(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0116887
(43) 공개일자 2011년10월26일

(51) Int. Cl.
C08L 21/00 (2006.01) *C08K 3/24* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08K 13/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0036557
(22) 출원일자 2010년04월20일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울 서초구 양재동 231
기아자동차주식회사
서울특별시 서초구 양재동 231
세종대학교산학협력단
서울 광진구 군자동 98 세종대학교
(72) 발명자
주용태
인천광역시 부평구 청천2동 금호어울림 208동 2102호
최성신
서울특별시 광진구 광장동 현대아파트 308동 702호
(74) 대리인
한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 백화방지 고무 조성물

(57) 요 약

본 발명은 백화방지 고무 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 원료고무, 충진제, 가황제, 지방산 금속염 및 가황촉진제를 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 고무 조성물은 기존의 가황활성제로 사용되는 지방산을 지방산 금속염으로 대체함으로써 공기 및 빗물 등에 용해되어 있는 금속이온과의 반응을 차단하여 고무제품 표면에서의 백화현상을 방지할 수 있으므로 고무호스, 방진고무, 그로멧 등의 자동차용 부품으로 유용하게 적용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

원료고무, 충전제, 가황제, 지방산 금속염 및 가황촉진제 를 포함하는 고무 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 지방산 금속염은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

[화학식 1]

$[CH_3(CH_2)_nCO_2]_2X$

상기 화학식 1에서 n은 0 ~ 20 의 정수이며, X는 Mg, Ca, Fe, Ni, Cu 또는 Zn 이다.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 원료고무 100 중량부에 대하여;

상기 충전제 50 ~ 200 중량부;

상기 가황제 0.5 ~ 1.5 중량부;

상기 지방산 금속염 1 ~ 10 중량부; 및

상기 가황촉진제 0.2 ~ 2 중량부;

를 포함하는 고무 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 원료고무는 폴리이소부틸렌, 부틸고무, 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무, 폴리부타디엔 고무, 클로로프렌 고무, 우레탄 고무 및 천연고무 중에서 선택한 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 충전제는 카본블랙, 탄산칼슘, 탈크 및 클레이 중에서 선택한 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 가황촉진제는 테트라메틸티우람 디설파이드(Tetramethylthiuram disulfide), 징크 디-n-부틸디티오카바메이트(Zinc di-n-butyldithiocarbamate), 디펜타메틸렌티우람 테트라설파이드(Dipentamethylenethiuram tetrasulfied), 1,3-디페닐구아니딘(1,3-Diphenylguanidine), N-사이클로헥시벤조티아졸-2-술펜아마이드(N-Cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide), N-옥시디에틸렌-2-벤조티아졸-술펜아마이드(N-Oxydiethylene-2-benzothiazole-sulfenamide), 2-머캡토 벤조 티아졸(2-Mercapto benzo thiazole) 및 디벤조티아졸 디설파이드 (Dibenzothiazole disulfide) 중에서 선택한 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 백화방지 고무 조성물에 관한 것으로서, 본 발명의 고무 조성물은 조성물 내부에 존재하는 저분자량 유기물, 특히 가황활성제로 사용되는 지방산의 표면적층 및 외부물질인 금속이온의 표면흡착을 차단하여 고무부품의 백화현상을 방지할 수 있으므로, 고무호스, 방진고무, 그로멧 등의 자동차용 부품으로 유용하게 적용할 수 있다.

배 경 기 술

[0002] 고무제품은 가교에 의해 탄성, 회복력, 기밀력(씰링) 등의 고유한 특성을 갖는다. 가교 방법에는 황에 의한 가교, 과산화물에 의한 가교, 레졸에 의한 가교 등이 있는데 황에 의한 가교가 가장 일반적이다. 황 가교에는 황 이외에도 가황촉진제와 가황활성제로 스테아린산으로 대표되는 지방산과 산화아연을 일반적으로 사용하고 있다. 또한, 고무제품은 산소, 오존, 열, 자외선 등에 의해 열화되어 고무 사슬 주쇄가 절단되어 그 수명이 다할 수 있는데, 이를 방지하기 위해 왁스와 HALS(Hinered Amine Light Stabilizer)계 노화방지제 등을 사용한다. 또한, 상기에 언급한 가황촉진제, 지방산, 왁스, 노화방지제 이외에 공정조제 등 다양한 유기첨가제가 고무제품 제조에 사용되고 있다.

