(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C08L 9/00

(11) 공개번호 특2001-0072070
(43) 공개일자 2001년07월31일

(21) 출원번호 10-2001-7001117
(22) 출원일자 2001년01월26일
번역문 제출일자 2001년01월26일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2000/04681
(86) 국제출원출원일자 2000년05월23일
(87) 국제공개번호 WO 2000/73372
(87) 국제공개일자 2000년12월07일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 유고슬라비아, 짐바브웨,
AP ARIPO특허: 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨,
EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀랜드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴,
OA OAPI특허: 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 기네비쏘, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 99/06853 1999년05월28일 프랑스(FR)

(71) 출원인 소시에떼 드 테크놀로지 미쉐린
미쉘 롤리에르
프랑스공화국 63000 클레르몽-페랑 뤼 브레쉐 23
미쉐린 러쉐르슈 에 떼크니크 에스.에이.
폴 겔리
스위스 그랑즈-빠꼬 씨에이취-1763 루트 루이-브하일르 10 에 12

(72) 발명자 쿠스토데로에마뉘엘
프랑스에프-63400샤말리에르뤼디드로5
시모노로르
프랑스에프-63000끌레르몽-페랑뤼드와이리68
타르디바쟝-끌로드
프랑스에프-63000끌레르몽-페랑뤼뒤독테르시브레7

(74) 대리인 이병호

심사청구 : 없음

(54) 디엔 탄성중합체 및 강화 산화티탄을 기재로 하는 공기타이어용 고무 조성물

요약

본 발명은 화이트 충전제가 다음 특성을 갖는 산화티탄을 포함함을 특징으로 하는, 적어도 (i) 디엔 탄성중합체, (ii) 강화 충전제로서 화이트 충전제 및 (iii) 커플링제(화이트 충전제/탄성중합체)를 포함하는, 타이어 제조용 고무 조성물에 관한 것이다.

- (a) BET 비표면적이 20 내지 200㎡/g이고;

- (b) 평균 입자 크기(질량 기준) d_w가 20 내지 400㎚이며;

- (c) 소위 초음파 응집 해체 시험으로 600와트 초음파 프로브의 100% 동력에서 측정한 응집 해체 속도 α가 2×10^{-2} μm^{-1} /s 이상이다.

본 발명의 고무 조성물은 고무 제품, 특히 공기 타이어 또는 상기 공기 타이어용의 반가공 고무 제품의 제조에 사용될 수 있다. 상기 조성물은 착색된 공기 타이어 또는 공기 타이어의 트레드 또는 측벽과 같은 착색된 반가공 제품 제조용으로 보다 특수하게 디자인된다.

대표도

도 1

색인어

산화티탄, 화이트 충전제, 강화 충전제, 디엔 탄성중합체, 커플링제

명세서

본 발명은 타이어 또는 타이어용 반제품, 특히 이들 타이어용 트레드의 제조에 유용한 디엔 고무 조성물, 및 이러한 고무 조성물을 강화시킬 수 있는 강화 충전제에 관한 것이다.

연료 소모와 자동차에 의해 배출되는 공해를 감소시키기 위하여, 타이어 디자이너들은 구름 저항이 매우 낮으며, 건조한 지면과 습한 또는 눈 덮인 지면상에서 그립성이 개선되고, 내마모성이 매우 우수한 타이어를 얻기위한 수많은 노력을 하였다.

따라서, 타이어의 구름 저항을 저하시키고 그립성을 개선하기 위하여 수많은 해결책이 제안되었지만, 이들은 일반적으로 내마모성이 크게 떨어졌다. 특히, 예를들어, 통상의 실리카 또는 알루미나, 쵸크, 활석, 산화티탄, 벤토나이트와 같은 점토 또는 카올린과 같은 통상의 화이트 충전제를 예를들어, 타이어 및 특히 트레드의 제조용으로 사용되는 고무 조성물중에 혼입시켜, 구름 저항을 감소시키고 습한 지면, 눈-덮인 또는 빙판길에 대한 그립성은 개선되었으나, 이들 통상의 화이트 충전제가 상기와 같은 고무 조성물에 대해 충분한 강화 능력을 갖지 않는다는 사실과 관련하여 - 이런 이유로, 이들 화이트 충전제는 일반적으로 비-강화 충전제, 또는 달리 불활성 충전제로 언급됨 - 내마모성이 허용될 수 없을 정도로 떨어진다.

이런 문제점에 대해 효과적인 해결책 중 하나가 유럽 특허원 제0 501 227호에 기재되어 있는데, 여기에는 다른 특성, 특히 그립성, 내구성 및 내마모성에 나쁜 영향을 주지 않으면서, 구름 저항을 실질적으로 개선시킨 타이어를 제조할 수 있도록하는 특수 침강 실리카(SiO_2)로 강화시킨 디엔 고무 조성물이 기재되어 있다. 유럽 특허원 제0 810 258호에는 상반된 특성이 잘 절충된 타이어 또는 트레드를 수득할 수 있도록 하는 다른 종류의 특수 화이트 충전제, 이 경우 고분산성의 특정 알루미나(Al_2O_3)로 강화시킨 디엔 고무 조성물이 기재되어 있다.

강화 충전제로 언급되는 이들 새로운 화이트 충전제로 인하여, 특히, 승용차 분야에서, 사용자들에게 연료를 실질적으로 절약할 수 있도록 하면서, 심미적인 이유에 대해 사용자의 실제적인 기대감을 만족시키는 착색 타이어, 특히 착색 트레드를 상업화하는 것이 고려될 수 있었다.

국제공개공보 제WO 99/02590호 및 제WO 99/06480호에는 특히, 상이한 색상의 트레드 또는 측벽을 포함하는 타이어를 제조하는데 사용되는, 강화 실리카 또는 알루미나 기재의 착색된 고무 조성물이 기재되어 있다. 특히 카올린, 활석 또는 산화티탄과 같은 안료 또는 파스텔화제 기능을 갖는 불활성 충전제(즉, 비-강화 충전제) 1종 이상이 이들 조성물 중에서 보충 화이트 충전제로 사용된다.

이들 불활성 충전제중에서, 산화티탄은 특히 매우 오랜 동안 페인트, 잉크, 화장품, 특히 타이어 측벽중에 혼입시키는 고무 조성물에 포함되는, 플라스틱재 및 중합체와 같은 상이한 매질에서 백색 안료로 공지되어 있다(참조: 캐나다 특허 제2054059호, 제2058901호, 제2228692호, 영국 특허 제836716호, 유럽 특허 제697432호, 및 일본 특허 제1991/006247호, 일본 특허 제1995/149950호 및 일본 특허 제1996/059894호).

산화티탄은 안료 또는 파스텔화제 특성외에 착색된 고무 조성물의 노화방지를 보호하는데 특히 유익한, 효과적인 항-UV 특성을 갖는 장점이 있고; 이들 조성물이 통상적으로 카본 블랙(이는 또한 탁월한 UV 흡수제임)이 결여되어 있기 때문에, 이들은 태양광의 분해 작용에 실제로 매우 민감하며(상기 언급한 제WO 99/02590호 및 제WO 99/06480호 참조); 또한, 이들은 흑색 타이어에 통상적으로 사용되는 산화방지제(파라페닐렌디아민 타입)의 착색 효과로 인하여, 이들 산화방지제에 의해 보호될 수 없다.

본 발명에 이르러, 연구중에 본 발명자들은 타이어용 고무 조성물중에서, 노화방지제 또는 안료제로서 뿐만 아니라, 본 발명이 기여하는 바인, 진정한 강화 충전제로서 사용될 수 있는, 특수 산화티탄이 있음을 발견하였다. 따라서, 이들 산화티탄은 놀랍게도 특히 착색 고무 조성물중에서, 강화 실리카 또는 알루미나에 대한 유리한 대체물로 제시되며, 따라서 전술한 수종의 충전제를 크게 단순화시키는 단독의 화이트 충전제로서 전술한 충전제를 대체할 수 있다.

이후 강화 산화티탄으로 언급되는, 이들 특수 산화티탄으로 강화시킨 고무 조성물은 카본 블랙으로 충전된 통상의 조성물보다 더욱 양호한 자기이력과 그립성 뿐만 아니라, 통상의 비-강화 산화티탄으로 충전된 선행 기술의 조성물과 비교하여 확실히 개선된 내마모성을 갖는다.

따라서, 본 발명의 첫번째 주제는 화이트 충전제가 하기 특성을 갖는 산화티탄을 포함함을 특징으로 하는, (i) 디엔 탄성중합체, (ii) 강화 충전제로서 화이트 충전제 및 (iii) 강화 충전제와 탄성중합체를 연결시키는 커플링제(화이트 충전제/탄성중합체)를 포함하는, 타이어 제조에 유용한 고무 조성물에 관한 것이다:

- (a) BET 비표면적이 20 내지 200㎡/g이고,

- (b) 평균 입자 크기(질량 기준) d_w가 20 내지 400㎚이며;

- (c) 소위 초음파 응집 해체 시험으로 600와트 초음파 프로브의 100% 동력에서 측정한 응집 해체 속도 α가 2×10^{-2} μm^{-1}/s 이상이다.

선행 기술은 중간 커플링제(화이트 충전제/탄성중합체)외의 다른 수단 없이, 타이어, 특히 트레드의 제조에 유용한 강

화 고무 조성물을 자체적으로 강화시킬 수 있어 내마모성이 높은, 이후 " 강화 산화티탄" 으로 언급되는, 상기한 바와 같은 산화티탄의 타이어 고무 조성물에서의 용도가 어떤 방식으로도 제시된 바 없다. 이에 반하여, 산화티탄의 비-강화 특성과 기재된 고무 조성물을 최소 수준으로 강화시키기 위한 강화 충전제(카본 블랙 또는 실리카)의 첨가 필요성을 강조하는, 상기 언급한 캐나다 특허 제2054059호, 제2058901호 또는 제2228692호의 교시 내용을 참고할 수 있다.

