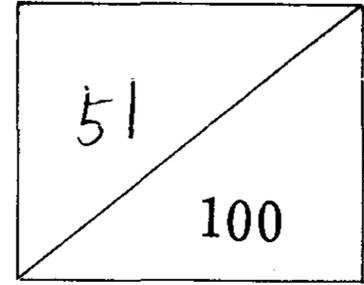


UCN183-1256.C



고무부품 接着技術應用에 관한研究(Ⅱ)

A Study on Rubber Adhesive Technology(Ⅱ)

연구기관 : 한국기계연구소

寄贈	
과학기술처	一九八九年十二月九日
贈本	

과학기술처

배 포 선

사 본 번 호	부 수	배 포 선
1/100 ~ 5/100	5	과학기술처
6/ " ~ 7/ "	2	한국기계연구소 영구보존용
8/ " ~ 10/ "	3	서울 국립중앙도서관
11/ " ~ 12/ "	2	시립정독도서관
13/ " ~ 14/ "	2	부산 시립시민도서관
15/ " ~ 16/ "	2	대구 시립중앙도서관
17/ " ~ 18/ "	2	수원 도립수원도서관
19/ " ~ 20/ "	2	충북 충북중앙도서관
21/ " ~ 22/ "	2	전북 전주시립중앙도서관
23/ " ~ 24/ "	2	전남 순천시립도서관
25/ " ~ 26/ "	2	경남 도립창원도서관
27/ " ~ 28/ "	2	산업연구원
29/ " ~ 30/ "	2	산업기술진흥협회
31/ " ~ 32/ "	2	한국과학기술연구원 도서관
33/ " ~ 34/ "	2	시스템공학센터 도서관
35/ " ~ 36/ "	2	과학기술정책평가센터
37/ " ~ 38/ "	2	한국동력자원연구소 도서관
39/ " ~ 40/ "	2	한국전자통신연구소 도서관
41/ " ~ 42/ "	2	한국인삼연초연구소 도서관
43/ " ~ 44/ "	2	천문우주연구소 도서관
45/ " ~ 46/ "	2	한국전기연구소 도서관
47/ " ~ 48/ "	2	기업기술지원센터 도서관
49/ " ~ 50/ "	2	과학기술진흥재단
51/ " ~ 52/ "	2	국회도서관
53/ " ~ 54/ "	2	시립남산도서관
55/ " ~ 56/ "	2	시립부전도서관
57/ " ~ 58/ "	2	인천 시립중앙도서관
59/ " ~ 60/ "	2	강원 춘천중앙도서관
61/ " ~ 62/ "	2	대전 대전시립도서관
63/ " ~ 64/ "	2	광주 광주학생독립운동기념회관도서관
65/ " ~ 66/ "	2	경북 도립구미도서관
67/ " ~ 68/ "	2	제주 제주도립도서관
69/ " ~ 70/ "	2	한국기술개발(주)
71/ " ~ 72/ "	2	정부기록보존소
73/ " ~ 74/ "	2	해양연구소 도서관
75/ " ~ 76/ "	2	유전공학센터 도서관
77/ " ~ 78/ "	2	한국에너지연구소 도서관
79/ " ~ 80/ "	2	한국표준연구소 도서관
81/ " ~ 82/ "	2	한국화학연구소 도서관
83/ " ~ 84/ "	2	한국과학재단 도서관
85/ " ~ 86/ "	2	원자력안전센터 도서관
87/ " ~ 88/ "	2	한국과학기술단체총연합회
89/ " ~ 90/ "	2	기계연구소 선박분소 도서관
91/ " ~ 92/ "	2	한국기술진흥(주)
93/ " ~ 95/ "	3	기계연구소연구기획실연구운영과
96/ " ~ 100/ "	5	기계연구소 재료시험실

提 出 文

科學技術處長官 貴下

本 報告書를 “ 고무部品 接着技術 應用에 관한 研究(Ⅱ) ”의 最終報告
書로 提出합니다.

1989. 6.

主管研究機關 財團法人 韓國機械研究所

研究責任者 責任研究員：權 寧 倍

先任研究員：尹 昌 漢

研究助員：金 龍 九

여 백

要 約 文

고무와 纖維를 接着시켜서 接着構造材料를 만들면 單一物質이 가지지 못하는 여러가지 物理的特性을 가진다. 이러한 特性을 利用하여 우리는 工業的으로 많은 分野에 纖維와 고무의 接着構造로 된 部品이나 關連製品을 만들고 있다.

고무와 纖維의 接着力을 높이기 위하여는 纖維의 눈목사이로 고무의 흐름이 發生하여 兩面의 고무가 서로 自着하거나 他着할 수 있도록 눈목이 큰 것이어야 한다. 그러나 纖維의 自着이나 他着이 이루어지지 않는 纖維의 組織에서는 纖維의 單一필라멘트 사이로 接着劑가 浸透될 수 있도록 接着劑의 粘度가 낮아야 한다. 이러한 條件들을 充促시키기 위하여는 纖維 고유의 物理的性質 減小現狀이 나타나며 또 接着劑에서는 基本的인 接着力 低下現狀이 나타날 수 있으므로 纖維와 고무의 接着工程에서는 接着劑와의 一次結合이 이루어지도록 하여야 한다.

構入된 試料들을 利用하여 接着試驗한 結果는 아래와 같다.

1. One-coat 接着에서 常溫硬化形 CR系 接着劑는 接着力이 낮으므로 工業的 製品應用에는 不可能하였으나, 高溫硬化時에는 部分的으로 應用 (BR) 可能하였다.
1. Cyanoacrylate 接着劑는 短時間에 硬化하므로 作業時間을 短縮할 수 있으나 고무와 纖維의 柔軟性 및 硬度 偏差가 많으므로 應用이 不可能 하였다.
1. NBR에는 DESMO.-R, RF가 가장 有効한 것으로 評價되었다. 그러나 이들의 接着劑도 加熱硬化하거나 常溫乾燥後에 纖維의 硬度를 增大시켜 柔軟性を 減小시킨다.

1. 試驗에 사용한 epoxy系의 接着劑는 고무와 纖維와의 非反應性으로 接着力이 낮으며, 接着劑의 높은 硬度로 인한 柔軟性 결여 現狀으로 工業的인 製品應用에는 不可能하였다.
1. 試驗에 사용한 CHEM.L. 및 PERMA.-3040의 製品은 加熱硬化形으로 粘度가 낮고 乾燥後에 粘着性이 없어 취급이 便利하고 接着後에 接着力이 높으며 柔軟性을 가지고 있으므로 工業的 製品의 製造 應用이 可能하였다.
1. Two-coat 接着에서 primer를 使用할 경우에는 被着物質에 따라서 接着의 選擇性이 있었다.

S U M M A R Y

Recent years have seen the development of adhesive bonding as an economic and effective method for the fabrication of parts and components.

The parts and components laminated rubber to fabrics have superiorer characteristic in physical property than not bonded rubber to fabrics.

In this study an attempt was made adhesive bonding experiments. Obtain higher adhesive force, shelf-adhesion must be occured to rubber itsself and the adhesive must have low viscosity, that adhesive may impregnate into the filaments.

It is very difficult to satisfy these phenomena, owing to structure in cloths shelf-adhesion make a poor physical propeereies, and impregnation is related to viscosity, the viscosity to essentially adhesive force.

To make parts and components laminated rubber to fabrics, result of adhesive sample tested are.

1. Chloroprene rubber adhesive could not applied at room temperature, but partially could be applied at high temperature curing.
1. Cyanoacrylate and epoxy adhesive could not applied that adhesive layer made stiffness.
1. Particularly DESMO.-R, RF had a good adhesion force in nitrile butadiene rubber.

1. Relatively CHEM.-L and PERMA.-3040 could be applied in all kinds of rubber that adhesive layer have flexibility and adhesive convenient for use.

C O N T E N T S

1 . Introduction	11
2 . Adhesive physical properties	13
3 . Adhesion fabric to rubber	15
3 - 1 . General properties of rubber	15
3 - 2 . Design of rubber compound	19
3 - 3 . Processing	24
3 - 4 . Method	25
3 - 5 . Adhesion to fabrics	33
3 - 6 . Mechanism	39
3 - 7 . Reputed examples	47
4 . Experimental	99
4 - 1 . Rubbers	99
4 - 2 . Test method	104
4 - 3 . Result	107
5 . Conclusion	118
Reference	119

여 백

目 次

1. 序 論	11
2. 接着物の 特性	13
3. 고무와 纖維의 接着	15
3 - 1. 고무의 構造와 一般的性質	15
3 - 2. 被着고무의 配合設計 一般	19
3 - 3. 고무의 加工과 接着工程	24
3 - 4. 接着方法	25
3 - 5. 纖維種類에 따른 接着	33
3 - 6. 接着構造	39
3 - 7. 接着實施例	47
4. 接 着 實 驗	99
4 - 1. 接着用 고무의 配合	99
4 - 2. 接着試驗方法	104
4 - 3. 接着試驗結果	107
5. 結 論	118
參 考 文 獻	119

여 백

1. 序 論

接着現狀은 人類가 오래전 부터 알고 있었던 事實이었으며 이를 利用하여 人類는 日常生活이나 戰爭中에서 그 技術을 應用하여 왔다.

一次大戰 中에는 카제인이 出現하여 合板工業을 일어켰으며 二次大戰 中에는 尿素系의 合成接着劑가 開發되어 地域마다의 戰氣를 바꾸어 농기도 하였다. 미드웨이 海戰의 敗因은 레이더 때문이었으며 이는 輕合金 비행기 대신 接着劑로 만들어진 水材비행기였기 때문이라고 한다. 이 以後에는 페놀계 및 尿素系 接着劑가 生産되어 오늘날의 合板工業의 接着劑로 利用되고 있다.

航空機의 金屬接合에 처음으로 接着劑를 使用한 것은 1942 年에 英國의 라이트 研究所에서 페놀수지와 나이론 및 합성고무系의 接着劑를 使用한 것이 그 효시였다. 다그라스 DC-8 機에는 金屬接合만으로 台當 230 kg의 接着劑가 使用되었다고 하였으며, B-58 爆擊機에는 400 kg 이상의 페놀수지 니트릴고무계 接着劑가 使用되었다고 한다.¹⁾

오늘날에는 金屬의 接着뿐만 아니라 플라스틱 構造物 接着에 이르기 까지 接着의 分野가 광범위하게 모든 産業에 자리잡고 있으며 이를 利用하여 항공기에서는 동체는 물론 날개, 내장품, 전장품 까지 接着構造物 製造에 對한 研究가 活發히 進行되고 있다. 同時에 超音速돌파로 인한 耐熱性 問題를 解決하기 爲하여 500℃ 以上の 초내열성 유기계 接着劑가 開發되어 航空機의 發達과 함께 接着劑의 發展은 技能性 分野에서도 加速化되어 가고 있다.

이와같이 航空用部품을 製作하거나 自動車, 電氣, 電子, 産業用, 船舶用 部品 등을 製作하기 위하여 接着技術은 重要한 위치를 차지하고 있다.

그러나 아직도 國內의 接着에 關連된 工業은 脆弱한 狀態에 있으며 따

라서 關連된 部品の 輸入 依存度는 날로 높아만 가고 있다.

自動車の 조향장치의 一部에 必要한 고무와 纖維의 接着部品은 힘의 전달과 충격 및 방진의 목적으로 사용되는 主要부품이며 또한 브레이크 부위에 사용되는 部品들은 安全性에 기인하는 主要部品이다. LPG나 Oil의 分散制御용으로 사용되는 다이어프램등은 核心部品이며 그들도 모두 고무와 纖維의 接着構造로 이루어져 있는 것들이다.

本 研究過程에서는 고무와 金屬의 接着技術에 대하여는 一次年度에 言及하였으며 二次年度인 當該年度에서는 고무와 纖維의 接着技術에 關하여 言及하였다.

金屬과 金屬, 플라스틱과 플라스틱 등의 同種材料 間의 接着에서 남는 잔류응력은 異種材料간의 接着에서 보다는 적은 것으로 알려져 있다. 이러한 응력은 接着物 耐久性에 관계가 있으므로 응력을 완화시키기 위하여 여러가지 노력이 進行되고 있으며 한편으로는 接着劑의 特性을 改善하기 위하여도 보다 많은 노력이 계속되고 있는 實情이다.

응력의 改善과 接着劑 製造를 위한 試驗과 研究는 長期間에 걸쳐 이루어져야할 것이므로 本 過程에서는 言及할 수 없으며 다만 기존 製品에 對한 試驗과 評價를 通하여 接着에 關連한 問題를 해결하는데 도움이 되도록 하였다.

本 試驗 및 評價結果를 바탕으로 關連產業界마다 効用이 있기를 期待하고 同時에 關連된 裝品の 品質向上이 이루어지기를 期待합니다.

2. 接着物の 特性

고무 單一物質만으로 製品이나 部品이 要求하는 物理的・化學的性質을 充
促시키지 못할 경우에는 金屬, 纖維, 플라스틱 및 세라믹 등을 고무에 接
着시켜 고무의 接合材料의 형태로 使用하는 경우가 많다. 이러한 接合材料
에 의하여 만들어진 製品이나 部品 등은 接合된 物質의 고유한 性質보다
우수하여 여러가지 特性을 發輝할 수 있다.

接合된 接着物이 要求하는 一般的인 特性으로는 耐壓性, 接着性, 柔軟性,
耐油性, 耐熱性, 耐寒性, 耐藥品性, 耐오존성, 耐磨耗性, 潤活性 등이 있으며
使用되는 用途에 對하여 要求하는 特性을 各各 달리하고 있다.

방진고무나 호-스類 등은 耐壓性を 주로 要求하고 있으며 다이어프램은
주로 柔軟性を 要求하고 있다. 인쇄용이나 인쇄용에 使用되는 로울러 등은
磨耗性과 接着性を 要求하고 있지만, 自動車用이나 運搬用 타이어는 耐磨
耗性과 耐壓性を 要求하고 있다.

이와같이 要求하는 特性에 따라서 接合材料를 設計하게 되며 그 設計에
의하여 製作되어 試驗을 거친후 使用되어 진다.

接着物이 要求하는 一般的인 特性을 Table 1에 나타내었다.

Table 2에는 接着物の 應用範圍에 對하여 나타내었다. Table 2에 나타내
보인 바와같이 接着物の 應用範圍은 自動車, 鐵道車輛, 船舶, 航空機, 重裝備
를 포함하는 特殊車輛 및 産業用器機 등에 넓게 使用되고 있다.

Table 1. 接着物の 一般的 特性

鍾 類 \ 特 性	耐 壓 性	接 着 性	柔 軟 性	耐 油 性	耐 熱 性	耐 寒 性	耐 藥 品 性	耐 오 존 性	耐 磨 耗 性	潤 活 性
방진고무	□	○						○		
호 스	□	○	○	○	○	○	○	○		
로울러		□		○			○	○	□	○
타 이 어	□	○		○	○			○	□	
다이어프램	○	○	□			○				
벨 트	□	○	○		○				□	

□ : 重要特性 ○ : 一般特性

Table . 2 接着物 應用 範圍

適用例 \ 種類	自 動 車	鐵 道 車 輛	船 舶	航 空 機	特 殊 車 輛 (重 裝 備)	產 業 用 器 機	備 考
방진고무	○	○	○	○	○	○	
호 스	○	○	○	○	○	○	
로울러						○	인쇄용, 제지용 농업용 (현미) 산업용 (혼합)
타 이 어	○			○	○	○	
다이어프램	○	○	○	○	○	○	LPG, LNG, Hydro-Bag Chamber
벨 트	○	○	○	○	○	○	
기 타							

3. 고무와 纖維의 接着

고무를 다른 材料와 接着시키는 것은 一般的으로 고무의 彈性을 利用하여 外部로 부터의 에너지를 吸收시킬 目的에 있다. 특히, 높은 剪斷力이 加하여져서 動的인 變形이 따르는 경우에 고무와 다른 材料와의 接着技術은 重要하다.

被着체로써의 고무는 다른 物質과 달라서 複雜한 配合劑와 加工工程을 거쳐 成形되므로 單純히 接着劑만으로 接着技術에 對處하기에는 困難한 경우가 많다. 그러므로 被着체로써의 고무의 構造와 一般的 性質, 被着고무의 配合的인 設計, 加工工程 등을 理解하여 두어야 한다.

3-1 고무의 構造와 一般的性質

彈性체 素材인 고무는 一般的으로 다음과 같은 特徵을 가지고 있다.

a) 常溫에서는 無定形이며 그라스轉移溫度(T_g)는 室溫보다 낮다. 結晶性 고무인 경우에는 그의 融點(T_m)이 室溫近處이거나 그 以下이다. 또 架橋에 의하여 Polymer의 融點은 低下한다.¹⁾

b) 補強劑 等 各種 配合劑를 混合하기 쉽고 成形성이 우수하다.

c) 適當한 方法에 의하여 三次元 化를 쉽게 할 수 있으며, 液狀고무인 경우에 延長 및 架橋가 可能하다. 그러므로 三次元化 고무의 綱目 平均分子量(MC)을 數千前後로 設計할 수 있다.

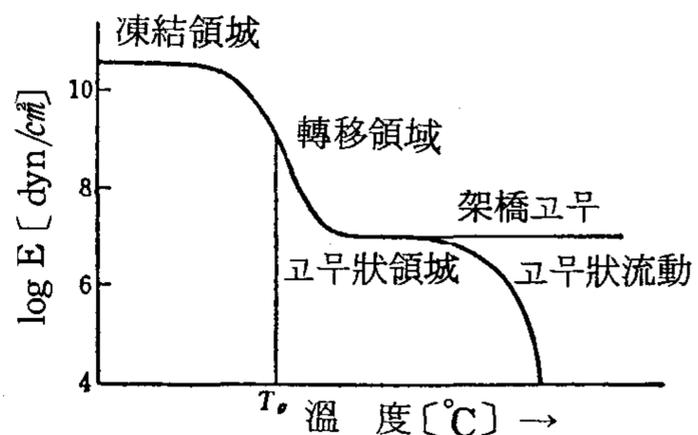


Fig.1 無定形高分子의 彈性率 E와 溫度依存性關係

Fig. 1 에는 溫度에 對한 고무의 彈性變化率을 나타내었으며,²⁾ 架橋 고무의 彈性率은 다음과 같이 나타낸다.³⁾

$$E = 3\rho RT/MC$$

ρ : density

R : gas constant

T : absolute temp.

일반적으로 사용되는 고무의 E 값은 $10^6 \sim 10^7$ dyne/cm² 程度²⁾이며 또 實際적으로 고무의 彈性을 利用하게 되는 溫度範圍는 고무狀으로 存在하는 領域에 限定되어 있다. 그러므로 Tg는 그 고무의 耐寒性을 나타내어 주는 지표라고 할 수 있다.

分子相互間에 作用하는 힘이 강한 고무 즉 極性이 높고 溶解性定數 (Solubility parameter) δ 가 높은 고무는 原理적으로 Tg가 높아서 結果적으로 耐寒性이 좋지 못하다. 따라서 低極性인 溶劑에 對하여 抵抗性이 높아지므로 耐油性 고무가 된다. 고무와 같은 δ 값을 가진 極性인 溶劑에 對하여는 抵抗力이 줄어들어 溶解하거나 膨潤하게 된다.

Table 3 에는 代表的 固体고무의 種類와 Tg, 使用可能溫度範圍, 引張強度, δ 值, 耐溶劑性 및 耐藥品性 등을 表示하여 놓았다.

고무의 二重結合數가 많을수록 耐熱性, 耐酸化性, 耐오존성 등이 약해진다.

이는 二重結合의 反應性이 單一結合보다 높기 때문이다. 그리고 고무 製品의 性能을 決定하는 것은 原料 고무以外에 配合되는 補強劑와 고무 매트릭스의 綱目濃度, 즉 架橋點의 濃度나 架橋構造에 따라 달라진다.

이러한 架橋型 固形고무 뿐만아니라 熱可塑性 彈性체가 개발되고⁴⁾ 있으며 이들은 大部分 非架橋型으로 알려져 있다. 그들의 一部는 粘着테이프의 原料로 使用되고 있다. 그리고 接着劑로 應用되고 있는 오리고마형의 原料 개발 및 粉末상의 고무 原料도 많이 개발되고 있다.

Table 3 各種 고무의 特性 및 物理的 性質⁵⁾

고무種類	略稱	比重	Tg [°C]	使用溫度 範圍[°C]	耐 - ozone	引張強度 [kgf/cm ²]	伸率 [%]	溶解性定數 δ
Natural Rubber	NR	0.91	-75	-55~+70	×	100~400	250~1000	8.13
Stylene Butadiene Rubber	SBR	0.92~0.93	-55	-50~+80	×	25~350	200~800	8.45
Butadiene Rubber	BR	0.91	-85~-100	-70~+80	×	20~220	200~800	8.40
Buthyl Rubber	IIR	0.92	-63	-45~+120	○	100~220	400~800	7.85
Ethylene Propylene -Di-Polymer	EPDM	0.87	-40~-60	-40~+125	◎	20~250	200~800	7.95
Chloroprene Rubber	CR	1.15	-50	-40~+120	○	100~350	400~1000	8.85
Nitrile Rubber	NBR	0.95~1.00	-10~-56	-45~+120	×	50~400	250~800	8.71~10.39
Chloro - Sulfonated poly Ethylene	CSM	1.10		-30~+130	◎	30~250	100~500	9.30
Polysulfide Rubber	T	1.35	-20	-10~+70	◎	50~140	200~600	9.0 ~ 9.4
Urethane Rubber	U	1.25		-30~+70	◎	200~450	300~1000	10.0
Epichrohydrine - Rubber	CHC	1.3		-30~+125	◎	50~250	100~800	9.05
Acryl Rubber	AM, ANM	1.09	-10~-20	-10~+150		20~200	200~600	9.5
Fluoro Rubber	FPM	1.8	-10~-20	-10~+250	◎	150~250	100~800	
Silicone Rubber	Si	1.20	-100	-10~+225	◎	40~150	40~300	7.45

耐 密 劑 性							耐 油 性 (ASTM油)		耐 水 ・ 耐 藥 品 性						
Gasoline 輕油	Benzene Toluene	Naphtha	Trichloro- ethylene	Alcohol	Ether	MEK	#3 油	燃料油	水	Steam	有機酸	無機酸(濃度)		Alkali(濃度)	
												高	低	高	低
×	×	×	×	◎	×	△	×	×	◎	○	×	×	○	○	○
×	×	×	×	◎	×	△	×	×	◎	○	×	×	○	○	○
×	×	×	×	◎	×	△	×	×	◎	○	×	×	○	○	○
×	△	×	×	◎	△	◎	×	×	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎
×	△	×	×	◎	○	◎	×	×	◎	◎	△	○	◎	◎	◎
△	×	×	×	◎	△	△	○	△	○	△	×	○	◎	◎	◎
◎	×	◎	×	◎	×	×	◎	◎	◎	△	△	△	○	○	○
○	×	△	×	◎	×	△	×	×	◎	○	△	◎	◎	◎	◎
◎	◎	◎	○	◎	△	◎	◎	◎	○	×	×	×	×	◎	◎
◎	△	○	○	△	×	×	○	○	△	×	×	×	△	×	×
◎	×	◎	△	◎	×	×	◎	◎	◎	○	△	△	○	○	○
○	△	△	△	△	△	△	○	○	◎	○	△	○	◎	◎	◎
◎	◎	◎	○	◎	△	×	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎
△	×	△	△	◎	△	○	×	×	○	○	△	△	○	◎	◎

3-2 被着고무의 配合設計一般

고무製品의 種類나 使用 目的에 따라서 여러가지 配合劑가 原料 고무에 添加된다. 고무 配合劑의 代表的인 例를 Table 4 에 表示하여 놓았으며 Table 5 에는 天然고무配合에 대한 代表的인 例를 나타내었다. 고무配合時에는 다음과 같은 設計 項目에 留意하여야 한다.

Table 4 고무용 配合劑의 種類

配合劑	配合目的	種類
加黃劑	架橋	Diene系고무: 黃, Organic-s-comp. Peroxide comp. Alkyl phenol resin EPM, Si-고무등: Peroxide comp. CR, CHR, FPM, AM; Polyamine, Metallic oxide comp.
加黃促進劑	架橋反應促進	黃加黃: Amine類, Thiuram類, Thiazol類 等
加黃促進助劑	加黃促進劑活性	黃加黃: Metallic oxide 와 脂肪酸
Scorch 防止劑	早期加黃 防止	芳香族有機酸, Nitroso-comp.
補強劑	強度向上	Carbon black, 超微粉 silica (white-carbon) 樹脂類
充填劑	體積增加, 經濟性	Calcium carbonate, Clay
軟化劑, 可塑劑	軟化, 經濟性 耐寒性付與	Pine tar, 石油系油 DOP, DBP (NBR)
粘着劑	粘着性付與	Alkyl phenol 樹脂, Rosin, 石油樹脂
Peptizing agents	素練(分子量低下)	Pentachlorothiophenol 의 Zn-Salt
老化防止劑	酸素, ozone, 金屬이온 에 의한 劣化防止	芳香族 Amine類 Phenol類
着色劑	着色	顏料, 染類
硬化劑	硬度上昇	Phenol 樹脂, High styrene 樹脂
發泡劑	發泡體製造	Dinitrosopentamethylene tetramine 等
分散劑	配合劑分散	脂肪酸

Table 5 고무의 配合例(重量部)

Natural rubber	100	Pinetar	1.5
Stearic acid	2	Cumarone resin	1.5
Zinc oxide	5	Acc.-MBTS	0.85
Carbon black	40	Sulfur	2.6

(1) 配合劑의 고무에 對한 相溶性

고무에 相溶性이 좋지 않은 配合劑라도 加工中에 溫度上昇에 의하여 고무에 溶解하지만 性形된 고무가 室溫까지 떨어져 放置하면 微細한 結晶이 表面에 析出하는 브룸現狀이나 液狀物質이 表面에 移行하는 브릿드 現狀을 일으킨다. 이러한 現狀은 接着現狀을 放害하므로 반드시 避하여야 한다.

