(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C08L 9/00
B60C 1/00

(45) 공고일자 2004년01월13일
(11) 등록번호 10-0404789
(24) 등록일자 2003년10월28일

(21) 출원번호 10-1996-0017785
(22) 출원일자 1996년05월23일

(65) 공개번호 10-1996-0041259
(43) 공개일자 1996년12월19일

(30) 우선권주장 08/449,864 1995년05월24일 미국(US)

(73) 특허권자 더 굿이어 타이어 앤드 러버 캄파니
미국 오하이오주 44316-1 애크론 이스트 마켓트 스트리트 1144

(72) 발명자 다니엘 루카스
룩셈부르크왕국 엘-7723 벨스도르프 뤼 드 그렌트징엔 8

(74) 대리인 김창세
장성구

심사관 : 이하연

(54) 실리카로강화된트레드를갖는타이어

요약

본 발명은 트레드의 고무가 공간적으로 정의된 유리 전이 온도를 갖는 2개의 이소프렌/부타디엔 공중합체 엘라스토머 및 시스 1,4-폴리부타디엔 엘라스토머로 구성된 3 이상의 부타디엔 기재 합성 고무의 엘라스토머 기재로 구성된, 주로 실리카로 강화된 고무 트레드를 갖는 타이어에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 실리카를 사용하여 일차적으로 강화된 고무 트레드(tread)를 갖는 타이어에 관한 것이다. 본 발명의 태양에서, 트레드는 일정량의 실리카 또는 실리카와 카본 블랙의 조합물로 강화된 특정한 다성분의 고무 블렌드로 구성된다. 특히, 이러한 타이어 트레드의 고무는 서로 멀리 떨어진 유리 전이 온도(Tg)를 가지는 2개의 이소프렌/부타디엔 공중합체 엘라스토머, 및 시스 1,4-함량이 약 90 내지 약 99%인 시스 1, 4-폴리부타디엔 엘라스토머로 구성된다. 추가의 디엔계 엘라스토머가 상기 3원 엘라스토머에 추가로 사용될 수 있다.
통상적으로 공기 고무 타이어는, 전형적으로 카본 블랙으로 강화된 다양한 고무의 블렌드일 수 있는 고무 트레드로 제조된다.
본 발명의 태양에서, 타이어 트레드 특성들간의 균형 및 특히 젖은 길, 눈 및 얼음에서의 타이어 성능 뿐만 아니라 허용가능한 트레드 마모성을 포함하는 다양한 기후와 이와 관련된 온도 조건에서의 바람직한 타이어 트레드 특성을 달성할 목적으로, 고무가 평가되고, 선택되며 블렌딩된다.

