

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C08L 21/00  
C08K 7/02

(45) 공고일자 1990년09월07일  
(11) 공고번호 90-006525

(21) 출원번호	특1983-0004135	(65) 공개번호	특1984-0006359
(22) 출원일자	1983년09월02일	(43) 공개일자	1984년11월29일
(30) 우선권주장	151687 1982년09월02일 일본(JP)		
(71) 출원인	우베고오산 가부시끼가이샤 시미즈 야스오 일본국 야마구찌켄 우베시 니시혼마찌 1쵸오메 12반 32고오		

(72) 발명자 야마모도 신지  
일본국 지바켄 요쓰가이도오시 지요다 1쵸오메 39-17  
가이지리 고오헤이  
일본국 지바켄 기미쓰군 소데가우라쵸오 나가무라 에끼마에 5쵸오메 5반  
지 16  
나가꾸라 고오이찌  
일본국 지바켄 이찌하라시 야마기 44-3 우베샤다꾸 22-105고오  
오다 덴이찌  
일본국 지바켄 이찌하라시 야마기 44-3 우베샤다꾸 21-207고오  
마쓰모리 야스오  
일본국 야마구찌켄 우베시 오오아자 가미우베 2890-1 우베고오산 도끼와  
료오  
나카야마 기미오  
일본국 지바켄 이찌하라시 야마기 44노 3 고오분시료오

(74) 대리인 장용식

심사관 : 정순성 (책자공보 제2015호)

(54) 강화고무조성물 및 그의 제조법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

강화고무조성물 및 그의 제조법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 생산성 가공성이 뛰어나고 더우기 가황물의 강도 및 모듈러스가 우수한 신규한 강화고무 조성물 및 그의 제조법에 관한 것이다.

종래 타이어의 각 부재에 사용되는 강화고무조성물은 가황 가능한 고무에 나일론, 폴리에스테르, 비닐론등의 단(短)섬유를 배합하므로써 제조되고 있다. 그러나 이렇게해서 얻어지는 강화고무조성물은 섬유경(經)이 크고 섬유와 고무와의 결합을 갖지 않으며 이때문에 가황물의 강도 및 모듈러스, 특히 고(高)신장시에서의 모듈러스 및 강도가 충분하지 않아 보다 한층 모듈러스 및 강도가 뛰어난 가황물을 부여하는 강화고무조성물의 개발이 요망되고 있다.

그래서 섬유형성능을 가진 폴리머와 고무를 혼련하고 그후 혼련물을 압출하는 엘라스토머 강화방법 및 강화 엘라스토머 조성물이 제안되었다.(일본특개소 53-8682호 공보). 그러나 이 방법에 의해서도 굵은 섬유와 필름이 생성하여 섬유계면에서의 고무와 폴리머(섬유)와의 결합이 없기 때문에 가황물의 인장강도, 고신장시에서의 모듈러스 및 타중기재와의 점착력을 나타내는 박리강도가 작아 타이어 부재로서 사용가능한 강화고무조성물을 얻을 수가 없는 것이다.

특공소 55-41652호 공보에는 가황가능한 고무와 분말 1,2-폴리부타디엔을 혼련하여 혼련물을 압출하고 이어서 로울로 압연해서 강화고무조성물을 제조하는 방법이 기재되어있다. 이 방법에 의해서 얻어지는 강화고무조성물은 가황물이 고탄성, 고신도, 고강도 및 고박리강도를 나타내나 1,2-폴리부타디엔으로부터 형성되는 섬유의 강도가 작기 때문에 고무가공중 특히 카아본블랙혼련중에 섬유가 절단되어 섬유길이가 짧아져서 가황물의 저신장시에서의 응력이 작다고하는 결점을 가지고 있다.

그리하여 종래 공지의 강화고무 조성물이 지니는 결점을 개량하기 위하여 본 발명자들은 액상디엔계

고무와 나일론과의 블록공중합체를 가황 가능한 고무에 배합한 조성물을 용융압출하여 나일론을 섬유화하는 동시에 가황 가능한 고무와 액상 디엔계고무를 그라프트시키는 강화고무조성물의 제조법을 제안하였다(특원소56-117044호). 그러나 이 제조법은 블록중합의 재현성이 그다지 좋지 않고 코스트가 높게되므로 실용상 문제가 있었다.

본 발명자들은 상기한 결점을 갖지않은 강화고무조성물 및 그의 제조법을 제공하는 것을 목적으로 하여 예의 연구한 결과 본 발명을 완성하였다.

즉 본 발명은 가황가능한 고무 100중량부에 폴리머 분자중에  $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CNH}\text{---}$  기를 가진 열가소성폴리머의 미세한 단섬유 1 내지 100중량부가 매봉(埋封)되어 있고 또한 이 섬유의 계면에 있어서 상기 폴리머와 가황가능한 고무가 노볼락형 페놀포름알데히드계수지의 초기축합물을 통하여 그라프트하고

있는 강화고무조성물 및 가황가능한 고무와 분자량 200,000미만의 폴리머 분자중에  $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CNH}\text{---}$  기를 가진 열가소성 폴리머와 이들 고무와 열가소성 폴리머와의 합계량 100중량부당 0.2 내지 5중량부의 노볼락형 페놀 포름알데히드계수지의 초기축합물(이하 단순히 노볼락이라고 말하기도 한다)과 가열시에 포름알데히드를 발생시킬 수 있는 화합물을 열가소성 폴리머의 용점이상으로 또한 270℃이하의 온도에서 혼련하여 얻어진 혼련물을 혼련물중의 고무와 열가소성 폴리머와의 비율이 고무 100중량부당 열가소성 폴리머가 1 내지 100중량부인때는 그대로, 혼련물중의 고무와 열가소성 폴리머와의 비율이 고무 100중량부당 열가소성 폴리머가 1중량부보다 많아질때는 추가의 가황가능한 고무를, 전부의 고무 100중량부당 열가소성 폴리머가 1 내지 100중량부로 되도록 혼련물에 첨가하여 다시 열가소성 폴리머의 용점이상으로 또한 270℃이하의 온도에서 혼련한후 열가소성 폴리머의 용점이상으로 또한 270℃이하의 온도에서 압출하여 압출물을 열가소성 폴리머의 용점보다 낮은 온도에서 연신하는 것을 특징으로 하는 강화고무조성물의 제조법에 관한 것이다.