이러한 現狀은 可塑劑 軟化劑, 왁스류, 老化防止劑, 硫黃, 加黃促進劑 등에서 나타날 수 있으며, 이를 防止하기 위하여 고무에 對한 相溶性등을 생각하여야 한다. 相溶性에 對한 關係는 配合劑의 溶解性定數(δ)值를 참고하여야 한다. 可塑劑 및 軟化劑에 對한 溶解性定數值를 Table 6 에, 硫黃 및 加黃促進劑에 對한 溶解性定數值를 Table 7 에 나타내었다.

Table 6 可塑劑 및 軟化劑의 溶解性定數(δ)

種 類	δ [cal/cc] ^{1/2}
Paraffine oil	≐ 7.5
Aromatic oil	≐ 8.0
Camphor	7.5
Di-isooctyl adipic acid	8.7
Di-octyl sebacate	8.7
Di-isodecyl phthalic acid	8.8
Di-buthyl sebacate	8.9
Di-ethylhexyl phthalic acid	8.9
Di-isooctyl //	8.9
Di-2-buthoxy ethyl phthalate	9.3
Di-buthyl phthalic acid	9.4
Tri-phenol phosphate	9.8
Tri-tolyl phosphate	9.8
Tri-xylyl phosphate	9.9
Di-benzyl ether	10.0
Tri-acetyne	10.0
Di-methyl phthalic acid	10.5
Santicizer 8	≐ 11.0

Table 7 黃 및 加黃促進劑의 溶解性定數(δ)

種 類	δ [cal/cc] ^{1/2}
Sulfur	14.55
2-Mercaptobenzothiazole	11.8
Tetramethylthiuram - disulfide	11.75
Benzothiazole disulfide	11.14
N-cyclohexyl - 2-benzothiazole - sulfemamide	10.7
1,3-Bis(2-benzothiazole - mercaptomethyl) urea	10.7
Di-o-tolylguanidine	10.37

(2) 配合劑中の 低沸點 成分

被着고무를 加熱接着시킬 경우에 氣化에 의하여 氣체가 發生하는 配合劑를 使用하면 接着力이 현저히 低下되며, 특히 低加壓加熱接着에서 補強劑의 吸着水分이나 軟化劑 중에서 低沸點成分이 存在하면 接着力을 低下시키므로 注意를 하여야 한다.

(3) 亞鉛華

加黃促進助劑로써 作用하는 亞鉛華는 接着에서 重要な 役割을 할 경우가 있다.

粒子가 적을수록⁶⁾ 分散이 良好할 수록⁷⁾ 接着力이 增大한다는 報告와 過加黃後에 接着力이 좋다는 報告가 있다.⁸⁾

(4) 스테아린산

加黃促進助劑로 스테아린산을 使用한다.⁹⁾ 脂肪類가 含有되어 있지 않는 天然고무나 溶液重合法으로 合成된 고무는 스테아린산을 使用하는 것이 좋다. 그러나 스테아린산 使用으로 極성이 低下되기 때문에 buthyl 고무나 ethylene propylene 고무 以外에는 配合량을 2 phr 以下 使用하면 表面移行되기 때문에 좋지 못하다. 黃銅도금한 steel tire cord와 天然고무를 接着시험한 結果에 따르면 스테아린산에 의하여 接着強度가 低下된다고 報告되고 있다.¹⁰⁾

(5) 充 填 劑

充填劑를 고무에 配合하면 未加黃고무의 粘着性은 低下한다. 그러나 고무 表面의 平滑性을 向上시키므로 接着面積이 增加한다. 接着에서는 補強性 이 높은 充填劑를 使用하는 것이 좋다.

(6) 軟 化 劑

粘着性을 높이고 加工性을 改良시키기에는 效果的이다. 특히 diene 系고무에는 芳香族性 成分인 process oil 이 좋다. 接着을 必要로 하는 고무配合에는 브릿드 현상을 피하기 위하여 적게 使用한다. 最近에는 補強性 이

높은 充填劑 使用과 함께 併用하여 使用量을 조절하고있다.¹²⁾

(7) 粘着附與劑

配合고무의 表面에 粘着性を 높이기 위하여 石油樹脂, terpene 樹脂 alkyl phenol 樹脂, rosine ester 등을 使用한다. 使用可能한 量은 2~10 phr 이지 만 보통 5 phr 정도 使用한다. 이들 粘着附與劑는 고무에 對하여 어느정도의 非親和性を 가지고 있을 必要가 있다.^{13) 14)}

(8) 加黃促進劑

특히 非고무질의 被着体の 種類에 따라서 加黃促進劑의 選擇은 重要하다. 一般的으로 sulfenamide系 加黃促進劑는 scotch時間을 길게 하지만 고무와 섬유의 結合에는 좋은效果를 발휘한다고 알려져 있다. 예로써 N, N-dicyclohexyl - 2 - benzothiazolyl sulfenamide 는 고무와 steel code 와의 接着을 良好하게 한다.¹⁵⁾

(9) 硫 黃

被着고무에서 硫黃의 配合量이 接着力에 影響을 줄 경우가 많다.¹⁵⁾ 고무와 섬유의 接着에서 2phr 以下の 硫黃配合量은 接着力을 低下시킨다. 低下되는 率은 섬유나 接着工程에 따라 다르다.¹⁵⁾ 고무와 steel code 接着에서는 配合되는 硫黃量이 最低 3phr 이며, carbon black 配合量은 一定限度까지는 많은것이 좋다고 報告되어 있다.¹⁶⁾

(10) 酸化防止劑, 오존노화 防止劑

고무製品의 耐老化性を 높이기 위한 配合劑이지만 表面에 移行하기가 쉬우므로 配合量이나 種類의 選擇에 注意하여야 한다. Amine系 老化防止劑는 黃架橋時에 scotch 시간을 현저하게 短縮시키는 경우가 있는것으로 알려져 있으므로¹⁶⁾ 고무와 steel tire code 나 섬유와의 接着時에 注意하여야 한다.

3-3 고무의 加工과 接着工程

고무의 加工工程을 Fig. 2에 나타내었다. 接着에서는 未加黃고무를 使用할 수 있으며 加黃고무를 使用할 수 도 있다.

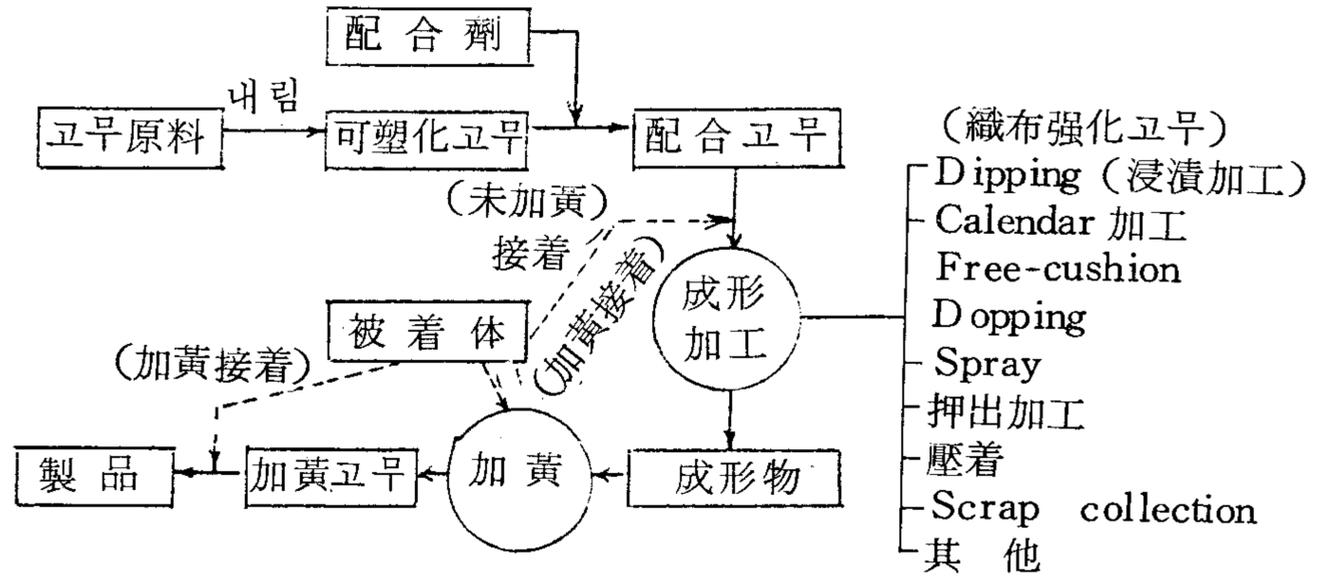


Fig. 2 고무의 一般的 加工工程

그리고 纖維를 接着할 경우에는 一般的으로 加黃工程에서 接着되도록 한다. 加黃方法은 다음과 같은 형태가 있다.

- (a) Press 加黃 : 미리 成形된 半製品을 型內에 넣고 加壓加熱한다. 注로 hose, belt, 防振고무 등을 製作한다.
- (b) 直接管加黃 : 未加黃된 成形品을 加黃管속에 넣고 加壓. 加熱蒸氣를 불어넣고 直接加黃한다. Hose, roller, 고무장화, 고무라이닝, 등에 使用한다.
- (c) 間接 管加黃 : 管內에 가스를 밀어넣고 管內를 加熱한다. 蒸氣를 접촉시키지 않고 半製品을 加黃할 수 있다. 보통 가스는 空氣를 使用하지만 酸化를 防止하기 위하여 窒素 가스를 使用하기도 한다.
- (d) 常壓空氣 (連續) 加黃 : Hot chamber process 또는 Open 加黃 이라고

한다. 常壓加熱空氣室을 통과시켜 連續적으로 加黃 할 수 있다. 主로 sponge 고무 製造에 使用 되는 方法이다.

- (e) 連續press 加黃 ; 未加黃物을 加壓 roller 에서 壓縮하고 加熱된加黃 roller 에서 steel belt 을 利用하여 壓着한다. 加黃 roller 의 回轉에 의하여 加黃을 連續적으로 할 수 있다. 고무 板이나 belt 等を 製造할 수 있다.
- (f) 押出連續加黃 : 押出機에 加黃裝置를 直結하여 押出直後에 加黃하는 方法이다. 主로 電線이나 cable 等を 製造할때 使用한다. 이밖에 熔融鹽法이나 流動床法 등이 있다. 이러한 方法 에는 加黃溫度 차이가 심하다. 또 常壓加黃하는 경우 에는 고무 배합과 접착제 배합에서 水分이나 氣化成分에 留意하여야 한다. 空氣中の 加黃工程中에서는 接着劑의 酸化現狀등을 생각하여야 한다.

3-4 接着方法

고무와 纖維를 接着시키는 種類, 接合材料의 形態, 接着劑의 種類 等に 따라 여러가지 工程으로 分類할 수 있다.

a) 浸漬法 (Dipping process)

b) 고무풀 使用에 의한 方法

c) 接着性고무를 使用하는 方法

(1) 浸漬法 (Dipping process)

이 方法은 接着시키고자 하는 纖維를 處理液에 浸漬시킨 후에 乾燥하여 配合고무를 free-cushioning하고 dopping 等を 行하는 工程으로 고무와 纖維의 接合

체를 만드는 방법이다. 이 방법은 처리액의組成에 따라 RFL系(resorcine formaline-고무 latex系)와 RFL-isocyanate併用系 및 RFL-epoxy樹脂併用系나 RFL-epoxy樹脂-isocyanate併用系 등으로分類할 수 있다.

(ㄱ) RFL系

Nylon, rayon, vinylon 등의 tire cord 처리액으로서 一般적으로 사용되고 있는 방법이다. Resorcine-Formaline (RF-resin)樹脂는 resorcine과 formaline의水溶液을 alkali 또는 酸性觸媒를 사용하여 兩者를 反應시킨 初期縮合物에 latex를 加하여 熟成시킨 後에 纖維를 浸漬시키고 꺼내어 加熱乾燥하여 纖維表面에 均一한 接着劑 層을 만드는 방법이다. RF樹脂 初期縮合物을 一般적으로 市販하고 있는 製品을 사용하고자 하는 경우는 이 溶液에 latex를 添加하고 다음에 formaline를 必要한 量만큼 添加하면 된다. Resorcine/Formaline의 配合比¹⁷⁾, 熟成條件¹⁸⁾, PH^{19,20)}, 纖維의 付着量²¹⁾ 등이 接着力에 미치는 影響에 關하여는 實驗的으려 報告되어 있다. Resorcine/Formaline (mol比) = 1/1.5 ~ 1/3.0, resorcine/latex (고무分) = 7/100 ~ 30/100, RFL濃度 = 5~30%의 범위에서 사용되고 있다.

Latex의 種類는 NBR, SBR, styrene-butadiene-vinylpyridine tert-polymer, chloroprene 고무, butyl 고무 등의 latex가 있으며, 이들 고무의 親和性を 配慮하여 사용되고 있다.^{22,23)} 現在는 vinylpyridine系 latex가 主로 사용되고 있으며 여기에 SBR latex를 混合한 것도 많이 사용되고 있다.

Table 8 에는 代表的인 RFL系의 配合例를 나타내고 있다. 接着效果는 Fig. 3에 表示한 바와 같이 여러가지 效果가 共存하고 있다. 纖維와 RF樹脂 사이에 存在하는 水素結合, RF樹脂와 고무 分子間의 Vander Waals 結合力 latex 中の 고무와 被着고무사이의 硫黃에 의한 架橋結合, RF樹脂에 의한 고무의 加橋와 補強, latex 中の 고무分子와 RF樹脂의 topology-網目形成效果, 纖維中으로 RFL이 浸透하는 投錨效果, RFL樹脂中の phenol 水酸基나

Table 8. RFL 系の配合例 ²⁴⁾

	例 1	例 2
RF-resine * ¹⁾	-	7.75
Resorcine	3.44	-
Formaline (36.5 %)	5.13	-
NaOH(10 %)	1.00	1.18
H ₂ O	46.28	46.50
NH ₄ OH(28 %)	-	3.34
VP-latex (40 %) * ²⁾	37.58	32.08
SBR-latex (40 %) * ³⁾	6.57	6.14

* 1) Resorcine / Formaline = 1/1 (mol) 의 初期縮合物

* 2) Styrene - butadiene - vinylridine tert - polymer latex

* 3) Styrene - butadiene copolymer latex

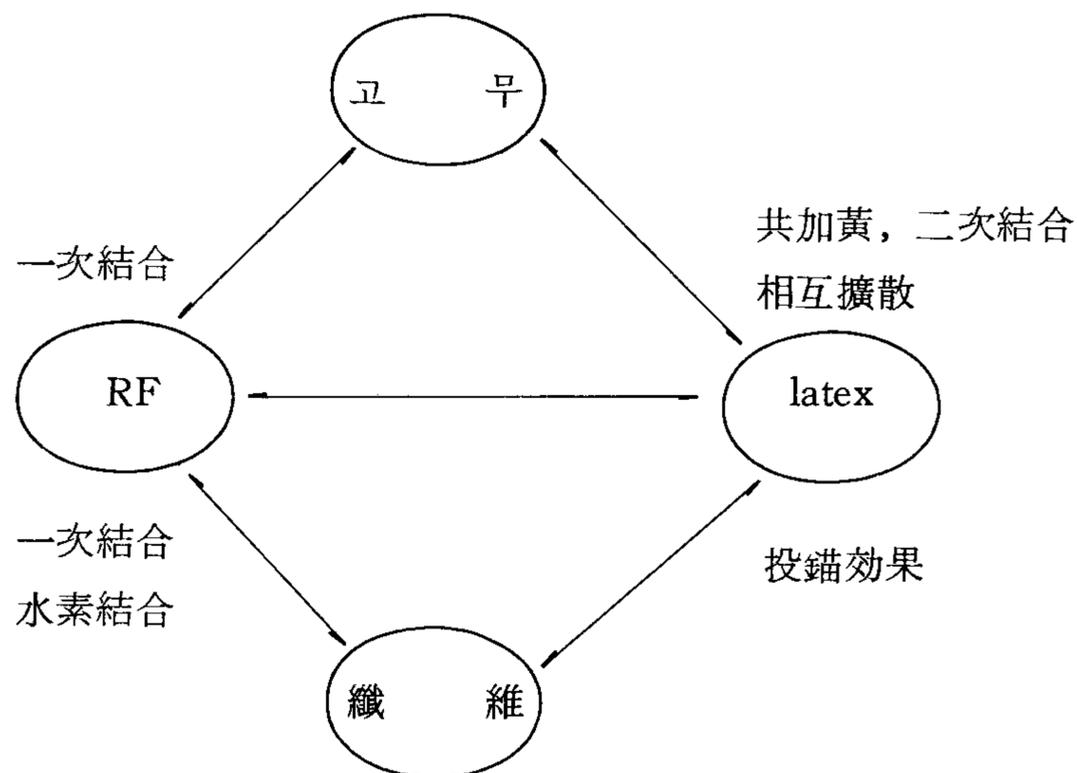


Fig. 3 고무 - RFL-纖維사이의 相互結合作用

methylool 基와 rayon의 methylool 基 또는 nylon의 amide 基와의 사이에 形成되는 水素結合이나 化學結合 等の 여러가지 物理的이거나 化學的인 結合이 存在하므로써 綜合的인 接着力을 나타내게 된다.

(ㄴ) RFL - Isocyanate 併用系

Polyester 는 RFL 處理만으로 충분한 接着力을 얻을 수 없기 때문에 block isocyanate-RFL-水 系^{25~30)}等을 使用하여 接着力을 증진 시키고 있다. 이 方法에는 RFL에 isocyanate 를 配合하는 一浴方法^{25~28)} 과 RFL 과 併用하는 二浴方法^{29,30)} 이 있다. 이와 같이 polyester 는 rayon 이나 nylon 에 比하여 極性이 낮고 結晶化도가 높으며 또 官能基의 濃도가 極히 낮기 때문에 RF 樹脂만으로 고무와 接着시킬 수는 없기 때문에 여러가지 方法이 考案되고 있다.³¹⁾

(ㄷ) RFL-Epoxy 樹脂 併用系 및 RFL - Isocyanate-Epoxy 樹脂 併用系 RFL - Isocyanate 併用系와 同一하게 使用되고 있다. Epoxy 化合物과 硬化劑의 種類에 따라 많은 種類의 併用系가 나오고 있으며 이들은 水浴系와 非水浴系로 구분한다. 處理하는 方法으로는 epoxy 配合物을 RFL 中에 配合하는 一浴方法³²⁾ 과 RFL 과 併用하는 二浴方法³³⁾ 이 있다. RFL 配合用 epoxy 配合物도 市販되고 있으며 그 配合例를 Table 9 에 나타내었다.

Table 9 . RFL-Epoxy - Isocyanate 配合例³⁴⁾

第 一 浴		第 二 浴	
Isocyanate* ¹⁾	3.80	Resorcine	73.7
分散劑* ²⁾	0.05	Formaline (37 %)	40.0
Thickner* ³⁾	0.06	水	148.0
Polyepoxide* ⁴⁾	1.30	VP- latex	480.0
水	94.79		
計	100.00	計	741.7

- * 1) phenol 로써 block 된 methylene bis-4-phenyl isocyanate
- * 2) alkylallylpolyetheralcohol 系 非이온 界面活性劑
- * 3) diethyl aminoethyl metacrylate 重合物の 酢酸鹽
- * 4) glycerine 과 epichlohydrine 의 glycydylether

芳香族 polyamide tire code 는 結晶性이 극히 높기 때문에 고무와 接着이 困難하지만 RFL-epoxy 樹脂 併用系를 處理하고 고무配合에는 methylene donor / acceptor 系를 使用하여 고무에 直接配合하면 상당한 수준까지의 接着力을 얻을 수 있다. Kevlar[®]의 接着時에는 고무중의 黃의 濃度를 3phr 以下로 하는 것이 좋다. Aramide 의 δ 直는 29 程度로 매우 높게 報告되어 있다.

RFL 로써 浸漬處理한 tire code 는 오존, 濕度, 및 紫外線 照射에 의하여 接着力이 현저히 줄어든다. 오존, 濕度, 紫外線에 의한 接着力과의 關係를 Fig 4, 5 에 나타내었다. 또 使用하는 螢光灯으로 부터 나오는 紫外線으로 부터도 영향을 받으므로 注意하여야 한다.

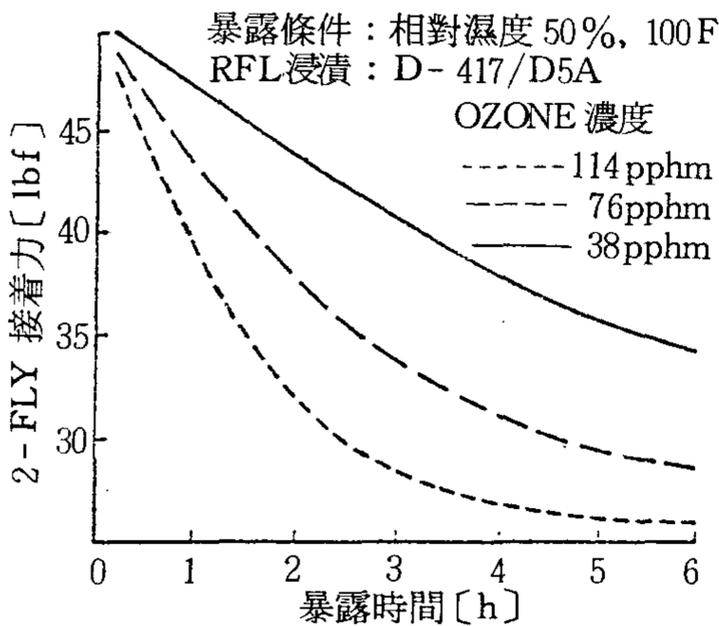


Fig. 4 T-68 DACRON POLYESTER 의 接着力에 미치는 OZONE 濃度の 影響³⁵⁾

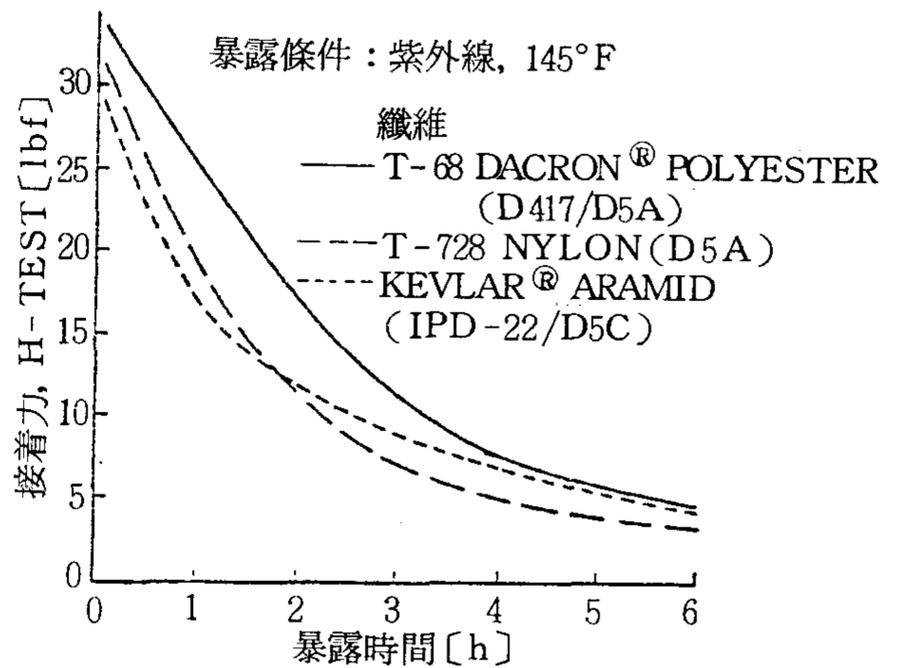


Fig. 5 RFL 處理한 各種纖維의 接着力에 미치는 紫外線照射의 影響³⁵⁾

(2) 고무풀 使用法

고무풀 使用法은 天然고무나 클로로프렌 고무등을 적당한 溶劑를 使用하여 녹이거나, 接着配合고무를 녹여서 纖維에 處理한 後에 溶媒를 除去한 後에 被着生地고무를 붙여서 加黃接着시키는 方法이다. 이 方法에 의한 接着에는 rayon이나 nylon 등을 고무에 接着시킬 경우에 2~3價의 isocyanate 또는 isocyanate와 2~3價의 alcohol 과의 初期縮合物 等の polymer 를 數%含有한 고무 配合物溶液을 接着劑로 使用한다.

고무풀 使用法은 毒性, 경제성, 溶劑取扱 등에서 어려움이 있지만 特殊 belt, diaphragm 等の 小型製品으로 特殊性能을 附與할 目的으로 使用한다.

