



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0047690
(43) 공개일자 2014년04월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 9/00 (2006.01) C08L 23/22 (2006.01)
B29C 73/16 (2006.01) B60C 19/12 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7002752
- (22) 출원일자(국제) 2012년07월16일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년01월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/063877
- (87) 국제공개번호 WO 2013/017398
국제공개일자 2013년02월07일
- (30) 우선권주장
1156953 2011년07월29일 프랑스(FR)

- (71) 출원인
콩빠니 제네랄 드 에따블리세망 미셸린
프랑스 63000 끌레르몽-페랑 꾸르 사블롱 12
미셸린 러쉐르슈 에 테크니크 에스.에이.
스위스 그랑즈-빠꼬 씨에이취-1763 루트 루이-브
하일르 10
- (72) 발명자
보게 보제나
프랑스 에프-63040 끌레르몽-페랑 세텍스 9 데쵸
데/뻬이 - 에프35 - 라두 마누팍튀르 프랑세 데
프뇌마티크 미술랭
메리노 로페스 호세
프랑스 에프-63040 끌레르몽-페랑 세텍스 9 데쵸
데/뻬이 - 에프35 - 라두 마누팍튀르 프랑세 데
프뇌마티크 미술랭
펠리시에 벵상
프랑스 에프-63040 끌레르몽-페랑 세텍스 9 데쵸
데/뻬이 - 에프35 - 라두 마누팍튀르 프랑세 데
프뇌마티크 미술랭
- (74) 대리인
장훈

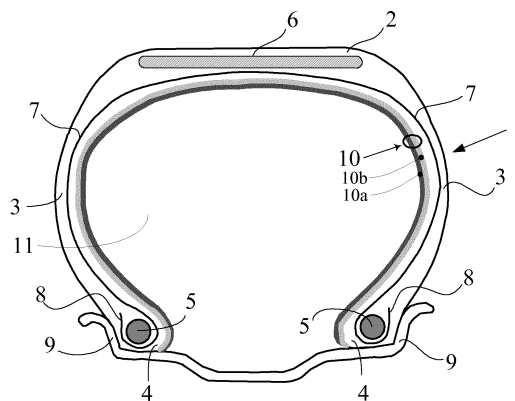
전체 청구항 수 : 총 42 항

(54) 발명의 명칭 **공기압 물품용 자가-밀봉 엘라스토머 조성물**

(57) 요약

본 발명은 공기압 물품에서 특히 내천공성 층으로서 사용될 수 있는 자가-밀봉 엘라스토머 조성물에 관한 것으로, 적어도 상기 조성물은, 적어도 2개의 고체 엘라스토머들, 즉, "엘라스토머 A"로 불리는 폴리부타디엔 엘라스토머 또는 부타디엔 공중합체 및 "엘라스토머 B"로 불리는 천연 고무 엘라스토머 또는 합성 폴리이소프렌(엘라스토머 A:엘라스토머 B의 중량 비는 10:90 내지 90:10 범위임)의 블렌드; 탄화수소 수지 30phr과 90phr 사이; 및 보강용 충전제 0phr 내지 30phr 미만을 갖는 충전제 0phr 내지 120phr 미만("phr"은 고체 엘라스토머 100중량부당 중량부를 의미한다)를 기반으로 한다. 또한 본 발명은 본 발명의 조성물을 포함하는 내천공성 층을 구비한 공기압 타이어와 같은 공기압 물품에 관한 것이다. 공기압 물품에 기밀성의 내천공성 라미네이트를 형성하기 위해, 상기 내천공성 층은, 예를 들면 부틸 고무 또는 TPS 엘라스토머를 기반으로 하는 기밀층과 연합하는 것이 유리하다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

공기주입식 제품(inflatable article)에서 특히 내천공성(puncture-resistant) 층으로서 사용될 수 있는, 자가-밀봉성을 갖는 엘라스토머 조성물로서, 상기 엘라스토머 조성물은 적어도,

- 적어도 2개의 고체 엘라스토머들, 즉, "엘라스토머 A"로 불리는 폴리부타디엔 또는 부타디엔 공중합체 엘라스토머와 "엘라스토머 B"로 불리는 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌 엘라스토머의 블렌드로서, 엘라스토머 A:엘라스토머 B의 중량 비가 10:90 내지 90:10 범위인 블렌드;

- 탄화수소 수지 30phr과 90phr 사이;

- 보강용 충전제 0phr 내지 30phr 미만을 포함하는, 충전제 0phr 내지 120phr 미만

(phr은 고체 엘라스토머 100중량부당 중량부를 의미한다)을 기반으로 하는, 엘라스토머 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 엘라스토머 A가 폴리부타디엔인, 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 엘라스토머 A가 시스-1,4-결합의 함량(몰%)이 90%를 초과하는 폴리부타디엔인, 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 엘라스토머 B가 천연 고무 또는 합성 시스-1,4-폴리이소프렌인, 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 엘라스토머 A:엘라스토머 B의 중량 비가 20:80 내지 80:20 범위, 바람직하게는 30:70 내지 70:30 범위인, 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 엘라스토머 A와 상기 엘라스토머 B의 블렌드가 상기 조성물 중의 고체 엘라스토머만을 구성하는, 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 엘라스토머 A와 상기 엘라스토머 B의 총 함량이 50phr 초과, 바람직하게는 70phr 초과인, 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 엘라스토머 A 및 상기 엘라스토머 B 각각의 수 평균 몰 질량 Mn이 100,000g/mol과 5,000,000g/mol 사이인, 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 탄화수소 수지의 함량이 45phr 내지 75phr 범위인, 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 탄화수소 수지가 0°C 초과, 바람직하게는 +20°C 초과인 유리전이 온도(Tg)를 갖는, 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 탄화수소 수지가 +25℃와 +100℃ 사이의 Tg를 나타내는, 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 탄화수소 수지의 수 평균 몰 질량 Mn이 400g/mol과 2000g/mol 사이인, 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 탄화수소 수지가 사이클로펜타디엔(CPD) 단독중합체 또는 공중합체 수지, 디사이클로펜타디엔(DCPD) 단독중합체 또는 공중합체 수지, 테르펜 단독중합체 또는 공중합체 수지, 테르펜 페놀 단독중합체 또는 공중합체 수지, C₅ 단편(fraction) 단독중합체 또는 공중합체 수지, C₉ 단편 단독중합체 또는 공중합체 수지, α-메틸스티렌 단독중합체 또는 공중합체 수지, 및 이들 수지의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중의 어느 한 항에 있어서, 보강용 충전제 0phr 내지 15phr 미만, 바람직하게는 보강용 충전제 0phr 내지 10phr을 포함하는, 충전제 0phr 내지 100phr 미만, 바람직하게는 충전제 0phr 내지 70phr 미만을 포함하는, 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 있어서, 보강용 충전제 0phr 내지 5phr 미만을 포함하는 충전제 0phr 내지 70phr을 포함하는, 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 있어서, 보강용 충전제 이외의 충전제 5 내지 70phr, 바람직하게는 15 내지 50phr을 포함하는, 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서, 보강용 충전제 이외의 충전제 25phr 내지 40phr을 포함하는, 조성물.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중의 어느 한 항에 있어서, 보강용 충전제 이외의 상기 충전제가, 천연 탄산칼슘 또는 합성 탄산칼슘의, 합성 규산염 또는 천연 규산염의, 실리카의, 산화티탄의, 알루미늄의, 알루미늄노실리케이트의 회분(ash) 및 미세입자(microparticle) 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 19

제18항에 있어서, 보강용 충전제 이외의 상기 충전제가 백악, 활석, 고령토 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 보강용 충전제가 카본 블랙인, 조성물.

청구항 21

제20항에 있어서, 카본 블랙을 5phr 미만, 바람직하게는 2phr 미만으로 포함하는, 조성물.

청구항 22

제21항에 있어서, 카본 블랙을 0.5phr과 2phr 사이로 포함하는, 조성물.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중의 어느 한 항에 있어서, 유리 전이 온도(Tg)가 -20℃ 미만인 액체 가소제를 추가로 포함

하는, 조성물.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 액체 가소제의 함량이 60phr 이하, 바람직하게는 5phr 내지 60phr인, 조성물.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 액체 가소제의 함량이 5phr 내지 40phr 범위, 바람직하게는 10phr 내지 30phr 범위인, 조성물.

청구항 26

제23항 내지 제25항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 액체 가소제가 액체 엘라스토머, 폴리올레핀 오일, 나프텐계 오일, 파라핀계 오일, DAE 오일, MES 오일, TDAE 오일, 미네랄 오일, 식물성 오일, 에테르 가소제, 에스테르 가소제, 포스페이트 가소제, 설포네이트 가소제 및 이들 화합물의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 액체 가소제가 액체 엘라스토머, 폴리올레핀 오일, 식물성 오일 및 이들 화합물의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 28

제23항 내지 제27항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 액체 가소제의 수 평균 몰 질량 Mn이 400g/mol과 90,000g/mol 사이인, 조성물.

청구항 29

제1항 내지 제28항 중의 어느 한 항에 있어서, 가교결합제를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 30

제29항에 있어서, 상기 가교결합제가 황 또는 황 공여체를 포함하는, 조성물.

청구항 31

제30항에 있어서, 상기 가교결합제가 황 및 구아니딘 유도체, 바람직하게는 디페닐구아니딘을 포함하는, 조성물.

청구항 32

제31항에 있어서, 상기 가교결합제가, 황을 0.1phr과 1.5phr 사이로 그리고 구아니딘 유도체를 0phr과 1.5phr 사이로 포함하는, 조성물.

청구항 33

제30항에 있어서, 상기 황 공여체가 티우람 폴리설파이드, 바람직하게는 테트라벤질티우람 디설파이드(TBzTD)인, 조성물.

청구항 34

제33항에 있어서, 상기 티우람 폴리설파이드의 함량이 0.1phr과 15phr 사이, 바람직하게는 0.5phr과 10phr 사이인, 조성물.

청구항 35

제1항 내지 제34항 중의 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 내천공성 층을 구비한 공기주입식 제품.

청구항 36

제35항에 있어서, 상기 층이 0.3mm 초과와 두께를 갖는, 공기주입식 제품.

청구항 37

제36항에 있어서, 상기 층이 0.5mm와 10mm 사이의 두께를 갖는, 공기주입식 제품.

청구항 38

제35항 내지 제37항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 층이 상기 공기주입식 제품의 내벽 위에 적층되는 (deposited), 공기주입식 제품.

청구항 39

제35항 내지 제38항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 공기주입식 제품이 고무로 만들어진 제품인, 공기주입식 제품.

청구항 40

제39항에 있어서, 상기 공기주입식 제품이 타이어인, 공기주입식 제품.

청구항 41

제35항 내지 제40항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 층이 기밀층(airtight layer)과 연합되어 사용되어 자가-밀봉 및 기밀 라미네이트를 형성하는, 공기주입식 제품.

청구항 42

제41항에 있어서, 상기 기밀층이 부틸 고무 또는 열가소성 스티렌 엘라스토머를 기반으로 하는, 공기주입식 제품.

명세서

발명의 내용

- [0001] 본 발명은 자가-밀봉성을 갖는 조성물(자가-밀봉 조성물(self-sealing composition))에 관한 것이고, 또한 본 발명은, 임의의 유형의 "공기주입식" 제품(inflatable article), 즉, 의미상, 공기가 주입될 때 유용한 형상을 갖는 임의의 제품에서의 내천공성(puncture-resistant) 층으로서의 상기 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0002] 더욱 특히, 본 발명은, 사용 중에 천공부(perforation)들로 인한 가능한 구멍(hole)들을 밀봉시키기 위한 공기주입식 제품에서의, 특히 타이어에서의 상기 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0003] 최근 수년 동안, 특히, 타이어 제조업자들은, 공기주입된 유형의 타이어가 장착된 휠의 사용 시점으로부터 시작된 문제의 새로운 해법, 즉, 하나 이상의 타이어로부터의 압력의 상당한 또는 완전한 손실에도 불구하고 차량의 주행을 지속시키는 방법을 개발하기 위해 특별히 매우 노력해 왔다. 수십 년 동안, 스페어 휠(spare wheel)이 유일하고도 보편적인 해법으로 간주되었다. 이후, 보다 최근에는, 스페어 휠의 가능한 제거와 관련된 상당한 이점들이 대두되었다. "연장된 이동성(extended mobility)"의 개념이 개발되었다. 관련 기술들은, 천공 또는 압력 강하 후에, 관찰되는 특정한 임계치에 따라, 차량이 동일한 타이어로 주행할 수 있도록 한다. 이는, 예를 들면, 종종 위험한 조건하에, 스페어 휠을 장착하기 위해, 멈추어 서지 않고 수리 지점(breakdown point)까지 운전할 수 있게 한다.
- [0004] 상기와 같은 목적을 달성할 수 있게 하는 자가-밀봉 조성물, 즉, 의미상, 못과 같은 이물에 의해 천공된 경우에 자동으로, 즉, 임의의 외부 개입 없이 타이어의 기밀(airtight)을 보장할 수 있는 자가-밀봉 조성물은, 개발하기가 특히 어려웠다.
- [0005] 자가-밀봉층을 사용할 수 있도록 하기 위해, 자가-밀봉층은 물리적 화학적 성질의 여러 조건들을 충족시켜야 한다. 특히, 이는 매우 광범위한 조작 온도 범위에 걸쳐 효과적이어야 하는데, 이는 타이어의 전체 수명에 걸쳐 효과적이어야 한다. 이는, 천공체(perforating article)가 제자리에 남아 있는 경우 구멍을 밀봉할 수 있어야 하며, 천공체가 제거되는 경우 그 구멍을 채워서 타이어를 기밀시킬 수 있어야 한다.
- [0006] 다수의 해법들이 고안되어 있지만, 특히, 시간 경과에 따른 안정성의 결여 또는 극한의 조작 온도 조건하에서의

효율성의 결여로 인해, 또는 이러한 자가-밀봉 조성물의 제조 및/또는 사용상의 난점들 때문에, 차량용 타이어에서 진정으로 개발될 수는 없었다.

