

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0057030 (43) 공개일자 2014년05월12일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08L 21/00 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01) C08K 7/28 (2006.01) C08K 9/06 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-0123631 (22) 출원일자 2012년11월02일 심사청구일자 2012년11월02일		(71) 출원인 경상대학교산학협력단 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동) (72) 발명자 김진국 경상남도 사천시 정동면 여옥길 36 송보파인빌아 파트 203-1201 (74) 대리인 김중관, 권오식, 박창희

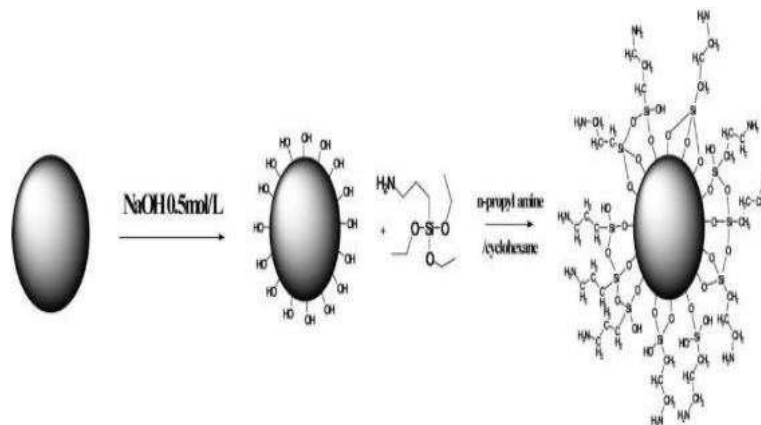
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **경량화 고무 조성물 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 인장강도, 신도 등의 물성을 유지하면서 기존 조성물에 비해 중량을 크게 줄인 경량화 고무 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 기존의 고무 조성물과 비교하여 기계적 물성을 유지하면서, 제조되는 고무 조성물의 중량을 크게 감소시켜 타이어 및 경량화를 요구하는 고무조성물 이용분야에 널리 사용될 것으로 보인다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2012-0759
부처명	지식경제부
연구사업명	부품소재기술개발사업
연구과제명	고차단성 탄소소재 구조제어기술
기 여 율	1/1
주관기관	한국생산기술연구원
연구기간	2010.06.01 ~ 2014.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

천연고무와 합성고무에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하는 고무성분과, 카본블랙, 가류제, 가류촉진제, 가류촉진조제 및 실란화합물로 표면처리된 중공유리구체를 포함하는 경량화 고무 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 중공유리구체는 평균입경 10 내지 150 μ m, 밀도 0.1 내지 0.8 g/cm³, 정수압 1 내지 10MPa, 흡유량 0.2 내지 0.8cc/100g인 경량화 고무 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 실란화합물은 1 내지 4차 아미노실란 또는 다자리 아미노실란에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 아미노실란인 경량화 고무 조성물.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 아미노실란은 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리프로톡시실란, N-(아미노에틸-3-아미노프로필)트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸-3-아미노프로필)트리에톡시실란 및 아미노에틸아미노프로필트리메톡시실란에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 경량화 고무 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 고무성분은 천연고무, 부타디엔고무, 클로로프렌고무, 이소부텐-이소프렌고무, 이소프렌고무, 아크릴로니트릴-부타디엔고무, 하이드로제네이트-니트릴고무, 스티렌-부타디엔고무, 폴리아크릴레이트고무, 에틸렌-아크릴고무, 클로로술포네이트-폴리에틸렌고무, 에틸렌-프로필렌-디엔고무, 에틸렌-프로필렌고무, 플로로카본 고무, 퍼플로로카본고무, 비닐-메틸-실리콘고무, 플로로실리콘고무, 에피클로로하이드린고무, 폴리에스터우레탄, 폴리에테르우레탄 및 열가소성폴리에스터-에스터에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 경량화 고무 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 카본블랙은 요오드 흡착량이 20 내지 150mg/g, DBP 흡유량이 60 내지 150cc/100g, 평균입경 10 내지 500nm인 경량화 고무 조성물.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

연화제, 점착부여제, 개질제, 스코치 방지제, 착해제 및 광안정제에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 첨가제가 더 포함된 것인 경량화 고무 조성물.

청구항 8

a) 중공유리구체에 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 암모니아 및 탄산나트륨에서 선택되는 어느 하나 또

는 둘 이상의 알칼리를 처리하여 중공유리구체 표면에 수산기를 형성하는 단계;

b) 상기 중공유리구체에 실란화합물을 이용하여 표면처리하는 단계; 및

c) 표면처리된 중공유리구체를 고무성분, 가류제, 가류촉진제, 가류촉진조제 및 카본블랙과 혼합 및 중합하여 고무 조성물을 제조하는 단계;

를 포함하는 경량화 고무 조성물 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 표면처리는 중공유리구체 100 중량부에 대하여 실란화합물 5 내지 15 중량부를 첨가하는 것인 경량화 고무 조성물 제조방법.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 고무성분은 천연고무, 부타디엔고무, 클로로프렌고무, 이소부텐-이소프렌고무, 이소프렌고무, 아크릴로니트릴-부타디엔고무, 하이드로제네이트-니트릴고무, 스티렌-부타디엔고무, 폴리아크릴레이트고무, 에틸렌-아크릴고무, 클로로술포네이트-폴리에틸렌고무, 에틸렌-프로필렌-디엔고무, 에틸렌-프로필렌고무, 플로로카본 고무, 퍼플로로카본고무, 비닐-메틸-실리콘고무, 플로로실리콘고무, 에피클로로하이드린고무, 폴리에스터우레탄, 폴리에테르우레탄 및 열가소성폴리에스터-에스터에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 경량화 고무 조성물 제조방법.

청구항 11

제 8항에 있어서,

상기 카본블랙은 요오드 흡착량이 20 내지 150mg/g, DBP 흡유량이 60 내지 150cc/100g, 평균입경 10 내지 500nm인 경량화 고무 조성물 제조방법.