타이어 및 특히 타이어 트레드와 같은 용도를 포함하는, 고무를 활용하는 다 양한 용도를 위해, 상당량의 강화 충전제(들)를 함유하는 황 경화 고무가 사용된다. 이러한 목적으로 통상적으로는 카본 블랙을 사용하고, 이는 통상적으로 황 경화 고무에 대해 우수한 물리적 특성을 제공하거나 증강시킨다. 입상 실리카는 또한 종종 이러한 목적으로, 특히 실리카를 커플링제와 함께 사용하는 경우 사용된다. 몇몇 경우에, 실리카와 카본 블랙의 조합물을 타이어 트레드를 포함한 다양한 고무 제품용 강화 충전제로서 사용한다.
통상적으로 실리카를 커플링제 없이 사용하는 경우에는, 고무 타이어 트레드를 위해 실리카보다는 카본 블랙이 효과적인 강화 충전제로 간주된다는 점이 중요하다.
실제로, 실리카를 커플러 없이 사용하는 경우, 적어도 카본 블랙과 비교해 보면, 타이어 트레드를 포함한 대부분의 목적으로 고무용 강화 충전제로서 실리카를 사용하기 위해, 실리카 입자와 고무 엘라스토머간의 물리적 및/또는 화학적 결합이 결여되거나 적어도 불충분한 정도인 경향이 있다. 이러한 결점을 극복하기 위해 다양한 처리 및 절차가 고안되어 왔으나, 일반적으로 커플링제 또는 커플러로서 당분야에 숙련된 자에게 공지되어 있는, 실리카 표면과 고무 엘라스토머 분자간의 상호작용이 가능한 화합물이 자주 사용된다. 이러한 커플링제는 예컨대 고무/실리카 가공 단계 또는 혼합 단계에서 실리카 입자와 예비 혼합되거나, 예비 반응될 수 있거나, 또는 고무 혼합물에 첨가될 수 있다. 커플링제 및 실리카를 고무/실리카 혼합 단계 또는 가공 단계에서 고무 혼합물에 별도로 첨가하는 경우, 커플링제는 동일 반응계에서 실리카와 결합되는 것으로 생각된다.
특히, 이러한 커플링제는 예컨대 구성 성분 또는 잔기를 갖고 일부가 실리카 표면과 반응할 수 있는 실란, 및 또한 특히 탄소-탄소 이중 결합 또는 불포화를 함유하는 황 가황성 고무와 같은 고무와 상호 작용할 수 있는 구성 성분 또는 잔기를 갖는 실란으로 구성될 수 있다. 이어서, 이러한 방식으로 커플러는 실리카와 고무간의 연결 가교로서 작용하므로써 실리카의 고무 강화 측면을 증강시킨다.
커플러의 고무-상호작용기 성분 또는 잔기는 예컨대 머캅토, 아미노, 비닐, 에폭시 및 황 그룹과 같은 하나 이상의 그룹일 수 있으며, 바람직하게는 황 또는 머캅토 잔기이고, 보다 바람직하게는 황일 수 있다.
다수의 커플링제는 예컨대 황 가교중의 황 원자수가 2 내지 약 6인 비스(트리 알콕시실릴알킬)폴리설파이드(예: 비스-(3-트리에톡시실릴프로필)테트라설파이드, 트리설파이드 및 디설파이드)와 같은 폴리설파이드 구조 또는 성분을 함유하는 실란 커플링제와 같이 실리카와 고무를 결합시키는데 사용되는 것으로 알려져 있다. 예를 들면, 미국 특허 제 3,873,489 호를 참조한다.
실리카로 강화된 타이어 트레드로는, 미국 특허 제 5,066,721 호의 표 3(컬럼 15)의 비교 시험예 1에서 타이어 트레드용으로 50 부의 실리카를 함유하는, 용액 중합반응으로 제조된 SBR의 사용이 개시되어 있다. 표 4(컬럼 17)에서는 타이어 제조가 예시되어 있다. 미국 특허 제 5,227,425 호에는, 유화 중합반응으로 제조된 SBR보다 우수한, 특정 실리카로 강화된 실리카이며 용액 중합반응으로 제조된 SBR의 사용이 개시되어 있다. 미국 특허 제 4,519,430 호에는, 실리카와 카본 블랙의 혼합물과 함께 다양한 엘라스토머를 함유하되, 실리카를 실리카/카본 블랙 강화 충 전제의 주요 성분으로 하는 것이 요구되는 실리카-풍부 타이어 트레드가 개시되어 있다.
상기한 특허 문헌은 본 명세서에서 참고로 인용하고자 하는 것이다.
선행기술에서 예를 들면, (a) 10 내지 50 phr의 시스 1,4-폴리이소프렌 천연 고무 및 (b) (i) Tg가 -70℃ 내지 -100℃인 이소프렌/부타디엔 고무(IBR-A) 및 (ii) 예컨대 이소프렌/부타디엔 고무(IBR-B), 시스 1,4-부타디엔 고무, 3,4-폴리이소프렌 고무, 스티렌/부타디엔 고무, 스티렌/이소프렌 고무 및 시스 1,4-폴리이소프렌 천연 고무로부터 선택된, Tg가 -5℃ 내지 -30℃인 그밖의 디엔 고무로부터 선택된 50 내지 90 phr의 그밖의 고무로 구성되되, 여기서 IBR-A의 Tg는 IBR-B를 포함한 '그밖의 디엔 고무'의 Tg보다 40℃ 이상 낮을 것이 요구되는 타이어 트레드가 공지되어 있다. 'IBR-A' 및 'IBR-B' 용어는 본 명세서에서 명확성을 위해 부가된 것이다.
본 명세서에서 사용되고 통상적 관행에 따르는 용어 'phr'은 고무 또는 엘라스토머 100 중량부당 각 물질의 부를 의미한다.
본 발명의 설명에서, 다른 언급이 없는 한 본 명세서에서 사용되는 용어 '고무'와 '엘라스토머'는 서로 교환가능하게 사용된다. 다른 언급이 없는 한 본 명세서에서 사용되는 용어 '고무 조성물', '배합된 고무' 및 '고무 화합물'은 다양한 성분 또는 물질과 혼합되거나 블렌딩된 고무를 지칭하는 것으로 서로 교환가능하게 사용되며, 이러한 용어는 고무 혼합 또는 고무 배합 기술을 가진 숙련자에게 잘 공지되어 있다.
본 명세서에 사용된 바와 같이, 중합체, 특히 엘라스토머의 Tg는 달리 언급이 없는 한 예컨대 매분 15℃, 통상 다르게는 매분 약 10℃의 가열 속도에서 차동 주사 열량계를 사용하여, 흡수된 에너지 대 시간 곡선의 관측된 전이로 통상 측정할 수 있는 그의 Tg를 의미한다. 이러한 Tg의 측정은 당분야의 숙련자에게 잘 공지되어 있다.
본 발명에 따르면, 고무 100 중량부당 (A) (i) 약 20 내지 약 60 %의 이소프렌을 함유하고 Tg가 약 -35℃ 내지 약 -50℃인, 약 20 내지 약 50 phr, 바람직하게는 약 30 내지 약 40 phr의 이소프렌/부타디엔 공중합체 고무(IBR-1), (ii) 약 15 내지 약 40 %의 이소프렌을 함유하고 Tg가 약 -65℃ 내지 약 -90℃인, 약 20 내지 약 50 phr, 바람직하게는 약 15 내지 약 40 phr의 이소프렌/부타디엔 공중합체 고무(IBR-2)(단, 이 IBR-2의 Tg는 IBR-1의 Tg보다 30℃ 이상 낮다) 및 (iii) 시스 함량이 약 90 내지 약 99%이고 Tg가 약 -85℃ 내지 약 -105℃인, 약 20 내지 약 50 phr, 바람직하게는 약 20 내지 약 40 phr의 시스 1,4-폴리부타디엔 고무(시스-BR)로 구성된 3원 디엔계 엘라스토머, (B) 약 30 내지 약 110 phr, 바람직하게는 약 50 내지 약 100 phr의 입상 실리카, (C) 상기 실리카의 표면과 반응성이 있는 실란 잔기, 및 상기 엘라스토머와 상호 작용성이 있는 잔기를 갖되, 실리카의 커플러에 대한 중량비가 약 8/1 내지 약 20/1인 하나 이상의 실리카 커플러, 및 (D) 약 5 내지 약 50 phr, 다르게는 약 5 내지 약 30 phr의 카본 블랙으로 구성되되, 실리카의 카본 블랙에 대한 중량비가 1/1 이상, 바람직하게는 약 4/1 내지 약 20/1이고, 실리카과 카본 블랙의 총합이 약 50 내지 약 120 phr, 바람직하게는 약 70 내지 약 105 phr인 고무 트레드를 갖는 고무 타이어가 제공된다.

