



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0109928  
(43) 공개일자 2010년10월11일

(51) Int. Cl.

*C08L 9/00* (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)  
*C08L 23/22* (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7015962

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년12월16일  
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년07월16일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/067665

(87) 국제공개번호 WO 2009/077541  
국제공개일자 2009년06월25일

(30) 우선권주장  
0759916 2007년12월18일 프랑스(FR)

(71) 출원인

소시에떼 드 테크놀로지 미쉐린

프랑스공화국 63000 클레르몽-페랑 튀 브레쉴 23  
미쉐린 러쉐르슈 에 페크니크 에스.에이.

스위스 그랑즈-빠꼬 씨에이취-1763 루트 루이-브  
하일르 10

(72) 발명자

조세프 오렐리

프랑스 에프-63400 샤말리에레 아브뉴 드 로야 90  
비스

리우 알린

프랑스 에프-63118 세마자 앵파스 상베레 2 비스

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 35 항

(54) 특히 타이어를 제조하기 위한 고무 조성물

(57) 요약

본 발명은 부틸 고무, 본질적으로 불포화된 디엔 탄성중합체, 본질적으로 포화된 디엔 탄성중합체 및 이들 탄성중합체들의 혼합물들로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 주요 탄성중합체, 및 보강 충전제를 기본으로 하는, 특히 타이어의 제조를 위해 의도된 고무 조성물에 관한 것으로, 상기 조성물은 흑연 및 200g/mol 내지 40000g/mol의 분자량을 가지며 2 내지 50phr의 비율로 존재하는 관능화되거나 비관능화된 폴리이소부틸렌 오일도 포함함을 특징으로 한다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

부틸 고무, 본질적으로 불포화된 디엔 탄성중합체, 본질적으로 포화된 디엔 탄성중합체 및 이들 탄성중합체들의 혼합물들로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 주요 탄성중합체, 및 보강 충전제를 기본으로 하는, 고무 조성물로서,

상기 고무 조성물은 흑연 및 200g/mol 내지 40000g/mol의 분자량을 가지며 2 내지 50phr의 비율로 존재하는 관능화되거나 비관능화된 폴리이소부틸렌 오일도 포함함을 특징으로 하는, 고무 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리이소부틸렌 오일이 500g/mol 내지 35000g/mol의 분자량을 갖는, 고무 조성물.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리이소부틸렌 오일이 1000g/mol 내지 30000g/mol의 분자량을 갖는, 고무 조성물.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 주요 탄성중합체가 부틸 고무로 구성되는, 고무 조성물.

### 청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부틸 고무가 이소부텐과 이소프렌과의 공중합체인, 고무 조성물.

### 청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부틸 고무가 브롬화 폴리이소부틸렌인, 고무 조성물.

### 청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부틸 고무가 염소화 폴리이소부틸렌인, 고무 조성물.

### 청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 주요 탄성중합체가 디엔 탄성중합체인, 고무 조성물.

### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 주요 탄성중합체가 본질적으로 불포화된 디엔 탄성중합체인, 고무 조성물.

### 청구항 10

제8항에 있어서, 상기 주요 탄성중합체가 본질적으로 포화된 디엔 탄성중합체인, 고무 조성물.

### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 주요 탄성중합체가 조성물 중의 탄성중합체 100%에 상당하는, 고무 조성물.

### 청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 부틸 고무, 본질적으로 불포화된 디엔 탄성중합체, 본질적으로 포화된 디엔 탄성중합체 및 이들 탄성중합체들의 혼합물들로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 다른 탄성중합체를 포함하는, 고무 조성물.

### 청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보강 충전제가 카본 블랙을 포함하는, 고무 조성물.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 상기 카본 블랙의 수준이 30phe 초과인, 고무 조성물.

#### 청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 카본 블랙의 수준이 30 내지 120phe인, 고무 조성물.

#### 청구항 16

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 카본 블랙의 수준이 30 내지 70phe인, 고무 조성물.

#### 청구항 17

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 카본 블랙의 수준이 35 내지 60phe인, 고무 조성물.

#### 청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보강 충전제가 보강 무기 충전제를 포함하는, 고무 조성물.

#### 청구항 19

제18항에 있어서, 상기 보강 무기 충전제가 실리카인, 고무 조성물.

#### 청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리이소부틸렌 오일의 수준이 5 내지 30phe인, 고무 조성물.

#### 청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 흑연이 라멜라(lamellar) 형태로 제공되는, 고무 조성물.

#### 청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 흑연이 천연 흑연인, 고무 조성물.

#### 청구항 23

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 흑연이 팽창성(expandable) 천연 흑연인, 고무 조성물.

#### 청구항 24

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 흑연이 팽창된(expanded) 흑연인, 고무 조성물.

#### 청구항 25

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 흑연이 합성 흑연인, 고무 조성물.

#### 청구항 26

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 흑연이 천연 흑연 및/또는 팽창성 천연 흑연 및/또는 팽창된 흑연 및/또는 합성 흑연의 블렌드를 포함하는, 고무 조성물.

#### 청구항 27

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 흑연의 수준이 3phe 내지 50phe인, 고무 조성물.

#### 청구항 28

제27항에 있어서, 상기 흑연의 수준이 5 내지 30phe인, 고무 조성물.

#### 청구항 29

제1항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 여러 흑연의 블렌드를 포함하는, 고무 조성물.

### 청구항 30

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 불활성 충전제를 포함하는, 고무 조성물.

### 청구항 31

제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 따르는 고무 조성물을 갖는, 타이어 제품.

### 청구항 32

제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 따르는 조성물을 갖는, 타이어 내부 라이너(inner liner).

### 청구항 33

제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 따르는 조성물을 포함하는, 타이어.

### 청구항 34

부틸 고무, 본질적으로 불포화된 디엔 탄성중합체, 본질적으로 포화된 디엔 탄성중합체 및 이들 탄성중합체들의 혼합물들로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 주요 탄성중합체, 및 보강 충전제를 기본으로 하는 고무 조성물의 제조방법으로서,

상기 조성물이 흑연 및 관능화되거나 비관능화된 폴리이소부틸렌 오일도 포함하며,

상기 방법이

- 혼합기에서

- 보강 충전제,
- 흑연,
- 폴리이소부틸렌 오일

을 디엔 탄성중합체에 혼입하고, 이들 전부를 110℃ 내지 190℃의 최고 온도에 도달할 때까지 열기계적으로 1 회 이상 혼련하고;

- 이어서 가교결합 시스템을 혼입하고;

- 110℃ 미만의 최고 온도까지 이들 전부를 혼련하는 스테이지들을 포함함을 특징으로 하는, 고무 조성물의 제조방법.

### 청구항 35

제34항에 있어서, 상기 열기계적인 혼련과 가교결합 시스템의 혼입 사이에, 상기 합한 혼합물을 100℃ 미만의 온도로 냉각시키는, 고무 조성물의 제조방법.

## 명세서

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0001] 본 발명은 타이어를 제조하기 위한, 특히 타이어의 "내부 라이너(inner liner)"로 통상적으로 공지된 공기-불투과성 내부 층을 제조하기 위한 고무 조성물에 관한 것이다.

[0002] 이것은 튜브리스(tubeless) 타이어가 공기 투과도가 낮은 내부 표면을 가지고 있어서 타이어의 공기 빠짐을 방지하고 산화-민감성 금속 케이블을 포함하는 플라이(ply)와 같은 산소 및 물의 유입으로부터 이에 민감한 타이어의 내부 부위를 보호하기 때문인데, 이러한 보호에 의해 타이어의 내구성이 개선될 수 있다. 오늘날, 타이어의 내부 표면의 이러한 보호는 부틸 고무를 기본으로 하는 탄성중합체 조성물로 구성된 내부 라이너에 의해 제공된다.

[0003] 그러나, 연료 절약 및 환경 보호의 필요성이 우선 사항이 됨에 따라, 공기에 대해 불투과성이고 가능한 한 낮은 중량 및 이력(hysteresis)을 보이는 내부 라이너를 제조하여 타이어의 구름 저항(rolling resistance)을 개선시키는 것이 바람직하다. 사실, 공기에 대한 불투과도 면에서의 부틸 고무의 성능은 중요한 최소 두께(약 1mm)

및 이에 따른 소정의 중량과 관련되어 있어서 새로운 요건들에 효율적으로 대응하는 것을 불가능하게 한다.

