



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년02월21일
 (11) 등록번호 10-1235659
 (24) 등록일자 2013년02월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 25/08 (2006.01) *C08J 3/22* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-7017731
 (22) 출원일자(국제) 2005년12월30일
 심사청구일자 2010년12월29일
 (85) 번역문제출일자 2007년07월31일
 (65) 공개번호 10-2007-0095385
 (43) 공개일자 2007년09월28일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2005/014135
 (87) 국제공개번호 WO 2006/069793
 국제공개일자 2006년07월06일
 (30) 우선권주장
 0414126 2004년12월31일 프랑스(FR)
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2001072885 A1

(73) 특허권자
미쉐린 러쉐르슈 에 떼크니크 에스.에이.
 스위스 그랑즈-빠꼬 씨에이취-1763 루트 루이-브
 하일르 10
퐁빠니 제네랄 드 에따블리세망 미셴
 프랑스 63000 끌레르몽-페랑 꾸르 사블롱 12
 (72) 발명자
라프라 아노드
 프랑스 에프-63100 클레몽-페랑 뒤 데 불뢰 배티
 망 디 2
강동-팽 실비
 프랑스 에프-63100 클레몽-페랑 뒤 데 그라부제
 44
바라그니아 프랑크
 프랑스 에프-63122 세이라 뒤 데 샤도네레 18
 (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 31 항

심사관 : 강희만

(54) 발명의 명칭 **관능화된 폴리비닐방향족 충전제로 강화된 엘라스토머 조성물**

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 디엔 엘라스토머, 강화 충전제로서의 중합체 충전제, 및 중합체 충전제와 엘라스토머를 결합시키는 커플링제를 기본으로 하는 고무 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 중합체 충전제가 화학식 ≡Si-X의 관능기 F(여기서, X는 하이드록실 또는 가수분해 가능한 그룹을 나타낸다)를 갖는 폴리비닐방향족(PVAr)의 나노입자를 포함함을 특징으로 한다. PVAr은, 예를 들면, 스티렌, 에틸비닐벤젠, 디비닐벤젠 및 트리메톡시실릴프로필의 (메트)아크릴레이트의 공중합체를 직경이 10 내지 100nm인 나노셸(nanoshell)의 형태로 포함한다. 중합체 충전제는 밀도가 매우 낮고 강화성의 저하없이 히스테리시스(hysteresis)를 현저히 감소시키면서 본 발명의 조성물의 중량을 감소시키기 위해 사용될 수 있다. 본 발명은 또한 이러한 조성물의 수득 방법, 하나 이상의 디엔 엘라스토머와 이러한 중합체 충전제를 함유하는 마스터배치 및 이러한 마스터배치의 수득 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 고무 제품, 특히 타이어 또는 타이어용으로 의도되는 고무로 제조된 반제품을 제조하기 위한 당해 고무 조성물의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

적어도 디엔 엘라스토머, 중합체성 충전제, 및 중합체성 충전제와 엘라스토머를 결합시키기 위한 커플링제를 기본으로 하고, 상기 커플링제가 적어도 2관능성 실란 또는 폴리실록산인 고무 조성물로서,

중합체성 충전제가 화학식 ≡Si-X(여기서, X는 하이드록실 또는 가수분해성 그룹이다)의 Z로 나타내어지는 관능성 그룹을 함유하는 폴리비닐방향족의 나노입자를 포함함을 특징으로 하는, 고무 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리비닐방향족이 비닐방향족 단독중합체, 또는 적어도 주요 중량 분획이 비닐방향족인 공중합체인, 고무 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 폴리비닐방향족이 스티렌 단독중합체 또는 공중합체인, 고무 조성물.

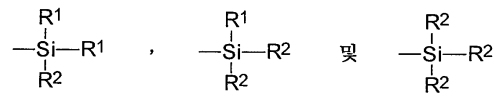
청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, X가 할로젠인, 고무 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, X가 화학식 OR(여기서, R은 수소 또는 직쇄 또는 측쇄 1가 탄화수소 그룹이다)을 만족시키는, 고무 조성물.

청구항 6



제5항에 있어서, Z가 화학식 (여기서, 라디칼 R¹은 치환되거나 치환되지 않고, 동일하거나 상이하고, C₁-C₈ 알킬, C₅-C₈ 사이클로알킬 및 C₆-C₁₂ 아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 라디칼 R²는 치환되거나 치환되지 않고, 동일하거나 상이하고, 하이드록실, C₁-C₈ 알콕실 및 C₅-C₈ 사이클로알콕실로 이루어진 그룹으로부터 선택된다) 중의 하나를 만족시키는, 고무 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 폴리비닐방향족이 한편으로는 적어도 비닐방향족 제1 공단량체(공단량체 A라고 한다)와 다른 한편으로는 적어도 화학식 ≡Si-X의 관능성 그룹 Z를 함유하는 적어도 관능화된 제2 공단량체(공단량체 B라고 한다)로 이루어진 공중합체인, 고무 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 공단량체 A가 스티렌, 에틸비닐벤젠, 디비닐벤젠 및 이들 단량체의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 스티렌 화합물인, 고무 조성물.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 공단량체 B가 하이드록시실릴프로필 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 메톡시실릴프로필 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 에톡시실릴프로필 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 및 이들 단량체의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 고무 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 공단량체 B가 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트 또는 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트인, 고무 조성물.

청구항 11

제7항 또는 제8항에 있어서, 공단량체 B가 스티릴에틸하이드록시실란, 스티릴에틸메톡시실란, 스티릴에틸에톡시실란 및 이들 단량체의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 고무 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 공단량체 B가 스티릴에틸트리메톡시실란인, 고무 조성물.

청구항 13

제7항 또는 제8항에 있어서, 비닐방향족 공중합체 중의 공단량체 B의 몰 함량이 5 내지 30%인, 고무 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 폴리비닐방향족이 하나 이상의 적어도 2관능성 가교결합 공단량체(공단량체 C라고 한다)의 존재하에 추가로 가교결합되는, 고무 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 공단량체 C가 둘 이상의 중합성 불포화 그룹을 함유하는, 고무 조성물.

청구항 16

제14항 또는 제15항에 있어서, 공단량체 C가 폴리올의 디(메트)아크릴레이트, 알킬렌 디(메트)아크릴아미드, 비닐 그룹을 2개 이상 함유하는 비닐방향족 화합물, 및 이들 공단량체의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 고무 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서, 공단량체 C가 디소프로페닐벤젠, 디비닐벤젠, 트리비닐벤젠 및 이들 공단량체의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 스티렌 화합물인, 고무 조성물.

청구항 18

제14항에 있어서, 폴리비닐방향족 중의 공단량체 C의 중량 함량이 5 내지 30%인, 고무 조성물.

청구항 19

제17항에 있어서, 폴리비닐방향족이 스티렌, 에틸비닐벤젠, 디비닐벤젠 및 트리메톡시실릴프로필(메트)아크릴레이트의 공중합체인, 고무 조성물.

청구항 20

제19항에 있어서, 트리메톡시실릴프로필(메트)아크릴레이트의 중량 함량이 10 내지 30%인, 고무 조성물.

청구항 21

제1항에 있어서, 나노입자의 평균 직경이 10 내지 100nm인, 고무 조성물.

청구항 22

제1항에 있어서, 디엔 엘라스토머가 폴리부타디엔, 합성 폴리이소프렌, 천연 고무, 부타디엔-스티렌 공중합체, 부타디엔-이소프렌 공중합체, 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체, 이소프렌-스티렌 공중합체, 부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체 및 이들 엘라스토머의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 고무 조성물.

청구항 23

삭제

청구항 24

제1항에 있어서, 폴리비닐방향족 충전제 함량이 10 내지 100phr인, 고무 조성물.

청구항 25

하나 이상의 디엔 엘라스토머, 하나 이상의 중합체성 충전제, 및 중합체성 충전제와 엘라스토머를 결합시키기 위한 커플링제를 혼입시키고, 이들을 하나 이상의 단계에서 110 내지 190℃의 최고 온도에 도달할 때까지 모두 열기계적으로 혼합함을 포함하고, 상기 커플링제가 적어도 2관능성 실란 또는 폴리실록산인 고무 조성물의 수득 방법으로서,

중합체성 충전제가 ≡Si-X(여기서, X는 하이드록실 또는 가수분해성 그룹이다)로 관능화된 폴리비닐방향족의 나노입자를 포함함을 특징으로 하는, 고무 조성물의 수득 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 중합체성 충전제가 당해 충전제와 하나 이상의 디엔 엘라스토머의 마스터배치(masterbatch)의 형태로 혼입되는, 고무 조성물의 수득 방법.

청구항 27

하나 이상의 디엔 엘라스토머와 중합체성 충전제를 기본으로 하는 마스터배치로서,

중합체성 충전제가 화학식 ≡Si-X(여기서, X는 하이드록실 또는 가수분해성 그룹이다)의 Z로 나타내어지는 관능성 그룹을 함유하는 폴리비닐방향족의 나노입자를 포함함을 특징으로 하는, 마스터배치.

청구항 28

디엔 엘라스토머의 라텍스와 중합체성 충전제의 라텍스를 먼저 수득하는 단계,

이들 라텍스를 친밀하게 혼합하는 단계,

수득된 혼합물을 침전시키는 단계 및

수득된 침전물을 세척하고 건조시키는 단계를 포함하는, 적어도 디엔 엘라스토머와 중합체성 충전제를 포함하는 마스터배치의 수득 방법으로서,

중합체성 충전제가 화학식 ≡Si-X(여기서, X는 하이드록실 또는 가수분해성 그룹이다)의 Z로 나타내어지는 관능성 그룹을 함유하는 폴리비닐방향족의 나노입자를 포함함을 특징으로 하는, 적어도 디엔 엘라스토머와 중합체성 충전제를 포함하는 마스터배치의 수득 방법.

청구항 29

제27항에 있어서, 디엔 엘라스토머 조성물의 제조에 사용되는 마스터배치.

청구항 30

제1항에 있어서, 고무로 이루어진 제품 또는 반제품의 제조에 사용되는 고무 조성물.

청구항 31

제1항에 따르는 조성물을 포함하는 고무 제품 또는 반제품으로서,

고무 제품 또는 반제품이 타이어용 반제품, 타이어, 타이어용 내부 안전 지지체, 휠, 고무 스프링, 엘라스토머 성 접합부(elastomeric articulation) 및 기타 현가(suspension) 및 방진 부재로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 고무 제품 또는 반제품.

청구항 32

제1항에 따르는 고무 조성물을 포함하는 타이어.

청구항 33

삭제

- 청구항 34
- 삭제
- 청구항 35
- 삭제
- 청구항 36
- 삭제
- 청구항 37
- 삭제
- 청구항 38
- 삭제
- 청구항 39
- 삭제
- 청구항 40
- 삭제
- 청구항 41
- 삭제
- 청구항 42
- 삭제
- 청구항 43
- 삭제
- 청구항 44
- 삭제
- 청구항 45
- 삭제
- 청구항 46
- 삭제
- 청구항 47
- 삭제
- 청구항 48
- 삭제
- 청구항 49
- 삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

명세서

- [0001] 본 발명은 특히 타이어 또는 타이어용 반제품, 예를 들면, 타이어의 트레드 제조용으로 의도되는 디엔 엘라스토머 조성물에 관한 것이다.
- [0002] 본 발명은 또한 이러한 고무 조성물을 강화시킬 수 있는 강화 충전제, 보다 특히 유기 또는 중합체성 유형의 강화 충전제에 관한 것이며, 고무 조성물을 강화시키기 위한 이의 용도에 관한 것이기도 하다.
- [0003] 자동차에 의한 연료 소모 및 이에 의해 방출되는 오염물을 감소시키기 위해서 타이어 디자이너들은 구름 저항이 매우 낮고 건조, 습윤 또는 적설 노면에 대한 그립성(grip)이 향상되고 내마모성이 우수한 타이어를 얻기 위해 상당한 노력을 기울였다. 당해 문제점에 대한 한 가지 유효한 해결책은 지난 15년에 걸쳐, "비블랙 충전제"라는 명칭으로도 알려져 있는, 무기 물질이지만 진정한 강화 유형의 충전제, 가장 구체적으로는 강화 충전제 기능에 있어서 타이어에 대해 통상적인 카본 블랙을 대체할 수 있는 것으로 입증된 HDS(고분산성 실리카) 충전제를 함유하는 신규한 고무 조성물을 개발함으로써 발견되었다.
- [0004] 그러나, 이들 무기 강화 충전제는 카본 블랙을 사용하는 경우에 비해 동일한 강화력에서 약간 더 높은 밀도로 인해 이로부터 유도되는 조성물 및 고무 제품의 중량을 증가시키는 결점이 있는 것으로 알려져 있다. 이는 다

른 보다 일반적인 목적, 즉 타이어를 경량화하고 이에 따라 타이어를 포함하는 자동차도 경량화하려는 목적에 반한다.

