



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월15일
(11) 등록번호 10-1202067
(24) 등록일자 2012년11월09일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08C 19/25 (2006.01) C08C 19/28 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01) B60C 1/00 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2007-7004031</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2005년09월14일
심사청구일자 2010년07월08일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2007년02월21일</p> <p>(65) 공개번호 10-2007-0061525</p> <p>(43) 공개일자 2007년06월13일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/016899</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2006/030806
국제공개일자 2006년03월23일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2004-00267440 2004년09월14일 일본(JP)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
JP평성01284503 A
JP2004018795 A
W02003048216 A1</p> <p>전체 청구항 수 : 총 9 항</p> | <p>(73) 특허권자
제이에스알 가부시끼가이샤
일본 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2고오</p> <p>(72) 발명자
소네, 다쿠오
일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내
마츠모토, 다카오미
일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내
다다키, 도시히로
일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
위혜숙, 주성민</p> |
|--|---|
- 심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 **공액 디올레핀 (공)중합 고무의 제조 방법, 공액 디올레핀(공)중합 고무, 고무 조성물 및 타이어**

(57) 요약

본 발명은 배합하는 충전제의 종류 및 조합에 상관없이, 가공성이 우수함과 동시에, 가황 처리를 실시하여 가황 고무로 했을 때, 웨트 스킨드 특성, 저히스테리시스 손실성, 내마모성 및 파괴 강도의 균형이 우수한 저연비용 타이어, 대형 타이어, 고성능 타이어의 트레드용 재료나 사이드월 부재로서 유용한 공액 디올레핀 (공)중합 고무의 제조 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 탄화수소 용매 중에서, 유기 알칼리 금속 및 유기 알칼리 토류 금속으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 개시제로서 사용하여, 공액 디올레핀 또는 공액 디올레핀과 방향족 비닐 화합물을 음이온 중합시킨 후, 이 리빙 중합체 말단과 폴리이소시아네이트 화합물을 반응시키고, 이어서 리빙 중합체 말단에 결합된 폴리이소시아네이트 화합물의 잔존 이소시아네이트기와, 활성 수소를 갖는 관능기를 갖는 알콕시실란 화합물을 반응시키는 공액 디올레핀 (공)중합 고무의 제조 방법, 및 이로부터 얻어지는 공액 디올레핀 (공)중합 고무를 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

탄화수소 용매 중에서, 유기 알칼리 금속 화합물 및 유기 알칼리 토류 금속 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 개시제로서 사용하여, 공액 디올레핀 또는 공액 디올레핀과 방향족 비닐 화합물을 음이온 중합시킨 후, 이 리빙 중합체 말단과 폴리이소시아네이트 화합물을 반응시키고, 이어서 리빙 중합체 말단에 결합된 폴리이소시아네이트 화합물의 잔존 이소시아네이트기와 아미노기, 머캅토기 또는 수산기로부터 선택되는 활성 수소를 갖는 관능기를 갖는 알콕시실란 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 공액 디올레핀 (공)중합 고무의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 활성 수소를 갖는 관능기를 갖는 알콕시실란 화합물이 실란 커플링제인 공액 디올레핀 (공)중합 고무의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 활성 수소를 갖는 관능기를 갖는 알콕시실란 화합물이 $H_2N(CH_2)_qSi(OR)_3$ (식 중, q는 1 내지 12의 정수, R은 동일하거나 상이하며, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 아릴기임)으로 표시되는 화합물인 공액 디올레핀 (공)중합 고무의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 활성 수소를 갖는 관능기를 갖는 알콕시실란 화합물 중의 활성 수소와 폴리이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트가 반응함으로써 생성되는 우레탄 결합, 요소 결합, 또는 머캅토기와 이소시아네이트기의 반응에 의해 얻어지는 결합의 함유량이 0.5 내지 200 mmol/kg · (공)중합 고무 중합체이고, 알콕시실릴기의 함유량이 0.5 내지 200 mmol/kg · (공)중합 고무 중합체인 공액 디올레핀 (공)중합 고무의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 기재된 공액 디올레핀 (공)중합 고무의 중합체쇄에 결합된 알콕시실릴기를, 촉합 촉진제를 사용하여 축합시키는 것을 특징으로 하는 공액 디올레핀 (공)중합 고무의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 촉합 촉진제가 티탄의 알콕시드 화합물인 공액 디올레핀 (공)중합 고무의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 기재된 제조 방법에 의해 얻어지는 공액 디올레핀 (공)중합 고무.

청구항 9

제8항에 기재된 공액 디올레핀 (공)중합 고무가 전체 고무 성분의 30 중량% 이상을 차지하는 전체 고무 성분 100 중량부에 대하여, 충전제 20 내지 120 중량부를 함유하여 이루어지는 고무 조성물.

청구항 10

제9항에 기재된 고무 조성물을 트레드 부재 또는 사이드월 부재에 사용한 타이어.

명세서

기술분야

본 발명은 공액 디올레핀 (공)중합 고무의 제조 방법, 공액 디올레핀 (공)중합 고무, 고무 조성물 및 타이어

[0001]

에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 양호한 가공성을 가지며, 내마모성, 파괴 특성, 저히스테리시스 손실 및 웨트 스키드 특성의 균형을 겸비한 자동차용 타이어 트레드를 제공할 수 있는 공액 디올레핀 (공)중합 고무의 제조 방법, 이로부터 얻어지는 공액 디올레핀 (공)중합 고무, 고무 조성물 및 타이어에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 자동차에 대한 저연비화 요구에 따라, 타이어용 고무 재료로서 회전 저항이 작고, 내마모성 및 파괴 특성이 우수하며, 웨트 스키드 저항으로 대표되는 조종 안정성도 겸비한 공액 디올레핀계 고무가 요망되고 있다.
- [0003] 타이어의 회전 저항을 감소시키기 위해서는, 가황 고무의 히스테리시스 손실을 작게 하는 것이 바람직하며, 가황 고무의 평가 지표로서는 50 내지 80 ℃의 반발 탄성, 50 내지 80 ℃의 tan δ, 굿리치(goodrich) 발열 등이 이용된다. 50 내지 80 ℃의 반발 탄성이 크거나, 50 내지 80 ℃의 tan δ 또는 굿리치 발열이 적은 고무 재료가 바람직하다.
- [0004] 히스테리시스 손실이 작은 고무 재료로서는 천연 고무, 폴리이소프렌 고무 또는 폴리부타디엔 고무 등이 알려져 있지만, 이들은 웨트 스키드 저항성이 작다는 문제점이 있다.
- [0005] 웨트 스키드 저항을 손상시키지 않고 히스테리시스 손실을 감소시키는 방법으로서, 탄화수소 용매 중에서 유기 리튬 개시제로 중합된 다양한 구조의 스티렌-부타디엔 공중합체의 중합체 말단에 관능기를 도입하는 방법이 제안되어 있다. 중합체 말단을 주석 화합물로 변성 또는 커플링하여 얻어지는 스티렌-부타디엔 공중합체 (특허 문헌 1), 및 중합체 말단을 이소시아네이트 화합물 등으로 변성한 스티렌-부타디엔 공중합체가 알려져 있다(특허 문헌 2). 이들 변성 중합체는, 특히 카본 블랙을 보강제로서 배합한 조성물에서, 웨트 스키드 저항을 손상시키지 않고 히스테리시스 손실을 감소시키며, 내마모성 및 파괴 특성이 우수하다는 효과를 발현한다.
- [0006] 한편, 최근 타이어용 고무 재료로서, 보강제에 실리카 또는 실리카와 카본 블랙의 혼합물을 배합한 고무 조성물을 사용하는 방법이 제안되어 있다. 실리카 또는 실리카와 카본 블랙의 혼합물을 배합한 타이어 트레드는 회전 저항이 작고, 웨트 스키드 저항으로 대표되는 조종 안정 성능이 양호하지만, 그 반면 가황물의 인장 강도나 내마모성이 낮다는 문제점이 있다. 상기한 변성 스티렌-부타디엔 공중합체는, 카본 블랙을 보강제로 하는 조성물에서는 내마모성 및 파괴 특성이 우수한 타이어용 고무 재료가 되지만, 실리카를 보강제로서 사용한 조성물에서는 개량 효과가 작다.
- [0007] 실리카 또는 실리카와 카본 블랙의 혼합물을 배합한 가황물의 인장 강도나 내마모성을 개량하는 목적으로, 실리카와 친화성이 있는 관능기를 도입한 중합체를 포함하는 고무 조성물이 제안되어 있다. 특허 문헌 3에는 실리콘 테트라할라이드나 트리할로실란 등을 반응시켜 중합체를 생성하는 방법이 제안되어 있다. 또한, 특허 문헌 4에는 할로겐화실란 화합물로 변성된 중합체를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 또한, 특허 문헌 5에는 알킬실릴기, 특허 문헌 6에는 할로겐화실릴기가 도입된 디엔계 고무가 개시되어 있다. 또한, 특허 문헌 7에는 제3급 아미노기와 알콕시실릴기가 도입된 디엔계 고무가 개시되어 있다.
- [0008] 실리카 또는 실리카와 카본 블랙의 혼합물을 배합한 조성물에 이들의 변성 중합체를 사용함으로써 어느 정도의 물성 개량은 관찰되지만, 가황물의 인장 강도나 내마모성의 개선은 아직 충분하지 않았으며, 특히 실리카와 카본 블랙의 혼합물을 배합할 때 카본 블랙의 비율이 향상됨에 따라, 히스테리시스 손실의 감소도 충분하지 않았다. 또한 일반적으로, 실리카 배합 조성물은 카본 블랙 배합 조성물에 대하여 가공성이 떨어지며, 그 때문에 가공 비용이 높다는 문제점이 있었다. 상기한 실리카와 친화성이 있는 관능기를 도입한 중합체를 사용하면, 더욱 그 가공성이 악화되는 경향이 있기 때문에 바람직하지 않았다.
- [0009] 종래 알려져 있는 변성 중합체는 주로 카본 블랙 배합에 적합한 것과 실리카 배합에 적합한 것으로 구별되며, 타이어 등을 제조할 때 그 보강제의 종류를 변경하면 사용하는 고무를 다시 선택할 필요가 있었다. 또한, 실리카와 카본 블랙의 혼합물을 배합할 때에는, 어떠한 변성 중합체를 사용하여도 그 효과가 실리카와 카본 블랙의 혼합비에 상관하여 증가 또는 감소되었다.
- [0010] 또한, 카본 블랙 배합에 있어서도, 실리카 배합에 있어서도, 효과적인 변성 중합체로서는 아미노기가 도입된 중합체가 고려된다. 카본 블랙 배합에 대해서는 (1) 리튬아미드 개시제를 사용하여 중합체 말단에 아미노기가 도입된 중합체(특허 문헌 8, 특허 문헌 9, 특허 문헌 10, 특허 문헌 11 및 특허 문헌 12), (2) 유기 리튬 개시제로 중합된 다양한 구조의 스티렌-부타디엔 공중합체의 중합체 말단을 요소 화합물(특허 문헌 13), 디알킬아미노벤조페논 화합물(특허 문헌 14 및 특허 문헌 15) 및 락탐 화합물(특허 문헌 16) 등의 질소 함유 화합

물로 변성하여 얻어지는 중합체가 제안되어 있다. 또한, 실리카 배합용 중합체로서 특허 문헌 17, 특허 문헌 18 및 특허 문헌 19에 아미노기가 도입된 디엔계 고무가 제안되어 있다.

