



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년06월24일

(11) 등록번호 10-2678129

(24) 등록일자 2024년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 9/06 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
C08L 93/00 (2006.01) *C08L 93/04* (2006.01)
B29K 9/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08L 9/06 (2013.01)
B29B 7/005 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7022194

(22) 출원일자(국제) 2016년12월30일

심사청구일자 2021년12월27일

(85) 번역문제출일자 2018년07월31일

(65) 공개번호 10-2018-0103942

(43) 공개일자 2018년09월19일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/069598

(87) 국제공개번호 WO 2017/117578

국제공개일자 2017년07월06일

(30) 우선권주장

62/273,680 2015년12월31일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP10219045 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

크라톤 케미칼, 엘엘씨

미국 플로리다 잭슨빌 사우스사이드 불러바드
9000 스위트 1200 (우편번호 32256)

(72) 발명자

필리-울프, 볼프강

네덜란드 1322 씨이 알메레 트란지스터스트라트
16

(74) 대리인

특허법인차, 차윤근

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 수지 신전된 고무 조성물 및 이것으로 제조된 타이어 고무 조성물

(57) 요약

고무 화합물을 신전제 화합물과 조합하여 혼합물을 제조하는 단계; 이 혼합물을 건조하여 건조된 혼합물을 제조하는 단계; 및 이 혼합물을 성형하는 단계를 포함하고, 상기 신전제 화합물이 유리전이온도가 -70°C 이상이고 산가가 50mg KOH/g 이하인 천연 또는 탄화수소 수지를 포함하고, 혼합물이 입자 또는 베일로 성형되는, 성형된 고무 조성물을 제조하는 방법.

(52) CPC특허분류

B29B 7/7495 (2013.01)

B29B 9/12 (2013.01)

B29D 30/0601 (2013.01)

B60C 1/00 (2013.01)

C08L 93/00 (2019.08)

C08L 93/04 (2013.01)

B29K 2009/06 (2019.01)

C08L 2205/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

i) 하기를 포함하는, 성형된 고무 조성물을 제조하는 단계:

고무 화합물을 유기 용매 중 신전제(extender) 화합물과 조합하여 혼합물을 제조하는 단계로서, 상기 신전제 화합물이, 유리전이온도가 -70°C 내지 120°C 이고 산가가 50 mg KOH/g 이하인 천연 또는 탄화수소 수지를 포함하는 것인, 단계,

상기 혼합물을 건조하여 건조된 혼합물을 제조하는 단계, 및

상기 건조된 혼합물을 입자, 과립, 베일(bale), 박편(flake) 또는 블록으로 성형하는 단계;

ii) 입자, 과립, 베일, 박편 또는 블록으로 성형된 상기 고무 조성물을, 경화 보조제, 가공 첨가제, 충전제, 안료, 강화 물질, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 첨가제와 배합하여 타이어 고무 조성물을 제조하는 단계;

iii) 상기 타이어 고무 조성물을 타이어 구성요소(component)로 몰딩하는 단계; 및

iv) 상기 타이어 구성요소를 경화하는 단계

를 포함하는, 타이어의 제조 방법으로서,

상기 천연 또는 탄화수소 수지가 지방족 탄화수소 수지, 방향족 수지, 고리지방족 수지, 테르펜 수지, 올리고에스테르, 로진, 로진 에스테르, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, 상기 천연 또는 탄화수소 수지가 상기 성형된 고무 조성물에 균일하게 분포되어 있는 것이고,

상기 타이어의 제조 방법은 상기 천연 또는 탄화수소 수지 외에 다른 신전제 화합물의 첨가를 배제하는 것인, 타이어의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 천연 또는 탄화수소 수지가 분자량(M_w)이 400 내지 2000 돌턴 범위이고 유리전이온도(T_g)가 -10 내지 100°C 인, 타이어의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수지가 천연 기원인, 타이어의 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 천연 또는 탄화수소 수지가 1 내지 75 phr 범위의 양으로 존재하는 것인, 타이어의 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 천연 또는 탄화수소 수지가 상기 지방족 탄화수소 수지를 포함하는 것인, 타이어의 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 천연 또는 탄화수소 수지가 상기 방향족 수지를 포함하는 것인, 타이어의 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 천연 또는 탄화수소 수지가 테르펜, 이환형 테르펜, 일환형 테르펜, δ -2-카렌, δ -3-카렌, 디펜텐, 리모넨, 미르센, β -펠란드렌, α -피넨, β -피넨, α -테르피넨, γ -테르피넨 또는 테르

피놀렌을 포함하는 것인, 타이어의 제조 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 천연 또는 탄화수소 수지가, 올리고테르펜 수지, 테르펜 탄화수소 수지, 테르펜 페놀계 수지, 스티렌화된 테르펜, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 타이어의 제조 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 천연 또는 탄화수소 수지가 로진 에스테르인, 타이어의 제조 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 로진 에스테르가, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨, 트리펜타에리스리톨, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 만니톨, 소르비톨, 및 이들의 조합들로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 다가 알코올과 로진의 에스테르인, 타이어의 제조 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 고무 화합물이 스티렌 부타디엔 공중합체를 포함하는 것인, 타이어의 제조 방법.

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] **관련 출원에 대한 참조 설명**

[0002] 본 출원은 모든 목적들을 위해 전문이 본원에 참고인용된, 2015년 12월 31일에 출원된 미국 가출원 62/273,680의 우선권을 주장한다.

[0003] **분야**

[0004] 본원 발명은 타이어 구성요소를 위한 고무 조성물, 타이어 고무 조성물, 및 더 구체적으로 타이어 트레드 조성물 및 본원 발명에 따른 조성물을 사용하여 제조한 타이어 분야에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 타이어 구성요소(components)의 고무 조성물은 일반적으로 여러 단계들로 제조된다. 제1 단계는 일반적으로 미경화된 고무 조성물의 생산이다. 고무 제조 플랜트에서 탄성중합체는 처리되어 미경화 고무를 형성한다. 현재 타이어 산업에 사용되는 고무 조성물은 분자량이 비교적 높아서 매우 점성이다. 고무를 취급할 수 있도록 하기 위해, 고무 제조 플랜트에서는 워크업(work up) 동안 고무에 가공유(processing oil)를 첨가한다. 이러한 가공유는 점도를 저하시켜 내장 고무 혼합기와 같은 종래의 고무 가공 장치, 고무 화합물 배합기 또는 타이어 제조업체에서 일어날 수 있는 개방 물 혼합, 압출 및 캘린더 가공으로 조성물이 더 쉽게 가공될 수 있게 한다. 상기 오일 신전된 고무 조성물은 타이어 제조업체에 운송하기 위해 건조되어 입자, 과립, 박편(flake), 블록(block) 등으로 성형된다.

[0006] 제2 단계는 일반적으로 타이어 제조업체에 의한 배합(compounding)을 포함한다. 오일 신전된 고무 조성물은 타이어 제조 회사로 수송된다. 타이어 회사는 이 고무 조성물을 충전제, 황과 같은 경화제, 활성화제, 지연제 및 가속화제, 오일과 같은 가공 첨가제, 수지(예, 점착화 수지), 실리카 및 가소제, 안료, 가공보조제, 가소제 및 카본블랙과 같은 강화 물질과 같은 첨가제와 배합하고, 다양한 성분들을 블렌딩하여 배합된 고무 조성물, 즉 고무 트레드(tread) 조성물과 같은 타이어 고무 조성물, 내장 라이너 조성물 등을 제조한다. 마지막 단계는 일반적으로 타이어 제조업체가 타이어를 빌딩(building)하는 단계를 수반한다. 타이어는 다양한 타이어 고무 조성물에 의해 빌딩되고 성형되고, 몰딩되고, 마지막으로 타이어는 경화되어 타이어를 생산한다.

[0007] 전술한 바와 같이, 종래 다양한 타이어 구성요소들에 사용된 고무 포물레이션은 통상적인 가공유를 이용하여 고무를 연화 및 신전시키도록 설계되었다. 일반적으로, 특정 함량의 다환형 방향족(PCA) 화합물 또는 다방향족 탄화수소(PAH)를 가진 방향족 가공유가 사용되었다. 예컨대, 높은 방향족 오일 및 고무 조성물과 이를 이용한 오일 신전된 합성 고무를 개시하는 US 6,103,808을 참조한다.

[0008] 고무 가공 동안 신전유(extender oil)로서 사용되는 것 외에, 이 오일들은 고무의 배합을 용이하게 하는 가공보조제 및 가황 후 고무 화합물의 기계적 성질을 변형시키는 가소제로서 타이어 산업에 이용될 수 있다. 이러한 오일들은 또한 타이어 화합물의 점탄성 성질에 영향을 주기 위해 사용될 수도 있다. 신전유의 방향족 함량은 웨트 그립(wet grip) 성질을 향상시킬 수 있다. 합성 고무의 신전 및 고무 화합물의 가공에 사용된 오일의 본질은 동일할 수 있다.

[0009] 광유는 그 유형별로 분류된다: 방향족, 나프텐계 및 파라핀계. 가장 흔히 사용되는 것은 정제유 방향족 추출물(distillate aromatic extract: DAE) 오일로서, 이는 높은 다환형 방향족 탄화수소(PAH) 함량을 가진 가공유이다. 이 DAE 오일은 이 PAH 함량때문에 환경 및 사람의 건강에 좋지 않은 영향을 미치는 것으로 생각된다. 최근, 규제적, 환경적 및 사회적 관심은 PAH 함량이 낮은 가공유의 사용을 필요로 했다. 결과적으로, 고무 및 타이어 산업에서는 런던의 에너지협회의 시험방법 IP346에 따라 측정된 DMSO 추출물 함량이 3% 초과인 가공유의 사용을 중단할 것을 요구한다. 타이어 산업은 매년 약 백만 미터톤의 DAE가 대체되어야 하는 DAE의 전환이 필요하기 때문에 주된 도전과제에 직면한 것으로 추정되었다.

[0010] 예컨대, US 5,504,135는 100°C에서 동점도(kinematic viscosity)가 32 내지 50 cSt이고 다핵성 방향족 화합물이 3중량% 미만이고 고무 화합물, 특히 방향족 고무의 가공유로서 이용되는 오일 조성물을 개시한다.

[0011] US 2001/0023307은 IP 346 방법으로 측정 시, 다환형 방향족(PCA)의 함량이 3 질량% 미만이고 방향족 탄화수소가 풍부한 고무 가공유, 및 이를 생산하는 방법을 개시한다.

[0012] US 2002/0045697은 방향족 가공유를 포함하지 않고, 적어도 하나의 디엔 탄성중합체, 충전제로서 적어도 미세 분산된 침강 실리카 및 카본, 연화제, 적어도 하나의 실란 커플링제, 및 추가로 일반 첨가제를 포함하는 황-가황성 고무 조성물 및 이의 생산 방법을 개시한다.

