



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월07일  
(11) 등록번호 10-1090091  
(24) 등록일자 2011년11월30일

(51) Int. Cl.

C08K 3/06 (2006.01) B32B 15/06 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01) C08L 9/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7030511

(22) 출원일자(국제출원일자) 2007년04월24일

심사청구일자 2009년02월19일

(85) 번역문제출일자 2008년12월15일

(65) 공개번호 10-2009-0029717

(43) 공개일자 2009년03월23일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/058797

(87) 국제공개번호 WO 2007/145026

국제공개일자 2007년12월21일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-166795 2006년06월16일 일본(JP)

JP-P-2006-329057 2006년12월06일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP06184363 A\*

JP11034218 A\*

JP2004098554 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

에누오케 가부시키키가이샤

일본국 도쿄도 미나토쿠 시바다이몬 1쵸메 12반 15고

(72) 발명자

히가시라, 도시히로

일본 2510042 가나가와켄 후지사와시 츠지도신마치 4쵸메 3-1 에누오케 가부시키키가이샤 내

요코타, 아츠시

일본 2510042 가나가와켄 후지사와시 츠지도신마치 4쵸메 3-1 에누오케 가부시키키가이샤 내

마츠모토, 나오키

일본 2510042 가나가와켄 후지사와시 츠지도신마치 4쵸메 3-1 에누오케 가부시키키가이샤 내

(74) 대리인

송봉식, 정삼영

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 김수미

(54) 고무 금속 적층체

(57) 요약

(A)니트릴 고무 100중량부에 대해서, (B)황 0.1~5중량부 및 (C)테트라벤질티우람디설피드, 테트라키스(2-에틸헥실)티우람디설피드, 테트라벤질티오카르바산아연 및 1,6-비스(N,N-디벤질티오카르바모디티오)헥산의 적어도 일종으로 이루어지는 황 공여성 화합물 0.5~10중량부를 함유하여 이루어지는 NBR 조성물, 바람직하게는 또한 (D)실리카 3~100중량부 및 (E)평균 입경 0.1~10 μm의 산화알루미늄 60~200중량부가 첨가된 NBR 조성물을 고무층 형성 성분으로서 사용하여, 금속판에 고무층을 형성시킨 고무 금속 적층체. 이 고무 금속 적층체는, 가황 물성이나 가황 속도를 저하시키지 않고, TRGS552, PRTR 등의 대상 물질로 되어 있는 니트로소아민을 발생시키지 않고 고무층을 금속판 상에 형성시켜, 쉘재로서 유효하게 사용할 수 있다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(A) 니트릴 고무 100중량부에 대해서, (B) 황 0.1~5중량부, (C) 테트라벤질티우람디설피드, 테트라벤질디티오카르바미노아연 및 1,6-비스(N,N-디벤질티오카르바모디티오)헥산의 적어도 일종으로 이루어지는 황 공여성 화합물 0.5~10중량부, (D) 실리카 3~100중량부 및 (E) 평균 입경 0.1~10  $\mu\text{m}$ 의 산화알루미늄 60~200중량부를 함유하여 이루어지는 NBR 조성물을 고무층 형성 성분으로서 사용하여, 금속판에 고무층을 형성시킨 것을 특징으로 하는 고무 금속 적층체.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

제1항에 있어서, TRGS552의 규제 대상이 되는 니트로소아민을 발생시키지 않는, (C)성분 이외의 가황 촉진제 10중량부 이하를 (C)성분과 함께 병용한 NBR 조성물이 사용된 것을 특징으로 하는 고무 금속 적층체.

### 청구항 4

삭제

### 청구항 5

제1항에 있어서, 쉘제로서 사용되는 것을 특징으로 하는 고무 금속 적층체.

### 청구항 6

삭제

### 청구항 7

제3항에 있어서, 쉘제로서 사용되는 것을 특징으로 하는 고무 금속 적층체.

### 청구항 8

삭제

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 고무 금속 적층체에 관한 것이다. 또한 자세하게는 쉘재 등으로서 유효하게 사용되는 니트릴 고무 금속 적층체에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 니트릴 고무 금속 적층체로서는, 예를 들어 특허문헌 1에 나타난 바와 같은 금속판 상에 접착제를 통하여 니트릴 고무의 가황물층을 적층한 것 등이 사용되고 있다.

[0003] [특허문헌 1] : 일본 특허 공개 2000-6308호 공보

[0004] 이러한 니트릴 고무층을 형성하는 NBR 조성물 중에는, 가황 촉진제로서 테트라메틸티우람디설피드(오우치신코카가쿠 제품 녹셀러 TT)가 사용되고 있는데, 이것을 사용한 경우에 발생하는 N-니트로소디메틸아민을 비롯하여, N-니트로소디에틸아민, N-니트로소디부틸아민, N-니트로소피페리딘, N-니트로소모르폴린, N-니트로소메틸페닐아민, N-니트로소에틸페닐아민은, 위험 물질에 대해서 기술적인 규칙을 정한 독일의 법률 Technische Regeln für Gefahrstoffe의 조항 번호 552(TRGS552)에서 규제 대상으로 되어 있는 N-니트로소아민이며, 또 화학 물질 배출 이동량 신고 제도(Pollutant Release and Transfer Register:PRTR)의 대상 물질로 되어 있어, 현재는 자주삭감

되고 있다.

[0005] 따라서 TRGS552, PRTR 등의 대상 물질을 발생시키는 2-(N,N-디에틸티오키아모일티오)벤조티아졸, 2-(4'-모르폴리노디티오)벤조티아졸, N-옥시디에틸렌-2-벤조티아졸릴술펜아미드, 테트라메틸티우람디술피드, 테트라에틸티우람디술피드, 테트라부틸티우람디술피드, 테트라메틸티우람도노술피드, 디펜타메틸렌티우람테트라술피드, 펜타메틸렌디티오키아모일티오키아모일티오, 디메틸디티오키아모일티오, 디에틸디티오키아모일티오, 디부틸디티오키아모일티오, N-에틸-N-페닐디티오키아모일티오, N-펜타메틸렌디티오키아모일티오, 디부틸디티오키아모일티오나트륨, 디메틸디티오키아모일티오, 디메틸디티오키아모일티오제2철, 디에틸디티오키아모일티오, 트리메틸티오요소 등을 가황 촉진제로서 사용하지 않고, 게다가 원하는 물성을 가지는 고무를 제공 가능한 NBR 조성물이 요망된다.