- [0011] 이들의 방법으로 얻어진 중합체는, 카본 블랙 배합·실리카 배합의 각각의 배합에서 다양한 물성의 개량을 어느 정도까지는 달성하였다. 그러나, 상기 문헌에서는 주로 중합체에 아미노기를 도입하는 방법을 상세히 진술하고 있으며, 중합체 그 자체의 구조와 각 성능의 관계에 대해서는 일반적인 사항 이상으로 언급되어 있지 않다.
- [0012] 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 (소)57-55912호 공보
- [0013] 특허 문헌 2: 일본 특허 공개 (소)61-141741호 공보
- [0014] 특허 문헌 3: 일본 특허 공고 (소)49-36957호 공보
- [0015] 특허 문헌 4: 일본 특허 공고 (소)52-5071호 공보
- [0016] 특허 문헌 5: 일본 특허 공개 (평)1-188501호 공보
- [0017] 특허 문헌 6: 일본 특허 공개 (평)5-230286호 공보
- [0018] 특허 문헌 7: 일본 특허 공개 (평)7-233217호 공보
- [0019] 특허 문헌 8: 일본 특허 공개 (소)59-38209호 공보
- [0020] 특허 문헌 9: 일본 특허 공고 (평)5-1298호 공보
- [0021] 특허 문헌 10: 일본 특허 공개 (평)6-279515호 공보
- [0022] 특허 문헌 11: 일본 특허 공개 (평)6-199923호 공보
- [0023] 특허 문헌 12: 일본 특허 공개 (평)7-53616호 공보
- [0024] 특허 문헌 13: 일본 특허 공개 (소)61-27338호 공보
- [0025] 특허 문헌 14: 일본 특허 공개 (소)58-162604호 공보
- [0026] 특허 문헌 15: 일본 특허 공개 (소)58-189203호 공보
- [0027] 특허 문헌 16: 일본 특허 공개 (소)61-43402호 공보
- [0028] 특허 문헌 17: 일본 특허 공개 (평)1-101344호 공보
- [0029] 특허 문헌 18: 일본 특허 공개 (소)64-22940호 공보
- [0030] 특허 문헌 19: 일본 특허 공개 (평)9-71687호 공보

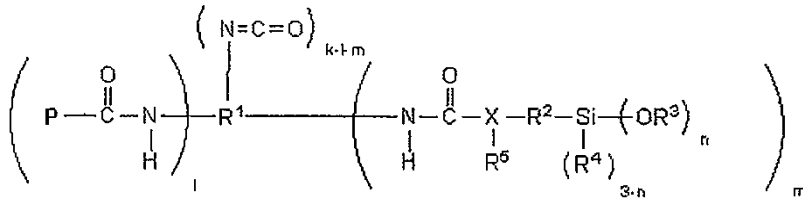
발명의 상세한 설명

- [0031] 본 발명의 목적은, 신규 공액 디올레핀 (공)중합 고무의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.
- [0032] 본 발명의 다른 목적은, 카본 블랙 배합·실리카 배합 중 어떠한 배합에서도 양호한 가공성을 가지며, 내마모성 및 파괴 특성을 손상시키지 않고 저히스테리시스 손실성 및 웨트 스키드 특성이 동시에 개량되거나, 또는 웨트 스키드 특성을 손상시키지 않고, 저히스테리시스 손실성, 내마모성 및 파괴 특성이 동시에 균형적으로 개량된 저연비용 타이어, 대형 타이어 및 고성능 타이어의 트레드용 재료나 사이드월 부재로서 사용 가능한 공액 디올레핀 (공)중합 고무의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.
- [0033] 본 발명의 또 다른 목적은, 본 발명의 공액 디올레핀 (공)중합 고무를 제조하는 공업적으로 유리한 방법을 제공하는 것에 있다.
- [0034] 본 발명의 또 다른 목적은, 본 발명의 공액 디올레핀 (공)중합 고무를 함유하는 상기한 바와 같은 다양한 특성을 갖는 고무 조성물을 제공하는 것에 있다.
- [0035] 본 발명의 또 다른 목적은, 본 발명의 고무 조성물을 타이어 트레드 부재 또는 사이드월 부재에 사용한 타이어를 제공하는 것에 있다.
- [0036] 본 발명은, 탄화수소 용매 중에서 유기 알칼리 금속 화합물 및 유기 알칼리 토류 금속 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 개시제로서 사용하여, 공액 디올레핀 또는 공액 디올레핀과 방향족

비닐 화합물을 음이온 중합시킨 후, 이 리빙 중합체 말단과 폴리이소시아네이트 화합물을 반응시키고, 이어서 리빙 중합체 말단에 결합된 폴리이소시아네이트 화합물의 잔존 이소시아네이트기와 활성 수소를 갖는 관능기를 갖는 알콕시실란 화합물(이하 "관능기 함유 알콕시실란 화합물"이라고 함)을 반응시키는, 공액 디올레핀 (공)중합 고무의 제조 방법에 관한 것이다.

- [0037] 여기서, 활성 수소를 갖는 관능기로서는 아미노기, 머캅토기 또는 수산기를 들 수 있다.
- [0038] 또한, 활성 수소를 갖는 관능기를 갖는 실란 화합물로서는 실란 커플링제를 들 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 관능기 함유 알콕시실란 화합물의 구체예로서는, $H_2N(CH_2)_qSi(OR)_3$ (식 중, q는 1 내지 12의 정수, R은 동일하거나 상이하며, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 아릴기임)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.
- [0040] 관능기 함유 알콕시실란 화합물 중의 활성 수소와 폴리이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트가 반응함으로써 생성되는 우레탄 결합, 요소 결합, 또는 머캅토기와 이소시아네이트기의 반응에 의해 얻어지는 결합(이들 결합을 이하 "특정 결합"이라고 함)의 함유량이 0.5 내지 200 mmol/kg · (공)중합 고무 중합체이며, 알콕시실릴기의 함유량이 0.5 내지 200 mmol/kg · (공)중합 고무 중합체인 것이 바람직하다.
- [0041] 이어서, 본 발명은, 상기에서 얻어진 공액 디올레핀 (공)중합 고무의 중합체에 결합된 관능기 함유 알콕시실란 화합물의 알콕시실릴기를 촉합 촉진제를 사용하여 촉합시키는 것을 특징으로 하는, 공액 디올레핀 (공)중합 고무의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0042] 여기서, 관능기 함유 알콕시실란 화합물의 알콕시실릴기의 촉합은 티탄의 알콕시드 화합물을 사용하여 촉합할 수 있다.
- [0043] 이어서, 본 발명은, 상기한 제조 방법에 의해 얻어지는 공액 디올레핀 (공)중합 고무에 관한 것이다.
- [0044] 이어서, 본 발명은, 본 발명의 공액 디올레핀 (공)중합 고무가 전체 고무 성분의 30 중량% 이상을 차지하는 전체 고무 성분 100 중량부에 대하여, 충전재 20 내지 120 중량부를 함유하여 이루어지는 고무 조성물에 관한 것이다.
- [0045] 또한, 본 발명은, 본 발명의 고무 조성물을 트레드 부재 또는 사이드월 부재에 사용한 타이어에 관한 것이다.
- [0046] <발명의 효과>
- [0047] 본 발명에 따르면 가공성이 우수함과 동시에, 가황 처리를 실시하여 가황 고무로 제조했을 때, 웨트 스키드 특성, 저히스테리시스 손실성, 내마모성 및 파괴 강도의 균형이 우수한 저연비용 타이어, 대형 타이어 및 고성능 타이어의 트레드용 재료로서 유용한 공액 디올레핀 (공)중합 고무의 제조 방법, 공액 디올레핀 (공)중합 고무, 고무 조성물 및 타이어를 제공할 수 있다.
- [0048] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>
- [0049] 본 발명에 의해 얻어지는 공액 디올레핀 (공)중합 고무(이하 "(공)중합 고무"라고 함)는, 공액 디올레핀 단독 또는 공액 디올레핀과 방향족 비닐 화합물을 (공)중합하여 얻어지는 (공)중합체이며, 관능기 함유 알콕시실란 화합물 중의 활성 수소와 폴리이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트가 반응함으로써 생성되는 특정 결합과 알콕시실릴기를 갖는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0050] 또한, 이 알콕시실릴기가 촉합된 (공)중합 고무는 분자쇄 중에 상기 특정 결합과 알콕시실릴기가 촉합하여 이루어지는 실록산 결합을 갖는다.
- [0051] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 (공)중합 고무는 하기 화학식 1로 표시되는 것이 바람직하다.

화학식 1



[0052]

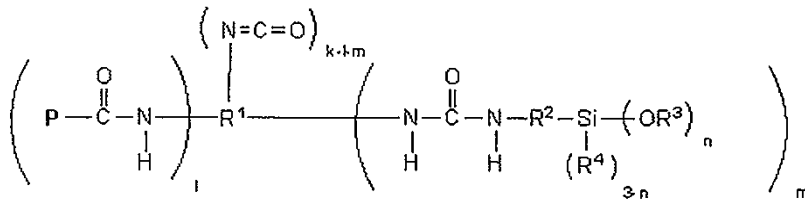
[0053]

화학식 1에서, P는 공액 디올레핀 또는 공액 디올레핀과 방향족 비닐 화합물의 (공)중합체쇄이고, X는 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자 중 어느 하나이고, R¹은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 아릴기이고, R²는 탄소수 1 내지 12의 알킬렌기이고, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 아릴기이고, R⁵는 결합이 없거나, 또는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 아릴기이고, k는 2 내지 4의 정수이고, l은 1 내지 3의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수이고, n은 1 내지 3의 정수이다. 단, 1+m≤k이다.

[0054]

상기 특정 결합으로서는 요소 결합이 바람직하며, 이 경우 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 공액 디올레핀 (공)중합 고무는 하기 화학식 2로 표시된다.

화학식 2



[0055]

[0056]

화학식 2에서, P는 공액 디올레핀 또는 공액 디올레핀과 방향족 비닐 화합물의 (공)중합체쇄이고, R¹은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 아릴기이고, R²는 탄소수 1 내지 12의 알킬렌기이고, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 아릴기이고, k는 2 내지 4의 정수이고, l은 1 내지 3의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수이고, n은 1 내지 3의 정수이다. 단, 1+m≤k이다.

[0057]

여기서, (공)중합 고무에 결합하는 상기 특정 결합의 함유량은 바람직하게는 0.5 내지 200 mmol/kg·(공)중합 고무 중합체이다. 동 함유량은 더욱 바람직하게는 1 내지 100 mmol/kg·(공)중합 고무 중합체이고, 특히 바람직하게는 2 내지 50 mmol/kg·(공)중합 고무 중합체이다.

[0058]

여기서, (공)중합 고무 중합체란, 제조시 또는 제조 후 첨가되는 노화 방지제 등의 첨가제를 포함하지 않는 중합체만의 중량을 의미한다(이하 동일).

[0059]

특정 결합은 중합 개시 말단, 중합 종료 말단, 중합체 주쇄 및 측쇄 중 어느 하나에 결합될 수 있지만, 중합체 말단으로부터 에너지 손실을 억제하여 히스테리시스 손실 특성을 개량할 수 있다는 점에서, 중합 개시 말단 또는 중합 종료 말단에 도입되어 있는 것이 바람직하다.

[0060]

또한, 중합체쇄에 결합하는 특정 결합의 함유량이 200 mmol/kg·(공)중합 고무 중합체를 초과하면, 카본 블랙이나 실리카 등의 보강제와의 상호 작용이 지나치게 강해져서 점도가 상승하여 가공성이 악화된다. 한편, 특정 결합의 함유량이 0.5 mmol/kg·(공)중합 고무 중합체 미만이면, 특정 결합을 도입한 효과가 발현되기 어려워진다. 즉, 얻어지는 (공)중합 고무의 히스테리시스 손실 특성, 내마모성 및 파괴 특성의 개량이 충분하지 않기 때문에 바람직하지 않다.

[0061]

또한, (공)중합 고무에 결합하는 알콕시실릴기의 함유량은 바람직하게는 0.5 내지 200 mmol/kg·(공)중합 고무 중합체이다. 동 함유량은 더욱 바람직하게는 1 내지 100 mmol/kg·(공)중합 고무 중합체이고, 특히 바람직하게는 2 내지 50 mmol/kg·(공)중합 고무 중합체이다.

