

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C08K 9/04
C08K 5/20
C08K 9/06

(45) 공고일자 1989년03월 17일
(11) 공고번호 특1989-0000421

(21) 출원번호	특1982-0004431	(65) 공개번호	특1984-0001603
(22) 출원일자	1982년09월30일	(43) 공개일자	1984년05월07일
(30) 우선권주장	8118381 1981년09월30일 프랑스(FR)		
(71) 출원인	퐁-블랑 쉬미 드 바스 앙리 마르탱 프랑스공화국, 꾸르브브와, 92408, 궤 뿔 두메, 25		

(72) 발명자 장 마쉬라
프랑스공화국, 뇌비이유/쉬르/쏘느, 69250 뤼 데카르트, 8
장-골로드 모로스키
프랑스공화국, 샤씨외, 69680, 뤼 데 프리미베르, 10
제라르 수라
프랑스공화국, 메이지외, 69330, 뤼 뉘제쎄, 33
(74) 대리인 이준구, 백락신

심사관 : 정순성 (책자공보 제1517호)

(54) 강화중합체 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

강화중합체 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 강화중합체 특히 강화탄성 중합체 조성물에 관한 것이다. 좀더 구체적으로는, 본 발명은 중합체 특히 탄성중합체를 무기 충전재로 강화하는데 사용하는 첨가제에 관한 것이다.

중합물질을 무기충전재로 강화하는 것은 복잡하고 어려운 문제이다. 한편, 충전재는 완전히 분산되어야 하는 반면, 충전재와 중합물질간에는 양호한 결합이 수득되어야 한다. 또한, 이러한 강화처리는 취급중에 독성 등과 같은 2차적인 단점을 수반함이 없이 경제적으로 수행되어야 한다. 이것은, 어째서 특정한 충전재와 중합체에 대하여 중합체의 매트릭스, 가능한 화학적 결합의 성질 및 충전재의 표면화학 등의 다양한 인자를 고려한 다수의 해결책이 제안되어 왔는가를 설명해 준다. 현재는 커플링제가 연구되고 있다. 이들 중에서 실란류, 특히 메르캅토-실란류로부터 제조된 것을 언급할 수 있다. 이것은 특히 하기의 참조문헌에 기술되어 있다 [참조문헌 : Rubber World; Oct. 1979, pages 53-68 ; 또는 European Rubber Journal, Mar. 1979, pages 37~46] .

그러나, 상기의 개발은 2가지의 심각한 단점에 직면하였는데, 그 첫번째는 현재의 상황에서 충전재에 비해 매우 높은 단가이고, 그 두번째는 중합체에 대하여 1중량%의 한계치를 넘는 즉시 실질적으로 사용을 불가능하게 만드는 냄새이다.

프랑스공화국 특허출원 제79 31219호는 중합체에서 가소제와 충전재와의 혼화성을 증진시키기 위한 신규의 방법을 청구하고 있는데, 여기서는 알케닐숙신이미드를 주성분으로하는 첨가제를 사용한다.

프랑스공화국 특허출원 제80 04037호(1980. 2. 25출원)는 상기 특허출원 제79 31219호에 따른 생성물과 실란과의 혼합물을 사용하는 방법을 기술하고 있다.

상기 방법은 실란만을 단독으로 사용할 때에 비해 탁월한 결과를 제공하기는 하지만, 실란고유의 단점을 거의 갖지 않는 충분한 소량의 실란을 사용한다.

높은 강화작용이 있는 침전 실리카는 카본블랙과는 달리 고무혼합물을 지나치게 점성으로 만드는 단점을 갖는다. 높은 점성의 주요이유는 고무중에 형성되는 실리카 망상구조의 강도이다. [참조문헌 : A. Voet & J. C. Morawski, Rubber Chem. Technical 47, 4, 1974, 765-777]

본 출원인이 실시한 연구는 입자들간의 상호작용에 의해 약화되는 망상구조는 감소시켜야 함을 보여

준다.

그러므로, 일반적인 견지에서 본 발명의 목적은, 첫째로 고무혼합물의 다른 성분들보다 더 큰 실리카에 대한 친화력을 가지며, 둘째로 탄성중합체 쇄와 밀접히 혼합되기에 충분한 유동성을 가져서 실리카의 응집을 감소시킬수 있는 친유기성기를 함유하는 적어도 한개의 분자를 함유하는 첨가제를 고무혼합물에 혼입시키는 것이다.

이러한 종류의 첨가제를 이하 본 명세서에서는 "계면첨가제"라 칭한다.

즉, 본 발명의 목적은 계면첨가제를 혼합물에 혼입시킴을 특징으로 하는 방법이다.

특히, 하나 이상의 폴리아민 또는 하나 이상의 카르복실산의 작용에 의하여 탁월한 계면첨가제가 생성된다는 놀라운 사실을 알았다.

