



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0112651
(43) 공개일자 2009년10월28일

(51) Int. Cl.

C08J 11/10 (2006.01) C08J 11/18 (2006.01)
C08J 11/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7014446

(22) 출원일자 2007년04월10일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년07월10일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/008858

(87) 국제공개번호 WO 2008/073136

국제공개일자 2008년06월19일

(30) 우선권주장

11/636,611 2006년12월11일 미국(US)

(71) 출원인

더 에스에프 머티어리얼스 코퍼레이션

미국, 캔자스 66502, 맨해튼, 리 스트리트 830

(72) 발명자

판, 리앙-첵

미국, 캔자스 66502, 맨해튼, 리 스트리트 830

샤피에, 모하마드 레자

미국, 캔자스 66502, 맨해튼, 에이퍼티. 241, 맥
케인 라인 14426

(74) 대리인

박경재

전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 탈황 고무와 방법

(57) 요약

본 발명은, 가황 고무를 탈황시키기 위한 방법에 관한 것으로, 가황 고무는 알칼리 금속의 부재하에서 반응 혼합물에 있는 테레빈 액과 가황 고무를 접촉시켜 탈황된다.

특허청구의 범위

청구항 1

고무를 탈황시키는 방법으로서,

알칼리 금속 부재하에서 가황 고무를 반응 혼합물에 있는 테레빈 액(turpentine liquid)과 접촉시키는 단계를 포함하는, 고무 탈황 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 테레빈 액은, 천연 테레빈, 합성 테레빈, 송유(pine oil), α -피넨, β -피넨, α -테르피네올, β -테르피네올, 3-카렌, 아네톨, 디펜텐 (*p*-멘타-1,8-디엔), 테르펜 수지, 노폴, 피난, 캄펜, *p*-사이멘, 아니스알데히드, 2-피난 하이드로퍼옥사이드, 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔, 이소보르닐 아세테이트, 테르핀 하이드레이트, 오시멘, 2-피나놀, 디하이드로마이크세놀, 이소보르네올, α -테르피네올, 알로오시멘, 알로오시멘 알콜, 게라니올, 2-메톡시-2,6-디메틸-7,8-에폭시옥탄, 캄피, *p*-멘탄-8-올, α -테르피닐 아세테이트, 시트랄, 시트로넬롤, 7-메톡시디하이드로시트로넬랄, 10-캄피실폰산, *p*-멘텐, *p*-멘탄-8-일 아세테이트, 시트로넬랄, 7-하이드록시디하이드로시트로넬랄, 멘톨, 멘톤, 이들의 폴리머 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 고무 탈황 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 테레빈 액은, 천연 테레빈, 합성 테레빈, 송유, α -피넨, β -피넨, α -테르피네올, β -테르피네올, 이들의 폴리머 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 고무 탈황 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 가황 고무는, 적어도 하나의 가황 고무 제품, 가황고무 덩어리(chunks), 가황 고무 블록, 가황 고무 분쇄물, 가황 고무 편 또는 이들의 복수물 또는 혼합물의 형태로 제공되는, 고무 탈황 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 가황 고무는 고무 분쇄물 형태인, 고무 탈황 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 고무 분쇄물은 약 0.074 ~ 50 밀리미터의 입자 크기를 갖는, 고무 탈황 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 테레빈 액은 테레빈 액과 혼화하지 않는 액체 또는 용매를 더 포함하는, 고무 탈황 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 용매는 저 지방족 알콜, 저 알칸 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 고무 탈황 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 용매는 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헵탄 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 고무 탈황 방법.

청구항 10

제 8항에 있어서, 테레빈 액과 혼화가능하지 않은 상기 액체는 물을 더 포함하는, 고무 탈황 방법.

청구항 11

제 8항에 있어서, 상기 물은 끓는, 고무 탈황 방법.

청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 고무 및 테레빈 액은 약 10°C ~ 180°C 의 온도에서 접촉되는, 고무 탈황 방법.

청구항 13

제 1항에 있어서, 상기 고무 및 테레빈 액은 약 $4 \times 10^4 \sim 4 \times 10^5$ 파스칼의 압력에서 접촉되는, 고무 탈황 방법.

청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 가황 고무가 상기 테레빈 액과 접촉하는 반응 용기를 제공하는 단계와,

상기 반응 용기에 있는 상기 가황 고무 및 상기 테레빈 액을 교반시키기 위한 수단을 제공하는 단계와,

상기 고무 및 상기 테레빈 액을 교반하는 단계를

더 포함하는, 고무 탈황 방법.

청구항 15

제 1항에 있어서, 유지 탱크에서 상기 테레빈 액과 상기 가황 고무를 배양하는 단계를 더 포함하는, 고무 탈황 방법.

청구항 16

제 14항에 있어서, 상기 가황 고무는 미리 예정된 정도의 탈황을 유도하기 위한 시간 동안 테레빈 액과 접촉되는, 고무 탈황 방법.

청구항 17

제 1항에 있어서, 상기 고무는 약 180°C 이하의 온도에서 상기 테레빈 액에 의해 접촉되는, 고무 탈황 방법.

청구항 18

제 1항에 있어서, 상기 고무는 약 100°C 이하의 온도에서 상기 테레빈 액에 의해 접촉되는, 고무 탈황 방법.

청구항 19

제 1항에 있어서, 약 250°C 이상의 열 에너지, 약 4×10^5 파스칼(4 기압) 이상의 압력, 마이크로파 에너지, 초음파 에너지, 기계적 전단력 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 입력 에너지를 제공하는 단계를 더 포함하는, 고무 탈황 방법.

청구항 20

제 18항에 있어서, 상기 에너지 입력은 상기 탈황 전에 제공되는, 고무 탈황 방법.

청구항 21

제 18항에 있어서, 상기 에너지 입력은 상기 탈황 후에 제공되는, 고무 탈황 방법.

청구항 22

제 1항에 있어서, 상기 접촉 중에 상기 반응 혼합물에 탈황 촉매를 제공하는 단계를 더 포함하는, 고무 탈황 방법.

청구항 23

제 1항에 있어서, 이산화 탄소, 금속 산화물, 황-라디칼 억제제, TBBS, ZMBT, MBT, TMTM 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 화합물을 상기 접촉 중에 상기 반응 혼합물에 제공하는 단계를 더 포함하는, 고무

탈황 방법.

청구항 24

제 1항에 있어서, 상기 접촉 중에 상기 혼합물에 열 친화성 미생물을 제공하는 단계를 더 포함하는, 고무 탈황 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은, 일반적으로 고무를 탈황시키기 위한 조성물과 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 거의 항상 경화 또는 가황되는, 사용되거나 폐기된 타이어 및 다른 고무 제품의 탈황에 의한 재생은 매우 도전적인 문제인 것으로 입증되었다. 이러한 문제는 가황이 고무 또는 엘라스토머에 있는 폴리머와 황을 가교결합시킨다는 사실에 기인될 수 있다. 결과적인, 가교결합된 고무 또는 엘라스토머는 열경화성이어서 이것이 용융되거나 열가소성 폴리머 또는 금속과 같은 다른 제품으로 재생되는 것을 막는다.

<3> 사용되거나 폐기된 타이어 또는 다른 고무 제품을 비경화 또는 탈황된 형태로 회복시키기 위한, 증가하는 긴급한 필요성이 존재한다: 화석 연료, 예를 들면 석유, 천연 가스 및 석탄은 다양한 종류의 합성 고무 및 엘라스토머를 제조하기 위한 원료이다. 이들은 또한 천연 고무를 제조 및 이송하기 위한 에너지 원이다.

<4> 경화되거나 가황된 고무 또는 엘라스토머를 포함하는, 사용되거나 폐기된 타이어 및 다른 고무 제품으로부터 고무를 회수하거나 재생하기 위한 다양한 탈황 방법이 발명되었다. 회수된 고무는 생고무와 동시 경화되거나 동시 가황되어 상대적으로 낮은 비용으로 고무의 감성없이 대규모 탈황 공정이 수행되는 경우 새로운 타이어 및 다른 고무 제품을 제조할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 탈황 공정은 현재까지 대규모로 상업적으로 실행가능한 것으로 입증되지 않았다. 이것은 현재까지 발명된 모든 탈황 공정이 건설 및 작동시키기에 과도하게 고비용이기 때문이다.; 또한, 모든 공정이 규모 증가 및 제어하기 매우 어렵고, 그리고/또는 하기와 같은 이유로 인하여 최소의 감성을 갖는 고급 탈황 고무를 회수 및 정제하는 것이 복잡하다: (1) 과도하게 상승된 압력에서 작업; (2) 매우 높은 온도에서 작업; (3) 매우 큰 전단력이 가해짐; (4) 예를 들면, 압출기 및 고속 롤러와 같은 고가의 용기 및 기계장치를 사용하는 것이 필요함; (5) 예를 들면, 초음파 및 마이크로파 방사와 같은 특수한 형태의 에너지를 공급하는 것이 요구됨; (6) 매우 독성인 촉매 및/또는 프로모터와 같은 둘 이상의 제제의 혼합물 또는 조성물이 가해짐; (7) 경화된 고무 또는 엘라스토머의 부분적 탈황을 위해서도 매우 긴 시간이 요구됨; 및 (8) 재생된 고무 분쇄물의 표면 만을 탈황할 수 있음. 모두가 이러한 8 개의 단점에 영향받는 일반적이거나 잘 알려진 탈황 공정이 하기에 요약되었다.