[0062]

알콕시실릴기는 중합 개시 말단, 중합 종료 말단, 중합체 주쇄 및 측쇄 중 어느 하나에 결합될 수 있지만, 중

합체 말단으로부터 에너지 소실을 억제하여 히스테리시스 손실 특성을 개량할 수 있다는 점에서, 중합 종료 말단에 도입되어 있는 것이 바람직하다.

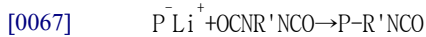
[0063] 또한, 중합체쇄에 결합하는 알콕시실릴기의 함유량이 200 mmol/kg·(공)중합 고무 중합체를 초과하면, 카본 블랙이나 실리카 등의 보강제와의 상호 작용이 지나치게 강해져서 점도가 상승하여 가공성이 악화된다. 한편, 알콕시실릴기의 함유량이 0.5 mmol/kg·(공)중합 고무 중합체 미만이면, 알콕시실릴기를 도입한 효과가 발현되지 않게 된다. 즉, 얻어지는 (공)중합 고무의 히스테리시스 손실 특성, 내마모성 및 파괴 특성의 개량이 충분하지 않기 때문에 바람직하지 않다.

[0064] 본 발명의 (공)중합 고무는, 탄화수소 용매 중에서 공액 디올레핀 또는 공액 디올레핀과 방향족 비닐 화합물을 유기 알칼리 금속 화합물 및/또는 알칼리 토류 금속 화합물을 중합 개시제로서 음이온 중합시키고, 중합이 실질적으로 완료된 시점에 (1) 폴리이소시아네이트 화합물을 첨가하여 리빙 중합체 말단에 반응시키고(제1단 반응), 이어서 (2) 리빙 중합체 말단에 결합된 폴리이소시아네이트 화합물에 잔존하는 이소시아네이트기와 관능기 함유 알콕시실란 화합물을 반응시키며(제2단 반응), 필요에 따라 탈보호(가수분해)함으로써 제조할 수 있다.

[0065] 본 제조법은, (1) 2단 반응으로 용이하게 특정 결합과 알콕시실릴기를 도입할 수 있기 때문에, (2) 높은 도입률을 얻는 것이 가능하다.

[0066] 본 발명의 2단 반응의 구체예는 하기와 같다. 또한, 제1단 반응을 화학식 3으로, 제2단 반응을 화학식 4로 나타낸다.

화학식 3



화학식 4



[0070] 식 중, P는 중합체쇄, P^-Li^+ 는 리빙 중합체 말단, R'는 유기기를 나타내고, q 및 R은 상기와 동일하다.

[0071] 상기 화학식 3(제1단 반응)에서는, 리빙 중합체 말단과 디이소시아네이트 화합물 중 한쪽 이소시아네이트기가 반응하여, 말단에 이소시아네이트기를 갖는 중합체가 생성된다.

[0072] 이어서, 화학식 4(제2단 반응)에서는, 이와 같이 하여 얻어지는 말단에 이소시아네이트기를 갖는 중합체와 관능기 함유 알콕시실란 화합물(예를 들면, 3-아미노프로필트리메톡시실란)을 반응시킴으로써, 중합체 중에 요소 결합과 알콕시실릴기를 갖는 공액 디올레핀 (공)중합 고무가 얻어진다.

[0073] 본 발명에서, 제1단 반응인 화학식 3에서 사용되는 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 상기 관능기 함유 알콕시실란 화합물과 반응하는 것이 가능한 이소시아네이트기를 갖고 있는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 이러한 예로서는 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 1,3-크실릴렌디이소시아네이트, 1,4-크실릴렌디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌디이소시아네이트, m-페닐렌디이소시아네이트, p-페닐렌디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 3,3'-디메틸페닐렌디이소시아네이트, 4,4'-비페닐렌디이소시아네이트, 1,6-헥산디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 메틸렌비스(4-시클로헥실이소시아네이트), 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 비스(2-이소시아네이토메틸)푸마레이트, 6-이소프로필-1,3-페닐디이소시아네이트, 4-디페닐프로판디이소시아네이트, 리신디이소시아네이트, 수소 첨가 디페닐메탄디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산, 테트라메틸크실릴렌디이소시아네이트 및 2,5(또는 6)-비스(이소시아네이토메틸)-비스클로[2.2.1]헵탄 및 폴리메틸렌폴리이소시아네이트 등을 들 수 있다. 이 중에서 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 메틸렌비스(4-시클로헥실이소시아네이트), 1,3-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산 및 폴리메틸렌폴리이소시아네이트가 보다 바람직하다.

[0074] 또한, 폴리이소시아네이트 화합물은 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0075] 또한, 본 발명에서 제2단 반응인 화학식 4에서 사용되는 관능기 함유 알콕시실란 화합물로서는 아미노기, 퍼

캡토기 또는 수산기를 갖는 실란 커플링제를 들 수 있다. 관능기 함유 알콕시실란 화합물은 $H_2N(CH_2)_qSi(OR)_3$ (식 중, q는 1 내지 12의 정수, R은 동일하거나 상이하며, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 아릴기임)으로 표시되는 것이 바람직하다.

- [0076] 이 실란 커플링제의 구체예로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란 및 N-페닐-3-아미노프로필트리에톡시실란 등의 아미노기 함유 알콕시실란 화합물; 3-머캡토프로필트리메톡시실란 및 3-머캡토프로필트리에톡시실란 등의 머캡토기 함유 알콕시실란 화합물; 3-히드록시프로필트리에톡시실란 및 3-히드록시프로필트리메톡시실란 등의 수산기 함유 알콕시실란 화합물 등을 들 수 있다.
- [0077] 본 발명의 (공)중합 고무는, 공액 디올레핀 또는 공액 디올레핀과 방향족 비닐 화합물 및 경우에 따라 공중합 가능한 제3 단량체를 (공)중합하여 얻어진 (공)중합체이며, 상기한 바와 같이 특정 관능기 및 알콕시실릴기를 갖고 있는 것을 특징으로 한다.
- [0078] 본 발명에서 사용하는 공액 디올레핀으로서, 예를 들면 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-클로로-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 이들의 혼합물 등이 바람직하게 사용된다.
- [0079] 공액 디올레핀의 사용량은, 통상적으로 전체 단량체 중 40 내지 100 중량%, 바람직하게는 50 내지 95 중량%이다. 40 중량% 미만이면, 회전 저항 및 내마모성이 악화되고, 저온시에 고무가 경화되어 그립 성능 및 웨트 스키드 저항이 악화된다.
- [0080] 방향족 비닐 화합물로서는, 예를 들면 스티렌, 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, α -메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 2,4-디이소프로필스티렌, 4-tert-부틸스티렌, 디비닐벤젠, tert-부톡시스티렌, 비닐벤질디메틸아민, (4-비닐벤질)디메틸아미노에틸에테르, N,N-디메틸아미노에틸스티렌, 2-t-부틸스티렌, 3-t-부틸스티렌, 4-t-부틸스티렌, 비닐피리딘 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서 스티렌이 특히 바람직하다.
- [0081] 방향족 비닐 화합물의 사용량은, 통상적으로 전체 단량체 중 60 중량% 이하, 바람직하게는 50 내지 5 중량%이다.
- [0082] 또한, 제3 단량체로서는, 예를 들면 아크릴로니트릴, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 메타크릴산히드록시에틸 및 아크릴산히드록시에틸을 들 수 있다.
- [0083] 제3 단량체의 사용량은, 통상적으로 전체 단량체 중에 25 중량% 미만, 바람직하게는 15 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 10 중량% 이하이다.
- [0084] 본 발명의 (공)중합 고무는 하기 (A), (B) 또는 (C)의 (공)중합 고무를 바람직한 양태로서 포함한다.
- [0085] (A) (1) 방향족 비닐 화합물의 중합 단위의 함유량이 (공)중합 고무의 30 중량% 미만이고, 공액 디올레핀의 중합 단위의 함유량이 (공)중합 고무의 70 중량%를 초과하고, 공중합 가능한 제3 단량체의 중합 단위의 함유량이 (공)중합 고무의 0 중량% 이상 25 중량% 미만이고, (2) 비닐 결합 함유량이 공액 디올레핀의 중합 단위의 50 몰% 이상이다(이하, 제1 (공)중합 고무라고 하는 경우가 있음).
- [0086] (B) (1) 방향족 비닐 화합물의 중합 단위의 함유량이 (공)중합 고무의 30 내지 50 중량%이고, 공액 디올레핀의 중합 단위의 함유량이 (공)중합 고무의 50 내지 70 중량%이고, 공중합 가능한 제3 단량체의 중합 단위의 함유량이 (공)중합 고무의 0 내지 20 중량%이고, (2) 비닐 결합 함유량이 공액 디올레핀의 중합 단위의 15 내지 50 몰%이다(이하, 본 발명의 제2 (공)중합 고무라고 하는 경우가 있음).
- [0087] (C) (1) 공액 디올레핀의 중합 단위의 함유량이 (공)중합 고무의 80 내지 100 중량%이고, 공중합 가능한 제3 단량체의 중합 단위가 (공)중합 고무의 20 내지 0 중량%이고, (2) 비닐 결합 함유량이 공액 디올레핀 중합 단위의 50 몰% 이상이다(이하, 본 발명의 제3 (공)중합 고무라고 하는 경우가 있음).
- [0088] 중합체쇄 중에 결합된 결합 방향족 비닐 화합물의 함유량, 즉 방향족 비닐 화합물의 중합 단위의 함유량은, 본 발명의 제1 (공)중합 고무에서는 (공)중합 고무에 기초하여, 상기한 바와 같이 30 중량% 미만, 보다 바람직하게는 5 중량% 이상 27 중량% 이하이다. 결합 방향족 비닐 화합물의 함유량이 30 중량% 이상이면, 히스테리시스 손실과 웨트 스키드 특성의 균형이 악화된다.
- [0089] 중합체쇄 중에 결합된 공액 디올레핀의 함유량, 즉 공액 디올레핀의 중합 단위의 함유량은, 본 발명의 제1

(공)중합 고무에서는 70 중량%를 초과하며, 바람직하게는 95 중량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 73 중량% 이상 90 중량% 이하이다.

