



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월01일
(11) 등록번호 10-1149388
(24) 등록일자 2012년05월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/18 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7018614
(22) 출원일자(국제) 2005년02월10일
심사청구일자 2010년02월09일
(85) 번역문제출일자 2006년09월11일
(65) 공개번호 10-2006-0134978
(43) 공개일자 2006년12월28일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/001338
(87) 국제공개번호 WO 2005/087859
국제공개일자 2005년09월22일
(30) 우선권주장
0401365 2004년02월11일 프랑스(FR)
(56) 선행기술조사문헌
US6300449 B2
전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자
미셸린 러쉐르슈 에 테크니크 에스.에이.
스위스 그랑즈-빠꼬 씨에이취-1763 루트 루이-브
하일르 10
소시에떼 드 테크놀로지 미셸린
프랑스공화국 63000 클레르몽-페랑 뤼 브레쉐 23
(72) 발명자
브뤼넬레 티에리
프랑스 에프-63100 클레르몽-페랑 뤼 드 블랑자
250 아쉬
딘 마르탱
프랑스 에프-63530 볼비 뤼 드 라 리베라시옹 7
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

심사관 : 원용준

(54) 발명의 명칭 고무 조성물용 가소화 시스템

(57) 요약

본 발명의 가소화 시스템은 디엔계 고무 조성물을 가소화하는 데 사용되고 MES 또는 TDAE 오일과 폴리리모넨 수지를 기본으로 함을 특징으로 한다. 당해 고무 조성물은 개선된 내마모성과 내절단성을 나타내고 한 유형 이상의 디엔 엘라스토머, 강화 충전제, 가교결합 시스템, 및 MES 또는 TDAE 오일 5 내지 35phr(phr=엘라스토머 100중량부를 기준으로 한 중량부)과 폴리리모넨 수지 5 내지 35phr을 포함하는 가소화 시스템을 기본으로 한다. 유리하게는, 당해 가소화 시스템은 글리세롤 불포화 지방산 트리에스테르(C₁₂-C₂₂), 바람직하게는 글리세롤 트리올레이트를 또한 포함한다. 당해 조성물을 제조하는 방법 및 당해 화합물을 사용하여 지면에 대한 자동차의 그립핑 시스템(gripping system), 특히 타이어 또는 이의 트레드용 완제품 또는 반완제품을 제조하는 방법이 또한 기재되어 있다.

(72) 발명자

파브로 장-미셸

프랑스 에프-63800 쿠르농 도베르뉴 뤼 데 베르제
33

라브뤼니 필립

프랑스 에프-63830 두르틀 알레 드 몽샤니 22 비

로피토 가랑스

프랑스 에프-03330 벨레나브 리우-디 " 르 브레이
" 6

로예 장-가브리엘

프랑스 에프-63540 로마냐 뤼 뒤 리무쟁 10

특허청구의 범위

청구항 1

적어도 디엔 엘라스토머, 강화 충전제, 가소화제 및 가교결합제를 기본으로 하는 고무 조성물로서, 상기 가소화제가 MES(Medium Extracted Solvate) 오일 또는 TDAE(Treated Distillate Aromatic Extract) 오일 5 내지 35phr(phr=엘라스토머 100중량부당 중량부) 및 폴리리모넨 수지 5 내지 35phr을 포함하는 고무 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리리모넨 수지의 양이 5 내지 25phr인, 고무 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리리모넨 수지의 유리 전이 온도(Tg)가 40℃를 초과하는, 고무 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 폴리리모넨 수지의 수평균 분자량(Mn)이 400 내지 2000g/mol인, 고무 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 전체 가소화제의 양이 15 내지 45phr인, 고무 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 가소화제가 글리세롤의 불포화 (C₁₂-C₂₂) 지방산 트리에스테르를 추가로 포함하는, 고무 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 트리에스테르의 양이 5 내지 35phr인, 고무 조성물.

청구항 8

제1항에 기재된 조성물을 포함하는 타이어.

청구항 9

제6항에 기재된 고무 조성물을 포함하는 겨울 타이어.

청구항 10

제6항에 기재된 고무 조성물을 포함하는 겨울 타이어용 트레드.

청구항 11

MES(Medium Extracted Solvate) 오일 또는 TDAE(Treated Distillate Aromatic Extract) 오일과 폴리리모넨 수지를 포함하는, 디엔 고무 조성물의 가소화용 가소화제.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 가소화제가 글리세롤의 불포화 (C₁₂-C₂₂) 지방산 트리에스테르를 추가로 포함하는, 디엔 고무 조성물의 가소화용 가소화제.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

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

명세서

- [0001] 본 발명은 특히 타이어 또는 타이어용 반환제품을 제조하기 위한 고무 조성물에 관한 것이며, 보다 특히 이러한 조성물을 가소화하는 데 유용한 가소화 시스템에 관한 것이다.
- [0002] 타이어용 고무 조성물은 공지된 방식으로 특정 디엔 엘라스토머의 제조 또는 합성용으로 사용되는 가소화제를, 미경화 상태의 당해 조성물의 가공성 및 경화된 상태에서의 이의 사용 특성의 일부, 예를 들면, 타이어 트레드의 경우, 젖은 지면에 대한 이의 그립성(grip) 또는 내마모성과 내절단성을 향상시키기 위해서 포함한다.
- [0003] 오랫동안 상기 가소화제는, 본질적으로, DAE(Distillate Aromatic Extract) 오일이라는 명칭으로 공지된, 석유로부터 유도된 고도의 방향족 오일로서, 이러한 가소화제 기능을 완수하기 위해 사용되어 왔다. 다수의 타이어 제조업자들은 오늘날 환경적인 이유로 이들 DAE 오일을 폴리방향족 화합물의 함량이 매우 낮은(대략 20 내지 50배 낮은) 특징이 있는 "비방향족"계 대체 오일, 특히 MES(Medium Extracted Solvate) 오일 또는 TDAE(Treated Distillate Aromatic Extract) 오일로 점차적으로 대체하는 것을 고려 중이다.
- [0004] 본 출원인은 타이어용 고무 조성물에서 방향족 DAE 오일의 MES 또는 TDAE 오일로의 대체가 예기치 않게도 당해 조성물의 내마모성과 내절단성을 감소시키고, 이러한 감소는 특히 타이어 트레드의 칩핑(chipping) 문제로 인해 특정 용도에 부적합할 수도 있음을 주지하였다.
- [0005] "칩핑"(또는 "스케일링")은 특정의 공격적인 주행 조건하에 트레드를 구성하는 "고무"(또는 고무 조성물)의 칩 형태로의 표면 라멜라 티어(lamellar tears)에 상응하는 공지된 손상 메카니즘이다. 이러한 문제는 특히 상이한 유형의 지면(이들 중 일부는 돌이 많고 비교적 거칠다) 위로 운행되어야 하는 오프 로드 자동차 또는 건축현장 또는 건설형 차동차용 타이어에서 발생된다. 예를 들면, 문헌[참조:EP-A-0 030 579 및 FR-A-2 080 661(또는 GB-A-1 343 487)에는 이를 극복할 수 있는 몇가지 해결책이 기재되어 있다.
- [0006] 이들의 연구를 계속하여, 본 출원인은 MES 또는 TDAE의 일부분을 또 다른 특정 가소화제로 대체하는 것이 위의 문제점을 해결할 수 있을 뿐만 아니라, 훨씬 더 놀랍게도, 통상적인 방향족 오일을 가소화제로서 사용하는 고무 조성물의 내마모성과 내절단성을 더욱 개선시킴을 발견하였다.
- [0007] 따라서, 본 발명의 제1 목적은 적어도 디엔 엘라스토머, 강화 충전제, 가소화 시스템 및 가교결합 시스템을 기본으로 하는 고무 조성물로서, 당해 가소화 시스템이 MES 또는 TDAE 오일 5 내지 35phr(phr=엘라스토머 100 부당 중량부) 및 폴리리모넨 수치 5 내지 35phr을 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다.
- [0008] 본 발명의 주제는 또한

