

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷

C08L 9/00

C08L 83/00

C08K 3/26

B60C 1/00

(11) 공개번호

10-2004-0054570

(43) 공개일자

2004년06월25일

(21) 출원번호 10-2003-0093150

(22) 출원일자 2003년12월18일

(30) 우선권주장 JP-P-2002-00366480 2002년12월18일 일본(JP)

(71) 출원인 다우 코닝 도레이 실리콘 캠퍼니 리미티드
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1-1-3(72) 발명자 모리타요시쓰구
일본치바켄이치하라시이즈미다이4초메2-7

(74) 대리인 이병호

심사청구 : 없음

(54) 타이어용 고무 조성물

요약

웨트 스키드 저항성과 저연비성 모두가 균형적으로 우수한 고무로 이루어진 타이어용 고무 조성물을 제공한다.

본 발명의 타이어용 고무 조성물은 (A) 유기계 고무: 100중량부, (B) 실리콘 · 비닐계 중합체 복합 고무형 입자: 0.1 내지 50중량부 및 (C) 실리카 충전제: 5.0 내지 150중량부로 이루어지고, 또한

(A) 유기계 고무: 100중량부, (B) 실리콘 · 비닐계 중합체 복합 고무형 입자: 0.1 내지 50중량부, (C) 실리카 충전제: 5.0 내지 150중량부 및 (D) 카본 블랙: 0.1 내지 200중량부로 이루어짐을 특징으로 한다.

색인어

타이어용 고무 조성물, 유기계 고무, 중합체 복합 고무형 입자, 실리카 충전제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 가황하여 타이어, 특히 타이어의 트레드를 제조하는 데 유용한 고무 조성물에 관한 것이며, 웨트 스키드 저항성과 저연비성 모두가 균형적으로 우수한 타이어, 특히 타이어의 트레드를 제조하는 데 유용한 고무 조성물에 관한 것이다.

종래, 자동차 등의 공기 주입 타이어, 특히 타이어의 트레드 제조에 사용되는 고무 조성물에 있어서는, 스파이크 타이어의 사용 제한에 기인하여, 웨트 스키드 저항성, 즉, 습윤한 노면에서의 그립성을 향상시키는 신기술이 요구되고 있다. 또한, 자원 절약을 위해 저연비성에 대한 요구가 강해지고 있다. 웨트 스키드 저항성의 향상은, 고무 조성물을 가황하여 이루어지는 고무의 점탄성 특성에 있어서의 $\tan \delta$ 의 0°C에서의 값을 크게 하며, 60°C나 50°C에서의 $\tan \delta$ 를 작게함으로써 달성되는 것으로 공지되어 있다. 고무의 점착성을 높임으로써 웨트 스키드 저항성을 향상시킬 수 있더라도, 노면과의 밀착성이 높아짐에 따른 롤링 저항의 증대로, 연비가 악화되는 관계에 있었다.

웨트 스키드 저항성과 저연비성을 양립하기 위해 실리카 충전제를 배합하고, 추가로 이의 표면 처리제로서의 폴리실 파이드 결합 함유 실란 커플링제를 병용하는 것이 제안되어 있다[참조: 일본 공개특허공보 제(평)8-333481호, 일본 공개특허공보 제(평)8-333482호, 국제 특허공개공보 제96/05250호, 국제 특허공개공보 제97/48267호]. 그러나, 이러한 성능의 양립은 대단히 곤란하며, 이의 효과는 불충분했다. 또한, 일본 공개특허공보 제(평)9-241427호에서는 실리콘 고무 입자 또는 실리콘 수지 입자를 배합하는 것이 제안되어 있고, 일본 공개특허공보 제(평)10-168234호에서는 실리콘 고무 입자를 배합하는 것이 제안되어 있다. 그러나, 저연비성의 개선에 문제가 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 실리콘·비닐계 중합체 복합 고무형 입자를 실리카 충전제 함유 고무 조성물에 함유시킴으로써, 가황하여 이루어지는 고무의 0°C에서의 $\tan \delta$ 가 커지고, 60°C에서의 $\tan \delta$ 가 작아지는 것을 밝혀내고 본 발명에 도달하였다. 본 발명의 과제는, 웨트 스키드 저항성과 저연비성 모두가 균형적으로 우수한 고무로 이루어진 타이어용 고무 조성물, 특히 타이어 트레드용 고무 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은, (A) 유기계 고무: 100중량부,

