



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0130026  
 (43) 공개일자 2013년11월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08L 9/00* (2006.01) *C08L 7/00* (2006.01)  
*C08K 3/04* (2006.01) *C08J 3/22* (2006.01)  
*C08J 3/215* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7018835  
 (22) 출원일자(국제) 2011년12월09일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2013년07월17일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2011/072287  
 (87) 국제공개번호 WO 2012/080109  
 국제공개일자 2012년06월21일  
 (30) 우선권주장  
 1060687 2010년12월17일 프랑스(FR)

- (71) 출원인  
 꽁빠니 제네날 드 에파블리세망 미쉘린  
 프랑스 63000 끌레르몽-페랑 꾸르 사블롱 12  
 미쉐린 러쉐르슈 에 페크니크 에스.에이.  
 스위스 그랑즈-빠꼬 씨에이취-1763 루트 루이-브  
 하일르 10
- (72) 발명자  
**토마송 다미양**  
 프랑스 애프-63040 끌레르몽-페랑 세덱스 9 데퓌  
 데/뻬이 - 애프35 - 라두 마뉘팍튀르 프랑세 데  
 프뇌마티크 미술랭  
**세비뇽 마르크**  
 프랑스 애프-63040 끌레르몽-페랑 세덱스 9 데퓌  
 데/뻬이 - 애프35 - 라두 마뉘팍튀르 프랑세 데  
 프뇌마티크 미술랭
- (74) 대리인  
 장훈

전체 청구항 수 : 총 58 항

(54) 발명의 명칭 탄성중합체 매트릭스 중의 충전재의 우수한 분산을 나타내는 탄성중합체 조성물

### (57) 요 약

본 발명은, 적어도 하나의 디엔 탄성중합체와, 강화용 충전재(상기 강화용 충전재는 카본 블랙과 무기 충전재를 적어도 포함하고 무기 충전재 함량이 탄성중합체 100부당 50중량부 이하이다)를 기본으로 하는 고무 조성물로서, 상기 조성물이 적어도 하나의 제1 디엔 탄성중합체와 카본 블랙을 포함하는 제1 마스터배치로부터 수득되고, 상기 마스터배치는 상기 탄성중합체 매트릭스 중의 상기 카본 블랙의 분산도를 90 이상의 Z 값으로 갖고, 상기 마스터배치에, 상기 무기 충전재, 및 상기 제1 탄성중합체와 동일하거나 상이한 적어도 하나의 제2 탄성중합체가 첨가됨을 특징으로 하는 고무 조성물에 관한 것이고, 또한 상기 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

적어도 하나의 디엔 탄성중합체와, 강화용 충전재(상기 강화용 충전재는 카본 블랙과 무기 충전재를 적어도 포함하고 무기 충전재 함량이 탄성중합체 100부당 50중량부 이하이다)를 기본으로 하는 고무 조성물로서,

상기 조성물이 적어도 하나의 제1 디엔 탄성중합체와 카본 블랙을 포함하는 제1 마스터배치로부터 수득되고, 상기 마스터배치는 상기 탄성중합체 매트릭스 중의 상기 카본 블랙의 분산도를 90 이상의 Z 값으로 갖고, 상기 마스터배치에, 상기 무기 충전재, 및 상기 제1 탄성중합체와 동일하거나 상이한 적어도 하나의 제2 탄성중합체가 첨가됨을 특징으로 하는, 고무 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 마스터배치가 상기 제1 디엔 탄성중합체의 라텍스 및 카본 블랙의 수성 분산액으로부터 출발하는 액체-상 컴파운딩(liquid-phase compounding)에 의해 수득되는, 조성물.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 제1 마스터배치가 다음의 공정 단계들에 따라 수득되는, 조성물:

- 제1 디엔 탄성중합체의 라텍스의 연속 유동(continuous flow)을 응고 반응기의 혼합 구역으로 공급하는 단계(여기서, 상기 응고 반응기는, 상기 혼합 구역과 배출구 사이에서 연장되는 길다란 응고 구역을 한정한다),
- 충전재를 포함하는 유체의 연속 유동을, 가압하에, 응고 반응기의 상기 혼합 구역으로 공급하여, 응고된 혼합물을 형성하는 단계,
- 위에서 수득된 응고물을 건조시켜 상기 제1 마스터배치를 회수하는 단계.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 탄성중합체 매트릭스 중의 상기 제1 디엔 탄성중합체의 중량 분율이 50% 이상인, 조성물.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 탄성중합체 매트릭스 중의 상기 제1 디엔 탄성중합체의 중량 분율이 60% 이상인, 조성물.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 디엔 탄성중합체가 폴리부타디엔, 천연 고무, 합성 폴리이소프렌, 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이들 탄성중합체의 블렌드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 조성물.

### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 제1 디엔 탄성중합체가 천연 고무인, 조성물.

### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 탄성중합체가 디엔 탄성중합체인, 조성물.

### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 제2 탄성중합체가 폴리부타디엔, 천연 고무, 합성 폴리이소프렌, 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이들 탄성중합체의 블렌드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 조성물.

### 청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 제2 디엔 탄성중합체가 상기 제1 디엔 탄성중합체와 동일한, 조성물.

**청구항 11**

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 제2 디엔 탄성중합체가 폴리부타디엔인, 조성물.

**청구항 12**

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 제2 디엔 탄성중합체가 부타디엔/스티렌 공중합체인, 조성물.

**청구항 13**

제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 탄성중합체가 비(non)-디엔 탄성중합체들로부터 선택되는, 조성물.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 무기 충전재가 실리카이거나 실리카로 커버된 카본 블랙인, 조성물.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 상기 무기 충전재가 침강 실리카인, 조성물.

**청구항 16**

제1항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 모든 강화용 충전재의 함량이 30phr과 150phr 사이, 바람직하게는 30phr과 100phr 사이인, 조성물.

**청구항 17**

제16항에 있어서, 카본 블랙의 함량이 30phr과 80phr 사이, 바람직하게는 40phr과 70phr 사이이고, 무기 충전재의 함량이 5phr과 50phr 사이, 바람직하게는 10phr과 30phr 사이인, 조성물.

**청구항 18**

다음의 단계들을 포함하는, 적어도 하나의 디엔 탄성중합체와, 강화용 충전재(상기 강화용 충전재는 카본 블랙과 무기 충전재를 적어도 포함하고 무기 충전재 함량이 탄성중합체 100부당 50중량부 이하이다)를 기본으로 하는 조성물을 수득하는 방법:

- 상기 디엔 탄성중합체와 상기 카본 블랙을 포함하는 제1 마스터배치로서, 상기 탄성중합체 매트릭스 중의 상기 강화용 충전재의 분산도를 90 이상의 Z 값으로 갖는 제1 마스터배치를 제조하는 단계,
- 믹서 중의 상기 제1 마스터배치에 상기 무기 충전재, 제2 탄성중합체, 및 가교결합 시스템을 제외한, 상기 조성물의 나머지 구성성분들을 혼입하고, 이를 모두를, 130°C와 200°C 사이의 최고 온도에 도달할 때까지 열기계적으로 혼련시키는 단계,
- 상기 배합된 혼합물을 100°C 미만의 온도로 냉각시키는 단계,
- 후속적으로 가교결합 시스템을 혼입하는 단계,
- 이들 모두를 120°C 미만의 최대 온도 이하에서 혼련하는 단계.

**청구항 19**

제18항에 있어서, 상기 무기 충전재 및 상기 제2 탄성중합체가 동시에 도입되는, 방법.

**청구항 20**

제19항에 있어서, 상기 무기 충전재 및 상기 제2 탄성중합체가, 사전에 제조된 제2 마스터배치 형태로 도입되는, 방법.

**청구항 21**

제18항에 있어서, 상기 무기 충전재 및 상기 제2 탄성중합체가 별도로 도입되고; 상기 무기 충전재가 상기 제2

탄성중합체의 도입 전에 또는 후에 도입되는, 방법.

### 청구항 22

제19항 내지 제21항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 무기 충전재의 및/또는 상기 제2 탄성중합체의 도입이, 상기 제1 마스터배치의 상기 맵서로의 도입에 비해, 수십 초 단위로부터 수 분까지 때 맞추어 오프셋(offset)되는, 방법.

### 청구항 23

제18항 내지 제22항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 마스터배치가 적어도 하나의 탄성중합체 라텍스 및 카본 블랙 분산액으로부터 액체 상(liquid phase)으로 제조되는, 방법.

### 청구항 24

제23항에 있어서, 상기 제1 마스터배치가 다음의 연속 단계들에 따라 제조되는, 방법:

- 디엔 탄성중합체 라텍스의 연속 유동을 응고 반응기의 혼합 구역으로 공급하는 단계(여기서, 상기 응고 반응기는, 상기 혼합 구역과 배출구 오리피스 사이에서 연장되는 길다란 응고 구역을 한정한다),
- 충전재를 포함하는 유체의 연속 유동을, 가압하에, 응고 반응기의 상기 혼합 구역으로 공급하여, 응고된 혼합물을 형성하는 단계,
- 위에서 수득된 응고물을 건조시켜 상기 제1 마스터배치를 회수하는 단계.

### 청구항 25

제18항 내지 제24항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 탄성중합체 매트릭스 중의 상기 제1 디엔 탄성중합체의 중량 분율이 50% 이상, 바람직하게는 60% 이상인, 방법.

### 청구항 26

제18항 내지 제25항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 디엔 탄성중합체가 폴리부타디엔, 천연 고무, 합성 폴리이소프렌, 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이들 탄성중합체의 블렌드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 방법.

### 청구항 27

제26항에 있어서, 상기 제1 디엔 탄성중합체가 천연 고무인, 방법.

### 청구항 28

제18항 내지 제27항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 탄성중합체가 디엔 탄성중합체인, 방법.

### 청구항 29

제28항에 있어서, 상기 제2 탄성중합체가 폴리부타디엔, 천연 고무, 합성 폴리이소프렌, 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이들 탄성중합체의 블렌드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 방법.

### 청구항 30

제28항 또는 제29항에 있어서, 상기 제2 디엔 탄성중합체가 상기 제1 디엔 탄성중합체와 동일한, 방법.

### 청구항 31

제28항 또는 제29항에 있어서, 상기 제2 디엔 탄성중합체가 폴리부타디엔인, 방법.

### 청구항 32

제28항 또는 제29항에 있어서, 상기 제2 디엔 탄성중합체가 부타디엔/스티렌 공중합체인, 방법.

### 청구항 33

제18항 내지 제27항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 탄성중합체가 비-디엔 탄성중합체들로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 34

제18항 내지 제33항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 무기 충전재가 실리카, 바람직하게는 침강 실리카, 또는 실리카로 커버된 카본 블랙인, 방법.

#### 청구항 35

제18항 내지 제34항 중의 어느 한 항에 있어서, 카본 블랙의 함량이 30phr과 80phr 사이, 바람직하게는 40phr과 70phr 사이이고, 무기 충전재의 함량이 5phr과 50phr 사이, 바람직하게는 10phr과 30phr 사이인, 방법.

#### 청구항 36

적어도 하나의 디엔 탄성중합체와 강화용 충전재를 포함하며, 상기 강화용 충전재는 카본 블랙과 무기 충전재를 적어도 포함하며 무기 충전재 함량이 탄성중합체 100부당 50중량부 이하인, 디엔 탄성중합체와 강화용 충전재의 마스터배치로서, 상기 디엔 탄성중합체와 상기 카본 블랙을 적어도 포함하고 상기 탄성중합체 매트릭스 중의 상기 카본 블랙의 분산도를 90 이상의 Z 값으로 갖는 제1 마스터배치에 상기 무기 충전재 및 적어도 하나의 제2 탄성중합체(이는 상기 제1 탄성중합체와 동일하거나 상이하다)를 첨가함으로써 수득되는 마스터배치.

#### 청구항 37

제36항에 있어서, 상기 제1 마스터배치가 디엔 탄성중합체 라텍스 및 카본 블랙의 수성 분산액으로부터 출발하는 액체-상 캠파운딩에 의해 수득되는, 마스터배치.

#### 청구항 38

제37항에 있어서, 상기 제1 마스터배치가 다음의 공정 단계들에 따라 수득되는, 마스터배치:

- 디엔 탄성중합체 라텍스의 연속 유동을 응고 반응기의 혼합 구역으로 공급하는 단계(여기서, 상기 응고 반응기는, 상기 혼합 구역과 배출구 사이에서 연장되는 길다란 응고 구역을 한정한다),
- 충전재를 포함하는 유체의 연속 유동을, 가압하에, 응고 반응기의 상기 혼합 구역으로 공급하여, 응고된 혼합물을 형성하는 단계,
- 위에서 수득된 응고물을 건조시켜 상기 제1 마스터배치를 회수하는 단계.

#### 청구항 39

제36항 내지 제38항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 탄성중합체 매트릭스 중의 상기 제1 디엔 탄성중합체의 중량 분율이 50% 이상, 바람직하게는 60% 이상인, 마스터배치.

#### 청구항 40

제36항 내지 제39항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 디엔 탄성중합체가 폴리부타디엔, 천연 고무, 합성 폴리이소프렌, 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이들 탄성중합체의 블렌드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 마스터배치.

#### 청구항 41

제40항에 있어서, 상기 디엔 탄성중합체가 천연 고무인, 마스터배치.

#### 청구항 42

제40항 또는 제41항에 있어서, 상기 제2 디엔 탄성중합체가 상기 제1 디엔 탄성중합체와 동일한, 마스터배치.

#### 청구항 43

제40항 또는 제41항에 있어서, 상기 제2 디엔 탄성중합체가 폴리부타디엔인, 마스터배치.

**청구항 44**

제40항 또는 제41항에 있어서, 상기 제2 디엔 탄성중합체가 부타디엔/스티렌 공중합체인, 마스터배치.

**청구항 45**

제36항 내지 제41항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 탄성중합체가 비-디엔 탄성중합체들로부터 선택되는, 마스터배치.

**청구항 46**

제36항 내지 제45항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 무기 충전재가 실리카 또는 실리카로 커버된 카본 블랙이고, 바람직하게는 상기 무기 충전재가 침강 실리카인, 마스터배치.

**청구항 47**

제36항 내지 제46항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 모든 강화용 충전재의 함량이 30phr과 150phr 사이, 바람직하게는 30phr과 100phr 사이인, 마스터배치.

