(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C08L 67/02
C08L 21/00

(45) 공고일자 2004년03월18일
(11) 등록번호 10-0394155
(24) 등록일자 2003년07월28일

(21) 출원번호 10-1996-0001471
(22) 출원일자 1996년01월24일

(65) 공개번호
(43) 공개일자

(30) 우선권주장 95-009850 1995년01월25일 일본(JP)
95-055930 1995년03월15일 일본(JP)

(73) 특허권자 요코하마 고무 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 심바시 5쵸메 36반 11고

(72) 발명자 오자와 오사무
일본국 가나카와켄 히라쓰카시 오이와케 2반 1고

구로다 노리아키
일본국 가나카와켄 히라쓰카시 오이와케 2반 1고

와타나베 지로
일본국 가나카와켄 히라쓰카시 오이와케 2반 1고

이카와 가쓰히로
일본국 가나카와켄 히라쓰카시 오이와케 2반 1고

가와즈라 데쓰지
일본국 가나카와켄 히라쓰카시 오이와케 2반 1고

(74) 대리인 이병호

심사관 : 손창호

(54) 공기 주입 타이어

요약

내공기투과성과 유연성의 균형이 우수하고 타이어를 경량화할 수 있게 하는 공기 투과 방지층을 갖는 공기 주입 타이어를 제공한다.
폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리옥시알킬렌 디이미드 이산의 중량 조성비가 85/15 이하인 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 폴리옥시알킬렌 디이미드 이산과의 블록 공중합체로 이루어진 열가소성 폴리에스테르 탄성중합체를 20중량% 이상 함유하는 수지 조성물의 박막으로 공기 투과 방지층을 구성하는 공기 주입 타이어를 제공한다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

제1도는 본 발명의 공기 주입 타이어의 내부 라이너 부분의 구조를 도시한 자외선 방향 반단면도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 내공기투과성과 유연성의 균형이 우수한 공기 투과 방지층을 갖는 공기 주입 타이어에 관한 것이며, 보다 상세 하게는 공기 주입 타이어의 공기압 유지성을 손상시키지 않고 내부 라이너층 등의 공기 투과 방지층을 얇게 하여 타이어의 경량화를 도모할 수 있는 공기 투과 방지층을 사용하는 공기 주입 타이어에 관한 것이다.
연료 소비율의 절감은 자동차에서 커다란 기술적 과제의 하나이며 이러한 대책의 일환으로서 공기 주입 타이어의 경량화에 대한 요구도 점점 강해지고 있다.
따라서 공기 주입 타이어의 내면에는 타이어 공기압을 일정하게 유지시키기 위해 부틸 고무 등과 같은 저기체 투과성의 고무로 이루어진 내부 라이너층이 설치되어 있다. 그러나 할로겐화 부틸 고무는 이력 손실이 크므로 타이어의 가황후에 카커스(carcass) 코오드 사이의 간극에서 카커스층의 내면 고무 및 내부 라이너층 에 물결 표시가 생기는 경우, 카커스층의 변형과 함께 내부 라이너 고무층이 변형되므로 회전운동 저항이 증가되는 문제가 있다. 따라서 일반적으로 내부 라이너층(할로겐화 부틸 고무)과 카커스층의 내면 고무 사이에 이력 손실이 작은 다이 고무라고 호칭되는 고무 시트를 끼워 양쪽을 접합시킨다. 따라서 할로겐화 부틸 고무의 내부 라이너층의 두께에 추가하여 다이 고무의 두께가 가산되고 층 전체로서 1mm (100㎛)를 초과하는 두께로 되고 결과적으로 제품 타이어의 중량을 증대시키는 원인의 하나로 된다.
공기 주입 타이어의 내부 라이너층으로서 부틸 고무 등의 저기체 투과성 고무를 대신하여 각종 재료를 사용하는 방법이 제안된 바 있다. 예를 들면, 일본국 특허공보 제(소) 47-31761호에 가황 타이어의 내면에 공기 투과계수[cm^3 (표준 상태)/cm · sec · mmHg]가 30 ° C에서 $10x10^{-13}$ 이하이고 70 ° C 에서 $50x10^{-13}$ 이하인 폴리염화비닐리덴, 포화 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지 등의 합성 수지 용액 또는 분산액을 0.1mm 이하로 도포하는 것이 개시되어 있다.
그러나 이러한 공보에 개시된 기술은 가황 타이어의 카커스 내주면 또는 내부 라이너 내주면에 특정의 공기 투과 계수를 갖는 합성 수지의 피복층을 설치하여 합성 수지 피복층의 두께를 0.1mm 이하로 하는 것이며 당해 공보에 기재된 공기 주입 타이어는 고무와 합성수지의 접착성에 문제가 있으며 또한 내부 라이너층의 유연성, 내열성, 내습성(또는 내수성)이 떨어지는 결점이 있다.
일본국 공개특허공보 제(평)5-330307호에는 타이어 내면을 할로겐화 처리(종 래부터 공지된 염소화 처리 용액, 브롬 용액, 요오드 용액을 사용)하고 그위에 메톡시메틸화 나일론, 공중합 나일론, 폴리우레탄과 폴리염화비닐리덴의 혼합물, 폴리우레탄과 폴리플루오로화 비닐리덴의 혼합물 중합체 피막(막 두께 10 내지 200㎛)을 형성시키는 것이 개시되어 있다.
또한 일본국 공개특허공보 제(평)5-318618호에 메톡시 메틸화 나일론의 박막을 내부 라이너로 하는 공기 주입 타이어가 개시되어 있으며 이러한 기술에 따르면 미가공 타이어 내면에 메톡시메틸화 나일론의 용액 또는 에멀젼을 살포하거나 도포한 다음, 타이어를 가황하거나 가황후의 타이어 내면에 메톡시 메틸화 나일론 용액 또는 에멀젼을 살포하거나 도포함으로써 공기 주입 타이어를 제조한다. 그러나 이들 공보에 개시된 기술에서 박막의 내수성이 떨어지는 동시에 내공기투과성이 충분하지 않다는 결점에 추가하여 막 두께의 균일성을 유지하는 것이 곤란하다는 결점이 있다.
일본국 공개특허공보 제(평)6-40207호에는 폴리염화비닐리덴 필름 또는 에틸렌비닐알콜 공중합체 필름으로 이루어진 저공기 투과층 및 폴리올레핀계 필름, 지방족 폴리아미드 필름 또는 폴리우레탄 필름으로 이루어진 접착층을 갖는 다층 필름을 타이어의 공기 투과 방지층으로서 사용하는 예가 있다. 그러나 이러한 시스템에서는, 저공기 투과층의 유연성이 떨어지고 타이어 주행시 재료의 신축성에 필름이 따라갈 수 없으며 균열을 발생시키는 경우가 있다.
상기와 같이 부틸 고무를 대신하는 공기 주입 타이어의 공기 투과 방지층용 각종 재료가 제안되어 있으나 아직 실용화에는 이르지 못하고 있다. 특히 공기 주입 타이어의 공기 투과 방지층으로서 필요한 내공기투과성과 유연성의 균형이 우수 한 재료는 아직 개발하는데 이르지 못하고 있다.
따라서 본 발명의 목적은 내공기투과성과 유연성의 균형이 우수하고 공기 주입 타이어의 공기압 유지성을 손상시키지 않으며 타이어를 경량화할 수 있게 하는 박막의 공기 투과 방지층을 구성하는 공기 주입 타이어를 제공하는 것이다.
본 발명에 따르면 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리옥시알킬렌 디이미드 이산의 중량 조성비가 85/15 이하인 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 폴리옥시알킬렌 디이미드 이산의 블록 공중합체로 이루어진 열가소성 폴리에스테르 탄성중합체를 20중량% 이상 함유하는 수지 조성물의 박막으로 공기 투과 방지층을 구성하는 공기 주입 타이어를 제공할 수 있다.
본 발명에 따르면 또한 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리옥시알킬렌 디이미드 이산의 중량 조성비가 90/10 이하인 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 폴리옥시알킬렌 디이미드 이산의 블록공중합체로 이루어진 열가소성 폴리에스테르 탄성