특히, 이와같은 계면첨가제는 하나 이상의 폴리아민을 하나 이상의 카르복실산에 작용시킴으로써 수득할 수 있음을 알았다.

다양한 첨가제의 제조에 사용할 수 있는 카르복실산의 몇가지 예는 다음과 같다:

-스테아르산, 올레산, 리놀산, 리놀렌산 및 리시놀레산과 같은 천연지방산.

-부탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 데칸산, 도데칸산, 트리데칸산, 헥사데칸산 및 버사트산 같은 합성 카르복실산.

본 발명의 조성물은 전술한 카르복실산 또는 이들 산의 혼합물을 폴리아민과 10이하의 폴리아민/카르복실산 몰비로 축합시키는 공지의 방법으로 제조할 수 있다.

사용된 아민이 두개의 아미노기를 함유하는 경우, 0.4 내지 0.6의 몰비는 다량의 비스아미드를 함유하는 조성물을 제공하고, 약 1 바람직하게는 0.7 내지 0.95의 몰비는 다량의 모노아미드를 함유하는 조성물을 제공한다. 사용된 아민이 3개 이상의 아미노기를 함유하는 경우, 0.4이하의 몰비는 트리스아미드 또는 폴리아미드를 제공한다.

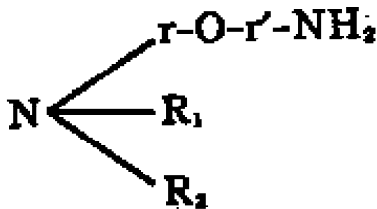
상응하는 아미드를 제조하기 위하여 사용되는 카르복실산과 폴리아민의 축합조작은 80~200°C의 온도에서 공지의 방법에 의하여 수행한다. 이 조작은 120~180°C의 온도 및 10이하의 몰비에서 행하는 것이 바람직하다.

아미드를 수득하기 위해 사용할 수 있는 폴리아민으로는 하기의 I, II 및 III을 들 수 있다 :

I-탄소수 2 내지 12의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌라디칼을 가지며, 질소위치에서 1개이상의 히드록시알코일 또는 아미노알코일 라디칼로 치환될 수 있는 폴리알킬렌 아민류.

II-탄소수 2 내지 3의 직쇄 또는 측쇄 옥사알킬렌 라디칼을 갖는 폴리옥사알킬렌 아민류.

III-하기 일반식의 아미노알코일화된 3급 아민류.



상기 식에서, r은 에틸렌 또는 프로필렌 라디칼을 나타내고, r'는 트리메틸렌 또는 프로필렌 라디칼을 나타내며, R₁은 -r-O-r'-NH₂ 또는 -r'-NH₂ 라디칼을 나타내며, R₂는 -r-O-r'-NH₂ 또는 -r'-NH₂, 페닐 또는 C₂-C₄알코일 라디칼을 나타낸다.

I-비치환 폴리알킬렌 아민의 예로는, -트리메틸렌 디아민, 테트라메틸렌 디아민, 펜타메틸렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 헵타메틸렌 디아민, 옥타메틸렌 디아민, 노나 메틸렌 디아민, 데카메틸렌 디아민, 디(트리메틸렌)트리아민, 디(헥사메틸렌)트리아민과 같은 메틸렌 아민류 ; -에틸렌 디아민, 디에틸렌 트리아민, 트리에틸렌 테트라민, 테트라에틸렌 펜타민, 펜타에틸렌 헥사민 같은 에틸렌 아민류 ; -프로필렌 디아민, 디프로필렌 트리아민, 트리프로필렌 테트라민 같은 프로필렌 아민류, -1,4비스(2-아미노에틸)피페라진, 1,4비스(4-아미노부틸)피페라진 같은 아미노알코일 피페라진형의 그들의 시클릭동족체를 들 수 있다.

에틸렌 폴리아민류가 특히 유용하다. 이들은 하기의 참조문헌에 상세히 기술되어 있다 [참조문헌 : Encyclopaedia of Chemical Technology, the title "Diamines and Higer Amines", 2nd edd., K and Othermer, Vol.7, p27~39, Interscienc Publisher, New York(1965)]. 이들은 단독으로 사용하거나 서로 혼합하거나 이들의 시클릭 동족체와 혼합하여 사용할 수 있다.

질소위치에서 1개 이상의 히드록시알코일기로 치환된 폴리알킬렌아민의 예는 N-(2-히드록시에틸)에틸렌 디아민, N,N-비스(2-히드록시에틸) 에틸렌 디아민, 모노-히드록시프로필디에틸렌 트리아민, 디히드록시-프로필테트라에틸렌 펜타민, N-(3-히드록시프로필) 테트라메틸렌 디아민 등과 같은, 히드록시알코일기(들)이 8개 이하의 탄소원자를 함유하는 화합물이다.