본 발명의 또 다른 주제는 고무 제품, 특히 타이어 또는 특히 트레드, 예를들어 이들 트레드 아래에 위치하도록 하는 언더레이어, 크라운 플라이, 측벽, 카카스 플라이, 비드, 프로텍터, 내부 튜브 또는 튜브 없는(tubeless) 타이어용 기밀 내부 고무를 포함하는 그룹 중에서 선택된, 타이어용 반가공 고무 제품의 제조에 있어서 본 발명에 따르는 고무 조성물의 용도이다. 본 발명에 따르는 조성물은 자기이력 특성이 양호하기 때문에 타이어 측벽 또는 트레드의 제조에 특히 적합하다.

본 발명의 또 다른 주제는 본 발명에 따르는 고무 조성물을 포함하는, 타이어 및 반가공 고무 제품 자체이다.

본 발명의 또 다른 주제는 타이어 제조에 유용한 디엔 고무 조성물에서 강화 산화티탄의 강화 충전제로서의 용도이다.

본 발명의 또 다른 주제는 강화 산화티탄을 열-기계적 혼련에 의해 비경화 상태로 조성물중에 혼입시킴을 특징으로 하는, 타이어 제조에 유용한 디엔 고무 조성물의 강화법이다.

본 발명의 조성물은 착색 타이어 또는 착색된 반제품, 예를 들어 트레드 또는 측벽 제조용이다. 본 명세서중 " 착색된" 고무 조성물, 타이어 또는 고무 제품은 백색을 포함하여, 통상의 흑색 이외의 색상이 적어도 부분적으로 있는 고무 조성물, 타이어 또는 제품으로 이해된다.

본 발명 및 이의 잇점은 이후의 설명과 실시예, 및 이들 실시예와 관련한 도 1 내지 4를 참고하여 쉽게 이해될 것이다.

도 1은 응집체 형태의 충전제의 초음파 응집 해체 속도(α)를 측정하는데 적합한 장치의 다이아그램이다.

도 2 및 도 3은 충전제가 본 발명에 따르는 것인가에 대한, 도 1의 장치를 사용한 초음파 발생중 응집체의 크기에서의 변화 곡선으로, 이로부터 응집 해체 속도 α를 측정할 수 있다.

도 4는 상이한 디엔 고무 조성물이 본 발명에 따르는 것인가에 대한 신장율의 함수로서 모듈러스의 변화 곡선이다.

I. 사용되는 측정 및 시험

I-1 강화 충전제의 특성화

이후 기재되는 충전제는 공지된 방식으로 외부 힘의 작용하에서, 예를들면, 기계적 작동 또는 초음파의 작용하에서 입자로 응집이 해체될 수 있는 입자의 응집체로 이루어져 있다. 본원에서 사용되는 용어 " 입자" 는 통상의 일반적인 의미의 응집체로 이해되어야 하며, 응집체의 일부를 형성할 수 있는 가능한 기본 입자로 이해되어서는 안되며; " 응집체" 는 공지된 방식으로, 일반적으로 함께 응집되는 기본 입자로 형성된, 충전제의 합성시 생산되는 각각의 유니트(즉, 절단, 분할 또는 공유될 수 없다)를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

이들 충전제는 이후 기개되는 바와 같이 특성화된다.

a) BET 비표면적:

BET 비표면적은 공지된 방법으로, 문헌[참조: Brunauer, Emmet and Teller; " The Journal of the American Chemical Society" , vol. 60, page 309, February 1938, corresponding to Standard AFNOR-NF-T45-007 (November 1987)]의 방법에 따라서 측정한다.

b) 입자의 평균 크기 d_w :

입자의 평균 크기(질량 기준) d_w 는 통상적으로, 분석할 충전제를 0.6중량% 나트륨 헥사메타포스페이트 수용액중에 분석할 충전제를 분산시킨 후, 초음파 응집 해체법으로 측정한다.

브룩해븐 인스트루먼츠(Brookhaven Instruments)가 시판하는 원심분리적 X-선 검출 침강계 타입 " XDC" (" X-rays Disk Centrifuge")를 사용하여 다음 작동법에 따라서 측정한다.

계면활성제로서 나트륨 헥사메타포스페이트 6g/ℓ를 함유하는 물 40㎖중 분석할 충전제 샘플 0.8g의 현탁액을 8분에 걸쳐 1500-와트 초음파 프로브[바이오블록(Bioblock)이 시판하는 Vibracell 3/4 인치 초음파 발생기]의 60% 동력에서 작용시키고; 초음파 발생후, 현탁액 15㎖를 회전 디스크중에 도입하여; 120분간 침강시킨 후, 입자 크기의 질량 분포와 입자의 질량에 의한 평균 크기 d_w 를 " XDC" 침강계의 소프트웨어로 계산한다($d_w = "\Sigma (n_i d_i^5) / \Sigma (n_i d_i^4)$, 여기서 n_i ="크기" 또는 직경 d_i 부류의 개체의 수).

c) 응집 해체 속도 α:

응집 해체 속도 α는 소위 " 초음파 응집 해체 시험으로 600-와트 프로브의 100% 동력에서 측정한다. 이 시험은 다음에 나타내는 바와 같이, 초음파 발생중 입자의 응집체의 평균 크기(용적 기준)의 변화를 연속적으로 측정할 수 있도록 한다.

사용되는 장치는 레이저 과립계[말번 인스트루먼츠(Malvern Instruments)가 시판하는 타입 " Mastersizer S" - He-Ne 적색 레이저 광원, 파장 632.8㎚]와 초음파 프로브(600-와트 초음파 발생기 Vibracell-type 1/2인치; 바이오블록이 시판)가 제공되는 연속-유동 처리 셀(Bioblock M72410)이 삽입되어 있는 프리페어러(" Malvern Small Sample Unit MSX1")로 구성되어 있다.

분석할 소량(40㎎)의 충전제를 나트륨 헥사메타포스페이트 0.5g/ℓ를 함유하는 수용액 160㎖와 함께 상기 프리페어러중으로 도입하는데, 순환 속도는 최대치로 설정한다. 3회 이상 연속 측정하여 공지된 프라운호퍼(Fraunhofer) 계산법(Malvern 3$$D calculation matrix)에 따라서, $d_v[0]$로 언급되는, 응집체의 초기 평균 직경(용적 기준)을 계산한다. 이어서, 초음파 발생을 100% 동력(즉, " tip amplitude" 의 최대 위치의 100%)에 고정하고 시간 " t" 의 함수로서 용적에 의한 평균 직경 $d_v[t]$의 변화를 약 8분간 각 측정시마다 매회 10초씩 모니터한다. 유도 기간(약 3 내지 4분) 후, 용적에 의한 평균 직경의 역수 $1/d_v[t]$는 시간 " t" 에 따라서 선형으로, 또는 실질적으로 선형으로 변한다(정적 상태 응집 해체 조건). 응집 해체 속도 α는 정적 상태 응집 해체 조건대내에서(일반적으로, 약 4 내지 8분 사이), 시간 " t" 의 함수로서 $1/d_v[t]$의 변화 곡선의 선형 회귀로 계산한다. 이는 $\mu m^{-1}/s$로 표시한다.

도 1은 상기 초음파 응집 해체 시험을 수행하는데 사용되는 측정 장치의 다이아그램을 나타낸다. 상기 장치는 액체 3중에 현탁된 입자 응집체의 유동 2를 순환시킬 수 있는 폐쇄 회로 1로 이루어져 있다. 상기 장치는 필수적으로 샘플 프리페어러 10, 레이저 과립계 20 및 처리 셀 30을 포함한다. 샘플 프리페어러 10의 레버 및 처리 셀 30 자체의 대기압으로의 배출구(13, 33)는 초음파 발생중(즉, 초음파 프로브의 작용에 의해)에 형성되는 공기 방울을 연속적으로 제거시킨다.

샘플 프리페어러 10(" Malvern Small Sample Unit MSX1")은 시험할 충전제의 샘플(액체 3중의 현탁액)을 수용하고 이를 액체 현탁액의 유동물 2의 형태로 미리-조절되는 속도(전위계 17 - 대략 3ℓ/분의 최대 속도)로 회로 1로 보내기 위함이다. 상기 프리페어러 10은 분석할 현탁액을 함유하고 이를 순환시키는 수용 탱크로 단순하게 이루어져 있다. 여기에는 현탁액 입자의 응집체의 침강을 방지하기위한 가변 속도의 교반기 모터 15가 장착되어 있으며; 원심분리형 미니-펌프 16은 회로 1중 현탁액 2를 순환시키기 위한 것이고; 프리페어러 10으로의 출입구 11은 시험할 충전제 샘플

및/또는 현탁액에 사용하기 위한 액체 3을 수용하기위한 개구부 13에 의해 외부 공기에 연결되어 있다.

프리페어러 10에 레이저 과립계 20(" Mastersizer S")이 연결되어 있으며, 이의 역할은 정기적으로, 유동물 2가 통과함에 따라 응집체의 평균 크기 " d_v" 를 과립계 20의 자동 기록 및 계산기가 커플링되어 있는 측정 셀 23을 사용하여 연속적으로 측정하는 것이다. 여기서는 레이저 과립계가 공지된 방식으로 매질중에 현탁되어 있는 고체에 의한 광의 회절 원리인, 고체에 따라 상이한 굴절율을 이용하는 것으로 간략하게 설명되어야 한다. 프라운호퍼(Fraunhofer)의 이론에 따르면, 개체의 크기와 광의 회절 각도 사이에 관계가 있다(개체가 작으면 작을수록, 회절 각도가 더 커짐). 실제로, 상이한 회절 각도에 대해 회절된 광의 양을 측정하는 것이 상기 분포의 용적에 의한 평균 크기에 대응하는 샘플의 크기 분포(용적 기준) d_v를 측정할 수 있기에 충분하다(d_v ="$\Sigma(n_i d_i^4)/\Sigma(n_i d_i^3)$, 여기서 n_i ="크기" 또는 직경 d_i부류의 개체의 수).

최종적으로, 프리페어러 10과 레이저 과립계 20 사이에는 유동물 2가 통과함에 따라 입자의 응집체를 연속적으로 파괴시키기위한 초음파 프로브 35가 장착되어 있는 프로세싱 셀 30(컨버터 34와 프로브 헤드 36)이 삽입되어 있다.