[0003] 그러나, 이들 유기물은 사용 중 고무제품 표면으로 이동하여 적층될 수 있는데, 그 정도가 지나치면 외관을 해칠 정도로 심하게 오염되어, 부품이 하얗게 변하거나 하얀 얼룩이 발생하는 경우가 있다. 특히, 고온다습한 지역에서 심하게 발생하는 경향이 있다. 이렇듯 고무제품의 외관이 오염된 것을 통칭 백화(blooming)라 일컫는다.

[0004] 자동차에는 타이어를 비롯하여 각종 웨더 스트립, 호스, 방진고무, 그로멧 등 매우 다양한 고무제품 혹은 부품이 사용되고 있다. 자동차에 장착되는 각종 고무부품에 대한 장기 상품성을 확보하기 위해서는 이들 부품의 열화를 방지하는 것은 물론이고 백화 발생을 억제시켜야 한다.

[0005] 이러한 문제를 해결하기 위해 대한민국 공개특허 제 10-2010-0000254 호 등에서는 가소제 및 가황촉진제의 조성비와 가황조건을 조절하여 백화발생을 방지하고자 하였으나, 백화 발생을 유발시키는 유기물을 대체하는 기술은 아니었다. 또한 대한민국 등록특허 제 10-0553993 호 에서는 흰색인 파라핀계와 미세결정계 왁스 대신 이성질체를 함유하는 갈색 왁스를 천연고무 및 부타디엔을 원료고무로 하는 고무 조성물에 적용하였으나, 본 기술은 타이어의 내오존성을 위해 백색 왁스 대신 갈색 왁스가 표면에 적층되는 원리를 이용한 것이어서, 고무 표면에 다른 유기물도 함께 적층되는 문제가 있었다.

[0006] 백화의 주요 원인으로 왁스의 과도한 사용을 들 수 있는데, 왁스를 거의 사용하지 않는 EPDM(ethylene-propylene-diene rubber)의 경우에도 백화현상이 발생하므로, 왁스 외의 다른 백화 유발 요인을 제거한 새로운 고무 조성물에 대한 요구가 증대되고 있다.

[0007]

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 이에 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해결하고자 노력한 결과, 가황활성제로 사용되는 지방산이 빗물이나 공기 중 수분에 함유된 금속이온과 반응하여 백화를 발생시키는 것을 알게 되었고, 황 가교시 지방산 대신 지방산 금속염을 사용하면 금속이온과의 반응을 차단할 수 있음은 물론, 지방산 금속염은 고무부품 표면으로 잘 이동하지 않기 때문에 백화현상을 방지할 수 있음을 알게 되어 본 발명을 완성하였다.

[0009] 따라서, 본 발명은 가황활성제로 지방산 금속염을 사용하여 백화현상을 방지할 수 있는 고무 조성물의 제공에 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 원료고무 100 중량부에 대하여; 충전제 50 ~ 200 중량부; 가황제 0.5 ~ 1.5 중량부; 하기 화학식 1로 표시되는 지방산 금속염 1 ~ 10 중량부; 및 가황촉진제 0.2 ~ 2 중량부;를 포함하는 고무 조성물을 특징으로 한다.

[0011] [화학식 1]

[0012] $[CH_3(CH_2)_nCO_2]_2X$

[0013] 상기 화학식 1에서 n은 0 ~ 20 의 정수이며, X는 Mg, Ca, Fe, Ni, Cu 또는 Zn 이다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 고무 조성물은 가황활성제인 지방산을 지방산 금속염으로 대체하여 고무 표면에서의 지방산과 금속이온의 반응을 차단하여 백화현상을 방지할 수 있으므로, 고무호스, 방진고무, 그로멧 등의 소재로 유용하게 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 실시예 1에서 제조한 고무의 90℃에서의 공기 중 노화실험의 결과를 촬영한 사진이다.