### 발명의 상세한 설명

[0006] (발명이 해결하고자 하는 과제)

[0007] 본 발명의 목적은 가황 물성이나 가황 속도를 저하시키지 않고, TRGS552, PRTR 등의 대상 물질로 되어 있는 니트로소아민을 발생시키지 않고 고무층을 금속판 상에 형성시켜, 씰재로서 유효하게 사용할 수 있는 니트릴 고무 금속 적층체를 제공하는 것에 있다.

[0008] (과제를 해결하기 위한 수단)

[0009] 이러한 본 발명의 목적은 (A)니트릴 고무100중량부에 대해서, (B)황 0.1~5중량부 및 (C)테트라벤질티우람디술피드, 테트라키스(2-에틸헥실)티우람디술피드, 테트라벤질디티오키아모일티오 및 1,6-비스(N,N-디벤질티오키아모일티오)헥산의 적어도 일종으로 이루어지는 황 공여성 화합물 0.5~10중량부를 함유하여 이루어지는 NBR 조성물, 바람직하게는 또한 (D)실리카 3~100중량부 및 (E)평균 입경 0.1~10  $\mu\text{m}$ 의 산화알루미늄 60~200중량부가 첨가된 NBR 조성물을 고무층 형성 성분으로서 사용하여, 금속판에 고무층을 형성시킨 고무 금속 적층체에 의해 달성된다.

[0010] (발명의 효과)

[0011] 본 발명의 고무 금속 적층체는, 금속판 상에 적층시키는 고무층을 형성시킬 때에 가황 물성이나 가황 속도를 저하시키지 않고, TRGS552, PRTR 등의 대상 물질로 되어 있는 각종 니트로소아민을 발생시키지 않는다는 효과를 나타낸다.

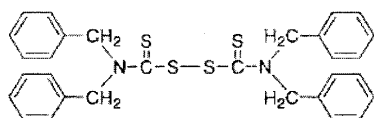
[0012] (발명을 실시하기 위한 최선의 형태)

[0013] (A)성분의 니트릴 고무(NBR)로서는, 결합 아크릴로니트릴 함량이 18~48%, 바람직하게는 31~42%이고, 무니 점도  $ML_{1+4}(100^\circ\text{C})$ 가 30~85, 바람직하게는 40~70의 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합 고무가 사용되고, 실제로는 시판품을 그대로 사용할 수 있다. 결합 아크릴로니트릴량이 이것보다 적으면 고무층의 적층시에 사용되는 접착제와의 접착성이 부족해지고, 한편 결합 아크릴로니트릴량이 이것보다 많은 경우에는 내한성을 해치게 된다. 또 무니 점도가 이것보다 작으면 내마찰·마모 특성이 부족해지고, 한편 무니 점도가 이것보다 크면 혼련 가공성을 해치게 된다.

[0014] NBR의 가황은 황 가황에 의해 행해지는데, 과산화물 가황 등 임의의 가황계를 조합하여 사용할 수 있다. (B)성분인 황의 배합은 NBR 100중량부당 0.1~5중량부, 바람직하게는 1.5~3중량부의 비율로 사용된다. 황이 이것보다 적은 비율로 사용되면 가교 밀도가 낮아지고, 내마모성이 악화하며, 압축시의 고무가 비어져나오는 것이 문제가 되고, 한편 이것보다 많은 비율로 사용되면 고무 경도가 높아지고, 씰성이 악화하게 된다.

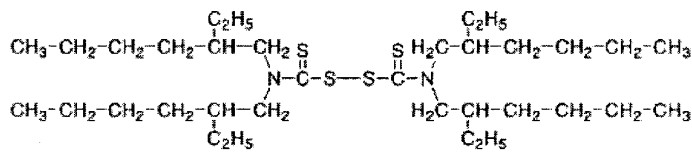
[0015] (C)성분의 가황 촉진제로서의 황 공여성 화합물로서는,

[0016] 테트라벤질티우람디술피드



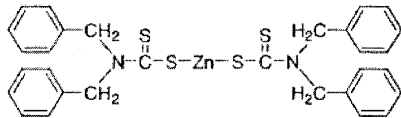
[0017]

[0018] 테트라키스(2-에틸헥실)티우람디설피드



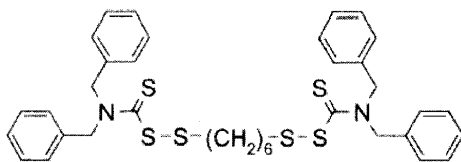
[0019]

[0020] 테트라벤질디티오카르바미산아연



[0021]

[0022] 1,6-비스(N,N-디벤질티오카르바모디티오)헥산



[0023]

[0024] 의 적어도 일종이 NBR 100중량부에 대해서 0.5~10중량부, 바람직하게는 1~5중량부의 비율로 사용된다. 가황 촉진제는 사용되는 양이 많을수록 가황 속도가 빨라져 단시간에서의 가황을 가능하게 하지만, 원단의 보관 안정성이 악화하기 때문에 고무폴의 겔화가 빨라진다.

[0025] 이들 4종의 가황 촉진제 이외에, TRGS552의 규제 대상이 되는 니트로소아민을 발생시키지 않는 가황 촉진제로서, 예를 들어 N-시클로헥실-2-벤조티아졸릴술펜아미드, N-제3부틸-2-벤조티아졸릴술펜아미드, N,N'-디시클로헥실-2-벤조티아졸릴술펜아미드, 헥사메틸렌테트라민, n-부틸알데히드아닐린, N,N'-디페닐티오요소, N,N'-디에틸티오요소, 1,3-디-o-톨릴구아니딘, 1,3-디페닐구아니딘, 디카테콜보레이트의 디-o-톨릴구아니딘염, 1-o-톨릴비구아니드, 부틸크산틴산아연, 이소프로필크산틴산아연, 디-2-벤조티아졸릴디설피드, 2-메르캅토벤조티아졸 또는 그 아연염 등, 바람직하게는 술펜아미드계 가황 촉진제를, 필수 성분으로서 상기 서술한 (C)성분 가황 촉진제와 병용하여 사용할 수 있다.

