

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. 7
C08F 8/20

(11) 공개번호 특2003-0043732
(43) 공개일자 2003년06월02일

(21) 출원번호 10-2002-0073864
(22) 출원일자 2002년11월26일

(30) 우선권주장 2,364,174 2001년11월27일 캐나다(CA)

(71) 출원인 바이엘 인크.
캐나다 엔7티 7엠2 온타리오 사르니아 비달 스트리트 사우쓰 1265 피.오. 박스 3001

(72) 발명자 르상데,루이
캐나다엔7에스4에이취7온타리오주사르니아로클로몬드플레이스58

홉킨스,윌리엄
캐나다엔7에스6취2온타리오주사르니아홀든드라이브1604

(74) 대리인 주성민
김영

심사청구 : 없음

(54) 개선된 스코치 안전성을 갖는 충전된 엘라스토머성 부틸컴파운드

요약

본 발명은 할로부틸 엘라스토머, 충전재 입자, 아미노 및 알콜 관능기를 함유하는 첨가제, 및 1종 이상의 수화된 금속 할로겐화물을 혼합하고, 임의로, 충전된 엘라스토머를 황 또는 다른 경화제계를 이용하여 경화시키는 것을 포함하는 충전된 할로부틸 엘라스토머 제조방법을 제공한다. 이 조성물은 증진된 스코치 안전성과 함께, 공지의 카본블랙이 충전된 할로부틸 엘라스토머 조성물에 비해 개선된 성질을 갖는다. 본 발명은 (a) 제조하는 동안이나 그 후 컴파운드 (compound)로부터 제조된 제품을 사용하는 중에 알콜을 방출시키지 않고, (b) 컴파운드의 좋은 가공성을 유지한다는 이점을 갖는다.

대표도

도 1

색인어

충전된 할로부틸 엘라스토머 조성물, 스코치 안전성, 금속 할로겐화물, 타이어 트레드

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 및 에탄올을 함유하는 컴파운드와 대조시료의 응력-변형 프로필.

도 2는 $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 및 에탄올을 함유하는 컴파운드와 대조시료의 실리카 분산성을 보여주는 프로필.

도 3은 수화된 금속 할로겐화물이 고무 컴파운드에 혼입될 때 관찰되는 t03 시간을 나타내는 그래프.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 개선된 스코치 안전성을 갖는 할로겐화된 부틸 엘라스토머, 특히 개선된 스코치 안전성을 갖는 브로모부틸 엘라스토머에 관한 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

카본블랙 및 실리카와 같은 강화 충전재는 엘라스토머성 컴파운드(compound)의 강도 및 피로 성질을 크게 개선하는 것으로 알려져 있다. 또, 엘라스토머와 충전재간에 화학적 상호작용이 일어난다는 것도 알려져 있다. 예를 들면, 카본블랙과 폴리부타디엔(BR) 및 스티렌 부타디엔 공중합체(SBR)와 같은 고도로 불포화된 엘라스토머간의 좋은 상호작용은 이들 공중합체에 존재하는 많은 탄소-탄소 이중결합 때문에 일어난다. 부틸 엘라스토머는 BR 또는 SBR에서 발견되는 탄소-탄소 이중결합의 겨우 1/10, 또는 이보다 적은 이중결합을 가질 수 있고, 부틸 엘라스토머로부터 제조된 컴파운드는 카본블랙과의 상호작용이 좋지 않은 것으로 알려져 있다. 예를 들면, 카본블랙을 BR과 부틸 엘라스토머의 조합과 혼합함으로써 제조된 컴파운드에는 카본블랙의 대부분을 함유하는 BR 영역 및 카본블랙을 매우 적은 양 함유하는 부틸 영역이 형성된다. 또, 부틸 컴파운드는 내마모성이 나쁘다고 알려져 있다.

캐나다 특허 출원 제2,293,149호에서는 할로부틸 엘라스토머를 실리카 및 특정 실란과 조합함으로써 훨씬 개선된 성질을 갖는 충전된 부틸 엘라스토머 조성물을 제조하는 것이 가능하다는 것을 보여준다. 이들 실란은 할로겐화된 부틸 엘라스토머와 충전재간의 분산 및 결합제로서 작용한다. 그러나, 실란 사용의 한가지 단점은 제조 공정 동안, 그리고 잠재적으로는 이 공정에 의해 제조된 제품 사용 동안 알콜이 방출된다는 것이다. 게다가, 실란은 이렇게 제조된 제품의 가격을 상당히 높인다.

동시 계류 중인 CA 2,339,080에는 할로부틸 엘라스토머, 및 1개 이상의 염기성 질소 함유기와 1개 이상의 히드록실기를 포함하는 유기 화합물을 포함하는, 할로부틸 엘라스토머와 충전재, 특히 무기 충전재간의 상호작용이 증진된 조성물을 제조하는 방법이 기재되어 있다. 특히 주목할 것은 에탄올아민과 같이 일차 아민과 히드록실기를 포함하는 화합물이었다. 상기 조성물은 엘라스토머와 충전재간의 상호작용을 증진시키는 문제는 해결하지만, 조성물의 바람직하지 않은 스코치를 방지하기 위해 조심스럽게 가공되어야 한다. 당업계 숙련자들은 스코치라는 용어가 가공 중에 일어나는 조성물의 조기(premature) 가교결합임을 이해한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 할로부틸 엘라스토머, 1개 이상의 염기성 질소 함유기와 1개 이상의 히드록실기를 포함하는 유기화합물, 및 수화된 금속 할로겐화물을 포함하는 조성물의 제조방법을 제공한다. 이 방법에서는 개선된 스코치 안전성과 함께, 엘라스토머와 충전재, 특히 무기 충전재간의 상호작용이 증진된다. 또, 본 발명은 할로부틸 엘라스토머, 1개 이상의 염기성 질소 함유기와 1개 이상의 히드록실기를 포함하는 유기화합물, 및 1종 이상의 수화된 금속 할로겐화물을 포함하는 충전된 할로부틸 엘라스토머 조성물을 제공한다. 이 조성물은 증진된 스코치 안전성과 함께, 공지의 카본블랙 충전 할로부틸 엘라스토머 조성물에 비해 개선된 성질을 갖는다. 특히, 본 발명은 이러한 충전된 조성물을 알콜 방출 없이 제조하는 수단을 제공한다.

