



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.

C08L 21/00 (2006.01)

C08L 83/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년02월20일

(11) 등록번호 10-0684251

(24) 등록일자 2007년02월12일

(21) 출원번호 10-2003-7001877

(65) 공개번호 10-2003-0024845

(22) 출원일자 2003년02월08일

(43) 공개일자 2003년03월26일

심사청구일자 2006년04월27일

번역문 제출일자 2003년02월08일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2001/008585

(87) 국제공개번호 WO 2002/12389

국제출원일자 2001년07월25일

국제공개일자 2002년02월14일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 시에라리온, 콜롬비아, 미국, 에콰도르,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터키,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우, 적도 기니,

(30) 우선권주장

10038488.9

2000년08월08일

독일(DE)

(73) 특허권자

바이엘 악티엔게젤샤프트

독일 테-51368 레버쿠젠

(72) 발명자

오브레흐트, 베르너

독일 47447 모어스 베토벤스트라췌 4

메췌거, 마르틴

독일 51399 부르샤이트 베닝하우젠 55

숨너, 안쏘니
영국 에스오45 6디티 사우스 햄프턴 하이드 하이드 마리나 빌리지 화이
트 헤더 코트 17

(74) 대리인 장수길
 김영

(56) 선행기술조사문헌
JP 05017630 A KR 1019970059218 A
US 5753732 A JP 10204225 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 김종섭

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 이소시아네이트실란 및 마이크로젤을 함유하는 고무 혼합물

(57) 요약

본 발명은 마이크로젤과 이소시아네이트실란을 함유하는 고무 혼합물 및 이로부터 제조한 가황물에 관한 것이다. 이소시아네이트실란을 첨가함으로써 70 ℃ 및 23 ℃에서의 반발 탄성률의 차이가 감소됨이 없이 가황물의 기계적 특성, 특히 신장 특성과 내마모성이 개선된다.

특허청구의 범위

청구항 1.

1종 이상의 이중 결합 함유 고무 (A), 1종 이상의 마이크로젤 (B) 및 1종 이상의 이소시아네이트실란 (C), 및 임의로 고무 보조제 및 충전제를 함유하며, 이중 결합 함유 고무 (A)의 함량은 100 중량부이고, 고무젤 (B)의 함량은 1 내지 150 중량부이며, 이소시아네이트실란 (C)의 함량은 0.2 내지 20 중량부인 것을 특징으로 하는 고무 혼합물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 이중 결합 함유 고무 (A)로서 NR, BR, SBR, SNBR, IIR 및 EPDM이 사용된 것을 특징으로 하는 고무 혼합물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 고무젤로서 이소시아네이트실란 (C)와 반응할 수 있는 표면에 위치한 기로 임의로 개질된 BR-, NR-, NBR-, CR- 또는 SBR-고무젤이 사용된 것을 특징으로 하는 고무 혼합물.

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 히드록시부틸 아크릴레이트로 개질된 고무젤이 사용된 것을 특징으로 하는 고무 혼합물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 이소시아네이트실란으로서 γ -이소시아네이트프로필트리에톡시실란이 사용된 것을 특징으로 하는 고무 혼합물.

청구항 6.

제 1 항에 따른 고무 혼합물로부터 제조된 가황 고무 성형품.

명세서

본 발명은 마이크로겔 및 이소시아네이트실란을 함유하는 고무 혼합물 및 이로부터 제조한 가황물에 관한 것이다. 이소시아네이트실란을 첨가함으로써 70 °C 및 23 °C에서의 반발 탄성률의 차이가 감소됨이 없이 가황물의 기계적 특성, 특히 신장 특성과 내마모성이 개선된다.

