

	<b>(19) 대한민국특허청(KR)</b> <b>(12) 공개특허공보(A)</b>	<b>(11) 공개번호</b> <b>(43) 공개일자</b>	<b>10-2012-0107950</b> <b>2012년10월04일</b>
<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  <b>B60C 1/00</b> (2006.01) <b>C08L 9/00</b> (2006.01)  <b>C08J 9/10</b> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 <b>10-2012-7013698</b></p> <p>(22) 출원일자(국제) <b>2010년11월17일</b>  심사청구일자 <b>없음</b></p> <p>(85) 번역문제출일자 <b>2012년05월25일</b></p> <p>(86) 국제출원번호 <b>PCT/EP2010/067669</b></p> <p>(87) 국제공개번호 <b>WO 2011/064128</b>  국제공개일자 <b>2011년06월03일</b></p> <p>(30) 우선권주장  0958432 2009년11월27일 프랑스(FR)</p>		<p>(71) 출원인  <b>미쉐린 리쉐르슈 에 테크니크 에스.에이.</b>  스위스 그랑즈-빠꼬 씨에이취-1763 루트 루이-브  하일르 10  <b>퐁빠니 제네랄 드 에따블리세망 미셸린</b>  프랑스 63000 끌레르몽-페랑 꾸르 사블롱 12</p> <p>(72) 발명자  <b>마에사까, 마사유키</b>  일본 373-8668 군마겐 오파시 우에끼노조 880 미  쉐린 리써치 아시아 컴파니 리미티드  <b>파가노, 살바토레</b>  일본 102-8176 도쿄도 찌요다꾸 후지미 빌딩 1-쵸  메 6-1 미쉐린 리써치 아시아 컴파니 리미티드</p> <p>(74) 대리인  <b>김영, 양영준</b></p>	

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **열-팽창성 고무 조성물을 포함하는 트레드를 갖는 차량용 타이어**

### (57) 요약

본 발명은, 가황되지 않은 상태에서는 열-팽창성이고 가황된 상태에서는 팽창되는 고무 조성물을 포함하는 트레드를 갖는, 차량용 타이어, 특히 겨울철 타이어에 관한 것으로서, 상기 조성물은 천연 고무 및/또는 폴리부타디엔과 같은 디엔 엘라스토머, 실리카 및/또는 카본 블랙과 같은 강화 충전제 70 phr 내지 120 phr, 아조디카르본아미드 화합물과 같은 발포제 5 phr과 25 phr의 사이, 및 70℃와 150℃의 사이 용융 온도를 갖는 우레아와 같은 열용융성 화합물 5 phr과 25 phr의 사이를 포함하고, 발포제 및 열용융성 화합물의 총 함량은 15 phr 초과, 바람직하게는 20 phr 초과이다. 추천된 높은 수준으로 후자의 두 화합물을 조합해서 사용하면 녹는 얼음 상에서의 타이어의 그립을 크게 향상시킨다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

타이어의 트레드가 가황되지 않는 상태에서, 적어도 디엔 엘라스토머, 70 phr 내지 120 phr의 강화 충전제, 5 phr과 25 phr 사이의 발포제, 융점이 70℃와 150℃의 사이인 5 phr과 25 phr 사이의 열용융성 화합물을 포함하되 발포제 및 열용융성 화합물의 총 함량은 15 phr를 초과하는 것인 열-팽창성 고무 조성물을 포함하는 타이어.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 디엔 엘라스토머가 천연 고무, 합성 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이들 엘라스토머의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 타이어.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 고무 조성물이 50 phr 내지 100 phr의 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌을 포함하는 것인 타이어.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌이 90% 초과와 시스-1,4 결합 함량을 갖는 최대 50 phr의 폴리부타디엔과의 블렌드로서 사용된 것인 타이어.

### 청구항 5

제2항에 있어서, 상기 조성물이 90% 초과와 시스-1,4 결합 함량을 갖는 50 phr 내지 100 phr의 폴리부타디엔을 포함하는 것인 타이어.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 폴리부타디엔이 최대 50 phr의 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌과의 블렌드로서 사용된 것인 타이어.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 강화 충전제가 무기 충전제, 카본 블랙 또는 무기 충전제와 카본 블랙의 혼합물을 포함하는 것인 타이어.

### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 강화 충전제의 함량이 75 phr에서 115 phr까지의 범위 내인 타이어.

### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 고무 조성물이, 20℃에서 액체인 가소제를 강화 충전제 대 액체 가소제의 중량비가 2.0 초과, 바람직하게는 2.5 초과가 되는 함량으로 추가로 포함하는 것인 타이어.

### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 발포제가 아조, 니트로소, 히드라진, 카르바지드, 세미카르바지드, 테트라졸, 탄산염, 시트르산염 화합물 및 이러한 화합물의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 타이어.

### 청구항 11

제10항에 있어서, 발포제가 디아조, 디니트로소, 술폰일 세미카르바지드, 술폰일 히드라지드 화합물, 및 이러한 화합물의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 타이어.

### 청구항 12

제11항에 있어서, 발포제가 아조디카르본아미드 화합물인 타이어.

#### 청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 발포제의 함량이 8 phr과 20 phr의 사이인 타이어.

#### 청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 열용융성 화합물의 함량이 8 phr과 20 phr의 사이인 타이어.

#### 청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 발포제 및 열용융성 화합물의 총량이 20 phr 초과, 바람직하게는 20 phr과 40 phr의 사이인 타이어.

#### 청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 열용융성 화합물의 용점이 100℃와 150℃의 사이, 바람직하게는 110℃와 140℃의 사이인 타이어.

#### 청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 열용융성 화합물이 우레아 또는 우레아의 열용융성 유도체인 타이어.

#### 청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 열-팽창성 고무 조성물의 밀도가 1.100 g/cm<sup>3</sup>와 1.400 g/cm<sup>3</sup>의 사이이고, 바람직하게는 1.150 g/cm<sup>3</sup>에서 1.350 g/cm<sup>3</sup>까지의 범위 내인 타이어.

#### 청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 공기 타이어의 경화 후에 수득된 가황 상태의 타이어.

#### 청구항 20

제19항에 있어서, 고무 조성물의 밀도가 고무 조성물이 일단 팽창되면 0.700 g/cm<sup>3</sup>와 1.000 g/cm<sup>3</sup>의 사이이고, 바람직하게는 0.750 g/cm<sup>3</sup>에서 0.950 g/cm<sup>3</sup>까지의 범위 내인 타이어.

#### 청구항 21

제19항 또는 제20항에 있어서, 고무 층의 부피 팽창 비가 고무 층이 일단 팽창되면 25%와 75%의 사이이고, 바람직하게는 30%에서 60%까지의 범위 내인 타이어.

### 명세서

#### 기술 분야

##### [0001] 1. 발명의 분야

[0002] 본 발명은 공기 또는 비-공기 차량 타이어, 특히 스테르트가 구비되지 않은채 얼음 또는 흑빙으로 덮인 지표면 위를 굴러갈 수 있는 "겨울철" 공기 타이어 ("스테어드리스" 공기 타이어로도 알려져 있음)용 트레드로서 사용될 수 있는 고무 조성물에 관한 것이다.

