



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년04월16일
 (11) 등록번호 10-0821872
 (24) 등록일자 2008년04월07일

(51) Int. Cl.
C08L 7/00 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2003-7000678
 (22) 출원일자 2003년01월16일
 심사청구일자 2007년05월04일
 번역문제출일자 2003년01월16일
 (65) 공개번호 10-2003-0020381
 (43) 공개일자 2003년03월08일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2002/005020
 국제출원일자 2002년05월07일
 (87) 국제공개번호 WO 2002/92680
 국제공개일자 2002년11월21일
 (30) 우선권주장
 01/06490 2001년05월16일 프랑스(FR)
 (56) 선행기술조사문헌
 FR 2 721 038 A
 US 5 639 817 A
 EP 0 803 535

(73) 특허권자
소시에떼 드 테크놀로지 미쉐린
 프랑스공화국 63000 클레르몽-페랑 튀 브레쉴 23
미쉐린 러셰르슈 에 떼크니크 에스.에이.
 스위스 그랑즈-빠꼬 씨에이취-1763 루트 루이-브
 하일르 10
 (72) 발명자
쇼뱅브리짓뜨
 프랑스에프-63400샤말리에르아브뉴드로야90
 (74) 대리인
이병호, 장훈

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김중섭

(54) 이력이 감소된 고무 조성물을 포함하는 크라운 강화재를 갖는 타이어

(57) 요약

본 발명은 고하중을 견디도록 설계된 타이어 케이싱의 크라운 플라이 강화에 사용하기 위한 이력이 감소된 고무 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 고무 조성물은 주성분으로서, 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌을 포함하는 단성중합체성 매트릭스 및 아래의 조건(i) 내지 (vii)을 동시에 만족시키는 카본 블랙을 함유하는 강화용 충전재를 포함한다.

- (i) $45 \leq \text{CTAB 비표면적}(\text{m}^2/\text{g}) \leq 70$ [여기서, CTAB 비표면적은 표준 ASTM D3765-80에 따라 측정된다];
- (ii) $45 \leq \text{BET 비표면적}(\text{m}^2/\text{g}) \leq 70$ [여기서, BET 비표면적은 표준 ASTM D4820-93에 따라 측정된다];
- (iii) $45 \leq \text{요오드 흡착 지수 IA}(\text{mg}/\text{g}) \leq 70$ [여기서, 요오드 흡착 지수 IA는 표준 ASTM D1510-81에 따라 측정된다];
- (iv) 비 (BET 표면적/ 지수 IA) ≤ 1.07 ;
- (v) $115 \leq \text{DBP 구조치}(\text{ml}/100\text{g}) \leq 170$ [여기서, DBP 구조치는 표준 ASTM D2414-93에 따라 측정된다];
- (vi) $85 \leq \text{스토크 직경 } \text{dst}(\text{nm}) \leq 145$ [여기서, dst는 응집물 분포에서 스토크 직경의 최대 주파수에 상응하는 응집물의 직경이다]; 및
- (vii) $D50/\text{dst} \geq 0.0090 \cdot \text{CTAB} + 0.19$ [여기서, D50은 응집물 분포에서, 스토크 직경의 최대 주파수의 50%에 해당하는, 하나의 동일한 주파수에 상응하는 2개의 응집물의 스토크 직경 사이의 차이이고, 스토크 직경 dst와 D50은 원심분리 광침강계에 의해 측정된다].

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리즈, 캐나다, 스위스, 중국, 콜롬비아, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에쿠아도르, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨, 모로코, 오만, 필리핀, 튀니지, 탄자니아, 잠비아

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 잠비아, 짐바브웨

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 터어키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 적도 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고

특허청구의 범위

청구항 1

가교결합성 또는 가교결합된 고무 조성물이,

- 주성분으로서, 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌을 포함하는 탄성중합체성 매트릭스 및

- 아래의 조건(i) 내지 (vii)을 모두 만족시키는 카본 블랙을 포함함을 특징으로 하는, 가교결합된 상태에서의 이력이 감소된 가교결합성 또는 가교결합된 고무 조성물을 포함하는 크라운 강화재를 갖는 대형 차량 또는 건설 차량용 타이어.

