

# (19)대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08L 9/00 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년04월07일 10-0569520 2006년04월03일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-1999-0044019 1999년10월12일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2000-0029004 2000년05월25일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장 60/104,379 1998년10월15일 미국(US)

(73) 특허권자 더 굿이어 타이어 앤드 러버 캄파니  
미국 오하이오주 44316-1 애크론 이스트 마켓트 스트리트 1144

(72) 발명자 마티네티에리플로런트에드메  
미국오하이오주44333페어로운원체스터로드259

아고스티니쥔르시오  
룩셈부르크엘-7733콜마르-베르그뤼드룩셈부르크7

티세지슬라인아돌프레온  
벨기에베-6600바스토그네브라스50

(74) 대리인 김창세  
장성구

심사관 : 박함용

## (54) 강화 고무의 제조 방법 및 타이어에서의 그의 용도

### 요약

본 발명은 하나 이상의 예비의 비제조 혼합 단계에서 고무 조성물과 혼합되는 오가노실란 디설파이드 화합물을 사용한 다음, 후속의 제조 혼합 단계에서 고무 조성물과 혼합되는 오가노실란 폴리설파이드 화합물을 사용하여, 실리카-기재 충전재 보강물을 함유하는 고무 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 이로부터 생성되는 고무 조성물 및 타이어에서의 그의 용도에 관한 것이다.

### 명세서

### 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 하나 이상의 비제조 혼합 단계에서 고무 조성물과 혼합되는 오가노실란 디설파이드 화합물을 사용하고 후속의 제조 혼합 단계에서 오가노실란 폴리설파이드 화합물을 사용하는, 실리카-기재 보강재를 함유하는 고무 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 또한 상기 제조된 고무 조성물, 특히 이로부터 이루어진 트레드(tread)를 갖는 타이어에 관한 것이다.

높은 강도 및 내마모성을 요구하는 고무를 사용하는 다양한 용도, 특히 타이어 및 다양한 공업 제품과 같은 용도를 위해, 충분한 양의 보강 충전재를 함유하는 황 경화된 고무가 사용된다. 카본 블랙(carbon black)이 상기의 목적을 위해 통상적으로 사용되고, 보통 황 경화된 고무에 대해 양호한 물리적 성질을 제공하거나 증진시킨다. 미립자의 침강 실리카도 또한 상기의 목적을 위해 종종 사용되고, 특히 이 때 상기 실리카는 커플링제와 함께 사용된다. 몇몇의 경우에는, 침강 실리카와 카본 블랙의 조합이 타이어용 트레드를 비롯한 다양한 고무 제품을 위한 보강 충전재로서 이용된다.

예를 들면, 평균 3.5 내지 4개의 황 원자를 폴리설파이드 브릿지(bridge)에 갖는 오가노실란 폴리설파이드와 같은 커플링제가 침강 실리카를 엘라스토머(elastomer)에 커플링시키기 위해 사용되었다.

상기 오가노실란 폴리설파이드의 예는 폴리설파이드 브릿지에 평균 약 3.8개의 황 원자를 갖는 비스-3-(트리에톡시실릴프로필)폴리설파이드이다. 이러한 폴리설파이드는, 사용되는 폴리설파이드 및 혼합 온도와 시간에 다소 의존하면서, 예를 들면 100℃ 이상과 같은 승온에서 고무 조성물의 전형적인 고전단 혼합동안 자유 황을 유리시킴으로써 황 공여체가 될 수 있는 것으로 생각된다.

소량의 자유롭게 유리된 황은 이어서 디엔계 엘라스토머와 조합될 수 있고/있거나 가능하게는 디엔계 엘라스토머를 부분적으로 가황시킬 수 있다.

그러나, 본원에서 폴리설파이드 브릿지에 평균 약 2.6개 이하의 황 원자를 갖는, 주로 디설파이드인 오가노실란 폴리설파이드 화합물은 폴리설파이드 브릿지에 평균 3.5개 이상의 황 원자를 갖는 오가노실란 폴리설파이드에 비해, 오가노실란 디설파이드의 전형적인 비교적 강한 황 대 황 결합 때문에 상기의 혼합 조건하에서는 보통 양호한 황 공여체가 아닌 것으로 고려된다.

따라서, 본원에서는 평균 2.8개 미만, 특히 약 2개 내지 2.6개 범위내의 황 원자를 폴리설파이드 브릿지에 함유하는 오가노실란 폴리설파이드 화합물(디설파이드)에 있어서, 자유 황이 존재하는 경우 자유 황의 유리는, 고전단 고무 혼합 단계동안 혼합 시간을 비롯한 전체 혼합 조건에 다소 의존하면서 약 150℃ 내지 약 185℃ 범위의 혼합 온도에서도 비교적 느린 속도로 발생한다.

또한, 오가노실란 디설파이드의 일종인 비스-(3-트리에톡시실릴프로필)디설파이드는 실리카를 함유한 가황가능한 엘라스토머 조성물에서 매우 순수한 형태의 디설파이드로서도 유용한 것으로, 예를 들면 미국 특허 제 4,046,550 호 및 독일 특허 공보 제 DT 2,360,471 호에 교시되어 있다. 그러나, 본원에서 이러한 디설파이드는 상기 언급한 고무/실리카/커플링제 혼합 공정에서 자유 황의 유리가 통상적으로 용이하지 않은 것으로 고려된다.

실리카 커플링제로서 사용하기 위한 오가노실란 폴리설파이드의 예에 대해서는 미국 특허 제 4,076,550 호, 제 4,704,414 호 및 제 3,873,489 호를 참조한다.

소량의 자유 황과 함께 예비의 비제조 고무 조성물 혼합 단계에서 첨가되는 오가노실란 디설파이드의 예에 대해서는 미국 특허 제 4,076,550 호, 제 5,580,919 호 및 제 5,674,932 호를 참조한다.

실제로, 가황된 엘라스토머 제품은 순차적인 단계적인 방식으로 고무 및 다양한 성분을 열역학적으로 (thermomechanically) 혼합한 후, 혼합된 고무를 형상화하고 경화시켜 가황된 제품을 형성함으로써 전형적으로 제조된다.

우선, 고무 및 다양한 성분(전형적으로 자유 황 및 가황 촉진제는 제외함)의 전술한 혼합을 위해, 엘라스토머 및 다양한 고무 배합 성분은 적합한 혼합기, 일반적으로는 내부 고무 혼합기에서 하나 이상, 일반적으로는 둘 이상의 순차적인 예비 열역학적(thermomechanical) 혼합 단계에서 전형적으로 블렌딩(blending)된다. 이러한 예비 혼합은 종종 "비제조 혼합" 또는 "비제조 혼합 단계"라고 한다. 이러한 예비 혼합은 일반적으로 약 140℃ 내지 약 190℃ 범위의 온도에서 수행되고, 약 140℃ 또는 150℃ 내지 약 185℃ 범위의 온도에서 더욱 자주 수행된다.

이러한 순차적인 예비 혼합 단계에 이어서, 자유 황 및 가황 촉진제, 및 가능하게는 하나 이상의 추가 성분이 최종의 제조 혼합 단계에서, 전형적으로 약 100℃ 내지 약 130℃ 범위의 온도에서 고무 화합물 또는 조성물과 혼합되고, 상기 온도는 "스크칭(scorching)"이라 종종 불리는, 고무 조성물중 황 경화성 고무의 조기 경화를 방지하거나 지연시키기 위해 전술한 예비 혼합 단계에서 사용되는 온도에 비해 낮은 온도이다.

이러한 순차적인 비제조 혼합 단계 및 후속의 제조 혼합 단계는 고무 혼합 분야의 숙련자에게 잘 알려져 있다.

열역학적 혼합이란, 혼합의 결과로서 주로 고무 혼합기에서 고무 혼합물 내의 전단 및 관련 마찰 때문에 온도 상승을 동반하여 고무 화합물, 또는 고무 및 고무 배합 성분의 조성물이 자가 가열되는 고전단 조건하에서 고무 혼합물로 혼합됨을 의미한다.

이러한 열역학적 고무 화합물 혼합 공정 및 관련된 전단, 및 동반되는 온도 상승 거동은 고무 제조 및 혼합 분야에서 경험을 갖는 숙련자에게 잘 알려져 있다.

