



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월23일
(11) 등록번호 10-1678718
(24) 등록일자 2016년11월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 21/00 (2006.01) B60C 1/00 (2006.01)
C08J 5/02 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08L 7/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7009719
(22) 출원일자(국제) 2010년09월16일
심사청구일자 2015년04월15일
(85) 번역문제출일자 2012년04월16일
(65) 공개번호 10-2012-0093219
(43) 공개일자 2012년08월22일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/002518
(87) 국제공개번호 WO 2011/034585
국제공개일자 2011년03월24일
(30) 우선권주장
61/276,876 2009년09월17일 미국(US)
61/280,453 2009년11월04일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020010030826 A
JP2005511845 A
US4029633 A
KR1020000005190 A

(73) 특허권자
콩빠니 제네랄 드 에파블리세망 미셸린
프랑스 63000 끌레르몽-페랑 꾸르 사블롱 12
미셸린 러쉐르슈 에 테크니크 에스.에이.
스위스 그랑즈-빠꼬 씨에이취-1763 루트 루이-브
하일르 10
(72) 발명자
왕, 텅
미국 02420 메사추세츠주 렉싱턴 노쓰 헨콕 스트
리트 45
왕, 명-지아오
중국 200051 상하이 오아시스 리비에라 슈이첸 로
드 883 빌딩 14 아파트먼트 2301
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 15 항

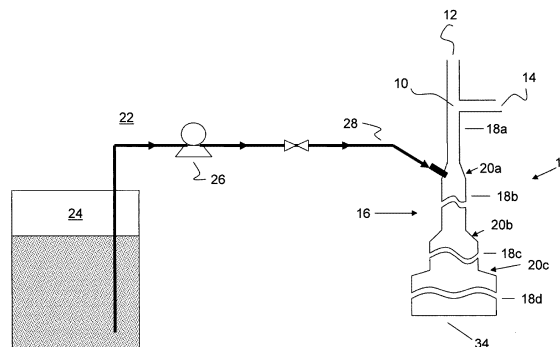
심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 타이어 조성물용 라텍스 응고물 복합체의 형성

(57) 요약

본 발명은 제1 엘라스토머를 포함하는 제1 엘라스토머 라텍스 및 미립자 충전제 슬러리의 응고 혼합물을 도관을 따라 유동시키고; 제2 엘라스토머를 포함하는 제2 엘라스토머 라텍스를 응고 혼합물의 유동으로 혼입하는 방법에 의해 형성된 1종 이상의 엘라스토머 복합체를 기재로 하는 고무 조성물을 포함하는 타이어에 관한 것이다.

대표도



(72) 발명자

마리아다쓰, 베르나르드

말레이시아 71010 네제리 썸빌란 포트 디슨 반다르
스프링힐 잘란 스프링힐 1/29씨 넘버 86

고빈단, 티루나복, 카라수

말레이시아 71000 네제리 썸빌란 포트 디슨 잘란
캄푹 파야 타만 박티 2 넘버 26 에이

다스 티루헬바나탄, 안토니

말레이시아 71000 네제리 썸빌란 포트 디슨 잘란
캄푹 파야 타만 박티 2 넘버 8

이, 분, 광

말레이시아 71000 네제리 썸빌란 포트 디슨 타만
오르키드 잘란 바이 패스 넘버 44

장, 슈안

미국 01720 메사추세츠주 액톤 윈드미어 드라이브
8

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 엘라스토머 복합체에 기초하여 고무 조성물을 포함하는 타이어를 제조하는 방법으로서,

도관을 따라 제1 엘라스토머를 포함하는 제1 엘라스토머 라텍스 및 미립자 충전제 슬러리의 응고 혼합물을 유동시키는 단계와 제2 엘라스토머를 포함하는 제2 엘라스토머 라텍스를 상기 응고 혼합물의 유동 내에 혼입하는 단계에 의해, 상기 엘라스토머 복합체를 형성하는 단계를 포함하는, 타이어 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 응고 혼합물을 유동시키는 단계 전에, 상기 제1 엘라스토머 라텍스의 연속 유동을, 응고물 반응기의 혼합 구역으로부터 방출 단부로 연장되는 긴 응고물 구역을 한정하는 상기 응고물 반응기의 혼합 구역에 공급하고, 상기 응고 혼합물을 형성하기 위해 상기 미립자 충전제 슬러리를 포함하는 유체의 연속 유동을 상기 응고물 반응기의 혼합 구역에 가압 하에 공급하여 상기 응고 혼합물을 생성하는 단계를 더 포함하는, 타이어 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 미립자 충전제 슬러리를 포함하는 유체의 연속 유동은 30m/s 내지 250m/s의 속도를 갖고, 제1 엘라스토머 라텍스의 연속 유동은 10m/s 이하의 속도를 갖고, 상기 제2 엘라스토머 라텍스를 혼입하기 전에 상기 응고물 반응기에서의 상기 응고 혼합물의 체류 시간은 1×10^{-2} 초 내지 6×10^{-2} 초인, 타이어 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 도관은, 제1 직경을 갖는 제1 도관 부분, 상기 제1 직경보다 큰 제2 직경을 갖는 제2 도관 부분, 및 상기 제1 도관 부분과 상기 제2 도관 부분 사이에 위치하며 상기 제1 직경부터 상기 제2 직경까지 증가하는 직경을 갖는 전이 구역을 포함하고,

상기 유동시키는 단계는, 상기 제1 도관 부분으로부터 상기 제2 도관 부분 내로 상기 응고 혼합물을 유동시키는 단계를 포함하고,

상기 혼입하는 단계는, 상기 제2 엘라스토머 라텍스를 상기 전이 구역에 있는 상기 응고 혼합물 내에 혼입하는 단계를 포함하는, 타이어 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 유동시키는 단계는, 상기 응고 혼합물을 난류 조건 하에서 상기 전이 구역을 통해 유동시키는 단계를 포함하는, 타이어 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 복합체 내의 제2 엘라스토머의 양은 0.5wt% 내지 50wt%인, 타이어 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 복합체 내의 제2 엘라스토머의 양은 16wt% 내지 38wt%인, 타이어 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 엘라스토머는 합성 엘라스토머인, 타이어 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 엘라스토머는 천연 고무 라텍스인, 타이어 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 천연 고무 라텍스는, 필드 라텍스(field latex), 라텍스 농축물, 스킴 라텍스(skim latex), 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는, 타이어 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 천연 고무 라텍스의 성분은 화학적으로 또는 효소에 의해 개질된 것인, 타이어 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 미립자 충전제 슬러리는 STSA에 의해 측정된 $95m^2/g$ 이상의 표면적과 80mL/100g을 초과하는 디부틸 프탈레이트 흡착량을 갖는 카본 블랙을 포함하고, 응고된 상기 엘라스토머 복합체는 적어도 65phr의 상기 카본 블랙을 포함하는, 타이어 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 미립자 충전제 슬러리는 STSA에 의해 측정된 $68m^2/g$ 이상의 표면적과 60mL/100g을 초과하는 디부틸 프탈레이트 흡착량을 갖는 카본 블랙을 포함하고, 응고된 상기 엘라스토머 복합체가 적어도 70phr의 상기 카본 블랙을 포함하는, 타이어 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 미립자 충전제 슬러리는 60mL/100g을 초과하는 디부틸 프탈레이트 흡착량을 갖는 카본 블랙을 포함하고, 상기 카본 블랙은, $L \geq -0.26 \cdot S + 94$ (여기서, L은 고무 100부에 대한 분율(phr)로 나타낸, 응고된 상기 엘라스토머 복합체 중의 카본 블랙의 양이고, S는 STSA에 의해 측정된 m^2/g 으로 나타낸 표면적임)를 만족시키는 양으로 응고된 상기 엘라스토머 복합체 내에 존재하고 상기 식을 만족시키는 표면적을 갖는, 타이어 제조 방법.

청구항 15

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 엘라스토머 복합체가 적어도 10phr의 상기 미립자 충전제 슬러리를 포함하는, 타이어 제조 방법.

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

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 추가의 엘라스토머 라텍스의 라텍스 응고물 복합체로의 혼입에 관한 것이며, 보다 구체적으로는 본 발명은 상기 엘라스토머 복합체를 기재로 하는 고무 조성물을 포함하는 타이어에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 타이어 트레드에서 충전제에 의해 부여되는 최적의 보강성을 얻고, 그에 따라 고 내마모성을 얻기 위해서는, 상기 충전제가 일반적으로 엘라스토머 매트릭스에서 가능한 한 미세하게 분배되고 가능한 한 균질하게 분포되어 있는 최종 형태로 존재해야 한다는 사실이 공지되어 있다. 현재, 이러한 조건은 상기 충전제가, 첫째 엘라스토머와의 혼합 동안에 매트릭스로 혼입되어 응집되지 않고, 둘째 상기 매트릭스에서 균질하게 분산되는 매우 양호한 능력을 갖는 경우에만 달성가능하다.
- [0003] 연료 소비효율 및 환경 보호에 대한 필요성이 우선시된 이후로, 주행 저항이 감소된 타이어를 그의 내마모성에 불리하게 영향을 미치지 않으면서 제조할 필요가 있음이 명백해졌다. 충전제의 엘라스토머 매트릭스로의 분산을 개선하기 위해서, 수많은 해결책이 제안되었으며, 이들 중 일부는 엘라스토머 및 충전제를 포함하는 마스터배치의 사용을 제안하였다.
- [0004] 마스터배치, 즉 충전제, 엘라스토머 및 다양한 임의적인 첨가제, 예컨대 신전유의 예비혼합물을 제조하는 것은 일반적이다. 예를 들어, 1차 카본 블랙 입자의 서로와의 융합에 의해 형성된 카본 블랙 집합체의 크기 및 복잡도를 설명해주는, 단위 중량 당 표면적 및 구조가 다양한 상이한 등급의 시판용 카본 블랙을 사용하여 카본 블랙 마스터배치를 제조한다.
- [0005] 카본 블랙 마스터배치의 제조 방법은 다수 있다. 미국 특허 제6,841,606호 ("606 특허")에 개시된 한 방법에서, 카본 블랙 슬러리 및 엘라스토머 라텍스를 배트(vat)에서 배합한 다음, 응고제, 예컨대 산을 첨가하여 응고시킨다. 일본 특허 공보 제2005220187호에 개시된, 상기 방법의 변형에서, 천연 고무 라텍스를 (약 24% 고무에서부터) 20% 고무 함량까지 희석시키고 프로테아제와 배합하여 라텍스의 비고무 성분의 아미드 결합을 분해시킨다. 상기 분해는 최종 고무 생성물의 성능을 개선하는 것으로 생각된다. 미국 특허 제6,048,923호 (그의 개시내용은 본원에 참고로 포함됨)에 개시된 또 다른 방법에서, 엘라스토머 라텍스를 포함하는 제1 유체의 연속 유동을 응고물 반응기의 혼합 구역으로 공급한다. 카본 블랙 슬러리를 포함하는 제2 유체의 연속 유동을 가압하여 혼합 구역으로 공급하여, 엘라스토머 라텍스와의 혼합물을 형성한다. 상기 두 유체의 혼합은 응고물 반응기의 방출 단부 이전에 엘라스토머 라텍스를 카본 블랙과 함께 실질적으로 완전히 응고시키기에 충분히 격렬하다. 미국 특허 제6,075,084호에 개시된 바와 같이, 추가의 엘라스토머를 응고물 반응기의 방출 단부에서 배출되는 물질에 첨가할 수 있다. 미국 특허 제6,929,783호에 개시된 바와 같이, 응고물은 그 후에 탈수 압출기에 공급될 수 있다.
- [0006] 카본 블랙의 고 부하시에, 응고물은 카본 블랙-엘라스토머 복합체의 연속 유동으로서가 아니라, 실질적으로 응고물을 함유하지 않는 수성상에 의해 운반되는 복수 개의 별개의 카본 블랙-엘라스토머 복합체 부분으로서 응고물 반응기로부터 배출된다. 일반적으로, 이러한 불연속 물질은 탈수 압출기를 통해 용이하게 통과하지 못하고 탈수 압출기 내에서 역류하여 폐색을 초래할 수 있다. 따라서 탈수 압출기와 같은 장치에서 보다 용이하게 처리될 수 있는 고 부피 분율의 카본 블랙을 함유하는 응고물의 연속 유동을 제조하는 것이 바람직하다.
- [0007] 게다가, 놀랍게도 본 발명의 발명자들은 고 부피 분율의 충전제, 특히 카본 블랙을 갖는 엘라스토머 복합체를

기재로 하는 고무 조성물을 포함하는 타이어가, 미국 특허 제6,048,923호에 개시된 방법에 의해 제조된 보다 적은 부피 분율의 동일한 충전제를 갖는 엘라스토머 복합체를 기재로 하는 고무 조성물을 포함하는 타이어의 이미 개선된 성질과 비교하여 개선된 성질 (특히 가공성, 보강성, 가황 반응속도론)을 제공한다는 것을 발견하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 발명의 개요
- [0009] 본 발명은 제1 엘라스토머를 포함하는 제1 엘라스토머 라텍스 및 미립자 충전제 슬러리의 응고 혼합물을 도관을 따라 유동시키고; 제2 엘라스토머를 포함하는 제2 엘라스토머 라텍스를 응고 혼합물의 유동으로 혼입하는 것을 포함하는 방법에 의해 형성된 1종 이상의 엘라스토머 복합체를 기재로 하는 고무 조성물을 포함하는 타이어 또는 타이어 트레드에 관한 것이다.
- [0010] 상기 방법에 따라 제조된 타이어 또는 타이어 트레드는, 응고 혼합물의 유동 전에, 제1 엘라스토머 라텍스의 연속 유동을 혼합 구역에서부터 방출 단부로 연장하는 연장된 응고물 구역을 한정하고 도관을 포함하는 응고물 반응기의 혼합 구역에 공급하고, 미립자 충전제를 포함하는 유체의 연속 유동을 가압하여 응고물 반응기의 혼합 구역에 공급하여 응고 혼합물을 형성함으로써 응고 혼합물을 생성하는 것을 포함하는 추가의 방법에 의해 형성될 수 있다.
- [0011] 상기 방법에 따라 제조된 타이어 또는 타이어 트레드는 미립자 충전제를 포함하는 유체의 연속 유동이 약 30 m/s 내지 약 250 m/s의 속도를 갖고, 제1 엘라스토머 라텍스의 연속 유동이 약 10 m/s 이하의 속도를 가지며, 제2 엘라스토머 라텍스의 혼입 전에 응고물 반응기에서의 응고 혼합물의 체류 시간이 1×10^{-2} s 내지 약 6×10^{-2} s인 단계를 포함하는 추가의 방법에 의해 형성될 수 있다.
- [0012] 상기 방법에 따라 제조된 타이어 또는 타이어 트레드는 도관이 제1 직경을 갖는 제1 도관 부분, 제1 직경보다 큰 제2 직경을 갖는 제2 도관 부분, 및 제1 직경에서부터 제2 직경으로 증가하는 직경을 갖는 그들 사이의 전이 구역을 포함하고, 유동이 응고 혼합물을 제1 도관 부분으로부터 제2 도관 부분으로 유동시키는 것을 포함하고, 혼입이 제2 엘라스토머 라텍스를 전이 영역에서 응고 혼합물로 혼입하는 것을 포함하는 것인 단계를 포함하는 추가의 방법에 의해 형성될 수 있다.
- [0013] 상기 방법에 따라 제조된 타이어 또는 타이어 트레드는 응고 혼합물의 유동이 응고 혼합물을 난류의 조건하에 전이 영역을 통해 유동시키는 것을 포함하는 것인 단계를 포함하는 추가의 방법에 의해 형성될 수 있다.
- [0014] 상기 방법에 따라 제조된 타이어 또는 타이어 트레드는 복합체 중의 제2 엘라스토머의 양이 약 0.5 중량% 내지 약 50 중량%이고; 복합체 중의 제2 엘라스토머의 양이 약 16 중량% 내지 약 38 중량%이고; 제2 엘라스토머가 합성 엘라스토머 또는 천연 고무 라텍스이고, 천연 고무 라텍스가 필드 라텍스(field latex), 라텍스 농축물, 스킴 라텍스(skim latex), 또는 이들 중 2종 이상의 조합물을 포함하고; 임의로 천연 고무 라텍스의 성분이 화학적으로 또는 효소에 의해 개질된 것인 단계를 포함하는 추가의 방법에 의해 형성될 수 있다.
- [0015] 상기 방법에 따라 제조된 타이어 또는 타이어 트레드는 미립자 충전제가 $95 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 STSA에 의해 측정된 표면적 및 80 mL/100 g 초과인 디부틸 프탈레이트 흡착량을 갖는 카본 블랙을 포함하고, 응고된 라텍스 복합체가 카본 블랙 65 phr 이상을 포함하거나; 또는 미립자 충전제가 $75 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 STSA에 의해 측정된 표면적 및 60 mL/100 g 초과인 디부틸 프탈레이트 흡착량을 갖는 카본 블랙을 포함하고, 응고된 라텍스 복합체가 카본 블랙 70 phr 이상을 포함하거나; 또는 미립자 충전제가 60 mL/100 g 초과인 디부틸 프탈레이트 흡착량을 갖는 카본 블랙을 포함하고, 카본 블랙이 $L \geq -0.26 \cdot S + 94$ (여기서, L은 고무 100부에 대한 분율(phr)로 나타낸, 응고된 라텍스 복합체 중의 카본 블랙의 양이고, S는 STSA에 의해 측정된 m^2/g 으로 나타낸 표면적임)를 만족시키는 양으로 응고된 라텍스 복합체 중에 존재하고 상기를 만족시키는 표면적을 갖거나; 또는 엘라스토머 복합체가 미립자 충전제 10 phr 이상을 포함하는 것인 단계를 포함하는 추가의 방법에 의해 형성될 수 있다.
- [0016] 본 발명은 또한
- [0017] 제1 난류도를 갖는, 제1 엘라스토머를 포함하는 제1 엘라스토머 라텍스 및 미립자 충전제 슬러리의 응고 혼합물의 유동을 생성하고;

