(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B29C 73/16
C09S 21/00

(45) 공고일자 2000년12월15일
(11) 등록번호 10-0275305
(24) 등록일자 2000년09월20일

(21) 출원번호 10-1994-0700560
(22) 출원일자 1994년02월22일
번역문제출일자 1994년02월22일
(86) 국제출원번호 PCT/US 93/05843
(86) 국제출원일자 1993년06월17일
(81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴
국내특허 : 캐나다 일본 대한민국 미국
(65) 공개번호 특1994-0702124
(43) 공개일자 1994년07월28일
(87) 국제공개번호 WO 94/00289
(87) 국제공개일자 1994년01월06일
(30) 우선권주장 7/902,200 1992년06월22일 미국(US)

(73) 특허권자 미쉐린 러쉐르슈 에 떼크니크 에스.에이. 폴 겔리
스위스 그랑즈-빠꼬 씨에이취-1763 루트 루이-브하일르 10 에 12
(72) 발명자 죠지프챠알스샌더,쥬니어
미합중국29687사우쓰캐롤라이나테일러스로버츠로우드414
(74) 대리인 김영, 남상선

심사관 : 김봉기

(54) 펑크 밀봉재(PUNCTURE SEALANT FORMULATION)

요약

본 발명은 가압된 물품용 밀봉재 조성물, 그리고 이 밀봉재를 포함한 물품에 관한 것이다. 본 발명은 특히 50 psig(345kpa) 이상의 압력이 적용된 고압 타이어용의 밀봉재로서 유용하다. 본 발명의 밀봉재는 고분자량의 엘라스토머, 저분자량의 액체 엘라스토머, 그리고 교차결합제로 이루어진다. 저분자량 액체 엘라스토머에는 철이 실질적으로 함유되어 있지 않다.

명세서

[발명의 명칭]

펑크 밀봉제

[발명의 배경]

[기술분야]

본 발명은 가압 물품에서의 펑크를 밀봉하는데 유용한 밀봉제 제형에 관한 것이다. 본 발명은 비교적 고압 튜브리스 타이어(tubeless tire)용 밀봉제로 특히 유용하다. 본 발명은 또한 튜브리스 타이어, 특히 본 발명의 밀봉제를 포함하는 고암 튜브리스 타이어에 관한 것이다.

[종래 기술에 대한 설명]

미국 특허 제 3,981,342호에는 공기가 들어 있는 튜브리스 타이어용 펑크 밀봉 조성물이 개시되어 있다. 이 조성물은 고분자량 엘라스토머, 저분자량 액체 엘라스토머, 및 상기 엘라스토머를 부분적으로 가교시키는 가교제를 포함한다. 상기 실시예에서 사용된 저분자량 액체 엘라스토머는 하드만 컴퍼니(Hardman Company)에서 DPR-400이라는 상표명으로 시판되는, 열적 해중합 천연고무이다. 본 발명과의 비교를 위해 DPR-400의 샘플을 분석한 결과, 비교적 대량의 철을 함유하고 있는 것으로 나타났으며, 예로써 몇몇 샘플은 25 내지 2,500ppm의 철을 함유하였다. 상기 특허는 또한, 예컨대 저분자량 액체 폴리부타디엔, 액체 폴리부텐, 액체 EPDM 및 액체 부틸 고무로 중합되는 시스-폴리이소프렌과 같은 그 밖의 저분자량 액체 엘라스토머를 사용할 수도 있음을 언급하고 있다. 그러나, 이와 같은 그 밖의 저분자량 액체 엘라스토머의 상표명의 실례나 이것의 응도에 대해서는 전혀 언급된 바 없다.

미국 특허 제 4,064,922호에도 또한 공기가 들어있는 튜브리스 타이어의 펑크 밀봉용 조성물이 개시되어 있다. 이 조성물은 고분자량 엘라스토머, 저분자량 액체 엘라스토머 및 상기 엘라스토머를 부분적으로 가교시키기 위한 가교제를 포함한다. 대부분의 실시예에 사용된 저분자량 액체 엘라스토머는 하드만 컴퍼니에서 DPR-400의 상표명으로 시판되는 것과 동일한, 열적 해중합 천연고무이다. 바람직한 가교제는 티탄산에스테르이다. 상기 특허에는 또한, 엔자이(Enjay)사에 의해 시판되는 부틸(Butyl) LM 430을 저분자량 액제 엘라스토머로서 사용하는 실시예도 포함되어 있다. 상기 부틸 LM 430은 평균 분자량이 32,000인 액체 폴리이소부틸렌이다. 이 조성물의 불포화도는 낮다(약 4몰%).

미국 특허 제 4,913,209호에는 공기가 들어있는 튜브리스 타이어의 펑크 밀봉용 조성물이 개시되어 있다. 이 조성물은 고분자량 엘라스토머, 저분자량 액체 엘라스토머 및 상기 엘라스토머를 부분적으로 가교시키

는 가교제를 포함한다. 실시예들에 개시된 저분자량 액체 엘라스토머는 하드만 컴퍼니에서 DPR-400이라는 상표로 시판되는 해중합 천연고무이다. 이 밀봉제는 타이어의 웨브에 도포시킨 다음 타이어의 경화 공정 중에 경화되는 라미네이트 밀봉제이다. 바람직한 가교제는 예컨대 p-퀴논 디옥심 또는 예를들어, 디쿠밀 과산화물과 같은 유기 과산화물 또는 히드로과산화물의 퀴노이드 경화 시스템이다.

[본 발명의 요약]

본 발명은 예컨대 튜브리스 타이어와 같은 가압 물품용 밀봉제에 관한 것이다. 본 발명의 밀봉제는 고분자량 엘라스토머, 저분자량 액체 엘라스토머, 및 가교제를 포함한다. 본 발명은, 사실상 철이 존재하지 않는 저분자량 액체 엘라스토머를 사용하므로써 경화 후 밀봉제의 회전식 유동이 감소된다는 발견을 기초로 한다.

바람직하게는, 저분자량 액체 엘라스토머는 철의 함량이 10ppm 미만이다.

바람직한 밀봉제 제형은, 저분자량 엘라스토머의 일부가 반응성 기를 가지도록 화학적으로 변형되며, 가교제가 저분자량 엘라스토머의 반응성 기와 반응하는 티탄산 에스테르인 것이다. 티탄산 에스테르 가교제는 고무의 양이 2 내지 10phr(parts per hundred)인 것이 바람직하다.

티탄산 에스테르와 반응하는 반응성 기의 예로는 히드록실기, 카르복실기 및 아미노기가 있다.

바람직한 저분자량 엘라스토머는, 사실상 철을 함유하지 않도록 가공된 열적 해중합 액체 폴리이소프렌 및 저분자량을 가지도록 중합되며 사실상 철을 함유하지 않는 합성 액체 시스-폴리이소프렌이다.

본 발명의 실시에 있어 또 다른 바람직한 가교제는 퍼옥사이드이다. 또한, 황 경화제를 사용할 수도 있다. 황 경화제와 함께 사용할 수 있는 바람직한 저분자량 엘라스토머는 불포화 몰%가 높은 것이다.

철을 10ppm 미만으로 함유하는 경우, 본 발명에 사용할 수 있는 그 밖의 저분자량 액체 엘라스토머로는 액체 폴리부타디엔, 해중합 액체 부틸고무 및 액체 에틸렌-프로필렌 터폴리머(EPDM)가 있다.

본 발명은 또한, 본 발명의 밀봉제 제형을 경화시켜서 얻어진 밀봉제 포함하는 타이어에 관한 것이다. 본 발명은 특히 예컨대 50 psi 초과의 압력에 적합한 고압 타이어에 관한 것이다.

[바람직한 구체예에 대한 설명]

본 발명의 고분자량 엘라스토머는 가교될 수 있는 고분자량 엘라스토머라면 어느 것이라도 무방하다. 예를 들어, 폴리이소프렌(특히, 시스-폴리이소프렌, 천연이거나 합성이거나 무방함), 폴리부타디엔(시스의 함량이 높은 폴리부타디엔을 포함) 또는 폴리클로로프렌(네오프렌)에서와 같이 단일중합체이거나, 부타디엔과 같은 콘쥬게이트된 디엔류로 대부분 구성되며, 나머지 적은 부분이 스티렌이나 아크릴로니트릴과 같은 모노에틸렌계 불포화 공중합가능한 단량체인 것으로 예시되는 공중합체이거나 간에, 콘쥬게이트된 디올레핀류를 기재로 하는 것과 같은 고도로 불포화된 고무가 있다. 다르게는, 불포화도가 낮은 엘라스토머, 특히 부틸형의 고무(이소부틸렌과 같은 이소올레핀과 이소프렌과 같은 소량의 콘쥬게이트된 디엔류의 공중합체)나 EPDM 유형(에틸렌이나 프로필렌과 같은 2가지 이상의 상이한 모노올레핀류와 디-시클로펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 5-에틸리덴-2-노르보르넨과 같은 소량의 콘쥬게이트되지 않은 디엔과의 공중합체)을 사용할 수 있다. 심지어는 적당한 경화 시스템을 이용하여 EPM 또는 에틸렌-비닐 아세테이트와 같은 포화엘라스토머를 사용할 수도 있다. 엘라스토머는 유탁액 형태로 제조할 수도 있고 용액 형태로 제조할 수 있으며, 스테로(stero) 특이적이거나 아닐 수도 있다. 고체 엘라스토머의 분자량은 50,000을 초과하는 것이 보통이며, 대개 60,000 내지 2,000,000 또는 3,000,000, 또는 그 이상일 수도 있다. 보통, 고체 엘라스토머 성분은 212°F (100℃)에서 20 내지 160 무우니(Mooney)점도를 갖는다.