본 발명의 강화고무조성물은 생산성, 가공성이 뛰어나고 저신장시 및 고신장시의 모듈러스, 인장강도, 접착성이 우수한 가황물을 부여할 수가 있다.

또 본 발명의 방법에 의하면 가황가능한 고무, 분자량 200,000미만의 폴리머 분자중에

$\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CNH}\text{---}$  기를 가진 열가소성 폴리머, 노볼락형 페놀 포름알데히드계수지의 초기축합물(노볼락) 및 가열시에 포름알데히드를 발생시킬 수 있는 화합물로부터 우수한 물성을 가진 가황물을 부여하는 강화고무조성물을 간단한 조작으로 재현성 좋게 제조할 수가 있다.

본 발명에 있어서의 가황가능한 고무로서는 가황하므로써 고무탄성체를 부여하는 모든 고무를 사용할 수가 있으며 예컨대 천연고무, 시스-1,4-폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리클로로프렌, 스티렌-부타디엔공중합체고무, 이소프렌-이소프렌공중합체, 에틸렌-프로필렌-비공역(共役)디엔 삼원(三元)공중합체, 이들의 혼합물을 들수가 있다. 이들의 고무중에서도 가황가능한 고무와 분자 중에

$\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CNH}\text{---}$  기를 가진 열가소성 폴리머와 노볼락과 가열시에 포름알데히드를 발생시킬 수 있는 화합물과의 혼합물을 혼련하고 이어서 혼련물을 압출할때에 겔화하는 일이 거의 없는 천연고무가 바람직하다.

본 발명의 강화고무조성물은 상기한 가황가능한 고무 100중량부에 폴리머 분자중에  $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CNH}\text{---}$  기를 가진 열가소성 폴리머의 미세한 단섬유 1 내지 100중량부, 바람직하기는, 1 내지 70중량부, 특히 바람직하기는 30 내지 70중량부가 매봉되어 있으며 또한 이 섬유의 계면에 있어서 상기 폴리머와 가황가능한 고무가 노볼락을 통하여 그라프트(결합)하고 있는 것이다.

상기한 열가소성 폴리머의 미세한 단섬유는 용점이 190 내지 235℃, 바람직하기는 190 내지 225℃, 특히바람직하기는 200 내지 220℃의 나일론 6, 나일론 610, 나일론 12, 나일론 611, 나일론 612 등의 나일론, 폴리-헵타메틸렌 요소, 폴리운데카메틸렌요소의 폴리요소나 폴리우레탄 등의 폴리

머 분자중에  $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CNH}\text{---}$  기를 가진 열가소성 폴리머, 바람직하기는 나일론으로 형성되어 있으며 평균경이 0.05 내지 0.8μ이며 원형단면의 최단섬유길이바람직하기는 1μ 이상이며 섬유축방향으로 분자가 배열된 미세한 단섬유의 형태로 가황가능한 고무중에 매봉되어 있다.

더우기 상기한 섬유의 계면에 있어서 폴리머분자중에  $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CNH}\text{---}$  기를 가진 열가소성 폴리머와 가황가능한고무가 노볼락을 통하여 그라프트하고 있다.

상기한 노볼락이란 그 자체공지의 축매, 예컨대 황산, 염산, 인산, 수산등의 산을 축매로 하여 페놀, 비스페놀류등의 페놀류와 포름알데히드(파라포름알데히드라도 좋다)를 축합 반응시키므로써 얻어지는 가용가용의 수지 및 그의 변형물(변성물)이다. 노볼락으로서 예컨대 노볼락형 페놀포름알데히드 초기 축합물, 노볼락형 락탐-비스페놀 F-포름알데히드 초기 축합물, 노볼락형 스티렌화 페놀-페놀-포름알데히드 초기축합물등을 호적하게 사용할 수 있다.

본 발명의 강화고무조성물에 있어서는 가황가능한 고무에 매봉되어 있는 폴리머 분자중에

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---CNH---} \end{array}$ 
 기를 가진 열가소성 폴리머의 미세한 단섬유의 강도가 크고 더우기 이 섬유의 계면에 있어서 상기 열가소성 폴리머와 가황가능한 고무가 노볼락을 통하여 그라프트 결합하고 있기 때문에 저신장시 및 고신장시의 모듈러스 및 인장강도가 우수하고 더우기 천연고무가황물과 같은 고무 가황물이나 스티릴등의 부재에 대한 접착성이 뛰어난 가황물을 부여하는 강화 고무 조성물을 얻을 수가 있는 것이다.

또 상기한 그라프트 결합은 가황가능한 고무, 폴리머 분자중에  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---CNH---} \end{array}$  기를 가진 열가소성 폴리머, 노볼락 및 포름알데히드 공여체인 가열시에 포름알데히드를 발생시킬 수 있는 화합물의 반응양식에 대해서는 단정적으로는 말할 수 없으나 노볼락에 포름알데히드 공여체로부터 발생한 포름알데히드가 먼저 작용하여 노볼락에 적어도 2개의 메틸롤기가 생성되어 이 복수의 메틸롤기중의 하나의 수산기와 가황가능한 고무의 폴리머분자중의 메틸렌기의 수소원자와의 탈수반응, 및 열가소성

폴리머 분자중의  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---CNH---} \end{array}$  기의 수소원자와 가황가능한 고무와 결합하고 있는 노볼락의 나머지의 메틸롤기의 수산기와 탈수반응에 의해서 생성하는 것이라고 생각된다.