실제로, (1) 비제조 고무 조성물 혼합 단계에서 오가노실란 디설파이드를 첨가한 후, (2) 특히 이전의 예비 혼합 단계에서 디설파이드의 반응에 의해 생성된 실란/실리카 망상구조 또는 생성물과의 상호작용 뿐만 아니라 관련된 황/엘라스토머 상호작용을 조절하는 수단으로서, 실리카-기재 보강된 고무 조성물을 위해 폴리설파이드 브릿지내에 평균 3.5개 내지 4.5개의 황 원자를 갖는 오가노실란 폴리설파이드를 고무 조성물 제조 혼합 단계에서 소량의 자유 황과 함께 첨가하는, 본 발명자들의 방법은 종래 기술에 비해 신규하고 진보적인 것으로 판단된다.

하나의 태양에서, 순차적 고무 조성물 혼합 공정에서 엘라스토머 및 실란/실리카 망상구조와 상호작용시키기 위한 초기 실란/실리카 반응과 후속의 자유 황 방출 및 추가의 실란 반응의 분리는 예비 혼합 단계에서의 오가노실란 디설파이드의 별도의 선택적인 첨가 및 오가노실란 폴리설파이드의 첨가의 조합을 사용한 후 가황시킴으로서 달성되고, 본 발명의 공정에 따른 고무 조성물은 종래 기술과는 상당히 상이한 것으로 판단된다.

본원에서 통상적인 관행에 따라 사용되는 용어 "phr"은 "고무 또는 엘라스토머 100중량부당 각 물질의 중량부"를 나타낸다.

본 발명의 설명에서, "고무" 및 "엘라스토머"라는 용어가 사용되는 경우 이들 용어는 별도의 언급이 없는 한 상호교환적으로 사용될 수 있다. "고무 조성물", "배합된 고무" 및 "고무 화합물"과 같은 용어는 본원에 사용되는 경우 "다양한 성분 및 물질과 블렌딩되거나 혼합된 고무"를 나타내기 위해 상호교환적으로 사용되고, "고무 배합" 또는 "배합"은 "고무의 혼합"을 나타내기 위해 사용될 수 있다. 상기의 용어는 고무 혼합 또는 고무 배합 분야의 숙련자에게 잘 알려져 있다.

엘라스토머에 관한 "Tg"는, 본원에 사용되는 경우, 분당 10℃의 가열 속도에서 시차 주사 열량계에 의해 측정될 수 있는 "유리전이온도"를 나타낸다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

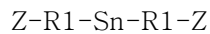
본 발명은 하나 이상의 예비 비제조 혼합 단계에서 고무 조성물과 혼합되는 오가노실란 디설파이드 화합물을 사용한 다음, 후속의 제조 혼합 단계에서 고무 조성물과 혼합되는 오가노실란 폴리설파이드 화합물을 사용하여 실리카-기재 충전제 보강물을 함유하는 고무 조성물을 제조하고자 하고, 추가로, 이로부터 생성되는 고무 조성물 및 타이어에서의 그의 용도를 제공하고자 한다.

### 발명의 구성 및 작용

본 발명에 따르면, 고무 조성물을 제조하는 방법은 (A) 하나 이상의 순차적인 예비 혼합 단계에서 약 150℃ 내지 약 185℃ 범위내의 온도로 자유 황의 첨가없이 (1) 공액 디엔 단독중합체 및 하나 이상의 공액 디엔과 방향족 비닐 화합물의 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 디엔계 엘라스토머 100중량부, (2) 카본 블랙 약 5 내지 약 85중량%, 및 상응하게 알루미늄, 및 침강 실리카, 알루미늄노실리케이트 및 표면에 수산화규소를 함유하는 개질된 카본 블랙중 하나 이상으로부터 선택된 실리카-기재 충전제로 구성된 균중 하나 이상으로부터 선택된 하나 이상의 추가 보강 충전제 약 15 내지 약 95중량%로 구성된, 미립자의 보강 충전제 약 30 내지 약 100phr, 다르게는 약 30 내지 약 90phr, 및 (3) 상기 알루미늄 및 실리카-기재 충

전체의 중량부당 약 0.05 내지 약 20중량부, 다르게는 약 0.05 내지 약 10중량부의 하기 화학식 1의 하나 이상의 오가노실란 디설파이드 화합물을 열역학적으로 혼합하는 단계; 및 이어서, (B) 후속의 혼합 단계에서 약 100℃ 내지 약 130℃ 범위 내의 온도로 자유 황과 하기 화학식 2의 하나 이상의 오가노실란 폴리설파이드를 혼합하는 단계를 포함한다:

화학식 1



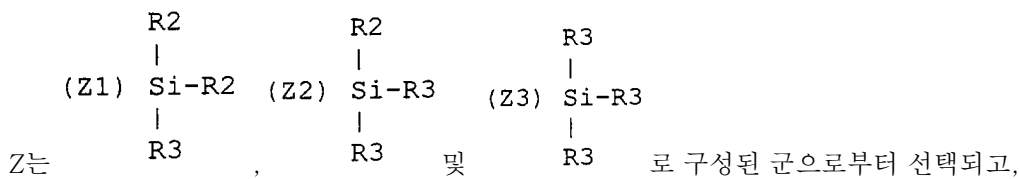
화학식 2



상기 식에서,

n은 2 내지 약 6의 수이고 n의 평균은 약 2 내지 약 2.6의 범위이고;

m은 2 내지 약 8의 수이고, m의 평균은 약 3.5 내지 약 4.5의 범위이고;



R2는 동일하거나 상이한 라디칼일 수 있고, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼 및 페닐 라디칼로 구성된 군, 바람직하게는 메틸 및 에틸 라디칼로부터 독립적으로 선택되고,

R3은 동일하거나 상이할 수 있고, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼, 페닐 라디칼, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 기 및 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알콕시 기로 구성된 군, 바람직하게는 메틸 및 에틸 기로부터 독립적으로 선택되고,

R1은 총 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 알킬 라디칼 및 총 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 아릴 라디칼로 구성된 군으로부터 선택되는 라디칼이고, 이 때 R1은 에틸, 프로필 및 부틸 라디칼로부터 바람직하게 선택된다.

실제로, 상기 혼합 단계 (B)에서, 자유 황과 화학식 2의 오가노실란 폴리설파이드의 폴리설파이드 브릿지중의 황의 약 50%의 총합이 약 0.93 내지 약 4phr, 다르게는 약 0.93 내지 약 2.8phr인 것이 바람직하다.

실제로, 각 혼합 단계 사이에서, 고무 조성물은 약 40℃ 미만, 예를 들면 약 40℃ 내지 약 20℃ 범위내의 온도로 냉각된다.

실제로, 상기 예비(비제조) 혼합 단계를 위한 총 혼합 시간은 약 2 내지 약 20분, 다르게는 약 4 내지 약 15분일 수 있고, 후속(제조) 혼합 단계를 위한 혼합 시간은 약 1 내지 약 3분이다.

바람직하게는, 오가노실란 디설파이드 화합물(1) 및 오가노실란 폴리설파이드 화합물(2)은 비스-(3-트리알콕실실릴알킬)폴리설파이드이고, 이 때 알콕시 기의 알킬 라디칼은 메틸 및 에틸 기로부터 선택되고 실릴알킬 기의 알킬 라디칼은 에틸, 프로필 및 부틸 라디칼로부터 선택된다.

상기 화학식 1에 있어서, 오가노실란 디설파이드 화합물은 주로 오가노실란 디설파이드이고, 일반적으로 55% 이상, 보통 65% 이상의 n이 2이고 바람직하게는 약 80 내지 약 100%의 n이 2인 오가노실란 폴리설파이드의 혼합물이다.

화학식 2의 상기 오가노실란 폴리설파이드 화합물에 있어서, 일반적으로 70% 이상, 바람직하게는 약 80% 내지 약 100%의 m이 약 3.5 내지 약 4.5의 범위이다.

하나의 태양에서, 화학식 2의 오가노실란 폴리설파이드는 약 150℃ 내지 약 185℃ 범위의 온도에서 황의 적어도 일부를 방출시키는 성질을 갖는다. 특히, 사용되는 오가노실란 폴리설파이드의 선택 및 양에 따라서, 약 140℃ 내지 약 185℃ 범

위의 승온에서 고무 조성물의 성형 및 경화동안 오가노실란 폴리설파이드(2)로부터 방출되는 자유 황은, 예를 들면 폴리설파이드의 폴리설파이드 브릿지중의 황 원자의 약 40 내지 약 60%가 자유 황으로서 유리되는 것으로 간주되는 약 0.13 내지 약 1phr 범위일 수 있는 것으로 고려될 수 있다.