**청구항 48**

제47항에 있어서, 카본 블랙의 함량이 30phr과 80phr 사이, 바람직하게는 40phr과 70phr 사이이고, 무기 충전재의 함량이 5phr과 50phr 사이, 바람직하게는 10phr과 30phr 사이인, 마스터배치.

**청구항 49**

다음의 단계들에 따라 제조된 제1 디엔 탄성중합체와 카본 블랙 마스터배치에 상기 무기 충전재 및 적어도 하나의 제2 탄성중합체(이는 상기 제1 탄성중합체와 동일하거나 상이하다)를 열기계적 혼련에 의해 첨가함으로써 수득되는, 적어도 하나의 디엔 탄성중합체와, 강화용 충전재(상기 강화용 충전재는 카본 블랙과 무기 충전재를 적어도 포함하며 무기 충전재 함량이 탄성중합체 100부당 50중량부 이하이다)를 포함하는 마스터배치의 제조방법:

- 디엔 탄성중합체 라텍스의 연속 유동을 응고 반응기의 혼합 구역으로 공급하는 단계(여기서, 상기 응고 반응기는, 상기 혼합 구역과 배출구 사이에서 연장되는 길다란 응고 구역을 한정한다),
- 충전재를 포함하는 유체의 연속 유동을, 가압하에, 응고 반응기의 상기 혼합 구역으로 공급하여, 응고된 혼합물을 형성하는 단계,
- 위에서 수득된 응고물을 건조시켜 상기 제1 마스터배치를 회수하는 단계.

**청구항 50**

제49항에 있어서, 상기 무기 충전재 및 상기 제2 탄성중합체가 동시에 도입되는, 방법.

**청구항 51**

제49항 또는 제59항에 있어서, 상기 무기 충전재 및 상기 제2 탄성중합체가, 사전에 제조된 제2 마스터배치 형태로 도입되는, 방법.

**청구항 52**

제49항에 있어서, 상기 무기 충전재 및 상기 제2 탄성중합체가 별도로 도입되고; 상기 무기 충전재가 상기 제2 탄성중합체의 도입 전에 또는 후에 도입되는, 방법.

**청구항 53**

제49항 내지 제52항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 무기 충전재의 및/또는 상기 제2 탄성중합체의 도입이, 상기 제1 마스터배치의 상기 막서로의 도입에 비해, 수십 초 단위로부터 수 분까지 때 맞추어 오프셋되는, 방법.

**청구항 54**

제49항 내지 제53항 중의 어느 한 항에 따르는 제조 방법에 따라 수득된 마스터배치.

### 청구항 55

제54항에 따르는 마스터배치를 기본으로 하는 고무 조성물.

### 청구항 56

제1항 내지 제17항 또는 제55항 중의 어느 한 항에 따르는 조성물 또는 제36항 내지 제48항 또는 제54항 중의 어느 한 항에 따르는 마스터배치를 포함하는 가공 또는 반가공 제품(semi-finished article).

### 청구항 57

제1항 내지 제17항 또는 제55항 중의 어느 한 항에 따르는 조성물 또는 제36항 내지 제48항 또는 제54항 중의 어느 한 항에 따르는 마스터배치를 포함하는 타이어 트레드(tyre tread).

### 청구항 58

제1항 내지 제17항 또는 제55항 중의 어느 한 항에 따르는 적어도 하나의 조성물 또는 제36항 내지 제48항 또는 제54항 중의 어느 한 항에 따르는 마스터배치를 포함하는 타이어 또는 반가공 생성물(semi-finished product).

## 명세서

### 발명의 내용

[0001]

본 발명은, 적어도 하나의 무기 충전재, 특히 실리카를 기본으로 하고, 또한 디엔 탄성중합체와 카본 블랙을 기본으로 하는 마스터배치로서 상기 탄성중합체 매트릭스 중에서의 상기 카본 블랙의 분산이 매우 우수한 마스터배치를 기본으로 하는 고무 조성물에 관한 것으로, 상기 조성물은 이의 탄성중합체 매트릭스 중에서의 상기 조성물의 모든 충전재의 분산이 우수하다.

[0002]

상기 용어 "마스터배치"는 충전재 및 임의로 기타 첨가제들이 도입되어 있는 탄성중합체계 복합물을 의미하는 것으로 이해된다.

[0003]

특히 본 발명은, 타이어의 제조 또는 타이어용 반가공 생성물(semi-finished product), 특히 이를 타이어용 트레드의 제조를 위해 의도된, 유기 충전재와 무기 충전재의 블렌드로 강화된 디엔 고무 조성물의 제조를 위한 상기 마스터배치의 용도에 관한 것이다.

[0004]

충전재에 의해 타이어 트레드(tyre tread)에 부여되는 최적의 강화 특성을 및 히스테리시스 특성을 수득하기 위해, 그리고 이에 따라 높은 내마모도 및 낮은 구름 저항을 수득하기 위해, 당해 충전재가, 가능한 한 미분되고 가능한 한 균일하게 분산되어 있는 최종 형태로 상기 탄성중합체 매트릭스 내에 존재하는 것이 일반적으로 바람직한 것으로 공지되어 있다. 그러나, 이러한 상태들은, 이러한 충전재가, 한편으로는, 탄성중합체와 혼합되는 동안 상기 매트릭스로 혼입되어 탈옹집되면서, 다른 한편으로는, 당해 매트릭스에 균일하게 분산되는 매우 우수한 능력을 갖는 경우에만, 달성될 수 있다.

[0005]

연료 절감 및 환경 보호의 필요성이 우선시되고 있기 때문에, 내마모도에 악영향을 주지 않고 감소된 구름 저항을 갖는 타이어를 제조할 필요성이 입증된다.

[0006]

이는, 이를 타이어의 트레드에, 무기 충전재로, 특히 고분산성 타입의 특정 실리카로 적어도 부분적으로 강화된 신규한 고무 조성물을 사용함으로써 가능하게 되었으며, 상기 무기 충전재는 강화 관점으로부터 통상의 타이어-등급 카본 블랙에 필적할 수 있는 한편, 이를 조성물에 더 낮은 히스테리시스(이는, 이를 조성물을 함유하는 타이어에 대한 더 낮은 구름 저항, 및 습윤된 지면, 눈으로 덮인 지면 또는 얼음으로 덮인 지면 위에서의 개선된 그립과 동의어이다)를 제공한다.

[0007]

그러나, 상호간의 친화도(reciprocal affinity)를 이유로, 이를 무기 충전재 입자들은 상기 탄성중합체 매트릭스 중에서 함께 엉겨 뭉치는 곤혹스러운 경향성을 갖는다. 이를 상호작용은 상기 충전재의 분산을 제한하는 유해한 결과를 가지며, 따라서, 컴파운딩 조작 과정에서 발생할 수 있는 모든 (무기 충전재/탄성중합체) 결합들이 실제로 수득되는 경우 이론적으로 성취할 수 있는 레벨보다 실질적으로 낮은 레벨로의 강화 특성을 갖는다.

게다가 이들 상호작용은 상기 고무 조성물의 미경화된 상태에서 점도를 증가시키며, 따라서 고분산성 실리카의 경우에 있어서도, 카본 블랙이 존재하는 경우보다 고무 조성물의 가공을 더욱 어렵게 하는 경향이 있다.

[0008] 디엔 탄성중합체와 강화용 충전재의 마스터배치를 수득하기 위한 각종 방법들이 존재한다. 특히, 하나의 타입의 용액은, 상기 탄성중합체 매트릭스 중의 충전재의 분산을 개선하기 위해, 상기 탄성중합체와 상기 충전재를 "액체"상("liquid" phase)으로 컴파운딩하는 것으로 이루어진다. 이를 위해, 상기 공정은 라텍스 형태의 탄성중합체를 포함하며, 이는, 수-분산된 탄성중합체 입자들의 형태이고, 상기 충전재의 수성 분산액이고(즉, 물에 분산된 충전재이다), 대체로 "슬러리"라고 한다. 특히, 특정 공정들, 예를 들면 문헌 US 6 048 923에 기재된 공정들은, 탄성중합체 매트릭스 중의 충전재의 분산이 매우 우수하며, 이는 탄성중합체와 강화용 충전재의 고체-상 컴파운딩 과정에서 수득될 수 있는 탄성중합체 매트릭스 중의 충전재의 분산에 비해 상당히 개선된, 탄성중합체와 충전재의 마스터배치를 수득할 수 있게 한다. 특히, 이 공정은, 탄성중합체 라텍스로 이루어진 제1 유체의 연속 유동(continuous flow)을 응집 반응기의 컴파운딩 구역으로 혼입하고, 충전재의 수성 분산액으로 이루어진 제2 유체의 제2 연속 유동을 가압하에 상기 컴파운딩 구역으로 혼입하여 상기 탄성중합체 라텍스와의 혼합물을 형성하고(이들 2개의 유체의 컴파운딩은, 충전재를 갖는 탄성중합체 라텍스를 상기 응집 반응기의 배출구 오리피스 앞에서 거의 완전하게 응집시키는 것을 가능하게 하기에 충분히 활동적(energetic)이다), 이어서 수득된 응집물을 건조시키는 것으로 이루어진다.

[0009] 당해 공정은 천연 고무 라텍스와 카본 블랙으로부터 출발하여 매우 우수한 분산을 갖는 마스터배치를 제조하는데에 특히 적합하다. 사실상, 당해 방법의 적용은, 상기 천연 고무 라텍스와 카본 블랙이 함께 자발적으로 응집되는 능력에 의해, 특히 바람직하게 된다. 반대로, 실리카는 자발적으로 상기 천연 고무 라텍스와 응집하지 않는데, 그 이유는, 상기 실리카 응집물이 통상적으로 사실상 친수성이며 탄성중합체 입자들 자체보다는 물과의 친화도가 더 크기 때문이다.

[0010] 게다가, 이러한 공정은 상기 마스터배치에 존재하는 카본 블랙의 함량과 관련하여 한계를 갖고, 그러나, 상기 탄성중합체 매트릭스 중의 모든 충전재의 함량을 증가시키기 위한 고체 형태의 카본 블랙의 후속적인 혼입은, 히스테리시스에 대해 수득되는 이점들을 유지하는 것을 불가능하게 한다. 게다가, 실제로 당해 공정은 또한, 천연 고무에 대한 상기 카본 블랙의 그리고 상기 탄성중합체의 조합된 응집을 갖기 위해 사용될 수 있는 디엔 탄성중합체의 타입과 관련하여 한계가 있지만; 그러나, 다수의 타이어 분야들을 위해 기타 탄성중합체들을 사용하는 이점은 오랫동안 공지되어 왔다.

[0011] 놀랍게도 본원의 출원인은, 고체 형태의 카본 블랙의 첨가 및 제1 탄성중합체와 동일하거나 상이한 제2 탄성중합체의 첨가의 효과와는 달리, 또한 탄성중합체 매트릭스 중에서 실리카의 분산과 가공의 어려움에 관한 당업자들의 지식과는 달리, 디엔 탄성중합체와 카본 블랙 마스터배치(이 마스터배치는 디엔 탄성중합체 매트릭스 중의 카본 블랙의 매우 우수한 분산을 갖는다), 특히 위에 언급된 공정에 따라 제조된 마스터배치 속으로 실리카 및 제2 탄성중합체(당해 제2 탄성중합체가 제1 탄성중합체와 상이한 경우에 포함된다)를 혼입하는 것이, 연이어 2개의 탄성중합체들로 이루어지는 상기 탄성중합체 매트릭스 중의 모든 충전재의 우수한 분산을 유지하는 한편 개선된 히스테리시스를 갖는 신규한 마스터배치의 수득을 가능하게 함을 밝혀내었다.

[0012] 따라서 본 발명의 하나의 주제는 적어도 하나의 디엔 탄성중합체와, 강화용 충전재(이는 카본 블랙과 무기 충전재를 적어도 포함하며 무기 충전재 함량이 탄성중합체 100부당 50중량부 이하이다)를 기본으로 하는 고무 조성물에 관한 것으로; 상기 조성물은 적어도 하나의 제1 디엔 탄성중합체와 카본 블랙을 포함하는 제1 마스터배치로부터 수득되고, 상기 마스터배치는 상기 탄성중합체 매트릭스 중의 상기 카본 블랙의 분산도를 90 이상의 Z값으로 갖고, 상기 마스터배치에, 상기 무기 충전재, 및 상기 제1 탄성중합체와 동일하거나 상이한 적어도 하나의 제2 탄성중합체가 첨가됨을 특징으로 한다.

[0013] 바람직하게는, 당해 제1 마스터배치는 상기 제1 디엔 탄성중합체의 라텍스 및 카본 블랙의 수성 분산액으로부터 출발하여 액체-상 컴파운딩(liquid-phase compounding)에 의해 수득되고, 더욱 바람직하게는 다음의 공정 단계들에 따라 수득된다:

[0014] - 제1 디엔 탄성중합체의 라텍스의 연속 유동을 응고 반응기의 혼합 구역으로 공급하는 단계(여기서, 상기 응고 반응기는, 상기 혼합 구역과 배출구 사이에서 연장되는 길다란 응고 구역을 한정한다),

[0015] - 충전재를 포함하는 유체의 연속 유동을, 가압하에, 응고 반응기의 상기 혼합 구역으로 공급하여, 응고된 혼합물을 형성하는 단계,

[0016] - 위에서 수득된 응고물을 건조시켜 상기 제1 마스터배치를 회수하는 단계.