<5> 미국 특허 제 4,104,205호는 극성 기를 함유하는 황-경화 엘라스토머를 탈황시키기 위한 방법을 기술하고 있다. 이 방법은 탄소-황 및 황-황 결합을 거의 모두 파괴하는데 충분하지만 상당한 양의 탄소-탄소 결합을 파괴하는데 불충분한, 915 ~ 2450 MHz 및 파운드 당 41 ~ 177 watt-hours의, 제어된 양의 마이크로파 에너지를 가한다.

<6> 미국 특허 제 5,284,625호는 가황 엘라스토머에서 탄소-황, 황-황 및 원할 경우 탄소-탄소 결합을 파괴하기 위하여 가황 엘라스토머에 초음파를 연속적으로 가하는 방법을 기술하고 있다. 압력 및 임의적으로 열의 존재하에서 특정 수준의 초음파 진폭을 가함으로써 경화된, 즉 가황된 엘라스토머 또는 고무가 분쇄될 수 있다는 것이 보고되었다. 이러한 공정에 의해서, 고무가 연결화되고, 이에 의해 경화되지 않은 고무 또는 엘라스토머에서와 유사한 방법으로 재가공 및 재형성되게 할 수 있다.

<7> 미국 특허 제 5,602,186호는 제황(desulfurization)에 의해 경화된 고무를 탈황시키기 위한 방법을 기술하고 있다. 이 방법은 (1) 고무 가황물 분쇄물을 용매 및 알칼리 금속과 접촉시켜 반응 혼합물을 형성하고; (2) 알칼리 금속이 고무 가황물에 있는 황과 반응하기에 충분한 온도로 혼합하면서 산소의 부재하에서 반응 혼합물을 가열하며; (3) 고무의 열 크랙킹이 발생하는 온도 이하로 온도를 유지시켜서 고무 가황물을 탈황시키는 단계를 포함한다. 상기 특허는 약 300°C 이하의 온도 또는 고무의 열 크랙킹이 개시되는 온도 이하로 조절하는 것이 바람직하다는 것을 기술하고 있다.

<8> 미국 특허 제 5,891,926호는 유용한 고무 제품으로 재 컴파운딩 및 재경화될 수 있는 탈황 고무로 경화된 고무를 탈황시키고, 경화된 고무로부터 탈황고무를 회수하기 위한 방법을 기술하고 있다. 이 방법은 (1) 경화된 고무

무를 탈황 고무로 탈황시키기 위하여 2-부탄올에서 적어도 약 3.4×10^6 파스칼 (34.0 기압)의 압력하에서 약 150℃ ~ 300℃ 범위 내의 온도로 경화된 고무를 가열시켜 2-부탄올에 있는 탈황고무의 용액, 고행 탈황고무 및 고행의 경화된 고무의 혼합물을 생성하고; (2) 고행의 경화된 고무 및 고행의 탈황 고무로부터 탈황 고무의 용액을 제거하며; (3) 약 100℃ 이하의 온도로 2-부탄올에 있는 탈황고무의 용액을 냉각시키고; (4) 2-부탄올로부터 탈황고무를 분리하는 단계를 포함한다.

<9> 미국 특허 제 6,380,269호는 고 성능 고무 제품으로 재 컴파운딩 및 재 경화 시키기에 적합한, 표면 탈황된 재생 고무 분쇄물로 재생 고무 분쇄물의 표면을 탈황시키기 위한 방법을 기술하고 있다. 이 방법은 (1) 2-부탄올의 존재하의 적어도 약 3.4×10^6 파스칼 (34.0 기압)의 압력하에서 약 150℃ ~ 300℃ 범위 내의 온도로 재생된 고무 조각을 가열시켜 고무 조각의 표면을 탈황시켜서 2-부탄올에 있는 표면 탈황된 재생 고무 분쇄물의 슬러리를 생성시키는데, 재생고무 분쇄물은 약 325 ~ 20 메쉬 범위 내의 입자 크기를 가지며; (2) 2-부탄올로부터 표면 탈황된 재생 고무 분쇄물을 분리하는 단계를 포함한다.

<10> 미국 특허 제 6,416,705호는 하기와 같은 단계에 의해 경화 또는 가교 결합된 엘라스토머 또는 다양한 종류의 고무를 탈황시키기 위한 방법 및 장치를 기술하고 있다: (1) 고무들을 작은 입자 형태로 세분하고; (2) 스크류 압출기 등에서와 같이 큰 힘으로 엘라스토머의 입자를 한정하며; (3) 한정된 상태를 유지하면서 입자에 초음파 에너지를 부여하여 탈황을 수행하는 단계. 에너지는 입자들이 전진하는 방향을 따른 축에 가로로 한정된 입자들에 공급되고, 에너지 원으로부터의 에너지는 최대의 에너지 이용성을 이루도록 장치의 일부에 그리고 처리구역으로 다시 반사된다. 특별한 경우에, 에너지의 반사는 서로 상에서 공명하는, 반대쪽의 전원이 공급된 초음파 혼(horns)을 제공하여 달성된다. 또 다른 실시예에서, 반대쪽으로 향해진, 공명하는 진동 혼이 사용되는데 모든 혼이 다 전원이 공급되지 않으며, 나머지는 수동적이거나 공명 주파수가 전원이 제공된 혼에 진동되는, 전원이 제공되지 않은 반사 혼이다. 하나의 장치에서, 혼의 쌍들은 두 개의 전원들 사이에 내제된 딜레이 라인에 의해서 상에서 공명한다. 다른 형태에서, 수동 혼의 질량은 에너지의 반사를 최대화시키는 위상 진동을 이루기 위하여 활성 혼의 질량과 균형을 이룬다.

<11> 미국 특허 제 6,479,558호는 가황된 분쇄 고무와 같은 가황된 고행 입상물이 고온 황 온천으로부터 유도된, 자연 발생 분리물로부터 선택된 친열성 미생물로 생물처리하여 파괴된 선택적 화학 결합을 갖는 방법 및 최종 제품을 기술하고 있다. 분쇄 고무의 생물처리는 새로운 고무 제형에 사용하기에 보다 적합한, 처리된 분쇄 고무를 제공한다. 그 결과, 처리된 분쇄 고무의 보다 큰 하중 수준 및 크기가 새로운 고무 혼합물에 사용될 수 있다.

<12> 미국 특허 제 6,541,526호는 거대분자를 유지하며, 후 재-가황을 위해 황 부동태를 부여하는, 경화된 고무를 탈황시키기 위한 기계적/화학적 방법 및 조성물을 기술하고 있다. 이 방법은 (1) 사용된 고무를 잘라서 분쇄하고; (2) 잘려져서 분쇄된 고무로부터 금속편을 제거하며; (3) 잘려진 폐기 고무의 입자들이 입자들을 더 분쇄하는 두 롤러들 사이로 부어질 때 개질 조성물을 첨가하는 단계를 포함한다. 개질 조성물은 황 결합을 선택적으로 파괴하고 황 부동태; 금속 산화물; 후 재-가황을 위해 거대 분자들 사이에 새로운 결합을 구축하는 유기산; 양성자 도너(donor) 그 자체가 황에 부착되기 전에 서로 황 라디칼의 재-부착을 방지하는 억제제; 및 롤러들 사이의 폐기 고무의 미끄러짐을 방지하는 마찰제를 제공하는 양성자 도너의 혼합물이다. 입자들은 적어도 열 셋트의 롤러에 투입된다.

<13> 미국 특허 제 6,590,042호는 (1) 강한 전단 및 제시간 혼합을 제공할 수 있는, 특수한 트윈-스크류 압출기내에 미세하게 연마된 스크랩 가황 고무를 조합하고; (2) 압출기에 재생제를 첨가하며; (2) 고무 스크랩이 탈황될 때까지 압출기 내의 고무 스크랩 및 재생제를 분쇄하는 단계에 의해 황-경화된, 즉 가황된 고무를 재생시키기 위한 방법을 기술하고 있다. 상기 특허는 또한 바람직하게는 하기 화합물: 가속제, TBBS, ZMBT, MBT 및 TMTM; 황산화제, 산화 아연 및 스테아린 산; 및 지방산과 황의 아연 염을 포함하는, 재생제의 독특한 조성물을 기술하고 있다. 재생된 고무는 바인더를 첨가하지 않고 고급 고무 제품을 제조하고, 또는 고 사양의 고무 제품을 제조하기 위해 새로운 고무 화합물과 조합하는데 적합하다.

<14> 미국 특허 제 6,831,109호는 경화된 엘라스토머, 특히 가황된 고무를 탈황시키기 위한 개질제를 제공하는 방법을 기술하고 있다. 상기 개질제는 유기 양이온 및 아민의 형성을 위해 배치된 제 1 화학물질을 함유하고, 제 1 화학 물질의 분해의 프로모터로서 제 2 화학물질을 더 함유한다. 상기 프로모터는 상기 아민의 수용체를 구성하는 관능기를 함유한다.

