



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0105038
 (43) 공개일자 2012년09월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 53/00 (2006.01) *C08L 25/08* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *B60C 5/14* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7019287
 (22) 출원일자(국제) 2010년12월21일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2012년07월20일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/070404
 (87) 국제공개번호 WO 2011/076800
 국제공개일자 2011년06월30일
 (30) 우선권주장
 0959506 2009년12월23일 프랑스(FR)

(71) 출원인
 미쉐린 러쉐르슈 에 폐크니크 에스.에이.
 스위스 그랑즈-빠꼬 씨에이취-1763 루트 류이-브
 하일르 10
 풍파니 제네날 드 에파블리세망 미쉘린
 프랑스 63000 끌레르몽-페랑 꾸르 사블롱 12
 (72) 발명자
 아바드 뱅상
 프랑스 에프-63400 샤말리에레 아브뉘 테르말 3
 비스 레지당스 생타마블
 쿠스토데로 에마뉘엘
 프랑스 에프-63400 샤말리에레 르 디데로 5
 그리벨딩계 마르
 프랑스 에프-63140 사텔 귀용 불바르 드세 16
 (74) 대리인
 장훈

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 열가소성 탄성중합체와 부틸 고무의 혼합물을 포함하는 기밀충이 제공된 공기압 물체

(57) 요 약

본 발명은 팽창 기밀성 탄성중합체 충이 제공된 공기압 물체(pneumatic object)에 관한 것으로, 상기 탄성중합체 충이 폴리이소부틸렌 블러를 갖는 열가소성 탄성중합체(비율 A)와 부틸 고무(비율 B)의 적어도 하나의 혼합물을 포함하고, A/B 비가 1과 20 사이로 가변적으로, A 및 B를 중량 기준으로 나타냄을 특징으로 한다.

특허청구의 범위

청구항 1

팽창 기체에 기밀성인 탄성중합체 층이 제공된 팽창성 제품(inflatable article)으로서, 상기 탄성중합체 층이 폴리이소부틸렌 블럭을 포함하는 열가소성 탄성중합체와 부틸 고무의 적어도 하나의 블렌드를 포함하고; 상기 열가소성 탄성중합체가 비율 A로 존재하고, 상기 부틸 고무가 비율 B로 존재하는 경우, A/B 비가 1 내지 20으로 가변적이고, A 및 B를 중량 기준으로 나타낼을 특징으로 하는, 팽창성 제품.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 A/B 비가 1 내지 5로 가변적인, 팽창성 제품.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리이소부틸렌 블럭을 포함하는 상기 열가소성 탄성중합체가, 상기 폴리이소부틸렌 블럭의 말단들 중의 적어도 하나에, 유리 전이 온도가 100°C 이상인 열가소성 블럭을 포함하는, 팽창성 제품.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 열가소성 블럭이 스티렌, 메틸스티렌, 파라-(3급-부틸)스티렌, 클로로스티렌, 브로모스티렌, 플루오로스티렌 및 파라-하이드록시스티렌으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 중합된 단량체로 구성되는, 팽창성 제품.

청구항 5

제4항에 있어서, 폴리이소부틸렌 블럭을 갖는 상기 열가소성 탄성중합체가 스티렌/이소부틸렌 디블럭 공중합체 ("SIB") 및 스티렌/이소부틸렌/스티렌 트리블럭 공중합체("SIBS")로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 팽창성 제품.

청구항 6

제5항에 있어서, 폴리이소부틸렌 블럭을 갖는 상기 열가소성 탄성중합체가 스티렌/이소부틸렌/스티렌 트리블럭 공중합체("SIBS")인, 팽창성 제품.

청구항 7

제3항에 있어서, 상기 열가소성 블럭이 아세나프틸렌, 인덴, 2-메틸인덴, 3-메틸인덴, 4-메틸인덴, 디메틸인덴, 2-페닐인덴, 3-페닐인덴, 4-페닐인덴, 이소프렌; 아크릴산, 크로톤산, 소르브산 및 메타크릴산의 에스테르; 아크릴아미드의 유도체, 메타크릴아미드의 유도체, 아크릴로니트릴의 유도체 및 메타크릴로니트릴의 유도체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 중합된 단량체로 구성되는, 팽창성 제품.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 열가소성 블럭을 구성하는 상기 단량체가 탄소수 4 내지 14의 공액 디엔 단량체 및 탄소수 8 내지 20의 비닐방향족 타입의 단량체로부터 선택된 공단량체와 공중합되는, 팽창성 제품.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 공단량체가 스티렌인, 팽창성 제품.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 부틸 고무가 이소부틸렌과 이소프렌의 공중합체인, 팽창성 제품.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 부틸 고무가 브로모이소부틸렌/이소프렌 공중합체인, 팽창성

제품.

청구항 12

제1항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 부틸 고무가 클로로이소부틸렌/이소프렌 공중합체인, 팽창성 제품.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 기밀성 탄성중합체 층이 중량 오일을, 상기 조성물의 중량 기준으로 5phr과 150phr 사이의 함량으로 추가로 포함하는, 팽창성 제품.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 중량 오일이 폴리부텐, 바람직하게는 폴리이소부틸렌인, 팽창성 제품.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 기밀성 탄성중합체 층이 판상 충전제(platy filler)를 바람직하게는 2용적%와 30용적% 사이의 함량으로 추가로 포함하는, 팽창성 제품.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 제품이 고무로 제조되는, 팽창성 제품.

청구항 17

제16항에 있어서, 고무로 제조된 상기 제품이 타이어인, 팽창성 제품.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 팽창성 제품이 내부 튜브(inner tube)인, 팽창성 제품.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 내부 튜브가 타이어 내부 튜브인, 팽창성 제품.

명세서

발명의 내용

- [0001] 본 발명은 "팽창성" 제품("inflatable" article), 즉 정의하면, 공기로 또는 동등한 팽창 기체로 팽창되는 경우에 사용 가능한 형태를 취하는 제품에 관한 것이다.
- [0002] 더욱 특히, 본 발명은 팽창성 제품이 기밀성인 것을 보장하는 기밀층, 특히 타이어용 기밀층에 관한 것이다.
- [0003] 튜브가 없는 타입의 통상적인 타이어에서, 방사상 내부 면은, 타이어를 팽창시키고 가압하에 이를 유지하도록 할 수 있는 기밀층(또는 보다 일반적으로는 어떠한 팽창 기체에 대해서라도 기밀성인 층)을 포함한다. 이의 기밀 특성으로 인해, 상대적으로 낮은 압력 손실도를 보장하는 것이 가능하여, 통상적으로 수 주 또는 수 개월의 충분한 기간 동안, 정상 작동 상태에서 팽창된 타이어를 유지시키는 것이 가능하게 된다. 당해 층의 또 다른 역할은, 카커스 보강재 및 보다 일반적으로는 타이어의 잔여부를, 타이어에 대한 내부 공간으로부터 유래한 공기의 확산으로 인한 산화의 위험으로부터 보호하는 것이다.
- [0004] 기밀 내부 라이너 또는 내부 고무의 이러한 역할은 오늘날, 탁월한 기밀 특성으로 매우 오랫 동안 인식되어 온 부틸 고무(이소부틸렌과 이소프렌의 공중합체)를 기재로 하는 조성물에 의해 충족된다.
- [0005] 그러나, 부틸 고무 또는 탄성중합체를 기재로 하는 조성물의 익히 공지된 단점은 추가로 넓은 온도 스펙트럼에 걸쳐 높은 히스테리시스 손실을 나타낸다는 점이며, 이러한 단점으로 타이어의 구름 저항이 손해를 입는다.
- [0006] 이러한 기밀 내부 라이너의 히스테리시스, 및 이에 따라 최종적으로 자동차의 연료 소비량을 감소시키는 것이 현재 기술에서 직면하는 일반적인 목적이다.

