(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C08L 21/00 (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년10월19일
(11) 등록번호 10-0570904
(24) 등록일자 2006년04월07일

(21) 출원번호 10-1998-0018950
(22) 출원일자 1998년05월26일

(65) 공개번호 10-1998-0087358
(43) 공개일자 1998년12월05일

(30) 우선권주장 97 06370 1997년05월26일 프랑스(FR)

(73) 특허권자 꽁빠니 제네랄 드 에따블리세망 미쉘린-미쉘린 에 씨
프랑스 63000 끌레르몽-페랑 세덱스 09 꾸르 사블롱 12

(72) 발명자 슈발리에 이보니크
프랑스 에프-69270 퐁떼느 쌩-마르땡 로 벨베데르 뤼 데 3 아망 36

미꾸엥 쟝-마리
프랑스 에프-63140 샤델-귀용 라 노뜨 알레 데 샤떼녜 17

(74) 대리인 김영관
홍동오
이병호

심사관 : 박환돈

(54) 구름 저항이 개선된 로드 타이어 제조용 실리카계 고무 조성물, 당해 조성물의 구름 저항 특성 개선 방법, 당해 조성물을 포함하는 로드 타이어 및 로드 타이어의 트레드

요약

본 발명은, 비표면적이 비교적 크고 특정의 다공성을 갖는 침강 실리카를 기재로 한, 구름 저항이 개선된 로드 타이어(road tire) 제조용 고무 조성물에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 침강 실리카를 기재로 한, 구름 저항이 개선된 로드 타이어 제조용의 신규한 고무 조성물에 관한 것이다.

연료 절감과 환경 보호에 대한 요구가 우선되게 되었기 때문에, 예를 들면, 하부층, 캘린더링 층 또는 측벽 또는 트레드(tread)와 같은 타이어 본체를 제작하는 데 사용되는 각종 반가공품의 제조에 사용할 수 있는 고무 조성물 형태로 사용할

수 있고, 특성을 개선시킨, 특히 구름 저항이 감소된 로드 타이어(사이클, 모터사이클, 승용차 타이어 또는 대형 차량 타이어)를 수득할 수 있도록, 기계적 특성이 양호하고 가능한 한 이력 현상(hysterisis)이 덜한 중합체를 제조하는 것이 바람직하다.

이러한 목적을 달성하기 위하여, 특히 커플링제 또는 스타링제(starring agent) 또는 관능화제를 사용하여 중합 말기에 디엔 중합체 및 공중합체의 특성을 개질시키는 것으로 이루어진 수많은 해결책이 제안되어 왔다. 이러한 해결책 모두는 본질적으로 강화 충전제로서 카본 블랙을 갖는 개질된 중합체를 사용하여 개질된 중합체와 카본 블랙 사이의 양호한 상호작용을 수득하는 데에 집중된 것이다. 일반적으로 충전제에 의해 부여된 강화 특성을 최적으로 수득하기 위해서는 충전제가 탄성중합체성 매트릭스 내에 가능한 한 미분되어 있으면서 가능한 한 균일하게 분포되어 있는 최종 형태로 존재해야 한다. 현재, 이러한 조건은, 한편으로는 충전제가 탄성중합체와 혼합할 때에 매트릭스 내에 혼입되고 자체로 분해 또는 해응집되는 성능 및 탄성중합체 내에 균일하게 분산되는 성능이 매우 양호한 범위 내에서 실현할 수 있다. 강화용 백색 충전제, 특히 실리카를 사용하는 경우에는 이러한 조성물의 특정 특성이 저하되고 이에 따라 이러한 조성물을 사용하는 타이어의 특정의 특성이 저하되기 때문에 부적합한 것으로 입증되었다.

또한, 상호 친화성 때문에 실리카 특성은 탄성중합체 매트릭스중에서 상호 응집되는 유해한 경향이 있다. 이러한 실리카/실리카 상호작용은, 혼합 공정 동안에 발생될 수 있는 실리카/탄성중합체 상호작용 모두가 실제로 수득되는 경우, 이론적으로 수득 가능한 강화 특성보다 실질적으로 더 낮은 수준으로 강화 특성을 제한하는 해로운 결과를 갖는다.

더구나, 실리카를 사용하면, 실리카/실리카 상호작용으로 인해 원료 상태(경화 전)에서 고무 조성물의 조도를 증가시키고 어떠한 경우에도 카본 블랙의 작업보다 더욱 곤란한 작업이 필요한 작업상의 문제를 일으킨다.

최근 들어, 유럽 공개특허공보 제0 501 227호에서 실리카 강화된 조성물에 대한 관심이 다시 제기되었다. 당해 공보는 가황성 고무 조성물에서 탄성중합체 100중량부당 특정의 침강 실리카 30 내지 150중량부와 함께, 용액 중합시킴으로써 제조한 공액 디엔 공중합체 및 방향족 비닐 화합물을 열기계 가공함으로써 수득된 것을 개시하고 있다. 이러한 실리카를 사용함으로써, 확실히, 대부분의 경우 또는 일부의 경우 강화 충전제로서 실리카를 함유하는 혼합물의 작업상의 문제는 감소된다. 그러나, 이러한 고무 조성물의 작업은 카본 블랙의 작업보다 더욱 곤란하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 기타 특성들을 실질적으로 손상시키지 않고 로드 타이어의 구름 저항을 추가로 감소시키는 것이다.

본 발명자는, 놀랍게도, 디엔 고무 조성물의 강화 충전제로서 비표면적이 비교적 크고 특정 다공성을 갖는 침강 실리카를 사용함으로써 상기한 문제점을 해결할 수 있음을 발견하였다.

본 발명은,

BET 비표면적이 185 내지 250㎡/g이고,

CTAB 비표면적이 180 내지 240㎡/g이며,

직경이 175 내지 275Å인 기공에 의해 형성된 기공 용적 V2가, 직경이 400Å 이하인 기공에 의해 형성된 기공 용적 V1의 50% 미만이 되도록 하는 기공 분포를 갖고,

직경이 1㎛ 미만인 기공에 의해 형성된 기공 용적(V_{d1})이 1.65㎤/g 이상이며,

분말도 지수(F.I.)가 70 내지 100Å이고,

초음파 해응집 후의 미분 비율(ratio of fines; τ_f)이 50% 이상인 침강 실리카를 강화 충전제로서 포함함을 특징으로 하는, 하나 이상의 디엔 중합체를 기재로 한, 로드 타이어 제조용 가황성 고무 조성물을 이의 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

실리카는 비표면적이 비교적 크다. 이의 BET 비표면적은 185 내지 250m^2/g, 바람직하게는 195 내지 225m^2/g, 특히 200 내지 220m^2/g이고 이의 CTAB 비표면적은 180 내지 240m^2/g, 바람직하게는 185 내지 220m^2/g, 특히 190 내지 205m^2/g이다.