- [0004] 따라서, 불투과성을 개선시키기 위해 카본 블랙과 같은 보강 충전제를 내부 라이너 탄성중합체 조성물에 첨가할 필요가 있다. 그러나, 대량으로 사용하는 경우, 이들 보강 충전제는 상기 조성물의 몇몇 특성에 악영향을 미쳐서, 미가공 상태에서는 통상적으로 "가공성"으로 공지된 원료 조성물의 가공을 어렵게 하고, 경화된 상태에서는 기계적인 특성을 악화시키고, 특히 굴곡 강도를 감소시킨다. 오일 유형의 가소제를 도입함으로써 이러한 가공 특성 및 기계적인 특성의 이러한 양상들을 극복할 수 있지만 불투과도에 대해서는 대단히 불리하다.
- [0005] 특히, 종종 스펙타이트, 및 특히 친유기성 스펙타이트라는 이름으로 알려진, 보강 충전제에 첨가되는 다른 유형의 충전제를 사용하여 상기 단점들을 극복하려고 하는 다양한 해결책이 예상되어 왔다. 상기 친유기성 스펙타이트가 당해 재료들에 잘 분산되는 경우, 즉 이들 충전제가 상기 재료에 균일하게 분포되고 양호한 상용성을 갖는 경우, 상기 친유기성 스펙타이트는 당해 재료의 불투과성을 개선시킨다. 탄성중합체와 이러한 충전제 사이에 존재하는 낮은 열역학적 상용성으로 인해 이러한 분산을 얻기가 종종 어렵다.
- [0006] 일본 특허 공보 제2004143366A호는 카본 블랙을 포함하고 또한 탄성중합체 매트릭스 중에 분산된 흑연을 포함하는 부틸 고무를 기본으로 하는 타이어의 내부 라이너 조성물을 기술하는데, 이러한 흑연의 첨가로 기체 불투과도를 개선시킬 수 있다. 그러나, 추가의 충전제를 첨가하는 것은 혼합물의 가공성에 해가 된다.
- [0007] 아직까지 공개되지 않은, 파일 번호 제07/03751호(2007년 5월 25일)의 프랑스 특허 출원에서 본 출원인은 흑연과 유리 전이 온도가 30℃ 초과인 수지를 첨가하여 혼합물의 가공성(흑연을 포함하지 않거나 흑연만을 포함하는 혼합물에 대하여)을 개선시키고 조성물의 불투과도(흑연을 포함하지 않는 혼합물 및 흑연만을 포함하는 혼합물에 대하여)를 개선시킬 수 있는 새로운 해결책을 기술하고 있다.
- [0008] 본 출원인은 이러한 연구를 계속하였으며, 놀랍게도, 타이어 내부 라이너용 고무 조성물에 부틸 고무와 같은 통상적으로 사용되는 탄성중합체의 존재하에 흑연을 함유한 저분자량의 폴리이소부틸렌 오일과 보강 충전제의 배합물에 의해 종래 기술의 조성물만큼 양호한 가공성 및 굴곡 강도의 특성을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 개선된 기체 불투과도 특성을 얻을 수 있으며, 물론 다른 특성들을 희생시키지 않고도 구름 저항 및 내구성의 특성을 상당히 개선시킬 수 있다는 것을 발견하게 되었다.
- [0009] 상기한 바와 같이, 오일이 가공성을 개선시키는 성질은 공지되어 있지만, 누설 방지(leaktightness)에는 해가 될 수 있다는 것도 공지되어 있다. 놀랍게도 한편으로는, 본 발명에 이르러, 흑연과 저분자량의 폴리이소부틸렌 오일 배합물이 흑연만을 포함하는 조성물에 대하여 누설 방지를 개선시킬 수 있고, 다른 한편으로는 이 조성물이 또한 흑연/수지 해결책(상술한 본 출원인의 프랑스 특허 출원)에서와 동일한 누설 방지하에서도 혼합물의 이력을 낮추고, 이에 따라 이 조성물로부터 제조된 내부 라이너를 갖는 타이어의 구름 저항을 저하시킬 수 있다는 것을 밝혀 내었다.
- [0010] 따라서, 본 발명의 대상은 가공성 및 굴곡 강도의 기계적인 특성의 악화없이 상술한 해결책에 대하여 추가의 개선된 불투과도 특성 및 개선된 구름 저항을 나타내는, 특히 타이어 내부 라이너용의 신규한 조성물에 관한 것이다.
- [0011] 본 발명은 부틸 고무, 본질적으로 불포화된 디엔 탄성중합체, 본질적으로 포화된 디엔 탄성중합체 및 이들 탄성중합체들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 주요 탄성중합체 및 보강 충전제를 기본으로 하는 고무 조성물에 관한 것으로, 상기 조성물은 흑연 및 200g/mol 내지 40000g/mol, 바람직하게는 500g/mol 내지 35000g/mol 및 보다 바람직하게는 1000g/mol 내지 30000g/mol의 분자량을 가지며 2 내지 50phr의 비율로 존재하는 관능화되거나 비관능화된 폴리이소부틸렌 오일도 포함함을 특징으로 한다.
- [0012] 본 발명의 대안적인 양태에 따라, 주요 탄성중합체는 부틸 고무 및 보다 특히 이소부텐과 이소프렌의 공중합체 또는 브롬화 또는 염소화 폴리이소부틸렌으로 구성된다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 대안적인 양태에 따라, 주요 탄성중합체는 디엔 탄성중합체 및 유리하게 본질적으로 불포화되거나 본질적으로 포화된 디엔 탄성중합체이다.
- [0014] 본 발명의 한 양태에 따라, 주요 탄성중합체는 조성물 중의 탄성중합체 100%에 상당한다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 양태에 따라, 조성물은 부틸 고무, 본질적으로 불포화된 디엔 탄성중합체, 본질적으로 포화된 디엔 탄성중합체 및 이들 탄성중합체들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 기타 탄성중

합체를 포함한다.

[0016] 유리하게는, 흑연은 라멜라(lamellar) 형태로 제공된다. 흑연은 천연, 팽창성(expandable), 팽창된(expanded) 또는 합성 흑연일 수 있으며; 이것은 또한 천연 흑연 및/또는 팽창성 천연 흑연 및/또는 팽창된 흑연 및/또는 합성 흑연의 혼합물일 수 있다.

[0017] 본 발명은 또한 부틸 고무, 본질적으로 불포화된 디엔 탄성중합체, 본질적으로 포화된 디엔 탄성중합체 및 이들 탄성중합체들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 주요 탄성중합체, 및 보강 충전제를 기본으로 하는 고무 조성물을 갖는 타이어 제품에 관한 것으로, 상기 조성물이 또한 흑연 및 200g/mol 내지 40000g/mol, 바람직하게는 500g/mol 내지 35000g/mol 및 보다 바람직하게는 1000g/mol 내지 30000g/mol의 분자량을 가지며 2 내지 50phr의 비율로 존재하는 관능화되거나 비관능화된 폴리이소부틸렌 오일을 포함함을 특징으로 하며, 본 발명은 또한 이러한 고무 조성물을 포함하는 타이어에 관한 것이다.

[0018] 최종적으로, 본 발명은 부틸 고무, 본질적으로 불포화된 디엔 탄성중합체, 본질적으로 포화된 디엔 탄성중합체 및 이들 탄성중합체들의 혼합물들로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 주요 탄성중합체, 및 보강 충전제를 기본으로 하는 조성물을 제조하는 방법에 관한 것으로, 상기 조성물이 흑연 및 관능화되거나 비관능화된 폴리이소부틸렌 오일도 포함하며, 상기 방법이

[0019] - 혼합기에서

[0020] - 보강 충전제,

[0021] - 흑연,

[0022] - 폴리이소부틸렌 오일

[0023] 을 디엔 탄성중합체에 혼입하고, 이들 전부를 110℃ 내지 190℃의 최고 온도에 도달할 때까지 열기계적으로 1회 이상 혼련하고;

[0024] - 이어서 가교결합 시스템을 혼입하고;

[0025] - 110℃ 미만의 최고 온도까지 이들 전부를 혼련하는 스테이지들을 포함함을 특징으로 한다.

## [0026] I. 측정 및 시험

[0027] 고무 조성물은 경화 전과 후에 하기에 나타낸 바와 같이 특성화된다.

### [0028] I-1. 무니 가소성(Mooney plasticity)

[0029] 프랑스 표준(French Standard) NF T 43-005(1991)에 기술된 바와 같은 진동형 점도측정기(oscillating consistometer)를 사용한다. 무니 가소성은 하기의 원리에 따라 측정하는데, 즉 미가공 상태(즉, 경화 전)의 조성물을 100℃로 가열된 실린더형 챔버에서 성형한다. 1분 동안 예열한 후, 로터를 시험편 내에서 분당 2회전수로 회전시키고, 4분 동안의 회전시킨 후 이러한 움직임을 유지하기 위한 작동 토크(working torque)를 측정한다. 무니 가소성(ML 1+4)을 "무니 단위"(MU, 1MU = 0.83N/m)로 표시한다.

### [0030] I-2. 인장 시험

[0031] 당해 시험으로 탄성 응력 및 파단시의 특성들을 측정할 수 있다. 별도로 지시되지 않는 한, 프랑스 표준 NF T 46-002(1988년 9월)에 따라 시험을 실시한다. 연신율 10%("EM10"으로 표시) 및 100%("EM 100"으로 표시)에서 "공칭" 시컨트 모듈러스(nominal secant moduli)(또는 겉보기 응력, MPa)를 2차 연신에서(즉, 조절 사이클 이후에) 측정한다. 이들 인장 측정은 프랑스 표준 NF T 40-101(1979년 12월)에 따라 정상 조건의 온도(23±2℃) 및 습도(50±5% 상대 습도) 하에서 실시한다. 파단 응력(MPa) 및 파단 연신율(%)을 또한 23℃의 온도에서 측정한다.

### [0032] I-3. 동력학적 특성

[0033] 표준 ASTM D 5992-96에 따라 동력학적 특성  $\Delta G^*$  및  $\tan(\delta)_{max}$ 를 점도 분석기[메트라비(Metravib) V A4000]에

서 측정한다. 진동수 10Hz에서 표준 ASTM D 1349-99에 따르는 표준 온도 조건하에 단순 교호 단일 사인과 전단 응력(simple alternating sinusoidal shear stress)에 따르는 가황 조성물 시료(두께가 2mm이고, 단면적이 78.5mm<sup>2</sup>인 실린더형 시험편)의 응답을 기록한다. 크레스트-대-크레스트 변형 진폭 스위프(crest-to-crest strain amplitude sweep)를 0.1%로부터 50%(외향 사이클)까지 실시하고, 이어서 50%로부터 0.1%(리턴 사이클)까지 실시한다. 결과는 복합 동적 전단 모듈러스( $G^*$ ) 및 손실 계수[ $\tan(\delta)$ ]를 사용한 것이다. 관찰된  $\tan(\delta)$ 의 최대치[ $\tan(\delta)_{\max}$ ] 및 0.15% 및 50%의 변형에서의 값들 간의 복합 모듈러스 차이( $\Delta G^*$ )[파인 효과(Payne effect)]가 리턴 사이클에서 나타난다.

