



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0085579
(43) 공개일자 2017년07월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/36 (2006.01) C08K 5/548 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01) C08L 25/10 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01) C08L 93/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 3/36 (2013.01)
C08K 5/09 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7016796
(22) 출원일자(국제) 2015년12월04일
심사청구일자 2017년06월19일
(85) 번역문제출일자 2017년06월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/064019
(87) 국제공개번호 WO 2016/105909
국제공개일자 2016년06월30일
(30) 우선권주장
62/095,232 2014년12월22일 미국(US)

(71) 출원인
아리조나 케미칼 캄파니, 엘엘씨
미국 플로리다 (우편번호 32246) 잭슨빌 터치튼
로드 이스트 4600 스위트 1200
(72) 발명자
리들, 닐, 마틴
네덜란드 1338 엑스비 알메러 코스메아스트라트
42
바위스만, 훗프리트, 제이.에이치.
미국 31419 조지아주 사바나 라이스 밀 드라이브
176
페르동크, 이베터
네덜란드 1111-제이엠 디먼 엔엘디 바위텐루스트
84
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 고무 조성물을 위한 첨가제

(57) 요약

본 발명은 실리카, 적어도 하나의 시클릭 및/또는 가교된 알콕시 기를 갖는 유기실란, 및 로진-함유 물질을 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 고무 조성물을 포함하는 타이어, 이러한 고무 조성물 또는 그의 타이어의 제조 방법, 및 그를 포함하는 고무 (예를 들어 타이어)의 무니 점도를 개선하기 위한 로진-함유 물질의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/548 (2013.01)
C08L 21/00 (2013.01)
C08L 25/10 (2013.01)
C08L 7/00 (2013.01)
C08L 9/00 (2013.01)
C08L 9/06 (2013.01)
C08L 93/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 고무;
- (B) 실리카;
- (C) 적어도 하나의 히드록시, 시클릭 및/또는 가교된 알콕시 기를 갖는 유기실란; 및
- (D) 로진, 이량체화된 로진, 수소화된 로진, 불균등화된 로진, 탈카르복실화된 로진 및 로진 에스테르 중 적어도 하나로부터 선택된 적어도 하나의 로진 화합물 및 그의 유도체를 포함하는 로진-함유 물질을 포함하는 고무 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 로진 함유-물질이 0.5 내지 190 mg KOH/g, 특히 1 내지 185 mg KOH/g, 더 특히 1.5 내지 180 mg KOH/g, 더욱 더 특히 2 내지 175 mg KOH/g의 산가를 갖고/거나; 40 내지 170°C, 특히 45 내지 160°C, 더 특히 50 내지 150°C, 더욱 더 특히 55 내지 145°C의 연화점을 갖는 것인 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 로진-함유 물질이, 특히 톨 오일 로진, 검 로진, 및 우드 로진으로부터 선택된 로진 또는 그의 유도체이고, 더 특히 로진-함유 물질이 톨 오일 로진인 고무 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 유기실란이 적어도 하나의 메르캅토 및 실란올 관능기를 갖는 것인 고무 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 유기실란이 블로킹 및 비블로킹된 메르캅토 기 둘 다를 갖는 것인 고무 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 시클릭 및 가교된 알콕시 기가 디올로부터 유도된 것인 고무 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 블로킹 기가 카르보닐 기를 포함하는 것인 고무 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 블로킹 기가 화학식 $-COR'$ 을 가지며, 여기서 R'은 적어도 1개의 탄소 원자, 특히 적어도 3개의 탄소 원자, 더 특히 적어도 5개의 탄소 원자, 더 특히 적어도 7개의 원자를 갖는 비치환된 또는 치환된 분지형 또는 선형 1가 알킬, 알케닐, 아릴 또는 아르알킬 기인 고무 조성물.

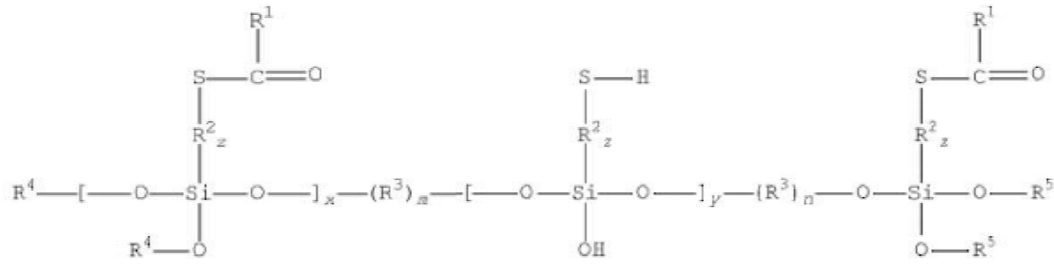
청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 블로킹 기가 옥타노일 기인 고무 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 유기실란이 화학식 I의 유기실란인 고무 조성물.

<화학식 I>



상기 식에서,

R^1 은 4 내지 10개의 탄소를 함유하는 탄화수소 라디칼, 바람직하게는 알킬 라디칼이고, 바람직하게는 7개의 탄소 원자를 함유하는 것이고;

R^2_z 는 3 내지 6개의 탄소 원자, 바람직하게는 4개의 탄소 원자를 함유하는 알킬렌 라디칼이고;

R^3 은 3 내지 8개의 탄소 원자, 바람직하게는 4개의 탄소 원자를 함유하는 알킬렌 라디칼이고;

R^4 라디칼은 3 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 동일하거나 상이한 알킬 라디칼이고;

R^5 라디칼은

(A) 3 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 동일하거나 상이한 알킬 라디칼이거나,

(B) 조합되어, 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 알킬 라디칼일 수 있는 개별 알킬 라디칼을 형성하고;

z 는 3 내지 6 범위의 값이고;

x 와 y 의 합은 적어도 3이고, 이는, 예를 들어 0 내지 약 15 또는 그 초과일 수 있고;

m 및 n 은 각각 0 내지 8 범위의 값이다.

청구항 11

제10항에 있어서,

z 가 3 내지 6 범위의 값이고;

x 와 y 의 합이 적어도 3이고, 이는, 예를 들어 3 내지 약 15 또는 그 초과일 수 있고;

m 및 n 이 각각 3 내지 8 범위의 값인

고무 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 유기실란이 단량체, 이량체 또는 올리고머인 고무 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 유기실란이 올리고머인 고무 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 고무 (A)가 스티렌/부타디엔 공중합체 (SBR), 폴리부타디엔 (BR), 천연 고무, 폴리이소프렌, 이소프렌 이소부틸렌 공중합체 (IIR), 스티렌/이소프렌/부타디엔 삼원공중합체 (SIIR), 및 이소프렌/스티렌 공중합체 중 적어도 하나로부터 선택된 것인 고무 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 유기실란 (C)의 양이 0.05 내지 75 phr, 특히 0.1 내지 60 phr, 더 특히 0.5 내지 50 phr, 더 특히 1 내지 30 phr, 더욱 더 특히 5 내지 15 phr이고, 여기서 phr은 고무 성분 (A) 100 중량부당 유기실란의 중량부인 고무 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 로진-함유 물질 (D)의 양이 0.001 내지 75 phr, 특히 0.01 내지 50 phr, 특히 0.1 내지 25 phr, 더 특히 0.25 내지 10 phr, 더욱 더 특히 0.5 내지 5.0 phr이고, 여기서 phr은 고무 성분 (A) 100 중량부당 로진-함유 물질의 중량부인 고무 조성물.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 실리카 (B)의 양이 5 내지 150 phr, 특히 25 내지 130 phr, 특히 40 내지 115 phr이고, 여기서 phr은 고무 성분 (A) 100 중량부당 실리카의 중량부인 고무 조성물.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 5-150 phr의 실리카 (B), 0.05-75 phr의 유기실란 (C) 및 0.001-75 phr의 로진-함유 물질 (D)를 포함하고, 여기서 phr은 고무 성분 (A) 100 중량부당 각각의 성분 (B), (C) 또는 (D)의 중량부인 고무 조성물.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 고무 조성물이 스테이지 1에 있는 경우에, 로진-함유 물질을 포함하지 않는 유사한 고무 조성물의 무니 점도보다 1 내지 75% 더 낮은, 특히 2 내지 60% 더 낮은, 더 특히 3 내지 50% 더 낮은, 더욱 더 특히 4 내지 40% 더 낮은 무니 점도를 갖는 것인 고무 조성물.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항의 고무 조성물을 포함하는 타이어.

청구항 21

로진, 이량체화된 로진, 수소화된 로진, 불균등화된 로진, 탈카르복실화된 로진 및 로진 에스테르로부터 선택된 로진-함유 물질 (성분 D)의,

고무 (성분 A);

실리카 (성분 B); 및

적어도 하나의 히드록시, 시클릭 및/또는 가교된 알콕시 기를 갖는 유기실란

을 또한 포함하는 고무 조성물에서의 용도이며,

고무 조성물이 경화되지 않은 경우에, 성분 D를 포함하지 않는 유사한 비경화된 고무 조성물에 비해 감소된 무니 점도를 갖는 고무 조성물을 수득하기 위한 용도.

청구항 22

(A) 고무;

(B) 실리카;

(C) 적어도 하나의 히드록시, 시클릭 및/또는 가교된 알콕시 기를 갖는 유기실란; 및

(D) 로진, 이량체화된 로진, 수소화된 로진, 불균등화된 로진, 탈카르복실화된 로진 및 로진 에스테르로부터 선택된 로진-함유 물질

을 혼합하는 것을 포함하는, 제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 따른 고무 조성물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 실리카, 히드록시, 시클릭 및/또는 가교된 알콕시 기를 함유하는 유기실란, 및 로진-함유 물질을 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 고무 조성물을 포함하는 타이어, 이러한 고무 조성물 또는 그의 타이어의 제조 방법, 및 그를 포함하는 고무 (예를 들어 타이어)의 무니(Mooney) 점도 및 기계적 특성의 개선을 위한 로진-함유 물질의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 실란은 접착 촉진제로서, 가교제로서 및 표면-개질제로서 고무 조성물에 사용되어 왔다. 예를 들어, 문헌(E. P. Plueddemann, "Silane Coupling Agents", 2nd ed. Plenum Press 1982)을 참조한다.

