



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0030631
(43) 공개일자 2011년03월23일

(51) Int. Cl.

C08K 3/30 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7001605

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년07월20일
심사청구일자 **없음**

(85) 번역문제출일자 2011년01월21일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/005243

(87) 국제공개번호 WO 2010/009850
국제공개일자 2010년01월28일

(30) 우선권주장

0855038 2008년07월24일 프랑스(FR)

(71) 출원인

소시에떼 드 테크놀로지 미쉐린
프랑스공화국 63000 클레르몽-페랑 뤼 브레쉐 23
미쉐린 러쉐르슈 에 폐크니크 에스.에이.
스위스 그랑즈-빠꼬 씨에이취-1763 루트 르이-브
하일르 10

(72) 발명자

마에사카, 마사유키

일본 군마 373-8668 오타 우에키노쵸 880 미쉐린
리씨치 아시아 컴파티 리미티드

파가노, 살바토레

일본 도쿄 102-8176 치요다쿠 후지미 빌딩 1-쵸메
6-1 미쉐린 리씨치 아시아 컴파니 리미티드

와타나베, 마키코

일본 도쿄 102-8176 치요다쿠 후지미 빌딩 1-쵸메
6-1 미쉐린 리씨치 아시아 컴파니 리미티드

(74) 대리인

양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 겨울용 타이어 트레드를 위한 고무 조성물

(57) 요 약

본 발명은 녹는 열음에 대하여 높은 그립을 가지는 겨울용 타이어를 위한 트레드로 사용될 수 있고, 하나 이상의 디엔 엘라스토머, 예를 들어 천연 고무 및/또는 폴리부타디엔, 30 phr 초과의 액체 가소제, 50과 150 phr 사이의 강화 충전제, 예를 들어 실리카 및/또는 카본 블랙, 및 5와 40 phr 사이의 황산마그네슘 미세입자들을 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 겨울용 타이어를 위한 트레드의 제조에 있어서 이러한 조성물의 용도, 및 트레드와 타이어 자체에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

겨울용 타이어를 위한 트레드로 사용가능하고 하나 이상의 디엔 엘라스토머, 30 phr 초과의 액체 가소제, 및 50 과 150 phr 사이의 강화 충전제를 포함하며, 추가로 5와 40 phr 사이의 황산마그네슘 미세입자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 미세입자들이 2와 500 μm 사이인 중량 기준 중앙 크기를 가지는 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 미세입자들이 5와 200 μm 사이인 중앙 크기를 가지는 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 미세입자들의 함량이 5와 40 phr 사이인 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 디엔 엘라스토머가 천연 고무, 합성 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이러한 엘라스토머들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 디엔 엘라스토머가 천연 고무, 합성 폴리이소프렌, 90 % 초과의 시스-1,4 결합 함량을 가지는 폴리부타디엔, 부타디엔/스티렌 공중합체 및 이러한 엘라스토머들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 50 phr 초과의 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌을 포함하는 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌이 90 % 초과의 시스-1,4 결합 함량을 가지는 폴리부타디엔과의 블렌드로 사용되는 조성물.

청구항 9

제6항에 있어서, 90 %를 초과하는 시스-1,4 결합 함량을 가지는 폴리부타디엔을 50 phr 초과로 포함하는 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 부타디엔이 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌과의 블렌드로 사용되는 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 강화 충전제가 그 함량이 바람직하게 60 phr 초과인 카본 블랙을 주로 포함하는 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 강화 충전제가 그 함량이 바람직하게 70 phr 초과인 강화 무기 충전제를 주로 포함하는 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 강화 무기 충전제가 실리카인 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 강화 충전제가 카본 블랙 및 실리카의 블렌드를 포함하는 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 전체 강화 충전제의 함량이 60과 120 사이, 바람직하게 70과 100 phr 사이인 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 액체 가소제가 나프텐계 오일, 파라핀계 오일, MES 오일, TDAE 오일, 광유, 식물성유, 에테르 가소제, 에스테르 가소제, 포스페이트 가소제, 술포네이트 가소제 및 이러한 화합물들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 액체 가소제의 함량이 40 phr을 초과하고, 바람직하게 50으로부터 100 phr까지의 범위 내에 포함되는 조성물.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 20 °C 초과의 Tg를 보이는 탄화수소 수지를 포함하는 조성물.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 탄화수소 수지가 시클로펜타디엔 단독중합체 또는 공중합체 수지, 디시클로펜타디엔 단독중합체 또는 공중합체 수지, 테르펜 단독중합체 또는 공중합체 수지, C5 분획물 단독중합체 또는 공중합체 수지, C9 분획물 단독중합체 또는 공중합체 수지 및 이러한 수지들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 20

제18항 또는 제19항에 있어서, 상기 탄화수소 수지의 함량이 3과 60 phr 사이인 조성물.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 겨울용 타이어를 위한 트레드의 제조에서의 용도.

청구항 22

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 겨울용 타이어를 위한 트레드.

청구항 23

제22항에 따른 트레드를 포함하는 겨울용 타이어.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 특히, 스터드를 갖추지 않고 얼음 또는 빙판으로 덮인 지표면 위를 구를 수 있는 "겨울용 타이어" (스터드레스 타이어로도 알려져 있음)를 위한 트레드로 사용될 수 있는 고무 조성물에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 보다 구체적으로 전형적으로 -5 °C와 0 °C 사이의 온도 범위 내에서 발생하는 "녹는 얼음" 조건에서 굴러가는 것에 특별히 적합한 겨울용 타이어를 위한 트레드에 관한 것이다. 이러한 범위 내에서는 차량이 이동하는 동안의 타이어의 압력이 얼음의 표면 용융을 초래하고, 얼음은 이러한 타이어의 그립에 유해한 얇은

막의 물로 덮인다는 것을 분명히 유념해야 한다.

배 경 기술

[0003] 스터드의 유해한 효과, 특히 지표면 자체의 표면처리에 대한 이것들의 강력한 연마 작용 및 건조한 지표면에 대한 상당히 악화된 도로 거동을 피하기 위해, 타이어 제조업자들은 고무 조성물 자체의 배합을 변형시키는 것으로 이루어지는 다른 해결책을 제공해 왔다.

[0004] 따라서, 먼저 예를 들어, 탄화규소 (예를 들어 US 3 878 147 참조) 와 같은, 높은 경도의 고체 입자들을 혼입하고, 이것들 중 일부가 트레드가 마모됨에 따라 트레드의 표면으로 덮게 되고, 따라서 얼음과 접촉하게 되는 것에 대한 제안이 있었다. 실제로는 단단한 얼음에 대해 미세-스터드로 작용할 수 있는 이러한 입자들은, 잘 알려진 "갈고리(claw)" 효과에 의해 지표면에 대하여 상대적으로 공격적으로 남고, 녹는 얼음에서의 구르는 조건에 잘 적합하지 않다.

[0005] 따라서, 특히 트레드의 구성성분 조성물에 수용성 분말을 혼입하는 것으로 이루어지는 다른 해결책들이 제안되어 왔다. 이러한 분말은 눈 또는 녹는 얼음과 접촉시에 거의 녹아서, 한편으로는 타이어 트레드의 표면에서 트레드의 지표면으로의 그립을 개선시킬 수 있는 다공들을 형성시킬 수 있게 하고, 다른 한편으로는 타이어와 지표면 사이에 형성된 액체 막을 방출시키기 위한 채널로 작용하는 흄을 형성시킬 수 있게 한다. 예를 들어 수용성 분말의 예로서, 셀룰로스 분말, 비닐 알콜 분말 또는 전분 분말의 사용을 언급할 수 있다 (예를 들어, 특허 출원 JP 3-159803, 및 JP 2002-211203 참조).

[0006] 이러한 예들 모두에서, 사용된 분말의 매우 낮은 온도에서, 그리고 매우 짧은 시간 내의 용해도는 트레드의 만족스러운 작동에서 필수적인 인자이다. 분말이 타이어의 사용 조건하에 가용성이 아닌 경우, 상술된 기능 (미세다공 및 물을 흘려 보내기 위한 채널의 형성)은 수행되지 않고 그립은 개선되지 않는다. 이러한 해결책들의 또다른 알려진 단점은 고무 조성물의 강화 (따라서 이것들의 내마모성) 또는 이것들의 이력현상(hysteresis) (따라서 이것들의 내구름성(rolling resistance))에 매우 불리할 수 있다는 것이다.

발명의 내용

[0007] 출원인 회사들은 연구를 계속한 결과, 특정한 수용성 미세입자들에 의해 효과적인 표면 미세-조도를 생성해낼 수 있고, 강화 및 이력현상의 특성에 불리하지 않으면서 녹는 얼음 조건하에 그것들을 포함하는 트레드 및 타이어의 얼음에 대한 그립을 개선시킬 수 있게 하는 신규한 고무 조성물을 발견하였다.

