



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월28일

(11) 등록번호 10-2270298

(24) 등록일자 2021년06월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 15/00 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
C08C 19/28 (2006.01) *C08J 3/24* (2006.01)
C08K 3/00 (2018.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08L 21/00* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 15/00 (2013.01)
B60C 1/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7025870
- (22) 출원일자(국제) 2015년03월10일
 심사청구일자 2020년03월04일
- (85) 번역문제출일자 2016년09월20일
- (65) 공개번호 10-2016-0134690
- (43) 공개일자 2016년11월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/056904
- (87) 국제공개번호 WO 2015/137296
 국제공개일자 2015년09월17일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2014-051807 2014년03월14일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP07292159 A*
 JP4357220 B2*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
 주식회사 쿠라레
 일본국 오카야마현 구라시킴시 사카즈1621
- (72) 발명자
 고다 다이스케
 일본 이바라키현 가미쓰시 도와다 36번지 주식회사 쿠라레 나이
 히라타 게이
 일본 이바라키현 가미쓰시 도와다 36번지 주식회사 쿠라레 나이
- (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 이명선

(54) 발명의 명칭 고무 조성물

(57) 요약

[과제] 필러의 분산성이 우수한 고무 조성물, 또한 내마모성 등이 우수한 가교물, 구름 저항 성능이 향상되고, 조종 안정성의 향상 및 아이스그립 성능의 향상을 양립시킬 수 있는 그 조성물 또는 그 가교물을 일부에 사용한 타이어를 제공한다.

[해결 수단] 고휘 고무 (A) 100 질량부에 대해, 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 에 변성 화합물을 부가함으로써 얻어지는, 그 변성 화합물에서 유래하는 관능기를 갖는 변성 액상 디엔계 고무 (B) 를 0.1 ~ 10 질량부 및 필러 (C) 를 20 ~ 150 질량부 함유하는 고무 조성물이고, 상기 변성 액상 디엔계 고무 (B) 가, 하기 (i) ~ (iv), (i) 이소프렌 단위를 전체 단량체 단위에 대해 50 질량% 이상 함유한다, (ii) 중량 평균 분자량 (Mw) 이 25,000 ~ 120,000, (iii) 변성 화합물의 부가량이, 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 100 질량부에 대해 3 ~ 40 질량부, (iv) 변성 액상 디엔계 고무 (B) 1 분자당의 평균 관능기수가 15 ~ 80 개를 만족하는 고무 조성물.

(52) CPC특허분류

C08C 19/28 (2013.01)

C08J 3/24 (2021.05)

C08K 3/013 (2018.01)

C08K 3/04 (2013.01)

C08K 3/36 (2013.01)

C08L 21/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

고형 고무 (A) 100 질량부에 대해, 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 에 변성 화합물을 부가함으로써 얻어지는, 그 변성 화합물에서 유래하는 관능기를 갖는 변성 액상 디엔계 고무 (B) 를 0.1 ~ 10 질량부 및 필러 (C) 를 20 ~ 150 질량부 함유하는 고무 조성물이고,

상기 변성 액상 디엔계 고무 (B) 가, 하기 (i) ~ (iv)

(i) 이소프렌 단위를 전체 단량체 단위에 대해 50 질량% 이상 함유하고,

(ii) 중량 평균 분자량 (M_w) 이 25,000 ~ 120,000 이고,

(iii) 변성 화합물의 부가량이, 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 100 질량부에 대해 3 ~ 40 질량부이고,

(iv) 변성 액상 디엔계 고무 (B) 1 분자당의 평균 관능기수가 15 ~ 80 개인

것을 만족하고,

필러 (C) 는 실리카를 포함하는 고무 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 변성 액상 디엔계 고무 (B) 가 갖는 관능기가, 무수 카르복실산기, 디카르복실산모노에스테르기 및 디카르복실산모노아미드기로부터 선택되는 적어도 1 개의 기인 고무 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 변성 액상 디엔계 고무 (B) 가 갖는 관능기가, 무수 말레산기, 무수 숙신산기, 말레산모노에스테르기, 숙신산모노에스테르기, 말레산모노아미드기 및 숙신산모노아미드기로부터 선택되는 적어도 1 개의 기인 고무 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 관능기의 당량이 200 ~ 5,500 g/eq 인 고무 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 필러 (C) 가, 추가로 카본 블랙을 포함하는 고무 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 고무 조성물을 가교시킨 가교물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 고무 조성물 또는 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 고무 조성물을 가교시킨 가교물을 적어도 일부에 사용한 타이어.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고무 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래부터, 천연 고무나 스티렌부타디엔 고무 등의 고무 성분에 대해 실리카나 카본 블랙 등의 필러를 배합함으로써 기계 강도를 향상시킨 고무 조성물이, 내마모성이나 기계 강도를 필요로 하는 타이어 용도에 널리 사용되고 있다. 또 필러를 배합한 고무 조성물은, 고무의 혼련 시나 압연, 압출 시의 점도가 높기 때문에, 가공성이나 유동성의 개량을 목적으로 해 프로세스 오일 등이 가소제로서 사용된다.

[0003] 그러나, 전술한 타이어 용도 등에 있어서는, 제조 시에 적당한 기계 강도 및 경도 등의 물성을 가지고 있었다고 해도, 장기간의 사용에 의해 고무의 성능이 변화되어 버리는 문제가 있다. 이것은 고무 내부로부터 외부로 가소제 등이 이행함으로써 생기는 것이다.

[0004] 이와 같은, 가소제 등의 이행을 억제하는 하나의 방법으로서, 고무 조성물에 프로세스 오일 등 종래의 가소제 대신에 액상 디엔계 고무를 사용하는 방법이 있다. 이와 같이 하여 제작되는 고무 조성물 및 가교물은, 고무 조성물의 가공성이 우수할 뿐만 아니라, 가교 후에 그 성분이 이행해 버리는 것이 억제되는 점에서 우수한 것이다 (예를 들어 특허문헌 1 및 2 참조).

[0005] 그러나, 액상 디엔계 고무를 고무 조성물에 함유시킨 경우라도, 필러의 분산성이 충분하지 않은 경우도 있고, 또 그 고무 조성물로부터 얻어지는 가교물은, 기계 강도, 내마모성의 물성이 반드시 충분하지 않은 경우가 있었다. 또한, 고무 조성물로부터 얻어지는 가교물, 특히 타이어 등에 있어서는, 인장 강도 등의 기계 강도뿐만 아니라, 구름 저항 성능의 추가적인 개선이 요망되고 있다. 또한, 일반적으로는 양립이 어렵다고 여겨지는 조종 안정성의 향상, 아이스그립 성능의 향상을 하는 것도 요망되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2008-120895호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2010-77233호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 상기 실정을 감안하여 이루어진 것이고, 필러의 분산성이 우수한 고무 조성물, 또한 인장 강도 등의 기계 강도, 내마모성 등이 우수한 가교물, 구름 저항 성능이 향상되고, 조종 안정성의 향상 및 아이스그립 성능의 향상을 양립시킬 수 있는 그 조성물 또는 그 가교물을 일부에 사용한 타이어를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들이 예의 검토를 실시한 결과, 특정 변성 액상 디엔계 고무 등을 고무 조성물에 함유시킴으로써, 필러의 분산성이 우수하고, 그 고무 조성물로부터 얻어지는 가교물은, 인장 강도 등의 기계 강도, 내마모성 등이 우수하고, 조종 안정성, 아이스그립 성능, 구름 저항 성능이 향상되는 것을 찾아내, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0009] 즉, 본 발명은 이하 [1] ~ [7] 에 관한 것이다.

[0010] [1] 고품 고무 (A) 100 질량부에 대해, 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 에 변성 화합물을 부가함으로써 얻어지는, 그 변성 화합물에서 유래하는 관능기를 갖는 변성 액상 디엔계 고무 (B) 를 0.1 ~ 10 질량부 및 필러 (C) 를 20 ~ 150 질량부 함유하는 고무 조성물이고,

[0011] 상기 변성 액상 디엔계 고무 (B) 가, 하기 (i) ~ (iv)

[0012] (i) 이소프렌 단위를 전체 단량체 단위에 대해 50 질량% 이상 함유하고,

[0013] (ii) 중량 평균 분자량 (Mw) 이 25,000 ~ 120,000 이고,

- [0014] (iii) 변성 화합물의 부가량이, 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 100 질량부에 대해 3 ~ 40 질량부이고,
- [0015] (iv) 변성 액상 디엔계 고무 (B) 1 분자당의 평균 관능기수가 15 ~ 80 개인
- [0016] 것을 만족하는 고무 조성물.
- [0017] [2] 상기 변성 액상 디엔계 고무 (B) 가 갖는 관능기가, 무수 카르복실산 기, 디카르복실산모노에스테르기 및 디카르복실산모노아미드기로부터 선택되는 적어도 1 개의 기인, [1] 에 기재된 고무 조성물.
- [0018] [3] 상기 변성 액상 디엔계 고무 (B) 가 갖는 관능기가, 무수 말레산기, 무수 숙신산기, 말레산모노에스테르기, 숙신산모노에스테르기, 말레산모노아미드기 및 숙신산모노아미드기로부터 선택되는 적어도 1 개의 기인, [2] 에 기재된 고무 조성물.
- [0019] [4] 상기 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 관능기의 당량이 200 ~ 5,500 g/eq 인, [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 고무 조성물.
- [0020] [5] 상기 필러 (C) 가, 카본 블랙 및 실리카로부터 선택되는 적어도 1 종인 [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 고무 조성물.
- [0021] [6] [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 고무 조성물을 가교시킨 가교물.
- [0022] [7] [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 고무 조성물 또는 [6] 에 기재된 가교물을 적어도 일부에 사용한 타이어.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 의하면, 필러의 분산성이 우수하고, 가교했을 때에 인장 강도 등의 기계 강도, 내마모성 등이 우수하고, 조종 안정성, 아이스그립 성능, 구름 저항 성능이 향상되고, 또한 그 가교물의 경도가 높아질 수 있는 고무 조성물이 얻어진다. 또, 당해 고무 조성물 또는 그 조성물의 가교물은, 예를 들어 타이어의 적어도 일부로서 유용하고, 그 조성물 등을 사용한 타이어는 상기 각종 성능이 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] [고형 고무 (A)]
- [0025] 본 발명의 고무 조성물에서 사용하는 고형 고무 (A) 란, 20 °C 에 있어서 고형상으로 취급할 수 있는 고무를 말하고, 고형 고무 (A) 의 100 °C 에 있어서의 무니 점도 ML_{1+4} 는 통상 20 ~ 200 의 범위에 있다. 상기 고형 고무 (A) 로는, 예를 들어 천연 고무, 스티렌부타디엔 고무 (이하, 「SBR」이라고도 한다), 부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 부틸 고무, 할로젠화부틸 고무, 에틸렌프로필렌디엔 고무, 부타디엔아크릴로니트릴 공중합체 고무, 클로로프렌 고무, 아크릴 고무, 불소 고무, 및 우레탄 고무 등을 들 수 있다. 이들 고형 고무 (A) 중에서도, 천연 고무, SBR, 부타디엔 고무, 및 이소프렌 고무가 바람직하고, 천연 고무, 및 SBR 이 더 바람직하다. 이들 고형 고무 (A) 는, 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0026] 상기 고형 고무 (A) 의 수평균 분자량 (M_n) 은, 얻어지는 고무 조성물 및 가교물에 있어서의 특성을 충분히 발휘시키는 관점에서, 80,000 이상인 것이 바람직하고, 100,000 ~ 3,000,000 의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 명세서에 있어서의 수평균 분자량이란, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 로 측정 한 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량이다.
- [0027] 상기 천연 고무로는, 예를 들어 SMR, SIR, STR 등의 TSR 이나 RSS 등의 타이어 공업에 있어서 일반적으로 사용되는 천연 고무, 고순도 천연 고무, 에폭시화 천연 고무, 수산화 천연 고무, 수소 첨가 천연 고무, 그래프트화 천연 고무 등의 개질 천연 고무를 들 수 있다. 그 중에서도, 품질의 편차가 적은 점, 및 입수 용이성의 점에서 SMR20, STR20 이나 RSS#3 이 바람직하다. 이들 천연 고무는 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0028] SBR 로는, 타이어 용도에 사용되는 일반적인 것을 사용할 수 있지만, 구체적으로는 스티렌 함량이 0.1 ~ 70 질량% 인 것이 바람직하고, 5 ~ 50 질량% 인 것이 보다 바람직하며, 15 ~ 35 질량% 인 것이 더 바람직하다. 또, 비닐 함량이 0.1 ~ 60 질량% 인 것이 바람직하고, 0.1 ~ 55 질량% 인 것이 보다 바람직하다.
- [0029] SBR 의 중량 평균 분자량 (M_w) 은 100,000 ~ 2,500,000 인 것이 바람직하고, 150,000 ~ 2,000,000 인 것이

보다 바람직하며, 200,000 ~ 1,500,000 인 것이 더 바람직하다. 상기 범위인 경우, 가공성과 기계 강도를 양립시킬 수 있다.

