



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월20일
 (11) 등록번호 10-1095263
 (24) 등록일자 2011년12월09일

(51) Int. Cl.

C08K 13/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0009524
 (22) 출원일자 2004년02월13일
 심사청구일자 2009년02월13일
 (65) 공개번호 10-2004-0073394
 (43) 공개일자 2004년08월19일

(30) 우선권주장

2,418,822 2003년02월13일 캐나다(CA)

(56) 선행기술조사문헌

EP01236766 A2
 EP1111004 A
 US6180710 B1
 US20040030028 A1

전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자

란세스 인크.

캐나다 엔7티 7엠2 온타리오 사니아 비달 스트리트 사우쓰 1265 페.오. 박스 3001

(72) 발명자

레센테스, 루이

캐나다엔7에스4에이치7온타리오주사르니아로클로몬드플레이스58

오데가르드, 세이나

캐나다엔7티7브이4온타리오주사르니아조지스트리트1714-160

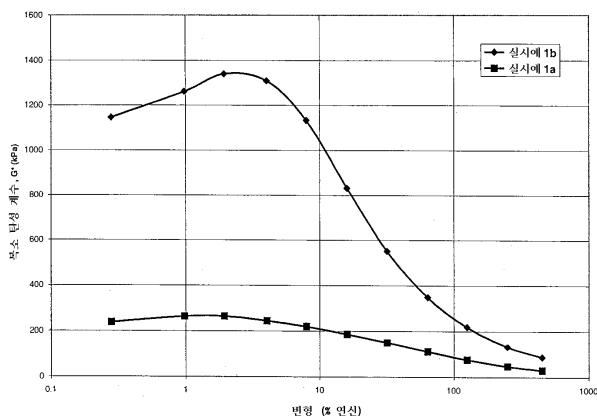
(74) 대리인

주성민, 장수길, 김영

심사관 : 김수미

(54) 실리카 충전 탄성체 화합물**(57) 요 약**

본 발명은 할로부틸 탄성체를, 충전제와 할로부틸 탄성체를 혼합하기 전에 염기성 질소 함유기 1개 이상 및 히드록실기 1개 이상을 함유하는 유기 화합물 1종 이상 및 임의로는 실라잔 화합물 1종 이상과 반응시킨 광물 충전제 1종 이상과 혼합하고, 임의로는 충전된 탄성체를 황 또는 다른 경화제 시스템으로 경화시키는 것을 포함하는 충전된 할로부틸 탄성체의 제조 방법을 제공한다. 본 발명은 (a) 제조 동안 또는 화합물로부터 제조된 물품의 이후 사용 동안 알코올이 발생되지 않고, (b) 광물 충전제로서 실리카 및 분산 보조제로서 히드록실 함유 및 아민 함유 첨가제를 사용한 충전된 할로부틸 탄성체 화합물의 스코치 안정성이 개선되고, (c) 현재 당업계에 공지되어 있는 유사 화합물에 비해 화합물의 비용이 상당히 감소되는 이점을 갖는다.

대 표 도 - 도1

특허청구의 범위

청구항 1

1종 이상의 할로부틸 탄성체를, 할로부틸 탄성체와 혼합하기 전에 염기성 질소 함유기 1개 이상 및 히드록실기 1개 이상을 함유하는 유기 화합물 1종 이상 및 임의로는 실라잔 화합물 1종 이상과 반응시킨 광물 충전제 1종 이상과 혼합하는 것을 포함하는 충전된 할로부틸 탄성체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 염기성 질소 함유기 1개 이상 및 히드록실기 1개 이상을 함유하는 상기 유기 화합물이 1차 알코올기 또는 카르복실산기를 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 염기성 질소 함유기 1개 이상 및 히드록실기 1개 이상을 함유하는 상기 유기 화합물이 분지될 수 있는 메틸렌 다리에 의해 분리된 1차 알코올기 및 아민기를 포함하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 염기성 질소 함유기 1개 이상 및 히드록실기 1개 이상을 함유하는 상기 유기 화합물이 분지될 수 있는 메틸렌 다리에 의해 분리된 카르복실산기 및 아민기를 포함하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 염기성 질소 함유기 1개 이상 및 히드록실기 1개 이상을 함유하는 상기 유기 화합물이 모노에탄올아민, N,N-디메틸아미노에탄올, 천연 또는 합성 아미노산 또는 단백질로 이루어진 군에서 선택된 것인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 광물 충전제가 실라잔 화합물 1종 이상과 반응하고, 상기 실라잔 화합물이 유기 실라잔 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 실라잔 화합물이 디실라잔 화합물인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 광물 충전제가 보통의, 또는 고도로 분산성인 실리카, 실리케이트, 클레이, 석고, 알루미나, 이산화티탄, 탈크 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 것인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 할로부틸 탄성체가 브롬화 부틸 탄성체인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 염기성 질소 함유기 1개 이상 및 히드록실기 1개 이상을 함유하는 상기 유기 화합물의 양이 탄성체 100부 당 0.5 내지 10부의 범위인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 실라잔의 양이 탄성체 100부 당 0.5 내지 10부의 범위인 방법.

청구항 12

1종 이상의 할로부틸 탄성체를, 할로부틸 탄성체와 혼합하기 전에 염기성 질소 함유기 1개 이상 및 히드록실기 1개 이상을 함유하는 유기 화합물 1종 이상 및 임의로는 실라잔 화합물과 반응시킨 광물 충전제 1종 이상과 혼합하고, 이 탄성체 조성물을 경화시킴으로써, 할로겐화된 부틸 탄성체 1종 이상을 포함하는 충전되고 경화된 탄

성체 조성물의 내마모성을 개선하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0009] 카본 블랙 및 실리카와 같은 강화 충전제가 탄성체 화합물의 강도 및 퍼로 특성을 크게 개선시킨다는 것은 공지되어 있다. 또한, 탄성체 및 충전제의 사이에 화학적 상호작용이 발생한다는 것도 공지되어 있다. 예를 들어, 카본 블랙 및 고도로 비치환된 탄성체, 예컨대, 폴리부타디엔 (BR) 및 스티렌 부타디엔 공중합체 (SBR) 사이에는 양호한 상호작용이 발생하는데, 이는 이들 공중합체에 다수의 탄소-탄소 이중 결합이 존재하기 때문이다. 부틸 탄성체는 BR 또는 SBR에서 발견되는 탄소-탄소 이중 결합의 단지 10분의 1 또는 그 미만을 가질 수 있으며, 부틸 탄성체로부터 제조된 화합물은 카본 블랙과의 상호작용이 불량한 것으로 공지되어 있다. 예를 들어, 카본 블랙을 BR 및 부틸 탄성체 조합과 혼합하여 제조한 화합물은 대부분의 카본 블랙을 함유하는 BR 도메인 및 카본 블랙을 거의 함유하지 않는 부틸 도메인을 생성한다. 또한, 부틸 화합물은 내마모성이 불량한 것으로 공지되어 있다.

[0010] 캐나다 특허 출원 제2,293,149호는 할로부틸 탄성체를 실리카 및 특정 실란과 배합하여 훨씬 개선된 특성을 갖는 충전된 부틸 탄성체 조성물을 제조하는 것이 가능하다는 것을 보여준다. 이들 실란은 할로겐화 부틸 탄성체 및 충전제 사이의 분산제 및 결합제로서 작용한다. 그러나, 실란 사용의 한 단점은 제조 공정시 및 잠재적으로는 이 공정으로 제조된 제작 물품의 사용 도중에 알코올이 발생한다는 것이다. 또한, 실란은 생성되는 제작 물품의 비용을 상당히 증가시킨다.

[0011] 동시계류중인 캐나다 특허 출원 제2,339,080호는 염기성 질소 함유기 1개 이상 및 히드록실기 1개 이상을 함유하는 특정 유기 화합물을 포함하는 충전된 할로부틸 탄성체 화합물이 할로부틸 탄성체와 카본 블랙 및 광물 충전제 사이의 상호작용을 향상시켜, 인장 강도 및 마모성 (DIN)과 같은 화합물 특성을 개선시킨다고 개시하고 있다.

