



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0120493
(43) 공개일자 2013년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 15/00 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08C 19/44 (2006.01) B60C 1/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7016312
(22) 출원일자(국제) 2011년11월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년06월21일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/070743
(87) 국제공개번호 WO 2012/069507
국제공개일자 2012년05월31일
(30) 우선권주장
1059642 2010년11월23일 프랑스(FR)

(71) 출원인
콩빠니 제네랄 드 에따블리세망 미셸린
프랑스 63000 끌레르몽-페랑 꾸르 사블롱 12
미셸린 러쉐르슈 에 테크니크 에스.에이.
스위스 그랑즈-빠꼬 씨에이취-1763 루트 루이-브
하일르 10
(72) 발명자
캄봉 스테파니
프랑스 에프-63040 클레르몽-페랑 세텍스 9 데웨
데/페이 - 에프35 - 라두 마뉴팩튀르 프랑세스 데
프너마티크 미술랭
토마송 다미앵
프랑스 에프-63040 클레르몽-페랑 세텍스 9 데웨
데/페이 - 에프35 - 라두 마뉴팩튀르 프랑세스 데
프너마티크 미술랭
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 특정 디엔 엘라스토머 및 특정 비표면적을 갖는 카본 블랙을 함유하는 조성물

(57) 요약

본 발명은 1종 이상의 특정의 작용화된 디엔 엘라스토머들 및 100 내지 200m²/g 범위의 CTAB 비표면적을 갖는 1종 이상의 카본 블랙들을 기본으로 하는 고무 조성물에 관한 것이다.

특허청구의 범위

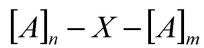
청구항 1

1종 이상의 작용화된 디엔 엘라스토머들을 기본으로 하고 주요 충전제로서, 100 내지 200m²/g, 바람직하게는 120 내지 180m²/g 범위의 CTAB 비표면적을 갖는 1종 이상의 카본 블랙들을 기본으로 하는 고무 조성물로서,

상기 작용화된 디엔 엘라스토머 또는 엘라스토머들은,

a) 쇠 말단에서 또는 쇠 중간에서 주석 작용성 그룹에 의해 작용화되고,

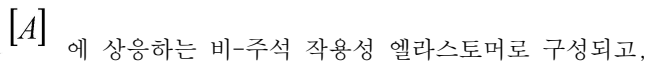
화학식



(여기서, n 및 m은 n+m이 1 또는 2가 되도록 하는 0 이상의 정수이다)에 상응하는 디엔 엘라스토머,

b) 상기 작용화된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해 15중량% 미만 함량의,

화학식



상기 화학식들에서,

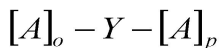
- A는 디엔 엘라스토머로서, A 블록들은 서로 동일하고,

- X는 주석-포함 그룹이고,

- 엘라스토머 A는 임의의 작용화 전 분자량들의 단정 분포(monomodal distribution)를 갖고 임의의 작용화 전 다분산 지수 1.3 이하를 갖는, 고무 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 작용화된 디엔 엘라스토머가 주석에 의해 별형 분지된(star-branched), 다음의 화학식에 상응하는 디엔 엘라스토머 c)를 포함하는 것을 특징으로 하는, 조성물:



상기 화학식에서,

- o 및 p는 o+p≥3 및 o+p≤6이 되도록 하는 0 이상의 정수이고,

- A는 제1항에 정의된 바와 같은 디엔 엘라스토머로서, 별형 분지 전 분자량들의 단정 분포를 갖고 별형 분지 전 다분산 지수 1.3 이하를 갖는 것으로 이해되고,

- Y는 주석-포함 그룹이다.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 작용화된 디엔 엘라스토머가 주석에 의해 별형 분지된 상기 엘라스토머 c)를, 상기 작용화된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해 5 내지 45중량%, 바람직하게는 10 내지 30중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 작용화된 디엔 엘라스토머가 상기 비-주석 작용성 엘라스토머 b)를 정확히, 상기 작용화된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해 0중량% 초과 및 10중량% 미만의 함량 및 더욱 바람직하게는 5중량% 미만 함량으로 포함하는 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 디엔 엘라스토머 a)의 상기 작용화가 모노할로틴(monohalotin) 또는 디할로틴(dihalotin) 작용화제를 사용하여 성취되는 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 디엔 엘라스토머 c)의 별형 분지가 트리- 또는 테트라할로틴 별형 분지제(star-branching agent)를 사용하여 성취될 수 있는 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 7

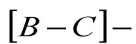
제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 별형 분지된 디엔 엘라스토머 c)가 4개의 분지들을 갖는 별형 분지된 엘라스토머인 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 디엔 엘라스토머가 폴리부타디엔, 랜덤 또는 블록 부타디엔/스티렌 공중합체, 랜덤 또는 블록 부타디엔/이소프렌 공중합체, 랜덤 또는 블록 부타디엔/스티렌/이소프렌 공중합체, 랜덤 또는 블록 스티렌/이소프렌 공중합체 및 합성 폴리이소프렌으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 디엔 엘라스토머 [A]-가 다음의 화학식에 상응하는 것을 특징으로 하는, 조성물:



상기 화학식에서,

- B 블록은 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔으로 구성되고,
- C 블록은 디엔 엘라스토머로 구성되고, 이의 공액 디엔으로부터 생성되는 단위들의 몰 함량은 15%를 초과하고,
- B 블록의 수 평균 분자량 Mn1은 2,500 내지 20,000g/mol이고,
- C 블록의 수 평균 분자량 Mn2는 80,000 내지 350,000g/mol이고,
- B 블록의 1,2-결합의 함량은 B가 폴리부타디엔 블록인 경우 1% 내지 20%이고,
- 각각의 B 블록의 3,4-결합의 함량은 B가 폴리이소프렌 블록인 경우 1% 내지 25%이고,
- B-C 공중합체는 임의의 작용화 전 또는 임의의 별형 분지 전 분자량들의 단정 분포를 갖고 임의의 작용화 전 또는 임의의 별형 분지 전 다분산 지수 1.3 이하를 갖는다.

청구항 10

제9항에 있어서, C 블록들의 각각의 수 평균 분자량 Mn2에 대한 각각의 말단 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌 B 블록의 수 평균 분자량 Mn1의 비가 5% 내지 20% 범위인 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, C 블록이 스티렌 및 부타디엔의 공중합체, 스티렌 및 이소프렌의 공중합체, 부타디엔 및 이소프렌의 공중합체, 스티렌/부타디엔/이소프렌 공중합체, 이웃하는 B 블록이 폴리부타디엔인 경우의 폴리이소프렌, 및 이웃하는 B 블록이 폴리이소프렌인 경우의 폴리부타디엔으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 디엔 엘라스토머 a)가 주석에 의해 작용화되지 않은 쇠들의 말단들 중의 하나 또는 모두에서 아민 작용성 그룹을 포함하는 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 디엔 엘라스토머 b)가 쇠들의 말단들 중의 하나에서 아민 작용성 그룹을 포함하는 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 디엔 엘라스토머 c)가 주석에 의해 별형 분지되지 않은 쇠들의 말단에서 아민 작용성 그룹을 포함하는 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 작용화된 디엔 엘라스토머 또는 엘라스토머들이 상기 조성물의 30 내지 100phr인 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 있어서, CTAB 비표면적이 100 내지 200m²/g, 바람직하게는 120 내지 180 m²/g 범위인 카본 블랙 또는 카본 블랙들이 30 내지 100phr인 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 화학 가교결합제를 포함하는 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 고무 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 타이어용 고무로 제조된 반제품(semi-finished article).

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 제품이 트레드(tread)인 것을 특징으로 하는, 반제품.

청구항 20

제18항 또는 제19항에서 정의된 바와 같은 반제품을 포함하는 것을 특징으로 하는 타이어.

