



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0126994
(43) 공개일자 2016년11월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08J 3/22 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
 C08K 3/36 (2006.01) C08K 7/02 (2006.01)
 C08L 21/00 (2006.01) C08L 23/28 (2006.01)
 C08L 7/00 (2006.01) C08L 7/02 (2006.01)
 C08L 77/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 C08J 3/22 (2013.01)
 C08K 3/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7022961
 (22) 출원일자(국제) 2015년02월25일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년08월23일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2015/017509
 (87) 국제공개번호 WO 2015/130776
 국제공개일자 2015년09월03일
- (30) 우선권주장
 61/945,243 2014년02월27일 미국(US)
 62/025,222 2014년07월16일 미국(US)

- (71) 출원인
 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
 미국 19805 텔라웨어주 월밍تون 피.오. 박스 2915
 센터 로드 974 체스트넛 런 플라자
- (72) 발명자
 티슬리, 마크 에프.
 미국 19350 펜실베이니아주 란덴버그 에덴 로드
 118
 다우니, 제프리 에스.
 캐나다 온타리오주 1에이치0 온타리오 배터시 래리
 요크 로드 4491
 라젠드란, 고빈다사미 파라마시밤
 미국 19061 펜실베이니아주 가넷 벨리 사이더밀
 코트 6
- (74) 대리인
 양영준, 심미성

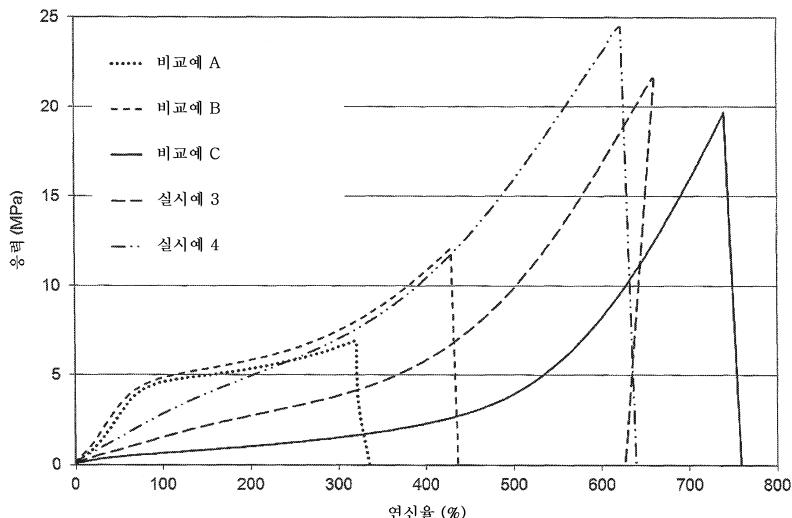
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 마이크로펄프-탄성중합체 마스터배치 및 그에 기초한 배합물

(57) 요약

탄성중합체 및 탄성중합체 100부당 20 내지 100부의 섬유질 마이크로펄프의 마스터배치 조성물로서, 마이크로펄프는 레이저 회절에 의해 측정할 때 부피 가중 평균 섬유 길이가 20 내지 200 마이크로미터인 섬유를 갖고, 핵자기 공명에 의해 측정할 때 상대 비표면적이 30 내지 600 제곱미터/그램이고, 방향족 폴리아미드, 방향족 코폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴 및 폴리아졸로 이루어진 군으로부터 선택되는 섬유를 갖는, 마스터배치 조성물.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 3/36 (2013.01)
C08K 7/02 (2013.01)
C08L 21/00 (2013.01)
C08L 23/28 (2013.01)
C08L 7/00 (2013.01)
C08L 7/02 (2013.01)
C08L 77/00 (2013.01)
C08J 2307/00 (2013.01)
C08J 2309/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

탄성중합체 및 탄성중합체 100부당 20 내지 100부의 섬유질 마이크로펄프(micropulp)를 포함하는 마스터배치(masterbatch) 조성물로서, 마이크로펄프는

- (i) 레이저 회절에 의해 측정할 때 부피 가중 평균 섬유 길이가 20 내지 200 마이크로미터인 섬유를 포함하고,
- (ii) 핵 자기 공명에 의해 측정할 때 상대 비표면적은 30 내지 600 제곱미터/그램이고,
- (iii) 방향족 폴리아미드, 방향족 코폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴 및 폴리아졸로 이루어진 군으로부터 선택되는 섬유를 포함하는, 마스터배치 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 마이크로펄프의 상태 비표면적은 40 내지 250 제곱미터/그램인, 마스터배치 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 섬유는 부피 평균 섬유 길이가 20 내지 100 마이크로미터인, 마스터배치 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 방향족 폴리아미드는 파라-아라미드인, 마스터배치 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 탄성중합체는 천연 고무, 합성 천연 고무 및 합성 고무로 이루어진 군으로부터 선택되는, 마스터배치 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 탄성중합체는 카본 블랙 또는 실리카를 추가로 포함하는, 마스터배치 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 마이크로펄프는 비건조(never-dried) 마이크로펄프인, 마스터배치 조성물.

청구항 8

제2항에 있어서, 마이크로펄프의 상태 비표면적은 250 내지 500 제곱미터/그램인, 마스터배치 조성물.

청구항 9

제3항에 있어서, 섬유는 부피 가중 평균 섬유 길이가 40 내지 100 마이크로미터인, 마스터배치 조성물.

청구항 10

제5항에 있어서, 합성 고무는 폴리클로로프렌, 황-개질된 클로로프렌, 탄화수소 고무, 부타다이엔-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌 부타다이엔 고무, 클로로설폰화 폴리에틸렌, 폴루오로탄성중합체, 폴리부타다이엔 고무, 폴리아이소프렌 고무, 부틸 고무 또는 할로부틸 고무, 에틸렌/프로필렌 다이엔 고무, 니트릴 고무, 및 에틸렌-아크릴 고무로 이루어진 군으로부터 선택되는, 마스터배치 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 가황성 탄성중합체 화합물로 전환되는 경우에 마스터배치 조성물은 이어서 가황되고, 가황된 탄성중합체 화합물은 인장 시험 시에 확인한 항복점이 부재하는 응력-변형 곡선을 나타내는, 마스터배치

조성물.

청구항 12

제1항의 조성물을 포함하는, 가황성 탄성중합체 화합물.

청구항 13

제12항에 있어서, 섬유질 마이크로펄프는 탄성중합체 100부당 0.5 내지 10부로 포함되는, 마스터배치 조성물.

청구항 14

섬유질 마이크로펄프를 포함하는 가황된 물품으로서, 마이크로펄프는

- (i) 레이저 회절에 의해 측정할 때 부피 평균 섬유 길이가 20 내지 200 마이크로미터인 섬유를 포함하고,
- (ii) 핵 자기 공명에 의해 측정할 때 상대 비표면적이 30 내지 600 제곱미터/그램이고,
- (iii) 방향족 폴리아미드, 방향족 코폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴 또는 폴리아졸로 이루어진 군으로부터 선택되는 섬유를 포함하는, 가황된 물품.

청구항 15

제4항에 있어서, 섬유는 97 내지 70%의 파라-아라미드 및 첨가제로서의 3 내지 30%의 중합체 재료를 포함하는, 마스터배치 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서, 중합체 재료는 폴리비닐피롤리돈, 지환족 폴리아미드, 지방족 폴리아미드, 및 폴리(m -페닐렌 아이소프탈아미드)로 이루어진 군으로부터 선택되는, 마스터배치 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 탄성중합체 및 섬유질 마이크로펄프(micropulp)를 포함하는 마스터배치(masterbatch)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

파라-아라미드 펄프, 예를 들어 케블라(Kevlar)(등록상표) 펄프는, 앤(yarn)을 스테이플(staple)로 쪐핑(chopping)하고, 이어서 물 중에서 기계적으로 마모시켜 섬유를 부분적으로 분쇄(shatter)함으로써 앤으로부터 제조되는 피브릴화 섬유 제품이다. 이는 표면적의 큰 증가로 이어지는데, 그 이유는 직경이 0.1 마이크로미터(μm)만큼 작은 피브릴이 전형적으로 직경이 12 마이크로미터인 주 섬유(main fiber)의 표면에 부착되기 때문이다. 케블라(등록상표) 펄프는, 상이한 매트릭스 중에 고도로 분산성인 경우, 피브릴화된 구조체가 붕괴되는 것을 방지하도록 촉촉하게 유지되어야만 한다. 미국 특허 제5,084,136호 및 제5,171,402호는 그러한 파라-아라미드 펄프를 기재한다. 파라-아라미드 섬유 제품은 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. Du Pont de Nemours and Company)(듀폰)로부터 등록상표 케블라(등록상표)로 입수 가능하다.