(i) $45 \leq \text{CTAB 비표면적}(\text{m}^2/\text{g}) \leq 70$ [여기서, CTAB 비표면적은 표준 ASTM D3765-80에 따라 측정된다];

(ii) $45 \leq \text{BET 비표면적}(\text{m}^2/\text{g}) \leq 70$ [여기서, BET 비표면적은 표준 ASTM D4820-93에 따라 측정된다];

(iii) $45 \leq \text{요오드 흡착 지수 IA}(\text{mg}/\text{g}) \leq 70$ [여기서, 요오드 흡착 지수 IA는 표준 ASTM D1510-81에 따라 측정된다];

(iv) 비 (BET 표면적/ 지수 IA) ≤ 1.07 ;

(v) $115 \leq \text{DBP 구조치}(\text{ml}/100\text{g}) \leq 170$ [여기서, DBP 구조치는 표준 ASTM D2414-93에 따라 측정된다];

(vi) $85 \leq \text{스토크 직경 } \text{dst}(\text{nm}) \leq 145$ [여기서, dst는 응집물 분포에서 스토크 직경의 최대 주파수에 상응하는 응집물의 직경이다]; 및

(vii) $D50/\text{dst} \geq 0.0090 \cdot \text{CTAB} + 0.19$ [여기서, D50은 응집물 분포에서, 스토크 직경의 최대 주파수의 50%에 해당하는, 하나의 동일한 주파수에 상응하는 2개의 응집물의 스토크 직경 사이의 차이이고, 스토크 직경 dst와 D50은 원심분리 광침강계에 의해 측정된다].

청구항 2

제1항에 있어서, 카본 블랙이 다음 조건(viii)을 추가로 만족시킴을 특징으로 하는, 대형 차량 또는 건설 차량용 타이어.

(viii) $80 \leq \text{DBPC 구조치}(\text{ml}/100\text{g}) \leq 130$ [여기서, DBPC 구조치는 표준 ASTM D3493-91에 따르며, $172 \times 10^4 \text{Pa}$ 에서 4회 압착된 후 측정된다].

청구항 3

제2항에 있어서, 조건(viii)이 다음과 같음을 특징으로 하는, 대형 차량 또는 건설 차량용 타이어.

(viii) $85 \leq \text{DBPC 구조치}(\text{ml}/100\text{g}) \leq 125$

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 조건(i) 내지 (iii)이 다음과 같음을 특징으로 하는, 대형 차량 또는 건설 차량용 타이어.

(i) $50 \leq \text{CTAB 비표면적}(\text{m}^2/\text{g}) \leq 65$;

(ii) $50 \leq \text{BET 비표면적}(\text{m}^2/\text{g}) \leq 65$; 및

(iii) $50 \leq \text{요오드 흡착 지수 IA}(\text{mg}/\text{g}) \leq 65$.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 조건(iv)가 다음과 같음을 특징으로 하는, 대형 차량 또는 건설 차량용 타이어.

(iv) 비 (BET 표면적/ 지수 IA) ≤ 1.05

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

명세서

- <1> 본 발명은 대형 차량 또는 건설 차량용 타이어와 같은 고하중을 견딜 것을 목적으로 하는 타이어용의 크라운 강화재에 유용한, 이력이 감소된 고무 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 유형의 크라운 강화재 및 타이어에 관한 것이다.
- <2> 고하중을 견디는 자동차용, 특히 대형 차량용 방사상 카커스 타이어는 탄성중합체로 피복된 금속 와이어의 플라이 또는 강화재로 구성된 강화재를 포함한다. 보다 상세하게는 이들 타이어는, 바닥 영역에 하나 이상의 비드 와이어와 이들 중 하나의 비드 와이어로부터 나머지 비드 와이어로 연장된 카커스 강화재를 포함하고, 크라운 영역에서, 둘 이상의 크라운 플라이를 포함하는 크라운 강화재를 포함한다.
- <3> 이들 대형 차량용 타이어는, 이들이 포함하는 트레드가 연장된 주행 이후 심각한 마모 상태에 도달하는 경우 1 회 이상 재생시킬 수 있도록 설계되며, 당해 타이어는, 카커스를 포함하고 이의 크라운 강화재는 트레드가 심각한 마모도에 도달하여 재생시켜야 할 각각의 타이어에 비해 심각하게 손상되지 않는다.
- <4> 결국, 당해 크라운 강화재는 주행 동안 기계적 응력을 견디기 위해 가능한 응집성이어야 한다. 즉, 당해 크라운 강화재가 타이어 크라운을 실질적으로 경질화시키는 데 기여해야 하기 때문에 저변형률하에 고경도를 가져야 하고, 크라운의 내부 영역의 주행 동안의 발열을 최소화하고 또한 내부 조성물의 열화학적 및 가능하게는 열산화적 변화를 제한하기 위해 가능한 한 낮은 이력을 가져야 한다. 이러한 방식으로, 당해 크라운 강화재는, 주로 크라운 플라이의 말단에서, 즉 타이어의 "숄더(shoulder)" 영역에서 타이어의 취성을 최소화하고 내부 손상의 발생을 지연시키는 것이 바람직하다.

