

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

C08L 21/00 (2006.01)

(45) 공고일자

2006년04월07일

(11) 등록번호

10-0569519

(24) 등록일자

2006년04월03일

(21) 출원번호

10-1999-0044508

(65) 공개번호

10-2000-0029071

(22) 출원일자

1999년10월14일

(43) 공개일자

2000년05월25일

(30) 우선권주장

60/104,377

1998년10월15일

미국(US)

(73) 특허권자

더 굿이어 타이어 앤드 러버 캠파니

미국 오하이오주 44316-1 애크론 이스트 마켓 스트리트 1144

(72) 발명자

마터네티에리플로런트에드메

미국오하이오주44333페어로운원체스터로드259

코르바세필로메노케나로
 륙셈부르크엘-9167메르치그뤼웨첸14아

(74) 대리인

김창세

장성구

심사관 : 박함용**(54) 전분 강화 고무의 제조 방법 및 타이어에서의 그의 용도****요약**

본 발명은 예비의 비제조 혼합 단계(들)에서 고무 조성물과 혼합된 오가노실란 디설파이드 화합물의 조합을 사용한 다음, 후속의 제조 혼합 단계에서 오가노실란 폴리설파이드 화합물을 첨가하여, 전분/가소제 복합 보강재와 함께 하나 이상의 추가의 보강 충전재를 함유하는 고무 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 이로부터 생성되는 고무 조성물, 및 타이어를 포함하는 고무 제품에서의 그의 용도에 관한 것이다.

명세서**발명의 상세한 설명****발명의 목적****발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 비제조 혼합 단계(들)에서 하나 이상의 추가의 보강 충전재와 함께 전분/가소제 복합 보강재 및 첨가된 오가노실란 디설파이드 화합물을 함유하고, 이어서 후속의 제조 혼합 단계에서 오가노실란 폴리설파이드 화합물을 혼합하는 고무 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명은 또한 고무 조성물의 제조에 관한 것이고, 특히 이로부터 이루어진 트래드(tread)와 같은 하나 이상의 성분을 갖는 타이어에 관한 것이다.

전분은 타이어를 비롯한 다양한 목적을 위하여 엘라스토머(elastomer) 조성물에서의 용도로, 특히 전분/가소제 복합물로서 종종 제시된다. 예를 들면, 미국 특허 제 5,672,639 호를 참조한다.

전분 복합물은 다양한 다른 충전재, 특히, 예를 들면 카본 블랙(carbon black), 실리카, 가황 고무 입자, 단증합체성 섬유, 고령토 점토, 운모, 활석, 이산화티탄 및 석회암과 같은 엘라스토머에 대한 보강 충전재와 혼합하여 사용될 수 있다. 카본 블랙 및/또는 실리카, 특히 침강 실리카가 바람직할 수 있다. 단섬유는 예를 들면 셀룰로즈, 아라미드, 나일론, 폴리에스테르 및 탄소 조성물의 섬유일 수 있다.

미국 특허 제 5,403,923 호, 제 5,374,671 호, 제 5,258,430 호 및 제 4,900,361 호에는 다양한 전분 물질의 제조 방법 및 그의 용도가 개시되어 있다.

전술한 미국 특허 제 5,672,639 호에서 지적되고 당해 분야의 숙련가에게 잘 알려진 바와 같이, 전분은 전형적으로 아밀로즈(글루코시드 결합에 의해 결합된 무수 글루코파라노즈 단위) 및 분지쇄 구조의 아밀로펙틴의 반복 단위를 갖는 탄수화물 중합체로서 나타낸다. 전형적으로, 전분은 약 25%의 아밀로즈와 약 75%의 아밀로펙틴으로 구성될 수 있다[참조: The Condensed Chemical Dictionary, Ninth Edition(1977), revised by G. G. Hawley, published by Van Nostrand Reinhold Company, page 813]. 보고에 따르면, 전분은 예를 들면 전형적인 시판중인 원료인 옥수수, 감자, 쌀 및 밀과 같은 식물중의 전화 폴리사카라이드일 수 있다.

전분이 고무 제품에서 사용될 수 있었지만, 전분(전형적으로 약 200°C 이상의 연화점을 갖음)이 효과적으로 용융되고 효과적으로 고무 조성물과 블렌딩(blending)되도록 하기에 충분히 높지 않은 온도인 약 140°C 내지 약 170°C의 범위의 온도, 통상적으로 약 160°C 이상, 종종 180°C 이하에서 고무와 다양한 성분을 예비로 블렌딩시킴으로서 고무 조성물이 통상적으로 가공되기 때문에, 전형적으로 약 200°C 이상의 연화점을 갖는 전분 자신은 본원에서 많은 고무 제품에서의 다소 제한된 용도를 갖는 것으로 고려된다. 결과적으로, 전분 입자는 보다 균일한 블랜드가 아닌, 고무 조성물내에서의 개별적인 도메인(domain) 또는 과립으로 남아있으려는 경향이 있다.

따라서, 이러한 연화점의 단점은 다양한 고무 제품에 대하여, 충전재, 특히 보강 충전재로서의 전분의 용도를 더욱 크게 제한하는 것으로 본원에서 고려된다.

전분 단독의 연화점에 비해 상당히 낮은 연화점을 갖는 전분/가소제 복합물 또는 조성물의 사용에 의해 전분이 통상적인 엘라스토머 처리 장치에서 더욱 쉽게 혼합되고 처리될 수 있게 되는 것으로 여겨진다. 전술한 미국 특허 제 5,672,639 호에 지적된 바와 같이, 상기 복합물은 예를 들면 전분 및 가소제의 복합물일 수 있다.

실리카 표면(즉, 수산화규소) 및 전분 복합물의 표면과 반응성인 부분 및 황-경화성 엘라스토머와 상호작용하는 다른 잔기를 갖는 실리카 커플링제는, 미국 특허 제 5,672,639 호에서 지적된 바와 같이, 보강성을 증진시키기 위해서 전분 복합물 및 침강 실리카와 같은 실리카와 혼합하여 사용될 수 있다.

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

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

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

그러나, 본원의 폴리설파이드 브릿지에 평균 약 2.6개 이하의 황 원자를 갖는 주로 디설파이드인 오가노실란 폴리설파이드 블렌드는 상기의 혼합 조건하에서 보통 양호한 황 공여체가 아닌 것으로 생각되는데, 이는 폴리설파이드 브릿지에 평균 약 3.5개 이상의 황 원자를 갖는 오가노실란 폴리설파이드에 비해, 오가노실란 디설파이드가 전형적으로 비교적 강한 황-황 결합을 갖기 때문이다.

따라서, 본원에서 평균 약 2.8개 미만, 특히 약 2개 내지 약 2.6개 범위내의 황 원자를 폴리설파이드 브릿지에 함유하는 오가노실란 폴리설파이드에 있어서, 자유 황의 유리는, 존재한다면, 고전단 고무 혼합 단계동안 혼합 시간을 비롯한 전체 혼합 조건에 다소 의존하면서 약 150°C 내지 약 185°C의 범위의 혼합온도에서 조차 비교적 느린 속도에서 발생되는 것으로 생각된다.

또한, 오가노실란 디설파이드의 일종인 비스-(3-트리에톡시실릴프로필)디설파이드는 실리카를 함유한 가황가능한 엘라스토머 조성물에서 고순도 형태의 디설파이드로서도 유용한 것으로서, 예를 들면 미국 특허 제 4,046,550 호 및 독일 특허 공보 제 DT 2,360,471 호에 교시되어 있다. 그러나, 본원에서는 상기 언급한 고무/실리카/커플링제 혼합 공정에서 디설파이드가 통상적으로 자유 황을 용이하게 유리하지 않는 것으로 고려된다.

실리카 커플링제로서 사용하기 위한 오가노실란 폴리설파이드의 예로서는 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 단계에 첨가되는 오가노실란 디설파이드의 예로서는, 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 열기계적으로 혼합하고, 가황된 제품을 형성하기 위해 혼합된 고무를 성형하고 경화시킴으로서 전형적으로 제조된다.

