(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08L 21/00

(45) 공고일자 1999년06월15일
(11) 등록번호 10-0196885
(24) 등록일자 1999년02월23일

(21) 출원번호 10-1991-0015689
(22) 출원일자 1991년09월09일
(65) 공개번호 특1992-0006423
(43) 공개일자 1992년04월27일

(30) 우선권주장 579,752 1990년09월10일 미국(US)
(73) 특허권자 더 굿이어 타이어 앤드 러버 컴파니 스위셔 케드린 엠
미합중국 오하이오주 44316- 1 애크론 이스트 마켓트 스트리트 1144
(72) 발명자 러슨 깁슨 와이드만
미합중국 오하이오 44278 탈마쥐 노쓰 빌리쥐 뷰 82
폴 해리 샌드스트롬
미합중국 오하이오 44278 탈마쥐 밀톤 드라이브 96
(74) 대리인 김창세, 장성구

심사관 : 주영식

(54) N,N'(M-페닐렌)비스말레이미드를 함유하는 가황가능한 고무 조성물

요약

본 발명은 메틸렌 공여체 및 N, N' -(m-페닐렌)비스말레이미트를 함유하는 가황가능한 고무 조성물에 관한 것이다.

N, N' -(m-페닐렌)비스말레이미드는 레소르시놀에 대한 치환체로 사용하고 메틸렌 수용체로 작용한다. 가황가능한 고무 조성물은 고무중에서 개선된 접착성 및 인열력을 나타낸다.

명세서

[발명의 명칭]

N, N' -(m-페닐렌)비스말레이미드를 함유하는 가황가능한 고무 조성물

[발명의 상세한 설명]

많은 고무 제품, 대개 자동차 타이어, 호스 벨트 등은 복합체로 공지되어 있으며 코드 형태의 섬유로 강화시킨다. 모든 경우에 섬유는 고무에 단단히 결합해야 한다.

고무 복합체를 제조하는데 자주 부딪히는 문제는 고무와 강화재 사이에 우수한 접착을 유지시키는 것이다. 고무와 강화재 사이의 접착성을 촉진시키는 통상적인 방법은 강화 섬유를 고무라텍스와 페놀-포름알데하이드 축합 생성물(여기에서, 페놀은 거의 항상 레소트시놀이다)의 혼합물로 예비처리하는 방법이다. 이른바 RFL(레소시놀-포름알데하이드-라테스)로 불리는 방법이다. 접착성을 증진시키는 다른 방법은 가황시킨 고무 원료 조성물을 페놀/포름알데하이드 축합 생성물과 배합하므로써 동일 반응계에서(가황 고무/직물 매트릭스중에서) 수지를 생성시키는 방법이다(하기에서는 동일 반응계 방법으로 칭함). 축합 생성물의 성분들은 메틸렌 수용체와 메틸렌 공여체로 이루어진다. 가장 흔한 메틸렌 공여체는 N-(치환된 옥시메틸)멜라민, 헥사 메틸렌테트라민 또는 헥사메톡시메틸멜라민을 포함한다. 통상적인 메틸렌 수용체는 레소르시놀과 같은 디하이드록시벤젠 화합물이다. 상기 동일 반응계 방법은 강화 재료가 강철일 경우 특히 효과적으로 밝혀졌는데, 그 이유는 강선을 RFL 시스템으로 예비처리하는 것이 대단히 비효과적인 것으로 밝혀졌기 때문이다,

레소르시놀은 여러 메틸렌 공여체와 반응하므로써 고무성 중합체내에 수지 망상 구조를 형성하는 것으로 알려져 있다. 불행하게도, 레소르시놀의 사용은 약간의 고유한 단점을 갖는다. 레소르시놀은 고무에 쉽게 분산되지 않으며 사실상 수지나 또는 레소르시놀은 모두 고무에 화학적으로 결합되지 않는다. 또한, 원료 형태의 레소르시놀은 지나치게 휘발성이 있으며 독성이 있을 가능성이 있으므로 건강에 해롭다. 레소르시놀을 사용할 때의 또다른 단점은 주기적인 공급 시장 부족하다.

