전 단열 모드로 수행하는 것이 가능하다. 이와 같이 수득된 마이크로겔 라텍스는 또한 우수한 전단 안정성 및 저장 안정성을 갖는다. 중합 후에, 마이크로겔 라텍스는 분무 건조에 의해 또는 응고에 의해 처리된다. 적절하게는, 20 내지 100℃의 온도 범위에서 라텍스 응고가 수행된다.

[0091] 적합한 중합 개시제는 자유 라디칼로 분해되는 화합물이다. 이들은 -O-O- 단위 (퍼옥소 화합물), -O-O-H 단위 (히드로퍼옥시드) 및 -N=N- 단위 (아조 화합물)를 함유하는 화합물을 포함한다. 산화환원 시스템을 통한 개시가 또한 가능하다. 또한, 당업자에게 공지된 조절제 물질을 첨가하여 수행하는 것이 가능하다. 유화 중합은 당업자에게 친숙한 정지제에 의해 종료된다. 또한, 개질 수지산의 적어도 하나의 염 (I) 및 지방산의 적어도 하나의 염 (II)을 사용하여 유화 중합을 수행하는 것이 유용한 것으로 밝혀졌다.

[0092] 개질 수지산은 비개질 수지산의 이량체화, 불균등화 및/또는 수소화에 의해 수득되는 화합물이다. 적합한 비개질 수지산은, 예를 들어 피마르산, 네오아비에트산, 아비에트산, 라에보피마르산 및 팔루스트르산이다. 개질 수지산은 바람직하게는 불균등화된 수지산이며 (문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, volume 31, p. 345-355]), 이는 상업적으로 입수가능하다. 사용되는 수지산은 뿌리, 소나무 발삼 및 톨 오일로부터 얻어지는 트리시클릭 디테르펜카르복실산이다. 이들은, 예를 들어 문헌 [W. Bardendrecht, L.T. Lees in Ullmanns Encyclopaedie der Technischen Chemie, 4th edition, vol. 12, 525 - 538, Verlag Chemie, Weinheim - New York 1976]에 기재된 바와 같이 불균등화된 수지산으로 전환될 수 있다. 또한, 지방산의 적어도 하나의 염이 사용된다. 이들은 분자당 바람직하게는 6 내지 22개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 6 내지 18개의 탄소 원자를 함유한다. 이들은 완전히 포화되어 있거나, 또는 분자 내에 하나 이상의 이중 결합 또는 삼중 결합을 가질 수 있다. 상기 지방산의 예는 카프로산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산 및 리놀렌산이다. 본 발명의 추가의 구성에서, 카르복실산은 또한 특정-기원의 혼합물, 예를 들어 피마자 오일, 목화씨, 땅콩 오일, 아마인 오일, 코코넛 지방, 팜핵 오일, 올리브 오일, 평지씨 오일, 대두 오일, 생선 오일 및 소 탈로우의 형태로 있을 수 있다 (문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, volume 13, p. 75-108]). 바람직한 카르복실산은 소 탈로우로부터 유도되며 부분 수

소화된다. 그러므로, 부분적 수소화 탈로우 지방산이 특히 바람직하다. 수지산 및 지방산 둘 다가 부분적으로 또는 완전히 중화된 형태로 유리 카르복실산으로서 상업적으로 입수가능하다.

[0093] 수지산 및 지방산은 마이크로겔의 제조에서 개별 성분으로서 또는 함께 유화제로서 사용되고, 여기서 수지산 또는 지방산의 양, 또는 수지산 및 지방산의 총량은, 각 경우에 단량체 혼합물 100 중량부를 기준으로 2.2 내지 12.5 중량부, 바람직하게는 2.5 내지 10 중량부, 특히 바람직하게는 2.8 내지 7.5 중량부이다.

[0094] 수지산 (I) 및 지방산 (II)의 염의 중량비는 바람직하게는 0.05:1 내지 15:1, 보다 바람직하게는 0.08:1 내지 12:1이다.

[0095] 중합 동안에 염의 제조에 필요한 알칼리 첨가의 결정을 위해, 사용된 수지산 및 지방산을 산 적정에 의해 분석한다. 이러한 방식으로, 유리 카르복실산 및 유화제 염의 함량이 측정되어, 중합에 사용된 수지/지방산 혼합물의 중화 수준의 특정 조절값이 계산된다.

[0096] 우수한 라텍스 안정성의 달성에 있어서, 수지/지방산 혼합물의 중화 수준은 중요하다. 수지산 (I) 및 지방산 (II)의 중화 수준은 바람직하게는 104 내지 165%, 바람직하게는 106 내지 160%, 특히 바람직하게는 110 내지 155%이고, 100%의 중화 수준은 완전한 염 형성을 의미하는 것으로 이해되고, 100% 초과의 중화 수준은 과량의 염기에 상응한다.

[0097] 수지산 및 지방산의 중화를 위해, 염기, 예를 들어 LiOH, NaOH, KOH, NH_3 및/또는 NH_4OH를 사용하는 것이 가능하다. 산과 난용성 염을 형성하지 않는 염기가 바람직하다. 특히 바람직한 염기는 LiOH, NaOH, KOH 및 NH_4OH이다.

[0098] 저장-안정성 마이크로겔 라텍스의 제조에 관한 세부사항을 위해, P001 00246 (EP 2 186 651)을 참고한다.

[0099] 히드록실-함유 마이크로겔은 10 nm 내지 100 nm의 평균 입자 크기를 갖는다.

[0100] III.) 히드록실-함유 산화물 충전제

[0101] 본 발명에 따르면, 밝은 색상의 강화용 충전제 하나 이상이 성분 III.)으로서 사용될 수 있다. 본 발명의 문맥에서 "밝은 색상"이란 특히 카본 블랙을 배제한다. 밝은 색상의 강화용 충전제는 바람직하게는 실리카 (SiO_2) 또는 알루미나 (Al_2O_3) 또는 이들의 혼합물이다.

[0102] 실리카 (문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, "Silica", p.635-647])가 사용되는 경우, 이는 흄드 실리카 (상기 동일 문헌. p. 635-647) 또는 침강 실리카 (상기 동일 문헌. 642-647)이다. 침강 실리카는 물유리를 무기산으로 처리함으로써 수득되며, 바람직하게는 황산을 사용한다. 실리카는 임의적으로 또한 Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Ti의 산화물과 같은 기타 금속 산화물과의 혼합된 산화물로서 존재할 수 있다. 비표면적이 5 내지 1000 m^2/g, 바람직하게는 20 내지 400 m^2/g (각 경우에 BET로 측정)인 침강 실리카가 바람직하다. 낮은 구름 저항을 갖는 타이어 트레드의 제조를 위해, 고도 분산성 침강 실리카가 바람직하다. 바람직한 고도 분산성 침강 실리카의 예는, 예를 들어 퍼카실(Perkasil)® KS 430 (악조(AKZO)), BV 3380 및 울트라실(Ultrasil)® 7000 (에보닉-데구사(Evonik-Degussa)), 제오실(Zeosil)® 1165, MP 1115 MP 및 HRS 1200 MP (로디아(Rhodia)), 하이-실(Hi-Sil) 2000 (PPG), 제오폴(Zeopol)® 8715, 8741 또는 8745 (후버(Huber)), 불카실(Vulkasil)® S, N 및 C (란세스(Lanxess)) 및 처리된 침강 실리카, 예를 들어 EP-A-0 735 088에 기재된 알루미늄-"도핑된" 실리카를 포함한다. 하나 이상의 실리카 유형이 사용될 수 있다.

[0103] 알루미나가 마찬가지로, 예를 들어 EP-A-0 810 258에 기술된 바와 같이 고도 분산성 알루미나의 형태로 사용될 수 있다. 그 예에는 다음이 포함된다: A125 또는 CR125 (바이코우스키(Baikowski)), APA-100RDX (콘데아(Condea)), 알루미늄 옥시드 C (데구사) 및 AKP-GO 15 (스미토모 케미칼스(Sumitomo Chemicals)).

[0104] 밝은 색상의 강화용 충전제는 분말, 마이크로비드, 과립 또는 펠릿의 형태일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 실리카 및/또는 알루미나가 사용된다. 특히 바람직하게는 실리카, 특히 침강 실리카이다.

[0105] 히드록실-함유 산화물 충전제의 총 함량은 오일-무함유 고무 매트릭스 100 중량부를 기준으로 전형적으로 10 내지 최대 150 중량부의 범위, 바람직하게는 20 내지 120 중량부의 범위, 특히 바람직하게는 25 내지 100 중량부

의 범위이다.

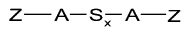
[0106] IV.) 폴리술피드-함유 알콕시실란

[0107] 본 발명에 따라 사용되는 폴리술피드-함유 알콕시실란은 강화 충전제를 엘라스토머 매트릭스 내로 분산 및 결합시키기 위한 소위 커플링제이다. 당업자에게 공지된 바와 같이, 이들은 두 종류의 관능기, 즉 밝은 색상 충전제에 결합하는 알콕시실릴 기 및 엘라스토머에 결합하는 황-함유 기를 갖는다. 본 발명에 따르면, 폴리술피드-함유 알콕시실란 중 하나 이상이 조합으로 사용될 수 있다.

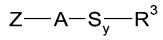
[0108] 특히 적합한 폴리술피드-함유 알콕시실란은 하기 화학식 1 및 2의 화합물이지만, 하기 정의가 제한적인 것으로 이해되어서는 안된다. 화학식 1의 화합물은 중심 황의 양 측에 상응하게 치환된 실릴 기를 갖는 화합물이며, 반면 화학식 2는 단지 일측에만 갖는 경우이다.

[0109] 그러므로, 화학식 1 또는 2의 폴리술피드-함유 알콕시실란을 사용하는 것이 가능하다.

[0110] <화학식 1>

[0111] 

[0112] <화학식 2>

[0113] 

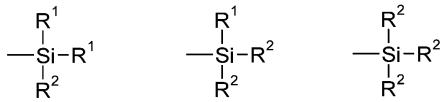
[0114] 상기 식에서,

[0115] x는 2 내지 8의 정수이고,

[0116] y는 1 내지 8의 정수이고,

[0117] A는 동일 또는 상이하고, 각각 2가 탄화수소 기 ("스페이서")이고,

[0118] Z는 동일 또는 상이하고, 하기 화학식 중 하나를 갖고,

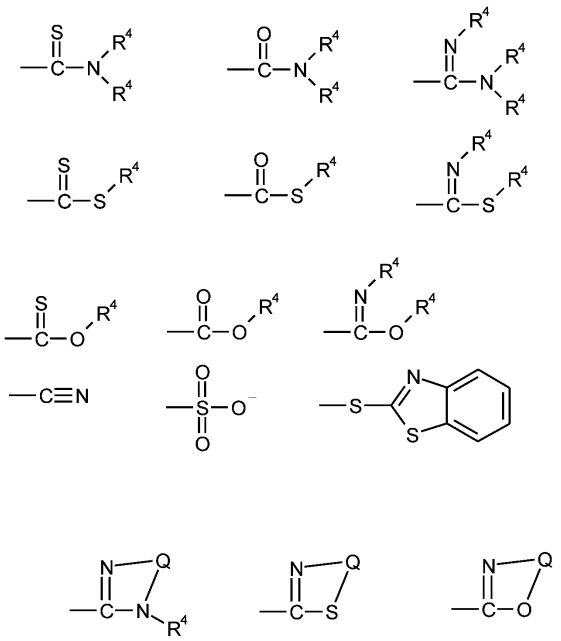
[0119] 

[0120] 상기 식에서,

[0121] R^1은 동일 또는 상이하고, 치환 또는 비치환될 수 있고, 각각 C_1-C_{18} 알킬 기, C_5-C_{18} 시클로알킬 기 또는 C_6-C_{18} 아릴 기이고,

[0122] R^2는 동일 또는 상이하고, 치환 또는 비치환될 수 있고, 각각 C_1-C_{18} 알콕시 기, C_5-C_{18} 시클로알콕시 기 또는 C_6-C_{18} 아릴옥시 기이고,

[0123] R^3은 수소, 알킬 쇄에 1개 이상의, 바람직하게는 5개 이하의 헤테로원자, 특히 산소, 황 또는 N(H)가 임의로 개재될 수 있는 직쇄형 또는 분지형 알킬, 아릴, 바람직하게는 C_6-C_{20}-아릴 및/또는 하기 구조를 갖는 라디칼이고,



[0124]

[0125] 상기 식에서, R^4는 1 내지 20개, 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자를 가지며 임의로는 1 내지 3개의 헤테로원자, 바람직하게는 산소, 질소 또는 황을 갖는 지방족, 헤테로지방족, 시클로지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 라디칼이다.

[0126] 화학식 1의 폴리술피드-함유 알콕시실란에서, 수 x는 바람직하게는 2 내지 5의 정수이다. 상기-명시된 화학식 1의 폴리술피드-함유 알콕시실란의 혼합물의 경우에서, 및 특히 통상의 상업적으로 입수가능한 혼합물의 경우에서, "x"는 바람직하게는 2 내지 5의 범위, 특히 거의 2 또는 4인 평균 값을 의미한다. 본 발명은 유리하게는 알콕시실란 술피드 (여기서, x=2 및 x=4)로 수행될 수 있다.

[0127] 화학식 1 및 2의 폴리술피드-함유 알콕시실란에서, 치환 또는 비치환된 A 기는 동일 또는 상이하고, 바람직하게는 각각 2가 지방족, 헤테로지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 히드로카르빌 기이고, 이는 포화 또는 단일불포화 또는 다중불포화이고, 1 내지 20개, 바람직하게는 1 내지 18개의 탄소 원자 및 임의로는 1 내지 3개의 헤테로원자, 특히 산소, 황 또는 질소를 갖는다. 적합한 A 기는 특히 C_1-C_{18} 알킬렌 기 또는 C_6-C_{12} 아릴렌 기, 보다 바람직하게는 C_1-C_{10} 알킬렌 기, 특히 C_2-C_4 알킬렌 기, 가장 바람직하게는 프로필렌이다.

[0128] 화학식 1 및 2의 폴리술피드-함유 알콕시실란에서, R^1은 동일 또는 상이하고, 바람직하게는 각각 C_1-C_6 알킬, 시클로헥실 또는 페닐, 보다 바람직하게는 C_1-C_4 알킬, 특히 메틸 및/또는 에틸이다.