특히 주목할 것은 1개 이상의 염기성 질소 함유기와 1개 이상의 히드록실기를 포함하는, 특히 에탄올아민과 같이 일차아민과 히드록실기를 포함하는 유기화합물이다. 이들 유기화합물은 실리카를 분산시키고 그것을 할로겐화된 엘라스토머에 결합시키는 것으로 여겨진다.

따라서, 추가의 일면으로서, 본 발명은 1개 이상의 히드록실기와 1개 이상의 염기성 질소 함유기를 갖는 유기화합물인 첨가제 및 1종 이상의 수화된 금속 할로겐화물 존재 하에서 할로부틸 엘라스토머를 충전재, 특히 무기 충전재와 혼

합하고, 이렇게 하여 얻은 충전된 할로부틸 엘라스토머를 경화시키는 것을 포함하는 방법을 제공한다. 이와 같이 하여 얻은 개선된 스코치 안전성을 갖는 조성물은 본 발명의 또다른 일면을 형성한다.

충전재, 및 1개 이상의 히드록실기와 1개 이상의 염기성 질소 함유기를 갖는 1종 이상의 유기화합물, 및 1종 이상의 수화된 금속 할로겐화물과 혼합된 할로부틸 엘라스토머는 또다른 엘라스토머 또는 엘라스토머성 컴파운드와 혼합될 수 있다. 할로부틸 엘라스토머가 이러한 혼합물의 5%를 넘게 구성하여야 한다. 바람직하게는, 할로부틸 엘라스토머는 이러한 혼합물의 10% 이상을 구성하여야 한다. 어떤 경우에는, 혼합물을 사용하는 것이 아니라 할로부틸 엘라스토머를 유일한 엘라스토머로서 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 혼합물이 사용되는 경우라면, 다른 엘라스토머는 예를 들면 천연고무, 폴리부타디엔, 스티렌-부타디엔 또는 폴리클로로프렌 또는 이러한 엘라스토머들을 1개 이상 포함하는 엘라스토머 컴파운드일 수 있다.

충전된 할로부틸 엘라스토머를 경화해서 물성이 개선된, 예를 들면 내마모성, 회전저항(rolling resistance) 및 견인력(traction)이 개선된 제품을 얻을 수 있다. 경화는 황을 사용하여 수행할 수 있다. 황의 바람직한 양은 고무 100부당 0.3 내지 2.0 중량부이다. 또한, 황성화제, 예를 들면 산화아연이 5 중량부 내지 2중량부의 양으로 사용될 수 있다. 다른 성분들, 예를 들면, 스테아르산, 산화방지제 또는 촉진제도 경화전에 엘라스토머에 첨가할 수 있다. 이어서, 가황 경화를 공지방법으로 수행한다. 예를 들면, 문헌['Rubber Technology'(제3판, Chapman amp; Hall, 1995)의 'The Compounding and Vulcanization of Rubber' Chapter 2](이 문헌에 기재된 내용은 참고로 본원에 포함시킴)을 참조한다.

또, 할로부틸 엘라스토머를 경화시키는 것으로 알려진 다른 경화제도 사용될 수 있다. 비스 친디엔체(bis dieneophile)(예를 들면, HVA2 = m-페닐렌-비스-말레이미드), 페놀 수지, 아민, 아미노산, 퍼옥사이드, 산화아연 등과 같은 많은 화합물이 BIIR을 경화시키는 것으로 알려져 있다. 상기 경화제의 조합도 사용될 수 있다.

본 발명의 무기 충전재가 충전된 할로부틸 엘라스토머는 황을 사용한 경화에 앞서 다른 엘라스토머 또는 엘라스토머성 컴파운드와 혼합될 수 있다. 이에 대해서는 이하에서 더 논의한다.

본원 명세서에서 사용된 '할로부틸 엘라스토머(들)'이라는 용어는 염소화된, 또는 브롬화된 부틸 엘라스토머를 말한다. 브롬화된 부틸 엘라스토머가 바람직하며, 이러한 브로모부틸 엘라스토머를 예로 들어 본 발명을 설명할 것이다. 그러나, 본 발명은 염소화된 부틸 엘라스토머의 사용에까지 미친다는 것을 이해해야 한다.

따라서, 본 발명의 실시예에 사용하기에 적당한 할로부틸 엘라스토머는 브롬화된 부틸 엘라스토머를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 이러한 엘라스토머는 부틸 고무(이것은 이소부틸렌과 보통은 C₄ 내지 C₆ 공액 디올레핀, 바람직하게는 이소프렌인 공단량체와의 공중합체임)의 브롬화에 의해 얻을 수 있다. 그러나, 공액 디올레핀 이외의 다른 공단량체도 사용될 수 있으며, C₁-C₄-알킬 치환 스티렌과 같은 알킬 치환된 비닐 방향족 공단량체를 들 수 있다. 상업적으로 입수가능한 이러한 엘라스토머의 예는 공단량체가 p-메틸스티렌인 브롬화된 이소부틸렌 메틸스티렌 공중합체(BIMS)이다.

브롬화된 부틸 엘라스토머는 대표적으로 1 내지 3 중량%의 이소프렌 및 97 내지 99 중량%의 이소부틸렌 (중합체의 탄화수소 함량을 기준으로 함) 및 1 내지 4 중량%의 브롬(브로모부틸 중합체를 기준으로 함)을 함유한다. 대표적인 브로모부틸 중합체는 무니 점도(ML 1+8, 125°C)로 나타낸 분자량이 28 내지 55이다.

본 발명에 사용하기 위해, 브롬화된 부틸 엘라스토머는 바람직하게는 1 내지 5 중량%의 이소프렌 및 95 내지 99 중량%의 이소부틸렌(중합체의 탄화수소 함량을 기준으로 함) 및 0.5 내지 2.5 중량%, 바람직하게는 0.75 내지 2.3 중량%의 브롬(브롬화된 부틸 중합체를 기준으로 함)을 함유한다.