본원에서 본 발명의 전체 원리는 자유 황의 조기 방출없이 보강 충전재와의 실란 반응을 별도로 선택적으로 우선 촉진시키고, 이어서 오가노실란 디설파이드 화합물(1)에 의해 이전에 촉진된 첫번째 실란 반응의 생성물과의 추가의 실란 반응 뿐만 아니라 오가노실란 폴리설파이드(2)의 후속 첨가를 통한 자유 황의 방출을 촉진시키는 것이다. 특별한 이점은 예비 엘라스토머 혼합 단계동안 자유 황의 조기 방출을 방지하여 혼합동안 고무 조성물의 더 낮은 점도를 가능하게 하고, 따라서, 혼합되는 경우 고무 조성물의 보다 나은 가공을 촉진시킨다는 것이다. 본 발명의 방법의 추가의 이점은 첫번째 실란 반응의 생성물과의 실란 반응과 함께 자유 황의 후속 생성이다.

이것은 오가노실란 디설파이드 화합물(1)과 엘라스토머 및 보강 충전재의 첫번째 혼합 조작에 이어서 오가노실란 폴리설파이드 화합물(2)과 고무 및 실란 충전재 망상구조 생성물의 후속의 별개의 혼합에 의해서 달성된다.

이러한 방법은 신규하고 종래 기술과는 상당히 다른 것으로 간주된다.

실제로, 예비의 비제조 혼합 단계동안 폴리설파이드 브릿지에 평균 약 3.5 내지 약 4.5개의 황 원자를 갖는 오가노실란 폴리설파이드 화합물(2)로부터의 자유 황의 방출에 의한 조기의 부분적 가황으로 인한 고무 조성물의 점도 증가가 방지된다. 그러나, 오가노실란 디설파이드 화합물(1)의 오가노실란 성분과 보강 충전재와의 반응의 이점은 여전히 수득된다.

낮은 온도의 혼합 조건에서 제조 단계에 오가노실란 폴리설파이드 화합물(2)을 후속적으로 첨가하여, 오가노실란 폴리설파이드 화합물(2)의 실란 부분이 이전에 생성된 오가노실란/실리카 복합물 또는 상기 복합물의 망상구조와 상호작용하도록 하고 또한 보다 높은 경화 온도에서 자유 황을 방출하도록 함으로써, 첨가된 오가노실란 폴리설파이드(2) 화합물이 고무 조성물의 가황을 돕게 한다.

이해할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 이러한 태양은 활성 실란 잔기를 갖지만 자유 황을 두드러지게 방출시키지 않는 오가노실란 디설파이드 화합물(1)을 우선 사용하여, 자유 황이 예비의 비제조 혼합 단계동안에는 유리되지 않고, 이후에 고무 조성물의 가황시 전술한 오가노실란 폴리설파이드 화합물(2)을 통하여 황이 뒤늦게 별도로 첨가될 수 있도록 함으로써 달성된다. 이러한 방식으로, 오가노실란 디설파이드 화합물의 실란 부분과 실리카-기재 충전재를 초기에 선택적으로 반응시키는 이점은 수득되는 반면, 더 높은 혼합 온도에서의 예비의 비제조 혼합 단계 및 더 낮은 혼합 온도에서의 후속의 제조 혼합 단계 이후까지, 및 더 높은 온도에서의 고무 조성물의 가황까지 자유 황의 방출 및 추가의 실란 상호작용은 지연된다.

따라서, 메카니즘은 완전하게 이해되지는 않지만, 승온에서의 고무 조성물의 가황은, 오가노실란 폴리설파이드의 실란 성분의 존재, 및 오가노실란 디설파이드의 실란 부분과 알루미나 및/또는 실리카-기재 충전재의 상호작용에 의해 이전에 생성된 오가노실란/실리카 복합물 및/또는 망상구조와의 결과적인 조합에 의해 증진되는 것으로 여겨진다.

본 발명의 한 태양에서, 예비 혼합이 둘 이상의 순차적인 열역학적 혼합 단계에서 수행되고, 이 때 둘 이상의 혼합 단계가 약 140℃ 내지 약 185℃ 범위의 온도이고, 둘 이상의 혼합 단계 사이의 고무 조성물의 중간 냉각은 약 40℃ 미만의 온도인 방법이 제공된다.

추가로 본 발명에 따라서, 본 발명의 방법에 따라 제조되는 고무 조성물이 제공되고, 여기서 고무 조성물은 약 140℃ 내지 약 185℃ 범위의 승온에서 황 경화된다.

추가로 본 발명에 따라서, 상기 고무 조성물의 하나 이상의 성분을 갖는 제품이 제공된다.

추가로 본 발명에 따라서, 상기 고무 조성물의 하나 이상의 성분을 갖는 타이어가 제공된다.

추가로 본 발명에 따라서, 상기 고무 조성물의 트레드를 갖는 타이어가 제공되고, 특히 이 때 타이어 트레드는 지면 접촉되도록 고안된다.

하나의 태양에서, 제조된 고무 조성물은 약 140℃ 내지 약 190℃ 범위의 승온에서 적합한 주형에서 가황된다.

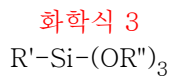
추가로 본 발명에 따라서, 상기 방법은 본 발명의 방법에 따라 제조된 고무 조성물로 구성된 트레드와 타이어나 또는 가황가능한 고무의 조립체를 제조하는 단계 및 약 140℃ 내지 약 185℃ 또는 190℃ 범위의 온도에서 조립체를 가황시키는 단계를 추가로 포함한다.

따라서, 본 발명은 또한 상기 방법에 의해 제조된 가황된 타이어나를 의도한다.

실제로, 화학식 1의 오가노실란 디설파이드 및 화학식 2의 오가노실란 폴리설파이드는 전형적으로 액체이고, 바람직하게는 카본 블랙이 담체로서 작용하는 비교적 건조하거나 또는 실질적으로 건조한 분말의 형태로 이들을 제공하기 위해 화학식 1의 오가노실란 디설파이드와 카본 블랙의 복합물 및 화학식 2의 오가노실란 폴리설파이드와 카본 블랙의 복합물의 형태로 개별적으로 제공된다.

오가노실란 디설파이드 및 폴리설파이드를 이러한 미립자 형태로 첨가하는 의도된 이점은 고무 조성물과 혼합하는 관련 단계에서 그들의 분산을 돕는 것이다.

본 발명의 한 태양에서, 선택적으로 하나 이상의 알킬 알콕시 실란 총 약 0.05 내지 약 5phr이 예비 혼합 단계에서 열역학적으로 혼합될 수 있고, 특히 이 때 알킬 실란은 하기 화학식 3을 갖는다:



상기 식에서,

R''은 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필 라디칼이고, R'는 탄소수 1 내지 18의 포화 알킬 라디칼이거나, 탄소수 6 내지 12의 아릴 또는 포화 알킬 치환된 아릴 라디칼이다.

상기 아릴 또는 포화 알킬 치환된 아릴 라디칼은 예를 들면 벤질, 페닐, 톨릴, 메틸 톨릴 및 알파 메틸 톨릴 라디칼일 수 있다.

알킬 알콕시 실란의 목적은, 예를 들면 충전제 혼입 및 화합물 숙성을 개선시키는 것이다. 알킬 실란의 대표적 예는, 예를 들면, 프로필트리에톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 헥사데실트리에톡시실란 및 옥타데실트리에톡시실란이고, 이에 한정되는 것은 아니다.

실제로, 전술한 바와 같이, 화학식 2의 오가노실란 폴리설파이드 혼합물은 더 낮은 온도의 제조 혼합 단계 또는 과정에 첨가되어, 생성되는 고무 조성물의 성형 및 경화동안 가해지는 더 높은 온도에서 자유 황을 후속적으로 유리시키고, 이 때 화학식 2의 오가노실란 폴리설파이드 화합물의 실란 성분은 이전에 첨가된 화학식 1의 오가노실란 디설파이드 화합물과의 선행 반응을 통해 이전에 형성된 실란/충전제 망상구조와 반응하는 것으로 생각된다. 실제 계산은 황 브릿지중 황 원자의 실제 수 뿐만 아니라 다른 인자에 따라 개별적인 기준으로 수행되어야 할 필요가 있지만, 제조 혼합 단계 또는 과정에서 첨가된 자유 황의 양과 화학식 2의 오가노실란 폴리설파이드 화합물에서 유리된 자유 황의 양의 합은 약 0.93 내지 약 4phr, 다르게는 약 0.93 내지 약 2.8phr의 범위인 것으로 생각된다. 이것은 화학식 2의 오가노실란 폴리설파이드 화합물의 황중 약 40 내지 약 60%가 경화 단계동안 자유 황으로서 유리됨을 가정한다.