[0026] 이들 가황 촉진제를 병용함으로써, 가황 속도 및 가교 밀도의 향상을 도모할 수 있다. 또 술펜아미드계의 가황 촉진제를 병용함으로써, 가황 속도가 지나치게 빨라서 고무 원단의 스코치가 발생하는 경우에는, 또한 디-2-벤조티아졸릴디설피드나 2-메르캅토벤조티아졸을 첨가함으로써, 가교 밀도를 낮추지 않고 가황 속도를 늦출 수 있고, 최적의 가황 속도로 조정할 수도 있다. 단 (C)성분 이외의 가황 촉진제만을 사용하면, 가황 속도가 느리고, 가교 밀도가 높아지지 않기 때문에, 고무 가황물은 내마모성이 떨어지고, 얻어지는 고무 가황물 고무층으로 하는 고무 금속 적층체는, 가압시에 고무의 파괴, 흐름이 생겨버리므로, 이들을 단독으로 사용하는 것은 바람직하지 않다. 상기 (C)성분과 병용되는 이들 가황 촉진제는 NBR 100중량부당 10중량부 이하, 바람직하게는 1~7중량부의 비율로 사용된다.

[0027] 이와 같이 NBR에 대해서는 가황제로서의 (B)성분 및 가황 촉진제로서의 (C)성분이 필수 성분으로서 첨가되지만, 이 밖에 실리카, 산화알루미늄, 활성탄산칼슘 등의 보강제, 탈크, 클레이, 그래파이트, 규산칼슘 등의 충전제, 스테아르산, 팔미트산, 파라핀 왁스 등의 가공조제, 산화아연, 산화마그네슘, 하이드로탈사이트 등의 수산화물, 노화방지제, 디옥틸세바케이트 등의 가소제 등, 고무 공업에서 일반적으로 사용되고 있는 각종 배합제가 적당히 첨가되어 사용된다.

[0028] 이 중, 내마모성, 접착제층과의 접착성 등의 향상을 목적으로 하여, 바람직하게는 실리카 및 산화알루미늄이 첨가된다.

[0029] 여기서 내마모성의 니트릴 고무(NBR) 조성물로서는, 예를 들어 특허문헌 2에, 아크릴로니트릴 함량이 20~35중량%의 NBR 100중량부에 대해서, 카본블랙 30~100중량부 및 이 카본블랙에 대해서 5~150중량%의 산화크롬을 함유시킨 왕복동 절용의 내마모성 NBR 조성물이 기재되어 있다.

