



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0059406
(43) 공개일자 2017년05월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 9/06 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08L 25/08* (2006.01)
C08L 45/02 (2006.01) *C08L 47/00* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 9/06 (2013.01)
B60C 1/0016 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-0153104
 (22) 출원일자 2016년11월17일
 심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장
 62/257,772 2015년11월20일 미국(US)
 15/341,061 2016년11월02일 미국(US)

- (71) 출원인
더 굿이어 타이어 앤드 러버 캄파니
 미국 오하이오주 44316 애크론 이노베이션 웨이 200
- (72) 발명자
이시트만 니하트 알리
 룩셈부르크 엘-9052 에텔부르크 뤼 프랭스 장 3
폼페이 마누엘라
 룩셈부르크 엘-9768 로일러 매종 46
엔겔딩거 에릭
 룩셈부르크 엘-8508 레단게/에테르트 뤼 데 라 겐 다르메리 11비
- (74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **공기압 타이어**

(57) 요약

본 발명은, 탄성중합체 100 중량부 당 중량부를 기준으로,

- (A) -40℃ 내지 0℃ 범위의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는, 약 40 내지 약 90 phr의 용액 중합된 스티렌-부타다이엔 고무;
- (B) 약 60 내지 약 10 phr의 폴리부타다이엔;
- (C) -40℃ 내지 20℃ 범위의 Tg를 갖는, 5 내지 50 phr의 탄화수소 수지;
- (D) 임의적으로, 고무 공정 오일;
- (E) 임의적으로, 20℃ 초과 Tg를 갖는 탄화수소 수지; 및
- (F) 70 내지 130 phr의 실리카

를 포함하는 가황가능한 고무 조성물로서, 이때 탄화수소 수지와 오일의 총량은 65 phr 미만이고, 탄화수소 수지와 오일의 총량에 대한 실리카의 중량비는 2를 초과하는 가황가능한 고무 조성물을 포함하는 트레드를 갖는 공기압 타이어에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08K 3/36 (2013.01)

C08L 25/08 (2013.01)

C08L 45/02 (2013.01)

C08L 47/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

탄성중합체 100 중량부 당 중량부(phr)를 기준으로,

(A) -40℃ 내지 0℃ 범위의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는, 약 40 내지 약 90 phr의 용액 중합된 스티렌-부타다이엔 고무;

(B) 약 60 내지 약 10 phr의 폴리부타다이엔;

(C) -40℃ 내지 20℃ 범위의 Tg를 갖는, 5 내지 50 phr의 탄화수소 수지;

(D) 임의적으로, 고무 공정 오일(process oil);

(E) 임의적으로, 20℃ 초과 Tg를 갖는 탄화수소 수지; 및

(F) 70 내지 130 phr의 실리카

를 포함하는 가황가능한 고무 조성물로서, 이때 탄화수소 수지와 오일의 총량은 65 phr 미만이고, 탄화수소 수지와 오일의 총량에 대한 실리카의 중량비는 2를 초과하는 가황가능한 고무 조성물

을 특징으로 하는 트레드를 갖는 공기압 타이어.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 용액 중합된 스티렌-부타다이엔 고무가, 알콕시실란 기, 및 1급 아민 및 티올로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 작용기로 작용화된 것을 특징으로 하는, 공기압 타이어.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

탄화수소 수지와 오일의 총량에 대한 실리카의 중량비가 2.2를 초과하는 것을 특징으로 하는, 공기압 타이어.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

-40℃ 내지 20℃ 범위의 Tg를 갖는 탄화수소 수지가 쿠마론-인덴 수지인 것을 특징으로 하는, 공기압 타이어.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

-40℃ 내지 20℃ 범위의 Tg를 갖는 탄화수소 수지가 스티렌 및 알파메틸스티렌으로부터 유도되는 것을 특징으로 하는, 공기압 타이어.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가황가능한 고무 조성물을 포함하는 트레드를 갖는 공기압 타이어에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 타이어는 우수한 습윤 스키드 저항, 낮은 롤링 저항 및 우수한 마모 특성을 갖는 것이 매우 바람직하다. 습윤 스키드 저항 및 접지력(traction) 특성을 희생시키지 않으면서 타이어의 마모 특성들을 개선시키는 것은 통상적으로 매우 어려운 것이었다. 이러한 특성들은, 타이어를 제조하는 데 사용되는 고무의 동적 점탄성 특성에 상

당한 정도로 좌우된다.

[0003] 타이어의 롤링(rolling) 저항을 감소시키고 트레드 마모 특성을 개선시키기 위해서, 높은 리바운드(rebound)를 갖는 고무가 타이어 트레드 고무 조성물을 제조하는 데 통상적으로 사용되어 왔다. 다른 한편으로, 타이어의 습윤 스키드 저항을 증가시키기 위해서, 큰 에너지 손실을 경험하는 고무가 타이어의 트레드에 사용되어 왔다. 이러한 2종의 점탄성적으로 상반되는 특성들의 균형을 맞추기 위해서, 다양한 유형의 합성 및 천연 고무의 혼합물들이 타이어 트레드에 일반적으로 사용되어 왔다.

발명의 내용

[0004] 본 발명은, 탄성중합체 100 중량부 당 중량부(phr)를 기준으로,
 [0005] (A) -40℃ 내지 0℃ 범위의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는, 약 40 내지 약 90 phr의 용액 중합된 스티렌-부타다이엔 고무;
 [0006] (B) 약 60 내지 약 10 phr의 폴리부타다이엔;
 [0007] (C) -40℃ 내지 20℃ 범위의 Tg를 갖는, 5 내지 50 phr의 탄화수소 수지;
 [0008] (D) 임의적으로, 고무 공정 오일;
 [0009] (E) 임의적으로, 20℃ 초과 Tg를 갖는 탄화수소 수지; 및
 [0010] (F) 70 내지 130 phr의 실리카
 [0011] 를 포함하는 가황가능한 고무 조성물로서, 이때 탄화수소 수지와 오일의 총량은 65 phr 미만이고, 탄화수소 수지와 오일의 총량에 대한 실리카의 중량비는 2를 초과하는 가황가능한 고무 조성물을 포함하는 트레드를 갖는 공기압 타이어에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 탄성중합체 100 중량부 당 중량부(phr)를 기준으로,
 [0013] (A) -40℃ 내지 0℃ 범위의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는, 약 40 내지 약 90 phr의 용액 중합된 스티렌-부타다이엔 고무;
 [0014] (B) 약 60 내지 약 10 phr의 폴리부타다이엔;
 [0015] (C) -40℃ 내지 20℃ 범위의 Tg를 갖는, 5 내지 50 phr의 탄화수소 수지;
 [0016] (D) 임의적으로, 고무 공정 오일;
 [0017] (E) 임의적으로, 20℃ 초과 Tg를 갖는 탄화수소 수지; 및
 [0018] (F) 70 내지 130 phr의 실리카
 [0019] 를 포함하는 가황가능한 고무 조성물로서, 이때 탄화수소 수지와 오일의 총량은 65 phr 미만이고, 탄화수소 수지와 오일의 총량에 대한 실리카의 중량비는 2를 초과하는 가황가능한 고무 조성물을 포함하는 트레드를 갖는 공기압 타이어가 개시된다.
 [0020] 상기 고무 조성물은, -40℃ 내지 0℃ 범위의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는, 40 내지 90 phr의 스티렌-부타다이엔 고무를 포함한다. 상기 스티렌-부타다이엔 고무는 다양한 작용기에 의해 작용화되거나, 또는 상기 스티렌-부타다이엔 고무는 비-작용화될 수 있다. 일 실시양태에서, 상기 스티렌-부타다이엔 고무는, 알콕시실란 기, 및 1급 아민 기와 티올 기 중 하나 이상으로 작용화된다. 일 실시양태에서, 상기 스티렌-부타다이엔 고무는 스티렌과 부타다이엔을 공중합시킴에 의해 수득되고, 상기 스티렌-부타다이엔 고무는 중합체 쇄에 결합되는 1급 아미노 기 및/또는 티올 기 및 알콕시실릴 기를 갖는 것을 특징으로 한다. 일 실시양태에서, 알콕시실릴 기는 에톡시실릴 기이다. 일 실시양태에서, 상기 스티렌-부타다이엔 고무는 작용화되지 않는다.
 [0021] 1급 아미노 기 및/또는 티올 기는, 스티렌-부타다이엔 고무 쇄에 결합되기만 하면, 중합 개시 말단부, 중합 종결 말단부, 스티렌-부타다이엔 고무의 주쇄 및 측쇄 중 어느 것에도 결합될 수 있다. 그러나, 중합체 말단부에서의 에너지 손실이 저해되어 히스테리시스 손실 특성을 개선하므로, 1급 아미노 기 및/또는 티올 기는 바람직하게는 중합 개시 말단부 또는 중합 종결 말단부에 도입된다.

