(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
C08K 3/36
C08L 21/00

(45) 공고일자 2003년08월27일
(11) 등록번호 10-0385245
(24) 등록일자 2003년05월13일

(21) 출원번호 10-1996-0001066
(22) 출원일자 1996년01월19일

(65) 공개번호 특0000-0000000
(43) 공개일자 0000년00월00일

(30) 우선권주장 95-00933 1995년01월20일 프랑스(FR)

(73) 특허권자 꽁빠니 제네랄 드 에따블리세망 미쉘린-미쉘린 에 씨
프랑스 63000 끌레르몽-페랑 꾸르 사블롱 12

(72) 발명자 디디에 바쇠르
프랑스공화국 에프-63100 끄레르몽-페랑 로띠스망 르 삐코뤼 드 부이

(74) 대리인 이병호

심사관 : 정진성

(54) 회전저항성이개선된침강실리카기재를포함하는타이어

요약

트레드(tread), 두개의 비신축성 비드(bead), 비드를 트레드에 연결시키는 두개의 측벽 및 카커스와 트레드 사이에 위치하고 CTAB 비표면적이 125m ^{2}/g 이하이고 BET 비표면적이 125m ^{2}/g 이하인 고분산성 침강 실리카를 보강 충전제로서 포함하는 디엔 탄성중합체성 고무를 포함하는 크라운 보강재를 포함하는 레이디얼 카커스 타이어(radial carcass tire)가 기재되어 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 회전 저항성이 개선된, 이력 손실이 적은 크라운 보강재를 포함하는 래디얼 카카스 타이어(radial carcass tire)에 관한 것이다.
연료 절감과 환경 보호의 필요성이 우선시 되어가고 있는 시점에서, 회전 저항이 감소된 타이어를 얻기 위해, 예를 들면, 코드 패브릭 플라이(cord fabric ply) 압연 고무 또는 트레드(tread)용 완충재(cushion)와 같은, 타이어 구조물에 들어가는 다양한 반가공 제품의 제조에 사용될 수 있는 고무 조성물을 사용하는 것이 바람직하다.
래디얼 카카스 타이어의 회전 저항성에 영향을 주는 일차적인 주요 인자가 타이어의 트레드를 형성하는 고무 조성물에 있다는 것은 당해 분야의 숙련가에게는 공지된 사실이다.
탄성 중합체 100중량부에 대해 고분산성 침강 실리카 30 내지 150중량부를 용액 중합시켜 제조한 방향족 비닐 화합물과 공액 디엔 중합체와의 열역학적 공정에 의해 수득된, 황으로 가황처리할 수 있는 고무 조성물을 타이어 트레드로서 사 용함으로써, 동시에 회전 저항성이 작아지고, 마른 땅이나 눈덮인 땅에도 착지성이 매우 우수하며, 내마모성