우선, 전형적으로 자유 황 및 가황 촉진제를 제외한 것으로 고무 및 다양한 성분의 전술한 혼합을 위해서, 엘라스토머 및 다양한 고무 배합 성분을 적합한 혼합기, 주로 내부 고무 혼합기에서 하나 이상, 주로 둘 이상의 순차적인 예비 열기계적 혼합 단계(들)에서 전형적으로 블렌딩된다. 이러한 예비 혼합은 종종 "비제조 혼합" 또는 "비제조 혼합 단계"이라고 한다. 이러한 예비 혼합은 주로 약 140°C 내지 약 190°C 범위의 온도에서 수행되고, 약 140°C 또는 150°C 내지 약 185°C 범위의 온도에서 더욱 자주 수행된다.

이러한 순차적인 예비 혼합 단계(들)에 이어서, 최종의 제조 혼합 단계에서 자유 황 및 가황 촉진제 및 가능하게는 하나 이상의 추가 성분이 고무 배합물 또는 조성물과 혼합되는데, 상기 혼합 과정은 전형적으로 약 100°C 내지 약 130°C 범위의 온도에서 "스코칭(scorching)"이라 불리는 고무 조성물 중 황 경화성 고무의 초기 경화를 방지하거나 지연시키기 위해 전술한 예비 혼합 단계(들)에서 사용되는 온도에 비해 낮은 온도에서 수행된다.

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

열기계적 혼합이란, 고무 배합물 또는 고무 및 고무 배합 성분의 조성물이 자가 가열되는 고전단 조건하에서 고무 혼합물로 혼합되며, 혼합의 결과로서 주로 고무 혼합기에서 고무 혼합물 내의 전단 및 관련 마찰 때문에 온도 상승이 동반됨을 의미한다.

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

실제로, (1) 비제조 고무 조성물 혼합 단계에서 오가노실란 디설파이드 화합물을 첨가하고, (2) 이어서, 특히 이전의 예비 혼합 단계에서 오가노실란 디설파이드 화합물의 오가노실란 성분과 전분 복합 보강재 및 실리카-기재 보강재와의 반응에 의해 생성된 추가의 실란/충전재(즉, 실란/실리카) 복합물 망상조직 생성물 뿐만 아니라 관련된 황/엘라스토머 상호작용 및 실란/전분의 상호작용을 조절하는 수단으로서, 전분 복합물 및 실리카-기재 보강된 고무 조성물의 혼합을 위해, 제조 고무 조성물 혼합 단계에서 폴리설파이드 브릿지내에 평균 3.5개 내지 4.5개의 황 원자를 갖는 오가노실란 폴리설파이드 화합물을 소량의 자유 황과 함께 첨가하는 본 발명자의 방법은, 종래 기술에 비해 신규하고 진보적인 것으로 판단된다.

하나의 태양에서, 순차적 고무 조성물 혼합 공정에서 엘라스토머(들)와 상호작용하는 것으로 초기 실란/전분 복합물의 커플링 분해, 실란/실리카 반응(오가노실란 디설파이드 화합물의 오가노실란 성분에 의함), 자유 황의 후속 방출 및 추가의

실란 반응(오가노실란 폴리설파이드 화합물의 후속 첨가에 의함)은 오가노실란 디설파이드 화합물(1)의 개별적이고 선택적인 첨가 및 오가노실란 폴리설파이드 화합물(2)의 후속 첨가를 조합하고, 그 후에 가황시키는 본 발명의 공정에 따른 고무 조성물은, 종래 기술과는 상당히 상이한 것으로 판단된다.

본 발명의 설명에서, 오가노실란 디설파이드 화합물은 그의 폴리설파이드 브릿지에 평균 2 내지 약 2.6개의 황 원자를 갖는 오가노실란 폴리설파이드 화합물을 기술하기 위해 사용되고 오가노실란 폴리설파이드 화합물은 폴리설파이드 브릿지에 평균 약 3.5 내지 약 4.5개의 황 원자를 갖는 오가노실란 폴리설파이드 화합물을 기술하기 위해 사용된다.

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

본 발명의 설명에서, 본원에 사용되는 용어 "고무" 및 "엘라스토머"는 별도의 언급이 없는 한 상호교환적으로 사용될 수 있다. "고무 조성물", "배합된 고무" 및 "고무 배합물"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 숙련가에게 잘 알려져 있다.

엘라스토머에 관한 "Tg"는, 본원에 사용되는 경우, 분당 10°C의 가열 속도에서 시차 주사 열량계에 의해 결정될 수 있는 "유리 전이 온도"를 나타낸다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 예비의 비제조 혼합 단계에서 고무 조성물과 혼합된 오가노실란 디설파이드 화합물의 조합을 사용한 다음, 후속의 제조 혼합 단계에서 오가노실란 폴리설파이드 화합물을 첨가함으로써, 전분/가소제 복합 보강재와 함께 하나 이상의 추가의 보강 충전재를 함유하는 고무 조성물을 제조하고자 하고, 추가로, 이로부터 생성되는 고무 조성물 및 타이어를 비롯한 고무 제품에서의 그의 용도를 제공하고자 한다.

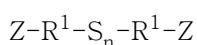
발명의 구성 및 작용

본 발명에 따라서 고무 조성물을 제조하는 방법은 (A) 하나 이상의 예비 혼합 단계에서 약 150°C 내지 약 185°C 범위의 온도에서 자유 황의 첨가 없이 (1) 공액된 디엔 단독중합체 및 공중합체, 및 하나 이상의 공액 디엔과 방향족 비닐 화합물의 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 디엔계 엘라스토머 100중량부, (2) (a) 전분/가소제 복합물 약 4 내지 약 90중량%, 다르게는 약 5 내지 약 20중량%, (b) 카본 블랙, 알루미나, 및 실리카-기재 충전재(침강 실리카, 알루미노실리케이트 및 표면에 수산화규소를 함유하는 개질된 카본 블랙 중 하나 이상으로부터 선택됨)로부터 선택된 하나 이상의 추가의 보강 충전재 약 96 내지 약 10중량%, 다르게는 약 95 내지 약 80중량%로 구성된, 미립자의 충전재 약 30 내지 약 100phr, 다르게는 약 30 내지 약 90phr, 및 (3) 하기 화학식 1의 하나 이상의 오가노실란 디설파이드 화합물의 전분/가소제 복합물, 알루미나 및 실리카-기재 충전재 약 0.05 내지 약 20중량부, 다르게는 약 0.05 내지 약 10중량부를 열기계적으로 혼합하는 단계; 및 이어서, (B) 약 100°C 내지 약 130°C 범위내의 온도로 후속 혼합 단계에서 하기 화학식 2의 하나 이상의 오가노실란 폴리설파이드 화합물 및 자유 황을 상기 혼합물과 혼합하는 단계를 포함하되,

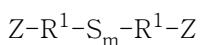
여기서 단계 (A)에 사용된 전분이 약 15/85 내지 약 35/65 비율의 아밀로즈 단위 및 아밀로펙틴 단위로 구성되고 약 180°C 내지 약 220°C 범위의 ASTM No. D1228에 따른 연화점을 갖고, 상기 전분/가소제 복합물이 약 110°C 내지 약 170°C 범위의 ASTM No. D1228에 따른 연화점을 갖고,

자유 황 첨가량과 폴리설파이드 황 공여체의 폴리설파이드 브릿지 중의 황의 약 50%의 합이 약 0.93 내지 약 4 phr, 다르게는 약 0.93 내지 약 2.8phr이다:

화학식 1



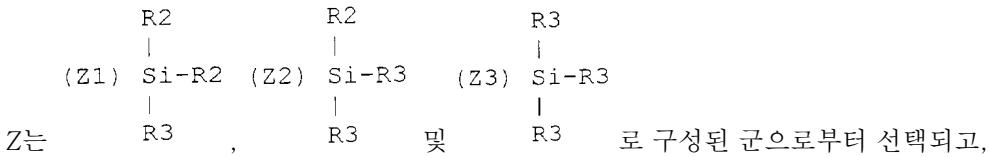
화학식 2



상기 식에서,

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

m 은 2 내지 약 8의 수이고, m 의 평균은 약 3.5 내지 약 4.5의 범위이고;



R^2 는 동일하거나 상이할 수 있고, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기 및 페닐로 구성된 군, 바람직하게는 메틸 및 에틸 라디칼로부터 독립적으로 선택되고,

R^3 은 동일하거나 상이할 수 있고, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 페닐, 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,

R^1 은 총 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 알킬 기 및 총 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 아릴 기로 구성된 군으로부터 선택된다.