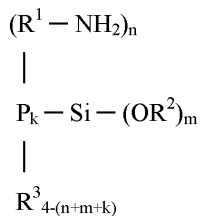
[0022] 또한, (공)중합체 고무의 중합체 쇠에 결합되는 알콕시실릴 기의 함량은 바람직하게는 0.5 내지 200 mmol/kg 스티렌-부타다이엔 고무이다. 상기 함량은 더욱 바람직하게는 1 내지 100 mmol/kg 스티렌-부타다이엔 고무, 특히 바람직하게는 2 내지 50 mmol/kg 스티렌-부타다이엔 고무이다.

[0023] 알콕시실릴 기는, (공)중합체 쇠에 결합되기만 하면, 중합 개시 말단부, 중합 종결 말단부, (공)중합체의 주쇄 및 측쇄 중 어느 것에도 결합될 수 있다. 그러나, 에너지 소실이 (공)중합체 말단부로부터 저해되어 히스테리시스 손실 특성을 개선할 수 있으므로, 알콕시실릴 기는 바람직하게는 중합 개시 말단부 또는 중합 종결 말단부에 도입된다.

[0024] 스티렌-부타다이엔 고무는, 개시제로서 유기 알칼리 금속 및/또는 유기 알칼리 토금속을 사용한 음이온성 중합에 의해 스티렌과 부타다이엔을 탄화수소 용매 중에서 중합시키고, 보호기로 보호된 1급 아미노 기 및/또는 보호기로 보호된 티올 기 및 알콕시실릴 기를 갖는 종결제 화합물을 첨가하여 중합이 실질적으로 완료된 때에 리빙(living) 중합체 쇠 말단과 이를 반응시키고, 그 후 예컨대 가수분해 또는 다른 적절한 절차에 의해 탈블로킹을 수행함에 의해 제조될 수 있다. 일 실시양태에서, 스티렌-부타다이엔 고무는 US 7,342,070에 개시된 바와 같이 제조될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 스티렌-부타다이엔 고무는 WO 2007/047943에 개시된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0025] 일 실시양태에서, US 7,342,070에 교시된 바와 같이, 스티렌-부타다이엔 고무는 하기 화학식 I 또는 II의 것이다.

[0026] [화학식 I]



[0027]

[0028] [상기 식에서,

[0029] P는 공액 다이올레핀 또는 공액 다이올레핀 및 방향족 비닐 화합물의 (공)중합체 쇠이고,

[0030] R¹은 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기이고,

[0031] R² 및 R³은 각각 독립적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 알릴 기 또는 아릴 기이고,

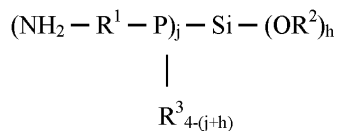
[0032] n은 1 또는 2의 정수이고,

[0033] m은 1 또는 2의 정수이고,

[0034] k는 1 또는 2의 정수이고,

[0035] 단, n+m+k는 3 또는 4의 정수이다.]

[0036] [화학식 II]



[0037]

[0038] [상기 식에서,

[0039] P, R¹, R² 및 R³은 상기 화학식 I에 대해 기재된 것과 동일한 정의를 갖고,

[0040] j는 1 내지 3의 정수이고,

[0041] h는 1 내지 3의 정수이고,

- [0042] 단, $j+h$ 는 2 내지 4의 정수이다.]
- [0043] 보호된 1급 아미노 기 및 알콕시실릴 기를 갖는 종결제 화합물은 당해 분야에 공지된 임의의 다양한 화합물일 수 있다. 일 실시양태에서, 보호된 1급 아미노 기 및 알콕시실릴 기를 갖는 종결제 화합물은 예컨대 N,N-비스(트라이메틸실릴)아미노프로필메틸다이메톡시실란, 1-트라이메틸실릴-2,2-다이메톡시-1-아자-2-실라사이클로펜탄, N,N-비스(트라이메틸실릴)아미노프로필트라이메톡시실란, N,N-비스(트라이메틸실릴)아미노프로필트라이에톡시실란, N,N-비스(트라이메틸실릴)아미노프로필메틸다이메톡시실란, N,N-비스(트라이메틸실릴)아미노에틸트라이메톡시실란, N,N-비스(트라이메틸실릴)아미노에틸트라이에톡시실란, N,N-비스(트라이메틸실릴)아미노에틸메틸다이메톡시실란, 등을 포함할 수 있고, 1-트라이메틸실릴-2,2-다이메톡시-1-아자-2-실라사이클로펜탄, N,N-비스(트라이메틸실릴)아미노프로필메틸다이메톡시실란 및 N,N-비스(트라이메틸실릴)아미노프로필메틸다이메톡시실란이 바람직하다. 일 실시양태에서, 보호된 1급 아미노 기 및 알콕시실릴 기를 갖는 화합물은 N,N-비스(트라이메틸실릴)아미노프로필트라이에톡시실란이다.
- [0044] 일 실시양태에서, 보호된 1급 아미노 기 및 알콕시실릴 기를 갖는 화합물은 하기 화학식 III의 임의의 화합물일 수 있다:
- [0045] [화학식 III]
- [0046] $RN-(CH_2)_xSi(OR')_3$
- [0047] 상기 식에서,
- [0048] R은 질소(N)와 조합되어, 보호된 아민기이고, 이는 적절한 후-처리 시에 1급 아민을 생성하며,
- [0049] R'은 알킬, 사이클로알킬, 알릴 또는 아릴로부터 선택되는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 기를 나타내고,
- [0050] X는 1 내지 20의 정수이다.
- [0051] 일 실시양태에서, 하나 이상의 R' 기는 에틸 라디칼이다. 1급 아민을 수득하는 적절한 후-처리라는 것은, 보호된 1급 아미노 기 및 알콕시실릴 기를 갖는 화합물과 리빙 중합체의 반응 후에 보호기가 제거되는 것을 의미한다. 예컨대, N,N-비스(트라이메틸실릴)아미노프로필트라이에톡시실란에서와 같은 비스(트라이알킬실릴) 보호기의 경우, 트라이알킬실릴 기를 제거하고 1급 아민을 남기기 위해 가수분해가 이용된다.
- [0052] 일 실시양태에서, 고무 조성물은, 알콕시실란 기, 및 1급 아민 기 또는 티올 기로 작용화된, 약 40 내지 약 90 phr의 스티렌-부타다이엔 고무를 포함한다.
- [0053] 알콕시실란 기 및 1급 아민 기로 작용화된 적합한 스티렌-부타다이엔 고무는 예컨대 상업적으로 입수가 가능한 제팬 신텍 러버(JSR)의 HPR 355이다.
- [0054] 일 실시양태에서, 용액 중합된 스티렌-부타다이엔 고무는 WO 2007/047943에 개시되어 있고, 알콕시실란 기 및 티올로 작용화되고, 하기 화학식 VII로 표시되는 실란-실과이드 개질제와 리빙 음이온성 중합체의 반응 생성물을 포함한다:
- [0055] [화학식 VII]
- [0056] $(R^4)_xR^4_ySi^5-R^5-S-SiR^4_3$
- [0057] 상기 식에서,
- [0058] Si는 규소이고;
- [0059] S는 황이고;
- [0060] O는 산소이고;
- [0061] x는 1, 2 및 3으로부터 선택되는 정수이고;
- [0062] y는 0, 1 및 2로부터 선택되는 정수이고;
- [0063] $x+y=3$;
- [0064] R^4 는, 동일하거나 상이하며, (C_1-C_{16}) 알킬이고;