[0003]

이러한 펄프는, 예를 들어, 충전제로서 탄성중합체 배합물에서 사용되어 그의 인장 특성을 변경시킨다. 최대 응용은 타이어 보강재용 천연 고무에서이다. 촉촉한 펄프를 물 중에 분산시키고 탄성중합체 라텍스와 혼합하고, 이어서 응고(coagulate)시켜 농축된 마스터배치를 제공한다. 파라-아라미드 섬유질 펄프 및 탄성중합체를 포함하는 예시적인 마스터배치는 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 듀폰 케블라(등록상표) 엔지니어드 탄성중합체(Engineered Elastomer) (EE)로 구매 가능하다. 케블라(등록상표) EE 마스터배치는, 별크 탄성중합체 내로 배합되어 원하는 수준의 펄프 개질을 제공할 수 있는 고도로 분산된 상태의 펄프를 함유한다. 케블라(등록상표) EE의 적합한 머지(merge)는 1F722, 1F724, 1F723, 1F735, 1F1234, 1F819, 1F770, 및 F1598이다.

[0004]

타이어 보강재에서, 다양한 고무 성분은 상이한 수준의 변형을 겪는다. 현재, 케블라(등록상표) EE는 더 낮은 수준의 변형에 노출되는 그러한 성분에 제한된다. 케블라(등록상표) EE-고무 배합물은 전형적으로 확연한 항복 점을 갖는 니트 고무(neat rubber)보다 더 높은 초기 탄성률(modulus)을 나타낸다. 이와 관련하여, 용어 "항복

점"은 약 20 내지 100% 변형률의 범위에 걸쳐 측정된 응력에서의 불연속점(discontinuity)을 말하는데, 여기서 인장 곡선의 기울기가 급격히 감소되며, 몇몇 경우에는 평탄부에 근접하도록 감소된다. 이러한 항복점은 섬유와 고무 사이의 접착성 손실과 연관되어 있다.

[0005] 카우사(Causa) 등의 미국 특허 제5,576,104호는 부분 배향 얀(partially oriented yarn; POY)이, 단섬유로 가공되고 섬유 보강재로서 탄성중합체 중에 사용될 때, 탄성중합체에서 감소된 크랙 전파(crack propagation)를 나타낸다는 것이 어떻게 밝혀졌는지에 대해 기술한다. POY 보강된 탄성중합체는 코드(cord) 보강된 성분을 대체하도록 타이어에 사용될 수 있으며, 예를 들어, 타이어의 트레드 베이스(tread base)에 사용되어 오버레이 플레이(overlay ply)에 대한 필요성을 없앨 수 있다. 일 실시 형태에서, 섬유 보강된 탄성중합체의 특성은 부분 배향 섬유와 피브릴화 펄프 섬유, 예를 들어 펄프화된 고탄성을 강성 로드 액정 섬유의 혼합물을 섬유 보강재로서 사용함으로써 최적화될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0006] 레비트(Levit)의 미국 특허 제8,211,272호는, 예를 들어 마찰 재료, 유체 밀봉 재료, 및 종이를 포함하는 제품에서 보강 재료로서 사용하기 위한 메타-아라미드 피브리드(fibrid)를 포함하는 파라-아라미드 펄프를 개시한다. 이 발명은 추가로 그러한 펄프의 제조 방법에 관한 것이다.

[0007] 벤코(Benko)의 미국 특허 출원 공개 제2001/0006086호는 성분들 중에도 아라미드 펄프 및 탄성중합체를 포함하는, 타이어에 사용하기 위한 탄성중합체 제형을 교시한다.

[0008] 켈리(Kelly)의 미국 특허 출원 공개 제2003/0114641 A1호는 코팅 조성물에서 틱소트로프(thixotrope) 및 보강 재료로서 사용하기 위한, 파라-아라미드 섬유 및 펄프로부터 제조되는 마이크로펄프를 개시한다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 천연 고무 중 펄프 및 마이크로펄프에 대한 대표적인 응력/퍼센트 연신율 곡선의 그래프이다.

도 2는 합성 고무 중 펄프 및 마이크로펄프에 대한 대표적인 응력/퍼센트 연신율 곡선의 그래프이다.

도 3은 합성 고무 중 PVP를 함유하는 펄프 및 마이크로펄프에 대한 대표적인 응력/퍼센트 연신율 곡선의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 타이어 구성요소 및 다른 고무 상품이 더 높은 수준의 응력 또는 변형을 겪을 수 있게 하면서 이들을 보강할 수 있는 펄프가 필요하다. 본 출원인은 앞으로 기재될 마이크로펄프를 함유하는 마스터배치가 종래 기술의 캐블라(등록상표) EE-고무 배합물에 대해서보다 놀랍도록 더 높은 수준의 변형에 대해 가황된 고무 배합물에서의 전례 없는 보강을 제공함을 예기치 않게 알아내었다. 전형적으로, 마이크로펄프-고무 배합물은 종래 기술의 캐블라(등록상표) EE-고무 배합물의 특징적인 항복점이 없이 가황된 니트 고무 배합물보다 더 높은 초기 탄성률을 나타낸다.

마스터배치

[0012] 본 발명의 마스터배치 조성물은 탄성중합체 및 탄성중합체 100부당 1 내지 100부의 섬유질 마이크로펄프를 포함한다.

마이크로펄프

[0014] 마이크로펄프는 레이저 회절에 의해 측정할 때 부피 가중 평균 섬유 길이가 20 내지 200 마이크로미터인 섬유를 포함하며, 핵 자기 공명에 의해 측정할 때 상대 비표면적이 30 내지 600 제곱미터/그램, 바람직하게는 40 내지 500 제곱미터/그램이다. 일부 실시 형태에서, 마이크로펄프의 상대 비표면적은 40 내지 250 제곱미터/그램, 바람직하게는 50 내지 150 제곱미터/그램이다. 또 다른 실시 형태에서, 상대 비표면적은 250 내지 500 제곱미터/그램, 바람직하게는 300 내지 400 제곱미터/그램이다.

[0015] 바람직하게는, 마이크로펄프 섬유는 부피 가중 평균 섬유 길이가 20 내지 100 마이크로미터, 더욱 바람직하게는 40 내지 100 마이크로미터이다. 일부 실시 형태에서, 펄프는 비건조(never-dried) 마이크로펄프이며, 이는 물로 포화되고 건조되지 않은 습윤 애즈-스핀 섬유(as-spun fiber)로부터 제조된다.

섬유

[0017] 마이크로펄프는 섬유를 스테이플 또는 플록(floc)으로 죄평하고 이어서 물 중에서 습윤 밀링하여 그의 구성 피

브릴로 완전히 분쇄함으로써 섬유로부터 제조된다. 선택적으로, 습윤 밀링 공정에 도움이 되도록 스테이플 또는 폴록을 먼저 펠프로 전환할 수 있다. 섬유는 연속 필라멘트의 형태이다. 본 명세서에서의 목적상, 용어 "필라멘트"는 그의 길이에 수직인 그의 단면 영역을 가로지르는 폭에 대한 길이의 비가 큰, 비교적 가요성이며 거시적으로 균질한 물체(body)로서 정의된다. 필라멘트 단면은 임의의 형상일 수 있지만, 전형적으로는 원형 또는 콩 형상(bean shaped)이다. 패키지 내의 보빈(bobbin) 상으로 방사된 멀티필라멘트 양은 복수의 연속적인 필라멘트를 포함한다. 본 발명과 관련하여, 용어 필라멘트 및 섬유는 상호 교환가능하게 사용될 수 있다. 섬유질 재료의 다른 적합한 형태는 스테이플 스핀 양, 부직 천, 또는 측정된 양 스트랜드(strand)이다. 복수의 필라멘트 또는 양을 조합하여 코드를 형성할 수 있다. 이들 용어는 텍스타일 섬유 기술 분야에 잘 알려져 있다.

[0018] 마이크로펠프의 섬유는 방향족 폴리아미드, 방향족 코폴리아미드, 폴리아졸, 또는 폴리아크릴로니트릴일 수 있다.