처리 셀 30은 과립계 20으로부터의 배출구 22와 프리페어러 10으로의 주입구 11 사이에, 작동시, 프리페어러 10으로부터 배출되는 입자의 유동물 2가 처리 셀 30에 투입되기 전에 먼저 레이저 과립계 20을 통과하도록 배열되어 있다. 상기 배열은 측정에 있어서 2가지 주요 장점을 갖는데; 첫째로, 초음파 프로브의 작동으로 인한 공기 방울이 프리페어러 10(이는 외기중에 있음)을 통과시 제거되고, 즉, 과립계 20으로 투입되기전에 제거되고; 따라서, 이들은 레이저 회절 측정치를 망치지 않으며; 둘째로, 프리페어러 10을 먼저 통과함으로써 현탁액의 균질성이 향상된다.

처리 셀 30은 또한 주입구 31을 통하여, 이를 관통하는 입자의 유동물 2가 먼저 초음파 프로브 35의 헤드 36의 앞으로 통과하도록 배열되어 있으며; 이러한 비통상적인 배열(상부 32로부터가 아니라, 셀의 기저부 31로부터 투입되는 유동물 2)은 다음과 같은 장점을 갖는다: 첫째로, 순환하는 현탁액 2를 모두 응집 해체면에서 가장 활성인 영역인, 초음파 프로브의 말단 36의 전면으로 강제로 통과시키고; 둘째로, 이런 배열은 초음파 발생후 처리 셀 30 자체의 보디중에서 초기에 탈기시키고, 현탁액 2의 표면은 작은 직경의 파이프 33에 의해 대기와 접촉하고 있다.

유동물 2는 프로브 35를 둘러싸고 있는 이중 케이싱중에, 셀 30의 레버에 배열되어있는 냉각 회로 40에 의해 바람직하게 온도조절식으로 조정되는데, 온도는 예를들어, 프리페어러 10의 레버에서 액체 3중에 침수되어 있는 열 센서 14에 의해 조정된다. 측정 장치의 여러가지 소자의 배열은 순환 용적, 즉 연결 튜브의 길이를 가능한 한 제한하도록 최적화시킨다(예를 들면, 가요성 튜브).

I-2. 고무 조성물의 특성화

고무 조성물을 다음에 나타낸 바와 같이 경화전 및 후에 특성화한다.

a) 무니 가소성:

표준 AFNOR-NFT-43005(1980년 11월)에 기재된 바와 같은 진동 경점성도계를 사용한다. 무니 가소성은 다음 원리에 따라서 측정한다: 비경화 조성물을 100℃로 가열시킨 원통형 엔클로져에서 성형시킨다. 1분간 예열시킨 후, 로터를 2rpm에서 시험편내에서 회전시키고, 상기 운동을 유지하는데 사용되는 토크는 4분간 회전시킨 후 측정한다. 무니 가소성(MS 1+4)은 " 무니 유니트" (MU)로 표시한다. 1MU =0.83N.m(뉴우턴.미터).

b) 장력 시험:

이들 시험은 탄성 응력과 파괴 특성을 측정할 수 있도록한다. 달리 표시하지 않는 한, 이들은 표준 AFNOR-NFT-46002(1988년 9월)에 따라서 수행한다.

10% 신장율(M10), 100% 신장율(M100) 및 300% 신장율(M300)에서의 시컨트 모듈러스를 측정한다: 이들 모듈러스를 시험편의 실제 섹션으로 환원시켜 계산하고, 달리 표시하지 않는 한, 2차 신장으로 측정한다(즉, 적응 사이클 후). 이들 장력 측정은 모두 정상 조건의 온도 및 습도하에서 표준 AFNOR-NFT-40101(1979년 12월)에 따라서 수행한다. 기록된 장력 데이타를 프로세싱함으로써 신장율의 함수로서 모듈러스의 곡선을 추적할 수 있으며(첨부되는 도 4 참조), 여기서 사용되는 모듈러스는 1차 신장시 측정하고(적응 사이클없이), 시험편의 실제 단면적으로 환원시켜 계산한 시컨트 모듈러스이다.

c) 자기이력 소실량:

자기이력 소실량(HL)은 6번째 충격시 60℃에서의 리바운드로 측정하고, 다음 수학식 1에 따라서 %로 표시한다.

수학식 1

$$HL(\%) = 100\,[(W_0 - W_1)/W_0]$$

위의 수학식 1에서,

W_0 은 공급된 에너지이고;

W_1 은 회복된 에너지이다.

d) 동적 특성:

변형의 함수로서 측정되며, $\triangle G^*$ 및 $\tan(\delta)_{max}$ 로 언급되는 동적 특성은 0.15% 내지 50%의 피크-대-피크 변형에 대해 10Hz에서 측정한다. 비-선형성 $\triangle G^*$ 는 MPa로 표시되는, 0.15% 내지 50% 변형간의 전단 모듈러스에서의 차이다. 자기이력은 $\tan(\delta)$에 대응하는 $\tan(\delta)_{max}$ 의 측정치로 표시된다.

II. 본 발명의 수행 조건

통상의 첨가제 또는 타이어 제조용의 황-가황성 고무 조성물에 사용될 수 있는 것들 외에, 본 발명에 따르는 조성물은 기재 성분으로서, (i) 1종 이상의 디엔 탄성중합체, (ii) 1종 이상의 강화 화이트 충전제 및 (iii) 1종 이상의 충전제와 탄성중합체간의 커플링제를 포함하며, 여기서 상기 강화 화이트 충전제는 이후 상세하게 기술되는 바와 같은 강화 산화티탄을 포함한다.

II-1. 디엔 탄성중합체

" 디엔" 탄성중합체 또는 고무는 공지된 방법으로, 디엔 단량체로부터 적어도 부분적으로(즉, 단독중합체 또는 공중합체) 생성되는 탄성중합체를 의미하는 것으로 이해된다(단량체는 공액되어 있거나 그러하지 않건, 탄소-탄소 이중결합을 2개 포함한다).

일반적으로, " 필수적으로 불포화된" 디엔 탄성중합체는 여기서 디엔 기원의 성분 또는 단위(공액된 디엔) 함량이 15%(몰%) 이상인 공액 디엔 단량체로부터 적어도 부분적으로 생성되는 디엔 탄성중합체를 의미하는 것으로 이해된다.

따라서, 예를들어, 부틸 고무 또는 디엔 및 EPDM 타입의 알파-올레핀의 공중합체와 같은 디엔 탄성중합체는 전술한 정의내에 포함되지 않으며, 특히 " 필수적으로 포화된" 디엔 탄성중합체(디엔 기원의 단위 함량이 항상 15% 미만으로 낮거나 매우 낮음)로 기재될 수 있다.

" 필수적으로 포화된" 디엔 탄성중합체의 카테고리내에, " 고도 불포화" 디엔 탄성중합체는 특히 디엔 기원의 단위 함량이 50% 이상인 디엔 탄성중합체를 의미하는 것으로 이해된다.

이들 정의가 제시되는데, 다음과 같은 것들이 특히 본 발명에 따르는 조성물에서 사용할 수 있는 디엔 탄성중합체를 의미하는 것으로 이해된다:

(a) 탄소수 4 내지 12의 공액 디엔 단량체의 중합반응으로 수득한 단독중합체;

(b) 함께 또는 탄소수 8 내지 20의 비닐 방향족 화합물 1종 이상과 공액된 디엔 1종 이상의 공중합반응으로 수득한 공중합체;

(c) 에틸렌, 탄소수 3 내지 6의 α-올레핀과 탄소수 6 내지 12의 비-공액 디엔 단량체의 공중합반응에 의해 수득한 삼원공중합체, 예를들어, 에틸렌, 프로필렌과 전술한 타입의 비-공액 디엔 단량체, 예로서, 특히 1,4-헥사디엔, 에틸리덴 노르보르넨 또는 디사이클로펜타디엔으로부터 수득한 탄성중합체;

(d) 이소부텐과 이소프로펜(부틸 고무)의 공중합체, 및 또한 상기 타입의 공중합체의 할로겐화, 특히 염소화 또는 브롬화된 형태.

어떠한 타입의 디엔 탄성중합체에도 적용되지만, 타이어 분야의 숙련가들은 본 발명, 특히 고무 조성물이 타이어 트레드용일 경우, 필수적으로 불포화 디엔 탄성중합체, 특히 상기 (a) 또는 (b) 타입의 탄성중합체가 먼저 사용된다.

적합한 공액 디엔은 특히, 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디(C1 내지 C5 알킬)-1,3-부타디엔, 예를들면, 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, 아릴-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 2,4-헥사디엔이다.

적합한 비닐 방향족 화합물의 예로는, 스티렌, 오르토-, 메타- 및 파라-메틸스티렌, 시판 혼합물 " 비닐-톨루엔" , 파라-3급 부틸스티렌, 메톡시-스티렌, 클로로-스티렌, 비닐-메시틸렌, 디비닐 벤젠 및 비닐 나프탈렌이 있다.

상기 공중합체는 디엔 단위 99 내지 20중량% 및 비닐 방향족 단위 1 내지 80중량%를 함유할 수 있다. 탄성중합체는 사용되는 중합반응 조건, 특히, 개질제 및/또는 랜덤화제의 존재 또는 부재 및 사용되는 개질제 및/또는 랜덤화제의 양의 함수인, 미세구조를 가질 수 있다. 탄성중합체는 예를 들어, 블록, 통계적, 서열화 또는 미세서열화된 탄성중합체일 수 있으며, 분산 또는 용액으로 제조할 수 있고; 이들은 커플링제 및/또는 스타링제(starring agent) 또는 작용화제를 사용하여 커플링시키고/시키거나 스타링시키거나 달리 작용화시킬 수 있다.

폴리부타디엔, 특히 1,2-단위의 함량이 4 내지 80%인 것들, 또는 시스-1,4[결합]의 함량이 80% 이상인 것들, 폴리이소프렌, 부타디엔-스티렌 공중합체, 특히 스티렌 함량이 5 내지 50중량%, 더욱 특히 20 내지 40중량%이고, 부타디엔 부분의 1,2-결합의 함량이 4 내지 65%이고 트랜스-1,4 결합 함량이 20내지 80%인 것들, 부타디엔-이소프렌 공중합체, 특히 이소프렌 함량이 5 내지 90중량%이고 유리전이온도(Tg)가 -40 내지 -80℃인 것들, 이소프렌-스티렌 공중합체, 특히 스티렌 함량이 5 내지 50중량%이고 Tg가 -25 내지 -50℃인 것들이 바람직하다.