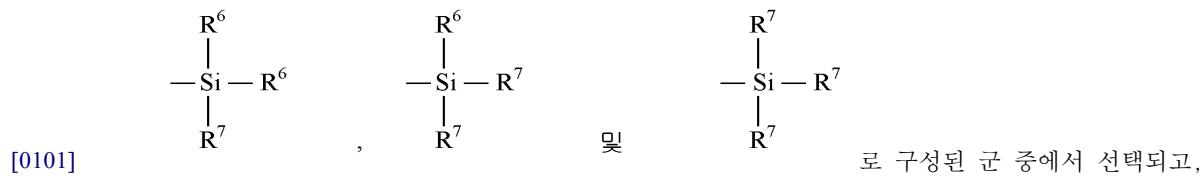
- [0065] R¹는 아릴, 및 알킬 아릴, 또는 (C₁-C₁₆) 알킬이다.
- [0066] 일 실시양태에서, R⁵는 (C₁-C₁₆) 알킬이다. 일 실시양태에서, 각 R⁴기는, 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 C₁-C₅ 알킬이고, R⁵는 C₁-C₅ 알킬이다.
- [0067] 용액 중합된 스티렌-부타다이엔 고무는 -40℃ 내지 0℃의 유리 전이 온도를 갖는다. 본원에서 탄성중합체 또는 탄성중합체 조성물의 유리 전이 온도 또는 Tg를 지칭하면, 탄성중합체 조성물의 경우에, 미경화 상태 또는 가능하게는 경화 상태의 개별적인 탄성중합체 또는 탄성중합체 조성물의 유리 전이 온도를 나타낸다. Tg는, 예컨대 ASTM D7426 또는 균등방법에 따라, 1분 당 10℃ 증가하는 온도 속도에서 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 피크 중간점으로서 적합하게 측정될 수 있다.
- [0068] 알콕시실란 기 및 티올 기로 작용화된 적합한 스티렌-부타다이엔 고무는 상업적으로 입수가 가능하고, 예컨대 트린세오(Trinseo)의 스프린탄(Sprintan®) SLR 4602가 있다. 적합한 비-작용화된 스티렌-부타다이엔 고무는 상업적으로 입수가 가능하고, 예컨대 트린세오의 스프린탄 SLR 4630이 있다.
- [0069] 고무 조성물의 또 다른 성분은, 95% 초과 시스 1,4 함량을 가지며 -80 내지 -110℃의 Tg를 갖는, 약 60 내지 약 10 phr의 폴리부타다이엔이다. 적합한 폴리부타다이엔 고무는, 예컨대 1,3-부타다이엔의 유기 용액 중합에 의해 제조될 수 있다. BR은 편리하게는 예컨대 90% 이상의 시스 1,4 함량을 가지며 약 -95℃ 내지 약 -110℃의 유리 전이 온도 Tg를 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 적합한 폴리부타다이엔 고무는 상업적으로 입수가 가능하며, 예컨대 -104℃의 유리 전이 온도 Tg를 가지며 약 97%의 시스 1,4 함량을 갖는 굿이어사의 부덴(Budene)(등록상표) 1207 등이다.
- [0070] 고무 조성물은 임의적으로 1 내지 30 phr의 공정 오일을 포함할 수 있다. 일 실시양태에서, 고무 조성물은 공정 오일을 함유하지 않는다. 공정 오일은 탄성중합체를 연장시키기 위해서 전형적으로 사용되는 연장 오일(extending oil)로서 고무 조성물에 포함될 수 있다. 공정 오일은, 고무 배합 도중에 오일을 직접 첨가함으로써 고무 조성물에 포함될 수도 있다. 사용된 공정 오일은, 탄성중합체 내에 존재하는 연장 오일, 및 배합 도중에 첨가되는 공정 오일 둘 다를 포함할 수 있다. 적합한 공정 오일은 방향족 오일, 파라핀계 오일, 나프텐계 오일 및 저 PCA 오일, 예컨대 MES, TDAE, 및 중질 나프텐계 오일, 및 식물성 오일, 예컨대 해바라기유, 대두유 및 홍화유를 비롯한 당업계에 공지된 다양한 오일을 포함한다.
- [0071] 일 실시양태에서, 고무 조성물은 저 PCA 오일을 포함한다. 적합한 저 PCA 오일은, 온화한 추출 용매화물(MES), 처리된 증류물 방향족 추출물(TDAE), 및 당업계에 공지된 중질 나프텐계 오일을 포함하지만 이로써 한정하는 것은 아니며, 예를 들어 미국 특허 제5,504,135호; 제6,103,808호; 제6,399,697호; 제6,410,816호; 제6,248,929호; 제6,146,520호; 미국 특허출원공개공보 2001/00023307호; 제2002/0000280호; 제2002/0045697호; 제2001/0007049호; EP0839891; JP2002097369; ES2122917을 참고한다. 일반적으로, 적합한 저 PCA 오일은 약 -40℃ 내지 약 -80℃의 유리 전이 온도 Tg를 갖는 것들을 포함한다. MES 오일은 일반적으로 약 -57℃ 내지 약 -63℃의 Tg를 갖는다. TDAE 오일은 일반적으로 약 -44℃ 내지 약 -50℃의 Tg를 갖는다. 중질 나프텐계 오일은 일반적으로 약 -42℃ 내지 약 -48℃의 Tg를 갖는다. TDAE 오일에 적합한 측정은 ASTM E1356 또는 균등방법에 따른 DSC이다.
- [0072] 적절한 저 PCA 오일은, IP346 방법에 의해 측정시 3중량% 미만의 폴리사이클릭 방향족 함량을 갖는 것을 포함한다. IP346 방법을 위한 절차는 문헌[Standard Methods for Analysis & Testing of Petroleum and Related Products and British Standard 2000 Parts, 2003, 62nd edition, published by the Institute of Petroleum, United Kingdom]에서 발견될 수 있다.
- [0073] 적합한 TDAE 오일은 클라우스 다레케(Klaus Dahleke) KG의 투달렌(Tudalen®) SX500, H&R 그룹의 비바텍(VivaTec®) 400 및 비바텍 500, BP의 에너텐(Enerthene®) 1849, 및 랩솔의 엑스텐조일(Extensoil®) 1996으로서 입수가 가능하다. 상기 오일들은 오일 단독으로서 또는 연장된 탄성중합체 형태의 탄성중합체와 함께 입수가 가능할 수 있다.
- [0074] 적합한 식물성 오일은, 예컨대 대두유, 해바라기유 및 카놀라유를 포함하며, 이들은 어느 정도의 불포화기를 함유하는 에스터 형태를 갖는다.
- [0075] 고무 조성물은 -40℃ 내지 20℃의 유리 전이 온도를 갖는 5 내지 50 phr의 탄화수소 수지를 포함한다. 수지에 대한 적합한 Tg 측정법은 ASTM D6604 또는 등가물에 따른 DSC이다. 탄화수소 수지는 때때로 링 앤드 볼(ring

and ball) 연화점이라고도 하는 ASTM E28에 따라 결정시 0°C 내지 70°C 사이의 연화점을 갖는다. 일 실시양태에서, 고무 조성물은 20°C 초과와 유리 전이 온도를 갖는 탄화수소 수지를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 임의적인 탄화수소 수지는 70°C 이상의 연화점을 가질 수 있다.