- [0009] "비생산적"이라고 하는 제1 단계 동안 적어도 강화 충전재 및 가소화 시스템을, 전체 혼합물을 110 내지 190℃의 최대 온도에 이를 때까지 하나 이상의 단계로 열기계적으로 혼련시켜 디엔 엘라스토머에 혼입시키는 단계,
- [0010] 전체 혼합물을 100℃ 미만의 온도로 냉각시키는 단계,
- [0011] "생산적"이라고 하는 제2 단계 동안 가교결합 시스템을 혼입시키는 단계 및
- [0012] 전체 혼합물을, 110℃ 미만의 최대 온도에 이를 때까지 혼련시키는 단계를 포함하는, 디엔 엘라스토머, 강화 충전재, 가소화 시스템 및 가교결합 시스템을 기본으로 하는, 내마모성과 내절단성이 개선된 고무 조성물의 제조방법으로서,
- [0013] 가소화 시스템이 MES 또는 TDAE 오일 5 내지 35phr 및 폴리리모넨 수지 5 내지 35phr을 포함하는 내마모성과 내절단성이 개선된 고무 조성물의 제조방법이다.
- [0014] 본 발명은 또한 MES 또는 TDAE 오일과 폴리리모넨 수지를 함께 포함하는, 디엔 고무 조성물의 가소화에 유용한 가소화 시스템에 관한 것이며, 또한 이러한 시스템의 디엔 고무 조성물의 가소화를 위한 용도에 관한 것이다.
- [0015] 본 발명의 주제는 또한 자동차의 현가 장치(suspension system)를 위한 고무로 제조된 완제품 또는 반완제품, 예를 들면, 타이어, 타이어용 내부 안전 지지체, 휠, 고무 스프링, 엘라스토머성 조인트 또는 기타 현가 부재(suspension element) 및 진동 방지 부재의 제조를 위한 본 발명에 따르는 조성물의 용도이다.
- [0016] 본 발명의 특정 주제는, 타이어를 제조하거나 타이어용 고무로 제조된 반완제품을 제조하기 위한 본 발명에 따르는 조성물의 용도이며, 이들 반완제품은 바람직하게는 트레드, 크라운 강화 플라이(crown reinforcement ply), 측벽, 카커스 강화 플라이, 비드, 프로텍터(protector), 하층, 고무 블록 및 기타 내부 고무, 특히 타이어의 위에서 언급한 영역들 사이의 결합부 또는 연결부를 제공하기 위한 분리용 고무로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0017] 본 발명의 보다 특정 주제는 절단 및 칩핑(chipping)에 대한 내성이 개선된 타이어 트레드를 제조하기 위한 본 발명에 따르는 조성물의 용도이다.
- [0018] 본 발명의 주제는 고무 자체로 이루어진 완제품 및 반완제품로서, 특히 이들이 본 발명의 엘라스토머성 조성물을 포함하는 경우, 타이어 및 타이어용 반완제품이다. 본 발명에 따르는 타이어는 특히 승용차 및 2륜 차량(모터사이클, 자전거), 밴, "중장비", 즉 지하철, 버스, 도로 수송 기계류(로리, 트랙터, 트레일러), 도로 외 자동차(농업용 또는 건설용 기계류), 항공기 및 기타 수송 또는 작업 차량용으로 의도된다.
- [0019] 본 발명 및 이의 이점은 이어지는 설명 및 양태의 실시예를 통해 쉽게 이해될 것이다.
- [0020] I. 사용되는 측정 및 시험
- [0021] 본 발명에 따르는 고무 조성물을 다음에 나타낸 바와 같이 경화시키기 전 및 경화시킨 후에 특성화한다.
- [0022] I-1. 무니 가소도(Mooney plasticity)
- [0023] 프랑스 표준 NF T 43-005(1991)에 기재된 진동 조도측정기(consistometer)를 사용한다. 무니 가소도는 다음 원리에 따라서 측정된다: 원료 조성물(즉, 경화 전)을 100℃로 가열된 원통형 인클로저(enclosure)에서 성형시킨다. 1분 예비 가열 후, 2rpm으로 시험편 내에서 로터를 회전시키고 이러한 운동을 유지시키는 데 사용되는 토크를 4분 회전 후 측정한다. 무니 가소도(ML 1+4)는 "무니 단위"(MU, 1MU=0.83N.m)로 표현된다.
- [0024] I-2. 스코칭 시간(scorching time)
- [0025] 프랑스 표준 NF T 43-005(1991)에 따라서 130℃에서 측정한다. 시간 함수로서 조도측정 지수를 나타냄으로써 고무 조성물에 대한 스코칭 시간을 측정할 수 있고, 스코칭 시간은 파라미터 T5(대형 로터의 경우)(분으로 표현)에 의해 위의 표준에 따라 평가되고 조도측정 지수(MU로 표현)를 이러한 지수에 대해 측정된 최소값을 5단위 이상 증가시키는 데 필요한 시간으로 정의된다.
- [0026] I-3. 쇼어 A 정도
- [0027] 경화 후 당해 조성물의 쇼어 A 정도는 ASTM 표준 D 2240-86에 따라서 평가된다.
- [0028] I-4. 내절단성 및 내칩핑성