부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체의 경우, 스티렌 함량이 5 내지 50중량%, 더욱 특히 10 내지 40중량%이고, 이소프렌 함량이 15 내지 60중량%, 더욱 특히 20 내지 50중량%이며, 부타디엔 함량이 5 내지 50중량%, 더욱 특히 20 내지 40중량%이고, 부타디엔 부분의 1,2-단위의 함량이 4 내지 85%이며, 부타디엔 부분의 트랜스-1,4 단위의 함량이 6 내지 80%이고, 이소프렌 부분의 1,2- + 3,4-단위의 함량이 5 내지 70%이며, 이소프렌 부분의 트랜스-1,4 단위의 함량이 10 내지 50%이고, 더욱 일반적으로 부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체의 Tg가 -20 내지 -70℃인 것들

이 특히 적합하다.

본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 본 발명에 따르는 조성물의 디엔 탄성중합체는 폴리부타디엔(BR), 폴리이소프렌(IR) 또는 천연 고무(NR), 부타디엔-스티렌 공중합체(SBR), 부타디엔-이소프렌 공중합체(BIR), 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체(NBR), 이소프렌-스티렌 공중합체(SIR), 부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체(SBIR)로 이루어진 고도 불포화 디엔 탄성중합체, 또는 이들 화합물 2종 이상의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

본 발명에 따르는 조성물이 타이어용 트레드일 경우, 디엔 탄성중합체는 스티렌 함량이 20 내지 30중량%이고, 부타디엔 부분의 비닐 결합의 함량이 15 내지 65%이며, 트랜스-1,4 결합의 함량이 20 내지 75%인 용액으로 제조되고, 유리 전이 온도가 -20 내지 -55℃인 부타디엔-스티렌 공중합체가 바람직하며, 상기 부타디엔-스티렌 공중합체는 시스-1,4 결합이 바람직하게는 90% 이상인 폴리부타디엔과의 혼합물로 사용될 수 있다.

본 발명의 다른 유리한 양태에 따르면, 특히 타이어 측벽용일 경우, 본 발명에 따르는 조성물은 필수적으로 불포화 디엔 탄성중합체 1종 이상, 특히 EPDM 공중합체가 예를들어, 상기 언급한 고도 불포화 디엔 탄성중합체 1종 이상과의 혼합물로 사용되든 아니든간에, 상기 공중합체 1종 이상을 함유할 수 있다.

물론, 본 발명의 조성물은 단일 디엔 탄성중합체 또는 수종의 디엔 탄성중합체의 혼합물을 함유할 수 있으며, 상기 디엔 탄성중합체 또는 탄성중합체는 디엔 탄성중합체를 제외한 어떤 타입의 합성 탄성중합체, 또는 심지어 탄성중합체 이외의 중합체, 예를들어 열가소성 중합체와 함께 사용될 수 있다.

II-2. 강화 충전제

본원에서, "강화" 화이트 충전제는 자체로, 중간 커플링제 외의 다른 수단없이, 타이어 제조용의 고무 조성물을 강화시킬 수 있는, 다시 말해서, 강화 기능에 있어서 타이어-등급 카본 블랙의 통상의 충전제를 대체할 수 있는 화이트 충전제(즉, 무기 충전제, 특히 미네랄 충전제, 때로는 "클리어(clear) 충전제"로도 언급됨)를 의미하는 것으로 이해된다.

본 발명에 따르는 조성물은 강화 산화티탄을 포함하는 강화 화이트 충전제, 즉, 다음 특성을 갖는 것으로 강화된다:

- (a) BET 비표면적이 20 내지 200㎡/g이고,

- (b) 평균 입자 크기(질량 기준) d_w가 20 내지 400㎚이며,

- (c) 소위 초음파 응집 해체 시험으로 600와트 초음파 프로브의 100% 동력에서 측정한 응집 해체 속도 α가 2×10^{-2} μm^{-1} /s 이상이다.

"산화티탄"은 공지된 화학식 TiO_2의 화합물 및 특히 상기 산화티탄의 결정형이 무엇이든지 간에(예를들어, 금홍석, 아나타제 또는 2종의 결정 변이체의 혼합물) 이의 가능한 수화형을 의미하는 것으로 이해된다. 상기 화학식은 물론 불순물을 제외하고 제시된 것이며, 산화티탄이 특히 이의 제조용으로 사용되는 공정 및 원료와 관련하여 매우 작은 비율의 불순물을 포함할 수 있음을 이해하여야 한다.

충전제에 의해 부여되는 최적의 강화 특성을 수득하기 위해서는, 후자의 경우 가능한 미세하게 분할되고 가능한 균질하게 분포된 최종 형태로 고무 매트릭스중에 존재하는 것이 중요한 것으로 일반적으로 공지되어 있다. 본 발명에 이르러, 상기와 같은 조건은 충전제가 매우 양호한 성질, 첫째로 탄성중합체와의 혼합중 매트릭스중에 혼입되고 둘째로 상기 매트릭스중에 균질하게 분산시키기 위해서 응집 해체되는 경우에만 성취될 수 있다.

충전제의 고유 분산성은 상기 섹션 I에 기재된 소위 초음파 응집 해체 시험을 사용하여, 응집 해체 속도 α를 측정함으로써 평가할 수 있다.

속도 α가 2×10^{-2} μm^{-1} /s 이상일 경우, 산화티탄은 양호한 분산성을 갖는 것으로 알려져 있는데, 즉, 선행 기술의 규정에 따라서 제조된 고무 조성물의 단면에 대해 광학 현미경에서 반사에 의해 미세 응집체가 거의 관찰되지 않는다.

디엔 고무 매트릭스중 강화 산화티탄의 더욱 더 양호한 분산, 따라서 최적의 강화를 위해서는, 응집 해체 속도 α가 5x 10^{-2} μm^{-1} /s 이상인 것이 바람직하다. 이는 특히 본 발명이 구름 저항이 낮은 트레드 제조용으로 사용될 경우 특히 유리하다.

BET 표면적이 20㎡/g 미만인 경우, 조성물이 더욱 용이한 작업성과 감소된 자기이력을 갖지만, 타이어의 파괴 및 내마모성이 급격하게 감소되는 것으로 알려졌으며; BET 표면적이 200㎡/g 이상일 경우, 미경화 상태에서의 작업성이 더욱 어려워지며(무니 가소성이 더 높음), 결과적으로 충전제의 분산성에 나쁜 영향을 준다. 400㎚ 이상의 지나치게 큰 크기의 d_w 의 경우, 입자가 응력을 편재시키고 마모면에서 유해한 결함과 같이 작용하며, 한편 크기 d_w 가 20㎚ 미만으로 너무 작은 경우, 미경화 상태에서의 작업성과 상기 작업시 충전제의 분산성이 손상된다. 상기한 모든 이유로 인해, BET 표면적의 바람직한 범위는 30 내지 150㎡/g이고 입자 크기 d_w 의 바람직한 범위는 30 내지 200㎚이다.

본 발명의 조성물이 구름 저항이 낮은 타이어 트레드용일 경우, 더욱 더 바람직하게는, 상기 강화 산화티탄이 다음 특성 중 1개 이상, 바람직하게는 둘다를 갖는다:

- 40 내지 140㎡/g 범위내의 BET 표면적;

- 50 내지 150㎚ 범위내의 입자 크기 d_w.

상기 산화티탄 입자는 또한 충분한 표면 반응성, 즉, 커플링제에 대해 반응성인 충분한 수의 (Ti-OH) 표면 작용기를 갖는데, 이는 충전제에 의해 성취되는 강화 기능, 따라서 본 발명의 고무 조성물의 기계적 특성에 대해 특히 유리하다.

물론, 강화 산화티탄이 존재할 수 있는 물리적 상태는 중요하지 않으며, 분말, 마이크로비드, 과립, 펠릿, 구 또는 다른 치밀한 형태일 수 있다.

상기한 강화 산화티탄은 그대로 또는 다른 강화 충전제(들), 예를들면, 실리카 또는 강화 알루미나와 같은 제2의 화이트 충전제 1종 이상과 함께 사용될 수 있다. 실리카의 경우, 고분산성 침강 실리카가 특히 본 발명이 구름 저항이 낮은 타이어 제조용으로 사용될 경우 바람직하게 사용되며; 상기와 같이 바람직한 고분산성 실리카의 비-제한적인 예로서, 데구사(Degussa)로부터의 실리카 BV3380 및 Ultrsil 7000, 롱-프랑으로부터의 실리카 Zeosil 1165MP 및 1115MP, PPG로부터의 실리카 Hi-Sil 2000 및 후버(Huber)로부터의 실리카 Zeopol 8715 또는 8745를 언급할 수 있다. 강화 알루미나가 사용될 경우, 이는 상기 언급한 유럽 특허원 제0 810 258호에 기재된 바와 같은 고분산성 알루미나가 바람직하며, 예를 들면, 알루미나스 A125 또는 CR125(제조원: 발코브스키(Balkowski)), APA-100RDX(제조원: 콘디아(Condea)), Aluminoxid C(제조원: 데구사) 또는 AKP-G015(제조원: 스미또모 케미칼스(Sumitomo Chemicals))가 있다.

강화 산화티탄은 또한 단독으로 또는 가능하게는 제2의 화이트 충전제와 함께 블렌드로, 즉, 통상의 타이어-등급 카본 블랙 1종 이상과의 혼합물로 사용될 수 있다. 적합한 카본 블랙은 타이어 및 특히 타이어용 트레드에 통상적으로 사용되는 모든 카본 블랙, 특히 타입 HAF, ISAF 또는 SAF이다. 상기와 같은 카본 블랙의 비-제한적 예로서, 블랙 N115, N134, N234, N339, N347 및 N375를 언급할 수 있다. 전체 강화 충전제중에 존재하는 카본 블랙의 양은 넓은 제한 범위내에서 변화될 수 있지만, 이의 양은 고무 조성물 중에 존재하는 강화 화이트 충전제의 양보다 적은 것이 바람직하다.

바람직하게는, 본 발명에 따르는 조성물중에서 강화 산화티탄이 대다수, 즉, 전체 강화 충전제의 50중량% 이상이며; 강화 충전제 전체를 이루는 것이 유리할 수 있다.