(3) 接着性 고무使用法

接着성이 있는 고무配合물을 直接的으로 코-드 織物에 프리큐션하여 加黃工程에서 纖維와 直接 接着시키는 方法으로 SRH 또는 HRH - system 으로 알려져 있다.^{36,37)}

이 方法은 resorcine 과 hexamethylenetetramine 및 微粉末 silica 를 添加한 고무 配合物은 加黃時에 RF 樹脂를 生成시킨다. 生成된 樹脂는 nylon rayon, vinylon 등과 水素結合을 生成하여 纖維와 쉽게 接着한다.^{38,39,40)}

이 方法은 纖維의 浸漬工程이나 接着劑 塗布工程이 없으므로 實用화가 便利하다.

Table 10 에는 接着性고무 使用法에 의한 nylon 과 rayon 의 接着效果를 나타내었다. 接着性고무는 市販되고 있다.

Table 10 接着性고무의 接着効果^{22,23)}

配 合	A	B	C	D
天然고무	70	70	70	70
SBR	30	30	30	30
SRF	45	30	45	30
Hi-Sil 233	0	15	0	15
ZnO	5	5	5	5
Stearic acid	2	2	2	2
Process oil	4	4	4	4
Resorcine	0	0	2.5	2.5
MBTS	0.85	0.85	0.85	0.85
DPG	0.35	0.35	0.35	0.35
硫 黃	2.4	2.4	2.4	2.4
Hexamethylene - tetramine	0	0	1.6	1.6
剝離強度 (lbf/in)				
Nylon	1.5	2	29	90
Rayon	3	3	24	55

고무中の 配合成分이 加黃 中에 分解되어 고무와 纖維의 接着力을 低下시키는 경우가 많다. 이러한 現狀을 阻止시키기 위하여 여러가지 添加劑가 開發되고 있다. 예로써 polyester tire code 는 水分의 존재하에서 加黃促進劑나 加黃中에 生成한 amine 및 amine 誘導體에 의하여 加水分解가 促進되어 纖維의 強度를 低下시킨다.⁴¹⁾ 이러한 現狀을 最小化하기 위한 配合對策으

로 2 - chloro - 4.6 - diamino - s - triamine 이나 그밖에 triacylyl 誘導體를 配
합하므로써 接着力低下 現狀을 防止할 수 있다고 報告되고 있다. 天然 고무
나 SBR에 添加하는 量은 3%程度로 알려져 있다.

3 - 5. 纖維種類에 따른 接着

고무와 纖維의 接着構造物을 만들기 위하여 接着劑에 要求되는 特性은 다음과 같다.

- 纖維와 고무의 彈性率, 分子極性, 反應性은 서로가 많은 差異를 나타내고 있으므로 接着劑의 彈性率은 纖維와 고무의 中間 程度가 바람직하며, 分子極性이나 反應性은 兩쪽에 作用할 수 있는 兩面性을 가져야 한다. 이러한 점을 해결하기 위하여 接着劑에는 고무成分과 極성을 가진 反應性 樹脂을 blending 하여 많이 使用하고 있다.
- 纖維와 고무의 接着에는 大部分 可塑性을 要求하고 있으므로 可塑性 있는 고무를 使用하여 接着劑를 製造하는 경우가 많다.
- 纖維와 고무의 接着構造物은 大部分 返復的인 구동부에 使用되는 경우가 많아서 發熱하게 되고 同時에 耐壓을 要求하는 경우가 많다. 이러한 현상은 耐熱性, 耐壓性, 耐疲勞性으로 設明할 수 있으며, 이를 위하여 接着劑層은 3次元의 綱目構造가 되어 高溫이나 應力下에서 非動的인 구조가 되어 견딜수 있어야 한다. 그러므로 接着의 界面에서는 一次結合이나 그에 匹敵할만한 構造이어야 한다. 耐熱, 耐壓, 耐疲勞성과 더불어 耐水性을 同時에 要求하는 製品도 많다.
- 作業上의 便利때문에 水系接着劑를 要求하고 있다.
- 接着劑에 使用되는 樹脂는 처음상태는 低分子狀態로 있지만 baking 後에는 高分子狀으로 되는 것이 좋다.
- 織物의 複雜한 表面구조사이 또는 filament 사이로 接着劑가 적당히 침투하여 機械的인 接着效果를 同時에 얻을 수 있도록 接着劑의 粘度를 조절하는 것이 좋다.
- 또 可能的한 接着力은 加黃條件이나 被着고무配合物등에 영향을 받지

않는 것이 좋다.

Fig. 6에는 纖維의 눈목과 接着力과의 關係를 나타내었다. 이는 섬유 눈목이 커져 갈수록 接着劑 및 被着고무의 흐름이 發生하여 接着力이 增加되고 있음을 나타낸다. 섬유의 눈목이 일정한도 以上이 되어 permeation上 限線에 도달하면 고무의 흐름이 自由로와져 고무의 引張破壞強度에 達하게 된다.

Fig. 7에는 接着劑의 粘度와 接着力 關係를 나타내었다. 이는 接着劑의 粘度가 增加할수록 纖維에로의 permeation이 나빠져 接着力이 감소하고 있음을 나타내고 있으므로 接着劑의 粘度가 낮을수록 接着工程에 유리함을 보이고 있다.

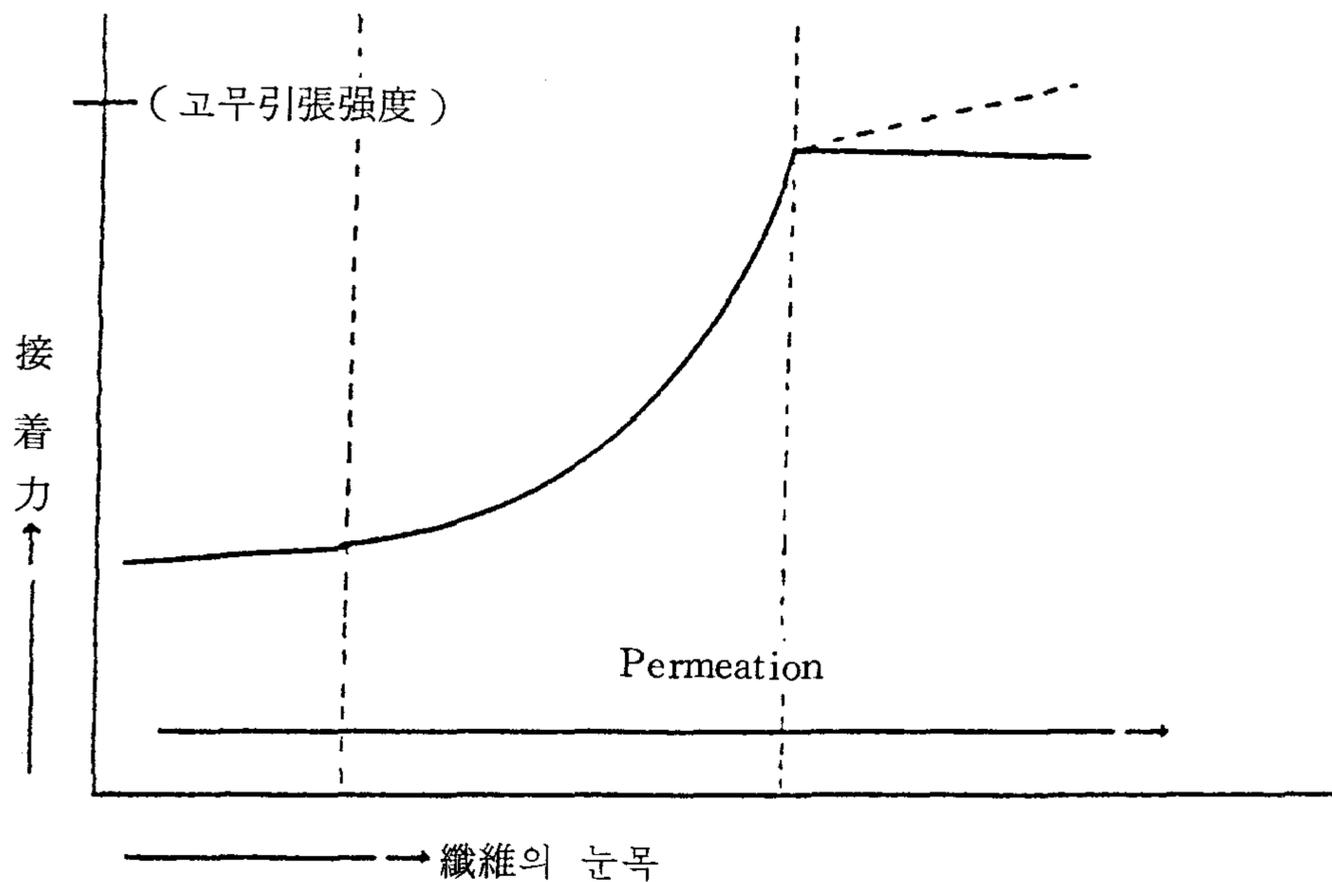


Fig. 6 纖維의 눈목과 接着力과의 關係圖

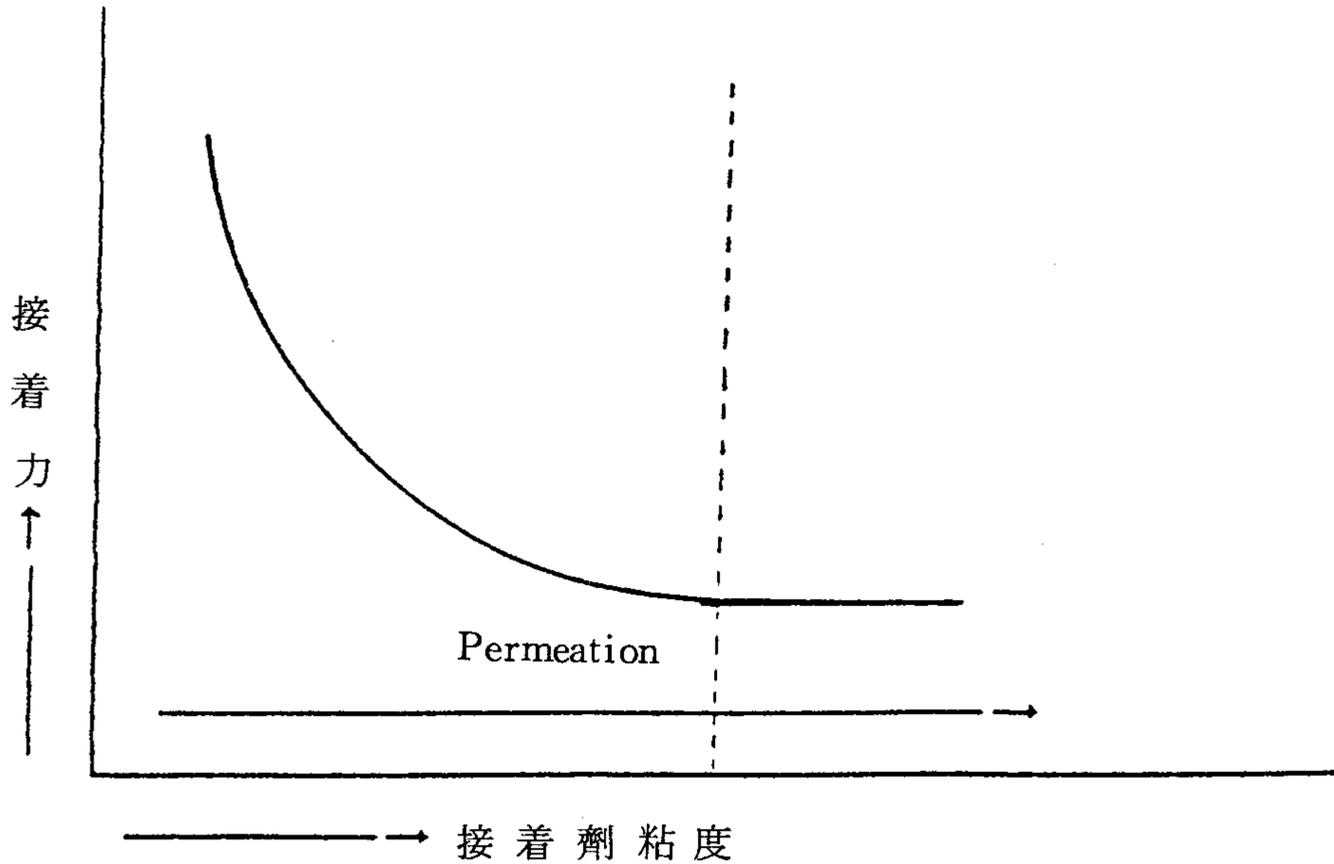


Fig. 7 接着劑 粘度와 接着力과의 關係圖

(1) Rayon 및 Nylon 用 接着劑

Rayon 이나 nylon 用的 接着劑로는 RFL 形, urea · formaldehyde · latex 形 ammonia · caseine · latex 形 등이 있지만 現在까지는 RFL 形이 가장 많이 使用되고 있다. 이밖에는 RFL 形은 vinylon, polyester, glass fiber 등의 接着에도 많이 使用되고 있다. 前章에서는 記術한 바와 같이 RFL 은 고무라텍스와 resorcine · formaldehyde 初期縮合物과의 水溶液狀의 混合物이다. RFL 中에서 latex 成分은 接着劑層의 可塑性을 유지하는 것으로 二次結合力 및 共加黃反應에 의하여 被着材 고무層과 強固한 結合을 한다. 被着고무가 NR, SBR 인 경우에는 latex 成分으로써 SBR 및 styrene - butadiene - vinylpyridine 의 共重合體가 많이 使用되며 SBR / vinylpyridine 의 比率은 被着材고무의 配

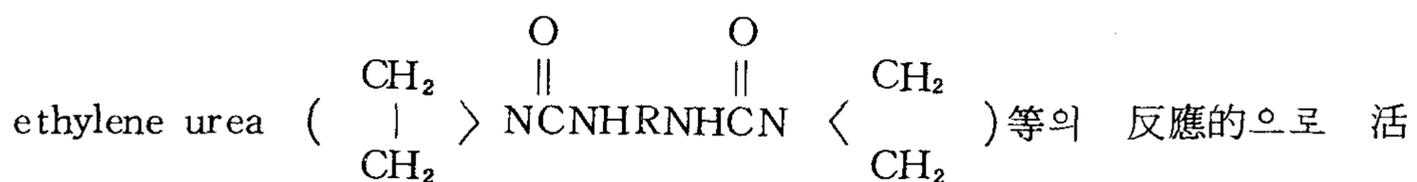
습에 따라 달라진다. 지금까지의 經驗으로는 SBR/vinylpyridine의 比率은 被着材고무의 配合에 따라 달라진다. 지금까지의 經驗으로는 SBR/VP 固形分比가 80/20 ~ 70/30 程度가 一般的으로 使用되는 比率이다. RF成分은 rayon 에서는 -OH基와 反應하고 nylon 에서는 -NHCO-와 反應하여 一次結合을 形成하거나 또는 纖維와 水素結合을 形成함과 同時に 三次元綱目構造를 形成하여 接着劑層의 補强效果를 나타낸다고 알려져 있다. Patterson⁴³⁾에 의하면 纖維를 浸漬한 후에 單純히 乾燥하는 程度에서는 水素結合에 의한 接着力이 生成하는데 이는 水分子에 의한 現象으로 簡單히 끊어 질 수 있으며 耐水性이 없다고 하였으며 이 反應은 水可逆(water reversible)이라고 하였다. 그리고 高溫處理(baking)工程에서는 一次結合이 形成되어 耐水性이 강한 結合力을 얻을수 있다고 하였다. Fig. 8 에는 RF成分과 고무分子自體와 反應하는 反應機構를 나타내고 있다.^{44,45,46)}

(2) Polyester 用 接着劑

Polyester 纖維는 一般的으로 使用되는 RFL로써는 充分한 接着力을 얻을 수 없다. 이는 polyester 纖維의 表面에는 末端 -OH 基나 -COOH 基 以外에는 反應할 수 있는 官能基가 存在하지 않기 때문이라고 생각된다. 또 Patterson에 의하여 nylon 表面에는 RFL이 concentrate 할 수 있지만 polyester 表面에는 동현상이 일어질수 없기 때문이라고 보고하고 있다. Polyester 表面의 特殊性 때문에 接着力이 강한 것을 얻기에 곤란하므로 다음과 같은 여러가지 方法들이 제안되고 있다.

㉠ Isocyanate rubber paste 에 의한 1 浴法

㉡ Phenolblockisocyanate, isocyanate dimer, microcapsulized isocyanate,



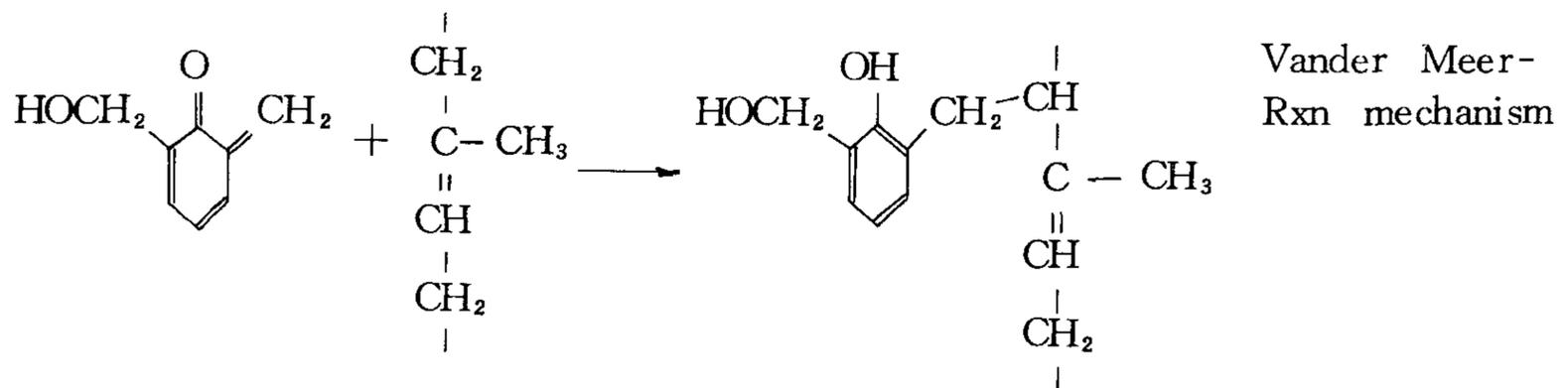
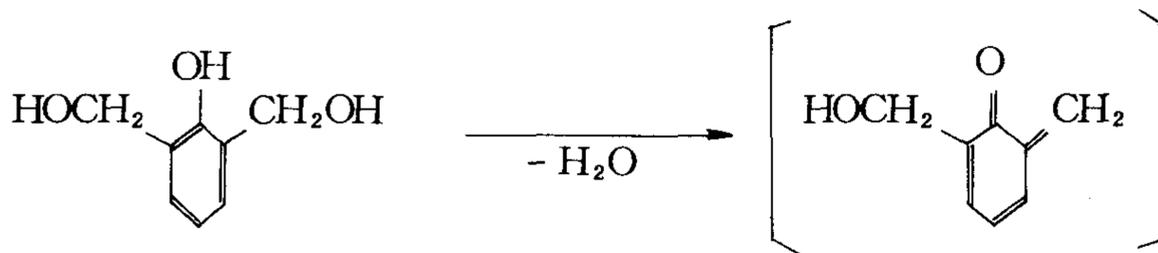
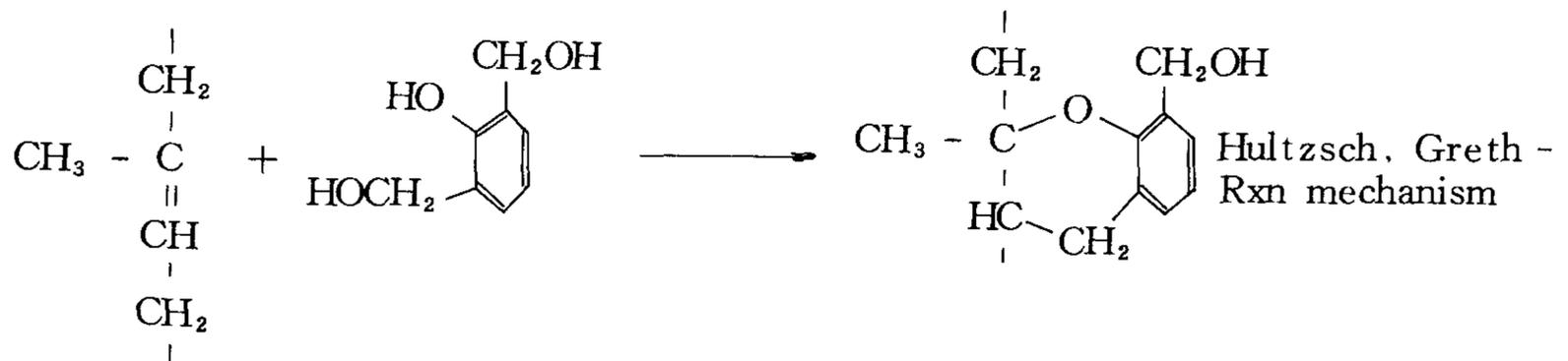
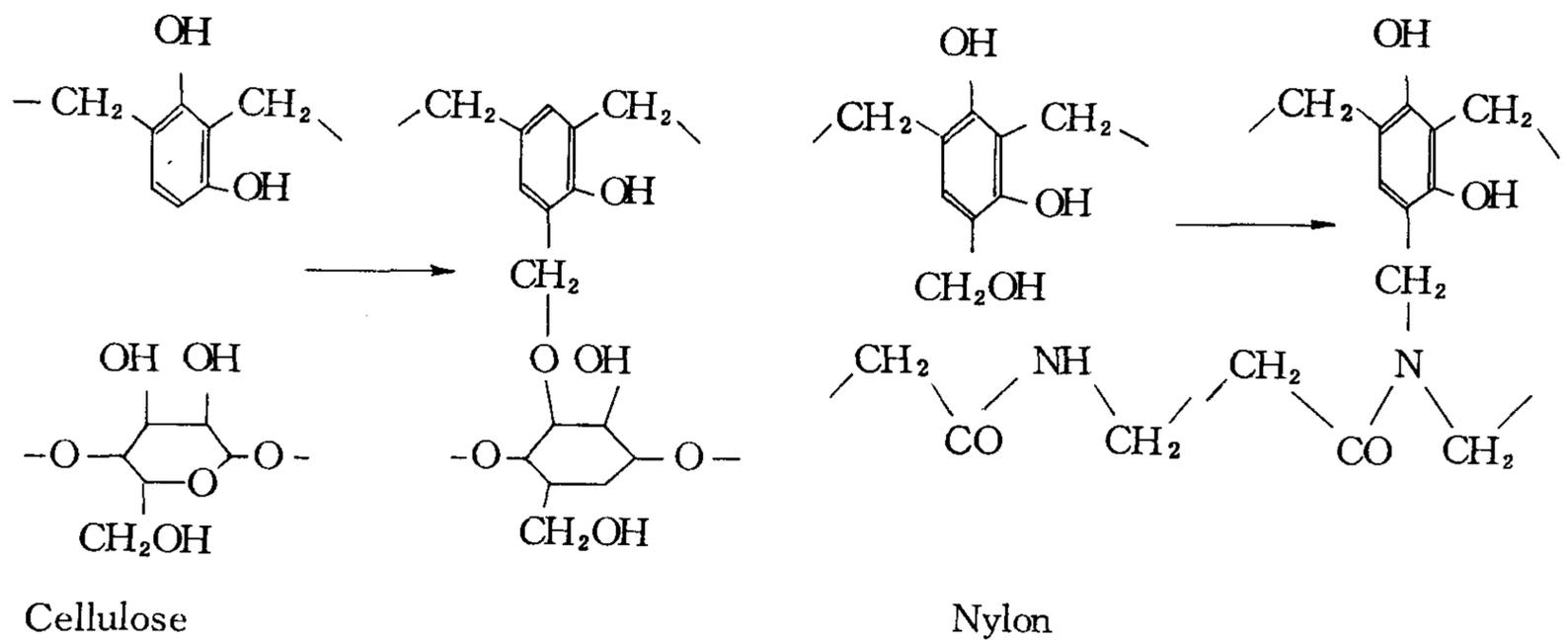


Fig.8 RF component 와 rubber 의 反應機構

성이 강한 저분자 化合物 固體分散液과 고무라텍스 混合系, 다음에는 RF 와 共存한 混合系에 의한 1 浴法 (反應形 1 浴法)

㉔미리 纖維表面을 epoxy, isocyanate, polyethyleneimine, 變性 PVC 등으로 改質한 後에 RFL로 處理하는 2 浴法 또는 原系處理 type.

㉕RFL의 樹脂成分을 polyester에 보다 親和성이 강한 phenol類와 formaldehyde의 縮合系에 의한 1 浴法, 例로써 TORAY - I 法, I . C . I - Pexul 法, N - 3 法 등이 있다. 이경우에 樹脂成分은 極性度の 測度로서 溶解度 parameter 와 纖維分子 組織內部로의 樹脂成分의 擴散에 關係하는 分子量 및 分子分布의 2 가지 點으로 부터 選擇된다.