본 발명의 저분자량 액체 엘라스토머는 사실상 철이 존재하지 않도록 처리된 것이나, 철 함량이 10ppm 미만인 것이 바람직하다. 저분자량 엘라스토머를 제조하는데 있어서, 엘라스토머는 예컨대 장비나 촉매 오염으로부터 철을 포함하게 될 수도 있다. 예로써 상기 특허의 실시예에서 사용되는, 하드만 컴퍼니에서 시판되는 DPR-400과 같은 해중합 천연고무 샘플의 철 함량을 분석한 결과, 분석되는 샘플에 따라 철 함량이 약 25 내지 2,500ppm인 것으로 나타났다. 특히, 어느 한 샘플에서는 철 함량이 150ppm이었다.

또, 다른 샘플은 철 함량이 2,500ppm이었다. 해중합 천연고무 중의 철의 존재는, 사용되는 해중합 과정 동안에 철이 조성물에 유입되는 것에 기인할 수 있다. 철은 또한, 천연 고무 원료로부터의 오염 물질일 수 있다. 본 발명에 따르면, 저분자량 엘라스토머 중의 철의 존재는 밀봉제의 산화안정성에 악영향을 미쳐 밀봉제의 성질에 악영향을 미칠 수 있는 것으로 밝혀졌다.

본 발명의 밀봉제의 주성분은 해중합 천연고무 또는 이와 동등한 특성의 합성고무이므로, 밀봉제의 산화안정성이 중요하다는 것을 누구도 예견하지 못하였다. 놀랍게도, 밀봉제의 산화안정성을 개선시키므로써, 밀봉제의 감소된 회전식 유동과 보다 우수한 점착성 및 밀봉 성능을 얻을 수 있는 것으로 밝혀졌다. 개선된 산화안정성은 고압의 적응에 특히 중요한 것으로 밝혀졌다.

본 발명의 목적은 고압 타이어, 예컨대 50 psi (345 kPa)이상, 예컨대 85 psi(586 kPa) 이하의 압력이 적용되는 타이어용으로 유용한 밀봉제를 제공하는 것이다. 회전식 유동의 증가 또는 점성과 밀봉 성능의 감소에 의해 입증된 바와 같이, 산화안정성은 통상의 30-40 psi(207-276 kPa)의 타이어에 있어서 현저히 부각된다. 그러나, 본 발명에서, 예컨대 50-85psi(345-586 kPa)의 고압이 적용된 타이어의 경우에, 산화안정성의 효과는 더욱 명백하게 입증되고, 산화안정성이 매우 중요한 것으로 밝혀졌다.

보통, 저분자량 액체 엘라스토머는 분자량이 1,000 내지 100,000이다. 저분자량 엘라스토머는 화학적으로 변형될 수 있으며, 분자에 반응성기를 포함할 수 있으며, 바람직하게는, 분자당 2 내지 10개의 반응성 기를 포함할 수 있다. 바람직한 반응성 기는 카르복실, 히드록실 및 아미노 라디칼이다.

바람직한 저분자량 엘라스토머는 사실상 철이 존재하지 않도록 처리된 해중합 천연고무이다. 이러한 엘라스토머는 하드만 컴퍼니에 의해 "이솔렌(ISOLENE) 400"이라는 상표로 시판되는 해중합 폴리이소프렌이다. 이러한 물질은 일반적으로 액체로서 분자량이 약 90,000이고 불포화도가 92%이다. 약 38℃에서 이것의 포이즈(poise) 점도는 3,000 내지 5,000이다. "이솔렌 400"의 샘플을 분석한 결과, 철 함량이 약 18 내지

54ppm의 범위인 것으로 나타났다. 또한, "이솔렌 400"은 구리와 망간과 같은 금속을 적은 함량으로 포함한다. "이솔렌 400"에 대한 분석에서는 이것이 약 0.87의 비교적 높은 히드록실가를 갖는 것으로 나타났다. 이 화합물은 말단 히드록실기를 갖는 것으로서 시판되지 않는다. 그러나, 사실상 사용되는 가교제, 예컨대, 티탄산 에스테르와의 반응에 도입될 수 있는 상기와 같은 기를 가질 수 있다.

또 다른 바람직한 저분자량 액체 엘라스토머는 저분자량으로 중합되는 합성 시스-폴리이소프렌이다. 이러한 바람직한 엘라스토머는 쿠라라이코포레이션 리미티드(Kuraray Co., Ltd)에서 "LIR-403"이라는 상표로 시판되는 것이다. 이 화합물은 평균 분자량이 25,000이고, 분석 결과, 철의 함량이 평균 약 1.8 내지 2ppm인 것으로 나타났다. 상기 화합물은 화학적으로 변형된 것이며, 분자당 3개의 반응성 자리(카르복실기)를 갖는다. 이것의 요오드가는 368이다.

또한, 화학적으로 변형되지 않은 저분자량 합성 시스-폴리이소프렌을 사용할 수도 있다. 이러한 화합물 중의 한가지는 쿠라라이 코포레이션 리미티드에 의해 "LIR-50"이라는 상표로 시판된다. 이 화합물은 평균 분자량이 47,000이며, 분석 결과, 철 함량이 평균 약 1ppm인 것으로 나타났다. 합성 시스-폴리이소프렌의 경우에, 불포화도는 100몰%이다. 이 화합물은 작용기를 전혀 가지지 않거나 화학적으로 변형되지 않은 것으로 시판되고 있지만, 이 화합물에 대한 분석결과, 분자에 몇개의 히드록실기를 가질 수 있는 것으로 나타났다. 이것은 "이솔렌 400"을 사용했을 때와 같이 가교제와의 반응에 보조적인 작용을 할 수 있다.

하기 두 실시예, 즉, 실시예 2 및 3에서, "LIR-50"은 단독으로 사용되며, 그 결과는 우수하였다. 그러나, 하기 실시예 5에서, "LIR-50"은 화학적으로 변형된 소량(5%)의 "LIR-403"과 함께 사용하였으며, 훨씬 우수한 결과를 얻었다. 여기에는 티타네이트 경화 시스템이 사용되었다. 따라서, 본 발명의 실시에서, 또 다른 바람직한 저분자량 엘라스토머 조성물은, 배합물의 적은 부분이 화학적으로 변형된 합성 시스-폴리이소프렌인 배합물이다.

화학적으로 변형된 시스-폴리이소프렌은 티타네이트 경화 시스템과의 반응성이 지나치게 클 수 있다. 예를 들어, 쿠라라이 코포레이션 리미티드에 의해 시판되는, 카르복실화되어 있으며, 분자당 10개의 카르복실기를 가지는 "LIR-410"과 같은 화합물은, 비화학적으로 변힝된 예컨대 "LIR-50"과 같은 시스-폴리이소프렌에 단지 소량으로 첨가되더라도, 티타네이트 경화시스템에서의 반응성이 지나치게 클 수 있는 것으로 여겨진다. 카르복실기는 히드록실기보다 반응성이 크다.

본 발명에 따르면, 유니로얄 케미컬 코포레이션 인코포레이티드 (Uniroyal Chemical Co,Inc)에 의해 "트릴렌(TRILENE) 67"로 시판되는 액체 EPDM을 사용할 수도 있다. 이 화합물의 분자량은 약 6,000이다. 이 화합물은 에틸리덴 노르보르나디엔으로 공중합되는, 에틸렌과 프로필렌의 공중합체이다. 이것의 요오드가는 9이다.

하드만 컴퍼니에서 "칼렌(KALENE) 260"으로 시판되는 액체 폴리부텐을 사용하는 것도 가능하다. 이 화합물은 점도가 높은 액체 고무이며, 철 함량이 1.8ppm인 것으로 나타났다.