이 매우 우수하고, 회전 소음이 감소된 상당히 진보된 타이어가 당해 분야에서 있어 왔다(참조: 유럽 특허원 제0 501 227호).
래디얼 카카스 타이어의 회전 저항성에 대해 지배적인 영향을 주는 2차적인 인자는 크라운 보강재라는 것도 이 분야의 숙련가들에게 공지되어 있다.
크라운 보강재는 보통 하나의 플라이 내에서 서로 평행하고 한 플라이에서 다음 플라이로 교차되어 있는 비신축성 코드를 포함하고, 원주 방향과 10 ° 내지 45 ° 의 같은 또는 다른 각도를 이루는 코드 패브릭의 두 개의 플라이로 형성된다. 코드는 금속 케이블, 특히 스틸 케이블이거나 합성 직물 코드, 특히 아라미드 직물 코드이다. 원주 방향에 대해 경사를 이루는 플라이를 '워킹' 플라이라고 한다.
특히 고속 승용차용 타이어의 경우, 크라운 보강재는 워킹 플라이, 하나 이상의 코드 패드릭 플라이, 코드 패브릭 스트립 또는 나선형으로 권취된 사 뿐만 아니라, 코드 또는 사가 원주 방향에 대해 실질적으로 경사를 이루지 않는, 즉 0 ° 또는 0 ° 에 가까운 각도를 이루는 '0 ° 플라이'라고 공지되어 있는 성분을 포함할 수 있다. 코드는 일반적으로 합성 직물, 특히 폴리아미드로 이루어진 코드이다.
워킹 플라이에 사용되는 압연 고무는 일반적으로 천연 고무만으로 형성되거나, 천연 고무가 과량으로 존재하는 디엔 합성 고무 또는 디엔 합성 고무들의 혼합물과 천연 고무와의 혼합물에 의해 생성된다. 이러한 압연 고무는 통상적으로 주요 충전제로서 카본 블랙을 사용하여 보강된다. 그러나, 금속 케이블, 특히 놋쇠판 금속 케이블에 대한 고무의 접착성을 증가시키기 위해, 실리카를 10 내지 15중량부 정도로 소량 사용하는 것이 당해 분야의 숙련가들에게 공지되어 있다 (참조: 프랑스 특허원 FR 제80 22131호 및 미국 특허 제4,229,640호). 그러나, 실리카를 타이어에 보강 충전제로서 사용하는 것은 특히 실리카 충전된 고무 혼합물의 탄성 모듈러스가 낮아지기 때문에 오랫동안 보류되어 왔음이 당해 분야의 숙련가에게는 잘 알려져 있으므로, 실리카를 보강 수지, 일반적으로 레조르시놀 기재를 갖는 보강 수지와 함께 배합하여 사용함으로써, 압연 고무의 모듈러스를 증가시킨다.
실리카를 타이어에 사용하는 것은, 미가공 상태에서, 혼합 되기 전에 및 심지어 혼합한 후에 실리카 입자를 응집시키는 경향이 있어 카본 블랙을 사용할 때보다 공정을 더욱 어렵게 만들고, 조성물에 사용되는 실리카의 백분율이 -비교적 높아지자마자 경질 생고무를 생성하는 실리카-실리카 상호 작용으로부터 유발되는 공정상의 어려움 때문에 오랫동안 지연되어 왔다. 이러한 고무는 이의 경도 때문에 코드 패브릭용 압연 고무로서는 부적합하고 또한 경화된 상태에서 응집되는 큰 문제를 발생시킨다. 이러한 고무를 사용하면, 특히 워킹 플라이의 말단에서, 고무로부터 코드가 조기 분리된다.
미국 특허 제5,066,721호에서는 코드 패브릭, 특히 크라운 보강재 워킹 플라이의 코드 패브릭용 압연 고무로서 사용될 수 있고 통상적인 실리카, 즉 CTAB 비표면적이 100m ^{2}/g 이상으로 높고 단지 약한 분산성을 갖는 실리카를 20 중량부 이하 함유할 수 있는 비가수분해성 아릴옥시 그룹을 포함하는 특정 실란 화합물에 의해 작용화된 디엔 중합체 기재를 갖는 고무 조성물에 대해 기술하고 있다. 타이어의 회 전 저항성이 개선된 것은 필수적으로 작용화된 디엔 중합체의 특성에 기인하나, 이 작용화된 디엔 중합체는 압연 고무의 실리카 함량을 매우 적은 비율로 증가시킬 뿐만 아니라, 동시에 고무의 내부 응집 문제와 고무로부터 코드 패브릭이 조기 분리되는 위험을 증가시킬 수 있다.