[0129] 화학식 1 및 2의 폴리술피드-함유 알콕시실란에서, R^2는 동일 또는 상이하고, 바람직하게는 각각 C_1-C_{10}-알콕시, 보다 바람직하게는 C_1-C_8-알콕시, 특히 메톡시 및/또는 에톡시, C_5-C_8 시클로알콕시, 보다 바람직하게는 시클로헥실옥시 또는 C_6-C_{14} 아릴옥시, 보다 바람직하게는 페녹시이다.

[0130] 이러한 "대칭적" 폴리술피드-함유 알콕시실란 및 그의 다양한 제조 방법은, 예를 들어 US-A-5,684,171 및 US-A-5,684,172에 기재되어 있으며, 이들은 x가 2 내지 8의 범위인 공지된 화합물의 상세한 목록을 명시한다.

[0131] 본 발명에 따라 사용되는 폴리술피드-함유 알콕시실란은 바람직하게는 비스(C_1-C_4)트리알콕시실릴프로필, 보다 바람직하게는 비스(C_1-C_4)트리알콕시실릴프로필 및 특히 비스(2-에톡시실릴프로필) 또는 비스(3-트리메톡시실릴프로필) 또는 비스(트리에톡시실릴프로필)의 폴리술피드, 특히 디술피드 또는 테트라술피드이다. 비스(트리에톡시실릴프로필)의 디술피드 또는 화학식 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$의 TESPD는, 예를 들어, 에보닉 데구사로부터 명칭 Si266 또는 Si75 (두번째의 경우 디술피드 및 폴리술피드의 혼합물 형태)로, 또는 위트코(Witco)로부터 명칭 실퀘스트(Silquest) A 1589로 상업적으로 입수가능하다. 비스(트리에톡시실릴프로필)의 테트라술피드 또는 화학식 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$의 TESPT는, 예를 들어, 에보닉 데구사로부터 명칭 SI 69 (또는 캐리어로서 카본 블랙

50 중량%를 갖는 X-50S)로, 또는 위트코로부터 명칭 실퀘스트 A 1289로 입수가능하다 (두 경에서 모두, 폴리술피드의 상업적 혼합물은 x에 대하여 거의 4의 평균 값을 가짐).

[0132] 폴리술피드-함유 알콕시실란은 본 발명의 고무 화합물에서 적절하게는 오일-무함유 고무 매트릭스 100 중량부를 기준으로 0.2 내지 12 중량부, 바람직하게는 1 내지 10 중량부로 사용된다.

[0133] V.) 가황제

[0134] 본 발명에 따르면, 하나 이상의 가황제 및/또는 가황 보조제가 사용될 수 있다. 일부 예는 하기와 같다.

[0135] • 황 및 황 공여자

[0136] 본 발명의 고무 혼합물의 가교를 위해, 원소 황의 형태 또는 황 공여자 형태의 황이 적합하다. 원소 황은 가용성 또는 불용성 황의 형태로 사용된다.

[0137] 가용성 황이란 정상 온도에서 안정한 형태인 황색 시클로옥타황 (S_8) 또는 α-S (이는 전형적 사방정으로 이루어지며 이황화탄소에서 높은 용해도를 가짐)만을 의미하는 것으로 이해된다. 예를 들어, 25℃에서, 30 g의 α-S가 100 g의 CS_2에 용해된다 (문헌 ["Schwefel" [Sulphur] in the online Roempp Chemie Lexikon, August 2004 version, Georg Thieme Verlag Stuttgar] 참조).

[0138] 불용성 황이란 고무 혼합물의 표면에서 스며나오는 경향이 없는 황 다형체를 의미하는 것으로 이해된다. 이 특정 황 다형체는 이황화탄소 중에서 60 내지 95% 정도로 불용성이다.

[0139] 황 공여자의 예는 카프로락탐 디술피드 (CLD), 디티오모르폴린 (DTDM) 또는 2-(4-모르폴리노디티오)벤조티아졸 (MBSS)이다 (문헌 [W. Hoffmann "Kautschuktechnologie" [Rubber Technology], p. 254 ff, Gentner Verlag Stuttgart (1980)]).

[0140] 황 및/또는 황 공여자는 본 발명의 고무 혼합물에서 오일-무함유 고무 매트릭스 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 15 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량부 범위의 양으로 사용된다.

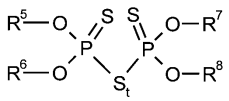
[0141] • 가황 촉진제

[0142] 본 발명의 고무 혼합물에서, 황 가황에 적합한 하나 이상의 가황 촉진제를 사용하는 것 또한 추가로 가능하다.

[0143] 상응하는 가황 촉진제는 문헌 [J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik" [Lexicon of Rubber Technology], 3rd edition, Huethig Verlag Heidelberg, 2004, pages 514-515, 537-539 and 586-589]에 언급되어 있다.

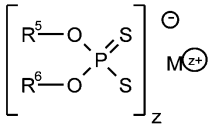
[0144] 본 발명의 문맥에서, 그러한 가황 촉진제는, 예를 들어, 크산토게네이트, 디티오카르바메이트, 테트라메틸티우람 디술피드, 티우람, 티아졸, 티오우레아 유도체, 아민 유도체, 예컨대 테트라민, 술펜이미드, 피페라진, 아민 카르바메이트, 술펜아미드, 비스페놀 유도체 및 트리아진 유도체, 및 또한 화학식 3 또는 4의 폴리티오포스포러스 화합물의 군으로부터 선택될 수 있다.

[0145] <화학식 3>



[0146]

[0147] <화학식 4>



[0148]

[0149] 상기 식에서,

[0150] R^5, R^6, R^7 및 R^8은 동일 또는 상이하고, 각각 1 내지 24개, 바람직하게는 1 내지 18개의 탄소 원자 및 임의로는

1 내지 4개의 헤테로원자, 특히 N, S 또는 O를 갖는 지방족, 헤테로지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 라디칼이고,

[0151] t는 1 내지 8, 바람직하게는 3 내지 6의 정수이고,

[0152] z는 1 내지 3, 바람직하게는 1 내지 2의 정수이고,

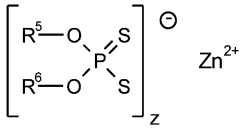
[0153] M^{z+}는 전하 z+를 갖는 금속 양이온 (여기서, z+는 1 내지 3, 바람직하게는 1 및 2임)이거나, 또는 화학식 $N(R^9)_4^+$의 양이온 (여기서, R^9는 동일 또는 상이하고, 각각 수소이고/거나 R^5에 대해 정의된 바와 같음)이다.

[0154] 화학식 3의 화합물은 포스포릴 폴리술피드이고, 화학식 4의 화합물은 디티오포스페이트이다.

[0155] 하기 금속 양이온은 M^{z+}에 대한 예이다: Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Nd, Zn, Cd, Ni 및 Cu이다. 바람직하게는, Na, K, Zn 및 Cu이다. 마찬가지로 바람직하게는, M^{z+}가 NH_4^+이다.

[0156] 하기 금속 디티오포스페이트가 특히 바람직하다:

[0157] <화학식 4a>



[0158]

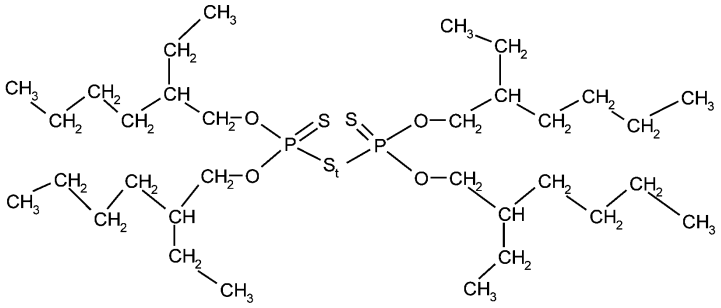
[0159] 상기 식에서,

[0160] z는 2이고,

[0161] R^5 및 R^6은 동일 또는 상이하고, 각각 수소, 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 또는 분지형, 치환 또는 비치환된 알킬 기 또는 시클로알킬 기, 보다 바람직하게는 C_2-C_{12} 알킬 기 또는 C_5-C_{12} 시클로알킬 기, 특히 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 시클로헥실, 에틸헥실 또는 도데실이다.

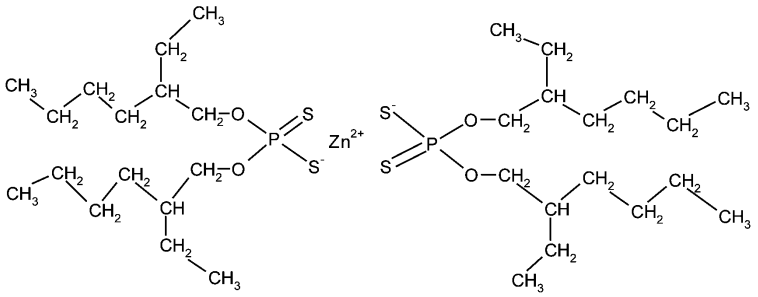
[0162] 화학식 3 또는 4의 이러한 화합물은 임의적으로 또한 지지되거나 또는 중합체-결합된 형태로 사용될 수 있다.

[0163] 적합한 가황 촉진제는 벤조티아질-2-시클로헥실술펜아미드 (CBS), 벤조티아질-2-tert-부틸술펜아미드 (TBBS), 벤조티아질-2-디시클로헥실술펜아미드 (DCBS), 1,3-디에틸티오우레아 (DETU), 2-메르캅토벤조티아졸 (MBT) 및 그의 아연 염 (ZMBT), 구리 디메틸디티오카르바메이트 (CDMC), 벤조티아질-2-술펜 모르폴리드 (MBS), 벤조티아질디시클로헥실술펜아미드 (DCBS), 2-메르캅토벤조티아졸 디술피드 (MBTS), 디메틸디페닐티우람 디술피드 (MPTD), 테트라벤질티우람 디술피드 (TBZTD), 테트라메틸티우람 모노술피드 (TMTM), 디펜타메틸렌티우람 테트라술피드 (DPTT), 테트라이소부틸티우람 디술피드 (IBTD), 테트라에틸티우람 디술피드 (TETD), 테트라메틸티우람 디술피드 (TMTD), 아연 N-디메틸디티오카르바메이트 (ZDMC), 아연 N-디에틸디티오카르바메이트 (ZDEC), 아연 N-디부틸디티오카르바메이트 (ZDBC), 아연 N-에틸페닐디티오카르바메이트 (ZEBC), 아연 디벤질디티오카르바메이트 (ZBEC), 아연 디이소부틸디티오카르바메이트 (ZDiBC), 아연 N-펜타메틸렌디티오카르바메이트 (ZPMC), 아연 N-에틸페닐디티오카르바메이트 (ZEPC), 아연 2-메르캅토벤조티아졸 (ZMBT), 에틸렌티오우레아 (ETU), 텔루륨 디에틸디티오카르바메이트 (TDEC), 디에틸티오우레아 (DETU), N,N-에틸렌티오우레아 (ETU), 디페닐티오우레아 (DPTU), 트리에틸트리메틸트리아민 (TTT); N-t-부틸-2-벤조티아졸술펜이미드 (TBSI); 1,1'-디티오비스(4-메틸피페라진); 헥사메틸렌디아민 카르바메이트 (HMDAC); 벤조티아질-2-tert-부틸술펜아미드 (TOBS), N,N'-디에틸티오카르바밀-N'-시클로헥실술펜아미드 (DETCS), N-옥시디에틸렌디티오카르바밀-N'-옥시디에틸렌술펜아미드 (OTOS), 4,4'-디히드록시디페닐 술폰 (비스페놀 S), 아연 이소프로필크산토게네이트 (ZIX), 디티오카르밤산의 셀레늄 염, 텔루륨 염, 납 염, 구리 염 및 알칼리 토금속 염; 펜타메틸렌암모늄 N-펜타메틸렌디티오카르바메이트; 시클로헥실에틸아민; 디부틸아민; 폴리에틸렌폴리아민, 폴리에틸렌폴리이민, 예를 들어 트리에틸렌테트라민 (TETA), 포스포릴 폴리술피드, 예를 들어:



[0164]

[0165] (상기 식에서, t = 2 내지 4)(라인 케미 라이나우 게엠베하(Rhein Chemie Rheinau GmbH)로부터의 고-활성 실리카 30 중량%에 결합된 레노큐어(Rhenocure)® SDT/S) 및 아연 디티오포스페이트, 예를 들어 하기 화학식을 갖는 라인 케미 라이나우 게엠베하로부터의 30 중량%의 고-활성 실리카 및 20 중량%의 중합체 결합제에 결합된 레노큐어® ZDT/G이다:



[0166]

[0167] 가황 촉진제는 바람직하게는, 오일-무함유 고무 매트릭스 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 15 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량부 범위의 양으로 사용된다.

[0168] • 산화아연 및 스테아르산 또는 스테아르산아연

[0169] 본 발명의 혼합물은 황 가황을 위한 활성화제로서 산화아연을 추가로 포함할 수 있다. 적합한 양의 선택은 당업자에게 있어서 큰 어려움 없이 가능하다. 산화아연이 다소 더 높은 용량으로 사용되는 경우, 이는 모노술피드 결합의 형성 증가 및 그에 따른 내노화성의 개선으로 이어진다. 본 발명의 고무 조성물은 스테아르산 (옥타데칸산)을 추가로 포함한다. 이것은 고무 기술에서 광범위한 작용을 갖는 것으로 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들어, 그의 효과 중 하나는 그것이 산화아연 및 가황 촉진제의 분산 개선을 유발한다는 것이다. 또한, 황 가황 동안 아연 이온과의 착물 형성이 일어난다.

[0170] 산화아연은 본 발명의 조성물에서 오일-무함유 고무 매트릭스 100 중량부를 기준으로 전형적으로 0.5 내지 15 중량부, 바람직하게는 1 내지 7.5 중량부, 특히 바람직하게는 1 내지 5 중량%의 양으로 사용된다.

[0171] 스테아르산은 본 발명의 조성물에서 오일-무함유 고무 매트릭스 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 7, 바람직하게는 0.25 내지 7 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부의 양으로 사용된다.

[0172] 산화아연 및 스테아르산의 조합에 대안적으로 또는 그 밖에 추가로, 스테아르산아연이 사용될 수 있다. 이 경우에, 각 경우 오일-무함유 고무 매트릭스 100 중량부를 기준으로, 전형적으로 0.25 내지 5 중량부, 바람직하게는 1 내지 3 중량부의 양으로 사용된다.

