(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C08L 7/00
C08L 25/08
C08L 9/00
C08K 3/04

(11) 공개번호 특2003-0087645
(43) 공개일자 2003년11월14일

(21) 출원번호 10-2003-7012171
(22) 출원일자 2003년09월18일
번역문 제출일자 2003년09월18일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/03230
(87) 국제공개번호 WO 2002/74850
(86) 국제출원출원일자 2002년02월01일
(87) 국제공개일자 2002년09월26일

(30) 우선권주장 60/277,124 2001년03월19일 미국(US)

(71) 출원인 엑손모빌 케미칼 패턴츠 인코포레이티드
미국 텍사스 77520 베이타운 베이웨이 드라이브 5200

(72) 발명자 와델월터에이치
미국텍사스주77505파사데나오렌지트리드라이브4923

포울터로버트알
미국텍사스주77573리그시티슈가우드드라이브2820

(74) 대리인 김창세
장성구

심사청구 : 없음

(54) 높은 견인력 및 내마모성 탄성중합체 조성물

요약

본 발명은 제 1 고무 성분 및 탄성중합체 성분을 갖는 탄성중합체 조성물이다. 더욱 상세하게는, 하나의 실시태양에서 탄성중합체 조성물은 제 1 고무 성분으로서 천연 고무 50 내지 95phr, 탄성중합체 성분으로서 C_4 내지 C_7 이소올레핀과 p-알킬스티렌의 공중합체 5 내지 40phr, 및 제 2 고무 성분으로서 폴리부타디엔 0 내지 40phr을 갖는다. 하나의 실시태양에서, 공중합체는 이소부틸렌, p-메틸스티렌 및 p-브로모메틸스티렌의 삼원중합체를 포함하며, 이때 p-브로모메틸스티렌은 0.2 내지 3.0몰%로 존재한다. 또한, 조성물은 바람직하게는 카본 블랙을 함유한다. 조성물은 높은 DIN 마모 값 및 개선된 tan△ 값과 같은 개선된 동절기 마모 특성을 갖는 타이어 트레드 및 타이어 측벽에 유용하다. 조성물은 호스, 벨트, 진동방지 마운트 및 신발 바닥에서와 같이 높은 내습윤성 및 높은 내마모성이 바람직한 임의의 용도에도 또한 유용하다.

대표도

도 1

명세서

기술분야

본 발명은 기타 품목들 중 타이어 트레드 및 타이어 측벽에 유용한 탄성중합체 조성물에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 p-브로모메틸스티렌, p-메틸스티렌 및 이소부틸렌의 삼원중합체와, 천연 고무 및 폴리부타디엔 고무와 같은 고무 성분의 블렌드에 관한 것이다.

배경기술

타이어 산업에서 보다 낮은 비용 및 보다 높은 성능의 타이어 트레드 화합물에 대한 필요성이 계속되고 있다. 특히, 습윤 견인 조건 및 동절기 견인 조건 모두에서 사용하기에 충분한 다용도 타이어 트레드 조성물을 낮은 비용으로 제공하는 것이 바람직할 것이다. 타이어를 구성하는 다양한 성분을 변경시키는 것이 하나의 선택이지만, 다용도 습윤/동절기 타이어가 갖는 문제점은 여전히 해결되지 않고 있다.

타이어의 트레드는 전형적으로 고무 및 폴리부타디엔 탄성중합체의 블렌드로 이루어져 있으며, 이는 모두 합성 및 천연형이다. 천연 고무는 낮은 비용으로 인 해 바람직하지만, 종종 동적 특성을 희생시키기도 한다. 타이어 트레드 및 신발 바닥창과 같은 제품은 회전 저항, 사용 연한 및 비용을 유지하거나 개선시키면서 견인력의 예상치와 같은 동적 특성에서의 개선을 필요로 한다. 미국 특허 제 5,063,268 호에 나타나 있는 바와 같이, 이소올레핀, p-알킬스티렌 및 p-브로모알킬스티렌의 삼원중합체를 상대적으로 소량의 천연 고무 블렌드에 첨가하면 타이어 트레드의 습윤 견인력이 개선될 수 있지만, 트레드의 마모 수명이 감소될 수 있다는 것이 공지되어 있다. 미국 특허 제 4,012,344 호에는 천연 고무와 같은 고도의 불포화 고무와, 사이클로펜타디엔 5몰% 이상을 함유하는 이소부틸렌과 사이클로펜타디엔의 탄성중합체 공중합체의 블렌드를 갖는 타이어 트레드 조성물이 개시되어 있다. 천연 고무를 갖는 조성물의 기타 참고물로는 미국 특허 제 5,532,312 호, 미국 특허 제 5,621,048 호, 미국 특허 제 5,994,448 호, 미국 특허 제 6,197,885 호 및 독일 특허 제 197 31 051 호를 들 수 있다. 이소올레핀, p-알킬스티렌 및 p-브로모알킬스티렌의 삼원중합체 또는 공중합체와 함께 다량, 즉 50phr 이상의 천연 고무를 갖는 탄성중합체의 조성물은 개시되어 있지 않다.

타이어 트레드 조성물에서 천연 고무의 양이 많으면 동절기 견인력이 잠재적으로 개선될 수 있지만, 타이어의 기타 바람직한 특성이 저하될 수 있다. 내마모성을 유지하면서 동절기 견인력이 개선된 타이어 트레드를 위해 사용될 수 있는 저비용 조성물이 요구되고 있다. 본 발명은 타이어의 동절기(차가운 날씨) 견인력을 개선시키면서 습윤 견인력 특성 및 내마모성을 유지하는 타이어 트레드 및 측벽에 유용한 조성물을 제공함으로써 이러한 필요성을 충족시킨다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 샘플 조성물 1, 샘플 조성물 4, 샘플 조성물 5 및 샘플 조성물 6에 대한 온도의 함수로서의 tan△의 플럿이고,

도 2는 본 발명의 샘플 조성물 1, 샘플 조성물 2, 샘플 조성물 3, 샘플 조성물 6, 샘플 조성물 9 및 샘플 조성물 12에 대한 온도의 함수로서의 tan△의 플럿이고,

도 3은 본 발명의 샘플 조성물 3, 샘플 조성물 5, 샘플 조성물 10, 샘플 조성물 11 및 샘플 조성물 12에 대한 온도의 함수로서의 tan△의 플럿이다.

발명의 요약

본 발명은 하나 이상의 제 1 고무 성분 및 탄성중합체 성분을 갖는 탄성중합체 조성물이다. 바람직한 실시태양에서, 조성물은 또한 제 2 고무 성분을 함유한다. 더욱 상세하게는, 탄성중합체 조성물은 제 1 고무 성분으로서 천연 고무 50 내지 95phr, 탄성중합체 성분으로서 C_4 내지 C_7 이소올레핀과 p-알킬스티렌의 공중합체 5 내지 40phr 및 제 2 고무 성분으로서 폴리부타디엔 0 내지 40phr을 가질 수 있다. 하나의 실시태양에서, C_4 내지 C_7 이소올레핀과 p-알킬스티렌의 공중합체는 이소부틸렌, p-메틸스티렌 및 p-브로모메틸스티렌의 삼원중합체이며, 이때 p-브로모메틸스티렌은 0.2 내지 3.0몰%로 존재한다. 또한, 조성물은 바람직하게는 카본 블랙을 함유한다. 조성물은 높은 DIN 마모값 및 개선된 tan△ 값과 같은 개선된 특성을 갖는 타이어 트레드 및 타이어 측벽에 유용하다. 조성물은 호스, 벨트, 진동방지 마운트 및 신발 바닥에서와 같이 높은 내습윤성 및 높은 내마모성이 바람직한 임의의 용도에서도 또한 유용하다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 실시태양은 2개 이상의 성분, 즉 (1) 하나 이상의 탄성중합체 성분, 예를 들어 이소올레핀, p-메틸스티렌 및 브롬화 p-메틸스티렌(BIMS)의 삼원중합체, 및 (2) '제 1' 고무 성분으로서 천연 고무(NR)와 같은 하나 이상의 고무를 함유하는 탄성중합체 조성물을 포함한다. 바람직한 실시태양에서 폴리부타디엔 고무(BR)와 같은 '제 2' 고무 성분이 세 번째 성분으로서 존재할 수 있다. 또 다른 실시태양에서, 탄성중합체 조성물은 또한 카본 블랙을 갖는다. 고도의 내마모성이 요구되는 타이어 트레드, 타이어 측벽, 신발 바닥 및 기타 구성요소를 형성하는 것이 조성물의 최종 목적이다. 이하, 본 명세서에서 'phr'이란 용어는 당해 기술분야에서 통상적으로 사용되는 바와 같이 고무 100 당 부(parts per hundreds rubber)를 지칭한다. 탄성중합체, 제 1 고무 및 선택적으로 제 2 고무의 조성물은 하나의 실시태양에서 100phr에 대한 당량인 비율로 혼합될 수 있다.

