

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C08L 21/00

(11) 공개번호 특2001-0012239
(43) 공개일자 2001년02월 15일

(21) 출원번호	10-1999-7010189	(87) 국제공개번호	WO 1998/50464
(22) 출원일자	1999년11월04일	(87) 국제공개일자	1998년11월12일
번역문제출일자	1999년11월04일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/08863		
(86) 국제출원출원일자	1998년05월01일		
(81) 지정국	EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스 국내특허 : 오스트리아 브라질 캐나다 중국 체코 헝가리 일본 대한민국 멕시코 폴란드		
(30) 우선권주장	60/045,632 1997년05월05일 미국(US)		
	60/062,591 1997년10월20일 미국(US)		
(71) 출원인	엑손 케미칼 패턴츠 인코포레이티드 미국 텍사스 77520 베이타운 베이웨이 드라이브 5200		
(72) 발명자	맥켈래스케네쓰오 미국텍사스주77059휴스턴빌리지코너드라이브4314 체운-푸 미국텍사스주77586시브룩페어옥스드라이브1706 티슬러앤드류엘 미국텍사스주77345킹우드쓰리플라워코트1806		
(74) 대리인	김창세, 장성구		

심사청구 : 없음

(54) 타이어 사이드월 및 기타 고무 구조물에 사용하기 위한 조성물

요약

본 발명은 방향족 단량체 함량이 9.5 내지 20중량%이고 벤질계 브롬 함량이 0.2 내지 1.0몰%인 브롬화 이소부틸렌/파라-메틸스티렌 공중합체의 고무 블렌드에 관한 것이다. 상기 블렌드는 우수한 경화 특징, 우수한 부착성 및 굴곡 균열 저항성 뿐만 아니라 내오존성을 갖는다. 상기 블렌드는 타이어 사이드월 및 그 밖의 용도에서 유용하다.

명세서

기술분야

본건은 1997년 5월 5일자로 출원된 미국 가특허 출원 제 60/045,632호 및 1997년 10월 20일자로 출원된 미국 가특허 출원 제 60/062,591호에 근거한 것이다.

본 발명은 개선된 내오존성 및 피로 균열 전파 저항성(fatigue crack propagation resistance)을 증가시킬 뿐만 아니라 착색 및 탈색을 감소시킨 타이어 사이드월 및 기타 고무 구조물에 사용하기 위한 조성물에 관한 것이다. 본 조성물은 이소올레핀과, 비교적 높은 방향족 공단량체 함량과 비교적 낮은 할로겐 함량을 갖는 파라-알킬스티렌의 할로겐화 공중합체, 및 부타디엔 고무(BR), 천연 고무(NR) 및/또는 이소프렌 고무(IR)와 같은 일반용 고무(GPR)의 블렌드를 포함한다. 타이어 사이드월은 단층, 또는 외층이 할로겐화 공중합체와 하나 이상의 일반용 고무의 블렌드를 포함하고 내층이 일반용 고무의 블렌드를 포함할 수 있는 베니어(veneer) 구조물을 포함할 수 있다.

배경기술

공기 타이어와 같은 고무 타이어는 많은 구성성분, 예컨대 사이드월을 포함할 수 있다. 사이드월은 표준도로 작동 조건하에서 지속적으로 변형된다. 사이드월은 상기 조건하에서 광범위하게 연속적으로 굴곡되고 균열될 수 있다. 굴곡 균열 이외에, 사이드월은 또한 오존 침투와 같은 대기 화학 작용을 받을 수 있다. 총체적 효과로서 사이드월은 부식되고 열화된다. 심지어 사이드월은 사용동안에 타이어 카카스로부

터 분리되어 결국 타이어가 파괴될 수 있다.

오존 침투 및 굴곡 균열에 의해 야기되는 문제를 감소시키기 위해 타이어 제조업자들은 타이어 사이드월 에 사용되는 일반용 고무에 화학적 보호제를 첨가한다. 이러한 보호제는 이들이 일시적이기 쉽고 백색 사이드월과 접촉할 때 착색을 발생시킬 수 있는 문제점을 갖는다. 몇몇 경우에, 특히 백색 사이드월에서 중합체 블렌드가 내오존성 및 굴곡 저항성을 개선시키기 위해 사용되어 왔다.

1991년 8월 9일자로 출원된 국제 특허 공개공보 제 PCT/US91/05666호는 이소올레핀과 파라-알킬스티렌의 할로겐화 공중합체 및 하나 이상의 일반용 고무의 블렌드로부터 제조된 단층을 포함하는 타이어 사이드월 조성물을 개시하고 있다.

코스테말레(Costemalle) 등에게 허여된 미국 특허 제 5,376,438호는 할로겐화 이소모노올레핀/파라-알킬 스티렌 공중합체 및 일반용 고무의 블렌드로부터 제조된 외층을 갖는 다층 타이어 사이드월을 개시하고 있다. 내층은 일반용 고무를 포함한다. 사이드월은 우수한 내오존성 및 피로 균열 저항성을 나타낼 뿐만 아니라 착색 및 탈색이 감소된다고 한다. 상기 특허는 본원에서 전체적으로 참고문헌으로 인용되고 있다.

선행 기술에서, 할로겐화 이소올레핀/파라-알킬스티렌 공중합체의 할로겐 함량은 일반적으로 파라-알킬 스티렌 함량에 따라 비례적으로 변하는데, 예컨대 보다 높은 할로겐 함량을 얻기 위해 보다 높은 파라-메틸 스티렌 함량이 사용되었다. 공중합체가 과도하게 할로겐화되면, 몇몇 바람직하지 않은 디할로 벤질계 치환이 발생할 수 있다. 따라서, 과량의 파라-메틸스티렌이 일반적으로 사용되었다. 선행 기술의 타이어 사이드월 조성물에서, 부작성 및 내오존성을 이루기 위해 비교적 높은 브롬 함량이 필요하였으나, 이러한 높은 브롬 함량은 비교적 단단한 경화 및 균열 전파를 발생시켰다. 양호한 부작성과 내오존성 둘다 뿐만 아니라 굴곡 균열 저항성 및 경화 특성을 갖는 할로겐화 이소올레핀/파라-알킬스티렌 공중합체의 고무 블렌드를 사용할 수 있는 것이 바람직하다.

발명의 요약

특정한 함량의 방향족 단량체 및 할로겐화물을 갖는 이소올레핀과 파라-알킬스티렌의 할로겐화 공중합체, 및 일반용 고무의 블렌드를 사용하면 내오존성 및 피로 균열 전파 저항성이 크게 개선된 타이어 사이드월 조성물을 수득할 수 있음이 발견되었다. 비교적 높은 방향족 또는 파라-알킬스티렌 함량과 함께 비교적 낮은 할로겐화물 함량을 사용함으로써 우수한 부작성 및 내오존성과 동시에 뛰어난 경화 및 균열 전파 저항성이 얻어질 수 있음이 최근에 발견되었다.

한 측면에서, 본 발명은 이소올레핀과 파라-알킬스티렌의 브롬화 공중합체, 및 고무의 블렌드이다. 공중합체는 방향족 단량체(스티렌계) 9.5 내지 20중량% 및 파라-브로모알킬스티렌 0.2 내지 1몰%를 포함한다. 블렌드는 바람직하게는 공중합체 35 내지 65phr 및 일반용 고무 35 내지 65phr을 포함한다. 스티렌계 물질은 파라-알킬스티렌, 브롬화 파라-알킬스티렌, 알파-메틸스티렌, 브롬화 알파-메틸스티렌 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 이소올레핀은 바람직하게는 이소부틸렌인 반면, 파라-알킬스티렌은 바람직하게는 파라-메틸스티렌이고 파라-브로모알킬스티렌은 바람직하게는 파라-브로모메틸스티렌이다. 일반용 고무는 천연 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 폴리부타디엔 고무 및 이들의 혼합물일 수 있다. 공중합체는 바람직하게는 비브롬화 스티렌계 물질 12 내지 17중량% 및 파라-브로모알킬스티렌 0.4 내지 0.8몰%를 포함한다.

또 다른 측면에서, 본 발명은 전술한 블렌드의 층을 포함하는 타이어 사이드월을 제공한다. 블렌드는 또한 외층이 전술한 블렌드를 포함하고 내층이 고도로 불포화된 고무 또는 불포화된 고무의 블렌드를 포함하는 베니어된 타이어 사이드월에서 사용될 수 있다.

또 다른 측면에서, 본 발명은 이소올레핀과 파라-알킬스티렌의 공중합체와 불포화된 고무의 블렌드를 포함하는 외층 및 고도로 포화된 고무 또는 불포화된 고무의 블렌드를 임의로 포함하는 내층을 적어도 포함하는 타이어 사이드월에서의 개선점을 제공한다. 개선점은, 공중합체가 방향족 단량체 9.5 내지 20중량% 및 파라-브로모알킬스티렌 0.2 내지 1.0몰%를 포함하는 것이다.

바람직하게는, 블렌드는 하기 수학적 1을 만족시키는 양의 브로모알킬스티렌 및 파라-알킬스티렌을 함유한다:

$$X = [1.91 - (0.094 \times Y)] \pm 0.1$$

상기 식에서,

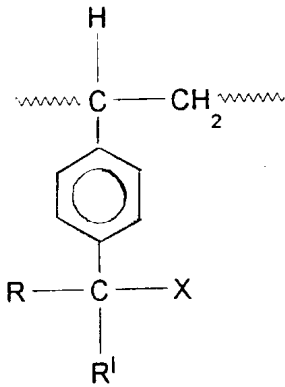
"X"는 브로모알킬스티렌의 몰%이고,

"Y"는 파라-알킬스티렌의 중량%(제시된 9.5 내지 20중량%의 한도내에 있음)이다.

본원에서 사용된 " ± 0.1 "은 X값이 $[1.91 - (0.094 \times Y)]$ 보다 0.1 큰 범위에서부터 0.1 작은 범위내에 있는 임의의 수일 수 있음을 나타낸다. 브로모알킬스티렌은 바람직하게는 파라-브로모메틸스티렌이고 파라-알킬스티렌은 바람직하게는 파라-메틸스티렌이다. 더욱 바람직하게, 본 발명의 블렌드는 파라-브로모메틸스티렌 0.96몰% 및 파라-메틸스티렌 10중량%를 갖는다. 또는, 본 발명의 블렌드는 바람직하게는 파라-브로모메틸스티렌 0.84몰%와 파라-메틸스티렌 12.5중량%를 갖는다.

바람직한 양태에서, 중합된 파라-알킬스티렌 공단량체 단위는 하기 화학식 1을 특징으로 한다:

화학식 1



상기 식에서,

R 및 R¹은 수소, 탄소수 1 내지 약 5개의 알킬 그룹, 및 탄소수 1 내지 약 5개의 일차 및 이차 알킬 할라이드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고,

X는 브롬, 염소 및 이들의 혼합물로 주로 이루어진 군으로부터 선택된다.