중합체에 다시 고무 입자를 분산시켜 이루어지고 이러한 고무 입자량이 전체 수지 조성 물량의 75중량% 이하인 박막으로 공기 투과 방지층을 구성한 공기 주입 타이어를 제공할 수 있다.

본 발명에 따른 공기 투과 방지층의 박막은 공기 투과율이 25x10 $^{-12}$ cc.cm/cm ^{2} .sec.cmHg 이하, 바람직하게는 5x10 $^{-12}$ cc.cm/cm ^{2} .sec.cmHg 이하에서 영률이 500MPa 이하이고 바람직하게는 10 내지 300MPa이다.

본 발명에서 사용되는 열가소성 폴리에스테르 탄성 중합체는 폴리부틸렌 테 레프탈레이트(PBT)와 폴리옥시알킬렌 디이미드 이산의 블록 공중합체로 이루어지고 이들의 중량 조성비는 85/15 이하, 바람직하게는 45/55 내지 85/15이고 보다 바람직하게는 70/30 내지 85/15이다. 이러한 중량 조성비가 85/15를 초과하면 수지 조성물의 영률이 너무 커지므로 제조된 타이어의 승차감이 나빠지므로 바람직하지 않다. 이러한 열가소성 폴리에스테르 탄성중합체의 제조는 디올과 산의 반응으로 이루어진 일반적인 폴리에스테르의 제조방법에 따라 제조할 수 있다.

상기한 열가소성 폴리에스테르 탄성중합체의 제조에 사용되는 PBT는 1,4-부탄 디올과 디메틸 테레프탈레이트의 공중합물이며 평균 분자량은 300 내지 5,000이며 바람직하게는 500 내지 2000이다.