청구항 12

제 8항에 있어서,

상기 c)단계에 연화제, 점착부여제, 개질제, 스코치 방지제, 착해제 및 광안정제에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 첨가제가 더 첨가된 것인 경량화 고무 조성물 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 경량화 고무 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로서 상세하게는 물성을 유지하면서 동시에 질량을 크게 감소하여 에너지효율을 증가시킬 수 있는 경량화 고무 조성물에 대한 발명이다.

배경 기술

[0002] 현재 자동차 산업에 있어서 가장 큰 이슈는 연료소비율의 절감이다. 이에 대한 노력으로 하이브리드형 자동차의 대두와 함께 자동차 소재의 경량화에 초점을 맞추고 있으며, 이에 따라 타이어의 경량화 역시 점점 중요해지고 있는 시점이다.

[0003] 타이어 제조에 사용되는 고무 소재는 저밀도 및 고기능 특성이 요구된다, 기존의 타이어용 고무소재의 기계적인 물성을 유지하면서 밀도가 작거나, 기존 소재 대비 물성이 탁월한 소재 개발의 연구가 진행되고 있다.

[0004] 기존에는 자동차용 타이어의 중량을 줄이기 위해 제조된 타이어용 고무조성물의 두께를 줄이거나 대한민국 등록특허 10-0303887과 같이 카본블랙과 같은 충전제를 통상의 첨가량보다 적게 사용하는 등 혼합하는 가공조제의 중량을 줄이는 방법으로 경량화를 꾀했다. 또는 대한민국 공개특허 10-2012-0106489와 같이 플라스틱소재와 고무소재를 혼합하여 복합 조성물을 제조한 다음, 필름화하여 이너라이너를 성형하고 이것을 이용하여 타이어를

제조하는 방법을 이용하기도 하였다.

[0005] 그러나 이와 같은 방법들은 가공조제의 첨가량이 줄어들면서 발생하는 인장강도, 신도, 파단강도 등의 물성이 감소하게 되는 문제점이 발생하고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-0303887 (2001년 07월 16일)
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 10-2012-0106489 (2012년 09월 26일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 인장강도, 신도 등의 물성을 유지하면서 기존 조성물에 비해 중량을 크게 줄인 경량화 고무 조성물 및 이의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 충전제로 사용되는 중공유리구체의 분산성을 높여 고무조성물에 배합이 용이한 중공유리구체를 포함하는 경량화 고무 조성물 및 이의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 경량화 고무 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0010] 본 발명의 일 양태는 천연고무와 합성고무에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하는 고무성분과, 카본블랙, 가류제, 가류촉진제, 가류촉진조제 및 실란화합물로 표면처리된 중공유리구체를 포함하는 경량화 고무 조성물에 관한 발명이다.

[0011] 본 발명의 다른 양태는 연화제, 점착부여제, 개질제, 스코치 방지제, 착해제 및 광안정제에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 첨가제가 더 포함된 것인 경량화 고무 조성물에 관한 발명이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 양태는

[0013] a) 중공유리구체에 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 암모니아 및 탄산나트륨에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 알칼리를 처리하여 중공유리구체 표면에 수산기를 형성하는 단계;

[0014] b) 상기 중공유리구체에 실란화합물을 이용하여 표면처리하는 단계; 및

[0015] c) 표면처리된 중공유리구체를 고무성분, 가류제, 가류촉진제, 가류촉진조제 및 카본블랙과 혼합 및 중합하여 고무 조성물을 제조하는 단계;

[0016] 를 포함하는 경량화 고무 조성물 제조방법에 관한 발명이다.

[0017] 이하 본 발명에 따른 경량화 고무 조성물 및 이의 제조방법에 관해 상세히 설명한다.

[0018] 본 발명자들은 고무제품의 경량화를 이룩하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 기존에 충전제로 사용되는 카본블랙을 대신하여 중공유리구체(hollow glass microsphere, HGM)를 충전제로 포함하였을 경우 카본블랙의 밀도가 1.8g/cm^3 인데 반해 HGM의 밀도가 0.1 내지 0.8g/cm^3 으로 카본블랙에 비해 1/3 내지 1/18의 밀도를 가지면서 물성을 저해하지 않는 모습을 보임을 발견하였다. 다만 HGM의 경우 고무혼합물에 분산이 잘 되지 않는 단점이 존재하였으나 HGM을 실란화합물로 표면처리 하였을 경우 분산이 원활하게 되는 것을 발견하여 본 발명을 완성하게 되었다.

[0019] 본 발명에 따른 경량화 고무 조성물을 제조하는 방법은

[0020] a) 중공유리구체에 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 암모니아 및 탄산나트륨에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 알칼리를 처리하여 중공유리구체 표면에 수산기를 형성하는 단계;