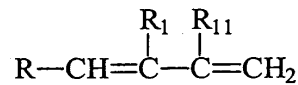
브롬화된 부틸 엘라스토머에 안정화제가 첨가될 수 있다. 적당한 안정화제는 칼슘 스테아레이트 및 에폭시화된 대두유를 포함하고, 바람직하게는 브롬화된 부틸 고무 100 중량부 당 0.5 내지 5 중량부의 범위의 양으로 사용된다.

적당한 브롬화된 부틸 엘라스토머의 예는 바이엘 인크.(Bayer Inc.)로부터 상업적으로 입수가능한 바이엘 브로모부틸(등록상표)(Bayer Bromobutyl) 2030, 바 이엘 브로모부틸(등록상표) 2040(BB2040) 및 바이엘 브로모부틸(등록상표) X2를 포함한다. 바이엘 BB2040은 무니 점도(RPML 1+8, 125°C, ASTM D 52-89에 따름)가 39±4이고, 브롬 함량이 2.0±0.3 중량%이며, 어림 분자량(approximate molecular weight, Mw)이 500,000 g/mole이다.

또, 본 발명의 방법에서 사용되는 브롬화된 부틸 엘라스토머는 브롬화된 부틸 고무와 공액 디올레핀 단량체에 기초한 중합체의 그래프트 공중합체일 수 있다. 동시 계류중인 본 출원인의 캐나다 특허 출원 2,279,085는 고상의 브롬화된 부틸 고무와 공액 디올레핀 단량체(이것은 C-S-(S)_n-C 결합(여기서, n은 1 내지 7의 정수임)도 약간 포함함)에 기초한 고상 중합체를 50°C보다 높은 온도에서 그래프팅을 일으키기에 충분한 시간 동안 혼합함으로써 이러한 그래프트 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 이 출원의 기재 내용은 본원에 참고로 포함시킨다. 이 그래프트 공중합

체의 브로모부틸 엘라스토머는 위에서 기술한 것들 중 어느 것이라도 될 수 있다. 그래프트 공중합체에 들어갈 수 있는 공액 디올레핀은 일반적으로 하기 화학식 1을 갖는다:

화학식 1



(여기서, R은 수소원자 또는 1 내지 8개의 탄소원자를 포함하는 알킬기이고, R₁ 및 R₁₁은 동일하거나 상이하고, 수소원자 및 1 내지 4개의 탄소원자를 포함하는 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택됨). 적당한 공액 디올레핀의 몇가지 대표적인 비제한적인 예는 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 등을 포함한다. 4 내지 8개의 탄소원자를 포함하는 공액 디올레핀 단량체가 바람직하고, 1,3-부타디엔 및 이소프렌이 특히 바람직하다.

공액 디엔 단량체에 기초한 중합체는 단독중합체이거나, 또는 2개 이상의 공액 디엔 단량체의 공중합체이거나, 또는 비닐 방향족 단량체와의 공중합체일 수 있다.

임의로 사용될 수 있는 비닐 방향족 단량체는 사용되는 공액 디올레핀 단량체와 공중합될 수 있도록 선택된다. 일반적으로, 유기 알칼리금속 개시제와 중합되는 것으로 알려진 비닐 방향족 단량체라면 어떠한 것이라도 사용될 수 있다. 이러한 비닐 방향족 단량체는 보통 8 내지 20개의 탄소원자, 바람직하게는 8 내지 14개의 탄소원자를 함유한다. 이렇게 공중합될 수 있는 비닐 방향족 단량체의 몇가지 예는 스티렌, 알파-메틸 스티렌, p-메틸스티렌을 포함하는 다양한 알킬 스티렌, p-메톡시 스티렌, 1-비닐나프탈렌, 2-비닐 나프탈렌, 4-비닐 톨루엔 등이다. 스티렌이 1,3-부타디엔 단독과의 공중합, 또는 1,3-부타디엔 및 이소프렌과의 삼원공중합에 바람직하다.

충전재는 무기물 입자로 이루어지고, 그 예는 실리카, 실리케이트, 클레이(예: 벤토나이트), 석고, 알루미늄, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화칼슘, 이산화 티타늄, 탈크 등, 뿐만 아니라 이들의 혼합물을 포함한다. 이들 무기물 입자는 그 표면에 히드록실기를 가지고 있어서 친수성 및 소수성(oleophobic)을 띤다. 이것은 충전재 입자와 부틸 엘라스토머간에 좋은 상호작용을 달성하는 데 있어서의 어려움을 악화시킨다. 여러가지 이유로, 바람직한 무기물은 실리카이고, 특히 소듐 실리케이트의 이산화탄소 침강에 의해 제조된 실리카이다.

본 발명에 따라 사용하기에 적당한 건조된 비결정질 실리카 입자는 평균 응집입자 크기가 1 내지 100 마이크로, 바람직하게는 10 내지 50 마이크로, 가장 바람직하게는 10 내지 25 마이크로이다. 응집입자의 10 부피% 미만이 5 마이크로 미만의 크기를 갖거나 또는 50 마이크로를 초과하는 크기를 갖는 것이 바람직하다. 게다가, 적당한 비결정질 건조 실리카는 BET 표면적(DIN(Deutsche Industries Norm) 66131에 따라 측정)이 50 내지 450 m²/g이고, DBP 흡수성(DIN 53601에 따라 측정)이 실리카 100 g 당 150 내지 400 g이고, 건조 손실량(DIN ISO 787/11에 따라 측정)이 0 내지 10 중량%이다. 적당한 실리카 충전재는 PPG 인더스트리즈 인크.(PPG Industries Inc.)로부터 히실(등록 상표)(HiSil) 210, 히실(등록상표) 233 및 히실(등록상표) 243이라는 상표로 입수가 가능하다.

카본블랙은 보통은 본 발명의 할로부틸 엘라스토머 조성물에서 충전재로서 사용되지 않지만, 몇몇 경우에는, 40 p hr 이하의 양으로 존재할 수도 있다. 무기 충전재가 실리카이고 이것이 카본블랙과 함께 사용되는 경우라면, 실리카는 실리카와 카본블랙의 총량의 55 중량% 이상을 구성하여야 한다. 본 발명의 할로부틸 엘라스토머 조성물이 다른 엘라스토머 조성물과 블렌딩되는 경우, 그 다른 조성물은 카본블랙을 충전재로 함유할 수도 있다.