명세서

발명의 내용

- [0001] 본 발명은 1종 이상의 작용화된 디엔 엘라스토머들을 기본으로 하고 특정 CTAB 비표면적을 갖는 1종 이상의 카본 블랙들을 기본으로 하는 고무 조성물, 및 이를 포함하는 반제품(semi-finished article), 및 이러한 반제품을 혼입시킨 타이어에 관한 것이다.
- [0002] 연료 절감 및 환경 보호에 대한 필요가 우선이 되고 있기 때문에, 구름 저항의 손상 없이 개선된 내마모성을 갖는 타이어를 수득하기 위해, 예를 들어 언더레이어(underlayer), 측벽 또는 트레드(tread)와 같은 타이어 케이싱(casing)의 조성물에 참가하는 각종 반가공된 제품들의 제조에 사용될 수 있는 고무 조성물 형태로 가공할 수 있도록, 가능한 낮은 히스테리시스를 갖는 한편 양호한 내마모성 특성을 갖는 혼합물을 제조하는 것이 요망된다. 젖은 노면 위에서의 제동 과정에서의 안전성이 또한 유지되어야만 하는 결과이다. 마지막으로, 생산성 제약이 또한 상기 혼합물의 가공에 불리하지 않으며 참으로 개선시킬 필요성으로 귀결된다.
- [0003] 분자량들의 단정 분포(monomodal distribution) 및 2 초과인 다분산 지수(수 평균 분자량 Mn에 대한 중량 평균 분자량 Mw의 비로서 정의됨)를 특징으로 하는 합성 엘라스토머들의 사용이 상기 혼합물들의 히스테리시스에 불리하다는 것이 예를 들어 EP 제924 227호에 공지되어 있다.
- [0004] 또한, 언급된 중합체들 중의 쇠 말단에 폴리이소프렌 블록들이 존재한다는 것이, 이들 블록이 존재하는 고무 조성물에, 감소된 히스테리시스 및 손상되지 않은 가공성을 제공한다는 것이 EP 제1 278 779호에 공지되어 있다.

- [0005] 또한, 높은 비표면적을 갖는 카본 블랙을 사용하여 타이어의 내마모성을 개선시킬 수 있다는 것이 EP 제608 892 호에 공지되어 있다.
- [0006] 따라서, 가공성 및 젖은 노면 제동력의 손상 없이, 구름 저항이 감소됨을 특징으로 하며 개선된 내마모성을 갖는 타이어를 수득할 수 있는 고무 조성물을 제공할 필요성이 존재한다.
- [0007] 놀랍게도 본 출원인은 1종 이상의 작용화된 디엔 엘라스토머들을 기본으로 하고 100 내지 200m²/g 범위의 CTAB 비표면적(표준 NFT 45-007, 1987년 11월, 방법 B에 따라 측정됨)을 갖는 1종 이상의 카본 블랙들을 기본으로 하는 고무 조성물이 상기 목적을 달성할 수 있음을 알게 되었는데, 상기 작용화된 디엔 엘라스토머 또는 엘라스토머들은 이들 목적의 달성을 가능하게 하며, 상기 작용화된 디엔 엘라스토머 또는 엘라스토머들은 쇠 말단에서 또는 쇠 중간에서 주석 작용성 그룹에 의해 작용화된 특정 디엔 엘라스토머, 및 상기 작용화된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해 15중량% 미만 함량의 특정 비-주석 작용성 엘라스토머로 구성된다.
- [0008] 따라서, 본 발명의 주제는 1종 이상의 작용화된 디엔 엘라스토머들을 기본으로 하고 100 내지 200m²/g, 바람직하게는 120 내지 180m²/g 범위의 CTAB 비표면적을 갖는 1종 이상의 카본 블랙들을 기본으로 하는 고무 조성물로서, 상기 작용화된 디엔 엘라스토머 또는 엘라스토머들은,
- [0009] a) 쇠 말단에서 또는 쇠 중간에서 주석 작용성 그룹에 의해 작용화되고,
- [0010] 화학식
- [0011] $[A]_n - X - [A]_m$
- [0012] (여기서, n 및 m은 n+m이 1 또는 2가 되도록 하는 0 이상의 정수이다)에 상응하는 디엔 엘라스토머,
- [0013] b) 상기 작용화된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해 15중량% 미만 함량의,
- [0014] 화학식
- [0015] $[A]$ 에 상응하는 비-주석 작용성 엘라스토머
- [0016] 로 구성되고,
- [0017] 상기 화학식들에서,
- [0018] - A는 디엔 엘라스토머로서, A 블록들은 서로 동일하고,
- [0019] - X는 주석-포함 그룹이고,
- [0020] - 엘라스토머 A는 임의의 작용화 전 분자량들의 단정 분포를 갖고 임의의 작용화 전 다분산 지수 1.3 이하를 갖는다.
- [0021] 로 구성된다.
- [0022] 바람직한 양태에 따라, 본 발명에 따른 작용화된 디엔 엘라스토머는 주석에 의해 별형 분지된(star-branched), 다음의 화학식에 상응하는 디엔 엘라스토머 c)를 포함한다:
- [0023] $[A]_o - Y - [A]_p$
- [0024] 상기 화학식에서,
- [0025] - o 및 p는 o+p≥3 및 o+p≤6이 되도록 하는 0 이상의 정수이고,
- [0026] - A는 위에 정의된 디엔 엘라스토머로서, 별형 분지 전 분자량들의 단정 분포를 갖고 별형 분지 전 다분산 지수 1.3 이하를 갖는 것으로 이해되고,
- [0027] - Y는 주석-포함 그룹이다.
- [0028] 바람직하게는, 본 발명에 따른 작용화된 디엔 엘라스토머는 주석에 의해 별형 분지된 상기 엘라스토머 c)를, 상기 작용화된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해 5 내지 45중량%, 바람직하게는 10 내지 30중량%로 포함한다.
- [0029] 바람직하게는, 본 발명에 따른 작용화된 디엔 엘라스토머는 상기 비-주석 작용성 엘라스토머 b)를, 상기 작용화

된 디엔 엘라스토머의 총 중량에 대해 0중량% 초과 및 10중량% 미만 함량, 더욱 바람직하게는 5중량% 미만 함량으로 포함한다.

[0030] "기본으로 하는" 조성물이라는 용어는 사용된 각종 성분들의 혼합물 및/또는 반응 생성물을 포함하는 조성물을 의미하는 것으로 이해되어야 하며, 이들 기본 성분 중 일부는 상기 조성물의 제조의 각종 단계(phase)들 동안, 특히 이의 가황 동안에 서로(적어도 일부)가 반응할 수 있거나 반응하려는 의도를 갖는다.

[0031] 본 기재사항에 있어서, 작용화된 디엔 엘라스토머는 1종 이상의 헤테로원자들을 포함하는 그룹을 포함하는 디엔 엘라스토머를 의미하는 것으로 이해된다.

[0032] 상기 그룹은 쇠 말단에서 위치할 수 있다. 따라서, 말하자면, 디엔 엘라스토머는 쇠 말단에서 작용화된다. 일반적으로, 이는 리빙 엘라스토머(living elastomer)를 작용화제(즉, 적어도 일작용성인 임의의 분자)와 반응시켜 수득된 엘라스토머이며, 상기 작용성 그룹은 당업자에게 리빙 쇠 말단(living chain end)과 반응하는 것으로 공지된 임의의 타입의 화학 그룹이다.

[0033] 상기 그룹은 선형 주(main) 엘라스토머 쇠에 위치할 수 있다. 따라서, 말하자면, 디엔 엘라스토머는, 상기 그룹이 정확하게 엘라스토머 쇠의 중간에 위치하지 않더라도, "쇠 말단" 위치와는 달리, 쇠의 중간에서 커플링되거나 또는 작용화된다. 이는 일반적으로 리빙 엘라스토머를 커플링제(즉, 적어도 이작용성인 임의의 분자)와 반응시켜 수득된 엘라스토머이며, 상기 작용성 그룹은 리빙 쇠 말단과 반응하는 것으로 당업자에 의해 공지된 임의의 타입의 화학 그룹이다.

[0034] 상기 그룹은 중심에 있을 수 있으며, 여기에 n개 엘라스토머 쇠 또는 분지쇄(n>2)가 결합되어, 엘라스토머의 별형 분지된 구조를 형성한다. 따라서, 말하자면, 디엔 엘라스토머는 n-아암(arm) 별형 분지된다. 일반적으로, 이는 리빙 엘라스토머를 별형 분지제(star-branching agent)(즉, 다작용성인 임의의 분자)와 반응시켜 수득된 엘라스토머이며, 상기 작용성 그룹은 리빙 쇠 말단과 반응하는 것으로 당업자에 의해 공지된 임의의 타입의 화학 그룹이다.