- [0030] [특허문헌 2] : 일본 특허 공고 평 6-74352호 공보
- [0031] 그런데 금속판 상에 니트릴 고무를 적층한 니트릴 고무 금속 적층체에서는, 고온, 고면압 하에서 사용하는 경우, 고무에 흐름이나 박리가 발생하면 씰성이 저하되는 경우가 있다. 예를 들어 엔진 개스킷부와 같이 온도 변화가 커지는 부분에서는, 그 온도 변화에 기인하여 엔진과 개스킷의 접합면 사이의 프레팅을 생기게 하고, 이 프레팅에 의해 개스킷에는 큰 전단 응력이 생겨 고무층과 금속판의 마찰에 의해 고무층에 박리나 마모가 발생하고, 그 결과로서 금속판으로부터 고무층이 벗겨져 버린다는 문제가 있다. 상기 특허문헌 2에서 제안되어 있는 NBR 조성물로부터 얻어지는 성형품에 대해서도, 이러한 마찰이 큰 점에서, 씰 슬라이딩 이동 부위 고무 부분의 마모가 크다는 문제가 보여진다.
- [0032] 이와 같이 고무의 내마찰·마모성의 향상을 목적으로 하여, 일반적으로는 카본블랙이 첨가되지만, 상기 용도에 서는, 카본블랙만의 첨가로는 고무의 마모나 벗겨짐을 충분히 방지하는 것은 곤란하다.
- [0033] 또 고무 표면에 폴리테트라플루오로에틸렌이나 폴리에틸렌 수지 등의 수지 코팅제를 도포하여, 마찰 계수를 저하시켜, 고무의 마모를 저감하는 방법도 행해지고 있다. 그런데 코팅제의 박리 또는 마모에 의해, 고무가 순간 적으로 마모되어 버린다는 문제가 보여져, 그 때문에 고무와 접착제의 접착성을 높임과 아울러, 고무 그 자체의 내마찰·마모 특성을 향상시키는 것도 요망되고 있다.
- [0034] 이상의 관점에서, TRGS552, PRTR 등의 대상 물질로 되어 있는 각종 니트로소아민을 발생시키지 않고, 또한 접착 제층과의 고접착성 및 내마찰·마모 특성을 향상시키는 고무 금속 적층체에 사용되는 NBR 조성물로서는, 상기 필수 성분에 더해서 니트릴 고무 100중량부에 대해서, 실리카 3~100중량부 및 평균 입경  $0.1\sim10\mu\text{m}$ 의 산화알루 미늄 60~200중량부가 첨가된 것이 사용되는 것이 바람직하다.
- [0035] (D)성분의 실리카(보강성 실리카)로서는, 할로젠화규소 또는 유기 규소 화합물의 열분해법이나 규사를 가열 환 원하고, 기화한 SiO를 공기 산화하는 방법 등으로 제조되는 건식법 실리카, 규산나트륨의 열분해법 등으로 제조 되는 습식법 실리카등으로서, 비정질 실리카를 사용할 수 있고, 시판품, 예를 들어 니혼실리카코교 제품 Nipsil LP 등이 그대로 사용된다. 또 그 비표면적이 약  $20\sim200\text{m}^2/\text{g}$ , 바람직하게는 약  $30\sim100\text{m}^2/\text{g}$  정도의 것이 일반적으 로 사용된다. 실리카는 그 가격, 취급성 및 내마모성이 좋은 점에서, 일반적으로 사용되고 있는 카본블랙과 비 교하여 내마모성에서는 떨어지지만, 접착제와의 접착성을 향상시키는 것을 가능하게 한다.
- [0036] 이들 실리카는 NBR 100중량부당 약 3~100중량부, 바람직하게는 약 10~80중량부의 비율로 사용된다. 이것보다 적은 배합 비율에서는 목적으로 하는 접착성이 얻어지지 않아 마찰·마모시에 고무의 박리가 발생하게 된다. 한편 이것보다 많은 비율로 사용되면 고무 경도가 매우 높아지고 또 고무 탄성도 잃게 된다.
- [0037] 또 (E)성분의 산화알루미늄으로서, 평균 입경(레이저 회절법에 의해 측정)이  $0.1\sim10\mu\text{m}$ , 바람직하게는  $0.5\sim5\mu\text{m}$ 인 것이 사용된다. 평균 입경이 이것보다 큰 경우에는 산화알루미늄 입자에 의해 고무층 부분이 마모되어, 내마모성이 저하되게 된다. 산화알루미늄은 NBR 100중량부당 약 60~200중량부, 바람직하게는 약 80~150중량부 의 비율로 사용된다. 산화알루미늄의 사용 비율이 이것보다 적으면 본 발명이 목적으로 하는 내마모성, 내압축 성의 개선 효과가 얻어지지 않고, 한편 이것보다 많은 비율로 사용되면 혼련 가공성, 상태 물성이 악화하게 된 다. 단 규정된 범위 내에서는 산화알루미늄량이 많을수록 내마모성은 개선된다.
- [0038] 산화알루미늄은 고무에 일반적으로 사용되는 무기물인 석영(모스 경도 7), 규산Ca 또는 Al(모스 경도 2)보다 모 스 경도가 9로 높고, 고무에 첨가했을 경우에는 고면압 하에서의 압축(내압축성)에 강해지므로, 산화알루미늄을 배합한 NBR 가황물은 고온, 고면압 하에서 압축했을 때, 고무의 흐름이나 박리를 방지할 수 있다.
- [0039] 이와 같이 실리카 및 평균 입경  $0.1\sim10\mu\text{m}$ 의 산화알루미늄을 배합함으로써, 니트릴 고무에 카본블랙만을 배합한 경우와 동일한 정도의 기계적 강도(상태 물성) 등을 나타내고, 이러한 성질을 거의 해치지 않고, 한편 내마모성 을 향상시켜, 카본블랙만을 첨가한 경우에 보여지는 열 등에 의한 열화 후의 고무 균열이나 접착제와의 접착성 의 저하에 의한 박리를 유효하게 저감시킨다는 우수한 효과를 나타낸다.
- [0040] 이것은 충전제로서 저마찰화와 접착제와의 접착성 향상을 가능하게 하는 실리카를 선택하고, 내마모성의 점에서 는 일반적으로 사용되고 있는 카본블랙보다 떨어지는 실리카에 산화알루미늄을 첨가함으로써, 접착성을 저하시 키지 않고 내마모성을 향상시키는 것을 가능하게 하고 있다. 이러한 NBR 조성물로부터 얻어지는 가황물은 금속 판의 편면 또는 양면에 접착제층 및 고무층을 순차 적층시킨 고무 금속 적층체의 고무층으로서 사용되어, 고무 층과 접착제층과의 접착성 및 고무층 자신의 내마모성이라는 양 특성의 양립을 가능하게 할 수 있다.
- [0041] 상기 NBR 조성물은 혼련을 행하지 않고, 또는 일부의 원료만을 인터믹스, 니더, 반바리 믹서 등의 혼련기 또는



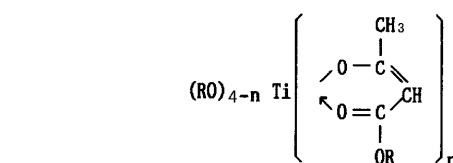
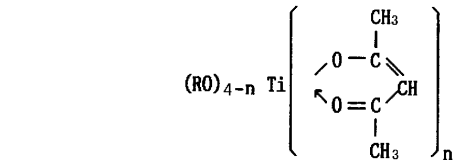
오픈폴 등을 사용하여 혼련한 후, NBR 조성물을 비점 250℃ 이하의 용제, 예를 들어 케톤류, 방향족 탄화수소류 또는 이들의 혼합 용제 등에 용해 또는 분산시킴으로써, 니트릴 고무 코팅제로서 조제된다. 이러한 니트릴 고무 코팅제는 금속판의 편면 또는 양면에 접착제층 및 고무층을 순차 적층시켜 이루어지는 고무 금속 적층체의 고무층 형성에 사용된다.

[0042] 금속판으로서는, 스테인레스강판, 연강판, 아연도금강판, SPCC강판, 구리판, 마그네슘판, 알루미늄판, 알루미늄 다이캐스트판 등이 사용된다. 이들은 일반적으로 탈지한 상태에서 사용되고, 필요에 따라서 금속 표면을 쇼트 블라스트, 스카치 브라이드, 헤어라인, 덜(du11) 마무리 등으로 조면화한다. 또 그 판두께는 설계 용도의 경우에 있어서는, 일반적으로 약 0.1~1mm 정도의 것이 사용된다.

[0043] 이들의 금속판 상에는, 바람직하게는 프라이머층이 형성된다. 프라이머층은 고무 금속 적층체의 고무 접착에 관련된 내열성 및 내수성의 큰 폭의 향상을 기대할 수 있는 것이며, 특히 고무 금속 적층체를 셀제로서 사용하는 경우에는 그것을 형성시키는 것이 바람직하다.