<15> 미국 특허 제 6,924,319호는 황 브릿지가 파괴되어 재가황을 위해 활성화되는, 고무 그레놀의 분쇄 스크랩 고무를 탈황시키기 위한 방법을 기술하고 있다. 이 방법은 (1) 그레놀 표면의 고무 구조를 팽창시키도록 고무 그레

늘을 처리하고; (2) 가열 및 냉각 혼합기 조합에서, 고무 그레놀에 대해서 기계적 및 화학적으로 감소되게 작용하는 탈황 조성물과 처리된 고무 그레놀을 혼합하는 단계를 포함한다. 고무 그레놀 및 탈황 조성물은 105℃ ~ 150℃의 온도로 가열된 후 즉시 냉각된다. 탈황 화합물은 고무 그레놀을 일정하게 코팅하도록 가황 및 결합제와 탈황제품을 혼합하여 제조된다. 탈황 화합물은 또한 가속제, 활성화제, 보조제, 결합제, 산소 라디칼 공여체 및 스캐빈저와 같은 가황제를 혼합하여 팽창된 고무 그레놀을 층으로 코팅하여 제조될 수 있다.

<16> 미국 특허 제 6,992,116호는 재생된 고무 분쇄 입자의 표면이 2-부탄올의 존재하의 적어도 약 3.4×10^6 파스칼 (34.0 기압)의 압력하에서 적어도 약 150℃의 온도로 분쇄 입자를 가열시켜 탈황될 수 있다는 예상 밖의 발견에 기인한 방법을 기술하고 있다. 이것은 또한 약 325 ~ 20 메쉬 범위 이내의 입자크기를 갖는 그러한 표면 탈황 고무 분쇄 입자가 타이어, 호스 및 동력 전달 벨트와 같은 고성능 고무 제품으로 재 컴파운딩 및 재 경화될 수 있다는 예상밖의 발견에 기인한 것이다. 이 특허는 고성능 고무 제품으로 재 컴파운딩 및 재 경화하는데 적합한 표면 탈황 재생 고무 분쇄물로 재생 고무 분쇄물의 표면을 탈황시키기 위한 방법을 보다 상세하게 기술하고 있다. 상기 방법은 (1) 2-부탄올의 존재하의 적어도 약 3.4×10^6 파스칼 (34.0 기압)의 압력하에서 약 150 ~ 300℃ 범위 내의 온도로 재생된 고무 분쇄물을 가열시켜 고무 분쇄물의 표면을 탈황시켜서 2-부탄올에 있는 표면 탈황된 재생 고무 분쇄물의 슬러리를 생성시키는데, 재생고무 분쇄물은 약 325 ~ 20 메쉬 범위 내의 입자 크기를 가지며; (2) 2-부탄올로부터 표면 탈황 재생 고무 분쇄물을 분리하는 단계를 포함한다.

발명의 상세한 설명

<17> 본 발명의 하나의 양태는 가황 고무의 일부가 알칼리 금속의 부재하에서 반응 혼합물에 있는 테레빈 액(turpentine liquid)과 접촉되는, 고무를 탈황시키는 방법을 제공하는 것이다.

<18> 본 발명의 양태에 따라서, 테레빈 액(turpentine liquid)은, 천연 테레빈, 합성 테레빈, 송유(pine oil), α-피넨, β-피넨, α-테르피네올, β-테르피네올, 3-카렌, 아네톨, 디펜텐 (p-멘타-1,8-디엔), 테르펜 수지, 노폴, 피난, 캄펜, p-사이멘, 아니스알데히드, 2-피난 하이드로퍼옥사이드, 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔, 이소보르닐 아세테이트, 테르핀 하이드레이트, 오시멘, 2-피나놀, 디하이드로마이르세놀, 이소보르네올, α-테르피네올, 알로오시멘, 알로오시멘 알콜, 게라니올, 2-메톡시-2,6-디메틸-7,8-에폭시옥탄, 캄퍼, p-멘탄-8-올, α-테르피닐 아세테이트, 시트랄, 시트로넬롤, 7-메톡시디하이드로시트로넬랄, 10-캄페실폰산, p-멘텐, p-멘탄-8-일 아세테이트, 시트로넬랄, 7-하이드록시디하이드로시트로넬랄, 멘톨, 멘톤, 이들의 폴리머 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 액이다.

<19> 본 발명의 바람직한 양태에 따라서, 테레빈 액은, 천연 테레빈, 합성 테레빈, 송유, α-피넨, β-피넨, γ-테르피네올, β-테르피네올, 이들의 폴리머 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 액이다.

<20> 본 발명의 양태에 따라서, 가황 고무는 테레빈 액과의 접촉을 용이하게 하는 크기로 제공될 수 있다. 이 고무는 자동차 또는 트럭 타이어의 덩어리(chunks), 하나 이상의 편 또는 블록, 예를 들면, 큰 단편 또는 편으로서 제공될 수 있다. 이 고무는 인택트(intact) 타이어 또는 시트와 같은 인택트 장치 또는 제품을 포함할 수 있다. 본 발명의 바람직한 양태에 따라서, 가황 고무는 가황 고무 분쇄물로서 제공된다. 본 발명의 바람직한 양태에 따라서, 고무 분쇄물은 약 0.074 ~ 50 밀리미터의 평균 입자 크기를 갖는다.

<21> 본 발명의 양태에 따라서, 테레빈 액은 용매를 더 포함한다. 본 발명의 바람직한 양태에 따라서, 용매는 저 지방족 알콜, 저 알칸 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 바람직한 양태에 따라서, 용매는 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헵탄 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

<22> 본 발명의 양태에 따라서, 고무와 테레빈 액은 약 10℃ ~ 180℃의 온도에서 접촉된다. 바람직하게는, 고무는 180℃ 이하의 온도에서 테레빈 액에 의해 접촉된다. 보다 바람직하게는, 고무가 100℃ 이하의 온도에서 테레빈 액에 의해 접촉된다.

<23> 본 발명의 추가적인 양태에 따라서, 고무와 테레빈 액은 약 4×10^4 파스칼 ~ 약 4×10^5 파스칼의 압력에서 접촉된다. 하나의 양태에 따라서, 본 발명의 방법은 약 0.4 ~ 4 기압의 압력에서 실행된다.

<24> 본 발명의 양태에 따라서, 본 발명의 방법은 가황 고무가 테레빈 액과 접촉되는 반응 용기를 제공하는 것을 더 포함한다. 하나의 양태에 따라서, 교반 수단이 제공되는데 이에 의해 반응 용기 내에 있는 가황 고무와 테레빈 액이 혼합 및 교반된다.

<25> 하나의 양태에 따라서, 가황 고무 및 테레빈 액은 그들의 접촉 시간을 연장시키기 위하여 유지 탱크에서 배양된

다. 또 다른 양태에 따라서, 가황의 정도는 고무가 테레빈 액과 접촉하는 시간의 길이 및/또는 고무와 테레빈 액의 혼합물의 온도에 의해 조절된다.

- <26> 하나의 양태에 따라서, 가황 고무는 테레빈 액 및 물을 포함하는 이종(heterogeneous)의 액과 접촉된다.
- <27> 하나의 양태에 따라서, 가황 고무는 약 250℃를 초과하는 열 에너지, 4 기압을 초과하는 압력, 마이크로파 에너지, 초음파 에너지, 기계적 전단력 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 에너지 입력의 존재하에서 테레빈 액에 의해 접촉된다.
- <28> 하나의 양태에 따라서, 탈황 촉매가 고무 및 테레빈 액의 혼합물에 제공된다.
- <29> 하나의 양태에 따라서, 반응 혼합물은 이산화 탄소, 금속 산화물, 황-라디칼 억제제, TBBS, ZMBT, MBT, TMTM 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 화합물의 첨가에 의해 보충된다.
- <30> 하나의 양태에 따라서, 반응 혼합물에 친열성 미생물이 포함된다.
- <31> 본 발명의 또 다른 양태 및 이점은 본 발명을 수행하는데 예상되는 가장 우수한 형태의 단순한 설명으로서 바람직한 실시예로 도시되고 설명된 하기 상세한 설명으로부터 본 기술 분야에서 숙련된 자들에 의해 보다 쉽게 명백해 진다. 알 수 있는 바와 같이, 본 발명은 다른 그리고 여러 실시예를 가질 수 있으며, 몇몇 상세한 사항들은 발명을 벗어나지 않고 여러 명백한 관점에서 변형을 이룰 수 있다. 따라서, 하기 설명은 특징의 설명을 위한 것으로 간주되어야 하고, 제한적인 것으로 간주되어서는 않된다.