할로부틸 엘라스토머에 혼입되는 충전재의 양은 넓은 범위 사이에서 변할 수 있다. 대표적인 충전재 양은 엘라스토머 100 부 당 20 중량부 내지 120 중량부, 바람직하게는 30 중량부 내지 100 중량부, 더 바람직하게는 40 중량부 내지 80 중량부이다.

1개 이상의 히드록실기와 1개 이상의 염기성 질소 함유기를 갖는 유기화합물은 (특정 이론에 얽매는 것은 아니지만) 무기 충전재와 반응할 수 있는 1개 이상의 히드록실기 및 (마찬가지로, 특정 이론에 얽매는 것은 아니지만) 할로겐화된 부틸 엘라스토머 중의 활성 할로겐, 예를 들면 브롬화된 부틸 엘라스토머 중의 활성 브롬원자와 반응할 수 있는 1개 이상의 염기성 질소원자 함유기를 함유한다. -OH 함유 관능기는 예를 들면 알콜 또는 카르복실산일 수 있다. 염기성 질소원자 함유 관능기는 아민(일차, 이차 또는 삼차 아민일 수 있음) 및 아마이드를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 아미노에틸, 아미노프로필 등과 같은 일차 알킬 아민기가 바람직하다.

할로부틸 엘라스토머와 특히 실리카의 혼합물에 개선된 물성을 부여하는, 1개 이상의 히드록실기와 1개 이상의 염기성 질소 함유기를 갖는 유기화합물의 예는 단백질, 아스파르트산, 6-아미노카프로산, 디에탄올아민 및 트리에탄올아민을 포함한다. 바람직하게는, 첨가제는 분지된 것일 수도 있는 메틸렌 연결기 (bridge)에 의해 분리된 일차 알콜기 및 일차 아미노기를 함유하여야 한다. 이러한 화합물은 화학식 HO-A-NH_2 (여기서, A는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있는 C1 내지 C20 알킬렌기를 나타냄)를 가진다.

더 바람직하게는, 2개의 관능기 사이에 있는 메틸렌기의 수는 1 내지 4개이어야 한다. 바람직한 첨가제의 예는 모노에탄올아민 및 3-아미노-1-프로판올을 포함한다.

1개 이상의 히드록실기와 1개 이상의 염기성 질소 함유기를 갖는 유기화합물의 사용량은 각각의 특정 화합물의 분자량/당량에 따라 좌우된다. 한가지 중요한 인자는 화합물 단위 중량 당 질소 수/양이다. 질소 함량은 0.1 내지 5 phr(부/할로부틸 고무 100부), 바람직하게는 0.125 내지 1 phr, 더 바람직하게는 0.3 내지 0.7 phr일 수 있다. 엘라스토머 100 부 당 배합유 40부 이하, 바람직하게는 5 내지 20부가 존재할 수 있다. 게다가, 윤활제, 예를 들면 스테아르산과 같은 지방산이 3 중량부 이하, 더 바람직하게는 2 중량부 이하의 양으로 존재할 수 있다.

수화된 금속 할로겐화물은 화학식 $\text{MX}_n(\text{mH}_2\text{O})$ (여기서, M은 IUPAC 1985에 따른 원소주기율표의 1족 내지 16족으로부터 선택되는 금속을 표시하고, X는 불소, 염소, 브롬 및 요오드, 및 그의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되고, n은 금속 이온의 양전하를 상쇄시키는 데 필요한 할로겐화 이온의 수이고, m은 대개 양으로 대전된 금속 이온을 둘러싸는 물 분자의 평균 수임)을 가질 것이다. m 값은 대표적으로 X선 구조분석을 통해 또는 당업계 숙련자들이 대표적으로 사용하는 다양한 중력분석기술을 통해 결정된다.

바람직한 금속은 IUPAC에 따른 원소주기율표의 3족 내지 12족으로부터 선택되고, Cr, Ni, Co 및 Fe를 포함한다.

바람직한 할로겐화 이온은 염소 및 브롬 이온이다.

금속 할로겐화물은 보통 0.1 내지 20 phr, 바람직하게는 2 내지 10 phr의 양으로 첨가된다.

금속 할로겐화물은 일차 아미노알콜을 포함하는 컴파운드의 스코치 안전성을 개선시키는 데 특히 유용하다.

할로부틸 엘라스토머, 충전재 및 첨가제를 적당하게는 25 내지 200 °C의 온도에서 함께 혼합한다. 혼합 단계 중 한 단계에서의 온도는 60 °C보다 높은 것이 바람직하고, 90 내지 150 °C의 온도가 특히 바람직하다. 통상적으로, 혼합시간은 1 시간을 넘지 않고, 보통은 2분 내지 30분의 시간이면 적당하다. 혼합은 2-롤 밀 믹서로 수행하는 것이 적당하고, 이는 충전재가 엘라스토머 내에 잘 분산되게 한다. 또, 혼합은 밴버리 믹서, 또는 하케 또는 브라벤더 소형 내부 믹서에서 수행할 수도 있다. 또, 압출기는 좋은 혼합을 제공하고, 추가로, 보다 더 짧은 혼합 시간을 가능케한다는 이점을 가진다. 또, 혼합을 2 이상의 단계로 수행하는 것도 가능하다. 게다가, 혼합은 다른 장치에서 수행할 수 있고, 예를 들면 한 단계는 내부 믹서에서 수행하고 또다른 단계는 압출기에서 수행할 수 있다.

고무에 다른 성분들을 첨가하는 순서는 중요하지 않지만, 고무에 첨가하기 전에 금속 할로겐화물(들), 충전재(들), 및 1개 이상의 히드록실기와 1개 이상의 염기성 질소 함유기를 갖는 유기화합물을 혼합하는 것이 유리할 수 있다.

충전재와 할로부틸 엘라스토머간의 증진된 상호작용은 충전된 엘라스토머에 개선된 성질을 제공한다. 이들 개선된 성질은 보다 높은 인장강도, 보다 높은 내마모성, 보다 낮은 투과성 및 더 좋은 동적 특성을 포함한다. 이로 인해 충전된 엘라스토머가 타이어 트레드 및 타이어 사이드월, 타이어 이너라이너(innerliner), 탱크 라이닝, 호스, 롤러, 컨베이어 벨트, 가류 블래더, 가스 마스크, 제약용 인클로저(enclosure) 및 가스켓을 포함하여(이에 제한되지 않음) 많은 응용에 매우 적합하게 된다. 이러한 이점들은 스코치 안전성 증진과 더불어 달성된다.

