



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년07월21일  
(11) 등록번호 10-1641493  
(24) 등록일자 2016년07월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08K 3/00 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)  
C08L 101/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-7002153  
(22) 출원일자(국제) 2012년06월20일  
심사청구일자 2014년02월05일  
(85) 번역문제출일자 2014년01월24일  
(65) 공개번호 10-2014-0045514  
(43) 공개일자 2014년04월16일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/043214  
(87) 국제공개번호 WO 2012/177679  
국제공개일자 2012년12월27일  
(30) 우선권주장  
61/501,014 2011년06월24일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
US6652642 B2  
US19884754793 A1  
US20070179242 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
카민 엘엘씨  
미합중국, 조지아주 31217, 마콘, 휴버 로오드 822  
(72) 발명자  
가티, 루이스, 에프.  
미국, 델라웨어 주 19702, 뉴워크, 켈티 코트 5  
카터, 리차드, 더글라스  
미국, 조지아 주 31210, 마콘, 화이트하우스 플레네이션 로드 5261  
(74) 대리인  
남호현

전체 청구항 수 : 총 77 항

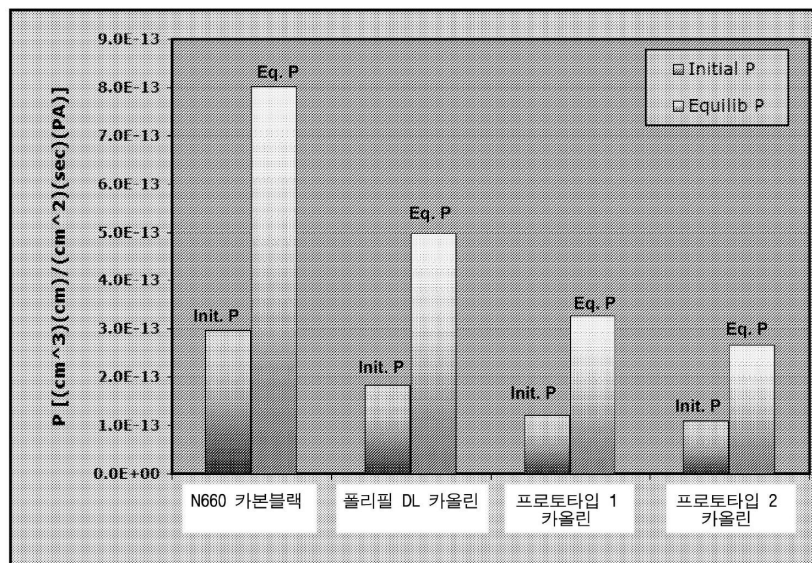
심사관 : 조성호

(54) 발명의 명칭 조성물과 폴리머의 유체-장벽 특성을 향상시키기 위한 방법 및 폴리머 생성물

(57) 요약

약간의 변형에 있어서, 본 발명은 폴리머 (예를 들어, 브로모부틸 고무)와 약 0.05 $\mu$ m 내지 약 1 $\mu$ m의 입자크기를 갖는 미세한 입자를 포함하는 포함하는 미네랄 입자 (예를 들어, 카올린 입자)와 약 3 $\mu$ m 내지 약 20 $\mu$ m 입자크기를 갖는 거친(coarse) 미네랄 입자를 포함함으로써 폴리머 막을 통과하는 유체 투과성을 감소시키는 조성물을 제공한다. 이렇게 향상된 장벽 폴리머의 응용은 예를 들어 타이어 이너라이너, 페인트와 종이 코팅, 필름, 접착제, 리이너, 페인트 및 호스를 포함한다. 또한 이러한 폴리머의 제조 방법과 용법은 공개되었다.

대표도



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

폴리머와 미네랄 입자의 10 내지 100백분율(part per hundred)을 포함하는 조성물을 포함하고 상기 미네랄 입자는  $0.05\mu\text{m}$  내지  $1\mu\text{m}$ 의 입자크기를 갖는 미세한 미네랄 입자 및  $3\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$  입자크기를 갖는 거친(coarse) 미네랄 입자를 포함하고 상기 거친 미네랄 입자에 대한 상기 미세한 미네랄 입자의 중량비(weight ratio)는 0.1 내지 10에서 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리머 막을 통과하는 유체 투과성을 감소시키는 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 조성물은 미네랄 입자의 20 내지 100백분율을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 조성물은 미네랄 입자의 40 내지 70백분율을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 조성물은 미네랄 입자의 50 내지 60백분율을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 중량비는 0.2 내지 10에서 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 중량비는 0.2 내지 5에서 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 중량비는 1 내지 5에서 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 중량비는 2.5 내지 3.5에서 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 중량비는 상기 조성물과 관련 있는 기체-장벽과 강도 특성이 양립할 수 있도록 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 10