또한, 할로겐화 파라-알킬스티렌 단위는 화학식에서 물결선으로 표시되는, 이소올레핀 중합체 쇠로부터의 측쇄로 나타난다.

본 발명의 타이어 사이드월 조성물 및 층은 당해 분야에 일반적으로 공지된 방법, 예컨대 이산화티탄과 같은 다양한 충전제; 흑색 사이드월을 원하는 경우에는 카본 블랙 또는 흑색이 아닌 충전제 및 안료; 고무 가공 오일과 같은 증강제(extender); 아연 산화물, 황과 같은 경화 보조제; 촉진제 또는 지연제 및 기타 첨가제(예: 산화방지제 및 오존화방지제)를 경화되지 않은 중합체와 혼합하는 방법에 의해 혼합될 수 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명을 실시함으로써 얻어지는 주요 잇점은 이소올레핀과 파라-알킬스티렌의 공중합체, 및 일반용 고무(GPR)의 블렌드를 사용함으로써 공중합체가 낮은 할로겐 함량 및 높은 방향족 함량을 가지며 이와 동시에 우수한 내오존성, 굴곡 피로 균열 저항성 및 부착성을 얻을 수 있다는 사실에 주로 기인한다.

한 양태에서 본 발명은 이소올레핀과 파라-알킬스티렌의 공중합체, 및 하나 이상의 불포화된 고무(GPR)의 블렌드를 포함하는 외층을 갖는 다층 타이어 사이드월의 제작을 포함한다. 사이드월은 또한 문헌(The Vanderbilt Rubber Handbook, pp605(1990))에 기재된 바와 같은 통상적인 사이드월 조성물로부터 제작된 하나 이상의 층을 포함한다.

사이드월의 외층은 천연 고무, SBR 고무, 폴리이소프렌 및 폴리부타디엔 고무로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 고도로 불포화된 고무, 및 이소올레핀과 파라-알킬스티렌 단위의 할로겐화 공중합체를 포함하는 블렌드 조성물로부터 제작된다. 타이어 사이드월에 유용한 특히 바람직한 조성물에서, 할로겐화 공중합체는 천연 고무 및/또는 폴리부타디엔 고무 약 35 내지 65부, 예컨대 40부를 구성하고, 불포화 고무는 바람직하게는 천연 고무 및/또는 폴리부타디엔 고무 35 내지 65부를 포함한다. 외층 블렌드는 또한 100부당 에틸렌-프로필렌-디엔 고무(EPDM) 약 1 내지 약 90부, 바람직하게는 약 5 내지 약 20부를 임의로 포함할 수 있다. 외층의 고도로 불포화된 고무 성분은 둘 이상의 고도로 불포화된 고무의 블렌드 또는 혼합물로 이루어질 수 있다. 이들 선택적인 고무는 또한 상용성을 증가시키기 위하여 방향족 단량체를 함유할 수 있다.

백색 사이드월을 원할 때, 특히 바람직한 외층 조성물은 할로겐화 파라-알킬스티렌 공중합체 및 천연 고무 약 0.28:1 내지 약 3:1, 바람직하게는 약 0.67:1 내지 약 1:1의 중량비로 포함한다. 백색 사이드월 외층에 사용하기에 바람직한 할로겐화 파라-알킬스티렌 공중합체는 바람직하게는 파라-알킬스티렌 잔기 약 9.5 내지 20중량%, 더욱 바람직하게는 약 12 내지 약 17중량%, 및 바람직하게는 할로겐화 파라-알킬스티렌 약 0.2 내지 약 1.0몰%, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 0.8몰%를 포함한다.

다층 구조물에서, 내층(들)은 천연 고무, 스티렌 부타디엔 고무, 폴리부타디엔 고무로 구성된 군중에서 선택된 하나 이상의 불포화된 고무를 포함한다. 전형적으로 이러한 조성물은 천연 고무 및 폴리부타디엔 고무의 블렌드, 또는 스티렌 부타디엔 고무 및 폴리부타디엔 고무의 블렌드를 포함한다. 내층은 또한 오일과 같은 충전제, 오존화방지제 및 당해 분야에 충분히 공지된 기타 첨가제를 포함할 수 있다.

고도로 불포화된 고무는 천연 고무, 폴리이소프렌 고무, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 폴리부타디엔 고무 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 천연 고무는 SMR CV, SMR 5, SMR 10, SMR 20, SMR 50 및 이들의 혼합물과 같은 말레이시아 고무로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이때 천연 고무는 100°C에서 약 30 내지 약 120, 더욱 바람직하게는 약 40 내지 약 65의 무니 점도(ML 1+4)를 갖는다. 이에 필적하는, SIR로 그 명칭이 시작되는 인도네시아 고무도 또한 사용될 수 있다. 본원에서 언급되는 무니 점도 시험은 ASTM D-1646에 따른다.

100℃에서 측정되는 폴리부타디엔 고무의 무니 점도(ML 1+4)는 약 40 내지 약 70, 더욱 바람직하게는 약 45 내지 약 65, 가장 바람직하게는 약 50 내지 약 60 범위일 수 있다. 천연 고무 및 폴리부타디엔 고무 둘다가 사용될 때, 약 100:1 내지 1:100, 더욱 바람직하게는 5:1 내지 1:5, 가장 바람직하게는 2:1 내지 1:2의 범위가 제시된다.

EPDM은 에틸렌, 프로필렌 및 비공액 디올레핀의 삼원공중합체에 대한 ASTM의 명칭이다. 상기 삼원공중합체에서, 에틸렌 및 프로필렌은 황 경화에 쉽게 이용가능한 가교결합 부위를 갖는 불포화 측쇄를 제공하도록 부착된 비공액 디올레핀(예: 디시클로펜타디엔 또는 치환된 노르보르넨)과 함께 완전히 포화된 메틸렌 결합의 주쇄를 형성한다. 따라서, EPDM 엘라스토머는 산화, 오존 및 균열에 뛰어난 저항성을 제공할 뿐만 아니라 우수한 저온 유동성을 제공하는 완전 포화된 주쇄를 함유한다. 125℃에서 측정될 때 EPDM 삼원공중합체의 무니 점도는 약 20 내지 80, 더욱 바람직하게는 약 25 내지 75, 가장 바람직하게는 약 40 내지 약 60이다. EPDM 삼원공중합체의 에틸렌 함량은 약 20 내지 약 90중량%, 바람직하게는 약 30 내지 약 85중량%, 더욱 바람직하게는 약 35 내지 약 80중량%일 수 있다. EPDM 삼원공중합체중 디엔 단량체의 총 함량은 적당하게는 약 0.1 내지 15중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 12중량% 범위일 수 있다.

비공액 디엔은 탄소수 6 내지 15개의 직쇄 또는 시클릭 탄화수소 디올레핀, 예컨대 디시클로펜타디엔(예: 5-메틸렌-2-노르보르넨, 5-비닐-2-노르보르넨, 2-메틸노르보르나디엔, 2,4-디메틸-2,7-옥타디엔, 1,4-헥사디엔 및 5-에틸리덴-2-노르보르넨)일 수 있다. 보다 바람직한 화합물은 5-메틸렌-2-노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 1,4-헥사디엔 및 5-에틸리덴, 디시클로펜타디엔, 1,4-헥사디엔 및 5-에틸리덴-2-노르보르넨을 포함한다. 바람직한 EPDM 삼원공중합체는 엑손 케미칼 캄파니에서 제조한 비스탈론(VISTALON: 등록 상표) 6505이다.

본원에서 사용되는 "부틸 고무"란 용어는 탄소수 4 내지 8개의 전체 이소올레핀 약 85 내지 99.5중량%를 함유하는 가황가능한 고무성(rubbery) 공중합체를 나타낸다. 이러한 공중합체 및 이들의 제조방법이 널리 공지되어 있다. 부틸 고무는 당해 분야에 공지된 수단에 의해 할로겐화될 수 있다. 본 발명에 유용한 할로부틸 고무의 무니 점도는 125℃(ML 1+4)에서 약 20 내지 약 80, 더욱 바람직하게는 약 25 내지 약 55, 가장 바람직하게는 약 30 내지 약 50 범위로 측정된다.

본 발명의 블렌드 및 타이어 사이드월 조성물의 구성성분으로서 사용하기에 적합한, 탄소수 4 내지 7개의 이소모노올레핀 및 파라-알킬스티렌의 할로겐-함유 공중합체는 파라-알킬스티렌 잔기 9.5중량% 이상을 포함한다. 엘라스토머성 공중합체 생성물의 경우, 파라-알킬스티렌 잔기는 공중합체 약 9.5 내지 약 20중량%, 바람직하게는 약 12 내지 약 17중량% 범위일 수 있다. 공중합체의 할로겐화 함량은 약 0.2 내지 약 1.0몰%, 바람직하게는 약 0.4 내지 약 0.8몰%일 수 있다. 할로겐은 브롬, 염소 및 이들의 혼합물일 수 있다. 바람직하게 할로겐은 브롬이다. 할로겐의 대부분은 파라-알킬 그룹에 화학적으로 결합되어 있어서, 할로겐-함유 공중합체는 파라-할로알킬 그룹을 포함한다.

본 발명의 타이어 사이드월 조성물의 구성성분으로서 적합한 할로겐-함유 공중합체를 제조하기에 유용한 이소모노올레핀 및 파라-알킬스티렌의 공중합체는 미국 특허 제 5,162,445호에 기재된 바와 같은 탄소수 4 내지 7개의 이소모노올레핀 및 파라-알킬스티렌의 공중합체를 포함한다. 바람직한 이소모노올레핀은 이소부틸렌을 포함한다. 바람직한 파라-알킬스티렌은 파라-메틸스티렌을 포함한다. 공중합체중 방향족 물질의 총 함량이 9.5 내지 20중량%, 바람직하게는 12 내지 17중량% 범위이면, 기타 방향족 단량체 및 스티렌계 물질, 예컨대 알파-메틸스티렌 및 메타-메틸스티렌과 같은 알킬스티렌이 몇몇 파라-알킬스티렌을 대신하여 사용될 수 있다. 물론, 파라-알킬스티렌의 충분한 양이 할로겐화 파라-알킬 그룹을 갖는 할로겐화 공중합체를 얻기 위하여 사용될 수 있다.

바람직하게는, 본 발명의 블렌드는 하기 수학적 식 1을 만족시키는 양의 브로모알킬스티렌 및 파라-알킬스티렌을 함유한다:

수학적 식 1

$$X = [1.91 - (0.094 \times Y)] \pm 0.1$$

상기 식에서,

"X"는 브로모알킬스티렌의 몰%이고,

"Y"는 파라-알킬스티렌의 중량%(9.5 내지 20중량%의 한도내에 있음)이다.