질소위치에서 1개 이상의 아미노알코일기로 치환된 폴리알킬렌 아민류의 예는 트리스(2-아미노에틸)아민, N-(2-아미노에틸) 테트라에틸렌 펜타민, N,N,N'-트리스(3-아미노프로필) 에틸렌 디아민, N,N,N,N'-테트라키스(3-아미노프로필) 에틸렌 디아민, N-(3-아미노에틸) 트리메틸렌 디아민 등과 같은 아미노알코일기(들)이 4개 이하의 탄소원자를 함유하는 화합물이다.

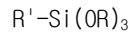
11-폴리옥사알킬렌 아민류의 예로는, -1,10-디아미노-4,7-디옥사 데칸, -1,13-디아민-4,7,10-트리옥사 트리데칸, 1,8-디아민-3,6-디옥사-1,5,8-트리메틸 옥탄-트리스-1,2,3-(2-아미노-2-메틸에톡시) 프로판 등을 들 수 있다.

사용 가능한 폴리옥사알킬렌 아민류의 다른 예는 프랑스공화국 특허 제1 547 228호에 기재되어 있다.

111-사용 가능한 3급 아미노알코일화된 아민의 몇몇예는 제2 307 795호로 공고된 프랑스공화국 특허 제75 39690호에 기재되어 있으며, 구체적으로는 -트리스(3-옥사-6-아미노헥실)아민 및 -N-에틸 비스(3-옥사-6-아미노 헥실)아민이다.

본 발명에 따른 첨가제는 실란류와 동시에 사용할 수 있다. 실란 중 몇가지는 본 발명에 따른 계면 활성제로 유리하게 치환될 수 있다. 특히, 합성고무의 경우에 현저한 상승 효과가 관찰된다.

본 발명에 따른 실란류는 하기 일반식을 갖는다 :



상기 식에서, R¹는 메르캅토, 아조기 등과 같은 반응성 유기기(이것은 일반적으로 짧은 알킬렌 쇠에 의하여 실리콘 원자와 연결된다)이고 ; OR은 가수분해될 수 있는 알콕시기이다.

본 발명에 따른 실란류는 주로 감마-메르캅토프로필트리메톡시실란 또는 비스-(3-트리메톡시실릴프로필)-테트라술피드 형태의 황으로 처리된 실란이다. 반응성 기가 카르바모일 아조포르메이트인 실란도 사용될 수 있다.

이들의 예로는 -디(메틸프로필디에톡시실란) 테트라술피드, -헥사메틸시클로트리실리안, -에틸 트리메톡시실란 폴리술피드, -디메틸프로필에톡시실란 모노술피드를 들 수 있다.

본 발명에 따른 계면제는 순수한 형태 또는 희석된 형태, 즉 분말 또는 과립상의 형태일때 용이하게 취급할 수 있는 제품을 제공하는 비율로 흡수 담체와 미리 혼합된 형태로 혼합시킬 수 있다. 일반적으로는 활성제품 70부당 30부 이상의 실리카를 필요로 한다.

본 발명에 따른 충전재 또는 강화재는 천연 또는 합성 무기충전재로 이루어질 수 있다.

본 발명은 특히 침전 실리카에 관한 것이다.

이들은 다양한 방법에 의하여 수득할 수 있다.

첫번째 부류의 방법에서, 탄산무수물 또는 무기산과 같은 산성화제를 실리케이트 수용액에 첨가하는 데, 이러한 산의 첨가는 유광현상의 발생시에 중지하고, 프랑스공화국 특허 제2 208 950호 또는 미합중국 특허 제3 503 797호에 기재된 방법에서와 같이 매질의 산성화를 다시 시작하기 전까지는 숙성기간으로 한다.

두번째 부류의 방법에서, 산의 첫번째 차단은 미합중국 특허 제4 243 428호에서와 같이 유광현상의 발생후에 유광발생후 겔화전의 사이에 발생한다.

마지막으로, 산의 첨가는 중지하지 않을 수 있는데, 미합중국 특허 제3 235 331호에서와 같이 알칼리성 실리케이트 용액 및 산성용액을 동시에 실리케이트 용액에 가할 수 있다.

실리카의 성질을 조절할 수 있는 이들 방법들의 변형방법이 많이 있는데, 본 발명은 상기 열거한 형태의 실리카를 사용하는 것으로 제한되지 않는다.

본 발명에 따른 실리카는 다른 충전재와 함께 사용될 수 있다. 좀더 상세하게는 하기 중량부로 이루어진 제제를 사용할 수 있다.

-고무(특히 천연 고무)	100
-실리카	10 내지 60
-카본 블랙	10 내지 60
-실리카의 백분율로 표시된 첨가제	1 내지 10%

중합체물질은, 폴리아미드 또는 폴리에스테르 같은 합성중합체를 동등하게 포함할 수는 있지만, 천연 또는 합성고무와 같은 중합체 물질로 이루어진다.

[실시에]

하기의 실시예에서 사용되는 생성물은 실란 :유니온 카바이드사에서 A 189라는 상품명으로 시판하는 감마-메르캅토프로필-트리메톡시실란이다.