上記와 같은 接着劑 中에서 ㉗은 非水溶媒系이고 ㉙은 高溫加黃時에 接着力 不促이나 液의 安全性등의 문제 때문에 잘 使用되지 않으며 ㉔, ㉕이 現在에 主로 使用되고 있다.

(3) 被着材고무配合物中에 接着劑의 混入法

近年에 이루어 지고 있는 고무와 纖維의 接着方法은 纖維를 接着劑로 處理하는 대신에 被着고무中에 少量의 bonding agent 를 混入하여 纖維와 고무를 직접 접착시키는 方法이다. 이는 接着工程을 간소화 시킬 수 있기 때문에 많은 研究가 進行되고 있으며 bonding agent 로는 主로 resorcine 과 같은 methylene acceptor 와 hexa methylene tetramine과 같은 methylene donor 를 組合하여 使用하고 있다. 이 方法에서는 hydroxide 基를 보유하고 있는 silica 充填劑를 併用하여 使用함으로써 接着力을 增大시키는 方法을 研究하고 있다. 이 方法에 의하면 rayon 과 nylon 의 경우에는 完全히 接着工程이 省略되고, polyester 인 경우에는 epoxy 前處理工程만으로 接着이 可能한 것으로 報告되고 있다.^{47,48,49)}

3-6 接着機構

고무와 纖維의 接着機構에 關하여는 tire cord의 接着에서부터 많은 報告가 나오고 있다. 그러나 아직까지도 完全한 것은 없다고 생각되고 있으며 앞으로 더욱 發展된 研究가 進行될 것이다.

(1) 機械的接着

고무와 纖維의 接着에서는 纖維表面의 毛羽이 接着力에 至大한 影響을 미치고 있다는 것을 오래 전부터 잘 알고 있다. 또 織物인 경우에는 織目을 通過하여 bridge를 形成하는 것이 接着力의 主인자이며 織目の 密度가 높아서 bridge를 形成하기 곤란할 경우에는 bridge 效果의 寄與率이 감소하여 表面積이 接着力의 大小를 決定한다. 이와같이 毛羽에 의한 接着이나 bridge 效果에 의한 접착은 接着劑의 影響보다는 고무自體의 自着現狀으로 分類하는 것이 타당성을 가진다. Bridge 效果에 의한 自着力은 一般的으로 接着劑에 의하여 發生하는 效果보다 크다. 또 纖維나 織物들은 filament의 組合이므로 單位 filament 사이에 누적되어 일어나는 接着力도 있다. 이는 接着劑와 filament 사이를 이어가는 投入效果라 부르는 것이 좋다. 이도 또한 機械的 接着現狀이라고 할 수 있다. 機械的인 接着은 단순히 構造的인 견지에서 서만 취급되어야 할 것이며, 毛羽이나 綱目 또는 filament와의 化學接着劑에 의한 化學結合力은 機械的인 接着의 範圍內에 들수가 없다.

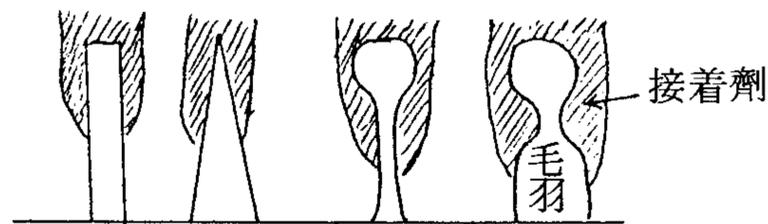


Fig.9 毛羽接着의 形狀

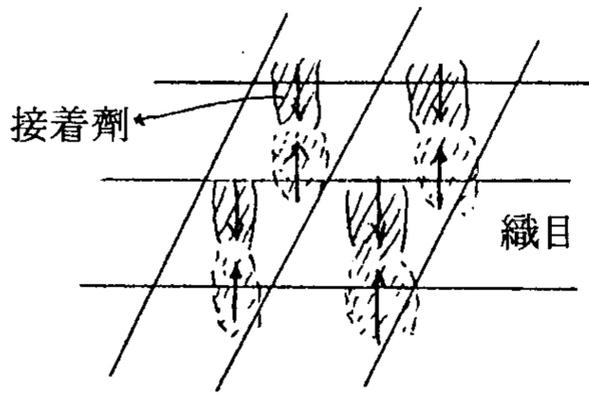


Fig.10 Bridge 接着形狀

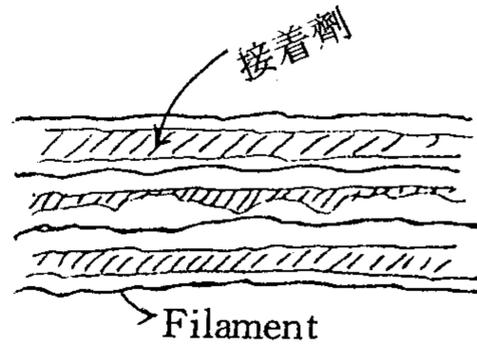


Fig.11 Filament 接着形狀

(2) 接着界面과 接着의 破壞

一般的으로 接着系の 破壞力을 接着力이라 부르고 있지만 凝集現狀에 의한 破壞의 경우에는 破壞強度가 界面接着力과는 關係가 없게 된다. 또 引拔試驗이나 剝離試驗때의 힘은 被着材고무의 彈性率에 影響을 받게 되고 引張速度나 고무의 두께에 의하여 界面破壞나 凝集破壞의 형태로 그 破壞狀態가 變化한다고 알려져 있다. 이와 같은 複雜한 現狀을 整理하기 위하여 Fig.12 과 같은 接着界面의 模型을 생각해 볼 必要가 있다.

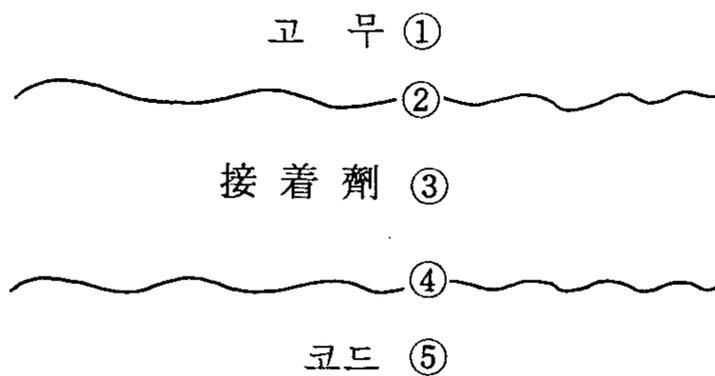


Fig.12 接着界面의 斷面圖

接着破壞試驗때에 어느層에서 破壞가 일어나는지를 관찰하는 것은 接着研究에서 重要한 一步이지만, 실제로 破壞狀態를 관찰하는 것은 어려운 일이다. 특히 Fig.12 의 ③層 破壞와 ④層의 破壞현상은 分辨하기가 어렵다. Rayon 과 nylon 을 RFL로써 處理한 後에는 ①層 및 ②層의 破壞가 많고 다른쪽

의 破壞現狀은 잘 나타나지 않는다.

한편 polyester의 경우에는 cord 표면의 接着이 어렵기 때문에 ④層의 破壞가 대부분이며, 고무중에 amine系物質이나 水分의 영향으로 섬유표면에 劣化現狀이 일어났을 경우에는 ⑤層破壞(cord의 單系切斷으로 觀察된다)現狀을 때때로 볼 수 있다. Polyester의 表面接着力을 增大시키기 위하여 特殊한 配合의 接着劑를 使用할 경우가 많지만 그 중에서도 接着劑層의 強度가 充分하지 않기때문에 高溫接着強度 破壞試驗에서는 ③層의 破壞가 많이 일어날 것으로 생각된다. 실제 作業상에서도 유사한 形態의 파괴현상이 많이 일어나고 있으며 이러한 현상을 定量的으로 表現하기는 힘들다.

(3) 纖維와 接着劑界面의 結合

纖維와 接着劑 界面의 結合力에 寄與하는 因子는 다음과 같다고 생각된다.

- ㉠ 一次結合의 生成
- ㉡ 水素結合의 生成
- ㉢ 分散力效果(溶解度 parameter와의 關係)
- ㉣ 纖維分子內部 組織으로의 接着劑成分의 擴散
- ㉤ 纖維表面에서 接着劑의 流動過程

Nylon이나 rayon 纖維를 RFL處理할 경우에는 ㉠과㉡의 效果가 大部分이기 때문에 ㉢~㉤의 要素는 考慮할 必要가 없으며 polyester인 경우에는 ㉠과㉡보다는 ㉢~㉤의 效果가 크다고 알려져 있다. 우선 一次結合形成의 可能性으로 末端에 있는 OH基 및 COOH基 그리고 -COO-結合과의 反應에 關하여 생각해 볼 必要가 있다. Epoxy系 接着劑에서는 COOH基와 反應以外에는 無視할 수 있다는 結論이 model實驗結果로 부터 밝혀졌다. 實際로 COOH基가 많은 纖維에서는 보통 引拔試驗結果는 良好한 편이지만 動的接着力이나 接着力의 耐熱性에서는 좋지 못한 結果를 나타내었다. 이러한

現狀은 接着界面 斷面圖의 ④또는 ⑤번層의 破壞現狀에 關係하는 것으로 알려져 있다. 한편 isocyanate法 및 I法의 경우에는 COOH基의 영향에는 전혀 관계하지 않는 것으로 알려져 있다. 또 polyethyleneimine 法의 경우에는 polyester의 -COO-結合과의 反應을 주장하는 立場과 水素結合과의 結合력을 주장하는 立場이 있다. polyester의 “I”法, “pexul”法에 의한 接着의 경우에는 ㉔과㉕의 因子에 대한 考慮를 나타내고 있다. Iyengar, Erickson은 polyester의 溶解度 10.3에 가까운 溶解度 parameter를 가진 接着劑를 使用하므로 polyester film과의 強力한 接着力을 얻을 수 있다는 것을 實証하였다.(Fig.13) 이는 RFL중의 resorcine을 hexylresorcine으로 치환함으로써 polyester tire cord의 接着力을 改良하였다고 說明하고 있다 또 Dupont사의 epoxy-isocyanate

混合系 接着劑는 이와같은 생각을 보충설명하고 있는 資料가 된다. 또 Fig.13의 關係는 polyester에는 적용되지만 水素結合에 寄與하는 nylon 接着의 경우에는 成立되지 않는 것을 알 수 있다.⁵⁰⁾

I.C.I社의 “Pexul”(resorcine-chlorophenol-formaldehyde 共縮合物)도 이러한 事實을 뒷받침하고 있다. Resorcine-chlorophenol-formaldehyde 共縮合物의 合成反應의 一例를 Fig.14에 나타내었다.⁵¹⁾

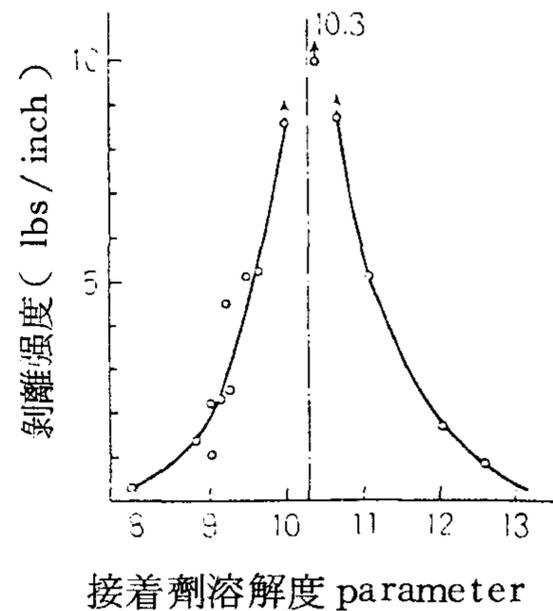


Fig.13 polyester film의 剝離強度와 接着劑溶解度 parameter 關係

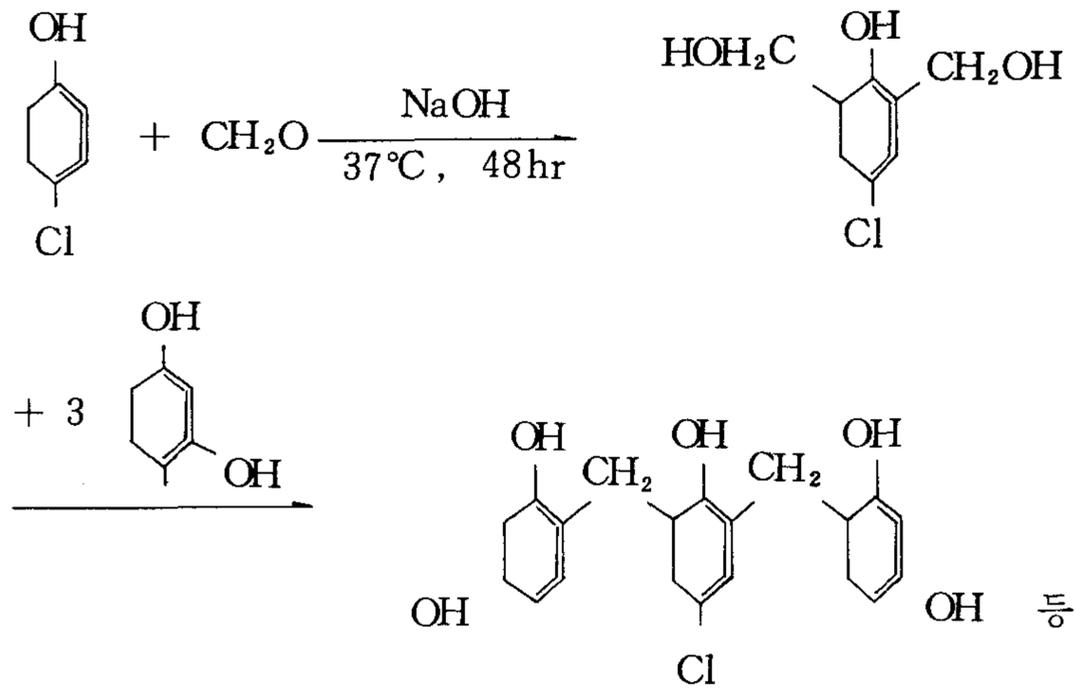


Fig.14 RCF의 反應例

다음에는 이러한 接着劑들이 纖維分子組織內로 擴散하여 들어가는 過程에 대하여 記述하고자 한다.

GPC에 의한 分析에 의하면 “Pexul” “I”는 接着劑 중에 methylol 基를 含有하지 않아서 硬化速度가 늦고, 低分子量 初期縮合物을 含有할적에는 그 가운데서도 未硬化物으로써 남는다. 이러한 初期縮合物은 纖維分子組織內에 擴散하여 接着할 수 있는 자리를 만드는 方法이 좋다고 생각된다. 아울러서 樹脂成分을 methylol 基를 많이 含有하거나, 極성이 높거나, 硬化速度가 빠른 resol 樹脂로 바꾸어 分子量을 크게함으로써 接着力이 低下되는 경우가 많다. 纖維分子組織內에 接着劑의 擴散이 重要하다고 생각되어지는 한가지 例로써는 原糸를 處理한 형태의 polyester 糸가 있다. 이 方法은 纖維組織內에 接着劑를 擴散시키기 쉬운 方法이라고 생각되고 非晶狀態의 未延伸糸에 接着劑를 付與하는 것이 좋다.

5) 의 問題는 纖維表面에서의 젖음현상, 均一付着, 粘性流動에 關係하고 있지만 이에 對하여 詳細히 研究된 例가 없다. 纖維와 接着劑界面의 劑着力

을 생각할 경우에 유의하여야 할 점은 纖維表面에 接着劑가 均一하게 附着하고 있는가, 또는 纖維表面에 油劑나 올리고마 등의 影響이 있는가 등을 생각할 必要가 있다.

(4) 接着劑와 고무界面의 結合

接着劑와 고무界面의 接着에 影響을 주는 因子로는 다음과 같은 것이 있다고 생각된다.

- ㉠ 接着劑 中の 라텍스成分과 被着材고무의 共加黃 反應
- ㉡ 라텍스成分과 被着材고무의 分散力效果
- ㉢ 界面라텍스成分과 被着材고무의 相互擴散에 의한 blend層의 形成 또는 分子鎖의 結合
- ㉣ 加黃密着中の 고무層의 流動性
- ㉤ 接着劑 樹脂成分과 被着材고무 사이의 一次結合의 形成

앞에서 記述한 바와 같이 RFL中の RF成分은 고무分子와 一次結合을 形成할 可能性을 가지고 있지만 接着劑와 고무界面에 대한 支配的인 因子라고 생각하기는 어렵다. 그 한가지 理由로는 接着劑中の 라텍스成分과 被着材고무의 組合이 나쁘고, 接着劑와 고무界面의 接着力을 完全하게 얻을 수 없다는 事實이다. 이는 이界面에서 RF成分의 役割보다도 라텍스成分의 役割이 重要性을 나타내고 있기 때문이다. ㉠~㉤의 因子는 여러가지 接着劑고무에 대한 라텍스成分의 選擇에 左右된다. 共加黃反應은 異種탄성체 混合物 加黃의 경우와⁵²⁾ 同一하므로, 被着材고무와 라텍스成分의 溶解度 parameter 및 加黃速度를 一致시킬때 가장 좋은 결과를 얻을수 있다. 分散效果 및 相互擴散效果⁵³⁾는 相互分離하여 생각할수도 있지만 關連하여 취급하고 또한 이것은 溶解度 parameter로 취급함이 좋다. 後者는 고무分子鎖의 運動性에 關係함으로써 加黃溫度, 고무分子의 glass轉移溫度, RFL中の 라텍스 架橋度, 表面의 酸化狀態, RF成分의 三次元構造의 發達狀態에도 影響을 받는다고 생

각된다.

Dietrick⁵⁴⁾는 SBR 라텍스 중의 butadiene 共重合比로써 實驗하여 butadiene 量이 많은 쪽이 接着力이 높다는 結果를 얻었지만 ㉠ ~ ㉣의 여러가지 因子로 부터도 說明될 수 있는 現狀이다. 被着고무에 使用할수 있는 라텍스의 種類를 Table 11 에 나타내고 있다.

接着力은 NR이나 SBR고무에 對하여 VP/SBR 라텍스 配合率, 라텍스乳化劑, 라텍스粒子徑, 重合方法 등이 影響을 미친다. 一般的으로 RFL의 경우에는 粒子徑이 적을수록 좋고, phenolblockisocyanate 나 ethylene urea 등의 固體分散系를 使用할 경우에는 粒子徑이 큰것이 좋다.⁵⁵⁾

Table 11 各種고무에 使用되는 라텍스의 種類

被着고무	라 텍 스 種 類
Natural rubber SBR, Polybutadiene	Vinylpyridine latex, SBR latex, Natural rubber latex Methylvinylpyridine-butadiene latex
Butyl rubber	Butyl latex, Halogenized butyl latex
Nitrile rubber	Nitrile latex
Polychloroprene	Polychloroprene latex, Vinylpyridine latex
EPR EPDM	Ethylene-vinylacetic latex, Butadiene-unsaturated ketone latex Chlorosulfonized polyethylene latex, Polyamide를 Grapt한 EPR latex Epoxyzedhexadiene-ethylene copolymer latex

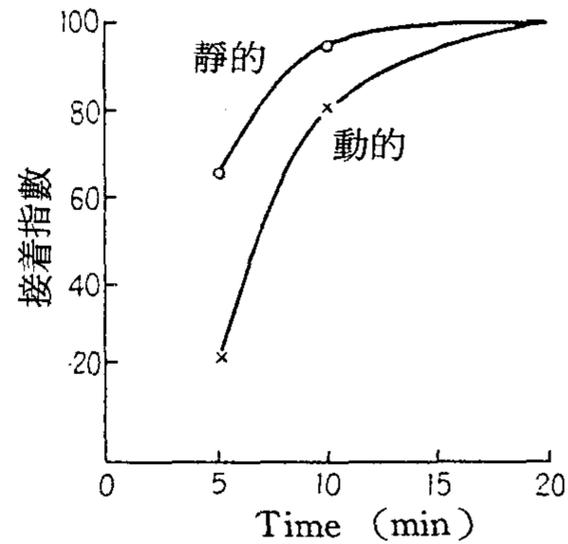


Fig.15 接着指數와 時間關係

Iyengar⁵⁶⁾는 ㉔현상에 關하여 研究하였다. 加黃促進劑를 여러가지로 變便하여 實驗한 結果에 의하면 scotch 시간이 길어질수록 接着力이 增加하는 것을 發見하였다. 이는 scotch 시간이 길어질수록 加黃中에 長時間동안 流動狀態가 계속되므로 이러한 현상이 接着力을 增大시킬수 있다는 근거가 된다고 생각할 수 있다. 그러나 또 다른 實驗⁵⁷⁾에서는 加黃促進劑의 역할이 複雜하여 scotch 시간 만으로 單純하게 취급할 수 없다는 結果도 있으며, 이 밖에도 고무配合의 影響에 따라서 促進劑 때문에 polyester가 劣化된다는 보고도 있다. 또 接着劑와 고무界面의 破壞에 關係하는 因子로써 纖維油劑의 影響을 들수 있다. 이는 纖維表面에 存在하고 있는 것으로 接着劑層을 通過하여 고무와 接着劑 界面에 擴散되므로 接着力에 影響을 미친다.

(5) 纖維層의 破壞 및 고무層의 破壞

纖維層의 破壞現狀은 잘나타나지는 않지만 polyester인 경우에는 加黃促進劑의 影響으로 섬유자체의 強度가 저하되어 接着力을 저하시키는 때가 있다. 또 polyester 섬유와 고무 複合體을 高溫零圍氣中에 長時間 방치하면 고무층의 amine 化合物 및 水分의 影響으로 섬유 cord나 接着力의 強度가 저하된다. 이러한 現狀은 타이어일 경우에는 走行中の 接着耐久성과 關連하여 重要な 問題를 일으킬 수도 있다.⁵⁸⁾ 이러한 문제점을 해결하기 위하여 polyester 섬유의 耐 amine 分解性 및 耐加水分解性を 向上시키는 技術을 保完하였고 섬유의 改良과 고무劣化防止劑를 添加하고 있다. 接着에서 고무層의 破壞가 일어나면 接着力은 充分하다고 判斷한다. 그러나 다음과 같은점에 注意하여야 한다. 接着劑의 剝離試驗에서 고무층의 뚜께가 두껍고 引張速度가 늦을 경우에는 고무층의 破壞과 일어나기 쉽고 고무층이 얇은 경우에는 次第에 界面破壞가 일어나기 쉽다. 이러한 現狀은 粘着테이프의 剝離試驗에서 詳細히 研究된 現狀⁵⁹⁾과 類似하다.

3-7 接着實施例

報告例 1 (日特公 昭 38 - 13236)

題目：Polyester 纖維의 接着法

(參考例 1)

A 液	┌ Diphenylmethanebis(4-phenyl urethane	5 部
	├ 水	64.5 部
	└ 界面活性劑	0.5 部
B 液	┌ 尿 素	1.7 部
	├ Formaline(28%)	12.5 部
	├ 水	15.3 部
	└ NaOH (10%)	0.5 部

- 接着液：A・B 液을 混合하여 butadiene vinyl・pyrine・latex 30 部를 加한 液
- Polyethyleneterephthalate・tire code 을 接着液에 浸漬하여 200°C 에서 1.8 分間 熱處理한 後에 天然고무를 加黃 接着한다.
- H-Test 에서 10 回平均의 接着力은 5.8 kg, 最大 7.2 kg 最小 3.4 kg의 結果를 얻었다.

(參考例 2)

┌	Diphenyl methane -	10 部
	- 4 , 4 'bis (phenyl urethane)	
	├ Neocol - SW	1 //
	├ 알킬酸소 - 다	2.5 //
	└ 水	86.5 //

- 3 가지를 Ball - mill에서 晝夜 攪拌하고 dienetacklatex(固形分

40%)를 100部添加하여 얻어진 液에 polyethyleneterephthalate · tire code 를 浸漬한다. 接着液의 pick up 량이 約 20%될때 까지 교반한다. 乾燥器中에서 220°C, 2分間동안 熱處理한 후에 未加黃天然 고무(硬質配合)와 함께 135°C에서 60分間 加黃한다. 加黃될때의 壓力은 15 kg/cm²의 壓力을 加하면서 行한다. H-Test 의 接着力은 最大 7.5 kg, 最小 5.8 kg, 平均 6.9 kg을 얻었다. Ethyleneterephthalate · tire code 의 抗張力은 平均 12.6 kg이다.

(注) Neocol - SW : 第一工業 製藥(株)의 界面活性劑 (dioctylsulfosodium dioctyl sulfo succinic acid)

(參考例 3)

Resorcine	25 部
Formaline	100 部
水	400 部

- 위의 3가지를 混合溶解하고 0.5 N - NaOH 5部를 滴加한후에 冷却하고 40°C 以下로 보관한다. 다음에 20°C 의 室內에서 4時間동안 放置하면서 初期縮合을 進行시킨다. 그후에 dieneatlatex 300部와 天然 latex 50部를 천천히 攪拌한다. 얻어진 分散液을 通常 RFL 液이라 稱한다. 이렇게하여 얻어진 RFL 은 調製後 24時間이 經過한 후에 使用한다. RFL에 polyethyleneterephthalate · tire code 를 浸漬하여 接着液이 約 20% 되었을때 꺼내어 乾燥器 (160°C, 2.5分間)에서 乾燥한다. 15 kg/cm²의 壓力을 加하면서 135°C, 60分간 加黃 接着한다. 이 試驗片의 H-Test 결과는 最大 7.7 kg, 最小 6.2 kg, 平均 7.2 kg이다. 이 方法은 普通 rayon tire code 에 行하여지는 接

着處理와 近似하다.