본 발명의 강화고무조성물에 있어서 가황가능한 고무에 매봉되어 있는 폴리머 분자중에

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---CNH---} \end{array}$ 
 기를 가진 열가소성 폴리머의 미세한 단섬유의 비율은 가황가능한 고무 100중량부당 이 섬유가 1 내지 100중량부, 바람직하기는 1 내지 70중량부, 특히 바람직하기는 30 내지 70중량부이다. 가황가능한 고무에 매봉되어있는 섬유의 비율이 상기 하한보다 적으면 가황물의 강도 및 모듈러스가 개선되지 않으며, 가황가능한 고무에 매봉되어 있는 섬유의 비율이 상기 상한보다 많으면 가황물의 접착성이 저하한다.

또 본 발명의 강화고무 조성물에 있어서 가황가능한 고무에 매봉되어 있는 열가소성 폴리머의 미세한 단섬유의 중량에 대한 이 섬유의 계면에 있어서 노볼락을 통하여 열가소성 폴리머에 그라프트 결합하고 있는 가황가능한 고무의 중량의 비율(가황가능한 고무/열가소성폴리머의 미세한 단섬유)로 표시되는 그라프트율이 3 내지 25중량 %, 특히 5 내지 20중량 %로 되도록 섬유를 형성하는 열가소성 폴리머와 가황가능한 고무가 노볼락을 통하여 그라프트 결합하고 있는것이 바람직하다.

상기와 같은 특징을 가진 본 발명의 강화고무조성물은 예컨대 가황가능한 고무와 분자량 200,000미

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---CNH---} \end{array}$ 
 만의 폴리머 분자중에 기를 가진 열가소성 폴리머와 이들 고무와 열가소성 폴리머와의 합계량 100중량부당 0.2 내지 5중량부의 노볼락형 페놀포름알데히드계 수지의 초기 축합물과 포름알데히드 공여체를 열가소성 폴리머의 용점이상으로 또한 270°C이하의 온도에서 혼련하여 얻어진 혼련물을 혼련물중의 고무와 열가소성 폴리머와의 비율이 고무 100중량부당 열가소성 폴리머가 1내지 100중량부인 때의 그대로, 혼련물중의 고무와 열가소성 폴리머와의 비율이 고무 100중량부당 열가소성 폴리머가 1중량부보다 많아질때는 추가의 가황가능한 고무를, 전부의 고무 100중량부당 열가소성 폴리머가 1내지 100중량부로 되도록 혼련물에 첨가해서 다시 열가소성 폴리머의 용점이상으로 또한 270°C이하의 온도에서 혼련한 후 열가소성 폴리머의 용점이상으로 또한 270°C이하의 온도에서 압출하고 압출물을 열가소성 폴리머의 용점보다 낮은 온도에서 연신하므로써 제조할 수가 있다.

본 발명의 방법에 있어서는 먼저 상기한 가황가능한 고무와 분자량(수평균분자량) 200,000미만, 바

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---CNH---} \end{array}$ 
 람직하기는 10,000내지 100,000의 상기한 폴리머분자중에 기를 가진 열가소성 폴리머와 이들 고무와 열가소성 폴리머와의 합계량 100중량부당 0.2 내지 5중량부, 바람직하기는 고무 100중량부당 0.5 내지 5중량부, 특히 바람직하기는 0.5 내지 3중량부의 상기한 노볼락과 바람직하기는 고무 100중량부당 0.02 내지 1중량부의 포름알데히드 공여체를 상기한 열가소성 폴리머의 용점이상으로 또한 270°C이하의 온도에서 혼련한다.

상기한 포름알데히드 공여체로서는 가열에 의해 포름알데히드를 발생하는 화합물이 사용된다. 예컨대 포름알데히드 공여체로서 핵사메틸렌테트라민, 아세트알데히드 암모니아

$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{[CH}_3\text{---CH---NH}_2\text{]}_3\end{array}$ 
 , 파라포름알데히드,  $\alpha$ -폴리옥시메틸렌, 다가메틸롤멜라민유도체, 옥사졸리딘유도체, 다가메틸롤화아세틸렌 요소등을 들수 있다.

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---CNH---} \end{array}$ 
 상기한 가황가능한 고무와 폴리머 분자중에 기를 가진 열가소성 폴리머와의 비율은 특히 제한은 없으나 통상 가황가능한 고무 100중량부당 열가소성 폴리머가 1 내지 2000중량부, 바람직하기는 1 내지 100중량부, 특히 바람직하기는 1 내지 70중량부이다.

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---CNH---} \end{array}$ 
 가황가능한 고무와 폴리머분자중에 기를 가진 열가소성 폴리머와 노볼락과 포름알데히

드공여체와의 혼련은 상기 열가소성 폴리머의 용점이상으로 또한 270℃이하의 온도, 바람직하기는 열가소성 폴리머의 용점보다 5℃이상 높게 또한 260℃이하의 온도에서, 가황가능한 고무와 열가소성 폴리머와 노볼락과 포름알데히드 공여체와의 혼합물이 일종의 용융상태에서 행하여진다. 상기 각 성분의 혼련은 브라벤더플라스트그래프, 뱀버리혼합기, 로울, 압출기등을 사용하여 바람직하기는 1내지 15분간 행해진다.

또 상기 각 성분을 브라벤더플라스토그래프등의 혼련장치에 첨가혼련하는 방법에는 특히 제한은 없으나 혼련장치에 먼저 가황가능한 고무와 필요하다면 노화방지제를 투입하여 소련(素練)을 하고 이



어서 폴리머분자중에  $\text{---CNH---}$  기를 가진 열가소성 폴리머를 투입하여 혼련하고 열가소성 폴리머를 용융시켜 고무중에 열가소성 폴리머를 분산시켜 이어서 노볼락을 투입하여 더욱 혼련후 최후로 포름알데히드 공여체를 투입하여 1내지 15분간 혼련하여 각 성분을 혼련하는 방법이 호적하게 채용된다.