[0035] 본 발명의 의미 내에서, 용어 "다분산 지수"는 중량 평균 분자량/수 평균 분자량 비를 의미하는 것으로 이해되며, 이의 이론적인 최소값은 1이다.

[0036] 상기에서 설명한 바와 같이, 디엔 엘라스토머 a)는 주석 작용성 그룹에 의해 쇠 말단에서 또는 쇠 중간에서 작용화된다. 작용화는, 일반식 $R_{4-x}SnX_x^0$ (여기서, x는 1 또는 2 값을 갖는 정수이고, R은 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 알크아릴, 또는 비닐 라디칼이고, 바람직하게는 부틸이고, X^0 는 할로젠 원자, 바람직하게는 염소이다)에 상응할 수 있는 모노할로틴(monohalotin) 또는 디할로틴(dihalotin) 작용화제를 사용하여 성취될 수 있다. 바람직한 작용화제로서, 트리부틸틴 모노클로라이드 또는 디부틸틴 디클로라이드가 언급될 수 있다. 동일한 방식으로, 작용화는, 일반식 $(X^1_yR^1_{3-y}Sn)-O-(SnR^1_{3-z}X^1_z)$ 또는 $(X^1_yR^1_{3-y}Sn)-O-(CH_2)_e-O-(SnR^1_{3-z}X^1_z)$ (여기서, y 및 z는 0 내지 2의 정수이고, y+z는 1 또는 2이며, R^1 은 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 알크아릴, 또는 비닐 라디칼이고, 바람직하게는 부틸이고, X^1 은 할로젠 원자, 바람직하게는 염소이며, e는 1 내지 20의 정수, 바람직하게는 4이다)에 상응할 수 있는 주석-유도된 작용화제로 수득될 수 있다.

[0037] 존재하는 경우, 디엔 엘라스토머 c)는 주석 작용성 그룹에 의해 별형 분지된다. 상기 별형 분지는, 일반식 $R^2_qSnX^2_{4-q}$ (여기서, q는 0 또는 1 값을 갖는 정수이고, R^2 은 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 알크아릴, 또는 비닐 라디칼이고, 바람직하게는 부틸이고, X^2 은 할로젠 원자, 바람직하게는 염소이다)에 상응할 수 있는 트리- 또는 테트라할로틴 별형 분지제를 사용하여 성취될 수 있다. 바람직한 별형 분지제로서 부틸틴 트리클로라이드 또는 틴 테트라클로라이드가 언급될 수 있다. 동일한 방식으로, 별형 분지는, 일반식 $(X^3_kR^3_{3-k}Sn)-O-(SnR^3_{3-l}X^3_l)$ 또는 $(X^3_kR^3_{3-k}Sn)-O-(CH_2)_f-O-(SnR^3_{3-l}X^3_l)$ (여기서, k 및 l은 0 내지 3의 정수이고, k+l은 3 내지 6이며, R^3 은 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 알크아릴, 또는 비닐 라디칼이고, 바람직하게는 부틸이고, X^3 은 할로젠 원자, 바람직하게는 염소이며, f는 1 내지 20 값을 갖는 정수, 바람직하게는 4이다)에 상응할 수 있는 주석-유도된 작용화제로 수득될 수 있다.

- [0038] 바람직한 양태에 따라, 디엔 엘라스토머 a)는 쇠의 중간에서 주석 작용성 그룹에 의해 작용화된 디엔 엘라스토머이다.
- [0039] 또 다른 바람직한 양태에 따라, 디엔 엘라스토머 c)는 4개의 분지들을 갖는 주석에 의해 별형 분지된 디엔 엘라스토머이다.
- [0040] 또 다른 바람직한 양태에 따라, 디엔 엘라스토머 a)는 쇠의 중간에서 주석 작용성 그룹에 의해 작용화된 디엔 엘라스토머이고, 디엔 엘라스토머 c)는 4개의 분지들을 갖는 주석에 의해 별형 분지된 디엔 엘라스토머이다.
- [0041] 본 발명에 따라, 디엔 엘라스토머 b)는 비-주석 작용성이다. 상기 엘라스토머는 작용화 동안에 수득될 수 있다.
- [0042] 본 발명에 따라, 위에서 설명된 바와 같이, 쇠 말단에서 또는 쇠 중간에서 주석 작용성 그룹에 의해 작용화된 디엔 엘라스토머 a)는 작용화 전에 분자량들의 단정 분포 및 작용화 전에 1.3 미만의 다분산 지수를 갖는다.
- [0043] 마찬가지로, 상술된 바와 같이, 존재하는 경우, 별형 분지된 디엔 엘라스토머 c)는 별형 분지되기 이전에 분자량들의 단정 분포 및 별형 분지되기 이전에 1.3 미만의 다분산 지수를 갖는다.
- [0044] 본 발명에 따라, 디엔 엘라스토머는 4 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 공액 디엔 단량체의 중합에 의해 수득된 임의의 단독중합체, 또는 1종 이상의 공액 디엔들이 서로 공중합되거나 또는 1종 이상의 공액 디엔들이 탄소수 8 내지 20의 1종 이상의 비닐방향족 화합물들과 공중합하여 수득된 임의의 블록, 랜덤, 순차 또는 마이크로순차 공중합체(microsequential copolymer)를 의미하는 것으로 이해된다. 공중합체의 경우, 후자의 화합물은 20 내지 99중량%의 디엔 단위 및 1 내지 80중량%의 비닐방향족 단위를 포함한다.
- [0045] 본 발명에 따른 공정에 사용될 수 있는 공액 디엔 단량체들로서 특히 하기 화합물이 적합하다: 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디(C₁ 내지 C₅ 알킬)-1,3-부타디엔, 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, 페닐-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 2,4-헥사디엔.
- [0046] 비닐방향족 화합물로서 특히 하기 화합물들이 적합하다: 스티렌, 오르토-, 메타- 및 파라-메틸스티렌, "비닐톨루엔"의 시판 혼합물, 파라-(3급-부틸)스티렌, 메톡시스티렌, 비닐메시틸렌, 디비닐벤젠 및 비닐 나프탈렌 등.
- [0047] 바람직하게는, 디엔 엘라스토머는 폴리부타디엔, 랜덤 또는 블록 부타디엔/스티렌 공중합체, 랜덤 또는 블록 부타디엔/이소프렌 공중합체, 랜덤 또는 블록 부타디엔/스티렌/이소프렌 공중합체, 랜덤 또는 블록 스티렌/이소프렌 공중합체 및 합성 폴리이소프렌으로부터 선택된다.
- [0048] 다음과 같은 것들이 적합하다: 폴리부타디엔, 특히 4 내지 80몰%의 1,2-단위 함량을 갖는 것들, 폴리이소프렌, 부타디엔/스티렌 공중합체 및 특히 0℃ 내지 -70℃, 더욱 특히 -10℃ 내지 -60℃의 Tg(유리 전이 온도: Tg, ASTM D3418에 따라 측정됨), 5 내지 60중량%, 더욱 특히 20 내지 50중량%의 스티렌 함량, 4 내지 75몰%의 부타디엔 부분의 1,2-결합 함량 및 10 내지 80몰%의 트랜스-1,4-결합 함량을 갖는 것들, 부타디엔/이소프렌 공중합체 및 특히 5 내지 90중량%의 이소프렌 함량 및 -40℃ 내지 -80℃의 Tg를 갖는 것들, 또는 이소프렌/스티렌 공중합체 및 특히 5 내지 50중량%의 스티렌 함량 및 5℃ 내지 -55℃의 Tg를 갖는 것들. 부타디엔/스티렌/이소프렌 공중합체의 경우, 5 내지 50중량%, 더욱 특히 10 내지 40중량%의 스티렌 함량, 15 내지 60중량%, 더욱 특히 20 내지 50중량%의 이소프렌 함량, 5 내지 50중량%, 더욱 특히 20 내지 40중량%의 부타디엔 함량, 4 내지 85몰%의 부타디엔 부분의 1,2-단위 함량, 6 내지 80몰%의 부타디엔 부분의 트랜스-1,4-단위 함량, 5 내지 70몰%의 이소프렌 부분의 1,2- 및 3,4-단위 함량, 및 10 내지 50몰%의 이소프렌 부분의 트랜스-1,4-단위 함량을 갖는 것들, 및 더욱 일반적으로 -5℃ 내지 -70℃의 Tg를 갖는 임의의 부타디엔/스티렌/이소프렌 공중합체가 특히 적합하다.
- [0049] 제1 특정 양태에 따라, 디엔 엘라스토머 [A]는 다음의 화학식에 상응할 수 있다:
- [0050] $[B-C]-$
- [0051] 상기 화학식에서,
- [0052] - B 블록은 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔으로 구성되고,
- [0053] - C 블록은 디엔 엘라스토머로 구성되고, 이의 공액 디엔으로부터 생성되는 단위들의 몰 함량은 15%를