- <5> 크라운 강화용 고무 조성물에서, 비교적 구조화된 등급 300 카본 블랙(예: 블랙 N347)을 약 50phr(탄성 중합체(들) 100부당 중량부)의 양으로 사용하면, 당해 조성물의 응집성, 내구성 및 이력 특성이 개선될 수 있으며, 크라운 강화재의 수명이 연장될 수 있으며, 궁극적으로는 이를 포함하는 타이어의 수명이 연장될 수 있다는 사실이, 당해 분야의 숙련자에게 공지되어 있다.
- <6> 또한, 블랙 N539와 같은 입자가 굵은 카본 블랙은 이들 블랙이 아주 다량으로 크라운 강화 조성물에 존재하는 경우 당해 조성물에 충분한 응집성만을 부여할 뿐이며, 당해 조성물의 이력 특성에는 악영향을 미치는 부작용을 갖는다는 사실이 공지되어 있다.
- <7> 일본 특허 명세서 JP-A-04/274 901에는, 각각 등급 300 카본 블랙을 포함하는 조성물을 포함하는 동일 영역의 타이어에 비해 개선된 구름 저항 및 강화 특성을 타이어에 제공하기 위해, 환산 중량이 동일한 하나의 타이어의 상이한 영역에 각각 상응하는 3개 이상의 고무 조성물에 분포된 특정한 카본 블랙을 사용하는 방법이 기재되어 있다.
- <8> 이들 특정한 카본 블랙의 비표면적 N_2SA (1987년 표준 ASTM D3037에 따라 측정)는 60 내지 $84m^2/g$ 이고, "DBP" 구조치(표준 JIS K 6221에 따라 측정)는 120 내지 200ml/100g이고, 이들은 당해 비표면적 대 요오드 흡착 지수 "IA"(표준 JIS K 6221에 따라 측정됨)의 비 " N_2SA/IA "가 1.10 이상이도록 하는 표면 화학 특성을 갖는다.
- <9> 일본 특허 명세서 JP-A-02/103 268은, 타이어의 카커스 강화재용 또는 통상 진동 감쇄용 고무 조성물의 이력 및 강화 특성을 개선시키기 위한 카본 블랙의 용도를 기재한다.
- <10> 이들 카본 블랙은, CTAB 비표면적(표준 ASTM D3765-80에 따라 측정)이 50 내지 $75m^2/g$ 이고, "DBP" 구조치(표준 JIS K 6221에 따라 측정)는 105ml/100g 이상이고, 비표면적 " N_2SA "(표준 ASTM D3037-86에 따라 측정) 대 요오드 흡착 지수 "IA"(표준 JIS K 6221에 따라 측정)의 비 " N_2SA/IA "가 1.10 이상이도록 하는 표면 화학 특성을 갖는다.
- <11> 가장 나중에 언급된 2개의 문헌에는, 특히 고하중을 견디기 위한 타이어의 크라운 강화를 목적으로 하는 고무 조성물이 기재되어 있지 않다.
- <12> 본 발명의 발명자는 최근 놀랍게도, 주성분으로서, 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌을 포함하는 탄성중합체성 매트릭스를 아래의 조건(i) 내지 (vii)을 모두 만족시키는 카본 블랙을 포함하는 강화용 충전재과 조합시키는 경우, 등급 300 카본 블랙을 포함하고 저변형하에 하나의 동일한 신장 모듈러스를 갖는 공지된 조성물의 이력 특성에 비해, 대형 차량 또는 건설 차량용 타이어의 크라운 강화에 유용하고 가교결합된 상태에서 고변형하에 개선된 이력 특성을 갖는 가교결합성 또는 가교결합된 고무 조성물이 제공될 수 있음을 밝혀내었다.
- <13> (i) $45 \leq \text{CTAB 비표면적}(m^2/g) \leq 70$ [여기서, CTAB 비표면적은 표준 ASTM D3765-80에 따라 측정된다];
- <14> (ii) $45 \leq \text{BET 비표면적}(m^2/g) \leq 70$ [여기서, BET 비표면적은 표준 ASTM D4820-93에 따라 측정된다];
- <15> (iii) $45 \leq \text{요오드 흡착 지수 IA}(mg/g) \leq 70$ [여기서, 요오드 흡착 지수 IA는 표준 ASTM D1510-81에 따라 측정된다];
- <16> (iv) 비 (BET 표면적/ 지수 IA) ≤ 1.07 ;
- <17> (v) $115 \leq \text{DBP 구조치}(ml/100g) \leq 170$ [여기서, DBP 구조치는 표준 ASTM D2414-93에 따라 측정된다];
- <18> (vi) $85 \leq \text{스토크 직경 dst}(nm) \leq 145$ [여기서, dst는 응집물 분포에서 스토크 직경의 최대 주파수에 상당하는 응집물의 직경이다]; 및
- <19> (vii) $D50/dst \geq 0.0090 \cdot \text{CTAB} + 0.19$ [여기서, D50은 응집물 분포에서, 스토크 직경의 최대 주파수의 50%에 해당하는, 하나의 동일한 주파수에 상응하는 2개의 응집물의 스토크 직경 사이의 차이이고, 스토크 직경 dst와 D50은 원심분리 광침강계에 의해 측정된다].
- <20> 본 발명의 크라운 강화 조성물에서 유용한 카본 블랙은, 비교적 낮은 수치의 비(BET 표면적/지수 IA)와 CTAB 비표면적과 함께 증가하는 비 $D50/dst$ 로 인해 이들 비가 본 발명에 따르는 블랙에 각각 특히 적합한 표면 화학 특성과 형상 특성을 부여한다는 점에서, 당해 조성물에서 지금까지 사용되던 블랙과는 특별히 구별된다는 점이 주목될 것이다.