일반적으로, BET 비표면적 대 CTAB 비표면적의 비는 1.0 내지 1.2로 변화하며, 미세다공성(mocroporosity)은 낮다.

침강 실리카의 특성 중의 하나는 기공 용적의 분포, 특히 직경이 400Å 이하인 기공에 의해 형성되는 기공 용적의 분포이다. 실리카는 직경이 175 내지 275Å인 기공으로 구성된 기공 용적이, 직경이 400Å 이하인 기공에 의해 형성된 기공 용적의 50% 미만, 특히 48% 이하, 보다 특히 25 내지 45%로 되도록 하는 기공 분포를 갖는다. 바람직한 양태에 있어서, 기공 분포는 V_2/V_1 비가 0.25 내지 0.45로 되도록 한다.

실리카는, 직경이 1㎛ 미만인 기공에 의해 형성된 기공 용적(V_{dl})이 1.65cm^3/g 이상, 바람직하게는 1.70cm^3/g 이상, 특히 1.70 내지 1.80cm^3/g이다.

실리카는 바람직하게는 직경이 100 내지 300Å인 기공에 의해 형성된 기공 용적(V3)이 0.82cm^3/g 이상, 특히 0.85cm^3/g 이상, 통상적으로 0.86cm^3/g 이상이다.

실리카는 일반적으로 총 기공 용적(TPV)이 3.0cm^3/g 이상, 예를 들면, 3.1 내지 3.4cm^3/g이고, 이의 분말도 지수(F.I.)가 70 내지 100Å, 바람직하게는 80 내지 100Å, 예를 들면, 82 내지 98Å이다.

따라서, 본 발명의 조성물에 사용된 실리카는 매우 만족스러운 분산 능력(분산성)을 부여하는 특수한 다공도 특성을 갖는다. 즉, 이는 고분산성 실리카이다. 따라서, 당해 실리카는 초음파 해응집 후의 미분 비율(τ_f), 즉 크기가 0.3㎛ 미만인 입자의 비율이 50% 이상, 바람직하게는 55% 이상, 예를 들면, 60% 이상이다.

일반적으로, 실리카의 초음파 해응집 인자(F_D)는 5.5㎖ 이상, 특히 9㎖ 이상 또는 심지어 13㎖ 이상이고, 초음파 해응집 후의 실리카의 중앙 직경값(median diameter; $Ø_{50}$)은 8.5㎛ 미만, 특히 5 내지 7㎛이다.

본 발명의 조성물에 사용된 실리카의 pH는 통상적으로 6.0 내지 7.5, 특히 6.3 내지 6.9이다.

실리카의 탭핑된 충전 밀도(tapped filling density; DRT)는 일반적으로 0.26 이상, 특히 0.28 이상, 예를 들면 0.30 이상이다.

실리카의 오일 흡수도(DOP)는 일반적으로 230 내지 330㎖/100g, 바람직하게는 240 내지 300㎖/100g이다.

실리카의 형태는 분말, 과립 또는 실질적으로 구상(spherical ball) 형태인 것이 바람직할 수 있다.

실리카 분말의 평균 크기는 바람직하게는 15㎛ 이상, 예를 들면, 15 내지 60㎛(특히, 20 내지 45㎛) 또는 30 내지 150㎛(특히, 45 내지 120㎛)이다.

실질적으로 구상의 실리카는 평균 크기가 바람직하게는 80㎛ 이상, 더욱 바람직하게는 평균 크기가 100㎛ 이상, 예를 들면, 150㎛ 이상이고, 일반적으로는 300㎛ 이하이다. 이 평균 크기는 NFX 표준 11507(1970년 12월)에 따라 건식 스크리닝 및 50%의 누적 거부율(cumulative reject)에 상응하는 직경을 측정하여 결정한다.

CTAB 비표면적은 1987년 11월 기준의 NFT 표준 45007에 따라 측정한다. BET 비표면적은 1987년 11월 기준의 NFT 표준 45007에 상응하는 문헌[참조: The Journal of the American Chemical Society, Vol. 80, page 309 (1938)]에 기재된 브루나우어(BRUNAUER), 에메트(EMMET) 및 텔러(TELLER) 방법으로 측정한다. 오일 흡수도(DOP)는 NFT 표준 30-022(1953년 3월)에 따라 디옥틸프탈레이트를 사용하여 측정한다.

기공 용적은 수은 다공도 측정치이며, 각각의 샘플은 다음과 같이 제조한다: 각각의 샘플을 미리 200℃의 오븐 속에서 2시간 동안 건조시킨 다음, 오븐에서 꺼내어 5분내에 시험 용기에 넣고, 예를 들면, 회전 흡인 펌프(rotary drawer pump)를 사용하여 진공하에 탈기시키고, 기공 직경은 세타(theta) 접촉각을 140℃로 하고 감마 표면장력을 484dynes/cm로 하여 워시번(WASHBURN) 비로 계산한다(MICROMETRICS porosimeter 9300).

분말도 지수(F.I.)는 내부 응집 기공의 평균 직경을 나타낸다. 즉, 수은 다공성 측정기로 측정한 기공 표면적 $S_0/2$에 상응하는 기공의 반경이다(여기서, S_0는 직경이 100Å 이상인 모든 기공에 의해 부여되는 표면적이다).

실리카의 다분산도는 초음파 응집 후의 미분 비율(τ_f), 즉 크기가 0.3㎛ 미만인 입자의 (중량에 대한) 비율의 측정에 의해 하기한 다분산성 시험에 따라 수행한다.

당해 시험에서는 (침강에 의한) 입도 측정(granulometric measurement)을 미리 초음파 처리에 의해 해응집시킨 실리카 현탁액에서 실시함으로써 실리카의 분산능을 측정한다. 초음파에 의한 해응집(또는 분산)은 직경이 19mm인 탐침이 구비된 비브라셀 바이오블럭(VIBRACELL BIOBLOCK)(600W) 음파 발생기(sonifier)를 사용하여 수행한다. 입도 측정은 세디그래프(SEDIGRAPH) 입도 측정기를 사용하여 측정한다(중력장에서의 침강 + X-선 빔 스캐닝).

실리카 4g을 칭량하여 필 박스(pill box)(용적 75㎖) 속에 넣고, 이온 교환수(permuted water)를 첨가하여 50g으로 만든다. 이렇게 하여 제조한 실리카의 8% 수성 현탁액을 자기 교반시킴으로써 2분 동안 균질화시킨다. 이어서, 초음파 해응집(분산)을 다음과 같이 수행한다: 탐침을 길이 4cm 이상으로 침지시키고, 출력을 조정하여 출력 침의 편향이 20%를 나타내도록 한다. 해응집은 210초 동안 수행한다.