[0019] 바람직한 방향족 폴리아미드는 파라-아라미드인데, 뛰어난 인장 강도 및 탄성률을 갖는 덕분이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "파라-아라미드 필라멘트"는 파라-아라미드 중합체로 제조된 필라멘트를 의미한다. 용어 "아라미드"는 아미드(-CONH-) 결합의 85% 이상이 2개의 방향족 고리에 직접 부착된 폴리아미드를 의미한다. 적합한 파라-아라미드 섬유 및 그의 특성이 문헌[Man-Made Fibres - Science and Technology, Volume 2, in the section titled Fibre-Forming Aromatic Polyamides, page 297, W. Black et al., Interscience Publishers, 1968]에 기재되어 있다. 아라미드 섬유 및 그의 제조가 또한 미국 특허 제3,767,756호; 제4,172,938호; 제3,869,429호; 제3,869,430호; 제3,819,587호; 제3,673,143호; 제3,354,127호; 및 제3,094,511호에 개시되어 있다. 파라-아라미드 섬유가 그의 피브릴성 모풀로지(fibrillar morphology)로 인해 펠프 및 마이크로펠프의 제조에 특히 적합하다.

[0020] 바람직한 파라-아라미드는 PPD-T라 불리는 폴리(p-페닐렌 테레프탈아미드)이다. PPD-T란, p-페닐렌 다이아민과 테레프탈로일 클로라이드의 몰-대-몰(mole-for-mole) 중합으로부터 생성되는 단일중합체, 및 또한, p-페닐렌 다이아민과 함께 소량의 다른 다이아민 및 테레프탈로일 클로라이드와 함께 소량의 다른 이산 클로라이드의 혼입으로부터 생성되는 공중합체를 의미한다. 대개, 다른 다이아민 및 다른 이산 클로라이드는, 다른 다이아민 및 이산 클로라이드가 중합 반응을 방해하는 반응성 기를 전혀 갖고 있지 않기만 한다면, p-페닐렌 다이아민 또는 테레프탈로일 클로라이드의 최대 약 10 몰%의 양, 또는 아마도 약간 더 많은 양으로 사용될 수 있다. 또한, PPD-T는, 예를 들어 2,6-나프탈로일 클로라이드 또는 클로로- 또는 다이클로로테레프탈로일 클로라이드 또는 3,4'-다이아미노다이페닐에테르와 같은 기타 방향족 다이아민 및 기타 방향족 이산 클로라이드의 혼입에서 생성되는 공중합체를 의미한다. 첨가제가 아라미드와 함께 사용될 수 있으며, 최대 10 중량% 또는 그 이상의 다른 중합체 재료가 아라미드와 블렌딩될 수 있음이 밝혀졌다. 아라미드의 다이아민 대신 10% 이상의 다른 다이아민을 갖거나 또는 아라미드의 이산 클로라이드 대신 10% 이상의 다른 이산 클로라이드를 갖는 공중합체가 사용될 수 있다.

[0021] 첨가제로서 중합체 재료를 함유하는 파라-아라미드 섬유는 보통 황산 중의 용액의 2가지 성분의 블렌드로부터 방사되며, 따라서 중합체 재료는, 그러한 경우에, 황산 중에서 용해성이며 안정하여야 한다. 파라-아라미드와 블렌딩될 수 있는 중합체 재료의 예에는 폴리(1-비닐-2-피롤리돈) 및 공중합체, 지환족 폴리아미드 및 지방족 폴리아미드, 예를 들어 나일론 6 및 나일론 66, 메타-아라미드, 예를 들어 폴리(*m*-페닐렌 아이소프탈아미드) 및 공중합체 등이 포함된다. 2-성분 섬유는 97 내지 70%, 바람직하게는 90 내지 80%의 파라-아라미드 및 3 내지 30%, 바람직하게는 10 내지 20%의 중합체 재료를 함유할 수 있는데, 이때 중합체 재료는 연속 피브릴성 파라-아라미드 상을 분열시키는 개별적인 상으로 존재한다. 따라서, 중합체 재료는 파라-아라미드 피브릴의 형성을 촉진하는데, 중합체 재료는 본 발명을 위해 필요한 마이크로펠프를 생성하는 데 사용되는 고해(refining) 및 밀링 단계 동안 피브릴의 표면에 집중된다.

[0022] 다른 적합한 섬유는, 테레프탈로일 클로라이드 (TPA)와 50/50 몰 비의 p-페닐렌 다이아민 (PPD) 및 3,4'-다이아미노다이페닐 에테르 (DPE)의 반응에 의해 제조되는 것과 같은 방향족 코폴리아미드에 기초한 것이다. 또 다른 적합한 섬유는, 2가지 다이아민, 즉 p-페닐렌 다이아민 및 5-아미노-2-(*p*-아미노페닐) 벤즈이미다졸과 테레프탈산 또는 이러한 단량체의 무수불 또는 산 클로라이드 유도체의 중축합 반응에 의해 형성되는 것이다.

[0023] 중합체가 폴리아졸인 경우, 적합한 폴리아졸은 폴리벤즈아졸, 폴리페리다졸 및 폴리옥사다이아졸이다. 적합한 폴리아졸은 단일중합체, 및 또한 공중합체를 포함한다. 첨가제가 폴리아졸과 함께 사용될 수 있으며, 최대 10 중량%의 다른 중합체 재료가 폴리아졸과 블렌딩될 수 있다. 또한, 폴리아졸의 단량체 대신 10% 이상의 다른 단

량체를 갖는 공중합체가 사용될 수 있다. 적합한 폴리아졸 단일중합체 및 공중합체는 미국 특허 제4,533,693호 (울프(Wolfe) 등, 1985년 8월 6일자), 미국 특허 제4,703,103호 (울프 등, 1987년 10월 27일자), 미국 특허 제5,089,591호 (그레고리(Gregory) 등, 1992년 2월 18일자), 미국 특허 제4,772,678호 (시버트(Sybert) 등, 1988년 9월 20일자), 미국 특허 제4,847,350호 (해리스(Harris) 등, 1992년 8월 11일자), 및 미국 특허 제5,276,128호 (로젠버그(Rosenberg) 등, 1994년 1월 4일자)에 기재된 것들과 같은 공지의 절차에 의해 제조될 수 있다.

[0024] 바람직한 폴리벤즈아졸은 폴리이미다졸, 폴리벤조티아졸, 및 폴리벤즈옥사졸이다. 폴리벤즈아졸이 폴리이미다졸인 경우, 이는 바람직하게는 PBI라고 불리는 폴리[5,5'-바이-1H-벤즈이미다졸]-2,2'-다이일-1,3-페닐렌이다. 폴리벤즈아졸이 폴리벤조티아졸인 경우, 이는 바람직하게는 폴리벤조비스티아졸이며 더욱 바람직하게는 PBT라고 불리는 폴리(벤조[1,2-d:4,5-d']비스티아졸-2,6-다이일-1,4-페닐렌이다. 폴리벤즈아졸이 폴리벤즈옥사졸인 경우, 이는 바람직하게는 폴리벤조비스옥사졸이며 더욱 바람직하게는 PBO라고 불리는 폴리(벤조[1,2-d:5,4-d']비스옥사졸-2,6-다이일-1,4-페닐렌이다.

[0025] 바람직한 폴리피리다졸은 폴리(피리도비스이미다졸), 폴리(피리도비스티아졸), 및 폴리(피리도비스옥사졸)을 포함하는 강성 로드(rigid rod) 폴리피리도비스아졸이다. 바람직한 폴리(피리도비스아졸)은 PB라고 불리는 폴리(1,4-(2,5-다이하이드록시)페닐렌-2,6-피리도[2,3-d:5,6-d']비스이미다졸이다. 적합한 폴리피리도비스아졸은 미국 특허 제5,674,969호에 기재된 것과 같은 공지의 절차에 의해 제조될 수 있다.

[0026] 바람직한 폴리옥사다이아졸은, 커플링 작용기들 사이의 화학 단위의 몰 기준으로 50% 이상이 환형 방향족 또는 복소환식 방향족 고리 단위인 폴리옥사다이아졸 단일중합체 및 공중합체를 포함한다. 적합한 폴리옥사다이아졸은 상표명 아르셀론(Arselon)(등록상표)으로 입수 가능하다.