본 발명의 방법에 있어서는 상기한 노볼락 및 포름알데히드 공여체를 사용하여 가황가능한 고무와



폴리머분자중에  $\text{---CNH---}$  기를 가진 열가소성 폴리머와 노볼락과 포름알데히드 공여체를 상기한 바와같이 혼련하므로써 가황가능한 고무와 상기 열가소성 폴리머를 노볼락을 통하여 그라프트 결합시키는 동시에 가황가능한 고무중에 상기 열가소성 폴리머를 미세(분산된 열가소성 폴리머의 입경은 통상 1내지 2 $\mu$ 이다)하고 균일하게 분산시킬 수가 있다.

상기한 노볼락의 양이 상기 하한보다 적으면 노볼락을 통한 가황가능한 고무와 상기 열가소성 폴리머와의 그라프트 반응이 생기기 어렵고 이 때문에 열가소성 폴리머의 굵은 섬유나 필름이 생성되고 또 섬유계면에서의 열가소성 폴리머와 고무와의 결합이 약하기 때문에 이 강화고무조성물을 가황하여 얻어지는 가황물의 강도, 접착성 및 피로특성등이 저하한다. 또 노볼락의 양이 상기 상한보다 많으면 노볼락에 의한 열가소성 폴리머의 겔화가 생겨 열가소성 폴리머의 섬유형성이 저하하므로 이 강화고무 조성물을 가황하여 얻어지는 가황물의 강도, 모듈러스가 저하한다.



본 발명의 방법에 있어서는 섬유를 형성하는 폴리머로서 폴리머분자중에  $\text{---CNH---}$  기를 가진 열가소성 폴리머를 사용하는 것이 필요하며 이에따라 모듈러스, 인장강도, 접착성 및 피로특성(특히 내열성)이 뛰어난 가황물을 부여하는 강화고무조성물을 얻을수가 있는 것이며, 섬유형성이 가능한 폴



리머라 하더라도 폴리머분자중에  $\text{---CNH---}$  기를 갖지 않은 열가소성 폴리머로는 고무중에 분산된 열가소성 폴리머의 입경이 크게되어 굵은 섬유나 필름이 생성하여, 섬유계면에서의 열가소성 폴리머와 고무와의 그라프트결합이 생기지 않으므로 본 발명의 방법에 사용할 수가 없는 것이다.

본 발명의 방법에 있어서는 각 성분의 혼련 및 압출할때에 가황가능한 고무의 겔화방지의 목적으로 가황가능한 고무에 노화방지제, 예컨대 N-(3-메타크릴로일옥시-2-히드록시프로필)-N'-페닐-P-페닐렌디아민, 페닐- $\alpha$ -나프틸아민, 페닐- $\beta$ -나프틸아민, N, N'-디페닐-P-페닐렌디아민, N-이소프로필-N'-페닐-P-페닐렌디아민, N-시클로헥실-N'-페닐-P-페닐렌디아민, 2,6-디제3부틸-4-메틸페놀, 2,6-디제3부틸- $\alpha$ -디메틸아미노-P-크레솔, 2,2'-디히드록시-3,3'-비스( $\alpha$ -메틸시클로헥실)-5,5'-디메틸-디페닐메탄등의 저취발성의 노화방지제를 배합하는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법에 있어서는 상기와 같이해서 각 성분을 혼련하여 얻어진 혼련물을 혼련물중의 고무



와 폴리머분자중에  $\text{---CNH---}$  기를 가진 열가소성 폴리머와의 비율이 고무 100중량부당 상기 열가소성 폴리머가 1내지 100중량부, 바람직하기는 1 내지 70중량부, 특히 바람직하기는 30내지 70중량부인 때는 그대로 압출하며 혼련물중의 고무와 상기 열가소성 폴리머와의 비율이 고무 100중량부당 상기 열가소성 폴리머가 1중량부보다 많아질때는 상기한 가황가능한 고무중에서 선택되는 추가의 가황가능한 고무를, 전부의 고무 100중량부당 열가소성 폴리머가 1내지 100중량부, 바람직하기는 1 내지 70중량부, 특히 바람직하기는 30내지 70중량부로 되도록 혼련물에 첨가하여 다시 상기 열가소성 폴리머의 용점이상으로 또한 270℃이하의 온도, 바람직하기는 상기 열가소성 폴리머의 용점보다 5℃이상 높게 또한 260℃이하의 온도에서 혼련한후 압출한다.

혼련물을 압출할때의 혼련물중의 상기 열가소성 폴리머의 비율이 상기 하한보다 적으면 강도 및 모듈러스의 뛰어난 가황물을 부여하는 강화고무조성물을 얻을수가 없으며, 혼련물을 압출할때의 혼련물중의 나일론의 비율이 상기 상한보다도 많으면 접착성이 뛰어난 가황물을 부여하는 강화고무 조성물을 얻는것이 곤란하게된다.

혼련물은 토출구의 형상이 원형 또는 구형의 다이(die) 예컨대 원형다이, 구형다이를 통해서 끈상(또는 시이트상)으로 압출할수가 있다. 원형다이를 사용할 경우는 그의 토출구의 내경이 0.1내지 5mm, 토출구의 길이와 토출구의 내경의 비(L/D)가 1내지 20인 것이 바람직하며 구형다이를 사용할 경우는 그의 슬릿간극이 0.1내지 5mm, 폭이 0.2내지 200mm, 다이랜드(dieland)의 길이가 10내지 20mm인 것이 바람직하다.

상기한 각종의 다이중에서도 원형다이를 사용하는 것이 바람직하다. 원형다이로서는 하나의 토출구를 가진것이나 다수의 토출구를 가진 것(멀티포울드형)을 사용할 수 있다.