- [0007] 본 출원인의 제WO 2008/145277호 문현에는 팽창 기체에 대해 기밀한 층이 제공된 팽창성 제품이 기재되어 있으며, 여기서 내부 라이너는, 폴리스티렌 및 폴리이소부틸렌 블력을 포함하는 적어도 하나의 공중합체성 열가소성 탄성중합체와 폴리부텐 오일을 포함하는 탄성중합체 조성물을 포함한다.
- [0008] 부틸 고무와 비교하여, 열가소성 탄성중합체는, 이의 열가소성 특성으로 인해, 용융(액체) 상태의 경우에서와 같이 작업할 수 있으며 결과적으로 단순화된 가공 가능성을 제공한다는 주요 이점을 나타낸다.
- [0009] 문현 EP 제1 987 962 A1호에는, 타이어에서 통상적으로 사용되는 천연 고무를 기재로 하는 카커스 플라이(ply)의 캘린더링과 같은, 열가소성 탄성중합체 층 및 접착제 층(이는, 열가소성 탄성중합체 층과 디엔 탄성중합체 층 사이의 접착성을 보강시키기 위한 불포화 스티렌 블력 공중합체를 갖는다)을 포함하는 적층체의 기밀층으로서의 용도가 제공되어 있다.
- [0010] 그러나, 당해 해결책은, 타이어의 제조를 위해 추가의 층을 첨가해야 하는 것으로 인해, 산업적으로 고가이다.
- [0011] 본 발명의 주제는 팽창 기체에 대해 기밀성인 탄성중합체 층이 제공된 팽창성 제품으로서, 상기 탄성중합체 층이 폴리이소부틸렌 블력을 포함하는 열가소성 탄성중합체와 부틸 고무의 적어도 하나의 블렌드를 포함하고; 상기 열가소성 탄성중합체가 비율 A로 존재하고 상기 부틸 고무가 비율 B로 존재하는 경우 A/B 비가 1 내지 20으로 가변적이고, A 및 B를 중량 기준으로 나타냄을 특징으로 한다.
- [0012] 기밀성 탄성중합체 층은 매우 양호한 기밀 특성을 갖고, 디엔 탄성중합체 층에 대한 현저히 개선된 접착성을 갖는다.
- [0013] 본 발명은 특히 고무로 제조된 팽창성 제품, 예를 들면, 타이어, 또는 내부 튜브(inner tube), 특히 타이어용 내부 튜브에 관한 것이다.
- [0014] 더욱 특히, 본 발명은 다음 타입의 자동차에 장착하기 위한 타이어에 관한 것이다: 객차, SUV(스포츠 유트리티 차량), 이륜차(특히 모터사이클), 항공기, 예를 들면, 벤, 대형 화물차로부터 선택된 산업용 차량(즉, 지하철, 버스, 대형 도로 운송차(화물차, 트랙터, 트레일러) 또는 비포장도로용 차량, 예를 들면, 농업용 차량 또는 토목공사용 장치) 또는 기타 운송 또는 핸들링 차량.
- [0015] 본 발명 및 이의 이점은 본 발명에 따르는 타이어의 방사상 횡단면의 다이어그램 표시를 제공하는, 후속하는 설명 및 실시예의 견지에서 그리고 당해 실시예에 대한 단일 도면으로부터 용이하게 이해될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- I. 발명의 상세한 설명
- [0016] 당해 설명에서, 달리 명백하게 지시되지 않는 한, 나타낸 모든 백분율(%)은 중량%이다.
- [0017] 추가로, "a와 b 사이"라는 표현으로 나타낸 값의 임의의 범위는 a 초과 b 미만으로 확장되는 값의 범위를 나타내는(즉, 한계치인 a 및 b는 제외됨) 반면, "a 내지 b"라는 표현으로 나타낸 값의 임의의 구간은 a 이상 b 이하로 확장하는 값의 범위를 의미한다(즉, 정확한 한계치인 a 및 b를 포함함).
- [0018] I-1. 기밀성 탄성중합체 조성물
- [0019] 본 발명에 따르는 팽창성 제품은 팽창 기체에 대해 기밀한 탄성중합체 층이 제공되는 필수적인 특징을 가지며, 상기 탄성중합체 층은 폴리이소부틸렌 블력을 포함하는 열가소성 탄성중합체와 부틸 고무의 적어도 하나의 블렌드를 포함하고; 상기 열가소성 탄성중합체는 비율 A로 존재하고 상기 부틸 고무는 비율 B로 존재하는 경우, A/B 비는 1 내지 20으로 가변적이고, A 및 B는 중량 기준으로 나타낸다.
- [0020] 바람직하게는, A/B 비는 1 내지 5로 가변적이다.
- [0021] A/B 비가 20으로부터 5로 변화하는 경우에 기밀성 탄성중합체 층 중의 부틸 고무의 함량이 증가하는 것은, 인접한 블렌드에 대한 기밀성 탄성중합체의 접착성 개선에 의해 반영된다.
- [0022] A/B 비 1 미만에서는, 기밀성 탄성중합체 조성물을 열가소성 물질에 적합한 수단으로 가공하는 것이 더 어려워진다.
- [0023] I-1-A. 폴리이소부틸렌 블력을 포함하는 열가소성 탄성중합체
- [0024] 열가소성 탄성중합체는 열가소성 중합체와 탄성중합체 사이에서 즉각적으로 특정 구조를 갖는다. 이는, 가요성

탄성중합체 블력, 예를 들면, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리(에틸렌/부틸렌) 또는 폴리이소부틸렌을 통해 연결된 경질 열가소성 블력으로 구성된다. 이는 종종, 가요성 단편을 통해 연결된 2개의 경질 단편들을 갖는 트리블력 탄성중합체이다. 경질 및 가요성 단편은 선형으로, 별형(star) 방식으로 또는 분지된 방식으로 위치할 수 있다. 통상적으로, 이들 단편 또는 블력 각각은 적어도 5개 초파, 일반적으로 10개 초파의 기본 단위(예를 들면, 스티렌/이소프렌/스티렌 블력 공중합체에 대한 스티렌 단위 및 이소프렌 단위)를 포함한다.

[0026] 바람직하게는, 본 발명의 주제에 따라, 폴리이소부틸렌 블력을 포함하는 열가소성 탄성중합체(이하, "TPEI"로 약칭함)는 폴리이소부틸렌 블력의 말단들 중의 적어도 하나에 유리 전이 온도가 100°C 이상인 열가소성 블력을 포함한다.