- [0090] 공액 디올레핀의 중합 단위에서의 비닐 결합(1,2-결합 및/또는 3,4-결합) 함유량은, 본 발명의 제1 (공)중합 고무에서는 공액 디올레핀의 중합 단위에 기초하여 50 몰% 이상, 바람직하게는 50 몰% 이상 60 몰% 미만이다. 비닐 결합 함유량이 50 몰% 미만이면 히스테리시스 손실과 웨트 스키드 특성의 균형이 악화된다. 또한, 통상적인 방향족 비닐 화합물과 공액 디올레핀의 공중합체의 합성법에서 90 몰%를 초과하는 것은 곤란하다.
- [0091] 또한, 본 발명의 제2 (공)중합 고무에서는, 중합체쇄 중에 결합된 결합 방향족 비닐 화합물의 함유량이 (공)중합 고무에 기초하여, 상기한 바와 같이 30 내지 50 중량%, 바람직하게는 30 내지 45 중량%이다. 결합 방향족 비닐 화합물의 함유량이 30 중량% 미만이면 웨트 스키드 특성 및 내마모성·파괴 특성이 악화된다. 50 중량%를 초과하면 히스테리시스 손실이 커진다.
- [0092] 공액 디올레핀의 중합 단위의 함유량은 50 내지 70 중량%이고, 바람직하게는 55 내지 70 중량%이다.
- [0093] 또한, 공액 디올레핀의 중합 단위에서의 비닐 결합(1,2-결합 및/또는 3,4-결합) 함유량은, 본 발명의 제2 (공)중합 고무에서는 공액 디올레핀의 중합 단위에 기초하여 15 내지 50 몰%, 바람직하게는 18 내지 47 몰%이다. 비닐 결합 함유량이 15 몰% 미만이면 웨트 스키드 특성이 저하되어 조종 안정성이 불충분해진다. 또한, 50 몰%를 초과하면 파괴 강력 및 내마모성이 악화되어 히스테리시스 손실성이 커진다.
- [0094] 또한, 본 발명의 제3 (공)중합 고무는 결합 방향족 비닐 화합물을 갖고 있지 않다. 방향족 비닐 화합물이 (공)중합 고무 중에 결합되어 있으면 저온 특성 및 저히스테리시스 손실성이 악화된다.
- [0095] 이어서, 본 발명의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0096] 본 발명의 (공)중합 고무를 얻기 위한 중합 반응, 폴리이소시아네이트 화합물과의 반응 및 관능기 함유 알콕시실란 화합물과의 반응은 통상적으로 0 내지 120 °C의 온도 범위에서 행해지며, 일정 온도 조건하일 수도 있고, 상승 온도 조건하일 수도 있다. 중합 방식은 배치 중합 방식 또는 연속 중합 방식 중 어느 하나일 수 있다.
- [0097] 중합에 사용되는 유기 알칼리 금속 화합물 및 유기 알칼리 토류 금속 화합물의 개시제의 예로서는, n-부틸리튬, sec-부틸리튬 및 t-부틸리튬 등의 알킬리튬, 1,4-디리티오부탄 등의 알킬렌디리튬, 페닐리튬, 스틸벤리튬, 리튬나프탈렌, 나트륨나프탈렌, 칼륨나프탈렌, n-부틸마그네슘, n-헥실마그네슘, 에톡시칼슘, 스테아르산칼슘, t-부톡시스트론튬, 에톡시바륨, 이소프로폭시바륨, 에틸머캡도바륨, t-부톡시바륨, 페녹시바륨, 디에틸아미노바륨 및 스테아르산바륨 등을 들 수 있다.
- [0098] 또한, 상기 개시제로서의 유기 알칼리 금속은, 제2급 아민 화합물 또는 제3급 아민 화합물과의 반응 생성물로서 공액 디올레핀과 방향족 비닐 화합물의 공중합에 사용할 수 있다. 상기 제2급 아민 화합물 또는 제3급 아민 화합물과 반응시키는 유기 알칼리 금속으로서 유기 리튬 화합물이 바람직하다. 보다 바람직하게는, n-부틸리튬, sec-부틸리튬 및 t-부틸리튬이 사용된다.
- [0099] 유기 알칼리 금속과 반응시키는 제2급 아민 화합물의 예로서는, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디-n-부틸아민, 디-sec-부틸아민, 디펜틸아민, 디헥실아민, 디-n-옥틸아민, 디-(2-에틸헥실)아민, 디시클로헥실아민, N-메틸벤질아민, 디알릴아민, 모르폴린, 피페라진, 2,6-디메틸모르폴린, 2,6-디메틸피페라진, 1-에틸피페라진, 2-메틸피페라진, 1-벤질피페라진, 피페리딘, 3,3-디메틸피페리딘, 2,6-디메틸피페리딘, 1-메틸-4-(메틸아미노)피페리딘, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 피롤리딘, 2,5-디메틸피롤리딘, 아제티딘, 헥사메틸렌이민, 헵타메틸렌이민, 5-벤질옥시인돌, 3-아자스피로[5,5]운데칸, 3-아자비시클로[3.2.2]노난 및 카르바졸 등을 들 수 있다.
- [0100] 또한, 유기 알칼리 금속과 반응시키는 제3급 아민 화합물의 예로서는, N,N-디메틸-o-톨루이딘, N,N-디메틸-p-톨루이딘, N,N-디메틸-m-톨루이딘, α-피콜린, β-피콜린, γ-피콜린, 벤질디메틸아민, 벤질디에틸아민, 벤질디프로필아민, 벤질디부틸아민, (o-메틸벤질)디메틸아민, (m-메틸벤질)디메틸아민, (p-메틸벤질)디메틸아민, N,N-테트라메틸렌-o-톨루이딘, N,N-헵타메틸렌-o-톨루이딘, N,N-헥사메틸렌-o-톨루이딘, N,N-트리메틸렌벤질아민, N,N-테트라메틸렌벤질아민, N,N-헥사메틸렌벤질아민, N,N-테트라메틸렌(o-메틸벤질)아민, N,N-테트라메틸렌(p-메틸벤질)아민, N,N-헥사메틸렌(o-메틸벤질)아민 및 N,N-헥사메틸렌(p-메틸벤질)아민 등을 들 수 있다.

- [0101] 또한, 중합에는 필요에 따라 디에틸에테르, 디-n-부틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜디부틸에테르, 테트라히드로푸란, 2,2-(비스테트라히드로푸르푸릴)프로판, 비스테트라히드로푸르푸릴 포르말, 테트라히드로푸르푸릴알코올의 메틸에테르, 테트라히드로푸르푸릴알코올의 에틸에테르, 테트라히드로푸르푸릴알코올의 부틸에테르, α -메톡시테트라히드로푸란, 디메톡시벤젠 및 디메톡시에탄 등의 에테르 화합물 및/또는 트리에틸아민, 피리딘, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 디피페리디노에탄, N,N-디에틸에탄올아민의 메틸에테르, N,N-디에틸에탄올아민의 에틸에테르 및 N,N-디에틸에탄올아민의 부틸에테르 등의 제3급 아민 화합물을 중합체 중에 첨가하여, 디올레핀 (공)중합 고무의 공액 디올레핀 부분의 마이크로 구조(비닐 결합 함유량)를 조정할 수 있다.
- [0102] 본 발명의 (공)중합 고무를 중합할 때 사용되는 탄화수소 용매로서는, 예를 들면 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌 등을 들 수 있다. 이들 중에서 시클로헥산 및 헵탄이 바람직하다.
- [0103] 본 발명에서 사용되는 개시제의 반응성을 향상시키고자 하는 경우, 또는 중합체 중에 도입되는 방향족 비닐 화합물을 불규칙하게 배열하거나 또는 방향족 비닐 화합물의 단연쇄를 부여시키고자 하는 경우, 중합 개시제와 함께 칼륨 화합물을 첨가할 수 있다. 중합 개시제와 함께 첨가되는 칼륨 화합물로서는, 예를 들면 칼륨이소프로폭시드, 칼륨-t-부톡시드, 칼륨-t-아밀옥시드, 칼륨-n-헵타옥시드, 칼륨벤질옥시드 및 칼륨페녹시드로 대표되는 칼륨알콕시드 및 칼륨페녹시드; 이소발레리안산, 카프르산, 라우르산, 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산, 벤조산, 프탈산 및 2-에틸헥산산 등의 유기 카르복실산의 칼륨염; 도데실벤젠술폰산, 테트라테실벤젠술폰산, 헥사테실벤젠술폰산 및 옥타테실벤젠술폰산 등의 유기 술폰산의 칼륨염; 아인산디에틸, 아인산디이소프로필, 아인산디페닐, 아인산디부틸 및 아인산디라우릴 등의 유기 아인산 부분 에스테르의 칼륨염 등이 사용된다.
- [0104] 이들의 칼륨 화합물은, 개시제의 알칼리 금속 1그램 원자 당량당 0.005 내지 0.5 몰의 양으로 첨가할 수 있다. 0.005 몰 미만이면 칼륨 화합물의 첨가 효과(개시제의 반응성 향상, 방향족 비닐 화합물의 랜덤화 또는 단연쇄 부여)가 나타나지 않고, 한편 0.5 몰을 초과하면 중합 활성이 저하되어, 생산성을 대폭 저하시키게 됨과 동시에 중합체 말단을 관능기로 변성하는 반응을 행할 때의 변성 효율이 저하된다.
- [0105] 이와 같이 하여 얻어지는 리빙 중합체 말단에, 폴리이소시아네이트 화합물을 반응시킨다(제1단 반응). 사용되는 폴리이소시아네이트 화합물의 양은, 해당 리빙 중합체 말단의 금속 원자(예를 들면, 리튬 원자) 1 몰에 대하여 통상적으로 0.1 내지 40 몰, 바람직하게는 0.3 내지 20 몰이다. 0.1 몰 미만이면, 알콕시실란 화합물과 반응하는 잔존 이소시아네이트기가 적어져, 특정 결합과 알콕시실릴기를 도입한 효과가 발현되지 않게 된다. 한편, 40 몰을 초과하면, 점도가 상승하여 가공성이 악화된다. 이 반응 시간은 통상적으로 1 분 내지 5 시간, 바람직하게는 2 분 내지 1 시간 정도이다.
- [0106] 이 반응에 의해, 리빙 중합체 말단에 폴리이소시아네이트 화합물, 예를 들면 디이소시아네이트 화합물의 한쪽 이소시아네이트기가 리빙 중합체의 말단과 결합하고, 다른쪽 이소시아네이트기가 잔존된 형태의 중합체가 생성된다(상기 화학식 3 참조).
- [0107] 이어서, 본 발명에서는 계속해서 상기 관능기 함유 알콕시실란 화합물을 첨가하여, 리빙 중합체 말단에 결합된 폴리이소시아네이트 화합물에 잔존하는 이소시아네이트기와 관능기 함유 화합물의 관능기를 반응시킨다(제2단 반응).
- [0108] 사용되는 관능기 함유 알콕시실란 화합물의 양은, 중합체 말단의 이소시아네이트기 1 몰에 대하여 통상적으로 0.1 내지 40 몰, 바람직하게는 0.3 내지 20 몰이다. 0.1 몰 미만이면, 특정 결합과 알콕시실릴기를 도입한 효과가 발현되지 않게 된다. 한편, 40 몰을 초과하면, 카본 블랙이나 실리카 등의 보강제와의 상호 작용이 지나치게 강해져, 점도가 상승되어 가공성을 악화시킨다.
- [0109] 이 반응 시간은 통상적으로 1 분 내지 5 시간, 바람직하게는 2 분 내지 1 시간 정도이다.
- [0110] 이 반응에 의해, 중합체 말단에 특정 결합과 알콕시실릴기를 갖는 (공)중합 고무를 얻어진다(상기 화학식 4 참조).
- [0111] 본 발명에서 얻어지는 (공)중합 고무를 중량 평균 분자량은, 폴리스티렌 환산으로 제1단 반응에서는 통상적으로 15만 내지 200만, 바람직하게는 15만 내지 170만, 제2단 반응에서는 통상적으로 15만 내지 200만, 바람직하게는 15만 내지 170만이다. 제2단 반응에서의 중량 평균 분자량이 15만 미만이면, 얻어지는 고무 조성물의

파괴 강도, 내마모성 및 저히스테리시스 손실성 등이 충분하지 않고, 한편 200만을 초과하면 가공성이 저하되고, 혼련시의 충전재 분산성이 악화되어, 파괴 강도, 내마모성, 저히스테리시스 손실성 및 웨트 스키드성이 악화된다.