이후에, 세디그래프 입도 측정계를 사용하여 입자 크기를 측정한다. 이를 위해, X-선 빔에 의한 셀의 수직 스캐닝 속도를 918로 조정하는데, 이는 분석된 최대 크기 85㎛에 상응한다. 이온 교환수를 상기 셀중에 순환시키고, 이에 의해 종이 레코더의 전기적 제로(electric zero) 및 기계적 제로(이러한 조정은 최대 감도에서 레코더의 "100%" 전위차 측정계를 사용하여 수행한다)로 조정한다. 종이 레코더의 펜을 개시 크기가 85㎛로 나타나는 지점에 위치시킨다. 이어서, 해응집된 실리카 현탁액을, 가능하게는 미리 냉각시킨 다음, 세디그래프 입도 측정 셀(입도 분석은 30℃에서 수행함)에서 순환시키고, 분석을 개시한다. 이러한 분석은 크기가 0.3㎛에 도달하자마자(약 45분) 자동적으로 종료한다. 이후에, 미분 비율(τ_f)를 계산한다. 즉, 미분 비율(τ_f)은 크기가 0.3㎛ 미만인 입자의 (중량) 비이다.

크기가 0.3㎛ 미만인 입자의 비율 또는 미분 비율(τ_f)이 높을수록 실리카의 분산성이 높다.

특정한 경우, 실리카의 분산(및 해응집) 능력은 또한 특정의 해응집 시험을 이용하여 정량할 수 있다.

해응집 시험은 다음과 같은 지침에 따라 수행한다.

응집물의 응집력은 입도 측정법(레이저 회절에 의함)으로 측정하는데, 이는 미리 초음파 처리에 의해 해응집된 실리카 현탁액에서 수행한 다음, 실리카의 해응집 능력(대상물을 0.1 내지 수십 ㎛으로 분해시킴)을 측정한다. 초음파 해응집은 직경이 19mm인 탐침이 구비된 비브라셀 바이오블럭(600W) 음파 발생기를 사용하여 수행한다. 입도 측정은 심파텍(SYMPATEC) 입도 측정기를 사용하여 수행한다.

실리카 2g을 칭량하여 필 박스(높이 : 6cm 및 직경 : 4cm) 속에 넣고, 이온 교환수를 첨가하여 50g으로 만든다. 이렇게 하여 제조한 실리카의 4% 수용액을 자기 교반함으로써 2분 동안 균질화시킨다. 이어서, 해응집(분산)을 초음파에 의해 다음과 같이 수행한다: 탐침을 길이 4cm 이상으로 침지시키고, 출력을 조정하여 출력 침(power dial needle)의 편향도가 20%로 되도록 한다. 해응집은 420초 동안 수행한다. 이후에, 공지된 용적(㎖)의 균질한 현탁액을 입도계의 셀내에 도입한 후 입도 측정을 수행한다.

수득된 중앙 직경값 $Ø_{50}$이 낮을수록, 실리카는 우수한 해응집을 나타낸다. 또한, 비(10 X 도입된 현탁액 체적(㎖))/입도계로 검출한 현탁액의 광학 밀도(당해 광학 밀도는 약 20이다)를 측정한다. 당해 비는 크기가 0.1㎛ 미만인 입자의 비를 나타내는 것이지만, 입도계로 검출되지 않는다. 초음파 해응집 인자(F_D)로서 공지된 당해 비가 높을수록, 실리카가 갖는 해응집 능력은 우수하다.

본 발명에 따르는 조성물에 사용된 실리카는 실리케이트와 산성화제와의 반응으로 침강 실리카의 현탁액을 수득하고, 이어서 당해 현탁액을 분리 및 건조시킴을 포함하는 유형의 침강 실리카의 제조방법으로서,

침강이, (i) 반응에 관여한 실리케이트 총량의 적어도 일부와 하나 이상의 전해질을 포함하는 출발 반응 원료(initial vessel botton)를 형성[여기서, 출발 반응 원료 중의 실리케이트(SiO_2로 나타냄)의 농도는 50 내지 60g/ℓ이다]하고, (ii) 반응 매질의 pH가 7 내지 8.5로 될 때까지 산성화제를 출발 반응 원료에 첨가하고, (iii) 반응 매질에 산성화제와 경우에 따라 잔여량의 실리케이트를 동시에 첨가하는 방법으로 수행되고,

분리 공정이 압축 수단을 구비한 필터를 사용하여 여과하고 세척하는 공정을 포함하고,

고형분의 비율이 71중량% 미만인 현탁액을 분무 건조시키는 방법으로 수득된다.

특정의 출발 반응 원료 중의 SiO_2로 나타낸 농도가 비교적 낮은 실리카를 채용하고, 또한 압축 수단을 구비한 필터를, 바람직하게는 저압축 압력에서 사용하며, 건조시킬 현탁액 중의 건조 물질을 적합한 비율로 조합하는 것이 본 발명의 조성물에 기여하는 실리카의 양호한 특성을 부여하도록 하는 중요한 조건이다.

실리카의 산성화제는 공지된 방법으로 선택한다.

산성화제로서는 일반적으로 무기 강산(예: 황산, 질산 또는 염산) 또는 유기산(예: 아세트산, 포름산 또는 카본산)을 사용할 수 있다고 언급할 수 있다.

산성화제는 희석시키거나 농축시킬 수 있고, 이의 노르말 농도는 0.4 내지 8N, 예를 들면, 0.6 내지 1.5N로 나타낼 수 있다.

특히, 산성화제가 황산인 경우, 이의 농도는 40 내지 180g/ℓ, 예를 들면, 60 내지 130g/ℓ 일 수 있다.

더구나, 실리케이트로서는 메타실리케이트, 디실리케이트, 유리하게는 알칼리성 금속 실리케이트, 특히 규산나트륨 또는 규산칼륨과 같은 현재 유통되고 있는 어떠한 형태의 실리케이트도 사용할 수 있다. 실리케이트의 실리카로 표시된 농도는 40 내지 330g/ℓ, 예를 들면, 65 내지 300g/ℓ, 특히 60 내지 250g/ℓ 일 수 있다.

일반적으로, 산성화제로서는 황산을 사용할 수 있고, 실리케이트로서는 규산나트륨을 사용할 수 있다.

규산나트륨이 사용되는 경우, 이의 SiO_2/Na_2O 중량 비는 일반적으로 2 내지 4, 예를 들면, 3.0 내지 3.7이다.

침강에 대해서 보다 구체적으로 언급하면, 이는 다음 단계들에 따라서 구체적으로 수행한다:

먼저, 실리케이트 및 전해질을 포함하는 출발 반응 원료를 형성시킨다(단계(i)). 출발 반응 원료에 존재하는 실리케이트의 양은 반응에 관여하는 실리케이트의 총량의 일부만을 나타내는 것이 유리하다.

출발 반응 원료 중의 실리케이트의 농도는 SiO_2 50 내지 60g/ℓ 이다. 당해 농도는 바람직하게는 55 내지 60g/ℓ 이다.