[0012] 동시계류 중인 캐나다 특허 출원 제2,368,363호는 할로부틸 탄성체, 1종 이상의 광물 충전제를, 염기성 질소 함유기 1개 이상 및 히드록실기 1개 이상을 함유하는 유기 화합물 및 실라잔 화합물 1종 이상의 존재하에 포함하는 충전된 할로부틸 탄성체 조성물을 개시하고 있다. 그러나, 이 출원은 염기성 질소 함유기 1개 이상 및 히드록실기 1개 이상을 함유하는 유기 화합물 및 실라잔 화합물로 미리 개질시킨 광물 충전제에 대해서는 언급하지 않고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0013] 본 발명은 할로부틸 탄성체, 및 이 할로부틸 탄성체와 (미리 반응시킨) 충전제를 혼합하기 전에 염기성 질소 함유기 1개 이상 및 히드록실기 1개 이상을 함유하는 유기 화합물 1종 이상 및 임의로는 실라잔 화합물 1종 이상과 반응시킨 광물 충전제 1종 이상을 포함하는 조성물의 제조 방법을 제공한다. 특히, 본 발명은 알코올의 발생없이, 그리고 특히 당업계에 공지된 공정에 비해 상당히 감소된 비용으로 이러한 충전된 조성물을 제조하기 위한 수단을 제공한다.

[0014] 할로부틸 탄성체와 상기 미리 반응시킨 충전제(들)의 상호작용이 개선되어 인장 강도 및 내마모성 (DIN)과 같은 화합물 특성이 개선된다는 것이 발견되었다. 이 유형의 화합물은 할로겐화된 탄성체에 대한 실리카의 분산 및 결합을 보조하는 것으로 생각된다.

[0015] 따라서, 다른 면에서, 본 발명은 할로부틸 탄성체를, (미리 반응시킨) 충전제와 상기 할로부틸 탄성체를 혼합하기 전에 염기성 질소 함유기 1개 이상 및 히드록실기 1개 이상을 함유하는 유기 화합물 1종 이상 및 임의로는 실라잔 화합물 1종 이상과 반응시킨 광물 충전제 1종 이상과 혼합하고, 생성된 충전된 할로부틸 탄성체를 경화시키는 것을 포함하는 방법을 제공한다.

[0016] 미리 반응시킨 광물 충전제 (즉, 염기성 질소 함유기 1개 이상 및 히드록실기 1개 이상을 함유하는 유기 화합물

1종 이상 및 임의로는 1종 이상의 실라잔 화합물과 반응시킨 상기 충전제)와 혼합된 할로부틸 탄성체는 다른 탄성체 또는 탄성체 화합물과의 혼합물일 수 있다. 할로부틸 탄성체는 임의의 이러한 혼합물의 5% 초과를 구성하여야 한다. 바람직하게는, 할로부틸 탄성체는 임의의 그러한 혼합물의 10% 이상을 구성하여야 한다. 보다 바람직하게는, 할로부틸 탄성체는 임의의 그러한 혼합물의 50% 이상을 구성하여야 한다. 대부분의 경우, 혼합물을 사용하지 않고 할로부틸 탄성체를 단독 탄성체로서 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 혼합물을 사용할 경우, 다른 탄성체는 예를 들어 천연 고무, 폴리부타디엔, 스티렌-부타디엔 또는 폴리-클로로프렌 또는 이들 탄성체 1종 이상을 함유하는 탄성체 화합물일 수 있다.

[0017] 충전된 할로부틸 탄성체는 개선된 특성, 예를 들면 내마모성, 회전저항 및 견인성 (traction)을 갖는 생성물을 얻기 위해 경화시킬 수 있다. 경화는 황을 이용하여 실시할 수 있다. 황의 바람직한 양은 고무 100부 당 0.3 내지 2.0 중량부의 범위이다. 활성제, 예컨대, 산화아연을 0.5 내지 2 중량부의 범위의 양으로 사용할 수도 있다. 다른 성분, 예를 들어, 스테아르산, 산화방지제 또는 가속제를 또한 경화전에 탄성체에 첨가할 수 있다. 이어서, 황 경화를 공지된 방식으로 실시한다. 예를 들어, 이 절차를 허용하는 법적 권한과 관련하여 본원에 참고로 인용되는 문헌 [Rubber Technology, 3rd edition, Chapman & Hall, 1995]의 제2장 "고무의 배합 및 가황 (The Compounding and Vulcanization of Rubber)"을 참조하기 바란다.

[0018] 할로부틸 탄성체를 경화시키는 것으로 공지된 다른 경화제를 사용할 수도 있다. 수많은 화합물이 할로부틸 탄성체를 경화시키는 것으로 공지되어 있으며, 예를 들어, 비스 친디엔체 (예를 들면, m-페닐-비스-말레이아미드, HVA2), 폐놀계 수지, 아민, 아미노산, 과산화물, 산화아연 등이 있다. 전술한 경화제들의 조합도 사용할 수 있다.

[0019] 본 발명의 광물 충전 할로부틸 탄성체는 황으로 경화시키기 전에 다른 탄성체 또는 탄성체 화합물과 혼합할 수 있다.

발명의 구성 및 작용

[0020] 본원에 사용된 "할로부틸 탄성체(들)"이라는 어구는 염화 및(또는) 브롬화된 부틸 탄성체를 가리킨다. 브롬화 부틸 탄성체가 바람직하며, 본 발명은 예로써, 그러한 브로모부틸 탄성체를 참조하여 설명될 것이다. 그러나, 본 발명은 특히 염화 부틸 탄성체의 용도까지 확장된다는 것을 알아야 한다.

[0021] 브롬화 부틸 탄성체는 부틸 고무 (이소올레핀의 공중합체, 일반적으로는 이소부틸렌 및 통상 탄소수 4 내지 6의 공액 디올레핀인 공단량체의 공중합체, 바람직하게는 이소프렌-(브롬화 이소부텐-이소프렌-공중합체 BIIR)임)의 브롬화에 의해 얻을 수 있다. 그러나, 공액 디올레핀이 아닌 공단량체를 사용할 수 있으며, C₁-C₄-알킬 치환 스티렌(류)과 같은 알킬 치환된 비닐 방향족 공단량체가 언급된다. 시판되는 상기 탄성체의 예는 공단량체가 p-메틸스티レン인 브롬화 이소부틸렌 메틸스티렌 공중합체 (BIMS)이다.

[0022] 브롬화 부틸 탄성체는 전형적으로 디올레핀 (바람직하게는, 이소프렌)으로부터 유래된 반복 단위 0.1 내지 10 중량% 및 이소올레핀 (바람직하게는, 이소부틸렌)으로부터 유래된 반복 단위 90 내지 99.9 중량% (이상, 중합체의 탄화수소 함량 기준), 및 브롬 0.1 내지 9 중량% (브로모부틸 중합체 기준)을 포함한다. 전형적인 브로모부틸 중합체의 분자량은, DIN 53 523 (ML 1 + 8, 125°C)에 따른 무니 (Mooney) 점도로 표현하여, 25 내지 60 범위이다.

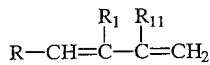
[0023] 본 발명의 용도를 위해, 브롬화 부틸 탄성체는 바람직하게는 이소프렌으로부터 유래된 반복 단위 0.5 내지 5 중량% (중합체의 탄화수소 함량 기준) 및 이소부틸렌으로부터 유래된 반복 단위 95 내지 99.5 중량% (중합체의 탄화수소 함량 기준) 및 브롬 0.2 내지 3 중량%, 바람직하게는 0.75 내지 2.3 중량% (브롬화 부틸 중합체 기준)를 포함한다.

[0024] 안정제가 브롬화 부틸 탄성체에 첨가될 수 있다. 적합한 안정제로는 칼슘 스테아레이트 및 힌더드 (hindered) 폐놀이 있고, 바람직하게는 브롬화 부틸 고무의 100 중량부 당 0.5 내지 5 중량부 (phr) 범위의 양으로 사용한다.

[0025] 적합한 브롬화 부틸 탄성체의 예로는 바이엘 (Bayer)사가 시판하는 바이엘 브로모부틸(Bayer Bromobutyl, 등록 상표) 2030, 바이엘 브로모부틸(등록상표) 2040 (BB2040), 및 바이엘 브로모부틸(등록상표) X2가 있다. 바이엘 BB2040은 무니 점도 (ML 1+8, 125°C)가 39±4이고 브롬 함량이 2.0±0.3 중량%이고 대략적인 중량평균 분자량이 500,000 g/mol이다.