- [0017] 하나의 유리한 양태에 따라, 상기 탄성중합체 매트릭스 중의 상기 제1 디엔 탄성중합체의 중량 분율은 50% 이상, 바람직하게는 60% 이상이다.
- [0018] 하나의 바람직한 양태에 따라, 상기 제1 디엔 탄성중합체는 폴리부타디엔, 천연 고무, 합성 폴리이소프렌, 부타 디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이들 탄성중합체의 블렌드로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 상기 제1 디엔 탄성중합체는 천연 고무이다.
- [0019] 또 다른 바람직한 양태에 따라, 상기 제2 탄성중합체는 디엔 탄성중합체이다. 바람직하게는, 상기 제2 탄성중합체는 폴리부타디엔, 천연 고무, 합성 폴리이소프렌, 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이들 탄성중합체의 블렌드로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 더욱 더 바람직하게는 이는 천연 고무, 폴리부타디엔 및 부타 디엔/스티렌 공중합체로부터 선택된다.
- [0020] 또 다른 바람직한 양태에 따라, 상기 제2 탄성중합체는 비(non)-디엔 탄성중합체들로부터 선택된다.
- [0021] 또 다른 바람직한 양태에 따라, 상기 조성물의 상기 무기 충전재는 실리카이거나 또는 실리카로 커버된 카본 블랙이다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 주제는 다음의 단계들을 포함하는, 적어도 하나의 디엔 탄성중합체와, 강화용 충전재(상기 강화용 충전재는 카본 블랙과 무기 충전재를 적어도 포함하고 무기 충전재 함량이 탄성중합체 100부당 50중량부 이하이다)를 기본으로 하는 조성물을 수득하는 방법이다:
- 상기 디엔 탄성중합체와 상기 카본 블랙을 포함하는 제1 마스터배치로서, 상기 탄성중합체 매트릭스 중의 상기 강화용 충전재의 분산도를 90 이상의 Z 값으로 갖는 제1 마스터배치를 제조하는 단계,
  - 믹서 중의 상기 제1 마스터배치에 상기 무기 충전재, 제2 탄성중합체, 및 가교결합 시스템을 제외한, 상기 조성물의 나머지 구성성분들을 혼입하고, 이들 모두를, 130°C와 200°C 사이의 최고 온도에 도달할 때까지 열기 계적으로 혼련시키는 단계,
  - 상기 배합된 혼합물을 100°C 미만의 온도로 냉각시키는 단계,
  - 후속적으로 가교결합 시스템을 혼입하는 단계,
  - 이들 모두를 120°C 미만의 최대 온도 이하에서 혼련하는 단계.
- [0028] 상기 방법의 하나의 바람직한 양태 변형태에 따라, 상기 무기 충전재 및 상기 제2 탄성중합체는 동시에 도입되고 바람직하게는 사전에 제조된 제2 마스터배치 형태로 도입된다.
- [0029] 또 다른 바람직한 양태 변형태에 따라, 상기 무기 충전재 및 상기 제2 탄성중합체는 별도로 도입되고; 상기 무기 충전재는 상기 제2 탄성중합체의 도입 전에 또는 후에 도입된다.
- [0030] 또 다른 바람직한 양태 변형태에 따라, 상기 무기 충전재의 및/또는 상기 제2 탄성중합체의 도입은, 상기 제1 마스터배치의 상기 믹서로의 도입에 비해, 수십 초 단위로부터 수 분까지 때 맞추어 오프셋(offset)된다.
- [0031] 유리하게는, 상기 마스터배치는 적어도 하나의 탄성중합체 라텍스 및 카본 블랙 분산액으로부터 액체 상(liquid phase)으로 제조된다.
- [0032] 또한 본 발명은 디엔 탄성중합체와 강화용 충전재의 마스터배치에 관한 것으로, 디엔 탄성중합체와 강화용 충전재의 상기 마스터배치는, 적어도 하나의 디엔 탄성중합체와, 강화용 충전재(상기 강화용 충전재는 카본 블랙과 무기 충전재를 적어도 포함하며 무기 충전재 함량이 탄성중합체 100부당 50중량부 이하이다)를 포함하고, 상기 디엔 탄성중합체와 상기 카본 블랙을 적어도 포함하고 상기 탄성중합체 매트릭스 중의 상기 카본 블랙의 분산도를 90 이상의 Z 값으로 갖는 제1 마스터배치에 상기 무기 충전재 및 적어도 하나의 제2 탄성중합체(이는 상기 제1 탄성중합체와 동일하거나 상이하다) 첨가함으로써 수득된다.
- [0033] 바람직하게는, 상기 제1 마스터배치는 디엔 탄성중합체 라텍스 및 카본 블랙의 수성 분산액으로부터 출발하는 액체-상 컴파운딩에 의해 수득되고, 더욱 바람직하게는 이는 다음의 공정 단계들에 따라 수득된다:
- 디엔 탄성중합체 라텍스의 연속 유동을 응고 반응기의 혼합 구역으로 공급하는 단계(여기서, 상기 응고 반응기는, 상기 혼합 구역과 배출구 사이에서 연장되는 길다란 응고 구역을 한정한다),
  - 충전재를 포함하는 유체의 연속 유동을, 가압하에, 응고 반응기의 상기 혼합 구역으로 공급하여, 응고된 혼합물을 형성하는 단계,

- [0036] - 위에서 수득된 응고물을 건조시켜 상기 제1 마스터배치를 회수하는 단계.
- [0037] 하나의 유리한 양태에 따라, 상기 마스터배치 중에서 상기 탄성중합체 매트릭스 중의 상기 제1 디엔 탄성중합체의 중량 분율은 50% 이상, 바람직하게는 60% 이상이다.
- [0038] 하나의 바람직한 양태에 따라, 상기 마스터배치의 상기 제1 디엔 탄성중합체는 폴리부타디엔, 천연 고무, 합성 폴리이소프렌, 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이들 탄성중합체의 블렌드로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 상기 제1 디엔 탄성중합체는 천연 고무이다.
- [0039] 또 다른 바람직한 양태에 따라, 상기 마스터배치의 상기 제2 탄성중합체는 디엔 탄성중합체이다. 바람직하게는, 상기 제2 탄성중합체는 폴리부타디엔, 천연 고무, 합성 폴리이소프렌, 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이들 탄성중합체의 블렌드로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 더욱 더 바람직하게는 이는 천연 고무, 폴리부타디엔 및 부타디엔/스티렌 공중합체로부터 선택된다.
- [0040] 또 다른 바람직한 양태에 따라, 상기 마스터배치의 상기 제2 탄성중합체는 비-디엔 탄성중합체들로부터 선택된다.
- [0041] 또 다른 바람직한 양태에 따라, 상기 마스터배치의 상기 무기 충전재는 실리카이거나 또는 실리카로 커버된 카본 블랙이다.
- [0042] 또한 본 발명은, 다음의 단계들에 따라 제조된 제1 디엔 탄성중합체와 카본 블랙 마스터배치에 상기 무기 충전재 및 적어도 하나의 제2 탄성중합체(이는 상기 제1 탄성중합체와 동일하거나 상이하다)를 열기계적 혼련에 의해 첨가함으로써 수득되는, 적어도 하나의 디엔 탄성중합체와, 강화용 충전재(상기 강화용 충전재는 카본 블랙과 무기 충전재를 적어도 포함하며 무기 충전재 함량이 탄성중합체 100부당 50중량부 이하이다)를 포함하는 마스터배치의 제조 방법에 관한 것이다:
- 디엔 탄성중합체 라텍스의 연속 유동을 응고 반응기의 혼합 구역으로 공급하는 단계(여기서, 상기 응고 반응기는, 상기 혼합 구역과 배출구 사이에서 연장되는 길다란 응고 구역을 한정한다),
  - 충전재를 포함하는 유체의 연속 유동을, 가압하에, 응고 반응기의 상기 혼합 구역으로 공급하여, 응고된 혼합물을 형성하는 단계,
- [0045] - 위에서 수득된 응고물을 건조시켜 상기 제1 마스터배치를 회수하는 단계,
- [0046] 상기 방법의 하나의 바람직한 양태 변형태에 따라, 상기 무기 충전재 및 상기 제2 탄성중합체는 동시에 도입되고 바람직하게는 사전에 제조된 제2 마스터배치 형태로 도입된다.
- [0047] 또 다른 바람직한 양태 변형태에 따라, 상기 무기 충전재 및 상기 제2 탄성중합체는 별도로 도입되고; 상기 무기 충전재는 상기 제2 탄성중합체의 도입 전에 또는 후에 도입된다.
- [0048] 또 다른 바람직한 양태 변형태에 따라, 상기 무기 충전재의 및/또는 상기 제2 탄성중합체의 도입은, 상기 제1 마스터배치의 상기 박서로의 도입에 비해, 수십 초 단위로부터 수 분까지 때 맞추어 오프셋된다.
- [0049] 본 발명의 최종 주제는 위에 기재된 바와 같은 조성물 또는 위에 기재된 바와 같은 마스터배치를 포함하는 가공 또는 반가공 제품(semi-finished article), 타이어 트레드, 타이어 또는 반가공 생성물(semi-finished products)이다.

### **발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- I. 측정 및 시험
- [0051] 상기 고무 조성물은, 경화되기 전에 또는 경화된 후에, 아래에 기재된 바와 같이 확인된다.
- [0052] 무니(Mooney) 가소도
- [0053] 프랑스 표준 NF T 43-005 (1991)에 기재된 바와 같이 진동 컨시스토메터(oscillating consistometer)를 사용한다. 무니 가소도 측정은 다음의 원칙에 따라 수행된다: 미경화된 상태(즉, 경화 전)의 조성물을 100°C로 가열된 원통형 챔버에 주조된다. 1분 동안 예비가열한 후, (소형) 회전자가 시험 시편 내에서 2rpm으로 회전하며 이러한 움직임을 유지하기 위한 작업 토크(working torque)는 4분 회전 후에 측정된다. 무니 가소도(MS 1+4)는 "무니 단위(Mooney units)"(MU, 1MU = 0.83뉴턴.미터)로 표현된다.

**[0054] 분산**

공지된 바와 같이, 탄성중합체 매트릭스 중의 충전재의 분산은 Z 값에 의해 나타낼 수 있으며, 이는 가교결합 후에 문헌[S. Otto *et al.*, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 58th edition, NR 7-8/2005]에 기재된 방법에 따라 표준 ISO 11345에 일치하게 측정된다.

Z 값의 계산은, 다음의 방정식에 따라, 다이니스코(Dynisco)사에 의한 "disperGRADER+" 기계(이는 이의 작업 공정과 이의 "disperDATA" 작업 소프트웨어와 함께 제공된다)에 의해 측정된 바와 같이, 상기 충전재가 분산되지 않은 표면적의 백분율("분산되지 않은 표면적(%))에 근거한다:

$$Z = 100 - (\text{분산되지 않은 표면적}(\%))/0.35$$

분산되지 않은 표면적의 백분율은, 그 자체가, 상기 샘플의 표면적을 30° 입사각하에 관찰하는 카메라에 의해 측정된다. 광점은 충전재 및 응집물들과 관련되는 한편 암점은 고무 매트릭스와 관련되며; 위에 언급된 문헌에 기재된 바와 같이, 디지털 프로세싱은 상기 이미지를 흑색 및 백색 이미지로 전환시키고 분산되지 않은 표면적의 백분율의 결정을 가능하게 한다.

Z 값이 클수록, 상기 탄성중합체 매트릭스 중의 충전재의 분산이 더 우수하다(Z 값 100은 완벽한 분산에 상응하고 Z 값 0은 열악한 분산에 상응한다). Z 값 80 이상은 상기 탄성중합체 매트릭스 중의 충전재의 매우 우수한 분산을 갖는 표면적에 상응한 것으로 간주될 것이다.

**[0060] 인장 시험**

이들 인장 시험은 과단시 탄성 응력(elasticity stress) 및 특성들의 결정을 가능하게 한다. 별도의 언급이 없으면, 이는 1988년 9월의 프랑스 표준 NF T 46-002에 따라 수행된다. 제2 신장율(elongation)에서(즉, 당해 측정 자체에 대해 제공되는 연장율(extension rate)에서의 조절 사이클(accommodation cycle) 후에) 공칭 시컨트 모듈러스(nominal secant modulus)(또는 겉보기 응력(apparent stress))(MPa)는 100% 신장율(MA100에 의해 나타남)에서 측정된다. 제공된 시컨트 모듈러스(secant accommodated moduli)의 결정을 위한 인장 측정은 23°C ±2°C의 온도에서 표준 습도측정(hygrometry) 조건들(50%±5% 상대 습도)하에 수행된다.

과단시 응력(MPa) 및 과단시 신장율(%) 또한 측정된다. 이들 인장 측정은 모두, 프랑스 표준 NF T 40-101(1979년 12월)하에 60°C±2°C의 온도에서 표준 습도측정 조건들(50%±5% 상대 습도)하에 수행된다.

**[0063] 동적 특성들**

동적 특성들 및 특히 대표적인 히스테리시스인  $\tan(\delta)_{\max}$ 는 표준 ASTM D 5992-96에 따라 점도 분석계(MetraVib VA4000)에서 측정된다. 주파수 10Hz에서 간단한 정현파(alternating sinusoidal) 전단 응력을 받는 가황된 조성물의 샘플(두께 4mm 및 단면적 400mm<sup>2</sup>의 원통형 시험 시편)의 응답(response)은 표준 온도 조건(23°C)하에 표준 ASTM D 1349-99에 따라 기록되거나, 경우에 따라, 상이한 온도에서 기록되며, 특히, 인용되는 예에서 상기 측정 온도는 60°C이다. 피크-투-피크(peak-to-peak) 변형율 진폭 스위프(strain amplitude sweep)는 0.1%로부터 50%까지(포워드 사이클(forward cycle)) 이어서 50%로부터 0.1%까지(리턴 사이클(return cycle)) 수행된다. 사용되는 결과는 복소 동적 전단 모듈러스(complex dynamic shear modulus)(G\*) 및 손실 인자  $\tan(\delta)$ 이다. 리턴 사이클에 있어서,  $\tan(\delta)_{\max}$ 로 나타낸, 관찰된  $\tan(\delta)$ 의 최대 값이 기재된다.

**[0065] II. 발명의 상세한 설명**

본 발명은 적어도 하나의 디엔 탄성중합체와, 강화용 충전재(상기 강화용 충전재는 카본 블랙과 무기 충전재를 적어도 포함하고 무기 충전재 함량이 탄성중합체 100부당 50중량부 이하이다)를 기본으로 하는 조성물에 관한 것으로, 당해 조성물은 적어도 하나의 제1 디엔 탄성중합체와 카본 블랙을 포함하고 상기 탄성중합체 매트릭스 중의 상기 카본 블랙의 분산도를 90 이상의 Z 값으로 갖는 제1 마스터배치로부터 수득되며, 상기 마스터배치에, 상기 무기 충전재 및 상기 제1 탄성중합체와 동일하거나 상이한 적어도 하나의 제2 탄성중합체가 첨가된다.

