



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2016-0052421  
 (43) 공개일자 2016년05월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 B29C 47/00 (2006.01) B29C 47/36 (2006.01)  
 B29C 47/38 (2006.01) B29C 47/40 (2006.01)  
 B29D 7/01 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)  
 C08L 23/16 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
 B29C 47/0021 (2013.01)  
 B29C 47/365 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-0153235  
 (22) 출원일자 2015년11월02일  
 심사청구일자 2015년11월02일
- (30) 우선권주장  
 14/532,585 2014년11월04일 미국(US)

- (71) 출원인  
**엑손모빌 케미칼 패턴츠 인코포레이티드**  
 미국 텍사스 77520 베이타운 베이웨이 드라이브  
 5200
- (72) 발명자  
**나텔라 하리 피.**  
 미국 30504 조지아주 개인스빌 블랙 체리 포인트  
 3561  
**췁 지안야**  
 미국 77345 텍사스주 킹우드 시닉 우드 트레일  
 5015  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
**김진희, 김태홍**

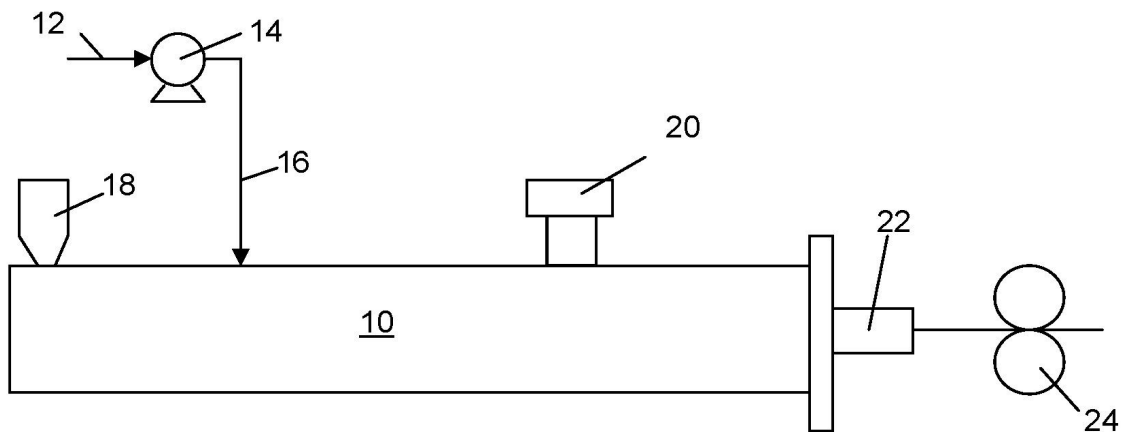
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **동적 가황 열가소성 엘라스토머 필름의 형성 방법 및 이로부터 형성된 필름**

**(57) 요약**

본원에서는, DVA 필름으로도 지칭되는 동적 가황 열가소성 엘라스토머 필름을 DVA 원료로부터 직접 형성하는 방법이 개시된다. 본 방법은 1) 제1 혼합기에서 열가소성 엘라스토머 재료가 동적 가황되도록 하는 조건 하에 엘라스토머와 열가소성 수지를 포함하는 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 형성하는 단계; 2) 제1 혼합기에서 형성되는 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 제2 혼합기로 통과시켜 균일화 용융물을 형성하는 단계; 및 3) 제2 혼합기를 나오는 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 필름 다이로 통과시켜 열가소성 엘라스토머 재료 필름을 형성하는 단계를 포함한다.

**대표도 - 도1**



(52) CPC특허분류

*B29C 47/38* (2013.01)

*B29C 47/40* (2013.01)

*B29D 7/01* (2013.01)

*C08K 5/0016* (2013.01)

*C08L 23/16* (2013.01)

*C08L 2207/04* (2013.01)

(72) 발명자

**만더스 피터 더블유.**

미국 44326 오하이오주 허드슨 요크 드라이브 41

**샤넌 포터 씨.**

미국 77586 텍사스주 씨브룩 케리지 코트 1129

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

동적 가황(dynamically vulcanized) 열가소성 엘라스토머 필름의 형성 방법으로서,

1) 제1 혼합기에서 열가소성 엘라스토머 재료가 동적 가황되도록 하는 조건 하에 엘라스토머와 열가소성 수지를 포함하는 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 형성하는 단계로서, 엘라스토머는 열가소성 수지의 연속 상 내에 소형 입자의 불연속 상을 형성하고, 엘라스토머와 열가소성 수지는 55:45 내지 80:20 범위의 중량비로 존재하는 것인 단계;

2) 제1 혼합기에서 형성되는 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 제2 혼합기로 통과시켜 균일화 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 형성하는 단계; 및

3) 균일화 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 필름 다이(film die)로 통과시켜 열가소성 엘라스토머 재료 필름을 형성하는 단계

를 포함하는 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 제1 혼합기는 2개 이상의 스크루를 가진 압출기인 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 제1 혼합기에서 형성되는 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 약 210℃ 내지 약 300℃의 온도에서 제2 혼합기에 공급하는 것인 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 혼합기에서 형성되는 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 용융물 기어 펌프를 통해 제2 혼합기에 공급하는 것인 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 균일화 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 추가 처리하지 않고 필름 다이에 공급하는 것인 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 혼합기는 1개 이상의 스크루를 가진 압출기인 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 혼합기에서 형성되는 열가소성 엘라스토머 재료 용융물은 가소제를 함유하며, 상기 방법은 필름 형성 전에 가소제의 양을 감소시키는 것을 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 제1 혼합기의 하류에 배치되는 배출구를 통해 열가소성 엘라스토머 재료 용융물로부터 가소제를 감소시키는 것인 방법.

#### 청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 용융물 흐름 방향을 따라 제2 혼합기의 약 5% 내지 약 35% 길이의 위치에 배치되는 배출구를 통해 열가소성 엘라스토머 재료 용융물로부터 휘발성 물질을 줄이는 단계를 더 포함하는 것인 방법.

**청구항 10**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 균일화 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 약 210℃ 내지 약 260℃의 온도에서 필름 다이에 공급하는 것인 방법.

**청구항 11**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 혼합기를 통과한 열가소성 엘라스토머 재료 용융물은 온도 변화가 약 3℃ 미만인 방법.

**청구항 12**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 엘라스토머는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>12</sub> 이소올레핀 단량체로부터 유도되며, 열가소성 수지는 폴리아미드 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리니트릴 수지, 폴리메타크릴레이트 수지, 폴리비닐 수지, 셀룰로오스 수지, 불소 수지, 폴리아미드 수지, 폴리술폰, 폴리아세탈, 폴리락톤, 스티렌-말레산 무수물, 방향족 폴리케톤, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

**청구항 13**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 열가소성 엘라스토머 필름은 두께가 약 30 내지 약 150 μm인 방법.

**청구항 14**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 열가소성 엘라스토머 필름은 크기가 약 0.5 mm보다 큰 입자 또는 겔이 실질적으로 없는 것인 방법.

**청구항 15**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되는 필름.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] **관련 출원의 상호 참조**

[0002] 본원은 2011. 3. 11자 출원된 계류 중인 미국 특허 출원 제13/046,177호의 일부 계속 출원이며, 이의 개시 내용을 본원에서 참조로서 완전히 인용한다.

[0003] **발명의 분야**

[0004] 본 발명은 동적 가황 열가소성 엘라스토머 필름의 형성 방법 및 이로부터 형성된 필름에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0005] 본 발명은 타이어 및 다른 공업용 고무 응용 분야에 특히 유용한 열가소성 엘라스토머 조성물 및 이러한 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

[0006] 유럽 특허 제722850B1호에서는 공기 타이어에서 기체 차단 층으로서 우수한 저 투과성 열가소성 엘라스토머 조성물을 개시하고 있다. 이러한 열가소성 엘라스토머 조성물은 저 투과성 열가소성 매트릭스, 예컨대 폴리아미드 또는 폴리아미드의 블렌드를 포함하며, 여기에 저 투과성 고무, 예컨대 이후 BIMSM으로서 언급되는, 브롬화 폴리(이소부틸렌-co-파라메틸스티렌)이 분산된다. 유럽 특허 출원 제857761A1호 및 유럽 특허 출원 제969039A1호에서, 열가소성 매트릭스와 분산된 고무 상의 점도 비는 둘 다 체적 분율 비의 함수로서 규정되었고, 독립하여 열가소성 상에 분산되는 고 농도의 소형 입도 가황 고무 입자를 생성하기 위해 1의 값에 가깝게 규정되었다. 유럽 특허 출원 제969039A1호에서는 추가로 열가소성 수지 매트릭스에 분산되는 소형 입도 고무가 얻어진 조성물의 만족스러운 내구성을 달성하기 위해, 특히 이러한 조성물이 공기 타이어에서 이너라이너(inner liner)로서 사용되고자 하는 곳에서 중요하다고 개시하였다.

[0007] 열가소성 수지/열가소성 수지계 블렌드 예컨대 고 밀도 폴리에틸렌 수지와 나일론 6 또는 나일론 66(HDPE/PA6.66), 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 방향족 나일론(PET/MXD6), 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 비닐

알코올-에틸렌 공중합체(PET/EVOH)로 이루어지며, 여기서 한 열가소성 수지는 다른 층 위에 층을 이루어 성형에 의해 복수 층을 형성하는, 저 가스 투과성 성능을 나타내는(즉, 가스 차단으로서 작용하는) 조성물 및 이를 제조하는 방법이 제안되었다. 타이어의 이너라이너 층으로서 이러한 조성물의 사용에 관한 출원은 일본 특허 출원 제7-55929호로 개시되어 있다. 그러나 이들 재료가 열가소성 수지/열가소성 수지 블렌드이므로, 이들이 가스 차단 성능에서 우수하지만, 이들은 가요성이 부족하며, 따라서 이러한 필름은 이들이 상당한 굴곡을 조건으로 하는 차량 타이어에 사용되는 경우 실패하기 쉽다.

[0008] 공지된, 동적 가황을 통해 얻어지는 열가소성 엘라스토머 재료(즉, DVA) 중 다수에서, 블렌드의 미량 성분이 DVA에서 연속 도메인(domain)을 형성하는 DVA 공정에서 미량 성분을 분산시키기 위해 그리고 압출 제조 공정을 용이하게 하기 위해, 비교적 높은 수준의 가소제(나일론 성분의 분율로서, 및 가소화 나일론에서 전형적으로 사용되는 가소제의 양에 관해서)가 DVA 조성물에 사용되었다. 그러나 과량의 가소제는 재료의 표면으로 침출할 수 있으며, 미처리 재료의 저장에서, 압출에서, 및 필름의 후속 처리에서 문제를 일으킬 수 있기 때문에 고 수준의 가소제는 최종 제품에 바람직하지 않을 수도 있다. 잔류 가소제는 또한 재료의 불투과 특성을 줄일 수 있고, 차단 재료로서 사용하기 위한 이의 유효성을 줄일 수 있다.

[0009] 이러한 과제를 다루는 과거의 시도는 가소제의 감소를 포함하였으나; 재료는 여전히 종래의 압출 공정을 사용하여 필름으로 쉽게 전환되어야 한다. 남아 있는 낮은 수준의 가소제도 여전히 침출 문제와 공정 중 가소제의 일부 휘발 문제가 있을 수 있다. 휘발된 가소제의 포획이 가능하지만, 쉬운 공정이 아니며, 제조를 위해 장비 개선이 필요하다. 추가로, 휘발된 가소제의 포획에 관련하는 임의의 공정은 DVA가 접착제 재료와 함께 공압출되는 지를 고려해야 한다. 이러한 공정에서, 접착제는 건조 조건을 견디어야 하거나 필름이 건조된 후 별도 조작으로서 접착제를 도포하는 것을 필요로 할 것이다.

[0010] 또한 두께가 균일하고, 대형 입자 또는 겔이 실질적으로 없는 필름을 제공하는 것이 중요하다. 이를 고려하면, 필름 다이(film die)에 공급되는 DVA 용융물이 균일한 용융 온도와 일관된 품질을 갖는 것이 바람직하다.