- [0007] 따라서, 우수한 고온 효율을 유지시키기 위해, 문헌 US-A-4 113 799(또는 FR-A-2 318 042)는, 임의로, 낮은 비율의 열가소성 스티렌 엘라스토머의 존재하에 부분적으로 가교결합된 고분자량 및 저분자량의 부틸 고무들의 배합물을 포함하는 조성물을 자가-밀봉층으로서 제공하였다.
- [0008] 문헌 US-A-4 228 839는 광조사되는 경우 분해되는 제1 중합체 물질, 예를 들면 폴리이소부틸렌과, 광조사되는 경우 가교결합되는 제2 중합체 물질, 바람직하게는 부틸 고무를 포함하는 고무 화합물을 타이어 자가-밀봉층으로서 제공하였다.
- [0009] 또한 문헌 US-A-4 426 468은, 이러한 측면에서, 분자량이 매우 큰 가교결합된 부틸 고무를 기반으로 하는 타이어 자가-밀봉 조성물을 제공하였다.
- [0010] 부틸 고무의 알려진 단점은, 이것이 넓은 온도 범위에 걸쳐서 상당한 히스테리시스 손실(즉, 높은 수준의 $\tan \delta$)을 나타낸다는 것인데, 이러한 단점은, 히스테리시스의 강한 증가로 인해 자가-밀봉 조성물 자체에 나쁜 영향을 주고 타이어의 구름 저항을 크게 불량하게 한다.
- [0011] 또한 불포화된 디엔 엘라스토머(천연 고무)를 기반으로 하는 자가-밀봉 조성물이, 동일한 유형의 용도를 위해 특히 특허 US-A-4 913 209, US-A-5 085 942 및 US-A-5 295 525에 기재되어 있다.
- [0012] 이러한 조성물은, 점착부여제(tackifying agent)("점착제(tackifier)")로서의 높은 함량의 탄화수소 수지(항상, 고체 엘라스토머 100중량부당 100중량부를 초과하는 양이다)와 다량의 엘라스토머(이소프렌)가 조합되어 액체 상태로 존재함을 특징으로 한다. 사실상, 이러한 높은 수지 함량은, 이의 혼입이 엘라스토머 매트릭스의 매우 오랜 혼련을 요구한다는 사실 외에는, 히스테리시스에 해로울 수도 있고 결과적으로 타이어의 구름 저항에 해로울 수도 있다. 또한, 다량의 액체 엘라스토머는 상기 조성물에 높은 유동성을 부여하여, 다른 단점의 원인, 특히 일부 타이어의 사용 동안에 종종 부딪히게 되는 비교적 높은 온도(통상적으로 60°C 초과)에서의 사용 동안의 자가-밀봉 조성물의 크리프(creep) 위험성의 원인이 된다.
- [0013] 추가로, 본 출원인의 문헌 WO 2010/009849 및 WO 2010/012413는 천연 고무(NR: natural rubber), 탄화수소 수지, 매우 적은 양의 카본 블랙 및 임의로 액체 가소제를 포함하는 자가-밀봉 조성물을 기술하고 있다.
- [0014] 이러한 연구를 계속하는 중에, 본 출원인들은 부틸 고무 또는 상당량의 탄화수소 수지 및 액체 엘라스토머를 요구하지 않는 자가-밀봉성을 갖는 신규한 조성물을 발견하였다. 당해 조성물은, 공기주입식 제품에서, 종래 기술의 자가-밀봉 조성물에 비해, 특히 저온에서 개선된 내천공 성능을 갖는다.
- [0015] 따라서, 제1 주제에 따라, 본 발명은, 공기주입식 제품에서 특히 내천공성 층으로서 사용될 수 있는, 자가-밀봉성을 갖는 엘라스토머 조성물에 관한 것으로, 상기 조성물은 적어도,
- [0016] - 적어도 2개의 고체 엘라스토머들, 즉, "엘라스토머 A"로 불리는 폴리부타디엔 또는 부타디엔 공중합체 엘라스토머 및 "엘라스토머 B"로 불리는 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌 엘라스토머(엘라스토머 A:엘라스토머 B의 중량 비는 10:90 내지 90:10 범위임)의 블렌드;
- [0017] - 탄화수소 수지 30phr과 90phr 사이;
- [0018] - 보강용 충전제 0phr 내지 30phr 미만을 포함하는, 충전제 0phr 내지 120phr 미만
- [0019] (phr은 고체 엘라스토머 100중량부당 중량부를 의미한다)을 기반으로 한다.
- [0020] 또 다른 주제에 따르면, 본 발명은, 원료 상태(즉, 가교결합되지 않은 상태)로 그리고 경화된 상태(즉, 가교결합된 또는 가황된 상태)로, 본 발명에 따른 조성물을 포함하는 내천공성 층을 구비한, 공기주입식 제품에 관한 것이다.
- [0021] 바람직하게는, 본 발명의 공기주입식 제품, 특히 타이어는 또한 기밀층(airtight layer)을 포함하는데, 당해 기밀층은, 예를 들면 내천공성 층과 연합하여, 기밀성 및 내천공성 라미네이트를 구성하며, 이는, 상기 라미네이트가 상기 제품 또는 타이어의 내벽에 위치하는 경우에 특히 이롭다.
- [0022] 특히, 본 발명은, GT 살룬(GT saloon) 유형을 포함하는 승용차, SUV 차량(스포츠 유틸리티 차량), 이륜 차량(특히, 자전거 또는 모터사이클), 항공기, 뿐만 아니라 밴, 중형 차량, 즉, 지하철, 버스, 중형 도로 이송 차량(로리, 트랙터, 트레일러), 또는 비포장 도로 차량, 예를 들면 농업용 차량 및 토목공학용 장비 차량으로부터 선택

된 산업용 차량, 또는 기타 수송 또는 핸들링 차량으로 이루어진 자동차에 장착하고자 하는 타이어에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0023] 본 발명 및 이의 이점은 후술되는 상세한 설명 및 실시예와, 구체적인 축척에 따르지 않고 간단하게 개략적으로 도시되며 상기 실시예와 관련된 도 1 및 도 2를 고려하여 용이하게 이해될 것이며, 상기 도면은,

- 본 발명에 따른 자가-밀봉성을 갖는 조성물을 사용한 타이어의 한 가지 예인, 방사상 단면도(도 1) 및
- 본 발명에 따른 조성물의 제조에 사용될 수 있는 압출-컴파운딩 장치의 한 가지 예(도 2)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] **I. 발명의 상세한 설명**

[0025] **I-1. 정의**

[0026] 본 상세한 설명에서, 명백하게 다르게 지시되지 않는 한, 명시된 모든 퍼센트(%)는 중량%이다.

[0027] 추가로, "a와 b 사이"라는 표현으로 나타낸 임의의 간격의 값들은 "a"보다 크고 "b"보다 작은 값들의 범위(즉, 한계치 a와 b는 배제한다)를 나타내는 한편, "a 내지 b"라는 표현으로 나타낸 임의의 간격의 값들은 "a"로부터 "b" 이하의 값들의 범위(즉, 엄밀한 한계치 a와 b를 포함한다)를 나타낸다.

[0028] 약어 "phr"은 고체 상태의 엘라스토머(여러 개의 고체 엘라스토머들이 존재하는 경우, 고체 엘라스토머들의 총량)의 100중량부당 중량부를 의미한다.

[0029] 표현 "기본으로 하는" 조성물은, 일반적으로, 이의 여러 성분들의 혼합물 및/또는 반응 생성물을 포함하는 조성물을 의미하는 것으로 이해되어야 하며, 이러한 성분들 중의 몇몇은, 상기 조성물의 제조의 여러 단계(phase)들 동안에, 예를 들면 이의 가능한 최종 가교결합 또는 가황(경화) 동안에, 적어도 부분적으로는, 서로 반응(사실상 심지어 반응하도록 의도된다)할 수 있다.

[0030] "디엔" 유형의 엘라스토머(또는 "고무", 이들 2개는 동의어로서 간주된다)는, 공지된 방식으로, 적어도 부분적으로는 디엔 단량체(즉, 공액되건 또는 공액되지 않건 간에 2개의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 단량체)로부터 생성된 엘라스토머(즉, 단독중합체 또는 공중합체)를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0031] 이러한 디엔 단량체는 2개의 카테고리들, 즉, 포화된 것 또는 불포화된 것으로 분류될 수 있다. 본 특허 출원에서, "불포화" 디엔 엘라스토머는, 적어도 부분적으로는 공액 디엔 단량체로부터 비롯되며, 30%(몰%)를 초과하는 공액 디엔으로부터 비롯된 단위들을 일정 함량으로 갖는, 디엔 엘라스토머를 의미하는 것으로 이해된다. 따라서, 디엔 원료의 단위의 감소된 함량(항상 15몰% 미만) 때문에 "포화" 디엔 엘라스토머로서 기술될 수 있는, 부틸 고무와 같은 디엔 엘라스토머 또는 EPDM 유형의 α-올레핀과 디엔의 공중합체는 위에 기술된 정의로부터 배제된다. 불포화 유형의 가장 흔한 디엔 엘라스토머는 폴리부타디엔, 천연 고무, 합성 폴리이소프렌, 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이들 엘라스토머들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것들이다.

[0032] **I-2. 측정**

[0033] **I-2-A. 무니 점도**

[0034] 무니 점도 또는 가소도는, 공지된 방식으로, 고체 물질을 특성 확인한다. 표준 ASTM D1646(1999)에 기재된 바와 같은 진동 컨시스토미터(consistometer)를 사용한다. 무니 가소도 측정은 다음의 원리에 따라 수행된다: 원료 상태(즉, 경화 전)에서 분석된 샘플을 소정의 온도(예를 들면 35°C 또는 100°C)로 가열된 실린더 챔버에서 성형(형성)한다. 1분 동안 예열시킨 후, 시험편 내에서 로터를 2회전/분으로 회전시키고, 상기 움직임을 유지시키기 위한 토크를, 4분 동안의 회전 후에 측정한다. 무니 점도(ML 1+4)를 "무니 유닛"(MU, 1MU = 0.83뉴턴.미터)으로 표시한다.

[0035] **I-2-B. 브룩필드 점도**

[0036] 브룩필드 점도는, 공지된 방식으로, 액체 물질을 특성 확인한다. 브룩필드 방법에 따른 겔보기 점도는 유럽 및 국제 표준 EN ISO 2555(1999)에 따라 소정의 온도(예를 들면 65°C)에서 측정된다. 예를 들면, 측정된 점도 범위에 적합한 스핀들(spindle)(1번 내지 7번)을 구비한, 바람직하게는 10분⁻¹ 또는 20분⁻¹의 회전 진동수에서 A형

(예를 들면 RVT 모델) 또는 B형(예를 들면 HAT 모델) 점도계를 사용한다(표준 EN ISO 2555의 부록 A에 따른다).

[0037] I-2-C. 엘라스토머의 거시구조

[0038] 액체 상태 또는 고체 상태의 엘라스토머의 거시구조(macrostructure)(Mw, Mn 및 PI) 및 물 질량 분포는 당업자에게 알려진 특성치이며, 특히 엘라스토머 공급자로부터 입수 가능하며, 이는 추가로 GPC(겔 투과 크로마토그래피) 또는 SEC(크기 배제 크로마토그래피)와 같은 통상의 기법에 의해 측정될 수 있다.

[0039] 개요를 말하자면, SEC 분석은, 예를 들면, 용액 중의 거대분자들을, 다공성 겔로 충전된 컬럼을 통해 이들의 크기에 따라 분리하는 것으로 이루어지며; 상기 분자들은 이들의 유체역학 용적에 따라 분리되고, 가장 용적이 큰 것이 먼저 용출된다. 분석 대상 샘플을 적절한 용매, 예를 들면 테트라하이드로푸란에 1g/l의 농도로 사전에 간단하게 용해시킨다. 이어서, 상기 장치로 주입하기 전에, 상기 용액을 예를 들면 다공도 0.45 μ m의 필터를 통해 여과시킨다. 사용된 장치는 예를 들면 "워터스 얼라이언스(Waters Alliance)" 크로마토그래픽 라인이다. 용출 용매는 예를 들면 테트라하이드로푸란이고 유속은 0.7ml/min이고 상기 시스템의 온도는 35°C이다. 예를 들면 직렬의 4개의 워터스 컬럼 세트(즉, "스티라겔(Styragel) HMW7", "스티라겔 HMW6E" 및 2개의 "스티라겔 HT6E")를 사용한다. 상기 중합체 샘플의 용액의 주입된 용적은 예를 들면 100 μ l이다. 검출기는 데이터를 취급하기 위한 관련 소프트웨어(예를 들면 "워터스 밀레니엄(Waters Millenium)")가 장착될 수 있는 시차 굴절계(예를 들면 "워터스 2410")이다. 분석될 질량의 범위를 포함하는, 알려진 물 질량을 갖고 낮은 PI(1.2 미만)를 갖는 일련의 시판용 폴리스티렌 표준을 사용하여 모어(Moore) 검정을 실시한다. 기록된 데이터로부터 중량 평균 물 질량(Mw), 수 평균 분자량(Mn) 및 다분산 지수(PI = Mw/Mn)를 계산한다(물 질량의 질량에 의한 분포 곡선).

[0040] I-2-D. 탄화수소 수지의 거시구조

[0041] 거시구조(Mw, Mn 및 PI)는, 엘라스토머에 대해 위에서 기술된 바와 같이 SEC에 의해 측정한다: 용매 테트라하이드로푸란, 온도 35°C, 농도 1g/l, 유속 1ml/min, 주입 이전에 다공도 0.45 μ m의 필터로 여과된 용액(100 μ l); 폴리스티렌 표준으로의 모어 검정; 직렬의 3개의 "워터스" 컬럼 세트("스티라겔 HR4E", "스티라겔 HR1" 및 "스티라겔 HR 0.5"), 운영 소프트웨어(예를 들면 "워터스 밀레니엄")가 장착될 수 있는 시차 굴절계(예를 들면 "워터스 2410")에 의한 검정.

