(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월07일
(11) 등록번호 10-2008579
(24) 등록일자 2019년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 9/00 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
C08F 36/06 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08L 7/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 9/00 (2013.01)
B60C 1/0016 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0152823
(22) 출원일자 2017년11월16일
심사청구일자 2017년11월16일
(65) 공개번호 10-2018-0055739
(43) 공개일자 2018년05월25일
(30) 우선권주장
15/353,782 2016년11월17일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2004217876 A*
US20110114240 A1*
JP2004231795 A
US05901766 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
더 굿이어 타이어 앤드 러버 캄파니
미국 오하이오주 44316 애크론 이노베이션 웨이 200
(72) 발명자
이시트맨 니핫 알리
룩셈부르크 엘-9052 에텔브룩 뤼 프랭스 쟝 3
웨이데르트 마르크
룩셈부르크 엘-8064 브레트랑지 시트 밀레위 42
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 4 항 심사관 : 이상우

(54) 발명의 명칭 **공압 타이어**

(57) 요 약

본 발명은, 100 중량부의 엘라스토머(phr)를 기준으로, (A) 시스-1,4 삽입 형태의 부타디엔으로부터 유도된 반복 단위 65 내지 95 중량%, 비닐-1,2 삽입 형태의 부타디엔으로부터 유도된 반복 단위 4 내지 30 중량%, 및 트랜스-1,4 삽입 형태의 부타디엔으로부터 유도된 반복 단위 5 중량% 이하를 포함하고 -80 내지 -105℃ 범위의 Tg를 갖는 제 1 폴리부타디엔 고무 약 50 내지 약 100 phr; (B) 95 중량% 초과의 시스-1,4 함량을 갖고 -80℃ 내지 -110℃ 범위의 Tg를 갖는 제 2 폴리부타디엔, 천연 고무 및 95 중량% 초과의 시스-1,4 함량을 갖고 -50 내지 -80℃ 범위의 Tg를 갖는 합성 폴리이소프렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 고무 50 phr 이하; (C) IP346 방법에 의해 측정시 3 중량% 미만의 다환식 방향족 함량을 갖는 공정 오일 20 내지 70 phr; 및 (D) 카본 블랙 및 실리카로 이루어진 군으로부터 선택되는 충전제 50 내지 150 phr를 포함하는 가황가능한 고무 조성물을 포함하는 트레드를 갖는 공압 타이어에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C08F 36/06 (2013.01)
C08K 3/04 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
C08L 7/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

100 중량부의 엘라스토머를 기준으로,

(A) 시스-1,4 삽입 형태의 부타디엔으로부터 유도된 반복 단위 65 내지 95 중량%, 비닐-1,2 삽입 형태의 부타디엔으로부터 유도된 반복 단위 4 내지 30 중량%, 및 트랜스-1,4 삽입 형태의 부타디엔으로부터 유도된 반복 단위 5 중량% 이하를 포함하고 -80 내지 -105℃ 범위의 Tg를 갖는 제 1 폴리부타디엔 고무 60 내지 90 phr; 및

(B) 95 중량% 초과의 시스-1,4 함량을 갖고 -80℃ 내지 -110℃ 범위의 Tg를 갖는 제 2 폴리부타디엔 고무 40 내지 10 phr

로부터의 고무로 구성된 엘라스토머 100 phr과,

(C) IP346 방법에 의해 측정시 3 중량% 미만의 다환식 방향족 함량을 갖는 공정 오일 20 내지 70 phr; 및

(D) 카본 블랙 및 실리카로 이루어진 군으로부터 선택되는 충전제 50 내지 150 phr

를 포함하는 가황가능한 고무 조성물을 포함하는 트레드를 갖는 공압 타이어.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

제 1 폴리부타디엔 고무는, 시스-1,4 삽입 형태의 부타디엔으로부터 유도된 반복 단위 85 내지 95 중량%, 비닐-1,2 삽입 형태의 부타디엔으로부터 유도된 반복 단위 5 내지 15 중량%, 및 트랜스-1,4 삽입 형태의 부타디엔으로부터 유도된 반복 단위 3 중량% 이하를 포함하는, 공압 타이어.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 오일은 온화한 추출 용매화물(MES) 오일, 처리된 증류물 방향족 추출물(TDAE) 오일, 중질 나프텐계 오일, 특수 잔류성 방향족 추출물(SRAE) 오일 및 식물성 오일로 이루어진 군으로부터 선택되는, 공압 타이어.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 가황가능한 고무 조성물은 50 내지 130 phr의 실리카를 포함하는, 공압 타이어.

청구항 5

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

배 경 기 술

[0001] 타이어는 우수한 습윤 스키드 저항, 낮은 롤링 저항 및 우수한 마모 특성을 갖는 것이 매우 바람직하다. 습윤 스키드 저항 및 접지력(traction) 특성을 희생시키지 않으면서 타이어의 마모 특성들을 개선시키는 것은 통상적으로 매우 어려운 것이었다. 이러한 특성들은, 타이어를 제조하는 데 사용되는 고무의 동적 점탄성 특성에 상당한 정도로 좌우된다.

[0002] 타이어의 롤링(rolling) 저항을 감소시키고 트레드 마모 특성을 개선시키기 위해서, 높은 리바운드(rebound)를

갖는 고무가 타이어 트레드 고무 조성물을 제조하는 데 통상적으로 사용되어 왔다. 다른 한편으로, 타이어의 습윤 스키드 저항을 증가시키기 위해서, 큰 에너지 손실을 경험하는 고무가 타이어의 트레드에 사용되어 왔다. 이러한 2종의 점탄성적으로 상반되는 특성들의 균형을 맞추기 위해서, 다양한 유형의 합성 및 천연 고무의 혼합물들이 타이어 트레드에 일반적으로 사용되어 왔다.