[0027] 폴리이소부틸렌 블력을 포함하는 열가소성 탄성중합체의 수 평균 분자량(Mn으로 표시)은 바람직하게는 30,000g/mol과 500,000g/mol 사이, 더욱 바람직하게는 40,000g/mol과 400,000g/mol 사이이다. 지정된 최소값 미만에서는, 특히 TPEI의 가능한 희석(증량 오일의 존재하에)으로 인해, 영향받는 TPEI의 쇄들 사이의 응집(cohesion) 위험이 존재하고; 더욱이, 작동 온도의 증가는, "고온 조건하의" 감소된 성능의 결과로, 기계적 특성, 특히 파괴 특성에 영향을 미칠 위험이 있다. 추가로, 지나치게 높은 중량 Mn은 기밀층의 가요성에 대해 손상을 줄 수 있다. 따라서, 50,000 내지 300,000g/mol 범위 내의 값이, 특히 타이어의 조성물에 폴리이소부틸렌 블력 또는 TPEI를 포함하는 열가소성 탄성중합체를 사용하는 데에 특히 매우 적합한 것으로 밝혀졌다.

[0028] TPEI의 수 평균 분자량(Mn)은 공지된 방법으로 입체 배제 크로마토그래피(SEC)에 의해 측정한다. 샘플을 약 1g/l의 농도로 테트라하이드로푸란에 미리 용해시키고; 상기 용액을 주입 전에 다공도 0.45μm의 필터를 통해 여과한다. 사용된 장치는 "워터스 얼라이언스(Waters alliance)" 크로마토그래피 라인이다. 용출 용매는 테트라하이드로푸란이고, 유량은 0.7ml/min이고, 상기 시스템의 온도는 35°C이고, 분석 시간은 90분이다. 상표명 "Styragel"("HMW7", "HMW6E" 및 2개의 "HT6E")의 일련의 4개의 워터스 컬럼 세트가 사용된다. 중합체 샘플의 용액의 주입 용적은 100μl이다. 검출기는 "워터스 2410" 시차 굴절계이고, 크로마토그래피 데이터를 사용하기 위한 이의 관련 소프트웨어는 "워터스 밀레니엄(Waters Millennium)" 시스템이다. 계산된 평균 분자 질량은 폴리스티렌 표준에 의해 생성된 보정 곡선에 관계된다.

[0029] TPEI의 다분산도 지수 PI($PI = M_w/M_n$)고 M_w 는 중량 평균 분자량임을 기억해야 한다)는 바람직하게는 3 미만이고, 더욱 바람직하게는 PI는 2 미만, 더욱 더 바람직하게는 1.5 미만이다.

[0030] 탄성중합체 블력은 중합된 이소부틸렌 단량체로 주로 구성된다. 바람직하게는, 상기 블력 공중합체의 폴리이소부틸렌 블력은, 열가소성 탄성중합체에 양호한 탄성중합체 특성 및 기계적 강도(이는 타이어의 내부 라이너 적용과 유사하고 충분하다)를 제공하도록, 25,000 내지 350,000g/mol, 바람직하게는 35,000 내지 250,000g/mol 범위의 수 평균 분자량("Mn")을 나타낸다.

[0031] 바람직하게는, 블력 공중합체의 폴리이소부틸렌 블력은 추가로 -20°C 이하, 더욱 바람직하게는 -40°C 미만의 유리 전이 온도("Tg")를 나타낸다. 당해 최소 값을 초과하는 Tg 값은 매우 저온에서의 사용 동안 기밀층의 성능을 감소시킬 수 있고; 이러한 사용을 위해, 블력 공중합체의 폴리이소부틸렌 블력의 Tg는 더욱 바람직하게는 -50°C 미만이다.

[0032] TPEI의 폴리이소부틸렌 블력은 또한 유리하게는, 폴리이소부틸렌 블력의 중량에 대해 바람직하게는 16중량% 이하의 범위인, 상기 중합체 쇄에 삽입된 하나 이상의 공액 디엔으로부터 수득한 단위의 함량을 포함할 수도 있다. 16% 초과에서는, 열 산화 및 오존에 의한 산화에 대한 저항 강화가, 타이어에 사용된 폴리이소부틸렌 블력을 포함하는 열가소성 탄성중합체를 포함하는 기밀층에 대해 관찰될 수 있다.

[0033] 폴리이소부틸렌 블력을 형성하기 위해 이소부틸렌과 공중합될 수 있는 공액 디엔은 공액 C₄-C₁₄ 디엔이다. 바람직하게는, 상기 공액 디엔은 이소프렌, 부타디엔, 1-메틸부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2,4-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 4-메틸-1,3-펜타디엔, 2,3-디메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 2-메틸-1,3-헥사디엔, 3-메틸-1,3-헥사디엔, 4-메틸-1,3-헥사디엔, 5-메틸-1,3-헥사디엔, 2,3-디메틸-1,3-헥사디엔, 2,4-디메틸-1,3-헥사디엔, 2,5-디메틸-1,3-헥사디엔, 2-네오펜틸부타디엔, 1,3-사이클로펜타디엔, 1,3-사이클로헥사디엔, 1-비닐-1,3-사이클로헥사디엔 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, 상기 공액 디엔은 이소프렌이거나, 또는 이소프렌을 포함하는 혼합물이다.

[0034] 본 발명의 주제의 유리한 측면에 따르는 폴리이소부틸렌 블력은 할로겐화될 수 있고, 이의 쇄에 할로겐 원자를 포함할 수 있다. 이러한 할로겐화로, 본 발명에 따르는 폴리이소부틸렌 블력을 갖는 열가소성 탄성중합체를 포함하는 조성물의 경화 속도를 증가시키는 것이 가능하게 된다. 이러한 할로겐화로, 타이어의 기타 인접 구성을

성분들을 갖는 기밀층의 혼화성을 개선시키는 것이 가능하게 된다. 할로겐화는, 폴리이소부틸렌 블럭의 중합체 쇄의 공액 디엔으로부터 수득한 단위들 상에서, 브롬 또는 염소, 바람직하게는 브롬에 의해 수행한다. 이들 단위의 일부만이 할로겐과 반응한다.

[0035] 제1 양태에 따라, TPEI는 폴리이소부틸렌 블럭("TPSI")을 갖는 스티렌 열가소성 탄성중합체로부터 선택된다.

[0036] 따라서, 열가소성 블럭은 치환되지 않거나 치환된 스티렌을 기본으로 하는 적어도 하나의 중합된 단량체로 구성되며; 치환된 스티렌들 중에서, 예를 들면, 메틸스티렌(예를 들면, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌 또는 p-메틸스티렌, α-메틸스티렌, α,2-디메틸스티렌, α,4-디메틸스티렌 또는 디페닐에틸렌), 파라-(3급-부틸)스티렌, 클로로스티렌(예를 들면, o-클로로스티렌, m-클로로스티렌, p-클로로스티렌, 2,4-디클로로스티렌, 2,6-디클로로스티렌 또는 2,4,6-트리클로로스티렌), 브로모스티렌(예를 들면, o-브로모스티렌, m-브로모스티렌, p-브로모스티렌, 2,4-디브로모스티렌, 2,6-디브로모스티렌 또는 2,4,6-트리브로모스티렌), 플루오로스티렌(예를 들면, o-플루오로스티렌, m-플루오로스티렌, p-플루오로스티렌, 2,4-디플루오로스티렌, 2,6-디플루오로스티렌 또는 2,4,6-트리플루오로스티렌) 또는 파라-하이드록시스테렌을 언급할 수 있다.

[0037] 바람직하게는, 열가소성 탄성중합체 TPSI는 폴리스티렌 및 폴리이소부틸렌 블럭 공중합체이다.