[0042] 따라서, 본 출원에 나타낸, 물 질량에 대한 모든 값들은 폴리스티렌 표준으로 산출된 검정 곡선들에 비례된다. 유리 전이 온도("Tg")에 대한 모든 값들은 표준 ASTM D3418(1999)에 따라 DSC(시차 주사 열량계)에 의해 공지된 방식으로 측정된다.

[0043] I-3. 본 발명의 조성물

[0044] 따라서, 원료 상태(즉, 가교결합되지 않은 상태) 및 경화된 상태(즉, 가교결합 또는 가황된 상태)의, 본 발명에 따른 자가-밀봉성을 갖는 조성물은 적어도, 적어도 2개의 특정한 고체 불포화 디엔 엘라스토머 A와 고체 불포화 디엔 엘라스토머 B의 블렌드 및 가소제로서의 30phr과 90phr 사이의 탄화수소 수지를 기반으로 하는 엘라스토머 조성물이다. 이는, 충전제가 없거나, 또는 보강용 충전제 0phr 내지 30phr을 갖는 충전제 120phr 미만을 포함하는, 또 다른 필수적인 특징을 갖는다.

[0045] I-3-A. 엘라스토머 A와 엘라스토머 B의 블렌드

[0046] 본 발명의 조성물은, 바람직하게는 주요 엘라스토머로서, 다음과 같은 적어도 2개의 고체 엘라스토머들의 블렌드(또는 "혼합물")를 포함하는 제1 필수 특징을 갖는다:

[0047] (i) "엘라스토머 A"로서 지칭되는 적어도 하나(즉, 하나 이상)의 폴리부타디엔 또는 부타디엔 공중합체, 및

[0048] (ii) "엘라스토머 B"로서 지칭되는 적어도 하나(즉, 하나 이상)의 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌.

[0049] 특히, 폴리부타디엔으로서, 1,2-단위를 4%와 80% 사이의 함량으로 갖는 것 또는 시스-1,4- 함량을 80%가 넘게 갖는 것들이 언급될 수 있다. 특히, 부타디엔 공중합체로서, 부타디엔-스티렌 공중합체(SBR), 부타디엔-이소프렌 공중합체(BIR) 또는 스티렌-부타디엔-이소프렌 공중합체(SBIR)가 언급될 수 있다. 스티렌 함량이 5%와 50중량% 사이, 더욱 특별하게는 20%와 40중량% 사이이고 부타디엔 부분의 1,2-결합의 함량이 4%와 65% 사이이고 트랜스-1,4-결합의 함량이 20%와 80% 사이인 SBR 공중합체, 이소프렌 함량이 5중량%와 90중량% 사이이고 Tg가 -40°C 내지 -80°C인 BIR 공중합체, 스티렌 함량이 5중량%와 50중량% 사이, 더욱 특별하게는 10중량%와 40중량% 사이이고 이소프렌 함량이 15중량%와 60중량% 사이, 더욱 특별하게는 20중량%와 50중량% 사이이고 부타디엔 부분이 5중량%와 50중량% 사이, 더욱 특별하게는 20중량%와 40중량% 사이이고 부타디엔 부분의 1,2-단위의 함량이

4%와 85% 사이이고 부타디엔 부분의 트랜스-1,4-단위의 함량이 6%와 80% 사이이고 이소프렌 부분의 1,2-단위 + 3,4-단위의 함량이 5%와 70% 사이이고 이소프렌 부분의 트랜스-1,4-단위의 함량이 10%와 50% 사이인 SBIR 공중합체가 특히 언급될 수 있으며, 더욱 일반적으로, Tg가 -20°C와 -70°C 사이인 임의의 SBIR 공중합체가 특히 적합하다.

- [0050] 여전히 더욱 바람직하게는, 엘라스토머 A는 부타디엔 단독중합체, 다시 말해서, 폴리부타디엔(BR)이고, 당해 폴리부타디엔은 바람직하게는 시스-1,4-결합 함량(몰%)이 90% 초과, 더욱 바람직하게는 95% 초과이다.
- [0051] 엘라스토머 B는 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌이고; 합성 폴리이소프렌들 중에서도, 시스-1,4-폴리이소프렌, 바람직하게는 시스-1,4-결합의 함량(몰%)이 90% 초과, 여전히 더욱 바람직하게는 95% 초과, 특히 98% 초과인 것이 바람직하게 사용된다.
- [0052] 엘라스토머 A 및 엘라스토머 B는, 예를 들면, 블럭, 랜덤, 순차식 또는 미세순차식 엘라스토머일 수 있고 분산액 또는 용액으로 제조될 수 있으며; 이들은 예를 들면 커플링제 및/또는 별형-분지제(star-branching agent) 및/또는 관능화제와 커플링되고/되거나 별형-분지되고/되거나 분지되거나 또는 또한 관능화될 수 있다. 카본블랙과의 커플링에 있어서, 예를 들면, C-Sn 결합을 포함하는 관능 그룹, 또는 예를 들면 벤조페논과 같은 아민화된 관능 그룹이 언급될 수 있거나; 또는 실리카와 같은 보강용 무기 충전제에 있어서, 예를 들면 실라놀 관능 그룹, 또는 실라놀 말단을 갖는 폴리실록산 관능 그룹(예를 들면 US 6 013 718에 기재된 바와 같은 것), 알콕시실란 그룹(예를 들면 US 5 977 238에 기술된 것과 같은 것), 카복실 그룹(예를 들면 US 6 815 473 또는 US 2006/0089445에 기술된 것과 같은 것) 또는 폴리에테르 그룹(예를 들면 US 6 503 973에 기술된 것과 같은 것)이 언급될 수 있다. 이러한 관능화된 엘라스토머의 다른 예로서, 에폭시드화된 유형의 엘라스토머(예를 들면 SBR, BR, NR 또는 IR)가 언급될 수 있다.
- [0053] 본 발명의 바람직한 양태에 따라, 엘라스토머 A:엘라스토머 B의 중량 비는 바람직하게는 20:80 내지 80:20 범위, 여전히 더욱 바람직하게는 30:70 내지 70:30 범위, 특히 40:60 내지 60:40 범위이다.
- [0054] 천연 고무 단독 또는 폴리부타디엔 단독의 사용과 비교할 때, 특히, 저온(특히 0°C 미만의 온도)에서 사용하는 동안 목적하는 상이한 특정 용도들에 따라, 자가-밀봉성과 조작 온도 측면에서 가장 우수한 조화(compromise)들이 관찰되도록, 2개의 엘라스토머 A 및 엘라스토머 B의 각각의 농도 범위가 조정된다.
- [0055] 엘라스토머 A 및 엘라스토머 B는 의미상 고체이다. 액체와는 달리, 고체는, 늦어도 24시간 후에, 중력 작용에 주위 온도(23°C)에서 단독으로 이것이 존재하는 용기의 형상을 궁극적으로 취하게 되는 능력을 갖지 않은 임의의 물질을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0056] 본 발명의 조성물에서 액체 가소제로서 임의로 사용될 수 있는 액체 유형의 엘라스토머와는 달리, 엘라스토머 A 및 엘라스토머 B 및 이들의 블렌드는 매우 높은 점도를 특징으로 하며; 100°C에서 측정된 원료 상태(즉, 가교결합되지 않은 상태)에서의 무니 점도 ML(1+4)는 바람직하게는 20 초과, 더욱 바람직하게는 30 초과, 특히 30과 130 사이이다.
- [0057] 또 다른 가능한 정의에 따르면, 고체 엘라스토머는 높은 몰 질량, 즉, 통상적으로 100,000g/mol 초과의 수 평균 몰 질량(Mn)을 갖는 엘라스토머를 의미하는 것으로 또한 이해되며; 바람직하게는, 이러한 고체 엘라스토머에서 몰 질량의 분포 면적(SEC에 의해 측정된다)의 적어도 80%, 더욱 바람직하게는 적어도 90%가 100,000g/mol를 초과한다.
- [0058] 바람직하게는, 엘라스토머 A 및 엘라스토머 B 각각의 수 평균 몰 질량(Mn)은 100,000g/mol과 5,000,000g/mol 사이, 더욱 바람직하게는 150,000g/mol과 4,000,000g/mol 사이이며; 특히 이는 200,000과 3,000,000g/mol 사이, 더욱 특히 200,000g/mol과 1,500,000g/mol 사이이다. 바람직하게는, 이들의 다분산 지수 PI(Mw/Mn)는 엘라스토머 A에 대해서는 1.0과 10.0 사이, 특히 1.0과 3.0 사이이고, 엘라스토머 B에 대해서는 3.0과 8.0 사이이다.
- [0059] 당업자들은, 본 발명의 상세한 설명을 고려하여 그리고 본 발명의 조성물에서 목적하는 특성에 용도 따라, 엘라스토머 A 및 엘라스토머 B의 평균 몰 질량 및/또는 몰 질량 분포를 조절하는 방법을 알고 있을 것이다. 본 발명의 특정 양태에 따라, 당업자들은 예를 들면 광범위한 몰 질량 분포를 선택할 수 있다. 당업자들이 상기 자가-밀봉 조성물의 유동성을 희망하는 경우, 당업자들은 대신 낮은 몰 질량들의 부분(proportion)을 선호할 수 있다. 선행 양태와 조합될 수 있거나 조합되지 않을 수 있는 또 다른 특정 양태에서, 당업자들은 또한 상기 조성물의 자가-밀봉(충전) 역할을 대신 최적화할 목적으로 중간 몰 질량들의 부분(proportion)을 선호할 수 있다. 또 다른 특정 양태에 따라, 당업자들은 또한 자가-밀봉 조성물의 기계적 강도를 증가시킬 목적으로 높은 몰 질

량의 부분(proportion)들을 대신 선호할 수 있다.

- [0060] 이러한 각종 몰 질량 분포들은, 예를 들면 상이한 출발 디엔 엘라스토머들(엘라스토머 A 및/또는 엘라스토머 B)을 배합함으로써 얻을 수 있다.
- [0061] 본 발명의 바람직한 양태에서, 고체 엘라스토머 A와 고체 엘라스토머 B의 블렌드는 본 발명의 자가-밀봉 조성물에 존재하는 고체 엘라스토머만을 구성하며, 즉, 2개의 엘라스토머 A 및 엘라스토머 B의 전체 함량은 100phr이고, 다시 말해서, 엘라스토머 A 및 엘라스토머 B의 함량은 결과적으로 각각 10phr 내지 90phr, 바람직하게는 20phr 내지 80phr, 더욱 바람직하게는 30phr 내지 70phr, 특히 40phr 내지 60phr 범위이다.
- [0062] 본 발명의 또 다른 특정 양태에 따라, 엘라스토머 A와 엘라스토머 B의 블렌드가 본 발명의 조성물의 고체 엘라스토머만을 구성하지 않는 경우, 상기 블렌드는 바람직하게는 본 발명의 조성물에서 주요 고체 엘라스토머(중량 기준)를 구성하며, 더욱 바람직하게는 2개의 엘라스토머 A 및 엘라스토머 B의 전체 함량은 50phr 초과, 더욱 바람직하게는 70phr 초과, 특히 80phr 초과이다.
- [0063] 따라서, 본 발명의 특정 양태에 따라, 엘라스토머 A와 엘라스토머 B의 블렌드는, 부수적인 성분들(중량 기준)인 다른 (고체) 엘라스토머들(불포화 또는 포화 디엔 엘라스토머(예를 들면 부틸 엘라스토머)) 또는 디엔 엘라스토머 이외의 엘라스토머, 예를 들면, 스티렌/부타디엔/스티렌(SBS), 스티렌/이소프렌/스티렌(SIS), 스티렌/부타디엔/이소프렌/스티렌(SBIS), 스티렌/이소부틸렌/스티렌(SIBS), 스티렌/에틸렌/부틸렌/스티렌(SEBS), 스티렌/에틸렌/프로필렌/스티렌(SEPS) 및 스티렌/에틸렌/에틸렌/프로필렌/스티렌(SEEPS) 블럭 공중합체 및 이들 공중합체의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 열가소성 스티렌 엘라스토머("TPS"로 지칭된다)와 조합될 수 있다.
- [0064] 놀랍게도, 권장되는 좁은 범위 내의 열가소성 탄화수소 수지의 첨가 후에, 충전제가 없는(또는 매우 적은 함량의 충전제를 갖는) 엘라스토머 A와 엘라스토머 B의 블렌드는, 이하의 설명에서 상세하게 기술되는 바와 같이 효과적인 자가-밀봉 조성물의 기능을 충족시킬 수 있음을 알게 되었다.
- [0065] I-3-B. 탄화수소 수지
- [0066] 상기 자가-밀봉 조성물의 제2 필수 성분은 탄화수소 수지이다.
- [0067] 용어 "수지"는, 본 특허 출원에서, 당업자에게 알려진 정의에 의해, 오일과 같은 액체 가소성 화합물과는 달리 주위 온도(23°C)에서 고체인 화합물에 관한 것이다.
- [0068] 탄화수소 수지는, 특히 중합체 매트릭스에서 가소 제제 또는 점착부여제로 사용될 수 있고, 필수로 탄소 및 수소를 기반으로 하는, 당업자에게 널리 알려진 중합체이다. 상기 수지는 본래, 이것이 의도되는 중합체 조성물과 함께 사용되는 내용물에서 혼화성(즉, 상용성)이어서, 진정된 희석제로서 작용한다. 상기 수지는 예를 들면 명칭이 "탄화수소 수지(Hydrocarbon Resins)"인 문헌[R. Mildenberg, M. Zander and G. Collin, New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9]에 기재되어 있으며, 이 논문의 제5 장은 특히 고무 타이어 분야에서의 이의 용도에 대해 기술하고 있다(5.5. "Rubber Tyres and Mechanical Goods"). 상기 수지는, 지방족 및/또는 방향족 단량체를 기반으로 하는, 지방족/방향족 유형의 지방족, 지환족, 방향족, 수소화 방향족일 수 있다. 상기 수지는 천연 또는 합성일 수 있으며 유성(oil-based)일 수 있거나 유성이 아닐 수 있다(유성인 경우, 상기 수지는 석유 수지의 이름으로도 알려져 있다). 이의 Tg는 바람직하게는 0°C 초과, 특히 20°C 초과(통상적으로 30°C와 95°C 사이)이다.
- [0069] 공지된 방식으로, 상기 탄화수소 수지는 또한, 이것이 가열시 연화되고 이에 따라 성형될 수 있다는 점에서, 열가소성 수지로서 기재될 수 있다. 또한 상기 수지는, 예를 들면 분말 형태의 생성물이 함께 들러붙는 연화점 또는 연화 온도에 의해 규정될 수 있으며, 이러한 데이터는, 일반적으로 수지에 대해서는 규정하기가 다소 어려운 용점을 대체하는 경향이 있다. 탄화수소 수지의 연화점은 일반적으로 이의 Tg 값보다 대략 50°C 내지 60°C 더 높다.
- [0070] 본 발명의 조성물에서, 상기 수지의 연화점은 바람직하게는 40°C 초과(특히 40°C와 140°C 사이), 더욱 바람직하게는 50°C 초과(특히 50°C와 135°C 사이)이다.
- [0071] 상기 수지는 중량 기준으로 30phr과 90phr 사이의 함량으로 사용된다. 30phr 미만에서는, 상기 조성물의 과도하게 높은 강성도(stiffness) 때문에 내천공 성능이 불충분한 것으로 입증된 반면, 90phr을 초과하면, 상기 재료의 불충분한 기계적 강도로의 노출이, 고온(통상적으로 60°C 초과)에서의 손상된 성능의 위험성에 추가하여 존재한다. 이러한 이유로, 수지 함량은 바람직하게는 40과 80phr 사이, 여전히 더욱 바람직하게는 적어도

45phr, 특히 45phr 내지 75phr 범위이다.

