

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2013-0020672

(43) 공개일자

2013년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B60C 1/00 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

C08L 31/04 (2006.01)

C08K 5/01 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2012-7028388

(22) 출원일자(국제)

2011년03월29일

심사청구일자

없음

(85) 번역문제출일자

2012년10월30일

(86) 국제출원번호

PCT/EP2011/054821

(87) 국제공개번호

WO 2011/120966

국제공개일자

2011년10월06일

(30) 우선권주장

1052418

2010년03월31일

프랑스(FR)

(71) 출원인

미셸린 러쉐르슈 에 테크니크 에스.에이.

스위스 그랑즈-빠꼬 씨에이취-1763 루트 루이-브 하일르 10

뫼빠니 제네랄 드 에따블리세망 미셸린

프랑스 63000 끌레르몽-페랑 꾸르 사블롱 12

(72) 발명자

로피토, 가랑스

프랑스 에프-03330 발리그나 르 뽀티트 우슈

바쇠르, 디디에

프랑스 에프-63100 끌레르몽-페랑 뒤 끌로디위 라 브로스 6

(74) 대리인

김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **트레드가 폴리비닐 에스테르 수지를 포함하는 고무 조성물을 포함하는, 타이어**

**(57) 요약**

본 발명은 타이어에 관한 것이고, 이것의 트레드는 디엔 엘라스토머, 예컨대, 예를 들어 SBR 또는 BR 엘라스토머, 바람직하게는 5와 50 phr 사이의 함량으로 폴리(비닐 에스테르) 수지, 및 강화 충전제, 예컨대 실리카 및/또는 카본 블랙을 포함한다. 폴리(비닐 에스테르) 수지는 특히 화학식  $R-C(=O)O-CH=CH_2$ 의 비닐 에스테르 단독 중합체 또는 공중합체이고, 이 비닐 에스테르 단량체 중 적어도 하나는 3 개 초과와 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 20 개의 탄소 원자를 가지는 라디칼 R을 포함한다. 이런 조성물은 젖은 땅에서 타이어 트레드의 웨트 그립을 개선시키고 또한 이런 조성물의 가공성을 개선시키는 것을 가능하게 한다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

트레드가 적어도 디엔 엘라스토머, 유리 전이 온도 ( $T_g$ )가 0 °C 미만인 폴리(비닐 에스테르) 수지 및 강화 충전제를 포함하는 고무 조성물을 포함하는 것인 타이어.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 디엔 엘라스토머가 폴리부타디엔 (BR), 합성 폴리이소프렌 (IR), 천연 고무 (NR), 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이들 엘라스토머의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 타이어.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리(비닐 에스테르) 수지의 함량이 5와 50 phr 사이인 타이어.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 폴리(비닐 에스테르) 수지의 함량이 10과 40 phr 사이인 타이어.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리(비닐 에스테르) 수지가 화학식  $R-C(=O)O-CH=CH_2$ 의 비닐 에스테르 단량체의 단독 중합체이고, 여기서 R이 3 개 초과와 탄소 원자를 가지는 알킬 라디칼인 타이어.

### 청구항 6

제5항에 있어서, R이 4 내지 20 개의 탄소 원자를 가지는 알킬 라디칼인 타이어.

### 청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 폴리(비닐 에스테르) 수지가 폴리(비닐 부티레이트), 폴리(비닐 펜타노에이트), 폴리(비닐 헥사노에이트), 폴리(비닐 2-에틸헥사노에이트), 폴리(비닐 데카노에이트), 폴리(비닐 라우레이트), 폴리(비닐 도데카노에이트), 폴리(비닐 헥사데카노에이트), 폴리(비닐 옥타노에이트), 폴리(비닐 베르사테이트)로 구성된 군으로부터 선택된 단독 중합체 및 이들 단독 중합체의 혼합물인 타이어.

### 청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리(비닐 에스테르) 수지가 화학식  $R-C(=O)O-CH=CH_2$ 의 몇몇 비닐 에스테르 단량체의 공중합체이고, 이 비닐 에스테르 단량체 중 적어도 하나가 3 개 초과와 탄소 원자를 가지는 알킬 라디칼 R을 포함하는 것인 타이어.

### 청구항 9

제8항에 있어서, R이 4 내지 20 개의 탄소 원자를 포함하는 것인 타이어.

### 청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 폴리(비닐 에스테르) 수지가 폴리(비닐 아세테이트-코-비닐 헥사노에이트), 폴리(비닐 아세테이트-코-비닐 2-에틸헥사노에이트), 폴리(비닐 아세테이트-코-비닐 베르사테이트), 폴리(비닐 아세테이트-코-비닐 라우레이트)로 구성된 군으로부터 선택되는 폴리(비닐 에스테르) 공중합체 및 이들 공중합체의 혼합물인 타이어.

### 청구항 11

제10항에 있어서, 폴리(비닐 에스테르) 수지가 적어도 폴리(비닐 헥사노에이트) 또는 적어도 비닐 헥사노에이트 단량체로부터 얻어진 공중합체를 포함하는 것인 타이어.

### 청구항 12

제11항에 있어서, 폴리(비닐 에스테르) 수지가 적어도 폴리(비닐 아세테이트-코-비닐 헥사노에이트)를 포함하는 것인 타이어.

#### 청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 가소화제를 추가적으로 포함하는 타이어.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 가소화제의 함량이 10 phr 초과인 타이어.

#### 청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 가소화제가 열가소성 탄화수소 수지이고, 이 수지의 유리 전이 온도 (Tg)가 0 °C 초과인 타이어.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 열가소성 탄화수소 수지가 시클로펜타디엔 또는 디시클로펜타디엔 단독 중합체 또는 공중합체 수지, 테르펜 단독 중합체 또는 공중합체 수지, 테르펜 페놀 단독 중합체 또는 공중합체 수지, C<sub>5</sub> 분획 단독 중합체 또는 공중합체 수지, C<sub>9</sub> 분획 단독 중합체 또는 공중합체 수지, α-메틸스티렌 단독 중합체 또는 공중합체 수지 및 이들 수지의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 타이어.

#### 청구항 17

제13항 또는 제14항에 있어서, 가소화제가 20 °C에서 액체 가소제이고, 이 가소제의 유리 전이 온도 (Tg)가 -20 °C 미만인 타이어.

#### 청구항 18

제17항에 있어서, 액체 가소제가 나프텐계 오일, 파라핀계 오일, MES 오일, TDAE 오일, 에스테르 가소제, 에테르 가소제, 포스페이트 가소제, 술포네이트 가소제 및 이들 화합물의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 타이어.

#### 청구항 19

제13항 또는 제14항에 있어서, 제15항 또는 제16항에 따른 열가소성 탄화수소 수지 및 제17항 또는 제18항에 따른 액체 가소제를 포함하는 타이어.

#### 청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 강화 충전제가 카본 블랙, 실리카, 또는 카본 블랙 및 실리카를 포함하는 것인 타이어.

### 명세서

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 디엔 엘라스토머(elastomer)를 및 타이어 트레드의 제조에 사용될 수 있는 수지를 기초로 하는 고무 조성물 및 타이어 트레드에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 타이어 트레드는, 공지된 방식으로, 낮은 회전 저항(rolling resistance), 높은 내마모성(wear resistance) 및 높은 웨트 그립(wet grip)을 포함하는 다수의 종종 상충하는 기술적 요건들을 충족해야 한다.

[0003] 최근 수년간 특히 여객 차량용으로 의도되는 에너지 절약형 "친환경 타이어"에 관하여, 특히 강화체로 설명되는 특별한 무기 충전제에 의해 우세하게 강화되는 성질을 가지는 새로운 약한 이력 현상의(hysteretic) 고무 조성물의 사용에 의해, 특히 강화 힘, 종래의 타이어-등급 카본 블랙의 관점에서 경쟁할 수 있는 고 분산성 실리카

(highly dispersible silicas; HDS)에 의해 성질들, 특히 회전 저항 및 내마모성의 관점에서, 이러한 절충을 개선시키는 것이 가능하게 되었다.

[0004] 그러나, 타이어의 웨트 그립 성질의 개선에 타이어 디자이너의 지속적인 관심이 남아있다.