[0003] 스노우/얼음 타이어는 특히 눈과 얼음이 많은 도로, 특히 매우 낮은 주변 온도에서 우수한 그립 특성을 입증해야 한다. 동시에, 스노우/얼음 타이어의 트레드 화합물은 낮은 롤링 저항을 촉진하기 위해 낮은 히스테리시스를 나타내야 한다. 저온 및 낮은 롤링 저항에서 낮은 강성을 달성하기 위해, 스노우/얼음 타이어의 트레드는 일반적으로 시스-BR이라고 하는 시스-1,4-부타디엔 함량이 높은(즉, 95% 초과) 부타디엔 고무를 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 서비스 중에 충분히 낮은 온도에 장시간 노출된 트레드에 높은 수준의 시스-BR을 혼입시킴으로써 바람직하지 않은 효과가 발생한다. 이러한 노출은 저온에서 그립 성능을 저해하는 트레드의 강성을 현저하게 증가시키는 "저온 결정화(cold crystallization)"라 불리는 현상을 유발할 수 있다.

발명의 내용

[0004] 본 발명은, 100 중량부의 엘라스토머(phr)를 기준으로,

[0005] (A) 시스-1,4 삽입 형태의 부타디엔으로부터 유도된 반복 단위 65 내지 95 중량%, 비닐-1,2 삽입 형태의 부타디엔으로부터 유도된 반복 단위 4 내지 30 중량%, 및 트랜스-1,4 삽입 형태의 부타디엔으로부터 유도된 반복 단위 5 중량% 이하를 포함하고 -80 내지 -105℃ 범위의 Tg를 갖는 제 1 폴리부타디엔 고무 약 50 내지 약 100 phr;

[0006] (B) 95 중량% 초과의 시스-1,4 함량을 갖고 -80℃ 내지 -110 ℃ 범위의 Tg를 갖는 제 2 폴리부타디엔, 천연 고무 및 95 중량% 초과의 시스-1,4 함량을 갖고 -50 내지 -80℃ 범위의 Tg를 갖는 합성 폴리이소프렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 고무 50 phr 이하;

[0007] (C) IP346 방법에 의해 측정시 3 중량% 미만의 다환식 방향족 함량을 갖는 공정 오일 20 내지 70 phr; 및

[0008] (D) 카본 블랙 및 실리카로 이루어진 군으로부터 선택되는 충전제 50 내지 150 phr

[0009] 를 포함하는 가황가능한 고무 조성물을 포함하는 트레드를 갖는 공압 타이어에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 100 중량부의 엘라스토머(phr)를 기준으로,

[0011] (A) 시스-1,4 삽입 형태의 부타디엔으로부터 유도된 반복 단위 65 내지 95 중량%, 비닐-1,2 삽입 형태의 부타디엔으로부터 유도된 반복 단위 4 내지 30 중량%, 및 트랜스-1,4 삽입 형태의 부타디엔으로부터 유도된 반복 단위 5 중량% 이하를 포함하고 -80 내지 -105℃ 범위의 Tg를 갖는 제 1 폴리부타디엔 고무 약 50 내지 약 100 phr;

[0012] (B) 95 중량% 초과의 시스-1,4 함량을 갖고 -80℃ 내지 -110 ℃ 범위의 Tg를 갖는 제 2 폴리부타디엔, 천연 고무 및 95 중량% 초과의 시스-1,4 함량을 갖고 -50 내지 -80℃ 범위의 Tg를 갖는 합성 폴리이소프렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 고무 50 phr 이하;

[0013] (C) IP346 방법에 의해 측정시 3 중량% 미만의 다환식 방향족 함량을 갖는 공정 오일 20 내지 70 phr; 및

[0014] (D) 카본 블랙 및 실리카로 이루어진 군으로부터 선택되는 충전제 50 내지 150 phr

[0015] 를 포함하는 가황가능한 고무 조성물을 포함하는 트레드를 갖는 공압 타이어가 개시된다.

[0016] 본 발명은 전체 폴리부타디엔 중량의 5% 내지 15%의 범위로 중합체 골격을 따라 특정 수준의 1,2-비닐 부타디엔 단위를 도입함으로써 얼음/스노우 타이어 트레드에서의 폴리부타디엔의 바람직하지 않은 결정화를 억제하는 신규한 방법을 기술한다. 1,2 단위의 혼입은 중합체 사슬의 입체 규칙성을 붕괴시키고 따라서 스노우/얼음 타이어의 통상적인 사용 온도 범위에서 결정화를 억제한다. 1,2-부타디엔 단위를 도입하는 한 가지 통상적인 단점은, 총 폴리부타디엔 중량의 5 내지 15% 범위의 낮은 수준이지만, 화합물 Tg의 증가이다. 또 다른 단점은 보다 바람직한 1,4-시스-부타디엔 단위 대신에 상당한 1,4-트랜스 부타디엔 단위 도입을 유도하는 유기금속성 촉매를 일반적으로 사용하는 상기 부타디엔 중합체의 중합 공정에 기인한다. 5% 내지 15%의 바람직한 범위의 1,2-함량의 폴리부타디엔 엘라스토머 및 낮은 시스 함량을 갖는 고무 화합물은 증가된 히스테리시스 손실을 나타내어, 5% 내지 15%의 바람직한 범위의 1,2-함량 및 높은 시스 함량의 폴리부타디엔으로 엘라스토머로 제조된 고무 화합물에 비해 바람직하지 않은 롤링 저항 증가를 초래한다.