- [0076] 탄화수소 수지는 쿠마론-인덴 수지, 석유 탄화수소 수지, 테르펜 중합체, 스티렌-알파메틸스티렌 수지, 테르펜 페놀 수지, 로진 유도체 수지 및 이들의 공중합체 및/또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0077] 일 실시양태에서, 상기 수지는 수지 골격(주쇄)을 구성하는 단량체 성분으로서 쿠마론 및 인덴을 함유하는 쿠마론-인덴 수지이다. 상기 골격에 혼입될 수 있는 쿠마론 및 인덴 이외의 단량체 성분은 예를 들면 메틸 쿠마론, 스티렌, 알파메틸스티렌, 메틸인덴, 비닐톨루엔, 다이사이클로펜타다이엔, 사이클로펜타다이엔, 및 다이올레핀 예컨대 이소프렌 및 피페틸렌이다. 적합한 쿠마론-인덴 수지는 루트저스 노바레스 게엠베하(Rutgers Novares GmbH)의 노바레스(Novares®) C30으로 시판 중이다.
- [0078] 적합한 석유 수지는 방향족 및 비방향족 유형 모두를 포함한다. 몇 가지 유형의 석유 수지를 사용할 수 있다. 일부 수지는 낮은 불포화도 및 높은 방향족 함량을 가지지만, 일부는 고도로 불포화되고 일부는 방향족 구조를 전혀 함유하지 않는다. 수지의 차이는 주로 수지를 유도하는 공급원료의 올레핀 때문이다. 이러한 수지의 통상적인 유도체는 C5 중(평균 5개의 탄소 원자를 함유하는 올레핀 및 다이올레핀) 예를 들어 사이클로펜타다이엔, 다이사이클로펜타다이엔, 다이올레핀 예컨대 이소프렌 및 피페틸렌, 및 임의의 C9 중(평균 9개의 탄소 원자를 함유하는 올레핀 및 다이올레핀) 예를 들어 비닐톨루엔, 알파메틸스티렌 및 인덴이다. 이러한 수지는 상기 언급된 C5 및 C9 중으로부터 형성된 임의의 혼합물에 의해 제조된다.
- [0079] 일 실시양태에서, 상기 수지는 리모넨, 알파 피넨, 베타 피넨 및 델타-3-카렌 중 하나 이상의 중합체로 구성된 테르펜 수지일 수 있다.
- [0080] 스티렌/알파메틸스티렌 수지는 본원에서 스티렌과 알파메틸스티렌의 비교적 단쇄 공중합체로 간주된다. 스티렌/알파메틸스티렌 수지는 예를 들어 약 10 내지 약 90% 범위의 스티렌 함량을 가질 수 있다. 하나의 양태에서, 이러한 수지는 예를 들어 탄화수소 용매 중에서 스티렌과 알파메틸스티렌의 양이온 공중합에 의해 적합하게 제조될 수 있다. 따라서, 고려된 스티렌/알파메틸스티렌 수지는 예를 들어 그 화학적 구조, 즉 스티렌 및 알파메틸스티렌 함량, 및 그의 유리 전이 온도, 분자량 및 분자량 분포에 의해 특성화될 수 있다. 적합한 스티렌/알파메틸스티렌 수지는 루트저스 노바레스 게엠베하의 퓨어(PURE) 20 AS로 시판 중이다.
- [0081] 테르펜 페놀 수지를 사용할 수 있다. 테르펜-페놀 수지는 페놀계 단량체와 테르펜 예를 들어 리모넨, 피넨 및 델타-3-카렌의 공중합에 의해 유도될 수 있다.
- [0082] 일 실시양태에서, 수지는 로진 및 유도체로부터 유도된 수지이다. 그 대표적인 예로는 예를 들면 검 로진, 목재 로진 및 톨유 로진이 있다. 검 로진, 목재 로진 및 톨유 로진은 유사한 조성을 가지고 있지만, 로진 성분의 양은 다양할 수 있다. 이러한 수지는 이량체화되거나, 중합되거나 또는 불균등화될 수 있다. 이러한 수지는 로진 산의 에스터 및 폴리올 예를 들어 펜타에리트리톨 또는 글리콜의 형태일 수 있다.
- [0083] 일 실시양태에서, 상기 수지는 부분적으로 또는 완전히 수소화될 수 있다.
- [0084] 상기 고무 조성물은 임의적인 공정 오일, 20°C 이상의 Tg의 임의적인 탄화수소 수지 및 -40°C 내지 20°C의 Tg의 탄화수소 수지의 조합물을 최대 65 phr의 양으로 포함한다.
- [0085] "올레핀계 불포화기를 갖는 고무 또는 탄성중합체"라는 표현은 천연 고무 및 이의 다양한 생(raw) 및 재생(reclaim) 형태뿐만 아니라 다양한 합성 고무를 모두 포함하는 것으로 의도된다. 본 발명의 설명에서, 용어 "고무" 및 "탄성중합체"는 달리 기재되지 않는 한 상호교환적으로 사용될 수 있다. 용어 "고무 조성물", "배합된 고무" 및 "고무 화합물"은 다양한 성분 및 물질과 블렌딩 또는 혼합된 고무를 지칭하는 것으로 상호교환적으로 사용되고, 이런 용어는 고무 혼합 또는 고무 배합 분야의 당업자에게 공지되어 있다.
- [0086] 가황가능한 고무 조성물은 약 70 내지 약 130phr의 실리카를 포함할 수 있다.
- [0087] 일 실시양태에서, 탄화수소 수지와 오일의 총 중량에 대한 실리카의 중량비는 2보다 크다. 일 실시양태에서, 탄화수소 수지와 오일의 총 중량에 대한 실리카의 중량비는 2.2보다 크다.
- [0088] 고무 화합물에서 사용될 수 있는 통상적으로 사용되는 규질(siliceous) 안료는, 침전 실리카가 바람직하지만, 통상의 발열성이며 침전된 규질 안료(실리카)를 포함한다. 바람직하게는 본 발명에서 사용되는 통상의 규질 안료는 침전 실리카, 예를 들면 용해성 실리케이트, 예컨대 나트륨 실리케이트의 산성화에 의해 수득되는 것들이

다.

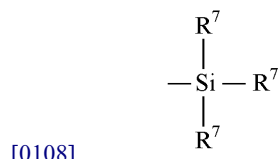
- [0089] 이런 통상의 실리카는, 예컨대, 질소 가스를 사용하여 측정 시 바람직하게는 약 40 내지 약 600 m²/g, 더욱 통상적으로는 약 50 내지 약 300 m²/g의 BET 표면적을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 표면적 측정의 BET 방법은 문헌[*Journal of the American Chemical Society*, Volume 60, Page 304 (1930)]에 기재되어 있다.
- [0090] 전형적으로 통상의 실리카는 또한 약 100 내지 약 400, 더욱 통상적으로는 약 150 내지 약 300의 다이부틸프탈레이트(DBP) 흡수값을 갖는 것을 또한 특징으로 할 수 있다.
- [0091] 통상의 실리카는, 실리카 입자의 크기가 심지어 더 작거나 또는 가능하게는 더 클 수도 있지만, 전자 현미경으로 측정 시 예컨대 0.01 내지 0.05 마이크로톤의 평균 극한 입자 크기를 가질 것으로 예상될 수 있다.
- [0092] 다양한 상업적으로 입수가능한 실리카가 사용될 수 있고, 예컨대 단지 본원에서 예로서, 비제한적으로, Hi-Sil 상표명의 번호 210, 243, 315 등으로 PPG로부터 상업적으로 입수가능한 실리카; 예컨대 Z1165MP, Z165GR, 제오실 프리미엄(Zeosil Premium®) 200MP의 상표명으로 로디아로부터 입수가능한 실리카 및 예컨대 VN2 및 VN3 등의 상표명으로 데구싸 아게로부터 입수가능한 실리카가 있다.
- [0093] 가황가능한 고무 조성물은 약 5 내지 약 50phr의 카본 블랙을 포함할 수 있다.
- [0094] 통상적으로 사용되는 카본 블랙은 통상의 충전제로서 사용될 수 있다. 이런 카본 블랙의 대표적 예는 N110, N121, N134, N220, N231, N234, N242, N293, N299, S315, N326, N330, M332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N582, N630, N642, N650, N683, N754, N762, N765, N774, N787, N907, N908, N990 및 N991 을 포함한다. 이런 카본 블랙은 9 내지 145 g/kg의 요오드 흡수 및 34 내지 150 cm³/100 g의 DBP 수를 갖는다.
- [0095] 미립자 충전제, 예컨대 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE), 미립자 중합체 겔, 예컨대 미국 특허 제6,242,534호; 제6,207,757호; 제6,133,364호; 제6,372,857호; 제5,395,891호; 또는 제6,127,488호에 개시된 것들, 및 가소화된 전분 복합물 충전제, 예컨대 미국 특허 제5,672,639호에 개시된 것들을 포함하지만, 이로 한정되지는 않는 다른 충전제가 고무 조성물에서 사용될 수 있다.
- [0096] 타이어 구성품에서 사용하기 위한 고무 조성물은, 통상적인 황-함유 유기규소 화합물을 추가로 함유하는 것이 바람직할 수 있다. 적절한 황-함유 유기규소 화합물의 예는 하기의 화학식 VIII을 갖는다:
- [0097] [화학식 VIII]
- [0098] Z-Alk-S_n-Alk-Z
- [0099] 상기 식에서,
- [0100] Z는