[0011] 종래에, DVA 필름의 제조 공정에서, 도 6에 도시된 바와 같이, 펠릿화 DVA 재료(51)를 혼합기(50)에 공급하여 용융시키고, 필름 다이(52)로 통과시킨다. 본 발명자는 게이지 변화와 겔 형성으로 인해 필름 품질이 나빠질 수 있다는 사실을 관찰하였다. 열악한 필름 품질은 필름 다이로 공급되는 열악한 용융물 품질이 원인일 수 있다고 생각된다. DVA 조성물의 기본 형태는 일반적으로 고무와 열가소성 수지 사이의 계면 반응 결과이다. 펠릿화 DVA 재료에서, 이것은 이의 가교 도메인에서 연속 상을 제한하였고, 따라서 이것은 고 점도의 DVA 재료를 가질 수 있으며, 이는 균일화가 혼합 품질을 개선하는, 하류에 1개 이상의 혼합 섹션이 있는 바너(barner)형과 같은 적극적인 스크루 디자인 및 가소제의 첨가를 필요로 할 수 있다. 이러한 적극적인 압출은 스크루 속도에 따라 용융 온도의 신속한 증가를 야기할 수 있다. 그러나 가소제를 재료의 불투과 특성에 관해 많은 양으로 첨가하지 않는 것이 바람직하다. 따라서 펠릿화 DVA 재료를 혼합하고, 용융할 때, 온도를 신속히 증가시킬 수 있지만, 반면에 이의 열악한 유동성(고 점도)으로 인해 균일한 혼합을 달성할 수 없다. 따라서 충분한 혼합이 없는 영역에서 덩어리로 되는 경향이 있으며, 체류 시간 또는 용융 온도가 특정 값보다 클 경우 겔을 형성할 수 있다. 이는 필름에서 입자 및/또는 겔로서 보일 수 있으며, 이들이 타이어 이너라이너에서 균열을 일으킬 수 있으므로 품질 우려가 될 수 있다. 따라서 이는 열악한 품질과 용융 온도의 불균일을 초래할 수 있다. 결국 온도 변화는 필름 게이지의 변화를 야기할 수 있다.

[0012] 예를 들어, L/D가 32인 더 긴 압출기가 필름 제조에서 사용하도록 시도되었지만, 필름 다이 출구에서 용융 온도가 균일한 용융물을 얻는데 충분하지 않을 수도 있다. DVA 조성물에 의한 용융 온도에서 이러한 변화는 충분히 클 수 있으며, 여기서 다이에서 누출 흐름은 흔히 용융 온도를 균일화하는데 충분하지 않다. 이는 필름 게이지에서 변화에 기인하는 다이 포트 라인과 겔을 야기할 수 있다. 균일한 필름 게이지는 낮은 롤링 저항(필름 계수) 및 타이어 공기압 보유에 대해 타이어 성능에서 중요하게 될 수 있다. 필름 공정에서 용융물 여과에 대한 필요성과 적극적인 용융 및 혼합 디자인은 또한 여러 데드 존(dead zone)을 만들며, 이들 존에서 재료는 괴상화 또는 겔화되기 쉽고, 이는 타이어 이너라이너에서 균열을 일으킬 수 있으며, 타이어 압력 손실을 야기할 수 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0013] 필름 제조 공정에서 DVA 펠릿을 균일하게 재용융하는데 있어서 그리고 필름 다이에 양질의 용융물을 공급하는데 있어서 상기 과제를 다루기 위해, 동적 가황 열가소성 엘라스토머 재료 필름을 형성하는 새로운 방법이 필요하다

다.

**과제의 해결 수단**

[0014] 본 발명자들은 놀랍게도, DVA 펠릿을 형성하고, DVA 펠릿을 재용융하는 것 대신에, 제1 혼합기에서 DVA 원료로부터 형성되는 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 제2 혼합기로 통과시킴으로써, 용융물 품질이 필름 다이에 공급하기 전에 용융 온도의 균일성에서 개선될 수 있다는 사실을 밝혀냈다. 이러한 방법은 적극적인 용융일 수 있으며, 혼합기에서 불균일한 용융 온도를 조래하는 데드 존, 및/또는 용융물에서 입자 및/또는 겔을 조래하는 응집체를 야기할 수 있는, DVA 펠릿을 별도로 재용융시키는 필요성을 방지한다. 따라서 이것은 DVA 펠릿을 재용융시키기 위한 적극적인 압출을 피할 수 있으며, 추가로 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 균질화 하여 제2 혼합기에서 균일한 용융 온도를 제공할 수 있다. 따라서 용융물 품질이 향상될 수 있으며, 이로부터 제조된 필름은 대형 입자 또는 겔을 줄일 수 있다.

[0015] 또한 DVA 원료로부터 DVA 필름으로 언급되는 열가소성 엘라스토머 필름을 형성하는 방법이 본원에서 개시된다. 본 방법은 1) 제1 혼합기에서 열가소성 엘라스토머 재료가 동적 가황되도록 하는 조건 하에 엘라스토머와 열가소성 수지를 포함하는 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 형성하는 단계로서, 엘라스토머는 열가소성 수지의 연속 상 내에 소형 입자의 불연속 상을 형성하고, 엘라스토머와 열가소성 수지는 55:45 내지 80:20 범위의 중량 비로 존재하는 것인 단계; 2) 제1 혼합기에서 형성되는 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 제2 혼합기로 통과시켜 균일화 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 형성하는 단계; 및 3) 균일화 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 필름 다이로 통과시켜 열가소성 엘라스토머 재료 필름을 형성하는 단계를 포함한다.

[0016] 본 발명의 개시된 일 양태에서, 제1 혼합기에서 형성되는 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 필터 스크린(filter screen)으로 통과시켜 대형 입자 및/또는 겔을 제거한다. 또 다른 양태에서 제1 혼합기에서 형성되는 열가소성 엘라스토머 재료 용융물은 가소제를 포함할 수 있으며, 상기 방법은 필터 스크린을 통과하기 전에 바람직하게는 제1 혼합기의 하류에 있는 배출구를 통해 휘발된 가소제의 제거에 의해, 가소제의 양을 줄일 수 있다. 또 다른 양태에서, 열가소성 엘라스토머 재료 용융물은 바람직하게는 용융물 기어 펌프를 통해 약 300℃ 미만의 온도에서 제2 혼합기로 공급될 수 있다. 제1 혼합기는 스크루가 2개 이상인 압출기일 수 있다.

[0017] 본 발명의 개시된 일 양태에서, 제2 혼합기로 공급되는 열가소성 엘라스토머 재료 용융물, 및 휘발된 가소제를 포함하는 휘발성 물질을, 바람직하게는 제2 혼합기에서 용융 흐름 방향을 따라 제2 혼합기의 약 5% 내지 약 35% 길이의 위치에서 배치되어 있는 배출구에 의해 추가로 감소시킬 수 있다. 바람직하게는, 균일화 열가소성 엘라스토머 재료 용융물이 추가 처리, 예컨대 또 다른 필터 스크린 통과 없이, 필름 다이에 공급된다. 균일화 열가소성 엘라스토머 재료 용융물의 온도는 바람직하게는 약 260℃ 미만이다. 균일화 용융물을 직접 필름 다이로 또는 용융물 기어 펌프를 통해 통과시킬 수 있다. 필름 다이로 공급되는 균일화 열가소성 엘라스토머 용융물은 온도 변화가 약 3℃ 미만일 수 있다. 제2 혼합기는 스크루가 1개 이상인 압출기일 수 있다.

[0018] 개시된 DVA에서, DVA의 엘라스토머 성분은 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>12</sub> 이소올레핀 단량체로부터 유도되며, 열가소성 수지는 폴리아미드 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리니트릴 수지, 폴리메타크릴레이트 수지, 폴리비닐 수지, 셀룰로오스 수지, 불소 수지, 폴리이미드 수지, 폴리술폰, 폴리아세탈, 폴리락톤, 스티렌-말레산 무수물, 방향족 폴리케톤, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.

[0019] 또한 열가소성 수지와 엘라스토머로부터 제조된 차단 필름이 개시된다.

**도면의 간단한 설명**

[0020] 본 발명을 실시예에 의해 그리고 하기 첨부 도면에 관해 기재할 것이다:

- 도 1은 초임계 유체가 압출기로 주입되는 압출기의 개략도이며;
- 도 2는 초임계 유체에 대한 상 평형 그림이고;
- 도 3은 일 실시형태에 따른 필름 처리의 개략도이며;
- 도 4는 한 세트의 롤 사이를 지나갈 때의 필름을 도시하고;
- 도 5a와 5b는 비교 재료와 전형적인 재료의 형태이며;
- 도 6은 DVA 펠릿으로 시작하는 종래의 필름 제조 공정의 개략도이고;

도 7은 일 실시형태에 따라 열가소성 수지와 엘라스토머 원료로 시작하는 필름 제조 공정의 개략도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0021] 본 발명의 바람직한 응용 분야는 타이어 이너라이너와 차단 필름용 열가소성 엘라스토머 조성물에 관한 것이며, 더 구체적으로는 유체 예컨대 공기, 그 외에 액체에 대해 우수한 불투과성 및 내구성을 나타내는 열가소성 엘라스토머 조성물에 관한 것이다. 추가로, 본 발명의 특히 바람직한 양태는 소형 입자를 포함하는 고무 도메인으로서, 반면에 이러한 도메인은 또한 신장성과 탄성이 큰, 고무 도메인을 제공할 수 있는 열가소성 엘라스토머 조성물을 제조하는데 적합한 효율적인 혼합 공정에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 조성물을 사용하여 공기 타이어와 호스를 제조하는 방법을 포함한다. 바람직한 엘라스토머는 저 투과성을 나타내며, 바람직하게는 중합체 예컨대 할로젠화 이소부틸렌 함유 엘라스토머이며, 브롬화 엘라스토머, 특히 브롬화 파라메틸스티렌-co-이소부틸렌 중합체가 구체적으로 바람직하고; 이후 하기에 예시되는 고 함량의 구조를 나타내는 브로모부틸 엘라스토머가 특히 바람직하며; 또한 시판 브로모부틸 엘라스토머, 또는 이전에 언급된 브롬화 엘라스토머 1종 이상을 서로 또는 다른 중합체와 함께 이의 블렌드가 바람직하다.
- [0022] 청구범위를 포함하여, 전체 명세서 전반에 걸쳐, 하기 용어는 지시된 의미를 가질 것이다.
- [0023] 용어 "phr"은 고무 100당 부 또는 "부"이며, 본 기술에서 혼한 치수이며, 여기서 한 조성물의 성분들은 모든 엘라스토머 성분의 합에 대해 측정된다. 모든 고무 성분에 대한 총 phr 또는 부는 1종, 2종, 3종, 또는 그 이상의 상이한 고무 성분이 제공된 레시피(recipe)에 존재하든지, 정상적으로 100 phr로서 정의된다. 모든 다른 비고무 성분은 고무 100 부에 대한 비율이며, phr로 표시된다. 이러한 식으로 예를 들어, 경화제 또는 충전제 충전량 (loading) 등의 수준을 단지 1종, 또는 그 이상의 성분(들)의 수준을 조정된 후 모든 성분에 대한 퍼센트를 재계산할 필요 없이 동일한 상대 비율의 고무를 기준으로 상이한 조성 사이에서 쉽게 비교할 수 있다.
- [0024] 중합체는 단독 중합체, 공중합체, 혼성 중합체(interpolymer), 삼원 중합체 등을 의미하는 것으로 사용될 수 있다. 비슷하게, 공중합체는 임의로 다른 단량체와 함께 2종 이상의 단량체를 포함하는 중합체를 의미할 수 있다.
- [0025] 중합체가 단량체를 포함하는 것으로서 언급되는 경우, 단량체는 중합체에 단량체의 중합 형태로 또는 단량체의 유도체 형태로 존재한다. 그러나 참조하기 쉽도록, 구 "(각각의) 단량체를 포함하는" 등이 약칭으로서 사용된다. 비슷하게, 촉매 성분이 '성분의 중성 안정형을 포함하는'으로서 기재되는 경우, 성분의 활성형은 단량체와 반응하여 중합체를 생성하는 형태라는 사실을 통상의 기술자가 잘 이해한다.
- [0026] 이소올레핀은 동일한 탄소 위에 2개의 치환기가 있는 임의 올레핀 단량체를 의미한다.
- [0027] 멀티올레핀(multiolefin)은 2개의 이중 결합이 있는 임의 단량체를 의미한다. 바람직한 실시형태에서, 멀티올레핀은 2개의 공액 이중 결합을 포함하는 임의 단량체 예컨대 이소프렌과 같이 공액 디엔이다.
- [0028] 본원에서 사용되는 바와 같이, 엘라스토머 또는 엘라스토머들은 ASTM D1566 정의와 일치하는 임의 중합체 또는 중합체의 조성물을 의미한다. 이 용어들은 용어 "고무(들)"과 상호 교환하여 사용될 수 있다.
- [0029] '치환된'은 화학 화합물 또는 성분 중 적어도 1개의 수소에 대한 치환을 의미한다.
- [0030] 본원에서 언급되는 중합체 및/또는 엘라스토머에 관해, 용어 "경화된", "가황된", 또는 "가교된"은 예를 들어 사슬 연장 중과 같이 결합, 또는 중합체 또는 엘라스토머를 포함하는 중합체 사슬 사이에 이러한 공정을 수행하는 엘라스토머가 타이어 사용 시 경화 반응으로부터 유래하는 필요한 기능을 제공할 수 있는 정도로 가교를 형성하는 것을 포함하는 화학 반응을 의미한다. 본 발명의 목적을 위해, 이러한 경화 반응의 절대적인 완성은 엘라스토머 함유 조성물이 "경화된", "가황된" 또는 "가교된"으로 생각될 것을 요구하지 않는다. 예를 들어, 본 발명의 목적을 위해, 본 발명을 기초로 한 이너라이너 층 조성물을 포함하는 타이어는 이것이 구성 요소인 타이어가 제조 중 및 후에 필요한 제품 사양 시험을 통과하고, 차량에 사용될 때 만족스럽게 수행되는 경우 충분히 경화된다. 또한, 조성물은 추가 경화 시간이 추가 가교를 생성할 수 있을지라도 타이어가 사용될 수 있을 때 만족스럽게, 충분히 또는 실질적으로 경화되거나, 가황되거나 가교된다.
- [0031] **동적 가황 알로이(DVA)**
- [0032] 동적 가황되고, 동적 가황 알로이(DVA)로서 언급될 수 있으며, 열가소성 엘라스토머 필름(또는 DVA 필름)을 제조하는데 사용될 수 있는 임의의 열가소성 엘라스토머 조성물은 본 발명의 방법에서 유용할 수 있다.
- [0033] 임의 실시형태에서, 조성물은 일차 엘라스토머와 일차 열가소성 수지를 둘 다 함유한다. 일차 엘라스토머 대 열