[0008] 따라서, 본 발명의 제1 구성은 겨울용 타이어를 위한 트레드로 사용가능하고 하나 이상의 디엔 엘라스토머, 30 phr 초과의 액체 가소제, 및 50과 150 phr 사이의 강화 충전제를 포함하며, 추가로 5와 40 phr 사이의 황산마그네슘 미세입자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 고무 조성물이다.

[0009] 먼저, 트레드의 표면에서 돌출되는 이러한 황산마그네슘 미세입자들은 연마하는 단점 없이 상기 기술된 갈고리 기능을 수행한다. 그다음, 이어서, 고무 매트릭스로부터의 점차적인 배출 후, 이것들은 저장 공간으로 그리고 얼음 표면에서 물의 막을 배수하기 위한 채널로 작용하는 미세공동들을 방출하고, 이러한 조건하에서, 트레드 표면과 얼음 사이의 접촉은 더 이상 유후되지 않고 마찰 계수는 따라서 개선된다.

[0010] 본 발명의 또다른 구성은 트레드가 새로운 타이어를 목적으로 하거나 또는 마모된 타이어의 재트레딩 (retreading)을 목적으로 하든지, 겨울용 타이어를 위한 트레드의 제조에서 이러한 고무 조성물의 사용이다.

[0011] 본 발명의 또다른 구성은 본 발명에 따른 고무 조성물을 포함할 때 이러한 트레드 및 이러한 타이어 자체이다.

[0012] 본 발명의 타이어는 특히, 승용 차량, 예를 들어, 4x4 (사륜 구동) 차량 및 SUV (Sport Utility Vehicle) 차량, 이륜 차량 (특히, 오토바이), 그리고 또한 특히, 승합차 및 중하중용 차량 (즉, 지하철, 버스 또는 중하중용 수송 차량 (화물차, 트랙터, 트레일러))으로부터 선택된 공업용 차량, 또는 오프로드 차량, 예를 들어, 농업용 차량 또는 토목 장비에 장착되도록 의도된다.

도면의 간단한 설명

[0013] 본 발명 및 이것의 장점은 뒤따르는 설명 및 예시적 실시양태, 그리고 또한 대조 타이어의 트레드 (도 1)의 표면에서, 및 본 발명에 따른 타이어의 트레드 (도 2)의 표면 (양쪽 새로운 타이어를 모두 먼저 길을 들어고 마모를 시작하기 위해 2000 km를 처음 굴렸음)에서 광학 현미경 (50배 확대)으로 찍은 사진을 재현하는 첨부된 도 1 및 2에 비추어 쉽게 이해될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] I. 사용된 측정 및 시험

[0015] 트레드 및 이러한 트레드의 구성성분 고무 조성물을 하기 나타낸 바와 같이 경화 전과 후에 특징화하였다.

[0016] I-1. 무니 가소성

[0017] 프렌치 스탠다드 NF T 43-005 (1980년 11월)에 기술된 바와 같은 진동형 콘시스터미터(consistometer)를 사용하였다. 무니 가소성 측정은 다음의 원리에 따라 수행하였다: 초기 상태 (즉, 경화 전)의 조성물을 100 °C로 가열한 원통형 캠버에서 성형하였다. 1분 동안 예비가열한 후, 회전자를 2 회전/분으로 시험 견본내에서 회전시키고 이러한 움직임을 유지하기 위한 작업 회전력을 4분 동안 회전시킨 후 측정하였다. 무니 가소성 (ML 1+4)은 "무니 단위" (MU, 여기서 1 MU = 0.83 뉴턴.미터)로 표현된다.

[0018] I-2. 스코치 시간

[0019] 프렌치 스탠다드 NF T 43-005에 따라, 130 °C에서 측정을 수행하였다. 시간의 함수인 콘시스터미터 지수의 변화는 파라미터 T5 (대형 회전자의 경우)로, 분으로 표시되고, 상술된 표준에서 평가되며, 이 지수에 대해 측정된 최소 값보다 5 단위 높은 콘시스터미터 지수 (MU로 표시)의 증가를 얻기에 필요한 시간으로 정의되는, 고무 조성물의 스코치 시간을 측정할 수 있게 한다.

[0020] I-3. 유량측정

[0021] 스탠다드 DIN 53529 - 파트 3 (1983년 6월)에 따라, 진동형 디스크 검류계로 150 °C에서 측정을 수행하였다. 시간의 함수인 유량측정 회전력의 변화는 가황 반응의 결과로서의 조성물의 굳어짐의 변화를 기술한다. 측정은 스탠다드 DIN 53529 - 파트 2 (1983년 3월)에 따라 처리되고, Ti는 유도 기간, 다시 말해 가황 반응의 시작에 필요한 시간이고, T_a (예를 들어, T_{90})는 $a\%$ 의 전환, 다시 말해 최소 및 최대 회전력 간의 차이점의 $a\%$ (예를 들어, 90 %)를 달성하기에 필요한 시간이다.

[0022] I-4. 인장 시험

[0023] 이 인장 시험은 탄성 응력 및 파단 특성들을 측정할 수 있게 한다. 달리 나타나지 않는 한, 이것은 1988년 9월의 프랜치 스탠다드 NF T 46-002에 따라 수행한다. 공칭 시컨트(secant) 계수 (또는 겉보기 응력, 단위 MPa)는 10 % 신장을 (M10으로 표시), 100 % 신장을 (M100으로 표시) 및 300 % 신장을 (M300으로 표시)로 제2 신장 (즉, 측정 자체를 위해 기대되는 연장의 정도로의 조절 1 사이클 후)에서 측정한다. 파단 응력 (단위 MPa) 및 파단 신장을 (단위 %) 역시 측정하였다. 이러한 인장 측정은 모두 프랜치 스탠다드 NF T 40-101 (1979년 12월)에 따라, 습도측정 (50 ± 5 % 상대 습도) 및 온도 (23 ± 2 °C)의 표준 조건하에 수행하였다.

[0024] I-5. 쇼어 A 경도

[0025] 경화 후 조성물의 쇼어 A 경도는 스탠다드 ASTM D 2240-86에 따라 평가하였다.

[0026] I-6. 동적 특성

[0027] 동적 특성은 스탠다드 ASTM D 5992-96에 따라 점도 분석기 (메트라비(Metra vib) VA4000)상에서 측정하였다. 주파수 10 Hz 및 온도 0 °C에서 단순한 교대 파형 전단 응력을 받은 가황 조성물의 샘플 (두께 4 mm 및 단면 400 mm²의 원통형 시험 견본)의 반응을 기록하였다. 변형 진폭 스위프를 0.1 %에서 50 %로 (전체 사이클), 그다음 50 %에서 1 %로 (리턴 사이클) 수행하였다. 사용한 결과는 순실 인자 $\tan(\delta)$ 이고, 0.15 % 및 50 % 변형에서의 값 사이에서 관찰된 최대 $\tan(\delta)$ 값 ($\tan(\delta)$ 최대로 표시) (폐인 효과)이 리턴 사이클에 대해 나타났다.

[0028] I-7. 타이어에 대한 시험

[0029] 잠금 방지 브레이크 시스템 (ABS 시스템)과 가속 중 미끄러짐 방지 시스템 (마찰 제어 시스템을 위한 TCS 시스템)을 장착한 자동차 ("혼다 시빅")에 타이어를 장착하였다.

[0030] A) 얼음에서의 제동:

[0031] 얼음으로 덮인 길에서 급작스러운 종방향으로의 제동 (ABS 활성화됨) 동안 20에서 5 km/h로 바뀌는데 필요한 거리를 측정하였다. 임의로 100으로 설정된 대조군의 것보다 큰 값은 개선된 결과, 다시 말해 보다 짧은 제동 거리를 나타낸다.