상기한 열가소성 폴리에스테르 탄성중합체의 제조에 사용되는 폴리옥시알킬렌 디이미드 이산은 평균 분자량이 700 보다 크고 바람직하게는 900보다 큰 고분자의 이산이다. 이들 이산은 무수 트리멜리트산을 고분자량 폴리옥시알킬렌 디아민으로써 이미드화함으로써 제조할 수 있다.

상기한 폴리옥시알킬렌 디이미드 이산의 제조에 사용되는 폴리옥시알킬렌디아민은 장쇄 에테르 글리콜로부터 제조된다. 대표적인 장쇄 에테르 글리콜은 폴리(에틸렌 에테르)글리콜, 폴리(프로필렌 에테르)글리콜, 폴리(테트라메틸렌 에테르)글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드의 랜덤 또는 블록 공중합체 등이다. 장쇄 에테르 글리콜에 아크릴로니트릴을 중합시킨 다음, 중합체의 니트릴기를 환원시킴으로써 폴리옥시알킬렌디아민이 생성된다.

이러한 열가소성 폴리에스테르 탄성중합체는 상품명 LOMOD[GE 플라스틱스(주)] 등으로서 시판되고 있다.

본 발명에 사용되는 열가소성 폴리에스테르 탄성중합체의 배합량은 전체 수지 조성물의 20중량% 이상이며 바람직하게는 50중량% 이상이다. 이것은 배합량이 20중량% 미만이면 수지 조성물의 내공기투과성이 저하되어 타이어의 공기 투과 방지층으로서 기능하지 않게 되기 때문이다.

상기한 수지 조성물 속에 함유된 열가소성 폴리에스테르 탄성중합체 이외의 배합제로서 보강재, 충전재, 연화제, 가소제, 노화방지제, 가공 제조 등의 통상적인 탄성중합체에 첨가된 배합제를 열거할 수 있다. 이들은 필요에 따라 수지 조성물의 80중량% 미만의 양으로 적절하게 첨가하면 양호하다.

본 발명에 따른 공기 주입 타이어의 공기 투과 방지층은 열가소성 폴리에스테르 탄성중합체에 고무 입자를 다시 분산시킨 공기 투과율 및 영률을 만족시키는 박막으로 구성할 수 있다.

이러한 고무 입자로서 예를 들면, 디엔계 고무 및 이의 수소 첨가물[예: NR, IR, 에폭시화 천연고무, SBR, BR(고시스 BR과 저시스 BR) 및 이의 말레산 부가물, NBR, 수소화 NBR, 수소화 SBR], 올레핀계 고무[예: 에틸렌 프로필렌 고무(EPDM, EPM), 말레산 변성 에틸렌 프로필렌 고무(M-EPM), IIR, 이소부틸렌과 방향족 비닐 또는 디엔계 단량체 공중합체, 아크릴 고무(ACM), 아이오노머], 할로겐 함유 고무[예: 브롬화 부틸 고무(Br-IIR), 염소화 부틸 고무(Cl-IIR), 이소부틸렌파라메틸스티렌 공중합체 의 브롬화물(Br-IPMS), 클로로프렌 고무(CR), 하이드린 고무(CHR, CHC), 클로로설폰화 폴리에틸렌(CSM), 염소화 폴리에틸렌 (CM), 말레산 변성 염소 화 폴리에틸렌(M-CM)], 실리콘 고무(예: 메틸비닐실리콘 고무, 디메틸실리콘 고무, 메틸페닐비닐실리콘 고무), 황 함유 고무(예: 폴리설파이드 고무), 불소 고무(예: 비닐리덴플루오라이드계 고무, 불소 함유 비닐에테르계 고무, 테트라플루오로에틸렌-프로필렌계 고무, 불소 함유 실리콘계 고무, 불소 함유 포스파젠계 고무), 열가소성 탄성중합체(예: 스티렌계 탄성중합체, 폴리올레핀계 탄성중합체, 폴리에스테르계 탄성중합체, 폴리우레탄계 탄성중합체, 폴리아미드계 탄성 중합체)등을 열거할 수 있다.

고무 입자는 고무 단체일 수 있으며 또한 보강제, 충전제, 연화제, 노화방지제, 가공 제조 등을 함유한 고무 조성물일 수 있다. 또한 고무 입자는 미가황 상태이며 열가소성 탄성중합체 속에 분산되어도 수지 조성물과 고무 조성물을 혼합중에 가교제(가황제)를 첨가하고 가황시키는 이른바 동적 가황(Dynamic Vulcanization, Dynamic Cure)으로 가황된 상태에서 분산시킬 수 있다.

또한 고무 입자를 분산시킨 열가소성 폴리에스테르 탄성 중합체의 폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리옥시알킬렌 디이미드 이산의 중량 조성비는 90/10 이하, 바람직하게는 45/55 내지 90/10이고 보다 바람직하게는 70/30 내지 90/10이다. 이러한 중량 조성비는 고무 입자를 함유하지 않은 것보다 크며 이것은 당해 조성비에서 고무 입자를 분산시킴으로써 영률이 저하되고 타이어용 재료로서 사용할 수 있는 영률, 즉 1 내지 500MPa와 공기 투과계수, 즉 25x10 $^{-12}$ cc · cm/cm ^{2} · sec · cmHg을 만족시킬 수 있기 때문이다.