혼련물의 압출에 있어서는 공지의 압출기, 예컨대 스크루식 압출기를 사용하고 스크루선단부의 온도를 상기 열가소성 폴리머의 용점이상으로 또한 270℃이하의 온도에서 다이의 온도를 상기 열가소성 폴리머의 용점이상으로 또한 270℃이하, 특히 상기 열가소성 폴리머의 용점보다 5℃이상 높게 또한 260℃이하의 온도로 설정하여 혼련물을 압출하는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법에 있어서는 상기와 같이하여 혼련물을 압출함으로써 얻어지는 압출물의 가황가능한 고무중의 열가소성 폴리머는 섬유상의 형태로 되고 더우기 섬유상 열가소 폴리머의 계면에서는 열가소성 폴리머와 가황가능한 고무가 노블락을 통하여 그라프트 결합되어 있다.

본 발명의 강화고무조성물은 상기한 압출물을 바람직하기는 연속해서 긴장을 가하면서 공냉, 수냉 냉각된 메탄올과 같은 고무 및 열가소성 폴리머에 대한 불활성인 유기용매에 의한 냉각, 또는 다이로부터 인취기(引取機)(권취기라고도 한다)까지의 거리를 길게하는 방법등에 의해서 열가소성 폴리머의 용점보다 낮은 온도로 냉각하여 그것자체 공지의 방법에 의해서 보빈 또는 권취로울들의 권취기에 1내지 100m/분, 바람직하기는 20 내지 40m/분의 권취속도로 권취후, 1쌍의 압연로울을 사용하여 압연하거나 연신로울을 사용하여 1축(軸)연신하여 연신함으로써 얻을 수가 있다. 압출물을 인취할 때의 권취기의 온도는 0내지 100℃가 바람직하다. 압출물을 냉각하지 않고 권취하면 섬유상 열가소성 폴리머의 일부가 편평상(극단의 경우에는 필름상)으로 되어 양호한 결과가 얻어지지 않는 경우가 있다.

상기의 압연로울에 의한 압연의 온도는 0내지 100℃가 바람직하다. 또 연신로울에 의한 연신은 연신 배율이 1.1내지 10으로 되도록 행하는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법에 있어서는 상기와 같이해서 압출물을 연신함으로써 얻어지는 강화고무조성물의 가황가능한 고무중의 열가소성 폴리머는 섬유가 분자 배향(配向)하여 섬유구조로 변환하여 강도가 큰 미세한 단섬유로 되는 것이다.

본 발명의 방법에 의해서 얻어지는 강화고무조성물은 가황가능한 고무 100중량부당 1내지 100중량부



의 폴리머분자중에 기를 가진 열가소성 폴리머가 함유되고 이 열가소성 폴리머가 미세한 단섬유이며 더우기 이 섬유의 계면에 있어서 열가소성 폴리머와 가황가능한 고무가 노블락을 통하여 그라프트 결합하고 있는 것이며, 단독 또는 가황가능한 고무와 혼합하여 사용해서 저신장시 및 고신장시의 모듈러스, 인장강도, 각종 부재와의 접착성 및 피로 특성이 뛰어난 가황물을 부여할 수가 있다.

본 발명의 강화고무조성물은 그 뛰어난 특성을 이용하여 벨트, 카야카스, 비이드등의 타이어나부부재, 트레드, 사이드월등의 타이어 외부부재, 벨트, 호오스등의 공업용품, 신발소재등의 용도에 사용할 수가 있다.

다음에 실시예, 비교예 및 참고예를 표시한다.

실시예, 비교예 및 참고예에 있어서 얻어진(강화) 고무조성물을 평가하기 위하여 행한 가황물의 물성시험은 JISK 6301에 따라 측정하였다.

실시예에 있어서 사용한 노블락의 제조예등을 다음에 표시한다. 다음의 기재에 있어서 부는 중량부를 표시한다.

#### A. 노블락형 페놀-포름알데히드 초기 축합물(이하 단순히 노블락 A라고 하는 일도 있다)

수산을 촉매로서 사용하여 페놀과 파라포름알데히드를 축합시켜서 얻은 연화점 106℃, 수분함량 0.12중량%, 프리페놀함량 0.13중량 %의 분말결정인 노블락형 페놀포름알데히드 초기 축합물(메이와 가세이(주)제상품명 550PL) .

#### B. 노블락형 락탐-비스페놀 F-포름알데히드 초기 축합물(이하 단순히 노블락 B라고 하는 일도 있다)

ε-카프로락탐 141부와 순도 81%의 파라포름알데히드 55.6부를 120℃에서 5시간 반응시켜서 ε-카프로락탐과 포름알데히드와의 부가 반응물을 함유하는 부가 반응액을 얻었다. 이 부가반응액전량을 비스페놀 F315부와 물 32부와 농도 35%의 염산 1.6부와 혼합하여 서서히 적하하여 ε-카프로락탐-포름알데히드부가물과 비스페놀 F와를 축합 반응시킨후 반응혼합액으로부터 감압증류(180℃, 10mmHg)하여 노블락형 락탐-비스페놀 F-포름알데히드 초기 축합물 469부를 얻었다.

#### C. 노블락형 스티렌화 페놀-페놀-포름알데히드 초기 축합물(이하 단순히 노블락 C라고 하는 일도 있다)

페놀 1412부와 농도 35%의 염산 40.3부와 혼합액에 스티렌 1041부를 서서히 적하하여 130℃에서 2시간 혼합하여 페놀을 스티렌화하고, 반응혼합물로부터 감압증류(180℃, 40mmHg) 하여 스티렌화페놀을 얻었다. 이 스티렌화 페놀의 전량에 포르말린 1426부와 40%농도의 수산화나트륨 87부를 가하고 80℃에서 5시간 혼합하여 스티렌화 페놀에 포름알데히드를 부가(베틸화)시켰다. 이 부가 반응물 전량에 페놀 1653부와 수산123부를 가하여 100℃에서 2시간 메틸화된 스티렌화 페놀과 페놀과를 축합 반응시켰다.