본 발명의 조성물중 전체 강화 충전제의 양의 범위는 바람직하게는 20 내지 400phr, 더욱 바람직하게는 30 내지 200 phr이며, 최적량은 의도되는 용도에 따라서 다르고; 공지된 방법으로, 예를들어 자전거 타이어용으로 기대되는 강화 수준은 승용차용 또는 중장비 차량과 같은 상용 차량용 타이어에 대해 요구되는 것보다 확실하게 더 낮다. 특히 본 발명의 조성물이 타이어 트레드용일 경우, 강화 화이트 충전제의 양은 50 내지 150phr에서 선택하는 것이 더더욱 바람직하다.

본 발명의 고무 조성물에 적합한 강화 산화티탄의 예로서, 필수적으로 화장품 또는 의료용 제제중 UV 차단 보호제로서, 또는 달리 실리콘 중합체의 열 안정화제로서 데구사가 " P25" 라는 상표명으로 시판하는 산화티탄(대략 아나타제 70 % 및 금홍석 30%, 99.5% 이상의 순도)을 언급할 수 있다.

II-3 커플링제

실리카 또는 강화 알루미나와 같은 화이트 충전제를 강화시키기 위해서는, 탄성중합체 매트릭스내에서 화이트 충전제의 분산을 촉진시키면서, 화이트 충전제와 탄성중합체 사이에 결합(또는 " 커플링")을 생성시키는 역할을 하는, 결합제로도 언급되는(화이트 충전제/탄성중합체) 커플링제를 사용하는 것이 필수적인 것으로 당해 분야의 숙련가들에게 숙지되어 있다.

전술한 강화 산화티탄 또한 본 발명에 따르는 고무 조성물중 강화 충전제의 기능을 완전히 수행하기 위해서 상기와 같은 커플링제를 사용할 것이 요구된다.

더욱 상세하게, " 커플링" 제(충전제/탄성중합체)는 탄성중합체 매트릭스내에서 충전제의 분산을 촉진시키는 한편, 당해 충전제와 탄성중합체 사이에 충분한 화학적 및/또는 물리적 연결을 확립시킬 수 있는 제제를 의미하는 것으로 이해된다. 적어도 이작용성인, 상기와 같은 커플링제는 예를들어, 단순화된 화학식 Y-T-X의 화합물(여기서, Y는 화이트 충전제와 물리적 및/또는 화학적으로 결합될 수 있는 작용기(" Y" 작용기)를 나타내며, 상기와 같은 결합은 예를들어, 커플링제의 규소원자와 충전제의 표면 하이드록실(OH)기(예, 실리카의 경우 표면 실란올) 사이에 확립될 수 있고, X는 예를 들어, 황 원자에 의해 탄성중합체와 물리적 및/또는 화학적으로 결합할 수 있는 작용기(" X" 작용기)를 나타내며, T는 Y와 X를 연결시킬 수 있는 탄화수소기를 나타낸다)이다.

커플링제는 특히, 공지된 방식으로, 충전제에 대해서는 활성인 Y 작용기는 포함할 수 있으나 탄성중합체에 대해 활성인 X 작용기가 없는 당해 충전제를 커버하기위한 단순한 제제와 혼동되어서는 안된다.

여러 가지 효과의 상기와 같은 커플링제는 수많은 문헌에 기재되어 있으며 당해 분야의 숙련가에게 숙지되어 있다. 사실, 타이어 제조용으로 유용한 디엔 고무조성물중에서 실리카와 디엔 탄성중합체 사이에 유효한 결합 또는 커플링이 확실하거나 확실할 것 같은 커플링제, 예를들면, 오가노실란, 특히 다중가황된 알콕시실란 또는 머캅토실란, 또는 상기 언급한 X 및 Y 작용기를 포함하는 폴리오가노실록산과 같은 커플링제가 사용될 수 있다.

특히, 예를 들어, 상기와 같은 공지된 화합물이 더욱 상세하게 기재되어 있는, 미국 특허 제3 842 111호, 제3 873 489호, 제3 978 103호, 제3-3 997 581호, 제4 002 594호, 또는 더욱 최근의 미국 특허 제5 580 919호, 제5 583 245호, 제5 663 396호, 제5 684 171호, 제5 684 172호, 제5 696 197호에 기재된 바와 같은 다중황화 알콕시실란을 사용한다.

이후의 정의로 제한하지 않고, 본 발명을 수행하는데 특히 적합한 것은 하기 화학식 1의 소위 " 비대칭" 다중황화 알콕시실란이다:

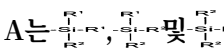
화학식 1

$Z-A-S_n-A-Z$

상기 화학식 1에서

n은 2 내지 8(바람직하게는 2 내지 5)의 정수이고;

A는 2가 탄화수소 라디칼(바람직하게는 C_1 - C_{18} 알킬렌기 또는 C_6 - C_{12} 아릴렌기, 더욱 특히 C_1 - C_{10} , 그중에서도 C_2 - C_4 알킬렌, 특히 프로필렌)이며;

A는  , 및 (여기서, 라디칼 R^1은 치환되거나 치환되지 않을 수 있고, 동일하거나 상이할 수 있으며, C_1 - C_{18} 알킬기, C_5 - C_{18} 사이클로알킬기 또는 C_6 - C_{18} 아릴기(바람직하게는 C_1 - C_6 알킬기, 사이클로헥실 또는 페닐기, 특히 C_1 - C_4 알킬기, 더욱 특히 메틸 및/또는 에틸)이고, 라디칼 R^2는 치환되거나 치환되지 않을 수 있고, 동일하거나 상이할 수 있으며, C_1 - C_{18} 알콕실기 또는 C_5 - C_{18} 사이클로알콕실기(바람직하게는 C_1 - C_8 알콕실기 또는 C_5 - C_8 사이클로알콕실기, 더욱 특히 메톡실 및/또는 에톡실)이다) 중 하나에 상응한다.

상기 화학식 1에 따르는 다중황화 알콕시실란의 혼합물의 경우, 특히, 통상의 시판되는 혼합물의 경우, " n" 의 평균값은 분획수, 바람직하게는 2 내지 5인 것으로 이해된다.

적합한 다중황화 알콕시실란을 더욱 상세하게 설명하면, 비스(알콕시(C_1 - C_4) - 실릴프로필)의 폴리설파이드(특히 디설파이드 또는 테트라설파이드), 특히 비스(트리알콕시(C_1 - C_4) - 실릴프로필), 특히 비스(3 - 트리메톡시실릴프로필) 또는 비스(3 - 트리에톡시실릴프로필)의 폴리설파이드이다. 이들 화합물중에서 화학식 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$의 비스(3 - 트리에톡시실릴프로필)테트라설파이드, 약칭해서 TESPT, 또는 화학식 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$의 비스(트리에톡시실릴프로필)디설파이드, 약칭해서 TESPD가 바람직하게 사용된다. TESPD는 예를 들면, 데구사로부터 상표명 Si266 또는 Si75(후자의 경우, 디설파이드(75중량%)와 폴리설파이드의 혼합물 형태)로, 또는 위트코(Witco)에 의해 상표명 실퀘스트(Silquest) A1589로 판매된다. TESPT는 예를 들면, 데구사로부터 상표명 Si69(또는 카본 블랙상에 50중량%로 지지된 경우 X50S)로, 또는 위트코에 의해 상표명 Silquest A 1289로 시판된다(두 경우 모두, n의 평균값이 4 이내인 폴리설파이드의 시판 혼합물임).

당해 분야의 숙련가들은 본 발명의 조성물중 커플링제의 함량을, 의도되는 용도, 사용되는 탄성중합체의 특성, 및 적용될 경우 보조 강화 충전제로서 사용되는 다른 화이트 충전제에 의해 보충되는, 강화 산화티탄의 양에 따라서 조절할 수 있다.

사용될 수 있는 강화 화이트 충전제의 비표면적 및 밀도, 뿐만 아니라 커플링제의 몰 질량에서 차이가 나도록하기 위해서는, 사용되는 각각의 화이트 충전제에 대해, 강화 화이트 충전제 ㎡당 몰로, 커플링제의 최적량을 결정하는 것이 바람직하며; 상기 최적량은 하기 수학식 2에 따라서, 중량비[커플링제/강화 화이트 충전제], 충전제의 BET 표면적 및 커플링제의 몰 질량(이후 M으로 통칭됨)으로부터 계산한다:

수학식 2

$$(\text{몰}/\text{㎡ 백색 충전재}) = [\text{커플링제}/\text{백색 충전재}](1/BET)(1/M)$$

본 발명에 따르는 조성물중에 사용되는 커플링제의 바람직한 범위는 전체 강화 화이트 충전제 ㎡, 즉 후자가 강화 산화티탄이 단독의 존재하는 강화 화이트 충전제를 구성할 경우 강화 산화티탄 ㎡당 10^{-7} 내지 10^{-5} 몰이다. 커플링제의 더더욱 바람직한 범위는 전체 강화 화이트 충전제 ㎡당 $5x10^{-7}$ 내지 $5x10^{-6}$ 몰이다.

상기 양을 고려하면, 일반적으로, 디엔 탄성중합체 중량에 대한 커플링제의 양은 바람직하게는 1 내지 20phr, 더욱 바람직하게는 3 내지 15phr이다.

물론, 사용되는 커플링제를 먼저 본 발명의 조성물의 디엔 탄성중합체상에 그라프팅(" X" 작용기를 통하여)시킬 수 있으며, 이렇게 작용화되거나 " 예비커플링" 된 탄성중합체는, 강화 산화티탄에 대해 유리 " Y" 작용기를 포함한다. 커플링제는 먼저 강화 산화티탄 상에 그래프팅될 수 있고(" Y" 작용기를 통해), 이렇게 " 예비 커플링된" 충전제는 유리 " X" 작용기에 의해 디엔 탄성중합체에 결합될 수 있다.

그러나, 미경화 상태에서 조성물의 더욱 양호한 작업성 " 가공성" 의 이유로, 유리(즉, 비-그라프팅) 상태 또는 강화 산화티탄상에 그라프팅된 커플링제를 사용하는 것이 바람직하다.