- [0112] 또한, 본 발명에서 얻어지는 (공)중합 고무의 무니 점도(ML_{1+4} , 100 °C)는, 제1단 반응에서는 5 내지 200, 제2단 반응에서는 5 내지 200의 범위인 것이 바람직하다. 제2단 반응에서의 무니 점도(ML_{1+4} , 100 °C)가 5 미만이면, 파괴 강도, 내마모성 및 저히스테리시스 손실성이 악화되고, 한편 200을 초과하면 가공성이 저하된다.
- [0113] 본 발명에서는, 상기한 제2단 반응 후 (공)중합 고무에 결합되어 있는 알콕시실릴기를 추가로 축합하고, 실록산 결합을 생성시켜, 중합체의 분자량을 높일 수 있다(이하 "제3단 반응"이라고 함).
- [0114] 본 발명에서의 제3단 반응(알콕시실릴기의 축합 반응)은 용액 반응 및 고상 반응 중 어느 하나일 수 있지만, 용액 반응(중합시에 사용한 미반응 단량체를 포함한 용액일 수도 있음)이 바람직하다. 또한, 이 반응의 형식에 대해서는 특별히 제한되지 않으며, 배치식 반응기를 사용하여 행할 수도 있고, 다단 연속식 반응기나 인라인 믹서 등의 장치를 사용하여 연속식으로 행할 수도 있다. 또한 이 반응은, 중합 반응 종료 후 탈용매 처리, 물 처리, 열 처리 및 중합체 단리에 필요한 다양한 조작 등을 행하기 전에 실시할 필요가 있다.
- [0115] 이 제3단 반응을 촉진시키기 위해서는, 축합 촉진제를 사용하는 것이 바람직하다. 이 축합 촉진제로서는 일반적으로 알콕시 축합 촉매로서 알려져 있는 금속 화합물과 물의 조합을 이용할 수 있다. 예를 들면, 주석의 카르복실산염 및/또는 티탄알콕시드와 물의 조합을 바람직하게 들 수 있다. 축합 촉진제의 물의 반응계 중에 대한 투입 방법에는 특별히 제한이 없다. 물과 상용인 알코올 등의 유기 용매의 용액으로 할 수도 있고, 다양한 화학 공학적 방법을 이용하여 물을 직접 탄화수소 용액 중에 주입·분산·용해시킬 수도 있다.
- [0116] 이러한 축합 촉진제로서는, 하기 (1) 내지 (8)로 표시되는 금속 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상과 물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0117] (1) 산화수 2인 주석의 카르복실산염
- [0118] (2) 산화수 4인 주석의 화합물
- [0119] (3) 티탄의 알콕시드 화합물
- [0120] (4) 비스무트의 카르복실산염
- [0121] (5) 지르코늄의 알콕시드 화합물
- [0122] (6) 지르코늄의 카르복실산염
- [0123] (7) 알루미늄의 알콕시드 화합물
- [0124] (8) 알루미늄의 카르복실산염
- [0125] 상기 (1) 산화수 2인 주석의 카르복실산염으로서, 구체적으로 비스(2-에틸헥사노에이트)주석, 비스(라우레이트)주석, 비스(나프테이트)주석, 비스(스테아레이트)주석, 비스(올레에이트)주석 및 비스(리놀레이트)주석 등을 들 수 있다.
- [0126] 상기 (2) 산화수 4인 주석의 화합물로서, 구체적으로 n-부틸트리(2-에틸헥사노에이트)주석, 디-n-부틸비스(2-에틸헥사노에이트)주석, 디-n-부틸비스(2-에틸헥실말레이트)주석, 디-n-부틸비스(아세틸아세토네이트)주석, 디-n-부틸디라우릴주석, 디-n-옥틸비스(2-에틸헥사노에이트)주석, 디-n-옥틸비스(2-에틸헥실말레이트)주석, 디-n-옥틸비스(아세틸아세토네이트)주석 및 디-n-옥틸디라우릴주석 등을 들 수 있다.
- [0127] 상기 (3) 티탄의 알콕시드 화합물로서, 구체적으로 테트라에톡시티탄, 테트라-n-프로폭시티탄, 테트라-i-프로폭시티탄, 테트라-n-부톡시티탄, 테트라-sec-부톡시티탄, 테트라-tert-부톡시티탄, 테트라(2-에틸헥사놀레이트)티탄, 테트라(2-에틸헥산디올레이트)티탄, 티탄트리부톡시스테아레이트, 티탄트리부톡시아세틸아세토네이트, 티탄디부톡시비스(아세틸아세토네이트), 티탄트리부톡시아세틸아세토네이트, 티탄부톡시아세틸아세토네이트비스(에틸아세토아세테이트), 티탄테트라키스(아세틸아세토네이트) 및 티탄디아세틸아세토네이트비스(에틸아세토아세테이트) 등을 들 수 있다.
- [0128] 상기 (4) 비스무트의 화합물로서, 구체적으로 트리스(2-에틸헥사노에이트)비스무트, 트리스(라우레이트)비스무트, 트리스(나프테이트)비스무트, 트리스(스테아레이트)비스무트, 트리스(올레에이트)비스무트 및 트리스

(리놀레이트)비스무트 등을 들 수 있다.

- [0129] 상기 (5) 지르코늄의 알콕시드 화합물로서는, 구체적으로 테트라에톡시지르코늄, 테트라-n-프로폭시지르코늄, 테트라-i-프로폭시지르코늄, 테트라-n-부톡시지르코늄, 테트라-sec-부톡시지르코늄, 테트라-tert-부톡시지르코늄, 테트라(2-에틸헥실)지르코늄, 지르코늄트리부톡시스테아레이트, 지르코늄트리부톡시아세틸아세토네이트, 지르코늄디부톡시비스(아세틸아세토네이트), 지르코늄트리부톡시에틸아세토아세테이트, 지르코늄부톡시아세틸아세토네이트비스(에틸아세토아세테이트), 지르코늄테트라키스(아세틸아세토네이트) 및 지르코늄디아세틸아세토네이트비스(에틸아세토아세테이트) 등을 들 수 있다.
- [0130] 상기 (6) 지르코늄의 카르복실산염으로서, 구체적으로 비스(2-에틸헥사노에이트)지르코늄옥시드, 비스(라우레이트)지르코늄옥시드, 비스(나프테이트)지르코늄옥시드, 비스(스테아레이트)지르코늄옥시드, 비스(올레에이트)지르코늄옥시드, 비스(리놀레이트)지르코늄옥시드, 테트라키스(2-에틸헥사노에이트)지르코늄, 테트라키스(라우레이트)지르코늄, 테트라키스(나프테이트)지르코늄, 테트라키스(스테아레이트)지르코늄, 테트라키스(올레에이트)지르코늄 및 테트라키스(리놀레이트)지르코늄 등을 들 수 있다.
- [0131] 상기 (7) 알루미늄의 알콕시드 화합물로서는, 구체적으로 트리에톡시알루미늄, 트리-n-프로폭시알루미늄, 트리-i-프로폭시알루미늄, 트리-n-부톡시알루미늄, 트리-sec-부톡시알루미늄, 트리-tert-부톡시알루미늄, 트리(2-에틸헥실)알루미늄, 알루미늄디부톡시스테아레이트, 알루미늄디부톡시아세틸아세토네이트, 알루미늄부톡시비스(아세틸아세토네이트), 알루미늄디부톡시에틸아세토아세테이트, 알루미늄트리스(아세틸아세토네이트) 및 알루미늄트리스(에틸아세토아세테이트) 등을 들 수 있다.
- [0132] 상기 (8) 알루미늄의 카르복실산염으로서, 구체적으로 트리스(2-에틸헥사노에이트)알루미늄, 트리스(라우레이트)알루미늄, 트리스(나프테이트)알루미늄, 트리스(스테아레이트)알루미늄, 트리스(올레에이트)알루미늄 및 트리스(리놀레이트)알루미늄 등을 들 수 있다.
- [0133] 이들 중에서 비스(2-에틸헥사노에이트)주석, 비스(라우레이트)주석, 비스(올레에이트)주석, 테트라-sec-부톡시티탄, 테트라(2-에틸헥사놀레이트)티탄, 테트라(2-에틸헥산디올레에이트)티탄, 트리스(2-에틸헥사노에이트)비스무트, 테트라-n-프로폭시지르코늄, 테트라-n-부톡시지르코늄, 비스(2-에틸헥사노에이트)지르코늄옥시드, 비스(올레에이트)지르코늄옥시드, 트리-i-프로폭시알루미늄, 트리-sec-부톡시알루미늄, 트리스(2-에틸헥사노에이트)알루미늄, 트리스(스테아레이트)알루미늄, 지르코늄테트라키스(아세틸아세토네이트) 및 알루미늄트리스(아세틸아세토네이트)가 바람직하다. 특히 바람직하게는, (3) 티탄의 알콕시드 화합물인 테트라-sec-부톡시티탄 및 테트라(2-에틸헥사놀레이트)티탄이다.
- [0134] 한편, 물로서는 단체나 알코올 등의 용액, 탄화수소 용매 중의 분산 미셀 등의 형태가 바람직하게 사용될 뿐만 아니라, 필요하면 고체 표면의 흡착수나 수화물의 수화수 등과 같이, 반응계 중에서 물을 방출할 수 있는 화합물에 잠재적으로 포함되는 수분도 유효하게 사용할 수 있다.
- [0135] 촉합 촉진제를 형성하는 이들 양자는 반응계에 각각 투입할 수도 있고, 사용 직전에 혼합하여 혼합물로서 투입할 수도 있지만, 혼합물의 장기 보존은 금속 화합물의 분해를 초래하기 때문에 바람직하지 않다.
- [0136] 이 촉합 촉진제의 사용량으로서, 상기 금속 화합물의 금속 및 반응에 유효한 물의 반응계 내에 존재하는 알콕시실릴기 총량에 대한 몰비가 모두 0.1 이상인 것이 바람직하다. 상한은 목적이나 반응 조건에 따라 상이하지만, 촉합 처리 이전 단계에서 중합체 말단에 결합된 알콕시실릴기량에 대한 몰비로 0.5 내지 3 정도의 유효한 물이 존재하는 것이 바람직하다. 상기 금속 화합물의 금속 및 반응에 유효한 물의 몰비는 요구되는 반응 조건에 따라 상이하지만, 1/0.5 내지 1/20 정도가 바람직하다.
- [0137] 이상의 알콕시실릴기의 가수분해와 촉합 반응은 80 내지 150 °C, 바람직하게는 90 내지 120 °C의 온도 범위에서 10 분간 이상, 바람직하게는 30 분간 이상 반응시킴으로써 행해진다.
- [0138] 이상의 제3단 반응에 의해, (공)중합 고무 중의 알콕시실릴기를 가수분해 및 촉합함으로써, 중합체끼리 실록산 결합에 의해 커플링하여 분자량이 증대된다.
- [0139] 또한, 이상의 본 발명의 제2단 반응 또는 제3단 반응에서 얻어지는 (공)중합 고무의 무니 점도(ML₁₊₄, 100 °C)가 100을 초과한 중합체는, 그대로는 가공성이 저하되어 바람직하지 않지만, 방향족계 프로세스 오일 및 나프텐계 프로세스 오일 등의 신전유(伸展油)나 중량 평균 분자량이 15만 이하인 액상 중합체를 첨가함으로써, 무니 점도를 100 이하로 낮추어 가공상 문제없이 사용할 수 있도록 할 수 있다.
- [0140] 사용되는 신전유로서는, 디엔계 고무에 통상적으로 사용되는 신전유나 연화제이면 특별히 제한되지 않지만,

광물유계의 신전유가 바람직하게 사용된다. 일반적으로 광물유의 신전유는, 방향족계 오일, 지환족계 오일 및 지방족계 오일의 혼합물이고, 이들의 양의 비율에 따라 방향족계(아로마틱계), 지환족계(나프텐계), 지방족계(파라핀계)로 분류되어 있으며, 어떠한 것도 사용 가능하다. 신전유로서는, 바람직하게는 점도 비중 항수(또는 점도 비중 상수라고 함, 이하, V.G.C.라고 함)로 0.790 내지 1.100, 바람직하게는 0.790 내지 1.049, 더욱 바람직하게는 V.G.C.가 0.790 내지 0.999, 특히 바람직하게는 V.G.C.가 0.790 내지 0.949인 것이다. 이 중에서도 점도 비중 항수(V.G.C.값)가 0.900 내지 1.049인 방향족계 광물유(아로마틱 오일) 및 0.800 내지 0.899인 지방족계 광물유(나프텐계 오일)가 저히스테리시스성/웨트 스키드 저항 면에서 바람직하게 사용된다.

[0141] 이 중, 상기 점도 비중 항수를 만족하는 아로마틱계 신전유로서는, 이데미쯔 고산사 제조의 다이아나 프로세스 오일 AC-12, AC460, AH-16, AH-58, 엑손 모빌(유) 제조의 모빌졸K, 동 22, 동 130, 닛꼬 교세끼사 제조의 교세끼 프로세스 X50, X100, X140, 쉘 가가꾸사 제조의 레족스 No.3, 듀트렉스 729 UK, 신닛본 세끼유사 제조의 코우모렉스 200, 300, 500, 700, 엑손 모빌(유) 제조의 옛소 프로세스 오일 110, 동 120, 신닛본 세끼유사 제조의 미쯔비시 34 헤비 프로세스유, 미쯔비시 44 헤비 프로세스유, 미쯔비시 38 헤비 프로세스유 및 미쯔비시 39 헤비 프로세스유 등을 들 수 있다.