실제로, 자유 황 1phr 이상 및 화학식 2의 오가노실란 폴리설파이드 화합물 1phr 이상이 제조 혼합 단계에 첨가되는 것이 바람직하다.

가황 촉진제는 제조 혼합 단계에서 통상적으로 첨가된다. 몇몇의 가황 촉진제는 자유 황을 유리시킨다는 의미의 황 공여체로서 통상적으로 고려되지는 않지만, 예를 들면 벤조티아졸, 알킬 티우람 디설파이드, 구아니딘 유도체 및 티오카바메이트와 같은 유형일 수 있음이 이해된다. 상기의 촉진제의 대표적인 예는, 머캅토 벤조티아졸, 테트라메틸 티우람 디설파이드, 벤조티아졸 디설파이드, 디페닐구아니딘, 아연 디티오카바메이트, 알킬페놀디설파이드, 아연 부틸 크산테이트, N-디사이클로헥실-2-벤조티아졸설펜아미드, N-사이클로헥실-2-벤조티아졸설펜아미드, N-옥시디에틸벤조티아졸-2-설펜아미드, N,N-디페닐티오우레아, 디티오카바미렌설펜아미드, N,N-디이소프로필벤조티아졸-2-설펜아미드, 아연-2-머캅토루미다졸, 디티오비스-(N-메틸피페라진), 디티오비스-(N-β-히드록시에틸피페라진) 및 디티오비스-(디벤질 아민)이고, 이에 한정되는 것은 아니다. 본원에서 상기 물질은 고무 배합 분야의 숙련자에게 가황가능한 엘라스토머를 위한 가황 촉진제로서 잘 알려진 것으로 이해된다.

필요에 따라, 본 발명의 실시예 바람직하지는 않지만, 제조 혼합 단계에서 첨가된 자유 황 및 전술한 오가노실란 폴리설파이드 화합물과 황 공여체 첨가물로부터 경화 과정에서 유리된 자유 황의 총량이 약 0.93 내지 약 4phr의 범위이기만 하다면, 추가의 통상적인 황 공여체가 최종의 제조 혼합 단계에 첨가될 수 있다. 상기 추가의 황 공여체의 대표적인 예는 티우람 및 모르폴린 유도체이다. 상기 물질의 대표적인 예는 디모르폴린 디설파이드, 디모르폴린 테트라설파이드, 테트라메틸 티우람 테트라설파이드, 벤조티아질-2,N-디티오모르폴라이드, 티오플라스즈, 디펜타메틸렌티우라헥사설파이드 및 디설파이드카프로락탐이다. 상기 물질은 고무 배합 분야의 숙련자에게 잘 알려진 황 공여체로서 인식되어 있다. 상기 황 공여체가 제조 혼합 단계에서 첨가되는 정도로, 첨가되는 자유 황의 양이 상응하게 감소된다.

본 발명을 위한 충전재 보강물을 위해, 카본 블랙과 조합하여 사용될 수 있는 실리카-기재 안료가 고려된다.

본 발명의 한 태양에서, 실리카-기재 충전재는 침강 실리카인 것이 바람직하다.

본 발명의 다른 태양에서, 실리카-기재 충전재는 외부 표면에 수산화 규소를 갖는 카본 블랙인 것이 바람직하다.

본 발명의 추가의 태양에서, 실리카-기재 충전재는 실리카/알루미늄 충전재 복합물의 약 0.05 내지 약 10% 범위의 알루미늄 함량을 갖는 실리카와 알루미늄의 동시침강된 조합물인 알루미늄실리케이트인 것이 바람직하다.

예를 들면, 표면에 수산화규소를 갖는 카본 블랙은 승온에서 오가노실란 및 오일을 동시 발연시킴으로써 제조될 수 있다.

실제로, 보강 충전재는 침강 실리카, 알루미늄, 알루미늄실리케이트 및/또는 표면에 수산화규소를 함유하는 카본 블랙 약 15 내지 약 95중량%, 및 상응하게 카본 블랙 약 5 내지 약 85중량%로 구성될 수 있다.

고무 조성물이 침강 실리카, 알루미늄, 알루미늄실리케이트 및/또는 표면에 수산화규소를 갖는 카본 블랙과 같은 실리카-기재 충전재 및 카본 블랙 보강 충전재를 함유하는 것이 바람직한 경우, 실리카-기재 충전재 대 카본 블랙의 중량비는 1.1:1 이상, 종종 3:1 이상, 심지어 10:1 이상이고, 따라서 약 1.1:1 내지 약 30:1의 범위이다.

전술한 화학식 1의 오가노실란 디설파이드 및 화학식 2의 오가노실란 폴리설파이드에 있어서, 대표적인 R2 라디칼은 알킬 라디칼이고 대표적인 R1 라디칼은 알크아릴, 페닐 및 할로아릴 라디칼로부터 선택된다.

따라서, 본 발명의 한 태양에서 R2 및 R1은 서로 배타적이다. 바람직하게는 상기 라디칼은 알킬 라디칼이다.

상기 알킬 라디칼의 대표적인 예는 메틸, 에틸, n-프로필 및 n-데실 라디칼이고 n-프로필 라디칼이 바람직하다.

아르알킬 라디칼의 대표적인 예는 상기 라디칼이 사용된다면 벤질이고, α,α-디메틸벤질 라디칼이 바람직하다.

알크아릴 라디칼의 대표적인 예는 상기 라디칼이 사용된다면 p-톨릴 및 p-노닐페놀 라디칼이다.

할로아릴 라디칼의 대표적인 예는 상기 라디칼이 사용된다면 p-클로로페놀 라디칼이다.

화학식 2의 오가노실란 폴리설파이드 화합물의 대표적인 예는, 예를 들면 비스(3-트리메톡시실릴프로필)트리설파이드, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)테트라설파이드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)트리설파이드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라설파이드, 비스(3-트리에톡시실릴에틸톨릴렌)트리설파이드 및 비스(3-트리에톡시실릴에틸톨릴렌)테트라설파이드이고, 이에 한정되는 것은 아니다.

화학식 1의 오가노실란 디설파이드 화합물의 대표적인 예는, 예를 들면 2,2'-비스(트리메톡시실릴에틸)디설파이드, 3,3'-비스(트리메톡시실릴프로필)디설파이드, 3,3'-비스(트리에톡시실릴프로필)디설파이드, 2,2'-비스(트리에톡시실릴에틸)디설파이드, 2,2'-비스(트리프로폭시실릴에틸)디설파이드, 2,2'-비스(트리-2급-부톡시실릴에틸)디설파이드, 2,2'-비스(트리-3급-부톡시에틸)디설파이드, 2,2'-비스(트리에톡시실릴에틸톨릴렌)디설파이드, 2,2'-비스(트리메톡시실릴에틸톨릴렌)디설파이드, 3,3'-비스(트리아이소프로폭시프로필)디설파이드, 3,3'-비스(트리옥톡시프로필)디설파이드, 2,2'-비스(2'-에틸헥소시실릴에틸)디설파이드, 2,2'-비스(디메톡시에톡시실릴에틸)디설파이드, 3,3'-비스(메톡시에톡시프로폭시실릴프로필)디설파이드, 3,3'-비스(메톡시디메틸실릴프로필)디설파이드, 3,3'-비스(사이클로헥소시 디메틸실릴프로필)디설파이드, 4,4'-비스(트리메톡시실릴부틸)디설파이드, 3,3'-비스(트리메톡시실릴-3-메틸프로필)디설파이드, 3,3'-비스(트리프로폭시실릴-3-메틸프로필)디설파이드, 3,3'-비스(디메톡시 메틸실릴-3-에틸프로필)디설파이드, 3,3'-비스(트



리메톡시실릴-2-메틸프로필)디설파이드, 3,3'-비스(디메톡시페닐실릴-2-메틸프로필)디설파이드, 3,3'-비스(트리메톡시실릴사이클로헥실)디설파이드, 12,12'-비스(트리메톡시실릴도데실)디설파이드, 12,12'-비스(트리에톡시실릴도데실)디설파이드, 18,18'-비스(트리메톡시실릴옥타데실)디설파이드, 18,18'-비스(메톡시디메틸실릴옥타데실)디설파이드, 2,2'-비스(트리메톡시실릴-2-메틸에틸)디설파이드, 2,2'-비스(트리에톡시실릴-2-메틸에틸)디설파이드, 2,2'-비스(트리프로톡시실릴-2-메틸에틸)디설파이드 및 2,2'-비스(트리옥톡시실릴-2-메틸에틸)디설파이드이다.

