

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.<sup>7</sup>  
B29D 30/26  
C08L 23/22

(45) 공고일자 2005년04월06일  
(11) 등록번호 10-0461289  
(24) 등록일자 2004년12월02일

(21) 출원번호 10-1996-0028328  
(22) 출원일자 1996년07월13일

(65) 공개번호 10-1997-0006383  
(43) 공개일자 1997년02월19일

(30) 우선권주장 08/502,441 1995년07월14일 미국(US)

(73) 특허권자 더 굿이어 타이어 앤드 러버 캄파니  
미국 오하이오주 44316-1 애크론 이스트 마켓트 스트리트 1144

(72) 발명자 파티트사스 조지 필레몬  
미국 오하이오 44240 켄트 아다 스트리트 660

샌드스트롬 폴 해리  
미국 오하이오 44278 탈맛지 밀톤 드라이브 96

(74) 대리인 김창세  
김원준  
장성구

심사관 : 정진성

(54) 개선된이형특성을갖는타이어경화용블래더

요약

본 발명은 공기타이어와 같은 고무 조성물의 경화 공정에 사용하기 위한 팽창가능한 블래더(bladder)에 관한 것이다. 블래더는 이소부틸렌 고무상 중합체를 포함하는 가교결합된 탄성중합체이다. 상기 블래더 조성물은 옥수수 오일을 포함하므로써 상기 블래더와 접촉하고 있는 경화된 타이어 내부라이너로부터 경화된 블래더의 이형 특성을 개선시킨다. 개선된 이형 특성은 타이어와 같은 고무 조성물이 타이어로부터 블래더를 이형시키는 동안 야기되는 결함 또는 마모되거나 변형된 블래더에 의해 야기되는 결함을 보다 적게 갖고 성형되도록 한다. 옥수수 오일의 사용은 또한 블래더의 유용 수명을 증가시켜 보다 많은 타이어가 블래더의 교환없이 경화되도록 한다. 바람직한 이소부틸렌 고무상 중합체는 이소부틸렌과 p-메틸스티렌의 브롬화된 공중합체이다. 블래더 조성물은 또한 옥수수 오일로 인해 개선된 가요성을 갖는다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 분산된 옥수수 오일을 갖는 타이어 경화용 블래더(bladder)에 관한 것이다. 블래더의 바람직한 고무는 부틸 고무, 할로겐화된 부틸 고무, 파라-알킬스티렌과 이소부틸렌의 공중합체 및/또는 파라-알킬스티렌과 이소부틸렌의 할로겐화된공중합체와 같은 이소부틸렌의 중합체를 포함할 수 있다. 본 발명은 또한 이러한 블래더를 사용하여 타이어를 경화시키는 방법에 관한 것이다.

통상적으로, 자동차용 공기 고무 타이어는, 금형 프레스에서 미가공(비경화)되고 부분적으로 성형된 타이어를 성형하고 경화시킴으로써 제조된다. 미가공 타이어는 내부 유체 팽창성 블래더에 의해 금형 표면(때때로 네가티브 금형 표면이라고 함)에 대해 외향으로 압축된다. 이러한 방법에 의해, 미가공 타이어는 타이어 트레드 패턴 및 측벽의 형태를 한정하는 외부 금형 표면에 대해 성형된다. 타이어는 열 및 압력에 인가에 의해 승온에서 성형되고 경화된다.

일반적인 실시에서, 타이어의 경화 또는 가황을 위한 열 전달에 관여하는 가스, 온수 및/또는 증기와 같은 유체에 의해 제공되는 내부 압력의 내부 블래더 공동에의 인가에 의해 블래더가 팽창된다. 성형 및 경화후 타이어를 금형에서 다소 냉각시키고, 때때로 블래더에 냉수 또는 냉각수를 첨가함으로써 냉각을 촉진시킨다. 이어서 금형을 열고, 내부 유체 압력을 제거하여 블래더를 붕괴시키고, 타이어 금형에서 타이어를 빼낸다. 이러한 타이어 경화용 블래더를 사용함은 본 기술 분야에 숙련된 자에게 잘 알려져 있다.

블래더의 팽창 단계중에 블래더의 외부 접촉 표면과 비경화 타이어의 내부 표면사이에 상당한 상대적 움직임이 있음을 알고 있다. 마찬가지로, 타이어가 성형하고 경화(가황)된 후 블래더를 붕괴시키고 경화된 타이어로 부터 스트리핑하는 단계중에도 블래더의 외부 접촉 표면과 타이어의 내부표면사이에 상대적인 움직임이 있다. 블래더가 타이어 경화 사이클의 일부를 붕괴하는 동안, 블래더 표면은 타이어 내부표면에 들러붙을 수 있다. 이러한 접착은 블래더 표면 또는 타이어의 내부 표면을 거칠게 할 수 있다. 이에 따라 블래더 내구성이 저하되고 결함이 있는 타이어가 제조될 수 있다. 이러한 이유로, 전체 성형 작업중에 외부 블래더 표면과 내부 타이어 표면사이에 윤활성에 제공하기 위해, 비경화된 타이어의 내부 표면 또는 블래더의 외부 표면을 윤활제로 예비피복하는 것이 통상적이다. 또한, 이러한 윤활제는 블래더 윤활제라고 불리며, 종종 용매중 또는 수중에 분산된 실리콘 중합체이다.

산업용 제조 장치에서, 경화 타이어의 경화 블래더로부터의 이형은 블래더와 인접 타이어 표면사이의 이형 현상(점착 또는 접착 방지)과 윤활 현상(미끄러짐 향상)둘다와 매우 관련성이 깊다는 것을 알게 되었다.

타이어 경화용 블래더에 부틸 고무가 통상 사용된다. 부틸 고무는 부틸 고무를 가교결합시키기에 충분한 불포화를 제공하기 위해 소량의 디엔 단량체(대개는 이소프렌)와 다량의 이소부틸렌의 공중합체이다. 그 후 브롬화된 이소부틸렌과 파라-메틸스티렌의 공중합체는, 엑손 케미칼 컴파니(Exxon Chemica Company)에서 제조되고 있다. 이러한 중합체는 부틸 고무를 사용하는 많은 용도에 유용하다. 피마자유, 나프텐계 오일 및 기타 방향족 오일과 같은 오일을 경화용 블래더에 사용하여 조성물을 가소화시키고(보다 용이하게 변형가능하도록 만듦) 성형 작업에서 사용하여 경화된 제품을 제조하여 왔다.