반응혼합물로부터 감압증류(100→180℃, 40mmHg)하여 연화점 73℃(환구법)의 스티렌화페놀-페놀-포름알데히드 초기 축합물 2959부를 얻었다.

[실시예 1]

220℃, 50rpm에 세트한 브라벤더 플라스틱 그래프중에서 점도가  $1 \times 10^6$  포이스의 천연고무(NR) 100부, 및 N-(3-메타크릴로일옥시-2-히드록시프로필)-N'-페닐-P-페닐렌디아민[녹락-G-1, 오오우찌 신키오가

가꾸 고오교오(주)제] 1.0부를 투입하여 30초간 소련후 6-나일론(상품명:1030B,우베고오산(주)제,용점221℃,분자량 300000) 50부를 투입하여 4.5분간 혼련, 이어서 노볼락 A 2.25부를 투입하여 3분간 혼련후 핵사메틸렌테트라민 0.225부를 투입하여 3.5분간 혼련(이동안 브라벤더내의 온도는 230℃까지 상승)하여 혼련물을 얻었다.

얻어진 혼련물을 노즐의 내경 2mm, 길이와 내경과의 비(L/D)가 2개의 원형다이를 가진 20mmφ 압출기(Hoake 사제)를 사용하여 다이 설정온도 235℃에서 관상으로 압출하여 압출물을 노즐로부터 수직하의 위치에 설치한 깔때기(깔때기내에는 펌프 및 관에 의해서 0℃의 냉각수가 공급되고 공급된 냉각수는 깔때기내를 통해서 흐르고 깔때기의 수직하의 위치에 설치한 냉각수 저장용기속에 흘러내려서 거기서 부터 냉각수는 펌프 및 관에 의해서 깔때기내로 반송된다.)내를 통과시켜 이어서 가이드로울을 거쳐 보빈에 드라프트 비 9로 35m/분의 속도로 권취하였다. 이 권취물을 1주야 실온에서 진공건조하여 부착수를 제거한후 이 권취물 약 500개를 묶어서 시이트상(두께 약 2mm, 폭 약 150mm)으로하여 이 시이트상물을 로울간극 0.2mm, 온도 60℃의 1쌍의 압연로울로 약 10배로 로울압연하여 강화고무조성물(마스터 배치)을 얻었다.

#### 분별, 그래프트율 측정

실시에 1에서 얻어진 강화고무조성물 2g을 벤젠 200ml에 실온에서 첨가하여 강화고무조성물중의 고무부분을 용해시켜 얻어진 슬러리를 실온에서 원심분리하여 용액부분과 침전부분으로 나누었다. 침전부분에 대해서는 상기한 조작을 7회 반복하여 행한후, 침전부분을 건조하여 나일론 섬유를

얻었다. 이 나일론섬유를 페놀과 오르토 디클로로 벤젠의 1:3(중량비)의 혼합용매에 용해시켜서 <sup>1</sup>H의 핵자기 공명 스펙트럼(NMR)으로 분석(내부표준 테트라메틸실란)하여 NMR차아트로부터 천연고무에 기인하는 메틸기 및 메틸렌기, 6-나일론에 기인하는 CO기에 인접한 메틸렌기, NH기에 인접한 메틸렌기 및 다른 3개의 메틸렌기의 각각의 피이크에 대하여 절취면적법에 의해 6-나일론과 천연 고무와의 물비를 구하여 그래프트율을 산출하였다.또 상기한 나일론 섬유의 형상을 섬유 약 200개에 대하여 10000배의 배율로 주사형(走査型)현미경을 사용하여 측정하였다. 섬유는 단면원형의 극히 가는 단섬유였다. 결과를 종합해서 제1표에 표시하였다.

#### 평가시험

실시에 1에서 얻어진 강화고무조성물을 제 2 표에 표시한 배합에 의해 150℃에서 40분간 가황하여 물성을 측정하였다. 결과를 제 2 표에 표시하였다.

#### [실시에 2]

6-나일론을 30부, 노볼락 A를 1.93부, 및 핵사메틸렌 테트라민을 0.193부 사용한외는 실시에 1과 동일하게 실시하였다. 결과를 종합해서 제 1 표 및 제 2 표에 표시하였다.

#### [실시에 3]

6-나일론을 40부, 노볼락 A를 2.10부, 및 핵사 메틸렌 테트라민을 0.21부 사용한외는 실시에 1과 동일하게 실시하였다. 결과를 종합해서 제 1 표 및 제 2 표에 표시하였다.

#### [실시에 4]

6-나일론을 70부, 노볼락 A를 2.25부, 및 핵사메틸렌 테트라민을 0.255부 사용한 외는 실시에 1과 동일하게 실시하였다. 결과를 종합해서 제 1 표 및 제 2 표에 표시하였다.

#### [실시에 5]

노볼락 A를 0.75부 및 핵사메틸렌테트라민을 0.075부 사용한 외는 실시에와 동일하게 실시하였다. 결과를 종합해서 제 1 표 및 제 2 표에 표시하였다.

#### [실시에 6]

노볼락 A를 1.88부, 및 핵사메틸렌테트라민을 0.188부 사용한 외는 실시에 1과 동일하게 실시하였다. 결과를 종합해서 제 1 표 및 제 2 표에 표시하였다.

#### [비교예 1]

노볼락 A 및 핵사메틸렌 테트라민을 첨가하지 않았던 것외는 실시에 1과 동일하게 실시하였다. 결과를 종합해서 제 1 표 및 제 2 표에 표시하였다.

#### [실시에 7]

노볼락 A에 대신해서 노볼락 B를 사용한 외는 실시에 1과 동일하게 실시하였다 . 결과를 종합해서 제 1 표 및 제 2 표에 표시하였다.