[0044] 프라이머층으로서는, 인산아연 피막, 인산철 피막, 도포형 크로메이트 피막, 바나듐, 지르코늄, 티타늄, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 아연, 세륨 등의 금속의 화합물, 특히 이들 금속의 산화물 등의 무기계 피막, 실란, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리우레탄 등의 유기계 피막 등, 일반적으로 시판되고 있는 약액 또는 공지 기술을 그대로 사용할 수 있지만, 바람직하게는 적어도 1개 이상의 킬레이트환과 알콕시기를 가지는 유기 금속 화합물을 포함하는 프라이머층이나, 또한 이것에 금속 산화물 또는 실리카를 첨가한 프라이머층, 더욱 바람직하게는 이들 프라이머층 형성 성분과 아미노기 함유 알콕시실란과 비닐기 함유 알콕시실란의 가수분해 축합 생성물을 더한 프라이머층이 사용된다. 이 가수분해 축합 생성물은 단독으로도 사용된다.

[0045] 유기 금속 화합물로서는, 에틸아세토아세테이트알루미늄디이소프로필레이트, 알루미늄트리스(에틸아세토아세테이트), 알루미늄-모노-아세틸아세토네이트-비스(에틸아세토아세테이트), 알루미늄트리스(아세틸아세테이트) 등의 유기 알루미늄 화합물, 이소프로폭시티탄비스(에틸아세토아세테이트), 1,3-프로판디옥시티탄비스(에틸아세토아세테이트), 디이소프로폭시티탄비스(아세틸아세토네이트), 티탄테트라(아세틸아세토네이트) 등의 유기 티탄 화합물, 디n-부톡시지르코늄비스(아세틸아세토네이트), 디n-부톡시지르코늄비스(에틸아세토아세테이트) 등의 유기 지르코늄 화합물 등을 들 수 있고, 바람직하게는 일반식



[0048] R:CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 등의 저급 알킬기

[0049] n:1~4의 정수

[0050] 에서 나타나는 킬레이트환 및 알콕시기로 구성되는 유기 티탄 화합물이 사용된다.

[0051] 프라이머층 중에 실리카와 마찬가지로 첨가되는 금속 산화물로서는, 알루미늄, 산화티탄, 산화망간, 산화아연, 산화마그네슘, 산화지르코늄 등이 사용된다. 금속 산화물은 상기 유기 금속 화합물에 대해서, 중량비로 0.9 이하, 바람직하게는 0.45 이하의 비율로 사용된다. 금속 산화물량이 이것보다 많이 사용되면 프라이머 성분 중의 금속 산화물의 혼합이 어려워져서 바람직하지 않다.

[0052] 가수분해 축합 생성물을 형성시키는 아미노기 함유 알콕시실란으로서는, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란 등이 사용된다. 비닐기 함유 알콕시실란으로서는, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(β-메톡시에톡시)실란 등이 사용된다. 이들 알콕시실란은, 아미노기 함유 알콕시실란과 물을 혼합하고, 산성촉으로 pH를 조제한 후, 40~60℃로

유지하고, 교반하면서 비닐기 함유 알콕시실란을 첨가함으로써, 가수분해 반응을 행함과 동시에, 중축합 반응에 의해 가수분해 축합물을 생성한다. 여기서 비닐기 함유 알콕시실란은 아미노기 함유 알콕시실란 100중량부에 대해서, 25~400중량부, 바람직하게는 50~150중량부로 혼합된다. 얻어진 가수분해 축합물은 상기 유기 금속 화합물에 대해서, 중량비로 3 이하, 바람직하게는 1.5 이하의 비율로 사용된다. 가수분해 축합물량이 이것보다 많은 경우에는 접착제와 서로 성질이 맞지 않게 되어, 접착성의 저하를 초래하게 된다.

[0053] 이상의 각 성분으로 이루어지는 프라이머는, 그 고형분 농도가 약 0.2~5중량%가 되도록 유기 용제, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 등의 알코올류, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류 등의 용액으로서 조제된다. 이러한 유기 용제 용액은 액안정성이 유지되는 한, 거기에 20중량% 이하의 물을 혼합시킬 수 있다.

[0054] 얻어진 프라이머 용액은 금속판 상에 스프레이, 침지, 슝, 롤코터 등을 사용하여 약  $50\sim 200\text{mg/m}^2$ 량의 단위면적당 중량으로 도포되고, 실온 또는 온풍으로 건조시킨 후, 약  $100\sim 250^\circ\text{C}$ , 약 0.5~20분간 베이킹 처리되어, 프라이머층이 형성된다.

[0055] 또 접착제로서는, 실란, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리우레탄 등 각종 수지 피막으로서 일반적으로 시판되고 있는 접착제를 그대로 사용할 수 있지만, 바람직하게는 노블락형 페놀 수지 및 레졸형 페놀 수지의 2종류의 페놀 수지와 미가황 NBR로 이루어지는 접착제를 사용할 수 있다.

[0056] 노블락형 페놀 수지로서는, 페놀, p-크레졸, m-크레졸, p-제3부틸페놀 등 페놀 수산기에 대해서 o-위치 및/또는 p-위치에 2개 또는 3개의 치환 가능한 핵 수소 원자를 가지는 페놀류 또는 그들의 혼합물과 포름알데히드를, 옥살산, 염산, 말레산 등의 산촉매의 존재하에서 축합 반응시킴으로써 얻어지는 용점  $80\sim 150^\circ\text{C}$ 의 수지, 바람직하게는 m-크레졸과 포름알데히드로부터 제조된 용점  $120^\circ\text{C}$  이상의 것이 사용된다.

[0057] 레졸형 페놀 수지로서는, 페놀, p-크레졸, m-크레졸, p-제3부틸페놀 등 페놀 수산기에 대해서 o-위치 및/또는 p-위치에 2개 또는 3개의 치환 가능한 핵 수소 원자를 가지는 페놀류 또는 그들의 혼합물과 포름알데히드를, 암모니아, 알칼리 금속 수산화물, 수산화마그네슘 등의 알칼리 촉매의 존재하에서 축합 반응시킴으로써 얻어지는 것이 사용된다.