탄성중합체 성분

탄성중합체 조성물은 하나 이상의 탄성중합체 성분을 함유한다. 탄성중합체 성분은 C_4 내지 C_7 이소올레핀과 p-알킬스티렌의 공중합체, 스티렌계 화합물, 폴리 우레탄 또는 이들의 블렌드일 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 탄성중합체 성분은 이소올레핀/p-알킬스티렌 공중합체이며, 이때 이소올레핀은 이소부틸렌이다. 또한, p-알킬스티렌은 바람직하게는 p-메틸스티렌이다. 다른 실시태양에서, 탄성중합체 성분은 미국 특허 제 5,162,445 호에 기술되어 있는 바와 같이 이소부틸렌, p-메틸스티렌 및 p-브로모메틸스티렌(BIMS)의 삼원중합체이다.

이러한 공중합체 또는 BIMS 삼원중합체는 하나의 실시태양에서는 탄성중합체 조성물의 5phr 이상을 구성하고, 다른 실시태양에서는 50phr 미만을 구성한다. 바람직하게는, BIMS는 하나의 실시태양에서는 탄성중합체 조성물의 5 내지 40phr로 존재하고, 다른 실시태양에서는 10 내지 40phr로 존재하고, 또 다른 실시태양에서는 10 내지 35phr로 존재하고, 또 다른 실시태양에서는 15 내지 30phr로 존재하고, 또 다른 실시태양에서는 10 내지 30phr로 존재하고, 또 다른 실시태양에서는 10 내지 25phr로 존재하며, 이때 바람직한 범위는 임의의 phr 상한과 임의의 phr 하한의 임의의 조합일 수 있다. 이러한 삼원중합체의 바람직한 시판용 제품의 예는 엑스프로(EXXPRO, 상표명) 탄성중합체(텍사스 주 휴스톤 소재의 엑손모빌 케미칼 캄파니(ExxonMobil Chemical Company))이다.

공중합체 및/또는 삼원중합체에서 p-알킬스티렌과 p-할로알킬스티렌의 상대적인 양은 광범위하게 변할 수 있다. 용도가 다르면 다른 제형이 요구될 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 공중합체 또는 삼원중합체는 공중합체 또는 삼원중합체의 총 중량에 대해 하나의 실시태양에서는 p-알킬스티렌 2 내지 20중량%를 갖고, 다른 실시태양에서는 3 내지 15중량%를 갖고, 또 다른 실시태양에서는 5 내지 10중량%를 가질 것이다. p-알킬스티렌은 바람직하게는 p-메틸스티렌이다. 또한, 본 발명의 삼원중합체는 단량체 단위의 총 몰수에 대해 하나의 실시태양에서는 p-브로모메틸스티렌과 같은 할로겐화 단량체의 0.20 내지 3.0몰%를 갖고, 또 다른 실시태양에서는 0.3 내지 2.5몰%를 갖고, 또 다른 실시태양에서는 5.0몰% 이하를 갖고, 또 다른 실시태양에서는 0.05몰% 이상을 가질 것이다.

특정한 제형에서, 소량의 p-브로모알킬스티렌 및/또는 p-알킬스티렌이 사용될 수 있다. 하나의 실시태양에서, p-알킬스티렌(바람직하게는, p-메틸스티렌)은 공중합체 또는 삼원중합체의 총 중량에 대해 공중합체 또는 삼원중합체의 5 내지 15중량%이다. 다른 실시태양에서, p-메틸스티렌은 공중합체 또는 삼원중합체의 5 내지 10중량%이다. 다른 실시태양에서, p-브로모메틸스티렌과 같은 할로겐화 화합물은 삼원중합체의 0.50 내지 2.0몰%이다. 또 다른 실시태양에서, 이는 삼원중합체의 0.5 내지 1.5몰%이다.

고무 성분

타이어 트레드 및/또는 측벽에 적합한 조성물은 상기에서 기술된 탄성중합체 성분과 함께 제 1 고무 성분을 함유한다. 탄성중합체 조성물의 제 1 고무 성분은 탄성중합체 조성물에 하나의 실시태양에서는 50 내지 95phr로 존재하고, 다른 실시태양에서는 50 내지 80phr로 존재하고, 또 다른 실시태양에서는 50 내지 70phr로 존재한다. 본 발명의 블렌드 조성물의 제 1 고무 성분은 천연 고무, 폴리이소프렌고무, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 폴리부타디엔 고무, 이소프렌 부타디엔 고무(IBR), 스티렌 이소프렌 부타디엔 고무(SIBR), 부틸 고무, 할로겐화 부틸 고무 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.

소위, '부틸 고무' 및 '할로겐화 부틸 고무'란 용어는 전형적으로 이소부틸렌 유도 단량체 단위와 이소프렌과 같은 다중올레핀 유도 단량체 단위의 공중합체이다. 부틸 고무는 할로겐화되어 클로로- 또는 브로모부틸 고무를 형성할 수 있다. 이들 고무는 당해 기술분야에서 통상적이고, 예를 들어 문헌[RUBBER TECHNOLOGY 284-321 (Maurice Morton ed., Chapman amp; Hall 1995) (1987)]에 기술되어 있다. 본 발명의 선택적인 실시태양에서, 부틸 및 할로겐화 부틸 고무는, 예를 들어 자동차 타이어 트레드 및 측벽을 제조하는데 사용되는 조성물에는 존재하지 않는다. '존재하지 않는'이란 용어는 이들 고무가 성분을 블렌딩하고/하거나 자동차 타이어 성분과 같은 최종 제품을 형성하는 공정의 임의의 부분 동안에 조성물에 첨가되지 않는다는 것을 의미한다. 따라서, 이 실시태양에서 제 1 고무 성분은 천연 고무, 폴리이소프렌 고무, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 폴리부타디엔 고무, 이소프렌 부타디엔 고무(IBR), 스티렌 이소프렌 부타디엔 고무(SIBR) 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.

존재하는 제 1 고무 성분의 실시태양은 천연 고무이다. 천연 고무는 문헌[RUBBER TECHNOLOGY, 179-208]에 수브라마니암(*Subramaniam*)에 의해 상세하게 기술되어 있다. 본 발명의 천연 고무의 바람직한 실시태양은 SMR CV, SMR 5, SMR 10, SMR 20 및 SMR 50과 같은 말레이시아산 고무 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 이때 천연 고무는 100℃에서의 무니 점도(Mooney viscosity)(ML 1+4)는 30 내지 120, 더욱 바람직하게는 40 내지 65이다. 본원에서 지칭된 무니 점도 시험은 ASTM D-1646에 따라 수행된다.

제 2 고무 성분은 또한 본 발명의 탄성중합체 조성물에 존재할 수도 있다. 제 2 고무는 하나의 실시태양에서는 0 이상으로 존재하고, 다른 실시태양에서는 50phr 미만의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 제 2 고무는 탄성중합체 조성물에 하나의 실시태양에서는 0 내지 40phr로 존재하고, 다른 실시태양에서는 1 내지 40phr로 존재하고, 또 다른 실시태양에서는 5 내지 35phr로 존재하고, 또 다른 실시태양에서는 10 내지 30phr로 존재한다. 제 2 고무 성분은 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 스티렌-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌-부타디엔 고무, 이소프렌-부타디엔 고무, 에틸렌-프로필렌 디엔(EPDM) 고무 및 고도의 시스-폴리부타디엔으로부터 선택된다. 본 발명에 유용한 제 2 고무의 몇몇 시판용 제품의 예는 나트신(NATSYN, 상표명)(굿이어 케미칼 캄파니(Goodyear Chemical Company)) 및 부덴(BUDEN E, 상표명) 1207 또는 BR 1207(굿이어 케미칼 캄파니)이다. 바람직한 제 2 고무 성분은 고도의 시스-폴리부타디엔(시스-BR)이다. '시스-폴리부타디엔' 또는 '고도의 시스-폴리부타디엔'이란 용어는 1,4-시스 폴리부타디엔이 사용되며, 이때 시스 성분의 양이 95% 이상임을 의미한다. 동시가황(covulcanization) 조성물에 사용된 고도의 시스-폴리부타디엔의 시판용 제품의 예는 부덴 1207이다.