II-4. 여러가지 첨가제

물론, 본 발명에 따르는 조성물중에는 이미 기재된 화합물외에, 타이어 제조용 디엔 고무 조성물에 통상적으로 사용되는 성분, 예를 들면, 가소제, 안료, 산화방지제 타입의 보호제, 오존방지제, 황 또는 황 및/또는 과산화물 및/또는 비스말레이미드 공여체를 기본으로 하는 가교결합 시스템, 가황반응 촉진제, 가황반응 활성화제, 쇄 연장 오일 등이 모두 또는 일부 포함될 수 있다. 또한, 본 발명의 강화 화이트 충전제와 관련하여, 경우에 따라, 통상의 비-강화 화이트 충전제, 예로는 점토, 벤토나이트, 활석, 쵸크 또는 카올린, 또는 심지어 안료제 또는 UV-차단 보호제로서의 기능이 공지되어 있는 통상의 산화티탄이 존재할 수 있다.

착색된 고무 조성물을 제조하기 위해서는, 당해 분야에 공지된 어떠한 타입의 착색제라도 사용할 수 있으며, 이런 착색제는 유기 또는 무기, 본 발명에 따르는 조성물중에 가용성 또는 불용성일 수 있다. 예로써, 분말 금속, 특히 분말 구리 또는 알루미늄, 또는 여러가지 금속 산화물, 특히 실리케이트, 알루미네이트 또는 티타네이트, 산화철 또는 수산화물, Co, Ni, Al 또는 Zn과 같은 상이한 금속성 원소의 혼합 산화물과 같은 무기 착색제를 언급할 수 있다. 또한, 인단트론, 디케토-피롤로-피롤 또는 디아조 축합물, 또는 프탈로시아닌과 같은 유기금속 안료를 언급할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따르는 조성물의 색상은 매우 다양한 범위내에서, 예를들면, 상이한 농도의 적색, 오렌지색, 녹색, 황색, 청색 또는 달리 갈색 또는 회색으로 변화될 수 있다. 착색제를 사용하지 않고, 강화 충전제가 백색 또는 미리 채색된 경우, 강화 충전제의 원래 색상을 유지하기 위하여 선택할 수 있다.

본 발명에 따르는 착색된 고무 조성물의 노화 방지를 위하여, 제WO 99/02590호 및 제WO 99/06480호에 기재된 바와 같은 보호 시스템을 사용하는 것이 유리할 수 있다.

본 발명에 따르는 고무 조성물은 또한, 상기 언급한 착색제 외에, 공지된 방법으로, 고무 매트릭스중 화이트 충전제의 분산을 향상시키고 조성물의 점도를 감소시키는 이유로, 강화 화이트 충전제 또는 더욱 일반적으로 보조 가공제를 포괄하는 제제(예를 들어, 단독 작용기 Y를 포함)를 또한 함유하여 미경화 상태에서의 이들의 작업성을 더욱 용이하게 향상시킬 수 있으며, 이들 제제의 예를 들면, 알킬 알콕시실란(특히, 알킬 트리에톡시실란), 폴리올, 폴리에테르(예: 폴리에틸렌 글리콜), 1급, 2급 또는 3급 아민, 하이드록실화 또는 가수분해성 폴리오가노실록산, 예를 들면, α,ω-디하이드록시-폴리오가노실록산(특히, α,ω-디하이드록시-폴리디메틸실록산)이 있다.

II-5. 조성물의 제조

본 발명의 고무 조성물은 당해 분야의 숙련가에게 전부 공개된 기술에 따라서, 예를 들면, 내부 패들 혼합기중에서 1 또는 2단계 열기계적 작업에 이어서, 예를들어, 상기 언급된 유럽 특허 제0 501 227호에 기재된 바와 같은 가황(가교결합) 시스템을 혼입시키면서 외부 혼합기상에서 혼합시켜 디엔 탄성중합체를 사용하여 제조한다.

통상의 1단계 공정에 따르면, 예를들어, 가황 시스템을 제외하고, 필요한 모든 성분을 통상의 내부 혼합기에 도입시키고; 충전제의 겉보기 밀도가 낮을 경우, 이의 도입량을 수개의 부분으로 나누는 것이 바람직할 수 있다. 상기 1차 혼련 단계의 결과물을 외부 혼합기, 일반적으로 개방 밀상에 넣은 다음, 가황 시스템을 가한다. 상기 혼합물을 보조적으로 열기계적 처리할 목적인 경우 필수적으로 제2 상을 내부 혼합기에 첨가할 수 있다.

본 발명이 미경화 상태(즉, 경화전) 및 경화 상태(즉, 가교결합 또는 가황후) 둘다의 전술한 조성물에 관한 것임은 말할 나위도 없다.

물론, 본 발명에 따르는 조성물은 단독으로 또는 타이어 제조용으로 사용될 수 있는 다른 고무 조성물과의 블렌드로 사용될 수 있다.

III. 본 발명의 양태의 예

III-1. 사용되는 충전제

다음 실시예에서 사용되는 충전제의 특징을 표 1에 나타낸다. A로 표시된 충전제는 강화 산화티탄(데구사로부터의 P25)이고, 충전제 B는 통상의 비-강화 산화티탄(바이엘로부터의 Pronox RKB6)으로 이는, 예를들면, 타이어의 백색 측벽중 백색 안료로 사용될 수 있다.

또한, 충전제 A가 하기 바람직한 특징을 모두 유리하게 만족시킴을 알아야 한다:

- 40 내지 140㎡/g 범위내의 BET 표면적;

- 50 내지 150㎚ 범위내의 입자 크기 d_w;

- $5x10^{-2}$ μm^{-1} /s 이상의 응집 해체 속도 α.

도 2 및 도 3은 각각 충전제 A 및 B에 대한 초음파 응집 해체 시험에서 기록된, 응집물의 크기 변화 곡선 [1/d_v(t) =" f(t)]을" 재현한 것이다. 이들 도 2 및 도 3으로부터 기록된 첫번째 포인트(0 내지 약 30초내에서 변화되는 " t")는(초음파 프로브의 작동후) 안정한 상태의 응집 해체 조건으로 점진적으로 통과시킨 다음의 초기 평균 직경 d_v[0]의 측정치에 대응하며, 이때 " d_v" 의 역수는 실질적으로 시간 " t" 와 선형으로 변화되며, 데이타 기록은 여기서 약 8분후 중단한다. 안정 상태 응집 해체 조건대에서의 응집 해체 속도 α는 과립계의 계산기에 의해 수행된 선형 감소치의 기본 계산에 의해 이로부터 추론된다(4 내지 8분 사이).

III-2. 조성물의 제조

이후 시험되는 조성물은 다음 방법으로 공지된 방법에 따라 제조한다: 디엔 탄성중합체를 초기 탱크 온도가 대략 90℃인 300㎖ 용량의 내부 혼합기중으로 도입시키고, 75% 충전한 다음; 적절하게 혼련한 후, 예를들어, 1분 정도후, 가황 시스템을 제외하고, 충전제 및 관련 커플링제를 포함한 모든 성분을 가한다. 배출 온도가 약 160℃가 될 때까지 약 10분간의 열기계적 작업을 수행하는데, 평균 블레이드 속도는 70rpm이다.

상기 수득한 혼합물을 회수한 다음, 가황 시스템(황과 술펜아미드 타입의 1급 촉진제)를 30℃에서 외부 혼합기(호모-피니셔; homo-finisher)상에 가한다. 가황(경화)은 약 150℃에서 40분간 수행한다.

III-3. 시험

특히 착색된 타이어 제조용으로 사용될 수 있는, 타이어 또는 타이어용 트레드 제조용의 디엔 고무 조성물 2종을 하기에서 비교한다.

디엔 탄성중합체는 용액으로 제조되고 25% 스티렌, 58% 1,2-폴리부타디엔 단위 및 23% 폴리부타디엔 트랜스-1,4 단위를 포함하는 SBR(스티렌-부타디엔 공중합체)이다.

이들 2종의 조성물은 다음과 같은 차이점을 제외하고 동일하다:

- 조성물 1(본 발명에 따르는 것): 강화 산화티탄(충전제 A)으로 이루어진 충전제;

- 조성물 2(본 발명에 따르는 것이 아님): 통상의, 즉 비-강화 산화티탄(충전제 B)으로 이루어진 충전제.

표 2 및 3은 연속해서 상이한 조성의 제형(표 2 - phr로 표시된 상이한 생성물의 양), 및 150℃에서 40분간의 경화 전후의 이들의 특성을 나타낸다. 도 4는 신장율(%)의 함수로서 모듈러스(MPa)의 곡선을 나타내며; 이들 곡선은 C1 및 C2로 표시되고, 각각 고무 조성물 1 및 2에 대응한다.

여기서는 커플링제 TESPT(Si69)를 화이트 충전제가 강화 충전제가든 아니든, 대략 9.4x10 $^{-7}$ 몰/㎡의 화이트 충전제(산화티탄)의 표면 커버율에 대응하는 양으로 도입시킨다; 사실, 본 비교 시험의 요구조건에 대해서는, 커플링제를 또한 통상의(비-강화) 산화티탄만을 포함하는 대조 조성물에서도 사용한다. 비-강화 충전제 B를 강화 충전제 A에 대해 동등한 용적으로 도입시킨다.

상이한 결과의 연구로 경화후, 조성물 1은 대조 조성물 2보다 훨씬 더 높은 강화 수준을 갖는 것으로 밝혀졌다:

- 더 높은 파단 응력(27% 이상);

- 높은 변형 모듈러스(M100 및 M300)와 훨씬 더 높은 비율(M300/M100)(이는 본 발명에 따르는 조성물에 의한 더욱 양호한 강화를 당해 분야의 숙련가에게 명확하게 나타내는 것이다);

- 첨부되는 도 4는 이런 결과를 확인시켜 준다: 100% 이상의 신장율의 경우, 조성물 1의 경우에는 모듈러스가 훨씬 더 크고, 신장율이 증가함에 따라 더욱 더 커진다; 이런 행태는 강하 화이트 충전제와 탄성중합체간의 더욱 양호한 상호반응을 명확하게 설명해주는 것이다.