따라서, 경화된 타이어에 대한 감소된 점착성을 갖는 경화용 블래더를 제공하는 것이 바람직하다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 고무 조성물을 성형 및 경화시키는 것을 돕기 위해 팽창성 블래더를 사용하는 형태의 경화 방법에 관한 것이다. 이 소부틸렌과 알킬스티렌의 공중합체로부터의 경화용 블래더에 옥수수 오일(주로 트리글리세라이드를 포함)을 혼입시키면 경화된 타이어의 내부라이너가 상기 경화용 블래더에 훨씬 덜 접착하게 하는 것으로 밝혀졌다. 옥수수 오일은 일반적으로 글리세롤과 장쇄의 특정 카복실산의 에스테르임을 특징으로 하고, 또한 트리글리세라이드로도 공지되어 있다.

일반적으로, 상기 경화용 블래더의 총 고무상 중합체의 50 중량% 이상을 차지하는 이소부틸렌 중합체는 약 80 중량% 이상의 이소부틸렌 반복 단위를 갖는다.

이들은 향상된 열안정성을 갖는다고 생각되는 이소부틸렌과 p-메틸스티렌의 공중합체 또는 이들의 할로젠화된(바람직하게는 브롬화된) 유도체일 수 있거나, 또는 부틸고무 또는 할로젠화된 부틸 고무(이소부틸렌과 공액 디엔의 공중합체)일 수 있다. 실험적 데이터상으로 10 중량% 이상의 이소부틸렌 중합체가 이소부틸렌과 파라-알킬스티렌의 공중합체(특히, 할로젠화 공중합체)일 필요가 있다는 것을 알게 되었다.

옥수수 오일중의 트리글리세라이드는 피마자유중의 트리글리세라이드보다 비경화된 배합물의 경도(stiffness)를 감소시키는데 훨씬 효과적인 것으로 밝혀졌다. 경도의 감소는 블래더를 제조하기 위한 성형 장치에 비경화된 배합물을 넣는 것을 용이하게 한다.

### 발명의 구성 및 작용

경화용 블래더에 바람직하게 혼입되는 옥수수 오일은 특정 유형의 트리글리세라이드이다. 이러한 천연 트리글리세라이드는 글리세롤(1,2,3-프로판트리올)과 장쇄 카복실산의 에스테르이다. 상기 카복실산은 포화되거나 또는 불포화될 수 있고, 0 내지 3개의 탄소-탄소 이중결합을 갖는 것이 바람직하고, 주로 12 내지 24개의 탄소원자를 갖는 카복실산이다. 대부분의 상기 카복실산(바람직하게는 60 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 65 몰% 이상)은 18개의 탄소원자를 갖는다. 바람직한 옥수수오일 트리글리세라이드는 바람직하게는 하이드록실화된 카복실산을 실질적으로 갖지 않는(즉, 20 몰% 미만, 더욱 바람직하게는 10 몰% 미만, 가장 바람직하게는 1 몰% 미만으로 갖는) 카복실산으로부터 유도된다. 효과적인 시판 트리글리세라이드는 옥수수 오일이다. 대두유 및 피마자유는 이형 특성의 개선에 기여하지 않는 것으로 보이고, 본 원에서 고려되지 않을 수 있다.

옥수수 오일은 옥수수(지아 메이스; Zea mays)의 낱알에서 회수한 오일을 의미한다. 옥수수 오일은 옥수수 낱알로부터, 예를들어, 낱알 부분을 포함하는 오일을 기계적으로 압착하거나 또는 용매(예컨대, 헥산)로 오일을 추출하거나 또는 기타 실질적인 방법에 의해 추출할 수 있다. 옥수수 씨눈은 낱알의 총 오일의 약 85 %를 차지한다고 알려져 있다. 나머지는 내배유 및 겉껍질에 분포한다. 덴트 옥수수(dent corn)를 습식 미분하여 수득한 청결하고 건조된 씨눈은 약 45 내지 약 55 중량%의 오일을 갖는다. 기계적 방출 및 용매 추출로 씨눈으로부터 95 중량%의 오일을 추출할 수 있다.

옥수수 오일은 추출후 다양한 공정에 의해 정제되거나 더 가공될 수 있다. 정제는 포스파타이드를 제거하기 위한 정련; 유리 지방산을 중화시키기 위한 알칼리처리; 미량 원소를 제거하기 위한 표백; 부동화(고-용융 왁스의 제거); 및 탈취(진공하의 증기 스트리핑)를 포함한다. 옥수수 오일을 위한 이러한 처리공정은 공지되어 있다. 포스파타이드의 제거에서는 일반적으로 온수를 사용하고, 유리 지방산을 제거하기 위한 알칼리 처리에서는 일반적으로 진한 수산화나트륨을 사용하고, 표백에서는 일반적으로 산 활성화된 점토를 사용하고, 부동화를 통해 냉각 후 결정화된 왁스를 제거한다. 전형적인 정제 옥수수 오일은 약 98 내지 99.9 중량%의 트리글리세라이드 약 0.01 내지 0.3 중량%의 유리 지방산, 약 0.3 내지 2 중량%의 피토스테롤(스테로이드 형의 알콜) 및 0.02 내지 0.2 중량%의 토코페롤(비타민 E의 성분)이 잔류한다. 토코페롤은 산패의 진행을 억제하고 정제 과정동안 바람직할 정도로 잔류한다.

옥수수 오일은(부분적으로 또는 완전히)수소화 될 수 있으나, 트리글리세라이드의 경우 카복실산이 0 내지 3개의 탄소-탄소 이중결합을 가지므로 이러한 수소화는 광범위한 제한을 여전히 받는다. 옥수수 오일은 블래더 조성물에 첨가되기 전에 가화되지 않는 것이 바람직하다. 상기 트리글리세라이드의 카복실산은 약 8 내지 약 12 중량%의 팔미트산, 약 1.5 내지 약 4.5 중량%의 스테아르산, 약 19 내지 약 45 중량%의 올레산, 약 35 내지 약 62 중량%의 리놀레산 및 약 1.3 내지 약 2.3 중량%의 리놀렌산을 포함하는 것이 바람직하다. 옥수수 오일 및 수소화된 옥수수 오일의 혼합물을 사용할 수 있다.