- [0005] 연구를 계속하여 본 출원인들은 특정 합성 유기 충전제가 진정한 강화 충전제로서, 즉 HDS 실리카와 같은 타이 어용으로 통상적인 카본 블랙을 대체할 수 있는 충전제로서 당해 조성물에 사용될 수 있음을 발견하였다.
- [0006] 이러한 유기 합성 충전제는 밀도가 약 절반 정도이기 때문에 타이어의 사용 특성을 절충하지 않으면서 조성물의 중량 및 이를 함유하는 고무 제품의 중량을 상당히 감소시킬 수 있다.
- [0007] 따라서, 본 발명의 제1 주제는 하나 이상의 디엔 엘라스토머, 중합체성 충전제, 및 중합체성 충전제와 엘라스토 머를 결합시키기 위한 커플링제를 기본으로 하는 고무 조성물로서, 중합체성 충전제가 화학식 $\equiv\text{Si-X}$ (여기서, X 는 하이드록실 또는 가수분해성 그룹이다)의 Z로 나타내어지는 관능성 그룹을 함유하는 폴리비닐방향족(이후, "PVAr"라고 한다)의 나노입자를 포함함을 특징으로 하는, 고무 조성물이다.
- [0008] 본 발명의 주제는 또한 상기 Z-관능화된 PVAr 나노입자를 포함하는 중합체성 충전제와 하나 이상의 디엔 엘라스 토머를 기본으로 하는 마스터배치이다.
- [0009] 본 발명의 주제는 또한 디엔 엘라스토머 라텍스와 관능화된 PVAr 라텍스를 수득하는 단계, 이들 라텍스를 친밀 하게 혼합하는 단계, 수득된 혼합물을 침전시키는 단계 및 수득된 침전물을 세척하고 건조시키는 단계를 포함하 는 마스터배치의 수득방법으로서, 중합체성 충전제가 상기 Z-관능화된 PVAr의 나노입자를 포함함을 특징으로 하 는, 마스터배치의 수득방법이다.
- [0010] 본 발명의 주제는 또한 디엔 엘라스토머 조성물을 제조하기 위한, 본 발명에 따르는 마스터배치의 용도이다.
- [0011] 본 발명의 주제는 또한 하나 이상의 디엔 엘라스토머, 하나 이상의 중합체성 충전제, 및 충전제와 엘라스토머를 결합시키기 위한 커플링제를 혼합시키고, 이들을 1회 이상의 단계에서 최고 온도 110 내지 190°C에 도달할 때까 지 모두 열기계적으로 혼합함을 포함하는, 고무 조성물의 수득 방법으로서, 중합체성 충전제가 Z-관능화된 PVAr 나노입자를 포함함을 특징으로 하는, 고무 조성물의 수득 방법이다. 바람직하게는, 이들을 본 발명의 조 성물에 보다 용이하게 혼합시키기 위해서, PVAr 나노입자를 본 발명의 마스터배치의 형태로 조성물에 혼합시킨 다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 주제는 고무 완제품 또는 고무 반제품을 제조하기 위한, 본 발명에 따르는 조성물의 용도 및 본 발명에 따르는 고무 조성물을 포함하는 이들 완제품 및 반제품 자체이며, 이들 물품 또는 제품은 특히 타이 어, 타이어의 내부 안전 지지체, 휠, 고무 스프링, 엘라스토머성 접합부(elastomeric articulation) 및 기타 현 가(suspension) 및 방진 부재와 같은 자동차용 접지 시스템용으로 의도된다.
- [0013] 본 발명의 주제는 가장 특히 트레드, 예를 들면, 트레드 하부에 위치시키고자 하는 기저층, 크라운 강화 플라이, 측벽, 카커스 강화 플라이, 비드, 프로텍터, 내부 튜브, 튜브 없는 타이어용 기밀 내부 고무 배합물, 측벽 강화용 내부 고무 배합물 및 플랫폼 타이어로 주행시 하중을 지탱하기 위한 기타 고무 배합물로 이루어진 그 룹으로부터 선택된 타이어용 반제품 또는 타이어를 제조하기 위한, 본 발명에 따르는 고무 조성물의 용도이다.
- [0014] 본 발명에 따르는 조성물은 특히 승용 차량, 픽업 트럭, 4-바이-4(4륜 구동) 차량, SUV(Sport Utility Vehicle), 2륜 차량, 중형 차량[즉 지하철, 버스, 중량 도로 수송 차량(트럭, 트랙터, 트레일러) 또는 오프-로 드 차량], 비행기, 토목기계 및 농업 차량 또는 작업용 차량(handling vehicle)에 적합한 타이어를 제조하기에 특히 적합한다.
- [0015] 본 발명 및 이의 이점은 이어지는 설명 및 예시적인 양태에 의해 쉽게 이해될 것이고, 수성 유액 중의 PVAr 충 전제 시험편의 TEM(투과 전자 현미경) 사진(도 1), 당해 PVAr 충전제에 의해 강화된, 본 발명에 따르는 고무 조 성물의 시험편의 TEM 현미경 사진(도 2) 및 본 발명에 따르는 다양한 고무 조성물 및 본 발명에 따르지 않는 다 양한 고무 조성물에 대한 신도의 함수로서 모듈러스의 변화를 나타내는 곡선(도 3 내지 도 5)을 도시한 당해 양 태들에 관한 도면으로부터도 쉽게 이해될 것이다.
- [0016] I. 사용되는 측정 및 시험
- [0017] I-1. PVAr 중합체성 충전제의 특성화
- [0018] 위에서 기재한 PVAr 중합체성 충전제는 나노입자, 즉 주요 치수(직경 또는 길이)가 통상적으로 1 μm 미만이고 일 반적으로 약 10nm 내지 100 또는 수백 nm 범위인 입자로 이루어진다.

- [0019] 이들 나노입자는 소립자(또는 "1차 입자")의 형태로 존재하고, 이들 소립자 또는 나노입자는 이들 나노입자 둘 이상으로 이루어진 응집체(aggregate)[또는 "2차 입자"]를 형성할 가능성이 있고, 임의로 나노입자 및/또는 응집체는 외부 힘의 작용하에, 예를 들면, 기계적 처리의 작용하에 이들 나노입자 및/또는 응집체로 붕괴될 수 있는 집합체(agglomerate)를 또한 형성시킬 가능성이 있다.
- [0020] 이러한 중합체성 충전제는 아래에 기재하는 바와 같이 투과 전자 현미경(TEM)으로 확인된다.
- [0021] A) 유액(라텍스) 속에서의 특성화
- [0022] 물로 예비희석된 PVAR 충전제(예를 들면, 물 1ℓ 당 충전제 8g)를 이소프로판올로 약 50배 희석시킨다. 이렇게 수득된 용액 40ml를 tall beaker(50ml 용적)에 부어 넣고, 600W 초음파 프로브[비브라셀즈 프로브(Vibracells probe), 참조 72412, 시판원: 바이오블록 사이언티픽(Bioblock Scientific)]를 사용하여 펄스 모드(1초 온/1초 오프)로 8분 동안 100%의 동력하에 분산시킨다. 이렇게 수득된 용액 1방울을 탄소 막을 갖는 구리 현미경 그리드에 부착시킨 후, 카메라[MegaView II 카메라, 시판원: 소프트 이미징 시스템(Soft Imaging System)] 및 이미지 분석 시스템[AnalySIS Pro A, 버전 3.0, 시판원: 소프트 이미징 시스템]이 장착된 TEM(CM 200, 시판원: FEI, 200kV 가속 전압)으로 관찰한다.
- [0023] TEM 조절 조건을 시험편 및 필라멘트의 숙성 상태에 따라서 공지된 방식으로 최적화[통상적으로, 집광 렌즈 조리개 2(직경 50 μ m) 및 대물렌즈 3(직경 40 μ m)]한다. 현미경의 배율은 나노입자에 대한 충분한 해상도를 갖도록 조절한다. 예를 들면, 배율 65000은 1248 \times 1024 픽셀로 이루어진 디지털 이미지에 대해 약 0.96nm/픽셀의 해상도에 상응한다. 이러한 해상도는, 예를 들면, 40nm 직경의 구형 나노입자를 1000개 이상의 픽셀로 한정할 수 있다. 카메라를 표준(낮은 배율에서는 2160라인/mm로 이루어진 금 그리드; 높은 배율에서는 직경 0.235nm의 금 볼)을 사용하여 통상적으로 보정한다.
- [0024] 나노입자의 직경은 AnalySIS Pro A 버전 3.0 소프트웨어를 사용("Measure" 메뉴로부터 "Cercle" 옵션 사용)하여 측정한다. 각각의 이미지 및 주어진 나노입자에 대하여 오퍼레이터는 스크린에 (마우스를 사용하여) 입자의 이미지 주변에 위치하는 3개의 점을 한정한다. 이어서, 소프트웨어는 이들 3개의 점을 통과하는 원을 플로팅하고 파일(엑셀)에 나노입자의 원 면적, 원주 및 원 직경의 값을 저장한다. 당해 작업은 명확한 윤곽을 갖는 나노입자에 대해서만 가능하기 때문에 응집체 속에 존재하는 나노입자는 측정으로부터 제외된다. 실험을 시험편의 대표적인 최소 2000개 나노입자에 대해 반복(10개 이상, 통상적으로 50개의 상이한 이미지 수득)한다.
- [0025] B) 고무 조성물 형태의 특성화
- [0026] 가황된 고무 조성물 형태의 PVAR 충전제 시험편을 울트라크리오마이크로톰(ultracryomicrotomy)[참조: L. Sawyer and D. Grubb, Polymer Microscopy, page 92, Chapman and Hall]에 의해 공지된 방식으로 제조한다.
- [0027] 여기서 사용되는 장치는 다이아몬드 나이프가 장착된 레이카 울트라크리오마이크로톰(Leica ultracryomicrotome)(EMFCS)이다. 시험편을 사각형 기체의 절두 각뿔의 형태로 절단하고, 측면이 600 μ m 미만인, 절두면으로부터의 단면이 생성된다. 당해 절두 각뿔은 절단 작업 동안 견고하게 유지시킨다. 시험편을 절단할 수 있기에 충분히 경질이도록 시험편을 적합한 온도(시험편의 유리 전이 온도에 근접)로 냉각시키며, 나이프 온도는 통상적으로 시험편의 온도에 근접한다. 절단 속도 및 두께(장치에 의해 표시)는 각각 바람직하게는 1 내지 2mm/s 및 20 내지 30nm이다. 사카로즈 수용액(물 40ml 중의 40g) 1방울을 사용하여 단면을 울트라크리오마이크로톰의 챔버에 회수한 후, 실온에서 TEM 그리드에 부착시킨다. 그리드를 증류수 충전된 결정화기의 표면에 부착시킴으로써 사카로즈를 제거한다.
- [0028] 단면을 CM 200 현미경(200kV 전압)으로 관찰한다. 콘트라스트를 최적화하기 위해서, 통상적인 에너지 여과된 이미지화(약 15eV와 동일한 ΔE 에너지 윈도우)를 GIF(Gatan Imaging Filter) 이미지화 시스템 및 관련 소프트웨어(Filter Control and Digital Micrograph 3.4)를 사용하여 관찰한다.
- [0029] I-2. 고무 조성물의 특성화
- [0030] 고무 조성물을 아래에 기재하는 바와 같이 경화 후후에 특성화한다.
- [0031] A) 인장 시험
- [0032] 당해 시험은 경화 후 탄성 응력 및 파단시 특성을 측정하는 데 사용된다. 달리 언급하지 않는 한, 이는 프랑스 표준 NF T 46-002(1988년 9월)에 따라서 수행된다. 제1 신장(즉 적응 사이클 없이)시 측정은 100% 신장(모듈러스 M100), 300% 신장(모듈러스 M300), 400% 신장(모듈러스 M400) 및 심지어 600% 신장(모듈러스 M600)에서의

정확한 할선 모듈러스(즉 시험편의 실제 단면에 대해 계산)(MPa)이다.

[0033] 인장 강도(MPa) 및 파단 신도(%)도 측정한다. 이들 모든 인장 측정은 표준 온도 및 수분 조건(23±2℃; 50±5% 상대 습도) 하에 수행된다.

[0034] 인장 기록을 처리하여 신도의 함수로서 모듈러스의 곡선을 또한 플로팅하고(참조: 도 3 내지 도 5), 사용된 모듈러스는 제1 신도에서 측정된 정확한 할선 모듈러스이다.

[0035] B) 유동학

[0036] 150℃에서 진동-챔버 레오미터를 사용하여 DIN 53529-파트 3(1983년 6월)에 따라서 측정한다. 시간의 함수로서 유동학적 토크의 변화는 가황 반응의 결과로서 조성물의 강성의 변화를 설명한다. DIN 53529-파트 2(1983년 3월)에 따라서 측정한다. T_1 (분)는 유도 시간, 즉 가황 반응의 개시 전에 필요한 시간이다. 전환 상수 K의 1차 속도(분⁻¹)를 또한 측정하고, 30 내지 80% 전환율을 계산한다. 이에 의해 가황 속도를 결정할 수 있다(K가 클수록 속도는 빠르다).

[0037] C) 동적 특성

[0038] 동적 특성 ΔG^* 및 $\tan \delta_{max}$ 를 ASTM D 5992-96 표준에 따라서 점도분석기(Metravib VA4000)를 사용하여 측정한다. ASTM D 1349-99 표준에 따라서 표준 온도 조건(23℃) 하에 10Hz 주파수에서 단순 변경 사인모양의 전단 응력에 적용된 가황 조성물의 시험편(두께가 2mm이고 단면적이 79mm²인 원주형 시험편)의 반응을 기록한다. 0.1 내지 50% 범위(정방향 사이클)에 이어서 50% 내지 0.1% 범위(회귀 사이클)의 피크-대-피크 변형 폭을 갖는 스캔을 수행한다. 이용된 결과는 복합 동적 전단 모듈러스(G^*) 및 손실을 $\tan \delta$ 이다. 회귀 사이클의 경우, 관찰된 $\tan \delta$ 의 최대값($\tan \delta_{max}$)과 0.1 내지 50% 변형값의 복합 모듈러스 차(ΔG^*)[파인 효과(Payne effect)]를 나타낸다.

[0039] II. 발명의 상세한 설명

[0040] 본 발명의 고무 조성물은 하나 이상의 다음 성분을 기본으로 한다: (하나 이상의) 디엔 엘라스토머, 강화 충전제로서의 (하나 이상의) 중합체성 충전제, 및 당해 중합체성 충전제와 당해 디엔 엘라스토머를 커플링시키기 위한 (하나 이상의) 커플링제, 당해 중합체 충전제는 이후에 상세하게 설명되는 바와 같이 PVA_r 나노입자를 포함한다.

[0041] 물론, 용어 "기본으로 하는"은 사용되는 각종 기본 성분들(당해 성분들 중의 일부는 조성물의 제조 단계 동안 또는 이의 후속 경화 동안 적어도 부분적으로 함께 반응할 수 있고/있거나 반응하도록 의도된다)의 혼합물 및/또는 반응 생성물을 포함하는 조성물을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 당해 정의는 본 발명의 마스터배치에도 적용된다.

[0042] 본 설명에 있어서, 달리 언급하지 않는한, 모든 비율(%)은 중량%이다.

[0043] II-1. 디엔 엘라스토머

[0044] "디엔" 유형의 "엘라스토머" 또는 "고무"(두 용어는 동의어이다)는 일반적으로 디엔 단량체(공액에 상관없이 2개의 탄소-탄소 이중결합을 함유하는 단량체)로부터 적어도 부분적으로 생성된 엘라스토머를 의미하는 것으로 이해한다.

[0045] 이들 디엔 엘라스토머는 "본질적으로 불포화된" 것과 "본질적으로 포화된" 것의 2개의 부류로 분류될 수 있다. 용어 "본질적으로 불포화된"은 적어도 부분적으로 공액 디엔 단량체로부터 생성되고 15%(mol%)를 초과하는 다수의 디엔 단위 또는 최초 디엔(공액 디엔) 단위를 갖는 디엔 엘라스토머를 의미하는 것으로 이해한다. 따라서, 부틸 고무 또는 EPDM형의 디엔/ α -올레핀 공중합체와 같은 디엔 엘라스토머는 위의 정의에 속하지 않으며 특히 "본질적으로 포화된" 디엔 엘라스토머(최초 디엔 단위의 수가 항상 15% 미만으로 작거나 매우 작다)라고 할 수 있다. "본질적으로 불포화된" 디엔 엘라스토머 부류 내에서, 용어 "고도로 포화된" 디엔 엘라스토머는 특히 최초 디엔 단위(공액 디엔)의 수가 50%를 초과하는 디엔 엘라스토머를 의미하는 것으로 이해된다.