고무 화합물에 가교된 고무 입자를 사용하는 것은 특히 하기 특허 명세서 및 특허 출원에 기술되어 있다: US-A 5 124 408 (황-개질 CR 겔), US-A 5 395 891 (BR 겔), DE-A 19 726 729 (SBR 겔) 및 DE 특허 출원 19 701 487.9 (NBR 겔). 상기 문헌에는 카본블랙 또는 다른 무기 충전제, 예를 들면 실리카를 고무 겔 기재의 중합체 충전제로 완전히 또는 부분적으로 대체하는 것이 기술되어 있다. 이로부터 제조된 가황물은 타이어 트레드와 같은 타이어 성분과 고무 제품을 제조하는데 특히 적합하다. 특히 CR-, SBR- 및 NBR-마이크로겔 기재의 고무겔을 포함하는 가황물은 높은 반발 탄성률을 나타내며, 따라서 70 °C에서의 낮은 회전 저항과 낮은 반발 저항을 나타내고 23 °C에서 높은 습윤 미끄럼 저항을 나타낸다. 70 °C 및 23 °C에서의 반발 탄성률의 차이는 상기 마이크로겔을 함유하는 고무 화합물의 특징이다. 그러나, 마이크로겔을 함유하는 가황물의 기계적 특성은 산업용 고무 제품 및 타이어 성분에 사용하기에는 충분하지 않다. 특히 가황물의 기계적 특성 측면에서 볼 때 부족하다. 따라서 300 % 신도에서의 탄성률 및 파단 신장성 및 내마모성을 개선할 필요가 있다.

황을 함유하는 유기 규소 화합물의 제조 및 용도는 특히 DE-A 2 141 159, US-A 3,873,489, US-A 5,110,969, US-A 4,709,065 및 US-A 5,227,425에 기술되어 있다. 황을 함유하는 유기 규소 화합물의 실리카-충전 가황물의 기계적 특성에 대한 긍정적인 효과가 상기 문헌에 기술되어 있다. 그러나, 황을 함유하는 유기 규소 화합물을 고무 입자를 함유하는 혼합물과 배합하여 사용하는 것과 황을 함유하지 않는 오르가노실란을 고무 혼합물과 배합하여 사용하는 것은 어느 것도 교시되어 있지 않다. 가교된 고무 입자를 함유하는 고무 화합물의 기계적 특성을 개선하기 위해 이소시아네이트실란을 사용하는 것 또한 교시되어 있지 않다.

천연 고무의 가황 처리를 위해 디이소시아네이트를 사용하는 것은 문헌 [O. Bayer, Angewandte Chemie (Applied Chemistry), edition A, year 59, No. 9, p. 257-288, September 1947]에도 기술되어 있다. 그러나 수득된 가황물의 기계적 특성은 만족스럽지 못하다. 게다가, 가황물은 가황 주형의 금속 부품에 매우 강하게 부착된다. 충전제로서 고무겔을 함유하는 고무 화합물의 가황 처리를 위해 이소시아네이트실란을 사용하는 것은 상기 문헌에 교시되지 않았다.

따라서, 본 발명의 목적은 70 °C 및 23 °C에서의 반발 탄성률의 차이를 저감시키지 않고 마이크로겔을 함유하는 고무 가황물의 기계적 수치 (300 % 신도에서의 탄성률 및 파단 신도의 곱) 및 내마모성 (DIN 마모도)을 개선하는 것이다.

마이크로겔을 함유하는 고무 혼합물에 이소시아네이트실란을 첨가함으로써 상기 목적이 달성된다는 것이 이제야 밝혀졌다.

따라서 본 발명은 1종 이상의 이중 결합 함유 고무 (A), 1종 이상의 마이크로겔 (B) 및 1종 이상의 이소시아네이트실란 (C), 및 임의로 고무 보조제 및 충전제를 함유하며, 이중 결합 함유 고무 (A)의 함량은 100 중량부이고, 고무겔 (B)의 함량은 1 내지 150 중량부, 바람직하게는 10 내지 20 중량부이며, 이소시아네이트실란 (C)의 함량은 0.2 내지 20 중량부, 바람직하게는 1 내지 10 중량부인 것을 특징으로 하는 고무 혼합물에 관한 것이다.

이중 결합 함유 고무 (A)는 DIN/ISO 1629에 따라 R-고무로 지칭되는 고무를 포함한다. 이 고무는 주쇄에 이중 결합을 갖는다. 이들의 예로는 다음을 들 수 있다.