도 2는 실시예 2에서 제조한 고무의 90℃에서의 공기 중 노화실험의 결과를 촬영한 사진이다.

도 3은 실시예 3에서 제조한 고무의 90℃에서의 공기 중 노화실험의 결과를 촬영한 사진이다.

도 4는 비교예 1에서 제조한 고무의 90℃에서의 공기 중 노화실험의 결과를 촬영한 사진이다.

도 5는 비교예 2에서 제조한 고무의 90℃에서의 공기 중 노화실험의 결과를 촬영한 사진이다.

도 6은 비교예 3에서 제조한 고무의 90℃에서의 공기 중 노화실험의 결과를 촬영한 사진이다.

도 7은 실시예 1에서 제조한 고무의 90℃에서의 수도물 중 노화실험의 결과를 촬영한 사진이다.

도 8은 실시예 2에서 제조한 고무의 90℃에서의 수도물 중 노화실험의 결과를 촬영한 사진이다.

도 9는 실시예 3에서 제조한 고무의 90℃에서의 수도물 중 노화실험의 결과를 촬영한 사진이다.

도 10은 비교예 1에서 제조한 고무의 90℃에서의 수도물 중 노화실험의 결과를 촬영한 사진이다.

도 11은 비교예 2에서 제조한 고무의 90℃에서의 수도물 중 노화실험의 결과를 촬영한 사진이다.

도 12는 비교예 3에서 제조한 고무의 90℃에서의 수도물 중 노화실험의 결과를 촬영한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하에서는 본 발명을 더욱 자세하게 설명하겠다.

[0017] 본 발명은 가황활성제로 사용되는 지방산을 지방산 금속염으로 대체하여 고무 표면에서의 지방산과 금속이온의 반응을 차단시킴으로써 백화현상을 방지한 고무조성물에 관한 것이다.

[0018] 일반적인 황에 의한 가교 과정은 지방산($CH_3(CH_2)_nCO_2H$)과 산화아연(ZnO)이 반응하여 지방산 아연염($[CH_3(CH_2)_nCO_2]_2Zn$)이 형성되어 아연이 활성을 띠게 된다. 여기에 가황촉진제와 황이 반응하여 아연 복합체가 형성되어 가황반응이 촉진된다. 지방산으로는 보통 스테아린산($CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$)과 팔미르산($CH_3(CH_2)_{14}CO_2H$)이 사용된다. 산화아연 등과 반응하지 않은 지방산은 완제품 표면으로 이동하여 적층될 수 있는데, 그 양이 적은 경우에는 외관을 해치지 않고 시간이 경과함에 따라 증발되어 사라질 수도 있다. 하지만 지방산이 빗물이나 공기 중 수분에 함유된 금속이온과 반응하게 되면, 지방산 금속염이 되는데 지방산 금속염은 휘발되지 않으며 용매에도 잘 용해되지 않고 결정을 형성하여 빛을 산란시키므로 하얗게 보인다. 따

라서 소량의 지방산이 고무 완제품 표면에 존재하게 되면 수분 중 금속 이온과 반응하여 지방산 금속염이 형성될 수 있다. 이러한 금속염 형성 반응은 온도와 습도가 높을수록 잘 일어나는 경향이 있다. 그러나, 지방산 금속염도 가황활성제 역할을 할 수 있으므로, 지방산과 산화아연 대신 지방산 금속염을 고무 조성물 제조시 첨가할 경우 상기 금속이온과의 반응을 차단할 수 있다. 또한, 고무부품 내부에 있는 지방산 금속염은 표면으로 잘 이동하지 않기 때문에 백화를 일으키지 않는다.