출발 반응 원료는 전해질을 함유한다. 전해질이란 용어는 본 발명에서 통상적으로 허용되는 의미를 갖는다. 즉, 임의의 이온성 또는 분자성 물질로서, 용액 상태로 존재하는 경우 분해되거나 용해되어 이온 또는 하전된 입자를 형성하는 것을 의미한다. 전해질로서는 알칼리성 및 알칼리성 토류 그룹의 염, 특히 초기 실리케이트 금속 및 산성화제의 염, 예를 들면, 규산나트륨과 염산의 반응의 경우에는 염화나트륨 또는 바람직하게는 규산나트륨과 황산의 반응의 경우에는 황산나트륨을 사용한다.

사용된 전해질이 황산나트륨인 경우, 출발 반응 원료 중의 이의 농도는 12 내지 20g/ℓ, 특히 15 내지 20g/ℓ이 바람직하다.

제2 단계는 상기한 조성의 반응 원료에 산성화제를 첨가하는 공정으로 이루어진다(단계(ii)).

당해 첨가 공정에 의해 pH가 7 내지 8.5, 특히 7 내지 8, 예를 들면, 7.5 내지 8이 될 때까지 반응 매질의 pH의 상관적인 강하가 일어난다.

목적하는 pH 값에 도달하면, 제3 단계를 수행한다(단계(iii)).

출발 반응 원료가 반응에 관여하는 실리케이트의 총량의 일부만을 함유하는(바람직한) 경우에는 단계(iii)에서 산성화제와 잔여량의 실리케이트를 동시에 첨가한다.

당해 동시 첨가 공정은 pH 값이 단계(ii)의 말기에 도달된 값(± 0.2)으로 일정하게 유지되도록 하는 방법으로 수행하는 것이 바람직하다.

일반적으로, 다음 단계에서 바람직하게는 반응 매질의 pH 값이 4 내지 6, 특히 4.5 내지 5.5로 될 때까지 반응 매질에 추가량의 산성화제를 첨가한다.

추가량의 산성화제를 이와 같이 첨가한 후, 예를 들면, 1 내지 30분, 특히 2 내지 15분 동안 반응 매질의 노화(aging)를 실시하는 것이 유리할 수 있다.

출발 반응 원료가 반응에 관여하는 실리케이트의 총량을 함유하는 경우에는 단계(iii)에서 산성화제를 바람직하게는 반응 매질의 pH 값이 4 내지 6, 특히 4.5 내지 5.5로 될 때까지 첨가한다.

이러한 단계(iii) 후에도, 예를 들면, 1 내지 30분, 특히 2 내지 15분 동안 반응 매질의 노화를 실시하는 것이 유리할 수 있다.

반응 매질의 온도는 일반적으로 68 내지 98℃이다.

변형 방법에 있어서, 당해 반응은 일정한 온도, 바람직하게는 75 내지 95℃에서 수행한다.

또 다른 변형 방법에 있어서, 반응 종료시의 온도는 반응 개시시의 온도보다 높다. 따라서, 반응 개시시의 온도를 바람직하게는 68 내지 80℃로 유지하고, 이에 따라 바람직하게는 80 내지 98℃까지 온도를 상승시키며, 그 온도가 반응 종료 시까지 유지된다.

위에서 기재한 단계들의 종료 후, 실리카 슬러리가 수득되고, 이어서 이것을 분리한다(액체-고체 분리).

분리 공정은 압축 수단(여기서, 압축 압력은 낮은 것이 바람직하다)이 구비된 필터를 사용하여 여과하고 세척함을 포함한다.

당해 필터는 압축을 확실하게 하는 롤러가 구비된 밴드 필터일 수 있다.

더구나, 분리 공정은 바람직하게는 필터 프레스에 의한 여과, 세척 및 이후의 압축 공정을 포함하고, 일반적으로, 여과 종료시의 압력은 3.5 내지 6.0bar, 예를 들면, 3.8 내지 4.5bar이며, 압축 공정은 공기를 4.5bar 미만, 특히 3.8 내지 4.3bar의 압력에서 20 내지 40초, 예를 들면, 약 30초 동안 도입시킴으로써 수행하는 것이 매우 유리하다.

이와 같이 회수한 침강 실리카의 현탁액(여과 케이크)을 분무 건조시킨다.

현탁액은 분무 건조 직전에, 17중량% 미만의 건조 물질 비율을 갖는다. 당해 건조 물질의 비율은 바람직하게는 14.5 내지 16.5중량%이다.

여과시킨 후, 당해 공정의 후속 단계에서 여과 케이크 건조 물질에, 예를 들면, 분말 형태의 실리카를 첨가할 수 있다.

건조 공정은 임의의 적합한 형태의 분무기(atomizer), 특히 터빈, 노즐, 액체-압력 또는 이중-유체의 분무기를 사용하여 수행할 수 있다.

필터 케이크는, 특히 이의 높은 점도로 인하여 반드시 분무를 허용하는 상태에 있는 것은 아니라는 것에 주목하여야 한다. 공지된 방법으로 이러한 케이크를 이후에 분해 공정으로 처리한다. 당해 공정은 케이크를 콜로이드 또는 볼 형태의 분쇄기에 통과시킴으로써 수행할 수 있다. 이러한 분해 공정은 일반적으로 알루미늄 화합물, 특히 알루민산나트륨의 존재하에 및 바람직하게는 위에서 기재한 산성화제의 존재하에 (후자의 경우, 알루미늄 화합물 및 산성화제는 동시에 첨가하는 것이 유리하다) 수행한다. 분해 공정은 특히 후속적으로 건조되는 현탁액의 점도를 저하시킬 수 있다.

건조 공정은 노즐 분무기를 사용하여 수행한다. 이후에 수득되는 침강 실리카는 실질적으로 구상 형태인 것이 유리하고, 평균 크기가 80㎛ 이상, 예를 들면, 100㎛ 이상인 것이 바람직하다.

건조 공정의 종료시에, 회수된 생성물의 분쇄 단계를 수행할 수 있다. 이후에 수득되는 침강 실리카는 일반적으로 분말 형태이고, 평균 크기가 15㎛ 이상, 특히 15 내지 60㎛, 예를 들면, 20 내지 45㎛인 것이 유리하다.

목적하는 입자 크기로 분쇄된 생성물은, 예를 들면, 적합한 메쉬 크기의 진동 스크린을 사용하여 본 발명에 따르지 않는 가능한 생성물로부터 분리시킬 수 있으며, 본 발명에 따르지 않는 생성물은 회수하여 분쇄 공정으로 다시 보내진다.

따라서, 건조 공정은 터빈 분무기를 사용하여 수행할 수 있다. 이후에 수득되는 침강 실리카는 분말 형태로 존재할 수 있고, 평균 크기인 것이 바람직하다.