[0173] VI.) 임의로는 하나 이상의 고무 첨가제

[0174] 본 발명의 고무 화합물의 성분(들) VI.)으로서 임의로 첨가되는 추가의 고무 첨가제는 노화 안정화제, 리버젼 안정화제, 광 안정화제, 오존 안정화제, 왁스, 미네랄 오일, 가공 보조제, 가소제, 점착제, 발포제, 염료, 안료, 수지, 증량제, 유기 산, 가황 촉진제, 금속 산화물 및 추가의 충전제-활성화제, 예를 들어 트리에탄올아민, 트리메틸올프로판, 폴리에틸렌 글리콜, 헥산트리올, 또는 고무 산업에 공지된 기타 첨가제, 예를 들어 카본 블랙을 포함한다 (문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, vol A 23 "Chemicals and Additives", p. 366-417]).

[0175] 본 발명의 조성물에 첨가되는 가황 촉진제는, 예를 들어, 술폰아미드, 술파닐리드 또는 프탈이미드일 수 있다. 적합한 예는 N-시클로헥실티오프탈이미드, 프탈산 무수물 (PTA), 살리실산 (SAL), N-니트로소디페닐아민 (NDPA), 트리클로로멜라민 (TCM), 말레산 무수물 (MSA) 및 N-트리클로로메틸술페닐벤젠술파닐리드 (후자는 불카넷(Vulkalent)® E라는 명칭 하에 상업적으로 입수가능함)이다. 상응하는 가황 촉진제가 또한 문헌 [J. Schnetger, "Lexikon der Kautschuktechnik", 3rd edition, Huethig Verlag, Heidelberg, 2004, page 590]에 언급되어 있다.

[0176] 본 발명의 조성물에 첨가되는 항산화제는, 예를 들어 메르캅토벤즈이미다졸 (MBI), 2-메르캅토메틸벤즈이미다졸 (2-MMBI), 3-메르캅토메틸벤즈이미다졸 (3-MMBI), 4-메르캅토메틸벤즈이미다졸 (4-MMBI), 2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린 (TMQ), 니켈 디부틸디티오카르바메이트 (NDBC), 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸 (BHT) 및 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀) (BKF)일 수 있다. 이들 항산화제는 또한 비-산분형, 특히 또한 중합체-결합된 공급 형태 ("마이크로과립" (MG) 또는 "코팅된 마이크로과립" (MGC)으로서)로 사용될 수 있다.

[0177] 또한, 노화 안정화제, 예를 들어 피로방지 및 항오존 작용을 갖는 비변색 노화 안정화제의 형태, 예를 들어 N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민 (IPPD); N-1,3-디메틸부틸-N'-페닐-p-페닐렌디아민 (6PPD), N-1,4-디메틸펜틸-N'-페닐-p-페닐렌디아민 (7PPD), N,N'-비스-(1,4-디메틸펜틸)-p-페닐렌디아민 (77PD) 등; 피로 보호되지만 항오존 작용은 없는 비변색 노화 안정화제, 예를 들어 페닐-α-나프틸아민 (PAN); 피로방지 작용이 낮으며 항오존 작용이 없는 비변색 노화 안정화제, 예를 들어 옥틸화 디페닐아민 (ODPA); 피로 보호 및 우수한 열 보호를 갖는 비-비변색 노화 안정화제, 예를 들어 스티렌화 페놀 (SPH); 항-노화 작용이 없는 비-비변색 오존 안정화제, 예를 들어 왁스 (특정 탄화수소의 혼합물), 시클릭 아세탈 및 엔올 에테르; 및 가수분해 안정화제, 예를 들어 폴리카르보디이미드를 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0178] 더욱이, 소련 화학물질이 또한 본 발명의 고무 혼합물에 첨가될 수 있으며, 이들은 바람직하게는 티오페놀, 티오페놀 아연 염, 치환된 방향족 디술피드, 티오카르복실산의 유도체, 히드라진 유도체, 니트로소 화합물 및 금속 착물, 특히 바람직하게는 철 헤미포르피라진, 철 프탈로시아닌, 철 아세토닐아세테이트 및 이들의 아연 염으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 소련 화학물질은 특히 혼합물에 사용된 천연 고무의 소련에 사용되고, 천연 고무의 소련은 바람직하게는 실제 혼합물 제조 전에 별개의 방법 단계에서 수행된다.

[0179] 본 발명에 따르면 그럼에도 불구하고 밝은 색상 충전제 이외에도 특정 양의 카본 블랙, 특히 공기 타이어, 특히 공기 타이어의 트레드에 통상적으로 사용되는 HAF, ISAF 및 SAF 유형의 카본 블랙을 사용하는 것이 가능하다. 이들 카본 블랙의 예는 N110, N115, N220, N134, N234, N339, N347 및 N375를 포함하며, 이들은 당업자에게 충분히 잘 공지되어 있고, 제조업체로부터 상업적으로 입수가능하다.

[0180] 그러나, 카본 블랙이 첨가되는 경우, 밝은 색상의 강화용 충전제의 비율은 사용되는 강화 충전제의 총량을 기준으로 50 중량% 초과, 바람직하게는 75 중량% 초과로 사용된다. 따라서, 카본 블랙의 비율은 50 중량% 미만, 보다 바람직하게는 40 중량% 미만이다. 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 고무 혼합물에서, 카본 블랙은 오일-무함유 고무의 합계 100 중량부를 기준으로 0 내지 35 중량부의 양으로 첨가된다.

[0181] 성분(들) VI.)으로서 사용가능한 고무 첨가제는 최종 용도를 비롯한 인자들에 의해 제시되는 통상적 양으로 사용된다. 개별 고무 첨가제에 대한 통상적 양은, 예를 들어 0.1 내지 50 phr이고, 이 언급된 양은 고무 혼합물에 고무 증량제로서 도입된 오일을 무시한 양이다.

[0182] 바람직하게는, 본 발명의 또 다른 버전은 폴리티오포스포러스 화합물을 함유하지 않는 가황성 고무 혼합물을 갖는다.

[0183] 본 발명은 언급된 고무 혼합물, 및 또한 그로부터 황 가교에 의해 수득된 가황물, 특히 그로부터 제조된 공기 타이어의 다양한 부품, 특히 타이어 트레드, 및 특히 겨울용 타이어의 트레드를 제공한다.

[0184] 본 발명의 고무 혼합물이 이하 실시예에 의해 설명된다.

[0185] 고무 혼합물의 제조

[0186] 본 발명의 고무 화합물은 혼합 성분 I.) 내지 VI.)을 혼합함으로써 제조된다. 혼합은 1 단계 또는 최대 6 단계로 수행될 수 있다. 3-단계 혼합 작업으로서, 내부 혼합기에서의 두 혼합 단계 및 롤러 상에서의 최종 혼합 단계 ("레디-믹싱 단계"라 지칭됨)를 갖는 것이 유용한 것으로 밝혀졌다. 또 다른 가능성은 2-단계 혼합 작업으로서, 제1 혼합 단계는 내부 혼합기에서 수행되고, 제2 혼합 단계는 롤러 상에서 수행되는 것이다. 추가의 가능성은 2-단계 혼합 작업으로서, 여기서는 두 혼합 단계 모두가 내부 혼합기에서 수행되며, 여기서 혼합물은 전

형적으로 롤러 상에 첨가되는 성분의 첨가 전에 < 120℃, 바람직하게는 < 110℃의 온도로 냉각된다.

[0187] 밝은 색상 충전제 형태의 성분 III.)을 제1 혼합 단계에서 완전히 첨가하고, 히드록실-함유 마이크로겔 형태의 성분 II.)를 제1 혼합 단계에서 완전히 첨가하거나 또는 그 밖에 제1 및 제2 혼합 단계에 나누어 첨가하거나 또는 그 밖에 제2 또는 그 이후의 혼합 단계에서 첨가하는 것이 유용한 것으로 밝혀졌다. 폴리술피드-함유 알콕시실란 (IV.)는 마찬가지로 제1 혼합 단계에서 완전히 첨가되거나 또는 그 밖에 제1 및 그 이후의 혼합 단계에 나누어 첨가될 수 있다.

[0188] 혼합물 제조를 위한 적합한 장비는 그 자체로 공지되어 있고, 예를 들어 롤러, 내부 혼합기 또는 그밖에 혼합 압출기를 포함한다.

[0189] 내부 혼합기에서의 2-단계 혼합 작업 또는 3-단계 또는 다단계 혼합 공정을 이용하는 경우, 제1 및/또는 제2 및 그 이후의 혼합 단계에서, 바람직하게는 제1 및 제2 혼합 단계에서, 110℃ 내지 180℃, 바람직하게는 120℃ 내지 175℃, 특히 바람직하게는 125℃ 내지 170℃의 온도가 이용되며, 이러한 온도에서의 혼합 시간은 1 내지 15 분의 범위이고, 가황이 이러한 조기 단계 (초기 가황 또는 스코치(scorch))에서 시작되지 않도록 선택된다.

[0190] 레디-믹싱 단계의 온도는 20 내지 120℃, 바람직하게는 30 내지 110℃이다.

[0191] 전형적으로, 내부 혼합기에서의 혼합은 20 내지 180℃의 온도 범위, 바람직하게는 50 내지 170℃의 온도 범위 내에서 수행되거나, 또는 롤러 상에서의 혼합은 100℃ 미만에서 수행된다. 적합한 온도는 당업자가 그의 전문적 지식에 기초하여 한편으로는 실리카가 혼합 동안에 실란화되고 다른 한편으로는 조기 가황 (스코치)이 없도록 선택할 수 있다.

[0192] 가황물을 제조하기 위한 방법:

[0193] 본 발명의 조성물의 가황은 전형적으로 100 내지 250℃, 바람직하게는 130 내지 180℃ 범위의 온도에서, 표준 압력 (1 bar) 또는 임의로는 200 bar 이하의 압력 하에 이루어진다.

[0194] 본 발명에 따라 제조된 조성물은 공기 타이어, 특히 타이어 트레드의 제조, 특히 겨울용 타이어 트레드의 제조에 적합하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0195] 실시예:

[0196] 표 K는 고무 매트릭스를 위한 하기 실시예에 사용된 고무 Ia), Ib) 및 Ic) (용액 SBR, 1,4-시스-폴리부타디엔, 천연 고무), 및 이들 고무의 중요 특성을 요약한다.

[0197] <표 K>

사용된 고무 (용액 SBR, 1,4-시스-폴리부타디엔, 천연 고무) 및 그의 특성

고무	혼합물 구성성분	무니 점도 ML1+4 (100°C) [ME]	비닐 함량 [mol%]	스티렌 함량 [중량%]	유전 고무			오일-무함유 고무의 Tg [°C]
					오일 유형	오일 함량 [phr]	Tg [°C]	
부나(Buna)® VSL 5025-1 HM (란세스 도이칠란트 게엠베하로부터(Lanxess Deutschland GmbH)의 용액 SBR)	Ia)	65	50	25	DAE	37.5	-24	-21
부나® VSL 5025-2 HM (란세스 도이칠란트 게엠베하로부터의 용액 SBR)	Ia)	62	50	25	TDAE	37.5	-29	-22
부나® VSL 5228-2 (란세스 도이칠란트 게엠베하로부터의 용액 SBR)	Ia)	50	52	28	TDAE	37.5	-20	-13
부나® VSL 5025-0 HM (란세스 도이칠란트 게엠베하로부터의 용액 SBR)	Ia)	65	50	25	-	-	-	-22
부나® VSL 2525-0 M (란세스 도이칠란트 게엠베하로부터의 용액 SBR)	Ia)	54	25	25	-	-	-	-49
부나® CB 24 (란세스 도이칠란트 게엠베하로부터의 네오디뮴 BR)	Ib)	43.4	0.6	-	-	-	-	-109
부나® CB 1203 (란세스 도이칠란트 게엠베하로부터의 코발트 BR)	Ib)	43	2.0	-	-	-	-	-107
천연 고무 (RSS 3, DEFO 경도 1000 으로 예비소련(premastication)됨)	Ic)	-	-	-	-	-	-	-66

[0198]

[0199] 유리 전이 온도 (Tg)의 측정을 위해, 퍼킨-엘머(Perkin-Elmer)로부터의 DSC-7 열량계를 사용하였다. 각 경우에 10 mg의 고무를 제조업체에 의해 공급된 표준 알루미늄 도가니에 칭량해 넣었고, 캡슐화하였다. 평가를 위해, 제2 가열 단계의 온도기록도를 사용하였다.

[0200] 유전 고무 (부나(Buna)® VSL 5025-1 HM, 부나® VSL 5025-2 HM 및 부나® VSL 5228-2)의 유리 전이 온도를 원래 상태에서, 즉 오일 함유 상태에서, 및 오일 제거 후 둘 다에서 측정하였다. 오일의 제거를 위해, 유전 고무를 재침전시켰다. 이 목적을 위해, 유전 고무를 작은 조각으로 절단하고, 톨루엔 중에 실온에서 교반 하에 용해시켰다 (1 g의 고무를 50 g의 톨루엔 중에 용해시킴). 고무가 완전히 용해된 후, 톨루엔계 고무 용액을 500 g의 메탄올에 실온에서 교반 하에 서서히 적가하였다. 응고된 고무를 단리시키고, 고착 용매를 스퀴징해내고, 이어서 고무를 감압 하에 일정 중량으로 건조시켰다. 표 K에서 볼 수 있는 바와 같이, 유전 고무의 유리 전이 온도는 원래 상태에서 및 오일 제거 후에 상이했다. 고무 매트릭스의 유리 전이 온도를 계산하기 위해, 모든 경우에, 재침전에 의한 오일 제거 후의 고무의 유리 전이 온도를 사용하였다.

[0201] 고무 겔

[0202] 본 발명을 위해, Tg = -75℃의 BR 겔을 사용하였다. 이 겔은 톨루엔 중에서 95 중량%의 불용성 분획을 가졌다. 톨루엔 중 팽윤 지수는 11.5였다. 겔의 히드록실가는 겔의 g당 30 mg KOH였다.

[0203] BR 겔은 하기 표 M에 조성이 열거된 단량체 혼합물의 공중합에 의해 제조되었으며, 이때 EP 1 298 166의 서두 "[1] 고무 겔의 제조" (단락 [0077])에 개시된 중합 조건을 이용하였다.

[0204] <표 M>

단량체 혼합물

단량체	**비율 [중량부]**
부타디엔	88.5
트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트	4.0
히드록시에틸 메타크릴레이트	7.5

[0205]

[0206] 중합에서 수득된 BR 겔 라텍스의 추가적 처리 및 후처리는 EP 1245 630 "제조 실시예 1: 공액 디엔-기재 고무 겔 1의 제조" (단락 [0103] 및 [0104])에 기재된 바와 같았다.