충전제

탄성중합체 조성물은 탄산칼슘, 점토, 실리카, 활석, 이산화티탄 및 카본 블랙과 같은 하나 이상의 충전제를 가질 수 있다. 하나의 실시태양에서, 충전제는 카본 블랙 또는 개질된 카본 블랙이다. 다른 실시태양에서, 충전제는 카본 블랙과 실리카의 블렌드이다. 바람직한 충전제는 블렌드 10 내지 100phr, 더욱 바람직하게는 30 내지 80phr의 양으로 존재하는 보강 등급의 카본 블랙이다. 문헌[RUBBER TECHNOLOGY, 59-85]에 기술된 바와 같이, 카본 블랙의 유용한 등급은 N110 내지 N990의 범위이다. 더욱 바람직하게는, 예를 들어 타이어 트레드에 유용한 카본 블랙의 실시태양은 ASTM(D3037, D1510 및 D3765)에서 제공된 N229, N351, N339, N220, N234 및 N110이다. 예를 들어, 타이어의 측벽에 유용한 카본 블랙의 실시태양은 N330, N351, N550, N650, N660 및 N762이다.

가공 보조제

가공 보조제도 또한 본 발명의 조성물에 존재할 수도 있다. 가공 보조제로는 가소제, 점착제, 증량제, 화학적 조정제, 균질화제 및 해교제, 예를 들어 머캅탄, 석유 및 가황된 식물성 오일, 왁스, 수지, 로진 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 가공 보조제는 전형적으로 하나의 실시태양에서는 1 내지 70phr로 존재하고, 다른 실시태양에서는 5 내지 60phr로 존재하고, 또 다른 실시태양에서는 10 내지 50 phr로 존재한다. 몇몇 시판용 가공 보조제의 예는 선덱스(SUNDEX, 상표명)(선 케미칼스(Sun Chemicals)) 및 플렉손(FLEXON, 상표명)(엑손모빌 케미칼 캄파니)이다.

경화제 및 촉진제

본 발명에 따라 제조된 조성물은 전형적으로 고무 혼합물에 통상적으로 사용되는 기타 성분 및 첨가제, 예를 들어 유효량의 기타 변색되지 않는 가공 보조제, 변색시키지 않는 가공 보조제, 안료, 촉진제, 가교결합 및 경화제, 산화방지제, 오 존화방지제, 충전제, 및 나프텐계, 방향족계 또는 파라핀계 증량제 오일(증량제 오일의 존재가 필요한 경우)을 함유한다. 촉진제로는 아민, 구아니딘, 티오우레아, 티아졸, 티우람, 설펜아미드, 설펜이미드, 티오카바메이트, 크산테이트 등을 들 수 있다. 가교결합 및 경화제로는 황, 산화아연 및 지방산을 들 수 있다. 퍼옥사이드 경화 시스템이 또한 사용될 수도 있다.

일반적으로, 중합체 블렌드(예를 들어, 타이어를 제조하는데 사용되는 중합체 블렌드)는 가교결합된다. 가황된 고무 화합물의 물리적 성질, 성능 특성 및 내구성은 가황 반응 동안에 형성된 가교결합의 수(가교결합 밀도) 및 유형과 직접적으로 관련되어 있다는 것이 공지되어 있다(예를 들어, 문헌[Helt et al., *The Post Vulcanization Stabilization for NR* in Rubber World, 18-23 (1991)] 참조). 일반적으로, 중합체 블렌드는 경화성 분자, 예를 들어 황, 산화금속, 유기금속 화합물, 라디칼 개시제 등을 첨가하고, 이어 가열함으로써 가교결합될 수 있다. 특히, 하기 산화금속이 본 발명에서 작용할 일반적인 경화제이다: ZnO, CaO, MgO, Al_2O_3, CrO_3, FeO, Fe_2O_3 및 NiO. 이들 산화금속은 상응하는 금속 스테아레이트 착체와 함께, 또는 스테아르산과 함께, 및 황 화합물 또는 알킬퍼옥시 화합물과 함께 사용될 수 있다(또한, 문헌[*Formulation Design and Curing Characteristics of NBR Mixes for Seals* , RUBBER WORLD 25-30 (1993)] 참조). 이 방법은 촉진될 수 있고, 탄성중합체 블렌드의 가황에 종종 사용된다.

경화 공정의 촉진은 조성물에 일정량의 촉진제, 종종 유기 화합물을 첨가함 으로써 달성된다. 천연 고무의 촉진된 가황 메카니즘은 경화제, 촉진제, 활성화제 및 중합체들 사이의 복잡한 상호작용을 포함한다. 이상적으로, 모든 이용가능한 경화제는 2개의 중합체 쇄를 서로 연결시키고 중합체 매트릭스의 전체 강도를 증대시키는 효과적인 가교결합의

형성에 소모된다. 수많은 촉진제가 당해 기술분야에 공지되어 있고, 이들의 예로는 스테아르산, 디페닐 구아니딘(DPG), 테트라메틸티우람 디설파이드(TMTD), 4,4'-디티오디모르폴린(DTDM), 테트라부틸티우람 디설파이드(TBTD), 벤조티아질 디설파이드(MBTS), 헥사메틸렌-1,6-비스티오설페이트 이나트륨 염 이수화물(플렉시스(Flexsys)에 의해 두라링크(DURALINK, 상표명) HTS로서 시판됨), 2-(모르폴리노티오) 벤조티아졸(MBS 또는 MOR), 90% MOR과 10% MBTS의 블렌드(MOR 90), N-3급 부틸-2-벤조티아졸 설펜아미드(TBBS) 및 N-옥시디에틸렌 티오카바밀-N-옥시디에틸렌 설폰아미드(OTOS), 아연 2-에틸 헥사노에이트(ZEH), N,N'-디에틸티오우레아(티오우레아)(알.티. 반데르빌트(R.T. Vanderbilt)에 의해 시판됨)를 들 수 있지만 이에 한정되지 않는다.

본 발명은 C_4 내지 C_7 이소올레핀과 p-알킬스티렌의 공중합체, 천연 고무, 및 선택적으로 가공 보조제 및 커플링제를 포함하는 개선된 탄성중합체 조성물을 제공한다. 조성물의 특정한 물리적 특성을 개선시키기 위해, 제 2 고무 성분도 또한 존재할 수 있다. 이들 조성물은 개선된 내마모성, 감소된 컷 그로쓰(cut growth), 개선된 접착성, 감소된 열 빌드업성, 및 수송 차량용 '런-플랫(run-flat)' 타이어 및 엔진 마운트에서 경험하는 것과 같은 가혹한 열 빌드-업(heat build-up) 조건 동안의 기계적 성질의 보유를 비롯한 개선된 특성을 나타낸다. 따라서, 본 발명의 조성물은 호스, 진동방지 마운트, 신발 바닥 및 기타 제품뿐만 아니라 자동차 타이어 측벽 및 타이어 트레드에 유용하다.

탄성중합체 조성물의 하나의 실시태양은 천연 고무 50 내지 95phr, C_4 내지 C_7 이소올레핀과 p-알킬스티렌의 공중합체 5 내지 40phr 및 폴리부타디엔 0 내지 40phr을 포함한다. 다른 실시태양에서, 공중합체는 또한 p-브로모메틸스티렌 단량체 유도 단위를 함유하여 삼원중합체를 형성하며, 이때 p-브로모메틸스티렌은 삼원중합체에 대해 0.2 내지 3.0몰%로 존재한다. 또 다른 실시태양에서, 조성물은 카본 블랙을 함유한다.

천연 고무는 다른 실시태양에서는 50 내지 80phr로 존재하고, 또 다른 실시태양에서는 50 내지 70phr로 존재하지만, 폴리부타디엔은 다른 실시태양에서는 5 내지 35phr로 존재하고, 또 다른 실시태양에서는 10 내지 30phr로 존재한다. 추가의 실시태양에서 폴리부타디엔은 고도의 시스-폴리부타디엔이다. 또한, C_4 내지 C_7 이소올레핀과 p-알킬스티렌의 공중합체는 조성물의 하나의 실시태양에서 10 내지 35phr로 존재한다.