[0003] 보다 특히는 전형적으로 -5℃ 내지 0℃의 온도 범위 내에서 접하게 되는 "녹는 얼음" 조건 하에서 굴러가는데 특별히 적합한 겨울철 공기 타이어용 트레드에 관한 것이다. 이러한 범위 내에서, 차량이 지나가는 동안에 타이어의 압력이 얼음이 녹은 표면을 초래하여, 표면이 이들 공기 타이어의 그림에 해로운 얇은 수막으로 덮이게 된다는 것을 분명히 유념해야 한다.

#### 배경 기술

##### [0004] 2. 종래 기술

- [0005] 스테르드의 해로운 결과들, 특히 지표면 자체의 표면피복 상에 미치는 강한 연마 작용 및 다른 지표면 상에 미치는 상당히 악화된 도로 거동을 피하기 위해, 공기 타이어 제조업자는 고무 조성물 자체의 배합을 변형시키는 것으로 이루어진 다양한 해결책을 제공해 왔다.
- [0006] 이로써, 먼저 예를 들어 탄화규소와 같은 높은 경도를 갖는 고체 입자를 혼입시켜 (예를 들어 US 3 878 147 참조), 이들 중 일부가 트레드가 마모됨에 따라 트레드의 표면으로 나와 이로써 얼음과 접촉하게 되는 것에 대한 제안이 이루어져 왔다. 딱딱한 얼음 상에서 마이크로-스테르드로서 실제 작용할 수 있는 이러한 입자는 널리 공지된 "갈고리(claw)" 효과 때문에 지표면에 대해 비교적 공격적으로 남아있고; 이는 녹는 얼음 상에서의 구름(rolling) 조건에 매우 적합하지 않다.
- [0007] 이로써, 특히 트레드를 형성하는 조성물에 수용성 분말을 혼입시키는 것으로 이루어진 다른 해결책이 제안되어 왔다. 이러한 분말은 눈이나 녹는 얼음과의 접촉시 거의 녹아서, 한편으로는 지표면 상에서의 트레드의 그림을 개선시킬 수 있는 트레드의 표면에서의 다공의 창출을, 다른 한편으로는 타이어와 지표면 사이에서 창출된 액체 막을 배수하기 위한 채널로서 작용하는 그루브의 창출을 가능하게 만든다. 이러한 수용성 분말의 예로서, 예를 들어 셀룰로스 분말, 비닐 알콜 분말 또는 전분 분말 또는 그밖에 구아 검 분말 또는 크산탄 검 분말의 사용을 언급할 수 있다 (예를 들어, 특허 출원 JP 3-159803, JP 2002-211203, EP 940 435, WO 2008/080750 및 WO 2008/080751 참조).
- [0008] 또한, 높은 경도를 갖지도 않고 수용성도 아닌, 그림에도 불구하고 효과적인 표면 미세조도를 생성할 수 있는 분말 입자의 사용이 제안되어 왔다 (특히, 특허 출원 WO 2009/083125 및 WO 2009/112220 참조).
- [0009] 마지막으로, 얼음 상에서의 트레드의 그림 성능을 개선하기 위해 디엔 엘라스토머 기재인 발포체 고무 층, 발포제 및 다양한 기타 첨가제의 사용이 또한 널리 공지되어 있다. 예를 들어 니트로, 술폰일 또는 아조 화합물과 같은 이들 발포제는 열 활성화 동안에, 예를 들어 공기 타이어의 가황 동안에, 다량의 기체, 특히 질소를 방출시킬 수 있어, 이러한 발포제를 포함하는 고무 조성물과 같은 충분히 연질인 재료 내에서 기포 형성을 이끌어낼 수 있다. 겨울철 공기 타이어를 위한 이러한 발포체 고무 배합은 예를 들어 특허 문헌 JP 2003-183434, JP 2004-091747, JP 2006-299031, JP 2007-039499, JP 2007-314683, JP 2008-001826, JP 2008-150413, EP 826 522, US 5 147 477 및 US 6 336 487에 기술되어 있다.

## 발명의 내용

- [0010] 3. 발명의 간단한 설명
- [0011] 발포체 고무의 사용과 관련해서 상기 기술에 관해 연구하는 동안, 출원인들은 녹는 얼음 상에서의 트레드 그림을 크게 개선시킬 수 있는, 고 함량의 발포제와 조합된 열용융성 화합물 기재인 특정 고무 조성물을 개발하여 왔다.
- [0012] 따라서, 본 발명은 타이어의 트레드가 가황되지 않는 상태에서, 적어도 디엔 엘라스토머, 70 내지 120 phr의 강화 충전제, 5 phr과 25 phr 사이의 발포제, 용점이 70℃와 150℃의 사이인 5 phr과 25 phr 사이의 열용융성 화합물을 포함하되 발포제 및 열용융성 화합물의 총 함량이 15 phr를 초과하는 것인 열-팽창성 고무 조성물을 포함하는 타이어에 관한 것이다.
- [0013] 또한, 본 발명은 전술한 바와 같이 본 발명에 따른 경화되지 않은 타이어의 경화 (가황) 후에 얻어진 가황된 상태의 타이어에 관한 것이다.
- [0014] 본 발명의 타이어는, 4×4 (사륵 구동) 차량 및 SUV ("스포츠 유틸리티 비히클(Sport Utility Vehicles)") 차량을 비롯한 승용형 자동차, 이륜 차량 (특히 모터사이클), 및 특히 밴 및 대형 차량 (즉, 지하철, 버스, 로리 및 트랙터 장비와 같은 대형 도로 수송 차량)으로부터 선택된 산업용 차량에 특히 장착되도록 의도된다.
- [0015] 본 발명 및 이의 잇점은 하기 설명 및 예시적인 실시양태를 고려하여 쉽게 이해될 것이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 4. 발명의 상세한 설명
- [0017] 본 설명에서, 달리 분명히 명시되지 않는 한, 명시된 모든 백분율(%)은 중량%이다. 약어 "phr"는 (몇몇 엘라스토머가 존재한다면 전체 엘라스토머) 엘라스토머 100 중량부 당 중량부를 의미한다.
- [0018] 또한, "a와 b 사이"란 표현으로 표시되는 값들의 임의의 간격은 "a" 초과부터 "b" 미만까지 포괄하는 값의 범위

(즉, 한계값 a 및 b는 제외됨)를 나타내는 반면, "a에서 b까지"란 표현으로 표시되는 값들의 임의 간격은 "a"에서 "b"까지 포괄하는 값의 범위 (즉, 엄격한 한계값 a 및 b를 포함함)를 의미한다.

[0019] 따라서, 본 발명의 타이어는, 그 트레드가 가황되지 않은 상태에서 적어도 도로 표면과 직접 접촉하게 되는 트레드의 상단 부분을 위한 열-팽창성 고무 조성물을 포함하는 기본적인 특징부를 갖고, 상기 조성물은 적어도 다음을 포함한다.

[0020] - (하나 이상의) 디엔 엘라스토머;

[0021] - 70 phr 내지 120 phr의 (하나 이상의) 강화 충전제;

[0022] - 5 phr과 25 phr 사이의 (하나 이상의) 발포제;

[0023] - 5 phr과 25 phr 사이의 (하나 이상의) 열용융성 화합물, 그 용점이 70℃와 150℃의 사이임;

[0024] - 발포제 및 열용융성 화합물의 총 함량이 15 phr 초과임.