[0142] 또한, 상기 점도 비중 항수를 만족하는 나프텐계 신전유로서는, 이데미쯔 고산사 제조의 다이아나 프로세스 오일 NS-24, NS-100, NM-26, NM-280, NP-24, 엑손 모빌(유) 제조의 나프렉스 38, 후지 고산사 제조의 풋콜 FLEX# 1060N, #1150N, #1400N, #2040N, #2050N, 닛꼬 교세끼사 제조의 교세끼 프로세스 R25, R50, R200, R1000, 쉘 가가꾸사 제조의 쉘플렉스 371JY, 동 371N, 동 451, 동 N-40, 동 22, 동 22R, 동 32R, 동 100R, 동 100S, 동 100SA, 동 220RS, 동 220S, 동 260, 동 320R, 동 680, 신닛본 세끼유사 제조의 코우모렉스 2호 프로세스 오일, 엑손 모빌(유) 제조의 옛소 프로세스 오일 L-2, 동 765, 신닛본 세끼유사 제조의 미쯔비시 20 라이트 프로세스유 등을 들 수 있다.

[0143] 또한, 상기 점도 비중 항수를 만족하는 파라핀계 신전유로서는, 이데미쯔 고산사 제조의 다이아나 프로세스 오일 PW-90, PW-380, PS-32, PS-90, PS-430, 후지 고산사 제조의 풋콜 프로세스 P-100, P-200, P-300, P400, P-500, 닛꼬 교세끼사 제조의 교세끼 프로세스 P-200, P-300, P-500, 교세끼 EPT750, 동 1000, 교세끼 프로세스 S90, 쉘 가가꾸사 제조의 루브렉스 26, 동 100, 동 460, 엑손 모빌(유) 제조의 옛소 프로세스 오일 815, 동 845, 동 B-1, 엑손 모빌(유) 제조의 나프렉스 32, 신닛본 세끼유사 제조의 미쯔비시 10 라이트 프로세스유 등을 들 수 있다.

[0144] 이와 같이, 본 발명의 공액 디올레핀 (공)중합 고무가 신전유에 의해 유전됨으로써, 카본 블랙 및 실리카 등의 충전제를 상기 (공)중합 고무에 균일하게 미분산시킬 수 있기 때문에, 가공성 및 가황물의 다양한 특성을 현저하게 향상시킬 수 있다. 또한, 이에 따라, 놀랍게도 얻어지는 유전 (공)중합 고무나 가황물의 기계적 강도, 특히 내마모성을 향상시킬 수 있다.

[0145] 본 발명에 사용되는 신전유의 배합량은, 공액 디올레핀 (공)중합 고무 100 중량부에 대하여 10 내지 100 중량부, 바람직하게는 15 내지 90 중량부이다. 10 중량부 미만이면, 내마모성 향상 효과가 저하되며, 한편 100 중량부를 초과하면, 현저하게 연질화되어 가공성이 저하된다.

[0146] 유전 방법으로서 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 상기 (공)중합 고무의 중합 용액에 신전유를 첨가하여, 용액 상태에서 혼합하는 방법을 들 수 있다. 이 방법은, 조각상 (공)중합 고무와 신전유를 혼합하는 과정을 생략할 수 있으며, 양자의 혼합 균일성이 우수하다는 점에서 바람직하다. 중합 용액에 신전유를 첨가하는 경우에는, 중합 종료 후 예를 들면 말단 변성제의 첨가 후 또는 중합 정지제의 첨가 후가 바람직하다. 유기 용제를 포함하는 중합체 용액 중에 신전유를 필요량 첨가하여, 용액 상태에서 혼합한다(제1 공정). 이어서, (1) 신전유를 포함하는 중합체 용액 중에 스팀을 불어넣는 스팀 스트립핑법에 의해 크럼을 얻거나, 또는 (2) 신전유를 포함하는 중합체 용액을 압출기(extruder) 및 탈휘발기(devolatilizer) 등의 수단에 의해 직접 탈용제를 행하여, 유전 1,2-폴리부타디엔과 용제를 분리한다(제2 공정). 얻어진 미건조된 유전 (공)중합 고무는, 필요에 따라 진공 건조기, 열풍 건조기나 롤 등에 의해 건조시켜(제3 공정), 목적으로 하는 유전 (공)중합 고무를 단리할 수 있다.

[0147] 또한, 유전 방법으로서, 본 발명의 공액 디올레핀 (공)중합 고무와 신전유를 용융 상태로 혼합하여 유전 (공)중합 고무를 제조할 수 있다. 이 경우, 혼합 방법으로서 단축 압출기, 이축 압출기, 벤버리, 롤, 혼련기 및 플라스틱밀 등이 사용되며, 용융 혼련 온도는 50 내지 200 ℃가 바람직하다.

[0148] 이렇게 하여, 본 발명에 따르면 본 발명의 공액 디올레핀 (공)중합 고무 100 중량부에 대하여 신전유 10 내지

100 중량부를 함유하는 유전 (공)중합 고무가 바람직하게 제공된다.

- [0149] 본 발명에서 얻어진 (공)중합 고무를 함유한 중합 반응 용액은 통상적인 용액 중합법에 대하여 이용되는 방법, 예를 들면 용액 상태에서 안정제 등을 첨가한 후, 필요에 따라 상기한 바와 같이 방향족계 프로세스 오일, 나프텐계 프로세스 오일 등의 신진유나, 중량 평균 분자량이 15만 이하인 액상 중합체(또는 상기 액상 중합체의 용액)를 첨가하여, 직접 건조법이나 스팀 스트립핑법에 의해 고무와 용제를 분리하여 세척하고, 진공 건조기, 열풍 건조기나 롤 등에 의해 건조시켜, 목적으로 하는 본 발명의 (공)중합 고무를 단리할 수 있다.
- [0150] 본 발명의 (공)중합 고무는 단독으로 또는 천연 고무, 폴리이소프렌 고무, 폴리부타디엔 고무, 유화 중합 스티렌-부타디엔 고무 등과 혼합하고, 카본 블랙, 실리카 등의 보강제 및 각종 배합제와 롤 및 벤버리 믹서에 의해 혼련한 후, 황, 가황 촉진제 등을 첨가하여 트레드, 사이드월 및 카커스 등의 타이어용 고무를 비롯하여 벨트, 방진 고무 및 기타 공업 용품에 사용할 수 있다.
- [0151] 본 발명의 (공)중합 고무를 타이어, 특히 타이어 트레드에 사용하는 경우 충전되는 보강재로서는, 예를 들면 카본 블랙 및 실리카 등의 충전재를 들 수 있다.
- [0152] 특히, 가황물을 효과적으로 보강하여 양호한 내마모성 및 파괴 강도를 기대할 때에는, 카본 블랙이 바람직하게 사용된다. 충전재의 충전량은, 전체 고무 성분 100 중량부에 대하여 바람직하게는 20 내지 120 중량부, 보다 바람직하게는 30 내지 110 중량부이다. 카본 블랙로서는, 퍼니스법에 의해 제조된 것이며, 질소 흡착 비표면적이 50 내지 200 m²/g, DBP 흡유량이 80 내지 200 ml/100 g인 카본 블랙이 바람직하고, FEF, HAF, ISAF 및 SAF 종류인 것을 바람직하게 사용할 수 있으며, 특히 고응집 형태인 것이 바람직하다.
- [0153] 또한, 특히 저연비 타이어 용도에서는 가황물의 히스테리시스 손실을 저하시켜 양호한 회전 저항을 제공함과 동시에, 웨트 스키드 저항을 향상시키기 위해서는 실리카의 사용이 바람직하다. 실리카로서는, 습식법 실리카, 건식법 실리카 및 합성 규산염 실리카 모두 사용할 수 있다. 보강 효과가 높은 것은 입자 직경이 작은 실리카이고, 소립자·고응집 형태(고표면적 및 고흡유성)인 것이 고무에 대한 분산성이 양호하며, 물성 및 가공성의 면에서 특히 바람직하다. 또한, 고분산형(High Dispersible Type)의 실리카를 사용하는 것도 고무에 대한 분산성을 양호하게 하기 때문에, 물성 및 가공성의 면에서 바람직하다. 실리카의 평균 입경은 1차 입경으로 5 내지 60 μm, 특히 10 내지 35 μm가 바람직하다. 이 실리카의 충전량은, 전체 고무 성분 100 중량부에 대하여 바람직하게는 20 내지 120 중량부, 보다 바람직하게는 30 내지 110 중량부이다.
- [0154] 또한, 실리카를 충전제에 사용할 때, 그 보강 효과를 높이는 목적으로 공지된 각종 실란 커플링제를 사용할 수 있다. 실란 커플링제란, 분자 중에 알콕시실릴기 등의 실리카 표면과 반응 가능한 구성 성분과 폴리술퍼이드, 머캡토기 및 에폭시기 등의 고무, 특히 탄소-탄소 2중 결합과 반응 가능한 구성 성분을 겸비한 화합물을 나타낸다. 예를 들면, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라술퍼이드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)디술퍼이드 및 3-머캡토프로필트리메톡시실란 등이 실란 커플링제로서 알려져 있다.
- [0155] 또한, 충전재로서 실리카를 사용하는 경우, 충전제 중 1 중량부 이상을 실리카로 하고, 이 실리카에 대하여 실란 커플링제를 0.5 내지 20 중량% 함유시키는 것이 바람직하다. 이와 같이 하면, 실리카의 분산성이 향상되며 실리카와 고무의 결합 비율이 향상되기 때문에, 파괴 강도, 내마모성 및 저히스테리시스 손실성이 개량되는 효과가 얻어진다.
- [0156] 또한, 카본 블랙과 실리카를 전체 고무 성분 100 중량부에 대하여 20 내지 120 중량부의 범위 내에서 조합하여 사용함으로써, 양호한 내마모성 및 파괴 강도와 우수한 저히스테리시스 성능, 웨트 그립 성능의 균형을 달성시킬 수 있다.
- [0157] 또한, 본 발명의 (공)중합 고무에 카본-실리카 듀얼·페이즈·필러(Dual Phase Filler)를 배합함으로써, 카본 블랙과 실리카를 병용했을 때와 동일한 우수한 이점을 얻을 수 있다.
- [0158] 카본-실리카 듀얼·페이즈·필러는, 카본 블랙의 표면에 실리카를 화학 결합시킨 소위 실리카·코팅·카본 블랙이며, 캐보트사로부터 상품명 CRX2000, CRX2002 및 CRX2006으로서 판매되고 있다.
- [0159] 카본-실리카 듀얼·페이즈·필러의 배합량은, 고무 성분의 합계 100 중량부에 대하여 바람직하게는 1 내지 100 중량부, 보다 바람직하게는 5 내지 95 중량부이다.
- [0160] 본 발명에서는, 카본-실리카 듀얼·페이즈·필러를 그 이외의 충전제와 병용하여 사용할 수 있다. 병용할 수 있는 충전제로서는 카본 블랙, 실리카, 탄산칼슘 및 탄산마그네슘을 들 수 있지만, 이들에 제한은 없다. 이 중에서도 카본 블랙 및 실리카가 바람직하다.