[0058] 미가황의 NBR로서는, 시판품인 극고니트릴 함량(니트릴 함량 43% 이상), 고니트릴 함량(동 36~42%), 중고니트릴 함량(동 31~35%), 중니트릴 함량(동 25~30%) 및 저니트릴 함량(동 24% 이하)의 각종 NBR을 그대로 사용할 수 있지만, 바람직하게는 고무층 형성에 사용된 것과 동일한 것이 사용된다.

[0059] 이들의 각 성분을 함유하는 접착제는, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류 등의 유기 용제 단독 또는 이들의 혼합 용제에 용해되어, 용액형상로서 사용된다.

[0060] 바람직한 접착제를 형성하는 이상의 각 성분은, 노블락형 페놀 수지 100중량부에 대해서, 레졸형 페놀 수지 10~1000중량부, 바람직하게는 60~400중량부 및 미가황 NBR 30~3000중량부, 바람직하게는 60~900중량부의 비율로 각각 사용된다. 이들의 각 성분은 성분 함계량 농도가 약 3~10중량%가 되도록 유기 용제를 가하고, 혼합, 교반함으로써 가황성 접착제로서 조제된다. 레졸형 페놀 수지가 이것보다 많이 사용되면 고니트릴 고무 재료의 접착성이 저하되고, 한편 이것보다 적은 경우에는 금속면과의 접착성 저하가 일어나게 되어 바람직하지 않다. 또 미가황 NBR이 이것보다 많이 사용되면 금속면과의 접착성이 저하되는 것 외에, 점도 상승이 커서 도포 작업에 지장을 초래하게 된다. 한편 이것보다 적은 경우에는 접착 대상인 니트릴 고무와의 상용성이 저하되어 접착 불량량이 된다. 이들의 각 성분을 사용한 접착제의 조제는 각 성분의 소정량을 각각 유기 용제 중에 용해하고, 혼합, 교반함으로써 행해진다.

[0061] 금속판 상에 대한 접착제층의 형성은, 바람직하게는 프라이머층을 형성시킨 금속판 상에, 상기 접착제 용액을 도포하고, 실온하에서 풍건시킨 후, 약  $100\sim 250^\circ\text{C}$ 에서 약 5~30분간정도 건조시킴으로써 행해진다.

[0062] 접착제층으로서, 일층의 구성뿐만 아니라 다층 구성으로 할 수도 있다. 예를 들어 프라이머층 상에는 유기 금속 화합물을 포함하는 페놀계의 접착제층을 형성하고, 또한 그 위에는 상기 니트릴 고무 조성물을 포함하는 페놀계 접착제층을 마련하여 접착제를 다단 도포하고 나서, 고무층을 형성시킨 것을 들 수 있다. 이러한 구성으로 함으로써, 접착제층의 도포 공정은 증가되기는 하지만, 프라이머층 및 고무층의 접착성을 보다 강고한 것으로 하는 것이 가능해진다.

[0063] 접착제층 상에는 상기 니트릴 고무 코팅제가 약  $10\sim 200\mu\text{m}$ 정도의 두께가 되도록 도포되고, 약  $160\sim 250^\circ\text{C}$ 에서 약 0.5~30분간정도 가황이 행해진다. 얻어진 고무 금속 적층체에는 고무의 점착 방지를 목적으로 하여, 수지계, 그라파이트계 등의 코팅제를 고무층 상에 도포할 수도 있다.

## 실시예

- [0064] 그 다음에 실시예에 대해서 본 발명을 설명한다.
- [0065] (실시예 1)
- |        |                                     |        |
|--------|-------------------------------------|--------|
| [0066] | NBR(니혼제은 제품 1041;니트릴 함량 41%)        | 100중량부 |
| [0067] | 산화아연                                | 15 "   |
| [0068] | 스테아르산                               | 2 "    |
| [0069] | HAF 카본블랙                            | 45 "   |
| [0070] | FEF 카본블랙                            | 20 "   |
| [0071] | 노화방지제(오우치신코카가쿠 제품 Nocrac 3C)        | 1 "    |
| [0072] | 황                                   | 1.2 "  |
| [0073] | 디-2-벤조티아졸릴디설파이드(오우치신코카가쿠 제품 녹셀러 DM) | 2 "    |
| [0074] | N-시클로헥실-2-벤조티아졸릴설펜아미드(동사 제품 녹셀러 CZ) | 2 "    |
| [0075] | 테트라벤질티우람디설파이드(동사 제품 녹셀러 TBZTD)      | 1 "    |
- [0076] 이상의 각 배합 성분을 니더 및 오픈롤에서 혼련하고, 혼련물에 대해서 가황 속도의 측정이 행해졌다. 가황 속도는 JIS K6300-2에 준거하여, 도요세이키 제품 로터리스 레오미터를 사용하여 180℃의 가황 속도를 측정하고, 가황 곡선으로부터 최저 토크 ML 및 최고 토크 MH의 차 ME(MH-ML)를 구하여, ME의 50% 가황 시간 tc(50)을 지표로 했다.
- [0077] 또 혼련물에 대해서 180℃, 6분간의 프레스 가황을 행하여, 250×120×2mm 및 10×10×0.5mm의 테스트 피스를 제작하고, 하기 방법에 의해 경도 및 N-니트로소아민량의 측정이 행해졌다.
- [0078] 경도:JIS K6253에 준거하여, 250×120×2mm의 테스트 피스에 대해서 타입A 듀로미터로 측정
- [0079] N-니트로소아민량:10×10×0.5mm의 테스트 피스를 12일간 질소 가스를 충만시킨 밀폐용기에 보관하고, 이 동안 고무 시트로부터 방출되는 TRGS552에서 규제 대상으로 되어 있는 N-니트로소디메틸아민 가스, N-니트로소디에틸아민 가스, N-니트로소디부틸아민 가스, N-니트로소피페리딘 가스, N-니트로소모르폴린 가스, N-니트로소메틸페닐아민 가스, N-니트로소에틸페닐아민 가스를 흡착제로 흡착시키고, 그 양을 가스크로마토그래피로 측정
- [0080] [고무 금속 적층체의 제작]
- [0081] 알칼리 탈지한 두께 0.2mm의 스테인레스강판(닛신세이코 제품 SUS301)의 표면에, 티탄테트라(아세틸아세토네이트) 1.0중량부, 알콕시실란 가수분해 축합물 2.5중량부, 물 10.0중량부 및 메탄올 86.5중량부로 이루어지는 실란계 프라이머를 사용하여 프라이머층이 형성되었다. 또한 여기서 사용된 알콕시실란 가수분해 축합물은 다음과 같이 하여 제조되었다.
- [0082] 교반기, 가온 자켓 및 적하 깔때기를 구비한 플라스크에,  $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란 40중량부 및 물 20중량부를 담고, pH가 4~5가 되도록 아세트산을 가하여 조정하고, 수분간 교반했다. 또한 교반을 계속하면서, 비닐트리에톡시실란 40중량부를 적하 깔때기를 사용하여 서서히 적하했다. 적하 종료 후, 약 60℃의 온도에서 5시간 가열 환류를 행하고, 실온까지 냉각하여 알콕시실란 가수분해 축합물을 얻었다.
- [0083] 이 프라이머층 상에 메틸에틸케톤 90중량부에 미가황 NBR(니혼고세이이고무 제품 N-237;중고니트릴) 2중량부를 첨가한 후, 레졸형 페놀 수지(로드 파 이스트사 제품 캄록TS1677) 5중량부 및 염소화 폴리에틸렌(다이소 제품 SE-200Z) 3중량부를 첨가하여 조제한 점착제 조성물을 도포하여, 두께 약 2 $\mu$ m로 점착제층을 형성시킨 후, 상기 NBR 조성물을 고형분 농도 25중량%가 되도록 톨루엔:메틸에틸케톤(중량비 9:1) 혼합 용제에 용해한 것을, 20 $\mu$ m의 두께가 되도록 도포한 후, 230℃, 3분간의 가황을 행하고, 형성된 가황고무층 표면에는 그 점착 방지를 목적으로 하여 폴리부타디엔 수지 바인더를 첨가한 폴리에틸렌 수지의 톨루엔 분산액을 도포하고, 230℃, 5분간의 공기가열에 의한 가열 처리를 행하여, 두께 5 $\mu$ m의 점착 방지층을 형성시켜서, 고무 금속 적층체를 제작했다.
- [0084] 얻어진 고무 금속 적층체에 대해서, 하기 방법에 의해 압축 시험이 행해졌다.