[0005] 그들의 연구 동안, 출원인 회사는 트레드가 적어도 디엔 엘라스토머 및 개선된 웨트 그립을 나타내는 특정 수지를 포함하는 고무 조성물을 포함하는, 타이어를 발견했다.

[0006] 따라서, 본 발명의 제1 주제는 트레드가 적어도 디엔 엘라스토머, 유리 전이 온도 ( $T_g$ )가 0 °C 미만인 폴리(비닐 에스테르)수지 및 강화 충전제를 포함하는 고무 조성물을 포함하는, 타이어이다.

[0007] 본 발명의 타이어는 특히 다음 유형의 자동차에 갖추어 지도록 의도되는 것이다: 여객 차량, SUV (스포츠 유틸리티 차량), 이륜 차량 (특히 오토바이), 항공기, 예컨대 밴 및 중량 차량, 즉 지하철, 버스, 중장비 운송 차량 (화물차, 트랙터, 트레일러), 오프-로드 차량, 예컨대 농업용 차량 또는 배토기(earth moving equipment) 또는 다른 운송 또는 조종 차량으로부터 선택되는 산업용 차량.

### 발명의 내용

[0008] 본 발명 및 이의 장점은 하기 설명 및 실시예에 비추어 쉽게 이해될 것이다.

#### [0009] I-사용된 측정 및 시험

[0010] 하기 나타낸 바와 같이 경화 전 및 후에 타이어 트레드의 고무 조성물을 특징화한다.

#### [0011] I.1-무니(Mooney) 가소성

[0012] 프렌치 스탠다드(French Standard) NF T 43-005 (1991)에 기재된 바와 같이 진동 점도측정기(consistometer)를 사용한다. 하기 원리에 따라 무니 가소성 측정을 수행한다: 미가공 상태 (즉, 경화 전)의 조성물을 100 °C로 가열된 원통형 챔버에서 조형한다. 1 분 동안 예열 후에, 시험 건본에서 로터(rotor)를 2 회전수/분으로 회전시키고, 4 분 동안 회전시킨 후 이 운동을 유지하기 위한 작업 토크를 측정한다. 무니 가소성 (ML 1+4)을 "무니 단위" (MU, 1 MU=0.83 N.m)로 표현한다.

#### [0013] I.2-인장 시험

[0014] 이 시험은 탄성 응력 및 파단 성질들을 측정할 수 있게 한다. 달리 지시하지 않는 한, 이것은 1988년 9월의 프렌치 스탠다드 NF T 46-002에 따라 수행한다. 10 % 신장율 (MA10으로 표기) 및 100 % 신장율 (MA100으로 표기)로 두 번째 신장 (즉, 측정 그 자체를 위해 계획된 신장 정도를 수용하는 한 사이클 후에)에서 공칭 시컨트(secant) 계수 (또는 겔보기 응력, 단위 MPa)를 측정한다. 파단 신장률 (EB로 표기, 단위 %) 또한 측정한다. 이러한 인장 측정은 모두 프렌치 스탠다드 NF T 40-101 (1979년 12월)에 따라, 온도 ( $23 \pm 2$  °C) 및 습도 측정 ( $50 \pm 5$  % 상대 습도)의 표준 조건 하에서 수행한다.

#### [0015] I.3-쇼어 A 경도(Shore A hardness)

[0016] 경화 후 조성물의 쇼어 A 경도는 스탠다드 ASTM D 2240-86에 따라 평가한다.

#### [0017] I.4-동적 성질

[0018] 동적 성질은 스탠다드 ASTM D 5992-96에 따라, 점도 분석기 (메트라비브 VA4000; Metravib VA4000)로 측정한다. 온도 스위프(sweep) 동안, 10 Hz의 주파수에서, 간단한 교류 사인 곡선의 전단 응력으로 처리한, 가황된 조성물 (두께 4 mm 및 단면적 400 mm<sup>2</sup>의 원통형 시험 건본)의 샘플의 반응을 기록한다. 0 °C에서 관찰된  $\tan(\delta)$ 의 값을 기록한다 (즉,  $\tan(\delta)_0$ ).

[0019] 이 분야의 통상의 기술자에게 잘 공지된 방식으로, 0 °C에서  $\tan(\delta)$ 의 값은 웨트 그립 잠재력을 대표하는 것임을 기억해야만 한다: 0 °C에서  $\tan(\delta)$ 가 더 클수록, 그립이 더 좋다.

#### [0020] II-본 발명의 실행을 위한 조건

[0021] 본 발명에 따른 타이어는 따라서 타이어의 트레드가 적어도 디엔 엘라스토머, 폴리(비닐 에스테르) 수지 및 강화 충전제를 포함하는 고무 조성물을 포함하는 것을 본질적 특징으로 가지고, 이 성분은 하기에서 자세히 서술한다.

- [0022] 본 서술에서, 분명히 다르게 지시하지 않는 한, 나타난 모든 백분율 (%)은 중량%이다. 게다가, 표현 "a와 b사이"로 나타내는 값의 임의의 구간은 a 초과 b 미만의 범위의 값 (즉, 경계 a 및 b 배제)을 나타내는 반면, 표현 "a 내지 b"로 나타내는 값의 임의의 구간은 a로부터 b까지의 범위의 값 (즉, 엄격한 경계 a 및 b를 포함)을 의미한다.
- [0023] II.1-디엔 엘라스토머
- [0024] 본 발명에 따른 타이어의 트레드는 적어도 디엔 엘라스토머를 포함하는 제1 본질적 특징을 가지는 고무 조성물을 포함한다.
- [0025] "디엔" 형태의 엘라스토머 (또는 "고무", 두 용어는 동의어로 간주)는, 공지된 방식으로, 적어도 부분적으로는 디엔 단량체 (공액될 수 있거나 또는 되지 않을 수도 있는 두 개의 탄소-탄소 이중 결합을 가진 단량체)로부터 얻어지는 한 (하나 이상으로 이해될 수 있는) 엘라스토머 (즉, 단독 중합체 또는 공중합체)를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0026] 디엔 엘라스토머는 다음의 두 개의 카테고리로 분류될 수 있다: "본질적으로 불포화" 또는 "본질적으로 포화". 용어 "본질적으로 불포화"는 일반적으로 15 % (몰%) 초과 디엔 기원 (공액 디엔)의 단위의 함량을 갖는 공액 디엔 단량체로부터 적어도 부분적으로 얻어진 디엔 엘라스토머를 의미하는 것으로 이해되고; 따라서, 디엔 엘라스토머 예컨대 부틸 고무 또는 EPDM 유형의 α-올레핀의 및 디엔의 공중합체는 상기 정의에 속하지 않고 특히 "본질적으로 포화" 디엔 엘라스토머로서 설명될 수 있다 (낮은 또는 매우 낮은 함량의 디엔 기원의 단위, 항상 15 % 미만). "본질적으로 불포화" 디엔 엘라스토머의 카테고리에서, 용어 "고 불포화" 디엔 엘라스토머는 특히 50 % 초과 디엔 기원 (공액 디엔)의 단위의 함량을 갖는 디엔 엘라스토머를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0027] 이러한 정의를 제공하면서, 용어 본 발명에 따른 조성물에 사용될 수 있는 디엔 엘라스토머는 더욱 특히 다음을 의미하는 것으로 이해된다:
- [0028] (a) - 4 내지 12 개의 탄소 원자를 가진 공액 디엔 단량체의 중합에 의해 얻어진 임의의 단독 중합체;
- [0029] (b) - 하나 이상의 공액 디엔의 상호 간 또는 8 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 비닐방향족 화합물과의 공중합에 의해 얻어진 임의의 공중합체;
- [0030] (c) - 에틸렌 및 3 내지 6 개의 탄소 원자를 가진 α-올레핀과 6 내지 12 개의 탄소 원자를 가진 비공액 디엔 단량체와의 공중합에 의해 얻어진 삼원 공중합체, 예컨대, 예를 들어 특히 1,4-헥사디엔, 에틸리텐노르보르넨 또는 디시클로펜타디엔과 같은, 상기 언급된 유형의 비공액 디엔 단량체와 에틸렌 및 프로필렌으로부터 얻어진 엘라스토머;
- [0031] (d) - 이소부텐 및 이소프렌 (부틸 고무)의 공중합체 및 또한 이러한 유형의 공중합체의 할로겐화 변형체 (version), 특히 염소화 또는 브롬화 변형체.
- [0032] 이것이 디엔 엘라스토머의 어떠한 유형에도 적용되긴 하지만, 타이어 분야의 통상의 기술자라면 본 발명이 본질적으로 불포화 디엔 엘라스토머, 특히 상기 유형 (a) 또는 (b)와 함께 바람직하게 사용된다는 것을 이해할 것이다.
- [0033] 다음은 공액 디엔으로 특히 적절하다: 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬)-1,3-부타디엔, 예컨대, 예를 들어, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-3-에틸-1,3-부타디엔 또는 2-메틸-3-이소프로필-1,3-부타디엔, 아릴-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 또는 2,4-헥사디엔. 예를 들어 다음의 비닐방향족 화합물이 적절하다: 스티렌, 오르토-, 메타- 또는 파라-메틸스티렌, "비닐톨루엔"의 상용적 혼합물, 파라-(tert-부틸)스티렌, 메톡시스티렌, 클로로스티렌, 비닐메시틸렌, 디비닐벤젠 또는 비닐나프탈렌.
- [0034] 공중합체는 디엔 단위를 99 중량%와 20 중량% 사이 및 비닐방향족 단위를 1 중량%와 80 중량% 사이로 포함할 수 있다. 엘라스토머는 사용된 중합 조건, 특히 개질제 및/또는 랜덤화제의 존재 또는 부재 및 사용되는 개질제 및/또는 랜덤화제의 양에 따라 임의의 미세구조를 가질 수 있다. 엘라스토머는 예를 들어, 블록, 랜덤, 순차적 또는 미세순차적 엘라스토머일 수 있고 분산액으로 또는 용액으로 제조될 수 있고; 이들은 커플링제 및/또는 성상 분지형성제(star-branching) 또는 관능화제로 커플링되고/되거나 성상 분지될 수 있거나 또는 또한 관능화될 수 있다. 카본 블랙과의 커플링에 대해서는, 예를 들어, C-Sn 결합을 포함하는 관능기 또는 아미노화 관능기, 예컨대 아미노벤조페논을 언급할 수 있고, 예를 들어; 실리카와 같은 강화 무기 충전제와의 커플링에 대해서는, 예를 들어 실란올 또는 실란올 말단을 갖는 폴리실록산 관능기 (예컨대, 예를 들어 FR 2 740 778, US 6 013 718