[생성물1]

기계적 교반기, 온도계, 브롬 깔때기 및 딘 앤드 스타크(Dean & Stark) 장치가 부착된 2리터가 4구 플라스크를 사용한다. 356g의 스테아르산(1.25몰) 및 125ml의 크실렌을 계속해서 플라스크에 넣는다. 생성 혼합물을 환류하여 가열한 다음, 125ml의 크실렌에 189g의 테트라에틸렌 펜타민(1몰)을 녹인 용액을 45분에 걸쳐 브롬 깔때기를 통하여 가한다. 반응으로부터 생성된 물을 점차 증류시켜 형성되는대로 딘 앤드 스타크 장치에 의해 분리한다. 물이 모두 제거되었을때, 반응매질을 1시간 동안 환류시킨 다음, 100℃까지 냉각시킨다. 그런 다음, 생성혼합물을 클라셀(Cldarcel)을 통하여 여과하고 크실렌을 140℃ 및 3000Pa에서 증발시킨다. 냉각시켰을 때 고상인 생성물이 수득되는데, 이는 알킬 아미드 및 알킬 이미다졸린에 본질적으로 상응하는 것이다(적외선 및 NMR에 의하여 측정된

구조). 원소분석은 다음과 같다:

	이론치 (%)	실측치 (%)
총 질소	13.4	12.4
산 인덱스	0	7mg KOH/g

[생성물 2-테트라에틸렌 펜타민과 리놀산의 촉합]

200ml의 크실렌 및 302.4g의 테트라에틸렌 펜타민(1.6몰)을 반응기에 넣는다. 혼합물을 비점까지 교반가열한다. 200ml의 크실렌 및 559g의 리놀산(2몰)을 함유하는 용액을 1시간 동안 가한다. 반응중에 생성된 물은 공비포말등반에 의해 제거한다. 용액을 모두 가하고, 크실렌을 감압(13500Pa)하에 증류시킨다. 수득된 생성물을 클라셀을 통하여 여과한 다음 분석한다. 적외선 분광 분석에 의하여 생성혼합물은 아마이드 및 이미다졸린으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 화학적 분석은 다음과 같다 :

잔류 산 인덱스 : 35.8mg/KOH/g

질소의 비율 : 이론치 : 15.49%, 측정치 : 12.08%

[생성물 3(FR 2 472 000에서의 참고물질)]

기계적 교반기, 브롬 깔대기, 온도계 및 증류 헤드, 계속해서 콘덴서 및 리시버가 장치된 2이들이 3구 플라스크를 사용한다. 665g의 숙신산 테트라프로페닐 무수물(즉, 2.5몰)을 플라스크에 넣고 130℃로 가열한다.

그런 다음, 189g의 테트라에틸렌 펜타민(즉, 2몰)을 30분 동안 가한다. 생성 혼합물을 3350Pa의 압력에서 160℃까지 가열한다. 반응중에 생성된 물을 모두 증류하고(3시간), 생성혼합물을 냉각시킨다. 질소분석은 다음과 같다 :

이론치 : 14%, 측정치 : 13.8%

[생성물 4-테트라에틸렌 펜타민과 올레산의 촉합]

250ml의 크실렌 및 706.5g의 올레산(2.5몰)을 반응기에 넣는다. 생성혼합물을 교반하고, 비점까지 가열한다. 378g의 테트라에틸렌 펜타민(2몰) 및 250ml의 크실렌을 함유하는 용액을 1시간 동안 가한다. 반응중에 생성된 물을 공비포말등반에 의해 제거한다. 용액을 모두 가하고, 크실렌을 감압(p=13500 Pa)하에 증류한다. 수득된 생성물을 클라셀을 통하여 여과한 다음 분석한다.

질소의 비율 : 이론치 : 15.42%, 측정치 : 12.73%

[생성물 5-테트라에틸렌 펜타민과 리놀렌산의 촉합]

250ml의 크실렌 및 378g의 테트라에틸렌 펜타민(2몰)을 반응기에 넣는다. 생성혼합물을 비점으로 교반가열한다. 250ml의 크실렌 및 695.5g의 리놀렌산(2.5몰)을 함유하는 용액을 1시간 동안 가한다. 반응중에 생성된 물을 공비포말등반에 의해 제거한다. 용액을 모두 가하고, 크실렌을 감압(17200 Pa)하에 증발시킨다. 수득된 생성물을 클라셀을 통하여 여과한 다음 분석한다. 상기의 실시예에서와 같이, 적외선 분광분석에 의하면 생성혼합물은 아마이드 및 이미다졸린으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 화학적 분석은 다음과 같다 :

잔류 산 인덱스 : 5.5mg/KOH/g

질소의 비율 : 이론치 : 15.56%, 측정치 : 12.80%

[생성물 6-테트라에틸렌 펜타민과 라우르산의 촉합]