제1항에 있어서,

상기 거친 미네랄 입자는 상기 미세한 미네랄 입자의 움직임을 제한하는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

상기 거친 미네랄 입자는 전단 필드(shear field) 존재 하에서 회전하는 상기 미세한 미네랄 입자의 능력을 제한하는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 12

제10항에 있어서,

상기 거친 미네랄 입자는 상기 미세한 미네랄 입자의 정렬을 유발하는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 13

폴리머와 미네랄 입자에서:

상기 미네랄 입자는 바이모달(bimodal) 입자-크기 분포를 보유한다;

상기 바이모달 입자-크기 분포는 미세 미네랄 입자와 관련이 있는 첫 번째 최대 직경(peak diameter)과 첫 번째 최대 집단(peak population)과 거친 미네랄 입자와 관련이 있는 두 번째 최대 직경과 두 번째 최대 집단을 포함한다;

상기 첫 번째 최대 직경은  $0.05\mu\text{m}$  내지  $1\mu\text{m}$ 이다;

상기 두 번째 최대 직경은  $3\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$ 이다; 그리고

상기 거친 미네랄 입자에 대한 상기 미세한 미네랄 입자의 중량비는 0.1 내지 10이인 폴리머 막을 통과하는 유체 투과성을 감소시키는 조성물.

#### 청구항 14

제13항에 있어서,

상기 입자-크기 분포는 레이저 광 산란(laser light scattering)에 의해 측정되는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 15

제13항에 있어서,

상기 입자-크기 분포는 상기 미세하고 거친 미네랄 입자를 위해 평균 스톡스(Stokes)에 상응하는 입자 직경을 사용하여 측정되는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 16

제13항에 있어서,

상기 첫 번째 최대 집단(peak population)은 상기 두 번째 최대 집단(peak population)보다 큰 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 17

제16항에 있어서,

상기 첫 번째 최대 집단(peak population)은 상기 두 번째 최대 집단((peak population))보다 작은 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 18

제16항에 있어서,

상기 첫 번째 최대 직경은  $0.2\mu\text{m}$  내지  $0.8\mu\text{m}$ 의 범위 내에 있는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 19

제18항에 있어서,

상기 첫 번째 최대 직경은  $0.3\mu\text{m}$  내지  $0.5\mu\text{m}$ 의 범위 내에 있는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 20

제13항에 있어서,

상기 두 번째 최대 직경은  $5\mu\text{m}$  내지  $10\mu\text{m}$ 의 범위 내에 있는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 21

제20항에 있어서,

상기 두 번째 최대 직경은  $6.5\mu\text{m}$  내지  $8.5\mu\text{m}$ 의 범위 내에 있는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 22

제13항에 있어서,

상기 미네랄 입자는 레이저 광에 의해 계산된  $1\text{m}^2/\text{g}$  내지  $5\text{m}^2/\text{g}$  범위 내에서 평균 비표면적 또는 BET 방법에 의해 측정된  $6\text{m}^2/\text{g}$  내지  $30\text{m}^2/\text{g}$  범위 내에서 비표면적을 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 23

제22항에 있어서,

상기 미네랄 입자는 레이저 광에 의해 계산된  $1.5\text{m}^2/\text{g}$  내지  $3.5\text{m}^2/\text{g}$  범위 내에서 평균 비표면적 또는 BET 방법에 의해 측정된  $15\text{m}^2/\text{g}$  내지  $30\text{m}^2/\text{g}$  범위 내에서 비표면적을 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 24

제13항에 있어서,

상기 조성물은  $20\mu\text{m}$ 보다 큰 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 25

제13항에 있어서,

상기 미네랄 입자는 클레이(clay) 미네랄 입자인 것을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 26

제13항에 있어서,

상기 미네랄 입자는 카올린(kaoline), 볼 클레이(ball clay), 몬모릴라이트(montmorillite), 벤토나이트(bentonite), 탈크(talc), 운모(mica), 방해석(calcite), 백운석(dolomite), 알루미나(alumina), 실리카(silica), 알루미나-실리케이트(alumina-silicates), 미네랄 제올라이트(mineral zeolites), 파이로필라이트(pyrophyllite), 질석(vermiculite), 석회(lime), 석고(gypsum) 및 모든 다형체(polymorph)를 포함하는 그룹으로부터 선택되거나 또는 이들의 혼합물이인 것을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 27

제13항에 있어서,

상기 미네랄 입자는 카올리나이트(kaolinite), 디카이트(dickite), 헬로이사이트(halloysite), 몬모릴라이트(montmorillite), 벤토나이트(bentonite), 내크라이트(nacrite) 또는  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 의 다른 모든 다형체(polymorph)를 포함하는 미네랄의 카올린(Kaolin) 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 28