가소성 수지의 중량비는 약 55:45 내지 80:20; 바람직하게는 약 60:40 내지 약 75:25; 더 바람직하게는 약 65:35 내지 약 70:30 범위이다. 일반적으로, 용어 "동적 가황"은 고무(들)용 경화제 또는 경화 시스템의 존재 하에 고 전단 및 고온의 조건 하에 열가소성 수지와 1종 이상의 가황 가능한 고무가 혼합되는 가황 공정을 정의 하는데 사용된다. 그 결과, 고무는 연속 매트릭스를 형성하거나 연속 매트릭스로서 존재하는 수지 내에, 입자로서, 바람직하게는 마이크로겔(microgel)의 형태로 동시에 가교되고, 분산된다. 얻어진 조성물은 본 기술에서 "동적 가황 알로이" 또는 DVA로서 알려져 있다. 전형적으로, 동적 가황은 성분들을 고무의 경화 온도에서 또는 이보다 높고, 수지의 용융 온도에서 또는 이보다 높은 온도에서 혼합함으로써 수행된다. 동적 가황 또는 경화 조성물의 유일한 특성은 고무가 경화된다는 사실에도, 조성물이 종래의 열가소성 처리 기술에 의해 가공되고, 재가공될 수 있다는 것이다. 스크랩(scrap) 및/또는 플래싱(flashing)은 또한 회수되고, 재가공될 수 있다. 전형적인 동적 가황 공정에서, 경화제 첨가는 1종 이상의 가황 가능한 고무, 엘라스토머 또는 중합체와 가황 불가능한 1종 이상의 중합체 또는 수지를 포함하는 조성물에서 가황 가능한 성분 중 1종 이상을 1종 이상의 가황 가능한 성분에 대한 가황제를 사용하여 실질적으로 동시에 혼합하고, 가황하거나, 가교하도록 변경된다. 그러나 동적 가황 공정은 추가 장점을 달성하기 위해, 하기에 기재한 바와 같이, 변경될 수 있다.

[0034] 가황 가능한 고무, 전형적으로 제1 고무는 경화 시스템에 기초하여 가능한 최대 경화 상태의 적어도 50%로 경화될 것이며, 전형적으로, 이러한 고무의 경화 상태는 최대 경화의 50%를 초과할 것이라는 사실이 이해될 것이다. 제2 고무가 또한 가황 가능한 고무를 포함할 수 있으므로, 여기서 이러한 제2 고무는 가황되며, 이것은 역시 전형적으로 이의 경화제 또는 경화 시스템 및 처리되는 시간과 온도를 기초로 가능한 최대 경화 상태의 적어도 50%로 경화될 것이다. 대안으로, 제2 고무는 또한 폴리아미드 수지와 경화제의 사용과 함께 또는 이를 사용하지 않고 접합하고(grafted), 연결되며/되거나 연합될 수 있으며, 따라서 이의 경화 상태는 제한이 없으나, 단 조성물이 사용될 용도에 바람직한 특성을 제공하도록 충분한 소형 입도로 충분히 분산된다. 반대로, 고무의 가능한 최대 경화 상태보다 적게 고무 입자를 경화시키며, 따라서 예를 들어 영률에 의해 측정된, 고무 성분(들)의 가요성은 조성물이 사용되는 최종 용도, 예를 들어 타이어 이너라이너 또는 호스 구성 요소에 적합한 수준에 있게 하는 것이 바람직할 수 있다. 결론적으로, 조성물에 사용되는 고무(들)의 경화 상태를 상기에 기재한 바와 같이, 이들의 가능한 최대 경화도에 대해 약 95% 이하이도록 조절하는 것이 바람직할 수 있다.

[0035] **엘라스토머**

[0036] 본 발명은 1종 이상의 고무; 바람직하게는 부틸형 고무 또는 이소부틸렌 함유 고무를 포함한다. 이소부틸렌 함유 고무는 할로겐화될 수 있으며; 할로겐화 고무는 할로겐이 적어도 약 0.1 몰%인 고무로서 정의되며, 이러한 할로겐은 브롬, 염소, 및 요오드로 이루어진 군에서 선택된다. 본 발명에서 유용한 바람직한 고무는 이소부틸렌계 단독 중합체 또는 공중합체를 포함한다. 이들 중합체는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>12</sub> 이소모노올레핀 유도 단위, 예컨대 이소부틸렌 유도 단위, 및 1종 이상의 다른 중합 가능한 단위의 랜덤 공중합체로서 기재될 수 있다. 본 발명의 일 실시형태에서, 할로겐화 이소부틸렌계 공중합체는 부틸형 고무 또는 분지쇄 부틸형 고무, 특히 이들 엘라스토머의 브롬화 버전이다.

[0037] 부틸 고무는 전형적으로 단량체의 혼합물을 반응시켜 제조되며, 혼합물에는 적어도 (1) C<sub>4</sub> 내지 C<sub>12</sub> 이소올레핀 단량체 성분, 바람직하게는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>7</sub> 이소올레핀 단량체 성분 예컨대 이소부틸렌이 (2) 멀티올레핀, 단량체 성분과 함께 있다. 이소올레핀은 일 실시형태에서 전체 단량체 혼합물의 70 내지 99.5 중량%, 및 또 다른 실시형태에서 85 내지 99.5 중량% 범위이다. 멀티올레핀 성분은 단량체 혼합물에 일 실시형태에서 30 내지 0.5 중량%, 및 또 다른 실시형태에서 15 내지 0.5 중량%로 존재한다. 또한 또 다른 실시형태에서, 단량체 혼합물의 8 내지 0.5 중량%가 멀티올레핀이다. 이소올레핀은 바람직하게는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>12</sub> 화합물이며, 이의 비제한적인 예는 이소부틸렌, 이소부텐, 2-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 2-메틸-2-부텐, 1-부텐, 2-부텐, 메틸 비닐 에테르, 인덴, 비닐트리메틸실란, 헥산, 및 4-메틸-1-펜텐과 같은 화합물이다. 멀티올레핀은 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>14</sub> 멀티올레핀 예컨대 이소프렌, 부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 미르센, 6,6-디메틸-풀벤, 헥사디엔, 사이클로펜타디엔, 및 피페릴렌이다. 다른 중합 가능한 단량체 예컨대 스티렌과 디클로로스티렌이 또한 부틸 고무에서 단독 중합 또는 공중합에 적합하다. 본 발명에서 유용한 부틸 고무 중합체의 일 실시형태는 95 내지 99.5 중량%의 이소부틸렌을 0.5 내지 8 중량%의 이소프렌과 반응시킴으로써 얻어지며, 또한 또 다른 실시형태에서 0.5 중량% 내지 5.0 중량%의 이소프렌과 반응시킴으로써 얻어진다.

[0038] 할로겐화 부틸 고무는 상기에 기재된 부틸 고무 생성물의 할로겐화에 의해 제조된다. 할로겐화는 임의의 수단에 의해 수행될 수 있으며, 본 발명은 본원에서 할로겐화 공정에 의해 제한되지 않는다. 일 실시형태에서, 부틸 고

무는 헥산 희석제에서 4 내지 60°C에 할로겐화제로서 브롬(Br<sub>2</sub>) 또는 염소(Cl<sub>2</sub>)를 사용하여 할로겐화된다. 후처리 할로겐화 부틸 고무가 또한 사용될 수 있다. 할로겐화 부틸 고무는 전형적으로 무니(Mooney) 점도가 약 20 내지 약 70(125°C에서 ML 1+8)이며; 예를 들어, 또 다른 실시형태에서 약 25 내지 약 55이다. 할로겐 함량은 전형적으로 할로겐화 부틸 고무의 중량을 기준으로 약 0.1 내지 10 중량%이며; 예를 들어, 약 0.5 내지 5 중량%; 대안으로, 약 0.8 내지 약 2.5 중량%; 예를 들어, 약 1 내지 약 2 중량%이다.

[0039] 부틸 고무의 또 다른 유용한 실시형태는 분지쇄 또는 "별형 분지쇄"(star-branched) 부틸 고무이다. 일 실시형태에서, 별형 분지쇄 부틸 고무("SBB")는 부틸 고무와 폴리디엔 또는 블록 공중합체를 포함하는 조성물이다. 폴리디엔, 블록 공중합체, 또는 분지화제(이후 "폴리디엔")는 전형적으로 양이온 반응성이며, 부틸 또는 할로겐화 부틸 고무의 중합 중에 존재하거나, 부틸 고무와 블렌딩되어 SBB를 형성할 수 있다. 분지화제 또는 폴리디엔은 임의의 적합한 분지화제일 수 있으며, 본 발명은 폴리디엔 또는 SBB를 제조하는데 사용되는 분지화제에 한정되지 않는다.

[0040] 사용되는 SBB는 할로겐화될 수 있다. 일 실시형태에서, 할로겐화 별형 분지쇄 부틸 고무("HSBB")는 할로겐화되거나 되지 않은, 부틸 고무, 및 할로겐화되거나 되지 않은, 폴리디엔 또는 블록 공중합체를 포함한다. 일 실시형태에서, HSBB는 전형적으로 상기에 기재한 할로겐화 부틸 고무 및 스티렌, 폴리부타디엔, 폴리피페틸렌, 천연 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 에틸렌-프로필렌 디엔 고무, 스티렌-부타디엔-스티렌 및 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는, 폴리디엔과 부분적으로 할로겐화된 폴리디엔의 공중합체를 포함하는 조성물이다. 폴리디엔은 총 단량체 함량을 기준으로 중량%로 존재할 수 있으며, 전형적으로 약 0.3 중량% 초과, 대안으로 약 0.3 내지 3 중량%, 또는 약 0.4 내지 2.7 중량%이다.