실제로, 각 혼합 단계 사이에서, 고무 조성물은 약 40°C 미만, 예를 들면 약 40°C 내지 약 20°C 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.

상기 화학식 1에 있어서, 오가노실란 폴리설파이드 화합물은 55% 이상, 보통 65% 이상의 n 이 2이고 바람직하게는 약 80 내지 약 100%의 n 이 2인 오가노실란 폴리설파이드의 혼합물로서, 주로 오가노실란 디설파이드이다.

상기 화학식 2에 있어서, 오가노실란 폴리설파이드 화합물은 70% 이상, 바람직하게는 약 80% 내지 약 100%의 m 이 약 3.5 내지 약 4.5의 범위인 오가노실란 폴리설파이드의 혼합물이다.

하나의 태양에서, 화학식 2의 오가노실란 폴리설파이드 화합물은 약 150°C 내지 약 185°C 범위의 온도에서 황의 적어도 일부를 방출시키는 성질을 갖는다. 특히, 오가노실란 폴리설파이드 화합물의 선택 및 사용량에 따라서, 약 140°C 내지 약 185°C 범위의 승온에서 고무 조성물의 성형 및 경화동안 오가노실란 폴리설파이드 화합물(화학식 2)로부터 방출되는 자유 황은, 약 0.13 내지 약 1phr 범위일 수 있는 것으로 고려될 수 있다.

본 발명의 전체 원리는, 자유 황의 두드러진 조기 방출없이 전분/가소제 복합물을 비롯한 보강 충전재에 의한 초기 실란 반응을 개별적으로 선택적으로 우선 촉진시키고, 이어서 자유 황의 방출 및 첫번째 실란 반응의 생성물과 추가의 실란 반응을 후속적으로 촉진시키는 것이다. 특별한 이점은 자유 황의 조기 방출을 방지함으로써, 충전재 분산 및 중합체-충전재 상호작용을 극대화시키기 위하여 요구되는 매우 엄격한 혼합 조건하에서도 고무 조성물의 점도를 낮출 수 있다는 것이다. 추가의 이점은 후속의 추가 실란 반응과 커플링된 자유 황 생성을 나중에 조합한다는 점이다.

이것은 오가노실란 디설파이드 화합물(1)과 엘라스토머(들) 및 전분 복합물을 비롯한 보강 충전재를 우선 혼합하고, 이어서 고무와 실란 충전재 망상구조 생성물과 오가노실란 폴리설파이드 화합물(2)을 후속적으로 별개적으로 혼합함에 의해서 수행된다.

이러한 방법은 신규하고 종래 기술과는 상당히 다른 것으로 간주된다.

실제로, 이후에 예비의 비제조 혼합 단계(들)동안 폴리설파이드 브릿지에 평균 약 3.5 내지 약 4.5개의 황 원자를 갖는 오가노실란 폴리설파이드 화합물(2)로부터의 자유 황의 방출에 의한 조기 부분 가황화로 인한 고무 조성물의 점도 증가가 방지된다. 그러나, 오가노실란 디설파이드 화합물(1)중 오가노실란 성분의, 전분/가소제 복합물을 비롯한 보강 충전재와의 반응의 이점은 여전히 달성된다.

낮은 온도의 혼합 조건에서 제조 단계에 오가노실란 폴리설파이드 화합물을 후속으로 첨가하여, 보다 높은 경화 온도에서 자유 황을 방출하고 오가노실란 폴리설파이드 화합물(2)의 실란 부분이 예비 생성된 오가노실란/실리카-가소제 복합물 및 오가노실란/충전재(즉, 실란/실리카 및/또는 실란/알루미노실리케이트) 복합물 또는 상기 복합물의 망상구조와 상호작용 하도록 함으로써, 첨가된 오가노실란 폴리설파이드 화합물이 고무 조성물의 가황화를 돋게 한다.

이해되는 바와 같이, 본 발명의 이러한 태양은 활성 실란 부분을 갖지만 자유 황을 두드러지게 방출하지 않아서 예비의 비제조 혼합 단계(들)동안 황을 유리하지 않는 오가노실란 디설파이드 화합물(1)을 우선 사용하고, 그 다음 고무 조성물의 가황화에서 전술한 오가노실란 폴리설파이드 화합물(2)을 통하여 황을 뒤늦게 별도로 첨가함으로써 수행된다. 이러한 방식에서, 오가노실란 디설파이드 화합물의 실란 부분과 전분 복합물 및 실리카-기재 충전재를 초기에 선택적으로 반응시키는 이점이 달성되는 반면, 자유 황의 방출 및 추가의 실란 상호작용은 높은 혼합 온도에서 수행되는 초기의 예비 비제조 혼합 단계(들) 및 낮은 혼합 온도에서 수행되는 후속의 제조 혼합 단계 이후까지, 및 높은 온도의 고무 조성물의 가황반응 이후 까지 지연된다.

본 발명의 한 태양에서, 상기 방법은 예비 혼합이 둘 이상의 순차적인 열기계적 혼합 단계에서 수행되되, 이 때 둘 이상의 혼합 단계가 약 140°C 내지 약 185°C의 범위의 온도에서 수행되고, 둘 이상의 혼합 단계 사이의 고무 조성물의 중간 냉각은 약 40°C 미만의 온도에서 수행된다.

추가로 본 발명에 따라서, 본 발명의 방법에 따라 제조되는 고무 조성물이 제공된다.

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

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

추가로 본 발명에 따라서, 상기 고무 조성물의 트래드를 갖는 타이어가 제공되고, 특히 여기서 타이어 트래드는 지면 접촉 되도록 고안된다.

하나의 태양에서, 제조된 고무 조성물은 약 140°C 내지 약 185°C 또는 190°C 범위의 승온에서 적합한 주형에서 가황된다.

추가로 본 발명에 따라서, 타이어의 조립품 또는 본 발명의 방법에 따라 제조된 고무 조성물로 구성된 트래드를 갖는 가황 가능한 고무를 제조하고 약 140°C 내지 약 185°C 또는 190°C 범위의 온도에서 조립품을 가황시키는 추가의 단계를 포함 한다.

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

본 발명의 실시에 있어서, 전분은 약 15/85 내지 약 35/65, 다르게는 약 20/80 내지 약 30/70 비율의 아밀로즈 단위 및 아밀로펙틴 단위로 전형적으로 구성되고, 약 180°C 내지 약 220°C 범위의 ASTM No. D1228에 따른 연화점을 갖고, 전분/가소제 복합물은 약 110°C 내지 약 170°C 범위의 ASTM No. D1228에 따른 연화점을 갖고는다.

전분/가소제 복합물에 있어서, 일반적으로 전분/가소제 조성물이 요구되는 연화점 범위를 갖는 한, 전분 대 가소제의 중량 비는 약 0.5/1 내지 약 4/1, 다르게는 약 1/1 내지 약 2/1이고, 바람직하게는 엘라스토머(들)와 혼합되기 전에는 자유 유동성의 건조 분말 또는 압출된 펠렛일 수 있다.

실제로, 합성 가소제 자체는 전분과 상용성이고 전분의 연화점에 비해 낮은 연화점을 가져서, 전분 단독에 비해 가소제와 전분의 블렌드의 연화점이 더 낮아지게 하는 것이 바람직하다. 상이한 연화점을 갖는 상용성 중합체의 블렌드가 블렌드의 개별적인 중합체(들)중 가장 높은 연화점에 비해 더 낮은 연화점을 갖는 이러한 현상은 당해 분야의 숙련가들에게 잘 알려져 있다.