[0207] <표 MC>

혼합물 구성성분 III.) 내지 IV.)

혼합물 구성성분		생성물 명칭 (제조업체)
III.)	실리카	울트라실® VN3 (에보닉 게엠베하)
III.)	실리카	울트라실® 7000 GR (에보닉 게엠베하)
VI.)	카본 블랙	스타텍스(Statex)® N330 (콜럼비안 카본 도이칠란드(Columbian Carbon Deutschland))
VI.)	노화 안정화제	2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린, 중합됨 (불카녹스(Vulkanox)® HS/LG, 란세스 도이칠란트 게엠베하)
VI.)	노화 안정화제	N-1,3-디메틸부틸-N'-페닐-p-페닐렌디아민 불카녹스® 4020/LG (란세스 도이칠란트 게엠베하)
VI.)	오존 왁스	안티룩스(Antilux)® 654 (레인 케미 게엠베하(RheinChemie GmbH))
V.)	스테아르산	에데노르(Edenor)® C 18 98-100 (코그니스 도이칠란트 게엠베하(Cognis Deutschland GmbH))
VI.)	미네랄 오일	비바테크(Vivatech)® 500 (한센 운트 로젠탈(Hansen und Rosenthal))
IV.)	폴리술피드-함유 알콕시실란	비스(트리에톡시실릴프로필모노술판) (Si 75/데구사 훌스 아게(Degussa Hüls AG))
IV.)	폴리술피드-함유 알콕시실란	비스(트리에톡시실릴프로필디술판) (Si 69/데구사 훌스 아게)
V.)	산화아연	적색 밀봉된 징크 화이트 (그릴로 징콕시드 게엠베하(Grillo Zinkoxid GmbH))
V.)	황	가용성 황 (찬셀(Chancel)® 90/95° 분쇄 황 (솔베이 바륨 스트론튬(Solvay Barium Strontium))
V.)	가황 촉진제	N-tert-부틸-2-벤즈티아질술펜아미드, 불카시트(vulkacit)® NZ/C (란세스 도이칠란트 게엠베하)
V.)	가황 촉진제	디페닐구아니딘, 레노그란(Rhenogran)® DPG-80 (레인 케미 게엠베하)

[0208]

[0209] 혼합물 시리즈 1) 내지 6)의 고무 혼합물의 제조

[0210] 고무 혼합물을 3-단계 혼합 공정으로 제조하였고, 각 경우에 제1 및 제2 혼합 단계에 대해 치합형 혼련 요소 (PS 5A 패들 기하구조)를 갖춘 용량 1.5 l의 내부 혼합기 (GK 1,5, 베르너 & 플라이데러(Werner & Pfleiderer), 독일 스투트가르트)를 사용하였다. 제3 혼합 단계는 자동 온도 조절 롤러 상에서 60℃의 최대 롤러 온도에서 수행하였다.

[0211] 사용된 혼합물 구성성분은 각각 오일-무함유 고무 매트릭스 100 중량부를 기준으로 한 것이었다. 혼합물 구성성분의 첨가 순서 및 첨가 시간은 개별 혼합물 시리즈에 해당하는 표에 나타내었다.

[0212] 제1 혼합 단계에서, 표에 수록된 혼합물 구성성분을 70℃로 가열된 내부 혼합기 내에 도입하고, 8 bar의 램압 및 70 min^{-1}의 혼련 속도에서 72%의 충전 수준으로 혼합하였다. 실란화를 위해, 속도를 증가시킴으로써 혼합물 시리즈에 명시된 온도로 혼합물을 가열하고, 이러한 온도에서 표에 언급된 시간 동안 유지시켰다. 이후, 혼합물을 배출시키고, 롤러 상에서 <90℃로 냉각시켰다.

[0213] 23℃에서 24 시간 동안의 저장 후에, 혼합물을 제2 혼합 단계에서 내부 혼합기에서, 임의로는 추가의 성분의 첨가 후에 (혼합물 시리즈 참조), 재분산시키고 (충전 수준: 72%, 램압: 8 bar, 회전 속도: 70 $min.^{-1}$), 회전 속도를 증가시킴으로써 혼합물 시리즈에 명시된 온도로 가열하고, 이러한 온도에서 혼합물 시리즈에 언급된 시간

동안 유지시켰다. 이후, 혼합물을 배출시키고, 40℃로 예비가열된 롤러 상에서 <60℃로 냉각시켰다.

[0214] 하기 표에 명시된 혼합물 구성성분을 선행되는 중간 저장 없이 제3 혼합 단계에서 롤러 상에서 60℃의 최대 온도에서 첨가하였다.

[0215] 시험

[0216] 비가황 고무 혼합물을 사용하여, ASTM D1646에 따라 1 분 후 무니 점도 (ML1+1/100℃)와 4 분 후 무니 점도 (ML1+4/100℃), 및 10 및 30 초 후 무니 이완을 측정하였다:

[0217] MDR 2000E 몬산토(Monsanto) 레오미터를 이용하여 DIN 53 529에 따라 160℃의 레오미터에서 혼합물의 가황 특성을 연구하였다. 이러한 방식으로, $F_{min.}$, F_{max}, $F_{max.}-F_{min.}$, t_{10}, t_{50}, t_{90} 및 t_{95}, 및 또한 $F_{15\ min}$, $F_{20\ min.}$ $F_{25\ min.}$ 및 $F_{25\ min}-F_{max}$와 같은 특성 데이터를 측정하였다.

[0218] DIN 53 529, 파트 3에 따른 정의는 하기와 같다:

[0219] F_{min}: 가교 등온 최소값에서의 불카미터(vulcameter) 판독값

[0220] F_{max}: 가교 등온 최대값에서의 불카미터 판독값

[0221] $F_{max}-F_{min}$: 상기 최대값과 상기 최소값 사이의 불카미터 판독값 차이

[0222] t_{10}: 10% 전환이 달성되는 시간

[0223] t_{50}: 50% 전환이 달성되는 시간

[0224] t_{90}: 90% 전환이 달성되는 시간

[0225] t_{95}: 95% 전환이 달성되는 시간

[0226] 리버젼 특성은 하기 파라미터를 특징으로 했다:

[0227] $F_{15\ min}$: 15 분 후 불카미터 판독값.

[0228] $F_{20\ min}$: 20 분 후 불카미터 판독값.

[0229] $F_{25\ min}$: 25 분 후 불카미터 판독값.

[0230] $F_{25\ min}-F_{max}$: 25 분 후 불카미터 판독값 및 상기 최대 값에서의 불카미터 판독값 사이의 차이

[0231] 우수한 리버젼 특성을 갖는 고무 혼합물은 긴 가황 시간 동안에 실질적으로 일정한 불카미터 판독값을 갖는 것을 특징으로 한다; 즉 불카미터 최대값에 대한 변화가 최소여야 한다. 가황 시간 증가에 따른 불카미터 판독값의 감소 ("리버젼")는 절대적으로 바람직하지 않다. 이는 가황물의 불량한 노화 특성을 나타내는 지표로서, 사용 기간 동안 모듈러스 또는 가교도의 감소가 나타난다. 최대값 도달 후에 불카미터 판독값이 상승하는 것 ("마칭 모듈러스(marching modulus)")도 마찬가지로 바람직하지 않다. 고무 혼합물의 리버젼 내성에 대해 이용되는 측정값은 25 분 후 불카미터 판독값 및 최대값에서의 불카미터 판독값 사이의 차이 ($F_{25\ min}-F_{max}$)였다. 본 발명의 혼합물의 경우에, 이 값은 <-0.47 dNm이다.

[0232] 가황물 특성화에 필요한 시편을, 혼합물을 120 bar의 수압에서 가압 가황함으로써 제조하였다. 시편의 제조에 사용된 가황 조건은 개별 시험 시리즈별로 언급된다.

[0233] 가황물을 사용하여, 명시된 표준에 따라 하기 특성을 측정하였다:

[0234] DIN 53505: 23℃ 및 70℃에서의 쇼어 A 경도

[0235] DIN 53512: 23℃ 및 70℃에서의 탄력성 ("R23")

[0236] DIN 53504: 10%, 25%, 50%, 100%, 200% 및 300% 변형률에서의 응력 값 (σ_{10}, σ_{25}, σ_{50}, σ_{100}, σ_{200} 및 σ_{300}), 인장 강도 및 파단 신도

[0237] DIN 53516: 마모

[0238] 동적 특성 (-60℃ 내지 0℃의 온도 범위에서의 저장 모듈러스 E'의 온도 의존성 및 60℃에서의 tan δ)의 측정을 위해, 가보-테스탄라겐 게엠베하(Gabo-Testanlagen GmbH, 독일 알덴)로부터의 에플렉소(Eplexor) 기기 (에플렉소 500 N)를 사용하였다. 측정은 DIN53513에 따라 10 Hz에서 실린더 샘플에 대해 -100℃ 내지 +100℃의 온도 범위 내에서 1 K/min의 가열 속도로 측정하였다. 1%의 정적 압축 및 0.1%의 동적 변형의 압축 모드에서 측정을 수행하였다.

[0239] 상기 방법을 이용하여 ASTM 5992-96에 따라 명명된 하기 파라미터를 얻었다:

[0240] E' (-60℃): -60℃에서의 저장 모듈러스

[0241] E' (-50℃): -50℃에서의 저장 모듈러스

[0242] E' (-40℃): -40℃에서의 저장 모듈러스

[0243] E' (-30℃): -30℃에서의 저장 모듈러스

[0244] E' (-20℃): -20℃에서의 저장 모듈러스

[0245] E' (-10℃): -10℃에서의 저장 모듈러스

[0246] E' (0℃): 0℃에서의 저장 모듈러스

[0247] 및

[0248] tan δ (60℃): 60℃에서의 손실 계수 (E"/E')

[0249] E'는 얼음 및 눈 위에서의 겨울용 타이어 트레드 그립의 지표이다. E'가 작을수록, 그립은 더 우수하다.

[0250] tan δ (60℃)는 타이어 구름에서의 히스테리시스 손실의 측정치이다. tan δ (60℃)가 작을수록, 타이어의 구름 저항이 더 작다.

[0251] 결과의 요약

[0252] 용액 SBR, 1,4-시스-폴리부타디엔 및 NR의 혼합비 및 마이크로겔의 비율 둘 다를 변화시키면서 6개의 혼합물 시리즈를 제조하였다. 본 발명의 실시예는 각각 "*"로 표시된다.

[0253] 제1 혼합물 시리즈

[0254] 혼합물 시리즈 1)에서, 용액 SBR, 시스-1,4-폴리부타디엔 및 천연 고무의 비를 변화시켜, -58.4℃ 내지 84.1℃로 고무 매트릭스의 유리 전이 온도에 편차를 발생시켰다 (하기 표 1.1 참조). -73.0 내지 -84.1℃의 매트릭스 Tg 및 10 내지 30 중량부의 NR 함량에 근거하여, 1.2*, 1.3*, 1.4* 및 1.7*은 본 발명의 실시예이다. NR 함량 45 또는 80 중량부는 본 발명의 범위를 벗어나므로, 실시예 1.5 및 1.6은 본 발명이 아니다.

[0255] <표 1.1>

고무 매트릭스의 유리 전이 온도

화합물 번호	*1.1*	*1.2**	*1.3**	*1.4**	*1.5*	*1.6*	*1.7**
부나® VSL 2525-0 M	70	50	44	25	30	10	20
부나® CB 24	10	40	36	30	25	10	50
TSR / RSS 3 DEFO 1000	20	10	20	35	45	80	30
매트릭스 Tg	-58.4	-74.7	-74.0	-73.0	-71.7	-68.6	-84.1

[0256]

[0257] <표 1.2>

내부 혼합기에서의 제 1 혼합 단계							
화합물 번호	*1.1*	*1.2**	*1.3**	*1.4**	*1.5*	*1.6*	*1.7**
첨가 시간: 0 sec.							
부나® VSL 2525-0 HM	70	50	44	25	30	10	20
부나® CB 24	10	40	36	30	25	10	50
TSR / RSS 3 DEFO 1000	20	10	20	35	45	80	30
첨가 시간: 30 sec.							
울트라실® VN3	53	53	53	53	53	53	53
BR 마이크로겔	10	10	10	10	10	10	10
불카녹스® HS/LG	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
불카녹스® 4020/LG	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
스테아르산	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
오존 왁스	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Si75	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2

[0258]

첨가 시간: 90 sec.							
울트라실® VN3	27	27	27	27	27	27	27
미네랄 오일	20	20	20	20	20	20	20
카본 블랙	12	12	12	12	12	12	12
첨가 시간: 150 sec.							
산화아연	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
가열: 210 sec.							
최대 온도 [°C]	165	165	165	165	165	165	165
최대 온도에서의 시간 [min.]	6	6	6	6	6	6	6
롤러 위에서의 냉각 [°C]	<90	<90	<90	<90	<90	<90	<90
23°C 에서의 저장 [h]	24	24	24	24	24	24	24

[0259]

[0260] <표 1.3>

내부 혼합기에서의 제 2 혼합 단계							
화합물 번호	*1.1*	*1.2**	*1.3**	*1.4**	*1.5*	*1.6*	*1.7**
Si75	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
최대 온도 [°C]	165	165	165	165	165	165	165
최대 온도에서의 시간 [min.]	6	6	6	6	6	6	6
롤러 위에서의 냉각 [°C]	<60	<60	<60	<60	<60	<60	<60

[0261]

[0262] <표 1.4>

제 3 혼합 단계 (롤러)							
화합물 번호	*1.1*	*1.2**	*1.3**	*1.4**	*1.5*	*1.6*	*1.7**
황	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
레노그란® DPG-80	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
불카시트® NZ/EGC	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
최대 온도 [°C]	60	60	60	60	60	60	60

[0263]

[0264] 비가황 고무 혼합물을 사용하여, 무니 점도, 및 10초 및 30 초 후 무니 이완을 측정하였다.

[0265] <표 1.5>

화합물 번호	1.1	1.2*	1.3*	1.4*	1.5	1.6	1.7*
ML 1+1 (100°C) [ME]	90.9	101.5	94.9	88.2	85.2	84.7	94.0
ML 1+4 (100°C) [ME]	77.2	84.8	79.7	73.5	70.9	69.4	78.1
무니 이완 /10 sec. [%]	23.8	24.5	24.2	23.7	23.5	23.8	24.1
무니 이완 /30 sec. [%]	18.3	19.1	18.8	18.4	18.1	18.2	18.9

[0266]

[0267] MDR 2000E 몬산토 레오미터를 이용하여 DIN 53 529에 따라 160℃의 레오미터에서 혼합물의 가황 특성을 연구하였다.