[0038] 바람직하게는, 이러한 블럭 공중합체는 스티렌/이소부틸렌 디블럭 공중합체("SIB"로 약칭함)이다.

[0039] 더욱 바람직하게는, 이러한 블럭 공중합체는 스티렌/이소부틸렌/스티렌 트리블럭 공중합체("SIBS"로 약칭함)이다.

[0040] 본 발명의 바람직한 양태에 따라, 스티렌 탄성중합체 중의 스티렌(치환되지 않거나 치환됨)의 함량은 5%와 50% 사이이다. 지정된 최소 값 미만에서는, 탄성중합체의 열가소성 특성이 실질적으로 감소될 위험이 있는 반면, 권고된 최대 값 초과에서는, 기밀층의 탄성이 영향받을 수 있다. 이러한 이유로, 스티렌 함량은 더욱 바람직하게는 10%와 40% 사이, 특히 15%와 35% 사이이다.

[0041] 임의로 폴리부텐 오일로 증량된 TPSI 탄성중합체는 바람직하게는 기밀성 탄성중합체 층의 유일한 열가소성 탄성중합체 성분이다.

[0042] TPSI 탄성중합체는, 예를 들면 비드 또는 과립의 형태로 이용 가능한 출발 물질로부터 출발하여, 압출 또는 성형에 의해 통상적으로 가공될 수 있다.

[0043] TPSI 탄성중합체는 시판중이며, 예를 들면, SIB 및 SIBS에 대해서는 상표명 "Sibstar"(예를 들면, SIBS에 대해서는 "Sibstar 103T", "Sibstar 102T", "Sibstar 073T" 또는 "Sibstar 072T", 또는 SIB에 대해서는 "Sibstar 042D")로 Kaneka에 의해 판매된다. 이들은 예를 들면, 이의 합성법과 함께, 특히 문헌 EP 제731 112호, US 제4 946 899호 및 US 제5 260 383호에 기재되어 있다. 이들은 우선 생물의학적 출원들에 대해 개발되었고, 이후 의학 장치, 자동차 또는 가정용 전기 기구 부품, 전기 와이어용 피복재(sheathing), 또는 기밀 또는 탄성 부품으로 다양한, TPSI 탄성중합체에 대해 특정한 다양한 출원들에 기재되어 있다(예를 들면, EP 제1 431 343호, EP 제1 561 783호, EP 제1 566 405호 및 WO 제2005/103146호 참조).

[0044] 제2 양태에 따라, TPEI 탄성중합체는 또한 Tg가 100°C 이상이고 스티렌 단량체 이외의 중합된 단량체로부터 형성된 열가소성 블럭("TPNSI"로 약칭함)을 포함할 수도 있다. 이러한 단량체는 다음의 화합물들 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다:

[0045] - 아세나프틸렌: 당업자는 예를 들면, 문헌[참조: Z. Fodor and J.P. Kennedy, Polymer Bulletin, 1992, 29(6), 697-705]을 참조할 수 있다;

[0046] - 인덴 및 이의 유도체, 예를 들면, 2-메틸인덴, 3-메틸인덴, 4-메틸인덴, 디메틸인덴, 2-페닐인덴, 3-페닐인덴 및 4-페닐인덴; 당업자는 예를 들면, 특히 문헌 US 제4 946 899호(Kennedy, Puskas, Kaszas 및 Hager에 의함) 및 문헌[참조: J.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy and W.G. Hager, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry (1992), 30, 41; J.P. Kennedy, N. Meguriya and B. Keszler, Macromolecules (1991), 24(25), 6572-6577]을 참조할 수 있다;

[0047] - 이후 다수의 트랜스-1,4-폴리이소프렌 단위 및 분자내 공정에 따라 환화된 단위의 형성을 발생시키는 이소프렌; 당업자는 예를 들면, 문헌[참조: G. Kaszas, J.E. Puskas and J.P. Kennedy, Applied Polymer Science (1990), 39(1), 119-144; J.E. Puskas, G. Kaszas and J.P. Kennedy, Macromolecular Science, Chemistry A28 (1991), 65-80]을 참조할 수 있다;

[0048]

- 아크릴산, 크로톤산, 소르브산 또는 메타크릴산의 에스테르, 아크릴아미드의 유도체, 메타크릴아미드의 유도체, 아크릴로니트릴의 유도체, 메타크릴로니트릴의 유도체 및 이들의 혼합물. 더욱 특히 아다만틸 아크릴레이트, 아다만틸 크로토네이트, 아다만틸 소르베이트, 4-비페닐릴 아크릴레이트, 3급-부틸 아크릴레이트, 시아노메틸 아크릴레이트, 2-시아노에틸 아크릴레이트, 2-시아노부틸 아크릴레이트, 2-시아노헥실 아크릴레이트, 2-시아노헵틸 아크릴레이트, 3,5-디메틸아다만틸 아크릴레이트, 3,5-디메틸아다만틸 크로토네이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 펜타클로로벤질 아크릴레이트, 펜타플루오로벤질 아크릴레이트, 펜타클로로페닐 아크릴레이트, 펜타플루오로페닐 아크릴레이트, 아다만틸 메타크릴레이트, 4-(3급-부틸)사이클로헥실 메타크릴레이트, 3급-부틸 메타크릴레이트, 4-(3급-부틸)페닐 메타크릴레이트, 4-시아노페닐 메타크릴레이트, 4-시아노메틸페닐 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 3,5-디메틸아다만틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 3,3-디메틸부틸 메타크릴레이트, 메타크릴산, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 테트라데실 메타크릴레이트, 트리메틸실릴 메타크릴레이트, 2,3-크실레닐 메타크릴레이트, 2,6-크실레닐 메타크릴레이트, 아크릴아미드, N-(2급-부틸)아크릴아미드, N-(3급-부틸)아크릴아미드, N,N-디이소프로필아크릴아미드, N-(1-메틸부틸)아크릴아미드, N-메틸-N-페닐-아크릴아미드, 모르폴리닐아크릴아미드, 피페리딜아크릴아미드, N-(3급-부틸)메타크릴아미드, 4-부톡시카보닐페닐메타크릴아미드, 4-카복시페닐메타크릴아미드, 4-메톡시카보닐페닐메타크릴아미드, 4-에톡시카보닐페닐메타크릴아미드, 부틸시아노아크릴레이트, 메틸 클로로아크릴레이트, 에틸 클로로아크릴레이트, 이소프로필 클로로아크릴레이트, 이소부틸 클로로아크릴레이트, 사이클로헥실 클로로아크릴레이트, 메틸 플루오로메타크릴레이트, 메틸 페닐아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 및 이들의 혼합물을 언급할 수 있다.

[0049]

하나의 대체 형태에 따라, 스티렌 단량체 이외의 중합된 단량체는, Tg가 100°C 이상인 열가소성 블럭을 형성하도록, 적어도 하나의 기타 단량체와 공중합할 수 있다. 당해 측면에 따라, 스티렌 단량체 이외의 중합된 단량체의 몰 분율은, 열가소성 블럭 단위의 총 갯수에 대해, 100°C 이상, 바람직하게는 130°C 이상, 더욱 바람직하게는 150°C 이상, 또한 200°C 이상까지의 Tg를 달성하기에 충분해야 한다. 유리하게는, 이러한 기타 공단량체의 몰 분율은 0 내지 90%, 더욱 바람직하게는 0 내지 75%, 더욱 더 바람직하게는 0 내지 50%의 범위일 수 있다.