[0046] 당해 정의를 고려하여, 보다 특히 본 발명에 따르는 조성물에 사용될 수 있는 디엔 엘라스토머는 다음을 의미하는 것으로 이해된다:

- [0047] (a) 탄소수 4 내지 12의 공액 디엔 단량체를 중합시켜 수득되는 모든 단독중합체;
- [0048] (b) 하나 이상의 공액 디엔을 서로 공중합시키거나 탄소수 8 내지 20의 하나 이상의 비닐방향족 화합물과 공중합시켜 수득되는 모든 공중합체;
- [0049] (c) 에틸렌, 탄소수 3 내지 6의 α -올레핀 및 탄소수 6 내지 12의 비공액 디엔 단량체를 공중합시켜 수득되는 3원 공중합체, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌 및 상기 유형의 비공액 디엔, 예를 들면, 특히 1,4-헥사디엔, 에틸리텐 노르보르넨 및 디사이클로펜타디엔으로부터 수득된 엘라스토머 및
- [0050] (d) 이소부텐과 이소프렌(부틸 고무)과의 공중합체 및 할로겐화 형태, 특히 당해 유형의 공중합체의 염소화 또는 브롬화 형태.
- [0051] 본 발명은 모든 유형의 디엔 엘라스토머에 적용되지만, 타이어 분야의 숙련가는 이는 특히 상기 유형 (a) 또는 (b)의 본질적으로 불포화 디엔 엘라스토머와 함께 사용되는 것이 바람직함을 이해할 것이다.
- [0052] 적합한 공액 디엔은 특히 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디(C₁-C₅ 알킬)-1,3-부타디엔, 예를 들면, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-3-에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-3-이소프로필-1,3-부타디엔; 1,3-아릴부타디엔, 1,3-펜타디엔; 및 2,4-헥사디엔이다. 적합한 비닐방향족 화합물은, 예를 들면, 스티렌, 오르토-, 메타- 및 파라-메틸스티렌 및 시판되는 "비닐-톨루엔" 혼합물, 파라-3급-부틸스티렌, 메톡시스티렌, 클로로스티렌, 비닐메시틸렌, 디비닐벤젠 및 비닐나프탈렌이다.
- [0053] 공중합체는 디엔 단위 99 내지 20중량%와 비닐방향족 단위 1 내지 80중량%를 함유할 수 있다. 엘라스토머는 사용되는 중합조건, 특히 개질제 및/또는 랜덤화제의 존재 또는 부재 및 사용되는 개질제 및/또는 랜덤화제의 양에 좌우되는 미세구조를 가질 수 있다. 엘라스토머는, 예를 들면, 블록, 랜덤, 시퀀스 또는 마이크로시퀀스 엘라스토머일 수 있고, 분산액(특히 유액) 또는 용액으로 제조될 수 있다. 이는 커플링 및/또는 성상화(star-configuring) 또는 관능화제를 사용하여 커플링되고/되거나 성상화되거나 관능화될 수 있다.
- [0054] 적합한 중합체는 폴리부타디엔, 특히 -1,2 단위의 함량이 4 내지 80%인 것 및 시스-1,4 단위의 함량이 80%를 초과하는 것, 폴리이소프렌, 부타디엔-스티렌 공중합체, 특히 스티렌 함량이 5 내지 50중량%, 보다 특히 20 내지 40중량%이고 부타디엔 부분의 -1,2 결합 함량이 4 내지 65%이고 트랜스-1,4 결합 함량이 20 내지 80%인 것; 부타디엔-이소프렌 공중합체, 특히 이소프렌 함량이 5 내지 90중량%이고 유리 전이 온도(T_g, ASTM D3418에 따라서 측정)가 -40 내지 -80°C인 것; 이소프렌-스티렌 공중합체, 특히 스티렌 함량이 5 내지 50중량%이고 T_g가 -25 내지 -50°C인 것이다. 부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체의 경우, 스티렌 함량이 5 내지 50중량%, 보다 특히 10 내지 40중량%이고 이소프렌 함량이 15 내지 60중량%, 보다 특히 20 내지 50중량%이며 부타디엔 함량이 5 내지 50중량%, 보다 특히 20 내지 40중량%이고 부타디엔 부분의 -1,2 단위의 함량이 4 내지 85%이고 부타디엔 부분의 트랜스-1,4 단위의 함량이 6 내지 80%이고 이소프렌 부분의 -1,2 단위 + -3,4 단위의 함량이 5 내지 70%이고 이소프렌 부분의 트랜스-1,4 단위의 함량이 10 내지 50%인 것이 특히 적합하고, 보다 일반적으로 모든 부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체는 T_g가 -20 내지 -70°C이다.
- [0055] 요약하면, 본 발명에 따르는 조성물의 디엔 엘라스토머는 바람직하게는 폴리부타디엔(BR로 약칭), 폴리이소프렌(IR), 천연 고무(NR), 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이들 엘라스토머의 혼합물에 의해 형성된 고도로 불포화된 디엔 엘라스토머의 그룹으로부터 선택된다. 이러한 공중합체는 바람직하게는 부타디엔-스티렌(SBR) 공중합체, 이소프렌-부타디엔(BIR) 공중합체, 이소프렌-스티렌(SIR) 공중합체 및 이소프렌-부타디엔-스티렌(SBIR) 공중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0056] 특정 양태에 따라서, 디엔 엘라스토머는 주로(즉 50phr 초과) SBR(유액으로 제조된 SBR(E-SBR) 또는 용액으로 제조된 SBR(S-SBR)) 또는 SBR/BR, SBR/NR(또는 SBR/IR) 또는 BR/NR(또는 BR/IR) 혼합물(블렌드)이다.
- [0057] 또 다른 특정 양태에 따라서, 디엔 엘라스토머는 주로(50phr 초과) 이소프렌 엘라스토머이다. 이는 특히 본 발명의 조성물이 타이어에서 특정 트레드(예: 농업 차량), 크라운 강화 플라이(예: 작업 플라이, 보호 플라이 또는 후핑 강화 플라이), 카커스 강화 플라이, 측벽, 비드, 프로텍터, 기저층, 고무 블록 및 타이어의 상기 영역들간의 계면을 제공하는 기타 내부 고무 배합물용 고무 매트릭스를 형성하고자 하는 경우이다.
- [0058] 용어 "이소프렌 엘라스토머"는 공지되어 있는 바와 같이, 이소프렌 단독중합체 또는 이소프렌 공중합체, 즉 천연 고무(NR), 합성 폴리이소프렌(IR), 각종 이소프렌 공중합체 및 이들 엘라스토머의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 디엔 엘라스토머를 의미하는 것으로 이해된다. 이소프렌 공중합체 중에서, 특히 이소부텐-이소

프렌(부틸 고무-IIR) 공중합체, 이소프렌-스티렌(SIR) 공중합체, 이소프렌-부타디엔(BIR) 공중합체 및 이소프렌-부타디엔-스티렌(SBIR) 공중합체를 언급할 수 있다. 당해 이소프렌 엘라스토머는 바람직하게는 천연 고무 또는 합성 시스-1,4 폴리이소프렌이다. 이들 합성 폴리이소프렌 중에서 시스-1,4 결합의 함량(mol%)이 90% 초과, 보다 바람직하게는 98% 초과하는 폴리이소프렌을 사용하는 것이 바람직하다.

[0059] 또 다른 특정 양태에 따라서, 특히 타이어 측벽 또는 튜브 없는 타이어를 위한 기밀 내부 고무 혼합물(또는 다른 기밀 성분)이 의도되는 경우, 본 발명에 따르는 조성물은 하나 이상의 본질적으로 포화된 디엔 엘라스토머, 특히 하나 이상의 EPDM 공중합체 또는 부틸 고무(염소화 또는 브롬화 가능)를 이들 공중합체가 단독으로 사용되거나 위에서 언급한 것과 같은 고도로 불포화된 디엔 엘라스토머, 특히 NR 또는 IR 또는 BR 또는 SBR과 혼합되는 것과 상관없이 함유될 수 있다.

[0060] 본 발명의 조성물은 단일 디엔 엘라스토머 또는 수 개의 디엔 엘라스토머의 혼합물을 함유할 수 있고, 디엔 엘라스토머는 디엔 엘라스토머 이외의 모든 유형의 합성 엘라스토머와 함께, 심지어는 엘라스토머 이외의 중합체, 예를 들면, 열가소성 중합체와 함께 사용되는 것도 가능하다.

[0061] II-2. PVAr 중합체 충전제

[0062] 본 발명의 조성물의 강화 중합체성 충전제는 화학식 1의 "Z"로 나타내어지는 (하나 이상의) 관능성 그룹을 함유하는 관능화된 폴리비닐방향족(PVAr)의 나노입자를 포함하는 필수 특성을 갖는다.

화학식 I

[0063] ≡Si-X

[0064] 위의 화학식 I에서,

[0065] Si는 규소 원자이고,

[0066] X는 하이드록실 그룹 또는 가수분해 가능한 1가 그룹이다.

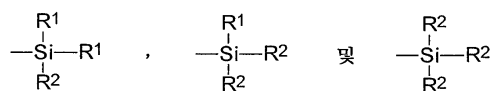
[0067] 당해 기술분야의 숙련가는 화학식 I의 시험시, 4가 규소 원자를 통해 PVAr에 결합되어 있는 하나 이상 3개 이하의 하이드록실 또는 가수분해 가능한 1가 그룹 X가 존재함을 쉽게 이해할 것이다.

[0068] 용어 "폴리비닐방향족"(PVAr로 약칭)은 본 발명에서는 정의상 비닐방향족 화합물의 모든 단독중합체(즉, 정의상 α 위치가 방향족 그룹으로 치환된 모든 비닐 단량체) 또는 적어도 주요 분획(바람직하게는 50% 이상, 보다 바람직하게는 70% 이상)이 비닐방향족 그룹을 포함하고 소 분획(바람직하게는 50% 미만, 보다 바람직하게는 30% 미만)이 다른 특성의 단량체 하나 이상으로부터 유도될 수 있는 모든 공중합체를 의미하는 것으로 이해된다.

[0069] 스티렌 화합물(정의상 스티릴 라디칼 함유 모든 단량체), 예를 들면, 스티렌, 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, α-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 2,4-디이소프로필스티렌, 4-3급-부틸스티렌, 메톡시스티렌, 3급-부톡시스티렌, 클로로스티렌 및 클로로메틸스티렌이 비닐방향족 화합물로서 특히 적합하다. 스티렌 화합물의 다른 바람직한 예로서 에틸비닐벤젠(이후 EVB로 약칭한다), 디비닐벤젠(DVB) 및 이의 다양한 이성체를 언급할 수 있다.

[0070] 바람직하게는, 다음 화학식 I에서, X는 할로젠, 특히 염소이거나 X는 화학식OR(여기서, O는 산소이고, R은 수소 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄 또는 측쇄 1가 탄화수소 그룹이다)을 충족시킨다.

[0071] "하이드록실실릴"(≡Si-OH) 또는 "알콕실실릴"(≡Si-OR', 여기서, R'는 바람직하게는 탄소수 1 내지 15의 탄화수소 라디칼, 보다 바람직하게는 알킬, 알콕시알킬, 사이클로알킬 및 아릴로부터 선택된 탄화수소 라디칼, 특히 C₁-C₈ 알킬, C₂-C₈ 알콕시알킬, C₅-C₁₀ 사이클로알킬 및 C₆-C₁₂아릴로부터 선택된 탄화수소 라디칼이다)라고 하는 관능성 그룹으로부터 선택된 Z 관능성 그룹이 특히 적합하다.



[0072] 본 발명에 바람직한 양태에 따라서, Z는 화학식 (여기서, 라디칼 R¹은 치환되거나 치환되지 않고, 동일하거나 상이하고, C₁-C₈ 알킬, C₅-C₈ 사이클로알킬 및 C₆-C₁₂아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 라디칼 R²는 치환되거나 치환되지 않고, 동일하거나 상이하고, 하이드록실, C₁-C₈ 알콕

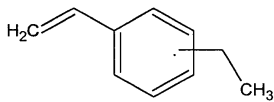
실 및 C₅-C₈ 사이클로알콕실로 이루어진 그룹으로부터 선택된다) 중의 하나를 충족시킨다.

[0073] 보다 바람직하게는, 상기 화학식들에서, 라디칼 R¹은 C₁-C₄ 알킬, 사이클로헥실 및 페닐, 특히 C₁-C₄ 알킬, 보다 특히 메틸 및 에틸로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 라디칼 R²는 하이드록실 및 C₁-C₆ 알콕실, 특히 하이드록실 및 C₁-C₄ 알콕실, 보다 특히 하이드록실, 메톡실 및 에톡실로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0074] 보다 더 바람직하게는, 라디칼 R¹ 중의 하나는 메틸 및 에틸로부터 선택되고, 라디칼 R²는 하이드록실, 메톡실 및 에톡실로부터 선택된다.

[0075] 바람직하게는, PVAr은 스티렌 단독중합체, 특히 폴리스티렌 또는 주요 중량 분획(바람직하게는 50% 이상, 보다 바람직하게는 70% 이상)의 스티렌 단위로부터 유도되는 공중합체, 예를 들면, 스티렌 단독중합체, 스티렌-DVB 공중합체 또는 스티렌-EVB 공중합체 또는 EVB-DVB 공중합체 또는 스티렌-EVB-DVB 공중합체이고, 당해 공중합체의 소 분획(바람직하게는 50% 미만, 보다 바람직하게는 30% 미만)은 다른 공단량체를 추가로 포함할 수 있다.

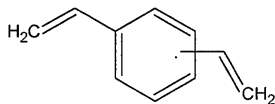
[0076] 분명히 나타내기 위해서, 스티렌 화합물 EVB 및 DVB에 대한 화학식을 스티렌과 비교하여 아래에 나타낸다:



[0077]

"EVB"(에틸비닐벤젠)

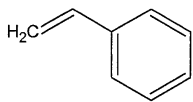
[0078]



[0079]

"DVB"(디비닐벤젠)

[0080]



[0081]

스티렌

[0082]

[0083] PVAr의 관능화는 최종 중합체에서, 예를 들면, 이의 잔류 이중 결합의 반응으로 수행될 수 있다.

[0083]

[0084] 바람직하게는, 당해 관능화는 관능성 그룹 Z를 함유하는 하나 이상의 초기 단량체에 의해 제공된다. 즉, PVAr은 한편으로는 제1 비닐방향족 공단량체(공단량체 A)와, 다른 한편으로는, 하나 이상의 제2 관능화된, 관능성 그룹 Z를 함유하는 공단량체(공단량체 B)의 공중합체이고, 당해 제2 공단량체의 몰 함량은 5% 초과, 특히 5 내지 30%, 특히 5 내지 20%이다.

[0084]

[0085] 공단량체 A는 바람직하게는 스티렌 공단량체이고, 보다 바람직하게는 스티렌, EVB, DVB 및 이들 단량체의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0085]

[0086] 바람직한 제1 양태에 따라서, 공단량체 B는 하이드록시실릴-(C₁-C₄) 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, (C₁-C₄)알콕시실릴(C₁-C₄)알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 및 이들 단량체의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, 이는 하이드록시실릴(C₁-C₄)알킬, 메톡시실릴(C₁-C₄)알킬 및 에톡시실릴(C₁-C₄)알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 및 이들 단량체의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 특히 하이드록시실릴프로필, 메톡시실릴프로필 및 에톡시실릴프로필 아크릴레이트 및 메타크릴레이트로부터 선택되고, 보다 특히 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트 및 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트로부터 선택된다.

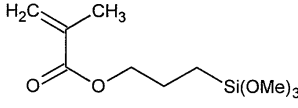
[0086]

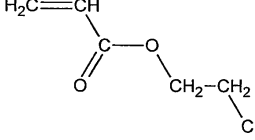
[0087] 바람직한 제2 양태에 따라서, 공단량체 B는 스티릴(C₁-C₄)알킬하이드록시실란, 스티릴(C₁-C₄)알킬(C₁-C₄)알콕시실란 및 이들 단량체의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, 이는 스티릴(C₁-C₄)알킬하이드록시실란, 스티릴(C₁-C₄)알킬메톡시실란 및 스티릴(C₁-C₄)알킬에톡시실란 및 이들 단량체의 혼합물로부터 선택되고, 특히 스티릴에틸하이드록시실란, 스티릴에틸메톡시실란 및 스티릴에틸에톡시실란으로부터 선택된다.