화학식 1의 바람직한 오가노실란 디설파이드는 3,3'-비스-(트리에톡시실릴프로필)디설파이드이고, 이것은 또한 비스-(3-트리에톡시실릴프로필)디설파이드로 나타낼 수 있는 것으로 이해된다.

본 발명의 실시예에 있어서, 이전에 지적인 바와 같이, 고무 조성물은 하나 이상의 디엔계 엘라스토머 또는 고무로 구성된다. 적합한 공액 디엔은 이소프렌 및 1,3-부타디엔이고 적합한 비닐 방향족 화합물은 스티렌 및  $\alpha$ -메틸스티렌이다. 따라서, 엘라스토머는 황 경화가능한 엘라스토머인 것으로 고려된다. 상기 디엔계 엘라스토머 또는 고무는 예를 들면 시스 1,4-폴리이소프렌 고무(천연 및/또는 합성 고무, 바람직하게는 천연 고무), 에멀전 중합에 의해 제조된 스티렌/부타디엔 공중합체 고무, 유기 용액 중합에 의해 제조된 스티렌/부타디엔 고무, 3,4-폴리이소프렌 고무, 이소프렌/부타디엔 고무, 스티렌/이소프렌/부타디엔 삼원공중합체 고무, 시스 1,4-폴리부타디엔, 중급 비닐 폴리부타디엔 고무(35 내지 50% 비닐), 고급 비닐 폴리부타디엔 고무(50 내지 75% 비닐), 스티렌/이소프렌 공중합체, 에멀전 중합에 의해 제조된 스티렌/부타디엔/아크릴로니트릴 삼원공중합체 고무 및 부타디엔/아크릴로니트릴 공중합체 고무중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다.

에멀전 중합에 의해 제조된 E-SBR이란, 스티렌과 1,3-부타디엔이 수성 에멀전으로서 공중합됨을 의미한다. 이것은 당해 분야의 숙련자에게 잘 알려져 있다. 결합된 스티렌 함량은 예를 들면 약 5 내지 50%로 변화될 수 있다.

용액 중합에 의해 제조된 SBR(S-SBR)은 약 5 내지 약 50%, 바람직하게는 약 9 내지 약 36% 범위의 결합 스티렌 함량을 전형적으로 갖는다. S-SBR은, 예를 들면 유기 탄화수소 용매의 존재하에 유기 리튬 촉매화에 의해 편리하게 제조될 수 있다.

전술한 바와 같이, 본 발명에서 사용되는 침강 실리카는, 예를 들면 규산나트륨과 같은 가용성 실리케이트의 산성화에 의해 수득되는 것과 같은 침강 실리카이다. 이러한 침강 실리카는 당해 분야의 숙련자에게 잘 알려져 있다. 또한, 전술한 바와 같이, 의도된 알루미늄실리케이트의 변화는 실리카와 알루미늄을 동시침강시킴으로써 수득된다.

침강 실리카는, 예를 들면 질소 기체를 사용하여 측정되는 경우, 바람직하게는 약 40 내지 약 600m<sup>2</sup>/g, 더욱 통상적으로는 약 50 내지 약 300m<sup>2</sup>/g 범위의 BET 표면적을 갖는 것을 특징으로 한다. 표면적을 측정하는 BET 방법은 문헌[참조: Journal of the American Chemical Society, Volume 60, page 304(1930)]에 기재되어 있다.

실리카는 또한 전형적으로 약 100 내지 약 350ml/100g, 더욱 통상적으로는 약 150 내지 약 300ml/100g의 디부틸프탈레이트(DBP) 흡수가를 갖는 것을 특징으로 할 수 있다.

추가로, 실리카 뿐만 아니라 전술한 알루미늄 및 알루미늄실리케이트는 약 100 내지 약 220 범위의 CTAB 표면적을 갖는 것으로 예상될 수 있다. CTAB 표면적은 pH 9의 세틸 트리메틸암모늄 브로마이드에 의해 계산되는 외부 표면적이다. 상기 방법은 ASTM D3849에 설정 및 평가법에 대하여 기재되어 있다. CTAB 표면적은 실리카의 특성화를 위한 잘 알려진 수단이다.

수은 표면적/다공성은 수은 다공도 측정기에 의해 결정되는 비표면적이다. 상기 기술에 있어서, 열 처리하여 휘발성분을 제거시킨 후 수은을 시료의 공극속에 침투시킨다. 설정 조건은 100mg의 시료를 사용하고, 105℃ 및 주위 압력에서 2시간 동안 휘발물을 제거하고, 주위 압력 내지 2000bar가 압력 측정 범위인 것으로 적합하게 기술될 수 있다. 상기의 평가법은 윈슬로우(Winslow) 및 샤피로(Shapiro)의 문헌[참조: ASTM bulletin, p.39(1959)]에 기재된 방법 또는 DIN 66133에 따라 수행될 수 있다. 상기 평가법에 있어서, 카를로-에르바(CARLO-ERBA) 다공도 측정기 2000이 사용될 수 있다.

침강 실리카에 대한 평균 수은 다공성 비표면적은 바람직하게는 약 100 내지 300m<sup>2</sup>/g의 범위에 있어야 한다.

본원에서 상기 수은 다공성 평가법에 따른 실리카, 알루미늄 및 알루미늄실리케이트에 대한 적합한 공극 크기 분포는 바람직하게는 공극중 5% 이하가 약 10nm 미만의 직경을 갖고, 공극중 60 내지 90%가 약 10 내지 약 100nm의 직경을 갖고, 공극중 10 내지 30%가 약 100 내지 약 1000nm의 직경을 갖고, 공극중 5 내지 20%가 약 1000nm보다 큰 직경을 갖는 것으로 고려된다.



실리카는, 예를 들면 전자 현미경으로 측정되는 경우 0.01 내지 0.05 $\mu$ m 범위의 평균 최종 입자 크기를 갖는 것으로 예상될 수 있지만, 실리카 입자는 크기가 훨씬 더 작거나, 가능하게는 더 클 수도 있다.

본원에서 단지 예로서, 피피지 인더스트리즈(PPG Industries)에서 시판중인 하이-실(Hi-Sil) 210, 243 등의 명칭을 갖는 상표명 하이-실의 실리카; 룽-플랑(Rhone-Poulenc)에서 시판중인 예를 들면 제오실(Zeosil) 1165MP의 명칭을 갖는 실리카; 대구사 게엠베하(Degussa GmbH)에서 시판중인 VN2 및 VN3 등의 명칭을 갖는 실리카 및 휴버(Huber)에서 시판중인 예를 들면 휴버실(Hubersil) 8745의 명칭을 갖는 실리카와 같은, 시판중인 다양한 실리카가 본 발명에서 사용하기 위해 고려될 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 목적을 위한 알루미늄은 천연 및 합성 산화 알루미늄( $Al_2O_3$ )이다. 몇몇의 경우, 알루미늄은 상기의 목적을 위해 단독으로 또는 실리카와 혼합하여 사용되었다. "알루미늄"라는 용어는 "산화 알루미늄 또는  $Al_2O_3$ "으로 본원에 기재될 수 있다. 고무 조성물에서의 알루미늄의 사용은 예를 들면 미국 특허 제 5,116,886 호 및 유럽 특허 공개 공보 제 EPO 631,982 A2 호에서 찾을 수 있다.

알루미늄은 다양한 형태, 즉 산성, 중성 및 염기성 형태일 수 있음을 인지해야 한다. 일반적으로, 본원에서는 천연 형태가 바람직할 수 있는 것으로 고려된다.

본 발명의 목적을 위한 알루미늄실리케이트는 천연 물질 또는 합성적으로 제조된 것, 특히 동시침강 실리카 및 알루미늄이 사용될 수 있다. 예를 들면, 미국 특허 제 5,723,529 호를 참조한다.

일반적으로, "알루미늄실리케이트"라는 용어는 이산화 규소의 규소 원자가 부분적으로 알루미늄 원자에 의해 천연적으로 또는 합성적으로 부분적으로 대체되거나 치환된 천연 또는 합성 물질로서 설명될 수 있다. 예를 들면, 이산화규소의 규소 원자의 약 5 내지 약 90%, 다르게는 약 10 내지 약 80%가 알루미늄 원자에 의해 천연적으로 또는 합성적으로 대체되거나 또는 치환되어서 알루미늄실리케이트를 생성할 수 있다. 예를 들면 실리케이트 및 알루미늄실리케이트의 염기성 용액 또는 혼합물의 pH 조절에 의한 동시 결정화에 의해서, 또한 예를 들면  $SiO_2$  또는 이산화 규소 표면 위의 실라놀과  $NaAlO_2$  사이의 화학 반응에 의해서, 상기의 제조에 적합한 방법이 설명될 수 있다. 예를 들면, 상기의 동시 결정화 방법에서, 동시침강된 합성 알루미늄실리케이트는 실리카 잔기로 구성된 표면 약 5 내지 약 95% 및 상응하게 알루미늄 잔기로 구성된 표면 약 95 내지 약 5%를 가질 수 있다.

