

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

| | | |
|------------------------------|-----------|-------------|
| (51) Int. Cl. | (45) 공고일자 | 2006년07월10일 |
| <i>C08L 9/06</i> (2006.01) | (11) 등록번호 | 10-0597804 |
| <i>C08F 236/10</i> (2006.01) | (24) 등록일자 | 2006년06월30일 |
| <i>B60C 1/00</i> (2006.01) | | |

| | | | |
|-----------|-----------------|-----------|-----------------|
| (21) 출원번호 | 10-1999-0007948 | (65) 공개번호 | 10-1999-0077755 |
| (22) 출원일자 | 1999년03월10일 | (43) 공개일자 | 1999년10월25일 |

| | | | |
|------------|------------|-------------|--------|
| (30) 우선권주장 | 60/113,663 | 1998년03월11일 | 미국(US) |
| | 60/079,789 | 1998년03월28일 | 미국(US) |
| | 60/104,755 | 1998년10월19일 | 미국(US) |
| | 60/109,530 | 1998년11월23일 | 미국(US) |
| | 60/117,305 | 1999년01월26일 | 미국(US) |
| | 60/120,024 | 1999년02월13일 | 미국(US) |

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

(72) 발명자 콜빈호워드알렌
미국오하이오주44278톨메이지엘름애비뉴534

세냐크마이클레슬리
미국오하이오주44278톨메이지리센시파크드라이브403

(74) 대리인 김창세
 장성구

심사관 : 박함용

(54) 에멀전 스티렌-부타디엔 고무

요약

본 발명은 용액 스티렌-부타디엔 고무(용액 SBR)로 제조한 타이어 트레드 제형물과 유사하지만 견인 특성이 개선된, 구름 저항(rolling resistance) 및 트레드마모 특성(treadwear characteristics)을 갖는 타이어 트레드 제형물의 제조에 사용될 수 있는 에멀전 스티렌-부타디엔 고무(SBR)에 관한 것이다. 따라서, 본 발명의 에멀전 SBR은 종래의 용액 SBR 및 종래의 에멀전 SBR에 비해 타이어 트레드 복합물에 사용하기에 다양한 측면에서 탁월하다. 본 발명은 보다 특히 열장유동분별법(thermal field flow fractionation)에 따라 측정된 스티렌-부타디엔 고무 조성물의 수평균분자량이 약 50,000 내지 150,000이고 스티렌-부타디엔 고무가 1.8 내지 3.9 범위의 광산란 대 굴절 지수비를 갖는, 스티렌 및 1,3-부타디엔으로부터 유도된 반복 단위로 이루어진 스티렌-부타디엔 고무 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따르는 스티렌 및 1,3-부타디엔으로부터 유도된 반복 단위로 이루어진 스티렌-부타디엔 고무 조성물은 추가로, 스티렌-부타디엔 고무 조성물의 저장 탄성률에 대한 로그 주파수의 플롯이, 스티렌 부타디엔 고무의 동력학적 발진 주파수 쓸기(dynamic oscillation frequency sweep)에서 평행판 입체를 사용하여 120℃에서 수행하는 경우 0.001 내지 100rad/sec 범위의 주파수에서, 스티렌-부타디엔 고무 조성물의 손실 탄성률에 대한 로그 주파수의 플롯과 교차하는 것으로 밝혀졌다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

각종 고무 제품은 스티렌-부타디엔 고무(SBR)로 제조된다. 예를 들어 자동차, 트럭, 항공기 및 기타 유형의 운송 수단용 타이어의 제조에 다량의 SBR이 이용된다. SBR은 일반적으로 폴리부타디엔 고무에 비해 견인 특성을 개선시키므로 타이어 제조용으로 통상적으로 사용된다.

SBR은 용액 중합 또는 에멀전 중합 기술에 의해 합성할 수 있다. 에멀전 중합에 의해 제조된 SBR(에멀전 SBR)은 일반적으로 타이어 트레드 복합물에서 탁월한 견인 특성을 나타낸다. 그러나, 용액 중합에 의해 제조된 SBR(용액 SBR)은 전형적으로 타이어 트레드에서 아주 탁월한 구름 저항(rolling resistance) 및 트레드마모(treadwear) 특성을 나타낸다. 이러한 이유로 흔히 용액 SBR이 에멀전 SBR에 비해 바람직한 것으로 고려되고 현재 가격면에서도 에멀전 SBR에 비해 고가로 시판되고 있다.

용액 중합 기술에 의한 SBR의 합성에 있어서, 단량체(1,3-부타디엔 및 스티렌), SBR 및 중합 촉매 또는 개시제를 용해시킬 수 있는 유기 용매가 사용된다. 중합이 진행되면서 용매 중에 SBR 용액이 생성된다. 이러한 중합체 용액은 종종 "중합체 시멘트"로서 언급된다. SBR은 중합체 시멘트로부터 후속적으로 회수되며 이를 목적하는 용도 예를 들어 타이어 트레드의 제형화시의 건조 고무로서 사용될 수 있다.

SBR의 합성에 사용되는 전형적인 에멀전 시스템은 물, 에멀전화제(비누), 자유 라디칼 개시제, 스티렌 단량체 및 1,3-부타디엔 단량체를 함유한다. 예를 들어 자유 라디칼 에멀전 중합 시스템에서 라디칼은 퍼옥사이드 또는 퍼옥시디설파이드의 분해에 의해 생성될 수 있다.

통상적으로 사용되는 개시제는 t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 피난 하이드로퍼옥사이드, 과라-메탄 하이드로퍼옥사이드, 칼륨 퍼옥시디설파이트($K_2S_2O_8$), 벤조일퍼옥사이드, 큐멘 하이드로퍼옥사이드 및 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 포함한다. 이들 화합물은 열적으로 불안정하며 적당한 속도로 분해되어 자유 라디칼을 방출한다. 통상적으로 칼륨 퍼옥시디설파이트와 머캅탄, 예를 들어 도데실 머캅탄의 조합을 사용하여 부타디엔 및 SBR을 중합한다. 고온법에서 머캅탄은 퍼옥시디설파이트와의 반응을 통해 자유 라디칼을 제공하고, 하나의 성장쇄와 반응하여 이를 중지시키고 또다른 쇠 성장을 개시시킴으로써 중합체의 저분자량을 제한하는 두가지 기능을 수행한다. 이러한 쇠 전이제 또는 개질제로서의 머캅탄의 사용은 고무의 인성을 조절할 수 있으므로[그렇지 않은 경우 공장에서 가공성을 제한할 수 있다] 에멀전 중의 SBR의 제조 시 상업적으로 매우 중요하다.

공업적 용도에 부합하는 표준 중합법은 "상호", "표준", "GR-S" 또는 "고온" 법으로서 공지되어 있다. 당해 표준 중합법은 다음 성분들을 함유한다(중량부 기준): 1,3-부타디엔 75.0부, 스티렌 25부, n-도데실 머캅탄 0.5부, 칼륨 퍼옥시설파이트 0.3부, 비누 플레이크(soap flake) 5.0부 및 물 180.0부.

상기 표준법이 50°C의 중합 온도와 함께 사용되는 경우 중합체로의 전환율은 시간당 5 내지 6%로 일어난다. 전환율이 높은 경우 물리적 특성 및 가공성이 열악한 중합체를 유도하므로 70 내지 75%의 전환율에서 중합이 종결되는데, 이는 라텍스 입자의 가교결합에 의해 마이크로 겔 또는 고도로 분지된 구조를 형성하기 때문인 것으로 추정된다. 이러한 종결은 라디칼 및 산화제와 신속하게 반응하는 "단기정지제(shortstop)" 예를 들어 하이드로퀴논(약 0.1 중량부)의 첨가에 의해 수행된다. 따라서, 단기정지제는 임의의 잔류 개시제를 파괴하고 또한 중합체성 라디칼과 반응하여 새로운 쇠의 형성을 방지한다. 이어서, 미반응 단량체를 제거한다; 먼저 대기압하에, 이어서 감압하에 플래쉬 증류에 의해 부타디엔을 제거한 다음, 칼럼 중에서 증기 스트리핑에 의해 스티렌을 제거한다.

전형적으로 산화방지제의 분산액을 가하여(1.25중량부) SBR이 산화되는 것을 방지한다. 이어서, 염수를 가하여 라텍스를 부분적으로 응집(크리밍)시킨 다음, 묽은 황산 또는 황산 알루미늄으로 완전 응집시킨다. 이어서, 응집괴를 세척하고, 건조시키고 선적용으로 포장한다. 기본 공정에 대한 첫 번째 주요 개선점 중의 하나는 연속 가공의 채택이다. 이러한 연속 가공법에서는, 스티렌, 부타디엔, 비누, 개시제 및 활성화제(보조 개시제)를 저장 탱크로부터, 최종 반응기의 출구에서 목적하

는 정도의 전환율에 이르도록 하는 속도에서 적절한 온도로 유지되는 직렬 교반식 반응기내로 또는 이를 통해 펌핑시킨다. 이어서, 단기정지제를 가하고, 증기의 첨가에 의해 라텍스를 가운하고 미반응 부타디엔을 순간적으로 제거시킨다. 이어서, 과량의 스티렌을 증기-스트리핑에 의해 제거시키고 라텍스를 종종 오일과의 블렌딩, 크리밍, 건조 및 포장 처리하여 마무리한다.

SBR 및 "표준법"에 대한 추가의 정보는 문헌[The Vanderbilt Rubber Handbook, George G Winspear (Editor), R T Vanderbilt Company, Inc (1968); Pages 34-57]을 참조한다.

미국 특허 제5,583,173호는 (1) 물, 비누 시스템, 자유 라디칼 생성제, 1,3-부타디엔 단량체 및 스티렌 단량체를 제1 중합 대역에 충전시키고, (2) 1,3-부타디엔 단량체 및 스티렌 단량체를 제1 중합 대역에서 약 15 내지 약 40% 범위의 단량체 전환율로 공중합시켜 저전환율의 중합 매질을 제조하고, (3) 저전환율의 중합 매질을 제2 중합 대역에 충전시키고, (4) 추가량의 1,3-부타디엔 단량체 및 추가량의 스티렌 단량체를 제2 중합 대역 속에 충전시키고; (5) 단량체 전환율이 약 50% 이상에 이를때까지 계속 공중합시켜 스티렌-부타디엔 고무의 라텍스를 제조함을 포함하는 스티렌-부타디엔 고무 라텍스를 제조하는 방법을 개시하고 있다.

미국 특허 제5,583,173호에 기재된 기술을 사용함으로써, 에멀전 중합에 의해 스티렌-부타디엔 고무를 제조하는데 요구되는 비누의 양은 30% 이상 감소될 수 있다. 상기 방법은 비용을 감소시키고 환경적으로 바람직하여 유리하다. 미국 특허 제5,583,173호는 또한 당해 문헌에 기재된 방법에 따라 제조된 스트렌-부타디엔고무가 잔류 비누를 보다 적게 함유한다는 이점을 제공한다고 보고하고 있다. 이로써 최종 제품, 예를 들어 타이어에서의 지방산 블룸(bloom) 특성을 감소시키고 타이어 제작 공정 도중 플라이(ply)가 보다 용이하게 서로 부착되도록 한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명에서는 보다 개선된 특성을 갖는 에멀전 SBR을 제공하고자 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 에멀전 SBR의 물리적 특성을 크게 향상시키기 위한 기술을 개시한다. 실제, 본 발명의 에멀전 SBR은 트레드마모 특성을 손상함이 없이 용액 SBR로 제조된 것과 유사한 견인 특성 및 구름 저항 특성을 갖는 타이어 트레드 제형물을 제조하는데 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 에멀전 SBR은 타이어 트레드 복합물에 사용하기에 많은 점에 있어 용액 SBR 및 통상적인 에멀전 SBR보다 우수하다. 물론, 이것은 본 발명의 개선된 에멀전 SBR이 트레드마모 특성을 유지하면서도 크게 향상된 견인 특성 및 구름 저항을 나타내는 타이어 트레드 복합물을 제조하는데 사용될 수 있기 때문이다. 달리 말하면, 본 발명의 에멀전 SBR은 타이어 트레드 고무 제형물에 사용함에 있어 향상된 특성을 갖는다.

본 발명의 향상된 에멀전 SBR은 고분자량의 SBR 에멀전을 저분자량의 SBR 에멀전과 블렌딩하고 그 라텍스 블렌드를 동시 응집시킴으로써 제조될 수 있다. 본 발명의 향상된 에멀전 SBR은 바람직하게는 FIM 공정에 의해 제조된 고분자량 SBR의 에멀전을 FIM 공정에 의해 제조된 저분자량 SBR의 에멀전과 블렌딩하고 그 라텍스 블렌드를 동시 응집시킴으로써 제조될 수 있다. 고분자량의 SBR은 전형적으로 약 200,000 내지 약 1,000,000 범위의 수평균분자량과 약 300,000 내지 약 2,000,000 범위의 중량평균분자량을 갖는다. 저분자량의 SBR은 전형적으로 약 20,000 내지 약 150,000 범위의 수평균분자량과 약 40,000 내지 약 280,000 범위의 중량평균분자량을 갖는다. 고분자량의 SBR은 저분자량 SBR의 결합된 스티렌 함량과는 5% 이상 상이한 결합된 스티렌 함량을 갖는 것이 중요하다. 고분자량의 SBR은 전형적으로 저분자량 SBR의 결합된 스티렌 함량과는 10% 이상, 바람직하게는 15% 이상, 가장 바람직하게는 20% 이상 상이한 결합된 스티렌 함량을 갖는다.

더욱 구체적으로, 본 발명은 (I) 약 300,000 이상의 중량평균분자량을 갖는 고분자량 스티렌-부타디엔 고무 및 (II) 약 280,000 미만의 중량평균분자량을 갖는 저분자량 스티렌-부타디엔 고무로 이루어지고, 고분자량 스티렌-부타디엔 고무 대 저분자량 스티렌-부타디엔 고무의 비율이 약 80:20 내지 약 25:75이며, 고분자량 스티렌-부타디엔 고무의 결합된 스티렌 함량이 저분자량 스티렌-부타디엔 고무의 결합된 스티렌 함량과는 5% 이상 상이하며, 고분자량 스티렌-부타디엔 고무 라텍스와 저분자량 스티렌-부타디엔 고무 라텍스의 블렌드를 응집시킴으로써 제조되는 조성물로서, 이때 고분자량 스티렌-부타디엔 고무 및 저분자량 스티렌-부타디엔 고무의 라텍스가,

- (1) 물, 비누 시스템, 자유 라디칼 생성제, 1,3-부타디엔 단량체 및 스티렌 단량체를 제1 중합 대역에 충전시키는 단계,
- (2) 1,3-부타디엔 단량체 및 스티렌 단량체를 제1 중합 대역에서 약 15 내지 약 40%의 단량체 전환율로 공중합시켜 저전환율의 중합 매질을 생성하는 단계,

- (3) 저전환율의 중합 매질을 제2 중합 대역에 충전시키는 단계,
- (4) 추가량의 1,3-부타디엔 단량체 및 추가량의 스티렌 단량체를 제2 중합 대역에 충전시키는 단계 및
- (5) 단량체 전환율이 약 50% 이상에 이를때까지 공중합을 계속 수행하여 스티렌-부타디엔 고무의 라텍스를 제조하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는, 에멀전 스티렌-부타디엔 고무 조성물을 개시한다.