- [0013] US 6,399,697은 다환형 방향족 화합물의 함량이 3중량% 미만, 방향족 탄화수소의 함량이 18중량% 이상, 극성 화합물의 함량이 11 내지 25 중량% 사이, 100℃에서 동점도가 10 내지 70 mm²/s 사이, 인화점 210℃ 이상이라는 요건들을 만족시키는 가공유를 개시한다.
- [0014] US 2005/0145312는 타이어 구성요소용 고무 조성물에 관한 것이다. 이 고무 중에서 신전유의 일부는 대두유로 대체되었고, 고무에 일반적으로 존재하는 카본 블랙의 일부는 전분/가소제 복합물로 대체되었다.
- [0015] US 4,478,993은 고무 포물레이션들에서 오일의 완전 또는 부분 대체물로서 탈카르복시화된 로진의 사용을 개시한다.
- [0016] US 4,515,713은 중합체, 더 구체적으로 타이어 트레드 포물레이션에 신전유로서 사용될 수 있는 탈카르복시화된 로진 산을 개시한다.
- [0017] WO2002/10277은 공기 타이어 내장 라이너로 사용하기 위한 부틸 탄성중합체를 기술한다. 생강도(green strength) 및 저온 유동성을 향상시키기 위해 스티렌 수지가 부틸 중합체 조성물에 첨가된다. 선택적으로, 공기 비투과성을 손상시키지 않기 위해 조성물에 7phr 이하의 신전유가 첨가된다. 실시예들에서 신전유는 스티렌 중합체로 대체되었다.
- [0018] 고무 가공동안 이러한 신전유의 사용을 대체하기 위해 타이어 산업은 처리된 정제유 방향족 추출물(TDAE) 및 중간 추출 용매화물(MES) 오일을 사용하기 시작했다. 이러한 오일들은 둘 다 회전 저항은 우수하지만, 불행히도 웨트 그립성이 나쁜 타이어를 제공한다. 다른 가능한 대체제로서 잔류 방향족 추출물(RAE) 오일이 제공되고, 이 오일은 최소 양호한 회전 저항 성질을 가진 다른 오일들보다 우수한 웨트 그립 성질을 제공한다.
- [0019] 하지만, 낮은 PAH 함량의 오일을 사용하는 변화에서, 고무 화합물 성능의 약간의 손실이 확인되었다. 이러한 낮은 PAH 함량의 오일을 제공하기 위해, 낮은 PAH 오일의 사용을 수반하면서 바람직한 성능 수준을 제공하는 새로운 고무 화합물의 개발이 필요하다.
- [0020] 이러한 사양을 만족시키는 가장 상업적으로 바람직한 대체 오일은 일반적으로 웨트 그립이 저하된 타이어를 제공한다. 이에 대부분의 신규 오일은 여전히 비-재생성 광유를 기반으로 한다.
- [0021] 최종 고무 조성물에 비-재생성 광유의 양을 저하시키기 위해, 고무 조성물에서 가공 보조제로 사용되는 가공유를 대체할 여러 다른 화합물이 제안되었다.
- [0022] 타이어 고무 산업의 다른 개발은 존재하는 가공유의 감소 또는 가공유 대체의 결과로서 나타나는 물성의 손상을 보상하기 위해 배합 동안 첨가제의 양을 증가시키는 경향이다. 예를 들어, 웨트 트랙션 및 회전 저항과 같은 최종 타이어의 물성을 향상시키기 위해 배합 동안 트레드 향상 첨가제(TEA)의 양을 증가시킨다. 하지만, 종래의 고무 조성물은 항상 특정한 양의 신전유, 예컨대 보통 37.5phr을 스티렌 부타디엔 고무에 포함하므로, 고무 조성물에 첨가될 수 있는 TEA의 최대량이 제한된다. 일반적으로 말하면, 오일 신전된 고무 조성물에 최대 20phr TEA가 배합동안 첨가될 수 있다.
- [0023] WO2010/144890에는 스티렌 부타디엔 고무 및 천연 고무를 포함하는 오일 신전 블렌드에 트레드 향상 첨가제로서 불포화 지방족, 고리지방족 및 이고리지방족 탄화수소, 및/또는 올레핀계 불포화 비산성 테르펜 화합물, 비닐 방향족 탄화수소 및 페놀계 화합물을 포함하는 첨가제가 포함되는 타이어 트레드 조성물이 개시된다.
- [0024] US 4,324,710에서는 통상적인 트레드 플라이 스킴(tread ply skim)을 형성하기 위해 배합동안 고용용 지방족 탄화수소 불용성 수지가 다른 가공유와 함께 천연 고무 마스터배치에 첨가되었다.
- [0025] US 4,419,470에서는 낮은 산가의 저 연화 열가소성 수지가 고무 스톱에 첨가되었다. 상기 수지는 타이어 제조의 고무 스톱에 보통 사용되는 석유계 수지 및 가공유를 대체하기 위해 사용된다. 이 수지는 최종 카본블랙 첨가 후, 즉 배합 동안 첨가된다. 실시예들에서는 종래의 천연 고무에 SBR-오일 신전된(15phr 나프텐계 가공유로 신전된) 고무 블렌드 첨가제가 배합된다. 첨가제들 중 하나는 나프텐계 가공유이다. 첨가제로서 첨가되는 나프텐계 가공유의 절반은 수지로 대체된다.
- [0026] US 6,239,203에는 배합 동안 건조 분리된 황-가황성 고무에 30phr 이하의 C12-C39 알코올 및 황을 분산시키고 이 고무를 경화시켜 타이어 트레드 화합물의 경화된 고무의 내마모성을 향상시키는 방법이 개시된다. 알코올은 가공유 대신에 사용된다.
- [0027] US 6,057,392에는 가공유 대신에 0.5 내지 50 phr의 지방산 에스테르가 첨가되는 고무 조성물이 기술된다. 실시예들에서는 오일 신전된(37.5phr 방향족 오일로) 스티렌/부타디엔 공중합체 탄성중합체 및 폴리이소프렌이 사용

된다. 배합 동안 사용되는 가공유는 지방산 에스테르로 대체된다.

[0028] WO 2012/050657은 예컨대 타이어 트레드 및 타이어 측벽용의 탄성중합체 조성물을 기술한다. 탄화수소 중합체 변형체가 배합 동안 추가로, 또는 다른 가공 보조제 및 오일의 대체재로서 첨가된다. 탄화수소 중합체 변형체는 적어도 하나의 피페릴렌 성분, 적어도 하나의 환형 펜타디엔 성분 및 적어도 하나의 방향족 성분으로 이루어진 인터폴리머(interpolymer)이다. 연화점은 80 내지 160℃이고, 분자량(M_w)은 10,000 초과이며, 적어도 1mol%의 방향족 수소를 보유한다. 탄화수소 중합체 변형체는 오일 신전된 고무 및 비-오일 신전된 고무 모두에 첨가된다.

[0029] WO 2011/130525에서는 톨유 피치를 포함하는 가공유를 포함한 고무 조성물이 기술된다. 톨유 피치는 고무 조성물에서 신전제로서 존재하는 오일 및 배합 동안 가공유로서 존재하는 오일을 대체할 수 있다.

[0030] WO2015/124679에서는 배합 동안 가소제 조합이 가소화 오일 및 탄화수소 수지 형태로 첨가되는 고무 조성물이 개시된다.

[0031] 또한, 촉망받는 후보 TEA들은 종종 가공성으로 만들기 위해 특히 더 많은 첨가제의 사용을 필요로 하는 물성을 갖고 있다. 예를 들어, 촉망받는 TEA들은 먼지(dusting) 문제가 있거나, 재응집 또는 소결되기 쉽다. 이러한 가공 문제를 피하기 위해, TEA의 최대 총량을 더 낮추기 위한 첨가제들이 사용되어야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0032] 이에 당해 산업에는 타이어 고무 조성물에 존재할 수 있는 TEA의 양 및 종류의 증가가 요구된다.

과제의 해결 수단

[0033] 본원 발명은 고무 화합물과 신전제 화합물을 배합하여 혼합물을 제조하는 단계; 이 혼합물을 건조하여 건조된 혼합물을 제조하는 단계; 및 이 혼합물을 성형하는 단계를 포함하고, 상기 신전제 화합물은 천연 또는 탄화수소 수지를 포함하고, 이 수지는 유리전이온도가 약 -70℃ 내지 약 +120℃이고, 산가가 50mg KOH/g 이하이며, 혼합물이 입자 또는 베일(bale)로 성형되는, 성형된 고무 조성물을 제조하는 방법이 개시된다.

[0034] 또한, 본원 발명은 고무 화합물과 신전제 화합물을 배합하는 단계를 포함하고, 신전제 화합물이 천연 또는 탄화수소 수지를 포함하고, 이 수지는 유리전이온도가 약 -10℃ 이상이고 산가가 50mg KOH/g 이하의 수지 농도이며, 신전제 화합물이 약 10phr 초과 양으로 존재하는, 타이어 고무 조성물을 제조하는 방법이 개시된다.

[0035] 또한, 본원 발명은 고무 화합물과 신전제 화합물을 배합하여 혼합물을 제조하고, 이때 신전제 화합물은 천연 또는 탄화수소 수지를 포함하고, 이 수지는 유리전이온도가 약 -10℃ 이상이고 산가가 50mg KOH/g 이하인 단계; 이 혼합물을 건조하여 건조된 혼합물을 제조하는 단계; 및 b) 이 혼합물을 입자로 성형하는 단계; 및 c) 입자를 타이어 구성요소로 물딩하고 물딩된 입자를 경화시키는 단계를 포함하여, 성형된 고무 조성물을 제조하는 것을 포함하여 타이어를 제조하는 방법이 개시된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본원에 기술된 몇몇 측면들은 고무 가공에서 광유의 지속가능한 대체재로서, 유리전이온도가 적어도 -10℃이고 산가가 50mg KOH/g 이하(또는 유리전이온도(T_g)가 0℃ 이하이고 분자량이 적어도 300 돌턴(M_w))인 천연 또는 탄화수소 수지의 용도에 관한 것이다. 본원 발명의 다른 측면들은 타이어 고무 조성물 및 타이어 트레드 조성물의 성능 특성을 향상시키기 위해, 분자량이 400 내지 2000 돌턴(M_w) 범위이고 유리전이온도(T_g)가 -10 내지 100℃ 사이이고, 대안적으로 유리전이온도가 적어도 -10℃이고 산가가 50mg KOH/g 이하(또는 유리전이온도(T_g)가 0℃ 이하이고 분자량이 적어도 300 돌턴(M_w))인, 천연 또는 탄화수소 수지의 용도에 관한 것이다. 본원 발명의 특히 다른 측면들은 타이어의 지속력 계수(sustainability factor)를 증가시키는데 사용되는 상기 수지들과 광유의 블렌드의 용도에 관한 것이다.

[0037] 본원 발명은 디엔 고무 및 신전제 화합물을 포함하고, 이 신전제 화합물이 천연 또는 탄화수소 수지를 포함하고, 이 수지가 유리전이온도가 적어도 -10℃이고 산가가 50mg KOH/g 이하인(또는 유리전이온도(T_g)가 0℃ 이하이고 분자량이 적어도 300 돌턴(M_w))인) 고무 조성물을 개시한다.

[0038] 유리전이온도가 적어도 -10℃이고 산가가 50mg KOH/g 이하인(또는 유리전이온도(T_g)가 0℃ 이하이고 분자량이

적어도 300 돌턴(Mw)인) 천연 또는 탄화수소 수지는 고무 조성물의 제조 동안 고무의 가공성을 보장한다. 본원에 개시된 종류의 천연 또는 탄화수소 수지는 광유와 달리, 환경에 해를 주지 않아서, 본 출원의 지속가능한 광유 대체재를 제공한다.

[0039] 이러한 종류의 수지의 비제한적 예는 지방족 탄화수소 수지, 페놀계 수지, 쿠마론-인덴 수지, C9 수지, C5 수지, 방향족 수지, 예컨대 알파-메틸 스티렌 수지, 고리지방족 수지, 테르펜 수지, 올리고에스테르 수지, 로진 및/또는 로진 에스테르이다.

[0040] 수지는 하나의 측면에서 우수한 점도 저하 특성과 물성 향상 효과로 인해, 알파-메틸 스티렌 수지, 테르펜 수지, 올리고에스테르 수지, 로진 및/또는 로진 에스테르를 포함한다. 한 측면에서, 본원 발명에 사용하기에 적합한 수지는 용융 점도가 ASTM D1084에 따라 유리전이온도 이상인 약 100℃에서 측정했을 때 약 500 mPas 내지 약 30000 mPas, 대안적으로 약 500 mPas 내지 약 5000 mPas, 대안적으로 약 2000 mPas 내지 약 30000 mPas, 또는 대안적으로 약 10000 mPas 내지 약 50000 mPas일 수 있다.