본 발명의 바람직한 실시태양에서는, 브로모부틸 엘라스토머, 실리카 입자, 1개 이상의 히드록실기와 1개 이상의 염기성 질소 함유기를 갖는 유기화합물, 1종 이상의 금속 할로겐화물, 및 임의로, 배합유 증량제를 2-롤 밀로 공칭 밀 온도 25 °C에서 혼합한다. 이어서, 혼합된 컴파운드를 2-롤 밀에 놓고, 60 °C보다 높은 온도에서 혼합한다. 혼합 온도는 너무 높지 않은 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 150 °C를 넘지 않아야 하는데, 왜냐하면 온도가 높으면 경화가 바람직하지 않게 지나치게 진행하게 할 수 있고 그에 따라 후속 공정에 방해줄 수 있기 때문이다. 150 °C를 넘지 않는 온도에서 이 성분들을 혼합해서 얻어지는 생성물은 응력/변형 특성이 양호하고, 추후에 경화제를 첨가하여 따뜻한 밀에서 쉽게 가공될 수 있는 컴파운드이다.

본 발명의 충전된 할로부틸 고무 조성물, 특히 충전된 브로모부틸 고무 조성물은 많은 용도를 찾을 수 있지만, 타이어 트레드 조성물에서의 용도가 특히 언급된다. 타이어 트레드 조성물의 중요한 특징은 낮은 회전저항, 좋은 견인력(특히, 젖은 조건에서), 및 좋은 내마모성을 가져 내구성이 있도록 하는 것이다. 본 발명의 조성물은 유기 개질제 또는 수화된 금속 할로겐화물을 함유하지 않는 컴파운드에 비해 개선된 내구성을 나타내면서, 또한 개선된 스코치 안전성을

가진다. 하기 실시예에서 입증되는 바와 같이, 본 발명의 조성물은 증진된 스코치 안전성과 함께 개선된 내마모성을 나타낸다.

본 발명의 충전된 할로부틸 엘라스토머는 다른 고무, 예를 들면 천연고무, 부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔 고무 및 이소프렌 고무 및 이들 엘라스토머를 함유하는 컴파운드와 더 혼합될 수 있다.

본 발명은 하기 실시예 및 첨부 도면에서 더 설명한다.

실시예

시험에 대한 설명

내마모성: DIN 53-516(60 그리트 에머리 페이퍼)

경화 레올로지 측정: ASTM D 52-89 MDR2000E 레오미터(1° arc 및 1.7 Hz).

RPA 분석 : 100 °C, 30 cpm 주파수, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 및 90 ° 변형.

컴파운드 무니 스코치: 측정은 작은 로터를 사용하여 135 °C에서 수행함. 작은 로터로 얻어진 t03 값은 대표적으로 인용되는 t05값(큰 로터)과 동등함.

응력-변형: 마크로 시트를 170 °C에서 tc90+5 분 동안 경화함으로써 샘플들을 제조한 후, 적당한 샘플을 건조시킴. 이 시험은 23 °C에서 수행함.

성분 및 일반적인 혼합과정에 대한 설명

히실(등록상표) 233 - 실리카 (PPG 제품)

선파(등록상표)(Sunpar) - 파라핀 오일 (Sun Oil에서 제조)

마그라이트(등록상표)(Maglite) - 산화마그네슘(C.P. Hall에서 제조)

브롬화된 부틸 엘라스토머, 실리카, 오일, 결합제 화합물 및 수화된 금속 할로겐화물을 77 RPM의 로터 속도 및 40°C로 설정된 모콘(Mokon)을 이용하여 1.57 리터 밴버리 내부 탄젠셜 믹서에서 혼합하였다. 이어서, 냉각된 샘플에 25 °C에서 6' x 12' 밀을 이용하여 경화제를 첨가하였다.

실시예 1

$\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 가 브롬화된 부틸 고무, 히실(등록상표) 233, 마그라이트(등록상표) D 및 에탄올아민을 함유하는 컴파운드의 강화 정도(M300/M100 값으로 표시), 실리카 분산 정도, DIN 내마모성 및 스코치 안전성(t03 시간(분 단위)으로 표시)에 미치는 영향을 연구하였다. 브롬화된 부틸 고무, 히실(등록상표) 233 및 마그라이트(등록상표) D만을 함유하는 컴파운드를 대조시료로 사용하였다. 연구된 모든 컴파운드는 0.5 phr의 황, 1.5 phr의 산화아연 및 1.0 phr의 스테아르산의 혼합물을 경화제계로 사용하였다.

하기 함량의 $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 에 대해 연구하였다:

- (i) 0 phr $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- (ii) 2.4 phr $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- (iii) 4.8 phr $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- (iv) 9.7 phr $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

대조시료를 제외한 모든 컴파운드가 1개 이상의 아미노기와 1개 이상의 히드록실기를 함유하는 유기 첨가제로 2.2 phr의 에탄올아민을 사용하였다.

브롬화된 이소프렌 이소부틸렌 고무(BIIR)를 밴버리 내부 믹서에서 상기한 혼합 조건 하에서 첨가제, 60 phr의 실리카 충전재(히실(등록상표) 233)와 혼합하였다. 이어서, 차가운 밀에서 각 컴파운드에 동일한 경화제 성분(1 phr의 스테아르산, 0.5 phr의 황, 및 1.5 phr의 ZnO)을 첨가하였다. 이어서, 컴파운드를 170°C에서 $t_{c(90)} + 10$ 분 동안(DIN 내마모성 시험을 위한 것임) 또는 170°C에서 $t_{c(90)} + 5$ 분 동안 경화시켰다. 표 1에 생성물의 조성, 및 $FeCl_3 \cdot xH_2O$ 함유 컴파운드 및 충전재 결합제 미함유 컴파운드의 물성을 나타내었다.