본 발명의 목적에 있어서, 전분/가소제 복합물에 대한 가소제 효과(복합물의 연화점이 전분의 연화점에 비해 낮은 것을 의미함)는, 예를 들면 160°C 미만의 연화점을 갖는 폴리(에틸렌비닐 알콜)과 같은 중합체성 가소제의 사용을 통하여 달성될 수 있다. 다른 가소제 및 그의 혼합물은, 전분의 연화점에 비해 낮은 연화점, 바람직하게는 160°C 미만의 연화점을 갖는다면 본 발명의 사용을 위해 고려되고, 예를 들면 약 5 내지 약 90몰%, 다르게는 약 20 내지 약 70몰%의 비닐 아세테이트 함량을 갖는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-글리시드 아크릴레이트 공중합체 및 에틸렌-말레산 무수물 공중합

체로부터 선택된 하나 이상의 공중합체 및 그의 가수분해된 공중합체일 수 있다. 전술한 바와 같이, 공중합체의 가수분해된 형태도 고려된다. 예를 들면, 전분에 비해 낮은 연화점 및 바람직하게는 160°C 미만의 연화점을 갖는 한 상응하는 에틸렌-비닐 알콜 공중합체 및 에틸렌-아세테이트 비닐 알콜 삼원공중합체가 고려될 수 있다.

일반적으로, 전분과 가소제의 블렌딩은 전분과 가소제 사이에 비교적 강한 화학적 및/또는 물리적 상호작용이 있다고 고려되거나 판단되는 것을 포함한다.

합성 가소제의 대표적인 예는, 결합되는 전분에 비해 충분히 낮은 연화점을 가져서 전분/가소제 복합물이 요구되는 연화점 범위를 갖는 한, 예를 들면 폴리(에틸렌비닐 알콜), 셀룰로즈 아세테이트 및 이가 유기산의 디에스테르이다.

바람직하게는, 합성 가소제는 폴리(에틸렌비닐 알콜) 및 셀룰로즈 아세테이트의 하나 이상으로부터 선택된다.

예를 들면, 전술한 폴리(에틸렌비닐 알콜)은, 비닐 아세테이트를 중합시켜 폴리(비닐아세테이트)를 형성하고, 이어서 이를 가수분해시켜(산 또는 염기 촉매화됨) 폴리(에틸렌비닐 알콜)를 형성함으로써 제조될 수 있다. 비닐 아세테이트의 상기 반응 및 생성된 생성물의 가수분해는 당해 분야에 잘 알려져 있다.

예를 들면, 비닐알콜/에틸렌(60/40 몰비) 공중합체는, 예를 들면, 약 11.5 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 약 11700의 분자량 또는 50 μm 미만의 평균 입자 크기를 갖는 약 60,000의 분자량(중량 평균)과 같은 상이한 분자량 및 결정도의 분말 및 펠렛의 형태로 통상적으로 수득될 수 있다.

이어서, 당해 분야에 잘 알려진 혼합 공정에 따라서, 전분 및 에틸렌비닐 알콜 공중합체의 다양한 블렌드가 제조될 수 있다. 예를 들면, 바스티올리(Bastioli), 벨로티(Bellotti) 및 델 트레디우(Del Trediu)의 미국 특허 제 5,403,374 호(발명의 명칭: "A Polymer Composition Including Destructured Starch An Ethylene Copolymer")의 상술에 따른 공정이 사용될 수 있다.

다른 가소제는, 적합한 Tg 및 전분 상용가능성 필요조건을 갖는 한, 종종 "에스테르화 축합 반응"이라고 하는 반응에서 하나 이상의 적합한 이가 유기산을 지방족 또는 방향족 디올(들)과 반응시킴으로서 제조될 수 있다. 상기 에스테르화 반응은 당해 분야의 숙련가에게 잘 알려져 있다.

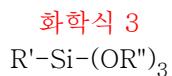
본 발명의 특성은 고무 조성물 및 특히 가황된 타이어 트래드 제조에서, 오가노실란 디설파이드 화합물(1)에 이어 오가노실란 폴리설파이드 화합물(2)을 전술한 바와 같이 순차적으로 첨가하여 혼합물에서 엘라스토머 보강의 주요 성분으로서의 전분 복합물을 사용하는 것이다.

하나의 태양에서, 본 발명의 이중의 순차적인 오가노실란 폴리설파이드 첨가 방법을 사용하여, 엘라스토머 조성물에 전분 복합물을 포함하는 경우, 그의 300% 모듈러스는 비교적 높게 유지되는 반면, 엘라스토머의 가황 경도는 감소됨을 관찰하였다.

결과적으로, 본원의 실시예에 나타낸 바와 같이 엘라스토머 조성물의 평가에서, 전분/가소제 복합물이 이중의 순차적이고 선택적으로 첨가된 오가노실란 디설파이드 화합물(1) 및 후속 첨가된 오가노실란 폴리설파이드 화합물(2)과 함께 사용된 경우, 타이어 트래드의 습윤 견인력은 타이어 취급 성질을 크게 열화시키기 않고 개선될 수 있음을 관찰하였다.

본 발명의 방법의 실시에서의 실리카 보강재에 대한 부분 대체물로 전분 복합물을 사용하는 것은 종래 기술에 비해 신규하고 상당히 다른 것으로 여겨진다.

본 발명의 한 태양에서, 선택적으로 하나 이상의 알킬 알콕시 실란의 총 약 0.05 내지 약 5phr이 예비 혼합 단계(들)에서 열기계적으로 혼합될 수 있고, 특히 여기서 알킬 실란은 하기 화학식 3이다:



상기 식에서,

R"은 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필 라디칼이고, R'는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 포화된 알킬 라디칼이거나, 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 포화된 알킬 치환된 아릴 라디칼이다. 이러한 아릴 또는 치환된 아릴 라디칼은 예를 들면 벤질, 페닐, 톨릴, 메틸 톨릴 및 알파 메틸 톨릴 라디칼일 수 있다.

알킬 알콕시 실란의 목적은, 예를 들면 충전재 혼입 및 화합물 숙성을 개선시키기 위한 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 단계에 첨가되어, 그 이후에 생성되는 고무 조성물의 성형 및 경화동안 적용되는 높은 온도에서 자유 황을 유리시키고, 이 때 화학식 2의 오가노실란 폴리설파이드 화합물의 실란 성분은 예비 형성된 실란/실리카 및 실란/전분 복합물 망상구조와 반응하는 것으로 생각된다.

실제 계산은 황 브릿지 중의 황 원자의 실제 수 뿐만 아니라 다른 인자에 의존하여 개별적인 기준으로 수행되어야 할 필요가 있지만, 제조 혼합 단계에서 첨가된 자유 황의 양과 화학식 2의 오가노실란 폴리설파이드 화합물에서 유리된 자유 황의 양의 합은 약 0.13 내지 약 4phr, 다르게는 약 0.13 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 첨가된다.

가황반응 촉진제는 제조 혼합 단계에서 통상적으로 첨가된다. 몇몇의 가황반응 촉진제는 자유 황을 유리시킨다는 의미에서 황 공여체로서 통상적으로 고려되지는 않지만, 예를 들면 벤조티아졸, 알킬 티우람 디설파이드, 구아닌딘 유도체 및 티오카바메이트와 같은 유형일 수 있음이 이해된다. 상기의 촉진제의 대표적인 예는, 머캅토 벤조티아졸, 테트라메틸 티우람 디설파이드, 벤조티아졸 디설파이드, 디페닐구아닌딘, 아연 디티오카바메이트, 알킬페놀디설파이드, 아연 부틸 크산테이트, N-디사이클로헥실-2-벤조티아졸설팬아미드, N-사이클로헥실-2-벤조티아졸설팬아미드, N-옥시디에틸렌벤조티아졸-2-셀펜아미드, N,N-디페닐티오우레아, 디티오카바밀렌설팬아미드, N,N-디이소프로필벤조티오졸-2-설팬아미드, 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 숙련가에게 가황가능한 엘라스토머를 위한 가황반응 촉진제로서 잘 알려진 것으로 이해된다.