[0041] 하나의 측면에서, 본원에 개시된 유형의 방법은 높은 Tg(예컨대, 약 +100℃ 초과) 또는 높은 연화점(예, 약 +155℃ 초과)을 가진 수지의 사용을 허용하며, 이는 반응성 실란과 같은 첨가제의 존재로 인한 재료의 스코칭(scorching)을 방지하기 위해 150℃ 내지 160℃ 범위의 최대 온도에서 일어나는 배합 과정 동안 혼합과 관련된 문제점을 경감시킨다.

[0042] 유리전이온도가 적어도 -10℃이고 산가가 50mg KOH/g 이하(또는 유리전이온도(Tg) 0℃ 이하 및 분자량 적어도 300 돌턴(Mw)인) 천연 또는 탄화수소 수지는 디엔 고무와 조합되기 때문에, 배합 시 특정 종류의 수지와 관련될 수 있는 계층 또는 소결 또는 먼지 문제와 관련된 임의의 문제들을 피할 수 있다. 또한, 천연 또는 탄화수소 수지는 통상적인 가공유-신전체 대신에 첨가되기 때문에 고무 조성물이 신전체 화합물과 매우 높은 양, 최대 75 phr로 부하될 수 있다. 예를 들어, 천연 또는 탄화수소 수지는 약 20 phr 초과, 대안적으로 약 10 phr 내지 약 75 phr, 대안적으로 약 10 phr 내지 약 50 phr, 대안적으로 약 10 내지 약 30 phr, 대안적으로 약 20 phr 내지 약 75 phr의 양으로 존재할 수 있고, 또는 수지는 고무 조성물 내에 매우 균일하게 분포되고, 건조 및 성형 후 쉽게 저장되고(또는) 배합업체에 수송될 수 있고, 타이어 고무 조성물 및 타이어 트레드 조성물과 같은 추가 고무 조성물로 가공될 수 있다. 따라서, 본원 발명은 천연 또는 탄화수소 수지 신전된 고무를 포함하고, 상기 수지가 적어도 -10℃의 유리전이온도 및 50mg KOH/g 이하의 산가(또는 0℃ 이하의 유리전이온도(Tg) 및 적어도 300 돌턴(Mw)의 분자량)인, 미립자형 고무 조성물에 관한 것이다.

[0043] 여기서, "미립자형"이란 용어는 저장, 수송 및 추가로 배합에 의한 가공을 가능하게 하는 입자로 성형된 것을 의미한다. 일반적으로, 이 용어는 고무 조성물이 작은 입자, 과립, 베일, 박편으로 분쇄되고, 저장, 수송 및 추가 배합에 의한 가공을 위해 블록, 또는 임의의 다른 적당한 형태로 성형되는 것을 의미한다.

[0044] 본원 발명에 사용된 수지는 본질이 천연 또는 합성인 것일 수 있다. 광유 대체가 목적인 바, 한 측면에서 수지는 천연 기원인 것이다. 가장 광범위한 측면에서, 수지는 Tg가 -70℃ 내지 170℃ 범위이고, 분자량이 200 돌턴 내지 4000 돌턴 범위인 것일 수 있고, 대안적으로 올리고에스테르 조성물이 적어도 -10℃의 유리전이온도 및 50mg KOH/g 이하의 산가를 가진 임의의 수지, 대안적으로 400 내지 2000 돌턴 범위의 분자량 및 -10℃ 내지 100℃ 사이의 유리전이온도(Tg)를 가진 수지를 포함할 수 있다. 수지가 이러한 성질을 가질 때, 고무 화합물은 매우 높은 점성으로 사용될 수 있다. 다른 측면에서, 본원 발명에 사용하기에 적합한 수지는 Tg가 0℃ 이하이고 분자량이 적어도 300 돌턴(Mw)이거나, 또는 Tg가 -70℃ 내지 10℃(또는 -60℃ 내지 0℃, 또는 -55℃ 내지 -5℃, 또는 -50℃ 내지 -10℃) 사이이고 분자량이 300 내지 3000 돌턴(또는 300 내지 2500 돌턴, 또는 325 내지 2000 돌턴, 또는 350 내지 2000 돌턴) 범위일 수 있다. 하나의 측면에서, 수지는 Tg가 -70℃ 내지 120℃ 범위일 수 있다. 몇몇 측면들에서, 전술한 Tg는 단독으로 또는 임의의 Tg의 조합하에 수지는 분자량이 500 돌턴 내지 4000 돌턴, 대안적으로 800 돌턴 내지 4000 돌턴, 또는 대안적으로 300 돌턴 내지 3000 돌턴일 수 있다.

[0045] 본원 발명에서 수지는 고무의 신전체로서 작용한다. 고무 조성물은 신전체로서 수지 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75부(고무 화합물 100부 기준)를 포함할 수 있고, 또는 전술한 숫자들 중 임의의 2개 사이 또는 임의의 범위로 포함할 수 있다. 예를 들어, 고무 조성물은 1 내지 75pph(parts per hundred)의 수지, 25 내지 75pph의 수지, 또는 50 내지 75pph의 수지를 포함할 수 있다.

[0046] 비교적 높은 수지 부하량이 사용될 때, 고무 조성물은 타이어 고무 조성물을 제조하기 위해 다른 첨가제들과 함께 배합하기 위한 마스터배취로서 적당히 사용될 수 있다. 예를 들어, 고무 조성물은 수지 농도가 20phr 초과, 대안적으로 30phr 초과인 것이 적당하다. 하지만, 50 내지 75phr을 포함하는 고무 조성물도 마스터배취로서 적

당하게 사용될 수 있다.

- [0047] 20 phr 초과, 대안적으로 30 내지 50 phr의 수지 부하량이 사용되면, 고무 조성물은 이 고무 조성물을 적당한 다른 첨가제와 배합함으로써 고무 타이어 조성물 및/또는 타이어 트레드 조성물에 최적으로 사용될 수 있다. 수지 부하가 고무 가공동안 적어도 일부 오일 신전제 대신으로 일어나기 때문에, 수지 부하량은 배합할 때까지 수지가 첨가되지 않았던 종래 기술의 고무 타이어 조성물 및 타이어 트레드 조성물에서 가능한 양보다 높을 수 있다.
- [0048] 고무 가공 동안 수지(보통 적당한 TEA를 포함함)는 이미 고무 조성물내에 균일하게 분포되어 있기 때문에, 배합 동안 트레드 향상 첨가제(TEA)의 첨가는 감소되거나 완전히 없앨 수 있다.
- [0049] 다른 가공유와 함께 수지의 신전제 가공유 혼합물을 이용하는 측면들에서, 수지는 신전제 혼합물을 적어도 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95 또는 99 중량%, 또는 이러한 숫자들 중 임의의 두 숫자의 임의의 범위 또는 두 숫자 사이로 포함할 수 있다.
- [0050] 하지만, 대안적으로 본원 발명에 따른 고무 조성물은 다른 신전제 화합물이 존재하지 않는다. 본원 발명에 따른 한 측면에서, 광유는 테르펜 및/또는 로진 에스테르 수지로 완전히 대체된다.
- [0051] 전술한 바와 같이, 본원 발명에 따라 신전제로서 사용되는 수지는 지방족 탄화수소 수지, 방향족 수지, 예컨대 알파-메틸 스티렌 수지, 고리지방족 수지, 테르펜 수지, 올리고에스테르 수지, 로진 및/또는 로진 에스테르를 포함한다.
- [0052] 지방족 탄화수소 수지는 공지된 타이어 고무 첨가제이고 구입가능하다. 유리전이온도 요건 및 산가 요건을 충족하는 임의의 지방족 탄화수소 수지는 본원 발명에 적당히 사용될 수 있다. 적당한 시판 지방족 탄화수소 수지의 비제한적 예는 C5 피페릴렌 포함 수지이다. 액체 C5 공급원료는 필요한 Tg 및 분자량을 획득하기 위해 선택한 온도 및 압력과 루이스산 촉매를 사용하여 경질 수지로 중합될 수 있다. C5 수지는 본질적으로 지방족 물질이다. 이들은 광범위한 연화점 및 분자량으로 입수할 수 있다. 그 예로는 QUINTONE® A100(Zeon Chemical) 및 ESCOREZ™ 1000, 2000 및 5000 시리즈(Exxonmobile Chemical 제품)가 있다.
- [0053] 알파 메틸 스티렌 수지와 같은 방향족 수지는 시판되는 타이어 고무 첨가제이다. 이 수지는 보통 알파-메틸스티렌 수지와 같은 C9 수지 오일이다. 이 수지는 다른 스티렌계 단량체를 포함할 수 있다. 대안적으로, 다른 스티렌계 단량체는 스티렌, 비닐 스티렌, p-메틸스티렌(비닐 톨루엔), p-클로로스티렌, p-메톡시스티렌, 인텐, 인텐 유도체 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된다. 하나의 측면에서, 스티렌계 단량체는 스티렌, p-메틸스티렌 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택될 수 있다.
- [0054] 본원 발명에 유용한 알파-메틸스티렌 및 스티렌의 수지는 이스트만 코포레이션에서 상표명 KRISTALEX® F85로 판매되고 있다. 본원 발명에 유용한 알파-메틸스티렌과 비닐 톨루엔의 수지는 이스트만 코포레이션에서 상표명 PICCOTEX® LC로 판매되고 있다. 유리전이온도 요건 및 산가 요건을 충족하는 임의의 알파 메틸 스티렌 수지는 본원 발명에 적당하게 사용될 수 있다. 적당한 시판 알파 메틸 스티렌 수지의 다른 비제한적 예는 크레이 밸리(Cray Valley)(또는 Total)의 NORSOLENE® W-85 및 아리조나 케미컬 컴퍼니의 SYLVATRAXX™ 4401 또는 SYLVATRAXX™ 4412이다.
- [0055] 지방족(및 고리지방족) 수지는 벤젠 고리를 포함하기 보다는 탄소 원자가 직쇄 또는 분지쇄의 열린 사슬 또는 환형에 결합된 유기 화합물을 포함한다. 이들은 포화 또는 불포화일 수 있고, 알칸, 알켄 및 알킨을 포함한다. 지방족 수지는 문헌[Mildenberg, Rolf et al.(2008). Hydrocarbon Resins. New York, NY: VCH Publishers, 이의 전체 구성부재가 본원에 참고인용됨]에 상세하게 정의되어 있다.
- [0056] 본원 발명에 따라 신전제로서 사용될 수 있는 테르펜 수지는 이환형 테르펜 및 일환형 테르펜과 같은 테르펜을 포함하고, 예컨대 δ -2-카렌, δ -3-카렌, 디펜텐, 리모넨, 미르센, β -펠란드렌, α -피넨, β -피넨, α -테르피넨, γ -테르피넨 및 테르피놀렌이다.
- [0057] 테르펜 수지는 예컨대 올리고테르펜 수지(즉, 단독 탄화수소 단량체로서 테르펜으로부터 제조된 수지), 테르펜 탄화수소 수지(즉, 테르펜뿐만 아니라 비-테르펜 탄화수소 단량체(들)로부터 제조된 수지), 및/또는 테르펜 페놀계 수지(즉, 테르펜과 페놀계 화합물로부터 제조된 수지)일 수 있고, 이 수지들은 통합해서 "테르펜 수지"로 지칭된다. 한 측면에서, 수지는 테르펜 탄화수소 수지, 예컨대 테르펜 비닐방향족 수지이다. 다른 측면에서, 수지는 테르펜 페놀계 수지이다. 또 다른 측면에서, 수지는 올리고테르펜 수지이다. 테르펜 수지는 또한 임의의 전술한 테르펜 수지의 혼합물일 수 있다.