[0027] 거의 모든 폴리아크릴로니트릴 (PAN) 중합체는 주 성분으로 아크릴로니트릴을 갖는 단량체들의 혼합물로부터 제조되는 공중합체이다. 일부 제조 방법에서, 최대 10%의 소량의 다른 비닐 공단량체가 또한 사용된다. 자유 라디칼 중합뿐만 아니라, 음이온성 중합이 또한 PAN을 합성하는 데 사용될 수 있다. 텍스타일 용용을 위해서는, 40,000 내지 70,000의 범위의 분자량이 일반적이다.

[0028] 일반적으로 섬유는, 잘 알려져 있으며 미국 특허 제3,767,756호 또는 제4,340,559호에 기재되어 있는 바와 같은 에어 갭 방사(air gap spinning) 공정을 사용하여 방사된다. 섬유는 이방성 스펀 도프(anisotropic spin dope)로부터, 에어 갭을 통해, 수성 응고조(aqueous coagulating bath) 내로, 그리고 수성 행굼 및 세척을 통해 방사된다. 생성되는 애즈-스팬 섬유는 소위 "비건조"이며, 애즈-스팬 파라-아라미드 섬유에 대해 20 내지 400 중량%, 전형적으로 약 40 중량%의 물을 포함한다. 20% 미만의 수분으로 미리 건조된 섬유는 그의 분자 구조 및 피브릴성 모폴로지가 비가역적으로 붕괴되며 콤팩트한 섬유로 정렬되게 된다. 본 발명의 일부 실시 형태에서, 비건조 섬유는 더욱 습윤 가능하고, 더 큰 타공성을 제공하고, 펨프의 고해 및 마이크로펌프의 습윤 밀링 동안 더욱 용이하게 피브릴화되기 때문에 유리하다. 사용될 비건조 섬유는 부분적으로 건조될 수 있지만, 새로 방사되어 20% 미만의 수분으로 건조되지 않았다는 것이 중요하다.

탄성중합체

[0030] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "고무" 및 "탄성중합체"는 달리 규정되지 않는다면 상호 교환 가능하게 사용될 수 있다. 용어 "고무 조성물", "배합된 고무" 및 "고무 배합물"은 "다양한 성분들 및 재료들과 블렌딩 또는 혼합된 고무"를 지칭하기 위해 상호 교환 가능하게 사용될 수 있으며, 그러한 용어들은 고무 혼합 또는 고무 배합 기술 분야의 숙련자에게 잘 알려져 있다. 용어 "경화시키다" 및 "가황시키다"는 달리 규정되지 않는다면 상호 교환 가능하게 사용될 수 있다. 본 발명의 기재에서, 용어 "phr"은 고무, 또는 탄성중합체 100 중량부당 각각의 재료의 부를 지칭한다.

[0031] 본 발명의 탄성중합체는 천연 고무, 합성 천연 고무 및 합성 고무 모두를 포함한다. 합성 고무 배합물은 일반적인 유기 용매에 의해 용해되는 임의의 것일 수 있으며, 그 중에서도, 폴리클로로프렌 및 황-개질된 클로로프렌, 탄화수소 고무, 부타다이엔-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌 부타다이엔 고무, 클로로설폰화 폴리에틸렌, 플루오로탄성중합체, 폴리부타다이엔 고무, 폴리아이소프렌 고무, 에틸렌/프로필렌 다이엔 고무, 니트릴 고무, 또는 에틸렌-아크릴 고무, 부틸 및 할로부틸 고무 등을 포함할 수 있다. 천연 고무, 스티렌 부타다이엔 고무, 폴리아이소프렌 고무 및 폴리부타다이엔 고무가 바람직하다. 고무들의 혼합물이 또한 이용될 수 있다.

[0032] 카본 블랙 및/또는 실리카가 또한 마스터배치에 존재할 수 있는데, 추가적인 양이 최종 배합에서 첨가된다. 카본 블랙 및 실리카는 주로 보강 충전제로서 기능한다. 이들 재료의 양은 최종 용도 응용 및 최종 탄성중합체

조성에 따라 달라질 것이다. 일부 실시 형태에서, 카본 블랙은 40 내지 100 phr의 양으로 그리고 실리카는 최대 70 phr의 양으로 최종 배합물에 존재한다. 실리카 커플링제가 또한 첨가될 수 있다.

[0033] 공정

문헌[DuPont Kevlar® Engineered Elastomer Technical Bulletins Compound Development Guide and Processing Guide]에 기재된 바와 같이, 마이크로펄프를 탄성중합체 중에 분산시켜 마스터배치를 형성한다.

이어서 마이크로펄프 마스터배치를 추가적인 탄성중합체 및 다른 성분들과 조합하여 최종 배합물을 형성하고 이어서 이것을 가황시켜 원하는 물품을 생성한다. 네오프렌 유형 고무로의 케블라(등록상표) 엔지니어드 탄성중합체의 2-단계 혼합을 나타내는 전형적인 혼합 공정의 예는 다음과 같다:

[0036] 제1 단계

1. 혼합하면서, 절반의 네오프렌 고무, 이어서 케블라(등록상표) 엔지니어드 탄성중합체, 및 마지막으로 나머지 네오프렌 및 산화마그네슘을 연속적으로 첨가한다.

2. 1 내지 1.5분 동안 효과적으로 혼합한다.

3. 느슨한(loose) 섬유 (존재하는 경우)를 첨가한다.

4. 30초 이상 혼합한다.

5. 충전제, 가소제, 산화방지제 및 기타 첨가제를 첨가한다.

6. 혼합기 속도를 필요한 대로 증가시켜서 원하는 온도를 달성하고, 섬유의 양호한 분산물이 얻어질 때까지 혼합을 계속한다.

7. 제1 단계 배합물을 105 내지 110°C의 온도 범위를 넘지 않는 온도에서 시트로 제조하고 냉각되게 둔다.

[0044] 제2 단계

1. 제1 단계로부터의 냉각된 생성물의 절반을 첨가한 후에 산화아연, 경화제 및 나머지 제1 패스 믹스를 연속적으로 첨가한다.

2. 100 내지 105°C에서 시팅 밀(sheeting mill) 내에 쏟아 넣는다.

다른 배합물 제형 및 제조 기술은 기술 문헌에서 광범위하게 이용가능하다. 본 발명의 섬유질 마이크로펄프를 포함하는 가황된 물품의 예에는 타이어, 동력 전달 벨트, 컨베이어 벨트, 개스킷 및 다른 제조된 고무 상품을 위한 구성요소가 포함된다.

[0048] 시험 방법

마이크로메리티스(Micromeritics) ASAP 2405 다공도계(porosimeter)를 사용하여 액체 질소 온도 (77.3 K)에서 질소 흡착/탈착에 의해 펄프의 비표면적을 측정하고 제곱미터/그램 (m^2/g) 단위로 표시하였다. 달리 언급되지 않는다면 측정 전에 샘플을 150°C의 온도에서 하룻밤 탈기(out-gas)시키고, 흡착된 수분으로 인한 중량 손실을 결정하였다. 0.05 내지 0.20의 일정 범위의 상대 압력, P/P_0 에 걸쳐 5점 질소 흡착 등온선을 수집하고, BET 방법(S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60, 309)에 따라 분석하였으며; P 는 샘플 위의 평형 기체 압력이고; P_0 은 샘플의 포화 기체 압력, 전형적으로 760 토르 초과이다.

[0050] 저자기장 NMR 분광법을 사용하여 측정된 완화 시간(relaxation time)으로부터, 밀링된 마이크로펄프의 상대 비표면적을 계산하였다. 18 mm 또는 10 mm 직경의 샘플 튜브를 위한 절대 탐침(absolute probe)을 구비하고 20 MHz에서 작동하는 브루커 미니스펙(Bruker Minispec) mq20 NMR (미국 텍사스주 우드랜즈 소재의 브루커(Bruker))을 사용하였다. 0.01 내지 2.10 중량% 범위의 고형물 함량의 밀링된 마이크로펄프 분산물을 무선주파수 코일의 균질한 영역을 충전하기에 충분한 양으로 튜브 내에 채웠다. 튜브 내의 분산물을 42°C 또는 20°C 중 어느 하나의 온도-제어된 수조에서 평형을 이루게 하고, 균질해지도록 교반하고, 이어서 42°C 또는 20°C 중 어느 하나에서의 측정을 위해 탐침 내로 삽입하였다. 반전 회복 펄스 시퀀스(inversion recovery pulse sequence)를 사용하여 양성자 스핀-격자 완화 시간 (T_1)을 측정하였다. 카르-푸르셀-메이붐-길(Carr-Purcell-Meiboom-Gill) 펄스 시퀀스를 이용하여 양성자 스핀-스핀 완화 시간 (T_2)을 측정하고, 전형적으로 400 μs ($2*\tau$, $\tau = 200 \mu\text{s}$)의 에코 간격(� echo spacing)으로, 8000개의 고르게 이격된 에코를 샘플링하였다. 더미(dummy) 또는 스kip된