다른 실시태양에서, 조성물은 또한 산화금속과 같은 하나 이상의 경화제 및 스테아르산 또는 당해 기술분야에 통상적인 기타 지방산과 같은 유기산을 함유하고, 다른 실시태양에서는 황 원소를 함유할 수 있다. 경화제 또는 경화제들은 하나의 실시태양에서 0.1 내지 10phr로 존재할 수 있다. 가열 또는 당해 기술분야에 공지된 기타 적합한 방법으로, 조성물은 경화되어 하나의 실시태양에서는 타이어 트레드를 형성하고, 또 다른 실시태양에서는 타이어 측벽을 형성할 수 있다.

선택적인 실시태양에서, 본 발명의 조성물은 본질적으로 천연 고무 50 내지 95phr, C_4 내지 C_7 이소올레핀과 p-알킬스티렌의 공중합체 5 내지 40phr 및 폴리부타디엔 0 내지 40phr로 이루어져 있다. 다른 실시태양에서, 공중합체는 또한 p-브로모메틸스티렌 단량체 유도 단위를 함유하여 삼원중합체를 형성하며, 이때 p-브로모메틸스티렌은 삼원중합체에 대해 0.2 내지 3.0몰%로 존재한다. 또 다른 실시태양에서, 조성물은 카본 블랙을 함유한다.

선택적인 실시태양에서, 본 발명의 조성물은 본질적으로 천연 고무 50 내지 95phr, C_4 내지 C_7 이소올레핀, p-알킬스티렌 및 p-브로모알킬스티렌의 삼원중합체 5 내지 40phr, 폴리부타디엔 0 내지 40phr, 충전제 및 경화제로 이루어져 있다. p-브로모메틸스티렌은 삼원중합체에 대해 0.2 내지 3.0몰%로 존재할 수 있다. 충전제는 바람직하게는 카본 블랙, 또는 실리카와 카본 블랙의 블렌드이다.

본 발명의 다른 실시태양으로는 천연 고무 50 내지 80phr, C_4 내지 C_7 이소올레핀, p-메틸스티렌 및 p-브로모메틸스티렌의 삼원중합체 20 내지 40phr, 고도의 시스-폴리부타디엔 5 내지 30phr, 및 카본 블랙 및 실리카로부터 선택된 충전제를 포함하는 경화된 탄성중합체 조성물로부터 형성된 자동차 타이어 트레드 또는 타이어 측벽을 들 수 있으며, 이때 경화된 조성물은 DIN 마모율이 하나의 실시태양에서는 130 이하이고, 다른 실시태양에서는 110 이상이고, -30℃에서의 tan△가 다른 실시태양에서는 0.70 이하이고, 다른 실시태양에서는 0.40 이상이다.

당해 분야의 숙련자에게 공지된 통상적인 수단에 의해 단일 단계 또는 단계별로 물질을 혼합하였다. 예를 들어, 본 발명의 탄성중합체는 단일 단계에서 가공될 수 있다. 하나의 실시태양에서, 카본 블랙은 산화아연, 및 기타 경화 활성화제 및 촉진제와는 다른 단계에서 첨가된다. 다른 실시태양에서, 카본 블랙을 탄성중합체 조성물과 함께 가공한 후, 산화방지제, 오존화방지제 및 가공 물질을 하나의 단계에서 첨가하고, 산화아연을 최종 단계에서 첨가하여 화합물 모듈러스를 최대화한다. 따라서, 2개 및 3개(또는, 그 이상) 단계의 가공 순서가 바람직하다. 추가의 단계는 충전제 및 가공 보조제의 점진적인 첨가를 포함할 수 있다.

조성물은 임의의 통상적인 가황 공정에 따라 이들을 가열 또는 방사선에 노출시킴으로써 가황될 수 있다. 전형적으로, 가황은 하나의 실시태양에서는 약 100 내지 약 250℃의 온도에서 수행하고, 및 다른 실시태양에서는 150℃ 내지 200℃ 범위의 온도에서 수행하되, 수행 시간은 약 1 내지 150분이다.

타이어 트레드와 같은 제품에 적합한 탄성중합체 조성물은, 예를 들어 니딩(kneading), 롤러 밀링(roller milling), 압출기 혼합(extruder mixing), 내부 혼합(예를 들어, 밴버리(Banbury, 상표명) 혼합기를 사용하여) 등을 비롯한 통상적인 혼합법을 사용함으로써 제조될 수 있다. 혼합 순서 및 이용된 온도는 고무 합성에서의 숙련자에게 공지되어 있으며, 과도한 열 빌드 업없이 고무 매트릭스중의 충전제, 활성화제 및 경화제를 분산시키는 것이 목적이다. 유용한 혼합 절차는 밴버리 혼합기를 이용하되, 이때 탄성중합체 성분, 카본 블랙 및 기타 성분을 목적하 는 시간 동안 또는 특정한 온도로 혼합하여 성분의 적절한 분산을 달성한다.

본 발명의 최종 경화된 탄성중합체 조성물은, 예를 들어 무니 점도, DIN 마모 값 및 tan△ 값과 같은 몇몇 특성으로 특징화될 수 있다. 조성물의 하나의 실시태양에서, 조성물의 무니 점도는 40 내지 80 범위이다. 다른 실시태양에서, 경화된 조성물의 -60℃에서의 tan△ 값이 0.30 내지 0.50이고, 다른 실시태양에서는 0.25 내지 0.45이고, 또 다른 실시태양에서는 0.2 초과이고, 최종적으로 또 다른 실시태양에서는 0.2 내지 0.5 범위이다. -30℃에서의 tan△ 값은 다른 실시태양에서는 0.40 내지 0.60이고, 또 다른 실시태양에서는 0.60 이하이고, 또 다른 실시태양에서는 0.65 이하이고, 또 다른 실시태양에서는 0.70 이하의 범위이다. 0℃에서의 tan△ 값은 또 다른 실시태양에서는 0.20 내지 0.30이고, 또 다른 실시태양에서는 0.30 이하이고, 또 다른 실시태양에서는 0.35 이하이고, 또 다른 실시태양에서는 0.40 이하의 범위이다.

또한, 경화된 조성물은 하나의 실시태양에서는 100초과의 DIN 마모율을 갖고, 다른 실시태양에서는 110 초과의 DIN 마모율을 갖고, 다른 실시태양에서는 115 초과의 DIN 마모율을 갖고, 다른 실시태양에서는 150 미만의 DIN 마모율을 갖고, 다른 실시태양에서는 130 미만의 DIN 마모율을 갖고, 다른 실시태양에서는 125 미만의 DIN 마모율을 가질 수 있으며, 이때 바람직한 실시태양은 DIN 마모율의 임의의 하한과 함께 임의의 상한을 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 경화된 조성물에 대한 DIN 마모율의 하나의 바람직한 범위는 100 내지 150이고, 다른 실시태양에서는 100 내지 130이고, 또 다른 실시태양에서는 110 내지 150이고, 또 다른 실시태양에서는 115 내지 140일 수 있다. 최종 경화된 탄성중합체 조성물은 BIMS 및 폴리부타디엔을 함유하지 않은 천연 고무의 조성물에 비해 -20 내지 -40℃의 개선된 tan△ 값을 가지며, 이때 개선은 이들 범위에서 tan△ 값의 증가치로서, 이는 타이어 트레드의 동절기 견인력 특성의 예측치로서 사용될 수 있다.

본 발명의 탄성중합체 조성물은 고무 타이어, 예를 들어 승객용 자동차 타이어, 트럭 타이어, 모터사이클 타이어 등과 같은 자동차류 타이어의 임의의 유형을 위한 트레드를 제조하는데 사용될 수 있다. 타이어는 전형적으로 트레드 부분 및 측벽을 갖는 외부 표면을 포함한다. 본 발명의 조성물은 트레드 부분 또는 측벽의 적어도 일부를 제조하는데 사용될 수 있다. 트레드 부분을 비롯한 타이어는 임의의 통상적인 방법에 의해 제조될 수 있다. 탄성중합체 조성물은 진동 마운트, 신발 바닥, 호스, 벨트, 유리 닦개 및 기타 공학적 탄성중합체 제품에서와 같이 높은 내습윤성 및/또는 높은 내마모성이 요구되는 임의의 용도에도 또한 유용하다. 본 발명의 조성물로부터 제조될 수 있는 이들 및 기타 유용한 제품은, 예를 들어 문헌[THE VANDERBILT RUBBER HANDBOOK 595-772(Robert F. Ohm ed., 알.티. 반데르빌트 캄파니 인코포레이티드, 1990)]에 개시되어 있으며, 여기에 승객용 타이어 측벽, 트레드, 트럭 트레드 및 카커스(carcass)에 적합한 제형의 예가 개시되어 있다.