- [0072] 본 발명의 바람직한 양태에 따라, 상기 탄화수소 수지는 다음의 특징들 중 적어도 임의의 하나를, 더욱 바람직하게는 모두를 나타낸다:
- [0073] - 25°C를 초과하는 Tg;
- [0074] - 50°C를 초과하는 연화점(특히 50°C와 135°C 사이);
- [0075] - 400g/mol과 2,000g/mol 사이의 수 평균 몰 질량(Mn);
- [0076] - 3 미만의 다분산 지수(PI)(PI = Mw/Mn이고, 여기서 Mw는 중량 평균 몰 질량이다).
- [0077] 더욱 바람직하게는, 상기 탄화수소 수지는 다음의 특징들 중 적어도 임의의 하나를, 더욱 바람직하게는 모두를 나타낸다:
- [0078] - 25°C와 100°C 사이(특히 30°C와 90°C 사이)의 Tg;
- [0079] - 60°C를 초과하는, 특히 60°C와 135°C 사이의 연화점;
- [0080] - 500g/mol과 1500g/mol 사이의 수 평균 몰 질량(Mn);
- [0081] - 2 미만의 다분산 지수(PI).
- [0082] 연화점은 표준 ISO 4625("링 앤드 볼(Ring and Ball)" 방법)에 따라 측정한다. 거시구조(Mw, Mn 및 PI)는 본 명세서의 도입부에 표기된 바와 같이 입체(steric) 배제 크로마토그래피(SEC)에 의해 측정한다.
- [0083] 이러한 탄화수소 수지의 예로서, 사이클로펜타디엔(CPD로 약칭) 또는 디사이클로펜타디엔(DCPD로 약칭) 단독중합체 또는 공중합체 수지, 테르펜 단독중합체 또는 공중합체 수지, 테르펜/페놀 단독중합체 또는 공중합체 수지, C₅ 단편(fraction) 단독중합체 또는 공중합체 수지, C₉ 단편 단독중합체 또는 공중합체 수지, α-메틸스티렌 단독중합체 또는 공중합체 수지, 및 이들 수지의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것들이 언급될 수 있다. 상기 공중합체 수지 중에서도, (D)CPD/비닐방향족 공중합체 수지, (D)CPD/테르펜 공중합체 수지, (D)CPD/C₅ 단편 공중합체 수지, (D)CPD/C₉ 단편 공중합체 수지, 테르펜/비닐방향족 공중합체 수지, 테르펜/페놀 수지, C₅ 단편/비닐방향족 공중합체 수지, 및 이들 수지의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것들이 더욱 특별하게 언급될 수 있다.
- [0084] 공지된 방식으로, 본 명세서에서 용어 "테르펜"은, α-피넨, β-피넨 및 리모넨 단량체를 조합한 것이며; 공지된 방식으로, 3개의 가능한 이성체들의 형태로 존재하는 화합물인 리모넨 단량체인, L-리모넨(좌회전성 거울상 이성체), D-리모넨(우회전성 거울상 이성체) 또는 디펜텐(우회전성 및 좌회전성 거울상 이성체의 라세미 혼합물)를 사용하는 것이 바람직하다. 비닐방향족 단량체로서, 예를 들면 스티렌, α-메틸스티렌, 오르토-메틸스티렌, 메타-메틸스티렌, 파라-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 파라-(3급-부틸)스티렌, 메톡시스티렌, 클로로스티렌, 하이드록시스티렌, 비닐메시틸렌, 디비닐벤젠, 비닐나프탈렌, 또는 C₉ 단편(또는 더욱 일반적으로 C₈ 내지 C₁₀ 단편)으로부터 비롯된 임의의 비닐방향족 단량체가 적합하다.
- [0085] 더욱 특별하게는, (D)CPD 단독중합체 수지, (D)CPD/스티렌 공중합체 수지, 폴리리모넨 수지, 리모넨/스티렌 공중합체 수지, 리모넨/D(CPD) 공중합체 수지, C₅ 단편/스티렌 공중합체 수지, C₅ 단편/C₉ 단편 공중합체 수지, 및 이들 수지의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 수지가 언급될 수 있다.
- [0086] 상기 모든 수지는 당업자에게 널리 알려져 있고 시판되며, 이들은, 예를 들면 폴리리모넨 수지의 경우 DRT에 의해 상표명 "Dercolyte"로, C₅ 단편/스티렌 수지 또는 C₅ 단편/C₉ 단편 수지의 경우 네빌 케미컬 컴퍼니(Neville Chemical Company)에 의해 상표명 "Super Nevtac"으로, 코오롱(Kolon)에 의해 상표명 "Hikorez"로 또는 엑손 모빌(Exxon Mobil)에 의해 상표명 "Escorez"로, 또는 스트루톨(Struktol)에 의해 상표명 "40 MS" 또는 "40 NS"(방향족 및/또는 지방족 수지의 혼합물)로 시판된다.
- [0087] I-3-C. 충전제
- [0088] 본 발명의 조성물은, 적어도 하나(즉, 하나 이상)의 보강용 충전제 0phr 내지 30phr 미만을 포함하는, 적어도 하나(즉, 하나 이상)의 충전제 0phr 내지 120phr 미만을 포함하는 다른 필수적인 특징을 갖는다.
- [0089] 본 명세서에서 충전제는, 보강된(바람직하게는 500nm 미만, 특히 20nm과 200nm 사이의 중량 평균 크기를 갖는

나노미터 입자들을 통상적으로 갖는) 것이거나 보장되지 않은 또는 불활성인(중량 평균 크기가 1 μ m를 초과하는, 예를 들면 2 μ m와 200 μ m 사이인 마이크로미터 입자들을 통상적으로 갖는) 것인, 임의의 유형의 충전제를 의미하는 것으로 이해된다. 중량 평균 크기는 당업자에게 널리 공지된 방식(예를 들면 특허 WO 2009/083160, 섹션 I.I에 따라)으로 측정된다.

- [0090] 보장용 충전제 또는 보장용 충전제 이외의 충전제인 이들 충전제는 일반적으로, 최종 조성물에 치수 안정성, 즉, 최소의 기계적 강도를 부여하기 위해 존재한다. 엘라스토머, 특히 천연 고무 또는 폴리부타디엔과 같은 디엔 엘라스토머에 대해 상기 충전제가 보장되는 것으로 알려져 있으므로, 상기 조성물에 더 적은 비율로(in proportion) 사용하는 것이 바람직하다.
- [0091] 특히, 당업자에게 보장용 충전제로서 알려진 충전제의 예로서, 카본 블랙 또는 보장용 무기 충전제, 예를 들면 실리카(커플링제의 존재하에) 또는 이들 2개 유형의 충전제들의 블렌드가 언급될 수 있다. 그 이유는, 공지된 방식으로, 실리카가, 엘라스토머에 결합하는 것을 허용하는 커플링제의 존재하에서의 보장용 충전제이기 때문이다.
- [0092] 카본 블랙으로서, 예를 들면 특허 타이어에 통상적으로 사용되는 블랙으로서, 모든 카본 블랙들이 적합하다. 예를 들면, 후자 중에서도, 300, 600, 700 또는 900 등급(ASTM)의 카본 블랙(예를 들면, N326, N330, N347, N375, N683, N772 또는 N990)이 언급될 것이다. 특히 보장용 무기 충전제로서, 실리카(SiO₂) 유형의 고분산성 광물 충전제, 특히, 450m²/g 미만, 바람직하게는 30m²/g 내지 400m²/g의 BET 비표면적을 갖는 침강 또는 폼드 실리카가 적합하다.
- [0093] 보장용 또는 불활성 충전제 이외에 당업자에게 알려진 충전제의 예로서, 천연 탄산칼슘(백악) 또는 합성 탄산칼슘의, 합성 규산염 또는 천연 규산염(예를 들면 고령토, 활석, 운모 또는 클로이사이트(chloisite))의, 실리카(커플링제의 부재하에)의, 산화티탄의, 알루미늄의, 알루미늄노실리케이트(점토, 벤토나이트)의 회분(ash)(즉, 연소 잔류물) 및 미세입자(microparticle) 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것들이 언급될 것이다. 착색 충전제, 또는 예를 들면 안료에 의해 착색된 충전제가, 원하는 색상에 따라 상기 조성물을 착색시키기 위해 유리하게 사용될 수 있다. 본 발명의 조성물은 바람직하게는 백악, 활석, 고령토 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 보장용 충전제 이외의 충전제를 포함한다.
- [0094] 분말, 미소구, 과립, 비드의 형태이던지 아니면 임의의 기타 적절한 조밀한 형태이던지, 충전제가 제공되는 물리적인 상태는 중요하지 않다. 물론, 충전제는 상이한 보장 및/또는 비보강용 충전제들의 혼합물을 의미하는 것으로도 이해된다.
- [0095] 보장용 충전제 또는 보장용 충전제 이외의 충전제인 이들 충전제는 일반적으로, 최종 조성물에 치수 안정성, 즉, 최소의 기계적 강도를 부여하기 위해 존재한다. 엘라스토머, 특히 천연 고무 또는 폴리부타디엔과 같은 디엔 엘라스토머에 대해 상기 충전제가 보장되는 것으로 알려져 있으므로, 상기 조성물에 더 적은 비율로(in proportion) 사용하는 것이 바람직하다.
- [0096] 본 명세서를 고려하여, 당업자는, 원하는 특성 수준들을 달성하기 위해 그리고 예상되는 특정 용도에 대해 제형을 조정하기 위해, 본 발명의 조성물의 충전제의 함량을 조절할 수 있을 것이다. 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 보장용 충전제 0phr 내지 15phr 미만, 바람직하게는 보장용 충전제 0phr 내지 10phr 미만을 함유하는 충전제 0phr 내지 100phr 미만, 바람직하게는 충전제 0phr 내지 70phr 미만을 포함한다.
- [0097] 여전히 더욱 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 보장용 충전제 0phr 내지 5phr 미만을 함유하는 충전제 0phr 내지 70phr를 포함한다. 매우 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 보장용 충전제 이외의 충전제를 5phr 내지 70phr, 바람직하게는 15phr 내지 50phr, 특히 25phr 내지 40phr 범위일 수 있는 함량으로 포함한다.
- [0098] 특히, 고려되는 용도에 따라, 본 발명은 충전제의 함량에 따라 2개의 양태를 가질 수 있다. 그 이유는, 충전제의 함량이 지나치게 높으면 가요성, 변형성 및 크리프 능력과 같은 요구되는 특성들이 손상되는 반면, 특정량의 충전제(예를 들면, 30phr 내지 120phr 미만)의 존재는 가공성을 개선시키고 비용을 감축시킬 수 있기 때문이다.
- [0099] 따라서, 제1 양태에 따라, 상기 조성물은 매우 적은 양의 충전제를 포함하고, 즉, 상기 조성물은 0phr 내지 30phr 미만의 충전제(0phr 내지 30phr 미만의 보장용 충전제 함유), 바람직하게는, 0phr 내지 15phr 미만의 보장용 충전제(더욱 특히 0phr 내지 10phr 미만의 보장용 충전제)를 함유하는, 0phr 내지 30phr 미만의 충전제를 포함한다. 이러한 제1 양태에 따라, 상기 조성물은 저온 및 고온 조건하에 우수한 내천공성을 갖는 자가-밀봉 조성물의 제조를 가능하게 하는 이점을 갖는다.