본 발명의 목적은 필수적으로, 타이어의 다른 특성(예: 특히, 크라운 보강재의 접착성, 내마모성 및 피로 저항성)을 현저하게 손상시키지 않고, 특히 상기 타이어의 크라운-보강재 제조용 고무 조성물의 경화 상태에서의 원공정(raw working)과 응집 면에서 타이어와 관련하여 현저한 손상을 초래하지 않으면서, 래디얼 카카스 타이어의 회전 저항성을 감소시키는 것이다.
본 발명에 의해, CTAB와 BET 비표면적이 낮은 실리카를, 래디얼 카카스 타이어의 크라운 보강 고무로서 사용할 수 있는 디엔 탄성중합체 조성물을 위한 보강 충전제로서 사용함으로써 위에서 언급한 목적을 본 발명에 따라 달성할 수 있음이 밝혀졌다.
본 발명의 목적은 트레드, 두 개의 비신축성 비드, 비드를 트레드에 연결시키는 두 개의 측벽 및, 두 개 이상의 코드 패브릭 플라이를 갖는 트레드와 카카스 사이에 위치하는 크라운 보강재를 포함하는 래디얼 카카스 타이어에 있어서, 크라운 보강재가 CTAB 비표면적이 125m ^{2}/g 이하이고 BET 비표면적이 125m ^{2}/g 이하인 위에서 언급한 실리카를 보강 충전제로서 함유하는 디엔 탄성중합체성 고무를 포함하는 래디얼 카카스 타이어를 제공하는 것이다.
본 발명의 다른 목적은, CTAB 비표면적이 125m ^{2}/g 이하이고 BET 비표면적이 125m ^{2}/g 이하인 실리카를 보강 충전제로서 함유하는 래디얼 카카스 타이어의 크라운 보강재를 제조하는데 사용할 수 있는 디엔 탄성중합체 조성물을 제공하는 것이다.
크라운 보강재에 사용되는 디엔 탄성중합체성 고무의 보강제로서 사용할 수 있는 실리카는 바람직하게는 CTAB 비표면적이 50 내지 120m ^{2}/g인 고분산성 실리카이다. 비표면적이 50m ^{2}/g 미만이면, 보강력이 감소되고 응집성이 감소된다. CTAB 비표면적이 125m ^{2}/g을 초과하면, 경도가 증가된 고무 혼합물이 수득되며 이는 크라운 보강재 압연 고무를 형성하기에 불리하다.
고분산성 실리카는, 미세 영역에서 전자 현미경 또는 광학 현미경으로 관찰할 수 있듯이, 매우 큰 중합체성 매트릭스에서 분쇄 및 분산 능력을 갖는 실리카인 것으로 이해된다. 실리카의 분산성은 또한 초음파 분쇄 검사(Fd)에 의해 평가하고, 이어서 분쇄 후 입자의 메디안 직경(median diameter)(D50)을 측정하기 위해 실리카 입자의 크기를 입도계에서의 회절에 의해 측정한다 [참조: 본원에 참조로 인용된 유럽 특허원 제0 520 862호 또는 잡지 'Rubber World' (June 1994, pages 20 내지 24, 제목: 'Dispersibility Measurement of Prec. Silicas')에 기재된 기사].
더욱 바람직하게는, 본 발명에 사용되는 고분산성 실리카는 모두 위에서 언급한 CTAB와 BET 비표면적의 특성을 만족하고, 초음파 분쇄 후 메디안 직경이 5μm 미만이며, CTAB 비표면적이 100m ^{2}/g를 초과하는 경우에 초음파 분쇄 인자(Fd)가 2ml 초과, 바람직하게는 4ml를 초과하는 임의의 실리카이다. 바꾸어 말하면, Fd 〈 1.25 및 D(50)-5 〉 0인 관계를 만족시키는 모든 고분산성 실리카가 적합하다. 이러한 실리카의 예로 실리카 제오실 (Zeosil) 85 MP(제