[0025] 상기 다양한 화합물은 하기에 상세히 기술된다.

#### [0026] 4.1. 디엔 엘라스토머

[0027] "디엔" 유형의 "엘라스토머" (또는 고무, 두 용어가 동의어임)란 용어는 디엔 단량체 (공액될 수 있거나 공액될 수 없는 두 개의 탄소-탄소 이중 결합을 가진 단량체)로부터 적어도 일부분 생성되는 엘라스토머 (즉, 단일중합체 또는 공중합체)를 의미하는 것으로 이해되어야 함을 기억한다.

[0028] 디엔 엘라스토머는 공지된 방법으로 두 개의 카테고리, "본질적으로 불포화된" 것들과 "본질적으로 포화된" 것들로 분류될 수 있다. 부틸 고무, 및 예를 들어 EPDM 유형의 디엔/ $\alpha$ -올레핀 공중합체는 항상 15% (mol%) 미만으로 낮거나 매우 낮은 디엔 기원의 단위 함량을 갖는, 본질적으로 포화된 디엔 엘라스토머의 카테고리 안에 든다. 이와는 반대로, "본질적으로 불포화된 디엔 엘라스토머"란 표현은 15% (mol%) 초과 디엔 기원 (공액 디엔)의 단위 함량을 갖는, 공액 디엔 단량체로부터 적어도 일부분 생성되는 디엔 엘라스토머를 의미하는 것으로 이해된다. "본질적으로 불포화된" 디엔 엘라스토머 카테고리에서, "고도로 불포화된 디엔 엘라스토머"란 표현은 특히 50% 초과 디엔 기원 (공액 디엔)의 단위 함량을 갖는 디엔 엘라스토머를 의미하는 것으로 이해된다.

[0029] 고도로 불포화된 유형의 디엔 엘라스토머, 특히 천연 고무 (NR), 합성 폴리이소프렌 (IR), 폴리부타디엔 (BR), 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이들 엘라스토머들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 디엔 엘라스토머를 하나 이상 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 공중합체는 보다 바람직하게는 부타디엔/스티렌 공중합체 (SBR), 이소프렌/부타디엔 공중합체 (BIR), 이소프렌/스티렌 공중합체 (SIR), 이소프렌/부타디엔/스티렌 공중합체 (SBIR) 및 이러한 공중합체들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0030] 엘라스토머는, 예를 들어 블록, 랜덤, 일련 또는 미세일련(microsequential) 엘라스토머일 수 있고, 분산액 내 또는 용액 내에서 제조될 수 있고; 커플링되고/되거나 성상 분지화되거나, 커플링제 및/또는 성상 분지화제 또는 관능화제로 관능화될 수 있다. 카본 블랙과의 커플링에 대해서는, 예를 들어 C-Sn 결합을 포함하는 관능기 또는 벤조페논과 같은 아미노화 관능기를 언급할 수 있고; 예를 들어 실리카와 같은 강화 무기 충전제와의 커플링에 대해서는, 예를 들어 실란을 관능기 또는 실란을 말단을 갖는 폴리실록산 관능기 (예를 들어 US 6 013 718에 기술된 것과 같음), 알콕시실란 기 (예를 들어 US 5 977 238에 기술된 것과 같음), 카르복실 기 (예를 들어 US 6 815 473 또는 US 2006/0089445에 기술된 것과 같음) 또는 폴리에테르 기 (예를 들어 US 6 503 973에 기술된 것과 같음)를 언급할 수 있다. 또한, 이러한 관능화된 엘라스토머의 다른 예로서 에폭시화 유형의 엘라스토머 (예를 들어 SBR, BR, NR 또는 IR)를 언급할 수 있다.

[0031] 다음의 것들이 바람직하게 적합하다: 폴리부타디엔, 및 특히 4%와 80% 사이의 1,2-단위 함량을 갖는 것들 또는 80% 초과 시스-1,4-단위 함량을 갖는 것들, 폴리이소프렌, 부타디엔/스티렌 공중합체, 및 특히 5 중량%와 50 중량% 사이, 보다 특히 20 중량%와 40 중량% 사이의 스티렌 함량, 4 중량%와 65 중량% 사이의 부타디엔 부분의 1,2-결합 함량 및 20 중량%와 80 중량% 사이의 트랜스-1,4-결합 함량을 갖는 것들, 부타디엔/이소프렌 공중합체, 및 특히 5 중량%와 90 중량% 사이의 이소프렌 함량 및 -40℃에서 -80℃까지 유리 전이 온도 (" $T_g$ ", ASTM D3418-82에 따라 측정됨)를 갖는 것들, 또는 이소프렌/스티렌 공중합체, 및 특히 5 중량%와 50 중량% 사이의 스티렌 함량 및 -25℃와 -50℃ 사이의  $T_g$ 를 갖는 것들.

[0032] 부타디엔/스티렌/이소프렌 공중합체의 경우, 5 중량%와 50 중량% 사이, 보다 특히 10 중량%와 40 중량% 사이의

스티렌 함량, 15 중량%와 60 중량% 사이, 보다 특히 20 중량%와 50 중량% 사이의 이소프렌 함량, 5 중량%와 50 중량% 사이, 보다 특히 20 중량%와 40 중량% 사이의 부타디엔 함량, 4 중량%와 85 중량% 사이의 부타디엔 부분의 1,2-단위 함량, 6 중량%와 80 중량% 사이의 부타디엔 부분의 트랜스-1,4-단위 함량, 5 중량%와 70 중량% 사이의 이소프렌 부분의 1,2- 및 3,4-단위 함량 및 10 중량%와 50 중량% 사이의 이소프렌 부분의 트랜스-1,4-단위 함량을 갖는 것들, 및 보다 일반적으로 -20℃와 -70℃ 사이의  $T_g$ 를 갖는 임의의 부타디엔/스티렌/이소프렌 공중합체가 특히 적합하다.

[0033] 본 발명의 구체적으로 바람직한 실시양태에 따르면, 디엔 엘라스토머는 천연 고무, 합성 폴리이소프렌, 90% 초과 시스-1,4 결합 함량을 갖는 폴리부타디엔, 부타디엔/스티렌 공중합체 및 이들 엘라스토머들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0034] 보다 구체적이고 바람직한 실시양태에 따르면, 열-팽창성 고무 조성물은 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌 50 내지 100 phr을 포함하고, 상기 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌은 90% 초과 시스-1,4 결합 함량을 갖는 최대 50 phr의 폴리부타디엔과의 블렌드 (혼합물)로서 특히 사용될 수 있다.

[0035] 또 다른 구체적이고 바람직한 실시양태에 따르면, 열-팽창성 고무 조성물은 90% 초과 시스-1,4 결합 함량을 갖는 폴리부타디엔 50 내지 100 phr을 포함하고, 상기 폴리부타디엔은 최대 50 phr의 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌과의 블렌드로서 특히 사용될 수 있다.

[0036] 디엔 엘라스토머 외의 합성 엘라스토머, 또는 심지어 엘라스토머 외의 중합체, 예를 들어 열가소성 중합체가 미량으로 본 발명에 따른 트레드의 디엔 엘라스토머와 조합될 수 있다.