상기한 트레드 고무는 또한 비닐 함량 30 내지 55%의 중급 비닐 폴리부타디엔(medium vinyl polybutadine, MVBR), 비닐 함량 55 내지 75%의 고급 비닐 부타디엔(high vinyl polybutadiene, HVBR); Tg 약 -20℃ 내지 약 50℃를 갖는 3,4-폴리이소프렌, 및 천연 또는 합성, 바람직하게는 천연 시스 1,4-폴리이소프렌의 하나 이상으로부터 선택된, Tg 약 -20℃ 내지 약 70℃의 하나 이상의 추가 엘라스토머 약 5 내지 약 30 phr, 다르게는 약 5 내지 약 20 phr을 함유할 수 있다.

본 발명에서, 상기한 3개 이상의 합성 부타디엔계 고무를 함유하는 고무 블렌드는 실리카 보강재를 함유하는 타이어 트레드, 특히 상당량의 실리카로 구성된 실리카/카본 블랙 강화 충전제를 갖는 타이어 트레드의 특성을 강화시키도록 고안된 것을 중요한 특징으로 한다.

본 발명의 태양에서, 이소프렌/부타디엔 공중합체 고무(IBR-1)는 이소프렌 함량이 약 20 내지 약 60%이고 Tg가 약 -35℃ 내지 약 -50℃인 것이 요구되며, 이소프렌/부타디엔 공중합체 고무(IBR-2)는 이소프렌 함량이 약 15 내지 약 40%이고 Tg가 약 -65℃ 내지 약 -90℃인 것이 요구된다.

Tg가 -35℃ 내지 -50℃인 IBR-1을 사용하면, 겨울철 성능에 부정적 영향을 미치지 않으면서, 본 발명의 중요한 측면으로 생각되는 타이어 트레드의 습윤 핸들링성을 증진시킨다. 특히 습윤 핸들링성, 트레드 마모성 및 겨울철 성능 간의 만족스러운 균형을 제공하는 것이 바람직하다. 이러한 특성은 겨울철 조건하에 운전하기 위한 타이어에 바람직하다.

사실상, 본 발명의 타이어 트레드에서, 상기한 IBR-1의 Tg 35℃ 내지 -50℃ 범위는 Tg 약 -5℃ 내지 약 -30℃의 IBR보다 우선하는 중요한 요건인 것으로 여겨진다. Tg -35℃ 내지 -50℃의 IBR을 함유하는 본 발명의 가황 고무 조성물은 본 명세서에서 0℃보다 훨씬 낮은 온도에서 그의 가요성을 유지하는 것으로 생각된다. 본 명세서에서 Tg 약 -5℃ 내지 약 -30℃의 IBR로 제조된 타이어 트레드는 허용가능하지 않은 것인데, 이러한 IBR로 제조된 타이어 트레드가 비교적 낮은 대기 온도에서 굳어지거나, 그의 가요성을 상실하는 것으로 예견되기 때문이다.