및 WO 2008/141702에 기술된 것), 알콕시실란기 (예컨대, 예를 들어 FR 2 765 882 또는 US 5 977 238에 기술된 것), 카르복실기 (예컨대, 예를 들어 WO 01/92402 또는 US 6 815 473, WO 2004/096865 또는 US 2006/0089445에 기술된 것) 또는 폴리에테르기 (예컨대, 예를 들어 EP 1 127 909, US 6 503 973, WO 2009/000750 및 WO 2009/000752에 기술된 것)를 언급할 수 있다. 또한, 관능화된 엘라스토머의 다른 예로서는 에폭시화 유형의 엘라스토머 (예컨대 SBR, BR, NR 또는 IR)를 언급할 수 있다.

[0035] 다음이 적절하다: 폴리부타디엔, 특히 4 %와 80 % 사이의 1,2-단위의 함량 (몰%)을 갖는 것 또는 80 % 초과와 시스-1,4-단위의 함량 (몰%)을 갖는 것, 폴리이소프렌, 부타디엔/스티렌 공중합체 및 특히 0 °C와 -70 °C 사이 및 더욱 특히 -10 °C와 -60 °C 사이의 Tg (유리 전이 온도; Tg, ASTM D3418에 따라 측정됨), 5 중량%와 60 중량% 사이 및 더욱 특히 20 %와 50 % 사이의 스티렌 함량, 4 %와 75 % 사이의 부타디엔 부분의 1,2-결합의 함량 (몰%) 및 10 %와 80 % 사이의 트랜스-1,4-결합의 함량 (몰%)을 갖는 것, 부타디엔/이소프렌 공중합체, 특히 5 중량%와 90 중량% 사이의 이소프렌 함량 및 -40 °C 내지 -80 °C의 Tg를 갖는 것, 또는 이소프렌/스티렌 공중합체, 특히 5 중량%와 50 중량% 사이의 스티렌 함량 및 -5 °C와 -60 °C 사이의 Tg를 갖는 것. 부타디엔/스티렌/이소프렌 공중합체의 경우에, 5 중량%와 50 중량% 사이 및 더욱 특히 10 %와 40 % 사이의 스티렌 함량, 15 중량%와 60 중량% 사이 및 더욱 특히 20 %와 50 % 사이의 이소프렌 함량, 5 중량%와 50 중량% 사이 및 더욱 특히 20 %와 40 % 사이의 부타디엔 함량, 4 %와 85 % 사이의 부타디엔 부분의 1,2-단위의 함량 (몰%), 6 %와 80 % 사이의 부타디엔 부분의 트랜스-1,4-단위의 함량 (몰%), 5 %와 70 % 사이의 이소프렌 부분의 1,2- 더하기 3,4-단위의 함량 (몰%) 및 10 %와 50 % 사이의 이소프렌 부분의 트랜스-1,4-단위의 함량 (몰%)을 갖는 것, 그리고 더욱 일반적으로 -5 °C와 -70 °C 사이의 Tg를 가진 임의의 부타디엔/스티렌/이소프렌 공중합체가 특히 적절하다.

[0036] 요약하면, 조성물의 디엔 엘라스토머는 바람직하게는 폴리부타디엔 ("BR"로 약칭), 합성 폴리이소프렌 (IR), 천연 고무 (NR), 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이들 엘라스토머의 혼합물로 구성된 고 불포화 디엔 엘라스토머 군으로부터 선택된다. 이런 공중합체는 더욱 바람직하게는 부타디엔/스티렌 공중합체 (SBR), 이소프렌/부타디엔 공중합체 (BIR), 이소프렌/스티렌 공중합체 (SIR) 및 이소프렌/부타디엔/스티렌 공중합체 (SBIR)로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0037] 한 특정 실시양태에 따르면, 조성물은, 에멀전으로 제조된 SBR ("ESBR")이거나 용액으로 제조된 SBR ("SSBR")인 50 내지 100 phr의 SBR 엘라스토머를 포함한다.

[0038] 또 다른 특정 실시양태에 따르면, 디엔 엘라스토머는 SBR/BR 블렌드 (혼합물)이다.

[0039] 다른 가능한 실시양태에 따르면, 디엔 엘라스토머는 SBR/NR (또는 SBR/IR), BR/NR (또는 BR/IR) 또는 SBR/BR/NR (또는 SBR/BR/IR) 블렌드이다.

[0040] SBR (ESBR 또는 SSBR) 엘라스토머의 경우에, 특히 중간 스티렌 함량, 예를 들어 20 중량%와 35 중량% 사이, 또는 고 스티렌 함량, 예를 들어 35 내지 45 %, 15 %와 70 % 사이의 부타디엔 부분의 비닐 결합의 함량, 15 %와 75 % 사이의 트랜스-1,4-결합의 함량 (몰%) 및 -10 °C와 -55 °C 사이의 Tg를 가진 SBR을 사용하고; 이러한 SBR은 바람직하게는 90 % (몰%) 초과와 시스-1,4-결합을 가진 BR과의 혼합물로서 유리하게 사용될 수 있다.

[0041] 또 다른 특정 실시양태에 따르면, 디엔 엘라스토머는 이소프렌 엘라스토머이다. 용어 "이소프렌 엘라스토머"는 공지된 방식으로, 이소프렌 단독 중합체 또는 공중합체, 다시 말해서 가소화되거나 해교(peptize)될 수 있는 천연 고무 (NR), 합성 폴리이소프렌 (IR), 이소프렌의 다양한 공중합체 및 이들 엘라스토머의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 디엔 엘라스토머를 의미하는 것으로 이해된다. 특히, 이소프렌 공중합체 중에서, 이소부텐/이소프렌 공중합체 (부틸 고무 - IIR), 이소프렌/스티렌 공중합체 (SIR), 이소프렌/부타디엔 공중합체 (BIR) 또는 이소프렌/부타디엔/스티렌 공중합체 (SBIR)를 언급할 것이다. 이 이소프렌 엘라스토머는 바람직하게는 천연 고무 또는 합성 시스-1,4-폴리이소프렌이고; 바람직하게는, 이들 합성 폴리이소프렌 중에서, 90 % 초과, 더욱 바람직하게는 계속해서 98 % 초과와 시스-1,4-결합의 함량 (몰%)을 갖는 폴리이소프렌이 사용된다.