#### [실시에 8 ]

노볼락 A에 대신해서 노볼락 C를 사용한 외는, 실시에 1과 동일하게 실시하였다. 결과를 종합해서 제 1 표 및 제 2 표에 표시하였다.

#### [실시에 9]

핵사메틸렌테트라민에 대신해서 α-폴리옥시메틸렌(n>100, 가다야마 가가꾸 고오교오(주)제)을 0.225부사용한 외는 실시에 1과 동일하게 실시하였다. 결과를 종합해서 제 1 표 및 제 2 표에 표시하였다.

#### [실시에 10]

220℃, 50rpm에 세트한 브라벤더플라스토 그라프속에 NR 100부, 녹락 G-1을 1부 투입하여, 30초간 소련(素練)을 한후 6-나일론(1030B) 50부를 투입하여 4분간 혼련후 노볼락 A 0.75부 투입하여, 1분간 혼련후 헥사메틸렌테트라민 0.075부를 투입하여, 2분간 혼련(이 동안의 브라벤더내의 온도는 230℃까지 상승)하고 다시 노볼락 A를 0.75부 투입하여 1분간 혼련후 헥사메틸렌테트라민 0.075부를 투입하여, 2분간 혼련(이 동안의 브라벤더내의 온도는 230℃)한 후 노볼락 A를 0.75부 투입하여 1분간 혼련후 헥사메틸렌테트라민 0.075부를 투입하여 2분간 혼련하였다 (이 동안의 브라벤더내의 온도는 230℃). 얻어진 혼련물로부터 실시예 1과 동일하게 압출, 권취, 및 압연을 하여 강화고무 조성물을 얻었다. 결과를 종합해서 제 1 표 및 제 2 표에 표시하였다.

## [실시예 11]

150℃, 150rpm에 세트한 밴버리혼합기(미나미센주우제)에 NR 100부, 녹락 G-1을 1부 투입하여 1분간 소련후, 6-나일론(1030B) 50부를 투입하여 4분간 혼련하였다. 이 동안에 믹서내의 온도는 230℃까지 상승하여 6-나일론은 용융하였다. 이어서 노볼락 A 2.25부를 투입하여 7분간 혼련후 헥사메틸렌테트라민 0.225부를 투입하여 2.5분간 혼련하였다.(이 동안의 밴버리내의 온도는 230℃). 얻어진 혼련물로부터 실시예 1과 동일하게 압출, 권취 및 압연을 하여 강화고무 조성물을 얻었다. 결과를 종합해서 제 1 표 및 제 2 표에 표시하였다. 또한 6시간의 연속압출, 권취중에 있어서 압출물의 절단은 한번도 생기지 않았다.

각 실시예에서 얻어진 강화고무 조성물중에 매봉되어 있는 나일론 섬유는 모두 약 200μ 이하(계산치에 의함)였다.

## [표 1]

	입출물중의 각 성분의 비율(중량비)								압출물의 30분간 연속 권취중에서의 절단회수(회)	강화고무 조성물			
	NR	6-나일론		노볼락		포름알데히드 공여체		녹락 G-1		그라프드울 (중량 %)	나일론의 형상	섬유의 형상	
		종류	양	종류	양	종류	양					평균섬유경 (μ)	섬유길이 (μ)
실시예 1	100	1030B	50	노볼락A	2.25	헥사메틸렌 테트라민	0.225	1.0	0	8	미세단섬유	0.2	≥15
" 2	100	"	30	"	1.93	"	0.193	1.0	0	7	상동	0.2	≥15
" 3	100	"	40	"	2.10	"	0.21	1.0	0	7	"	0.2	≥15
" 4	100	"	70	"	2.55	"	0.255	1.0	0	10	"	0.3	≥20
" 5	100	"	50	"	0.75	"	0.075	1.0	0	8	"	0.3	≥20
" 6	100	"	50	"	1.88	"	0.188	1.0	0	10	"	0.2	≥15
비교예 1	100	"	50	-	-	-	-	1.0	18	0	굵은섬유+ 다수의 필름	5	-
실시예 7	100	"	50	노볼락B	2.25	"	0.225	1.0	0	8	미세단섬유	0.2	≥15
" 8	100	"	50	노볼락C	2.25	"	0.225	1.0	0	8	상동	0.2	≥15
" 9	100	"	50	노볼락A	2.25	α-플리옥시 메틸렌	0.225	1.0	0	9	"	0.2	≥15
" 10	100	"	50	"	2.25	헥사메틸렌 테트라민	0.225	1.0	0	12	"	0.2	≥15
" 11	100	"	50	"	2.25	"	0.225	1.0	(0)	15	"	0.1	≥10

(주) 3회에 나누어서 투입, 실시예 11만 밴버리혼합기를 사용하여 6시간 연속 권취

[표 2]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
강화고무조성물의 양(부)	19.6	28.4	22.9	15.9	19.4	19.6
NR의 양(부)	87.2	78.7	85.9	90.9	87.2	87.2
카아본블랙 주1)의 양(부)(이하같은)	50	}	}	}	}	}
프로세스기름	5					
아연화	5					
스테인산	3					
81 ONA 주2)	1.2					
# 224 주3)	0.8					
DM 주4)	0.6					
D 주5)	0.2					
유황	2.5					
고무전량에 대한 나일론섬유의 비율(PHR)	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
50% 모듈러스(Kg/cm <sup>2</sup> )	84	77	83	88	91	82
100% 모듈러스(Kg/cm <sup>2</sup> )	112	107	115	122	122	113
200% 모듈러스(Kg/cm <sup>2</sup> )	168	168	167	181	173	170
300% 모듈러스(Kg/cm <sup>2</sup> )	243	240	235	253	243	243
인장파단강도 (Kg/cm <sup>2</sup> )	311	299	305	294	300	295
신장율 (%)	398	381	390	363	382	375
박리강도 주6) (Kg)	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50
종합평가	양호	양호	양호	양호	양호	양호