레소르시놀을 대체하고자 하는 많은 시도가 있었지만 거의 대부분이 성공을 거두지 못했다. 예를들면, 미합중국 특허 제 4,605,696 호에는 메틸렌 수용체로 페놀계 에스테르를 사용하므로서 강화 물질에 대한 고무의 접착력을 증가시키는 방법을 개시하고 있다. 이러한 페놀계 에스테르는 레소르시놀 보다 휘발성이 덜하지만 수지가 고무에 화학적으로 결합할 수 있는 반응성 부위를 여전히 쉽사리 제공하지 못한다.

비스말레이미드는 과산화물 개시제와 함께 가교결합 보조제로 고무에 사용되었다. 그러나 비스말레이미드는 고무내에 수지 망상 구조를 형성하므로써 가황가능한 고무를 강화시키는 것으로 알려져 있지 않다. 그러므로, 동일 반응계 수지 시스템에서 레소르시놀에 적합한 대체불이면서 동시에 고무의 개선된 박리 접착성 및 인열력을 개선시키는 대체물을 찾고자 하는 필요성이 존재한다.

본 발명은 가황가능한 고무, 가황제 및 (a) 메틸렌공여체와 (b) N, N' -(m-페닐렌)비스말레이미드의 반

응 생성물을 포함하는 가황가능한 고무 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 가황가능한 고무내의 수지 망상 구조에 한성분으로 N, N' -(m-페닐렌)비스말레이미드를 혼입시키는데 관한 것이다. 본 발명의 잇점은 N, N' -(m-페닐렌)비스말레이미드가 낮은 휘발성을 나타내고 동일 반응계 방법에서 레소르시놀의 반응성과 유사하다는 점이다.

본 발명은 또한 (1) 가황가능한 고무, (2) 가황제, (3) 메틸렌 공여체 약 0.1 내지 약 50phr 및 (4) N, N' -(m-페닐렌)비스말레이미드 약 0.1 내지 약 50phr을 포함하는 가황가능한 고무 조성물에 관한 것이다.

본 발명을 위해, N, N' -(m-페닐렌)비스말레이미드는 메틸렌 수용체로 작용한다. 메틸렌 수용체란 용어는 이 분야에 숙련된 자에게 공지되어 있으며 메틸렌 공여체와 반응하여 메틸을 단량체일 것으로 생각되는 것을 형성하는 반응물을 기술하는데 사용한다. 메틸렌 가교 형성에 의한 상기 메틸을 단량체의 축합은 수지를 생산한다. 나중에 메틸렌 가교를 형성하는 성분을 제공하는 초기의 반응물은 메틸렌 공여체이며, 다른 반응물은 메틸렌 수용체이다.

가황된 고무 조성물에 포함된 N, N' -(m-페닐렌)비스말레이미드는 고무의 형태 및 원하는 물리적 성질(예 : 접착성 및 인열력)에 따라 변할 수 있다. 일반적으로 말하면, 그 양은 고무 100 중량부당 약 0.1 내지 약 50 중량부(phr)의 범위일 수 있다. 바람직하게, N, N' -(m-페닐렌)비스말레이미드의 양은 약 0.5 내지 약 5.0phr의 범위이다.

N, N' -(m-페닐렌)비스말레이미드와 메틸렌 공여체의 조합은 가황가능한 탄성중합체 또는 고무의 성질을 개선시킨다. 본 발명에서 사용된 바와같은 가황가능한 탄성중합체 또는 고무란 용어는 천연 형태와 모든 그의 각종 원료 및 재생 형태 뿐 아니라 여러 합성 고무를 모두 포함한다. 대표적인 합성 중합체는 부타디엔 및 그의 동족체 및 유도체 예를들면 메틸부타디엔, 디메틸부타디엔 및 펜타디엔의 단독중합 생성물 뿐 아니라 부타디엔 또는 그의 동족체 또는 유도체와 다른 불포화유기 화합물로부터 형성된 공중합체와 같은 공중합체를 포함한다. 다른 불포화 유기 화합물중에는 아세틸렌, 예를들면 비닐 아세틸렌; 올레핀, 예를들면, 이소프렌과 공중합하여 부틸 고무를 형성하는 이소부틸렌; 비닐 화합물, 예를들면 아크릴산, 아크릴로니트릴(부타디앤과 중합하여 NBR을 형성함), 메타크릴산 및 스티렌(부타디엔과 중합하여 SBR 형성) 뿐 아니라 비닐 에스테르 및 각종 불포화 알데하이드, 케톤 및 에테르, 예를들면 아크롤레인, 메틸 이소프로테닐 케톤 및 비닐에틸 에테르가 있다. 또한 이소프렌의 단독 중합 및 여러 불포화 유기 화합물중에서 이소프렌과 다른 디올레핀의 공중합에 의해 제조한 여러 합성 고무가 포함된다. 또한 1,4-시스-폴리부타디엔 및 1,4-시스-폴리이소프렌 및 유사한 합성 고무와 같은 합성 고무가 포함된다.