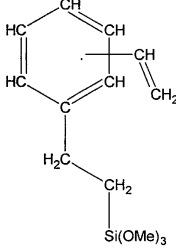
[0087]

보다 특히, 스티릴에틸트리메톡시실란(또는 트리메톡시실릴에틸스티렌)이 사용된다.

[0088] 관능성 그룹 Z를 함유하는 당해 공단량체 B에 대해 위에서 언급한 바람직한 몰 함량이 제공되는 경우, 상기 공단량체는 바람직하게는 10% 초과, 보다 바람직하게는 10 내지 30%, 특히 15 내지 30%인 중량 함량으로 사용된다.

[0089] 유형 B의 공단량체는 익히 알려져 있고, 특히 화학식  의 트리메톡시실릴프로필 메타

크릴레이트(MTSP로 약칭), 화학식  의 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트

(ATSP) 및 화학식  의 트리메톡시실릴에틸스티렌(TSES) 또는 스티릴에틸트리메톡시실란으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 공단량체이다.

[0090] 본 발명의 하나의 특히 바람직한 양태에 따라서, 관능화된 PVAR은 또한 고온에서 충전제의 형태를 유지하기 위해서 가교결합된 상태, 즉 3차원 형태로 존재한다.

[0091] 이러한 가교결합은 공지된 수단에 의해, 예를 들면, 후처리를 사용하거나, 보다 바람직한 양태에 따라서, 하나 이상의 개시 공단량체에 의해 제공될 수 있는데, 물론 당해 공단량체는 적어도 2관능성이다. 즉 중합 동안 3차원 PVAR 네트워크를 생성시킬 수 있는 적어도 제2 관능성 그룹을 함유한다.

[0092] 당해 가교결합 공단량체(이후 공단량체 C라고 한다)는 바람직하게는 부가 반응에 의해 중합될 수 있는 공단량체이다. 이는 비닐방향족(상기 공단량체 A와 동일하거나 상이하)이거나 비닐방향족이 아닐 수 있다.

[0093] 보다 바람직하게는, 2개의 불포화 그룹, 특히 라디칼 경로에 의해 중합시킬 수 있는 에틸렌성 그룹을 함유하는 공단량체가 공단량체 C로서 적합하고, 특히 폴리올, 특히 디올 또는 트리올(예: 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및 트리메틸올프로판)의 디(메트)아크릴레이트, 알킬렌 디(메트)아크릴아미드(예: 메틸렌 비스-아크릴아미드), 비닐방향족 화합물, 바람직하게는 둘 이상의 비닐 그룹을 함유하는 스티렌 화합물(예: 디소프로페닐벤젠(DIB), 디비닐벤젠(DVB), 트리비닐벤젠(TVB)) 및 이들 공단량체의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0094] 상기 관능성 그룹 Z를 함유하는 공단량체(공단량체 B)를 가교결합 공단량체로서 사용할 수도 있는데, 단 당해 공단량체 B는 적어도 2관능성이고, 바람직하게는 라디칼 경로에 의해 다른 공단량체와 공중합가능하다.

[0095] 특히, 가교결합 공단량체가 비닐방향족 단량체, 특히 스티렌 공단량체인 경우, 가교결합 공단량체의 중량 함량은 바람직하게는 1% 초과, 보다 바람직하게는 5% 초과, 특히 10 내지 30%이다.

[0096] 다양한 기타 공단량체, 예를 들면, 부타디엔, 이소프렌 및 피페릴렌과 같은 디엔 단량체를 소량으로, 바람직하게는 단량체 총 중량의 20% 미만으로 임의로 가할 수 있다.

[0097] Z-관능화된 PVAR은 비닐방향족 단독중합체 또는 공중합체를 관능화하기에 적합한 합성 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0098] 바람직하게는, 이러한 합성은 하나(하나 이상)의 비닐방향족 제1 단량체(공단량체 A)와 하나(하나 이상)의 제2 공단량체(비닐방향족이거나 비닐방향족이 아닌 공단량체 B)(이는 라디칼 경로에 의해 자체 중합 가능하고 상기 관능성 그룹 Z를 함유한다)의 라디칼 중합에 의해 수행되고, 2개의 공단량체 A와 B는 유리하게는 위에서 설명한 바와 같이 가교결합 기능을 하는 하나(하나 이상)의 제3 단량체(공단량체 C)에 의해 보충될 수 있다.

- [0099] 이러한 합성의 일반적인 원리는 익히 알려져 있고, MTSP의 존재하에 특히 Z(알콕시실란 또는 하이드록시실란)-관능화된 폴리스티렌의 라디칼 유화 중합[참조: Macromolecules 2001, 34, 5737 and Macromolecules 2002, 35, 6185]에 적용되거나 DVB의 존재하의 가교결합되지만 관능화되지 않은 폴리스티렌의 합성[참조: Polymer 2000, 41, 481]에 적용된다. 이들 문헌에 기재되어 있는 중합체는 도료, 잉크, 자기 유체, 종이, 바이오기술과 같은 다양한 응용을 위해 의도된다. 강화 충전제, 특히 타이어용 디엔 엘라스토머 매트릭스에서의 응용에 대한 언급은 없다.
- [0100] 바람직하게는, 위에서 기재한 합성의 경우, 공단량체 A는 스티렌, EVB, DVB 및 이들 단량체의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 스티렌 단량체이다. 관능화 공단량체 B는 바람직하게는 MTSP, ATSP, TSES 및 이들 단량체의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 임의의 가교결합 공단량체 C는 바람직하게는 DIB, DVB, TVB 및 이들 단량체의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 스티렌 화합물이다.
- [0101] 따라서, Z-관능화된, 특히 가교결합된 PVAr 나노입자를 물 중의 유액으로, 즉 라텍스의 형태(통상적으로, 예를 들면, 물 1ℓ 당 중합체 100g)로 수득할 수 있다. 용어 "중합체 라텍스"는 수성 매질 중의 중합체 입자의 현탁액 또는 유액으로 이루어진 콜로이드 시스템으로서 공지된 방식으로 이해되어야 함을 상기한다.
- [0102] 도 1에 재현되어 있는 바와 같이, 위의 섹션 I-1-A에서 설명한 바와 같이 TEM으로 확인된 이들 PVAr 나노입자는 바람직하게는 실질적으로 구형(및 따라서 나노비드의 형태)의 소립자 형태로 독립된 상태 또는 자체 집합될 가능성이 있는 응집체로 존재한다. 응집체당 나노입자의 수는 통상적으로 2 내지 100이다. 섹션 I-1-A에 기재된 바와 같이 TEM으로 측정될 수 있는 이들 나노비드의 평균 직경은 바람직하게는 10 내지 100nm, 보다 바람직하게는 10 내지 60nm, 특히 10 내지 40nm이다.
- [0103] 본 발명의 고무 조성물에서, PVAr 충전제 함량은 바람직하게는 10 내지 100phr(phr은 고무 100부당 중량부임을 상기한다)이다. 충전제의 낮은 밀도로 인해, 당해 함량은 유리하게는 10 내지 80phr, 보다 더 바람직하게는 20 내지 50phr이다.
- [0104] 바람직하게는, PVAr 충전제는 또한 강화 충전제의 총 함량의 80용적% 초과, 보다 바람직하게는 90용적% 초과로 구성하고, 당해 총 함량의 소 분획(바람직하게는 20용적% 미만, 보다 바람직하게는 10용적% 미만)은 또 다른 강화 충전제, 예를 들면, 무기 강화 충전제 또는 카본 블랙으로 이루어질 수 있다. 유리하게는, 강화 충전제의 전체 함량은 PVAr 충전제로 구성된다.
- [0105] 용어 "무기 강화 충전제"는 본원에서는 이의 색 및 이의 기원(천연 또는 합성)에 상관없이, "백색" 충전제, "투명" 충전제 또는 심지어 카본 블랙과 상반되는 "비블랙" 충전제라고도 하는 무기 또는 미네랄 충전제를 의미하는 것으로 이해되고, 이러한 무기 충전제는 중간체 커플링제 이외의 수단없이 단독으로 타이어 제조용 고무 조성물을 강화시킬 수 있고, 다시 말해 이의 강화 기능에 있어서 통상적인 타이어 등급 카본 블랙 충전제를 대체할 수 있다.
- [0106] PVAr 충전제와 함께 사용될 수 있는 무기 강화 충전제로서, 규산형의 미네랄 충전제, 특히 실리카(SiO₂) 또는 알루미늄 함유 유형의 미네랄 충전제, 특히 알루미늄(Al₂O₃)가 특히 적합하다. 사용되는 실리카는 당해 기술분야의 숙련인에게 알려져 있는 강화 실리카, 특히 BET 표면적 및 CTAB 비표면적이 둘 다 450m²/g 미만, 바람직하게는 30 내지 400m²/g인 침강 실리카 및 열분해 실리카일 수 있다. 고분산성 침강 실리카(HDS 실리카)의 예로서, 실리카 울트라실(Ultrasil) 700 및 울트라실 7005[공급원: 테구사(Degussa)], 실리카 제오실(Zeosil) 1165MP, 1135MP 및 1115MP[공급원: 로디아(Rhodia)], 및 국제 공개공보 제WO 03/016387호에 기재되어 있는 실리카를 언급할 수 있다. 강화 알루미늄의 예로서, 알루미늄 "A125" 또는 "CR125" "바이칼록스(Baikalox)"[공급원: 바이코우스키(Baikowski)], "APA-100RDX"[공급원: 콘데아(Condea)], "알루미늄옥사이드(Aluminoxid) C"[공급원: 테구사] 및 "AKP-G015"[공급원: 스미토모 케미칼스(Sumitomo Chemicals)]를 언급할 수 있다.
- [0107] 카본 블랙, 예를 들면, 타이어에 통상적으로 사용되는 HAF, ISAF 또는 SAF 유형의 블랙(예: 의도하는 용도에 따라 고 강화 블랙 N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375 등 또는 고급 시리즈의 블랙, 예를 들면, N660, N683, N772)를 PVAr 충전제와 결합시킬 수 있다.
- [0108] 총 강화 충전제에 존재하는 카본 블랙의 양은 광범위하게 변할 수 있고, 바람직하게는 PVAr 충전제의 양보다 적다. 유리하게는, 카본 블랙을 낮은 함량 또는 매우 낮은 함량, 바람직하게는 10phr 미만, 보다 바람직하게는 6phr 미만, 예를 들면, 0 내지 3phr의 함량으로 사용할 수 있다. 당해 조성물은 PVAr 중합체성 충전제에 의해 제공된 통상적인 성능 특성을 손상시키지 않으면서 특히 제시된 범위 내에서 카본 블랙의 착색(블랙 착색제) 및

UV 방지 특성의 이점을 얻는다.

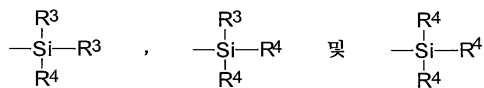
- [0109] 바람직하게는, 본 발명의 조성물 중의 전체 강화 충전제 함량은 20 내지 400phr, 보다 바람직하게는 30 내지 200phr이다.
- [0110] II-3. PVAr 충전제 마스터배치
- [0111] 본 발명을 수행하는 공지된 최상의 양태에 따라서, 위에서 기재한 PVAr 나노입자를 마스터배치를 통해서 본 발명의 고무 조성물에 혼입시킨다. 즉, 이들 입자는 최종 고무 조성물에 보다 쉽게 혼입시키기 위해서 하나 이상의 디엔 엘라스토머와 예비배합된다.
- [0112] 용어 "마스터배치"는 알려져 있는 바와 같이 하나 이상의 엘라스토머(보다 일반적으로는 중합체)와 강화 충전제를 사용이 용이한 최종 엘라스토머(또는 중합체) 조성물의 전구체 화합물로서 배합시킴을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0113] 위에서 기재한 적어도 관능화된 PVAr 충전제와 디엔 엘라스토머(또는 디엔 엘라스토머의 혼합물)를 포함하는 마스터배치는 본 발명의 또 다른 주제를 구성한다.
- [0114] 당해 마스터배치는 디엔 엘라스토머 라텍스와 관능화된 PVAr 라텍스를 수득하는 단계, 라텍스를 친밀하게 혼합하는 단계, 수득된 혼합물을 침전시키는 단계 및 수득된 침전물을 세척하고 건조시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있고, 당해 방법은 본 발명의 또 다른 주제이다.
- [0115] 디엔 엘라스토머 라텍스는 유액으로서 이미 이용 가능한 엘라스토머(예: SBR 유액)로 이루어질 수 있거나, 일반적으로 계면활성제를 통해 유기 용매와 물과의 혼합물(유기 용매는 응집 또는 침전시 사라진다)에 유화된 유액 중의 디엔 엘라스토머(예: SBR 용액)으로 이루어질 수 있다.
- [0116] 2개의 라텍스를 친밀하게 혼합하는 단계는 중합체 충전제가 디엔 엘라스토머 속에 적절히 분포되고 시스템을 균질화하여 고형물 농도가 바람직하게는 20 내지 500g/ℓ, 보다 바람직하게는 50 내지 350g/ℓ 인 라텍스 혼합물을 형성하도록 수행된다. 바람직하게는, 2개의 출발 라텍스는 혼합되기 전에 물로 희석(예를 들면, 라텍스 1용량 당 물 1용량)된다.
- [0117] 2개의 라텍스의 혼합물은 당해 기술분야의 숙련인에게 알려져 있는 방법에 의해, 예를 들면, 기계적 작용 또는 응고제의 작용에 의해 침전될 수 있다.
- [0118] 응고제는 물과 혼화성이지만 엘라스토머에 대한 용매는 아닌 (또는 불량한 용매인) 액체 화합물로서, 예를 들면, 염수 수용액, 바람직하게는 알콜 또는 하나 이상의 알콜 함유 용매 혼합물(예: 알콜과 물 또는 알콜과 톨루엔)이다. 보다 바람직하게는, 응고제는 메탄올 또는 이소프로판올과 같은 알콜이다.
- [0119] 응고는 바람직하게는 실온에서 대용량의 응고제 속에서 교반함으로써 수행된다. 통상적으로, 2개의 희석된 라텍스의 총 용량과 거의 동일한 용량의 알콜을 사용한다. 당해 단계 동안, 2개의 라텍스의 혼합물을 응고제에 부어 넣는 것이 바람직하고, 반대로 수행하는 것은 바람직하지 않다.
- [0120] 세척하고 건조시킨 후, 마스터배치는 적어도 선택된 디엔 엘라스토머(예: NR 또는 SBR)과 엘라스토머 매트릭스 속에 매봉된 PVAr 나노입자를 포함하는 "고무 크럼(crumb)"이라고 하는 형태로 수득된다.
- [0121] 임의로, 각종 첨가제를 이들이 마스터배치에 대해 적합한 것(예: 안정제, 착색제 및 UV 방지제로서의 카본 블랙, 가스제, 산화방지제 등)으로 의도되든지 마스터 배치가 목적으로 하는 최종 고무 조성물에 대해 적합한 것(예: 커플링제)으로 의도되든지에 상관없이 마스터배치에 혼입될 수 있다.
- [0122] 마스터배치의 엘라스토머는 본 발명의 고무 매트릭스의 디엔 엘라스토머와 동일할 수 있거나 동일하지 않을 수 있는 디엔 엘라스토머일 수 있다. 동일한 디엔 엘라스토머를 사용하고 조성물용으로 의도되는 최종 함량으로 마스터배치 중의 PVAr 함량을 조절하여, 이후에 본 발명의 조성물 제조 동안 디엔 엘라스토머를 가할 필요가 없도록 하는 것이 유리할 수 있다.
- [0123] II-4. 커플링제
- [0124] 실리카와 같은 무기 강화 충전제와 마찬가지로, Z-관능화된 PVAr 충전제는 이의 입자와 디엔 엘라스토머의 표면 간의 충분한 결합을 확립하고 강화 충전제가 본 발명의 조성물에서 이의 기능을 충분히 완수하도록 하기 위해서 커플링제(결합제라고도 한다)의 사용을 필요로 한다.
- [0125] 커플링제, 적어도 2관능성 커플링제는 특히 간략화된 화학식 Y-T-U의 구조[여기서, Y는 충전제에 물리적으로 및

/또는 화학적으로 결합할 수 있는 관능성 그룹(관능성 그룹 Y)를 나타내고, U는 황 원자를 통해 디엔 엘라스토머에 물리적으로 및/또는 화학적으로 결합할 수 있는 관능성 그룹(관능성 그룹 U)를 나타내고, T는 Y가 U에 결합되도록 하는 2가 그룹이다]를 갖는다.