	비교예 1	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	참고예 1					
강화고무조성물의 양(부)	19.3	19.6	19.6	19.6	19.6	19.6	0					
NR의 양(부)	87.2	87.2	87.2	87.2	87.2	87.2	100					
카아본블랙 주1)의 양(부)(이하같음)	50	}	}	}	}	}	}					
프로세스기름	5											
아연화	5											
스텍아린산	3											
81 ONA 주2)	1.2							"	"	"	"	"
# 224 주3)	0.8							"	"	"	"	"
DM 주4)	0.6							"	"	"	"	"
D 주5)	0.2							"	"	"	"	"
유황	2.5	"	"	"	"	"	"					
고무전량에 대한 나일론섬유의 비율(PHR)	6.4 주7)	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	0					
50% 모듈러스(Kg/cm <sup>2</sup> )	80	78	72	93	76	77	17					
100% 모듈러스(Kg/cm <sup>2</sup> )	95	110	104	123	108	110	31					
200% 모듈러스(Kg/cm <sup>2</sup> )	131	169	163	179	169	172	81					
300% 모듈러스(Kg/cm <sup>2</sup> )	190	238	238	250	243	249	147					
인장파단강도 (Kg/cm <sup>2</sup> )	240	293	306	314	295	298	283					
신장율 (%)	380	379	392	362	390	390	479					
박러강도 주6) (Kg)	10	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50					
종합평가	불량	양호	양호	불량	양호	양호	약간불량					

주1) : 카아본블랙(상품명: 다이어블랙 1, 미쓰비시 가세이 고오교오(주)제)

주2) : N-페닐-N'-이소프로필-p-페닐렌디아민

주3) : 2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린 중합물(상품명: 녹락 224, 오오우찌 신교오 가가꾸 고오교오(주)제)

주4) : 디벤조티아질 디숄파이드

주5) : N,N'-디페닐구아니딘

주6) : 천연고무가황물에 대한 접착성을 나타냄

주7) : 나일론 섬유와 나일론의 필름상물과의 합계

실시예 1 내지 11의 각 강화고무조성물로부터 얻어진 가황물의 응력-왜곡선은 매끄러운 「역 S자형」이었다. 이에 대하여 비교예 1의 강화고무조성물로부터 얻어진 가황물의 응력-왜곡선에는 왜가 50% 부근에서부터 파상의 흐트러짐이 생겼다.

또 실시예 1, 실시예 7, 실시예 8 및 비교예 1의 각 강화고무조성물로부터 얻어진 가황물에 대하여 물성을 측정하였다.

피코(PICO) 마모시험은 ASTM D 2228에 따라, 피로시험은 공기중 100℃에서 정하중(定荷重) 인장피로 시험장치를 사용하여 행하고 정하중 30kg/cm<sup>2</sup>로 1×10<sup>4</sup>회 인장후의 50% 모듈러스 보지율 및 인장파단 강도보지율[(피로시험후의 치/피로시험전의 치)×100,시%], 정하중 50kg/cm<sup>2</sup>로 인장파단될때까지의 인장회수(피로수명)를 구하였다. 결과를 제 3표에 표시하였다.

[표 3]

		실시예 1	실시예 7	실시예 8	비교예 1
경도(도)		76	76	75	75
가) 인열강도(kg/cm)		98	96	91	48
나) 내굴곡성	발생회수(회)	70000	72000	68000	25000
	성장회수(회)	12300	10000	11000	7000
나) 반발탄성률(%)		47	46	46	48
나) 피코마모지수		196	190	188	101
가) 피로 시험	50% 모듈러스 보지율(%)	100	96	91	90
	인장파단강도보지율(%)	90	97	88	84
	피로수명(회)	11000	10500	9400	1300

가): 조성물의 가황시간 40분

나): 조성물의 가황시간 30분

제 3 표에 표시한 결과는 본 발명의 강화고무 조성물이 고온, 고응력하에서 극히 우수한성질을 가진 가황물을 부여하는 것을 나타냈다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

가황가능한 고무 100중량부에 폴리머분자중에  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---CNH---} \end{array}$  기(基)를 가진 열가소성 폴리머의 미세한 단(短)섬유 1 내지 100중량부가 매봉(埋封)되어 있으며 또한 이 섬유의 계면에 있어서 상기 폴리머와 가황가능한 고무가 노볼락형 페놀 포름알데히드계 수지의 초기 축합물을 통하여 그라프트하고 있는 강화고무 조성물.

#### 청구항 2

가황가능한 고무와, 분자량 200000미만의 폴리머 분자중에  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---CNH---} \end{array}$  기를 가진 열가소성 폴리머와 이들 고무와 열가소성 폴리머와의 합계량 100중량부당 0.2 내지 5중량부의 노볼락형 페놀 포름알데히드계 수지의 초기 축합물과 가열시에 포름알데히드를 발생시킬 수 있는 화합물을 열가소성 폴리머의 용점이상으로 또한 270℃이하의 온도에서 혼련하여 얻어진 혼련물을 혼련물중의 고무와 열가소성 폴리머와의 비율이 고무100중량부당 열가소성 폴리머가 1내지 100중량부인때는 그대로, 혼련물중의 고무와 열가소성 폴리머와의 비율이 고무 100중량부당 열가소성 폴리머가 1중량부보다 많아질 때는 추가의 가황가능한 고무를, 전부의 고무 100중량부당 열가소성 폴리머가 1내지 100중량부로 되도록 혼련물에 첨가하여 다시 열가소성 폴리머의 용점이상으로 또한 270℃이하의 온도에서 혼련한 후, 열가소성 폴리머의 용점이상으로 또한 270℃이하의 온도에서 압출하여 압출물을 열가소성 폴리머의 용점보다 낮은 온도에서 연신하는 것을 특징으로 하는 강화고무조성물의 제조법.