본원에서 사용된 " ± 0.1 "은 X값이 $[1.91 - (0.094 \times Y)]$ 보다 0.1 큰 범위에서부터 0.1 작은 범위내에 있는 임의의 수일 수 있음을 나타낸다.

브로모알킬스티렌은 바람직하게는 파라-브로모메틸스티렌이고 파라-알킬스티렌은 바람직하게는 파라-메틸스티렌이다. 더욱 바람직하게, 본 발명의 블렌드는 파라-브로모메틸스티렌 0.96몰%와 파라-메틸스티렌 10중량%를 갖는다. 또는, 본 발명의 블렌드는 바람직하게는 파라-브로모메틸스티렌 0.84몰%와 파라-메틸스티렌 12.5중량%를 갖는다.

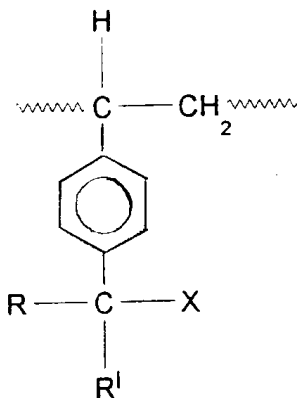
이소모노올레핀과 파라-알킬스티렌의 적합한 공중합체는 약 100,000 이상, 바람직하게는 약 300,000 이상의 중량 평균분자량(Mw) 및 약 100,000 이상의 수 평균분자량(Mn)을 갖는 공중합체를 포함한다. 또한, 공중합체는 바람직하게는 약 6 미만, 바람직하게는 약 4 미만의 중량 평균분자량 대 수 평균분자량의 비, 즉 Mw/Mn을 갖는다. 몇몇 특정한 중합반응 조건하에서 상기 특정한 단량체의 중합반응에 의해 수득된 이소올레핀과 파라-알킬스티렌의 브롬화 공중합체는, 직접적인 반응 생성물(즉, 중합된 형태)을 포함하고 예상치않게 균질한 균일 조성 분포를 갖는 공중합체를 생성할 수 있다. 따라서, 본원에 기재된 중합반응 및 브롬화 절차를 이용함으로써 본 발명을 실시하기에 적합한 공중합체를 생성할 수 있다. 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정될 때 상기 공중합체는 조성물 전 범위에 걸쳐 좁은 분자량 분포 및 실질적으로 균일한 조성 분포 또는 조성의 균일성을 증명한다. 공중합체 생성물의 약 95중량% 이상이 전체 조성물에 대한 평균 파라-알킬스티렌 함량중 약 7중량% 이내의 파라-알킬스티렌 함량을 가지며, 바람직하게는 공중합체 생성물의 약 97중량% 이상이 전체 조성물에 대한 평균 파라-알킬스티렌 함량중 약 7중량% 이

내의 파라-알킬스티렌 함량을 갖는다. 이러한 실질적으로 균질한 조성 균일성은 특히 조성간 분포와 관련된다. 즉, 명시된 공중합체의 경우 임의의 선택된 분자량 분획내에 함유된 파라-알킬스티렌의 % 또는 파라-알킬스티렌 대 이소올레핀의 비는 전술한 방식으로 실질적으로 동일할 것이다.

또한, 이소부틸렌과 같은 이소올레핀과 파라-알킬스티렌의 상대적인 반응성은 1에 가깝기 때문에, 이들 공중합체의 조성간 분포는 실질적으로 균질할 것이다. 즉, 이들 공중합체는 본질적으로 랜덤(random) 공중합체이며, 임의의 특정한 중합체 쇠에서 파라-알킬스티렌 및 이소올레핀 단위는 본질적으로 쇠 전체에서 랜덤하게 분포된다.

본 발명의 실시예에 유용한 할로겐-함유 공중합체는 실질적으로 균질한 조성 분포를 가지며 하기 화학식 1로 표시되는 파라-알킬스티렌 잔기를 포함한다:

화학식 1



상기 식에서,

R 및 R'은 수소, 바람직하게는 탄소수 1 내지 5개의 알킬 그룹, 탄소수 1 내지 5개의 일차 및 이차 할로알킬, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고,

X는 브롬, 염소 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며,

이들은 미국 특허 제 5,162,445호에 기재되어 있으며, 그의 교지가 본원에서 참고문헌으로 인용된다.

각종 방법이 당해 분야에 공지된 바와 같이 이소모노올레핀과 파라-알킬스티렌의 공중합체를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 바람직하게는 중합반응은 효율적인 교반 수단(예: 터보 혼합기 또는 프로펠러); 흡출관(draft tube); 중합반응 열을 제거하기 위한 외부 냉각 자켓 및 내부 냉각 코일, 또는 기타 수단; 단량체, 촉매 및 희석제를 위한 유입 파이프; 온도 센서 수단; 및 고정 드럼 또는 급냉 탱크로의 유출물 배수로를 갖춘 배플(baffled) 탱크형 반응기를 사용하여 전형적인 연속 중합반응 공정에서 연속하여 실시한다. 반응기로부터 공기 및 수분을 퍼징하여, 건조한 정제된 용매 또는 용매 혼합물을 반응기에 투입한 후 단량체와 촉매를 투입한다.

부틸 고무 중합반응에서 전형적으로 사용되는 반응기는 본 발명에서 사용하기에 적합한 원하는 파라-알킬스티렌 공중합체를 생성하는 중합반응에서 사용하기에 일반적으로 적합하다. 중합반응 온도는 약 -35°C 내지 약 -100°C, 바람직하게는 약 -40°C 내지 약 -80°C 범위일 수 있다.

공중합체를 생성하기 위한 공정은 사용된 희석제중에 형성된 중합체 슬러리 형태로 실시되거나 또는 균질한 용액 공정으로서 수행될 수 있다. 그러나, 슬러리 공정을 이용하는 것이 바람직한데, 이는 이 경우에 보다 낮은 정도의 혼합물이 반응기에서 생성되고 40중량% 이하의 중합체를 갖는 슬러리 농도가 가능하기 때문이다. 그러나, 용액 공정은 PMS의 보다 높은 함량에 대하여 바람직하다.

이소모노올레핀과 파라-알킬스티렌의 공중합체가 희석제 및 루이스산 촉매의 존재하의 공중합 조건에서 이소모노올레핀과 파라-알킬스티렌을 공중합 반응기에서 혼합함으로써 생성될 수 있다.

단독으로 또는 혼합물중에서 사용할 수 있는 희석제의 전형적인 예는 프로판, 부탄, 펜탄, 시클로펜탄, 헥산, 톨루엔, 헵탄, 이소옥탄 등과 본원에서 특히 유리한 각종 할로탄화수소 용매(예: 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소 및 메틸 클로라이드)이고, 메틸 클로라이드가 특히 바람직하다.

공중합체를 생성할 때에 중요한 요소는 중합반응 반응기로부터 불순물을 배제하는 것인데, 즉 불순물이 함유되어 있으면 이는 촉매와 착화되거나 또는 이소모노올레핀 또는 파라-알킬스티렌과 공중합되어서 본 발명의 실시예에 유용한 파라-알킬스티렌 공중합체 생성물이 생성되지 않게 한다. 가장 특히는, 상기 불순물은 촉매 불활성화제 및 수분 등을 포함한다. 이들 불순물은 시스템에 포함되지 않아야 한다.

적합한 공중합체를 제조할 때에, 파라-알킬스티렌의 순도가 95.0중량% 이상, 바람직하게는 97.5중량% 이상, 가장 바람직하게는 99.5중량% 이상이고, 이소모노올레핀의 순도가 99.5중량% 이상, 바람직하게는 99.8중량% 이상이고, 사용되는 희석제의 순도는 99중량% 이상, 바람직하게는 99.8중량% 이상인 것이 바람직하다.

가장 바람직한 루이스산 촉매는 에틸 알루미늄 디클로라이드이고, 바람직하게는 에틸 알루미늄 디클로라이드와 디에틸 알루미늄 클로라이드의 혼합물이다. 사용되는 상기 촉매의 양은 원하는 분자량 및 생성할 공중합체의 원하는 분자량 분포에 따라 좌우되지만, 일반적으로 중합할 단량체의 총량을 기준으로 약 20ppm 내지 1중량%, 바람직하게는 약 0.001 내지 0.2중량% 범위이다.

중합체의 할로겐화는 벌크상(예: 용융상)에서 또는 용액이나 미세하게 분산된 슬러리중에서 수행될 수 있다. 벌크 할로겐화는 적합한 혼합을 제공하고 할로겐 및 반응의 부식성 부산물을 취급하도록 적합하게 변형된 압출기 또는 기타 내부 혼합기에서 이루어질 수 있다. 이러한 벌크 할로겐화 공정의 상세한 설명은 미국 특허 제 4,548,995호에 기재되어 있으며, 상기 문헌은 본원에서 참고문헌으로 인용된다.

용액 할로겐화에 적합한 용매는 저비점 탄화수소(탄소수 4 내지 7) 및 할로겐화 탄화수소를 포함한다. 고비점의 파라-메틸스티렌은 통상적인 종류에 의한 제거를 실시불가능하게 하고 또한 용매 할로겐화를 완전히 방지하기 어려우므로, 용액 또는 슬러리 할로겐화를 이용하는 경우에는 묽은 할로겐화를 방지하도록 희석제 및 할로겐 조건을 선택하고 잔류한 파라-메틸스티렌이 허용가능한 수준으로 감소되도록 하는 것이 중요하다.

파라-메틸스티렌/이소부틸렌 공중합체의 할로겐화의 경우, 고리 탄소를 할로겐화시킬 수 있으나, 생성물은 다소 불활성이며 거의 중요하지 않다. 그러나, 과도한 중합체 붕괴, 가교결합 또는 기타 바람직하지 않은 부반응없이, 원하는 작용기를 갖는 할로겐을 파라-메틸스티렌/이소부틸렌 공중합체로 고 수율로 실제적인 조건하에서 도입할 수 있다.

본 발명의 실시예에 유용한 공중합체중 새를 이룬 파라-메틸스티렌 잔기의 라디칼 브롬화는 파라-메틸 그룹 상에서 거의 유일하게 치환이 발생하는 매우 특이적인 것일 수 있어서 원하는 벤질계 브롬 작용기를 얻을 수 있음을 유념해야 한다. 따라서, 이온 반응 경로를 조장하는 요인(즉, 극성 희석제, 프리델-크래프트 촉매 등)이 방지되기만 하면, 브롬화 반응의 특이성은 광범위한 반응 조건에 걸쳐 유지될 수 있다.