- [0126] 커플링제는 특히 알고 있는 바와 같이, 충전제에 대해서는 활성인 관능성 그룹 Y를 포함할 수 있지만 엘라스토머에 대해 활성인 관능성 그룹 U는 갖지 않는 단순한 커버링제와 혼돈되어서는 안 된다.
- [0127] 다양한 유효성을 갖는 (실리카/디엔 엘라스토머) 커플링제는 다수의 문헌에 기재되어 있고 당해 기술 분야의 숙련인에게 익히 알려져 있다. 타이어 제조에 사용될 수 있는 디엔 고무 조성물에서 무기 강화 충전제(예: 실리카)와 디엔 엘라스토머를 효과적으로 결합시킬 수 있는 커플링제, 특히 다관능성 오가노실란 또는 관능성 그룹 U 및 Y를 함유하는 폴리오가노실록산을 사용할 수 있다.
- [0128] 특히 폴리실파이드 실란이 사용되고, 이는 국제 공개공보 제WO 03/002648호 및 제WO 03/002649호에 기재되어 있는 바와 같이 이의 특정 구조에 따라서 "대칭성" 또는 "비대칭성"이다.
- [0129] 화학식 II를 충족하는 "대칭성" 폴리실파이드 실란이 본 발명을 수행하는 데 특히 적합하며, 아래 주어진 정의는 제한적이지 않다:

화학식 II

- [0130] Q-A-S_n-A-Q
- [0131] 위의 화학식 II에서,
- [0132] n은 2 내지 8(바람직하게는 2 내지 5)의 정수이고,
- [0133] A는 2가 탄화수소 라디칼(바람직하게는 C₁-C₁₈ 알킬렌 그룹 또는 C₆-C₁₂ 아릴렌 그룹, 보다 특히 C₁-C₁₀ 알킬렌 그룹, 특히 C₁-C₄ 알킬렌 그룹, 특히 프로필렌)이고,



- [0134] Q는 화학식 [여기서, 라디칼 R³은 치환되거나 치환되지 않고, 동일하거나 상이하고, C₁-C₁₈ 알킬, C₅-C₁₈ 사이클로알킬 또는 C₆-C₁₈ 아릴 그룹(바람직하게는 C₁-C₆ 알킬 그룹, 사이클로헥실 또는 페닐 그룹, 특히 C₁-C₄ 알킬 그룹, 보다 특히 메틸 및/또는 에틸)을 나타내고, 라디칼 R⁴는 치환되거나 치환되지 않고, 동일하거나 상이하고, 하이드록실 그룹, C₁-C₁₈ 알콕실 또는 C₅-C₁₈ 사이클로알콕실 그룹(바람직하게는 하이드록실 그룹, C₁-C₆ 알콕실 및 C₅-C₈ 사이클로알콕실로부터 선택된 그룹, 보다 바람직하게는 C₁-C₄ 하이드록실 및 C₁-C₄ 알콕실로부터 선택된 그룹, 보다 특히 하이드록실, 메톡실 및 에톡실로부터 선택된 그룹)을 나타낸다] 중의 하나를 충족시킨다.

- [0135] 위의 화학식 II를 충족시키는 폴리실파이드 실란의 혼합물, 특히 시판되는 표준 혼합물의 경우, "n"의 평균 값은 바람직하게는 2 내지 5의 관능가, 바람직하게는 4에 근접하는 관능가이다. 그러나, 본 발명은, 예를 들면, 디실파이드 실란(n=2)를 사용하여 유리하게 수행될 수도 있다.

- [0136] 폴리실파이드 실란의 예로서, 보다 특히 비스((C₁-C₄)알콕실(C₁-C₄)알킬실릴(C₁-C₄)알킬)) 폴리실파이드(특히, 디실파이드, 트리실파이드 및 테트라실파이드), 예를 들면, 비스(3-트리메톡시실릴프로필 또는 비스(3-트리에톡시실릴프로필)폴리실파이드를 언급할 수 있다. 이들 화합물 중에서 화학식 [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂의 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라실파이드(TESPD로 약칭) 또는 화학식 [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂의 비스(트리에톡시실릴프로필)디실파이드(TESPD로 약칭)가 특히 사용된다.

- [0137] 유리한 커플링제의 예로서, 국제 공개공보 제WO 02/083782호에 기재되어 있는 비스(C₁-C₄)모노알콕실(C₁-C₄)디알킬실릴프로필 폴리실파이드(특히 디실파이드, 트리실파이드 및 테트라실파이드), 보다 특히 비스(모노에톡시디메틸실릴프로필) 테트라실파이드 또는 디실파이드를 또한 언급할 수 있다.

- [0138] 상기 폴리실파이드 알콕실실란 이외의 커플링제의 예로서, 국제 공개공보 제WO 02/30939호 및 제WO 02/31041호에 기재되어 있는 2관능성 폴리오가노실록산 또는 기타 하이드록시실란 폴리실파이드(위의 화학식 II에서,

R⁴=OH)를 특히 언급할 수 있다.

- [0139] 본 발명에 따르는 조성물에서, 커플링제의 함량은 유리하게는 10phr 미만이고, 일반적으로 가능한한 소량의 커플링제를 사용하는 것이 바람직한 것으로 이해된다. 당해 함량은 바람직하게는 7phr 미만, 보다 바람직하게는 5phr 미만, 특히 0.5 내지 4phr이다.
- [0140] 커플링제는 본 발명의 조성물의 디엔 엘라스토머에 예비그래프팅(관능성 그룹 U를 통해)될 수 있고, 이렇게 관능화되거나 "예비커플링된" 엘라스토머는 중합체성 충전제의 경우에 유리 관능성 그룹 Y를 포함한다. 커플링제는 또한 PVAr 충전제에 이의 관능성 그룹 Z를 통해 예비그래프팅(관능성 그룹 Y를 통해)될 수 있고, 이렇게 "커플링된" 충전제는 유리 관능성 그룹 U를 통해 디엔 엘라스토머에 결합될 수 있다. 그러나, 경화되지 않은 상태에서의 조성물의 보다 우수한 가공성으로 인해, 중합체성 충전제에 그래프팅되거나 유리 상태(즉 그래프팅되지 않은 상태)인 커플링제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0141] II-5. 각종 첨가제
- [0142] 본 발명에 따르는 고무 조성물은 타이어 제조용 엘라스토머 조성물에 통상적으로 사용되는 표준 첨가제, 예를 들면, 가스제 및 오일 증량제(이는 방향족 또는 비방향족 오일이든 상관없다), 안료, 보호제, 예를 들면, 오존 방지 왁스, 화학적 오존방지제, 산화방지제, 항피로제, 강화 또는 가스성 수지, 메틸렌 수용체(예: 페놀성 노블락 수지) 또는 메틸렌 공여제(예: HMT 또는 H3M), 황 또는 황 공여제 및/또는 퍼옥사이드 및/또는 비스말레이미드를 기본으로 하는 가교결합 시스템, 가황 촉진제 및 가황 활성제의 일부 또는 모두를 포함한다.
- [0143] 바람직하게는, 이들 조성물은 바람직하게는 비방향족 또는 매우 약간 방향족 가스제로서 나프텐계 오일, 파라핀계 오일, MES 오일, TDAE 오일, 글리세롤 에스테르(특히 트리올레에이트), 바람직하게는 30℃를 초과하는 높은 T_g를 갖는 탄화수소 가스화 수지 및 이들 화합물의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함한다. 이러한 바람직한 가스제의 전체 함량은 바람직하게는 10 내지 50phr, 보다 바람직하게는 20 내지 40phr이다.
- [0144] 이들 탄화수소 가스화 수지(용어 "수지"는 정의상 고형 화합물에 부여됨을 상기한다)들 중에서, 특히 α-피넨, β-피넨, 디펜텐 또는 폴리리모넨, C5 유분, 예를 들면, C5 유분/스티렌 공중합체를 언급할 수 있고, 이들은 단독으로 또는 MES 또는 TDAE 오일과 같은 가스화 오일과 함께 사용된다.
- [0145] 위에서 기재한 강화 충전제(즉, 필요한 경우, PVAr 중합체성 충전제 + 카본 블랙 및/또는 무기 충전제, 예를 들면 HDS 실리카)에 의도하는 용도에 따라서, 예를 들면, 착색 타이어 측벽 또는 트레드에 사용될 수 있는, 불활성(비강화) 충전제, 예를 들면, 점토, 벤토나이트, 활석, 백악 및 카울린 입자를 부가할 수도 있다.
- [0146] 이러한 조성물은 커플링제 이외에 무기 강화 충전제에 대한 커플링 활성제 또는 커버링제(관능성 그룹 Y만 포함) 또는 보다 일반적으로 알려진 바와 같이 고무 매트릭스 속에서 무기 충전제의 분산의 향상 및 조성물의 점도 감소로 인해 미경화 상태에서 이의 가공성을 향상시킬 수 있는 가공 조제를 또한 함유할 수 있는데, 이러한 제제는, 예를 들면, 가수분해성 실란, 예를 들면, 알킬알콕시실란(특히 알킬트리에톡시실란), 폴리올, 폴리에테르(예: 폴리에틸렌 글리콜), 1급, 2급 또는 3급 아민(예: 트리알칸올아민), 하이드록시화 또는 가수분해성 폴리오가노실록산, 예를 들면, α, ω-디하이드록시폴리오가노실록산(특히 α, ω-디하이드록시폴리디메틸실록산)이다.
- [0147] II-6. 고무 조성물의 제조
- [0148] 본 발명의 조성물은 적합한 혼합기에서 당해 기술분야의 숙련자에게 익히 알려져 있는 일반적인 절차에 따라서, 예를 들면, 2개의 연속 제조 단계, 즉 소정의 최대 온도(본원에서는 110 내지 190℃, 바람직하게는 120 내지 170℃) 이하의 고온에서 열기계적으로 처리 또는 혼련시키는 제1 단계("비생산" 단계라고 한다) 및 통상적으로 120℃ 미만, 예를 들면, 60 내지 100℃의 저온에서 기계적 처리 단계("생산" 단계라고 한다)(가공 단계 동안 가교결합 및 가황 시스템이 혼입된다)를 사용하여 제조된다.
- [0149] 알려진 최상의 실행 방법에 따라서, PVAr 나노입자를 본 발명의 조성물에 위에서 기재한 마스터배치 형태로 혼입시킨다.
- [0150] 예로서, 가황 시스템, 특히 마스터배치 중의 PVAr 충전제 및 이의 커플링제를 제외한 본 발명의 조성물의 모든 성분을 제1 "비생산" 단계 동안에 조성물의 디엔 엘라스토머(또는 디엔 엘라스토머의 혼합물)에 혼련시켜 친밀하게 혼입시키고, 즉 이들 각종 기본 성분을 혼합기에 도입시키고 하나 이상의 단계에서 소정의 최고 온도에 도

달할 때까지 열기계적으로 혼합한다. 당해 "비생산" 단계에서의 총 혼합 시간은 바람직하게는 1 내지 15분이다.

- [0151] 제1 "비생산" 단계 동안 이런식으로 수득한 화합물을 냉각시킨 후, 가황 시스템을 저온에서 일반적으로 2롤 밀(mi11)과 같은 외부 믹서에 혼입시킨다. 이어서, 모든 성분들을 수 분 동안, 예를 들면, 2 내지 15분 동안 혼합(생산 단계)한다.
- [0152] 적합한 가황 시스템은 바람직하게는 황과 촉진제를 기본으로 한다. 황의 존재하에 디엔 엘라스토머에 대한 가황 촉진제로서 작용할 수 있는 화합물, 특히 2-머캅토벤조티아질 디설파이드(MBTS로 약칭), N-사이클로헥실-2-벤조티아질 설펜아미드(CBS로 약칭), N,N-디사이클로헥실-2-벤조티아질 설펜아미드(DCBS로 약칭), N-3급-부틸-2-벤조티아질 설펜아미드(TBBS로 약칭), N-3급-부틸-2-벤조티아질 설펜아미드(TBSI로 약칭) 및 이들 화합물의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 화합물을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 설펜아미드형의 1차 촉진제를 사용한다.
- [0153] 산화 아연, 스테아르산과 같은 지방산, 구아니딘 유도체(특히 디페닐구아니딘) 등과 같은 공지된 각종 2차 촉진제 또는 가황 활성제를 당해 가황 시스템에 부가할 수 있는데, 이는 제1 "비생산" 단계 동안 및/또는 생산 단계 동안 혼입된다. 황 함량은 바람직하게는 0.5 내지 3.0phr인 반면 제1 촉진제의 함량은 바람직하게는 0.5 내지 5.0phr이다.
- [0154] 이렇게 수득된 최종 조성물을 특히 실험실 확인용으로, 예를 들면, 필름 또는 시트의 형태로 캘린더링하거나, 예를 들면, 승용 차량용 타이어 트레드로서 사용될 수 있는 고무 스트립의 형태로 압출시킨다.
- [0155] 가황(또는 경화)은 일반적으로 130 내지 200℃의 온도에서, 특히 경화 온도, 채택된 가황 시스템 및 해당 조성물의 가황 속도에 따라서, 예를 들면, 5 내지 90분 사이에서 달라질 수 있는 충분한 시간 동안 공지된 방식으로 수행된다.
- [0156] III. 예시적인 양태
- [0157] III-1. 시험 1
- [0158] 다음 예시적인 양태에 있어서, Z-관능화되고 가교결합된 PVAr 충전제를 4개의 상이한 단량체, 즉 스티렌, EVB, DVB 및 MTSP의 라디칼 중합에 의해 합성한 후, PVAr 충전제의 라텍스와 디엔 엘라스토머(SBR)의 라텍스를 동시 침전시켜 수득한 마스터배치 형태로 본 발명의 고무 조성물에 혼입시킨다.
- [0159] 특히 바람직한 하나의 양태에 따라서, 관능성 그룹 Z를 함유하는 단량체(여기서는 MTSP)의 중량 함량은 20 내지 30%이고, 가교결합 단량체(여기서는 DVB)의 중량 함량은 10 내지 30%이고, 스티렌성 단위(즉, 당해 경우, EVB 및 DVB)의 총 중량 분율은 70%를 초과한다.
- [0160] III-1-A. PVAr 충전제의 합성
- [0161] 반응기에 스티렌, MTSP(공급원: 알드리히) 및 DVB/EVB 혼합물[사실상 DVB 50%와 EVB의 이성체 50%를 함유하는 DVB 제품, 제조원: 플루카(Fluka)]를 동시에 도입시켜 pH 7로 완충된 매질에서 라디칼 유화 중합을 수행하는데, 당해 혼합물은 미리 1M 수산화나트륨 수용액(DVB/EVB 200ml당 3×165ml)으로 3회 세척한 후, 중성 pH에 도달할 때까지 물로 세척한다.
- [0162] 수용액이 사용되는 경우, 각종 단량체를 미리 질소 스파징(sparging)시키는데, SDS 용액(분말 형태로 스파징)은 제외한다. 기계적 교반기 및 냉각기가 장착된 1.5ℓ 반응기에서 반응을 수행한다. 물 845ml를 도입하고 교반하면서 30분 동안 질소로 스파징한 후, 계면활성제로서 0.9mol/ℓ 나트륨 도데실설페이트(SDS) 수용액 50ml 및 인산수소나트륨과 인산이수소암모늄의 등물 1mol/ℓ 완충 용액 50ml를 연속해서 도입시킨다. pH 7로 완충되고 150rpm으로 서서히 교반되고 60℃로 가열된 당해 용액에 스티렌 36.4g(즉 중량 분율 37%), MTSP 24.8g(중량 분율 25%), DVB 18.7g(중량 분율 19%) 및 EVB 18.7g(중량 분율 19%)(단량체 총량 98.6g)으로 구성된 단량체 충전 물을 가한다.
- [0163] 이어서, 생성된 유액에 격렬하게 교반(350rpm)하면서 과황산칼륨 수용액(0.125mol/ℓ) 36ml를 가한다. 2시간 45분 동안 60℃에서 교반한 후, 하이드로퀸 수용액(0.5mol/ℓ) 18ml를 중합 매질에 가한다. 반응 매질을 냉각시킨 후, 엘라스토머와 혼합한다(고형물 함량으로서 측정된 전환율은 95%이다).
- [0164] 이렇게 수득한 관능화되고 가교결합된 PVAr 충전제는 중합체 약 10중량%를 포함하는 라텍스 형태로 존재하며, 나머지(약 90%)는 물로 이루어진다.