[0042] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에 따르면, 고무 조성물은 (하나 이상의) -70 °C와 0 °C 사이의 Tg를 나타내는 "고 Tg" 디엔 엘라스토머 및 (하나 이상의) -110 °C와 -80 °C 사이, 더욱 바람직하게는 -105 °C와 -90 °C 사이의 "저 Tg" 디엔 엘라스토머의 블렌드를 포함한다. 고 Tg 엘라스토머는 바람직하게는 S-SBR, E-SBR, 천연 고무, 합성 폴리이소프렌 (바람직하게는 95 % 초과와 시스-1,4-구조의 함량 (몰%)을 나타냄), BIR, SIR, SBIR 및 이들 엘라스토머의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 저 Tg 엘라스토머는 바람직하게는 70 % 이상의 함량 (몰%)에 따른 부타디엔 단위를 포함하고; 바람직하게는 90 % 초과와 시스-1,4-구조의 함량 (몰%)을 나타내는 폴리부타디엔 (BR)으로 구성된다.

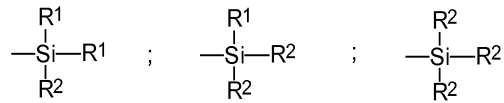


- [0043] 본 발명의 또 다른 특정 실시양태에 따르면, 고무 조성물은 예를 들어, 30과 90 phr 사이, 특히 40과 90 phr 사이의, 저 Tg 엘라스토머와 블렌드로서 고 Tg 엘라스토머를 포함한다.
- [0044] 본 발명의 또 다른 특정 실시양태에 따르면, 본 발명에 따른 조성물의 디엔 엘라스토머는 (고 Tg 엘라스토머(들)로서) 하나 이상의 S-SBR 또는 E-SBR과 90 % 초과 시스-1,4-구조의 함량 (몰%)을 나타내는 (저 Tg 엘라스토머로서) BR의 블렌드를 포함한다.
- [0045] 본 조성물은 하나의 디엔 엘라스토머 또는 몇몇 디엔 엘라스토머의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0046] II.2-폴리(비닐 에스테르) 수지
- [0047] 본 발명에 따른 타이어의 트레드는 적어도 폴리(비닐 에스테르) 수지를 포함하고, 이것의 Tg는 0 °C 미만이다.
- [0048] Tg는 스탠다드 ASTM D3418 (1999)에 따라, DSC (시차 주사 열량계; Differential Scanning Calorimetry)에 의한 공지된 방식으로 측정한다.
- [0049] 폴리(비닐 에스테르) 수지의 함량은 바람직하게는 5와 50 phr 사이 및 더욱 바람직하게는 10과 40 phr 사이이다.
- [0050] 폴리(비닐 에스테르) 수지는 이 분야의 통상의 기술자에게 공지된 임의의 제조 방법, 즉, 벌크 중합, 현탁 중합, 유기 용매 내에서의 용액 중합 또는 에멀전 중합에 따라 제조될 수 있다. 폴리(비닐 에스테르) 수지의 분자량은 반응 배지 내 단량체의 농도에 의해, 라디칼 개시제의 농도에 의해 및 중합 온도에 의해 사슬 길이를 조절하는 제제의 첨가와 같이, 이 분야의 통상의 기술자에게 공지된 임의의 방법으로 조절할 수 있다.
- [0051] 폴리(비닐 에스테르) 수지는 특히 폴리(비닐 알콜) 수지의 에스테르화에 의해 또는 폴리(비닐 에스테르) 수지의 에스테르 교환에 의해 제조할 수 있고; 이들 반응은 일반적으로 극성 또는 비극성 용매의 용액에서, 산성 또는 염기성 촉매의 존재 하에서 수행된다. 이것은 또한, 라디칼 개시제와 함께 유기 용매 내에서 사용된 단량체 또는 단량체들 (예를 들어, 다음 실시예에서의 비닐 아세테이트 및 비닐 헥사노에이트)의 용액 중합에 의한 알려진 방식으로 제조할 수 있다.
- [0052] 폴리(비닐 에스테르) 수지는 화학식  $R-C(=O)O-CH=CH_2$ 의 비닐 에스테르 단량체의 단독 중합체일 수 있고, 여기서 R은 3 개 초과와 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 20 개의 탄소 원자를 가지는 알킬 라디칼이다.
- [0053] 폴리(비닐 에스테르) 수지는 또한 화학식  $R-C(=O)O-CH=CH_2$ 의 몇몇 비닐 에스테르 단량체의 공중합체일 수 있고, 이 비닐 에스테르 단량체 중 적어도 하나는 3 개 초과와 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 20 개의 탄소 원자를 가지는 알킬 라디칼 R을 포함한다.
- [0054] 특히, 비닐 에스테르 단량체는 프로피온산, 부티르산, 카프로산, 2-에틸헥산산, 옥탄산, 라우르산, 피발산, 스테아르산 또는 리놀레산으로부터 유도된다. 비닐 에스테르 단량체는 또한 카르복실산 관능기에 대하여 α 위치에서 분지되고 5 내지 11개의 탄소 원자를 가지는 산으로부터 유도될 수 있고, 예컨대 베르사트산으로부터 유도된 "베오바(VeoVa)<sup>®</sup>9", "베오바<sup>®</sup>10" 및 "베오바<sup>®</sup>11" 단량체 (셸 케미칼스; Shell Chemicals)이다. 따라서 산은 선형 또는 분지형일 수 있고 임의적으로 하나 이상 불포화기를 가질 수 있다.
- [0055] 따라서, 본 발명의 한 실시양태에 따라, Tg가 0 °C 미만인 폴리(비닐 에스테르) 수지는 폴리(비닐 부티레이트), 폴리(비닐 펜타노에이트), 폴리(비닐 헥사노에이트), 폴리(비닐 2-에틸헥사노에이트), 폴리(비닐 데카노에이트), 폴리(비닐 라우레이트), 폴리(비닐 도데카노에이트), 폴리(비닐 헥사데카노에이트), 폴리(비닐 옥타노에이트), 폴리(비닐 베르사테이트)로 구성된 군으로부터 선택된 단독 중합체 및 이들 단독 중합체의 혼합물이다.
- [0056] 또 다른 실시양태에 따르면, Tg가 0 °C 미만인 폴리(비닐 에스테르) 수지는 폴리(비닐 아세테이트-코-비닐 헥사노에이트), 폴리(비닐 아세테이트-코-비닐 2-에틸헥사노에이트), 폴리(비닐 아세테이트-코-비닐 베르사테이트), 폴리(비닐 아세테이트-코-비닐 라우레이트)로 구성된 군으로부터 선택된 폴리(비닐 에스테르) 공중합체 및 이들 공중합체의 혼합물이다.
- [0057] 본 발명의 한 특정 실시양태에 따르면, 폴리(비닐 에스테르) 수지는 적어도 폴리(비닐 헥사노에이트) 또는 적어도 비닐 헥사노에이트 단량체, 예컨대, 예를 들어, 폴리(비닐 아세테이트-코-비닐 헥사노에이트)로부터 얻어진 공중합체를 포함한다.
- [0058] II.3-강화 충전제