- [0100] 더욱 바람직하게는, 상기 제1 양태에 따라, 보강용 충전제가 본 발명의 조성물에 존재하는 경우, 이의 함량은 바람직하게는 5phr 미만(즉, 0phr과 5phr 사이), 특히 2phr 미만(즉, 0phr과 2phr 사이)이다. 상기 함량은, 뛰어난 자가-밀봉 성능을 갖는 조성물을 제공하면서, 본 발명의 조성물의 제조 공정에 특히 유리한 것으로 입증되었다. 더욱 바람직하게는, 특히 카본 블랙에 관한 것인 경우, 0.5phr과 2phr 사이의 함량이 사용된다.
- [0101] 다시, 바람직하게는, 상기 제1 양태에 따라, 보강용 충전제 이외의 충전제가 사용되는 경우, 이의 함량은 바람직하게는 5phr 내지 30phr 미만, 특히 10phr 내지 30phr 미만, 더욱 바람직하게는 15phr 내지 30phr 미만이다.
- [0102] 추가로, 바람직한 제2 양태에 따라, 상기 조성물은, 제2 양태에 따라 보강용 충전제 0phr 내지 30phr 미만(더욱 바람직하게는 보강용 충전제 0phr 내지 15phr 미만)을 함유하는, 충전제 30phr 내지 120phr 미만, 바람직하게는 30phr 초과 내지 100phr 미만, 더욱 바람직하게는 35phr 내지 80phr을 포함한다. 이러한 제2 양태에 따라, 상기 조성물은, 이의 가요성, 변형성 및 크리프 능력에 대해 크게 불리하지 않으면서, 가공성을 개선시키고 비용을 감축시키는 이점을 갖는다. 또한, 상기 제2 양태는, 상기 조성물에 대해 내천공 성능을 뚜렷하게 개선시킨다.
- [0103] 바람직하게는, 상기 제2 양태에 따라, 보강용 충전제가 본 발명의 조성물에 존재하는 경우, 이의 함량은 바람직하게는 5phr 미만(즉, 0phr과 5phr 사이), 특히 2phr 미만(즉, 0phr과 2phr 사이)이다. 상기 함량은, 뛰어난 자가-밀봉 성능을 갖는 조성물을 제공하면서, 본 발명의 조성물의 제조 공정에 특히 유리한 것으로 입증되었다. 더욱 바람직하게는, 특히 상기 카본 블랙에 관한 것인 경우, 0.5phr과 2phr 사이의 함량이 사용된다.
- [0104] 바람직하게는, 상기 제2 양태에 따라, 보강용 충전제 이외의 충전제의 함량은 5phr 내지 120phr 미만, 특히 10phr 내지 100phr 미만, 더욱 바람직하게는 15phr 내지 80phr이다. 매우 바람직하게는, 보강용 충전제 이외의 충전제의 함량은 25phr 내지 50phr, 여전히 더욱 바람직하게는 30phr 내지 50phr의 연장된 범위를 갖는다.
- [0105] I-3-D. 각종 첨가제
- [0106] 위에 기술된 기본 구성 성분들, 즉, 엘라스토머 A와 엘라스토머 B의 블렌드, 가소성 탄화수소 수지 및 임의의 충전제는, 그 자체로 단독으로, 본 발명의 조성물에 있어서, 상기 조성물이 사용되는 공기주입식 제품에서 이의 내천공성 기능을 완전히 만족시키기 충분하다.
- [0107] 특히, 액체 엘라스토머와 같은 액체 가소제의 존재를 요구하지 않으며, 본 명세서의 도입부에서 이미 기술한 바와 같이, 액체 가소제는, 지나치게 다량으로 사용되는 경우, 유동성에 해롭고 이에 따라 과도한 크리프의 위험성을 초래할 수 있거나, 비교적 높은 온도에서 사용될 때 상기 조성물에 해롭다.
- [0108] 그러나, 본 발명의 특정 양태에 따라, 상기 가소제는 몇몇 경우에서 목적하는 특정 용도에 따라 사용될 수 있는데; "낮은 Tg" 가소제로서 명시되며 특히 디엔 엘라스토머 매트릭스 및 탄화수소 수지를 희석시킴으로써 매트릭스를 연화시키는 역할을 하는 액체 가소제(23°C에서 액체)를 소량, 바람직하게는 60phr 미만의 함량으로 사용하는 것은, 특히 "저온" 자가-밀봉 성능(즉, 통상적으로 0°C 미만의 온도에서의 성능)을 개선시키며; 의미상, 이의 Tg는 -20°C 미만, 바람직하게는 -40°C 미만이다.
- [0109] 방향족 성질이던지 비-방향족의 성질이던지, 임의의 액체 엘라스토머 또는 임의의 신전유(extending oil), 더욱 일반적으로는, 엘라스토머, 특히 디엔 엘라스토머에 대해 이의 가소성을 갖는 것으로 알려진 임의의 액체 가소제가 사용될 수 있다. 주위 온도(23°C)에서, 다소 점성인 이들 가소제 또는 오일은, 특히 주위 온도에서 본래 고체인 탄화수소 수지와는 달리, 액체이다.
- [0110] 상기하면, 고체와는 달리, 액체는, 늦어도 24시간 후에, 중력 작용하에 주위 온도(23°C)에서 단독으로 이것이 존재하는 용기의 형상을 궁극적으로 취하게 되는 능력을 갖는 임의의 물질을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0111] 고체 엘라스토머와는 달리, (즉, 낮은 물 질량을 갖는) 액체 가소제 및 엘라스토머는 매우 낮은 점도를 특징으로 하며; 바람직하게는, 65°C에서 측정된 이들의 브룩필드 점도는 2,000,000cP 미만(cP는 센티포아즈를 의미하며, 1cP는 1mPa.s와 동일하다), 더욱 바람직하게는 1,500,000cP 미만이고, 이는 특히 200cP와 1,000,000cP 사이, 통상적으로 액체 엘라스토머에 대해서는 2000cP와 1,000,000cP 사이이다.
- [0112] 본 명세서의 의미 내에서, 액체 엘라스토머는 고체 상태(즉, 더 높은 물 질량)에서 엘라스토머의 특성을 갖는 액체 중합체, 특히 디엔 중합체(예를 들면 이소프렌 또는 부타디엔 중합체)를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0113] 또 다른 가능한 정의에 따르면, 액체 엘라스토머는 수 평균 물 질량(Mn)이 100,000g/mol 미만인 엘라스토머를 의미하는 것으로도 이해되며; 바람직하게는, 이러한 액체 엘라스토머에서, 적어도 80%, 더욱 바람직하게는 적어

도 90%의 몰 질량 분포 면적(SEC에 의해 측정된다)이 100,000g/mol 미만이다.

- [0114] 예를 들면, 위에서 언급된 특허 문헌들 US 4 913 209, US 5 085 942 및 US 5 295 525에 기재된 바와 같은, 예를 들면 액체 BR, 액체 SBR, 액체 IR 또는 액체 해중합된 천연 고무의 형태인, 400g/mol과 90,000g/mol 사이, 더욱 일반적으로 800g/mol과 90,000g/mol 사이의 수 평균 분자량(Mn)을 갖는 액체 엘라스토머가 특히 적합하다. 액체 디엔 엘라스토머(예를 들면 액체 NR, 액체 IR 또는 액체 BR)가 가소제로서 사용되는 경우, 이는 임의로, 동일반응계에서, 즉, 본 발명의 조성물의 실제 제조 동안, 예를 들면 출발 고체 엘라스토머의 적절한 (열)기계적 작업(working)(쇄 파쇄(chain breakage)에 의한 해중합화)에 의해 생성될 수 있다. 아래에 기술되는 바와 같이, 오일과 상기 액체 엘라스토머의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.
- [0115] 또한 신전유, 특히 폴리올레핀 오일(즉, 올레핀, 모노올레핀 또는 디올레핀의 중합으로부터 생성되는 것들, 예를 들면 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜 유형의 것들), 파라핀계 오일, 나프텐계 오일(저점도 또는 고점도의 수소화된 또는 수소화되지 않은 것), 방향족 또는 DAE(*Distillate Aromatic Extracts*: 증류 방향족 추출물) 오일, MES(*Medium Extracted Solvates*: 중간 추출된 용매화물) 오일, TDAE(*Treated Distillate Aromatic Extracts*: 처리된 증류 방향족 추출물) 오일, 미네랄 오일, 식물성 오일(및 이들의 올리고머, 예를 들면 팜유, 채종유, 대두유 또는 해바라기유) 및 이들 오일들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 신전유가 또한 적합하다.
- [0116] 특정 양태에 따라, 예를 들면 폴리부텐 유형의 오일, 특히 폴리이소부틸렌("PIB"로 약칭) 오일이 사용되며, 이는, 시험된 다른 오일들, 특히 파라핀계 유형의 통상의 오일에 비해 특성들의 조화(compromise)가 뛰어난 것으로 입증되었다. 예를 들면, PIB 오일은 특히 유니바(Univar)에 의해 상표명 "Dynapak Poly"(예를 들면, "Dynapak Poly 190")로, 바스프(BASF)에 의해 상표명 "Glissopal"(예를 들면, "Glissopal 1000") 또는 "Oppanol"(예를 들면, "Oppanol B12")로 판매되며; 파라핀계 오일은 예를 들면 엑손에 의해 상표명 "Telura 618"로 또는 렉솔(Repsol)에 의해 상표명 "Extensol 51"로 판매된다.
- [0117] 또한, 액체 가소제로서, 에테르, 에스테르, 포스페이트 및 설포네이트 가소제, 더욱 특별하게는 에스테르 및 포스페이트로부터 선택된 액체 가소제가 적합하다. 바람직한 포스페이트 가소제로서, 탄소수 12 내지 30의 포스페이트 가소제, 예를 들면 트리옥틸 포스페이트가 언급될 수 있다. 바람직한 에스테르 가소제로서, 트리멜리테이트, 피로멜리테이트, 프탈레이트, 1,2-사이클로헥산디카복실레이트, 아디페이트, 아젤레이트, 세바케이트, 글리세롤 트리에스테르 및 이들 화합물의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 화합물들이 특히 언급될 수 있다. 상기 트리에스테르 중에서도, C₁₈ 불포화 지방산, 즉, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 및 이들 산의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 지방산으로 주로 구성되는(50중량% 초과, 더욱 바람직하게는 80중량% 초과) 것들이 바람직한 글리세롤 트리에스테르로서 언급될 수 있다. 더욱 바람직하게는, 사용되는 지방산은, 합성이건 천연이건(예를 들면 해바라기 또는 채종유의 경우), 50중량%를 초과하는, 여전히 더욱 바람직하게는 80중량%를 초과하는 올레산으로 구성된다. 올레산 함량이 높은 이러한 트리에스테르(트리올레이트)는 타이어 트레드(tread)에서 가소제로서 알려져 있으며, 이는 예를 들면 특허 출원 WO 02/088238(또는 US 2004/0127617)에 기재되어 있다.
- [0118] 액체 엘라스토머 이외의 액체 가소제의 수 평균 몰 질량(Mn)은 바람직하게는 400g/mol과 25,000g/mol 사이, 여전히 더욱 바람직하게는 800g/mol과 10,000g/mol 사이(상기 탄화수소 수지와 관련하여 위에서 명시된 바와 같이 SEC에 의해 측정된다)이다. 과도하게 낮은 Mn 값의 경우에는, 가소제가 상기 조성물의 외부로 이동할 위험이 있는 반면, 과도하게 높은 Mn 값은 상기 조성물을 너무 뻣뻣하게 할 수 있다. 목적하는 용도를 위해, 특히 타이어에 사용하기 위해, 1,000g/mol과 4,000g/mol 사이의 Mn 값이 뛰어난 조화를 이루는 것으로 입증되었다.
- [0119] 요약하면, 액체 가소제는 바람직하게는 액체 엘라스토머, 폴리올레핀 오일, 나프텐계 오일, 파라핀계 오일, DAE 오일, MES 오일, TDAE 오일, 미네랄 오일, 식물성 오일, 에테르 가소제, 에스테르 가소제, 포스페이트 가소제, 설포네이트 가소제 및 이들 화합물의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, 상기 액체 가소제는 액체 엘라스토머, 폴리올레핀 오일, 식물성 오일 및 이들 화합물의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0120] 당업자들은, 상세한 설명 및 하기의 실시예를 고려하여, 액체 가소제의 성질 및 본 발명의 조성물의 특정 사용 조건에 따라, 특히 사용하고자 하는 공기주입식 제품의 사용 조건에 따라, 액체 가소제의 양을 조절할 수 있을 것이다.
- [0121] 바람직하게는, 특히 보강용 충전제 이외의 충전제가 사용되는 경우, 상기 조성물에 액체 가소제를 60phr 이하,

예를 들면 5phr 내지 60phr 범위, 바람직하게는 5phr 내지 40phr 범위, 더욱 바람직하게는 10phr 내지 30phr 범위의 함량으로 포함하는 것이 유리할 수 있다. 명시된 최소값 미만에서는, 상기 엘라스토머 조성물이 강성을 나타낼 위험(이는 몇몇 용도에서 너무 높은 값이다)이 있는 반면, 권장된 최대값을 초과하면, 상기 조성물의 불충분한 응집 및 자가-밀봉성의 저하가 유발될 위험이 있다.

[0122] 보호제, 예를 들면 UV 안정제, 산화방지제 또는 오존방지제, 각종 기타 안정제, 또는 본 발명의 조성물의 착색에 유리하게 사용될 수 있는 착색제와 같은 각종 기타 첨가제들이, 통상적으로는 소량(바람직하게는 20phr 미만, 더욱 바람직하게는 15phr 미만의 함량)으로 위에 기술된 성분들에 첨가될 수 있다. 목적하는 용도에 따라, 단섬유 또는 슬러리 형태의 섬유가, 상기 조성물에 더 큰 응집력을 부여하기 위해 임의로 첨가될 수 있다.

[0123] 본 발명의 바람직한 양태에 따라, 상기 조성물은 오직 하나 또는 여러 개의 화합물로 구성될 수 있는 가교결합제를 추가로 포함한다. 이러한 가교결합제는 바람직하게는, 황 및/또는 황 공여체를 기반으로 하는 가교결합제이다. 다시 말해서, 이러한 가교결합제는 "가황"제이다.

[0124] 바람직한 양태에 따라, 상기 가황제는 황; 및 가황 활성제로서의 구아니딘 유도체, 즉, 치환된 구아니딘을 포함한다. 치환된 구아니딘은 당업자에게 알려져 있으며(예를 들면 WO 00/05300 참조); 비제한적 예로서, N,N'-디페닐구아니딘("DPG"로 약칭), 트리페닐구아니딘 또는 디(o-톨릴)구아니딘이 언급될 것이다. 바람직하게는, DPG가 사용된다. 황 함량은 예를 들면 0.1phr과 1.5phr 사이, 특히 0.2phr과 1.2phr 사이(특히 0.2phr과 1.0phr 사이)이고, 구아니딘 유도체 자체의 함량은 0phr과 1.5phr 사이, 특히 0phr과 1.0phr 사이(특별히 0.2phr 내지 0.5phr 범위)이다.