옥수수 오일은 블래더 배합물의 혼합과정중에 첨가됨으로써 조성물 및 성형된 블래더를 통해 분산된다.

옥수수 오일의 트리글리세라이드는 피마자유 트리글리세라이드가 리시놀레산(시스-12-하이드록시옥타데카-9-에노산,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ )을 87 내지 90 중량%로 포함하는 카복실산의 에스테르임을 특징으로 하는 점에서 피마자유(이것은 대조 배합물이다)와는 다르다. 리시놀레산은 하이드록실화된 카복실산이다. 피마자유는 옥수수 오일만큼 비경화된 블래더 조성물을 연화시키지 못하고, 옥수수 오일에서 발견되는 이형 특성을 부여하지 않는 것으로 관찰된다.

옥수수 오일은 바람직하게는 약 1 내지 약 20 phr, 더욱 바람직하게는 약 2 또는 3 내지 약 18 phr, 가장 바람직하게는 약 5 내지 약 15 phr의 양으로 사용된다.

용어 "phr"은 고무 조성물에서 고무 전체 100 중량부당 중량부를 나타낸다. 용어 phr은 모든 성분을 전체 배합물 중량보다 고무 100 중량부를 기준으로 비교하여 측정하는 경우 배합물 변화 및 비교를 용이하게 하기 때문에 대부분의 고무배합 작업자들이 사용하는 표준 용어이다. 고무 또는 고무상 중합체는 0°C 미만, 바람직하게는 -20°C 미만의 주성분(중량 기준) Tg 값을 갖는 가교결합가능하고 대부분이 비결정질인 중합체이다.

고무상 중합체는 이소부틸렌의 반복단위를 50 중량% 이상 갖는 하나 이상의 이소부틸렌 고무상 중합체를 바람직하게는 50 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 75 또는 80 중량% 이상, 가장 바람직하게는 90 또는 95 중량% 이상 포함한다. 상기 반복 단위의 바람직하게는 70 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 80, 85 또는 90 중량% 이상은 이소부틸렌으로부터 유도된다. 중합체는 단독중합체 또는 공중합체를 나타낸다. 공중합체는 2 이상의 단량체로부터의 중합체를 의미한다. 이소부틸렌 고무상 중합체 또는 상기 고무상 중합체의 바람직하게는 10 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 20 중량% 이상, 가장 바람직하게는 50 중량%이 이소부틸렌과 파라-알킬스티렌의 공중합체(하기 기술됨)이므로 옥수수 오일이 블래더 이형 성질에 좋은 영향을 미친다.

이러한 용도의 고무상 중합체는 이소올레핀과 파라-알킬스티렌의 반복단위를 포함하는 공중합체이다. 이 공중합체는 하기 기술되는 바와 같이 후-브롬화되는 것이 바람직하다. 이소올레핀은 4 내지 7개의 탄소원자(예컨대, 이소부틸렌)를 갖는다. 이소올레핀이 이소부틸렌인 경우(이것이 바람직함), 그 공중합체는 이소부틸렌고무 중합체이다. 파라-알킬스티렌의 알킬은 1 내지 11개의 탄소원자를 가질 수 있다. 블래더 배합물의 고무상 중합체의 바람직하게는 50 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 75, 80, 85 또는 95 중량% 이상은 적어도 이소부틸렌 및 파라-알킬스티렌의 반복단위를 갖는 하나 이상의 중합체이다. 파라-알킬스티렌은 80, 90 또는 95 중량% 이상이 파라-메틸스티렌인 것이 바람직하다. 상기 공중합체는 바람직하게는 1 내지 20 중량%가 파라-메틸스티렌이고, 더욱 바람직하게는 2 내지 15 중량%가 파라-메틸스티렌이다. 상기 공중합체는 바람직하게는 80 내지 99 중량% 더욱 바람직하게는 85 내지 98 중량%가 이소부틸렌이다.

상기 공중합체는 공중합체내에 바람직하게는 5 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 0.2 내지 약 1.5 또는 약 2.5 중량%의 할로젠(예컨대, 브롬)함량을 갖는 할로젠화된(예컨대, 브롬화된) 공중합체이다. 다른 할로젠(예컨대, 염소)으로의 할로젠화는 덜 바람직하다. 4 내지 8개의 탄소원자를 갖는 공액 디엔 단량체가 공중합체의 5 또는 8 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 3 중량%의 양으로 존재한다. 이소부틸렌과 파라-메틸스티렌의 바람직한 공중합체는 이소프렌 및 기타 공액 디엔이 필수적으로 없다(즉, 중합체의 1 중량% 미만 또는 0.2 중량% 미만).

바람직한 공중합체는 무니 점도 ML(1+8)(125°C)가 50±10이고, 이소부틸렌 함량이 94 내지 95 중량%이고, 파라-메틸스티렌 함량이 약 5 중량%이고, 전체 브롬 함량이 약 0.8 중량%인 브롬화된 부틸 고무(Exxpro<sup>TM</sup>)이다. 본원에서 참고로 인용한 유럽 특허 공개공보 제 0,344,021 호는 상기 중합체의 제조 방법을 기술한다. 상기 Exxpro<sup>TM</sup> 중합체는 엑손 케미칼 캄파니에서 시판한다. 기타 부틸 고무 또는 기타 일반적 용도의 디엔 기재의 탄성중합체는 대신에 이소부틸렌과 파라-메틸스티렌의 공중합체와 혼합하여 사용할 수 있다.

다른 유용한 이소부틸렌 고무상 중합체는 이소부틸렌과 하나 이상의 공액 디엔, 바람직하게는 이소프렌의 공중합체이다. 바람직하게는, 공액 디엔(예컨대, 이소프렌)은 1 내지 5 중량%로 존재하고, 나머지(예컨대, 95 내지 99 중량%)는 이소부틸렌 및 선택적으로 할로젠이다. 이소부틸렌과 공액 디엔으로부터의 이들 공중합체는 부틸 고무 및 할로젠 치환된 부틸 고무(예컨대, 클로로부틸 및 브로모부틸 고무)를 포함할 수 있다.