- [0059] 타이어 제조에 사용될 수 있는 고무 조성물을 강화하는 능력으로 공지된 임의의 유형의 강화 충전제, 예를 들어 유기 충전제, 예컨대 카본 블랙, 강화 무기 충전제, 예컨대 실리카, 또는 이들 충전제 두 유형의 블렌드, 특히 카본 블랙 및 실리카의 블렌드를 사용할 수 있다.
- [0060] 모든 카본 블랙, 특히 "타이어-등급" 블랙이 카본 블랙으로 적합하다. 더욱 특히, 후자 중에, 100, 200, 또는 300 시리즈의 강화 카본 블랙 (ASTM 등급), 예컨대, 예를 들면, N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347 또는 N375 블랙 또는 또한 적용 목적에 따라, 더 높은 시리즈의 블랙 (예를 들어, N660, N683 또는 N772)을 언급할 것이다. 카본 블랙은, 예를 들어, 이미 마스터배치의 형태로 이소프렌 엘라스토머에 혼입될 수 있다 (예를 들어, 출원 WO 97/36724 및 WO 99/16600 참조).
- [0061] 카본 블랙 외의 유기 충전제의 예로서, 출원 WO-A-2006/069792, WO-A-2006/069793, WO-A-2008/003434 및 WO-A-2008/003435에서 서술된 관능화 폴리비닐 유기 충전제를 언급할 수 있다.
- [0062] 용어 "강화 무기 충전제"는, 본 특허 출원에서, 의미상, 중간체 커플링제 이외의 수단 없이, 스스로 단독으로 타이어 제조용으로 의도된 고무 조성물을 강화할 수 있는, 다시 말해서 강화 역할에서 종래의 타이어-등급 카본 블랙을 대체할 수 있는, 카본 블랙과는 대조적인 "백색 충전제", "밝은 충전제" 또는 심지어 "비-블랙 충전제"로도 또한 알려진 임의의 무기 또는 미네랄 충전제 (이것의 색깔과 기원이, 천연 또는 합성, 무엇이든 간에)를 의미하는 것으로 이해되어야 하고; 이런 충전제는 일반적으로 공지된 방식으로 그 표면의 히드록시기(-OH)의 존재를 특징으로 한다.
- [0063] 강화 무기 충전제가 제공되는 물리적 상태는, 그것이 분말, 마이크로비드, 과립, 비드 형태인지 또는 임의의 다른 적합한 고밀도 형태인지와 무관하게 중요하지 않다. 물론, 용어 강화 무기 충전제는 또한 상이한 강화 무기 충전제의 혼합물, 특히 하기에서 설명하는 것처럼 고 분산성 규산질 및/또는 알루미늄질 충전제의 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0064] 규산질 유형, 특히 실리카 (SiO<sub>2</sub>), 또는 알루미늄질 유형, 특히 알루미늄 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 미네랄 충전제는 특히 강화 무기 충전제로 적절하다. 사용되는 실리카는 이 분야의 통상의 기술자에게 공지된 임의의 강화 실리카, 특히 모두 450 m<sup>2</sup>/g 미만, 바람직하게는 30 내지 400 m<sup>2</sup>/g의 BET 표면 및 CTAB 비표면을 나타내는 임의의 침전된 또는 발열(pyrogenic) 실리카일 수 있다. 고 분산성 침전 실리카 ("HDS")로서는, 예를 들어, 데구사(Degussa)의 "울트라실(Ultrasil)" 7000 및 "울트라실" 7005 실리카, 로디아(Rhodia)의 "제오실(Zeosil)" 1165MP, 1135MP 및 1115MP 실리카, PPG의 "하이-실(Hi-Sil)" EZ150G 실리카, 휴버(Huber)의 "제오폴(Zeopol)" 8715, 8745 및 8755 실리카 또는 출원 WO 03/16837에서 기술한 고 비표면을 가진 실리카를 언급할 것이다.
- [0065] 사용된 강화 무기 충전제는, 특히 실리카라면, 바람직하게는 45와 400 m<sup>2</sup>/g 사이, 더욱 바람직하게는 60과 300 m<sup>2</sup>/g 사이의 BET 표면을 가진다.
- [0066] 바람직하게는, 총 강화 충전제의 함량 (카본 블랙 및/또는 강화 무기 충전제, 예컨대 실리카)은 50과 200 phr 사이, 및 더욱 바람직하게는 100과 150 phr 사이이다.
- [0067] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 50과 150 phr 사이, 더욱 바람직하게는 50과 120 phr 사이의 무기 충전제, 특히 실리카를 포함하는 및 임의적으로 카본 블랙을 포함하는 강화 충전제를 사용하고; 카본 블랙은, 이것이 존재하는 경우, 바람직하게는 20 phr 미만, 더욱 바람직하게는 계속해서 10 phr 미만 (예를 들어 0.1과 10 phr 사이)의 함량이 사용된다.
- [0068] 강화 무기 충전제를 디엔 엘라스토머와 커플링하기 위해서, 공지된 방식으로, 무기 충전제 (그 입자의 표면)와 디엔 엘라스토머 사이에서 화학적 및/또는 물리적 성질의 만족스러운 연결을 제공하도록 의도된, 적어도 이관능성인 커플링제 (또는 결합제), 특히 이관능성인 오가노실란(organosilane) 또는 폴리오가노실록산이 사용된다.
- [0069] 특히, 예를 들어, 출원 WO 03/002648 (또는 US 2005/016651) 및 WO 03/002649 (또는 US 2005/016650)에 기술된 바와 같이, 그들의 특정 구조에 따라 "대칭" 또는 "비대칭"으로 지칭되는 실란 폴리술퍼드가 사용된다.
- [0070] 다음의 화학식 (I)에 상응하는 "대칭" 실란 폴리술퍼드가 특히 적절하다:
- [0071] <화학식 (I)>
- [0072] Z - A - S<sub>x</sub> - A - Z



- [0073] 상기 식에서:
- [0074] - x는 2 내지 8 (바람직하게는 2 내지 5)의 정수이고;
- [0075] - A는 2가 탄화수소 라디칼 (바람직하게는, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬렌기 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 아릴렌기, 더욱 특히 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, 특히 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, 알킬렌, 특별히 프로필렌)이고;
- [0076] - Z는 하기 화학식 중 하나와 상응하고:



- [0077]
- [0078] 상기 식에서:
- [0079] - R<sup>1</sup> 라디칼은, 비치환되거나 또는 치환되고 서로 동일하거나 또는 상이하며, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬, C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> 시클로알킬 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 아릴기 (바람직하게는, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 시클로헥실 또는 페닐기, 특히 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬기, 더욱 특히 메틸 및/또는 에틸)를 나타내고,
- [0080] - R<sup>2</sup> 라디칼은, 비치환되거나 또는 치환되고 서로 동일하거나 또는 상이하며, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알콕실 또는 C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> 시클로알콕실기 (바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알콕실 및 C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> 시클로알콕실로부터 선택된 기, 더욱 바람직하게는 계속해서 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕실로부터 선택된 기, 특히 메톡실 및 에톡실)를 나타내고,
- [0081] 상기 정의는 제한적이지 않다.

- [0082] 상기 화학식 (I)에 상응하는 알콕시실란 폴리설파이드의 혼합물, 특히 상업적으로 입수가능한 일반적인 혼합물의 경우에, "x" 기호의 평균값은 바람직하게는 2와 5 사이의 분수, 더욱 바람직하게는 4 전후이다. 그러나, 본 발명은 또한 예를 들어, 알콕시실란 디설파이드 (x=2)와 함께 유리하게 수행될 수 있다.

- [0083] 더욱 특별하게는, 실란 폴리설파이드의 예로, 비스((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알콕실(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬실릴(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬) 폴리설파이드 (특히 디설파이드, 트리설파이드 또는 테트라설파이드), 예컨대, 예를 들어, 비스(3-트리메톡시실릴프로필) 또는 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 폴리설파이드를 언급할 것이다. 이러한 화합물 중에서, 특히 화학식 [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S<sub>2</sub>]<sub>2</sub>의 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 테트라설파이드 (TESPT로 약칭), 또는 화학식 [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S]<sub>2</sub>의 비스(트리에톡시실릴프로필) 디설파이드 (TESPD로 약칭)를 사용한다. 또한, 바람직한 예로, 특허 출원 WO 02/083782 (또는 US 2004/132880)에 기술된 바와 같이, 비스(모노(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알콕실디(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬실릴프로필) 폴리설파이드, (특히 디설파이드, 트리설파이드 또는 테트라설파이드), 더욱 특히 비스(모노에톡시디메틸실릴프로필) 테트라설파이드를 언급할 것이다.

- [0084] 알콕시실란 폴리설파이드 외의 커플링제로, 특히, 예컨대 특허 출원 WO 02/30939 (또는 US 6 774 255) 및 WO 02/31041 (또는 US 2004/051210)에 기술된 것처럼, 이관능성 POS (폴리오가노실록산) 또는 히드록시실란 폴리설파이드 (상기 화학식 VIII에서 R<sup>2</sup> = OH), 또는 예컨대, 예를 들어, 특허 출원 WO 2006/125532, WO 2006/125533 및 WO 2006/125534에 기술된 것처럼, 아조디카르보닐 관능기를 수반하는 실란 또는 POS를 언급할 것이다.