- [0085] 압축 시험:고무 금속 적층체의 고무면에, 스테인레스강제 볼록형상체를  $120^{\circ}\text{C}$ ,  $1\text{톤}/\text{cm}^2$ , 5분간의 조건으로 압축했을 때의 고무의 상태를 육안에 의해 다음 5단계로 평가
- [0086] 5:금속의 노출이 없고, 고무 흐름도 거의 보이지 않음
- [0087] 4:금속의 노출이 없고, 고무 흐름이 작음
- [0088] 3:고무 흐름이 적지 않게 발생하고 있지만, 금속 노출에는 이르고 있지 않은 상태
- [0089] 2:고무 흐름은 크지만, 금속의 노출은 작음
- [0090] 1:고무 흐름, 금속의 노출 모두 큼
- [0091] (실시예 2)
- [0092] 실시예 1에서, N-시클로헥실-2-벤조티아졸릴술펜아미드가 사용되지 않았다.
- [0093] (실시예 3)
- [0094] 실시예 1에서, 디-2-벤조티아졸릴디설피드가 사용되지 않았다.
- [0095] 삭제
- [0096] 삭제
- [0097] (실시예 4)
- [0098] 실시예 1에서, 또한 테트라벤질티오카르바산아연(오우치신코카가쿠 제품 녹셀러 ZTC) 3중량부가 사용되었다.
- [0099] (비교예 1)
- [0100] 실시예 1에서, 가황 촉진제로서 디-2-벤조티아졸릴디설피드(녹셀러 DM) 0.5중량부 및 테트라메틸티우람모노설피드(오우치신코카가쿠 제품 녹셀러 TS) 2.2중량부가 사용되었다.
- [0101] (비교예 2)
- [0102] 실시예 1에서, 가황 촉진제로서 N-시클로헥실-2-벤조티아졸릴술펜아미드(녹셀러 CZ) 2.5중량부 및 테트라메틸티우람디설피드(오우치신코카가쿠 제품 녹셀러 TT) 2중량부가 사용되었다.
- [0103] (비교예 3)
- [0104] 실시예 1에서, 가황 촉진제로서 디-2-벤조티아졸릴디설피드(녹셀러 DM) 0.5중량부 및 테트라메틸티우람디설피드(녹셀러 TT) 2중량부가 사용되었다.
- [0105] (비교예 4)
- [0106] 실시예 1에서, 테트라벤질티우람디설피드가 사용되지 않았다.
- [0107] (비교예 5)
- [0108] 실시예 1에서, N-시클로헥실-2-벤조티아졸릴술펜아미드 및 테트라벤질티우람디설피드가 사용되지 않았다.
- [0109] 이상의 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 측정 결과는, 다음의 표 1에 나타낸다.

표 1

	tc(50)	경도	N-니트로소아민량	압축시험
	(초)		( $\mu\text{g}/\text{kg}$ 가황고무)	
실시예 1	55	85	검출되지 않음	5
" 2	60	85	검출되지 않음	5
" 3	40	83	검출되지 않음	5
" 4	52	87	검출되지 않음	5
비교예 1	25	87	2.1	5
" 2	35	84	1.8	5
" 3	40	87	1.5	5
" 4	60	80	검출되지 않음	3
" 5	90	82	검출되지 않음	3

[0110]

[0111] (실시예 6)

[0112] NBR(JSR 제품 N235S; 니트릴 함량 36%) 100중량부

[0113] 실리카(니혼실리카 제품 LP) 20 "

[0114] 산화알루미늄(니혼케이킨조쿠 제품 A32: 평균 입경  $1\mu\text{m}$ ) 80 "

[0115] 산화아연 5 "

[0116] 스테아르산 1.5 "

[0117] FEF 카본블랙 70 "

[0118] 노화방지제(오우치신코카가쿠 제품 Nocrac 224) 2 "

[0119] 황 2 "

[0120] 디-2-벤조티아졸릴디설파이드(녹셀러 DM) 2 "

[0121] N-시클로헥실-2-벤조티아졸릴설펜아미드(녹셀러 CZ) 2 "

[0122] 테트라벤질티우람디설파이드(녹셀러 TBZTD) 1 "

[0123] 이상의 각 배합 성분을 니더 및 오픈롤에서 혼련하고, 실시예 1과 마찬가지로 가황 속도의 측정이 행해졌다.