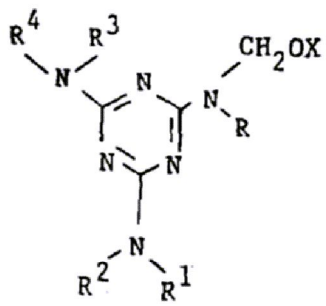
합성 고무의 구체예에는 폴리부타디앤(트랜스- 및 시스-1,4-폴리부타디앤 포함), 폴리이소프렌(시스-1,4-폴리이소프렌 포함), 부틸 고무, 1,3-부타디엔 또는 이소프렌과 스티렌, 아크릴로니트릴 및 메틸 메타크릴레이트와 같은 단량체의 공중합체가 포함된다. 본 발명에 사용하기 바람직한 합성 고무는 풀리부타디엔, 풀리이소부틸렌, 부타디앤-스티렌 공중합체 및 시스-1, 4-폴리이소프렌이다.

본 발명의 가황가능한 고무 조성물은 메틸렌 공여체를 함유한다. 메틸렌 공어체란 용어는 N, N-(m-페닐렌)비스말레이드와 반응하여 동일 반응계에서 수지를 생성하는 화합물을 의미한다.

가황가능한 고무 조성물에 포함된 메틸렌 공여체는 고무의 유형 및 원하는 물리적 성질, 즉 접착성 및 인얼력에 따라 변할 수 있다. 일반적으로 말하면, 그 양은 약 0.1 내지 약 50phr의 범위일 수 있다. 바람직하게는 포함된 메틸렌 공여체의 양은 약 0.5 내지 약 5.0phr의 범위이다.

본 발명에 사용하기 적합한 메틸렌 공여체는 예를들면 헥사메틸렌테르라민, 헥사에톡시메틸멜라민, 헥사메톡시메틸멜라민, 염화 라우릴록시메틸피리디늄, 염화 에톡시메틸피리디늄, 트리옥산헥사메톡시메틸멜라민(이들의 하이드록실 그룹은 에스테르화 또는 부분 에스테르화 될 수 있다) 및 파라포름알데히드와 같은 포름알데히드의 중합체를 포함한다. 또한 메틸렌 공여체는 하기 일반식의 N-치환된 옥시메틸멜라민을 수도 있다:

화학식 1



상기식에서,

X는 C_1 내지 C_8을 갖는 알킬이고, R, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 수소, C_1 내지 C_8을 갖는 알킬, $-CO_2OX$ 그룹 또는

이들의 축합 생성물로부터 각각 선택된다.

구체적인 메틸렌 공여체는 헥사키스(메톡시메틸)멜라민, N, N', N''-트리메틸/N, N', N''-트리메틸올멜라민, 헥사메틸올라민, N, N', N''-디메틸올멜라민, N-메틸올멜라민, N, N'-디메틸올멜라민, N, N', N''-트리스(메톡시메틸)멜라민 및 N, N' N''-트리부틸-N'N', N''-트리메틸올멜라민을 포함한다. 멜라민의 N-메틸올 유도체는 공지된 방법에 의해 제조한다.