실시예

- <32> 본 발명에 따라 사용하기에 적합할 수 있는, 비 제한적인, 대표적으로 알려진 테레빈 액은, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth, Completely Revised Edition, Volume 37, page 565 (2003)에 기술되어 있는데, 천연 테레빈, 합성 테레빈, 송유(pine oil), α-피넨, β-피넨, α-테르피네올, β-테르피네올, 3-카렌, 아네톨, 디펜텐 (p-멘타-1,8-디엔), 테르펜 수지, 노폴, 피난, 캄펜, p-사이멘, 아니스알데히드, 2-피난 하이드로퍼옥사이드, 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔, 이소보르닐 아세테이트, 테르핀 하이드레이트, 오시멘, 2-피나놀, 디하이드로마이크세놀, 이소보르네올, α-테르피네올, 알로오시멘, 알로오시멘 알콜, 게라니올, 2-메톡시-2,6-디메틸-7,8-에폭시옥탄, 캄퍼, p-멘탄-8-올, α-테르피닐 아세테이트, 시트랄, 시트로넬롤, 7-메톡시 디하이드로시트로넬랄, 10-캄페실폰산, p-멘텐, p-멘탄-8-일 아세테이트, 시트로넬랄, 7-하이드록시디하이드로 시트로넬랄, 멘톨, 멘톤, 이들의 폴리머 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- <33> 본 발명의 바람직한 실시예에서, 선택된 탈황 제제는, α-테르피네올, 천연 테레빈, 합성 테레빈 또는 송유로서, 마지막 세 개는 α-테르피네올이 풍부하다. 가장 바람직한 탈황 제제는 α-테르피네올이다.
- <34> 경화된(가황된) 고무 및 엘라스토머의 탈황은 약 10℃ ~ 180℃ 범위 내의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 가장 바람직한 탈황 온도는 약 60℃ ~ 140℃ 범위 내이다. 탈황이 수행되는 압력은 일반적으로 약 4.0×10^4 파스칼(0.4 기압 또는 5.9 lbs/n²) ~ 약 4.0×10^5 파스칼(4.0 기압 또는 74 lbs/n²) 범위 내이다. 일반적으로, 약 8.0×10^4 파스칼(0.8 기압 또는 2 lbs/n²) ~ 약 2.0×10^5 파스칼(2.0 기압 또는 30 lbs/n²) 범위 내의 압력하에서 방법을 수행하는 것이 가장 바람직하다. 일반적으로 탈황될, 경화되거나 가황된 고무 또는 엘라스토머는 경화된 고무 또는 엘라스토머의 입자 또는 편 의 상(bed)의 형태로 하나 이상의 상기 탈황 제제에 침지되는 것이 바람직한데, 입자 또는 편 의 크기는 상기 탈황 제제 중 하나 이상을 함유하는 용기(반응기)에서 약 0.074mm(200 메쉬) ~ 약 50mm의 범위 내이다; 경화된(가황된) 고무 또는 엘라스토머의 분쇄 입자 또는 편 의 크기는 약 0.297 mm (50 메쉬) ~ 약 10 mm인 것이 가장 바람직하다. 일반적으로, 경화된(가황된) 고무 또는 엘라스토머의 분쇄 입자 또는 편 의 상은 분쇄 입자의 상을 통하여 액체 형태의 탈황 제제 또는 제제들을 통과시키거나 또는 그 제제 또는 제제들을 비등시켜서 교반되는 것이 바람직하다. 탈황 시간은 약 1분 ~ 60분 이내인 것이 바람직하다. 경화된(가황된) 고무 또는 엘라스토머는 부분적으로 또는 완전히 탈황된다; 탈황의 정도는 온도 및 압력과 같은 탈황 시간을 조절하고, 그리고/또는 탈황 용기(반응기)에 있는 개별적인 탈황제제의 형태, 상대량 및 농도를 조정하여 달성된다.
- <35> 경화된(가황된) 고무 또는 엘라스토머를 위하여 현재까지 이용 가능한, 가장 효과적인 탈황제제는 2-부탄올인 것으로 주장되어 왔다. 그럼에도 불구하고, 대규모 기준으로 경화된(가황된) 고무 또는 엘라스토머를 상업적으로 탈황시키기 위해서는 다량의 2-부탄올이 요구되는 것으로 잘 알려져 있다. 2-부탄올의 요구량을 감소시키기 위하여 시도된, 최근에 발명된 탈황 방법은 미국 특허 제 6,992,116호에 기술되어 있다. 이 발명에서, 50% 이상

의 2-부탄올 요구량 감소가 2-부탄올에 추가적인 제제인 이산화 탄소를 보충하고, 적어도 약 3.4×10^6 파스칼 (34.0 기압)의 압력하에서 약 150℃ ~ 300℃ 범위 내의 탈황 온도를 유지시켜 달성되었다.

<36> 본 발명은, 천연 및/또는 합성 테르피네올, 피넨 및 테르피네올, 피넨 및/또는 이들의 폴리머를 함유하는 테레빈을 포함하는 탈황 제제의 패밀리가 경화된(가황된) 고무 또는 엘라스토머를 경화하는데 매우 효과적이라는 완전히 예상밖의 발견에 기인한 것이다. 이 제제들은 2-부탄올 및/또는 이들의 폴리머 및 이들 제제와 다른 화합물의 다양한 용액 또는 혼합물을 포함하는 모든 다른 알려진 탈황 제제와 비교할 때 "환경 친화적(green)"인 것으로서, 즉 저 독성이고 상대적으로 저렴하다. 상기 탈황제제의 어떤 것은 상당한 속도로 경화된(가황된) 고무 또는 엘라스토머의 입자 또는 편으로 침투하고 확산하여 입자 또는 편을 팽창시키고, 경화된(가황된) 고무 또는 엘라스토머의 가황과 관련된 최근 발명에 의해 요구되는 것보다 훨씬 약한 조건, 예를 들면, 대기 온도 및 압력 하에서도 상당히 그리고 영구적으로 팽창된 상태를 유지시키는 것으로 발견되었다. 약 30 mm × 10 mm 및 약 60 mm × 20 mm의 크기를 갖는 페 타이어의 편은 본 발명에서 새로이 발견된 탈황 제제 중 하나인 α-테르피네올에서 약 4 시간 동안 1.01×10^5 파스칼 (1.0 기압 또는 14.8 lbs/in²)보다 약간 낮은 압력하에서 약 70℃로 가열되었을 때 손으로 당김에 의해 찢어질 수 있게 된다는 것이 발견되었다. 이 편은 그 후 약 2주 동안 α-테르피네올 제제에 놓아 두었을 때 페이스트-형 매스로 변형된다. 독립적으로 인증된 실험으로 분석했을 때, 생성물 중 황의 총 함량은 0.03 중량%인 것으로 발견되었다. 상기한 모든 관찰 및 결과들은 명백히 황 경화되거나 가황된, 재생의 사용된 타이어의 편이 기본적으로 완전히 탈황되었다는 것을 총체적으로 나타낸다. 치수가 약 260 mm의 폭, 약 660 mm의 외경 및 약 410 mm의 내경을 갖는, 어떤 한정된 크기의 경화된(가황된) 고무 또는 엘라스토머의 편 또는 입자, 예를 들면, 일반적인 승객용 타이어의 고무부분은 1.01×10^5 파스칼 (1.0 기압 또는 14.8 lbs/in²)의 압력하에서 50℃ ~ 120℃의 중간 온도로 약 1주 내지 6주의 지속시간 동안 상기 탈황 제제 중 하나 이상에 저장되는 경우 적어도 부분적으로 또는 완전히 탈황될 수 있다는 것이 쉽게 추정될 수 있다. 또한, 동일한 압력하에서 그러나 적당히 높은 온도, 예를 들면, 약 150℃에서는 약 100 메쉬 (0.15 mm) ~ 약 10 메쉬 (2 mm) 범위의 크기를 갖는 사용 타이어로부터 재생된 경화(가황) 고무의 분쇄 입자가 기본적으로 약 12분 내에 완전히 탈황되었다. 실제로, 경화(가황) 고무의 상기 분쇄 입자의 밀도는 약 1.05에서 약 0.90으로 감소했다. 1.05의 값은 경화된 SBR, 천연 고무, 카본 블랙 및 무기 충전제를 포함하는, 일반적인 승객용 차량 타이어의 중량 평균 밀도에 가깝다. 비 경화되거나 탈황된 상태에서는 약 0.90이다. 또한, 이것은 어떤 형태의 합성고무의 알려진 근사 밀도이다. 150℃는 적어도 약 3.4×10^6 파스칼(34.0 기압)의 압력을 요구하는, 최근의 비교발명 (미국 특허 제 6,992,116호)에 의해 보고된 가장 낮은 온도라는 것이 가치있는 지적이다. 300℃를 초과하는 온도는 분해중합(depolymerization)을 유도하여 저 분자량, 즉 저급의 탈황 고무를 생산한다. 명백하게는, 약한 조건하에서, 본 발명에서 새롭게 기술된 탈황 제제는 탈황 고무를 생산하여 고무의 원래 미세구조를 기본적으로 유지한다; 이것은 그것이 상대적으로 고분자량을 유지하도록 한다. 따라서, 본 발명의 탈황 제제는 기본적으로 탄소-탄소 결합보다는 황-황 결합 및/또는 탄소-황 결합을 파괴한다. 따라서, 탈황된 재생 고무는 원래 또는 생 고무와 동일한 적용에 사용될 수 있다.

<37> 본 발명의 탈황 제제 및 방법 중 어떤 것을 사용하여, 경화된(가황된) 고무 또는 엘라스토머가 고압 용기(반응기), 마이크로파, 초음파, 촉매 또는 알칼리 금속 또는 이산화 탄소와 같은 추가적인 제제의 필요성없이 단순한 기술로 탈황될 수 있다.