고무 입자의 열가소성 폴리에스테르 탄성중합체 속으로 분산시키는 방법은 특별히 한정하지 않으며 예를 들면, 스크류 압출기, 혼련기, 밴버리 혼합기, 이축 혼련 압출기 등을 사용하여 혼련 분산시키는 방법이 양호하다. 특히 고무 성분을 동적으로 가황시키는 경우에는 전단 속도를 크게 취할 수 있는 이축 혼련 압출기를 사용하는 것이 바람직하다. 용융 혼련의 조건으로서 온도는 열가소성 수지가 용융되는 온도 이상이면 양호하다. 또한 혼련시의 전단 속도는 2500 내지 7500/sec가 바람직하다. 혼련의 전체 시간은 30초 내지 10분이며 또한 가황제를 첨가하는 경우에는 첨가후의 가황 시간이 15초 내지 5분이 바람직하다.

본 발명의 수지 조성물 속으로 각종 배합제를 첨가하는 중에 가황제는 열가소성 폴리에스테르 탄성중합체와 고무가 충분하게 혼련된 상태로 투입되고 고무를 동적으로 가황한다. 또한 기타 배합제에 관해서 혼련중에 첨가할 수 있으며 미리 혼합하는 것이 오히려 바람직하다.

열가소성 폴리에스테르 탄성중합체와 고무의 상용성이 상이한 경우에 제 3성분으로서 적당한 상용화제를 사용하여 양쪽을 상용화시키는 것이 바람직하다. 시스템에 상용화제를 혼합함으로써 열가소성 폴리에스테르 탄성중합체 성분과 고무의 계면장력이 저하되고 그 결과, 분산층을 형성하는 고무 입자 직경이 미세해지므로 양쪽 성분의 특성이 보다 효과적으로 발현 되게 된다. 이러한 상용화제로서 일반적으로 열가소성 폴리에스테르 탄성중합체 성분, 고무 성분의

양쪽 또는 한쪽의 구조를 갖는 공중합체이거나 열가소성 폴리에스테르 탄성중합체 성분 또는 고무 성분과 반응할 수 있는 에폭시기, 카보닐기, 할로겐기, 아미노기, 옥사졸릴기, 수산기 등 을 갖는 공중합체의 구조를 취하게 할 수 있다. 이들은 혼합되는 열가소성 폴리에스테르 탄성중합체 성분 또는 고무 성분의 종류에 따라 선정되면 양호하며 통상적으로 사용되는데는 SEBS 및 이의 말레산 변성물, 1,2-폴리부타디엔 수지 및 이의 말레산 변성물, 에틸렌메틸 아크릴레이트 수지(EMA), 에틸렌에틸아크릴레이트 수지(EEA) 등의 아크릴레이트 수지, EPDM 및 이의 말레산 변성물, EPDM/ 스티렌 또는 EPDM/아크릴로니트릴 그래프트 공중합체 및 이의 말레산 변성물, 스티렌/말레산 공중합체, 반응성 페녹시 수지 등을 열거할 수 있다. 이러한 상용화제의 배합량은 특별히 한정되지 않으며 바람직하게는 중합체 성분(열가소성 폴리에스테르 탄성중합체와 고무의 총합) 100에 대해 0.5 내지 10중량부가 양호하다.

상기한 방법으로 제조한 중합체 조성물은 고무층이 도메인(분산상)으로 되고 수지층이 매트릭스로 되는 분산 구조를 취하는 것이 바람직하며, 가능한한 고무층이 동적 가황으로 다시 가황되는 것이 가장 바람직하다. 이러한 상태의 분산 구조를 취함으로써 유연성과 내공기투과성의 균형을 부여할 수 있는 동시에 내열변형성등의 효과를 얻을 수 있으며 또한 열가소 가공이 가능하게 되므로 통상적인 수지용 성형기, 즉 압출 성형 또는 캘린더 성형함으로써 필름화할 수 있게 된다. 필름화의 방법은 통상적인 열가소성 수지 또는 열가소성 탄성중합체를 필름화하는 방법을 사용하면 양호하다.

열가소성 폴리에스테르 탄성중합체 속으로 분산시키는 고무 입자량은 필름의 두께, 내공기투과성 및 유연성의 균형에 따라 전체 수지 조성물량에 대해 75중량% 이하로 배합할 수 있으며 바람직하게는 10 내지 50중량%이다. 75중량%를 초과하면 수지 조성물의 내공기투과성이 저하되어 타이어의 공기 투과 방지층으로서 가능하지 않게 되기 때문이다. 또한 분산 상태에서 고무 입자의 바람직한 평균 입자 직경은 0.5 내지 20㎛이고 보다 바람직하게는 1 내지 10㎛이다.