- [0102] R⁶은 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬기, 사이클로헥실 또는 페닐이고;
- [0103] R⁷은 1 내지 8개의 탄소 원자의 알콕시 또는 5 내지 8개의 탄소 원자의 사이클로알콕시이고;
- [0104] Alk는 1 내지 18개의 탄소 원자의 2가 탄화수소이고;
- [0105] n은 2 내지 8의 정수이다.
- [0106] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 황-함유 유기규소 화합물의 구체적인 예는, 3,3'-비스(트라이메톡시실릴프로필) 다이설파이드, 3,3'-비스(트라이에톡시실릴프로필) 다이설파이드, 3,3'-비스(트라이에톡시실릴프로필) 테트라설파이드, 3,3'-비스(트라이메톡시실릴프로필) 옥타설파이드, 3,3'-비스(트라이메톡시실릴프로필) 테트라설파이드, 2,2'-비스(트라이에톡시실릴에틸) 테트라설파이드, 3,3'-비스(트라이메톡시실릴프로필) 트라이설파이드, 3,3'-비스(트라이에톡시실릴프로필) 트라이설파이드, 3,3'-비스(트라이부톡시실릴프로필) 다이설파이드, 3,3'-비스(트라이메톡시실릴프로필) 헥사설파이드, 3,3'-비스(트라이메톡시실릴프로필) 옥타설파이드,

3,3'-비스(트라이옥톡시실릴프로필) 테트라설파이드, 3,3'-비스(트라이헥속시실릴프로필) 다이설파이드, 3,3'-비스(트라이-2"-에틸헥속시실릴프로필) 트라이설파이드, 3,3'-비스(트라이아이소옥톡시실릴프로필) 테트라설파이드, 3,3'-비스(트라이-t-부톡시실릴프로필) 다이설파이드, 2,2'-비스(메톡시 다이에톡시 실릴 에틸) 테트라설파이드, 2,2'-비스(트라이프로폭시실릴에틸) 펜타설파이드, 3,3'-비스(트라이사이클로헥속시실릴프로필) 테트라설파이드, 3,3'-비스(트라이사이클로펜톡시실릴프로필) 트라이설파이드, 2,2'-비스(트라이-2"-메틸사이클로헥속시실릴에틸) 테트라설파이드, 비스(트라이메톡시실릴메틸) 테트라설파이드, 3-메톡시 에톡시 프로폭시실릴 3'-다이에톡시부톡시-실릴프로필테트라설파이드, 2,2'-비스(다이메틸 메톡시실릴에틸) 다이설파이드, 2,2'-비스(다이메틸 2급-부톡시실릴에틸) 트라이설파이드, 3,3'-비스(메틸 부틸에톡시실릴프로필)테트라설파이드, 3,3'-비스(다이 t-부틸메톡시실릴프로필)테트라설파이드, 2,2'-비스(페닐 메틸메톡시실릴에틸)트라이설파이드, 3,3'-비스(다이페닐 아이소프로폭시실릴프로필) 테트라설파이드, 3,3'-비스(다이페닐 사이클로헥속시실릴프로필) 다이설파이드, 3,3'-비스(다이메틸에틸머캅토실릴프로필)테트라설파이드, 2,2'-비스(메틸 다이메톡시실릴에틸) 트라이설파이드, 2,2'-비스(메틸 에톡시프로폭시실릴에틸) 테트라설파이드, 3,3'-비스(다이에틸 메톡시실릴프로필) 테트라설파이드, 3,3'-비스(에틸 다이-2급 부톡시실릴프로필) 다이설파이드, 3,3'-비스(프로필 다이에톡시실릴프로필) 다이설파이드, 3,3'-비스(부틸 다이메톡시실릴프로필) 트라이설파이드, 3,3'-비스(페닐 다이메톡시실릴프로필) 테트라설파이드, 3-페닐 에톡시부톡시실릴 3'-트라이메톡시실릴프로필 테트라설파이드, 4,4'-비스(트라이메톡시실릴부틸) 테트라설파이드, 6,6'-비스(트라이에톡시실릴헥실) 테트라설파이드, 12,12'-비스(트라이아이소프로폭시실릴 도데실) 다이설파이드, 18,18'-비스(트라이메톡시실릴옥타데실) 테트라설파이드, 18,18'-비스(트라이프로폭시실릴옥타데세닐) 테트라설파이드, 4,4'-비스(트라이메톡시실릴-부텐-2-일) 테트라설파이드, 4,4'-비스(트라이메톡시실릴사이클로헥실렌) 테트라설파이드, 5,5'-비스(다이메톡시메틸실릴헨틸) 트라이설파이드, 3,3'-비스(트라이메톡시실릴-2-메틸프로필) 테트라설파이드, 3,3'-비스(다이메톡시페닐실릴-2-메틸프로필) 다이설파이드를 포함한다.

[0107] 바람직한 황-함유 유기규소 화합물은 3,3'-비스(트라이메톡시 또는 트라이에톡시 실릴프로필) 설파이드이다. 가장 바람직한 화합물은 3,3'-비스(트라이에톡시실릴프로필) 다이설파이드 및 3,3'-비스(트라이에톡시실릴프로필) 테트라설파이드이다. 따라서, 화학식 VIII에서, 바람직하게는 Z는 하기 화학식인 것이 특히 바람직하다:



- [0109] 상기 식에서,
- [0110] R^7 은 2 내지 4개, 특히 바람직하게는 2개의 탄소 원자의 알콕시이고;
- [0111] alk는 2 내지 4개, 특히 바람직하게는 3개의 탄소 원자의 2가 탄화수소이고;
- [0112] n은 2 내지 5, 특히 바람직하게는 2 또는 4의 정수이다.
- [0113] 또 다른 실시양태에서, 적합한 황-함유 유기규소 화합물은 미국 특허 제6,608,125호에 개시된 화합물을 포함한다. 일 실시양태에서, 황-함유 유기규소 화합물은 3-(옥타노일티오)-1-프로필트라이에톡시실란, $CH_3(CH_2)_6C(=O)-S-CH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 을 포함하고, 이는 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈로부터 NXTTM으로서 상업적으로 입수가 가능하다.
- [0114] 또 다른 실시양태에서, 적합한 황-함유 유기규소 화합물은 미국 특허 출원 공개 제2006/0041063호에 개시된 화합물을 포함한다. 일 실시양태에서, 황-함유 유기규소 화합물은 탄화수소계 다이올(예컨대, 2-메탈-1,3-프로판 다이올)과 S-[3-(트라이에톡시실릴)프로필] 티오옥타노에이트의 반응 생성물을 포함한다. 일 실시양태에서, 황-함유 유기규소 화합물은 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈의 NXT-ZTM이다.
- [0115] 또 다른 실시양태에서, 적합한 황-함유 유기규소 화합물은 미국 특허 출원 공개 제2003/0130535호에 개시된 것들을 포함한다. 일 실시양태에서, 황-함유 유기규소 화합물은 테구싸의 Si-363이다.
- [0116] 고무 조성물 중의 화학식 I의 황-함유 유기규소 화합물의 양은, 사용되는 다른 첨가제의 수준에 따라 변할 것이다. 일반적으로 말하자면, 화합물의 양은 0.5 내지 20phr의 범위일 것이다. 일 실시양태에서, 상기 양은 1

내지 10phr의 범위일 것이다.