제27항에 있어서,

상기 미네랄 입자는 필수적으로 카올린 입자로 구성되는 것을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 29

제13항에 있어서,

상기 폴리머는 열경화성 탄성중합체(elastomer)인 것을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 30

제29항에 있어서,

상기 폴리머는 부틸고무(butyl rubber), 할로부틸고무(halobutyl rubber), 니트릴 고무(nitrile rubber), 천연 고무(natural rubber), 네오프렌 고무(neoprene rubber), 에틸렌-프로필렌-디엔-모노머 고무(ethylene-propylene-diene-monomer rubber), 폴리부타디엔(polybutadiene), 폴리(스타이렌-부타디엔-스타이렌)(poly(styrene-butadiene-styrene)) 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 폴리머인 것을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 31

제30항에 있어서,

상기 폴리머는 브로모부틸 고무인 것을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 32

제13항에 있어서,

상기 폴리머는 열가소성 폴리머인 것을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 33

제32항에 있어서,

상기 폴리머는 호모폴리머(homopolymers) 또는 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리스타이렌(polystyrene), 폴리(아크릴로나이트릴-부타디엔-스타이렌)(poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)), 폴리(메틸 메타크릴레이트)(poly(methyl methacrylate)), 폴리(비닐 클로라이드)(poly(vinyl chloride)), 폴리(비닐 아세테이트)(poly(vinyl acetate)), 스타이렌-부타디엔 블록 코폴리머(styrene-butadiene block copolymer), 폴리락타이드(polylactide) 및 이들 조합의 코폴리머(co-polymer)로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 폴리머인 것을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 34

제13항에 있어서,

상기 폴리머는 열가소성 가황물(vulcanizate)인 것을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 35

제13항에 있어서,

상기 조성물은 카본블랙(carbon black)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 36

제13항에 있어서,

상기 조성물은 카본 나노튜브(carbon nanotubes)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 37

제13항에 있어서,

상기 조성물은 커플링제(coupling agent)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 38

제13항에 있어서,

상기 조성물은 분산 보조제(dispersing aid)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 39

제13항에 있어서,

상기 조성물은 점도 조절제(viscosity modifier)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 40

브로모부틸 폴리머, 카본블랙과 미네랄 입자의 20 내지 100백분율(part per hundred)을 포함하는 조성물을 포함하고 상기 미네랄 입자는  $0.05\mu\text{m}$  내지  $1\mu\text{m}$ 의 입자크기를 갖는 미세한 미네랄 입자 및  $3\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$  입자크기를 갖는 거친(coarse) 미네랄 입자를 포함하고 상기 거친 미네랄 입자에 대한 상기 미세한 미네랄 입자의 중량비(weight ratio)는 0.1 내지 10에서 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리머 막을 통과하는 유체 투과성을 감소시키는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 41

제40항에 있어서,

상기 조성물은 스테아르산(stearic acid), 산화마그네슘(magnesium oxide), 디메틸알킬 터셔리 아민(dimethylalkyl tertiary amine), 나프텐계 오일(naphthenic oil), 산화아연(zinc oxide) 및 황(sulfur)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 42

제40항에 있어서,

상기 조성물은  $70^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 공기, 35psi의 기체 압력,  $66.4\text{cm}^2$ 의 투과 영역(permeation area)과  $0.0932\text{cm}$ 의 모세관 직경을 사용하고,  $160^{\circ}\text{C}$ 에서 10분 동안 0.020"의 치수(gauge)로 고정된 시험 샘플을 ASTM D-1434-82(2003), 공정 5에 따라 측정된 약  $4 \times 10^{-13}(\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}))$  또는 더 낮은 기체 투과성을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 43

제42항에 있어서,

상기 기체 투과성은  $3.3 \times 10^{-13}(\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}))$  또는 더 낮은 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 44

제43항에 있어서,

상기 기체 투과성은  $3 \times 10^{-13} (\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}))$ 보다 더 낮은 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 45

제40항에 있어서,

상기 조성물은 ASTM D-573에 따라 160℃에서 20분 동안 고정되고 100℃에서 48시간 동안 시효된 시험 샘플에서 ASTM D-412에 따라 측정된 적어도 1300psi의 시효된(aged) 인장강도를 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 46

제45항에 있어서,

상기 시효된 인장강도는 적어도 1400psi인 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 47

제46항에 있어서,

상기 시효된 인장강도는 적어도 1500psi인 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 48