본 발명의 실시에 사용될 수 있는 또 다른 저분자량 액체 엘라스토머 하드만 컴퍼니에서 "칼렌 800"이라는 상표로 시판되는 액체 상태의 해중합 합성 부틸 고무이다. 이 화합물의 분자량은 약 36,000이고, 철 함량이 4 ½ppm 미만인 것으로 나타났다. 이 화합물은 불포화율이 낮고 반응 자리가 적다. 그러나, 티타네이트 경화 시스템과의 반응성은 우수하다.

하드만 컴퍼니는 또한, 액체 상태의 해중합 합성 부틸 고무를 "칼렌 1300"이라는 상표로 시판하고 있으며, 본 발명에서는 이것을 사용할 수 있다. 이 화합물의 분자량은 42,000이다. 그러나, "칼렌 800"은 반응성 자리가 적으며 불포화율이 낮다. 그러나, "칼렌 1300"은 또한 티타네이트 경화 시스템과의 작용성이 우수하다. 이 화합물의 평균 분자량은 42,000이다.

상기 설명에서 유리 철의 함량이 낮다는 점을 강조하고 있지만, 경우에 따라 구리와 망간과 같은 다른 금속이 산화적 불안정성을 야기시킬 수도 있다. 중요한 것은, 이러한 금속의 함량도 낮아야 한다는 점이다. "DPR 400"을 분석한 결과 구리가 약 28 내지 33ppm이고, 망간이 8 내지 10ppm인 것으로 나타났다. 반대로,"이솔렌 400"에서는 분석 결과 구리가 약 0.4ppm이고, 망간이 0.06ppm인 것으로 나타났다. 마찬가지로,"LTR-50"은 구리가 0.4ppm이고, 망간이 0.08ppm인 것으로 나타났다. "칼렌 260"은 구리 함량이 0.4ppm이고, 망간 함량이 0.07ppm인 것으로 나타났다. "칼렌 800"은 구리 함량이 0.6ppm이고, 망간 함량이 0.1ppm 인 것으로 나타났다.

본 발명의 실시에서, 바람직한 가교제는 화학식$(RO)_4Ti$의 테트라히드로카르빌 티탄산 에스테르이며, 여기에서 R은 알킬기, 탄소 원자가 1 내지 12, 바람직하게는 3 내지 8개인 알킬기, 또는 크레실과 같은 탄소 원자가 6 개 내지 10개인 아릴기와 같은 히드로카르빌기이다.

본 발명의 고분자량 엘라스토머와 저분자량 엘라스토머의 배합물에 티탄산 에스테르를 첨가하는 경우, 혼합물의 경화는 티탄산 에스테르의 알콕시 부분에 상응되는 알코올이 증발하게 된다. 비점이 낮은 알코올의 티탄산 에스테르는 비점이 높은 알코올의 티탄산 에스테르보다 더 신속하게 경화를 수행한다. 예를 들어, 이소프로필 티타네이트는 부틸 티타네이트보다 더 신속하게 경화된다. 티탄산 에스테르 가교제를 사용하는 이점은 실온에서도 경화를 진행시킨다는 점이다. 일반적으로, 실온상태의 경화에는 1 내지 10 일이 소요된다. 필요에 따라, 열을 가하므로써, 예를 들어 밀봉제의 도포 후 타이어를 50° 내지 100°F(10-37.8℃)의 온난한 실내에 보관함으로써 밀봉제의 경화를 신속하게 수행시킬 수 있다. 이러한 온도에서, 밀봉제 층은 1 내지 5일이 지나 충분히 가교되어 밀봉 기능을 수행한다. 그러나, 타이어는 노출되는 열이 적을수록 바람직하다. 티탄산 에스테르를 사용하는 이점은, 열을 전혀 가하지 않고서도 경화를 수행시킬 수 있다는 점이다.

또 다른 이점은, 밀봉제가 밀봉시키므로써 알코올의 증발을 방지하는 경우, 250°F(121.1℃)로 1주일 정도 오래 보관하더라도 경화되지 않은 채로 유지된다는 점이다.

티탄산 에스테르를 사용하여 경화시킴에 있어서, 에스테르는 고분자량 및 저분자량 엘라스토머 모두와 함께 가교된다. 저분자량 엘라스토머와 관련하여 보면, 티탄산 에스테르는 엘라스토머의 중합체 사슬과 가

교할 뿐만 아니라, 존재할 수 있는 카르복실기, 히드록실기 또는 아미노기와 가교한다.

따라서, 본 발명의 실시에서의 최상의 결과가 저분자량 엘라스토머가 적어도 몇개의 자유 반응성 기를 지니는 경우에 달성된다.

또한, 황 또는 황 산출 물질(예컨대, 테트라메틸 티우렘 디술파이드) 및 통상의 가황 촉진제를 기재로 하는 것과 같은 황 경화 시스템, 보충 산화제를 사용하거나 사용하지 않는 예컨대 p-퀴논 디옥심(유니로얄 케미컬에서 "GMF" 라는 상표로 시판됨)과 같은 퀴노이드 경화 시스템, 디쿠밀 과산화물, 쿠멘 히드로과산화물, 메틸에틸케톤 히드로과산화물과 같은 유기 과산화물(또는 히드로과산화물), 또는 아조비스이소부티로 니트릴과 같은 그 밖의 라디칼 생성 촉매, 및 MDI(4,4'-메틸렌 비스페닐렌이소시아네이트)와 같은 폴리이소시아네이트를 가교제로서 사용할 수 있다. 상당한 수준의 불포화도가 황 경화 시스템에 중요하고, 과산화물 경화 시스템에도 어느 정도 중요하다. 해중합 천연고무 및 합성 시스-폴리이소프렌은 모두 황 또는 과산화물 경화시스템으로의 사용에 바람직한 수준의 불포화도를 갖는다.

본 발명의 밀봉제 조성물은 대부분, 즉, 2가지 엘라스토머의 중량을 기준으로 하여 50 중량% 내지 90 중량%의 층 저분자량 엘라스토머를 함유하는 것이 바람직하다. 사용되는 가교제의 양은, 사용되는 특정 엘라스토머와 그의 비율, 및 특정 가교제와 가교 단계의 조건에 따라서 달라질 수 있다. 보통, 사용량은 200°F(93.3℃) 이하의 온도에서 타이어내의 조성물의 유동을 방지하기에 충분하고 속력을 100 mph (160.9 Kph)까지 발휘할 수 있으면서도, 바람직한 밀봉 기능을 수행하기에 충분한 점착성과 정합을 유지시키는 양이다.

티탄산 에스테르를 사용하는 경우, 일반적으로 2 내지 10phr(parts per hundred rubber)의 티탄산 에스테르가 경화시키려는 엘라스토머에 첨가된다. 바람직하게는, 티탄산 에스테르의 양은 25 내지 8phr이다.

과산화물 또는 히드로과산화물 가교제를 사용(라디칼 생성 촉매)하는 경우에는, 가교제의 양은 바람직하게는 약 0.1 내지 1.5phr, 보다 바람직하게는 0.2 내지 1.1phr이다. 사용시에, 황 함유 경화제나 퀴노이드형 경화제의 양은 바람직하게는 약 0.5 내지 2phr, 보다 바람직하게는 약 0.7 내지 1.5phr이다.

본 발명의 조성물은, 필요에 따라 여러 가지의 적합한 부가 혼합 성분, 예를 들어 카본 블랙과 같은 안료, 미립 무기 충전제, 중량제, 점착성 부여제, 안정화제 및 산화방지제를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명의 조성물에 섬유상 충전제를 첨가하는 것은 바람직하지 않다.

바람직하게는, 점착성 부여제, 안정화제 또는 산화방지제를 사용하거나 사용하지 않고 구성 성분이 주로 고분자량 엘라스토머, 저분자량 엘라스토머 및 가교제인 경우 대규모 로터(rotor)를 사용하여 80°F(26.7℃)에서 30 내지 110, 바람직하게는 35 내지 60의 미경화 무우니 점도(ML(3+4) 80°F(26.7℃))를 제공한다. 초기 무우니 점도 30 미만에서, 본 발명의 조성물은 밀봉제가 경화되기 전 저장 동안에 타이어의 쇼울더와 측벽 영역에서 아래로 흘러내리고 타이어에 펑크가 났을 경우에 구멍의 바깥으로까지 흐르는 경향이 있다. 무우니 점도가 70을 초과하는 경우, 조성물의 밀봉 능력은 티타네이트 처리시에 손상된다. 점도가 70을 초과하는 경우에는 라미네이트 처리가 필요하다.