[0034] I-4. 투과도

[0035] 40℃에서 목콘 옥트란(Mocon Oxtran) 2/60 투과도 "시험기(tester)"를 사용하여 투과도 값을 측정한다. 미리 측정된 두께(약 0.8 내지 1mm)를 갖는 디스크형의 경화된 시료를 장치에 고정하고, 진공 그리이스를 사용하여 누설을 방지한다. 디스크 면 중 하나를 10psi의 질소 하에 유지시키는 한편, 다른 면을 10psi의 산소 하에 유지시킨다. "코우록스(Coulox)" 산소 검출기를 사용하여 질소 하에 유지된 면에 대해 산소 농도의 증가를 모니터링한다. 일정한 값에 도달하도록 하는 질소 하에 유지되고 산소 투과도를 측정하기 위해 사용된 면에 대해 산소 농도를 기록한다. 임의 값 100이 산소 투과도에 대한 대조군으로서 주어지며, 100 미만의 결과는 산소 투과도의 감소 및 이에 따른 보다 양호한 불투과도를 나타낸다.

[0036] II. 발명의 상세한 설명

[0037] 부틸 고무, 본질적으로 불포화된 디엔 탄성중합체, 본질적으로 포화된 디엔 탄성중합체 및 이들 탄성중합체들의 혼합물들로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 주요 탄성중합체(즉, 50phe 초과), 및 보강 충전제를 기본으로 하는 본 발명에 따른 고무 조성물은, 흑연 및 200g/mol 내지 40000g/mol의 분자량을 가지며 2 내지 50phe의 비율로 존재하는 관능화되거나 비관능화된 폴리이소부틸렌 오일도 포함함을 특징으로 한다.

[0038] 타이어의 내부 라이너로서의 사용을 위해, 당해 조성물은 주요 탄성중합체로서 부틸 고무로 이루어진 그룹으로부터 선택된 탄성중합체를 포함한다. 그러나, 본 발명에 따르는 조성물의 개선된 누설 방지 및 이력 특성으로 인해 본질적으로 불포화되거나 포화된 디엔 탄성중합체 및/또는 이들의 혼합물을 주로 사용하는 타이어의 다른 지점[트레드(tread), 사이드월(sidewall) 등]에서 그의 사용이 권장될 수 있다.

[0039] 별도로 명확하게 지시되지 않는 한, 본 특허 출원에 나타난 퍼센트는 중량%이다.

[0040] II-1. 탄성중합체 또는 "고무"

[0041] 일반적으로, 상호교환가능한 용어 "탄성중합체" 및 "고무"는 본 명세서에서 구별없이 사용된다.

[0042] 튜브리스 타이어의 누설 방지용 내부 라이너로서 의도된 본 발명에 따른 조성물은 적어도 하나의 부틸 고무를 단독으로 사용하거나 또는 하나 이상의 다른 부틸 고무 또는 디엔 탄성중합체와의 혼합물로서 포함한다.

[0043] 용어 "부틸 고무"는 폴리(이소부틸렌)의 단독중합체 또는 폴리(이소부틸렌)과 이소프렌의 공중합체(이 경우, 이 부틸 고무는 디엔 탄성중합체 중에 포함된다) 및 이들 폴리(이소부틸렌)의 단독중합체 및 폴리(이소부틸렌)과 이소프렌의 공중합체의 할로겐화 유도체, 특히 일반적으로 브롬화 유도체 또는 염소화 유도체를 의미하는 것으로 이해된다. 본 발명의 이행에 특히 적합한 부틸 고무의 예로서, 이소부틸렌과 이소프렌의 공중합체(IIR), 브로모이소부틸렌/이소프렌 공중합체(BIIR)와 같은 브로모부틸 고무, 클로로이소부틸렌/이소프렌 공중합체(CIIR)와 같은 클로로부틸 고무 및 이소부틸렌 고무를 들 수 있다.

[0044] 진술된 정의를 확장하면, "부틸 고무"란 명칭에는 또한 이소부틸렌과 브롬화 메틸스티렌(BIMS)의 공중합체와 같은 이소부틸렌과 스티렌 유도체의 공중합체를 포함하며, 이들 중에는 특히 엑손(Exxon)에 의해 시판되는 엑스프로(Exxpro)로 불리는 탄성중합체가 포함된다.

[0045] 용어 "디엔" 탄성중합체 또는 고무는 공지된 방식으로 디엔 단량체(공액되거나 공액화되지 않은 2개의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 단량체)로부터 적어도 부분적으로 생성된 탄성중합체(즉, 단독중합체 또는 공중합체)(하나



이상으로 이해됨)를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

- [0046] 디엔 탄성중합체는 "본질적으로 불포화된" 것들 또는 "본질적으로 포화된" 것들의 두 가지 범주로 분류될 수 있다. 용어 "본질적으로 포화된" 것들은 일반적으로 15%(mol%)를 초과하는 수준의 디엔 유래 단위(공액화된 디엔)를 갖는 공액화된 디엔 탄성중합체로부터 적어도 부분적으로 생성된 디엔 탄성중합체를 의미하는 것으로 이해된다. "본질적으로 불포화된" 디엔 탄성중합체 범주에서, 용어 "고도로 불포화된" 디엔 탄성중합체는 특히 50%를 초과하는 수준의 디엔 유래 단위(공액화된 디엔)를 갖는 디엔 탄성중합체를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0047] 따라서, 몇몇 부틸 고무 또는 EPDM 유형의 디엔과  $\alpha$ -올레핀의 공중합체와 같은 디엔 탄성중합체는 "본질적으로 포화된" 디엔 탄성중합체(항상 15% 미만의 낮거나 매우 낮은 수준의 디엔 유래 단위)로 기술될 수 있다.
- [0048] 이렇게 주어진 정의하에서, 상기 범주가 무엇이든 간에 본 발명에 따른 조성물에 사용될 수 있는 디엔 탄성중합체라는 용어는 보다 특히 다음을 의미하는 것으로 이해된다:
- [0049] (a) - 탄소수 4 내지 12의 공액화된 디엔 단량체를 중합시킴으로써 취득된 임의의 단독중합체;
- [0050] (b) - 하나 이상의 공액화된 디엔을 서로 공중합시키거나 탄소수 8 내지 20의 하나 이상의 비닐방향족 화합물과 공중합시킴으로써 취득된 임의의 공중합체;
- [0051] (c) - 예를 들어 에틸렌 및 프로필렌과 상기 언급된 유형의 공액화되지 않은 디엔 단량체(예를 들어 특히 1,4-헥사디엔, 에틸리넨노보넨 또는 디사이클로펜타디엔)로부터 취득된 탄성중합체와 같은, 에틸렌 및 탄소수 3 내지 6의  $\alpha$ -올레핀을 탄소수 6 내지 12의 공액화되지 않은 디엔 단량체와 공중합시킴으로써 취득된 3원 공중합체;
- [0052] (d) - 이소부텐과 이소프렌의 공중합체(디엔 부틸 고무) 및 또한 상기 유형의 공중합체의 할로겐화된 변형물, 특히 염소화된 변형물 또는 브롬화된 변형물.
- [0053] 임의의 유형의 디엔 탄성중합체를 사용할 수 있지만, 타이어 분야의 숙련가들은 타이어의 내부 라이너로서 사용하기 위해 본 발명에서는 본질적으로 포화된 탄성중합체, 특히 상기 유형 (d)를 사용하는 것이 바람직함을 이해할 것이다.
- [0054] 공액화된 디엔으로는 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디( $C_1-C_5$  알킬)-1,3-부타디엔, 예를 들어 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-3-에틸-1,3-부타디엔 또는 2-메틸-3-이소프로필-1,3-부타디엔, 아틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 또는 2,4-헥사디엔이 적합하다. 비닐방향족 화합물로서는 예를 들어 스티렌, 오르토-, 메타- 및 파라-메틸스티렌, "비닐톨루엔"의 시판중인 혼합물, 파라-(3급-부틸)스티렌, 메톡시스티렌, 클로로스티렌, 비닐메시틸렌, 디비닐벤젠 또는 비닐나프탈렌이 적합하다.
- [0055] 당해 공중합체는 디엔 단위 99중량% 내지 20중량% 및 비닐방향족 단위 1중량% 내지 80중량%를 포함할 수 있다. 탄성중합체는 사용되는 중합 조건, 특히 개질제 및/또는 랜덤화제의 존재 여부 및 개질제 및/또는 랜덤화제의 사용량에 따라 임의의 미세 구조를 가질 수 있다. 탄성중합체는, 예를 들어 블록, 랜덤, 순차적 또는 미세순차적 탄성중합체일 수 있고, 분산액 또는 용액 중에서 제조될 수 있으며; 이것들은 커플링제 및/또는 별모양-분지화제(star-branching agent) 또는 관능화제로 커플링 및/또는 별모양-분지화되거나, 관능화될 수 있다. 카본 블랙에의 커플링을 위해서는 예를 들어 C-Sn 결합을 포함하는 관능기 또는 예를 들어 벤조페논과 같은 아민화 관능기를 들 수 있으며, 실리카와 같은 보강 무기 충전제에의 커플링을 위해서는 예를 들어 실란올 또는 실란올 말단을 갖는 폴리실록산 관능기(예를 들어 프랑스 특허 제2 740 778호 또는 미국 특허 제6 013 718호에 기술된 바와 같음), 알콕시실란 그룹(예를 들어 프랑스 특허 제2 765 882호 또는 미국 특허 제5 977 238호에 기술된 바와 같음), 카복실 그룹(예를 들어 국제 공개특허공보 제WO 01/92402호 또는 미국 특허 제6 815 473호, 국제 공개특허공보 제WO 2004/096865호 또는 미국 특허 제2006/0089445호에 기술된 바와 같음) 또는 폴리에테르 그룹(예를 들어 유럽 특허 제1 127 909호 또는 미국 특허 제6 503 973호에 기술된 바와 같음)을 들 수 있다. 또한 관능화된 탄성중합체의 다른 예로서 에폭사이드화 유형의 탄성중합체(예컨대 SBR, BR, NR 또는 IR)를 들 수 있다.
- [0056] 폴리부타디엔, 특히 1,2-단위 함량(몰%)이 4% 내지 80%인 것들, 또는 시스-1,4-단위 함량(몰%)이 80%를 초과하는 것들; 폴리이소프렌; 부타디엔/스티렌 공중합체 및 특히 유리 전이 온도  $T_g$ (ASTM D3418에 따라 측정됨)가 0 °C 내지 -70 °C 및 보다 특히 -10 °C 내지 -60 °C이고 스티렌 함량이 5중량% 내지 60중량% 및 보다 특히 20중량% 내지 50중량%이고, 부타디엔 분획의 1,2-결합 함량(몰%)이 4% 내지 75%이고 트랜스-1,4-결합의 함량(몰%)이 10%