- [0029] 고무 조성물의 내절단성 및 내칩핑성은 트레드가 당해 조성물로 이루어진 타이어에 대한 운행 시험을 통해 평가한다.
- [0030] 시험은 다음 2개의 연속 순환로 상에서 중간 정도의 주행 속도(50km/h 미만)로 수행된다:
- [0031] 트레드 패턴을 형성하는 고무의 블록에 대한 절단 및 다른 표면 공격 형태의 트레드가 보다 파괴 용이하도록 하는 돌이 많은 경질 충전된 지면(대형 크기의 돌)으로 이루어진 순환로에서의 첫 번째 운행 및
- [0032] 보다 파괴 용이하도록 만들어진 평면을 따라서 칩핑 후 (칩의 형태로) 고무 조각들의 찢어짐을 "명백"하게 하는 굴곡이 심한 순환로에서의 두 번째 운행.
- [0033] 운행 시험 말기에 트레드의 상태를 먼저 시각적으로 평가하여 (1 내지 10의 심각성 등급으로) 등급을 부여한 후, 중량 손실율을 측정하여 평가한다. 내칩핑성은 상대적인 전체 등급(참조 제품에 대한 100을 기준으로 함)에 의해 최종적으로 평가된다.
- [0034] II. 발명의 실시 조건
- [0035] 특히 타이어 또는 타이어 트레드를 제조하는 데 유용한 본 발명에 따르는 고무 조성물은 적어도 디엔 엘라스토머, 강화 충전제, 가교결합 시스템 및 특정 가소화 시스템을 기본으로 한다.
- [0036] 용어 "기본으로 하는" 조성물은 사용되는 각종 성분들의 혼합물 및/또는 반응 생성물을 포함하는 조성물을 의미하는 것으로 이해되어야 하며, 이들 기본 성분들 중의 일부는 당해 조성물을 제조하는 상이한 단계 동안, 특히 이의 가교결합 또는 가황 단계 동안 적어도 부분적으로 함께 반응하기 쉽거나 반응이 의도된다.
- [0037] 당해 설명에서, 분명하게 달리 언급되지 않는 한, 모든 %는 중량%이다.
- [0038] II-1. 디엔 엘라스토머
- [0039] "디엔" 엘라스토머 또는 고무는 공지된 방식으로 디엔 단량체(2개의 이중 탄소-탄소 결합을 갖는 공액되거나 공액되지 않은 단량체)로부터 적어도 부분적으로 생성된 (하나 이상의) 엘라스토머(즉, 단독중합체 또는 공중합체)를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0040] 디엔 엘라스토머는 2개의 범주, 즉 "필수적으로 불포화된 디엔 엘라스토머" 및 "필수적으로 포화된 디엔 엘라스토머"로 분류될 수 있다. 일반적으로, "필수적으로 불포화된"은 적어도 부분적으로 공액된 디엔 단량체로부터 생성된, 디엔 기원(공액 디엔) 부재 또는 단위의 함량이 15%(mol%)보다 큰 디엔 엘라스토머를 의미하는 것으로 이해되어야 하며, 따라서, 부틸 고무 또는 EPDM계 디엔 및 α -올레핀과의 공중합체와 같은 디엔 엘라스토머는 위의 정의에 속하지 않고 특히 "필수적으로 포화된" 디엔 엘라스토머(디엔 기원 단위의 함량이 항상 15% 미만으로 낮거나 매우 낮다)로서 기재될 수 있다. "필수적으로 불포화된" 디엔 엘라스토머의 범주에서, "고도로 불포화된" 디엔 엘라스토머는 특히 디엔 기원(공액 디엔) 단위의 함량이 50%를 초과하는 디엔 엘라스토머를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0041] 이러한 정의가 주어짐으로써, 본 발명에 따르는 조성물에 사용될 수 있는 디엔 엘라스토머는 보다 구체적으로 다음을 의미하는 것으로 이해된다:
- [0042] (a) 탄소수 4 내지 12의 공액 디엔 단량체의 중합으로 수득되는 단독중합체,
- [0043] (b) 탄소수 8 내지 20의 하나 이상의 비닐 방향족 화합물과 공액된 하나 이상의 디엔의 공중합으로 수득되는 공중합체,
- [0044] (c) 에틸렌, 탄소수 3 내지 6의 α -올레핀 및 탄소수 6 내지 12의 비공액 디엔 단량체의 공중합으로 수득되는 3원 공중합체, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌 및 위에서 언급한 유형의 비공액 디엔 단량체, 특히 1,4-헥사디엔, 에틸리덴 노르보르넨 또는 디사이클로펜타디엔으로부터 수득되는 엘라스토머 및
- [0045] (d) 이소부텐과 이소프렌(부틸 고무)의 공중합체 및 할로젠화, 특히 염소화 또는 브롬화된 이러한 유형의 공중합체 형태.
- [0046] 이는 모든 유형의 디엔 엘라스토머에 적용되지만, 타이어 기술분야의 숙련인은 본 발명이 바람직하게는 필수적으로 불포화 디엔 엘라스토머, 특히 위의 유형(a) 및 유형(b)의 디엔 엘라스토머에 대해서 사용되는 것으로 이해할 것이다.
- [0047] 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, 아릴-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 2,4-헥사디엔이다. 적합한 비닐 방향족 화합물은, 예를 들면, 스티렌, 오르토-, 메타- 및 파라-메틸스티렌, 시판되는 혼합물 "비닐톨루엔", 파라-3급 부틸스티렌, 메톡시스티렌, 클로로스티렌, 비닐메시틸렌, 디비닐벤젠 및 비닐나프탈렌이다.

[0048] 상기의 공중합체는 디엔 단위를 99 내지 20중량% 함유하고 비닐 방향족 단위를 1 내지 80중량% 함유할 수 있다. 엘라스토머는 사용되는 중합 조건, 특히 개질제 및/또는 랜덤화제(randomising agent)의 존재 또는 부재 및 개질제 및/또는 랜덤화제의 사용량의 함수인 모든 미세구조를 가질 수 있다. 이들 엘라스토머는, 예를 들면, 블록, 랜덤, 순차 또는 마이크로순차(microsequential) 엘라스토머일 수 있고 분산액 또는 용액으로 제조될 수 있으며, 이들은 커플링제 및/또는 스타링제 또는 작용화제를 이용하여 커플링되고/커플링되거나 스타링(starring)되거나 작용화될 수 있다.

[0049] 폴리부타디엔, 특히 1,2-단위의 함량이 4 내지 80%인 폴리부타디엔 또는 시스-1,4 함량이 80%를 초과하는 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 부타디엔/스티렌 공중합체, 특히 스티렌 함량이 5 내지 50중량%, 보다 특히 20 내지 40중량%이고 부타디엔의 1,2-결합 함량이 4 내지 65%이고 트랜스-1,4-결합 함량이 20 내지 80%인 부타디엔/스티렌 공중합체, 부타디엔/이소프렌 공중합체, 특히 이소프렌 함량이 5 내지 90중량%이고 유리 전이 온도(Tg, ASTM D3418에 따라서 측정)가 -40 내지 -80℃인 부타디엔/이소프렌 공중합체, 이소프렌/스티렌 공중합체, 특히 스티렌 함량이 5 내지 50중량%이고 Tg가 -25 내지 -50℃인 이소프렌/스티렌 공중합체가 적합하다. 부타디엔/스티렌/이소프렌 공중합체의 경우, 특히 스티렌 함량이 5 내지 50중량%, 보다 특히 10 내지 40중량%이고 이소프렌 함량이 15 내지 60중량%, 보다 특히 20 내지 50중량%, 부타디엔 함량이 5 내지 50중량%, 보다 특히 20 내지 40중량%이고 부타디엔 분획의 1,2-단위의 함량이 4 내지 85%이고 부타디엔 분획의 트랜스-1,4 단위의 함량이 6 내지 80%이고 이소프렌 분획의 1,2-단위와 3,4-단위를 합한 함량이 5 내지 70%이고 이소프렌 분획의 트랜스-1,4 단위의 함량이 10 내지 50%인 부타디엔/스티렌/이소프렌 공중합체, 보다 일반적으로 Tg가 -20 내지 -70℃인 모든 부타디엔/스티렌/이소프렌 공중합체가 적합하다.

[0050] 요컨대, 본 발명에 따르는 조성물의 디엔 엘라스토머는 바람직하게는 폴리부타디엔("BR"로 약칭한다), 폴리이소프렌(IR), 천연 고무(NR), 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이들 엘라스토머의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 이러한 공중합체는 보다 바람직하게는 부타디엔/스티렌 공중합체(SBR), 이소프렌/부타디엔 공중합체(BIR), 이소프렌/스티렌 공중합체(SIR) 및 이소프렌/부타디엔/스티렌 공중합체(SBIR)로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0051] 하나의 특정 양태에 따라서, 디엔 엘라스토머는 주로(즉, 50phr 초과) SBR이고, 이는 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) 블렌드(혼합물)이다. SBR 엘라스토머, 특히 스티렌 함량이 20 내지 30중량%이고 부타디엔 분획의 비닐 결합의 함량이 15 내지 65%이고 트랜스-1,4 결합의 함량이 15 내지 75%이고 Tg가 -20 내지 -55℃인 SBR이 사용되고, 이러한 SBR은 유리하게는 시스-1,4 결합이 90%를 초과하는 BR과의 혼합물로 사용될 수 있다.

[0052] 또 다른 특정 양태에 따라서, 디엔 엘라스토머는 주로(50phr 초과) 이소프렌 엘라스토머이다. 이는 특히 본 발명의 조성물이 타이어에서 특정 트레드(예: 산업용 자동차) 및 크라운 강화 플라이(예: 작업 플라이, 보호 플라이 또는 래핑 플라이(wrapping ply)), 카커스 강화 플라이, 측벽, 비드, 프로텍터, 하층, 고무 블록, 및 타이어의 상기한 영역들간의 계면을 제공하는 기타 내부 고무의 고무 매트릭스를 구성하는 경우이다.

[0053] "이소프렌 엘라스토머"는 공지된 방식으로 이소프렌 단독중합체 또는 공중합체, 즉 천연 고무(NR), 합성 폴리이소프렌(IR), 각종 이소프렌 공중합체 및 이들 엘라스토머의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 디엔 엘라스토머를 의미하는 것으로 이해된다. 이소프렌 공중합체들 중에서, 특히 이소부텐/이소프렌 공중합체(부틸 고무-IIR), 이소프렌/스티렌 공중합체(SIR), 이소프렌/부타디엔 공중합체(BIR) 또는 이소프렌/부타디엔/스티렌 공중합체(SBIR)가 언급될 수 있다. 이러한 이소프렌 엘라스토머는 바람직하게는 천연 고무 또는 합성 시스-1,4 폴리이소프렌이고, 이들 합성 폴리이소프렌 중에서 바람직하게는 시스-1,4 결합의 함량(mol%)이 90% 초과, 보다 바람직하게는 98% 초과하는 폴리이소프렌이 사용된다.