- [0030] 또한, 본 명세서에 있어서의 중량 평균 분자량이란, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 의 측정으로부터 구한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이다.
- [0031] 본 발명에 있어서 사용하는 SBR 의 시차 열분석법에 의해 구한 유리 전이 온도는, $-95 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 인 것이 바람직하고, $-95 \sim -5^{\circ}\text{C}$ 인 것이 보다 바람직하다. 유리 전이 온도를 상기 범위로 함으로써, SBR 의 점도를 취급이 용이한 범위로 할 수 있다.
- [0032] 본 발명에 있어서 사용할 수 있는 SBR 은, 스티렌과 부타디엔을 공중합해 얻어진다. SBR 의 제조 방법에 대해 특별히 제한은 없고, 유화 중합법, 용액 중합법, 기상 중합법, 벌크 중합법 중 어느 것이나 사용할 수 있지만, 이들 제조 방법 중에서도 유화 중합법, 용액 중합법이 바람직하다.
- [0033] 유화 중합 스티렌부타디엔 고무 (이하, E-SBR 이라고도 한다) 는, 공지 또는 공지에 준하는 통상적인 유화 중합법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어, 소정량의 스티렌 및 부타디엔 단량체를 유화제의 존재하에 유화 분산하고, 라디칼 중합 개시제에 의해 유화 중합함으로써 얻어진다.
- [0034] 용액 중합 스티렌부타디엔 고무 (이하, S-SBR 이라고도 한다) 는, 통상적인 용액 중합법에 의해 제조할 수 있고, 예를 들어 용매 중에서 아니온 중합 가능한 활성 금속을 사용해, 원하는 바에 따라 극성 화합물의 존재하, 스티렌 및 부타디엔을 중합한다.
- [0035] 용매로는, 예를 들어 n-부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, n-헵탄, 이소옥탄 등의 지방족 탄화수소 ; 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄 등의 지환식 탄화수소 ; 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다. 이들 용매는 통상, 단량체 농도가 1 ~ 50 질량% 가 되는 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0036] 아니온 중합 가능한 활성 금속으로는, 예를 들어 리튬, 나트륨, 칼륨 등의 알칼리 금속 ; 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등의 알칼리 토금속 ; 란탄, 네오디뮴 등의 란타노이드계 희토류 금속 등을 들 수 있다. 이들 활성 금속 중에서도 알칼리 금속 및 알칼리 토금속이 바람직하고, 알칼리 금속이 보다 바람직하다. 또한 알칼리 금속 중에서도, 유기 알칼리 금속 화합물이 보다 바람직하게 사용된다.
- [0037] 유기 알칼리 금속 화합물로는, 예를 들어 n-부틸리튬, sec-부틸리튬, t-부틸리튬, 헥실리튬, 페닐리튬, 스틸벤리튬 등의 유기 모노리튬 화합물 ; 디리티오메탄, 1,4-디리티오부탄, 1,4-디리티오-2-에틸시클로헥산, 1,3,5-트리리티오벤젠 등의 다관능성 유기 리튬 화합물 ; 나트륨나프탈렌, 칼륨나프탈렌 등을 들 수 있다. 그 중에서도 유기 리튬 화합물이 바람직하고, 유기 모노리튬 화합물이 보다 바람직하다. 유기 알칼리 금속 화합물의 사용량은, 요구되는 S-SBR 의 분자량에 따라 적절히 결정된다.
- [0038] 유기 알칼리 금속 화합물은, 디부틸아민, 디헥실아민, 디벤질아민 등의 제 2 급 아민과 반응시켜, 유기 알칼리 금속 아미드로서 사용할 수도 있다.
- [0039] 극성 화합물로는, 아니온 중합에 있어서, 반응을 불활성화시키지 않고, 부타디엔 부위의 마이크로 구조나 스티렌의 공중합체 사슬 중의 분포를 조정하기 위해서 통상 사용되는 것이면 특별히 제한은 없고, 예를 들어 디부틸 에테르, 테트라하이드로푸란, 에틸렌글리콜디에틸에테르 등의 에테르 화합물 ; 테트라메틸에틸렌디아민, 트리메틸아민 등의 3 급 아민 ; 알칼리 금속 알콕사이드, 포스핀 화합물 등을 들 수 있다.
- [0040] 중합 반응의 온도는, 통상 $-80 \sim 150^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$, 더 바람직하게는 $30 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 의 범위이다. 중합 양식은, 회분식 혹은 연속식 중 어느 것이라도 된다. 또, 스티렌 및 부타디엔의 랜덤 공중합성을 향상시키기 위해, 중합계 중의 스티렌 및 부타디엔의 조성비가 특정 범위가 되도록, 반응액 중에 스티렌 및 부타디엔을 연속적 혹은 간헐적으로 공급하는 것이 바람직하다.
- [0041] 중합 반응은, 중합 정지제로서 메탄올, 이소프로판올 등의 알코올을 첨가해 정지시킬 수 있다. 중합 반응 정지 후의 중합 용액은, 직접 건조나 스팀 스트립핑 등에 의해 용매를 분리해, 목적의 S-SBR 을 회수할 수 있다. 또한, 용매를 제거하기 전에, 미리 중합 용액과 신전유를 혼합해, 유전 (油展) 고무로서 회수해도 된다.
- [0042] 상기 SBR 로는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위이면, SBR 에 관능기가 도입된 변성 SBR 을 사용해도 된다. 관능기로는, 예를 들어 아미노기, 알콕시실릴기, 수산기, 에폭시기, 카르복실기 등을 들 수 있다.
- [0043] 변성 SBR 의 제조 방법으로는, 예를 들어 중합 정지제를 첨가하기 전에, 중합 활성 말단과 반응할 수 있는 4 염

화주석, 테트라클로로실란, 디메틸디클로로실란, 디메틸디에톡시실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 테트라글리시딜-1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트 등의 커플링제나, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, N-비닐피롤리돈 등의 중합 말단 변성제, 또는 일본 공개특허공보 2011-132298호에 기재된 기타 변성제를 첨가하는 방법을 들 수 있다.

[0044] 이 변성 SBR 에 있어서, 관능기가 도입되는 중합체의 위치에 대해서는 중합 말단이어도 되고, 중합체 사슬의 측사슬이어도 된다.

[0045] 상기 부타디엔 고무로는, 예를 들어 4 할로겐화티탄-트리알킬알루미늄계, 디에틸알루미늄클로라이드-코발트계, 트리알킬알루미늄-3 불화붕소-니켈계, 디에틸 알루미늄클로라이드-니켈계 등의 치글러계 촉매 ; 트리에틸알루미늄-유기산 네오디움-루이스산계 등의 란타노이드계 희토류 금속 촉매, 또는 S-SBR 과 마찬가지로 유기 알칼리 금속 화합물을 사용하여 중합된, 시판되는 부타디엔 고무를 사용할 수 있다. 치글러계 촉매에 의해 중합된 부타디엔 고무가, 시스템 함량이 높아 바람직하다. 또, 란타노이드계 희토류 금속 촉매를 사용하여 얻어지는 초고시스템 함량의 부타디엔 고무를 사용해도 된다.

[0046] 부타디엔 고무의 비닐 함량은, 바람직하게는 50 질량% 이하, 보다 바람직하게는 40 질량% 이하, 더 바람직하게는 30 질량% 이하이다. 비닐 함량이 50 질량% 를 초과하면 구름 저항 성능이 악화되는 경향이 있다. 비닐 함량의 하한은 특별히 한정되지 않는다. 또 유리 전이 온도는 비닐 함량에 따라 변화하지만, -40 ℃ 이하인 것이 바람직하고, -50 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0047] 부타디엔 고무의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 90,000 ~ 2,000,000 인 것이 바람직하고, 150,000 ~ 1,500,000 인 것이 보다 바람직하다. Mw 가 상기 범위에 있는 경우, 가공성과 기계 강도가 양호해진다.

[0048] 상기 부타디엔 고무는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위이면, 그 일부가 다관능형 변성제, 예를 들어 4 염화주석, 4 염화규소, 에폭시기를 분자 내에 갖는 알콕시실란, 또는 아미노기 함유 알콕시실란과 같은 변성제를 사용함으로써 분기 구조 또는 극성 관능기를 가지고 있어도 된다.

[0049] 상기 이소프렌 고무로는, 예를 들어 4 할로겐화티탄-트리알킬알루미늄계, 디에틸알루미늄클로라이드-코발트계, 트리알킬알루미늄-3 불화붕소-니켈계, 디에틸알루미늄클로라이드-니켈계 등의 치글러계 촉매 ; 트리에틸알루미늄-유기산 네오디움-루이스산계 등의 란타노이드계 희토류 금속 촉매, 또는 S-SBR 과 마찬가지로 유기 알칼리 금속 화합물을 사용하여 중합된, 시판되는 이소프렌 고무를 사용할 수 있다. 치글러계 촉매에 의해 중합된 이소프렌 고무가, 시스템 함량이 높아 바람직하다. 또, 란타노이드계 희토류 금속 촉매를 사용하여 얻어지는 초고시스템 함량의 이소프렌 고무를 사용해도 된다.

[0050] 이소프렌 고무의 비닐 함량은 바람직하게는 50 질량% 이하, 보다 바람직하게는 40 질량% 이하, 더 바람직하게는 30 질량% 이하이다. 비닐 함량이 50 질량% 를 초과하면 구름 저항 성능이 악화되는 경향이 있다. 비닐 함량의 하한은 특별히 한정되지 않는다. 또 유리 전이 온도는 비닐 함량에 따라 변화하지만, -20 ℃ 이하인 것이 바람직하고, -30 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0051] 이소프렌 고무의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 90,000 ~ 2,000,000 인 것이 바람직하고, 150,000 ~ 1,500,000 인 것이 보다 바람직하다. Mw 가 상기 범위에 있는 경우, 가공성과 기계 강도가 양호해진다.

[0052] 상기 이소프렌 고무는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위이면, 그 일부가 다관능형 변성제, 예를 들어 4 염화주석, 4 염화규소, 에폭시기를 분자 내에 갖는 알콕시실란, 또는 아미노기 함유 알콕시실란과 같은 변성제를 사용함으로써 분기 구조 또는 극성 관능기를 가지고 있어도 된다.

[0053] [변성 액상 디엔계 고무 (B)]

[0054] 본 발명의 고무 조성물에서 사용하는 변성 액상 디엔계 고무 (B) 란, 액상의 중합체이고, 그 중합체를 구성하는 전체 단량체 단위에 대해 이소프렌 단위가 50 질량% 이상이며, 중량 평균 분자량 (Mw) 이 25,000 ~ 120,000 의 범위이고, 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 에 변성 화합물을 부가함으로써 얻어지는 것이며, 변성 화합물의 부가량이 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 100 질량부에 대해 3 ~ 40 질량부의 범위에 있고, 변성 액상 디엔계 고무 (B) 중에 포함되는 변성 화합물에서 유래하는 관능기의 중합체 1 분자당의 평균 관능기수가 15 ~ 80 개의 범위에 있는 것을 말한다. 본 발명의 고무 조성물에 있어서 변성 액상 디엔계 고무 (B) 는 후술하는 필러 (C) 와의 친화성이 높아 고무 조성물 중의 필러 (C) 의 분산성이 우수하고, 또한 변성 디엔계 고무 (B) 를 포함하는 고무 조성물은 가교성이 우수하다. 또, 이 고무 조성물로부터 얻어지는 가교물은, 인장 파단 강도 및 내마모성 등의 기계 물성이 우수할 뿐만 아니라, 예를 들어 그 가교물을 타이어 등으로서 사용한 경우에는 조종

안정성 및 아이스그립 성능이 함께 향상되고, 추가로 구름 저항 성능도 향상된다.