- [0165] 충전제 라텍스를 섹션 I-1-A에 기재된 바와 같이 확인한다. 도 1의 TEM 현미경 사진은 나노입자(소립자)가 주로 직경이 20 내지 60nm인 나노비드의 형태로 존재함을 보여준다. 평균 환형 직경은 30nm(표준 편차 6nm)이다.
- [0166] 당해 단계에서, 규소 함량을 분석함으로써 MTSP 단량체로부터 제공된 (Z로) 관능화도를 측정하기 위해서 PVAr 충전제를 분리하고 건조시키며, 과정은 다음과 같다:
- [0167] 소성 및 수득된 회분(ash)의 알칼리성 용합에 의해 수성 매질에 시험편을 용해시키는 제1 단계 및
- [0168] 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광학(ICP/AES)에 의해 규소를 정량적으로 분석하는 제2 단계.
- [0169] 보다 정밀하게는, 과정은 다음과 같다: 시험편을 525℃에서 2시간 동안 소성시킨다. 수득한 회분을 1150℃(±50℃)에서 리튬 테트라보레이트(예를 들면 소성 충전제 1g당 2g)를 사용하여 약 25분 동안 용합 처리한다. 냉각시킨 후, 전체 용합된 물질을 80℃에서 물 속에서 2%로 희석된 염산에 용해시킨다. 그 다음, 용액을 눈금부착 플라스크로 옮기고 조절한다.
- [0170] 눈금부착 플라스크의 내용물에 대한 규소 분석을 ICP/AES에 의해 수행한다. 수용액을 도입 시스템을 통해 아르곤 플라즈마로 보내고, 여기서 탈용매화, 분무화 및 존재하는 원자의 여기/이온화가 일어난다. 251.611nm에서의 규소 방출 라인을 분광기를 통해 선택한 후, 상응하는 원소의 공인 표준 용액으로부터 작성된 보정 곡선과 비교하여 정량화한다(방출 라인의 강도 I는 상응하는 원소의 농도 C에 비례한다).
- [0171] 결과를 수확식 $%Si = C \times V \times (100/M)$ [여기서, C는 Si 농도(mg/l)이고, V는 눈금부착 플라스크의 용적(l)이고, M은 시험편의 질량(mg)이다]에 따라서 건조 시험편(105℃에서 2시간 동안 예비건조됨)에 대한 규소의 양(질량%)으로 나타낸다.
- [0172] 측정값을 동일한 방식으로 합성된 폴리(스티렌-DVB-EVB) 대조군의 값과 비교한다.
- [0173] 아래 결과는 PVAr 충전제에 존재하는 규소가 분명히 MTSP 단량체에 의해 제공된 PVAr의 관능화로 인한 것임을 입증한다.

Si 함량(±0.2%)	MTSP 비함유	MTSP 함유
분석값(%)	검출 안 됨	2.9%

- [0175] 생성된 분말을 또한 ²⁹Si NMR에 의해 CPMAS 모드(200MHz AV 분광계; 4kHz 회전 속도)로 분석한다. 분석 결과, 위에서 기재한 바와 같이 Si-X형 규소의 특성인 -41ppm 내지 -38ppm의 주요 피쳐(feature)를 드러낸다.
- [0176] 충전제의 밀도를 헬륨 비중병을 사용하여 분말로 측정하면, 수득된 값은 1.1g/cm³이다.
- [0177] III-1-B. 마스터배치의 제조
- [0178] 이어서, PVAr 충전제 라텍스를 상기 섹션 II-3에 나타낸 바와 같이 마스터배치 수득용 SBR 디엔 엘라스토머에 직접 혼입시킨다. 의도하는 최종 고무 조성물에서와 같이 마스터배치 중의 의도된 PVAr 충전제 함량은 39phr이다.
- [0179] SBR 라텍스를 다음 조건하에 당해 분야의 숙련자에게 공지된 방식으로 제조한다: 중합 온도 5℃; 계면활성제: 나트륨 도데실설페이트; 개시제: 철^{II} 염/하이드로퍼옥사이드 산화환원 시스템. 전환율은 약 50 내지 60%이다. 이렇게 제조된 SBR은 다음과 같은 특성을 갖는다: 톨루엔 속에서 25℃에서 0.1g/dl에서의 고유 점도: 3.11; 67과 동일한 무니 점도(MS); T_g(DSC)=-52℃; 미세구조: 23.6% 스티렌, 부타디엔 상: 15.0% 비닐, 70.1% 트랜스 및 14.9% 시스.
- [0180] 마스터배치를 제조하기 전에 SBR 라텍스의 고형물 함량을 건조 추출물에 대해 칭량함으로써 측정한다. SBR 라텍스를 물로 3배로 희석한다. 즉 216.6g/l SBR 라텍스의 734ml(SBR 159g)와 희석수 1468ml이다.
- [0181] PVAr 충전제 라텍스를 합성한 후, 이를 실온에서 냉각시키고, 충전제 39phr에 상응하는 양으로 희석된 SBR 라텍스, 즉 83.4g/l 중합체성 충전제 라텍스 743ml(충전제 62g)에 가한다. 생성된 혼합물을 온화하게 균질화한다. 혼합물을 350rpm으로 교반된 메탄올 6000ml에 100ml/분의 속도로 가한다. 이렇게 수득한 침전물을 여과지로 여과하고, 세척수의 일정한 잔류 발포 및 세척수의 네가티브 질산은 시험이 수득될 때까지 물로 세정한다. 이렇

게 수득한 침전물을 감압하에 질소 속에서 60℃에서 3 내지 4일 동안 건조시킨 후, 건조 마스터배치 212g을 회수한다.

[0182] III-1-C. 고무 조성물의 제조

[0183] 대조용 조성물(HDS 실리카 충전제 포함)을 다음과 같이 통상적으로 제조한다: 방향족 오일 37.5phr로 예비 증량된 SBR 엘라스토머와 충전제의 일부분을 먼저 내부 혼합물에 도입("비생산" 단계)시키고, 내부 혼합기의 초기 챔버 온도는 약 90℃이다. 1분의 적합한 혼합 시간 후, 커플링제와 잔여분의 충전제를 가한다. 가황 시스템을 제외한 다른 성분들을 2분 후에 가한다. 내부 혼합기는 75% 충전된다. 이어서, 혼합물을 블레이드의 평균 속도 70rpm에서 약 135℃의 강하 온도가 수득될 때까지 약 6분 동안 열기계적으로 처리한다.

[0184] 본 발명에 따르는 조성물(PVAr 충전제 포함)에 대한 처리를 동일한 방식으로 수행하는데, 단 중합체성 충전제와 디엔 엘라스토머는 PVAr 입자 39phr을 함유하는 미리 제조된 마스터배치의 형태로 초기에 1회 도입시킨 후, 오일 증량제를 서서히 혼입시킨다.

[0185] 열기계적 혼합 처리 후, 수득된 혼합물을 회수하고, 냉각시키고, 가황 시스템(설펜아미드형 1차 촉진제 및 황)를 30℃에서 외부 혼합기에 가하고, 모든 성분들을 적합한 시간 동안(5 내지 12분) 혼합("생산 단계")한다.

[0186] 이렇게 수득한 조성물을 이의 기계적 특성을 측정하기 위해 고무 시트(두께 2 내지 3mm)의 형태로 캘링더링하거나, 타이어용 반제품, 예를 들면, 트레드의 형태로 압출시킨다. 가황(경화)을 150℃에서 40분 동안 압력하에 수행한다.

[0187] 도 2에 도시된 TEM 현미경 사진(섹션 I-1-B에 지시된 바와 같이 작성)은 본 발명의 조성물에 대해 수득된 것이다. 이는 PVAr 충전제가 엘라스토머 상에 균일하게 분산된 응집체로 조립된 구형 소립자(나노비드) 형태로 존재함을 보여준다.

[0188] III-1-D. 비교 고무 시험

[0189] 당해 시험의 목적은 PVAr 충전제의 성능을 통상적인 무기 충전제(HDS 실리카)의 성능과 비교하는 것이다.

[0190] 이를 위해서, 2개의 조성물, 즉 낮은 구름 저하와 높은 내마모성이 조합된, 고성능 타이어 트레드의 경우에 통상적인 제형(저 에너지 소모 자동차 타이어는 "미처리 타이어"라고 한다)을 비교한다. 대조용 조성물을 강화시키기 위해 선택된 HDS 실리카는 공지된 방식으로 매우 높은 강화력을 갖는 타이어 등급 실리카(제오실 1165MP, 공급원: 로디아, 밀도 약 2.1g/cm³)이다.

[0191] 대조용 조성물의 경우, 사용된 디엔 엘라스토머는 합성범이 위의 섹션 III-1-B에 기재되어 있는, 방향족 오일 37.5%로 미리 증량된 SBR(즉, 건조 SBR 100phr당 오일 37.5phr)이다.

[0192] 시험된 2개의 조성물은 강화 충전제의 특성 이외에는 완전히 동일하다:

[0193] 조성물 C-1: HDS 실리카(대조용);

[0194] 조성물 C-2: MTSP 관능화된 PVAr.

[0195] 강화 충전제 함량은 충전제의 동일 용적 분율(동일 용적, 즉 각각의 조성물에서 충전제 19%)로 조절한다. 중합체성 충전제의 비표면적이 낮기 때문에, 조성물 C-2에 도입되는 TESPT 커플링제의 양은 적다.

[0196] 본 발명의 조성물 C-2에서, PVAr 충전제는 강화 충전제의 전체 함량의 약 97%(용적 기준)를 나타내고, 소량(2phr)의 카본 블랙을 포함한다.

[0197] 표 1 및 표 2는 다양한 조성물의 제형(표 1: 다양한 성분의 함량(phr)) 및 150℃에서 40분 동안 경화시키기 전 후의 이들의 특성(표 2)을 연속해서 제공한다. 도 3은 신도(%)의 함수로서 정확한 할선 모듈러스(MPa)의 곡선을 재현한다. 이들 곡선은 C1 및 C2로 표지되고 고무 조성물 C-1 및 C-2 각각에 상응한다.

[0198] 대조용 조성물 C-1과 비교된 본 발명에 따르는 조성물 C-2에 대한 표 2의 다양한 결과의 검토에 따르면

[0199] 경화되지 않은 상태에서 스코치 안전성 시간(T_i)과 가황 속도(상수 K)가 약간 향상되고,

[0200] 대조용 조성물에 비해 약 16%의 상당한 밀도 감소(헬륨 비중병을 사용하여 측정)(물론 경화후에는 당해 차가 유지된다),

[0201] 경화 후, 높은 변형률에서의 높은 모듈러스 값(M300 및 M400)은 당해 분야의 숙련인에게는 매우 높은 수준의 강

화를 지시하며 대조용 HDS 실리카에 의해 제공되는 수준보다 우수하지는 않지만 적어도 동일하고,

[0202] 마지막으로 중요한 것은 $\tan \delta_{\max}$ 및 ΔG^{\ddagger} 값의 큰 감소로 입증되는 바와 같이, 히스테리시스 특성이 예기치 않게도 상당히 향상되었음을 알 수 있다. 이는 감소된 구름 저항 및 감소된 승온을 나타내는 것으로 인지된다.

[0203] 첨부된 도 3은 위의 결과를 분명히 확인시켜 준다: 곡선 C2는 곡선 C1의 약간 위에 위치하고, 신도가 증가하는 경우 차는 보다 현저해짐을 주지한다. 이는 HDS 실리카에 의해 제공되는 수준과 적어도 동일한 높은 수준의 강화, 즉 관능화된 PVAr과 디엔 엘라스토머 사이의 고성능의 결합 또는 커플링을 입증한다.

[0204] III-2. 시험 2

[0205] 다음 예시적인 양태에서, 3개의 관능화되고 가교결합된 PVAr 중합체성 충전제(각각 충전제 A, 충전제 B 및 충전제 C라고 한다)를 4개의 상이한 단량체의 라디칼 중합에 의해 합성한다:

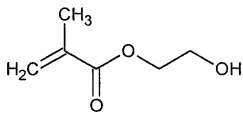
[0206] 충전제 A: 스티렌, EVB, DVB 및 MTSP(트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트);

[0207] 충전제 B: 스티렌, EVB, DVB 및 TSES(스티릴에틸트리메톡시실란) 및

[0208] 충전제 C: 스티렌, EVB, DVB 및 HEMA(하이드록시에틸 메타크릴레이트).

[0209] 충전제 A와 충전제 B만 화학식 $\equiv\text{Si-X}$ (여기서, X는 하이드록실 또는 가수분해성 그룹을 나타낸다)의 관능성 그룹 Z를 함유하고 본 발명의 조성물에 적합하다.