바람직하게는, 이러한 엘라스토머 성분의 비는 150°F(65.6℃)에서 20 내지 70(대규모 로터, ML), 보다 바람직하게는 25 내지 55, 특히 25 내지 45의 경화 피이크 무우니 점도(보통, 4분간의 무우니 곡선의 90초 부근에서 얻어지는 최대 판독값)를 제공한다. 보다 높은 압력에 대해서는 보다 높은 값이 바람직하다.

어떤 이론과 결부시키고자 하는 것은 아니지만, 본 발명의 저분자량 엘라스토머는 펑크 밀봉제에 필요한 점착성과 유동 특성을 제공하는 것으로 여겨진다. 펑크를 낸 물체를 타이어에서 빼낼 때, 밀봉 조성물은 펑크를 낸 물체에 의해 형성된 개구로 흘러 들어간다. 고분자량 엘라스토머는 밀봉 조성물의 지지 구조물로서 기능을 한다. 더운 날씨의 고속 상태에서, 타이어는 매우 뜨거워져서 250°F (121.1℃) 정도의 온도에 도달한다. 고분자량 엘라스토머는 타이어 쇼울더로부터 타이어 크라운으로의 원심력에 의한 조성물의 유동에 저항한다. 이러한 유동은 타이어의 쇼울더가 보호받을 수 없도록 할 수 있다. 철 함량이 낮은 저분자량 엘라스토머를 사용하므로써, 밀봉제에 산화가 덜 발생하고, 고분자량 엘라스토머 지지 구조의 완전함 및 저분자량 엘라스토머의 점착 특성 및 유동 특성이 유지된다. 고도로 가교되고 산화적으로 안정한 저분자량 엘라스토머의 존재는 밀봉제의 지지 구조를 보다 강화시킨다.

본 발명의 조성물에 포함될 수 있는 점착성 부여제 또는 가소제는, 로진 에스테르(예컨대, "STAYBELITE ESTER 10"), 지방족 석유 탄화수소 수지(예컨대, "PICCOPALE A-70"); α-피넨에서 유도된 폴리테르펜 수지(예컨대, "PICCOLYTE A-10 "); β-피넨(예를 들어 "PICCOLYTE S-25"); 스티렌과 관련 단량체로부터의 수지(예를 들어,"PICCOLASTIC A-5"); 및 디시클로펜타디엔으로 제조된 수지(예를 들어 "PICCODIENE 2215")와 같은 저분자량 물질이다. 상기 상표들은 모두 헤르쿨레스, 인코포레이티드(Hercules, Inc.)의 소유이다. 사용할 수 있는 그 밖의 점착성 부여제 또는 가소제는 슈미트(Schmidt) 등의 1970년 12월 1일자의 미국 특허 제 3,544,494호에 따른 광유 정제 잔류물과 포름알데히드 및 질산 촉매의 반응에서 나온 수지로서, 스트럭톨 코포레이션(Struktol Co.)에 의해 "스트록톨(STRUKTOL)"이라는 상표로 시판된다.

본 발명의 실시예에서는, 성분들을 베이커-퍼킨스(Baker-Perkins)사에 의해 시판되는 "시그마(SIGMA)"(상표) 블레이드 믹서와 같은 폐쇄 시스템, 또는 폐쇄된 "브라벤더 믹서(BRABENDER MIXER)"(상표, C.W. Brabender Instruments,Inc.)에서, 비증발 조건하에서 함께 혼합하는 것이 바람직하다.

다르게는, 예컨대, 티탄산 에스테르의 경우에, 바람직하게는 에틸 알코올과 같은 소량의 휘발성 알코올의 존재하에 N-헥산과 같은 불활성 휘발성 유기 용매 중에서 가교제를 엘라스토머와 함께 용액상태로 혼합시켜서 조기 겔화를 억제시킬 수 있다. 이후, 겔화는 용매와 알코올이 증발한 후에 일어난다. 이러한 경우에는, 겔화 작용을 억제시키는 조건, 즉 비증발 조건하에서 혼합을 수행한 다음, 혼합물을 타이어에 목적하는 형태로 도포한 후, 혼합물을 개방 대기 중에서 증발 조건으로 노출시키므로써 간단히 겔화시킨다.

타이어의 내표면에 밀봉제 층을 도포시키기 위해, 밀봉제 조성물을 목적하는 두께와 폭의 층 또는 스트립의 형태로 타이어에 압출시킬 수 있다. 승온 상태의 압출을 위해, 경화 시스템은, 압출 온도에서는 조기에 반응하지 않지만, 이후 압출 온도보다 높은 온도에서는 경화하는 것이 바람직하다. 과산화물 경화 시스템이 그 예이다. 테트라히드로카르빌 티탄산 에스테르경화는, 테트라히드로카르빌 티탄산 에스테르를

함유하는 밀봉제를 조기 경화없이 승온 상태에서 압출시키거나 실온에서 압출시킬 수 있다는 점에서 유리하다. 상기한 바 대로, 경화는 알코올(경화반응의 부산물로서 형성됨)이 조성물로부터 빠져나올 때까지는 일어나지 않는다. 압출의 조건이, 예를 들어 배럴형 압출기로부터의 압출에 의해 얻어지는 것과 같이 비증발인 경우에는, 심지어 승온 상태에서도 경화는 일어나지 않는다. 본 발명의 밀봉제 조성물을 타이어에 도포시킨 후, 알코올을 밀봉층으로부터 증발시켜서 제거한 다음, 가열시키지 않고서 경화를 진행시킨다.

다르게는, 본 발명의 밀봉제를 적당한 폭과 두께의 스트립 힝태로 제조한 다음, 이것을 적당한 수단에 의해서 타이어의 안쪽에 도포시키고 접착제로 타이어에 접착시킨다.

또 다르게는, 본 발명의 조성물을 예를 들어 N-헥산이나, 앞에서 설명한 것과 같은 그 밖의 적당한 휘발성 유기 용매의 용액과 같은 용매 시멘트로 제조할 수 있다. 이후, 상기 시멘트를 예컨대 분무 또는 브러싱에 의해, 목적하는 두께로 라미네이팅시키는데 필요한 다량의 피복제를 이용하여 타이어 라이너 내면의 목적하는 영역에 도포시킨다.

본 발명의 실시에 사용될 수 있는 또 다른 방법은 미국 특허 제 4,913,209호에 개시된 바와 같이, 라미네이트로서 밀봉제 스트립을 제조하려는 타이어 어셈블리에 혼입시켜 타이어를 제조하는 것이다. 밀봉제로 된 스트립을 타이어 제조용 드럼 위에 올려놓고, 타이어 라이너와 그 밖의 골격 요소들을 밀봉 스트립위에 쌓아둔다. 밀봉제 층은, 우선 드럼위에 가요성 박리 물질 층을 놓고나서 밀봉제층 및 타이어의 나머지 요소를 놓음으로써 제조용 드럼에 부착되지 않을 수 있다. 이후, 결합된 라미네이트를 타이어 경화 조건, 즉 압력하에서 일반적으로 약 275°F(135℃) 내지 약 400°F(204.4℃)의 조건에 노출시킨다.

미국 특허 제 4,913,209호에 따른 라미네이트 밀봉제를 제조하는 경우, 바람직한 경화제는 미국 특허 제 4,913,209호에 개시된 디쿠밀 과산화물과 같은 유기 과산화물 또는 히드로과산화물이다. 티타네이트 경화 시스템의 사용은 일반적으로 라미네이트형 구조의 타이어에는 적합하지 않다.

하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이다.

[실시예 1]

저분자량 엘라스토머로서, 상표명 "이솔렌(ISOLENE) 400"으로 시판되는 해중합 천연고무를 함유하는 시행 밀봉제 조성물(FN 8121)을 제조하였다. 이 해중합 천연고무는 상술된 바와 같이 철 함량이 낮은 것으로 나타났다.

또한, 대조 조성물(FN 8120)을 제조하였다. 대조 조성물은 저분자량 엘라스토머로서 하드만 컴퍼니에서 "DPR-400"이라는 상표명으로 시판되는 해중합 천연고무를 사용하였다. 이 조성물은 상술된 바와 같이 철 함량이 높았다.

시험 조성물과 대조 조성물은 사용된 저분자량 엘라스토머를 제외하고는 정확히 동일한 제형이었다. 두 조성물 모두, 고분자량 엘라스토머는 중급 연질 고무(SXR-20)와 표준 말레이시아산 고무(SMR-5)가 75:25 중량부의 비율로 혼합된 배합물이다. 고분자량 엘라스토머 배합물을, 바이엘(Bayer)에서 "레나시트(RENACIT)VII" 이라는 상표명으로 시판되는 0.13phr의 해교제와 혼합하였다. 고분자량 엘라스토머와 저분자량 엘라스토머를 하기 비율로 함께 배합하였다.