[표 1a]

실시에	1a	1b	1c	1d	1e
커플링제	9.7 phr $FeCl_3$	4.8 phr $FeCl_3$	2.4 phr $FeCl_3$	0 phr $FeCl_3$	대조시료
응력 - 변형 (덤벨)					
경화시간(분)	25	23	25	19	34
경화온도 (°C)	170	170	170	170	170
덤벨	다이 C	다이 C	다이 C	다이 C	다이 C
시험온도 (°C)	23	23	23	23	23
쇼어 A2 경도 (pts.)	74	76	75	72	76
극한 인장력 (MPa)	15.04	14.45	14.1	17.53	4.9
극한 신장률 (%)	656	771	515	343	746
변형 (% 신장률)	9.7 phr $FeCl_3$	4.8 phr $FeCl_3$	2.4 phr $FeCl_3$	0 phr $FeCl_3$	대조시료
25	1.62	1.72	1.78	1.83	1.74
50	1.62	1.65	1.88	2.31	1.57
100	1.9	1.8	2.64	3.67	1.62
200	3.26	2.74	5.48	8.24	1.6
300	4.97	4.15	8.34	14.5	1.81
	응력 (MPa)	응력 (MPa)	응력 (MPa)	응력 (MPa)	응력 (MPa)
300/100	2.62	2.31	3.16	3.95	1.02
DIN 내마모성					
마모 부피 손실 (mm^3)	347	336	320	255	TSTM
컴파운드 무니 스코치					
t값 t03 (분)	5.32	2.55	7.47	1.36	>30
MDR 경화 특성					
MH (dN.m)	32.52	36.43	38.32	41.58	27.05
ML (dN.m)	16.84	18.04	16.72	14.05	19.62
Δ MH - ML (dN.m)	15.68	18.39	21.6	27.53	7.43
ts 1 (분)	1.02	0.96	0.36	0.3	1.5
ts 2 (분)	1.56	1.32	0.54	0.42	3
t' 10 (분)	1.29	1.24	0.54	0.44	1.13
t'25 (분)	2.66	2.26	1.2	0.92	2.73
t'50 (분)	6.14	5.29	3.22	2.82	7.23
t'90 (분)	20.38	18.34	20.94	13.55	28
t'95 (분)	25.73	22.23	27.42	18.08	33.4

[표 1b]

실시예	1a	1b	1c	1d	1e
$\Delta t'50 - t'10$ (분)	4.85	4.05	2.68	2.38	6.1
RPA 페인 효과					
변형	9.7 phr FeCl_3	4.8 phr FeCl_3	2.4 phr FeCl_3	0 phr FeCl_3	대조시료
0.28	2030.6	2837.8	1807.4		2442.8
0.98	2212.9	3319.8	2024.6	849.29	2518.6
1.95	2137.9	3158.1	2016.1	937.58	2459.2
4.05	1816.3	2465.5	1736.6	950.73	2110.8
7.95	1360.9	1643.4	1302	881.04	1574.8
16.04	877.94	990.26	859.99	718.01	1029.5
31.95	538.56	581.1	534.26	526.43	642.99
64.03	320.77	336.77	317.42	346.68	387.5
124.99	196.69	204.87	192.01	220.23	235.31
249.98	117.02	124.12	116.12	137.73	135.79
450.03	75.745	19.012	78.495	99.171	81.191

표 1의 데이터는 $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 및 모노에탄올아민의 첨가가, 특히 대조 컴파운드와 비교할 때, 브롬화된 부틸 엘라스토머에서의 충전재 분산 및 결합에 도움을 준다는 것을 명백히 보여준다. M300/M100비는 엘라스토머 컴파운드에서의 충전재 강화 정도의 상대적 척도로 흔히 사용된다(이 비가 높을수록 강화 정도가 높은 것임). 대조시료(실란이나 $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 를 함유하지 않음)의 M300/M100은 1.02 이고, $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 및 에탄올아민 함유 컴파운드의 M300/M100은 2.31 내지 3.95이다. 도1에 나타난 응력-변형 프로파일은 이 점을 더욱 강조한다.

낮은 변형 수준에서의 복소탄성계수(G^*)는 실리카 분산의 척도로 흔히 취급된다(낮은 변형에서 G^* 값이 낮을수록, 실리카 분산이 더 좋다). 도 2는 이 값이 $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 충전량에 의존한다는 것을 알려준다. 중요한 것은 대조 컴파운드에 비해 모노에탄올아민 및 $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 를 함유하는 컴파운드에서 유의하게 개선된 실리카 분산이 관찰된다는 것이다.

DIN 마모성 시험 데이터에 대한 검토는 이들 컴파운드에 모노에탄올아민 및 $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 혼입이 마모성을 유의하게 개선시킨다는 것을 보여준다. 대조 컴파운드는 너무 부드러워서 측정할 수 없었다(TSTM).

무니 스코치 측정으로부터 얻은 t03 시간은 고무 예비가황체(pre-vulcanizate)가 가지는 스코치 안전성을 나타내는 것으로 취급된다. t03이 증가함에 따라 가공성도 그에 따라 증가한다. 표 1에 제시된 데이터로부터, 이들 컴파운드에 모노에탄올아민 및 $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 혼합물을 포함시키는 것이 대조 컴파운드 또는 모노에탄올아민만을 함유하는 컴파운드에 비해 스코치 안전성을 개선시킨다(t03 시간을 감소시킨다)는 것이 명백하다. 이 특별한 관찰결과는 $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 가 이들 컴파운드의 스코치 안전성 및 그에 따른 가공성에 미치는 역할을 예시한다.

실시예 2

$\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 가 브롬화된 부틸 고무, 히실(등록상표) 233, 마그라이트(등록상표) D 및 에탄올아민을 함유하는 컴파운드의 강화 정도(M300/M100 값으로 표시), 실리카 분산 정도, DIN 내 마모성 및 스코치 안전성(t03 시간(분 단위)으로 표시)에 미치는 영향을 연구하였다. 브롬화된 부틸 고무, 히실(등록상표) 233, 모노에탄올아민 및 마그라이트(등록상표) D만을 함유하는 컴파운드를 대조시료로 사용하였다. 연구된 모든 컴파운드는 0.5 phr의 황, 1.5 phr의 산화아연 및 1.0 phr의 스테아르산의 혼합물을 경화제계로 사용하였다.