- [0055] 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 원료가 되는 상기 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 는, 그 중합체를 구성하는 전체 단량체 단위 중 50 질량% 이상이 이소프렌 단위이다. 이소프렌 단위의 함유량은, 액상 디엔계 고무 (B') 의 전체 단량체 단위에 대해 60 ~ 100 질량% 인 것이 바람직하고, 70 ~ 100 질량% 인 것이 보다 바람직하다.
- [0056] 상기 액상 디엔계 고무 (B') 에 포함될 수 있는 이소프렌 단위 이외의 다른 단량체 단위로는, 예를 들어 이소프렌 이외의 공액 디엔 (b1) 단위, 방향족 비닐 화합물 (b2) 단위 등을 들 수 있다.
- [0057] 공액 디엔 (b1) 로는, 예를 들어 부타디엔, 2,3-디메틸부타디엔, 2-페닐부타디엔, 1,3-펜타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 1,3-옥타디엔, 1,3-시클로헥사디엔, 2-메틸-1,3-옥타디엔, 1,3,7-옥타트리엔, 미르센, 및 클로로프렌 등을 들 수 있다. 이들 공액 디엔 (b1) 중에서도 부타디엔이 바람직하다. 이들 공액 디엔은, 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0058] 방향족 비닐 화합물 (b2) 로는, 예를 들어 스티렌, α -메틸스티렌, 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 4-t-부틸스티렌, 4-시클로헥실스티렌, 4-도데실스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 2,4-디이소프로필스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌, 2-에틸-4-벤질스티렌, 4-(페닐부틸)스티렌, 1-비닐나프탈렌, 2-비닐나프탈렌, 비닐안트라센, N,N-디에틸-4-아미노에틸스티렌, 비닐피리딘, 4-메톡시스티렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 및 디비닐벤젠 등을 들 수 있다. 이들 방향족 비닐 화합물 중에서는, 스티렌, α -메틸스티렌, 및 4-메틸스티렌이 바람직하다.
- [0059] 상기 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 에 있어서의, 이소프렌 단위 이외의 다른 단량체 단위의 함유량은, 50 질량% 이하가 바람직하고, 40 질량% 이하가 보다 바람직하며, 30 질량% 이하가 더 바람직하다. 예를 들어, 비닐 방향족 화합물 (b2) 단위가 상기 범위 이하이면, 고무 조성물의 가공성이 향상되는 경향이 있다.
- [0060] 상기 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 로는, 이소프렌 및 필요에 따라 포함되는 이소프렌 이외의 다른 단량체를, 예를 들어 유화 중합법, 또는 용액 중합법 등에 의해 중합해 얻어지는 중합체가 바람직하다.
- [0061] 상기 유화 중합법으로는, 공지 또는 공지에 준하는 방법을 적용할 수 있다. 예를 들어, 소정량의 공액 디엔을 포함하는 단량체를 유화제의 존재하에 유화 분산하고, 라디칼 중합 개시제에 의해 유화 중합한다.
- [0062] 유화제로는, 예를 들어 탄소수 10 이상의 장사슬 지방산염 및 로진산염 등을 들 수 있다. 장사슬 지방산염으로는, 예를 들어 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 올레산, 스테아르산 등의 지방산의 칼륨염 또는 나트륨염 등을 들 수 있다.
- [0063] 분산제로는 통상 물이 사용되고, 중합 시의 안정성이 저해되지 않는 범위에서 메탄올, 에탄올 등의 수용성 유기 용매를 포함하고 있어도 된다.
- [0064] 라디칼 중합 개시제로는, 예를 들어 과황산암모늄이나 과황산칼륨과 같은 과황산염, 유기 과산화물, 과산화수소 등을 들 수 있다.
- [0065] 얻어지는 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 의 분자량을 조정하기 위해, 연쇄 이동제를 사용해도 된다. 연쇄 이동제로는, 예를 들어 t-도데실메르캅탄, n-도데실메르캅탄 등의 메르캅탄류 ; 4 염화탄소, 티오글리콜산, 디테르펜, 테르피놀렌, γ -테르피넨, α -메틸스티렌 다이머 등을 들 수 있다.
- [0066] 유화 중합의 온도는, 사용하는 라디칼 중합 개시제의 종류 등에 따라 적절히 설정할 수 있지만, 통상 0 ~ 100 °C 의 범위, 바람직하게는 0 ~ 60 °C 의 범위이다. 중합 양식은, 연속 중합, 회분 중합 중 어느 것이라도 된다.
- [0067] 중합 반응은, 중합 정지제의 첨가에 의해 정지시킬 수 있다. 중합 정지제로는, 예를 들어 이소프로필하이드록실아민, 디에틸하이드록실아민, 하이드록실아민 등의 아민 화합물, 하이드로퀴논이나 벤조퀴논 등의 퀴논계 화합물, 아질산나트륨 등을 들 수 있다.
- [0068] 중합 반응 정지 후, 필요에 따라 노화 방지제를 첨가해도 된다. 중합 반응 정지 후, 얻어진 라텍스로부터 필요에 따라 미반응 단량체를 제거하고, 이어서 염화나트륨, 염화칼슘, 염화칼륨 등의 염을 응고제로 하고, 필요에 따라 질산, 황산 등의 산을 첨가해 응고계의 pH 를 소정의 값으로 조정하면서 상기 액상 디엔계 고무 (B') 를 응고시킨 후, 분산 용매를 분리함으로써 중합체를 회수한다. 이어서 수세, 및 탈수 후, 건조시킴으로써 상기 액상 디엔계 고무 (B') 가 얻어진다. 또한, 응고 시에, 필요에 따라 미리 라텍스와 유화 분산액으로

한 신전유를 혼합해, 유전환 미변성의 액상 디엔계 고무 (B')로서 회수해도 된다.

- [0069] 상기 용액 중합법으로는, 공지 또는 공지에 준하는 방법을 적용할 수 있다. 예를 들어, 용매 중에서, 치클러계 촉매, 메탈로센계 촉매, 아니온 중합 가능한 활성 금속 또는 활성 금속 화합물을 사용하고, 필요에 따라 극성 화합물의 존재하에서 공액 디엔을 포함하는 단량체를 중합한다.
- [0070] 용매로는, 예를 들어 n-부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, n-헵탄, 이소옥탄 등의 지방족 탄화수소 ; 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄 등의 지환식 탄화수소 ; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다.
- [0071] 아니온 중합 가능한 활성 금속으로는, 예를 들어 리튬, 나트륨, 칼륨 등의 알칼리 금속 ; 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등의 알칼리 토금속 ; 란탄, 네오디뮴 등의 란타노이드계 희토류 금속 등을 들 수 있다.
- [0072] 아니온 중합 가능한 활성 금속 중에서도 알칼리 금속 및 알칼리 토금속이 바람직하고, 알칼리 금속이 보다 바람직하다.
- [0073] 아니온 중합 가능한 활성 금속 화합물로는, 유기 알칼리 금속 화합물이 바람직하다. 유기 알칼리 금속 화합물로는, 예를 들어 메틸리튬, 에틸리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, t-부틸리튬, 헥실리튬, 페닐리튬, 스틸벤리튬 등의 유기 모노리튬 화합물 ; 디리티오메탄, 디리티오나프탈렌, 1,4-디리티오부탄, 1,4-디리티오-2-에틸시클로헥산, 1,3,5-트리리티오벤젠 등의 다관능성 유기 리튬 화합물 ; 나트륨나프탈렌, 칼륨나프탈렌 등을 들 수 있다. 이들 유기 알칼리 금속 화합물 중에서도 유기 리튬 화합물이 바람직하고, 유기 모노리튬 화합물이 보다 바람직하다.
- [0074] 유기 알칼리 금속 화합물의 사용량은, 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 및 변성 액상 디엔계 고무 (B)의 용융 점도, 분자량 등에 따라 적절히 설정할 수 있지만, 공액 디엔을 포함하는 전체 단량체 100 질량부에 대해 통상 0.01 ~ 3 질량부의 양으로 사용된다.
- [0075] 상기 유기 알칼리 금속 화합물은, 디부틸아민, 디헥실아민, 디벤질아민 등의 제 2 급 아민과 반응시켜, 유기 알칼리 금속 아미드로서 사용할 수도 있다.
- [0076] 극성 화합물은, 아니온 중합에 있어서 통상, 반응을 불활성화시키지 않고, 공액 디엔 부위의 마이크로 구조를 조정하기 위해 사용된다. 극성 화합물로는, 예를 들어 디부틸에테르, 테트라하이드로푸란, 에틸렌글리콜디에틸에테르 등의 에테르 화합물 ; 테트라메틸에틸렌디아민, 트리메틸아민 등의 3 급 아민 ; 알칼리 금속 알콕사이드, 포스핀 화합물 등을 들 수 있다. 극성 화합물은, 유기 알칼리 금속 화합물 1 몰에 대해 통상 0.01 ~ 1000 몰의 양으로 사용된다.
- [0077] 용액 중합의 온도는, 통상 -80 ~ 150 ℃의 범위, 바람직하게는 0 ~ 100 ℃의 범위, 보다 바람직하게는 10 ~ 90 ℃의 범위이다. 중합 양식은 회분식 혹은 연속식 중 어느 것이라도 된다.
- [0078] 중합 반응은, 중합 정지제의 첨가에 의해 정지시킬 수 있다. 중합 정지제로는, 예를 들어 메탄올, 이소프로판올 등의 알코올을 들 수 있다. 얻어진 중합 반응액을 메탄올 등의 빈용매에 부어, 미변성의 액상 디엔계 고무 (B')를 석출시키거나, 중합 반응액을 물로 세정하고, 분리 후, 건조시킴으로써 상기 미변성의 액상 디엔계 고무 (B')를 분리할 수 있다.
- [0079] 상기 미변성의 액상 디엔계 고무 (B')의 제조 방법으로는, 상기 방법 중에서도 용액 중합법이 바람직하다.
- [0080] 이와 같이 하여 얻어진 미변성의 액상 디엔계 고무 (B')는, 그대로 후술하는 관능기에 의한 변성이 실시되어도 되지만, 그 액상 디엔계 고무 중에 포함되는 불포화 결합의 적어도 일부를 수소 첨가한 후에 변성이 실시되어도 된다.
- [0081] 상기 미변성의 액상 디엔계 고무 (B')는 여러 가지 관능기에 의해 변성되어, 변성 액상 디엔계 고무 (B)로서 사용된다. 관능기로는, 예를 들어 아미노기, 아미드기, 이미노기, 이미다졸기, 우레아기, 알콕시실릴기, 수산기, 에폭시기, 에테르기, 카르복실기, 카르보닐기, 메르캅토기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 무수 카르복실산기 등의 산부수물기, 디카르복실산모노에스테르기, 및 디카르복실산모노아미드기 등을 들 수 있다.
- [0082] 변성 액상 디엔계 고무 (B)의 제조 방법으로는, 예를 들어 중합 정지제를 첨가하기 전에, 중합 활성 말단과 반응할 수 있는 4 염화주석, 디부틸주석클로라이드, 테트라클로로실란, 디메틸디클로로실란, 디메틸디에톡시실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 테트라글리시딜-1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트 등의 커플링제인 변성 화합물이나, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, N-

비닐피롤리돈, N-메틸피롤리돈, 4-디메틸아미노벤질리덴아닐린, 디메틸이미다졸리딘 등의 중합 말단 변성 화합물, 또는 일본 공개특허공보 2011-132298호에 기재된 기타 변성 화합물을 첨가하고, 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 에 추가하는 방법을 들 수 있다.

[0083] 그 중에서도 필러와의 친화성을 향상시킬 수 있다는 관점에서, 단리 후의 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 에 불포화 카르복실산 및/또는 불포화 카르복실산 유도체를 변성 화합물로서 추가하는 그래프트 반응에 의해 제조된 변성 액상 디엔계 고무 (B) 가 본 발명에서는 바람직하게 사용된다.

[0084] 상기 불포화 카르복실산으로는, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, (메트)아크릴산을 들 수 있다.

[0085] 또, 상기 불포화 카르복실산 유도체로는, 예를 들어 무수 말레산, 무수 이타콘산 등의 불포화 디카르복실산 무수물 ; 말레산모노에스테르, 이타콘산모노에스테르, 푸마르산모노에스테르 등의 불포화 디카르복실산모노에스테르 ; 글리시딜(메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산에스테르 ; 말레산모노아미드, 이타콘산모노아미드, 푸마르산모노아미드 등의 불포화 디카르복실산모노아미드 ; 말레산이미드, 이타콘산이미드 등의 불포화 카르복실산이미드 등을 들 수 있다.

[0086] 이들 중에서도, 경제성, 그리고 본 발명의 고무 조성물 및 가교물로서의 특성을 충분히 발휘시키는 관점에서, 불포화 디카르복실산 무수물, 불포화 디카르복실산모노에스테르, 불포화 디카르복실산모노아미드를 변성 화합물로서, 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 에 추가한, 무수 카르복실산기, 디카르복실산모노에스테르기 및 디카르복실산모노아미드기로부터 선택되는 적어도 1 개의 기를 변성 화합물에서 유래하는 관능기로서 갖는 변성 액상 디엔계 고무 (B) 가 바람직하고, 무수 말레산, 말레산모노에스테르, 말레산모노아미드를 변성 화합물로서, 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 에 추가한, 무수 말레산기, 무수 숙신산기, 말레산모노에스테르기, 숙신산모노에스테르기, 말레산모노아미드기 및 숙신산모노아미드기로부터 선택되는 적어도 1 개의 기를 변성 화합물에서 유래하는 관능기로서 갖는 변성 액상 디엔계 고무 (B) 가 보다 바람직하다.