(實施例 1)

a. 從來法 …… Isocyanate 法을 從來法의 例로한다.

接着液組成

天然고무配合物 *	30 %
Desmodure - R **	10 %
(20 % - methylene Chloride Soln)	
Benzene	60 %

注 * 天然고무配合物	RSS # 1	100phr
	ZnO	5 "
	St / A	1 "
	Acc.- M	1 "
	Sulfur	2 "

注 ** Desmodure - R : Bayer (Triphenyl methane tri - isocyanate)

○ 上記의 接着液에 polyethyleneterephthalate tire code 를 浸漬處理하고 60°C에서 熱風乾燥後에 未加黃接着한다.

b. 本發明法 - Ethyleneurea 系 接着劑와 RFL 을 併用한 例는 다음과 같다.

接着液組成

Formaline (28 %)	126 "
Resorcine	22 "
10 % - NaOH Sol'n	11 "
N,N' - tetramethylene-bis(ethylene urea)	25 "
Dienetaclatex* (40 %)	250 "
水	486 "

- 接着液의 調製方法은 通常의 RFL 調製方法과 同一하다.
Resorcine 과 formaline 을 必要한 물의 1/2 정도에 混合하고 여기에 10% -NaOH를 攪拌하면서 滴下한다. 滴下가 끝났을 때는 室溫에서 6時間 放置한다. 放置後에 latex를 混合하여 RFL로 한다. 나머지 半의 물에 N, N' - tetramethylene bis(ethylene urea)을 넣고 極少量의 Neocol - SW (分散劑)를 混合하여 ball mill 로써 一晝夜동안 分散시킨다. 이 分散液을 앞의 RFL과 混合하여 接着液을 얻는다.

注* Dienetaclatex는 美國의 General Tire & Rubber社의 butadiene styrene vinyl pyridine의 共重合體 latex의 商品名이다.

앞의 接着液에 polyethyleneterephthalate tire code(1000D, 2本撚)을 浸漬하여 20%의 接着液이 묻었을때 꺼내어 40°C에서 乾燥하여 190°C에서 2.5分간 熱處理한다. 이와 같이 處理된 code를 味加黃고무와 接着하여 130°C에서 50分간 加壓加黃한다. H-Test 試驗結果는 다음과 같다.

Table 12. H-Test 試驗結果

平均接着力 (kg)	a (從來法)	b (本發明法)
切斷率 (%)	10.70 30	12.70 60

(實施例 2)

A 液	Diphenyl methane 4, 4' bis - (phenyl urethane)	80 部
		5 部
	Neocol - SW	5 部
	水	35 部

- 3가지를 鐵製乳鉢으로 均一하게 濕潤 시킨후에 다시 물 115部를 加하여 懸濁分散시킨다. - A液

B 液

—	實施例 1 方法으로 만든 RFL을 만든 液(下記)	
—	Resorcine	22.2 部
—	Formaline(37%)	102.2 部
—	天然-latex(60%)	53.3 部
—	Dienetaclatex(40%)	311.5 部
—	水	376.4 部

- A, B兩液을 混合하여 接着液으로 하고 實施例 1 처럼 tire code 을 浸漬處理한다. 220°C에서 2분간 熱處理한 後에 未加黃 고무를 加壓하여 붙이고 136°C에서 50분간 加黃接着한다. H-Test 시험결과는 다음과 같다.

Table 13 H-Test 試驗結果

	從 來 法	本 法
接 着 力 (kg)	6.9	12.8
切 斷 率 (%)	0	90

(實施例 3)

實施例 2 와 같은 方法으로 調製하여 接着試驗한다.

A 液	—	Hexamethylene bis(phenyl urethane)	80 部
	—	Necol - SW	5 "
	—	水	35 "
B 液	—	Resorcine	19 部
	—	Formaline(37%)	84 "
	—	Dienetaclatex(40%)	300 "
	—	天然 latex	50 "
	—	水	327 "

- A, B液을 混和하여 液의 安定化와 接着劑 附着量을 調節하기 위하여 알킨산소 - 다 수용액 (1%) 을 100部 注加한다. 本處理液은 調製後에 一週日 經過하여도 安定性이 變化하지 않는다. 前記의 處理液에 polyester cable code(250D, 下撚 25本, 上撚 3本, 撚數 13 × 8回 / 10 cm)를 浸漬處理하여 230 °C에서 2.5분간 熱處理한다. 熱處理된 code를 未加黃 고무와 눌러서 接着시킨후에 136°C에서 50분간 加壓加黃 接着處理한다. 얻어진 시험편을 큐브시험법에 의하여 接着力을 시험한 結果는 最大 42.0 kg, 最小 35.0 kg, 平均 38.9 kg이었다. 實用的으로 使用할 수 있는 cable code의 接着力은 30 kg以上이면 充促될 것이라 생각된다.

(實施例 4)

A 液	Trilenebis(ethylene urea)	100 部
	(2, 4와 2, 6의 混合體)	
	Neocol - SW	5 "
	水	35 "
B 液	Resorcine	15.2 部
	Formaline(37%)	67.0 "
	天然 latex(60%)	53.2 "
	Dienetaclatex	320.0 "
	水	304.6 "
	10% - NaOH	2.5 "

- A, B液을 均一하게 混和시킨 후에, 液의 安定化와 附着量調節을 위하여 2% - 알킨산소 - 다水溶液 100部를 注加하여 천천히 攪拌한다. 이 液에 polyethyleneterephalate tire code

(250D, 下撚 4 本, 上撚 2 本, 撚數 51 × 51 回 / 10 cm) 를 浸漬處理하고 다음에 220°C, 1.0 分간 熱處理한다. 熱處理된 code를 未加黃天然고무에 눌러입히고 136°C에서 50 分간 加壓加黃 接着시킨다. 얻어진 接着試驗片을 H-Test 한 結果는 다음과 같다.

H-Test : 最大 12.8 kg
 最小 8.6 kg
 平均 11.2 kg 切斷率 70 %

(實施例 5)

A 液	┌	Hexamethylene bis(ethylene urea)	50 部
		Neocol - SW	5 "
		水	35 "
B 液	┌	Resorcine	19.0 部
		Formaline(37 %)	83.0 "
		天然 latex(60 %)	66.5 "
		Dienetaclatex	400.0 "
		水	241.5 "
		10 % - NaOH	3.0 "

(Resorcine - Formaline 反應觸媒)

- A. B 液을 混合하고, 處理液 및 接着劑 附着量 調節을 위하여 2% - 알킨산소 - 다 수용행 100 部를 混入하여 攪拌한다. 이 液에 polyester cable code(250D, 下撚 25 本, 上撚 3 本, 撚數 13 × 8 回 / 10 cm) 를 未加黃 SBR - 天然고무중에 눌러서 넣고, 136°C에서 50 分間 加熱加壓 加黃處理하여 接着시킨다. 試驗結果는 다음과 같다.

最大 45.0 kg

最小 35.0 kg

平均 41.1 kg

(實施例 6)

實施例 2 에서 調製한 接着處理液을 實施例 5 에서 使用한 polyester cable code 에 處理한다. 230°C에서 4.0 분간 熱處理한다. 136°C에서 50 분간 加黃接着處理한다.

最大 48.9 kg

最小 41.2 kg

平均 44.0 kg

(實施例 7)

實施例 2 에서 調製한 處理液에 polyester 纖維의 conveyer belt 用의 布를 침적처리하고 150°C에서 4 분간 乾燥器에서 건조시킨다. 다음에 220°C에서 3.0 分間熱處理하고, 고무를 붙여서 136°C에서 50 분간 (壓力 50 kg / cm²에서) 加黃接着處理한다.

剝離試驗 結果 : 平均 32 kg / in

Table 14. 參考例 實施例 綜合結果表

單位 : kg

	參 考 例			實 施 例						
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7
最大	7.2	7.5	7.7			42.0	12.8	45.0	48.9	
最小	3.4	5.8	6.2			35.0	8.6	35.0	41.2	
平均	5.8	6.9	7.2	12.70	12.80	38.9	11.2	41.1	44.0	32.0 kg/in
試驗 方法	H- Test	前同	前同	前同	前同	引拔 시험	H- Test	引拔 시험	前同	剝離 試驗

報告例 2 (日時公 昭 37-11424)

題目 : Polyester 纖維의 接着法

接着液組成

第一液	┌	Methylene bis(4-phenyl isocyanate	100gr
		-의 Phenol 附加物 (接着劑)	
		└ Natrium dioctyl sulfosuccinate (分散劑)	8gr

○ 第一液을 24 時間동안 ball-mill 로서 分散시킨다.

第二液	┌	增粘劑	11 gr
		├ 水	743 //
		└ Butadienevinylpyridinelatex	286 //

○ 第一液과 第二液을 混合한 後에 polyethyleneterephthalate 纖維의 trie code 를 處理하여 固着量이 約 2 %가 될때까지 脫液한다.

105 °C에서 10 分간 乾燥한 後에 190 °C에서 熱處理를 하여 곧바로 天然고무와 接着시킨다. 接着은 130 °C에서 50 分간 加黃 實施한다. 아래와 같은 結果를 얻었다.

增粘劑의 種類

1) 알킨산소 - 다 (從來法)		
2) polymethylacryl ammonium salt	重合度 1000	鹼化度 20 %
3) // natrium //	// //	// //
4) // kalium //	// //	// //
5) // // //	// //	// 40 %
6) // // //	// //	// 60 %

增點劑의 種類	1)	2)	3)	4)	5)	6)
接着液의 點度 CP/20 °C	4.50	70	40	60	98	2.40
固着量	2.40	1.80	1.75	2.00	2.79	3.50
接着溶液의 安定性	不良	良好	良好	良好	良好	良好
接着力 (kg)	7.79	9.05	8.60	8.20	8.05	7.90

(實施例 2)

接着液組成, 處理法은 實施例 1 과 同一하며 增粘劑는 아래와 같다.

增粘劑의 種類

1) Polymethylmetacrylate natrium salt	D.P	1000	鹼化度	15 %
2) "	"	約 1500	"	25 %
3) "	"	3000	"	30 %
4) Polyethylmetacrylate natrium salt	"	1000	"	25 %
5) Polybutylmetacrylate " "	"	1000	"	30 %
6) 알킨산소 - 다				

增粘劑의 種類	1)	2)	3)	4)	5)	6)
接着液粘度 CP/20 °C	109	200	280	190	220	4.20
固着量 (%)	2.04	2.03	2.44	2.00	2.22	3.00
接着液의 安定性	良	良	良	良	良	不良
接着力 (kg)	8.09	8.40	8.20	8.10	8.20	7.50

(實施例 3)

接着液組成

第一液	— Methylenebis(4-phenylisocyanate)	100gr
	의 phenol 附加物	
	— Natriumdioctylsulfosuccinate	1 //
	增粘劑	3 //
	— 水	286 //

○ Ball-mill 에서 24hr 分散시킨다.

第二液	— Butadienevinylpyridinelatex	600gr
	— 水	300 //

○ 第一液과 二液을 混合後 實施例 1 과 同一하게 纖維處理한다

粘增劑의 種類

1) 從來品 Lignine, Sulfonate

2) Acrylamide/ 아클릴산메칠共重合體 = 2 / 8 (mole 比)

3) Acrylamide/ 아릴클메칠共重合體 = 9 / 1 (mole 比)

重合度 約 2000 鹼化度 10 % Na-Salt

4) Methyl poly acrylate, 重合度 約 2500, 鹼化度 20 % Na-Salt

5) Ethyl poly acrylate, 重合度 約 2000, 鹼化度 40 %

1 部の 가성소-다로써 中和하여 -COOH基를 含有한다

Table 15. 試 驗 結 果

粘増劑의 種類	1)	2)	3)	4)	5)
接着劑粘度 CH/ 20℃	90	45	30	70	55
接着液의 安定性	良	良	良	良	良
固着量(%)	1.83	1.94	1.99	2.02	1.77
接着力(kg)	7.40	10.10	9.30	9.90	10.70

○從來法에 比較하여 溶液의 安定性및 接着力이 優秀하다.

報告例 3 (日特公 昭 42-2275)

題目 : Polyester 纖維와 고무의 接着法

(例 1)

○ Ball-mill 液	— Diphenyl methane 4,4'-bisethylene urea	100g
	— Aerosil OT (濕潤劑)	1g
	— Lignine sodium sulfonic acid (分散劑)	3g
	— ZnO	25g
	— 水	296g

48 時間동안 Ball-mill 에서 分散시킨다.

○ 混合液 I	— Ball-mill 液	85g
—	— Styrene butadiene copolymer latex (固型分 69%)	25g
	— Styrene butadiene vinylpyridine copolymer latex (固型分 40%)	88g
	— 1% - 알킬산암모늄 수용액	60g

○ 接着劑	— 混合液 I	258gr
混合液	— Resorcine	0.83gr/ 水 20gr
	— Hexamethylene tetramine	0.36gr/ 水 20gr

上記의 接着劑 混合液中에 polyethyleneterephthalate 纖維의 filament 糸로 만든 conveyer 用 基布를 浸漬시킨후 接着劑 固型分이 約 10% 정도 문도록 조절한다 이것을 110 °C에서 2 분간 豫備乾燥한 후에 170 °C에서

2分間 熱處理한다. 熱處理된 布를 天然고무-카본블랙 配合物과 합쳐서 140 °C에서 40 분간 加黃하여 2-fly conveyer velt 를 만든다. 제작된 velt 는 다음과 같이 接着強度를 시험한다.

○ 試驗條件; 溫度: 20 °C, 剝離角度: 90°, 剝離速度: 5 cm / min,

○ 試驗結果: 43 kg / in

○ RF 液	— Resorcine	11gr
	— Formaline(37%水溶液)	16.2 //
	— NaOH	0.3 //
	— 水	238.4 //

8時間동안 20 °C에서 熟成시킨다.

○ 接着劑 混合液	— 上記 RF 液	20gr
	— 上記 混合液 I	258 //

○ 接着處理, 試驗條件—上記와 同一 接着力; 35 kg / in

○ 天然고무 카본블랙配合物 組成

— 天然고무	100 (重量)部
— HAF	50 //
— Stearic acid	2 //
— ZnO	5 //
— Pine tar	7 //
— Diphenyl guanidine	0.3 //
— Dibenzothiazole disulfide	1 //
— Sulfur	3 //

(例2)

○接着劑	混合液 I	258gr
混合液	Resorcine	1.25gr/水 20g
	Hexamethylene tetramine	0.8gr/水 20g

接着處理：例1과 同一，乾燥；110℃ / 2分間，熱處理；180℃ / 2分間，
加黃；140℃ / 40分間

接着力；46 kg / inch

(ㄱ) 混合液 i 만으로 處理

(ㄴ)	混合液 I	258gr
	RF液	20gr

接着處理：前頂과 同一

接着力：(ㄱ) 40 kg / inch (ㄴ) 41 kg / inch

(例3)

○接着劑	混合液 I	258gr
混合液	Resorcine	0.8gr/水 20g
	Hexamethylenetetramine	1.6 / 水 20g

接着處理：例1과 同一 乾燥；110℃ / 2分間，熱處理；170℃ / 3分間

加黃：140℃ / 40分間

接着力：38 kg / inch

(ㄱ) 例1의 混合液 I 만으로 處理

(ㄴ)	例1의 混合液 I	258gr
	RF液	20gr

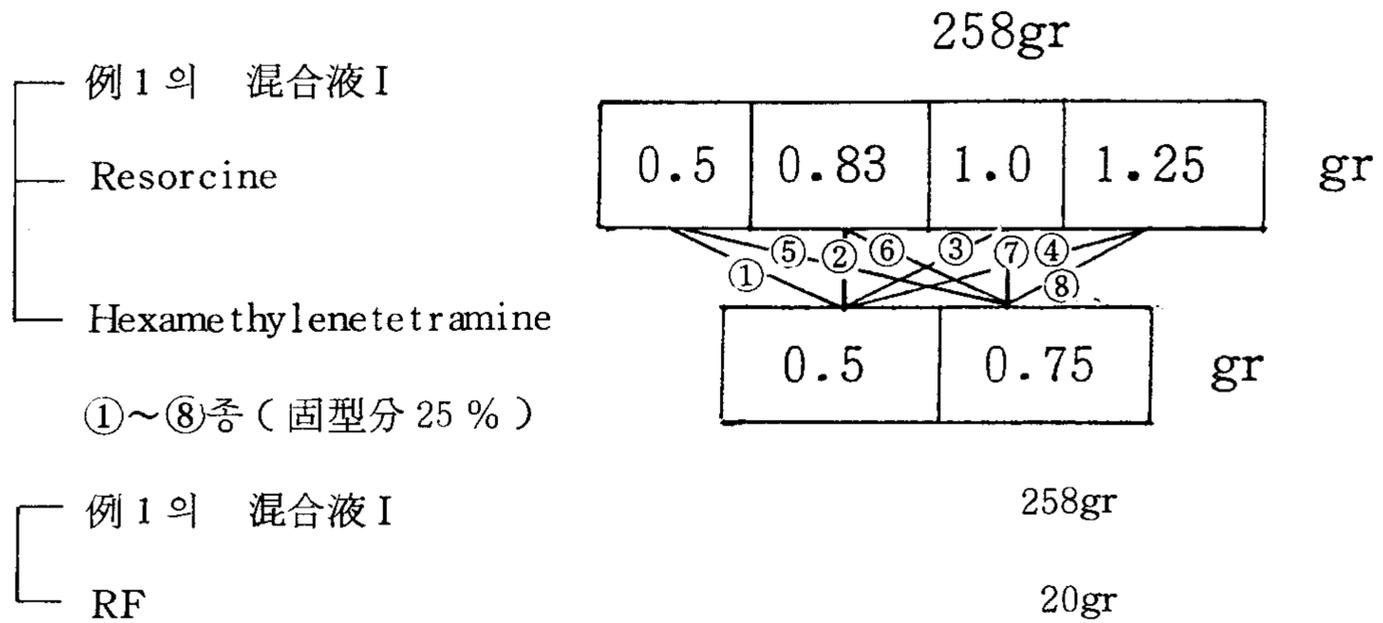
接着處理：例 1 同， 110 °C / 2 分間， 170 °C / 3 分間

加黃： 140 °C / 40 分間

接着力： (ㄱ) 29 kg / inch

(ㄴ) 31 kg / inch

(例 4)



○ 9 種의 接着劑混合液粘度：室溫 放置 → 2hr → 4hr → 6hr → 24hr

Table 16. 粘度試驗結果

종	混合液 I - 258g에 대한 hexamethylene tetramine 첨가량	混合液 I - 258g에 대한 Resorcine 의 첨가량	粘 度 (C P)				
			調整時	2 時間 後	4 時間 後	6 時間 後	24 時間 後
①	0.5 gr	0.5 gr	96	99	95	95	95
②		0.83 //	101	97	97	97	97
③		1.0 //	90	92	90	90	91
④		1.25 //	89	90	93	88	88
⑤	0.75 gr	0.5 gr	100	105	101	102	100
⑥		0.83 //	97	96	96	95	99
⑦		1.0 //	96	102	99	103	100
⑧		1.25 //	96	97	97	97	97
⑨	混合液 I - 258 g에 RF에 20 g 첨가		90	120	148	152	160

Title; PROCESS FOR BONDING RUBBER TO POLYESTER
SHAPED STRUCTURES

(Example I)

(a) RFL-mixture

Resorcinol	88 parts (0.8mol)
Formaldehyde(37%)	47.6 // (0.58 //)
Water	17.6 //
◎ Stirred throughly	
Butadiene/stylene/vinyl -pyridine(70 / 15 / 15) copolymer latex	572gr

◎ Aged for 2 months before using

Ball mill
-mixture(A)

Epoxyated novolac resin	200 parts
Water	910 //
Alkyl sodium sulfonate (wetting agent)	5 //

◎ Ball milled for about 20 hours before using

Ball mill
-mixture(B)

Bis phenol adduct of diphenylmethane -4, 4-diisocyanate	200 parts
Water	800 //
Dioctyl ester of sodiumsulfo succinic acid(wetting agent)	8 //

◎ Ball milled for about 20hrs before using

Adhesive mixture (Dip A)	— RFL-mixture	60 parts
	— Ball mill mixture (A)	25 "
	— " (B)	25 "

© polyethyleneterephthalate tire code (1100 D / 2-ply) passed
 Dip A → dry (218°C / 1min) → adhesion to rubber stock A
 → H- pull & single end strip adhesion test

Rubber stock A	— Smoked sheet blended	90 part by weight
	— Rolled brown rubber	10 "
	— ZnO	2.8 "
	— Statex (FF - Black)	25.0 "
	— Stearic acid	1.4 "
	— Pine tar	2.1 "
	— Staybelite resin	2.0 "
	— Aminox	1.54 "
	— RPA No. 2	0.042 "
	— Retarder W	0.3 "
	— Captax	0.55 "
	— Sulfur	2.87 "
	138.602	"

Table 17. The results of the test

Dip	Dipped cord properties		H-pulls, (lbs)		Single end strip adhesion, (lbs)	
	Break str- ength (kg)	Elongation (percent)	24°C	140°C	24°C	140°C
A.....	13.3	15.3	29	18	6.2	4.8
B.....	13.2	13.1	31	21	6.5	5.6
C.....	13.3	14.2	8.0	4.3

(b) Dip B, The test is repeated : Resorcinol - Formaldehyde - Latex
mixture aged only 4 days

(c) Dip C, Weight ratio is changed to 3.3 (Latex solid to
resorcinol - formaldehyde resin)

Latex solid = 16.3 % Resin = 4.9 %

(Example II)

o Water - soluble polymeric glycidyl ether of glycerol to novolac
resin in Ex. 1. (Ball mill mix (A))

H - pull : less than 9 lbs

Single end strip adhesion values : less than 1lbs

(Example III)

RFL-mixture	60 parts	}	110 parts
B-mill mix (A)	25 "		
B-mill mix (B)	25 "		
1N- NaOH			10 "

Single end strip adhesion values : 3.1 lbs (140°C),
 4.8 lbs (24°C)

(Example IV)

Dip A : { 21 % RFL (dry solid)
 4.1 % Epoxy compound (epoxylated novolac resin
 = Kopox 955 A)
 4.7 % Isocyanate aduct

Dip A : { 19 % RFL
 3.7% Epoxy compound (epoxylated novolac resin
 = Kopox 955 A)
 6.1 % Isocyanate aduct

Cured at 218°C / 1 min under 1 % applied stretch

Table 18. The result of the test

Dip	H-pulls (lbs)		Single end strip adhesion (lbs)	
	24°C	140°C	24°C	140°C
A	30	19	6.9	5.5
B	27	19	5.6	5.0

(Example V)

Adhesive { 20 %-Aqueous sol'n (polymeric diglycidylether of
 -mixture { bisphenol A) 25 parts
 20 %-Aqueous suspension of the phenol adduct of
 diphenyl methane - 4, 4' - diisocyanate 26 "
 RFL - Mixture in Ex. 1 60 "

Cured : 218°C/0.8min

Strip adhesion value : 6.7 lbs / 24°C 4.6 lbs / 140°C

Adhesive-mixture have different ratios of isocyanate adduct to epoxy comp. the ratio and the results shown in the following that.