[0003] 여러 통상적으로 사용되는 실란은 알콕시 실란 및 유기메르캅토 실란, 예컨대 아미노알킬트리알콕시실란, 메타크릴옥시알킬트리알콕시실란, 폴리술폰알킬트리알콕시실란, 메르캅토알킬트리알콕시실란 및 메르캅토티오키아르복실레이트 올리고머를 포함한다. US 특허 7683115에는 다수의 메르캅토 및 실란을 관능기를 함유하는 유기메르캅토 실란을 디엔 기재의 엘라스토머와 함께 사용하는 경우에 일어나는, 생성된 화합물의 비경화 점도가 현저하게 증가하는 현상이 기술되어 있다. 이는 화합물의 가공에 있어서 중대한 문제를 일으킨다. 이 특허에는 산화아연, 증가된 스테아르산 수준을 갖는 스테아르산 시스템 및 개질된 가황 시스템을 사용하면 이 문제가 완화될 것이라고 기재되어 있다.

[0004] 아연을 포함하거나 아연을 포함하지 않는 지방산 블렌드의 사용에 의한 실리카 충전된 고무 화합물의 점도 감소는 문헌(Struktol, "Faster Processing of High Performance Silica Compounds" - Presented at *Congresso Brasileiro de Tecnologia da Borracha 2012*)에 제시되어 있다.

[0005] 로진 유도체를 고무 조성물에 사용하는 것의 예는 예를 들어 US 2009/0209690 및 US 2009/069474에 기술된 것을 포함한다.

[0006] US 2009/0209690에는 실리카 보강재와 식물-유래된 액체 부분 탈카르복실화 로진의 조합을 함유하는 고무 조성물이 기술되어 있다. 이 문헌에는 수많은 커플링제, 주로 폴리술폰 (예를 들어 폴리술폰과이드 다리를 함유함)이 실리카를 커플링하는 데 사용될 수 있다고 기술되어 있고, 일반적으로 오르가노메르캅토알콕시실란이, 그의 구조는 기술되어 있지 않지만, 언급되어 있다. 실제로 이 특허에서는 약 160 mg KOH/g의 전형적인 산가를 갖는 로진의 사용이 배제되며, 2 내지 30 mg KOH/g의 전형적인 산가를 갖는 탈카르복실화된 로진 오일의 사용이 특허 청구된다.

[0007] US 2009/069474에는 고무 조성물의 표면 내에 및 상에 징크 레지네이트를 함유하는 고무 조성물의 트레드를 갖는 타이어가 기술되어 있다. 많은 커플링제가 실리카와 함께 사용되는 것으로 기술되어 있다. 유기알콕시메르캅토실란이 비스-(3-트리알콕시실릴알킬)폴리술폰과이드와 같은 폴리술폰과 함께 언급되어 있다.

[0008] 로진-함유 물질을 히드록시, 시클릭 및/또는 가교된 알콕시 기 및/또는 블로킹된 및 비블로킹된 메르캅토 기를 갖는 유기실란과 조합하여 실리카-함유 고무 조성물에 사용하는 것은 기술된 적이 없다. 또한, 로진-함유 물질을 본원에 기술된 바와 같은 유기실란과 조합하여 사용하는 것의 이점은, 특히 그를 포함하는 고무 조성물의 무니 점도의 개선과 관련하여, 기술된 적도 제안된 적도 없다.

발명의 내용

[0009] <요약>

[0010] 본 발명의 한 실시양태는

[0011] (A) 고무;

[0012] (B) 실리카;

[0013] (C) 히드록시, 시클릭 및/또는 가교된 알콕시 기를 갖는 유기실란; 및

[0014] (D) 로진, 이량체화된 로진, 수소화된 로진, 불균등화된 로진, 탈카르복실화된 로진 및 로진 에스테르 중 적어도 하나로부터 선택된 로진-함유 물질 (적어도 하나의 로진 화합물 및 그의 유도체를 포함함)

[0015] 을 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다.

- [0016] 본 발명의 또 다른 실시양태는
- [0017] 로진, 이량체화된 로진, 수소화된 로진, 불균등화된 로진, 탈카르복실화된 로진 및 로진 에스테르로부터 선택된 로진-함유 물질 (성분 D)의 용도로서,
- [0018] 고무 조성물이 경화되지 않은 경우에, 성분 D를 포함하지 않는 유사한 비경화된 고무 조성물에 비해 감소된 무니 점도 및 동등한 기계적 특성을 갖는 고무 조성물을 수득하기 위한,
- [0019] 고무 (성분 A);
- [0020] 실리카 (성분 B); 및
- [0021] 히드록시, 시클릭 및/또는 가교된 알콕시 기를 갖는 유기실란
- [0022] 을 추가로 포함하는 고무 조성물에서의
- [0023] 용도에 관한 것이다.
- [0024] 본 발명의 추가의 실시양태는
- [0025] (A) 고무;
- [0026] (B) 실리카;
- [0027] (C) 히드록시, 시클릭 및/또는 가교된 알콕시 기를 갖는 유기실란; 및
- [0028] (D) 로진, 이량체화된 로진, 수소화된 로진, 불균등화된 로진, 탈카르복실화된 로진 및 로진 에스테르로부터 선택된 로진-함유 물질
- [0029] 을 혼합하는 것을 포함하는, 고무 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명에 이르러 로진-함유 물질을 유기실란 및 실리카와 조합하여 사용하면 개선된 특성을 갖는 고무 조성물이 생성되는 것으로 밝혀졌다.
- [0031] 특히, 로진-함유 물질은 실리카 및 이러한 유기실란을 포함하는 고무 조성물의 무니 점도를 개선하는 것으로 밝혀졌다.
- [0032] 따라서, 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물은 상기 고무 조성물 및 그를 포함하는 제품의 제조 및 특성을 유리하게 개선한다.
- [0033] 본원에 기술된 바와 같은 유기실란은, 규소 원자에 결합된 기에 있어서, 다른 유기실란, 특히 통상적으로 사용되는 알콕시 치환된 유기실란과 구별된다. 한 실시양태에서, 본원에 기술된 바와 같은 유기실란은 적어도 하나의 메르캅토 및 실란올 관능기를 가질 수 있다.
- [0034] 여러 실시양태에서, 본원에 기술된 바와 같은 유기실란은 적어도 하나의 메르캅토 기 화학적으로 블로킹된 기를 갖는다. 본원에서, 이러한 블로킹된 기를 갖는 유기실란은 블로킹된 유기실란으로서 지칭될 것이다.
- [0035] 본원에서 사용된 용어 "유기실란"은 적어도 하나의 히드록시, 시클릭 또는 가교된 알콕시 기를 갖고 임의로 적어도 하나의 메르캅토 및/또는 실란올 관능기 및 최소의 에톡시 기를 갖는 비-중합체성, 이량체성 또는 올리고머성 실란올을 의미할 것이다.
- [0036] 여러 실시양태에서, 본원에 기술된 바와 같은 유기실란은 적어도 하나의 블로킹된 기 및 적어도 하나의 비-블로킹된 기를 갖는다.
- [0037] 이러한 기는 다른 통상적으로 사용되는 유기실란과는 상이한 특성을 유기실란 및 그를 포함하는 고무 조성물에 부여한다. 예를 들어, 블로킹된 메르캅토를 갖는 유기실란은 비블로킹된 메르캅토 기를 갖는 유기실란에 비해 상이한 동역학적 거동을 갖는다.
- [0038] 임의의 이론에 얽매이지는 않지만, 블로킹된 기는 실란과 실리카의 실란올 기 사이의 반응 메커니즘에서 중요한 역할을 하는 것으로 추측된다. 예를 들어, 간행물("Kinetics of the Silica-Silane Reaction" in Kautschuk Gummi Kunststoffe (KGK) of April 2011 (pp. 38-43) by A. Blume) 및 간행물("Reactive Processing of Silica-Reinforced Tire Rubber - New insight into the time and Temperature Dependence of Silica Rubber

Interaction" by Satoshi Mihara 2009)을 참조한다.