- [0018] 제1 난류도를 제2 난류도로 변화시키고;
- [0019] 제2 엘라스토머 라텍스를 응고물 유동이 제2 난류도를 갖는 위치에서 응고물로 혼입하는 것
- [0020] 을 포함하는 방법에 의해 형성된 1종 이상의 엘라스토머 복합체를 기재로 하는 고무 조성물을 포함하는 타이어나는 타이어나 트레드에 관한 것이다.
- [0021] 상기 방법에 따라 제조된 타이어나는 타이어나 트레드는 제1 엘라스토머 라텍스의 연속 유동을 혼합 구역에서부터 방출 단부로 연장하는 연장된 응고물 구역을 한정하는 응고물 반응기의 혼합 구역에 공급하고, 미립자 충전제 슬러리의 연속 유동을 가압하여 응고물 반응기의 혼합 구역에 공급하여 응고 혼합물을 형성함으로써 유동을 생성하는 것을 포함하는 추가의 방법에 의해 형성될 수 있다.
- [0022] 상기 방법에 따라 제조된 타이어나는 타이어나 트레드는 미립자 충전제를 포함하는 유체의 연속 유동이 약 30 m/s 내지 약 250 m/s의 속도를 갖고, 제1 엘라스토머 라텍스의 연속 유동이 약 10 m/s 이하의 속도를 갖고, 제2 엘라스토머 라텍스의 혼입 전에 응고물 반응기에서의 응고 혼합물의 체류 시간이 1×10^{-2} s 내지 약 6×10^{-2} s 인 추가의 방법에 의해 형성될 수 있다.
- [0023] 상기 방법에 따라 제조된 타이어나는 타이어나 트레드는 복합체 중의 제2 엘라스토머의 양이 약 0.5 중량% 내지 약 50 중량%이고; 복합체 중의 제2 엘라스토머의 양이 약 16 중량% 내지 약 38 중량%이고; 제2 엘라스토머가 합성 엘라스토머 또는 천연 고무 라텍스이고, 천연 고무 라텍스가 필드 라텍스, 라텍스 농축물, 스킴 라텍스, 또는 이들 중 2종 이상의 조합물을 포함하고; 임의로 천연 고무 라텍스의 성분이 화학적으로 또는 효소에 의해 개질된 것인 단계를 포함하는 추가의 방법에 의해 형성될 수 있다.
- [0024] 상기 방법에 따라 제조된 타이어나는 타이어나 트레드는 미립자 충전제가 $95 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 STSA에 의해 측정된 표면적 및 80 mL/100 g 초과인 디부틸 프탈레이트 흡착량을 갖는 카본 블랙을 포함하고, 응고된 라텍스 복합체가 카본 블랙 65 phr 이상을 포함하거나; 또는 미립자 충전제가 $75 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 STSA에 의해 측정된 표면적 및 60 mL/100 g 초과인 디부틸 프탈레이트 흡착량을 갖는 카본 블랙을 포함하고, 응고된 라텍스 복합체가 카본 블랙 70 phr 이상을 포함하거나; 또는 미립자 충전제가 60 mL/100 g 초과인 디부틸 프탈레이트 흡착량을 갖는 카본 블랙을 포함하고, 카본 블랙이 $L \geq -0.26 \cdot S + 94$ (여기서, L은 고무 100부에 대한 분율 (phr)로 나타낸, 응고된 라텍스 복합체 중의 카본 블랙의 양이고, S는 STSA에 의해 측정된 m^2/g 으로 나타낸 표면적임)를 만족시키는 양으로 응고된 라텍스 복합체 중에 존재하고 상기를 만족시키는 표면적을 갖거나; 또는 엘라스토머 복합체가 미립자 충전제 10 phr 이상을 포함하는 것인 단계를 포함하는 추가의 방법에 의해 형성될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도면의 간단한 설명
- 본 발명은 다수의 도면을 참고로 하여 설명되며, 여기서
- 도 1은 본 발명의 예시적 실시양태에 따른 라텍스 응고물 복합체의 제조 장치의 구성도이고,
- 도 2는 본 발명의 예시적 실시양태에 따른 제2 엘라스토머 라텍스의 응고물로의 주입 장치의 구성도이고,
- 도 3은 표면적 (STSA)에 대한 함수로서, 본 발명의 예시적 실시양태에 따라 제2 라텍스를 사용한 경우 (정사각형)와 제2 라텍스를 사용하지 않은 경우 (다이아몬드형)의 엘라스토머 복합체 제조 동안에 달성된 카본 블랙의 최고 부하량을 비교하는 그래프이고,
- 도 4는 본 발명의 다양한 실시양태에 따라 엘라스토머 복합체를 제조하는 동안에 체류 시간과 관련하여 달성된 N234 카본 블랙의 최고 부하량의 상관관계를 보여주는 그래프이다 (정사각형 - 450 내지 500 kg/hr의 생산율 (건량 기준); 다이아몬드형 - 약 200 내지 275 kg/hr의 생산율 (건량 기준, 제1 라텍스 및 카본 블랙만을 기준으로 함)).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 발명의 상세한 설명
- [0027] 연속적 습식 마스터배치 공정에서 고 부하량의 충전제, 예컨대 카본 블랙을 갖는 엘라스토머 복합체를 제조하는 것이 종종 바람직하지만, 고 부하량의 충전제를 함유하는 응고된 고무는 때로는 하류 공정 설비를 통해 통과하

기가 어렵다. 본 발명의 발명자들은 예상밖으로, 추가의 엘라스토머 라텍스를 고 중량 분율의 충전제를 갖는 응고 혼합물에 첨가하면 "응집성 응고물"이라고 하는 연속적 마스터배치 크럼(crumb)의 형성을 초래한다는 사실을 발견하였다. 응집성 응고물은 응집해 있는 덩어리이기 때문에, 처리시에 분쇄되지 않고 프렌치 오일 머시너리 컴퍼니(French Oil Machinery Company; 미국 오하이오주 피쿠아에 소재함)로부터 입수가 가능한 탈수 압출기와 같은 표준 설비를 사용하여 용이하게 탈수시킬 수 있다. 이는 고 부하량의 충전제를 가지며, 우수한 성질을 갖는 가황 고무의 제조에 사용될 수 있는 엘라스토머 복합체의 연속적 제조를 가능하게 한다. 이와 달리, 응집해 있지 않는 마스터배치 크럼은 하류 설비에서 역류하여, 폐색을 초래하거나 또는 탈수시에 비효과적이 될 수 있다.

[0028] 한 실시양태에서, 타이어는 제1 엘라스토머 라텍스 및 미립자 충전제 슬러리의 응고 혼합물을 도관을 따라 유동시키고 제2 엘라스토머 라텍스를 응고 혼합물의 유동으로 혼입하는 방법에 의해 형성된 엘라스토머 복합체를 기재로 하는 고무 조성물을 포함한다.

[0029] 따라서, 상기 고무 조성물은 트레드 부분, 사이드월(sidewall), 와이어 스킴(wire skim) 및/또는 카커스(carcase)에 사용될 수 있다.

[0030] 도 1에 도시된 바와 같이, 미립자 충전제 슬러리는 충전제 공급 라인 (12)을 통해 응고물 반응기 (11)의 혼합 부분 (10)으로 공급된다. 엘라스토머 라텍스는 라텍스 공급 라인 (14)을 통해 혼합 부분 (10)으로 공급된다. 라텍스는 혼합 부분 (10)에서 응고되기 시작하고, 엘라스토머 및 미립자 충전제를 포함하는 응고 혼합물은 응고물 반응기 (11)의 디퓨저(diffuser) 부분 (16)을 통해 진행된다. 도 1에 도시된 바와 같이, 디퓨저 부분 (16)은 일련의 구획부 (18a-18d)를 가지며, 이들은 각각 이전의 구획부 (18)보다 점점 증가하는 직경을 갖는다. 바람직하게는, 전이 영역 (20a-c)은 한 구획부 (18)에서 다음 구획부로 갈수록 직경의 점진적인 증가를 제공한다. 당업자라면 디퓨저 부분도 도면에 도시된 것보다 많거나 또는 적은 구획부 (18)를 가질 수 있음을 알 것이다.

[0031] 제2 엘라스토머 라텍스는 주입 시스템 (22)을 통해 혼입된다. 주입 시스템 (22)은 저장 탱크 (24) 및 제2 엘라스토머 라텍스를 주입 라인 (28)을 통해 응고물 반응기 (11)로 인도하는 펌프 (26)를 포함한다. 바람직하게는, 펌프 (26)는 응고 혼합물의 주입 라인 (28)으로의 역류를 방지하기 위해 충분한 압력을 발생시키도록 작동한다. 다른 적합한 장치, 예를 들어 상이한 유형의 펌핑 또는 압축 설비를 사용하여 제2 엘라스토머 라텍스를 응고 혼합물로 혼입할 수 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 제2 엘라스토머 라텍스는 전이 영역 (20a)에서 응고 혼합물로 주입된다. 당업자라면 제2 엘라스토머 라텍스를 위한 최적의 주입 위치는 응고 혼합물 및 제2 엘라스토머 라텍스의 구성에 따라 달라질 수 있음을 알 것이다.

[0032] 엘라스토머 라텍스는 수중의 고무 입자의 에멀전이다. 입자로서의 고무는 고무 입자를 집합 및 합체에 대하여 안정화시키는 천연 물질의 외피에 의해 둘러싸여 있는 고무 분자의 고점성 유체이다. 라텍스의 탈안정화는 응고를 초래하는데, 즉 고무 입자는 서로와 집합하고 합체된다. 바람직한 실시양태에서, 미립자 충전제 슬러리의 속도는 제1 엘라스토머 라텍스의 속도보다 상당히 빠르다. 그에 따른 고전단이 라텍스를 탈안정화시킨다. 임의의 특정 이론에 구애됨이 없이, 미립자 슬러리와 라텍스의 신속한 혼합은 고무 입자 표면의 미립자에 의한 데코레이션(decoration)을 초래하고, 이 또한 라텍스를 탈안정화시키는 것으로 생각된다. 서로 충돌하는 충전제 입자 또한, 라텍스 입자와 충돌하여 이를 탈안정화시킬 수 있는 응집체를 형성한다. 이러한 요인들이 함께 엘라스토머 라텍스를 탈안정화시키고; 고무 입자는 고무-고무 접촉을 형성함으로써 또는 그의 표면 상에서 충전제 입자를 통해 가교되어 고무-충전제 복합체 집합체를 형성함으로써 집합된다.

[0033] 임의의 특정 이론에 구애됨이 없이, 과량의 미립자 충전제의 존재하에, 고무 입자 또는 고무 입자의 소형 집합체는 충전제에 의해 완전히 데코레이션되어, 다른 고무 입자와의 고무-고무 접촉을 형성할 자유 고무 표면적이 거의 또는 전혀 존재하지 않는 것으로 생각된다. 이로써 고무-충전제 복합체 집합체가 추가로 집합하여 연속 네트워크를 형성할 수 있는 정도가 제한된다. 대신에, 응집성 응고물을 형성하기 보다는, 마스터배치 크럼은 수성상에 분산된 불연속적 복합체 도메인의 형태를 갖는다. 제2 엘라스토머 라텍스는 새로운 라텍스 입자를 혼입하고, 이들은 충전제 입자에 의해 아직 데코레이션되지 않았기 때문에, 별개의 고무-충전제 복합체 집합체를 함께 결합시켜 응집성 응고물 형태의 연속적 고무-입자 복합체를 형성할 수 있다.

[0034] 도 1에 도시된 것과 유사한 장치에서, 응고물의 응집성에 영향을 미치는 요인에는 혼합 블록에 주입되는 미립자 충전제의 양 (예를 들어, 목적으로 하는 충전제 부하량), 충전제 형태학 (예를 들어, 표면적, 구조), 제2 엘라스토머 라텍스의 혼입 전에 제1 엘라스토머 라텍스와 미립자 충전제 슬러리의 혼합물의 체류 시간, 및 제2 엘라스토머 라텍스의 혼합물로의 적절한 혼입이 포함된다.