[0041] 다른 유용한 부틸 고무는 이소올레핀/스티렌 공중합체이다. 이러한 공중합체는 부틸 고무에 대해 상기에 열거한 동일한 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>12</sub> 이소올레핀을 포함한다. 이소올레핀 공중합체에서 바람직한 스티렌 단량체는 스티렌, 메틸스티렌, 클로로스티렌, 메톡시스티렌, 인덴과 인덴 유도체, 및 이들의 조합을 포함한다. 구체적인 한 유용한 이소올레핀/스티렌 공중합체는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>12</sub> 이소올레핀, 가장 바람직하게는 이소부틸렌을 포함하여 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>7</sub> 이소올레핀, 및 알킬스티렌을 포함하는 랜덤 공중합체이다. 알킬스티렌은 오르토-, 메타-, 또는 파라-알킬 치환 스티렌일 수 있다. 일 실시형태에서, 알킬스티렌은 적어도 80 중량%, 더 바람직하게는 적어도 90 중량%의 파라-이성체를 함유하는 *p*-알킬스티렌이다. 공중합체는 임의의 할로겐, 바람직하게는 염소 또는 브롬, 가장 바람직하게는 브롬에 의해 할로겐화될 수 있다. 공중합체는 또한 작용기화 혼성 중합체를 포함할 수 있으며, 여기서 스티렌 단량체 단위 위에 존재하는 알킬 치환기 중 적어도 일부는 벤질 할로겐 또는 하기에 더 기재한 또 다른 작용기를 함유한다. 이들 상호 중합체는 본원에서 "할로알킬스티렌을 포함하는 이소올레핀 공중합체" 또는 간단히 "이소올레핀 공중합체"로서 언급된다. 스티렌 위 알킬 치환기는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>7</sub> 알칸 및 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>7</sub> 알켄으로부터 선택된다. 특히 유용한 알킬스티렌은 메틸스티렌이다.

[0042] 이러한 이소올레핀/알킬스티렌 공중합체 중 0.5 내지 20 몰%의 *p*-메틸스티렌을 함유하는 이소부틸렌/*p*-메틸스티렌 공중합체가 가장 유용하며, 여기서 벤질 고리 위에 존재하는 메틸 치환기 중 60 몰% 이하는 브롬 또는 염소 원자, 바람직하게는 브롬 원자(*p*-브로모메틸스티렌), 그 외에 이의 산 또는 에스테르 작용기화 버전을 함유하고, 여기서 할로겐 원자는 말레산 무수물에 의해 또는 아크릴산 또는 메타크릴산 작용기에 의해 치환되었다. 이들 혼성 중합체는 할로겐화 폴리(이소부틸렌-*co-p*-메틸스티렌) 또는 브롬화 폴리(이소부틸렌-*co-p*-메틸스티렌)(BIMSM)으로 일컬어진다. 이들 작용기화 중합체는 바람직하게는 중합체의 적어도 95 중량%가 중합체의 평균 *p*-알킬스티렌 함량의 10% 이내인 *p*-알킬스티렌 함량을 갖도록 실질적으로 균일한 조성 분포를 가진다. 더 바람직한 중합체는 또한 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된, 5 미만, 더 바람직하게는 2.5 미만의 좁은 분자량 분포(Mw/Mn), 약 200,000 내지 약 2,000,000 범위의 바람직한 점도 평균 분자량 및 약 25,000 내지 약 750,000 범위의 바람직한 수 평균 분자량을 특징으로 한다.

[0043] 바람직한 할로겐화 폴리(이소부틸렌-*co-p*-메틸스티렌) 중합체는 일반적으로 약 0.1 내지 약 5 중량%의 브로모메틸기를 함유하는 브롬화 중합체이다. 또한 또 다른 실시형태에서, 브로모메틸기의 양은 약 0.2 내지 약 2.5 중량%이다. 또 다른 방식으로 표시하여, 바람직한 공중합체는 중합체의 중량을 기준으로 약 0.05 내지 약 2.5 몰%의 브롬, 더 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1.25 몰%의 브롬을 함유하며, 중합체 골격 사슬에 고리 할로겐 또는 할로겐을 실질적으로 포함하지 않는다. 본 발명의 일 실시형태에서, 혼성 중합체는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>7</sub> 이소노모올레핀 유도 단위, *p*-메틸스티렌 유도 단위 및 *p*-할로메틸스티렌 유도 단위의 공중합체이며, 여기서 *p*-할로메틸스티렌 단위는 혼성 중합체에 혼성 중합체를 기준으로 약 0.4 내지 약 1 몰%로 존재한다. 또 다른 실시형태에서, *p*-할

로메틸스티렌은 *p*-브로모메틸스티렌이다. 무니 점도(1+8, 125°C, ASTM D1646, 변형)는 약 30 내지 약 60 무니 단위이다.

[0044] **이차 엘라스토머**

[0045] 임의로, 다른 고무 또는 엘라스토머가 일차 엘라스토머와 조합하여 사용될 수 있다. 이러한 임의 고무 성분은 고 디엔 고무 및 이들의 수화물을 포함한다. 고 디엔 함량 고무 또는 엘라스토머는 또한 고 디엔 단량체 고무로서 언급된다. 이것은 전형적으로 적어도 50 몰%의 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 디엔 단량체를 포함하는 전형적으로 고무이며, 전형적으로 적어도 약 60 몰% 내지 약 100 몰%; 더 바람직하게는 적어도 약 70 몰% 내지 약 100 몰%; 더 바람직하게는 적어도 약 80 몰% 내지 약 100 몰%이다. 유용한 고 디엔 단량체 고무는 올레핀 또는 이소올레핀과 멀티올레핀의 단독 중합체와 공중합체, 또는 멀티올레핀의 단독 중합체를 포함한다. 일반적으로, 본 발명에서 유용한 다른 임의 고무는 예를 들어, 천연 고무(NR), 이소프렌 고무(IR), 에폭실화 천연 고무, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 폴리부타디엔 고무(BR)(고 *cis* BR 및 저 *cis* BR 포함), 니트릴 부타디엔 고무(NBR), 수소화 NBR, 수소화 SBR, 올레핀 고무, 예를 들어, 에틸렌 프로필렌 고무(EPDM과 EPM을 둘 다 포함), 말레산 변성 에틸렌 프로필렌 고무(M-EPM), 이소부틸렌과 방향족 비닐 또는 디엔 단량체 공중합체, 아크릴 고무(ACM), 이오노머, 다른 할로젠 함유 고무(예를 들어, 클로로프렌 고무(CR), 히드린 고무(CHR), 클로로술폰화 폴리에틸렌(CSM), 염화 폴리에틸렌(CM), 말레산 변성 염화 폴리에틸렌(M-CM)), 실리콘 고무(예를 들어, 메틸비닐 실리콘 고무, 디메틸 실리콘 고무, 메틸페닐비닐 실리콘 고무), 황 함유 고무(예를 들어, 폴리설파이드 고무), 플루오로 고무(예를 들어, 비닐리덴 플루오라이드 고무, 불소 함유 비닐 에테르계 고무, 테트라플루오로에틸렌-프로필렌 고무, 불소 함유 실리콘 고무, 불소 함유 포스파젠 고무), 열가소성 엘라스토머(예를 들어, 스티렌 함유 엘라스토머, 올레핀 엘라스토머, 에스테르 엘라스토머, 우레탄 엘라스토머, 또는 폴리아미드 엘라스토머), 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0046] 고 디엔 단량체 고무의 바람직한 예는 폴리이소프렌, 폴리부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 천연 고무, 클로로프렌 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 등을 포함하며, 이들은 단독으로 또는 조합 및 혼합물로 사용될 수 있다.

[0047] 저 온도 계수를 줄이는데 있어서 BIMSM보다 더 효율적인 제2 고무 성분은 전체 조성물의 저 온도 성능을 개선하는데 유리할 수 있다. 바람직하게는, 이차 고무는 바람직하게는 -30°C 미만의 저 유리 전이 온도(Tg)를 나타내는 작용기화 고무를 기초로 한다. 저 Tg는 약 -20°C 이하의, 이러한 고무를 함유하는 제품, 예를 들어, 타이어 이너라이너의 조작 또는 사용 온도에서 이차 고무의 계수 감소(향상된 유연도)에 기여한다. 적합한 작용기는 말레산 무수물, 아실락탐, 또는 폴리아미드에 존재하는 아민 작용기와 쉽게 반응할 수 있는 다른 것들을 포함한다. 이러한 고무에서 화학 반응성 작용기의 존재는 이차 고무와 폴리아미드 사이에 반응성 상용화를 추가로 촉진하여 폴리아미드 매트릭스에서 고무의 소형 입도 분산을 유도하며, 입자는 약 1 마이크로미터 이하; 바람직하게는 약 0.5 마이크로미터 미만의 평균 입도를 나타낸다. 언급된 바와 같이, 소형 입자의 형태로 폴리아미드 매트릭스에 분산되는, 이차 고무는 임의로 할로겐화 또는 BIMSM 엘라스토머에 관해 기재한 바와 같이, 부분적으로, 실질적으로, 또는 완전히, 경화되거나, 가교되거나 가황될 수 있다. 이러한 가교는 할로겐화 엘라스토머 성분에 적용된 동일한 동적 가황 방법을 사용함으로써 폴리아미드 매트릭스에 이차 고무를 분산시키는 과정에서 달성될 수 있다. 동적 가황이 사용되는 경우, 또한 고무의 혼합과 분산 중에 가황을 달성하기 위해 적합한 경화제 또는 경화 시스템을 이차 고무에 분산시키는 것이 필요하다. 대안으로, 이차 고무가 열 가교에 영향을 받기 쉬운 경우, 동적 가황에 상응하는 방식으로 혼합 및 분산 중에, 또는 소형 입자의 형태로 분산된 후 분산 후 이러한 가교를 달성하기 위해 충분한 열 에너지를 제공함으로써 충분한 열 에너지의 적용에 의해 가황될 수 있다. 아무튼, 이차 고무는 평균 입도가 약 0.1 마이크로미터 내지 약 1 마이크로미터; 예를 들어, 약 0.1 마이크로미터 내지 약 0.75 마이크로미터; 또는 약 0.1 마이크로미터 내지 약 0.5 마이크로미터인 소형 입자의 형태로 폴리아미드 매트릭스에 분산되는 것이 바람직하다.

[0048] 이차 중합체는 또한 상용화제로서 작용할 수 있으며, 에틸렌계 불포화 니트릴-공액 디엔계 고 포화 공중합체 고무(HNBR), 에폭실화 천연 고무(ENR), NBR, 히드린 고무, 아크릴 고무 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 다른 상용화제는 공중합체 예컨대 열가소성 수지와 고무 중합체 중 둘 다 또는 하나의 구조 또는 열가소성 수지 또는 고무 중합체와 반응할 수 있는, 에폭시기, 카르보닐기, 할로젠기, 아민기, 말레이이트화(maleated) 기, 옥사졸린기, 히드록시기 등을 가진 공중합체의 구조를 가진 공중합체를 포함한다. 이차 고무는 혼합될, 열가소성 수지 중합체와 고무 중합체의 형태를 기초로 선택될 수 있다. 이러한 유용한 이차 고무는 말레산 무수물 접합 고무 예컨대 말레산 무수물 접합 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 말레산 무수물 접합 에틸렌-프로필렌-디엔 고무, 말레산 무수물 접합 스티렌-에틸렌/부타디엔-스티렌 등 및 말레이이트화 에틸렌 공중합체 고무 예컨대 말레이에

트화 에틸렌-프로필렌(EPM), 말레에이트화 에틸렌-부텐, 말레에이트화 에틸렌-헥센, 말레에이트화 에틸렌-옥텐, 말레에이트화 에틸렌-데센, 말레에이트화 에틸렌-프로필렌-디엔, 말레에이트화 에틸렌-비닐 아세테이트, 말레에이트화 에틸렌-메틸 아크릴레이트, 말레에이트화 에틸렌-에틸 아크릴레이트, 말레에이트화 에틸렌-아크릴산 등 및 이들의 혼합물을 포함한다. 또한 잠재적으로 유용한 고무는 EPDM/스티렌, EPDM/아크릴로니트릴 그래프트 공중합체 및 이들의 말레산 개질형; 스티렌/말레산 공중합체; 반응성 페녹시 열가소성 수지; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0049] 이차 고무에 존재하는 유용한, 바람직한 작용기의 예는 카르보닐 결합을 포함하는 화합물 예컨대 카르복실산, 카르복실산의 에스테르, 산 무수물, 디에스테르, 염, 아마이드, 및 이미드를 포함한다. 방향족 비닐 화합물, 가수분해 가능한 불포화 실란 화합물, 포화 할로젠화 탄화수소, 및 불포화 할로젠화 탄화수소가 또한 사용될 수 있다. 특히 바람직한 작용기의 예는 말레산 무수물, 시트라콘산 무수물, 2-메틸 말레산 무수물, 2-클로로말레산 무수물, 2,3-디메틸말레산 무수물, 비사이클로[2,2,1]-5-헵텐-2,3-디카르복실산 무수물, 및 4-메틸-4-사이클로헥센-1,2-디카르복실산 무수물, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 크로톤산, 비사이클로(2.2.2)옥-5-텐-2,3-디카르복실산 무수물, 1,2,3,4,5,8,9,10-옥타하이드로나프탈렌-2,3-디카르복실산 무수물, 2-옥사-1,3-디케토스피로(4.4)논-7-엔, 비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2,3-디카르복실산 무수물, 말레오피마르산, 테트라하이드로프탈산 무수물, 노르보른-5-엔-2,3-디카르복실산 무수물, 나드산(nadic) 무수물, 메틸 나드산 무수물, 힘산(himic) 무수물, 메틸 힘산 무수물, 및 x-메틸-비사이클로(2.2.1)헵트-5-엔-2,3-디카르복실산 무수물(XMNA)을 포함하나, 이들에 한정되지 않는다.