내지 80%인 것들; 부타디엔/이소프렌 공중합체, 특히 이소프렌 함량이 5중량% 내지 90중량%이고, Tg가 -40℃ 내지 -80℃인 것들; 또는 이소프렌/스티렌 공중합체, 특히 스티렌 함량이 5중량% 내지 50중량%이고 Tg가 -25℃ 내지 -50℃인 것들이 적합하다. 부타디엔/스티렌/이소프렌 공중합체의 경우, 스티렌 함량이 5중량% 내지 50중량% 및 보다 특히 10중량% 내지 40중량%이고, 이소프렌 함량이 15중량% 내지 60중량% 및 보다 특히 20중량% 내지 50중량%이며, 부타디엔 함량이 5중량% 내지 50중량% 및 보다 특히 20중량% 내지 40중량%이고, 부타디엔 분획의 1,2-단위의 함량(몰%)이 4% 내지 85%이고, 부타디엔 분획의 트랜스-1,4-단위의 함량(몰%)이 6% 내지 80%이고, 이소프렌 분획의 1,2-단위와 3,4-단위를 합한 함량(몰%)이 5% 내지 70%이고, 이소프렌 분획의 트랜스-1,4-단위의 함량(몰%)이 10% 내지 50%인 것들 및 보다 일반적으로 Tg가 -20℃ 내지 -70℃인 임의의 부타디엔/스티렌/이소프렌 공중합체가 특히 적합하다.

[0057] 마지막으로, 용어 "이소프렌 탄성중합체"는, 공지된 방식으로, 이소프렌 단독중합체 또는 공중합체, 다른 말로 천연 고무(NR), 합성 폴리이소프렌(IR), 각종 이소프렌 공중합체 및 이들 탄성중합체들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 디엔 탄성중합체를 의미하는 것으로 이해된다. 특히, 이소프렌 공중합체 중에서, 이소부텐/이소프렌 공중합체(IIR), 이소프렌/스티렌 공중합체(SIR), 이소프렌/부타디엔 공중합체(BIR) 또는 이소프렌/부타디엔/스티렌 공중합체(SBIR)를 들 수 있다. 당해 이소프렌 탄성중합체는 천연 고무 또는 합성 시스-1,4-폴리이소프렌이 바람직하며, 이러한 합성 폴리이소프렌 중에서 시스-1,4-결합 수준(몰%)이 90% 초과, 보다 더 바람직하게는 98% 초과인 폴리이소프렌이 바람직하게 사용된다.

[0058] 요약:

[0059] - 본 발명의 하나의 양태에 따라, 본 발명에 따른 조성물의 주요 탄성중합체는 부틸 고무(특히, 타이어 내부 라이너로서 사용하기 위해)이며, 후자인 부틸 고무는 이소부텐과 이소프렌의 공중합체 및 이들의 할로겐화 유도체로 이루어진 본질적으로 포화된 디엔 탄성중합체의 그룹으로부터 선택되는 것이 바람직하며, 본질적으로 포화된 탄성중합체는 폴리부타디엔(약칭: "BR"), 합성 폴리이소프렌(IR), 천연 고무(NR), 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체, 부타디엔/스티렌 공중합체(SBR), 이소프렌/부타디엔 공중합체(BIR), 이소프렌/스티렌 공중합체(SIR) 및 이소프렌/부타디엔/스티렌 공중합체(SBIR) 및 이들 탄성중합체들의 혼합물로 이루어진 고도로 불포화된 디엔 탄성중합체의 그룹으로부터 선택된 탄성중합체와 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0060] - 본 발명의 또 다른 양태에 따라, 주요 탄성중합체는 본 발명에 따른 조성물의 본질적으로 불포화된 디엔 탄성중합체이며; 후자인 본질적으로 불포화된 디엔 탄성중합체는 폴리부타디엔(약칭: "BR"), 합성 폴리이소프렌(IR), 천연 고무(NR), 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이들 탄성중합체의 혼합물로 이루어진 고도로 불포화된 디엔 탄성중합체의 그룹으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 이러한 공중합체는 부타디엔/스티렌 공중합체(SBR), 이소프렌/부타디엔 공중합체(BIR), 이소프렌/스티렌 공중합체(SIR) 및 이소프렌/부타디엔/스티렌 공중합체(SBIR)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것이 보다 바람직하다.

[0061] 이러한 양태에서, 디엔 탄성중합체는 주로(즉, 50phe 초과) 이소프렌 탄성중합체 또는 SBR이되, 이는 유액 속에서 제조된 SBR("ESBR") 또는 용액 중에서 제조된 SBR("SSBR"), 또는 SBR/BR, SBR/NR(또는 SBR/IR), BR/NR(또는 BR/IR) 또는 또한 SBR/BR/NR(또는 SBR/BR/IR) 혼합물(혼합물)이든 상관없다. SBR(ESBR 또는 SSBR) 탄성중합체의 경우, 중간 정도의 스티렌 함량(예를 들어 20중량% 내지 35중량%) 또는 고도의 스티렌 함량(예를 들어 35% 내지 45%)을 가지며, 부타디엔 분획의 비닐 결합의 함량이 15% 내지 70%이며, 트랜스-1,4-결합의 함량(몰%)이 15% 내지 75%이며, Tg가 -10℃ 내지 -55℃인 SBR이 특히 사용되며, 이와 같은 SBR은 바람직하게는 시스-1,4-결합이 90%(몰%) 초과인 BR과의 혼합물로서 사용되는 것이 유리할 수 있다.

[0062] 이러한 양태는 특히 타이어의 구성 성분, 즉 특정 트레드(예를 들어 산업용 차량), 크라운 보강 플라이[예를 들어, 작업용 플라이, 보호용 플라이 또는 후핑(hooping) 플라이], 카커스(carass) 보강 플라이, 사이드월, 비드(bead), 프로텍터, 바닥층, 고무 블록의 고무 매트릭스 및 타이어의 상술된 부위들 사이의 접착면을 제공하는 다른 내부 라인너에 사용이 의도된 본 발명의 조성물에 상응한다.

[0063] II-2. 보강 충전제

[0064] 타이어 제조에 사용될 수 있는 고무 조성물을 보강하기 위한 능력이 공지되어 있는 임의의 유형의 보강 충전제, 예를 들어 카본 블랙과 같은 유기 충전제, 실리카와 같은 보강 무기 충전제, 또는 이들 두 유형의 충전제 혼합

물, 특히 카본 블랙과 실리카의 혼합물을 사용할 수 있다.