조원: Rhone-Poulenc)를 언급할 수 있다. 고분산성 실리카의 사용이 탄성중합체성 고무의 최소 피로 파괴까지 감소되어 코드로부터 고무가 분리되는 위험이 감소된다.
물론, CTAB 비표면적이 125m ^{2}/g 이하인 다른 실리카의 혼합물을 사용할 수도 있다. CTAB 비표면적은 NFT법 45007(1987년 11월)에 의해 측정된다. BET 비표면적은 Brunauer, Emmet 및 Teller의 방법에 의해 측정되고[참조: 'The Journal of the American Chemical Society', Vol. 80, page 309(1938)], 이 방법은, NFT 표준 45007(1987년 11월)에 해당한다. 본 발명에 따라 사용되는 실리카의 DOP 흡유량은 일반적으로, 180ml/실리카 100g 이상, 더욱 바람직하게는 190 내지 250ml/실리카 100g이다. DOP 흡유량은 디옥틸프탈레이트를 사용하여 NFT 표준 30-022에 따라서 측정한다.
크라운 보강재 고무로서, 즉, 코드 패브릭 플라이 압연 고무로서 또는 워킹 플라이의 위 또는 아래에 배열된 고무 완충재로서 사용할 수 있는 디엔 탄성중합체성 고무로서는, 천연 고무 또는 천연 고무와 디엔 합성 고무의 혼합물 또는 디엔 합성 고무들의 혼합물이 적합하다. 천연 고무는 바람직하게는 과량, 보다 특히 75 내지 100중량%의 양으로 존재한다. 탄소수 4 내지 12의 공액 디엔 단량체를 중합시 켜 수득한 임의의 단독 중합체 및 하나 이상의 공액 디엔을 서로 공중합시키거나 또는 탄소수 8-내지 20의 하나 이상의 방향족 비닐 화합물과 공중합시켜 수득한 임의의 공중합체를 포함하여, 단독으로 또는 서로 혼합된 상태로 또는 천연 고무와 혼합된 상태로 사용할 수 있는 디엔 합성 고무가 적합하다. 적합한 공액 디엔은 특히 부타디엔-1,3, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디(C $_1$ 내지 C $_5$ 알코일)-1,3-부타디엔(예: 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-3-에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-3-이소프로필-1,3-부타디엔), 페닐-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 2,4-헥사디엔 등을 포함한다.
적절한 방향족 비닐 화합물은 특히 스티렌, 오르토-, 메타- 및 파라-메틸스티렌. 시판되는 '비닐 톨루엔' 혼합물, 파라-3급 부틸-스티렌, 메톡시-스티렌, 클로로-스티렌, 비닐 메시틸렌, 디비닐 벤젠, 비닐 나프탈렌 등을 포함한다.
공중합체는 디엔 단위 20 내지 99중량%와 방향족 비닐 단위 1 내지 80중량%를 함유할 수 있다. 중합체는 특정 미세구조를 가질 수 있으며, 이 미세구조는 사용되는 중합반응의 조건, 특히 개질제 또는 랜덤화제의 존재 또는 부재 및 사용되는 개질제 및/또는 랜덤화제의 양의 함수이다. 중합체는 블록 중합체, 통계적 중합체, 연속 중합체(sequenced polymer), 미세 연속 중합체 등일 수 있으며, 분산액 또는 용액 내에서 제조할 수 있고 커플링 및/또는 스타링(starring)을 할 수 있거나 작용화할 수 있다.
바람직하게는, 폴리부타디엔이 적합하며, 특히 시스-1,4 또는 1,2-신디오택 틱 폴리부타디엔 및 1,2 단위 함량이 4 내지 80%인 화합물, 폴리이소프렌, 부타디엔-스티렌 공중합체 및, 바람직하게는, 스티렌 함량이 5 내지 50중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 40중량%, 부타디엔 부분의 1,2 결합 함량이 4 내지 65중량%, 트랜스-1,4 결합 함량이 30 내지 80중량%인 화합물 및 부타디엔-스티렌-이소프렌 공중합체가 적합하다.
바람직하게는, 부타디엔-스티렌 공중합체와 폴리부타디엔의 혼합물이 사용되고 천연 고무와 25중량% 이하의 양으로 혼합된다.
크라운 보강재 고무로서 사용될 수 있는 디엔 탄성중합체성 고무는, 디엔 탄성중합체성 고무가 금속 케이블을 갖는 워킹 플라이의 압연 고무로서 사용되는 경우, 다른 성분 및 고무 혼합물에서 통상적으로 이용되는 첨가제[예: 가소제, 안료, 산화방지제, 황, 가황 촉진제, 증량 오일, 하나 이상의 실리카 커플링제 및/또는 하나 이상의 실리카 피복제(예: 폴리올, 아민, 알콕시실란 등) 뿐만 아니라 금속에 고무를 접착시키기 위합 제제, 예를 들면, 코발트 염과 코발트 나프테네이트, 스테아레이트 또는 하이드록사이드와 같은 착물, 화합물 마노본드(Manobond) 680 C(판매원: Manchem) 등을 함유하는 것이 확실하다.
특성, 특히 회전 저항성에 관한 유리한 효과는 또한 실리카와 카본 블랙 모두를 크라운 보강재 고무의 보강 충전제로서 사용할 때 얻을 수 있다.
그러나, 존재하는 실리카의 양이 많을수록 특성이 더 많이 개선되므로 카본 블랙의 양은 광범위한 한계 내에서 달라질 수 있다. 존재하는 카본 블랙의 양은 바람직하게는 조성물 내에 존재하는 실리카량의 100% 이하, 더욱 바람직하게는 전체 보강 충전제의 1 내지 50중량%이다.
타이어에, 특히 크라운 보강재 고무에 통상적으로 사용되는 모든 카본 블랙이 적합하다. CTAB 비표면적이 125m ^{2}/g을 초과하고/하거나 BET 비표면적이 125m ^{2}/g을 초과하는 고분산성 또는 통상적인 실리카 또한 소량으로 사용할 수 있다.
크라운 보강재 고무의 이력 감소와 이에 따른 회전 저항 감소와 관련된 유리한 효과(참조: Tire Technology International, 1993, pages 58 내지 62)는 0 ° 플라이가 없는 타이어에서 본 발명에 따르는 크라운 보강재 고무가 워킹 플라이 모두에 대한 압연 고무를 구성하는 경우에 최적이다. 단지 워킹 플라이의 일부가 CTAB와 BET 비표면적이 낮은 고분산성 실리카로 보강된 크라운 보강재 고무로 압연 가공되면 위와 같은 유리한 효과가 확실히 감소된다. 타이어가 하나 이상의 0 ° 플라이를 포함하는 경우, 특정 폭, 즉 워킹 플라이의 폭에 가까운 폭의 플라이 형태로 존재하거나 스트립 형태나 피복 단위 사 형태로 존재하거나 간에, 코드 패브릭의 압연 고무 또한 위와 같은 압연 고무를 포함하는 것이 바람직하다. 유리한 효과는, 비록 그-효과가 작을지라도, 크라운 보강재가 통상적인 방법으로 워킹 플라이와 하나 이상의 0 ° 플라이(만약 존재한다면)용 크라운 보강재 고무로 생산될 때, 그리고 비표면적이 낮은 고분산성 실리카로 보강되는 디엔 탄성 중합체성 고무 완충재가 카카스에 가까운 워킹 플라이 아래 또는 위에서, 크라운 보강재, 워킹 플라이 또는 트레드에 가까운 0 ° 플라이를 따라 배열될 때에도 역시 얻을 수 있다. 이러한 고무 완충재는 또한 트레드의 하층을 구성할 수 있다.
본 발명에 따르는 크라운 보강재는 트레드가 과량의 실리카로 보강되든지 아닌지 아니면 카본 블랙만으로 보강되든지 간에 래디얼 카카스 타이어에 사용될 수 있다. 물론, 본 발명의 타이어가 CTAB 비표면적이 125m ^{2}/g보다 큰 과량의 고분산성 실라카로 보강된 트레드를 또한 포함할 경우(참조: 유럽 특허원 제0 501 227호), 타이어의 회전 저항이 최소화된다.