- [0039] 따라서, 여러 측면에서, 본 발명은 고무, 실리카, 유기실란, 및 로진-함유 물질을 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다. 한 실시양태에서, 유기실란은 다수의 메르캅토 및 실란을 관능기를 함유하는 디올 유도된 유기실란을 포함할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 실란은 히드록시, 탄화수소 기재의 디올로부터 유도된 시클릭 및/또는 가교된 알콕시 기 및/또는 최소 함량의 에톡시 기를 함유한다.
- [0040] 로진-함유 물질은, 로진 화합물을 포함하고 일반적으로 로진 화합물의 혼합물을 포함하는 조성물이다. 본원에서 로진 화합물은 로진 산 또는 로진 산으로부터 유도된 화합물을 의미한다. 로진 산으로부터 유도된 화합물은 로진 산을 포함하는 물질을, 예를 들어, 이량체화 반응, 수소화 반응, 불균등화 반응, 탈카르복실화 반응 및 에스테르화 반응 중 적어도 하나에 적용함으로써 수득한 화합물이다.
- [0041] 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물에서 로진-함유 물질은 로진, 이량체화된 로진, 수소화된 로진, 불균등화된 로진, 탈카르복실화된 로진 및 로진 에스테르로부터 선택된다. 여러 실시양태에서 로진-함유 물질은 로진, 이량체화된 로진, 수소화된 로진, 및 불균등화된 로진으로부터 선택된다. 여러 실시양태에서, 로진-함유 물질은 로진이고, 특히 톨 오일 로진, 검 로진, 우드 로진으로부터 선택된 로진이고, 더 특히 톨 오일 로진일 수 있다.
- [0042] 로진은 많은 식물, 특히 침엽수, 예컨대 피누스 실베스트리스(*Pinus Sylvestris*), 피누스 팔루스트리스(*Pinus palustris*) 및 피누스 카리바에아(*Pinus caribaea*)로부터 수득되는 수지성 물질이다. 로진은 일반적으로 세 개의 융합된 6-탄소 고리의 핵, 및 개수 및 위치가 다양한 이중결합을 갖는 C₂₀ 융합된-고리 모노카르복실산을 포함하는 로진 산의 혼합물, 및 소량의 다른 성분을 포함한다. 로진 산의 예는 아비에트산, 네오아비에트산, 데히드로아비에트산, 피마르산, 레보피마르산, 산다라코피마르산, 이소피마르산 및 팔루스트르산을 포함한다. 로진에 존재하는 로진 산의 유형 및 상대량은, 부분적으로, 식물 종 및 제조 공정에 따라 달라진다.
- [0043] 로진은 소나무로부터 올레오레진의 종류 (상기 종류의 잔류물은 "검 로진"으로서 공지되어 있음)에 의해, 소나무 절단부의 추출 ("우드 로진"으로서 공지됨)에 의해 또는 톨 오일의 분별 ("톨 오일 로진"으로서 공지됨)에 의해 수득될 수 있다. 톨 오일 로진이 특히 사용될 수 있다. 톨 오일 로진, 예컨대 증류된 톨 오일 (DTO), 톨 오일 지방산 (TOFA) 및 조 톨 오일 (CTO)의 제조 동안 수득되는 다른 로진-함유 물질이 또한 사용될 수 있다. 모든 이들 로진의 공급원은 본원에 기술된 조성물 및 방법에서 사용하기에 적합한 로진-함유 물질의 예이며, 이는 관련 기술분야에 공지되어 있고 상업적으로 입수 가능하다. 로진의 공급원은 로진 산 이외의 주성분을 함유할 수 있다. 특히 DTO, CTO 및 TOFA는 지방산과 로진 산의 혼합물이며, 즉 로진 산 이외에 주성분으로서 지방산을 포함한다. DTO 및 CTO의 조성물은 하기에 더 상세히 기술된다.
- [0044] 각각의 용어 "이량체화된 로진", "수소화된 로진", "불균등화된 로진" 및 "탈카르복실화된 로진"은 각각 이량체화 반응, 수소화 반응, 불균등화 및 탈카르복실화 반응에 적용된 로진 (즉, 상기에 규정된 바와 같은 로진 산의 혼합물)을 지칭한다. 이들 유형의 로진-함유 물질의 제조는 관련 기술분야에 공지되어 있다.
- [0045] 용어 "로진 에스테르"는 로진 (즉, 상기에 규정된 바와 같은 로진 산의 혼합물)과 적어도 하나의 알코올의 에스테르를 지칭한다.
- [0046] 에스테르화에 적합한 알코올은 모노-알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 부탄올, C8-11 이소알코올 (예컨대 이소데실알코올 및 2-에틸헥산올), 및 폴리올, 예컨대 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 네오펜틸 글리콜 및 트리메틸올프로판올을 포함한다. 특히, 유용한 알코올은 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 및 펜타에리트리톨을 포함한다. 로진 에스테르는 관련 기술분야에 공지된 방법에 의해 로진 및 알코올로부터 수득될 수 있다. 예를 들어, 본원에 참조로 포함된 특허 문헌 US 5,504,152에 기술된 공정을 참조한다. 일반적으로, 로진은 로진에 함유된 로진 산과 알코올 (즉, 하나 이상의 알코올)의 열 반응에 의해 에스테르화될 수 있다. 이러한 에스테르화 반응을 유도하여 완결시키기 위해, 물이, 예를 들어, 증류, 진공의 적용, 및 통상의 기술자에게 공지된 다른 방법에 의해 반응기로부터 제거될 수 있다.
- [0047] 로진-함유 물질은 일반적으로 1 wt% 내지 99.99 wt%의 로진 화합물을 포함할 수 있다. 100 wt%가 되게 하는 로진-함유 물질의 나머지는 로진 화합물 이외의 성분, 예컨대, 예를 들어, 지방산 (예를 들어 스테아르산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 및 피놀렌산); 고분자량 알코올 (예를 들어 지방 알코올 및 스테롤); 알킬 탄화수소 유도체; 잔류 테르펜 단량체, 예컨대 α-피넨, β-피넨 및 다른 모노 및 비시클릭 테르펜; 다른 불비누화물 (unsaponifiables); 및 미량 금속으로 이루어진다.

- [0048] 로진-함유 물질의 정확한 조성은 다양할 수 있다. 예를 들어, 우드 로진, 검 로진, 톨 오일 로진 (TOR) 증류된 톨 오일 (DTO) 및 조 톨 오일 (CTO)의 조성은, 그의 제조에 사용되는 출발 물질 및 가공 단계에 따라 다양할 수 있다. 이들은 또한 그로부터 유도된 로진-함유 물질 (예를 들어 이량체화된 로진, 수소화된 로진, 불균등화된 로진, 탈카르복실화된 로진 및 로진 에스테르)의 조성에 영향을 미칠 것이다.
- [0049] 우드 로진은 특히 75-99 wt% (특히 85-98 wt%)의 로진 산, 2-5 wt%의 지방산, 2-10 wt%의 모노테르펜 및 디테르펜, 및 총 100 wt%가 되게 하는 다른 성분, 예컨대, 예를 들어, 로진에 존재하는 것으로 상기에 기술된 추가의 성분 중 임의의 것, 특히 4-8 wt%의 다른 산 및 불비누화물을 포함할 수 있다.
- [0050] 검 로진은 특히 75-99 wt% (특히 85-98 wt%)의 로진 산, 2-5 wt%의 지방산, 2-10 wt%의 모노테르펜 및 디테르펜, 및 총 100 wt%가 되게 하는 다른 성분, 예컨대, 예를 들어, 상기에 기술된 바와 같은 추가의 성분 중 임의의 것, 특히 다른 산 및 불비누화물을 포함할 수 있다.
- [0051] 톨 오일 로진은 특히 75-99 wt% (특히 80-95 wt%)의 로진 산, 2-10 wt%의 지방산, 및 총 100 wt%가 되게 하는 다른 성분, 예컨대, 예를 들어, 상기에 기술된 바와 같은 추가의 성분 중 임의의 것, 특히 다른 산 및 불비누화물을 포함할 수 있다.
- [0052] 증류된 톨 오일은 특히 10-40 wt%의 로진 산, 50 내지 80 wt%의 지방산 및 총 100 wt%가 되게 하는 다른 성분, 예컨대, 예를 들어, 상기에 기술된 바와 같은 추가의 성분 중 임의의 것, 특히 불비누화물을 포함할 수 있다.
- [0053] 조 톨 오일은 특히 10 내지 50 wt%의 로진 산, 40 내지 70 wt%의 지방산, 및 총 100 wt%가 되게 하는 다른 성분, 예컨대, 예를 들어, 상기에 기술된 바와 같은 추가의 성분 중 임의의 것, 특히 고분자량 알콜, 스테롤 및 불비누화물을 포함할 수 있다.
- [0054] 본원에 기술된 바와 같은 로진-함유 물질은 일반적으로 0.5 내지 190 mg KOH/g, 특히 1 내지 185 mg KOH/g, 더 특히 1.5 내지 180 mg KOH/g, 더욱 더 특히 2 내지 175 mg KOH/g의 산가를 가질 수 있다. 산가를 수산화나트륨 용액을 사용한 표준 적정을 사용하여 ASTM D465에 따라 결정할 수 있다.
- [0055] 본원에 기술된 바와 같은 로진-함유 물질은 실온에서 점성 액체일 수 있거나 고체일 수 있다. 점성 액체는 일반적으로 관련 기술분야에 공지된 방법에 의해 측정 시, 50℃에서 최대 1500 cps, 특히 최대 1000 cps, 더 특히 최대 500 cps의 브룩필드(Brookfield) 점도를 가질 수 있다. 실온에서 로진-함유 물질 고체는 일반적으로 40 내지 170℃, 특히 45 내지 160℃, 더 특히 50 내지 150℃, 더욱 더 특히 55 내지 145℃의 연화점을 가질 수 있다. 연화점은 환구법(Ring and Ball method) (ASTM E28-97)에 의해 측정될 수 있으며, 여기서 로진-함유 물질의 샘플을 용융된 상태로 금속 환에 붓고, 후속적으로 냉각시킨다. 로진-함유 물질이 환을 채우도록 환을 닫고, 강철 구를 수지 상에 정치한다. 환 및 구를 액체 (예를 들어 예상되는 연화점에 따라 물, 글리세롤 또는 실리콘 오일)를 함유하는 비커 내로 하강된 브라켓에 놓고, 용매를 교반하면서 분당 5℃에서 가열한다. 구가 환을 통해 완전히 낙하할 때, 용매의 온도를 환 & 구 연화점으로서 기록한다.
- [0056] 로진-함유 물질의 특성은 다양할 수 있고, 로진-함유 물질의 특정 유형에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 로진, 이량체화된 로진, 수소화된 로진, 불균등화된 로진, 탈카르복실화된 로진 및 로진 에스테르는 일반적으로 로진-함유 물질에 대해, 특히 로진 화합물의 양, 산가 및 연화점에 대해 상기에 기술된 특성을 가질 것이다. 그러나, 특정 조성물 및 특성은 로진의 출발 공급원, 및 특정 제조법 및 반응 조건에 따라 수득될 수 있다.
- [0057] 로진은 125 내지 190 mg KOH/g, 특히 140 내지 180 mg KOH/g, 더 특히 150 내지 175 mg KOH/g의 산가를 가질 수 있고, 40 내지 100℃, 특히 50 내지 90℃, 더 특히 60 내지 75℃의 연화점을 가질 수 있다.
- [0058] 이량체화된 로진은 특히 120 내지 190 mg KOH/g, 특히 130 내지 180 mg KOH/g, 더 특히 135 내지 175 mg KOH/g의 산가, 및 60 내지 160℃, 특히 80 내지 140℃의 연화점을 가질 수 있다.
- [0059] 수소화된 로진은 140 내지 180 mg/g KOH의 산가 및 40 내지 80℃의 연화점을 가질 수 있다.
- [0060] 불균등화된 로진은 130 내지 180 mg KOH/g, 특히 140 내지 165 mg KOH/g의 산가, 및 40 내지 90℃, 더 특히 45 내지 85℃의 연화점을 가질 수 있다.
- [0061] 탈카르복실화된 로진은 10 내지 175 mg KOH/g, 특히 25 내지 125 mg KOH/g, 더 특히 35 내지 100 mg KOH/g의 산가를 가질 수 있다. 일반적으로, 탈카르복실화된 로진은 실온에서 점성 액체이고, 특히 관련 기술분야에 공지된 방법에 의해 측정 시, 50℃에서 최대 1000 cps의 브룩필드 점도를 가질 수 있다.