- <21> 본 발명에 따르는 고무 조성물의 탄성중합체 매트릭스는 유리하게는 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌으로 형성되거나 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌과 하나 이상의 기타 디엔 탄성중합체와의 혼합물로 형성될 수 있다.
- <22> 두번째 경우, 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌은 매트릭스 중의 대부분, 즉 50phr(탄성중합체 100중량부당부) 이상을 차지한다. 바람직하게는, 천연 고무 또는 폴리이소프렌은 70phr 이상의 양으로 존재한다.
- <23> 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌과의 혼합물에 사용될 수 있는 디엔 탄성중합체 중에, 폴리부타디엔, 용액 또는 유액 중에서 제조된 스티렌-부타디엔 공중합체(SBR), 부타디엔-이소프렌 공중합체(BIR) 및 스티렌-부타디엔-이소프렌 3원공중합체(SBIR)로 이루어진 그룹에 속하는 작용성 또는 비작용성 디엔 탄성중합체가 언급될 수 있다.
- <24> 바람직하게는, 사용되는 폴리부타디엔은 대부분 시스-1,4 결합으로 이루어지며, 사용된 SBR은 대부분 트랜스-1,4 결합으로 이루어진다.
- <25> 이들 탄성중합체는 분지화제(예: 디비닐벤젠)에 의해, 커플링제 또는 스타링제(starring agent)(예: 카보네이트, 할로겐화주석, 할로겐화규소)에 의해, 또는 하이드록실, 카보닐, 카복실 그룹 또는 아민 그룹의 쇠에서 분지되거나 당해 쇠의 말단에 존재하는 작용화제(예: 작용화제로서의 디메틸아미노-벤조페논 또는 디에틸아미노-벤조페논)에 의해 중합 동안 또는 중합 이후 개질될 수 있다.
- <26> 본 발명에 따르는 또 다른 양태에 따라, 당해 카본 블랙은 추가로 다음 조건(viii)을 만족시킨다:
- <27> (viii) $80 \leq \text{DBPC 구조치}(\text{ml}/100\text{g}) \leq 130$ [여기서, DBPC 구조치는 표준 ASTM D3493-91에 따르며, 24,000psi에서 4회 압착된 후 측정된다].
- <28> 바람직하게는, 조건(viii)는 다음과 같다.
- <29> (viii) $85 \leq \text{DBPC 구조치}(\text{ml}/100\text{g}) \leq 125$
- <30> 본 발명에 따르는 조성물에 사용되는 카본 블랙은 바람직하게는 상기 조건(i) 내지 (iii)이 다음과 같다:
- <31> (i) $50 \leq \text{CTAB 비표면적}(\text{m}^2/\text{g}) \leq 65$;
- <32> (ii) $50 \leq \text{BET 비표면적}(\text{m}^2/\text{g}) \leq 65$; 및
- <33> (iii) $50 \leq \text{요오드 흡착 지수 IA}(\text{mg}/\text{g}) \leq 65$.
- <34> 역시 바람직하게는, 본 발명에 따르는 카본 블랙은 조건(iv)가 다음과 같다:
- <35> (iv) 비 (BET 표면적/ 지수 IA) ≤ 1.05
- <36> 역시 바람직하게는, 본 발명에 따르는 카본 블랙은 조건(v)가 다음과 같다:
- <37> (v) $120 \leq \text{DBP 구조치}(\text{ml}/100\text{g}) \leq 165$
- <38> 역시 바람직하게는, 본 발명에 따르는 카본 블랙은 조건(vi)가 다음과 같다:
- <39> (vi) $90 \leq \text{스토크 직경 dst}(\text{nm}) \leq 140$
- <40> 역시 바람직하게는, 본 발명에 따르는 카본 블랙은 조건(vii)가 다음과 같다:
- <41> (vii) $D50/\text{dst} \geq 0.0092 \cdot \text{CTAB} + 0.21$
- <42> 수치 dst 및 D50은 브룩하벤 인스트루먼트(Brookhaven Instruments)에 의해 시판되는 원심분리 광침강계 유형 "DSP"(Disk Centrifuge Photosedimentometer)에 의해 측정한다. 이러한 측정을 위한 작동 방법은 다음과 같다:
- <43> 카본 블랙 샘플을 표준 JIS K6221(1975)에 따라 건조시킨다. 이와 같이 건조된 카본 블랙 샘플을 15% 에탄올 및 0.05% 비이온성 계면활성제(용적 기준)의 수용액 40ml에 현탁시킨다.
- <44> 이를 600Watt 초음파 탐침에 의해 10분 동안 초음파 처리하여 카본 블랙 분산액을 수득한다. 최종적으로, 바이오블록(Bioblock)에 의해 시판되는 "바이브라셀(Vibracell) 1/2inch"로 지정되고 전력의 60%(즉, 최대 크기의 60%)로 조절된 초음파 발생기를 사용한다.