NR: 천연 고무

SBR: 스티렌/부타디엔 고무

BR: 폴리부타디엔 고무

NBR: 니트릴 부타디엔 고무

IIR: 부틸 고무

HNBR: 수소화 니트릴 부타디엔 고무

SNBR: 스티렌/부타디엔/아크릴로니트릴 고무

CR: 폴리클로로프렌

XSBR: 카르복실화 스티렌/부타디엔 고무

XNBR: 카르복실화 부타디엔/아크릴로니트릴 고무

ENR: 에폭시드화 천연 고무

ESBR: 에폭시드화 스티렌/부타디엔 고무

그러나 이중 결합 함유 고무는 DIN/ISO 1629에 따라 M-고무인 고무를 의미하는 것으로도 인지되어야 하며, 포화 주쇄 외에도 측쇄에 이중 결합을 갖고, 그의 예로는 EPDM이 있다.

NR, BR, SBR, SNBR, IIR 및 EPDM이 바람직하게 사용된다.

고무젤 또는 마이크로젤로도 지칭되는 가교된 고무 입자 (B)는 예를 들어 US-A 5 124 408, US-A 5 395 891, DE-A 19 726 729 및 독일 특허 출원 19 701 487.9에 기술되어 있다. 알콕시실란 또는 이소시아네이트와 반응하는 산성 수소를 포함하는 관능기를 갖는 고무젤이 바람직하다. 바람직한 관능기는 히드록실기, 카르복실기, 아미노기 또는 아미도기이다.

특히, 임의로 젤 표면에 위치하여 이소시아네이트실란과 반응할 수 있는 기를 포함하는 BR-, NR-, NBR-, CR- 및(또는) SBR-젤을 사용할 수 있다. 그러한 기의 예로는 상술한 관능기가 있다.

히드록실-개질된 고무젤이 특히 유리하게 사용될 수 있으며, 히드록실-개질에는 히드록시에탄올, 히드록시프로판올 및 히드록시부탄올의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 사용된다. 히드록실화제의 양은 개질되지 않은 고무젤을 기준으로 0.1 내지 50 phr이며, 0.5 내지 20 phr이 특히 바람직하다. 히드록실-개질에 0.5 내지 20 phr의 양의 히드록시부틸아크릴레이트가 바람직하게 사용된다.

마이크로젤의 입경은 5 내지 1,000 nm, 바람직하게는 20 내지 600 nm이다 (DIN 53206에 따른 DVN 값). d_{10} , d_{50} 및 d_{80} 입경은 각 샘플의 10, 50 및 80 중량%가 상응하는 특정 입경보다 작은 입경을 갖는 특징적인 입경을 나타낸다.

입경은 초원심분리로 측정된다.

고무젤은 이들의 가교화로 인해 불용성이며 톨루엔과 같은 적합한 팽윤제 중에서 팽윤될 수 있다. 고무젤의 젤 함량은 80 중량% 이상이다.

톨루엔 중 마이크로젤의 팽윤 지수 (SI)는 1 내지 50, 바람직하게는 1 내지 20이다.

고무겔의 겔 함량 및 팽윤 지수 (SI)는 상온에서 톨루엔으로 샘플을 추출하여 측정된다. 겔 함량은 톨루엔 중에 퇴적되어 20,000 rpm으로 원심분리시 분리될 수 있는 물질의 중량%를 나타낸다.

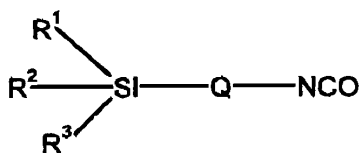
팽윤 지수는 용매-함유 겔 (20,000 rpm에서의 원심분리 후) 및 건조 겔의 중량으로부터 계산할 수 있다.

SI = 톨루엔으로 팽윤된 샘플의 중량 (습윤 중량)/톨루엔을 함유하지 않은 샘플의 중량 (건조 중량)

겔 250 mg을 톨루엔 25 ml 중에서 24 시간 동안 진탕 하에 팽윤시켜 겔 함량과 팽윤 지수를 측정한다. 겔을 원심분리해내어 칭량한 후 중량이 일정하게 될 때까지 70 °C에서 건조시킨 후 다시 칭량한다.

고무겔의 유리 전이 온도 (Tg)는 -70 °C 내지 +10 °C이며, DSC (시차 주사 열량계; 예를 들어 퍼킨-엘머사 (Perkin-Elmer) 제조의 Pyris DSC-7 열량계)로 측정한다. 일반 캡슐 중 물질의 11.6 + 0.3 mg이 Tg의 측정에 사용된다. 질소로 퍼어징시키면서 20 K/분의 가열 비율 및 320 K/분의 냉각 비율로 각각 -100 °C로부터 +150 °C로의 2회의 가열 작업을 수행한다. 제 2 DSC 가열 작업 도중 유리 전이 온도를 측정한다.