고분자량 엘라스토머 : 57.22 중량부

저분자량 엘라스토머 : 42.86 중량부

고분자량 엘라스토머를 밴버리(Banbury) 믹서로 예비분쇄시켰다. 이를 귀타드(GUITTARD) 믹서로 저분자량 엘라스토머와 함께, 그리고 하기의 추가 밀봉제 성분들과 함께 배합하였다.

성분	phr
균질화제("STRUKTOL MS-40")	42.86
점착성부여제("PICCOPALE 100-5")	14.28
산화방지제("NAUGARD DSTDP")	0.23
산화방지제/항-오존제("FLEXZONE 11L")	0.11
산화방지제("INGANOX 1035")	0.11
산화방지제("POLYGARD")	0.11
경화제(테트라이소프로필 티타네이트-"TIPT")	2.52
배합 냉밀봉제("WORKAWAY")	17.82

배합 후 시험 조성물은 미경화 무우니 점도 ML(1+4) 80°F(26.7℃)가 40이었고, 경화 피이크 무우니 점도 MLP:ML(3+4) 150°F(65.6℃)가 29였다.

배합 후 대조 조성물은 미경화 무우니 점도 ML(1+4) 800°F(26.7℃)가 45였고, 경화 피이크 무우니 점도 MLP:ML(3+4) 150°F(65.6℃)가 44였다.

규격이 P235/70R15이고 트레드(tread) 폭이 703인치(17.9Cm)인 타이어를, 각 타이어마다 3.22 파운드(1.46kg)의 시험 밀봉제와 대조 밀봉제를 사용하여 제조하였다. 타이어를 50 mph(80.5Kph)의 초기속도로 가동시키는 NTO 시험 방법을 이용하여, 타이어를 밀봉제 유동에 대하여 측정하였다. 이후 5 mph(8.1 Kph) 단계로 점차 가속시키고, 각각의 점증적 증가 속도를 70 mph(112.7 Kph)까지 1시간 동안 지속시켰다. 그 다음에는 타이어를 75mph(120.7Kph)으로 30분 동안 가동시킨 다음, 5 mph(8.1 Kph)씩 속도를 증가시키고, 90 mph(144.8 Kph)까지 각각의 증가 속도에 대해 30분 동안 유지시켰다. 각각의 시험 전후에 밀봉제의 두께를 측정하였다. 하기 결과가 얻어졌다.

표 1

CL로 부터의 거리 (Inches)	밀봉재의 두께(인치) 시험조성물 (FN 8121) 전 NTO	후 NTO	차 Af-Bf	밀봉재의 두께(인치) 대조용조성물(FN 8120) 전 NTO	후 NTO	차 Af-Bf
3.50"	0.148	0.136	-0.012	0.146	0.125	-0.021
3.00"	0.162	0.172	0.010	0.160	0.159	-0.001
2.75"	0.164	0.180	0.016	0.162	0.170	0.008
2.50"	0.170	0.187	0.017	0.165	0.181	0.016
2.00"	0.192	0.202	0.010	0.181	0.191	0.010
1.50"	0.162	0.195	0.033	0.166	0.186	0.020
1.00"	0.151	0.167	0.016	0.159	0.173	0.014
0.50"	0.158	0.165	0.007	0.162	0.170	0.008
CL	0.169	0.174	0.005	0.169	0.177	0.008
0.50"	0.160	0.171	0.011	0.161	0.179	0.018
1.00"	0.161	0.176	0.015	0.165	0.178	0.013
1.50"	0.171	0.180	0.009	0.176	0.186	0.010
2.00"	0.165	0.180	0.015	0.165	0.175	0.010
2.50"	0.151	0.171	0.020	0.156	0.170	0.014
2.75"	0.149	0.169	0.020	0.152	0.163	0.011
3.00	0.149	0.159	0.010	0.153	0.152	-0.001
3.50"	0.137	0.123	-0.014	0.138	0.124	-0.014

회전식 흐름 : CL로부터 3인치와 3.5인치 지점에서는 평균두께가 감소된다.

표 1 - (미터법식 계속)

CL로 부터의 거리 (cm)	밀봉재의 두께(인치) 시험조성물 (FN 8121) 전 NTO (mm)	후 NTO (mm)	차 Af-Bf(mm)	밀봉재의 두께(인치) 대조용조성물(FN 8120) 전 NTO (mm)	후 NTO (mm)	차 Af-Bf (mm)
8.89	3.76	3.45	-0.30	3.71	3.18	-0.53
7.62	4.11	4.37	0.25	4.06	4.04	-0.03
6.99	4.17	4.57	0.41	4.11	4.32	0.20
6.35	4.32	4.75	0.43	4.19	4.60	0.41
5.08	4.88	5.13	0.25	4.60	4.85	0.25
3.81	4.11	4.95	0.84	4.22	4.72	0.51
2.54	3.84	4.24	0.41	4.04	4.39	0.36
1.27	4.01	4.19	0.18	4.11	4.32	0.20
CL	4.29	4.42	0.13	4.29	4.50	0.20
1.27	4.06	4.34	0.28	4.09	4.55	0.46
2.54	4.09	4.47	0.38	4.19	4.52	0.33
3.81	4.34	4.57	0.23	4.47	4.72	0.25
5.08	4.19	4.57	0.38	4.19	4.45	0.25
6.35	3.84	4.34	0.51	3.96	4.32	0.36
6.99	3.78	4.29	0.51	3.86	4.14	0.28
7.62	3.78	4.04	0.25	3.89	3.86	-0.03
8.89	3.48	3.12	-0.36	3.51	3.15	-0.36

회전식 흐름 : CL로부터 7.62cm 와 8.89cm 지점에서는 평균두께가 감소된다.

중심선으로부터 3인치 (7.62㎝)와 3.5인치(8.89㎝) 지점에서의 평균 두께의 감소와 관련하여, 회전식 유동은 철 비함유 시험 제형("ISOLENE 400")에서 0.0015인치(0.04mm)였고, 철 함유 대조 제형("DPR 400")에서 0.0060인치(0.15mm)였다. 중심선으로부터 3인치(7.62㎝) 및 3.5인치(8.89㎝)의 지점은, 이 지점이 타이어의 중심선쪽으로 향하는 원심력으로 인해 유동이 최대인 것으로 여겨지는 지점이므로, 상기 타이어에서는 밀봉제의 유동과 관련하여 중요한 위치이다. 표 1의 결과에서는, 철 함유 저분자량 엘라스토머를 사용하는 대조 조성물에 비해 사실상 철을 함유하지 않는 본 발명의 시험 조성물에 대하여 훨씬 적은 회전식 유동(회전식 유동이 75% 적음)을 나타낸다. 철 오염된 밀봉제와 비교하여 철 비함유 밀봉제의 점도가 더 낮음에도 불구하고, 이러한 결과가 얻어졌다. 이와 같은 낮은 점도는 보통 더 큰 유동성을 제공할 것으로 예상된다.

[실시예 2]

저분자량 엘라스토머로서, "LIR-50"이라는 상표로 시판되는 액체상태의 합성 시스-폴리이소프렌 고무를 함유하는 시험 밀봉제 조성물(F2)을 제조하였다. 이 고무는 철 함량이 0.97ppm으로 낮은 것으로 나타났다. 이 고무는 화학적으로 개질되지 않은 것이다. 그러나, 중합체 분자에 몇개의 히드록실기를 가질 수 있다. 분석 결과, 상기 고무는 히드록실가가 약 50meq/gm인 것으로 나타났다. 상기 고무는 화학적으로 변형된 시스-폴리이소프렌이 아니지만, 티타네이트 경화 시스템과 반응한다.

또한,대조조성물(B2)을제조하였다. 이실시예에서,대조조성물은 저분자량 엘라스토머로서 "DPR-400"으로 시판되는 해중합 천연고무를 사용하였다.

시험 조성물과 대조 조성물은 사용되는 저분자량 엘라스토머를 제외하고 제형이 정확히 동일하였다. 두 조성물 모두, 고분자량 엘라스토머는 중급 연질 고무(SXR-20)와 표준 말레이시아산 고무(SMR-5)가 75 중량부 대 25 중량부의 비율로 배합된 배합물이다.

고형 천연고무를 점도 ML(1+4) 100℃가 약 40이 될 때까지 밴버리 혼합기에서 혼합하였다. 고분자량 및 저분자량 엘라스토머를 하기 비율로 함께 배합하였다.

고분자량 엘라스토머 57.14부

저분자량 엘라스토머 42.86부

상기 고무를 하기 추가의 밀봉제 성분들과 함께 귀타드(GUITTARD) 혼합기에서 서로 배합하였다.