따라서, 펜탄, 헥산 또는 헵탄과 같은 탄화수소 용매중 적합한 파라-메틸스티렌/이소부틸렌 공중합체의 용액은 라디칼 할로겐화 촉진제로서 빛, 열 또는 선택된 라디칼 개시제(조건에 따름, 즉 이용될 특정한 온도 조건에 대해 적합한 반주기를 가지며, 보다 높은 할로겐화 온도에서 일반적으로 보다 긴 반주기가 바람직한 특정한 라디칼 개시제를 선택해야 한다)를 사용하여 선택적으로 브롬화되어서 파라-메틸 그룹에서의 치환을 통해 상당한 새 절단 및/또는 가교결합없이 원하는 벤질계 브롬 작용기를 거의 유일하게 생성할 수 있다.

본 반응은 브롬 원자의 형성에 의해 광화학적으로 또는 열적으로(감광제를 사용하거나 사용하지 않고) 개시되거나, 또는 사용된 라디칼 개시제가 브롬 원자와 무차별적으로 반응하기보다는 브롬 분자 또는 용매 또는 중합체(즉, 수소 제거를 통해)와 우선적으로 반응하는 것일 수 있다. 감광제는 그 자체로 보다 낮은 에너지 광자를 흡수하고 해리한 후 요오드와 같은 물질을 비롯하여 브롬을 해리하는 광화학적 감광제를 말한다. 따라서, 원하는 반응 조건하에서 약 0.5 내지 2500분, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 300분의 반주기를 갖는 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 사용되는 개시제의 양은 일반적으로 공중합체의 중량을 기준으로 0.02 내지 1중량%, 바람직하게는 약 0.02 내지 0.3중량%에서 변한다. 바람직한 개시제는 아조 비스 이소부티로니트릴(AIBN), 아조 비스(2,4-디메틸발레로)니트릴, 아조 비스(2-메틸부티로)니트릴 등과 같은 비스 아조 화합물이다. 또한, 그 밖의 라디칼 개시제도 사용될 수 있으나, 수소 제거에서 비교적 불충분하여, 공중합체 또는 용매와 반응하여 알킬 라디칼을 형성하기 보다는 브롬 분자와 우선적으로 반응하여 브롬 원자를 형성하는 라디칼 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우에, 생성된 공중합체 분자당 손실이 있기 쉬우며, 바람직하지 않은 부반응, 예컨대 가교결합이 조장되기 쉽다. 파라-메틸스티렌과 이소부틸렌의 공중합체의 라디칼 브롬화 반응은 매우 선택적이며, 거의 유일하게 원하는 벤질계 브롬 작용기를 생성한다. 실제로, 유일한 주된 부반응은 파라-메틸 그룹에서 이치환중에 발생하여 디브로로 유도체를 생성하는 것으로 보이나, 심지어 상기 부반응은 새를 이룬 파라-메틸스티렌 잔기의 약 60%가 일치할 때까지 일어나지 않는다. 그러므로, 모노브로모 형태의 벤질계 브롬 작용기를 임의의 원하는 양으로 파라-메틸스티렌 함량의 약 60% 이하까지 전술한 공중합체내로 투입할 수 있다. 달리 말하면, 파라-메틸스티렌 함량은 바람직하게는 이브롬화를 방지하기 위해 원하는 파라-브로모메틸스티렌 함량의 2배 이상이어야 한다.

중결 반응은 브롬화 동안에 최소화되어서 오랫동안 신속한 라디칼 새 반응이 일어나고 많은 벤질계 브롬이 각각의 개시를 위해 투입되며 중결 반응으로부터 부반응이 최소화되는 것이 바람직하다. 따라서, 시스템의 순도가 중요하며, 평형 상태의 라디칼 농도가 광범위한 재조합 및 가능한 가교결합을 방지하도록 충분히 낮게 유지되어야 한다. 일단 브롬이 소비되면, 반응은 또한 급냉되어서, (브롬 부재하에) 생성된 이차 반응물과 함께 지속적인 라디칼 생성이 일어나지 않도록 해야 한다. 급냉은 빛 공급원을 냉각시키고 공급 중지시키고 묽은 가성물을 첨가하고 라디칼 트랩 또는 이들의 혼합물을 첨가시킴으로써 이루어질 수 있다.

새를 이룬 파라-메틸스티렌 잔기와 반응하거나 또는 그 위에서 치환된 브롬 각 1몰에 대해 HBr 1몰이 생성되므로, 반응 동안에 또는 적어도 중합체 회수 동안에 상기 HBr을 중화시키거나 또는 달리 제거하여서 바람직하지 않은 부반응에 관련되거나 또는 상기 부반응을 촉진시키는 것을 방지하는 것이 바람직하다. 이러한 중화 및 제거는 일반적으로 HBr에 대해 물 과량의 가성물을 사용하는 반응후 가성물 세척에 의해 이루어질 수 있다. 또는, 중화는 HBr이 생성될 때마다 이를 흡수하는 브롬화 반응 동안에 분산된 형태로 존재하는 탄산 칼슘 분말과 같은 미립자 염기(브롬과 비교적 비반응성이다)를 가짐으로써 이루어질 수 있다. 또한, HBr의 제거는 바람직하게는 승온에서 불활성 기체(예: N₂)를 사용하여 스트리핑핑함으로써 이루어질 수 있다.

브롬화되고 급냉된 후 중화된 파라-메틸스티렌/이소부틸렌 공중합체가 회수되어, 매우 바람직하고 용도가 다양한 작용성 포화 공중합체를 생성하도록 첨가된 적절한 안정화제를 사용하는 통상적인 수단을 이용하여 마무리될 수 있다.

즉, 본 발명에 유용한 공중합체를 생성하기 위한 할로겐화는 바람직하게는 약 55 내지 80°C에서 약 4.5 내지 약 30분동안 비스 아조 개시제(예: AIBN 또는 VAZO(등록상표) 52: 2,2'-아조비스(2,4-디메틸-펜탄 니트릴)을 이용하는 노말 알칼(예: 펜탄, 헥산 또는 헵탄) 용액중에서 브롬을 사용하여 이소부틸렌-파라-메틸스티렌 공중합체를 할로겐화시킨 후 가성 급냉시킴으로써 이루어진다. 할로겐 함량은 일반적으로 할로겐 반응물의 양을 제한함으로써 조절된다. 회수된 중합체는 염기성 물 및 물/이소프로판올 세척액중에

서 세척하고, 회수하여 안정화시킨 후 건조한다.

방향족 할로메틸 그룹은 다양한 방식, 예컨대 전술한 바와 같이 할로메틸 그룹을 통해 직접적으로 또는 다른 작용성 그룹으로의 전환에 의해 용이한 가교결합이 이루어지도록 하여서, 원하는 가교반응을 이용할 수 있게 한다. 직접적인 가교결합은 전술한 바와 같은 다양한 다작용성 그룹에 의해 이루어져서 원하는 가교결합 반응을 이용할 수 있게 한다. 직접적인 가교결합은 다양한 다작용성 친핵성 시약, 예컨대 암모니아, 아민 또는 폴리아민; 금속 디카복실레이트; 금속 디티올레이트; 축진된 금속 산화물(예: ZnO + 아연 스테아레이트 및/또는 디티오카바메이트) 등에 의해 이루어질 수 있다. 가교결합은 또한 폴리알킬화 반응을 거쳐 이루어질 수 있다. 따라서, 방향족 할로메틸 그룹은 이용될 수 있는 가교결합 반응의 넓은 선택권을 제공한다.

다양한 충전제가 본 발명의 단층 또는 외층 및/또는 내층 블렌드 조성물에서 사용될 수 있으며, 이들은 각종 카본 블랙, 점토, 실리카, 카보네이트, 오일, 수지 및 왁스를 포함한다. 본 발명의 흑색 타이어 사이드월 조성물에서 사용하기에 바람직한 카본 블랙은 N339, N774, N660, N351 및 N375 명칭의 형태를 포함한다. 다르게는, 흑색이 아닌 충전제 및 안료가 백색 타이어 사이드월에 사용될 수 있다. 블렌드는 고도로 불포화된 또는 클로로부틸 고무에 대해 통상적인 경화제, 예컨대 황, 알킬페놀 디설파이드, 아연 산화물, 셀펜아미드 유도체, 구아니딘, 벤조티아질디설파이드(MBTS) 및 메르캅토벤조티아졸(MBT)을 사용하여 경화된다.

본 발명의 사이드월을 사용하여 타이어를 제작할 때, 사이드월은 블렌드 조성물로 제조되거나 또는 본 블렌드 조성물이 외층 또는 내층의 베니어로서 사용될 수 있다. 내층 및 외층의 두께는 제작하려는 타이어의 형태 및 크기에 따라 다양하다. 승합차 타이어의 경우 전형적으로 외층의 두께는 약 0.8 내지 약 2.0 mm에서 다양할 수 있다. 내층은 약 1.0 내지 약 2.0mm에서 다양할 수 있다. 예컨대, 타이어 사이즈 185/60-HR-14는 약 95mm의 사이드월 너비 및 약 1210mm의 전체 길이를 갖는다.

본 발명의 단층 또는 다층 타이어 사이드월 조성물은 임의의 가황 공정에 따라 열 및/또는 빛 또는 조사 시킴으로써 가황될 수 있다.

본 발명의 단층 또는 다층 타이어 사이드월은 트럭 타이어, 버스 타이어, 승합 자동차, 모노사이클 타이어 등과 같은 차량 타이어의 사이드월로서 사용될 수 있다.

적합한 타이어 사이드월 층 조성물은 니딩(kneading), 롤러 분쇄, 압출기 혼합, 내부 혼합(예컨대, 밴버리(Banbury: 등록상표) 혼합기를 사용함) 등을 비롯한 통상적인 혼합법을 이용하여 제조할 수 있다. 혼합 순서 및 이용 온도가 고무 합성법 숙련자에게 충분히 공지되어 있으며, 그 목적은 과도한 열을 형성시키지 않으며 중합체 매트릭스중에서 충전제, 활성화제 및 경화제를 분산시키는 것이다. 유용한 혼합 절차는 고무 성분, 충전제 및 가소제가 첨가된 후 상기 조성물을 원하는 시간동안 특정한 온도까지 혼합하여 성분들이 적절히 분산되게 하는 밴버리 혼합기를 이용한다. 다르게는, 고무 및 일부 충전제(예컨대, 1/3 내지 2/3)를 단기간(예컨대, 약 1 내지 3분)동안 혼합한 후 충전제 나머지와 오일을 혼합한다. 혼합은 혼합된 성분이 약 150°C의 온도에 이르는 시간 동안 빠른 회전 속도로 약 5 내지 10분동안 지속한다. 냉각후에, 성분은 경화제 및 임의의 축진제가 비교적 낮은 온도, 예컨대 약 80 내지 약 105°C에서 완전히 균일하게 분산되는 동안 고무 밀(mill) 또는 밴버리 혼합기상에서 제 2 단계로 혼합한다. 혼합에서의 변화는 당해 분야의 숙련자들에게 쉽게 명백해질 것이며, 본 발명을 임의의 특정한 혼합 절차에 한정시키지는 않는다. 혼합은 조성물의 모든 성분을 완전히 균일하게 분산시키기 위해 실시한다.