- <45> 물 15ml(비이온성 계면활성제 0.05% 포함) 및 에탄올 1ml로 구성된 구배 용액을 8,000rpm으로 회전하는 침강계의 원관으로 주입한 다음, 카본 블랙의 현탁액 0.30ml를 구배 용액의 표면에 주입한다. 질량 크기 분포 곡선을 120분 동안 기록한다. 소프트웨어 프로그램으로 nm 단위의 수치 dst 및 D50을 제공한다.
- <46> 본 발명에 따르는 카본 블랙은 강화용 충전재로서 단독으로 사용되거나 강화용 무기 충전재와의 블렌드로 사용될 수 있다. 사용된 카본 블랙의 양은 30 내지 70phr, 바람직하게는 35 내지 65phr일 수 있다.
- <47> 강화용 무기 충전재와의 혼합물의 경우, 당해 카본 블랙은 강화용 충전재의 주성분으로서(즉, 50% 이상의 질량 분획으로서) 존재한다. 바람직하게는, 강화용 충전재에서 카본 블랙의 질량 분획은 70% 이상이다.
- <48> 본원에서, "강화용 무기 충전재"는 공지된 방식으로 무기 또는 광물 충전재를 의미하며, 색상 또는 원료(천연 또는 합성)에 따라, 카본 블랙과 대비되도록 "백색" 충전재 또는 "투명" 충전재라고 지칭되며, 당해 무기 충전재는 타이어 제조를 목적으로 하는 강화용 고무 조성물의 중간 커플링제 이외에 어떠한 기타 수단도 없이 단독으로 사용될 수 있다. 즉, 이는 강화 기능의 통상적인 타이어용 카본 블랙 충전재를 대체할 수 있다.
- <49> 바람직하게는, 강화용 무기 충전재의 전부 또는 대부분이 실리카(SiO₂)이다. 사용된 실리카는 당해 분야의 숙련자에게 공지된 임의의 강화용 실리카, 특히 BET 표면적 및 CTAB 비표면적이 둘 다 450m²/g 미만인 임의의 침강 실리카일 수 있으며, 고분산 침강 실리카가 바람직하다.
- <50> 이보다 바람직하게는, 당해 실리카의 BET 또는 CTAB 비표면적은 둘 다 70 내지 250m²/g, 바람직하게는 80 내지 240m²/g이다.
- <51> 당해 실리카의 BET 비표면적은 공지된 방법으로, 표준 AFNOR-NFT 45007(1987년 11월)에 상응하는 브루нау어(Brunauer), 에메트(Emmett) 및 텔러(Teller)의 방법[참조: "The Journal of the American Chemical Society" vol. 60, page 309, February 1938]에 따라 측정되며, CTAB 비표면적은 1987년 11월의 동일한 표준 AFNOR-NFT-45007에 따라 측정된 외부 표면적이다.