[0054] 또 다른 특정 양태에 따라서, 특히 타이어 측벽 또는 튜브없는 타이어의 기밀 내부 고무(또는 공기 불투과성의 기타 부재)용으로 의도되는 경우, 본 발명에 따르는 조성물은 하나 이상의 필수적으로 포화된 디엔 엘라스토머, 특히 하나 이상의 EPDM 공중합체 또는 (염소화되거나 브롬화된) 부틸 고무를 단독으로 또는 위에서 언급된 고도로 불포화된 디엔 엘라스토머, 특히 NR 또는 IR, BR 또는 SBR과의 혼합물로 함유할 수 있다.

[0055] 본 발명의 또 다른 바람직한 양태에 따라서, 고무 조성물은 Tg가 -65 내지 -10℃인 "Tg가 높은" (하나

이상의) 디엔 엘라스토머와 Tg가 -110 내지 -80℃, 보다 바람직하게는 -105 내지 -90℃인 "Tg가 낮은" (하나 이상의) 디엔 엘라스토머의 블렌드를 포함한다. "Tg가 높은" 엘라스토머는 바람직하게는 S-SBR, E-SBR, 천연 고무, (시스-1,4 결합 함량이 바람직하게는 95%를 초과하는) 합성 폴리이소프렌, BIR, SIR, SBIR 및 이들 엘라스토머의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. "Tg가 낮은" 엘라스토머는 바람직하게는 부타디엔 단위를 적어도 70%의 양으로 포함하고, 이는 바람직하게는 시스-1,4 결합 함량이 90%를 초과하는 폴리부타디엔(BR)으로 이루어진다.

[0056] 본 발명의 특정 양태에 따라서, 고무 조성물은 Tg가 높은 엘라스토머, 예를 들면, 40 내지 100phr, 특히 50 내지 100phr의 엘라스토머를 Tg가 낮은 엘라스토머 0 내지 60phr, 특히 0 내지 50phr의 엘라스토머와의 블렌드로 포함하고, 또 다른 양태에 따라서, 이는, 예를 들면, 용액으로 제조된 스티렌과 부타디엔 공중합체 하나 이상을 100phr 포함한다.

[0057] 또 다른 특정 양태에 따라서, 고무 조성물은 Tg가 높은 엘라스토머로서 적어도 Tg가 -50 내지 -15℃인 S-SBR 또는 Tg가 -65 내지 -30℃인 E-SBR을 포함한다.

[0058] 본 발명의 또 다른 특정 양태에 따라서, 본 발명에 따르는 조성물의 디엔 엘라스토머는 (Tg가 낮은 엘라스토머로서) 시스-1,4 결합 함량이 90%를 초과하는 BR과 (Tg가 높은 엘라스토머로서) S-SBR 또는 E-SBR과의 블렌드를 포함한다.

[0059] 본 발명의 조성물은 단일 디엔 엘라스토머 또는 몇 가지 디엔 엘라스토머의 혼합물을 함유할 수 있고, 디엔 엘라스토머(들)는 디엔 엘라스토머가 아닌 모든 유형의 합성 엘라스토머와 함께 사용될 수 있거나, 엘라스토머가 아닌 중합체, 예를 들면, 열가소성 중합체와 함께 사용될 수도 있다.

[0060] II-2. 강화 충전제

[0061] 타이어의 제조에 유용한 고무 조성물을 강화할 수 있는 것으로 알려진 모든 유형의 강화 충전제, 예를 들면, 유기 충전제(예: 카본 블랙) 또는 커플링제와 결합시킨 강화 무기 충전제(예: 실리카)가 사용될 수 있다.

[0062] 적합한 카본 블랙은 모든 카본 블랙, 특히 타이어에 통상적으로 사용되는 유형 HAF, ISAF 및 SAF의 블랙(타이어 등급 블랙이라고 한다)이다. 타이어 등급 블랙들 중에서, 시리즈 100, 200 또는 300의 강화 카본 블랙(ASTM 등급), 예를 들면, 블랙 N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, 또는 의도되는 용도에 따라서 보다 높은 시리즈의 블랙(예: N660, N683, N772)을 특히 언급할 수 있다.

[0063] "강화 무기 충전제"는 본원에서는 공지된 방식으로 이의 색 및 이의 기원(천연 또는 합성)이 무엇이든간에 모든 무기 또는 미네랄 충전제를 의미하는 것으로 이해되어야 하고, 이는 카본 블랙과 대조적으로 중간 커플링제 이외의 기타 수단없이 자체로 타이어 제조용 고무 조성물을 강화시킬 수 있는, 즉 강화 기능에 있어서 통상적인 타이어 등급 카본 블랙을 대체할 수 있는 "백색" 충전제, "투명" 충전제 또는 "비-흑색" 충전제라고도 하고, 이러한 충전제는 일반적으로 공지된 방식으로 이의 표면에 하이드록실(-OH) 그룹이 존재함을 특징으로 한다.

[0064] 강화 무기 충전제가 존재하는 물리적 상태는 분말, 마이크로비드, 과립, 볼 또는 다른 적합한 치밀한 형태이든지 중요하지 않다. 물론, "강화 무기 충전제"는 상이한 강화 무기 충전제, 특히 아래에서 설명하는 고분산성 규산질 충전제 및/또는 알루미늄 함유 충전제의 혼합물을 또한 의미한다.

[0065] 적합한 강화 무기 충전제는 특히 규산질계 미네랄 충전제, 특히 실리카(SiO_2) 또는 알루미늄 타입 미네랄 충전제, 특히 알루미늄(Al_2O_3)이다. 사용되는 실리카는 당해 기술분야의 숙련인에게 알려진 모든 강화 실리카, 특히 BET 표면적 및 CTAB 비표면적이 둘 모두 $450\text{m}^2/\text{g}$ 미만, 바람직하게는 30 내지 $400\text{m}^2/\text{g}$ 인 모든 침강 또는 열분해법 실리카일 수 있다. 고분산성 침강 실리카("HD"라고 한다)로서는, 예를 들면, 실리카 울트라실(Ultrasil) 7000 및 울트라실 7005[공급원: 테구사(Degussa)], 실리카 제오실(Zeosil) 1165MP, 1135MP 및 1115MP[공급원: 로디아(Rhodia)], 실리카 Hi-Sil EZ150G[공급원: 피피지(PPG)], 실리카 제오폴(Zeopol) 8715, 8745 및 8755[공급원: 후버(Huber)], 국제 공개공보 제WO 03/016387호에 기재되어 있는 실리카를 언급할 수 있다. 강화 알루미늄의 예는 알루미늄 "Baikalox", "A125" 또는 "CR125"[공급원: Baikowski], "APA-10ORDX"[공급원: 콘테아(Condea)], "Aluminoxid C"[공급원: 테구사] 또는 "AKP-G015"[공급원: 스미토모가가쿠 고교가부시키키가이샤(Sumitomo Chemicals)]이다.

[0066] 본 발명의 고무 조성물에 사용될 수 있는 무기 충전제의 다른 예로는, 알루미늄 (산화물-)수산화물, 알루미늄 실리케이트, 티탄 산화물, 규소 탄화물 또는 질화물, 국제 공개공보 제WO 99/28376호, 제WO 00/73372호, 제WO

02/053634호, 제WO 2004/003067호 및 제WO 2004/056915호에 기재되어 있는 모든 강화 유형 충전재를 또한 언급할 수 있다.