[0067] "탄성중합체 100부당 중량부"인 phr의 개념에서, 최종 조성물에 존재하는 상기 탄성중합체들 모두가 고려된다.

[0068] 본 발명의 설명에서, 별도로 명확하게 지시되지 않는 한, 나타낸 모든 백분율(%)들은 중량%이다. 추가로, "a와 b 사이"라는 표현로 나타낸 임의의 범위의 값들은 a보다 크고 b보다 작은 범위의 값들의 영역(즉, 한계치 a와 b는 배제한다)을 나타내는 한편, "a 내지 b"라는 표현로 나타낸 임의의 범위의 값들은 a로부터 b 이하의 범위의 값들의 영역(다시 말해서, a와 b의 정확한 한계를 포함한다)을 나타낸다

[0069] II-1) 탄성중합체

[0070] 통상적인 바와 같이, 교체 가능한 용어들 "탄성중합체" 및 "고무"는 제한 없이 본 명세서에서 사용된다.

[0071] 본 발명에 따르는 조성물은 적어도 하나의 제1 디엔 탄성중합체, 및 제1 디엔 탄성중합체와 동일하거나 상이하며 따라서 디엔 탄성중합체일 수 있거나 그렇지 않을 수 있는 하나의 제2 탄성중합체를 포함한다.

[0072] "디엔" 탄성중합체 또는 고무는, 공지된 방식으로, 디엔 단량체들(공액될 수 있거나 공액되지 않을 수 있는 2개의 탄소-탄소 이중 결합들을 갖는 단량체들)로부터 적어도 부분적으로(즉, 단독중합체 또는 공중합체) 유래된 탄성중합체를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0073] 이들 디엔 탄성중합체는 "본질적으로 불포화된" 또는 "본질적으로 포화된"의 2개의 카테고리로 분류될 수 있다. 일반적으로, "본질적으로 불포화된"은 15%(mol%)보다 큰 디엔 근원체의 단위(공액 디엔)들의 함량을 갖는 공액 디엔 단량체들로부터 적어도 부분적으로 유래된 디엔 탄성중합체를 의미하는 것으로 이해되며; 따라서, EPDM 타입의 부틸 고무 또는 디엔/ $\alpha$ -올레핀 공중합체와 같은 디엔 탄성중합체는 선행하는 정의하에 속하지 않고 특히 "본질적으로 포화된" 디엔 탄성중합체(디엔 근원체의 단위의 낮거나 매우 낮은 함량, 항상 15% 미만)로서 기재될 수 있다. "본질적으로 불포화된" 디엔 탄성중합체의 카테고리에서, "고도로 불포화된" 디엔 탄성중합체는, 특히, 50%보다 큰 디엔 근원체의 단위(공액 디엔)들의 함량을 갖는 디엔 탄성중합체를 의미하는 것으로 이해된다.

[0074] 이들 디엔 탄성중합체 중에서, 천연 고무 및 합성 탄성중합체가 추가로 구별된다.

[0075] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 합성 디엔 탄성중합체에 의해, "디엔 탄성중합체"는 더욱 특히 다음의 것들을 의미하는 것으로 이해된다:

[0076] (a) - 탄소수 4 내지 1의 공액 디엔 단량체의 중합에 의해 수득되는 임의의 단독중합체;

[0077] (b) - 하나 이상의 공액 디엔들의 서로간의 또는 탄소수 8 내지 20의 하나 이상의 비닐방향족 화합물들과의 공중합에 의해 수득되는 임의의 공중합체;

[0078] (c) - 에틸렌 및 탄소수 3 내지 6의  $\alpha$ -올레핀의, 탄소수 6 내지 12의 비공액 디엔 단량체와의 공중합에 의해 수득되는 3성분 공중합체(ternary copolymer), 예를 들면, 특히, 1,4-헥사디엔, 에틸리텐 노보넨 또는 디사이클로펜타디엔과 같은 위에 언급된 타입의 비공액 디엔 단량체와 함께 에틸렌 및 프로필렌으로부터 수득되는 탄성중합체; 및

[0079] (d) - 이소부텐 및 이소프렌(부틸 고무)의 공중합체, 및 당해 타입의 공중합체의 할로겐화 버전, 특히 염화 또는 브롬화 버전.

[0080] 다음의 화합물들이 공액 디엔으로서 특히 적합하다: 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디( $C_1-C_5$  알킬)-1,3-부타디엔, 예를 들면 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-3-에틸-1,3-부타디엔 또는 2-메틸-3-이소프로필-1,3-부타디엔, 아릴-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 또는 2,4-헥사디엔. 예를 들면, 다음의 화합물들이 비닐방향족 화합물로서 적합하다: 스티렌, 오르토-, 메타- 또는 파라-메틸스티렌, 시판용 "비닐-톨루엔" 혼합물, 파라-(3급-부틸)스티렌, 메톡시스티렌, 클로로스티렌, 비닐메시틸렌, 디비닐벤젠 또는 비닐나프탈렌.

[0081] 상기 공중합체는 디엔 단위를 99중량%와 20중량% 사이로 함유하고 비닐방향족 단위를 1중량%와 80중량% 사이로 함유할 수 있다. 상기 탄성중합체는 임의의 미세구조를 가질 수 있고, 이는 사용되는 중합 조건들에, 특히 개질체 및/또는 랜덤화제의 존재 또는 부재에, 개질체 및/또는 랜덤화제의 사용량에 좌우된다. 상기 탄성중합체는, 예를 들면, 블럭, 통계적, 순차적 또는 미세순차적(microsequential) 탄성중합체일 수 있고, 분산액 중에서 또는 용액 중에서 제조될 수 있으며; 이는 커플링제 및/또는 성상-분지제(star-branching agent) 또는 관능화제에 의해 커플링되고/되거나 성상-분지되거나 관능화될 수 있다. 예를 들면, C-Sn 결합을 포함하는 관능성 그룹 또는 아민화된 관능성 그룹, 예를 들면 아미노벤조페논의, 카본 블랙에 대한 커플링이 언급될 수 있으며; 실란을 또는 실란을 말단을 갖는 폴리실록산 관능성 그룹(예를 들면 FR 2 740 778 또는 US 6 013 718 및 WO 2008/141702에 기재된 바와 같음), 알콕시실란 그룹(예를 들면 FR 2 765 882 또는 US 5 977 238에 기재된 바와 같음), 카복실 그룹(예를 들면 WO 01/92402 또는 US 6 815 473, WO 2004/096865 또는 US 2006/0089445에 기재된 바와 같음) 또는 폴리에테르 그룹(예를 들면 EP 1 127 909 또는 US 6 503 973, WO 2009/000750 및 WO 2009/000752에 기재된 바와 같음)의, 실리카와 같은 무기 충전제에 대한 커플링이 언급될 수 있다. 또한, 관능

화된 탄성중합체의, 에폭사이드화된 타입(예를 들면 SBR, BR, NR 또는 IR)의 탄성중합체의 기타 예들이 또한 언급될 수 있다.

[0082] 다음의 화합물들이 적합하다: 폴리부타디엔, 특히, 1,2-단위의 함량(mol%)이 4%와 80% 사이인 것, 또는 시스-1,4-단위의 함량(mol%)이 80%를 초과하는 것; 폴리이소프렌; 부타디엔/스티렌 공중합체, 특히, Tg(유리 전이 온도, Tg, ASTM D3418에 따라 측정됨)가 0°C와 -70°C 사이, 더욱 특히 -10°C와 -60°C 사이이고 스티렌 함량이 5중량%와 60중량% 사이, 더욱 특히 20%와 50% 사이이고, 부타디엔 부분의 1,2-결합의 함량(mol%)이 4%와 75% 사이이고 트랜스-1,4-결합의 함량(mol%)이 10%와 80% 사이인 것; 부타디엔/이소프렌 공중합체, 특히, 이소프렌 함량이 5중량%와 90중량% 사이이고 Tg가 -40°C 내지 -80°C인 것; 또는 이소프렌/스티렌 공중합체, 특히, 스티렌 함량이 5중량%와 50중량% 사이이고 Tg of -5°C와 -50°C 사이인 것. 부타디엔/스티렌/이소프렌 공중합체의 경우, 스티렌 함량이 5중량%와 50중량% 사이, 더욱 특히 10중량%와 40중량% 사이이고, 이소프렌 함량이 15중량%와 60중량% 사이, 더욱 특히 20중량%와 50중량% 사이이고, 부타디엔 함량이 5중량%와 50중량% 사이, 더욱 특히 20중량%와 40중량% 사이이고, 부타디엔 부분의 1,2-단위의 함량(mol%)이 4%와 85% 사이이고, 부타디엔 부분의 트랜스-1,4-단위의 함량(mol%)이 6%와 80% 사이이고, 이소프렌 부분의 1,2-단위 + 3,4-단위의 함량(mol%)이 5%와 70% 사이이고, 이소프렌 부분의 트랜스-1,4-단위의 함량(mol%)이 10%와 50% 사이인 것, 더욱 일반적으로는 Tg가 -5°C와 -70°C 사이인 임의의 부타디엔/스티렌/이소프렌 공중합체가 특히 적합하다.

[0083] 요약하면, 본 발명에 따르는 합성 디엔 탄성중합체 또는 탄성중합체들은 바람직하게는 폴리부타디엔(약어 "BR"), 합성 폴리이소프렌(IR), 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체, 및 이를 탄성중합체의 블렌드에 의해 형성된 고도로 불포화된 디엔 탄성중합체들로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 이러한 공중합체는 더욱 바람직하게는 부타디엔/스티렌 공중합체(SBR), 이소프렌/부타디엔 공중합체(BIR), 이소프렌/스티렌 공중합체(SIR) 및 이소프렌/부타디엔/스티렌 공중합체(SBIR)로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0084] 위에 명시된 바와 같이, 액체-상 컴파운딩 공정은 바람직하게는, 탄성중합체 중의 카본 블랙의 매우 우수한 분산을 갖는, 디엔 탄성중합체 및 카본 블랙을 기본으로 하는 마스터배치를 수득할 수 있게 하는 테에 사용된다. 따라서, 특히, 디엔 탄성중합체와 카본 블랙의 제1 마스터배치의 제조를 위해, 디엔 탄성중합체 라텍스가 사용될 것이며, 상기 탄성중합체 라텍스는 수-분산된 탄성중합체 입자들의 형태인 탄성 중합체의 특별한 형태이다.

[0085] 따라서, 본 발명은 디엔 탄성중합체들의 라텍스들에 관한 것으로, 상기 디엔 탄성중합체는 위에서 정의된 바와 같다.

[0086] 더욱 특히, 본 발명에 특히 적합한 천연 고무(NR)에 있어서, 당해 천연 고무는 문헌[Chapter 3 "Latex concentrates: properties and composition" by K.F. Gaseley, A.D.T. Gordon and T.D. Pendle in "Natural Rubber Science and Technology", A.D. Roberts, Oxford University Press -1988]에 상세하게 설명된 바와 같은 각종 형태들로 존재한다.

[0087] 특히, 여러 형태의 천연 고무 라텍스가 시판된다: "필드 라텍스(field latex)들"로 불리는 상기 천연 고무 라텍스들, "농축된 천연 고무 라텍스들"로 불리는 상기 천연 고무 라텍스들, 에폭사이드화된 라텍스들(ENR), 탈단백 질화된 라텍스들 또는 예비가황처리된 라텍스들. 상기 천연 고무 필드 라텍스는 조기 응고를 방지하기 위해 암모니아가 첨가된 라텍스이고, 상기 농축된 천연 고무 라텍스는 세척 및 이어지는 추가의 농축에 상응하는 처리가 가해진 필드 라텍스에 상응한다. 농축된 천연 고무 라텍스들의 각종 카테고리들은 특히 표준 ASTM D 1076-06에 따라 열거된다. "HA"(high ammonia)로 불리는 품질의 그리고 "LA"로 불리는 품질의 상기 농축된 천연 고무 라텍스들이, 이를 농축된 천연 고무 라텍스들로부터 특히 구별되며; 본 발명에 있어서, HA 품질의 농축된 천연 고무 라텍스들이 유리하게 사용될 것이다.

[0088] 상기 NR 라텍스는 사전에 물리적으로 또는 화학적으로 개질될 수 있다(원심분리, 효소 처리, 화학적 개질제, 등).

[0089] 상기 라텍스는 직접 사용될 수 있거나, 우선 물에 희석되어 이의 가공을 용이하게 할 수 있다.

[0090] 따라서, 합성 탄성중합체 라텍스로서, 상기 라텍스는 특히, 에멀젼 형태로 이미 이용 가능한 합성 디엔 탄성중합체(예를 들면, 에멀젼 중에서 제조된 부타디엔/스티렌 공중합체, SBR), 또는 일반적으로 표면활성제에 의해 유기 용매와 물의 혼합물 중에서 에멀젼화된 최초에 용액 중의 합성 디엔 탄성중합체(예를 들면 용액 중에서 제조된 SBR)로 이루어질 수 있다.

[0091] SBR 라텍스, 특히 에멀젼 중에서 제조된 SBR("ESBR") 또는 용액 중에서 제조된 SBR("SSBR"), 더욱 특히 에멀젼

중에서 제조된 SBR은 본 발명에 특히 적합하다.

[0092] 에멀젼 중에서의 스티렌과 부타디엔의 공중합 공정의 2가지 주요 타입이 존재하며, 이들 중 하나의 공정 또는 고온 공정(50°C에 가까운 온도에서 수행됨)은 고도로 분지된 SBR의 제조에 적합하며, 나머지 공정 또는 저온 공정(15°C 내지 40°C 범위의 온도에서 수행됨)은 더욱 선형인 SBR을 수득할 수 있게 한다.

[0093] (상기 에멀젼화제의 내용물의 함수로서) 상기 고온 공정에서 사용될 수 있는 여러 에멀젼화제의 유효성의 상세한 설명에 있어서, 예를 들면 2개의 문헌[C. W. Carr, I. M. Kolthoff, E. J. Meehan, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota which appeared in the Journal of Polymer Science of 1950, Vol. V, No. 2, pp. 201-206, and of 1951, Vol. VI, No. 1, pp. 73-81]을 참고할 수 있다.