- [0032] B) 얼음에서의 가속:
- [0033] 활성화된 TCS 시스템의 제어 하에, 조절판 최대치에서의 가속 동안 5에서 20 km/h로 바뀌는데 필요한 시간을 측정하였다. 임의로 100으로 설정된 대조군의 것보다 큰 값은 개선된 결과, 다시 말해 보다 빠른 가속을 나타낸다.
- [0034] 본 발명의 고무 조성물은 하나 이상의 디엔 엘라스토머, 가소화 시스템, 강화 충전제 및 황산마그네슘 미세입자들에 기초하며, 이 성분들은 하기에 보다 상세히 기술된다.
- [0035] 본 설명에서, 달리 명시적으로 나타나지 않는 한, 나타난 모든 백분율 (%)은 중량 %이다. 또한, "a와 b사이"의 표현으로 표시되는 값들의 임의의 간격은 a를 초과하고 b 미만인 값의 범위 (다시 말해 한계값 a 및 b는 제외됨)를 나타내는 반면, "a로부터 b까지"의 표현으로 표시되는 값들의 임의의 간격은 a로부터 최대 b까지의 값의 범위 (다시 말해 엄격한 한계 a 및 b를 포함함)를 의미한다.
- [0036] II-1. 디엔 엘라스토머
- [0037] "디엔" 엘라스토머 또는 고무는 적어도 일부분 디엔 단량체 (공액되었을 수 있거나 또는 아닐 수 있는 두개의 탄소-탄소 이중 결합을 수반하는 단량체)로부터 생성되는 엘라스토머 (즉, 단독중합체 또는 공중합체)를 의미하는 것으로 이해되어야 함을 유념해야 한다.
- [0038] 디엔 엘라스토머는 공지된 방법으로 두개의 카테고리, "본질적으로 불포화된" 것들과 "본질적으로 포화된" 것들로 분류될 수 있다. 예를 들어, EPDM 유형의 a-올레핀 및 디엔의 공중합체들과 같은 부틸 고무는 항상 15 % (mol%) 미만으로 낮거나 또는 매우 낮은 디엔 기원의 단위 함량을 가지는, 본질적으로 포화된 디엔 엘라스토머의 카테고리 안에 든다. 이와는 대조적으로, 본질적으로 불포화된 디엔 엘라스토머는 15 % (mol%) 초과의 디엔 기원 (공액 디엔)의 단위 함량을 가지는, 공액 디엔 단량체로부터 적어도 일부분 생성되는 디엔 엘라스토머를 의미하는 것으로 이해된다. "본질적으로 불포화된" 디엔 엘라스토머의 카테고리에서, "매우 불포화된" 디엔 엘라스토머는 특히 50 % 초과의 디엔 기원 (공액 디엔)의 단위 함량을 가지는 디엔 엘라스토머를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0039] 매우 불포화된 유형의 디엔 엘라스토머, 특히 폴리부타디엔 (BR), 합성 폴리이소프렌 (IR), 천연 고무 (NR), 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 (IIR 외의 것) 및 이러한 엘라스토머들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 디엔 엘라스토머 하나 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 공중합체는 보다 바람직하게 부타디엔/스티렌 공중합체 (SBR), 이소프렌/부타디엔 공중합체 (BIR), 이소프렌/스티렌 공중합체 (SIR), 이소프렌/부타디엔/스티렌 공중합체 (SBIR) 및 이러한 공중합체들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다.
- [0040] 엘라스토머는 예를 들어, 블록, 랜덤, 일련 또는 미세일련(microsequential) 엘라스토머일 수 있고, 분산액 내 또는 용액 내에서 제조될 수 있고, 커플링되고/되거나 성상 분지쇄(star-branched)하거나 또는 또한 커플링제 및/또는 성상 분지형성제 또는 관능화제로 관능화될 수 있다. 카본 블랙과의 커플링에 대해서는, 예를 들어, C-Sn 결합을 포함하는 관능기 또는 아미노화 관능기, 예를 들어 벤조페논을 언급할 수 있고; 예를 들어, 실리카와 같은 강화 무기 충전제와의 커플링에 대해서는, 예를 들어 실라놀 관능기 또는 실라놀 말단을 가지는 폴리실록산 관능기 (예를 들어 US 6 013 718에 기술된 것과 같음), 알록시실란기 (예를 들어 US 5 977 238에 기술된 것과 같음), 카르복실기 (예를 들어 US 6 815 473 또는 US 2006/0089445)에 기술된 것과 같음) 또는 폴리에테르기 (예를 들어 US 6 503 973에 기술된 것과 같음)를 언급할 수 있다. 또한, 이러한 관능화된 엘라스토머의 다른 예로서 에폭시화 유형의 엘라스토머 (예를 들어, SBR, BR, NR 또는 IR)를 언급할 수 있다.
- [0041] 폴리부타디엔, 특히 4 %와 80 % 사이의 1,2-단위 함량을 가지는 것들 또는 80 % 초과의 시스-1,4-단위 함량을 가지는 것들, 폴리이소프렌, 부타디엔/스티렌 공중합체, 특히 5 중량%와 50 중량% 사이, 보다 구체적으로 20 %와 40 % 사이의 스티렌 함량, 4 %와 65 % 사이의 부타디엔 부분의 1,2-결합 함량, 및 20 %와 80 % 사이의 트랜스-1,4-결합 함량을 가지는 것들, 부타디엔/이소프로펜 공중합체, 특히 5 중량%와 90 중량% 사이의 이소프렌 함량 및 -40 °C에서 80 °C의 유리 전이 온도 ("Tg" - ASTM D 3418-82에 따라 측정)를 가지는 것들, 또는 이소프렌/스티렌 공중합체, 특히 5 중량%와 50 중량% 사이의 스티렌 함량 및 -25 °C와 -50 °C 사이의 Tg를 가지는 것들이 특히 적합하다.
- [0042] 부타디엔/스티렌/이소프렌 공중합체의 경우, 5 중량%와 50 중량% 사이, 보다 구체적으로 10 %와 40 % 사이의 스티렌 함량, 15 중량%와 60 중량% 사이, 보다 구체적으로 20 %와 50 % 사이의 이소프렌 함량, 5 중량%와 50 중량% 사이, 보다 구체적으로 20 %와 40 % 사이의 부타디엔 함량, 4 %와 85 % 사이의 부타디엔 부분의 1,2-단위 함

량, 6 %와 80 % 사이의 부타디엔 부분의 트랜스-1,4-단위 함량, 5 %와 70 % 사이의 이소프렌 부분의 1,2- 및 3,4-단위 함량 및 10 %와 50 % 사이의 이소프렌 부분의 트랜스-1,4-단위 함량을 가지는 것들, 및 보다 일반적으로 -20 °C 와 -70 °C 사이의 Tg를 가지는 임의의 부타디엔/스티렌/이소프렌 공중합체가 특히 적합하다.

[0043] 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 디엔 엘라스토머는 천연 고무, 합성 폴리이소프렌, 90 % 초과의 시스-1,4 결합 함량을 가지는 폴리부타디엔, 부타디엔/스티렌 공중합체 및 이러한 엘라스토머들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0044] 보다 구체적이고 바람직한 실시양태에 따르면, 사용된 디엔 엘라스토머는 주로, 다시 말해 50 phr ("phr"은 엘라스토머 100 부 당의 중량부를 의미함을 유념해야 함) 초과에 대해, 천연 고무 (NR) 또는 합성 폴리이소프렌 (IR)이다. 보다 바람직하게, 상기 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌은 또한 바람직하게 90 % 초과의 시스-1,4 결합 함량을 가지는 폴리부타디엔 (BR)과의 블렌드로 사용된다.

[0045] 또 다른 구체적이고 바람직한 실시양태에 따르면, 사용된 디엔 엘라스토머는 주로, 다시 말해 50 phr 초과에 대해, 90 % 초과의 시스-1,4 결합 함량을 가지는 폴리부타디엔 (BR)이다. 보다 바람직하게, 상기 폴리부타디엔은 또한 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌과의 블렌드로 사용된다.

[0046] 또 다른 구체적이고 바람직한 실시양태에 따르면, 사용된 디엔 엘라스토머는 NR (또는 IR) 및 BR의 이성분계 블렌드 (혼합물), 또는 NR (또는 IR), BR 및 SBR의 삼성분계 블렌드이다. 바람직하게 이러한 블렌드의 경우, 조성물은 25와 75 phr 사이의 NR (또는 IR) 및 75와 25 phr 사이의 BR을 포함하고, 30 phr 미만, 특히 20 phr 미만의 함량의 제 3 엘라스토머 (삼성분계 블렌드)와 결합될 수 있거나 또는 아닐 수 있다. 이러한 제3 엘라스토머는 바람직하게 SBR 엘라스토머, 특히 용액 SBR ("SSBR")이다. 보다 더 바람직하게 이러한 블렌드의 경우, 조성물은 35에서 65 phr의 NR (또는 IR) 및 65로부터 35 phr 까지의 BR을 포함한다. 사용된 BR은 바람직하게 90 % 초과, 보다 바람직하게 95 % 초과의 시스-1,4 결합 함량을 가지는 BR이다.

[0047] 디엔 엘라스토머 외의 합성 엘라스토머, 실제로 심지어 엘라스토머 외의 중합체, 예를 들어 열가소성 중합체가 미량으로 본 발명 조성물의 디엔 엘라스토머와 조합될 수 있다.

II-2. 가소화 시스템

[0049] 본 발명의 고무 조성물은 다른 필수적인 특징으로 그 역할이 엘라스토머와 강화 총전제를 회석시킴으로써 매트릭스를 연화하는 것인, (23 °C에서) 액체인 가소제를 30 phr 이상 포함하고, 이것의 Tg는 정의상으로 -20 °C 미만, 바람직하게 -40 °C 미만이다.

[0050] 방향족이든지 또는 비방향족 성질이든, 임의의 중량 오일, 디엔 엘라스토머와 관련하여 가소화 특성으로 공지된 임의의 액체 가소제가 사용될 수 있다. 특히 성질상 상온에서 고체인 가소화 탄화수소 수지와는 대조적으로, 상온 (23 °C)에서 다소 점성인 이러한 가소제 또는 이러한 오일은 액체 (상기시키기 위해 다시 말해, 결국은 용기의 형상을 취할 수 있는 능력을 가지는 물질)이다.