타이어는 일반적으로 3층 이상, 즉 트레드 부분을 포함하는 외층, 본 발명의 내층과 외층, 중간층 및 인너라이너를 포함하는 사이드월로부터 드럼상에서 제작된다. 경화되지 않은 타이어가 제작 드럼(building drum)상에서 제작된 후에, 경화되지 않은 타이어를 가열된 몰딩에 놓아 성형시키고 가황 온도까지 가열함으로써 다층으로부터 경화된 일체형 타이어를 제조할 수 있다.

몰딩된 타이어의 가황은 전형적으로 당해 분야의 숙련자들에게 충분히 공지된 조건하에 가열된 프레스에서 실시된다.

경화 시간은 몰딩시킬 타이어의 두께, 경화제의 농도와 유형 뿐만 아니라, 할로겐화 공중합체의 할로겐 함량에 의해 영향을 받을 수 있다. 그러나, 가황 변수는 예컨대 당해 분야에서 충분히 공지된 실험실 특징 장치인 몬산토 오실레이팅 디스크 큐어 레오미터[Monsanto Oscillating Disc Cure Rheometer: ODR, 어메리칸 소사이어티 포 테스팅 앤드 머티리얼즈(American Society for Testing and Materials)에 상세히 기재되어 있음, 표준 ASTM D 2084]를 이용하는 몇몇 실험에 의해 쉽게 정해질 수 있다.

본 발명에 따라 생성된 타이어는 개선된 부착성 및 내온존성 뿐만 아니라 우수한 경화 및 굴곡 균열 저항성을 갖는 흑색 또는 백색 사이드월 타이어를 제공한다. 본 타이어에서, 타이어 사이드월에서 또는 단지 외층에서 할로겐화 공중합체를 이용함으로써 우수한 내온존성이 얻어진다. 또한, 외층은 보호제층의 첨가제가 내층으로부터 외부쪽으로 이동하는 것을 방지하는 차단재로서 작용하여서 전술한 바와 같은 착색 및 탈색의 문제점을 해소한다.

하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 제공된다. 본원에서 사용된 모든 부 및 %는 달리 언급하지 않는 한 중량을 기준으로 한다.

실시예

실시예 1

다양한 브롬 함량, 공단량체 함량 및 분자량을 갖는 브롬화된 이소부틸렌/파라-메틸스티렌 공중합체의 마스터 배치를 제조하였다. 공중합체는 하기 표 1에 기재된 특성을 가졌다.

[표 1]

	공중합체					
특성	EXXPRO 89-1	EXXPRO 93-4	EXXPRO 96-3	A	B	C
파라-메틸스티렌(중량%)	5.0	7.5	7.5	9.5	13.6	13.6
브로모메틸스티렌(몰%)	0.75	1.2	0.75	1.0	1.0	0.8
무니 점도(ML(1+8) 125℃)	35±5	38±5	40±5	35±5	38±5	44±5

시험 조성물은 하기 표 2에 기재된 마스터 배치 구성성분 및 경화 첨가제를 블렌딩하는 3가지 혼합 조건을 이용하여 혼합하였다. 조성물은 150℃(인장 및 피로 시험에 대해 18분; 데마티아(Dermattia) 및 실외 굴곡 시험에 대해 21분) 및 175℃(인장 및 피로 시험에 대해 11분; 데마티아 및 실외 굴곡 시험에 대해 14분)에서 경화하였다.

[표 2]

	1A	1B	1C	1D	1E	1F	1G	1H
마스터배치(phr)								
EXXPRO 89-1	40							
EXXPRO 93-4		40						
EXXPRO 96-3			40					
공중합체 1A				40			40	
공중합체 1B					40			40
공중합체 1C						40		
부덴(BUDENE) 1207	50	50	50	50	50	50	50	50
SMR 20	10	10	10	10	10	10	10	10
블랙 N660	40	40	40	40	40	40	40	40
플렉손(FLEXON) 641	12	12	12	12	12	12	12	12
에스코레즈(ESCOREZ) 1102	5	5	5	5	5	5	5	5
스트럭콜(STRUCKOL) 40MS	4	4	4	4	4	4	4	4
SP 1068	2	2	2	2	2	2	2	2
경화 패키지(phr)								
황	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.80	0.80
아연 산화물	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	2.00	2.00
릴렉스(RYLEX) 3011	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60		
스테아르산	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50		
MBTS	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80		
TBBS							1.60	1.60
듀랄링크(DURALINK) HTS							2.00	2.00
산토바(SANTOVAR) TAHQ							1.50	1.50
총 PHR	166.05	166.05	166.05	166.05	166.05	166.05	170.9	170.9

시험 조성물(1A부터 1H)은 경화 특징, 인장 강도, 굴곡 피로, 부착성 및 내오존성에 대해 시험하였다. 그 결과를 하기 표 3에 제공하였다. 하기 색인용어는 균열 유형 및 등급을 나타내기 위해 본원에서 사용된다.

색인용어 의미

탁월 균열없음

우수 가장자리에만 균열있음

양호 작거나 큰 균열

불량 깊은 균열, 인열 또는 분리

0 균열없음

1 작은 균열

2 큰 균열

3 깊은 균열

4 인열

5 분리

[표 3a]

	1A	1B	1C	1D	1E	1F	1G	1H
135℃에서 무니 그을음(Mooney Scorch)								
1MU, 분	7.5	6.3	8.0	8.6	8.4	8.3	1.8	5.9
2MU, 분	8.8	7.2	9.3	10.0	9.0	9.5	4.2	7.1
5MU, 분	11	8.7	11.4	12.1	12.0	11.5	9.1	9.1
10MU, 분	13.5	10.4	13.8	14.1	14.0	13.6	11.7	10.3
20MU, 분	16.7	12.8	16.0	16.6	17.0	16.6	14.2	11.2
150℃, 1° 아크(Arc), 30분에서 ODR								
ML, dNm	3.6	4.1	3.9	4.6	3.7	3.8	4.8	4.0
MH, dNm	14.3	18.1	15.1	19.6	16.0	14.1	18.3	19.2
ts2, 분	7.6	5.8	7.7	6.8	7.7	8.1	7.4	5.7
t25, 분	8.8	7.4	9.2	8.8	9.3	9.1	8.7	6.6
t50, 분	13.5	10.7	14.1	13.1	13.5	13.6	12.3	9.1
t90, 분	22.7	17.7	23.4	21.8	21.7	22.5	23.6	17.7
피크 속도, dNm/분	1.5	1.4	0.8	1.1	1.0	0.9	1.2	2.1
곡선 유형	SLM	P	SLM	SLM	SLM	P	M	P
175℃, 1° 아크, 30분에서 ODR								
ML, dNm	4.0	4.1	4.2	4.0	3.8	4.1	4.0	4.1
MH, dNm	21.0	23.7	21.5	22.1	20.9	19.6	20.2	24.7
ts2, 분	2.5	2.2	2.5	2.5	2.5	2.8	2.5	2.1
t25, 분	3.1	2.8	3.2	3.2	3.1	3.4	2.9	2.5
t50, 분	4.2	3.6	4.3	4.1	4.0	4.4	3.9	3.1
t90, 분	7.8	8.7	7.8	7.2	6.8	8.1	9.0	6.3
피크 속도, dNm/분	4.5	7.0	4.5	5.2	5.3	4.0	5.0	9.4
곡선 유형	P	P	P	P	P	P	P	SLR
응력 변형, 비시효, 실온에서 시험, 150℃에서 경화								
파단시 응력(MPa)	12.3	10.1	12.2	11.5	13.4	11.0	10.5	13.3
100% 응력(MPa)	0.9	1.2	0.9	1.0	0.9	0.9	0.8	1.2
200% 응력(MPa)	1.8	2.6	1.7	2.0	1.9	1.6	1.7	2.3
300% 응력(MPa)	1.7	1.8	2.0	1.9	1.6	2.7	2.3	2.6
파단시 연신%	776	603	831	752	789	808	799	752
4초 쇼어(Shore) A	38.1	41.5	38.9	40.5	39.3	37.7	36.3	43.1
응력 변형, 비시효, 실온에서 시험, 175℃에서 경화								
파단시 응력(MPa)	13.1	11.9	13.1	14.0	12.8	12.8	12.9	10.2
100% 응력(MPa)	1.1	1.4	1.1	1.2	1.0	1.0	0.9	1.3
200% 응력(MPa)	2.1	3.0	2.1	2.6	2.1	2.0	1.8	6.2
300% 응력(MPa)	3.6	5.0	3.6	4.2	3.6	3.3	3.0	4.2
파단시 연신%	765	616	817	711	780	790	834	643
4초 쇼어 A	40.9	43.5	41.5	42.7	41.5	40.5	39.1	43.3

[표 3b]

	1A	1B	1C	1D	1E	1F	1G	1H
천공된 데마티아 골곡, 300사이클/분, 비시효, 60. 횡, 175℃에서 14분 경화								
사이클	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
4,500	3.1	3.5	3.3	3.4	3.3	3.3	3.2	5.3
9,000	3.6	4.4	3.4	3.6	3.5	3.8	3.6	8.0
13,500	3.9	4.7	4.0	4.2	5.1	3.9	4.1	9.6
18,000	4.2	5.0	4.1	4.4	5.6	4.5	4.2	10.5
36,000	5.1	6.4	4.8	5.0	7.5	5.6	4.8	14.0
54,000	6.2	8.3	5.2	5.5	8.4	6.5	5.4	16.0
72,000	6.4	7.8	6.0	5.7	8.7	7.1	5.9	18.1

90,000	7.4	8.2	6.4	6.1	10.0	7.4	6.2	19.8
378,000	11.0	8.4	7.8	7.0	13.0	11.8	7.6	25.0
810,000	11.1	8.5	8.0	8.8	14.0	12.4	9.0	25.0
1,242,000	11.1	8.5	8.2	9.0	14.6	12.9	10.0	25.0
1,674,000	12.7	8.5	8.2	10.7	15.1	13.0	9.8	25.0
2,200,000	12.8	8.7	8.2	10.7	15.1	13.0	10.4	25.0
천공된 데마티아 공극, 300사이클/분, 60. 횡, 70일 시험, 175℃에서 14분 경화								
사이클	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
4,500	6.7	10.2	8.3	6.6	5.5	5.1	8.6	25.0
9,000	8.9	13.2	10.0	7.2	6.5	6.4	10.9	25.0
13,500	10.1	15.6	12.0	8.9	7.3	7.1	13.7	25.0
18,000	11.4	18.1	12.6	9.6	7.4	7.5	14.5	25.0
36,000	14.0	23.4	15.4	11.0	7.6	9.4	18.7	25.0
54,000	14.0	25.0	17.9	12.0	7.9	9.6	23.1	25.0
72,000	16.1	25.0	19.3	12.3	8.1	10.0	23.8	25.0
90,000	16.2	25.0	20.5	12.7	8.2	10.1	24.4	25.0
378,000	20.1	25.0	22.9	15.1	13.2	10.3	25.0	25.0
810,000	20.7	25.0	23.8	16.3	13.5	10.8	25.0	25.0
1,242,000	20.9	25.0	24.4	17.2	13.6	11.7	25.0	25.0
1,674,000	21.0	25.0	24.4	18.1	14.5	11.8	25.0	25.0
2,200,000	21.0	25.0	24.4	21.5	17.9	11.8	25.0	25.0