폴리머, 카본 입자와 입자크기  $0.05\mu\text{m}$  내지  $1\mu\text{m}$ 인 입자가 있는 미세한 미네랄 입자의 40 내지 70백분율을 포함하고; 상기 조성물은 70℃의 온도에서 공기, 35psi의 기체 압력,  $66.4\text{cm}^2$ 의 투과 영역(permeation area)과  $0.0932\text{cm}$ 의 모세관 직경을 사용하는 160℃에서 10분 동안 0.020"의 치수(gauge)로 고정된 시험 샘플을 ASTM D-1434-82 (2003), 공정 5에 따라 측정된  $4 \times 10^{-13} (\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}))$  또는 그 이하의 기체 투과성과 ASTM D-573에 따라 160℃에서 20분 동안 고정된 후 100℃에서 48시간 동안 시효된 시험 샘플을 ASTM D-412에 따라 측정된 적어도 1300psi의 시효된 인장강도를 제공하는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 49

폴리머, 카본블랙 및  $0.05\mu\text{m}$  내지  $1\mu\text{m}$  입자크기를 갖는 미세한 미네랄 입자의 25 내지 100백분율을 포함하고; 상기 조성물은 미세한 미네랄 입자가 없는 다른-동등한 조성물과 비교하여 기체 투과성을 감소시키고 인장강도를 증가시키는 것을 제공하는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 50

제1항 내지 제49항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 유체 투과 저항성을 위한 폴리머성 막.

#### 청구항 51

제50항에 있어서,

상기 유체는 기체인 것을 특징으로 하는 폴리머성 막.

#### 청구항 52



제51항에 있어서,  
상기 유체는 공기인 것을 특징으로 하는 폴리머성 막.

**청구항 53**

제51항에 있어서,  
상기 유체는 산소, 질소 또는 이들의 혼합인 것을 특징으로 하는 폴리머성 막.

**청구항 54**

제51항에 있어서,  
상기 기체는 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄 또는 이들의 혼합인 것을 특징으로 하는 폴리머성 막.

**청구항 55**

제51항에 있어서,  
상기 공기는 수증기인 것을 특징으로 하는 폴리머성 막.

**청구항 56**

제51항에 있어서,  
상기 유체는 액체인 것을 특징으로 하는 폴리머성 막.

**청구항 57**

제56항에 있어서,  
상기 액체는 지방족 또는 방향족 탄화수소인 것을 특징으로 하는 폴리머성 막.

**청구항 58**

제1항 내지 제49항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 타이어 이너라이너(tire innerliner).

**청구항 59**

제1항 내지 제49항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅(coating), 필름(film) 또는 라이너(liner).

**청구항 60**

제1항 내지 제49항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 접착제(adhesive).

#### 청구항 61

제1항 내지 제49항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 페인트 또는 종이 코팅(paper coating).

#### 청구항 62

제1항 내지 제49항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 호스(hose).

#### 청구항 63

제1항 내지 제49항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 내후성(weather-protection) 시스템.

#### 청구항 64

(a) 폴리머를 제공;

(b) 거친 미네랄 입자에 대한 미세한 미네랄 입자의 중량비는 0.1 내지 10인  $0.05\mu\text{m}$  내지  $1\mu\text{m}$  입자크기를 갖는 미세한 미네랄 입자의 선택된 양 및  $3\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$  입자크기를 갖는 거친 미네랄 입자의 선택된 양의 미네랄 입자를 제공;

(c) 폴리머-입자 혼합물을 형성하기 위하여 상기 폴리머와 함께 상기 미네랄 입자의 10 내지 100백분율을 결합(combining);

(d) 효과적인 공정 조건 아래에서 상기 폴리머-입자 혼합물로부터 폴리머성 막을 통한 유체 투과에 대한 장벽이 제공된 형태의 미네랄 입자를 포함하는 폴리머성 막을 형성;을

포함하는 유체 투과를 억제하는 폴리머성 막의 가공 방법.

#### 청구항 65

제64항에 있어서,

상기 방법은 상기 폴리머-입자 혼합물(polymer-particle mixture)에 분산 보조제(dispersing aid)의 첨가를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 66

제65항에 있어서,

상기 분산 보조제는 알킬 터셔리 아민(alkyl tertiary amine)인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 67

제64항에 있어서,

상기 방법은 상기 미네랄 입자의 표면에서 자유롭게 해방(libertating)과 관련된 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 68

제67항에 있어서,  
상기 해방된 물은 분산 보조제로 교체되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 69

제67항에 있어서,  
상기 자유롭게 해방과 관련된 물은 (d)단계 동안 블리스터(blisters) 또는 다른 결함을 예방하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 70

제64항에 있어서,  
상기 방법은 상기 폴리머-입자 혼합물에 커플링제(coupling agent)의 첨가를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 71

제64항에 있어서,  
상기 방법은 유기 작용기(functional organic group)를 가진 적어도 미네랄 입자의 부분(portion)에 대한 화학적 처리를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 72