[0094] 상기 저온 공정의 실행의 비교 실시예들에 관해, 예를 들면 2개의 문헌[ $\frac{1}{2}$  Industrial and Engineering Chemistry, 1948, Vol. 40, No. 5, pp. 932-937, E. J. Vandenberg, G. E. Hulse, Hercules Powder Company, Wilmington, Delaware +, and  $\frac{1}{2}$  Industrial and Engineering Chemistry, 1954, Vol. 46, No. 5, pp. 1065-1073, J. R. Miller, H. E. Diem, B. F. Goodrich Chemical Co., Akron, Ohio +]을 참고할 수 있다.

[0095] SBR 탄성중합체(ESBR 또는 SSBR)의 경우, 평균 스티렌 함량이 예를 들면 20중량%와 35중량% 사이이거나, 높은 스티렌 함량, 예를 들면 35% 내지 45%를 갖고, 부타디엔 부분의 비닐 결합의 함량이 15%와 70% 사이이고, 트랜스-1,4-결합의 함량(mol%)이 15%와 75% 사이이고, Tg가 -10°C 와 -55°C 사이인 SBR이 특히 사용되며; SBR이, 바람직하게는 시스-1,4-결합이 90%(mol%)를 초과하는 BR과의 블렌드로서 유리하게 사용된다.

[0096] 하나 이상의 천연 고무 라텍스들을 블렌드로서 사용하거나, 하나 이상의 합성 고무 라텍스들을 블렌드로서 사용하거나, 하나 이상의 합성 고무 라텍스들과 하나 이상의 천연 고무 라텍스들의 블렌드를 사용하는 것을 예측하는 것이 가능함을 인지할 것이다.

[0097] 상기 조성물의 상기 제2 탄성중합체로서, 이것이 디엔 탄성중합체가 아닌 경우, 다음의 화합물들이 특히 적합하다: 비-디엔 부틸 탄성중합체, 예를 들면, 폴리(이소부틸렌)을 기본으로 하는 폴리(이소부틸렌) 단독중합체 또는 공중합체(물론, 이소프렌과의 공중합체의 문제인 경우, 위에 기재된 디엔 탄성중합체는 회수된다), 또한 폴리(이소부틸렌)을 기본으로 하는 이들 폴리(이소부틸렌) 단독중합체 또는 공중합체의 할로겐화된 유도체, 특히 일반적으로는 브롬화된 또는 염화된 유도체.

[0098] 상기 비-디엔 탄성중합체들 중에서 이소부틸렌 및 스티렌 유도체의 공중합체, 예를 들면, 브롬화된 이소부틸렌/메틸스티렌(BIMS) 공중합체가 또한 적합하며, 여기에, 엑손(Exxon)사에 의해 시판되는 EXXPRO로 명명된 탄성중합체가 특히 포함된다.

[0099] 본 발명에 특히 적합한 비-디엔 탄성중합체로서는 비-디엔 열가소성 탄성중합체(TPE)가 언급될 수 있다.

[0100] 유리하게는, 상기 탄성중합체 매트릭스 중의 상기 제1 디엔 탄성중합체의 중량 분율은 50% 이상, 바람직하게는 60% 이상이다.

## II-2) 충전재

[0102] 타이어에 통상적으로 사용되는 모든 카본 블랙들("타이어-등급" 블랙), 특히 HAF, ISAF 또는 SAF 타입의 블랙이 카본 블랙으로서 적합하다. 후자들 중에서도, 100, 200 또는 300 시리즈(ASTM 등급)의 강화 카본 블랙, 예를 들면, N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347 또는 N375 블랙, 또는, 표적 분야에 따라, 더 고급의 시리즈의 블랙(예를 들면, N400, N660, N683, N772 또는 N990)이 더욱 특히 언급될 것이다.

[0103] 후처리에 의해 실리카로 부분적으로 또는 완전히 커버된 카본 블랙, 또는 실리카에 의해 동일반응계에서 개질된 카본 블랙, 예를 들면, 비제한적으로, 캐벗 코포레이션(Cabot Corporation)사에 의해 상표명 Ecoblack™ "CRX 2000" 또는 "CRX4000"으로 시판되는 충전재가 또한 카본 블랙으로서 적합하다.

[0104] "무기 충전재"는, 공지된 바와 같이, 이의 색 및 이의 기원(천연 또는 합성)에 관계없이 임의의 무기 또는 미네랄 충전재를 의미하는 것으로 이해되어야 하며, "화이트 충전재(white filler)", "투명한 충전재(clear filler)" 또는 "비-블랙 충전재(non-black filler)"로도 불리고, 카본 블랙과는 달리, 당해 무기 충전재는, 그 자체만으로도, 중간 커플링제 이외의 것은 의미하지 않는, 타이어용 트레드의 제조를 위해 의도된 고무 조성물을 강화할 수 있으며, 다시 말해서, 이의 강화 역할에서, 트레드를 위한 통상의 타이어-등급 카본 블랙을 대체할 수 있다. 일반적으로 이러한 충전재는, 이의 표면에, 강화용 충전재로서 사용되기 위해 요구되는 관능성 그룹, 특히 하이드록실 (-OH) 그룹이 존재함을 특징으로 하며, 커플링제 또는 시스템의 사용은 이소프렌 탄성중합

체와 충전재 사이의 안정한 화학적 결합을 제공하는 것을 의도한다.

[0105] 따라서, 이러한 무기 충전재는, 상기 무기 충전재가 포함된 상기 고무 조성물의 강화를 가능하게 하기 위해 커플링제와 함께 사용될 수 있다. 커플링제에 첨가하고 또는 그렇지 않고(상기 무기 충전재가 강화 역할을 하지 않는 경우), 이는 또한 커버링제(covering agent)(이는 상기 충전재와 상기 탄성중합체 매트릭스 사이의 결합을 제공하지 않는다)와 사용될 수 있다.

[0106] 분말, 마이크로비드, 과립, 볼, 또는 임의의 기타 적절한 조밀 형태이든지, 상기 무기 충전재가 존재하는 물리적 상태는 중요하지 않다. 물론, "무기 충전재"는 각종 무기 충전재들의 혼합물, 특히 아래 기재된 바와 같은 고분산성 규산질 및/또는 알루미늄질 충전재들의 혼합물을 의미하는 것으로 또한 이해된다.

[0107] 규산질 타입의 미네랄 충전재, 특히 실리카( $\text{SiO}_2$ ), 또는 알루미늄질 타입의 미네랄 충전재, 특히 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )는 무기 충전재로서 특히 적합하다. 사용되는 실리카는 당해 분야의 숙련가에게 공지된 임의의 실리카, 특히 BET 표면적 및 CTAB 비표면적 둘 다  $450\text{m}^2/\text{g}$  미만, 바람직하게는 30 내지  $400\text{m}^2/\text{g}$ 인 임의의 침강 실리카 또는 열분해법(pyrogenic) 실리카일 수 있다. 예를 들면 에보닉(Evonik)으로부터의 Ultrasil 7000 및 Ultrasil 7005 실리카, 로디아(Rhodia)로부터의 Zeosil 1165MP, 1135MP 및 1115MP 실리카, PPG로부터의 Hi-Sil EZ150G 실리카, 후버(Huber)로부터의 Zeopol 8715, 8745 및 8755 실리카, 또는 출원 WO 03/16837에 기재된 큰 비표면적의 실리카들이 고분산성 침강 실리카("HDS")로서 언급될 것이다.

[0108] 본 발명의 조성물이 낮은 구름 저항을 갖는 타이어 트레드로 의도되는 경우, 사용되는 상기 무기 충전재는, 특히 이것이 실리카인 경우, 바람직하게는  $45\text{m}^2/\text{g}$ 과  $400\text{m}^2/\text{g}$  사이, 더욱 바람직하게는  $60\text{m}^2/\text{g}$ 과  $300\text{m}^2/\text{g}$  사이인 BET 표면적을 갖는다.

[0109] 바람직하게는, 평균 크기(mean size)(중량 기준)가  $20\text{nm}$ 과  $300\text{nm}$  사이, 더욱 바람직하게는  $20\text{nm}$ 과  $150\text{nm}$  사이인 상기 무기 충전재가 본 발명에 특히 적합하다. 통상적으로 당해 평균 크기는, 분석 대상 충전재의 물에서의 또는 표면활성제를 함유한 수용액에서의 초음파 탈옹집에 의한 분산 이후에 측정된다. 실리카와 같은 무기 충전재에 있어서, 상기 측정은 다음의 절차에 따라, 브룩헤이븐 인스트루먼츠(Brookhaven Instruments)에 의해 시판되는 "X-선 디스크 원심분리("X-ray disc centrifuge)" 타입의 X-선 검출 원심분리 침강계(sedimentometer)를 사용하여 수행된다. 물  $40\text{ml}$  중의 분석 대상 무기 충전재의 샘플  $3.2\text{g}$ 의 혼탁액이 8분에 걸쳐  $1500\text{W}$  초음파 프로브(바이오블럭(Bioblock)에 의해 시판되는 3/4인치 Vibracell 소니케이터(sonicator))의 60% 동력("배출 컨트롤(output control)"의 최대 위치(maximum position)의 60%)에서 제조되고; 초음파 이후에, 상기 혼탁액  $15\text{ml}$ 가  $3000\text{rpm}$ 과  $6000\text{rpm}$ 사이에서 가변적인 속력(상기 속력은 충전재의 평균 크기의 함수로서 조정되며, 상기 크기가 작을수록 상기 속력은 더 크다)으로 회전하는 디스크에 도입되고; 120분 동안 침강 후에, 상기 입자 크기들의 중량 분포 및 상기 입자들의 평균 크기(중량%)는 "XDC" 침강계의 소프트웨어에 의해 계산된다( $dw = \sum (ni di5) / \sum (ni di4)$ . 여기서  $ni$ 는 크기 부류 또는 직경  $di$ 의 개체들의 갯수이다).

[0110] 바람직하게는, 모든 충전재(카본 블랙 및 무기 충전재, 예를 들면, 실리카)의 함량은  $20\text{phr}$ 과  $200\text{phr}$  사이, 더욱 바람직하게는  $30\text{phr}$ 과  $150\text{phr}$  사이, 더욱 더 바람직하게는  $30\text{phr}$ 과  $100\text{phr}$  사이이고, 최적치는, 공지된 바와 같이, 표적의 특정 분야에 따라 상이하며; 물론, 자전거 타이어에 기대되는 강화 레벨은, 예를 들면, 지속 방식으로 고속으로 달릴 수 있는 타이어, 예를 들면 모터사이클 타이어, 승용차용 타이어 또는 중차량과 같은 다용도 차량용 타이어에 요구되는 강화 레벨보다는 적다.

[0111] 본 발명의 하나의 바람직한 양태에 따라, 함량이 30 내지  $80\text{phr}$ 인 카본 블랙 및 함량이 5 내지  $50\text{phr}$ 로 가변적인 무기 충전재, 특히 실리카가 사용되며, 더욱 특히, 함량이 35 내지  $70\text{phr}$ 로 가변적인 카본 블랙 및 함량이 5 내지  $35\text{phr}$ 로 가변적인 무기 충전재, 특히 실리카를 포함하는 상기 조성물의 모든 충전재, 더욱 더 바람직하게는, 함량이 40 내지  $65\text{phr}$ 로 가변적인 카본 블랙 및 함량이 10 내지  $30\text{phr}$ 로 가변적인 무기 충전재, 특히 실리카를 포함하는 모든 충전재가 사용된다.

### II-3) 마스터배치 - 고무 조성물

[0113] 유리하게는, 상기 마스터배치 및 이에 따라 제조된 상기 조성물은 타이어 분야에 사용될 수 있다.

[0114] 본 발명에 따르는 마스터배치 및 무기 충전재를 기본으로 하는 타이어용 고무 조성물은 또한, 공지된 바와 같이, 커플링제 및/또는 커버링제 및 가황 시스템을 포함할 수 있다.

[0115] 상기 강화 무기 충전재를 상기 디엔 탄성중합체에 커플링하기 위해, 상기 무기 충전재(이의 입자들의 표면)와 상기 디엔 탄성중합체 사이의 화학적 및/또는 물리적 성질의 만족스러운 연결을 제공하고자 하는 적어도 이관능

성 커플링제(또는 결합제), 특히 이관능성 오가노실란 또는 폴리오가노실록산이 공지된 방식으로 사용된다.

[0116] 예를 들면 출원 WO 03/002648(또는 US 2005/016651) 및 WO 03/002649(또는 US 2005/016650)에 기재된 바와 같이 특정 구조에 따라 "대칭" 또는 "비대칭"으로 불리는 실란 폴리설파이드가 특히 사용된다.

[0117] 아래의 정의에 한정되지 않고, 다음의 화학식 III에 상응하는 "대칭" 실란 폴리설파이드가 특히 적합하다.

[0118] 화학식 III

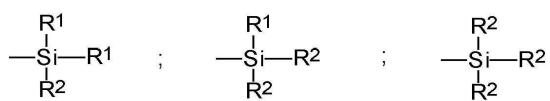
[0119]  $Z - A - S_x - A - Z$

[0120] 여기서,

[0121] -  $x$ 는 2 내지 8(바람직하게는 2 내지 5)의 정수이고;

[0122] -  $A$ 는 2가 탄화수소 라디칼(바람직하게는,  $C_1-C_{18}$  알킬렌 그룹 또는  $C_6-C_{12}$  아릴렌 그룹, 더욱 특히  $C_1-C_{10}$ , 특히  $C_1-C_4$ , 알킬렌, 특히 프로필렌)이고;

[0123] -  $Z$ 는 아래의 화학식들 중의 하나에 상응한다:



[0124] 여기서,

[0125] - 치환되거나 치환되지 않으며 서로 동일하거나 상이한  $R^1$  라디칼들은  $C_1-C_{18}$  알킬,  $C_5-C_{18}$  사이클로알킬 또는  $C_6-C_{18}$  아릴 그룹(바람직하게는,  $C_1-C_6$  알킬, 사이클로헥실 또는 페닐 그룹, 특히  $C_1-C_4$  알킬 그룹, 더욱 특히 메틸 및/또는 에틸)이고;

[0126] - 치환되거나 치환되지 않으며 서로 동일하거나 상이한  $R^2$  라디칼들은  $C_1-C_{18}$  알콕실 또는  $C_5-C_{18}$  사이클로알콕실 그룹(바람직하게는  $C_1-C_8$  알콕실 및  $C_5-C_8$  사이클로알콕실로부터 선택된 그룹, 더욱 더 바람직하게는  $C_1-C_4$  알콕실, 특히 메톡실 및 에톡실로부터 선택된 그룹)이다.