네오프렌 고무와 같은 일반적인 용도의 디엔 기재의 탄성중합체 소량(예컨대, 전체 고무상 중합체의 10 또는 20 중량% 미만)을 경화 촉진제 또는 기타 목적을 위해 첨가할 수 있다. 네오프렌 고무(또한 폴리(클로로프렌)으로도 공지됨)는 종종 하

기 기술하는 바와 같은 수지 경화 시스템중의 통상의 보조-경화제로서 첨가된다. 고무 배합물에서 네오프렌은 할로젠 함유 탄성중합체로서의 별도의 기능을 갖더라도 고무 100 중량부에 대해 측량한다. 할로젠화된 이소부틸렌 중합체가 존재하는 경우, 추가의 할로젠 공급원은 필요없다.

부틸 고무 블래더는 황 경화 또는 수지 경화 시스템으로 경화시킬 수 있다. 수지 경화제를 포함하지 않는 경화 시스템은 잉여의 불포화도를 갖는 이소부틸렌 중합체로 인해 덜 바람직하다. 경화를 위한 대표적인 수지는 약 1 내지 약 10 phr 또는 약 15 phr의 양으로 사용되는 통상의 페놀계 수지를 포함한다. 이러한 목적으로 레소르시놀 또는 페놀-포름알데히드 수지 경화 시스템이 종종 사용된다. 본 원의 몇가지 실시예에서는 경화제로서 페놀-포름알데히드, 황 및 황 촉진제의 혼합물을 사용한다. 블래더 조성물을 위한 이러한 경화 시스템은 당해분야의 숙련인에게 공지되어 있다. 예를 들어, 본 원에서 참고로 인용한 미합중국 특허 제 3,031,423 호를 참조하라. 소량의 황과 함께 페놀-포름알데히드를 사용하는 수지 경화 시스템을 표 1에 나타낸다. 부틸 고무를 경화시키기 위한 반응성 페놀-포름알데히드 수지는 상업적으로 이용가능하며 당해분야에 공지되어 있다.

경화용 블래더의 경화된 고무 조성물은 촉진제, 해교제, 스테아르산, 촉진제, 황 가황제, 경화를 위한 반응성 수지, 오존열화 방지제, 산화방지제, 가공 오일, 활성화제, 개시제, 가소제, 왁스, 예비가황 억제제, 중량제 오일등을 비롯한 통상적인 첨가제를 함유할 수 있다.

황 경화 시스템을 사용하는 경우, 황의 양은 고무 100부당 바람직하게는 약 0.1 내지 5 중량부, 더욱 일반적으로는 약 0.5 내지 약 2 중량부(phr)이다. 황 가황제의 대표적인 예는 황; 황 공여제, 예를 들면 이황화 아민, 중합성 폴리설파이드 또는 황 올레핀 부가물을 포함한다.

황 경화된 시스템에 대한 촉진제들은 0.1 내지 5phr 보다 바람직하게는 0.5 내지 2.5 phr의 양으로 사용할 수 있다. 이러한 종류의 촉진제들은 잘 알려져 있고, 아민(예컨대, 헥사메틸렌 테트라민), 이황화물, 구아니딘, 티오우레아, 티올, 티아졸, 티우람, 설펜아미드, 디티오카바메이트 및 크산테이트를 포함한다. 많은 이러한 촉진제의 부류는 블래더 시스템을 경화시키기엔 너무 빠르거나 또는 너무 느리지만 이들은 소량으로 사용할 수 있거나 또는 각각의 그룹중 특정 화합물들은 경화용 블래더에 사용하기에 적당할 수 있다. 2개 이상의 촉진제의 블렌드를 또한 사용할 수 있다. 경화를 시작하기 전에 혼합 시간을 연장시키기 위하여 스코치 억제제(scorch inhibitor)를 사용할 수 있다. 상기 억제제는 상업적으로 이용가능하고, 블래더의 최종 성질에 거의 영향을 미치지 않는다.

촉진제는 약 10 또는 25 내지 약 75 또는 85 phr의 양으로 또는 100 phr의 양으로 사용할 수 있는 카본 블랙과 같은 보강 촉진제를 포함한다. 사용된 전형적인 카본 블랙은 예컨대 아세틸렌 블랙, N110, N121, N220, N231, N242, N293, N299, N326, N330, N332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N472, N539, N550, N660, N683, N754, 및 N765를 포함한다. 블래더를 경화시키는데 사용하기 위해서는 보강형 촉진제(예컨대, 카본블랙)가 바람직하다. 카본블랙에 더하여 실리카를 사용할 수 있다.

바람직하게는 산화 방지제 및 오존열화 방지제를 경화용 블래더 조성물에 첨가할 수 있다. 산화 방지제는 특히 승온에서 산화에 대해 노출되는 동안에 고무의 모듈러스 및 파쇄 성질이 변하지 않도록 산화성 가교결합 또는 산화성 쇄 파쇄를 방지한다. 일반적으로 고무 배합물 및 부틸 고무를 위한 산화방지제들이 보다 구체적으로 당분야에 잘 알려져 있다. 바람직한 양은 0.1 내지 10 phr이고 보다 바람직한 양은 약 2 내지 6 phr이다. 오존열화 방지제는 오존에 대한 노출로 인한 쇄 파쇄를 방지하는 화합물이다. 이들은 또한 당해분야에 잘 알려져 있다. 산화 방지제 및 오존열화 방지제는 모노페놀, 비스페놀, 티오펜올, 폴리페놀, 하이드로퀴논 유도체, 포스파이트, 포스페이트 블렌드, 티오에스테르, 나프틸아민, 디페놀아민 뿐만 아니라 기타 디아릴 아민 유도체, 파라-페닐렌 디아민, 퀴놀린 및 블렌딩된 아민을 포함한다.