제71항에 있어서,  
상기 하나 또는 그 이상의 유기 작용기는 상기 유체를 저지하기 위해 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 73

제71항에 있어서,  
상기 하나 또는 그 이상의 유기 작용기는 상기 폴리머에 가교를 제공하기 위해 또는 흡착을 위해 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 74

제71항에 있어서,  
상기 하나 또는 그 이상의 유기 작용기는 상기 폴리머의 친수성-친유성 균형을 조절을 위해 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 75

제71항에 있어서,  
상기 하나 또는 그 이상의 유기 작용기는 상기 폴리머-입자(polymer-particle) 혼합물의 점도 조절을 위해 선택

되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 76

제64항에 있어서,

상기 방법은 적어도 실란(silane), 티탄산염(titanate), 그래프트된 무수 말레인산(grafted maleic anhydride) 및 이들의 조합이 있는 상기 미네랄 입자의 부분에 대한 화학적 처리를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 77

제1항 내지 제49항 중 어느 한 항에 따른 조성물 생성을 포함한 다음 상기 조성물로부터, 적어도 부분에 있어서, 상기 폴리머성 막을 형성하는 것을 특징으로 하는 유체 투과 저항을 위한 폴리머성 막의 제조 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

- [0001] 본원에 참고로 인용되는 조성물과 폴리머의 유체-장벽 특성을 향상시키기 위한 방법 및 폴리머 생성물은 2011년 6월 24일 출원된 미국 특허 출원번호 제61/501,014호를 상기 국제 특허 출원 우선권으로 주장한다.
- [0002] 상기 특허 출원은 폴리머와 폴리머를 함유한(polymer-containing) 생성물 장벽 특성 향상, 유체(유체는 기체와 액체와 같은 모든 이동상(mobile phase)도 포함하는 것을 의미한다)의 투과 감소와 관련이 있다.

### 배경 기술

- [0003] 폴리머성 박막을 통한 공기 투과의 비율을 감소시키는 동등한 PHR 또는 더 많은 교체(replacement)(즉, 동일한 용량, 동일한 표면적 등)에서 카본블랙을 대신하는 카올린 클레이(kaolin clay)의 용법은 알려져 있다(참조, 예를 들어, 미국 특허 번호 4,810,578). 그것은 판상(platy)과 같은 높은 종횡비(aspect ratio), 수집된 다공성의 카본블랙의 입자 클러스터(cluster)와 대조가 되는 물질의 존재로부터 향상된다고 믿어졌다.
- [0004] 카본블랙은 일반적으로 탄성율, 인장강도, 내마모성과 같은 특성을 보장하는 높은 탄성 폴리머성(elastic polymeric) 물질을 포함하고 바람직한 공정 특성을 획득하는데 도움을 준다. 높은 종횡비를 가지는 것으로 설명되는 판상 필러는 투과 저항을 향상시키기 위하여 첨가될 수 있지만, 카본블랙 생성 특성의 바람직한 보강은 비용이 든다. 불행하게도, 자연상태의 카본블랙은 또한 유효성의 감소 때문에 판상 필러(platy filler)의 포장(packing)에 지장을 준다. 낮은 유체 투과율 및/또는 수반되는 물질 사용을 감소하게 하는 필러를 활용하는 것이 바람직하지만, 폴리머 특성의 규형을 잡기 위해 제한되어왔다.
- [0005] 뿐만 아니라, 일반적으로 폴리머, 폴리머 막 및 별개의 층(discrete layer)으로서 또는 복합재료 배합의 부분으로서 이러한 폴리머와 결합하는 생성물과 관련이 있는 향상된 장벽 특성을 위한 시장의 수요가 있다. 다양한 유체(기체 및 액체)의 투과성을 감소시키는 향상된 장벽은 다양한 종류의 상업성이 필요하지만, 자동차 타이어를 통한 공기 투과 및 식품 포장에서 액체와 공기 투과를 제한하지 않는다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0006] 약간의 변형에 있어서, 상기 발명은 폴리머 막을 통과하는 유체 투과성을 감소시키는 폴리머와 미네랄 입자의 약 10 내지 약 100백분율(part per hundred)을 포함하는 조성물을 제공한다. 상기 미네랄 입자는 약 0.05 $\mu$ m 내지 약 1 $\mu$ m의 입자크기를 갖는 미세한 미네랄 입자 및 약 3 $\mu$ m 내지 약 20 $\mu$ m 입자크기를 갖는 거친(coarse) 미네랄 입자를 포함하고 상기 거친 미네랄 입자에 대한 상기 미세한 미네랄 입자의 중량비(weight ratio)는 약 0.1 내지 약 10에서 선택된다.