초과하고,

- [0054] - B 블록의 수 평균 분자량 M_n 은 2,500 내지 20,000g/mol이고,
- [0055] - C 블록의 수 평균 분자량 M_n 은 80,000 내지 350,000g/mol이고,
- [0056] - B 블록의 1,2-결합의 함량은 B가 폴리부타디엔 블록인 경우 1% 내지 20%이고,
- [0057] - 각각의 B 블록의 3,4-결합의 함량은 B가 폴리이소프렌 블록인 경우 1% 내지 25%이고,
- [0058] - B-C 공중합체는 임의의 작용화 전 또는 임의의 별형 분지 전 분자량들의 단정 분포를 갖고 임의의 작용화 전 또는 임의의 별형 분지 전 다분산 지수 1.3 이하를 갖는다.
- [0059] 바람직하게는, C 블록들의 각각의 수 평균 분자량 M_n 에 대한 각각의 말단 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌 B 블록의 수 평균 분자량 M_n 의 비는 5% 내지 20%이다.
- [0060] 바람직하게는, C 블록 또는 블록들은 스티렌 및 부타디엔의 공중합체, 스티렌 및 이소프렌의 공중합체, 부타디엔 및 이소프렌의 공중합체, 스티렌/부타디엔/이소프렌 공중합체, 이웃하는 B 블록이 폴리부타디엔인 경우의 폴리이소프렌, 및 이웃하는 B 블록이 폴리이소프렌인 경우의 폴리부타디엔으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, C 블록 및 블록들은 스티렌 및 부타디엔의 공중합체로부터 선택된다.
- [0061] 특히 바람직한 서브-양태에 따라, B는 폴리이소프렌이고, C는 스티렌 및 부타디엔의 공중합체이며, 블록 공중합체 a)는 디부틸틴 디클로라이드(Bu_2SnCl_2) 작용화제에 의해 작용화되며, 블록 공중합체 c)는 틴 테트라클로라이드($SnCl_4$) 별형 분지제에 의해 별형 분지된다.
- [0062] 또 다른 특히 바람직한 서브-양태에 따라, B는 폴리부타디엔이고, C는 스티렌 및 부타디엔의 공중합체이며, 블록 공중합체 a)는 디부틸틴 디클로라이드(Bu_2SnCl_2) 작용화제에 의해 작용화되며, 블록 공중합체 c)는 틴 테트라클로라이드($SnCl_4$) 별형 분지제에 의해 별형 분지된다.
- [0063] 본 발명의 제2 특정 양태에 따라, 디엔 엘라스토머 a)는 주석에 의해 작용화되지 않은 쇠의 말단들 중의 하나 또는 모두에서 아민 작용성 그룹을 포함할 수 있다. 마찬가지로, 존재할 수 있는 디엔 엘라스토머 c)는 주석에 의해 별형 분지되지 않은 쇠들의 말단에서 아민 작용성 그룹을 포함할 수 있다. 마찬가지로, 비-주석 작용성 디엔 엘라스토머 b)는 쇠의 말단들 중의 하나에서 아민 작용성 그룹을 포함할 수 있다.
- [0064] 디엔 단량체들의 중합은 개시제에 의해 개시된다. 임의의 공지된 일작용성 음이온 개시제를 중합 개시제로서 사용할 수 있다. 그러나, 리튬과 같은 알칼리 금속을 포함하는 개시제가 바람직하게 사용된다.
- [0065] 탄소-리튬 결합을 포함한 것들이 특히 유기리튬 개시제로서 적합하다. 헤테로원자를 포함하지 않는 탄화수소 유기리튬 개시제를 사용하는 것이 바람직한 것이다. 대표적인 화합물은 에틸리튬, n-부틸리튬(n-BuLi) 또는 이소부틸리튬과 같은 지방족 유기리튬 화합물이다.
- [0066] 본 발명의 특정 양태에 따라, 디엔 엘라스토머가 쇠의 말단들 중의 하나 또는 모두에 아민 작용성 그룹을 포함하는 경우, 질소-리튬 결합을 포함하는 유기리튬 화합물, 예를 들어 화학식 $Li(NR_1R_2)_a(NR_3)_b(R_4)_c$ (여기서, R_1 및 R_2 는 탄소수 1 내지 20의 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 라디칼이고, R_3 는 탄소수 3 내지 16의 분지되거나 분지되지 않은 사이클릭 알킬 라디칼이고, R_4 는 탄소수 1 내지 20의 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 라디칼이고, a, b 및 c는 0 내지 4의 정수로서 $a+b+c=4$ 이고 $a+b \geq 1$ 임을 조건으로 한다)에 상응하는 화합물이 언급될 수 있다.
- [0067] 그 자체로 공지된 바와 같이, 중합은 예를 들어 지방족 또는 지환식 탄화수소, 예컨대 펜탄, 헥산, 헵탄, 이소옥탄 또는 사이클로헥산, 또는 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔 또는 자일렌일 수 있는 불활성 용매의 존재하에 실시되는 것이 바람직하다.
- [0068] 중합은 연속식 또는 배치식, 바람직하게는 배치식으로 실시될 수 있다. 중합은 일반적으로 20℃ 내지 120℃의 온도, 바람직하게는 30℃ 내지 90℃의 인접 온도에서 실시된다. 물론 중합 말기에 리빙 쇠 말단의 반응성을 변화시키기 위해 금속교환반응제를 첨가하는 것이 또한 가능하다.
- [0069] 본 발명에 따른 작용화된 디엔 엘라스토머를 제조하기 위해, 중합으로부터 초래된 리빙 디엔 엘라스토머는 후속적으로 작용화된다.
- [0070] 본 발명에 따른 작용화된 디엔 엘라스토머의 하나의 제조 방법에 있어서, [A]-가 =[B-C]-인 경우, 리빙 쇠 말단

에서서의 블록 공중합체는 다음과 같이 상이한 스테이지들로 제조될 수 있다:

- [0071] - 리빙 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔 말단 블록의 제조, 및
- [0072] - 필수적으로 불포화된 디엔 엘라스토머의 제조를 실시하여 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌 블록 이외의 상기 블록의 수득.
- [0073] 이러한 제조 방법에 있어서, 리빙 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔 디엔 단독중합체를 수득하기 위해, 이소프렌 또는 부타디엔 디엔 단량체들의 중합은 상기 유기리튬 개시제에 의해 개시된다. 이에 따라 수득된 리빙 디엔 단독중합체는 리빙 블록 공중합체를 수득하기 위해 디엔 엘라스토머의 제조시에 후속적으로 개시제로서 사용된다. 정통한 독자들은, 두 번째 제조 스테이지 동안에, 낮은 분자량의 쇄들을 생성하는 활성이 없는 또는 탈활성화된 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔 디엔 단독중합체의 형성을 한정하기 위해 적절한 공정 조건들이 개발되어야만 한다는 것을 이해할 것이다. 이들 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔 쇄의 양이 1중량%를 초과하면 본 발명에 따른 작용화된 디엔 엘라스토머의 특성에 손상을 줄 수 있다.
- [0074] 중합으로부터 산출된 리빙 블록 공중합체는 후속적으로 작용화되어, 본 발명에 따른 작용화된 디엔 엘라스토머를 제조한다.
- [0075] 본 발명에 따른 조성물에 존재하는 작용화된 디엔 엘라스토머의 제조의 제1 대안법에 따르면, 작용화된 디엔 엘라스토머 a) 및 선택적인 별형 분지된 디엔 엘라스토머 c)가 엘라스토머 b)의 함량을 최소로 하는데 필요한 비율로 혼합된다.
- [0076] 작용화된 디엔 엘라스토머 a)는 그 자체 공지된 방식으로 중합으로부터 산출된 리빙 디엔 엘라스토머와 주석 유도체와의 반응에 의해 수득될 수 있다.
- [0077] 선택적인 별형 분지된 엘라스토머 c)는 그 자체 공지된 방식으로 중합으로부터 산출된 리빙 디엔 엘라스토머와 주석-포함 별형 분지제와의 반응에 의해 수득될 수 있다.
- [0078] 2개의 엘라스토머들의 혼합은 중합 용매와 동일할 수 있는 불활성 용매, 예를 들어 지방족 또는 지환식 탄화수소, 예컨대 펜탄, 헥산, 헵탄, 이소옥탄 또는 사이클로헥산, 또는 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔 또는 자일렌에서 실시될 수 있다. 이어서, 혼합은 바람직하게는 20℃ 내지 120℃, 바람직하게는 30℃ 내지 90℃ 부근의 온도에서 실시된다.
- [0079] 본 발명에 따른 조성물에 존재하는 작용화된 디엔 엘라스토머의 제조의 제2 대안법에 따르면, 별형 분지된 디엔 엘라스토머 c)가 존재하는 경우, 중합 스테이지로부터 산출된 리빙 디엔 엘라스토머는 별형 분지제와 반응하고 작용화제와 반응한다.
- [0080] 따라서, 예를 들어 중합 스테이지로부터 비롯된 리빙 디엔 엘라스토머의 작용화는, 바람직하게는 5 내지 45중량%의 리빙 엘라스토머를 별형 분지시키기 위해 우선 적절한 양의 별형 분지제의 존재하에 30℃ 내지 120℃ 범위의 온도에서 실시될 수 있다. 그 후, 후속적으로, 제1 스테이지 후에 수득된 디엔 엘라스토머의 나머지 리빙 쇄가, 쇄 말단에서 또는 쇄 중간에서 주석 작용성 그룹을 도입할 수 있는 작용화제의 첨가에 의해 작용화된다. 디엔 엘라스토머의 작용화 반응은 후속적으로 나머지 리빙 쇄의 탈활성화에 의해 중지된다.
- [0081] 정통한 독자는, 작용화된 디엔 엘라스토머 a) 및 c)의 제조 스테이지들 동안에, 별형 분지된 디엔 엘라스토머 c)가 존재하는 경우, 주석에 의해 작용화되지 않은 디엔 엘라스토머 b)의 형성을 제한하기 위해 적절한 공정 조건들이 개발되어야 한다는 것을 이해할 것이다.
- [0082] 작용화된 디엔 엘라스토머 또는 엘라스토머들은 일반적으로 상기 조성물의 30 내지 100phr이다.
- [0083] 위에서 설명된 바와 같이, 본 발명에 따른 조성물은 CTAB 비표면적이 100 내지 200m²/g, 바람직하게는 120 내지 180m²/g 범위인 1중 이상의 카본 블랙들을 주요 충전제로서 포함한다.
- [0084] 본 발명의 문맥에서, CTAB 비표면적은 표준 NFT 45-007(1987년 11월, 방법 B)에 따라 측정된다.
- [0085] CTAB 비표면적이 200m²/g를 초과하면, 카본 블랙과 디엔 엘라스토머의 조합이 이 혼합물의 히스테리시스에 불리해지고, 따라서 타이어의 구름 저항에 허용되지 않을 정도로 불리하다.
- [0086] 모든 카본 블랙, 특히, "CRX 1346"와 같이 강화용 카본 블랙에 특히 대응하는, CTAB 비표면적(프랑스 표준 NFT 45-007, 1987년 11월, 방법 B에 따라 측정됨)이 100m²/g 이상인, 타이어에 통상적으로 사용되는 HAF, ISAF 또는 SAF 타입의 블랙("타이어-등급" 블랙) 또는 100 및 200 시리즈(ASTM 등급) 블랙, 예를 들어 N115, N134, N220

및 N234 블랙이 카본 블랙으로서 적합하다. 더욱 바람직하게는, 카본 블랙은 비표면적이 적어도 100m²/g 및 최대 200m²/g, 특히 적어도 120m²/g 및 최대 180m²/g일 것이다.

[0087] 100 내지 200m²/g 범위의 CTAB 비표면적을 갖는 카본 블랙 또는 카본 블랙들은 일반적으로 적어도 30phr 및 최대 130phr, 바람직하게는 최대 100phr이다. 바람직하게는, 이러한 함량은 30 내지 90phr, 바람직하게는 30 내지 70phr, 더욱 바람직하게는 40 내지 60phr 범위 내이다.

[0088] 본 발명에 따른 조성물은, CTAB 비표면적이 100 내지 200m²/g 범위인 카본 블랙 이외에 1종 이상의 다른 강화용 충전제들을 주요하지 않은 충전제로서 또한 포함할 수 있다.

[0089] 주요하지 않은 충전제로서, 타이어의 제조에 사용될 수 있는 고무 조성물을 강화하기 위한 능력이 공지된 임의의 타입의 강화용 충전제, 예를 들어 CTAB 비표면적이 100m²/g 미만인 카본 블랙과 같은 보강 유기 충전제를 사용할 수 있다.

[0090] 목적으로 하는 용도에 따라 더 높은 시리즈 FF, FEF, GPF 또는 SRF 블랙, 예를 들어 N660, N683 또는 N772 블랙을 사용할 수 있다. 카본 블랙을 예를 들어 마스터배치 형태의 이소프렌 엘라스토머에 미리 혼입할 수 있다 (예를 들어, WO 제97/36724호 또는 WO 제99/16600호 참조).

[0091] 다른 타입의 강화용 충전제, 특히 다른 보강 유기 충전제 또는 강화용 무기 충전제가 카본 블랙과의 블렌드로서 사용될 수 있다.

[0092] 카본 블랙 이외의 유기 충전제의 예로서 WO-A 제2006/069792호 및 WO-A 제2006/069793호에 기재된 바와 같은 작용화된 폴리비닐방향족 유기 충전제가 언급될 수 있다.

[0093] 본 특허 출원에서, 용어 "강화용 무기 충전제"는, 정의상, 카본 블랙과는 다르게 중간 커플링제 이외의 수단 없이 그 자체에 의해 타이어를 제조하고자 하는 의도를 가진 고무 조성물을 강화할 수 있는, 환원하자면 이의 강화 역할로 통상의 타이어-등급 카본 블랙을 대체할 수 있는, "백색 충전제", "투명 충전제" 또는 심지어 "비-블랙(non-black) 충전제"로서 또한 공지된, 색상 및 기원(천연 또는 합성)에 무관한 임의의 무기 또는 광물 충전제를 의미하는 것으로 이해되어야 하며; 이러한 충전제는 일반적으로, 공지된 방식으로, 이의 표면에 하이드록실(-OH) 그룹이 존재함을 특징으로 한다.

[0094] 강화용 무기 충전제가 제공되는 물리적인 상태는, 이것이 분말, 마이크로비드, 과립, 비드 형태이든지 또는 임의의 다른 적절한 조밀한 형태이든지 중요하지 않다. 물론, 용어 "강화용 무기 충전제"는 또한 상이한 강화용 무기 충전제, 특히 아래에 기재된 고분산성 규산질 및/또는 알루미늄계 충전제들의 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다.