메틸렌 공여체 대 N, N'-(n-페닐렌)비스말레이미드의 중량비는 변할 수 있다. 일반적으로 말하면, 중량비는 약 1:10 내지 약 10:1의 범위일 것이다. 바람직하게는, 중량비는 약 1:3 내지 3:1의 범위이다.

본 발명의 가황가능한 고무 조성물은 가황제를 함유한다. 적합한 가황제는 예를들면 이황화 아민, 중합체성 폴리설파이드 또는 항 올레핀 부가물이 포함된다. 황 원소가 가황제로 바람직하다. 가황제의 양은 사용되는 고무의 유형 및 가황제의 특정 유형에 따라 변할 것이다. 일반적으로 말하면, 가황제의 양은 약 0.1 내지 약 5phr의 범위이며, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 2의 범위이다.

강화 물질과의 복합체를 형성하는데 사용하기 위한 가황가능한 고무 조성물은 타이어, 벨트 또는 호스의 제조에 사용할 수 있다. 복합체를 제조하는데 사용될 고무 가황물은 카본 블랙, 분해 방지제, 산화 아연, 촉진제, 실리카, 가공 및 연화 오일 등과 같은 통상적인 배합 성분을 함유할 수 있다. 메틸렌 수용체는 생산 또는 비생산 원료중에서 배합할 수 있다. 더 균일한 혼합이 일반적으로 비생산 원료중에서 이룩되기 때문에 이중에서 메틸렌 수용체를 배합하는 것이 바람직하다. 메틸렌 수용체를 가황가능한 고무에 혼입하는 것은 통상적인 혼합 수단 예를들면 밴부리(Banbury) 또는 브라벤더(Brabender)를 사용하므로써 이룩할 수 있다.

경화성질은 150℃의 온도 및 11 헤르쯔의 주파수에서 작동시키는 본산토 진동 디스크 레오미터를 사용하여 측정했다. 진동 디스크 레오미터에 대한 설명은 로버트 오. 배비트(Robert O. Babbit)가 편집한 밴더빌트 러버 핸드북(Vanderbilt Rubber Handbook)(Norwalk, Conn., R. T. Vaderbilt Company, Inc., 1978, pager 583-591)에서 찾을 수 있다. 상기 경화 측정기의 사용 및 커브로부터 표준화 값의 판독은 ATEM D-2084에 열거되어 있다.

진동 디스크 레오미터상에서 얻은 전형적인 경화 커브는 밴더빌트러버 핸드북의 1978년도판 page 588에 나와 있다.

이러한 진동 디스크 레오미터에서, 배합된 고무 샘플을 일정한 폭의 진동 진단 작용에 적용한다. 가황온도에서 로터를 진동시키는데 필요한, 시험한 원료중에 박힌 진동 디스크 토크를 측정한다. 상기 경화 시험을 사용하여 얻은 값에 의해 고무 또는 배합 처방의 변화가 매우 쉽게 탐지되기 때문에 매우 중요하다. 빠른 경화 속도를 갖는 것이 보통 유리하다는 것은 명백하다.

하기 표는 제조한 2개의 고무 배합률에서 얻은 경화 커브로부터 측정한 강화 성질을 보고한다. 이러한 성질에는 최소 토크(Min 토크), 최대 토크(Max 토크), 25%의 토크가 증가하는 분(t25 분) 및 90%의 토크가 증가하는 분(t90분)이 포함된다.

박리 접착성 시험은 제조한 여러 고무 배합물 사이에서 계면 접착성을 측정하므로써 수행한다. 인스트론 기계를 사용하여 인열되지 않은 시험 견본(2개의 말단이 180° 각도로 떨어져 있음)에 직각으로 하나의 화합물을 또다른 화합물로부터 잡아당김으로써 계면 접착성을 측정한다. 접촉 면적은 경화시에 화합물 사이에 마일라(Mylar) 시트를 놓아 측정한다. 마일라 영역은 시험시에 2개의 물질이 서로 접촉하도록 허용한다.