[0268] <표 1.6>

화합물 번호	1.1	1.2*	1.3*	1.4*	1.5	1.6	1.7*
$F_{min.}$ [dNm]	4.35	5.12	4.76	4.28	4.22	3.81	4.71
F_{max} [dNm]	21.09	22.56	21.59	19.88	19.76	19.96	20.22
F_{max} - $F_{min.}$ [dNm]	16.74	17.44	16.83	15.60	15.54	16.15	15.51
t_{10} [sec]	115	115	105	89	82	60	86
t_{50} [sec]	192	179	161	137	129	105	130
t_{90} [sec]	715	516	399	264	213	144	206
t_{95} [sec]	1011	728	578	369	271	161	261
t_{90}-t_{10} [sec]	600	401	294	175	131	84	120
$F_{15\ min.}$ [dNm]	20.00	22.07	21.36	19.86	19.61	16.97	20.13
$F_{20\ min.}$ [dNm]	20.56	22.40	21.54	19.85	19.44	16.29	20.01
$F_{25\ min.}$ [dNm]	20.89	22.54	21.56	19.92	19.26	15.87	19.87
$F_{25\ min}$ - F_{max} [dNm]	-0.2	-0.02	-0.03	0.04	-0.5	-4.09	-0.35

[0269]

[0270] 가황물 특성화에 필요한 시편을 하기 조건 하에 가압 가황에 의해 제조하였다:

[0271] <표 1.7>

화합물 번호	1.1	1.2*	1.3*	1.4*	1.5	1.6	1.7*
온도 [°C]	160	160	160	160	160	160	160
시간 [min.]	30	26	23	20	18	16	18

[0272]

[0273] 가황물 특성이 하기 표에 요약되었다.

[0274] <표 1.8>

화합물 번호	1.1	1.2*	1.3*	1.4*	1.5	1.6	1.7*
23°C 에서의 쇼어 A 경도 DIN 53505	68.8	68.0	66.7	67.6	65.5	66.7	65.8
70°C 에서의 쇼어 A 경도 DIN 53505	59.5	62.2	59.8	60.2	60.3	58	62
탄력성/0°C DIN 53512 [%] [%]	20.0	31.5	30.0	29.5	28.0	23.7	23.5
탄력성/23°C DIN 53512 [%] [%]	45.6	45.2	44.4	42.5	41.9	36.7	46.1
탄력성/70°C DIN 53512 [%] [%]	56.4	57.1	56.9	54.8	53.5	48.1	54.8
탄력성/100°C DIN 53512 [%] [%]	62.3	62.4	61.8	60.1	58.2	51.7	59.2
σ_{10} DIN 53504 [MPa]	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6
σ_{25} DIN 53504 [MPa]	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0
σ_{50} DIN 53504 [MPa]	1.6	1.5	1.5	1.6	1.5	1.7	1.5
σ_{100} DIN 53504 [MPa]	3.2	2.8	2.8	2.8	2.8	3.1	2.6
σ_{300} DIN 53504 [MPa]	17.2	15.0	15.1	14.6	14.5	14.5	13.6
인장 강도 DIN 53504 [MPa]	17.4	15.5	16.4	18.0	18.0	21.2	13.5
파단 신도 DIN 53504 [MPa]	301	311	318	365	357	430	298
마모 DIN 53516 [mm3]	80	52	50	56	54	83	38

[0275]

E' (-60°C) / 10 Hz [MPa]	3019	990	1252	1318	1735	2833	521
E' (-50°C) / 10 Hz [MPa]	1776	308	342	328	439	677	147
E' (-40°C) / 10 Hz [MPa]	663	110	113	98	120	176	62.0
E' (-30°C) / 10 Hz [MPa]	140	52.3	54.6	47.8	55.1	83.7	37.5
E' (-20°C) / 10 Hz [MPa]	53.1	32.2	33.3	29.9	33.9	54.4	25.9
E' (-10°C) / 10 Hz [MPa]	30.0	23.1	23.8	21.5	24.2	40.5	20.1
E' (0°C) / 10 Hz [MPa]	20.79	18.04	18.52	16.94	18.65	32.29	16.43
E' (60°C) / 10 Hz [MPa]	8.14	8.26	8.49	7.35	7.95	13.46	8.03
E'' (60°C) / 10 Hz [MPa]	0.85	0.84	0.87	0.79	0.92	1.71	0.86
tan δ (60°C) / 10 Hz	0.104	0.102	0.102	0.107	0.115	0.127	0.107

[0276]

[0277] 제1 혼합물 시리즈는, Tg = -49℃의 S-SBR 유형 VSL 2525-0 M을 사용하며 용액 SBR, 1,4-시스-폴리부타디엔 및 NR의 비를 변화시켰을 때, 오직 본 발명의 실시예 1.2*, 1.3*, 1.4* 및 1.7*의 경우에만 리버젼 내성, 저장 모듈러스 (E'), tan δ (60℃) 및 내마모성 관련하여 긍정적 특성이 얻어지는 것을 보여주었다. 본 발명의 실시예에서는, 천연 고무 함량이 45 중량부 미만 (10 내지 35 중량부)이고, 매트릭스 Tg가 -73.0℃ 내지 -84.1℃의 범위였다. -58.4℃의 본 발명이 아닌 고무 매트릭스의 유리 전이 온도 (본 발명이 아닌 실시예 1.1)의 경우, DIN 마모, 및 -60℃, -50℃ 및 -40℃에서의 저장 모듈러스 (E')가 만족스럽지 못했다. NR 함량 45 및 80 중량부의 본 발명이 아닌 실시예 1.5 및 1.6의 경우에서는, 가황 수준이 최대값 도달 후 다시 감소하였다 (리버젼). 이는 불량한 노화 특성의 지표이다 (유효 수명 동안의 모듈러스 저하). 또한, 본 발명이 아닌 실시예 1.5 및 1.6에서는, tan δ (60℃)가 만족스럽지 못했다. NR 함량 10 내지 35 중량부의 본 발명의 실시예에서는, 리버

젼 내성이 적합하였다.

[0278] 제2 혼합물 시리즈

[0279] 혼합물 시리즈 2)에서, 용액 SBR, 시스-1,4-폴리부타디엔 및 천연 고무의 비를 변화시켜, -43.8℃ 내지 87.3℃로 고무 매트릭스의 유리 전이 온도에 편차를 발생시켰다 (하기 표 2.1 참조). 본 발명이 아닌 실시예 2.1, 2.2, 2.3, 2.4 및 2.7에서, 고무 매트릭스의 계산된 유리 전이 온도는 -43.8℃, -61.2℃, -61.3℃, -61.5℃ 및 -63.6℃였다. 본 발명이 아닌 실시예 2.7 및 2.8은 NR을 70 및 80 중량부의 양으로 함유하였다. 오직 본 발명의 실시예 2.5* 및 2.6*에서만 고무 매트릭스의 유리 전이 온도 및 NR 함량 둘 다가 본 발명의 범위 내에 있었다.

[0280] <표 2.1>

고무 매트릭스의 유리 전이 온도

화합물 번호	*2.1*	*2.2*	*2.3*	*2.4*	*2.5**	*2.6**	*2.7*	*2.8*
부나® VSL 5025-0 HM	70	50	45	30	30	20	20	10
부나® CB 24	20	40	35	25	50	70	10	40
TSR / RSS 3 DEFO 1000	10	10	20	45	20	10	70	50
매트릭스 Tg	-43.8	-61.2	-61.3	-63.6	-74.3	-87.3	-61.5	-78.8

[0281]

[0282] <표 2.2>

내부 혼합기에서의 제 1 혼합 단계								
화합물 번호	*2.1*	*2.2*	*2.3*	*2.4*	*2.5**	*2.6**	*2.7*	*2.8*
첨가 시간: 0 sec.								
부나® VSL 5025-0 HM	70	50	45	30	30	20	20	10
부나® CB 24	20	40	35	25	50	70	10	40
TSR / RSS 3 DEFIO 1000	10	10	20	45	20	10	70	50
첨가 시간: 30 sec.								
울트라실®VN3	53	53	53	53	53	53	53	53
BR 마이크로겔	10	10	10	10	10	10	10	10
불카녹스® HS/LG	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
불카녹스® 4020/LG	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
스테아르산	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
오존 왁스	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Si75	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
첨가 시간: 90 sec.								
울트라실® VN3	27	27	27	27	27	27	27	27
미네랄 오일	20	20	20	20	20	20	20	20
카본 블랙	12	12	12	12	12	12	12	12
첨가 시간: 150 sec.								
산화아연	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
가열: 210 sec.								
최대 온도 [°C]	165	165	165	165	165	165	165	165
최대 온도에서의 시간 [min.]	6	6	6	6	6	6	6	6
롤러 위에서의 냉각 [°C]	<90	<90	<90	<90	<90	<90	<90	<90
23°C 에서의 저장 [h]	24	24	24	24	24	24	24	24

[0283]

[0284] <표 2.3>

내부 혼합기에서의 제 2 혼합 단계								
화합물 번호	**2.1**	**2.2**	**2.3**	**2.4**	**2.5***	**2.6***	**2.7**	**2.8**
Si75	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
최대 온도 [°C]	150	150	150	150	150	150	150	150
최대 온도에서의 시간 [min.]	6	6	6	6	6	6	6	6
롤러 위에서의 냉각 [°C]	<60	<60	<60	<60	<60	<60	<60	<60

[0285]

[0286] <표 2.4>

제 3 혼합 단계 (롤러)								
화합물 번호	**2.1**	**2.2**	**2.3**	**2.4**	**2.5***	**2.6***	**2.7**	**2.8**
황 [17)]	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
레노그란 DPG-80	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
불카시트® NZ/EGC	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
최대 온도 [°C]	60	60	60	60	60	60	60	60

[0287]

[0288] 비가황 고무 혼합물을 사용하여, 무니 점도, 및 10초 및 30 초 후 무니 이완을 측정하였다.

[0289] <표 2.5>

화합물 번호	**2.1**	**2.2**	**2.3**	**2.4**	**2.5***	**2.6***	**2.7**	**2.8**
ML 1+1 (100°C) [ME]	114.0	117.5	109.1	94.7	115.1	123	96.4	102.9
ML 1+4 (100°C) [ME]	91.4	94.1	88.5	75.3	91.7	98.0	76.02	81.5
무니 이완 /10 sec. [%]	25.4	26.0	25.5	23.8	26.3	26.5	25.1	25.9
무니 이완 /30 sec. [%]	19.7	20.4	20.0	18.2	20.9	21.1	19.3	20.5

[0290]

[0291] MDR 2000E 몬산토 레오미터를 이용하여 DIN 53 529에 따라 160℃의 레오미터에서 혼합물의 가황 특성을 연구하였다.

[0292] <표 2.6>

가황 특성								
화합물 번호	**2.1**	**2.2**	**2.3**	**2.4**	**2.5***	**2.6***	**2.7**	**2.8**
$F_{min.}$ [dNm]	4.43	4.88	4.60	3.57	5.0	5.3	3.6	4.2
F_{max} [dNm]	23.05	23.2	21.88	18.68	21.64	22.35	18.94	19.2
F_{max} - $F_{min.}$ [dNm]	18.62	18.32	17.28	15.11	16.64	17.05	15.34	15.0
t_{10} [sec]	137	121	114	94	100	108	72	78
t_{50} [sec]	234	193	174	140	151	159	114	119
t_{90} [sec]	744	528	385	220	302	271	165	166
t_{95} [sec]	1012	745	545	266	432	366	188	188
t_{90}-t_{10} [sec]	607	407	271	146	202	163	93	88
$F_{15\ min.}$ [dNm]	21.82	22.63	21.67	18.50	21.56	22.34	17.40	18.13
$F_{20\ min.}$ [dNm]	22.49	23.01	21.81	18.31	21.62	22.27	16.94	17.73
$F_{25\ min.}$ [dNm]	22.86	23.13	21.86	18.15	21.60	22.17	16.61	17.47
$F_{25\ min}$ - F_{max} [dNm]	-0.19	-0.07	-0.02	-0.53	-0.04	-0.18	-2.33	-1.73

[0293]

[0294] 가황물 특성화에 필요한 시편을 하기 조건 하에 가압 가황에 의해 제조하였다:

[0295] <표 2.7>

가황 시간

화합물 번호	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5*	2.6*	2.7	2.8
온도 [°C]	160	160	160	160	160	160	160	160
시간 [min.]	30	26	23	18	21	20	17	17

[0296]

[0297] 가황물 특성이 하기 표에 요약되었다.