옥수수 오일로부터의 특정 트리글리세라이드외에도 다양한 추가의 오일 및 왁스를 경화용 블래더 배합물에 사용할 수 있다. 각종 오일 및 왁스는, 오일 및 왁스와 부틸 고무 및 고무 배합물의 기타 성분들과의 상용성에 따라 균일하게 분산시킬 수 있거나 또는 조성물로부터 고의로 상 분리할 수 있다(표면으로 이동). 왁스는 미세정질 왁스 및 파라핀 왁스를 포함한다. 오일은 지방족, 나프텐계 및 방향족 수지, 폴리에틸렌 글리콜, 석유 오일, 에스테르 가소제, 가황된 식물성 기름, 피마자유, 파인 타르, 페놀계 수지, 석유 수지, 중합체성 에스테르 및 로진을 포함한다. 이들 오일 및 왁스는 상당히 또는 완전히 본 발명의 옥수수 오일로 대체된다. 옥수수 오일 이외의 오일 및 왁스는 20 phr 이하, 보다 바람직하게는 1 내지 10 phr의 양으로 사용할 수 있다. 이들을 대개 가소제 및 모듈러스 개선제로 간주된다. 스테아르산, 팔미트산 및 올레산과 같은 지방산을 약 0.1 내지 5 phr의 양으로 사용할 수 있고, 약 0.2 내지 1 phr의 범위가 바람직하다. 산화 아연은 약 0.5 내지 약 10 phr의 양으로 존재할 수 있다.

일반적으로 경화용 블래더를 혼합하고 성형하기 위한 방법은 예를 들면 하기에 기술되어 있다. 밴버리 혼합기 또는 등가물(예컨대, 이중 롤 분쇄기와 같은 고전단 혼합기)에서, 고무상 중합체, 상당한 양의 카본 블랙, 오일, 스테아르산 및 산화아연을 혼합 온도가 약 165°C에 이를 때까지 혼합한다. 상기 물질을 시이트-오프(sheet-off) 분쇄기상에 부어 냉각시킨다. 두번째 혼합 단계에서, 냉각된 물질을 밴버리 혼합기 또는 등가물에 첨가한다. 이어서 혼합 도중에 밴버리 혼합 온도가 150°C에 이를 때까지 나머지 카본 블랙 및 가공 보조제를 첨가한다. 상기 물질을 다시 시이트-오프 분쇄기에 부어 냉각시킨다. 제 3 및 제 4 혼합 단계에서, 경화제(임의의 페놀계 수지, 촉진제 및 황을 포함)를 첨가하여 혼합 온도가 115°C에 이를 때까지 혼합한다. 이어서, 상기 물질을 제 3 및 제 4 단계에 부어 냉각시킨다.

경화용 블래더를 사출 성형 장치, 트랜스퍼(transfer) 성형 장치 또는 압축 성형 장치에서 성형할 수 있다. 밴버리로부터의 물질을 슬러그로서 압출시킬 수 있다. 상술된 옥수수 오일(트리글리세라이드)을 사용하여 성형전의 조성물을 금형내에 넣기 쉽도록 유연하게 한다. 특정 온도에서 최적의 경화를 진행시키는 데 적당한시간을 측정하기 위하여 몬산토 레오미터(Monsanto rheometer)를 사용한다. 실제경화시간은 가열 속도 및 경화용 블래더의 게이지(두께)에 따라 변할 것이다. 경화용 블래더는 원환체(toroidal) 형상을 가질 것이다. 실시예에서 시험한 경화용 블래더 물질은 171°C에서 60 분 동안 경화시켰다.

본 발명의 경화용 블래더는 자동차용 공기 타이어 및 기타 용도에서의 각종 공기 타이어를 비롯한 다양한 탄화수소 고무 조성물을 성형하고 경화시키는 데 유용하다. 블래더 구비된 프레스에서 경화될 수 있는 기타 고무 제품은 호스, 각종 슬라이브, 및 공기 스프링(시판되고 있는 자동차용 충격 흡수 스프링)을 포함한다. 경화용 블래더는 우수한 윤활성, 경화된 탄화수소 고무로부터의 바람직한 이형 성질, 및 윤활성의 향상으로 인한 연장된 사용 수명을 갖는다.

제조된 경화용 블래더의 전형적인 성질은 바람직하게는 4.0 내지 8.0 MPa의 300% 모듈러스, 5 내지 14 MPa의 파쇄 강도, 400 내지 1000%의 파단 신장율, 35 내지 65의 쇼어 A 경도(100℃), 5 내지 25%의 50%신장율 및 190℃에서 고온 인장 경화(Hot Tension Set) ASTM D412 (16시간), 및 40 내지 100 N의 부틸 고무 내부 라이너에 대한 고온 박리 접착력이다. 보다 바람직하게는, 경화용 블래더는 4 내지 6 MPa의 300% 모듈러스, 8 내지 11 MPa의 파쇄 강도, 600 내지 800 %의 파단 신장율, 40 내지 50의 쇼어 A 경도, 8 내지 22%의 고온 인장 경화 및 45 내지 90 N의 고온 박리 접착력을 갖는다. 24시간 동안 191℃에서 노화시킨 후 경화용 블래더의 성질은 바람직하게 250 내지 600%(더욱 바람직하게는 275 내지 500%)의 파단 신장율, 4.5 내지 7.5 MPa의 200% 모듈러스, 4.5 내지 7.5 MPa의 파쇄 강도, 55 내지 75의 쇼어 A 경도(100℃) 및 13.0 내지 22.0%의 고온 인장 경화를 포함한다.

하기 표 1에는 경화용 블래더 조성물인 대조에 1 및 실시예 1을 위한 배합물이 나타나 있다. 표 2는 블래더의 경화 속도 및 물성에 미치는 옥수수 오일의 영향을 나타낸다. 대조에 1 및 실시예 1에서 이소부틸렌 고무상 중합체는 이소부틸렌과 파라-메틸스티렌의 브롬화된 공중합체이다.

[표 1]

제 1 단계	대조에 1 (중량부)	실시예 1 (중량부)
Exxpro™ 부틸 <sup>1</sup>	100.00	100.00
카본 블랙	31.00	31.00
피마자유 <sup>2</sup>	6.00	
알킬화된 나프탄계 및 방향족 탄화수소 오일	4.00	
옥수수 오일 <sup>3</sup>		10.00
스테아르산	0.5	0.5
제 2단계		
카본 블랙	24.00	24.00
가공 보조제	5.00	5.00
제 3 단계		
경화제 <sup>4</sup>	2.85	2.85
제 4 단계		
경화제 <sup>4</sup>	12.00	12.00
총:	185.35	185.35

<sup>1</sup>. Exxpro™ 부틸은 약 94 중량%의 이소부틸렌과 약 5 중량%의 파라-메틸스티렌의 공중합체로서, 브롬화의 결과로 파라-메틸 그룹 상에 주로 존재하는 약 1 중량%의 브롬을 포함한다. 상기 물질은 50±10의 무니 점도 ML(1+8)(125℃)를 갖는다.