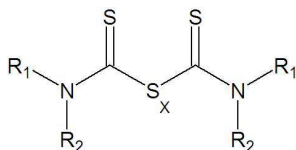
[0125] 상기 가교결합제 또는 가황제는 가황 촉진제의 존재를 요구하지 않는다. 바람직한 양태에 따라, 상기 조성물은 상기와 같은 촉진제를 포함하지 않거나, 많아야 1phr 미만, 더욱 바람직하게는 0.5phr 미만의 촉진제를 포함할 수 있다.

[0126] 그러나, 일반적으로, 상기와 같은 촉진제가 사용되는 경우, 예로서, 황의 존재하에 디엔 엘라스토머를 위한 가황 촉진제로서 작용할 수 있는 임의의 화합물("1차" 또는 "2차" 촉진제), 특히 티아졸 유형의 촉진제 및 이의 유도체, 설펜아미드, 티우람, 디티오카바메이트, 디티오포스페이트, 티오우레아 및 크산테이트 유형의 촉진제가 언급될 수 있다. 상기 촉진제들의 예로서, 다음과 같은 화합물이 특히 언급될 수 있다: 2-머캅토벤조티아질 디설파이드("MBTS"로 약칭), N-사이클로헥실-2-벤조티아졸설펜아미드("CBS"), N,N-디사이클로헥실-2-벤조티아졸설펜아미드("DCBS"), N-(3급-부틸)-2-벤조티아졸설펜아미드("TBBS"), N-(3급-부틸)-2-벤조티아졸설펜아미드("TBSI"), 아연 디벤질디티오카바메이트("ZBEC"), 1-페닐-2,4-디티오비우레트("DTB"), 아연 디부틸 포스포로디티오에이트("ZBPD"), 아연 2-에틸헥실 포스포로디티오에이트("ZDT/S"), 비스[0,0-디(2-에틸헥실)티오포스포닐]디설파이드("DAPD"), 디부틸티오우레아("DBTU"), 아연 이소프로필 크산테이트("ZIX") 및 이들 화합물의 혼합물. 또 다른 유리한 양태에 따라, 상기 가황 시스템은 아연 또는 아연 산화물(가황 활성화제로 알려짐)을 포함하지 않을 수 있거나, 많아야 1phr 미만, 더욱 바람직하게는 0.5phr 미만을 포함할 수 있다.

[0127] 본 발명의 또 다른 바람직한 양태에 따라, 상기 가황제는 황 공여체를 포함한다. 이러한 황 공여체의 양은, 특히 상기 명시된 바람직한 동등한 황 함량을 달성하기 위해, 바람직하게는 0.5phr과 15phr 사이, 더욱 바람직하게는 0.5phr과 10phr 사이(특히 1phr과 5phr 사이)로 조절될 것이다.

[0128] 황 공여체는 당업자에게 널리 알려져 있으며; 알려진 가황 촉진제이며 화학식 I을 갖는 티우람 폴리설파이드가 특히 언급될 수 있다:

[0129] 화학식 I



[0130] 상기 화학식 I에서,
 [0131]

[0132] - x는 2 이상, 바람직하게는 2 내지 8 범위의 수(정수, 폴리설파이드의 혼합물인 경우에는 소수)이며;

[0133] - R₁ 및 R₂는 동일하거나 상이하며, 바람직하게는, 탄소수 1 내지 6의 알킬, 탄소수 5 내지 7의 사이클로알킬, 탄소수 6 내지 10의 아릴, 탄소수 6 내지 10의 아르알킬 또는 탄소수 6 내지 10의 알크아릴로부터 선택된 탄화

수소 라디칼이다.

- [0134] 상기 화학식 I에서, R₁ 및 R₂는 탄소수 4 내지 7의 2가 탄화수소 라디칼을 형성할 수 있다.
- [0135] 이러한 티우람 폴리설파이드는 더욱 바람직하게는, 테트라벤질티우람 디설파이드("TBzTD"), 테트라메틸티우람 디설파이드("TMTD"), 디펜타메틸렌티우람 테트라설파이드("DPTT"), 및 이들 화합물의 혼합물로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는 TBzTD가, 특히 황 공여체와 관련하여 위에 명시된 바람직한 함량(즉, 0.1phr과 15phr 사이, 더욱 바람직하게는 0.5phr과 10phr 사이, 특히 1phr과 5phr 사이)으로 사용된다.
- [0136] 위에 기술된 고체 엘라스토머 및 기타 첨가제들 이외에도, 본 발명의 조성물은 또한, 바람직하게는 고체 엘라스토머 A와 고체 엘라스토머 B의 블렌드에 대해 적은 중량 분획에 따라, 예를 들면 열가소성 중합체와 같은, 엘라스토머 이외의 고체 중합체를 포함할 수 있다.
- [0137] I-4. 자가-밀봉 조성물의 제조
- [0138] 위에 기술된 조성물은, 이의 각종 성분들의 긴밀하고 균질한 혼합물이 수득될 때까지, 임의의 적절한 수단에 의해, 예를 들면 블레이드 믹서, 오픈 밀 또는 컴파운딩 스크류 압출기에서 컴파운딩 및/또는 혼련시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0139] 그러나, 상황에 따라, 다음의 제조상 문제점이 발생할 수 있다: 충전제가 없거나 또는 적어도 상당한 양의 충전제가 없으면, 본 발명의 조성물은 약한 응집성을 나타낸다. 이러한 응집성의 부족은, 추가로, 비교적 높은 함량의 탄화수소 수지의 존재 때문에 상기 조성물의 부착이 보상되지 않으며 상기 부착이 우세하게 하고; 이는, 사용된 컴파운딩 장비에 붙는 원치않는 부착의 위험성을 초래하여, 공업적 가공 조건하에 허용될 수 없게 된다.
- [0140] 적절한 경우, 상기 문제를 극복하기 위해, 본 발명의 조성물은, 가교결합체를 포함할 때, 다음의 단계들을 포함하는 공정에 따라 바람직하게 제조될 수 있다:
- [0141] a) 제1 단계에서, 고체 엘라스토머 A와 엘라스토머 B의 블렌드 및 탄화수소 수지 30phr과 90phr 사이를 적어도 포함하는 마스터배치를, 탄화수소 수지의 연화점보다 높은 "고온 컴파운딩 온도"(또는 "제1 온도")라 불리는 온도에서 또는 그 이하의 온도에서 상기 각종 성분들을 믹서에서 혼합함으로써 제조하며;
- [0142] b) 이어서, 제2 단계에서, 가교결합체 전부 또는 적어도 50중량%를 상기 마스터배치에 혼입하고 이들 전부를 동일한 믹서 또는 상이한 믹서 중에서 혼합한다.
- [0143] 물론, 상기 고온 컴파운딩 온도는 동일반응계에서 측정 가능한 마스터배치의 온도이며 믹서 자체의 설정 온도가 아니다.
- [0144] "마스터배치" 또는 "중간 조성물"은 적어도 엘라스토머 매트릭스(이 경우, 2개의 엘라스토머 A 및 엘라스토머 B)와 탄화수소 수지의 혼합물, 즉, 즉시 사용 가능한 최종 자가-밀봉 조성물의 전구(precursor) 혼합물을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 각종 첨가제들은, 이들이 상기 마스터배치용으로 적절하게 의도된 것(예를 들면 안정제, 착색제, UV 안정제, 산화방지제 등)이거나 또는 상기 마스터배치가 의도하는 최종 자가-밀봉 조성물용으로 의도된 것(충전제, 액체 가소제 등)이든지, 상기 마스터배치에 임의로 혼입될 수 있다
- [0145] 마스터배치는, 이들의 각종 성분들이 균질하고 긴밀한 혼합물이 될 때까지, 이의 각종 성분들을 충분히 혼합 또는 혼련시킬 수 있는 임의의 컴파운딩 장비에서, 특히 블레이드 믹서, 오픈 밀, 압출기 또는 임의의 믹서에서 제조될 수 있다. 바람직하게는, 공지된 방식으로, 형성된 혼합물(적어도 디엔 엘라스토머 및 수지)에 상당한 전단을 도입할 수 있는 일정한 피치(pitch)를 갖거나 갖지 않는 컴파운딩 스크류 압출기를 사용한다.
- [0146] 초기 상태, 즉, 엘라스토머와의 접촉 전에, 상기 수지는 고체 상태 또는 액체 상태로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 더욱 우수한 컴파운딩을 위해, 고체 엘라스토머 A 및 B를 액체 상태의 탄화수소 수지와 접촉시킨다. 이는, 상기 수지를 이의 연화점보다 높은 온도로 수지를 가열하는 것으로 충분하다. 사용된 탄화수소 수지의 유형에 따라, 고온 컴파운딩 온도는 바람직하게는 70℃ 초과, 더욱 바람직하게는 90℃ 초과, 예를 들면 100℃과 150℃ 사이이다.
- [0147] 마스터배치의 최적 컴파운딩을 위해, 탄화수소 수지는 바람직하게는 가압하에 액체 상태로 믹서에 주입된다.
- [0148] 또 다른 바람직한 양태에 따라, 상기 성분들과 컴파운딩하던지 또는 컴파운딩하지 않던지, 고온 컴파운딩 단계 (a)는 산소의 배출과 함께 실시된다. 상기 수지가 완전하게 용융되는 온도에서 가압하에 상기 수지를 주입하는 것은, 상기 믹서의 컴파운딩 챔버 중으로, 기계적 및 화학적으로 더욱 안정한 탈기된 수지를 도입하는 이점을

갖는다.

- [0149] 가교결합제 전부 또는 일부를 혼입하는 단계(b)는 선행 단계(a)와 동일한 믹서, 바람직하게는 컴파운딩 스크류 압출기 또는 또 다른 유형의 믹서, 예를 들면 또 다른 컴파운딩 스크류 압출기, 또는 2-롤 오픈 밀 유형의 외부 믹서에서 실시할 수 있다.
- [0150] 바람직한 양태에 따라, 특히 2-롤 오픈 밀 유형의 외부 믹서가 사용되는 경우, 단계(b)는 컴파운딩 장비에 마스터배치가 붙는 원치않는 과도한 부착의 위험성을 제한하기 위해, 상기 수지의 연화점보다 낮게 유지되는 최대 온도 또는 최대 온도 이하의 온도에서 실시한다. 따라서, 사용된 탄화수소 수지의 유형에 따라, 단계(b)의 컴파운딩 온도는 바람직하게는 50℃ 미만, 더욱 바람직하게는 20℃와 40℃ 사이일 수 있다.
- [0151] 또 다른 특정 양태에 따라, 상기 수지의 연화점과는 무관하게, 단계(b)에 사용된 컴파운딩 장비가 무엇이든, 단계(b)는 130℃ 미만, 바람직하게는 100℃ 미만, 특히 80℃ 미만으로 유지되는 최대 온도 또는 최대 온도 이하의 온도에서 실시된다.
- [0152] 필요하다면, 마스터배치를 냉각시키는 중간 단계를 위에 기재된 단계 (a)와 (b) 사이에 삽입시켜, 단계(b)를 시작하기 전에, 즉, 미리 제조된 마스터배치 내에 가교결합제 전부 또는 일부를 도입하기(단계(b)) 전에, 목적하는 온도가 상기 수지의 연화점보다 낮거나 또는 독립적으로 목적하는 온도가 130℃ 미만, 바람직하게는 100℃ 미만, 특히 80℃ 미만이던지에 상관없이, 상기 마스터배치 온도를 원하는 값으로 할 수 있다.
- [0153] 예를 들면 카본 블랙 및/또는 백악과 같은 충전제가 사용되는 경우, 이는, 단계(a) 동안, 즉, 엘라스토머 A 및 엘라스토머 B 및 탄화수소 수지와 동시에, 또는 단계(b) 동안, 즉, 가교결합제와 동시에 도입될 수 있다. 매우 적은 비율(proportion)의 카본 블랙, 바람직하게는 0.5phr과 2phr 사이의 카본 블랙이 상기 조성물의 컴파운딩 및 제조, 및 이의 최종 압출성을 추가로 개선시키는 것으로 밝혀졌다.
- [0154] 임의의 액체 가소제는 임의의 시점에서, 즉, 상기 공정의 임의의 하나의 단계 동안, 특히 마스터배치 자체의 제조 단계(a) 동안(이 경우, 탄화수소 수지를 엘라스토머 A와 엘라스토머 B의 블렌드에 혼입하기 전에, 혼입 도중에 또는 혼입 이후에)에, "고온"(즉, 상기 수지의 연화점보다 높은 온도) 또는 저온에서, 또는 예를 들면 마스터배치의 제조 후(이 경우, 가교결합제의 첨가 전에, 첨가 도중에 또는 첨가한 후에, 심지어 본 발명의 조성물의 최종 형성(압출) 동안)에, 전부 또는 일부가 도입될 수 있다.
- [0155] 특정 양태에 따라, 액체 가소제는, 예를 들면, 적어도 부분적으로는, 마스터배치의 제조 단계(a) 동안, 더욱 바람직하게는 이 경우에 탄화수소 수지와 동시에 또는 탄화수소 수지의 도입 후에 도입된다. 유리한 양태에 따라, 탄화수소 수지 및 액체 가소제의 혼합물은 고체 엘라스토머 매트릭스에 혼입되기 전에 제조될 수 있다.
- [0156] 또 다른 특정 양태에 따라, 액체 가소제는, 예를 들면, 적어도 부분적으로는, 가교결합제의 혼입 단계(b) 동안에 도입된다.
- [0157] 또 다른 특정 양태에 따라, 액체 가소제는 전부 또는 일부가 단계(b) 후의 단계(c) 동안에, 즉, 가교결합제의 혼입 후에, 단계(b)와 동일한 믹서 또는 상이한 믹서에서, 예를 들면 컴파운딩 스크류 압출기 또는 2롤 오픈 밀 유형의 외부 믹서에서 혼입될 수 있다. 이러한 혼입은 동일한 외부 믹서에서 가능하지만, 단계(b)로부터 생성된 혼합물이 우선 도입되고 이어서 액체 가소제가 도입되는 컴파운딩 스크류 압출기를 사용하는 것이 유리할 수 있는데, 상기 컴파운딩 스크류 압출기는 강한 전단이 가해지는 대역(zone)을 구비하고 있으며, 따라서 최종 자가-밀봉 조성물의 우수한 균질화를 가능하게 한다.
- [0158] 또 다른 특정 양태에 따라, 가교결합제 모두가 단계(b) 동안에 도입되지 않는 경우, 이러한 가교결합제의 나머지는 단계(a)에서 또는 위에 기술된 추가의 단계(c)에서 도입될 수 있다.
- [0159] 또한 본 발명의 조성물의 제조 단계 모두를 단지 하나의 장치를 사용하여, 즉, 컴파운딩 챔버를 따라 오프셋(offset) 방식으로 배치된 각종 구성 성분들을 도입 및 계량하기 위한 수단들, 적절한 균질화 대역, 및 제조된 반가공 생성물에 적합한 다이를 구비한 컴파운딩 스크류 압출기를 사용하여, 연속으로 실시하는 것이 가능하다.
- [0160] 단계(b)로부터 또는 임의로 위에 기술된 단계(c)로부터 배출되면, 본 발명의 조성물의 제조는 완결되며; 이는, 그 자체가 공지된 방식으로, 예를 들면 선택된 반가공 제품에, 예를 들면, 비교적 넓은 고무층, 좁은 스트립 또는 프로파일된 부재(이는 공타이어(tire blank)의 조립에 직접 사용될 수 있다), 또는 이후에 압출 장치에서 재사용될 수 있는 스트립에 적합한 치수를 갖는 다이를 통한 압출에 의해, 이의 치수가 정해진다.
- [0161] 상기와 같은 공정은, 산업적 관점에서 허용될 수 있는 가공 조건하에 본 발명에 따른 조성물을 빠르게 제조하는

데 특히 우수하게 적합한 것으로 입증되었으며, 상기 조성물은, 특히 가소제로서 액체 상태의 엘라스토머를 사용하는 것을 요구하지 않으면서 비교적 높은 함량의 탄화수소 수지를 포함할 수 있다.