[0067] 당해 기술분야의 숙련인은 상이한 특성의 강화 충전재, 특히 유기 강화 충전재가, 당해 강화 충전재가 무기 충(예: 실리카)으로 도포되는 경우, 위의 강화 무기 충전재와 동등한 충전재로서 사용될 수 있거나, 이의 표면에 커플링제를 사용하여 충전재와 엘라스토머 사이에 결합을 생성시키는 작용성 부위, 특히 하이드록시 부위를 포함함을 이해할 것이다.

[0068] 본 발명의 조성물이 구름저항성이 낮은 타이어 트레드용으로 의도되는 경우, 사용되는 강화 무기 충전재는, 특히, 실리카인 경우, 바람직하게는 BET 표면적이 60 내지 250m²/g, 예를 들면, 80 내지 230m²/g이다.

[0069] 바람직하게는, 강화 충전재(카본 블랙 및/또는 강화 무기 충전재)의 총량은 20 내지 200phr(엘라스토머 100부당 중량부), 보다 바람직하게는 30 내지 150phr이고, 공지된 방식의 최적량은 의도되는 특정 용도에 따라 상이하하며, 예를 들어 자전거 타이어의 강화에 예상되는 수준은 지속적으로 고속으로 주행할 수 있는 타이어(예: 모터사이클 타이어, 승용차 타이어 또는 중량 차량과 같은 유틸리티 차량용 타이어)에 대해 요구되는 수준보다 물론 낮다.

[0070] 강화 무기 충전재를 디엔 엘라스토머에 커플링시키기 위해서, 무기 충전재(이의 입자의 표면)와 디엔 엘라스토머간의 충분한 화학적 및/또는 물리적 결합을 제공하도록 의도된 적어도 이작용성인 커플링제(또는 결합제), 특히 이작용성 오가노실란 또는 폴리오가노실록산이 사용된다.

[0071] 특히, 특정 구조에 따라서 "대칭" 또는 "비대칭"이라고 하는 다황화 실란, 예를 들면, 국제 공개공보 제WO 03/002648호 및 제WO 03/002649호에 기재되어 있는 실란이 사용된다.

[0072] 다음 화학식 I의 "대칭" 다황화 실란이 특히 적합하며, 이에 제한되는 것은 아니다:

화학식 I

[0073] Z-A-S_n-A-Z

[0074] 위의 화학식 I에서,

[0075] n은 2 내지 8의 정수(바람직하게는 2 내지 5)이고,

[0076] A는 2가 탄화수소 라디칼(바람직하게는, C₁-C₁₈ 알킬렌 그룹 또는 C₆-C₁₂ 아릴렌 그룹, 보다 특히 C₁-C₁₀ 알킬렌, 특히 C₁-C₄ 알킬렌, 특히 프로필렌)이고,

[0077] Z는 $\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ -Si-R^1 \\ | \\ R^2 \end{array}$, $\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ -Si-R^2 \\ | \\ R^2 \end{array}$ 또는 $\begin{array}{c} R^2 \\ | \\ -Si-R^2 \\ | \\ R^2 \end{array}$ [여기서, 라디칼 R¹은 치환되거나 치환되지 않을 수 있고, 동일하거나 상이할 수 있고, C₁-C₁₈ 알킬 그룹, C₅-C₁₈ 사이클로알킬 그룹 또는 C₆-C₁₈ 아릴 그룹(바람직하게는 C₁-C₆ 알킬 그룹, 사이클로헥실 또는 페닐, 특히 C₁-C₄ 알킬 그룹, 보다 특히 메틸 및/또는 에틸)이고, 라디칼 R²는 치환되거나 치환되지 않을 수 있고, 동일하거나 상이할 수 있고, 하이드록실 그룹, C₁-C₁₈ 알콕실 그룹 또는 C₅-C₁₈ 사이클로알콕실 그룹(바람직하게는 하이드록실, C₁-C₈ 알콕실 및 C₅-C₈ 사이클로알콕실 중에서 선택된 그룹, 보다 바람직하게는 하이드록실 및 C₁-C₄ 알콕실 중에서 선택된 그룹, 특히 하이드록실, 메톡실 및 에톡실)이다]이다.

[0078] 위의 화학식 I의 다황화 알콕시실란들의 혼합물, 특히 통상적인 시판되는 혼합물들의 경우, "n"의 평균값은 관능가, 바람직하게는 2 내지 5, 보다 바람직하게는 4에 근접한다. 그러나, 본 발명은 또한, 예를 들면, 이황화 알콕시실란(n=2)을 사용하여 달성하는 것이 유리할 수 있다.

[0079] 다황화 실란의 예로는, 보다 구체적으로 비스-((C₁-C₄)알콕실-(C₁-C₄)알킬실릴-(C₁-C₄))알킬의 폴리실릴(특히 디실릴, 트리실릴 또는 테트라실릴), 예를 들면, 비스(3-트리메톡시실릴프로필) 또는 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 폴리실릴이 있다. 이들 화합물 중에서, 특히 화학식 [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂의 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 테트라실릴(TESPT) 또는 화학식 [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂의 비스(트리에톡시실릴프

로필) 디설파이드(TESPD)가 사용된다. 폴리설파이드(특히 디설파이드, 트리설파이드 또는 테트라설파이드)의 바람직한 예로는 비스(모노(C_1-C_4)알콕시-디(C_1-C_4)알킬실릴프로필), 보다 구체적으로 국제 공개공보 제WO 02/083782호에 기재되어 있는 비스모노에톡시디메틸실릴프로필 테트라설파이드 또는 디설파이드가 있다.

[0080] 다화합 알콕시실란 이외의 커플링제로서는 특히 국제 공개공보 제WO 02/30939호 및 제WO 02/31041호에 기재되어 있는 이작용성 POS(폴리오가노실록산) 또는 하이드록시실란 폴리설파이드(위의 화학식 I에서, $R^2=OH$)가 있다.

[0081] 본 발명에 따르는 고무 조성물에서, 커플링제의 함량은 바람직하게는 2 내지 15phr, 보다 바람직하게는 4 내지 12phr(예: 3 내지 8phr)이다. 그러나, 일반적으로 이는 가능한 한 적게 사용하는 것이 바람직하다. 강화 무기 충전제의 중량에 대한 커플링제의 양은 통상적으로 강화 무기 충전제의 양에 대하여 0.5 내지 15중량%이다. 예를 들어 승용차용 타이어 트레드의 경우, 커플링제는 강화 무기 충전제의 양에 대하여 12중량% 미만 또는 10중량% 미만의 양으로 사용된다.

[0082] 커플링제는 디엔 엘라스토머 또는 강화 무기 충전제에 사전에 그래프팅(grafting)될 수 있다. 그러나, 특히 미경화 상태의 조성물의 양호한 가공을 위해서서는 커플링제를 강화 무기 충전제에 그래프팅되거나 유리 상태(즉 그래프팅되지 않은 상태)로 사용하는 것이 바람직하다.

[0083] II-3. 가소화 시스템

[0084] 본 발명의 고무 조성물은 적어도 MES 또는 TDAE 오일 5 내지 35phr 및 폴리리모넨 수지 5 내지 35phr을 포함하는 가소화 시스템을 사용함을 특징으로 한다.

[0085] MES 및 TDAE 오일은 당해 기술분야의 숙련인에게 익히 공지되어 있다[참조: KGK(Kautschuk Gummi Kunststoffe) 52. Jahrgang, Nr. 12/99, pp. 799-805, entitled "Safe Process Oils for tires with Low Environmental Impact"]. 통상적인 방향족 오일에 대한 대체물로서 이러한 오일의 사용을 기재하고 있는 특허원은, 예를 들면, 제EP-A-1 179 560호(또는 US2002/0045697) 또는 제EP-A-1 270 657호이다.

[0086] 폴리리모넨은 리모넨 또는 4-이소프로페닐 1-메틸사이클로헥센의 단독중합체로 정의되어 있다. 이는 공지된 방식으로 3개의 가능한 이성체, 즉 L-리모넨(좌선성 거울상이성체), D-리모넨(우선성 거울상이성체) 또는 디펜텐, 우선성 거울상이성체와 좌선성 거울상이성체의 라세미체의 형태로 존재한다.