또한, IBR-1과 IBR-2의 Tg는 서로 30℃ 이상 떨어져 있을 것, 즉, IBR-2의 Tg가 IBR-1의 Tg보다 30℃ 이상 낮을 것이 요구된다. 또한, 예를 들면, IBR-1의 Tg가 -45℃이면, IBR-2의 Tg는 30℃ 이상 낮은 것, 또는 약 -75℃ 내지 약 -90℃인 것이 요구된다. 사실상, 상기한 3 개의 엘라스토머를 선택하면, 본 명세서에서 Tg가 30℃ 이상 떨어져 있을 필요가 있는 IBR-1과 IBR-2는 부분적 비혼화성을 나타내어서 2 개의 IBR 엘라스토머가 그들 각각의 특정한 신축점성을 유지하고, 블렌드가 중간적 신축점성을 갖지 않는 것으로 생각된다.

본 발명의 수행에서, IBR-1은 타이어 트레드의 습윤 핸들링성, 또는 소위 습윤 그립성(grip)을 강화시키거나 증진시키는데 기여하며, IBR-2은 타이어 트레드의 트레드 마모성 및 상기한 겨울철 성능들 강화시키거나 증진시키는데 기여하는 것으로 생각된다.

본 발명의 엘라스토머의 블렌드에 요구되는 기초 엘라스토머와 비교하여, Tg가 서로 덜 떨어져 있고 서로 혼화성이 높은 그밖의 엘라스토머는 중간적 특성과 Tg를 갖는 블렌드를 형성하는 반면, 각각의 공중합체 또는 고무가 온도 및 변형 빈도의 함수로서 그의 개별적인 신축 점성을 실질적으로 유지하고, 그의 개별적 Tg를 거의 그대로 유지한다는 측면에서, 상기한 일부 한정된 Tg를 갖는 공중합체가 비교적 비혼화성이거나 적어도 부분적 비혼화성인 것으로 생각되기 때문에, 일부 한정된 필수 Tg, 즉, 그들의 Tg가 30℃ 이상 서로 떨어져 있어야 한다는 요건을 갖는 2 개의 이소프렌/부타디엔 공중합체 고무(IBR)를 사용하는 것이 중요하며 유리한 것으로 생각된다. 이러한 현상은 당분야에 숙련자에게 잘 이해되는 것으로 생각된다.

상기 Tg 약 -85℃ 내지 약 -105℃의 시스 1,4-폴리부타디엔 고무(시스-BR)는 타이어의 트레드 마모성을 증강시키기에 유리한 것으로 생각된다. 기본적인 3 개의 엘라스토머 타이어 트레드의 시스-BR은 전형적으로는 시스 1,4- 함량이 약 90 내지 약 99 %, 통상적으로는 93 % 이상이다.

본 발명의 일부로서 예를 들면, 3,4-폴리이소프렌, MVBR, HVBR 및 시스 1,4-폴리이소프렌으로부터 선택된, Tg가 약 -20℃ 내지 약 -70℃인 약 5 내지 약 30 phr의 디엔계 엘라스토머를 추가적으로 사용하는 것이, 비경화 엘라스토머 블렌드 가공성을 증강시키고/시키거나, 예를 들면, 습윤 핸들링성 대 겨울철 성능과 같은 타이어 성능 균형을 조절하기 위한 부가적 수단으로 생각된다.

타이어 트레드에서 시스 1,4-폴리이소프렌 고무, 특히 바람직하게는 천연 고무의 사용은 당분야의 숙련자에게 공지된 것이다.

따라서, 본 발명의 수행에서, 고무 블렌드에 대한 실리카의 강화 효과를 위해 실리카 커플러에 의존하여 실리카 강화되는 3개 이상의 합성 디엔계 고무의 균 형 있는 고무 블렌드가 제공된다.

열분해되고 침강된 규산질 안료(실리카)를 포함하는 본 발명의 실리카로서 고무 배합 용도애서 통상적으로 사용된는 규산질 안료가 사용할 수 있으며, 침강된 실리카가 바람직하다.

본 발명에서 바람직하게 사용되는 규산질 안료는 예를 들면, 나트륨 실리케이트와 같은 가용성 실리케이트의 산성화에 의해 수득된 것과 같은 침강된 실리카이다.

규산질 안료 (실리카) 는 예를 들면, 궁극적 입자 크기 50 내지 10,000Å, 바람직하게는 50 내지 400Å일 수 있다. 질소 기체를 사용하여 측정하면, 안료의 BET 표면적은 약 80 내지 약 300㎡/g 이고, 보다 통상적으로는 약 100 내지 약 200㎡/g 이지만, 약 360㎡/g 이하도 가능하다. 표면적을 측정하는 BET 법은 문헌(Journal of the American Chemical Society, vol. 60, p 304 (1930))에 기재되어 있다.

실리카는 또한 전형적으로 약 150 내지 약 350, 통상적으로는 약 200 내지 약 300의 디부틸프탈레이트(DBP) 흡수치를 갖는다.