[0026] 본 발명의 방법에 사용되는 브롬화 부틸 탄성체는 또한 브롬화 부틸 고무, 및 공액 디올레핀 단량체 기재 중합체의 그라프트 공중합체일 수 있다. 본 출원인의 동시계류 중인 캐나다 특허 출원 제2,279,085호는 고체 브롬화 부틸 고무를, 약간의 C-S-(S)_n-C (여기서, n은 1 내지 7의 정수임) 결합을 또한 포함하는 공액 디올레핀 단량체 기재의 고체 중합체와 50°C 초과의 온도에서 그라프팅이 유발되기에 충분한 시간 동안 혼합하여 상기 그라프트 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 출원의 내용은 이러한 절차를 허용하는 법적 권한과 관련하여 본원에 참고로 인용된다. 그라프트 공중합체의 브로모부틸 탄성체는 상기한 임의의 것일 수 있다. 그라프트 공중합체에 혼입될 수 있는 공액 디올레핀은 일반적으로 하기 화학식을 갖는다.

화학식 1



[0027]

[0028] 상기 식에서, R은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬기이고, R₁ 및 R₁₁은 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된다. 적합한 공액 디올레핀의 몇몇 대표적인 비제한적 예로는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 4-부틸-1,3-펜타디엔, 2,3-디메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 1,3-옥타디엔, 2,3-디부틸-1,3-펜타디엔, 2-에틸-1,3-펜타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔 등이 있다. 탄소수 4 내지 8의 공액 디올레핀 단량체가 바람직하며, 1,3-부타디엔 및 이소프렌이 특히 바람직하다.

[0029]

공액 디엔 단량체를 기재로 한 중합체는 단독중합체 또는 2종 이상의 공액 디엔 단량체의 공중합체 또는 비닐 방향족 단량체와의 공중합체일 수 있다.

[0030]

임의로 사용될 수 있는 비닐 방향족 단량체는 사용되는 공액 디올레핀 단량체와 공중합 가능하도록 선택한다. 일반적으로, 유기 알칼리 금속 개시제에 의해 중합되는 것으로 공지된 임의의 비닐 방향족 단량체를 사용할 수 있다. 그러한 비닐 방향족 단량체는 일반적으로 탄소수가 8 내지 20, 바람직하게는 8 내지 14이다. 공중합될 수 있는 비닐 방향족 단량체의 몇몇 예로는 스티렌, 알파-메틸 스티렌, p-메틸스티렌, p-메톡시스티렌, 1-비닐 나프탈렌, 2-비닐 나프탈렌, 4-비닐 톨루엔 등을 포함하는 다양한 알킬 스티렌이 있다. 스티렌은 1,3-부타디엔 단독과의 공중합이나, 또는 1,3-부타디엔 및 이소프렌 둘다와의 삼원공중합에 바람직하다.

[0031]

할로겐화 부틸 탄성체를 단독으로, 또는 다음과 같은 다른 탄성체와 조합으로 사용할 수 있다.

[0032]

BR - 폴리부타디엔

[0033]

ABR - 부타디엔/ C₁-C₄ 알킬 아크릴레이트 공중합체

[0034]

CR - 폴리클로로프렌

[0035]

IR - 폴리이소프렌

[0036]

SBR - 스티렌 함량이 1 내지 60 중량%, 바람직하게는 20 내지 50 중량%인 스티렌/부타디엔 공중합체

[0037]

IIR - 이소부틸렌/이소프렌 공중합체

[0038]

NBR - 아크릴로니트릴 함량이 5 내지 60 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%인 부타디엔/아크릴로니트릴 공중합체

[0039]

HNBR - 부분적으로 수소화되거나 또는 완전히 수소화된 NBR

[0040]

EPDM - 에틸렌/프로필렌/디엔 공중합체

[0041]

충전제는 광물의 입자로 구성되며, 예로는 실리카, 실리케이트, 클레이 (예컨대, 벤톨라이트), 석고, 알루미나, 이산화티탄, 틸크 등, 및 이들의 혼합물이 있다.

[0042]

또다른 예는 다음 화합물 및 이들의 조합이다.

[0043]

- 예를 들어 실리케이트 용액의 침전 또는 규소 할라이드의 화염가수분해로 제조되며, 비표면적이 5 내지 1000 m²/g, 바람직하게는 20 내지 400 m²/g (BET 비표면적)이고, 1차 입도가 10 내지 400 nm이고, 임의로는 Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr 및 Ti의 산화물과 같은 다른 금속 산화물과 혼합된 산화물로서 존재할 수도 있는 고도로 분산 성인 실리카;

- [0044] - 합성 실리케이트, 예컨대, 알루미늄 실리케이트 및 알칼리 토금속 실리케이트;
- [0045] - BET 표면적이 20 내지 400 m^2/g 이고 1차 입도가 10 내지 400 nm인 마그네슘 실리케이트 또는 칼슘 실리케이트;
- [0046] - 천연 실리케이트, 예컨대, 카울린 및 다른 자연 발생적 실리카;
- [0047] - 유리 섬유 및 유리 섬유 제품 (매팅(matting), 압출물) 또는 유리 미소구체;
- [0048] - 금속 산화물, 예컨대, 산화아연, 산화칼슘, 산화마그네슘 및 산화알루미늄;
- [0049] - 금속 카르보네이트, 예컨대, 마그네슘 카르보네이트, 칼슘 카르보네이트 및 아연 카르보네이트;
- [0050] - 금속 수산화물, 예컨대, 수산화알루미늄 및 수산화마그네슘.
- [0051] 이들 광물 입자는 그 표면에 히드록실기가 있어 친수성 및 소유성이 된다. 이것은 충전제 입자 및 부틸 탄성체 사이의 양호한 상호작용을 달성하는 것을 더욱 어렵게 한다. 여러가지 목적을 위해, 바람직한 광물은 실리카이고, 바람직하게는 나트륨 실리케이트를 이산화탄소 침전시켜 제조한 실리카이다.
- [0052] 본 발명에 따른 용도에 적합한 건조된 무정질 실리카 입자는 평균 응집체 입도가 1 내지 100 마이크론, 바람직 하게는 10 내지 50 마이크론, 가장 바람직하게는 10 내지 25 마이크론 범위이다. 응집체 입자의 10 부피 % 미만이 5 마이크론 미만 또는 50 마이크론 초과의 크기인 것이 바람직하다. 적합한 무정질 건조 실리카는 또한 DIN (독일 산업 표준; Deutsche Industrie Norm) 66131에 따라 측정한 BET 표면적이 50 내지 450 m^2/g 이고, DIN 53601에 따라 측정한 DBP 흡수가 실리카 100 g 당 150 내지 400 g이고, DIN ISO 787/11에 따라 측정한 건조 손실이 0 내지 10 중량%이다. 적합한 실리카 충전제는 피피지 인더스트리즈 인크. (PPG Industries Inc.)에서 시판하는 상표명 하이실(HiSi1, 등록상표) 210, 하이실(등록상표) 233 및 하이실(등록상표) 243이다. 바이엘 아개의 풀카질(등록상표) S 및 풀카질(등록상표) N도 적합하다.
- [0053] 이들 광물 충전제는 다음과 같은 공지된 비광물 충전제와 조합하여 사용할 수 있다.
- [0054] - 카본 블랙; 여기에 사용되는 카본 블랙은 램프 블랙, 퍼니스 블랙 또는 가스 블랙 공정으로 제조되며, BET 표면적이 20 내지 200 m^2/g 이며, 예컨대, SAF, ISAF, HAF, FEF 또는 GPF 카본 블랙임;
- [0055] - 고무 겔, 특히 폴리부타디엔, 부타디엔/스티렌 공중합체, 부타디엔/아크릴로니트릴 공중합체 및 폴리클로로프렌.
- [0056] 비광물 충전제는 일반적으로 본 발명의 할로부틸 탄성체 조성물에 충전제로서 사용하지 않으나, 몇몇 실시양태에서, 40 phr 이하의 양으로 존재할 수 있다. 이 경우, 광물 충전제가 충전제 총량의 55 중량% 이상을 구성해야 바람직하다. 본 발명의 할로부틸 탄성체 조성물을 다른 탄성체 조성물과 블렌딩할 경우, 그 다른 조성물은 광물 및(또는) 비광물 충전제를 함유할 수 있다.
- [0057] 실라잔 화합물은 1개 이상의 실라잔기를 가질 수 있으며, 예컨대, 디실라잔일 수 있다. 유기 실라잔 화합물이 바람직하다. 예로는 헥사메틸디실라잔 (HDMZ), 헵타메틸디실라잔, 1,1,3,3-테트라메틸디실라잔, 1,3-비스(클로로메틸)테트라메틸디실라잔, 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실라잔 및 1,3-디페닐테트라메틸디실라잔이 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0058] 1개 이상의 염기성 질소 함유기 및 히드록실기 1개 이상을 함유하는 유기 화합물은 특정 군의 화합물로 한정되지 않는다. 예로는 단백질, 아스파르트산, 6-아미노카프로산, 및 아미노 및 알코올 관능성을 포함하는 다른 화합물, 예컨대, 디에탄올아민 및 트리에탄올아민이 있다. 바람직하게는, 염기성 질소 함유기 1개 이상 및 히드록실기 1개 이상을 함유하는 유기 화합물은 메틸렌 다리에 의해 분리된 1차 알코올기 및 아민기를 포함하며, 상기 메틸렌 다리는 분지될 수 있다. 이러한 화합물의 화학식은 HO-A-NH₂ (여기서, A는 선형 또는 분지형일 수 있는 C₁-C₂₀ 알킬렌기를 나타냄)이다.
- [0059] 보다 바람직하게는, 두 관능기 사이의 메틸렌기의 수는 1 내지 4 범위이어야 한다. 바람직한 첨가제의 예로는 모노에탄올아민 및 N,N-디메틸아미노에탄올 (DMAE)이 있다.
- [0060] 할로부틸 탄성체 내로 혼입할 미리 반응시킨 충전제의 양은 매우 다양할 수 있다. 상기 충전제의 전형적인 양은 탄성체 100부 당 20 내지 250 중량부, 바람직하게는 30 내지 100부, 보다 바람직하게는 40 내지 80부의 범위