- [0035] 상기 이론에 따라서, 추가의 라텍스의 혼입에는 별개의 고무-충전제 복합체 집합체가 응집성 응고물을 형성하지 못하게 할 한계가 있다. 즉, 고무 입자가 완전히 데코레이션된 이후에도 혼합물 중에 과량의 충전제가 존재한다면, 제2 엘라스토머 라텍스 스트림 중의 고무 입자는 존재하는 고무-충전제 집합체를 함께 결합시키기 보다는 과량의 충전제에 의해 데코레이션될 것이다. 따라서, 제2 엘라스토머 라텍스 스트림의 사용이 여전히 응집성 응고물을 제조하면서 달성가능한 충전제 부하 수준을 증가시킬 수 있지만, 가능한 증가가 무한적이지 않다. 슬러리 중의 충전제의 농도, 충전제 슬러리의 혼합 구역으로의 공급량 및 속도, 및 최종 복합체 중의 전체 고무에 대한 제2 엘라스토머 라텍스와 함께 혼입되는 고무의 비율은 모두 제2 엘라스토머 라텍스의 효과를 최대화하도록 최적화될 수 있다.
- [0036] 특정 실시양태에서, 제2 라텍스는 달성가능한 충전제 부하량 (예를 들어, 그러한 양의 충전제를 사용하여 제조된 엘라스토머 복합체는 응집성 응고물의 형태학을 가짐)을 제2 라텍스 없이 연속적 습식 마스터배치 공정에서 제조된 엘라스토머 복합체에 비해 0.5 phr 이상, 예를 들어 0.5 phr 내지 약 15 phr, 약 1 phr 내지 약 14 phr, 약 2 phr 내지 약 13 phr, 약 3 phr 내지 약 12 phr, 약 4 phr 내지 약 11 phr, 약 5 phr 내지 약 10 phr, 약 6 phr 내지 약 9 phr, 약 7 phr 내지 약 8 phr, 약 1 phr 내지 약 7 phr, 약 1 phr 내지 약 6 phr, 또는 약 1 phr 내지 약 5 phr 개선한다.
- [0037] 특정한 바람직한 실시양태에서, 제2 라텍스의 사용은 ASTM D6556 (STSA)에 상술된 절차에 따라 통계학적 두께법 (STSA)에 의해 측정되고, 카본 블랙 1 g 당 m^2 으로 표시되는 표면적이 $95 m^2/g$ 이상이고, 디부틸 프탈레이트 (DBP) 흡착량 (ASTM D6854)에 의해 측정된 구조가 80 mL/100 g 초과인 카본 블랙 65 phr 이상, 예를 들어 70 phr 이상 또는 65 내지 75 phr을 갖는 엘라스토머 복합체를 제조하는 연속적 습식 마스터배치 공정의 사용을 가능하게 한다. 별법으로 또는 추가로, 제2 라텍스의 사용은 STSA에 의해 측정된 표면적이 $68 m^2/g$ 이상, 예를 들어 $75 m^2/g$ 이상이고, DBP 흡착량에 의해 측정된 구조가 60 mL/100 g 초과인 카본 블랙 70 phr 이상, 예를 들어 75 phr 이상 또는 70 phr 내지 80 phr을 갖는 엘라스토머 복합체를 제조하는 연속적 공정의 사용을 가능하게 할 수 있다. 별법으로 또는 추가로, 제2 라텍스의 사용은 60 mL/100 mg 초과, 예를 들어 80 mL/100 mg 초과, 100 mL/100 mg 초과 또는 60 mL/100 mg 내지 160 mL/100 mg의 DBP 흡착량, 및 $L \geq -0.26*S - 0.26*S + 94$, 예를 들어 $L \geq -0.26*S - 0.26*S + 97$, 또는 $L \geq -0.26*S + 100$, 또는 $L \geq -0.26*S + 104$, 또는 $-0.26*S + 94 \leq L \leq -0.26*S + 110$ (여기서, L은 고무 100부에 대한 분율 (phr)로 나타낸, 엘라스토머 복합체 중의 카본 블랙의 양이고, S는 STSA (ASTM D6556)에 의해 측정된 표면적이며, 이때 S는 임의로 $65 m^2/g$ 초과, $95 m^2/g$ 초과, $110 m^2/g$ 초과, 또는 $65 m^2/g$ 내지 $400 m^2/g$, 예를 들어 $65 m^2/g$ 내지 $220 m^2/g$, $95 m^2/g$ 내지 $200 m^2/g$, 또는 $110 m^2/g$ 내지 $180 m^2/g$ 임)을 만족시키는 양으로 존재하며 상기를 만족시키는 표면적을 갖는 카본 블랙을 함유하는 엘라스토머 복합체를 제조하는 연속적 습식 마스터배치 공정의 사용을 가능하게 한다.
- [0038] 추가로, 상기 이론에 따라서, 제2 엘라스토머 라텍스의 효과는 실질적으로 모든 충전제가 제1 엘라스토머 라텍스 중의 고무 입자 상으로 흡착될 때까지 혼입되지 않는다면 최대화된 것이다. 그렇지 않으면, 제2 라텍스 입자는 존재하는 고무-충전제 집합체를 결합시키기 보다는 충전제에 의해 데코레이션된다. 충전제 슬러리 및 엘라스토머 라텍스가 함께 혼합되어 충전제 입자가 고무 입자 상으로 흡착되는 데에 필요한 시간은 부분적으로 두 유체가 얼마나 격렬하게 함께 혼합되는 지에 따라 달라진다. 도 1에 도해된 것과 유사한 장치에서, 제1 엘라스토머 라텍스가 혼합 부분 (10)으로 약 10 m/s 미만, 예를 들어 약 1 내지 약 10 m/s, 약 1.5 내지 약 8 m/s, 약 2 내지 약 6 m/s, 약 3 내지 약 5 m/s, 또는 약 4 m/s 내지 약 7 m/s의 속도로 공급되고, 미립자 충전제 슬러리가 혼합 부분 (10)으로 30 m/s 이상, 예를 들어 약 30 내지 약 250 m/s 또는 약 60 내지 약 150 m/s의 속도로 공급되는 경우에, 제2 라텍스의 주입 전의 바람직한 체류 시간, 즉 미립자 슬러리의 혼합물이 혼합 부분 (10)으로부터 제2 라텍스가 주입되는 위치로 이동하는 데에 필요한 시간은 약 1×10^{-2} s 내지 약 6×10^{-2} s, 예를 들어 1.5×10^{-2} s 내지 약 5.5×10^{-2} s, 약 1.85×10^{-2} s 내지 약 5×10^{-2} s, 약 2×10^{-2} s 내지 약 4×10^{-2} s, 약 2.25×10^{-2} s 내지 약 3.5×10^{-2} s, 약 2.1×10^{-2} s 내지 약 3×10^{-2} s, 또는 약 2.25×10^{-2} s 내지 약 2.9×10^{-2} s이다. 본 발명의 발명자들은 또한 제2 엘라스토머 라텍스의 혼입 전의 지나친 체류 시간은 생성 응고물이 응집성이 아닌 불연속적이 되기 전의 최대 충전제 부하량을 감소시킨다는 것을 밝혀냈다. 임의의 특정 이론에 구애됨이 없이, 이는 제2 라텍스의 효과를 감소시키는, 제2 엘라스토머 라텍스의 제1 엘라스토머 라텍스와 미립자 충전제 슬러리의 응고 혼합물로의 불완전한 혼합으로부터 초래할 수 있다. 본 발명의 발명자들은 제2 엘라스토머 라텍스가 디퓨저로부터 너무 멀리 떨어진 하류로 주입된다면, 응고 혼합물의 유동으로

완전히 블렌딩되지 않는다는 것을 발견하였다. 체류 시간은 다양한 작동 조건을 최적화하도록 달라질 수 있고; 적합한 범위는 생산율에 따라 달라질 수 있다.

[0039] 주입 시스템 (22)의 물리적 배치는 또한 제2 엘라스토머 라텍스의 혼합물로의 혼합을 최적화하도록 조정될 수 있다. 응고 혼합물의 디퓨저의 상류 부분을 통과하는 초기 유동은 비교적 난류이다. 이러한 난류는 응고 혼합물이 하류로 진행함에 따라 서서히 진정되고, 디퓨저의 배출구 (34)로부터의 응고물의 유동은 대체적으로 층류이다. 임의의 특정 이론에 구애됨이 없이, 제1 및 제2 구획부 (18a 및 18b) 사이의 전이부 (20a)에서의 유동 횡단면의 확대와 관련된 난류는 이 지점에서 주입되는 제2 엘라스토머 라텍스의 응고 고무-충전제 복합체로의 혼합을 용이하게 하는 것으로 생각된다. 혼합 및 난류에 영향을 미치는 다른 요인에는 슬러리 주입 지점으로부터의 거리, 주입 속도, 제1 및 제2 디퓨저 구획부 사이의 횡단면적 차이, 제2 라텍스 스트림의 주입 속도, 및 제2 라텍스 스트림의 주입각이 포함된다.

[0040] 예를 들어, 디퓨저의 제2 구획부 (18b)는 디퓨저의 제1 구획부 (18a)의 횡단면적의 약 1.2 내지 3.5배, 예를 들어 약 1.2 내지 약 1.4배, 약 1.4 내지 약 1.6배, 약 1.5 내지 약 1.7배, 약 1.7 내지 1.9배, 약 1.9 내지 약 2.1배, 약 2.1 내지 약 2.3배, 약 2.3 내지 약 2.5배, 약 2.5 내지 약 2.7배, 약 2.7 내지 약 2.9배, 약 2.9 내지 약 3.1배, 약 3.1배 내지 약 3.3배, 또는 약 3.3 내지 약 3.5배 더 큰 횡단면적을 가질 수 있다. 특정 예에서, 구획부 (18b)와 (18a)의 횡단면적의 비율은 약 2, 약 2.5, 또는 약 3일 수 있다. 디퓨저의 여러 구획부 (18a-18d)의 길이 및 하류 구획부 (18c 및 18d)의 크기는 미국 특허 제6,048,923호에 개시된 바와 같을 수 있고, 상기 특허의 개시내용은 본원에 참고로 포함된다. 특정 실시양태에서, 제1 구획부 (18a)의 길이는 약 2 인치 (5.08 cm) 내지 약 9 인치 (35.8 cm), 예를 들어 약 2 인치 (5.08 cm) 내지 약 3 인치 (7.62 cm), 약 3 인치 (7.62 cm) 내지 약 4 인치 (10.2 cm), 약 4 인치 (10.2 cm) 내지 약 5 인치 (12.7 cm), 약 5 인치 (12.7 cm) 내지 약 6 인치 (15.2 cm), 약 6 인치 (15.2 cm) 내지 약 7 인치 (17.8 cm), 약 7 인치 (17.8 cm) 내지 약 8 인치 (20.3 cm), 또는 약 8 인치 (20.3 cm) 내지 약 9 인치 (35.8 cm)일 수 있다. 최적의 길이는 달라질 수 있고 일반적으로 생산율에 따라 증가한다.

[0041] 제2 엘라스토머 라텍스를 응고 혼합물에 혼합하는 예시적 접근법은 도 2에 도해되어 있다. 도 2에 도시된 바와 같이, 제2 엘라스토머 라텍스는 주입 라인 (28)을 주입 오리피스 (42a)가 있는 주입기 (42)에 연결하는 니플 (40)을 통해 응고 혼합물로 혼합된다. o링 (44)은 니플 (40) 내에서 밀봉을 개선하기 위해 사용될 수 있다. 주입기 (42)는 제2 엘라스토머 라텍스를 응고 혼합물로 응고물 반응기의 축에 대하여 45도의 각도로 주입하는 것으로 도시되어 있지만, 당업자라면 각도 및 주입기 크기가 응고 혼합물 및 제2 엘라스토머 라텍스의 구성에 따라 달라질 수 있음을 알 것이다. 예를 들어, 주입기 (42)가 전이 영역 (20a)의 벽에 대하여 직각인 경우에, 전이 영역 (20a)의 각도 α 는 0.5° 내지 25°, 예를 들어 0.5° 내지 1°, 1° 내지 2°, 2° 내지 3°, 3° 내지 4°, 4° 내지 5°, 5° 내지 6°, 6° 내지 7°, 7° 내지 8°, 8° 내지 9°, 9° 내지 10°, 10° 내지 11°, 11° 내지 12°, 12° 내지 13°, 13° 내지 14°, 14° 내지 15°, 15° 내지 16°, 16° 내지 17°, 17° 내지 18°, 18° 내지 19°, 19° 내지 20°, 20° 내지 21°, 21° 내지 22°, 22° 내지 23°, 23° 내지 24°, 또는 24° 내지 25° 일 수 있다. 또 다른 예에서, 주입 오리피스 (42a)의 내부 직경은 디퓨저 부분 (16)의 크기에 따라 0.045 내지 0.25 인치에서 또는 그보다 큰 범위에서 달라질 수 있다. 예를 들어, 주입 오리피스 (42a)의 내부 직경은 0.045 인치 (0.11 cm) 내지 0.055 인치 (0.14 cm), 0.055 인치 (0.14 cm) 내지 0.06 인치 (0.15 cm), 0.06 인치 (0.15 cm) 내지 0.065 인치 (0.17 cm), 0.065 인치 (0.17 cm) 내지 0.07 인치 (0.18 cm), 0.07 인치 (0.18 cm) 내지 0.075 인치 (0.19 cm), 0.075 인치 (0.19 cm) 내지 0.08 인치 (0.20 cm), 0.08 인치 (0.20 cm) 내지 0.09 인치 (0.23 cm), 0.09 인치 (0.23 cm) 내지 0.1 인치 (0.25 cm), 0.1 인치 (0.25 cm) 내지 0.125 인치 (0.32 cm), 0.125 인치 (0.32 cm) 내지 0.15 인치 (0.38 cm), 0.15 인치 (0.38 cm) 내지 0.175 인치 (0.44 cm), 0.175 인치 (0.44 cm) 내지 0.2 인치 (0.51 cm), 0.2 인치 (0.51 cm) 내지 0.225 인치 (0.57 cm), 또는 0.225 인치 (0.57 cm) 내지 0.25 인치 (0.64 cm)일 수 있다. 당업자라면 주입 오리피스의 크기가, 예를 들어 목적하는 유량 및 압력에 따라 달라질 수 있음을 알 것이다. 예를 들어, 주입 압력은 2 내지 8 bar (0.2 내지 0.8 MPa), 3 내지 8 bar (0.3 내지 0.8 MPa), 4 내지 7 bar (0.4 내지 0.7 MPa), 또는 5 내지 6 bar (0.5 내지 0.6 MPa)일 수 있다. 다른 적합한 설계 또한 사용될 수 있다. 예를 들어, 주입 오리피스는 주입기 (42)에 대하여 내측으로 점진적으로 테이퍼링(tapered)될 수 있거나 또는 주입기 (42)와 동일한 직경을 가질 수 있다.

[0042] 제2 엘라스토머 라텍스는 응고 혼합물을 제조하는 데에 사용된 것과 동일한 조성을 가질 수 있거나, 또는 어떤 면에서는 상이할 수 있다. 예를 들어, 제2 엘라스토머 라텍스는 상이한 공급원으로부터의 엘라스토머 라텍스 또는 상이한 농도의 고무 및 유체를 갖는 엘라스토머 라텍스일 수 있다. 별법으로 또는 추가로, 제2 엘라스토

며 라텍스는 제1 엘라스토머 라텍스와 상이한 화학적 개질 (개질되지 않는 것도 포함)에 적용될 수 있다.