- [0085] 본 발명에 따른 고무 조성물에서, 커플링제의 함량은 바람직하게는 4와 12 phr 사이 및 더욱 바람직하게는 4와 8 phr 사이이다.

- [0086] 이 분야의 통상의 기술자는 이 강화 충전제가 무기 층, 예컨대 실리카로 피복되어 있거나 또는 그것의 표면에 관능 부위 특히 히드록실을 포함하는 한, 또 다른 성질, 특히 유기 성질의 강화 충전제가 본 항목에 기재된 강화 무기 충전제와 동등한 충전제로서 사용될 수도 있고, 충전제와 엘라스토머 사이의 연결을 형성하기 위하여 커플링제의 사용을 필요로 한다는 것을 이해할 것이다.

#### [0087] II.4-다양한 첨가제

- [0088] 본 발명에 따른 타이어의 트레드의 고무 조성물은 또한 트레드의 제조를 위한 엘라스토머 조성물에 관례상 사용되는 일반적인 첨가제, 예컨대, 예를 들어 안료, 보호제, 예컨대 오존분해방지 왁스, 화학적 오존분해 방지제,

항산화제, 상기에서 언급한 것 외의 다른 가소제, 항피로제, 강화 수지, 메틸렌 수용체 (예를 들어 노볼락 페놀 수지) 또는 메틸렌 공여체 (예를 들어 HMT 또는 H3M), 황, 한편 또는 황 공여체 및/또는 과산화물 및/또는 비스 말레이미드 중 어느 하나를 기반으로 한 가교 시스템, 다른 한편으로는 가황 촉진제 및 가황 활성화제의 전부 또는 일부를 포함할 수 있다.

- [0089] 이들 조성물은 또한, 커플링제에 추가하여, 커플링 활성제, 무기 충전제를 피복하기 위한 제제 또는 보다 일반적으로 공지된 방식으로, 고무 매트릭스 내 충전제의 분산을 개선함으로써 조성물의 점도를 낮추고, 미가공 상태에서 그것의 가공 능력을 개선시키는 것이 가능한 가공 보조제를 포함할 수 있고, 이들 제제는, 예를 들어, 가수분해성 실란, 예컨대 알킬알콕시실란, 폴리올, 폴리에테르, 1차, 2차 또는 3차 아민, 또는 히드록실화 또는 가수분해성 폴리오가노실록산이다.
- [0090] 바람직한 한 실시양태에 따르면, 본 발명에 따른 타이어의 트레드의 조성물은 추가적으로 가소화제를 포함한다. 바람직하게는, 이 가소화제는 고체의 탄화수소 수지, 액체의 가소제 또는 이 둘의 혼합물이다.
- [0091] 가소화제의 총 함량은 바람직하게는 10 phr 초과, 더욱 바람직하게는 10과 100 phr 사이, 특히 20과 80 phr 사이, 예를 들어 20과 70 phr 사이이다.
- [0092] 본 발명의 제1 바람직한 실시양태에 따르면, 가소제는 즉, 의미상,  $-20^{\circ}\text{C}$  미만 및 바람직하게는  $-40^{\circ}\text{C}$  미만의 Tg를 나타내는, "저 Tg" 액체 가소제로 지칭되는,  $20^{\circ}\text{C}$ 에서 액체 가소제이다.
- [0093] 방향족이든 또는 비방향족 성질이든 관계없이, 임의의 증량 오일(extending oil), 디엔 엘라스토머에 관한 가소화 성질로 알려진 임의의 액체 가소화제를 사용할 수 있다. 주위 온도 ( $20^{\circ}\text{C}$ )에서, 다소 점성인 이들 가소제 또는 이들 오일은 특히 주위 온도에서 자연적으로 고체인 가소화 탄화수소 수지와 대조적으로, 액체 (즉, 간략히, 결국에는, 그들의 용기 모양을 취할 수 있는 능력을 가지는 물질)이다.
- [0094] 나프텐계 오일 (저 또는 고 점도의, 특히 수소화된 또는 비수소화된 것), 파라핀계 오일, MES (중간 추출 용매; Medium Extracted Solvates) 오일, TDAE (증류 처리된 방향족 추출물; Treated Distillate Aromatic Extracts) 오일, 미네랄 오일, 식물성 오일, 에테르 가소제, 에스테르 가소제, 포스페이트 가소제, 술포네이트 가소제 및 이들 화합물의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 액체 가소제가 특히 적합하다.
- [0095] 포스페이트 가소제로서, 예를 들어, 12와 30 사이의 탄소 원자를 포함하는 것, 예를 들어 트리옥틸 포스페이트를 언급할 수 있다. 에스테르 가소제의 예로서, 특히 트리멜리테이트, 피로멜리테이트, 프탈레이트, 1,2-시클로헥산디카르복실레이트, 아디페이트, 아젤레이트, 세바케이트, 글리세롤 트리에스테르 및 이들 화합물의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 화합물을 언급할 수 있다. 상기 트리에스테르 중에서, 특히, 바람직하게는 대부분 (50 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 80 중량% 초과) 불포화  $\text{C}_{18}$  지방산으로 구성된 글리세롤 트리에스테르, 즉 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 및 이들 산의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 지방산을 언급할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 합성 기원이든 천연 기원이든, (예를 들어 해바라기 오일 또는 평지씨 식물성 오일의 경우에) 사용된 지방산은 50 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 계속해서 80 중량% 초과인 올레산으로 구성된다. 고 함량의 올레산을 포함하는 이런 트리에스테르 (트리올레에이트)는 잘 알려져 있고; 이들은 예를 들어, 타이어 트레드에서 가소화제로 출원 WO 02/088238에서 설명된다.
- [0096] 바람직하게는, 액체 가소제의 함량은 5와 50 phr 사이, 더욱 바람직하게는 10과 40 phr 사이 및 더욱 바람직하게는 계속해서 10과 35 phr 사이이다.
- [0097] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에 따르면, 이 가소화제는 열가소성 탄화수소 수지이고, 이의 Tg는  $0^{\circ}\text{C}$  보다 크며, 바람직하게는  $+20^{\circ}\text{C}$  보다 크다. 이 수지는 오일과 같은 액체 가소화 화합물과는 대조적으로 주위 온도 ( $23^{\circ}\text{C}$ )에서 고체이다.
- [0098] 바람직하게는, 열가소성 가소화 탄화수소 수지는 다음의 특징 중 적어도 어떤 하나를 나타낸다:
- [0099] -  $20^{\circ}\text{C}$ 보다 큰, 더욱 바람직하게는  $30^{\circ}\text{C}$ 보다 큰 Tg;
- [0100] - 400과 2000 g/몰 사이, 더욱 바람직하게는 500과 1500 g/몰 사이의 수-평균 분자량 ( $M_n$ );
- [0101] - 3 미만, 더욱 바람직하게는 2 미만의 다분산성 지수 (polydispersity index; PI) (주의:  $PI=M_w/M_n$ ,  $M_w$ 는 중량-평균 분자량).
- [0102] 더욱 바람직하게는, 이 열가소성 가소화 탄화수소 수지는 상기 바람직한 특징 모두를 나타낸다.