이들 필름과 상대하는 고무층과의 접착은 통상적인 염화 고무계, 페놀 수지계, 이소시아네이트계 접착제를 사용하고 가황 성형시의 열과 압력으로써 접착시킬 수 있다. 이들 접착제는 예를 들면, 페놀 수지계(켐록 220), 염화고무계(켐록 205), 이소시아네이트계(켐록 402) 등을 예시할 수 있다.

하기에 본 발명에 따른 공기 투과 방지층을 갖는 공기 주입 타이어에 관해 보다 상세하게 설명한다.

본 발명에 따른 공기 주입 타이어의 공기 투과 방지층은 타이어 내부의 임의의 위치, 즉 카커스층의 내측이나 외측 또는 기타 위치에 배치할 수 있다. 요컨데 타이어 내부로부터 공기의 투과 확산을 방지하여 타이어 내부의 공기압을 장기간 유지할 수 있도록 배치함으로써 본 발명의 목적을 달성할 수 있다.

제1도는 공기 주입 타이어의 공기 투과 방지층의 배치의 전형예를 예시한 자외선 방향 반단면도이다. 제1도에서 좌우 한쌍의 비드 코어(1), (1) 사이에 카커스층(2)가 가설되고 이러한 카커스층(2)의 내측 타이어 내면에는 내부 라이너층(3)이 설치된다. 이러한 내부 라이너층(3)은 본 발명에서 상기한 수지 조성물로 구성된다. 제1도에서 (4)는 측벽을 도시한 것이다.

본 발명에 따른 수지 조성물의 박막으로 이루어진 공기 투과 방지층을 갖는 공기 주입 타이어의 제조방법에 대해 제1도에 도시된 바와 같이 내부 라이너층(3) 을 카커스층(2)의 내측에 배치하는 경우의 한가지 예를 설명하면 미리 본 발명의 중합체 조성물을 소정의 폭과 두께의 박막상으로 수지 압출기를 사용하여 압출하고 이것을 타이어 성형용 드럼 위에서 권취 접합하여 원통상으로 붙인다. 그위에 미가황 고무로 이루어진 카커스층, 벨트층, 트레드층 등의 통상적인 타이어 제조에 사용되는 부재를 순차적으로 접착 중첩시키고 드럼을 뽑아버려 미가공 타이어로 한다. 이어서 이러한 미가공 타이어를 통상적인 방법에 따라 가열 가황함으로써 원하는 경량화 공기 주입 타이어를 제조할 수 있다. 또한 카커스층의 외주변에 공기 투과 방지층을 설치하는 경우에도 이에 준해 실시할 수 있다.

본 발명에 따른 공기 투과 방지층을 적층시키는 고무층의 재료는 특별히 한정되지 않으며 종래부터 타이어용 고무 재료로서 일반적으로 사용되는 임의의 고무 재료로 할 수 있다. 이러한 고무로서 예를 들면, NR, IR, BR, SBR 등의 디엔계 고무, 할로겐화 부틸 고무, 에틸렌-프로필렌 공중합체 고무, 스티렌계 탄성중합체 등에 카본 블랙, 프로세스 오일, 가황제 등의 배합제를 첨가한 고무 조성물로 할 수 있다.

본 발명에 따른 공기 투과 방지층은 상기한 바와 같이 공기 투과 계수가 25×10^{-12} cc · cm/cm ^{2} · sec · cmHg 이하이며 바람직하게는 5×10^{-12} cc · cm/cm ^{2} · sec · cmHg 이하이다. 공기 투과 계수를 25×10^{-12} cc · cm/cm ^{2} · sec · cmHg 이하로 함으로써 공기 투과 방지층의 두께를 종래의 공기 투과 방지층 두께의 ½이하로 할 수 있다.

한편 영률은 1 내지 500MPa이고 바람직하게는 10 내지 300MPa이며 두께는 0.02 내지 1.0mm이고 바람직하게는 0.05 내지 0.5mm이다. 영률이 1MPa 미만이면 타이어 성형시에 주름이 생기는 등으로 인해 핸들링이 곤란해지므로 바람직하지 않으며 반대로 500MPa를 초과하면 주행할 때에 타이어 변형에 따라갈 수 없으므로 바람직하지 않다.

실시예

하기에 실시예에 따라 본 발명을 보다 구체적으로 설명하며 본 발명을 하기의 실시예에 한정하지 않는 것은 말할 필요도 없다. 다음 실시예에서 사용하는 평가 방법은 하기와 같다. 본 실시예 및 비교실시예에서 사용하는 재료의 상품 및 상표명을 표 I에 일람표로 하여 기재한다.