- <52> "고분산성 실리카"는 탄성중합체성 매트릭스 내에 해체 및 분산될 수 있는 매우 실질적인 성능을 갖는 모든 실리카를 의미하며, 이러한 해체 및 분산은 공지된 방법으로 박층부상의 전자 또는 광학 현미경에 의해 관찰될 수 있다. 이러한 바람직한 고분산성 실리카의 비제한적 예로서, 실리카 페르카실(Perkasil) KS 430(제조원: Akzo), 실리카 BV 3380 및 BV3370GR(제조원: Degussa), 실리카 제오실(Zeosil) 1165 MP 및 1115MP(제조원: Rhodia), 실리카 Hi-Sil 2000(제조원: PPG), 실리카 제오폴(Zeopol) 8741 또는 8745(제조원: Huber), 및 처리된 침강 실리카(예: 유럽 특허 명세서 EP-A-0 735 088에 기재된 알루미늄 "도핑된" 실리카)가 언급될 수 있다.
- <53> 실리카 페르카실 KS404(제조원: Akzo) 및 실리카 울트라실 VN2 또는 VN3과 같은 고분산성이 아닌 기타 실리카도 사용될 수 있다.
- <54> 강화용 무기 충전재가 존재하는 물리적 상태는 분말형, 마이크로비드형, 과립형 또는 구형 중 어느 형태이든지 상관없다. 물론, "강화용 무기 충전재"는 상이한 강화용 무기 충전재, 특히 상술한 바와 같은 고분산성 실리카의 혼합물도 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- <55> 강화용 무기 충전재로서, 유럽 특허 명세서 EP-A-810 258에 기재된 고분산성 알루미늄과 같은 화학식 Al₂O₃의 알루미늄, 또는 국제 특허 명세서 WO-A-99/28376에 기재된 바와 같은 수산화알루미늄이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지는 않는다.
- <56> 또한, 강화용 무기 충전재로서, 이로 한정되지는 않지만, 국제 특허 명세서 WO-A-96/37547에 기재된 "CRX 200 0"이라는 명칭으로 카봇(CABOT)에 의해 시판되는 충전재를 포함하는 실리카에 의해 개질된 카본 블랙이다.
- <57> 본 발명에 따르는 조성물은 황의 존재 또는 부재하의 비스말레이미드, 과산화물 또는 황의 작용하에 가교결합될 수 있다. 이들은 또한 가소화제, 안료, 산화방지제, 가공제, 가교결합 촉진제(예: 벤조티아졸 유도체 및 디페닐구아니딘)와 같이 고무 혼합물에 통상적으로 사용되는 기타 성분들을 함유할 수 있으며, 금속에 대한 만족스러운 접착력을 목적으로 하는 크라운 강화제용 고무 조성물의 경우, 코발트 염 및/또는 실리카/수지 혼합물을 함유할 수 있다.
- <58> 본 발명에 따르는 조성물은 구성분등에 대해 공지된 열역학적 작업 공정을 사용하여 하나 이상의 단계로 제조할 수 있다. 예를 들면, 이들은 내부 혼합기에서 블레이드 속도가 50rpm인 3 내지 7분의 단일 단계, 또는 3 내지 5분 지속 및 2 내지 4분 지속의 2단계로 기계적 작업을 수행한 다음, 약 80℃에서 황 가교결합된 조성물의 경우