실리카는 예를 들면, 전자 현미경으로 측정하면, 약 0.01 내지 약 0.05 미크론의 평균 궁극적 입자 크기를 가지며, 실리카 입자의 크기는 더욱더 작을 수 있다.

다양한 입수가능한 실리카가 본 발명에 사용될 수 있는데, 그 비제한적인 예로는 Hi-Sil 210, 243 등(상품명, PPG Industries 제조)의 실리카; Zeosil 1165MP 와 같은 실리카(상품명, Rhone-Poulenc 제조), VN2, VN3, BV 3370GR 와 같은 실리카(상품명, Dcgussa AG 제조), 및 Hubersill 8745(상품명, J.M Huber company 제조)를 들 수 있다. 상기한 BV 3370GR 및 Zeosil 1165MP 실리카가 본 명세서에서 특별한 것으로 생각된다.

당분야의 숙련자에게는, 예컨대 경화 보조제(예: 황, 활성화제, 지연제 및 가속화제), 가공 첨가제(예: 오일), 점착성 수지를 포함하는 수지, 및 가소제, 충전제, 안료, 지방산, 산화아연, 왁스, 산화방지제 및 오존 발생 방지제, 펩타이징제 및 강화 물질(예: 실리카 및 카본 블랙)과 같이 통상적으로 사용되는 다양한 첨가 물질을 사용하여 다양한 가황가능한 성분의 고무를 혼합시키는 것과 같이, 고무 배합 분야에서 일반적으로 공지된 방법에 의해 트레드 고무의 고무 조성물을 배합시키는 것이 쉽게 이해되어진다. 당분야의 숙련자에게 공지된 바와 같이 가황가능한 황 및 황 가황화된 물질(고무)의 의도된 용도에 따라 상기 언급된 첨가제가 선택되고, 통상적으로 상용화된 양으로 사용된다.

본 발명에서 카본 블랙 및 실리카의 전형적인 첨가는 상기한 바와 같다. 다양한 카본 블랙, 특히 고무 강화 블랙을 사용할 수 있다. 그 예로는 ASTM 형 N-299, N-234, N-220, N-134, N-115, 및 N-110이 있되 이에 한정되지 않는다. 카본 블랙의 유형의 선택은 타이어 트레드용으로 고무 배합에 숙련된 자에 의해 최적화된 기술의 범위내이며, 타이어 트레드의 의도된 용도, 목적 및 특성에 따라 어느 정도 달라진다. 점착성 수지의 전형적인 양은, 사용된다면, 약 0.5 내지 약 10 phr, 통상적으로는 약 1 내지 약 5 phr을 함유한다. 가공 보조제의 전형적인 양은 약 1 내지 약 60 phr을 함유한다. 이러한 가공 보조제로는 예를 들면, 방향족, 나프텐계 및/또는 파라핀계 가공유를 포함할 수 있다. 산화방지제의 전형적인 양은 약 1 내지 약 5 phr을 함유한다. 대표적인 산화 방지제는 예를 들면, 디페닐-p-페닐렌디아민 등과 같은 예를 들면, 문헌(Vanderbilt Rubber Handbook, p. 344-346, 1978) 에 기재된 것일 수 있다. 오존 발생 방지제의 전형적 인 양은 약 1 내지 5 phr을 함유한다. 스테아르산이 포함될 수 있는 지방산의 전형적인 양은, 사용된다면, 약 0.5 내지 약 4 phr을 포함한다. 산화아연의 전형적인 양은 약 2 내지 약 5 phr을 포함한다. 왁스의 전형적인 양은 약 1 내지 약 5 phr을 포함한다. 종종 미세결정질 왁스가 사용된다. 펩타이저의 전형적인 양은 약 0.1 내지 약 1 phr 이다. 전형적인 펩타이저는 예를 들면, 펜타클로로티오페놀 및 디벤즈아미도디페닐 디설파이드일 수 있다.

가황화는 황 가황화제의 존재하에 수행한다. 적당한 황 가황화제의 예는 황 원자(유리 황) 또는 황 공여 가황화제, 예를 들면, 아미드 디설파이드, 중합성 폴리설파이드 또는 황 올레핀 부가물을 포함한다. 바람직하게는 황 가황화제는 황 원자이다. 당분야에 숙련된 자에게 공지된 바와 같이 황 가황화제는 약 0.5 내지 약 4 phr의 양으로 사용되며, 약 1 내지 약 2.5 가 바람직하다.