[0050] 또 다른 고무를 포함함으로써, BIMSM 고무와 1종 이상의 이차 고무를 둘 다 함께한 전체 고무 함량은 폴리아미드 매트릭스에서 고무 성분의 소형 입도 분산을 포함하여, 바람직한 형태를 유지하면서 열가소성 엘라스토머 조성물에서 증가할 수 있다. 최대 고무 함량의 증가는 특히 불혼화성 이차 고무의 존재 하에 있을 때 BIMSM 입자의 제한된 유착을 고려하여 실현될 수 있다. 또한, 상기에 기재한 바와 같이 낮거나 미량 수준에서 이차 고무 농도의 양을 조절함으로써, 이차 고무를 이의 유착을 실질적으로 피하거나 방지하기 위해 경화시키거나 가황할 필요성을 피할 수 있다. 이는 특히 사실이며, 그 이유는 이차 고무를 폴리아미드의 존재 하에 그리고 폴리아미드와 반응성이 있고, 실질적으로 고정화(immobilized) 되기 때문이다. 이차 고무에 경화제를 첨가할 필요 없이 게다가 이것을 경화제와 예비 혼합하거나 예비 배합하는 것이 불필요하며(경화제가 임의로 첨가될 수 있고, BIMSM에 대한 것과 동일한 기술을 사용하여 이차 고무를 동적 가황될 수 있지만), 압출기 혼합기로 이차 고무의 직접 첨가는 압출 혼합 중에 실행될 수 있으며; 이차 고무는 바람직하게는 펠릿 형태로 제공된다. 또한, 대부분 작용기화 고무, 예컨대 말레에이트화 에틸렌 공중합체 고무 및 말레산 무수물 접합 고무를 상당히 투과성이 있으므로, 이차 고무 농도를 낮게 유지하는 것이 바람직하며, 전체 조성물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 20 중량% 이하; 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 20 중량%; 더 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 10 중량% 이하이다. 블렌딩된 이차, 작용기화 상용화제 고무의 양은 전형적으로 약 20 중량% 이하; 바람직하게는 약 10 중량% 미만; 일반적으로 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%; 예를 들어, 약 5 중량% 내지 약 15 중량%; 예컨대 약 7.5 중량% 내지 약 12.5 중량%이다.

[0051] 열가소성 수지

[0052] 본 발명의 목적을 위해, 유용한 열가소성 수지는 하기 중 1종 이상을 포함하며, 이들에 한정되지 않는, 영률이 500 MPa보다 크고, 바람직하게는 공기 투과 계수가  $60 \times 10^{-12}$  cc cm/cm<sup>2</sup> sec cm Hg(30°C에서) 미만이며, 바람직하게는, 용점이 약 170°C 내지 약 230°C인 임의의 열가소성 단독 중합체, 공중합체 또는 이들의 혼합물인 것으로 정의된다:

[0053] a) 폴리아미드 수지: 나일론 6(N6), 나일론 66(N66), 나일론 46(N46), 나일론 11(N11), 나일론 12(N12), 나일론 6,10(N610), 나일론 6,12(N612), 나일론 6/66 공중합체(N6/66), 나일론 6/66/610(N6/66/610), 나일론 MXD6(MXD6), 나일론 6T(N6T), 나일론 6/6T 공중합체, 나일론 66/PP 공중합체, 나일론 66/PPS 공중합체;

[0054] b) 폴리에스테르 수지: 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌 이소프탈레이트(PEI), PET/PEI 공중합체, 폴리아크릴레이트(PAR), 폴리부틸렌 나프탈레이트(PBN), 액정 폴리에스테르, 폴리옥살킬렌 디이미드 디에시드/폴리부티레이트 테레프탈레이트 공중합체 및 다른 방향족 폴리에스테르;

[0055] c) 폴리니트릴 수지: 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메타크릴로니트릴, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체(AS), 메타크릴로니트릴-스티렌 공중합체, 메타크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체;

[0056] d) 폴리메타크릴레이트 수지: 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리에틸아크릴레이트;

- [0057] e) 폴리비닐 수지: 에틸렌-비닐 아세테이트(EVA), 폴리비닐 알코올(PVA), 에틸렌 비닐 알코올(EVOH), 비닐 알코올/에틸렌 공중합체(EVOA), 폴리비닐리덴 클로라이드(PVDC), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리비닐/폴리비닐리덴 공중합체, 폴리비닐리덴 클로라이드/메타크릴레이트 공중합체;
- [0058] f) 셀룰로오스 수지: 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트;
- [0059] g) 불소 수지: 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐 플루오라이드(PVF), 폴리클로로플루오로에틸렌 (PCTFE), 테트라플루오로에틸렌/에틸렌 공중합체(ETFE);
- [0060] h) 폴리아미드 수지: 방향족 폴리아미드;
- [0061] i) 폴리술폰;
- [0062] j) 폴리아세탈;
- [0063] k) 폴리락톤;
- [0064] l) 폴리페닐렌 옥사이드 및 폴리페닐렌 설파이드;
- [0065] m) 스티렌-말레산 무수물;
- [0066] n) 방향족 폴리케톤; 및
- [0067] o) a) 내지 n)을 포함하여 임의 성분 및 모든 성분의 혼합물 그 외에 a) 내지 n)을 포함하여 각각의 내부에 예시적이거나 구체화된 열가소성 수지 임의의 혼합물.
- [0068] 본 발명의 목적을 위해, 열가소성 수지의 이러한 정의는 올레핀의 중합체, 예컨대 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 배제한다.
- [0069] 바람직한 열가소성 수지는 폴리아미드 수지와 이의 혼합물을 포함하며; 특히 바람직한 수지는 나일론 6, 나일론 6/66 공중합체, 나일론 11, 나일론 12, 나일론 610, 나일론 612 및 이들의 블렌드를 포함한다. 본 발명의 바람직한 대체 실시형태에 따라, 열가소성 엘라스토머 조성물은 나일론 수지 성분이 나일론 11 또는 나일론 12, 및 나일론 6/66 공중합체를 포함하는 열가소성 수지 성분을 약 10/90 내지 약 90/10; 바람직하게는 약 30/70 내지 약 85/15의 조성비(중량비)로 사용하여 배합될 수 있다. 블렌딩된 수지를 기초로 한 이러한 열가소성 엘라스토머 조성물은 예를 들어, 타이어 이너라이너의 경화 표면에 대해 우수한 내구성과 외관을 가지며, 그 외에 이들 특성의 양호한 균형을 나타내는 열가소성 엘라스토머 조성물을 제공할 수 있다.
- [0070] **다른 성분**
- [0071] 열가소성 수지와 엘라스토머는 용해도가 상당히 상이하므로, 상용화 성분이 이들 중합체의 상용성을 향상시키는 목적으로 유용할 수 있다. 또한, 이론에 매이고 싶지 않지만, 본 발명의 조성물에서 얻어지는 미세한 고무 분산물은 부분적으로 분산된 고무 입자와 열가소성 물질 사이의 상 계면에서 예를 들어, BIMSM에 존재한 벤질 브롬, 또는 할로겐화 부틸에서 알릴 할로겐, 및 열가소성 폴리아미드에서 말단 아민 사이의 화학 반응(들)의 결과일 수 있으며, 이들은 혼합 중에 형성되며, 잠재적으로 고무와 열가소성 수지 성분 사이의 표면 장력을 변화시킴으로써, 특히 감소시킴으로써 형성된다. 2종의 불혼화성 중합체의 블렌딩 중 계면 반응 및 동시 반응의 발생으로 소형 입도 분산 고무 상의 유착을 방지하는데 도움이 될 수 있으며, 이로써 고무 상의 특히 미세한 분산물을 유도할 수 있다. 동시에, 이들 반응성 상용화 불혼화성 시스템에서 계면 안정성 때문에, 고무 상인, 더 높은 농도의, 더 낮은 점도 중합체 블렌드 성분의 상 반전이 계면 상용화의 안정화 효과 결과로서 억제된다.
- [0072] 적합한 상용화제는 에틸렌계 불포화 니트릴-공액 디엔계 고 포화 공중합체 고무(HNBR), 에폭실화 천연 고무 (ENR), 아크릴레이트 고무; 및 이들의 혼합물, 그 외에 열가소성 수지 또는 엘라스토머 중합체의 동일 구조, 또는 열가소성 수지 또는 엘라스토머와 반응할 수 있는, 에폭시기, 카르보닐기, 할로겐기, 아민기, 말레이이트화기, 옥사졸린기, 또는 히드록실기를 가진 공중합체의 구조를 가진 공중합체를 포함한다. 엘라스토머와 열가소성 성분 사이의 점도를 상용화하는데 사용되는 다른 화합물은 저 분자량 폴리아미드, 분자량이 대략 10,000 이상인 말레산 무수물 접합 중합체, 메타크릴레이트 공중합체, 삼차 아민 및 이차 디아민을 포함한다. 예는 말레산 무수물 접합 에틸렌-에틸 아크릴레이트 공중합체(JIS K6710에 대해 측정된 용융 지수가 7 g/10 min인 AR-201로서 미쯔이 듀퐁(Mitsui-DuPont)으로부터 이용가능한 고체 고무상 물질) 및 부틸벤질셀룰로오스아미드(BBSA)를 포함한다.
- [0073] 상용화제의 양은 전체 엘라스토머의 100 중량부를 기준으로 전형적으로 약 0.5 내지 약 10 중량부; 바람직하게는 약 3 내지 약 8 중량부이다. 선택적으로 언급하면, 상용화제의 양은 전형적으로 약 25 내지 40 phr이다.