[0087] 변성 화합물을, 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 에 추가시키는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 액상 디엔계 고무 중에 불포화 카르복실산 또는 그 유도체, 또한 필요에 따라 라디칼 촉매를 첨가하고, 유기 용매의 존재하 또는 비존재하에 가열하는 방법을 채용할 수 있다.

[0088] 상기 방법에서 사용되는 유기 용매로는, 일반적으로는 탄화수소계 용매, 할로겐화탄화수소계 용매를 들 수 있다. 이들 유기 용매 중에서도, n-부탄, n-헥산, n-헵탄, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 탄화수소계 용매가 바람직하다.

[0089] 또, 상기 방법에서 사용되는 라디칼 촉매로는, 디-s-부틸퍼옥시디카보네이트, t-아밀퍼옥시피발레이트, t-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 아조비스이소부티로니트릴 등을 들 수 있다. 이들 라디칼 촉매 중에서도, 아조이소부티로니트릴이 바람직하다.

[0090] 또한, 상기 방법에 의해 변성 화합물을 추가하는 반응을 실시할 때에는, 부반응을 억제하는 관점 등에서 노화방지제의 첨가를 해도 된다.

[0091] 또, 상기와 같이, 무수 불포화 카르복실산을 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 에 부가해 무수 카르복실산기를 갖는 변성 액상 디엔계 고무를 얻은 후에, 추가로 그 변성 액상 디엔계 고무와, 알코올, 암모니아, 혹은 아민 등을 반응시켜, 디카르복실산모노에스테르기를 갖는 변성 액상 디엔계 고무, 또는 디카르복실산모노아미드기를 갖는 변성 액상 디엔계 고무를 제조하고, 이것을 변성 액상 디엔계 고무 (B) 로서 사용해도 된다.

[0092] 변성 액상 디엔계 고무 (B) 에 있어서의 변성 화합물의 부가량은, 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 100 질량부에 대해 3 ~ 40 질량부이고, 3 ~ 35 질량부의 범위가 바람직하고, 3 ~ 30 질량부의 범위가 보다 바람직하며, 3 ~ 20 질량부의 범위가 더 바람직하다. 부가된 변성 화합물량이 40 질량부보다 많은 경우에는 얻어지는 가교물의 신장, 인장 강도가 저하하는 경향이 있고, 3 질량부보다 낮은 경우에는, 얻어지는 가교물의 인장 파단 강도 및 내마모성을 향상시키는 효과가 충분하지 않고, 그 가교물을 타이어 등으로서 사용한 경우에는, 조종 안정성, 아이스그립 성능, 구름 저항 성능을 향상시키는 효과도 불충분하다. 또한, 변성 액상 디엔계 고무 (B) 중에 부가된 변성 화합물량은, 변성 화합물의 후술하는 산가를 기로 산출할 수도 있고, 적외 분광법, 핵자기 공명 분광법 등의 각종 분석 기기를 사용하여 구할 수도 있다.

[0093] 변성 액상 디엔계 고무 (B) 에 있어서의 변성 화합물에서 유래하는 관능기의 1 분자당의 평균 관능기수는, 15 ~ 80 개이고, 15 ~ 75 개인 것이 바람직하고, 15 ~ 70 개인 것이 보다 바람직하다. 평균 관능기수가 상기 범위 내에 있으면, 얻어지는 고무 조성물 중의 후술하는 필러 (C) 의 분산성이 향상되므로, 예를 들어 그 가

교물로 이루어지는 타이어 등의 조종 안정성, 아이스그립 성능, 구름 저항 성능 등이 양호해진다. 또, 고무 조성물로부터 얻어지는 가교물에서는 인장 파단 강도 및 내마모성 등이 향상된다. 특히 아이스그립 성능이 요구되는 용도에 있어서는, 평균 관능기수는 15 ~ 50 개인 것이 바람직하고, 15 ~ 30 개인 것이 보다 바람직하다.

[0094] 변성 액상 디엔계 고무 (B) 1 분자당의 평균 관능기수는, 후술하는 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 관능기의 당량 (g/eq) 과 스티렌 환산의 수평균 분자량 Mn에 의해 구할 수 있다.

[0095] (1 분자당의 평균 관능기수) = [(수평균 분자량 Mn)/(스티렌 단위의 분자량) × (이소프렌 및 필요에 따라 포함되는 이소프렌 이외의 다른 단량체 단위의 평균 분자량)]/(관능기의 당량)

[0096] 또, 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 관능기의 당량은 200 ~ 5,500 g/eq 의 범위인 것이 바람직하고, 250 ~ 4500 g/eq 인 것이 보다 바람직하며, 300 ~ 3000 g/eq 인 것이 더 바람직하다. 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 관능기의 당량이 상기 범위에 있음으로써, 얻어지는 고무 조성물 중의 필러 (C) 의 분산성이 향상되므로, 예를 들어 그 가교물로 이루어지는 타이어 등의 조종 안정성, 아이스그립 성능, 구름 저항 성능 등이 양호해진다. 또, 고무 조성물로부터 얻어지는 가교물에서는 인장 파단 강도 및 내마모성 등이 향상된다. 또한, 본 명세서에 있어서의 관능기의 당량이란, 관능기 1 개당에 결합하고 있는 이소프렌 및 필요에 따라 포함되는 이소프렌 이외의 다른 단량체의 질량을 의미한다. 관능기의 당량은, ¹H-NMR 또는 ¹³C-NMR 을 사용하여 관능기 유래의 피크와 중합체 주사슬에서 유래하는 피크의 면적비로부터 산출하거나, 후술하는 산가 측정 등에 의해 산출할 수 있다.

[0097] 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 변성 화합물의 부가 반응물은 40 ~ 100 mol% 이고, 60 ~ 100 mol% 인 것이 바람직하고, 80 ~ 100 mol% 인 것이 보다 바람직하며, 90 ~ 100 mol% 인 것이 더 바람직하다. 부가 반응물이 상기 범위에 있으면, 얻어지는 변성 액상 디엔계 고무 (B) 에, 변성 화합물 또는 변성 화합물에서 유래하는 저분자 화합물이 잔존하는 일이 적어지기 때문에, 이들 화합물에서 유래하는 악영향, 예를 들어 무수 말레산 등의 산성 성분에서 유래하는 금형 오염 등의 악영향을 보다 억제할 수 있다. 변성 화합물의 부가 반응물은, 예를 들어 불포화 카르복실산 또는 불포화 카르복실산 유도체를 변성 화합물로서 사용한 경우, 변성 반응 후의 시료에 있어서 세정 전후의 산가를 비교하는 것 등에 의해, 미반응의 변성 화합물의 양을 산출해, 구할 수 있다.

[0098] 이 변성 액상 디엔계 고무 (B) 에 있어서, 관능기가 도입되는 위치에 대해서는 중합 말단이어도 되고, 중합체 사슬의 측사슬이어도 되지만, 복수의 관능기를 용이하게 도입할 수 있다는 관점에서, 중합 사슬의 측사슬인 것이 바람직하다. 또 상기 관능기는 1 종 단독으로 포함되어 있어도 되고 2 종 이상 포함되어 있어도 된다. 따라서, 변성 액상 디엔계 고무 (B) 는, 변성 화합물 1 종에 의해 변성된 것이어도 되고, 또 2 종 이상의 변성 화합물로 변성되어 있어도 된다.

[0099] 상기 변성 액상 디엔계 고무 (B) 에 부가되는 변성 화합물이, 불포화 디카르복실산 무수물, 불포화 디카르복실산모노에스테르, 불포화 디카르복실산모노아미드 등의 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산 유도체인 경우에는, 유리되는 카르복실산으로 환산한 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 산가는, 통상 15 ~ 150 mgKOH 이고, 17 ~ 140 mgKOH 가 바람직하고, 20 ~ 130 mgKOH 가 보다 바람직하다.

[0100] 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 산가는, 시료를 메탄올로 4 회 세정 (시료 1 g 에 대해 5 ml) 해 산화 방지제 등의 불순물을 제거한 후, 시료를 80 ℃ 에서 12 시간, 감압 건조하고, 시료 3 g 에 톨루엔 180 ml, 에탄올 20 ml 를 첨가해 용해한 후, 0.1 N 수산화칼륨의 에탄올 용액으로 중화 적정함으로써 구해진다.

[0101] 이와 같은 변성 화합물의 부가량이 특정 범위이고, 또한 평균 관능기수 및 부가 반응물이 특정 범위인 변성 액상 디엔계 고무 (B) 를 제조하는 수법으로는, 변성 화합물을 부가하는 반응을 적절한 반응 온도에 있어서, 충분한 반응 시간으로 반응시키는 것이 유효하다. 예를 들어, 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 에 변성 화합물을 부가시키는 반응에 있어서의 온도는 100 ~ 200 ℃ 가 바람직하고, 120 ℃ ~ 180 ℃ 가 보다 바람직하다. 또 반응 시간은 3 ~ 200 시간이 바람직하고, 4 ~ 100 시간이 보다 바람직하며, 5 ~ 50 시간이 더 바람직하다.

[0102] 상기 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 38 ℃ 에서 측정한 용융 점도는, 바람직하게는 50 ~ 3,000 Pa · s 의 범위, 보다 바람직하게는 50 ~ 2,000 Pa · s 의 범위, 더 바람직하게는 50 ~ 1,000 Pa · s 의 범위에 있다. 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 용융 점도가 상기 범위 내이면, 제조 시의 공정 통과성이 우수하고, 경제성이 양호해진다. 또, 얻어지는 고무 조성물의 혼련이 용이해짐과 함께 가공성이 향상된다. 또한, 본 발명에 있어

서 액상 디엔계 고무 (B) 의 용융 점도는, 38 °C 에 있어서 브룩필드형 점도계에 의해 측정된 값이다.

[0103] 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 중량 평균 분자량 (M_w) 은 25,000 ~ 120,000 이고, 25,000 ~ 100,000 이 바람직하고, 25,000 ~ 90,000 이 보다 바람직하며, 25,000 ~ 80,000 이 더 바람직하고, 30,000 ~ 70,000 이 보다 더 바람직하다. 본 발명에 있어서 액상 디엔계 고무 (B) 의 M_w 는, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 의 측정으로부터 구한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이다. 상기 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 M_w 가 상기 범위 내이면, 제조 시의 공정 통과성이 우수하고, 경제성이 양호해진다. 또, 본 발명의 고무 조성물의 가공성이 양호해지고, 또 얻어지는 고무 조성물 중의 후술하는 필러 (C) 의 분산성이 향상되므로, 예를 들어 그 가교물로 이루어지는 타이어 등의 조종 안정성, 아이스그립 성능, 구름 저항 성능 등이 양호해진다. 또, 고무 조성물로부터 얻어지는 가교물에서는 인장 파단 강도 및 내마모성 등이 향상된다. 본 발명에 있어서는, M_w 가 상이한 2 종 이상의 변성 액상 디엔계 고무 (B) 를 조합하여 사용해도 된다.

[0104] 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 분자량 분포 (M_w/M_n) 는 1.0 ~ 8.0 이 바람직하고, 1.0 ~ 5.0 이 보다 바람직하며, 1.0 ~ 3.0 이 더 바람직하다. M_w/M_n 이 상기 범위 내이면, 얻어지는 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 점도의 편차가 작아, 보다 바람직하다.

[0105] 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 최대 피크 분자량 (M_t) 은 25,000 ~ 120,000 이고, 25,000 ~ 90,000 이 바람직하고, 25,000 ~ 80,000 이 보다 바람직하며, 30,000 ~ 70,000 이 더 바람직하다. 상기 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 M_t 가 상기 범위 내이면, 본 발명의 고무 조성물의 가공성이 양호해지고, 또 얻어지는 고무 조성물 중의 필러 (C) 의 분산성이 향상되므로, 예를 들어 그 가교물로 이루어지는 타이어의 구름 저항 성능이 양호해진다. 또, 고무 조성물로부터 얻어지는 가교물에서는 저이행 성능이 향상된다. 또한, 본 발명에 있어서 액상 디엔계 고무 (B) 의 M_t 는, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 의 측정으로부터 구한 폴리스티렌 환산의 최대 피크 분자량이다.