[0051] 나프텐계 오일 (저 또는 고 절도, 특히 수소화되거나 또는 아니든지), 파라핀계 오일, MES (매질 추출 용매화물 (Medium Extracted Solvate)) 오일, TDAE 오일 (처리된 중류물 방향족 추출물(Treated Distillate Aromatic Extract)), 광유, 식물성유, 에테르 가소제, 에스테르 가소제, 포스페이트 가소제, 술포네이트 가소제 및 이러한 화합물들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 액체 가소제가 특히 적합하다.

[0052] 포스페이트 가소제로 예를 들어, 12와 30개 사이의 탄소 원자를 함유하는 것들, 예를 들어 트리옥틸 포스페이트를 언급할 수 있다. 에스테르 가소제의 예로서, 특히 트리멜리테이트, 피로멜리테이트, 프탈레이트, 1,2-시클로헥산 디카르복실레이트, 아디페이트, 아젤레이트, 세바케이트, 글리세롤의 트리에스테르, 및 이러한 화합물들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 화합물을 언급할 수 있다. 상기 트리에스테르 중에서, 바람직하게 주로 (50 중량% 초과, 보다 바람직하게 80 중량% 초과의) 불포화 C₁₈ 지방산, 다시 말해 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 및 이러한 산들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 불포화 지방산으로 이루어진 글리세롤 트리에스테르를 언급할 수 있다. 보다 바람직하게, 합성 기원이든 또는 천연 기원이든지 (예를 들어, 해바라기 또는 평지씨 식물성유의 경우), 사용된 지방산은 50 중량% 초과, 보다 더 바람직하게 80 중량%의 올레산으로 이루어진다. 고함량의 올레산을 포함하는 이러한 트리에스테르 (트리올레이트)는 잘 알려져 있고, 예를 들어, 타이어를 위한 트레드에서의 가소제로 출원 WO 02/088238에 기술되었다.

[0053] 본 발명 조성물의 액체 가소제의 함량은 바람직하게 40 phr 초과이고, 보다 바람직하게 50으로부터 100 phr 까지의 범위 내에 포함된다.

- [0054] 또 다른 바람직한 실시양태에 따르면, 본 발명의 조성물은 또한 (23 °C에서) 고체인 가소제로 예를 들어, 출원 WO 2005/087859, WO 2006/061064 및 WO 2007/017060에 기술된 것과 같은, +20 °C 초과, 바람직하게 +30 °C 초과의 Tg를 보이는 탄화수소 수지를 포함할 수 있다.
- [0055] 탄화수소 수지는 "가소화"하는 것으로 추가로 기술되는 경우, 본질적으로 탄소 및 수소에 기초하고, 따라서 성질상 디엔 엘라스토머 조성물(들)에 혼화성인, 당업자에게 공지된 중합체이다. 이것들은 예를 들어, 문헌 [R. Mildenberg, M. Zander 및 G. Collin, "Hydrocarbon Resins", New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9]에 기술되었고, 이 문헌의 제5장은 이것들의 용도, 특히 타이어 고무 분야 (5.5 "Rubber Tires and Mechanical Goods")에 관한 것이다. 이것들은 지방족 또는 방향족이거나 또는 또한 지방족/방향족 유형, 다시 말해 지방족 및/또는 방향족 단량체에 기초할 수 있다. 이것들은 천연 또는 합성일 수 있고, 오일 기재이거나 또는 아닐 수 있다 (그런 경우라면, 석유 수지라는 이름 하에 또한 공지됨). 이것들은 바람직하게 전적으로 탄화수소이고, 다시 말해 이것들은 오로지 탄소 및 수소 원자만을 포함한다.
- [0056] 바람직하게, 가소화 탄화수소 수지는 다음의 특징들 중 하나 이상, 보다 바람직하게 이를 모두를 보인다:
- 20 °C 초과 (보다 바람직하게 40과 100 °C 사이)의 Tg;
 - 400과 2000 g/mol 사이 (보다 바람직하게 500과 1500 g/mol 사이)의 수평균 분자량 (Mn);
 - 3 미만, 보다 바람직하게 2 미만 (상기시키자면, PI = Mw/Mn이고, 여기서 Mw는 중량평균 분자량임)인 다분산성 지수 (PI).
- [0059] Tg는 스탠다드 ASTM D3418 (1999)에 따라 공지된 방법으로 DSC (시차 주사 량측정법)에 의해 측정한다. 탄화수소 수지의 거시구조 (Mw, Mn 및 PI)는 입체 배제 크로마토그래피 (SEC): 용매는 테트라히드로푸란; 온도는 35 °C; 농도는 1 g/1; 유속은 1 mL/분, 주입 전 0.45 μm의 다공도를 가지는 필터를 통해 여과된 용액; 폴리스티렌 표준과 함께 무어(Moore) 캘리브레이션; 3개의 직렬 연결된 "워터스(Waters)" 컬럼 세트 ("스티라겔(Styragel)" HR4E, HR1 및 HR0.5); 시차 굴절계 ("워터스 2410")에 의한 검출 및 이의 관련 작동 소프트웨어 ("워터스 앤파워(Empower)")에 의해 측정하였다.
- [0061] 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 가소화 탄화수소 수지는 시클로펜타디엔 (약어 CPD) 단독중합체 또는 공중합체 수지, 디시클로펜타디엔 (약어 DCPD) 단독중합체 또는 공중합체 수지, 테르펜 단독중합체 또는 공중합체, C₅ 분획물 단독중합체 또는 공중합체 수지, C₉ 분획물 단독중합체 또는 공중합체 수지 및 이러한 수지들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 상기 공중합체 수지들 중에서도, 바람직하게 (D)CPD/비닐방향족 공중합체 수지, (D)CPD/테르펜 공중합체 수지, (D)CPD/C₅ 분획물 공중합체 수지, (D)CPD/C₉ 분획물 공중합체 수지, 테르펜/비닐 방향족 공중합체 수지, 테르펜/페놀 공중합체 수지, C₅ 분획물/비닐방향족 공중합체 수지, C₉ 분획물/비닐방향족 공중합체 수지, 및 이러한 수지들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 것들을 언급할 수 있다.
- [0062] 용어 "테르펜"은 여기서 공지된 방법으로 α-피넨, β-피넨 및 리모넨 단량체를 조합하고, 바람직하게 공지된 방법으로 세개의 가능한 이성질체, L-리모넨 (좌선성 거울상이성질체), D-리모넨 (우선성 거울상이성질체) 또는 그 밖에 우선성 및 좌선성 거울상이성질체의 라세미체인 디펜텐의 형태로 존재하는 화합물인 리모넨 단량체를 사용할 수 있다. 스티렌, α-메틸스티렌, 오르토-, 메타- 또는 파라-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 파라-(tert-부틸)스티렌, 메톡시스티렌, 클로로스티렌, 히드록시스티렌, 비닐메시틸렌, 디비닐벤젠, 비닐나프탈렌, 또는 C₉ 분획물 (또는 보다 일반적으로 C₈로부터 C₁₀까지의 분획물)로부터 생성되는 임의의 비닐방향족 단량체가 예를 들어 비닐방향족 단량체로 적합하다. 바람직하게, 비닐방향족 화합물은 스티렌 또는 C₉ 분획물 (또는 보다 일반적으로 C₈로부터 C₁₀까지의 분획물)로부터 생성되는 비닐방향족 단량체이다. 바람직하게, 비닐방향족 화합물은 고려되는 공중합체 내 몰 분율로 표시되는, 미량 단량체이다.
- [0063] 탄화수소 수지의 함량은 바람직하게 3과 60 phr 사이, 보다 바람직하게 3과 40 phr 사이, 특히 5와 30 phr 사이이다.
- [0064] 전체 가소제 (즉, 액체 가소제 및 적절한 경우, 고체 탄화수소 수지)의 함량은 바람직하게 40과 100 phr 사이이고, 보다 바람직하게 50으로부터 80 phr까지의 범위내에 포함된다.
- [0065] II-3. 강화 충전제
- [0066] 공지된 방법으로 커플링제와 조합된, 타이어 제조에 사용될 수 있는 고무 조성물을 강화하는 능력으로 공지된

임의의 유형의 강화 충전제, 예를 들어, 유기 충전제, 예를 들어, 카본 블랙, 또는 강화 무기 충전제, 예를 들어, 실리카를 사용할 수 있다.

[0067] 이러한 강화 충전제는 전형적으로 그 평균 크기 (중량 기준)가 500 nm 미만, 일반적으로 20과 200 nm 사이, 특히 그리고 바람직하게 20과 150 nm 사이인 나노입자들로 구성된다.