나일론에 대한 접착성은 타이어 코드 접착성 시험(TCAT)를 사용하여 평가한다. 샘플을 제조하여 하기 문헌에 기재된 공정에 따라 시험한다: 문헌 참조[D. W. Nicholson, D.I. Livingston, and G.S. Fielding-Russell, Tire Science and Technology(1978) 6,114 ; G.S. Fielding-Russell and D.I. Livingston, Rubber Chemistry and Technology(1980) 53, 950; and R.L. Rongone, D.W. Nicholson and R.E. Payne, U.S. Patent No. 4,095,465(1978. 6. 20)].

하기 실시예를 본 발명을 제한하는 것이 아니라 예시하고자 나타냈다.

[실시예 1]

[물리적 시험]

하기 표 1은 이 실시예에서 사용한 기본 고무 화합물을 나타낸다. 고무 화합물을 3단계 밴부리 혼합기에서 제조한다. 달리 언급하지 않는한 모든 부 및 퍼센트는 중량을 기준으로 한다.

표 1에 기재된 수지 성분의 여러 양(phr)을 사용하여 여러 샘플을 제조했다. 각 샘플에 대한 경화 데이터 뿐 아니라 다른 물리적 데이터를 하기 표 2에 열거한다.

[표 1]

	샘플 1	샘플 2	샘플 3	샘플 4	샘플 5
첫번째 비생산 원료					
천연 고무	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
카본 블랙	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
2번째 비생산 원료					
카본 블랙	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
가공 오일	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
지방산	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
산화 아연	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
산화 방지제	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
N,N' -(m-페닐렌)비스말레이미드	0	0	0.75	0	1.5
레소르시놀	0	0.75	0	1.5	0
생산 원료					
황, 촉진제, 지연제	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
헥사메틸렌 테트라민	0	1.5	1.5	0	0
헥사메톡시메틸멜라민	0	0	0	1.5	1.5

[표 2]

	샘플 1	샘플 2	샘플 3	샘플 4	샘플 5
레소르시놀	0	0.75	0	1.5	0
N,N' -(m-페닐렌)비스말레이미드	0	0	0.75	0	1.5
헥사메틸렌테트라민	0	1.5	1.5	0	0
헥사메톡시메틸멜라민	0	0	0	1.5	1.5
레오미터(150℃)					
Max 토크	39.4	47.6	45.5	46.4	45.9
Min 토크	11.0	12.3	11.5	11.4	11.0
델타 토크	28.4	35.3	34.0	35.0	34.8
t90, 분	22.6	20.4	18.2	24.5	27.1
t25, 분	15.0	9.9	10.0	14.9	16.0
응력-변형력					
인장강도 (MPa)	21.7	26.6	27.4	24.7	25.3
파단 신장율(%)	487	502	508	486	461
100% 모듈러스 (MPa)	2.15	2.81	2.90	2.74	3.07
300% 모듈러스 (MPa)	11.1	14.3	15.0	13.4	15.0
탄성 반발력(ASTM D1054)					
100℃, %	68.0	70	71.5	67.5	69.5
박리 접착성(95℃)					
그 자신에 대한					
박리 접착성, 뉴톤	164	159	193	184	135
나일론 접착성					
뉴톤	22.1	25.0	27.2	28.2	39.6
레오비트론					
60℃ 에서 E' (MPa)	1.07	1.55	1.41	1.85	1.69
60℃ 에서 탄 델타	0.017	0.016	0.014	0.016	0.015

레소르시놀을 N, N-(m-페닐렌)비스말레이미드로 대체하면 대조물보다 증가된 모듈러스(300%)에 의해 나타난 바와 같은 수지가 형성된다. 대조물(레소르시놀 함유 배합물) 보다 박리 접착성의 증가는 말레이미드 꼬리를 통해 수지가 디엔 고무에 부착함을 나타낸다. 증가된 모듈러스와 내인열성의 조합은 대단히 바람직하며 이룩하기가 매우 어렵다.