[0106] 상기 변성 액상 디엔계 고무 (B) 에서는, 그 GPC 측정에 의해 얻어지는 GPC 크로마토그램의 중합체 유래의 전체 면적을 100 % 로 해서, 분자량이 $M_t \times 1.45$ 이상의 영역에 있는 중합체의 비율이 0 ~ 20 % 의 범위에 있는 것이 바람직하다. 이와 같은 변성 액상 디엔계 고무 (B) 를 고무 조성물에 배합함으로써, 기계 강도, 내마모성 등이 우수하고, 구름 저항 성능이 향상된 가교물을 제조할 수 있고, 또 그 가교물을 고경도로 하는 것도 가능해진다. 그 이유의 자세한 것은 분명하지 않지만, 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 를 변성시킬 때에, 상기 분자량이 $M_t \times 1.45$ 이상의 영역에 있는 중합체, 전형적으로는 커플링체 등의 부생성물에서 유래하는 고분자체가 상기 비율을 초과하여 존재하면 입체장애가 커지기 때문에, 중합체 중에 부가된 관능기의 효과가 작아지기 때문이 아닐까라고 추정된다.

[0107] 기계 강도, 구름 저항 성능 및 경도의 관점에서는, 분자량이 $M_t \times 1.45$ 이상의 영역에 있는 중합체의 비율은 0 ~ 15 % 의 범위인 것이 바람직하고, 0 ~ 10 % 의 범위인 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서, 분자량이 $M_t \times 1.45$ 이상의 영역에 있는 중합체의 비율은, 후술하는 실시예에 기재한 조건으로 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 측정을 했을 때에 얻어지는 GPC 크로마토그램의 중합체 유래의 전체 면적 (GPC 크로마토그램과 베이스라인으로 둘러싸이는 면적) 을 100 % 로 했을 때의, 당해 영역에 있는 중합체의 면적비로서 구한 값이다.

[0108] 이와 같은 특정 분자량 분포를 갖는 변성 액상 디엔계 고무 (B) 를 제조하는 수법으로는, 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 를 정제해, 변성 화합물을 추가하는 반응을 저해하는 성분을 충분히 제거하는 것을 들 수 있다. 정제하는 방법으로는, 물 혹은 온수, 또는 메탄올, 아세톤 등으로 대표되는 유기 용매 혹은 초임계 유체 이산화탄소에 의한 세정이 바람직하다.

[0109] 또, 특정 분자량 분포에 있는 변성 액상 디엔계 고무 (B) 를 제조하는 수법으로는, 변성 화합물을 추가하는 반응 시에 있어서의 노화 방지제의 첨가도 유효하다. 이때에 사용하는 바람직한 노화 방지제로는, 예를 들어 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀 (BHT), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-*t*-부틸페놀), 4,4'-티오비스(3-메틸-6-*t*-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴비스(3-메틸-6-*t*-부틸페놀) (AO-40), 3,9-비스[1,1-디메틸-2-[3-(3-*t*-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸 (AO-80), 2,4-비스[(옥틸티오)메틸]-6-메틸페놀 (Irganox 1520L), 2,4-비스[(도데실티오)메틸]-6-메틸페놀 (Irganox 1726), 2-[1-(2-하이드록시-3,5-디-*t*-펜틸페닐)에틸]-4,6-디-*t*-펜틸페닐아크릴레이트 (Sumilizer GS), 2-*t*-부틸-6-(3-*t*-부틸-2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트 (Sumilizer GM), 6-*t*-부틸-4-[3-(2,4,8,10-테트라-*t*-부틸디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페핀-6-일옥시)프로필]-2-메틸페놀 (Sumilizer GP), 아인산트리(2,4-디-*t*-부틸페닐) (Irgafos 168), 디옥타데실3,3'-디티오비스프로피오네이트, 하이드로퀴논, *p*-메톡시페놀, *N*-페닐-*N'*-(1,3-디메

틸부틸)-p-페닐렌디아민 (녹락 6C), 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트 (LA-77Y), N,N-디옥타데실 하이드록실아민 (Irgastab FS 042), 비스(4-t-옥틸페닐)아민 (Irganox 5057) 등을 들 수 있다. 상기 노화 방지제는, 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0110] 노화 방지제의 첨가량은, 미변성의 액상 디엔계 고무 (B') 또는 변성 액상 디엔계 고무 (B) 100 질량부에 대해 0.01 ~ 10 질량부가 바람직하고, 0.1 ~ 3 질량부가 보다 바람직하다.

[0111] 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 유리 전이 온도 (Tg) 는, 이소프렌 단위 및 공액 디엔 (b1) 단위의 비닐 함량, 공액 디엔 (b1) 의 종류, 공액 디엔 이외의 단량체에서 유래하는 단위의 함량 등에 따라 변화할 수 있지만, -100 ~ 10 °C 가 바람직하고, -100 ~ 0 °C 가 보다 바람직하며, -100 ~ -5 °C 가 더 바람직하다. Tg 가 상기 범위이면, 예를 들어 고무 조성물로부터 얻어지는 가교물로 이루어지는 타이어의 구름 저항 성능이 양호해진다. 또 점도가 높아지는 것을 억제할 수 있어 취급이 용이해진다. 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 비닐 함량은 99 질량% 이하인 것이 바람직하고, 90 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 상기 변성 액상 디엔계 고무 (B) 는, 1 종 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0112] 상기 액상 디엔계 고무 (B) 는, 그 제조에 사용하는 중합 촉매에서 유래하는 촉매 잔류물량이, 금속 환산으로 0 ~ 200 ppm 의 범위에 있는 것이 바람직하다. 예를 들어, 액상 디엔계 고무 (B) 를 제조하기 위한 중합 촉매로서 유기 리튬 화합물 등의 유기 알칼리 금속을 사용한 경우에는, 촉매 잔류물량의 기준이 되는 금속은, 리튬 등의 알칼리 금속이 된다. 촉매 잔류물량이 상기 범위에 있음으로써, 가공하거나 할 때에 탭이 저하하지 않고, 또 본 발명의 고무 조성물로부터 얻어지는 가교물의 내열성, 타이어의 구름 저항 성능이 향상된다. 액상 디엔계 고무 (B) 의 제조에 사용하는 중합 촉매에서 유래하는 촉매 잔류물량으로는, 금속 환산으로 보다 바람직하게는 0 ~ 150 ppm, 더 바람직하게는 0 ~ 100 ppm 이다. 또한, 촉매 잔류물량은, 예를 들어 편광 제이만 원자 흡광 분광 광도계를 사용함으로써 측정할 수 있다.

[0113] 액상 디엔계 고무의 촉매 잔류물량을 이와 같은 특정 양으로 하는 방법으로는, 중합 후의 액상 디엔계 고무 (B) 를 정제해, 촉매 잔류물을 충분히 제거하는 방법 등을 들 수 있다. 정제하는 방법으로는, 물 혹은 온수, 또는 메탄올, 아세톤 등으로 대표되는 유기 용매 혹은 초임계 유체 이산화탄소에 의한 세정이 바람직하다. 세정 횟수로는, 경제적인 관점에서 1 ~ 20 회가 바람직하고, 1 ~ 10 회가 보다 바람직하다. 또, 세정 온도로는, 20 ~ 100 °C 가 바람직하고, 40 ~ 90 °C 가 보다 바람직하다. 또 중합 반응 전에, 중합의 저해를 행하는 불순물을 증류나 흡착제에 의해 제거해, 단량체의 순도를 높인 후에 중합을 실시하는 것에 의해서도, 필요한 중합 촉매량이 적어지기 때문에, 촉매 잔류물량을 저감할 수 있다.

[0114] 본 발명의 고무 조성물에 있어서, 고품 고무 (A) 100 질량부에 대한 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 함유량은, 0.1 ~ 10 질량부이고, 0.5 ~ 10 질량부가 바람직하고, 1 ~ 10 질량부가 보다 바람직하며, 2 ~ 10 질량부가 더 바람직하다. 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 함유량이 상기 범위 내이면, 고무 조성물의 가공성, 고무 조성물의 가교물의 인장 파단 강도 등의 기계 강도, 내마모성, 및 그 조성물을 사용한 타이어 등의 조종 안정성, 아이스그립 성능, 구름 저항 성능 등이 양호해진다.

[0115] [필러 (C)]

[0116] 본 발명의 고무 조성물에서 사용하는 필러 (C) 로는, 예를 들어 카본 블랙, 실리카, 클레이, 마이카, 탄산칼슘, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 황산바륨, 산화티탄, 유리 섬유, 섬유상 필러, 유리 벌룬 등의 무기 필러 ; 수지 입자, 목분, 및 코르크분 등의 유기 필러 등을 들 수 있다. 이와 같은 필러가 고무 조성물에 포함됨으로써, 기계 강도, 내열성, 또는 내후성 등의 물성의 개선, 경도의 조정, 고무의 중량을 할 수 있다.

[0117] 기계 강도의 향상 등의 물성의 개선 등의 관점에서는, 상기 필러 (C) 중에서도 카본 블랙 및 실리카가 바람직하다.

[0118] 상기 카본 블랙으로는, 예를 들어 퍼니스 블랙, 채널 블랙, 서멀 블랙, 아세틸렌 블랙, 및 케첸 블랙 등을 들 수 있다. 가교 속도나 기계 강도 향상의 관점에서는, 이들 카본 블랙 중에서도 퍼니스 블랙이 바람직하다. 이들 카본 블랙은, 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0119] 상기 카본 블랙의 평균 입경은, 분산성, 기계 강도, 경도 등을 향상시키는 관점에서 5 ~ 100 nm 가 바람직하고, 5 ~ 80 nm 가 보다 바람직하며, 5 ~ 70 nm 가 더 바람직하다.

[0120] 상기 퍼니스 블랙의 시판품으로는, 예를 들어 미츠비시 화학 주식회사 「다이아 블랙」, 토카이 카본 주식회사 제조 「시스트」 등을 들 수 있다. 아세틸렌 블랙의 시판품으로는, 예를 들어 덴키 화학 공업 주식회사 제

조 「덴카 블랙」 등을 들 수 있다. 케첸 블랙의 시판품으로는, 예를 들어 라이온 주식회사 제조 「ECP600JD」 등을 들 수 있다.

[0121] 상기 카본 블랙은, 고휘 고무 (A) 에 대한 젖음성, 분산성 등을 향상시키는 관점에서, 질산, 황산, 염산 또는 이들의 혼합산 등에 의한 산 처리나, 공기 존재하에서의 열 처리에 의한 표면 산화 처리를 실시해도 된다. 또, 본 발명의 고무 조성물 및 이 조성물로부터 얻어지는 가교물의 기계 강도 향상의 관점에서, 흑연화 촉매의 존재하에 2,000 ~ 3,000 °C 에서 열 처리를 실시해도 된다. 또한, 흑연화 촉매로는, 붕소, 붕소 산화물 (예를 들어, B₂O₂, B₂O₃, B₄O₃, B₄O₅ 등), 붕소옥소산 (예를 들어, 오르토붕산, 메타붕산, 4 붕산 등) 및 그 염, 붕소 탄화물 (예를 들어, B₄C, B₆C 등), 질화붕소 (BN), 그 밖의 붕소 화합물이 바람직하게 사용된다.

[0122] 상기 카본 블랙은, 분쇄 등에 의해 입도를 조정한 후 사용할 수도 있다. 카본 블랙의 분쇄에는, 고속 회전 분쇄기 (해머 밀, 핀 밀, 케이지 밀) 나 각종 볼 밀 (전동 밀, 진동 밀, 유성 밀), 교반 밀 (비즈 밀, 아트라이터, 유통관형 밀, 애널리 밀) 등을 사용할 수 있다.

[0123] 또한, 카본 블랙의 평균 입경은, 투과형 전자현미경에 의해 입자의 직경을 측정하고 그 평균값을 산출함으로써 구할 수 있다.

[0124] 상기 실리카로는, 습식 실리카 (합수 규산), 건식 실리카 (무수 규산), 규산칼슘, 규산알루미늄 등을 들 수 있다. 이들 실리카 중에서도, 가공성, 기계 강도 및 내마모성을 한층 향상시키는 관점에서 습식 실리카가 바람직하다. 이들 실리카는, 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0125] 실리카의 평균 입경은, 가공성, 구름 저항 성능, 기계 강도, 및 내마모성을 향상시키는 관점에서, 0.5 ~ 200 nm 가 바람직하고, 5 ~ 150 nm 가 보다 바람직하며, 10 ~ 100 nm 가 더 바람직하다.

[0126] 또한, 실리카의 평균 입경은, 투과형 전자현미경에 의해 입자의 직경을 측정하고, 그 평균값을 산출함으로써 구할 수 있다.