- [0162] 마스터배치 제조 단계(a)는 예를 들면 도 2에 간단한 방식으로 개략적으로 나타낸 것과 같이 컴파운딩 스크류 압출기에서 바람직하게 실시된다.
- [0163] 도 2는 압출 스크류(예를 들면 단일 스크류)(21), 엘라스토머 A와 엘라스토머 B의 블렌드(고체)용 제1 계량 펌프(22) 및 수지(고체 또는 액체) 및 임의로 액체 가소제용 제2 계량 펌프(23)를 필수로 포함하는 컴파운딩 스크류 압출기(20)를 도시한 것이다. 엘라스토머 A 및 엘라스토머 B는, 이들이 이미 사전에 함께 혼합된 경우 단일의 계량 펌프에 의해 도입될 수 있거나, 아니면 이들은 2개의 별도의 계량 펌프들(도면의 단순화를 위해 도 2에는 하나만이 도시된다)에 의해 별도로 도입될 수 있다. 마찬가지로, 탄화수소 수지 및 임의의 액체 가소제는, 이들이 이미 사전에 혼합된 경우 단일의 계량 펌프에 의해 또한 도입될 수 있거나, 아니면 이들은 2개의 별도의 계량 펌프(도 2에는 단지 하나만이 도시된다)에 의해 별도로 도입될 수 있다. 계량 펌프(22, 23)는 계량을 조절하고 물질의 초기 특성치들을 조절하면서 압력이 상승하는 것을 가능하게 하며, 계량 기능(엘라스토머 및 수지)과 컴파운딩 기능의 분리가 또한 상기 공정을 더욱 우수하게 제어한다.
- [0164] 압출 스크류에 의해 구동된 생성물은, 스크류의 회전에 의해 제공되는 매우 강한 전단하에 긴밀하게 혼합되고, 이에 따라 믹서를 통해 예를 들면 "초파-균질기(chopper-homogenizer)" 부품(24)까지 진행되며, 상기 대역의 배출구에서 수득된 최종 마스터배치(25)가 화살표(F) 방향으로 진행되어, 원하는 치수로 생성물을 압출시키는 것을 가능하게 하는 다이(26)를 통해 최종적으로 압출된다.
- [0165] 특정 양태에 따라, "초파-균질기" 부품을 압출 스크류의 온도보다 더 낮은 온도, 예를 들면 40°C와 60°C 사이의 온도에서 유지시키는 것이 유리할 수 있으며, 이는, 마스터배치의 부착성을 한정하여 기계적 작업과 마스터배치의 균질성을 개선시키기 위해 실시된다.
- [0166] 예시하면, 가교결합제(이것 전부 또는 적어도 50중량%) 및 임의의 충전제를 도입하기 위해, 즉시 사용이 가능한 상기와 같이 압출된 마스터배치는 예를 들면 2-롤 오픈 밀 유형의 외부 믹서 상으로 후속적으로 이동되어 냉각될 수 있으며; 2-롤 오픈 밀 유형의 상기 외부 믹서 내의 온도는 바람직하게는 상기 수지의 연화점 미만의 온도, 더욱 바람직하게는 100°C 미만, 특히 80°C 미만으로 유지된다. 유리하게는, 상기 조성물이 믹서의 벽에 붙는 원치않는 부착을 방지하거나 제한하기 위해, 상기 롤은 예를 들면 물의 순환에 의해 40°C 미만, 바람직하게는 30°C 미만의 온도로 냉각된다.
- [0167] 마스터배치를 외부 믹서로 운반하고/하거나 외부 믹서에 배치되는 것을 더욱 용이하게 하기 위해, 압출 장치(20)의 배출구에서 마스터배치를 직접 형성하는 것이 가능하다. 2-롤 오픈 밀 유형의 외부 믹서에 연속으로 공급하는 것이 또한 가능하다.
- [0168] 위에 기술된 바람직한 특정 장치 및 바람직한 공정에 의해, 믹서의 벽에 조성물이 붙는 원치않는 과도한 부착으로 인해 장비를 오염시킬 위험성을 발생시키지 않고, 만족스러운 산업적 조건하에 본 발명의 조성물을 제조하는 것이 가능하다.
- [0169] I-5. 본 발명의 조성물의 내천공성 층으로서의 용도
- [0170] 위에 기술된 자가-밀봉성을 갖는 조성물은, 특히 이의 특정 제형으로 인해 매우 큰 가요성 및 높은 변형성을 가짐을 특징으로 하는 고체 조성물(23°C에서)이다. 원료 상태(즉, 경화 전)에서 35°C에서 측정된 이의 무니 점도는 이의 특정 제형 및 목적하는 용도에 따라, 특히 액체 가소제의 존재 또는 부재에 따라 바람직하게는 20 초과, 더욱 바람직하게는 20과 80 사이이다.
- [0171] 상기 조성물은, 임의의 유형의 "공기주입식" 제품, 즉, 의미상, 공기로 공기주입(inflating)되었을 때 이것이 사용 가능한 형태를 취하는 임의의 제품에서 내천공성 층으로서 사용될 수 있다. 이러한 공기주입식 제품의 예로서 놀이나 스포츠에 사용되는 공기주입식 보트 또는 공이 언급될 수 있다.
- [0172] 상기 조성물은, 고무로 제조된 완제품 또는 반제품의 공기주입식 제품에서, 매우 특별하게는 이륜차, 승용차 또는 산업용 차량과 같은 자동차, 또는 자전거와 같은 모터 차량 이외의 차량을 위한 타이어에서 내천공성 층으로서 사용하기에 매우 특히 적합하다.
- [0173] 이러한 내천공성 층은 바람직하게는, 공기주입식 제품의 내벽 위에서 이것을 완전히 또는 적어도 부분적으로 커버하도록 위치되지만, 이의 내부 구조 내에 완전히 통합될 수 있다.

- [0174] 내천공성 층의 두께는 바람직하게는 0.3mm 초과, 더욱 바람직하게는 0.5mm와 10mm 사이(특히 1mm와 5mm 사이)이다.
- [0175] 본 발명의 양태는, 특정 적용 범위 및 관련된 치수 및 압력에 따라 가변적일 수 있으며, 따라서 내천공성 층은 여러 개의 바람직한 두께 범위를 포함할 수 있음을 쉽게 이해할 것이다. 따라서, 예를 들면 승용차용 타이어의 경우, 상기 내천공성 층은 적어도 0.5mm, 바람직하게는 1mm와 5mm 사이의 두께를 가질 수 있다. 또 다른 예에 따르면, 중형 차량 또는 농업용 차량 타이어의 경우, 바람직한 두께는 1mm와 6mm 사이일 수 있다. 또 다른 예에 따르면, 토목공학용 장비 또는 항공기 분야의 차량 타이어의 경우, 바람직한 두께는 2mm와 10mm 사이일 수 있다. 마지막으로, 또 다른 예에 따르면, 자전거 타이어의 경우, 바람직한 두께는 0.4mm와 2mm 사이일 수 있다.
- [0176] 본 발명의 조성물은 자가-밀봉층을 포함하지 않는 타이어에 비해, 타이어의 매우 넓은 조작 온도 범위에 걸쳐, 구름 저항성 측면에서 실질적으로 단점을 나타내지 않다는 이점을 갖는다. 통상의 자가-밀봉 조성물과 비교하면, 비교적 높은 온도(통상적으로 60°C 초과), 즉, 일부 타이어의 사용 시에 자주 접하는 온도에서 사용하는 동안에 과도한 크리프의 위험이 상당히 감소된다. 이의 자가-밀봉성은 저온(통상적으로 0°C 미만)에서 사용하는 동안에도 개선된다.
- [0177] 물론, 본 발명은, 원료 상태(즉, 가교결합되지 않은 상태)에서 그리고 경화된 상태(즉, 가교결합된 또는 가황된 상태)에서 위에 규정된 본 발명의 조성물이 기밀층과 반드시 연합될 필요 없이 타이어 또는 임의의 다른 공기주입식 제품에 사용되는 경우에 적용된다.
- [0178] 그러나, 본 발명의 특정한 그리고 바람직한 양태에 따라, 본 발명의 조성물은 적어도 하나의 기밀층과 연합하여 사용되어, 특히, 타이어와 같은 공기주입식 제품의 내벽으로 사용될 수 있는, 자가-밀봉 및 기밀의 라미네이트된 다층 제품을 형성한다.
- [0179] 상기 라미네이트의 제2 층은, 예를 들면 금속 물질이건 중합체 물질이건 간에, 기밀 필름(또는 더욱 일반적으로 가스가 새지 않는(gastight) 필름)의 역할을 수행할 수 있는 임의의 타입의 물질을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 기밀층은 0.05mm를 초과하는 두께, 더욱 바람직하게는 0.05mm와 6mm 사이(예를 들면 0.1mm 내지 2mm)의 두께를 갖는다.
- [0180] 바람직한 양태에 따라, 상기 제2 기밀층은 부틸 고무 조성물을 포함한다. 부틸 고무는, 공지된 방식으로, 이소부틸렌 및 이소프렌 공중합체(IIR로 약칭), 및 또한 이러한 유형의 공중합체의 할로겐화된 변형물(version), 바람직하게는 염소화된 또는 브롬화된 변형물을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 바람직하게는, 부틸 고무는 할로겐화된 부틸 고무 또는 할로겐화된 부틸과 할로겐화되지 않은 부틸의 블렌드이다. 부틸 고무는 단독으로 사용되거나 또는 하나 이상의 기타 엘라스토머(들), 특히 디엔 엘라스토머(들), 예를 들면 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌과 조합되어 사용될 수 있다.
- [0181] 또 다른 바람직한 양태에 따라, 상기 제2 기밀층은, 예를 들면 특허 출원 WO 2008/145276, WO 2008/145277 또는 WO 2009/007064에 기재된 바와 같이, 바람직하게는 폴리스티렌 및 폴리이소부틸렌 블럭을 포함하는 열가소성 스티렌 엘라스토머(IPS) 조성물을 포함한다.
- [0182] 추가로, 상기 기밀 조성물은 당업자에게 알려진 기밀층에 통상적으로 존재하는 각종 첨가제들, 예를 들면, 카본 블랙과 같은 보강용 충전제, 기밀성을 개선시키는 라멜라형 충전제(lamella filler)(예를 들면, 고령토, 활석, 운모, 점토 또는 개질된 점토("오가노클레이(organoclay)")와 같은 필로실리케이트(phyllsilicate)), 산화방지제 또는 오존방지제와 같은 보호제, 가교결합제(예를 들면 황 또는 과산화물을 기반으로 한다), 각종 가공 조제 또는 기타 안정제를 포함한다.
- [0183] 상기 라미네이트의 2개의 층은 임의의 적절한 수단에 의해, 예를 들면, 바람직하게는 가압하에 간단한 열 처리(예를 들면 16bar하에 150°C에서 수 분 동안)에 의해, 각종 부착제를 사용하여 또는 나머지 2개 층을 통합시키기 위한 제3 부착제 층을 삽입함으로써 결합될 수 있다.
- [0184] **II. 본 발명의 실시예**
- [0185] 위에 기술된 자가-밀봉성을 갖는 본 발명의 조성물 및 다층 라미네이트는 모든 유형의 차량을 위한 타이어에, 특히 매우 고속으로 주행할 수 있는 승용차용 타이어에, 또는 특히 높은 내부 온도 조건하에 주행 및 작동할 수 있는 중형 차량과 같은 산업용 차량을 위한 타이어에 유리하게 사용될 수 있다.
- [0186] 예시하면, 첨부된 도 1은 본 발명에 따르는 타이어의 방사상 단면을 매우 개략적으로(구체적인 축척에 따르지

않음) 도시한 것이다.