- [0103] 탄화수소 수지의 마크로구조(macrostructure) (Mw, Mn 및 PI)는 입체 배제 크로마토그래피 (steric exclusion chromatography; SEC)에 의해 결정된다: 용매 테트라히드로푸란; 온도 35 °C; 농도 1 g/l; 유속 1 ml/분; 주입 전에 0.45 μm의 다공성을 가진 필터를 통해 여과된 용액; 폴리스티렌 표준으로의 무어 검정(Moore calibration); 직렬로 있는 3 개의 "워터스(Waters)" 컬럼의 세트 ("스티라겔(STYRAGEL)" HR4E, HR1 및 HR0.5); 시차 굴절계(differential refractometer) ("워터스 2410")에 의한 검출 및 그와 관련된 작동 소프트웨어 ("워터스 엠파워(Waters Empower)").
- [0104] 열가소성 탄화수소 수지는 지방족 또는 방향족 또는 또한 지방족/방향족 유형, 즉 지방족 및/또는 방향족 단량체를 기초로 할 수 있다. 이들은 천연 또는 합성일 수 있고, 석유를 기초로 하거나 (이런 경우라면, 석유 수지라는 이름으로도 알려짐) 또는 그렇지 않을 수도 있다.
- [0105] 적합한 방향족 단량체, 예를 들어, 스티렌, α-메틸스티렌, 오르토-, 메타- 또는 파라-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 파라-(tert-부틸)스티렌, 메톡시스티렌, 클로로스티렌, 비닐메시틸렌, 디비닐벤젠, 비닐나프탈렌 또는 C<sub>9</sub> 분획으로부터 (또는 더욱 일반적으로 C<sub>8</sub> 내지 C<sub>10</sub> 분획으로부터) 얻어진 임의의 비닐방향족 단량체이다. 바람직하게는, 비닐방향족 단량체는 스티렌 또는 C<sub>9</sub> 분획으로부터 (또는 더욱 일반적으로 C<sub>8</sub> 내지 C<sub>10</sub> 분획으로부터) 얻어진 비닐방향족 단량체이다. 바람직하게는, 비닐방향족 단량체는 고려되는 공중합체에서 물분율로 표현되는 부 단량체이다.
- [0106] 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 가소화 탄화수소 수지는 시클로펜타디엔 (CPD로 약칭) 또는 디시클로펜타디엔 (DCPD로 약칭) 단독 중합체 또는 공중합체 수지, 테르펜 단독 중합체 또는 공중합체 수지, 테르펜 페놀 단독 중합체 또는 공중합체 수지, C<sub>5</sub> 분획 단독 중합체 또는 공중합체 수지, C<sub>9</sub> 분획 단독 중합체 또는 공중합체 수지, α-메틸스티렌 단독 중합체 또는 공중합체 수지 및 이들 수지의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되고, 이것은 단독으로 또는 액체 가소제, 예를 들어 MES 또는 TDAE 오일과 조합하여 사용될 수 있다.
- [0107] 용어 "테르펜"은 여기서, 공지된 방식으로, α-피넨, β-피넨 및 리모넨 단량체를 합한 것이고; 바람직하게는 리모넨 단량체를 사용하며, 이 화합물은 공지된 방식으로, 세 가지 가능한 이성질체의 형태로 존재한다: L-리모넨 (좌선성 거울상 이성질체), D-리모넨 (우선성 거울상 이성질체) 또는 다른 디펜텐, 우선성 및 좌선성 거울상 이성질체의 라세믹 혼합물. 특히, 상기 가소화 탄화수소 수지 중에서, α-피넨, β-피넨, 디펜텐 또는 폴리리모넨 단독- 또는 공중합체 수지를 언급할 것이다.
- [0108] 상기의 바람직한 수지는 이 분야의 통상의 기술자에게 잘 알려져 있고, 하기와 관련하여, 예를 들면 판매로 상업적으로 입수가 가능하다:
- [0109] - 폴리리모넨 수지: DRT의 상표명 "데르코라이트(Dercolyte) L120" (Mn=625 g/몰; Mw=1010 g/몰; PI=1.6; Tg=72 °C) 또는 아리조나 케미칼 컴패니(Arizona Chemical Company)의 상표명 "실바검(Sylvagum) TR7125C" (Mn=630 g/몰; Mw=950 g/몰; PI=1.5; Tg=70 °C);
- [0110] - C<sub>5</sub> 분획/비닐방향족 공중합체 수지, 특히 C<sub>5</sub> 분획/스티렌 또는 C<sub>5</sub> 분획/C<sub>9</sub> 분획 공중합체 수지: 네빌 케미칼 컴패니(Neville Chemical Company)의 상표명 "수퍼 네브탁(Super Nevtac) 78", "수퍼 네브탁 85" 또는 "수퍼 네브탁 99", 굿이어 케미칼스(Goodyear Chemicals)의 상표명 "윙택 엑스트라(Wingtack Extra)", 코롱(Kolon)의 상표명 "히코레즈(Hikorez) T1095" 및 "히코레즈 T1100", 엑손(Exxon)의 상표명 "에스코레즈(Escorez) 2101" 및 "ECR 373";
- [0111] - 리모넨/스티렌 공중합체 수지: DRT의 상표명 "데르코라이트 TS 105" 및 아리조나 케미칼 컴패니의 상표명 "ZT115LT" 및 "ZT5100".
- [0112] 또한, 다른 바람직한 수지의 예로서, 페놀 개질된 α-메틸스티렌 수지를 언급할 수 있다. 이들 페놀 개질된 수지를 특징화하기 위해서, 공지된 방식으로, "수산기 수"로 지칭되는 수 (스탠다드 ISO 4326에 따라 측정되고 mg KOH/g으로 표현됨)를 사용한다는 것을 기억해야 한다. α-메틸스티렌 수지, 특히 페놀에 의해 개질된 이들은 이 분야의 통상의 기술자에게 잘 알려져 있고 예를 들어, 아리조나 케미칼 컴패니의 상표명 "실바레스(Sylvares) SA 100" (Mn=660 g/몰; PI=1.5; Tg=53 °C); "실바레스 SA 120" (Mn=1030 g/몰; PI=1.9; Tg=64 °C); "실바레스 540" (Mn=620 g/몰; PI=1.3; Tg=36 °C; 수산기 수=56 mg KOH/g); "실바레스 600" (Mn=850 g/몰; PI=1.4; Tg=50 °C; 수산기 수=31 mg KOH/g)의 판매로 상업적으로 입수가 가능하다.
- [0113] 본 발명의 특정 실시양태에 따르면, 가소화 탄화수소 수지의 함량은 5와 50 phr 사이, 바람직하게는 10과 40

phr 사이 및 더욱 바람직하게는 계속해서 10과 35 phr 사이이다.

[0114] II.5-고무 조성물의 제조

[0115] 고무 조성물은 이 분야의 통상의 기술자에게 잘 알려진 다음의 두 개의 연속 제조 단계를 사용하여 적절한 혼합기(mixer)에서 제조할 수 있다: 최대 온도 110 °C와 190 °C 사이, 바람직하게는 130 °C와 180 °C 사이까지의 고온에서 열기계적 작업 또는 혼련의 제1 단계 ("비생성" 단계)에 이어서, 더 낮은 온도까지, 통상적으로 110 °C 미만, 예를 들어 40 °C와 100 °C 사이에서의 기계적 작업의 제2 단계 ("생성" 단계), 가교 시스템이 그 동안 혼입되는 마무리 단계.

[0116] 이런 조성물을 제조하는 공정은 예를 들어, 다음 단계를 포함한다:

[0117] - 제1 단계 ("비생성" 단계) 동안 디엔 엘라스토머에 적어도 폴리(비닐 에스테르) 수지 및 강화 충전제를 혼입하고, 모두를 110 °C와 190 °C 사이의 최대 온도까지 열기계적으로 (예를 들어, 한 번 이상으로) 혼련하는 단계;

[0118] - 100 °C 미만의 온도로 배합 혼합물을 냉각하는 단계;

[0119] - 이어서 제2 단계 동안 ("생성" 단계) 가교 시스템을 혼입하는 단계;

[0120] - 110 °C 미만의 최대 온도까지 모두를 혼련하는 단계.

[0121] 일례로서, 비생성 단계는 단일 열기계적 단계로 수행되고 그동안, 제1 단계에서, 모든 필요한 기본 성분 (디엔 엘라스토머, 폴리(비닐 에스테르) 수지, 강화 충전제)은 적절한 혼합기, 예컨대 표준 내부 혼합기에 도입하고, 이어서, 제2 단계에서, 예를 들어 일 내지 이 분 동안 혼련한 후에, 가교 시스템을 제외한, 다른 첨가제, 임의적인 추가 충전제용 피복제 또는 가공 보조제를 도입한다. 이런 비생성 단계에서, 전체 혼련 시간은 바람직하게는 1과 15 분 사이이다.

[0122] 이로써 얻어진 혼합물을 냉각시킨 후에, 가교 시스템이 그 후에 저온으로 유지되는 (예를 들어, 40 °C와 100 °C 사이), 개방 밀(open mill)과 같은 외부 혼합기에 혼입된다. 배합된 혼합물은 그 후에 수 분 동안, 예를 들어, 2와 15 분 사이 동안 혼합된다 (생성 단계).