본 발명의 타이어의 회전 저항에 있어서의 유리한 효과는, 타이어의 다른 특성에 큰 손상 없이, 카본 블랙을 주성분으로 하여 충전된 통상적인 크라운 보강재 고무의 공정과 비교해 볼 때 실질적으로 변하지 않고 유지된 크라운 보강재 고무의 미가공 상태에서의 공정 및 우수한 응집성을 보유하는 상기 고무의 경화된 상태에서의 응집성, 특히 인열성과 노화 후의 인열성과 관련하여 큰 손상 없이 얻어진다.

하나의 공정에 따라, 실질적으로 다른 특성을 보유하면서 작은 변형에서의 모듈러스를 증가시키기 위해, 수지 또는 수지의 혼합물, 바람직하게는 포르밀 페놀 또는 포르밀 레조르시놀 수지를 실리카 충전제에 배합시킬 수 있다.

본 발명은 모든 형태의 래디얼 카카스 타이어, 즉 승용차 타이어, 벤 타이어, 중형 차량 타이어 및 비행기 타이어에 적합하다.

본 발명을 다음 실시예를 통해 설명하고자 하며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아니다.

바람직한 양태의 기술

본 실시예에서는, 크라운 보강재 고무 조성물의 특성을 다음에 따라 측정한 다.

- MPA 중의 ISO 표준 471에 따라 측정한 10%(ME 10), 100%(ME 100), 및 300%(ME 300)에서의 신장 모듈러스
- 23℃ 및 100℃에서의 파열 신도(ER)(%)
- 이력 손실도(HL): ISO 표준 R 17667에 따라 60 ° C에서 반발에 의해 측정하고, %로 나타냄.
- 이력 효과는 NFT 표준 46026에 따라 80 ° C 및 10Hz에서의 tan δ의 측정값으로 나타낸다.
- 피로도(MFTR): 사이클수로 나타내고, AFNOR 표준 T46-021에 따라 몬산토(Monsanto) MFTR 장치로 90% 신장시켜 시험편이 파열되는 시험편에 제공되는 변형도로 측정한다.
- 피로도(MFTRV): 사이클수로 나타내고, 스토브에서 10일 동안 77℃에서 노화시킨 후 90% 신장시켜 시험편이 파열되는 시험편에 제공된 변형도로 측정한다.
- 사이클수로 나타낸 노치 피로도(MFTRN): AFNOR 표준 T46-021에 따라 몬산토(Monsanto) MFTR 장치에 의해, 노치 1mm를 함유하는 시험편을 60% 신장시켜 파열되는 노치 1mm를 함유하는 시험편 상에서 측정한다.
- 100 ° C에서의 무니(Mooney) 점도 ML(1+4): ASTM 표준 D-1646에 따라 측정한다.
- 가열 온도(H): ASTM 표준 D-623-78에 따라 굴리치 플렉소미터(GOODRICH flexometer)로 섭씨 온도 단위로 측정함.
- 온도 함수로서의 동적 특성: 이력 현상은 NF 표준 T46-026에 따라 80 ° C 및 10Hz에서의 tan δ 측정값으로 나타낸다.
- 회전 저항(RR): 래디얼 카카스 타이어로 ISO 표준 8767에 따라서 측정한다.

실시예에서, 모든 부는 중량부이다.

실시예 1

본 발명의 디엔 탄성중합체 조성물(시험 D와 E)과 3가지 참고 조성물의 특성뿐만 아니라 당해 조성물을 기본으로 하는 크라운 보강재를 포함하는 타이어의 회전 저항 특성을 비교하면서 5가지 시험을 수행한다.