<sup>2</sup>. 캐스캠 인코포레이티드 캄파니(CasChem. Inc. Company)에서 넘버원(Number One)으로 구입한 피마자 유.

<sup>3</sup>. 아처 다니엘즈 미들랜드 캄파니(Archer Daniels Midland Compnay)에서 구입한액체 옥수수 오일.

<sup>4</sup>. 페놀계 수지 경화제, 황, 황 경화를 위한 지연제 및 촉진제를 통상적인 양으로 포함하는 경화제.

[표 2]

물 성		
	대조예 1	실시에 1
<b>비경화됨</b>		
T <sub>25</sub> , 분(170℃)	7.35	6.0
T <sub>90</sub> , 분(170℃)	15	9.5
미처리강도, MPa (240% 신장율에서) (표준편차)	0.413 (0.015)	0.270 (0.0)
<b>성형된 표본</b>		
300% 모듈러스, MPa	4.92	4.78
파단 신장율 %	688	675
할로부틸 내부라이너의 고온 박리 접착력 (뉴톤)(윤활제 없음)	102	80
유리전이온도	-64℃	-68℃
파쇄 강도, MPa	9.00	9.00
쇼어 A 경도(100℃)	47.7	44.7
고온 인장 경화(%) (190℃, 50% 신장율에서)	11	10

표 2로부터, 6.0 phr의 피마자유 및 4.0 phr의 알킬화된 나프텐계 및 방향족탄화수소 오일의 블렌드 대신에 10.0 phr의 옥수수 오일을 사용하는 실시예 1의 조성물과 대조용 블래더 조성물은 경화 속도 및 물성에 서로 차이가 있다는 것을 알 수 있다. 브롬화된 이소부틸렌 및 파라-메틸스티렌은 실시예 1 및 대조예에서 모두사용하였다. 황 유형의 경화제와 함께 반응성 페놀-포름알데히드 경화제를 사용하였다. 브롬화된 이소부틸렌 및 파라-메틸스티렌이 페놀계 수지의 경화를 위한 할로겐 공급원으로서 작용할 수 있다. 옥수수 오일로 대체함으로써 경화 속도의 약간의 증가가 나타났다. 300% 모듈러스는 대조예 1보다 실시예 1에서 약간 적게 나타났다. 할로부틸 고무 내부라이너에 대한 고온 박리 접착력은 대조예 1에 비해 실시예 1에서 더 낮게 측정되었다(20%=22/102). 이에 따라 금형 윤활제의 사용을 덜 요구하고 유용 수명이 증가된 블래더를 생성할 수 있다.

240% 신장율에서의 미처리강도의 감소는 모듈러스 유형의 값으로, 옥수수 오일을 갖는 비경화된 조성물이 더욱 용이하게 장력하에서 변형된다. 비경화된 조성물의 감소된 모듈러스의 성질은 압출된 형태의 블래더 조성물이 굴곡되고 변형되어 블래더로 성형되고 변형되는 프레스로의 블래더 조성물의 도입을 용이하게 한다

하기 표 3 및 표 4는, 6 부의 피마자유 대신 6 부 또는 10 부의 옥수수 오일로 대체된 실시예 2 및 실시예 3과 대조예 2를 나타낸 것이다. 이소부틸렌 중합체는 이소부틸렌과 파라-메틸스티렌의 브롬화된 공중합체이다. 실시예 3에서는 이형보조제가 제거되었다. 표 4로부터 블래더의 물성(박리 접착력 포함)에 미치는 옥수수 오일의 영향을 볼 수 있다.

[표 3]

	대조예 2 (중량부)	실시에 2 (중량부)	실시에 3 (중량부)
Exxpro <sup>TM</sup> 부틸 <sup>1</sup>	100.00	100.00	100.00
카본 블랙	55.00	55.00	55.00
피마자유 <sup>2</sup>	6.00		
옥수수 오일 <sup>3</sup>		6.00	10.00
알킬화된 나프텐계 및 방향족 탄화수소 오일	4.00	4.00	0
스테아르산	0.50	0.50	0.50
경화제 <sup>4</sup>	13.20	13.20	13.20
황 <sup>4</sup>	0.75	0.75	0.75
경화 지연제 <sup>4</sup>	0.90	0.90	0.90
미처리강도, MPa (240% 신장율에서) (표준편차)	0.413 (0.015)	0.362 (0.003)	0.270 (0)

<sup>1</sup>. 표 1에서의 Exxpro<sup>TM</sup> 부틸과 동일함.

2. 표 1에서와 동일함.
3. 표 1에서와 동일함.
4. 표 1에서와 동일함.

[표 4]

	대조예 2	실시에 2	실시에 3
<b>노화 전의 실험실 배취에서의 성형 표본의 물성</b>			
파쇄 강도, MPa	8.99	8.99	9.12
파단 신장율, %	688	677	675
쇼어 A 경도(100℃)	47.7	46.0	44.7
고온 인장 경화(%) (16 시간, 190℃, 50%)	11.0	13.0	10.0
할로부틸 내부라이너로의 95℃ 박리 접착력(뉴톤)(윤활제 없음)	102.0	88.0	80.0
유리전이온도	-61℃	-66℃	-67℃
<b>191℃, 실험실 규모 배취에서의 24시간 후의 물성</b>			
파쇄 강도, MPa	5.26	4.88	4.99
파단 신장율, %	309	295	286
쇼어 A 경도(100℃)	64.1	63.2	62.7
고온 인장 경화, % (16시간, 190℃, 50% 신장율)	19	18	15
<b>노화 전의 생산 규모 혼합 배취에서의 성형 표본의 물성</b>			
할로부틸 내부라이너로의 고온 박리 접착력(뉴톤)(윤활제 없음)	94.0		44.0
200% 모듈러스, MPa	4.24	4.13	4.15