표 I : 각종 배합제의 상품 및 상표명

물질명	상품명	제조업자
ACM	AR31	닛폰제온
Rr～IPMS	EXXPR090-10	엑슨케미컬
EPDM	미쓰이EPT3070	미쓰이세키유가가쿠
CHR	HERCLOR C	허큘레스
SBR	니폴1502	닛폰제온
Rr～IIR	엑슨브로모부틸2244	엑슨케미컬
테트라카복실산	부탄테트라카복실산 Z	다이셀가가쿠
1,4-부탄디올	14BG	미쓰비시가세이
디메틸테레프탈레이트	디메틸테레프탈레이트	미쓰비시가세이
테트라옥틸티타네이트	시약	
폴리프로필렌디아민	제파민D2000	텍사코
무수트리멜리트산	TMA	미쓰비시가스가가쿠
ZnO	아연화3호	세이도우가가쿠
MgO	교와마그150	교와가가쿠
황	분말황	가루이자와세이렌쇼
DM	녹세라DM	오우치신코가가쿠
TT	녹세라 TT	오우치신코가가쿠
스테아르산아연	스테아르산아연	세이도우가가쿠
스테아르산	비-스테아르산NY	닛폰유시
석유계 탄화수소수지	ESCOREZ 1102	엑소
파라핀계 공정유	기계유 22	쇼와셀세키유
GPF	시스트V	도카이카본
HAF	시스트N	도카이카본

필름의 공기 투과계수 측정법

JIS K7126「플라스틱 필름 및 시트의 기체 투과도 시험 방법(A법)」에 준한 다.

시험편 : 각 예에서 제조한 필름 샘플을 사용한다.

시험 기체 : 공기(N_2 : O_2 = 8:2)

시험 온도 : 30 ° C

필름의 영률의 측정법

JIS K6251 「가황 고무의 인장 시험방법」에 준한다.

시험편 : 각 예에서 제조한 조성물을 필름을 압출 성형할 때에 수지의 유동 방향에 평행하게 JIS 3호 덤벨로 쳐서 뽑는다. 수득된 응력 내지 왜곡 곡선의 초기 왜곡 영역의 곡선에 접선을 그어 당해 접선의 기울기로부터 영률을 구한다.

타이어 공기 누설 성능 시험법

165 SR 13 스틸 래이디얼 타이어(림 13x41/2-J)를 사용하여 초기 압력 200kPa 및 무부하 조건에서 실온 21 ° C로 3개월 동안 방치하여 측정 간격 4일마다 압력을 측정한다.

측정 압력 Pt, 초기 압력 Po 및 경과 일수 t로하여 함수 Pt/Po=exp(-αt)로 회귀하여 α값을 구한다. 수득된 α를 사용 하고 t=30을 하기 일반식에 대입하여 β=[1-exp(-αt)]x100에서 β값을 얻는다. 이러한 β값을 1개월당의 압력 저하율(%/월)로 한다.

실시예 1 내지 5 및 비교실시예 1 및 2

(1) 폴리부틸렌 테레프탈레이트의 제조

1,4-부탄디올과 디메틸프탈레이트를 중량비 2/3의 비율로 혼합하고 180℃에서 반응시킨다. 이 때에 촉매로서 테트라옥틸 티타네이트를 사용한다. 당해 반응에서 이론량의 메탄올이 발생하는 시점에서 반응을 중지시켜 폴리부틸렌 테레프탈레이트로 한다.

(2) 폴리프로필렌디이미드 이산의 제조

폴리프로필렌디아민과 무수 트리멜리트산을 상온에서 1.5시간 동안 반응시킨 다음, 100 ° C에서 3시간 동안 감압하에 반응시키고 폴리프로필렌디이미드 이산을 조정한다.

(3) 열가소성 폴리에스테르 탄성중합체의 제조

폴리부틸렌 테레프탈레이트와 폴리프로필렌디이미드 이산을 표 II의 중량비로 혼합하고 250 ° C에서 반응시켜 열가소성 폴리에스테르 탄성중합체를 제조한다.

상기한 방법을 사용하여 제조한 열가소성 폴리에스테르 탄성중합체는 펠렛화기로 펠렛화한 다음, 표 II에 있는 일부 첨가제를 혼합하고 수지 압출기를 사용하여 필름상으로 압출하고 폭 350mm 및 두께 0.1mm의 필름으로 하고 공기 투과 계수와 영률을 측정한다.

표 II

(중량부)

		비교 실시예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교 실시예 2
성분비	폴리부틸렌테레프탈레이트	35	45	65	65	75	85	90
	폴리프로필렌디이미드이산	65	55	35	35	25	15	10
	HAF	-	-	-	5	-	-	-
	스테아르산	-	-	-	1	-	-	-
결과	공기투과계수 x 10^{-12} (cc · cm/cm^2 · s · cmHg)	41.0	24.0	11.0	12.1	5.0	1.8	0.9
	영률 (MPa)	140	180	230	241	330	490	610

실시예 6 내지 8 및 비교실시예 3

실시예 2의 열가소성 폴리에스테르 탄성중합체와 Br-IIR을 각각 펠렛으로 하고 표 III에 기재된 각종 배합비로 2축 혼련 압출기로써 혼합하며 수지용 펠렛화기로 펠렛화하고 당해 펠렛을 사용하여 수지용 압출기를 사용하여 폭 350mm 및 0.1mm 두께의 시트를 제조한다. 수득된 시트의 공기 투과계수와 영률을 측정한다. 결과를 표 III에 기재한다.