- [0021] b) 상기 중공유리구체에 실란화합물을 이용하여 표면처리하는 단계; 및
- [0022] c) 표면처리된 중공유리구체를 고무성분, 가류제, 가류촉진제, 가류촉진조제 및 카본블랙과 혼합 및 중합하여 고무 조성물을 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0023] 본 발명에서 상기 중공유리구체는 성형단계에서 기공을 형성하거나 고분자를 포함한 후 소성을 통해 기공을 형성하는 방법으로 제조된 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 평균입경 10 내지 150 μm , 밀도 0.1 내지 0.8 g/cm^3 , 정수압 1 내지 10MPa, 흡유량 0.2 내지 0.8cc/100g인 것을 사용하는 것이 제조된 고무조성물의 물성을 유지할 수 있어서 좋다.
- [0024] 상기 중공유리구체는 고무조성물과 혼합하였을 때의 분산성을 높이기 위해 표면개질을 하여야 한다. 본 발명에서는 실란화합물을 이용하여 중공유리구체를 표면개질할 수 있다. 이때 중공유리구체와 실란화합물을 결합하기 위하여 먼저 중공유리구체 표면에 수산기(OH)를 형성한 다음 수산기와 실란화합물을 중합하여 형성하는 것이 좋다.
- [0025] 상기 a)단계에서는 상기 중공유리구체 표면에 수산기를 형성하기 위하여 알칼리를 처리한다. 상기 알칼리는 당 업계에서 일반적으로 사용하는 것이라면 종류에 한정하지 않으며, 바람직하게는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 암모니아 및 탄산나트륨에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 알칼리를 사용하는 것이 좋다. 상기 알칼리는 용액 형태인 것이 좋으며, 0.1 내지 5 몰농도를 가지는 것이 바람직하다. 상기 알칼리 처리단계는 pH 8 내지 14, 온도 80 내지 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 내지 3시간동안 처리하는 것이 바람직하다.
- [0026] 알칼리를 이용하여 중공유리구체 표면에 수산기를 형성한 후, 상기 b)단계를 통해 실란화합물을 이용하여 표면처리 한다. 상기 실란화합물은 1차 아미노실란, 2차 아미노실란, 3차 아미노실란, 4차 아미노실란 및 다자리(multi-podal) 실란을 포함하는 아미노실란을 이용하는 것이 좋으며, 바람직하게는 3-아미노프로필트리메톡시실란(3-aminopropyltrimethoxysilane), 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane), N-(3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리에톡시실란(N-(3-acryloxy-2-hydroxypropyl)-3-aminopropyltriethoxysilane), N-(3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리메톡시실란(N-(3-acryloxy-2-hydroxypropyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane), N-(3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리프로폭시실란((N-(3-acryloxy-2-hydroxypropyl)-3-aminopropyltripropoxysilane), N-(아미노에틸-3-아미노프로필)트리메톡시실란(N-(aminoethyl-3-aminopropyl)trimethoxysilane), N-(2-아미노에틸-3-아미노프로필)트리에톡시실란(N-(2-aminoethyl-3-aminopropyl)triethoxysilane) 및 아미노에틸아미노프로필트리메톡시실란(aminoethylaminopropyltrimethoxysilane)에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 실란화합물을 사용하는 것이 좋다. 상기 실란화합물은 중공유리구체 100 중량부에 대하여 90 내지 110 중량부를 포함하는 것이 바람직하다. 실란화합물이 90 중량부 미만 첨가된 경우 중공유리구체 표면에 실란화합물이 제대로 그래프트되지 않으며, 실란화합물이 110 중량부 초과하여 첨가된 경우 상기 범위의 첨가와 비교하여 물성의 차이가 없어 비용적인 측면에서 손해이므로 상기 범위 내에서 실란화합물을 적절히 첨가하는 것이 좋다.
- [0027] 중공유리구체의 표면처리가 끝나면, c)단계에서 고무성분, 가류제, 가류촉진제, 가류촉진조제 및 카본블랙과 혼합 및 중합하여 고무 조성물을 제조한다.
- [0028] 상기 중공유리구체는 상기 고무성분 100 중량부에 대하여 5 내지 15 중량부 포함하는 것이 좋다. 상기 중공유리구체가 5 중량부 미만 포함된 경우 본 발명에서 요구하는 경량화 특성이 제대로 발현되지 않으며, 15 중량부 초과하여 포함되는 경우 인장강도가 급격히 하락하게 된다.
- [0029] 상기 고무성분은 당업계에서 고무조성물을 제조하기 위해 사용하는 것이라면 천연, 합성고무 등 종류에 한정하지 않으며, 상업적으로 이용하는 모든 고무를 포함한다.
- [0030] 상기 천연고무는 이소프렌(isoprene)의 단중합체인 폴리이소프렌을 사용할 수 있으며, 이소프렌고무(isoprene rubber, IR), 스티렌-부타디엔고무(styrene-butadiene rubber SBR), 부타디엔고무(butadiene rubber) 등과 같은 다른 디엔계 고무와의 혼합물 또는 에폭시화 천연고무(epoxy clized natural rubbers, ENR), 열가소성 천연고무(thermoplastic natural rubbers, TPNR), 펙타이즈드 천연고무(liquid natural rubbers) 또한 사용하여도 무방하다.
- [0031] 상기 합성고무는 당업계에서 일반적으로 사용하는 비결정성, 열가소성 고분자 물질이라면 종류에 한정하지 않으며, 바람직하게는 클로로프렌고무(chloroprene rubber, CR), 아크릴로니트릴-부타디엔고무(acrylonitrile-butadiene rubber(nitrile rubber), NBR), 하이드로제네이트-니트릴고무(hydrogenated nitrile rubber, HNBR),

에틸렌-아크릴고무(ethylene-acrylic rubber, AEM), 클로로술폰네이트-폴리에틸렌고무(chlorosulphonated polyethylene rubber, CSM), 플로로카본 고무(fluorocarbon rubber, FPM), 비닐-메틸-실리콘고무(vinyl-methyl silicone rubber, VMQ), 에피클로로하이드린고무(epichlorohydrin rubber, ECO), 폴리에스테르우레탄(polyester urethane, AU), 폴리에테르우레탄(polyether urethane, EU) 및 열가소성폴리에테르-에스터(thermoplastic polyether-ester, YBPO) 등의 극성고무, 이소프렌고무(isoprene rubber, IR), 스티렌-부타디엔고무(styrene-butadiene rubber, SBR), 에틸렌-프로필렌-디엔고무(ethylene-propylene-diene rubber, EPDM), 에틸렌-프로필렌고무(Ethylene-propylene rubber, EPM) 등의 비극성 탄화수소 고무, 브로모부틸고무(bromobutyl rubber, BIIR), 클로로부틸고무(chlorobutyl rubber, CIIR) 등의 할로부틸고무, 부타디엔고무(butadiene rubber, BR), 이소부텐-이소프렌고무(isobutene-isoprene rubber(butyl rubber), IIR), 폴리아크릴레이트고무(polyacrylate rubber, ACM), 퍼플로로카본고무(perfluorocarbon rubber, FFKM), 플로로실리콘고무(fluorosilicone rubber, FMQ), 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있다.