#### [0037] 4.2. 충전제

[0038] 공지된 방식으로 커플링제와 조합된, 고무 조성물을 강화시키는 능력으로 공지된 임의의 충전제, 예를 들어 카본 블랙과 같은 유기 충전제, 또는 실리카와 같은 무기 충전제를 사용할 수 있다.

[0039] 이러한 충전제는 그 평균 크기 (중량 기준)가 1 마이크로미터 미만, 일반적으로 500 nm 미만, 통상적으로 20 nm와 200 nm의 사이, 구체적으로 보다 바람직하게는 20 nm와 150 nm의 사이인 나노입자들로 바람직하게 이루어진다.

[0040] 강화 충전제 (구체적으로 실리카 또는 카본 블랙, 또는 실리카와 카본 블랙의 혼합물)의 총 함량은 70 phr에서 120 phr까지의 범위 내이다. 70 phr 초과 또는 이와 동일한 함량은 우수한 기계 강도에 유리하고; 120 phr보다 많으면 고무 층의 과도한 강성 위험이 있게 된다. 이러한 이유로, 강화 충전제의 총 함량은 보다 바람직하게는 75 phr에서 115 phr까지의 범위 내이다.

[0041] 모든 카본 블랙, 특히 타이어에서 종래 사용되는 카본 블랙 ("타이어-등급" 블랙)은, 예를 들어 N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347 및 N375 블랙과 같은 예를 들어 100, 200 또는 300 시리즈의 블랙 (ASTM 등급)과 같은 카본 블랙으로서 적합하다. 카본 블랙은 예를 들어 마스터배치의 형태로 디엔, 특히 이소프렌, 엘라스토머로 이미 혼합될 수 있었다 (예를 들어, 출원 WO 97/36724 또는 WO 99/16600 참조).

[0042] 카본 블랙 외의 유기 충전제의 예로서, 출원 WO-A-2006/069792, WO-A-2006/069793, WO-A-2008/003434 및 WO-A-2008/003435에 기술된 바와 같은 관능화 폴리비닐 유기 충전제를 언급할 수 있다.

[0043] "강화 무기 충전제"란 표현은 여기에서는 중간체 커플링제 외의 다른 수단 없이, 공기 타이어 제조용으로 의도된 고무 조성물을 혼자 스스로 강화시킬 수 있는, 다시 말해서 그 강화 역할에서 종래의 타이어-등급 카본 블랙을 대체할 수 있는 카본 블랙과는 대조적으로, 그 색과 기원 (천연 또는 합성)이 무엇이든지 간에, "백색 충전제", "투명한 충전제" 또는 때때로 "비흑색 충전제"로도 공지된 임의의 무기 또는 미네랄 충전제를 의미하는 것으로 이해되어야 하고; 이러한 충전제는 일반적으로 공지된 방법으로 그 표면에 있는 히드록실 (-OH) 기의 존재에 의해 특징지어진다.

[0044] 규산질 유형의 미네랄 충전제, 특히 실리카 ( $\text{SiO}_2$ )는 특히 강화 무기 충전제로서 적합하다. 사용된 실리카는 당업자에게 공지된 임의의 강화 실리카, 구체적으로 둘다 450  $\text{m}^2/\text{g}$  미만, 바람직하게는 30  $\text{m}^2/\text{g}$ 에서 400  $\text{m}^2/\text{g}$ 까지, 특히 60  $\text{m}^2/\text{g}$ 와 300  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 사이인 BET 표면적 및 CTAB 비표면적을 갖는 임의의 침전 또는 화열 실리카일 수 있다. 고 분산성 침전 실리카 ("HDS")로서, 예를 들어 테구사(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 및 휴버(Huber)의 "제오폴(Zeopol)" 8715, 8745 및 8755 실리카를 언급할 것이다.



- [0045] 또 다른 구체적으로 바람직한 실시양태에 따르면, 강화 무기 충전제 카본 블랙이 구체적으로 1 phr에서 10 phr까지의 범위 내 최대 15 phr과 동일한 최소 함량으로 유리하게 첨가될 수 있는, 주요 충전제로서 강화 무기 충전제, 특히 실리카가 사용된다.
- [0046] 강화 무기 충전제를 디엔 엘라스토머로 커플링하기 위해, 공지된 방법으로 무기 충전제 (입자들의 표면)와 디엔 엘라스토머 사이에서 화학적 및/또는 물리적 성질의 만족스러운 연결을 제공하도록 의도된 적어도 이관능성 커플링제 (또는 결합제)가 사용된다. 특히, 적어도 이관능성 오르가노실란 또는 폴리오르가노실록산이 사용된다.
- [0047] 특히, 예를 들어 출원 WO 03/002648 (또는 US 2005/016651) 및 WO 03/002649 (또는 US 2005/016650)에 기술된 바와 같이, 특정한 구조에 따라 "대칭" 또는 "비대칭"으로서 지칭되는 실란 폴리술퍼드가 사용된다.
- [0048] 다음의 화학식 I에 상응하는 실란 폴리술퍼드가 특히 적합하며, 하기 정의는 제한적이지 않다.
- [0049] <화학식 I>
- [0050] 
$$Z - A - S_x - A - Z$$
- [0051] 상기 식에서,
- [0052] - x는 2에서 8까지 (바람직하게는 2에서 5까지)의 정수이고;
- [0053] - 동일하거나 상이한 A 기호는 2가 탄화수소-기재 라디칼 (바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬렌 기 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 아릴렌 기, 보다 특히 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, 특히 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬렌, 특히 프로필렌)을 나타내고;
- [0054] - 동일하거나 상이한 Z 기호는 하기 3개의 화학식 중 하나에 상응하고:
- [0055] 
$$\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ -Si-R^1 \\ | \\ R^2 \end{array} ; \quad \begin{array}{c} R^1 \\ | \\ -Si-R^2 \\ | \\ R^2 \end{array} ; \quad \begin{array}{c} R^2 \\ | \\ -Si-R^2 \\ | \\ R^2 \end{array}$$
- [0056] 여기서,
- [0057] - 치환되거나 비치환되고 서로 동일하거나 상이한 R<sup>1</sup> 라디칼은 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> 아릴 기 (바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, 시클로헥실 또는 페닐 기, 특히 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬 기, 보다 특히 메틸 및/또는 에틸)를 나타내고;
- [0058] - 치환되거나 비치환되고 서로 동일하거나 상이한 R<sup>2</sup> 라디칼은 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알콕실 또는 C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> 시클로알콕실 기 (바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알콕실 및 C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> 시클로알콕실로부터 선택된 기, 보다 더 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕실로부터 선택된 기, 특히 메톡실 및 에톡실)를 나타낸다.
- [0059] 상기 화학식 I에 상응하는 알콕시실란 폴리술퍼드의 혼합물, 특히 시판되는 표준 혼합물의 경우, "x"의 평균 값은 바람직하게는 2와 5 사이, 보다 바람직하게는 4 근처의 분수이다. 그러나, 본 발명은 또한 예를 들어 알콕시실란 디술퍼드 (x=2)를 사용하여 유리하게 수행될 수 있다.
- [0060] 실란 폴리술퍼드의 예로서 보다 특히 예를 들어 비스(3-트리메톡시실일프로필) 또는 비스(3-트리에톡시실일프로필) 폴리술퍼드와 같은 비스((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알콕실(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬실일(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬)폴리술퍼드 (특히 디술퍼드, 트리술퍼드 또는 테트라술퍼드)를 언급할 것이다. 이들 화합물 중에서도, 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-트리에톡시실일프로필) 테트라술퍼드, 약어 TESPT, 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(트리에톡시실일프로필) 디술퍼드, 약어 TESPD가 사용된다. 또한, 바람직한 예로서 전술한 특허 출원 WO 02/083782 (또는 US 7 217 751)에 기술된 바와 같은 비스(모노(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알콕실디(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬실일프로필) 폴리술퍼드 (특히, 디술퍼드, 트리술퍼드 또는 테트라술퍼드), 보다 특히 비스(모노에톡시디메틸실일프로필) 테트라술퍼드를 언급할 것이다.
- [0061] 알콕시실란 폴리술퍼드 외의 커플링제의 예로서, 예를 들어 특허 출원 WO 02/30939 (또는 US 6 774 255), WO 02/31041 (또는 US 2004/051210) 및 WO 2007/061550에 기술된 것과 같은 이관능성 POS (폴리오르가노실록산)