- [0062] 로진 에스테르는 0.50 내지 100 mg KOH/g, 특히 1.0 내지 80 mg KOH/g, 더 특히 1.5 내지 75 mg KOH/g의 산가 및 80 내지 130℃, 특히 85 내지 125℃의 연화점을 가질 수 있다. 연화점은 로진 에스테르의 제조에 사용되는 폴리알콜에 따라, 및 로진 에스테르가 추가로 개질되는지의 여부에 따라, 예를 들어 말레산 무수물 또는 푸마르산을 사용한 예를 들어 이량체화 및/또는 강화가 적용되었는지에 의해 다양할 수 있다. 예를 들어, 문헌 (Naval Stores, F. Zinkel and J. Russel 1989, Chapter 9, pp 282-285)을 참조한다.
- [0063] 로진-함유 물질은 일반적으로 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물에 고무 100부당 0.001-75부 (phr), 특히 0.01 내지 50 phr, 더 특히 0.1 내지 25 phr, 더 특히 0.25 내지 10 phr, 더욱 더 특히 0.5 내지 5.0 phr의 양으로 존재한다.
- [0064] 용어 "고무 100부당 부" 또는 "phr"은 통상적으로 고무 조성물의 관련 기술분야에서 사용되고, 고무 100 중량부당 고무 조성물에 존재하는 성분의 중량부를 지칭한다. 조성물에 존재하는 고무의 중량부는 성분 (A)로서 사용되는 고무의 총량에 대해 계산된다. 따라서, 하나 초과 고무가 사용되는 경우에, 예를 들어 고무의 혼합물이 사용되는 경우에, phr은 고무 혼합물의 총 중량 양을 기준으로 계산된다.
- [0065] 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물에 존재하는 로진-함유 물질의 양은 그에 또한 존재하는 유기실란의 양을 기준으로 할 수 있다. 특히, 로진-함유 물질의 양은 유기실란의 총 중량 양을 기준으로 1 내지 100 wt%, 특히 2.5 내지 75 wt%, 더 특히 5 내지 50 wt%, 더욱 더 특히 10 내지 30 wt%, 더욱 더 특히 15 내지 25 wt% 일 수 있다.
- [0066] 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물은 천연 및 합성 고무로부터 선택된 임의의 유형의 고무, 예컨대 용액 중합성 또는 유화 중합성 엘라스토머를 포함할 수 있다.
- [0067] 적합한 고무는 올레핀 단량체, 예컨대: 모노올레핀, 예컨대 에틸렌, 프로필렌; 공액화된 디올레핀, 예컨대 이소프렌 및 부타디엔; 트리올레핀; 및 방향족 비닐, 예컨대 스티렌 및 알파 메틸 스티렌으로부터 선택된 적어도 하나의 단량체의 중합체를 포함한다.
- [0068] 천연 고무는 인도 고무 또는 카우츠크로서 또한 공지되어 있고, 그의 주성분으로서 이소프렌의 중합체를 포함한다. 천연 고무는 일반적으로 헤베아 브라질리엔시스(*Hevea Brasiliensis*) 종으로부터의 나무, 과울 민들레 (*Guayule dandelion*) 및 러시아 민들레(*Russian Dandelion*)로부터 수득된다.
- [0069] 적합한 합성 고무는, 예를 들어, 도서(Kautschuktechnologie by W. Hofmann, published by Gentner Verlag, Stuttgart, 1980)에 기술되어 있다.
- [0070] 용액 및 유화 중합 엘라스토머는 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 널리 공지되어 있다. 예를 들어, 공액화된 디엔 단량체, 모노비닐 방향족 단량체, 트리엔 단량체 등은 음이온 중합되어, 예를 들어 그의 중합체, 공중합체 및 삼원공중합체를 형성할 수 있다.
- [0071] 특히, 적합한 고무는 천연 고무 (NR), 폴리부타디엔 (BR), 폴리이소프렌 (IR), 스티렌/부타디엔 공중합체 (SBR), 스티렌/이소프렌 공중합체 (SIR), 이소부틸렌/이소프렌 공중합체 (또한 부틸 고무로서 공지된 IIR), 에틸렌 아크릴 고무, 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (EVA), 아크릴로니트릴/부타디엔 공중합체 (NBR), 부분적으로 수소화된 또는 완전히 수소화된 NBR 고무 (HNBR), 에틸렌/프로필렌 고무, 에틸렌/프로필렌/디엔 삼원공중합체 (EPDM), 스티렌/이소프렌/부타디엔 삼원공중합체 (SIBR), 클로로프렌 (CR), 염소화된 폴리에틸렌 고무, 플루오로엘라스토머 클로로술폰화된 폴리에틸렌 고무, 테트라플루오로에틸렌/프로필렌 고무, 에피클로로히드린 고무 및 실리콘 고무 중 적어도 하나로부터 선택될 수 있다.
- [0072] 추가로, 적합한 고무는 추가로 관능기, 예컨대 카르복실 기, 실란올 기, 실록시 기, 에폭시드 기 및 아민 기를 갖는 상기에 언급된 고무를 포함한다. 고무의 관능화는 관련 기술분야에 널리 공지되어 있다. 관능화된 고무의 예는, 예를 들어, 에폭시화된 천연 고무, 카르복시-관능화된 NBR, 실란올-관능화된 (-SiOH)SBR 또는 실록시-관능화된 (-Si-OR)SBR 아민 관능화된 SBR을 포함한다. 이러한 관능성 고무는 고무 조성물에 존재하는 실리카 및 실란과 반응할 수 있다. 그러나, 비-관능화된 고무가 특히 사용될 수 있다.
- [0073] 특히, 고무는 스티렌/부타디엔 공중합체 (SBR), 폴리부타디엔 (BR), 천연 고무, 폴리이소프렌, 이소부틸렌 공중합체 (IIR), 스티렌/이소프렌/부타디엔 삼원공중합체 (SIBR) 및 이소프렌/스티렌 공중합체 중 적어도 하나; 더욱 더 특히 스티렌/부타디엔 공중합체 (SBR) 폴리부타디엔 (BR) 및 천연 고무 중 적어도 하나로부터 선택될 수 있다.
- [0074] 본원에 기술된 바와 같은 조성물은 상기에 기술된 둘 이상의 고무의 혼합물을 포함할 수 있다. 특히, 본원에

기술된 바와 같은 조성물의 성분 (A)는 스티렌/부타디엔 공중합체 (SBR), 폴리부타디엔 (BR), 천연 고무, 폴리 이소프렌, 이소부틸렌 공중합체 (IIR), 스티렌/이소프렌/부타디엔 삼원공중합체 (SIBR), 이소프렌/스티렌 공중합체 및 관능화된 고무 중 임의의 것의 혼합물일 수 있다. 더 특히 고무 혼합물은 스티렌 부타디엔 공중합체 (SBR), 폴리부타디엔 (BR) 및 천연 고무 중 적어도 둘을 포함할 수 있다.

[0075] 폴리부타디엔 (BR)은 고급 시스 1,4-폴리부타디엔 및 고급 비닐 폴리부타디엔으로부터 선택될 수 있다. 고급 비닐 폴리부타디엔은 일반적으로 30 내지 99.9 wt% 의 비닐 함량을 가지며, 여기서 중량 백분율 (wt%)은 폴리 부타디엔의 총 중량 양을 기준으로 한다. 고급 시스 1,4-폴리부타디엔은 일반적으로 폴리부타디엔의 총 중량 양을 기준으로 90-99.9 wt% 의 시스 1,4-부타디엔 함량을 가질 수 있다. 여러 실시양태에서, 폴리부타디엔은 99.5 wt% 의 시스 1,4-부타디엔 단량체를 갖는 고급 시스 1,4-폴리부타디엔일 수 있다.

[0076] 폴리이소프렌 (IR)은 시스 1,4-폴리이소프렌 (천연 및 합성)일 수 있다.

[0077] 스티렌 부타디엔 공중합체 (SBR)는 수성 유화 중합으로부터 (E-SBR) 또는 유기 용액 중합으로부터 유도될 수 있고 (S-SBR), 용액 중합된 SBR이 특히 사용될 수 있다. 상업적으로 입수 가능한 용액-중합된 SBR (오일 중량 됨)의 예는 파이어스톤 폴리머(Firestone Polymer)로부터의 듀라덴(Duradene)TM이다. SBR (E-SBR 또는 S-SBR)은 1 내지 60 wt%, 특히 5 내지 50 wt% 의 스티렌 함량을 가질 수 있으며, 여기서 중량 백분율 (wt%)은 SBR의 총 중량 양을 기준으로 한다.

[0078] 아크릴로니트릴/부타디엔 공중합체 (NBR)는 5 내지 60, 바람직하게는 10 내지 50 wt% 의 아크릴로니트릴 함량을 가질 수 있으며, 여기서 중량 백분율 (wt%)은 NBR의 총 중량 양을 기준으로 한다.

[0079] 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물은 보강 충전제로서 작용하는 실리카를 포함한다.

[0080] 실리카는 무정형 실리카 (예컨대 침강 실리카), 습윤 실리카 (즉, 수화된 규산), 건조 실리카 (즉, 무수 규산) 및 흡수 실리카 (또한 발열 실리카로서 공지됨) 중 적어도 하나로부터 선택될 수 있다. 실리카는 또한 다른 금속 산화물, 예컨대 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화바륨, 산화아연 및 산화티타늄과의 혼합 산화물 형태일 수 있다.

[0081] 여러 실시양태에서, 실리카는 무정형 실리카인 침강 실리카일 수 있다.

[0082] 적합한 상업적으로 입수 가능한 실리카의 예는 PPG 인터스트리즈(PPG Industries) (펜실베이니아주 피츠버그)로부터의 하이-실(Hi-Sil)TM (R) 190, 하이-실TM (R) 210, 하이-실TM (R) 215, 하이-실TM (R) 233, 하이-실TM (R) 243 등; 에보닉(Evonik)으로부터의 울트라실(Ultrasil)TM VN2, VN3, VN2 GR, VN3 GR, 및 고도로 분산성인 실리카 울트라실TM 7000 GR, 9000GR; 솔베이(Solvay)로부터의 제오실(Zeosil)TM 1085GR, 고도로 분산성인 실리카 제오실TM 1115MP, 1115, 115GR, 1165 MP, 및 제오실TM 프리미엄(Premium) 200; 및 후버(Huber)로부터의 제오폴(Zeopol)TM 8745 및 8755 LS를 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

[0083] 실리카는 일반적으로 5 내지 1000 m²/g, 특히 10 내지 750 m²/g, 더 특히 25 내지 500 m²/g, 더욱 더 특히 50 내지 250 m²/g의 비표면적 (BET 표면적)을 가질 수 있고, 일반적으로 10 내지 500 nm, 특히 50 내지 250 nm, 더 특히 75 내지 150 nm의 입자 크기를 가질 수 있다. 실리카 표면적 및 입자 크기를 측정하는 방법은 관련 기술분야에 널리 공지되어 있다. 특히, 실리카 표면적은 통상적으로 사용되는 BET 방법에 의해 측정될 수 있다.

[0084] 실리카의 pH는 일반적으로 약 5.5 내지 약 7 또는 다소 초과, 바람직하게는 약 5.5 내지 약 6.8일 수 있다.