또한, 본 발명은 (I) 약 200,000 내지 약 1,000,000의 수평균분자량을 갖는 고분자량 스티렌-부타디엔 고무와 (II) 약 20,000 내지 약 150,000의 수평균분자량을 갖는 저분자량 스티렌-부타디엔 고무로 이루어지고; 상기 고분자량 스티렌-부타디엔 고무와 상기 저분자량 스티렌-부타디엔 고무를의 비율이 약 80:20 내지 약 25:75이며; 상기 고분자량 스티렌-부타디엔 고무를의 결합된 스티렌 함량이 저분자량 스티렌-부타디엔 고무를의 결합된 스티렌 함량과는 5% 이상 상이하고, 고분자량 스티렌-부타디엔 고무를의 라텍스와 저분자량 스티렌-부타디엔 고무 라텍스의 블렌드를 응집시킴으로써 제조되는 조성물로서, 이때 상기 고분자량의 스티렌-부타디엔 고무 및 저분자량의 스티렌-부타디엔 고무를의 라텍스가, (1) 물, 비누 시스템, 자유 라디칼 생성제, 1,3-부타디엔 단량체 및 스티렌 단량체를 제1 중합 대역에 충전시키는 단계, (2) 상기 1,3-부타디엔 단량체 및 스티렌 단량체를 제1 중합 대역에서 약 15% 내지 약 40% 범위의 단량체 전환율로 공중합시켜 저전환율 중합 매질을 생성하는 단계, (3) 상기 저전환율 중합 매질을 제2 중합 대역에 충전시키는 단계, (4) 추가량의 1,3-부타디엔 단량체 및 추가량의 스티렌 단량체를 상기 제2 중합 대역에 충전시키는 단계, 및 (5) 단량체 전환율이 약 50% 이상에 이를때까지 공중합을 계속 수행하여 스티렌-부타디엔 고무를의 라텍스를 생성하는 단계를 포함하는 공정에 의해 제조되는, 스티렌-부타디엔 고무를의 에멀전 조성물을 개시한다.

또한, 본 발명은 스티렌 및 1,3-부타디엔으로부터 유도된 반복 단위로 이루어진 조성물로서, 열장유동분별법(thermal field flow fractionation)에 의해 측정할 때 약 50,000 내지 약 150,000의 수평균분자량을 가지며, 스티렌-부타디엔 고무가 1.8 내지 3.9 범위의 광산란 대 굴절 지수비를 갖는 스티렌 부타디엔 고무 조성물을 개시한다.

또한, 본 발명은 스티렌 및 1,3-부타디엔으로부터 유도된 반복 단위로 이루어진 조성물로서, 스티렌-부타디엔 고무 조성물의 저장 탄성률에 대한 로그 주파수의 플롯이, 스티렌-부타디엔 고무를의 동력학적 발진 주파수 쓸기(sweep)에서 평행판 입체를 사용하여 120°C에서 수행하는 경우 0.001 내지 100rad/sec의 주파수에서 스티렌-부타디엔 고무 조성물의 손실 탄성률에 대한 로그 주파수의 플롯과 교차되는 스티렌-부타디엔 고무 조성물을 개시한다.

또한, 본 발명은 스티렌 및 1,3-부타디엔으로부터 유도된 반복 단위로 이루어진 조성물로서, 스티렌-부타디엔 고무 조성물의 저장 탄성률에 대한 로그 주파수의 플롯이, 스티렌-부타디엔 고무를의 동력학적 발진 주파수 쓸기에서 평행판 입체를 사용하여 120°C에서 수행될 경우 0.001 내지 100rad/sec의 주파수에서 스티렌-부타디엔 고무 조성물의 손실 탄성률에 대한 로그 주파수의 플롯과 교차되고, 열장유동분별법에 의해 측정할 경우 약 50,000 내지 150,000의 수평균분자량을 가지며, 상기 스티렌-부타디엔 고무가 1.8 내지 3.9 범위의 광산란 대 굴절 지수비를 갖는 스티렌 부타디엔 고무 조성물을 개시한다.

또한, 본 발명은 (a) 물, (b) 에멀전화제, (c) 약 300,000 이상의 중량평균분자량을 갖는 고분자량의 스티렌-부타디엔 고무, 및 (d) 약 280,000 이하의 중량평균분자량을 갖는 저분자량의 스티렌-부타디엔 고무로 이루어진 라텍스 조성물을 응집시키는 공정을 포함하는 방법에 의해 제조되고, 상기 고분자량 스티렌-부타디엔 고무와 상기 저분자량 스티렌-부타디엔 고무를의 비율이 약 80:20 내지 약 25:75이며; 상기 고분자량 스티렌-부타디엔 고무를의 결합된 스티렌 함량이 상기 저분자량 스티렌-부타디엔 고무를의 결합된 스티렌 함량과는 5% 이상 상이한 스티렌-부타디엔 고무 에멀전 조성물을 개시한다.

또한, 본 발명은 스티렌 및 1,3-부타디엔으로부터 유도된 반복 단위로 이루어진 조성물로서, 스티렌-부타디엔 고무가 에멀전 중합에 의해 합성되고, 상기 조성물이 70 중량부의 스티렌-부타디엔 고무, 30 중량부의 시스 고탄량-1,4-폴리부타디엔 고무, 7.5 중량부의 고 방향족 가공유, 70 중량부의 N220 카본블랙, 2 중량부의 산화아연, 0.8 중량부의 파라핀 왁스, 3 중량부의 미세결정질 왁스, 1.15 중량부의 파라-페닐렌 디아민 산화방지제, 1.2 중량부의 N-사이클로헥실-2-벤조티아졸 술펜아미드, 0.3 중량부의 테트라메틸 티우람 디설파이드 및 1.45 중량부의 황을 포함하는 고무 블렌드에서 경화된 후 0 °C에서 0.13 내지 0.19 범위의 tanδ 및 60 °C에서 0.06 내지 0.12의 tanδ 값을 갖는 스티렌-부타디엔 고무 조성물을 개시한다.

또한, 본 발명은 스티렌 및 1,3-부타디엔으로부터 유도된 반복 단위로 이루어진 조성물로서, 스티렌-부타디엔 고무가 에멀전 중합에 의해 합성되고, 상기 조성물이 70 중량부의 스티렌-부타디엔 고무, 30 중량부의 시스 고탄량-1,4-폴리부타디엔 고무, 7.5 중량부의 고 방향족 가공유, 70 중량부의 N220 카본블랙, 2 중량부의 산화아연, 0.8 중량부의 파라핀 왁

스, 3 중량부의 미세결정질 왁스, 1.15 중량부의 상표명 "Wingstay 100" 산화방지제, 1.2 중량부의 N-사이클로헥실-2-벤조티아졸 술펜아미드, 0.3 중량부의 테트라메틸 티우람 디설파이드 및 1.45 중량부의 황을 포함하는 고무 블렌드에서 경화된 후 0 °C에서 0.18 내지 0.40의 tanδ 및 60 °C에서 0.09 내지 0.16의 tanδ 값을 갖는 스티렌-부타디엔 고무 조성물을 개시한다.

또한, 본 발명은 외부의 원주형 트레드를 구비한 대략 환형의(toroidal-shaped) 카커스, 2개의 이격된 비드, 비드에서 비드로 연장되는 1개 이상의 플라이, 및 트레드에서 비드로 방사상으로 연장되어 이를 연결하는 측벽으로 이루어지고; 상기 트레드가 지면과 접촉할 수 있도록 되며, 상기 트레드가 (a) 물, (b) 에멀전화제, (c) 약 300,000 이상의 중량평균분자량을 갖는 고분자량의 스티렌-부타디엔 고무, 및 (d) 약 280,000 이하의 중량평균분자량을 갖는 저분자량의 스티렌-부타디엔 고무로 이루어진 라텍스 조성물을 응집시키는 공정을 포함하는 방법에 의해 제조된 스티렌-부타디엔 고무 에멀전 조성물로 이루어지되; 상기 고분자량 스티렌-부타디엔 고무와 저분자량 스티렌-부타디엔 고무를의 비율이 약 80:20 내지 약 25:75 이고; 상기 고분자량 스티렌-부타디엔 고무를의 결합된 스티렌 함량이 저분자량 스티렌-부타디엔 고무를의 결합된 스티렌 함량과는 5% 이상 상이한 타이어를 개시한다.

또한, 본 발명은 외부의 원주형 트레드를 구비한 대략 환형의 카커스, 2개의 이격된 비드, 비드에서 비드로 연장되는 1개 이상의 플라이, 및 트레드에서 비드로 방사상으로 연장되어 이를 연결하는 측벽으로 이루어지고; 상기 트레드가 지면과 접촉할 수 있도록 되며; 상기 트레드가 스티렌 및 1,3-부타디엔으로부터 유도된 반복 단위로 이루어진 스티렌-부타디엔 고무 에멀전 조성물로 이루어지되, 스티렌-부타디엔 고무 조성물의 저장 탄성률에 대한 로그 주파수의 플롯이, 스티렌-부타디엔 고무를의 동력학적 발진 주파수 줄기에서 평행관 입체를 사용하여 120°C에서 수행될 때 0.001 내지 100rad/sec의 주파수에서 스티렌-부타디엔 고무 조성물의 손실 탄성률에 대한 로그 주파수의 플롯과 교차되고, 상기 스티렌-부타디엔 고무 조성물이 열장유동분별법에 의해 측정될 경우 약 50,000 내지 약 150,000의 수평균분자량을 가지며, 상기 스티렌-부타디엔 고무를가 1.8 내지 3.9 범위의 광산란 대 굴절 지수비를 갖는 타이어를 개시한다.

또한, 본 발명은 외부의 원주형 트레드를 구비한 대략 환형의 카커스, 2개의 이격된 비드, 비드에서 비드로 연장되는 1개 이상의 플라이, 및 트레드에서 비드로 방사상으로 연장되어 이를 연결하는 측벽으로 이루어지고; 상기 트레드가 지면과 접촉할 수 있도록 되며; 상기 트레드가 스티렌 및 1,3-부타디엔으로부터 유도된 반복 단위로 이루어진 스티렌-부타디엔 고무 에멀전 조성물로 이루어지되, 스티렌-부타디엔 고무 조성물의 저장 탄성률에 대한 로그 주파수의 플롯이, 스티렌-부타디엔 고무를의 동력학적 발진 주파수 줄기에서 평행관 입체를 사용하여 120°C에서 수행될 때 0.001 내지 100rad/sec의 주파수에서 스티렌-부타디엔 고무 조성물의 손실 탄성률에 대한 로그 주파수의 플롯과 교차되는 타이어를 개시한다.

본 발명은 또한 외부의 원주형 트레드를 구비한 대략 환형의 카커스, 2개의 이격된 비드, 비드에서 비드로 연장되는 1개 이상의 플라이 및 상기 트레드에서 상기 비드로 방사상으로 연장되어 이를 연결하는 측벽으로 이루어지고, 상기 트레드가 지면과 접촉할 수 있도록 되며, 트레드가 (a) 물, (b) 에멀전화제, (c) 약 300,000이상의 중량평균분자량을 갖는 고분자량 스티렌-부타디엔 고무 및 (d) 약 280,000 미만의 중량평균분자량을 갖는 저분자량 폴리부타디엔 고무로 구성된 라텍스 조성물을 응집시킴을 포함하는 방법에 의해 제조된 에멀전 스티렌-부타디엔 고무 조성물로 구성되고, 이때 고분자량 스티렌-부타디엔 고무 대 저분자량 폴리부타디엔 고무를의 비율이 약 80:20 내지 약 25:75의 범위 이내이고, 고분자량 스티렌-부타디엔 고무를의 결합된 스티렌 함량이 약 10중량% 이상인 타이어에 관한 것이다.

본 발명은 또한 외부의 원주형 트레드를 구비한 대략 환형의 카커스, 2개의 이격된 비드, 비드에서 비드로 연장되는 1개 이상의 플라이 및 상기 트레드에서 상기 비드로 방사상으로 연장되어 이를 연결하는 측벽으로 이루어지고, 트레드가 지면에 접촉할 수 있도록 되며, 트레드가 (a) 물, (b) 에멀전화제, (c) 약 300,000이상의 중량평균분자량을 갖는 고분자량 스티렌-부타디엔 고무 및 (d) 약 280,000 미만의 중량평균분자량을 갖는 저분자량 스티렌-부타디엔 고무로 구성된 라텍스 조성물을 응집시킴을 포함하는 방법에 의해 제조된 에멀전 스티렌-부타디엔 고무 조성물로 구성되고, 이때 고분자량 스티렌-부타디엔 고무 대 저분자량 스티렌-부타디엔 고무를의 비율이 약 80:20 내지 약 25:75의 범위 이내이고, 저분자량 스티렌-부타디엔 고무를의 결합된 스티렌 함량이 약 10중량% 이상인 타이어에 관한 것이다.

본 발명은 또한 (a) 물, (b) 에멀전화제, (c) 약 300,000이상의 중량평균분자량을 갖는 고분자량 스티렌-부타디엔 고무 및 (d) 약 280,000 미만의 중량평균분자량을 갖는 저분자량 폴리부타디엔 고무로 구성되는 라텍스 조성물을 응집시킴을 포함하며, 이때 고분자량 스티렌-부타디엔 고무 대 저분자량 폴리부타디엔 고무를의 비율이 약 80:20 내지 약 25:75의 범위 이내이고, 고분자량 스티렌-부타디엔 고무를의 결합된 스티렌 함량이 약 10중량% 이상인 방법에 의해 제조된 에멀전 스티렌-부타디엔 고무 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 또한 (a) 물, (b) 에멀전화제, (c) 약 300,000이상의 중량평균분자량을 갖는 고분자량 폴리부타디엔 고무 및 (d) 약 280,000 미만의 중량평균분자량을 갖는 저분자량 스티렌-부타디엔 고무로 구성되는 라텍스 조성물을 응집시킴을 포

합하며, 이때 고분자량 폴리부타디엔 고무 대 저분자량 폴리부타디엔 고무의 비율이 약 80:20 내지 약 25:75의 범위 이내이고, 저분자량 스티렌-부타디엔 고무의 결합된 스티렌 함량이 약 10중량% 이상인 방법에 의해 제조된 에멀전 스티렌-부타디엔 고무 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 스티렌-부타디엔 고무는 자유 라디칼 에멀전 중합에 의해 고분자량 SBR 및 저분자량 SBR을 합성시켜 제조된다. 본 발명의 스티렌-부타디엔 고무는 바람직하게는 미국 특허 제 5,583,173 호에 개시된 일반적인 자유 라디칼 에멀전 중합 기술을 이용하여 저분자량 SBR 및 고분자량 SBR을 합성함으로써 제조된다. 이 중합 기술은 FIM 공정(공급-사출-단량체)로서 공지되어 있다. 그러다음, 고분자량 SBR의 라텍스 및 저분자량 SBR의 라텍스는 블렌딩되고 함께 응집된다.

FIM 공정은 스티렌 단량체, 1,3-부타디엔 단량체, 물, 자유 라디칼 생성제 및 비누 시스템을 제1 중합 대역에 첨가하여 수성 중합 매질을 형성함으로써 수행된다. 제1 중합 대역은 일반적으로 1개의 반응기 또는 2개 이상의 반응기일 것이다. 단량체의 공중합은 자유 라디칼 생성제에 의해 개시된다. 이 공중합 반응은 결과적으로 저전환율의 중합 매질을 형성시킨다.