원한다면 본 발명의 실시에 바람직하지 않더라도, 제조 혼합 단계에서 첨가된 자유 황 및 경화 단계에서 전술한 오가노실란 폴리설파이드와 본 문단의 황 공여체로부터 유리된 자유 황의 총량이 약 0.13 내지 약 2.8phr의 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, 티오플라스츠, 디펜타메틸렌티우라헥사설파이드 및 디설파이드카프로락탐이다. 상기 물질은 고무 배합 분야의 숙련가에게 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 위해서, 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 복합물 중 약 0.05 내지 약 10% 범위의 알루미늄 함량을 갖는 실리카와 알루미늄의 동시 침강된 조합인 알루미노실리케이트인 것이 바람직하다.

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

실제로, 보강 충전재는 침강 실리카, 알루미나, 알루미노실리케이트 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 전분 복합물, 및 침강 실리카, 알루미노실리케이트 및/또는 표면에 수산화규소를 갖는 카본 블랙과 같은 알루미나 및/또는 실리카-기재 충전재 및 카본 블랙 보강 충전재를 함유하는 것이 바람직한 경우, 실리카-기재 충전재(들) 대 카본 블랙의 중량비는 1.1/1 이상, 종종 3/1 이상, 더욱더 10/1 이상이고, 따라서 약 1.1/1 내지 약 30/1의 범위가 바람직하다.

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, a,a-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 폴리설파이드의 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 블렌드의 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(트리프로포시실릴에틸)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(트리이소프로포시프로필)디설파이드, 3,3'-비스(트리옥톡시프로필)디설파이드, 2,2'-비스(2'-에틸헥속시실릴에틸)디설파이드, 2,2'-비스(디메톡시에톡시실릴에틸)디설파이드, 3,3'-비스(메톡시에톡시프로포시실릴프로필)디설파이드, 3,3'-비스(메톡시디메틸실릴프로필)디설파이드, 3,3'-비스(사이클로헥속시 디메틸실릴프로필)디설파이드, 4,4'-비스(트리메톡시실릴부틸)디설파이드, 3,3'-비스(트리메톡시실릴-3-메틸프로필)디설파이드, 3,3'-비스(트리프로포시실릴-3-메틸프로필)디설파이드, 3,3'-비스(디메톡시 메틸실릴-3-에틸프로필)디설파이드, 3,3'-비스(트리메톡시실릴-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(트리프로포시실릴-2-메틸에틸)디설파이드 및 2,2'-비스(트리옥톡시실릴-2-메틸에틸)디설파이드이다.

실제로, 3,3'-비스-(트리에톡시실릴프로필)디설파이드가 바람직하고, 이것은 비스-(3-트리에톡시실릴프로필)디설파이드로 나타낼 수 있다.

본 발명의 실시에 있어서, 이전에 지적한 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 a-메틸스티렌이다. 따라서, 엘라스토머는 황 경화 가능한 엘라스토머인 것으로 고려된다. 디엔계 엘라스토머 또는 고무는 예를 들면 하나 이상의 시스 1,4-폴리이소프렌 고무(천연 및/또는 합성 고무, 바람직하게는 천연 고무), 에멀젼 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, 에멀젼 중합에 의해 제조된 스티렌/부타디엔/아크릴로니트릴 삼원공중합체 고무 및 부타디엔/아크릴로니트릴 공중합체 고무로부터 선택된 하나 이상의 고무이다.

에멀젼 중합에 의해 제조된 E-SBR이란, 스티렌과 1,3-부타디엔이 수성 에멀젼으로서 공중합됨을 의미한다. 이것은 당해 분야의 숙련가에게 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 촉매에 의해 편리하게 제조될 수 있다.

전술한 바와 같이, 본 발명에서 사용된 침강 실리카는, 예를 들면 소듐 실리케이트와 같은 가용성 실리케이트의 산성화에 의해 수득되는 것과 같은 침강 실리카이다. 침강 실리카는 당해 분야의 숙련가에게 잘 알려져 있다. 또한, 전술한 바와 같이, 의도된 알루미노실리케이트의 변화는 실리카와 알루미늄을 공침화시킴으로써 수득된다.

침강 실리카는, 예를 들면 질소 기체를 사용하여 측정되는 경우, 바람직하게는 약 40 내지 약 600m²/g, 더욱 통상적으로는 약 50 내지 약 300m²/g 범위의 BET 표면적을 갖는 것으로 특징된다. 표면적을 측정하는 BET 방법은 문헌[참조: Journal of the American Chemical Society, Volume 60, page 304(1930)]에 기재되어 있다.

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

추가로, 실리카 뿐만 아니라 전술한 알루미나 및 알루미노실리케이트는 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 No. D3849에 설비 및 평가법에 대하여 기재되어 있다. CTAB 표면적은 실리카의 특징화를 위한 잘 알려진 방법이다.

수은 표면적/다공성은 수은 다공도 측정기에 의해 결정되는 비표면적이다. 상기 기술에 있어서, 열 처리하여 휘발성분을 제거시킨 후 수은을 시료의 공극속에 침투시킨다. 설비 조건은 100mg의 시료를 사용하고, 105°C 및 주위 압력에서 2시간 동안 휘발물질을 제거하고, 주위 압력 내지 2000bar가 압력 측정 범위인 것으로 적합하게 기재될 수 있다. 상기의 평가법은 윈슬소우(Winslow) 및 샤피로(Shapiro)의 문헌[참조: ASTM bulletin, p39(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 300m²/g의 범위에 있어야 한다.

상기 수은 다공성 평가법에 따른 실리카, 알루미나 및 알루미노실리케이트에 대한 적합한 공극 크기 분포는 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 바람직하게 고려된다.

실리카는, 예를 들면 전자 현미경으로 측정되는 경우 0.01 내지 0.05μm 범위의 평균 궁극적 입자 크기를 갖는 것으로 예상될 수 있지만, 크기가 더 작거나, 가능하게는 더 클 수 있다.

단지 본원에서 예를 들면, 피피지 인더스트리즈(PPG Industries)에서 시판중인 하이-실(Hi-Sil) 210, 243 등의 명칭을 갖는 하이-실 상표명의 실리카; 롱-플랑(Rhone-Poulenc)에서 시판중인 예를 들면 제오실(Zeosil) 1165MP의 명칭을 갖는 실리카; 데구사 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 알루미나는 천연 및 합성 산화 알루미늄(Al2O3)이다. 임의의 경우, 알루미나는 상기의 목적을 위해 단독으로 또는 실리카와 혼합하여 사용된다. "알루미나"라는 용어는 "산화 알루미늄 또는 Al2O3"으로 본원에 기재될 수 있다. 고무 조성물에서의 알루미나의 사용은 예를 들면 미국 특허 제 5,116,886 호 및 유럽 특허 공개 공보 제 EPO 631,982 A2 호에서 찾을 수 있다.

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

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

일반적으로, "알루미노실리케이트"라는 용어는 이산화 규소의 규소 원자가 부분적으로 알루미늄 원자에 의해 천연적으로 또는 합성적으로 대체되거나 치환된 천연 또는 합성 물질로서 설명될 수 있다. 예를 들면, 이산화규소의 규소 원자의 약 5 내지 약 90%, 다른 개는 약 10 내지 약 80%가 알루미늄 원자에 의해 천연적으로 또는 합성적으로 대체되거나 또는 치환되어서 알루미노실리케이트를 생성할 수 있다. 예를 들면 실리케이트 및 알루미네이트의 염기성 용액 또는 혼합물의 pH 조정에 의한 공침화에 의해서, 또한 예를 들면 SiO_2 또는 이산화 규소 표면 위의 실라돌과 NaAlO_2 사이의 화학 반응에 의해서, 상기의 제조를 위한 적합한 방법이 설명될 수 있다. 예를 들면, 상기의 공침화 방법에서, 합성의 동시 침강된 알루미노실리케이트는 실리카 부분으로 구성된 표면 약 5 내지 약 95% 및 상응하게 알루미늄 부분으로 구성된 표면 약 95 내지 약 5%를 가질 수 있다.