하기 함량의 수화된 금속 할로겐화물에 대해 연구하였다:

(i) 0 phr (대조시료)

(ii) 8.5 phr $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

(iii) 9.6 phr $\text{CrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

(iv) 8.6 phr $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

모든 컴파운드가 1개 이상의 아미노기 및 1개 이상의 히드록실기를 함유하는 유기 첨가제로 2.2 phr의 에탄올아민을 사용하였다.

브롬화된 이소프렌 이소부틸렌 고무(BIIR)를 밴버리 내부 믹서에서 상기한 혼합 조건 하에서 첨가제, 60phr의 실리카 충전재(히실(등록상표) 233)와 혼합하였다. 이어서, 차가운 밑에서 각 컴파운드에 동일한 경화제 성분(1 phr의 스테아르산, 0.5 phr의 황, 및 1.5 phr의 ZnO)를 첨가하였다. 이어서, 컴파운드를 170°C 에서 $t_{c(90)} + 10$ 분 동안(DIN 마모성 시험을 위한 것임) 또는 170°C 에서 $t_{c(90)} + 5$ 분 동안 경화시켰다. 표 2에 생성물의 조성, 및 수화된 금속 할로겐화물 함유 컴파운드 및 모노에탄올아민만을 함유하는 대조 컴파운드의 물성을 나타내었다.

표 2의 데이터는 BIIR/히실/모노에탄올아민 컴파운드에 수화된 금속 할로겐화물을 첨가했을 때의 효과를 보여준다. 중요한 것은, 중심 금속을 변화시킬 때 뚜렷한 차이점이 관찰된다는 것이다. 이것은 예상대로 모노에탄올아민과 중심 금속간의 상호작용 정도가 중심금속의 친핵성에 의존한다는 것을 나타낼 것이다.

표 2의 데이터가 설명하는 바와 같이, 수화된 금속 할로겐화물과 모노에탄올 아민의 상호작용은 BIIR 내에서의 실리카의 분산 및 결합제로서의 모노에탄올아민의 기능을 억제한다. 그러나, 수화된 금속 할로겐화물이 고무 컴파운드에 혼입될 때 관찰되는 t03 시간의 개선(도 3 참조)에 주목하는 것이 중요하다.

[표 2a]

실시예	2a	2b	2c	2d
커플링제	없음	8.5 $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	9.6 $\text{CrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	8.6 $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
응력-변형 (덤펠)				
경화시간(분)	19	21	28	21
경화온도 ($^\circ\text{C}$)	170	170	170	170
덤펠	다이 C	다이 C	다이 C	다이 C
시험온도 ($^\circ\text{C}$)	23	23	23	23
쇼어 A2 경도 (pts.)	72	71	62	72
극한 인장력 (MPa)	17.53	13.92	12.15	13.48
극한 신장률 (%)	343	863	1012	897
변형 (% 신장률)	없음	8.5 $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	9.6 $\text{CrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	8.6 $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
25	1.83	1.51	1.21	1.59
50	2.31	1.45	1.14	1.54
100	3.67	1.53	1.15	1.52
200	8.24	2.2	1.51	1.9
300	14.5	3.39	2.26	2.74
	응력 (MPa)	응력 (MPa)	응력 (MPa)	응력 (MPa)
300/100	3.95	2.22	1.97	1.80
DIN 내마모성				
마모 부피 손실 (mm^3)	255	345	399	374
컴파운드 무니 스코치				
t값 t03 (분)	1.36	2.91	26.03	3.15
MDR 경화 특성				
MH (dN.m)	41.58	29.27	22.58	30.65
ML (dN.m)	14.05	13.67	13.19	14.34
Δ MH-ML (dN.m)	27.53	15.6	9.39	16.31
ts 1 (분)	0.3	1.62	2.58	1.2

ts 2 (분)	0.42	2.4	4.14	1.74
t' 10 (분)	0.44	2.03	2.5	1.51
t'25 (분)	0.92	3.78	4.82	2.92
t'50 (분)	2.82	7.13	11.25	6.14
t'90 (분)	13.55	16.24	32.9	16.2
t'95 (분)	18.08	18.68	39.24	18.99
$\Delta t'50 - t'10$ (분)	2.38	5.1	8.75	4.63

[표 2b]

실시에	2a	2b	2c	2d
RPA 페인 효과				
변형	없음	8.5 NiCl ₂ (xH ₂ O)	9.6 CrCl ₃ (xH ₂ O)	8.6 CoCl ₂ (xH ₂ O)
0.98	849.29	1721.4	1518.8	1967.4
1.95	937.58	1840.3	1770.9	2080.3
4.05	950.73	1554.1	1561.1	1692
7.95	881.04	1132.8	1148.8	1189
16.04	718.01	734.77	726.52	752.33
31.95	526.43	457.16	431.18	461.02
64.03	346.68	279.81	243.56	279.01
124.99	220.23	180.07	139.64	178.54
249.98	137.73	116.09	78.85	115.1
450.03	99.171	77.572	49.298	76.902

발명의 효과

본 발명의 충전된 할로부틸 고무 조성물은 유기 개질제 또는 수화된 금속 할로겐화물을 함유하지 않은 컴파운드에 비해 개선된 내구성을 나타내며, 또한 개선된 스코치 안전성을 가진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

할로부틸 엘라스토머, 충전재 입자, 1개 이상의 히드록실기와 1개 이상의 염기성 질소 함유기를 갖는 유기화합물, 및 1종 이상의 수화된 금속 할로겐화물을 혼합하고, 이렇게 하여 얻은 충전된 브롬화된 부틸 엘라스토머를 경화시키는 것을 포함하는 충전된 할로부틸 엘라스토머 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 염기성 질소 함유기가 아미노기인 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 아미노기가 일차 아미노기인 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 1개 이상의 히드록실기와 1개 이상의 염기성 질소 함유기를 갖는 유기화합물이 아민기 및 카르복실

산기를 갖는 것인 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 1개 이상의 히드록실기와 1개 이상의 염기성 질소 함유기를 갖는 유기화합물이 아미노산인 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 1개 이상의 히드록실기와 1개 이상의 염기성 질소 함유기를 갖는 유기화합물이 아미노알콜인 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 금속 할로겐화물이 금속 브로마이드 또는 클로라이드인 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 1개 이상의 히드록실기와 1개 이상의 염기성 질소 함유기를 갖는 유기화합물의 사용량이 엘라스토머 중의 질소 함량이 엘라스토머 100 부 당 0.1 내지 5부가 되게 하는 양인 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 금속 할로겐화물이 0.1 내지 10 phr의 양으로 사용되는 방법.