이다. 실라잔 화합물이 존재할 경우, 상기 충전제에 포함되는 실라잔 화합물의 양은 전형적으로 탄성체 100부당 0.3 내지 10부, 바람직하게는 0.5 내지 6부, 보다 바람직하게는 1 내지 5부의 범위이다. 상기 충전제에 포함되는 히드록실 함유 및 아민 함유 화합물의 양은 전형적으로 탄성체 100부 당 0.5 내지 10부, 바람직하게는 1 내지 3부이다. 광물 충전제는 생성된 미리 반응시킨 충전제를 탄성체(들)과 혼합하기 전에 염기성 질소 함유기 1개 이상 및 히드록실기 1개 이상을 함유하는 유기 화합물 1종 이상 및 임의로는 실라잔 화합물 1종 이상과 반응시킨다. 충전제 및 상기한 염기성 질소 함유기 1개 이상 및 히드록실기 1개 이상을 함유하는 유기 화합물(들) 및 임의로는 상기 실라잔 화합물(들) 사이의 반응 (충전제 유도체화 반응)은 광물 충전제 (예컨대, 하이실(등록상표) 233과 같은 실리카)을 빠른 교반하에 유기 희석제 (예컨대, 헥산) 중에 혼탁시켜 실시한다. 안정한 혼탁액이 얻어진 후, 적절한 수준의 상기 염기성 질소 함유기 1개 이상 및 히드록실기 1개 이상을 함유하는 유기 화합물(들) 및 임의로는 실라잔 화합물(들) 및(또는) 임의로는 추가적인 첨가제를 첨가한다. 반응 완료 후 (바람직하게는, 8시간 후), 미리 반응시킨 충전제를 유기 상으로부터 분리하여 (임의로는 진공하에 일정한 중량으로) 건조시킨다.

[0061] 또한, 탄성체 100부 당 가공유 40부 이하, 바람직하게는 5 내지 20부가 미리 반응시킨 충전제 및 탄성체(들)을 포함하는 최종 혼합물에 존재할 수 있다. 또한, 윤활제, 예를 들어 스테아르산과 같은 지방산이 3 중량부 이하, 보다 바람직하게는 2 중량부 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0062] 할로부틸 탄성체(들), 미리 반응시킨 충전제(들) 및 임의로는 다른 충전제(들)을 함께, 적합하게는 25 내지 200 °C 범위의 온도에서 혼합한다. 혼합 단계 중 하나의 온도가 60°C 초파인 것이 바람직하며, 90 내지 150°C 범위의 온도가 특히 바람직하다. 일반적으로, 혼합 시간은 1시간을 초과하지 않으며, 2분 내지 30분이 일반적으로 적절하다. 혼합은 적합하게는 2-롤 밀 혼합기에서 실시하며, 이것은 충전제를 탄성체 내에 양호하게 분산시킨다. 혼합은 또한 밴버리 (Banbury) 혼합기 또는 하아케 (Haake) 또는 브라벤더 (Brabender) 소규모 내부 혼합기에서 실시할 수도 있다. 압출기도 또한 양호한 혼합을 제공하며, 혼합 시간을 보다 단축시키는 추가의 이점을 갖는다. 혼합을 2개 이상의 단계로 실시할 수도 있다. 또한, 혼합을 상이한 장치에서 실시할 수 있으며, 예를 들어 한 단계는 내부 혼합기에서 실시하고, 다른 단계는 압출기에서 실시할 수 있다.

[0063] 충전제와 할로부틸 탄성체 사이의 향상된 상호작용은 충전된 탄성체의 특성을 개선시킨다. 이를 개선된 특성으로는 보다 높은 인장 강도, 보다 높은 내마모성, 보다 낮은 투과도 및 보다 양호한 역학적 특성이 있다. 이로 인해 충전된 탄성체는 타이어실 및 타이어 측벽, 타이어 내부 라이너, 탱크 라이닝, 호스, 롤러, 컨베이어 벨트, 경화 블래더 (curing bladder), 가스 마스크, 약품 봉지 및 개스킷에서의 용도를 포함하나, 이에 한정되지는 않는 여러가지 적용에 특히 적합하게 된다.

[0064] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 브로모부틸 탄성체, 미리 반응시킨 실리카 입자 및 임의로는 가공유 증량제를 2-롤 밀에서 공칭 밀 온도 25°C에서 혼합한다. 이어서, 혼합된 화합물을 2-롤 밀에서 60°C 초파의 온도로 혼합할 수 있다. 혼합 온도가 너무 높지 않고, 보다 바람직하게는 150°C를 초과하지 않는 것이 바람직한데, 이는 이보다 높은 온도는 경화가 바람직하지 않게 과도하게 진행되어 이후 가공을 방해할 수 있기 때문이다. 이들 네 성분을 150°C를 초과하지 않는 온도에서 혼합한 생성물은 응력/변형 특성이 양호하고, 고온의 밀에서 경화제를 첨가하여 용이하게 추가 가공할 수 있는 화합물이다.

[0065] 본 발명의 충전된 할로부틸 고무 조성물 및 특히 충전된 브로모부틸 고무 조성물은 여러가지 용도가 있으나, 특히 타이어실 조성물이 언급된다.

[0066] 본 발명을 하기 실시예에서 추가로 예시한다.

실시예

시험:

내마모성:

DIN 53-516 (60 그릿(grit) 연마지 (Emery paper))

역학적 특성 시험:

100°C, 주파수 6 cpm에서 작동하는 알파 테크놀로지스 (Alpha Technologies) RPA 2000을 사용하여 RPA 측정치를 얻었다. 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 및 90°의 변형에서 변형 곡선을 측정하였다. 응력-변형 샘플은 170°C에서 tc90+5 분 동안 대형 시트를 경화시킨 후 적절한 샘플을 잘라내어 제조하였다. 70°C에서 시험

을 실시하였다.

[0073] 경화 유연화:

[0074] ASTM D 52-89 MDR2000E 레오미터, 1° 아크(arc), 1.7 Hz.

[0075] 성분 및 일반적인 혼합 절차:

[0076] 하이실(등록상표) 233 - 실리카 - PPG 제품

[0077] 선파 (Sunpar, 등록상표) 2280 - 선 오일 (Sun Oil)사 제조의 파라핀계 오일

[0078] 마글라이트 (Maglite, 등록상표) D - 씨피 홀 (CP Hall)사 제조의 산화마그네슘

[0079] 브롬화 부틸 탄성체 (모든 경우 시판용 바이엘 브로모부틸(등록상표) 2030이었음) 실리카, 오일 및 미리 반응시킨 충전제를 다음 중 어느 한 방법에 따라 혼합하였다.

[0080] i) 40°C로 설정된 모콘 (Mokon)을 사용하여 열 조절하면서 77 rpm에서 작동하는 접선 뱀버리 내부 혼합기. 총 6분 동안 화합물을 혼합하였다. 최종 고무 온도의 범위는 140°C 내지 180°C였다.