[0050]

예시로써, 스티렌 단량체 이외의 중합된 단량체와 공중합할 수 있는 이러한 기타 단량체는 디엔 단량체, 더욱 특히 탄소수 4 내지 14의 공액 디엔 단량체, 및 탄소수 8 내지 20의 비닐방향족 타입의 단량체로부터 선택될 수 있다.

[0051]

공단량체가 탄소수 4 내지 14의 공액 디엔인 경우, 이는 유리하게는, 열가소성 중합체 단위의 총 갯수에 대해, 0 내지 25% 범위의 몰 분율을 나타낸다. 본 발명의 주제에 따르는 열가소성 블럭에 사용될 수 있는 공액 디엔으로서 위에서 기재된 것, 즉 이소프렌, 부타디엔, 1-메틸부타디엔, 2-메틸부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2,4-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 4-메틸-1,3-펜타디엔, 2,3-디메틸-1,3-펜타디엔, 2,5-디메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 2-메틸-1,3-헥사디엔, 3-메틸-1,3-헥사디엔, 4-메틸-1,3-헥사디엔, 5-메틸-1,3-헥사디엔, 2,5-디메틸-1,3-헥사디엔, 2-네오펠릴부타디엔, 1,3-사이클로펜타디엔, 1,3-사이클로헥사디엔, 1-비닐-1,3-사이클로헥사디엔, 또는 이들의 혼합물이 적합하다.

[0052]

공단량체가 비닐방향족 타입을 갖는 경우, 이는 열가소성 블럭 단위들의 총 갯수에 대해, 0 내지 90%, 바람직하게는 0 내지 75%, 더욱 바람직하게는 0 내지 50% 범위의 단위 분율을 나타낸다. 위에서 언급한 스티렌 단량체, 즉 메틸스티렌, 파라-(3급-부틸)스티렌, 클로로스티렌, 브로모스티렌, 플루오로스티렌 또는 파라-하이드록시스티렌이 비닐방향족 화합물로서 특히 적합하다. 바람직하게는, 비닐방향족 타입의 공단량체는 스티렌이다.

[0053]

예시적이지만 비제한적인 예로써, 인텐 및 스티렌 유도체, 특히 파라-메틸스티렌 또는 파라-(3급-부틸)스티렌로 구성된, Tg가 100°C 이상인 열가소성 블럭의 제조에 사용될 수 있는, 공단량체들의 혼합물을 언급할 수 있다. 당업자는 이 경우 문헌[참조: J.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy and W.G. Hager, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1992, 30, 41; or J.P. Kennedy, S. Midha and Y. Tsungae, Macromolecules (1993), 26, 429]을 참조할 수 있다.

[0054]

바람직하게는, TPNSI 열가소성 탄성중합체는 디블럭 공중합체: 열가소성 블럭/이소부틸렌 블럭이다. 더욱 바람직하게는, TPNSI 열가소성 탄성중합체는 트리블럭 공중합체, 열가소성 블럭/이소부틸렌 블럭/열가소성 블럭이다.

[0055]

I-1-B. 부틸 고무

- [0056] 용어 부틸 고무는 통상적으로, 이소부틸렌의 단독중합체 또는 이소부틸렌과 이소프렌의 공중합체(당해 부틸 고무는 디엔 탄성중합체 중에 포함된다), 당해 단독중합체 및 이소부틸렌과 이소프렌의 공중합체의 할로겐화 유도체, 특히 일반적으로 브롬화 또는 염소화 유도체를 의미하는 것으로 이해한다.
- [0057] 본 발명의 실행에 특히 적합한 부틸 고무의 예로써, 이소부틸렌과 이소프렌의 공중합체(IIR), 브로모부틸 고무, 예를 들면, 브로모이소부틸렌/이소프렌 공중합체(BIIR) 및 클로로부틸 고무, 예를 들면, 클로로이소부틸렌/이소프렌 공중합체(CIIR)가 언급된다.
- [0058] 선행 정의의 확장에 의해, 용어 "부틸 고무"는 또한 이소부틸렌과 스티렌 유도체의 공중합체, 예를 들면, 브롬화 이소부틸렌 메틸스티렌 공중합체(BIMS)를 포함하며, 이들 중에서 특히 Exxon에 의해 판매되는 "Exxpro" 탄성중합체가 포함된다.
- [0059] I-1-C. 증량 오일
- [0060] 2개의 선행 탄성중합체는, 그 자체만으로도, 기밀 기능 및 사용된 팽창성 제품에 대해 인접한 고무 층으로의 접착 기능을 충족시키기에 충분하다.
- [0061] 그러나, 본 발명의 바람직한 양태에 따라, 위에서 기재된 기밀층은 또한 가소제로서의 증량 오일(또는 가소화 오일)을 포함하며, 이의 역할은 모듈러스 저하 및 점착력(tackifying power) 증가에 의해, 기밀층의 가공, 특히 팽창성 제품으로의 기밀층의 도입을 용이하게 하는 것이다.
- [0062] 탄성중합체, 특히 열가소성 탄성중합체를 증량 또는 가소화시킬 수 있고 바람직하게는 약한 극성 특성을 갖는 임의의 증량 오일을 사용할 수 있다. 주위 온도(23°C)에서, 대체로 점성인 당해 오일은, 특히 원래 고체인 수지 또는 고무와는 대조적으로, 액체(즉, 요약하면, 궁극적으로 이의 용기의 형상을 취하는 능력을 갖는 물질)이다.
- [0063] 바람직하게는, 증량 오일은 폴리올레핀 오일(즉, 올레핀, 모노올레핀 또는 디올레핀의 중합으로부터 수득한), 파라핀계 오일, 나프텐계 오일(저점도 또는 고점도를 가짐), 방향족 오일, 광물유, 및 이들 오일의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0064] 오일의 추가가 명백하게는 기밀성의 특정 손실이라는 희생을 치르고 발생하는 것으로 밝혀졌으며, 이는 사용된 오일 양의 타입에 따라 가변적일 수 있지만, 이러한 기밀성 손실은 특히 판상 충전제(platy filler)의 추가에 의해 대체로 완화될 수 있다.
- [0065] 바람직하게는 폴리부텐 타입의 오일, 특히 폴리이소부틸렌 오일("PIB"로 약칭함)을 사용하며, 이는, 시험된 기타 오일, 특히 파라핀계 타입의 통상적인 오일과 비교하여, 특성의 최상의 절충을 나타낸다.
- [0066] 예를 들면, 폴리이소부틸렌 오일은 특히 Univar에 의해 상표명 "Dynapak Poly"(예를 들면, "Dynapak Poly 190")로, Ineos Oligomer에 의해 상표명 "Indopol H1200"로, 또는 BASF에 의해 상표명 "Glissopal"(예를 들면, "Glissopal 1000") 및 "Oppanol"(예를 들면, "Oppanol B12")로 판매되고 있고; 파라핀계 오일은 예를 들면, Exxon에 의해 상표명 "Telura 618"로 또는 Repsol에 의해 상표명 "Extensol 51"로 판매되고 있다.
- [0067] 증량 오일의 수 평균 분자량(Mn)은 바람직하게는 200g/mol과 25,000g/mol 사이, 더욱 바람직하게는 300g/mol과 10,000g/mol 사이이다. 지나치게 낮은 중량 Mn에 대해서는, 오일이 상기 조성물 외부로 이동할 위험이 존재하는 반면, 지나치게 높은 Mn의 결과, 당해 조성물의 강성이 과도해질 수 있다. 350g/mol과 4,000g/mol 사이, 특히 400g/mol과 3,000g/mol 사이의 중량 Mn이 특히 타이어에 사용하기 위한 표적 용도에 대한 탁월한 절충을 구성하는 것으로 입증되었다.
- [0068] 증량 오일의 수 평균 분자량(Mn)은 SEC에 의해 측정되며, 샘플을 약 1g/ℓ의 농도로 테트라하이드로푸란에 미리 용해시킨 다음; 상기 용액을 주입 전에 다공도 0.45μm의 필터를 통해 여과시킨다. 장치는 "워터스 얼라이언스" 크로마토그래피 라인이다. 용출 용매는 테트라하이드로푸란이고, 유량은 1mL/min이고, 상기 시스템의 온도는 35°C이고, 분석 시간은 30분이다. 상표명 "Styragel HT6E"를 포함한 2개의 "워터스" 컬럼의 세트를 사용한다. 중합체 샘플의 용액의 주입 용적은 100μL이다. 검출기는 "워터스 2410" 시차 굴절계이고, 크로마토그래피 데이터를 사용하기 위한 이의 관련 소프트웨어는 "워터스 밀레니엄" 시스템이다. 계산된 평균 분자 질량은 폴리스티렌 표준에 의해 생성된 보정 곡선에 관계된다.
- [0069] 당업자는 후속하는 설명 및 실시예의 견지에서, 특히 사용하려는 팽창성 제품의 기밀성 탄성중합체 층의 특정 사용 조건의 작용으로서, 증량 오일의 양을 조절할 수 있을 것이다.