(B) 실리콘·비닐계 중합체 복합 고무형 입자: 0.1 내지 50중량부 및

(C) 실리카 충전제: 5.0 내지 150중량부로 이루어짐을 특징으로 하는 타이어용 고무 조성물, 및

(A) 유기계 고무: 100중량부,

(B) 실리콘·비닐계 중합체 복합 고무형 입자: 0.1 내지 50중량부,

(C) 실리카 충전제: 5.0 내지 150중량부 및

(D) 카본 블랙: 0.1 내지 200중량부로 이루어짐을 특징으로 하는 타이어용 고무 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 고무 조성물에 사용되는 (A) 유기계 고무는, 일반적으로 생고무라고도 불리며, 가황하여 고무가 될 수 있는 유기 고분자 화합물이며, 타이어, 특히 타이어의 트레드에 적합한 것이면, 이의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 이러한 유기계 고무로서는, 스티렌/부타디엔 공중합체 고무, 폴리부타디엔 고무, 이소프렌/부타디엔 공중합체 고무, 스티렌/이소프렌 공중합체 고무, 스티렌/이소프렌/부타디엔 공중합체 고무, 아크릴로니트릴/부타디엔 공중합체 고무, 폴리이소프렌 고무, 천연 고무 등의 공액 디엔계 고무, 클로로프렌 고무, 부분적으로 수소첨가한 디엔계 고무가 예시된다. 이러한 고무의 혼합물일 수도 있다.

본 발명의 고무 조성물에 사용되는 (B) 실리콘·비닐계 중합체 복합 고무형 입자는, 오가노폴리실록산과 비닐계 중합체의 복합체이며, 고무형, 특히 유연한 고무형을 나타내는 입상물이다. (a) 오가노폴리실록산 성분과 비닐계 중합체 성분이 서로 화학 결합하고 있어 분리 불가능한 고무형 입자나, (b) 오가노폴리실록산 성분과 비닐계 중합체 성분이 서로 얹혀 있어 실질적으로 분리 불가능한 고무형 입자가 대표적이다. 적어도 오가노폴리실록산 성분은 고무형이며, 바람직하게는 비닐계 중합체 성분도 고무형이다. 오가노폴리실록산 성분은 부분적으로 측쇄상 또는 가교한 직쇄상 분자 구조를 취하고 있으며, 이러한 구조에 기인하여 고무형을 나타낸다. 비닐계 중합체 성분은, 1관능 비닐 단량체와 2관능 이상의 비닐계 단량체를 병용함으로써 고무형을 나타낸다.

(a)는 오가노폴리실록산 성분과 비닐계 중합체 성분이 교대로 블록형으로 결합된 것, 오가노폴리실록산 성분과 비닐계 중합체 성분이 랜덤하게 결합된 것, 오가노폴리실록산 성분의 측쇄에 비닐계 중합체가 결합된 것, 비닐계 중합체의 측쇄에 오가노폴리실록산이 결합된 것이 예시된다. (a)는, 예를 들면, 라디칼 중합성 그룹을 갖는 오가노폴리실록산과 라디칼 중합성 비닐계 단량체의 공중합이나, 라디칼 중합성 그룹을 갖는 오가노폴리실록산과 라디칼 중합성 그룹을 갖는 비닐 중합체계와의 공중합에 의해 조제할 수 있다.

(b)는, 오가노폴리실록산 성분과 비닐계 중합체 성분이 서로 얹혀 있으며, 실질적으로 분리 불가능한 복합 고무형 입자에 비닐계 단량체가 그래프트 중합된 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 오가노폴리실록산 고무형 성분과 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무형 성분이 서로 얹혀 있으며, 실질적으로 분리 불가능한 복합 고무형 입자에 비닐계 단량체가 그래프트 중합된 복합 고무형 입자이다. 또한, 폴리알킬(메트)아크릴레이트는, 폴리알킬아크릴레이트 또는 폴리알킬메타크릴레이트를 의미한다.

(B) 실리콘·비닐계 중합체 복합 고무형 입자의 평균 입자 직경은, (A) 유기계 고무에 분산 가능하다면, 특별히 한정되지 않지만, 배합성, 분산성의 관점에서 10 μ m 이하가 바람직하고, 1 μ m 이하가 보다 바람직하며, 고무의 웨트 스킨드 저항성과 저연비성의 관점에서 0.01 μ m 이상이 바람직하다.

이러한 복합 고무형 입자로의 그래프트 공중합체는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 제(소)64-79257호나 일본 공개특허공보 제(평)12-7881호의 명세서 등에 기재된 방법으로 제조할 수 있다.