[0043] 특정 실시양태에서, 제1 엘라스토머 라텍스 (즉, 응고 혼합물 중의 엘라스토머 라텍스) 및 제2 엘라스토머 라텍스 중 적어도 하나, 바람직하게는 이들 둘 모두는 천연 고무 라텍스로부터 제조된다. 천연 고무 라텍스의 예로는 필드 라텍스, 라텍스 농축물 (예를 들어, 증발, 원심분리 또는 크리밍(creaming)에 의해 제조됨), 스킴 라텍스 (천연 고무 라텍스의 원심분리의 부산물) 및 이들 중 2종 또는 3종의 임의의 비율의 블렌드가 포함되나, 이들로 제한되지는 않는다. 라텍스는 선택된 습식 마스터배치 공정 및 최종 고무 생성물의 의도된 목적 또는 적용에 적절해야 한다. 라텍스는 통상적으로 수성 운반체 액체 중에 제공된다. 적합한 라텍스 또는 라텍스 블렌드의 선택은 본 개시내용의 이점 및 업계에서 일반적으로 널리 공지되어 있는 선택 기준에 관한 지식을 고려할 때 충분히 당업자의 능력 범위 내에 있을 것이다.

[0044] 천연 고무 라텍스는 또한 임의의 방식으로 화학적으로 개질될 수 있다. 예를 들어, 다양한 비고무 성분을 감소시키거나 또는 화학적으로 또는 효소에 의해 개질시키도록 처리될 수 있거나, 또는 고무 분자 자체가 다양한 단량체 또는 다른 화합물, 예컨대 염소에 의해 개질될 수 있다. 천연 고무 라텍스의 화학적 개질 방법의 예는 유럽 특허 공보 제1489102호, 제1816144호 및 제1834980호, 일본 특허 공보 제2006152211호, 제2006152212호, 제2006169483호, 제2006183036호, 제2006213878호, 제2006213879호, 제2007154089호 및 제2007154095호, 미국 특허 제6841606호 및 제7312271호, 및 미국 특허 공보 제2005-0148723호에 개시되어 있다. 당업자에게 공지된 다른 방법 또한 사용될 수 있다.

[0045] 대안의 실시양태에서, 제1 엘라스토머 라텍스 (즉, 응고 혼합물 중의 엘라스토머 라텍스) 및 제2 엘라스토머 라텍스 중 적어도 하나는 고무의 합성 라텍스 또는 "디엔" 엘라스토머를 사용하여 제조된다. 용어 "디엔" 엘라스토머 또는 "디엔" 고무 (엘라스토머와 고무는 동의어임이 잘 공지되어 있음)는, 공지된 방식으로, 적어도 부분적으로 (즉, 단독중합체 또는 공중합체) 디엔 단량체 (공액화된 것일 수 있거나 또는 공액화되지 않은 것일 수 있는 2개의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 단량체)로부터 생성된 엘라스토머 (1종 이상이 알려짐)를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0046] 이들 디엔 엘라스토머는 2개의 카테고리로 분류될 수 있다: "본질적으로 불포화된 것" 또는 "본질적으로 포화된 것". 용어 "본질적으로 불포화된 것"이란 일반적으로 적어도 부분적으로 15% (몰%) 초과 디엔 기원 단위 (공액 디엔) 수준을 갖는 공액 디엔 단량체로부터 생성된 디엔 엘라스토머를 의미하는 것으로 이해되고; 따라서 부틸 고무 또는 EPDM 유형의 α -올레핀 및 디엔의 공중합체와 같은 디엔 엘라스토머는 상기 정의에 포함되지 않고 특히 "본질적으로 포화된" 디엔 엘라스토머 (항상 15% 미만인, 낮은 또는 매우 낮은 수준의 디엔 기원 단위)로서 설명될 수 있다. "본질적으로 불포화된" 디엔 엘라스토머의 카테고리에서, 용어 "고도로 불포화된" 디엔 엘라스토머는 특히 50% 초과 디엔 기원 단위 (공액 디엔) 수준을 갖는 디엔 엘라스토머를 의미하는 것으로 이해된다.

[0047] 본 발명에 따른 제1 엘라스토머 라텍스 또는 제2 엘라스토머 라텍스의 합성 디엔 엘라스토머는 바람직하게는 폴리부타디엔 (약어: "BR"), 합성 폴리이소프렌 (IR), 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이들 엘라스토머의 혼합물로 이루어진 고도로 불포화된 디엔 엘라스토머 군으로부터 선택된다. 이러한 공중합체는 보다 바람직하게는 부타디엔/스티렌 공중합체 (SBR), 이소프렌/부타디엔 공중합체 (BIR), 이소프렌/스티렌 공중합체 (SIR) 및 이소프렌/부타디엔/스티렌 공중합체 (SBIR)로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0048] 엘라스토머는, 예를 들어 블록식, 랜덤식, 순차식 또는 마이크로-순차식 엘라스토머일 수 있으며 분산액 또는 용액 중에서 제조될 수 있고; 이들은 커플링제 및/또는 성상 분지화제 또는 관능화제에 의해 커플링 및/또는 성상 분지화 또는 관능화될 수 있다. 카본 블랙과의 커플링의 경우에는, 예를 들어 C-Sn 결합을 포함하는 관능기 또는 아민화 관능기, 예컨대 벤조페논을 언급할 수 있고; 보강 무기 충전제, 예컨대 실리카와의 커플링의 경우에는, 예를 들어 실란을 관능기 또는 실란을 말단을 갖는 폴리실록산 관능기 (예를 들어, US 제6 013 718호에 개시된 것들), 알콕시실란기 (예를 들어, US 제5 977 238호에 개시된 것들), 카르복실기 (예를 들어, US 제6 815 473호 또는 US 제2006/0089445호에 개시된 것들) 또는 폴리에테르기 (예를 들어, US 제6 503 973호에 개시된 것들)를 언급할 수 있다. 또한 이러한 관능화된 엘라스토머의 다른 예로서, 에폭시드화된 유형의 엘라스토머 (예컨대, SBR, BR, NR 또는 IR)를 언급할 수 있다.

[0049] 바람직하게 적합한 것들은 다음과 같다: 폴리부타디엔, 특히 1,2-단위의 함량이 4% 내지 80%인 것들 또는 시스-1,4-단위의 함량이 80%를 초과하는 것들, 폴리이소프렌, 부타디엔/스티렌 공중합체, 특히 스티렌 함량이 5 중량% 내지 50 중량%, 보다 특히는 20% 내지 40%이고, 부타디엔 부분의 1,2-결합의 함량이 4% 내지 65%이고 트랜스-1,4-결합의 함량이 20% 내지 80%인 것들, 부타디엔/이소프렌 공중합체, 특히 이소프렌 함량이 5 중량% 내지 90

중량%이고 유리 전이 온도 ("Tg" - ASTM D 3418-82에 따라 측정함)가 -40℃ 내지 -80℃인 것들, 또는 이소프렌/스티렌 공중합체, 특히 스티렌 함량이 5 중량% 내지 50 중량%이고, Tg가 -25℃ 내지 -50℃인 것들.

[0050] 부타디엔/스티렌/이소프렌 공중합체의 경우에, 스티렌 함량이 5 중량% 내지 50 중량%, 보다 특히는 10% 내지 40%이고, 이소프렌 함량이 15 중량% 내지 60 중량%, 보다 특히는 20% 내지 50%이고, 부타디엔 함량이 5 중량% 내지 50 중량%, 보다 특히는 20% 내지 40%이고, 부타디엔 부분의 1,2-단위의 함량이 4% 내지 85%이고, 부타디엔 부분의 트랜스-1,4-단위의 함량이 6% 내지 80%이고, 이소프렌 부분의 1,2-단위와 3,4-단위의 함량이 5% 내지 70%이고, 이소프렌 부분의 트랜스-1,4-단위의 함량이 10% 내지 50%인 것들, 보다 일반적으로는 Tg가 -20℃ 내지 -70℃인 임의의 부타디엔/스티렌/이소프렌 공중합체가 특히 적합하다.

[0051] 일부 실시양태에서, 응고제, 예를 들어 염 또는 산 용액을 엘라스토머 라텍스 스트립과 함께 주입하여 엘라스토머의 응고를 촉진하는 것이 바람직할 수 있다.

[0052] 미립자 충전제 유체는 카본 블랙 슬러리 또는 적합한 운반체 유체 중의 임의의 다른 적합한 충전제일 수 있다. 운반체 유체의 선택은 대체적으로 미립자 충전제의 선택 및 시스템 파라미터에 따라 좌우될 것이다. 수성 및 비수성 액체가 사용될 수 있으며, 수많은 실시양태에서 물이 그의 비용, 입수가능성 및 카본 블랙 및 특정한 다른 충전제 슬러리의 제조에서의 사용 적합성을 고려할 때 바람직하다. 소량의 수산화성 유기 용매 또한 수성 운반체 유체 중에 포함될 수 있다.

[0053] 미립자 충전제 또는 미립자 충전제 혼합물의 선택은 대체적으로 엘라스토머 마스터배치 생성물의 목적하는 용도에 따라 좌우될 것이다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 미립자 충전제는 마스터배치 크럼을 제조하기 위해 사용되는 마스터배치 공정에서 사용하기에 적절한 임의의 물질을 포함할 수 있다. 적합한 미립자 충전제에는, 예를 들어 전도성 충전제, 보강성 충전제, 단섬유 (통상적으로 40 미만의 L/D 종횡비를 가짐)를 포함하는 충전제, 플레이크(flake) 등이 포함된다. 하기에 보다 상세히 논의될 카본 블랙 및 실리카형 충전제 이외에도, 충전제는 점토, 유리, 중합체, 예컨대 아라미드 섬유 등으로 형성될 수 있다. 엘라스토머 조성물에 사용하기에 적합한 임의의 충전제는 본 발명의 다양한 실시양태에 따른 엘라스토머 복합체에 혼입될 수 있을 것으로 예상된다. 물론, 본원에서 논의된 다양한 미립자 충전제의 블렌드 또한 사용될 수 있다.

[0054] 카본 블랙 충전제가 사용되는 경우에, 카본 블랙의 선택은 대체적으로 엘라스토머 마스터배치 생성물의 목적하는 용도에 따라 좌우될 것이다. 임의로, 카본 블랙 충전제는 당업자에 의해 선택된 특정한 습식 마스터배치 공정에서 라텍스와 배합되고 슬러리화될 수 있는 임의의 물질을 또한 포함할 수 있다. 미립자 충전제의 예로는 카본 블랙, 폼드 실리카(fumed silica), 침전 실리카, 코팅된 카본 블랙, 화학적으로 관능화된 카본 블랙, 예컨대 유기기가 부착된 것들, 및 규소 처리된 카본 블랙이, 단독으로 또는 서로와의 조합물로서 포함되나, 이들로 제한되지는 않는다. 카본 블랙의 예로는 ASTM N100 씨리즈 - N900 씨리즈 카본 블랙, 예를 들어 N100 씨리즈 카본 블랙, N200 씨리즈 카본 블랙, N300 씨리즈 카본 블랙, N700 씨리즈 카본 블랙, N800 씨리즈 카본 블랙, 또는 N900 씨리즈 카본 블랙이 포함된다. ASTM N100, N200 및/또는 N300 씨리즈 블랙 및/또는 유사하게 큰 또는 그보다 큰 표면적을 갖는, 예를 들어 ASTM D6556 (STSA)에 상술된 절차에 따라 통계학적 두께법 (STSA)에 의해 측정되고, 카본 블랙 1 g 당 m^2 으로 나타낸 표면적이 $68 m^2/g$ 이상, 예를 들어 $75 m^2/g$ 이상, 또는 $95 m^2/g$ 이상, 예를 들어 $68 m^2/g$ 내지 $400 m^2/g$ 인 카본 블랙을 함유하는 엘라스토머 복합체가 본원의 교시내용으로부터 특히 유용할 수 있다. 특정한 바람직한 실시양태에서, 이러한 카본 블랙은 60 mL/100 g 이상, 예를 들어 80 mL/100 g 이상, 또는 60 mL/100 g 내지 160 mL/100 g의 디부틸 프탈레이트 흡착량으로 측정된 구조를 갖는다. 캐보트 코퍼레이션(Cabot Corporation)으로부터 리갈(Regal)®, 블랙 펄즈(Black Pearls)®, 스페론(Spheron)®, 스티어링(Sterling)®, 및 볼칸(Vulcan)® 상표로, 콜럼비안 케미컬즈(Columbian Chemicals)로부터 라벤(Raven)®, 스타텍스(Statex)®, 퍼넥스(Furnex)®, 및 네오텍스(Neotex)® 상표 및 CD 및 HV 라인으로, 또한 에보니크 (데구사) 인더스트리즈(Evonik (Degussa) Industries)로부터 코랙스(Corax)®, 두랙스(Durax)®, 에코랙스(Ecorax)®, 및 푸렉스(Purex)® 상표 및 CK 라인으로 시판되는 카본 블랙, 및 고무 또는 타이어 적용에 사용하기에 적합한 다른 충전제 또한 다양한 실시양태에서의 사용에 활용될 수 있다. 적합한 화학적으로 관능화된 카본 블랙에는 국제 출원 제PCT/US95/16194호 (WO 96/18688)에 개시된 것들이 포함되고, 상기 출원의 개시 내용은 본원에 참고로 포함된다.

[0055] 규소 코팅 및 규소 처리된 카본 블랙은 다양한 실시양태에서 사용될 수 있다. 규소 처리된 카본 블랙에서, 규소 함유 화학종, 예컨대 규소의 산화물 또는 카바이드는 카본 블랙의 고유 부분으로서 카본 블랙 집합체의 적어도 부분에 걸쳐서 분포된다. 통상의 카본 블랙은 집합체의 형태로 존재하고, 각각의 집합체는 탄소인 단일상으로 이루어진다. 이러한 상은 흑연 결정자 및/또는 무정형 탄소의 형태로 존재할 수 있고, 통상적으로 상기 두

형태의 혼합물이다. 카본 블랙 집합체는 규소 함유 화학종, 예컨대 실리카를 카본 블랙 집합체 표면의 적어도 부분 상에 증착시킴으로써 개질될 수 있다. 그 결과가 규소 코팅된 카본 블랙으로서 설명될 수 있다.

[0056] 본원에서 규소 처리된 카본 블랙으로서 기재된 물질은 코팅되었거나 또는 개질된 카본 블랙 집합체 뿐만 아니라, 실제로 상이한 종류의 2개의 상을 갖는 집합체를 나타낸다. 하나의 상은 여전히 흑연 결정자 및/또는 무정형 탄소로서 존재할 탄소이지만, 제2의 상은 실리카 (및 다른 규소 함유 화학종도 가능함)이다. 따라서, 규소 처리된 카본 블랙의 규소 함유 화학종 상은 집합체의 고유 부분이고; 이는 집합체의 적어도 부분에 걸쳐서 분포되어 있다. 다양한 규소 처리된 블랙이 캐보트 코포레이션으로부터 에코블랙(Ecoblack)TM이라는 상품명으로 입수가능하다. 다중상 집합체는, 집합체 표면 상에 증착된 규소 함유 화학종을 갖는 예비형성된 단일상 카본 블랙 집합체로 이루어진 상기 언급된 실리카 코팅된 카본 블랙과 매우 상이함을 알 것이다. 이러한 카본 블랙은, 예를 들어 미국 특허 제6,929,783호에 개시된 바와 같이, 카본 블랙 집합체의 표면 상에 실리카 관능기를 위치시키기 위해 표면 처리될 수 있다.