300ml의 크실렌 및 453.6g의 테트라에틸렌 펜타민(2.4몰)을 반응기에 넣는다. 생성혼합물을 비점으로 교반 가열한다. 그런 다음, 250ml의 크실렌 및 601g의 라우르산(3몰)을 함유하는 용액을 2시간 동안 가한다. 반응중에 생성된 물을 공비포말등반에 의해 제거한다. 용액을 모두 가하고 나서, 크실렌을 감압(13500 Pa)하에 증류한다. 수득된 생성물을 클라셀을 통하여 여과한 다음 분석한다. 상기의 실시예에서와 같이, 적외선 분광 분석에 의하여 생성혼합물이 아마이드 및 이미다졸린으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 화학적 분석은 다음과 같다 :

잔류 산 인덱스 : 9.4mg KOH/g

질소의 비율 : 이론치 : 18.835%, 측정치 : 15.90%

[생성물 7]

기계적 교반기, 온도계, 브롬 깔때기 및 던 앤드 스타크 장치가 부착된 2이들이 4구 플라스크에 900g의 올레산(3.2몰) 및 350g의 크실렌을 계속해서 넣는다. 생성혼합물을 비점까지 교반 가열한다. 그런 다음, 350g의 디에틸렌 트리아민(3.3몰)을 1시간 동안 가한 후, 온도를 올린다. 145℃에 도달했을 때, 반응으로부터의 물을 제거한다. 생성혼합물의 온도를 168℃로 3시간 유지한 후, 용매를 제거한다. 미반응 아민 및 크실렌을 회수한다(추출된 아민의 양 : 69g : 제거된 물 : 116). 질소 함량 : 6.1%

실리카 : -연소시 중량손실	<12.5
-pH(5g/100cc)	5
BET 표면적 m ² /g	175 μm

최종 입자의 직경	20 μm
CTAB 표면적 m ² /g	175 μm

pH9에서 세틸 트리메틸 암모늄 브로마이드의 흡착에 의한 CTAB 표면적(외부 표면적)은 하기 참조문헌에 기재된 방법에 의하여 측정한다[참조문헌 : JAY, JANSEN and G.KRAUS, Rubber Chemistry and Technology 44(1971), p 1287~1296] .

본 발명의 중요성을 나타내기 위하여, 고무 혼합물로 시험을 행하는데 ; 11들이 내부 밴버리 믹서에서 행한 다음, 계속해서 실린더형 믹서에서 행한다. 다음 시험을 행한다 :

기계적, 정적 및 동적 시험

- 1) -몬산토 유동계(MONSANTO, ASTM D 2084) 가황하는 동안의 혼합물을 유동학적 성질의 측정.
- 최소 커플(Cm) : 시험온도에서 비가황 혼합물("조"혼합물)의 콘시스턴시(consistency).
- 최대 커플(CM) : 교차-결합후의 혼합물의 콘시스턴시.
- Δ 커플 : CM-Cm은 교차-결합의 양과 관계가 있다.
- 조속도(precocity) : 시험온도에서 교차결합을 개시하는데 필요한 시간.
- 인덱스 : 이것은 가황속도(최적시간-조속도)와 관계가 있다.

$$X = \frac{(CM - Cm) \times 90}{100} + Cm$$

-최적시간 :

커플 X -----> Y분=최적시간

(세로좌표) (가로좌표)

이들의 특성은 하기의 참조문헌에 상세히 기술되어 있다 [참조문헌 : Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 12, p265, Interscience Publishers-John Wiley & Sons, Inc.] .

2) -정적 특성 : 하기의 표준에 의하여 측정한다 :

a) -ASTM D 412-51 T

파단 강도 Pa

신장 %

모듈러스 Pa

b) -ASTM D 2240-75

쇼어 경도 A

c) -NF T 47-126

트라우저 테어링(trouser tearing)kg/cm

d) -DIN 53516

마모(마모에 대한 내성)

3)-동적 특성

ASTM D 633-67

구드리치 굴곡시험기(Goodrich Flexometer)

이 장치는 가황물질을 교대 변형시켜, 피로에 대한 내성을 측정한다.

a) 정적압축(CS%) : 정하중하의 굴곡변형.

b) 영구변형(DP%) : 시험후 잔류변형의 %.

c) 동적압축(CD%) : 시험중의 변형의 %.

CDO : 시험개시시의 동적압축.

CDF : 시험종결시의 동적압축.

ΔCD=동적압축의 CDF-CDO(이것은 피로에 대한 내성과 관련이 있다).

d) ΔT.베이스 : 샘플의 표면에서의 온도(베이스에서)와 실온간의 ΔT.

e) ΔT.코어 : 샘플의 코어에서의 온도와 실온간의 ΔT.

f) 시험조건 : 하중 241bs, 변형 22.2%, 주파수 21.4Hz, 실온=50℃.