[0017] 고무 조성물은 시스-1,4 삽입 형태의 부타디엔으로부터 유도된 반복 단위 65 내지 95 중량%, 비닐-1,2 삽입 형태의 부타디엔으로부터 유도된 반복 단위 4 내지 30 중량% 및 트랜스-1,4 삽입 형태의 부타디엔으로부터 유도된 반복 단위 5 중량% 이하를 포함하는 제 1 폴리부타디엔 고무 약 50 내지 약 100 phr를 포함한다.

[0018] 일 실시양태에서, 제 1 폴리부타디엔 고무는 시스-1,4 삽입 형태의 부타디엔으로부터 유도된 반복 단위 85 내지 95 중량%, 비닐-1,2 삽입 형태의 부타디엔으로부터 유도된 반복 단위 5 내지 15 중량% 및 트랜스-1,4 삽입 형태의 부타디엔으로부터 유도된 반복 단위 3 중량% 이하를 포함한다.

[0019] 제 1 폴리부타디엔 고무는 1,3-부타디엔으로부터 유도된 반복 단위로 구성된다. "로부터 유도된 단위"란 1,3-부타디엔 단량체의 중합 후에 중합체에 존재하는 단량체 잔기를 의미한다.

[0020] 적절한 제 1 폴리부타디엔 고무는 미국 특허 제 8,669,339 호에 개시된 절차에 따라 제조될 수 있다. 일 실시양태에서, 제 1 폴리부타디엔 고무는 우베(Ube)의 우베폴(Ubepol®) MBR500이다.

[0021] 본원에서 엘라스토머 또는 엘라스토머 조성물의 유리 전이 온도 또는 Tg를 지칭할 때, 이는 엘라스토머 조성물의 경우에 미경화 상태 또는 가능하게는 경화 상태의 개별적인 엘라스토머 또는 엘라스토머 조성물의 유리 전이 온도를 나타낸다. Tg는, 예컨대 ASTM D7426 또는 균등방법에 따라 1분당 10℃ 증가하는 온도 속도에서 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 피크 중간점으로서 적합하게 측정될 수 있다.

[0022] 제 1 폴리부타디엔의 유리 전이 온도 Tg는 -80 내지 -105℃이다. 일 실시양태에서, 제 1 폴리 부타디엔은 -90 내지 -98℃ 범위의 Tg를 갖는다.

[0023] 고무 조성물의 또 다른 성분은, 95 중량% 초과의 시스-1,4 함량을 갖고 -80℃ 내지 -110℃ 범위의 Tg를 갖는 제 2 폴리부타디엔, 천연 고무 및 95 중량% 초과의 시스-1,4 함량을 갖고 -50 내지 -80℃ 범위의 Tg를 갖는 합성 폴리이소프렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 50 phr 이하의 하나 이상의 고무이다. 적합한 제 2 폴리부타디엔 고무는 예컨대 1,3-부타다이엔의 유기 용액 중합에 의해 제조될 수 있다. 제 2 폴리부타디엔은 편리하게는 예컨대 95% 이상의 시스 1,4 함량을 가지며 약 -95℃ 내지 약 -105℃의 유리 전이 온도 Tg를 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 적합한 제 2 폴리부타다이엔 고무는 상업적으로 입수가능하며, 예컨대 -108℃의 유리 전이 온도 Tg를 가지며 약 96%의 시스 1,4 함량을 갖는 굿이어사의 부덴(Budene)(등록상표) 1229 등이다.

[0024] 고무 조성물은 20 내지 70 phr의 공정 오일을 포함한다. 공정 오일은 엘라스토머를 연장시키기 위해서 전형적으로 사용되는 연장 오일(extending oil)로서 고무 조성물에 포함될 수 있다. 공정 오일은, 고무 배합 도중에 오일을 직접 첨가함으로써 고무 조성물에 포함될 수도 있다. 사용된 공정 오일은, 엘라스토머 내에 존재하는 연장 오일, 및 배합 도중에 첨가되는 공정 오일 둘 다를 포함할 수 있다. 적합한 공정 오일은 저 PCA 오일, 예컨대 MES, TDAE, SRAE 및 중질 나프텐계 오일, 및 식물성 오일, 예컨대 해바라기유, 대두유 및 홍화유를 비롯한 당업계에 공지된 다양한 오일을 포함한다.

[0025] 일 실시양태에서, 고무 조성물은 저 PCA 오일을 포함한다. 적합한 저 PCA 오일은, 온화한 추출 용매화물(MES), 처리된 증류물 방향족 추출물(TDAE), 및 당업계에 공지된 중질 나프텐계 오일을 포함하지만 이로써 한정하는 것은 아니며, 예를 들어 미국 특허 제5,504,135호; 제6,103,808호; 제6,399,697호; 제6,410,816호; 제6,248,929호; 제6,146,520호; 미국 특허출원공개공보 2001/00023307호; 제2002/0000280호; 제2002/0045697호; 제2001/0007049호; EP0839891; JP2002097369; ES2122917을 참고한다. 일반적으로, 적합한 저 PCA 오일은 약 -40℃ 내지 약 -80℃의 유리 전이 온도 Tg를 갖는 것들을 포함한다. MES 오일은 일반적으로 약 -57℃ 내지 약 -63℃의 Tg를 갖는다. TDAE 오일은 일반적으로 약 -44℃ 내지 약 -50℃의 Tg를 갖는다. 중질 나프텐계 오일은 일반적으로 약 -42℃ 내지 약 -48℃의 Tg를 갖는다. TDAE 오일에 적합한 측정은 ASTM E1356 또는 균등방법에 따른 DSC이다.