시험 방법

경화 특성은 지시된 온도 및 0.5 ° 아크에서 MDR 2000을 사용하여 측정하였다. 시편을 지시된 온도, 전형적으로 150 내지 160℃에서 T90+적절한 몰드 래그에 상응하는 시간(분) 동안 경화시켰다. 가능한 경우, 표준 ASTM 시험을 사용하여 경화된 화합물의 물리적 특성을 측정하였다. 응력/변형 특성(인장 강도, 파단 신율, 모듈러스 값, 파단 에너지)은 인스트론(Instron) 4202 또는 인스트론 4204를 이용하여 실온에서 측정하였다. 쇼어(Shore) A 경도는 즈위크 듀로마틱(Zwick Duromatic)을 사용하여 실온에서 측정하였다. 마모 손실은 회전 샘플 지지체(5N 계수 천칭) 및 회전 드럼이 장착된 APH-40 마모 시험기를 사용하여 실온에서 중량 차이에 의해 측정하였다. 중량 손실은 표준 DIN 화합물의 값에 연동되는데, 이때 낮은 손실은 높은 DIN 내마모율을 나타낸다. 중량 손실은 5%의 오차로 측정할 수 있다.

온도 의존성(-80 내지 60℃) 동적 특성(E *, E', E' 및 tan△)은 레오메트릭스(Rheometrics) ARES를 사용하여 수득하였다. 직사각형 비틀림 샘플 외형은 1Hz 및 2% 변형률에서 시험하였다. 시험실용 동적 시험에서 -10 내지 10℃ 범위에서 측정된 E' 또는 tan△ 값은 카본 블랙 충전된 BR/sSBR(스티렌-부타디엔 고무) 화합물에 대한 타이어 습윤 견인력의 예측치로서 사용될 수 있다. tan△ 값은 온도를 ±1℃의 오차로 측정하면서 ±5%의 오차로 측정하였다.

실시예

다양한 조성물의 예 및 본 발명의 조성물을 형성하는 방법은 다음과 같다. 하기 실시예는 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니라, 단지 본 발명을 설명하기 위 한 것이다.

표 1에 나타나 있는 바와 같이, 샘플 1 내지 샘플 12는 통상적인 혼합법에 의해 제조된 마스터 배치 탄성중합체 조성물이다. 탄성중합체 성분은 7.5±1중량%의 p-메틸스티렌 함량, 1.2±0.1몰%의 p-브로모메틸스티렌(몰%) 함량 및

45±5의 무니 점도(ML(1+8) 125℃)를 갖는 엑스프로 3745 등급(엑손모빌 케미칼 캄파니)이다. 제 2 고무 성분은 부덴 1207(굿이어 케미칼 캄파니)로서 시판되는 고도의 시스-폴리부타디엔이다. 제 1 고무 성분은 SMR20 천연 고무이다.

표 2에 나타나 있는 바와 같은 나머지 성분은 카본 블랙 N234(하위크 케미칼 캄파니(Harwick Chemical Company)), 선덱스 8125(선 케미칼 캄파니), 혼합시 보조하는 가공 오일, 스테아르산(위트코 케미칼 캄파니(Witco Chemical Company)), 산토플렉스(SANTOFLEX, 상표명) 13(N-1,3-디메틸부틸-N'-페닐-p-페닐렌 디아민, 플렉시스 케미칼 캄파니(Flexsys Chemical Company)), 아게라이트(Agerite, 상표명) 수지 D(알.티. 반데르빌트 캄파니), 카독스(KADOX, 상표명) 930C(산화아연, 미합중국 징크 코포레이션(Zinc Corporation of America)), 황(선벨트 케미칼스(Sunbelt Chemicals)) 및 TBBS(N-3급 부틸-2-벤조티아졸-설펜아미드, 플렉시스 케미칼 캄파니)이다.

당해 기술분야의 숙련자에게 공지된 통상적인 수단에 의해 물질을 3 단계로 혼합하였다. 하나의 실시태양에서, 카본 블랙을 산화아연, 및 기타 활성화제 및 촉진제와는 다른 단계에서 첨가한다. 보다 바람직한 실시태양에서, 카본 블랙을 고무와 함께 가공한 후의 단계에서 산화방지제, 오존화방지제 및 가공 물질을 첨가 하고, 산화아연을 최종 단계에서 첨가한다. 따라서, 3개(또는, 그 이상) 단계의 가공 순서가 바람직하다. 추가의 단계는 충전제 및 가공 보조제의 점진적인 첨가를 포함할 수 있다.

시험 조성물은 경화 특성, 경도 및 인장 특성에 대해 시험하였다. 여기서 및 명세서 전체에서 사용된 'MH-ML' 값은 각각 '최대 토크'에서 '최소 토크'를 뺀 것을 지칭한다. 'MS' 값은 무니 스코치(Mooney scorch) 값이고, 'ML(1+4)' 값은 무니 점도 값이다. 'T' 값은 경화 시간(분)이고, 'Ts'는 스코치 시간이다. 그 결과는 표 3 내지 표 6에 나타나 있다.

샘플 4 내지 샘플 12는 대조 샘플 1 내지 대조 샘플 3과 비교된다. 샘플 9, 샘플 11 및 샘플 12는 대조 샘플에 비해 특히 바람직한 특성을 예시한다. 특히, 예를 들어 타이어 트레드에서 차가운 기후 견인력을 개선시키기 위해, -30℃에서의 tan△를 증가시키고 -60℃에서의 tan△를 감소시키면서, 표 3에 나타나 있는 바와 같이 DIN 마모 값을 약 100 내지 130으로 유지하는 것이 유리하다. 이러한 경향은 도 1 내지 도 3의 대조 샘플 1 내지 대조 샘플 3을 샘플 9, 샘플 11 및 샘플 12와 비교할 때 실제로 명백해 지며, 이때 tan△ 값은 플럿의 -20 내지 -40℃ 영역에서 유리하게 증가하고, tan△ 값은 -60℃ 영역 주변에서 유리하게 감소한다. -20 내지 -40℃에서 증가된 tan△ 값이 타이어에 비해 보다 우수한 차가운 기후 견인력을 나타내도록 당해 기술분야에 공지되어 있다.

더욱 상세하게는, 샘플 1은 대조 화합물이다. 샘플 2 및 샘플 3은 폴리부타 디엔의 다양한 양을 함유하지만, 탄성중합체 성분 및 C_4 내지 C_7 이소올레핀, p-알킬스티렌 및 p-브로모알킬스티렌(BIMS)의 삼원중합체를 함유하지 않는다. 대조 샘플 1에 비해, 폴리부타디엔이 증가함에 따라 내마모 값은 증가하지만, -60℃에서의 tan△ 값은 증가하고, -30℃에서의 tan△ 값은 감소한다. 샘플 4, 샘플 5 및 샘플 6은 탄성중합체 성분(BIMS)을 다양한 phr로 함유하지만, 제 2 고무 성분을 함유하지 않는다. 대조 샘플 1과 비교시, BIMS가 증가함에 따라 -60℃에서의 tan△ 값은 감소하고, -30℃에서의 tan△ 값은 증가하지만, BIMS가 증가함에 따라 내마모 값은 감소한다.

샘플 7, 샘플 8, 샘플 9, 샘플 10, 샘플 11 및 샘플 12는 BIMS 탄성중합체 성분을 다양한 양으로 함유하고, 또한 제 2 고무 폴리부타디엔을 다양한 양으로 함유한다. 조성물 8, 조성물 9 및 조성물 12의 경우, 대조 샘플 1에 비해 내마모 값은 높고, -60℃에서의 tan△ 값은 같거나 낮고, -30℃에서의 tan△ 값은 높다. 조성물 10, 조성물 11 및 조성물 12의 경우, 샘플 2에 비해 내마모 값은 같거나 높고, -60℃에서의 tan△ 값은 같거나 낮고, -30℃에서의 tan△ 값은 높다. 또한, 샘플 7, 샘플 8, 샘플 9, 샘플 10, 샘플 11 및 샘플 12의 경우 샘플 3에 비해 -60℃에서의 tan△ 값은 낮고, -30℃에서의 tan△ 값은 높다.