[0032] 상기 가류제는 무기계 가류제, 유기계 가류제 등 당 업계에서 고무가교제로 사용하는 것이라면 종류에 한정하지 않는다.

[0033] 상기 무기계 가류제로는 분말 황, 콜로이드 황, 침강 황, 불용성 황 등의 무기계 가류제를 사용할 수 있으며, 상기 유기계 가류제는 4,4'-디티오디모르폴린(4,4'-dithiodimorpholine), 알킬페논디설파이드(Alkylphenon disulfide), N,N'-디티오비스헥사하이드로아제피논(N,N'-dithio-bis-(hexahydro-2H-azepinone-2), 테트라메틸티우람디설파이드(Tetramethyl-thiuram disulfide, TMTD), 테트라에틸티우람디설파이드(Tetraethyl-thiuram disulfide, TETD), 테트라부틸티우람디설파이드 (Tetrabutyl-thiuram disulfide, TBTD) 파라퀴논디옥신(P-Quinone-dioxine), 디벤조일-파라-퀴논디옥신(Dibenzoyl-P-quinonedioxine), 테트라클로로-파라-벤조퀴논(Tetrachloro-P-benzoquinone) 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0034] 상기 가류제는 상기 고무성분 100 중량부에 대하여 0.5 내지 2.0 중량부를 사용하는 것이 바람직하다. 가류제가 0.5 중량부 미만 포함된 경우 미가황이 되며, 2.0 중량부를 초과한 경우 과가황 상태가 된다.

[0035] 상기 가류촉진제는 가류제의 가황력을 촉진시켜 가황시간을 단축시키고, 가황온도를 저하시키고, 가류제 사용량을 줄일 수 있으며, 품질을 향상시킬 수 있다. 상기 가류촉진제는 머캅토벤조티아졸(Mercaptobenzothiazole), 디벤조티아질디설파이드(Dibenzothiazyl disulfide), N-사이클로헥실-벤조티아질설펜아미드(N-Cyclohexyl-benzothiazyl-2-sulfenamide, CBS), N-옥시디에틸렌-벤조티아질설펜아미드(N-Oxydiethylene-benzothiazyl sulfenamide), N-테트라부틸-2-벤조티아질설펜아미드(N-tert,Butyl-2-benzothiazyl sulfenamide), 머캅토벤조티아졸(Zinc salt of Mercaptobenzothiazole), 디벤조티아질디설파이드(Dibenzothiazyl disulfide), 소듐 디메틸디티오카바메이트(Sodium dimethyldithiocarbamate), 테트라메틸-티우람디설파이드(Tetramethyl-thiuram disulfide), 테트라메틸-티우람모노설파이드(Tetramethyl-thiuram monosulfide), 디메틸디티오카바메이트(Zinc dimethyldithiocarbamate), 소듐 디에틸디티오카바메이트(Sodium diethyldithiocarbamate), 테트라에틸-티우람디설파이드(Tetraethyl-thiuram disulfide), 디에틸디티오카바메이트(Zinc diethyldithiocarbamate), 소듐 디부틸디티오카바메이트(Sodium dibutyl dithio carbamate), 테트라부틸-티우람디설파이드(Tetrabutyl-thiuram disulfide), 디-n-부틸-디티오카바메이트(Zinc di-n-butyl-dithiocarbamate) 등을 사용할 수 있으나 상기 가류촉진제가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 상기 가류촉진제는 상기 고무성분 100 중량부에 대하여 1.0 내지 3.0 중량부를 사용하는 것이 바람직하다. 가류촉진제가 1.0 중량부 미만 포함된 경우 미가황이 되며, 3.0 중량부를 초과한 경우 과가황 상태가 된다.

[0037] 상기 가류촉진조제는 가황 촉진제와 병용하여 가류촉진제를 활성화시키고, 촉진반응을 더욱 완전하게 하기 위해서 사용된다. 바람직하게는 산화아연(ZnO), 활성산화아연, 표면처리 산화아연, 산화아연 페이스트, 복합 산화아연, 탄산아연(ZnCO₃), 산화마그네슘(MgO), 리사이지(litharge, lead monoxide), 연단(red read), 수산화칼륨(KOH) 등의 무기 가류촉진조제, 스테아린산(stearic acid), 올레인산(oleic acid), 라우르산(lauric acid), 스테아린산 아연(zinc stearate), 디부틸 암모늄-올레이트(dibutyl ammonium oleate) 등의 유기 가류촉진조제를 사용하는 것이 좋다.

[0038] 상기 가류촉진조제는 상기 고무성분 100 중량부에 대하여 1.0 내지 2.5 중량부를 투입하는 것이 좋다. 또는 산화아연과 스테아린산을 함께 사용하는 경우 각각 2.0 내지 2.5 중량부, 0.5 내지 1.5 중량부를 사용하는 것이 좋다. 이 경우 상기 산화아연과 스테아린산이 함께 작용하여 가류촉진제와 유효한 복합체를 형성하며, 가교 작용이 촉진되는 역할을 하게 된다.