오가노폴리실록산 고무형 성분과 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무형 성분이 서로 얹혀 있으며, 실질적으로 분리 불가능한 복합 고무형 입자에 비닐 단량체가 그래프트된 복합 고무형 입자의 제조는, 유화 중합법이 적합하다. 우선 오가노폴리실록산 고무 라텍스를 조제하며, 다음에 알킬(메트)아크릴레이트 고무 합성용 단량체를 오가노폴리실록산 고무 라텍스 중의 고무 입자에 함침시킨 다음, 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무 합성용 단량체를 중합시키는 것이 바람직하다.

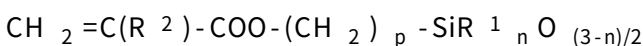
오가노폴리실록산 고무 라텍스는, 디오가노실록산 올리고머 가교제(I)의 존재하에 유화 중합시킴으로써 조제할 수 있다. 이 때, 추가로 그래프트 교차제(II)를 병용하는 것이 바람직하다.

디오가노실록산 올리고머로서는, 직쇄상 디오가노실록산 올리고머(예를 들면, 양 말단이 실란올 그룹에 의해 봉쇄된 디메틸실록산 올리고머)나, 3원환 이상, 바람직하게는 3 내지 6원환의 환상 디오가노실록산 올리고머가 예시된다. 구체적으로는, 헥사메틸사이클로트리실록산, 옥타메틸사이클로테트라실록산, 데카메틸사이클로펜타실록산, 도데카메틸사이클로헥사실록산, 트리메틸트리페닐사이클로트리실록산, 테트라메틸테트라페닐사이클로테트라실록산, 옥타페닐사이클로테트라실록산이 예시된다. 이러한 디오가노실록산 올리고머는 2종 이상을 병용할 수 있다. 디오가노실록산 올리고머의 사용량은, 바람직하게는 오가노폴리실록산 고무 성분 중의 50중량% 이상, 더욱 바람직하게는 70중량% 이상이다.

가교제(II)는, 오가노폴리실록산 중에 측쇄점 내지 가교점을 가져오는 것이며, 3관능성 또는 4관능성의 실란계 가교제가 바람직하다. 여기에는 메틸트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라(n-프로폭시)실란, 테트라부톡시실란이 예시된다. 특히 4관능성의 실란계 가교제가 바람직하며, 이 중에서도 테트라에톡시실란이 특히 바람직하다. 가교제는 단독으로 사용할 수 있으며, 또한 2종 이상을 병용할 수 있다. 가교제의 사용량은 오가노폴리실록산 고무형 성분 중의 0.1 내지 30중량%이 바람직하다.

그래프트 교차제(III)는, 오가노폴리실록산 중에 비닐계 단량체가 그래프트 결합할 수 있는 거점을 가져오는 것이다. 그래프트 교차제(III)는, 화학식 I-1, 화학식 I-2 및 화학식 I-3의 단위를 형성할 수 있는 오가노알콕시실란이 바람직하다.

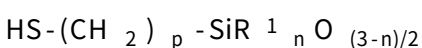
화학식 I-1



화학식 I-2



화학식 I-3



위의 화학식 I -1, 화학식 I -2 및 화학식 I -3에서,

R^1 는 저급 알킬 그룹, 예를 들면, 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹 등 또는 페닐 그룹이며,

R^2 는 수소원자 또는 메틸 그룹이며,

n 은 0, 1 또는 2이며,

p 는 1 내지 6의 정수이다.

화학식 I -1의 단위를 형성할 수 있는 (메트)아크릴옥시 그룹 함유 알콕시실란은 그래프트 효율이 높기 때문에, 유효한 그래프트쇄를 형성할 수 있다는 점에서 유리하다. 또한, (메트)아크릴옥시 그룹 함유 알콕시실란은, 메타크릴옥시 그룹 함유 알콕시실란 또는 아크릴옥시 그룹 함유 알콕시실란을 의미한다.

화학식 I -1의 단위를 형성할 수 있는 (메트)아크릴옥시 그룹 함유 알콕시실란의 구체적인 예로서는, β -메타크릴옥시메틸디메톡시메틸실란, γ -메타크릴옥시프로필메톡시디메틸실란, γ -메타크릴옥시프로필디메톡시메틸실란, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필에톡시디메틸실란, γ -메타크릴옥시프로필디에톡시메틸실란, δ -메타크릴옥시부틸디에톡시디메틸실란, γ -아크릴옥시프로필디메톡시메틸실란, γ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 들 수 있다. 화학식 I -2의 단위를 형성할 수 있는 알케닐 그룹 함유 알콕시실란의 구체적인 예로서는, 비닐메틸디메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란을 들 수 있다. 화학식 I -3의 단위를 형성할 수 있는 머캅토 그룹 함유 알콕시실란의 구체적인 예로서는, γ -머캅토프로필메틸디메톡시실란, γ -머캅토프로필트리메톡시실란, γ -머캅토프로필트리에톡시실란을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용할 수 있으며, 또한 2종 이상을 병용할 수 있다. 그래프트 교차제의 사용량은, 바람직하게는 오가노폴리실록산 고무형 성분 중의 0 내지 10중량%이다.