- [0065] 모든 카본 블랙, 특히 통상적으로 타이어에 사용되는 HAF, ISAF 또는 SAF 유형의 블랙("타이어-등급" 블랙)이 카본 블랙으로서 적합하다. 후자인 카본 블랙 중에서, 보다 특히 예를 들어 N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347 또는 N375 블랙과 같은 100, 200 또는 300 시리즈의 보강 카본 블랙(ASTM 등급)을 들 수 있거나, 또는 목적으로 하는 용도에 따라, 보다 높은 시리즈의 블랙(예를 들어 N660, N683 또는 N772), 심지어 N990을 들 수 있다. 카본 블랙과 이소프렌 탄성중합체를 사용하는 경우, 카본 블랙은 예를 들어 마스터배치의 형태로 이소프렌 탄성중합체에 미리 혼합될 수 있다(참조: 예를 들어, 국제 특허 제WO 97/36724호 또는 국제 특허 제WO 99/16600호).
- [0066] 카본 블랙 이외의 유기 충전제의 예로서, 국제 공개특허공보 제WO-A-2006/069792호 및 국제 공개특허공보 제WO-A-2006/069703호에 기술된 관능화된 폴리비닐방향족 유기 충전제를 들 수 있다.
- [0067] 본 특허 출원에서, 용어 "보강 무기 충전제"는 정의에 따라 그의 색상 및 그의 유래(천연 또는 합성)에 상관없이 중간 커플링제 이외의 다른 수단이 없이 오직 그 단독으로 타이어 제조를 위해 의도된 고무 조성물을 보강할 수 있는, 다른 말로 통상의 타이어 등급용 카본 블랙을 그의 보강 기능에 있어 대체시킬 수 있는 임의의 무기 또는 광물성 충전제(또한 카본 블랙과 대조적으로 "백색 충전제", "투명 충전제" 또는 심지어 "비-블랙 충전제"로도 공지됨)를 의미하는 것으로 이해되어야 하며, 이러한 충전제는 일반적으로 공지된 방식으로 그의 표면에 하이드록실(-OH) 그룹의 존재를 특징으로 한다.
- [0068] 보강 무기 충전제가 존재하는 하에서의 물리적 상태는 이것이 분말, 미세 비드, 과립, 비드 형태, 또는 임의의 다른 적절한 조밀형인지의 여부에 상관 없이 중요하지 않다. 물론, 용어 보강 무기 충전제는 또한 상이한 보강 무기 충전제의 혼합물, 특히 후술되는 바와 같은 고도 분산성 실리카 함유형(siliceous) 및/또는 알루미늄 함유형(aluminous) 충전제의 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0069] 실리카 함유형 광물성 충전제, 특히 실리카( $\text{SiO}_2$ ) 또는 알루미늄 함유형 광물성 충전제, 특히 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )가 보강 무기 충전제로서 특히 적합하다. 사용되는 실리카는 당업자에게 공지된 임의의 보강 실리카, 특히 BET 표면적과 CTAB 비표면적이 모두  $450\text{m}^2/\text{g}$  미만, 바람직하게는  $30\text{m}^2/\text{g}$  내지  $400\text{m}^2/\text{g}$ 인 침강 또는 열분해 실리카일 수 있다. 고도 분산성("HD": highly dispersible) 침강 실리카로서 예를 들어 울트라실(Ultrasil) 7000 및 울트라실 7005 실리카[제조원: 데구사(Degussa)], 제오실(Zeosil) 1165MP, 1135MP 및 1115MP 실리카[제조원: 로디아(Rhodia)], Hi-Sil EZ150G 실리카[제조원: 피피지(PPG)], 제오폴(Zeopol) 8715, 8745 및 8755 실리카[제조원: 후버(Huber)], 또는 국제 공개특허공보 제WO 03/16837호에 기술된 바와 같은 고도 비표면적의 실리카를 들 수 있다.
- [0070] 본 발명의 조성물이 구름 저항이 낮은 타이어 트레드용으로 의도되는 경우, 사용되는 보강 무기 충전제는, 특히 이것이 실리카인 경우, 바람직하게는 BET 표면적은 45 내지  $400\text{m}^2/\text{g}$ , 보다 바람직하게는 60 내지  $300\text{m}^2/\text{g}$ 이다.
- [0071] 보강 무기 충전제를 디엔 탄성중합체에 커플링시키기 위해, 무기 충전제(이것의 입자 표면)와 디엔 탄성중합체 사이에 화학적 성질 및/또는 물리적인 성질의 만족할만한 결합을 제공하고자 의도된 적어도 이관능성 커플링제(또는 결합제), 특히 이관능성 오가노실란 또는 폴리오가노실록산을 공지된 방식으로 사용한다.
- [0072] 예를 들어 국제 공개특허공보 제WO 03/002648호(또는 미국 특허 제2005/016651호) 및 국제 공개특허공보 제WO 03/002649호(또는 미국 특허 제2005/016650호)에 기재되어 있는 바와 같이, 특정 구조에 따라 "대칭성" 또는 "비대칭성"으로서 지칭되고 있는 실란 폴리실라이드가 특히 사용된다.
- [0073] 하기 화학식 III에 상응하는 "대칭성" 실란 폴리실라이드가 특히 적합하며, 하기의 정의는 제한적이지 않다:
- [0074] [화학식 III]
- [0075] 
$$\text{Z} - \text{A} - \text{S}_x - \text{A} - \text{Z}$$
- [0076] 상기 화학식 III에서,
- [0077] - x는 2 내지 8(바람직하게는 2 내지 5)의 정수이고,
- [0078] - A는 2가 탄화수소 라디칼(바람직하게는  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  알킬렌 그룹 또는  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$  아릴렌 그룹, 보다 특히  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  알킬렌, 특히  $\text{C}_1\text{-C}_4$  알킬렌, 구체적으로 프로필렌)이고,

- [0079] 
$$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{---Si---R}^1 \\ | \\ \text{R}^2 \end{array}, \quad \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{---Si---R}^2 \\ | \\ \text{R}^2 \end{array} \quad \text{및} \quad \begin{array}{c} \text{R}^2 \\ | \\ \text{---Si---R}^2 \\ | \\ \text{R}^2 \end{array}$$
 [여기서,  $\text{R}^1$  라디칼은 치환되거나 치환되지 않고, 서로 동일하거나 상이하며,  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  알킬,  $\text{C}_5\text{-C}_{18}$  사이클로알킬 또는  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$  아릴 그룹(바람직하게는  $\text{C}_1\text{-C}_6$  알킬, 사이클로헥실 또는 페닐 그룹, 특히  $\text{C}_1\text{-C}_4$  알킬 그룹, 보다 특히 메틸 및/또는 에틸)이고,  $\text{R}^2$  라디칼은 치환되거나 치환되지 않고, 서로 동일하거나 상이하며,  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  알콕실 또는  $\text{C}_5\text{-C}_{18}$  사이클로알콕실 그룹(바람직하게는  $\text{C}_1\text{-C}_8$  알콕실 및  $\text{C}_5\text{-C}_8$  사이클로알콕실로부터 선택된 그룹, 보다 바람직하게는  $\text{C}_1\text{-C}_4$  알콕실, 특히 메톡실 및 에톡실로부터 선택된 그룹)이다] 중의 어느 하나에 상응한다.
- [0080] 상기 화학식 III에 상응하는 알콕시실란 폴리설파이드의 혼합물, 특히 상업적으로 구입가능한 통상의 혼합물의 경우, 지수 "x"의 평균값은 바람직하게는 2 내지 5, 보다 바람직하게는 4에 가까운 분수이다. 그러나, 본 발명은 또한 예를 들어 알콕시실란 디설파이드( $x=2$ )를 사용하여 유리하게 실시될 수 있다.
- [0081] 보다 특히, 실란 폴리설파이드의 예로서, 예를 들어 비스(3-트리메톡시실릴프로필) 또는 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 폴리설파이드와 같은 비스( $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 알콕실( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )알킬실릴( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )알킬) 폴리설파이드(특히 디설파이드, 트리설파이드 또는 테트라설파이드)를 들 수 있다. 이들 화합물 중에서도 특히 TESPT로 약칭되는 화학식  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}]_2$ 의 비스(3-트리에톡시실릴프로필) 테트라설파이드 또는 TESPDO로 약칭되는 화학식  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}]_2$ 의 비스(트리에톡시실릴프로필) 디설파이드가 사용된다. 또한, 바람직한 예로서, 비스(모노( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )알콕실디( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )알킬실릴프로필) 폴리설파이드(특히 디설파이드, 트리설파이드 또는 테트라설파이드), 보다 특히 국제 공개특허공보 제WO 02/083782호(또는 미국 특허 제2004/132880호)에 기재된 비스(모노에톡시디메틸실릴프로필) 테트라설파이드를 들 수 있다.
- [0082] 알콕시실란 폴리설파이드 이외의 커플링제로서, 국제 공개특허공보 제WO 02/30939호(또는 미국 특허 제6 774 255호) 및 국제 공개특허공보 제WO 02/31041호(또는 미국 특허 제2004/051210호)에 기재된 바와 같은 이관능성 POS(폴리오가노실록산) 또는 하이드록시실란 폴리설파이드(상기 화학식 III에서,  $\text{R}^2 = \text{OH}$ ) 또는 국제 공개특허공보 제WO 2006/125532호, 제WO 2006/125533호 및 제WO 2006/125534호에 기재된 바와 같은 아조디카보닐 관능기를 갖는 실란 또는 POS를 들 수 있다.
- [0083] 최종적으로, 당업자는 보강 충전제가 무기 층, 예를 들어 실리카에 의해 덮여지거나, 보강 충전제와 탄성중합체 사이의 결합을 형성시키기 위해 커플링제의 사용이 요구되는 작용 부위, 특히 하이드록실을 보강 충전제 표면에 포함하는 한, 본 섹션에 기재된 보강 무기 충전제와 동등한 충전제로서, 또 다른 성질, 특히 유기 성질의 보강 충전제를 사용할 수 있음을 이해할 것이다.
- [0084] 바람직하게는, 총 보강 충전제(카본 블랙 및/또는 보강 무기 충전제, 예를 들어 실리카)의 수준은 20 내지 200phe, 보다 바람직하게는 30 내지 150phe이며, 최적량은 공지된 방식으로 목적으로 하는 특정 적용에 따라 좌우되며, 예를 들어 자전거용 타이어에 대해 기대되는 보강 수준은, 물론 고속에서 지속된 방식으로 주행할 수 있는 타이어, 예를 들어 오토바이 타이어, 승용차용 타이어 또는 다용도 차량, 예를 들어 대형 차량용 타이어에 대해 요구되는 수준 미만이다.
- [0085] 타이어 내부 라이너로서 당해 조성물을 사용하기 위해, 보강 충전제로서 카본 블랙을 30phe 초과와 비율로 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 카본 블랙의 수준은 30 내지 120phe이며, 이것은 상기 수준을 초과하는 경우 당해 조성물의 경직성이 타이어 내부 라이너로서 적용하기에는 너무 크다는 단점이 있기 때문이다. 카본 블랙 N990과 같은 매우 높은 ASTM 등급의 카본 블랙이 등급 700 및 보다 강력한 등급 600의 카본 블랙보다 보강성이 보다 낮으며, 동일한 보강을 위해서는 등급 900의 카본 블랙인 경우 등급 600 또는 700의 카본 블랙인 경우에서 보다 더 높은 수준의 카본 블랙을 사용할 필요가 있음이 명백하다.
- [0086] 보다 바람직하게는, 카본 블랙의 비율은 30 내지 70phe인데, 이것은 특히 ASTM 등급 600 또는 700의 카본 블랙이 사용되는 경우이며, 상기 비율은 보다 더 바람직하게는 35 내지 60phe이다.
- [0087] 유리하게는, 카본 블랙은 단독으로 보강 충전제를 구성하거나 또는 주요 보강 충전제를 구성할 수 있다. 물론, 하나의 카본 블랙 만으로 또는 상이한 ASTM 등급의 여러 카본 블랙의 혼합물을 사용할 수 있다.