당해 조성물은 160 ° C의 최대 감소 온도에 도달할 때까지 펠렛의 평균 속도 45rpm으로 약 4분간 지속되는 단일 단계에서의 열역학적 공정과 이어서 30 ° C에서 표 I에 지시된 제형으로 수행되는 마무리 단계에 의해 제조한다.

표 I

조성물	시험 A	시험 B	시험 C	시험 D	시험 E
천연 고무	100	100	100	100	100
카본 블랙 N326	52				
실리카 울트라실 VN2(a)		50			
실리카 울트라실 VN3*			50		
실리카 제오실 85MP(b)				57	
실리카 E(f)					53
결합제 (c)		2.5	2.5	2.5	2.5
산화아연	7	7	7	7	7
스테아르산	1	1	1	1	1
산화방지제(d)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
황	5	5	5	5	5
설펜아미드(e)	1	1	1	1	1

(a) * 비표면적이 큰 실리카로서, CTAB 및 BET 비표면적이 각각 128m^2/g 및 132m^2/g이고 메디안 직경(D50)이 11μm이며, 분쇄 인자(Fd)가 2ml인 시판중인 상표명 울트라실(ULTRASIL) VN2(판매원: DEGUSSA)와 CTAB 및 BET 비표면적이 각각 169m^2/g와 180m^2/g이고 메디안 직경(D50)이 9μm이며 분쇄 인자(Fd)가 3ml인 울트라실 VN3(판매원 DEGUSSA).

(b) 실리카로서, CTAB 및 BET 비표면적이 60m^2/g 및 83m^2/g이고, 메디안 직경(D50)이 3μm이며 분쇄 인자(Fd)가 2.5ml인 시판되는 상표명 제오실(Zeosil) 85MP(판매원: Rhone-Poulenc).

(c) 시판되는 상표명 SI 69(판매원. DEGUSSA)의 폴리설퍼 오가노실란.

(d) 산화방지제: N-(1,3-디메틸-부틸)-N'-페닐-p-페닐렌 디아민.

(e) 설펜아미드: 3급-부틸 벤조티아졸 설펜아미드(TBBS).

(f) CTAB 비표면적이 105m^2/g, BET 비표면적이 120m^2/g, 메디안 직경(D50)이 4μm, 분쇄 인자(Fd)가 10ml인 마이크로비드 형태의 침강 실리카.

가황을 150 °C에서 40분 동안 수행한다. 이들 5가지 조성물의 특성을 가황되지 않은 상태와 가황된 상태에서 서로 비교한다. 또한, 이들 조성물의 회전 저항을 디엔 탄성중합체 조성물을 크라운 보강재를 구성하는 두 개의 금속 워킹 플라이의 압연 고무로서 사용하는 구성임을 제외하고는 모든 면에서 동일한, 크기 175/70-13 MXT의 통상적으로 생산된 래디얼 카카스 타이어와 비교한다.

결과는 표 II에서 설명한다.

표 II					
조성물	A	B	C	D	E
고무 특성: 무니(Mooney)	75	90	95	74	78
가황 상태에서의 특성					
ME 10	6.82	6.6	10.8	6.7	6.7
ME 100	6.0	4.2	6.2	6.0	5.1
ME 300	12	7.4	10	11.6	10.6
23℃에서의 ER(%)	500	550	520	475	520
MFTR · 10^3	190	175	180	120	250
MFTRV	70	1500	1000	2000	1500
MFTRN · 10^3	33	25	30	53	35
60℃에서의 HL(%)	20	25	27	14	20
H(℃)	22	24	25	11	18
80℃에서의 Tan δ	0.104	0.110	0.122	0.064	0.080
RR	100	101	102	95	98

조성물 B와 C가 크라운 보강재 압연 고무를 구성하기에는 적당하지 않은 경질 혼합물을 유도하는 반면, 본 발명에 사용되는 조성물은, 비교적 작고 우수한 압연 특성을 얻을 수 있게 하는 카본 블랙(시험 A)을 기본으로 포함하는 대조군 혼합물의 점도에 매우 가까운 점도 수준을 보유하게 할 수 있다는 점이 주목된다.

또한, 본 발명에 따르는 조성물 D와 E는 경화된 상태에서 양호한 응집성 및 특히 피로 및 노치 전개에 대한 우수한 저항성을 보유하는 동시에, 최소의 이력 현 상, 즉 크라운 보강재 압연 고무로서 통상적으로 사용되고 있는 카본 블랙으로 충전된 대조군 조성물 A보다 더 우수한 이력 현상을 나타내는 점 또한 주목된다. 조성물 B와 C의 이력 현상은 조성물 D와 E에 의해 나타나는 현상 뿐만 아니라 조성물 A에 의해 나타나는 현상보다도 명백하게 크다.