저전환율의 중합 매질이 약 15 내지 약 40%의 범위이내의 단량체 전환율에 이르게되는 시점에서, 저전환율의 중합 매질이 제2 중합 대역에 충전된다. 제2 중합 대역은 1개의 반응기 또는 2개 이상의 직렬 반응기이다. 어떤 경우에는, 제2 중합 대역은 제1 중합 대역의 뒤에 존재한다. 저전환율의 중합 매질은 일반적으로 약 17 내지 약 35%의 범위내의 단량체 전환율 수준에서 제2 중합 대역으로 충전될 것이다. 20 내지 30%의 범위이내의 단량체 전환율 수준에서 제2 중합 대역으로 충전되는 것이 보다 바람직할 것이다.

추가 스티렌 단량체 및 부타디엔 단량체가 제2 중합 대역으로 충전된다. 일반적으로 스티렌 단량체 및 1,3-부타디엔 단량체의 총량의 약 20 내지 약 50%는 제2 중합 대역으로 충전될 것이다(총 단량체의 50 내지 80%는 제1 중합 대역으로 부하된다). 일반적으로 충전되는 단량체의 총량의 약 30중량% 내지 약 45중량%를 제2 중합 대역으로 충전하는 것이 바람직하다(충전되는 총 단량체의 55 내지 70%는 제1 중합 대역으로 충전될 것이다). 충전되는 단량체의 총량의 약 35 내지 약 42중량%를 제2 중합 대역으로 충전하는 것이 일반적으로 가장 바람직하다(충전되는 총 단량체의 58 내지 65%는 제1 중합 대역으로 충전될 것이다). 제1 중합 대역과 제2 중합 대역사이에 단량체 충전을 분할시킴으로써 안정한 라텍스를 제공하기 위해 필요한 비누의 총량이 약 30% 이상 감소된다.

제2 중합 대역에서의 공중합은 50% 이상의 단량체 전환율이 수득될 때까지 지속되도록 허용된다. 공중합은 바람직하게는 50 내지 68%의 범위이내인 총 단량체 전환이 수행될 때까지 계속되도록 허용될 것이다. 보다 바람직하게는, 제2 반응 영역에서 공중합은 58 내지 65%의 단량체 전환율이 이룩될 때까지 계속되도록 허용될 것이다.

SBR 라텍스를 합성하는데, 일반적으로 약 1 내지 약 50중량%의 스티렌 및 약 50 내지 약 99중량%의 1,3-부타디엔이 공중합된다. 그러나, 다양한 다른 비닐 방향족 단량체가 SBR에서 스티렌 대신 사용될 수 있는 것으로 예상된다. 예를 들면 본 발명에 따라 스티렌을 대체하거나 스티렌과의 혼합물로 사용되고 1,3-부타디엔과 공중합될 수 있는 비닐 방향족 단량체의 일부 대표적인 예는 1-비닐나프탈렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 3,5-디에틸스티렌, 4-프로필스티렌, 4-t-부틸스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌, 4-도데실스티렌, 3-메틸-5-n-헥실스티렌, 4-페닐스티렌, 2-에틸-4-벤질스티렌, 3,5-디페닐스티렌, 2,3,4,5-테트라에틸-스티렌, 3-에틸-1-비닐나프탈렌, 6-이소프로필-1-비닐나프탈렌, 6-사이클로헥실-1-비닐나프탈렌, 7-도데실-2-비닐나프탈렌, α-메틸스티렌 등을 포함한다. 고분자량 SBR은 전형적으로 약 5 내지 약 50 중량%의 결합된 스티렌 및 약 50중량% 내지 약 95중량%의 결합된 부타디엔을 함유할 것이다. 고분자량 SBR이 약 20 내지 약 30중량%의 스티렌 및 약 70 내지 약 80중량%의 1,3-부타디엔을 함유하는 것이 전형적으로 바람직하다. 고분자량 SBR이 약 22 내지 약 28중량%의 스티렌 및 약 72 내지 약 78중량%의 1,3-부타디엔을 함유하는 것이 일반적으로 가장 바람직하다. 따라서, 비슷한 비율의 스티렌 단량체 및 부타디엔 단량체가 제1 중합 대역 및 제2 중합 대역에 충전될 것이다.

저분자량 SBR은 일반적으로 약 1 내지 약 50중량%의 스티렌 및 약 50 내지 약 99중량%의 1,3-부타디엔을 함유할 것이다. 일부 경우에, 예를 들면 낮은 구름 저장 및 우수한 트레드마모 특성이 바람직한 경우 저분자량 SBR이 약 3 내지 약 10 중량%의 범위이내인 비교적 소량의 스티렌을 함유하고 SBR중의 1,3-부타디엔의 양이 약 90 내지 약 97중량%의 범위인 것이 바람직할 것이다. 보다 더 낮은 양의 결합된 스티렌이 저분자량 중합체에 포함될 수 있다. 예를 들면 저분자량 고무 중합체는 0 내지 3 중량%의 결합된 스티렌 및 97 내지 100중량%의 결합된 부타디엔을 함유할 수 있다. 따라서, 가장 극단적인 경우, 폴리부타디엔은 블렌드의 중합 성분중 하나로서 사용될 수 있다. 다른 경우에, 예를 들면 높은 견인 특성이 바람직한 상황에서, 훨씬 더 높은 수준의 스티렌이 저분자량 SBR에 도입될 것이다. 이런 경우에, 저분자량 SBR이 약 40 내지 약 50중량%의 스티렌 및 약 50 내지 약 60중량%의 1,3-부타디엔을 함유하는 것이 바람직할 것이다. 따라서 유사한 비율의 스티렌 단량체 및 부타디엔 단량체가 제1 중합 대역 및 제2 중합 대역에 충전될 것이다.

고분자량 SBR이 저분자량 SBR의 결합된 스티렌 함량과 5% 이상 차이나는 결합된 스티렌 함량을 갖는 것이 중요하다. 고분자량 SBR은 일반적으로 저분자량 SBR의 결합된 스티렌 함량과 5 내지 40% 차이나는 결합된 스티렌 함량을 가질 것이다. 고분자량 SBR은 전형적으로 저분자량 SBR의 결합된 스티렌 함량과 10% 이상 차이나는 결합된 스티렌 함량을 가질 것이다. 대부분의 경우, 고분자량 SBR은 저분자량 SBR의 결합된 스티렌 함량과 10 내지 30%, 가장 전형적으로는 15 내지 25% 차이나는 결합된 스티렌 함량을 가질 것이다. 고분자량 SBR은 바람직하게는 저분자량 SBR의 결합된 스티렌 함량과 15% 이상, 가장 바람직하게는 20% 이상 차이나는 결합된 스티렌 함량을 가질 것이다.

고분자량 또는 저분자량 SBR중 하나가 더 높은 결합된 스티렌 함량을 갖는 것으로 이해되어야만 한다. 달리 말하자면 더 높은 결합된 스티렌 함량을 갖는 블렌드중의 SBR은 블렌드중의 고분자량 또는 저분자량 중합체중 하나일 수 있다. 또한 폴리부타디엔(이는 0%의 결합된 스티렌을 함유한다)이 블렌드중의 중합체들중 하나로서 사용될 수 있다. 이런 경우에, 폴리부타디엔은 고분자량 또는 저분자량 중합체중 하나일 수 있다. 폴리부타디엔이 블렌드중의 고무 중합체들중의 하나로서 이용되는 경우, 블렌드의 SBR은 전형적으로 약 10중량% 이상의 결합된 스티렌 함량을 가질 것이다. 이런 경우에, 블렌드중의 SBR은 보다 전형적으로 약 15중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 20중량% 이상의 결합된 스티렌 함량을 갖는다.

본질적으로 임의의 유형의 자유 라디칼 생성제는 이런 자유 라디칼 에멀전 중합을 개시하는데 이용될 수 있다. 예를 들면 자유 라디칼 생성 화합물, 자외선 또는 조사를 사용할 수 있다. 만족스러운 중합 속도, 균일성 및 제어가능한 중합을 확보하기 위해서, 중합 조건하에서 수용성 또는 유용성인 자유 라디칼 생성 화학 제제는 일반적으로 우수한 결과로 사용된다.

일반적으로 사용되는 자유 라디칼 개시제의 일부 대표적인 예는 다양한 퍼옥시젠 화합물, 예를 들면 피난 하이드로퍼옥사이드, 칼륨 퍼셀페이트, 암모늄 퍼셀페이트, 벤조일 퍼옥사이드, 하이드로겐 퍼옥사이드, 디-t-부틸 퍼옥사이드, 디쿠밀 퍼옥사이드, 2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드, 데카노일 퍼옥사이드, 라우릴 퍼옥사이드, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, p-멘탄 하이드로퍼옥사이드, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 아세틸 아세톤 퍼옥사이드, 디세틸 퍼옥시디카보네이트, t-부틸 퍼옥시아세테이트, t-부틸 퍼옥시말레산, t-부틸 퍼옥시벤조에이트, 아세틸 사이클로헥실 설포닐 퍼옥사이드 등; 다양한 아조 화합물, 예를 들면 2-t-부틸아조-2-시아노프로판, 디메틸 아조디이소부티레이트, 아조디이소부티로니트릴, 2-t-부틸아조-1-시아노사이클로헥산 등; 다양한 알킬 퍼케탈, 예를 들면 2,2-비스-(t-부틸퍼옥시)부탄, 에틸 3,3-비스(t-부틸퍼옥시)부티레이트, 1,1-디-(t-부틸퍼옥시)사이클로헥산 등을 포함한다. 퍼셀페이트 개시제, 예를 들면 칼륨 퍼셀페이트 및 암모늄 퍼셀페이트가 이런 수성 에멀전 중합에서 특히 유용하다.

사용된 개시제의 양은 합성되는 SBR의 목적하는 분자량에 따라 변할 것이다. 소량의 개시제를 이용함으로써 고분자량이 얻어지고 다량의 개시제를 이용함으로써 저분자량이 얻어진다. 그러나, 일반적으로 개시제 0.005 내지 1phm(단량체의 100중량부당 중량부)을 반응 혼합물중에 포함할 것이다. 금속 퍼셀페이트 개시제의 경우에, 전형적으로 0.1phm 내지 0.5phm의 개시제를 중합 매질중에 사용할 것이다. 물론 생성된 SBR의 분자량은 중합동안에 존재하는 연쇄 이동제(예: t-도데실 머캡탄)의 양에 또한 의존한다. 예컨대, 연쇄 이동제의 양을 간단히 증가시킴으로써 저분자량 SBR을 합성할 수 있다. 특정 실험에서, 고분자량 SBR의 합성에 사용된 t-도데실 머캡탄의 양은 약 0.125phm 내지 약 0.150phm의 범위일 수 있다. 저분자량 SBR은 중합동안에 존재하는 t-도데실 머캡탄의 양을 간단히 증가시킴으로써 생성할 수 있다. 예컨대, 0.38phm 내지 0.40phm의 t-도데실 머캡탄의 존재는 전형적으로 저분자량 SBR의 합성중에서 생성될 것이다.

다른 규정이 없는한, 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정한다. 전형적인 GPC 시스템은 광산란(위야트 테크놀로지스 인코포레이티드(Wyatt Technologies Inc.)의 모델 미니 돈(Mini DAWN)) 및 검출용 차등 굴절 지수를 사용한다. 시료는 1.0 μ m의 기공 크기의 주사 여과기를 통해 여과시킨다. 몇가지 경우에, 수평균분자량은 열장유동분별법에 의해 측정한다. 열장유동분별법에 의해 측정되는 수평균분자량은 때때로 M_{n3F} 로서 약칭된다. M_{n3F} 의 측정에서, FF분별, LLC(유타주 솔트레이크 시티(Salt Lake City) 소재)의 모델 T-005 채널 이격기가 구비된 모델 T-100 중합체 분별기, 휴렛 팩커드(캘리포니아 팔로 알토(Palo Alto)소재)의 모델 1047A 굴절 지수 검출기 및 위야트 테크놀로지스 코포레이션(캘리포니아 산타 바바라(Santa Barbara)소재)의 모델 DAWM DSP 레이저 포토미터 검출기로 이루어지는 열장유동분별 시스템을 사용한다. 시험 절차에서, 탈기된 테트라하이드로푸란은 0.6ml/분의 유동비에서 시스템을 통해 분출되는 캐리어 용매로서 사용된다. 열장유동분별중의 냉각 벽 온도는 FTS 시스템 모델 RC150 재순환 냉각장치에 의해 조절된다.

FF분별시에 전력 프로그램 방법을, LLC시에 소프트웨어 프로그램 TEMP를 사용하여 중합체 분별을 성취한다. 프로그램 조건은 하기와 같다: 개시 델타 T는 60 $^{\circ}$ C이고, 평형 시간은 0.5분이고, t₁은 5.0분이고, t_a는 -6.0이고, 유지 시간은 30분이고, 최종 델타 T는 0 $^{\circ}$ C이다. 냉각 벽 냉각장치용 온도 고정점은 25 $^{\circ}$ C이다. 그러나, 60 $^{\circ}$ C의 개시 델타 T에서 냉각 벽 온도는 전형적으로 40 $^{\circ}$ C 부근이다. 중합체 시료를 용매중에 용해시킨다음 열장유동분별 시스템으로 주입 비여과시킨다. 주입된 시료 중량은 전형적으로 약 0.12mg이다.

위야트 테크놀로지스 코퍼레이션의 소프트웨어 프로그램 ASTRA에서 원료 데이터를 수집 및 처리한다. 데이터 수집 시간은 25분이다. 피크에 대한 기선은 전형적으로 광산란 검출기에 대해 1.5분 내지 25분이고, 굴절 지수 검출기에 대해 1.5분 내지 20분이다. 데이터 처리에 대해, 사용된 DAWN 광산란 검출기는 5 내지 16(THF중에서 39 내지 139⁰의 각을 나타냄)를 포함한다. 광산란의 각 의존성은 짐 포말리즘(Zimm formalism)의 일차 방정식을 사용하여 얻는다. 0.154의 굴절 지수 증가(dn/dc)를 모든 에멀전 중합체 시료에 대해 사용하고, 0.140은 용액 중합체 시료에 대해 사용한다. 굴절 지수 검출기의 민감도(보조 1 상수)은 단일분산의 30,000 분자량 폴리스티렌 표준물을 사용하여 위야트 테크놀로지스 절차에 따라 측정한다.

시료에 대한 평균 분자량은 일차 다항식에 부분 데이터 적합도를 사용하여 계산한다. 광산란 대 굴절 지수비(LS/RI)는 보정된 기선, DAWN 90⁰ 검출기(d11)로부터의 표준화된 전압 및 휴렛 팩커드 모델 1047A 굴절 지수 검출기를 사용하여 계산한다. 각각의 피크하에서의 면적은 2.5분 내지 21분의 규정된 통합 한계내의 전압의 합계로서 평가하였다.