[0081] ii) 롤 속도 24 및 32 rpm의 10" × 20" 2-롤 밀. 밀 롤은 총 혼입시간 10분, 25°C로 설정되었다. 이어서 혼합된 화합물을 롤 온도 110°C에서 10분 동안 더 "열처리"하였다. 최종 고무 온도는 125°C였다.

[0082] 이어서 밀 온도 25°C로 냉각된 샘플에 경화제를 첨가하였다.

[0083] 실시예 1a 및 실시예 1b(비교예)

[0084] 다음 실시예는 브로모부틸 화합물 중의 HMDZ 관능화 실리카 (1a)의 사용을 브로모부틸 화합물 중의 비관능화 실리카 (1b)의 사용과 비교하여 예시하였다. 하이실(등록상표) 233을 헥산 중에 고속 교반하면서 혼탁하여 관능화 실리카를 제조하였다. 안정한 혼탁액을 얻은 후, 특정량의 HMDZ를 일회용 주사기를 사용하여 첨가하였다. 8시간 동안 교반하면서 관능화 반응을 진행시켰다. 이 시점에서, 실리카를 유기 상으로부터 분리하고 60°C에서 일정한 중량이 되도록 건조시켰다. 그 후에 관능화 실리카 (1a) 및 비관능화 실리카 (1b)로 제조된 브로모부틸 화합물 (1a) 및 (1b)를 10" × 20" 밀을 사용하여 혼합하였다. 배합 절차는 브로모부틸 (BB2030)과 실리카를 실온의 10" × 20" 밀에서 혼합하는 것을 포함하였다. 실리카를 BB2030에 혼입한 후, 화합물을 110°C 온도의 밀 상에서 열처리하였다. 이어서, 실온에서 10" × 20" 밀을 사용하여 경화제 (황, 스테아르산 및 산화아연)를 첨가하였다. 실리카 및 그 후의 브로모부틸 화합물의 제조에 관련된 세부사항을 표 1에 나타내었다.

[0085] 생성된 화합물의 물성을 표 2에 나타내었다. 이 데이터에서 볼 수 있듯이, HMDZ 관능화 실리카 (1a)의 사용은 비개질 하이실 233을 사용하여 유사한 방식으로 제조된 대조군 화합물 (1b)에 비해 상기 화합물의 DIN 마모 부피 손실을 상당히 감소시켰다. 흥미롭게도, HMDZ 관능화 실리카로 제조한 화합물은 대조군 화합물보다 더 긴 t₀₃시간 (무니 스코치 (Mooney scorch) 도수, t₀₃시간이 더 길수록 스코치 안전성이 더 우수함)을 갖는 것으로 나타났다.

[0086] HMDZ 관능화 실리카로 제조된 화합물의 RPA 분석 (도 1)은 비개질 하이실 233을 기재로 한 대조군 화합물에 비해, 저변형에서의 보다 낮은 G^{*}값으로 증명되듯이, 충전제 분포가 상당히 향상되었음을 나타냈다. 상기 화합물과 대조군 사이의 응력-변형 프로파일 (도 2)은 거의 차이가 없었다.

[0087] 실시예 2a (본 발명) 및 실시예 2b (비교예)

[0088] 다음 실시예는 브로모부틸 화합물 중의 DMAE 관능화 실리카 (2a)의 사용과 브로모부틸 화합물 중의 비관능화 실리카 (2b)의 사용을 비교하여 예시하였다. 하이실(등록상표) 233을 헥산 중에 고속 교반하면서 혼탁하여 관능화 실리카를 제조하였다. 안정한 혼탁액을 얻은 후, 특정량의 DMAE를 일회용 주사기를 사용하여 첨가하였다. 8시간 동안 교반하면서 관능화 반응을 진행시켰다. 이 시점에서, 실리카를 유기 상으로부터 분리하고 60°C에서 일정한 중량이 되도록 건조시켰다. 그 후에 관능화 실리카 (2a) 및 비관능화 실리카 (2b)로 제조된 브로모부틸 화합물을 10" × 20" 밀을 사용하여 혼합하였다. 배합 절차는 브로모부틸 (BB2030)과 실리카를 실온의 10" × 20" 밀에서 혼합하는 것을 포함하였다. 실리카를 BB2030에 혼입한 후, 화합물을 110°C 온도의 밀 상에서 열처리하였다. 이어서, 실온에서 10" × 20" 밀을 사용하여 경화제 (황, 스테아르산 및 산화아연)를 첨가하였다. 실리카 및 그 후의 브로모부틸 화합물의 제조에 관련된 세부사항을 표 3에 나타내었다.

[0089] 생성된 화합물의 물성을 표 4에 나타내었다. 이 데이터에서 볼 수 있듯이, DMAE 관능화 실리카의 사용은 비개

질 하이실 233을 사용하여 유사한 방식으로 제조된 대조군 화합물 및 화합물 1a에 비해 본 화합물의 DIN 마모 부피 손실을 상당히 감소시켰다. 중요한 것은, DMAE 관능화 실리카로 제조한 화합물은 대조군 화합물보다 약간만 더 짧은 t03시간을 갖는다는 점이다. 그러나, 이 t03시간은 통상적인 혼합법 (동시계류 중인 캐나다 특허 출원 제2,339,080호 참조)으로 BB2030과 하이실 233의 혼합물에 DMAE를 첨가한 화합물에서 관찰되는 것보다는 상당히 긴 것이다.

[0090] DMAE 관능화 실리카로 제조된 화합물의 RPA 분석 (도 3)은 비개질 하이실 233을 기재로 한 대조군 화합물에 비해, 저변형에서의 보다 낮은 G^{*}값으로 증명되듯이, 충전제 분포가 상당히 향상되었음을 나타냈다. 응력-변형 프로파일 (도 4)은 대조군 화합물에서 관찰된 것과 비교했을 때 보강의 정도에서 실질적인 개선을 나타냈다.

실시예 3a (본 발명) 및 실시예 3b (비교예)

[0092] 다음 실시예는 브로모부틸 화합물 중의 HMDZ/DMAE 관능화 실리카 (3a) (최종 브로모부틸 화합물 중 HMDZ 1.45 phr 및 DMAE 2.8 phr에 상응하는 수준으로 관능화됨)의 사용과 브로모부틸 화합물 중의 비관능화 실리카 (3b)의 사용을 비교하여 예시하였다. 하이실(등록상표) 233을 헥산 중에 고속 교반하면서 혼탁하여 관능화 실리카를 제조하였다. 안정한 혼탁액을 얻은 후, 특정량의 HMDZ 및 DMAE를 일회용 주사기를 사용하여 첨가하였다. 8시간 동안 교반하면서 관능화 반응을 진행시켰다. 이 시점에서, 실리카를 유기 상으로부터 분리하고 60°C에서 일정한 중량이 되도록 건조시켰다. 그 후에 관능화 실리카 (3a) 및 비관능화 실리카 (3b)로 제조된 브로모부틸 화합물을 10" × 20" 밀을 사용하여 혼합하였다. 배합 절차는 브로모부틸 (BB2030)과 실리카를 실온의 10" × 20" 밀에서 혼합하는 것을 포함하였다. 실리카를 BB2030에 혼입한 후, 화합물을 110°C 온도의 밀 상에서 열처리하였다. 이어서, 실온에서 10" × 20" 밀을 사용하여 경화제 (황, 스테아르산 및 산화아연)를 첨가하였다. 실리카 및 그 후의 브로모부틸 화합물의 제조에 관련된 세부사항을 표 5에 나타내었다.

[0093] 생성된 화합물의 물성을 표 6에 나타내었다. 이 데이터에서 볼 수 있듯이, HMDZ/DMAE 관능화 실리카의 사용은 비개질 하이실 233을 사용하여 유사한 방식으로 제조된 대조군 화합물 및 화합물 2a 및 화합물 2a에 비해 본 화합물의 DIN 마모 부피 손실을 상당히 감소시켰다. 중요한 것은, HMDZ/DMAE 관능화 실리카로 제조한 화합물은 대조군 화합물보다 더 긴 t03시간을 갖는다는 점이다. 앞선 실시예들에서와 같이, t03시간은 HMDZ 및 DMAE를 통상적인 혼합법 (동시계류 중인 캐나다 특허 출원 제2,339,080호 참조)으로 BB2030과 하이실 233의 혼합물에 첨가한 화합물에서 관찰되는 것보다 상당히 더 길었다.