가속화제는 가황화에 요구되는 시간 및/또는 온도를 조절하고, 가황화제의 특성을 개선시키는데 사용된다. 또한 지연제는 가황화 개시를 조절하는데 사용된다. 한 태양에서 단일 가속화제제, 즉 1 차 가속화제를 사용할 수 있다. 통상적으로 및 바람직하게는 1 차 가속화제는 총량 약 0.5 내지 약 4 phr, 바람직하게는 약 0.8 내지 약 2.5 phr로 사용된다. 다른 태양에서, 예를 들면, 경화를 활성화하고, 가황화제의 특성을 개선시키기 위하여, 1 차 또는 2 차 가속화제의 조합물이 사용되도, 2 차 가속화제는 약 0.05 내지 약 3 phr의 양으로 사용된다. 본 발명에서 사용할 수 있는 적합한 유형의 가속화제는 아민, 디설파이드, 구아니딘, 티오우레아, 티아졸, 티우람, 설펜아미드, 디티오카르바메이트 및 크산테이트이다. 바람직하게는 1 차 가속화제는 설펜아미드이다. 2 차 가속화제를 사용하는 경우, 2 차 가속화제는 바람람직하게는 구아니딘, 디티오카르바메이트 또는 티우람 화합물이다. 황 가화제와 가속화제의 존재 및 상대적인 양은 본 발명의 태양으로 고려되지 않는데, 이는 본 발명이 더욱 기본적으로는 상기한 고무 블렌드중의 커플링제와 함께 강화 충전제로서 실리카를 사용하는 것에 관한 것이기 때문이다.

상기한 첨가제의 존재 및 상대적인 양은 다른 언급이 없는 한 본 발명의 태양으로 고려되지 않는데, 이는 본 발명이 기본적으로는 실리카와 실리카 커플러를 조합한 타이어 트레드중의 특정한 고무 블렌드의 이용에 관한 것이기 때문이다.

타이어는 당분야의 숙련자에게 용이하게 명백해질 수 있는 다양한 방법으로 제조, 형상화, 성형 및 경화될 수 있다.

본 발명은 하기 실시예를 참고로 하여 보다 잘 이해될 수 있을 것이며 다른 언급이 없는 한 부 및 % 는 중량 기준이다.

실시예 I

이소프렌/부타디엔 공중합체 고무(IBR-1 및 IBR-2), 시스 1,4-폴리부타디엔 고무(시스-BR) 및 선택적으로 중급 비닐 폴리부타디엔(MVPBd)(본 명세서에서 샘플 A, B 및 C로 언급됨)의 다양한 블렌드로 고무 조성물(조합된 고무)을 제조했다.

유화 중합반응으로 제조된 스티렌/부타디엔 공중합체 고무(E-SBR), 시스 1,4-폴리부타디엔 고무 및 시스 1,4-폴리이소프렌 천연 고무(NR)로 구성된 대조 고무 조성물을 제조했고, 본 명세서에서 샘플 X로서 나타낸다.

몇몇 순서적인 비제조 혼합 단계(경화제를 사용하지 않음)와 최종 제조 혼합 단계(기본적으로 경화제를 위한)에서 성분들을 혼합하여 고무 조성물을 제조한 후, 수득된 조성물을 승온 및 승압 조건하에 경화시켰다.

비제조 혼합 단계에서는, 최종 제조 혼합 단계에서 첨가하는 가속화제, 황 경화제, 및 산화방지제를 제외하고, 제 1 비제조 단계에서는 약 20 내지 약 50 % 강화 충전제 (실리카 또는 카본 블랙)을 제외한 모든 성분을 혼합하고, 커플러 및 가공유의 비례적인(강화 충전제에 대하여) 양을 제 2 및 제 3 비제조 혼합 단계에서 첨가했다. 상기 성분들을 각각의 비제조 혼합 단계에서 모두 밴버리 내장형 혼합기내에서 약 165℃에서 약 5 분 동안 혼합시켰다.

이어서, 상기 수득된 고무 조성물(혼합)에 최종 제조 혼합 단계에서 밴버리 내장형 혼합기내에서 약 110℃에서 약 2 분 동안 잔여성분을 혼합시켰다.

이어서, 고무를 사용하여 타이어 트레드를 제조하고, 타이어 본체 및 가황화된 트레드 어셈블리를 제조하였다.

고무 조성물은 하기 표 1 에 기재된 성분으로 구성되었다. 대부분의 수치는 간단히 근사치로 반올림한 것이다.

[표 1]

샘플 #	A	B	C	X
비제조 혼합 단계				
IBR-1[1]	35	33	20	0
IBR-2[2]	30	32	30	0
E-SBR[3] (오일 함유)				48
시스-BR[4] (오일 함유)	43.8	43.8	37.5	43.8
MVBR[5] (오일 함유)	0	0	28	0
천연 고무[6]				30
가공유, 방향족	41	41	35	28
지방산	3	3	3	3
실리카[7]	85	85	85	85
가소제, 수지 및 왁스	3.5	3.5	3.5	3.5
커플링제[8]	13.6	13.6	13.6	13.6
제조 혼합 단계				
산화 아연	2.5	2.5	2.5	2.5
산화방지제[9]	2.5	2.5	2.5	2.5
황	1.4	1.4	1.4	1.4
설펜아미드 및 구아니딘형 가속화제	4	4	4	4