[0298] <표 2.8>

가황물 특성

화합물 번호	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5*	2.6*	2.7	2.8
23°C 에서의 쇼어 A 경도 DIN 53505	68.5	68.9	68.8	65.6	66.6	67.2	66.3	64.9
70°C 에서의 쇼어 A 경도 DIN 53505	62.0	60.7	61.0	56.2	58.0	59.0	56.0	54.2
탄력성/0°C DIN 53512 [%] [%]	9.0	18.0	18.8	21.0	27.0	35.0	19.0	30.5
탄력성/23°C DIN 53512 [%] [%]	28.6	37.5	38.2	37.6	42.8	47.3	34.3	42.8
탄력성/70°C DIN 53512 [%] [%]	59.5	59.6	60.4	57.3	58.9	60.3	52.1	54.5
탄력성/100°C DIN 53512 [%] [%]	66.3	65.2	64.3	61.7	63.2	63.5	57.3	59.2
σ_{10} DIN 53504 [MPa]	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6
σ_{25} DIN 53504 [MPa]	1.1	1.1	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.0
σ_{50} DIN 53504 [MPa]	1.7	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.7	1.5
σ_{100} DIN 53504 [MPa]	3.5	3.1	3.1	2.9	3.0	2.7	3.2	2.7
σ_{300} DIN 53504 [MPa]	-	17.4	17.2	15.8	16.3	15.0	16.1	14.6
인장 강도 DIN 53504 [MPa]	17.8	18.1	17.7	19.4	16.9	17.9	21.2	14.6
파단 신도 DIN 53504 [MPa]	271	310	311	359	306	336	390	301
마모 DIN 53516 [mm3]	92	62	61	67	43	31	73	43
E' (-60°C) / 10 Hz [MPa]	2042	1781	1930	2383	1016	315	3280	1181
E' (-50°C) / 10 Hz [MPa]	1708	993	1061	950	405	153	1270	319
E' (-40°C) / 10 Hz [MPa]	1272	447	416	301	162	83.7	346	108
E' (-30°C) / 10 Hz [MPa]	823	178	155	112	74.9	47.3	135	53.7
E' (-20°C) / 10 Hz [MPa]	281	78.6	69.9	53.7	42.8	29.1	71.1	34.1
E' (-10°C) / 10 Hz [MPa]	85.1	40.4	36.2	31.7	28.2	21.5	44.8	24.8
E' (0°C) / 10 Hz [MPa]	35.3	25.3	22.9	21.7	20.7	17.1	31.5	19.6
tan δ (60°C) / 10 Hz	0.096	0.095	0.093	0.104	0.101	0.097	0.118	0.115

[0299]

[0300] 제2 혼합물 시리즈는, Tg = -22℃의 S-SBR 유형 부나® VSL 5025-0 HM을 사용하며 용액 SBR, 1,4-시스-폴리부타디엔 및 NR의 비를 변화시켰을 때, 고무 매트릭스의 유리 전이 온도 및 천연 고무 함량 둘 다가 본 발명의 범위 내에 있는 경우에만 만족스러운 특성 조합이 얻어지는 것을 보여주었다. 유리 전이 온도 -43.8℃ (본 발명이 아닌 실시예 2.1), -61.2℃ (본 발명이 아닌 실시예 2.2) 및 -61.3℃ (본 발명이 아닌 실시예 2.3)의 고무 매트릭스에서는, 이들 실시예에서의 NR 함량이 본 발명의 범위 내에 있었음에도 불구하고, 만족스러운 특성이 얻어지지 않았다. 이들 실시예에서는, DIN 마모가 지나치게 높았다. 또한, 이들 실시예에서는, 저장 모듈러스 E'가 모든 실시예에서 적합하지 않았다. NR 함량 45, 70 및 50 중량부의 본 발명이 아닌 실시예 2.4, 2.7 및 2.8

에서는, 고무 혼합물의 리버젼 내성은 부적합하였다. 본 발명이 아닌 실시예 2.7 및 2.8에서는, 또한 가황물의 60℃에서의 tan δ (구름 저항)가 만족스럽지 못했다. 또한, 본 발명이 아닌 실시예 2.7에서는, 저장 모듈러스 E'(-60℃), E'(-50℃), E'(-20℃), E'(0℃) 및 내마모성이 부적합하였다. 본 발명의 실시예 2.5* 및 2.6*에서는, 리버젼 내성, -60℃ 내지 0℃의 온도 범위에서의 저장 모듈러스, 구름 저항 및 마모 특성이 만족스러웠다.

[0301] 제3 혼합물 시리즈

[0302] 제3 혼합물 시리즈에서는, S-SBR, Nd-BR 및 NR의 일정 혼합비에서, S-SBR 유형을 변화시켰다. 이러한 측정의 결과, 고무 매트릭스의 계산된 유리 전이 온도는 -57.2℃ 내지 -73.4℃로 다양하였다. 또한, 동일 조성의 고무 매트릭스에 대하여, 마이크로겔-함유 및 마이크로겔-무함유 고무 혼합물 (10 phr 마이크로겔)의 특성을 비교하였다. 매트릭스 Tg = -73.4℃의 본 발명의 실시예 3.6*의 마이크로겔-함유 고무 혼합물의 경우에만, 요구되는 유리한 특성의 조합이 발견되었다.

[0303] <표 3.1>

고무 매트릭스의 유리 전이 온도								
화합물 번호	**3.1**	**3.2**	**3.3**	**3.4**	**3.5**	**3.6***	**3.7**	**3.8**
부나® VSL5025-2 HM	61.88	61.88	-	-	-	-	-	-
부나® VSL 5228-2	-	-	61.88	61.88	-	-	-	-
부나® VSL 2525 -0 M	-	-	-	-	45.0	45.0	-	-
부나® VSL 5025-0 HM	-	-	-	-	-	-	45.0	45.0
부나® CB 24	35	35	35	35	35	35	35	35
TSR / RSS 3 DEFO 1000	20	20	20	20	20	20	20	20
매트릭스 Tg [°C]	-61.25		-57.20		-73.4		-61.25	

[0304]

[0305] <표 3.2>

제 1 혼합 단계 (내부 혼합기)								
화합물 번호	**3.1**	**3.2**	**3.3**	**3.4**	**3.5**	**3.6***	**3.7**	**3.8**
첨가 시간: 0 sec.								
부나® VSL5025-2 HM	61.88	61.88	-	-	-	-	-	-
부나® VSL 5228-2	-	-	61.88	61.88	-	-	-	-
부나® VSL 2525 -0 HM	-	-	-	-	45.0	45.0	-	-
부나® VSL 5025-0 HM	-	-	-	-	-	-	45.0	45.0
부나® CB 24	35	35	35	35	35	35	35	35
TSR / RSS 3 DEFO 1000	20	20	20	20	20	20	20	20
첨가 시간: 60 sec.								
울트라실® 7000 GR	80	80	80	80	80	80	80	80
Si 75	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
카본 블랙	12	12	12	12	12	12	12	12
BR 마이크로겔	-	10	-	10	-	10	-	10
가열: 65 -90 sec.								
최대 온도 [°C]	140	140	140	140	140	140	140	140
최대 온도에서의 시간 [sec.]	120	120	120	120	120	120	120	120

[0306]

첨가: 210 sec.								
미네랄 오일	20	20	20	20	30	30	30	30
불카녹스® HS/LG	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
불카녹스® 4020/LG	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
오존 왁스	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
스테아르산	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
산화아연	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
레노그란® DPG-80	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
배출: 300 sec.								
냉각 및 23°C 에서의 저장 [h]	24	24	24	24	24	24	24	24

[0307]

[0308] <표 3.3>

제 2 혼합 단계 (내부 혼합기)								
화합물 번호	**3.1**	**3.2**	**3.3**	**3.4**	**3.5**	**3.6***	**3.7**	**3.8**
최대 온도 [°C]	140	140	140	140	140	140	140	140
최대 온도에서의 시간 [sec.]	120	120	120	120	120	120	120	120
롤러 위에서의 냉각	<60	<60	<60	<60	<60	<60	<60	<60

[0309]

[0310] <표 3.4>

제 3 혼합 단계 (롤러)								
화합물 번호	**3.1**	**3.2**	**3.3**	**3.4**	**3.5**	**3.6***	**3.7**	**3.8**
황	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
불카시트® NZ/EGC	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
최대 온도 [°C]	60	60	60	60	60	60	60	60

[0311]

[0312] 비가황 고무 혼합물을 사용하여, 무니 점도, 및 10초 및 30 초 후 무니 이완을 측정하였다.

[0313] <표 3.5>

화합물 번호	**3.1**	**3.2**	**3.3**	**3.4**	**3.5**	**3.6***	**3.7**	**3.8**
ML 1+1 (100°C) [ME]	60.7	69.4	61.2	67.8	59.7	64.7	57.3	64.3
ML 1+4 (100°C) [ME]	53.8	62.1	54.1	60.7	51.8	56.8	49.5	56.8
무니 이완 /10 sec. [%]	17.1	18.1	17.9	18.6	18.4	18.5	16.0	16.2
무니 이완 /30 sec. [%]	11.6	12.4	12.3	13.1	13.4	13.5	11.1	11.3

[0314]

[0315] MDR 2000E 몬산토 레오미터를 이용하여 DIN 53 529에 따라 160℃의 레오미터에서 혼합물의 가황 특성을 연구하였다.

[0316] <표 3.6>

화합물 번호	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6*	3.7	3.8
$F_{min.}$ [dNm]	2.36	2.93	2.21	2.77	2.28	2.89	1.99	2.67
F_{max} [dNm]	21.62	18.11	19.5	17.9	22.03	20.71	21.86	20.26
F_{max} - $F_{min.}$ [dNm]	19.27	15.18	17.29	15.13	19.75	17.82	19.87	17.59
t_{10} [sec]	125	164	148	172	125	133	142	152
t_{50} [sec]	265	347	320	363	294	311	309	326
t_{90} [sec]	463	554	535	584	455	495	540	580
t_{95} [sec]	618	711	698	755	576	634	714	769
t_{90}-t_{10} [sec]	338	390	387	312	330	362	298	328
$F_{15\ min.}$ [dNm]	21.36	17.75	19.10	14.47	21.87	20.47	21.37	19.70
$F_{20\ min.}$ [dNm]	21.58	18.02	19.45	17.80	22	20.68	21.76	20.12
$F_{25\ min.}$ [dNm]	21.59	18.09	19.47	17.89	21.96	20.68	21.85	20.22
$F_{25\ min}$ - F_{max} [dNm]	-0.03	-0.02	-0.03	-0.01	-0.07	-0.03	-0.01	-0.04

[0317]

[0318] 가황물 특성화에 필요한 시편을 하기 조건 하에 가압 가황에 의해 제조하였다:

[0319] <표 3.7>

가황 시간								
화합물 번호	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6*	3.7	3.8
온도 [°C]	160	160	160	160	160	160	160	160
시간 [min.]	30	30	30	30	30	30	30	30

[0320]

[0321] 가황물 특성이 하기 표에 요약되었다.

[0322] <표 3.8>

가황물 특성								
화합물 번호	**3.1**	**3.2**	**3.3**	**3.4**	**3.5**	**3.6***	**3.7**	**3.8**
23°C 에서의 쇼어 A 경도 DIN 53505	63.6	60.4	61.9	61.2	65.5	62.9	64.7	64.3
70°C 에서의 쇼어 A 경도 DIN 53505	63.3	58	57.3	57.5	59.7	58.0	59	58
탄력성/23°C DIN 53512 [%] [%]	33.9	38.4	30.1	35.2	38.1	42.7	31.9	36.3
탄력성/70°C DIN 53512 [%] [%]	57.2	58.0	55.2	58.0	50.9	56.5	52.2	57.9
인열 전파 저항/23°C [N/mm]	53.4	60.7	60.9	65.8	46.7	50.5	46.8	41.6
인열 전파 저항/70°C [N/mm]	29.8	39.1	25.5	31.3	36.9	35.0	33.6	29.8
σ_{10} DIN 53504 [MPa]	0.6	0.5	0.6	0.5	0.6	0.6	0.7	0.6
σ_{25} DIN 53504 [MPa]	1.0	0.8	0.9	0.9	1.0	0.9	1.0	1.0
σ_{50} DIN 53504 [MPa]	1.4	1.3	1.3	1.3	1.3	1.4	1.4	1.5
σ_{100} DIN 53504 [MPa]	2.5	2.3	2.3	2.5	2.1	2.3	2.4	2.6
σ_{300} DIN 53504 [MPa]	12.1	11.5	11.3	11.9	9.7	11.0	11.4	12.5
σ_{300}/σ_{25}	12.1	14.4	12.6	13.2	9.7	12.2	11.4	12.5
인장 강도 DIN 53504 [MPa]	18.0	18.6	18.6	17.2	19.5	19.2	20.1	17.6
파단 신도 DIN 53504 [MPa]	397	448	438	404	484	459	449	396
마모 DIN 53516 [mm3]	65	58	63	64	48	36	63	59

[0323]

[0324] <표 3.9>

E' 의 온도 의존성 / 에플렉소(Eplexor) 시험* (가열 속도: 1 K/min)								
화합물 번호	**3.1**	**3.2**	**3.3**	**3.4**	**3.5**	**3.6***	**3.7**	**3.8**
E' (-60°C) / 10 Hz [MPa]	2277	2171	2397	2269	1513	1434	2256	1974
E' (-50°C) / 10 Hz [MPa]	1352	1156	1463	1316	571.6	496.2	1373	1155
E' (-40°C) / 10 Hz [MPa]	595.5	436.2	679.5	580.5	212.7	166.9	609.4	486.3
E' (-30°C) / 10 Hz [MPa]	242.9	153.7	291.4	226.7	110.9	80.4	273.4	196.4
E' (-20°C) / 10 Hz [MPa]	114.9	66.5	135.5	94.1	72.6	49.9	137.2	89.4
E' (-10°C) / 10 Hz [MPa]	67.8	35.5	75.3	48.8	52.8	36.1	83.6	50.1
E' (0°C) / 10 Hz [MPa]	45.4	24.2	47.8	29.8	40.1	26.4	56.5	33.7
E'' (60°C) 10 Hz [MPa]	1.88	0.8	1.74	0.92	2.2	1.21	2.59	1.21
E' (60°C) 10 Hz [MPa]	15.6	8.56	14.14	9.28	17.62	12.22	20.08	11.7
tan δ (60°C)	0.121	0.094	0.123	0.099	0.125	0.099	0.129	0.103

[0325]

[0326] 제3 혼합물 시리즈에서는, 유리 전이 온도가 상이한 다양한 용액 SBR 유형을 사용하였다. 용액 SBR, 1,4-시스-폴리부타디엔 및 천연 고무의 비를 일정하게 하였고, 천연 고무 함량은 각 경우에 20 phr이었다. 고무 매트릭스의 계산된 유리 전이 온도는 -57.2 내지 -73.4℃로 다양하였다. 제3 혼합물 시리즈는, 고무 매트릭스의 계산된 유리 전이 온도가 -73.4℃인 본 발명의 실시예 3.6*의 경우에만, 내마모성 및 구름 저항과 -60 내지 0℃의 온도 범위 내에서의 E'에서 유리한 특성이 발견되는 것을 보여주었다. 제3 혼합물 시리즈의 모든 실시예에서의 리버젼 내성은 적합하였다.

[0327] 제4 혼합물 시리즈

[0328] 제4 혼합물 시리즈에서는, S-SBR, 고-시스-1,4 BR 및 NR의 비를 변화시킴으로써, 고무 매트릭스의 계산된 유리 전이 온도가 본 발명의 범위 내에서 -70.5℃ 내지 -75.9℃로 다양하였다. 사용된 고-시스 BR 유형은 Nd BR 유

형 부나® CB 24 및 Co BR 유형 부나® CB 1203의 두가지였다. 사용된 S-SBR은 부나® VSL 2525-0 M 및 부나® VSL 5025-0 HM의 두가지였다. 모든 고무 혼합물에서, 마이크로겔의 양은 일정하게 하였다 (10 phr). 본 발명의 실시예 4.1*, 4.2*, 4.3* 4.4*, 4.5* 및 4.6*에서 본 발명의 긍정적 특성의 조합이 발견되었다. NR 함량 38 및 40 phr의 실시예 4.7 및 4.8은 부적합한 리버젼 내성에 기인하여 본 발명이 아니다.