본 발명의 조성물에 사용될 수 있는 디엔 중합체는 탄소수 4 내지 12의 공액 디엔 단량체를 중합시켜 수득한 임의의 단독중합체, 또는 하나 이상의 공액 디엔을 서로 또는 탄소수 8 내지 20의 방향족 비닐 화합물 하나 이상과 중합시킴으로써 수득된 임의의 공중합체를 의미한다. 공액 디엔으로서는 부타디엔-1,3, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디(C_1 내지 C_5 알킬)-1,3-부타디엔[예: 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-3-에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-3-이소프로필-1,3-부타디엔, 페닐-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 2,4-헥사디엔 등]이 특히 적합하다.

방향족 비닐 화합물로서는 스티렌, 오르토-, 메타- 및 파라메틸스티렌, 시판되는 "비닐-톨루엔" 혼합물, 파라-3급-부틸스티렌, 메톡시스티렌, 클로로스티렌, 비닐 메시틸렌, 디비닐 벤젠, 비닐 나프탈렌 등이 특히 적합하다.

공중합체는 99 내지 20중량%의 디엔 단위 및 1 내지 80중량%의 방향족 비닐 단위를 포함할 수 있다. 중합체는 임의의 미세구조를 가질 수 있다. 미세구조는 사용된 중합 조건, 특히 사용된 개질제 및/또는 랜덤화제의 존재 또는 부재 및 사용된 개질제 및/또는 랜덤화제의 양의 함수이다. 중합체는 블록 중합체, 랜덤 중합체, 순열 중합체, 미세순열 중합체 등일 수 있고, 분산액 또는 용액 중에서 제조할 수 있다.

바람직하게는, 폴리부타디엔(특히, 1,2 단위의 함량이 4 내지 80%인 폴리부타디엔 및 시스-1,4 결합이 90% 이상인 폴리부타디엔), 폴리이소프렌, 부타디엔-스티렌의 공중합체(특히, 스티렌 함량이 5 내지 50중량%, 보다 특히 20 내지 40중량%이고 부타디엔 부분의 1,2 결합의 함량이 4 내지 65%이며 트랜스-1,4 결합의 함량이 30 내지 80%인 것, 방향족 화합물의 총 함량이 5 내지 50%이고 유리전이온도(T_g)가 0 내지 -80℃인 것, 특히 스티렌 함량이 25 내지 30중량%이고 부타디엔 부분의 비닐 결합의 함량이 55 내지 65%이고 트랜스-1,4 결합의 비율이 20 내지 25%이며 유리전이온도가 -20 내지 -30℃인 것)가 있다.

부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체의 경우, 스티렌 함량이 5 내지 50%, 특히 10 내지 40%이고 이소프렌 함량이 15 내지 60중량%, 보다 특히 20 내지 50중량%이고 부타디엔 함량이 5 내지 50%, 보다 특히 20 내지 40중량%이고 부타디엔 부분의 1,2 단위의 함량이 4 내지 85%이고 부타디엔 부분의 트랜스-1,4-단위의 함량이 6 내지 80%이고 이소프렌 부분의 1,2 및 3,4 단위의 함량이 5 내지 70%이며 이소프렌 부분의 트랜스-1,4 단위의 함량이 10 내지 50%인 것들이 적합하다.

물론, 디엔 중합체는 커플링제 및/또는 스타링제 및 관능화제로 커플링시키고/시키거나 스타링시키거나 관능화시킬 수 있다.

본 발명에 따르는 조성물은 또한 하나 이상의 디엔 중합체 및 실리카, 고무혼합물에서 통상적으로 사용되는 기타 성분 및 첨가제[예: 가소제, 안료, 산화방지제, 황, 가황 촉진제, 증량 오일(extension oil), 실리카 커플링제 및/또한 하나 이상의 실리카 피복제(예: 알콕시실란, 폴리올, 아민 등)]의 전부 또는 일부를 함유한다.

당해 분야의 숙련가가 예측하지 못할 방식으로, 상기한 특성을 갖고, 비표면적이 비교적 큰, 즉 유럽 공개특허공보 제 0,501,227호의 실시예에서 사용된 실리카보다 비표면적이 크며 특정의 다공성을 갖는 실리카를 충전제로서 사용하고, 제 1 단계에서 실리카를 디엔 탄성중합체와 함께 열기계 가공하여 혼합물을 생성시키고, 이어서 제2 단계에서 제1 단계 종료 시에 수득한 혼합물을 하나 이상의 커플링제와 함께 2단계 열기계 가공하는 것으로 이루어진 특수 조작방법을 채용하여, 하나 이상의 합성 디엔 중합체를 기재로 한 고무 조성물에 분말도가 보다 낮은 실리카와 비교할 수 있는 가공 특성을 제공하고, 이에 의해 구름 저항이 감소된 로드 타이어의 구조물로서 사용할 수 있는 반가공품(특히, 트레드, 하부층, 측벽 고무, 캘린더링 고무 등)을 제조하는 데 특히 유용한 조성물이 수득됨을 발견하였다.

따라서, 본 발명은 또한 본 발명에 따르는 고무 조성물을 사용함으로써 수득되는 로드 타이어의 제조에도 사용할 수 있는 반가공품 구조물, 특히 트레드 및 구름 저항을 감소시킨 로드 타이어를 목적으로 한다.

본 발명은 또한, 가황 충전제로서 실리카를 포함하는, 구름 저항을 감소시킨 로드 타이어 제조용 가황성 디엔 고무 조성물의 이력 현상 특성을 개선시키는 방법으로서, 가황성 디엔 고무 조성물을,

BET 비표면적이 185 내지 250m^2/g이고,

CTAB 비표면적이 180 내지 240m^2/g이며,

직경이 175 내지 275Å인 기공에 의해 형성된 기공 용적 V2가, 직경이 400Å 이하인 기공에 의해 형성된 기공 용적 V1의 50% 미만이 되도록 하는 기공 분포를 갖고,

직경이 1㎛ 미만인 기공에 의해 형성된 기공 용적(V_{d1})이 1.65㎤/g 이상이며,

분말도 지수(F.I.)가 70 내지 100Å이고,

초음파 해응집 후의 미분 비율(τ_f)이 50% 이상인 특성을 갖는 침강 실리카를 사용하여 강화시키는 것과, 열기계 가공에 의해 탄성중합체와 실리카를 혼합하는 제1 단계 및 열기계 가공에 의해 제1 단계로부터 수득된 혼합물과 하나 이상의 커플링제를 혼합하는 수 개의 단계로 이루어지는 제2 단계를 포함하는 다단계의 열기계 가공하는 것으로 이루어짐을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다.

바람직한 양태에 있어서, 추가의 단계의 수는 2개이며, 혼합물의 최고 낙하온도는 140 내지 180℃, 보다 바람직하게는 160℃이다. 이러한 열기계 가공은 그 자체로 공지된 방법이고, 본원에서 참고문헌으로 삽입한 유럽 공개특허공보 제0 501 227호에 기재된 방법에 따라 수행한다.