고분자량 SBR은 전형적으로 약 200,000 내지 약 1,000,000의 범위내인 수평균분자량(GPC), 약 300,000 내지 약 2,000,000의 범위내인 중량평균분자량(GPC) 및 약 80 내지 약 160의 범위내인 무니(Mooney) ML 1+4 점도를 가질 것이다. 고분자량 SBR은 바람직하게 약 300,000 내지 약 970,000의 범위내인 수평균분자량, 약 400,000 내지 약 1,750,000의 범위내인 중량평균분자량 및 약 90 내지 약 150의 범위내인 무니 ML 1+4 점도를 가질 것이다. 고분자량 SBR은 보다 바람직하게 약 650,000 내지 약 930,000의 범위내인 수평균분자량, 약 1,000,000 내지 약 1,500,000의 범위내인 중량평균분자량 및 약 95 내지 약 130의 범위내인 무니 ML 1+4 점도를 가질 것이다.

저분자량 SBR은 전형적으로 약 20,000 내지 약 150,000의 범위내인 수평균분자량(GPC), 약 40,000 내지 약 280,000의 범위내인 중량평균분자량(GPC) 및 약 2 내지 약 40의 범위내인 무니 ML 1+4 점도를 가질 것이다. 저분자량 SBR은 바람직하게 약 50,000 내지 약 120,000의 범위내인 수평균분자량, 약 70,000 내지 약 270,000의 범위내인 중량평균분자량 및 약 3 내지 약 30의 범위내인 무니 ML 1+4 점도를 가질 것이다. 저분자량 SBR은 보다 바람직하게 약 55,000 내지 약 110,000의 범위내인 수평균분자량, 약 120,000 내지 약 260,000의 범위내인 중량평균분자량 및 약 5 내지 약 20의 범위내인 무니 ML 1+4 점도를 가질 것이다. 저분자량 SBR은 보통 10 내지 18의 범위내인 무니 ML 1+4 점도를 가질 것이다.

저분자량 SBR은, 50 이상의 무니 점에 의한 고분자량 SBR의 무니 ML 1+4 점도와는 다른 무니 ML 1+4 점도를 가질 것이다. 고분자량 SBR은 보통 저분자량 SBR의 무니 ML 1+4 점도보다 높은 70 이상의 무니 점에서 무니 ML 1+4 점도를 가질 것이다. 고분자량 SBR은, 바람직하게는 저분자량 SBR의 무니 ML 1+4 점도보다 높은 80 이상의 무니 점에서 무니 ML 1+4 점도를 가질 것이다.

에멀전 중합 방법에 사용된 비누 시스템은 로진산 및 지방산 에멀전화제의 조합물을 함유한다. 지방산 비누 대 로진산 비누의 중량비는 약 50:50 내지 90:10의 범위일 것이다. 지방산 비누 대 로진산 비누의 중량비가 60:40 내지 85:15의 범위인 것이 보통 바람직하다. 지방산 비누 대 로진산 비누의 중량비가 보통 75:25 내지 82:18의 범위인 것이 보다 바람직하다. 모든 비누는 제1 중합 대역으로 충전된다. 사용된 비누의 총량은 3.5phm 미만일 것이다. 사용된 비누의 양은 보통 약 2.5phm 내지 3.2phm의 범위내일 것이다. 전형적으로 약 2.6phm 내지 약 3.0phm의 범위내인 비누량을 이용하는 것이 바람직하다. 다수의 경우에, 약 2.7phm 내지 2.9phm의 범위내인 비누 시스템의 양을 사용하는 것이 가장 바람직하다. 물론 최적의 결과치를 얻기 위해 요구되는 비누 시스템의 정확한 양은 사용되는 특정 비누 시스템에 따라 변할것이다. 그러나, 당해분야의 숙련자들은 최적의 결과치를 얻기 위해 요구되는 비누의 특정량을 쉽게 확인할 수 있을 것이다.

자유 라디칼 에멀전 중합은 전형적으로 약 35°F(2°C) 내지 약 65°F(18°C)의 범위내인 온도에서 수행될 것이다. 40°F(4°C) 내지 약 60°F(16°C)의 범위내인 온도에서 중합을 수행하는 것이 일반적으로 바람직하다. 전형적으로 약 45°F(7°C) 내지 약 55°F(13°C)의 범위내인 중합 온도를 이용하는 것이 보다 바람직하다. 전환 수준을 증가시키기 위해 중합이 진행함에 따라 온도를 증가시키는 것이 유리할 수 있다.

제2 중합 대역에서 목적하는 단량체 전환율에 도달한후에, 제조된 SBR 라텍스는 제2 중합 대역으로부터 제거되고 단기정지체를 가하여 공중합을 종결시킨다. 이것은 저분자량 SBR의 에멀전과 고분자량 SBR의 에멀전을 블렌딩하기 위한 편리한 지점이다. 블렌드중의 고분자량 SBR 대 저분자량 SBR의 중량비는 전형적으로 약 80:20 내지 약 25:75의 범위일 것이다. 다수의 경우에, 블렌드중의 고분자량 SBR 대 저분자량 SBR의 중량비는 약 70:30 내지 약 30:70의 범위일 것이다. 블렌드중에 고분자량 SBR 대 저분자량 SBR의 중량비가 약 60:40 내지 약 40:60의 범위인 것이 전형적으로 바람직하다. 분발명의 에멀전 SBR 블렌드는 이어서 표준 응집 및 건조 기법을 사용하여 라텍스로부터 회수될 수 있다.

2개의 라텍스를 블렌딩함으로써 제조된 본 발명의 스티렌-부타디엔 고무 조성물은 50,000 내지 150,000의 범위인 M_{n3F} 를 가질 것이다. 스티렌-부타디엔 고무 조성물은 전형적으로 60,000 내지 145,000의 범위인 M_{n3F} 를 가질 것이고, 보다 전형적으로 75,000 내지 140,000의 범위인 M_{n3F} 를 가질 것이다. 스티렌-부타디엔 고무 조성물은 바람직하게 90,000 내지 135,000의 범위인 M_{n3F} 를 가질 것이다. 스티렌-부타디엔 고무 조성물은 또한 1.8 내지 3.9 범위의 광산란 대 굴절 지수비(LS/RD)를 가질 것이다. 스티렌-부타디엔 고무 조성물은 전형적으로 2.0 내지 3.8, 보다 전형적으로 2.1 내지 3.7 범위의 광산란 대 굴절 지수비를 갖는다. 스티렌-부타디엔 고무 조성물이 2.2 내지 3.0 범위의 광산란 대 굴절 지수비를 갖는 것이 바람직하다.

본 발명의 스티렌-부타디엔 고무 조성물에서, 저장 탄성률에 대한 주파수(G') 및 손실 탄성률에 대한 주파수(G'')의 동력학적 발진 주파수 쥘기를 표시하면 평행판 입체를 사용하여 90 내지 120°C에서 수행할때 0.001rad/sec 내지 100rad/sec의 주파수 범위에서 교차한다. 달리 말하면, 120°C에서 0.1rad/sec와 같은 낮은 주파수에서 G' 는 G'' 보다 낮다. 그러나, G' 가 G'' 와 동일할때까지 주파수가 증가함에 따라 G' 가 증가하고, 궁극적으로 10rad/sec와 같은 고주파수에서는 G'' 보다 크다. 교차점은 전형적으로 0.001 rad/sec 내지 10rad/sec의 주파수 범위일 것이고, 보다 전형적으로 0.01 rad/sec 내지 5rad/sec의 주파수 범위일 것이다. 다수의 경우에, 교차점은 120°C에서 0.05 rad/sec 내지 1rad/sec의 범위일 것이다. 사용된 시험 절차에서, 고무 시료는 2mm의 두께를 갖는 20mm 직경의 시료로 예비성형된다. 이어서 시료를 주어진 간격 거리에서 평행 판사이의 조절 응력 유동계에 놓았다. 이어서 시료를 어느정도 가해진 응력 진폭(10,000Pa 내지 20,000Pa)에서 주파수 쥘기(0.01Hz 내지 100Hz)를 통해 수행한다. 120°C의 온도에서 이 절차를 수행한다. G' 는 저장 탄성률이고 중합체의 탄성부를 나타내고, G'' 는 손실 탄성률이고, 시료의 점성부를 나타낸다.

따라서 이 방법에 의해 제조된 SBR은 개선된 성능 특성을 갖는 타이어 및 광범위한 다른 고무 제품의 제조에 사용될 수 있다. 타이어 트레드 복합물의 제조에 본 발명의 에멀전 SBR을 이용하는 것과 연관된 귀중한 잇점이 있다. 보다 상세하게, 견인 특성은 트레드마모 또는 구름 저항성을 손상시키지 않고 상당히 개선될 수 있다. 다수의 경우에, 다른 고무 중합체와 본 발명의 에멀전 SBR 조성물을 블렌드시켜 목적하는 특성을 얻는 것이 유리할 것이다. 물론, 이러한 타이어 트레드 복합물은 본 발명의 에멀전 SBR 조성물과 동시 경화가 가능한 다른 고무를 함유할 것이다. 본 발명의 에멀전 SBR과 동시 경화가 가능한 다른 고무의 몇가지 대표적인 실례는 천연고무, 시스 고탄량-1,4-폴리부타디엔 고무, 고 비닐 폴리부타디엔 고무, 중간 비닐 폴리부타디엔 고무, 트랜스 고탄량-1,4-폴리부타디엔 고무, 용액 스티렌-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무, 이소프렌-부타디엔 고무 및 3,4-폴리이소프렌 고무를 포함한다. 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌과 본 발명의 에멀전 SBR의 블렌드는 타이어 트레드 제형에 사용하기에 매우 유리하다. 예컨대, 30phr 내지 70phr의 SBR은 30phr 내지 70phr의 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌 고무와 블렌드될 수 있다. 40phr 내지 60phr의 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌 고무와 40phr 내지 60phr의 SBR의 블렌드가 전형적이다. 시스-1,4-폴리부타디엔 및/또는 천연 고무와 SBR의 블렌드가 또한 타이어 트레드 복합물에 유용하다. 이러한 블렌드는 보통 30phr 내지 70phr의 SBR 및 30phr 내지 70phr의 천연 고무 및/또는 시스-1,4-폴리부타디엔 고무를 함유할 것이다. 40phr 내지 60phr의 천연 고무 및/또는 시스-1,4-폴리부타디엔 고무와 40phr 내지 60phr의 블렌드가 가장 전형적이다. 이러한 블렌드중에 사용되는 시스-1,4-폴리부타디엔 고무는 전형적으로 약 90% 이상의 시스-1,4-이성질체 함량을 가질 것이고, 보다 전형적으로 약 95% 이상의 시스-1,4-이성질체 함량을 가질 것이다. 이러한 블렌드에 사용하기에 적합한 시스 고탄량-1,4-폴리부타디엔 고무는 전형적으로 90% 이상의 시스-이성질체 함량을 갖고 캐나다 특허 제1,236,648 호에 기술된 방법에 의해 제조될 수 있다. 이러한 블렌드에 사용하기에 적합한 시스 고탄량-1,4-폴리부타디엔 고무는 또한 상표명 부덴(Budene) 1207 폴리부타디엔 고무 및 상표명 부덴 1208 폴리부타디엔 고무로 더 굿이어 타이어 앤드 러버 캄파니에서 시판된다.

매우 유용한 특성을 갖는 타이어 트레드 복합물은 블렌드중에 3,4-폴리이소프렌을 포함하여 제조될 수도 있다. 일반적으로, 높은 Tg의 3,4-폴리이소프렌 약 5 내지 약 40phr(고무 100부당 부)가 본 발명의 SBR 조성물 약 60 내지 약 95phr과 함께 타이어 트레드 복합물중에 포함된다. 통상적으로, 이러한 타이어 트레드 복합물은 3,4-폴리이소프렌 약 10 내지 25phr 및 SBR 조성물 약 75 내지 약 90phr을 함유한다. 이러한 타이어 트레드 복합물이 높은 Tg의 3,4-폴리이소프렌 고무 약 12 내지 약 20phr을 함유하는 것이 더욱 바람직하다. 이러한 타이어 트레드 복합물은 물론 SBR 조성물 이외에 다른 고무를 함유할 수도 있다. 그러나, 이러한 고무가 SBR 조성물 및 3,4-폴리이소프렌과 동시 경화가 가능해야 함은 중요하다. SBR 조성물 및 3,4-폴리이소프렌 고무와 동시 경화가 가능한 다른 그 밖의 다른 고무의 대표적인 예는 천연 고무, 시스 고탄량-1,4-폴리부타디엔 고무, 비닐 고탄량 폴리부타디엔 고무, 비닐 중합량 폴리부타디엔 고무, 트랜스 고탄량-1,4-폴리부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무 및 이소프렌-부타디엔 고무를 포함한다.

고성능 자동차용 타이어를 위한 바람직한 블렌드는 고무 100 중량부를 기준으로 (1) 천연 고무 약 20 내지 약 60부, (2) 시스 고탄량-1,4-폴리부타디엔 고무 약 5 내지 약 30부, (3) SBR 조성물 약 10 내지 약 50부 및 (4) 3,4-폴리이소프렌 고무

약 5 내지 약 30부로 이루어진다. 이러한 블렌드는 (1) 천연 고무 약 30 내지 약 50부, (2) 시스 고탄량-1,4-폴리부타디엔 고무 약 10 내지 약 20부, (3) SBR 조성물 약 20 내지 약 40부 및 (4) 3,4-폴리이소프렌 고무 약 10 내지 약 20부를 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 타이어 트레드 고무 제형물은 (1) 천연 고무 약 35 내지 약 45부, (2) 시스 고탄량-1,4-폴리부타디엔 고무 약 10 내지 약 20부, (3) SBR 조성물 약 25 내지 약 35부 및 (4) 3,4-폴리이소프렌 고무 약 10 내지 약 20부를 함유하는 것이 더욱 바람직하다.

타이어 성능 특성을 최대화하기 위해, 본 발명의 높은 Tg의 3,4-폴리이소프렌, 낮은 Tg의 3,4-폴리이소프렌 및 SBR 조성물을 타이어 트레드 복합물중에 사용할 수 있다. 낮은 Tg의 3,4-폴리이소프렌은 약 -5°C 미만의 Tg를 갖는다. 낮은 Tg의 3,4-폴리이소프렌은 일반적으로 약 -55 내지 약 -5°C의 범위 내에 있는 Tg를 가진다. 낮은 Tg의 3,4-폴리이소프렌이 약 -30 내지 약 -10°C의 범위 내에 있는 Tg를 갖는 것이 바람직하고 낮은 Tg의 3,4-폴리이소프렌이 약 -20 내지 약 -10°C의 범위 내에 있는 Tg를 갖는 것이 가장 바람직하다. 낮은 Tg의 3,4-폴리이소프렌은 또한 일반적으로 약 200,000보다 큰 수평균분자량을 갖는다. 낮은 Tg의 3,4-폴리이소프렌은 일반적으로 약 200,000 내지 약 500,000의 범위 내의 수평균분자량을 갖고 바람직하게는 약 250,000 내지 약 400,000의 범위 내의 수평균분자량을 갖는 것이 바람직하다. 높은 Tg의 3,4-폴리이소프렌은 일반적으로 0 내지 약 25°C 내의 Tg를 가지고 약 30,000 내지 약 180,000의 범위 내의 수평균분자량을 갖는다. 높은 Tg의 3,4-폴리이소프렌은 바람직하게는 약 5 내지 약 20°C의 범위 내의 Tg를 갖는다. 높은 Tg의 3,4-폴리이소프렌은 또한 일반적으로 약 75 내지 약 95% 범위 내의 3,4-이성질체 함량 및 약 5 내지 약 25% 범위 내의 1,2-이성질체 함량을 갖는다.