Table 19 Adhesive mixture ratio and test result

Run	Dip composition (percent)			SESA (1 lbs)	
	Isocyanate adduct	Epoxy	RFL solids	34°C	140°C
1	2.8	6.3	24	6.2	3.2
2	3.8	5.7	22	5.2	3.8
3	5	4.7	22	6.6	4.8
4	8.7	1.9	22	5.9	5.1

(Example VI)

Adhesive - mixture	VI - A	<ul style="list-style-type: none"> — Epoxide & RFL in Ex. 1 — No isocyanate adduct was present
"	VI - B	<ul style="list-style-type: none"> — RFL in Ex.1 — Neither epoxy comp. nor an isocyanate adduct
	VI - C	<ul style="list-style-type: none"> — Phenol adduct & RFL in Ex.1 — No epoxy comp. was added to this mixture

Cured : 218°C/1min

Table 20. The test result of mixture

Adhesive mixture	Single end strip adhesion (lbs)	
	24°C	140°C
VI - A.....	2.2	0.97
VI - B.....	1.5	0.70
VI - C.....	2.6	1.7

(Example VII)

Isocyanate adduct	267parts	} 35parts
Water (Contaiming 4 part dioctylsodium800 - sulfosuccinate as disperser)	"	
18 % Suspension of the epoxy comp. in Ex.1 E		25 "
RFL in Ex. 1		60 "

Cured : 218°C / 0.8 min

Test value : 4.5 lbs (140°C) 4.7 lbs (24°C)

(Example VIII)

VIII - A	RFL in Ex. 1	150 parts
	20 % Aqueous suspension of the phenol adduct of diphenylmethane - 4, 4'- diisocyanate	65.5 "
	18 % Aqueous dispersion of the polyepoxide in Ex. 1 total solid = 29.7 %	62.5 "

VIII - B Diluted with water total solid 25 %

VIII - C Diluted with water total solid 20 %

Dried : 217°C / 0.7 min

Table 21. H-pull & strip adhesion test result

Dip	Total solid in Dip (%)	Dip pickup (%) - (Dry)	H - Pulls (lbs)		Strip adhesion (lbs)	
			24°C	140°C	24°C	140°C
VIII - A	29.7	10	29	19	5.7	4.7
VIII - B	25	7.2	27	20	5.0	3.6
VIII - C	20	5.6	26	16	3.6	3.0

(Example X)

IX - A	RFL mixture of Ex. 1 (dry solid basis)	20parts
	Bisphenol adduct of toluene - 2,4 - diisocyanate	6.7 "
	Epoxy comp. of Ex. V	4.3 "
	Water	69 "
IX - B	RFL mixture of Ex. 1 (dry solid basis)	19parts
	Biscarprolactum adduct of toluene-2,4-diisocyanate	4.88 "
	" " -2,6- "	1.22 "
	Epoxyated novolac resin of Ex. 1	3.8 "
	Water	71 "
IX - C	RFL mixture of Ex. 1 (dry solid basis)	19parts
	Biscarprolactum adduct of diphenylmethane - 4,4' - diisocyanate	6.1 "
	Epoxyated novolac resin of Ex. 1	3.8 "
	Water	71 "

X - D	— RFL mixture of Ex. 1 (dry solid basis)	19parts
	— Bisphenol adduct of metaphenylene diisocyanate	6.1 "
	— Epoxylated novolac resin of Ex. 1	3.8 "
	— Water	71 "
X - E	— RFL mixture of Ex. 1	22parts
	— Bisphenol adduct of diphenylmethane - 4,4'- diisocyanate	5 "
	— Epoxy resin based on bisphenol A & epichlorohydrine	4.7 "
	— Water	68 "

Cured : 218°C / 0.8min Rubber stock A in Ex. 1

Rubber stock B : NR/SBR/Reclaimed -
rubber = 60 / 20 / 20

Cured rubber : Stock A / 150°C, 1hr , Stock B 150°C / 25min

Table 22. Single end strip adhesion test result

Adhesive mixture	Single end strip adhesion (lbs)			
	Rubber stock A		Rubber stock B	
	24°C	140°C	24°C	140°C
X - A	4.2	2.2	5.7	1.4
X - B	4.2	4.3	4.4	1.9
X - C	5.4	4.8	5.4	1.7
X - D	5.2	4.8	6.3	1.9
X - E	6.6	4.7	4.6	1.6

(Example X)

V-belt : Polyethylene terephthalate yarn - 1100 D, twisted,
1100 / 2 / 5 construction.

Adhesive mixture	RFL in Ex. 1	15parts
	Bisphenol adduct of diphenylmethane - 4 , 4' - diisocyanate	3.5 "
	Epoxy comp. in Ex. 1	3.3 "
	Water	78 "

Cured : 218°C / 1min. Rubber : Stock in Ex. 1

Test result : Single end strip adhesion 10 lbs (at 24°C)

Failure occurs within the rubber than bonding part

(Example XI)

A polyethylene terephthalate film thickness : 8 mils

Adhesive mixture	RFL in Ex. 1	21parts
	Bisphenol adduct of diphenylmethane - 4,4'- diisocyanate	8.2 "
	Epoxy comp. in Ex. V	4.5 "
	Water	66 "

Dried & Cured : 218°C / 2min.

Rubber : Stock B in Ex. X, 125 mil (thick)

Setting : Between two samples of adhesive coated film

Cured : Under pressure (150°C / 25min)

Test : Cut to 1" width, tensile tester,

Average force to strip the film : 120 lbs

(Example XII)

Adhesive mixture	RFL in Ex. 1	21 parts
	Bisphenol adduct of diphenymthane - 4, 4' - diisocyanate	4.7 "
	Epoxy comp. in Ex. V	4 "
	Water	70 "

Polyethylne terephthalate tire cord : 1100 / 2

Table 23. Single end strip adhesion test result

Curing temp. (°C)	Curing time (min)	Single end strip adhesion (lbs)	
		24°C	140°C
204	1	4.4	3.6
213	1	4.7	3.6
221	1	7.6	5.2
229	1	5.1	4.5
216	0.9	6.6	4.2
216	0.8	5.7	4.7
218	0.5	4.8	4.0
218	0.3	4.4	3.6

(Example XII)

RFL-mixture	Latex (42 % solids butadiene / styrene / vinyl - pyridine (70/20/20) latex	143parts
	Resorcinol	22 "
	Formaldehyde (37 %)	11.9 "
	Water	44 "

© Aged : 4 days

Adhesive mixture	RFL mixture	22parts
	Bisphenol adduct of diphenylmethane - 4,4'- diisocyanate	5 "
	Epoxy comp. in Ex V	4.7 "
	Water	68 "

© polyethylene terephthalate tire cord : 1100/2

Cured: 218°C / 0.8 min. Rubber : Stock Ex. 1

Strip adhesion values : 5.0 lbs (24°C), 4.1 lbs (140°C)

Rubber : Stock B in Ex. IX, 4.5 lbs (24°C)

報告例5. (UK 1,506,798. Oct.11.1963)

Title : Improvements in the Bonding of Synthetic Textile Fibers to Rubber
(Example I)

◎ Filament; Polyethylene glycol terephthalate monofilaments.

Emulsion A	Phenol masked triphenylmethane triisocyanate	20 parts
	Chloroform	20 "
	Water	60 "
	Emulsifying agent (Emulsogen)	1 "
Emulsion B	Araldite D*	20 parts
	Chloroform	20 "
	Water	60 "
	Emulsifying agent (Emulsogen)	1 "

* Araldite D ; Epoxy resin based in 4,4'-dihydroxyphenylpropane
-diglycidyl ether.

Adhesive -mixture	Emulsion A	100 gr
	" B	20 "
	◎ Mixed	
	Natural rubber latex (60 % Solids)	2 "
	Latex of terpolymer (Politone) (Buta-/sty-/vi.py.= 40 % solids)	3 "

Dry ; 30 min/R.T → 30 min/130 °C

Rubber stock

N. R	62.2 Parts
HMF black	26.7 "
ZnO	3.7 "

-Kaoline	0.4 parts
-Stearic acid	0.5 "
-Phenol R	0.8 "
-Processing oil	3.6 "
-Vulcazit CZ	0.4 "
-Sulfur	1.7 "

- The length of monofilament bonded within the block was 2 centimeters
- Rubber cured : 160 °C/25 min. under pressure of the 20 kg/cm²
" : stored for 24hrs
- The force required to pull a monofilament which is bonded to rubber over a length of 2 cm from the rubber is 15.5 kgs
- The force to remove the filament from the vulcanized block of rubber was measured it was found that was 0.2kg per test piece.

- Resorcinol	23.4 parts
- Formalin(30-33 % salution)	56.0 "
- NaOH (10 %)	23.5 "
- Butadiene/ styrene/ vinylpyridine(40 % solid)	290.0 "
- NR- latex (20 % solid)	193.0 "
- Water	414.1 "

- The force to remove the monofilament from the valcanized slab of rubber is 6.5kg per test piece.

(Example II)

Emulsion C	- Oxiron 2000	20 parts
	- Chloroform	20 "

	Water	60 parts
	Emulsifying agent	1 "
Adhesive-mixture	Emulsion A in Ex. 1	
	Emulsion C	
	Natural latex	
	Latex of copolymer of butadiene and vinylpyridine	

© The force required to pull the monofilament from the block of vulcanized rubber is 15.5 kg per test piece.

(Example III)

o Polyester tire cord treatment

Adhesive -mixture	Emulsion A in Ex. 1	60 parts
	Emulsion C in Ex. 2	60 "
	© Mixed & carefully stirred	
	Latex of terpolymer (butadiene/styrene/ vinyl pyridine)	100 "
	Water	100 "

Drying ; 130 °C (in air) → 130 °C/60 min (in cabinet)

The force required to pull the tyre cords; 8kg/cm

Adhesive -mixture	Emulsion A in Ex. 1	60 parts
	Emulsion C in Ex. 2	60 "
	Latex of terpolymer	100 "
	N.R of latex in Ex. 1	30 "
	Water	100 "

The force required to pull the tyre cords ; about 8kg/cm

Adhesive -mixture	— Emulsion A in Ex.1	60 parts
	— Emulsion C in Ex.2	60 "
	— Latex of terpolymer	100 "
	— N.R of latex in Ex.1	10 "
	— Paraformaldehyde sol'n(40%)	20 "
	— Water	100 "

The force required to pull the tyre cords ; 9.5 kg/cm

報告例6 (日時 昭42-19923)

題目: 고무-織物積層物用加黃性・接着性고무組成物

(例1)

Table24. 加黃性 接着物の組成 (A~V, 基準)

ingredients	No.	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	基準
Natural rubber	100	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Carbon black	33	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Resorcine	1.25	←	←	×	×	×	×	×	×	×	×	1.25	←	←	←	×	×	×	×	←	←	←	←	×
Zine oxide	10	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Stearic acid	2	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Pinetar	5	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
(a)	1.5	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
(b)	0.4	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
(c)	1.72	1.05	0.57	1.72	1.05	0.57	1.72	1.05	0.57	2.0	←	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
(d)	3.5	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
①	×	×	×	1.25	←	←	×	×	×	×	×	×	×	×	×	1.25	×	1.25	×	×	×	×	×	×
②	×	×	×	×	×	×	1.25	←	←	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
③	×	×	×	×	×	×	×	×	×	1.72	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
④	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	2.20	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
⑤	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	1.75	2.0	×	×	×	×	×	2.0	×	×	×	×	×
⑥	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	1.75	2.0	×	×	2.0	×	×	×	×	×	×
⑦	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	2.0	2.0	×	×	×	×	×	×	×
⑧	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	1.82	×	1.82	×	×	×	×	×
⑨	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	3.65	×	×	×	×
⑩	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	3.24	×	×
⑪	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	3.13	×

① m-aminophenol ② m-phenylenediamine ③ Resorcine-monoacetate ④ Resorcine-diacetate 例: ← 左斗同一
 ⑤ 1.1-dimethylol-1-nitromethane ⑥ 1.1-dimethylol-1-nitropropame ⑦ 1.1-dimethylol-1-nitroethane × 添加量無
 ⑧ 1.5-naphthalenediol ⑨ tris(acetoxymethyl)-nitromethane ⑩ 1.1-bis(acetoxymethyl)-1-nitroethane
 ⑪ 1.1-bis(acetoxymethyl)-1-nitropropane (a) antioxidant-BLE (acetone & diphenylamine)
 (b) Accelarator SNS (N-tertiary-buthyl-2-benzo thiazolsulfenamide) (c) trimethyl-nitromethane (d) sulfur

Table 25. 例1의 接着 試驗結果(H-接着値)

單位 : kg (pond)

配 合 物	Rayon	Nylon
A	3.9(8.7)	4.9(10.8)
B	3.4(7.4)	2.7(5.9)
C	1.5(3.3)	2.2(4.9)
D	2.6(5.7)	2.2(4.8)
E	4.5(9.9)	3.7(8.2)
F	4.0(8.8)	3.4(7.6)
G	6.4(14.1)	4.8(10.6)
H	7.0(15.4)	4.9(10.7)
I	4.3(9.4)	3.0(6.7)
J	4.6(10.1)	4.4(9.8)
K	4.4(9.7)	4.2(9.3)
L	3.9(8.7)	4.9(10.7)
M	3.6(7.9)	4.5(10.0)
N	4.4(9.6)	6.7(14.7)
O	4.1(9.1)	7.4(16.4)
P	3.9(8.7)	6.7(14.7)
Q	4.0(8.9)	6.4(14.0)
R	4.1(9.1)	6.8(15.1)
S	3.8(8.3)	8.0(17.7)
T	3.7(8.2)	8.3(18.4)
U	2.2(4.8)	8.1(17.8)
V	3.0(6.7)	9.6(21.0)
基 準	1.0(2.2)	1.6(3.6)

(例2)

Table 26. 加黄性 接着物の 組成 (A~K, 基準)

ingredients	No.	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	基準
油展 SBR	68	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Natural rubber	50	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Reclaimed rubber	25	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Resorcine	1.25	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Stearic acid	1.5	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Antioxidant	1	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
No8 oil	3	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Zinc oxide	10	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Pine tar oil	4	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Acc- CBS	0.85	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
DPG	1.5	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
①	2	←	←	←	←	←	×	×	×	×	×	×	×
sulfur	3.5	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
②	×	1.25	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
③	×	×	1.25	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
④	×	×	×	2	×	2	×	×	×	2	×	×	×
⑤	×	×	×	×	2.1	←	×	2	×	×	2	×	×
⑥	×	×	×	×	×	2	2	2	×	×	×	×	×
⑦	×	×	×	×	×	×	2	×	×	2	×	×	×
⑧	×	×	×	×	×	×	×	×	×	2	2	2	×

① Trimethylolnitromethane ② metaphenylenediamine ③ m-aminophenol
 ④ Resorcine/Acetone의 축합생성물 ⑤ Resorcine-Formaldehyde resin ⑥ 1,1-dimethylol-1-nitroethane
 ⑦ Resorcine/Acetaldehyde 축합생성물 ⑧ 1,1-dimethylol-1-nitropropane

Table 27. 例2의 接着試驗結果(H - 接着値)

單位：kg (pond)

配 合 物	Rayon	Nylon
A	4.9(10.7)	3.8(8.3)
B	3.8(8.3)	1.4(3.1)
C	1.7(3.8)	1.4(3.1)
D	2.9(6.4)	3.1(6.9)
E	5.3(11.6)	4.6(10.2)
F	1.8(3.9)	2.5(5.5)
G	5.1(11.3)	2.1(4.6)
H	5.7(12.6)	3.3(7.3)
I	2.6(5.7)	3.6(8.0)
J	6.4(14.2)	5.2(11.5)
K	4.9(11.7)	3.8(8.4)
基 準	0.5(1.1)	0.8(1.7)

(例3)

Table 28. 加黃性 接着物の 組成 (A~E, 基準)

ingredients	A	B	C	D	E	基準
Natural rubber	72	←	←	←	←	←
Cis-1,4-polybutadiene	28	←	←	←	←	←
Carbon-black	2.5	←	←	←	←	←
Resorcine	1.25	×	×	×	×	×
Zinc oxide	10	←	←	←	←	←
Antioxidant-BLE	2.5	←	←	←	←	←
Antioxidant-JZF	0.25	←	←	←	←	←
Pinetar oil	5	←	←	←	←	←
Stearic acid	1.5	←	←	←	←	←
Acc-NOBS	0.7	←	←	←	←	←
Sulfur	3.5	←	←	←	←	←
Trimethylol -nitromethane	2	←	←	←	←	←
m-Aminophenol	×	1.25	×	×	×	×
1,5-Naphthalenediol	×	×	1.80	×	×	×
Resorcine/Acetone 縮合生成物	×	×	×	2	×	×
Resorcine/Formaldehyde resin	×	×	×	×	2	×

Table 29. 例3의 接着試驗結果 (H - 接着値) 單位 : kg (pond)

配合物	Rayon	Nylon	Latex treated rayon	Latex treated nylon
A	3.8(8.4)	3.9(8.5)	6.3(13.8)	9.2(20.3)
B	3.4(7.5)	3.1(6.9)	6.2(13.7)	7.0(15.5)
C	3.4(7.4)	3.1(6.9)	6.3(13.9)	8.4(18.3)
D	2.9(6.3)	2.8(6.1)	5.1(11.3)	7.9(17.5)
E	3.5(7.8)	2.6(5.8)	5.9(13.1)	8.6(18.9)
基準	1.1(2.4)	1.6(3.5)	4.4(9.7)	7.4(16.4)

(例4)

Table 30. 加黃性 接着物の 組成 (A~D, 基準)

Ingredients	A	B	C	D	基準
Paracryl BLT	100	←	←	←	←
Zinc oxide	6	←	←	←	←
Carbon black	55	←	←	←	←
Resorcine	1.25	×	×	×	×
Stearic acid	1	←	←	←	←
Plasticizer	15	←	←	←	←
Accelerator	0.6	←	←	←	←
Trimethylol-nitromethane	2	←	←	←	×
Sulfur	1.5	←	←	←	←
Resorcine-formaldehyde -resin	×	2	×	×	×
Resorcine/Acetone 縮合生成物	×	×	2	×	×
Resorcine/Acetaldehyde 縮合生成物	×	×	×	2	×

Table 31. 例4의 接着試驗結果 (H - 接着値)

配 合 物	Rayon	Nylon
A	2.3(5.0)	2.0(4.5)
B	4.9(10.7)	6.3(13.8)
C	1.8(3.9)	1.8(3.9)
D	3.2(7.0)	4.8(10.5)
基準	0.7(1.6)	1.0(2.1)

報告例 7 (日特公昭 45-9460)

題目: 고무와 織物間의 接着力을 增大시키는 方法

(實施例 1 ~ 8)

Table 32 Carcase 混合物의 組成 (A~J)

單位: 重量部

實 施 例 番 號	1		2	3	4	5	6	7	8
	A	B	C	D	E	F	G	H	J
Natural rubber	100	←	←	←	←	←	←	←	—
Carbon black	20	←	←	←	←	←	←	←	—
Resorcine	-	2.5	1.3	2.5	←	1.3	←	×	1.3
Zinc oxide	5	←	←	←	←	←	←	←	—
Oil	2	←	←	←	←	←	←	←	—
Aromatic mineral oil	4	←	←	←	←	←	←	←	—
Phenyl- α -naphthylamine	1.5	←	←	←	←	←	←	←	—
Sulfur	2.3	←	←	←	←	←	←	←	—
Benzothiazyl- α -cyclohexylsulfenamide	0.7	←	←	←	←	←	←	←	—
Diphenylguanidine	0.1	←	←	←	←	←	←	←	—
N-allyl-1, 3, 5 - dioxadine	×	2.0	1.0	×	×	×	×	×	×
N-phenyl-1, 3, 5 - dioxadine	×	×	×	2.0	×	×	×	×	×
N-buthyl-1, 3, 5 - dioxadine	×	×	×	×	2.0	2.0	×	×	×
N-isobutyl-1, 3, 5 - dioxadine	×	×	×	×	×	×	2.0	×	×
N-aceticethylester-1, 3, 5 - dioxadine	×	×	×	×	×	×	×	2.0	×
N-cyclohexyl-1, 3, 5 - dioxadine	×	×	×	×	×	×	×	×	1.0

Table 33 含浸混合液의 組成

Ingredients	重 量 部
Natural rubber latex (60 %)	125
Butadiene, styrene, vinylpyridine 의 共重合体 latex (40 wt %)	62.5
豫備縮合 resorcine - formaldehyde resin	20
Formaldehyde solution (30 wt %)	20
Water	1872.5

Table 34. 各組成物の 結合力 試験結果 (A, O)

	區分	含 浸 rayon cord			非含浸 nylon cord		
		混合物 A	混合物 O		混合物 A	混合物 O	
A - B, C	㉑	5.4	B	9.2	1.9	C	7.5
	㉒	120	B	222	10	C	230
A - D	㉑				2.4	D	10.0
	㉒				19	D	300 以上
A - E	㉑	8.8	E	10.3			
	㉒	134	E	200			
A - F	㉑				2.2		4.5
	㉒				11	F	110
A - G	㉑				2.3	G	6.0
	㉒				40	G	201
A - H	㉑	8.7	H	10.2			
	㉒	110	H	125			
A - J	㉑				1.5	J	3.8
	㉒				8	J	135
	㉑						
	㉒						
	㉑						
	㉒						

㉑ ; 靜結合力 (80 °C) - 單位 : kg ㉒ ; 動結合力 (80 °C) - 單位 : min

(實施例 9)

Table 35. 混合物의 組成 (K, L)

單位：重量部

Ingredients	混合物K	混合物L
Natural rubber	50	50
Styrenebutadiene rubber	50	50
HAF - carboneblack	20	20
MT - carboneblack	45	45
Resorcine	-	2.5
Zinc oxide	5	5
Stearic acid	1	1
Factice	10	10
Aromatic mineral oil	3	3
Styrene 化 diphenyl amine	1.5	1.5
Benzo thiazyl- α -cyclohexylsulfenamide	1.8	1.8
Acroleine 과 芳香族鹽基의 縮合生成物	1	1
Sulfur	2	2
N- allyl - 1, 3, 5 - dioxadine	-	2

Table 36. 實施例 9 의 試驗結果 (K, L)

單位：kg部

種 類	混合物K	混合物L
모멘 纖維	2.7	4.9
Rayon //	1.5	6.5
Nylon //	1.1	6.6
Polyester 纖維	0.8	2.4

(實施例 10)

Table 37. 混合物的組成 (M~O)

Ingredients	混合物M	混合物N	混合物O
Butadieneacrylonitrile rubber	100	100	100
SRF - carbon black	30	30	30
FEF- // //	20	20	20
Resorcine	-	1.25	2.5
Zinc oxide	5.0	5.0	5.0
Cumarone resin	5.0	5.0	5.0
Xylene - formaldehyde resin	10	10	10
Stearic acid	2.5	2.5	2.5
N-phenyl-N'-cyclohexyl-p-phenylenediamine	0.8	0.8	0.8
Phenyl- α -naphthylamine	0.8	0.8	0.8
Sulfur	2.0	2.0	2.0
N-cyclohexyl- α -benzothiazyl-sulfenamide	1.5	1.5	1.5
N-phenyl-1, 3, 5-oxadine	-	1.0	2.0

Table 38. 實施例 10 의 試驗結果 (M~O) 單位 : kg

種類	混合物M	混合物N	混合物O
含浸 rayon cord	4.6	7.8	9.3
非含浸 nylon cord	3.0	11.4	17.5

(實施例 11)

Table 39. 混合物의 組成 (P ~ R)

單位：重量部

Ingredients	混合物P	混合物Q	混合物R
Styrenebutadiene rubber	100	100	100
HAF - carbone black	25	25	25
Resorcine	-	1.25	2.5
Zinc oxide	5.0	5.0	5.0
Aromatic mineral oil	8.0	8.0	8.0
Phenyl- α -naphthylamine	1.5	1.5	1.5
Cumarone resin	2.0	2.0	2.0
Sulfur	1.8	1.8	1.8
N- cyclohexyl- α -benzothiazylsulfenamide	1.2	1.2	1.2
Thiurammonosulfide	0.15	0.15	0.15
N- phenyl- 1, 3, 5 - dioxadine	-	1.0	1.0

Table 40. 實施例 11 의 試驗結果 (P ~ R)

單位：kg

種 類	混合物P	混合物Q	混合物R
含浸 rayon cord	9.6	12.4	11.5
非含浸 nylon cord	2.8	4.6	6.2

(實施例 12)

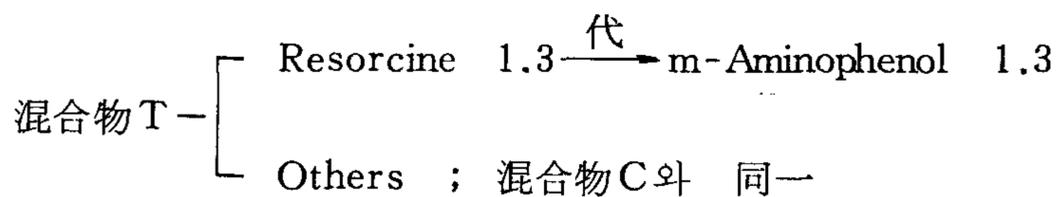
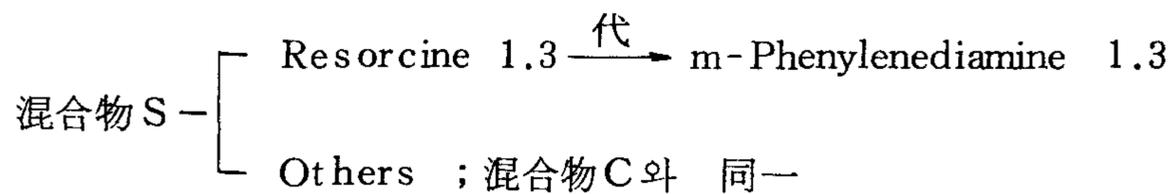


Table 41 . 實施例 12 의 試驗結果 (A , S , T)

種類 및 試驗項目	混合物 A	混合物 S	混合物 T
含浸 rayon cord <			
靜結合力 (80 °C) : kg	9.6	12.7	12.3
動結合力 (80 °C) : min	146	214	240
非含浸 nylon cord <			
靜結合力 (80 °C) : kg	1.5	4.2	6.2
動結合力 (80 °C) : min	50	80	196

報告例 8 (日特 昭 45-9461)

題目 ; 고무와 織物의 結合力을 向上시키는 方法

(實施例 1 , 2)

Table 42 . Tyre carcass 混合物의 組成 (A ~ C) 單位 : 重量部

Ingredients	混合物 A	混合物 B	混合物 C
Natural rubber	100	←	←
Semiactivated lumpblock	20	←	←
Resorcine	-	1.3	2.5
Zinc oxide	5.0	←	←
Pinetar oil	2.0	←	←
Aromatic mineral oil	4.0	←	←
Phenyl- α -naphthylamine	1.5	←	←
Sulfur	2.3	←	←
Benzothiazyl- α -cyclohexylsulfenamide	0.7	←	←
Diphenylguanidine	0.1	←	←
Tetramethylol acethylene diurea	-	1.0	2.0