1) 이소프렌 함량 약 50%이고 Tg가 약 -45℃인 이소프렌/부타디엔 공중합체 고무(The Goodyear Tire amp; Rubber Company 제조).
2) 이소프렌 함량 약 30%이고 Tg가 약 -85℃인 이소프렌/부타디엔 공중합체 고무(The Goodyear Tire amp; Rubber Company 제조).
3) 약 23% 스티렌을 함유하는, 유화 중합반응으로 제조된 스틸렌/부타디엔 공중합체 고무(Plioflex 1712, The Goodyear Tire amp; Rubber Company 제조). 고무는 37.5 phr의 고무 가공유를 함유한다.
4) 시스 함량 약 95% 이고 Tg가 약 -98℃인 시스 1,4-폴리부타디엔 고무(Budene® 1254, The Goodyear Tire amp; Rubber Company 제조).
고무는 25 phr의 고무 가공유를 함유한다.
5) 약 53% 비닐을 함유하고 Tg가 약 -55℃인 중급 비 및 폴리부타디엔(Budene® 1255, The Goodyear Tire amp; Rubber Company 제조).
고무는 37.5 phr의 고무 가공유를 함유한다.
6) Tg 약 -62℃의 천연 고무(시스 1,4-폴리이소프렌).
7) 실리카 (Zeosil 1165 MP, Rhone Poulenc 제조).
8) 50/50의 테트라설파이드와 N330 카본 블랙의 블렌드로서 입수가능한 비스-3-트리에톡시실릴프로필 테트라설파이드(50 %의 활성)(X50S, Degussa 제조)(따라서, 50 %의 활성을 갖는 것으로 간주됨). 기술적으로 테트라설파이드는 연결 황 원자수가 약 3.5 내지 약 4인 폴리설파이드 결합중의 평균 황 원자수를 갖는 복합체 또는 혼합물로서의 오르가노실란 폴리설파이드로 생각되며, 상기 복합체 또는 혼합물은 연결 황원자수 약 2 내지 약 8의 개별 오르가노실란 폴리설파이드를 함유할 수 있다.
9) 디아릴파라페닐렌 디아민 및 디히드로-트리메틸퀴놀린형

실시예 II

본 명세서의 실시예 I의 샘플 A 및 X 로서 나타낸 고무 조성물의 트레드로 제조되고, 타이어 A 및 X로서 정의되는 크기 195/165R15의 타이어.
상기 타이어를 통상적 타이어 시험 방법으로 시험하여, 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 본 실시예의 대조용 타이어는 본 명세서의 실시예 I에 기재된 샘플 X 고무 조성물을 사용하는 타이어 X이다. 대조용 타이어 X의 수치는 100으로 표준화된 것이고, 이와 관련된 타이어 A의 수치는 상기 대조용 타이어 X의 수치와 비교한 수치를 사용하여 열거한다. 평점이 높을수록 성능이 더욱 우수함을 나타낸다.
[표 2]

시험치	타이어 X (대조용)	타이어 A
습윤 미끄러짐 방지성	100	102
회전 방지성	100	103
트레드 마모성	100	111

이들 수치는 본 발명의 트레드 고무 조성물을 사용한 타이어들이 개선된 회전 방지성, 습윤 미끄러짐 방지성 및 트레드 마모성을 갖음을 입증한다.

실시예 III

표 1의 샘플 B 및 X로서 나타낸 고무 조성물의 트레드로 크기 195/65R15의 타이어를 제조하고, 이를 각각 타이어 B 및 X 로 정의한다.
상기 타이어를 통상적 타이어 시험 방법으로 시험하여 하기 표 3 에 결과를 나타냈다. 본 실시예의 대조용 타이어는 실시예 I에 나타낸 샘플 X 고무 조성물을 사용하는 타이어 X이다. 상기 대조용 타이어 X의 수치는 100 으로 표준화한

것이며, 타이어 B의 수치는 그에 비교한 것이다.
[표 3]

시험치	타이어 X (대조용)	타이어 B
트레드 화합물	샘플 X	샘플 B
습윤 미끄러짐 방지성	100	97
습윤 핸들링성	100	100
회전 방지성	100	101
트레드 마모성	100	113
눈 성능	100	104
얼음 성능	100	100