이 실시예에서 다음의 제제를 사용하여 일련의 시험을 행한다 :

[실시예 1]

하기의 제제를 사용하여 일련의 시험을 행한다(중량부) :

-부타디엔스티렌 공중합체(SBR 1500)	100
-방향족계 오일(DUTREX V 10)	20
-산화 아연	4.00
-스테아르산	1.50
-N-이소프로필-N-페닐-N'-페닐-p-페닐렌 디아미드 (산화방지제 PERMANAX IPPD)	1.50
-N-(디메틸-1,3-부틸-N'-페닐-p-페닐렌 디아민 (산화방지제 PERMANX 6PPD)	1.50
-N-시클로헥실-2-벤조티아졸	60.00
-폴리에틸렌 글리콜(PEC 4000)	2.40
-N-시클로헥실-2-벤조티아졸 술펜아미드(Vulcafor CBS)	3.60
-황	2.80

테스트에 따라 첨가제는 실리카의 백분률로서 표현된다.

[조작]

벤버리(Banbury):

- SBR
- 실리카(90%)+ZnO+산화방지제+스테아르산+PEG
- 오일+실리카(10%)+첨가제(필요시)
- 120℃에서 혼합중결
- 오픈 밀 상에서 칼렌더 가공처리

[오픈 밀(Open Mill)]

- 혼합물+황+촉진제
- 혼합
- 미립으로 전환
- 시이트로 인출

[결과]

결과는 표 I~III에 수록되어 있다. 하기의 사항을 알 수 있다 :

-표 I에서(몬산토 유량계), 본 발명에 따른 생성물은 단독 또는 실란과 혼합되어서 가황을 활성화시키고, 혼합물의 정도를 감소시킨다.

-표 II에서, 본 발명의 생성물을 단독으로 사용하는 경우, 가황물질의 정적 특성은 거의 변하지 않는다. 그러나, 인렬에 대한 내성은 상당히 증가한다.

생성물 3% : 실란 1%의 비율로 실란과 배합하여 사용하는 것은 실란 3%를 사용하여 수득한 바와 유사하게 현저한 개선을 제공한다(마모에 대한 내성은 제외).

인렬에 대한 내성은 생성물 1과 실란을 배합하여 사용할 경우 보다 크게 향상되며 ; 표 III에서, 단독으로 사용할 경우, 생성물 1은 가황물질의 특성을 변화시키지 않는다. 한편, 1%의 실란과 배합하였을 경우, 수득된 결과는 3%의 실란을 단독으로 사용한 경우와 동등하다. 이것은 부족한 가열로 귀착한다.

[실시예 2]

하기의 조성을 갖는 천연고무(SMR 5L)로 이루어진 제제를 사용하여 일련의 시험을 행한다 :

-SMR 5L	100.00	-산화방지제 6PPD	1.50
-OIL DUTREX V.10	20.00	-VULCAFOR CBS	1.50
- 스테아르산	1.50	-실리카	60.00
-산화 아연	4.00	-PEG 4000	3.00
-산화방지제 IPPD	1.50	-황	2.80

-본 시험의 첨가제는 실리카의 백분률로 표현된다.

[조작]

번버리 :

-SMR 5L

-실리카(90%)+ZnO 산화방지제+스테아르산+PEG

-오일+실리카(10%)+첨가제(필요시)

-120℃에서 혼합중결

-오픈 밀 상에서 칼렌더 가공처리

오픈 밀 :

-혼합물+황+촉진제

-혼합

-미립으로 전환

-시이트로 인출

a) -몬산토 유동계 150℃(표 IV)

가황은 단독으로 또는 실란과 배합 사용되는 첨가제에 의하여 촉진된다.

b) -정적 특성(표 V)

단독으로 사용할 경우, 두 가지의 첨가제는 모듈러스 300% 및 인열에 대한 내성을 향상시킨다.

1%의 실란과 배합할 경우, 첨가제는 3%의 실란을 단독으로 사용한 경우와 대등한 특성을 나타낸다.

c) -동적 특성(구드리치 : 표 IV)

단독으로 사용할 경우, 생성물은 중요한 동적 특성 : ΔCD , ΔT , 코어 및 베이스, 영구변형을 향상시킨다.

내부가열시 매우 현저한 감소가 있다.

[표 I]

시 험	첨 가 제			몬산토유동계 (150℃에서)					
	실란 A189	본발명의 n℃	생성물 %	CM	Cm	ΔC	T.90	T+2	인덱스
1	0%	n'1	0%	102	19	83	20.0	12.5	7.5
2	3%	n'1	0%	99	11.5	87.5	15.75	8.25	7.5
3	0%	n'1	3%	92	13	79	16.50	10.3	6.2
4	1%	n'1	3%	96	11	85	12.75	6.75	6.0

[표 II]