상기 표 3 및 4에 있어서, 실시예 2에서는 피마자유 6 중량부 대신에 옥수수 오일 6 중량부를 사용하였다. 실시예 3에서는 6 중량부의 피마자유 및 4 중량부의 이형 보조제 대신에 10 중량부의 옥수수 오일을 사용했다. 상기 실시예 1에서와 같이, 옥수수 오일의 사용으로 240% 신장율에서의 미처리강도 시험에 대해 낮은 모듈러스가 발생하였다. 노화시키기 전의 고온 인장 경화 시험 결과, 실시예 2에서 옥수수 오일이 인장 경화를 증가시켜 바람직하지 않지만, 191℃에서 24시간동안 노화시킨 후의 실시예 2에서는 대조예 2에서보다 낮은 고온 인장 경화를 보여준다. 95℃ 박리 접착력 시험에서는 6 중량부의 옥수수 오일로 대체됨으로써 13.7%(14/102)의 접착력 감소가 발생하였고, 10 중량부의 옥수수 오일로 대체됨으로써 21.6%(22/102)의 접착력 감소가 나타났다. 표 4에서 볼 수 있는 바와 같이, 실시예 3 및 대조예 2를 생산 규모 배취 (production sized batch)에서 혼합하였을 때 박리 접착력이 53.2%(50/94) 감소하였다. 노화 전 및 노화 후의 파쇄 강도 및 파단 신장율은 옥수수 오일 대체로 인해 약간 약한 물질을 생성하였다.

표 5는 6 중량부의 피마자유 및 4 중량부의 알킬화된 나프텐계 및 방향족 탄화수소 오일 대신 10 중량부의 대두유로 대체한 배합물을 나타낸다. 표 4에서, 고온 박리 접착력 시험 결과, 대두유를 포함하는 블래더는 피마자유를 포함하는 블래더와 동등하거나 보다 높은 박리력을 가질 수 있다. 이것은 대두유(시판되는 대두유는 그의 조성이 옥수수 오일과 매우 유사하다)가, 이소부틸렌과 파라-메틸스티렌의 공중합체가 이소부틸렌 고무상 중합체인 블래더에서 이형 성질을 개선시키지 못함을 보여준다.

[표 5]

대조용 Exxpro™ 및 피마자유 대 Exxpro™ 및 대두유		
제 1 단계	대조예 3 (중량부)	실시예 4 (중량부)
Exxpro™ 부틸 <sup>1</sup>	100.00	100.00
카본 블랙	31.00	31.00
피마자유 <sup>2</sup>	6.00	
알킬화된 나프텐계 및 방향족 탄화수소 오일	4.00	
대두유 <sup>3</sup>		10.00
스테아르산	0.5	0.5
제 2 단계		
카본 블랙	24.00	24.00
가공 보조제 <sup>4</sup>	5.00	5.00
제 3 단계		
경화제 <sup>5</sup>	2.85	2.85
제 4 단계		
경화제 <sup>5</sup>	12.00	12.00
총:	185.35	185.35

<sup>1</sup>. 표 1의 Exxpro™ 부틸과 동일함.

<sup>2</sup>. 표 1과 동일함.

<sup>3</sup>. 아처 다니엘즈 미들랜드 캄파니에서 구입함.

<sup>4</sup>. 미세정질 왁스.

<sup>5</sup>. 표 1과 동일함.

【표 6】

물 성		
	대조예 3	실시예 4
비경화		
T <sub>25</sub> , 분, (170℃에서)	6.00	7.1
T <sub>90</sub> , 분, (170℃에서)	14.25	13.9
성형된 표본		
300% 모듈러스, MPa	5.39	4.41
파단 신장율, %	665	792
할로부틸 내부라이너로의 고온 박리 접착력(뉴톤)(윤활제 없음) (표준편차), %	92 (2.32)	99 (5.54)
고온 인장 경화, %	20	18
유리전이온도	-64℃	-68℃

표 7에 명시된 바에 따라 블래더 조성물을 제조하고, 주요 이소부틸렌 고무상 중합체내에 이소부틸렌과 공액 디엔의 공중합체가 포함된 블래더 배합물 중에서 옥수수 오일의 효과를 설명하기 위하여 표 8과 같은 시험을 수행하였다. 표 7에서, 6 phr의 옥수수 오일 및 95 phr의 부틸 고무를 갖는 실시예 5는 피마자유 및 95 phr의 부틸 고무를 갖는 대조예 4에 필적할 만한 고온 박리 접착력을 가졌다. 10 phr의 옥수수 오일, 75 phr의 Exxpro™ 부틸 및 25 phr의 부틸 고무를 갖는 실시예



6은 상당히 작은(즉, 70 뉴톤) 고온 박리 접착력 값을 가졌다. 이것은 통상의 부틸 고무만으로 제조된 블래더 조성물(실시예 5)이 개선된 이형 특성(즉, 낮은 고온 박리 접착력 값)을 갖지 않지만, 통상의 부틸 고무 및 Exxpro™ 부틸의 블렌드로부터 제조한 블래더는 개선된 이형 특성을 가진다는 것을 보여준다.

[표 7]

	대조예 4	실시예 5	실시예 6
<b>피마자유를 갖는 대조용 부틸 고무 대 옥수수 오일을 갖는 부틸 고무, 및 옥수수 오일을 갖는 부틸 고무와 Exxpro™ 부틸과의 블렌드</b>			
부틸 고무 <sup>1</sup>	95.00	95.00	25.00
Exxpro™ 부틸 <sup>2</sup>			75.00
카본 블랙	55.0	55.0	55.0
피마자유 <sup>3</sup>	6.00		
옥수수 오일 <sup>4</sup>		6.00	10.0
산화아연	5.00	5.00	5.00
가공 왁스	5.2	5.2	5.50
페놀계 수지	9.00	9.00	7.00
네오프렌 고무	5.00	5.00	
황			0.75
촉진제 및 스코치 억제제			2.40
<b>총:</b>	<b>180.20</b>	<b>180.20</b>	<b>185.65</b>

<sup>1</sup>. 엑손 케미칼 캄파니에서 부틸 268로 구입함.

<sup>2</sup>. 표 1과 동일함.

<sup>3</sup>. 표 1과 동일함.

<sup>4</sup>. 표 1과 동일함.