[0057] 1종 이상의 첨가제가 또한, 적합하다면, 미립자 슬러리와 또는 엘라스토머 라텍스 유체와 예비혼합될 수 있거나 또는 응고 동안에 이들의 혼합물과 배합될 수 있다. 첨가제는 또한 응고 혼합물로 혼합될 수 있다. 다수의 첨가제가 당업자에게 잘 공지되어 있고, 예를 들면 산화방지제, 오존분해방지제, 가소제, 가공 보조제 (예를 들어, 액체 중합체, 오일 등), 수지, 난연제, 신전유, 윤활제 및 이들의 혼합물이 포함된다. 첨가제의 예로는 산화아연 및 스테아르산이 포함되나, 이들로 제한되지는 않는다. 이러한 첨가제의 일반적인 사용법 및 선택은 당업자에게 잘 공지되어 있다. 본원에 기재된 엘라스토머 복합체는 가황 조성물 (VR), 열가소성 가황물 (TPV), 열가소성 엘라스토머 (TPE) 및 열가소성 폴리올레핀 (TPO)을 포함함을 알아야 한다. TPV, TPE 및 TPO 물질은 성능 특성의 손실 없이 여러 번 압출 및 성형되는 이들의 능력에 의해 추가로 분류된다.

[0058] 복합체 중의 전체 고무에 대한 제2 엘라스토머의 분율 (즉, 응고물 중의 고무의 총량에 대한 제2 엘라스토머 라텍스에 의해 응고물에 제공된 고무의 양)은, 예를 들어 두 엘라스토머 라텍스의 상대적 유량을 조정함으로써 조정할 수 있다. 충전제 부하량을 최적화하기 위해 조작할 수 있는 다른 변수는 제1 엘라스토머 라텍스 및 충전제 슬러리의 절대 유량 (예를 들어, 생산율), 제1 엘라스토머 라텍스 및 충전제 슬러리의 상대적 유량 (예를 들어, 충전제 부하량), 제2 엘라스토머 라텍스가 주입되는 위치, 및 주입기 (42)의 크기를 포함한다. 전체 고무에 대한 제2 엘라스토머의 분율은 약 0.5 중량% 내지 약 50 중량%, 예를 들어 약 1 중량% 내지 약 45 중량%, 약 5 중량% 내지 약 40 중량%, 약 10 중량% 내지 약 15 중량%, 약 15 중량% 내지 약 20 중량%, 약 20 중량% 내지 약 25 중량%, 약 25 중량% 내지 약 30 중량%, 약 30 중량% 내지 약 35 중량%, 약 35 중량% 내지 약 40 중량%, 또는 약 40 중량% 내지 약 45 중량%일 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 분율은 약 16 중량% 내지 약 38 중량%일 수 있다. 사용될 수 있는 제2 엘라스토머의 비율은 부분적으로 목적하는 조성에 따라 달라지지만, 초기 응고 혼합물을 생성하기 위해 혼합 부분 (10)에 주입되어야 하는 제1 엘라스토머 라텍스의 양에 따라 물리적으로 제한될 수 있다.

[0059] 엘라스토머 복합체 중의 충전제의 양은 엘라스토머 복합체를 제조하기 위해 사용되는 충전제의 임의의 양일 수 있다. 예를 들어, 고무는 충전제 약 10 phr (고무 100 중량부에 대한 분율) 이상, 약 20 phr 이상, 약 30 phr 이상, 약 40 phr 이상, 약 50 phr 이상, 약 55 phr 이상, 약 60 phr 이상, 약 65 phr 이상, 약 70 phr 이상, 약 75 phr 이상, 약 80 phr 이상, 약 85 phr 이상, 약 90 phr 이상, 약 95 phr 이상, 또는 약 100 phr 이상을 사용하여 제조할 수 있다. 그러나, 본원의 교시내용은 고 부하량의 충전제, 예를 들어 약 40 phr 내지 약 100 phr, 약 50 phr 내지 약 95 phr, 약 55 phr 내지 약 90 phr, 약 60 phr 내지 약 85 phr, 약 60 phr 내지 약 80 phr, 약 65 phr 내지 약 75 phr, 또는 약 45 phr 내지 약 70 phr의 충전제로 다른 습식 마스터배치 방법에 비해 보다 큰 이점을 제공할 것이다. 당업자라면 "고 부하량"이라 하는 것이 충전제의 형태학, 예를 들어 그의 표면적 및 구조에 따라 달라질 것임을 알 것이다.

[0060] 일부 실시양태에서, 제2 라텍스의 사용은 최대 충전제 부하량 (예를 들어, 응집성 응고물을 제조하는 동안의 충전제의 최대 부하량)을, 제2 라텍스를 사용하지 않고 응집성 응고물을 제조하는 동안의 충전제의 최대 부하량에 비해 약 3% 내지 약 30%, 예를 들어 약 3% 내지 약 5%, 약 5% 내지 약 10%, 약 10% 내지 약 15%, 약 15% 내지 약 20%, 약 20% 내지 약 25%, 또는 약 25% 내지 약 30% 증가시킨다.

[0061] 제1 엘라스토머 라텍스, 미립자 충전제 슬러리 및 제2 엘라스토머 라텍스로부터 제조된 마스터배치 크림은 응고물 반응기 (11)로의 엘라스토머 라텍스 및 미립자 충전제 슬러리 스트림의 공급이 진행되는 것과 동시에 응고물의 실질적으로 일정한 유동으로서 응고물 반응기의 방출 단부로부터 배출된다. 바람직하게는, 마스터배치 크림은 응고된 라텍스의 별개의 소구체가 수성 운반체에 의해 분리되어 있는 복합체의 불연속적 유동 보다는, 카본

블랙이 응고된 라텍스 내에 분산되어 있는 연속적 복합체인 "응집성 응고물"의 형태이다. 그럼에도 불구하고, 불연속적 응고물은 수동식 또는 배치식 탈수 방법, 이어서 가열 건조에 의해 가공될 수 있다. 바람직하게는, 연속적 응고물은 형성되고, 그 이후에, 예를 들어 약 70 내지 85%의 함수량을 갖는 목적하는 압출물로 성형된다. 제형화 후에, 생성된 마스터배치 크럼은 적합한 건조 및 컴파운딩 장치로 통과할 수 있다.

[0062] 한 실시양태에서, 마스터배치 크럼은 응고물 반응기 (11)로부터 단순한 중력 낙하 또는 당업자에게 공지된 다른 적합한 장치를 통해 탈수 압출기로 통과한다. 탈수 압출기는 엘라스토머 복합체가, 예를 들어 대략 70 내지 85%의 함수량에서부터 목적하는 함수량, 예를 들어 대략 1% 내지 20%의 함수량을 갖도록 할 수 있다. 최적의 함수량은 사용된 엘라스토머, 충전제 유형 및 목적하는 하류 가공 절차에 따라 달라질 수 있다. 적합한 탈수 압출기는 잘 공지되어 있으며, 예를 들어 프렌치 오일 밀 머시너리 컴퍼니(French Oil Mill Machinery Co.; 미국 오하이오주 피쿠아에 소재함)로부터 시판되고 있다.

[0063] 탈수 후에, 생성된 탈수 응고물은 건조될 수 있다. 특정 실시양태에서, 탈수된 응고물은 단순히 가열 건조된다. 바람직하게는, 탈수 압출기에서 배출되는 탈수된 응고물은 건조되는 동안에 기계적으로 내립처리된다(mastication). 예를 들어, 탈수된 응고물은 연속식 혼합기, 내부 혼합기, 2축 압출기, 단축 압출기, 또는 롤 밀(roll mill) 중 하나 이상을 사용하여 기계적으로 작업할 수 있다. 적합한 내립처리 장치는 잘 공지되어 있으며, 예를 들어 유니믹스 연속식 혼합기(Unimix Continuous Mixer) 및 MVX (혼합, 분기, 압출) 머신 (페렐 코포레이션(Farrel Corporation); 미국 코네티컷주 앤소니아에 소재함), 포미니, 인크.(Pomini, Inc.)로부터의 지속적 연속식 혼합기, 포미니 연속식 혼합기, 트윈 로터(twin rotor) 동일방향 회전 교합형 압출기, 트윈 로터 반대방향 회전 비교합형 압출기, 반베리(Banbury) 혼합기, 브라벤더(Brabender) 혼합기, 교합형 내부 혼합기, 혼련형 내부 혼합기, 연속식 컴파운딩 압출기, 2축 밀링 압출기 (고베 스틸, 리미티드(Kobe Steel, Ltd.) 제조), 및 고베 연속식 혼합기를 비롯하여 시판되고 있다. 본 발명의 다양한 실시양태에서 사용하기에 적합한 대안의 내립처리 장치는 당업자들이 잘 알고 있을 것이다. 탈수된 복합체의 기계적 내립처리 방법의 예는 미국 특허 제6,929,783호 및 제6,841,606호, 및 PCT 출원 제US09/000732호에 개시되어 있으며, 이들의 개시내용은 본원에 참고로 포함된다.

[0064] 특정 실시양태에서, 첨가제는 기계적 혼합기에서 탈수 응고물과 배합될 수 있다. 구체적으로, 첨가제, 예컨대 충전제 (응고물 반응기에서 사용된 충전제와 동일하거나 또는 상이한 것일 수 있음; 충전제의 예로는 실리카 및 산화아연이 포함되고, 산화아연은 또한 경화제로도 작용함), 다른 엘라스토머, 다른 또는 추가의 마스터배치, 산화방지제, 오존분해방지제, 가소제, 가공 보조제 (예를 들어, 경화제로도 사용될 수 있는 스테아르산, 액체 중합체, 오일, 왁스 등), 수지, 난연제, 신전유, 윤활제 및 이들의 혼합물이 기계적 혼합기에서 첨가될 수 있다. 특정한 다른 실시양태에서, 추가의 엘라스토머가 탈수 응고물과 배합되어 엘라스토머 블렌드를 생성할 수 있다. 엘라스토머의 예로는 고무, 1,3-부타디엔, 스티렌, 이소프렌, 이소부틸렌, 2,3-디알킬-1,3-부타디엔 (여기서, 알킬은 메틸, 에틸, 프로필 등일 수 있음), 아크릴로니트릴, 에틸렌 및 프로필렌의 중합체 (예를 들어, 단독중합체, 공중합체 및/또는 3원공중합체) 등이 포함되나, 이들로 제한되지는 않는다. 마스터배치 블렌드의 제조 방법은 본 출원인과 공동 소유의 미국 특허 제7,105,595호, 제6,365,663호 및 제6,075,084호에 개시되어 있다. 별법으로 또는 추가로, 전통적인 컴파운딩 기법을 사용하여, 가황제 및 당업계에 공지된 다른 첨가제를 탈수 응고물, 또는 목적하는 용도에 따라서, 내립처리 장치가 물질을 건조시키는 데에 사용된 경우에는 생성된 내립처리 마스터배치와 배합할 수 있다.

[0065] 본 발명은 또한 타이어의 제조에 있어서, 특히 타이어 트레드, 카커스, 타이어 사이드월, 타이어용 와이어-스킴, 및 재생 타이어의 쿠션 검(cushion gum)의 조성물에 있어서의 임의의 언급된 실시양태에 따라서 생성된 엘라스토머 복합체 블렌드의 용도에 관한 것이다.

[0066] 본 발명의 고무 조성물은 또한 타이어의 제조를 목적으로 하는 엘라스토머 조성물에 일반적으로 사용되는 통상의 첨가제, 예를 들어 보호제, 예컨대 오존분해 방지 왁스, 화학적 오존분해방지제, 산화방지제, 보강 수지, 메틸렌 수용체 (예를 들어, 페놀 노볼락 수지) 또는 메틸렌 공여체 (예를 들어, HMT 또는 H3M), 황 또는 황 공여체를 기재로 하는 가교 시스템 및/또는 과산화물 및/또는 비스말레이미드, 가황 촉진제, 또는 가황 활성화제를 모두 또는 이들 중 일부를 포함한다.

[0067] 이들 조성물은 또한 커플링제가 사용된 경우에는 커플링 활성화제, 무기 충전제의 피복제 또는 보다 일반적으로, 공지된 방식으로 고무 매트릭스 중의 충전제의 분산을 개선하고 조성물의 점도를 감소시키고, 미가공 상태에서 가공 성질을 개선할 수 있는 가공 보조제를 포함할 수 있고; 이들 제제는, 예를 들면 가수분해성 실란, 예컨대 알킬알콕시실란, 폴리올, 폴리에테르, 아민, 또는 가수분해된 또는 가수분해성 폴리유기실록산이

다.

- [0068] 본 발명의 고무 조성물은 당업자에게 잘 공지된 일반적인 절차에 따라서 2단계의 연속적 제조 단계를 사용하여 적절한 혼합기에서 제조된다: 130℃ 내지 200℃, 바람직하게는 145℃ 내지 185℃의 최고 온도 이하의 고온에서의 열역학적 작업 또는 혼련의 제1 단계 (때로는 "비생산성" 단계라고 기재됨), 이어서 통상적으로 120℃ 미만, 예를 들어 60℃ 내지 100℃의 저온에서의 기계적 작업의 제2 단계 (때로는 "생산성" 단계라고 기재됨), 가교 또는 가황 시스템이 혼입되는 마무리 단계.
- [0069] 적절한 가교 시스템은 바람직하게는 황 및 1차 가황 촉진제, 특히 술펜아미드형의 촉진제를 기재로 한다. 상기 가황 시스템에 다양한 공지된 2차 촉진제 또는 가황 활성화제, 예컨대 산화아연, 스테아르산, 구아니딘 유도체 (특히, 디페닐구아니딘) 등이 첨가되며, 이들은 제1 비생산성 단계 및/또는 생산성 단계 동안에 혼입된다. 황의 수준은 바람직하게는 0.5 내지 12 phr, 바람직하게는 1 내지 10 phr이고, 1차 촉진제의 수준은 바람직하게는 0.5 내지 5.0 phr이다.
- [0070] 촉진제 (1차 또는 2차)로서 황의 존재하에 디엔 엘라스토머의 가황 촉진제로서 작용할 수 있는 임의의 화합물, 특히 티아졸형의 촉진제 및 그의 유도체, 티우람형의 촉진제 또는 아연 디티오카르바메이트를 사용할 수 있다. 이들 촉진제는 보다 바람직하게는 2-머캅토벤조티아질 디술피드 (약어: "MBTS"), N-시클로헥실-2-벤조티아졸술펜아미드 (약어: "CBS"), N,N-디시클로헥실-2-벤조티아졸술펜아미드 ("DCBS"), N-tert-부틸-2-벤조티아졸술펜아미드 ("TBBS"), N-tert-부틸-2-벤조티아졸술펜아미드 ("TBSI"), 아연 디벤질디티오카르바메이트 ("ZBEC") 및 이들 화합물의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0071] 이렇게 수득된 최종 조성물은 이어서, 예를 들어 특히 실험실 특징화를 위한, 시트(sheet) 또는 플라크(plaque) 형태로 캘린더링(calendered)되거나, 또는 예를 들어 타이어 트레드와 같이 그대로 사용될 수 있는 고무 프로파일링 요소의 형태로 압출된다.
- [0072] 가황 (또는 경화)은 일반적으로 130℃ 내지 200℃의 온도에서, 특히 경화 온도, 채택된 가황 시스템 및 고려 중인 조성물의 가황 반응속도론에 따라 달라질 수 있는 충분한 시간, 예를 들어 5 내지 90분 동안 공지된 방식으로 수행된다.
- [0073] 본 발명은 미가공 상태 (즉, 경화 전) 및 경화된 상태 (즉, 가교 또는 가황 후)의, 상기 기재된 고무 조성물 및 트레드에 관한 것이다.
- [0074] 본 발명은 단지 예시를 목적으로 하는 하기 실시예에 의해 더욱 명확해질 것이다.
- [0075] <실시예>
- [0076] 실시예 1
- [0077] 카본 블랙 슬러리 제조
- [0078] 건조 카본 블랙 (캐보트 코포레이션으로부터 입수한, 하기 표 1에 지시된 등급)을 물과 혼합하고 분쇄하여 약 10 내지 15 중량%의 농도를 갖는 슬러리를 형성하였다. 슬러리를 약 3000 psig의 작동 압력에서 균질기에 공급하여 미세 분산된 카본 블랙 슬러리를 제조하고, 슬러리를 제트(jet)로서 혼합 구역으로 혼입하였다. 카본 블랙 유량을, 필드 라텍스로 제조된 복합체 중의 최종 카본 블랙 부하 수준을 변화시키기 위해서는 약 690 내지 960 kg/hr (습량 기준)으로, 또한 라텍스 농축물이 사용된 경우에는 약 1145 kg/hr (습량 기준)으로 조정하였다.