또는 히드록시실란 폴리술피드 (상기 화학식 I에서  $R^2 = OH$ ), 또는 예를 들어 특허 출원 WO 2006/125532, WO 2006/125533 또는 WO 2006/125534에 기술된 것과 같은 아조디카르보닐 관능기를 갖는 실란 또는 POS를 특별히 언급할 것이다.

[0062] 다른 실란 술피드의 예로서, 예를 들어 특허 또는 특허 출원 US 6 849 754, WO 99/09036, WO 2006/023815 또는 WO 2007/098080에 기술된 바와 같은, 예를 들어 하나 이상의 블로킹된 티올 (-SH) 관능기 및/또는 하나 이상의 티올 관능기를 갖는 실란 (메르캡토실란으로서 지칭됨)을 언급할 것이다.

[0063] 물론, 특히 전술한 출원 WO 2006/125534에 기술된 바와 같이, 이전에 기술된 커플링제의 혼합물을 사용할 수도 있었다.

[0064] 실리카와 같은 무기 충전제로 강화될 경우, 고무 조성물은 바람직하게는 2 phr과 15 phr 사이, 보다 바람직하게는 3 phr과 12 phr 사이의 커플링제를 포함한다.

[0065] 당업자는 또 다른 성질, 특히 유기 성질을 갖는 강화 충전제가 실리카와 같은 무기 충제로 덮여 있거나, 충전제와 엘라스토머 사이의 결합을 형성하기 위해 커플링제의 사용을 필요로 하는 표면에 관능 부위, 특히 히드록실 부위를 포함한다면, 본 섹션에 기술된 강화 무기 충전제와 동등한 충전제로서 상기 강화 충전제가 사용될 수 있다는 것을 이해할 것이다.

#### [0066] 4.3 발포제 및 관련 열용융성 화합물

[0067] 공지된 바와 같이, 발포제는 열 활성화 동안에, 예를 들어 공기 타이어의 가황 동안에 다량의 기체를 방출시켜 기포를 형성하고자 의도된 열 분해가능한 화합물이다. 따라서, 고무 조성물로의 기체의 방출은 발포제의 이러한 열 분해로부터 비롯된다. 대부분의 경우, 형성된 기체는 질소이지만, 사용된 발포제의 성질에 따라 이 기체가 이산화탄소를 함유하는 경우도 있을 수 있다.

[0068] 흡열 또는 발열 유형의 물리적 또는 화학적 발포제가 있다. 바람직하게는 화학적 발포제, 보다 바람직하게는 발열 유형의 화학적 발포제가 사용된다.

[0069] 바람직하게 사용될 수 있는 발포제 중에서는, 아조, 니트로소, 히드라진, 카르바지드, 세미카르바지드, 테트라졸, 탄산염, 시트르산염 화합물 및 이러한 화합물의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것들을 특별히 언급할 것이다.

[0070] 이들 발포제는 보다 바람직하게는 디아조, 디니트로소, 술포닐 세미카르바지드, 술포닐 히드라지드 화합물, 및 이러한 화합물의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 후자 중에서, 보다 특히는 디니트로소-펜탄-에틸렌 테트라민, 디니트로소-펜탄-스티렌 테트라민, 아조디카르보나미드, N,N'-디메틸-N,N'-디니트로소프탈아미드, 벤젠술포닐 히드라지드, 톨루엔술포닐 히드라지드, *p,p'*-옥시비스(벤젠술포닐 히드라지드), *p*-톨루엔술포닐 세미카르바지드, 또는 *p,p'*-옥시비스(벤젠술포닐 세미카르바지드)로 이루어진 군으로부터 선택되고; 이들 예에서, 형성된 기체는 질소 및 이산화탄소의 혼합물로 구성된다.

[0071] 이산화탄소만을 방출시키는 발포제 중에서는 예를 들어 다음의 화합물들을 언급할 수 있다: 탄산나트륨 또는 중탄산나트륨, 탄산암모늄 또는 중탄산암모늄과 같은 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 탄산염 및 중탄산염, 시트르산염, 에센대 시트르산나트륨, 말론산 및 시트르산.

[0072] 바람직하게, 발포제의 함량은 8 phr과 20 phr 사이이다.

[0073] 본 발명의 한 기본적인 특징은 융점이 70°C와 150°C의 사이, 바람직하게는 100°C와 150°C의 사이, 보다 바람직하게는 110°C와 140°C의 사이인 열용융성 화합물을 전술한 발포제에 첨가하는 것이다. 융점은 널리 공지된 유기 또는 무기 열용융성 화합물의 기본적인 물리적 상수이고 (예를 들어 문헌 [*Handbook of Chemistry and Physics*]에서 이용가능함); 임의의 공지된 방법, 예를 들어 티엘(Thiele) 방법, 코플러(Kofler) 벤치 방법 또는 DSC에 의해 확인될 수 있었다.

[0074] 이 열용융성 화합물의 함량은 바람직하게는 8 phr과 20 phr의 사이이다. 이는 발포제가 열 분해되어 기체 기포를 방출시킬 때 또는 그 전에 상기 표기된 구체적인 온도 범위에서 액체로 전환되는 역할을 갖는다.

[0075] 70°C와 150°C 사이, 바람직하게는 100°C와 150°C 사이, 보다 바람직하게는 110°C와 140°C 사이의 융점을 갖는 임의의 화합물이 적합할 것이다. 그 형태 (예를 들어, 분말 형태) 및 그 화학적 성질 둘 다에 대해서 공기 타이어용 표준 고무 조성물과 상용가능한 것으로서 당업자에게 공지된 고무 첨가제가 특별히 사용될 수 있을 것이



다.