[0095] 규산질 타입의 광물 충전제, 특히 실리카(SiO₂) 또는 알루미늄계 타입의 광물 충전제, 특히 알루미나(Al₂O₃)가 강화용 무기 충전제로서 특히 적합하다. 사용되는 실리카는 당업자에게 공지된 임의의 강화용 실리카, 특히 BET 비표면적 및 CTAB 비표면적이 둘 다 450m²/g 미만, 바람직하게는 30 내지 400m²/g인 임의의 침강(precipitated) 또는 폼드(fumed) 실리카일 수 있다. 고분산성 침강 실리카(HDS: highly dispersible precipitated silica)로서 예를 들어 데구사(Degussa)로부터의 Ultrasil 7000 및 Ultrasil 7005 실리카, 로디아(Rhodia)로부터의 Zeosil 1165MP, 1135MP 및 1115MP 실리카, PPG로부터의 Hi-Sil EZ150G 실리카 및 후버(Huber)로부터의 Zeopol 8715, 8745 및 8755 실리카, 또는 WO 제03/16837호에 기재된 높은 비표면적을 지닌 실리카가 언급될 수 있다.

[0096] 조성물에 존재하는 경우, 무기 충전제(이의 입자 표면)와 디엔 엘라스토머 사이의 화학적 및/또는 물리적 성질의 만족스러운 연결을 제공하도록 의도된 적어도 이작용성 커플링제(또는 결합제), 특히 이작용성 오가노실란 또는 폴리오가노실록산을 공지된 방식으로 사용할 수 있다.

[0097] 예를 들어 WO 제03/002648호(또는 US 제2005/016651호) 및 WO 제03/002649호(또는 US 제2005/016650호)에 기재된 바와 같이, 이들의 특정 구조에 따라 "대칭" 또는 "비대칭"으로 일컬어지는 실란 폴리설퍼드가 특히 사용될 수 있다.

[0098] 더욱 특히, 실란 폴리설퍼드의 예로서 비스((C₁-C₄)알콕실(C₁-C₄)알킬실릴(C₁-C₄)알킬) 폴리설퍼드(특히, 디설퍼드, 트리설퍼드 또는 테트라설퍼드), 예컨대, 예를 들어 비스(3-트리메톡시실릴프로필) 또는 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 폴리설퍼드가 언급될 것이다. 특히 이들 화합물 가운데, 화학식 [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂의 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 테트라설퍼드(약어로 TESPT), 또는 화학식 [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂의 비스(트리에톡시실릴프로

필) 디설퍼드(약어로 TESPD)가 사용된다. WO 제02/083782호(또는 US 제2004/132880호)에 기재된 바와 같이, 비스(모노(C₁-C₄)알콕실디(C₁-C₄)알킬실릴프로필) 폴리설퍼드(특히, 디설퍼드, 트리설퍼드 또는 테트라설퍼드), 더욱 특히 비스(모노에톡시디메틸실릴프로필) 테트라설퍼드가 또한 언급될 것이다.

[0099] 특히 알콕시실란 폴리설퍼드 이외의 커플링제로서, 이작용성 POS(폴리오가노실록산), 또는 예를 들어 WO 제02/30939호(또는 US 제6 774 255호) 및 WO 제02/31041호(또는 US 제2004/051210호)에 기재된 바와 같은 하이드록시실란 폴리설퍼드(상기 화학식 III에서 R₂ = OH), 또는 예를 들어 WO 제2006/125532호, WO 제2006/125533호 및 WO 제2006/125534호에 기재된 바와 같은 아조디카르보닐 작용성 그룹을 갖는 실란 또는 POS가 언급될 것이다.

[0100] 본 발명에 따른 트레드에서, 커플링제의 함량은 바람직하게는 0.3 내지 12phr, 더욱 바람직하게는 용도에 따라 0.5 내지 3phr 또는 3 내지 8phr이다. 그러나, 일반적으로 가능한 적게 사용하는 것이 요망된다. 강화용 무기 충전제의 중량과 관련하여, 커플링제의 함량은 무기 충전제의 양에 대해 통상적으로 적어도 0.5중량% 및 최대 15중량%, 심지어 더욱 최대 12중량%이다.

[0101] 당업자들은, 또 다른 성질, 특히 유기 성질의 강화용 충전제가 본 섹션에 기재된 강화용 무기 충전제와 동일하게 충전제로서 사용될 수 있음을 이해할 것인데, 이 경우 상기 강화용 충전제가 실리카와 같은 무기 층으로 덮이며, 그렇지 않으면, 충전제와 엘라스토머 사이를 연결하기 위해 커플링제의 사용을 요구하는 작용성 사이트, 특히 하이드록실을 이의 표면에 포함함을 조건으로 한다.

[0102] 바람직하게는, 상기 조성물 중의 충전제의 함량은 적어도 30phr, 더욱 바람직하게는 적어도 50phr 및 최대 150phr, 더욱 바람직하게는 최대 120phr이다. 최적치는 목적하는 특정 용도에 따라 상이하다. 또한, 당업자는, 전체 강화용 충전제(카본 블랙 및 강화용 무기 충전제, 예를 들어 실리카)의 총 함량을 한편으로는 상기 총 함량의 비표면적으로, 그리고 다른 한편으로는 고려 중인 타이어에서 달성하여야만 하는 구름 저항, 마모 및 젖은 노면 제동력 성능 값의 함수로서 조절하는 법을 알고 있다.

[0103] 본 발명에 따른 조성물은 또한 본 발명에 따른 상기 작용화된 디엔 엘라스토머 이외에 적어도 하나의 디엔 엘라스토머를 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 작용화된 디엔 엘라스토머 이외의 상기 또는 이들 디엔 엘라스토머는 타이어에 통상적으로 사용되는 디엔 엘라스토머, 예를 들어 천연 고무 또는 합성 엘라스토머 또는 또한 또 다른 작용화된 또는 별형 분지된 엘라스토머로부터 선택될 수 있다.

[0104] 본 발명에 따른 조성물은 또한 화학 가교결합제를 포함할 수 있다.

[0105] 화학 가교결합은 엘라스토머 쇠들 사이에서의 공유 결합의 형성을 가능하게 한다. 화학 가교결합은 가황 시스템을 사용하거나 과산화물 화합물을 사용하여 실시될 수 있다.

[0106] 적절한 가황 시스템은 황(또는 황-공여제) 및 제1 가황 촉진제를 기본으로 한다. 이러한 기본 가황 시스템에 추가하여, 하기에 기술되는 바와 같이 제1 비-생산 단계 동안 및/또는 생산 단계 동안에 혼입되는, 산화아연, 스테아르산 또는 등가 화합물, 또는 구아니딘 유도체(특히, 디페닐구아니딘)과 같은 각종 공지된 제2 가황 촉진제 또는 가황 활성제가 있다.

[0107] 황은 0.5 내지 12phr, 특히 1 내지 10phr의 바람직한 함량으로 사용된다. 제1 가황 촉진제는 0.5 내지 10phr의 바람직한 함량, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5.0phr의 함량으로 사용된다.

[0108] 황의 존재하에 디엔 엘라스토머들의 가황을 위한 촉진제, 특히 티아졸 유형 및 또한 이들 유도체의 촉진제, 및 티우람 및 징크 디티오카바메이트 타입의 촉진제로서 작용할 수 있는 임의의 화합물이 (제1 또는 제2) 촉진제로서 사용될 수 있다. 이러한 촉진제는, 예를 들어, 2-머캅토벤조티아질 디설퍼드(약어로서 "MBTS"), 테트라벤질 티우람 디설퍼드("TBZTD"), N-사이클로헥실-2-벤조티아졸설펜아미드("CBS"), N,N-디사이클로헥실-2-벤조티아졸설펜아미드("DCBS"), N-(3급-부틸)-2-벤조티아졸설펜아미드("TBBS"), N-(3급-부틸)-2-벤조티아졸설펜아미드("TBSI"), 징크 디벤질디티오카바메이트("ZBEC") 및 이들 화합물의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0109] 바람직하게는, 설펜아미드 타입의 제1 촉진제가 사용된다.

[0110] 화학 가교결합이 1종 이상의 과산화물 화합물을 사용하여 실시되는 경우, 상기 과산화물 화합물 또는 화합물들은 0.01 내지 10phr이다.