천연 알루미늄실리케이트의 예는, 예를 들면 무스코바이트(Muscovite), 베릴(Beryl), 디크로이트(Dichroite), 세피올라이트(Sepiolite) 및 카올리나이트(Kaolinite)이다. 합성 알루미늄실리케이트의 예는, 예를 들면 제올라이트 및 예를 들면  $[Al_2O_3]_x \cdot [SiO_2]_y \cdot (H_2O)_z$ ;  $[(Al_2O_3)_x \cdot (SiO_2)_y \cdot MO]$ (여기서 M은 마그네슘 또는 칼슘이다)과 같은 화학식으로 나타낼 수 있는 것이다. 고무 조성물에서의 알루미늄실리케이트의 사용은 예를 들면 미국 특허 제 5,116,886 호, 유럽 특허 공개 공보 제 EPO 063,982 A2 호 및 문헌[참조: Rubber Chem. Tech., Volume 50, page 606(1988) and Volume 60, page 84(1983)]에서 찾을 수 있다.

예를 들면 경화 보조제(황, 황산화제, 지연제 및 촉진제), 가공 첨가물(오일, 점착성부여 수지를 비롯한 수지, 실리카 및 가소제), 충전제, 안료, 지방산, 산화아연, 왁스, 산화 방지제 및 오존화 방지제, 해고제 및 보강 물질(예를 들면, 카본 블랙)과 같은 통상적으로 사용되는 다양한 첨가 물질과 함께 다양한 가황가능한 구성요소의 고무를 혼합하는 것과 같은, 고무 배합 분야에 일반적으로 공지된 방법에 의해서 고무 조성물이 배합된다는 것은 당해 분야의 숙련자에게 이미 숙지되어 있다. 당해 분야의 숙련자에게 공지된 바와 같이, 가황가능한 물질 및 가황된 물질(고무)의 의도된 사용에 따라서, 상기 언급된 첨가물이 선택되고 일반적으로 통상의 양으로 사용된다.

본 발명에 있어서, 보강형 카본 블랙이 사용되는 경우 이의 전형적인 양은 이전에 개시되어 있다. 실리카 커플링제가 카본 블랙과 결합하여, 즉 고무 조성물에 대한 첨가 이전에 카본 블랙과 예비 혼합되어 사용될 수 있다는 사실은 숙지되어 있고, 카본 블랙은 고무 조성물에 대하여 상기 언급된 카본 블랙의 양으로 포함되어야 한다. 점착성부여 수지의 전형적인 양은, 사용된다면 약 0.5 내지 약 10phr, 일반적으로 약 1 내지 약 5phr을 구성한다. 가공 보조제의 전형적인 양은 약 1 내지 약 50phr을 구성한다. 상기 가공 보조제는 예를 들면 방향족, 나프텐 및/또는 파라핀 가공유를 포함할 수 있다. 산화 방지제의 전형적인 양은 약 1 내지 약 5phr을 구성한다. 대표적인 산화 방지제는 예를 들면 디페닐-p-페닐렌디아민 및 예를 들면 문헌[참조: The Vanderbilt Rubber Handbook(1978), pages 344-346]에 개시된 것과 같은 것일 수 있다. 오존화 방지제의 전형적인 양은 약 1 내지 약 5phr을 구성한다. 스테아르산을 포함할 수 있는 전형적인 지방산의 양은, 사용된다면 약

0.5 내지 약 3phr을 구성한다. 산화 아연의 전형적인 양은 약 2 내지 약 5phr을 구성한다. 왁스의 전형적인 양은 약 1 내지 약 5phr을 구성한다. 종종 미세결정성 왁스가 사용된다. 해교제의 전형적인 양은 약 0.1 내지 약 1phr을 구성한다. 전형적인 해교제는 예를 들면 펜타클로로티오펜올 및 디벤즈아미도디페닐 디설파이드일 수 있다.

가황은 가황제의 존재하에서 수행된다. 적합한 가황제의 예는 예를 들면 상기 언급된 오가노실란 폴리설파이드(2)를 비롯한 원소 황(자유 황) 또는 황 공여 가황제를 포함한다. 전술한 바와 같이, 필요에 따라, 예를 들면 아민 디설파이드, 중합체 성 폴리설파이드 또는 황 올레핀 부가물과 같은 추가의 황 공여 화합물이 사용될 수도 있다. 가황제는 통상적으로 최종의 고무 조성물 제조 혼합 단계에서 첨가된다.

가황에 필요한 시간 및/또는 온도를 조절하고 가황물의 특성을 개선시키기 위해 촉진제가 사용된다. 하나의 태양에서, 단일한 촉진제 시스템, 즉 제 1의 촉진제가 사용될 수 있다. 통상적이고 바람직하게는, 제 1의 촉진제는 약 0.5 내지 약 4phr, 바람직하게는 약 0.8 내지 약 1.5phr의 총량으로 사용된다. 다른 태양에서, 가황물을 활성화시키고 가황물의 특성을 개선시키기 위해 제 1 및 제 2 촉진제의 조합이 사용될 수 있고, 제 2 촉진제는 더 소량(약 0.05 내지 약 3phr)이 사용된다. 이러한 촉진제의 조합은 최종 특성에서 시너지 효과를 발생시키는 것으로 예상될 수 있고, 어느쪽의 촉진제를 단독으로 사용하여 제조된 것에 비해 다소 더 양호하다. 또한, 통상의 가공 온도에 의해서는 영향받지 않지만 보통의 가황 온도에서 만족스러운 경화를 일으키는 지연된 작용의 촉진제가 사용될 수 있다. 가황 지연제가 또한 사용될 수 있다. 본 발명에서 사용될 수 있는 적합한 유형의 촉진제는 아민, 디설파이드, 구아니딘, 티오우레아, 티아졸, 티우람, 설펜아미드, 디티오카바메이트 및 크산테이트이다. 바람직하게는, 제 1 촉진제는 설펜아미드이다. 제 2 촉진제가 사용된다면, 제 2 촉진제는 바람직하게는 구아니딘, 디티오카바메이트 또는 티우람 화합물이다.

본 발명의 고무 조성물은 다양한 목적을 위해 사용될 수 있다. 예를 들면, 다양한 타이어 화합물로서 사용될 수 있다. 이러한 타이어는 당해 분야의 숙련자에게 공지되어 있고 이미 명백한 다양한 방법에 의해 제작되고, 형상화되고, 성형되고 경화될 수 있다.

본 발명은 하기 실시예를 참고하면 더 잘 이해될 수 있고, 여기서 부 및 %는 다르게 나타내지 않으면 중량 기준이다.

#### 실시예 1

실리카 보강재를 함유하는 가황가능한 고무 혼합물을 제조하고 본원에서 실험 1, 실험 2 및 실험 3의 실험(시료)으로서 기록하였다.

특히, 실험 1은 폴리설파이드 브릿지에 평균 약 3.8개의 황 원자를 갖는 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라설파이드 화합물(화학식 2)을 내부 고무 혼합기 내에서 예비의 비제조 혼합 단계에서 고무 조성물과 혼합하는 제 1의 대조 실험으로 의도된다.

특히, 실험 2는 폴리설파이드 브릿지에 평균 약 2.2개의 황 원자를 갖는 비스(3-트리에톡시실릴프로필)디설파이드 화합물(화학식 1)을 내부 고무 혼합기 내에서 예비의 비제조 혼합 단계에서 고무 조성물과 혼합하는 제 2의 대조 실험으로 의도된다.

마지막으로, 본 발명에 따라서, 폴리설파이드 브릿지에 평균 약 2.2개의 황 원자를 갖는 비스(3-트리에톡시실릴프로필)디설파이드 화합물(화학식 1)을 내부 고무 혼합기 내에서 예비의 비제조 혼합 단계에서 고무 조성물과 혼합하고, 이어서 폴리설파이드 브릿지에 평균 약 3.8개의 황 원자를 갖는 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라설파이드 화합물(화학식 2)을 내부 고무 혼합기 내에서 최종의 제조 혼합 단계에서 고무 조성물에 별도로 후속적으로 첨가한다.