[0123] 적절한 가교 시스템은 바람직하게는 황을 및 1차 가황 촉진제를, 특히 술펜아미드 유형의 촉진제를 기초로 한다. 이 가황 시스템에 첨가하는 것은 다양하게 알려진 2차 촉진제 또는 가황 활성화제, 예컨대 산화 아연, 스테아르산, 구아니딘 유도체 (특히 디페닐구아니딘) 등이고, 제1 비생성 단계 동안 및/또는 생성 단계 동안 혼입된다. 황의 함량은 바람직하게는 0.5와 3.0 phr 사이이고 1차 촉진제의 함량은 바람직하게는 0.5와 5.0 phr 사이이다.

[0124] 촉진제 (1차 또는 2차)로서, 황의 존재하에 디엔 엘라스토머의 가황 촉진제로 작용할 수 있는 임의의 화합물, 특히 티아졸 유형 및 이들의 유도체의 촉진제, 티우람 유형 또는 아연 디티오카르바메이트의 촉진제가 사용될 수 있다. 이들 촉진제는 더욱 바람직하게는 2-머캅토벤조티아질 디설피드 ("MBTS"로 약칭), N-시클로헥실-2-벤조티아졸술펜아미드 ("CBS"로 약칭), N,N-디시클로헥실-2-벤조티아졸-술펜아미드 ("DCBS"로 약칭), N-tert-부틸-2-벤조티아졸술펜아미드 ("TBBS"로 약칭), N-tert-부틸-2-벤조티아졸술펜아미드 ("TBSI"로 약칭), 아연 디벤질 디티오카르바메이트 ("ZBEC"로 약칭) 및 이들 화합물의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 바람직하게는 술펜아미드 유형의 1차 촉진제가 사용된다.

[0125] 이로써 얻어진 최종 조성물은 이어서, 예를 들면, 특히 실험실에서 특성화되는, 시트의 형태로 또는 플라크의 형태로 캘린더링 또는 다르게 압출되어 예를 들어 트레드 제조에 사용되는 고무 프로파일 요소를 형성할 수 있다.

[0126] 본 발명은 상기에 기술한 미가공 상태 (즉, 경화 전) 및 경화 상태 (즉, 가교 또는 가황 후)의 타이어에 관한 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0127] III-본 발명의 실시예

[0128] III.1-조성물의 제조

[0129] 다음의 시험은 하기의 방식으로 수행했다: 가황 시스템을 제외한 디엔 엘라스토머, 본 발명에 따라 제조된 조성

물의 경우에는 폴리(비닐 에스테르) 수지, 강화 충전제 (실리카 및 카본 블랙) 및 다양한 다른 성분들을 연속적으로 내부 혼합기에 도입했고 (최종 충전 정도: 약 70 부피%), 이것의 초기 용기 온도는 약 60 °C였다. 열기계적 작업은 그 후에 일 단계로 수행했고 (비생성 단계), 165 °C의 최대 "하강" 온도에 도달할 때까지, 총 약 3 내지 4 분 지속했다.

[0130] 이로써 얻어진 혼합물을 회수하고 냉각시킨 다음 숄펜아미드 유형의 촉진제 및 황을 30 °C에서 혼합기 (균질마무리장치; homofinisher)에 혼입하고, 적절한 시간 동안 (예를 들어, 5와 12 분 사이) 혼합했다 (생성 단계).

[0131] 이로써 얻어진 조성물은 이어서 그들의 물리적 또는 기계적 성질을 측정하기 위해, 플라크 형태 (2 내지 3 mm의 두께) 또는 고무의 얇은 시트 형태로 캘린더링하거나 트레드의 형태로 압출했다.

### [0132] III.2-시험

[0133] 이 시험은 대조군 트레드와 비교하여, 본 발명에 따른 타이어 트레드의 웨트 그립의 측면에서의 개선을 입증한다.

[0134] 이를 위하여, 두 개의 고무 조성물, 본 발명에 따른 하나 (이하 C.2로 표기) 및 본 발명에 따르지 않은 하나 (대조군, 이하 C.1로 표기)를 상기 나타낸 바와 같이 제조했다.

[0135] 조성물 C.1은 SBR을 기초로 한, 여객 차량용 "친환경 타이어"의 트레드에 사용될 수 있는 대조군 조성물이다.

[0136] 조성물 C.2는 대조군 조성물 C.1과는 다르게 유리 전이 온도가 0 °C 미만인 폴리(비닐 에스테르) 수지, 폴리(비닐 아세테이트-코-비닐 헥사노에이트) 30 phr을 첨가했다. 두 조성물은 매우 높은 함량의 강화 충전제를 특징으로 한다. 조성물 C.1 및 C.2는 열가소성 탄화수소 수지 (고 Tg C<sub>5</sub>/C<sub>9</sub> 수지) 및 액체 가소제 (해바라기 오일)를 포함하는 가소제 혼합물을 추가적으로 포함했다.

[0137] 이들 제제 (phr 단위 또는 엘라스토머 100 부 당 중량부 단위) 및 이들의 고무 성질은 표 1 및 2에 요약되어 있다

[0138] 표 2를 보면, 무엇보다도 조성물 C.2는 대조군 조성물 C.1보다 조금 더 낮은 무니 가소성 값을 나타내는 것이 보이고, 이는 미가공 상태의 조성물 C.2의 가공성의 개선을 증명한다.

[0139] 조성물 C.2는 이어서 대조군 조성물 C.1과 동등한 정도의 강성도 (특히 쇼어 A 경도 및 MA10 참조) 및 조성물 C.1과 동등한 파단 신장률을 나타낸다는 것에 주목된다.

[0140] 마지막으로, 조성물 C.2는 0 °C에서 대조군 조성물 C.1보다 현저하게 더 큰 tan( $\delta$ )의 값, 이 분야의 통상의 기술자를 위한 개선된 타이어 트레드의 웨트 그립에 대한 잠재력의 지표를 나타낸다.



표 1

조성물 번호	C.1	C.2
SBR (1)	100	100
폴리(비닐 에스테르) 수지 (2)	-	30
실리카(3)	110	110
카본 블랙 (4)	4	4
커플링제 (5)	8.8	8.8
가소제 (6)	40	40
스테아르산 (7)	2.0	2.0
ZnO (8)	1.8	1.8
황 (9)	1.3	1.3
CBS (10)	2	2
DPG (11)	2	2
항산화제 (12)	2	2

- (1) SBR 용액 (건조 SBR로 표현되는 함량); 스타렌 40 %, 1,2-폴리부타디엔 단위 12 % 및 1,4-폴리부타디엔 단위 48 % ( $T_g = -28\text{ }^{\circ}\text{C}$ );  
 (2) 폴리(비닐 아세테이트-코-비닐 헥사노에이트) ( $T_g = -25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 비닐 헥사노에이트 단량체 80 몰% 및 비닐 아세테이트 단량체 20 몰%;  
 (3) 실리카: 로디아의 "제오실 1165 MP," "HD" 유형 - (BET 및 CTAB: 약  $160\text{ m}^2/\text{g}$ );  
 (4) 카본 블랙: N234 (ASTM 등급);  
 (5) 커플링제 TESTP (테구사의 "Si69");  
 (6) 고  $T_g$  C5/C9 수지 (엑손의 "에스코레즈") 및 올레산 해바라기 오일 (노반스(Novance)의 "루브리로브 토드(Lubrirob Tod) 1880")의 혼합물;  
 (7) 스테아린 (유니케마(Uniqema)의 "프리스테렌(Pristerene)");  
 (8) 산화 아연 (산업용 등급 - 유미코어(Umicore));  
 (9) 황;  
 (10) N-시클로헥실-2-벤조티아졸술펜아미드 (플렉시스(Flexsys)의 산토큐어(Santocure) CBS);  
 (11) 디페닐구아니딘 (플렉시스의 "퍼카시트(Perkacit) DPG");  
 (12) N-(1,3-디메틸부틸)-N-페닐-파라-페닐렌디아민 (플렉시스의 산토폴렉스(Santoflex) 6-PPD)

[0141]

표 2

조성물 번호	C.1	C.2
무니	62	57
쇼어 A	64	62
MA10	5.3	5.1
MA100	1.8	1.4
EB	584	577
0 °C에서 Tan(δ)	0.794	0.835

[0142]