천연 알루미노실리케이트의 예는, 예를 들면 무스코바이트(Muscovite), 베릴(Beryl), 디크로라이트(Dichroite), 세피올라이트(Sepiolite) 및 카올리나이트(Kaolinite)이다. 합성 알루미노실리케이트의 예는, 예를 들면 제올라이트 및 예를 들면 $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{SiO}_2)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z]$; $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{SiO}_2)_y \cdot \text{MO}]$ (여기서 M은 마그네슘 또는 칼슘이다)과 같은 화학식으로 나타낼 수 있는 것이다. 고무 조성물에서의 알루미노실리케이트의 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, 활성화제, 지연제 및 촉진제), 가공 첨가물(오일, 점착 수지를 포함하는 수지, 실리카 및 가소제), 충전제, 안료, 지방산, 산화아연, 왁스, 산화 방지제 및 오존화 방지제, 해교제 및 보강 물질(예를 들면, 카본 블랙)과 같은 통상적으로 사용되는 다양한 첨가 물질과 함께 다양한 가황가능한 구성요소의 고무를 혼합하는 것과 같은, 고무 배합 분야에서 일반적으로 공지된 방법에 의해서 고무 조성물이 배합된다는 것은 당해 분야의 숙련가에게 이미 숙지되어 있다. 당해 분야의 숙련가에게 공지된 바와 같이, 가황가능한 물질 및 가황된 물질(고무)의 의도된 사용에 따라서, 상기 언급된 첨가물이 선택되고 주로 통상의 양으로 사용된다.

본 발명에 있어서, 보강 유형인 카본 블랙(들)이 사용되는 경우 전형적인 양은 이전에 개시되어 있다. 실리카 커플링제가 카본 블랙과 결합하여, 즉 고무 조성물에 첨가되기 이전에 카본 블랙과 예비 혼합되어 사용될 수 있고, 카본 블랙은 고무 조성물에 대하여 상기 언급된 카본 블랙의 양으로 포함된다는 것은 숙지되어 있다. 점착화 수지의 전형적인 양은, 사용된다면 약 0.5 내지 약 10phr, 주로 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. 사용되는 경우, 스테아르산을 포함할 수 있는 전형적인 지방산의 양은, 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 펜타클로로티오페놀 및 디벤즈아미도디페닐 디설파이드일 수 있다.

가황반응은 가황제의 존재하에서 수행된다. 적합한 가황제의 예는 예를 들면 원소인 황(자유 황), 또는 예를 들면 아민 디설파이드, 중합체성 폴리설파이드 또는 황 올레핀 첨가생성물과 같은 황 공여 가황제를 포함하고, 가황제는 통상적으로 최종의 제조 고무 조성을 혼합 단계에서 첨가된다. 바람직하게는, 대부분의 경우, 가황제는 황 원소이다. 당해 분야의 숙련가에게 공지된 바와 같이, 가황제는 약 0.4 내지 약 3phr, 또는 몇몇의 경우 약 8phr 이하의 양으로, 통상적으로 바람직하게는 약 1.5 내지 약 2.5phr, 종종 2 내지 2.5phr 범위의 양으로 제조 혼합 단계에서 사용되고 첨가된다.

가황반응에 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, 전체 양에서 약 0.5 내지 약 4phr, 바람직하게는 약 0.8 내지 약 1.5phr의 제 1의 촉진제(들)가 사용된다. 다른 태양에서, 가황물의 특성을 활성화시키고 개선시키기 위해서 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, 평범한 가공 온도에서는 영향받지 않지만 보통 가황반응 온도에서 만족스러운 경화를 생성시키는 자연된 작용의 촉진제가 사용될 수 있다. 가황반응 자연제가 또한 사용될 수 있다. 본 발명에서 사용될 수 있는 적합한 유형의 촉진제는 아민, 디설파이드, 구아니딘, 티오우레아, 티아졸, 티우람, 세펜아미드, 디티오카바메이트 및 크산테이트이다. 바람직하게는, 제 1 촉진제는 세펜아미드이다. 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 숙련가에게 공지되고 이미 명백한 다양한 방법에 의해 제작되고, 형상화되고, 성형되고 경화될 수 있다.

본 발명은 하기 실시예를 참고로 더 잘 이해될 수 있고, 여기서 부 및 %는 다르게 나타내지 않으면 중량에 의한다.

실시예 1

전분/가소제 복합물 및 침강 실리카 보강재를 함유하는 가황가능한 고무 혼합물이 제조되고 실험 1, 실험 2 및 실험 3의 실험 또는 시료로서 본원에 기록된다.

특히, 대조예로서의 실험 1에 있어서, 폴리설파이드 브릿지에 평균 약 3.8개의 황 원자를 갖는 오가노실란 테트라설파이드 화합물(2), 즉 비스-(3-에톡시실릴프로필)테트라설파이드 화합물을 내부 고무 혼합기 내에서 예비의 비제조 혼합 단계에서 고무 조성물과 혼합한다.

특히, 어느 정도의 대조예로서의 실험 2에 있어서, 폴리설파이드 브릿지에 평균 약 2.2개의 황 원자를 갖는 오가노실란 디설파이드 화합물인 화학식 1의 비스-(3-에톡시실릴프로필)디설파이드 화합물을 내부 고무 혼합기 내에서 예비의 비제조 혼합 단계에서 고무 조성물과 혼합한다.

마지막으로, 본 발명에 따른 실험 3에 있어서, 폴리설파이드 브릿지에 평균 약 2.2개의 황 원자를 갖는 화학식 1의 오가노실란 디설파이드 화합물인 비스-(3-에톡시실릴프로필)디설파이드 화합물을 예비의 비제조 혼합 단계에서 고무 조성물 및 보강 충전재와 혼합하고, 이어서 후속의 제조 혼합 단계에서, 폴리설파이드 브릿지에 평균 약 3.8개의 황 원자를 갖는 화학식 2의 오가노실란 테트라설파이드 화합물인 비스-(3-에톡시실릴프로필)테트라설파이드 화합물뿐만 아니라 소량의 자유황 및 가황 촉진제(들)를 내부 고무 혼합기 내에서 최종의 제조 혼합 단계에서 고무 조성물과 혼합한다.

특히, 본 발명의 예로서 의도되는 샘플 실험 3에 있어서, 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.

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

각 혼합 단계 이후에, 고무 혼합물을 분쇄기 위에서 배치화(batched)하고, 짧은 시간동안 분쇄기 혼합하고, 고무의 슬래브(slab)를 분쇄기에서 제거하여 약 30°C 이하로 냉각시켰다.

표 1에 나타낸 물질을 함유한 고무 조성물은, 첨가(혼합)의 3개의 별도의 단계, 즉, 3개의 혼합 단계에 대하여 각각 170°C, 160°C 및 120°C의 온도 및 약 8분, 2분 및 2분의 시간인, 두개의 예비 혼합 단계 및 하나의 최종 혼합 단계를 사용하는 BR 벤버리(Banbury) 혼합기에서 제조하였다. 오가노실란 테트라설파이드 및 오가노실란 디설파이드의 양을 표 1에 "변화가능"한 것으로 기재하였고, 표 2에 보다 특정적으로 개시하였다.