[0026] 적절한 저 PCA 오일은, IP346 방법에 의해 측정시 3중량% 미만의 폴리사이클릭 방향족 함량을 갖는 것을 포함한다. IP346 방법을 위한 절차는 문헌[Standard Methods for Analysis & Testing of Petroleum and Related Products and British Standard 2000 Parts, 2003, 62nd edition, published by the Institute of Petroleum, United Kingdom]에서 발견될 수 있다.

[0027] 적합한 TDAE 오일은 클라우스 다레케(Klaus Dahleke) KG의 투달렌(Tudalen®) SX500, H&R 그룹의 비바텍(VivaTec®) 400 및 비바텍 500, BP의 에너텐(Enerthene®) 1849, 및 렙솔의 엑스텐조일(Extensoil®) 1996으로서 입수가능하다. 상기 오일들은 오일 단독으로서 또는 연장된 엘라스토머 형태의 엘라스토머와 함께 입수가능할 수 있다.

[0028] 적합한 식물성 오일은, 예컨대 대두유, 해바라기유 및 카놀라유를 포함하며, 이들은 어느 정도의 불포화기를 함유하는 에스터 형태를 갖는다.

[0029] "올레핀계 불포화기를 함유하는 고무 또는 엘라스토머"라는 표현은 천연 고무 및 이의 다양한 생(raw) 및 재생(reclaim) 형태뿐만 아니라 다양한 합성 고무를 모두 포함하는 것으로 의도된다. 본 발명의 설명에서, 용어 "고무" 및 "엘라스토머"는 달리 기재되지 않는 한 상호교환적으로 사용될 수 있다. 용어 "고무 조성물", "배합된 고무" 및 "고무 화합물"은 다양한 성분 및 물질과 블렌딩 또는 혼합된 고무를 지칭하는 것으로 상호교환적으로 사용되고, 이런 용어는 고무 혼합 또는 고무 배합 분야의 당업자에게 공지되어 있다.

[0030] 가황가능한 고무 조성물은 카본 블랙 및 실리카로부터 선택되는 약 50 내지 약 150 phr의 충전제를 포함할 수 있다.

[0031] 가황가능한 고무 조성물은 약 50 내지 약 130 phr의 실리카를 포함할 수 있다.

[0032] 고무 화합물에서 사용될 수 있는 통상적으로 사용되는 규질(siliceous) 안료는, 침전 실리카가 바람직하지만, 통상의 발열성이며 침전된 규질 안료(실리카)를 포함한다. 바람직하게는 본 발명에서 사용되는 통상의 규질 안료는 침전 실리카, 예를 들면 용해성 실리케이트, 예컨대 나트륨 실리케이트의 산성화에 의해 수득되는 것들이다.

[0033] 이런 통상의 실리카는, 예컨대, 질소 가스를 사용하여 측정 시 바람직하게는 약 40 내지 약 600 ㎡/g, 더욱 통상적으로는 약 50 내지 약 300 ㎡/g의 BET 표면적을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 표면적 측정의 BET 방법은 문헌[Journal of the American Chemical Society, Volume 60, Page 304 (1930)]에 기재되어 있다.

[0034] 전형적으로 통상의 실리카는 또한 약 100 내지 약 400, 더욱 통상적으로는 약 150 내지 약 300의 다이부틸프탈레이트(DBP) 흡수값을 갖는 것을 또한 특징으로 할 수 있다.

[0035] 통상의 실리카는, 실리카 입자의 크기가 심지어 더 작거나 또는 가능하게는 더 클 수도 있지만, 전자 현미경으로 측정 시 예컨대 0.01 내지 0.05 마이크론의 평균 극한 입자 크기를 가질 것으로 예상될 수 있다.

[0036] 다양한 상업적으로 입수가능한 실리카가 사용될 수 있고, 예컨대 단지 본원에서 예로서, 비제한적으로, Hi-Sil 상표명의 번호 210, 243, 315 등으로 PPG로부터 상업적으로 입수가능한 실리카; 예컨대 Z1165MP, Z165GR의 상표명으로 로디아로부터 입수가능한 실리카 및 예컨대 VN2 및 VN3 등의 상표명으로 데구싸 아게로부터 입수가능한 실리카가 있다.

[0037] 가황가능한 고무 조성물은 약 5 내지 약 50phr의 카본 블랙을 포함할 수 있다.

[0038] 통상적으로 사용되는 카본 블랙은 통상의 충전제로서 사용될 수 있다. 이런 카본 블랙의 대표적 예는 N110, N121, N134, N220, N231, N234, N242, N293, N299, S315, N326, N330, M332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N582, N630, N642, N650, N683, N754, N762, N765, N774, N787, N907, N908, N990 및 N991을 포함한다. 이런 카본 블랙은 9 내지 145 g/kg의 요오드 흡수 및 34 내지 150 ㎤/100 g의 DBP 수를 갖는다.

[0039] 가황가능한 고무 조성물은 실리카 및 카본 블랙을 약 50 내지 약 150 phr의 조합된 농도로 포함할 수 있으며, 이의 대부분은 바람직하게는 실리카이다.