[0068] 통상적으로 타이어를 위한 트레드에 사용되는 모든 카본 블랙, 특히 HAF, ISAF 또는 SAF 유형의 블랙 ("타이어-등급" 블랙)이 카본 블랙으로 적합하다. 보다 구체적으로, 후자들 중에서, 100, 200 또는 300 시리즈의 강화 카본 블랙 (ASTM 등급), 예를 들어, N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347 또는 N375 블랙을 언급할 것이다. 카본 블랙은 예를 들어, 마스터배치의 형태로 이미 이소프렌 엘라스토머로 혼입될 수 있다 (예를 들어, 출원 WO 97/36724 또는 WO 99/16600 참조).

[0069] 카본 블랙 외의 유기 충전제의 예로서, 출원 WO 2006/069792, WO 2006/069793, WO 2008/003434 및 WO 2008/003435에 기술된 바와 같은 관능화 폴리비닐 유기 충전제를 언급할 수 있다.

[0070] 용어 "강화 무기 충전제"는 여기서 중간체 커플링제 이외의 수단 없이, 스스로 타이어 제조에 의도되는 고무 조성물을 강화할 수 있는, 다시 말해서 이것의 강화 역할에서 종래의 타이어-등급 카본 블랙을 대체할 수 있는 카본 블랙과는 대조적으로, 색과 기원 (천연 또는 합성)이 무엇이든지 간에, "백색 충전제" 또는 때때로는 "투명한 충전제"로도 공지된 임의의 무기 또는 미네랄 충전제를 의미하는 것으로 이해되어야 하고, 이러한 충전제는 일반적으로 공지된 방법으로 그 표면에서의 히드록실 (-OH) 기의 존재에 의해 특징화된다.

[0071] 실리카성 유형의 미네랄 충전제, 특히 실리카 (SiO_2), 또는 알루미나성 유형의 미네랄 충전제, 특히 알루미나 (Al_2O_3)가 특히 강화 무기 충전제로 적합하다. 사용된 실리카는 당업자에게 공지된 임의의 강화 실리카, 특히 모두 450 m^2/g 미만, 바람직하게 30으로부터 400 m^2/g 까지, 특히 60과 300 m^2/g 사이의 BET 표면 및 CTAB 비표면을 보이는 임의의 침전 또는 화열 실리카일 수 있다. 매우 분산성 ("HD 침전 실리카")으로 예를 들어, 데구사(Degussa)의 울트라실(Ultrasil) 7000 및 울트라실 7005 실리카, 로디아(Rhodia)의 제오실(zeosil) 1165MP, 1135MP 및 1115MP 실리카, PPG의 Hi-Sil EZ150G 실리카, 휴버(Huber)의 제오플(Zeopol) 8715, 8745 및 8755 실리카를 언급할 것이다. 강화 알루미나의 예로서, 바이코우스키(Baikowski)의 "바이칼록스(Baikalox) A125" 또는 "바이칼록스 CR125" 알루미나, 콘테아(Condea)의 "APA-100RDX" 알루미나, 데구사의 "알루미녹시드(Aluminoxid) C" 알루미나 또는 스미토모 케미컬즈(Sumitomo Chemicals)의 "AKP-G015" 알루미나를 언급할 수 있다.

[0072] 바람직하게, 전체 강화 충전제 (카본 블랙 및/또는 강화 무기 충전제)의 함량은 60과 120 phr 사이, 특히 70과 100 phr 사이이다.

[0073] 특정한 실시양태에 따르면, 강화 충전제는 주로 카본 블랙을 포함하고, 이러한 경우, 카본 블랙은 미량의 강화 무기 충전제, 예를 들어 실리카와 함께 또는 없이 바람직하게 60 phr 초과의 함량으로 존재한다.

[0074] 또 다른 특정한 실시양태에 따르면, 강화 충전제는 주로 무기 충전제, 특히 실리카를 포함하고, 이러한 경우, 무기 충전제, 특히 실리카는 미량의 카본 블랙과 함께 또는 없이 바람직하게 70 phr 초과의 함량으로 존재하고, 카본 블랙은 존재하는 경우 바람직하게 20 phr 미만, 보다 바람직하게 10 phr 미만 (예를 들어 0.1과 10 phr 사이)으로 사용된다.

[0075] 본 발명의 제1 측면, 즉 녹는 얼음에 대한 최적화된 그립에 대한 검색과는 독립적으로, 강화 무기 충전제, 예를 들어 실리카의 주된 사용은 젖어있거나 또는 눈이 있는 지표면에 대한 그립의 관점에서도 유리하다.

[0076] 본 발명의 또 다른 가능한 실시양태에 따르면, 강화 충전제는 유사한 양으로 카본 블랙 및 강화 무기 충전제, 예를 들어 실리카의 블렌드를 포함하고, 이러한 경우, 무기 충전제, 특히 실리카의 함량과 카본 블랙의 함량은 바람직하게 각각 25와 75 phr 사이, 보다 구체적으로 각각 30과 50 phr 사이이다.

[0077] 강화 무기 충전제를 디엔 엘라스토머로 커플링하기 위해, 공지된 방법으로, 무기 충전제 (입자들의 표면)와 디엔 엘라스토머 사이에서 화학적 및/또는 물리적 성질의 만족스러운 연결을 제공하도록 의도되는 적어도 이관능성인 커플링제 (또는 결합제)가 사용된다. 특히 이관능성 오가노실란 또는 폴리오가노실록산이 사용된다.

[0078] 특히, 예를 들어, 출원 WO 03/002648 (또는 US 2005/016651) 및 WO 03/002649 (또는 US 2005/016650)에 기술된 바와 같이, 특정한 구조에 따라 "대칭" 또는 "비대칭"으로 지칭되는 실란 폴리솔피드가 사용된다.

[0079] 다음의 화학식 (I)에 상응하는 "대칭" 실란 폴리솔피드가 특히 바람직하나, 하기 정의는 제한적이지 않다:

[0080] [화학식 I]

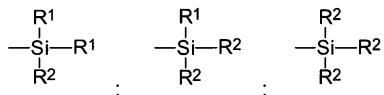
[0081] $Z - A - S_x - A - Z$

[0082] 여기서,

[0083] - x 는 2로부터 8까지 (바람직하게 2로부터 5까지)의 정수이고;

[0084] - A는 이가 탄화수소 라디칼 (바람직하게는, C_1-C_{18} 알킬렌기 또는 C_6-C_{12} 아릴렌기, 보다 구체적으로는, C_1-C_{10} , 특히 C_1-C_4 , 알킬렌, 특히 프로필렌)이고;

[0085] - Z는 하기 화학식 중 하나에 상응함.



[0086]

여기서,

[0088] - 비치환되거나 또는 치환되고 서로 동일하거나 또는 상이한 R^1 라디칼은 C_1-C_{18} 알킬기, C_5-C_{18} 시클로알킬기 또는 C_6-C_{18} 아릴기 (바람직하게는, C_1-C_6 알킬기, 시클로헥실기 또는 페닐기, 특히 C_1-C_4 알킬기, 보다 구체적으로 메틸 및/또는 에틸)를 나타내고,

[0089] - 비치환되거나 또는 치환되고 서로 동일하거나 또는 상이한 R^2 라디칼은 C_1-C_{18} 알콕실기 또는 C_5-C_{18} 시클로알콕실기 (바람직하게는 C_1-C_8 알콕실 및 C_5-C_8 시클로알콕실로부터 선택된 기, 보다 더 바람직하게는 C_1-C_4 알콕실로부터 선택된 기, 특히 메톡실 및 에톡실)를 나타냄.

[0090] 실란 폴리슬피드의 예로서 보다 구체적으로 비스(3-트리에톡시실일프로필) 또는 비스(3-트리에톡시실일프로필) 폴리슬피드를 언급할 것이다. 이러한 화합물을 중에서도 특히 비스(3-트리에톡시실일프로필)테트라슬피드 (약어 TESP), 또는 비스(트리에톡시실일프로필)디슬피드 (약어 TESPD)가 사용된다. 또한, 바람직한 예로서, 특히 출원 WO 02/083782 (또는 US 2004/132880)에 기술된 바와 같은 비스(모노(C_1-C_4)알콕실디(C_1-C_4)알킬실일프로필)폴리슬피드 (특히, 디슬피드, 트리슬피드 또는 테트라슬피드), 보다 구체적으로 비스 (모노에톡시디메틸실일프로필)테트라슬피드를 언급할 것이다.

[0091] 알콕시실란 폴리슬피드 이외의 커플링제로서 특히, 특히 출원 WO 02/30939 (또는 US 6 774 255) 및 WO 02/31041 (또는 US 2004/051210)에 기술된 것과 같은 히드록시실란 폴리슬피드 (상기 화학식 (I)에서 $R^2 = OH$ 임) 또는 이관능성 POS (폴리오가노실록산), 또는 예를 들어 특히 출원 WO 2006/125532, WO 2006/125533 및 WO 2006/125534에 기술된 것과 같은 아조디카르보닐 관능기를 수반하는 실란 또는 POS를 언급할 것이다.