표 1

카본 블랙 등급	STSA* (mg/g)	DBP 흡착량** (mL/100g)
N234	114	125
N134	131	127
실험용 블랙 1	154	123

*ASTM D6556

**ASTM D2414

[0079]

- [0080] 제1 라텍스 전달
- [0081] 표 2에 기재된 천연 고무 물질 (표 2에서 달리 명시하지 않는 한 필드 라텍스)을 응고물 반응기의 혼합 구역으로 펌핑하였다. 최종 카본 블랙 부하 수준을 변화시키기 위해 라텍스 유량을 약 320 내지 790 kg/h (습량 기준)으로 조정하였다.
- [0082] 카본 블랙 및 라텍스 혼합
- [0083] 도 1에 도시된 것과 유사한 응고물 반응기의 혼합 부분 (예를 들어, 혼합 부분 (10))에서 라텍스를 카본 블랙 슬러리와 동반유동시킴으로써 카본 블랙 슬러리와 라텍스를 혼합하였다. 동반유동 과정 동안에, 카본 블랙은 라텍스로 친밀하게 혼합되고 혼합물은 응고되었다.
- [0084] 제2 라텍스 전달
- [0085] 표 2에 기재된 천연 고무 라텍스 물질을 약 80 kg/시간 (습량 기준)의 속도에서 시작하여 3 내지 8 bar의 압력에서 응고물 반응기의 혼합 부분의 하류에서 다양한 위치로 펌핑하였다. 라텍스를 주입 라인 (예를 들어, 요소 (28))이 부착된 응고물 반응기의 벽에 대하여 직각으로 주입하였다. 디퓨저에서 배출되는 응고물이 목적하는 형태학을 나타낼 때까지 펌핑 속도를 300 kg/hr (습량 기준) 이하까지 점진적으로 상승시켰다. 혼합 부분의 하류에서, 디퓨저 부분은 일련의 구획부를 갖추고 있고, 이들은 각각 이전의 구획부보다 점진적으로 증가하는 직경을 가지며, 구획부 사이에 사면구조의 전이 부분이 있다. 디퓨저의 제1 구획부 (예를 들어, 도 1에서 18a)는 길이가 4 인치 (10.2 cm)이고; 제2 구획부 (예를 들어, 도 1에서 18b)는 길이가 3 인치 (7.6 cm)였다. 전이 영역의 각도 (예를 들어, 도 2에서 α)는 7도였다. 제2 구획부 (예를 들어, 도 1에서 18b) 대 제1 구획부 (예를 들어, 도 1에서 18a)의 직경 비율은 약 1.7이었다. 제2 라텍스가 펌핑되는 위치 및 최종 생성물 중의 제2 라텍스로부터의 고무의 분율 (즉, 제1 및 제2 라텍스 스트림으로부터의 전체 고무에 대한 제2 라텍스로부터의 고무의 비율)은 하기 표 2에 나타났다. 볼드체로 나타낸 데이터는 하기 표 3에 나열된, 제2 라텍스의 특정한 주입 위치에서 달성되는 최대 부하량을 반영한다.

CB 등급	제2 라텍스 주입 위치	N234 대조군	N234 제1 구역부의 중간					N234 제2 구역부의 중간		
			56	62	70	75	80	85	90	95
제1 라텍스 이후의 CB 부하량 계산치, phr			262	255	247	232	227	211	208	203
생산물 * Kg/hr			30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7
제1 라텍스 DRC**, %			-							
제2 라텍스 DRC, %			-	31	33	35	36	38	39	40
제2 라텍스 DRC/전체 DRC, %			-							
제2 라텍스 첨가 전의 체류 시간 (10 ² s)				1.2	1.2	1.3	1.3	6.5	6.5	6.7
응집성 응고물	형성됨, 때로는 불연속성	형성됨	형성됨	형성됨	형성됨	형성됨	형성됨	형성됨	형성되지 않음	형성되지 않음
CB 부하량 측정치, phr	59.7	49.4	54.7	58.4	59.2	62.5	64.2	68.3		

* 카본 블랙 및 제1 라텍스만을 기준으로 함
** 건조 고무 함량

<2A>
부속

[0086]

[0087]

[0088] <표 2B>

CB 등급	N234	N234	N234		N234		
제2 라텍스 주입 위치	제1 구획부의 중간	제2 구획부의 중간	제2 구획부의 중간으로부터 1" 상부		제1 구획부의 중간으로부터 1" 하부		
제1 라텍스 이후의 CB 부하량 계산치, phr	67	67	70	69	63	70	72
생산율 *, Kg/hr	253	250	238	237	253	243	237
제1 라텍스 DRC**, %	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7
제2 라텍스 DRC***, %	14.1	14.1	14.2	14.2	14.0	14.8	14.8
제2 라텍스 DRC/전체DRC, %	18	11	12	12	11	19	20
제2 라텍스 첨가 전의 체류 시간 (10 ² s)	1.2	5.8	4.4	4.5	1.8	1.8	1.9
응집성 응고물	형성됨	형성됨	형성되지 않음	형성됨	형성됨	형성됨	형성됨
CB 부하량 측정치, phr	59.9	62.1	67	65	62.2	62.5	62.3

* 카본 블랙 및 제1 라텍스만을 기준으로 함 ** 건조 고무 함량 *** 물에 의한 회석으로 조정된 DRC

[0089] <표 2C>

[0090]

CB 등급	N234			N234	N234		
제2 라텍스 주입 위치	제1 구획부와 제2 구획부 사이의 전이부			대조군	제1 구획부와 제2 구획부 사이의 전이부		
제1 라텍스 이후의 CB 부하량 계산치, phr	77	79	78	60	87	83	85
생산율 *, Kg/hr	233	217	217	266	205	221	215
제1 라텍스 DRC**, %	30.7	30.7	30.7	28.7	28.7	28.7	28.7
제2 라텍스 DRC***, %	13.6	13.6	16.0	-	15.1	15.1	15.1
제2 라텍스 DRC/전체DRC, %	23	25	28	-	24	22	23
제2 라텍스 첨가 전의 체류 시간 (10 ² s)	2.6	2.8	2.8		2.8	2.7	2.7
응집성 응고물	형성됨	형성되지 않음	형성됨	형성되지 않음	형성됨	형성됨	형성됨
CB 부하량 측정치, phr	69.8	71.5	71.1	59.7	70.2	67.9	68.8

* 카본 블랙 및 제1 라텍스만을 기준으로 함 ** 건조 고무 함량 *** 물에 의한 회석으로 조정된 DRC

[0091]

[0092] <표 2D>

CB 등급	N234				
제2 라텍스 주입 위치	제1 구획부와 제2 구획부 사이의 전이부				
제1 라텍스 이후의 CB 부하량 계산치, phr	78	80	82	83	80
생산율*, Kg/hr	222	221	218	215	214
제1 라텍스 DRC**, %	28.7	28.7	28.7	28.7	28.7
제2 라텍스 DRC***, %	14.8	14.8	14.8	14.8	10.7
제2 라텍스 DRC/전체DRC, %	21	22	22	22	17
제2 라텍스 첨가 전의 체류 시간 (10 ² s)	2.6	2.7	2.7	2.7	2.7
응집성 응고물	형성됨	형성됨	형성됨	형성됨	형성됨
CB 부하량 측정치, phr	62.6	66.1	65.9	66.9	66.4

* 카본 블랙 및 제1 라텍스만을 기준으로 함 ** 건조 고무 함량 *** 물에 의한 희석으로 조정된 DRC

[0093]

[0094] <표 2E>

CB 등급	실용용 블랙 1											
제2 라텍스 주입 위치	대조군		제2 구획부의 중간으로부터 1" 상투		제1 구획부와 제2 구획부 사이의 전이부							
제1 라텍스 이후의 CB 부하량 계산치, phr	49	42	57	52	59	70	55	62	62	79	82	
생산율 * Kg/hr	272	295	244	323	240	211	243	229	230	199	207	
제1 라텍스 DRC** %	28.7	29.6	29.6	29.6	29.6	29.6	29.6	29.6	29.6	29.6	29.6	
제2 라텍스 DRC*** %	-	-	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	27.0	27.0	27.0	29.6	
제2 라텍스 DRC/전체 DRC, %	-	-	14	10	14	16	9	21	21	36	38	
제2 라텍스 첨가 전의 체류 시간 (10 ² s)			4.0	3.1	2.4	2.6	2.4	2.4	2.4	2.7	2.6	
응집성 응고물	형성되지 않음	형성됨	형성됨	형성됨	형성됨	형성됨	형성됨	형성됨	형성됨	형성됨	형성됨	
CB 부하량 측정치, phr	46.3	49.3	51.4	48.4	51.6	54.3	51.3	51.7	51.4	55	54.9	

* 카본 블랙 및 제1 라텍스만을 기준으로 함

** 건조 고무 함량

*** 물에 의한 희석으로 조정된 DRC

[0095]

<표 2F>

CB 등급	실험용 블랙 1					N134				N234
	제1 라텍스 주입 위치	제1 구획부와 제2 구획부 사이의 전이부	대조군	제1 구획부와 제2 구획부 사이의 전이부						
제1 라텍스 이후의 CB 부하량	80	84	87	90	60	83	83	87	65	
생산율 * Kg/hr	286	288	292	302	280	296	303	279	496	
제1 라텍스 DRC** %	30.3	30.3	30.3	30.3	29.8	29.8	29.8	29.8	59.3***	
제2 라텍스 DRC/전체DRC, %	30.3	30.3	30.3	30.3	---	29.8	29.8	29.8	59.3***	
제2 라텍스 첨가 전의 체류 시간 (10 ² s)	22	27	27	30	---	17	20	25	27	
응집성 응고물 (실제) CB 부하량 측정치	2.4	2.4	2.4	2.3	---	2.3	2.3	2.5	1.9	
응집성 응고물	형성됨	형성됨	형성됨	형성됨	형성됨	형성됨	형성됨	형성됨	형성됨	
. phr	60.3	60.1	59	61.6	54.9	63.5	62.6	64.4	47.8	

*카본 블랙 및 제1 라텍스만을 기준으로 함 ** 건조 고무 함량 *** 라텍스 농축물

본 발명의 실시양태에 따라 제2 라텍스를 혼입하는 성공적인 실시예에서, 마스터배치 크럼은 응고물 반응기로부터 응집성 응고물의 연속적 유동으로서 배출되었다. 제2 라텍스를 사용하는 비성공적인 실시예는 유사한 작동 조건을 갖는 성공적인 샘플과 대조할 수 있다; 일반적으로, 그러한 실시예로부터 회수된 고무는 고 부하량의 카본 블랙을 함유하였다. 상기 샘플은 응고물 반응기로부터 불연속적인 사질의 응고물로서 배출되고, 이는 탈수 압축기의 정체(back up)를 초래하였다. 하기 표 3은 응집성 응고물이 제조되는 최대 부하량, 즉 엘라스토머 복합체 중의 최대 충전제 함량 (고무 100부에 대한 분율 (phr)) (즉, 그보다 많은 충전제 함량으로 마스터배치 크럼을 제조하기 위한 시도는 응집성 응고물을 생성하지 않음)을 나타낸다.

표 3

확산기에서의 주입 지점	최대 카본 블랙 부하량, phr		
	N234	N134	실험용 블랙 1
대조군 (주입하지 않음)	59.7*	54.9	49.3
제1 구획부의 중간	59.9	--	--
제1 구획부의 중간으로부터 1" 하류	62.5	--	--
제1 구획부와 제2 구획부 사이의 전이부	71.1	64.4	61.6
제2 구획부의 중간으로부터 1" 상류	65	--	51.4
제2 구획부의 중간	62.1	--	--

* 응고물이 간헐적으로 불연속적임

[0099]

[0100]

상기 결과는 제1 및 제2 라텍스 스트림의 유량, 생산율, 제2 고무의 비율 및 카본 블랙 부하량과 같은 작동 변수가 가공성을 개선하고 충전제 부하량을 증가시키기 위해 서로에 대하여 최적화될 수 있음을 보여준다. 도 3은 상기 기재된 3개 등급의 카본 블랙의 경우에 제2 라텍스를 사용하였을 때와 사용하지 않았을 때 달성되는 최고 부하량을 보여준다. 상기 결과로부터 카본 블랙의 형태학이 응집성 응고물을 제조하면서 달성될 수 있는 최대 부하량에 영향을 미치지만, 제2 라텍스의 사용은 달성가능한 부하량에 있어서 명확하고 일관된 개선을 제공할 수 있다.

[0101]

탈수

[0102]

응고물 반응기로부터 방출된 마스터배치 크럼을 탈수 압출기 (프렌치 오일 머시너리 컴퍼니)에 의해 10 내지 20%의 수분으로 탈수시켰다. 압출기에서, 마스터배치 크럼은 압축되고, 크럼으로부터 스퀴징(squeezed)된 물은 압출기의 슬롯형 배럴을 통해 사출되었다.

[0103]

건조 및 냉각

[0104]

탈수된 응고물을 연속식 컴파운더 (compounder; 패럴 연속식 혼합기 (FCM), 패럴 코포레이션)로 낙하시키고, 여기서 내림처리하여 산화방지제 (N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민 (6PPD, 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 플렉시스(Flexsys))) 1 phr과 혼합하였다. FCM에서 배출되는 내림처리한 마스터배치의 수분 함량은 약 1 내지 2%였다. 내림처리한 마스터배치를 추가로 내림처리하고 개방 밀에서 냉각시켜 건조된 엘라스토머 복합체를 형성하였다. 실제 카본 블랙 부하 수준은 건조 생성물 상의 질소 열분해 (그 값은 표 2A-2E에 나열되어 있음) 또는 TGA (그 값은 표 2F에 나열되어 있음)에 의해 측정하였다. 건조된 엘라스토머 복합체를 가황하였다; 가황 엘라스토머 복합체의 기계적 성질 (예를 들어, 탄젠트 델타, 300% 및 100% 변형율에서의 응력의 비율)은 보다 적은 충전제 부하량을 가지며 제2 라텍스를 사용하지 않는 것을 제외하고는 동일한 기법을 사용하여 제조된 가황 엘라스토머 복합체의 것과 유사하게 부하량에 따른 변화를 나타냈다. 제2 라텍스 주입의 사용은 최종 고무 배합물의 성능을 희생시키지 않으면서 보다 고품량으로 부하된 엘라스토머 복합체의 제조를 가능하게 한다.