일반적으로 겨울철 성능은, 시험 타이어를 림(rim)상에 장착시키고, 작동 압력으로 부풀려서 타이어/림 어셈블리를 형성하고, 이러한 4개의 어셈블리를 시험 자동차의 휠로서 장착하는 주관적이고 객관적인 종합 시험이다. 발생할 수 있는 상황인 천연 눈 또는 얼음 조건상에서 숙련된 운전자가 상기 자동차를 운전하고, 운전자는 가속, 정지 및 핸들링에 대한 타이어의 성능에 관하여 평가한다.
눈 성능 시험은 숙련된 시험 운전자에 의해 수행되는 주관적이고 객관적인 종합 시험이며, 천연 눈 상에서의 가속, 정지 및 핸들링의 시험이다.
얼음 성능 시험은 숙련된 시험 운전자에 의해 수행되는 주관적이고 객관적인 종합 시험이며, 천연 눈 상에서의 가속, 정지 및 핸들링의 시험이다.
이러한 수치는 본 발명의 트레드 조성물을 사용한 타이어가 습윤 미끄러짐 방지성에서의 작은 손실과 이와 동등한 습윤 핸들링성을 가지면서 트레드 마모성 및 눈 성능이 개선되었음을 입증한다. 따라서, 더욱 우수한 눈 성능과 같이 겨울철 조건하의 운전에 특히 적합한 특성들의 균형을 가지면서 이와 동등한 습윤 핸들링 성을 갖는 타이어가 제공된다.
실시예 IV
표 1 중의 샘플 B amp; C로서 나타낸 고무 조성물의 트레드를 사용하여 크기 195/65R15의 타이어를 제조하고, 이를 각각 타이어 B 및 C로 정의한다.
이 시험에서 트레드 화합물이 샘플 B를 대조용으로서 사용하고, 그의 성능을 100 으로 표준화했다. 타이어 C의 수치를 이와 비교했다.
[표 4]

시험치	타이어 B	타이어 C
트레드 화합물	샘플 B	샘플 C
습윤 미끄러짐 방지성	100	103
회전 방지성	100	100
트레드 마모성	100	105

이러한 수치는 본 발명의 트레드 조성물을 사용한 타이어가 이를 성능 요건에 따라 중합체 블렌드 성분을 변화시켜 회전 방지성의 손실없이 습윤 미끄러짐 방지성 및 트레드 마모성이 개선될 수 있음을 입증하는 것이다.
특정한 대표적인 태양 및 상세한 설명들은 본 발명을 예시하기 위한 목적으로 제시되었지만, 다양한 변화 및 변형이 본 발명의 취지 또는 범주를 벗어남이 없이 당분야의 숙련자에게 명백할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
고무 100 중량부당 (A) 트레드의 고무를 기준으로 (i) 20 내지 60 %의 이소프렌을 함유하고 유리 전이 온도(Tg)가 -35℃ 내지 -50℃인 20 내지 50 phr의 이소프렌/부타디엔 공중합체 고무(IBR-1), (ii) 15 내지 40 %의 이소프렌을 함유하고 Tg가 -65℃ 내지 -90℃인 20 내지 50 phr의 이소프렌/부타디엔 공중합체 고무(IBR-2) (단, IBR-2의 Tg는 IBR-1의 Tg보다 30℃ 이상 낮다) 및 (iii) 시스 함량이 90 내지 99 %이고 Tg가 -85℃ 내지 -105℃인 20 내지 50 phr의 시스 1,4-폴리부타디엔 고무(시스-BR 고무)를 포함하는 3원 디엔계 엘라스토머;
(B) 30 내지 110 phr의 침강된 입상 실리카;
(C) 상기 실리카의 표면과 반응성 있는 실란 잔기, 및 상기 엘라스토머와 상호 작용성이 있는 잔기를 갖되, 실리카 대 커플러의 중량비가 8/1 내지 20/1인 하나 이상의 실리카 커플러; 및
(D) 5 내지 50 phr의 카본 블랙을 포함하되, 실리카 대 카본 블랙의 중량비가 1/1 이상이고, 실리카와 카본 블랙의 총합이 40 내지 120 phr인 고무 트레드를 갖는 것을 특징으로 하는 공기 타이어.

청구항 2.
제 1 항에 있어서,
상기 트레드에서, 실리카 및 카본 블랙 강화 충전제를 실리카와 카본 블랙의 총합이 70 내지 105 phr이도록 실리카 5

0 내지 100 phr 및 카본 블랙 5 내지 30 phr를 사용함을 특징으로 하는 타이어.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 트레드 고무가, 비닐 함량 30 내지 55 %의 중급 비닐 폴리부타디엔(medium vinyl polybutadiene, MVBR), 비닐 함량 55 내지 75 %의 고급 비닐 부타디엔(high vinyl polybutadiene, HVBR); Tg -20℃ 내지 -50℃의 3,4-폴리이소프렌 및 Tg -60℃ 내지 -70℃의 시스 1,4-폴리이소프렌으로부터 선택된 Tg 20℃ 내지 -70℃의 하나 이상의 추가 엘라스토머 5 내지 30 phr을 추가로 함유함을 특징으로 하는 타이어.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 실리카 커플러가 그의 황 가교내의 연결 황원자수가 2 내지 8인 비스-3-(트리에톡시실릴프로필) 폴리설파이드임을 특징으로 하는 타이어.

청구항 5.

제 3 항에 있어서,

상기 실리카 커플러가 그의 황 가교내의 연결 황원자수가 2 내지 8인 비스-(트리알콕시실릴알킬)폴리설파이드임을 특징으로 하는 타이어.