성분	phr
균질화제 ("STRUKTOL MS-40")	42.86
점착성부여제 ("PICCOPALE 100-5")	14.28
산화방지제 ("NAUGARD DSTDP")	0.23
산화방지제/항오존제("FLEXZONE 11L")	0.11
산화방지제("INGANOX 1035")	0.11
산화방지제 ("POLYGARD")	0.11
테트라이소프로필 티타네이트 경화제	2.57

배합 후 시험 조성물은 미경화 무우니 점도 ML(1+4) 75°F(23.9℃)가 50였고, 경화 피이크 무우니 점도 MLP:ML (3+4) 150°F (65.6℃)가 29였다.

배합 후 대조 조성물은 미경화 무우니 점도(1+4) 75°F(239℃)가 68이었고, 경화 피이크 무우니 점도 MLP:M(3+4) 150°F(656℃)가 39였다.

규격이 P225/75R15이고 트레드의 폭이 6.28인치(160cm)이며 2.71 파운드(1.23kg)의 시험 밀봉제와 대조 밀봉제를 사용하여 타이어를 제조하였다. 실시예 1의 동일한 NTO 시험을 이용하여 타이어를 밀봉제 유동에 대하여 측정하였다. 하기 결과가 얻어졌다.

표 2 (2.70 lbs)

CL로 부터의 거리 (Inches)	밀봉제의 두께(인치) 시험조성물(F2) 전 NTO	후 NTO	차 Af-Bf	밀봉제의 두께(인치) 대조용조성물(B2) 전 NTO	후 NTO	차 Af-Bf
3.50	0.114	0.064	-0.050	0.118	0.050	-0.068
3.00	0.161	0.108	-0.053	0.156	0.086	-0.070
2.75	0.173	0.136	-0.037	0.153	0.109	-0.044
2.50	0.183	0.167	-0.016	0.161	0.152	-0.009
2.00	0.155	0.186	0.031	0.167	0.187	0.020
1.50	0.161	0.176	0.015	0.151	0.200	0.049
1.00	0.148	0.166	0.018	0.141	0.186	0.045
0.50	0.144	0.142	-0.002	0.160	0.163	0.003
CL	0.145	0.144	-0.001	0.150	0.160	0.010
0.50	0.141	0.147	0.006	0.137	0.151	0.014
1.00	0.139	0.144	0.005	0.129	0.168	0.039
1.50	0.145	0.151	0.006	0.151	0.187	0.036
2.00	0.171	0.181	0.010	0.177	0.202	0.025
2.50	0.174	0.182	0.008	0.177	0.173	-0.004
2.75	0.166	0.157	-0.009	0.162	0.145	-0.017
3.00	0.174	0.107	-0.067	0.138	0.106	-0.032
3.50	0.087	0.080	-0.007	0.131	0.051	-0.080

회전식 흐름 : CL 로부터 2.75인치, 3인치 및 3.5인치 지점에서는 평균두께가 감소된다.

표 2 (2.70 lbs) (미터법 계속)

CL로 부터의 거리 (CM)	밀봉제의 두께(인치) 시험조성물(F2) 전 NTO (mm)	후 NTO (mm)	차 Af-Bf (mm)	밀봉제의 두께(인치) 대조용조성물(B2) 전 NTO (mm)	후 NTO (mm)	차 Af-Bf (mm)
8.89	2.90	1.63	-1.27	3.00	1.27	-1.73
4.62	4.09	2.74	-1.35	3.96	2.18	-1.78
6.99	4.39	3.45	-0.94	3.89	2.77	-1.12
6.35	4.65	4.24	-0.41	4.09	3.86	-0.23
5.08	3.94	4.72	0.79	4.24	4.75	0.51
3.81	4.09	4.47	0.38	3.84	5.08	1.24
2.54	3.76	4.22	0.46	3.58	4.72	1.14
1.27	3.66	3.61	-0.05	4.06	4.14	0.08
CL	3.68	3.66	-0.03	3.81	4.06	0.25
1.27	3.58	3.73	0.152	3.48	3.84	0.36
2.54	3.53	3.66	0.127	3.28	4.27	0.99
3.81	3.68	3.84	0.152	3.84	4.75	0.91
5.08	4.34	4.60	0.25	4.50	5.13	0.64
6.35	4.42	4.62	0.20	4.50	4.39	-0.10
6.99	4.22	3.99	-0.23	4.11	3.68	-0.43
7.62	4.42	2.72	-1.70	3.51	2.69	-0.81
8.89	2.21	2.03	-0.18	3.33	1.30	-2.03

회전식 흐름 : CL 로부터 6.99cm, 7.62cm 및 8.89cm 지점에서는 평균두께가 감소된다.

회전식 유동은, 중심선으로부터 3.5인치(8.89㎝), 3인치(7.62㎝) 및 2.75인치(6.99cm) 지점에서 평균 두께가 감소하는 것으로 측정되었다. 철 비함유 시험 제형에서, 회전식 유동은 0.037인치(0.94㎜)였고, 철 함유 대조 제형에서 회전식 유동은 0.052인치(1.32㎜)였다. 중심선으로부터 35인치(8.89cm), 3인치(7.62cm) 및 2.75인치(6.99cm)의 지점은, 이들 지점이 타이어의 중심선 쪽으로 향하는 원심력으로 인해 유동이 최대인 여겨지는 지점이므로, 밀봉제의 유동과 관련하여 중요한 지점이다. 표 1의 결과에서는, 철 함유 저분자량 엘라스토머를 사용한 대조 조성물과 비교하여, 사실상 철을 함유하지 않은 본 발명의 시험 조성물이 현저하게 유동이 적게 나타났다.

[실시예 3]

본 실시예는 타이어에 더 많은 밀봉제를 사용한 것을 제외하고 실시예 2와 동일하다. 밀봉제의 중량이 높을수록 유동 경향이 더 커진다. 시험 조성물과 대조 조성물은 실시예 2의 것과 동일하다. 타이어는 동일 규격을 사용하였다.

타이어를, 실시예 1의 NTO 시험에서와 동일하게 시험하였다. 하기의 표 3은 얻어진 실험 결과를 제공한다. 이 표에서는 3.01 파운드(1.37kg)의 본 발명의 시험 밀봉제를 사용한 타이어와 3.01 파운드(1.37kg)의 대조 밀봉제를 사용한 타이어를 비교하였다.

표 3

CL로 부터의 거리	밀봉재의 두께(인치) 시험 밀봉재 3.01(1bs)(E1) 전 NTO	후 NTO	차 NTO	밀봉재의 두께(인치) 대조 밀봉재 3.01(1bs)(A1) 전 Af-Bf	후 NTO	차 Af-Bf
3.50"	0.114	0.059	-0.055	0.161	0.080	-0.081
3.00"	0.176	0.112	-0.064	0.188	0.131	-0.057
2.75"	0.187	0.142	-0.045	0.202	0.164	-0.038
2.50"	0.201	0.180	-0.021	0.185	0.201	0.016
2.00"	0.188	0.215	0.027	0.164	0.212	0.048
1.50"	0.183	0.198	0.015	0.161	0.195	0.034
1.00"	0.183	0.181	-0.002	0.131	0.161	0.030
0.50"	0.179	0.174	-0.005	0.125	0.142	0.017
CL	0.175	0.163	-0.012	0.137	0.145	0.008
0.50"	0.182	0.168	-0.014	0.148	0.158	0.010
1.00"	0.150	0.165	0.015	0.144	0.168	0.024
1.50"	0.176	0.197	0.021	0.152	0.196	0.044
2.00"	0.187	0.201	0.014	0.182	0.225	0.043
2.50"	0.195	0.184	-0.011	0.205	0.194	-0.011
2.75"	0.199	0.136	-0.063	0.197	0.163	-0.034
3.00"	0.203	0.088	-0.115	0.199	0.099	-0.100
3.50"	0.105	0.057	-0.048	0.177	0.037	-0.140

평균두께는 3.50, 3.00 및 2.75" 지점에서 감소된다.
시험용 밀봉재 = -0.065" 대조용 밀봉재 = -0.075"

표 3 (미터법 계속)

CL로 부터의 거리 (cm)	밀봉재의 두께(인치) 시험 밀봉재 1.37(kgs)(E1) 전 NTO (mm)	후 NTO (mm)	차 Af-Bf (mm)	밀봉재의 두께(인치) 대조 밀봉재 1.37(1bs)(A1) 전 NTO (mm)	후 NTO (mm)	차 Af-Bf (mm)
8.89	2.90	1.50	-1.40	4.09	2.03	-2.06
7.62	4.47	2.84	-1.63	4.78	3.33	-1.45
6.99	4.75	3.61	-1.14	5.13	4.17	-0.97
6.35	5.11	4.57	-0.53	4.70	5.11	0.41
5.08	4.78	5.46	0.69	4.17	5.38	1.22
3.81	4.65	5.03	0.38	4.09	4.95	0.86
2.54	4.65	4.60	-0.05	3.33	4.09	0.76
1.27	4.55	4.42	-0.13	3.18	3.61	0.43
CL	4.45	4.14	-0.30	3.48	3.68	0.20
1.27	4.62	4.27	-0.36	3.76	4.01	0.25
2.54	3.81	4.19	0.38	3.66	4.27	0.61
3.81	4.47	5.00	0.53	3.86	4.98	1.12
5.08	4.75	5.11	0.36	4.62	5.72	1.09
6.35	4.95	4.67	-0.28	5.21	4.93	-0.28
6.99	5.05	3.45	-1.60	5.00	4.14	-0.86
7.62	5.16	2.24	-2.92	5.05	2.51	-2.54
8.89	2.67	1.45	-1.22	4.50	0.94	-3.56