[0019] 상기 원료고무는 본 발명의 조성물 함량의 기준이 되어 100 중량부로 사용되며 폴리이소부틸렌, 부틸고무, 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무, 폴리부타디엔 고무, 클로로프렌 고무, 우레탄 고무 및 천연고무 중에서 선택한 1종 이상을 사용할 수 있다. 바람직하기로는 내열성과 내수성이 양호한 에틸렌-프로필렌-디엔 고무(EPDM)을 사용하는 것이 좋다.

[0020] 상기 충전제는 조성물의 기계적 강도 향상을 위해 사용되며, 카본블랙, 탄산칼슘, 탈크 및 클레이 중에서 선택한 1종 이상을 사용할 수 있다. 사용량은 원료고무 100 중량부에 대하여 50 ~ 200 중량부가 바람직한데, 50 중량부 미만으로 사용할 경우 기계적 강도가 저하될 수 있으며, 200 중량부를 초과하여 사용하면 사출 흐름성 저하 문제가 있을 수 있다.

[0021] 상기 가황제로는 황을 사용하며, 고무에 내열성, 저온성, 영구변형 등 기계적 물성 향상을 위해 사용한다. 사용량은 원료고무 100 중량부에 대하여 0.5 ~ 1.5 중량부가 바람직한데, 사용량이 0.5 중량부 미만이면 가황지연 문제가 있을 수 있으며, 1. 5 중량부를 초과하여 사용하면 미가황제 표면 이행 문제가 있을 수 있다.

[0022] 상기 지방산 금속염은 지방산을 대체하는 가황촉진제로 사용하며, 하기 화학식 1과 같이 표시된다.

[0023] [화학식 1]

[0024] $[CH_3(CH_2)_nCO_2]_2X$

[0025] 상기 화학식 1에서 n은 0 ~ 20 의 정수이며, X는 Mg, Ca, Fe, Ni, Cu 또는 Zn 이다.

[0026] 바람직하기로는 아연스테아레이트($[CH_3(CH_2)_{16}CO_2]_2Zn$), 아연팔미테이트 ($[CH_3(CH_2)_{14}CO_2]_2Zn$), 또는 이들의 혼합물을 가황촉진제로 사용하는 것이 좋다. 상기 지방산 금속염의 함유량은 원료고무 100 중량부에 대하여 1 ~ 10 중량부가 바람직한데, 함유량이 1 중량부 미만이면 배합 및 믹서 작업성 저하 문제가 있을 수 있고, 반대로 10 중량부를 초과하여 사용하여도 증량에 따른 효과상의 실익이 미미하다.

[0027] 상기 가황촉진제로는 테트라메틸티우람 디설파이드(Tetramethylthiuram disulfide), 징크 디-n-부틸디티오카바메이트(Zinc di-n-butyldithiocarbamate), 디펜타메틸렌티우람 테트라설파이드(Dipentamethylenethiuram tetrasulfied), 1,3-디페닐구아니딘(1,3-Diphenylguanidine), N-사이클로헥시벤조티아졸-2-술펜아마이드(N-Cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide), N-옥시디에틸렌-2-벤조티아졸-술펜아마이드(N-Oxydiethylene-2-benzothiazole-sulfenamide), 2-머캡토 벤조 티아졸(2-Mercapto benzo thiazole) 및 디벤조티아졸 디설파이드(Dibenzothiazole disulfide) 중에서 선택한 1 종 이상을 사용할 수 있다. 사용량은 하는 것이 바람직하다. 사용량은 원료고무 100 중량부에 대하여 0.2 ~ 2 중량부가 바람직한데, 사용량이 너무 적으면 가황촉진 효과가 미미하며, 2 중량부를 초과하여 사용하여도 증량에 따른 효과상의 실익이 미미하다.

[0028] 본 발명의 고무 조성물은 필요에 따라 추가로 노화방지제, 가공조제 등의 첨가제를 더 포함할 수도 있다.