이러한 타이어 트레드 복합물에서, 높은 Tg의 3,4-폴리이소프렌 대 낮은 Tg의 3,4-폴리이소프렌의 중량비는 일반적으로 약 0.1:1 내지 약 10:1의 범위 내이다. 높은 Tg의 3,4-폴리이소프렌 대 낮은 Tg의 3,4-폴리이소프렌의 중량비가 약 0.5:1 내지 약 2:1의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 일반적으로 높은 Tg의 3,4-폴리이소프렌 대 낮은 Tg의 3,4-폴리이소프렌의 중량비가 약 0.8:1 내지 약 1.2:1의 범위 내에 있는 것이 가장 바람직하다. 높은 Tg의 3,4-폴리이소프렌 및 낮은 Tg의 3,4-폴리이소프렌은 통상적으로 최적 결과를 수득하기 위해 본질적으로 동량으로 사용된다.

고성능 자동차용 타이어를 위해 매우 바람직한 블렌드는 고무 100중량부를 기준으로, 천연 고무 약 20 내지 약 60부, (2) 시스 고탄량-1,4-폴리부타디엔 고무 약 5 내지 약 30부, (3) 본 발명의 SBR 조성물 약 10 내지 약 50부, (4) 높은 Tg의 3,4-폴리이소프렌 고무 약 2.5 내지 약 15부 및 (5) 낮은 Tg의 3,4-폴리이소프렌 고무 약 2.5 내지 약 15부로 구성된다. 이러한 블렌드는 (1) 천연 고무 약 30 내지 약 50부, (2) 시스 고탄량-1,4-폴리부타디엔 고무 약 10 내지 약 20부, (3) SBR 조성물의 약 20 내지 약 40부, (4) 높은 Tg의 3,4-폴리이소프렌 고무 약 5 내지 약 10부 및 (5) 낮은 Tg의 3,4-폴리이소프렌 고무 약 5 내지 약 10부를 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 타이어 트레드 고무 제형물은 (1) 천연 고무 약 35 내지 약 45부, (2) 시스 고탄량-1,4-폴리부타디엔 고무 약 10 내지 약 20부, (3) SBR 조성물 약 25 내지 약 35부, (4) 높은 Tg의 3,4-폴리이소프렌 고무 약 5 내지 약 10부 및 (5) 낮은 Tg의 3,4-폴리이소프렌 고무 약 5 내지 약 10부를 함유하는 것이 더욱 바람직하다.

타이어 견인 특성을 최대화하는 것이 바람직한 경우, 시스 고탄량-1,4-폴리부타디엔 고무가 블렌드로부터 제거될 수 있다. 그러나, 이러한 경우 트레드마모가 어느 정도는 절충될 수 있다는 것을 이해해야 한다. 경우에 따라, 고성능 타이어를 위한 현저한 타이어 트레드 복합물이 고무 100중량부를 기준으로, (1) 천연 고무 약 20 내지 약 60부, (2) SBR 조성물 약 10 내지 약 50부 및 (3) 높은 Tg의 3,4-폴리이소프렌 고무 약 10 내지 약 30부를 블렌딩함으로써 제조될 수 있다. 다른 가설에 따르면, 블렌드는 고무 100중량부를 기준으로 (1) 천연 고무 약 20 내지 약 60부, (2) SBR 조성물 약 10 내지 약 50부, (3) 높은 Tg의 3,4-폴리이소프렌 고무 약 5 내지 약 15부 및 (4) 낮은 Tg의 3,4-폴리이소프렌 약 5 내지 약 15부로 구성될 수 있다.

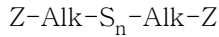
본 발명의 에멀전 SBR 함유 고무 블렌드는 통상적인 성분 및 표준 기술을 사용하여 배합될 수 있다. 예를 들면, 이러한 고무 블렌드는 일반적으로 카본블랙 및/또는 실리카, 황, 충전제, 촉진제, 오일, 왁스, 스코치(scorch) 억제제 및 가공보조제와 혼합된다. 대부분의 경우, 에멀전 SBR 블렌드는 황 및/또는 황-함유 화합물, 하나 이상의 충전제, 하나 이상의 촉진제, 하나 이상의 분해방지제, 하나 이상의 가공유, 산화아연, 선택적으로 점착성 수지, 선택적으로 보강수지, 선택적으로 하나 이상의 지방산, 선택적으로 해교제 및 선택적으로 하나 이상의 스코치 억제제와 배합된다. 이러한 블렌드는 통상적으로 황 및/또는 황-함유 화합물 약 0.5 내지 5phr(고무 100중량부)를 함유하고, 1 내지 2.5phr가 바람직하다. 블루밍(blooming)이 문제인 경우 불용성 황을 사용하는 것이 바람직하다.

통상적으로 1개 이상의 충전제 10 내지 150phr이 블렌드중에 사용되고, 30 내지 80phr로 사용되는 것이 바람직하다. 대부분의 경우, 적어도 소량의 카본블랙이 충전제중에 사용된다. 충전제는 물론 전체적으로 카본블랙으로 구성될 수 있다. 실리카는 내인열성을 향상시키고 빌드업(buildup)을 가열하기 위해 충전제중에 포함될 수 있다. 점토 및/또는 활석이 충전제중에 포함되어 비용을 절감할 수 있다. 블렌드는 통상적으로 하나 이상의 촉진제 0.1 내지 2.5phr를 포함할 수 있으며

0.2 내지 1.5phr이 바람직하다. 산화방지제 및 항오존제와 같은 분해방지제는 일반적으로 0.25 내지 10phr의 범위로 트레드 복합물 블렌드중에 포함되고 1 내지 5phr이 바람직하다. 가공유는 일반적으로 2 내지 100phr의 양으로 블렌드중에 포함되고 5 내지 50phr이 바람직하다. 본 발명의 에멀전 SBR 고무 블렌드는 또한 통상적으로 산화아연 0.5 내지 10phr을 함유하고 1 내지 5phr이 바람직하다. 이들 블렌드는 선택적으로 점착성 수지 0 내지 10phr, 보강 수지 0 내지 10phr, 지방산 1 내지 10phr, 해교제 0 내지 2.5phr 및 스키투 역제제 0 내지 2phr을 함유한다.

대부분의 경우, 본 발명의 트레드 고무 제형물중에 실리카를 포함하는 것이 유리하다. 에멀전 SBR 함유 블렌드의 가공은 통상적으로 황 함유 유기규소 화합물(실리카 커플러)의 존재하에 수행되어 최대 장점을 발휘한다. 적절한 황-함유 유기규소 화합물의 예는 하기 화학식 1의 화합물이다:

화학식 1



상기 화학식 1에서,

$$Z \text{는 } \begin{array}{c} R^1 \\ | \\ -Si-R_1 \\ | \\ R^2 \end{array}, \begin{array}{c} R^1 \\ | \\ -Si-R^2 \\ | \\ R^2 \end{array} \text{ 및 } \begin{array}{c} R^2 \\ | \\ -Si-R^2 \\ | \\ R^2 \end{array} \text{ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다(이때, } R^1 \text{은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 사이클로헥실 또는 페닐이고, } R^2 \text{는 탄소수 1 내지 8의 알콕시기 또는 탄소수 5 내지 8의 사이클로알콕시기이고, Alk는 탄소수 1 내지 18의 2가 탄화수소이고, n은 2 내지 8의 정수이다).}$$

본 발명에 따라 사용될 수 있는 황-함유 유기규소 화합물의 구체적인 예는 3,3'-비스(트리메톡시실릴프로필) 디설파이드, 3,3'-비스(트리에톡시실릴프로필) 테트라설파이드, 3,3'-비스(트리에톡시실릴프로필) 옥타설파이드, 3,3'-비스(트리메톡시실릴프로필) 테트라설파이드, 2,2'-비스(트리에톡시실릴프로필) 테트라설파이드, 3,3'-비스(트리메톡시실릴프로필) 트리설파이드, 3,3'-비스(트리에톡시실릴프로필) 트리설파이드, 3,3'-비스(트리부톡시실릴프로필) 디설파이드, 3,3'-비스(트리메톡시실릴프로필)헥사설파이드, 3,3'-비스(트리메톡시실릴프로필)옥타설파이드, 3,3'-비스(트리옥톡시실릴프로필) 테트라설파이드, 3,3'-비스(트리헥속시실릴프로필) 디설파이드, 3,3'-비스(트리-2"-에틸헥속시실릴프로필) 트리설파이드, 3,3'-비스(트리이소옥톡시실릴프로필) 테트라설파이드, 3,3'-비스(트리-t-부톡시실릴프로필) 디설파이드, 2,2'-비스(메톡시 디에톡시 실릴에틸) 테트라설파이드, 2,2'-비스(트리프로폭시실릴에틸) 펜타설파이드, 3,3'-비스(트리사이클로헥속시실릴프로필) 테트라설파이드, 3,3'-비스(트리아이클로펜톡시실릴프로필) 트리설파이드, 2,2'-비스(트리-2"-메틸사이클로헥속시실릴에틸)테트라설파이드, 비스(트리메톡시실릴메틸)테트라설파이드, 3-메톡시에톡시 프로폭시실릴 3'-디에톡시부톡시실릴프로필테트라설파이드, 2,2'-비스(디메틸메톡시실릴에틸)디설파이드, 2,2'-비스(디메틸 s-부톡시실릴에틸)트리설파이드, 3,3'-비스(디메틸부틸에톡시실릴프로필)테트라설파이드, 3,3'-비스(디-t-부틸메톡시실릴프로필)테트라설파이드, 2,2'-비스(페닐메틸 메톡시실릴에틸)트리설파이드, 3,3'-비스(디페닐 이소프로폭시실릴프로필)테트라설파이드, 3,3'-비스(디페닐 사이클로헥속시실릴프로필) 디설파이드, 3,3'-비스(디메틸 에틸머캅토실릴프로필)테트라설파이드, 2,2'-비스(메틸 디메톡시실릴에틸)트리설파이드, 2,2'-비스(메틸 에톡시프로폭시실릴에틸)테트라설파이드, 3,3'-비스(디에틸 메톡시실릴프로필)테트라설파이드, 3,3'-비스(에틸 디-s-부톡시실릴프로필)디설파이드, 3,3'-비스(프로필디에톡시실릴프로필)디설파이드, 3,3'-비스(부틸디메톡시실릴프로필)트리설파이드, 3,3'-비스(페닐디메톡시실릴프로필)테트라설파이드, 3-페닐 에톡시부톡시실릴 3'-트리메톡시실릴프로필 테트라설파이드, 4,4'-비스(트리메톡시실릴부틸)테트라설파이드, 6,6'-비스(트리에톡시실릴헥실)테트라설파이드, 12,12'-비스(트리이소프로폭시실릴도데실)디설파이드, 18,18'-비스(트리메톡시실릴옥타데실)테트라설파이드, 18,18'-비스(트리프로폭시실릴옥타데세닐) 테트라설파이드, 4,4'-비스(트리메톡시실릴-부텐-2-일)테트라설파이드, 4,4'-비스(트리메톡시실릴사이클로헥실렌)테트라설파이드, 5,5'-비스(디메톡시메틸실릴펜틸)트리설파이드, 3,3'-비스(트리메톡시실릴-2-메톡시프로필)테트라설파이드 및 3,3'-비스(디메톡시페닐실릴-2-메틸프로필)디설파이드를 포함한다.

바람직한 황-함유 유기규소 화합물은 3,3'-비스(트리메톡시 또는 트리에톡시 실릴프로필) 설파이드이다. 대부분의 바람직한 화합물은 3,3'-비스(트리에톡시실릴프로필)테트라설파이드이다. 따라서, 화학식 1에 있어서, 바람직하게는 Z는

$$\begin{array}{c} R^2 \\ | \\ -Si-R^2 \\ | \\ R^2 \end{array}$$
 이다(이때, R^2 는 탄소수 2 내지 4의 알콕시기이고, 탄소수 2가 특히 바람직하고, Alk는 탄소수 2 내지 4의 2가 탄화수소이고, 탄소수가 3인 것이 특히 바람직하고, n은 3 내지 5의 정수이고 4가 특히 바람직하다.

고무 조성물중 화학식 1의 황-함유 유기규소 화합물의 양은 사용된 실리카의 양에 따라 다양하다. 일반적으로 말하면, 화학식 1의 화합물은 실리카의 중량부당 약 0.01 내지 약 1.0중량부이다. 바람직하게는, 이러한 양은 실리카의 중량부당 약 0.02 내지 약 0.4중량부이다. 더욱 바람직하게는 화학식 1의 화합물의 양은 실리카의 중량부당 약 0.05 내지 약 0.25중량부이다.

황-함유 유기규소 이외에, 고무 조성물은 충분한 양의 실리카, 및 카본블랙을 함유해야 하고, 사용될 경우 일반적으로 매우 높은 탄성률 및 높은 내인열성에 기여한다. 실리카 충전제는 약 10 내지 약 250phr의 범위로 첨가된다. 바람직하게는, 실리카는 약 15 내지 약 80phr의 양으로 존재한다. 카본블랙이 존재한다면 그 양은 다양할 수 있다. 일반적으로 말하면, 카본블랙의 양은 약 5 내지 약 80phr로 다양하다. 바람직하게는, 카본블랙의 양은 약 10 내지 약 40phr이다. 실리카 커플러가 카본블랙과 결합되어 사용될 수 있다는 것을 이해해야 한다. 즉, 실리카 커플러는 고무 조성물에 첨가되기 전 카본블랙과 미리 혼합되며, 이러한 고무 조성물 제형을 위한 카본블랙의 상기 양에 포함되어야 한다. 경우에 따라, 실리카 및 카본블랙의 총량은 약 30phr 이상이다. 상기 언급한 바와 같이 실리카 및 카본블랙의 결합된 중량은 약 30phr만큼 낮으나, 바람직하게는 약 45 내지 약 130phr이다.

발열성 및 침강 규산질 안료(실리카)를 비롯한, 고무 배합 용도로 통상 사용되는 규산질 안료가 본 발명에서 실리카로서 사용될 수 있으며, 침강 실리카가 바람직하다. 본 발명에 바람직하게 사용되는 규산질 안료는 예를 들면 가용성 규산염, 예를 들면 규산나트륨의 산성화에 의해 수득된 것이다.

이런 실리카는, 질소 기체를 사용하여 측정될 경우, 약 40 내지 약 600 m²/g, 보다 일반적으로는 약 50 내지 약 300 m²/g의 BET 표면적을 갖는 것을 특징으로 한다. 표면적을 측정하는 BET 방법은 문헌[[Journal of the American Chemical Society](#), Volume 60, page 304(1930)]에 기술되어 있다.

실리카는 또한 약 100 내지 약 400, 보다 일반적으로는 약 150 내지 약 300의 디부틸프탈레이트(DBP) 흡수치를 갖는 것을 전형적인 특징으로 한다. 실리카 입자의 크기가 훨씬 더 작거나, 가능하게는 더 클 수 있지만, 실리카는 예를 들면 전자현미경에 의해 측정된 바와 같이 0.01 내지 0.05 마이크론의 평균 한계 입자 크기를 갖는다고 예상될 수 있다.