- [0039] 상기 카본블랙은 보강성 충전제로 사용할 수 있다. 상기 카본블랙은 고무용 카본블랙이라면 종류에 한정하지 않으며, 바람직하게는 DBP(dibutyl phthalate) 흡유량이 60 내지 150 cc/100g이고, 요오드 흡착량이 20 내지 150 mg/g이며, 평균입경이 10 내지 500 nm인 것이 좋다.
- [0040] 상기 카본블랙은 상기 고무성분 100 중량부에 대하여 30 내지 80 중량부를 사용하는 것이 바람직하다. 카본블랙이 30 중량부 미만 포함된 경우 물성이 저하되며, 80 중량부를 초과한 경우 배합에서 분산 문제가 발생하게 된다.
- [0041] 또한 본 발명의 보강성 충전제로 카본블랙 이외에 다른 충전제를 더 포함할 수 있다. 상기 충전제는 당업계에서 고무배합물에 사용되는 것이라면 종류에 한정하지 않으나 바람직하게는 할로젠화규소 및 규산소다 등의 화이트 카본(white carbon), 옥염화 및 백염화(CC-R) 등의 표면처리 탄산칼슘을 포함하는 보강성 무기 충전제, 백클레이와 디스클레이 및 황클레이 등의 클레이계, 탄산칼슘과 이산화망간 및 이산화규소 등의 탈크, 실리카와 알루미늄 및 칼슘 등의 규조토를 포함하는 비보강성 무기 충전제를 사용하는 것이 좋다.
- [0042] 또한 본 발명에 따른 경량화 고무 조성물에는 조성물의 물성을 해치지 않는 범위 내에서 연화제, 점착부여제, 개질제, 스코치 방지제, 착해제 및 광안정제에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 첨가제 중 연화제 또는 가소제는 고무를 유연하게 하여 가소성을 부여하여 가공을 용이하게 하기 위하여 고무성분에 첨가할 수 있다. 또는 가황고무의 경도를 저하시키기 위하여 첨가할 수 있다. 상기 연화제는 일반적인 고무성분에 첨가되는 연화제라면 종류에 한정하지 않으나 보통 식물류계 연화제와 광물류계 연화제를 사용할 수 있다.
- [0044] 상기 광물류계 연화제는 보통 파라핀계 오일, 나프텐계 오일, 방향족계 오일 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있으며, 본 고무배합에서는 방향족계 오일이 가장 좋은 효과를 나타내나 파라핀계 오일, 나프텐계 오일과 같이 모두 고무의 환경규제에 저해가 되어 좋은 효과를 나타내면서도 환경규제에 문제가 되지 않는 RAE(Residual Aromatic Extracts) 등을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 RAE는 방향족탄화수소가 60 내지 80 중량%, boiling range가 380℃ 이하, 15℃에서의 밀도가 0.96 내지 1.02 g/ml, 유동점이 20℃ 이하인 것이 바람직하다.
- [0045] 상기 식물류계 연화제는 피마자유, 아마인유, 파인오일 등을 사용할 수 있으며, 이들 외에 통상적인 고무성분을 제조하는 데 사용되는 식물류계 연화제라면 종류에 한정하지 않는다.
- [0046] 상기 연화제는 보통 연화제의 종류에 따라 고무성분에 쓰이는 고무와의 상용성, 고무가공성, 저온특성, 가공성, 항오염성, 가류속도, 탄성, 발열성 등에 영향을 주므로 상기 고무성분에 사용되는 원료고무에 따라 연화제의 종류를 적절하게 선택할 수 있다. 상기 연화제는 상기 고무성분 100 중량부에 대하여 5 내지 10 중량부를 첨가하는 것이 좋다.
- [0047] 상기 점착부여제는 표면의 점착성을 증대시키는 약품으로 고무성분과의 상용성이 좋고 점착성이 장시간동안 유지될 수 있는 물질이라면 종류에 한정하지 않는다. 바람직하게는 구마론-인덴수지(coumarone-indene resins), 테르펜-페놀수지(terpene-phenolic resin), 폴리부텐(polybutene), 수소 첨가 로진에스테르(hydrogenated ester of resin) 등을 사용하는 것이 좋다. 상기 점착부여제는 고무성분 100 중량부에 대하여 3 내지 5 중량부 포함하는 것이 인장강도를 포함한 고무조성물의 물성에 영향을 주지 않아 바람직하다.
- [0048] 상기 개질제는 가류물의 물성 및 가공성을 개량하기 위하여 사용할 수 있으며, 바람직하게는 P,P'-디아미노디페닐메탄(P,P'-diaminodiphenylmethane, DAPM), N-(2-메틸-2-니트로프로필)-4-니트로소아닐린(N-(2-methyl-2-nitropropyl)-4-nitrosoaniline), 액상 폴리부타디엔(liquid polybutadiene), 폴리이소부티렌(polyisobutylene) 등을 사용하는 것이 좋다. 상기 개질제는 고무성분 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부 첨가하는 것이 제조되는 고무조성물의 내충격성을 약화시키지 않으면서 내케이킹(caking)성을 개선할 수 있어 바람직하다.
- [0049] 상기 스코치 방지제는 가류공정 이전의 고무제조작업 단계에서 고무성분이 가류반응이 일어나는 것을 방지하는 역할을 하며, 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 종류에 한정하지 않는다. 바람직하게는 무수프탈산, 살리실산, 아세틸살리실산, 벤조산 등의 유기산, N-니트로소 디페닐아민(N-nitrosodiphenylamine), N-니트로소페닐-B-나프탈아민(N-nitrosophenyl-B-naphthalamine) 등의 니트로소 화합물을 사용하는 것이 좋다. 상기 스코치 방지제는 상기 고무성분 100 중량부에 대하여 0.1 내지 2 중량부 포함하는 것이 바람직하다.

- [0050] 상기 착해제는 본 발명에 사용되는 고무성분에 가소성을 부여하여 균일한 분산 및 점도를 가지도록 하는 물질이다. 상기 착해제로 바람직하게는 Renacit-iV과 같은 2,3,4,5,6-펜타클로로벤젠티올레이트와 아연필러의 혼합물 (mixture of 2,3,4,5,6-pentachlorobenzenethiolate and zinc filler) Struktol의 A86, 40MS 등을 사용하는 것이 좋으나 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0051] 상기 착해제는 고무성분 100 중량부에 대하여 0.1 내지 0.3 중량부 첨가하는 것이 바람직하다. 0.1 중량부 미만 첨가하는 경우 첨가량이 너무 작아 고무성분이 제대로 분산되지 않으며, 0.3 중량부 초과하여 첨가하는 경우 착해제가 화학적으로 고무분자를 절단하여 물성이 하락할 수 있다.
- [0052] 본 발명에 따른 경량화 고무 조성물은 당업계에서 통상적인 방법으로 고무조성물 제조할 수 있다. 상기 경량화 고무 조성물 제조장치로서 바람직하게는 롤밀, 뱅버리믹서, 인터널믹서, 연속 믹서, 혼련기 또는 혼합 압출기 등을 이용하여 혼합 및 가교공정을 수행할 수 있으나 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0053] 혼합과정은 가류제, 가류촉진제, 가류촉진조제 등을 제외한 고무원료 및 첨가제, 충진제를 먼저 혼합한다. 이때 온도는 100 내지 140℃가 바람직하며, 10 내지 20분간 혼합하는 것이 좋다. 그 후 가류제, 가류촉진제, 가류촉진조제 등을 혼합한다. 혼합 후 가교 공정에서는 온도를 40 내지 60℃으로 낮추고 5 내지 15분간 혼합하는 것이 좋다.