[0040] 미립자 충전제, 예컨대 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE), 미립자 중합체 겔, 예컨대 미국 특허 제6,242,534호; 제6,207,757호; 제6,133,364호; 제6,372,857호; 제5,395,891호; 또는 제6,127,488호에 개시된 것들, 및 가소화된 전분 복합물 충전제, 예컨대 미국 특허 제5,672,639호에 개시된 것들을 포함하지만, 이로 한정되지는 않는 다른 충전제가 고무 조성물에서 사용될 수 있다.

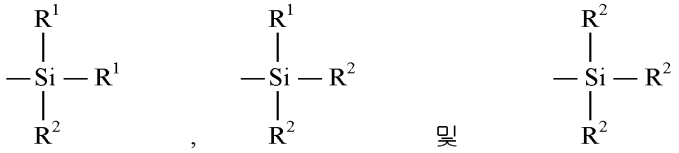
[0041] 타이어 구성품에서 사용하기 위한 고무 조성물은, 통상적인 황-함유 유기규소 화합물을 추가로 함유하는 것이 바람직할 수 있다. 적절한 황-함유 유기규소 화합물의 예는 하기의 화학식 I을 갖는다:

[0042] [화학식 I]

[0043] $Z\text{-}Alk\text{-}S_n\text{-}Alk\text{-}Z$

[0044] 상기 식에서,

[0045] Z는

[0046] 

[0047] 로 구성된 군 중에서 선택되고,

[0048] R^1은 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬기, 사이클로헥실 또는 페닐이고;

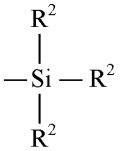
[0049] R^2는 1 내지 8개의 탄소 원자의 알콕시 또는 5 내지 8개의 탄소 원자의 사이클로알콕시이고;

[0050] Alk는 1 내지 18개의 탄소 원자의 2가 탄화수소이고;

[0051] n은 2 내지 8의 정수이다.

[0052] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 황-함유 유기규소 화합물의 구체적인 예는, 3,3'-비스(트라이메톡시실릴프로필) 다이설파이드, 3,3'-비스(트라이에톡시실릴프로필) 다이설파이드, 3,3'-비스(트라이에톡시실릴프로필) 테트라설파이드, 3,3'-비스(트라이에톡시실릴프로필) 옥타설파이드, 3,3'-비스(트라이메톡시실릴프로필) 테트라설파이드, 2,2'-비스(트라이에톡시실릴에틸) 테트라설파이드, 3,3'-비스(트라이메톡시실릴프로필) 트라이설파이드, 3,3'-비스(트라이에톡시실릴프로필) 트라이설파이드, 3,3'-비스(트라이부톡시실릴프로필) 다이설파이드, 3,3'-비스(트라이메톡시실릴프로필) 헥사설파이드, 3,3'-비스(트라이메톡시실릴프로필) 옥타설파이드, 3,3'-비스(트라이옥톡시실릴프로필) 테트라설파이드, 3,3'-비스(트라이헥속시실릴프로필) 다이설파이드, 3,3'-비스(트라이-2"-에틸헥속시실릴프로필) 트라이설파이드, 3,3'-비스(트라이아이소옥톡시실릴프로필) 테트라설파이드, 3,3'-비스(트라이-t-부톡시실릴프로필) 다이설파이드, 2,2'-비스(메톡시 다이에톡시 실릴 에틸) 테트라설파이드, 2,2'-비스(트라이프로폭시실릴에틸) 펜타설파이드, 3,3'-비스(트라이사이클로헥속시실릴프로필) 테트라설파이드, 3,3'-비스(트라이사이클로펜톡시실릴프로필) 트라이설파이드, 2,2'-비스(트라이-2"-메틸사이클로헥속시실릴에틸) 테트라설파이드, 비스(트라이메톡시실릴메틸) 테트라설파이드, 3-메톡시 에톡시 프로폭시실릴 3'-다이에톡시부톡시-실릴프로필테트라설파이드, 2,2'-비스(다이메틸 메톡시실릴에틸) 다이설파이드, 2,2'-비스(다이메틸 2급-부톡시실릴에틸) 트라이설파이드, 3,3'-비스(메틸 부틸에톡시실릴프로필)테트라설파이드, 3,3'-비스(다이 t-부틸메톡시실릴프로필)테트라설파이드, 2,2'-비스(페닐 메틸메톡시실릴에틸)트라이설파이드, 3,3'-비스(다이페닐 아이소프로폭시실릴프로필) 테트라설파이드, 3,3'-비스(다이페닐 사이클로헥속시실릴프로필) 다이설파이드, 3,3'-비스(다이메틸에틸머캅토실릴프로필)테트라설파이드, 2,2'-비스(메틸 다이메톡시실릴에틸) 트라이설파이드, 2,2'-비스(메틸 에톡시프로폭시실릴에틸) 테트라설파이드, 3,3'-비스(다이에틸 메톡시실릴프로필) 테트라설파이드, 3,3'-비스(에틸 다이-2급 부톡시실릴프로필) 다이설파이드, 3,3'-비스(프로필 다이에톡시실릴프로필) 다이설파이드, 3,3'-비스(부틸 다이메톡시실릴프로필) 트라이설파이드, 3,3'-비스(페닐 다이메톡시실릴프로필) 테트라설파이드, 3-페닐 에톡시부톡시실릴 3'-트라이메톡시실릴프로필 테트라설파이드, 4,4'-비스(트라이메톡시실릴부틸) 테트라설파이드, 6,6'-비스(트라이에톡시실릴헥실) 테트라설파이드, 12,12'-비스(트라이아이소프로폭시실릴 도데실) 다이설파이드, 18,18'-비스(트라이메톡시실릴옥타데실) 테트라설파이드, 18,18'-비스(트라이프로폭시실릴옥타데세닐) 테트라설파이드, 4,4'-비스(트라이메톡시실릴-부텐-2-일) 테트라설파이드, 4,4'-비스(트라이메톡시실릴사이클로헥실렌) 테트라설파이드, 5,5'-비스(다이메톡시메틸실릴펜틸) 트라이설파이드, 3,3'-비스(트라이메톡시실릴-2-메틸프로필) 테트라설파이드, 3,3'-비스(다이메톡시페닐실릴-2-메틸프로필) 다이설파이드를 포함한다.