여러 상업적으로 시판되는 실리카는 단지 본원의 실시예를 위한 것과 같이 본 발명에 사용하기 위해 고려될 수 있고, 제한 없이 등록상표 Hi-Sil의 피피지 인터스트리즈(PPG Industries)로부터 시판되는 실리카, 예를 들면 명칭 210, 243 등; 룽-플랑(Rhone-Poulenc)으로부터 시판되는 실리카, 예를 들면 명칭 Z1165MP 및 Z165GR, 및 데구사 아게(Degussa AG)로부터 시판되는 실리카, 예를 들면 명칭 VN2 및 VN3이다.

실리카 및 유기규소 화합물을 포함하는 타이어 트레드 제형물은 전형적으로 열역학적 혼합 기법을 사용하여 혼합될 것이다. 타이어 트레드 고무 제형물의 혼합은 고무 혼합 분야의 숙련자들에게 공지된 방법에 의해 이루어질 수 있다. 예를 들면, 성분은 전형적으로 2단계 이상, 즉 하나 이상의 비-생산적 단계 후 생산적 혼합 단계로 혼합된다. 황-가황제를 포함하는 최종 경화제는 혼합이 전형적으로 선행 비-생산적 혼합 단계(들)에 사용된 혼합 온도(들)보다 낮은 온도 또는 한계 온도에서 일어나는 통상적으로 소위 "생산적" 혼합 단계인 최종 단계에서 전형적으로 혼합된다. 고무, 실리카 및 황-함유 유기규소 및 사용된다면 카본 블랙은 하나 이상의 비-생산적 혼합 단계에서 혼합된다. "비-생산적(non-productive)" 및 "생산적(productive)" 혼합 단계란 용어는 고무 혼합 분야의 숙련자들에게 공지되어 있다. 실리카 충전제가 화합물에 사용되면, 황-함유 유기규소 화합물, 가황성 고무 및 일반적으로 적어도 일부의 실리카를 함유한 황-가황성 고무 조성물은 열역학적 혼합 단계를 거쳐야 한다. 열역학적 혼합 단계는 일반적으로 140°C 내지 190°C의 고무 온도를 생성하기에 적합한 시간동안 혼합기 또는 압출기에서의 기계적인 작동을 포함한다. 열역학적 조작의 적당한 기간은 조작 조건 및 성분의 부피와 성질의 함수로서 변한다. 예를 들면, 열역학적 조작은 약 2분 내지 약 20분의 시간일 수 있다. 고무가 약 145°C 내지 약 180°C의 온도에 도달하고 상기 온도에서 약 4분 내지 약 12분의 시간동안 유지되는 것이 일반적으로 바람직할 것이다. 고무가 약 155°C 내지 약 170°C의 온도에 도달하고 상기 온도에서 약 5분 내지 약 10분의 시간동안 유지되는 것이 일반적으로 보다 바람직할 것이다.

본 발명의 타이어 트레드 복합물을 함유한 에멀전 SBR은 일반적인 타이어 제조 기법과 조합하여 타이어 트레드에 사용될 수 있다. 타이어는 트레드 고무로서 전형적으로 사용되는 고무 화합물을 본 발명의 에멀전 SBR로 대체하여 표준 과정을 사용하여 제조된다. 타이어가 블렌드를 함유한 에멀전 SBR로 제조된 후, 이것은 일반 타이어 경화 사이클을 사용하여 가황될 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 타이어는 넓은 온도 범위를 통해 경화될 수 있다. 그러나, 본 발명의 타이어가 약 132°C(270°F) 내지 166°C(330°F)의 온도에서 경화되는 것이 일반적으로 바람직하다. 본 발명의 타이어가 약 143°C

(290°F) 내지 154°C(310°F)의 온도에서 경화되는 것이 일반적으로 보다 바람직하다. 본 발명의 타이어를 가황하는데 사용되는 경화 사이클은 약 10 내지 약 20분의 기간을 갖는 것이 일반적으로 바람직하고, 약 12 내지 약 18분의 경화 사이클이 가장 바람직하다.

본 발명은 다음의 실시예에 의해 설명되나, 이들 실시예는 단지 설명을 목적으로 하고, 본 발명의 범위 또는 이것이 실행될 수 있는 기법을 제한하는 것으로서 간주되지 않는다. 다르게 구체적으로 지시되지 않으면, 모든 부 및 %는 중량에 의한 것이다.

실시예 1(대조)

이 실험에서, SBR 라텍스를 1,3-부타디엔 단량체와 스티렌 단량체를 표준 연속 방법에 의해 공중합함으로써 합성했다. 이 과정을 일련의 5개의 중합 반응기로 구성된 파일럿 플랜트(pilot plant)에서 수행했다. 이 과정에서 사용된 모든 반응기는 직렬로 조작되도록 연결된 30gal들이 교반식 반응기였다(반응기 체인(chain)은 150gal의 총 체인 부피를 가졌다). 반응기 체인을 18.53gal/시간의 실제 실행 속도로 연속적으로 조작했고, 이는 8.1시간의 실제 반응 시간을 제공했다.

단량체를 48.9파운드/시간의 속도로 제1 반응기에 공급했다. 사용된 단량체 충전물은 69중량%의 1,3-부타디엔 및 31중량%의 스티렌을 함유했다. 활성화제 용액, 비누 용액, 제거제 용액, 개질제 및 개시제를 또한 제1 반응기에 연속적으로 충전했다.

활성화제 용액은 0.67%의 나트륨 제2 철 에틸렌디아민테트라아세테이트를 함유한 수용액이었다. 이것을 나트륨 제2 철 에틸렌디아민테트라아세테이트가 0.026phm 수준으로 유지되기에 충분한 속도로 제1 반응기에 충전했다.

비누 용액은 96.79%의 물, 0.19%의 수산화 나트륨, 0.20%의 수산화 칼륨, 0.59%의 불균등화된 목재 로진(rosin)의 칼륨 비누, 1.10%의 수소화된 혼합된 수지 지방산, 0.89%의 불균등화된 톨올(tall) 오일 로진의 칼륨 비누, 0.18%의 축합 나프탈렌 설폰산의 나트륨 염, 0.03%의 테트라칼륨 피로포스페이트, 0.02%의 나트륨 포름알데하이드 설포실레이트 및 0.01 %의 나트륨 하이드로설파이트를 함유했다. 비누 시스템 용액을, 수산화 나트륨을 0.341phm 수준으로, 수산화 칼륨을 0.374phm 수준으로, 불균등화된 목재 로진의 칼륨 비누를 1.088phm 수준으로, 수소화된 혼합된 수지 지방산을 2.022phm 수준으로, 불균등화된 톨올 오일 로진의 칼륨 비누를 1.631phm 수준으로, 축합 나프탈렌 설폰산의 나트륨 염을 0.335phm 수준으로, 테트라칼륨 피로포스페이트를 0.057phm 수준으로, 나트륨 포름알데하이드 설포실레이트를 0.034phm 수준으로 및 나트륨 하이드로설파이트를 0.019phm 수준으로 유지하기에 충분한 속도로 제1 반응기에 충전했다.

제거제 용액은 99.31%의 물, 0.096%의 수산화 나트륨 및 0.60%의 나트륨 하이드로설파이트를 함유했다. 제거제 용액을 수산화 나트륨을 0.004phm 수준으로 및 나트륨 하이드로설파이트를 0.026phm 수준으로 유지하기에 충분한 속도로 제1 반응기에 충전했다(나트륨 하이드로설파이트의 총 수준은 0.045phm이었다).

제1 반응기에 충전된 개질제는 t-도데실 머캅탄이었다. 이것을 0.137phm의 속도로 반응기에 충전했다. 제1 반응기에 부하된 개시제는 피난 하이드로퍼옥사이드였고, 이것을 0.087phm의 속도로 충전했다.

이 과정에서, 라텍스가 제 5 반응기를 나온 후, 일시 중단제로서 디에틸하이드록시아민과 나트륨 디메틸디티오카바메이트의 혼합물을 라텍스에 첨가함으로써 중합을 종결했다. 그러나, 제1 반응기에 첨가된 비누의 수준을 감소시키면, 안정한 라텍스를 제조할 수 없었다.

실시예 2

이 실험에서, 고분자량의 에밀전 SBR을 FIM 방법에 의해 제조했다. 사용된 과정에서, 몇몇 단량체를 제 3 반응기에 충전할 때 단량체 충전물이 스플릿(split)되는 것을 제외하고는, 실시예 1에 기술된 장치 및 과정을 반복했다. 이 과정에서, 29.6파운드/시간의 단량체를 제1 반응기에 연속적으로 충전했고, 19.1파운드/시간의 단량체를 제3 반응기에 연속적으로 충전했다. 이는 비누의 총 수준을 약 40% 감소시켰다.

이 실험에서, 제1 반응기에 충전된 비누 용액은 98.0%의 물, 0.25 %의 수산화 칼륨, 0.13%의 염화 칼륨, 0.0%의 불균등화된 목재 로진의 칼륨 비누, 1.18%의 수소화된 혼합된 수지 지방산, 0.28%의 불균등화된 톨올 오일 로진의 칼륨 비누, 0.12%의 축합 나프탈렌 설폰산의 나트륨 염, 0.02%의 테트라칼륨 피로포스페이트, 0.02%의 나트륨 포름알데하이드 설포실레이트 및 0.01%의 나트륨 하이드로설파이트를 함유했다. 비누 시스템 용액을, 수산화 칼륨을 0.435phm 수준으로, 염

화 칼륨을 0.230phm 수준으로, 불균등화된 목재 로진의 칼륨 비누를 0.0phm 수준으로, 수소화된 혼합된 수지 지방산을 2.076phm 수준으로, 불균등화된 토올 오일 로진의 칼륨 비누를 0.492phm 수준으로, 축합 나프탈렌 설펜산의 나트륨 염을 0.206phm 수준으로, 테트라칼륨 피로포스페이트를 0.035phm 수준으로, 나트륨 포름알데하이드 설펜실레이트를 0.035phm 수준으로 및 나트륨 하이드로설파이트를 0.019phm 수준으로 유지하기에 충분한 속도로 제1 반응기에 충전했다.

이 과정에서, 0.503phm의 위트코네이트 1223L(등록상표(Witconate))(선형 알킬벤젠 설펜산의 나트륨 염(위트코 케미칼즈(Witco Chemicals)로부터))의 수용액을 또한 제2 계면활성화제로서 제1 반응기에 충전했다. 피난 하이드로퍼옥사이드 개시제의 수준을 또한 0.110phm으로 증가시켰다.

이 과정을 사용하여 제조된 SBR 라텍스는 안정함이 증명되었다. 이 기법을 사용하여 약 130,000의 수평균분자량 및 약 490,000의 중량평균분자량을 갖는 에멀전 SBR을 제조한다. 라텍스로부터 회수된 SBR에서 잔여 비누의 수준을 또한 감소시켰다.

실시예 3

t-도데실 머캅탄의 수준을 0.39phm으로 단순하게 감소시키므로써 실시예 2에 기술된 기법을 사용하여 저분자량의 에멀전 SBR을 제조할 수 있다. 이 경우에, 제조된 에멀전 SBR의 수평균분자량은 약 60,000일 것이고, 그의 중량평균분자량은 약 185,000일 것이다.

실시예 4 내지 6

이 실험에서, FIM 방법에 의해 제조된 고분자량의 에멀전 SBR과 FIM 방법에 의해 제조된 저분자량의 에멀전 SBR의 블렌드를 제조했고, 표준 타이어 트레드 고무로 배합시켰다. 이 고무를 경화했고, 그의 물성을 표준 에멀전 SBR과 표준 용액 SBR로 제조된 유사한 고무 화합물과 비교했다. 블렌드에서 고분자량의 SBR은 23.5 %의 결합된 스티렌을 함유했고, 130,000의 수평균분자량, 490,000의 중량평균분자량 및 약 -55°C의 유리 전이 온도를 가졌다. 블렌드에서 저분자량의 SBR은 5%의 결합된 스티렌을 함유했고, 67,000의 수평균분자량, 251,000의 중량평균분자량 및 20.7의 무니 ML 1+4 점도를 가졌다. 블렌드에서 고분자량의 SBR과 저분자량의 SBR의 중량비는 50:50이었다.

70부의 3개의 다른 SBR 고무를 37.5부의 높은 시스-1,4-폴리부타디엔 고무, 70부의 카본 블랙, 2부의 산화 아연, 0.8부의 파라핀 왁스, 3부의 미세결정성 왁스, 1.15부의 윈스테이 100(등록상표(Wingstay)) 파라-페닐렌 디아민 산화방지제, 1.2부의 N-사이클로헥실-2-벤조티아졸 설펜아미드, 0.3부의 테트라메틸 티우람 디설파이드 및 1.45부의 황과 혼합함으로써 고무 화합물을 제조했다. 이어서 고무 제형물을 경화했고, 물성을 측정하기 위해 평가했다. 경화된 고무 블렌드의 0°C 및 60°C에서의 tanδ는 표 1에 보고된다. tanδ 값을 11 Hz 및 0.01% 내지 1%의 변형범위에서 인장 모드로 동력학 기계 시험기를 사용하여 측정한다.

[표 1]

| 실시예 | 0°C에서의 tan δ | 60°C에서의 tan δ |
|-------------------|--------------|---------------|
| 4-신규한 에멀전 SBR 블렌드 | 0.15 | 0.10 |
| 5-표준 용액 SBR | 0.12 | 0.10 |
| 6-FIM 에멀전 SBR | 0.16 | 0.13 |

60°C에서 낮은 tanδ 값은 낮은 이력(hysteresis)을 나타내고, 후속적으로 이런 고무로 제조된 타이어 트레드는 60°C에서 높은 tanδ 값을 갖는 고무로 제조된 타이어보다 낮은 구름 저항을 나타낸다. 반면에, 0°C에서 높은 tanδ 값을 갖는 고무는 0°C에서 낮은 tanδ 값을 갖는 트레드 고무 조성물로 제조된 타이어보다 우수한 견인 특성을 나타내는 타이어 트레드를 제조하는데 사용될 수 있다. 트레드 고무 조성물이 모든 구동 조건 및 모든 구동 속도에서 최고로 가능한 견인 특성을 실현하기 위해 0°C에서 최고로 가능한 tanδ 값을 갖는 것이 일반적으로 바람직하다. 트레드 고무 조성물이 낮은 구름 저항 및 우수한 트레드마모 특성을 제공하기 위해 60°C에서 최저로 가능한 tanδ 값을 갖는 것이 또한 바람직하다.

배합된 고무에서 본 발명의 에멀전 SBR 블렌드를 사용하여 0°C에서 높은 tanδ 값 및 60°C에서 낮은 tanδ 값을 생성했다. 이것은 우수한 견인 특성, 구름 저항 및 트레드마모를 나타낸다. 실제적으로, 본 발명의 에멀전 고무로 제조된 경화된 고무

블렌드는 0°C에서 통상적인 에멀전 SBR로 제조된 경화된 고무 샘플과 거의 같은 tanδ 값을 가졌다. 분명하게, 본 발명의 에멀전 고무로 제조된 경화된 고무 블렌드는 60°C에서 표준 용액 SBR로 제조된 경화된 고무 샘플과 실질적으로 같은 tanδ 값을 가졌다. 따라서, 본 발명의 기법을 사용함으로써 용액 SBR 및 에멀전 SBR 둘 모두의 가장 우수한 특성을 갖는 에멀전 SBR을 제조할 수 있다.