- [0070] 증량 오일의 함량은 5phr 초과, 바람직하게는 5phr과 150phr 사이(전체 탄성중합체, 즉 탄성중합체 조성물 또는 총에 존재하는 블럭 TPEI 탄성중합체, 예를 들면, SIBS + 부틸 고무 100부당 중량부)인 것이 바람직하다.
- [0071] 지정된 최소 값 미만에서는 증량 오일의 존재가 상당하지는 않다. 권고된 최대치 초과에서는, 고려되는 용도에 따라 유해할 수 있는 기밀성 손실의 위험 및 조성물의 불충분한 응집 위험에 직면한다
- [0072] 이러한 이유로, 특히 타이어의 기밀 조성물에 사용하기 위해서는 증량 오일의 함량이 10phr 초과, 특히 10phr과 130phr 사이, 더욱 바람직하게는 20phr 초과, 특히 20phr과 100phr 사이인 것이 바람직하다.
- [0073] I-1-D. 판상 충전제
- [0074] 판상 충전제를 사용하면 유리하게는, 탄성 조성물의 모듈러스를 지나치게 증가시키지 않고도 탄성중합체 조성물의 투과 모듈러스를 저하(따라서 기밀성을 증가)시킬 수 있어서, 팽창성 제품의 기밀층의 혼입의 용이성을 유지할 수 있다.
- [0075] "판상" 충전제는 당업자에게 익히 공지되어 있다. 이는 특히 타이어에 사용되어, 부틸 고무를 기재로 하는 통상적인 기밀층의 투과성을 감소시켜 왔다. 이는, 일반적으로 10 내지 15phr을 초과하지 않는 상대적으로 낮은 함량으로 당해 부틸 기반 총에 사용된다(예를 들면, 특히 문현 US 제2004/0194863호 및 제WO 2006/047509호 참조).
- [0076] 이는 일반적으로 어느 정도 상당한 등척성(isometry)을 갖는, 적층판, 소판, 시트 또는 박판 형태로 제공된다. 이의 종횡비($A = L/T$)는 일반적으로 3 초과, 보다 종종 5 초과 10 초과이고, 여기서 L은 상기 판상 충전제의 길이(또는 최대 치수)이고 T는 상기 판상 충전제의 평균 두께이고, 당해 평균은 수 기반으로 계산된다. 수십, 사실상 수 백에까지 이르는 종횡 비가 빈번하다. 이의 평균 길이는 바람직하게는 $1\mu\text{m}$ 초과(즉 "마이크로미터" 판상 충전제가 이러한 경우 포함됨), 통상적으로 수 μm (예를 들면, $5\mu\text{m}$)와 수백 μm (예를 들면, $500\mu\text{m}$, 사실상 $800\mu\text{m}$) 사이이다.
- [0077] 바람직하게는, 본 발명에 따라 사용되는 판상 충전제는 흑연, 층상규산염 및 이러한 충전제들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 층상규산염 중에서 특히 점토, 활석, 운모 또는 고령토가 언급되며, 당해 층상규산염은 개질되지 않거나 예를 들면, 표면 처리에 의해 개질될 수 있고; 이러한 개질된 층상규산염의 예로써, 특히 이산화티탄으로 피복된 운모 또는 계면활성제에 의해 개질된 점토("유기 점토(organo clay)")를 언급할 수 있다.
- [0078] 낮은 표면 에너지를 갖는, 즉 상대적으로 비극성인 판상 충전제, 예를 들면, 흑연, 활석, 운모 및 이러한 충전제의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된(후자는 개질되거나 개질되지 않을 수 있음) 것을 바람직하게 사용하고, 흑연, 활석 및 이러한 충전제의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것을 더욱 바람직하게 사용한다. 특히 흑연 중에서도 천연 흑연, 팽창 흑연 또는 합성 흑연을 언급할 수 있다.
- [0079] 운모의 예로써, CMMP에 의해 판매되는 운모(예를 들면, Mica MU[®], Mica-Soft[®] 및 Briomica[®]), Yamaguchi에 의해 판매되는 운모(A51S, A41S, SYA-21R, SYA-21RS, A21S 및 SYA-41R), 질석(특히 CMMP에 의해 판매되는 질석 Shawatec[®] 또는 W.R.Grace에 의해 판매되는 질석 Microlite[®]) 또는 개질되거나 처리된 운모(예를 들면, Merck에 의해 판매되는 Iridion[®] 범위)를 언급할 수 있다. 흑연의 예로써, Timcal에 의해 판매되는 흑연(Timrex[®] 범위)을 언급할 수 있다. 활석의 예로써, Luzenac에 의해 판매되는 활석을 언급할 수 있다.
- [0080] 위에서 기재된 판상 충전제는 가변적 함량, 특히 탄성중합체 조성물의 2용적%와 30용적% 사이, 바람직하게는 3용적%와 20용적% 사이로 사용될 수 있다.
- [0081] 판상 충전제를 열가소성 탄성중합체 조성물로 도입하는 것은 다양한 공지된 방법에 따라, 예를 들면, 용액 혼합에 의해, 내부 혼합기에서의 별크 혼합에 의해 또는 압출 혼합에 의해 수행할 수 있다.
- [0082] I-1-E. 다양한 첨가제
- [0083] 위에서 기재된 기밀층 또는 조성물은 추가로 당업자에게 공지된 기밀층에 통상적으로 존재하는 다양한 첨가제를 포함할 수 있다. 예를 들면, 보강 충전제, 예를 들면, 카본 블랙 또는 실리카, 위에서 기재된 판상 충전제 이외의 비-보강 또는 불활성 충전제, 조성물의 착색에 유리하게 사용될 수 있는 착색제, 위에서 언급한 증량 오일 이외의 가소제, 점착 수지, 보호제, 예를 들면, 산화방지제 또는 항오존제, UV 안정제, 다양한 가공 조제 또는 기타 안정제, 또는 팽창성 제품의, 상기 구조물 잔여부로의 접착을 촉진시킬 수 있는 촉진제가 언급된다.