[0210] 하이드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA)는 다음과 같은 화학식의 구조를 가짐을 상기한다:



[0211]

[0212] 당해 단량체는 특히, 예를 들면, EP-A-1 063 259 및 US-B-6 399 706에 기재된 바와 같이 특정 중합체성 충전제의 합성시 관능화 공단량체로서 사용된다.

[0213] 시험 1에서 이미 시험되고 비교된 바와 같이, 이들 3개의 충전제를 PVAr 충전제의 라텍스와 디엔 엘라스토머(SBR)의 라텍스를 동시침전시켜 수득한 마스터배치의 형태로 고무 조성물에 혼입시킨다.

[0214] III-2-A. PVAr 충전제의 합성

[0215] 반응기에 스티렌, 의도되는 관능화에 따라 MTSP(충전제 A), TSES(충전제 B) 및 HEMA(충전제 C) 및 DVB/EVB 혼합물[사실상 DVB 50%와 EVB의 이성체 50%를 함유하는 DVB 제품, 제조원: 플루카]를 동시에 도입시켜 pH 7로 완충된 매질에서 라디칼 유화 중합을 수행한다. 당해 혼합물은 미리 1M 수산화나트륨 수용액(DVB/EVB 혼합물 200ml 당 $3 \times 165\text{ml}$)으로 3회 세척한 후, 중성 pH에 도달할 때까지 물로 세척한다.

[0216] 수용액이 사용되는 경우, 각종 단량체를 미리 질소 스파징시키는데, SDS 용액(분말 형태로 스파징)은 제외한다. HEMA는 미리 증류시킨다. 기계적 교반기 및 냉각기가 장착된 1.5ℓ 반응기에서 반응을 수행한다. 물 845ml 또는 TSES의 경우에는 물 773ml를 도입하고 교반하면서 30분 동안 질소로 스파징한 후, 0.9mol/ℓ SDS 수용액 50ml 및 인산수소나트륨과 인산이수소암모늄의 등물 1mol/ℓ 완충 용액 50ml를 연속해서 도입시킨다.

[0217] pH 7로 완충되고 150rpm으로 온화하게 교반되고 60℃로 가열된 당해 용액에 다음과 같은 단량체 충전제를 가한다:

[0218] 삭제

[0219] 충전제 A: 스티렌 36.4g(즉 중량 분율 37%), MTSP 24.8g(중량 분율 25%), DVB 18.7g(중량 분율 19%) 및 EVB 18.7g(중량 분율 19%)으로 구성되고 총 98.6g의 단량체를 제공;

[0220] 충전제 B: 스티렌 36.4g(즉 중량 분율 36%), TSES 26.9g(중량 분율 26.7%), DVB 18.7g(중량 분율 18.6%) 및 EVB 18.7g(중량 분율 18.6%)으로 구성되고 총 100.7g의 단량체를 제공;

[0221] 충전제 C: 스티렌 36.4g(즉 중량 분율 42%), HEMA 13.1g(중량 분율 15.1%), DVB 18.7g(중량 분율 21.5%) 및

EVB 18.7g(중량 분율 21.5%)으로 구성되고 총 86.9g의 단량체를 제공.

- [0222] 이어서, 생성된 유액에 격렬하게 교반(350rpm)하면서 과황산칼륨 수용액(0.125mol/l) 36ml를 가한다. TSES는 TBC(4-3급-부틸카테콜)로 안정화되기 때문에 후자의 경우에 도입된 용액의 양은 108ml이다. 2시간 45분 동안 60℃에서 교반한 후, 하이드로퀴논 수용액(0.5mol/l) 18ml를 중합 매질에 가한다. 반응 매질을 냉각시킨 후, 엘라스토머와 혼합한다(고형물 함량으로서 측정된 전환율은 95%이다).
- [0223] 이렇게 수득한 관능화되고 가교결합된 PVAr 충전제는 중합체 약 10중량%를 포함하는 라텍스 형태로 존재하며, 나머지(약 90%)는 물로 이루어진다. 시험 1에서 이미 지시된 바와 같이 수행된 충전제 A 및 B의 규소 함량의 분석은 MTSP 및TSES 단량체(규소 함량 약 2.7 내지 2.9%)에 의해 제공된 관능화를 분명히 확인시켜 준다. 이들 충전제 A 및 B에 대하여 NMR 분석한 결과, Si-X형 규소의 특성인 -41ppm 내지 -38ppm의 주요 피치의 존재가 분명히 확인된다.
- [0224] III-2-B. 마스터배치의 제조
- [0225] 충전제 라텍스를 합성하자마자 이들을 실온으로 냉각시키고, 마스터배치를 수득하기 위해서, 시험 1(섹션 IIII-1-B)에서 이미 지시된 바와 같이 제조된 SBR 라텍스(216.6g/l로 희석)에 각각 가한다. 위에서와 같이, 최종 고무 조성물에서와 같은 마스터배치에서의 의도되는 PVAr 충전제 함량은 39phr이다.
- [0226] III-2-C. 고무 조성물의 제조
- [0227] PVAr 입자 39phr을 함유하는 미리 제조된 마스터배치의 형태의 중합체성 충전제와 디엔 엘라스토머를 내부 혼합기에 1회 도입("비생산 단계")시키고, 내부 혼합기의 초기 챔버 온도는 약 90℃이다. 1분의 적합한 혼합 시간 후, 커플링제를 가한 후, 오일 증량제를 서서히 혼입시킨다. 가황 시스템을 제외한 다른 성분들을 2분 후에 가한다. 내부 혼합기는 75% 충전된다. 이어서, 혼합물을 블레이드의 평균 속도 70rpm에서 약 135℃의 강하 온도가 수득될 때까지 약 6분 동안 열기계적으로 처리한다.
- [0228] 열기계적 혼합 처리 후, 수득된 혼합물을 회수하고, 냉각시키고, 가황 시스템(설펜아미드형 1차 촉진제 및 황)를 30℃에서 외부 혼합기에 가하고, 모든 성분들을 적합한 시간(5 내지 12분) 동안 혼합("생산 단계")한다. 이렇게 수득한 조성물을 이의 기계적 특성을 측정하기 위해 고무 시트(두께 2 내지 3mm)의 형태로 캘링더링하거나, 타이어용 반제품, 예를 들면, 트레드의 형태로 압출시킨다. 가황(경화)을 150℃에서 40분 동안 압력하에 수행한다.
- [0229] III-2-D. 비교용 고무 시험
- [0230] 당해 시험의 목적은 충전제 A 및 B를 혼입한 본 발명에 따르는 2개의 조성물(각각 C-3 및 C-4로 나타냄)의 성능을 대조용 충전제 C를 혼입한 본 발명에 따르지 않는 조성물(C-5로 나타냄)과 비교하는 것이다. 당해 3개의 조성물은, 예를 들면, 타이어 트레드용으로 의도된다.
- [0231] 표 3 및 표 4는 다양한 조성물의 제형(표 3: 다양한 성분의 함량(phr)) 및 150℃에서 40분 동안 경화시키기 전 후의 이들의 특성(표 4)을 연속해서 제공한다. 3개의 조성물에서, 관능화된 PVAr 충전제는 모든 강화 충전제의 약 97%(용적 기준)를 나타내고, 후자는 또한 소량(2phr)의 카본 블랙을 포함한다. 도 4는 신도(%)의 함수로서 정확한 할선 모듈러스(MPa)의 곡선을 재현한다. 이들 곡선은 C3, C4 및 C5로 나타내고 고무 조성물 C-3, C-4 및 C-5에 각각 상응한다.
- [0232] 본 발명에 따르지 않는 조성물 C-5와 비교된 본 발명에 따르는 2개의 조성물 C-3 및 C-4에 대한 표 4의 다양한 결과의 검토에 따르면
- [0233] 동일한 밀도,
- [0234] 경화후 현저히 높은 변형 모듈러스 값(M100 및 M300)[이는 충전제 A 및 B에 의해 제공된 강화 수준이 우수함을 나타낸다. 첨부된 도 4는 위의 결과를 분명히 확인시켜 주는데, 곡선 C3과 C4는 곡선 C5 위에 존재하고 차는 신도가 증가할수록 증가한다] 및
- [0235] 마지막으로 무엇보다도 조성물 C-1의 현저히 낮은 수준에서 유지되고 조성물 C-5에서 관찰되는 값보다 훨씬 낮은 히스테리시스 값($\tan \delta_{\max}$ 및 ΔG^* 값에 의해 입증)[이는 중합체성 충전제 A 및 B의 사용으로 인해 상당히 감소된 구름 저항 및 승온을 예기한다]을 알 수 있다.
- [0236] III-3. 시험 3

- [0237] 당해 시험에서는 Z-관능화되고 가교결합된 새로운 PVAr 충전제를 위의 시험 1에서 기재한 바와 같이 합성하지만, 대규모로 합성한다. 이를 마스터배치의 형태로 본 발명에 따르는 고무 조성물에 혼입시키고, 마지막으로 HDS 실리카로 통상적으로 충전된 대조용 고무 조성물과 비교한다.
- [0238] III-3-A. PVAr 충전제의 합성
- [0239] 선행 시험에서와 같이, 반응기에 스티렌, MTSP(제조원: 알드리히) 및 DVB/EVB 혼합물[플루카의 DVB 제품]를 동시에 도입시켜 pH 7로 완충된 매질에서 라디칼 유화 중합을 수행하고, 당해 혼합물은 미리 1M 수산화나트륨 수용액으로 3회 세척한 후, 중성 pH가 수득될 때까지 물로 세척한다.
- [0240] 수용액이 사용되는 경우, 각종 단량체를 미리 질소 스파징시키는데, SDS 용액(분말 형태로 스파징)은 제외한다. 기계적 교반기가 장착된 30ℓ 반응기에서 반응을 수행한다. 물 16.3ℓ를 도입하고 교반하면서 30분 동안 질소로 스파징한 후, 온도를 60℃로 상승시킨다. 이어서, 0.9mol/ℓ SDS 수용액 965ml 및 인산수소나트륨과 인산이 수소암모늄의 등몰 1mol/ℓ 완충 용액 965ml를 연속해서 도입시킨다. 스티렌 701g(중량 분율 37%), MTSP 478g(중량 분율 25%), DVB 361.5g(중량 분율 19%) 및 EVB 361.5g(중량 분율 19%)(단량체 총량 1902g)으로 구성된 단량체 충전제를 pH 7로 완충되고 150rpm으로 온화하게 교반되고 60℃로 가열된 당해 용액에 가한다.
- [0241] 이어서, 격렬하게 교반(350rpm)하면서 과황산칼륨 수용액(0.125mol/ℓ) 695ml를 가한다. 2시간 45분 동안 60℃에서 교반한 후, 하이드로퀴논 수용액(0.5mol/ℓ) 345ml를 중합 매질에 가한다. 반응 매질을 냉각시키고, 물 42.1ℓ로 희석시킨 후, 엘라스토머 라텍스, 즉 28.5g/ℓ Z-관능화된 PVAr 충전제 라텍스 63.3ℓ(충전제 1807g)와 혼합한다.
- [0242] 이렇게 제조된 충전제 라텍스의 물리화학적 특성은 소규모로 합성된 생성물(시험 1)에 대해 밝혀진 특성과 거의 동일하다. 특히 분석은 나노입자(소립자)가 주로 직경이 20 내지 60nm(평균 환상 직경 30nm)인 나노비드의 형태로 존재함을 보여준다. 분말에 대해 측정된 충전제의 밀도는 1.1g/cm³이다.
- [0243] III-3-B. 마스터배치의 제조
- [0244] 회석되고 실온으로 냉각된 PVAr 충전제 라텍스를 충전제 농도 39phr을 달성하기 위해서 SBR 라텍스(216g/ℓ SBR 라텍스 21.5ℓ)에 가한다. 생성된 혼합물을 온화하게 균질화한다. 당해 단계에서, 산화방지제를 특히, 예를 들면, 수성 유액의 형태로 부가(예를 들면, 톨루엔과 같은 적합한 용매에 용해)할 수 있다. 이어서, 마스터배치를 침전시키기 위해서, 혼합물을 격렬하게 교반된 메탄올 168ℓ에 2ℓ/분의 속도로 가한다. 이렇게 수득된 침전물을 여과하고, 세척수의 일정한 잔류 발포가 거의 없고 세척수의 네거티브 질산은 시험이 수득될 때까지 물로 세정한다. 이렇게 세척된 마스터배치를 질소 속에서 감압하에 60℃에서 2일 동안 건조시킨다.
- [0245] III-3-C. 고무 시험
- [0246] 이어서, C-6 및 C-7로 나타내는 2개의 고무 조성물을 위의 시험 1의 경우에 지시된 바와 같이 제조한다. 시험된 2개의 조성물은 강화 충전제의 특성을 제외하고는 완전히 동일하다:
- [0247] 조성물 C-6: HDS 실리카(대조용);
- [0248] 조성물 C-7: MTSP 관능화된 PVAr.
- [0249] 강화 충전제 함량은 충전제의 동일 용적 분율(동일 용적, 즉 각각의 조성물에서 충전제 19%)로 조절한다. 유기 충전제의 낮은 밀도로 인해, 조성물 C-7의 밀도는 상당히 감소(1.19g/cm³ 대신 1.01g/cm³)된다. 중합체성 충전제의 비표면적이 낮기 때문에, 조성물 C-7에 도입되는 TESPT 커플링제의 양은 적다.
- [0250] 표 5 및 표 6은 다양한 조성물의 제형(표 5: 다양한 성분의 함량(phr)) 및 150℃에서 40분 동안 경화시키기 전후의 이들의 특성(표 6)을 연속해서 제공한다.
- [0251] 경화 후 대조용 조성물 C-6과 비교된 본 발명에 따르는 조성물 C-7에 대한 표 6의 다양한 결과의 검토에 따르면
- [0252] 높은 고변형 모듈러스(M300 및 M400) 값(이는 대조용 HDS 실리카에 의해 제공되는 수준보다 우수하지는 않지만 적어도 동일한 매우 높은 강화 수준을 분명히 나타낸다) 및
- [0253] 상당히 향상된 히스테리시스 특성($\tan \delta_{\max}$ 및 ΔG^* 값의 큰 감소)[이는 위의 시험 1 및 2에서 이미 관찰된 예기치 못한 결과를 실질적으로 확인시켜 준다]을 알 수 있다.