(skipped) 에코를 이용하여 붕괴 곡선(decay curve)을 $4*T_2$ 초과로 연장시켰다. 종종 1회 스캔을 이용하였지만, 때때로 20초의 재순환 지연으로 4회 스캔을 이용하였다. 미니스펙 소프트웨어를 사용하여 붕괴 곡선을 피팅하여 T_1 및 T_2 값을 계산하였다. 마이크로펄프의 표면적은 하기 식에 의해 T_2 와 연관된다:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2\text{밸크}} + \rho_2 \left(\frac{S}{V} \right)$$

[0051]

[0052] 여기서, $T_2\text{밸크}$ 는 밸크 유체 (물)의 T_2 이고, ρ_2 는 표면 완화도(surface relaxivity)이고, S 는 샘플의 표면적이고, V 는 물의 부피이다. ρ_2 의 값은 주어진 고체/유체 쌍의 특징이다. 이것은, S 를 알고 있는 경우에, 질소 흡착/탈착에 의한 비표면적에 대해 상기에 기재된 것과 같은 독립적인 측정으로부터 결정될 수 있다. ρ_2 를 알지 못할 때, 두 샘플, 즉 A 및 B의 상대 표면적은 공통의 ρ_2 및 부피 변수를 약분한 비에 의해 결정될 수 있다.

$$\frac{\left(\frac{1}{T_2(A)} - \frac{1}{T_2\text{밸크}} \right)}{\left(\frac{1}{T_2(B)} - \frac{1}{T_2\text{밸크}} \right)} = \frac{S_A}{S_B}$$

[0053]

[0054] 실제로, 둘 모두의 샘플의 3 내지 4개의 희석물에 대해 측정을 행하고 플롯하여 선형성을 확인한다. 이들 기울기의 비를 단일 점 측정 대신에 사용하여 샘플 A의 상대 비표면적을 계산하는데, 여기서, A의 비표면적은 S_A/m_A 이고 m_A 는 샘플 B에 대해 측정된 비표면적의 값으로부터의 A의 질량이다. 질소 흡착/탈착에 의해 1F361 펄프의 샘플에 대해 측정된 $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적에 기초하여 마이크로펄프의 상대 비표면적을 계산하였다.

[0055]

펄프의 수성 슬러리 또는 분산물로부터 물이 배수되는 기능을 측정하는, 미국 엘라웨어주 뉴 캐슬 소재의 테스팅 머신즈 인크.(Testing Machines Inc.)에 의해 공급되는 캐나다 표준 여수도(Canadian Standard Freeness) 시험기 모델 33-23을 사용하여 표준 시험 방법 TAPPI T 227에 따라 캐나다 표준 여수도를 측정하였고, 더 많은 수의 피브릴이 시험 동안 형성되는 종이 매트를 통해 물이 배수되는 속도를 감소시킬 것이기 때문에 캐나다 표준 여수도는 펄프의 피브릴화도와 역의 관계가 있다. 표준 조건 하에서의 시험으로부터 얻어지는 데이터는 1 리터의 물 중 3 그램의 펄프의 슬러리로부터 배수되는 물의 밀리리터 단위로 표시된다. 더 낮은 값은 더 많은 피브릴화된 펄프가 더 많은 물을 보유할 것이고 더 천천히 배수할 것임을 나타낸다.

[0056]

핀란드 카야니 소재의 메트소 오토메이션 인크.(Metso Automation Inc.)에 의해 공급되는 파이버 엑스퍼트(Fiber Expert) 테이블탑 분석기를 사용하여, 피브릴화된 펄프의 섬유 길이를 측정하였다. 분석기는 펄프 슬러리가 분석기를 통해 유동할 때 디지털 CCD 카메라로 펄프의 사진 이미지를 촬영하고, 통합된 컴퓨터가 이를 이미지 내의 섬유를 분석하여, 밀리미터 단위로 표시되는 그의 길이를 부피 가중 평균으로서 계산한다. 미국 플로리다주 마이애미 소재의 베크만 콜터 인크.(Beckman Coulter Inc.)에 의해 공급되는 LS200 레이저 회절 분석기를 사용하여 마이크로펄프의 부피 평균 섬유 길이를 측정하고 마이크로미터 단위로 표시하였다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 부피 평균 길이는 하기와 의미한다:

$$\frac{\sum (\text{주어진 길이의 섬유의 수}) \times (\text{각각의 섬유의 길이})^4}{\sum (\text{주어진 길이의 섬유의 수}) \times (\text{각각의 섬유의 길이})^3}$$

[0057]

[0058] 인장 응력-변형률 측정은 신장계(extensometer)를 사용하여 ASTM D412-06a, 방법 A에 따라 수행하였다. 방법 A에 기재된 바와 같이 다이 C를 사용하여 덤벨 인장 바(dumbbell tensile bar)를 잘라내었다. 6개의 샘플의 평균으로서 인장 결과를 보고한다.

[0059]

실시예

[0060]

실시예 및 표에 사용된 약어는 하기와 같다: mmole (밀리몰), wt (중량), CSF (캐나다 표준 여수도), T (온도),

MD (기계방향), XD (폭방향), phr (고무 100부당 부), ND (비건조), SBR (스티렌-부타다이엔 고무), BR (부타다이엔 고무).

[0061]

하기 재료를 사용하여 실시예를 제조하였다: 알코검(Alcogum)(등록상표) 6940 중점제 (폴리아크릴산, 나트륨염; 11% 고형물) 및 알코검(등록상표) SL 70 분산제 (아크릴레이트 공중합체; 30% 고형물), 미국 테네시주 채터누가 소재의 악조 노벨 서피스 케미스트리(Akzo Nobel Surface Chemistry); 아쿠아믹스(Aquamix)TM 125 (윙스테이(Wingstay)(등록상표) L, 장애 중합체 폐놀 산화방지제, 50% 고형물) 및 아쿠아믹스TM 549 (아연 2-메르캅토톨루이미다졸, 50% 고형물) 분산물, 미국 오하이오주 마실론 소재의 폴리원 코포레이션(PolyOne Corp.); 아맥스(Amax)(등록상표) OBTS 촉진제 (N-옥시다이에틸렌-2-벤조티아졸-설펜아미드) 및 에이지라이트(AgeRite)(등록상표) 레진(Resin) D 산화방지제 (중합된 1,2-다이하이드로-2,2,4-트라이메틸퀴놀린), 미국 코네티컷주 노워크 소재의 알. 티. 반더빌트 컴퍼니(R. T. Vanderbilt Co.); DPG 촉진제 (다이페닐 구아닌), 미국 오하이오주 아크론 소재의 아크로켐 코포레이션(Akrochem Corp.); 산토플렉스(Santoflex)(등록상표) 6PPD 오존분해방지제 (antiozonant) (N-(1,3-다이메틸부틸)-N'-페닐-파라-페닐렌다이아민), 미국 오하이오주 아크론 소재의 솔루티아/플렉스시스 아메리카(Solutia/Flexsys America); 부나(BUNA) VSL 4526-2 HM 스티렌-부타다이엔 고무 (용액 중합됨, 27.3% TDAE 오일 증량됨(oil extended)), 미국 텍사스주 오렌지 소재의 랑세스(Lanxess); 부덴(Budene)(등록상표) 1207 (고-시스-폴리부타다이엔), 미국 오하이오주 아크론 소재의 굿이어 케미칼(Goodyear Chemical); 불칸(Vulcan)(등록상표) 7H (N234 카본 블랙), 미국 조지아주 알파레타 소재의 카보트(Cabot); 산화아연, 고무제조자의 황(Rubbermaker's Sulphur), 스테아르산; 하이프렌(Hyprene) L2000 나프탈렌 공정유, 미국 미시시피주 잭슨 소재의 에르곤 리파이닝 인크.(Ergon Refining Inc.); 노체크(Nochek)(등록상표) 4729A 미정질 왁스, 캐나다 온타리오주 토큰토 소재의 인터내셔널 그룹(International Group); 윙스테이 100 (다이아릴-p-페닐렌다이아민), 미국 일리노이주 시카고 소재의 홀스타(Hallstar); ZB 49 공정조제, 미국 오하이오주 스토소재의 스트럭톨(Struktol); CBS 촉진제 (N-사이클로헥실-2-벤조티아졸 설펜아미드), 미국 테네시주 킹스포트 소재의 솔루티아(Solutia). 시판용 및 실험용 케블라(등록상표) 섬유는 듀폰으로부터 1F361 펄프 (50% 고형물, CSF 168 mL, 섬유 길이 1.09 mm), 1F178 플록 (1/4 인치), 1F561 플록 (1.5 mm), 비건조 애즈-스펀 코드 (1500 데니어, 1.5 데니어/필라멘트)로서 얻었다.