발명의 효과

- [0054] 본 발명에 따른 경량화 고무 조성물은 충진제로 사용하는 카본블랙을 대체하여 중공유리구체를 사용하였으며, 고무와 중공유리구체와의 분산성을 개선하기 위해 중공유리구체의 표면을 개질하여 분산성을 높인 것으로서, 기존의 고무 조성물과 비교하여 기계적 물성을 유지하면서, 제조되는 고무 조성물의 중량을 크게 감소시켜 타이어 및 경량화를 요구하는 고무조성물 이용분야에 널리 사용될 것으로 보인다.

도면의 간단한 설명

- [0055] 도 1은 본 발명에 따른 중공유리구체의 표면처리공정을 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명에 따라 제조된 표면처리된 중공유리구체의 FT-IR 결과를 도시한 것이다.
- 도 3은 중공유리구체의 SEM 결과를 도시한 것으로 (a)는 표면처리하지 않은 중공유리구체를 도시한 것이고, (b)는 표면처리한 중공유리구체를 도시한 것이다.
- 도 4는 본 발명에 따라 제조된 고무조성물의 SEM 결과를 도시한 것으로 (a)는 비교예 2, (b)는 실시예 1, (c)는 실시예 2에 따라 제조된 고무조성물이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0056] 이하 실시예 및 비교예를 들어 본 발명에 대해 더욱 구체적으로 설명한다. 하기 실시예 및 비교예는 본 발명의 실시방법을 나타내는 예시에 불과하므로 본 발명에 하기 실시예 및 비교예에 한정되는 것은 아니다.
- [0057] 하기 실시예에 따라 제조된 고무조성물의 물성을 다음과 같이 측정하였다.
- [0058] (인장강도)
- [0059] ASTM D412에 따라 아령형 시편으로 인장시험기(Lloyd LR10 K)에서 시편이 끊어질 때까지 잡아 당겨 시험편이 타단에 이르기까지의 최대하중과 하중을 가하기 전의 단면적에 의해 인장강도를 측정하였으며, 단위는 MPa이다.
- [0060] (과단신율)
- [0061] ASTM D412에 따라 아령형 시편으로 인장시험기(Lloyd LR10 K)에서 시편이 끊어질 때까지의 신장 길이를 측정하여 신장길이/시험 전 시편의 길이를 계산하여 %로 나타내었다.
- [0062] (Modulus at 100%, 200%, 300%)
- [0063] ASTM D412에 따라 아령형 시편으로 인장시험기(Lloyd LR10 K)에서 시편을 각각 초기길이의 100%, 200%, 300% 신장하였을 때 시편에 걸리는 인열강도를 측정하여 MPa로 나타내었다.
- [0064] (밀도)

[0065] KS M ISO 23529에 따라 밀도 측정기(DME-220HE)로 고무의 단위 부피에 대한 질량을 측정하여 g/cm^3 로 나타내었다.

[0066] [제조예 1]

[0067] 표면개질된 중공유리구체를 제조하기 위해 중공유리구체(hollow glass microsphere, HGM)(HGM-im30k, 3M Corp)를 5g 준비하고, 물농도 0.5 mol/L의 수산화나트륨 수용액 200mL를 90℃ 온도에서 2시간 동안 처리하였다. 처리가 끝난 중공유리구체를 수세, 건조한 후 cyclohexane 100mL와 3-아미노프로필트리에톡시실란 5g을 혼합물을 투입하고 60℃에서 60분 동안 그래프트하여 HGM-NH₂으로 개질하였다. 개질을 하지 않은 HGM과 개질이 끝난 HGM-NH₂를 도 2의 FT-IR과 도 3의 SEM을 통해 각각 비교하였다.

[0068] 도 2를 보면 HGM-NH₂에 아민기가 포함되어 있는 것을 알 수 있으며, 도 3을 통해 HGM 표면에 실란화합물이 덮여 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0069] [실시에 1 내지 3]

[0070] 클로로부틸고무(CIIR)(엑손, 1066)와 에폭시화 천연고무(ENR)(San-Thap International Co., ENR50), RAE(Residual Aromatic Extracts)((주)셀), 판상 산화아연(sheet ZnO)(평균입경 5 μm , 평균두께 35nm), 스테아릭산, N-사이클로헥실-벤조티아질설펜아미드(CBS), 칼슘 카보네이트(CaCO₃), 카본블랙(CB)(CoraxN660) 및 제조예 1을 통해 제조된 HGM-NH₂를 하기 표 1에 기재된 조성비로 준비하여 120℃에서 인터널믹스로 15분 동안 혼합하고, 50℃로 온도를 내려 톨밀로 가류제로 황을 추가하여 10분 동안 혼합하였다.