[표 1]

트래드

비제조 혼합 단계	
이소프렌/부타디엔 고무 ¹	90부
시스 1,4-폴리부타디엔 고무 ²	10부
가공 보조제 ³	12부
지방산 ⁴	1.5부
전분/가소제 복합물 ⁵	8부

실리카 ⁶	58부
오가노실란 디설파이드(A) ⁷	변화가능
오가노실란 폴리설파이드(B) ⁸	변화가능
제조 혼합 단계	
황 ⁹	변화가능
산화 아연	2.2부
산화 방지제(들) ¹⁰	2.5부
설펜아미드 & 구아니딘 유형의 촉진제	3.5부
오가노실란 폴리설파이드(B) ⁸	변화가능
1) 굳이어 타이어 앤드 러버 캠퍼니로부터 시판중인, 약 -44°C의 Tg를 갖는 이소프렌/부타디엔(50/50 이소프렌/부타디엔) 공중합체 엘라스토머.	
2) 굳이어 타이어 앤드 러버 캠퍼니에서 시판중인 BUDENE 1207(등록상표)로서 수득된 시스 1,4-폴리부타디엔 엘라스토머.	
3) 오일.	
4) 주로 스테아르산.	
5) 60/40의 전분 대 가소제 비율의 전분과 폴리비닐알콜 가소제 복합물로서 노바몬트 캠퍼니(Novamont Company)에서 시판중인 마터 비(Mater Bi) 1128RR.	
6) 롱프랑에서 시판중인 제오실 1165 MP.	
7) 50/50 블렌드 형태의 X266S로서 데구사 게엠베하에서 시판중인 복합물 또는 Si266(데구사의 상표) 및 카본 블랙의 복합물. Si266은 폴리설파이드 브릿지에 평균 약 2.2개의 황을 갖는 것으로 알려진 비스-(3-트리에톡시실릴프로필)디설파이드 화합물이다. 따라서, 복합물은 커플링제 50%를 함유한다.	
8) 폴리설파이드 브릿지에 평균 약 3.8개의 황 원자를 갖는 비스-(3-트리에톡실프로필)테트라설파이드 화합물로서 나타낼 수 있는 Si69와 카본 블랙의 50/50 블렌드의 형태인 데구사 게엠베하에서 X50S로서 시판중인 복합물이고, 따라서 테트라설파이드는 복합물의 50%로서 간주되고, 50% 활성으로서 간주된다.	
9) 독일의 칼리 캐미에 캠퍼니(Kali Chamie Company)에서 제조된 S8 원소 황으로서 구입가능함.	
10) 페닐렌 디아민 유형.	

고무 조성물을 약 150°C의 온도에서 약 18분동안 가열하여 경화(가황)시켰다. 오가노실란 디설파이드 화합물, 오가노실란 테트라설파이드 화합물 및 자유 황의 첨가 및 상응하는 물리적 성질을 하기 표 2에 나타낸다.

[표 2]

시료번호	실험 1	실험 2	실험 3
비제조 혼합			
오가노실란 폴리설파이드(B)	12.1	0	0
오가노실란 디설파이드(A)	0	12.1	11.8
제조 혼합			
황	1.4	2	1.4
오가노실란 폴리설파이드(B)	0	0	2
물리적 성질			
무니(Moony) ¹⁾	52	49	45
레오미터(Rheometer) (150°C)			
델타 토크(Delta Torque)	28.4	32.4	29.7
T ₉₀ , (분)	13.8	14.2	13.6
응력 변형			
인장 강도, MPa	14.9	14.3	17
파열시 연신률(%)	397	414	460
100% 모듈러스, MPa	2.4	2.6	2.1
300% 모듈러스, MPa	11.3	11.2	10.7
300/100 모듈러스	4.9	4.5	5.0
반동			
100°C, (%)	72	69	70
23°C, (%)	45	42	43

경도			
쇼어(Shore) A	65	67.5	62
1) 제조 혼합 단계로부터의 고무 혼합물의 100°C에서의 무니 점도(ML-4).			

특히, 고온의 비제조 혼합 단계(들)에서 자유 황을 생성시키는 오가노실란 테트라설파이드 화합물(2)을 사용한 실험 1의 시료에 비교하는 경우, 본 발명의 실험 3의 시료는 (1) 실란 성분을 위하여 비제조 혼합 단계에서 황을 생성하지 않는 오가노실란 디설파이드(1)를 우선 첨가하여 전분 복합물 및 침강 실리카 둘다와 반응시키고, (2) 후속의 더 낮은 온도의 생산적 혼합 단계에서 오가노실란 테트라설파이드 화합물(2)을 소량의 자유 황과 함께 두번째로 첨가하고, 이어서 (3) 고무 조성물을 가황시키는 이점을 명확하게 보인다.

특히, 실험 3 시료의 고무 조성물 특성에 기초한 전분 복합 보강재는, 비제조 혼합 단계 동안의 오가노실란 디설파이드 화합물(A), 즉 화학식 1의 화합물의 첨가와 제조 혼합 단계에서의 비스-(3-트리에톡시실릴프로필)테트라설파이드 화합물(B), 즉 화학식 2 화합물의 후속적인 조절된 첨가의 조합이, 실험 1 및 실험 2의 시료에 비교시 실질적으로 증가된 인장 강도, 증가된 연신률 및 다소 증가된 모듈러스 비율을 나타내고, 여기서, 오가노실란 디설파이드 화합물(A) 또는 오가노실란 폴리설파이드 화합물(B) 각각은 고온 및 저온 반동값에 상당한 영향을 미치지 않고 비제조 혼합 단계에서 첨가되었음을 보인다.

이것은, 상기 고무 조성물의 트래드를 갖는 타이어에 대한 습윤 견인력 및 구름 저항에 상당한 영향을 미치지 않는 채 본 발명의 실험 3 시료의 고무 조성물에 대한 더 양호한 마멸 성능(더 낮은 마멸)의 지표로서 본원에서 간주되기 때문에 이로운 것으로 고려된다.

추가로, 높은 300% 모듈러스를 계속 유지하는 실험 3 시료의 감소된 쇼어 A 경도는 높은 엘라스토머 대 충전재의 상호작용을 유지하는 고무 조성물의 감소된 충전재 대 충전재 상호작용의 지표임이 관찰된다. 이러한 현상은 본원에서 엘라스토머 내에서 실리카 및 전분 복합물의 개선된 분산 때문인 것으로 고려된다.

충전재 대 충전재 상호작용 및 엘라스토머 대 충전재 상호작용의 균형은, 쇼어 A 값 및 300% 모듈러스 값이 관련되는 한, 강성(300% 모듈러스)을 유지하면서 다소 부드러운 고무 조성물의 생성이 타이어 조작 성능에 뚜렷한 영향을 미치지 않으면서 더 나은 견인력 및 습윤 표면에서의 미끄럼에 대한 저항을 나타내는 조성물의 트래드를 갖는 타이어의 지표이기 때문에 중요하고/하거나 이로운 것으로 고려된다.

또한, 고무 혼합물의 점도를 측정한 경우, 실험 1의 시료에 비해 실험 2 및 실험 3의 시료의 더 낮은 무니 가소성 값은, 화합물 가공이 관여되는 한, 비제조 혼합 단계에서 황을 방출하는 오가노실란 테트라설파이드 화합물(B)의 사용에 비해 오가노실란 디설파이드 화합물(A)의 사용 이점을 강조한다.

결국, 예비의 비제조 혼합 단계(들)에서 화학식 1의 오가노실란 디설파이드 화합물을 사용하고, 최종의 제조 혼합 단계에서 화학식 2의 오가노실란 폴리설파이드 화합물(B)을 후속적으로 별도로 첨가하게 되면, 비제조 혼합 단계에서의 개선된 고무 가공(즉, 더 낮은 고무 점도)에 의해 수반되는 다양한 고무 조성물 특성을 상당히 개선시키는 것으로 관찰되었다.

따라서, 본원에서는 전분 복합물 보강된 고무 조성물에 있어서, 예비의 비제조 혼합 단계(들)에서의 오가노실란 디설파이드 화합물(B)과 엘라스토머(들), 전분 복합물 및 침강 실리카의 혼합에 이은 최종의 제조 혼합 단계의 더 낮은 온도에서의 지시된 오가노실란 테트라설파이드 화합물(B)의 후속 첨가의 조합은 경화되거나 가황된 고무 조성물의 물리적 특성을 증진시킴을 나타내는 것으로 고려된다. 고무 조성물의 이러한 제조에 의해서, 오가노실란 디설파이드와 전분 복합물 및 실리카 보강재와의 실란 상호작용은 후속으로 첨가된 오가노실란 테트라설파이드 화합물(B)로부터의 자유 황의 유리 뿐만 아니라 실란의 추가의 상호작용으로부터 분리된다.