황 및 가황 촉진제를 혼입시키는 최종 단계에 의해 수득될 수 있다.

<59> 본 발명에 따르는 타이어용 크라운 강화제는 전술한 바와 같은 고무 조성물을 포함한다.

<60> 본 발명에 따르는 대형 차량 또는 건설 차량용 타이어는 본 발명의 크라운 강화제를 포함하는 것이다.

<61> 본 발명의 전술한 특징 및 기타 특징은, 본 발명의 양태의 몇가지 예에 대한 다음 설명을 숙지함으로써 보다 잘 이해할 것이며, 이러한 예는 설명을 위해 제시되었을 뿐, 이에 한정되지는 않는다.

<62> 이들 실시예에서, 조성물의 특성은 다음과 같이 평가한다:

<63> 무니 점도

<64> 무니 점도 ML(1+4)는 표준 ASTM D1646에 따라 측정한다.

<65> 쇼어 A 경도

<66> 쇼어 A 경도는 표준 ASTM D2240(1997)에 따라 측정한다.

<67> 신장 모듈러스

<68> 신장 모듈러스는 ASTM C 시험편 상에서 표준 ASTM D412-98에 따라 23℃의 온도에서 10%(M10)로 측정된다. 이들은 진정한 시컨트 모듈러스(MPa)이다. 즉, 소정의 신도에서 시험편의 실제 단면에 대해 환산된 시컨트 모듈러스이다.

<69> 과단 지수

<70> 당해 지수는 100℃에서 측정한다. 과단 특성, 과단 응력 FR(MPa) 및 과단 신도 AR은 표준 ASTM D412-98에 따라 % 단위로 측정한다. 당해 측정은 ASTM C 시험편 상에서 수행한다.

<71> 인열 지수

<72> 당해 지수는 100℃에서 측정한다. 두께당 과단 하중(FRD)(N/mm) 및 과단 신도(ARD)(%)가 5mm의 깊이에 대해 중심부가 노칭된 치수가 10 x 105 x 2.5mm인 시험편 상에서 측정한다.

<73> 이력 손실(HL)

<74> 이력 손실(hysteresis loss: HL)은 표준 ISO R17667에 따라 60℃에서 리바운딩하여 측정하며, % 단위로 나타낸다.

<75> 동적 특성

<76> 재료의 동력학적 특성은 쉥크(Schenck) 기계에서 표준 ASTM D 5992-96에 따라 측정한다. 10Hz의 주파수 및 60℃에서 단일 사인곡선 전단 응력을 교대로 적용시키면서, 가황된 재료 샘플[두께가 4mm이고 단면이 400mm²인 원통형 시험편]의 반응을 기록한다. 0.1 내지 50%의 변형폭(외향 주기)에서 주사공정을 수행한 다음, 50 내지 0.1%의 변형폭(복귀 주기)에서 주사 공정을 수행한다. 최대 전단 모듈러스 G*_{max}(MPa) 및 손실각 tan Δ_{max}의 탄젠트 최대치를 주기 이탈 동안 측정한다.

실시예

<77> 당해 실시예의 목적은 52 내지 58phr의 양으로 카본 블랙으로 강화된 천연 고무(이후, NR이라고도 함)계 조성물을 비교하는 것이다. 이들 조성물은 이후 표 1에 명기하였다(phr 단위).

<78> "대조용" 조성물 1은 공지된 선행 기술의 대표적인 조성물이며 강화용 충전제로서 52phr의 블랙 N347을 포함한다.

<79> 본 발명에 따르는 조성물 2 내지 7은, 조성물 2 내지 5의 경우 카본 블랙 A를 포함하며, 조성물 6 및 7의 경우

카본 블랙 B를 포함한다.

- <80> 카본 블랙 A는 카보트(CABOT)에 의해 "CRX1416B"라는 명칭으로 시판되며, 카본 블랙 B는 콜럼비안(COLUMBIAN)에 의해 "EX 3-3"이라는 명칭으로 시판된다.
- <81> 조성물 5는, 가교결합되지 않은 상태에서 조성물 5의 점도를 감소시키기 위해 라인 케미(RHEIN CHEMIE)에 의해 "AFLUX 42"라는 명칭으로 시판되는 가공 조제를 추가로 포함한다는 점에서 조성물 4와 상이하다.
- <82> 이들 모든 조성물은 황 가교결합성이다.