청구항 10.

제1항에 있어서, 충전재가 실리카 또는 카본블랙인 방법.

청구항 11.

제1항에 있어서, 충전된 할로부틸 엘라스토머가 경화되기 전에 다른 엘라스토머 또는 엘라스토머성 컴파운드와 혼합되는 방법.

청구항 12.

제1항에 있어서, 충전된 할로부틸 엘라스토머가 0.3 내지 2.0 중량부의 황을 이용하여 경화되는 방법.

청구항 13.

1종 이상의 할로부틸 엘라스토머, 충전재 입자, 1개 이상의 히드록실기와 1개 이상의 염기성 질소 함유기를 갖는 1종 이상의 유기화합물, 및 1종 이상의 수화 된 금속 할로겐화물을 포함하는 충전된 할로부틸 엘라스토머 조성물.

청구항 14.

제1항에 따른 방법에 의해 제조된 충전되고 경화된 엘라스토머 조성물.

청구항 15.

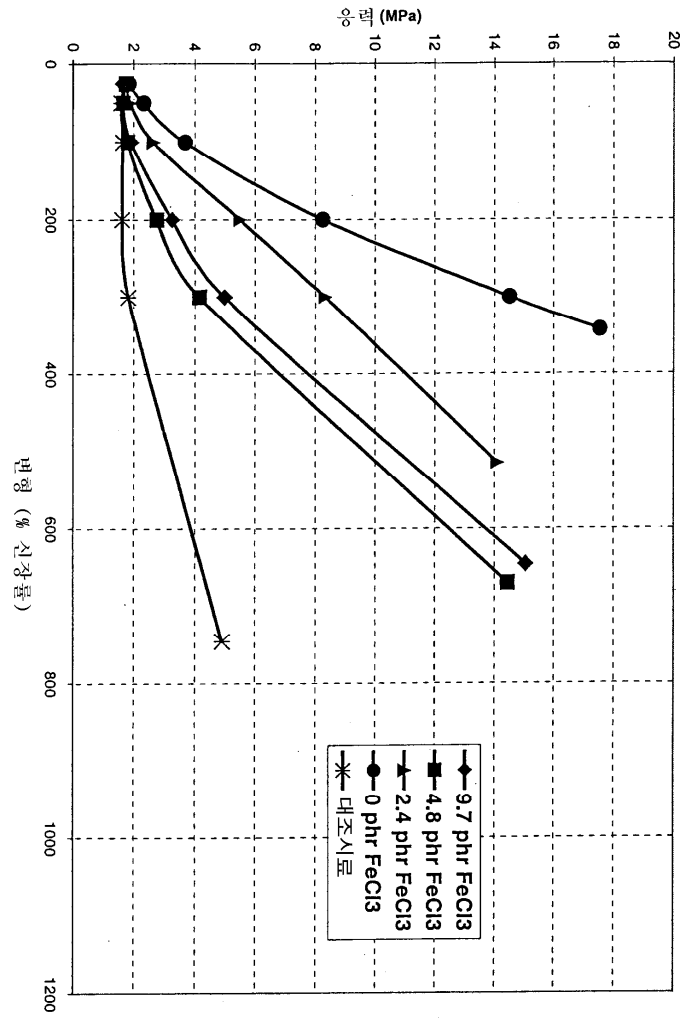
제14항에 있어서, 차량 타이어의 트레드 형태의 충전되고 경화된 엘라스토머 조성물.

청구항 16.

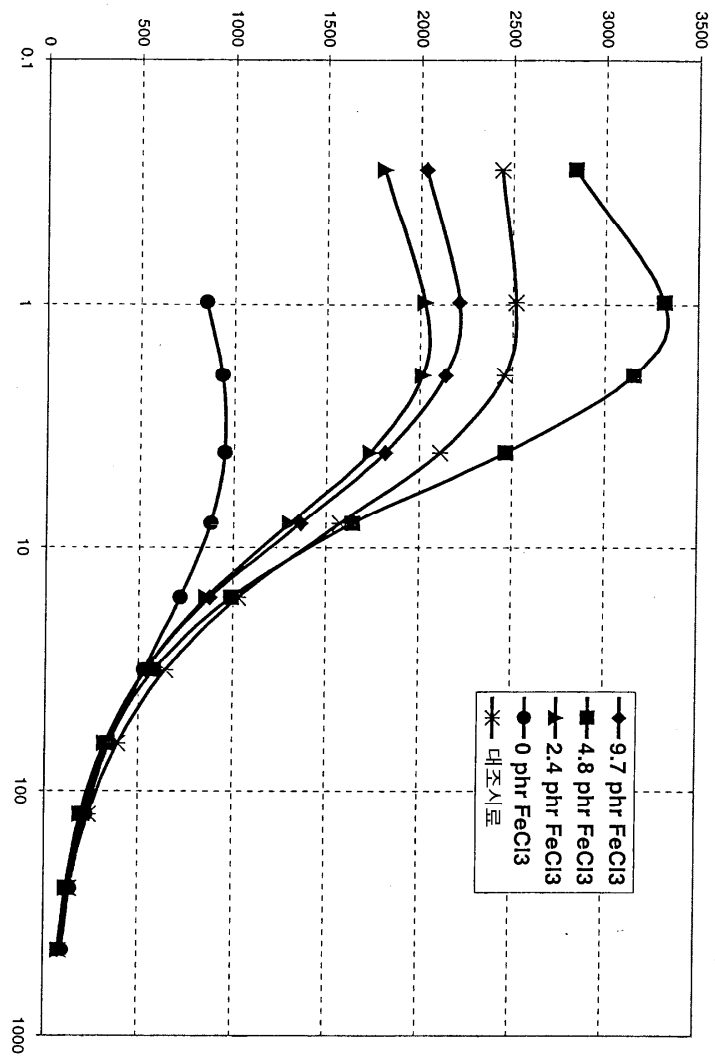
제15항에 있어서, 차량 타이어의 이너라이너 형태의 충전되고 경화된 엘라스토머 조성물.

도면

도면1



도면2



도면3