본 발명의 스티렌-부타디엔 고무는 70중량부의 스티렌-부타디엔 고무, 30중량부의 시스 고탄량-1,4-폴리부타디엔 고무, 7.5중량부의 고평향족 가공유, 70중량부의 N220 카본 블랙, 2중량부의 산화 아연, 0.8중량부의 파라핀 왁스, 3중량부의 미세결정성 왁스, 1.15중량부의 파라-페닐렌 디아민 산화방지제, 1.2중량부의 N-사이클로헥실-2-벤조티아졸 설펜아미드, 0.3중량부의 테트라메틸 티우람 디설파이드 및 1.45중량부의 황을 함유하는 고무 블렌드에서 경화한 후, 일반적으로 0°C에서 0.13 내지 0.19의 tanδ 및 60°C에서 0.06 내지 0.120의 tanδ를 가질 것이다. 대개의 경우에서, 본 발명의 스티렌-부타디엔 고무 조성물은 이런 고무 블렌드로 경화된 후 0°C에서 0.14 내지 0.18의 tanδ 및 60°C에서 0.08 내지 0.11의 tanδ를 가질 것이다. 본 발명의 스티렌-부타디엔 고무 조성물이 이런 고무 블렌드로 경화된 후 0°C에서 0.15 내지 0.17의 tanδ 및 60°C에서 0.09 내지 0.10의 tanδ 값을 갖는 것이 일반적으로 바람직하다.

실시예 7 내지 9

이 실험에서, FIM 방법에 의해 제조된 고분자량의 에멀전 SBR과 FIM 방법에 의해 제조된 저분자량의 에멀전 SBR의 블렌드를 제조했고, 표준 타이어 트레드 고무로 배합시켰다. 이 고무를 경화했고, 그의 물성을 표준 에멀전 SBR과 표준 용액 SBR로 제조된 유사한 고무 화합물과 비교했다. 블렌드에서 고분자량의 SBR은 23.5 %의 결합된 스티렌을 함유했고, 130,000의 수평균분자량, 490,000의 중량평균분자량 및 약 -55°C의 유리 전이 온도를 가졌다. 블렌드에서 저분자량의 SBR은 48%의 결합된 스티렌을 함유했고, 56,000의 수평균분자량, 137,000의 중량평균분자량 및 11.4의 무니 ML 1+ 4 점도를 가졌다. 블렌드에서 고분자량의 SBR과 저분자량의 SBR의 중량비는 50:50이었다.

70부의 3개의 다른 SBR 고무를 37.5부의 높은 시스-1,4-폴리부타디엔 고무, 70부의 카본 블랙, 2부의 산화 아연, 0.8부의 파라핀 왁스, 3부의 미세결정성 왁스, 1.15부의 텡스웨이 100(등록상표) 산화방지제, 1.2부의 N-사이클로헥실-2-벤조티아졸 설펜아미드, 0.3부의 테트라메틸 티우람 디설파이드 및 1.45부의 황과 혼합함으로써 고무 화합물을 제조했다. 이어서 고무 제형물을 경화했고, 물성을 측정하기 위해 평가했다. 경화된 고무 블렌드의 0°C 및 60°C에서의 tanδ는 표 2에 보고된다. tanδ 값을 11 Hz 및 0.01% 내지 1%의 변형범위에서 인장 모드로 기계 시험기를 사용하여 측정했다.

[표 2]

| 실시예 | 0°C에서의 tan δ | 60°C에서의 tan δ |
|-------------------|--------------|---------------|
| 4-신규한 에멀전 SBR 블렌드 | 0.15 | 0.10 |
| 5-표준 용액 SBR | 0.12 | 0.10 |
| 6-FIM 에멀전 SBR | 0.16 | 0.13 |

앞서 설명한 바와 같이, 60°C에서 낮은 tanδ 값은 낮은 이력을 나타내고, 후속적으로 이런 고무로 제조된 타이어 트레드는 60°C에서 높은 tanδ 값을 갖는 고무로 제조된 타이어보다 낮은 구름 저항을 나타낸다. 반면에, 0°C에서 높은 tanδ 값을 갖는 고무는 0°C에서 낮은 tanδ 값을 갖는 트레드 고무 조성물로 제조된 타이어보다 우수한 견인 특성을 나타내는 타이어 트레드를 제조하는데 사용될 수 있다. 트레드 고무 조성물이 모든 구동 조건 및 모든 구동 속도에서 최고로 가능한 견인 특성을 실현하기 위해 0°C에서 최고로 가능한 tanδ 값을 갖는 것이 일반적으로 바람직하다. 트레드 고무 조성물이 낮은 구름 저항 및 우수한 트레드마모 특성을 제공하기 위해 60°C에서 최저로 가능한 tanδ 값을 갖는 것이 또한 바람직하다.

배합된 고무에서 본 발명의 에멀전 SBR 블렌드를 사용하여 0°C에서 높은 tanδ 값 및 60°C에서 낮은 tanδ 값을 생성했다. 이것은 뛰어난 견인 특성, 우수한 구름 저항 및 트레드마모를 나타낸다. 본 발명의 에멀전 고무로 제조된 경화된 고무 블렌드는 통상적인 용액 SBR로 제조된 경화된 고무 샘플보다 0°C에서 높은 tanδ 값을 가졌다. 분명하게, 본 발명의 에멀전 고무로 제조된 경화된 고무 블렌드는 60°C에서 표준 용액 SBR로 제조된 경화된 고무 샘플과 유사한 tanδ 값을 가졌다. 따라서, 본 발명의 에멀전 SBR은 용액 SBR로 제조된 타이어 트레드보다 우수한 견인 특성 및 놀랄만하게 필적할만한 구름 저항 및 트레드마모 특성을 나타내는 타이어 트레드를 제조하는데 사용될 수 있다.

70중량부의 스티렌-부타디엔 고무, 30중량부의 시스 고탄량-1,4-폴리부타디엔 고무, 7.5 중량부의 고평향족 가공유, 70 중량부의 N220 카본블랙, 2 중량부의 산화아연, 0.8 중량부의 파라핀 왁스, 3 중량부의 미세결정질 왁스, 1.15 중량부

의 파라-페닐렌 디아민 산화방지제, 1.2 중량부의 N-사이클로헥실-2-벤조티아졸 설펜아미드, 0.3 중량부의 테트라메틸 티우람 디설파이드 및 1.45 중량부의 황을 포함하는 고무 블렌드에서 경화된 후에, 일반적으로 0.18 내지 0.40 범위내의 0°C에서의 tanδ(tan delta) 값 및 0.09 내지 0.16 범위내의 60°C에서의 tanδ 값을 가질 것이다. 대부분의 경우에, 본 발명의 스티렌-부타디엔 고무 조성물은 이러한 고무 블렌드에서 경화된 후에, 0°C에서 0.20 내지 0.30 범위내의 tanδ 값 및 60°C에서 0.10 내지 0.14 범위내의 tanδ 값을 가질 것이다. 일반적으로 본 발명의 스티렌-부타디엔 고무 조성물은 이러한 고무 블렌드에서 경화된 후에, 0°C에서 0.23 내지 0.27 범위내의 tanδ 값 및 60°C에서 0.10 내지 0.13 범위내의 tanδ 값을 갖는 것이 바람직하다.

실시예 10

이 실험에서, 두 개의 스티렌-부타디엔(SBR) 라텍스를 연속식 방법으로 1,3-부타디엔 단량체와 스티렌 단량체의 에멀전 공중합 반응으로 합성하였다. 중합시킨 후에, 라텍스를 특이적 비율로 혼합한 후, 응집시키고 건조시켰다. 이 실험은 굿이어의 휴스틴(Houston) 생산 설비로 행하였다.

높은 무니 ML 1+4 점도 및 높은 매질 결합된 스티렌 함량을 갖는 라텍스를 일련의 13개의 연속 교반식 반응기(CSTRs)에서 합성하였다. 스티렌 스트림, 1,3-부타디엔 스트림 및 개질제 스트림을 혼합하고, 분리되기 전에 약 3in(7.6cm)의 직경과 약 30in(76cm)의 길이를 갖는 리그트닌(Ligtnin) 정지 혼합기에 유입시킨 후, 중합 반응기에 유입시켰다. 이 단량체/개질제 스트림의 약 60%를 연수와 혼합하고 열교환기에서 약 52°F(11°C)의 온도로 냉각시켰다. 이 스트림이 열교환기를 빠져나온 후, 약 36in(91cm)의 길이와 약 4in(10.2cm)의 직경을 갖는 두 번째 리그트닌 정지 혼합기로 들어가기 이전에, 활성화제 용액, 비누 용액, 산소 소거제 용액 및 개시제를 스트림에 첨가하였다. 이 정지 혼합기를 통과시킨 후에, 결합된 스트림을 첫 번째 CSTR에 유입하기 전에 관형 반응기에서 약 40초간 체류시켰다. 남아있는 40%의 단량체/개질제 스트림을 일련의 반응기 체인 구조에서 5번째 반응기에 연속적으로 유입시켰다. 반응기 체인 구조는 하기 표 3에서 기술하였다.

[표 3]

| RV | 유형 | 부피(갤론) | Pzm 온도(°F) | 교반 | |
|----|------|--------|------------|----------------|---------|
| | | | | 임펠러 유형 | 속도(rpm) |
| 0 | 관형 | 100 | 63 | | |
| 1 | CSTR | 5700 | 50 | 브루마진(Brumagin) | 71 |
| 2 | CSTR | 5700 | 50 | 브루마진 | 71 |
| 3 | CSTR | 5700 | 50 | 브루마진 | 71 |
| 4 | CSTR | 5700 | 50 | 브루마진 | 71 |
| 5 | CSTR | 5700 | 50 | 브루마진 | 71 |
| 6 | CSTR | 5700 | 50 | 브루마진 | 71 |
| 7 | CSTR | 5700 | 50 | 브루마진 | 71 |
| 8 | CSTR | 5700 | 50 | 브루마진 | 71 |
| 9 | CSTR | 5700 | 50 | 축 유동 터빈 | 71 |
| 10 | CSTR | 5700 | 50 | 축 유동 터빈 | 71 |
| 11 | CSTR | 5700 | 50 | 축 유동 터빈 | 71 |
| 12 | CSTR | 5700 | 50 | 축 유동 터빈 | 71 |
| 13 | CSTR | 5700 | 50 | 축 유동 터빈 | 71 |

다음의 스트림을 상기 반응기 구조에 연속적으로 투입하였다.

[표 4a]

| | 질량 유동 속도 (lbs/분) | 스트림 조성물 (%) |
|--------------------------------------|---------------------|----------------|
| 1단계: 스트림을 관형 반응기에 첨가하였다. | | |
| 부타디엔 단량체: | 209.65 | |
| 1,3-부타디엔 | | 90.00 |
| 불순물(혼합된 부텐, 이소부틸렌, 4-비닐사이클로헥센 등) | | 10.00 |
| 스티렌 단량체: | 85.93 | |
| 스티렌 | | 91.00 |
| 불순물(4-비닐사이클로헥센, 에틸벤젠, 혼합된 크실렌 등) | | 9.00 |
| 비누 용액: | 124.25 | |
| 연수 | | 79.33 |
| 45% 수산화칼륨 수용액 | | 2.04 |
| 40% 트리칼륨 포스페이트 수용액 | | 2.06 |
| 20% 수산화나트륨 수용액 | | 1.71 |
| 혼합된 수소첨가된 수지 지방산 | | 8.21 |
| 47% 나트륨 나프틸렌 설퍼네이트 수용액 | | 1.70 |
| 불균등화된 툴(tall) 오일 로진의 칼륨염 (80% 활성) | | 1.95 |
| 23% 나트륨 도데실벤젠 설퍼네이트 수용 액 | | 3.00 |
| 연수 | 702.64 | 100.00 |
| 개시제: | 0.68 | |
| 피난 히드로퍼옥사이드(44% 활성) | | 100.00 |
| 활성화제 용액: | 65.59 | |
| 연수 | | 98.69 |
| 20% 황산철(II) 수용액 | | 0.41 |
| 40% 테트라나트륨 에틸렌디아민테트라아세테이트 수용액 | | 0.56 |
| 나트륨 포름알데히드 설퍼실레이트 | | 0.34 |
| 개질제(쇄 전달제): | 0.29 | |
| 3급 도데실메르캡탄 | | 100.00 |
| 산소 소거제 용액: | 2.46 | |
| 연수 | | 97.00 |
| 나트륨 하이드로설파이트 | | 3.00 |

[표 4b]

| | 질량 유동 속도 (lbs/분) | 스트림 조성물 (%) |
|---|---------------------|----------------|
| 2단계: 스트림을 5번째 CSTR에 첨가하였다. | | |
| 부타디엔 단량체: | 139.76 | |
| 1,3-부타디엔 | | 90.00 |
| 불순물(혼합된 부텐, 이소부틸렌, 4-비닐사이클로헥센 등) | | 10.00 |
| 스티렌 단량체: | 57.28 | |
| 스티렌 | | 91.00 |
| 불순물(4-비닐사이클로헥센, 에틸벤젠, 혼합된 크실렌 등) | | 9.00 |
| 개질제(쇄 전달제): | 0.20 | |
| 4급 도데실메르캡탄 | | 100.00 |
| 단기정지: 62% 전환율(또는 22.6% 고행물) 에서 13번째 CSTR 이후에 첨가함 | 42.56 | |
| 연수 | | 97.08 |
| 85% 디에틸하이드록실아민 수용액 | | 0.38 |
| 40% 나트륨 디메틸디티오카바메이트 수용 액 | | 0.80 |
| 47% 나트륨 나프틸렌 설퍼네이트 수용액 | | 0.89 |
| 45% 수산화칼륨 수용액 | | 0.85 |
| 소포제: 단량체 회수 작업 동안 라텍스에 첨 가함 | 0.30 | |
| 연수 | | 50.00 |
| 날코-엑손(Nalco-Exxon) EC9060A 소포제 | | 50.00 |

제조된 라텍스를 13번째 반응기로부터 연속적으로 제거하고 여과기를 통과시켜 응집물을 제거하였다. 여과기는 약 3/8in (9.5mm) 직경의 구멍을 갖는 바스켓(basket) 용기로 구성되었다. 그다음 라텍스를 블로우-다운(blow-down) 탱크를 통과시켜 잔존하는 1,3-부타디엔 단량체를 회수하였다. 스트림이 블로우-다운 탱크를 빠져나온 후에, 상기 표에서 개시한 소포제를 스트림에 첨가하였다. 그다음 라텍스 스트림을 약 3 내지 5 psig의 진공(1.2×10^5 Pa 내지 1.4×10^5 Pa)이 적용된 첫 번째 플래쉬(flash) 탱크를 통과시켰다. 이어서 약 22in 수은의 진공(7.4×10^4 Pa)이 적용된 두 번째 플래쉬 탱크를 통과시켰다. 그다음 라텍스를 칼럼 바닥으로 주입되는 약 15 psig의 스팀과 칼럼 위쪽에 적용되는 약 22in 수은의 진공(7.4×10^4 Pa)이 적용된, 12개의 선반을 갖는 스트림-스트리핑(stripping) 칼럼을 통과시켰다. 이 안정한 라텍스로부터 반응하지 않은 단량체를 스팀-스트리핑으로 제거한 후, 이 라텍스가 20.8%의 고형물 함량, 23.4%의 결합된 스티렌 함량 및 105의 무니 ML 1+4 점도를 갖는 것을 발견하였다. 라텍스를 스팀-스트리핑 칼럼에 통과시킨 후에, 약 45,000 gal의 용량을 갖는 저장 탱크에 저장하였다.