또한 자기이력 특성(소실량 HL, 동적 특성 $\triangle G^*$ 및 $\tan(\delta)_{max}$)은 카본 블랙으로 강화시킨 통상의 조성물과 비교하여 실질적인 수익(즉, 더 낮은 자기이력)을 나타낸다(비교해보면, 타이어 등급의 카본 블랙 타입 N234에 경우 32% 정도의 HL, 약 6.3MPa의 $\triangle G^*$, 대략 0.36의 $\tan(\delta)_{max}$).

무니 가소성 수치의 경우, 예를들어, 카본 블랙으로 강화시킨 통상의 조성물(N234 카본 블랙의 경우 대략 64MU의 가소성)과 비교하여, 이들은 대조 조성물 2(통상의 산화티탄에 의한 강화 부재를 나타낼 것으로 생각됨) 및 강화 산화티탄으로 충전된 본 발명에 따르는 조성물 둘 다에서 낮게 유지된다.

요약하면, 본 발명에 따르는 조성물의 특정 산화티탄은 이들 조성물이 구름 저항이 낮은 착색된 타이어, 또는 상기와 같은 타이어용의 착색된 트레드에 사용될 경우, 이들에 수많은 유리한 특성을 부여한다:

- 첫째로, 노화 및 UV선의 작용에 대한 내성에서의 향상(이는 특히 미적인 면 및 색상의 안정성에 있어서 특히 유익하다);

- 둘째로, 카본 블랙과 비교하여, 구름 저항을 감소시키고 습한 지면, 빙판 또는 눈덮인 지면에서의 그립성을 향상시키는, 자기이력에서의 향상;

- 마지막으로, 선행 기술의 타이어 고무 조성물에서 통상적으로 사용되는 산화티탄에 대해서 지금까지 공지되지 않았던 산화티탄을 함유하는 조성물의 경우, 강화 성능, 따라서 내마모성.

[표 1]

TiO_2 충전제	A	B
He 밀도(g/㎖)	3.81	3.85
BET 표면적(㎡/g)	50	9
d_w (㎚)	91	1860
α (μm^{-1} /s)	0.113	0.013

[표 2]

조성물 번호	1	2
SBR(1)	100	100
충전제 A	95	-
충전제 B	-	96
Si69	2.4	0.4
ZnO	2.5	2.5
오존 방지 왁스	1.5	1.5
스테아르산	2	2
산화방지제(2)	1.9	1.9
DPG(3)	0.6	0.6
황	1.5	1.5
CBS(4)	2.4	2.5
(1) 부타디엔-스티렌 공중합체(2) N-1,3-디메틸부틸-N-페닐파라페닐렌디아민(3) 디페닐구아니딘(4) N-사이클로헥실-2-벤조티아질설펜아미드		

[표 3]

조성물 번호	1	2
가소성(MU)	42	28
M10(MPa)	4.1	3.1
M100(MPa)	3.5	3.0
M300(MPa)	8.6	4.6
M300/M100	2.5	1.5
파단 응력(MPa)	9.8	7.4
HL(%)	16.9	9.7
$\triangle G^*$(MPa)	1.69	0.45
$\tan(\delta)_{max}$	0.260	0.168

(57) 청구의 범위

청구항 1.

화이트 충전제(white filler)가 다음 특성을 갖는 산화티탄을 포함함을 특징으로 하는, 적어도 (i) 디엔 탄성중합체, (ii) 강화 충전제로서 화이트 충전제 및 (iii) 커플링제(화이트 충전제/탄성중합체)를 포함하는, 타이어 제조용 고무 조성물.

- (a) BET 비표면적이 20 내지 200㎡/g이고;

- (b) 평균 입자 크기(질량 기준) d_w가 20 내지 400㎚이며;

- (c) 소위 초음파 응집 해체 시험으로 600와트 초음파 프로브의 100% 동력에서 측정한 응집 해체 속도 α가 2×10^{-2} μm^{-1} /s 이상이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 전체 강화 충전제의 양이 20 내지 400phr(탄성중합체 100부에 대한 중량부)인 조성물.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, BET 표면적이 30 내지 150㎡/g인 조성물.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 크기 d_w가 30 내지 200㎚인 조성물.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 응집 해체 속도 α가 $5x10^{-2}$ μm^{-1}/s 이상인 조성물.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 산화티탄이 전체 강화 충전제의 50중량% 이상인 조성물.

청구항 7.

제6항에 있어서, 산화티탄이 전체 강화 충전제인 조성물.

청구항 8.

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 산화티탄 이외에, 실리카 및/또는 알루미나를 강화 화이트 충전제로서 포함하는 조성물.

청구항 9.

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 산화티탄 이외에, 강화 충전제로서 1종 이상의 카본 블랙을 포함하는 조성물.

청구항 10.

제2항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 전체 강화 충전제의 양이 30 내지 200phr인 조성물.

청구항 11.

제1항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, 커플링제의 양이 강화 화이트 충전제 ㎡당 10^{-7} 내지 10^{-5} 몰인 조성물.

청구항 12.

제11항에 있어서, 커플링제의 양이 강화 화이트 충전제 ㎡당 $5x10^{-7}$ 내지 $5x10^{-6}$ 몰인 조성물.

청구항 13.

제4항 내지 제12항 중의 어느 한 항에 있어서, 산화티탄이 다음 특성 중의 하나 이상을 만족시키는 조성물.

- 40 내지 140㎡/g 범위내의 BET 표면적;

- 50 내지 150㎚ 범위내의 입자 크기 d_w.

청구항 14.

제13항에 있어서, 산화티탄이 다음 특성을 모두 만족시키는 조성물.

- 40 내지 140㎡/g 범위내의 BET 표면적;

- 50 내지 150㎚ 범위내의 입자 크기 d_w;

- $5x10^{-2}$ μm^{-1} /s 이상의 응집 해체 속도 α.

청구항 15.

제1항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 있어서, 커플링제가 다중황화 알콕시실란인 조성물.

청구항 16.

제1항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 있어서, 디엔 탄성중합체가 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 또는 천연 고무, 부타디엔-스티렌 공중합체, 부타디엔-이소프렌 공중합체, 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체, 이소프렌-스티렌 공중합체, 부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체, 및 이들 화합물 2종 이상의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 조성물.

청구항 17.

제16항에 있어서, 디엔 탄성중합체가 스티렌 함량이 20 내지 30중량%이며 부타디엔 부분의 비닐 결합의 함량이 15 내지 65%이고 트랜스-1,4 결합의 함량이 20 내지 75%이며 유리 전이 온도가 -20 내지 -55℃인 용액으로 제조되고 시스-1,4 결합이 바람직하게는 90% 이상인 폴리부타디엔과의 혼합물로 사용될 수 있는 부타디엔-스티렌 공중합체인 조성물.

청구항 18.

제1항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 있어서, 디엔 탄성중합체가 EPDM 공중합체인 조성물.

청구항 19.

고무 제품의 제조를 위한 제1항 내지 제18항 중의 어느 한 항에 따르는 고무 조성물의 용도.

청구항 20.

제19항에 있어서, 타이어 또는, 트레드, 트레드용 언더레이어, 크라운 플라이, 측벽, 카카스 플라이, 비드, 프로텍터, 내부 튜브 및 튜브 없는 타이어용 기밀 내부 고무를 포함하는 그룹으로부터 선택된 반가공 고무 제품 제조를 위한 용도.

청구항 21.

타이어 제조용 디엔 고무 조성물에서의 강화 충전제로서, 다음 특성을 갖는 산화티탄의 용도.

- (a) BET 비표면적이 20 내지 200㎡/g이고;

- (b) 평균 입자 크기(질량 기준) d_w가 20 내지 400㎚이며;

- (c) 소위 초음파 응집 해체 시험으로 600와트 초음파 프로브의 100% 동력에서 측정한 응집 해체 속도 α가 2 x 10^{-2} μm^{-1} /s 이상이다.

청구항 22.

다음 특성을 갖는 산화티탄을 타이어 제조용 디엔 고무 조성물에 열기계적 혼련에 의해 미경화 상태로 혼입시킴을 특징으로 하는, 디엔 고무 조성물의 강화 방법.

- (a) BET 비표면적이 20 내지 200㎡/g이고;

- (b) 평균 입자 크기(질량 기준) d_w가 20 내지 400㎚이며;

- (c) 소위 초음파 응집 해체 시험으로 600와트 초음파 프로브의 100% 동력에서 측정한 응집 해체 속도 α가 2 x 10^{-2} μm^{-1} /s 이상이다.

청구항 23.

제1항 내지 제18항 중의 어느 한 항에 따르는 조성물을 포함하는 고무 제품.

청구항 24.

제1항 내지 제18항 중의 어느 한 항에 따르는 고무 조성물을 포함하는 타이어.

청구항 25.

제1항 내지 제18항 중의 어느 한 항에 따르는 고무 조성물을 포함하는 착색 타이어.

청구항 26.