- [0084] 위에서 언급된 탄성중합체(TPEI, TPSI, TPNSI, 부틸 고무) 이외에도, 기밀 조성물은 또한, 언제나 블력 탄성중합체에 대한 소량의 중량 분율에 따라, 탄성중합체 이외의 중합체, 예를 들면, 열가소성 중합체를 포함할 수도 있다.
- [0085] I-2. 타이어에서의 기밀층의 용도
- [0086] 위에서 기재된 TPEI 탄성중합체를 기재로 하는 기밀층은 어떠한 타입의 팽창성 제품에서라도 기밀층으로서 사용될 수 있다. 이러한 팽창성 제품의 예로써, 고무 보트(inflatable boat), 또는 놀이 또는 스포츠용으로 사용되는 풍선 또는 공을 언급할 수 있다.
- [0087] 이는, 고무로 제조된 팽창성 제품, 완제품 또는 반제품, 매우 특히 자동차, 예를 들면, 이륜차, 객차 또는 산업형 차량용 타이어의 기밀층(또는 임의의 기타 팽창 기체, 예를 들면, 질소에 기밀한 층)으로서 사용하기에 매우 특히 적합하다.
- [0088] 이러한 기밀층은 바람직하게는 팽창성 제품의 내부 벽에 위치하지만, 또한 이의 내부 구조에 완전히 혼입될 수도 있다.
- [0089] 기밀층의 두께는 바람직하게는 0.05mm 초과, 더욱 바람직하게는 0.1mm와 10mm 사이(특히 0.1mm와 1.0mm 사이)이다.
- [0090] 특정한 적용 분야, 치수 및 작업시 압력에 따라, 본 발명의 양태는 여러 바람직한 두께 범위를 포함하여 기밀층을 변화시킬 수 있다는 것이 쉽게 이해될 것이다.
- [0091] 따라서, 예를 들면, 객차 타입의 타이어에 대해, 이는 두께가 적어도 0.05mm, 바람직하게는 0.1mm와 2mm 사이일 수 있다. 또 다른 예에 따라, 대형 화물차 또는 농업용 차량용 타이어에 대해, 바람직한 두께는 1mm와 3mm 사이일 수 있다. 또 다른 예에 따라, 토목공학 분야의 차량용 또는 항공기용 타이어에 대해, 바람직한 두께는 2mm와 10mm 사이일 수 있다.
- [0092] 문현 제WO 2008/145277 A1호에 개시된 바와 같은 기밀층과 비교하여, 본 발명에 따르는 기밀층은 다음 실시예에 나타낸 바와 같이, 인접한 디엔 층에 대한 현저하게 개선된 접착성을 갖는 한편, 적어도 동일한 기체에 대한 기밀성을 보유하는 이점이 있다.
- [0093] II. 발명의 실시예
- [0094] 위에서 기재된 기밀층은 유리하게는 전 차종, 특히 객차 또는 산업용 차, 예를 들면, 대형 화물차용 타이어에 사용될 수 있다.
- [0095] 예로써, 첨부된 단일 도면은 본 발명에 따르는 타이어의 방사상 횡단면을 매우 도식적으로(특정한 축적을 지키지 않고) 나타낸다.
- [0096] 당해 타이어(1)는 크라운 보강재 또는 벨트(6)에 의해 보강된 크라운(2), 2개의 측벽(sidewall)(3) 및 2개의 비드(4)를 포함하며, 당해 비드(4) 각각은 비드 트레드(5)로 보강된다. 크라운(2)에는 당해 도면에 나타내지 않은 트레드가 얹혀 있다. 카커스 보강재(7)는 각각의 비드(4) 내의 2개의 비드 트레드(5) 주위로 권취되고, 당해 보강재(7)의 턴-업(turn-up)(8)은 예를 들면, 타이어(1)의 외부를 향하여 위치하며, 이는 여기서 이의 휠 림(wheel rim)(9)에 맞게 나타나 있다. 카커스 보강재(7)는, 자체 공지된 방법에서, "레이디얼(radial)" 케이블, 예를 들면, 텍스타일 또는 금속 케이블에 의해 보강된 적어도 하나의 플라이(ply)로 구성되며, 즉, 당해 케이블은 서로 사실상 평행하게 위치하고 하나의 비드로부터 다른 비드까지 연장하여, 중간의 주위 평면(2개의 비드(4)로부터 중거리에 위치하고 크라운 보강재(6)의 중간을 통과하는 타이어의 회전축에 수직인 평면)과 80° 와 90° 사이의 각도를 형성하도록 한다.
- [0097] 타이어(1)의 내부 벽은 타이어(1)의 내부 공동(11)의 측면으로부터, 예를 들면 약 0.9mm의 두께를 갖는 기밀층(10)을 포함한다.
- [0098] 당해 내부 라이너는, 타이어가 꼭 맞는 위치에 있는 경우, 하나의 측벽으로부터 다른 측벽까지, 적어도 림 플랜지(rim flange)의 수준 이하로 연장하여, 타이어의 내부 벽 전체를 커버한다. 이는 타이어에 대해 내부에 있는 공간(11)으로부터 유래하는 공기의 확산으로부터 카커스 보강재를 보호하는 것을 의도하는 타이어의 방사상 내부 면을 한정한다. 이로 인해 타이어의 가압하의 팽창 및 유지가 가능하고, 이의 기밀 특성으로 통상적으로 수주 또는 수 개월의 충분한 기간 동안, 통상적인 작동 상태에서, 상대적으로 낮은 가압 손실도가 보장되고 타이

어가 팽창된 상태로 유지되어야 한다.

[0099] 부틸 고무를 기재로 하는 조성물을 사용하는 통상적인 타이어와는 대조적으로, 본 발명에 따르는 타이어는, 당해 실시예에서, 기밀층(10)으로서, PIB 오일(예를 들면, Indopol H1200 오일 - Mn 2100g/mol) 및 또한 판상 충전제(SYA41R, 제조원: Yamaguchi)로 증량된, SIBS 탄성중합체(스티렌 함량이 각각 약 15%이고 Tg가 약 -65°C이고 Mn이 약 90,000g/mol인 "Sibstar 102T 또는 103T") 및 부틸 고무("Butyl 365", 제조원: Exxon Mobi1)를 포함하는 탄성중합체 조성물을 사용한다.

[0100] 기밀층의 하나의 층(스킴(skim))은 특히 문헌 EP 제2 072 219 A1호에 기재된 장치로 제조할 수 있다. 당해 장치는 압출 공구, 예를 들면, 2축 스크류 압출기, 다이, 액체 냉각 욕 및 이동성 수준 지지재를 포함한다.