커플링제로서는 공지된 모든 커플링제가 적합하며, 특히 폴리설퍼 오가노실란, 바람직하게는 데구사(Degussa)에서 상표명 SI69 및 X50S로서 시판하는 것들이 있다.

강화 충전제가 상기한 바와 같은 특정의 특성을 갖는 실리카만으로 이루어지는 경우에 최대의 유리한 효과가 수득된다. 또한, 실리카를 주성분으로서 사용하거나 종래의 침강 실리카 또는 기타 백색 충전제와 함께 블렌딩하는 경우에도 유리한 효과가 수득된다.

유리한 효과는 실리카의 물리적 상태가 어떠한 상태에 있는지의 여부, 즉 실리카가 분말, 마이크로비이드(microbead), 입자, 퍼얼(pearl) 등의 형태로 존재하는지의 여부에 따라 수득된다.

본 발명의 고무 조성물은 특히 승용차, 대형차, 밴(van), 모터사이클 및 자전거에 장착하기 위한 로드 타이어의 트레드의 제조에 특히 적합하다.

본 발명은 제한하려는 것은 아니지만, 다음 실시예를 통하여 본 발명을 설명하며, 이것은 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

본 발명의 조성물의 특성은 다음과 같이 평가한다:

- 무니 점도(Mooney viscosity) : 100℃에서의 ML(1 + 4), ASTM 표준 D-1646에 따라 측정한다.

- 쇼어 A 경도 : DIN 표준 53505에 따라 측정한다.

- 300%(ME 300), 100%(ME 100)에서의 신도 : ISO 표준 37에 따라 측정한다.

- 스코트 파단 지수(Scott breakage index) : 23℃에서 측정한다.

- 파단력(RF)(MPa)

- 파단점에서의 신도(ER)(%)

- 이력 현상 손실률(HL) : 23℃ 및 60℃에서의 회복을 ISO 표준 R17667에 따라 측정한다(%로 나타냄).

- 구름 저항(RR) : 플라이휠에서 ISO 방법 87-67에 따라 측정한다.

- 평균 마모 수명(AWL) : 마모 수명은 1000km 주행당 0.18mm 및 0.35mm의 트레드 높이의 저하에 상응하는 재료의 손실을 측정함으로써 결정한다.

표 1에 나타낸 결과는 총 2회의 내마모성 측정치 합계의 절반이다. 대조 값은 100이고, 100을 초과하는 값은 내마모성의 개선을 나타내는 것이다.

실시예

본 실시예의 목적은, 사용된 실리카를 제외하고는, 동일한 2개의 디엔 고무 조성물을 비교하기 위한 것이다. 여기서, 실리카는, 시험 1의 경우에는 비표면적이 비교적 크고 특정의 다공성을 가지며 3단계로 열기계 가공한 실리카이고, 대조 시험인 시험 2의 경우에는 종래 기술에 따르는 실리카이다.

성분들의 특성은 다음과 같다:

- SBR 용액: 부타디엔-스티렌의 공중합체로서, 프랑스 특허 제2 295 972호에 기재된 방법에 따라 제조하고, 스티렌 함량이 26%이며 비닐 결합의 함량이 60%이고 트랜스-1,4 결합의 함량이 22%이며 시스-1,4 결합의 함량이 18%이고 Tg가 -25℃인, 프랑스 특허 제2 053 786호에 기재된 방법에 따라 디에틸렌 글리콜로 스타링시킨것.

- 폴리부타디엔(PB): 시스-1,4 결합의 함량이 93%인 폴리부타디엔으로서, 프랑스 특허 제1 436 607호에 기재된 방법으로 수득한 것.

- 산화방지제 : N-(1,3-디메틸부틸-N'-페닐-p-페닐렌디아민.

- 파라핀 : 거대결정성 및 미세결정성 왁스의 혼합물.

- 설펜아미드 : n-사이클로헥실-2-벤조티아질 설펜아미드.

- 커플링제 : 카본 블랙 N 330 및 데구사에서 상표명 X 50S로 시판하는 폴리설포오가노실란의 1:1 비율의 혼합물.

- 종래 기술에 따르는 시험 2의 실리카 : BET가 152㎡/g이고, CTAB가 150㎡/g이며, D50이 4.5㎛이고, F_D가 8㎖이며, 론 파울렌크(Rhone Poulenc)에서 상표명 Z1165로 시판되고 있는 것.

- 시험 1의 실리카: BET가 216㎡/g이고, CTAB가 192㎡/g이며, DOP가 295 ㎖/100g인 것.

- 방향족 증량 오일.

시험 1의 실리카는 다음 방법으로 수득한다:

프로펠러 교반 시스템 및 이중 자켓 가열 장치가 제공된 스테인레스 강 반응기에, SiO_2/Na_2O의 중량비가 3.45이고 20℃에서의 밀도가 1.230인 수성 규산나트륨(65℃) 275ℓ 및, Na_2O_4 18.2kg을 함유하는 수용액(20℃) 825ℓ를 도입한다.

이후에 출발 반응 원료 중의 SiO_2로 나타낸 실리케이트의 농도는 58g/ℓ이다. 이어서, 교반시키면서 혼합물의 온도를 74℃로 만든다. 이어서, 20℃에서의 밀도가 1.050인 묽은 황산을 7.6l/분의 속도로 반응 혼합물의 pH 값(당해 온도에서 측정함)이 7.7로 될 때까지 도입한다. 반응 온도는 최초 25분 동안에는 74℃이고 이후 약 10분 동안에는 74 내지 94℃로 만든 다음, 반응이 종결될 때까지 94℃로 유지시킨다.

이어서(즉, 반응 혼합물의 pH가 7.7에 도달되는 경우), 반응 혼합물에 상기한 형태의 수성 규산나트륨을 2.1l/분의 속도로, 또한 상기한 형태의 황산을 반응 혼합물의 pH가 도입기간 동안 일정하게 7.7±0.1로 되도록 하는 조절된 유동 속도로 동시에 도입한다. 동시 첨가하여 40분이 경과한 후, 규산나트륨의 도입을 중단하고, 묽은 산을 약 10분 동안 계속 도입하여 반응물의 pH가 5.2의 값으로 되도록 한다. 이러한 산의 도입후, 수득된 반응 슬러리를 5분 동안 교반하에 유지한다.

총 반응 시간은 98분이다.

이렇게 하여 침강 실리카의 슬러리 또는 현탁액을 수득하고, 이어서 수직 판[여기서, 당해 판에는 변형가능한 막이 구비되어 있고, 이것에 의해 압축 공기를 도입하여 여과 케이크를 압축시킬 수 있다]이 구비된 필터 프레스를 사용하여 여과 및 세척하고, 침강 실리카의 슬러리를 먼저 여과(여기서, 여과 종료시의 압력은 5.6bar이다)시킨 다음, 형성된 필터 케이크를 물로 세척하고, 공기를 4bar의 압력으로 30초 동안 도입하여 압축시킨다.