[0092] 본 발명에 따른 고무 조성물에서, 커플링제의 함량은 바람직하게 2 내지 12 phr, 보다 바람직하게 3 내지 8 phr이다.

[0093] 당업자는 또다른 성질, 특히 유기 성질의 강화 충전제가 예를 들어 실리카와 같은 무기층으로 덮여있거나 또는 다르게는 표면에 관능 부위, 특히 히드록실을 포함하여, 충전제와 엘라스토머 사이에 연결을 형성하기 위해 커플링제의 사용을 필요로 한다면, 본 섹션에 기술된 강화 무기 충전제와 동등한 충전제로 사용될 수 있다는 것을 이해할 것이다.

[0094] II-4. 황산마그네슘 미세입자

[0095] 본 발명의 고무 조성물은 5와 40 phr 사이의 황산마그네슘 미세입자들을 포함한다는 필수적인 특징을 가진다.

[0096] 미세입자란, 정의로서 및 일반적으로, 마이크로미터의 크기, 다시 말해 그 평균 크기 또는 중앙 크기 (모두 중량을 기준으로 표시됨)가 1 μm 와 1 mm 사이인 입자들을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게, 중앙 크기는 2 μm 과 800 μm 사이이다.

[0097] 상기 나타난 최소값 이하에서는, 목적된 기술적 효과 (즉, 적합한 미세조도의 형성)가 부적절해질 위험이 있는 반면, 나타난 최대값 이상에서는, 특히 고무 조성물이 트레드로 사용될 때, 각종 단점이 생기며, 가능할 수 있

는 미적 손실 (트레드 표면상에서 입자들이 심하게 육안으로 확인됨)과 상대적으로 큰 요소의 트레드 패턴을 굴리는 동안 응집이 손실되는 위험 이외에도, 녹는 열음에 대한 그립 성능을 훼손시킬 수 있다는 것이 발견되었다.

[0098] 이러한 이유 모두 때문에, 미세입자는 2 μm 와 500 μm 사이, 보다 더 바람직하게 5에서 200 μm 의 범위 내에 포함되는 중앙 크기를 갖는 것이 바람직하다. 이 특히 바람직한 크기 범위는 한편으로는 요망되는 표면 조도, 다른 한편으로는 고무 조성물과 열음 사이의 양호한 접촉 사이에서의 최적화된 절충점에 상응하는 것으로 보인다.

[0099] 또한, 상기 기재된 것들과 동일한 이유로, 미세입자의 함량은 바람직하게 5와 40 phr 사이, 보다 바람직하게 10과 35 phr 사이이다.

[0100] 입도의 분석 및 미세입자의 중앙 크기 (또는 본질적으로 구형으로 추정되는 미세입자들에 대하여는 중앙 직경)의 계산을 위해, 각종 공지된 방법, 예를 들어, 레이저 회절법 (예를 들어, 스텐다드 ISO-8130-13 또는 스텐다드 JIS K5600-9-3 참조)을 적용가능하다.

[0101] 또한 간단하고 바람직하게 기계적 체질(sieving)에 의해 입도의 분석을 사용할 수 있고, 이 작업은 정해진 양의 샘플 (예를 들어 200 g)을 30분 동안 진동 테이블상에서 다양한 체 직경 (예를 들어, 누진적인 비율 1.26에 따라, 메쉬 1000, 800, 630, 500, 400, ... 100, 80, 및 63 μm)으로 체질하는 단계; 각 체에 수집된 오버사이즈를 정밀 저울상에서 칭량하는 단계; 생성물의 전체 중량과 관련하여 각 메쉬 직경에 대한 오버사이즈 %를 이것으로부터 제하는 단계; 마지막으로 중앙 크기 (또는 중앙 직경) 또는 평균 크기 (또는 평균 직경)를 공지된 방법으로 입도 분포의 히스토그램으로부터 계산하는 단계로 구성된다.

II-5. 각종 첨가제

[0103] 본 발명의 고무 조성물은 또한 예를 들어, 보호제, 예를 들어, 안티오존 왁스, 화학적 오존 분해 방지제, 항산화제, 강화 수지, 메틸렌 수용체 (예를 들어, 페놀계 노볼락 수지) 또는 메틸렌 공여체 (예를 들어, HMT 또는 H3M), 황 또는 황 및/또는 과산화물 및/또는 비스말레이미드의 공여체를 기재로 하는 가교제, 가황 촉진제, 또는 가황 활성화제와 같은, 타이어, 특히 겨울용 타이어를 위한 트레드의 제조에 의도되는 엘라스토머 조성물에 일반적으로 사용되는 일반적인 첨가제 모두 또는 일부를 포함한다.

[0104] 이러한 조성물은 또한 커플링제가 사용되는 경우, 무기 충전제를 덮는 약제 또는 보다 일반적으로 공지된 방법으로, 고무 매트릭스에서 충전제의 분산의 개선 및 조성물 점도의 감소에 의해 초기 상태에서의 이것들의 가공 특성을 개선시킬 수 있는 가공 보조제인 커플링 활성화제를 포함할 수 있고, 이러한 약제는 예를 들어 가수분해 성 실란, 예를 들어 알킬알콕시실란, 폴리올, 폴리에테르, 아민, 또는 히드록실화 또는 가수분해성 폴리오가노실록산이다.

II-6. 고무 조성물 및 트레드의 제조

[0106] 본 발명의 고무 조성물은 당업자에게 공지된 일반적인 절차에 따라 두 연속적인 제조 단계를 사용하여 적절한 혼합기에서 제조한다: 제1 단계는 130 °C와 200 °C 사이, 바람직하게 145 °C와 185 °C 사이의 최대 온도 이하인 고온에서의 열-기계적 작업 또는 혼련 (때때로 "비생산적인" 단계로 기술됨)이고, 이어서 제2 단계는 가교 또는 가황계가 혼입되는 마감 단계인, 전형적으로 120 °C 미만, 예를 들어 60 °C와 100 °C 사이의 보다 낮은 온도에서의 기계적 작업 (때때로 "생산적인" 단계로 기술됨)이다.

[0107] 이러한 조성물의 제조에 사용될 수 있는 방법은 예를 들어, 그리고 바람직하게 다음 단계들을 포함한다:

[0108] - 혼합기에서 디엔 엘라스토머에 30 phr 초과의 액체 가소제, 50과 150 phr 사이의 강화 충전제, 5와 40 phr 사이의 황산 마그네슘 입자를 혼입하고, 모든 것들을 한번 이상 130 °C와 200 °C 사이의 최대 온도에 도달할 때까지 열-기계적으로 혼련하는 단계;

[0109] - 조합된 혼합물을 100 °C 미만의 온도로 냉각시키는 단계;

[0110] - 후속적으로 가교계를 혼입하는 단계;

[0111] - 120 °C 미만의 최대 온도까지 모든 것들을 혼련하는 단계;

[0112] - 그렇게 하여 얻어진 고무 조성물을 특히 타이어 트레드의 형태로 압출 또는 캘린더링하는 단계.

[0113] 예로서, 제1 (비생산적인) 단계는 단일 열-기계적 단계에서 수행되고, 이 동안 모든 필수적인 구성요소, 임의의 추가적인 덮는 약제 또는 가공 보조제, 및 각종 다른 첨가제 (가교계는 제외)가 적절한 혼합기, 예를 들어 일반

적인 내부 혼합기로 도입된다. 제1 비생산적인 단계 동안 이렇게 하여 얻어진 혼합물을 냉각시킨 후, 가교계가 그다음 일반적으로 외부 혼합기, 예를 들어 오픈 밀에서 저온으로 도입되고, 모든 것들이 그다음 수 분, 예를 들어 5와 15분 사이 동안 혼합된다 (생산적인 단계).

[0114] 적절한 가교계는 바람직하게 황 및 일차 가황 촉진제, 특히 술펜아미드 유형의 촉진제를 기재로 한다. 각종의 공지된 이차 촉진제 또는 가황 활성화제, 예를 들어, 산화아연, 스테아르산, 구아니딘 유도체 (특히, 디페닐구아니딘) 등이 제1 비생산적인 단계 동안 및/또는 생산적인 단계 동안 혼입되어 이러한 가황계에 첨가된다. 황의 함량은 바람직하게 0.5와 3.0 phr 사이이고, 일차 촉진제의 함량은 바람직하게 0.5와 5.0 phr 사이이다.