이소시아네이트실란 (C)는 하기 기본 구조를 갖는다.



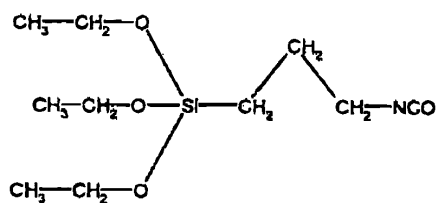
상기 식 중,

R¹, R² 및 R³은 동일 또는 상이할 수 있고, 탄소수 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 8의 알콕시기를 나타내고,

Q는 지방족, 헤테로 지방족, 방향족 및 헤테로 방향족 탄소쇄 기재의 구조 성분을 갖는 스페이서기를 나타내며,

R¹, R² 및 R³은 바람직하게는 메톡시, 에톡시, 프로폭시 및 부톡시기를 나타내고, Q는 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 및 헥실기를 나타낸다.

바람직한 이소시아네이트알콕실란은 하기 화학식의 γ-이소시아네이트프로필트리에톡실란이다.



이 제품은 예를 들어 위트코사 (Witco)로부터 Silquest (등록상표) A-1310 실란의 상품명으로 구입 가능하다.

본 발명에 따른 고무 혼합물은 충전제와 같은 추가 성분을 더 함유할 수도 있다.

본 발명에 따른 고무 혼합물 및 가황물을 제조하기 위한 특히 적합한 충전제는 다음과 같다.

- 카본 블랙. 이 경우 사용되는 카본블랙은 램프블랙, 퍼니스 또는 가스 블랙 공정으로 제조되며, 20 내지 200 m²/g의 BET 표면적을 갖는, 예컨대 SAF-ISAF-, IISAF-, HAF-, FEF- 또는 GPF-카본블랙이다.

- 고분산 실리카, 예를 들어 실리케이트 용액을 침전시켜 제조한 것 또는 비표면적 5 내지 1,000 m²/g, 바람직하게는 20 내지 400 m²/g (BET 표면적) 및 1차 입자 크기 5 내지 400 nm의 실리콘 할라이드를 불꽃 가수분해시켜 제조한 것. 실리카는 임의로 Al, Mg, Ca, Ba, Zn 및 Ti 산화물과 같은 다른 금속 산화물과의 혼합 산화물일 수도 있다.
- BET 표면적 20 내지 400 m²/g 및 1차 입경 5 내지 400 nm의 합성 실리케이트, 예컨대 알루미늄 실리케이트, 알칼리토 실리케이트, 예컨대 마그네슘 실리케이트 또는 칼슘 실리케이트.
- 천연 실리케이트, 예컨대 카올린 및 기타 천연 실리카.
- 금속 산화물, 예컨대 산화아연, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화알루미늄.
- 금속 탄산염, 예컨대 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탄산아연.
- 금속 황산염, 예컨대 황산칼슘, 황산바륨.
- 금속 수산화물, 예컨대 수산화알루미늄 및 수산화마그네슘.
- 높은 용점을 갖는 열가소성 물질, 예컨대 트랜스-1,4-폴리부타디엔, 신디오탁틱 1,2-폴리부타디엔, 폴리부틸렌 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 신디오탁틱 폴리스티렌.
- 높은 유리 전이 온도를 갖는 열가소성 물질, 예컨대 폴리아미드, 폴리페닐렌 술피드 또는 폴리카르보네이트.
- 높은 가교 결합도 및 입자 크기 5 내지 1,000 nm의 CR, BR, SBR 또는 임의의 다른 상술한 겔 입자 기재의 고무겔.
- 유리 섬유 및 유리 섬유 제품 (섬유, 스트랜드 또는 유리 마이크로비드).
- 열가소성 섬유 (폴리아미드, 폴리에스테르, 아라미드).

상술한 충전제는 단독으로 또는 혼합물로 사용할 수 있다. 충전제의 양은 고무 100 중량부에 대해 일반적으로 5 내지 200 중량부이다. 본 발명에 따른 방법의 특히 바람직한 실시 양태에서, 각각의 경우 100 중량부의 가교되지 않은 고무에 대해 0.1 내지 100 중량부의 카본블랙 및(또는) 0.1 내지 100 중량부의 광충전제와 함께 10 내지 100 중량부의 고무겔 (B)가 사용된다. 카본블랙과 광충전제의 혼합물이 사용되는 경우, 총량은 최대 100 중량부이다.