- [0007] 일 실시예에서, 상기 조성물은 약 15 내지 100백분율의 미네랄 입자, 예를 들어 미네랄 입자의 40 내지 70백분율 또는 미네랄 입자의 50 내지 60백분율을 포함한다.
- [0008] 일 실시예에서, 상기 거친 미네랄 입자는 미세한 미네랄 입자의 움직임을 제한한다. 예를 들어 상기 거친 미네랄 입자는 미세한 미네랄 입자의 전단필드(shear field)의 존재 내에서 회전하는 능력을 제한한다. 또는 상기 거친 미네랄 입자는 미세 미네랄 입자의 가지런함 또는 그 반대(vice versa)를 야기한다.
- [0009] 본 발명은 또한 폴리머 막을 통과하는 유체 투과성을 감소시키는 조성물을 제공한다. 폴리머와 미네랄 입자를 포함하는 상기 조성물에서:
- [0010] 상기 미네랄 입자는 바이모달(bimodal) 입자-크기 분포를 보유한다;
- [0011] 상기 바이모달 입자-크기 분포는 미세 미네랄 입자와 관련이 있는 첫 번째 최대 직경(peak diameter)과 첫 번째 최대 집단(peak population)과 거친 미네랄 입자와 관련이 있는 두 번째 최대 직경과 두 번째 최대 집단을 포함한다;
- [0012] 상기 첫 번째 최대 직경은 약  $0.05\mu\text{m}$  내지 약  $1\mu\text{m}$ 이다;
- [0013] 상기 두 번째 최대 직경은 약  $3\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$ 이다; 그리고
- [0014] 상기 거친 미네랄 입자에 대한 상기 미세한 미네랄 입자의 중량비는 약 0.1 내지 약 10이다.

### 과제의 해결 수단

- [0015] 일 실시예에서, 상기 입자-크기 분포는 레이저 광 산란(laser light scattering), 및/또는 미세하고 거친 미네랄 입자를 위해 평균 스톡스(Stokes)에 상응하는 입자 직경을 사용하여 측정된다. 상기 첫 번째 최대 집단은 두 번째 최대 집단보다 작거나 크다.
- [0016] 일 실시예에서, 상기 첫 번째 최대 직경은  $0.1\mu\text{m}$  내지 약  $0.8\mu\text{m}$ , 예를 들어  $0.2\mu\text{m}$  내지  $0.5\mu\text{m}$ 의 범위이다. 상기 두 번째 최대 직경은 약  $5\mu\text{m}$  내지 약  $10\mu\text{m}$ 일 실시예에서, 예를 들어 약  $6.5\mu\text{m}$  내지 약  $8.5\mu\text{m}$ 의 범위이다. ( $20\mu\text{m}$ 보다 큰 입자와 같은) 큰 입자는 또한 존재한다.
- [0017] 상기 미네랄 입자는 약  $1\text{m}^2/\text{g}$  내지 약  $5\text{m}^2/\text{g}$ , 예를 들어 약  $1.5\text{m}^2/\text{g}$  내지 약  $3.5\text{m}^2/\text{g}$  범위 내에서 (레이저광으로 측정된) 평균 비표면적(specific surface area)이 계산되거나 예를 들어 약  $12\text{--}22\text{m}^2/\text{g}$  와 같은,  $8\text{--}28\text{m}^2/\text{g}$  범위 내에서 BET에 의해 측정된다.
- [0018] 상기 미네랄 입자는 클레이(clay) 미네랄 입자가 된다. 일 실시예에서, 상기 미네랄 입자는 볼 클레이(ball clay), 카올린(kaoline), 탈크(talc), 운모(mica), 방해석(calcite), 백운석(dolomite), 알루미나(alumina), 실리카(silica), 알루미나-실리카이트(alumina-silicates), 미네랄 제올라이트(mineral zeolites), 파이로필라이트(pyrophyllite), 질석(vermiculite), 석회(lime), 석고(gypsum) 및 모든 다형체(polymorph)를 포함하는 그룹으로부터 선택되거나 또는 이들의 혼합물이다.
- [0019] 상기 미네랄 입자는 카올리나이트(kaolinite), 디카이트(dickite), 헬로이사이트(halloysite), 내크라이트(nacrite), 몬모릴라이트(montmorillite) 또는  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 의 다른 모든 다형체(polymorph)를 포함하는 미네랄의 카올린(Kaolin) 그룹으로부터 선택된다.
- [0020] 상기 폴리머는 예를 들어 부틸고무(butyl rubber), 할로부틸고무(halobutyl rubber), 니트릴 고무(nitrile rubber), 천연고무(natural rubber), 네오프렌 고무(neoprene rubber), 에틸렌-프로필렌-디엔-모노머 고무(ethylene-propylene-diene-monomer rubber), 폴리부타디엔(polybutadiene), 폴리(스타이렌-부타디엔-스타이렌)(poly(styrene-butadiene-styrene)) 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 폴리머와 같은 열경화성 탄성중합체(thermoset elastomer)일 수 있다. 특정 실시예에서, 상기 폴리머는 브로모부틸 고무(bromobutyl rubber)이다.
- [0021] 상기 폴리머는 호모폴리머(homopolymers) 또는 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리스타이렌(polystyrene), 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스타이렌)(poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)), 폴리(메틸 메타크릴레이트)(poly(methyl methacrylate)), 폴리(비닐 클로라이드)(poly(vinyl chloride)), 폴리(비닐 아세테이트)(poly(vinyl acetate)), 스타이렌-부타디엔 블록 코폴리머(styrene-butadiene block copolymer), 폴리락타이드(polylactide) 및 이들 조합의 코폴리머(co-polymer)로 구성되는 그룹으로부터 선택되