[0071] 혼합이 끝난 조성물은 핫프레스를 사용하여 160℃에서 25분간 동적가교하여 고무 조성물을 제조하였다. 제조된 고무 조성물을 이용하여 시편을 제조하였고 물성을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[0072] [비교예 1]

[0073] 하기 표 1과 같이 HGM-NH₂를 20 중량부를 투입한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 제조된 고무 조성물을 이용하여 시편을 제조하고 물성을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[0074] [비교예 2]

[0075] 충전제로 HGM-NH₂를 넣지 않고 카본블랙만을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 제조된 고무 조성물을 이용하여 시편을 제조하였고 물성을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[0076] [표 1]

성분	실시에 1 (중량부)	실시에 2 (중량부)	실시에 3 (중량부)	비교예 1 (중량부)	비교예 2 (중량부)
CIIR/ENR	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10
카본블랙 (N660)	45	45	45	35	55
중공유리 구체	5	10	15	20	0
연화제 (RAE)	5	5	5	5	5
산화아연 (sheet ZnO)	5	5	5	5	5
스테아린 산	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
가류제	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
가류촉진 제(CBS)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
탄산칼슘	10	10	10	10	10

[0077]

[0078] [표 2]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
인장강도(MPa)	7.0	6.8	5.1	3.9	7.2
파단신도(%)	557	601	682	745	441
Modulus at 100%	0.77	0.72	0.68	0.65	0.89
Modulus at 200%	1.85	1.64	1.42	1.1	2.28
Modulus at 300%	3.7	3	2.3	1.5	4.5
밀도(g/cm ³)	1.17	1.14	1.11	1.09	1.2

[0079]

[0080]

상기 표 2와 같이 카본블랙을 45 중량부, 중공유리구체를 10 중량부 함유한 실시예 2는 중공유리구체를 포함하지 않은 비교예 2에 비해 인장강도는 약간 감소하였으나, 파단신도는 증가하여 전체적인 기계적 물성은 양호한 것으로 나타났다. 또한 밀도에서 비교예 2에 비해 밀도가 낮은 것을 알 수 있다.

[0081]

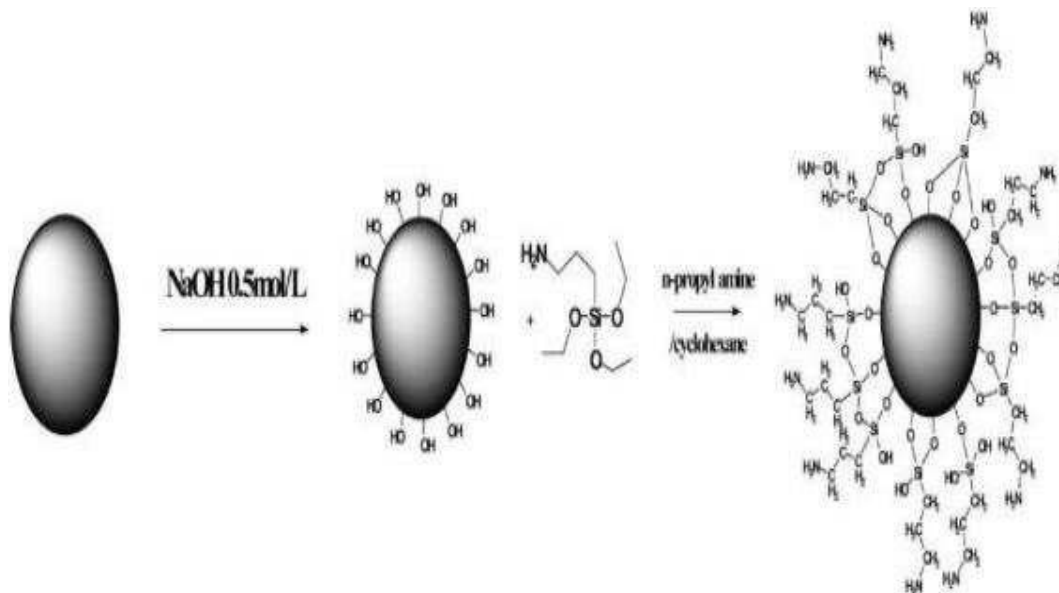
또한 비교예 1의 경우 실시예 2에 비해 파단신도가 증가하였고, 밀도 또한 감소하였으나, 인장강도가 실시예 2에 비해 약 60% 밖에 되지 않아 중공유리구체의 투입량이 많아질수록 인장강도가 급격히 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

[0082]

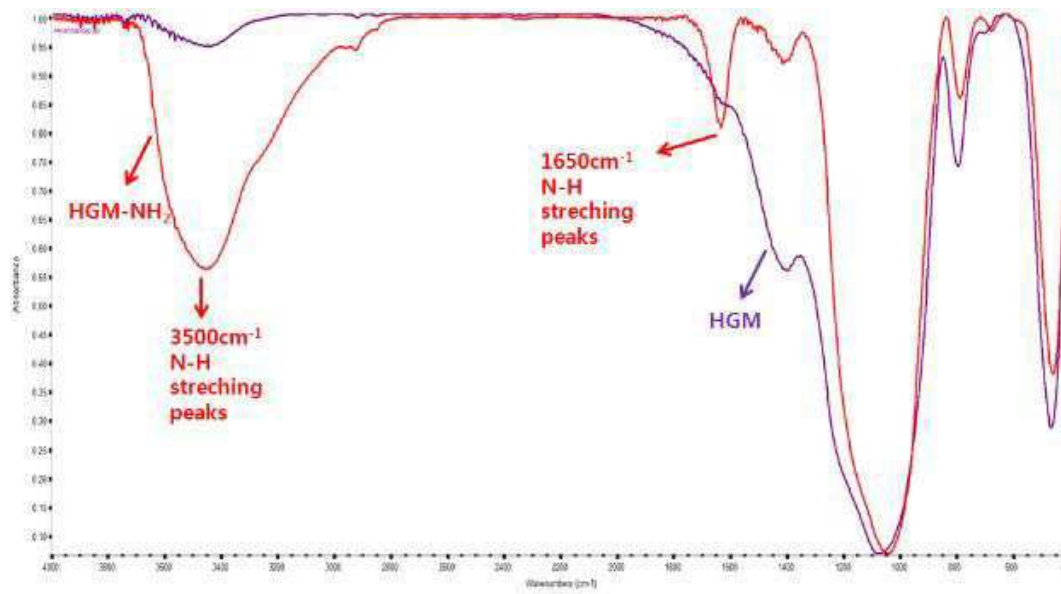
또한 유리중공구체의 분산결과를 도시한 도 4와 같이 실시예 1의 경우(도 4의 B) 실시예 2의 경우(도 4의 C)보다 뭉치지 않고 더 원활하게 분산되어 있음을 확인할 수 있었다.