평균두께는 8.89cm, 37.64cm 및 6.99cm 지점에서 감소된다. 시험용 밀봉재 = 2.66mm 대조용 밀봉재 = 1.91mm

실시예 2와 유사한 결과가 얻어졌다. 철 비함유 시험 제형에 대해서는, 중심선으로부터 3.5인치(8.89㎝), 3인치(7.62cm) 및 2.75인치(6.99cm) 지점에서의 회전식 유동과 평균 두께의 감소는 0.065인치(165㎜) 내지 0.070인치(178㎜)까지 다양하고, 철 함유 대조 제형에 대해서는, 0.067인치(1.70㎜) 내지 0.075인치(1.91㎜)로 다양하였다. 즉, 시험 밀봉제는 대조 밀봉제의 경우보다 회전식 유동이 현저하게 덜 하였다.

이러한 결과의 개선은,"LIR-50"을 함유하는 밀봉제의 경화 및 미경화 점도가 "DPR-400"를 함유하는 밀봉제의 경화 및 미경화 점도보다 낮다는 사실을 고려할 때 특히 중요하다. 점도가 낮을수록 유동 경향은 더 커질 것이다.

[실시예 4]

본 실시예에서는, 미국 특허 제 4,913,209호에 개시된 바와 같은 과산화물 경화 시스템을 이용하는 라미네이트 제형의 본 발명의 이점을 설명한다.

본 발명에 따른 밀봉제 시행 조성물을 제조하고, 대조 조성물과 비교하였다. 두 조성물은 모두 61.25 중량부의 고분자량 고무 및 38.75 중량부의 저분자량 고무를 함유하였다. 고분자량 고무는 중급 연질 고무(SXR-20)와 표준 말레이시아산 고무(SMR-5)를 75:25 중량부로 배합시킨 배합물이었다.

시험 조성물 중의 저분자량 고무는 "LIR-50"이라는 상표로 시판되는 실시예 2의 합성 폴리이소프렌이며, 대조 조성물에서는 해중합 천연고무 DPR-4000이었다.

상기 시험 조성물 및 대조 조성물의 배치를 분리시키기 위해, 하기 성분을 첨가하였다.

성분	phr*
균질화제 ("STRUKTOL MS-40")	63.92
점착성부여제 ("PICCOPALE 100S")	21.5

산화방지제 ("NAUGARD DSTDP")	0.24
산화방지 제/항오존제 ("FLEXZONE 11L")	0.12
산화방지제 ("INGANOX 1035")	0.12
산화방지제 ("POLYGARD")	0.12
과산화물 경화제("Dicup 40C")	1.11

P 215/75R 15 타이어를 구성하기 위해 웨브(web)가 제공되었다. 밀봉제 제형을 미국 특허 4,913,209호에 개시된 공정에 따라 웨브에 도포시켰다. 본원에서는 상기 특허의 내용은 참고문헌으로 인용된다. 두 밀봉제 조성물을 내측 라이너에 폭이 약 9인치인 층으로서 압출시켰다. 폴리비닐 알코올 점착성 제거제를 밀봉제-웨브 복합체의 맨위에 살포시키고 건조시켜서 타이어의 제조 및 경화 과정중의 처리를 촉진시켰다. 시행 조성물과 대조 조성물의 무우니 점도는 하기와 같았다.

		시험	대조
AFDC(1+4)	75°F(23.9℃)	86	76
MLP(3+4)	150°F(65.6℃)	26	26

이후 상기 라미네이트를 사용하여 타이어를 제조하였다. 시험 조성물을 포함하는 2개의 타이어 및 대조 조성물을 포함하는 2개의 타이어로서, 4개의 타이어를 구성하였다. 이들 타이어는 모두 경화 주기와 그 밖의 처리가 동일하였다.

이후, 타이어에 실시예 1의 NTO 시험을 실시하였다. 하기 결과가 얻어졌다.

표 4

CL로 부터의 거리	시험 밀봉재 두께 (인치) (C2) 전 NTO	후 NTO	차 Af-Bf	대조 밀봉재 두께 (인치) (B2) 전 NTO	후 NTO	차 Af-Bf
3.00"	0.058	0.022	-0.036	0.077	0.034	-0.043
2.75"	0.111	0.032	-0.079	0.127	0.045	-0.082
2.50"	0.132	0.047	-0.085	0.134	0.054	-0.080
2.00"	0.154	0.166	0.012	0.138	0.172	0.034
1.50"	0.125	0.159	0.034	0.139	0.150	0.011
1.00"	0.152	0.152	0.000	0.159	0.178	0.019
0.50"	0.148	0.150	0.002	0.174	0.170	-0.004
CL	0.151	0.150	-0.001	0.169	0.176	0.007
0.50"	0.166	0.160	-0.006	0.168	0.183	0.015
1.00"	0.183	0.164	-0.019	0.187	0.204	0.017
1.50"	0.192	0.170	-0.022	0.197	0.209	0.012
2.00"	0.200	0.198	-0.002	0.182	0.215	0.033
2.50"	0.129	0.170	0.041	0.144	0.075	-0.069
2.75"	0.108	0.035	-0.073	0.115	0.036	-0.079
3.00"	0.056	0.024	-0.032	0.058	0.027	-0.031

회전식 호름 : CL 로부터 2.5, 2.75 및 3.0 인치 지점에서의 평균두께감소.
시험 밀봉재 = -0.044" 대조 밀봉재 = -0.064"

표 4

CL로 부터의 거리	시험 밀봉재 두께 (인치) (C2) 전 NTO	후 NTO	차 Af-Bf	대조 밀봉재 두께 (인치) (B2) 전 NTO	후 NTO	차 Af-Bf
3.00"	0.058	0.022	-0.036	0.077	0.034	-0.043
2.75"	0.111	0.032	-0.079	0.127	0.045	-0.082
2.50"	0.132	0.047	-0.085	0.134	0.054	-0.080
2.00"	0.154	0.166	0.012	0.138	0.172	0.034
1.50"	0.125	0.159	0.034	0.139	0.150	0.011
1.00"	0.152	0.152	0.000	0.159	0.178	0.019
0.50"	0.148	0.150	0.002	0.174	0.170	-0.004
CL	0.151	0.150	-0.001	0.169	0.176	0.007
0.50"	0.166	0.160	-0.006	0.168	0.183	0.015
1.00"	0.183	0.164	-0.019	0.187	0.204	0.017
1.50"	0.192	0.170	-0.022	0.197	0.209	0.012
2.00"	0.200	0.198	-0.002	0.182	0.215	0.033
2.50"	0.129	0.170	0.041	0.144	0.075	-0.069
2.75"	0.108	0.035	-0.073	0.115	0.036	-0.079
3.00"	0.056	0.024	-0.032	0.058	0.027	-0.031

회전식 호름 : CL 로부터 2.5, 2.75 및 3.0 인치 지점에서의 평균두께감소.
시험 밀봉재 = -0.044" 대조 밀봉재 = -0.064"

표 4에서는, 밀봉제 두께에서 주된 변화가 실시예 1-3에서와 같이 압출된 밀봉제의 모서리부에 있음을 알 수 있다. 대조 조성물과 시험 조성물 모두에 있어서, 밀봉제의 두께는 사실상 일정하게 유지되지만, 각 모서리부에 대한 외측의 3부분 측정에서는 유지되지 않았다. 모서리부에서, 밀봉제는 타이어가 받는 원심력에 의해 타이어의 중심쪽으로 밀렸다. 유동은, 철함유 밀봉제에 비해 철 비함유 밀봉제에서 훨씬 덜하였다. 평균 두께의 감소는,0.064인치(1.63㎜)의 철 함유 밀봉제에 비교하여, 철 비함유 밀봉제는 0.044인치(1.12㎜)였다.