[0111] 화학 가교결합 시스템으로서 사용될 수 있는 과산화물로서 아실 퍼옥사이드, 예를 들어 벤조일 퍼옥사이드 또는 p-클로로벤조일 퍼옥사이드, 케톤 퍼옥사이드, 예를 들어 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드, 퍼옥시에스테르, 예를 들

어 t-부틸 퍼옥시아세테이트, t-부틸 퍼옥시벤조에이트 및 t-부틸 퍼옥시프탈레이트, 알킬 퍼옥사이드, 예를 들어 디쿠밀 퍼옥사이드, 디(t-부틸) 퍼옥시벤조에이트 및 1,3-비스(t-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠 또는 하이드로 퍼옥사이드, 예를 들어 t-부틸 하이드로퍼옥사이드가 언급될 수 있다.

[0112] 본 발명에 따른 고무 조성물은 타이어, 특히 트레드의 제조를 위해 의도되는 엘라스토머 조성물에 일반적으로 사용되는 모든 또는 일부 통상의 첨가제, 예를 들어 가소제 또는 증량 오일(방향족 또는 비방향족 성질이다), 안료, 보호제, 예를 들어 오존분해방지 왁스(예를 들어 Cire Ozone C32 ST), 화학 오존분해 방지제 또는 산화 방지제(예를 들어 6-PPD), 항피로제, 보강 수지, 예를 들어 WO 제02/10269호에 기재된 바와 같은 메틸렌 수용제(acceptor)(예를 들어, 페놀계 노볼락 수지) 또는 메틸렌 공여제(donor)(예를 들어, HMT 또는 H3M) 또는 점착 향상제(예를 들어 코발트 염)를 또한 포함할 수 있다.

[0113] 바람직하게는, 본 발명에 따른 조성물은, 바람직한 비방향족 또는 매우 약한 방향족 가소제로서, 나프텐계 오일, 파라핀계 오일, MES 오일, TDAE 오일, 글리세롤 에스테르(특히, 트리올레에이트), 바람직하게는 30℃를 초과하는 높은 Tg를 갖는 가소성 탄화수소 수지, 및 이러한 화합물들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함한다.

[0114] 본 발명에 따른 조성물은, 커플링제 이외에도, 강화용 무기 충전제의 커플링 활성화제, 또는 더욱 일반적으로, 공지된 방식으로 고무 매트릭스에서의 무기 충전제의 분산의 향상 및 조성물의 점도 저하에 의해 원료 상태의 가공 용이성을 개선시킬 수 있는 가공 조제를 또한 포함할 수 있는데, 상기 가공 조제는 예를 들어 가수분해성 실란, 예컨대 알킬알콕시실란(특히, 알킬트리에톡시실란), 폴리올, 폴리에테르(예를 들어, 폴리에틸렌 글리콜), 1급, 2급 또는 3급 아민(예를 들어, 트리아칸올아민), 하이드록실화 또는 가수분해성 POS, 예를 들어 α, ω -디하이드록시폴리옥시알칸올(특히, α, ω -디하이드록시폴리디메틸실록산) 또는 지방산, 예를 들어 스테아르산이다.

[0115] 본 발명에 따른 조성물은 적절한 혼합기에서 당업자에게 널리 공지된 2개의 연속 제조 단계들: 즉 100℃ 내지 190℃, 바람직하게는 130℃ 내지 180℃의 최대 온도(Tmax로 표시됨)까지의 높은 온도에서의 열기계적인 작동 또는 혼련의 제1 단계(때때로 "비-생산" 단계로 일컬어짐) 및 이어서 화학 가교결합제가 혼입되는 마무리 단계 동안에 통상적으로 110℃ 미만, 예를 들어 60℃ 내지 100℃의 낮은 온도에서의 기계적인 작동의 제2 단계(때때로 "생산" 단계로 일컬어짐)을 사용하여 제조되는데; 상기 단계들은 EP-A 제0 501 227호, EP-A 제0 735 088호, EP-A 제0 810 258호, WO 제00/05300호 또는 WO 제00/05301호에 기재되어 있다.

[0116] 본 발명에 따른 공정에서, 제1(비-생산) 단계는 바람직하게는 2개의 열기계적인 스테이지로 실시된다. 제1 스테이지 동안에, 화학 가교결합제를 제외하고 모든 필요한 기본 성분들이 정상 내부 혼합기와 같은 적절한 혼합기 중으로 도입된다. 이러한 제1 스테이지는 110℃ 내지 190℃, 바람직하게는 130℃ 내지 180℃의 온도에서 실시된다. 총 혼련 지속 시간은 바람직하게는 2 내지 5분이다.

[0117] 이렇게 수득된 혼합물이 냉각된 후, 이어서 화학 가교결합제는 낮은 온도에서 일반적으로 오픈 밀(open mill)과 같은 외부 혼합기에 혼입되고; 이어서 합한 혼합물은 수 분, 예를 들어 5 내지 15분 동안 혼합(생산 단계)된다.

[0118] 이렇게 수득된 최종 조성물은 후속적으로 특히 실험실 특성화를 위해 예를 들어 시트 또는 판 형태로 캘린더링되거나, 그렇지 않으면 반제품, 예를 들어 트레드의 제조에 사용된 고무 프로필화된 요소를 형성하기 위해 압출된다.

[0119] 가황(또는 경화)은 공지된 방식으로 일반적으로 130℃ 내지 200℃의 온도에서, 가압하에, 특히 경화 온도, 채용된 가황 시스템, 고려 중인 조성물의 가황 동역학 또는 타이어 크기의 함수로서, 예를 들어 5분 내지 90분 범위일 수 있는 충분한 시간 동안 실시된다.

[0120] 본 발명의 추가의 주제는 본 발명에 따른 고무 조성물을 포함하는, 타이어용 고무로 제조된 반제품이다. 바람직하게는, 상기 제품은 트레드이다.

[0121] 본 발명의 최종 주제는 본 발명에 따른 반가공된 제품을 포함하는 타이어이다.

[0122] 본 발명은 아래의 실시예에 의해 예시된다.

[0123] 실시예

[0124] 본 실시예의 목적은 상이한 고무 조성물들의 가공 특성 및 동적 특성, 및 또한 이들 고무 조성물로부터 수득된 트레드의 타이어 성능을 비교하는 것이다.

- [0125] 조성물 A0는 대조 조성물이다.
- [0126] 조성물 A2 및 A5는 비교 조성물이다.
- [0127] 조성물 A1, A3, A4, A6 및 A7은 본 발명에 따른 조성물이다.
- [0128] 조성물 A0, A2 및 A5는 85phr의 표준 SBR을 포함하며, 다음과 같이 카본 블랙의 함량 및 섬도(fineness)가 상이하다:
- [0129] - A0는 56.5phr의 N234(CTAB 비표면적 = 120m²/g)를 포함한다.
- [0130] - A2는 56.5phr의 N134(CTAB 비표면적 = 135m²/g)를 포함한다.
- [0131] - A5는 54phr의 CRX1346(CTAB 비표면적 = 160m²/g)을 포함한다.
- [0132] 조성물 A1, A3 및 A6은 본 발명에 따른 낮은 다분산 지수를 갖는 85phr의 SBR을 포함하며, 다음과 같이 카본 블랙의 함량 및 섬도가 상이하다:
- [0133] - A1은 56.5phr의 N234(CTAB 비표면적 = 120m²/g)를 포함한다.
- [0134] - A3은 56.5phr의 N134(CTAB 비표면적 = 135m²/g)를 포함한다.
- [0135] - A6은 54phr의 CRX1346(CTAB 비표면적 = 160m²/g)을 포함한다.
- [0136] 조성물 A4 및 A7은 본 발명에 따른 낮은 다분산 지수를 갖는 폴리이소프렌 블록을 갖는 85phr의 SBR을 포함하며, 다음과 같이 카본 블랙의 함량 및 섬도가 상이하다:
- [0137] - A4는 56.5phr의 N134(CTAB 비표면적 = 135m²/g)를 포함한다.
- [0138] - A7은 54phr의 CRX1346(CTAB 비표면적 = 160m²/g)을 포함한다.
- [0139] 이들 고무 조성물 모두에 있어서, 카본 블랙의 함량은, 이들이 표준 ASTM D2231-71에 따라 측정할 때 동일한 피크 대 피크 G*50% 강성(전단 동적 특성)을 갖도록 조정되었다.
- [0140] 고무 조성물의 제형은 표 1에 제시된다. 함량은 엘라스토머의 100중량부당 부의 수(phr)로 표시된다.