- [0058] 한 측면에서, 테르펜 수지는 적어도 부분적으로 α -피넨으로부터 제조된다. 다른 측면에서, 선택된 테르펜 수지는 적어도 부분적으로 β -피넨으로부터 제조된다. 다른 측면에서, 선택된 테르펜 수지는 적어도 부분적으로 리모넨으로부터 제조된다. 다른 측면에서, 선택된 테르펜 수지는 적어도 부분적으로 카렌으로부터 제조된다. 다른 측면에서, 선택된 테르펜 수지는 적어도 부분적으로 디펜텐으로부터 제조된다. 이러한 테르펜들은 각각 다양한 시판업체, 예컨대 알드리치 케미컬(Milwaukee, Wis.), 아리조나 케미칼 컴패니(Jacksonville, Fla.), 밀레니엄 스페서틸 케미컬스(Jacksonville, Fla.), 인터내셔널 플레이버스 앤드 프래그런스(구, Bush Boake Allen, Jacksonville, Fla.) 또는 DRT(Les Derives Resiniques et Terpeniques of Dax, France)에서 구입할 수 있고, 또는 α -피넨의 디펜텐으로의 이성체화 또는 δ -3-카렌의 δ -2-카렌으로의 이성체화 또는 β -피넨의 미르센으로의 이성체화와 같은 변형에 의해 수득할 수 있다. α -피넨, β -피넨, δ -3-카렌 및 디펜텐은 종종 근본적으로 나무에서, 특히 소나무에서 수득한다. 리모넨은 감귤 가공 산업에서 수득할 수 있다.
- [0059] 한 측면에서, 수지는 테르펜의 양이온 중합 산물이고, 예컨대 수지 등급의 β -테르펜 단량체, 리모넨 단량체 또는 이 두 단량체의 혼합물의 양이온 중합에 의해 제조할 수 있다. 테르펜의 양이온 중합은 테르펜을 루이스산 촉매로 처리하여 달성할 수 있다. 더 구체적으로, 사용될 수 있는 촉매는 염화알루미늄(AlCl_3) 및 삼불화붕소(BF_3) 및 이들의 유도체(예컨대, 이들의 에테르화물 또는 다른 용매화된 형태)를 포함하고; 뿐만 아니라 산성 점토, 안티몬 할라이드, 강 양성자 산, 예컨대 불화염산 및 황산, 및 사염화티탄을 포함한다. 촉매는 임의의 수의 적당한 방법으로 수지에서 제거할 수 있다. 이와 같이 제조된 테르펜 수지는 승온에서 추가 처리되어 용매를 증류시키고 공동산물을 제거하여 수지에 바람직한 연화점을 달성할 수 있다.
- [0060] 한 측면에서, 수지는 테르펜의 양이온 중합 산물이고, 예컨대 수지 등급의 β -테르펜 단량체, 리모넨 단량체 또는 이 두 단량체의 혼합물의 양이온 중합에 의해 제조할 수 있다. 테르펜의 양이온 중합은 테르펜을 루이스산 촉매로 처리하여 달성할 수 있다. 더 구체적으로, 사용될 수 있는 촉매는 염화알루미늄(AlCl_3) 및 삼불화붕소(BF_3) 및 이들의 유도체(예컨대, 이들의 에테르화물 또는 다른 용매화된 형태)를 포함하고; 뿐만 아니라 산성 점토, 안티몬 할라이드, 강 양성자 산, 예컨대 불화염산 및 황산, 및 사염화티탄을 포함한다. 촉매는 임의의 수의 적당한 방법으로 수지에서 제거할 수 있다. 이와 같이 제조된 테르펜 수지는 승온에서 추가 처리되어 용매를 증류시키고 공동산물을 제거하여 수지에 바람직한 연화점을 달성할 수 있다.
- [0061] 한 측면에서, β -피넨은 테르펜 수지를 제조하는데 사용된다. β -피넨 단량체는 흔히 종이 산업의 부산물인 미정제 설페이트 터펜틴(sulfate turpentine)의 증류에 의해 수득된다. 수지 등급의 β -피넨은 일반적으로 약 80 중량%가 β -피넨이고 나머지의 대부분은 α -피넨이다. 더 높은 순도 등급의 β -피넨, 예컨대 소위 아로마 화학 등급은 β -피넨이 90 중량% 초과이고, 이 또한 테르펜 수지를 제조하는데 사용될 수 있다. β -피넨 수지의 제조에 관한 개시는 미국 특허 4,487,901을 참조한다. 이 수지는 또한 α -피넨으로부터 제조될 수 있다(예컨대, 본원에 참고 인용된 미국 특허 4,113,653 및 4,057,682 참조).
- [0062] 다른 측면에서, 테르펜 수지를 제조하는데 사용된 테르펜은 리모넨 및 디펜텐이다. 리모넨은 감귤 산업의 부산물로 수득될 수 있다. 또한, 미정제 설페이트 터펜틴 CST 정제 분획으로서 수득되거나 또는 α -피넨의 촉매적 이성체화(즉, 라세미 리모넨)에 의해 수득된 디펜텐도 테르펜 수지의 제조에 사용될 수 있다.
- [0063] 테르펜 수지는 상기 테르펜의 잔류물 외에, 다양한 비-테르펜 불포화 화합물의 잔류물, 특히 불포화 탄화수소, 예컨대 올레핀 및 디엔을 포함할 수 있다. 이의 예로는 비제한적으로 이소부틸렌, 디이소부틸렌, 1-알켄(예, 1-옥타데센), 2-알켄, 삼치환된 알켄, 비닐사이클로헥센, 뿐만 아니라 석유 증류물의 증기 분해에 의해 수득된 피페릴렌 및 디사이클로펜타디엔 스트림들을 포함한다. 후자의 스트림들은 일반적으로 피페릴렌, 이소프렌, 2-메틸-2-부텐, 2-메틸-1-부텐, 사이클로펜텐, 비환형 펜텐, 사이클로펜타디엔 및 디사이클로펜타디엔을 포함한다. 본원에 참고 인용된 β -피넨과 다양한 불포화 탄화수소로부터 제조된 수지에 대한 개시는 미국 특허 6,121,392 및 3,959,238을 참조한다.
- [0064] 예시적인 테르펜-탄화수소 수지는 디사이클로펜타디엔에서 유래된 65 내지 35 중량%의 중합체 단위 및 β -피넨에서 유래된 35 내지 65 중량%의 중합체 단위를 포함한다. 한 측면에서, 중합 반응 출발 물질에 존재하는 디사이클로펜타디엔 대 베타-피넨의 몰비는 약 1:2 내지 약 2:1 범위이다. 디사이클로펜타디엔과 β -피넨 사이의 중합 반응은 열적(즉, 촉매가 사용되지 않음) 또는 촉매적(즉, 촉매, 예컨대 산 촉매의 존재하에 수행됨)일 수 있다. 사용될 수 있는 산 촉매의 예로는 브론스테드 산 및 루이스산형 촉매, 예컨대 H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 ; 금속 할로겐화물, 예컨대 BF_3 , BCl_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , SbCl_3 뿐만 아니라 이의 에테르화물을 포함한다. 촉매화된 중합 방법에서, 촉매의 양은 중합될 반응물의 총 중량을 기준으로 촉매 약 0.1 내지 약 20 중량% 범위일 수

있다. 중합 반응은 반응물의 용점 이상에서 순수하게(용매 없이) 수행하거나, 또는 용매의 존재하에 수행할 수 있다. 반응 압력은 다양하고, 약 1기압 내지 약 100기압의 범위일 수 있고, 약 2기압 내지 약 10기압의 압력이 바람직하다. 반응 온도는 약 0 내지 100℃ 범위일 수 있다. 약 1 내지 8시간의 반응 시간은 일반적으로 약 550 내지 약 55,000(중량평균분자량)의 바람직한 분자량 분포 및 약 100 내지 약 170℃ 범위의 연화점을 달성하는데 충분하다. 다른 리모넨 포함 탄화수소 수지는 본원에 참고인용된 US 6,357,499 및 US 6,228,944에 기술된 것을 포함한다.

[0065] 전술한 본원 발명의 방법에 사용될 수 있는 테르펜-페놀 수지("상기 테르펜-페놀 수지")는 적당한 용매 중에서 전술한 임의의 테르펜과 페놀 및/또는 이의 유도체와의 산 촉매화된 중합에 의해 제조될 수 있다. 이것은 본원에 참고 인용된 US 5,723,566 및 US 5,844,063에 더 상세하게 설명되어 있다. 루이스산, 예컨대 비제한적으로 삼불화붕소 및 이의 유도체 또는 착물, 및 강 양성자 산, 예컨대 상기 나열된 것들이 사용될 수 있다. 테르펜-페놀 수지의 페놀계 부분은 예컨대 페놀 자체, 또는 치환된 페놀일 수 있다.

[0066] 테르펜-페놀 수지를 제조하기 위해 테르펜 외에 사용될 수 있는 비-테르펜 올레핀 및 디엔은 상기 테르펜 수지에 대해 나열된 것들을 포함한다. 예컨대, 다음과 같은 비-테르펜 올레핀 및 디올레핀의 잔류물이 상기 테르펜-페놀계 수지에 존재할 수 있다: 비닐방향족화합물, 예컨대 스티렌, 인덴, α-메틸스티렌, 디비닐벤젠, 하나 이상의 알킬 기를 가진 디비닐벤젠, 이소부틸렌, 디이소부틸렌, 1-알켄, 2-알켄, 삼치환된 알켄, 비닐사이클로헥산, 비닐사이클로헥센, 피페릴렌, 이소프렌, 2-메틸-2-부텐, 2-메틸-1-부텐, 사이클로펜텐, 비환형 펜텐, 사이클로펜타디엔, 디사이클로펜타디엔 및 알킬방향족 스티렌.

[0067] 상기 개시된 본원 발명의 방법에 사용하기에 적합한 테르펜-페놀 수지의 몇몇 구체적인 비제한적 예로는 아리조나 케미칼 컴패니(Jacksonville, Fla.)에서 판매하는 SYLVATRAXX™ 4201, SYLVATRAXX™ 4202, SYLVATRAXX™ 4401, SYLVATRAXX™ 6701로 지칭되는 시판물이다. 다른 적당한 예는 아리조나 케미칼 컴패니에서 판매하는 SYLVAGUM™ TR 시리즈의 폴리테르펜, 및 아리조나 케미칼 컴패니에서 판매하는 SYLVARES™ ZT 및 ZONATAC™ 시리즈의 스티렌화된 테르펜이다.

[0068] 전술한 테르펜, 테르펜-페놀, 테르펜-비닐방향족 및 탄화수소 수지를 제조하는데 사용될 수 있는 몇몇 방법들은 본원에 참고인용된 문헌[Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Volume 13, pp. 717-743, John Wiley & Sons, New York, N.Y.]에 기술되어 있다.

[0069] 로진은 공지된 타이어 고무 첨가제이고 시판된다. 로진은 본래 소나무에서 발생하는 고체 수지성 물질이다. 로진의 3가지 주요 급원은 다음과 같다: (1) 살아있는 소나무의 올레오수지 압출물에서 수득되는 검 로진; (2) 늙은 그루터기에 포함된 올레오수지 유래의 목재 로진; 및 (3) 크래프트지 산업에서 폐 카르복시 그룹으로부터 부산물로서 회수된 리커(liquor)까지의 톨유 로진. 유리전이온도 요건 및 산가 요건을 충족시키는 임의의 로진이 본원 발명에 적합하게 사용될 수 있다. 적합한 시판 로진 에스테르는 아리조나 케미칼 컴패니의 SYLVALITE™ RE 100, SYLVALITE™ RE95, SYLVALITE™ RE85이다.