오가노폴리실록산 고무 라텍스는, 예를 들면, 미국 특허 제2,891,920호, 미국 특허 제3,294,725호에 기재된 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 디오가노실록산 올리고머와 가교제(I) 및, 경우에 따라, 그래프트 교차제(II)의 혼합 용액을, 알킬벤젠설포산, 알킬설포산, 알케닐설포산 등의 유기 설포산계 유화제의 존재하에, 예를 들면, 균질기를 사용하여 물과 전단 혼합하여 에멀전을 만들어 중합시키는 방법으로 제조하는 것이 바람직하다. 알킬벤젠설포산은 디오가노실록산 올리고머 등의 유화제로서 작용함과 동시에 중합개시제로도 작용하기 때문에 적합하다. 이 때, 알킬벤젠설포산의 금속염, 알킬설포산의 금속염 등을 병용하면, 그래프트 중합을 실시할 때에 중합체를 안정적으로 유지하는데 효과가 있어 바람직하다.

다음에, 상기 복합 고무형 입자를 구성하는 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무형 성분은, 이하에 나타내는 알킬(메트)아크릴레이트, 가교제(II) 및 그래프트 교차제(II)를 사용하여 합성할 수 있다.

알킬(메트)아크릴레이트로서는, 예를 들면, 알킬 아크릴레이트(예: 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n -프로필 아크릴레이트, n -부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트) 및 알킬 메타크릴레이트(예: n -부틸 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, n -라우릴 메타크릴레이트)를 들 수 있으며, 특히 n -부틸 아크릴레이트가 바람직하다.

가교제(II)로서는, 예를 들면, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,4-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트를 들 수 있다.

그래프트 교차제(II)로서는, 예를 들면, 알릴 메타크릴레이트, 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트를 들 수 있다. 알릴 메타크릴레이트는 가교제로서 사용할 수 있다. 이러한 가교제 및 그래프트 교차제는 단독으로 사용할 수 있으며, 또한 2종 이상을 병용할 수 있다. 이러한 가교제 및 그래프트 교차제의 사용량의 합계는, 바람직하게는 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무형 성분중 0.1 내지 20중량%이다.

폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무형 성분의 중합은, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨 등의 알칼리 수용액의 첨가에 의해 중화된 오가노폴리실록산 고무 라텍스 중에 상기 알킬(메트)아크릴레이트, 가교제 및 그래프트 교차제를 첨가하고, 오가노폴리실록산 고무 입자에 함침시킨 후, 통상의 라디칼 중합개시제를 작용시켜 실시한다. 중합의 진행과 함께 오가노폴리실록산 고무형 성분의 가교 망상에 서로 얽힌 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무형 성분의 가교 망상이 형성되어, 실질 적으로 분리할 수 없는 오가노폴리실록산 고무형 성분과 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무형 성분의 복합 고무형 입자인 라텍스가 수득된다.

이러한 복합 고무형 입자는, 오가노폴리실록산 고무형 성분의 주골격이 디메틸폴리실록산이고, 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무형 성분의 주골격이 폴리(n -부틸 아크릴레이트)인 것이 바람직하다.

이러한 복합 고무형 입자를 톨루엔에 의해 90°C에서 12시간 동안 추출하여 측정된 겔 함량은 80중량% 이상인 것이 바람직하다.

또한, 복합 고무형 입자에서의 오가노폴리실록산 고무형 성분과 폴리알킬(메트)아크릴레이트 고무형 성분의 비율은, 전자가 3 내지 90중량%이고, 후자가 97 내지 10중량%인 것이 바람직하고, 복합 고무형 입자의 평균 입자 직경은 0.01 내지 10 μm 가 바람직하고, 0.01 내지 1 μm 가 보다 바람직하며, 특히 0.08 내지 0.6 μm 가 바람직하다. 어느 것이나 고무의 웨트 스킴드 저항성과 저연비성의 관점에서 본 경우이다.

이와 같이 하여 유화 중합에 의해 조제된 복합 고무형 입자는, 비닐계 단량체와 그래프트 공중합 가능하다.