[0053] 바람직한 황-함유 유기규소 화합물은 3,3'-비스(트라이메톡시 또는 트라이에톡시 실릴프로필) 설파이드이다. 가장 바람직한 화합물은 3,3'-비스(트라이에톡시실릴프로필) 다이설파이드 및 3,3'-비스(트라이에톡시실릴프로필) 테트라설파이드이다. 따라서, 화학식 I에서, 바람직하게는 Z는 하기 화학식인 것이 특히 바람직하다:

[0054] 

[0055] 상기 식에서,

[0056] R^2는 2 내지 4개, 특히 바람직하게는 2개의 탄소 원자의 알콕시이고;

[0057] alk는 2 내지 4개, 특히 바람직하게는 3개의 탄소 원자의 2가 탄화수소이고;

[0058] n은 2 내지 5, 특히 바람직하게는 2 또는 4의 정수이다.

[0059] 또 다른 실시양태에서, 적합한 황-함유 유기규소 화합물은 미국 특허 제6,608,125호에 개시된 화합물을 포함한다. 일 실시양태에서, 황-함유 유기규소 화합물은 3-(옥타노일티오)-1-프로필트라이에톡시실란, $CH_3(CH_2)_6C(=O)-S-CH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$을 포함하고, 이는 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈로부터 NXT™으로서 상업적으로 입수가능하다.

[0060] 또 다른 실시양태에서, 적합한 황-함유 유기규소 화합물은 미국 특허 출원 공개 제2006/0041063호에 개시된 화합물을 포함한다. 일 실시양태에서, 황-함유 유기규소 화합물은 탄화수소계 다이올(예컨대, 2-메탈-1,3-프로판다이올)과 S-[3-(트라이에톡시실릴)프로필] 티오옥타노에이트의 반응 생성물을 포함한다. 일 실시양태에서, 황-함유 유기규소 화합물은 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈의 NXT-Z™이다.

[0061] 또 다른 실시양태에서, 적합한 황-함유 유기규소 화합물은 미국 특허 출원 공개 제2003/0130535호에 개시된 것들을 포함한다. 일 실시양태에서, 황-함유 유기규소 화합물은 데구싸의 Si-363이다.

[0062] 고무 조성물 중의 화학식 I의 황-함유 유기규소 화합물의 양은, 사용되는 다른 첨가제의 수준에 따라 변할 것이다. 일반적으로 말하자면, 화합물의 양은 0.5 내지 20phr의 범위일 것이다. 일 실시양태에서, 상기 양은 1 내지 10phr의 범위일 것이다.

[0063] 당업계의 숙련자들이라면, 고무 조성물이, 고무 배합 분야에 일반적으로 공지된 방법에 의해, 예를 들어 다양한 황-가황가능한 성분인 고무들을, 보통 사용되는 다양한 첨가제 물질, 예를 들어 황 공여체, 경화 보조제, 예를 들어 활성화제 및 지연제, 및 가공 첨가제, 충전제, 안료, 지방산, 아연 옥사이드, 왁스, 수지, 산화방지제와 오존화방지제, 및 해교제를 혼합함으로써 배합될 수 있음이 용이하게 이해된다. 당업계의 숙련자들에게 공지된 바와 같이, 황-가황가능한 물질 및 황-가황된 물질(고무)의 의도된 사용에 따라, 전술한 첨가제들이 선택되고 통상적인 양으로 사용된다. 황 공여체의 대표적인 예는, 황 원소(유리(free) 황), 아민 다이설파이드, 중합체 폴리설파이드 및 황 올레핀 부가물을 포함한다. 바람직하게는, 황-가황제는 황 원소이다. 황-가황제는, 0.5 내지 8phr, 바람직하게는 1.5 내지 6phr의 양으로 사용될 수 있다. 산화방지제의 전형적인 양은 약 1 내지 약 5phr를 포함한다. 대표적인 산화방지제는, 예를 들어 다이페닐-p-페닐렌다이아민 및 기타, 예를 들어 문헌[The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), pages 344 through 346]에 개시된 것을 포함할 수 있다. 산화방지제의 전형적인 양은 약 1 내지 5phr를 포함한다. 스테아르산을 포함할 수 있는 지방산(사용되는 경우)의 전형적인 양은 약 0.5 내지 약 5phr를 포함한다. 아연 산화물의 전형적인 양은 약 2 내지 약 5phr를 포함한다. 왁스의 전형적인 양은 약 1 내지 약 5phr를 포함한다. 종종, 미정질 왁스가 사용된다. 점착부여 수지를 포함하는 수지의 전형적인 양은 약 1 내지 20 phr을 포함한다. 펩타이저의 전형적인 양은, 약 0.1 내지 약 1phr를 포함한다. 전형적인 펩타이저는, 예를 들어 펜타클로로티오펜올 및 다이벤즈아미도다이페닐 다이설파이드일 수 있다.