Table 43 . 含浸混合物의 組成 單位 : 重量部

Ingredients	
Natural rubber latex (60 %)	125
Butadiene , styrene 및 vinylpyridine 의 共重合体 latex (40 %)	62.5
豫備縮合된 resorcine - formaldehyde resin	20
Formaldehyde solution (30 %)	20
Water	187.5
計	2100

○ 各糸의 處理 : 乾燥工程 (135 °C / 10 min) → 加黃 (138 °C / 50 min)

Table 44. 混合物の接着試験結果 (A・B, A・C)

試験項目	含浸 rayon cord		非含浸 nylon cord	
	混合物A	混合物B	混合物A	混合物C
靜的結合力 (80 °C) : kg	6.5	8.9	1.9	6.1
動的結合力 (80 °C) : min	71	126	6	112

(實施例 3)

Table 45. Tire carcass rubber 混合物の組成 (D, E)

Ingredients	混合物 D	混合物 E
Natural rubber	50	←
Stylene butadine rubber	50	←
HAF carbon-black	20	←
MT carbon-black	45	←
Resorcine	-	2.5
Zinc oxide	5.0	←
Stearic acid	1.0	←
Factice	10	←
Sthylene diphenylamine	1.5	←
Benzothiazyl- α -cyclohexylsulfenamide	1.8	←
Acrolein & aromatic salt compound	1.0	←
Sulfur	2.0	←
Tetramethylol acethylenediurea	-	2.0
Aromatic mineral oil	3.0	←

Table 46. 混合物の接着試験結果 (D, E)

試験項目	混合物 D	混合物 E
引張試験	0.8 kg / 2.5 cm	3.2 kg / 2.5 cm

(實施例 4 , 5)

Table 47. Tire carcass rubber 混合物的組成 (F ~ I)

Ingredients	混合物F	混合物G	混合物H	混合物I
Styrenebutadiene rubber	100	←	×	×
Butadieneacrylonitrile rubber	×	×	100	←
HAF Carboneblack	20	←	×	×
SAF //	15	←	×	×
SRF //	×	×	30	←
FEF //	×	×	20	←
m-Aminophenol	×	1.25	×	×
Aromatic mineral oil	8.0	←	×	×
m-Phenylenediamine	×	×	×	2.5
Stearic acid	1.5	←	2.5	←
Zinc oxide	5.0	←	←	←
Cumalone resin	×	×	5.0	←
Xylene-formaldehyde resin	×	×	10	←
Phenyl- α -naphthylamine	1.5	←	0.8	←
N-phenyl-N'-cyclohexyl-p-phenyldiamine	×	×	0.8	←
Benzothiazyl- α -cyclohexyl-sulfenamide	1.25	←	×	×
Thiurammonosulfide	0.15	←	×	×
Sulfur	1.8	←	2.0	←
N-diethyl- α -benzothiazyl-sulfenamide	×	×	1.5	←
Tetramethylol-ace thylenediurea-tetramethyl ether	×	1.25	×	×
Tetramethylol-ace thylenediurea-tetracetate	×	×	×	3.2

Table 48. 混合物的接着試驗結果 (F ~ I)

單位 : kg

試驗項目	實施例 4		試驗項目	實施例 5	
	混合物F	混合物G		混合物H	混合物I
含浸 rayon cord 靜的結合力	7.0	8.8	非含浸 nylon cord 靜的結合力	3.3	7.9

(實施例 6)

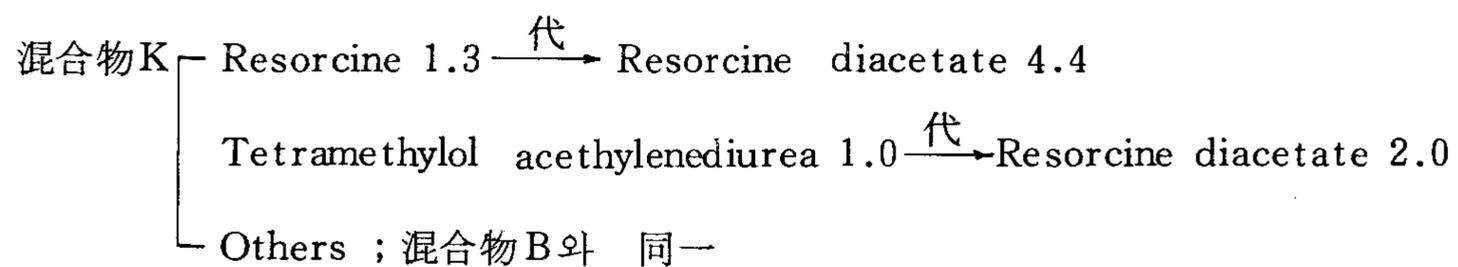


Table 49 . 混合物的 接着試驗結果 (A · K)

試 驗 項 目	混 合 物 A	混 合 物 K
非含浸 rayon cord 靜的結合力 (80 °C) ; kg	2.2	8.3
動的結合力 (80 °C) ; min	12	115

報告例 9 (USP 3,879,337 , Apr 22 , 1975 , Lord Corporation)

Title ; ADHESIVE COMPOSITIONS

Abstract ; Shelf-stable adhesive compositions for bonding metal and textile substrates to elastomers during vulcanization comprising a solution of at least one polyisocyanate and at least one halogen-containing polymer in which a poly-c-nitroso aromatic compound is suspended , said adhesive compositions having incorporated therein at least one inert filler material.

Example 1

Adhesive	[Chlorosulfonated polyethylene (Hypalon, Grade No. 40)] 10 parts	
		Polymethylene polyphenylisocyanate (PAPI)		10 parts
		Xylene 43 part and trichloroethylene 104 part		
			P-dinitroso benzene	1 parts
			Carbon black	5 parts

Solid content : 15 % Viscosity : 225 cps

Example 2 . Rubber stock

Stock " A "

Natural rubber 100 parts

ZnO 3 parts

Stearic acid 2 parts

N-phenyl- β -naphthylamine 1 parts

Carbon black 40 parts

N-oxyethylene-benzothiazole-z-sulfenamide 0.6 parts

Sulfur 2.15 parts

<u>Stock " B "</u>		<u>Stock " C "</u>	
Polychloroprene	100 parts	Buna -N	100 parts
Carbon black	75 parts	Stearic acid	1 parts
Naphthenic process oil	10 parts	Terpene	10 parts
ZnO	5 parts	di-Buthyl phthalate	10 parts
MgO	4 parts	Zinc oxide	5 parts
N- phenyl- β -naphthylamine	2 parts	Carbon black	65 parts
Petrolactum	1 parts	tetra-Methyl thiuram-monosulfide	
Stearic acid	1 parts	0.3 parts	
Sulfur	1 parts	Sulfur	1 parts
<u>Stock " D "</u>		<u>Stock " E "</u>	
SBR	100 parts	Buthyl rubber	100 parts
Carbon black	50 parts	Stearic acid	1 parts
ZnO	5 parts	ZnO	5 parts
Stearic acid	1 parts	Carbon black	50 parts
Petroleum hydrocarbon	8 parts	Benzothiazyl disulfide	1 parts
Sulfur	1.75 parts	Tellurium diethyl dithio-carbamate	
N- cyclohexyl-2-benzo-thiazole		1.5 parts	
-sulfenamide	1.25 parts	Sulfur	1 parts

Pull test ; The adhesive composition was applied to several 4.5" \times 6.5" pieces of polyester fabric and dried for 30 min.

The coated fabric was sand wiced between two 5" \times 7" \times 1/8" pads of the particular elastomer and the resulting assembly was wrapped with masking tape The assembly was cured for 30 min at 307 °F and allowed to stand over night One inch strip of the cured assembly were cut and pulled at an angle of 180°

on a tensile tester at a speed of 2 in/min. The pull values in pound per inch are set forth in Table 50 .

Table 50 . Pull test result of rubbers

Elastomer	Pull (lbs/in) .
Natural rubber (Stock A)	98
Stylene-butadiene rubber (Stock D)	96
Neoprene (Stock B)	103
Buthyl rubber (Stock E)	77
Butadiene-acrylonitrile rubber (Stock C)	72

Example 3 .

The adhesive in example was coated on 4" × 3" pieces of nylon fabric and dried. Each laminate was cured for 1/2 hours at 250 °F , under no pressure. Good adhesion was obtained between the fabric and elastomer.

Example 4 .

This example further illustrates the versatility of the adhesive composition of example 1 in bonding a variety of textile materials to the previously described vulcanizable elastomers .

Table 51. Test result of in example 4

Adhesive coated material	Elastomer	Adhesive drying conditions		Cure conditions		Test results
		Time (Min)	Temp (°F)	Time (Min)	Temp (°F)	
1. Untreated cotton fabric	Natural rubber		R. T	30	307	Failure in cotton
2. Untreated polyester cord	Neoprene	5	300	30	307	Failure in neoprene
3. Scoured heat set nylon	Nitrile	15	300	30	307	Failure in nitrile
4. Rayon	SBR	10	300	30	307	Failure in SBR
5. Scoured heat set nylon	Buthyl	10	300	30	320	Failure in butyl
6. Polyester cord	SBR	2	400	30	307	Failure in SBR

Example 5, 6

Adhesive composition utilized as a rubber to metal adhesive.

Example 7.

[Chlorosulfonated polyethylene (Hypalon 40)	10 parts
	Polymethylene polyphenylisocyanate	10 parts
	Xylene 43 + Trichloroethylene 9	
	di-Nitroso benzene	1 parts

┌ Carbon black 5 parts
└ Hi -Sil 223 6 parts

The adhesive was employed in bonding a natural rubber (stack A) to polyester fabric according to the procedure of example 2.

A strong bond resulted, similar to those of the foregoing examples .

Example 8 .

In order to test our theory that the acidic halogen containing polymers are responsible for the unexpected shelf-life of the adhesive composition of the present invention by acting as an acidic buffer or base scavenger , an adhesive was prepared employing a neutral polymer rather than an acidic polymer according to the invention .

The procedure of example 1 was repeated substituting cellulose acetate butyrate for the chlorosulfonated polyethylene . The resulting adhesive composition eventually gelled on stroage after several months , whereas the composition prepared empbying the chlorosulfonated poly ethylene (Hypalon) in example 1 , remained in a useful condition in definitely after the composition of this example had gelled and become useless .

4. 接着實驗

4-1. 接着試驗用고무의 配合

고무와 纖維의 接着試驗을 위하여 고무는 一般的으로 많이 使用되고있는 天然고무(NR), 클로로프렌고무(CR), 니트릴부타디엔고무(NBR), 스틸렌부타디엔고무(SBR), 부틸고무(BR)를 Table 52 ~ 56 와 같이 配合하였으며 各고무에 對한 物理的性質을 동시에 나타내었다.

Fig. 16 에는 이들 고무에 대한 加黃特性그래프를 나타내었다.

Table. 52 接着試驗用 NR 配合表

Ingredients	配 合 量 (Phr)
RSS#3	100
Zinc oxide	4.0
Stearic acid	2.0
Antioxidant - RD	1.0
SRF black	60
Process oil	5.0
Acceralator - DM	0.8
Acceralator - CA	0.4
Sulfur	2.5
Cmin = 15 Ts = 1'24" T.S = 228 Hs = 68 M300 = 16 Cmax = 75 T90 = 3'12" EB = 537 C.T = 165 °C / 6'	

Table.53 接着試験用 CR 配合表

Ingredients	配 合 量 (Phr)
Skyprene B-30	100
Magnesium oxide	4.0
Antioxidant - RD	2.0
Stearic acid	1.0
SRF black	65
Process oil	10
Zinc oxide	5.0
Acceralator - DM	0.5
Acceralator - CZ	0.5
Sulfur	1.0
Cmin = 18 Ts = 1'42" T.S = 175 Hs = 71 M300	
Cmax = 81 T ₉₀ = 9'06" E _B = 271 C.T = 165 °C/10'	

Table.54 接着試験用 NBR 配合表

Ingredients	配 合 量 (Phr)
NV-72	100
Zinc oxide	5.0
Stearic acid	1.0
Sulfur	1.0
Acceralator -DM	1.0
Acceralator -D	0.5
Antioxidant -D	1.0
Antioxidant -3C	1.0
ISAF black	20
Di-octyl Phthalate	10
Paraffine wax	1.5
<p data-bbox="385 2316 1676 2369">Cmin = 7 Ts = 1'48" T.S = 125 Hs = 51 M300 = 46</p> <p data-bbox="385 2451 1555 2504">Cmax = 39 T90 = 4'48" EB = 659 C.T = 165 °C /6'</p>	

Table .55 接着試験用 SBR 配合表

Ingredients	配 合 量 (Phr)
SBR 1502	100
SRF black	60
Zinc oxide	5.0
Stearic acid	1.0
Sulfur	1.0
Acceralator - CZ	1.75
Cmin = 20 Ts = 2'36" T.S = 285 Hs = 69 M300 = 170	
Cmax = 73 T ₉₀ = 5'54" E _B = 505 C.T = 165 °C/6'	

Table.56 接着試験用 BR 配合表

Ingredients	配 合 量 (Phr)
BR 01	100
Stearic acid	1.0
Zinc oxide	5.0
HAF black	50
Acceralator - DM	1.0
Acceralator - CZ	0.5
Sulfur	1.0
Cmin = 34 Ts = 2'24" T.S = 104 Hs = 60 M300 = 78	
Cmax = 83 T ₉₀ = 7'48" E _B = 400 C.T = 165 °C/10'	

Monsanto Rheograph

052

CHART MOTOR: 12 min.

RANGE SEL.: 50

PREHEAT: sec.

STOCK: _____

ARC S.: _____

TEMP.: 165 °C

DATE: _____

OPER.: _____

PROJ. NO.: _____

TEMPERATURE °C

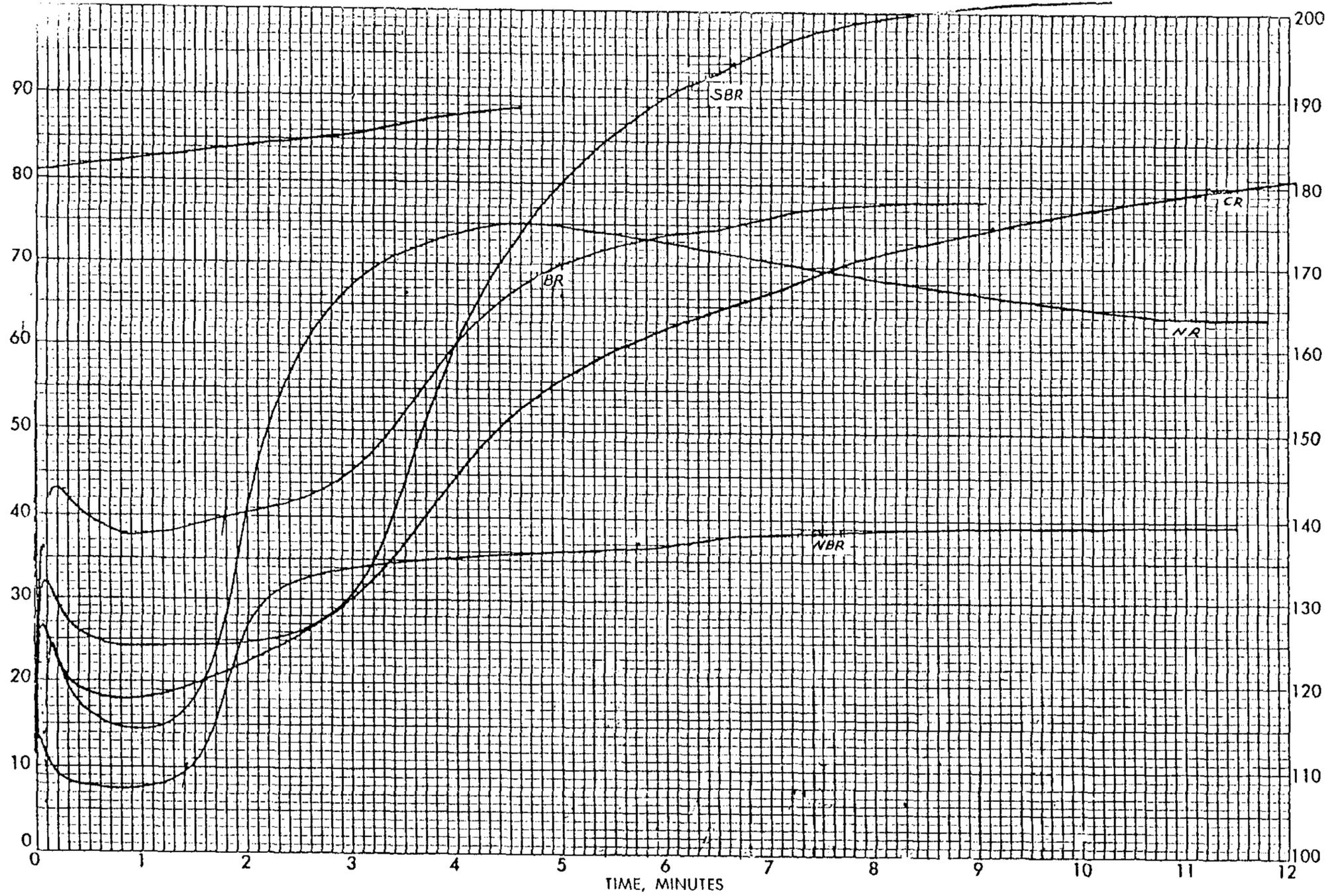


Fig.16 Rheograph of each rubber

4-2. 接着力試驗方法

고무와 纖維의 接着力을 試驗하기 위하여 接着試驗系統圖를 Fig.17에 나타내었다. 纖維는 一般的으로 常用되고 있는 nylon과 polyester를 사용하였다. 試驗에 사용하고자 하는 接着劑를 nylon과 polyester에 brush를 이용하여 coating한 후에 乾燥한다. 乾燥후에 coating된 纖維片을 Fig.18에 나타낸 바와 같이 장착하여 加黃工程동안 接着시킨다. Back rubber 위의 masking paper는 coating된 纖維試驗片이 下部보조고무(back rubber)와 接着을 방지하기 위하여 놓아둔 형태의 것이다. Coating된 纖維試驗片은 前章에서 配合한 5가지의 고무와 加熱時에 加黃되므로 接着力을 發現하게 된다.

이와 같은 工程으로 接着力이 나타나는것은 加熱硬化形 接着劑에 적용할 수 있으며 고무와 纖維와의 接着에는 大部分 同方法이 적용되고 있다. 이는 接着力 및 耐久性을 向上시킬 수 있는 가장 좋은 方法이기 때문이다. Fig.18의 接着試驗片 設計圖에 나타낸 test zone과 masking paper가 정착된 部分은 剝離試驗을 하고자 할때 便利性を 위하여 masking paper를 inserted한 것이다.

Fig.19에는 接着試驗片을 加熱加黃하기 위하여 만들어진 金型을 나타내었다. 이를 고무용 press를 이용하여 加壓加熱하도록 한다. 고무용 press는 50톤으로 열판크기 400×400을 利用하였다.

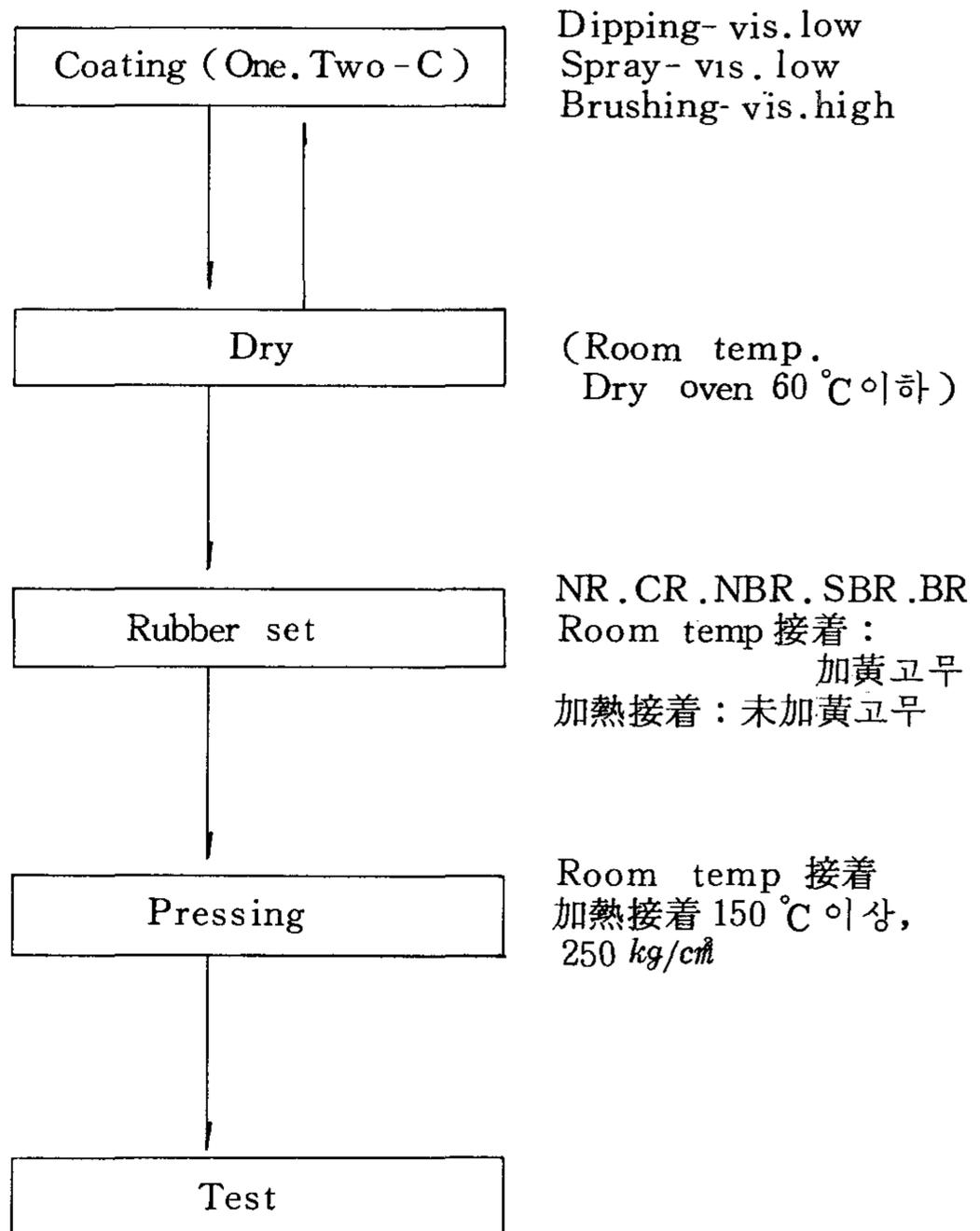
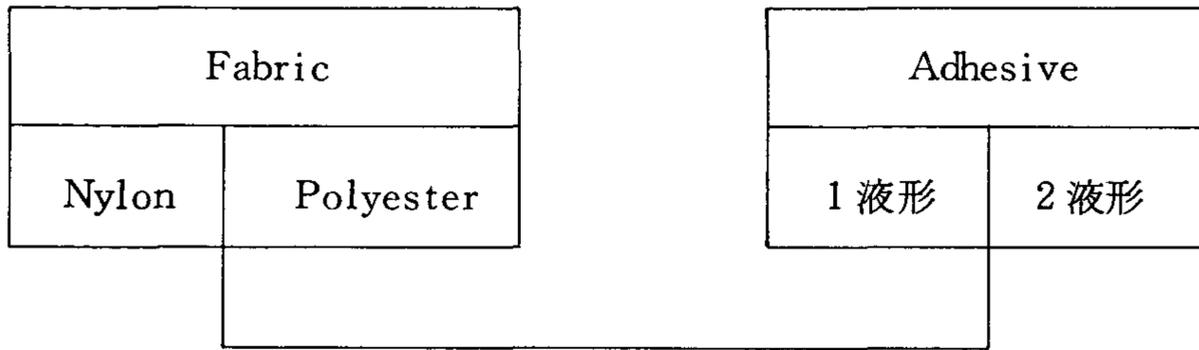