이러한 복합 고무형 입자에 그래프트 중합시키는 비닐계 단량체로서, 알케닐 그룹 함유 방향족 화합물(예: 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔); 알킬 메타크릴레이트, 즉, 알킬 메타크릴레이트(예: 메틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트); 알킬 아크릴레이트(예: 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트); 시안화 비닐 화합물(예: 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴)이 예시 된다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 특히 바람직한 비닐계 단량체는 메틸 메타크릴레이트이다. 비닐계 단량체는, 상기한 복합 고무형 입자 30 내지 95중량%에 대하여 5 내지 70중량%의 비율로 포함되는 것이 바람직하다.

오가노폴리실록산 고무형 성분과 폴리(메트)아크릴레이트 고무형 성분이 서로 얹혀 분리 불가능한 고무형 입자에 비닐계 단량체를 그래프트 중합시켜 이루어진 복합 고무형 입자는, 상기 비닐계 단량체를 상기 복합 고무의 라텍스에 가하여, 라디칼 중합기술에 의해 일단 또는 다단으로 중합시켜 수득되는 라텍스를 염화칼슘 또는 황산마그네슘 등의 금속염을 용해시킨 열수 중에 투입하여, 염석, 응고시킴으로써 분리, 회수할 수 있다.

오가노폴리실록산 고무형 성분과 폴리(메트)아크릴레이트 고무형 성분이 서로 얹혀 분리 불가능한 고무형 입자에 비닐계 단량체를 그래프트 중합시켜 이루어진 복합 고무형 입자는, 이하의 구체적인 방법으로 용이하게 제조할 수 있다.

테트라에톡시실란 2중량부, γ -메타크릴옥시프로필디메톡시메틸실란 0.5중량부 및 옥타메틸사이클로테트라실록산 97.5중량부를 혼합하여 혼합물 100중량부를 수득한다. 도데실벤젠설포산나트륨 및 도데실벤젠설포산을 각각 1중량부 용해시킨 증류수 200중량부에 상기 혼합물 100중량부를 가하고, 호모믹서로 10,000rpm에서 예비 교반한 후, 균질기에 의해 300kg/cm²의 압력으로 유화, 분산시켜, 메틸폴리실록산 고무 라텍스를 수득한다. 이러한 혼합액을 콘덴서 및 교반 날개를 구비한 분리식 플라스크에 옮기고 교반 혼합하면서 80°C에서 5시간 동안 가열한 후, 20°C에서 방치한다. 48시간 후에 수산화나트륨 수용액으로 당해 라텍스의 pH를 6.9로 중화시켜 중합을 완결하고, 메틸폴리실록산 고무 라텍스를 수득한다. 수득된 메틸폴리실록산 고무의 중합률은 89.7%이고, 메틸폴리실록산 고무의 평균 입자 직경은 0.16 μm 이다.

상기 메틸폴리실록산 고무 라텍스 100중량부를 채취하여, 교반기를 구비한 분리식 플라스크에 주입하고, 증류수 120중량부를 가하여 질소 가스로 치환한 다음, 50°C로 승온시키고, n-부틸 아크릴레이트 37.5중량부, 알릴 메타크릴레이트 25중량부 및 3급-부틸 하이드로퍼옥사이드 0.3중량부의 혼합액을 주입하고 30분 동안 교반하여 당해 혼합액을 메틸폴리실록산 고무 입자에 침투시킨다. 이어서, 황산 제1철 0.0003중량부, 에틸렌디아민4아세트산2나트륨염 0.001중량부, 롱가리트 0.17중량부 및 증류수 3중량부의 혼합액을 주입하고 라디칼 중합을 개시시킨 다음, 내부온도 70°C에서 2시간 동안 유지하고 중합을 완료하여 복합 고무 라텍스를 수득한다. 당해 라텍스를 일부 채취하여, 복합 고무의 평균 입자 직경을 측정하면, 0.19 μm 이다. 당해 라텍스를 건조시켜 고형물을 수득하며, 톨루엔으로 90°C에서 12시간 동안 추출하여 겔 함량을 측정하면, 90.3중량%이다.

이러한 복합 고무 라텍스에 3급-부틸 하이드로퍼옥사이드 0.3중량부, 아크릴로니트릴 9중량부 및 스티렌 21중량부의 혼합액을 70°C에서 45분 동안에 걸쳐 적가한 다음, 70°C에서 4시간 동안 유지하고, 복합 고무에 대한 그래프트 중합을 완료한다. 수득된 그래프트 공중합체의 중합률은 98.6%이다. 수득된 그래프트 공중합체 라텍스를 염화칼슘 5중량%의 열수 중에 적가함으로써 응고, 분리시켜 세정한 후, 75°C에서 16시간 동안 건조시켜, 메틸폴리실록산 고무형 성분과, n-부틸 아크릴레이트와 알릴 메타크릴레이트의 공중합체 고무형 성분이 서로 얹혀 분리 불가능한 고무형 입자에 아크릴로니트릴 및 스티렌이 그래프트 중합시켜 이루어진 복합 고무형 입자를 수득한다.