- [0074] 이미 설명한 바와 같이, 상용화제 또는 가소제의 양이 비교적 크다면, 필름 형성을 방해할 수 있으며, 그 외에 저장 중 DVA의 펠릿 위에 백분을 초래할 수 있다. 더 작은 중량%의 가소제를 사용함으로써 이미 공지된 화합물 (2009. 8. 27자 출원된 미국 특허 출원 제12/548797호 참조)과 동일한 문제를 일으키지 않는 상이한 재료의 사용에 의해, 또는 본원에서 추가로 기재하는 처리 수단에 의해 DVA에서 상용화제의 양을 줄이는 것은 본 발명의 범위 내에 있다. 이러한 실시형태에서, 상용화제의 양은 전체 조성물에 일 실시형태에서 0.5 내지 8 중량부, 또 다른 실시형태에서 0.5 내지 5 중량부, 또는 또 다른 실시형태에서 0.5 내지 4 중량부의 양으로 존재한다. 대안적으로 언급되면, 상용화제의 양이 감소한 조성물에 대해, 화합물은 22.5 phr 이하, 20 phr 이하, 15 phr 이하, 10 phr 이하, 또는 5 phr 이하의 양으로 존재하고, 상용화제는 1 phr, 2 phr, 또는 5 phr까지의 양으로 존재할 수 있으며; 상기 열거한 최대량 중 하나와 최소량 중 어느 하나에 의해 정의되는 임의 범위로 존재할 수 있다.
- [0075] 일반적으로, 중합체 조성물, 예를 들어, 타이어를 제조하는데 사용되는 조성물들은 완성된 타이어 제품에서 가교된다. 가교 또는 가황은 경화제 및/또는 촉진제의 혼입에 의해 달성되며; 이러한 작용제의 전체 혼합물은 전형적으로 경화 "시스템"으로서 지칭된다. 경화 시스템이 사용되며, 그 이유는 전형적으로 1종 초과인 경화제와 특히 고 디엔 고무와 저 반응성 엘라스토머의 혼합물이 사용되는 경우, 유리한 효과를 위해 사용되기 때문이다.
- [0076] 예를 들어, 높은 불투과성 층 또는 필름을 형성하는, 열가소성 수지의 존재 하에 동적 가황의 목적으로, 포화 또는 불포화 할로겐화 중합체를 가황할 수 있는 임의의 종래 경화 시스템이 적어도 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>7</sub> 이소모노올레핀과 파라-알킬스티렌의 엘라스토머 할로겐화 공중합체를 가황하는데 사용될 수 있다. 과산화물 경화제는 특히 본 발명의 실시에서 배제되며, 존재하는 경우 1종 이상의 열가소성 수지는 과산화물의 존재 하에 이러한 수지가 이들 자체를 가교시킬 것이며, 과도하게 경화된, 비열가소성 조성물을 생성한다. 가교제 또는 경화제는 예를 들어, 황, 산화아연, 및 지방산, 및 이들의 혼합물 중 적어도 하나를 포함한다. 일반적으로, 중합체 조성물은 경화제, 예를 들어, 황, 금속 산화물(즉, 산화아연, ZnO), 유기금속 화합물, 라디칼 개시제 등을 첨가하고, 조성물 또는 혼합물을 가열함으로써 가교될 수 있다. 하기는 본 발명에서 작용할 수 있는 일반 경화제이다: ZnO, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 및 NiO. 이들 금속 산화물은 상응하는 스테아르산 금속염 착물(예를 들어, Zn, Ca, Mg, 및 Al의 스테아르산염)과 함께, 또는 스테아르산, 및 황 화합물 또는 알킬퍼옥시드 화합물과 함께 사용될 수 있다. 본 발명의 엘라스토머 할로겐화 공중합체 성분을 위한 적합한 경화 시스템은 산화아연을 스테아르산아연 또는 스테아르산 및 임의로 1종 이상의 촉진제 또는 가황제와 조합하여 포함한다.
- [0077] 경화 촉진제는 아민, 구아니딘, 티오우레아, 티아졸, 티우람, 술펜아미드, 술펜이미드, 티오카르바메이트, 크산테이트 등을 포함한다. 경화 공정의 촉진은 조성물에 촉진제의 양을 첨가함으로써 달성될 수 있다. 고무의 촉진된 가황에 대한 메커니즘은 경화제, 촉진제, 활성화제, 및 중합체 사이에 착물 상호작용을 포함한다. 이론상, 이용가능한 경화제는 모두 개별 중합체 사슬을 서로 연결하고, 중합체 매트릭스의 전체 강도를 향상시키는 유효 가교의 형성에서 소비된다. 다수 촉진제가 본 기술에서 알려져 있다. 1종 이상의 가교성 중합체와 유용한, 경화제, 촉진제 및 이들이 일부인 경화 시스템이 본 기술분야에서 잘 알려져 있다.
- [0078] 경화 시스템은 이러한 목적으로 고무 산업에서 통상 사용되는 임의의 혼합 설비, 예를 들어, 2롤 러버 밀 (rubber mill), 밴베리(Banbury) 믹서, 혼합 압출기 등을 사용하여 열가소성 물질에 고무 함유 조성물의 첨가 전 공정 단계에서 예를 들어 고무와 경화 시스템 성분을 혼합함으로써 적합한 농도로 고무 성분에 분산될 수 있으며, 고무 성분은 임의로, 1종 이상의 충전제, 증량제 및/또는 가소제를 함유한다. 이러한 혼합은 고무 조성물 "촉진"으로서 통상 지칭된다. 대안으로, 비록 상업적이고 실제적인 통합 공정을 제어하는 것이 어렵고, 거의 바람직하지 않지만, 고무 조성물은 동적 가황을 수행하기 전에 혼합 압출기의 단계에서 촉진될 수 있다. 동적 가황을 수행하려는 혼합 설비에서 열가소성 수지(들)에 고무를 첨가 전에, 경화 시스템이 고무 상, 또는 또한 임의로 의도된 최종 용도를 위한 1종 이상의 충전제, 증량제 및 다른 공통 성분을 포함하는 고무 조성물에 분산되는 것이 특히 바람직하다. 이렇게 함으로써, 하기에 기재한 바와 같이, 예비 배합된 고무 조성물이 동적 가황 설비, 바람직하게는 혼합 압출기로 더 효율적이고, 효과적인 공급을 위해 펠릿화될 수 있다.
- [0079] 본 발명의 일 실시형태에서, 1종 이상의 경화제가 전형적으로 약 0.1 내지 약 15 phr, 대안으로 약 0.5 내지 약 10 phr로 존재한다.
- [0080] 본원에서 기재한 조성물은 1종 이상의 충전제 성분 예컨대 탄산칼슘, 점토, 운모, 실리카와 규산염, 탈크, 이산화티탄, 진분과 다른 유기 충전제 예컨대 목분, 및 카본 블랙을 가질 수 있다. 적합한 충전제 재료는 카본 블랙 예컨대 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 서멀 블랙, 아세틸렌 블랙, 램프 블랙, 개질된 카본 블랙 예컨대 실리카 처리 또는 실리카 코팅 카본 블랙 등을 포함한다. 강화 등급 카본 블랙이 바람직하다. 특히 유용한 등급의 카본 블랙은 또한 중간색 퍼니스 블랙으로 식별되는, 미쯔비시(Mitsubishi) 카본 블랙 등급 MA600이다. 그러나 카본 블랙

은 조금이라도 사용되는 경우 전형적으로 고무 100당 불과 약 5 부(5 phr) 이하; 바람직하게는 약 4 phr 미만; 더 바람직하게는 약 3 phr 미만; 가장 바람직하게는 약 2 phr 미만; 예를 들어, 약 1 phr 이하, 예컨대 약 0.1 내지 약 1.5 phr; 예를 들어, 약 0.25 내지 약 1.0 phr이다. 대안으로, 유용한 조성물은 카본 블랙 없이 제조될 수 있다. 충전제는 또한 다른 강화 또는 비강화 재료 예컨대 실리카, 점토, 탄산칼슘, 탈크, 이산화티탄 등을 포함할 수 있다. 충전제는 조성물에 존재하는 고무의 0 내지 약 5 중량%; 예컨대 약 0.5 내지 약 4 중량%; 또는 약 1.0 내지 약 3 중량%; 예컨대 약 1 내지 약 2 중량%의 수준으로 존재할 수 있다.

[0081] 프로세스 오일(process oil)이 공기 차단 조성물에 존재할 수 있다. 이러한 오일은 주로 층의 제조 중 조성물의 처리, 예를 들어, 혼합, 캘린더링(calendering) 등을 개선하는데 사용된다. 일반적으로, 프로세스 오일은 파라핀계 오일, 방향유, 나프텐유, 및 폴리부텐 오일로부터 선택될 수 있다. 고무 프로세스 오일은 또한 이들이 파라핀계, 나프텐계 또는 방향족 탄화수소 함유 프로세스 오일의 부류에 속하는지에 따라 ASTM 명칭을 가진다. 사용되는 프로세스 오일의 종류는 엘라스토머 성분의 종류와 함께 통상 사용되는 종류일 것이며, 숙련된 고무 화학자는 어느 종류의 오일이 특정 응용 분야에서 특정 고무와 함께 사용되어야 하는 지 인식할 것이다. 열가소성 엘라스토머 조성물에 대해 오일은 전체 조성물의 0 내지 약 20 중량%의 수준에서 존재할 수 있으며; 바람직하게는 오일은 조성물의 불투과성을 최대화하기 위해 포함되지 않는다.

[0082] 바람직한 중합체 성분은 가황 가능한 성분(들)으로서 할로겐화 이소부틸렌 함유 공중합체, 예를 들어, 할로겐화 부틸 예컨대 염소화 부틸 또는 브롬화 부틸, 및 브롬화 이소부틸렌-p-메틸스티렌 공중합체(BIMSM 공중합체), 및 열가소성 중합체 예컨대 나일론 또는 다양한 나일론 중합체의 블렌드를 포함한다. 본 발명의 동적 가황 조성물이 열가소성 물질의 연속 매트릭스에 분산된, 실질적으로 완전 경화된, 소형 입자의 형태로 할로겐화 고무 성분(들)을 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0083] 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물에서 유용한 성분을 기재하였지만, 하기 단락은 이러한 조성물을 제조하는 효율적인 방법을 기재한다.

[0084] **열가소성 엘라스토머 재료 용융물의 제조**

[0085] Banbury® 내부 믹서, 롤 믹서, 및 혼합 압출기를 포함하여 고무 및 플라스틱 산업에서 일반적으로 이용 가능한 다양한 상업적인 설비를 포함하는 제1 혼합기에서 동적 가황이 수행될 수 있다. 바람직한 혼합 장치는 서로 맞물리는 스크루가 있는 이축 압출기이다. 혼합은 일반적으로 분산된 고무 입자, 특히 제1 고무 성분이 이들의 안정성을 유지하고, 즉 조성물 혼합의 완료 시 이러한 입자의 유착을 피하는데 필요한 정도로 분산되며, 경화되고/되거나 열가소성 수지와 상호작용하는 시간과 온도 조건 하에 수행된다. 동적 가황 온도의 적합한 범위는 전형적으로 대략 수지(들)의 용점 내지 약 300°C 미만이며; 예를 들어, 온도는 대략 매트릭스 수지(들)의 용점 내지 약 275°C; 바람직하게는 약 230°C 내지 약 265°C; 대안으로, 약 235°C 내지 약 260°C; 예컨대 약 240°C 내지 약 260°C; 예를 들어, 약 230°C 내지 약 250°C 범위일 수 있다. 대안으로, 동적 가황은 매트릭스 수지의 용점보다 약 10°C 내지 약 50°C 높은 온도 범위에서; 더 바람직하게는 열가소성 수지(바람직하게는 폴리아미드 또는 혼합된 폴리아미드 열가소성 매트릭스이다)의 용점보다 약 20°C 내지 약 40°C 높은 온도 범위에서 수행될 수 있다.

[0086] 가소제의 양을 줄이는 다른 방법은 재료가 혼합기에서 함께 블렌딩될 때 달성될 수 있다. 일 실시형태에서, 고무, 열가소성 수지가 블렌딩될 때, 혼합 온도는 가소제의 일부를 휘발시키는데 충분하다. 이러한 일 실시형태에 대해, 혼합기/압출기가 혼합기로부터 휘발된 가소제를 살포하는 수단과 맞춰질 것이다.

[0087] 일 실시형태에서, 가소제, 특히 BBSA는 10 중량% 미만, 바람직하게는 5 중량% 미만의 양으로 조성물에 첨가된다. 일 실시형태에서, 엘라스토머와 열가소성 수지의 점도를 적합하게 하기 위해, 초임계 유체를 혼합기(10)에 주입한다(도 1 참조). 초임계 유체는 한정된 온도와 압력 조건에서, 구별할 수 없는 증기 및 액체 상을 가진 화합물이며; 초임계 유체의 밀도는 유체의 압력 또는 온도를 변경함으로써 달라질 수 있다(도 2 참조). 본 실시형태에서, 가스(12), 예컨대 CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, He, 또는 다른 불활성 가스는 압축기(14)를 통해 압축되어서 가스는 가스의 열역학 임계점 위로 이동하고, 액체 및 가스 둘 다의 특성이 있다. CO<sub>2</sub>에 대해, 초임계 온도와 압력은 각각 31°C 및 7.38 MPa이고; N<sub>2</sub>에 대해, 초임계 온도와 압력은 각각 -147.1°C 및 3.39 MPa이다. 일단 가스가 초임계 상태로 들어가면, 초임계 가스(16)는 혼합기 공급구(18)의 하류에 있는 적어도 한 위치에서 혼합기(10)로 공급되며; 가스(16)는 혼합기(10)로 다중 또는 대체 공급 지점을 가질 수 있다. 혼합기(10)로 가스(16)의 정확한 공급 지점은 DVA 조성물과 혼합기(10)에서 원하는 조건에 좌우될 것이다. 혼합기(10)에서, 초임계 가스(16)는 열가소성 수지에 용해하고, 액체 가소제로서 작용하여, 열가소성 점도를 줄이고, 엘라스토머와 열가소성 수지의 원하는 형태를 촉진한다. 혼합기(10)에서 성분들의 충분한 혼합 후, 가스(16)는 하류 배출구(20)를 통해

배출되고, DVA는 혼합기(10)를 나온다. 도 1은 슬릿 다이(22)와 롤(24)을 통과하여 DVA 캐스트 필름을 형성하는 DVA를 도시한다. 도시된 공정은 DVA 제조와 필름 제조를 단일 공정으로 결합하는 이점이 있다.