- [0076] 예를 들면, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌과 같은 열가소성 중합체를 특별히 언급할 수 있다.
- [0077] 또한, 높은 유리 전이 온도 ( $T_g$ ), 70℃와 150℃ 사이, 바람직하게는 100℃와 150℃ 사이, 보다 바람직하게는 110℃와 140℃ 사이의 용점 (또는, 여기에서 동등한 것으로 간주되는 것, 연화점, 예를 들어 공지된 "링 앤드 볼(Ring and Ball)" 방법-표준 ISO 4625에 따라 측정됨)을 갖는 열가소성 탄화수소-기재 수지의 예로서 언급할 수 있다.
- [0078] "수지"란 용어는, 오일과 같은 액체 가소제 화합물과는 대조적으로, 본 출원에서는 당업자에게 공지된 바와 같이 정의에 의해 실온 (23℃)에서 고체인 화합물로 제한된다.
- [0079] 이들 탄화수소-계 수지는 기본적으로 탄소 및 수소에 근거한, 당업자에게 널리 공지된 중합체이고, 중합체 매트릭스에서 특히 가소제 또는 증점제로서 사용될 수 있다. 이들은 지방족/방향족 유형의, 즉 지방족 및/또는 방향족 단량체 계의 지방족, 지환족, 방향족, 수소화 방향족 화합물일 수 있다. 이들은 석유 기재이든 아니든 (이러한 경우라면 이들은 또한 석유 수지로서 공지됨), 천연 또는 합성 수지일 수 있다. 이러한 열가소성 탄화수소-계 수지는, 예를 들어 시클로펜타디엔 단일중합체 또는 공중합체 수지, 디시클로펜타디엔 단일중합체 또는 공중합체 수지, 테르펜 단일중합체 또는 공중합체 수지, 테르펜-페놀 단일중합체 또는 공중합체 수지,  $C_5$ -커트 단일중합체 또는 공중합체 수지,  $C_9$ -커트 단일중합체 또는 공중합체 수지,  $\alpha$ -메틸스티렌 단일중합체 또는 공중합체 수지 및 이들 수지의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0080] 특히 바람직한 한 실시양태에 따르면, 선택된 열용융성 화합물은 우레아이거나 우레아의 열용융성 유도체이다. 우레아는 특히 목적하는 적용에 매우 적합한 용점을 갖는다.
- [0081] 녹는 얼음 상에서 트레드의 최적화된 그림을 얻기 위한 본 발명의 기본적인 특징은, 발포제와 열용융성 화합물의 총량이 15 phr 초과, 바람직하게는 15 phr과 40 phr의 사이인 것이다. 이 총량은 보다 바람직하게는 20 phr 초과, 특히 20 phr과 40 phr의 사이, 특별히 20 phr과 35 phr의 사이이다.
- [0082] 4.4. 다양한 첨가제
- [0083] 열-팽창성 고무 조성물은 예를 들어 안티오존 왁스와 같은 보호제, 화학적 오존 분해 방지제, 항산화제, 가소제, 강화 수지, 황이나 황 및/또는 과산화물 및/또는 비스말레이미드의 공여체 기재의 가교제, 가황 촉진제, 또는 가황 활성화제와 같은, 공기 타이어의 트레드용 고무 조성물에 통상적으로 사용되는 보편적인 첨가제 모든 또는 일부를 또한 포함할 수 있다.
- [0084] 바람직한 한 실시양태에 따르면, 열-팽창성 고무 조성물은 그 역할이 디엔 엘라스토머 및 강화 충전제를 희석시킴으로써 매트릭스를 연화시키는, (20℃에서) 액체인 가소제를 또한 포함하고; 이의  $T_g$  (유리 전이 온도)가 정의에 의해 -20℃ 미만, 바람직하게는 -40℃ 미만이다.
- [0085] 보다 바람직하게, 본 발명의 타이어 트레드의 최적의 성능을 위해, 이 액체 가소제를, 강화 충전제 대 액체 가소제의 중량비가 2.0 초과, 보다 바람직하게는 2.5 초과, 특히 3.0 초과가 되도록 비교적 낮은 함량으로 사용한다.
- [0086] 방향족 성질이든 비-방향족 성질이든, 임의의 중량 오일, 디엔 엘라스토머와 관련하여 그 가소화 특성으로 공지된 임의의 액체 가소제가 사용될 수 있다. 특히 주위 온도 (20℃)에서 성질상 고체인 가소화 탄화수소-기재 수지와는 대조적으로, 주위 온도에서 다소 점성인 이들 가소제 또는 이들 오일은 액체 (상기시키기 위해 다시 말해서, 결국은 용기의 형상을 취할 수 있는 능력을 가진 물질)이다.
- [0087] 나프텐계 오일 (저 또는 고 점도, 특히 수소화되거나 수소화되지 않거나), 파라핀계 오일, MES (매질 추출 용매 화물(Medium Extracted Solvate)) 오일, TDAE (처리된 증류액 방향족 추출물(Treated Distillate Aromatic Extracts)) 오일, 미네랄 오일, 식물성 오일, 에테르 가소제, 에스테르 가소제, 포스페이트 가소제, 술포네이트 가소제 및 이들 화합물의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 액체 가소제가 특히 적합하다.
- [0088] 포스페이트 가소제로서, 예를 들어 12 내지 30개의 탄소 원자를 함유한 것들, 예를 들어 트리옥틸 포스페이트를 언급할 수 있다. 에스테르 가소제의 예로서, 트리멜리테이트, 피로멜리테이트, 프탈레이트, 1,2-시클로헥산 디카르복실레이트, 아디페이트, 아젤레이트, 세바케이트, 글리세롤의 트리에스테르, 및 이들 화합물의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 특별히 언급할 수 있다. 상기 트리에스테르 중에서, 바람직하게는 주로

(50 중량% 초과, 보다 바람직하게는 80 중량% 초과)의 불포화 C<sub>18</sub> 지방산, 즉, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 및 이들 산들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 불포화 지방산으로 구성된 글리세롤 트리에스테르를 특별히 언급할 수 있다. 보다 바람직하게, 합성 기원이든 천연 기원이든 (예를 들어, 해바라기 또는 평지씨 식물성 오일의 경우에), 사용된 지방산은 50 중량% 초과, 보다 더 바람직하게는 80 중량% 초과인 올레산으로 구성된다. 고 함량의 올레산을 포함하는 이러한 트리에스테르 (트리올레에이트)는 잘 알려져 있고; 예를 들어, 공기 타이 어용 트레드에서 가소제로서 출원 WO 02/088238에 기술되어 있다.

[0089] 열-팽창성 고무 조성물은, 커플링제가 사용될 때에는 커플링 활성화제를, 무기 충전제가 사용될 때에는 무기 충전제를 커버하기 위한 물질을, 또는 보다 일반적으로는 고무 매트릭스에서 충전제의 분산성 개선 및 조성물의 점도 저하로 인해, 경화되지 않은 상태에서 가공처리되는 능력을 공지된 방법으로 개선시킬 수 있는 가공처리 보조제를 함유할 수 있고; 이들 물질은 예를 들어 알킬알콕시실란과 같은 가수분해성 실란 또는 히드록시실란, 폴리올, 폴리에테르, 아민, 또는 히드록실화 또는 가수분해성 폴리오르가노실록산이다.

#### [0090] 4.5. 조성물의 제조

[0091] 고무 조성물은 당업자에게 널리 공지된 일반적인 절차에 따라 예를 들어 세 개의 연속적인 제조 단계를 이용하여 적절한 혼합기에서 제조된다: 130℃와 200℃ 사이, 바람직하게는 145℃와 185℃ 사이의 최대 온도까지의 고온에서의 열-기계적 작업 또는 혼련 (때때로 "비생산적" 단계로 지칭됨)의 제1 단계, 이어서 발포제가 혼입되는 동안의 보다 낮은 온도 (바람직하게는 100℃ 미만)에서의 제2 (비생산적) 단계, 및 마지막으로 가교 또는 가황 시스템이 혼입되는 마무리 단계 동안의, 전형적으로 120℃ 미만, 예를 들어 60℃와 100℃ 사이의 낮은 온도에서의 기계적 작업 (때때로 "생산적" 단계로 지칭됨)의 제3 단계.