[0085] 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물은 일반적으로 5 내지 150 phr, 특히 25 내지 130 phr, 더 특히 40 내지 115 phr의 양의 실리카를 포함할 수 있다.

[0086] 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물은 실리카 이외의 추가의 충전제, 예컨대 카본 블랙; 금속 수산화물 (예를 들어 수산화알루미늄); 규산염, 예컨대 규산알루미늄, 알칼리 토금속 규산염 (예컨대 규산마그네슘 또는 규산칼슘), 예컨대 미네랄 규산염, 예컨대 점토 (함수 규산알루미늄), 활석 (함수 규산마그네슘), 운모 및 벤토나이트; 탄산염 (예를 들어 탄산칼슘); 황산염 (예를 들어 황산칼슘 또는 황산나트륨); 금속 산화물 (예를 들어 이산화티타늄) 및 그의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0087] 특히, 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물은 실리카 및 카본 블랙 둘 다 또는 실리카 및 수산화알루미늄 둘 다를 충전제로서 포함할 수 있다.

[0088] 존재하는 경우에, 상기 추가의 충전제는 고무 조성물에 0.5 내지 40 phr, 특히 1 내지 20 phr, 더 특히 2.5 내지 약 10 phr의 양으로 존재할 수 있다. 추가의 충전제의 양은 상기에 기술된 바와 같은 고무 조성물에 존재하

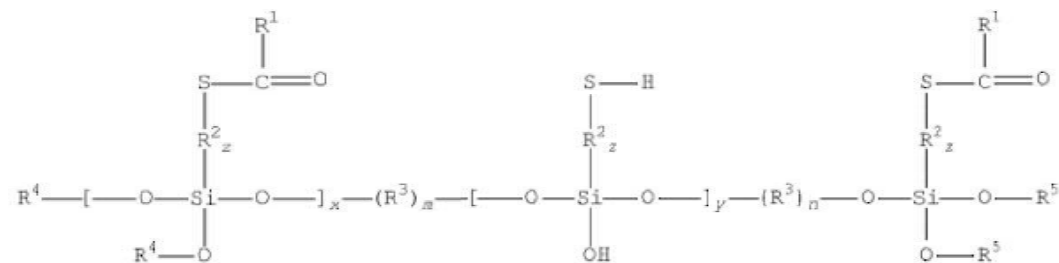
는 실리카의 양을 기준으로 선택될 수 있다. 추가의 충전제는 70:30 내지 1:99, 더 특히 50:50 내지 10:90, 더 특히 40:60 내지 20:80의 중량비 (추가의 충전제 대 실리카)로 존재할 수 있다.

[0089] 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물은 적어도 하나의 히드록실, 시클릭 및/또는 가교된 알콕시 기, 및 임의로, 적어도 하나의 블로킹된 메르캅토 기 및/또는 적어도 하나의 비블로킹된 메르캅토 기를 갖는 유기실란을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 본원에 기술된 바와 같은 유기실란은 적어도 하나의 블로킹된 메르캅토 기, 적어도 하나의 블로킹된 기 및 적어도 하나의 비블로킹된 기를 갖는다. 또 다른 실시양태에서, 본원에 기술된 바와 같은 유기실란은 적어도 하나의 블로킹된 메르캅토 기 및 적어도 하나의 비블로킹된 메르캅토 기 및 적어도 하나의 히드록시, 시클릭 및/또는 가교된 알콕시 기를 갖는다.

[0090] 또 다른 실시양태에서, 유기실란은 그 전문이 본원에 포함된 US 특허 제8,609,877호에서 언급된 바와 같은 탄화수소-기계의 디올 (예를 들어, 3-메틸-1,3-프로판 디올)과 S-[3-(트리에톡시실릴)프로필] 티오옥타노에이트의 반응의 생성물일 수 있다. 본원에서, 대안으로서, 상기 유기실란은 상기 디올과 S-[3-(트리클로로실릴)프로필] 티오옥타노에이트의 생성물일 수 있다고 여겨진다.

[0091] 또 다른 측면에서, 본원에서 이러한 유기실란은 예를 들어 일반화된 예시적인 구조 I로 구성될 수 있는 것으로 설계된다:

[0092] <구조 I>



[0093]

상기 식에서,

[0095] R^1 은 4 내지 10개의 탄소를 함유하는 탄화수소 라디칼, 바람직하게는 알킬 라디칼이고 바람직하게는 7개의 탄소 원자를 함유하는 것이고;

[0096] R^2_z 는 3 내지 6개의 탄소 원자, 바람직하게는 4개의 탄소 원자를 함유하는 알킬렌 라디칼이고;

[0097] R^3 은 3 내지 8개의 탄소 원자, 바람직하게는 4개의 탄소 원자를 함유하는 알킬렌 라디칼이고;

[0098] R^4 라디칼은 3 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 동일하거나 상이한 알킬 라디칼이고;

[0099] R^5 라디칼은

(A) 3 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 동일하거나 상이한 알킬 라디칼이거나,

(B) 조합되어, 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 알킬 라디칼일 수 있는 개별 알킬 라디칼을 형성하고;

z 는 0 내지 6 범위의 값이고;

x 와 y 의 합은 적어도 1이고, 이는 예를 들어 3 내지 약 15 또는 그 초과일 수 있고;

m 및 n 은 각각 0 내지 8 범위의 값이다.

[0105] 다양한 알콜 기가 침강 실리카에 함유된 히드록실 기 (예를 들어, 실란올 기)와 잘 반응하며, 추가로, 그가 2개 초과인 탄소 원자를 함유하기 때문에 상기 침강 실리카의 상기 히드록실 기와 반응 시에 에탄올을 (부산물로서) 방출시키지 않는다고 생각된다.

[0106] 본원에 기술된 올리고머성 유기실란은 그 전문이 본원에 참조로 포함된 문헌("NXT Z Silane Processing and Properties of a New Virtally Zero VOC Silane" by D. Gurovich, et al., presented at the Fall 170th

Technical Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, on Oct. 10-12, 2006 at Cincinnati, Ohio)에 논의되어 있다.

- [0107] 본원에 기술된 올리고머성 유기실란은 그 전문이 본원에 참조로 포함된, NXT ZTM를 언급하는 문헌("GE's New Ethanol Free Silane for Silica Tires" report by Antonio Chaves, et al., presented at an ITEC year 2006 Conference on Set. 12-14, 2006 as ITEC 2006 Paper 28B at Akron, Ohio)에 논의되어 있다.
- [0108] 본원에 기술된 올리고머성 유기실란은 그 전체 특허대상이 본원에 참조로 포함된 US 특허 제8,008,519호; 제 8,158,812호; 제8,609,877호; 제7,718,819호; 및 제7,560,583호에 명시되어 있다.
- [0109] 본원에 기술된 바와 같은 유기실란은 일반적으로 고무 조성물에 0.05 내지 75 phr, 특히 0.1 내지 60 phr, 더 특히 0.5 내지 50 phr, 더욱 더 특히 1 내지 30 phr, 더욱 더 특히 5 내지 15 phr의 양으로 존재한다.
- [0110] 유기실란의 양은 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물에 존재하는 실리카의 양을 기준으로 할 수 있다. 예를 들어, 유기실란의 양은 고무 조성물에 존재하는 실리카의 총 중량 양을 기준으로 1 내지 50 wt%, 특히 5 내지 30 wt%, 더 특히 10 내지 20 wt%일 수 있다.
- [0111] 여러 측면에서, 본 발명은
- [0112] (A) 고무;
- [0113] (B) 5-150 phr의 실리카;
- [0114] (C) 0.05-75 phr의 유기실란; 및
- [0115] (D) 0.001-75 phr의 로진-함유 물질
- [0116] 을 포함하는 고무 조성물에 관한 것이고,
- [0117] 여기서 phr은 고무 성분 (A) 100 중량부당 각각의 성분 (B), (C) 또는 (D)의 중량부이다.
- [0118] 각각의 성분의 양은 상기에 각각의 다양한 성분이 기술될 때 기재된 바와 같이 다양할 수 있고, 특히 고무 조성물은 상기에 각각의 성분들에 대해 언급된 특정량의 임의의 조합을 포함할 수 있다.
- [0119] 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물은 고무 (A), 실리카 (B), 유기실란 (C) 및 로진-함유 물질 (D) 이외의 추가의 성분을 포함할 수 있다.
- [0120] 추가의 성분이 존재한다면, 그의 양 및 유형은 고무 조성물의 최종 응용분야에 따라 달라질 수 있다. 적합한 추가의 성분 및 양은 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 결정될 수 있다. 추가의 성분의 예는, 예를 들어, 경화제, 예컨대 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸페옥시)헥산 (DTBPH) 또는 디쿠밀 페옥시드 (DCP); 경화제 또는 가황제 (예를 들어, 황, 란세스(Lanxess)로부터의 불카시트(Vulkacit) CS 1.5, 불카시트 D, 및 라인케미(Rheinchemie)로부터의 레노그란(Rhenogran) IS 60-75); 말레이미드 기를 갖는 황성화제, 예컨대 트리알릴시아누레이트 (TAC); 과산화물 억제제, 예컨대 4-tert-부틸카테콜 (TBC), 메틸 치환된 아미노 알킬페놀 및 히드로퍼옥시드로부터의 유도체; 가속제 (예를 들어, 2-메르캅토벤조티아졸 (MBT), N-시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드 (CBS) 또는 TMTD 및 황); 분산 및 가공 보조제, 예컨대 오일 (예를 들어 TDAE, 한센 & 로젠탈(Hansen & Rosenthal)로부터 구입된 비바텍 (Vivatec)TM 500); 수지, 가소제 및 안료; 실리카 이외의 충전제 (예컨대 상기에 기술된 것들, 예를 들어, 카본 블랙); 지방산 (예를 들어, 스테아르산); 산화아연; 왁스 (예를 들어, 라인케미로부터의 안티룩스(Antilux)TM 654); 산화방지제 (예를 들어, IPPD, 란세스로부터의 불카녹스(Vulkanox)TM 4010 및 4020); 오존화방지제 (예를 들어, 스페셜켄(SpecialChem)으로부터의 듀라존(Durazone)[®] 37); 해교제 (예를 들어, 디페닐구아니딘, SDGP, 라인케미로부터의 불카시트TM IS6075)를 포함한다.
- [0121] 본 발명의 여러 측면은 또한 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0122] 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물의 제조 방법은
- [0123] (A) 고무;
- [0124] (B) 실리카;
- [0125] (C) 적어도 하나의 히드록실, 시클릭 및/또는 가교된 알콕시 기를 갖는 유기실란; 및
- [0126] (D) 로진, 이량체화된 로진, 수소화된 로진, 불균등화된 로진, 탈카르복실화된 로진 및 로진 에스테르로부터 선