특히, 본 발명의 예로서 의도되는 시료 실험 3의 경우, 화학식 1의 오가노실란 디설파이드 화합물 6.64phr을 예비의 비제조 혼합 단계에 첨가하고 화학식 2의 오가노실란 폴리설파이드 화합물 1phr 및 황 1.4phr을 제조 혼합 단계에 첨가한다.

최종적으로, 제조 혼합 단계에 있어서, 오가노실란 폴리설파이드 화합물(2)의 폴리설파이드 브릿지중 황 원자의 50%를 기준으로 계산되어 첨가된 황은 1.4phr(자유 황)과 0.13phr(오가노실란 폴리설파이드에서 유도된 황)의 합인 1.53phr이다. 실제의 황은 오가노실란 폴리설파이드 화합물(2)로부터 방출된 황의 양에 따라서 계산된 황과 다소 다를 수 있음을 이해해야 한다.

각 혼합 단계 이후에, 고무 혼합물을 두개의 롤 밀(roll mill) 위에서 배치화(batched)하고, 짧은 시간동안 밀 혼합하고, 고무의 슬래브(slab) 또는 시이트를 밀에서 제거하여 약 30℃ 이하로 냉각시켰다.

표 1에 나타난 물질을 함유한 고무 조성물을 3개의 별도의 첨가(혼합) 단계, 즉, 3개의 총 혼합 단계에 대하여 각각 170℃, 160℃ 및 120℃의 온도 및 약 8분, 2분 및 2분의, 두개의 예비 혼합 단계 및 하나의 최종 혼합 단계를 사용하여 BR 밴버리(Banbury) 혼합기에서 제조하였다. 오가노실란 디설파이드 및 오가노실란 폴리설파이드의 양을 표 1에서는 "변화가능"한 것으로 기재하였고, 이들의 첨가량은 표 2에 보다 구체적으로 개시하였다.

**[표 1]**  
**트레드**

비제조 혼합 과정	
E-SBR <sup>1</sup>	25부
이소프렌/부타디엔 고무 <sup>2</sup>	45부
시스 1,4-폴리부타디엔 <sup>3</sup>	20부
천연 고무 <sup>4</sup>	10부
가공 보조제 <sup>5</sup>	25부
지방산 <sup>6</sup>	2부
실리카 <sup>7</sup>	83부
오가노실란 디설파이드(A) <sup>8</sup>	변화가능
제조 혼합 과정	
황 <sup>9</sup>	변화가능
산화 아연	2.5부
산화 방지제 <sup>10</sup>	3부
설펜아미드 & 구아니딘 유형의 촉진제	4부
오가노실란 폴리설파이드(B) <sup>11</sup>	변화가능
1) 약 40%의 스티렌을 함유하고 약 -31℃의 Tg를 갖는, 굿이어 타이어 앤드 러버 캄파니(Goodyear Tire & Rubber Company)에서 시판중인 에멀전 중합에 의해 제조된 스티렌/부타디엔 공중합체 고무. E-SBR은 엘라스토머의 건조 중량을 기준으로 표에 기록되어 있지만, E-SBR은 오일 확장되어 있고 약 25phr의 SBR 및 약 15phr의 오일로 구성된다. 2) 굿이어 타이어 앤드 러버 캄파니로부터 시판중인, 약 -44℃의 Tg를 갖는 이소프렌/부타디엔(50/50 이소프렌/부타디엔) 공중합체 엘라스토머. 3) 굿이어 타이어 앤드 러버 캄파니에서 BUDENE(등록상표) 1207로서 구입한 시스 1,4-폴리부타디엔 엘라스토머. 4) 천연 시스 1,4-폴리이소프렌. 5) 오일. 6) 주로 스테아르산. 7) 롱프랑에서 시판중인 제오실 1165 MP. 8) 50/50 블렌드 형태의 X266S로서 대구사 게엠베하에서 시판중인 복합물 또는 Si266(대구사의 상표명) 및 카본 블랙의 복합물. Si266은 폴리설파이드 브릿지에 평균 약 2.2개의 황을 갖는 것으로 알려진 비스-(3-트리에톡실릴프로필)디설파이드 화합물(1)이다. 따라서, 복합물은 화학식 1에 상응하는 오가노실란 디설파이드 화합물 50%를 함유한다. 9) 독일의 칼리 케미에 캄파니(Kali Chemie Company)에서 S8 원소 황으로서 구입가능함. 10) 페닐렌 디아민 유형. 11) 대구사 게엠베하의 상표명 또는 폴리설파이드 브릿지에 평균 약 3.8개의 황 원자를 갖는 비스-(3-트리에톡실프로필)테트라설파이드 화합물(2)로서 지칭될 수 있는 Si69와 카본 블랙의 50/50 블렌드의 형태인 대구사 게엠베하에서 X50S로서 시판중인 복합물이고, 따라서 오가노실란 테트라설파이드는 복합물의 50%로서 간주되고, 따라서 화학식 2의 화합물에 상응하는 50% 황성으로서 간주된다.	

실험 1, 실험 2 및 실험 3의 시료를 약 16분동안 약 160℃의 온도에서 적합한 주형으로 성형하고, 경화하거나 가황시켰다.

고무 조성물의 다양한 물리적 특성을 표 2에 나타냈고, 오가노실란 디설파이드 및 오가노실란 폴리설파이드의 첨가량 뿐만 아니라 자유 황의 첨가량도 나타냈다.

[표 2]

시료번호	실험 1	실험 2	실험 3
비제조 혼합			
폴리설파이드 커플링제(B)	13.28	0	0
디설파이드 커플링제(A)	0	13.28	13.28
제조 혼합			
황	1.4	2.1	1.4
폴리설파이드 커플링제(B)	0	0	2
물리적 성질			
무니(Moony <sup>1</sup> )	55	45	44
레오미터(Rheometer) (150℃)			
T <sub>90</sub> .(분)	7.72	8.02	7.27
델타 토크(Delta Torque)	36.5	35.5	34.2
T <sub>90</sub> .(분)	15.52	12.95	12.07
응력 변형			
인장 강도, MPa	15.2	13.6	16.3
파열시 연신률(%)	505	452	530
100% 모듈러스, MPa	2.2	2.3	2.7
300% 모듈러스, MPa	9.1	9.3	9.0
300/100 모듈러스	4.13	4.04	4.3
반동			
100℃, (%)	60.7	61.6	60.0
23℃, (%)	36.2	37.4	37.7
경도			
쇼어(Shore) A	69.7	67.3	67.3
다이날라이저(Dynaliser)			
50℃에서의 탄 델타(Tan Delta)	0.228	0.216	0.229
DIN 마모(cc)	118	115	98

1) 제조 혼합 과정으로부터의 고무 혼합물의 100℃에서의 무니 점도(ML-4).

특히, 본 실시예의 실험 3은, 비제조 혼합 단계동안의 오가노실란 디설파이드 화합물(화학식 1)의 첨가에 제조 혼합 단계에서의 비스-(3-트리에톡시실릴프로필)테트라설파이드 화합물(화학식 2)의 조절된 후속의 첨가를 더하면 제 1 및 제 2 대조 실험, 즉 실험 1 및 실험 2에 비해 고온 및 저온 반동 값에 상당한 영향을 미치지 않으면서 인장 강도, 연신률 및 모듈러스 비율이 증가됨을 보여준다.

이것은, 상기 고무 조성물의 트레드를 갖는 타이어에 대한 습윤 견인력 및 구름 저항에 상당한 영향을 미치지 않는 더 양호한 마멸 성능의 지표로서 간주되기 때문에 이로운 것으로 고려된다.

추가로, 고무 조성물에 대하여 표 2에 나타낸 동적 점탄성(dynamic viscoelastic) 물리적 성질(탄 델타)은 고온 반동과 동일한 경향을 나타낸다.

본원에서 이것은, 대조 실험 1 및 대조 실험 2에 비해 실험 3에 의해 나타낸 배합 접근법이 고무 조성물의 이력(hysteresis)에 악영향을 미치지 않음을 나타내고, 따라서 상기 고무 조성물의 트레드를 갖는 타이어의 전체 타이어 구름 저항에 악영향을 미치지 않는 지표를 나타내기 때문에 이로운 것으로 고려된다.

추가로, 실험 3의 DIN 마모값은 대조 실험 1 및 대조 실험 2 둘다의 값에 비해 상당히 낮고, 따라서 본원에서 전술한 모듈러스 비율 관측과 일치하는 것으로 간주되는 타이어 트레드에 대한 더 낮은(더 양호한) 트레드 마멸의 지표일 수 있다.