[실시예 5]

본 실시예에서는 시험 조성물(E1)로서, 95 중량부의 "LIR-50"(화학적으로 변형되지 않은 합성 폴리이소프렌) 및 5 중량부의 "LIR-403"(분자당 3개의 카르복실(COOH)기를 가진 카르복실화된 합성 시스-폴리이소프렌)의 배합물을 사용하였다. 시험 조성물(E1)을 "DPR-400"이 함유된 대조 조성물(B1)과 비교하였다. "DPR-400"은 철 함량이 높다. 타이어의 규격은 P205/75R14이었다. 밀봉제 중량을 측정하지 않았으나, 목표 중량은 2.48 lb(1.13kg)이다.

시험 조성물과 대조 조성물은 저분자량 엘라스토머의 조성을 제외하고 동일하였다.

고분자량 엘라스토머는 42.85phr의 중급 연질 고무, 14.28phr의 SMR-5 및 0.07phr의 "RENACIT VII"의 배합물이었다. 대조 조성물(B1)중의 저분자량 엘라스토머는 42.86phr의"DPR-400"였다. 시험 조성물(E1)중의 저분자량 엘라스토머는 40.72phr의 "LIR-50" 및 2.14phr의 "LIR-403"였다. 경화제는 실시예 1과 같은 비율의 TIPT였다. 그 밖의 성분들, 균질화제, 점착성부여제, 및 산화방지제는 실시예 1과 동일한 비율이었

으나, 이 조성물에는 냉밀봉제를 전혀 함유하지 않았다. 타이어를 실시예 1에서와 동일하게 NTO 시행을 수행하였다. 결과가 하기 표 5에 기재된다.

표 5

밀봉재의 두께 (인치) 시험 조성물 (E1)				밀봉재의 두께 (인치) 대조용 조성물 (B1)		
CL로 부터의 거리	전 NTO	후 NTO	차 Af-Bf	전 NTO	후 NTO	차 Af-Bf
3.00"	0.121	0.105	-0.016	0.098	0.065	-0.033
2.75"	0.161	0.152	-0.009	0.129	0.093	-0.036
2.50"	0.174	0.192	0.018	0.144	0.126	-0.018
2.00"	0.161	0.191	0.030	0.147	0.165	0.018
1.50"	0.190	0.195	0.005	0.160	0.179	0.019
1.00"	0.162	0.161	-0.001	0.179	0.187	0.008
0.50"	0.141	0.155	0.014	0.167	0.170	0.003
CL	0.156	0.178	0.022	0.173	0.169	-0.004
0.50"	0.149	0.166	0.017	0.158	0.161	0.003
1.00"	0.164	0.208	0.044	0.151	0.188	0.037
1.50"	0.190	0.206	0.016	0.187	0.210	0.023
2.00"	0.179	0.205	0.026	0.191	0.210	0.019
2.50"	0.183	0.202	0.019	0.185	0.180	-0.005
2.75"	0.179	0.171	-0.008	0.183	0.145	-0.038
3.00"	0.178	0.132	-0.046	0.180	0.110	-0.070

표 6 (미터법식 계측)

시험 밀봉재 두께 mm (C2)				대조 밀봉재 두께 mm (B2)		
CL로 부터의 거리 cm	전 NTO (mm)	후 NTO (mm)	차 Af-Bf (mm)	전 NTO (mm)	후 NTO (mm)	차 Af-Bf (mm)
7.62	1.47	0.56	-0.91	1.96	0.86	-1.09
6.99	2.82	0.81	-2.01	3.23	1.14	-2.08
6.35	3.35	1.19	-2.16	3.40	1.37	-2.03
5.08	3.91	4.22	0.30	3.51	4.37	0.86
3.81	3.18	4.04	0.86	3.53	3.81	0.28
2.54	3.86	3.86	0.00	4.04	4.52	0.48
1.27	3.76	3.81	0.05	4.42	4.32	-0.10
CL	3.84	3.81	-0.03	4.29	4.47	0.18
1.27	4.22	4.06	-0.15	4.27	4.65	0.38
2.54	4.65	4.17	-0.48	4.75	5.18	0.43
3.81	4.88	4.32	-0.56	5.00	5.31	0.30
5.08	5.08	5.03	-0.05	4.62	5.46	0.84
6.35	3.28	4.32	1.04	3.66	1.91	-1.75
6.99	2.74	0.89	-1.85	2.92	0.91	-2.01
7.62	1.42	0.61	-0.81	1.47	0.69	-0.79

회전식 호름 : CL 로부터 6.35, 6.99 및 7.62cm 지점에서의 평균두께감소
시험 밀봉재 = -1.12mm 대조 밀봉재 = -1.63mm

중심선으로부터 2.5인치(6.35㎝), 2.75인치(6.99㎝) 및 3인치(7.62㎝)의 지점에서 취한 평균 두께의 감소는, 시험 조성물(E1)에 대해서는 0.013인치(0.33㎜)였고, 대조 조성물(B1)에 대하여 0.033인치(0.84㎜)였다. 타이어 E1은 타이어 B1보다 회전식 유동이 61% 적었다. 상기 결과와 그 밖의 관찰을 토대로 본 발명의 바람직한 조성물은, 저분자량 엘라스토머의 일부가 화학적으로 변형된 합성 시스-폴리이소프렌인 배합물을 포함한다.

본 발명에 대한 지금까지의 설명에서, 당업자라면 개선과 변화와 변형이 이루어질 수 있다는 것을 인식할 수 있을 것이다. 이러한 개선과 변화와 변형은 첨부된 청구의 범위에 한정된 범위 이내의 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

분자량이 60,000 내지 3,000,000인 엘라스토머, 철이 10ppm 미만으로 함유된 저분자량 액체 엘라스토머 및 가교제를 포함하는 튜브리스 타이어용 밀봉제.

청구항 2

제 1항에 있어서, 저분자량 액체 엘라스토머의 철 함량이 10ppm 미만인 밀봉제.

청구항 3

제 1항에 있어서, 저분자량 액체 엘라스토머의 일부 또는 전부가 히드록실기, 카르복실기 또는 아미노기를 가지도록 화학적으로 변형된 밀봉제.

청구항 4

제 3항에 있어서, 가교제가 티탄산 에스테르인 밀봉제.

청구항 5

제 1항에 있어서, 저분자량 액체 엘라스토머가, 열적 해중합 천연고무, 저분자량을 가지도록 중합된 합성 시스-폴리이소프렌, 해중합 액체 상태의 부틸 고무, 액체 폴리부텐, 및 액체 EPDM으로 이루어진 군으로부터 선택되는 밀봉제.

청구항 6

제 5항에 있어서, 경화제가 티탄산 에스테르, 퀴노이드 경화 시스템, 유기 과산화물 또는 황 경화 시스템인 밀봉제.

청구항 7

제 1항에 있어서, 저분자량 엘라스토머의 분자량이 2,000 내지 100,000 범위이내인 밀봉제.

청구항 8

제 1항에 있어서, 50 내지 90 중량부의 고분자량 엘라스토머와 10-50 중량부의 저분자량 엘라스토머로 이루어지는 밀봉제.

청구항 9

제 1항에 있어서, 저분자량 엘라스토머가, 반응성 기를 가지도록 화학적으로 변형되지 않은 폴리이소프렌, 및 화학적으로 변형되어 반응성 기를 가지는 합성 시스-폴리이소프렌의 배합물이고, 총 엘라스토머 100부당 2 내지 10부의 티탄산 에스테르 가교제를 추가로 포함하는 밀봉제.

청구항 10

제 9항에 있어서, 저분자량 엘라스토머가 저분자량 엘라스토머 총량을 기초로 하여 2 내지 5 중량%의 카르복실화된 시스-폴리이소프렌을 포함하는 밀봉제.

청구항 11

제 10항에 있어서, 카르복실화 시스-폴리이소프렌이 분자당 3개의 카르복실기를 포함하는 밀봉제.

청구항 12

분자량이 60,000 내지 3,000,000인 엘라스토머, 저분자량 액체 엘라스토머, 및 티탄산 에스테르 경화제를 포함하며, 저분자량 엘라스토머가 (a) 철이 10ppm 미만으로 함유되고, 반응성 기를 가지도록 화학적으로 변형되지 않은 폴리이소프렌, 및 (b) 배합물의 총량을 기준으로 2-5중량%의, 화학적으로 변형되어 상기 티탄산 에스테르와 반응할 수 있는 자유 카르복실기를 가지는 부분 중합된 시스-폴리이소프렌을 배합한 배합물이며, 부분적으로 중합된 시스-폴리이소프렌이 분자당 3개의 카르복실기를 가지며 철이 10ppm 미만으로 함유되는 고압 튜브리스 타이어용 밀봉제.

청구항 13

제 12항에 있어서, 경화된 피이크 무우니 점도 MLP:ML(3+4) 150°F(65.6℃)가 20 내지 70인 밀봉제.