택된 로진-함유 물질

- [0127] 을 혼합하는 것을 포함할 수 있다.
- [0128] 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물을 관련 기술분야에서 통상적으로 사용되는 혼합 장비 및 절차를 사용함으로써 배합하거나 블렌딩할 수 있다.
- [0129] 다양한 성분 (A) 내지 (D) 및 임의의 다른 추가의 성분을 임의의 순서로 혼합할 수 있다.
- [0130] 다양한 성분의 개별 양 및 각각의 성분의 특정한 예와 관련하여 상기에 고무 조성물에 대해 기술된 것은, 본원에 기술된 바와 같은 제조 방법에도 적용된다.
- [0131] 여러 실시양태에서, 고무 성분 (A)의 일부 또는 전부, 일반적으로 전부, 및 실리카 성분 (B)의 전부 또는 일부, 및 유기실란 성분 (C)의 전부 또는 일부, 로진-함유 물질 성분 (D)의 전부 또는 일부뿐만 아니라 다른 임의적인 비-경화 첨가제, 예컨대 가공 오일, 산화방지제 및 관련 기술분야에서 통상적으로 사용되는 다른 첨가제로부터 선택된 추가의 성분을 포함하는 초기 마스터 배치를 제조할 수 있다.
- [0132] 마스터 배치를 제조한 후, 하나 이상의 임의적인 재분쇄 스테이지가 후속될 수 있는데, 여기서 어떠한 성분도 제1 혼합물에 첨가하지 않거나, 모든 나머지 실리카 성분, 유기실란 성분, 로진-함유 물질 성분뿐만 아니라 다른 비-경화 첨가제의 일부를 제1 혼합물에 첨가한다.
- [0133] 마스터 배치 및 후속 재분쇄 단계에서 수득된 생성물 중 임의의 것은 통상적으로 비-생산적 고무 조성물로서 지칭된다. 비-생산적 고무는 임의의 경화제 (또한 관련 기술분야에서 가황제로서 지칭됨)를 포함하지 않고, 그러므로 어떠한 가교도 일어나지 않을 것이다.
- [0134] 다음 단계는 혼합물에 경화제를 첨가하여 관련 기술분야에서 통상적으로 생산적 고무 조성물로서 공지되어 있는 것을 제공하는 것일 수 있다. 이 생산적 고무 조성물은 경화 (또는 가황) 조건에 적용되는 경우에 가교된 고무 조성물을 생성할 것이다. 본원에서, 가교된 고무 조성물은 경화된 고무 조성물로서 지칭될 것이며, 이는 관련 기술분야에서 또한 가황된 고무 조성물로서 공지되어 있다. 따라서, 본원에 기술된 바와 같은 제조 방법은 상기 생산적 고무 조성물을 경화시켜 경화된 고무 조성물을 제공하는 것을 추가로 포함할 수 있다.
- [0135] 고무를 본원에 기술된 바와 같은 조성물의 다른 성분과 혼합하기 전에 전처리할 수 있다. 예를 들어, 사용되는 고무는 오일 증량된 고무, 즉 증량 오일로 처리된 고무, 또는 실리카가 고무에 사전-분산된 것인 용액 마스터 배치 고무일 수 있다. 이러한 전처리된 고무는 문헌에 기술되어 있고, 일반적으로 상업적으로 입수 가능하다. 예를 들어, US 특허 제7,312,271호에는 유기 용매 중 디엔 엘라스토머 및 그에 분산된 보강 실리카 충전제를 함유하는 용액 마스터배치 고무의 제조법이 기술되어 있다. 논문("Silica wet masterbatch" by Lightsey *et al.* in the June volume of Rubber World 1998)에는 전통적인 SBR 또는 다른 라텍스의 응고 동안 실리카의 본질적으로 완전한 혼입을 달성하는 공정이 기술되어 있다. 적합한 전처리된 고무는 상업적으로 입수 가능한 고무, 예컨대 신발 밑창을 위한, 및 트럭용 및 승용차용 타이어를 위한 타이어 트레드 화합물을 위한 고무를 포함한다.
- [0136] 실리카를 또한 본원에 기술된 바와 같은 바와 같은 고무 조성물의 다른 성분과 혼합하기 전에 전처리할 수 있다. 실리카를 본원에 기술된 바와 같은 유기실란으로 전처리할 수 있거나 본원에 기술된 바와 같은 유기실란 이외의 황 함유 커플링제로 전처리할 수 있다. 대안적으로 또는 추가로 실리카를 관련 기술분야에서 통상적으로 사용되는 다른 성분으로 전처리할 수 있다. 전처리된 실리카는 상업적으로 입수 가능하고/거나 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, US 특허 제5,985,953호에는 수성 현탁액에서 침강 또는 흡드 실리카와 유기 규소 커플링 화합물의 반응에 의해 형성된 상용화된 실리카가 기술되어 있다. US 특허 제8,288,474호에는 실리카에 결합된 메르캅토알킬실란 및 실리카에 결합된 블로킹된 메르캅토알킬실란이 기술되어 있다. 또한 간행물("PPG's Agilon silicas 'eliminate silanisation and outgassing" in the European Rubber Journal Vol. 191, No. 2: March/April 2009, page 12)을 참조한다. 상업적으로 입수 가능한 전처리된 실리카의 특정한 예는 피츠버그 페인트 앤드 글래스 (PPG) 인터스트리즈(Pittsburgh Paint and Glass (PPG) Industries)로부터의 시프탄(Ciptane)TM 255LD (이는 실질적으로 어떠한 트리알콕시실란도 존재하지 않는 실리카에 고정된 메르캅토실란임), 아질론(Agilon)TM 400 및 하이-실TM을 포함한다.
- [0137] 본원에 기술된 바와 같은 유기실란으로 전처리된 실리카가 사용되는 경우에, 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물의 유기실란의 전부 또는 일부는 상기 전처리된 실리카의 형태로 고무 조성물에 첨가될 수 있다.
- [0138] 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물은 비경화된 고무 조성물 (비-생산적 및 생산적) 및 경화된 고무 조성물

들 다로서 이점을 갖는 것으로 밝혀졌다.

- [0139] 따라서, 여러 실시양태에서 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물은 비경화된 고무 조성물 또는 경화된 고무 조성물일 수 있다. 여러 특정한 실시양태에서 비경화된 고무 조성물은 비-생산적 또는 생산적 비경화된 고무 조성물일 수 있다.
- [0140] 유리하게는, 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물은 그를 포함하는 제품의 제조 및 특성을 개선한다.
- [0141] 특히, 본원에 기술된 바와 같은 로진-함유 물질을 사용하여, 본원에 기술된 바와 같은 로진-함유 물질을 포함하지 않는 유사한 비경화된 고무 조성물에 비해 감소된 무니 점도 및 동등한 기계적 특성을 갖는 비경화된 고무 (비-생산적 및/또는 생산적)를 제공할 수 있다. 용어 '유사한 조성물'은, 유사한 조성물이 본 발명의 조성물의 일부인 로진-함유 물질 (즉, 성분 D) 중 임의의 것을 함유하지 않는다는 것을 제외하고는, 모든 그의 성분 및 그의 물질 및 양의 선택과 관련하여 본 발명의 조성물과 동일한 비교 조성물을 의미한다.
- [0142] 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물, 특히 비경화된 고무는, 로진-함유 물질을 포함하지 않는 유사한 조성물에 대해 수득된 무니 점도보다 1 내지 65% 더 낮은, 특히 2 내지 60% 더 낮은, 더 특히 3 내지 50% 더 낮은, 더 욱 더 특히 4 내지 40% 더 낮은 무니 점도를 나타낼 수 있다. 무니 점도는 ASTM-D 1646-8911 (ISO 289)에 기술된 절차에 따라 결정될 수 있다. 비경화된 고무의 경우 무니 점도는 100℃에서 측정될 수 있다.
- [0143] 본원에 기술된 바와 같은 로진-함유 물질을 또한 사용하여, 본원에 기술된 바와 같은 로진-함유 물질을 포함하지 않는 유사한 고무 조성물에 비해 적어도 그만큼 우수한 인장 기계적 특성을 갖는 경화된 또는 비경화된 고무 조성물, 특히 비경화된, 더 특히 비경화된 생산적 고무 조성물 (또한 미가공 고무로서 공지됨)을 제공할 수 있다. 고무의 인장 기계적 특성을 비경화된 고무의 경우 ASTM 6746-10에 및 경화된 고무의 경우 ISO 37에 기술된 것과 같은 표준 절차를 사용하여 측정할 수 있다. 관련 기술분야에서 통상적으로 사용되는, 측정될 수 있는 파라미터는 50% 신율에서 측정된 인장 강도 (M50), 200% 신율에서 측정된 인장 강도 (M200) 및 300% 신율에서 측정된 인장 강도 (M300); 파단 인장 강도 (TB); 및 파단 신율 (EB)을 포함한다. M300/M100 비는 고무 조성물의 보강 특성의 아이디어를 제공한다.
- [0144] 본원에 기술된 바와 같은 로진 함유 고무 조성물은 본원에 기술된 바와 같은 로진-함유 물질을 포함하지 않는 고무 조성물과 유사한 인장 강도 및 파단 신율 결과를 제공한다.
- [0145] 본원에 기술된 바와 같은 로진 함유 고무 조성물은 또한 본원에 기술된 바와 같은 로진-함유 물질을 포함하지 않는 유사한 고무 조성물에 비해 가황 특성이 변하지 않은 고무 화합물을 제공한다. 고무의 경화 특성을 ISO 6502에 기술된 것과 같은 표준 절차를 사용하여 측정할 수 있다. 관련 기술분야에서 통상적으로 사용되는, 측정될 수 있는 파라미터는 최소 힘 또는 토크, ML, 최대 힘 또는 토크, MH 및 백분율 완전 경화까지의 소요 시간, 예를 들어, 90% (TC90)를 포함한다. 본원에 기술된 바와 같은 로진 함유 고무 조성물은 본원에 기술된 바와 같은 로진-함유 물질을 포함하지 않는 고무 조성물과 유사한 가황 특성을 제공한다.
- [0146] 본원에 기술된 바와 같은 로진 함유 고무 조성물은 또한 본원에 기술된 바와 같은 로진-함유 물질을 포함하지 않는 유사한 고무 조성물에 비해 반발 탄성 특성이 변하지 않은 고무 화합물을 제공한다. 고무의 경화 탄성 특성을 ISO 4662에 기술된 것과 같은 표준 절차를 사용하여 측정할 수 있다. 관련 기술분야에서 통상적으로 사용되는, 측정될 수 있는 파라미터는 다양한 온도, 예를 들어, 23℃ 및 60℃에서의 백분율로서의 반발 탄성을 포함한다. 본원에 기술된 바와 같은 로진 함유 고무 조성물은 본원에 기술된 바와 같은 로진-함유 물질을 포함하지 않는 고무 조성물과 유사한 가황 특성을 제공한다.
- [0147] 본원에 기술된 바와 같은 로진 함유 고무 조성물은 또한 본원에 기술된 바와 같은 로진-함유 물질을 포함하지 않는 유사한 고무 조성물에 비해 경화 정도 특성이 변하지 않은 고무 화합물을 제공한다. 고무의 경화 정도 특성을 쇼어 A(Shore A) 방법을 사용하여 ISO 7619-1에 기술된 것과 같은 표준 절차를 사용하여 측정할 수 있다. 본원에 기술된 바와 같은 로진 함유 고무 조성물은 본원에 기술된 바와 같은 로진-함유 물질을 포함하지 않는 고무 조성물과 유사한 경도 특성을 제공한다.
- [0148] 본 발명의 여러 측면은 로진, 이량체화된 로진, 수소화된 로진, 불균등화된 로진, 탈카르복실화된 로진 및 로진 에스테르로부터 선택된 로진-함유 물질 (성분 D)의 용도로서, 고무 조성물이 경화되지 않은 경우에, 성분 D를 포함하지 않는 유사한 비경화된 고무 조성물에 비해 감소된 무니 점도를 갖는 고무 조성물을 수득하기 위한; 및 /또는 고무 조성물이 경화된 경우에, 성분 D를 포함하지 않는 유사한 경화된 고무 조성물에 비해 적합한 회전 저항을 갖는 고무 조성물을 수득하기 위한, 고무 (성분 A); 실리카 (성분 B); 및 시클릭 및/또는 가교된 알콕시