[0105]

실시예 2

[0106]

충전제 슬러리 제조

[0107]

규소 처리된 카본 블랙 (캐보트 코포레이션으로부터 입수가 가능한, CRX™ 2000 에코블랙® 규소 처리된 카본 블랙)을 물과 혼합하고 분쇄하여 약 10 내지 15 중량%의 농도를 갖는 슬러리를 형성하였다. 슬러리를 약 3000

psig의 작동 압력에서 균질기에 공급하여 미세 분산된 카본 블랙 슬러리를 제조하고, 슬러리를 제트로서 혼합 구역으로 혼입하였다. 슬러리 유량을, 필드 라텍스로 제조된 복합체 중의 최종 충전제 부하 수준을 변화시키기 위해서는 약 690 내지 960 kg/hr (습량 기준)으로, 또한 라텍스 농축물이 사용된 경우에는 약 1145 kg/hr (습량 기준)으로 조정하였다.

[0108] 제1 라텍스 전달

[0109] 약 27 내지 31%의 건조 고무 함량을 갖는 필드 라텍스 또는 천연 고무 라텍스 농축물을 응고물 반응기의 혼합 구역으로 펌핑하였다. 최종 충전제 부하 수준을 변화시키기 위해 라텍스 유량을 약 320 내지 790 kg/h (습량 기준)으로 조정하였다.

[0110] 충전제 및 라텍스 혼합

[0111] 도 1에 도시된 것과 유사한 응고물 반응기의 혼합 부분 (예를 들어, 혼합 부분 (10))에서 라텍스를 충전제 슬러리와 동반유동시킴으로써 충전제 슬러리와 라텍스를 혼합하였다. 동반유동 과정 동안에, 충전제는 라텍스로 친밀하게 혼합되고 혼합물은 응고되었다. 혼합 부분의 하류에서, 디퓨저 부분은 일련의 구획부를 갖추고 있고, 이들은 각각 이전의 구획부보다 점진적으로 증가하는 직경을 가지며, 구획부 사이에 사면구조의 전이 부분이 있다.

[0112] 제2 라텍스 전달

[0113] 필드 라텍스를 약 80 kg/시간 (습량 기준)의 속도에서 시작하여 3 내지 8 bar의 압력에서 제1 구획부와 제2 구획부 사이의 전이부 (예를 들어, 도 1에서 20a)에서 충전제 슬러리와 라텍스의 응고 혼합물로 펌핑하였다. 라텍스를 응고물 반응기의 벽에 대하여 직각으로 주입하였다. 디퓨저에서 배출되는 응고물이 목적하는 형태학을 나타낼 때까지 펌핑 속도를 300 kg/hr (습량 기준) 이하까지 서서히 상승시켰다.

[0114] 탈수

[0115] 응고물 반응기로부터 방출된 마스터배치 크럼을 탈수 압출기 (프렌치 오일 머시너리 컴퍼니)에 의해 10 내지 20%의 수분으로 탈수시켰다. 압출기에서, 마스터배치 크럼은 압축되고, 크럼으로부터 스퀴징된 물은 압출기의 슬롯형 배럴을 통해 사출되었다.

[0116] 건조 및 냉각

[0117] 탈수된 응고물을 연속식 컴파운더 (패럴 연속식 혼합기 (FCM), 패럴 코포레이션)로 낙하시키고, 여기서 내림처리하여 산화방지제 (N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민 (6PPD, 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 플렉시스)) 1 phr 및 커플링제 (비스-(트리에톡시실릴프로필)테트라설피드 (독일 에센 소재의 에보니크 인터스트리츠로부터 입수가능한, TESPT, Si-69)) 1.5 phr과 혼합하였다. FCM에서 배출되는 내림처리한 마스터배치의 수분 함량은 약 1 내지 2%였다. 생성물을 추가로 내림처리하고 개방 밑에서 냉각시켰다.

[0118] 실시예 3

[0119] 충전제 슬러리 제조

[0120] 카본 블랙 및 실리카 (캐보트 코포레이션으로부터 입수가능한 N234 카본 블랙, 및 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 PPG 인터스트리츠(PPG Industries)로부터 입수가능한 히실(HiSi1)® 233 실리카)의 혼합물을 물과 혼합하고 분쇄하여 약 10 내지 15 중량%의 농도를 갖는 슬러리를 형성하였고, 여기서 카본 블랙 대 실리카의 비율은 질량 기준으로 60:40 내지 80:20의 범위이다. 슬러리를 약 3000 psig의 작동 압력에서 균질기에 공급하여 미세 분산된 카본 블랙 슬러리를 제조하고, 슬러리를 제트로서 혼합 구역으로 혼입하였다. 슬러리 유량을, 필드 라텍스로 제조된 복합체 중의 최종 충전제 부하 수준을 변화시키기 위해서는 약 690 내지 960 kg/hr (습량 기준)으로, 또한 라텍스 농축물이 사용된 경우에는 약 1145 kg/hr (습량 기준)으로 조정하였다.

[0121] 제1 라텍스 전달

[0122] 약 27 내지 31%의 건조 고무 함량을 갖는 필드 라텍스 또는 천연 고무 라텍스 농축물을 응고물 반응기의 혼합 구역으로 펌핑하였다. 최종 충전제 부하 수준을 변화시키기 위해 라텍스 유량을 약 320 내지 790 kg/h으로 조정하였다.

[0123] 충전제 및 라텍스 혼합

[0124] 도 1에 도시된 것과 유사한 응고물 반응기의 혼합 부분 (예를 들어, 혼합 부분 (10))에서 라텍스를 충전제 슬러

리와 동반유동시킴으로써 충전제 슬러리와 라텍스를 혼합하였다. 동반유동 과정 동안에, 충전제는 라텍스로 친밀하게 혼합되고 혼합물은 응고되었다.

[0125] 제2 라텍스 전달

[0126] 필드 라텍스를 약 80 kg/시간 (습량 기준)의 속도에서 시작하여 3 내지 8 bar의 압력에서 제1 구획부와 제2 구획부 사이의 전이부 (예를 들어, 도 1에서 20a)에서 충전제 슬러리와 라텍스의 응고 혼합물로 펌핑하였다. 라텍스를 응고물 반응기의 벽에 대하여 직각으로 주입하였다. 디퓨저에서 배출되는 응고물이 목적하는 형태학을 나타낼 때까지 펌핑 속도를 300 kg/hr (습량 기준) 이하까지 서서히 상승시켰다.

[0127] 탈수

[0128] 응고물 반응기로부터 방출된 마스터배치 크럼을 탈수 압출기 (프렌치 오일 머시너리 컴퍼니)에 의해 10 내지 20%의 수분으로 탈수시켰다. 압출기에서, 마스터배치 크럼은 압축되고, 크럼으로부터 스퀴징된 물은 압출기의 슬롯형 배럴을 통해 사출되었다.

[0129] 건조 및 냉각

[0130] 탈수된 응고물을 연속식 컴파운더 (패럴 연속식 혼합기 (FCM), 패럴 코포레이션)로 낙하시키고, 여기서 내림처리하여 산화방지제 (N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민 (6PPD, 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 플렉시스)) 1 phr 및 커플링제 (비스-(트리에톡시실릴프로필)테트라술퍼드 (독일 에센 소재의 에보니크 인터스트리츠로부터 입수가능한, TESPT, Si-69)) 1.5 phr과 혼합하였다. FCM에서 배출되는 내림처리한 마스터배치의 수분 함량은 약 1 내지 2%였다. 생성물을 추가로 내림처리하고 개방 밀에서 냉각시켜 건조된 엘라스토머 복합체를 형성하였다.

[0131] 실시예 4

[0132] 건조 카본 블랙 (케보트 코포레이션으로부터 입수한 N234)을 물과 혼합하고 분쇄하여 약 10 내지 15 중량%의 농도를 갖는 슬러리를 형성하였다. 슬러리를 약 3000 psig의 작동 압력에서 균질기에 공급하여 미세 분산된 카본 블랙 슬러리를 제조하고, 슬러리를 체트로서 혼합 구역으로 혼합하였다. 카본 블랙 유량 (건량 기준)은 하기 표 4에 명시하였다.

[0133] 제1 라텍스 전달

[0134] 약 27 내지 31%의 건조 고무 함량을 갖는 필드 라텍스를 응고물 반응기의 혼합 구역으로 펌핑하였다. 혼합 구역으로의 제1 고무의 전달 속도 (건조 고무 기준)는 하기 표 4에 나열하였다.

[0135] 카본 블랙 및 라텍스 혼합

[0136] 도 1에 도시된 것과 유사한 응고물 반응기의 혼합 부분 (예를 들어, 혼합 부분 (10))에서 라텍스를 카본 블랙 슬러리와 동반유동시킴으로써 카본 블랙 슬러리와 라텍스를 혼합하였다. 동반유동 과정 동안에, 카본 블랙은 라텍스로 친밀하게 혼합되고 혼합물은 응고되었다.

[0137] 제2 라텍스 전달

[0138] 필드 라텍스를 응고물 반응기의 디퓨저 부분 하류로 디퓨저의 제1 구획부와 제2 구획부 사이의 전이부 (예를 들어, 도 1에서 20a)에서 펌핑하였고, 각도 α (도 2 참조)는 7도였다. 디퓨저의 제1 구획부 (예를 들어, 도 1에서 18a)의 길이는 4 내지 8.5 인치에서 다양하고; 제2 라텍스 스트림의 혼입 전에 초래되는 체류 시간은 제2 고무의 전달 속도 (건조 고무 기준)와 함께 표 4에 나열하였다. 비교예의 상응하는 체류 시간 (즉, 디퓨저의 제1 구획부에서의 체류 시간)은 1.8×10^{-2} s였다. 제1 및 제2 라텍스, 및 카본 블랙 슬러리의 펌핑 속도는 450 내지 500 kg/hr (건량 기준)의 생산율을 달성하도록 조정하였다.

표 4

실시에	비교 실시예	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6
카본 블랙 유량 (kg/hr, 건량 기준)	153	167	197	192	197	195	195
제1 고무 유량 (kg/hr, 건조 고무 기준)	222	189	209	194	221	186	259
제2 고무 유량 (kg/hr, 건조 고무 기준)	0	64	61	66	67	92	42
제2 엘라스토머 이전의 체류 시간 (10^2 s)	---	1.8	1.9	2.4	3.0	2.4	2.2
제2 엘라스토머/ 전체 엘라스토머 (%)	0	25.2	22.5	25.4	23.3	33.3	13.9
CB 부하량 측정치 (phr)	64.5	64.4	65.3	68	64.4	65.6	63.2

[0139]

[0140]

실시에 4-1 내지 4-4에서의 결과는 도 4에 도시되어 있다. 도 4는 충전제 부하량을 최대화하기 위한 최적의 체류 시간을 명확하게 보여준다. 이러한 최대치는 상기 기재된 이론과 일관된다. 상기 이론에 따르면, 라텍스 입자의 실질적인 데코레이션 전에 제2 라텍스 스트림을 혼입하면 제2 라텍스 스트림 중의 고무 입자는 고무-충전제 집합체를 함께 결합시키기 보다는, 이들 역시 데코레이션되고, 한편 제2 라텍스 스트림이 너무 먼 하류에서 혼입된다면 응고 혼합물과 완전히 혼합되지 않는다. 실시예 4-5 및 4-6에서, 제2 고무 유동의 주입 속도는 실시예 4-3의 체류 시간과 유사한 체류 시간을 유지하면서 변화시켰다. 그 결과는 상기 기재된 이론과 일관된다; 특정량의 제2 라텍스만이 별개의 고무-충전제 집합체를 함께 응집성 응고물로 결합시키는 데에 필요하고, 추가의 제2 라텍스는 단지 최종 생성물 부하량을 희석시킨다.

[0141]

탈수

[0142]

응고물 반응기로부터 방출된 마스터배치 크럼을 탈수 압출기 (프렌치 오일 머시너리 컴퍼니)에 의해 10 내지 20%의 수분으로 탈수시켰다. 압출기에서, 마스터배치 크럼은 압축되고, 크럼으로부터 스퀴징된 물은 압출기의 슬롯형 배럴을 통해 사출되었다.

[0143]

건조 및 냉각

[0144]

탈수된 응고물을 연속식 컴파운더 (패럴 연속식 혼합기 (FCM), 패럴 코포레이션)로 낙하시키고, 여기서 내림처리하여 산화방지제 (N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민 (6PPD, 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 플렉시스)) 1 phr과 혼합하였다. FCM에서 배출되는 내림처리한 마스터배치의 수분 함량은 약 1 내지 2%였다. 생성물을 추가로 내림처리하고 개방 밀에서 냉각시켜 건조된 엘라스토머 복합체를 형성하였다. 실제 카본 블랙 부하 수준은 건조된 엘라스토머 복합체 상의 TGA에 의해 측정하였고 이를 표 4에 나열하였다. 건조된 엘라스토머 복합체를 가황하였다; 가황 엘라스토머 복합체의 기계적 성질 (예를 들어, 탄젠트 델타, 300% 및 100% 변형율에서의 응력의 비율)은 보다 적은 충전제 부하량을 가지며 제2 라텍스를 사용하지 않는 것을 제외하고는 동일한 기법을 사용하여 제조된 가황 엘라스토머 복합체의 것과 유사하게 부하량에 따른 변화를 나타냈다. 제2 라텍스 주입의 사용은 최종 고무 배합물의 성능을 희생시키지 않으면서 보다 고함량으로 부하된 엘라스토머 복합체의 제조를 가능하게 한다.

[0145]

실시예 5

[0146]

본 실시예는 본 발명에 따라 제조된 고 부피 분율의 카본 블랙을 갖는 엘라스토머 복합체를 포함하는 고무 조성물 성질의 개선을, 대조군 샘플을 제조하기 위해 실시예 4에서 사용된 습식 혼합 방법에 의해 제조된 보다 적은 부피 분율의 카본 블랙을 갖는 엘라스토머 복합체를 기재로 하는 고무 조성물을 포함하는 타이어의 이미 개선된 성질 및 건식 혼합에 의해 제조된 가황 고무 조성물과 비교하여 보여준다.

[0147]

마스터배치의 제조

[0148]

마스터배치 A는 하기와 같이, 실시예 1에 따라 제조하였다.