<38> 본 발명은, 천연 및/또는 합성 테르피네올, 피넨, 테르피네올, 피넨 및/또는 이들의 폴리머를 함유하는 테레빈, 이들 화합물과 다른 화합물들의 다양한 균질 용액 또는 이중 혼합물을 포함하는 탈황 제제들의 패밀리를 보다 상세히 기술한다. 본 발명은 또한 상기 탈황 제제 중 어떤 것과 함께 유용한 고무 제품으로 재 컴파운딩 및 재 경화 될 수 있는, 완전히 탈황된, 부분적으로 탈황된 또는 표면 탈황된 고무 또는 엘라스토머로 경화된(가황된) 고무 또는 엘라스토머를 탈황시키기 위한 방법의 그룹을 보다 상세히 기술하고 있다. 상기 방법은 적어도 약 1.01×10^4 파스칼 (0.1 기압) ~ 약 1.01×10^6 파스칼 (10.0 기압) 범위의 압력 하에서 약 5℃ ~ 250℃ 범위 내의 온도로 경화된(가황된) 고무 또는 엘라스토머를 냉각 또는 가열하는 것을 포함한다.

<39> 예

<40> 예 1

<41> 이 예에서, α-테르피네올은 경화된(가황된) 승객용 타이어의 장방형 편을 위한 탈황 제제였다. 전형적인 승객용 타이어는 일반적으로 약 35 중량%의 스티렌 부타디엔 고무(SBR)와 약 18 중량%의 천연 고무(NR)을 함유한다;

나머지는 카본 블랙, 충전제 및 황을 포함한다. 경화된 승객용 타이어의 상기 장방형 편의 크기는 약 60 mm × 20 mm 였다. 최초에 탈황 제제의 약 38 ~ 400 그램의 편을 약 58 mm의 직경 및 250 ml의 체적을 갖는 콘테이너에 채웠다. 1.01×10^5 파스칼 (1.0 기압 또는 14.7 lbs/in²)보다 약간 낮은 압력하에서 약 70℃의 온도로 약 240분 동안 탈황 작업(실험)을 수행했다; 이 압력을 탈황 작업(실험)이 수행되는 높이로 인하여 모든 예에서 유지했다. 이 편은 실험의 말미에서 약 36%의 탈황 제제를 흡수했으며, 손으로 당겨서 찢어질 수 있게 되고, 이것은 황 가교 결합에서 결합의 파괴가 기본적으로 완료되었다는 것을 의미한다.

<42> 예 2

<43> 이 예는 탈황된 경화(가황) 승객용 타이어의 장방형 편의 크기가 약 30 mm × 10 mm였던 것을 제외하고 기본적으로 예 1과 동일하다. 초기에, 약 18 그램 및 약 400 그램의 상기 탈황 제제의 편을 약 58 mm의 직경 및 약 250 ml의 체적을 갖는 콘테이너에 채웠다. 약 1.01×10^5 파스칼 (1.0 기압 또는 14.7 lbs/in²)보다 약간 낮은 압력하에서 약 70℃의 온도로 약 240분 동안 탈황 작업(실험)을 수행했다. 약 25℃에서 14일 동안 제제와 함께 콘테이너를 방치했을 때, 이 편은 페이스트형 매스로 변형되었다. 또한, 매스의 총 황 함량은 약 0.03 중량%인 것으로 독립적으로 인증된 실험에 의해 분석되었다. 이것은 경화된(가황된) 승객용 타이어의 편에서의 황 가교 결합의 파괴가 기본적으로 완료되었다는 것을 나타낸다: 경화된(가황된) 승객용 타이어의 황 함량은 일반적으로 약 1.24 중량%이다.

<44> 예 3

<45> 이 예에서는 예 1 및 2와 같이 α-테르페네올이 탈황 제제였다; 그러나, 경화된(가황된) 승객용 타이어는 분쇄 입자 형태였다. 예 1 및 2에 기술된 바와 같이, 승객용 타이어는 일반적으로 약 35 중량%의 스테렌 부타디엔 고무(SBR) 및 약 18 중량%의 천연 고무(NR)를 함유했다; 나머지는 카본 블랙, 충전제 및 황을 포함했다. 분쇄된 입자의 크기는 약 100메쉬(0.15mm) ~ 약 10메쉬(2mm)의 범위이다. 초기에, 약 5 그램의 분쇄 입자 및 약 15 그램의 탈황 제제를 약 16 mm의 직경 및 약 125 mm의 길이를 갖는 시험관에 채웠다. 이 분쇄 입자는 시험관의 하부에 상을 형성했다. 일련의 탈황 작업(실험)을 1.01×10^5 파스칼 (1.0 기압 또는 14.7 lbs/in²)보다 약간 낮은 압력하에서 약 16, 45, 65, 96 및 150℃의 5 온도로 수행했다. 시간 증가에서의 상 높이 및 원래의 상 높이 사이의 비율 면에서의 상 팽창 정도를 연산하여 기록했다. 약 30, 60, 120 및 240 분의 4 번 시간 증가에서의 상-팽창 비율은: 16℃에서 각각 약 1.0, 1.05, 1.08 및 1.38; 45℃에서 각각 약 1.0, 1.09, 1.20 및 1.47; 65℃에서 각각 약 1.16, 1.35, 1.44 및 1.46; 96℃에서 각각 약 1.36, 1.60, 1.68 및 1.68 이었다. 약 5, 12, 18 및 24 분의 시간 증가에서의 상-팽창 비율은 150℃에서 각각 약 1.44, 1.88, 2.13 및 2.25였다. 상-높이 팽창 비율은 초기에 1로 정의된다.

<46> 약 16, 45, 65 및 96℃의 온도에서, 탈황의 정도는 상기한 바와 같이 약 30, 60, 120 및 240 분의 4 번 시간 증가에서 수행된 측정치로부터 탈황되는 경화(가황) 고무의 밀도 및 상 팽창 비율 사이의 미리 설정된 관계로부터 추정된다. 전환의 정도는: 16℃에서 각각 약 0, 15, 24 및 87 퍼센트; 45℃에서 각각 약 0, 23, 46 및 89 퍼센트(%); 65℃에서 각각 약 69, 94, 97 및 100 퍼센트(%); 96℃에서 각각 약 69, 94, 97 및 100 퍼센트였다. 150℃에서, 전환의 정도는 상기한 바와 같이 약 5, 12, 18 및 24 분의 시간 증가에서 추정되었다; 이들은 각각 약 54, 83, 94 및 99 퍼센트였다.

<47> 이 결과는 탈황 제제 α-테르페네올로 경화(가황) 고무 또는 엘라스토머를 탈황시키는 정도 또는 범위가 탈황 작업의 온도 및 시간을 조작하여 쉽게 변화될 수 있다는 것을 의미한다. 경화된 승객용 타이어의 모든 부분적으로 또는 완전히 경화된 분쇄 입자는 팽창 비율에서 거의 변화없이 처리 후 적어도 2일에서도 팽창된 상태를 유지했다. 이러한 관찰은 분쇄 입자의 팽창이 단순히 분쇄 입자로 탈황 제제 α-테르페네올을 침투시켜 야기된 물리적 팽창에 기인하지 않는다는 것을 나타낸다; 다시 말하면, 이들이 실제로 탈황되었다는 것이다. 이 관찰은 원래 전체적으로 투명했던 탈황 제제의 색이 처리 시간의 진전에 따라 어둡고 불투명한 것이 증가된다는 사실에 의해 더 확실해진다.; 온도가 높을수록 색 변화의 속도가 빨라진다. 이것은 분쇄 입자의 공극으로부터 카본 블랙 및 충전제가 유출되는 것에 기인했다.; 공극의 크기 및 수는 현미경 관찰을 통하여 명백히 알 수 있는 바와 같이 시간에 따라 확대된다.

<48> 예 4

<49> 이 예에서는 균질한 용액을 형성하는 α-테르페네올과 n-부탄올(1-부탄올)의 혼합물이 탈황 제제였다. 결과적으로 탈황되는 경화(가황) 승객용 타이어는 예 3에서와 같이 분쇄 입자의 형태였다. 처음에 약 5 그램의 분쇄 입

자 및 약 15 그램의, α -테르페네올과 1-부탄올을 포함하는, 균질한 용액인 탈황제제를 약 16 mm의 직경 및 약 125 mm의 길이를 갖는 시험관에 채웠다. 일련의 탈황 작업을 1.01×10^5 파스칼 (1.0 기압 또는 14.7 lbs/in²)보다 약간 낮은 압력하에서 약 65℃의 온도로; 약 20, 40, 60, 80 및 100 중량%(중량%)의 1-부탄올(또는 등가물), 약 80, 60, 40, 20 및 0 중량%의 α -테르페네올과 같이 그 농도 수준을 변화시켜서 상기 탈황 제제(용액)로, 모두 1.01×10^5 파스칼(1.0 기압 또는 14.7 lbs/in²)의 압력하에서 수행했다. 시간 증가에서의 상 높이 및 원래의 상 높이 사이의 비율 면에서의 상 팽창 정도를 연산하여 기록했다. 약 20, 40, 60, 80 및 120 분의 5 번 시간 증가에서의 상-팽창 비율은: 20 중량%에서 각각 약 1.36, 1.40, 1.42, 1.42 및 1.42; 40 중량%에서 각각 약 1.31, 1.37, 1.39, 1.39 및 1.39; 60 중량%에서 각각 약 1.20, 1.24, 1.24, 1.24 및 1.24; 80 중량%에서 각각 약 1.15, 1.17, 1.17, 1.17 및 1.17; 100 중량%에서 각각 약 1.16, 1.16, 1.16, 1.16 및 1.16이었으며, 이것은 순수한 1-부탄올을 의미한다. 상-높이 팽창 비율은 초기에 1로 정의된다.