또한, 아크릴로니트릴 9중량부와 스티렌 21중량부의 혼합액 대신에, 메틸 메타크릴레이트 30중량부를 사용하면, 메틸폴리실록산 고무형 성분과 n-부틸 아크릴레이트와 알릴 메타크릴레이트의 공중합체 고무형 성분이 서로 얹혀 분리 불가능한 고무형 입자에 메틸 메타크릴레이트가 그래프트 중합시켜 이루어진 복합 고무형 입자를 수득할 수 있다.

이와 같은 오가노폴리실록산 고무형 성분과 폴리(메트)아크릴레이트 고무형 성분이 서로 얹혀 분리 불가능한 고무형 입자에 비닐계 단량체를 그래프트 중합시켜 이루어진 복합 고무형 입자는, 예를 들면, 미쓰비시레이온 가부시키가이샤(Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)로부터 메타블렌 RK-200이나 메타블렌 S-2001로서 상업적으로 입수 가능하다.

성분(B)은, 성분(A) 100중량부당 0.1 내지 50중량부, 바람직하게는 0.2 내지 30중량부를 사용한다. 상기의 범위보다 적으면, 본 발명의 효과가 발휘되지 않고, 상기의 범위보다 많으면 고무 강도가 저하된다.

(C) 실리카 충전제 및 (D) 카본 블랙은, 가황하여 수득되는 고무를 보강하기 위한 충전제이다. 실리카 충전제는, 발연 실리카(건식법 실리카)나 침강 실리카(습식법 실리카)와 같은 보강성 실리카가 바람직하다. 이 중에서도, 유기 규소 화합물(예를 들면, 헥사메틸디실라잔, 디메틸디클로로실란, 트리메틸클로로실란)로 표면처리한 소수성의 보강성 실리카가 바람직하다. 카본 블랙은, 종래부터 고무의 보강용에 사용되고 있는 카본 블랙이면 양호하며, 예를 들면, 퍼니스 블랙, 써멀 블랙, 채널 블랙, 아세틸렌 블랙이 있다.

성분(A) 100중량부당, (C) 실리카 충전제를 5 내지 150중량부, 바람직하게는 10 내지 120중량부, 또는, 추가로 (D) 카본 블랙을 0.1 내지 200중량부, 바람직하게는 10 내지 100중량부 배합한다. 이 범위보다 적으면, 고무 강도가 불충분해지며, 이 범위보다 많으면, 성분(A)과의 혼련이 곤란해진다.

본 발명의 타이어용 고무 조성물에는, 필요에 따라, 충전제 처리제(예: 실란 커플링제나 설파이드 그룹 함유 유기 규소 화합물, 오가노알콕시실란의 가수분해 축합 올리고머); 증량 충전제; 유기 섬유; 연화제(예: 나프텐계 프로세스 오일); 안료; 발포제; 자외선 흡수제; 노화방지제; 산화방지제; 스코치 방지제; 왁스 등의 첨가제를 배합할 수 있다. 고무 조성물 중의 이러한 첨가제의 배합량은, 특별히 제한은 없으며, 적절하게 필요량을 선택한다. 설파이드 그룹 함유 유기 규소로서는, 비스-[3-(트리에톡시실릴)-프로필]테트라설파이드, 비스-[3-(트리에톡시실릴)-프로필]디설파이드, 비스-[3-(트리에톡시실릴)-프로필]트리설파이드가 예시된다.

오가노알콕시실란의 가수분해 축합 올리고머로서는, 메틸트리에톡시실란 가수분해 축합 올리고머, 메틸트리메톡시실란 가수분해 축합 올리고머, 메틸트리에톡시실란과 디메틸디에톡시실란 공가수분해 축합 올리고머, 메틸트리메톡시실란과 디메틸디메톡시실란 공가수분해 축합 올리고머, 트리메틸메톡시실란과 메틸트리메톡시실란과 디메틸디메톡시실란 공가수분해 축합 올리고머 등을 들 수 있다.