실시예 2

트래드용 실시예 I의 실험 1, 2 및 3의 고무 조성물의 트래드를 갖는, 크기 195/65R15의 타이어를 제조하였다. 표 3에 나타낸 바와 같이 하기의 결과를 수득하였다. 표 3에 있어서, 실험 1에 대한 값을 100으로 정규화하고, 실험 2 및 실험 3의 값을 실험 1에 대하여 정규화한다. 실험 1은 100의 값으로 정규화되고 상응하는 실험 2 및 실험 3의 값은 대조에 실험 1에 비교하여 기록된다.

표 3에 기록된 정규화된 값에 있어서, 구름 저항에 대한 높은 값은 구름에 대하여 낮은 저항을 의미하기 때문에 높은 값이 좋고, 트래드마멸에 대한 높은 값은 적은 트래드 마멸을 의미하기 때문에 높은 값이 좋고, 습윤 미끄럼에 대한 높은 값은 견인 및 습윤 표면 위에서의 미끄러짐에 대한 큰 저항을 의미하기 때문에 높은 값이 더 좋다. 타이어 조작 값은 자동차의 휠(wheel)의 하나 이상 위에 장착된 시험 타이어(들)를 갖는 자동차의 운전자에 의한 주관적 시험이고, 반응(움직임)은, 예를 들면 시험 코스가 높은 차량 속도에서 변화하는 동안 경험될 수 있는 강한 조종 쏠림으로 평가된다. 본원에서 상기 시험은 당해 분야의 숙련가에게 잘 알려진 것으로 고려된다.

[표 3]

	실험 1	실험 2	실험 3
구름 저항	100	100	100
트래드마멸	100	97	108
습윤 미끄럼	100	100	102
타이어 조작	100	95	100

본 실시예는 실험 3의 고무 조성물 트래드를 갖는 타이어가 실험 1 및 실험 2의 고무 조성물의 트래드를 갖는 타이어에 비해 더 나은 타이어 트래드마멸(더 적은 마멸)을 제공하는 반면, 구름 저항에 실질적으로 영향을 미치지 않으면서 타이어 조작 장애없이 습윤 미끄럼 저항값을 약간 증가시키는 것으로 관찰되었음을 증명한다.

이것은 본원에서 습윤 미끄럼, 구름 저항 및 화합물 가공이 영향을 받지 않기 때문에 유리한 것으로 간주된다.

특정한 대표 태양 및 묘사는 본 발명을 설명하기 위하여 나타내지만, 본 발명의 취지 또는 범주를 벗어나지 않고 여기에 다양한 변화 및 변형을 수행할 수 있음이 당해 분야의 숙련가들에게는 명백할 것이다.

발명의 효과

본 발명에 따라서, 예비 엘라스토머 혼합 단계(들)동안 자유 황의 초기 방출을 방지하면서 혼합동안 고무 조성물의 낮은 점도를 가능하게 하여, 결국, 고무 조성물의 가공성, 물리적 특성 및 고무 타이어, 특히 타이어 트래드의 특성에서의 개선을 가져오게 된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

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.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

삭제

청구항 25.

(A) 하나 이상의 예비 혼합 단계에서 150°C 내지 185°C 범위의 온도에서 자유 황의 첨가없이, (1) 공액된 디엔 단독중합체 및 공중합체, 및 하나 이상의 공액 디엔과 방향족 비닐 화합물의 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 디엔계 엘라스토머 100중량부, (2) (a) 전분/가소제 복합물 4 내지 90중량%, (b) 상응하도록, 카본 블랙, 알루미나, 및 침강 실리카, 알루미노 실리케이트 및 표면에 수산화규소를 함유하는 개질된 카본 블랙중 하나 이상으로부터 선택된 실리카-기재 충전재로부터 선택된 하나 이상의 추가의 보강 충전재 96 내지 10중량%로 구성된, 미립자의 충전재 30 내지 100phr, 및 (3) 전분/가소제 복합물, 알루미나 및 실리카-기재 충전재의 중량부당 하기 화학식 1의 하나 이상의 오가노실란 디설파이드 화합물의 0.05 내지 20중량부를 열기계적으로 혼합하는 단계; 및 이어서,

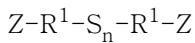
(B) 후속 혼합 단계에서 100°C 내지 130°C의 범위내의 온도로 황 및 하기 화학식 2의 하나 이상의 오가노실란 폴리설파이드를 상기 혼합물에 혼합하는 단계를 포함하되,

여기서 단계 (A)에 사용된 전분이 15/85 내지 35/65 비율의 아밀로즈 단위 및 아밀로亵틴 단위로 구성되고, ASTM No. D1228에 따른 전분의 연화점이 180°C 내지 220°C 범위이고, ASTM No. D1228에 따른 전분/가소제 복합물의 연화점이 110°C 내지 170°C 범위이고;

상기 전분/가소제 복합물이 0.5/1 내지 4/1 범위의 전분 대 가소제 중량비를 갖고, 상기 혼합 단계 (B)에서 전체 자유 황의 첨가량과 폴리설파이드 화합물의 폴리설파이드 브릿지 중의 황의 50%의 합이 0.93 내지 4phr의 범위이고,

상기 가소제가 조합되는 전분의 연화점보다 충분히 낮은 160°C 미만의 연화점을 갖는 폴리(에틸렌비닐 알콜), 셀룰로즈 아세테이트 및 이가 유기산의 디에스테르중 하나 이상으로부터 선택되고, 이로써 전분/가소제 복합물이 110°C 내지 170°C 범위의 연화점을 갖게 됨을 특징으로 하는 고무 조성물의 제조 방법:

화학식 1



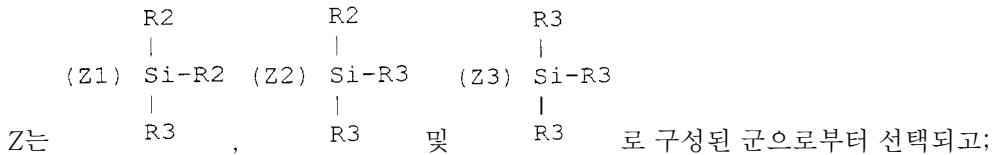
화학식 2



상기 식에서,

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

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



R^2 는 동일하거나 상이하고, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기 및 페닐 라디칼로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고;

R^3 은 동일하거나 상이하고, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼, 폐닐, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 라디칼, 및 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알콕시 라디칼로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고;

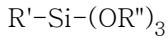
R^1 은 총 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 알킬 라디칼 및 총 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 아릴 라디칼로 구성된 군으로부터 선택된다.

청구항 26.

제 25 항에 있어서,

총 0.05 내지 5phr의 하나 이상의 알킬 알콕시 실란이 예비의 열기계적 혼합 단계(들)에 첨가되고, 상기 알킬 실란이 하기 화학식 3을 가짐을 특징으로 하는 방법:

화학식 3



상기 식에서,

R'' 은 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필 라디칼이고,

R' 은 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 포화된 알킬이거나, 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 포화된 알킬 치환된 아릴 라디칼이다.

청구항 27.

삭제

청구항 28.

제 25 항 또는 제 26 항에 있어서,

고무 조성물을 형상화하여 타이어 트래드 스톡(stock)을 형성하고, 타이어 트래드 스톡을 고무 타이어 카커스(carcass)에 적용하여 그의 조립체를 형성하고, 적합한 주형에서 조립체를 성형하고 가황시켜서 타이어를 형성하는 추가의 단계를 포함하고, 상기 혼합 단계 (B)에 대하여 자유 황의 첨가량과 폴리설파이드 화합물의 폴리설파이드 브릿지 중의 황의 50%의 합이 0.93 내지 4phr의 범위임을 특징으로 하는 방법.

청구항 29.

삭제