[0187] 상기 타이어(1)는 크라운 보강부 또는 벨트(6)에 의해 보강된 크라운(2), 2개의 측벽(3) 및 2개의 비드(4)를 포함하며, 이들 비드(4)는 각각 비드 와이어(5)로 보강되어 있다. 크라운(2)은 본 개략도에서 도시되지 않은 트레드로 커버된다. 카커스 보강부(7)는 각각의 비드(4)에서 2개의 비드 와이어(5) 둘레에 권취되고, 당해 카커스 보강부(7)의 턴업(turn-up)(8)은 예를 들면 타이어(1)의 외측을 향해 놓이고, 이는 이의 휠 림(wheel rim)(9)에 고정되는 것으로 도시되어 있다. 그 자체로서 공지된 방식으로, 카커스 보강부(7)는 "방사상" 케이블로서 알려진 케이블(예를 들면 직물 또는 금속으로 이루어진 케이블)에 의해 보강된 적어도 하나의 플라이(ply)로 구성되며, 즉, 상기 케이블들은 사실상 서로 평행하게 배열되고, 하나의 비드로부터 나머지 다른 비드까지 연장되어, 원주의 중간면(2개의 비드(4)들로부터 중간 거리에 놓이고 크라운 보강부(6)의 가운데를 통과하는, 타이어의 회전축에 수직인 면)과 80° 와 90° 사이의 각도를 형성한다.

[0188] 타이어(1)는, 이의 내벽이, 이의 제1 층(10a)으로 인해 자가-밀봉성이고 이의 제2 층(10b)으로 인해 기밀성인, 적어도 2개의 층들(10a, 10b)을 포함하는 다층 라미네이트(10)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0189] 본 발명의 바람직한 양태에 따라, 2개의 층(10a, 10b)이, 하나의 측벽으로부터 다른 측벽까지 연장되어, 적어도, 타이어가 고정된 위치에 있을 때 림 플랜지의 수준까지, 타이어의 전체 내벽을 실질적으로 커버한다. 그러나, 다른 가능한 양태에 따라, 층(10a)은 단지 기밀 영역(층 (10b))의 일부만을, 예를 들면 타이어의 크라운 영역만을 커버하거나, 크라운 영역으로부터 상기 타이어의 솔더부 또는 측벽의 중간점(이퀘이터(equator))까지 적어도 연장될 수 있다.

[0190] 또 다른 바람직한 양태에 따라, 라미네이트는, 첨부된 도 1에 개략적으로 도시된 것과 같이, 제1 자가-밀봉층(10a)이, 나머지 층(10b)에 대해, 타이어에서 2개 층 중에서 방사상으로 가장 안쪽인 층이 되도록 배치된다. 달리 말하면, 자가-밀봉층(10a)은 타이어(1)의 내부 캐비티(cavity)(11)의 측면 상의 기밀층(10b)을 커버한다. 또 다른 가능한 양태는, 상기 층(10a)이 방사상으로 2개 층 중에서 가장 바깥쪽 층이며, 따라서 기밀층(10b)과 타이어(1)의 나머지 구조 사이에 위치한다.

[0191] 상기 예에서, 층(10b)(0.7mm 내지 0.8mm의 두께를 갖는다)은 부틸 고무를 기반으로 하며, 종래의 타이어에서, 상기 타이어의 방사상 내부 표면을 일반적으로 규정하는, 내부 라이너용의 통상의 제형을 나타낸다. 따라서, 상기 기밀층(10b)은, 타이어(1)를 공기주입시켜 가압 상태로 유지시키는 것을 가능하게 하고; 이의 기밀성은, 비교적 낮은 압력 손실율을 보장하여, 정상의 조작 상태에서 통상적으로 몇 주 또는 몇 달의 충분한 기간 동안 타이어가 공기주입 상태를 유지할 수 있게 한다.

[0192] 상기 층(10a)은, 이의 일부가, 본 발명에 따른 자가-밀봉 조성물로 구성된다.

[0193] 예시하면, 표 1에 제시된 성분들 및 가황 시스템, 예를 들면 황(또는 황 공여체) 및 예를 들면 당업자에게 알려진 촉진제(및/또는 활성제)의 혼합물을 포함하는 조성물들을 제조하였다:

표 1

	C-1	C-2	C-3	C-4
NR (1)	100	100	50	50
BR (2)	0	0	50	50
카본 블랙 (3)	1	1	1	0
백악 (4)	0	0	0	35
액체 가소제 (5)	0	15	15	15
산화방지제 (6)	2	2	2	2

- (1) 천연 고무
- (2) 폴리부타디엔, 시스-1,4- 94%
- (3) N772
- (4) 천연 탄산칼슘, 오야(Omya)에서 시판하는 상표명 "Omya BLS"
- (5) 액체 폴리부타디엔, 사르토머(Sartomer)에서 시판하는 "Ricon 154"
- (6) N-(1,3-디메틸부틸)-N-페닐-파라-페닐렌디아민, 플렉시스(Flexsys)에서 시판하는 "Santoflex 6-PPD"

[0194]

[0195] 조성물 C-1 및 C-2는 대조로서 제조된 반면, 조성물 C-3 및 C-4는 본 발명에 따른 것이다.

[0196] 2개의 출발 엘라스토머 BR 및 NR의 100℃에서의 무니 점도 ML(1+4)은 각각 약 45 및 약 85이다. 2개의 엘라스

토머 각각에서, 몰 질량의 분포 면적(SEC에 의해 측정된다) 중 80%가 넘는 것이 100,000g/mol를 초과한다.

- [0197] 상기 자가-밀봉 조성물들을 위에 기술된 제조 방법에 따라 제조하였다.
- [0198] 예를 들면, 도 1에서, 타이어의 층(10b)과 캐비티(11) 사이에 위치한 층(10a)은, 천공부(perforation)들을 자동으로 밀봉시키는 것을 가능하게 함으로써, 우연한 천공부들 때문에 압력이 손실되는 것으로부터 타이어를 효과적으로 보호할 수 있게 한다.
- [0199] 못과 같은 이물이 공기주입식 제품의 구조물, 예를 들면 타이어(1)의 측벽(3)과 같은 벽 또는 크라운(6)을 통과하는 경우, 자가-밀봉층으로서 작용하는 본 발명의 조성물은 여러 응력들을 받게 된다. 이들 응력에 반응하여, 그리고 이의 변형능 및 탄성의 유리한 특성들 때문에, 상기 조성물은 기밀성 접촉 영역을 상기 이물의 둘레 전체에 형성한다. 상기 이물의 윤곽 또는 프로파일이 균일하거나 규칙적인 것은 중요하지 않으며; 상기 자가-밀봉 조성물의 가요성은, 상기 이물을 아주 작은 크기의 개구부로 들어갈 수 있게 한다. 자가-밀봉 조성물과 이물 사이의 이러한 상호 작용이 상기 이물에 의해 영향을 받은 영역에 기밀성을 부여한다.
- [0200] 이물이 우연이건 의도적이건 제거되는 경우, 천공부는 남으며, 이는, 상기 천공부의 크기에 따라 다소간의 누출을 초래할 수 있다. 유체 정역학적 압력을 받은 본 발명의 자가-밀봉 조성물은, 변형됨으로써 상기 천공부를 밀봉할 정도로 충분히 가요성이고 변형 가능하여, 공기주입 가스가 누출되는 것을 방지한다. 특히 타이어의 경우, 본 발명의 자가-밀봉 조성물의 가요성은, 주행시 부하된 타이어가 변형하는 상황에서도, 둘러싸고 있는 벽들의 압박(strain)을 어떠한 문제없이 견딜 수 있게 하는 것으로 밝혀졌다.
- [0201] 위에 기술된 바와 같이 내천공성 층(10a)을 구비한 타이어는 가황(또는 경화) 전에 또는 후에 제조될 수 있다.
- [0202] 첫 번째 경우(즉, 타이어가 경화되기 전)에, 본 발명의 자가-밀봉 조성물은, 층(10a)을 형성하기 위해, 원하는 장소에 통상의 방식으로 간단하게 도포된다. 이어서, 통상적으로 가황이 실시된다.
- [0203] 타이어 분야의 숙련자에게 유리한 또 다른 제조 형태는, 당업자에게 널리 알려진 제조 기술에 따라, 예를 들면, 제1 단계 동안에 자가-밀봉 조성물을 적합한 두께(예를 들면 2mm 내지 6mm)의 스킴(skim) 형태로 타이어-빌딩(building) 드럼 상에 직접 편평하게 적층(depositing)시킨 후, 이것을 기밀층으로 커버하고, 이어서 타이어의 구조물의 나머지로 커버하는 것으로 이루어질 것이다. 또한, 이러한 유형의 공정은, 기밀층(10b)이 방사상으로 최외곽 층이 되는 제2 양태를 용이하게 실시할 수 있게 한다.
- [0204] 두 번째 경우(즉, 타이어가 경화된 후)에, 상기 자가-밀봉 조성물은 임의의 적절한 수단에 의해, 예를 들면 부착 본딩에 의해, 분무에 의해, 또는 적절한 두께의 필름을 압출 및 취입-성형함으로써, 경화된 타이어의 내부에 도포된다.
- [0205] 시험 동안, "미쉐린, 에너지 세이버 브랜드(Michelin, Energy Saver brand)"의 205/55 R16 크기의 승용차용 타이어들을 주위 온도(20°C)에서 시험하였다. (기밀층(10b)을 이미 포함하는) 타이어의 내벽을 3mm의 두께를 갖는 위에 기술된 자가-밀봉층(10a)으로 커버한 다음, 타이어를 가황시켰다.
- [0206] 타이어를, 6개 위치에서, 트레이 및 크라운 블럭을 통과시켜, 직경 5mm, 4mm 및 3mm의 구멍을 내었다. 100km/h, 110km/h, 120km/h, 130km/h, 140km/h 및 150km/h의 정지 상(phase)들이 있는 롤링 드럼 상에서, 400kg의 공칭 하중하에 총 750km(이를 초과하는 거리에서는 주행이 중단된다)로 타이어를 주행시켰다. 이러한 주행 후에, 못들 중의 일부가 튀어 나왔고, 나머지 일부는 수동 제거하였다. 타이어의 압력을 측정하고, 비눗물 용액을 천공부가 있는 자리에 국소 도포하여, 상기 공기주입 가스의 잠재적 누출을 관측하였다.
- [0207] 평균 성능 등급을 정성적으로 평가한다. 자가-밀봉 조성물 없이 그리고 위에 기술된 바와 같은 조건하에, 이렇게 천공된 타이어는 1분 이내에 압력이 빠져서, 주행에 완전히 부적합하게 되었으며, 이는 정성적 점수 0에 해당된다. 자가-밀봉 조성물 C-2가 구비되며, 시험 동안 타이어 내부에서 어떠한 압력 손실도 나타나지 않는 한편, 천공부 위치에서의 비눗물의 국소 도포에 의해, 감지가 어려운 미세 누출을 확대경을 사용하여 관찰할 수 있는 대조 타이어 2에 대해서는, 100의 점수가 부여된다.
- [0208] 또한, 저온 성능 시험으로, -20°C의 온도에서의 본 발명의 조성물에 대한 뛰어난 자가-밀봉성을 확인하였으며; 상기 내천공성 시험에 대해 기술된 것과 같은 타이어를, 원하는 온도(-20°C)에 도달할 때까지 냉동고에 넣었다. 직경 5mm의 천공부 8개를, 즉시 제거되는 못을 사용하여 트레드 및 크라운 블럭을 통과시켜 생성시켰다. 비눗물의 국소 도포와 타이어의 표면에서의 거품의 평가에 의해, 저온 조건하에서의 공기주입 가스의 손실을 정성적으로 평가하였다.

[0209] 자가-밀봉층이 없는 대조 타이어 T-0에 대해 0의 점수가 부여되며, 대조 자가-밀봉층(조성물 C-2)을 구비한 대조 타이어 T-2에 대해 100의 점수가 부여된다.

[0210] 이러한 정성 시험의 결과가 표 2에 제시되며, 타이어 T-1 내지 T-4는 각각 위에서 제시된 조성물 C-1 내지 C-4를 갖는 자가-밀봉층을 구비하는 반면, 타이어 T-0는 어떠한 자가-밀봉층도 구비하지 않는다:

표 2

	T-0	T-1	T-2	T-3	T-4
주행 후의 내천공 성능	0	90	100	100	120
-20°C에서의 내천공 성능	0	*	100	150	*

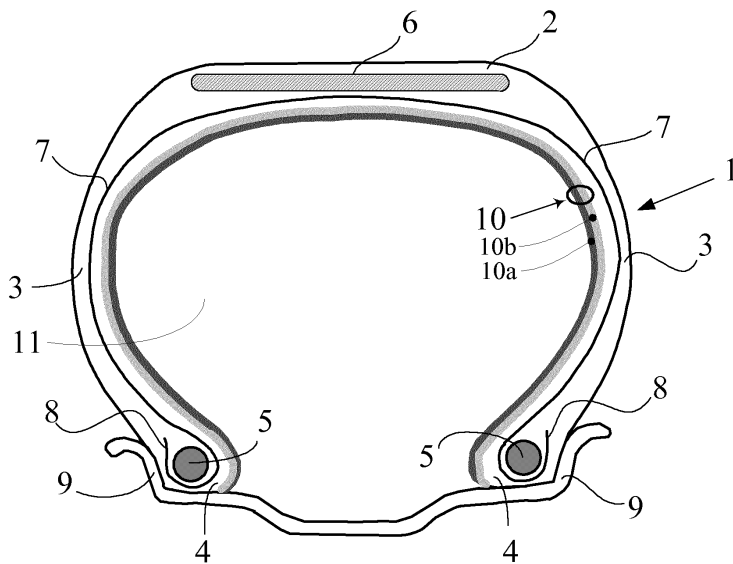
* 성능이 측정되지 않음

[0211]

[0212] 예상치 못하게도, 대조 타이어 T-2에 비해 타이어 T-3에서 -20°C에서의 내천공 성능이 매우 크게 개선되는 한편, 본 발명에 따른 자가-밀봉층을 구비한 타이어들은, 알려진 자가-밀봉층을 구비한 대조 타이어와 최소한 동일한 정도로 우수한, 주행 후의 내천공 성능을 보여 주고, 심지어 이러한 성능은 타이어 T-4에서 크게 개선되는 것으로 관찰된다.

도면

도면1



도면2