[0087] 폴리리모넨 수지(용어 "수지"는 고형 화합물로 정의되는 것을 상기한다)는 필수적으로 식품 가공 산업에서 접착제로서 사용되는 것으로 공지되어 있다.

[0088] 폴리리모넨 수지의 양은 5 내지 35phr이어야 한다. 당해 하한 미만인 경우, 목적하는 기술적 효과가 불충분하고, 35phr을 초과하는 경우, 경화되지 않은 상태의 조성물의 혼합 기구에 대한 접착력이 산업상 관점에서 부적합하다. 이로 인해, 폴리리모넨 수지의 양은 바람직하게는 5 내지 25phr, 보다 바람직하게는 5 내지 20phr이다.

[0089] MES 또는 TDAE 오일의 양은 바람직하게는 10 내지 30phr, 보다 바람직하게는 10 내지 25phr인 한편, MES 및/또는 TDAE 오일과 폴리리모넨 수지를 포함하는 본 발명의 전체 가소화 시스템의 양은 바람직한 양태에 따라서, 15 내지 45phr, 보다 바람직하게는 20 내지 40phr이다.

[0090] 사용되는 폴리리모넨 수지는 다음과 같은 바람직한 특성을 하나 이상(보다 바람직하게는 모두) 나타낸다: 40℃를 초과하는 Tg(보다 구체적으로 50℃ 초과), 400 내지 2000g/mol의 수평균 분자량(Mn) 및 2 미만의 다분자성 지수(IP; $IP=M_w/M_n$, 여기서, M_w 는 중량 평균 분자량이다).

[0091] 보다 바람직하게는, 폴리리모넨 수지는 다음과 같은 바람직한 특성을 하나 이상(보다 바람직하게는 모두) 나타낸다:

[0092] 50 내지 120℃의 Tg(보다 특히 60 내지 100℃), 500 내지 1000g/mol의 분자량(Mn) 및 1.8 미만의 다분자성 지수.

[0093] 유리 전이 온도(Tg)는 공지된 방식으로 DSC(시차주사 열량계)로 표준 ASTM D3418(1999)에 따라서 측정한다. 폴리리모넨의 거대구조(M_w 및 M_n)는 35℃에서의 입체 배제 크로마토그래피(steric exclusion chromatography)(용매 테트라하이드로푸란의 유량 1ml/min; 농도 1g/ℓ; 폴리스티렌의 질량을 기준으로 보정; 시차 굴절계로 이루어진 검출기)로 측정한다.

- [0094] 폴리리모넨 수지는 시판되고 있으며, 예를 들면, "Dercolyte L120"[시판원: DRT, Mn=625g/mol; Mw=1010g/mol; Ip=1.6; Tg=72℃] 및 "Sylvagum TR7125C"[시판원: ARIZONA, Mn=630g/mol; Mw=950g/mol; Ip=1.5; Tg=70℃]이다.
- [0095] 이는 또한 공지된 방식으로, 예를 들면, 다음과 같이 제조할 수 있다: 질소하에 "스테이니(Steinie)" 보틀에 들어 있는 AlCl₃을 0.42g 칭량하여 불활성 대기하에 글로브 박스(glove box)에 넣는다. 무수 톨루엔 50ml를 보틀에 도입시킨 후, 순수한 D-리모넨(우선성 거울상이성체) 50ml를 보틀에 도입시키고, 보틀을 25℃로 온도 조절된 욕 속에서 4시간 동안 교반한다. 아세틸아세톤 3ml를 사용하여 반응을 중단시키고, 폐놀성 산화방지제("Etyl702") 0.4phr을 가한 후 메탄올 속에서 응고시켜 수지를 회수한다. 오븐 속에서 건조시킨 후, 리모넨 단위로만 이루어진 담황색의 반투명한 수지(평균 수율 67%)를 얻는다(Mn=585g/mol; Mw=866g/mol; Ip=1.5; Tg=68℃).
- [0096] 본 발명의 바람직한 양태에 따라서, 특히 본 발명의 조성물이 타이어 트레드용으로 의도되는 경우, 본 발명의 가소화 시스템은, 예를 들면, 식물성 해바라기유 또는 평지씨유의 형태로 존재하는 글리세롤의 불포화 (C₁₂-C₂₂) 지방산 트리에스테르, 특히 글리세롤 트리올레에이트(올레산과 글리세롤로부터 유도)를 5 내지 35phr(보다 바람직하게는 10 내지 30phr) 추가로 포함한다. 이러한 트리에스테르는 언급한 트레드에서 한편으로는 이동하는 동안 전체 가소화 시스템의 압축에 의한 삼출을 최소화할 수 있고, 다른 한편으로는 가소화제를 트레드에 인접한 혼합물로의 전환을 최소화할 수 있다. 따라서, 트레드에 대한 압축 및 경화를 최소화하여 시간이 경과하더라도 그립 성능은 유지된다. 이러한 경우, 바람직하게는, 지방산(또는 존재하는 경우, 지방산들 모두)은 올레산을 적어도 60%의 질량 분획으로 포함한다.
- [0097] 또한, 상기 글리세롤의 불포화 (C₁₂-C₂₂) 지방산 트리에스테르를, 매우 특히 10 내지 20phr의 바람직한 양으로 사용함으로써 트레드의 그립을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 예기치 않게도, 이의 내침평성도 추가로 향상시킬 수 있음을 주지한다. 이러한 바람직한 양태는 예로써 승용차 또는 농업용 차량 타이어용 트레드, 특히 눈길 또는 빙판길용으로 의도되는 "겨울"형 승용차 타이어용 트레드에 특히 적합하다.
- [0098] 본 발명의 가소화 시스템이 MES 또는 TDAE 오일 이외에 이러한 글리세롤 지방산 트리에스테르를 포함하는 경우, 본 발명의 고무 조성물 속의 가소화 시스템의 총량은 바람직하게는 20 내지 70phr, 보다 바람직하게는 30 내지 60phr이다.
- [0099] II-4. 각종 첨가제
- [0100] 본 발명에 따르는 고무 조성물은 또한 타이어, 특히 트레드 제조용 엘라스토머 조성물에 일반적으로 사용되는 통상적인 첨가제(예: 안료, 보호제, 예를 들면, 오존방지 왁스, 화학적 오존방지제, 산화방지제, 피로방지제, 강화 수지, 국제 공개공보 제WO 02/10269호에 기재되어 있는 메틸렌 수용체(예: 노볼락 페놀성 수지) 또는 공여제(예: HMT 또는 H3M), 황 또는 황 및/또는 퍼옥사이드 및/또는 비스말레이미드 공여제를 기본으로 하는 가교결합 시스템, 가황 촉진제 및 가황 활성화제)를 모두 또는 일부 포함한다.
- [0101] 이들 조성물은 또한 커플링제 이외에 커플링 활성화제, 무기 충전제 도포제 또는 보다 일반적으로 가공 조제를 공지된 방식으로 고무 매트릭스에서의 충전제의 분산성 향상 및 조성물의 점도 감소로 인해 미경화 상태에서 작업능을 향상시키기 위해서 함유할 수 있고, 이들 제제로는, 예를 들면, 가수분해성 실란(예: 알킬알콕시실란), 폴리올, 폴리에테르, 1급, 2급 또는 3급 아민 또는 하이드록실화 또는 가수분해성 폴리오가노실록산이다.
- [0102] II-5. 고무 조성물의 제조
- [0103] 조성물은 당해 기술분야의 숙련인에게 익히 알려진 다음 2개의 연속 제조 단계를 사용하여 적합한 혼합기에서 제조된다: 최대 온도 110 내지 190℃, 바람직하게는 130 내지 180의 고온에서 열기계적으로 처리 또는 혼련시키는 제1 단계("비생산" 단계) 및 통상적으로 110℃ 미만의 저온, 예를 들면, 40 내지 100℃에서 기계적으로 처리하는 제2 단계("생산" 단계; 마무리 단계로서 가교결합 시스템이 혼입된다).
- [0104] 내마모성과 내절단성이 개선된 고무 조성물을 제조하기 위한 본 발명에 따르는 방법은
- [0105] "비생산적"이라고 하는 제1 단계 동안 적어도 1종의 강화 충전제 및 가소화 시스템을, 전체 혼합물을 110 내지 190℃의 최대 온도에 이를 때까지 하나 이상의 단계로 열기계적으로 혼련시켜 디엔 엘라스토머에 혼입시키는 단계,