[0329] <표 4.1>

[0330]

고무 매트릭스의 유리 전이 온도								
화합물 번호	***4.1****	***4.2****	***4.3****	***4.4****	***4.5****	***4.6****	***4.7***	***4.8***
부나®VSL 2525 -0 M	30	30	10	20	35	22	20	15
부나® VSL 5025-0 HM	10	10	25	15	-	10	10	10
부나® CB 24	45	-	40	35	-	33	32	35
부나® CB 1203	-	45	-	-	35	-	-	-
TSR / RSS 3 DEFO 1000	15	15	25	30	30	35	38	40
매트릭스 Tg [°C]	-75.9	-75.0	-70.5	-71.1	-74.4	-72.1	-72.0	-74.1

[0331] <표 4.2>

제 1 혼합 단계 (내부 혼합기)								
화합물 번호	*4.1**	*4.2**	*4.3**	*4.4**	*4.5**	*4.6**	*4.7*	*4.8*
첨가 시간: **0 sec.**								
부나®VSL 2525 -0 HM	30	30	10	20	35	22	20	15
부나® VSL 5025-0 HM	10	10	25	15		10	10	10
부나® CB 24	45		40	35		33	32	35
부나® CB 1203		45			35			
TSR / RSS 3 DEFO 1000	15	15	25	30	30	35	38	40
첨가 시간: **30 sec.**								
울트라실® VN3	53	53	53	53	53	53	53	53
BR 마이크로겔	10	10	10	10	10	10	10	10
불카녹스® HS/LG	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
불카녹스® 4020/LG	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
스테아르산	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
오존 왁스	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Si75	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
첨가 시간: **90 sec.**								
울트라실® 7000 GR	27	27	27	27	27	27	27	27
미네랄 오일	20	20	20	20	30	30	30	30
카본 블랙	12	12	12	12	12	12	12	12
첨가 시간: **150 sec.**								
산화아연	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
가열: **210 sec.**								
최대 온도 [°C]	150	150	150	150	150	150	150	150
최대 온도에서의 시간 [min.]	6	6	6	6	6	6	6	6
냉각 및 23°C 에서의 저장 [h]	24	24	24	24	24	24	24	24

[0332]

[0333] <표 4.3>

제 2 혼합 단계 (내부 혼합기)								
화합물 번호	*4.1**	*4.2**	*4.3**	*4.4**	*4.5**	*4.6**	*4.7*	*4.8*
최대 온도 [°C]	150	150	150	150	150	150	150	150
최대 온도에서의 시간 [min.]	6	6	6	6	6	6	6	6
롤러 위에서의 냉각	<60	<60	<60	<60	<60	<60	<60	<60

[0334]

[0335] <표 4.4>

제 3 혼합 단계 (롤러)								
화합물 번호	***4.1****	***4.2****	***4.3****	***4.4****	***4.5****	***4.6****	***4.7***	***4.8***
황	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
불카시트® NZ/EGC	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
레노그란® DPG-80	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
최대 온도 [°C]	60	60	60	60	60	60	60	60

[0336]

[0337] 비가황 고무 혼합물을 사용하여, 무니 점도, 및 10초 및 30 초 후 무니 이완을 측정하였다.

[0338] <표 4.5>

화합물 번호	***4.1****	***4.2****	***4.3****	***4.4****	***4.5****	***4.6****	***4.7***	***4.8***
ML 1+1 (100°C) [ME]	113.8	109.4	119.8	111.0	97.2	104.5	106.0	102.5
ML 1+4 (100°C) [ME]	89.1	87.7	93.9	87.7	78.2	83.1	84.8	82.2
무니 이완 /10 sec. [%]	24.8	26.1	26.4	25.5	24.9	24.9	25.4	24.6
무니 이완 /30 sec. [%]	15.6	17.1	17.1	16.2	16.0	15.5	16.2	15.2

[0339]

[0340] MDR 2000E 몬산토 레오미터를 이용하여 DIN 53 529에 따라 160℃의 레오미터에서 혼합물의 가황 특성을 연구하였다.

[0341] <표 4.6>

화합물 번호	***4.1****	***4.2****	***4.3****	***4.4****	***4.5****	***4.6****	***4.7***	***4.8***
$F_{min.}$ [dNm]	5.74	6.11	6.17	5.52	5.38	5.14	5.29	4.99
F_{max} [dNm]	23.99	24.24	24.29	23.44	22.64	22.57	23.07	22.50
F_{max} - $F_{min.}$ [dNm]	18.25	18.13	18.12	17.92	17.26	17.43	17.78	17.51
t_{10} [sec]	138	128	117	115	109	108	107	108
t_{50} [sec]	188	179	166	164	155	153	153	152
t_{90} [sec]	321	321	280	269	250	242	251	222
t_{95} [sec]	408	414	354	338	310	297	314	264
t_{90}-t_{10} [sec]	183	193	163	154	141	134	144	114
$F_{15\ min.}$ [dNm]	23.96	24.22	24.21	23.29	22.46	22.29	22.86	21.94
$F_{20\ min.}$ [dNm]	23.76	24.17	24.07	23.08	22.26	22.25	22.54	21.62
$F_{25\ min.}$ [dNm]	23.59	23.89	23.99	22.97	22.21	22.15	22.37	21.43
$F_{25\ min}$ - F_{max} [dNm]	-0.40	-0.35	-0.30	-0.47	-0.43	-0.42	-0.70	-1.07

[0342]

[0343] 가황물 특성화에 필요한 시편을 하기 조건 하에 가압 가황에 의해 제조하였다:

[0344] <표 4.7>

가황 시간								
화합물 번호	***4.1****	***4.2****	***4.3****	***4.4****	***4.5****	***4.6****	***4.7***	***4.8***
온도 [°C]	160	160	160	160	160	160	160	160
시간 [min.]	12	12	12	12	12	12	12	12

[0345]

[0346] 가황물 특성이 하기 표에 요약되었다.

[0347] <표 4.8>

가황물 특성								
화합물 번호	***4.1****	***4.2****	***4.3****	***4.4****	***4.5****	***4.6****	***4.7***	***4.8***
23°C 에서의 쇼어 A 경도 DIN 53505	68.6	68	69.4	68.9	67.2	68	67.6	67.5
70°C 에서의 쇼어 A 경도 DIN 53505	61.5	64.3	63.7	60.7	62.7	62	62.5	61.7
탄력성/23°C DIN 53512 [%] [%]	45.6	43.2	40.5	42.6	46.1	43.1	42.7	44.2
탄력성/70°C DIN 53512 [%] [%]	59.4	59.3	59.9	59.7	56.8	58.9	56.9	58.9
인열 전파 저항/23°C [N/mm]	19.7	15.2	20.6	36.6	28.9	35.4	38.5	43.3
인열 전파 저항/70°C [N/mm]	22.1	16.6	20.1	33.9	32.6	39.8	21.1	27.8
σ_{10} DIN 53504 [MPa]	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
σ_{25} DIN 53504 [MPa]	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
σ_{50} DIN 53504 [MPa]	1.7	1.7	1.8	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
σ_{100} DIN 53504 [MPa]	3.2	3.5	3.5	3.3	3.3	3.1	3.4	3.2
σ_{300} DIN 53504 [MPa]	17.5	-	-	17.4	16.3	16.2	16.9	16.3
인장 강도 DIN 53504 [MPa]	19.8	16.5	17.7	19.7	18.8	18.6	17.4	20.7
파단 신도 DIN 53504 [MPa]	325	275	297	330	336	334	308	366
마모 DIN 53516 [mm3]	45	46	48	52	49	52	53	49

[0348]

[0349] <표 4.9>

E' 의 온도 의존성 / 에플렉소 시험* (가열 속도: 1 K/min)								
화합물 번호	*4.1**	*4.2**	*4.3**	*4.4**	*4.5**	*4.6**	*4.7*	*4.8*
E' (-60°C) / 10 Hz [MPa]	797.5	831.8	1419	1442	1070	1380	1542	1317
E' (-50°C) / 10 Hz [MPa]	261.0	283.4	554.2	505.6	304.6	403.3	458.7	377.6
E' (-40°C) / 10 Hz [MPa]	97.56	114.3	188.7	165.6	104.2	137.1	144.1	115.6
E' (-30°C) / 10 Hz [MPa]	50.70	57.11	86.87	73.83	53.97	65.19	67.23	59.07
E' (-20°C) / 10 Hz [MPa]	31.81	36.16	48.78	43.65	35.08	38.42	41.01	37.08
E' (-10°C) / 10 Hz [MPa]	22.60	25.78	31.71	29.51	25.7	27.19	28.84	25.25
E' (0°C) / 10 Hz [MPa]	17.65	19.51	22.99	22.16	20.32	20.88	22.17	19.97
E'' (60°C) 10 Hz [MPa]	0.77	0.89	0.95	0.92	0.97	0.91	0.94	0.88
E' (60°C) 10 Hz [MPa]	8.23	8.77	9.12	9.38	9.44	9.35	9.61	9.82
tan δ (60°C)	0.093	0.102	0.104	0.098	0.103	0.097	0.098	0.09

[0350]

[0351] 제4 혼합물 시리즈에서는, S-SBR, 고-시스-1,4 BR 및 NR의 비를 변화시킴으로써 고무 매트릭스의 유리 전이 온도가 본 발명의 범위 내에서 -70.5℃ 내지 -75.9℃로 다양하였다. 천연 고무의 양은 15 내지 40 phr로 다양하였다. 사용된 고-시스 BR 유형은 Nd BR 유형 (부나® CB 24) 및 Co BR (부나® CB 1203)의 두가지였다. 사용된 S-SBR은 부나® VSL 2525-0 M 및 부나® VSL 5025-0 HM이었다. 모든 고무 혼합물에서, 마이크로겔의 양은 일정하게 하였다 (10 phr). 본 발명의 실시예 4.1* 내지 4.6*에서는, 리버젼 내성, E', tan δ 및 내마모성 관련하여 유리한 특성 조합이 발견되었다. 천연 고무 함량 38 및 40 phr의 본 발명이 아닌 실시예 4.7 및 4.8에서는, 리버젼 내성 ($F_{25\ min.}$-$F_{max.}$)이 부적합하였다.

[0352] 제5 혼합물 시리즈

[0353] 제5 혼합물 시리즈에서는, 고무 S-SBR, 고-시스 BR 및 NR의 일정한 혼합비를 유지하면서, BR 겔의 양을 0에서 25 phr로 증가시켰다. 각 실시예에서 고무 매트릭스의 계산된 유리 전이 온도는 -73.4℃였고, 이는 본 발명의 범위 내이다. 실시예 5.1은 임의의 마이크로겔를 함유하지 않았고, 따라서 본 발명이 아니다. 마이크로겔 첨가량이 5 내지 25 phr인 실시예 5.2* 내지 5.8*은 본 발명이다.

[0354] <표 5.1>

고무 매트릭스의 유리 전이 온도								
화합물 번호	*5.1*	*5.2**	*5.3**	*5.4**	*5.5**	*5.6**	*5.7**	*5.8**
부나®VSL 2525 -0 M	45	45	45	45	45	45	45	45
부나® CB 24	35	35	35	35	35	35	35	35
TSR / RSS 3 DEFO 1000	20	20	20	20	20	20	20	20
매트릭스 Tg [°C]	-73.4	-73.4	-73.4	-73.4	-73.4	-73.4	-73.4	-73.4

[0355]

[0356] <표 5.2>

제 1 혼합 단계 (내부 혼합기)								
화합물 번호	*5.1*	*5.2**	*5.3**	*5.4**	*5.5**	*5.6**	*5.7**	*5.8**
첨가 시간: 0 sec.								
부나®VSL 2525 -0 M	45	45	45	45	45	45	45	45
부나® CB 24	35	35	35	35	35	35	35	35
TSR / RSS 3 DEFO 1000	20	20	20	20	20	20	20	20
첨가 시간: 30 sec.								
울트라실® VN3	53	53	53	53	53	53	53	53
BR 마이크로겔	0	5	10	12.5	15.0	17.5	20.0	25.0
불카녹스® HS/LG	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
불카녹스® 4020/LG	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
스테아르산	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
오존 왁스	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Si75	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
첨가 시간: 90 sec.								
울트라실® 7000 GR	27	27	27	27	27	27	27	27
미네랄 오일	20	20	20	20	30	30	30	30
카본 블랙	12	12	12	12	12	12	12	12
첨가 시간: 150 sec.								
산화아연	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
가열: 210 sec.								
최대 온도 [°C]	150	150	150	150	150	150	150	150
최대 온도에서의 시간 [min.]	6	6	6	6	6	6	6	6
냉각 및 23°C 에서의 저장 [h]	24	24	24	24	24	24	24	24

[0357]

[0358] <표 5.3>

제 2 혼합 단계 (내부 혼합기)								
화합물 번호	*5.1*	*5.2**	*5.3**	*5.4**	*5.5**	*5.6**	*5.7**	*5.8**
최대 온도 [°C]	150	150	150	150	150	150	150	150
최대 온도에서의 시간 [min.]	6	6	6	6	6	6	6	6
롤러 위에서의 냉각	<60	<60	<60	<60	<60	<60	<60	<60

[0359]

[0360] <표 5.4>

제 3 혼합 단계 (롤러)								
화합물 번호	*5.1*	*5.2**	*5.3**	*5.4**	*5.5**	*5.6**	*5.7**	*5.8**
황	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
불카시트® NZ/EGC	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
레노그란® DPG-80	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
최대 온도 [°C]	60	60	60	60	60	60	60	60

[0361]

[0362] 비가황 고무 혼합물을 사용하여, 무니 점도, 및 10초 및 30 초 후 무니 이완을 측정하였다.

[0363] <표 5.5>

화합물 번호	*5.1*	*5.2**	*5.3**	*5.4**	*5.5**	*5.6**	*5.7**	*5.8**
ML 1+1 (100°C) [ME]	91.6	94.2	95.4	100.9	102.1	103.8	110.9	117.6
ML 1+4 (100°C) [ME]	78.0	81.7	83.2	88.4	90.5	92.6	99.1	107.1
무니 이완 /10 sec. [%]	23.9	24.6	24.6	26.0	26.2	26.3	28.4	30.0
무니 이완 /30 sec. [%]	18.5	19.2	19.0	20.5	20.6	20.6	22.8	24.6

[0364]

[0365] MDR 2000E 몬산토 레오미터를 이용하여 DIN 53 529에 따라 160℃의 레오미터에서 혼합물의 가황 특성을 연구하였다.