[0101] 위에서 기재된 바와 같은 이의 기밀층(10)이 제공된 타이어는 가황(또는 경화) 전에 제조할 수 있다.

[0102] 기밀층은 층(10)의 형성을 위한 목적하는 지점에 통상적으로 도포한다. 후속적으로 가황을 통상적으로 수행한다. 블럭 탄성중합체는 가황 단계에 관한 응력에 잘 견딘다.

[0103] 타이어 기술의 숙련가에 대한 유리한 대체 제조 형태는 예를 들면, 제1 스테이지 동안, 당업자에게 익히 공지된 제조 기술에 따라, 타이어 구조의 잔여부로 후자를 도포하기 전에, 적합한 두께의 층(스킴)의 형태로 평평한 기밀층을 빌딩 드럼에 직접 침착시키는 데 있다.

II-1. 시험

[0105] 기밀성 탄성중합체 조성물 및 이의 성분중 일부의 특성을 아래에 나타낸 바와 같이 확인한다.

A 기밀층/디엔 층 접착성 시험

[0107] 경화 전에 디엔 탄성중합체 층, 보다 구체적으로 통상의 첨가제(황, 촉진제, ZnO, 스테아르산, 산화방지제)를 추가로 포함하는, 천연(펩티즈(peptise)) 고무 및 카본 블랙 N330(천연 고무 100부당 65중량부)을 기재로 한, 타이어 카커스 보강용 표준 고무 조성물에 부착하는 기밀층의 능력을 시험하기 위해 접착성 시험(박리 시험)을 수행하였다.

[0108] 필링 시험편(180° 필링 타입을 갖는)을 2개의 캘린더링된 직물들(제1 직물은 SIBS 탄성중합체를 포함(1.5mm), 또 다른 직물은 고찰하의 디엔 블랜드를 포함(1.2mm)] 사이의 기밀 조성물 박층에 적층시켜 제조하였다. 초기 균열이 박층 말단의 2개의 캘린더링된 직물들 사이에 삽입된다.

[0109] 어셈블리 후, 상기 시험편을 180°C에서 가압하에 10분 동안 가황시켰다. 폭 30mm의 스트립을 절단기를 사용하여 절단하였다. 초기 균열 2개 면을 후속적으로 상표명 Intron®의 인장 시험 장치의 조(jaw)에 위치시켰다. 시험을 주위 온도에서 100mm/min의 인장을 수행한다. 인장 응력을 기록하고, 후자를 시험편의 폭에 의해 표준화시킨다. 인장 시험 장치의 이동성 크로스레일 배치의 함수로서 폭당 강도(N/mm) 곡선(0mm와 200mm 사이)을 수득한다. 선택된 접착 값은 시험편의 파괴 개시 및 이에 따른 당해 곡선의 최대 값에 상응한다.

B 응집성 시험

[0111] TPEI 계 기밀 조성물의 응집성을 시험하기 위해 유사한 박리 시험을 수행하였다.

[0112] SIBS 탄성중합체를 갖는 2개의 캘린더링된 직물들 사이에 기밀 조성물의 박층을 적층시켜(1.5mm) 응집성 시험편(180° 필링 타입)을 제조하였다. 박층의 말단의 2개의 캘린더링된 직물들 사이에 초기 균열이 삽입된다.

[0113] 어셈블리 후, 상기 시험편을 180°C에서 가압하에 10분 동안 가황시켰다. 폭 30mm의 스트립을 절단기를 사용하여 절단하였다. 초기 균열 2개 면을 후속적으로 상표명 Intron®의 인장 시험 장치의 조에 위치시켰다. 시험을 주위 온도에서 100mm/min의 인장을 수행한다. 인장 응력을 기록하고, 후자를 시험편의 폭에 의해 표준화시킨다. 인장 시험 장치의 이동성 크로스레일 배치의 함수로서 폭당 강도(N/mm) 곡선(0mm와 200mm 사이)을 수득한다. 선택된 응집성 값은 시험편의 파괴 개시 및 이에 따라 당해 곡선의 최대 값에 상응한다.

C 기밀성 시험

[0115] 당해 분석을 위해, 오븐(당해 경우 60°C의 온도)에 위치시키고, 상대 압력 센서(0 내지 6bar 범위로 보정됨)를 장착시키고, 팽창 밸브가 장착된 관에 연결한, 경질 벽 투과계를 사용하였다. 투과계는 1.5mm 이하의 범위일 수 있는 균일한 두께(본 경우 0.5mm)를 갖는 디스크 형태(예를 들면, 본 경우 65mm의 직경)의 표준 시험편을 수용할 수 있다. 압력 센서는 0.5Hz의 주파수(2초마다 1포인트)로 연속 수집을 수행하는 컴퓨터에 연결된 내셔널

인스트루먼츠(National Instruments) 데이터 수집 카드(0 내지 10V 아날로그 4채널 수집)에 연결된다. 시스템의 안정화 후, 시간의 함수로서 시험된 시험편을 통해 압력 손실의 기울기 a 를 제공하는 선형 회귀선으로부터 투과 모듈러스(K)를 측정하며, 즉 가압하에 안정한 조건의 달성을 시간의 함수로서 선형적으로 감소한다.

[0116] II-2. 시험

SIBS 탄성중합체("Sibstar 102T", 제조원: Kaneka), PIB 오일("Indopol H1200", 제조원: INEOS Oligomer) 및 판상 충전제("SYA41R", 제조원: Yamaguchi)를 문헌 EP 제2 072 219 A1호의 장치를 사용하여 제조하였다. 참조 조성물 C-1은 탄성중합체로서 SIBS만을 포함한다. 조성물 C-2는 A/B 비 4의 SIBS와 SIS("Kraton D1161", 제조원: Kraton)와의 블렌드를 포함한다. 조성물 C-3은 역시 A/B 비 4의 SIBS와 부틸 고무("Kalar 5210", 제조원: Royal Elastomer)와의 블렌드를 포함한다.

위에서 기재한 바와 같은 기밀성, 접착성 및 응집성 시험을 당해 조성물에서 수행하였다. 모든 조성물 및 접착성, 응집성 및 기밀성 시험을 표 1에 나타낸다. 조성물 C-1은 참조로서 취한다.

표 1

	조성물 번호:	C-1	C-2	C-3
A	SIBS - Sibstar 102 T - Kaneka (phr)	100 phr	80 phr	80 phr
B	Butyl 365 - Exxon (phr)			20 phr
	SIS D1161 - Kraton (phr)		20 phr	
	A/B		4	4
	PIB oil Indopol H1200 - Ineos Oligomer (phr)	67 phr	67 phr	67 phr
	Mica - SYA 41 R - Yamaguchi (용적%)	10%	10%	10%
	상대적 기밀성(%)	100	59	63
	상대적 접착성(%)	100	910	585
	상대적 응집성(%)	100	44	60

[0119]

A/B 비 4의 SIBS와 SIS와의 블렌드를 포함하는 조성물 C-2는 탁월한 상대 접착성을 나타내지만 응집성 결과는 매우 불량하다.

본 발명의 주제에 따르는 조성물 C-3은 동일한 A/B 비 4의 SIBS와 부틸 고무와의 블렌드를 포함한다. 부틸 고무의 존재로 상대 접착성의 실질적 개선과 함께 상대 기밀 성능 및 상대 접착 성능의 보다 적은 감소가 가능하다.

도면

도면1