[0124] 또 혼련물에 대해서  $170^{\circ}\text{C}$ , 20분간의 프레스 가황을 행하여, 실시예 1과 마찬가지로 경도 및 N-니트로소아민량의 측정이 행해지고, 또한 직경 120mm, 두께 2mm의 원반형상 시트의 중심에 직경 6.5mm의 구멍을 마련한 테스트 피스를 제작하여, 하기 방법에 의해 테이퍼 마모 시험이 행해졌다.

[0125] 테이퍼 마모: JIS K6264에 준거하여 마모 용적을 측정

[0126] 마모 용적 0.2ml 미만을 ○, 0.2~0.5ml를 △, 0.5~0.7ml를 ×로서 평가

- [0127] 또한 실시예 1과 마찬가지로 고무 금속 적층체를 작성하고, 이것에 대해서 하기 방법에 의해 마찰·마모 시험 및 압축 시험이 행해졌다.
- [0128] 마찰·마모 시험:ASTM D1894에 대응하는 JIS K7125, P8147에 준하여, 신토카가쿠 제품 표면성 시험기를 사용하고, 상대재로서 직경 10mm의 경질 크롬 도금 강구제 마찰자를 사용하여, 이동 속도 400mm/분, 왕복동 이동폭 30mm, 온도 실온, 하중 2kg의 조건하에서의 왕복동 시험에 의해 평가를 행하고, 고무가 마모되어 접촉층이 노출 될 때까지의 횟수를 측정
- [0129] 압축 시험:고무 금속 적층체의 고무면에, 스테인레스강제 볼록형상체를 150℃, 3톤/cm<sup>2</sup>, 5분간의 조건으로 압축 했을 때의 고무의 상태를, 실시예 1과 마찬가지로 5단계로 평가
- [0130] (실시예 7)
- [0131] 실시예 6에서, 산화알루미늄량이 120중량부로, 또 FEF 카본블랙량이 40중량부로 각각 변경되어 사용되었다.
- [0132] (실시예 8)
- [0133] 실시예 6에서, 산화알루미늄량이 120중량부로, 실리카량이 60중량부로, 또 FEF 카본블랙량이 5중량부로 각각 변경되어 사용되었다.
- [0134] (실시예 9)
- [0135] 실시예 6에서, N-시클로헥실-2-벤조티아졸릴술펜아미드가 사용되지 않았다.
- [0136] (실시예 10)
- [0137] 실시예 6에서, 디-2-벤조티아졸릴디설피드가 사용되지 않았다.
- [0138] (실시예 11)
- [0139] 실시예 6에서, 테트라벤질티우람디설피드 대신에 테트라키스(2-에틸헥실)티우람디설피드(녹셀러 TOT-N) 3중량부가 사용되었다.
- [0140] (실시예 12)
- [0141] 실시예 6에서, 또한 테트라벤질디티오카르바산아연(녹셀러 ZTC) 3중량부가 사용되었다.
- [0142] (비교예 6)
- [0143] 실시예 6에서, 디-2-벤조티아졸릴디설피드 및 테트라벤질티우람디설피드 대신에 테트라메틸티우람디설피드(녹셀러 TT) 2중량부가 사용되었다.
- [0144] (비교예 7)
- [0145] 실시예 6에서, 실리카 및 산화알루미늄이 사용되지 않고, 또 FEF 카본블랙량이 120중량부로 변경되며, 또한 디-2-벤조티아졸릴디설피드 및 테트라벤질티우람디설피드 대신에 테트라메틸티우람디설피드(녹셀러 TT) 2중량부가 사용되었다.
- [0146] (비교예 8)
- [0147] 실시예 6에서, 테트라벤질티우람디설피드가 사용되지 않았다.
- [0148] (참고예 1)
- [0149] 실시예 6에서, 산화알루미늄량이 50중량부로 변경되어 사용되었다.
- [0150] (참고예 2)
- [0151] 실시예 7에서, 산화알루미늄 대신에 탄산칼슘이 동량 사용되었다.
- [0152] 이상의 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 결과는 다음의 표에 나타낸다.

표 2

tc(50) 경도 테이퍼마모 N-니트로소아민량 마찰마모시험 압축시험

		(초)			( $\mu\text{g}/1\text{kg}$ 가황고무)	(회)	
실시예 6	55	85	○	검출되지 않음	1500	5	
"	7	50	85	○	검출되지 않음	2200	5
"	8	48	90	○	검출되지 않음	2100	5
"	9	60	87	○	검출되지 않음	1700	5
"	10	40	84	○	검출되지 않음	1300	4
"	11	56	86	○	검출되지 않음	1700	5
"	12	45	89	○	검출되지 않음	2000	5
비교예 6	53	85	○	1.8	1500	5	
"	7	60	90	△	2.1	900	4
"	8	70	82	×	검출되지 않음	800	3
참고예 1	57	83	△	검출되지 않음	400	3	
"	2	65	90	×	검출되지 않음	700	2

[0153]

산업상 이용 가능성

[0154]

본 발명에 따른 고무 금속 적층체는, 엔진 헤드 가스킷 등으로서 적합하게 사용된다. 또한 고무층의 형성 재료로서 실리카 및 평균 입경  $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 의 산화알루미늄을 배합한 NBR 조성물을 사용한 경우에는, 예를 들어 쇼크 업소버용 등의 왕복동 슬라이딩 이동 절재료로서 적합하게 사용된다.