[0127] 이들 카본 블랙 및 실리카 중에서도, 얻어지는 고무 조성물 및 그 가교물의 구름 저항 성능 향상 등의 관점에서, 실리카가 보다 바람직하다.

[0128] 본 발명의 고무 조성물에 있어서, 고휘 고무 (A) 100 질량부에 대한 필러 (C) 의 함유량은 20 ~ 150 질량부이고, 25 ~ 130 질량부가 바람직하고, 25 ~ 110 질량부가 보다 바람직하다. 필러 (C) 의 함유량이 상기 범위 내이면, 가공성, 구름 저항 성능, 기계 강도 및 내마모성이 향상된다.

[0129] 또 필러 (C) 로서 실리카 및 카본 블랙 이외의 필러를 사용하는 경우에는, 그 함유량은, 고휘 고무 (A) 100 질량부에 대해 20 ~ 120 질량부가 바람직하고, 20 ~ 90 질량부가 보다 바람직하며, 20 ~ 80 질량부가 더 바람직하다.

[0130] 이들 필러 (C) 는 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0131] [기타 성분]

[0132] 본 발명의 고무 조성물은, 그 고무를 가교시키기 위해서, 추가로 가교제 (D) 를 함유하고 있어도 된다. 가교제 (D) 로는, 예를 들어 황, 황 화합물, 산소, 유기 과산화물, 페놀 수지, 아미노 수지, 퀴논 및 퀴논디옥심 유도체, 할로젠 화합물, 알데하이드 화합물, 알코올 화합물, 에폭시 화합물, 금속 할로젠화물 및 유기 금속 할로젠화물, 및 실란 화합물 등을 들 수 있다. 황 화합물로는, 예를 들어 모르폴린디설파이드, 및 알킬페놀디설파이드 등을 들 수 있다. 유기 과산화물로는, 예를 들어 시클로헥사논퍼옥사이드, 메틸아세토아세테이트 퍼옥사이드, tert-부틸퍼옥시이소부틸레이트, tert-부틸퍼옥시벤조에이트, 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 디tert-부틸퍼옥사이드, 및 1,3-비스(tert-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠 등을 들 수 있다.

이들 가교제 (D) 는 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 상기 가교제 (D) 는, 가교물의 역학 물성의 관점에서, 고휘 고무 (A) 100 질량부에 대해 통상 0.1 ~ 10 질량부, 바람직하게는 0.5 ~ 10 질량부, 보다 바람직하게는 0.8 ~ 5 질량부 함유된다.

[0133] 본 발명의 고무 조성물은, 예를 들어 고무를 가교 (가황) 시키기 위한 가교제 (D) 로서 황, 황 화합물 등이 포함되어 있는 경우에는, 추가로 가황 촉진제 (E) 를 함유하고 있어도 된다. 가황 촉진제 (E) 로는, 예를 들어 구아니딘계 화합물, 술펜아미드계 화합물, 티아졸계 화합물, 티우람계 화합물, 티오우레아계 화합물, 디티오카르바산계 화합물, 알데하이드-아민계 화합물, 알데하이드-아모니아계 화합물, 이미다졸린계 화합물, 및 크산테이트계 화합물 등을 들 수 있다. 이들 가황 촉진제 (E) 는 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병

용해도 된다. 상기 가황 촉진제 (E) 는, 고휘 고무 (A) 100 질량부에 대해 통상 0.1 ~ 15 질량부, 바람직하게는 0.1 ~ 10 질량부 함유된다.

- [0134] 본 발명의 고무 조성물은, 예를 들어 고무를 가교 (가황) 시키기 위한 가교제 (D) 로서 황, 황 화합물 등이 포함되어 있는 경우에는, 추가로 가황 보조제 (F) 를 함유하고 있어도 된다. 가황 보조제 (F) 로는, 예를 들어 스테아르산 등의 지방산, 아연화 등의 금속 산화물, 스테아르산아연 등의 지방산 금속염을 들 수 있다. 이들 가황 보조제 (F) 는 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 상기 가황 보조제 (F) 는, 고휘 고무 (A) 100 질량부에 대해 통상 0.1 ~ 15 질량부, 바람직하게는 1 ~ 10 질량부 함유된다.
- [0135] 본 발명의 고무 조성물에서는, 필러 (C) 로서 실리카를 함유하는 경우에는 실란 커플링제를 함유하는 것이 바람직한 일양태이다. 실란 커플링제로는, 예를 들어 슬파이드계 화합물, 메르캅토계 화합물, 비닐계 화합물, 아미노계 화합물, 글리시독시계 화합물, 니트로계 화합물, 클로로계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0136] 슬파이드계 화합물로는, 예를 들어 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라슬파이드, 비스(2-트리에톡시실릴에틸)테트라슬파이드, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)테트라슬파이드, 비스(2-트리메톡시실릴에틸)테트라슬파이드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)트리슬파이드, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)트리슬파이드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)디슬파이드, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)디슬파이드, 3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라슬파이드, 3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라슬파이드, 2-트리메톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카르바모일테트라슬파이드, 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸테트라슬파이드, 3-트리에톡시실릴프로필벤조티아졸테트라슬파이드, 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트모노슬파이드, 3-트리에톡시실릴프로필메타크릴레이트모노슬파이드 등을 들 수 있다.
- [0137] 메르캅토계 화합물로는, 예를 들어 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리에톡시실란, 2-메르캅토에틸트리메톡시실란, 및 2-메르캅토에틸트리에톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0138] 비닐계 화합물로는, 예를 들어 비닐트리에톡시실란, 및 비닐트리메톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0139] 아미노계 화합물로는, 예를 들어 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란, 및 3-(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0140] 글리시독시계 화합물로는, 예를 들어 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 및 γ -글리시독시프로필메틸디메톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0141] 니트로계 화합물로는, 예를 들어 3-니트로프로필트리메톡시실란, 및 3-니트로프로필트리에톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0142] 클로로계 화합물로는, 예를 들어 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리에톡시실란, 2-클로로에틸트리메톡시실란, 및 2-클로로에틸트리에톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0143] 이들 실란 커플링제는, 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 실란 커플링제 중에서도, 첨가 효과가 큰 관점 및 비용의 관점에서, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)디슬파이드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라슬파이드, 및 3-메르캅토프로필트리메톡시실란이 바람직하다.
- [0144] 상기 실란 커플링제는, 실리카 100 질량부에 대해 바람직하게는 0.1 ~ 30 질량부, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 20 질량부, 더 바람직하게는 1 ~ 15 질량부 함유된다. 실란 커플링제의 함유량이 상기 범위 내이면, 분산성, 커플링 효과, 보강성, 내마모성이 향상된다.
- [0145] 본 발명의 고무 조성물은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 가공성, 유동성 등의 개량을 목적으로 해, 필요에 따라 실리콘 오일, 아로마 오일, TDAE (Treated Distilled Aromatic Extracts), MES (Mild Extracted Solvates), RAE (Residual Aromatic Extracts), 파라핀 오일, 나프텐 오일 등의 프로세스 오일, 지방족 탄화수소 수지, 지환족 탄화수소 수지, C9 계 수지, 로진계 수지, 쿠마론·인덴계 수지, 페놀계 수지 등의 수지 성분을 연화제로서 함유하고 있어도 된다. 본 발명의 고무 조성물이 상기 프로세스 오일을 연화제로서 함유하는 경우에는, 그 함유량은, 고휘 고무 (A) 100 질량부에 대해 50 질량부보다 적은 것이 바람직하다.
- [0146] 본 발명의 고무 조성물은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 내후성, 내열성, 내산화성 등의 향상을 목적으로 해, 필요에 따라 노화 방지제, 왁스, 산화 방지제, 활제, 광 안정제, 스코치 방지제, 가공 보조제, 안료나 색소 등의 착색제, 난연제, 대전 방지제, 광택 제거제, 블로킹 방지제, 자외선 흡수제, 이형 제, 발포제, 향균제, 곰팡이 방지제, 향료 등의 첨가제를 함유해도 된다. 산화 방지제로는, 예를 들어 힌다드 페놀계 화

합물, 인계 화합물, 락톤계 화합물, 하이드록실계 화합물 등을 들 수 있다. 노화 방지제로는, 예를 들어 아민-케톤계 화합물, 이미다졸계 화합물, 아민계 화합물, 페놀계 화합물, 황계 화합물 및 인계 화합물 등을 들 수 있다. 이들 첨가제는, 1 종 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0147] [고무 조성물의 제조 방법]

[0148] 본 발명의 고무 조성물의 제조 방법은, 상기 각 성분을 균일하게 혼합할 수 있으면 특별히 한정되지 않는다. 고무 조성물의 제조에 사용하는 장치로는, 예를 들어 니더 루더, 브라벤더, 밴버리 믹서, 인터널 믹서 등의 접선식 또는 맞물림식의 밀폐식 혼련기, 단축 압출기, 2 축 압출기, 믹싱 롤, 및 롤러 등을 들 수 있다. 상기 고무 조성물의 제조는, 통상 70 ~ 270 °C 의 온도 범위에서 실시할 수 있다.

[0149] [가교물]

[0150] 본 발명의 고무 조성물을 가교시킴으로써, 가교물을 얻을 수 있다. 고무 조성물의 가교 조건은, 그 용도 등에 따라 적절히 설정할 수 있다. 예를 들어, 황 또는 황 화합물을 가교제로 하고, 고무 조성물을 금형에 의해 가교 (가황) 시키는 경우에는, 가교 온도는 통상 120 ~ 200 °C, 가압 조건은 통상 0.5 ~ 2.0 MPa 로 해, 가교 (가황) 할 수 있다.

[0151] 가교물 중으로부터의, 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 추출물은, 20 질량% 이하가 바람직하고, 15 질량% 이하가 보다 바람직하며, 10 질량% 이하가 더 바람직하다.

[0152] 또한, 상기 추출물은, 가교물 2 g 을 톨루엔 400 ml 중에 침지하고, 23 °C 에서 48 시간 후에 톨루엔 중에 추출된 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 양으로부터 산출할 수 있다.

[0153] 본 발명의 고무 조성물 및 그 고무 조성물의 가교물은, 타이어의 적어도 일부로서 사용할 수도 있다. 이와 같이 하여 얻어지는 타이어는, 인장 파단 강도 등의 기계 강도 및 내마모성이 양호하고, 또 우수한 조종 안정성, 아이스그립 성능, 및 구름 저항 성능을 구비한다. 또한, 본 발명의 고무 조성물을 적어도 일부에 사용한 타이어는, 상기 변성 액상 디엔계 고무 (B) 등의 이행성이 낮기 때문에, 장기간 사용한 경우라도 상기 기계 강도 등의 특성을 유지할 수 있다.

[0154] 실시예

[0155] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0156] 본 실시예 및 비교예에 있어서 사용한 각 성분은 이하와 같다.