본 발명이 특정한 실시태양을 참조하여 예시되고 기술되어 있지만, 이들의 실시태양을 제한하기 위함이 아니라 설명하기 위한 것으로, 본원에 기술된 특정한 실시태양의 기타 변경 및 변형은 모두가 본 발명의 의도된 진의 및 범주내에 있는 것으로 당해 기술분야의 숙련자에게 자명할 것이다. 따라서, 본 발명은 본원에 기술된 특정한 실시태양에 대한 범주 및 효과에 한정되지 않거나, 본 발명에 의해 당해 기술분야에서의 발전이 증진되는 정도와 일치하지 않는 것은 아니다.

모든 선행 참고물은 이러한 인용이 허용되는 모든 권한을 위해 본원에서 전적으로 참고로 인용된다. 또한, 시험 절차를 비롯한 본원에서 인용된 모든 참고물은 이러한 인용이 허용되는 모든 권한을 위해 본원에서 전적으로 참고로 인용된다.

[표 1]

성분	샘플

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
BIMS	0	0	0	10	20	30	10	20	30	10	20	30
고도의 시스-폴리부타디엔	0	10	20	0	0	0	10	10	10	20	20	20
천연 고무	100	90	80	90	80	70	80	70	60	70	60	50

[표 2]

성분	phr
카본 블랙, N234	60
선덱스 8125(가공 보조제)	30
스테아르산	1
산토플렉스 13(산화방지제)	1.5
아게라이트 수지 D(산화방지제)	1
카독스 930(산화아연)	1
황	1
TBBS	1.5

[표 3]

특성	1	2	3
경화 특성			
135℃에서의 무니 스코치, t10	15.3	15.8	16.2
MH-ML	10.3	11.1	11.1
ts2	2.9	3.0	3.3
t50	3.3	3.5	3.8
t90	4.3	4.6	5.0
기계적 특성			
경도 쇼어 A	59	57	52
마모율	97	114	129
100% 모듈러스(MPa)	1.6	1.7	1.7
300% 모듈러스(MPa)	8.9	8.9	8.6
인장력(MPa)	20.8	21.2	22.4
% 신율	528	540	554
동적 특성			
-60℃에서의 tan△	0.42	0.46	0.49
-30℃에서의 E^*×10(MPa)	18.66	13.57	17.61
-30℃에서의 1/E(MPa)	0.0536	0.0737	0.0568
-30℃에서의 tan△	0.37	0.36	0.31

0°C에서의 E'(MPa)	2.00	1.62	2.03
0°C에서의 tan△	0.23	0.22	0.21
60°C에서의 E * (MPa)	5.12	4.55	6.35
60°C에서의 tan△	0.15	0.15	0.13

[표 4]

특성	4	5	6
경화 특성			
135°C에서의 무니 스코치, t10	16.9	20.0	20.7
MH-ML	9.4	8.7	7.8
ts2	3.3	3.4	3.7
t50	3.8	4.0	4.2
t90	5.1	5.4	5.9
기계적 특성			
경도 쇼어 A	58	58	59
마모율	91	87	84
100% 모듈러스(MPa)	1.7	2.0	2.3
300% 모듈러스(MPa)	8.2	8.3	8.6
인장력(MPa)	20.4	18.1	15.9
% 신율	552	538	494
동적 특성			
-60°C에서의 tan△	0.37	0.35	0.34
-30°C에서의 E *×10(MPa)	19.23	26.67	24.37
-30°C에서의 1/E(MPa)	0.052	0.0375	0.041
-30°C에서의 tan△	0.43	0.48	0.60
0°C에서의 E'(MPa)	1.91	2.33	1.70
0°C에서의 tan△	0.24	0.26	0.24
60°C에서의 E * (MPa)	4.37	4.46	4.12
60°C에서의 tan△	0.15	0.15	0.10

[표 5]

특성	7	8	9
경화 특성			
135°C에서의 무니 스코치, t10	18.4	20.4	21.0
MH-ML	10.1	9.3	8.5
ts2	3.4	3.7	3.9

t50	3.9	4.4	4.6
t90	5.3	6.0	6.5
기계적 특성			
경도 쇼어 A	57	55	57
마모율	105	100	105
100% 모듈러스(MPa)	1.7	2.1	2.7
300% 모듈러스(MPa)	8.7	8.8	9.6
인장력(MPa)	20.6	19.2	17.8
% 신율	552	535	495
동적 특성			
-60℃에서의 tan△	0.44	0.42	0.36
-30℃에서의 E * ×10(MPa)	18.79	20.74	24.16
-30℃에서의 1/E(MPa)	0.053	0.0482	0.0414
-30℃에서의 tan△	0.39	0.49	0.56
0℃에서의 E'(MPa)	2.00	1.99	1.92
0℃에서의 tan△	0.23	0.27	0.26
60℃에서의 E * (MPa)	5.12	4.05	3.97
60℃에서의 tan△	0.14	0.16	0.14

[표 6]

특성	10	11	12
경화 특성			
135℃에서의 무니 스코치, t10	18.3	21.7	19.7
MH-ML	10.3	9.5	8.6
ts2	3.6	3.9	3.9
t50	4.1	4.7	4.6
t90	5.7	6.6	7.0
기계적 특성			
경도 쇼어 A	60	60	60
마모율	121	115	115
100% 모듈러스(MPa)	1.9	1.9	2.7
300% 모듈러스(MPa)	8.5	8.6	10.4
인장력(MPa)	19.7	18.9	17.4
% 신율	558	547	470
동적 특성			
-60℃에서의 tan△	0.48	0.47	0.41
-30℃에서의 E * ×10(MPa)	16.68	17.38	22.18
-30℃에서의 1/E(MPa)	0.0599	0.0575	0.0451
-30℃에서의 tan△	0.39	0.48	0.55
0℃에서의 E'(MPa)	1.77	1.68	1.71

0℃에서의 tan△	0.22	0.23	0.24
60℃에서의 E * (MPa)	5.10	4.41	4.13
60℃에서의 tan△	0.13	0.13	0.11

(57) 청구의 범위

청구항 1.
천연 고무 50 내지 95phr, C_4 내지 C_7 이소올레핀과 p-알킬스티렌의 공중합체 5 내지 40phr 및 폴리부탄디엔 0 내지 40phr을 포함하는 탄성중합체 조성물.

청구항 2.
제 1 항에 있어서,

공중합체가 추가로 p-브로모메틸스티렌 단량체 유도 단위를 포함하여 삼원중합체를 형성하되, p-브로모메틸스티렌이 삼원중합체에 대해 0.2 내지 3.0몰%로 존재하는 탄성중합체 조성물.

청구항 3.
제 1 항에 있어서,

카본 블랙을 추가로 포함하는 탄성중합체 조성물.

청구항 4.
제 1 항에 있어서,

천연 고무가 50 내지 80phr로 존재하는 탄성중합체 조성물.

청구항 5.
제 1 항에 있어서,

천연 고무가 50 내지 70phr로 존재하는 탄성중합체 조성물.

청구항 6.
제 1 항에 있어서,

폴리부탄디엔이 5 내지 35phr로 존재하는 탄성중합체 조성물.

청구항 7.
제 1 항에 있어서,

부틸 고무 및 할로겐화 부틸 고무가 존재하지 않는 탄성중합체 조성물.

청구항 8.
제 1 항에 있어서,

폴리부탄디엔이 고도의 시스-폴리부탄디엔인 탄성중합체 조성물.

청구항 9.
제 1 항에 있어서,

C_4 내지 C_7 이소올레핀과 p-알킬스티렌의 공중합체가 10 내지 35phr로 존재하는 탄성중합체 조성물.

청구항 10.

제 1 항에 있어서,

경화제를 추가로 포함하는 탄성중합체 조성물.

청구항 11.
제 1 항에 있어서,

타이어 트레드로 성형되는 탄성중합체 조성물.

청구항 12.
제 1 항에 있어서,

타이어 측벽으로 성형되는 탄성중합체 조성물.

청구항 13.
천연 고무 50 내지 95phr, C_4 내지 C_7 이소올레핀과 p-알킬스티렌의 공중합체 5 내지 40phr 및 폴리부탄디엔 1 내지 40phr을 포함하는 경화된 탄성중합체 조성물.