- [0088] 카본 블랙은 다른 보강 충전제 및 특히 상술된 바와 같은 보강 무기 충전제, 특히 실리카와의 혼합물로서 사용할 수도 있다.
- [0089] II-3. 흑연 유형의 충전제
- [0090] 용어 흑연은 일반적으로 탄소원자의 비-밀집형 육방형 시트: 그래핀(graphene)의 어셈블리를 의미하는 것으로 이해된다. 육방정계의 흑연은 ABAB 유형의 스택(stact)(여기서, B 면은 A 면에 대해 상대적으로 바뀐다)이다.
- [0091] 흑연은 섹션 II-2에서 명시된 정의의 의미 내의 보강 충전제로서 간주될 수 없지만, 이것이 혼입된 고무 조성물의 인장 모듈러스의 증가를 가능하게 할 수 있는 한 반보강(semireinforcing) 충전제로서 간주될 수 있다.
- [0092] 이러한 정의 하에서, 본 발명에 따른 조성물에 사용될 수 있는 흑연은 보다 특히 다음을 의미하는 것으로 이해된다:
- [0093] - (a) 임의의 천연 흑연(흑연 맥상(vein)을 동반하는 불순물의 분리 후 및 밀링(milling) 후에 변성에 의해 영향받은 암석에 회합됨);
- [0094] - (b) 임의의 열팽창성 천연 흑연(즉, 액체 상태의 하나 이상의 화합물, 예를 들어 산이 그래핀 면들 사이에 개재되어 있음);
- [0095] - (c) 임의의 팽창된 천연 흑연(이것은 화학 처리에 의해 천연 흑연의 그래핀 면들 사이에 액체 상태의 하나 이상의 화합물, 예를 들어 산이 개재되고, 고온 팽창하는 두 단계에 의해 생성됨);
- [0096] - (d) 석유 코크의 흑연화에 의해 수득된 임의의 합성 흑연.
- [0097] 본 발명의 조성물은 단지 하나의 흑연 또는 여러 흑연의 혼합물을 포함할 수 있으며, 따라서 천연 흑연 및/또는 팽창된 흑연 및/또는 합성 흑연의 블렌드를 가질 수 있다.
- [0098] 상기에서 정의된 흑연은 형태학적으로 라멜라(lamellar) 또는 비라멜라 형태로 제공될 수 있다. 놀랍게도, 이들 두 가지 유형의 형태 중 어느 하나를 갖는 흑연이 본 발명에 따른 조성물에 적합하다는 것이 밝혀졌지만, 라멜라 형태를 나타내는 흑연이 우선적으로 적합하며, 이들 모두가 기체 투과 스트림에 수직하는 가장 큰 면에 존재하도록 배향할 때가 보다 적합하다.
- [0099] 흑연은 본 발명에 따른 조성물에 3 내지 50phe, 바람직하게는 5 내지 30phe 수준으로 존재한다.
- [0100] 불활성(비보강) 충전제, 예를 들어 규소계 라멜라 충전제 및 특히 필로실리케이트, 예를 들어 스멕타이트, 카올린, 활석, 운모, 질석 등이 흑연과의 혼합물로서 사용될 수 있다.
- [0101] II-4. 폴리이소부틸렌 오일
- [0102] 본 발명의 고무 조성물은 무니 가소성을 저하시킴으로써 가공을 용이하게 하고, 경화된 상태에서 연신 모듈러스를 감소시킴으로써 내구성을 개선시키는 통상의 작용을 하는 증량제 오일(또는 가소제 오일)을 사용한다.
- [0103] 주위 온도(23℃)에서, 다소 점성이 있는 당해 오일은 특히 천연 고체인 수지 또는 고무와 대조적으로 액체(즉, 간략히 말하자면 장기간의 실행에서 오일 용기의 형태가 되도록 조정되는 능력을 갖는 물질)이다.
- [0104] 본 발명에 따라서, 수평균 분자량(Mn)이 200g/mol 내지 40000g/mol인 폴리이소부틸렌 오일을 사용한다. 과도하게 낮은 Mn 분자량의 경우, 조성물 외부로 오일이 이동할 위험이 있는 반면, 과도하게 높은 분자량의 경우, 당해 조성물의 과도한 경직을 초래한다. 상술된 저분자량의 폴리이소부틸렌 오일은, 시험된 다른 오일에 비해, 특히 파라핀계 유형의 통상의 오일에 비해, 특성면에서 훨씬 양호하게 절충되었음이 입증되었다.
- [0105] 바람직하게는, 본 발명에 따른 조성물의 경우, 폴리이소부틸렌 오일은 분자량이 500g/mol 내지 35000g/mol이고, 보다 더 바람직하게는 1000g/mol 내지 30000g/mol이다.
- [0106] 예로서, 폴리이소부틸렌 오일은 특히 유니바르(Univar)에 의해 "디나팩 폴리(Dynapak Poly)"(예, "디나팩 폴리 190")라는 명칭으로, 바스프(BASF)에 의해 "글리소팔(Glissopal)"(예, "글리소팔 1000") 또는 "옵파놀(Oppanol)"(예, "옵파놀 B12")이라는 명칭으로, 텍사스 페트로 케미칼(Texas Petro Chemical)에 의해



"TPC"(예, "TPC 1350")라는 명칭으로, 또는 인노벤(Innoven)에 의해 "인도폴(Indopol)"이라는 명칭으로 시판된다.

[0107] 폴리이소부틸렌 오일의 수평균 분자량(Mn)은 SEC에 의해 측정되는데, 시료를 미리 테트라하이드로푸란에 약 1g/ℓ의 농도로 용해시키고, 이어서 상기 용액을 0.45μm 다공도의 필터를 통해 여과한 후 주입한다. 장치는 "워터스 알리안스(Waters Alliance)" 크로마토그래피 라인이다. 용출 용매는 테트라하이드로푸란이며, 유량은 1ml/분이며, 시스템의 온도는 35℃이며, 분석 시간은 30분이다. "스티라겔(Styragel) HT6E"라는 명칭을 갖는 두개의 "워터스" 칼럼 세트를 사용한다. 주입된 중합체 시료의 용액 체적은 100μl이다. 검출기는 "워터스 2410" 시차 굴절계이며, 크로마토그래피 데이터의 사용을 위한 관련 소프트웨어는 "워터스 밀레니엄(Waters Millenium)" 시스템이다. 계산된 평균 물질량은 폴리스티렌 표준으로 산출된 검정 곡선과 비교한 것이다.

[0108] 본 발명에 적합한 저분자량의 폴리이소부틸렌 오일은 관능화되거나 관능화되지 않을 수 있다. 따라서, 비제한적인 예로서 폴리이소부틸렌 석신산 무수물 오일(PIBSA), 또는 폴리이소부틸렌 석신이미드 오일(PIBSI)과 같은 약간 관능화된 폴리이소부틸렌 오일을 들 수 있다.

[0109] 폴리이소부틸렌 오일의 수준은 바람직하게는 2 내지 50phe이다. 지시된 최소값 미만에서, 일부 적용에서는 탄성중합체 층 또는 조성물이 너무 높은 경직성을 보여 주는 위험이 있는 반면, 권장된 최대값 초과에서는 고려 중인 적용에 따라 해로울 수 있는 조성물의 불충분한 접착 및 누설 방지 손실 위험이 존재한다. 폴리이소부틸렌 오일의 수준은 보다 더 바람직하게는 5phe 내지 30phe이다.

## [0110] II-5. 각종 첨가제

[0111] 본 발명에 따른 고무 조성물은 또한 타이어 또는 타이어용 반가공 제품의 제조를 위해 의도된 탄성중합체 조성물에 일반적으로 사용되는 모든 또는 일부의 통상의 첨가제, 예를 들어 다른 가소제(본 발명의 가소제 시스템 이외에), 바람직하게는 비방향족 또는 매우 약간의 방향족 가소제, 예를 들어 나프탄계 또는 파라핀계 오일, MES 또는 TDAE 오일, 글리세롤 에스테르(특히 트리올레이트), 구체적으로 천연 에스테르, 예컨대 펄기씨유 또는 해바라기 식물성유, 안료, 보호제, 예를 들어 오존방지제, 산화방지제 또는 항피로제, 황 또는 황 공여체 및/또는 과산화물 및/또는 비스말레이미드 중 어느 하나를 기본으로 하는 가교결합 시스템, 가황 촉진제, 가황 활성화제 또는 안티리버전제(antireversion agent)를 포함할 수 있다.