- [0106] 전체 혼합물을 100℃ 미만의 온도로 냉각시키는 단계,
- [0107] "생산적"이라고 하는 제2 단계 동안 가교결합 시스템을 혼입시키는 단계 및
- [0108] 110℃ 미만의 최대 온도에 이를 때까지 전체 혼합물을 혼련시키는 단계를 포함하고, 가소화 시스템은 MES 또는 TDAE 오일 5 내지 35phr 및 폴리리모넨 수지 5 내지 35phr을 포함한다.
- [0109] 예로서, 비생산 단계는 제1 단계에서 필요한 모든 기재 성분들(디엔 엘라스토머, 강화 충전제 및 커플링제, 필요한 경우, 가소화 시스템)을 통상적인 내부 혼합기와 같은 적합한 혼합기로 도입시킨 후, 제2 단계에서, 예를 들면, 1 내지 2분 혼련한 후, 나머지 첨가제, 즉 가교결합 시스템을 제외한 모든 추가 도포제 또는 가공제를 도입하는 단일 열기계적 단계로 수행된다. 당해 비생산 단계에서 총 혼련 기간은 바람직하게는 1 내지 15분이다.
- [0110] 이렇게 얻은 혼합물을 냉각시킨 후, 가교결합 시스템을 저온(예: 40 내지 100℃)에서 유지되는 개방 밀(open mill)과 같은 외부 혼합기에 혼입한다. 전체를 몇 분(예: 2 내지 15분) 동안 혼합한다(생산 단계).
- [0111] 가교결합 시스템은 바람직하게는 황과 촉진제를 기본으로 하는 가황 시스템이다. 황의 존재하에 디엔 엘라스토머에 대한 가황 촉진제로서 작용할 수 있는 모든 화합물이 사용될 수 있고, 특히 2-머캅토벤조티아질 디설파이드(MBTS), N-사이클로헥실-2-벤조티아질 설펜아미드(CBS), N,N-디사이클로헥실-2-벤조티아질 설펜아미드(DCBS), N-3급 부틸-2-벤조티아질 설펜아미드(TBBS), N-3급 부틸-2-벤조티아질 설펜아미드(TBSI) 및 이들 화합물의 혼합물 중에서 선택된 화합물이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 설펜아미드계의 1차 촉진제가 사용된다.
- [0112] 이러한 가황 시스템에 제1 비생산 단계 및/또는 생산 단계 동안에 각종 공지된 2차 촉진제 또는 가황 활성화제, 예를 들면, 산화아연, 스테아르산, 구아니딘 유도체(특히 디페닐구아니딘) 등이 첨가, 혼입될 수 있다. 본 발명의 조성물이 타이어 트레드에 사용되는 경우, 황의 양은, 예를 들면, 0.5 내지 3.0phr이고 1차 촉진제의 양은 0.5 내지 5.0phr이다.
- [0113] 이렇게 얻어진 최종 조성물을, 예를 들면, 필름 또는 시트 형태로 캘린더링(calendering)하거나, 타이어 구조물의 일부분을 형성하는, 텍스타일 또는 금속성 강화 트레드(thread)로 강화되거나 강화되지 않은 트레드, 플라이 또는 기타 스트립, 하층, 각종 고무 블록 등의 타이어용 완제품을 제조하는 데 사용되는 고무 형상 부재를 형성하기 위해 압출시킬 수 있다.
- [0114] 이어서, 130 내지 200℃에서, 바람직하게는 압력하에, 특히 경화 온도, 채택된 가황 시스템 및 해당 조성물의 가황 속도(vulcanisation kinetics)에 따라 5 내지 90분으로 달라질 수 있는 충분한 시간 동안 공지된 방식으로 가황(또는 경화)을 수행할 수 있다.
- [0115] 본 발명은 "미경화" 상태(즉 경화 전) 및 "경화" 또는 가황 상태(즉, 가황 후)의 위에서 언급한 고무 조성물에 관한 것이다.
- [0116] III. 본 발명의 양태의 실시예
- [0117] III-1. 조성물의 제조
- [0118] 하기 시험을 위해서, 다음과 같은 과정이 수행된다: 디엔 엘라스토머(또는, 사용가능한 경우, 디엔 엘라스토머의 혼합물), 가소화 시스템(또는 일부분이 디엔 엘라스토머에 증량제 오일로서 이미 혼입된 경우, 그 나머지), 강화 충전제(+ 커플링제 또는, 실리카와 같은 강화 무기 충전제의 경우, 도포제), 1 내지 2분 혼련 후, 가황 시스템을 제외한 각종 기타 성분들을 "벤버리"형의 통상적인 내부 블레이드 혼합기에 도입시켜 70%까지 충전시킨다(초기 탱크 온도: 대략 60℃).
- [0119] 이어서, 열기계적 작업(비생산 단계)을 약 160℃의 최대 "낙하" 온도에 도달할 때까지 1단계(총 혼련 기간 약 5분)로 수행한다. 이렇게 얻은 혼합물을 회수하고, 냉각시킨 후, 가황 시스템을 외부 혼합기(호모-피니셔(homo-finisher))에 40℃에서 가하고 전부를 3 내지 4분 동안 당해 개방 밀에서 혼합한다(생산 단계).
- [0120] 이렇게 얻은 조성물을 고무 시트(두께: 2 내지 3mm) 또는 고무 박막 형태로 캘린더링하여 이들의 특성을 측정하거나, 압출시켜 타이어 트레드로서 목적하는 치수로 절단시키고/절단시키거나 조립한 후 직접 사용될 수 있는 형상화된 부재를 형성한다.
- [0121] III-2. 특성 시험 - 결과