[0062]

하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 주어졌으며, 본 발명을 어떠한 방식으로도 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 달리 표시되지 않는다면 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다. 본 발명의 공정 또는 공정들에 따라 제조된 실시예는 숫자로 표시된다. 대조군 또는 비교예는 문자로 표시된다. 비교예 및 본 발명의 실시예에 관한 데이터 및 시험 결과가 표 1 및 표 2에 요약되어 있다.

[0063]

A

[0064]

케블라(등록상표) 1F361 펄프 (40 g, 50% 고형물)를 실험실용 블렌더를 사용하여 물 (1000 g) 중에 분산시켜 균질한 슬러리를 제공하였다. 알코검(등록상표) 6940 (10 g, 11% 고형물), 알코검(등록상표) SL 70 (2.2 g, 15% 고형물), 아쿠아믹스(등록상표) 549 (4.1 g, 15% 고형물), 및 아쿠아믹스(등록상표) 125 (4.3 g, 14.5% 고형물)를 블렌더에 첨가하고 슬러리 중에 분산시켰다. 천연 고무 라텍스 (108 g, 62% 고형물)를 블렌더에 첨가하고 슬러리 중에 분산시켰다. 슬러리를 개방 용기 내로 붓고, 블렌더 자(blender jar)를 물로 행구어서 모든 슬러리를 수집하였다. 온화하게 교반하면서 pH가 5.8 내지 5.2로 될 때까지 염화칼슘 (26 중량%) 및 아세트산 (5.2 중량%)을 함유하는 수용액을 첨가함으로써 라텍스를 응고시켰다. 응고된 덩어리를 수집하고 가압하여 가능한 한 많은 수 상을 제거하였다. 이어서, 덩어리를 질소 폐지 하에 진공 오븐 내에서 70°C에서 하룻밤 건조하여 23% 펄프 (30 phr)를 함유하는 마스터배치를 제공하였다.

[0065]

하기 재료를 씨. 더블유. 브라벤더 프레프-믹서(C. W. Brabender Prep-Mixer)(등록상표)에 첨가하여 5 phr 펄프를 함유하는 고무 배합물을 제조하였다: 천연 고무 (192.5 g), 마스터배치 (50.25 g), 스테아르산 (6.94 g, 3 phr), 산화아연 (6.94 g, 3 phr), 고무제조자의 황 (3.70 g, 1.6 phr), 아맥스(등록상표) OBTS (1.85 g, 0.8 phr), DPG (0.92 g, 0.4 phr), 산토플렉스(등록상표) 6PPD (4.62 g, 2 phr), 및 에이지라이트(등록상표) 레진 D (2.31 g, 1 phr). 배합물을 75 내지 100 rpm으로 25 내지 30분 동안 80 내지 95°C에서 혼합하고, 이어서 혼합 챔버 및 블레이드로부터 꺼내었다. 배합물을 6 인치 × 12 인치 폭의 롤들을 구비한 EEMCO 2 롤 실험실용 밀을 사용하여 추가로 혼합하고 균질화하였다. 최종 배합물을 2.0 내지 2.2 mm 두께의 시트로 제조하였다.

[0066]

2개의 4 인치 × 6 인치 플라크(plaque)를 밀링된 시트로부터 기계방향으로 잘라내고, 다른 2개의 플라크를 폭방향으로 잘라내었다. 플라크를 160°C에서 압축 성형하여 천연 고무를 경화시켰다. 덤벨 인장 바를 경화된 플라크로부터 잘라내었다. 출발 펄프의 특성 및 경화된 고무 배합물의 인장 특성이 표 1에 나타나 있다.

[0067] 비교예 B

케블라(등록상표) 1F178 1/4 인치 플록 (2.25 kg 또는 5 lb)을 물 (132 L) 중에 1.7%의 고형물 수준으로 분산시키고 스프라우트-왈드론(Sprout-Waldron) 12" 단일-디스크 고해기(single-disc refiner)를 재순환 모드로 사용하여 펠프로 고해시켰다. 디스크 간극을 0.13 mm으로 설정하고 플록 슬러리를 60 리터/분의 처리량으로 공급하였다. 고해기를 재순환 모드에서 35분 (유효하게 16회 통과) 동안 작동시켰다. CSF를 주기적으로 측정하여 펠프의 상대 피브릴화도를 모니터링하였다. 펠프 슬러리를 탈수하고 압축하여 여분의 물을 제거하였다. 최종 펠프는 27% 고형물을 함유하였고 161 mL의 CSF 및 0.56 mm의 섬유 길이를 나타내었다. 비표면적은 $7.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.

[0069] 비교예 C

펠프 마스터배치를 첨가하지 않고서 비교예 A의 고무 배합 절차를 사용하여, 섬유를 함유하지 않는 대조 샘플을 제조하였다.

[0071] 실시예 1

케블라(등록상표) 1F361 펠프를 물 중에 2.0%의 고형물 수준으로 분산시키고 이어서 80% 부피로딩으로 고체 성분으로서 0.7 내지 1.2 mm 세륨-안정화된 지르코니아가 담긴 1.5 리터 미디어 밀 (모델 HML-1.5 수퍼밀(Supermill), 미국 펜실베이니아주 리딩 소재의 프리미어 밀 코포레이션(Premier Mill Corporation))에 공급하였다. 밀을 730 미터/분 (2400 fpm)의 교반기 속도로 작동시키고 펠프 슬러리를 0.25 리터/분의 처리량으로 공급하였다. 밀을 재순환 모드에서 60분 동안 작동시켰다. 생성된 마이크로펠프의 섬유 길이는 80.5 마이크로미터였다. 상대 비표면적은 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.

[0073] 실시예 2

240분의 더 긴 재순환 시간을 사용하여 실시예 1의 절차를 반복하여, 33.3 마이크로미터의 섬유 길이를 갖는 마이크로펠프를 제공하였다. 상대 비표면적은 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.

[0075] 실시예 3

케블라(등록상표) 1F561 1.5 mm 플록을 물 중에 1.7%의 고형물 수준으로 분산시키고 15분 (유효하게 7회 통과)의 재순환 모드를 사용하여 비교예 B에 기재된 바와 같이 고해시켜서 556 mL의 CSF 및 0.73 mm의 섬유 길이를 갖는 펠프를 제공하였다.

펠프의 일부를, 60분의 재순환 시간을 사용하여 실시예 1에 기재된 바와 같이 미디어 밀에서 처리하여, 93 마이크로미터의 섬유 길이를 갖는 마이크로펠프를 제공하였다. 상대 비표면적은 $320 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.

[0078] 실시예 4

실시예 3으로부터의 펠프의 일부를, 240분의 더 긴 재순환 시간을 사용하여 실시예 1에 기재된 바와 같이 미디어 밀에서 처리하여, 37.7 마이크로미터의 섬유 길이를 갖는 마이크로펠프를 제공하였다. 상대 비표면적은 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.

[0080] 실시예 5

케블라(등록상표) 비건조 애즈-스펀 코드를 루무스(Lummus) 토우 절단기(tow cutter) (모델 마크(Mark) IV, 미국 조지아주 콜럼버스 소재의 루무스 인더스트리즈(Lummus Industries))로 공급하여 6 mm 습윤 플록으로 절단하였다. 이어서, 20분의 재순환 시간 (유효하게 9회 통과)으로 비교예 B의 절차를 사용하여 습윤 플록을 펠프로 전환시켜서 255 mL의 CSF 및 0.99 mm의 섬유 길이를 제공하였다.

비건조 펠프의 일부를, 60분의 재순환 시간을 사용하여 실시예 1에 기재된 바와 같이 미디어 밀에서 처리하여, 77.1 마이크로미터의 섬유 길이를 갖는 비건조 마이크로펠프를 제공하였다. 상대 비표면적은 $370 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.