는 폴리머와 같은 열가소성 폴리머일 수 있다. 상기 폴리머는 또한 열가소성 가황물(vulcanizate)일 수 있다. 상기 조성물은 카본블랙, 카본 나노튜브 또는 카본 입자의 다른 유형(form)을 더 포함할 수 있다. 상기 조성물은 또한 커플링제(coupling agent), 분산 보조(dispersing aid), 점도 조절제(viscosity modifier)를 포함할 수 있다.

[0022] 상기 본 발명은 또한 폴리머 막을 통과하는 유체 침투를 감소시키는 조성물을 제공한다. 브로모부틸 폴리머, 카본블랙 및 미네랄 입자의 약 25 내지 100백분율을 포함하는 상기 조성물에서 약 0.05 $\mu$ m 내지 약 1 $\mu$ m 입자크기의 미세한 미네랄 입자를 포함하고 약 3 $\mu$ m 내지 약 20 입자크기의 거친 미네랄 입자를 포함하는 상기 미네랄 입자에서 거친 미네랄 입자에 대한 미세한 미네랄 입자의 중량비는 약 0.1 내지 10에서 선택된다. 상기 조성물은 스테아르산(stearic acid), 산화마그네슘(magnesium oxide), 디메틸알킬 터셔리 아민(dimethylalkyl tertiary amine), 나프텐계 오일(naphthenic oil), 산화아연(zinc oxide) 및 황(sulfur)을 더 포함할 수 있다.

[0023] 일 실시예에서, 여기서 제공된 조성물은 70℃의 온도에서 공기, 35psi의 기체 압력, 66.4cm<sup>2</sup>의 투과 영역(permeation area)과 0.0932cm의 모세관 직경을 사용하고, 160℃에서 10분 동안 0.020"의 치수(gauge)로 고정된 시험 샘플을 ASTM D-1434-82(2003), 공정 5에 따라 측정된 약 4×10<sup>-13</sup>(cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·Pa)) 또는 더 낮은 기체 투과성을 특징으로 한다. 상기 기체 투과성은 약 3.3, 3.2, 3.1, 3×10<sup>-13</sup>일 수 있다.

[0024] 일 실시예에서, 여기에 제공된 조성물은 ASTM D-573에 따라 160℃에서 20분 동안 고정되고 100℃에서 48시간 동안 시효된 시험 샘플에서 ASTM D-412에 따라 측정된 적어도 1300psi의 시효된(aged) 인장강도를 특징으로 한다. 일 실시예에서, 상기 시효된 인장강도는 적어도 1400psi, 1450psi 또는 1500psi이다.

[0025] 폴리머, 카본 입자와 입자크기 약 0.05 $\mu$ m 내지 약 1 $\mu$ m인 입자가 있는 미세한 미네랄 입자의 약 40 내지 약 70백분율을 포함하는 조성물은 제공된다. 상기 조성물은 70℃의 온도에서 공기, 35psi의 기체 압력, 66.4cm<sup>2</sup>의 투과 영역(permeation area)과 0.0932cm의 모세관 직경을 사용하는 160℃에서 10분 동안 0.020"의 치수(gauge)로 고정된 시험 샘플을 ASTM D-1434-82 (2003), 공정 5에 따라 측정된 약 4×10<sup>-13</sup>(cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·Pa)) 또는 그 이하의 기체 투과성과 ASTM D-573에 따라 160℃에서 20분 동안 고정된 후 100℃에서 48시간 동안 시효된 시험 샘플을 ASTM D-412에 따라 측정된 적어도 1300psi의 시효된 인장강도를 제공한다.