시 험	첨 가 제				가황 물질의 정적 특성						
	실란 A 189	본 발명의 n℃	생성물 %	쇼어 강도 A	모듈러스 100% M.Pa	모듈러스 300% M.Pa	최종파단 용력 M.Pa	신장율 %	트라우저 테어링 kg/cm	마모 DIN (순질)	필 도
1	0%	n'1	0%	66	2.0	5.1	13.5	441	22	225	1.19
2	3%	n'1	0%	70	4.1	13.4	14.9	337	11	141	1.19
3	0%	n'1	3%	66	1.8	5.1	14.5	467	30	234	1.19
4	1%	n'1	3%	68	3.3	13.9	17.2	352	35	162	1.19

[표 III]

시 험	첨 가 제			가황물질의 동적 특성-구드리치 굴곡시험기						
	실란 A 189	본 발명의 생성물		C.S. %	CDO %	CDF %	Δ CD %	Δ T. 베이스 ℃	Δ T. 코어 ℃	DP%
		n	%							
1	0%	n1	0%	10.6	6.7	8.55	1.85	33	115.5	5.45
2	3%	n1	0%	10.0	2.4	2.7	0.3	28	91.5	2.3
3	0%	n1	3%	10.4	6.6	10.7	4.1	33	117.0	5.8
4	1%	n1	3%	10.9	3.2	3.2	0	25	82	2.8

[표 IV]

시 험	첨 가 제				몬산토 유동계(150℃에서)					
	실란 A 189	본 발명의 생성물		CM	Cm	Δ C.	T.90	T+2	인덱스	
		n	%							
5	0%	-	-	83.5	19.0	64.5	20.5	10.5	10.0	
6	3%	-	-	70.0	14.5	55.5	10.5	3.25	7.25	
7	0%	n2	3%	84.5	21.0	63.5	16.0	6.50	9.50	
8	1%	n2	3%	72.0	17.0	55.0	13.75	4.00	9.75	
9	0%	n1	3%	83.0	19.0	64.0	15.30	6.30	9.00	
10	1%	n1	3%	76.5	16.0	60.5	12.20	3.75	8.50	

[표 V]

시 험	첨 가 제				가황 물질의 경적 특성						
	실란 A 189	본 발명의 생성물		쇼어 A	모듈러스 100% M.Pa	모듈러스 300% M.Pa	최종 파단 용력 M.Pa	신장율 %	드라우저 테어링 kg/cm	마모 CIN (손실)	밀 도
		n	%								
5	0%	-	-	65	1.6	3.6	20.4	713	58	279	1.17
6	3%	-	-	65	2.4	6.7	24.1	653	54	171	1.17
7	0%	n2	3%	69	1.8	4.3	21.6	-	64	244	1.17
8	1%	n2	3%	68	2.2	6.7	24.7	-	56	224	1.17
9	0%	n1	3%	66	1.6	5.0	18.4	543	62	305	1.17
10	1%	n1	3%	67	2.7	10.1	23.3	515	71	203	1.17

[표 VI]

시 험	첨 가 제			가황물질의 동적 특성-구드리치 굴곡시험기						
	실란 A 189	본 발명의 생성물		C.S. %	CDO %	CDF %	Δ CD %	Δ T. 베이스 ℃	Δ T. 코어 ℃	DP%
		n	%							
5	0%	-	-	10.0	14.0	37.0	23.0	57.5	144	25
6	3%	-	-	12.6	8.9	11.4	2.5	19.5	79.0	5.75
7	0%	n2	3%	9.6	7.6	28.2	20.6	44	134	17.5
8	1%	n2	3%	11.0	9.25	14.45	5.2	21.5	83.0	6.65
9	0%	n1	3%	13.4	12.8	27.0	14.2	36	110	16.5
10	1%	n1	3%	12.5	8.2	12.9	4.7	20.5	80.5	5.75

[실시에 3]

하기의 천연고무 제제를 사용하여 다른 일련의 시험을 행한다 :

SMR 5L(NR)	100.00
스테아르산	1.50
DUTREX V. 10	20.00
산화 아연	4.00
산화방지제 IPPD	1.50
산화방지제 6PPD	1.50

촉진제 VULCAFOR CBS	2.20
PEG 4000	1.60
실리카	40.00
카본 블랙 N. 347	20.00
황	2.50
첨가제(1)	2.00

(1) -5%실리카

[조작]

번버리 : 첫번째 단계

-고무+산화방지제

-충전재(실리카+카본 블랙)

-가소제+스테아르산+PEG 4000+첨가제

-최종 혼합

번버리 : 두번째 단계(24시간 후)

-혼합물

-촉진제+황+ZnO

-최종 혼합

오픈 밀(온도 70/80 °)

-혼합물의 균질화 및 시이트로 인출

[표 VII]

몬산토 유동계에 의한 시험(150°C에서)