도면

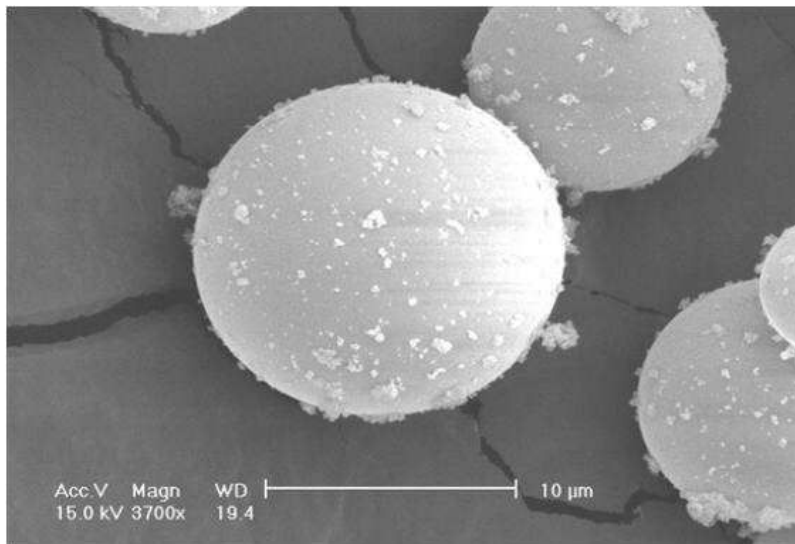
도면1



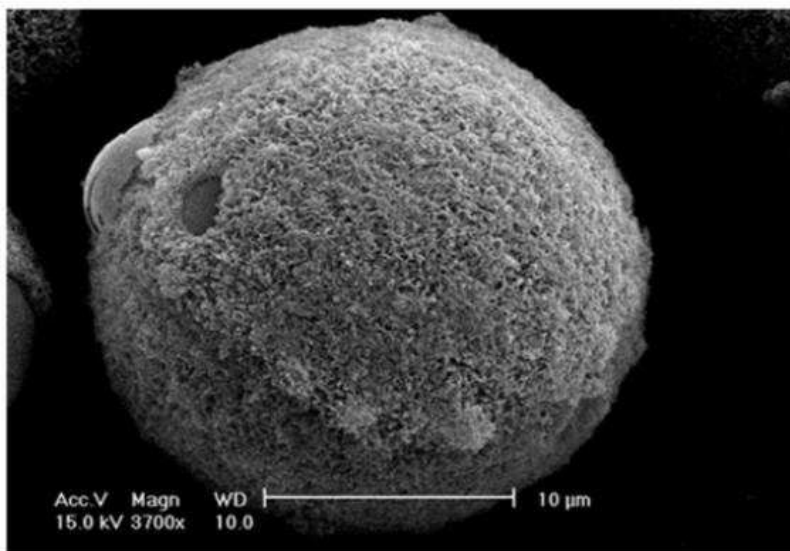
도면2



도면3

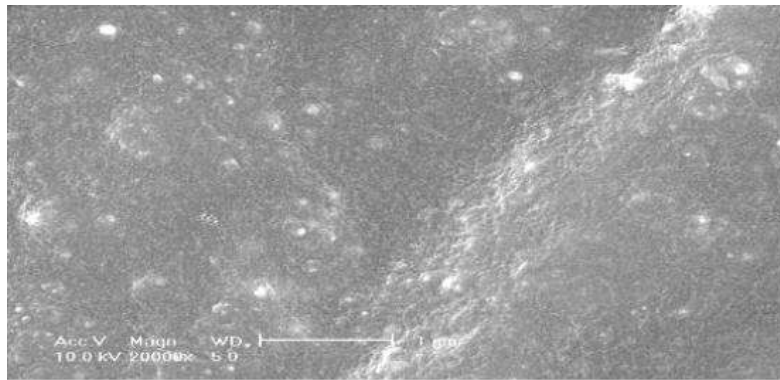


(A)

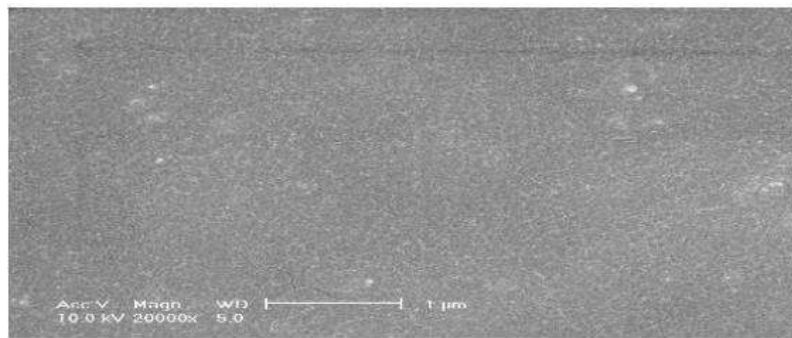


(B)

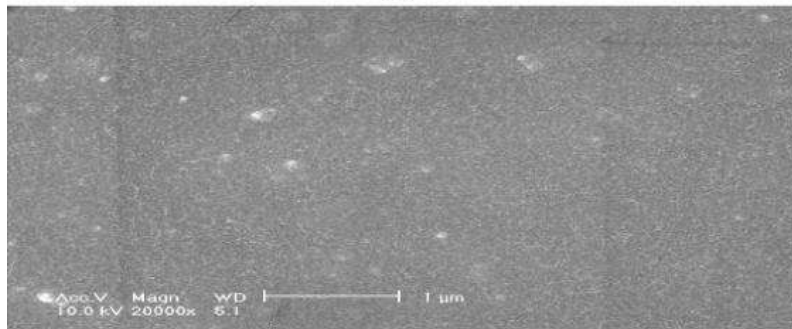
도면4



(A)



(B)



(C)