[0366] <표 5.6>

화합물 번호	*5.1*	*5.2**	*5.3**	*5.4**	*5.5**	*5.6**	*5.7**	*5.8**
$F_{min.}$ [dNm]	4.57	5.08	5.13	5.65	5.65	5.63	6.34	7.19
F_{max} [dNm]	24.09	23.32	24.09	24.38	24.17	24.06	24.57	24.85
F_{max} - $F_{min.}$ [dNm]	19.52	18.24	18.96	18.73	18.52	18.43	18.23	17.66
t_{10} [sec]	100	105	117	111	115	122	119	113
t_{50} [sec]	160	162	181	173	178	190	185	194
t_{90} [sec]	342	335	327	335	329	323	317	316
t_{95} [sec]	453	450	420	441	430	408	410	392
t_{90}-t_{10} [sec]	242	230	210	224	214	286	198	203
$F_{15\ min.}$ [dNm]	24.03	23.26	24.06	24.34	24.15	24.03	24.55	24.78
$F_{20\ min.}$ [dNm]	24.00	23.26	23.99	24.33	24.09	23.90	24.40	24.72
$F_{25\ min.}$ [dNm]	23.86	23.27	23.93	24.29	24.05	23.85	24.36	24.66
$F_{25\ min}$ - F_{max} [dNm]	-0.23	-0.05	-0.16	-0.09	-0.12	-0.21	-0.21	-0.19

[0367]

[0368] 가황물 특성화에 필요한 시편을 하기 조건 하에 가압 가황에 의해 제조하였다:

[0369] <표 5.7>

가황 시간								
화합물 번호	*5.1*	*5.2**	*5.3**	*5.4**	*5.5**	*5.6**	*5.7**	*5.8**
온도 [°C]	160	160	160	160	160	160	160	160
시간 [min.]	13	13	13	13	13	13	13	13

[0370]

[0371] 가황물 특성이 하기 표에 요약되었다.

[0372] <표 5.8>

가황물 특성								
화합물 번호	*5.1*	*5.2**	*5.3**	*5.4**	*5.5**	*5.6**	*5.7**	*5.8**
23°C 에서의 쇼어 A 경도 DIN 53505	68.7	71.1	70.7	70.9	70.4	70.7	71.2	71.2
70°C 에서의 쇼어 A 경도 DIN 53505	66.2	66.8	66.0	66.5	66.0	64.5	65.7	65.5
탄력성/23°C DIN 53512 [%] [%]	40.1	42.7	45.3	45.5	46.6	47.5	47.4	49.0
탄력성/70°C DIN 53512 [%] [%]	55.0	56.3	58.9	58.6	59.2	60.4	60.7	61.1
압축 영구변형률/70°C [%]	21.91	21.72	21.29	20.31	20.07	19.34	19.83	21.38
σ_{10} DIN 53504 [MPa]	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.7	0.7
σ_{25} DIN 53504 [MPa]	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3
σ_{50} DIN 53504 [MPa]	1.7	1.7	1.7	1.9	1.9	1.8	2.0	2.1
σ_{100} DIN 53504 [MPa]	3.2	3.2	3.2	3.8	3.9	3.7	4.3	4.4
σ_{300} DIN 53504 [MPa]	17.2	17.0	17.2	-	-	-	-	-
σ_{300} / σ_{25}	16.6	15.5	15.6	-	-	-	-	-
인장 강도 DIN 53504 [MPa]	18.4	17.7	19.2	18.8	15.8	17.7	17.8	17.1
파단 신도 DIN 53504 [MPa]	313	307	324	297	254	284	269	271
마모 DIN 53516 [mm3]	51	48	49	46	49	45	46	44

[0373]

[0374] <표 5.9>

E' 의 온도 의존성 / 에플렉소 시험* (가열 속도: 1 K/min)								
화합물 번호	*5.1*	*5.2**	*5.3**	*5.4**	*5.5**	*5.6**	*5.7**	*5.8**
E' (-60°C) / 10 Hz [MPa]	1209	1202	1163	1184	1111	1142	1112	989
E' (-50°C) / 10 Hz [MPa]	435.4	423.2	370.8	387.5	320.8	350.8	319.4	291.1
E' (-40°C) / 10 Hz [MPa]	149.1	146.4	130.5	121.3	112.4	113.9	100.1	94.0
E' (-30°C) / 10 Hz [MPa]	75.24	71.15	63.26	57.09	55.91	55.81	47.17	47.52
E' (-20°C) / 10 Hz [MPa]	47.59	44.59	39.95	36.53	35.26	35.64	29.94	31.09
E' (-10°C) / 10 Hz [MPa]	32.67	30.86	28.58	24.17	25.30	25.43	21.28	22.67
E' (0°C) / 10 Hz [MPa]	26.03	23.98	22.51	18.91	19.37	18.88	16.84	18.22
E'' (60°C) 10 Hz [MPa]	1.18	1.16	1.04	0.96	0.93	0.93	0.78	0.84
E' (60°C) 10 Hz [MPa]	10.74	10.37	10.32	9.62	9.67	10.28	9.11	9.88
tan δ (60°C)	0.110	0.109	0.101	0.10	0.096	0.091	0.086	0.085

[0375]

[0376] 제5 혼합물 시리즈에서는, 용액 SBR, 1,4-시스-폴리부타디엔 및 NR의 일정한 혼합비를 유지하면서, 고무 혼합물

중 BR 겔의 양을 0 내지 25 중량부로 다양하게 하였다. 모든 실시예에서 고무 매트릭스의 유리 전이 온도는 -73.4℃였다. 제5 혼합물 시리즈는, 주어진 만족스러운 리버젼 내성에서, BR 겔의 첨가가 -60℃ 내지 -10℃의 온도 범위 내에서의 저장 모듈러스 E'의 온도 의존성, tan δ (60℃) 및 DIN 마모를 개선시킨다는 것을 보여주었다. 이러한 이유로, 실시예 5.2* 내지 5.8*은 본 발명이다.

[0377] 제6 혼합물 시리즈

[0378] 본 발명이 아닌 제6 혼합물 시리즈에서는, 고무 S-SBR, 고-시스 BR 및 NR의 일정한 혼합비를 유지하면서, BR 겔의 양을 0에서 30 phr로 증가시켰다. 모든 실시예에서 고무 매트릭스의 계산된 유리 전이 온도는 -60.8℃였고, 이는 본 발명의 범위 내에 있지 않다. 실시예 6.1 내지 6.7은 본 발명이 아닌 실시예이다.

[0379] <표 6.1>

고무 매트릭스의 유리 전이 온도							
화합물 번호	***6.1***	***6.2***	***6.3***	***6.4***	***6.5***	***6.6***	***6.7***
부나®VSL 5025 -1 HM	61.88	61.88	61.88	61.88	61.88	61.88	61.88
부나® CB 24	35	35	35	35	35	35	35
TSR / RSS 3 DEFO 1000	20	20	20	20	20	20	20
매트릭스 Tg [°C]	-60.8	-60.8	-60.8	-60.8	-60.8	-60.8	-60.8

[0380]

[0381] <표 6.2>

제 1 혼합 단계							
화합물 번호	***6.1***	***6.2***	***6.3***	***6.4***	***6.5***	***6.6***	***6.7***
첨가 시간: 0 sec.							
부나® VSL 5025-1 HM	61.88	61.88	61.88	61.88	61.88	61.88	61.88
부나® CB 24	35	35	35	35	35	35	35
TSR / RSS 3 DEFO 1000	20	20	20	20	20	20	20
첨가 시간: 60 sec.							
울트라실® 7000 GR	80	80	80	80	80	80	80
Si69	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
카본 블랙	5	5	5	5	5	5	5
BR 마이크로겔	0	5	10	15	20	25	30
가열: 65 -90 sec.							
최대 온도 [°C]	140	140	140	140	140	140	140
최대 온도에서의 시간 [sec.]	120	120	120	120	120	120	120

[0382]

첨가 시간: 210 sec.							
미네랄 오일	20	20	20	20	20	20	20
불카녹스® HS/LG	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
불카녹스® 4020/LG	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
오존 왁스	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
스테아르산	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
산화아연	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
레노그란® DPG-80	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
배출: 300 sec.							
냉각 및 23°C 에서의 저장 [h]	24	24	24	24	24	24	24

[0383]

[0384] <표 6.3>

제 2 혼합 단계							
화합물 번호	*6.1*	*6.2*	*6.3*	*6.4*	*6.5*	*6.6*	*6.7*
최대 온도 [°C]	140	140	140	140	140	140	140
최대 온도에서의 시간 [min.]	120	120	120	120	120	120	120
롤러 위에서의 냉각 [°C]	<60	<60	<60	<60	<60	<60	<60

[0385]

[0386] <표 6.4>

제 3 혼합 단계 (롤러)							
화합물 번호	*6.1*	*6.2*	*6.3*	*6.4*	*6.5*	*6.6*	*6.7*
황	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
불카시트® NZ/EGC	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
DPG [15)]	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
최대 온도 [°C]	60	60	60	60	60	60	60

[0387]

[0388] 비가황 고무 혼합물을 사용하여, 무니 점도, 및 10초 및 30 초 후 무니 이완을 측정하였다.

[0389] <표 6.5>

비가황 혼합물의 특성							
화합물 번호	*6.1*	*6.2*	*6.3*	*6.4*	*6.5*	*6.6*	*6.7*
ML 1+1 (100°C) [ME]	70.2	76.6	75.1	84.1	89.4	91.8	99.2
ML 1+4 (100°C) [ME]	67.1	65.9	65.8	74.8	80.4	83.1	90.0
무니 이완 /10 sec. [%]	21.5	19.7	18.9	20.1	21.7	22.2	24.1
무니 이완 /30 sec. [%]	15.7	14.1	13.3	14.6	16.1	16.8	18.7

[0390]

[0391] MDR 2000E 몬산토 레오미터를 이용하여 DIN 53 529에 따라 160℃의 레오미터에서 혼합물의 가황 특성을 연구하였다.

[0392] <표 6.6>

가황 특성							
화합물 번호	***6.1***	***6.2***	***6.3***	***6.4***	***6.5***	***6.6***	***6.7***
$F_{min.}$ [dNm]	2.53	3.00	3.23	4.47	4.81	5.60	5.18
F_{max} [dNm]	22.94	22.84	21.65	22.48	21.68	21.36	20.71
F_{max} - $F_{min.}$ [dNm]	20.41	19.84	18.42	18.01	16.87	15.76	15.53
t_{10} [sec]	95	103	112	135	131	161	76
t_{50} [sec]	211	226	238	270	274	300	300
t_{90} [sec]	402	409	434	493	471	516	519
t_{95} [sec]	526	538	568	642	609	666	668
t_{90}-t_{10} [sec]	307	306	322	358	340	355	443
$F_{15\ min.}$ [dNm]	22.87	22.75	21.54	22.24	21.51	21.12	20.47
$F_{20\ min.}$ [dNm]	22.91	22.82	21.64	22.46	21.66	21.33	20.67
$F_{25\ min.}$ [dNm]	22.75	22.71	21.56	22.44	21.64	21.33	20.69
$F_{25\ min}$ - F_{max} [dNm]	-0.19	-0.13	-0.09	-0.04	-0.04	-0.03	-0.02

[0393]

[0394] 가황물 특성화에 필요한 시편을 하기 조건 하에 가압 가황에 의해 제조하였다:

[0395] <표 6.7>

가황 시간							
화합물 번호	***6.1***	***6.2***	***6.3***	***6.4***	***6.5***	***6.6***	***6.7***
온도 [°C]	160	160	160	160	160	160	160
시간 [min.]	30	30	30	30	30	30	30

[0396]

[0397] 가황물 특성이 하기 표에 요약되었다.

[0398] <표 6.8>

가황물 특성							
화합물 번호	*6.1*	*6.2*	*6.3*	*6.4*	*6.5*	*6.6*	*6.7*
23°C 에서의 쇼어 A 경도 DIN 53505	66.4	65.9	64.3	64.7	64.5	64	63.3
70°C 에서의 쇼어 A 경도 DIN 53505	65.3	65.1	63.6	64.6	64.2	63.4	62.9
탄력성/0°C DIN 53512 [%] [%]							
탄력성/23°C DIN 53512 [%] [%]	39	42	44	46	47	49	51
탄력성/70°C DIN 53512 [%] [%]	60	62	63	63	64	65	65
σ_{10} DIN 53504 [MPa]	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
σ_{25} DIN 53504 [MPa]	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
σ_{50} DIN 53504 [MPa]	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
σ_{100} DIN 53504 [MPa]	2.6	2.6	2.5	2.7	2.7	2.7	2.8
σ_{300} DIN 53504 [MPa]	12.1	12.7	12.4	11.9	12.3	11.8	11.5
σ_{300} / σ_{25}	12.1	12.7	13.7	13.2	13.6	13.1	12.7
인장 강도 DIN 53504 [MPa]	18.1	18.4	20.3	18.6	19.6	17.7	18.4
파단 신도 DIN 53504 [MPa]	407	395	441	432	437	427	458
마모 DIN 53516 [mm3]	85	80	77	73	73	75	78

[0399]

[0400] <표 6.9>

E'의 온도 의존성 / 에플렉소 시험* (가열 속도: 1 K/min)							
화합물 번호	*5.1*	*6.1*	*6.2*	*6.3*	*6.4*	*6.5*	*6.6*
E' (-60°C) / 10 Hz [MPa]	1833	1693	1632	1509	1757	1426	1329
E' (-50°C) / 10 Hz [MPa]	1066	923	898	869	867	713	702
E' (-40°C) / 10 Hz [MPa]	457	381	366	349	322	264	237
E' (-30°C) / 10 Hz [MPa]	175	144	133	128	109	92	77
E' (-20°C) / 10 Hz [MPa]	83	67	62	58	48	41	33
E' (-10°C) / 10 Hz [MPa]	50	41	37	35	29	25	20
E' (0°C) / 10 Hz [MPa]	35.2	28.7	26.2	25.3	20.4	17.5	14.5
tan δ (60°C)	0.093	0.086	0.082	0.078	0.073	0.069	0.069

[0401]

[0402] 본 발명이 아닌 제6 혼합물 시리즈에서는, 고무 S-SBR, 고-시스 BR 및 NR의 일정한 혼합비를 유지하면서, BR 겔의 양을 0에서 30 phr로 증가시켰다. 모든 실시예에서 고무 매트릭스의 유리 전이 온도는 -60.8℃였고, 이는 본 발명의 범위 내에 있지 않다. 제6 혼합물 시리즈의 모든 실시예에서는 특히 DIN 마모 값이 만족스럽지 못했다.