[0094] HMDZ/DMAE 관능화 실리카로 제조된 화합물의 RPA 분석 (도 5)은 비개질 하이실 233을 기재로 한 대조군 화합물에 비해, 저변형에서의 보다 낮은 G^{*}값으로 증명되듯이, 충전제 분포가 상당히 향상되었음을 나타냈다. 중요한 것은, HMDZ와 DMAE를 모두 사용하여 개질시킨 실리카를 사용했을 때 충전제 분포의 정도가 증가되는 것으로 나타난다는 점이다 (실시예 1 및 실시예 2 참조). 응력-변형 프로파일 (도 6)은 대조군 화합물에서 관찰된 바와 비교했을 때 보강의 정도에서 실질적인 개선을 나타냈다.

실시예 4a (본 발명) 및 실시예 4b (비교예)

[0096] 다음 실시예는 브로모부틸 화합물 중의 HMDZ/DMAE 관능화 실리카 (4a) (최종 브로모부틸 화합물 중 HMDZ 1.45 phr 및 DMAE 3.0 phr에 상응하는 수준으로 관능화됨)의 사용과 브로모부틸 화합물 중의 비관능화 실리카 (4b)의 사용을 비교하여 예시하였다. 하이실(등록상표) 233을 헥산 중에 고속 교반하면서 혼탁하여 관능화 실리카를 제조하였다. 안정한 혼탁액을 얻은 후, 특정량의 HMDZ 및 DMAE를 일회용 주사기를 사용하여 첨가하였다. 8시간 동안 교반하면서 관능화 반응을 진행시켰다. 이 시점에서, 실리카를 유기 상으로부터 분리하고 60°C에서 일정한 중량이 되도록 건조시켰다. 그 후에 관능화 실리카 (4a) 및 비관능화 실리카 (4b)로 제조된 브로모부틸 화합물을 10" × 20" 밀을 사용하여 혼합하였다. 배합 절차는 브로모부틸 (BB2030)과 실리카를 실온의 10" × 20" 밀에서 혼합하는 것을 포함하였다. 실리카를 BB2030에 혼입한 후, 화합물을 110°C 온도의 밀 상에서 열처리하였다. 이어서, 실온에서 10" × 20" 밀을 사용하여 경화제 (황, 스테아르산 및 산화아연)를 첨가하였다. 실리카 및 그 후의 브로모부틸 화합물의 제조에 관련된 세부사항을 표 7에 나타내었다.

[0097] 생성된 화합물의 물성을 표 8에 나타내었다. 이 데이터에서 볼 수 있듯이, HMDZ/DMAE 관능화 실리카의 사용은 비개질 하이실 233을 사용하여 유사한 방식으로 제조된 대조군 화합물 및 화합물 1a 및 화합물 2a와 비교하여, 본 화합물의 DIN 마모 부피 손실을 상당히 감소시켰다. 중요한 것은, HMDZ/DMAE 관능화 실리카로 제조한 화합물은 대조군 화합물보다 더 긴 t03시간을 갖는다는 점이다. 앞선 실시예들에서와 같이, t03시간은 통상적인 혼합법 (동시계류 중인 캐나다 특허 출원 제2,339,080호 참조)으로 BB2030과 하이실 233의 혼합물에 HMDZ 및 DMAE

를 혼합한 화합물에서 관찰되는 것보다 상당히 더 길었다.

[0098]

HMDZ/DMAE 관능화 실리카로 제조된 화합물의 RPA 분석 (도 7)은 비개질 하이실 233을 기재로 한 대조군 화합물에 비해, 저변형에서의 보다 낮은 G^{*} 값으로 증명되듯이, 충전체 분포가 상당히 향상되었음을 나타냈다. 중요한 것은, HMDZ와 DMAE를 모두 사용하여 개질시킨 실리카를 사용했을 때 충전체 분포의 정도가 증가되는 것으로 나타난다는 점이다 (실시예 1 및 실시예 2 참조). 응력-변형 프로파일 (도 8)을 대조군 화합물에서 관찰된 바와 비교했을 때 보강의 정도에서 실질적인 개선을 나타냈다.

[0099]

상기 상세하게 설명한 실시예들은 미리 관능화시킨 실리카를 브로모부틸 화합물에 사용할 때의 이점을 예시한다. HMDZ 관능화 실리카로 제조한 화합물은 향상된 충전체 분산도, 내마모성 (DIN) 및 스코치 안전성을 보유하는 것으로 나타난다. 그러나, 최상의 결과는 DMAE 또는 HMDZ/DMAE 관능화 실리카로 제조된 화합물에서 얻어졌다. 특히, 특성들의 최상의 균형은 DMAE 또는 HMDZ/DMAE로 개질된 실리카에서 얻어졌다.

표 1

실리카 제조		
실리카 개질제 실시예	2.9 HMDZ 1a	없음 1b
하이실 233 (g)	446.53	446.53
헥산 (mL)	3000 mL	3000 mL
DMAE (mL)	0	0
HMDZ (mL)	28.21	0
브로모부틸 화합물		
BB2030	PHR 100	PHR 100
실리카	60	60
황	0.5	0.5
스테아르산	1	1
ZnO	1.5	1.5

[0100]

표 2

응력-변형 (덤벨)		
실시예	1b	1a
실리카 개질제	없음	2.9 HMDZ
경화 시간 (분)	43	24
경화 온도 (°C)	170	170
덤벨	다이 C	다이 C
시험 온도 (°C)	23	23
쇼어 A2 경도 (pts.)	67	63
최대 인장 (MPa)	7.56	16.14
최대 연신 (%)	715	530
응력 @ 25 (MPa)	1.43	1.11
응력 @ 50 (MPa)	1.36	1.26
응력 @ 100 (MPa)	1.35	1.61
응력 @ 200 (MPa)	1.75	3.15
응력 @ 300 (MPa)	2.57	6.45
DIN 마모		
마모 부피 손실 (mm ³)	418	225
화합물 무니 스코치		
시험 온도 (°C)	135	135
t 값 t03 (분)	15.31	>30
t 값 t18 (분)	>30	>30
MDR 경화 특성		
진동수 (Hz)	1.7	1.7
시험 온도 (°C)	170	170
각도 (°)	1	1
시험 지속 시간 (분)	60	60
도크 범위 (dN.m)	100	100
차트 번호	654	2077
MH (dN.m)	26.14	23.41
ML (dN.m)	13.8	5.49
델타 MH-ML (dN.m)	12.34	17.92
ts 1 (분)	0.3	0.9
ts 2 (분)	0.36	1.62
t' 10 (분)	0.27	1.42
t' 25 (분)	0.47	3.37
t' 50 (분)	4.14	6.52
t' 90 (분)	37.47	19.4
t' 95 (분)	48.01	24.33
델타 t'50 - t'10 (분)	3.87	5.1

[0101]

표 3

실리카 제조		
실리카 개질제	3.2 DMAE	없음
실시에	2a	2b
하이실 233 (g)	447.11	447.11
헥산 (mL)	3000 mL	3000 mL
DMAE (mL)	26.88	0
HMDZ (mL)	0	0
브로모부틸 화합물		
BB2030	PHR	PHR
실리카	100	100
황	60	60
스테아르산	0.5	0.5
ZnO	1	1
	1.5	1.5

[0102]

표 4

응력 변형 (님叭)		
실시에	2b	2a
실리카 개질제	없음	3.2 DMAE
경화 시간(분)	43	24
경화 온도 (°C)	170	170
텀叭	다이 C	다이 C
시험 온도 (°C)	23	23
쇼어 A2 경도 (pts.)	67	53
최대 인장 (MPa)	7.56	19.9
최대 연신 (%)	715	440
응력 @ 25 (MPa)	1.43	0.911
응력 @ 50 (MPa)	1.36	1.26
응력 @ 100 (MPa)	1.35	2.13
응력 @ 200 (MPa)	1.75	6.03
응력 @ 300 (MPa)	2.57	12.37
DIN 마모		
마모 부피 손실 (mm ³)	418	152
화합물 무니 스코치		
시험 온도 (°C)	135	135
t 값 t03 (분)	15.31	12.83
t 값 t18 (분)	>30	20.28
MDR 경화 특성		
진동수 (Hz)	1.7	1.7
시험 온도 (°C)	170	170
각도 (°)	1	1
시험 자속 시간(분)	60	60
토크 범위 (dN.m)	100	100
차트 번호	654	2082
MH (dN.m)	26.14	22.89
ML (dN.m)	13.8	6.54
델타 MH-ML (dN.m)	12.34	16.35
ts 1 (분)	0.3	1.32
ts 2 (분)	0.36	2.28
t' 10 (분)	0.27	1.92
t' 25 (분)	0.47	3.74
t' 50 (분)	4.14	7.17
t' 90 (분)	37.47	19.07
t' 95 (분)	48.01	22.96
델타 t'50 - t'10 (분)	3.87	5.25