- [0254] 위의 조성물 C-6 및 C-7과 유사한 2개의 조성물(방향족 오일 대신에 TDAE 오일을 사용하여 제형)을 승용 차량 타이어에 대한 실제 주행 시험면에서 트레드로서 비교한다. 대조용 조성물에 비해, 본 발명에 따르는 조성물은 구름 저항에 있어서 9.5%의 상당한 감소(향상)를 나타내며, 이에 의해 실험실 단계에서 관찰된 상당한 히스테리시스 이득이 확인된다. 또한, 예기치 않게도 본 발명의 트레드의 내마모성의 13% 증가(향상)가 관찰된다.
- [0255] III-4. 시험 4
- [0256] 당해 새로운 시험에서는 위의 시험 2(30 l 반응기)에서 지시된 바와 같이 합성된 PVAr 충전제를 PVAr 충전제 라텍스와 천연 고무(NR) 라텍스를 동시 침전시켜 수득한 마스터배치의 형태로 고무 조성물에 혼입시킨다. 본 발명에 따르는 당해 조성물을 최종적으로 NR을 기본으로 하고 HDS 실리카로 통상적으로 충전된 대조용 고무 조성물과 비교한다.
- [0257] III-4-A. 마스터배치의 제조
- [0258] 마스터배치를 수득하기 위해서 PVAr 충전제 라텍스를 천연 고무에 혼입시킨다. 최종 고무 조성물에서와 같은 마스터배치 중의 의도되는 PVAr 충전제 함량은 39phr이다. NR 라텍스의 고형물 함량은 건조 추출물에 대해 칭량하여 측정한다. 마스터배치를 제조하기 전에, NR 함량 200g/l 로 NR 라텍스를 물로 희석시킨다.
- [0259] 희석되고 실온으로 냉각된 PVAr 충전제 라텍스를 충전제 39phr의 양(즉 200g/l NR 라텍스 23 l)으로 희석된 NR에 가한다. 그 다음, 산화 방지제(N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민) 64g을 수성 유액의 형태로 가하고, 생성된 혼합물을 온화하게 균질화한다. 마스터배치를 침전시키기 위해서 당해 혼합물을 격렬하게 혼합된 메탄올 168 l에 2 l/분의 속도로 가한다.
- [0260] 이렇게 수득된 침전물을 여과하고, 물로 세정한 후, 메탄올을 스팀 증류에 의해 제거한다. 세척수의 일정한 잔류 발포가 거의 없고 세척수의 네거티브 질산은 시험이 수득될 때까지 마스터배치를 물로 세척하여 계면활성제와 완충 염을 수 주기의 연속 희석 및 침강 처리에 의해 제거한다. 이렇게 세척된 마스터배치를 여과한 후, 감압하에 60℃에서 2일 동안 건조시킨다.
- [0261] III-4-B. 고무 시험
- [0262] 이어서, 2개의 NR 고무 조성물을 위의 시험 1(최고 온도 약 145℃)의 경우에 지시된 바와 같이 제조하는데, 당해 2개의 조성물은 다음과 같이 이의 강화 충전제의 특성에 의해서만 상이하다:
- [0263] 조성물 C-8(대조용): HDS 실리카,
- [0264] 조성물 C-9(본 발명): MTSP-관능화된 PVAr.
- [0265] 바람직한 적용 예로서, 이러한 고무 조성물은 통상적으로 접지 시스템, 특히 통상적으로 NR계 고무 매트릭스를 사용하는 타이어의 부품, 예를 들면, 타이어용 내부 안전성 지지체, 측벽, 타이어 비드 영역, 트레드 기저층 및 특히 중량 제품 차량용 타이어의 트레드에 사용된다.
- [0266] 강화 충전제 함량은 충전제의 동일 용적 분율(동일 용적, 즉 각각의 조성물에서 충전제 약 17%)로 조절한다. 중합체성 충전제의 비표면적이 낮기 때문에, 조성물 C-9에 도입되는 TESPT 커플링제의 양은 상당히 적다. 본 발명의 조성물 C-9에서, PVAr 충전제는 모든 강화 충전제의 약 97%(용적 기준)를 나타내고, 소량(2phr)의 카본 블랙을 포함한다.
- [0267] 표 7 및 표 8은 다양한 조성물의 제형(표 7: 다양한 성분의 함량(phr)) 및 150℃에서 30분 동안 경화시키기 전후의 이들의 특성(표 8)을 연속해서 제공한다. 도 5는 신도(%)의 함수로서 정확한 할선 모듈러스(MPa)의 곡선을 재현한다. 이들 곡선은 C8 및 C9로 표지되고 고무 조성물 C-8 및 C-9 각각에 상응한다.
- [0268] 대조용 조성물 C-8과 비교된 본 발명에 따르는 조성물 C-9에 대한 표 2의 다양한 결과의 검토에 따르면
- [0269] 경화되지 않은 상태에서 유사하거나 심지어 향상된 스코치 안전성 시간(T_1)과 가황 속도(상수 K),
- [0270] 밀도의 상당한 감소(약 -14%),
- [0271] 경화 후, 매우 높은 변형 모듈러스 값의 증가(참조: M600 값)[첨부된 도 5는 상기 결과를 분명히 확인시켜 주고, 곡선 C9가 최고 변형율에 있어서 곡선 C8 위에 존재하고 2개의 곡선 사이의 차는 신도가 증가할수록 증가한다. 이는 대조용 HDS 실리카에 의해 제공되는 수준보다 높지는 않지만 적어도 동일한 높은 수준의 강화를 나타낸다] 및

- [0272] 최종적으로, 무엇보다도 이는 합성 디엔 엘라스토머(SBR)을 사용하여 관찰된 위의 모든 결과, 이번에는 히스테리시스 특성이 다시 매우 향상됨($\tan\delta_{\max}$ 및 ΔG^* 값의 큰 감소)을 알 수 있다.
- [0273] 결론적으로, 본 발명에 따르는 조성물의 특정 중합체성 충전제는 카본 블랙 또는 HDS 실리카와 같은 통상적인 강화 충전제에 비해 매우 감소된 밀도로 인해 조성물이 중량을 상당히 감소시킬 수 있다.
- [0274] 이러한 목적은 통상적인 충전제에 비해, 내마모성 또는 내균열성과 동의어인 강화 특성을 악화시키지 않을 뿐만 아니라, 추가로 HDS 실리카와 같은 통상적인 무기 강화 충전제에 비해 향상된, 구름 저항 또는 승온과 동의어인 히스테리시스를 상당히 감소시킴으로써 달성된다.
- [0275] 마지막으로, 본 발명의 조성물의 밀도는 중합체성 충전제 자체의 밀도와 실질적으로 동일하기 때문에 고무 매트릭스의 밀도를 증가시키지 않으면서 강화 충전제 함량을 증가시킬 수 있는 PVAr 충전제의 하나의 현저한 이점이 강조되어야 한다.

표 1

조성물 번호	C-1	C-2
SBR(1)	100	100
HDS 실리카(2)	77	-
PVAr 충전제(3)	-	39
커플링제(4)	6.2	1.8
카본 블랙(N234)	2	2
방향족 오일(5)	37.5	37.5
ZnO	2.5	2.5
스테아르산	2	2
산화방지제(6)	1.9	1.9
황	1.5	1.5
촉진제(7)	2.5	2.5

- [0277] (1) SBR(섹션 III-1-B에 기재된 합성)
- [0278] (2) HDS 실리카[제오실(Zeosil) 1165MP, 공급원: 로디아]
- [0279] (3) MTSP 관능화된 PVAr(섹션 III-1에 따른 합성)
- [0280] (4) TESPT(Si69, 공급원: 테구사)
- [0281] (5) 방향족 오일[엑사롤(Exarol) MX 140, 공급원: 토탈(Total)]
- [0282] (6) N-1,3-디메틸부틸-N-페닐파라페닐렌디아민(산토폴렉스 6-PPD, 공급원: 플렉시스(Flexsys))
- [0283] (7) N-사이클로헥실-2-벤조티아질설펜아미드(산토큐어 CBS, 공급원: 플렉시스)

표 2

조성물 번호	C-1	C-2
경화 전 특성		
T _i (분)	8	12
K(분 ⁻¹)	0.136	0.157
밀도(g/cm ³)	1.19	1.01

경화 후 특성		
M100(MPa)	3.7	4.8
M300(MPa)	11.8	13.2
M400(MPa)	17.2	19.8
인장 강도(MPa)	23.3	22.0
과단 신도(%)	601	484
ΔG^*	6.2	1.6
$\tan \delta_{\max}$	0.330	0.199

표 3

[0285]

조성물 번호	C-3	C-4	C-5
SBR(1)	100	100	100
PVAr 충전제(2)	39	-	-
PVAr 충전제(3)	-	39	-
PVAr 충전제(4)	-	-	39
커플링제(5)	1.8	1.8	1.8
카본 블랙(N234)	2	2	2
방향족 오일(6)	37.5	37.5	37.5
ZnO	2.5	2.5	2.5
스테아르산	2	2	2
산화방지제(7)	1.9	1.9	1.9
황	1.5	1.5	1.5
촉진제(8)	2.5	2.5	2.5

(1) SBR(섹션 III-1-B에 기재된 합성)

(2) 충전제 A(MTSP 관능화된 PVAr)

(3) 충전제 B(TSES 관능화된 PVAr)

(4) 충전제 C(HEMA 관능화된 PVAr)

(5) TESPT(Si69, 시판원: 대구사)

(6) 방향족 오일(엑사롤 MX 140, 시판원: 토탈)

(7) N-1,3-디메틸부틸-N-페닐과라페닐렌디아민(산토펙스 6-PPD, 시판원: 플렉시스)

(8) N-사이클로헥실-2-벤조티아질설펜아미드(산토크어 CBS, 시판원: 플렉시스)

표 4

[0294]

조성물 번호	C-3	C-4	C-5
밀도(g/cm^3)	1.01	1.01	1.01
경화 후 특성			
M100(MPa)	4.8	4.0	3.5
M300(MPa)	13.2	12.2	7.5
ΔG^*	1.6	1.2	4.3
$\tan \delta_{\max}$	0.199	0.197	0.291

표 5

[0295]	조성물 번호	C-6	C-7
	SBR(1)	100	100
	HDS 실리카(2)	77	-
	PVAr 충전제(3)	-	39
	커플링제(4)	6.2	1.8
	카본 블랙(N234)	2	2
	방향족 오일(5)	37.5	37.5
	ZnO	2.5	2.5
	스테아르산	2	2
	산화방지제(6)	1.9	1.9
	황	1.5	1.5
	촉진제(7)	2.5	2.5

- [0296] (1) SBR(섹션 III-1-B에 기재된 합성)
- [0297] (2) HDS 실리카[제오실(Zeosil) 1165MP, 공급원: 로디아]
- [0298] (3) MTSP 관능화된 PVAr
- [0299] (4) TESPT(Si69, 공급원: 테구사)
- [0300] (5) 방향족 오일[엑사롤 MX 140, 공급원: 토탈(Total)]
- [0301] (6) N-1,3-디메틸부틸-N-페닐파라페닐렌디아민(산토폴렉스 6-PPD, 공급원: 플렉시스)
- [0302] (7) N-사이클로헥실-2-벤조티아질설펜아미드(산토크어 CBS, 공급원: 플렉시스)

표 6

[0303]	조성물 번호	C-6	C-7
	경화 후 특성		
	M100(MPa)	3.5	4.0
	M300(MPa)	11.3	12.9
	M400(MPa)	17.2	17.7
	인장 강도(MPa)	15.1	14.4
	파단 신도(%)	426	406
	ΔG^*	5.1	1.0
	$\tan \delta_{max}$	0.326	0.197

표 7

[0304]	조성물 번호	C-8	C-9
	NR(1)	100	100
	HDS 실리카(2)	50	-
	PVAr 충전제(3)	-	25.7
	카본 블랙(N234)	1	1
	커플링제(4)	4	1.16
	ZnO	3	3
	스테아르산	2.5	2.5
	산화방지제(5)	2.0	2.0
	황	1.5	1.5
	촉진제(6)	1.8	1.8

- [0305] (1) 천연 고무

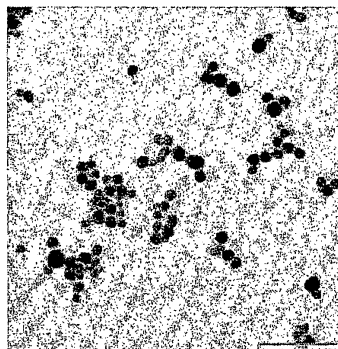
- [0306] (2) HDS 실리카[제오실 1165MP, 공급원: 로디아]
- [0307] (3) MTSP 관능화된 PVAr
- [0308] (4) TESPT(Si69, 공급원: 테구사)
- [0309] (5) N-1,3-디메틸부틸-N-페닐과라페닐렌디아민(산토폴렉스 6-PPD, 공급원: 플렉시스)
- [0310] (6) N-사이클로헥실-2-벤조티아질설펜아미드(산토큐어 CBS, 공급원: 플렉시스)

표 8

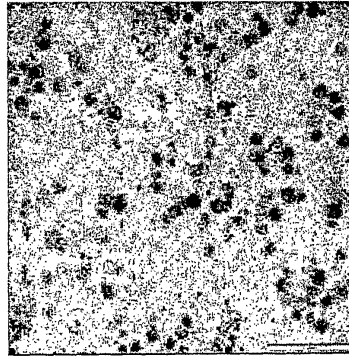
조성물 번호	C-8	C-9
경화 전 특성		
T _i (분)	9	10
K(분 ⁻¹)	0.307	0.381
밀도(g/cm ³)	1.15	0.99
경화 후 특성		
M100(MPa)	3.4	4.1
M300(MPa)	11.1	9.8
M400(MPa)	16.7	15.8
M600(MPa)	30.4	34.6
인장 강도(MPa)	29.2	29.6
파단 신도(%)	644	600
ΔG [*]	1.92	0.83
tan δ _{max}	0.198	0.114

도면

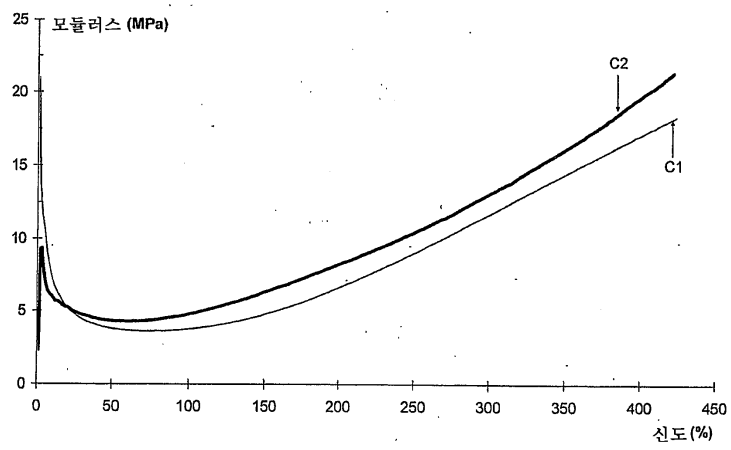
도면1



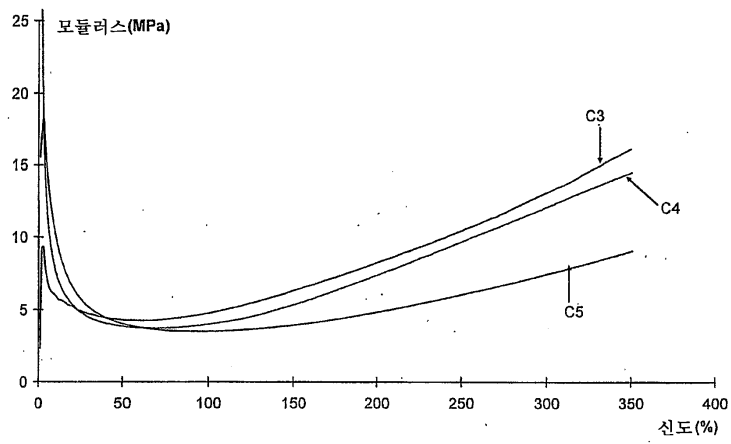
도면2



도면3



도면4



도면5