[0115] 촉진제 (일차 또는 이차)로서 황의 존재하에 디엔 엘라스토머의 가황의 촉진제로 작용할 수 있는 임의의 화합물, 특히, 티아졸 유형 및 이들의 유도체의 촉진제, 티우람 유형의 촉진제, 또는 아연 디티오카르바메이트를 사용할 수 있다. 이러한 촉진제는 보다 바람직하게 2-머캅토벤조티아질 디슬피드 (약어 "MBTS"), N-시클로헥실-2-벤조티아졸-술펜아미드 (약어 "CBS"), N,N-디시클로헥실-2-벤조티아졸술펜아미드 ("DCBS"), N-tert-부틸-2-벤조티아졸술펜아미드 ("TBBS"), N-tert-부틸-2-벤조티아졸술펜이미드 ("TBSI"), 아연 디벤질디티오카르바메이트 ("ZBEC") 및 이러한 화합물들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0116] 이렇게 하여 얻어진 최종 조성물은 후속적으로 특히 실험용 특징화를 위해 예를 들어, 시트 또는 플라크의 형태로 캘린더링되거나, 또는 다르게는 직접 겨울용 타이어 트레드로 사용될 수 있는 고무 프로파일된 요소의 형태로 압출된다.

[0117] 가황 (또는 경화)은 일반적으로 130 °C와 200 °C 사이인 온도에서, 특히 경화 온도, 채택된 가황계 및 고려되는 조성물의 가황 반응속도론에 따라 예를 들어 5와 90분 사이로 차이 날 수 있는 충분한 시간 동안 공지된 방법으로 수행된다.

[0118] 본 발명에 따른 고무 조성물은 본 발명에 따른 트레드 전체 또는 오직 일부분 (다양한 배합의 몇몇 고무 조성물로부터 형성된 복합 유형의 트레드의 경우)을 구성할 수 있다.

[0119] 본 발명은 모두 초기 상태 (즉, 경화 전) 및 경화된 상태 (즉, 가교 또는 가황 후)에서의 상기 기술된 고무 조성물 및 트레드에 관한 것이다.

III. 본 발명의 실시예

III-1. 고무 조성물 및 트레드의 제조

[0120] 다음의 시험은 다음의 방법으로 수행하였다: 강화 충전제 (예를 들어, 실리카와 같은 강화 무기 충전제, 및 관련 커플링제), 액체 가소제, 황산마그네슘 미세입자, 디엔 엘라스토머 (또는 디엔 엘라스토머의 블렌드) 및 각종의 다른 성분들 (가황계는 제외)을 연속적으로 약 60 °C의 초기 용기 온도를 갖는 내부 혼합기로 도입하였고; 혼합기는 따라서 약 70 % (부피%)가 차있었다. 열-기계적 작업 (비생산적인 단계)을 그다음 최대 "낙하" 온도 165 °C에 도달할 때까지, 총 약 3에서 4분 지속되는 하나의 단계에서 수행하였다. 이렇게 하여 얻어진 혼합물을 회수하고 냉각시키고, 그다음 황 및 술펜아미드 유형의 촉진제를 30 °C에서 외부 혼합기 (호모피니셔)로 혼입하고, 모든 것들을 적절한 시간 (예를 들어 5와 12분 사이) 동안 혼합하였다 (생산적인 단계).

[0123] 이렇게 하여 얻어진 조성물을 후속적으로, 물리적 또는 기계적 특성 측정을 위해, 고무의 미세 시트 또는 플라크 (두께 2에서 3 mm)의 형태로 캘린더링하거나, 또는 승용 차량을 위한 겨울용 타이어를 위한 트레드의 형태로 압출하였다.

III-2. 고무 시험

[0125] 이 시험에서, 디엔 엘라스토머 (95 % 초과의 시스-1,4 결합 함량을 포함하는 NR 및 BR 블렌드)를 기재로 하는, 카본 블랙 및 실리카의 블렌드로 강화된 두 조성물 (C-1 및 C-2로 확인됨) (황산마그네슘 미세입자의 분획물(20 phr)과 조합되거나 또는 조합되지 않음)를 비교하였다.

[0126] 두 조성물의 배합 (표 1 - 각종 생성물의 함량, 단위 phr) 및 경화 (150 °C에서 30분) 전과 후의 특성을 표 1 및 2에 나타내었고; 가황계는 황 및 술펜아미드로 이루어진다.

[0127] 대조군 조성물 C-1의 것과 동일한 수준으로 강성도 (양쪽 모두의 경우 쇼어 A 경도 약 55)를 유지하기 위해 본 발명의 조성물 C-2에서 액체 가소제의 양을 조정하였다: 알려져 있듯이, 동일한 강성도는 얼음에서 구르는 성능 (단락 III-3)을 철저히 비교하기 위해 필수적인 조건이다.

- [0128] 먼저, 표 2의 각종 결과의 검사는 고함량의 황산 마그네슘 미세입자의 존재에도 불구하고 본 발명의 조성물 (C-2)에 대한 고무 특성에서의 어떠한 유의한 악화도 보이지 않았고, 이것은 이미 당업자에 있어서 뜻밖의 결과가 된다:
- [0129] - 초기 상태에서의 가공성 (무니 가소성)은 유사하게 유지되고;
- [0130] - 유량측정 (경화) 특성은 많이 변형되지 않았고, 심지어 스코치 안정성(T5)은 2분 증가했고;
- [0131] - 경화 후, 쇼어 경도 및 연장 계수는 일정하게 유지되었고, 이는 트레드의 기계적 거동, 따라서 타이어의 도로 성능에 유리하며;
- [0132] - 파단 응력의 하락은 매우 경미했고;
- [0133] - 마지막으로, 이력현상은 악화되지 않았고, 심지어 개선되었다 ($\tan(\delta)_{최대값}$ 이 약 20 % 감소됨).
- [0134] 다음의 시험에서 명백히 나타난 바와 같이, 본 발명에 의해 도입된 뜻밖의 결과는 사실은 타이어에 대해 실제 주행 시험이 수행되는 동안에만 나타난다.
- [0135] III-3. 타이어에 대한 시험
- [0136] 상기 시험된 조성물 C-1 및 C-2를 이어서, 통상적으로 제조된 205/65 R15의 크기를 갖고 트레드를 형성하는 고무 조성물 이외에 모든 면에서 동일한, 라디칼 카카스 승용 차량 겨울용 타이어를 위한 트레드 (각각 T-1 (대조군 타이어) 및 T-2 (본 발명에 따른 타이어)로 나타냄)로 사용하였다.
- [0137] 모든 타이어들을 공칭 타이어 압력하에 자동차의 전방 및 후방에 장착하고, 모두 먼저 길을 들이고 마모를 시작하기 위해 건조한 지표면에서 순환 노선 (약 2000 km) 상에서 굴렸다.
- [0138] 이렇게 하여 길이 들여진 타이어를 그다음 다양한 온도 조건에 따라, 상기 섹션 I-7에 기술된 바와 같이 얼음에 대한 그립 시험에 적용시켰다.
- [0139] 주행 시험의 결과는 대조군 타이어 T-1에 대해 기준 100이 선택된 상대적인 단위로 표 3에 보고된다 (100 초과의 값은 개선된 성능을 나타냄을 유념해야 함).
- [0140] 녹는 얼음 (-3 °C)에서의 제동 및 가속은 모두 본 발명에 따른 타이어 (T-2)에 대하여 상당히 개선된 반면, -5 °C 이하의 온도에 대해서는 어떠한 효과도 보이지 않았다 (온도 -8 °C에서의 제동에서는 상당한 개선이 없었음). 이것은 녹는 얼음에 대한 그립이 매우 구체적인 해결책을 필요로 하는 구체적인 문제점인 것을 명백히 보여준다.
- [0141] 상기 나타난 바와 같은, 실리카 및 카본 블랙 (각각 40 phr)의 블렌드로 강화된 디엔 엘라스토머를 기재로 하나, 추가로 고체 가소제로서 10 phr의 탄화수소 수지 (폴리리모넨 수지)를 포함하는 두개의 또다른 조성물 (황산마그네슘 미세입자의 분획물(20 phr)과 조합되거나 또는 조합되지 않음)을 제조하였다.
- [0142] 1) 탄화수소 수지는 다음의 우선적인 특징 모두를 가진다:
- [0143] - 40과 100 °C 사이의 Tg;
- [0144] - 500과 1500 g/mol 사이의 평균 분자량 Mn; 및
- [0145] - 2 미만의 PI 지수.
- [0146] 표 4에서는 두 조성물의 배합이 나타난다 (각종 생성물의 양은 phr로 표시됨). 대조군 조성물은 C-3으로 나타나고, C-4로 나타나는 본 발명에 따른 조성물은 황산마그네슘 미세입자를 포함하는 것이다. 대조군 조성물 C-3의 것과 동일한 수준으로 강성도 (양쪽 모두의 경우 쇼어 A 경도 약 52)를 유지하기 위해 조성물 C-4에서 액체 가소제의 양을 조정하였다.
- [0147] 이러한 두 조성물 C-3 및 C-4를 이어서, 통상적으로 제조된 205/55 R16의 크기를 갖고 트레드의 구성요소 고무 조성물 이외에 모든 면에서 동일한, 라디칼 카카스 승용 차량 겨울용 타이어를 위한 트레드 (각각 T-3 (대조군 타이어) 및 T-4 (본 발명에 따른 타이어)로 나타냄)로 사용하였다. 이러한 타이어들은 타이어 T-1 및 T-2에 대한 이전의 내용과 동일한 조건하에서 시험하였다.
- [0148] 주행 시험의 결과는 대조군 타이어 T-3에 대해 기준 100이 선택된 상대적인 단위로 표 5에 보고된다 (100 초과의 값은 개선된 성능을 나타냄을 유념해야 함).