- [0161] 바람직하게는, 이들 병용할 수 있는 충전제를, 고무 성분의 합계량 100 중량부에 대하여 바람직하게는 3 내지 100 중량부, 특히 바람직하게는 5 내지 95 중량부 배합한다.
- [0162] 한편, 상기 유전 (공)중합 고무를 사용하여 고무 조성물을 제조하는 경우에는, 상기 유전 (공)중합 고무를 전체 고무 성분에 대하여 30 중량% 이상 함유시킴 과 동시에, 충전제로서 전체 고무 성분 100 중량부당 카본 블랙을 2 내지 100 중량부 및/또는 실리카를 30 내지 100 중량부 함유시키고, 실리카를 함유시키는 경우에는, 실리카에 대하여 실란 커플링제를 5 내지 20 중량% 함유시키는 것이 바람직하다. 이와 같이 하면, 실리카의 분산성이 향상되며 실리카와 고무의 결합 비율이 향상되기 때문에, 파괴 강도, 내마모성 및 저히스테리시스 손실성이 개량되는 효과가 얻어진다.
- [0163] 또한, 상기 유전 (공)중합 고무를 사용하여 고무 조성물을 제조하는 경우에는, 상기 유전 (공)중합 고무를 전체 고무 성분에 대하여 30 중량% 이상 함유시킴 과 동시에, 충전제로서 전체 고무 성분 100 중량부당
- [0164] (가) 카본 블랙 및 실리카를 이들의 합계량으로서 30 내지 100 중량부,
- [0165] (나) 카본-실리카 듀얼·페이즈·필러를 30 내지 100 중량부, 또는
- [0166] (다) 카본-실리카 듀얼·페이즈·필러와 카본 블랙 및/또는 실리카를 이들의 합계량으로서 30 내지 100 중량부 함유시키고,
- [0167] 실리카 및/또는 카본-실리카 듀얼·페이즈·충전제의 합계량에 대하여 실란 커플링제를 5 내지 20 중량% 함유시키는 것도 바람직한 양태이다.
- [0168] 이와 같이 하면, 실리카의 분산성이 향상되며 실리카와 고무의 결합 비율이 향상되기 때문에, 파괴 강도, 내마모성 및 저히스테리시스 손실성이 개량되는 효과가 얻어진다.
- [0169] 본 발명의 (공)중합 고무(유전 (공)중합 고무를 포함함)를 사용하여 얻어지는 고무 조성물의 혼련 방법은 특별히 한정되지 않지만, 충전제에 실리카를 포함하는 경우에는 실리카에 의한 보강이 충분히 이루어지며, 가황 고무의 물성을 보다 향상시키는 목적으로 하기 방법으로 혼련할 수 있다.
- [0170] 본 발명의 (공)중합 고무(유전 (공)중합 고무를 포함함), 실리카, 실란 커플링제, 아연화 및 가황제를 함유하는 고무 조성물의 혼련 방법으로서, (a) (공)중합 고무에 실리카를 배합하고, 혼련하여 제1 고무 배합물을 제조하며, 그 후 상기 제1 고무 배합물에 실란 커플링제를 배합하고, 혼련하여 제2 고무 배합물을 제조하고, 이어서 상기 제2 고무 배합물에 아연화 및 가황제를 배합하여 혼련하는 방법, 또는 (b) (공)중합 고무에 실리카를 배합하고, 혼련하여 제1 고무 배합물을 제조하며, 그 후 상기 제1 고무 배합물에 실란 커플링제를 배합하여 혼련하고, 추가로 아연화를 배합하고 혼련을 계속하여 제2 고무 배합물을 제조하며, 이어서 상기 제2 고무 배합물에 가황제를 배합하여 혼련하는 방법을 들 수 있다.
- [0171] 상기 혼련 방법에 따르면, (공)중합 고무와 실리카를 혼련할 때 실란 커플링제가 공존하지 않기 때문에 혼련 온도를 170 내지 180 ℃ 정도까지 높일 수 있으며, 본 발명의 (공)중합 고무와 실리카의 반응성이 높아지기 때문에 성능이 향상된다.
- [0172] 또한, 본 발명의 고무 조성물에는, 가황제를 전체 고무 성분 100 중량부에 대하여 바람직하게는 0.5 내지 10 중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 6 중량부의 범위에서 사용할 수 있다.
- [0173] 가황제로서는 대표적으로 황을 들 수 있고, 이외에 황 함유 화합물 및 과산화물 등을 들 수도 있다.
- [0174] 또한, 가황제와 병용하여 술펜아미드계, 구아니딘계 및 티우람계 등의 가황 촉진제를 필요에 따른 양으로 사용할 수 있다. 또한, 아연화, 가황 보조제, 노화 방지제 및 가공 보조제 등을 필요에 따른 양으로 사용할 수 있다.
- [0175] 또한, 본 발명의 (공)중합 고무를 사용하여 얻어지는 고무 조성물의 각종 배합제는 특별히 한정되지 않지만, 혼련시의 가공성 개량 또는 웨트 스키드 특성, 저히스테리시스 손실성 및 내마모성의 균형을 더욱 향상시키는 목적으로, 다른 신전유나 통상적인 고무 조성물에 배합되는 가황제, 가황 촉진제, 아연화, 노화 방지제, 스코치 방지제, 점착 부여제(tackifier) 및 다른 충전제 등의 각종 배합제 이외에, 하기 상용화제를 혼련시에 첨가할 수 있다.
- [0176] 바람직한 상용화제는 에폭시기 함유 화합물, 카르복실산 화합물, 카르복실산에스테르 화합물, 케톤 화합물, 에테르 화합물, 알데히드 화합물, 수산기 함유 화합물 및 아미노기 함유 화합물로부터 선택되는 유기 화합물이거나, 또는 알콕시실란 화합물, 실록산 화합물 및 아미노실란 화합물로부터 선택되는 실리콘 화합물이다.

- [0177] 상용화제의 유기 화합물의 구체예로서, 하기의 화합물을 들 수 있다.
- [0178] 에폭시기 함유 화합물: 부틸글리시딜에테르, 디글리시딜에테르, 산화프로필렌, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 에폭시 수지, 에폭시화 대두유 및 에폭시화지방산 에스테르 등.
- [0179] 카르복실산 화합물: 아디프산, 옥틸산 및 메타크릴산 등.
- [0180] 카르복실산에스테르 화합물: 아크릴산에스테르, 아크릴산디에틸렌, 메타크릴산에틸, 오르토아세트산에스테르, 아세토아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산이소프로필, 디메틸카르보네이트, p-히드록시페닐아세트산, 폴리에스테르계 가소제 및 스테아르산계 가소제 등.
- [0181] 케톤 화합물: 메틸시클로헥사논 및 아세틸아세톤 등.
- [0182] 에테르 화합물: 이소프로필에테르 및 디부틸에테르 등.
- [0183] 알데히드 화합물: 운데실렌알데히드, 데실알데히드, 바닐린, 3,4-디메톡시벤즈알데히드 및 쿠민알데히드 등.
- [0184] 아미노기 함유 화합물: n-프로필아민, 이소프로필아민, 디-n-프로필아민, 디이소프로필아민, 트리에틸아민, 3-에톡시프로필아민, n-헥실아민, n-옥틸아민, 2-에틸헥실아민, 이소프로판올아민, 에틸렌디아민, N-에틸에틸렌디아민, 에틸렌이민, 헥사메틸렌디아민, 3-라우릴옥시프로필아민, 아미노페놀, 아닐린, 3-이소프로폭시아닐린, 페닐렌디아민, 아미노피리딘, N-메틸디에탄올아민, N-메틸에탄올아민, 3-아미노-1-프로판올, 염산에틸아민 및 염산-n-부틸아민 등.
- [0185] 수산기 함유 화합물: 이소프로필알코올, 부탄올, 옥탄올, 옥탄디올, 에틸렌글리콜, 메틸시클로헥산올, 2-머캅토에탄올, 3-메틸-3-메톡시-1-부탄올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1-옥타데칸올, 디에틸렌글리콜, 부틸렌글리콜, 디부틸렌글리콜 및 트리에틸렌글리콜 등.
- [0186] 이 중에서도 에폭시기 함유 화합물, 아미노기 함유 화합물 및 수산기 함유 화합물이 바람직하다.
- [0187] 상용화제의 실리콘 화합물의 구체예로서는,
- [0188] 알콕시실란 화합물: 트리메틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리페톡시실란, 테트라에톡시실란, 메틸디에톡시실란 및 비닐트리메톡시실란 등,
- [0189] 실록산 화합물: 디메틸실록산 올리고머, 실리콘 오일, 아미노 변성 실리콘 오일, 에폭시 변성 실리콘 오일, 카르복실 변성 실리콘 오일, 폴리에테르 변성 실리콘 오일, 알킬 변성 실리콘 오일, 고급 지방산 에스테르 변성 실리콘 오일, 고급 알콕시 변성 실리콘 오일 및 고급 지방산 함유 실리콘 오일 등,
- [0190] 아미노실란 화합물: 헥사메틸디실라잔, 노나메틸트리실라잔, 아닐리노트리메틸실란, 비스(디메틸아미노)디메틸실란, 비스(디에틸아미노)디메틸실란 및 트리에틸아미노실란 등이 있고, 이 중에서도 실라잔 화합물 및 비스(디메틸아미노)디메틸실란이 바람직하다.

실시예

- [0191] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예에 의해 제한되지 않는다.
- [0192] 또한, 실시예 중의 각종 측정은 하기의 방법에 의거하였다.
- [0193] (1) 결합 스티렌 함유량
- [0194] 270 MHz ¹H-NMR로 측정하였다.
- [0195] (2) 공액 디올레핀 부분의 비닐 함유량
- [0196] 270 MHz ¹HH-NMR로 측정하였다.
- [0197] (3) 중량 평균 분자량
- [0198] 겔 투과 크로마토그래피(GPC)(도소사 제조, HLC-8120 GPC)를 사용하여, 폴리스티렌 환산으로 측정하였다.
- [0199] (4) 무니 점도(ML₁₊₄, 100 °C)