[0029] 본 발명의 고무 조성물은 지방산의 사용을 배제하고, 가황활성제로 지방산 금속염을 사용함으로써 고무제품 표면에서의 지방산과, 공기나 빗물에 함유되어 있는 금속이온과의 반응을 차단하여 백화현상을 방지할 수 있으므로 자동차용 고무호스, 방진고무, 그로멧 등의 소재로 유용하게 적용할 수 있다.

[0030] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0031] [실시예]

[0032] 실시예 1

[0033] 원료고무인 에틸렌-프로필렌-디엔 고무(EPDM) 100 중량부, 충전제인 카본블랙 30 중량부와 탄산칼슘 30 중량부, 황 1 중량부, 지방산 금속염으로 아연스테아레이트 4 중량부 및 가황촉진제로 테트라메틸티우람 디설파이드 1.2 중량부를 믹서에서 혼합한 후 가황온도 150℃ 에서 가황시간 20분의 가황조건에서 가황 및 압출성형하여 가황고

무를 제조하였다.

[0034] 실시예 2 ~ 3 및 비교예 1 ~ 3

[0035] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 구성성분 및 조성비를 하기 표 1과 같이 하여 실시하였다.

표 1

[0036]

성분		실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
원료고무	EPDM	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
충전제	카본블랙	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	탄산칼슘	30.0	0.0	0.0	30.0	0.0	0.0
	탈크	0.0	30.0	0.0	0.0	30.0	0.0
	클레이	0.0	0.0	30.0	0.0	0.0	30.0
가황제	황	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
가황활성제	아연스테아레이트	4.0	4.0	4.0	0.0	0.0	0.0
	산화아연	0.0	0.0	0.0	2.0	2.0	2.0
	스테아린산	0.0	0.0	0.0	2.0	2.0	2.0
가황촉진제	TD	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

EPDM : 에틸렌-프로필렌-디엔 고무[KEP960, 금호폴리켐]
카본블랙 : [N550, KCB]
탈크 : [덕유 세라믹스]
클레이 : [30b, SOUTHERN CLAY]
황 : [미원]
TD : 테트라메틸티우람 디설파이드

[0037] **백화 발생 실험**

[0038] 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 3에서 제조한 가황고무로부터 각각 2개의 시편을 준비하고, 이를 두개의 군으로 나누어 하나의 군은 90℃ 오븐에서 넣어 7일 동안 공기중 노화 실험을 수행하고, 다른 하나의 군은 90℃의 수도물에 침지시키고 7일 동안 노화 실험을 수행하였다. 노화 실험이 끝난 시편은 육안으로 백화 발생 여부를 평가하였다. 시험결과는 도 1 ~ 12와 같다.

[0039] 도 1 ~ 6 에서 보이는 바와 같이 90℃ 오븐에서 공기 중 노화를 진행한 시편에서는 모두 백화가 발생하지 않았으나, 도 10 ~ 12에서 보이는 바와 같이 가황활성제로 스테아린산 및 산화아연을 사용한 비교예 1 ~ 3의 시편은 90℃ 수도물에서 노화를 진행시킨 결과 백화가 발생하였다. 가황활성제로 아연스테아레이트를 사용한 실시예 1 ~ 3의 시편은 90℃ 수도물 노화 실험에서도 백화가 발생하지 아니하였다. 이는 90℃의 공기중에는 수분이 거의 존재하지 않기 때문에 공기 중의 금속이온이 고무 시편의 표면의 스테아린산과 반응을 하지 못하였으나, 90℃의 수도물에서는 용해되어 있는 금속이온과 스테아린산이 반응을 일으켜 불용성의 결정이 생성되었기 때문이다.

[0040] 결국 본 발명과 같이 지방산이 아닌 지방산 금속염을 가황활성제로 사용할 경우 외부 인자인 금속이온과의 반응을 차단하여 고무 표면에 불용성 결정 생성을 억제할 수 있으므로 백화현상을 방지할 수 있음을 확인할 수 있었다.

도면

도면1



도면2



도면3



도면4



도면5



도면6



도면7



도면8



도면9



도면10



도면11



도면12