[표 3c]

	1A	1B	1C	1D	1E	1F	1G	1H
파괴시 피로(fatigue-to-failure), 101% 연신, 100사이클/분, 비시험, 실온에서 14분 시험, 175℃에서 14분 경화								
1	299469	474437	423700	568681	851035	249825	250295	503018
2	55249	323169	295957	489560	646772	206753	395717	495203
3	229232	272149	235538	524730	455105	262721	543253	608057
4	246140	378201	271244	662392	555320	213633	500604	671023
5	385646	358162	371391	576613	808128	253651	436442	591463
6	401886	434800	368917	727805	843489	255568	430599	596135
7	285398	471884	290089	834011	896678	368895	458971	605052
8	292774	417911	394821	848445	1E+06	273305	529245	814932
평균 사이클	274474	391339	331457	654030	757741	260544	443141	610610
반올림(x1000)	275	391	332	654	758	261	443	611
파괴시 피로, 101% 연신, 100사이클/분, 70℃에서 70일 시험, 실온에서 시험, 175℃에서 14분 경화								
1	514957	119872	77077	21566	12457	304584	193522	48003
2	632240	272194	619631	516511	187557	338433	251824	13264
3	459893	134145	295085	459893	404585	368364	296195	32935
4	556415	308092	677578	790353	623963	341525	293385	64726
5	663633	371743	496268	624169	791603	545887	398263	39982
6	590643	359202	375256	433444	721574	564278	527785	74095
7	402796	367100	681192	686172	915044	367767	503897	6491
8	570675	311924	510982	774470	1E+06	688728	605345	9490
평균 사이클	548907	280534	466634	538322	584184	439946	383777	36123
반올림(x1000)	549	281	467	538	584	440	384	36

[표 3d]

	1A	1B	1C	1D	1E	1F	1G	1H
파괴시 피로, 1Q1% 연신, 100사이클/분, 비시효, 실온에서 시험, 150℃에서 21분 경화								
1	253958	183000	>1M	>1M	>1M	148815	204163	209386
2	227774	224530	>1M	>1M	>1M	237701	241507	258459
3	293006	173431	>1M	>1M	>1M	417194	186062	252981
4	401986	196761	>1M	>1M	>1M	355230	223373	184522
5	372749	173965	>1M	>1M	>1M	373614	231736	329088
6	362091	172382	>1M	>1M	>1M	390818	331287	336883
7	651507	282682	>1M	>1M	>1M	376861	335870	223471
8	494900	876872	>1M	>1M	>1M	350848	362558	203840
평균 사이클	382246	219578	>1M	>1M	>1M	331385	367070	249829
반올림(x1000)	382	220	>1M	>1M	>1M	331	267	250
100℃에서 시험한 "카카스"로의 1" 스트립 부착, 150℃에서 21분 경화								
평균 피크(1b)	146	114	170	148	146	84	128	55
평균 박리(1b)	117	93	149	124	118	66	108	46
표면 외관	P/P	P/P	P/P	P/P	P/P	SP/SP	P/P	P/P
100℃에서 시험한 "자체(self)"로의 1" 스트립 부착, 150℃에서 21분 경화								
평균 피크(1b)	162	136	177	164	164	149	145	68
평균 박리(1b)	149	115	168	151	150	142	125	57
표면 외관	P-T/P-T	P/P	P-T/P-T	P-T/P-T	P-T/P-T	P-T/P-T	P/P	P/P
100℃에서 시험한 "카카스"로의 1" 스트립 부착, 175℃에서 14분 경화								
평균 피크(1b)	120	93	138	121	139	113	95	50
평균 박리(1b)	110	76	115	100	110	80	81	44
표면 외관	P/P	P/P	P/P	P/P	P/P	SP/SP	P/P	SP/SP
100℃에서 시험한 "자체"로의 1" 스트립 부착, 175℃에서 14분 경화								
평균 피크(1b)	136	108	153	153	163	141	129	67
평균 박리(1b)	122	86	129	123	135	116	107	56
표면 외관	P-T/P-T	P/P	P/P	P/P	P/P	P/P	P/P	P/P
40℃, 25pphm O ₃ 에서 오존 정적-힘 루프, 비시효, 150℃에서 21분 경화								
균열1, 일/균열 유형	0	0	0	0	0	0	0	0
균열2, 일/균열 유형								
균열3, 일/균열 유형								
균열4, 일/균열 유형								
시험 기간, 일	22	22	22	22	22	22	22	22
등급	탁월	탁월	탁월	탁월	탁월	탁월	탁월	탁월
40℃, 25pphm O ₃ 에서 오존 정적-힘 루프, 70℃에서 70일 시효, 150℃에서 21분 경화								
균열1, 일/균열 유형	0	0	0	0	0	0	24/1	24/1
균열2, 일/균열 유형								
균열3, 일/균열 유형								
균열4, 일/균열 유형								
시험 기간, 일	28	28	28	28	28	28	28	28
등급	탁월	탁월	탁월	탁월	탁월	탁월	양호	양호

[표 3e]

	1A	1B	1C	1D	1E	1F	1G	1H
40℃, 25pphm O ₃ 에서 오존 정적-힘 루프, 비시효, 175℃에서 14분 경화								
균열1, 일/균열 유형	0	0	0	0	0	0	7/1	6/2
균열2, 일/균열 유형			0				12/4	12/3

균열3. 일/균열 유형								
균열4. 일/균열 유형								
시험 기간/일	22	22	22	22	22	22	22	22
등급	탁월	탁월	탁월	탁월	탁월	탁월	불량	불량
40℃, 25pphm O ₃ 에서 오존 정적-휨 루프, 70℃에서 70일 시효, 175℃에서 14분 경화								
균열1. 일/균열 유형	0	0	0	0	0	0	0	0
균열2. 일/균열 유형								
균열3. 일/균열 유형								
균열4. 일/균열 유형								
시험 기간/일	28	28	28	28	28	28	28	28
등급	탁월	탁월	탁월	탁월	탁월	탁월	탁월	탁월
40℃, 25pphm O ₃ 에서 오존 동적-인장, 비시효, 150℃에서 21분 경화								
균열1. 일/균열 유형	0	0	0	0	0	0	14/1	6/5
균열2. 일/균열 유형							17/4	
균열3. 일/균열 유형							21/5	
균열4. 일/균열 유형								
시험 기간/일	22	22	22	22	22	22	22	22
등급	탁월	탁월	탁월	탁월	탁월	탁월	불량	불량
40℃, 25pphm O ₃ 에서 오존 동적-인장, 70℃에서 70일 시효, 150℃에서 21분 경화								
균열1. 일/균열 유형	0	15/5	0	0	15/5	0	18/2	15/4
균열2. 일/균열 유형							21/4	18/5
균열3. 일/균열 유형							28/5	
균열4. 일/균열 유형								
시험 기간/일	28	28	28	28	28	28	28	28
등급	탁월	불량	탁월	탁월	탁월	탁월	불량	불량
40℃, 25pphm O ₃ 에서 오존 동적-인장, 비시효, 175℃에서 14분 경화								
균열1. 일/균열 유형	0	0	12/4	0	0	0	6/1	6/2
균열2. 일/균열 유형			14/5				12/5	7/3
균열3. 일/균열 유형								8/5
균열4. 일/균열 유형								
시험 기간/일	22	22	22	22	22	22	22	22
등급	탁월	탁월	불량	탁월	탁월	탁월	불량	불량
40℃, 25pphm O ₃ 에서 오존 동적-인장, 70℃에서 70일 시효, 175℃에서 14분 경화								
균열1. 일/균열 유형	0	0	0	0	0	0	0	21/5
균열2. 일/균열 유형								
균열3. 일/균열 유형								
균열4. 일/균열 유형								
시험 기간/일	28	28	28	28	28	28	28	28
등급	탁월	탁월	탁월	탁월	탁월	탁월	탁월	탁월

[표 3f]

	1A	1B	1C	1D	1E	1F	1G	1H
실외 굴곡, 비시효, 150℃에서 21분 경화								
균열1. 일/균열 유형	18/6	0	18/6	0	0	0	8/1	5/1
균열2. 일/균열 유형							21/2	14/2
균열3. 일/균열 유형								21/3
균열4. 일/균열 유형								
시험 기간/일	26	26	26	26	26	26	26	26
등급	우수	탁월	우수	탁월	탁월	탁월	양호	불량
실외 굴곡, 70℃에서 70일 시효, 150℃에서 21분 경화								
균열1. 일/균열 유형	14/6	14/6	21/6	15/6	1/4	0	6/6	24/6
균열2. 일/균열 유형	27/1/6		24/1/6				9/4/6	30/1/6
균열3. 일/균열 유형								
균열4. 일/균열 유형								

시험 기간/일	37	37	37	37	37	37	37	37
등급	양호	우수	양호	우수	불량	탁월	불량	양호
GPR - 29일후 작은 균열								
실외 굴곡, 비시효, 175℃에서 14분 경화								
균열1. 일/균열 유형	8/1	19/6	8/1	0	0	19/6	8/1	3/1
균열2. 일/균열 유형	12/1/6		18/2/6			20/1/6	18/1/6	19/1/6
균열3. 일/균열 유형	18/2/6		23/3/6				21/2/6	23/1/6
균열4. 일/균열 유형	23/3/6							
시험 기간/일	26	26	26	26	26	26	26	26
등급	불량	양호	불량	탁월	탁월	우수	양호	우수
실외 굴곡, 70℃에서 70일 시효, 175℃에서 14분 경화								
균열1. 일/균열 유형	24/1/6	27/6	21/6	27/1/6	0	27/6	27/1	15/6/2
균열1. 일/균열 유형			24/1/6				30/2	21/4/6
균열1. 일/균열 유형							37/2/6	33/5
균열1. 일/균열 유형								
시험 기간/일	37	37	37	37	37	37	37	37
등급	양호	우수	양호	양호	탁월	우수	양호	불량

1D 내지 1H 블렌드는 1A, 1B 및 1C 블렌드와 유사한 경화 특징 및 유사한 인장 특성을 나타내었다. 블렌드 1D 및 1F는 보다 우수한 파괴시 피로 및 굴곡 균열 전파 저항성 및 상용화만한 내오존성을 가졌다.