[0127] 화학식 III에 상응하는 알콕시실란 폴리설파이드들의 혼합물, 특히 표준의 시판되는 혼합물들의 경우, 하침자 "x"의 평균 값은 바람직하게는 2와 5 사이, 더욱 바람직하게는 4에 가까운 분수이다. 그러나, 본 발명은 유리하게는, 예를 들면, 알콕시실란 디설파이드( $x = 2$ )에 의해 수행될 수도 있다.

[0128] 더욱 특히, 실란 폴리설파이드의 예로서, 예를 들면, 비스(3-트리메톡시실릴프로필) 또는 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 폴리설파이드와 같은 비스( $(C_1-C_4)$ 알콕실( $C_1-C_4$ )알킬실릴( $C_1-C_4$ )알킬) 폴리설파이드(특히 디설파이드, 트리설파이드 또는 테트라설파이드)가 언급될 것이다. 특히, 이들 화합물들 중에서, 화학식  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ 의 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 테트라설파이드(약어 TESPT) 또는 화학식  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ 의 비스(트리에톡시실릴프로필) 디설파이드(약어 TESPD)가 사용된다. 바람직한 예로서, 위에 언급된 특히 출원 WO 02/083782(또는 US 2004/132880)에 기재된 바와 같은, 비스(모노( $C_1-C_4$ )알콕실( $C_1-C_4$ )알킬실릴프로필) 폴리설파이드(특히 디설파이드, 트리설파이드 또는 테트라설파이드), 더욱 특히 비스(모노에톡시디메틸실릴프로필) 테트라설파이드가 또한 언급될 것이다.

[0129] 특히, 알콕시실란 폴리설파이드 이외의 커플링제로서, 특히 출원 WO 02/30939(또는 US 6 774 255) 및 WO 02/31041(또는 US 2004/051210)에 기재된 바와 같은 이관능성 POS(폴리오가노실록산) 또는 하이드록시실란 폴리설파이드(상기 화학식 III에서,  $R^2$ 는 OH이다), 또는 예를 들면, 특히 출원 WO 2006/125532, WO 2006/125533 및 WO 2006/125534에 기재된 바와 같은 실란 또는 POS 함유 아조디카보닐 관능성 그룹이 언급될 것이다.

[0130] 커버링제로서, 가공 조제는 일반적으로, 공지된 바와 같이, 상기 고무 매트릭스 중의 상기 무기 충전재의 분산의 개선 및 상기 조성물의 점도의 저하로 인해, 미경화된 상태에서의 가공의 용이성이 개선될 수 있는 것으로 간주될 것이며, 이들 가공 조제는 예를 들면 가수분해성 실란, 예를 들면 알킬알콕시실란(특히 알킬트리에톡시실란), 폴리올, 폴리에테르(예를 들면 폴리에틸렌 글리콜), 1급, 2급 또는 3급 아민(예를 들면 트리알칸올아

민), 하이드록실화 또는 가수분해성 POS, 예를 들면  $\alpha$ ,  $\omega$ -디하이드록시-폴리오가노실록산(특히  $\alpha$ ,  $\omega$ -디하이드록시폴리디메틸실록산), 및 예를 들면 스테아르산과 같은 지방 산이다.

[0132] 본 발명에 따르는 고무 조성물에서, 커플링제의 함량은 바람직하게는 CTAB 표면적 160m<sup>2</sup>/s에 있어서 상기 무기 충전재의 0.1중량%와 12중량% 사이, 더욱 바람직하게는 CTAB 표면적 160m<sup>2</sup>/s에 있어서 상기 무기 충전재의 4중량%와 10중량%이고, 및/또는 커버링제의 함량은 바람직하게는 CTAB 표면적 160m<sup>2</sup>/s에 있어서 상기 무기 충전재의 0.1중량%와 20중량%, 더욱 바람직하게는 CTAB 표면적 160m<sup>2</sup>/s에 있어서 상기 무기 충전재의 5중량%와 20중량% 사이이고, 커플링제의 함량은 상기 충전재의 비표면적에 대해 조정되는 것이 가능하다.

[0133] 당해 기술 분야의 숙련가는 또 다른 성질, 특히 유기 성질의 강화용 충전재가 본 섹션에 기재된 강화 무기 충전재와 동등한 충전재로서 사용될 수 있음을 이해할 것이며, 단, 당해 강화용 충전재는 실리카와 같은 무기 층으로 커버되거나 또는 이의 표면에 관능성 부위, 특히 하이드록실(이는 충전재와 탄성중합체 사이의 연결을 형성하기 위해 커플링제를 사용하는 것을 요구한다)을 포함한다.

[0134] 본 발명에 따르는 이들 고무 조성물은 타이어, 특히 트레드의 제조를 위해 의도된 탄성중합체 조성물에 통상적으로 사용되는 표준 첨가제들, 예를 들면, 가소제 또는 중량유(후자는 방향족 또는 비-방향족 타입이다), 안료, 보호제, 예를 들면 오존화방지(antiozone) 왁스, 화학적 오존화방지제, 산화방지제, 피로방지제(anti-fatigue agent), 강화 수지, 예를 들면 WO 02/10269에 기재된 메틸렌 억셉터(acceptor)(예를 들면, 페놀-노볼락 수지) 또는 메틸렌 도너(donor)(예를 들면, HMT 또는 H3M), 황 또는 황 도너를 및/또는 과산화물을 및/또는 비스밀데이미드를 기본으로 하는 가교결합 시스템, 및 가황 촉진제의 전부 또는 이들 중 일부를 포함할 수 있다.

[0135] 바람직하게는, 이들 조성물은, 바람직한 비-방향족 또는 매우 약한 방향족 가소제로서, 나프탈렌 오일, 파라핀 오일, MES 오일, TDAE 오일, 글리세롤 에스테르(특히 트리올레이트), 바람직하게는 30°C가 넘는 높은 Tg를 나타내는 탄화수소계 가소 수지, 및 이들 화합물의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함한다.

[0136] 특히 건조 상 이전에, 위에 기재된 첨가제들(오일, 산화방지제, 커플링제, 커버링제, 등)을 혼입함으로써 본 발명에 따르는 마스터배치를 제조하는 것을 예측하는 것이 가능함을 인지해야 한다.

#### II-4). 고무 조성물 및 마스터배치의 제조

[0138] 본 발명의 고무 조성물은 당해 기술 분야의 숙련가들에게 널리 공지된 일반적인 과정에 따르는 제조의 2개의 연속 단계(phase)인, 130°C와 200°C 사이, 바람직하게는 145°C와 185°C 사이의 최대 온도 이하의 고온에서의 열기계적 작업 또는 혼련의 제1 상(때때로 "비생산" 단계("non-productive" phase)로도 불린다), 이어서, 통상적으로 120°C 이하, 예를 들면 60°C와 100°C 사이의 저온에서의 기계적 작업의 제2 상(때때로 "생산" 단계("productive" phase)로도 불린다)을 사용하여 적절한 믹서에서 제조되며, 이 동안에, 가공 단계(finishing phase)에서 가교결합 또는 가황 시스템이 혼입된다.

[0139] 본 발명의 하나의 양태에 따라, 상기 가황 시스템을 제외한 본 발명의 조성물의 기본 구성성분들 모두는 "비-생산" 제1 단계(phase) 동안에 혼련에 의해 긴밀하게 혼입되며, 즉, 적어도 이들 각종 기본 구성성분들은, 130°C와 200°C 사이, 바람직하게는 145°C와 185°C 사이의 최고 온도가 도달될 때까지, 믹서에 도입되어 하나 이상의 단계에서 열기계적으로 혼련된다.

[0140] 본 발명의 하나의 바람직한 양태에 따라, 상기 제2 탄성중합체 및 상기 무기 충전재는, 이미 제1 마스터배치 형태로 제조된 상기 제1 디엔 탄성중합체와 상기 카본 블랙에 혼입된다.

[0141] 바람직하게는, 당해 제1 마스터배치는 "액체" 상으로 제조된다. 이를 위해, 상기 공정은 상기 디엔 탄성중합체를 라텍스 형태로 포함하고, 이는 수-분산된 탄성중합체 입자들의 형태이고, 상기 카본 블랙의 수성 분산액, 즉, 물에 분산된 충전재는 보통 "슬러리"로 불린다. 더욱 더 바람직하게는, 문헌 US 6 048 923에 기재된 공정의 단계들이 이어질 것이며, 상기 공정은, 상기 탄성중합체 라텍스로 이루어진 제1 유체의 연속 유동을 응집 반응기의 컴파운딩 구역으로 혼입하는 것, 카본 블랙의 수성 분산액으로 이루어진 제2 유체의 제2 연속 유동을 가압하에 컴파운딩 구역으로 혼입하여 상기 탄성중합체 라텍스의 혼합물을 형성하는 것(이들 2개의 유체의 컴파운딩은, 카본 블랙을 갖는 상기 탄성중합체 라텍스를 상기 응집 반응기의 배출구 오리피스 앞에서 거의 완전하게 응집시키는 것을 가능하게 하기에 충분히 활동적이다), 이어서 수득된 응집물을 건조시키는 것으로 이루어진다.

[0142] 본 발명의 또 다른 바람직한 양태에 따라, 상기 무기 충전재 및 상기 제2 탄성중합체는, 사전에 제조되었을 것

인 제2 마스터배치의 형태일 수도 있는 상기 제1 마스터배치에 혼입된다. 특히 당해 제2 마스터배치는 상기 제2 탄성중합체와 상기 무기 충전재의 열기계적 혼련에 의해 고체 형태로 제조될 수 있고; 이는 임의의 기타 공정에 의해 제조될 수도 있고, 특히 이는 액체 상으로 제조될 수 있다.

[0143] 특히, 상기 제2 탄성중합체 단독의 혼입 및 상기 무기 충전재 단독의 혼입, 또는 상기 제2 탄성중합체와 상기 무기 충전재를 함유하는 제2 마스터배치 형태로의 혼입은 나머지 구성성분들(특히 상기 제1 디엔 탄성중합체 또는 제1 마스터배치)의 믹서로의 혼입과 동시에 수행될 수 있지만, 유리하게는 당해 또는 이를 혼입은 수십 초 단위로부터 수 분까지 때 맞추어 오프셋될 수 있음이 인지될 것이다. 상기 제2 탄성중합체 단독으로 그리고 상기 무기 충전재 단독으로 도입하는 경우, 수십 초 단위로부터 수 분까지 때 맞추어 오프셋되고, 상기 무기 충전재는 상기 제2 탄성중합체 이전에, 이후에 또는 동시에 도입될 수 있다.

[0144] 예시적으로, (비-생산) 제1 단계(phase)는 단일 열기계적 스테이지에서 수행되며, 그 동안, 가황 시스템을 제외하고, 모든 필요한 구성성분들(적절한 경우 위에 명시된 바와 같은 마스터배치의 형태이다), 임의의 상호보완적인 커버링제 또는 가공제 및 각종 기타 첨가제들이 표준 내부 믹서와 같은 적절한 믹서로 도입된다. 당해 비-생산 단계(phase)에서의 총 혼련 시간은 바람직하게는 1분과 15분 사이이다.

[0145] 상기 비-생산 제1 단계(phase) 동안에 수득된 상기 혼합물의 냉각 후에, 상기 가황 시스템은 저온에서, 일반적으로 오픈 밀(open mill)과 같은 외부 믹서에서 혼입되며; 모든 재료들은 수 분 동안, 예를 들면 2분과 15분 사이 동안 혼합된다(생산 단계(phase)).

[0146] 상기 가교결합 시스템은 바람직하게는 가황 시스템, 즉 황(또는 황 도너) 및 제1 가황 촉진제를 기본으로 하는 시스템이다. 후속적으로 기재된 바와 같이 비-생산 제1 단계(phase) 동안에 및/또는 생산 단계(phase) 동안에 혼입되는 각종 공지된 2차 가황 촉진제 또는 가황 활성제, 예를 들면, 산화아연, 스테아르산 또는 등가의 화합물들, 또는 구아니딘 유도체(특히 디페닐구아니딘)이, 당해 기본적인 가황 시스템에 첨가된다.

[0147] 황은 0.5phr과 12phr 사이, 특히 1phr과 10phr 사이의 바람직한 함량에서 사용된다. 제1 가황 촉진제는 0.5phr과 10phr 사이, 더욱 바람직하게는 0.5phr과 5.0phr 사이의 바람직한 함량에서 사용된다.

[0148] (제1 또는 제2) 촉진제로서, 황의 존재하에 디엔 탄성중합체의 가황을 위한 촉진제, 특히 티아졸 타입의 촉진제로서 작용할 수 있는 임의의 화합물 및 이들의 유도체, 및 티우람 및 아연 디티오카바메이트 타입의 촉진제가 사용될 수 있다. 이를 촉진제는, 예를 들면, 2-머캅토벤조티아질 디설파이드(약어 "MBTS"), 테트라벤질티우람 디설파이드("TBZTD"), N-사이클로헥실-2-벤조티아질 설펜아미드("CBS"), N,N-디사이클로헥실-2-벤조티아질 설펜아미드("DCBS"), N-(3급-부틸)-2-벤조티아질 설펜아미드("TBBS"), N-(3급-부틸)-2-벤조티아질 설펜이미드("TBSI"), 아연 디벤질디티오카바메이트("ZBEC") 및 이들 화합물의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0149] 수득된 최종 조성물은 이어서, 특히 실험실 특성화를 위해, 예를 들면 시트 또는 슬랩 형태로 캘린더링되거나, 또는 예를 들면 승용차, 중차량 등을 위한 타이어 트레드로서 사용될 수 있는 고무 프로파일링된 부재 형태로 압출된다.

### III 본 발명의 예시적 양태

#### III.1 천연 고무와 카본 블랙의 마스터배치의 제조

[0152] 탄성중합체 매트릭스 중의 충전재의 분산도 값이 90 이상인, 디엔 탄성중합체와 카본 블랙의 제1 마스터배치는 미국 특허 제6,048,923호에 기재된 공정에 따라 액체 상으로 제조된다.