청구항 14.
제 13 항에 있어서,

공중합체가 추가로 p-브로모메틸스티렌 단량체 유도 단위를 포함하여 삼원중합체를 형성하되, p-브로모메틸스티렌이 삼원중합체에 대해 0.2 내지 3.0몰%로 존재하는 경화된 탄성중합체 조성물.

청구항 15.
제 13 항에 있어서,

카본 블랙을 추가로 포함하는 경화된 탄성중합체 조성물.

청구항 16.
제 13 항에 있어서,

천연 고무가 50 내지 80phr로 존재하는 경화된 탄성중합체 조성물.

청구항 17.
제 13 항에 있어서,

천연 고무가 50 내지 70phr로 존재하는 경화된 탄성중합체 조성물.

청구항 18.
제 13 항에 있어서,

폴리부탄디엔이 5 내지 35phr로 존재하는 경화된 탄성중합체 조성물.

청구항 19.
제 13 항에 있어서,

폴리부탄디엔이 10 내지 30phr로 존재하는 경화된 탄성중합체 조성물.

청구항 20.
제 13 항에 있어서,

폴리부타디엔이 고도의 시스-폴리부탄디엔인 경화된 탄성중합체 조성물.

청구항 21.
제 13 항에 있어서,

C_4 내지 C_7 이소올레핀과 p-알킬스티렌의 공중합체가 10 내지 35phr로 존재하는 경화된 탄성중합체 조성물.

청구항 22.
제 13 항에 있어서,

경화제를 추가로 포함하는 경화된 탄성중합체 조성물.

청구항 23.
제 13 항에 있어서,

타이어 트레드인 경화된 탄성중합체 조성물.

청구항 24.
제 13 항에 있어서,

타이어 측벽인 경화된 탄성중합체 조성물.

청구항 25.
제 13 항에 있어서,

-60℃에서의 tan△가 0.30 내지 0.50 범위인 경화된 탄성중합체 조성물.

청구항 26.
제 13 항에 있어서,

-30℃에서의 tan△가 0.40 내지 0.6 범위인 경화된 탄성중합체 조성물.

청구항 27.
제 13 항에 있어서,

DIN 마모율이 100 내지 125인 경화된 탄성중합체 조성물.

청구항 28.
제 1 고무 성분 50 내지 95phr, C_4 내지 C_7 이소올레핀과 p-알킬스티렌의 공중합체 5 내지 40phr 및 제 2 고무 성분 0 내지 40phr을 포함하는 탄성중합체 조성물.

청구항 29.
제 28 항에 있어서,

공중합체가 추가로 p-브로모메틸스티렌 단량체 유도 단위를 포함하여 삼원중합체를 형성하되, p-브로모메틸스티렌이 삼원중합체에 대해 0.2 내지 3.0몰%로 존재하고, DIN 마모율이 100 초과인 탄성중합체 조성물.

청구항 30.
제 28 항에 있어서,

카본 블랙을 추가로 포함하는 탄성중합체 조성물.

청구항 31.
제 28 항에 있어서,

제 1 고무 성분이 50 내지 80phr로 존재하는 탄성중합체 조성물.

청구항 32.
제 28 항에 있어서,

제 1 고무 성분이 50 내지 70phr로 존재하는 탄성중합체 조성물.

청구항 33.
제 28 항에 있어서,

제 1 고무 성분이 천연 고무, 폴리이소프렌 고무, 스티렌 부타디엔 고무, 폴리부타디엔 고무, 이소프렌 부타디엔 고무, 스티렌 이소프렌 부타디엔 고무, 부틸 고무, 할로부틸 고무 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 탄성중합체 조성물.

청구항 34.
제 28 항에 있어서,

제 2 고무 성분이 5 내지 35phr로 존재하는 탄성중합체 조성물.

청구항 35.
제 28 항에 있어서,

제 2 고무 성분이 10 내지 30phr로 존재하는 탄성중합체 조성물.

청구항 36.
제 28 항에 있어서,

제 2 고무 성분이 고도의 시스-폴리부탄디엔인 탄성중합체 조성물.

청구항 37.
제 28 항에 있어서,

C_4 내지 C_7 이소올레핀과 p-알킬스티렌의 공중합체가 10 내지 35phr로 존재하는 탄성중합체 조성물.

청구항 38.
제 28 항에 있어서,

경화제를 추가로 포함하는 탄성중합체 조성물.

청구항 39.
제 28 항에 있어서,

타이어 트레드인 탄성중합체 조성물.

청구항 40.
제 28 항에 있어서,

타이어 측벽인 탄성중합체 조성물.

청구항 41.
천연 고무 50 내지 80phr, C_4 내지 C_7 이소올레핀, p-메틸스티렌 및 p-브로모메틸스 티렌의 삼원중합체 10 내지 40phr, 고도의 시스-폴리부타디엔 5 내지 30phr, 및 카본 블랙 및 실리카로부터 선택된 충전제를 포함하는 경화된 탄성중합체 조성물로서, DIN 마모율이 100 초과이고 -30℃에서의 tan△가 0.70 이하인 경화된 탄성중합체 조성물로부터 형성된 자동차 타이어 트레드 또는 타이어 측벽.

청구항 42.
제 41 항에 있어서,

천연 고무가 50 내지 70phr로 존재하는 자동차 타이어 트레드 또는 타이어 측벽.

청구항 43.
제 41 항에 있어서,

폴리부타디엔이 10 내지 25phr로 존재하는 자동차 타이어 트레드 또는 타이어 측벽.

청구항 44.
제 41 항에 있어서,

폴리부타디엔이 고도의 시스-폴리부타디엔인 자동차 타이어 트레드 또는 타이어 측벽.

청구항 45.
제 41 항에 있어서,

조성물이 경화제를 추가로 포함하는 자동차 타이어 트레드 또는 타이어 측벽.

청구항 46.
제 41 항에 있어서,

충전제가 10 내지 100phr로 존재하는 자동차 타이어 트레드 또는 타이어 측벽.

청구항 47.
제 41 항에 있어서,

충전제가 카본 블랙인 자동차 타이어 트레드 또는 타이어 측벽.

청구항 48.
제 41 항에 있어서,

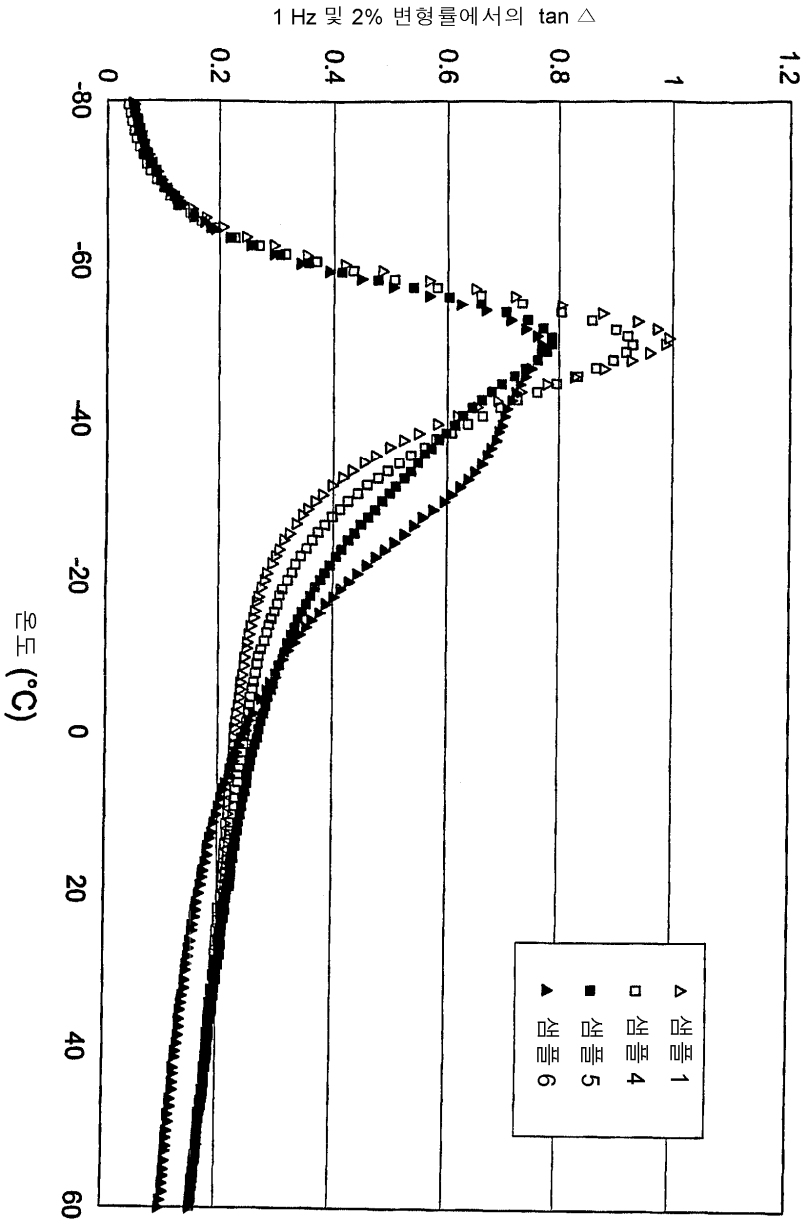
0℃에서의 tan△ 값이 0.40 이하인 자동차 타이어 트레드 또는 타이어 측벽.