<50> 탈황의 정도는 상기한 바와 같이 약 20, 40, 60, 80 및 120 분의 5 번 시간 증가에서 수행된 측정치로부터 탈황되는 경화(가황) 고무의 밀도 및 상 팽창 비율 사이의 미리 설정된 관계로부터 추정된다. 탈황의 정도는; 20 중량%에서 각각 약 85, 94, 94, 94 및 94 퍼센트(%); 40 중량%에서 각각 약 76, 87, 91, 91 및 91 퍼센트(%); 60 중량%에서 각각 약 54, 62, 62, 62 및 62 퍼센트(%)였다. 1-부탄올의 농도가 약 60 중량%를 초과했을 때, 관찰된 약간의 상 팽창은 상대적으로 작은 분자 입자의 유기 용매, 예를 들면 부탄올, 프로판올 및 헥산의 침투에 의해 유도된 경화된(가황된) 고무의 잘 알려진 물리적 팽창에 크게 좌우될 수 있다.

<51> 이 결과는 경화된(가황된) 고무 또는 엘라스토머는 제제 농도 및 탈황 작업의 시간을 변화시켜서 α -테르페네올 및 1-부탄올을 포함하는 균질 용액인 상기 탈황 제제를 사용하여 다양한 정도로 쉽게 탈황될 수 있다는 것을 의미한다. 경화된(가황된) 승객용 타이어의 부분적으로 또는 거의 완전히 탈황된 탈황 분쇄 입자는 1-부탄올의 농도가 팽창 비율의 변화없이 약 80 중량% 이하(또는 등가적으로, α -테르페네올의 농도는 약 20 중량% 이상이었다)인 한 처리 후 적어도 2일 후에도 팽창된 상태를 유지했다. 이러한 관찰은 분쇄 입자의 팽창이 단순히 분쇄 입자로 상기 탈황 제제의 침투에 의해 야기된 물리적 팽창에 기인되지 않는다는 것을 나타낸다; 다시 말하면, 이들이 실제로 탈황되었다는 것이다. 이 관찰은 원래 투명했던 탈황 제제의 색이 탈황의 진전에 따라 어둡고 불투명한 것이 증가된다는 사실에 의해 더 확실해 진다. 이것은 분쇄 입자의 공극으로부터 카본 블랙 및 충전제의 유출에 기인한 것이다.

<52> 결과적인 데이터는 상기 탈황 제제가 약 60 중량% 이하의 1-부탄올을 함유하는 한 1-부탄올의 농도가 높을수록 탈황 속도가 늦어지고, 가능하게는 탈황의 최대 얻어질 수 있는 정도 및 범위가 낮아진다는 것을 나타낸다. 그럼에도 불구하고, 이것은 특히 단지 표면 만의 또는 부분적인 탈황이 달성되어야 할 때 반드시 단점이라고 할 수는 없다. α -테르페네올에 1-부탄올의 첨가는 탈황 속도의 감소를 통하여 탈황 정도의 조절을 쉽게 하고; 탈황 제제의 소비 및/또는 비용을 최소화하는 가능성을 강화하고; 탈황이 용이하도록 탈황 제제의 물리적 특성을 변화시킨다.

<53> 예 5

<54> 이 예는 예 4와 유사하다; 그러나, α -테르페네올 및 1-부탄올의 균질 용액 대신에 α -테르페네올과 프로판올의 균질 용액이 탈황 제제였다. 결과적으로 탈황된, 경화된(가황된) 승객용 타이어는 예 3 및 4에서와 같이 분쇄 입자의 형태였다. 일련의 탈황 작업을 1.01×10^5 파스칼 (1.0 기압 또는 14.7 lbs/in²)보다 약간 낮은 압력하에서 약 65℃의 온도로, 약 20, 30 및 40 중량%(중량%)의 프로판올(또는 등가적으로, 약 80, 70 및 60 중량%의 α -테르페네올)과 같이 그 농도 수준을 변화시켜서 상기 탈황 제제(용액)로 수행했다. 시간 증가에서의 상 높이 및 원래의 상 높이 사이의 비율 면에서의 상 팽창 정도를 연산하여 기록했다. 약 20, 60, 100 및 800 분의 4 번 시간 증가에서의 상-팽창 비율은: 20 중량%에서 각각 약 1.08, 1.24, 1.29 및 1.42; 30 중량%에서 각각 약 1.09, 1.17, 1.26 및 1.34; 40 중량%에서 각각 약 1.02, 1.07, 1.13 및 1.15였다.

<55> 탈황의 정도는 상기한 바와 같이 약 20, 60, 100 및 800 분의 4 번 시간 증가에서 수행된 측정치로부터 탈황되는 경화(가황) 고무의 밀도 및 상 팽창 비율 사이의 미리 설정된 관계로부터 추정된다. 탈황의 정도는; 20 중량%에서 각각 약 24, 62, 72 및 94 퍼센트(%); 30 중량%에서 각각 약 26, 46, 66 및 81 퍼센트(%); 40 중량%에서 각각 약 6, 21, 37 및 42 퍼센트(%)였다. 프로판올의 농도가 약 40 중량%를 초과했을 때, 관찰된 상대적으로 작은 상 팽창은 경화된(가황된) 고무의 잘 알려진 물리적 팽창에 크게 좌우될 수 있다.

<56> 결과적인 데이터는 상기 탈황 제제가 약 40 중량% 이하의 프로판올을 함유하는 한 프로판올의 농도가 높을수록

탈황 속도가 늦어지고, 가능하게는 탈황의 최대 얻어질 수 있는 정도 및 범위가 낮아진다는 것을 나타낸다. 이 예의 데이터와 예 4의 데이터의 비교는 탈황의 속도 및 정도에 대한, 예 4에서는 1-부탄올이고, 본 예에서는 프로판올의 균질 용액인 탈황 제제에 있는 불활성 성분의 효과가 질적으로 유사하지만 정량적으로는 실질적으로 다르다는 것을 나타낸다. 이것은 표면일 수 있는 목적에 적합하도록 하기 위한 탈황 작업, 부분적 또는 전체 탈황, 타이어 형태, 탈황될 경화(가황) 고무 또는 엘라스토의 크기 및 형태 및 탈황 제제에 있는 성분들의 보급 가격을 최적화하기 위한 추가적인 정도의 자유를 제공한다. 또한, 둘 이상의 용해성 성분이 균질 용액 형태의 탈황 제제에 포함될 수 있다는 것이 전체적으로 가능하다.

<57> 예 6

<58> 이 예에서는 α-테르페네올과 이소-프로판올의 균질 용액이 탈황 제제로 사용되었다. 결과적으로 탈황된, 경화된(가황된) 승객용 타이어는 예 4 및 5에서와 같이 분쇄 입자의 형태였다. 일련의 탈황 작업을 1.01×10^5 파스칼 (1.0 기압 또는 14.7 lbs/in^2)보다 약간 낮은 압력하에서 약 65℃의 온도로, 약 20, 30 및 40 중량%(중량%)의 이소-프로판올(또는 등가적으로, 약 80, 70 및 60 중량%의 α-테르페네올)과 같이 그 농도 수준을 변화시켜서 상기 탈황 제제(용액)로 수행했다. 약 20, 60, 100 및 800 분의 4 번 시간 증가에서의 상-팽창 비율은: 20 중량%에서 각각 약 1.04, 1.15, 1.17 및 1.17; 30 중량%에서 각각 약 1.06, 1.16, 1.16 및 1.16; 40 중량%에서 각각 약 1.06, 1.18, 1.18 및 1.18이었다.

<59> 탈황의 정도는 다시 상기한 바와 같이 약 20, 60, 100 및 800 분의 4 번 시간 증가에서 수행된 측정치로부터 탈황되는 경화(가황) 고무의 밀도 및 상 팽창 비율 사이의 미리 설정된 관계로부터 추정된다. 탈황의 정도는; 20 중량%에서 각각 약 12, 42, 46 및 46 퍼센트(%); 30 중량%에서 각각 약 18, 44, 44 및 44 퍼센트(%); 40 중량%에서 각각 약 18, 48, 48 및 48 퍼센트(%)였다.

<60> 결과적인 데이터는 상기 탈황 제제에 있는 이소-프로판올의 농도가 약 20 ~ 40 중량% 사이일 때, 탈황의 속도 및 탈황의 최대 얻을 수 있는 정도 또는 범위가 상대적으로 거의 변화가 없다는 것을 나타낸다. 이것은 예 4 및 5에서 얻어진 데이터의 경향과 실질적으로 다르다.