실시예 2

다량의 브롬, 소량의 파라-메틸스티렌 공중합체와 고무 및 소량의 브롬, 다량의 파라-메틸스티렌 공중합체와 고무의 블렌드를 다양한 비로 제조하였다. 다량의 브롬, 소량의 파라-메틸스티렌 공중합체는 파라-메틸스티렌 7.5중량% 및 벤질계 브롬 1.2몰%로 이루어진 EXXPRO 93-4 공중합체이었다. 이는 125℃에서 38±5의 무니 점도 ML(1+8)를 가졌다. 소량의 브롬, 다량의 파라-메틸스티렌 공중합체(공중합체 2)는 파라-메틸스티렌 13.6중량% 및 벤질계 브롬 0.56몰%(브롬 0.78중량%)로 구성되었다. 이는 125℃에서 37±5의 무니 점도 ML(1+8)를 가졌다. 상기 블렌드를 실시예 1에 기재된 바와 같이 혼합하고 180℃에서 15분 동안 경화시켰다. 상기 블렌드는 하기 표 4의 조성을 가졌다.

[표 4]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
마스터 배치														
EXXPRO 93-4	35	40	45	50	55	60	65	35	40	45	50	55	60	65
공중합체 2														
부덴 1207	54.17	50	45.83	41.67	37.5	33.33	29.17	54.17	50	45.83	41.67	37.5	33.33	29.17
SMR 20	10.83	10	9.17	8.33	7.5	6.67	5.83	10.83	10	9.17	8.33	7.5	6.67	5.83
N351	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
폴리솔 641	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
스트러블 40MS	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
에스코레즈 1102	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
SP 1068	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
경화 패키지														
스테아르산	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
황	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
이연 산화물	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
틸렉스 3011	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
MBTS	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
총 PHR	166.05	166.05	166.05	166.05	166.05	166.05	166.05	166.05	166.05	166.05	166.05	166.05	166.05	166.05

상기 블렌드는 경화 특징, 인장 및 경도 특성, 굴곡 균열 전파 저항성, 파괴시 인장 피로, 정적 및 동적 오존 저항성, 및 실외 굴곡 저항성에 대해 측정하였다. 그 결과를 표 3에서와 동일한 색인약어를 사용하여 표 5에 제공하였다.

[표 5a]

	2A	2B	2C	2D	2E	2F	2G	2H	2I	2J	2K	2L	2M	2N
100℃에서 푸니 정도														
M143분(MU)	45.3	42.9	41.7	43.5	43.7	44.6	45.0	44.9	43.7	44.2	43.5	44.4	44.4	44.4
M143분(MU)	42.4	43.6	41.2	43.4	42.2	42.1	43.2	43.4	43.5	42.3	42.6	42.0	42.9	43.2
135℃에서 푸니 크롬동														
5MU, 분	12.8	12.2	12.2	12	12.4	12.8	12.3	16	15.5	15.1	15.4	14.5	14.5	14.2
10MU, 분	14.7	13.8	13.8	13.5	13.8	14.2	13.7	18.9	18.3	17.7	17.6	17.8	16.6	16.3
160℃, 5°아크, 60분에서 MDR														
M11, dNm	1.35	1.37	1.32	1.37	1.32	1.37	1.27	1.27	1.46	1.44	1.39	1.38	1.34	1.37
M11, dNm	8.67	9.03	9.27	10.08	10.21	10.33	10.74	7.89	7.73	7.7	7.44	7.22	7.33	7.29
피타지-피소지, dNm	7.32	7.66	7.94	8.71	8.88	9.06	9.46	6.36	6.29	6.28	6.06	5.87	5.95	5.90
152, 분	4.92	4.55	4.51	4.34	4.29	4.31	4.22	5.34	5.20	5.16	5.19	5.06	4.99	4.92
125, 분	4.72	4.46	4.49	4.50	4.47	4.52	4.50	4.80	4.67	4.63	4.59	4.38	4.33	4.26
150, 분	6.72	6.36	6.35	6.28	6.26	6.26	6.28	6.82	6.61	6.54	6.46	6.25	6.24	6.14
피크 속도, dNm/분	21.99	20.45	19.67	17.49	17.15	15.52	14.70	14.55	14.14	14.06	13.69	13.61	15.18	14.83
190, 분	1.00	1.20	1.20	1.40	1.40	1.50	1.50	0.90	1.00	1.00	0.90	0.90	0.90	0.90
곡선 형태	SI.MI	SI.MI	SI.MI	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
180℃, 5°아크, 30분에서 MDR														
M11, dNm	1.16	1.19	1.17	1.21	1.17	1.12	1.08	1.22	1.20	1.16	1.21	1.16	1.13	1.10
M11, dNm	8.11	8.91	9.33	10.06	10.38	10.66	10.90	7.12	7.18	7.26	7.52	7.36	7.29	7.05
피타지-피소지, dNm	6.95	7.73	8.16	8.86	9.21	9.54	9.83	5.90	5.98	6.10	6.32	6.21	6.16	5.95
152, 분	1.72	1.69	1.57	1.55	1.57	1.59	1.65	1.87	1.83	1.81	1.69	1.69	1.74	1.76
125, 분	1.64	1.68	1.59	1.59	1.63	1.68	1.76	1.65	1.63	1.63	1.55	1.55	1.58	1.59
150, 분	2.14	2.16	2.05	2.05	2.09	2.17	2.32	2.25	2.22	2.19	2.07	2.05	2.1	2.11
190, 분	4.18	4.20	3.94	3.97	4.09	4.18	4.63	4.23	4.14	4.05	3.83	3.76	4.02	3.98
피크 속도, dNm/분	3.60	4.10	4.60	5.00	5.20	5.20	4.70	2.60	2.70	2.90	3.20	3.20	3.00	2.90
곡선 형태	P	P	SI.R	P	P	P	P	SI.R	SI.R	SI.R	SI.R	SI.R	SI.R	P
온력 현황, 비시호, 실온에서 시험, 150℃에서 경화														
파단시 온력(MPa)	12.23	13.09	11.66	12.19	11.48	11.93	11.15	14.35	14.35	15.62	15.35	13.97	14.40	13.85
100% 온력(MPa)	1.42	1.63	1.68	1.89	2.19	2.30	2.79	1.00	1.00	1.09	1.15	1.16	1.29	1.35
135% 온력(MPa)	1.99	2.32	2.36	2.73	3.21	3.52	4.13	1.29	1.29	1.44	1.51	1.53	1.74	1.81
200% 온력(MPa)	3.36	3.95	4.72	5.42	5.94	6.83	6.83	2.09	2.09	2.35	2.49	2.46	2.87	2.92
300% 온력(MPa)	6.00	6.92	6.89	8.12	8.86	9.61	10.71	3.83	3.83	4.29	4.48	4.39	5.05	5.00
파단시 연신%	533	509	462	421	377	376	211	764	808	807	761	727	717	700
비온에서 쇼어 A	48.3	49.9	39.9	49.9	51.3	52.3	52.9	42.7	43.3	44.1	43.9	45.5	45.3	45.5

[표 59]

진공된 테마타아 물목, 300사이클/분, 60° 펄 사이클	2A	2B	2C	2D	2E	2F	2G	2H	2I	2J	2K	2L	2M	2N
사이클	2.00	2.0	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
0	4.10	4.10	5.10	6.60	7.95	10.70	11.80	3.50	3.10	3.10	3.20	3.20	3.20	3.40
1,500	4.70	4.70	6.30	8.60	10.00	13.50	16.40	3.70	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50
3,000	4.80	5.40	6.50	9.50	10.35	15.85	20.70	3.90	3.80	3.80	3.80	3.80	3.80	3.80
4,500	5.50	6.20	7.60	9.85	11.15	17.45	23.90	3.90	3.90	3.90	3.90	3.90	3.90	3.90
6,000	5.70	6.45	8.10	11.00	12.30	19.15	25.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
7,500	6.00	6.75	8.20	11.15	13.25	20.75	25.00	4.10	4.10	4.10	4.10	4.10	4.10	4.10
9,000	6.55	7.55	10.10	12.50	14.60	23.90	25.00	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20
13,500	6.90	8.05	11.10	13.40	15.95	24.55	25.00	4.30	4.30	4.30	4.30	4.30	4.30	4.30
18,000	7.70	9.75	13.20	15.55	19.65	25.00	25.00	4.70	4.70	4.70	4.70	4.70	4.70	4.70
36,000	8.10	10.85	14.30	16.50	22.95	25.00	25.00	5.75	4.80	5.90	5.85	5.85	5.85	5.85
54,000	8.95	11.60	15.70	18.10	24.20	25.00	25.00	6.00	5.00	6.50	6.50	6.55	6.55	6.55
72,000	9.35	11.80	17.00	19.85	24.35	25.00	25.00	6.05	5.15	6.85	6.85	6.60	6.60	6.60
90,000	10.05	11.90	22.80	20.85	24.90	25.00	25.00	6.05	5.15	7.05	7.05	6.60	6.60	6.60
378,000	15.60	12.40	25.00	22.00	25.0	25.00	25.00	8.25	5.20	7.05	7.15	7.15	7.15	7.15
847,165	15.70	12.50	25.00	22.25	25.00	25.00	25.00	8.25	5.20	7.30	7.35	7.35	7.35	7.35
1,242,000	16.10	12.50	25.00	22.25	25.00	25.00	25.00	8.35	5.20	7.35	7.45	7.45	7.45	7.45
2,200,000														
과괴시 피로, 101% 연신, 100사이클/분, 비시표, 실온에서 시험, 180℃에서 15분 경화														
1	382,098	155446	106195	142066	89762	194773	109250	692186	131425	366569	415308	744755	>1M	>1M
2	348919	107814	105536	71838	117265	63778	111594	692914	299035	338539	293552	62931	>1M	>1M
3	393855	110177	53523	342040	53111	70859	17893	536780	168475	326686	543833	268469	>1M	>1M
4	357880	101538	62925	131567	58382	39272	82772	809775	411101	319488	557428	1032000	>1M	>1M
5	448392	81502	902147	236514	142532	96451	27533	737100	551878	263500	716738	1679504	>1M	>1M
6	554181	286427	166066	469875	282887	142961	25545	1358755	763175	349740	562505	1143315	>1M	>1M
7	569631	307435	161290	57740	276731	152161	76609	1797677	603086	435001	689249	1865972	>1M	>1M
8	562373	320560	130784	570482	567069	327414	110034	1504745	244402	504176	689401	673777	>1M	>1M
평균	452166	183862	211058	252765	198467	123459	70154	1016242	395447	362962	582377	937590	>1M	>1M
반올림(x 1000)	452	184	211	253	199	124	70	>1M	395	363	582	938	>1M	>1M
40℃ 및 25pphm O ₂ 에서 오존 정격-펄 루프														
균열, 인/균열 유효	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
시험 기간/인	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31
등급	타입	타입	타입	타입	타입	타입	타입	타입	타입	타입	타입	타입	타입	타입