Fig.17 接着試驗 系統圖

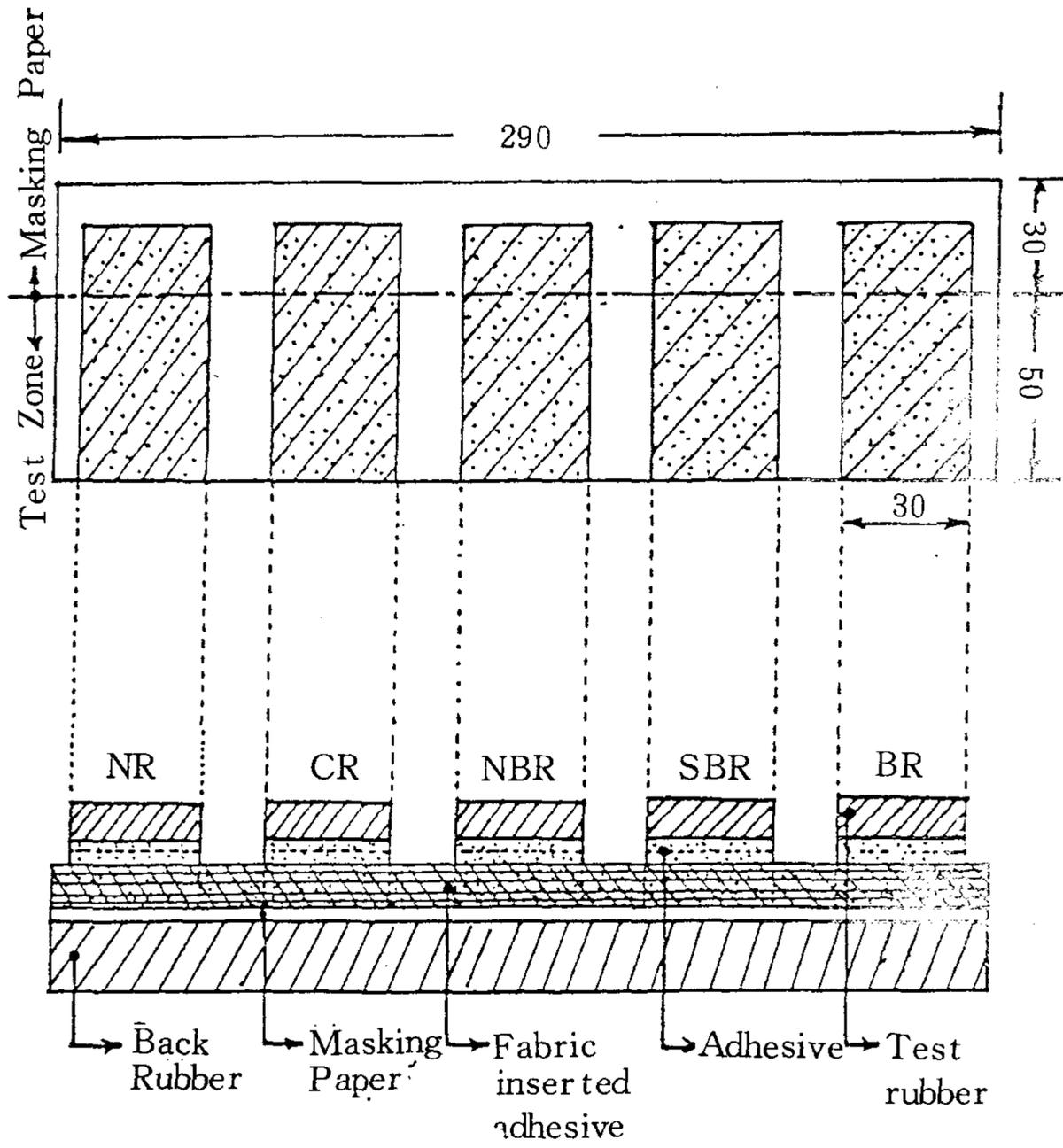


Fig.18 接着試驗片 設計圖

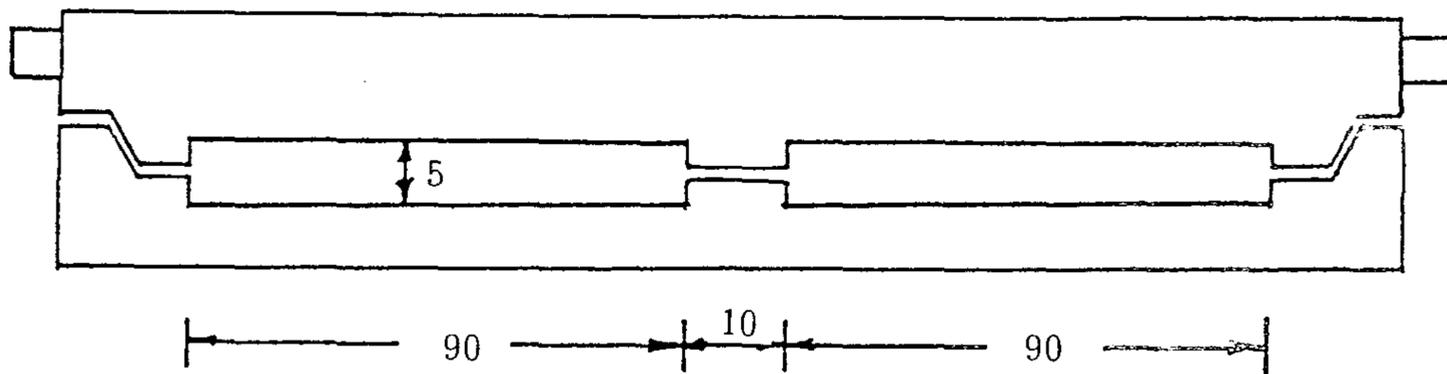


Fig.19 加熱 硬化形 接着試驗用 金型

4-3 接着試驗結果

고무와 纖維의 接着試驗은 接着構造物의 構造나 使用目的 및 接着劑의 特性에 따라서 여러가지로 구분하여 試驗할 수 있으나 本 試驗過程에서는 前章에서 밝힌바와 같이 熱接着加壓試驗을 主로 하였으며 接着劑의 特性에 따라서는 常溫試驗도 竝行하였다. Table 57 에는 one coat system의 chloroprene rubber 系 및 epoxy 系 接着劑의 常溫接着 試驗結果를 나타내었다.

結果表에 나타낸 바와 같이 chloroprene 고무는 CR 系 接着劑와 比較的 同一系이므로 보통以上の 接着力은 나타내고 있지만 NBR는 보통정도의 接着力을 나타내고 있다. NR, SBR, BR 에는 nylon 과 polyester 모두에 接着力을 전혀 나타내지 못하고 있음을 알수 있다.

Table 58 에는 one coat system 의 chloroprene rubber 系 接着劑의 加熱加黃 接着試驗結果를 나타내고 있다.

結果에 나타낸 바와 같이 試驗에 使用한 接着劑들은 BR 에 대하여는 優秀한 接着力을 나타내고 있으며 CR 에 대하여는 選擇적으로 優秀한 接着力을 나타내고 있다. SBR 에 대하여는 接着力이 전혀 나타나지 않는 것에서 부터 상당히 優秀한 것까지 選擇性を 가지고 있다. NR 와 NBR는 使用한 接着劑로써 加熱加黃工程으로는 接着力을 나타내지 못하고 있음을 알수 있다.

Table 59 에는 one coat system 의 cyanoacrylate 系 接着劑의 常溫接着試驗結果를 나타내었다. 結果表에 나타낸 바와 같이 LOCT.-XTRA 는 SBR 과 BR 에서 가장 優秀한 接着結果를 나타내고 있으며 NR 에 대하여도 상당한 接着力을 나타내고 있음을 보여주고 있다. CR 과 NBR 에 대하여도 훌륭한 接着性を 가지고 있다. 그러나 cyanoacrylate 系는 接着層의 硬度가 높으므로 運動部接着에는 使用 不可하며 정지상태의 접착부품에는 應用可能하다.

Table. 57 接着試驗結果表 (One coat - CR系 Room temp.)

Adhesive		*CEMEN.	BSDYN.	ACI	DONGMU	DONGMU	DIA.	DIA.	DIA.	THRE. B.	ROYA.	ROYA.	O-KO.
Fabric		- 1560	- 271	-628	-653	-670	-870	-1600	-1630K	-1521	-1300	-1600	-601
Rubber													
NR	Nylon	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Polyester	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
CR	Nylon	x	▲	▲	▲	▲	▲	▲-•	•-▲	▲-•	▲	▲	▲
	Polyester	x	▲	▲	•-▲	▲	▲	▲-•	•-▲	▲	▲	▲	x
NBR	Nylon	x	x	▲	▲	▲	▲	▲-•	•-▲	▲-•	▲	▲	▲
	Polyester	x	x	▲	▲	▲	▲	▲-•	▲	▲	x	▲	x
SBR	Nylon	x	▲	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Polyester	x	x	x	x	x	x	x	▲	▲	x	x	x
BR	Nylon	x	▲	x	x	x	x	▲	x	x	x	x	▲
	Polyester	x	x	x	x	x	x	x	▲	▲	x	x	x

■ Excellent • Good ▲ Fair x Poor ≠ None

Table. 58 接着試驗結果表 (One coat - CR系, 180 °C / 5 min)

Rubber		Adhesive Fabric	ACI. - 628	DIA. -1630K	DIA. -1600	DONGMU -670	DONGMU -653	ESDYN. -271	O-KO. -601	THRE. B. -1521	ROYA. -1300	ROYA. -1600
NR	Nylon		•	x	≠	x	▲	≠	x	≠	≠	≠
	Polyester		•	▲	▲	x-▲	•-▲	•	≠	x	≠	x
CR	Nylon		•	x	▲	x	•	•-□	x	x-▲	•-□	x
	Polyester		•	•	•	▲	•	•-□	•-□	▲-•	▲	•-□
NBR	Nylon		▲	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
	Polyester		▲-x	≠	x	≠	▲-x	x	x-▲	x	≠	≠
SBR	Nylon		▲	x	▲	x	•	▲	▲	≠	•	x
	Polyester		▲-x	x	▲	x	•-▲	•	•-▲	x	□-•	≠
BR	Nylon		□	▲	▲	□	□	□	≠	•	•-□	▲
	Polyester		□	□	□	□	□	□	□	□	□	□

□ Excellent • Good ▲ Fair x Poor ≠ None

Table. 59 接着試験結果表 (One coat : Cyanoacrylate ; Room temp.)

Rubber		Adhesive Fabric	** LOCT. - XTRA	ALT. CN-2	* ALT. F-05	IKO. -Si3						
NR	Nylon		• - <input checked="" type="checkbox"/>	x	≠	≠						
	Polyester		• - <input checked="" type="checkbox"/>	▲	≠	≠						
CR	Nylon		•	≠	≠	≠						
	Polyester		•	x	≠	≠						
NBR	Nylon		•	≠	≠	≠						
	Polyester		•	x	≠	≠						
SBR	Nylon		<input checked="" type="checkbox"/>	≠	▲	≠						
	Polyester		<input checked="" type="checkbox"/>	x	▲	≠						
BR	Nylon		<input checked="" type="checkbox"/>	≠	▲	≠						
	Polyester		<input checked="" type="checkbox"/>	x	x	≠						

Excellent • Good ▲ Fair x Poor ≠ None

* TWO-COMPONANT
** Flexibility 중

Table 60 에는 one coat system 의 isocyanate系 接着劑의 加熱加黃接着試驗結果를 나타내고 있다. 使用한 接着劑는 BR 와 NBR 에 대하여 가장 優秀한 接着力 나타내고 있으며 NR, CR, SBR 에 대하여는 纖維 및 接着劑에 對하여 상당한 選擇性을 가지고 있다.

Table 61 에는 one coat system 의 epoxy系 接着劑의 加熱加黃接着試驗結果를 나타내고 있다. 使用한 接着劑는 試驗한 모든 고무에 對하여 纖維와 의 接着力을 전혀 나타내지 못하고 있으며 接着劑 自身の 硬化後에 硬度도 상당히 높게 나타나고 있다.

Table 62 에는 one coat system 의 化學組成미상 接着劑의 加熱加黃接着試驗結果를 나타내고 있다. 使用한 接着劑 中에서 CHEM.L. 製品이 NBR 과 nylon 및 polyester 纖維 兩쪽에 對하여 모두 優秀한 接着力을 보이고 있으며 607 을 除外한 製品들은 NR, SBR, BR 에 對하여 상당한 接着力을 보이고 있다. 그러나 CR 에 對하여는 전반적으로 接着力을 나타내지 못하고 있음을 알 수 있다. 또 PERMA. - 3040은 polyester 와 CR 을 除外한 고무들에 對하여 良好한 接着力을 보이고 있다. 試驗에 使用한 接着劑는 NBR 에는 polyester 가 nylon 보다 다소 優秀한 接着力을 나타내고 있지만 NR, SBR, BR 에는 nylon 이 polyester 보다 接着力이 優秀하게 나타나고 있음을 알 수 있다.

Table.60 接着試験結果表 (One coat- Isocyanate 系, 180 °C / 5 min)

Rubber		Adhesive Fabric	*DESMO. -- R	*DESMO. - RF								
NR	Nylon		•	▲-x								
	Polyester		•	▲-•								
CR	Nylon		▲	x								
	Polyester		x	≠								
NBR	Nylon		■-•	▲								
	Polyester		■	•-■								
SBR	Nylon		x	≠								
	Polyester		▲	▲								
BR	Nylon		■	x								
	Polyester		■	■								

■ Excellent • Good ▲ Fair x Poor ≠ None

Table.61 接着試験結果表 (One coat - Epoxy, 180 °C/5 min)

Adhesive		*AIP.	*CEMEN									
Fabric		- E20	- 1560									
Rubber												
NR	Nylon	≠	≠									
	Polyester	≠	≠									
CR	Nylon	≠	≠									
	Polyester	≠	≠									
NBR	Nylon	≠	≠									
	Polyester	≠	≠									
SBR	Nylon	≠	≠									
	Polyester	≠	≠									
BR	Nylon	≠	≠									
	Polyester	≠	≠									

Excellent ● Good ▲ Fair x Poor ≠ None

* Hardness high

Table. 62 接着試驗結果表 (One coat : 기타 180 °C / 5 min)

Rubber		Adhesive Fabric	CHEM L. - 607	CHEM L. - 205	CHEM L. - 220	CHEM L. - 218	CHEM L. - 252	CHEM L. - 402	ACHE. SS-24078	PERMA. -3040		
NR	Nylon		≠	•-▲	□	□	□	□	x	x		
	Polyester		≠	•-▲	•	•	•-□	□	x	•-□		
CR	Nylon		≠	x	x	x	x	▲	x	x		
	Polyester		≠	x	x	x	x	□	x	x		
NBR	Nylon		▲	□-•	□	•-□	•-▲	•-□	x-▲	x		
	Polyester		•-▲	□-•	□-•	•-□	□-•	□	x-▲	•-□		
SBR	Nylon		x	x	□	□	•-□	□	x	x		
	Polyester		x	▲-•	•	▲	▲	□	x	•-▲		
BR	Nylon		▲-•	▲	□	□	□	□	x	x		
	Polyester		x	▲-•	•	▲	▲	□	x	•-□		

□ Excellent • Good ▲ Fair x Poor ≠ None

Table 63 에는 two-coat system 으로 接着試驗한 結果를 나타내고 있다. 纖維에 CH-205 를 使用하여 primer 處理한 후에 試驗한 接着劑를 二次적으로 coating 하여 加熱加黃하는 工程동안에 接着되게 한다. 試驗한 接着中에서 ACHE.-24078 을 除外하고는 상당한 接着力을 나타내고 있음을 알 수 있다. 接着고무별로는 CR 을 除外하고는 優秀한 接着力을 나타내고 있음을 알 수 있으며 NBR, SBR, BR 에서는 nylon 보다 polyester 가 더욱 강한 接着力을 보이고 있음을 알 수 있다. 또 NR 는 試驗한 接着劑로서는 nylon 과 polyester 에 거의 同一한 接着力을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Table 64 에는 two-coat system 으로 接着試驗한 結果를 나타내고 있다. 纖維에 primer 로서 DES. RF 를 使用하여 一次處理한 후에 試驗한 接着劑를 二次적으로 coating 하여 加熱加黃하는 工程동안에 接着되게 된다. 試驗한 接着劑中에서 THRE.B.-1521 은 전혀 接着力이 나타나지 않는 것이 大部分이며 ACHE.SS-24078 도 大部分 接着力이 약한 것으로 나타나고 있다. 同試驗에 의한 CHEM.L.205, O-KO.-601, ROYA.-1600 은 어느정도 接着力을 보이고 있다. CHEM.L.-220, -252, -402, PERMA.-3040 은 試驗한 NR, NBR, SBR, BR 에 對하여 nylon 과 polyester 의 接着力이 優秀한 것으로 나타났다.

Table. 63 接着試驗結果表 (Two coat : Primer - CH205, 180 °C / 5 min)

Rubber		Adhesive Fabric	CHEM L. - 220	CHEM L. - 252	CHEM L. -402	PERMA. -3040	ACHE. -24078					
NR	Nylon	□	□-•	▲	□	≠						
	Polyester	□	▲-•	□	□	≠						
CR	Nylon	▲-x	▲	▲	▲	≠						
	Polyester	x	▲	▲	▲	≠						
NBR	Nylon	□	•	▲	□	≠						
	Polyester	□	•	□	□	≠						
SBR	Nylon	□-•	x	▲	•	≠						
	Polyester	□	•-▲	□	□	≠						
BR	Nylon	□	▲	▲-•	•	≠						
	Polyester	□	•	□	□	≠						

□ Excellent • Good ▲ Fair x Poor ≠ None

Table. 64 接着試驗結果表 (Two coat: Primer-D . RF . 180 °C/5 min)

Adhesive Fabric		CHEM L. - 205	CHEM L. - 220	CHEM L. - 252	CHEM L. - 402	ACHE. SS-24078	THRE. B. - 1521	PRIMA. - 3040	O-KO. -601	ROYA. -1300	ROYA. -1600
NR	Nylon	• - ▲	□	□	□	x	≠	□ - •	▲ - •	x	x
	Polyester	• - ▲	□	□	□	x	x	□	x	x	x
CR	Nylon	x	▲	▲	x	x	≠	▲ - •	▲ - •	•	▲
	Polyester	x - ▲	▲	▲ - •	▲ - •	x	x	• - □	x	•	•
NBR	Nylon	• - ▲	□	□	□	x	≠	□	x	▲	x
	Polyester	• - ▲	□	□	□	x	x	□	x	x	x
SBR	Nylon	x	□	□	□	x	≠	□	▲	•	x
	Polyester	▲	□	□	□	x	x	□	▲ - •	▲	▲
BR	Nylon	▲	□	□	•	x	▲	□	• - ▲	• - □	•
	Polyester	•	□	□	□	x - ▲	x	□	▲ - x	• - ▲	•

□ Excellent • Good ▲ Fair x Poor ≠ None

5. 結 論

1. 고무와 纖維의 接着力을 增大시키기 위하여는 고무와 纖維사이에 接着劑에 의한 一次結合이 이루어지도록 하여야 하며 또 纖維의 눈목사이로 고무의 흐름이 일어나서 纖維양쪽의 고무가 서로 自着하거나 他着할수 있도록 눈목이 큰 纖維의 조직일수록 接着力을 增大시킬수 있다. 그러나 고무의 自着이나 他着이 이루어지지 않는 纖維의 조직에는 纖維의 單一필라멘트 사이로 接着劑가 侵投될 수 있도록 接着劑의 점도가 낮은 것이 接着力을 增大시킬 수 있다.

1. One-coat 接着에서 常溫硬化形 CR 系 接着劑는 接着力이 낮으므로 工業的 製品 應用이 不可能하나, 高溫 硬化시에는 部分的으로 應用 可能(BR) 하였다.

1. Cyanoacrylate 接着劑는 단時間에 硬化하므로 作業時間을 短縮시킬 수 있으나 고무와 纖維와의 柔軟性 및 硬度 偏差가 많으므로 應用이 不可能 하였다.

1. NBR 에는 DESMO.-R, RF 가 가장 有効한 것으로 評價되었다. 그러나 이들의 接着劑도 加熱 硬化하거나 常溫乾燥後에 纖維의 硬度를 增大시켜 柔軟性を 減小시킨다.

1. 試驗에 使用한 epoxy 系の 接着劑는 고무와 纖維의 非反應性으로 接着力이 낮으며 接着劑의 높은 硬度로 인한 柔軟性결여 現狀으로 工業的인 製品應用에는 不可能하였다.

1. 試驗에 使用한 CHEM.L. 및 PERMA.-3040 의 製品은 加熱硬化形으로 粘度가 낮고 乾燥後에 粘着성이 없어 취급이 便利하고 接着後에 接着力이 높으며 柔軟性を 가지고 있으므로 工業的으로 製品應用이 可能하였다

1. Two-coat 接着에 primer를 使用할 경우에는 被着物質에 따라서 接着의 選擇性이 있었다.

参 考 文 献

1. 李台鎬譯；十冲津俊直 接着技術의 實際，眞影社，
2. G. Butenuth, H. Westling; *Rubb.Chem.Technol.*, 37,311 (1964)
3. 山下晋三；ゴム工業便覽. 日本ゴム協會， 1313(1973)
4. 山下晋三；*Plastics Age Encyclopedia*, 148, プラスチックス. エージ社 (1975)
5. 日刊工業新聞社；接着ハンドブック. 日本接着 協會編， p 632
6. Van W.J.Ooij; *Rubb.Chem.Technol.*, 51,52 (1978)
7. K.H.Ulbrich, W.Brackhaus; *Kaut Gummi Kunst.*, 27,(9), (1974)
8. L.Hewitt, M.P.Wagner; *Rubb.Chem.Technol.*, 47,458 (1974)
9. S.P.Manik, S.Banerjee; *Rubb.Chem.Technol.*, 42,744 (1969)
10. L.Bateman(Ed); "The Chemistry and Physics of Rubber-like Substance" Maclaren, London(1963)
11. M.P.Wagner, S.Banerjee; *Rubb.Chem.Technol.*, 45,1144 (1972)
12. J.P.Beatty; *Rubb.Chem.Technol.*, 47,161 (1974)
13. K.C.Peterson, R.A.Martin; *Adhesive Age*, 17,(3), 22 (1969)
14. 近藤曉夫；接着， 13,401 (1969)
15. K.D.Albrecht; *Rubb.Chem.Technol.*, 46,981 (1973)
16. A.E.Hicks, V.E.Chirico, J.D.Ulmer; *Rubb.Chem.Technol.*, 45,26 (1972)
17. R.V.Uzine; *Soviet Rubb.Technol.*, 20,9 (1966)
18. G.M.Doyle; *Trans, IRI*, 36,177 (1960)
19. Miller, Robinson; *Rubb, World*, 137,397 (1957)
20. Dietrick; *Rubb.World*, 136,847 (1957)

- 21 . Bussemaker ; Rubb . Chem . Technol . , 37 , 28 (1964)
- 22 . 武山高之 . 土岐正道 ; 日ゴム協誌 , 45 , 953 (1972)
- 23 . J . R . Creasey , M . P . Wagner ; Rubb . Age , 100 , (10) , 72 (1968)
- 24 . 飯野博一 . 梅澤芳朗 佐藤信次 , 前田守一 ; ゴム工業便覧 日本ゴム協会 , 537
(1973)
- 25 . U . S . Pat . ; 3,234,067 (1966)
- 26 . W . L . Thompson ; Adhesive Age , 2 , 30 (1959)
- 27 . JPN , Pat . ; 38-13236 (1963)
- 28 . JPN , Pat . ; 42-2275 (1967)
- 29 . JPN , Pat . ; 37-11424 (1962)
- 30 . JPN , Pat . ; 42-784 (1967)
- 31 . J . Takeyama , M . Ma ; Rubb . Chem . Technol . , 42 , 159 (1969)
- 32 . Brit . Pat . ; 1,056,798 (1967)
- 33 . Fr . Pat . ; 1,476,225 (1967)
- 34 . JPN , Pat . ; 42-23081 (1967)
- 35 . W . E . Weening ; Rubb . Chem . Technol . , 47 , 1066 (1974)
- 36 . PPG Industries Inc . ; Hisil Bulletin No. 40 , Aug . (1969)
- 37 . E . Koitzer ; J . Inst . Rubb . Ind . June , 129 (1969)
- 38 . K . Allison ; Rubb . World , 158 , 35 (1968)
- 39 . JPN , Pat . ; 42-19923 , 19924 (1967)
- 40 . JPN , Pat . ; 42-23081 (1967)
- 41 . Y . Shinada , D . R . Hazelton ; Rubb . Chem .
- 42 . R . A . Bukowski ; Rubb . Chem . Technol . , 47 , 478 (1974)
- 43 . Guy , J . Crocker ; Rubb . Chem . Technol . , 42 , 30 (1969)
- 44 . K . Hultzsh ; Kunststoff , 37 , 43 (1947)

- 45 . A.Greth;Angew.Chem. , 51, 719(1938)
- 46 . S.Van der Meer;Rubb.Chem.Technol. , 18, 853(1967)
- 47 . T.Takeyama, J.Matsui;Rubb.Chem.Technol. , 42, 159(1969)
- 48 . 松井 醜一, 土岐正道, 清水壽雄;日接着協誌, 7, 303(1971), 8, 26(1972)
- 49 . J.R.Creasey, M.P.Wagner;Rubb.Age , 100, (10) , 72(1968)
- 50 . Y.Iyengar, D.E.Ericbson;J.Appl.Polym.Sci. , 11, 2311(1967)
- 51 . I.C.I;Belg, 668, 424(1967);Fr, 1496951(1967),Neth, 6614669(1967)
- 52 . 岩美一郎, 松永孜, 藤森惇, 和田準夫;日ゴム協誌, 41, 540(1968)
- 53 . S.S.Voyutskii;Autohesion and Adhesion of high Polymer(1963)
- 54 . M.I.Dietrick;Rubb.World, 136, 847(1957)
- 55 . Dupont;Cat. D- 15(1957)
- 56 . Y.Iyengar;Rubb.World, 148, 6, 39(1963)
- 57 . Toray Tire Cord News, No. 6(1969)
- 58 . Y.Iyenger;J.Appl. Polymer Sci. , 15, 267(1961)
- 59 . 福澤敬司;高分子, 19, 453(1970)

〈 研 究 報 告 書 〉

1989 年 6 月 日 印刷

1989 年 6 月 日 發行

發行所：韓國機械研究所

경남 창원시 상남동 66

印刷所：금창인쇄사

경남마산시양덕3동174-8

TEL : 92-9981 ~ 3