- [0117] 당업계의 숙련자들이라면, 고무 조성물이, 고무 배합 분야에 일반적으로 공지된 방법에 의해, 예를 들어 다양한 황-가황가능한 성분인 고무들을, 보통 사용되는 다양한 첨가제 물질, 예를 들어 황 공여체, 경화 보조제, 예를 들어 활성화제 및 지연제, 및 가공 첨가제, 충전제, 안료, 지방산, 아연 옥사이드, 왁스, 산화방지제와 오존화 방지제, 및 해고제를 혼합함으로써 배합될 수 있음이 용이하게 이해된다. 당업계의 숙련자들에게 공지된 바와 같이, 황-가황가능한 물질 및 황-가황된 물질(고무)의 의도된 사용에 따라, 전술한 첨가제들이 선택되고 통상적인 양으로 사용된다. 황 공여체의 대표적인 예는, 황 원소(유리(free) 황), 아민 다이설파이드, 중합체 폴리설파이드 및 황 올레핀 부가물을 포함한다. 바람직하게는, 황-가황제는 황 원소이다. 황-가황제는, 0.5 내지 8phr, 바람직하게는 1 내지 6phr의 양으로 사용될 수 있다. 산화방지제의 전형적인 양은 약 1 내지 약 5phr를 포함한다. 대표적인 산화방지제는, 예를 들어 다이페닐-p-페닐렌다이아민 및 기타, 예를 들어 문헌[The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), pages 344 through 346]에 개시된 것을 포함할 수 있다. 산화방지제의 전형적인 양은 약 1 내지 5phr를 포함한다. 스테아르산을 포함할 수 있는 지방산(사용되는 경우)의 전형적인 양은 약 0.5 내지 약 5phr를 포함한다. 아연 산화물의 전형적인 양은 약 2 내지 약 5phr를 포함한다. 왁스의 전형적인 양은 약 1 내지 약 5phr를 포함한다. 종종, 미정질 왁스가 사용된다. 펩타이저의 전형적인 양은, 약 0.1 내지 약 1phr를 포함한다. 전형적인 펩타이저는, 예를 들어 펜타클로로티오펜올 및 다이벤즈아미도다이페닐 다이설파이드일 수 있다.
- [0118] 촉진제는, 가황을 위해 요구되는 시간 및/또는 온도를 제어하고 가황체의 특성들을 개선시키기 위해 사용된다. 일 실시양태에서, 단일 촉진제 시스템, 즉 일차 촉진제가 사용될 수 있다. 일차 촉진제(들)은 약 0.5 내지 약 6 phr, 바람직하게는 약 0.8 내지 약 3 phr의 총량으로 사용될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 일차 및 이차 촉진제의 조합이 사용되며, 이차 촉진제는, 가황체의 특성을 개선시키고 활성화시키도록 약 0.05 내지 약 3phr와 같은 보다 소량으로 사용된다. 이러한 촉진제들의 조합은, 최종 특성들에 대한 상승 효과를 발휘할 것이 예상되고, 촉진제 단독의 사용에 의해 발휘된 것보다 다소 우수하다. 추가로, 일반적인 공정 온도에 의해서는 영향을 받지 않지만 통상적인 가황 온도에서 만족스럽게 경화되는, 지연된 작용의 촉진제가 사용될 수도 있다. 가황 지연제도 사용될 수 있다. 본 발명에 사용될 수 있는 촉진제의 전형적인 유형은, 아민, 다이설파이드, 구아니딘, 티오우레아, 티아졸, 티우람, 셀레나마이드, 다이티오카르바메이트 및 잔테이트이다. 바람직하게는, 일차 촉진제는 셀레나마이드이다. 이차 촉진제가 사용되는 경우, 이차 촉진제는 바람직하게는 구아니딘, 다이티오카르바메이트 또는 티우람 화합물이다.
- [0119] 고무 조성물의 혼합은, 고무 혼합 분야의 숙련자들에게 공지된 방법에 의해 달성될 수 있다. 예를 들어, 성분들은 2개 이상의 단계들, 즉 하나 이상의 비-제조 단계 및 그 이후의 제조 혼합 단계에서 전형적으로 혼합된다. 황-가황제를 포함하는 최종 경화제는, 전형적으로 최종 단계에서 혼합되는 데, 상기 최종 단계는 통상적으로 "제조" 혼합 단계로 지칭되며, 이 단계에서, 이전의 비-제조 혼합 단계의 최대 온도보다 낮은, 온도 또는 최종 온도에서 전형적으로 수행된다. "비-제조" 및 "제조" 혼합 단계는, 고무 혼합 분야의 숙련자들에게 공지되어 있다. 고무 조성물은 열기계적 혼합 단계에 적용될 수 있다. 열화학적 혼합 단계는, 일반적으로 140℃ 내지 190℃의 고무 온도를 생성하기에 적합한 시간 동안 혼합기 또는 압출기에서의 기계적 작용을 포함한다. 열기계적 작용의 적절한 지속 시간은, 공정 조건 및 성분들의 체적과 특성의 함수로서 변한다. 예를 들어, 열기계적 작업은 1 내지 20분일 것이다.
- [0120] 고무 조성물은 타이어의 트레드에 도입될 수 있다.
- [0121] 본 발명의 공기압 타이어는, 레이스 타이어, 승용차용 타이어, 비용기용 타이어, 농업용 타이어, 불도저 타이어, 오프-더-로드용 타이어, 트럭 타이어 등일 수 있다. 바람직하게는, 타이어는 승용차용 타이어 또는 트럭 타이어이다. 타이어는 또한 래디알 타이어 또는 바이어스 타이어, 바람직하게는 래디알 타이어일 수 있다.
- [0122] 본 발명의 공기압 타이어의 가황은, 일반적으로 약 100℃ 내지 200℃ 범위의 통상적인 온도에서 일반적으로 수행된다. 바람직하게는, 가황은, 약 110℃ 내지 180℃의 범위의 온도에서 수행된다. 임의의 유용한 가황 공정은, 프레스 또는 몰드에서의 가열, 초가열된 스팀 또는 고온 공기에 의한 가열을 사용할 수 있다. 이러한 타이어는, 이러한 분야의 숙련자들에게 공지되고 용이하게 명백할 수 있는 다양한 방법에 의해, 제조되고, 성형되고, 몰딩되고, 경화될 수 있다.
- [0123] 하기 실시예는 본 발명을 설명하고자 하는 목적을 위한 것이지 제한하고자 하는 것은 아니다. 모든 부는, 다르게 구체적으로 언급되지 않은 한, 중량부이다.

[0124] 실시예

[0125] 이 실시예는 본 발명에 따른 고무 조성물의 장점을 예시한다. 고무 화합물을 표 1, 3 및 5(양을 phr 단위로 기재)에 기재된 조성에 따라 혼합하였다. 화합물들을 경화시키고, 하기 물성에 대해 시험하였다.