이후에, 수득된 케이크를 기계적 및 화학적 작용(황산과 0.28%의 Al/SiO_2의 중량 비에 상응하는 양의 알루민산나트륨을 동시에 첨가함)에 의해 유동화시킨다. 이러한 분리 조작 후에, pH가 6.2이고 연소 손실률(fire loss)이 83.7%(따라서, 고형분의 중량비는 16.3%이다)인 생성된 슬러리를 노즐 분무기로 분무한다.

실질적으로 구상 형태로 수득된 실리카의 특성은 다음과 같다:

- BET 비표면적 $216m^2/g$

- CTAB 비표면적 $192m^2/g$

- d≤400Å의 기공에 의해 나타낸

기공 용적 V1 $0.97cm^3/g$

- 175Å≤d≤275Å의 기공에 의해 나타낸

기공 용적 V2 $0.34cm^3/g$

- V2/V1 비 0.35

- d<1㎛의 기공에 의해 형성된

기공 용적(V_{d1}) $1.73cm^3/g$

- 분말도 지수(F.I.) 87Å

- 100Å≤d≤300Å의 기공으로 나타낸

기공 용적 V3 0.86cm^3/g

- 총 기공 용적(TPV) 3.15cm^3/g

- DRT 0.30

- DOP 오일 흡수도 295㎖/100g

- pH 6.6

- 평균 입자 크기 190㎛

- $Ø_{50}$(㎛) 5.2

- F_D(㎖) 14.4

본 명세서에서 다분산도 시험을 수행한 실리카의 미분 비율(τ_f), 즉 초음파 처리한 해응집 후의 크기가 0.3㎛ 미만인 입자의 비율은 57%이며, 본 명세서에서 미리 정의한 초음파를 사용한 해응집 시험으로 처리한 후의 중앙 직경값($Ø_{50}$)은 5.2㎛이고, 초음파 해응집 인자(F_D)는 14.4㎖이다.

제1 단계에서 내부 혼합기 속에서 45rpm의 블레이드의 평균 속도로 최고 낙하 온도가 160℃로 될 때까지 비표면적이 비교적 큰 실리카 및 디엔 탄성중합체를 가공하고, 제2 단계에서 제1 단계의 출구로부터 수득된 혼합물에 커플링제의 존재하에 각각 4분 및 5분간 지속되는 2단계의 열기계 가공을 낙하 온도가 160℃에 도달할 때까지 수행함으로써 시험 1의 조성물을 수득한단. 이어서, 최종 단계는 외부 혼합기에서 가황 시스템의 존재하에 65℃에서 수행한다.

유럽 특허원 제0 501 227호에 기재된 바와 같이, 열기계 가공을 디엔 탄성중합체, 실리카 및 커플링제에 각각 4분 및 5분 동안 지속되는 2단계로 160℃의 낙하온도에 도달할 때까지 수행함으로써 시험 2의 조성물을 수득한다.

다음 제형에서, 모든 부는 중량에 대한 것이다:

조성물 시험 1 시험 2

SBR/PBR 75/25 75/25

실리카 Z1165 80

실리카 80

방향족 오일 30.5 30.5

커플링제 12.8 12.8

스테아르산 1.0 1.0

오존 방지 왁스 1.5 1.5

산화아연 2.5 2.5

산화방지제 2.0 2.0

황 1.4 1.4

설펜아미드 1.7 1.7

디페닐 구아니딘 1.5 1.5

가황 공정은 150℃에서 40분 동안 수행한다.

이들 두 조성물의 특성과 성능을 가황되지 않은 상태와 가황된 상태 모두에서 175/70-14 MXT 크기의 래디얼 카커스 타이어(radial carcass tire)[이의 트레드는 수 개의 부분을 지니며, 이 부분의 절반은 시험 1에서 사용된 조성물을 갖고, 나머지 절반은 시험 2에서 사용된 조성을 갖는다]를 사용하여 서로 비교한다.

결과를 표 1에 나타내었다.

[표 1]

조성물	시험 1	시험 2
가황되지 않은 상태의 특성		
무니	84	84
가황된 상태의 특성		
쇼어 A 경도	62.7	62.9
ME 100	1.56	1.53
ME 300	1.70	1.92
ME 300/ME 100	1.09	1.25
다음 조건에서의 스코트 파단 지수		
23℃RF	22.4	22.7
23℃ER%	660	610
60℃에서의 HL*	30.8	27.8
RR(kg/ton)	9.2	9.5
DVM	100	100

발명의 효과

비표면적이 비교적 크고 특정의 다공성을 가지며 2단계로 처리한 실리카를 함유하는 본 발명의 조성물 1은, 탄성중합체중에서의 실리카의 분산성이 양호하며, 조성물로서 유용하고, 즉 분말도가 보다 낮은 침강 실리카를 사용한 경우와 비교할만한 유용성을 나타내기 때문에, 반가공품의 제조에 적합하다는 것을 알 수 있다. 당해 조성물의 충전제-탄성중합체 상호작용 지수는 시험 2의 조성물과 실질적으로 동일하다.

또한, 본 발명의 조성물은, 기타 특성들을 손상시키지 않고 구름 저항이 감소된 로드 타이어를 수득할 수 있기 때문에, 특히 로드 타이어의 트레드에 도입하는 것이 특히 적합하다. 이러한 것은 당업자가 전적으로 기대할 수 없는 개선점이다. 즉, 당업자라면, 보다 미세한 강화 충전제를 사용함으로써 한편으로는 원료 상태에서의 특성을 악화시키고 다른 한편으로는 조성물 1의 이력 현상 손실이 조성물 2와 비교하여 증가하는 것과 관련하여 교시되는 바와 같이, 구름 저항을 악화시키는 것으로 예상하기 때문이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(i) 반응에 관여한 실리케이트 총량의_일부와 하나 이상의 전해질을 포함하는 출발 반응 원료(initial vessel bottom)를 형성[여기서, 출발 반응 원료 중의 실리케이트(SiO_2로 나타냄)의 농도는 50 내지 60g/ℓ 이다]하고,

(ii) 반응 매질의 pH가 7 내지 8.5로 될 때까지 산성화제를 출발 반응 원료에 첨가하고,

(iii) 반응 매질에 산성화제와_잔여량의 실리케이트를 동시에 첨가하는 방법으로 침강시킨 후,

압축 수단을 구비한 필터를 사용하여 여과하고 세척하는 공정을 포함하여 분리하고, 고형분의 비율이 17중량% 미만인 현탁액을 분무 건조시켜 수득한 고분산성 실리카를 강화 충전제로서 함유하는 것과,

제1 단계에서 당해 실리카를 디엔 탄성중합체와 함께 열기계 가공하여 혼합물을 생성시키고, 이어서 제2 단계에서 혼합물을 하나 이상의 커플링제와 함께 2단계 열기계 가공하는 것을 특징으로 하는, 하나 이상의 디엔 중합체를 기재로 한, 구름 저항이 감소된 로드 타이어 제조용 가황성 고무 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 반응 원료 중의 실리케이트(SiO_2)의 농도가 55 내지 60g/ℓ 임을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 전해질이 황산나트륨이고, 출발 반응 원료 중의 이의 농도가 12 내지 20g/ℓ 임을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 산성화제와 잔여량의 실리케이트를 동시에 첨가한 후에, 반응 혼합물의 pH가 4 내지 6으로 될 때까지 추가량의 산성화제를 반응 혼합물에 첨가함을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 고형분의 함량이 14.5 내지 16.5중량%인 현탁액이 분무 건조됨을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 분리 공정이 필터 프레스에 의한 여과, 세척 및 압축 공정을 포함함을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 7.