표 III

(중량부)

		비교 실시예 3	실시예 6	실시예 7	실시예 8
성분비	폴리부틸렌 테레프탈레이트(65)/ 폴리프로필렌디이미드 이산(35) 공중합체	30	50	70	90
	Br - 11R	70	50	30	10
결과	공기투과계수 x 10^{-12} (cc · cm/cm^2 · s · cmHg)	34	25	18	13
	영률 (MPa)	39	64	107	178

실시예 9 내지 19 및 비교실시예 4 내지 8

실시예 5의 열가소성 폴리에스테르 탄성중합체 및 각종 고무와 경우에 따라 각종 가교제와 가교 제조 등의 배합제를 표 IV 및 표 V에 기재된 배합비로 2축 혼련 압출기로써 혼합하고 수지용 펠렛화기로 펠렛화하며 당해 펠렛을 사용하여 수지용 압출기로써 폭 350mm 및 두께 0.1mm의 시트를 제조한다. 수득된 시트의 공기투과계수와 영률을 측정한다. 결과를 표 IV 및 표 V에 기재한다.

표 IV

(중량부)

	실시예 9	실시예 10	실시예 11	비교 실시예 4	실시예 12	실시예 13	비교 실시예 5
폴리부틸렌 테레프탈레이트(85)/폴리프로필렌디이미드 이산(15) 공중합체	30	90	70	60	90	50	5
Br - IIR	70	-	-	-	-	-	-
EPDM	-	10	30	40	-	-	-
CHR	-	-	-	-	10	50	95
ZnO	0.35	0.05	0.15	0.2	-	-	-
MgO	-	-	-	-	0.5	2.5	4.7
스테아르산	1.4	0.2	0.6	0.8	-	-	-
스테아르산아연	0.7	0.1	0.3	0.4	0.2	1	1.9
TT	-	-	-	-	0.1	0.5	0.95
공기투과계수 x 10^{-12} (cc · cm/cm^2 · s · cmHg)	21.0	3.8	16.7	35.1	2.4	7.3	26.1
영률 (MPa)	44	346	172	121	275	27	2

표 V

(중량부)

	실시예 4	실시예 15	비교 실시예 6	실시예 16	실시예 17	비교 실시예 7	실시예 18	실시예 9	비교 실시예 8
폴리부틸렌 테레프탈레이트(85)/폴리프로필렌디이미드 이산(15) 공중합체	90	70	60	90	80	60	90	30	10
SBR	10	30	40	-	-	-	-	-	-
ACM	-	-	-	10	20	40	-	-	-
Br-IPMS	-	-	-	-	-	-	10	70	90
ZnO	0.3	0.9	1.2	-	-	-	-	-	-
스테아르산	0.1	0.3	0.4	-	-	-	-	-	-
황	0.15	0.45	0.6	-	-	-	-	-	-
DM	0.05	0.15	0.2	-	-	-	-	-	-
테트라카복실산	-	-	-	0.16	0.32	0.64	-	-	-
공기투과계수 x 10^{-12} (cc · cm/cm^2 · s · cmHg)	3.79	16.84	35.47	4.18	9.68	52.08	2.55	20.75	41.71
영률(MPa)	342	168	118	349	249	127	344	43	21

실시예 20 내지 22 및 비교실시예 9

Br-IIR 및 Br-IPMS에 각종 배합제를 혼합하고 밀폐식의 밴버리 혼합기 속에서 마스터 배치 A 및 B를 제조한다. 마스터 배치 A 및 B의 배합을 표 VI에 기재한다. 당해 고무 조성물의 마스터 배치를 고무 펠렛 제조기를 사용하여 펠렛화하고 이축 혼련 압출기에서 고무 조성물과 열가소성 탄성중합체의 혼련용 원료로서 사용한다.

표 VI : 마스터 배치 배합 시스템

	마스터 배치 A	마스터 배치 B
Br - IIR	100	-
Br - IPMS	-	100
GPF	60	60
스테아르산	1	-
석유계 탄화수소 수지	10	-
파라핀계 공정유	10	20