본 발명에 따른 고무 혼합물은 추가의 고무 보조제, 예컨대 가교 결합제, 반응 촉진제, 항산화제, 열 안정화제, 광 안정화제, 향오존제, 가공 보조제, 가소제, 점착제, 발포제, 염료, 안료, 왁스, 증량제, 유기산, 지연제, 금속 산화물 및 충전제 활성화제, 예컨대 트리에탄올아민, 폴리에틸렌 글리콜, 헥산트리올, 비스-(트리에톡시실릴프로필)-테트라술피드 또는 고무 산업에 공지된 다른 보조제를 함유할 수 있다.

상기 고무 보조제는 통상적인 양으로 사용되며, 그 양은 특히 용도에 따라 좌우된다. 통상적인 양은 예를 들어 사용된 고무 (A)의 양을 기준으로 0.1 내지 50 중량%이다.

황, 황 공여체, 과산화물과 같은 가교 결합제 또는 디이소프로페닐벤젠, 디비닐벤젠, 디비닐에테르, 디비닐술폰, 디알릴프탈레이트, 트리알릴시아누레이드, 트리알릴이소시아누레이드, 1,2-폴리부타디엔, N,N'-m-페닐렌-말레이미드 및(또는) 트리알릴트리멜리테이트와 같은 가교 결합제가 추가의 보조제로서 사용될 수 있다. 다가, 바람직하게는 2가 내지 4가 C₂ 내지 C₁₀ 알콜, 예컨대 에틸렌 글리콜, 프로판디올-1,2-부탄디올, 헥산디올, 옥시에틸렌 단위를 2 내지 20개, 바람직하게는 2 내지 8개 갖는 폴리에틸렌 글리콜, 네오펜틸글리콜, 비스페놀 A, 글리세롤, 트리메틸프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 지방족 디- 및 폴리올과 말레산, 푸마르산 및(또는) 이타콘산의 불포화 폴리에스테르도 고려할 수 있다. 가교 결합제의 양은 단량체 100 중량부에 대해 일반적으로 1 내지 30 중량부이다.

본 발명에 따른 고무 혼합물은 가황 촉진제를 더 함유할 수 있다. 적합한 가황 촉진제의 예로는, 메르캅토벤조티아졸, 메르캅토술펜아미드, 구아니딘, 티우람, 디티오카르바메이트, 티오우레아 및 티오카르보네이트를 들 수 있다. 가황 촉진제, 가

교 결합제 또는 추가의 가교 결합제, 예컨대 이량체성 2,4-톨루일리덴-디-이소시아네이트 (= Demodur TT) 또는 1,4-비스-(2-히드록시에톡시)벤젠 (= 라인케미사 (Rheinchemie) 제조의 가교 결합제 30/10)이 고무의 총량을 기준으로 약 0.1 내지 40 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%의 양으로 사용된다.

본 발명에 따른 고무 혼합물은 임의로는 10 내지 200 바아의 압력하에 100 내지 250 °C, 바람직하게는 130 내지 180 °C 의 온도에서 가황 처리될 수 있다.

본 발명에 따른 혼합물은 여러 방법으로 제조할 수 있다.

한편으로 각각의 고체 성분들을 혼합하는 것도 물론 가능하다. 이러한 목적에 적합한 혼합기는 예를 들어 롤러, 밀폐 혼합기 또는 혼합 압출기가 있다. 그러나 가교되지 않은 고무 또는 가교된 고무의 라텍스를 배합하여 혼합하는 것도 가능하다. 상기 방식으로 제조된 본 발명에 따른 혼합물은 증발, 침전 또는 동결 응집에 의해 통상적인 방식으로 분리할 수 있다 (US-A 2,187,146 참조). 충전제를 라텍스 혼합물에 혼합하고 후처리하여 본 발명에 따른 혼합물을 고무/충전제 제형으로서 직접 수득할 수 있다. 추가의 혼합 성분, 예컨대 추가의 충전제 및 임의의 고무 보조제를 종래의 혼합기, 롤러, 밀폐 혼합기 또는 혼합 압출기 내에서 이중 결합 함유 고무 (A), 고무젤 (B) 및 이소시아네이트실란 (C)로 구성된 고무 혼합물에 첨가한다. 혼합 온도는 대략 50 내지 180 °C이다.