[0112] 당해 조성물은 또한 커플링제 이외에, 커플링 활성화제, 무기 충전제의 커버링(covering) 제제 또는 보다 일반적으로, 공지된 방식으로, 고무 매트릭스 중에서 충전제의 분산 개선 및 조성물의 점도 감소에 기인하여 미가공 상태에서 가공성을 개선시킬 수 있는 가공 보조제, 예를 들어 알킬알콕시실란과 같은 가수분해성 실란, 폴리올, 폴리에테르, 1급, 2급 또는 3급 아민 또는 가수분해된 폴리오가노실록산 또는 가수분해성 폴리오가노실록산을 포함할 수 있다.

## [0113] II-6. 고무 조성물의 제조

[0114] 당해 조성물은 적합한 혼합기에서, 당업자에게 익히 공지된 두 개의 연속적인 제조 단계(phase), 즉 110℃ 내지 190℃, 바람직하게는 130℃ 내지 180℃의 최고 온도까지의 고온에서 열기계적으로 가공 또는 혼련하는 제1 단계에 이어, 저온, 전형적으로 110℃ 미만, 예를 들어 40℃ 내지 100℃에서 기계적으로 가공하는 제2 단계와, 가교결합 시스템이 혼입되는 마무리 단계를 사용하여 제조된다.

[0115] 타이어 내부 라이너용 고무 조성물을 제조하는 본 발명에 따른 공정은 하기 스테이지들을 포함한다:

[0116] - 제1 스테이지 동안 탄성중합체에 적어도 하나의 보강 충전제, 흑연 및 폴리이소부틸렌 오일을 혼입하고, 이들 전부를 110℃ 내지 190℃의 최고 온도에 도달할 때까지 열기계적으로 한 번 이상 혼련하고;

[0117] - 이어서, 제2 스테이지 동안 가교결합 시스템을 혼입하고;

[0118] - 110℃ 미만의 최고 온도까지 이들 전부를 혼련하는 스테이지.

[0119] 상기 두 스테이지들은 동일한 혼합기에서 연속적으로 실시할 수 있거나, 또는 100℃ 미만의 온도로 냉각시키는 스테이지에 의해 분리할 수 있고, 이어서 마지막 스테이지를 제2 혼합기에서 수행할 수 있다. 예로서, 제1 단계는 단일 열기계적인 스테이지로 수행하며, 이 동안에 제1 단계로서 모든 필수적인 기본 구성성분(탄성중합체,

보강 충전제 및 커플링제, 필요한 경우, 흑연 및 폴리이소부틸렌 오일)을 적절한 혼합기, 예를 들어 통상적인 내부 혼합기에 도입하고, 이어서 제2 단계로서, 예를 들어 혼련 후 1 내지 2분 동안, 가교결합 시스템을 제외한 기타 첨가제, 임의의 부가적 커버링 제제 또는 가공 보조제를 도입한다. 이렇게 수득된 혼합물을 냉각한 후에, 이어서 가교결합 시스템을 저온(예를 들어 40℃ 내지 100℃)으로 유지된 오픈 밀(open mill)과 같은 외부 혼합기에 혼입한다. 이어서, 합합 혼합물을 수분 동안, 예를 들어 2 내지 15분 동안 혼합한다.

[0120] 특히, 주요 탄성중합체가 부틸 고무로부터 선택되는 경우, 가황 시스템의 혼입은 열기계적 가공의 제1 단계에서와 동일한 혼합기에서 실시된다는 것에 주목하여야 한다. 바람직하게는, 가교결합 시스템은 황 및 촉진제를 기본으로 하는 가황 시스템이다. 황의 존재하에 탄성중합체의 가황 촉진제로서 작용할 수 있는 임의의 화합물, 특히 2-머캅토벤조티아질 디설파이드(약칭: "MBTS"), N-사이클로헥실-2-벤조티아졸설펜아미드(약칭: "CBS"), N,N-디사이클로헥실-2-벤조티아졸설펜아미드(약칭: "DCBS"), N-3급-부틸-2-벤조티아졸설펜아미드(약칭: "TBBS"), N-3급-부틸-2-벤조티아졸설펜아미드(약칭: "TBSI") 및 이들 화합물들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것들을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 설펜아미드 유형의 1차 촉진제가 사용된다.

[0121] 제1 단계 및/또는 제2 단계 동안 혼입된 산화아연, 스테아르산, 구아니딘 유도체(특히 디페닐구아니딘) 등과 같은 공지된 각종 2차 촉진제 또는 가황 활성화제가 상기 가황 시스템에 첨가된다.

[0122] 이렇게 수득된 최종 조성물을 계속하여 특히 실험실 특성화를 위해 시트 또는 플라크 형태로 캘린더링하거나, 그 외에도 타이어 내부 라이너로서 사용할 수 있는 고무 프로파일화된 부재 형태로 압출한다.

[0123] 가황(또는 경화)은 일반적으로 130℃ 내지 200℃의 온도에서, 특히 경화 온도, 채용된 가황 시스템 및 고려 중인 조성물의 가황 키네틱스에 따라 충분한 시간 동안, 예를 들어 5 내지 90분 동안 실시한다.

[0124] 본 발명은 "미가공" 상태(즉, 경화 전) 및 "경화" 상태 또는 가황 상태(즉, 가황 후) 둘다에서의 상술된 고무 조성물에 관한 것이다.

### [0125] III. 발명의 이행을 위한 실시예

[0126] 하기 실시예로써 본 발명의 예시가 가능하지만, 본 발명이 이러한 실시예만으로 제한되어서는 않된다.

#### [0127] 고무 조성물의 제조

[0128] 당해 시험들을 하기 방식으로 실시한다: 가황 시스템을 제외한 보강 충전제, 흑연, 폴리이소부틸렌 오일, 부틸 고무 및 각종의 기타 임의의 성분들을 75%로 충전되고 초기 용기 온도가 약 60℃인 내부 혼합기에 연속해서 도입한다. 이어서, 열기계적 가공을 한 스테이지로 실시하고, 이것을 최대 "적하" 온도가 140℃에 도달할 때까지 총 약 3 내지 4분 동안 지속한다.

[0129] 이렇게 수득된 혼합물을 회수하고 냉각한 후, 황 및 설펜아미드 유형의 촉진제를 30℃에서 외부 혼합기(호모피니셔: homofinisher)에 혼입하고 전부를 적절한 시간(예를 들어 5 내지 12분) 동안 혼합한다.

[0130] 이렇게 수득된 조성물들을 계속해서 이들의 물리적 또는 기계적 특성을 측정하기 위해 플라크(두께 2 내지 3mm) 또는 미세 고무 시트 형태 중 어느 하나로 압출하거나, 타이어 내부 라이너 형태로 압출한다.

#### [0131] 실시예 1

[0132] 본 시험의 목적은 본 발명에 따른 조성물의 고무 특성 면에 대한 성능 개선을 종래 기술의 2개의 대조용 조성물과 비교하여 보여 주기 위한 것이다.

[0133] 앞의 섹션에서 상세하게 기술된 공정에 따라 3개의 조성물 A1, B1 및 C1을 제조하였으며, 이들은 다음과 같은 동일한 기본 조성 1을 가지며, 함량은 탄성중합체 백부당 중량부(phe: parts by weight per hundred parts)로 표시된다:



부틸 탄성중합체(1)	100
카본 블랙(N772)	50
산화 아연	1.5
스테아르산	1.5
촉진제(2)	1.2
황	1.5
(1): 엑손 케미칼 컴파니(Exxon Chemical Co.)에 의해 시판되는 브롬화 폴리이소부틸렌 "브로모부틸 3220"	
(2) 2-머캅토벤조티아질 디설파이드(MBTS)	

조성물 A1, B1 및 C1은 다음과 같이 정의된다:

- 대조용 조성물 A1은 흑연을 포함하지 않는 "통상"의 타이어 내부 라이너 조성물이며,
  - 대조용 조성물 B1은 종래 기술의 일부 문헌에서와 같이 흑연을 포함하는 타이어 내부 라이너 조성물에 상응하며,
  - 본 발명에 따른 조성물 C1은 흑연 및 본 발명에 따른 수준의 저분자량의 폴리이소부틸렌 오일을 포함한다.
- 조성의 차이가 하기 표 1에 제시되어 있다:

표 1

조성물 번호	A1	B1	C1
흑연(3)	-	10	10
폴리이소부틸렌 오일(4)	-	-	10
(3): 팀칼(Timcal)에 의해 시판되는 천연 흑연 "팀렉스(Timrex) 80 150"			
(4): 바스프에 의해 시판되는 폴리이소부틸렌 오일 "옵파놀 B12 SFN"(분자량 Mn=25000g/mol)			

상기 3개의 조성물의 고무 특성들을 경화 전과 150℃에서의 경화 60분 후에 측정한다. 수득한 결과가 하기 표 2에 제시되어 있다.