이들 펠렛화된 마스터 배치를 사용하여 표 VII에 기재된 각종 배합 비율(중량부)로 이축 혼련 압출기에서 열가소성 탄성 중합체와 고무 조성물을 혼련한 다음, 혼련된 조성물을 수지용 펠렛화기를 사용하여 펠렛화하고 당해 펠렛을 사용하여 수지용 압출기로써 폭 350mm 및 두께 0.15mm의 필름을 제조한다. 수득된 필름의 공기 투과계수 및 영률을 측정한다. 또한 이들 필름을 타이어 성형용의 드럼에 권취하고 그 위에 카커스, 사이드, 벨트, 트레드 등의 타이어 부재를 적층시키고 인플레이트시켜 미가공 타이어로 한다. 미가공 타이어는 가황기로써 압력 2.3MPa, 185 ° C, 15분 동안 가황시키고 타이어 사이즈 165 SR 13의 타이어로 가공한다.
한편 비교실시예로서 미가공 타이어의 내면에 두께 약 0.7mm의 다이 고무를 끼워 마스터 배치 A로 이루어진 브롬화 부틸 고무를 기본로 하고 비교실시예 9내에 기재된 가황계를 첨가한 미가황의 고무 조성물로 이루어진 내부 라이너층이 약 0.5mm인 미가공 타이어를 성형한 다음, 압력 2.3MPa 및 185 ° C에서 150분 동안 가황하여 타이어를 가공한다(사이즈 165 SR 13). 내부 라이너층의 배합 및 공기 투과 계수와 영률은 상기 실시예와 동일하게 표 VII에 기재한다.
수득된 공기 주입 타이어의 내부 라이너층의 중량 측정 및 공기 누설 시험을 실시한 결과를 표 VII에 기재한다.
표 VII

	실시예 20	실시예 21	실시예 22	비교 실시예 9
폴리부틸렌 테레프탈레이트(85)/폴리프로필렌디이미드 이산(15) 공중합체	40	60	60	-
마스터 배치 A	108.6	72.4	-	181
마스터 배치 B	-	-	72	-
ZnO	1.8	1.2	0.2	3
DM	0.6	0.4	-	1
황	0.3	0.2	-	0.6
스테아르산	-	-	0.8	-
스테아르산아연	-	-	0.4	-
공기투과계수 x 10^{-12} (cc · cm/cm^2 · s · cmHg)	16.2	7.6	7.2	58.2
영률(MPa)	88	141	148	12.2
내압 저하율(% / 月)	2.4	1.7	1.6	2.7
내부 라이너 중량(g)	125	125	125	650

상기에서 설명한 바와 같이 본 발명에 따르면 타이어 내의 공기압 유지성을 양호하게 유지하는 동시에 유연성을 유지하면서 타이어의 경량화를 도모할 수 있는, 공기 투과 방지층을 갖는 공기 주입 타이어를 수득할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리옥시알킬렌 디이미드 이산의 중량 조성비가 85/15 이하인 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 폴리옥시알킬렌 디이미드 이산과의 블록 공중합체로 이루어진 열가소성 폴리에스테르 탄성중합체를 20중량%

이상 함유하는 수지 조성물의 박막으로 공기 투과 방지층을 구성한 공기 주입 타이어.

청구항 2.

제1항에 있어서, 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 폴리옥시알킬렌 디이미드 이산의 중량 조성비가 45/55 내지 85/15인 공기 주입 타이어.

청구항 3.

폴리부틸렌 테레프탈레이트/폴리옥시알킬렌 디이미드 이산의 중량 조성비가 90/10 이하인 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 폴리옥시알킬렌 디이미드 이산과의 블록 공중합체로 이루어진 열가소성 폴리에스테르 탄성중합체를 20중량% 이상 함유하는 수지 조성물로서, 열가소성 폴리에스테르 탄성중합체 속에 고무 입자를 추가로 분산시켜 이루어지고 고무 입자량이 전체 수지 조성물의 75중량% 이하인 조성물의 박막으로 공기 투과 방지층을 구성한 공기 주입 타이어.

청구항 4.

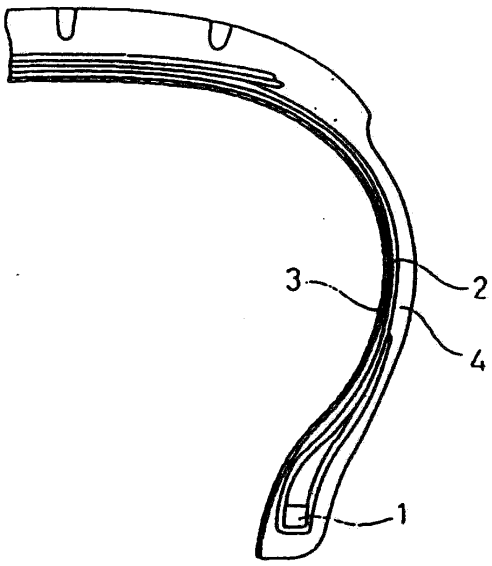
제3항에 있어서, 고무 입자가 디엔계 고무와 이의 수소 첨가물, 올레핀계 고무, 할로겐계 함유 고무, 실리콘 고무, 황 함유 고무, 불소 고무 및 열가소성 탄성중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 공기 주입 타이어.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 수지 조성물의 박막의 공기투과계수가 25×10^{-12} cc · cm/cm ^{2} · sec · cmHg 이하인 동시에 영률이 1 내지 500MPa인 공기 주입 타이어.

도면

도면1



1 … 비드 코어
2 … 카커스층
3 … 내부 타이너층
4 … 측벽