[0083] 실시예 6

실시예 5로부터의 비건조 펠프의 일부를, 240분의 더 긴 재순환 시간을 사용하여 실시예 1에 기재된 바와 같이 미디어 밀에서 처리하여, 29.5 마이크로미터의 섬유 길이를 갖는 비건조 마이크로펠프를 제공하였다. 상대 비

표면적은 $340 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.

[0085] 비교예 A의 절차를 사용하여 가변량의 실시예 3 및 실시예 4의 마이크로펄프 및 비교예 B의 펄프를 함유하는 마스터배치를 제조하고, 펄프를 함유하지 않는 대조 샘플로서의 비교예 C를 비롯하여 마스터 배치를 그의 시트형 천연 고무 배합물로 전환시키고, 경화된 플라크를 그의 인장 특성에 대해 시험하였다. 출발 펄프 및 마이크로 펄프의 특성 및 그들의 경화된 천연 고무 배합물의 특성이 표 1에 나타나 있다.

[0086] 실시예 3 및 실시예 4의 마이크로펄프의 마스터배치는 경화된 천연 고무 배합물에 전체 변형률 범위에 걸쳐 높은 정도의 보강을 부여하며 시판 펄프의 마스터배치에 대해 관찰되는 특징적인 항복점을 나타내지 않고, 표준 건조 섬유로부터 제조된 시판 및 실험실-고해된 펄프보다 더 높은 파단 연신율에 도달한다. 도 1을 참조하라.

비교예 D

[0088] 케블라(등록상표) 1F361 펄프 (40 g, 50% 고형물)를 실험실용 블렌더를 사용하여 물 (1000 g) 중에 분산시켜 균질한 슬러리를 제공하였다. 알코검(등록상표) 6940 (8.3 g, 11% 고형물), 알코검(등록상표) SL 70 (2.0 g, 15% 고형물), 아쿠아믹스(등록상표) 549 (2.0 g, 15% 고형물), 및 아쿠아믹스(등록상표) 125 (1.9 g, 14.5% 고형물)를 블렌더에 첨가하고 슬러리 중에 분산시켰다. 천연 고무 라텍스(111 g, 62% 고형물)를 블렌더에 첨가하고 슬러리 중에 분산시켰다. 슬러리를 개방 용기 내로 봇고, 블렌더 자를 물로 행구어서 모든 슬러리를 수집하였다. 온화하게 교반하면서 pH가 5.8 내지 5.2로 될 때까지 염화칼슘 (26 중량%) 및 아세트산 (5.2 중량%)을 함유하는 수용액을 첨가함으로써 라텍스를 응고시켰다. 응고된 덩어리를 수집하고 가압하여 가능한 한 많은 수상을 제거하였다. 이어서, 덩어리를 질소 퍼지 하에 진공 오븐 내에서 70°C에서 하룻밤 건조하여 23% 펄프 (30 phr)를 함유하는 마스터배치를 제공하였다.

[0089] 하기 재료를 씨. 더블유. 브라벤더 프레프-믹서(등록상표)에 첨가하여 3.5 phr 펄프를 함유하는 고무 배합물을 제조하였다: 오일-중량된 스티렌 부타다이엔 고무 (125 g), 폴리부타다이엔 고무 (36.4 g), 마스터배치 (21.8 g), 스테아르산 (2.9 g), 산화아연 (3.6 g), 카본 블랙 N234 (109 g), 하이프렌 L2000 오일 (22 mL), 노체크(등록상표) 4729A 왁스 (2.9 g), ZB 49 공정조제 (2.9 g), 산토플렉스(등록상표) 6PPD (2.9 g), 윙스테이 100 (0.73 g), 고무제조자의 황 (2.9 g), CBS (2.5 g), 및 DPG (2.9 g).

[0090] 배합물을 75 내지 100 rpm으로 25 내지 30분 동안 80 내지 95°C에서 혼합하고, 이어서 혼합 챔버 및 블레이드로부터 꺼내었다. 배합물을 6 인치 × 12 인치 폭의 롤들을 구비한 EEMCO 2 를 실험실용 밀을 사용하여 추가로 혼합하고 균질화하였다. 최종 배합물을 2.0 내지 2.2 mm 두께의 시트로 제조하였다.

[0091] 2개의 4 인치 × 6 인치 플라크를 밀링된 시트로부터 기계방향으로 잘라내고, 다른 2개의 플라크를 폭방향으로 잘라내었다. 플라크를 160°C에서 압축 성형하여 고무를 경화시켰다. 덤벨 인장 바를 경화된 플라크로부터 잘라내었다. 출발 펄프의 특성 및 경화된 고무 배합물의 인장 특성이 표 2에 나타나 있다.

비교예 E

[0093] 펄프 마스터배치를 첨가하지 않고 오일-중량된 스티렌 부타다이엔 고무 (150.4 g) 및 하이프렌 L2000 오일 (16 mL)을 첨가하여 비교예 D의 고무 배합 절차를 사용하여, 섬유를 함유하지 않는 대조 샘플을 제조하였다.

비교예 F

[0095] 케블라(등록상표)/12% PVP 하이브리드 코드를 루무스 토우 절단기로 공급하여 1/4 인치 플록으로 절단하였다. 이어서, 25분의 재순환 시간 (유효하게 12회 통과)으로 비교예 B의 절차를 사용하여 플록을 펄프로 전환시켜서 0 mL의 CSF 및 0.9 mm의 섬유 길이를 제공하였다. BET 방법에 의한 비표면적은 $26.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.

실시예 7

[0097] 하이브리드 펄프의 일부를, 60분의 재순환 시간을 사용하여 실시예 1에 기재된 바와 같이 미디어 밀에서 처리하여, 40 마이크로미터의 섬유 길이를 갖는 하이브리드 마이크로펄프를 제공하였다. 상대 비표면적은 $53 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.

실시예 8

[0099] 실시예 7로부터의 하이브리드 펄프의 일부를, 240분의 더 긴 재순환 시간을 사용하여 실시예 1에 기재된 바와 같이 미디어 밀에서 처리하여, 22 마이크로미터의 섬유 길이를 갖는 하이브리드 마이크로펄프를 제공하였다.

상대 비표면적은 $128 \text{ m}^2/\text{g}$ 였다.

[0100] 비교예 D의 절차를 사용하여 비교예 F의 펠프 및 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3', 실시예 4', 실시예 5, 실시예 6, 실시예 7 및 실시예 8의 마이크로펠프를 함유하는 마스터배치를 제조하고, 펠프를 함유하지 않는 대조 샘플로서의 비교예 E를 비롯하여 마스터배치를 그의 시트형 합성 고무 배합물로 전환시키고, 경화된 플라크를 그의 인장 특성에 대해 시험하였다. 출발 펠프 및 마이크로펠프의 특성 및 그들의 경화된 합성 고무 배합물의 특성이 표 2에 나타나 있다. 첨가제로서 카본 블랙을 갖는 합성 고무를 사용하여 실시예 3' 및 실시예 4'를 제조한 점을 제외하고는, 실시예 3' 및 실시예 4'는 실시예 3 및 실시예 4와 동일한 마이크로펠프를 가졌음에 유의하여야 한다.

[0101] 실시예 1 내지 실시예 6의 마이크로펠프의 마스터배치는 경화된 합성 고무 배합물에 전체 변형률 범위에 걸쳐 높은 정도의 보강을 부여하며 시판 펠프의 마스터배치에 대해 관찰되는 특징적인 항복점을 나타내지 않는다. 도 2를 참조하라.

[0102] 실시예 7 및 실시예 8의 마이크로펠프의 마스터배치는, 출발 케블라(등록상표) 섬유 내의 PVP의 존재로 인해, 실시예 1 내지 실시예 6에서보다 더욱 더 높은 정도의 보강을 부여하지만, 시판 및 PVP-함유 펠프의 마스터배치에 대해 관찰되는 특징적인 항복점을 여전히 나타내지 않는다. 도 3을 참조하라.