낮은 무니 ML 1+4 점도와 높은 결합된 스티렌 함량을 갖는 두 번째 라텍스를 또한 높은 점도 라텍스를 제조하는데 사용한 것과 유사한 반응기 시스템에서 합성하였다. 낮은 점도 라텍스를 합성하는데 사용한 반응기 연결 구조를 하기 표 5에서 기술하였다.

[표 5]

| RV | 유형 | 부피(갤론) | Pzm 온도(°F) | 교반 | |
|----|------|--------|------------|---------|---------|
| | | | | 임펠러 유형 | 속도(rpm) |
| 0 | 관형 | 150 | 63 | | |
| 1 | CSTR | 3750 | 50 | 축 유동 터빈 | 107 |
| 2 | CSTR | 3750 | 50 | 축 유동 터빈 | 107 |
| 3 | CSTR | 3750 | 50 | 브루마진 | 71 |
| 4 | CSTR | 7500 | 50 | 브루마진 | 71 |
| 5 | CSTR | 7500 | 50 | 브루마진 | 71 |
| 6 | CSTR | 3750 | 50 | 축 유동 터빈 | 107 |
| 7 | CSTR | 3750 | 50 | 축 유동 터빈 | 107 |
| 8 | CSTR | 3750 | 50 | 축 유동 터빈 | 107 |
| 9 | CSTR | 3750 | 50 | 축 유동 터빈 | 107 |

다음의 스트림을 상기 반응기 구조에 연속적으로 투입하였다.

[표 6a]

| | 질량 유동 속도 (lbs/분) | 스트립 조성물 (%) |
|-------------------------------------|---------------------|----------------|
| 1단계: 스트립을 관형 반응기에 첨가하였다. | | |
| 부타디엔 단량체: | 38.02 | |
| 1,3-부타디엔 | | 90.00 |
| 불순물(혼합된 부텐, 이소부틸렌, 4-비닐사이클로헥센 등) | | 10.00 |
| 스티렌 단량체: | 54.10 | |
| 스티렌 | | 91.00 |
| 불순물(4-비닐사이클로헥센, 에틸벤젠, 혼합된 크실렌 등) | | 9.00 |
| 비누 용액: | 40.62 | |
| 연수 | | 79.33 |
| 45% 수산화칼륨 수용액 | | 2.04 |
| 40% 트리칼륨 포스페이트 수용액 | | 2.06 |
| 20% 수산화나트륨 수용액 | | 1.71 |
| 혼합된 수소첨가된 수지 지방산 | | 8.21 |
| 47% 나트륨 나프틸렌 설포네이트 수용액 | | 1.70 |
| 불균등화된 톨 오일 로진의 칼륨염 (80% 활성) | | 1.95 |
| 23% 나트륨 도데실벤젠 설포네이트 수용 액 | | 3.00 |
| 연수 | 217.15 | 100.00 |
| 개시제: | 0.20 | |
| 피난 히드로퍼옥사이드(44% 활성) | | 100.00 |
| 활성화제 용액: | 17.68 | |
| 연수 | | 98.69 |
| 20% 황산철(II) 수용액 | | 0.41 |
| 40% 테트라나트륨 에틸렌디아민테트라아세테이트 수용액 | | 0.56 |
| 나트륨 포름알데히드 설폭실레이트 | | 0.34 |
| 개질제(쇄 전달제): | 0.19 | |
| 3급 도데실메르캅탄 | | 100.00 |
| 산소 소거제 용액: | 0.65 | |
| 연수 | | 97.00 |
| 나트륨 하이드로설파이트 | | 3.00 |

[표 6b]

| | 질량 유동 속도 (lbs/분) | 스트립 조성물 (%) |
|--|---------------------|----------------|
| 2단계: 스트립을 3번째 CSTR에 첨가하였다. | | |
| 부타디엔 단량체: | 25.34 | |
| 1,3-부타디엔 | | 90.00 |
| 불순물(혼합된 부텐, 이소부틸렌, 4-비닐사이클로헥센 등) | | 10.00 |
| 스티렌 단량체: | 36.07 | |
| 스티렌 | | 91.00 |
| 불순물(4-비닐사이클로헥센, 에틸벤젠, 혼합된 크실렌 등) | | 9.00 |
| 개질제(쇄 전달제): | 0.12 | |
| 4급 도데실메르캅탄 | | 100.00 |
| 단기정지: 62% 전환율(또는 21.6% 고행물) 에서 9번째 CSTR 이후에 첨가함 | 13.31 | |
| 연수 | | 97.08 |
| 85% 디에틸하이드록실아민 수용액 | | 0.38 |
| 40% 나트륨 디메틸디티오카바메이트 수용 액 | | 0.80 |
| 47% 나트륨 나프틸렌 설포네이트 수용액 | | 0.89 |
| 45% 수산화칼륨 수용액 | | 0.85 |
| 소포제: 단량체 회수 작업 동안 라텍스에 첨 가함 | 0.05 | |
| 날코-엑손 EC9060A 소포제 | | 100.00 |

이 안정한 라텍스로부터 반응하지 않은 단량체를 스팀-스트리핑으로 제거한 후, 이 라텍스가 20.5%의 고형물 함량, 50.6%의 결합된 스티렌 함량 및 13의 무니 ML 1+4 점도를 갖는 것을 발견하였다.

222,646lbs(100992kg)의 높은 점도 라텍스와 184,828lbs(83,838kg)의 낮은 점도 라텍스의 블렌드(블렌드의 건조 중량으로 55%:45%)를 교반 탱크에서 제조하였다. 이 라텍스 블렌드에 50% 활성 굿이어 윙스테이(Wingstay, 등록 상표) C 산화방지제 에멀전 2105lbs(955kg)을 첨가하였다.

이 라텍스를 통상의 연속식 방법으로 응집시키고 건조시켰다. 이 라텍스를 800lbs/분(362kg/분)의 속도로 응집시켰다. 황산을 이 응집 탱크에 첨가하여 pH를 3.7로 유지하였다. 또한 응집 탱크에 29lbs/분(13kg/분)의 속도로 염수(23% 염화나트륨 수용액)를 첨가하고 0.06lbs/분의 속도로 유니온 카비드(Union Carbide) 제품인 PM1969 에틸렌아민 혼합물을 첨가하였다. 이 중합체 조각을 응집제로 세척한 후, 일축 압출기로 탈수시켰다. 그다음 중합체를 210°F에서 싱글-패스(single-pass), 기체-발화형 에이프런(apron) 건조기로 건조시켜 수분 함량이 0.5% 미만이 되게 하였다. 최종 중합체는 35.7%의 결합된 스티렌 함량 및 52의 무니 ML 1+4 점도를 갖는다.

실시에 11 내지 실시에 13

이 실험에서, 통상의 에멀전 중합반응으로 제조된 고분자량 에멀전 SBR과 통상의 에멀전 중합반응으로 제조된 저분자량 에멀전 SBR의 블렌드를 제조하고 표준 실리카 강화된 타이어 트레드 고무로 합성하였다. 이 고무를 경화하고 그의 물리적 특성을 표준 에멀전 SBR 및 표준 용액 SBR로 제조된 유사한 고무 화합물과 비교하였다. 블렌드에서 고분자량 SBR은 23.5%의 결합 스티렌과 약 111의 무니 ML 1+4 점도를 포함하였다. 블렌드에서 저분자량 SBR은 50%의 결합 스티렌과 약 15의 무니 ML 1+4 점도를 가졌다. 블렌드에서 고분자량 SBR 대 저분자량 SBR의 중량비는 50:50이었다.

이 고무 화합물을, 70부의 3가지 다른 SBR 고무와, 37.5부의 고급 시스-1,4-폴리부타디엔 고무(7.5부의 고급 방향족 가공용 포함), 60부의 실리카, 담체로서 5부의 N330 카본블랙상의 5부의 Si-69 실리카 커플링제(couling agent), 26.25부의 고급 방향족 가공용, 2부의 아제리트 레진 D(Agerite Resin D) 산화방지제(중합된 1,2-디히드로-2,24-트리메틸퀴놀린), 3부의 산화아연, 1.25부의 윙스테이 100 파라-페닐렌 디아민 산화방지제, 1.8부의 N-사이클로헥실-2-벤조티아졸 설펜아미드, 1.45부의 디페닐구아니딘 촉진제 및 1.6부의 황과 혼합하여 제조하였다. 그다음 고무 형성물을 경화하고 검사하여 물리적 특성을 측정하였다. 0°C 및 60°C에서 경화된 고무 블렌드의 tanδ 값은 하기 표 3에 보고되어 있다. tanδ 값은 11Hz 및 0.01% 내지 15%의 신장 범위에서 인장 모드(mode)로 동력학적 시험기를 사용하여 측정하였다.

[표 7]

| 실시에 | 0°C에서의 tan δ | 60°C에서의 tan δ |
|----------------|--------------|---------------|
| 11- 신규 에멀전 SBR | 0.26 | 0.06 |
| 12- 표준 용액 SBR | 0.09 | 0.07 |
| 13-FIM 에멀전 SBR | 0.11 | 0.07 |

발명의 효과

실리카-충전된 합성된 고무에 본 발명의 에멀전 SBR 블렌드를 사용하여 0°C에서 높은 tanδ 값과 60°C에서 낮은 tanδ 값을 획득하였다. 이 결과는 양호한 수축 특성 및 롤링(rolling) 저항성을 지시하는 것이다. 사실, 본 발명의 고무 에멀전으로 제조된 경화된 고무 블렌드는 통상의 에멀전 SBR로 제조된 경화된 고무 샘플보다 0°C에서 더 높은 tanδ 값을 가졌다. 놀랍게도, 본 발명의 고무 에멀전으로 제조된 경화된 고무 블렌드는 또한 60°C에서 표준 용액 SBR로 제조된 경화된 고무 샘플과 실질적으로 동일한 tanδ 값을 가졌다.

본 발명의 스티렌-부타디엔 고무는, 70 중량부의 스티렌-부타디엔 고무, 30 중량부의 시스 고풍량-1,4-폴리부타디엔 고무, 33.75 중량부의 고급 방향족 가공용, 60 중량부의 실리카, 담체로서 5부의 N330 카본블랙상의 5부의 Si-69 실리카 커플링제, 2부의 아제리트 레진 D 산화방지제(중합된 1,2-디히드로-2,24-트리메틸퀴놀린), 3부의 산화아연, 1.25부의 윙스테이 100 파라-페닐렌 디아민 산화방지제, 1.8부의 N-사이클로헥실-2-벤조티아졸 설펜아미드, 1.45부의 디페닐구아니딘 촉진제 및 1.6부의 황을 포함한 고무 블렌드에서 경화한 후에, 일반적으로 0.20 내지 0.40 범위내의 0°C에서의 tanδ 값을 가질 것이다. 대부분의 경우에, 본 발명의 스티렌-부타디엔 고무 조성물은 이러한 고무 블렌드에서 경화된 후에,

0.22 내지 0.35 범위내의 0℃에서의 $\tan\delta$ 값 및 0.04 내지 0.08 범위내의 60℃에서의 $\tan\delta$ 값을 갖는 것이 바람직하다. 일반적으로 본 발명의 스티렌-부타디엔 고무 조성물은 이러한 고무 블렌드에서 경화된 후에, 0.25 내지 0.27 범위내의 0℃에서의 $\tan\delta$ 값 및 0.05 내지 0.07 범위내의 60℃에서의 $\tan\delta$ 값을 가질 것이다.

특정의 대표적인 양태 및 설명을 본 발명을 보다 자세히 설명하기 위해 개시하였지만, 본 발명의 범주를 제한함 없이 다양한 변화와 수정이 본원에서 가능함은 당해 분야의 숙련자에게 자명할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

열장유동분별법(thermal field flow fractionation)에 따라 측정된 스티렌-부타디엔 고무 조성물의 수평균분자량이 약 50,000 내지 150,000이고 스티렌-부타디엔 고무가 1.8 내지 3.9의 광산란 대 굴절 지수비를 갖는, 스티렌 및 1,3-부타디엔으로부터 유도된 반복 단위로 이루어짐을 특징으로하는 스티렌-부타디엔 고무 조성물.

청구항 2.

스티렌-부타디엔 고무 조성물의 저장 탄성률에 대한 로그 주파수의 플롯이, 스티렌 부타디엔 고무의 동력학적 발진 주파수 쓸기(dynamic oscillation frequency sweep)에서 평행판 입체를 사용하여 90 내지 120℃에서 수행하는 경우 0.001 내지 100rad/sec의 주파수 범위에서 스티렌-부타디엔 고무 조성물의 손실 탄성률에 대한 로그 주파수의 플롯과 교차하는, 스티렌 및 1,3-부타디엔으로부터 유도된 반복 단위로 이루어짐을 특징으로하는 스티렌-부타디엔 고무 조성물.

청구항 3.

스티렌-부타디엔 고무 조성물의 저장 탄성률에 대한 로그 주파수의 플롯이, 스티렌 부타디엔 고무의 동력학적 발진 주파수 쓸기에서 평행판 입체를 사용하여 90 내지 120℃에서 수행하는 경우 0.001 내지 100rad/sec의 주파수 범위에서 스티렌-부타디엔 고무 조성물의 손실 탄성률에 대한 로그 주파수의 플롯과 교차하고, 열장유동분별법에 따라 측정된 스티렌-부타디엔 고무 조성물의 수평균분자량이 약 50,000 내지 150,000이고 스티렌-부타디엔 고무가 1.8 내지 3.9 범위의 광산란 대 굴절 지수비를 갖는, 스티렌 및 1,3-부타디엔으로부터 유도된 반복 단위로 이루어짐을 특징으로하는 스티렌-부타디엔 고무 조성물.

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

(a) 물, (b) 에멀전화제, (c) 중량평균분자량이 약 300,000 이상인 고분자량 스티렌-부타디엔 고무 및 (d) 중량평균분자량이 약 280,000 미만인 저분자량 스티렌-부타디엔 고무로 이루어진 라텍스 조성물을 응집시킴을 포함하는 방법에 의해 제조됨을 특징으로 하고, 여기서 고분자량 스티렌-부타디엔 고무 대 저분자량 스티렌-부타디엔 고무를 비가 약 80:20 내지 약 25:75의 범위이고 고분자량 스티렌-부타디엔 고무의 결합된 스티렌 함량이 저분자량 스티렌-부타디엔 고무의 결합된 스티렌 함량과 10% 이상 상이한 에멀전 스티렌-부타디엔 고무 조성물.

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

(a) 물, (b) 에멀전화제, (c) 중량평균분자량이 약 300,000 이상인 고분자량 스티렌-부타디엔 고무 및 (d) 중량평균분자량이 약 280,000 미만인 저분자량 스티렌-부타디엔 고무로 이루어지고, 고분자량 스티렌-부타디엔 고무 대 저분자량 스티렌-부타디엔 고무의 비가 약 80:20 내지 약 25:75의 범위이고 고분자량 스티렌-부타디엔 고무의 결합된 스티렌 함량이 저분자량 스티렌-부타디엔 고무의 결합된 스티렌 함량과 10% 이상 상이한 스티렌-부타디엔 고무 라텍스.

청구항 10.

삭제