[0157] <고형 고무 (A)>

[0158] 유전 스티렌부타디엔 고무 : JSR1723 (JSR 주식회사 제조)

[0159] (고무 성분 : 100 질량부, 오일 성분 : 37.5 질량부)

[0160] 스티렌부타디엔 고무 : JSR1500 (JSR 주식회사 제조)

[0161] <변성 액상 디엔계 고무 (B)>

[0162] 후술하는 제조예 1 ~ 12 에서 얻어진 변성 액상 폴리이소프렌

[0163] <필러 (C)>

[0164] 실리카 : ULTRASIL7000GR (에보닉 데구사 재팬 제조)

[0165] <가교제 (D)>

[0166] 황 (미분 황 200 메시, 츠루미 화학 공업 주식회사 제조)

[0167] <가황 촉진제 (E)>

[0168] 가황 촉진제 (1) : 녹셀러 CZ-G (오우치 신코 화학 공업 주식회사 제조)

[0169] 가황 촉진제 (2) : 녹셀러 D (오우치 신코 화학 공업 주식회사 제조)

[0170] 가황 촉진제 (3) : 녹셀러 TBT-N (오우치 신코 화학 공업 주식회사 제조)

[0171] <가황 보조제 (F)>

- [0172] 스테아르산 : 루낙 S-20 (카오 주식회사 제조)
- [0173] 아연화 : 산화아연 (사카이 화학 공업 주식회사 제조)
- [0174] <임의 성분>
- [0175] TDAE : VivaTec500 (H & R 사 제조)
- [0176] 실란 커플링제 : Si-69 (에보닉 테구사 재팬 제조)
- [0177] 노화 방지제 (1) : 녹락 6C (오우치 신코 화학 공업 주식회사 제조)
- [0178] 왁스 : 선타이트 S (세이코 화학 주식회사 제조)
- [0179] 제조예 1 : 변성 액상 폴리이소프렌 (B-1) 의 제조
- [0180] 충분히 건조시킨 5 ℓ 오토클레이브를 질소 치환하고, 헥산 1200 g 및 n-부틸리튬 (17 질량% 헥산 용액) 12.6 g 을 주입하고, 50 ℃ 로 승온시킨 후, 교반 조건하, 중합 온도를 50 ℃ 가 되도록 제어하면서, 이소프렌 1200 g 을 순차 첨가하고, 1 시간 중합하였다. 그 후 메탄올을 첨가해 중합 반응을 정지시켜, 중합체 용액을 얻었다. 얻어진 중합체 용액에 물을 첨가해 교반하고, 물로 중합체 용액을 세정하였다. 교반을 종료하고, 중합체 용액상과 수상이 분리되어 있는 것을 확인한 후, 물을 분리하였다. 세정 종료 후의 중합체 용액을 70 ℃ 에서 24 시간 진공 건조시킴으로써, 미변성 액상 폴리이소프렌 (B'-1) 을 얻었다.
- [0181] 계속해서, 질소 치환을 실시한 용량 1 리터의 오토클레이브 중에, 얻어진 미변성 액상 폴리이소프렌 (B'-1) 300 g 을 주입하고, 무수 말레산 15 g 과 녹락 6C 0.3 g 을 첨가하고, 170 ℃ 에서 24 시간 반응시켜, 무수 말레산 변성 액상 폴리이소프렌 (B-1) 을 얻었다.
- [0182] 제조예 2 : 변성 액상 폴리이소프렌 (B-2) 의 제조
- [0183] 충분히 건조시킨 5 ℓ 오토클레이브를 질소 치환하고, 헥산 1200 g 및 n-부틸리튬 (17 질량% 헥산 용액) 26.2 g 을 주입하고, 50 ℃ 로 승온시킨 후, 교반 조건하, 중합 온도를 50 ℃ 가 되도록 제어하면서, 이소프렌 1200 g 을 순차 첨가해, 1 시간 중합하였다. 그 후 메탄올을 첨가해 중합 반응을 정지시켜, 중합체 용액을 얻었다. 얻어진 중합체 용액에 물을 첨가해 교반하고, 물로 중합체 용액을 세정하였다. 교반을 종료하고, 중합체 용액상과 수상이 분리되어 있는 것을 확인한 후, 물을 분리하였다. 세정 종료 후의 중합체 용액을 70 ℃ 에서 24 시간 진공 건조시킴으로써, 미변성 액상 폴리이소프렌 (B'-2) 를 얻었다.
- [0184] 계속해서, 질소 치환을 실시한 용량 1 리터의 오토클레이브 중에, 얻어진 미변성 액상 폴리이소프렌 (B'-2) 300 g 을 주입하고, 무수 말레산 30 g 과 녹락 6C 0.3 g 을 첨가하고, 170 ℃ 에서 24 시간 반응시켜, 무수 말레산 변성 액상 폴리이소프렌 (B-2) 를 얻었다.
- [0185] 제조예 3 : 변성 액상 폴리이소프렌 (B-3) 의 제조
- [0186] 질소 치환을 실시한 용량 1 리터의 오토클레이브 중에, 제조예 2 와 동일한 순서로 얻어진 미변성 액상 폴리이소프렌 (B'-2) 300 g 을 주입하고, 무수 말레산 90 g 과 녹락 6C 0.3 g 을 첨가하고, 170 ℃ 에서 24 시간 반응시켜, 무수 말레산 변성 액상 폴리이소프렌 (B-3) 을 얻었다.
- [0187] 제조예 4 : 변성 액상 폴리이소프렌 (B-4) 의 제조
- [0188] 질소 치환을 실시한 용량 1 리터의 오토클레이브 중에, 제조예 1 과 동일한 순서로 얻어진 미변성 액상 폴리이소프렌 (B'-1) 300 g 을 주입하고, 무수 말레산 60 g 과 녹락 6C 0.3 g 을 첨가하고, 170 ℃ 에서 24 시간 반응시켜, 무수 말레산 변성 액상 폴리이소프렌 (B-4) 를 얻었다.
- [0189] 제조예 5 : 변성 액상 폴리이소프렌 (B-5) 의 제조
- [0190] 충분히 건조시킨 5 ℓ 오토클레이브를 질소 치환하고, 헥산 1200 g 및 n-부틸리튬 (17 질량% 헥산 용액) 12.6 g 을 주입하고, 50 ℃ 로 승온시킨 후, 교반 조건하, 중합 온도를 50 ℃ 가 되도록 제어하면서, 이소프렌 1950 g 을 순차 첨가해, 1 시간 중합하였다. 그 후 메탄올을 첨가해 중합 반응을 정지시켜, 중합체 용액을 얻었다. 얻어진 중합체 용액에 물을 첨가해 교반하고, 물로 중합체 용액을 세정하였다. 교반을 종료하고, 중합체 용액상과 수상이 분리되어 있는 것을 확인한 후, 물을 분리하였다. 세정 종료 후의 중합체 용액을 70 ℃ 에서 24 시간 진공 건조시킴으로써, 미변성 액상 폴리이소프렌 (B'-5) 를 얻었다.
- [0191] 계속해서, 질소 치환을 실시한 용량 1 리터의 오토클레이브 중에, 얻어진 미변성 액상 폴리이소프렌 (B'-5) 300

g 을 주입하고, 무수 말레산 15 g 과 녹각 6C 0.3 g 을 첨가하고, 170 °C 에서 24 시간 반응시켜, 무수 말레산 변성 액상 폴리이소프렌 (B-5) 를 얻었다.

- [0192] 제조예 6 : 변성 액상 폴리이소프렌 (B-6) 의 제조
- [0193] 질소 치환을 실시한 용량 1 리터의 오토클레이브 중에, 제조예 2 와 동일한 순서로 얻어진 미변성 액상 폴리이소프렌 (B'-2) 300 g 을 주입하고, 무수 말레산 15 g 과 녹각 6C 0.3 g 을 첨가하고, 170 °C 에서 24 시간 반응시켜, 무수 말레산 변성 액상 폴리이소프렌 (B-6) 을 얻었다.
- [0194] 제조예 7 : 변성 액상 폴리이소프렌 (B-7) 의 제조
- [0195] 제조예 1 과 동일한 순서로 얻어진 변성 액상 폴리이소프렌 315 g 에 메탄올을 5.4 g 첨가하고, 80 °C 에서 6 시간 반응시켜, 말레산모노메틸에스테르 변성 액상 폴리이소프렌 (B-7) 을 얻었다.
- [0196] 제조예 8 : 변성 액상 폴리이소프렌 (B-8) 의 제조
- [0197] 제조예 2 와 동일한 순서로 얻어진 변성 액상 폴리이소프렌 330 g 에 메탄올을 10.8 g 첨가하고, 80 °C 에서 6 시간 반응시켜, 말레산모노메틸에스테르 변성 액상 폴리이소프렌 (B-8) 을 얻었다.
- [0198] 제조예 9 : 변성 액상 폴리이소프렌 (B-9) 의 제조
- [0199] 제조예 2 와 동일한 순서로 얻어진 변성 액상 폴리이소프렌 330 g 에 메탄올을 32.4 g 첨가하고, 80 °C 에서 6 시간 반응시켜, 말레산모노메틸에스테르 변성 액상 폴리이소프렌 (B-9) 를 얻었다.
- [0200] 제조예 10 : 변성 액상 폴리이소프렌 (B-10) 의 제조
- [0201] 제조예 1 과 동일한 순서로 얻어진 변성 액상 폴리이소프렌 330 g 에 메탄올을 21.6 g 첨가하고, 80 °C 에서 6 시간 반응시켜, 말레산모노메틸에스테르 변성 액상 폴리이소프렌 (B-10) 을 얻었다.
- [0202] 제조예 11 : 변성 액상 폴리이소프렌 (B-11) 의 제조
- [0203] 제조예 5 와 동일한 순서로 얻어진 변성 액상 폴리이소프렌 330 g 에 메탄올을 5.4 g 첨가하고, 80 °C 에서 6 시간 반응시켜, 말레산모노메틸에스테르 변성 액상 폴리이소프렌 (B-11) 을 얻었다.
- [0204] 제조예 12 : 변성 액상 폴리이소프렌 (B-12) 의 제조
- [0205] 제조예 6 과 동일한 순서로 얻어진 변성 액상 폴리이소프렌 315 g 에 메탄올을 5.4 g 첨가하고, 80 °C 에서 6 시간 반응시켜, 말레산모노메틸에스테르 변성 액상 폴리이소프렌 (B-12) 를 얻었다.
- [0206] 또한, 변성 액상 디엔계 고무 (B) 등의 각 물성의 측정 방법 및 산출 방법은 이하와 같다.
- [0207] (중량 평균 분자량, 수평균 분자량 및 분자량 분포의 측정 방법)
- [0208] 액상 디엔계 고무 (B) 의 M_w , M_n 및 M_w/M_n 은 GPC (겔 퍼미에이션 크로마토그래피) 에 의해 표준 폴리스티렌 환산 분자량으로 구하였다. 측정 장치 및 조건은, 이하와 같다.
- [0209] · 장치 : 토소 주식회사 제조 GPC 장치 「GPC8020」
- [0210] · 분리 칼럼 : 토소 주식회사 제조 「TSKgelG4000HXL」
- [0211] · 검출기 : 토소 주식회사 제조 「RI-8020」
- [0212] · 용리액 : 테트라하이드로푸란
- [0213] · 용리액 유량 : 1.0 ml/분
- [0214] · 샘플 농도 : 5 mg/10 ml
- [0215] · 칼럼 온도 : 40 °C
- [0216] (용융 점도의 측정 방법)
- [0217] 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 38 °C 에 있어서의 용융 점도를 브룩필드형 점도계 (BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC. 제조) 에 의해 측정하였다. 또한, 점도가 지나치게 높아 측정할 수 없는 경우를 「측정 불가」로 하였다.

- [0218] (산가)
- [0219] 변성 반응 후의 시료를 메탄올로 4 회 세정 (시료 1 g 에 대해 5 ml) 해 산화 방지제 등의 불순물을 제거한 후, 시료를 80 ℃ 에서 12 시간, 감압 건조시켰다. 변성 반응 후의 시료 3 g 에 톨루엔 180 ml, 에탄올 20 ml 를 첨가하여 용해한 후, 0.1 N 수산화칼륨의 에탄올 용액으로 중화 적정하고 산가를 구하였다.
- [0220] 산가 (mgKOH/g) = $(A - B) \times F \times 5.611/S$
- [0221] A : 중화에 필요한 0.1 N 수산화칼륨의 에탄올 용액 적하량 (ml)
- [0222] B : 시료를 포함하지 않는 블랭크에서의 0.1 N 수산화칼륨의 에탄올 용액 적하량 (ml)
- [0223] F : 0.1 N 수산화칼륨의 에탄올 용액의 역가
- [0224] S : 칭량한 시료의 질량 (g)
- [0225] (관능기의 당량)
- [0226] 산가로부터 변성 액상 디엔계 고무 (B) 1 g 당에 포함되는 관능기의 질량, 1 g 당에 포함되는 관능기 이외의 질량 (중합체 주사슬 질량) 을 산출하였다. 이하의 식으로부터 관능기의 당량 (g/eq) 을 산출하였다.
- [0227] $[1 \text{ g 당 관능기 질량}] = [\text{산가}]/[56.11] \times [\text{관능기 분자량}]/1000$
- [0228] $[1 \text{ g 당 중합체 주사슬 질량}] = 1 - [1 \text{ g 당 관능기 질량}]$
- [0229] $[\text{관능기의 당량}] = [1 \text{ g 당 중합체 주사슬 질량}]/([1 \text{ g 당 관능기 질량}]/[\text{관능기 분자량}])$
- [0230] (부가된 변성 화합물량)
- [0231] 하기 식에 근거해, 미변성의 액상 디엔계 고무 100 질량부에 대해 부가된 변성 화합물량 [질량부] 을 산출하였다.
- [0232] $[\text{부가된 변성 화합물량}] = [1 \text{ g 당 관능기 질량}]/[1 \text{ g 당의 중합체 주사슬 질량}] \times 100$
- [0233] (1 분자당의 평균 관능기수)
- [0234] 변성 액상 디엔계 고무 (B) 의 관능기의 당량 (g/eq) 과 스티렌 환산의 수평균 분자량 M_n 을 사용하여, 이하의 식으로부터 1 분자당의 평균 관능기수 (개) 를 산출하였다.
- [0235] $[1 \text{ 분자당의 평균 관능기수}](\text{개}) = [[\text{수평균 분자량}]/[\text{스티렌 단위의 분자량}] \times [\text{이소프렌 및 필요에 따라 포함되는 이소프렌 이외의 다른 단량체 단위의 평균 분자량}]]/[\text{관능기의 당량}]$