<61> 예 7

<62> 이 예는 예 4와 유사하다; α-테르페네올과 이소-프로판올의 균질 용액 대신에 α-테르페네올과 헵탄의 균질 용액이 탈황 제제였다. 일련의 탈황 작업을 1.01×10^5 파스칼 (1.0 기압 또는 14.7 lbs/in^2)보다 약간 낮은 압력하에서 약 65℃의 온도로, 약 20, 30 및 40 중량 퍼센트(중량%)의 헵탄(또는 등가적으로, 약 80, 70 및 60 중량%의 α-테르페네올)과 같이 그 농도 수준을 변화시켜서 상기 탈황 제제(용액)로 수행했다. 약 20, 60, 100 및 800 분의 4 번 시간 증가에서의 상-팽창 비율은: 10 중량%에서 각각 약 1.17, 1.28, 1.28 및 1.28; 20 중량%에서 각각 약 1.08, 1.23, 1.29 및 1.29; 30 중량%에서 각각 약 1.13, 1.19, 1.25 및 1.25; 40 중량%에서 각각 약 1.15, 1.18, 1.24 및 1.24였다.

<63> 탈황의 정도는 다시 상기한 바와 같이 약 20, 60, 100 및 800 분의 4 번 시간 증가에서 수행된 측정치로부터 탈황되는 경화(가황) 고무의 밀도 및 상 팽창 비율 사이의 미리 설정된 관계로부터 추정된다. 탈황의 정도는; 10 중량%에서 각각 약 46, 71, 71 및 71 퍼센트(%); 20 중량%에서 각각 약 24, 60, 72 및 72 퍼센트(%); 30 중량%에서 각각 약 37, 48, 64 및 64 퍼센트(%); 40 중량%에서 각각 약 42, 48, 62 및 62 퍼센트(%)였다.

<64> 결과적인 데이터는 상기 탈황 제제가 약 40 중량% 이하의 헵탄을 함유하는 한 헵탄의 농도가 높을수록 초기 단계를 제외하고 탈황 속도가 약간 늦어지고, 가능하게는 탈황의 최대 얻어질 수 있는 정도 및 범위가 낮아진다는 것을 나타낸다.

<65> 이 예의 데이터와 예 4 및 5의 데이터의 비교는 이 예에서 얻어진 탈황의 속도 및 정도에 대한, 탈황 제제에 있는 불활성 성분의 효과가 예 4 및 5에서와 질적으로 약간 유사하지만 정량적으로는 실질적으로 다르다는 것을 나타낸다.

<66> 예 8

<67> 이 예는 α-테르페네올과, 1-부탄올 대신에 2-부탄올의 균질 용액을 탈황 제제로서 제공된 것을 제외하고는 모든 점에서 예 4와 거의 동일하다.

<68> 명백하게, 2-부탄올은 예를 들면, 상기 요약된 특허들 중 어떤 것에서 가장 효과적인 탈황제제, 그렇지 않으면 가장 효과적인 탈황 제제 중 하나로서 간주되어 왔다. 그럼에도 불구하고, 압력 및 온도 면에서 심한 조건 및

어떤 보조적인 제제 및 촉매가 그 효능을 나타내도록 요구된다.

<69> 처음에 약 5 그램의 분쇄 입자 및 약 15 그램의, α -테르페네올과 2-부탄올을 포함하는 균질한 용액인 상기 탈황제제를 약 16 mm의 직경 및 약 125 mm의 길이를 갖는 시험관에 채웠다. 이러한 분쇄 입자는 시험관의 바닥에 상을 형성했다. 일련의 탈황 작업(실험)을 1.01×10^5 파스칼 (1.0 기압 또는 14.7 lbs/in^2)보다 약간 낮은 압력하에서 약 65℃의 온도로 수행했다. 약 20, 40, 60, 80 및 120 분의 5 번 시간 증가에서의 상-팽창 비율은: 20 중량%에서 각각 약 1.24, 1.29, 1.34, 1.34 및 1.34; 40 중량%에서 각각 약 1.24, 1.29, 1.33, 1.33 및 1.33; 60 중량%에서 각각 약 1.12, 1.23, 1.23, 1.23 및 1.23 이었다. 탈황의 정도는; 20 중량%에서 각각 약 62, 72, 81, 81 및 81; 40 중량%에서 각각 약 62, 72, 79, 79 및 79 퍼센트(%); 60 중량%에서 각각 약 46, 92, 94, 94 및 94 퍼센트(%)였다. 2-부탄올의 농도가 약 60 중량%를 초과했을 때, 관찰된 상대적으로 작은 상 팽창은 상대적으로 작은 분자 크기를 갖는 유기 용매의 침투에 의해 유도된 경화(가황) 고무의 잘 알려진 물리적 팽창에 크게 좌우될 수 있다.

<70> 이 예의 결과와 예 4 내지 7, 특히 예 4의 결과의 비교는 경화된 고무를 탈황시키기 위한, α -테르페네올 및 2-부탄올을 포함하는 용액의 효능 및 α -테르페네올 및 1-부탄올을 포함하는 용액의 효능이 어떤 주어진 농도에서 유사하다는 것을 나타낸다. 또한, 경화된 고무를 탈황시키기 위한 α -테르페네올의 효능 감소 정도는 1-부탄올, 2-부탄올, 프로판올, 이소-프로판올 및 헵탄으로 희석했을 때 매우 대략적으로 동일하다.

<71> 예 9

<72> 이 예는 탈황된 경화(가황) 고무의 분쇄입자를 포함하여, 거의 모든 면에서 예 4 내지 8과 유사하다. 독특한 특징은 탈황 제제의 불활성 성분 용매가 에탄올이라는 것으로서 이것은 입수가 가능한 가장 일반적인 유기 용매이다. 에탄올 첨가의 효과가 예 4 내지 8에 사용된 다른 용매, 즉 1-부탄올, 프로판올, 이소-프로판올, 헵탄 및 2-부탄올을 첨가하는 것과 유사한지를 측정하기 위하여 약간의 탈황 작업(실험)을 1.01×10^5 파스칼 (1.0 기압 또는 14.7 lbs/in^2)보다 약간 낮은 압력하에서 약 65℃의 온도로 수행했다. 그 결과는 실제로 탈황 제제에 있는 에탄올의 농도가 약 70 중량% 이하일 때, 얻을 수 있는 탈황의 정도는 약 20분의 탈황(처리) 시간에서 약 20 퍼센트(%)부터 약 100 분의 탈황(처리) 시간에서 약 50 퍼센트(%)까지의 범위인 경우라는 것을 나타냈다.

<73> 예 10

<74> 이 예에서는 탈황 제제가 α -테르페네올과 유기 용매의 균질 용액 대신에 α -테르페네올과 물의 이중 혼합물이었다. 결과적으로 탈황되는 경화된(가황된) 승객용 타이어는 예 4 내지 9에서와 같이 분쇄 입자의 형태였다. 일련의 탈황 작업(실험)을 1.01×10^5 파스칼 (1.0 기압 또는 14.7 lbs/in^2)보다 약간 낮은 압력하에서 약 96℃의 온도로, 약 20, 30 및 40 중량%(중량%)의 물(또는 등가적으로, 약 80, 70 및 60 중량%의 α -테르페네올)과 같이 혼합물에서의 중량 프랙션을 변화시켜서 상기 탈황 제제(혼합물)로 수행했다. 시간 증가에서의 상 높이 및 원래의 상 높이 사이의 비율 면에서의 상 팽창 정도를 연산하여 기록했다. 약 20, 40, 60 및 80 분의 4 번 시간 증가에서의 상-팽창 비율은: 20 중량%에서 각각 약 1.35, 1.46, 1.46 및 1.46; 30 중량%에서 각각 약 1.33, 1.49, 1.49 및 1.49; 40 중량%에서 각각 약 1.34, 1.47, 1.47 및 1.47이었다. 탈황의 상응하는 정도는: 20 중량%에서 각각 약 62, 75, 75 및 75; 30 중량%에서 각각 약 59, 79, 79 및 79 퍼센트(%); 40 중량%에서 각각 약 61, 76, 76 및 76 퍼센트(%)였다.

<75> 결과적인 데이터는 이중 혼합물인 상기 탈황 제제에서 물의 중량 프랙션이 20-40 중량% 사이일 때, 탈황의 속도 및 탈황의 최대 얻어질 수 있는 정도 및 범위가 상대적으로 거의 변화를 나타내지 않는다는 것을 나타냈다. 이것은 예 4 및 5에서 얻어진 데이터의 경향과 실질적으로 다르고 예 6과 유사하다. 그럼에도 불구하고, 이 예에서 기록된 탈황의 초기 속도는 예 6에서 기록된 것보다 훨씬 더 컸다. 이 결과는 끓는 물의 거품에 의한 제제와 분쇄 입자의 헤파 기계적 교반의 효과에 기인될 수 있다.

<76> 예 11

<77> 이 예는 탈황된 경화(가황) 고무의 분쇄 입자를 포함하여 많은 점에서 예 3과 유사하다. 독특한 특징은 탈황 제제가 α -테르페네올 대신에 천연 테레빈이었다는 것으로서 천연 테레빈은 널리 입수가 가능하다. 탈황 작업(실험)을 5 온도 수준 대신에 약 96℃의 하나의 온도 수준으로만 수행했다. 예 3에서와 같이, 압력은 1.01×10^5 파스칼 (1.0 기압 또는 14.7 lbs/in^2)보다 약간 낮은 압력으로 유지했다. 시간 증가에서의 상 높이 및 원래의 상 높이 사이의 비율 면에서의 상 팽창 정도를 연산하여 기록했다. 약 20, 40, 60 및 80 분의 4 번 시간 증가에서

의 상-팽창 비율은 각각 약 1.29, 1.56, 1.60 및 1.62였고; 전환의 상응하는 정도는 각각 약 54, 86, 90 및 91 퍼센트(%)였다.