[0149]

- 마스터배치 A1은 표 2D의 N234 (CB 부하량 측정치 66.1 phr)에 상응하고,

- [0150] - 마스터배치 A2는 표 2F의 실험용 블랙 1 (CB 부하량 측정치 59 phr)에 상응하고,
- [0151] - 마스터배치 A3는 표 2F의 N134 (CB 부하량 측정치 64.4 phr)에 상응한다.
- [0152] 마스터배치 B는 하기와 같이, 대조군 샘플을 제조하기 위해 실시예 4에서 사용된 습식 혼합 방법에 따라서 동일한 카본 블랙 및 동일한 필드 라텍스를 사용하여 제조하였다.
- [0153] - 마스터배치 B1은 N234 50 phr을 포함하고,
- [0154] - 마스터배치 B2는 실험용 블랙 1 49 phr을 포함하고,
- [0155] - 마스터배치 B3는 N134 50 phr을 포함한다.
- [0156] 고무 조성물의 제조
- [0157] 이어지는 시험은 하기 방식으로 수행하였다: 디엔 엘라스토머 및 보강 충전제 또는 디엔 엘라스토머 및 보강 충전제를 포함하는 마스터배치를 70% 충전되고 초기 용기 온도가 대략 50℃인 내부 혼합기에 혼입하고, 이어서 1 분간 혼련한 후에, 황 및 술펜아미드 1차 촉진제를 제외한 다양한 다른 성분들을 혼입하였다. 그 후에 대략 165℃의 최대 "강하" 온도에 도달할 때까지 열역학적 작업 (비생산성 단계)을 1 또는 2단계에서 수행하였다 (충 혼련 시간은 대략 5분임).
- [0158] 이렇게 수득된 혼합물을 회수하고 냉각시킨 후에, 황 및 술펜아미드 촉진제를 30℃에서 외부 혼합기 (호모피니셔(homofinisher)) 상에서 첨가하고, 배합된 혼합물을 3 내지 4분 동안 혼합하였다 (생산성 단계).
- [0159] 조성물을 이어서 그의 물리적 또는 기계적 성질의 측정을 위해, 플라크 (2 내지 3 mm의 두께)의 형태로 캘린더링하였다.
- [0160] 고무 조성물
- [0161] 고무 조성물 CA1 내지 CA3 및 CB1 내지 CB3는 각각 마스터배치 A1 내지 A3 및 B1 내지 B3를 사용하여 제조하였다. 비교용 고무 조성물 CD1 내지 CD3 및 CE1 내지 CE3는 건조 형태의 동일한 카본 블랙 및 고체 천연 고무로부터 건식 혼합 방법을 사용하여 제조하였다.
- [0162] 따라서 모든 조성물은 천연 고무 (마스터배치 형태 또는 고체 형태로 혼입됨) 100 phr 및 하기 표 5에 나타난 바와 같이 상이한 등급의 카본 블랙을 포함하였다.

표 5

조성물	CD1	CB1	CE1	CA1	CD2	CB2	CE2	CA2	CD3	CB3	CE3	CA3
N234 (phr)	50	50	66	66,1	-	-	-	-	-	-	-	-
실험용 블랙 1 (phr)	-	-	-	-	49	49	59	59	-	-	-	-
N134 (phr)	-	-	-	-	-	-	-	-	50	50	64	64,4

- [0163]
- [0164] 상기의 모든 조성물은 또한 표 6에 나타난 추가 성분을 포함하였다.

표 6

성분	양 (phr)
6 PPD	2,0
스테아르산	2,5
ZnO	3,0
CBS* (촉진제)	1,2
황	1,2

* N-시클로헥실-2-벤조티아졸술펜아미드
(플렉시스: "산토큐어(Santocure)" CBS)

- [0165]

- [0166] 고무 조성물의 특징화
- [0167] 디엔 고무 조성물을 하기 지시된 바와 같이, 경화 전 및 경화 후에 특징화하였다.
- [0168] 1. 무니(Mooney) 가소성
- [0169] 문헌 [French Standard NF T 43-005 (1991)]에 개시된 바와 같이 진동식 점조도측정기를 사용하였다. 무니 가소성 측정은 하기 원리에 따라 수행하였다: 미가공 상태 (즉, 경화 전)의 조성물을 100℃로 가열한 원통형 챔버에서 성형하였다. 1분간 예비가열한 후에, 로터를 시험편 내에서 2회 회전/분으로 회전시키고 이러한 운동을 유지하기 위한 작동 토크를 4분간 회전시킨 후에 측정하였다. 무니 가소성 (ML 1+4)은 "무니 단위" (MU, 1 MU = 0.83 뉴턴.미터)로 표시된다.
- [0170] 2. 분산도
- [0171] 공지된 방식으로, 고무 매트릭스 중의 충전제 분산도를 표준 ISO 11345에 따라 문헌 [S. Otto and Al in Kautschuk Gummi Kunststoffe, 58 Jahrgang, NR 7-8/2005]의 "New Reference value for the description of Filler Dispersion with the Dispergrader 1000NT"라는 표제하의 논문에 개시된 방법에 따라서, 레티큘레이션(reticulation) 후에, 측정된 Z 값으로 나타낼 수 있다.
- [0172] Z 값은 하기 방정식에 따라, 다이니소 컴퍼니(Dynisco company)에 의해 그의 절차 및 운용 소프트웨어 "disperDATA"와 함께 제공된 장치 "디스퍼그레이더(disperGRADER)+"로 측정한 비분산 영역의 백분율로부터 계산한다.
- [0173]
$$Z = 100 - (\text{비분산 영역의 백분율})/0.35$$
- [0174] 비분산 영역의 백분율은 관찰 표면에 대하여 30°의 각도로 광원을 구비한 카메라를 사용하여 측정하였다. 밝은 점은 충전제 및 응집체와 관련이 있고, 반면에 흑색 백그라운드는 고무 매트릭스와 관련이 있다; 수치적 처리에 의해 이미지를 흑백 이미지로 전환시키고, 에스. 오토(S. Otto)의 상기 언급된 문헌에 개시된 바와 같이, 비분산 영역의 백분율을 측정하였다.
- [0175] Z 값이 클수록, 고무 매트릭스 중에서 충전제의 분산도는 우수하다 (Z 값 100은 완전한 혼합에 상응하고 Z 값 0은 불량한 혼합에 상응함).
- [0176] 3. 유동 측정
- [0177] 표준 DIN 53529 - 파트 3 (1983년 6월)에 따라서, 진동식 디스크 유동계를 사용하여 150℃에서 측정을 수행하였다. 시간에 대한 함수로서 유동계의 토크 변화는 가황 반응의 결과로서 조성물의 강성도 변화를 설명해준다. 표준 DIN 53529 - 파트 2 (1983년 3월)에 따라 측정을 처리하였다: "ti"는 유도 시간, 즉 가황 반응의 개시를 위해 필요한 시간이고; t_α (예를 들어, t₉₀)는 α%의 전환율, 즉 최소 토크와 최대 토크 사이의 차이 α% (예를 들어, 90%)를 달성하기 위해 필요한 시간이다. 가황 반응속도론의 평가를 가능하게 하는, 1차반응으로 30% 내지 80%의 전환율이 계산된 전환율 상수 (분⁻¹로 나타낸 K) 또한 측정되었다.
- [0178] 4. 인장 시험
- [0179] 본 인장 시험으로 탄성 응력 및 파단시의 성질을 측정할 수 있다. 달리 명시하지 않는 한, 본 시험은 문헌 [French Standard NF T 46-002, 1988, Sep.]에 따라 수행하였다. 공칭 시컨트 계수(secant moduli) (또는 겔 보기 응력, MPa)는 10% 신장율 (M10으로 나타냄), 100% 신장율 (M100으로 나타냄) 및 300% 신장율 (M300으로 나타냄)에서의 2차 신장 (즉, 측정하는 동안에 예상되는 확장도에 맞춘 사이클 후에)에서 측정하였다.
- [0180] 150℃에서 40분 동안 경화하기 전 및 그 후에 측정된 성질을 표 7, 8 및 9에 제공하였다 (각각의 표는 하나의 특정한 카본 블랙 등급에 상응함).

표 7

조성물 (N234 사용):	CD1	CB1	개선율 (%)	CE1	CA1	개선율 (%)
경화 전의 성질						
무너 (MU)	45	38	15	67	46	31
경화 성질						
T ₉₀ (min)	55	48	13	54	43	20
K (min ⁻¹)	0.11	0.14	27	0.11	0.15	36
경화 후의 성질:						
Z 값	60	84	40	68	96	41
M300 (MPa)	2.92	3.22	10	4.27	4.89	14
M300 /M100	1.25	1.41	13	1.21	1.46	21

표 8

조성분 : (시험용 블록 1 사용)	CD2	CB2	개선율 (%)	CE2	CA2	개선율 (%)
경화 전의 성질						
무너 (MU)	52	43	17	60	46	23
경화 성질						
T ₉₀ (min)	59	52	17	60	45	25
K (min ⁻¹)	0.10	0.12	20	0.10	0.14	40
경화 후의 성질 :						
Z 값	57	77	35	53	86	62
M300 (MPa)	2.96	3.33	12	3.48	4.04	16
M300 /M100	1.29	1.52	18	1.27	1.52	20

표 9

조성물 : (N134 사용)	CD3	CB3	개선율 (%)	CE3	CA3	개선율 (%)
경화 전의 성질						
무니 (MU)	47	37	21	69	46	33
경화 성질						
T ₉₀ (min)	55	47	14	55	45	18
K (min ⁻¹)	0.11	0.14	27	0.10	0.14	40
경화 후의 성질 :						
Z 값	65	81	25	58	95	64
M300 (MPa)	2.91	2.57	12	4.19	4.97	19
M300 / M100	1.30	1.21	7	1.26	1.54	22

[0183]

[0184]

습식 혼합 방법으로 제조된 모든 조성물 (CA1 내지 CA3 및 CB1 내지 CB3)은, 동일한 성분을 갖지만 건식 혼합 방법에 의해 제조된 조성물 (CD1 내지 CD3 및 CE1 내지 CE3)과 비교하였을 때, 상기 언급된 모든 성질의 개선을 보였음을 알 수 있다: 분산도 (Z 값으로 나타냄), 가공성 (무니), 유동 측정 (T₉₀ 및 K) 및 보강성 (M300 및 M300/M100). 따라서, 본 발명의 방법에 의해 가능해진 카본 블랙의 고 부하는 미국 특허 제6,048,923호에 개시된 유형의 습식 혼합 기계적 응고 방법에 의해 달성되는 개선을 유지한다.

[0185]

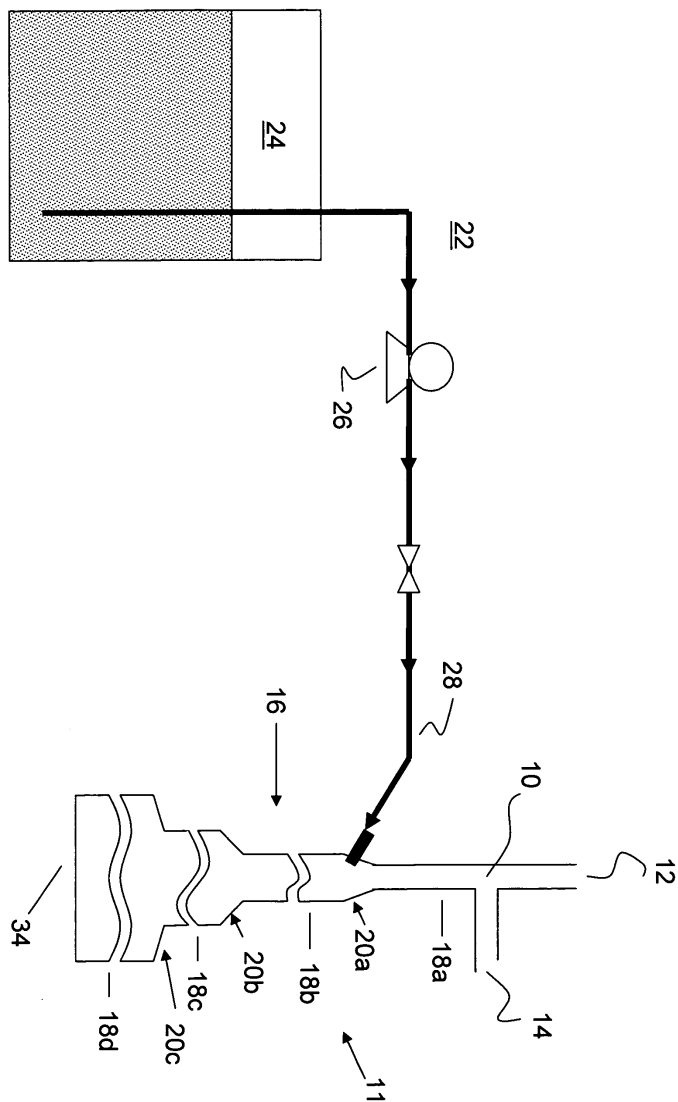
게다가, 습식 혼합 방법에 의해 제조된 배합물을 건식 혼합 방법에 의해 제조된 배합물과 비교하였을 때, 상기 논의된 모든 성질에 대하여, 고 부하의 카본 블랙으로 달성된 개선율은 저 부하의 카본 블랙으로 달성된 것보다 높다.

[0186]

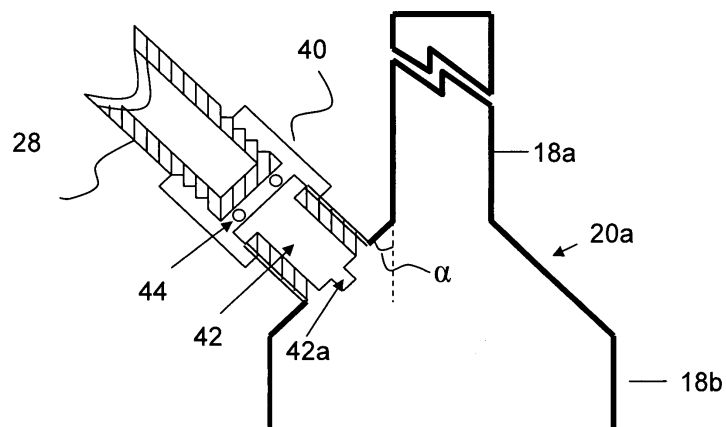
본 발명의 바람직한 실시양태의 상기 상세한 설명은 예시 및 설명을 목적으로 제공되었다. 이는 완전한 것으로 또는 기재된 형태 그대로 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다. 상기 교시내용에 비추어 변화 및 변형이 가능하거나, 또는 본 발명의 실시로부터 변화 및 변형될 수 있다. 당업자가 다양한 실시양태에서 고려되는 특정한 용도에 맞추어 다양하게 변화시키면서 본 발명을 사용할 수 있도록 본 발명의 원리 및 그의 실제 적용을 설명하기 위해 실시양태가 선택 및 기재되었다. 본 발명의 범주는 본원에 첨부된 특허청구범위 및 그의 등가범위에 의해 한정하고자 한다.

도면

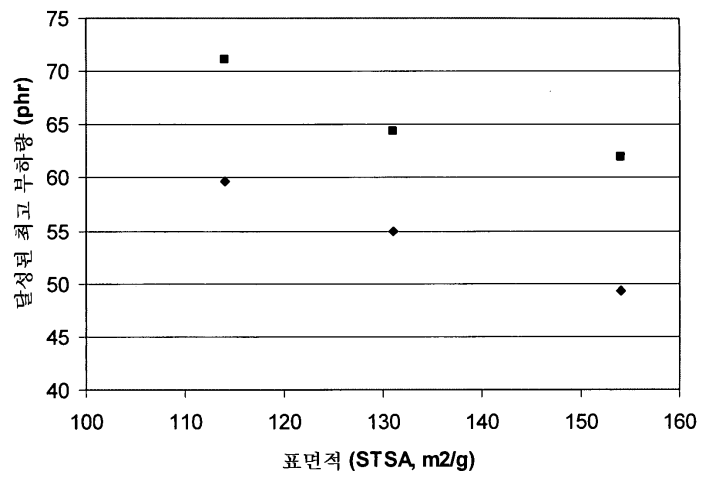
도면1



도면2



도면3



도면4