레소르시놀과 헥사메틸렌 테트라민의 조합(샘플 2)은 대조물(샘플 1)에 비해 최대 레오미터 토크, 300%

모듈러스 및 레오비브론 E'(60℃)의 증가를 나타내는 수지를 형성시킨다. 레소르시놀 대신에 N, N'-(m-페닐렌)비스말레이미드를 헥사메틸렌 테트라민과 조합하여 사용하면 (실시예 3) 대조물(샘플 1)과 비교할 때 최대 레오미터 로크, 300% 모듈러스 및 레오비브론 E'의 증가를 나타내는 수지를 형성한다. 비스말레이미드 화합물(샘플 3)은 또한 레소르시놀 화합물(샘플 2)보다 더 높은 탄성 반발력, 그 자신에 대한 더 높은 박리 접착성(인얼력) 및 또한 나일론에 대한 더 높은 접착성을 나타낸다. 레소르시놀과 헥사메톡시메틸멜라민(샘플 4)의 조합은 또한 대조물(샘플 1)과 비교할 때 더 높은 최대 레오미터 토크, 300% 모듈러스 및 60℃에서 레오비브론 E'을 갖는 수지를 형성시킨다. 레소르시놀 대신 말레이미드의 사용 및 멜라민과의 조합(샘플 5)은 또한 레오미터 최대 토크, 300% 모듈러스 및 레오비브론 E'가 증가된 수지를 형성시킨다. 말레이미드는 레소르시놀(샘플 4)보다 더 높은 탄성 반발력 및 상당히 높은 나일론에 대한 접착성을 제공한다는 점에서 레소르시놀(샘플 4)보다 장점을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

100중량부의 가황가능한 고무, 0.1 내지 5중량부의 가황제 및 (a) 0.1 내지 50중량부의 메틸렌 공여체와 (b) 0.1 내지 50중량부의 N, N'-(m-페닐렌)비스말레이미드의 반응 생성물을 포함함을 특징으로 하는 가황가능한 고무 조성물.

청구항 2

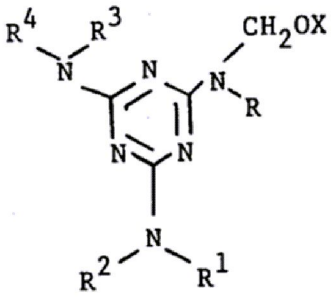
제1항에 있어서, 상기 고무가 천연 고무, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 부틸 고무, EPDM, 스티렌/부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌 삼원공중합체 및 이들의 블렌드로 이루어진 그룹중에서 선택됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 메틸렌 공여체가 헥사메틸렌 테트라민, 헥사메톡시메틸멜라민, 염화 라우릴록시메틸 피리디늄, 염화 에틸록시메틸 피리디늄, 트리옥산 헥사메틸올멜라민 및 파라포름알데하이드로 이루어진 그룹중에서 선택됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 메틸렌 공여체가 하기 일반식을 갖는 N-치환된 옥시메틸 멜라민으로부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물:



상기식에서, X는 C_1 내지 C_8을 갖는 알킬이고, R, R^1, R^2, R^3 및 R4는 개별적으로 수소, C_1 내지 C_8을 갖는 알킬, $-CH_2OX$ 그룹 및 이들의 축합 생성물로 이루어진 그룹중에서 선택된다.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 메틸렌 공여체가 헥사키스(메톡시메틸)멜리민, N, N', N''-트리메틸멜라민, N, N', N''-트리메틸올멜라민, 헥사메틸올멜라민, N, N' N''-디메틸올멜라민, N-메틸올멜라민, N, N'-디메틸올멜라민, N, N', N''-트리스(메톡시메틸)멜라민 및 N, N' N''-트리부틸-N, N', N''-트리메틸올멜라민으로 구성된 그룹중에서 선택됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 메틸렌 공여체 대 N, N'-(m-페닐렌)비스말레이미드의 중량비가 1:10 내지 약 10:1의 범위임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 가황제가 황 원소, 이황화 아민, 중합체성 폴리설파이드 및 황 올레핀 부가물로 이루어진 그룹중에서 선택됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 가황제의 양이 0.5 내지 2중량부의 범위임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

가황가능한 고무에 포함된 N, N'-(m-페닐렌)비스말레이미드의 양이 0.5 내지 5중량부의 범위임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 메틸렌 공여체의 양이 0.5 내지 5중량부의 범위임을 특징으로 하는 조성물.