표 1

[0126]

조성물	C1	C2	E3
s-SBR ¹	75	75	75
시스-BR ²	25	25	25
접지력 수지 A ³	10	10	
접지력 수지 B ⁴			25
TDAE 오일	15	15	
항산화제	4	4	4
스테아르산	3	3	3
실란 ⁶	7.2	8.0	7.2
실리카 ⁷	90		90
실리카 ⁸		80	
ZnO	2.5	2.5	2.5
황	1.2	1.2	1.2
촉진제	4.6	4.9	4.6

¹ 스프린탄(Sprintan®) SLR 4602로서 트린세오(Trinseo)에서 입수한 Tg 약 -25℃의 작용화된, 주석 커플링된, 스티렌/부타다이엔 고무

² 고 시스 폴리부타다이엔, 더 굿이어 타이어 엔드 러버 캄파니로부터 부덴(Budene®) 1207로 입수함

³ 스티렌과 알파-메틸스티렌의 공중합체, Tg=+39℃, 애리조나 케미칼스(Arizona Chemicals)로부터 실바트랙스(Sylvatraxx®) 4401로서 입수함

⁴ 쿠마론-인텐 수지, Tg=-10℃, 루트저스의 노바레스로 입수함

⁶ TESPД 유형의 실란 커플링제

⁷ 제오실 Z1165MP 침전 실리카, 160m²/g의 CTAB 표면적의 솔베이(Solvay)로부터 입수함

⁸ 제오실 프리미엄(Zeosil Premium®) 200MP 침전 실리카, 200m²/g의 CTAB 표면적의 솔베이로부터 입수함

표 2

[0127]

조성물	C1	C2	E3
s-SBR ¹	75	75	75
시스-BR ²	25	25	25
TDAE 오일 (중합체 연장 오일)	0	0	0
TDAE 오일 (유리(free) 공정 오일)	15	15	0
접지력 수지 A (Tg = +39℃)	10	10	0
접지력 수지 B (Tg = -10℃)	0	0	25
쇼어 A	65	64	64
모듈러스 (300% 변형률에서) (MPa) ¹	11.9	10.2	10.9
인장 강도 (MPa) ¹	17.5	16.7	19.0
파단 신율(%) ¹	462	492	482
습윤 그림 실험실 예측			

리바운드(0℃) ²	11.1	11.7	9.9
롤링 저항 실험실 예측			
리바운드(100℃) ²	58.9	60.8	61.0
내마모성 실험실 예측			
상대적 부피 손실 (mm ³) ³	131	132	126

¹ 인스트론 코포레이션의 자동화 시험 시스템에 따른 데이터. 이런 장치는 극한 인장, 극한 신율, 모듈러스 등을 측정할 수 있다. 표에 보고된 데이터는 인스트론 4201 로드(load) 프레임인 고리형 인장 시험 스테이션을 작동시켜 발생된다.

² 리바운드는 로딩 시에 화합물의 히스테리시스의 척도이며, ASTM D1054로 측정된다. 일반적으로, 100℃에서 측정된 리바운드가 작을수록, 롤링 저항이 더 작아진다. 그리고, 일반적으로, 0℃에서 측정된 리바운드가 작을수록, 습윤 로드 표면상의 그림은 더 좋아진다.

³ 2.5 뉴턴 포스(Newtons force)로 즈빅(Zwick) 드럼 마모 유닛 모델 6102를 사용한 DIN 53516 내마모성 시험 절차에 따른 데이터. DIN 표준은 독일 시험 표준이다. DIN 마모성 결과는 실험실에서 사용된 대조군 고무 조성물에 대한 상대적 값으로서 보고되었다. 일반적으로, 상대적 부피 손실이 작을수록, 고무 조성물의 내마모성은 높아진다.

[0128] 표 1의 실시예 및 표 2의 시험 화합물 특성으로부터, 다음과 같은 관찰 결과가 나타났다:

[0129] (A) 실험용 고무 샘플 E3의 경우, 고무 조성물 중의 유리 TDAE 오일 및 접지력 수치 A(중간 Tg(+39℃))는 낮은 Tg(-10℃)의 접지력 수치 B로 각각 대체되었다. 샘플의 나머지 조성은 대조군 고무 C1과 동일하였다. 결과적으로, 예측 습윤 그림 성능은 대조군 고무 샘플 C1의 11.1 값에 비해 9.9의 리바운드 0℃ 값을 기준으로 개선되거나 유지되었다. 동시에, 예측 롤링 저항 성능은 대조군 고무 샘플 C1의 58.9에 비해 61.0의 리바운드 100℃ 값을 기준으로 향상되었다. 또한, 실험 고무 샘플 E3은 이러한 고무 조성물의 타이어 트레드의 마모 성능을 개선시킬 것으로 예측되는 마모시보다 낮은 상대적 부피 손실을 나타냈다.

[0130] 표 1의 실시예 및 표 2의 시험 고무 화합물 특성은, 연장 공정 오일을 전혀 함유하지 않는 스티렌 부타다이엔 탄성중합체로 제조된 고무 조성물의 경우, 고무 조성물 중의 유리 공정 오일 및 중간 Tg의 접지력 수치를 낮은 Tg의 접지력 수치로 대체한 것이 타이어 트레드 고무 조성물의 개선된 예측 습윤 그림, 롤링 저항 및 내마모성을 얻는 데 유익함을 나타내고 있다.

표 3

조성물	C4	E5	C6	E7
s-SBR ¹	103.25	103.25	103.25	103.25
시스-BR ²	25	25	25	25
접지력 수치 A ³	8	0	8	0
접지력 수치 B ⁴	0	18	0	18
TDAE 오일	10	0	10	0
항산화제	4	4	4	4
스테아르산	3	3	3	3
실란 ⁵	8.8	8.8	10	10
실리카 ⁶	110	110	0	0
실리카 ⁷	0	0	100	100
ZnO	2.5	2.5	2.5	2.5
황	1.6	1.6	1.6	1.6
촉진제	4.6	4.6	4.9	4.9

- ¹ 스프린탄 SLR4630으로 트린세오에서 입수한 Tg 약 -29℃의 37.5 phr TDAE 오일을 갖는 용액 중합된, 규소 커플링된, 오일 증량된 SBR
- ² 고 시스 폴리부타다이엔, 더 굿이어 타이어 앤드 러버 캄파니로부터 부덴 1207로 입수함
- ³ 스티렌과 알파-메틸스티렌의 공중합체, Tg=+39℃, 애리조나 케미칼스로부터 실바트랙스 4401로서 입수함
- ⁴ 쿠마론-인덴 수지, Tg=-10℃, 루트저스의 노바레스로 입수함
- ⁵ TESPД 유형의 실란 커플링제
- ⁶ 제오실 Z1165MP 침전 실리카, 160m²/g의 CTAB 표면적의 솔베이로부터 입수함
- ⁷ 제오실 프리미엄 200MP 침전 실리카, 200m²/g의 CTAB 표면적의 솔베이로부터 입수함

표 4

조성물	C4	E5	C6	E7
s-SBR ¹	103.25	103.25	103.25	103.25
시스-BR ²	25	25	25	25
TDAE 오일 (중합체 연장 오일)	28.25	28.25	28.25	28.25
TDAE 오일 (유리 공정 오일)	8	0	8	0
접지력 수지 A (Tg = +39℃)	10	0	10	0
접지력 수지 B (Tg = -10℃)	0	18	0	18
쇼어 A	70	69	68	68
모듈러스 (300% 변형률에서) (MPa) ¹	10.7	9.6	8.5	11.4
인장 강도 (MPa) ¹	14.8	17.6	15.2	15.8
파단 신율(%) ¹	417	510	494	424
습윤 그립 실험실 예측				
리바운드(0℃) ²	10.2	10.1	9.7	9.9
롤링 저항 실험실 예측				
리바운드(100℃) ²	56.7	53.8	57.0	56.5
내마모성 실험실 예측				
상대적 부피 손실 (mm ³) ³	170	164	173	164

[0132]

[0133]

표 3의 실시예 및 표 4의 시험 고무 특성으로부터, 다음과 같은 관찰 결과가 나타났다:

[0134]

(A) 실험용 고무 샘플 E5의 경우, 고무 조성물 중의 유리 TDAE 오일 및 접지력 수지 A(중간 Tg(+39℃))는 낮은 Tg(-10℃)의 접지력 수지 B로 각각 대체되었다. 샘플의 나머지 조성은 대조군 고무 C4와 동일하였다. 결과적으로, 예측 습윤 그립 성능은 대조군 고무 샘플 C4의 10.2 값에 비해 10.1의 리바운드 0℃ 값을 기준으로 일정하게 유지되었다. 그러나, 예측 롤링 저항 성능은 대조군 고무 샘플 C4에 대한 56.7에 비해 53.8의 리바운드 100℃ 값을 기준으로 약화되었다.