[0070] 본원 발명에 사용될 수 있는 로진 에스테르 수지는 로진과 다가 페놀의 에스테르일 수 있다. 다가 알코올은 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨, 트리펜타에리스리톨, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 만니톨, 소르비톨, 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택될 수 있다. 상기 개시된 고무 조성물에 사용하기에 적합한 로진 에스테르 수지는 아리조나 케미칼 컴패니(Jacksonville, Florida)에서 SYLVAGUM™ RE 시리즈 및 SYLVALITE™ RE 시리즈로 판매하는 시판품 및 SYLVATRAXX™ 시리즈가 있다.

[0071] 다른 측면에서, 올리고에스테르 수지는 본원 발명에 수지 신진제(extender)로 사용될 수도 있다. 본원 발명은 1종 이상의 로진; 1종 이상의 모노카르복시산; 하나 이상의 다가 알코올; 및 선택적으로 1종 이상의 폴리카르복시산에서 유래될 수 있는 올리고에스테르 조성물을 제공한다. 한 측면에서, 올리고에스테르 조성물은 올리고에스테르 조성물을 형성하는데 사용된 성분들의 총 중량을 기준으로 5 내지 85 중량%(예, 30 내지 75중량%, 또는 30 내지 60 중량%) 로진에서 유래될 수 있다. 이 로진은 톨유 로진, 검 로진, 목재 로진 또는 이의 조합에서 유래될 수 있다. 몇몇 측면들에서, 로진은 PAN 가(number)가 ASTM D5974-00(2010)에 기술된 방법에 따라 측정했을 때 15 미만(예컨대, 10 미만 또는 5 미만)일 수 있다. 특정 측면들에서, 로진은 톨유 로진에서 유래될 수 있다. 몇몇 측면들에서, 로진은 로진의 총 중량을 기준으로 적어도 35중량%의 데하이드로아비에트산(예, 적어도 45중량%의 데하이드로아비에트산)을 포함할 수 있다. 올리고에스테르 조성물은 적어도 15중량%(예컨대, 적어도 20중량%)의 1종 이상의 모노카르복시산에서 유래될 수 있다. 예컨대, 몇몇 측면들에서, 올리고에스테르 조성물은 올리고에스테르 조성물을 형성하는데 사용된 성분들의 총 중량을 기준으로 15 내지 90중량%(예컨대, 25 내지 85중

량%, 35 내지 85 중량% 또는 40 내지 80중량%)의 1종 이상의 모노카르복시산에서 유래될 수 있다. 몇몇 측면들에서, 1종 이상의 모노카르복시산은 적어도 6개의 탄소 원자(예컨대, 6 내지 32개의 탄소 원자, 6 내지 25개의 탄소 원자, 6 내지 22개의 탄소 원자, 6 내지 18개의 탄소 원자, 또는 6 내지 12개의 탄소 원자)를 포함할 수 있다. 몇몇 측면들에서, 1종 이상의 모노카르복시산은 지방산(예, 수소화된 지방산)을 포함할 수 있다. 몇몇 측면들에서, 지방산은 식물유 또는 동물유에서 유래되는 지방산을 포함할 수 있다. 특정 측면들에서, 1종 이상의 모노카르복시산은 올레산, 리놀레산, 알파-리놀렌산, 팔미트산, 스테아르산, 및 이의 조합으로 이루어진 그룹 중에서 선택될 수 있다. 특정 측면들에서, 1종 이상의 모노카르복시산은 톨유 지방산을 포함할 수 있다. 특정 측면들에서, 1종 이상의 모노카르복시산은 요오드가 ASTM D5768-02(2014)에 기술된 방법에 따라 측정 시, 115mg/g 미만(예컨대, 80mg/g 미만)일 수 있다.

[0072] 본원에 개시된 종류의 올리고에스테르 조성물은 올리고에스테르 조성물을 형성하는데 사용된 성분들의 총 중량을 기준으로 5 내지 30 중량%(예컨대, 9 내지 18 중량%)의 1종 이상의 다가 알코올에서 유래될 수 있다. 특정 측면에서, 올리고에스테르 조성물은 9.7 내지 12.7 중량%의 1종 이상의 다가 알코올에서 유래될 수 있다. 1종 이상의 다가 알코올은 평균 하이드록시 작용기가가 2 내지 10(예컨대, 2 내지 6, 또는 2 내지 5)일 수 있다. 몇몇 경우에, 1종 이상의 다가 알코올은 2 내지 30개의 탄소 원자(예컨대, 2 내지 16개의 탄소 원자)를 포함한다. 몇몇 경우에, 1종 이상의 다가 알코올은 비등점이 240℃ 초과일 수 있다.

[0073] 몇몇 경우에, 1종 이상의 다가 알코올은 지방족 알코올(예, 고리지방족 알코올)을 포함한다. 몇몇 측면들에서, 1종 이상의 다가 알코올은 제1 하이드록시와 제2 하이드록시 기가 적어도 3개의 탄소 원자(예컨대, 적어도 6개의 탄소 원자)에 의해 분리된 폴리올을 포함할 수 있다. 몇몇 측면들에서, 1종 이상의 다가 알코올은 폴리올의 각 하이드록시 기가 폴리올의 다른 하이드록시 기와 적어도 3개의 탄소 원자(예컨대, 적어도 6개의 탄소 원자)에 의해 분리된 폴리올을 포함한다. 몇몇 측면들에서, 1종 이상의 다가 알코올은 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 네오펜틸글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리스리톨, 펜타에리스리톨 테크니컬 등급, 디펜타에리스리톨, 트리펜타에리스리톨, 1,4-사이클로헥산디올, 폴리글리세롤, 폴리글리세롤 테크니컬 등급, 폴리글리세롤-3, 폴리글리세롤-4, 사이클로헥산-1,4-디메탄올, 트리사이클로[5.2.1.0(2.6)]데칸-4,8-디메탄올, 수소화된 비스페놀 A (4,4'-이소프로필렌디사이클로헥산올), 만니톨, 소르비톨, 자일리톨, 말티톨, 락티톨 및 이의 조합을 포함한다. 특정 경우에, 1종 이상의 다가 알코올은 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 펜타에리스리톨 테크니컬 등급, 디펜타에리스리톨, 폴리글리세롤, 폴리글리세롤-4, 트리사이클로 [5.2.1.0(2.6)]데칸-4,8-디메탄올, 사이클로헥산-1,4-디메탄올, 수소화된 비스페놀 A (4,4'-이소프로필렌디사이클로헥산올) 및 이의 조합을 포함한다. 몇몇 측면들에서, 조성물은 올리고에스테르 조성물을 형성하는데 사용된 성분들의 총 중량을 기준으로 0중량% 초과 내지 4 중량%(예컨대, 0 중량% 초과 내지 3 중량%, 또는 0 중량% 초과 내지 1 중량%)의 1종 이상의 폴리카르복시산에서 유래될 수 있다. 특정 측면들에서, 조성물은 올리고에스테르 조성물을 형성하는데 사용된 성분들의 총 중량을 기준으로 0 중량% 초과 내지 4 중량%(예컨대, 0 중량% 초과 내지 3 중량%, 또는 0 중량% 초과 내지 1 중량%)의 1종 이상의 디카르복시산에서 유래될 수 있다. 다른 측면들에서, 조성물은 폴리카르복시산 없이 유래될 수 있다. 몇몇 경우에, 1종 이상의 폴리카르복시산은 아디프산, 3-메틸아디프산, 석신산, 세바스산, 1,4-사이클로헥산디카르복시산, 1,3-사이클로헥산디카르복시산, 1,2-사이클로헥산디카르복시산, 로진 이량체, 이소프탈산, 테레프탈산, 프탈산, 톨유 지방산 이량체, 수소화된 톨유 지방산 이량체, 2-(2-카르복시페닐)벤조산, 2,5-푸란디카르복시산, 및 이의 조합을 포함한다.

[0074] 1종 이상의 폴리카르복시산의 중량 대 로진과 1종 이상의 모노카르복시산의 중량의 비는 1:20 미만(예컨대, 1:30 미만, 1:50 미만, 또는 1:100 미만)일 수 있다. 로진의 중량 대 1종 이상의 모노카르복시산의 중량의 비는 60:40 내지 10:85 범위일 수 있다. 로진과 1종 이상의 모노카르복시산의 중량 대 1종 이상의 폴리카르복시산의 중량의 비는 적어도 6.5:1(예컨대, 적어도 9:1, 적어도 12:1, 또는 적어도 15:1)일 수 있다. 특정 경우에, 올리고에스테르 조성물은 30wt% 내지 75wt%의 로진, 25wt% 내지 60wt%의 1종 이상의 모노카르복시산, 3wt% 내지 18wt%의 하나 이상의 다가 알코올; 및 0wt% 내지 4wt% 미만의 1종 이상의 폴리카르복시산에서 유래될 수 있다.

[0075] 몇몇 측면에서, 올리고에스테르 조성물은 중량평균분자량이 적어도 1,000 Da(예컨대, 중량평균분자량 1,000Da 내지 5,000Da)일 수 있다. 몇몇 측면들에서, 올리고에스테르 조성물의 35중량% 미만(예컨대, 20중량% 미만, 또는 10 중량% 미만)은 분자량이 1,000 Da 미만일 수 있다. 올리고에스테르 조성물은 산가가 12mg KOH/g 미만(예컨대, 6mg KOH/g 미만)일 수 있다. 올리고에스테르 조성물은 하이드록시기가 12mg KOH/g 미만(예컨대, 6mg KOH/g 미만, 또는 3mg KOH/g 미만)일 수 있다.