본 발명에 따른 고무 혼합물은 가황 성형품의 제조에 적합하며, 예를 들어 케이블 외피, 호스, 구동 벨트, 컨베이어 벨트, 롤러 덮개, 신발 밑창, 환형 밀봉재, 완충재 또는 격판의 제조 및 다양한 타이어 성분, 예컨대 긴급 주행을 갖는 타이어용의 타이어 트레드, 서브-트레드 혼합물, 카커스 (carcass) 또는 사이드월 삽입물로서 적합하다.

실시예

고무젤의 제조

[표 1]

젤 명칭	중합체 유형	DCP ¹⁾ [phr]	HEMA ²⁾ [phr]	HBA ³⁾ [phr]	젤 함량 [중량%]	SI ⁴⁾	Tg ⁵⁾ [°C]	직경 [nm]		
								d ₁₀	d ₅₀	d ₈₀
젤 1	BR	1.0	-	-	96.9	7.3	-68	102	122	136
젤 2	SBR	1.5	3	-	97	5.9	-19	50	57	61
젤 3	BR	1.5	3	-	97.3	5.9	-60	96	119	130
젤 4	BR	1.5	-	3	97.1	6	-62	97	117	126

- 1) 디쿠밀퍼옥시드
- 2) 히드록시에틸메타크릴레이트
- 3) 히드록시부틸아크릴레이트
- 4) 팽윤 지수
- 5) 유리 전이 온도

젤 1: 제조 방법은 US 5,395,891에 기술된 바와 같고, 디쿠밀퍼옥시드를 사용한 가교화에 1.0 phr (고무 100 중량부에 대한 부)을 사용하였다.

젤 2: 제조 방법은 독일 특허 출원 번호 19919459.9의 젤 명칭 I에 기술된 바와 같고, 가교화에 1.5 phr의 디쿠밀퍼옥시드를 사용하였다 (1a)의 "라텍스 형태로 존재하는 고무의 가교화" 참조). 히드록시에틸메타크릴레이트를 사용한 그래프트화는 1b)의 "라텍스 형태로 존재하는 고무의 크라프트화"에 기술된 바와 같다. 히드록실-개질 마이크로젤의 안정화 및 후처리는 1c) 항목의 "히드록실-개질 마이크로젤의 안정화 및 후처리"에 기술된 바와 같다.

겔 3: BR 출발 라텍스의 중합 반응은 US 5,395,891에 기술된 바와 같다. DCP를 사용한 가교화, HEMA를 사용한 그래프트화 및 후처리는 상기 독일 특허 출원에 기술되어 있다.

겔 4: 겔 4는 겔 3과 유사한 방식으로 제조하되, 히드록실 개질에는 히드록시에틸메타크릴레이트 (HEMA) 대신 히드록시부틸아크릴레이트 (HBA)를 사용하였다.

화합물의 제조, 가황 처리 및 가황물의 특성

개질되지 않은 BR 겔 (겔 1) 및 HEMA-개질 SBR 고무겔 (겔 2)에 있어서의 본 발명에 따른 효과를 제 1 혼합 시험에 나타내었다.

상기 목적을 위해, 혼합 성분들을 정해진 순서 및 하기 처방에 따라 롤러상에서 혼합하였다.

[표 2]

혼합물 번호	1	2	3	4	5
천연 고무 ¹⁾	100	100	100	100	100
겔 1	60	60			
겔 2			30	30	30
스테아르산	3	3	3	3	3
산화아연	3	3	3	3	3
광/오존 보호용 왁스 ²⁾	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민 ³⁾	1	1	1	1	1
2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린 ⁴⁾	1	1	1	1	1
나프텐계 가공 오일 ⁵⁾	3	3	3	3	3
황	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
1) TSR 5, Defo 700 2) 라인쉐미사 (Rheinchemie) 제조의 Antilux (등록상표) 654 3) 바이엘사 (Bayer AG) 제조의 Vulcanox (등록상표) 4010 NA 4) 바이엘사 (Bayer AG) 제조의 Vulcanox (등록상표) HS 5) BP사 제조의 Enerthene (등록상표) 1849-1					

상온으로 혼합물을 냉각시킨 후 (1일 동안 상온에 보관함) 롤러에 Vulcacit (등록상표) NZ 및 Silquest (등록상표) A-1310 실란을 첨가하였다.