본 발명의 타이어용 고무 조성물은, 공지된 제조방법으로 제조할 수 있다. 상기 각 성분을, 예를 들면, 뱅버리 믹서, 2개의 롤, 니더 믹서, 2축 압출기 등의 혼련기에 투입하여, 전체 성분이 균일하게 혼합되도록 혼련하면 양호하다. 혼련 중의 고무 조성물의 온도는 120 내지 180°C 정도가 바람직하다. 이러한 고무 조성물을 가황하여 타이어, 특히 트레드를 성형하기 위해서는, 당해 고무 조성물에 가황제(예: 유황, 불용성 유황, 유황 화합물); 가황 조제(예: 산화아연, 스테아르산); 및 티아졸계 촉진제(예: 머캅토벤조티아졸(MBT), 벤조티아질디설파이드(MBTS), N-3급-부틸-2-벤조티아졸릴설펜아미드(TBBS), N-사이클로헥실-2-벤조티아질설펜아미드(CBS))로 이루어지는 가황 촉진제를 필요에 따라서 배합하여, 금형 속에서 가열 성형한다. 가황제 등을 배합하기 위해서는, 2개의 롤 등의 통상적으로 사용되는 혼련장치를 사용하면 양호하다.

실시에

이하에 본 발명의 실시예 및 비교예를 나타낸다.

<배합 성분>

SBR: 제이에스알 가부시키가이샤(JSR Corp.) 제조. 상품명 JSR 1500.

카본 블랙: 아사히카본 가부시키가이샤 제조. 상품명 HAF 카본(아사히 #70).

실리콘 · 비닐계 중합체 복합 고무형 입자: 미쓰비시레이온 가부시키가이샤 제조. 상품명 메타블렌 S-2001. 메틸폴리실록산 고무형 성분과 부틸 아크릴레이트/알릴 메타크릴레이트 공중합체 고무형 성분이 서로 얹혀 분리 불가능한 복합 고무형 입자로의 메틸 메타크릴레이트 그래프트 공중합체. 백색 분말. 평균 입자 직경 0.2 내지 0.5 μ m. 부피 비중 0.35 $\pm$ 0.10.

실리콘 고무 입자: 다우 코닝 도레이 실리콘 캄파니 리미티드(Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.) 제조. 상품명 토레필 E-500. 평균 입자 직경 2 내지 3 μ m.

습식법 실리카: 니혼실리카 가부시키가이샤 제조. 상품명 님실 AQ.

Si69: 독일의 데구사사(Degussa AG) 제조 설파이드 그룹 함유 유기 규소 화합물. 비스-[3-(트리에톡시실릴)-프로필]테트라설파이드.

가황 촉진제: 오우치신코우카가쿠 가부시키가이샤(Ouchishinko Chemical Industrial Co., Ltd.) 제조. 노크락 810N A/노크세라 CZ/노크세라 D의 혼합물(배합비 10/12/15).

<혼련 조건>

상기 배합 성분을 150°C에서 5분 동안 혼련한다.

<가황 조건>

2개의 롤로, 상기 배합 성분을 혼련하여 수득한 고무 조성물에 분말형 유황을 배합하여, 금형 속에서 170°C에서 10분 동안 압축 성형한다.

<고무 조성물과 고무의 특성 측정방법>

1. 무니 점도

JIS K6300에 규정된 방법에 따라서, 100°C에서 측정한다.

2. 신도(%)

JIS K6251에 규정된 방법에 따라서 측정한다.

3. 균열 강도(N/mm)

JIS K6252에 규정된 방법에 따라서 측정한다.

4. 마모 용적(cm³)

JIS K6264, 아크론 마모시험 A-2에 준거하여 측정한다.

5. tan δ

JIS K7224-4 · 인장진동-비공진법에 준거한다. 측정 주파수 10Hz. 동적왜곡 0.1%, 승온속도 2°C/분. 0°C에서의 값과 60°C에서의 값을 기입.

6. 특성 균형

상기의 tan δ (0°C)와 tan δ (60°C)의 비, (0°C/60°C)를 나타낸다. 클수록 타이어 균형(웨트 스키드성과 저연비성)이 양호하다.

실시에 1

벤버리 믹서에, SBR을 100중량부, 습식법 실리카를 35중량부, 카본 블랙을 5중량부, Si69를 2중량부, 실리콘 · 비닐계 중합체 복합 고무형 입자를 5중량부 투입하고, 계속해서 디에틸렌 글리콜을 2중량부, 가황 촉진제를 3.7중량부, 스테아르산을 2중량부, 산화아연을 3중량부 투입하여 균일하게 될 때까지 혼련하여, 고무 조성물을 조제한다. 당해 고무 조성물 및 가황하여 수득한 고무의 특성을 측정하고, 그 결과를 표 1에 기재한다.

비교예 1

벤버리 믹서에, SBR을 100중량부, 습식법 실리카를 40중량부, 카본 블랙을 5중량부, Si69를 2중량부 투입하고, 계속해서 디에틸렌 글리콜을 2중량부, 가황 촉진제를 3.7중량부, 스테아르산을 2중량부, 산화아연을 3중량부 투입하여 균일하게 될 때까지 혼련하여, 고무 조성물을 조제한다. 당해 고무 조성물 및 고무의 특성을 측정하고, 그 결과를 표 1에 기재한다.