표 1

조성물	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
NR (1)	15	15	15	15	15	15	15	15
SBR (2)	85		85			85		
SBR (3)		85		85			85	
SBR (4)					85			85
카본 블랙 N234	56,5	56,5						
카본 블랙 N134			56,5	56,5	56,5			
카본 블랙 CRX1346						54	54	54
과산화물	1	1	1	1	1	1	1	1
산화방지제 (5)	2	2	2	2	2	2	2	2
스테아르산	2	2	2	2	2	2	2	2
ZnO	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
황	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
촉진제 (6)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1

[0141]

[0142] 상기 표에서,

[0143] (1) NR: 천연 고무(가소화됨, 해교됨)

[0144] (2) 높은 다분산 지수를 갖는 주식-작용성 SBR: 50중량%의 트랜스-1,4-BR, 26중량%의 시스-1,4-BR, 24중량%의

1,2-BR, 26.5중량%의 스티렌을 갖는 스티렌/부타디엔 공중합체($T_g = -48^{\circ}\text{C}$). SEC 기술에 의해 측정된 상기 중합체의 M_n 분자량은 $145,000\text{g.mol}^{-1}$ 이고 PI는 1.7이다.

[0145] (3) 본 발명에 따른, 낮은 다분산 지수를 갖는 주석에 의해 커플링된 SBR: 45.0중량%의 트랜스-1,4-BR, 30.3중량%의 시스-1,4-BR, 24.8중량%의 1,2-BR, 28.2중량%의 스티렌을 갖는 스티렌/부타디엔 공중합체($T_g = -49^{\circ}\text{C}$). SEC 기술에 의해 측정된 상기 중합체의 M_n 분자량은 $178,900\text{g.mol}^{-1}$ 이고 PI는 1.25이다.

[0146] (4) 본 발명에 따른, 낮은 다분산 지수를 갖는 폴리이소프렌 블럭을 갖는 주석에 의해 커플링된 SBR: 46.6중량%의 트랜스-1,4-BR, 27.7중량%의 시스-1,4-BR, 25.7중량%의 1,2-BR, 28.7중량%의 스티렌을 갖는 스티렌/부타디엔 공중합체($T_g = -48^{\circ}\text{C}$). SEC 기술에 의해 측정된 상기 중합체의 M_n 분자량은 $169,000\text{g.mol}^{-1}$ 이고 PI는 1.26이다.

[0147] (5) N-(1,3-디메틸부틸)-N-페닐-파라-페닐렌디아민(6-PPD)

[0148] (6) N-사이클로헥실-2-벤조티아졸설펜아미드(CBS)

[0149] 고무 조성물은 다음의 측정에 의해 확인된다:

[0150] 100°C 에서의 무니 점도 ML(1+4)는 표준 ASTM: D-1646에 따라 측정한다.

[0151] 동적 특성 ΔG^* 및 $\tan(\delta)_{\max}$ 는 표준 ASTM D 5992-96에 따라 점도 분석기(Metravib VA4000)에서 측정한다. 표준 ASTM D 1349-99에 따라 표준 온도 조건(60°C)하에 10Hz 주파수에서 간단한 교대 사인형(alternating sinusoidal) 전단 응력으로 처리된 가황된 조성물 샘플(두께 2mm 및 단면적 79mm^2 의 실린더형 시험 시편)의 응답을 기록한다. 피크 대 피크 변형률 진폭 스위프(sweep)를 0.1%로부터 100%까지(외행 주기(outward cycle)) 실시하고, 이어서 100%로부터 0.1%까지(귀행 주기(return cycle)) 실시한다. 수득된 결과가 복합 동적 전단 모듈러스(G^*) 및 손실 인자 $\tan \delta$ 이다.

[0152] 히스테리시스($\tan \delta_{\max}$)는 표준 ASTM D 2231-71에 따라 7% 변형률에서 $\tan$ 델타의 측정치로 표시한다.

[0153] 트레드는 본 명세서에 상세하게 기술된 공정에 따라 표 1에 요약된 고무 조성물로부터 제조하였다.

[0154] 견인형 대형 트럭의 정면 위치에 고정된 315/70R22.5 XZE2 크기를 갖는 타이어에 대해 마모 시험을 실시하였다. 60,000km의 거리에 걸쳐 회전 마모를 실시한다. 100을 대조의 기준으로 표시하는 마모 성능은, 대조 조성물 A0의 2개의 타이어에 대해 측정된 높이의 평균 손실 대 조성물 $An(0 \leq n \leq 7)$ 의 2개의 타이어에 대한 높이의 평균 손실의 비에 의해 계산된다.

[0155] 구름 저항 측정은, 밴 및 중량 자동차(heavy-duty vehicle)용 타이어에 적용될 수 있는 표준 ISO 9948에 따라 실시한다. 상기 타이어를 모터에 의해 구동되는 직경이 큰 회전 드럼 위에서 주행시킨다. 이러한 방법은, 구름 저항을 추산하기 위해 80km/h 근처에서 상기 시스템의 감속을 측정하는 것으로 구성된다.

[0156] 100을 대조의 기준으로 표시하는 구름 저항은, 조성물 $An(0 \leq n \leq 7)$ 으로 구성된 타이어의 구름 저항력에 대한, 조성물 A0으로 구성된 대조 타이어의 구름 저항력의 비로서 표시된다. 구름 저항력은 측정된 전체 제동력으로부터 추산되는데, 이로부터 비장착 타이어(free tyre)의 유체 저항력(retarding force) 및 비장착 회전 드럼의 유체 저항력이 감해진다.

[0157] 수득된 결과가 하기 표 2에 타이어 성능에 대한 상대 단위들로 제시되어 있다. 100을 초과하는 값은 개선된 타이어 성능 결과를 나타낸다. 무니 감소도 값은 가공의 개선을 나타낸다.

표 2

조성물	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
비가황 상태의 특성								
무니 가소도 ML(1+4)	128	110	131	112	115	136	117	121
변형률의 함수로서의 동적 특성								
G*50%cc, 60°C (외행 곡선)	2,18	2,12	2,20	2,13	2,13	2,21	2,14	2,15
Tan δ max 60°C (외행 곡선)	0,204	0,182	0,207	0,184	0,168	0,213	0,190	0,175
타이어 성능								
마모	100	100	105	105	105	108	108	108
구름 저항	100	104	98	103	106	97	100	105

[0158]

[0159] 조성물 A0과 A1 사이의 비교는, 높은 다분산 지수를 갖는 SBR에 대한 대체물로서 낮은 다분산 지수를 갖는 SBR을 사용하면 마모에 대한 불리한 효과 없이 가공의 개선(무니 가소도 감소) 및 구름 저항이 개선된다는 공지된 사실을 입증한다.

[0160] 조성물 A0, A2 및 A5 사이의 비교는, 카본 블랙의 비표면적이 증가하면 타이어의 내마모성이 개선되지만 무니 가소도를 비허용적으로 증가시키고 구름 저항에 비허용적으로 불리한 효과(A2 및 A5)가 동반된다는 공지된 사실을 입증한다.

[0161] 본 발명에 따른 조성물 A3, A4, A6 및 A7(낮은 다분산 지수를 갖는 엘라스토머 및 120m²/g 이상의 비표면적을 갖는 카본 블랙의 조합)은, 대조 조성물 A0의 성능과 비교할 때, 가공(무니 가소도)에 대한 불리한 효과 없이 마모 및 구름 저항(A3, A4 및 A7)을 상당히 개선시키는 것으로 밝혀졌다.

[0162] 결론적으로, 디엔 엘라스토머, 즉 1.2 내지 1.5의 Mw/Mn 비를 특징으로 하는 디엔 엘라스토머와, 100 내지 200 m²/g의 CTAB 비표면적을 갖는 카본 블랙의 조합으로, 혼합물의 가공에 대한 불리한 효과 없이 타이어의 내마모성 및 구름 저항을 개선시키는 것이 가능하며, 이것으로 본 발명의 신규성을 구성한다.