[표 3]

혼합물 번호	1	2	3	4	5
N-tert-부틸-2-벤조티아질술펜아미드 ⁶⁾	2	2	2	2	2
γ-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 ⁷⁾	0	5	0	5	10
6) 바이엘사 (Bayer AG) 제조의 Vulcacit (등록상표) NZ 7) 윌트코사 (Witco) 제조의 Silquest (등록상표) A-1310 실란					

혼합물의 가황 특성을 160 ℃에서 DIN 53 529에 따라 레오미터로 측정하였다. 이러한 방식으로 F_a , F_{max} , $F_{max} - F_a$, t_{10} , t_{80} 및 t_{90} 과 같은 특징적인 데이터를 측정하였다.

[표 4]

혼합물 번호	1	2	3	4	5
F_a [dNM]	0.80	1.13	0.38	0.32	0.32
$F_{max} - F_a$ [dNM]	12.32	15.98	10.42	13.69	16.2
F_{min} [dNM]	0.80	1.13	0.38	0.32	0.32
$F_{max} - F_{min}$ [dNM]	12.32	15.98	10.42	13.69	16.2
t_{10} [분]	5.77	2.37	4.48	3.14	2.57
t_{80} [분]	8.21	8.40	6.74	6.2	5.88
t_{90} [분]	9.88	10.18	8.58	7.97	8.48

DIN 53 529의 제 3부에 따라,

F_a 는 가교 결합 등온선의 최소 경화 미터 표시이고,

F_{max} 는 최대 경화 미터 표시이며,

t_{10} 은 10%의 전환율이 달성되었을 때의 시간이고,

t_{80} 은 80%의 전환율이 달성되었을 때의 시간이며,

t_{90} 은 90%의 전환율이 달성되었을 때의 시간이다.

혼합물은 160 ℃의 프레스 내에서 가황 처리하였다.

[표 5]

혼합물 번호	1	2	3	4	5
가황 처리 시간 [분]	20	20	20	20	20

상술한 화합물에 기초하여 하기의 시험 결과를 얻었다.

[표 6]

혼합물 번호	1	2	3	4	5
인장 강도 [MPa]	16.9	14.7	27.3	27.4	24.5
파단 신도 (D) [%]	475	370	605	560	495

50% 신도에서의 탄성계수 [MPa]	0.9	1.3	1.0	1.8	2.1
100% 신도에서의 탄성계수 [MPa]	1.5	2.4	1.5	2.8	3.5
200% 신도에서의 탄성계수 [MPa]	3.4	4.9	2.7	4.9	6.1
300% 신도에서의 탄성계수 (S_{300}) [MPa]	7.3	9.8	4.9	8.0	9.8
23 °C에서의 쇼어 A 경도	55	61	54	60	61
70 °C에서의 쇼어 A 경도	52	60	50	57	58
23 °C에서의 반발 탄성계수 [%]	54	58	46	47	47
70 °C에서의 반발 탄성계수 [%]	67	71	67	68	68
마모도/60 DIN 53516 [mm^3]	201	173	160	103	161
굿리치-플렉소미터 (100°C); 가열[°C]	7.9	6.0			
$\tan \delta$	0.079	0.095			
$S_{300} \times D$	3468	3626	2965	4480	4851

결과: 첫 번째 혼합 시험에서 γ -이소시아네이트프로필트리에톡시실란을 사용하여 히드록실 개질되지 않은 BR 겔 (겔 1) 과 히드록실 개질된 SBR 겔 (겔 2)의 두 경우 모두 기계적 특성 ($S_{300} \times D$)의 개선이 달성되었음이 밝혀졌다.

2종의 히드록실기-함유 BR 고무겔에 있어서의 본 발명에 따른 효과를 제 2 혼합 시험에서 나타내었으며, 여기서 겔 3은 HEMA로 개질하였고 겔 4는 HBA로 개질하였다.

상기 목적을 위해, 혼합 성분들을 정해진 순서 및 하기 처방에 따라 롤러상에서 혼합하였다.