[0103]

[표 1]

(가황된 천연 고무 배합물)

예	A		B		C	3		4	
섬유	1F361		1F178		없음	1F561		1F561	
고해기 시간 (min)	-		35		-	15		15	
CSF (mL)	168		161		-	556		556	
부피 평균 섬유 길이 (mm)	1.09		0.56		-	0.73		0.73	
밀 시간 (min)	-		-		-	60		240	
부피 평균 섬유 길이 (μm)	-		-		-	93		37.7	
비표면적 (m^2/g)	8.0		7.9		-	320		350	
펠프 로딩 (phr)	5		5		0	2.5		7.7	
시험 방향	MD	XD	MD	XD	MD	MD	XD	MD	XD
응력, 10% 변형률 (MPa)	0.48	0.28	0.63	0.30	0.18	0.23	0.25	0.42	0.34
응력, 25% 변형률 (MPa)	1.14	0.60	1.57	0.51	0.30	0.48	0.45	0.81	0.60
응력, 50% 변형률 (MPa)	2.69	1.11	3.41	0.80	0.44	0.85	0.69	1.43	0.92
응력, 100% 변형률 (MPa)	4.23	2.03	4.94	1.36	0.64	1.59	1.13	2.75	1.58
응력, 200% 변형률 (MPa)	5.04	3.30	5.84	2.44	1.00	2.77	2.07	4.87	3.19
응력, 300% 변형률 (MPa)	6.16	4.57	7.35	3.55	1.48	3.91	3.17	6.97	5.04
최대 로드에서의 변형률 (%)	306	487	413	615	713	657	700	590	634
최대 로드에서의 응력 (MPa)	6.50	10.12	11.32	14.65	16.64	20.99	20.91	22.39	22.13

[0104]

[0105]

[표 2]

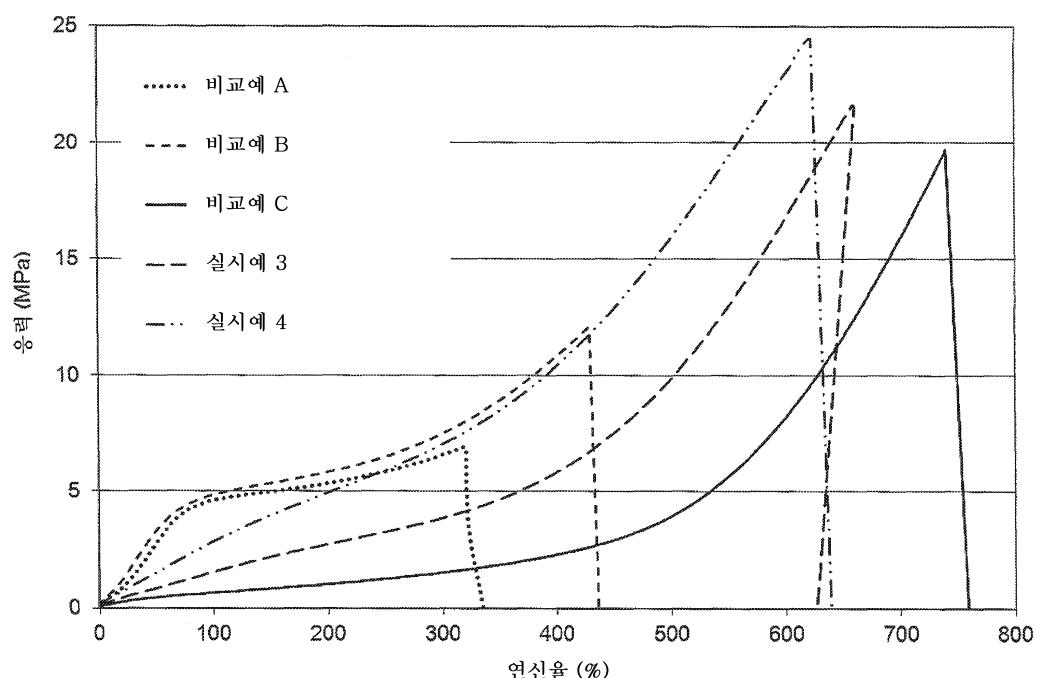
(가장 낮은 SBR/BR/N234 고무 배합물)

예	D	E	F	1	2	3'	4'	5	6	7	8
첨유	1F361	없음	12% PVP	1F361	1F361	1F561	1F561	ND	ND	12% PVP	12% PVP
고해기 시간 (min)	-	-	25	-	-	15	15	20	20	25	25
CSF (mL)	168	-	0	168	168	556	556	255	255	0	0
부피 평균 석유 길이 (mm)	1.09	-	0.9	1.09	1.09	0.73	0.73	0.99	0.99	0.9	0.9
밀 시간 (min)	-	-	-	60	240	60	240	60	240	60	240
부피 평균 석유 길이 (μm)	-	-	-	80.5	33.3	93	37.7	77.1	29.5	40.0	22.0
비표면적 (m ² /g)	8.0	-	26.6	50	70	320	350	370	340	53	128
원포 고정 (phr)	3.5	0	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
시험 방향	MD	XD	MD	MD	XD	MD	XD	MD	XD	MD	XD
응력, 10% 변형률 (MPa)	0.84	0.54	0.56	1.52	0.78	0.90	0.48	0.95	0.81	1.27	0.97
응력, 25% 변형률 (MPa)	1.65	0.98	0.88	4.65	1.07	1.70	0.95	1.34	1.11	2.14	1.25
응력, 50% 변형률 (MPa)	4.24	1.45	1.15	6.73	1.40	2.88	1.31	1.94	1.45	3.52	1.65
응력, 100% 변형률 (MPa)	5.24	2.26	1.78	7.22	2.22	4.58	2.09	3.31	2.34	5.25	2.67
응력, 200% 변형률 (MPa)	7.43	4.62	4.34	9.69	5.18	7.82	4.78	7.12	5.46	8.48	5.95
응력, 300% 변형률 (MPa)	11.5	8.16	8.59	13.8	9.23	11.9	8.33	11.4	9.37	12.5	9.81
최대 피드에서의 변형률 (%)	430	472	539	371	392	443	481	466	468	420	470
최대 로드에서의 응력 (MPa)	16.7	13.8	17.8	16.5	12.8	17.5	14.9	18.0	15.8	17.2	16.1

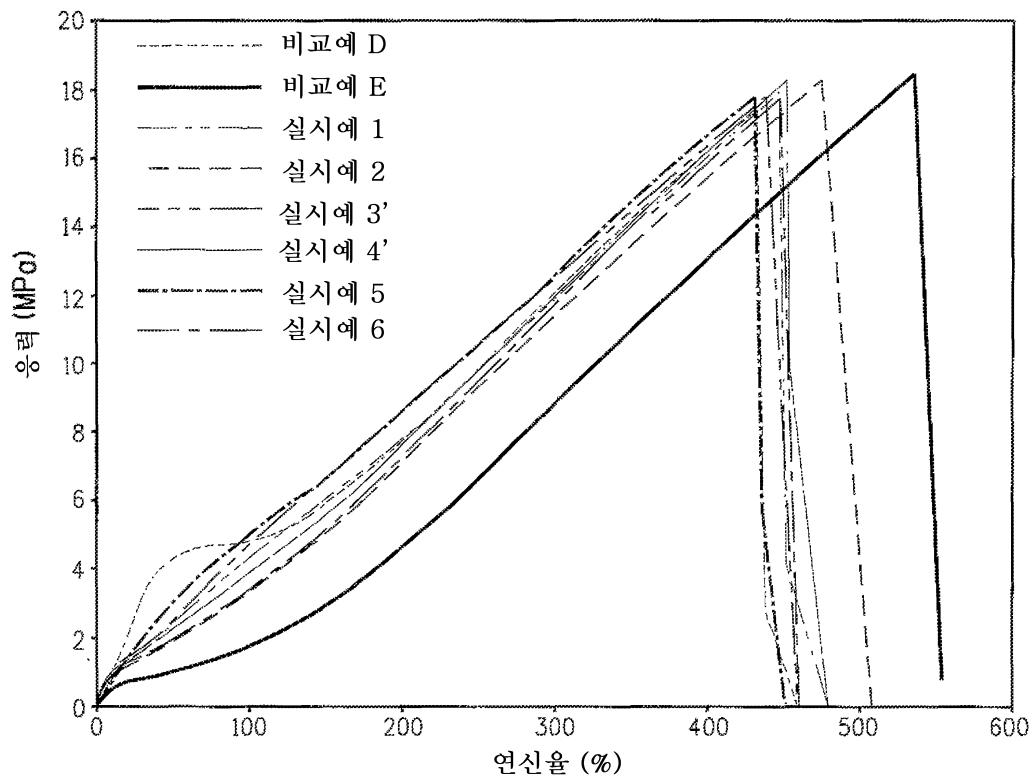
[0106]

도면

도면1



도면2



도면3