[0092] 이러한 고무 조성물의 제조에 이용될 수 있는 방법은, 예를 들어 그리고 바람직하게는 다음 단계들을 포함한다:

[0093] - 혼합기에서, 엘라스토머로 또는 엘라스토머의 혼합물로 적어도 충전제 및 열용융성 화합물을 혼입하고, 모든 것들을 130℃와 200℃ 사이의 최대 온도에 도달할 때까지 한번 이상의 단계로 열기계적으로 혼련하는 단계;

[0094] - 합한 혼합물을 100℃ 미만의 온도까지 냉각시키는 단계;

[0095] - 그 다음 발포제를 그렇게 하여 얻어진 냉각시킨 혼합물로 혼입하고, 모든 것들을 100℃ 미만의 최대 온도에 도달할 때까지 열기계적으로 혼련하는 단계;

[0096] - 후속적으로 가교 시스템을 혼입하는 단계;

[0097] - 120℃ 미만의 최대 온도까지 모든 것들을 혼련하는 단계; 및

[0098] - 그렇게 하여 얻어진 고무 조성물을 압출 또는 캘린더링하는 단계.

[0099] 예를 들면, 제1 비생산적 단계 동안에, 모든 필수적인 성분, 선택적 추가 커버링 물질 또는 가공처리 보조제, 및 발포제 및 가교 시스템을 제외한 기타 다양한 첨가제를 적절한 혼합기, 예를 들어 표준 내부 혼합기로 도입한다. 이렇게 하여 얻어진 혼합물의 열기계적 작업, 적하 및 냉각 후, 그 다음에 제2 (비생산적) 단계인 열기계적 작업을 동일한 내부 혼합기에서 수행하고, 이 단계 동안에 100℃ 미만의 최대 적하 온도를 얻기 위해 발포제를 보다 온건한 온도 (예를 들어 60℃)에서 혼입한다. 그 다음 가교 시스템을 일반적으로 오픈 밀과 같은 외부 혼합기에 저온에서 혼입한다. 그 다음 조합된 혼합물을 수 분, 예를 들어 5분과 15분 사이 동안 혼합한다 (생산적 단계).

[0100] 가교 시스템 자체는 바람직하게는 황 및 일차 가황 촉진제, 구체적으로 술펜아미드 유형의 촉진제를 기재로 한다. 제1 비생산적 단계 동안 및/또는 생산적 단계 동안 혼입된, 각종 공지된 이차 촉진제 또는 가황 활성화제, 예를 들어 산화아연, 스테아르산, 구아니딘 유도체 (특히 디페닐구아니딘) 등이 이 가황 시스템에 첨가된다. 황 함량은 바람직하게는 0.5 phr과 5 phr 사이이고, 일차 촉진제 함량은 바람직하게는 0.5 phr과 8 phr 사이이다.

[0101] (일차 또는 이차) 촉진제로서, 황의 존재 하에 디엔 엘라스토머의 가황 촉진제로서 작용할 수 있는 임의의 화합물, 특히 티아졸 유형 및 이들 유도체의 촉진제, 티우람 및 아연 디티오카르바메이트 유형의 촉진제를 사용할 수 있다. 이들 촉진제는 예를 들어 2-메르캅토벤조티아질 디술퍼드 (약어 "MBTS"), 테트라벤질티우람 디술퍼드 ("TBZTD"), N-시클로헥실-2-벤조티아질 술펜아미드 ("CBS"), N,N-디시클로헥실-2-벤조티아질 술펜아미드 ("DCBS"), N-tert-부틸-2-벤조티아질 술펜아미드 ("TBBS"), N-tert-부틸-2-벤조티아질 술펜아미드 ("TBSI"), 아연 디벤질디티오카르바메이트 ("ZBEC") 및 이들 화합물의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