청구항 49.
제 41 항에 있어서,

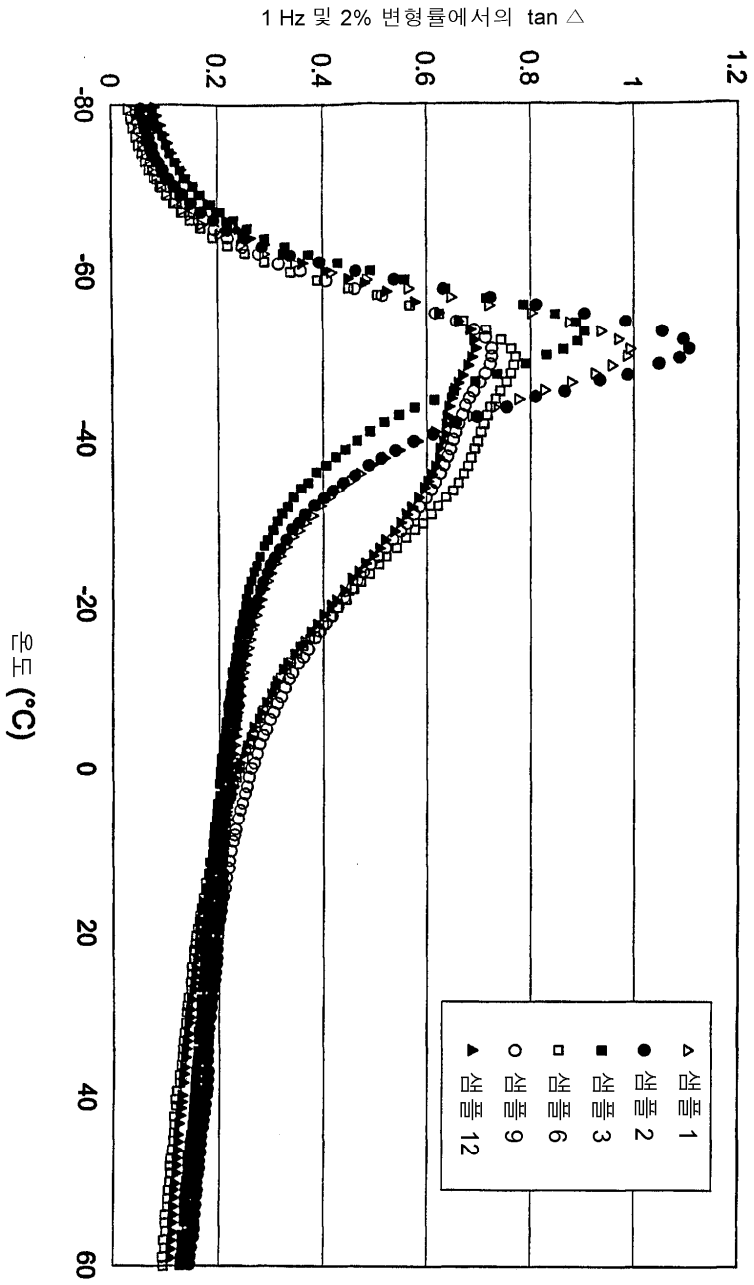
p-브로모메틸스티렌이 삼원중합체를 기준으로 하여 삼원중합체에 0.2 내지 3.0몰%로 존재하는 자동차 타이어 트레드 또는 타이어 측벽.

도면

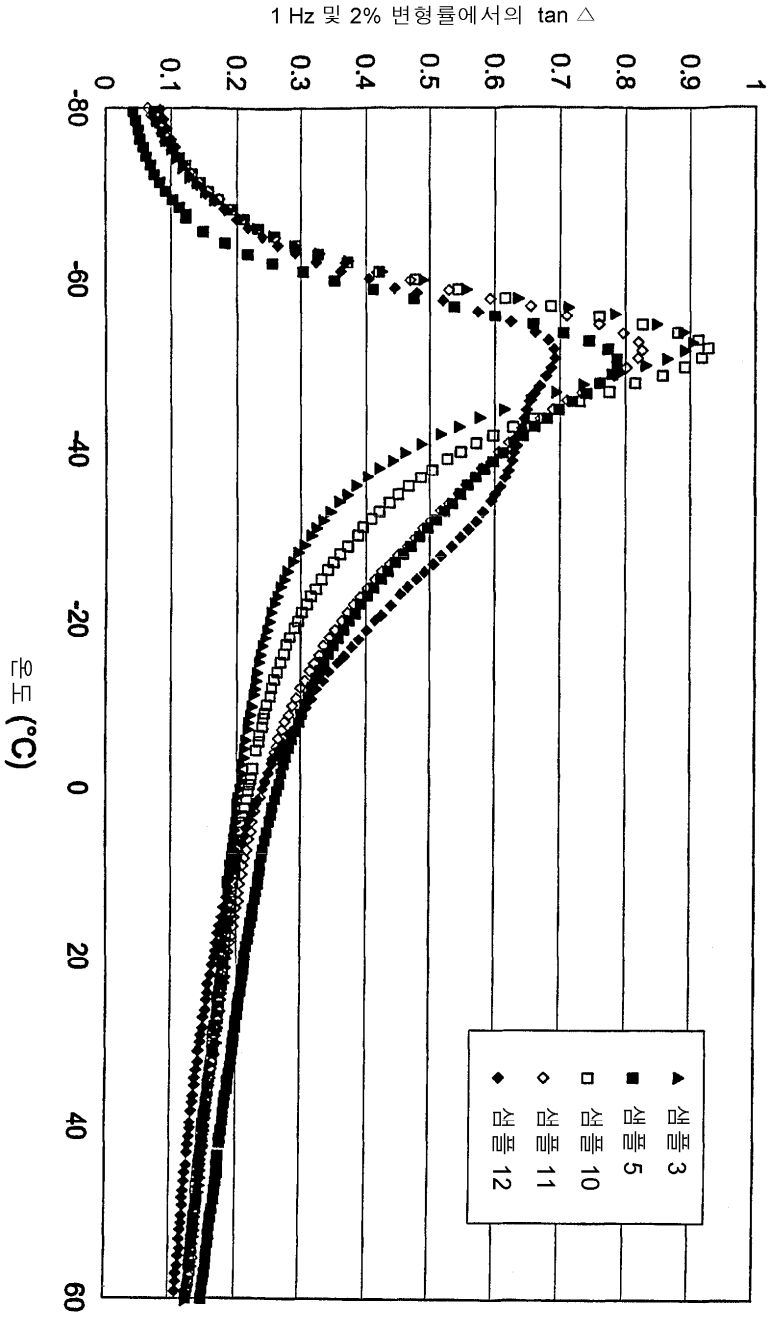
도면1


1 Hz 및 2% 변형률에서의 tan △
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
-80
-60
-40
-20
0
20
40
60
온도 (°C)
샘플 1
샘플 4
샘플 5
샘플 6

도면2


1 Hz 및 2% 변형률에서의 tan △
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
-80
-60
-40
-20
0
20
40
60
온도 (°C)
샘플 1
샘플 2
샘플 3
샘플 6
샘플 9
샘플 12

도면3


1 Hz 및 2% 변형률에서의 tan △
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
-80
-60
-40
-20
0
20
40
60
온도 (°C)
샘플 3
샘플 5
샘플 10
샘플 11
샘플 12