- [0122] 시험 1
- [0123] 당해 시험의 목적은 승용차의 타이어 트레드를 구성하는 본 발명에 따르는 조성물의 개선된 내칩핑성을 입증하는 것이다.
- [0124] 본 발명에 따르는 조성물 C-3을 2개의 다른 대조군 조성물 C-1 및 C-2와 비교하고, 시험된 3개의 조성물은 다음과 같은 차이점을 제외하고는 동일하다:
- [0125] C-1: 방향족 오일을 사용하는, 선행 기술에 따르는 대조군(참조);
- [0126] C-2: MES 오일만 함유하는 대조군,
- [0127] C-3: 본 발명에 따르는 가소화 시스템(MES 오일과 폴리리모넨 수지의 배합물)을 함유하는 조성물.
- [0128] 표 1 및 2는 상이한 조성의 제형(표 1: 상이한 생성물의 양(phr)) 및 이의 경화 전후의 통상적인 특성을 보여준다.
- [0129] 조성물 C-1 및 C-2를 동일한 용량의 가소화 오일로 제형하고, 이는 조성물 C-2에 대한 약간 소량의 MES 오일(보다 낮은 밀도)을 설명한다. 조성물 C-2와 비교하여, 본 발명에 따르는 조성물 C-3에서, MES 오일의 대략 2/3를 폴리리모넨 수지(20phr)로 대체한다.
- [0130] 사용되는 폴리리모넨 수지는 다음과 같은 바람직한 특성을 모두 갖는다:
- [0131] 60 내지 100℃의 Tg,
- [0132] 500 내지 1000g/mol의 분자량(Mw) 및
- [0133] 1.8 미만의 다분자성 지수.
- [0134] 표 2의 관독시, 경화 전후의 조성물의 통상적인 특성, 즉 무니 가소도, 스코칭 시간 및 쇼어 경도가 동일함을 주목한다.
- [0135] 그러나, 이는 대조군 조성물에 비해 본 발명에 따르는 조성물의 완전한 이점을 입증하는 내칩핑성 시험이다.
- [0136] 조성물 C-1, C-2 및 C-3을, 트레드를 구성하는 고무 조성물을 제외하고는 모든 점에서 동일하게 통상적으로 제조된 치수 195/65 R15(속도 지수 H)의 방사상 골격 승용차 타이어 트레드로서 사용한다. 이들 타이어를 각각 P-1, P-2 및 P-3이라고 하고, 승용차에 탑재하여 위의 섹션 I-4에서 기재한 내구성 시험을 수행한다. 당해 시험의 구체적 조건은 다음과 같다: 차량: 시트로엥 "C5"(전륜 및 후륜 압력: 2.2bar); 차량 전륜에 탑재된 시험 타이어; 25℃의 주위 온도.
- [0137] 내칩핑성 시험 결과를 트레드가 통상적인 방향족 오일을 포함하는 대조군 타이어 P-1에 대한 기준 100을 사용하여 상대적인 단위로 표 3에 기재한다.
- [0138] 무엇보다도 방향족 오일을 MES 오일로 대체함(타이어 P-2를 타이어 P-1와 비교하는 경우)으로써 예기치 않게도 내칩핑성이 15% 감소되며, 이는 주목할 만하며 타이어의 특정 용도용으로 상당히 부적합한 것으로 간주될 수 있음을 주목한다.
- [0139] 한편, MES 오일의 일부분을 폴리리모넨 수지로 대체함으로써 놀랍게도 성능이 상당히 증가(타이어 P-3의 경우 타이어 P-2에 비해 40% 증가)되었으며, 본 발명의 타이어 P-3에 대해 관찰된 내성은 출발 참조물을 구성하는 타이어 P-1의 내정보다 15% 높다.
- [0140] 시험 2
- [0141] 위의 시험 1을 재수행하는데, 단 강화 충전재로서 HD 실리카를 카본 블랙으로 대체한다.
- [0142] C-4, C-5 및 C-6이라고 하는 상응하는 조성물을 위의 타이어 트레드와 동일한 타이어 트레드(각각 P-4, P-5 및 P-6)로서 사용하여 동일한 운전 시험을 수행한다.
- [0143] 표 4 및 5는 상이한 조성의 제형(표 5-상이한 생성물의 양(phr))과 경화 전후의 이의 특성을 보여준다. 본 발명에 따르는 유일한 조성물 C-6에서는 조성물 C-5에 비해 MES 오일의 대략 1/3을 폴리리모넨 수지(8phr)로 대체한다.
- [0144] 내칩핑성 시험 결과를 트레드가 통상적인 방향족 오일을 포함하는 타이어 P-4에 대한 기준 100을 사용하여 상대적인 단위로 표 6에 기재한다.

[0145] 당해 결과는 위의 시험 1(표 3)의 결과, 즉 효과의 크기가 무기 충전재로 강화된 위의 조성물에 대한 효과보다 약간 덜 두드러지지만, MES 오일의 일부분을 폴리리모넨 수지로 대체(타이어 P-6)하는 경우에 최상의 내성이 얻어짐을 분명히 확인시켜 준다.

표 1

[0146]	조성물 번호	C-1	C-2	C-3
	S-SBR(1)	70	70	70
	BR(2)	30	30	30
	실리카(3)	81	81	81
	커플링제(4)	6.5	6.5	6.5
	카본 블랙(5)	10	10	10
	방향족 오일(6)	37	-	-
	MES 오일(7)	-	31.5	11.5
	폴리리모넨 수지(8)	-	-	20
	ZnO(9)	1.5	1.5	1.5
	스테아르산(10)	2	2	2
	산화방지제(11)	1.9	1.9	1.9
	DPG(12)	1.5	1.5	1.5
	황	1	1	1
	촉진제(13)	2	2	2

[0147] (1) 오일로 증량된 용액 SBR(건조 SBR로 나타낸 양); 스티렌 25%, 1,2-폴리부타디엔 단위 58% 및 트랜스-1,4-폴리부타디엔 단위 23%(Tg=-24℃);

[0148] (2) 1-2 4.3%, 트랜스 2.7% 및 시스 1,4 93%의 BR(Tg=-106℃),

[0149] (3) "HD"형 실리카 "Zeosil 1165MP" (공급원: 로디아)(BET 및 CTAB: 대략 160m²/g),

[0150] (4) TESPT 커플링제(테구사가 공급하는 "Si69"),

[0151] (5) 카본 블랙 N234(ASTM 등급),

[0152] (6) (SBR에 대한 증량제 오일을 포함하는) 전체 방향족 오일

[0153] (7) (SBR에 대한 증량제 오일을 포함하는) 전체 MES 오일

[0154] (8) 수지 "Dercolyte L120"(공급원: DRT),

[0155] (9) 산화아연(공업 등급, 공급원: Umicore),

[0156] (10) 스테아린("Pristerene 4931", 공급원: Uniqema),

[0157] (11) N-1,3-디메틸부틸-N-페닐파라페닐렌디아민(산토폴렉스 6-PPD, 공급원: Flexsys),

[0158] (12) 디페닐구아니딘(Perkacit DPG, 공급원: Flexsys),

[0159] (13) N-사이클로헥실-2-벤조티아질 설펜아미드(Santocure CBS, 공급원: Flexsys).

표 2

[0160]	조성물 번호	C-1	C-2	C-3
	경화전 특성			
	무니 가소도(MU)	57	56	58
	T5(min)	12	12	12
	경화후 특성			
	쇼어 경도	67	68	67

표 3

[0161]

타이어 번호	P-1	P-2	P-3
내침평성	100	85	115

[0162]

(주: 100보다 큰 값은 대조군 기준 100에 비해 개선된 성능을 나타낸다)

표 4

[0163]

조성물 번호	C-4	C-5	C-6
E-SBR(1)	80	80	80
BR(2)	20	20	20
카본 블랙(3)	66	66	66
방향족 오일(4)	29	-	-
MES 오일(5)	-	25	17
폴리리모넨 수지(6)	-	-	8
ZnO(7)	1.5	1.5	1.5
스테아르산(8)	2	2	2
산화방지제(9)	1.9	1.9	1.9
황	1	1	1
촉진제(10)	2	2	2

[0164]

(1) 오일로 증량된 유액 SBR(건조 SBR로 나타낸 양); 스티렌 24%, 1,2-폴리부타디엔 단위 15% 및 트랜스-1,4-폴리부타디엔 단위 78%(Tg=-48℃);

[0165]

(2) 1-2 4.3%, 트랜스 2.7% 및 시스 1,4 93%의 BR(Tg=-106℃),

[0166]

(3) 카본 블랙 N234(ASTM 등급),

[0167]

(4) (SBR에 대한 증량제 오일을 포함하는) 전체 방향족 오일

[0168]

(5) (SBR에 대한 증량제 오일을 포함하는) 전체 MES 오일

[0169]

(6) 수지 "Dercolyte L120"(공급원: DRT),

[0170]

(7) 산화아연(공업 등급, 공급원: Umicore),

[0171]

(8) 스테아린("Pristerene 4931", 공급원: Uniqema),

[0172]

(9) N-1,3-디메틸부틸-N-페닐파라페닐렌디아민(산토폴렉스 6-PPD, 공급원: Flexsys),

[0173]

(10) N-사이클로헥실-2-벤조티아질 설펜아미드(Santocure CBS, 공급원: Flexsys).

표 5

[0174]

조성물 번호	C-4	C-5	C-6
경화전 특성			
무니 가소도(MU)	87	86	90
T5(min)	24	20	23
경화후 특성			
쇼어 경도	66	67	67

표 6

[0175]

타이어 번호	P-4	P-5	P-6
내침평성	100	90	110

[0176]

(주: 100보다 큰 값은 대조군 기준 100에 비해 개선된 성능을 나타낸다.