[0088] 본 발명의 범위 내에서 최종 필름 중 가소제를 줄이는 또 다른 실시형태는 종래의 또는 비교적 낮은 수준의 가소제를 사용하는 상기에 기재한 실시형태들 중 임의 실시형태에 따라 DVA 조성물을 블렌딩한 다음, 유동층 가열기로 DVA 재료를 통과시키는 것이다. 유동층 가열기는 소형 입자 재료 건조에 관해 플라스틱 분야에서 알려져 있다. DVA를 유동층 가열기로 통과시키는데 있어서, 과량의 가소제는 재료 표면에 백분으로 생길 것이며, 표면으로부터 휘발될 것이다.

[0089] 본 발명에 따라, 이와 같이 얻어지는 열가소성 엘라스토머 조성물은 연속 상을 형성하는 비교적 더 작은 중량의 열가소성 수지의 매트릭스에 분산 상(도메인)으로서 분산되는 불연속 상을 형성하는 비교적 더 큰 중량의 엘라스토머로서 구조화된다. 동적 가황 고무 성분은 바람직하게는 평균 입도가 약 0.1 마이크로미터 내지 약 1 마이크로미터; 예를 들어, 약 0.1 마이크로미터 내지 약 0.75 마이크로미터; 또는 약 0.1 마이크로미터 내지 약 0.5 마이크로미터인 소형 입자의 형태로 열가소성 수지에 분산된다. 입도는 본 기술분야에서 잘 알려지고, 태핑 상(tapping phase) 원자간력 현미경법(AFM)을 포함하는 방법에 의해 측정될 수 있다.

[0090] 동적 가황 및 재료에 연속 상을 형성하는 열가소성 수지의 결과로서, 조성물은 열가소성 특성 및 엘라스토머 특성이 둘 다 있으며, 열가소성 재료로서 쉽게 가공될 수 있다.

[0091] **필름 형성**

[0092] DVA를 형성하는 동적 가황 공정 하에 혼합된 DVA 조성물의 상기 실시형태 중 임의 실시형태는 사용가능한 필름을 형성하도록 가공 가능하다.

[0093] 본 방법은 1) 제1 혼합기에서 열가소성 엘라스토머 재료가 동적 가황되도록 하는 조건 하에 엘라스토머와 열가소성 수지를 포함하는 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 형성하는 단계로서, 엘라스토머는 열가소성 수지의 연속 상 내에 소형 입자의 불연속 상을 형성하고, 엘라스토머와 열가소성 수지는 55:45 내지 80:20 범위의 중량 비로 존재하는 것인 단계; 2) 제1 혼합기에서 형성되는 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 제2 혼합기로 통과시켜 균일한 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 형성하는 단계로서, '균일한'은 완전히 블렌딩되고 혼합된 재료 용융물을 나타내며, 재료의 조성은 제2 혼합기를 나오는 재료에 대해 균일한 것인 단계(이러한 균일하게 혼합된 용융물은 대안적으로 '균일한' 재료 또는 '균일화' 재료로서 지칭될 수 있다); 및 3) 균일한 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 필름 다이로 통과시켜 열가소성 엘라스토머 재료 필름을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 경화제와 가소제를 포함하여, 본원에서 기재한 다른 성분들이 또한 원하는 응용 분야에 따라 제1 혼합기와 제2 혼합기에 첨가될 수 있다. 제1 및 제2 혼합기는 Banbury® 내부 믹서, 롤 믹서, 및 혼합 압출기를 포함하여, 본원에서 기재되는 임의 혼합기일 수 있다.

[0094] 본 발명에서, 열가소성 엘라스토머 재료 용융물(또는 DVA 용융물)이 동적 가황 공정 하에 제1 혼합기에서 DVA 원료로부터 형성된 후, 용융물은 추가로 제2 혼합기에서 균일하게 혼합되어 균일한 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 형성한다. 균일한 용융물은 따라서 균일한 용융물일 수 있으며, 게다가, 도 7에 도시한 바와 같이, 균일화 용융물이 필름 다이로 통과되어 동적 가황 열가소성 엘라스토머 필름(또는 DVA 필름)을 형성한다.

[0095] 도 7에서, 엘라스토머와 열가소성 수지 원료를 공급구(18)로부터 공급하고, 제1 압출기(10)에서 동적으로 가황시켜(경화제와 다른 성분들은 임의의 공지 방법에 의해 첨가될 수 있으며, 도 7에 도시되어 있지 않다) 동적 가황 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 형성한다. 휘발된 가소제를 포함하는 휘발성 물질을 제1 압출기(10)의 하류에 있는 배출구(20)를 통해 제거할 수 있다. 제1 압출기(10)에서 형성되는 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 제2 압출기(60)로 통과시켜 이를 균일하게 한다. 바람직하게는, 동시에 용융 온도를 조절할 수 있는 수단, 예컨대 흡기 압력을 사용하여 용융물의 온도 조절을 동시에 달성할 수 있는 용융물 기어 펌프(15)를 통해 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 제2 압출기로 공급할 수 있다. 바람직하게는, 제2 압출기로 공급되는 용융물의 온도는 약 300°C 미만, 또는 약 280°C 미만, 또는 약 260°C 미만일 수 있고, 약 210°C 초과, 또는 약 215°C 초과, 또는 약 220°C 초과 또는 약 225°C 초과, 또는 상기 임의의 2개 값 사이의 온도일 수 있다. 바람직하게는, 제1 압출기(10)에서 형성되는 용융물을 제2 압출기(60)로 공급하기 전에, 필터 스크린(17)을 통과시켜 대형 입자를 제거한다. 필터 스크린은 크기가 메시로 35, 50, 80, 또는 100 초과, 그러나 350, 300, 280, 270, 또는 250 미만일 수 있다.

[0096] 그 후 제2 압출기(60)를 통과한 균일화 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 필름 다이(62)로, 바람직하게는 동시에 용융물의 온도를 조절할 수 있는 용융물 기어 펌프(도 7에 도시되어 있지 않다) 등에 의해 공급할 수

있다. 바람직하게는, 필름 다이(62)로 공급되는 균일화 열가소성 엘라스토머 재료 용융물의 온도는 약 260℃ 미만, 또는 약 255℃ 미만, 또는 약 250℃ 미만, 또는 약 240℃ 미만, 및 바람직하게는 약 210℃ 초과, 또는 약 215℃ 초과 또는 약 220℃ 초과 또는 약 225℃ 초과, 또는 상기 임의의 2개 값 사이의 온도이다. 바람직하게는, 균일화 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 필터 스크린을 통과시키지 않고 필름 다이를 통해 공급하여 용융물이 제2 압출기에서 정체할 수 있는 임의의 데드 존을 야기하는 것을 방지한다. 제2 압출기는 용융 압출에 유용한 임의의 압출기일 수 있으며, 이것은 1개, 2개, 또는 그 이상의 스크루를 가질 수 있다.

[0097] 제2 압출기에서, 배출구(61)는 제2 압출기에서 용융물로부터 휘발된 가소제를 추가로 줄이기 위해 배치될 수 있다. 배출구는 압출 방향을 따라 압출기의 약 5% 내지 약 35%, 바람직하게는 약 10% 내지 약 20% 길이의 위치에 정렬될 수 있다. 본원에서 기재한 다른 구성요소도 제2 압출기에 추가될 수 있다.

[0098] 필름 다이는 필름을 제조하는데 유용한 임의 형태의 다이, 예를 들어 블로 필름 다이, 캐스트 필름 다이, 또는 캘린더 필름 다이일 수 있다. 필름 다이는 동일하거나 상이한 조성의 필름의 1 이상의 층을 가능하게 할 수 있다.

[0099] 본 발명에 따라 형성되는 필름은 크기가 약 0.5 mm, 또는 약 0.3 mm, 또는 약 0.1 mm 또는 약 0.05 mm, 또는 약 0.01 mm 초과인 임의의 입자 또는 겔이 실질적으로 없다.

[0100] 본 발명에 따라 형성되는 필름은 타이어에서 차단 재료, 즉 이너라이너로서 용도를 위해 두께가 약 0.01 내지 약 1.0 mm, 또는 대안으로 0.01 내지 0.05 mm, 0.01 내지 0.10 mm, 0.01 내지 0.5 mm, 0.01 내지 0.95 mm, 0.05 내지 1.0 mm, 0.05 내지 0.95 mm, 또는 0.05 내지 0.5 mm의 범위 중 어느 하나일 수 있다. 바람직하게는, 본 방법에 따라 형성되는 필름은 두께가 약 30 내지 150 μm일 수 있다. 이는 직접 형성된 필름의 두께에 대한 추가 처리를 줄일 수 있다.

[0101] 그러나 DVA를 처음에 필름, 바람직하게는 두꺼운 필름 프리폼(preform)으로 형성한 다음, 필름이 원하는 최종 두께를 얻을 때까지 연속으로 더 조이는(tighter) 쌍의 롤로 압연한다(도 3 참조).

[0102] 도 3에 관해, 두꺼운 필름(34)은 초기 단면 두께( $T_1$ )를 가질 수 있다. 두꺼운 필름을 적어도 한 세트의 롤(36, 36', 36")로 통과시킨다. 롤의 온도는 필름 두께의 원하는 감소를 얻도록 선택되며, 두께 감소량과 필름 조성물 다에 따라, 필요한 만큼 적게 또는 많게 가열될 수 있다. 적어도 제1 세트의 롤(36)에 대해, 온도는 열가소성 수지의 용융 온도 이상이다. 제1 세트의 롤(36)의 온도는 재료의 분해를 방지하기 위해 열가소성 수지의 용융 온도보다 100℃ 높게 초과해서는 안 된다. 한 세트 초과를 사용하는 경우, 각 세트의 롤에 대한 온도는 모든 세트의 롤(36, 36', 36") 전체에 걸쳐 일정할 수 있거나, 세트의 롤(36, 36', 36") 전체에 걸쳐 온도 기울기가 존재할 수 있다. 최종 세트의 롤(36")의 온도는 최종 세트(36")가 나오는 열가소성 엘라스토머 필름(38)을 냉각하고 설정하는 냉각 롤러로서 작동하도록 선택될 수 있으며, 여기서 필름(38)을 추가 냉각에 대한 우려 없이 저장 롤 또는 크릴 위에 신속히 감을 수 있다.

[0103] 각 세트의 롤은 닢 거리(nip distance,  $x$ )에 의해 한정된다. 닢 거리( $x$ )는 가열된 롤 세트에 대해 종래의 공지된 방법으로 조정될 수 있다. 압연 필름(38)이 롤 닢을 나올 때, 필름 두께( $T_F$ )는 실질적으로 닢 거리( $x$ )와 동일할 것이며; 필름의 일부 반발 특성으로 인해, 필름 두께( $T_F$ )는 필름이 롤 닢을 나올 때 약간 확장될 수 있다. 다중 세트의 롤(36, 36', 36")을 사용하는 경우, 각 세트에서 롤 사이의 닢 거리( $x$ )는 필름 경로를 따라 감소할 것이다. 대체 실시형태에서, 일정 폭 필름에 대해, 롤의 속도는 필름 경로를 따라 증가하여 필름에 대한 '드론 다운'(drawn-down) 효과를 얻는다. 또 다른 실시형태에서, 롤 세트는 둘 다 필름 경로를 따라 감소하는 닢 거리( $x$ )와 증가하는 속도를 가질 수 있다.

[0104] 필름 두께는 필름이 롤 세트를 통과할 때 단면 두께의 적어도 25%가 줄어들며; 대안으로 필름 두께는 적어도 40%, 적어도 50%, 적어도 65%, 또는 적어도 75% 두께가 줄어든다. 실제 물리적 최종 필름 두께는 필름의 최종 용도에 의해 결정된다. 또 다른 실시형태에서, 필름 경로에 따라, 수단(40)이 구비되어 필름 두께가 감소할 때 방출되는 임의의 휘발된 가소제를 모을 수 있다. 한편 가소제/상용화제의 감소 또는 수집이 바람직하다.