[표 8]

	대조예 4	실시예 5	실시예 6
	피마자유를 갖는 표준 부틸	피마자유 대신 옥수수 오일을 갖는 표준 부틸	25/75의 표준 부틸/Exxpro™ 브로모 부틸 + 10 phr 옥수수 오일
<b>비경화</b>			
T <sub>25</sub> , 분 (191℃에서)	5	4.5	3.0
T <sub>90</sub> , 분 (191℃에서)	25	31.00	12.00
<b>성형된 표본</b>			
300% 모듈러스, MPa	5.48	7.11	3.88
파단 신장율, %	639	573	736
파쇄 강도, MPa	9.56	11.1	8.71
할로부틸 내부라이너로의 고온 박리 접착력 (뉴톤)(윤활제 없음) (표준 편차)	96 (0.43)	99 (0.42)	70 (11.86)
고온 인장 경화, %	19	11	27

샘플 상의 인장 시험은 당해분야에 공지되어 있으며, 모듈러스, 파쇄 강도 및 신장율 값을 측정하기 위하여 수행하였다.

고온 박리 접착력 시험은 두가지 상이한 기재 사이의 계면간 접착력을 95℃에서 측정하는 것이다. 필요한 경우, 시험을 수행하기 전에 블래더 기재의 표면에 계면 개질제(또한 윤활제로도 칭함)를 첨가한다. 이것은 물중에 분산되고 발열 실리카로 농축시킨 유화가능한 실리콘 오일을 포함한다. 블래더 물질을 혼합하고, 직물 배면을 170℃에서 60분 동안 금형내에서 경화시킨다. 측방향으로 위치하는 윈도우 절단면(5mm 폭×100mm 길이)을 가진 마일라™(Mylar™)(폴리에스테르) 시이트를 직물 배면이 인가된 블래더 물질과 비경화된 타이어 내부라이너 물질인 제 2 기재 사이에 위치시킨다. 내부라이너 조성물은 70 phr 이상의 브로모부틸 고무(예컨대, 2.1% 브롬 및 40±4의 ML+ 4(125℃)), 30 phr 이하의 기타 고무, 약 50 내지 60 phr의 GPF 카본 블랙(예, N660), 약 18 phr의 가공 보조제(예, 알킨화된 나프텐계 및 방향족 탄화수소 및 나프텐계 및 방향족 오일), 약 2 phr의 산화아연, 약 1.5 phr의 촉진제(예, 4-모르폴리닐-2-벤조티아질디설파이드) 및 약 0.5 phr의 황을 포함한다. 마일라™ 시이트의 윈도우는 블래더 샘플과 다른 기재(예, 타이어 내부라이너 샘플) 사이에 알려진 면적의 계면간 접착력을 야기시킨다. 직물 배면을 타이어 내부라이너 물질에 도포한다. 직물 배면 및 마일라 시이트가 있는 2개 기재(블래더 및 타이어 내부라이너)의 조립된 샘플을 100 psi(0.69 MPa) 압력으로 격막 경화용 금형에서 28분 동안 150℃에서 제 2 기재가 경화되는 경화사이클에 수반시킨다. 경화시키는 동안, 직물 배면을 타이어 내부라이너에 접착시킨다. 상기 공정후에, 조립된 샘플을 종방향으로 중심에 마일라™의 윈도우 부위가 있는 1 in(2.54 cm)폰의 스트립으로 절단하고, 2개의 기재 물질을 수동 조작으로 약간 분리시킨다. 이어서 이들을 분리된 기재들 사이의 박리 각도가 180°가 되도록 Instron™ 형 힘 배치(force displacement) 시험장치에 장착시킨다. 힘 배치 시험장치에서 51 mm/분의 속도로 기재들을 분리시키고 사용된 힘을 기록한다. 샘플의 폭으로 나눈 접착된 면에 사용된 평균 힘을 접착력 값으로서 기록한다.

본 원에 기재된 경화용 블래더는 탄화수소 고무 조성물 및 바람직하게는 공기 타이어를 경화시키기 위한 블래더 또는 격막 종류의 경화 프레스에 유용하다. 이러한 프레스들은 격막 또는 블래더 이외에 하나 이상의 금형 표면을 갖는다. 비경화된 탄화수소 조성물을 금형에 놓고, 상기 금형을 닫고 블래더 또는 격막을 팽창시킨다(증기와 같은 가열된 가스로 대개 팽창된다). 이로인해, 블래더 또는 격막과 하나 이상의 기타 금형 표면사이에 비경화된 조성물이 샌드위치된다. 탄화수소 고무는 전형적으로 유동하여, 금속 또는 이들의 합금이고 성형 작업중에 다소 강하게 고정된 하나 이상의 다른 금형 표면들에 부합된다. 그후, 비경화된 조성물을 가열하면 경화(또한 가황 또는 가교결합이라고 한다)되어, 하나 이상의 강성 금형 표면에 부합되는 최종 형상의 제품으로 고정화된다. 이어서, 블래더 또는 격막은 수축되어(내부 압력을 제거) 성형된 부품의 제거를 용이하게 한다. 제품의 형상에 따라, 하나 이상의 다른 금형 표면은 물리적으로 이동되어 금형을 개방시킴으로써 부품제거를 추가로 촉진시킬 수 있다.

본 발명을 예시하기 위한 목적으로 특정 실시태양 및 상세한 설명을 기술하였지만, 당해분야의 숙련인은 본 발명의 진의 및 범주를 벗어나지 않고도 다양한 변화 및 변경이 가능함을 이해할 것이다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

하기 (A), (B) 및 (C)로 구성된 배합물의 팽창성 타이어 경화용 블래더:

배합물 중의 고무상 중합체 100중량부를 기준으로,

(A)(1) 80중량% 이상의 이소부틸렌 반복 단위를 갖는 이소부틸렌 고무상 중합체 50 중량% 이상, 및 (2) 80 내지 99중량%의 이소부틸렌 및 1 내지 20중량%의 파라알킬스티렌으로 구성된 이소부틸렌 및 파라알킬스티렌의 할로젠화 공중합체 10 중량% 이상으로 구성된, 혼합된 고무상 중합체;

(B) 상기 혼합된 고무상 중합체용 경화제; 및

(C) 배합물에 분산된 옥수수 오일 약 2 내지 18중량부.