조성물 D 또는 E에 의해 생산되는 크라운 보강재를 포함하는 타이어는 피로 저항, 즉 타이어의 수명을 크게 손상시키지 않고 그 회전 저항이 명백하게 개선된다.

실시예 2

본 실시예의 목적은, 카본 블랙에 의한 보강재의 경우에서와 같이, 경화된 상태에서, 특히 노화 후에 낮은 이력 현상과 우수한 응집 특성을 보유하는 동시에, 비표면적이 낮은 실리카를 포함하는 디엔 탄성중합체성 고무의 작은 변형에서의 모듈러스를 증가시킬 수 있음을 보여주는 것이다.

3가지 시험을 표 III에 나타낸 제형으로 수행한다.

표 III			
조성물	시험 F	시험 G	시험 H
천연 고무	100	100	100
카본 블랙 N326	55		
실리카 울트라실 VN2(a)		47	
실리카 제오실 85MP(b)			60
결합제(c)		2.5	2.5
산화방지제(d)	1.9	1.9	1.9
포르밀 페놀 수지	0.7	3	3
산화아연	7	7	7
스테아르산	1	1	1
황	5	5	5
설펜아미드	1	1	1
디페닐 구아니딘		0.6	0.6
헥사메틸렌 테트라민	0.3	1	1
(a) (b) (c) (d): 실시예 1에서 사용한 바와 동일함.			

결과는 표 IV에 나타내었다.

표 IV			
조성물	시험 F	시험 G	시험 H
가황 상태에서의 특성			
ME 10	9.5	9.35	9.0
ME 100	7.3	6.0	7.6
ME 300	14.6	10.8	13
100℃에서의 ER(%)	420	440	410
MFTR · 10^3	145	123	136
MFTRV	9000	12000	16000
MFTRN · 10^3	21	20	61
60%에서의 HL(%)	23	22	17
H(℃)	24.5	24	13

특히 혼합물 H가 크라운 보강재 탄성중합체성 고무로서, 특히 공정용 압연 고무 및/또는 크라운 플라이로서 사용하기에 적절하다는 점이 주목된다.

실시예 3

실시예 3의 목적은 보강 충전제가 비표면적이 낮은 실리카만으로 구성되지 않고, 예를 들어 블랙/실리카 혼합물인 경우, 개선된 특성을 또한 얻을 수 있다는 것을 보여주는 것이다.

실시예 3에서는, 실시예 2에서 사용되는 제형을 카본 블랙, 제오실 85MP 실리카, 결합제, 디페닐 구아니딘 및 포르밀 페놀 수지의 양만을 달리하여 사용한다.

50%:50%의 실리카/블랙 충전제와 66%:34%의 실리카/블랙 충전제를 함유하는 I와 J를 사용하여 두가지 시험을 실시한다.

결과는 표 V에서 설명한다.

표 V

조성물	시험 F	시험 I	시험 J
블랙 N326	55	20	30
실리카 제오실 85MP(b)		40	30
결합제(c)		2	1.5
디페닐 구아니딘		0.6	
포르밀 페놀 수지	0.6	2	2
가황 상태에서의 특성			
ME 10	9.5	9.25	8.95
ME 100	7.3	7.9	6.84
ME 300	14.6	14.4	12.8
100℃에서의 ER(%)	420	330	470
60℃에서의 HL(%)	23	19	20.5
H(℃)	24.5	17.5	20
(b)와 (c): 실시예 1에서 사용한 바와 동일함.			

(57) 청구의 범위

청구항 1.

트레드(tread), 두 개의 비신축성 비드(bead), 비드를 트레드에 연결시키는 두 개의 측벽 및, 두 개 이상의 코드 패브릭 플라이(cord fabric ply)를 포함하는 트레드와 카카스 사이에 위치하는 크라운 보강재를 포함하는 래디얼 카카스 타이어(radial carcass tire)에 있어서, 크라운 보강재가, CTAB 비표면적이 125m^2/g 이하이고 BET 비표면적이 125m^2/g 이하인 침강 실리카를 보강 충전제로서 함유하는 디엔 탄성중합체성 고무를 포함함을 특징으로 하는 래디얼 카카스 타이어.

청구항 2.

제1항에 있어서, 실리카의 CTAB 비표면적이 50 내지 120m^2/g임을 특징으로 하는 타이어.

청구항 3.