- [0076] 본원 발명에 따른 고무 조성물에는 수지의 조합이 사용될 수 있다.
- [0077] "phr"이란 용어는 중량 기준의 고무 100부당 부를 의미하고, 조성물의 성분들이 모든 고무(탄성중합체) 성분들의 합계에 대비하여 측정된 당업계에 일반적인 척도이다. 제시된 방법에 존재하는 고무 성분이 2개, 3개 또는 그 이상의 다른 고무 성분의 존재 여부에 상관없이 모든 고무 성분들의 총 phr 또는 부는 항상 100phr로 정의된다. 다른 비-고무 성분들은 일반적으로 고무 100부에 대한 비율이고, phr로 나타낼 수 있다. 환언하면, 비-고무 성분들은 고무 100부에 대비하여 나타낼 수 있다.
- [0078] 수지는 고무 조성물에 신전제로서 사용될 수 있을 뿐만 아니라 배합(compounding) 동안 추가 수지가 첨가될 수 있다. 본원 발명에 따라 사용된 수지는 우수한 고무 향상 첨가제 또는 가공 첨가제인 것으로 밝혀져 있고, 종래 신전제로서 사용된 광유가 전부 또는 부분적으로 수지로 교체되므로, 신전제의 최대 양은 최대 20phr에 제한되지 않고, 최대 75phr까지 증가될 수 있다. 또한, 수지는 고무 배합 동안, 예컨대 혼합기 또는 분쇄기에 첨가되어 최종 고무 조성물의 성질을 향상시키거나 또는 가공성을 향상시킬 수 있다.
- [0079] 특정 측면들은 100% 수지인 신전제 화합물을 이용하지만, 다른 측면들은 가공유와 같은 다른 공지된 신전제와 수지의 혼합물을 고려한다. 적당한 다른 공지된 가공유로는 당업계에 공지된 다양한 오일, 예컨대 방향족, 파라핀계, 나프텐계, 식물유(피마자유 외에) 및 낮은 다방향족 탄화수소(PAH) 오일, 예컨대 메틸화된 중자(MES), 처리된 정제유 방향족 추출물(TDA), SRAE 및 중질 나프텐계 오일을 포함한다. 적당한 낮은 PAH 오일은 IP346에 따라 DMSO 추출물 함량이 3 중량% 미만인 것을 포함한다.
- [0080] 고무 조성물은 디엔 고무를 포함할 것이다. 이 고무 조성물은 고무로서 적당한 임의의 디엔 고무 중합체 또는 고무 중합체의 조합을 포함할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 디엔 고무로서 선택된 고무 중합체의 종류는 천연 고무 및 이의 다양한 미가공 및 재생 형태, 뿐만 아니라 다양한 합성 고무 중합체, 이의 임의의 조합을 필요한 최종 용도에 따라 포함할 수 있다.
- [0081] 대표적인 합성 고무 중합체는 부타디엔의 단독중합 산물 및 이의 동족체 및 유도체, 예컨대 메틸부타디엔, 디메틸부타디엔 및 펜타디엔의 단독 중합 산물, 뿐만 아니라 부타디엔 또는 이의 동족체 또는 유도체와 다른 불포화 단량체로부터 제조된 것과 같은 공중합체이다. 후자 중에는 아세틸렌, 예컨대 비닐 아세틸렌; 올레핀, 예컨대 이소프렌과 공중합하여 부틸 고무를 형성하는 이소부틸렌; 비닐 화합물, 예컨대 아크릴산, 아크릴로니트릴(부타디엔과 중합하여 NBR을 형성함), 메타크릴산 및 스티렌(후자 화합물은 부타디엔과 중합하여 SBR을 형성함), 뿐만 아니라 비닐 에스테르 및 다양한 불포화 알데하이드, 케톤 및 에테르, 예컨대 아크롤레인, 메틸 이소프로페닐 케톤 및 비닐에틸 에테르가 있다. 합성 고무의 구체적인 예는 네오프렌(폴리클로로프렌), 폴리부타디엔(예, 시스-1,4-폴리부타디엔), 폴리이소프렌(예, 시스-1,4-폴리이소프렌), 부틸 고무, 할로부틸 고무, 예컨대 클로로부틸 고무 또는 브로모부틸 고무, 스티렌/이소프렌 부타디엔 고무, 1,3-부타디엔 또는 이소프렌과 단량체(예, 스티렌, 아크릴로니트릴 및 메틸 메타크릴레이트)의 공중합체, 뿐만 아니라 에틸렌/프로필렌/디엔 단량체(EPDM) 및 특히 에틸렌/프로필렌/디사이클로펜타디엔 삼원중합체로도 알려진 에틸렌/프로필렌 삼원중합체를 포함한다. 사용될 수 있는 고무의 다른 비제한적 예로는 알콕시-실릴 말단 작용기화된 용액 중합된 중합체(SBR, PBR, IBR 및 SIBR), 규소-커플링된 및 주석 커플링된 정상 분지형 중합체를 포함한다. 모든 고무는 말단 변형될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 이러한 말단 변형 기는 예컨대, 카르복시 기, 아미노 기, 하이드록시 기, 알콕시 기 또는 실란올 기(-SiOH)일 수 있다. 한편, 고무는 고무 사슬 내에 변형 기를 포함할 수 있다. 이러한 변형 기는 예컨대 에폭시 기 또는 케톤 기일 수 있다. 이러한 임의의 고무들은 단일 형태로 또는 임의의 블렌딩된 형태로 사용될 수 있다. 대안적으로, 스티렌/부타디엔 공중합체 블렌드가 사용되는데, 그 이유는 이 블렌드가 고무 조성물에 종종 사용되기 때문이다.
- [0082] 전술한 바와 같이, 고무 조성물은 타이어 고무 조성물을 제조하는데 적합하게 사용될 수 있다. 또한, 본원 발명은 타이어 고무 조성물에 관한 것이다. 본원 발명의 타이어 고무 조성물에서 고무 조성물은 필요한 경우 임의의 적합한 첨가제 및 충전제와 배합되었다. 본원 발명에 따른 고무 조성물은 수지에 의해 신전되어 있기 때문에, 이러한 신전제의 분포는 이 화합물이 배합동안 첨가되지 않은 고무 조성물보다 더 균일할 것으로 생각된다. 따라서, 매우 안정한 타이어 고무 조성물이 수득되며, 이는 재응집화되기가 쉽지 않다. 또한, 수지는 고무 가공동안 첨가되기 때문에, 수지 선택의 자유가 더 넓다. 고무 가공 플랜트에 보통 존재하는 장치는 배합업체(compounder)에 존재하는 장치보다 먼저 문제를 처리하기 위해 추가 개조된다. 고무 가공업체에서의 혼입은 고무 조성물에 최적의 성질을 제공하는 수지가 혼입될 수 있게 하지만, 배합업체에 가공성과 관련된 문제를 야기한다.
- [0083] 본원 발명의 타이어 고무 조성물을 제조하는 데에는 타이어 고무 조성물에 일반적으로 사용되는 다양한 첨가제

들, 예컨대 황과 같은 경화 보조제, 황산화제, 지연제 및 가속화제, 가공 첨가제, 예컨대 오일 수지, 예컨대 점착화 수지, 실리카 및 가소제, 충전제, 안료, 산화방지제, 커플링제, 점성화제, 연화제 및 카본블랙과 같은 강화 물질 등을 블렌딩할 수 있다.

[0084] 이러한 첨가제는 일반적인 방법으로 고무 조성물과 혼련되어 경화 또는 가공 공정에 사용될 수 있다. 이러한 첨가제들의 블렌딩 양은 이 사용량이 본원 발명의 목적에 모순되지 않는 한, 통상적이고 일반적인 블렌딩 양으로 설정될 수 있다. 본원 발명의 타이어 고무 조성물은 전술한 성분들을 널리 공지된 고무 혼련 기기들, 예컨대 밴버리(Banbury) 혼합기, 혼련기 및 롤 밀(roll mill)로 혼합하여 제조할 수 있다.

[0085] 본원 발명에 따른 고무 조성물은 타이어 트레드 조성물을 제조하기 위해 트레드 향상 첨가제(TEA)와 추가로 배합될 수 있다. 임의의 적당한 트레드 향상 첨가제가 첨가될 수 있다. 전술한 바와 같은 수지는 우수한 트레드 향상 첨가제인 것으로 밝혀졌고, 이로서 본원 발명에 따른 고무 조성물은 타이어 트레드 조성물에 매우 적합한 성분이다. 따라서, 본원 발명은 본원 발명에 따른 고무 조성물을 포함하는 타이어 트레드 조성물에 관한 것이다. 전술한 바와 같이, 본원 발명에 따른 수지 신전된 고무 조성물의 사용에 의해, 타이어 트레드 조성물은 20phr 초과 수지 형태의 TEA로 제조할 수 있다. 통상적인 기술에 의하면, 이것은 가능하지 않았고, 최소한 타이어 산업에 일반적으로 사용되는 디엔 고무의 모든 종류로는 가능하지 않았다. 따라서, 본원 발명은 20phr 초과, 바람직하게는 30 phr 초과 TEA를 포함하는 타이어 고무 조성물에 관한 것이다. 전술한 바와 같이, 수지가 고무 화합물과 배합되는 바, 배합 시 특정 종류의 수지와 관련이 있을 수 있는 먼지 문제 또는 재응집 또는 소결에 관한 모든 문제들이 사라진다. 이는 혼입될 수지의 선택의 자유를 증가시킨다. 수지 신전된 고무를 포함하는 타이어 트레드 조성물은 안정하고, 이 수지는 고무 조성물 내에 매우 균일하게 분포되어 있다.

[0086] 또한, 본원 발명은 타이어의 제조 방법 및 본원 발명에 따른 타이어 트레드 조성물을 사용하여 빌딩한 타이어에 관한 것이다.

[실시예]

[0088] 본원 발명은 이하 실시예에 의해 더 상세히 예시된다. 이 실시예들은 이하 청구항들의 범위 또는 본질을 제한하기 보다는 예시하는 것으로 간주되어야 한다. 다수의 변형 및 변경이 본 명세서를 살펴본 통상의 기술자에게 자명할 것이며, 특히 본원에 기술된 구성요소들의 등가의 기능적 및/또는 구조적 치환체의 사용, 본원에 기술된 커플링들을 위한 등가의 기능적 커플링의 사용, 및/또는 본원에 기술된 작용들에 대한 등가의 기능적 작용들의 사용이 자명할 것이다. 비현실적인 모든 변형들이 이하 청구항들의 범위 내에서 고려되어야 한다.

[0089] 수지 신전된 중합체의 제조:

[0090] 투명하고 비-오일 신전된 스티렌 부타디엔 고무 100g을 2L의 무수 톨루엔에 용해시켰다. 이 용액에 Tg가 -20 내지 +100℃ 사이이고 Mn이 400 내지 950Da 사이인 수지 37g을 첨가했다. 최종 용액을 1h 동안 교반하고, 용매는 증발 제거하고, 그 다음 남은 물질을 50℃의 승온에서 1 Torr의 진공하에 일정 중량까지 건조했다. 최종 중합체 수지 혼합물은 이후 화합물 포물레이션에 사용한다. 표 1은 중합체 및 수지 및 이의 조합에 대한 세부사항을 제공한다. 수지 신전 중합체를 제조하는 다른 방법론은 예컨대 수지 및 비등점이 100℃ 미만인 적당한 용매의 용액을 스티렌 부타디엔 고무 및 유기 용매(예, 사이클로헥산)를 포함하는 용액과 접촉시켜 혼합물을 제조하는 단계를 수반할 수 있다. 이 혼합물은 그 다음 유기 용매를 제거하는 열수에 부어서 중합체-수지 성분이 응집하도록 할 수 있다. 응집된 중합체-수지 성분은 그 다음 물과 분리하고 건조할 수 있다.

표 1

[0091] 중합체, 수지 및 이의 조합

실시예	혼합물 1	혼합물 2	혼합물 3	혼합물 4
중합체	SPRINTAN™ 4601	SPRINTAN™ 4601	SPRINTAN™ 3401	SPRINTAN™ 3401
중합체 중량, phr	100	100	100	100
수지	SYLVATRAXX™ 4150	SYLVATRAXX™ 4401	SYLVATAC™ RE12	SYLVATRAXX™ 4202
수지 중량, phr	37.5	37.5	37.5	37.5

[0092] 표 2는 비교 실시예를 포함한 고무 화합물 포물레이션을 제공한다.

표 2

고무 화합물 포물레이션

성분, phr	A	Comp. A.	B	Comp. B	C	Comp. C	D	Comp. D
중합체 수지 혼합물 1	137.5							
고무 SPRINTAN™ 4601		100						
수지 SYLVATRAXX™ 4150		37.5						
중합체 수지 혼합물 2			137.5					
고무 SPRINTAN™ 4601				100				
수지 SYLVATRAXX™ 4401				37.5				
중합체 수지 혼합물 3					137.5			
고무 SPRINTAN™ 3401						100		
수지 SYLVILITE™ RE12						37.5		
중합체 수지 혼합물 4							137.5	
고무 SPRINTAN™ 3401								100
수지 SYLVATRAXX™ 4202								37.5
실리카 ULTRASIL™ 7000 GR	80	80	80	80	80	80	80	80
실란 Si69™	8	8	8	8	8	8	8	8
카본 블랙 ISAF-N234	10	10	10	10	10	10	10	10
산화아연 RST™	3	3	3	3	3	3	3	3
스테아르산	1	1	1	1	1	1	1	1
iPPD/분해방지제 VULKANOX™ 4010	1	1	1	1	1	1	1	1
6PPD/분해방지제 VULKANOX™ 4020	2	2	2	2	2	2	2	2
TMQ/산화방지제 VULKANOX™ HS	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
왁스 ANTILUX™ 654	1	1	1	1	1	1	1	1
CBS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
SDPG	2	2	2	2	2	2	2	2
합	2	2	2	2	2	2	2	2

[0094] SPRINTAN™은 Trinseo의 상표명이고; SYLVATRAXX™ 및 SYLVATAC™은 Kraton Corp.의 상표명이며; ULTRASIL™ 및 Si-69™은 Evonik의 상표명이고; 산화아연 RST™은 Brueggemann Chemical의 상표명이고; VULKANOX™은 Lanxess AG의 상표명이고, ANTILUX™은 Rheinchemie AG의 상표명이다.