[0103]

표 5

실리카 제조		
실리카 개질제	1.45 HMDZ/2.8 DMAE	없음
실시에	3a	3b
하이실 233 (g)	442.54	442.54
헥산 (mL)	3000 mL	3000 mL
DMAE (mL)	23.28	0
HMDZ (mL)	14.08	0
브로모부틸 화합물		
BB2030	PHR	PHR
실리카	100	100
황	60	60
스테아르산	0.5	0.5
ZnO	1	1
	1.5	1.5

[0104]

표 6

응력 변형 (덤벨)		
실시에	3b	3a
실리카 개질제	없음	1.45 HMDZ/2.8 DMAE
경화 시간(분)	43	28
경화 온도 (°C)	170	170
덤벨	다이 C	다이 C
시험 온도 (°C)	23	23
쇼어 A2 경도 (pts.)	67	49
최대 인장 (MPa)	7.56	20.83
최대 연신 (%)	715	553
응력 @ 25 (MPa)	1.43	0.765
응력 @ 50 (MPa)	1.36	1.02
응력 @ 100 (MPa)	1.35	1.61
응력 @ 200 (MPa)	1.75	4.29
응력 @ 300 (MPa)	2.57	9.45
DIN 마모		
마모 부피 손실 (mm ³)	418	208
회합물 무니 스코치		
시험 온도 (°C)	135	135
t 값 t03 (분)	15.31	>30
t 값 t18 (분)	>30	>30
MDR 경화 특성		
진동수 (Hz)	1.7	1.7
시험 온도 (°C)	170	170
각도 (°)	1	1
시험 지속 시간(분)	60	60
토크 범위 (dN.m)	100	100
차트 번호	654	2083
MH (dN.m)	26.14	18.55
ML (dN.m)	13.8	4.75
밸타 MH-ML (dN.m)	12.34	13.8
ts 1 (분)	0.3	1.62
ts 2 (분)	0.36	3.42
t' 10 (분)	0.27	2.28
t' 25 (분)	0.47	5.19
t' 50 (분)	4.14	9.55
t' 90 (분)	37.47	23.04
t' 95 (분)	48.01	27.77
밸타 t'50 - t'10 (분)	3.87	7.27

[0105]

표 7

실리카 제조		
실리카 개질제	1.45 HMDZ/3.0 DMAE	없음
실시에	4a	4b
하이실 233 (g)	441.84	441.84
헥산 (mL)	3000 mL	3000 mL
DMAE (mL)	24.91	0
HMDZ (mL)	14.05	0
브로모부틸 회합물		
	PHR	PHR
BB2030	100	100
실리카	60	60
황	0.5	0.5
스테아르산	1	1
ZnO	1.5	1.5

[0106]

표 8

응력-변형(덤벨)		
실시예	4b	4a
실리카 계질체	없음	1.45 HMDZ/3.0 DMAE
경화 시간(분)	43	28
경화 온도(°C)	170	170
덤벨	다이 C	다이 C
시험 온도(°C)	23	23
쇼어 A2 경도(pts.)	67	49
최대 인장(MPa)	7.56	21.18
최대 연신(%)	715	542
응력 @ 25(MPa)	1.43	0.783
응력 @ 50(MPa)	1.36	1.05
응력 @ 100(MPa)	1.35	1.69
응력 @ 200(MPa)	1.75	4.75
응력 @ 300(MPa)	2.57	10.32
DIN 마모		
마모 부피 손실(mm ³)	418	160
화합물 무니 스코치		
시험 온도(°C)	135	135
t 값 t03(분)	15.31	26.48
t 값 t18(분)	>30	>30
MDR 경화 특성		
진동수(Hz)	1.7	1.7
시험 온도(°C)	170	170
각도(°)	1	1
시험 지속 시간(분)	60	60
토크 범위(dN.m)	100	100
차트 번호	654	2084
MH (dN.m)	26.14	18.96
ML (dN.m)	13.8	4.87
델타 MH-ML (dN.m)	12.34	14.09
ts 1(분)	0.3	1.68
ts 2(분)	0.36	3.36
t' 10(분)	0.27	2.4
t' 25(분)	0.47	5.11
t' 50(분)	4.14	9.34
t' 90(분)	37.47	22.54
t' 95(분)	48.01	26.97
델타 t'50 - t'10(분)	3.87	6.94

[0107]

발명의 효과

[0108]

본 발명은 (a) 제조 동안 또는 화합물로부터 제조된 물품의 이후 사용 동안 알코올이 발생되지 않고, (b) 광물 충전제로서 실리카 및 분산 보조제로서 히드록실 함유 및 아민 함유 첨가제를 사용한 충전된 할로부틸 탄성체 화합물의 스코치 안정성이 개선되고, (c) 현재 당업계에 공지되어 있는 유사 화합물에 비해 화합물의 비용이 상당히 감소되는 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0001]

도 1은 실시예 1a 및 1b의 RPA 분석이다.

[0002]

도 2는 실시예 1a 및 1b의 응력-변형 프로파일이다.

[0003]

도 3은 실시예 2a 및 2b의 RPA 분석이다.

[0004]

도 4는 실시예 2a 및 2b의 응력-변형 프로파일이다.

[0005]

도 5는 실시예 3a 및 3b의 RPA 분석이다.

[0006]

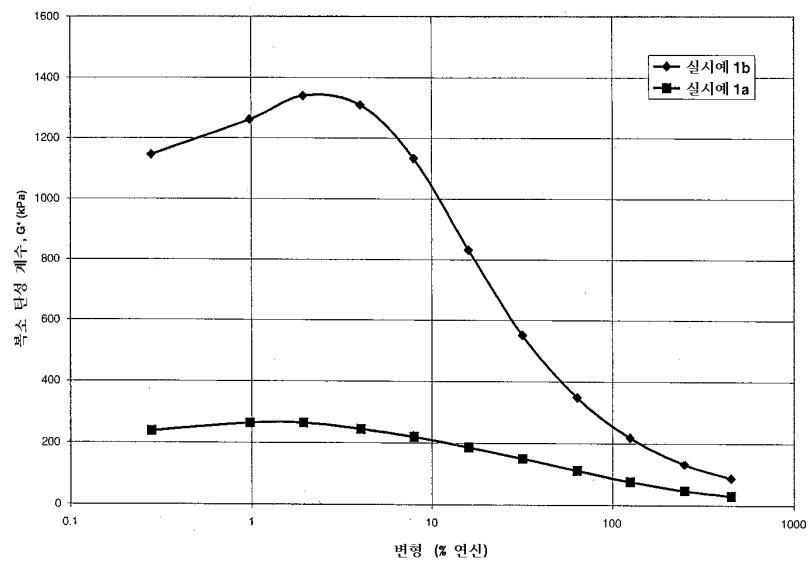
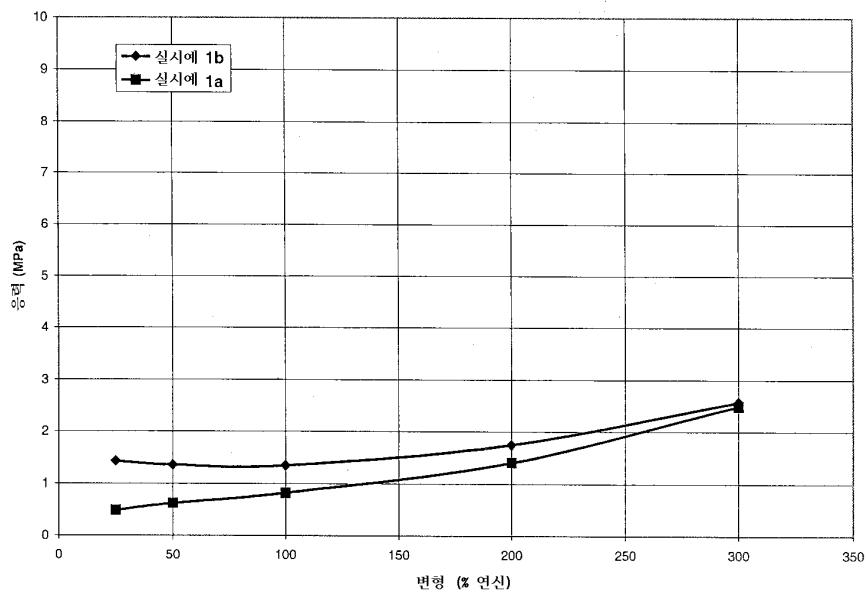
도 6은 실시예 3a 및 3b의 응력-변형 프로파일이다.