제6항에 있어서, 압축 공정이 공기를 4.5bar 미만의 압력으로 20 내지 40초동안 도입시킴으로써 수행됨을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 8.

제7항에 있어서, 압력이 3.8 내지 4.3bar임을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 9.

BET 비표면적이 185 내지 250m^2/g이고,

CTAB 비표면적이 180 내지 240m^2/g이며,

직경이 175 내지 275Å인 기공에 의해 형성된 기공 용적 V2가, 직경이 400Å 이하인 기공에 의해 형성된 기공 용적 V1의 50% 미만으로 되도록 하는 기공 분포를 갖고,

직경이 1㎛ 미만인 기공에 의해 형성된 기공 용적(V_{d1})이 1.65㎤/g 이상이며,

분말도 지수(F.I.)가 70 내지 100Å이고,

초음파 해응집 후의 미분 비율(τ_f)이 50% 이상인 침강 실리카를 강화 충전제로서 함유함을 특징으로 하는, 하나 이상의 디엔 중합체를 기재로 한, 로드 타이어 제조용 가황성 고무 조성물.

청구항 10.

제9항에 있어서, 실리카가, V2/V1 비가 0.48 이하의 범위로 되도록 하는 다공성 분포를 가짐을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11.

제9항 또는 제10항에 있어서, 초음파 해응집 후의 실리카의 중앙 직경값($Ø_{50}$)이 8.5㎛ 미만임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12.

제9항 또는 제10항에 있어서, 실리카의 초음파 해응집 인자(F_D)가 5.5㎖ 이상임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13.

제9항 또는 제10항에 있어서, 직경이 100 내지 300Å인 기공에 의해 형성된 실리카의 기공 용적(V3)이 0.82cm^3/g 이상임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14.

제9항 또는 제10항에 있어서, 실리카의 총 기공 용적(TPV)이 3.0㎤/g 이상임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 15.

제9항 또는 제10항에 있어서, 디엔 중합체가 부타디엔-스티렌 공중합체 또는 부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 16.

제15항에 있어서, 부타디엔-스티렌 공중합체가, 용액 속에서 제조되고, 스티렌 함량이 25 내지 30중량%이고 부타디엔 부분의 비닐 결합의 함량이 55 내지 65%이며 트랜스-1,4 결합의 함량이 20 내지 25%이고 유리전이온도가 -20 내지 -80℃인 공중합체임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 17.

제15항에 있어서, 시스-1,4 결합을 90% 이상 갖는 폴리부타디엔을 추가로 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 18.

가황성 디엔 고무 조성물을,

BET 비표면적이 185 내지 250㎡/g이고,

CTAB 비표면적이 180 내지 240㎡/g이며,

직경이 175 내지 275Å인 기공에 의해 형성된 기공 용적 V2가, 직경이 400Å 이하인 기공에 의해 형성된 기공 용적 V1의 50% 미만이 되도록 하는 기공 분포를 갖고,

직경이 1㎛ 미만인 기공에 의해 형성된 기공 용적(V_{d1})이 1.65㎤/g 이상이며,

분말도 지수(F. I.)가 70 내지 100Å이고,

초음파 해응집 후의 미분 비율(τ_f)이 50% 이상인 침강 실리카로 강화시키고,

제1 단계에서 침강 실리카를 디엔 탄성중합체와 함께 열기계 가공하고, 제2 단계에서 제1 단계의 출구에서 수득한 혼합물을 하나 이상의 커플링제와 함께 2단계 열기계 가공함을 특징으로 하는, 강화 충전제로서 실리카를 포함하는 로드 타이어 제조용 가황성 디엔 고무 조성물의 구름 저항 특성을 개선시키는 방법.

청구항 19.

가황성 디엔 고무 조성물이,

BET 비표면적이 185 내지 250㎡/g이고,

CTAB 비표면적이 180 내지 240㎡/g이며,

직경이 175 내지 275Å인 기공에 의해 형성된 기공 용적 V2가, 직경이 400Å 이하인 기공에 의해 형성된 기공 용적 V1의 50% 미만으로 되도록 하는 기공 분포를 갖고,

직경이 1㎛ 미만인 기공에 의해 형성된 기공 용적(V_{d1})이 1.65㎤/g 이상이며,

분말도 지수(F.I.)가 70 내지 100Å이고,

초음파 해응집 후의 미분 비율(τ_f)이 50% 이상인 고분산성 침강 실리카를 포함함을 특징으로 하는, 강화 충전제로서 실리카를 포함하는 가황성 디엔 고무 조성물을 포함하는 구름 저항이 개선된 로드 타이어.

청구항 20.

제19항에 있어서, 직경이 100 내지 300Å인 기공에 의해 형성된 실리카의 기공 용적(V3)이 0.82㎤/g 이상임을 특징으로 하는 타이어.

청구항 21.

제19항 또는 제20항에 있어서, 제1 단계에서 실리카를 디엔 탄성중합체와 함께 열기계 가공하고, 제2 단계에서 제1 단계 종료시에 수득한 혼합물을 하나 이상의 커플링제와 함께 2단계 열기계 가공함을 특징으로 하는 타이어.

청구항 22.

가황성 디엔 고무 조성물이,

BET 비표면적이 185 내지 250㎡/g이고,

CTAB 비표면적이 180 내지 240㎡/g이며,

직경이 175 내지 275Å인 기공에 의해 형성된 기공 용적 V2가, 직경이 400Å 이하인 기공에 의해 형성된 기공 용적 V1의 50% 미만으로 되도록 하는 기공 분포를 갖고,

직경이 1㎛ 미만인 기공에 의해 형성된 기공 용적(V_{d1})이 1.65㎤/g 이상이며,

분말도 지수(F.I.)가 70 내지 100Å이고,

초음파 해응집 후의 미분 비율(τ_f)이 50% 이상인 고분산성 침강 실리카를 포함함을 특징으로 하는, 강화 충전제로서 실리카를 포함하는 가황성 디엔 고무 조성물을 기재로 한 로드 타이어의 트레드.