[0153] 따라서, 마스터배치는 위에 언급된 특허에 상세하게 설명된 프로토콜에 따라, 캐벗 코포레이션에 의해 시판되는 카본 블랙 N234, 및 말레이지아로부터 유래된 고무 고형물 함량 28% 및 암모니아 함량 0.3%의 천연 고무 필드라텍스부터 제조된다.

[0154] 따라서, 천연 고무와 카본 블랙의 마스터배치 A가 수득되며, 이의 카본 블랙의 함량은 50phr이고 이는 상기 천연 고무 매트릭스 중의 상기 블랙의 분산도를 Z 값 90으로 갖는다.

#### III-2 고무 조성물의 제조

[0156] 대조 조성물 TM은 통상의 컴파운딩 공정에 따라 고체 형태로 제조되며, 여기에, 상기 제2 탄성중합체가 제1 탄성중합체와 동일한지 또는 상이한지에 따라 상기 탄성중합체 또는 탄성중합체들, 캐벗 코포레이션에 의해 시판되는 카본 블랙 N234를 포함하는 강화용 충전재, 적절한 경우, 에보닉에 의해 시판되는 침강 실리카 Ultrasil 7000이 고체 형태로 도입된다.

- [0157] 본 발명에 따르지 않는 대조 고무 조성물 TA는 상기 마스터배치 A로부터 제조되며, 여기에, 고체 형태로의 통상의 컴파운딩 공정에 따라, 제2 탄성중합체 및 캐벗 코포레이션에 의해 시판되는 카본 블랙 N234가 첨가된다.
- [0158] 본 발명에 따라 고무 조성물 CA는 상기 제1 마스터배치 A로부터 제조되며, 여기에, 고체 형태로의 통상의 컴파운딩 공정에 따라, 제2 탄성중합체 및 에보닉에 의해 시판되는 침강 실리카(분말 또는 과립) Ultrasil VN3 또는 Ultrasil 7000이 첨가된다.
- [0159] 각종 조성물들은 다음의 방식에 따라 제조된다:
- [0160] 아래의 시험들은 다음의 방식에 따라 수행된다: 70% 충전되고 최초 용기 온도가 약 90°C인 내부 믹서로, 조성물 TA 및 CA(또는 고체 형태의 천연 고무 및 조성물 TM에 대한 N234 카본 블랙)에 대한 제1 마스터배치 A, 동일하거나 상이한 제2 탄성중합체, 제2 강화용 충전재(N234 카본 블랙 또는 Ultrasil VN3 또는 Ultrasil 7000 실리카), 및 적절한 경우 커플링제 및/또는 커버링제가 도입되고, 이어서, 1 내지 2분 동안 혼련한 뒤, 가황 시스템을 제외한 각종 기타 첨가제들이 도입된다. 이어지는 시험들 중의 몇 가지에서 명시된 하나의 양태 변형태에 따라, 상기 제2 탄성중합체 및 상기 제2 강화용 충전재, 및 적절한 경우 상기 커플링제가 고체 형태로 사전에 제조된 마스터배치의 형태로 도입된다.
- [0161] 이어서, 약 165°C의 최대 "낙하" 온도에 도달할 때까지 열기계적 작업(비-생산 단계(phase))이 하나의 스테이지에서 수행된다.
- [0162] 수득된 상기 혼합물은 회수되고 냉각된 다음, 상기 합한 혼합물(생산 단계(phase))을 약 5 내지 6분 동안 컴파운딩함으로써 가황 시스템(황 및 설펜아미드 촉진제)이 70°C에서 외부 믹서에 첨가된다. 커버링제가 존재하는 경우, 당해 커버링제는 상기 내부 믹서로 도입되는 대신 상기 외부 믹서로 도입될 수 있다.
- [0163] 수득된 상기 조성물들은 이어서, 이들의 물리적 또는 기계적 특성들의 측정을 위해 고무의 슬랩(두께 2 내지 3 mm) 또는 얇은 시트 형태로 캘린더링되거나, 또는 경화 및/또는 목적하는 크기로의 조립 후에, 예를 들면 타이어용 반가공 제품으로서, 특히 타이어 트레드로서 직접 사용될 수 있는 프로파일된 소자들의 형태로 캘린더링된다.
- [0164] 이어지는 시험들 중의 몇 가지에서 명시된 양태 변형태들에서, 상기 제2 탄성중합체 및 상기 제2 충전재(및 적절한 경우 상기 커플링제)의 마스터배치는 상기 제2 탄성중합체 및 상기 제2 충전재(및 적절한 경우 상기 커플링제)의 내부 믹서로의 동시 또는 비동시적 도입에 의해 제조되고, 이어서, 약 165°C의 최대 "낙하" 온도에 도달할 때까지, 열기계적 작업(비-생산 단계(phase))이 하나의 스테이지(총 혼련 기간은 약 5분이다)에서 수행된다.
- [0165] III-3 실시예 1
- [0166] 당해 실시예의 목적은, 천연 고무와 스티렌/부타디엔 공중합체, SBR을 기본으로 하는, 본 발명에 따르는 고무 조성물의 특성을 결정하는 것으로, 이들 특성은 대조 조성물(이는 동일한 탄성중합체 블렌드를 기본으로 하지만 이의 강화용 충전재의 성질 또는 이의 제조 공정으로 인해 본 발명에 따르지는 않는다)에 비해 개선된다.
- [0167] 고무 조성물 TM1 및 TM2는 천연 고무와 SBR의 블렌드로부터, 그리고 카본 블랙과 적절한 경우 실리카로부터, 섹션 III-2에 상세하게 기재된 바와 같이 고체 형태로 "대량으로(in bulk)" 제조된다.
- [0168] 섹션 III-2에 상세하게 기재된 공정에 따라, 대조 조성물 TA1 및 본 발명에 따르는 조성물 CA2는 각각 제1 마스터배치 A로부터 제조되고, 여기에, 제2 탄성중합체가 고체 형태로 첨가되고, SBR의 경우, 제2 강화용 충전재, TA1에 대해 카본 블랙 또는 CA2에 대해 Ultrasil VN3 실리카가 각각 첨가된다.
- [0169] 섹션 III-2에 상세하게 기재된 공정에 따라, 대조 조성물 T'A1 및 본 발명에 따르는 조성물 C'A2는 각각 제1 마스터배치 A로부터 제조되고, 여기에, 마스터배치가(상기 마스터배치는 고체 형태로 또한 제조되고 제2 탄성중합체 및 제2 강화용 충전재를 포함한다) 고체 형태로 첨가되며, T'A1에 대해 카본 블랙 또는 C'A2에 대해 Ultrasil VN3 실리카가 각각 첨가된다.
- [0170] 상기 조성물들 모두는, 제조 공정과는 무관하게, 다음의 기본 제형(phr)을 갖는다:
- [0171] - 천연 고무 80
- [0172] - SBR (a) 20
- [0173] - 6PPD (b) 1.5

- [0174] - 가소제 (c) 1
- [0175] - 스테아르산 2
- [0176] - 산화아연 (d) 3
- [0177] - 촉진제 (e) 1.1
- [0178] - 황 1.1
- [0179] (a) 25% 스티렌, 25% 1,2-폴리부타디엔 단위 및 50% 트랜스-1,4-폴리부타디엔 단위를 갖는 SSBR ( $T_g = -48^{\circ}\text{C}$ );
- [0180] (b) N-1,3-디메틸부틸-N-페닐-파리-페닐렌디아민 (플렉시스(Flexsys)로부터의 "Santoflex 6-PPD");
- [0181] (c) MES 오일 (쉘(Shell)로부터의 "Catenex SNR");
- [0182] (d) 산화아연 (공업용 등급 - 우미코르(Umicore));
- [0183] (e) N-사이클로헥실-2-벤조티아질 셀펜아미드 (플렉시스로부터의 "Santocure CBS").
- [0184] 이들 구성성분 이외에도, 조성물 TM1, TM2, TA1, T'A1, CA2 및 C'A2는, 표 1에 상세하게 제공된 것들을 포함하는 제2 강화용 충전재의 성질 및 양(phr)으로 인해 서로 상이하다.

## 표 1

조성물	TM1	TM2	TA1	T'A1	CA2	C'A2
N234 (1)	-	-	40	40	40	40
N234 (2)	55	40	15	-	-	-
N234 (3)				15	-	-
실리카 (4)	-	15	-	-	15	-
실리카 (5)	-	-	-	-	-	1.5
실란 (6)	-	1.5	-	-	1.5	1.5

- (1) 마스터배치 A로부터 유래된 카본 블랙;
- (2) 표준 컴파운딩에 의해 고체 형태로 탄성중합체 블렌드에 또는 상기 마스터배치 A에 첨가된 카본 블랙;
- (3) 표준 컴파운딩에 의해 고체 형태로 상기 마스터배치 A에 첨가된, 상기 제 2 탄성중합체를 함유하는 상기 마스터배치로부터 유래된 카본 블랙;
- (4) 표준 컴파운딩에 의해 고체 형태로 상기 마스터배치 A에 첨가된 Ultrasil VN3 실리카;
- (5) 표준 컴파운딩에 의해 고체 형태로 상기 마스터배치 A에 첨가된, 상기 제 2 탄성중합체를 함유하는 상기 마스터배치로부터 유래된 Ultrasil VN3 실리카;
- (6) TESPT(에보닉으로부터의 "SI69").

[0185]

[0186] 150°C에서 40분 동안 경화하기 전에 그리고 경화한 후에 측정된 특성들은 표 2에 제공된다.

표 2

조성물	TM1	TM2	TA1	T'A1	CA2	C'A2
<u>경화 전 특성</u>						
무니	56	51	51	48	40	42
<u>경화 후 특성</u>						
Z 값	79	45	73	71	65	70
MA100	2.1	1.7	2.2	2.2	1.9	1.8
MA300/MA100	1.26	1.09	1.37	1.43	1.28	1.28
파단시 변형율	561	612	541	547	595	609
파단시 응력	25	24	25.4	26.7	24.5	24.5
Tan(δ)max	0.206	0.167	0.192	0.196	0.141	0.144

[0187]

[0188] SBR과 카본 블랙(55phr)이 첨가된 대조 조성물 TM1을 SBR과 블랙(40phr) 및 실리카(15phr)가 첨가된 조성물 TM2과 비교하면, 실리카의 도입이, 상기 강화용 충전재의 분산도(Z 값) 및 강화(MA100/M1300)의 상당한 열화(degradation)를 헤생시키면서 ( $\tan \delta$ 로 떨어진) 히스테리시스의 예상되는 개선 및 파단시 변형율 측면에서의 이점을 가능하게 한다는 것을 관찰할 수 있다.

[0189]

본 발명에 따라, 조성물 TM2와 비교되는, 우수한 분산을 갖는 마스터배치 A로부터 제조된 조성물 CA2에 있어서, SBR 및 실리카를 상기 마스터배치에 첨가하는 것은, 상기 조성물 중의 상기 강화용 충전재의 히스테리시스를 저하시킬 뿐만 아니라 우수한 분산을 유지시키며 강화(MA300/MA100)를 개선시킬 수 있는 것으로 관찰된다(수득되는 대조군 TM1에 근접한 값들을 가질 수 있다). 또한, 대조 조성물 TM2와 비교한, 본 발명에 따르는 조성물 CA2의 히스테리시스의 저하(16%) 및 강화의 증가(17%)는, 놀랍게도, 조성물 TA1을 조성물 TM1과 비교함으로써 (히스테리시스의 7% 저하 및 강화의 8% 증가) SBR 및 카본 블랙을 상기 마스터배치에 첨가하는 경우에 관찰되는 것들보다 큰 것으로 관찰된다.

[0190]

조성물 C'A2 및 CA2 또는 T'A1 및 TA1를 각각 비교하면, 상기 제2 탄성중합체와 상기 제2 충전재를 도입하는 방법은 관찰되는 특성들에 영향을 주지 않는 것으로 관찰될 수 있다. 따라서, 본 발명에 따르는 조성물 C'A2 및 CA2는, 대조 조성물 TM2와 비교하여, 조성물 T'A1 및 TA1 각각을 조성물 TM1과 비교함으로써 관찰되는 것들보다 강화의 더 큰 증가 및 히스테리시스의 더 큰 감소를 나타낸다.

[0191]

### III-4 실시예 2

[0192]

당해 실시예의 목적은 천연 고무를 기본으로 하는 본 발명에 따르는 고무 조성물의 특성들을 결정하는 것으로, 이들 특성은 대조 조성물(이는 동일한 탄성중합체를 기본으로 하지만 이의 강화용 충전재의 성질 또는 이의 제조 공정으로 인해 본 발명에 따르지는 않는다)에 비해 개선된다.

[0193]

고무 조성물 TM3 및 TM4는 천연 고무로부터 그리고 카본 블랙과 적절한 경우 실리카로부터, 섹션 III-2에 상세하게 기재된 바와 같이 고체 형태로 "대량으로" 제조된다.

[0194]

섹션 III-2에 상세하게 기재된 공정에 따라, 본 발명에 따르는 조성물 CA4는 제1 마스터배치 A로부터 제조되고, 여기에, 제2 탄성중합체(이는 상기 제1 탄성중합체와 동일하므로 천연 고무로 이루어진다) 및 제2 강화용 충전재(이 경우 Ultrasil VN3 실리카)가 고체 형태로 첨가된다.

[0195]

섹션 III-2에 상세하게 기재된 공정에 따라, 대조 조성물 T'A3 및 본 발명에 따르는 조성물 C'A4는 각각 제1 마스터배치 A로부터 제조되고, 여기에, 제2 탄성중합체(이는 상기 제1 탄성중합체와 동일하므로 천연 고무로 이루어진다) 및 제2 강화용 충전재(이는 각각, T'A3에 대해 카본 블랙이거나 또는 C'A4에 대해 Ultrasil VN3 실리카이다)를 포함하고 고체 형태로 제조된 마스터배치가 고체 형태로 첨가된다.

[0196]

상기 조성물들 모두는, 제조 공정과는 무관하게, 다음의 기본 제형(phr)을 갖는다:

[0197]

- 천연 고무 (NR) 100

[0198]

- 6PPD (b) 1.5

[0199]

- 가소제 (c) 1

[0200] - 스테아르산 2

[0201] - 산화아연 (d) 3

[0202] - 촉진제 (e) 1.1

[0203] - 황 1.1

[0204] 이들 구성성분 이외에도, 조성물 TM3, TM4, TA3, T'A3, CA4 및 C'A4는, 표 3에 상세하게 제공된 것들을 포함하는 제2 강화용 충전재의 성질 및 양(phr)으로 인해 서로 상이하다.