[0149] 이러한 표 5에서 본 발명의 타이어 (T-4 타이어)의 그립 성능 (제동 및 가속)의 개선이 탄화수소 수지의 존재하면서, 이전의 시험 (T-2 타이어)과 비교하여 다시 매우 상당히 증가되었음에 주의한다.

[0150] 또한, 건조 지표면에서 2000 km 동안 길을 들이고 따라서 마모를 시작한 후, 대조군 타이어 T-3의 트레드 표면 (도 1의 사진) 및 본 발명에 따른 타이어 T-4의 트레드 표면 (도 2의 사진)에서 광학 현미경 사진 (첨부된 도면, 1 cm는 약 1.25 mm를 나타냄)을 찍었다. 도 1 (대조군 타이어)과 비교하여 도 2 (본 발명의 타이어)는 수용성 황산 마그네슘 미세입자들에 의해 효과적이고 상당한 표면 미세조도를 생성할 수 있는 본 발명 조성물의 능력을 그 자체로 명백히 나타낸다.

III-4. 마찰 시험

[0152] C-5로 나타나고 본 발명에 따른 조성물 C-4와 동일한 배합을 가지나 사용된 수용성 미세입자의 성질에 의해 후자와 다른, 또다른 조성물을 이전 조성물 C-3 및 C-4와 비교하는 추가 시험을 수행하였다:

[0153] - 조성물 C-3: 대조군 조성물 (미세입자 없음);

[0154] - 조성물 C-4: 20 phr의 황산마그네슘 미세입자 (중앙 크기 약 100 μm)를 갖는 본 발명에 따른 조성물;

[0155] - 조성물 C-5: 간토 카가쿠(Kanto Kagaku)로부터 입수가능한, 중앙 크기가 약 40 μm 인 탄산마그네슘 미세입자 (ref. 25008-01) 20 phr을 포함하는, 본 발명에 따른 것이 아닌 조성물.

[0156] 상기 나타난 모든 중앙 크기는 상기 단락 II-4에 나타난 바와 같이 기계적 체질로 측정하였다. 황산마그네슘 미세입자를 포함하는 조성물 C-4만이 따라서 본 발명에 따른 것이었다.

[0157] 이러한 세 조성물을 얼음에서의 마찰 계수를 측정하는 것으로 이루어지는 실험실 시험에 적용시켰다. 원리는 얼음 길 위에서 하중이 부과된 (예를 들어 3 kg/cm²) 고무 조성물 블록이 주어진 속도 (예를 들어, 5 km/h)에서 미끄러지는 것에 기초한다. 블록의 이동 방향에서 생성된 힘 (F_x)과 이동에 수직인 방향으로 생성된 힘 (F_z)을 측정하였다. F_x/F_z 비는 얼음에서의 시험 시편의 마찰 계수를 결정한다. 측정 동안의 온도는 -2 °C로 설정하였다.

[0158] 그 원리가 당업자에게 공지된 이 시험 (예를 들어, 특히 출원 EP 1 052 270 및 EP 1 505 112)은 대표적인 조건 하에 녹는 얼음에 대한 그립을 평가할 수 있게 하고, 이것은 동일한 고무 조성물로 이루어진 트레드를 갖는 타이어를 장착한 차량에 대한 주행 시험 후에 얻어질 것이다.

[0159] 결과는 표 6에 나타난다. 임의로 100으로 설정된 대조군 (조성물 C-3)의 것 이상의 값은 개선된 결과, 다시 말해 보다 짧은 제동 거리에 대한 적성을 나타낸다. 이 표 6에서는 본 발명에 따른 조성물 C-4만이 대조군 조성물 C-3과 비교하여 얼음에서의 마찰 계수에서 매우 뚜렷한 증가 (거의 10 %)를 가지며; 본 발명에 따른 것이 아닌 또다른 조성물 C-5는 대조군 조성물 C-3과 비교하여 마찰 계수를 변형시키지 않는다.

[0160] 마지막으로, 황산마그네슘 미세입자를 포함하는 본 발명에 따른 조성물은 녹는 얼음에 대해 상당히 개선된, 조합된 그립 및 가속 성능을 타이어 및 이것들의 트레드에 제공한다.

표 1

조성물 번호:	C-1	C-2
BR (1)	60	60
NR (2)	40	40
실리카 (3)	80	80
커플링제 (4)	5	5
미세입자 (5)	-	20
카본 블랙 (6)	5	5
비방향족 오일 (7)	65	60
DPG (8)	1.5	1.5
ZnO	1.2	1.2
스테아르산	1	1
안티오존 왁스	1.5	1.5
황산화제 (9)	2	2
황	2	2
촉진제 (10)	1.7	1.7

- [0162] (1) 4.3 %의 1,2-; 2.7 %의 트랜스; 97 %의 시스-1,4-를 갖는 BR ($T_g = -104^{\circ}\text{C}$);
- [0163] (2) 천연 고무 (해교);
- [0164] (3) 로디아의 실리카 "제오실 1115MP", "HDS" 유형 (BET 및 CTAB: 약 $120 \text{ m}^2/\text{g}$);
- [0165] (4) 커플링제 TESPT (데구사의 "Si69");
- [0166] (5) 황산마그네슘 (알드리치; 입자의 중앙 크기: 약 $100 \mu\text{m}$);
- [0167] (6) 등급 ASTM N234 (캐봇(Cabot));
- [0168] (7) MES 오일 (쉘(Shell)의 "카테넥스(Catenex) SNR");
- [0169] (8) 디페닐구아니딘 (플렉시스(Flexsys)의 퍼카시트(Perkacit) DPG);
- [0170] (9) N-(1,3-디메틸부틸)-N-페닐-파라-페닐렌디아민 (플렉시스의 산토플렉스(Santoflex) 6-PPD);
- [0171] (10) N-디시클로헥실-2-벤조티아졸술펜아미드 (플렉시스의 "산토큐어(Santocure) CBS").

표 2

조성물 번호:	C-1	C-2
<u>경화 전 특성</u>		
무니 (MU)	54	60
T ₅ (분)	13	15
T _i (분)	2.1	1.8
T ₉₀ (분)	17	18
T ₉₀ - T _i (분)	13.7	13.2
<u>경화 후 특성</u>		
쇼어 A	55	55
M10 (MPa)	3.4	3.5
M100 (MPa)	1.1	1.1
M300 (Mpa)	1.0	1.0
파단 응력 (MPa)	13.9	12.6
파단 신장률 (%)	540	560
tan(δ) _{최대} (0 °C)	0.280	0.220

표 3

타이어 번호:	T-1	T-2
얼음에서의 제동 (-3 °C)	100	114
얼음에서의 제동 (-8 °C)	100	102
얼음에서의 가속 (-4 °C)	100	105

표 4

[0174]

조성물 번호:	C-3	C-4
BR (1)	60	60
NR (2)	40	40
실리카 (3)	40	40
커플링제 (4)	3	3
미세입자 (5)	-	20
카본 블랙 (6)	40	40
비방향족 오일 (7)	35	45
탄화수소 수지 (11)	10	10
DPG (8)	0.8	0.8
ZnO	1.0	1.0
스테아르산	1	1
안티오존 왁스	1.5	1.5
항산화제 (9)	2	2
황	2	2
촉진제 (10)	1.7	1.7

[0175] (1) 내지 (10): 표 1과 동일함;

[0176] (11) 폴리리모넨 수지 (DRT의 더콜라이트(Dercolyte) L120; $T_g = 72^\circ\text{C}$, $Mn = 625 \text{ g/mol}$; PI = 1.6).

표 5

[0177]

타이어 번호:	T-3	T-4
얼음에서의 제동 (-1°C)	100	122
얼음에서의 제동 (-6°C)	100	109
얼음에서의 가속 (-3°C)	100	109

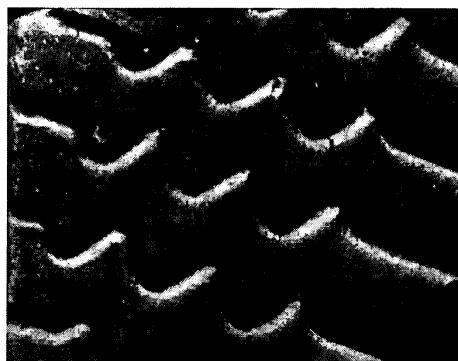
표 6

[0178]

고무 조성물:	C-3	C-4	C-5
얼음에서의 마찰 (-2°C)	100	109	99

도면

도면1



도면2