[0135]

(B) 대조군 고무 샘플 C6은 160 m²의 CTAB 표면적을 갖는 침전 실리카를 200 m²/g의 CTAB 표면적을 갖는 실리카로 대체하여 대조군 고무 샘플 C4의 변형물로 제조한다. 실험 고무 샘플 E7의 경우, 유리 TDAE 오일과 중간 Tg(+39℃)의 접지력 수지 A를 낮은 Tg(-10℃)의 접지력 수지 B로 대체하였다. 샘플의 나머지 조성은 대조군 고무 샘플 C6과 동일하였다. 결과적으로, 예측 습윤 그립 및 롤링 저항 성능은 대조군 고무 샘플 C6에 대한 9.9 및 56.5 값과 비교하여 9.7 및 57.0의 리바운드 0℃ 및 리바운드 100℃ 값을 기준으로 각각 저하되었다.

[0136]

표 3의 실시예 및 표 4의 시험 고무 화합물 특성은, 연장 공정 오일을 함유하는 스티렌 부타다이엔 탄성중합체로 제조된 고무 조성물에 대해, 고무 조성물 중의 유리 공정 오일 및 중간 Tg의 접지력 수지를 낮은 Tg의 접지력 수지로 대체한 것은 본질적으로 표 1 및 2의 앞선 실시예에서 관찰된 유지되거나 또는 개선된 예측 내마모성

에서 개선된 예측 습윤 그림 및/또는 롤링 저항의 이점을 제공하지 않는다.

[0137] 따라서, 표 3의 실시예에 나타난 탄성중합체보다 더 적은 양의 연장 오일을 함유하는 스티렌 부타다이엔 탄성중합체를 함유하는 고무 조성물을 평가하여, 연장 오일을 상이한 Tg의 접지력 수치로 대체하는 것이 바람직하다.

표 5

[0138]

조성물	C8	E9	E10	E11
s-SBR ¹	103.25	0	0	0
s-SBR ²	0	93.75	93.75	93.75
시스-BR ³	25	25	25	25
접지력 수치 A ⁴	12	21.45	0	0
접지력 수치 B ⁵	0	0	21.45	0
접지력 수치 C ⁶	0	0	0	21.45
TDAE 오일	5	5	5	5
항산화제	5.7	5.7	5.7	5.7
스테아르산	2.5	2.5	2.5	2.5
실란 ⁷	8.96	8.96	8.96	8.96
실리카 ⁸	112	112	112	112
ZnO	2.5	2.5	2.5	2.5
황	1.6	1.6	1.6	1.6
촉진제	5.0	5.0	5.0	5.0

¹ 터프덴(Tufdene®) E680으로서 아사히 케미칼(Asahi Chemical)에서 입수한 37.5 phr 연장 TDAE 오일을 갖는, 스티렌 함량 34% 및 비닐 함량 38%의 Tg 약 -25°C의 용액 중합된, 오일 증량된 SBR.

² 25 phr 연장 TDAE 오일을 갖는, 스티렌 함량 34% 및 비닐 함량 38%의 Tg 약 -25°C의 용액 중합된, 오일 증량된 SBR.

³ 고 시스 폴리부타다이엔, 더 굿이어 타이어 앤드 러버 캄파니로부터 부텐 1207로 입수함

⁴ 스티렌과 알파-메틸스티렌의 공중합체, Tg=+39°C, 애리조나 케미칼로부터 실바트랙스 4401로서 입수함

⁵ 쿠마론-인덴 수치, Tg=-10°C, 루트저스의 노바레스로 입수함

⁶ 스티렌과 알파-메틸스티렌의 공중합체, Tg=+80°C, 크레이 밸리(Cray Valley)로부터 노솔렌(Norsolene®)으로서 입수함

⁷ TESPd 유형의 실란 커플링제

⁸ 제오실 Z1165MP 침전 실리카, 160m²/g의 CTAB 표면적의 솔베이로부터 입수함

표 6

[0139]

조성물	C8	E9	E10	E11
s-SBR (1)	103.25	0	0	0
s-SBR (2)	0	93.75	93.75	93.75
시스-BR	25	25	25	25
TDAE 오일 (중합체 연장 오일)	28.25	18.75	18.75	18.75
TDAE 오일 (유리 공정 오일)	5	5	5	5
접지력 수치 A (Tg: +39°C)	12	21.45	0	0
접지력 수치 B (Tg: -10°C)	0	0	21.45	0
접지력 수치 C (Tg: +80°C)	0	0	0	21.45
쇼어 A	68	69	67	68
모듈러스(300% 변형률에서) (MPa) ¹	10.2	10.6	10.3	10.8
인장 강도 (MPa) ¹	20.2	20.2	19.5	21.1

과단 신율(%) ¹	520	515	508	523
습윤 그립 실험실 예측				
리바운드(0℃) ²	7.9	8.2	7.7	9.5
롤링 저항 실험실 예측				
리바운드(100℃) ²	50.5	49.8	52.8	47.9
내마모성 실험실 예측				
상대적 부피 손실 (mm ³) ³	177	174	162	176

[0140] 표 5의 실시예 및 표 6의 시험 고무 특성으로부터, 다음과 같은 관찰 결과를 나타내었다:

[0141] (A) 실험용 고무 샘플 E9의 경우, 고무 조성물 중의 연장 오일의 일부를 중간 Tg(+39℃)의 접지력 수치 A로 대체하였다. 샘플의 나머지 조성은 대조군 고무 C8과 동일하였다. 결과적으로, 예측 습윤 그립 성능은 대조군 고무 샘플 C8에 대한 10.2의 값과 비교하여 10.1의 리바운드 0℃ 값을 기준으로 일정하게 유지되었다. 그러나, 예측 롤링 저항 성능은 대조군 고무 샘플 C8에 대한 56.7에 비해 53.8의 리바운드 100℃ 값을 기준으로 저하되었다.

[0142] (B) 실험용 고무 샘플 E10의 경우, 연장 오일 부분 및 중간 Tg(+39℃)의 접지력 수치 A를 낮은 Tg(-10℃)의 접지력 수치 B로 대체하였다. 샘플의 나머지 조성은 대조군 고무 샘플 C8과 동일하였다. 결과적으로, 예측 습윤 그립 및 롤링 저항 성능은 대조군 고무 샘플 C8에 대한 7.9 및 50.5 값과 비교하여 리바운드 0℃ 및 리바운드 100℃ 값이 각각 7.7 및 52.8을 기준으로 동시에 향상되었다.

[0143] (C) 실험용 고무 샘플 E11의 경우, 연장 오일 부분 및 중간 Tg(+39℃)의 접지력 수치 A를 낮은 Tg(+80℃)의 접지력 수치 B로 대체하였다. 샘플의 나머지 조성은 대조군 고무 샘플 C8과 동일하였다. 결과적으로, 예측 습윤 그립 및 롤링 저항 성능은 대조군 고무 샘플 C8에 대한 7.9 및 50.5 값과 비교하여 리바운드 0℃ 및 리바운드 100℃ 값이 각각 9.5 및 47.9를 기준으로 저하되었다.

[0144] 표 5의 실시예 및 표 6의 시험 고무 화합물 특성은 조성물 중의 중합체 연장 오일 및 중간 Tg의 접지력 수치를 낮은 Tg의 접지력 수치에 의해 부분적 대체하는 것은 타이어 트레드 고무 조성물의 개선된 예측 습윤 그립, 롤링 저항 및 내마모성을 얻는 데 유용하다.

[0145] 특정의 구체적인 실시양태 및 세부사항은, 본 발명을 설명하기 위한 목적으로 제시된 것이지만, 당업계의 숙련자들에게는, 본 발명의 진의를 벗어나지 않으면서 다양한 변형 및 개조가 가능하다는 것이 명백할 것이다.