- [0102] 이렇게 하여 얻어진 최종 조성물은 그 다음에 특히 실험용 특징화를 위해 예를 들어 시트 또는 슬래브의 형태로 캘린더링되거나, 또는 열-팽창성 트레드의 형태로 캘린더링되거나 압출된다.
- [0103] 경화되지 않은 (즉, 가황되지 않은) 상태, 그래서 비-팽창된 상태에서,  $D_1$ 로 표기되는, 열-팽창성 고무 조성물의 밀도 또는 비중은 바람직하게는  $1.100\text{g/cm}^3$ 와  $1.400\text{g/cm}^3$ 의 사이이고, 보다 바람직하게는  $1.150\text{g/cm}^3$ 에서  $1.350\text{g/cm}^3$ 까지의 범위 내이다.
- [0104] 가황 (또는 경화)은 일반적으로  $130^\circ\text{C}$ 와  $200^\circ\text{C}$  사이의 온도에서, 특히 경화 온도, 사용된 가황 시스템, 및 논의 중인 조성물의 가황 반응속도론에 따라 예를 들어 5분과 90분 사이에서 달라질 수 있는 충분한 시간 동안 공지된 방법으로 수행된다.
- [0105] 이 가황 단계 동안에, 발포제가 다량의 기체를 방출시켜 발포체 고무 조성물에서 기포를 형성하여 마침내 팽창하게 만들 것이다.
- [0106] 경화된 (즉, 가황된) 상태에서,  $D_2$ 로 표기되는, 일단 팽창된 (즉, 발포체 고무 상태인) 고무 조성물의 밀도는, 바람직하게는  $0.700\text{g/cm}^3$ 와  $1.000\text{g/cm}^3$  사이이고, 보다 바람직하게는  $0.750\text{g/cm}^3$ 에서  $0.950\text{g/cm}^3$ 까지의 범위 내이다.
- [0107]  $T_E$ 로 표기되는 (%로 나타낸) 부피 팽창 비는 바람직하게는 25%와 75% 사이이고, 보다 바람직하게는 30%에서 60%까지의 범위 내이고, 이 팽창 비  $T_E$ 는 다음과 같이 밀도  $D_1$  및  $D_2$ 로부터 공지된 방법으로 계산된다.
- [0108]  $T_E = [(D_1/D_2)-1] \times 100$
- [0109] 5. 발명의 예시적인 실시양태
- [0110] 앞서 기술된 열-팽창성 고무 조성물은, 하기 시험에서 입증된 바와 같이, 임의 유형의 차량용 겨울철 공기 타이어, 특히 승용차용 공기 타이어의 트레드에 유리하게 사용될 수 있다.
- [0111] 이들 시험에 필요한 것으로, 두가지 고무 조성물 (C-0 및 C-1로 표기됨)을 제조하였고, 그 배합은 하기 표 1 (phr로 나타낸 여러 제품 함량)에 주어진다. 조성물 C-0은 대조 조성물이고, 조성물 C-1은 발포제 및 열용융성 화합물을 추가로 포함하는 본 발명에 따른 것이다. 경화 후 대조 조성물 C-0의 수준과 동일한 수준으로 강성을 유지하기 위해 액체 가소제 함량을 조성물 C-1에서 조절하였다 (두 경우에 약 51과 동일한 쇼어(Shore) A 정도, 표준 ASTM D 2240-86에 따라 측정됨).
- [0112] 이들 조성물의 제조는 다음의 방법으로 수행되었다: 가황 시스템 및 발포제를 제외한 강화 충전제 (실리카), 디엔 엘라스토머 (NR 및 BR의 블렌드), 조성물 C-1을 위한 열용융성 화합물 (우레아) 및 각종 기타 구성요소를 연속해서 내부 혼합기로 도입하였고, 그 초기 용기 온도는 약  $60^\circ\text{C}$ 였고; 이로써 혼합기를 약 70% (부피%)까지 충전시켰다. 그 다음, 약  $150^\circ\text{C}$ 의 최대 "적하" 온도에 도달할 때까지, 열기계적 작업 (비생상적 단계)이 약 2 내지 4분의 한 단계로 수행되었다. 이렇게 하여 얻어진 혼합물을 그 다음  $100^\circ\text{C}$  미만의 온도까지 냉각시키고, 냉각된 혼합물을 동일한 내부 혼합기 (초기 온도  $60^\circ\text{C}$ )로 재도입하고, 그 다음 조성물 C-1을 위해 발포제 (디아조 화합물)를 상기 혼합물 (약 70 부피%까지 충전된 혼합기)로 혼입하였다. 그 다음,  $100^\circ\text{C}$  미만의 최대 "적하" 온도에 도달할 때까지, 제2 열기계적 작업 (비생상적 단계)이 약 2 내지 4분의 한 단계로 수행되었다. 이렇게 하여 얻어진 혼합물을 회수하고 냉각시키고, 그 다음 스펜아미드 유형의 촉진제 및 황을  $30^\circ\text{C}$ 에서 외부 혼합기 (호모피니셔)에 혼입하여, 조합된 혼합물을 몇 분간 혼합시켰다 (생산적 단계).
- [0113] 이렇게 하여 제조된 조성물 C-0 및 C-1은, 그 다음에 종래 제조된 205/65 R15의 크기를 갖고 트레드를 형성하는 고무 조성물을 제외하고 모든 면에서 동일한, 각각 T-0 (대조 타이어) 및 T-1 (본 발명에 따른 타이어)로 표기되는, 라디칼 카커스 승용차 겨울철 공기 타이어의 트레드로서 사용되었다.
- [0114] 표 2는 동등한 쇼어 정도에 대해 경화 전에 및 후에 측정된 특성을 나타내고, 본 발명에 따른 공기 타이어의 트레드는 경화 후 일단 발포체 고무 (즉, 팽창된) 상태라면 약 47%의 매우 높은 부피 팽창 비에 상응하는 상당히 감소된 밀도를 갖는다.
- [0115] T-0 및 T-1 타이어는, 공칭 타이어 압력 하에, 잠김방지 브레이크 장치 (ABS 시스템) 및 가속화 동안 미끄럼방지 시스템 (차량구동 제어 장치를 위한 TCS 시스템)이 구비된 자동차 ("혼다 시빅(Honda Civic)")의 전방과 후방에 장착된다.  $-2^\circ\text{C}$ 의 온도 ("녹는 얼음" 조건)로 유지되는 얼음으로 덮인 트랙 위에서 중방향 급제동 (작동된 ABS) 동안에  $20\text{ km/h}$ 에서  $5\text{ km/h}$ 까지 변화시키는데 필요한 거리가 측정되었다.

- [0116] 새로운 공기 타이어에서의 이러한 일련의 제1 시험 후에, 마모의 시작을 위해 이들 타이어에 마른 지표면에서 약 10,000 km의 순환 노선 상에서 주행을 실시하였다. 그 다음, 부분적으로 마모된 타이어에 전술한 바와 같이 얼음 위에서의 그립 시험을 다시 실시하였다.
- [0117] 주행 시험의 결과는 모두 대조 타이어 T-0에 대해 기준 100이 선택된 상대적인 단위로 표 3에 보고된다. 100으로 임의적으로 설정된, 대조군의 값 초과의 값은 개선된 결과, 즉 보다 짧은 제동 거리를 나타낸다.
- [0118] 개선 (6%)이 새로운 공기 타이어 상에서 이미 관찰되었음에도 불구하고, 녹는 얼음 상에서의 제동 거리는 10,000 km 동안 주행 후 대조 공기 타이어와 비교해서 대략 50%까지 예상외로 현저하게 증가되었음을 주지한다.
- [0119] 이 결과는, 일단 가황되면 (팽창되면), 추천된 높은 함량의 발포제 및 열용융성 화합물의 조합된 사용으로 인해, 본 발명의 공기 타이어의 사용 내내 매우 효과적이고 상당한 표면 미세조도를 만들어내는 발포체 고무 조성물의 능력을 매우 분명하게 보여주고 있다.

표 1

조성물 번호:	C-0	C-1
BR (1)	60	60
NR (2)	40	40
실리카 (3)	80	80
커플링제 (4)	5	5
카본 블랙 (5)	5	5
발포제 (6)		13.5
열용융성 화합물 (7)		13.5
액체 가스제 (8)	60	20
DPG (9)	1.5	1.5
ZnO	1.2	1.2
스테아르산	1	1
안티오존 왁스	1.5	1.5
항산화제 (10)	2	2
황	2	2
촉진제 (11)	1.7	1.7

- [0120]
- [0121] (1) 4.3%의 1,2-단위; 2.7%의 트랜스 단위; 97%의 시스-1,4-단위를 갖는 BR ( $T_g = -104^\circ\text{C}$ );
- [0122] (2) 천연 고무 (해교);
- [0123] (3) 테구사의 실리카 "울트라실 7000", "HDS" 유형 (BET 및 CTAB: 약  $160 \text{ m}^2/\text{g}$ );
- [0124] (4) 커플링제 TESPT (테구사의 "Si69");
- [0125] (5) ASTM 등급 N234 (캐보트(Cabot));
- [0126] (6) 아조디카르본아미드 (산쿄 가세이(Sankyo Kasei)의 "셀믹(Cellmic) C-22");
- [0127] (7) 우레아 (미즈이 케미칼(Mitsui Chemical));
- [0128] (8) MES 오일 (셸(Shell)의 "카테넥스(Catenex) SNR");
- [0129] (9) 디페닐구아니딘 (플렉시스(Flexsys)의 퍼카시트(Perkacit) DPG);
- [0130] (10) N-1,3-디메틸부틸-N-페닐-*para*-페닐렌디아민 (플렉시스의 산토플렉스(Santoflex) 6-PPD);
- [0131] (11) N-디시클로헥실-2-벤조티아졸 술펜아미드 (플렉시스의 "산토크어(Santocure) CBS").

표 2

시험한 조성물:	C-0	C-1
쇼어 A 경도	52	50
타이어 경화 전 밀도	1.14	1.21
타이어 경화 후 밀도	1.14	0.82
부피 팽창 비(%)	0	47

[0132]

표 3

시험한 공기 타이어:	T-0	T-1
얼음(-2℃)상에서의 제동 <sup>(1)</sup>	100	106
얼음(-2℃)상에서의 제동 <sup>(2)</sup>	100	143

[0133]

[0134] <sup>(1)</sup> 새로운 공기 타이어

[0135] <sup>(2)</sup> 부분적으로 마모된 공기 타이어