[0064] 촉진제는, 가황을 위해 요구되는 시간 및/또는 온도를 제어하고 가황체의 특성들을 개선시키기 위해 사용된다. 일 실시양태에서, 단일 촉진제 시스템, 즉 일차 촉진제가 사용될 수 있다. 일차 촉진제(들)은 약 0.5 내지 약 4 phr, 바람직하게는 약 0.8 내지 약 3 phr의 총량으로 사용될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 일차 및 이차 촉진제의 조합이 사용되며, 이차 촉진제는, 가황체의 특성을 개선시키고 활성화시키도록 약 0.05 내지 약 3phr와 같은 보다 소량으로 사용된다. 이러한 촉진제들의 조합은, 최종 특성들에 대한 상승 효과를 발휘할 것이 예상되고, 촉진제 단독의 사용에 의해 발휘된 것보다 다소 우수하다. 추가로, 일반적인 공정 온도에 의해서는 영향을 받지 않지만 통상적인 가황 온도에서 만족스럽게 경화되는, 지연된 작용의 촉진제가 사용될 수도 있다. 가황 지연제도 사용될 수 있다. 본 발명에 사용될 수 있는 촉진제의 전형적인 유형은, 아민, 다이설파이드, 구아니딘, 티오우레아, 티아졸, 티우람, 설펜아마이드, 다이티오카르바메이트 및 잔테이트이다. 바람직하게는, 일차 촉진제는 설펜아마이드이다. 이차 촉진제가 사용되는 경우, 이차 촉진제는 바람직하게는 구아니딘, 다이티오카바메이트 또는 티우람 화합물이다.

[0065] 고무 조성물의 혼합은, 고무 혼합 분야의 숙련자들에게 공지된 방법에 의해 달성될 수 있다. 예를 들어, 성분들은 2개 이상의 단계들, 즉 하나 이상의 비-제조 단계 및 그 이후의 제조 혼합 단계에서 전형적으로 혼합된다.

황-가황제를 포함하는 최종 경화제는, 전형적으로 최종 단계에서 혼합되는 데, 상기 최종 단계는 통상적으로 "제조" 혼합 단계로 지칭되며, 이 단계에서, 이전의 비-제조 혼합 단계의 최대 온도보다 낮은, 온도 또는 최종 온도에서 전형적으로 수행된다. "비-제조" 및 "제조" 혼합 단계는, 고무 혼합 분야의 숙련자들에게 공지되어 있다. 고무 조성물은 열기계적 혼합 단계에 적용될 수 있다. 열화학적 혼합 단계는, 일반적으로 140℃ 내지 190℃의 고무 온도를 생성하기에 적합한 시간 동안 혼합기 또는 압출기에서의 기계적 작동을 포함한다. 열기계적 작용의 적절한 지속 시간은, 공정 조건 및 성분들의 체적과 특성의 함수로서 변한다. 예를 들어, 열기계적 작업은 1 내지 20분일 것이다.

[0066] 고무 조성물은 타이어의 트레드에 도입될 수 있다.

[0067] 본 발명의 공압 타이어는, 레이스 타이어, 승용차용 타이어, 비용기용 타이어, 농업용 타이어, 불도저 타이어, 오프-더-로드용 타이어, 트럭 타이어 등일 수 있다. 바람직하게는, 타이어는 승용차용 타이어 또는 트럭 타이어이다. 타이어는 또한 래디알 타이어 또는 바이어스 타이어, 바람직하게는 래디알 타이어일 수 있다.

[0068] 본 발명의 공압 타이어의 가황은, 일반적으로 약 100℃ 내지 200℃ 범의의 통상적인 온도에서 일반적으로 수행된다. 바람직하게는, 가황은, 약 110℃ 내지 180℃의 범위의 온도에서 수행된다. 임의의 유용한 가황 공정은, 프레스 또는 몰드에서의 가열, 초가열된 스팀 또는 고온 공기에 의한 가열을 사용할 수 있다. 이러한 타이어는, 이러한 분야의 숙련자들에게 공지되고 용이하게 명백할 수 있는 다양한 방법에 의해, 제조되고, 성형되고, 몰딩되고, 경화될 수 있다.

[0069] 하기 실시예는 본 발명을 설명하고자 하는 목적을 위한 것이지 제한하고자 하는 것은 아니다. 모든 부는, 다르게 구체적으로 언급되지 않은 한, 중량부이다.

[0070] **실시예 1**

[0071] 실시예는 본 발명에 따른 고무 조성물의 장점을 예시한다. 고무 화합물을 하기 표 1(양을 phr 단위로 기재)에 기재된 조성에 따라 혼합하였다. 화합물들을 경화시키고, 하기 표 2에 나타낸 바와 같은 물성에 대해 시험하였다.

표 1

샘플 번호	1	2	3	4	5	6	7	8	9
폴리부타디엔(Ni 촉매)[1]	100	87	87	67	67	50	50	0	0
폴리부타디엔(Ni 촉매)[2]	0	13	0	33	0	50	0	100	0
폴리부타디엔(V 촉매)[3]	0	0	13	0	33	0	50	0	100
실리카[4]	90	90	90	90	90	90	90	90	90
카본 블랙	5	5	5	5	5	5	5	5	5
오일[5]	50	50	50	50	50	50	50	50	50
분해방지제	3	3	3	3	3	3	3	3	3
왁스	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
커플링제[6]	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
황	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
가속화제[7]	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4

[1] Ni-촉매 작용된 폴리부타디엔, 굿이어 케미컬(Goodyear Chemical) BUD1207, 97% 시스, 2% 트랜스, 1% 비닐.