기를 갖는 유기실란 (성분 C)을 추가로 포함하는 고무 조성물에서의 용도에 관한 것이다.

- [0149] 본원에 기술된 바와 같은 제조 방법은 상기에 고무 조성물에 대해 기술된 특성 중 임의의 것을 갖는 고무 조성물을 생성할 수 있다. 특히, 다양한 성분의 개별 양; 각각의 성분의 특징한 예; 및 무니 점도, 기계적 특성 (예컨대 M300/M100 비, 파단 신율 및 파단 인장 강도)과 관련하여, 상기에 고무 조성물에 대해 기술된 것은 본원에 기술된 바와 같은 용도, 제조 방법 및 응용분야의 고무에도 적용된다.
- [0150] 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물은 수많은 응용분야, 예컨대 타이어 및 산업용 고무 제품 (예를 들어 컨베이어 벨트 및 신발 밑창)에서 사용될 수 있다.
- [0151] 특히, 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물은, 유리하게는 타이어에서, 더 특히 타이어 트레드에서 사용될 수 있다. 따라서, 여러 측면에서, 본 발명은 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물을 포함하는 타이어, 및 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물을 타이어의 트레드에 포함하는 타이어에 관한 것이다.
- [0152] 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물을 포함하는 타이어는 일반적으로 고무 (A), 실리카 (B), 유기실란 (C) 및 로진-함유 물질 (D) 이외에 다른 성분을 포함할 수 있다. 추가의 성분의 예는 상기에 기술된 바와 같은 고무 조성물에 존재할 수 있는 추가의 성분 중 임의의 것을 포함한다.
- [0153] 본 발명의 다른 측면은 또한 가공 조건을 개선하면서도, 경화된 고무 조성물의 기계적 특성을 유지하는, 특히 본원에 기술된 바와 같은 고무 조성물을 포함하는 타이어의 기계적 특성, 예컨대 점도를 유지하는 방법에 관한 것이다.
- [0154] 특히, 본 발명은 로진, 이량체화된 로진, 수소화된 로진, 불균등화된 로진, 탈카르복실화된 로진 및 로진 에스테르로부터 선택된 로진-함유 물질 (성분 D)의 용도로서, 고무 조성물이 경화된 경우에 바람직한 기계적 특성 (예를 들어, 인장 강도)을 갖는 고무 조성물을 수득하기 위한,
- [0155] 고무 (성분 A);
- [0156] 실리카 (성분 B); 및
- [0157] 적어도 하나의 히드록시, 시클릭 및/또는 가교된 알콕시 기를 갖는 유기실란 (성분 C)을 추가로 포함하는 고무 조성물에서의 용도에 관한 것이다. 특정한 실시양태에서 고무 조성물은 타이어에 포함된다.
- [0158] 본 발명은 그로 제한되거나 그에 의해 제한되는 것 없이 하기 실시예로 추가로 예시된다.
- [0159] 실시예
- [0160] 고무 조성물의 제조
- [0161] 고무 조성물을 표 1에 상세히 나타내어진 바와 같은 배합비를 사용하여 제조하였다.
- [0162] 고무 조성물을, 표 1에서 로진-함유 물질 (성분 D)이 사용되거나 사용되지 않은 경우에, 사용된 유기실란의 유형이 상이하도록 제조하였다:
- [0163] <표 1>

성분 (PHR)	비교 실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
(A) 고무	100.0	100.0	100.0	100.0
(B) 실리카	80.0	80.0	80.0	80.0
(C) 유기실란	5.3	5.3	5.3	5.3
(D) 로진-함유 물질	0	1.0	0.0	1.0
추가 성분 (PHR)				
미네랄 오일	31.3	31.3	31.3	31.3
가황 패키지	10.7	10.7	10.7	10.7
카본블랙	10.0	10.0	10.0	10.0
산화방지제	2	2	2	2
왁스	1.5	1.5	1.5	1.5

[0164]

- [0165] 사용되는 고무는 70부의 용액 스티렌 부타디엔 고무 (S-SBR) (란세스로부터 수득된 부나(Buna) VSL VP PBR4041™), 30부의 부타디엔 고무 (BR) (란세스로부터 수득된 부나 CB24™)를 포함하는 고무의 혼합물로 이루어졌다.
- [0166] 실리카는 침강 실리카 (에보닉으로부터 수득된 울트라실™ 7000GR)였다.
- [0167] 실시예 2 및 4에서, 로진-함유 물질은 연화점 63℃ 및 168 mg KOH/g의 산가를 갖는 톨 오일 로진이었다.
- [0168] 실시예 1 및 2에서 유기실란은 모멘티브(Momentive)로부터 구입된 메르캅토-티오카르복실레이트 올리고머 NXT Z45였다.
- [0169] 실시예 3 및 4에서 유기실란은 모멘티브로부터 구입된 메르캅토-티오카르복실레이트 올리고머 NXT였다.
- [0170] 카본 블랙 (CB)은 오리온 엔지니어드 카본즈(Orion Engineered Carbons)로부터 구입된 코락스(Corax)™ N330이었다.
- [0171] 미네랄 오일 처리된 증류 방향족 추출물 (TDAE, 한센 & 로젠탈로부터 구입된 비바텍™ 500).
- [0172] 사용된 산화방지제는 2 phr의 N-(1,3 디메틸부틸)-N' 페닐-p-페닐렌디아민 (6PPD, 란세스로부터 구입된 볼카눅스™ 4020)이었다.
- [0173] 왁스는 독일 라인케미로부터 구입된 안티룩스™ 654였다.
- [0174] 가황 패키지는 2.5 phr의 산화아연 (그릴로(Grillo)로부터 구입된 징크 옥사이드 레드 실(Zinc Oxide Red Seal)™), 2 phr의 스테아르산, 2 phr의 N-시클로헥실-2-벤조티아졸 술펜아미드 (CBS, 독일 라인케미로부터 구입된 레노그란® CBS-80), 2 phr의 디페닐구아니딘 (SDPG, 독일 라인케미로부터 구입된 레노그란® DPG-80) 및 2.2 phr의 황 (독일 라인케미로부터 구입된 레노그란® IS 60-75)으로 이루어졌다.
- [0175] 표 1에 기재된 바와 같은 다양한 양의 로진을 포함하는 고무 조성물을 4 단계 혼합 프로토콜을 사용하여 실험실용 브라벤더(Brabender) 유형 내부 혼합기 (써모 사이언티픽 믹서(Thermo Scientific Mixer)로부터의 하케 레오믹스 OS & 폴리랩 OS(Haake Rheomix OS & PolyLab OS))에서 혼합함으로써 제조하였다.
- [0176] 제1 단계에서 고무 SBR 및 BR을 혼합기에 넣고, 70℃ 및 80 rpm에서 가열하였다. 0.5분 후, 50.5 phr의 실리카, 6.7 phr의 유기실란을 고무에 첨가하였다.
- [0177] 혼합물을 80 RPM에서 1분 동안 혼합하고 추가로 50.5 phr의 실리카, 로진-함유 물질 (1.3 phr), 3.7-4.6 phr의 미네랄 오일 (TDAE), 산화방지제 (볼카눅스 4020 2.5 phr) 및 왁스 0.9 phr (안티룩스 654), 산화아연 3.2 phr 및 2.5 phr 스테아르산을 혼합물에 첨가하였다.
- [0178] 혼합물을 80 RPM에서 1분 동안 혼합하고, 12.6 phr 카본 블랙 및 6.3 phr의 미네랄 오일 (TDAE)을 혼합물에 첨가하였다.
- [0179] 혼합물을 추가로 1.5분 동안 혼합하여 혼합물이 150℃의 온도에 도달하게 하였다. 이어서 램을 상승시켜서 설정을 허용하고 이어서 하강시켰다. 온도가 160℃에 도달하면 혼합물을 혼합기로부터 제거하고, 실온에서 냉각되도록 하여 제1 비-생산적 고무 혼합물 (스테이지 1 고무)을 제공하였다.
- [0180] 제2 단계에서, 스테이지 1 고무를 혼합기로 다시 보내고, 80 RPM으로 설정하였다. 2분 후, 램을 상승 및 하강시켰다. 160℃의 온도에 도달되면 혼합물을 혼합기로부터 제거하고, 실온에서 냉각되도록 하여 제2 비-생산적 고무 혼합물 (스테이지 2 고무)을 제공하였다.
- [0181] 제3 단계에서, 스테이지 2 고무를 혼합기로 다시 보내고, 로터를 50 RPM으로 설정하였다. 가황 패키지 6.2 phr (레노그란 CBS-80 2 phr, 레노그란 DPG-80 2 phr, 레노그란 IS 60-75 2.2 phr)을 혼합물에 첨가하였다. 105℃의 온도에 도달되면, 혼합물을 혼합기로부터 제거하고, 실온에서 냉각되도록 하여 최종 생산적 혼합물 (최종 스테이지)을 제공하였다.
- [0182] 최종 생산적 혼합물을 160℃에서 15분 동안 경화시키고, 이어서 물리적 동적 및 인장 기계적 시험에 사용하였다.
- [0183] 고무 조성물의 성능

[0184] 하기에 더 상세히 설명되는 바와 같이, 제조의 다양한 스테이지에서의 실시예 1-4의 고무 조성물을 무니 점도, 인장 기계적 특성, 경도 및 반발 특성을 포함하는 다양한 특성들에 대해 시험하였다.