표 1

	조성물1	조성물2	조성물3	조성물4	조성물5	조성물6	조성물7
NR	100	100	100	100	100	100	100
블랙 N347	52						
블랙 A		52	55	58	58		
블랙 B						55	58
ZnO	9	9	9	9	9	9	9
스테아르산	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
산화방지제	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
"AFLUX 42"					3		
코발트 염 *	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
불용성 황	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
촉진제	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93

- <83>
- <84> * 코발트 금속의 phr
- <85> 사용된 천연 고무(NR)은 펙티드화되며, 100℃에서 무니 점도 ML(1+4)가 60이다.
- <86> 사용된 산화방지제는 N-(1,3-메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민이다.
- <87> 사용된 카본 블랙은 다음 표 2에 제시되어 있다.

	N347	블랙 A	블랙 B
CTAB (m ² /g)	88	55	50
BET (m ² /g)	88	53	50
IA (mg/g)	90	62	56
BET/IA	0.98	0.85	0.89
DBP (ml/100 g)	124	134	130
DBPC (ml/100 g)	100	94	88
dst (nm)	77	131	133
D50 (nm)	53	103	113
D50/dst	0.688	0.786	0.849

- <88>
- <89> 이들 조성물 1 내지 7은, 제1단계에서 코발트 염, 황 및 촉진제를 제외한 상술한 모든 성분들을 내부 혼합기 내에서의 열역학적 작업에 의해 약 4분 동안 50rpm의 블레이드 회전속도로 약 170℃의 강하 온도에 도달할 때까지 혼합시킨 다음, 80℃로 유지되는 제2 단계에서 코발트 염, 황 및 촉진제를 혼입시킴으로써 수득한다.
- <90> 당해 가교결합은 유량계 상의 최대 토크의 99%를 달성하기에 충분한 시간 동안 150℃에서 수행한다.
- <91> 조성물 1 내지 7의 가교결합된 상태 및 가교결합되지 않은 상태의 특성을 비교한다. 결과는 다음 표 3에 제시하였다.

표 3

	조성물1	조성물2	조성물3	조성물4	조성물5	조성물6	조성물7
ML (1+4) (100°C)	52	52	55	58	52	48	52
쇼어	80	78	80	81	81	77	79
<u>M10 (MPa)</u>	9.13	7.67	8.03	8.94	9.49	8.27	8.92
100 기준	100	84	88	98	104	89	96
<u>HL (%)</u>	22.85	17.13	17.13	18.05	18.96	16.85	18.00
100 기준	100	75	75	79	83	74	79
<u>G*max 60°C</u>	8.24	5.76	6.43	8.82	8.04		
100 기준	100	70	78	107	97		
<u>TanΔ max 60°C</u>	0.163	0.130	0.132	0.142	0.139		
100 기준	100	80	81	87	85		
<u>파단성 100°C</u>							
FR (MPa)	16.0	14.7	14.1	15.1	14.1	14	14
AR (%)	360	360	326	323	308	359	364
<u>인열성 100°C</u>							
FRD (N / mm)	30	33	38	34	25	36	29
ARD (%)	97	84	87	87	77	88	85

<92>

<93>

카본 블랙 A 또는 B는 본 발명에 따르는 조성물 4, 5 및 7에, 블랙 N347을 포함하는 "대조용" 조성물에 비해 17 내지 21% 개선된 고변형률에서의 이력 특성(60°C에서 HL)을 제공하고, 본 발명에 따르는 조성물은 추가로 "대조용" 조성물과 유사한 저변형 신장 모듈러스(M10)를 갖는데, 이로 인해 본 발명의 조성물은 고하중을 견딜 것을 목적으로 하는 크라운 강화재에 매우 적합하게 사용될 수 있다.

<94>

본 발명에 따르는 조성물 4, 5 및 7의 기타 특성은 "대조용" 조성물의 특성에 필적한다는 사실도 주목된다.

<95>

또한, 조성물 5에 혼입된 가공 조제는 당해 조성물에 가교결합되지 않은 상태에서의 점도를 부여하며, 이러한 결과로, 실질적으로 조성물 5의 이력 특성에 악영향을 미치지 않으면서 "대조용" 조성물과 유사한 가공적성을 갖는다.