비교예 2

벤버리 믹서에, SBR을 100중량부, 습식법 실리카를 35중량부, 카본 블랙을 5중량부, Si69를 2중량부, 실리콘 고무 입자를 5중량부 투입하고, 계속해서 디에틸렌 글리콜을 2중량부, 가황 촉진제를 3.7중량부, 스테아르산을 2중량부,

산화아연 3중량부를 투입하여 균일하게 될 때까지 혼련하여, 고무 조성물을 조제한다. 당해 고무 조성물 및 가황하여 수득한 고무의 특성을 측정하고, 그 결과를 표 1에 기재한다.

실시예 2

벤버리 믹서에, SBR을 100중량부, 습식법 실리카를 40중량부, 카본 블랙을 5중량부, Si69를 2중량부, 실리콘·비닐계 중합체 복합 고무형 입자를 5중량부 투입하고, 계속해서 디에틸렌 글리콜을 2중량부, 가황 촉진제를 3.7중량부, 스테아르산을 2중량부, 산화아연을 3중량부 투입하여 균일하게 될 때까지 혼련하고, 고무 조성물을 조제한다. 당해 고무 조성물 및 가황하여 수득한 고무의 특성을 측정하고, 그 결과를 표 1에 기재한다.

[표 1]

	성분	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
조성	SBR	100.0	100.0	100.0	100.0
	카본 블랙	5.0	5.0	5.0	5.0
	습식 실리카	35.0	40.0	40.0	35.0
	실리콘·비닐계 중합체 복합 고무형 입자	5.0	5.0	-	-
	실리콘 고무 입자	-	-	-	5.0
	Si69	2.0	2.0	2.0	2.0
	디에틸렌 글리콜	2.5	2.5	2.5	2.5
	산화아연	3.0	3.0	3.0	3.0
	스테아르산	2.0	2.0	2.0	2.0
	가황 촉진제	3.7	3.7	3.7	3.7
	유황	1.5	1.5	1.5	1.5
가황시 특성	무니 점도	66	68	77	66
고무 특성	신도(%)	610	600	590	600
	균열강도(N/mm)	47	54.2	56.8	44.2
	마모 용적(cm ³)	0.062	0.053	0.052	0.079
	tan δ (0°C)	0.176	0.167	0.145	0.153
	tan(60°C)	0.106	0.102	0.104	0.094
	특성 균형	1.66	1.63	1.39	1.63

발명의 효과

본 발명의 타이어용 고무 조성물은, 가황시에는 무니 점도가 작으며, 가황 후에는 웨트 스키드 저항성과 저연비성 모두가 균형적으로 우수한 고무로 된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(A) 유기계 고무: 100중량부,

(B) 실리콘·비닐계 중합체 복합 고무형 입자: 0.1 내지 50중량부 및

(C) 실리카 충전제: 5.0 내지 150중량부로 이루어짐을 특징으로 하는 타이어용 고무 조성물.

청구항 2.

(A) 유기계 고무: 100중량부,

(B) 실리콘 · 비닐계 중합체 복합 고무형 입자: 0.1 내지 50중량부,

(C) 실리카 충전제: 5.0 내지 150중량부 및

(D) 카본 블랙: 0.1 내지 200중량부로 이루어짐을 특징으로 하는 타이어용 고무 조성물.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 유기계 고무가 디엔계 고무이며, 실리카 충전제가 보강성 실리카 충전제인 타이어용 고무 조성물.

청구항 4.

제3항에 있어서, 디엔계 고무가, 스티렌/부타디엔 공중합체 고무, 폴리부타디엔 고무, 시스-폴리부타디엔 고무, 스티렌/이소프렌 공중합체 고무, 스티렌/이소프렌/부타디엔 공중합체 고무, 아크릴로니트릴/부타디엔 공중합체 고무, 이소프렌 고무, 천연 고무 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 타이어용 고무 조성물.

청구항 5.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 실리콘 · 비닐계 중합체 복합 고무형 입자가, 오가노폴리실록산 고무 성분과 폴리(메트)아크릴레이트 고무 성분이 서로 얽혀 분리 불가능한 고무형 입자에 비닐계 단량체를 그래프트 중합시켜 이루어진 복합 고무형 입자인 타이어용 고무 조성물.

청구항 6.

제1항, 제2항 및 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 실리콘 · 비닐계 중합체 복합 고무형 입자의 평균 입자 직경이 0.01 내지 10 μ m인 타이어용 고무 조성물.