[0105] DVA의 일부 최종 용도에서, DVA 재료 위에 접착제 층을 제공하는 것이 바람직하다. 도시된 배치에서, 최종 롤 세트는 롤 중 하나에 접착제 재료를 공급하는 수단(42)과 함께 제공되며, 여기서 필름은 접착제 층에 의해 적층되고; 접착제 코팅은 롤 세트에 제공될 수 있으며, 제공되는 접착제와 적합하다. 본 발명은 접착제 제제에 의해 한정되지 않으며, 열가소성 엘라스토머 재료와 열가소성 재료가 접착될 기관 사이에 적합한 접착제로서 작용할 액체, 반액체, 또는 플라스틱 상태로 도포될 수 있는 임의의 접착제가 허용될 수 있다. 적합한 접착제의 예에 대

해, 미국 특허 출원 공개 제2008/0314491호 및 제2012/0015182호에 주목한다.

- [0106] 열가소성 엘라스토머 조성물은 공기 침투 방지층, 예를 들어 공기 타이어의 이너라이너, 이너튜브(innertube), 호스에서 구성 요소 또는 층으로서, 또는 에어슬리브 또는 에어백으로서 유용하다. 또한, 조성물의 저 투과 특성은 가스 이외의 유체, 예를 들어 액체 예컨대, 물, 유압유, 브레이크액, 열전달 유체 등에 의한 용도에 적합하며, 단 유체와 직접 접촉하는 층은 취급되는 유체에 대한 저항성이 적합하다.
- [0107] 따라서 본 발명은 하기 실시형태를 제공한다:
- [0108] A항: 동적 가황 열가소성 엘라스토머 필름의 형성 방법으로서,
- [0109] 1) 제1 혼합기에서 열가소성 엘라스토머 재료가 동적 가황되도록 하는 조건 하에 엘라스토머와 열가소성 수지를 포함하는 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 형성하는 단계로서, 엘라스토머는 열가소성 수지의 연속 상 내에 소형 입자의 불연속 상을 형성하고, 엘라스토머와 열가소성 수지는 55:45 내지 80:20 범위의 중량비로 존재하는 것인 단계;
- [0110] 2) 제1 혼합기에서 형성되는 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 제2 혼합기로 통과시켜 균일화 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 형성하는 단계; 및
- [0111] 3) 균일화 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 필름 다이로 통과시켜 열가소성 엘라스토머 재료 필름을 형성하는 단계
- [0112] 를 포함하는 방법.
- [0113] B항: A항에 있어서, 제1 혼합기는 2개 이상의 스크루를 가진 압출기인 방법.
- [0114] C항: A항 또는 B항에 있어서, 제1 혼합기에서 형성되는 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 약 210℃ 내지 약 300℃의 온도에서 제2 혼합기에 공급하는 것인 방법.
- [0115] D항: A항 내지 C항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 혼합기에서 형성되는 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 용융물 기어 펌프를 통해 제2 혼합기에 공급하는 것인 방법.
- [0116] E항: A항 내지 D항 중 어느 한 항에 있어서, 균일화 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 추가 처리하지 않고 필름 다이에 공급하는 것인 방법.
- [0117] F항: A항 내지 E항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 혼합기는 1개 이상의 스크루를 가진 압출기인 방법.
- [0118] G항: A항 내지 F항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 혼합기에서 형성되는 열가소성 엘라스토머 재료 용융물은 가스제를 함유하며, 상기 방법은 필름 형성 전에 가스제의 양을 줄이는 것을 포함하는 것인 방법.
- [0119] H항: A항 내지 G항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 혼합기에서 형성되는 열가소성 엘라스토머 재료 용융물은 가스제를 함유하며, 제1 혼합기의 하류에 배치되는 배출구를 통해 열가소성 엘라스토머 재료 용융물로부터 가스제를 감소시키는 것인 방법.
- [0120] I항: A항 내지 H항 중 어느 한 항에 있어서, 용융물 흐름 방향을 따라 제2 혼합기의 약 5% 내지 약 35% 길이의 위치에 배치되는 배출구를 통해 열가소성 엘라스토머 재료 용융물로부터 휘발성 물질을 줄이는 단계를 더 포함하는 것인 방법.
- [0121] J항: A항 내지 I항 중 어느 한 항에 있어서, 균일화 열가소성 엘라스토머 재료 용융물을 약 210℃ 내지 약 260℃의 온도에서 필름 다이에 공급하는 것인 방법.
- [0122] K항: A항 내지 J항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 혼합기를 통과한 열가소성 엘라스토머 재료 용융물은 온도 변화가 약 3℃ 미만인 방법.
- [0123] L항: A항 내지 K항 중 어느 한 항에 있어서, 엘라스토머는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>12</sub> 이소올레핀 단량체로부터 유도되며, 열가소성 수지는 폴리아미드 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리니트릴 수지, 폴리메타크릴레이트 수지, 폴리비닐 수지, 셀룰로오스 수지, 불소 수지, 폴리이미드 수지, 폴리술폰, 폴리아세탈, 폴리락톤, 스티렌-말레산 무수물, 방향족 폴리케톤, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.
- [0124] M항: A항 내지 L항 중 어느 한 항에 있어서, 열가소성 엘라스토머 필름은 두께가 약 30 내지 약 150 μm인 방법.
- [0125] N항: A항 내지 M항 중 어느 한 항에 있어서, 열가소성 엘라스토머 필름은 크기가 약 0.5 mm보다 큰 입자 또는

겔이 실질적으로 없는 것인 방법.

[0126] O항: A항 내지 N항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되는 필름.

[0127] P항: O항의 필름을 차단 층으로서 포함하는 다층 물품.

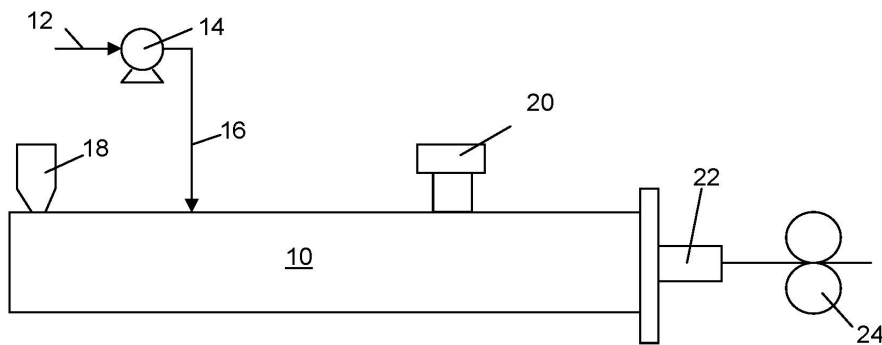
[0128] Q항: P항에 있어서, 호스, 타이어, 타이어 경화 블래더(bladder), 공기 블래더, 또는 공기 스프링 슬리브를 포함하는 다층 물품.

[0129] 상기 명세서에서 또는 이후 청구범위에서 열거되는 임의 숫자 범위, 예컨대 특정 세트의 특성, 측정 단위, 조건, 물리적 상태 또는 퍼센트를 나타내는 숫자 범위는 임의 숫자 서브세트 또는 이와 같이 열거되는 임의 범위 내에서 포함되는 범위를 포함하여, 이러한 범위 내에 속하는 임의 숫자를 본원에서 명백히 참조로서 실제로 인용하거나 그 반대이도록 의도된다.

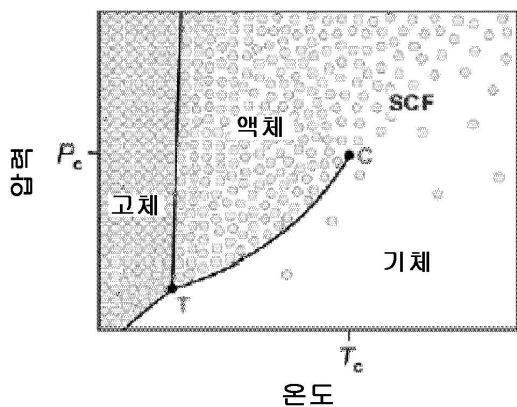
[0130] 임의 특허 출원 및/또는 시험 과정을 포함하여, 본원에서 기재한 모든 문헌을 이들이 본원 및 청구범위와 불일치하지 않는 정도로 본원에서 참조로서 인용한다. 본 발명의 원리, 바람직한 실시형태, 및 작동 모드를 상기 명세서에 기재하였다. 본원에서 본 발명이 특정 실시형태에 관해 기재되었지만, 이들 실시형태는 본 발명의 원리와 응용을 단지 예시하는 것임이 이해될 것이다. 따라서 다양한 변형이 예시 실시형태에 대해 이루어질 수 있으며, 다른 배치가 별첨 청구범위에 의해 한정된 본 발명의 정신 및 범위로 부터 벗어나지 않고 생각될 수 있다는 사실이 이해될 것이다.

**도면**

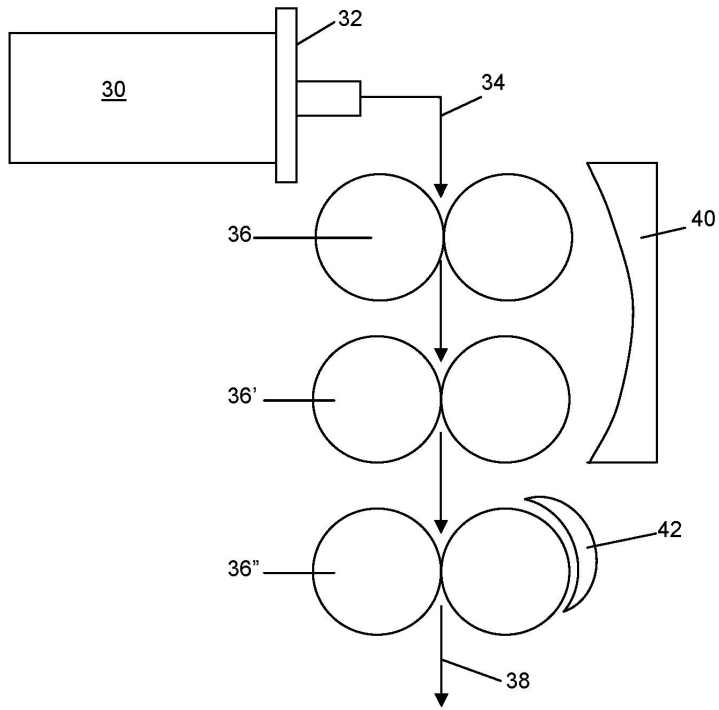
**도면1**



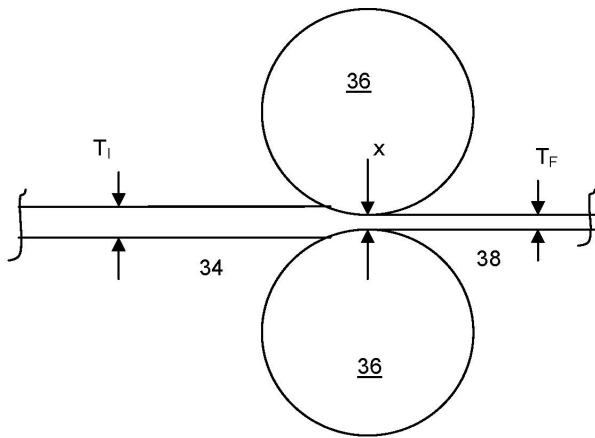
**도면2**



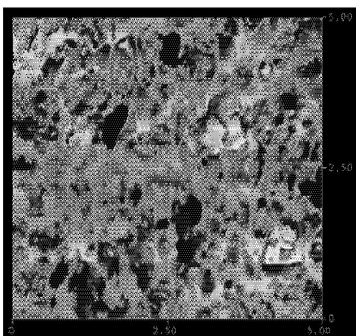
도면3



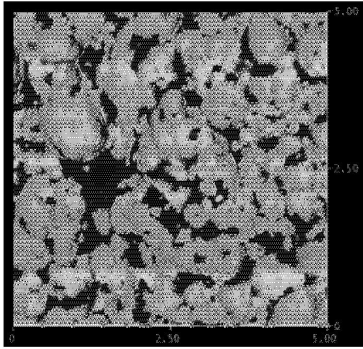
도면4



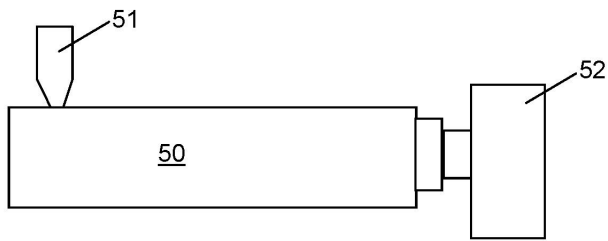
도면5a



도면5b



도면6



도면7