표 2

조성물 번호	A1	B1	C1
<b>경화 전의 특성</b>			
무니	74	73	64
<b>경화 후의 특성</b>			
EM10(MPa)	2.57	3.46	2.76
EM100(MPa)	0.90	1.14	0.92
파단 응력(MPa)	11.4	9.1	9.5
파단 연신율(%)	756	652	766
산소 투과도	100	64	65
Tan(δ) <sub>max</sub> -리턴 사이클(60℃-10Hz)	0.46	0.46	0.46

흑연 및 저분자량의 폴리이소부틸렌 오일을 포함하는 본 발명에 따른 조성물 C1은 미가공 상태에서 대조용 조성물 A1 및 B1보다 더욱 양호한 가공성(보다 낮은 무니)을 나타냄을 확인하였다. 경화 후에, 본 발명에 따른 조성물 C1은 대조용 조성물 A1 보다 현저히 낮은 투과도를 보이고, 조성물 B1과는 동일한 수준의 투과도를 나타냄을 확인하였다. 더욱이, 본 발명에 따른 조성물 C1에 대해 수득된 모듈러스는 통상의 대조용 조성물 A1와 전반적으로 동일하며, 파단 연신율 및 파단 응력의 특성은 대조용 조성물 A1과 유사한 반면, 조성물 B1은 대조용 조성물 A1과 비교하여 약화된(조성물 C1에 비해 더욱 약화된) 모듈러스 및 파단 연신율 및 파단 응력의 특성을 보여 준다. 조성물 B1에 비해 본 발명에 따른 조성물 C1의 모듈러스의 개선은 본 발명에 따른 조성물 C1을 갖는 내부 라이너를 갖는 타이어의 내구성 면에서의 성능 개선을 반영한다.

3개의 조성물 A1, B1 및 C1은 유사한 tan(δ)<sub>max</sub> 값을 나타내며, 이것은 특히 본 발명에 따른 조성물의 이력이

악화되지 않음을 의미한다는 것에 또한 주목하여야 한다.

[0145] 따라서, 흑연 및 저분자량의 폴리이소부틸렌 오일을 포함하는 본 발명에 따른 조성물 C1은, 통상의 대조용 조성물 A1에 비해 누설 방지 특성의 강력한 개선 및 흑연을 함유한 대조용 조성물 B1과 동일한 수준의 누설 방지 특성을 가능하게 한다. 또한, 본 발명에 따른 조성물 C1은 대조용 조성물 A1 및 B1과 동시에 비교하더라도 가공성에 중요한 경직성을 개선시키고, 조성물 B1에 비해 내구성, 파단 에너지(파단 에너지는 파단 연신율 및 파단 응력의 곱에 비례한다)를 개선시키는 것이 가능하다. 본 발명에 따른 조성물 C1의 이러한 특성은, 조성물 A1 또는 조성물 B1 중 어느 하나에 비해 타이어에 대한 이력 및 이에 따른 구름 저항의 악화없이 얻어진다. 특히, 조성물에 흑연을 도입함으로써 누설 방지를 개선시키는 것을 목적으로 하는 조성물 B1의 최적화는 다른 고무 특성을 희생시켜 달성된다는 것에 주목하여야 한다.

## [0146] 실시예 2

[0147] 당해 시험의 목적은 "통상"의 타이어 내부 라이너 조성물에 비해 모든 고무 특성에 대해 최적화를 이미 이룬 종래 기술의 조성물(본 출원인의 프랑스 특허 출원 제07/03751호)에 비해, 본 발명에 따른 조성물에 대한 기체 불투과성, 구름 저항 및 내구성 개선을 보여 주기 위한 것이다.

[0148] 통상의 대조군(실시예 1에 명시된 의미 내)이 비교를 추가적으로 명확히 하기 위해 당해 시험에도 제시된다.

[0149] 따라서, 상기에 기술된 공정에 따라 3개의 조성물 A2, C2 및 D2를 제조하였으며, 이것은 실시예 1에 상세하게 기술된 것에 대응하는 기본 제형을 갖는다. 그러나, 이것들은 제2 시험 중에 제조되었으며, 측정된 합해진 특성에 대해 수득한 결과와 심지어 통상의 대조용 조성물 A2 및 본 발명에 따른 조성물 C2에서의 결과가 표 2의 결과와 정확하게 동일하지 않은 이유를 설명한다.

[0150] 조성물 A, C 및 D는 다음과 같이 서로 상이하다:

- [0151] - 대조용 조성물 A2는 흑연을 포함하지 않는 "통상"의 타이어 내부 라이너 조성물이며,
- [0152] - 본 발명에 따른 조성물 C2는 흑연 및 본 발명에 따르는 수준의 저분자량의 폴리이소부틸렌 오일을 포함하며,
- [0153] - 대조용 조성물 D2는 조성물 C2와 동일한 비율의 흑연 및 또한 가소화 수지를 포함한다.

[0154] 상기 3개의 조성물들의 제형의 차이가 하기 표 3에 제시되어 있다:

표 3

조성물 번호	A2	D2	C2
흑연(3)	-	10	10
폴리이소부틸렌 오일(4)	-	-	10
가소화 수지(5)	-	10	-
(5) 코오롱(Kolon)에 의해 시판되는 지방족 수지[퓨어(pure) C5] "하이코레즈(Hikorez) A-1100"(Tg=50℃, 연화점 99℃)			

[0155]

[0156] 상기 3개의 조성물의 고무 특성들을 경화 전과 150℃에서의 경화 60분 후에 측정한다. 결과가 하기 표 4에 제시되어 있다.

표 4

조성물 번호	A2	D2	C2
경화 전의 특성			
무니	68	54	55
경화 후의 특성			
EM10(MPa)	2.21	2.92	3.05
EM100(MPa)	0.67	0.85	0.89
파단 응력(MPa)	9.9	9.8	9.3
파단 연신율(%)	861	785	706
산소 투과도	100	69	65
Tan(δ) <sub>max</sub> -리턴 사이클(60℃-10Hz)	0.44	0.62	0.46

[0157]

[0158]

가소화 수지와 함께 흑연을 포함하는 본 출원인의 종래 기술의 조성물 D2는, 조성물 A2에 의해 제시되는 통상의 대조군에 비해, 연신 모듈러스에서의 약간의 악화와 함께 미가공 상태에서의 특성(무니)의 개선 및 대략 동일한 파단 에너지 특성의 개선이 조성물 D2를 갖는 내부 라이너를 갖는 타이어에 대한 이력 및 이에 따른 구름 저항의 희생으로 달성됨이 확인된다.

[0159]

놀랍게도, 흑연 및 저분자량의 폴리이소부틸렌 오일을 포함하는 본 발명에 따른 조성물 C2의 경우, 통상의 대조용 조성물 A2에 비해 이력 및 이에 따른 구름 저항의 악화없이 조성물 D2에서와 동일한 특성의 개선이 얻어짐이 주목된다.

[0160]

### 실시예 3

[0161]

본 실시예의 목적은 본 발명이 저분자량의 폴리이소부틸렌 오일만으로 제한되지 않음을 보여 주려는 것이다.

[0162]

본 실시예에서, 고려되는 4개의 조성물은 실시예 1에서 제시된 기본 제형을 가지며, 실시예 1에서와 동일한 시험 중에 제조되었다. 따라서, 이들 조성물들은 실시예 1의 통상의 대조용 조성물을 A1로 칭하고, 실시예 1에서와 동일한 본 발명에 따른 조성물을 C1로 칭하고, 본 발명에 따른 2개의 다른 조성물을 F1 및 G1로 칭한다.

[0163]

본 발명에 따른 조성물 C1, F1 및 G1의 모든 3개의 조성물은 흑연(3) 10phe 및 저분자량의 하기 폴리이소부틸렌 오일 10phe를 포함한다:

[0164]

- 조성물 C1의 경우, 분자량이 25000g/mol인, 바스프에서 시판되는 비관능화된 폴리이소부틸렌 오일 "옴파놀 B12 SNF",

[0165]

- 조성물 F1의 경우, 분자량이 2500g/mol인, 텍사스 페트로 케미칼에서 "TPC 1350"이라는 명칭으로 시판되는 "향상된 반응성"의 비관능화된 폴리이소부틸렌 오일,

[0166]

- 조성물 G1의 경우, 분자량이 2300g/mol인, 텍사스 페트로 케미칼에서 "TPC 5230"이라는 명칭으로 시판되는 "높은 반응성"의 관능화된 폴리이소부틸렌 오일.

[0167]

상기 3개의 조성물의 고무 특성들을 경화 전과 150℃에서의 경화 60분 후에 측정한다. 결과가 하기 표 5에 제시되어 있다:

표 5

조성물 번호	A1	C1	F1	G1
경화 전의 특성				
무니	74	64	60	61
경화 후의 특성				
EM10(MPa)	2.57	2.76	2.85	2.88
EM100(MPa)	0.90	0.92	0.99	1.01
파단 응력(MPa)	11.4	9.5	9.1	8.9
파단 연신율(%)	756	766	696	692
산소 투과도	100	65	74	72
Tan(δ) <sub>max</sub> -리턴 사이클(60℃-10Hz)	0.46	0.46	0.46	0.46

[0168]

[0169]

본 발명에 따른 조성물 C2에서 이미 얻은 관측 사항과 유사하게, 본 발명에 따른 2개의 조성물 F1 및 G1은 또한 통상의 대조용 조성물 A1에 비해 미가공 상태에서의 특성이 개선되고 또한 경화 상태에서의 누설 방지 특성이 다른 합해진 특성(변형 하의 연신율, 파단 에너지, 이력)의 악화없이 개선됨이 확인된다.

[0170]

따라서, 저분자량의 상이한 폴리이소부틸렌 오일이 본 발명에 적합하다고 밝혀졌으며, 상술된 실시예들로 제한 되지 않는다.