표 1

변성 액상 디엔계 고무	중량 평균 분자량 ($\times 10^3$)	수평균 분자량 ($\times 10^3$)	용융 점도 (38℃) (Pa·s)	신가 (mgKOH)	관능기 당량 (g/eq)	부가된 변성 화합물량 (질량부)	1 분자당의 평균 관능기수 (개)
변성 폴리이소프렌 (B-1)	61	52	2556	27.0	1980	5.0	17.2
변성 폴리이소프렌 (B-2)	33	29	618	52.1	979	10.0	19.4
변성 폴리이소프렌 (B-3)	35	34	측정 불가	122.4	360	27.2	61.7
변성 폴리이소프렌 (B-4)	61	52	측정 불가	97.8	476	20.6	71.5
변성 폴리이소프렌 (B-5)	99	90	측정 불가	26.9	1988	4.9	29.6
변성 폴리이소프렌 (B-6)	34	30	198	27.3	1957	5.0	10.0
변성 폴리이소프렌 (B-7)	61	53	측정 불가	26.6	1979	6.6	17.5
변성 폴리이소프렌 (B-8)	33	28	1022	50.6	979	13.3	18.7
변성 폴리이소프렌 (B-9)	35	33	측정 불가	119.8	338	38.4	63.8
변성 폴리이소프렌 (B-10)	60	53	측정 불가	91.4	484	26.9	71.6
변성 폴리이소프렌 (B-11)	99	91	측정 불가	26.2	2012	6.5	29.6
변성 폴리이소프렌 (B-12)	34	30	312	26.9	1956	6.7	10.0

[0236]

[0237]

(실시에 1 ~ 5 및 비교예 1 ~ 2)

[0238]

표 2 에 기재한 배합 비율 (질량부) 에 따라, 고휘 고무 (A), 변성 액상 디엔계 고무 (B), 필러 (C), TDAE, 실란 커플링제, 가황 보조제 (F), 왁스 및 노화 방지제를, 각각 밀폐식 밴버리 믹서에 투입해 개시 온도 60 ℃, 수지 온도가 160 ℃ 가 되도록 6 분간 혼련한 후, 믹서 밖으로 꺼내 실온까지 냉각하였다. 이어서, 이 혼합물을 재차 밴버리 믹서에 넣고, 가교제 (D) 및 가황 촉진제 (E) 를 첨가하여 100 ℃ 에서 75 초 혼련함으로써 고무 조성물을 얻었다.

[0239]

또, 얻어진 고무 조성물을 프레스 성형 (160 ℃, 30 ~ 45 분) 해 가교물 (가황 고무) 시트 (두께 2 mm) 를 제작하고, 하기 방법에 근거해, 인장 파단 강도, 내마모성, 조종 안정성, 구름 저항 성능, 아이스그립 성능을 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0240]

또한, 각 평가의 측정 방법은 이하와 같다.

[0241]

(1) 인장 파단 강도

[0242]

실시에 및 비교예에서 제작한 가교물 시트로부터 JIS3 에 준해 덤벨상 시험편을 편칭하고, 인스트론사 제조 인장 시험기를 사용하여, JIS K 6251 에 준해 인장 파단 강도를 측정하였다. 각 실시에 및 비교예의 수치는,

비교예 2 의 값을 100 으로 했을 때의 상대값이다. 또한, 수치가 클수록 파단 특성이 양호하다.

[0243] (2) 내마모성

[0244] JIS K 6264 에 준거해, 10 N 하중하, 마모 거리 40 m 에서의 DIN 마모량을 측정하였다. 표 2 에 있어서의 각 실시예 및 비교예의 수치는, DIN 마모량의 역수에 있어서 비교예 2 의 값을 100 으로 했을 때의 상대값이다. 또한, 수치가 클수록 마모량이 적어 내마모성이 양호하다.

[0245] (3) 조종 안정성

[0246] 실시예 및 비교예에서 제작한 가교물 시트로부터 세로 40 mm × 가로 7 mm 의 시험편을 잘라내고, GABO 사 제조 동적 점탄성 측정 장치를 사용하여, 측정 온도 60 ℃, 주파수 10 Hz, 정적 변형 10 %, 동적 변형 2 % 의 조건으로 $|E^*|$ 를 측정하고, 조종 안정성의 지표로 하였다. 각 실시예 및 비교예의 수치는, 비교예 2 의 값을 100 으로 했을 때의 상대값이다. 또한, 수치가 클수록 고무 조성물의 조종 안정성이 양호하다.

[0247] (4) 구름 저항 성능

[0248] 실시예 및 비교예에서 제작한 가교물 시트로부터 세로 40 mm × 가로 7 mm 의 시험편을 잘라내고, GABO 사 제조 동적 점탄성 측정 장치를 사용하여, 측정 온도 60 ℃, 주파수 10 Hz, 정적 변형 10 %, 동적 변형 2 % 의 조건으로 $\tan \delta$ 를 측정하고, 구름 저항의 지표로 하였다. 각 실시예 및 비교예의 수치는, 비교예 2 의 값을 100 으로 했을 때의 상대값이다. 또한, 수치가 작을수록 고무 조성물의 구름 저항 성능이 양호하다.

[0249] (5) 아이스그립 성능

[0250] 실시예 및 비교예에서 제작한 가교물 시트로부터 세로 40 mm × 가로 7 mm 의 시험편을 잘라내고, GABO 사 제조 동적 점탄성 측정 장치를 사용하여, 측정 온도 -20 ℃, 주파수 10 Hz, 정적 변형 10 %, 동적 변형 2 % 의 조건으로 $|E^*|$ 를 측정하고, 아이스그립 성능의 지표로 하였다. 각 실시예 및 비교예의 수치는, 비교예 2 의 값을 100 으로 했을 때의 상대값이다. 또한, 수치가 작을수록 고무 조성물의 아이스그립 성능이 양호하다.

표 2

	(A) 성분	(B) 성분	(C) 성분	실시예	비교예
				1	2
동화공업 (제철사)	유전 스티렌부타디엔 고무	변성 폴리이소프렌 (B-1)	4	137.5	137.5
		변성 폴리이소프렌 (B-2)		4	
		변성 폴리이소프렌 (B-3)			
		변성 폴리이소프렌 (B-4)			
		변성 폴리이소프렌 (B-5)			
		변성 폴리이소프렌 (B-6)			
	실리카			72	72
	TDAAE			3.5	3.5
	실란 커플링제			5.76	5.76
	아연화			3.5	3.5
영의정	스테아르산			1	1
	왁스			1	1
	노화 방지제 (1)			2	2
	황			1.5	1.5
	가황 촉진제(1)			0.35	0.35
	가황 촉진제(2)			0.5	0.5
	가황 촉진제(3)			1.5	1.5
	인장 파단 강도 (상대값)			101	100
	내마모성 (상대값)			106	102
	조종 안정성 (60°C/tan δ) (상대값)			105	106
	구름 저항 성능 (60°C/tan δ) (상대값)			95	94
	아이스그립 성능 (-20°C/tan δ) (상대값)			94	100
				101	100

[0251]

[0252]

표 2로부터, 본 발명의 구성 요건을 만족하는 실시예 1 ~ 5의 고무 조성물은, 특정 변성 액상 디엔계 고무 (B)를 함유하지 않는 비교예 2의 고무 조성물에 비해, 인장 파단 강도, 내마모성, 조종 안정성, 구름 저항 성능 및 아이스그립 성능 모두 우수한 가교물이 얻어지는 것을 알 수 있다. 또, 본 발명의 구성 요건을 만족하는 실시예 1 ~ 5의 고무 조성물은, 1 분자당의 평균 관능기수가 적은 변성 액상 디엔계 고무 (B)를 사용한 비교예 1에 비해 기계 강도, 내마모성, 조종 안정성, 구름 저항 성능 및 아이스그립 성능 모두 우수한 가교물이 얻어지는 것을 알 수 있다.

[0253]

(실시예 6 ~ 10 및 비교예 3 ~ 4)

[0254]

표 3에 기재한 배합 비율 (질량부)에 따라, 고휘 고무 (A), 변성 액상 디엔계 고무 (B), 필러 (C), TDAAE, 실란 커플링제, 가황 보조제 (F), 왁스 및 노화 방지제를, 각각 밀폐식 뱀버리 믹서에 투입해 개시 온도 60 °C, 수지 온도가 160 °C가 되도록 6분간 혼련한 후, 믹서 밖으로 꺼내 실온까지 냉각하였다. 이어서, 이 혼합물을 재차 뱀버리 믹서에 넣고, 가교제 (D) 및 가황 촉진제 (E)를 첨가해 100 °C에서 75초 혼련함으로써 고무 조성물을 얻었다.

[0255]

또, 얻어진 고무 조성물을 프레스 성형 (160 °C, 30 ~ 45분)해 가교물 (가황 고무) 시트 (두께 2 mm)를 제작하였다. 또한, 각 평가의 측정 방법은 실시예 1 ~ 5 및 비교예 1 ~ 2와 동일하다. 또한, 인장 파

단 강도, 내마모성, 조종 안정성, 구름 저항 성능 및 아이스그립 성능의 값은, 비교예 4 를 각각 100 으로 했을 때의 상대값이다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

표 3

	(A) 성분	(B) 성분	(C) 성분	유전 스티렌부타디엔 고무	실시예					비교예		
					6	7	8	9	10	3	4	
(A) 성분	(B) 성분	(C) 성분	(D) 성분	변성 폴리이소프렌 (B-7)	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5
				변성 폴리이소프렌 (B-8)	4							
				변성 폴리이소프렌 (B-9)		4						
				변성 폴리이소프렌 (B-10)			4					
(B) 성분	(B) 성분	(C) 성분	(D) 성분	변성 폴리이소프렌 (B-11)				4				
				변성 폴리이소프렌 (B-12)					4			
				실리카	72	72	72	72	72	72	72	
				TDAE	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	
(C) 성분	(B) 성분	(C) 성분	(D) 성분	실란 커플링제	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76	
				아연화	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	
				스티아르산	1	1	1	1	1	1	1	
				왁스	1	1	1	1	1	1	1	
(D) 성분	(B) 성분	(C) 성분	(D) 성분	노화 방지제 (1)	2	2	2	2	2	2	2	
				황	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
				가황 촉진제(1)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	
				가황 촉진제(2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
(D) 성분	(B) 성분	(C) 성분	(D) 성분	가황 촉진제(3)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
				인장 파단 강도 (상대값)	101	100	100	100	100	97	100	
				내마모성 (상대값)	103	101	101	101	101	96	100	
				조종 안정성 (60°C _E *) (상대값)	111	115	110	110	111	110	100	
(D) 성분	(B) 성분	(C) 성분	(D) 성분	구름 저항 성능 (60°C _E tan δ) (상대값)	93	90	94	94	93	95	100	
				아이스그립 성능 (-20°C _E *) (상대값)	95	98	99	99	98	100	100	

[0256]

[0257]

표 3 으로부터, 본 발명의 구성 요건을 만족하는 실시예 6 ~ 10 의 고무 조성물은, 특정 변성 액상 디엔계 고무 (B) 를 함유하지 않는 비교예 4 의 고무 조성물에 비해, 인장 파단 강도, 내마모성, 조종 안정성, 구름 저항 성능 및 아이스그립 성능 모두 우수한 가교물이 얻어지는 것을 알 수 있다. 또, 본 발명의 구성 요건을 만족하는 실시예 6 ~ 10 의 고무 조성물은, 1 분자당의 평균 관능기수가 적은 변성 액상 디엔계 고무 (B) 를 사용한 비교예 3 에 비해 인장 파단 강도, 내마모성, 조종 안정성, 구름 저항 성능 및 아이스그립 성능 모두 우수한 가교물이 얻어지는 것을 알 수 있다.

[0258]

산업상 이용가능성

[0259]

본 발명의 고무 조성물은 가공성, 필러 분산성이 우수할 뿐만 아니라, 가교제를 첨가하거나 해 가교성의 고무 조성물로 한 경우, 기계 강도, 내마모성 등이 우수한 가교물을 부여하므로, 타이어 용도, 공업용 벨트, 공업용 고무 호스 등의 공업용 부재 용도 등에 바람직하게 사용할 수 있다. 특히, 타이어 용도 등에 가교물을 사용한 경우에는, 구름 저항 성능이 향상될 뿐만 아니라, 조종 안정성의 향상 및 아이스그립 성능의 향상을 양립시킬 수 있기 때문에 유용하다.