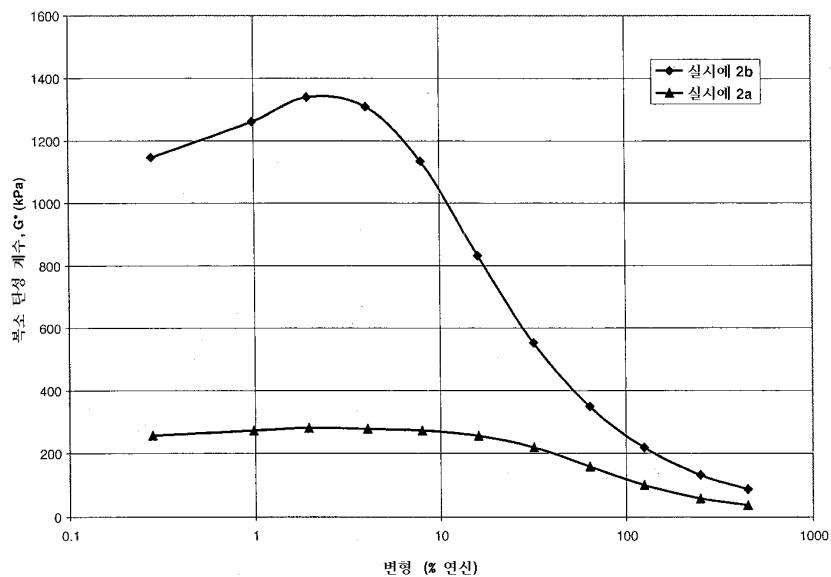
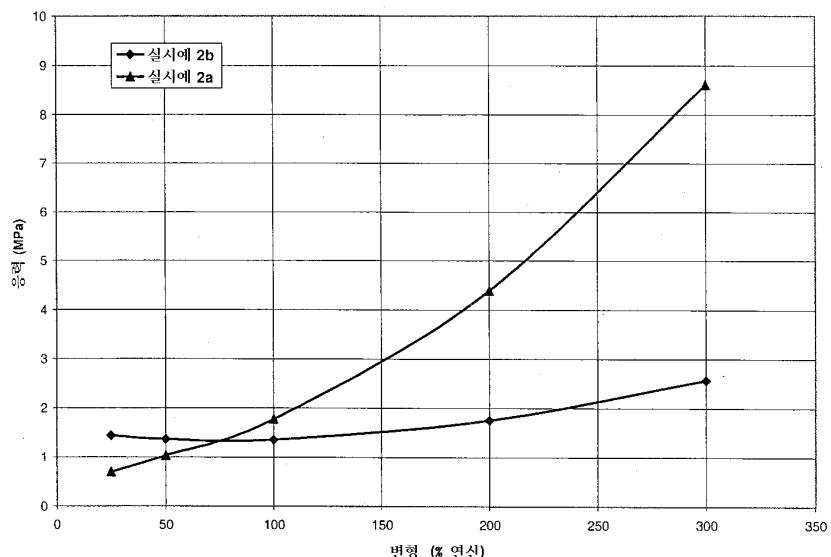
[0007]

도 7은 실시예 4a 및 4b의 RPA 분석이다.

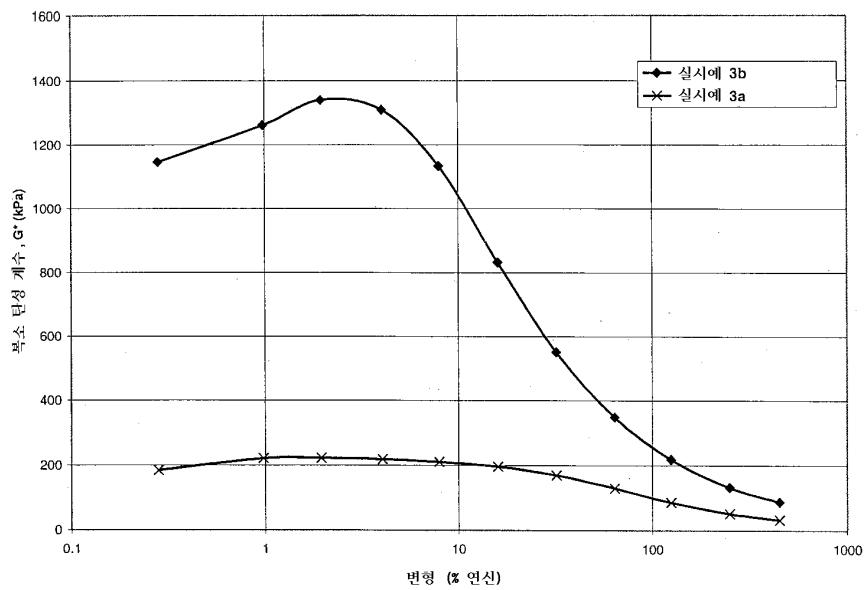
[0008]

도 8은 실시예 4a 및 4b의 응력-변형 프로파일이다.

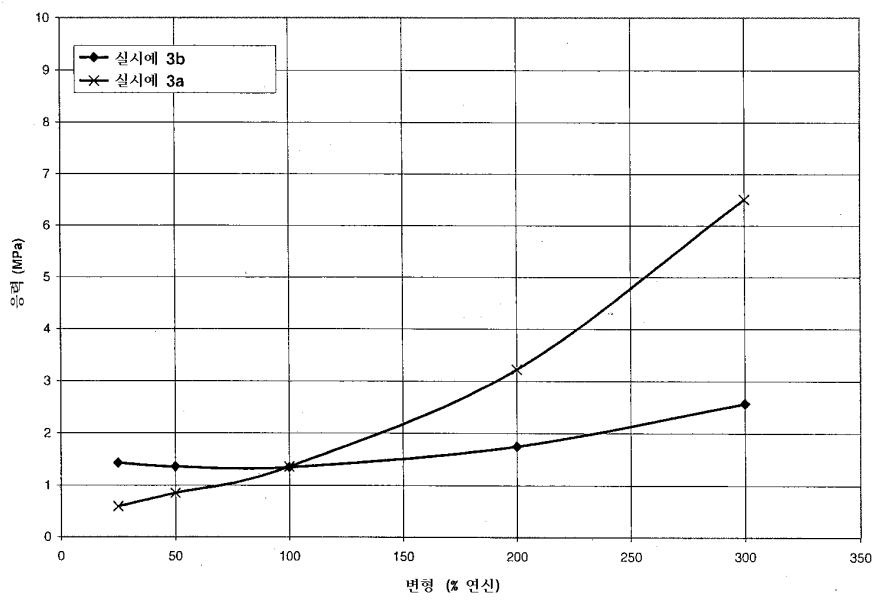
도면**도면1****도면2**

도면3**도면4**

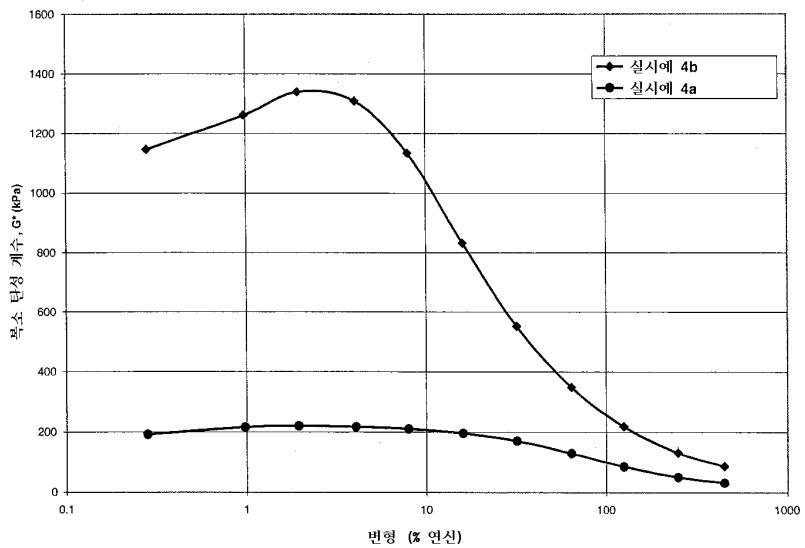
도면5



도면6



도면7



도면8