제1항에 있어서, 실리카의 메디안 직경(median diameter)(D50)이 초음파 분쇄 후에 5㎛ 미만임을 특징으로 하는 타이어.

청구항 4.

제1항에 있어서, 실리카의 초음파 분쇄 인자(Fd)가 2ml보다 큼을 특징으로 하는 타이어.

청구항 5.

제1항에 있어서, 실리카의 메디안 직경(D50)과 초음파 분쇄 인자(Fd)가, $Fd > 1.25$ 및 $(D50)-5 > 0$인 관계에 따름을 특징으로 하는 타이어.

청구항 6.

제1항에 있어서, 크라운 보강재의 디엔 탄성중합체성 고무가 보강 충전제로서 실리카만으로 이루어짐을 특징으로 하는 타이어.

청구항 7.

제1항에 있어서, 크라운 보강재의 디엔 탄성중합체성 고무가 보강 충전제로서 실리카/카본 블랙 혼합물을 포함함을 특징으로 하는 타이어.

청구항 8.

제7항에 있어서, 카본 블랙이 전체 보강 충전제의 1 내지 50중량%를 구성함을 특징으로 하는 타이어.

청구항 9.

제1항에 있어서, 크라운 보강재의 디엔 탄성중합체성 고무가 포르밀 페놀 또는 포르밀 레조르시놀 수지를 포함함을 특징으로 하는 타이어.

청구항 10.

제1항에 있어서, 실리카 보강된 디엔 탄성중합체성 고무가 하나 이상의 워킹(working) 코드 패브릭 플라이의 압연 고무를 구성함을 특징으로 하는 타이어.

청구항 11.
제1항에 있어서, 실리카 보강된 디엔 탄성중합체성 고무가 모든 워킹 코드 패브릭 플라이의 압연 고무를 구성함을 특징으로 하는 타이어.

청구항 12.
제1항에 있어서, 실리카 보강된 디엔 탄성중합체성 고무가 하나의 0 ° 플라이의 압연 고무를 구성함을 특징으로 하는 타이어.

청구항 13.
제1항에 있어서, 실리카 보강된 디엔 탄성중합체성 고무가 모든 0 ° 플라이의 압연 고무를 구성함을 특징으로 하는 타이어.

청구항 14.
제1항에 있어서, 크라운 보강재의 디엔 탄성중합체성 고무가 천연 고무 및 천연 고무와 하나 이상의 합성 디엔 고무와의 혼합물로부터 선택된 고무로 구성됨을 특징으로 하는 타이어.

청구항 15.
제14항에 있어서, 디엔 합성 고무 또는 디엔 합성 고무들이 부타디엔-스티렌 공중합체, 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌으로 이루어진 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 타이어.

청구항 16.
제14항에 있어서, 디엔 합성 고무가 탄성 중합체의 총 중량의 25중량% 이하임을 특징으로 하는 타이어.

청구항 17.
제1항에 있어서, 크라운 보강재가, 카카스와 방사상으로 가장 가까운 위치에 존재하는 통상적으로 카본 블랙으로 보강된 워킹 코드 패브릭 플라이와 카카스 사이에 실리카 보강된 고무 층을 포함함을 특징으로 하는 타이어.

청구항 18.
제1항에 있어서, 크라운 보강재가, 카카스로부터 방사상으로 가장 먼 위치에 존재하는 통상적으로 카본 블랙으로 보강된 워킹 코드 패브릭 플라이 위에 실리카 보강된 고무층을 포함함을 특징으로 하는 타이어.

청구항 19.
제1항에 있어서, 트레드를 구성하는 고무 조성물이 주로 실리카에 의해 보강됨을 특징으로 하는 타이어.

청구항 20.
제19항에 있어서, 실리카가, CTAB 비표면적이 125m^2/g보다 큰 고분산성 실리카임을 특징으로 하는 타이어.

청구항 21.
제1항에 있어서, 트레드를 구성하는 고무 조성물이 카본 블랙만으로 보강되거나 주로 카본 블랙으로 보강됨을 특징으로 하는 타이어.

청구항 22.
회전 저항성이 감소된 래디얼 카카스 타이어의 크라운 보강재를 제조하는 데 사용하기 위한, CTAB 비표면적이 125 m^2/g 이하이고 BET 비표면적이 125m^2/g 이하인 실리카를 보강 충전제로서 포함하는 디엔 탄성중합체 조성물.

청구항 23.
제22항에 있어서, 실리카의 초음파 분쇄 후의 메디안 직경(D50)과 초음파 분 쇄 인자(Fd)가, $Fd > 1.25$ 및 $(D50)-5 > 0$의 관계에 따르는 조성물.