시 험	첨 가 제 N°	CM	Cm	Δ C	T.90	T+2	인덱스
11	—	75	17	58	12'15"	5'35"	6'40"
12	3	71	14	57	11'10"	4'50"	6'20"
13	4	77	16.5	60.5	9'50"	4'15"	5'35"
14	5	71.5	13.5	58	10'15"	4'15"	6'00"
15	2	74	16.5	57.5	10'10"	4'10"	6'00"
16	1	72	16.5	55.5	9'10"	3'30"	5'40"
17	6	72.5	16	56.5	9'10"	3'30"	5'40"
18	7	73	16	57	8'45"	3'20"	5'25"

[표 VIII]

정 적 특 성

시 험	첨가제 N°	Δ 쇼어	모듈러스300% MPn	최종 파단 응력% MPa	파단시 신장율%	트라우저테어링 kg/cm	가모 DIN
11	—	65	5.1	23.5	734	61	192
12	3	65	5.5	23	660	60	171
13	4	62	6.2	23.2	652	59	168
14	5	64	6.3	22.6	630	54	176
15	2	65	5.6	23.1	684	63	168
16	1	63	5.6	23.6	668	63	164
17	6	64	5.6	23.9	668	55	165
18	7	66	6.1	23.1	636	62	165

[표 IX]

동적 특성

시험	첨가제	C.S.%	CDO%	CDF%	ΔCD%	ΔT.베이스℃	ΔT.코어℃	DP%
19	0	22.4	17.6	35.0	+17.4	57.5	141	14.2
20	1	21.7	17.9	34.9	+17.0	56.5	129	14.2
21	3	21.8	15.4	19.9	+ 4.5	24.5	79	4.2
22	7	23.9	15.1	17.5	+ 2.4	19	67	3.35

[결과의 분석]

[유동계 결과]

계면제를 함유하는 모든 혼합물은 일반 혼합물보다 더 신속하게 또는, 훨씬 더 급속하게 고정(T+2) 및 가황(T.90)하는 경향이 있다.

[정적 특성]

시험된 각종 계면제는 파단 내성, 모듈러스 또는 인열내성과 같은 특성에 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 발견하였다. 한편, 내마모성은 전체적으로 10~15% 개량된다. 계면제를 함유하는 모든 혼합물은 참고 화합물 11에 비하여 크게 개량된 동적 특성을 갖는다. 시험후의 영구변형은 평균 8%~5%감소한다. 내부 가열은 상당히 감소한다.

-베이스에서 약 7℃까지(30~23℃)

-코어에서 최저 10℃까지

[결론]

시험된 각종 계면제는 어떠한 네가티브 효과도 갖지 않음이 밝혀졌다.

-내파단성, 모듈러스 및 내인열성과 같은 정적특성이 유지됨.

-내마모성은 모든 경우 향상됨.

-동적 특성 및 특히 내부가열은 항상 개선됨.

계면제의 포지티브 효과는 현저하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 폴리아민과 하나 이상의 카르복실산과의 반응생성물인 첨가제, 무기충전재 1종 이상 및 중합체를 함유함을 특징으로 하는 강화중합체 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 언급된 카르복실산이 스테아르산, 올레산, 리놀산, 리놀렌산 및 리시놀레산으로 이루어진 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 언급된 산이 버사트산, 부탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 데칸산, 트리데칸산 및 헥사데칸산으로 이루어진 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

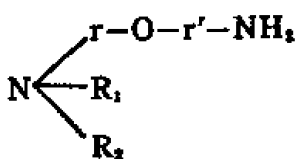
제1 내지 3항중 어느 한 항에 있어서, 언급된 폴리아민이 탄소수 2내지 12의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌 라디칼을 함유하는 폴리알킬렌아민임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제1 내지 3항중 어느 한 항에 있어서, 언급된 폴리아민이 탄소수 2내지 3의 직쇄 또는 측쇄 옥사알킬렌 라디칼을 함유하는 폴리옥사알킬렌 아민임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제1 내지 3항중 어느 한 항에 있어서, 언급된 폴리아민이 하기 일반식의 아미노알코일화된 3급 아민임을 특징으로 하는 조성물.



상기 식에서, r은 에틸렌 또는 프로필렌 라디칼이고, r'는 트리메틸렌 또는 프로필렌 라디칼이며,

R_1 은 $-r-O-r'-NH_2$ 또는 $-r'-NH_2$ 라디칼이고, R_2 는 $-r-O-r'-NH_2$, $-r'-NH_2$, 페닐 또는 C_2-C_4 알코일 라디칼이다.

청구항 7

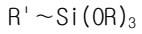
제1 내지 3항중 어느 한 항에 있어서, 언급된 첨가제를 순수한 형태로 혼입시킴을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 언급된 첨가제를 흡수담체와 미리 혼합하여 혼입시킴을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 하기 일반식의 실란을 더 함유함을 특징으로 하는 조성물.



상기식에서, R' 는 짧은 알킬쇄에 의해 실리콘원자에 연결된 메르캅토 또는 아조 등의 반응성 유기기이고, OR 은 가수분해 가능한 알콕시기이다.

청구항 10

제1항에 있어서, 언급된 중합체가 천연고무임을 특징으로 하는 조성물.