<78> 결과적인 데이터와 예 3으로부터의 데이터의 비교는 α-테르피네올을 함유하는 천연 테레빈이 경화된 고무의 탈황에 있어서 α-테르피네올보다 단지 약간 덜 효과적이라는 것을 나타낸다. 예 4 내지 10에서 알 수 있는 바와 같이, 탈황 제제로서 α-테르피네올의 효능이 α-테르피네올을 함유하는 용액 또는 혼합물인 다른 제제의 효능을 초과한다는 것을 아는 것은 가치있다.

<79> 예 12

<80> 이 예는 예 11과 유사하다. 독특한 특징은 탈황 제제가 천연 테레빈 대신에 역시 널리 입수가능한 합성 테레빈이었다는 것이다. 두 번의 탈황 작업(실험)을 약 96℃ 및 150℃의 두 온도 수준으로 수행했다. 두 온도에서, 압력은 1.01×10^5 파스칼 (1.0 기압 또는 14.7 lbs/in²)보다 약간 낮은 압력으로 유지했다. 시간 증가에서의 상 높이 및 원래의 상 높이 사이의 비율 면에서의 상 팽창 정도를 연산하여 기록했다. 약 20, 40, 60 및 80 분의 4 번 시간 증가에서의 상-팽창 비율은 약 96℃에서 각각 약 1.46, 1.48, 1.48 및 1.48이었다. 전환의 상응하는 정도는 각각 약 75, 78, 78 및 78 퍼센트(%)였다. 약 2, 5, 8, 11, 14 및 24 분의 6 번 시간 증가에서의 상-팽창 비율은 약 150℃에서 각각 약 1.35, 1.60, 1.75, 1.95, 2.03 및 2.03이었다. 전환의 상응하는 정도는 각각 약 46, 67, 76, 87, 90 및 90 퍼센트(%)였다.

<81> 결과적인 데이터와 α-테르피네올이 제제인 예 3으로부터의 데이터의 비교는 α-테르피네올이 풍부한 합성 테레빈이 약 96℃에서 탈황 제제로서 α-테르피네올보다 약간 덜 효과적이지만 약 150℃에서는 이들이 거의 동일하게 효과적이다. 또한, 이 예로부터의 데이터와 상기 예들의 비교는 합성 테레빈이 약 96℃에서 탈황 제제로서 천연 테레빈 보다 약간 덜 효과적이라는 것을 의미한다. 예 4 내지 10에서 알 수 있는 바와 같이, 탈황 제제로서 α-테르피네올의 효능이 α-테르피네올을 함유하는 용액 또는 혼합물인 다른 제제의 효능을 초과한다는 것은 가치가 없다. 그러나, 천연 테레빈이 약 150℃에서 끓기 시작하고, 따라서, 작업이 상기한 압력하에서 계속될 수 없었다.

<82> 예 13

<83> 이 예에서는 경화된(가황된) 고무의 분쇄 입자를 천연 테레빈 과 합성 테레빈으로 병렬로 나란히 탈황했다. 탈황 작업(실험)을 1.01×10^5 파스칼 (1.0 기압 또는 14.7 lbs/in²)보다 약간 낮은 압력하에서 약 65℃의 하나의 온도 수준으로만 수행했다. 시간 증가에서의 상 높이 및 원래의 상 높이 사이의 비율 면에서의 상 팽창 정도를 연산하여 기록했다. 약 20, 40, 60 및 80 분의 4 번 시간 증가에서의 상-팽창 비율은 천연 테레빈에 있어서 각각 약 1.28, 1.37, 1.51 및 1.54였으며; 합성 테레빈에 있어서는 각각 약 1.28, 1.38, 1.43 및 1.43이었다. 전환의 상응하는 정도는 천연 테레빈에 있어서 각각 약 70, 86, 100 및 100 퍼센트(%)였으며; 합성 테레빈에 있어서는 70, 88, 96 및 96 퍼센트(%)였다.

<84> 이 결과적인 데이터와 예 3로부터의 데이터의 비교는 탈황 제제로서 α-테르피네올, 천연 테레빈 및 합성 테레빈의 효능이 약 65℃에서 거의 동일하다는 것을 나타낸다.

<85> 예 14

<86> 이 예에서는 합성 테레빈과 α-테르피네올을 크기가 6 ~ 10 메쉬인 경화(가황) 이소프렌 고무의 분쇄 입자를 탈황시키기 위한 탈황 제제로서 제공했다. 탈황 작업(실험)을 약 96℃의 하나의 온도 수준으로만 수행했다. 압력은 1.01×10^5 파스칼 (1.0 기압 또는 14.7 lbs/in²)보다 약간 낮은 압력으로 유지했다. 시간 증가에서의 상 높이 및 원래의 상 높이 사이의 비율 면에서의 상 팽창 정도를 연산하여 기록했다. 약 20, 40, 60 및 80 분의 4 번 시간 증가에서의 상-팽창 비율은 합성 테레빈에 있어서 각각 약 1.23, 1.32, 1.45 및 1.49였고, α-테르피네올에 있어서는 각각 약 1.33, 1.42, 1.49 및 1.49였다. 전환의 상응하는 정도는 합성 테레빈에 있어서 각각 약 44, 58, 74 및 79 퍼센트(%)였으며; α-테르피네올에 있어서는 59, 71, 79 및 79 퍼센트(%)였다.

<87> 두 세트의 결과적인 데이터의 비교는 α-테르피네올이 풍부한 합성 테레빈이 특히 약 96℃의 초기 단계에서 경화된 이소프렌 고무의 탈황을 위해서 α-테르피네올보다 단지 약간 덜 효과적이라는 것을 나타낸다. 이 예의 결과와 예 3의 비교는 경화된 이소프렌이 SBR이 풍부한, 경화된 승객용 타이어보다 α-테르피네올로의 탈황에 덜 적합하다는 것을 나타낸다. 예 4 내지 10에서 알 수 있는 바와 같이, 탈황 제제로서 α-테르피네올의 효능이 α-테르피네올을 함유하는 용액 또는 혼합물인 다른 제제의 효능을 실질적으로 초과한다는 것을 아는 것은 가치있

다.

<88> 예 15

<89> 이 예에서는 합성 테레빈과 α -테르피네올 둘 모두를 크기가 6-10 메쉬인 경화(가황) SBR 고무의 분쇄 입자를 탈황시키기 위한 탈황 제제로서 제공했다. 탈황 작업(실험)을 약 96℃의 하나의 온도에서만 수행했다. 압력은 1.01×10^5 파스칼 (1.0 기압 또는 14.7 lbs/in²)보다 약간 낮은 압력으로 유지했다. 시간 증가에서의 상 높이 및 원래의 상 높이 사이의 비율 면에서의 상 팽창 정도를 연산하여 기록했다. 약 20, 40, 60 및 80 분의 4 번 시간 증가에서의 상-팽창 비율은 합성 테레빈에 있어서 각각 약 1.46, 1.54, 1.54 및 1.54였고, α -테르피네올에 있어서는 각각 약 1.60, 1.64, 1.64 및 1.64였다. 전환의 상응하는 정도는 합성 테레빈에 있어서 각각 약 75, 85, 85 및 85 퍼센트(%)였으며; α -테르피네올에 있어서는 90, 93, 93 및 93 퍼센트(%)였다.

<90> 두 세트의 결과적인 데이타의 비교는 α -테르피네올이 풍부한 합성 테레빈이 약 96℃의 온도에서 경화된 SBR 고무의 탈황을 위해서 α -테르피네올보다 단지 약간 덜 효과적이라는 것을 나타낸다. 이 예의 결과와 예 3의 비교는 경화된 SBR이 풍부한, 경화된 승객용 타이어와 α -테르피네올로의 탈황에 거의 동일하게 적합하다는 것을 나타낸다.

<91> 따라서, 본 발명이 고무의 탈황에 적합한 조성물 및 방법을 제공할 수 있다는 것이 본 명세서의 이익을 갖는 기술에서 숙련된 자들에 의해 이해될 것이다. 또한, 도시되고 설명된 본 발명의 형태는 현재 바람직한 실시예로 이루어진 것임을 이해하여야 한다. 본 명세서의 이익을 갖는 기술에서 숙련된 자들에게 명백한 바와 같이 다양한 변형 및 변화가 각각의 그리고 모든 처리 단계에 대하여 이루어질 수 있다. 하기 청구범위는 그러한 모든 변형과 변화를 포함하는 것으로 해석되고, 따라서 명세서 및 도면은 제한적인 것이라기 보다는 설명적인 것으로 간주되어야 한다. 또한, 첨부된 청구범위는 대안적인 실시예를 포함하도록 구성되는 것으로 의도된다.

산업상 이용 가능성

<92> 상술한 바와 같이, 본 발명은, 고무를 탈황시키기 위한 조성물과 방법을 제공하는데 사용된다.