[0095] PCR 트레드 화합물은 표 3 및 4에 제공된 혼합 프로토콜에 따라서 표 2에 제공된 포물레이션들로 혼합했다.

표 3

혼합물 A 내지 D의 혼합 프로토콜

1. 비-제조 단계		NP1	부	시간	로터 속도	온도
			(phr)	(분)	(rpm)	(℃)
1	혼합물 A 또는 B 또는 C 또는 D 첨가		100.0	0.5	60	75
2	분쇄			1	60	
3	다음 성분들 첨가:	실리카	30.0	0.5	60	
		스테아르산	2.5			
4	분쇄			1	60	
5	다음 성분들 첨가:	실리카	30.0	0.5	60	
		실란	6.4			
6	분쇄			1	60	
7	다음 성분들 첨가:	실리카	20.0	0.5	60	

		카본 블랙	15.0			
		iPPD	3.1			
		6PPD	1.0			
		TMQ	1.2			
		왁스	1.0			
8	분쇄			0.5	60	
9	ram 상승			0.1	60	
10	온도 상승				100	150
11	Dump					
		합계	229.2			
2. 비-제조 단계		NP2	부	시간	로터 속도	온도
			(phr)	(분)	(rpm)	(℃)
1	NP1 첨가		229.2	0.5	90	75
2	온도 상승				120	145
3	혼합: 실란화			4	80 rpm에서 시작 안정한 온도로 조정	
4	Dump					
		합계	229.2			
3. 생산 단계		최종	부	시간	로터 속도	온도
			(phr)	(분)	(rpm)	(℃)
1	NP2 첨가			0.5	55	75
2	분쇄			0.3	55	
3	경화제 첨가	CBS	1.5	0.3	55	
		SDPG	2.0			
		황	2.0			
4		온도 상승			55	100
5		Dump				
		합계	240.2			

표 4

[0097]

비교 실시예들의 비-제조(non-productive) 단계 NP1

1. 비-제조 단계		NP1	부	시간	로터 속도	온도
			(phr)	(분)	(rpm)	(℃)
1	고무 첨가		100.0	0.5	60	75
2	분쇄			1	60	
3	다음 성분들 첨가:	실리카	30.0	0.5	60	
		스테아르산	2.5			
		수지	15.0			
4	분쇄			1	60	
5	다음 성분들 첨가:	실리카	30.0	0.5	60	
		수지	15.0			
		실란	6.4			
6	분쇄			1	60	
7	다음 성분들 첨가:	실리카	20.0	0.5	60	
		수지	7.5			
		카본 블랙	15.0			
		iPPD	3.1			
		6PPD	1.0			
		TMQ	1.2			
		왁스	1.0			
8	분쇄			0.5	60	
9	ram 상승			0.1	60	

10	온도 상승				100	150
11	Dump					
		합계	229.2			

- [0098] 비-제조 단계 NP2 및 생산 단계 최종은 표 3.c에 기술된 것과 같다.
- [0099] 가황은 하기 식에서 계산된 시간 동안 160℃의 핫프레스에서 수행한다:
- [0100] 경화 시간 = T_{90} (ISO 6502-1999에 따라 MDR로 측정 시) + 화합물 두께 1mm마다 추가 2분
- [0101] **추가 개시**
- [0102] 이하 열거된 본원 발명의 측면들은 비제한적 예들로서 제공한 것이다.
- [0103] 제1 측면: 고무 화합물을 신전제 화합물과 조합하여 혼합물을 제조하는 단계; 혼합물을 건조하여 건조된 혼합물을 제조하는 단계; 및 혼합물을 성형하는 단계를 포함하고, 상기 신전제 화합물이 천연 또는 탄화수소 수지를 포함하고, 이 수지가 유리전이온도가 약 -70℃ 이상이고, 산가가 50mg KOH/g 이하이며, 혼합물은 입자 또는 베일(bale)로 성형되는, 성형된 고무 조성물을 제조하는 방법.
- [0104] 제2 측면: 천연 또는 탄화수소 수지가 지방족 탄화수소 수지, 방향족 수지, 고리지방족 수지, 테르펜 수지, 올리고에스테르, 로진 및/또는 로진 에스테르인 제1 측면에 따른 고무 조성물.
- [0105] 제3 측면: 천연 또는 탄화수소 수지가 알파-메틸 스티렌 수지, 테르펜 수지, 올리고에스테르, 로진 및/또는 로진 에스테르인 제2 측면에 따른 고무 조성물.
- [0106] 제4 측면: 수지가 천연 기원인, 제2 측면 내지 제3 측면 중 어느 한 측면에 따른 고무 조성물.
- [0107] 제5 측면: 미립자 형태인, 제2 측면 내지 제4 측면 중 어느 한 측면에 따른 고무 조성물.
- [0108] 제6 측면: 미립자 형태가 작은 입자로 분쇄되고, 과립 또는 박편으로 성형되거나 또는 블록으로 성형되는, 제5 측면에 따른 고무 조성물.
- [0109] 제7 측면: 천연 또 탄화수소가 분자량이 400 내지 2000 돌턴(Mw) 범위이고 유리전이온도(Tg)가 -10 내지 -100℃ 사이인, 제2 측면 내지 제6 측면 중 어느 한 측면에 따른 고무 조성물.
- [0110] 제8 측면: 천연 또는 탄화수소가 1 내지 75phr, 바람직하게는 25 내지 75, 더욱 바람직하게는 50 내지 75phr 범위의 양으로 존재하는, 제2 측면 내지 제7 측면 중 어느 한 측면에 따른 고무 조성물.
- [0111] 제9 측면: 천연 또는 탄화수소 수지가 20phr 이상, 바람직하게는 30 내지 50phr 사이의 양으로 존재하는, 제2 측면 내지 제8 측면 중 어느 한 측면에 따른 고무 조성물.
- [0112] 제10 측면: 유리전이온도가 적어도 -10℃이고 산가가 50mg KOH/g 이하인 천연 또는 탄화수소 수지 외에 추가 신전제 화합물이 존재하지 않는, 제2 측면 내지 제9 측면 중 어느 한 측면에 따른 고무 조성물.
- [0113] 제11 측면: 천연 또는 탄화수소 수지가 지방족 탄화수소 수지를 포함하는, 제2 측면 내지 제10 측면 중 어느 한 측면에 따른 고무 조성물.
- [0114] 제12 측면: 천연 또는 탄화수소 수지가 방향족 수지, 바람직하게는 알파-메틸 스티렌 수지를 포함하는, 제2 측면 내지 제11 측면 중 어느 한 측면에 따른 고무 조성물.
- [0115] 제13 측면: 천연 또는 탄화수소 수지가 이환형 테르펜 및 일환형 테르펜과 같은 테르펜, 예컨대 δ -2-카렌, δ -3-카렌, 디펜텐, 리모넨, 미르센, β -펠란드렌, α -피넨, β -피넨, α -테르피넨, γ -테르피넨 및 테르피놀렌을 포함하는, 제2 측면 내지 제12 측면 중 어느 한 측면에 따른 고무 조성물.
- [0116] 제14 측면: 천연 또는 탄화수소 수지가 올리고테르펜 수지, 테르펜 탄화수소 수지, 테르펜 페놀계 수지 또는 스티렌화된 테르펜 또는 이의 혼합물인, 제2 측면 내지 제13 측면 중 어느 한 측면에 따른 고무 조성물.
- [0117] 제15 측면: 천연 또는 탄화수소 수지가 로진 에스테르인, 제2 측면 내지 제14 측면 중 어느 한 측면에 따른 고무 조성물.
- [0118] 제16 측면: 로진 에스테르가 로진과 다가 페놀의 에스테르인, 제15 측면에 따른 고무 조성물.

- [0119] 제17 측면: 고무 화합물이 스티렌 부타디엔 공중합체를 포함하는, 제2 측면 내지 제16 측면 중 어느 한 측면에 따른 고무 조성물.
- [0120] 제18 측면: 고무 화합물을 신전제 화합물과 조합하고, 건조하고 입자로 성형하며, 상기 신전제 화합물이 유리전이온도가 적어도 -10°C 이고 산가가 50mg KOH/g 이하인 천연 또는 탄화수소 수지를 포함하는, 디엔 고무를 포함하는 성형된 고무 조성물을 제조하는 방법.
- [0121] 제19 측면: 제18 측면에 따른 방법으로 수득할 수 있는 성형된 고무 조성물.
- [0122] 제20 측면: 고무 조성물이 첨가제와 배합되어 타이어 고무 조성물을 형성하는, 상기 측면들 중 어느 한 측면에 따른 고무 조성물.
- [0123] 제21 측면: 첨가제가 경화 보조제, 가공 첨가제, 충전제, 안료 및 강화 물질을 포함하는, 제20 측면에 따른 고무 조성물.
- [0124] 제22 측면: 제20 측면 또는 제21 측면에 따른 고무 조성물을 포함하는 타이어 고무 조성물.
- [0125] 제23 측면: 상기 측면들 중 어느 한 측면에 따른 고무 조성물이 경화 보조제, 가공 첨가제, 충전제, 안료, 산화방지제, 커플링제, 점성화제, 연화제 및 강화 물질과 같은 첨가제와 배합되는, 타이어 고무 조성물을 제조하는 방법.
- [0126] 제24 측면: 수지 농도가 20phr 초과인 상기 측면들 중 어느 한 측면에 따른 고무 조성물이 다른 첨가제들과 배합하기 위한 마스터배치로서 사용되어 타이어 고무 조성물을 제조하는, 타이어 고무 조성물을 제조하는 방법.
- [0127] 제25 측면: 제23 측면 또는 제24 측면에 따른 방법에 의해 수득할 수 있는 타이어 고무 조성물.
- [0128] 제26 측면: 고무 조성물이 TEA(트레드 향상 첨가제) 및 다른 첨가제를 포함하여 타이어 트레드 조성물을 형성하는, 상기 측면들 중 어느 한 측면에 따른 고무 조성물.
- [0129] 제27 측면: 제26 측면에 따른 고무 조성물을 포함하는 타이어 트레드 조성물.
- [0130] 제28 측면: 고무 조성물이 TEA를 20phr 초과, 바람직하게는 30phr 내지 50phr 사이로 포함하는, 제27 측면의 타이어 트레드 조성물.
- [0131] 제29 측면: 상기 측면들 중 어느 한 측면에 따른 고무 조성물이 TEA 및 다른 첨가제들과 배합되어 타이어 트레드 조성물을 형성하는, 타이어 트레드 조성물을 제조하는 방법.
- [0132] 제30 측면: 제29 측면에 따른 방법에 의해 수득할 수 있는 타이어 트레드 조성물.
- [0133] 제31 측면: a) 제25 측면 내지 제 30 측면 중 어느 한 측면에 따른 타이어 트레드 조성물과 다른 타이어 성분들로부터 타이어를 빌딩하는 단계, b) 빌딩된 타이어를 타이어로 성형 및 경화시키는 단계를 포함하여, 타이어를 제조하는 방법.
- [0134] 제32 측면: 제25 측면 내지 제30 측면 중 어느 한 측면에 따른 타이어 트레드 조성물을 사용하여 빌딩된 타이어.
- [0135] 제33 측면: 신전제 화합물이 유리전이온도(T_g)가 0°C 이하이고 분자량이 적어도 300 돌턴(Mw)인 천연 또는 탄화수소 수지를 포함하는, 고무 및 신전제 화합물을 포함하는 고무 조성물.
- [0136] 제34 측면: 천연 또는 탄화수소 수지가 지방족 탄화수소 수지, 방향족 수지, 고리지방족 수지, 테르펜 수지, 올리고에스테르, 로진 및/또는 로진 에스테르인, 제33 측면의 고무 조성물.
- [0137] 제35 측면: 천연 또는 탄화수소 수지가 알파-메틸 스티렌 수지, 테르펜 수지, 올리고에스테르, 로진 및/또는 로진 에스테르인, 제34 측면의 고무 조성물.
- [0138] 제36 측면: 수지가 천연 기원인, 제34 측면 또는 제35 측면의 고무 조성물.
- [0139] 제37 측면: 고무 조성물이 미립자 형태인, 제34 측면 내지 제36 측면 중 어느 한 측면의 고무 조성물.
- [0140] 제38 측면: 미립자 형태가 작은 입자로 분쇄되고, 과립 또는 박편으로 성형되거나 블록으로 성형되는, 제37 측면의 고무 조성물.
- [0141] 제39 측면: 천연 또는 탄화수소 수지가 분자량이 300 내지 2000 돌턴(Mw) 범위이고 유리전이온도가(T_g)가 -60