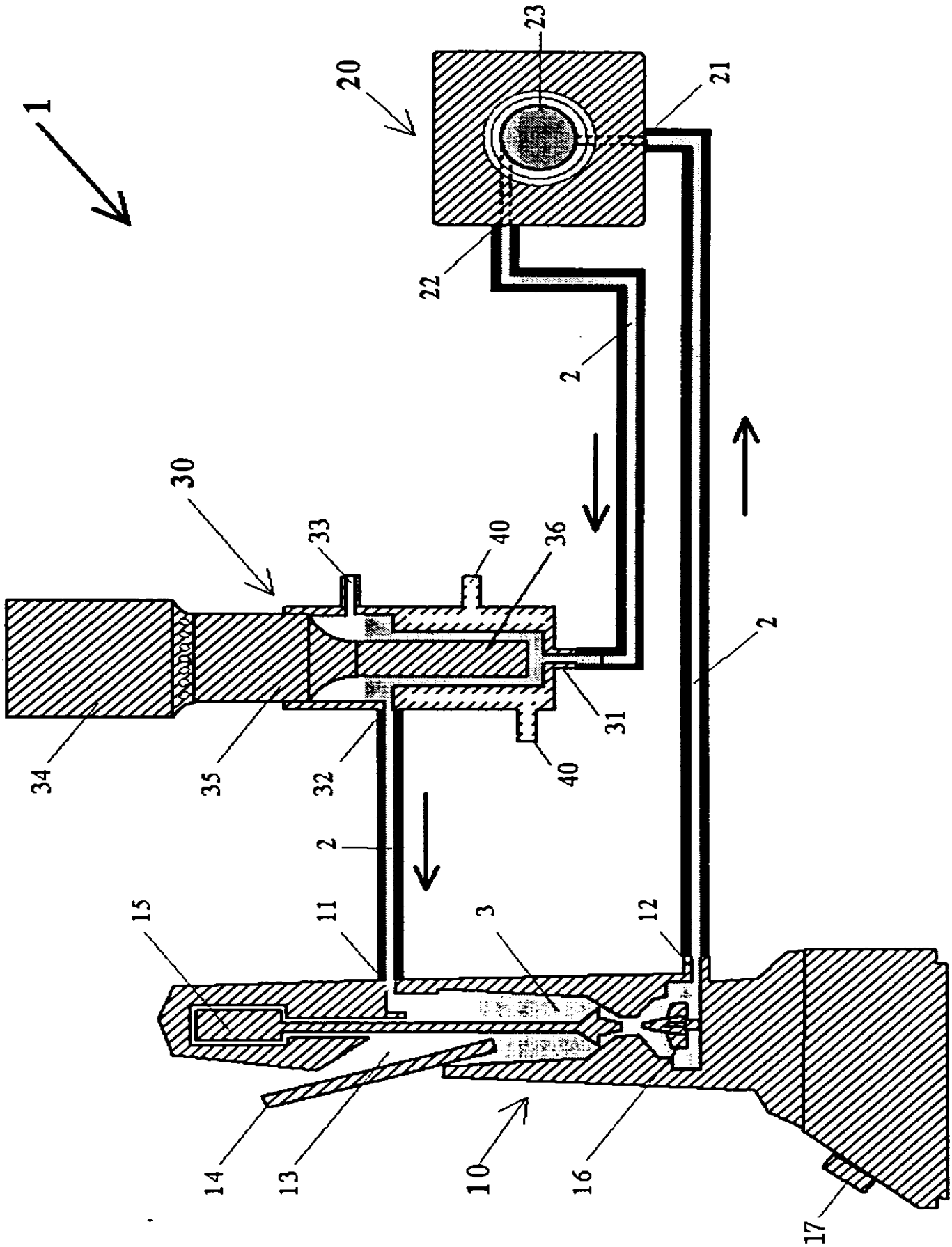
제1항 내지 제18항 중의 어느 한 항에 따르는 고무 조성물을 기재로 하는 타이어용 트레드.

청구항 27.

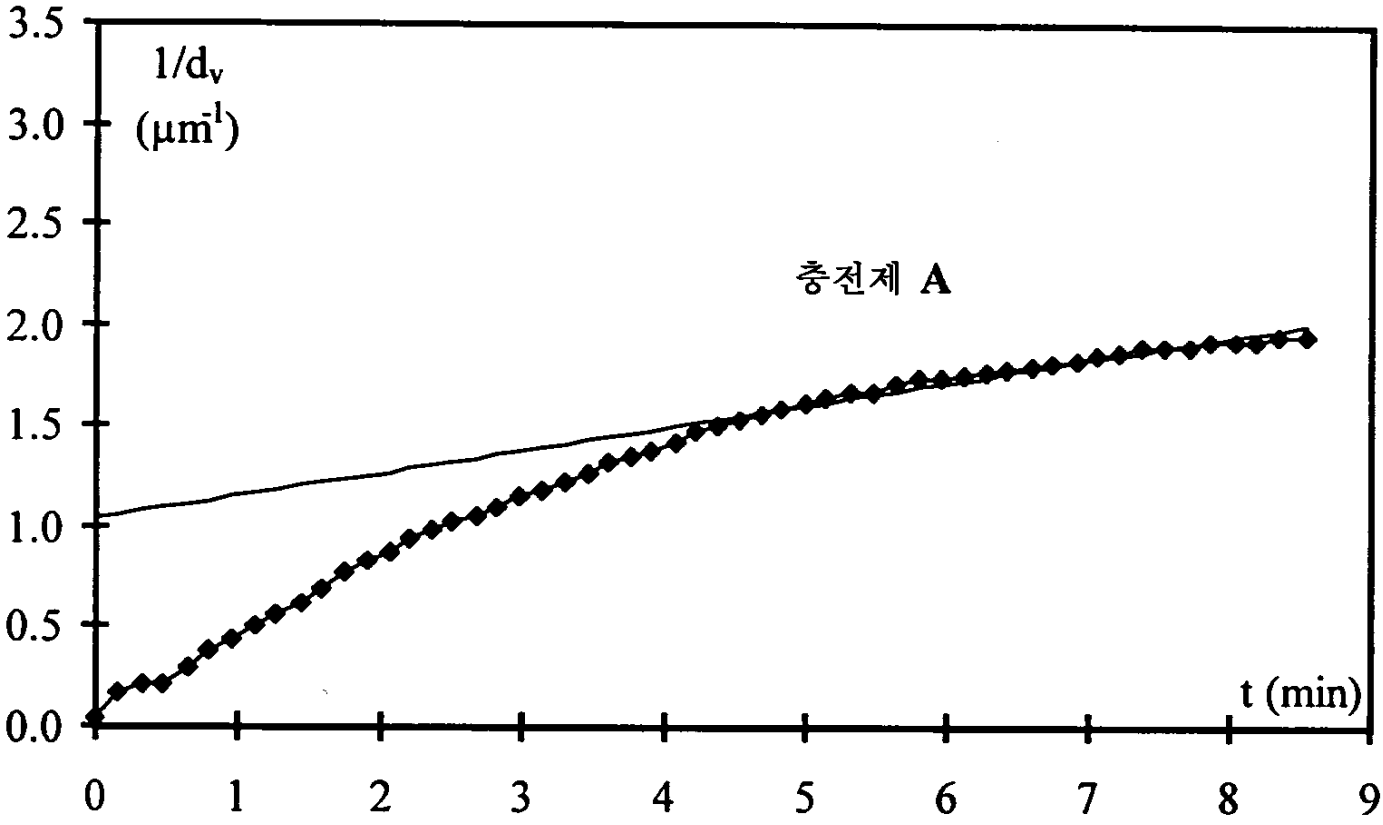
제1항 내지 제18항 중의 어느 한 항에 따르는 고무 조성물을 기재로 하는 타이어용 착색 트레드.

도면

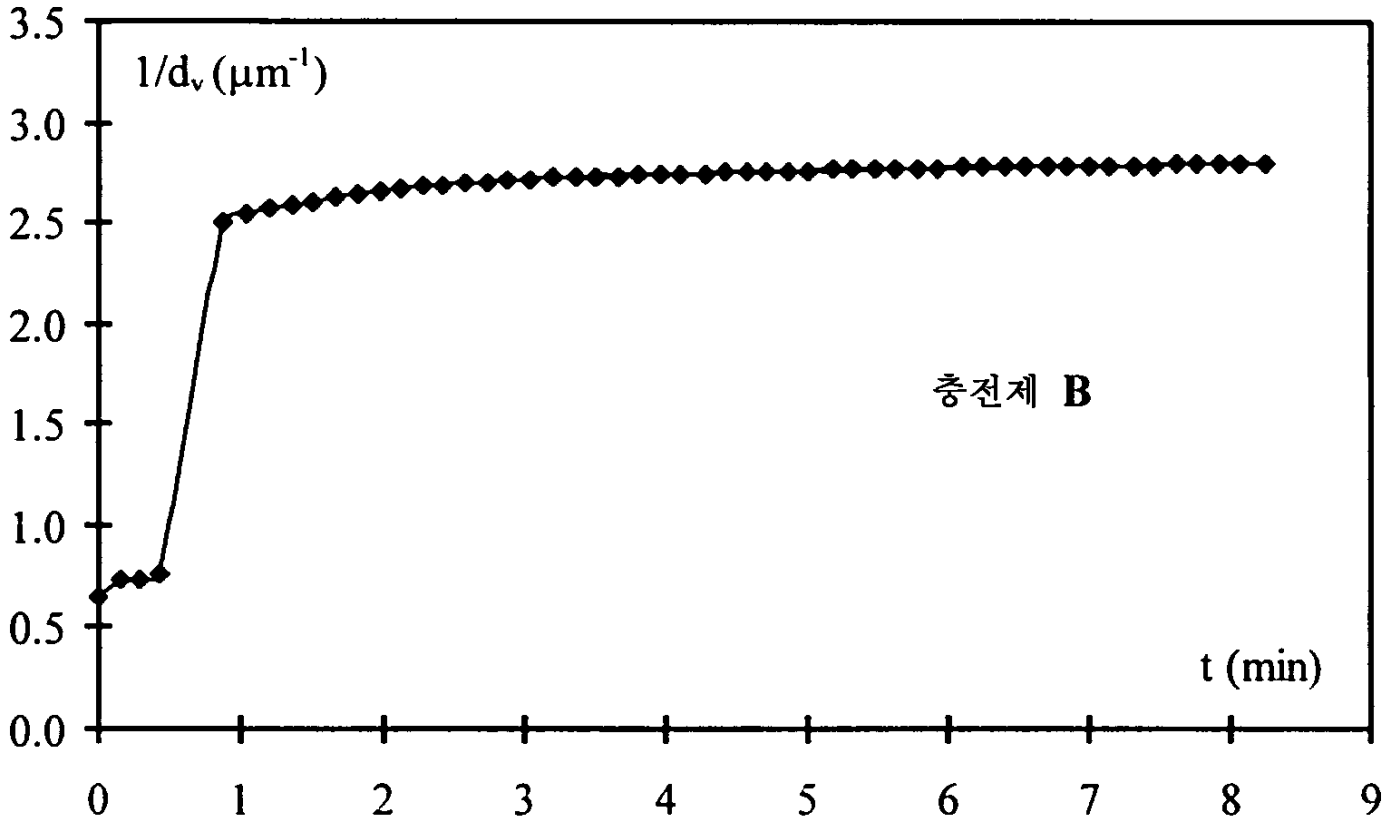
도면 1



도면 2


3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
1/dv
(μm-1)
충전제 A
t (min)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9

도면 3


3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
1/dv (μm-1)
충전제 B
t (min)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9

도면 4