[표 8]

혼합물 번호	1	2	3	4	5
천연 고무 ¹⁾	100	100	100	100	100
겔 3	60	60			
겔 4			60	60	60
스테아르산	3	3	3	3	3
산화아연	3	3	3	3	3
광/오존 보호용 왁스 ²⁾	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민 ³⁾	1	1	1	1	1
2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린 ⁴⁾	1	1	1	1	1
나프텐계 가공 오일 ⁵⁾	3	3	3	3	3
합	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
1) TSR 5, Defo 700 2) 라인쉐미사 (Rheinchemie) Antilux (등록상표) 654 3) 바이엘사 (Bayer AG) 제조의 Vulkanox (등록상표) 4010 NA 4) 바이엘사 (Bayer AG) 제조의 Vulkanox (등록상표) HS 5) BP사 제조의 Enerthene (등록상표) 1849-1					

상온으로 혼합물을 냉각시킨 후 (1일 동안 상온에 보관함) 롤러에 Vulkacit (등록상표) NZ 및 Silquest (등록상표) A-1310 실란을 첨가하였다.

[표 9]

혼합물 번호	1	2	3	4	5
N-tert-부틸-2-벤조티아질술펜아미드 ⁶⁾	2	2	2	2	2
γ-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 ⁷⁾	0	5	0	3	5
6) 바이엘사 (Bayer AG) 제조의 Vulkacit (등록상표) NZ 7) 위트코사 (Witco) 제조의 Silquest (등록상표) A-1310 실란					

혼합물의 가황 특성을 160 °C에서 레오미터로 측정하였다. 이러한 방식으로 F_{\min} , $F_{\max}-F_{\min}$, t_{10} , t_{80} 및 t_{90} 과 같은 특징적인 데이터를 측정하였다.

[표 10]

혼합물 번호	1	2	3	4	5
F_{\min} [dNM]	0.80	1.13	0.90	0.67	0.98
$F_{\max}-F_{\min}$ [dNM]	12.32	15.98	12.28	14.53	15.08
t_{10} [분]	5.77	2.37	5.82	3.57	3.15
t_{80} [분]	8.21	8.40	8.09	7.93	7.27
t_{90} [분]	9.88	10.18	9.63	9.53	7.91

혼합물은 160 °C의 프레스에서 가황 처리하였다.

[표 11]

혼합물 번호	1	2	3	4	5
가황 처리 시간 [분]	20	20	20	20	20

상술한 화합물에 기초하여 하기의 시험 결과를 얻었다.

[표 12]

혼합물 번호	1	2	3	4	5
인장 강도 [MPa]	16.9	14.7	20.0	21.0	18.9
파단 신도 (D) [%]	475	370	510	510	465
50% 신도에서의 탄성계수 [MPa]	0.9	1.3	0.9	1.2	1.2
100% 신도에서의 탄성계수 [MPa]	1.5	2.4	1.5	2.1	2.2
200% 신도에서의 탄성계수 [MPa]	3.4	4.9	3.6	4.2	4.4
300% 신도에서의 탄성계수 (S_{300}) [MPa]	7.3	9.8	7.7	8.4	8.8
23 °C에서의 쇼어 A 경도	55	61	54	58	59

70 °C에서의 쇼어 A 경도	52	60	53	57	58
23 °C에서의 반발 탄성계수 [%]	54	58	54	56	57
70 °C에서의 반발 탄성계수 [%]	67	71	67	69	71
마모도/60 DIN 53516 [mm ³]	201	173	192	166	179
굿리치-플렉소미터 (100°C): 가열[°C]	7.9	6.0	7.5	7.5	5.3
tan δ	0.079	0.095	0.083	0.094	0.088
S ₃₀₀ ×D	3468	3626	3927	4284	4092

두 번째 혼합 시험에서 2종의 히드록실기-함유 BR 고무젤에 γ-이소시아네이토프로필트리에톡시실란을 사용함으로써 기계적 특성 (S₃₀₀ ×D)이 개선됨이 입증되었으며, 히드록시에틸메타크릴레이트-(HEMA)-개질 BR 겔 3보다 히드록시부틸아크릴레이트-(HBA)-개질 BR 겔 4가 더 우수한 효과를 나타내었다.