내지 0℃ 사이인, 제34 측면 내지 제38 측면 중 어느 한 측면의 고무 조성물.

- [0142] 제40 측면: 천연 또는 탄화수소 수지가 1-75phr, 바람직하게는 2-75, 더욱 바람직하게는 5-75 phr 범위의 양으로 존재하는, 제34 측면 내지 제39 측면 중 어느 한 측면의 고무 조성물.
- [0143] 제41 측면: 천연 또는 탄화수소 수지가 2phr 이상, 바람직하게는 5 내지 50 phr 사이의 양으로 존재하는, 제34 측면 내지 제40 측면 중 어느 한 측면의 고무 조성물.
- [0144] 제42 측면: 분자량이 300 내지 2000 돌턴(Mw) 범위이고 유리전이온도(Tg)가 -60 내지 0℃ 사이인 천연 또는 탄화수소 수지 외에 추가 신전제 화합물이 존재하지 않는, 제34 측면 내지 제41 측면 중 어느 한 측면의 고무 조성물.
- [0145] 제43 측면: 천연 또는 탄화수소 수지가 지방족 탄화수소 수지를 포함하는, 제34 측면 내지 제42 측면 중 어느 한 측면의 고무 조성물.
- [0146] 제44 측면: 천연 또는 탄화수소 수지가 방향족 수지, 바람직하게는 알파-메틸 스티렌 수지를 포함하는, 제34 측면 내지 제43 측면 중 어느 한 측면의 고무 조성물.
- [0147] 제45 측면: 천연 또는 탄화수소 수지가 이환형 테르펜 및 일환형 테르펜과 같은 테르펜, 예컨대 δ-2-카렌, δ-3-카렌, 디펜텐, 리모넨, 미르센, β-펠란드렌, α-피넨, β-피넨, α-테르피넨, γ-테르피넨 및 테르피놀렌을 포함하는, 제34 측면 내지 제44 측면 중 어느 한 측면의 고무 조성물.
- [0148] 제46 측면: 천연 또는 탄화수소 수지가 올리고테르펜 수지, 테르펜 탄화수소 수지, 테르펜 페놀계 수지 또는 스티렌화된 테르펜 또는 이의 혼합물인, 제34 측면 내지 제45 측면 중 어느 한 측면의 고무 조성물.
- [0149] 제47 측면: 천연 또는 탄화수소 수지가 로진 에스테르인, 제34 측면 내지 제46 측면 중 어느 한 측면의 고무 조성물.
- [0150] 제48 측면: 로진 에스테르가 로진과 다가 페놀의 에스테르인, 제47 측면의 고무 조성물.
- [0151] 제49 측면: 올리고에스테르가 로진과 폴리카르복시 지방산의 에스테르인, 제34 측면 내지 제48 측면 중 어느 한 측면의 고무 조성물.
- [0152] 제50 측면: 고무 화합물이 스티렌 부타디엔 공중합체를 포함하는, 제34 측면 내지 제49 측면 중 어느 한 측면의 고무 조성물.
- [0153] 제51 측면: 고무 화합물을 신전제 화합물과 조합하고, 건조하고 입자로 성형하며, 상기 신전제 화합물이 분자량이 300 내지 2000 돌턴(Mw) 범위이고 유리전이온도가 -60 내지 0℃ 사이인 천연 또는 탄화수소 수지를 포함하는, 디엔 고무를 포함하는 성형된 고무 조성물을 제조하는 방법.
- [0154] 제52 측면: 제51 측면에 따른 방법으로 수득할 수 있는 성형된 고무 조성물.
- [0155] 제53 측면: 고무 조성물이 첨가제와 배합되어 타이어 고무 조성물을 형성하는, 제51 측면 또는 제52 측면의 고무 조성물.
- [0156] 제54 측면: 첨가제가 경화 보조제, 가공 첨가제, 충전제, 안료 및 강화 물질을 포함하는, 제53 측면의 고무 조성물.
- [0157] 제55 측면: 제53 측면 또는 제54 측면에 따른 고무 조성물을 포함하는 타이어 고무 조성물.
- [0158] 제56 측면: 제34 측면들 내지 제55 측면들 중 어느 한 측면에 따른 고무 조성물이 경화 보조제, 가공 첨가제, 충전제, 안료, 산화방지제, 커플링제, 점성화제, 연화제 및 강화 물질과 같은 첨가제와 배합되는, 타이어 고무 조성물을 제조하는 방법.
- [0159] 제57 측면: 수지 농도가 20phr 초과인 제34 측면 내지 제56 측면 중 어느 한 측면에 따른 고무 조성물이 다른 첨가제들과 배합하기 위한 마스터배치로서 사용되어 타이어 고무 조성물을 제조하는, 타이어 고무 조성물을 제조하는 방법.
- [0160] 제58 측면: 제56 측면 또는 제57 측면에 따른 방법에 의해 수득할 수 있는 타이어 고무 조성물.
- [0161] 제59 측면: 고무 조성물이 TEA(트레드 향상 첨가제) 및 다른 첨가제를 포함하여 타이어 트레드 조성물을 형성하는, 제34 측면 내지 제58 측면 중 어느 한 측면에 따른 고무 조성물.

- [0162] 제60 측면: 제59 측면에 따른 고무 조성물을 포함하는 타이어 트레드 조성물.
- [0163] 제61 측면: 조성물이 TEA를 20phr 초과, 바람직하게는 30phr 내지 50phr 사이로 포함하는, 제60 측면에 따른 타이어 트레드 조성물.
- [0164] 제62 측면: 제34 측면 내지 제61 측면 중 어느 한 측면에 따른 고무 조성물이 TEA 및 다른 첨가제들과 배합되어 타이어 트레드 조성물을 형성하는, 타이어 트레드 조성물을 제조하는 방법.
- [0165] 제63 측면: 제62 측면에 따른 방법에 의해 수득할 수 있는 타이어 트레드 조성물.
- [0166] 제64 측면: a) 타이어를 제57 측면 내지 제63 측면 중 어느 한 측면에 따른 타이어 트레드 조성물로부터 빌딩하고, b) 빌딩된 타이어를 성형 및 경화시켜 타이어를 제조하는, 타이어 제조 방법.
- [0167] 제65 측면: 제57 측면 내지 제63 측면 중 어느 한 측면에 따른 타이어 트레드 조성물을 사용하여 빌딩한 타이어.
- [0168] 후속 청구범위의 조성물 및 방법은 청구항들의 몇몇 측면들의 예시로서 생각되는 본원에 기술된 특정 조성물 및 방법에 의해 범위가 제한되지 않는다. 기능적으로 등가인 임의의 조성물 및 방법은 청구항들의 범위에 속하는 것으로 생각한다. 본원에 제시되고 설명된 것 외에 조성물 및 방법의 다양한 변형들은 후속 청구범위에 속하는 것으로 생각한다. 또한, 본원에 개시된 특정한 대표 조성물 및 방법 단계들만 구체적으로 설명되지만, 구체적으로 언급되지 않아도 다른 조성물 및 방법 단계들의 조합도 후속 청구항들의 범위에 속하는 것으로 생각한다. 따라서, 단계, 요소, 성분 또는 구성요소의 조합은 본원에 분명하게 언급되거나 언급되지 않을 수 있지만, 분명하게 기술되지 않아도 다른 단계, 요소, 성분 및 구성요소의 조합도 포함된다.
- [0169] 본원에 사용된 "포함하는"이란 용어 및 이의 변형어는 비제한적인 개방형 용어인 "포함하는"이란 용어 및 이의 변형어와 동의어로 사용된다. "포함하는" 및 "포함하는"이란 용어들이 본원에서 다양한 측면들을 설명하는데 사용되고 있지만, 본원 발명의 특정한 측면들에는 "포함하는" 및 "포함하는" 대신에 "본질적으로 이루어진" 및 "이루어진"이란 용어가 사용될 수 있고, 또한 개시된다. 언급한 경우 외에, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 기하형태, 치원 등을 표현하는 모든 숫자는 최솟값으로 이해되어야 하고 청구 범위 등가주의의 적용을 제한하려는 시도가 아니며, 유효숫자와 반올림법의 견지에서 간주되어야 한다.
- [0170] 다른 언급이 없는 한, 본원에 사용된 모든 기술 용어 및 과학 용어는 개시된 발명이 속하는 기술분야의 통상의 기술자가 일반적으로 이해하는 것과 같은 의미이다. 본원에 언급된 공보들과 이 공보들이 인용한 자료들은 본원에 참고 인용된다.
- [0171] 언급된 것 외에, 본 명세서와 청구범위에 사용된 기하형태, 차원 등을 표현하는 모든 숫자는 최솟값으로 이해되어야 하고 청구 범위 등가주의의 적용을 제한하려는 시도가 아니며, 유효숫자와 반올림법의 견지에서 간주되어야 한다. 또한, 본 명세서 또는 청구범위에 언급된 모든 숫자 범위, 예컨대 특정 세트의 성질, 측정 단위, 조건, 물리적 상태 또는 퍼센트를 나타내는 숫자 범위는 본원에 참고적으로 분명하게 포함하려는 것이거나, 또는 그렇지 않다면 이러한 범위에 속하는 모든 수, 예컨대 언급된 임의의 범위 내의 임의의 숫자의 서브세트를 포함한다. 예를 들어, 하한선 RL 및 상한선 RU가 있는 숫자 범위가 개시될 때, 이 범위에 속하는 임의의 R은 구체적으로 개시되는 것이다. 특히, 이 범위 내의 다음과 같은 수 R이 구체적으로 개시된다: $R = RL + k(RU - RL)$, 여기서 k는 1% 내지 100% 범위에서 1%씩 증가되는 변수이고, 예컨대 k는 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99% 또는 100%이다. 또한, 상기 계산된 것처럼 R의 임의의 두 값으로 나타낸 임의의 숫자 범위도 구체적으로 개시된 것이다.