**표 3**

조성물	TM3	TM4	T'A3	CA4	C'A4
N234 (1)	-	-	42	42	42
N234 (2)	55	42	-	-	-
N234 (3)	-	-	13	-	-
실리카 (4)	-	13	-	13	-
실리카 (5)	-	-	-	-	13
실란 (6)	-	1.3	-	1.3	1.3

- (1) 마스터배치 A로부터 유래된 카본 블랙;
- (2) 표준 컴파운딩에 의해 고체 형태로 상기 탄성중합체 블렌드에 첨가된 카본 블랙;
- (3) 표준 컴파운딩에 의해 고체 형태로 상기 마스터배치 A에 첨가된, 상기 제2 탄성중합체를 함유하는 상기 마스터배치로부터 유래된 카본 블랙;
- (4) 표준 컴파운딩에 의해 고체 형태로 상기 마스터배치 A에 첨가된 Ultrasil VN3 실리카;
- (5) 상기 마스터배치 A에 표준 컴파운딩에 의해 고체 형태로 첨가된, 상기 제2 탄성중합체를 함유하는 상기 마스터배치로부터 유래된 Ultrasil VN3 실리카;
- (6) TESPT(에보닉으로부터의 "SI69").

[0205]

[0206] 150°C에서 40분 동안 경화하기 전에 그리고 경화한 후에 측정된 특성들은 표 4에 제공된다.

**표 4**

조성물	TM3	TM4	T'A3	CA4	C'A4
<u>경화 전 특성</u>					
무니	89	81	80	67	66
<u>경화 후 특성</u>					
Z 값	66	45	79	63	77
MA100	2.5	1.8	2.7	2.0	1.9
MA300/MA100	1.24	1.10	1.32	1.30	1.34
파단시 변형율	614	628	516	610	607
파단시 응력	26.5	23.1	25.1	26.1	26.0
Tan(δ)max	0.204	0.162	0.199	0.136	0.134

[0207]

[0208] NR과 카본 블랙(55phr)이 첨가된 대조 조성물 TM3을 NR과 블랙(42phr) 및 실리카(13phr)가 첨가된 조성물 TM4와 비교하면, 실리카의 도입이, 상기 강화용 충전재의 분산도(Z 값) 및 강화(MA100/M1300)의 상당한 열화를 희생시키면서 ( $\tan \delta$ 로 떨어진) 히스테리시스의 예상되는 개선을 가능하게 한다는 것을 관찰할 수 있다.

[0209]

본 발명에 따라, 조성물 TM4와 비교되는, 우수한 분산을 갖는 마스터배치 A로부터 제조된 조성물 C'A4에 있어서, 표준 컴파운딩에 의해 고체 형태로 사전에 제조된 NR/실리카 마스터배치를 상기 마스터배치 A에 첨가하는 것은, 상기 조성물 중의 상기 강화용 충전재의 히스테리시스를 저하시킬 뿐만 아니라 우수한 분산을 유지시

키며 강화(MA300/MA100)를 개선시킬 수 있는 것으로 관찰된다(수득되는 대조군 TM1에 근접한 값들을 가질 수 있다). 또한, 대조 조성물 TM4와 비교한, 본 발명에 따르는 조성물 C'A4의 히스테리시스의 저하(17%) 및 강화의 증가(21%)는, 놀랍게도, 조성물 T'A3을 조성물 TM3과 비교함으로써(히스테리시스의 3% 저하 및 강화의 6% 증가) 표준 컴파운딩에 의해 고체 형태로 사전에 제조된 NR/실리카 마스터배치를 상기 마스터배치 A에 첨가하는 경우에 관찰되는 것들보다 큰 것으로 관찰된다.

[0210] 조성물 C'A4 및 CA4를 각각 비교하면, 상기 제2 탄성중합체와 상기 제2 충전재를 도입하는 방법은 관찰되는 특성들에 영향을 주지 않는 것으로 관찰될 수 있다. 따라서, 본 발명에 따르는 조성물 CA4는, 대조 조성물 TM2와 비교하여, 본 발명에 따르는 조성물 C'A4으로 수득되는 것들과 비교 가능한, 강화의 증가 및 히스테리시스의 감소를 나타낸다.

#### III-5 실시예 3

[0212] 당해 실시예의 목적은 천연 고무를 기본으로 하지만 강화용 충전재의 각종 블렌드들(카본 블랙과 실리카)을 갖는 본 발명에 따르는 조성물의 개선된 특성을 수득하는 것을 결정하는 것이다.

[0213] 고무 조성물 TM5, TM6 및 TM7은 천연 고무, 카본 블랙 및 실리카로부터, 섹션 III-2에 상세하게 기재된 바와 같이 고체 형태로, "대량으로" 제조된다.

[0214] 섹션 III-2에 상세하게 기재된 공정에 따라, 본 발명에 따르는 조성물 CA5, CA6 및 CA7은 제1 마스터배치 A로부터 제조되고, 여기에, 천연 고무 및 실리카가 고체 형태로 첨가된다.

[0215] 상기 조성물들 모두는 실시예 2와 동일한 기본 제형을 갖는다.

[0216] 상기 조성물들은 표 5에 명시된 바와 같이 카본 블랙 및 실리카의 양(phr)으로 인해 서로 상이하다.

**표 5**

조성물	TM5	TM6	TM7	CA5	CA6	CA7
N234 (1)				40	35	35
N234 (2)	40	35	35			
실리카 (4)	10	10	20	10	10	20
실란 (6)	1	1	2	1	1	2

- (1) 마스터배치 A로부터 유래된 카본 블랙;
- (2) 표준 컴파운딩에 의해 고체 형태로 상기 탄성중합체 블렌드에 첨가된 카본 블랙;
- (4) 표준 컴파운딩에 의해 고체 형태로 탄성중합체 블렌드에 또는 상기 마스터배치 A에 첨가된 Ultrasil VN3 실리카;
- (6) TESPT(에보닉으로부터의 "SI69").

[0217]

[0218] 150°C에서 40분 동안 경화하기 전에 그리고 경화한 후에 측정된 특성들은 표 6에 제공된다.

**표 6**

조성물	TM5	TM6	TM7	CA5	CA6	CA7
<u>경화 전 특성</u>						
무니	50	49	62	38	35	49
<u>경화 후 특성</u>						
MA100	2.0	1.8	1.7	2.2	1.9	2.0
MA300/MA100	1.20	1.20	1.10	1.28	1.31	1.16
파단시 변형율	574	613	636	563	580	584
파단시 응력	25.4	26.8	26.8	25.5	26.7	24.4
Tan(δ)max	0.128	0.109	0.139	0.111	0.083	0.117

[0219]

[0220] 대조 조성물 TM5, TM6, TM7과 비교하여, 본 발명에 따르며 강화용 충전재의 상이한 블렌드들을 갖는(그러나 이 들은 모두 본 발명의 범위들에 속한다) 3개 조성물 CA5, CA6 및 CA7는 모두, 선행되는 실시예들에 존재하는 개 선된 특징들의 절충안, 즉, 파단시 변형율 및 응력의 특징들의 열화 없이, 무니 값의 감소, 강화(MA300/MA100) 의 개선 및 히스테리시스의 매우 큰 저하(16% 내지 24%)를 나타낸다.

#### III-6 실시예 4

[0221] 당해 실시예의 목적은, 천연 고무와 폴리부타디엔, BR의 블렌드를 기본으로 하는, 본 발명에 따르는 고무 조성 물의 특성을 결정하는 것으로, 이들 특성은 대조 조성물(이는 동일한 탄성중합체 블렌드를 기본으로 하지만 이의 강화용 충전재의 성질 또는 이의 제조 공정으로 인해 본 발명에 따르지는 않는다)에 비해 개선된다.

[0223] 고무 조성물 TM8, TM9 및 TM10은 천연 고무와 BR의 블렌드로부터, 그리고 카본 블랙과 적절한 경우 실리카로부터, 섹션 III-2에 상세하게 기재된 바와 같이 고체 형태로 "대량으로" 제조된다.

[0224] 섹션 III-2에 상세하게 기재된 공정에 따라, 대조 조성물 TA8 및 본 발명에 따르는 조성물 CA9 및 CA10은 각각 제1 마스터배치 A로부터 제조되고, 여기에, 제2 폴리부타디엔 탄성중합체 및 제2 강화용 충전재가 고체 형태로 첨가되고, 조성물 TA8에 대해 카본 블랙이 그리고 조성물 CA9 및 CA10에 대해 실리카가 각각 첨가된다.

[0225] 상기 조성물들 모두는, 제조 공정과는 무관하게, 다음의 기본 제형(phr)을 갖는다:

[0226] - 천연 고무 80

[0227] - BR (f) 20

[0228] - 6PPD (b) 1.5

[0229] - 가소제 (c) 1

[0230] - 스테아르산 2

[0231] - 산화아연 (d) 3

[0232] - 촉진제 (e) 1.1

[0233] - 황 1.1

[0234] (f) 0.7% 1,2-; 1.7% 트랜스-1,4-; 98% 시스-1,4-를 갖는 BR(Nd) ( $T_g = -105^\circ\text{C}$ ).

[0235] 이들 구성성분 이외에도, 조성물 TM8, TM9, TM10, TA8, CA9 및 CA10은, 표 7에 상세하게 제공된 것들을 포함하는 제2 강화용 충전재의 성질 및 양(phr)으로 인해 서로 상이하다.

#### 표 7

조성물	TM8	TM9	TA8	CA9	TM10	CA10
N234 (1)	-	-	40	40	-	52
N234 (2)	55	40	15	-	52	
실리카 (7)	-	15	-	15	15	15
실란 (6)	-	1.5	-	1.5	1.5	1.5

- (1) 마스터배치 A로부터 유래된 카본 블랙;
- (2) 표준 컴파운딩에 의해 고체 형태로 탄성중합체 블렌드에 또는 상기 마스터배치 A에 첨가된 카본 블랙;
- (6) TESPT(에보닉으로부터의 "SI69");
- (7) 표준 컴파운딩에 의해 고체 형태로 탄성중합체 블렌드에 상기 마스터배치 A에 첨가된 Ultrasil 7000 실리카.

[0236]

[0237] 150°C에서 40분 동안 경화하기 전에 그리고 경화한 후에 측정된 특성들은 표 8에 제공된다.

표 8

조성물	TM8	TM9	TA8	CA9	TM10	CA10
<u>경화 전 특성</u>						
무니	65	62	54	54	64	57
<u>경화 후 특성</u>						
Z 값	68	61	82	85	64	88
MA100	2.3	1.9	2.2	1.9	2.3	2.2
MA300/MA100	1.23	1.10	1.31	1.21	1.15	1.32
파단시 변형율	567	616	573	630	525	507
파단시 응력	26.0	24.6	26.1	25.8	22.4	23.6
Tan(δ)max	0.192	0.164	0.202	0.150	0.219	0.198

[0238]

[0239] BR과 카본 블랙(55phr)이 첨가된 대조 조성물 TM8을 BR과 블랙(40phr) 및 실리카(15phr)가 첨가된 조성물 TM9과 비교하면, 실리카의 도입이, 상기 강화용 충전재의 분산도(Z 값) 및 강화(MA100/M1300)의 상당한 열화를 희생시키면서 ( $\tan \delta$ 로 떨어진) 히스테리시스의 예상되는 개선 및 파단시 변형율 측면에서의 이점을 가능하게 한다는 것을 관찰할 수 있다.

[0240]

본 발명에 따라, 조성물 TM9와 비교되는, 우수한 분산을 갖는 마스터배치 A로부터 제조된 조성물 CA9에 있어서, BR 및 실리카를 상기 마스터배치에 첨가하는 것은, 상기 조성물 중의 상기 강화용 충전재의 히스테리시스를 저하시킬 뿐만 아니라 우수한 분산을 유지시키며 강화(MA300/MA100)를 개선시킬 수 있는 것으로 관찰된다(수득되는 대조군 TM8에 근접한 값을 가질 수 있다). 또한, 대조 조성물 TM9와 비교한, 본 발명에 따르는 조성물 CA9의 히스테리시스의 저하(9%) 및 강화의 증가(10%)는, 놀랍게도, 조성물 TA8을 조성물 TM8과 비교함으로써(히스테리시스의 5% 상승 및 강화의 7% 증가) BR 및 카본 블랙을 상기 마스터배치에 첨가하는 경우에 관찰되는 것들보다 큰 것으로 관찰된다.

[0241]

[0241] 대조 조성물 TM10과 비교하여, 본 발명에 따르는 조성물 CA9와는 상이한(그러나 이는 본 발명의 범위들에 속한다) 본 발명에 따르며 강화용 충전재의 블렌드를 갖는 조성물 CA10은, 본 발명에 따르는 조성물 CA9에서 관찰되는 개선된 특징들의 절충안, 즉, 파단시 변형율 및 응력의 특징들의 열화 없이, 무니 값의 감소, 강화(MA300/MA100)의 개선(15%) 및 히스테리시스의 저하(10%)를 나타내는 것으로 관찰된다.

[0242]

[0242] 제조 방법을 제외하고서, 동일한 제형(특히, 동일한 충전재 및 이들 충전재의 동일한 함량)을 갖는 조성물들을 나타내는 이들 실시예는 모두, 상기 제2 탄성중합체의 성질과는 무관하고, 상기 탄성중합체 매트릭스 내의 충전재의 분산 품질과 연관되고 그리고 첨가된 상기 충전재의 성질과 연관된 상승효과를 입증한다.

[0243]

[0243] 놀랍게도, 매우 우수한 분산을 나타내는, 마스터배치에 대한 실리카 및 탄성중합체의 첨가가, 동일한 마스터배치에 대한 카본 블랙 및 탄성중합체의 첨가와는 달리, 우수한 수준의 분산, 높은 강화(reinforcement) 및 매우 낮은 히스테리시스 값을 동시에 수득할 수 있게 한다는 것이 관찰된다. 이들 결과는, 본 발명에 따르는 조성물을 사용하는 타이어의 내마모도, 구름 저항 및 온도 측면에서의 본 발명에 따르는 조성물의 이점을 입증한다.