- [0200] JIS K6300에 따라, L 로터, 예열 1 분, 로터 작동 시간 4 분, 온도 100 °C에서 측정하였다.
- [0201] (5) 특정 결합 함유량(mmol/kg)
- [0202] 적외 흡수 스펙트럼에 의해, 특정 결합의 C=O 신축 진동에 기인하는 1650 cm^{-1} 의 흡수량으로부터 측정하였다.
- [0203] (6) 알콕시실릴기 함유량(mmol/kg)
- [0204] 적외 흡수 스펙트럼에 의해, Si-C 결합에 기인하는 1160 cm^{-1} 의 흡수량으로부터 측정하였다.
- [0205] (7) 가황 고무의 물성 평가
- [0206] 공중합 고무를 사용하여 하기 표 2에 나타내는 배합 처방에 따라, 250 cc 라보 플라스토밀로 혼련한 후, 145 °C에서 소정 시간 동안 가황을 행한 가황 고무를 사용하여 하기 (가) 내지 (라)의 각종 측정을 행하였다.
- [0207] (가) 가공성: 혼련 후의 댄프 고무의 결과 및 광택의 외관을 육안으로 검사하여 평가하였다.
- [0208] (나) 인장 강도(300 % 모듈러스):
- [0209] JIS K6301에 따라 측정하였다.
- [0210] 지수로 표시하며, 수치가 클수록 인장 강도가 크고 양호하다.
- [0211] (다) $\tan \delta$ (50 °C), $\tan \delta$ (0 °C):
- [0212] $\tan \delta$ (50 °C)는, 미국 레오메트릭스사 제조의 동적 분광계를 사용하여 인장 동적 변형 1 %, 주파수 10 Hz, 50 °C의 조건으로 측정하였다. 지수로 표시하며, 수치가 클수록 회전 저항이 작고 양호하다. 또한, $\tan \delta$ (0 °C)는, 동일한 기기를 사용하여 인장 동적 변형 0.1 %, 주파수 10 Hz, 0 °C로 측정하였다. 지수로 표시하며, 수치가 클수록 웨트 스키드 저항성이 크고 양호하다.
- [0213] (라) 램본 마모 지수(내마모성):
- [0214] 램본형 마모 시험기를 사용하여 슬립률 25 %의 마모량으로 나타내고, 측정 온도는 실온으로 하였다. 지수가 클수록 내마모성이 양호하다.
- [0215] 실시예 1, 5, 9(공중합 고무 A의 합성 및 그의 평가)
- [0216] 질소 치환된 내용적 5 l의 오토클레이브 반응기에 시클로헥산 2,750 g, 테트라히드로푸란 41.3 g, 스티렌 125 g, 1,3-부타디엔 365 g을 주입하였다. 반응기 내용물의 온도를 10 °C로 조정된 후, n-부틸리튬 325 mg을 첨가하여 중합을 개시하였다. 중합은 단일 조건으로 실시하였으며, 최고 온도는 85 °C에 도달하였다.
- [0217] 중합 전환률이 99 %에 도달한 시점에 1,3-부타디엔 10 g을 첨가하고, 추가로 5 분간 중합시킨 후, 폴리메틸렌폴리페닐폴리이소시아네이트를 1,285 mg 첨가하여, 1단계의 변성 반응을 15 분간 행하였다. 그 후, 3-아미노프로필트리메톡시실란을 2,750 mg 첨가하여 2단계의 변성 반응을 15 분간 행하였다. 이어서, 축합 촉진제로서 비스-(2-에틸헥사노에이트)주석을 6,200 mg 첨가하여, 15 분간 반응시켰다.
- [0218] 마지막으로 반응 후의 중합체 용액에, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸을 첨가하였다.
- [0219] 이어서, 스템 스트립핑에 의해 탈용매를 행하고, 110 °C로 온도 조절된 열 물에 의해 고무를 건조하여, 생고무를 얻었다. 이 생고무를 공중합 고무 A로 하였다. 얻어진 공중합 고무 A의 조성 및 물성을 하기 표 1에 나타냈다.
- [0220] 공중합 고무 A를 사용하여 하기 표 2에 나타낸 배합 처방 I, II에 의해 제조한 배합 고무를 가황하고, 물성 평가를 행하였다. 그 결과를 하기 표 3 및 표 4에 실시예 5 및 9로서 나타냈다.
- [0221] 실시예 2, 6, 10(공중합 고무 B의 합성 및 그의 평가)
- [0222] 실시예 1에서 비스-(2-에틸헥사노에이트)주석을 첨가하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 공중합 고무 B를 얻었다. 얻어진 공중합 고무 B의 조성 및 물성을 표 1에 나타냈다.
- [0223] 공중합 고무 B를 사용하여 표 2에 나타낸 배합 처방 I, II에 의해 제조한 배합 고무를 가황하고, 물성 평가를 행하였다. 그 결과를 표 3 및 표 4에서 실시예 6 및 10으로서 나타냈다.
- [0224] 실시예 3, 7, 11(공중합 고무 C의 합성 및 그의 평가)

- [0225] 실시예 1에서 폴리메틸렌폴리페닐폴리이소시아네이트의 첨가량을 표 1에 나타난 양으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 공중합 고무 C를 얻었다. 얻어진 공중합 고무 C의 조성 및 물성을 표 1에 나타냈다.
- [0226] 공중합 고무 C를 사용하여 표 2에 나타난 배합 처방 I, II에 의해 제조한 배합 고무를 가황하고, 물성 평가를 행하였다. 그 결과를 표 3 및 표 4에서 실시예 7 및 11로서 나타냈다.
- [0227] 실시예 4, 8, 12(공중합 고무 D의 합성 및 그의 평가)
- [0228] 실시예 3에서 촉합 촉진제를 테트라-sec-부톡시티탄으로 변경한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 공중합 고무 D를 얻었다. 얻어진 공중합 고무 D의 조성 및 물성을 표 1에 나타냈다.
- [0229] 공중합 고무 D를 사용하여 표 2에 나타난 배합 처방 I, II에 의해 제조한 배합 고무를 가황하고, 물성 평가를 행하였다. 그 결과를 표 3 및 표 4에서 실시예 8 및 12로서 나타냈다.
- [0230] 비교예 1 내지 15(공중합 고무 E 내지 I의 합성 및 그의 평가)
- [0231] 실시예 1에서 중합 처방을 표 1에 나타난 것으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 공중합 고무 E, F, G, H 및 I를 얻었다. 얻어진 공중합 고무의 조성 및 물성을 표 1에 나타냈다.
- [0232] 공중합 고무 E 내지 I를 사용하여 표 2에 나타난 배합 처방 I, II에 의해 제조한 배합 고무를 가황하고, 물성 평가를 행하였다. 그 결과를 표 3 및 표 4에서 비교예 6 내지 15로서 나타냈다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
공중합 고무									
중합 처방									
용매: 시클로헥산 (g)	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750
비닐 함량 조정제									
: 테트라히드로푸란 (g)	41.3	41.3	41.3	41.3	41.3	41.3	41.3	41.3	41.3
중합 단량체									
: 스티렌 (g)	125	125	125	125	125	125	125	125	125
: 부타디엔 (g)	375	375	375	375	375	375	375	375	375
중합 개시제									
: n-부틸리튬 (mg)	325	325	325	325	325	325	325	325	325
첨가제									
:NDI *1 (mg)	1285	1285	1752	1752		1285	1285	1285	
:N-Si *2 (mg)	2750	2750	2750	2750					
:SnCl4 (mg)					195				
:ROH *3 (mg)							1550		
:N-R *4 (mg)								1415	
:SiOR *5 (mg)									1270
:BEHAT *6 (mg)	6200		6200						
:TBO T *7 (mg)				4350					
신전유									
: 신전유량 (g)									187.5
공중합 고무의 성질									
결합 스티렌량 (중량%)	25	25	25	25	25	25	25	25	25
비닐 함량 (%)	55	56	56	56	55	55	55	56	55
중합 평균 분자량 (만)	62	45	57	64	62	81	49	47	32
무니 점도	74	42	86	75	70	79	44	42	46
특정 결합 함유량 (mmol/kg)	9.2	10.2	15.1	15.4	-	-	-	-	-
알콕시실릴기 함유량 (mmol/kg)	10.4	15.3	11.2	11.4	-	-	-	-	3.6

- [0233]
- [0234] *1; 폴리메틸렌폴리페닐폴리이소시아네이트(다우·폴리우레탄 닛본사 제조)
- [0235] *2; 3-아미노프로필트리메톡시실란(도쿄 가세이 고교사 제조)
- [0236] *3; 2-에틸헥사놀(와코 준야꾸 고교사 제조)
- [0237] *4; 2-에틸헥실아민(와코 준야꾸 고교사 제조)
- [0238] *5; 메틸트리페녹시실란(도쿄 가세이 고교사 제조)
- [0239] *6; 비스-(2-에틸헥사노에이트)주석(와코 준야꾸 고교사 제조)
- [0240] *7; 테트라부톡시티탄(도쿄 가세이 고교사 제조)

표 2

배합 처방 (phr)	I	II
공중합 고무 *1)	70	100
신전유 *2)	37.5	37.5
부타디엔 고무 *3)	30	
카본블랙 *4)	5.6	70
실리카 *5)	70	
실란 커플링제 *6)	5.6	
스테아르산	2.0	2.0
노화 방지제 *7)	1.0	1.0
산화아연	3.0	3.0
가황 촉진제 NS *8)		1.0
가황 촉진제 CZ *9)	1.5	
가황 촉진제 D *10)	1.0	0.5
황	1.5	1.5

[0241]

[0242] *1) 미리 유전된 공중합 고무를 사용할 때에는, 상기 유전 공중합 고무로부터 신전유 성분을 제거한 고무 부분만의 양을 나타낸다.

[0243] *2) 후지 고산사 제조 아로맥스 #3

[0244] 미리 유전된 공중합 고무를 사용할 때에는, 상기 유전 공중합 고무 중에 포함되는 신전유량과 혼련시에 추가로 첨가되는 신전유량의 합계량을 나타낸다.

[0245] *3) JSR사 제조 BR01

[0246] *4) 미쯔비시 가가꾸사 제조 다이아블랙 N339

[0247] *5) 닛본 실리카 고교사 제조 니프실 AQ

[0248] *6) 테구사사 제조 Si69

[0249] *7) 오우찌 신키포 가가꾸 고교사 제조 노크랙 810NA

[0250] *8) 오우찌 신키포 가가꾸 고교사 제조 노크셀러 NS-F

[0251] *9) 오우찌 신키포 가가꾸 고교사 제조 노크셀러 CZ

[0252] *10) 오우찌 신키포 가가꾸 고교사 제조 노크셀러 D

표 3

	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10
공중합 고무	A	B	C	D	E	F	G	H	I
배합 처방	I	I	I	I	I	I	I	I	I
가황물성	○	○	○	○	○	○	○	○	○
가공성									
인장 강도 (지수)	105	105	106	106	100	104	104	103	104
tanδ@0°C (지수)	107	103	108	109	100	101	102	102	103
tanδ@50°C (지수)	123	115	128	130	100	105	105	104	108
내마모성 (지수)	116	116	117	117	100	109	110	110	108

[0253]

표 4

	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	비교예 11	비교예 12	비교예 13	비교예 14	비교예 15
공중합 고무	A	B	C	D	E	F	G	H	I
배합 처방	II	II	II	II	II	II	II	II	II
가황물성	○	○	○	○	○	○	○	○	○
가공성									
인장 강도 (지수)	103	103	104	105	100	103	103	102	103
tanδ@0°C (지수)	107	107	108	109	100	106	105	105	107
tanδ@50°C (지수)	115	115	117	120	100	108	109	109	106
내마모성 (지수)	109	108	110	111	100	108	108	107	105

[0254]

[0255] 상기 표 1, 표 2, 표 3 및 표 4의 결과로부터, 이하의 것을 알 수 있다. 표 3의 고실리카 충전 배합(배합 처방 I)의 평가 결과로부터, 본 발명과 같은 공액 디올레핀 공중합 고무 중에 요소 결합과 알콕시실릴기를 동시

에 갖는 공액 디올레핀 공중합 고무 A, B, C 및 D를 사용한 실시예 5 내지 8의 경우, 양호한 가공성을 가지며, 파괴 강도 및 웨트 스키드 특성(0 °C에서의 $\tan \delta$)을 손상시키지 않고, 저히스테리시스 손실성(50 °C에서의 $\tan \delta$) 및 내마모성이 동시에 고수준으로 균형이 유지되어 있다. 이것은 표 4의 카본 블랙 배합(배합 처방 II)(실시예 9 내지 12)도 마찬가지이다. 이 중에서도 고실리카 충전 배합(배합 처방 I)에 의한 공액 디올레핀 공중합 고무 D를 사용한 실시예 8은, 본 발명의 공액 디올레핀 공중합 고무가 가공성, 파괴 강도, 웨트 스키드 특성 및 내마모성을 손상시키지 않고, 저히스테리시스 손실성을 개량한다는 것을 한층 더 현저하게 알 수 있다.

[0256] 한편, 이소시아네이트기만을 갖는 공액 디올레핀 공중합 고무 F 또는 알콕시실릴기만을 갖는 공액 디올레핀 공중합 고무 I를 사용한 비교예 7, 10, 12 및 15의 경우, 다양한 물성의 개량 효과가 작다. 또한, 공액 디올레핀 공중합 고무 중에 아미드 결합 또는 요소 결합을 단독으로 갖는 공액 디올레핀 공중합 고무 G 및 H를 사용한 비교예 8, 9, 13 및 14도, 본 발명의 공액 디올레핀 공중합 고무에서의 다양한 물성의 개량은 불가능하다.

산업상 이용 가능성

[0257] 본 발명에 의해 얻어지는 공액 디올레핀 (공)중합 고무는 가공성이 우수하함과 동시에, 가황 처리를 실시하여 가황 고무로 했을 때, 웨트 스키드 특성, 저히스테리시스 손실성, 내마모성 및 파괴 강도의 균형이 우수하기 때문에, 저연비용 타이어, 대형 타이어 및 고성능 타이어의 트레드용 재료로서 유용하다.