[0185] 무니 점도

[0186] 실시예 1-10의 고무 조성물의 대형 로터 무니 점도를 스테이지 1에서 ASTM-D 1646-8911 (ISO 289)에 기술된 절차에 따라 결정하였다. 시험을 대형 로터를 사용하여 100℃에서 수행하였다. 샘플을 시험 온도에서 1분 동안 예열한 후, 로터를 시동하고, 이어서 로터를 4분 동안 2 rpm에서 (평균 전단 속도 약 1.6 s^{-1}) 회전시킨 후, 무니 점도 (100℃에서 ML(1+4))를 토크로서 기록하였다. 결과는 표 2a에 100℃에서 ML(1+4) 하에 제시되어 있다.

[0187] <표 2a>

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
100℃에서 ML(1+4) (무니 단위)				
스테이지 1 고무	181.37	157.86	135.40	107.76

[0188]

[0189] 표 2a에서 알 수 있는 바와 같이, 로진을 포함하는 비경화된 고무 혼합물 (실시예 2 및 4의 스테이지 1 고무)의 무니 점도 (100℃에서 ML(1+4))는 로진을 포함하지 않는 고무 조성물 (실시예 1 및 3)의 비경화된 혼합물에 비해 훨씬 감소된다.

[0190] 100℃에서 점도의 감소는 로진 산 및 유기실란 둘 다를 포함하는 고무 조성물로부터 유래된 제품의 제조가 현저하게 개선될 수 있다는 것을 의미한다.

[0191] 특히, 비-생산적 재료 (스테이지 1)의 경우에 100℃에서 더 낮은 ML(1+4))으로 인해, 취급의 용이함 및 혼합 공정의 지속을 비롯한 더 우수한 고무 가공이 가능하게 되어, 설비 생산성 및 생산량이 크게 증가할 것이다.

[0192] 최종 생산적 고무 혼합물의 점도를 경화 공정 동안에 토크 (ML 160℃)를 그의 증가 전에 측정함으로써 특징지었다. 이를 ISO 6502 또는 ASTM D5289 절차에 따라 경화 공정을 모니터링 하기 위한 프레스코트 레오-라인 (Prescott Rheo-Line) 이동 다이 레오미터를 사용하여 최소 토크를 기록함으로써 수행하였다. 사용되는 시험 조건은 1.67 Hz의 주파수 및 160℃에서의 7%의 변형률이었다. 기록된 최소 토크는 표 2b에 ML 160℃ 하에 제시되어 있다.

[0193] 도 2b에는 최종 스테이지의 경우에 160℃에서 17분 동안 이동 다이 레오미터를 사용하여 결정된 바와 같은 실시예 1-4의 경화율 특성이 명시되어 있다.

[0194] <표 2b>

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
MDR @160℃				
M_L (dNm)	2.84	2.61	2.71	2.76
M_H (dNm)	17.68	17.40	17.20	17.99
$M_H - M_L$ (dNm)	14.84	14.79	14.49	15.23
TC90% (min.)	10.10	9.71	8.12	7.99

[0195]

[0196] 표 3에는 최종 스테이지 후의 실시예 1-4의 인장 기계적 특성이 명시되어 있다. 고무의 인장 기계적 특성을 비경화된 고무의 경우에 ASTM 6746-10 및 경화된 고무의 경우에 ISO 37에 기술된 것과 같은 표준 절차를 사용하여 측정할 수 있다. 관련 기술분야에서 통상적으로 사용되는, 측정될 수 있는 파라미터는 50% 신율에서 측정된 인장 강도 (M50), 200% 신율에서 측정된 인장 강도 (M200) 및 300% 신율에서 측정된 인장 강도 (M300); 파단 인장 강도 (TB); 및 파단 신율 (EB)을 포함한다. M300/M100 비는 고무 조성물의 보강 특성의 아이디어를 제공한다.

[0197] <표 3>

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4
인장				
M50 (MPa)	1.25	1.27	1.30	1.43
M100 (MPa)	2.02	2.03	2.26	2.45
M200 (MPa)	4.97	4.91	6.25	6.42
M300 (MPa)	9.61	9.28	12.64	12.18
M300/M100	4.75	4.57	5.61	4.96
EB (%)	421.44	482.41	403.27	399.89
Tb (MPa)	15.83	17.97	19.73	18.28

[0198]

[0199]

표 4에는 최종 스테이지 후의 실시예 1-4의 경도 및 반발 탄성이 명시되어 있다. 경도를 왈라스 쇼어 A(Wallace Shore A) 시험기를 사용하여 ISO 7619-1에 따라 22℃에서 쇼어 A 스케일을 사용하여 측정하였다. 반발 탄성을 츠비크/로엘(Zwick/Roell) 반발 시험기를 사용하여 22℃ 및 60℃에서 ISO 4662에 따라 측정하였다.

[0200]

<표 4>

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4
반발 탄성				
23℃ (%)	36.26	35.37	36.85	35.40
60℃ (%)	55.26	55.13	58.15	54.29
경도				
쇼어 A	64.8	64	62.5	63.8

[0201]

[0202]

표 2b, 3 및 4는, 로진 함유 화합물은 경화된 화합물의 물리적 특성에 부정적인 영향을 미치지 않으면서도 화합물의 점도 및 그러므로 가공을 개선한다는 것을 보여준다.

[0203]

첨부된 청구범위의 조성물 및 방법은 청구범위의 몇몇 측면의 예시로서 의도되는 본원에 기술된 특정 조성물 및 방법에 의해 범주에 있어서 제한되지 않는다. 기능적으로 동등한 임의의 조성물 및 방법이 청구범위의 범주 내에 속하는 것으로 의도된다. 본원에 제시되고 기술된 것 이외의 조성물 및 방법의 다양한 개질이 첨부된 청구범위의 범주 내에 속하는 것으로 의도된다. 추가로, 본원에 개시된 특정한 대표적인 조성물 및 방법 단계만이 구체적으로 기술되어 있지만, 구체적으로 상술되지 않더라도 조성물 및 방법 단계의 다른 조합이 또한 첨부된 청구범위의 범주 내에 속하는 것으로 의도된다. 따라서, 단계, 요소, 성분, 또는 구성물의 조합이 이하로 본원에서 명확하게 언급될 수 있지만, 명확하게 거론되지 않았더라도 단계, 요소, 성분, 및 구성물의 다른 조합이 포함된다.

[0204]

본원의 예시적인 실시양태의 고찰 시 추가의 개질, 동등물, 및 변형이 가능함이 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 명백할 수 있다. 명세서의 실시예뿐만 아니라 그 나머지에서 모든 부 및 백분율은 달리 명기되지 않은 한 중량을 기준으로 한다. 추가로, 명세서 또는 청구범위에 상술된 수의 임의의 범위, 예컨대 특정한 일련의 특성, 측정 단위, 조건, 물리적 상태 또는 백분율을 표현하는 수의 임의의 범위는, 그렇게 상술된 임의의 범위 내의 수의 임의의 부분집합을 비롯하여, 이러한 범위 내에 속하는 임의의 수를 문자 그대로 확실하게 본원에 참조로 또는 달리 포함하는 것으로 의도된다. 예를 들어, 하한 R_L 및 상한 R_U 를 갖는 수의 범위가 개시된 경우는 언제든지, 범위 내에 속하는 임의의 수 R 이 구체적으로 개시된다. 특히, 범위 내의 하기 수 R 이 구체적으로 개시된다: $R = R_L + k(R_U - R_L)$, 여기서 k 는 1%씩 증가하는 1% 내지 100% 범위의 변수이며, 예를 들어 k 는 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ... 50%, 51%, 52%, ... 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 또는 100%이다. 더욱이, 상기에 계산된 바와 같은 R 의 임의의 두 값으로 표현되는 임의의 수 범위가 또한 구체적으로 개시된다. 본원에 제시되고 기술된 것들 이외의 본 발명의 임의의 개질은 상기 기술내용 및 첨부된 도면으로부터 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 분명할 것이다. 이러한 개질은 첨부된 청구범위의 범주 내에 속하는 것으로 의도된다. 본원에 인용된 모든 간행물은 그 전문이 참조로 포함된다.

[0205]

본원에서 사용되는 용어 "포함하는" 및 그의 변형은 용어 "포함한" 및 그의 변형과 동의어로 사용되고, 개방형의 비제한적 용어이다. 용어 "포함하는" 및 "포함한"이 다양한 실시양태를 기술하기 위해 본원에서 사용되었지만, 용어 "본질적으로 이루어진" 및 "이루어진"이 "포함하는" 및 "포함한" 대신에 사용되어 본 발명의 더 특정

한 실시양태를 제공할 수 있으며, 또한 개시된다. 명기된 경우 이외에, 명세서 및 청구범위에서 사용된 기하구조, 치수 등을 표시하는 모든 수는 적어도, 유효숫자의 개수 및 통상의 반올림 방법의 견지에서 해석되는, 청구범위의 범주에 대한 균등론의 적용을 제한하려는 시도가 아닌 것으로 이해되어야 한다.

[0206] 달리 규정되지 않는 한, 본원에서 사용된 모든 기술적인 및 과학적인 용어는 개시된 본 발명이 속하는 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 본원에 인용된 간행물 및 거처 인용된 물질은 참조로 구체적으로 포함된다.

[0207] 상기 실시예 및 도면은 단지 예시이며: 하기 청구범위는 본 발명의 특허대상을 규정한다.