또한, 고무 혼합물의 점도의 척도로서 실험 3 뿐만 아니라 실험 2에 의해 나타난 무니 가소성 값은, 고무 조성물 가공이 관제되는 한, 예비의 비제조 혼합 단계에서 오가노실란 폴리설파이드 대신 오가노실란 디설파이드를 첨가하는 이점을 강조한다. 특히, 표 2에 나타낸 무니값은 실험 1에 대한 무니값에 비해 실험 3 및 실험 2 둘다의 경우 상당히 낮다.

결국, 예비의 비제조 혼합 단계에서 오가노실란 디설파이드(화학식 1)를 사용하고, 최종의 제조 혼합 단계에서 오가노실란 폴리설파이드(화학식 2)를 후속적으로 별도로 첨가하게 되면, 경화된 고무 조성물의 다양한 고무 조성물 특성을 상당히 개선시키는 것으로 나타났고, 이것은 또한 비제조 혼합 단계에서 이로온 고무 가공(즉, 더 낮은 고무 점도)을 수반한다.

따라서, 본원에서는 예비의 비제조 혼합 단계에서의 규정된 오가노실란 디설파이드와 엘라스토머 및 실리카의 혼합, 후속의 제조 혼합 단계에서의 더 낮은 온도에서의 규정된 오가노실란 폴리설파이드의 첨가, 및 이후 승온에서의 고무 조성물의 가황의 조합은 경화되거나 가황된 고무 조성물의 물리적 특성을 증진시키는 것으로 밝혀진 것으로 고려된다.

고무 조성물의 이러한 제조에 의해서, 규정된 오가노실란 디설파이드와 실리카의 실란 상호작용은 규정된 온도 조건하에서 후속으로 첨가된 오가노실란 폴리설파이드(2)로부터의 자유 황의 유리와 별개이고, 또한 오가노실란 폴리설파이드 화합물(2)의 실란 성분과, 예비의 비제조 혼합 단계에서 실리카와 오가노실란 디설파이드 화합물(1)의 상호작용에 의해 유도되어 예비 형성된 실란/충전재 복합물 또는 망상구조와의 후속 상호작용을 포함한다.

## 실시예 2

실시예 I의 실험 1, 2 및 3의 고무 조성물을 트레드용으로 사용하고, 본 실시예 2에서 실험 1, 2 및 3으로 상응하게 나타내는, 크기 195/65R15의 타이어를 제조하였다. 100의 값으로 정규화된 대조 실험 1에 대한 값 및 대조 실험 1에 비교하여 기록된 실험 2 및 실험 3에 대한 상응값과 함께 하기의 결과를 표 3에 나타낸 바와 같이 수득하였다.

표 3에 기록된 정규화된 값에 있어서, 구름 저항에 대한 값이 더 높음은 구름에 대한 저항이 더 낮음을 의미하기 때문에 값이 높을수록 더 좋고, 트레드마멸에 대한 값이 더 높음은 트레드마멸이 더 적음을 의미하기 때문에 값이 높을수록 더 좋고, 습윤 미끄럼에 대한 값이 더 높음은 견인 및 습윤 표면 위에서의 미끄러짐에 대한 저항이 더 큼을 의미하기 때문에 값이 높을수록 더 좋다.

**[표 3]**

	실험 1	실험 2	실험 3
구름 저항	100	101	101
트레드마멸	100	102	111
습윤 미끄럼	100	102	103

본 실시예는 본 발명에 따라 제조된 고무 조성물, 즉 실험 3의 트레드를 갖는 타이어가 실험 1 및 실험 2의 고무 조성물의 트레드를 갖는 타이어에 비해 더 양호한 타이어 트레드마멸(더 적은 마멸)을 제공하는 것으로 관찰되었음을 증명한다.

이것은 본원에서 표 3에 나타낸 관측된 습윤 미끄럼 및 구름 저항은 실질적으로 또는 감지할 정도로 영향을 받지 않기 때문에 유리한 것으로 간주된다. 추가로, 고무 조성물의 가공은 실질적으로 영향을 받지 않고, 무니(ML-4) 점도에 대하여 표 2에 나타낸 바와 같이, 실험 1의 제조에 비해 더욱 개선된다.

특히, 이러한 개선은 (1) 고무 조성물 가공, (2) 물리적 특성 및 (3) 고무 타이어, 특히 타이어 트레드 특성의 조합된 성질에 의해 본 발명의 실시로 증명된다.

특정한 대표적인 태양 및 상세한 설명을 본 발명을 예시하기 위하여 나타냈지만, 본 발명의 취지 또는 범주를 벗어나지 않고 여기에 다양한 변화 및 변형을 가할 수 있음이 당해 분야의 숙련자들에게는 명백할 것이다.

## 발명의 효과

본 발명에 따라서, 예비 엘라스토머 혼합 단계동안 자유 황의 조기 방출을 방지하면서 혼합동안 고무 조성물의 더 낮은 점도를 가능하게 하여, 고무 조성물의 가공성, 물리적 특성 및 고무 타이어, 특히 타이어 트레드 특성에서의 개선을 가져오게 된다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

(A) 하나 이상의 순차적인 예비(비제조) 혼합 단계에서 150℃ 내지 185℃ 범위내의 온도로 자유 황의 첨가없이

(1) 공액 디엔 단독중합체 및 하나 이상의 공액 디엔과 방향족 비닐 화합물의 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 디엔계 엘라스토머 100중량부,

(2) (a) 카본 블랙 5 내지 85중량%, 및 상응하게 (b) 알루미늄, 및 침강 실리카, 알루미늄실리케이트 및 표면에 수산화규소를 함유하는 개질된 카본 블랙중 하나 이상으로부터 선택된 실리카-기재 충전재로 구성된 군중 하나 이상으로부터 선택된 하나 이상의 추가 보강 충전재 15 내지 95중량%로 구성된 미립자의 보강 충전재 30 내지 100phr, 및

(3) 상기 알루미늄 및 실리카-기재 충전재의 중량부당 0.05 내지 20중량부의 비스-(3-알콕시실릴알킬)폴리설파이드(여기서, 상기 알콕시 성분의 알킬 라디칼은 에틸 라디칼이고, 상기 실릴알킬 성분의 알킬 라디칼은 프로필 라디칼이고, 폴리설파이드중 황 원자의 수는 2 내지 6이며 평균 2 내지 2.6이다)

를 열역학적으로(thermomechanically) 혼합하는 단계; 및 이어서,

(B) 후속(제조) 혼합 단계에서 100℃ 내지 130℃ 범위내의 온도로 자유 황을 비스-(3-알콕시실릴알킬)폴리설파이드(여기서, 상기 알콕시 성분의 알킬 라디칼은 에틸 라디칼이고, 상기 실릴알킬 성분의 알킬 라디칼은 프로필 라디칼이고, 폴리설파이드중 황 원자의 수는 2 내지 8이며 평균 3.5 내지 4.5이다)와 함께 혼합하는 단계

를 포함하고,

이 때 혼합 단계 (B)에서 자유 황 첨가량 및 비스-(3-알콕시실릴알킬)폴리설파이드의 폴리설파이드 브릿지중의 황의 50%의 총합이 0.93 내지 4phr의 범위임을 특징으로 하는 고무 조성물의 제조 방법.

### 청구항 2.

삭제

### 청구항 3.

삭제

### 청구항 4.

삭제

### 청구항 5.

삭제

### 청구항 6.

삭제

### 청구항 7.

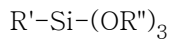
삭제

### 청구항 8.

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 알킬 알콕시 실란 총 0.05 내지 5phr이 예비의 열역학적 혼합 단계에 첨가되고, 상기 알킬 실란이 하기 화학식 3을 가짐을 특징으로 하는 방법:

화학식 3



상기 식에서,

R''은 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필 라디칼이고,

R'는 탄소수 1 내지 18의 포화 알킬이거나, 탄소수 6 내지 12의 아릴 또는 포화 알킬 치환된 아릴 라디칼이다.

**청구항 9.**

삭제

**청구항 10.**

삭제

**청구항 11.**

삭제

**청구항 12.**

삭제

**청구항 13.**

삭제

**청구항 14.**

삭제

**청구항 15.**

삭제

**청구항 16.**

삭제

**청구항 17.**

삭제

**청구항 18.**

삭제

**청구항 19.**

제 1 항 또는 제 8 항에 있어서,



고무 조성물을 형상화하여 타이어 트레드 스톡(stock)을 형성하는 단계, 타이어 트레드 스톡을 고무 타이어 카커스(carass)에 적용하여 그의 조립체를 형성하는 단계, 140℃ 내지 190℃ 범위의 온도에서 조립체를 성형하고 가황시켜 타이어를 형성하는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

삭제

청구항 25.

삭제