[2] Li-촉매 작용된 폴리부타디엔, 트린세오(Trinseo®) SE PB-5800, 44% 시스, 44% 트랜스, 12% 비닐.

[3] V-촉매 작용된 폴리부타디엔, 우베폴(UBEPOL®) MBR500, 88% 시스, 0% 트랜스, 12% 비닐(메탈로센 촉매).

[4] CTAB 표면적이 125 m^2/g인 PPG로부터의 하이-실(Hi-Sil) 315G-D 침강 실리카

[5] 중질 나프텐계 오일

[6] TESPD 형 실란 커플링제

[7] 설펜아미드 및 다이페닐구아니딘 유형

[0072]

표 2

샘플 번호	1	2	3	4	5	6	7	8	9
저온 성능 표시기(낮을수록 좋다)[1]									
-40℃에서의 E' 모듈러스(MPa)	42	34	34	23	21	18	19	21	18
롤링 저항 표시기(높을수록 좋다)[2]									
100℃에서 리바운드(%)	57.3	57.4	58.0	56.0	58.7	56.7	58.5	56.4	60.8

[1] 저온 모듈러스는 가보 이플렉소(GABO Eplexor) 시험기로 측정하였다. 시험 편은 1 Hz에서 0.25% 정현파 변형을 겪는다.

[2] 리바운드는 ASTM D1054로 측정시 로딩될 때의 화합물의 히스테리시스를 측정한 것이다. 일반적으로, 100℃에서 측정된 리바운드가 높을수록 롤링 저항은 낮아진다.

[0073]

[0074] 5% 내지 15%의 바람직한 범위의 1,2 함량을 갖고 44%의 낮은 시스 함량을 갖는 폴리부타디엔 엘라스토머로 제조된 고무 화합물은, 화합물 샘플 2, 4, 6 및 8의 100℃에서의 리바운드 탄성을 각각 화합물 샘플 3, 5, 7 및 9의 리바운드 탄성과 비교함으로써 표 1로부터 명백한 바와 같이, 증가된 히스테리시스 손실을 나타내어, 5% 내지 15%의 바람직한 범위의 1,2 함량을 갖고 약 88%의 높은 시스 함량을 갖는 폴리부타디엔 엘라스토머로 제조된 고무 화합물에 비해 바람직하지 않은 롤링 저항 증가를 나타낸다.

[0075] **실시예 2**

표 3

샘플 번호	10	11	12	13	14	15
천연 고무	50	50	50	25	25	25
폴리부타디엔(Ni 촉매)[1]	50	0	0	75	0	0
폴리부타디엔(Li 촉매)[2]	0	50	0	0	75	0
폴리부타디엔(V 촉매)[3]	0	0	50	0	0	75
실리카[4]	90	90	90	90	90	90
카본 블랙	5	5	5	5	5	5
오일[5]	50	50	50	50	50	50
분해방지제	3	3	3	3	3	3
왁스	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
커플링제[6]	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
황	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
가속화제[7]	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4

[1] Ni-촉매 작용된 폴리부타디엔, 굿이어 케미컬 BUD1207, 97% 시스, 2% 트랜스, 1% 비닐.

[2] Li-촉매 작용된 폴리부타디엔, 트린세오 SE PB-5800, 44% 시스, 44% 트랜스, 12% 비닐.

[3] V-촉매 작용된 폴리부타디엔, 우베폴 MBR500, 88% 시스, 0% 트랜스, 12% 비닐(메탈로센 촉매).

[4] CTAB 표면적이 125 m^2/g인 PPG로부터의 하이-실 315G-D 침강 실리카

[5] 중질 나프텐계 오일

[6] TESPD 형 실란 커플링제

[7] 설펜아미드 및 다이페닐구아니딘 유형

[0076]

표 4

샘플 번호	10	11	12	13	14	15
저온 성능 표시기(낮을수록 좋다)						
-40℃에서의 E'(MPa)	28	24	21	42	25	18
롤링 저항 표시기(높을수록 좋다)						
100℃에서 리바운드(%)	61.0	58.3	60.2	59.3	54.8	62.1

[0077]

[0078] 표 2로부터 알 수 있는 바와 같이, NR/BR 계 화합물은 비닐 함량이 약 11%이고 시스 함량이 약 44%인 폴리부타디엔을 사용하여 저온에서의 강성을 낮추는 데 도움이 되고 시스-BR(예를 들어 샘플 10과 비교하여 샘플 11)에 비해 롤링 저항에 부정적인 영향을 미친다. 비닐 함량이 약 11%이고 시스 함량이 약 88%인 폴리부타디엔을 사용하면 시스-BR(예를 들어 샘플 13과 비교하여 샘플 15)에 비해 저온 성능이 추가로 개선되고 롤링 저항이 더 우수해진다.

[0079] 특정의 구체적인 실시양태 및 세부사항은, 본 발명을 설명하기 위한 목적으로 제시된 것이지만, 당업계의 숙련자들에게는, 본 발명의 진의를 벗어나지 않으면서 다양한 변형 및 개조가 가능하다는 것이 명백할 것이다.