[표 5c]

40℃ 및 25ppm O ₂ 에서	2A	2B	2C	2D	2E	2F	2G	2H	2I	2J	2K	2L	2M	2N
균열1, 일/균열 유형	17.4	0	0	0	0	0	0	7.4	0	0	0	0	0	0
균열2, 일/균열 유형	26.5	0	0	0	0	0	0	13.5	0	0	0	0	0	0
시험 기간/일	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31
동결, 일/균열 유형	불량	타월	타월	타월	타월	타월	타월	불량	타월	타월	타월	타월	타월	타월
설외 온도	10.1	24.6	0	0	0	0	0	4.2	10.1	24.1	24.1	24.1	24.1	24.1
균열1, 일/균열 유형	28.1/6	31.1/6	0	0	0	0	0	7.2/6	21.2	0	0	0	0	0
균열2, 일/균열 유형	0	0	0	0	0	0	0	10.3/6	38.3	0	0	0	0	0
균열3, 일/균열 유형	0	0	0	0	0	0	0	0	31.3/6	0	0	0	0	0
균열4, 일/균열 유형	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
시험 기간/일	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41
응답	양호	양호	타월	타월	타월	타월	타월	불량	불량	불량	양호	양호	양호	양호

상기 결과는 공중합체 2와의 블렌드가 EXXPRO 93-4와의 블렌드에 필적하거나 또는 이보다 조금 더 우수한 경화 특징, 보다 우수한 인장 특성, 필적할만한 경도, 실질적으로 우수한 굴곡 균열 전파 저항성, 우수한 파괴시 피로, 및 보다 우수한 정적 및 동적 내오존성을 가짐을 나타낸다.

실시예 3

다양한 브롬 함량, 공단량체 함량 및 분자량을 갖는 브롬화 이소부틸렌/파라-메틸스티렌 공중합체의 마스터 배치를 제조하였다. 공중합체는 하기 표 6에 기재된 특성을 가졌다.

[표 6]

합		
ER-시험 1	시험 2	
10.0	12.5	
렌. 0.96	0.84	
무니 점도(ML(1+8) 125℃)	39±5	46±5

표 7에 기재된 마스터 배치 구성성분 및 경화 첨가제를 블렌딩하여 시험 조성물을 혼합하였다. 1W, 1X 및 1Y 샘플에 대해 3가지 혼합 조건을 이용하였다. 1Z 샘플에 대해서는 2가지 혼합 조건을 사용하였다. 부덴(등록상표) 1207은 굿이어(Goodyear)로부터 구입한 상표 등록된 부타디엔 고무이다. 플렉손 641은 나프텐계 석유이다. 플렉손 815는 파라핀계 석유이다.

[표 7]

	1W	1X	1Y	1Z
마스터 배치(phr)				
EXXPRO 90-10	40.00			
시험 1		50.00		
시험 2			50.00	
부덴 1207	50.00	41.67	41.67	50.00
SMR	10.00	8.33	8.33	50.00
블랙 N330	55.00	40.00	40.00	
블랙 N660				50.00
플렉손 641		12.00	12.00	10.00
플렉손 815	12.00			
스트럭톨 40MS	5.00	4.00	4.00	
에스코레즈 1102	3.00	5.00	5.00	5.00
SP 1068	3.00	2.00	2.00	
6PPD				3.00
TMQ				1.00
수놀라이트(Sunolite) 240				3.00
경화 패키지(phr)				
스테아르산	1.00	0.50	0.50	2.00
아연 산화물	1.00	0.75	0.75	3.00
황	0.32	0.40	0.40	1.00
릴렉스(RYLEX) 3011	0.50	0.60	0.60	
MBTS	1.50	0.80	0.80	
DHT4A2	0.50			
TBBS				2.00
총 PHR	182.82	166.05	166.05	180.00

시험 조성물(1W 내지 1Z)을 경화 특징, 인장 강도, 굴곡 피로, 부착성 및 내오존성에 대해 시험하였다. 그 결과를 하기 표 8에 제시하였다.

[표 8]

특성	1W	1X	1Y	1Z
100℃에서 무니 점도 1+4	74	55	58	51
121℃에서 무니 그을림				
5MU, 분	23.4	30.7	30.2	30.7
10MU, 분	28.4	35.7	35.2	35.7
180℃, 0.5. 아크에서 MDR				
ML, dNm	1.88	1.00	1.18	1.48
MH, dNm	11.31	8.17	7.63	11.12
ts2, 분	1.45	1.89	1.88	1.31
t25, 분	1.57	1.83	1.75	1.39
t50, 분	2.14	2.35	2.30	1.68

t90, 분	3.50	4.49	4.38	2.26
피크 속도, dNm/분				
곡선 형태				
응력 변형, 비시효, 실온에서 시험, 180℃에서 경화				
경화 시간(분)	7.0	7.0	7.0	5.0
파단시 응력(MPa)	15.9	11.6	12.7	16.4
100% 응력(MPa)	1.9	1.5	1.4	1.3
300% 응력(MPa)	7.8	6.0	5.1	6.6
파단시 연신%	580	509	639	556
쇼어 A	54.0	45.0	43.0	46.0
672시간후 실외 굴곡(0=파손; 10=균열없음)	4	9	10	7
1,307,908사이클에서 천공된 데마티아 굴곡	12.75	16.10	8.15	7.40
파괴시 피로, 101% 연신, 100사이클/분, 비시효, 실온에서 시험	73,706	72,137	215,166	378,980
100℃에서 다이 B 인열	238	72	101	147
100℃에서 다이 C 인열	188	93	101	143
100℃에서 시험된 "카카스"로의 1" 스트립 부착				
평균 피크(1b)	91	93	115	118
표면 외관	T	P	P	P
100℃에서 시험된 "자체"로의 1" 스트립 부착				
평균 피크(1b)	69	100	127	112
표면 외관	T	P	P	P
동적 오존, 50pphm, 첫번째 균열까지 60% 신장(시간)	<24; <24	<48; <48	336에서 NC: 336	<48; <48

1X 및 1Y 블렌드는 1W 및 1Z 블렌드에 비하여 뛰어난 실외 굴곡 및 내오존성을 나타내었다. 시험 조성물 (1W 내지 1Z)은 타이어를 덧대기 위해(reside) 사용되었다. 시험은 내후성 및 내오존성을 측정하기 위해 타이어상에서 실시하였다. 그 결과를 표 9에 제시하였다.

[표 9]

특성	1W	1X	1Y	1Z
5% 편향, 18.550마일				
균열	없음	없음	없음	약간 있음
색상	양호	양호	양호	갈색 가루
10% 편향, 18.550마일				
균열	없음	없음	없음	약간 있음
색상	적당히 착색됨	양호	양호	갈색 가루
굴곡 오존 황 시험, 500시간, 10=균열없음, 0=파괴	6	8	10	6

1X 및 1Y 블렌드는 1W 및 1Z 블렌드보다 뛰어난 내후성 특징을 나타내었다. 1X 및 1Y 블렌드는 또한 1W 및 1Z 블렌드에 비해 뛰어난 내오존성을 나타내었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

이소올레핀, 파라-알킬스티렌 및 브로모알킬스티렌으로 이루어지고 스티렌계 물질 9.5 내지 20중량%와 브로모알킬스티렌 0.2 내지 1몰%를 포함하는 공중합체와 고무의 블렌드.

청구항 2

제 1항에 있어서,

공중합체가 전체 고무 100부당 35 내지 65중량부를 포함하는 블렌드.

청구항 3

제 1항에 있어서,

스티렌계 물질이 파라-알킬스티렌, 브롬화 파라-알킬스티렌, 알파-메틸스티렌, 브롬화 알파-메틸스티렌 또는 이들의 혼합물을 포함하는 블렌드.

청구항 4

제 1항에 있어서,

이소올레핀이 이소부틸렌이고 브로모알킬스티렌이 파라-브로모메틸스티렌인 블렌드.

청구항 5

제 1항에 있어서,

고무가 천연 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 폴리부타디엔 고무, 폴리이소프렌 고무 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 블렌드.

청구항 6

제 1항에 있어서,

공중합체가 스티렌계 물질 12 내지 17중량% 및 브로모알킬스티렌 0.4 내지 0.8몰%를 포함하는 블렌드.

청구항 7

천연 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 폴리부타디엔 고무, 폴리이소프렌 고무 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 고무 35 내지 65중량부와, 이소부틸렌, 파라-메틸스티렌 9.5 내지 20중량% 및 파라-브로모메틸스티렌 0.2 내지 1몰%의 공중합체 35 내지 65중량부의 블렌드.

청구항 8

제 7항에 있어서,

공중합체가 파라-메틸스티렌 12 내지 17중량% 및 파라-브로모메틸스티렌 0.4 내지 0.8몰%를 포함하는 블렌드.

청구항 9

제 1항의 블렌드를 포함하는 타이어 사이드월.

청구항 10

a) 제 1항의 블렌드를 포함하는 외층; 및 b) 고도로 불포화된 고무, 또는 불포화된 고무의 블렌드를 포함하는 내층을 포함하는 타이어 사이드월.

청구항 11

a) 이소올레핀과 파라-알킬스티렌의 공중합체, 및 불포화된 고무의 블렌드를 포함하는 외층; 및 b) 고도로 불포화된 고무, 또는 불포화된 고무의 블렌드를 임의로 포함하는 내층을 포함하고, 이때

공중합체가 방향족 단량체 9.5 내지 20중량%와 파라-브로모알킬스티렌 0.2 내지 1.0몰%를 포함하는 다층 타이어 사이드월.

청구항 12

제 1항에 있어서,

브로모알킬스티렌 및 파라-알킬스티렌의 양이 하기 수학적 식 1을 만족시키는 블렌드:

수학적 식 1

$$X = [1.91 - (0.094 \times Y)] \pm 0.1$$

상기 식에서,

"X"는 브로모알킬스티렌의 몰%이고,

"Y"는 파라알킬스티렌의 중량%(9.5 내지 20중량%의 한도내에 있음)이다.

청구항 13

제 12항에 있어서,

브로모알킬스티렌이 파라-브로모메틸스티렌이고 파라-알킬스티렌이 파라-메틸스티렌인 블렌드.

청구항 14

제 13항에 있어서,

파라-브로모메틸스티렌이 0.96몰%이고 파라-메틸스티렌이 10중량%인 블렌드.

청구항 15

제 13항에 있어서,

파라-브로모메틸스티렌이 0.84몰%이고 파라-메틸스티렌이 12.5중량%인 블렌드.