[0026] 폴리머, 카본 입자와 약 0.1 $\mu$ m 내지 약 1 $\mu$ m 입자크기를 갖는 미세한 미네랄 입자의 약 40 내지 약 70백분율을 포함하는 조성물은 제공된다; 상기 조성물은 미세한 미네랄 입자가 없는 다른-동등한(otherwise-equivalent) 조성물과 비교하여 감소된 기체 투과성과 증가된 인장강도를 제공한다.

[0027] 본 발명은 추가적으로 유체 투과를 억제하는 상기 언급된 조성물에 따른 조성물을 포함하는 폴리머성 막을 제공한다.

[0028] 일 실시예에서, 유체의 투과성이 감소된 상기 유체는 공기, 산소, 질소, 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄, 수증기 또는 이들의 혼합을 포함하지만 이것에 한정하지 않는 모든 기체이다. 일 실시예에서, 유체의 투과성이 감소되는 상기 유체는 지방족 또는 방향족 탄화수소, 극성(polar) 탄화수소 또는 물 기반(water-based)의 액체와 같은 액체이다.

[0029] 상기 본 발명은 또한 이너라이너(innerliner), 코팅(coatings), 플라스틱 압출성형(plastic extrusions), 필름(films), 라이너(liners), 접착제(adhesives), 페인트(paints), 호스(hoses) 또는 내후성(weather-protection) 물질 또는 시스템과 같은 상기 언급된 조성물을 포함하는 생성물을 제공한다.

[0030] 상기 본 발명은 또한

[0031] (a) 폴리머를 제공;

[0032] (b) 거친 미네랄 입자에 대한 미세한 미네랄 입자의 상기 중량비는 약 0.1 내지 약 10인 약 0.05 $\mu$ m 내지 약 1 $\mu$ m 입자크기를 갖는 미세한 미네랄 입자의 선택된 양 및 약 3 $\mu$ m 내지 약 20 $\mu$ m 입자크기를 갖는 거친 미네랄 입자의 선택된 양의 미네랄 입자를 제공;

[0033] (c) 폴리머-입자 혼합물을 형성하기 위하여 상기 폴리머와 함께 상기 미네랄 입자의 약 10 내지 약 100백분율을 결합(combining);

[0034] (d) 효과적인 공정 조건 아래에서 상기 폴리머-입자 혼합물로부터 폴리머성 막을 통한 유체 투과에 대한 장벽이 제공된 형태의 미네랄 입자를 포함하는 폴리머성 막을 형성;을

[0035] 포함하는 유체 투과를 억제하는 폴리머성 막의 가공 방법을 제공한다.

- [0036] 일 실시예에서, 상기 방법은 분산 보조제(dispersing aid)(예를 들어, 알킬 터셔리 아민, 폴리아크릴레이트, TSPP, 실란 기반의 화학물질 또는 적합한 분산제)를 폴리머-입자 혼합물에 첨가하는 것을 더 포함한다. 상기 방법은 소수성 폴리머에 결합될 때 상기 미네랄 입자의 표면에서 자유롭게 해방(liberaing)과 관련된 물을 포함할 수 있다. 해방된(liberaing) 물은 분산 보조제로 교체될 수 있다. 일 실시예에서, 자유롭게 해방에 관련된 물은 (d)단계 동안 블리스터(blisters) 또는 다른 결함을 예방한다. 다른 경우에서 상기 분산제는 최종 생성물을 이끌 수 없는 공기처럼 폴리머성 막에 의한 미네랄의 표면의 습윤(wetting)을 보장하는 작용을 할 수 있다. 그것은 응용(application)에 앞서 상기 공기를 제거를 위해 액체 폴리머 공정에서 필요할 수 있다.
- [0037] 일 실시예에서, 상기 방법은 폴리머-입자 혼합물에 커플링제를 투입하는 것을 더 포함할 수 있다. 상기 방법은 하나 또는 그 이상의 유기 작용기(functional organic group)를 가진 적어도 미네랄 입자의 부분에 대한 화학적 처리를 포함한다. 유기 작용기는 유체를 밀어내기 위해, 가교를 제공하기 위해 또는 폴리머에 흡착을 위해, 폴리머의 친수성-친유성 균형을 조절을 위해, 그리고/또는 폴리머-입자 혼합물의 점도 조절을 위해 선택된다.
- [0038] 상기 방법은 적어도 실란(silane), 티탄산염(titanate), 그래프트된 무수 말레인산(grafted maleic anhydride) 및 이들의 조합이 있는 상기 미네랄 입자의 부분에 대한 화학적 처리를 더 포함한다.
- [0039] 상기 본 발명은 또한 유체 투과를 억제하는 폴리머성 막의 조성물의 여기에 명시된 조성물의 제조와 그 다음 상기 조성물로부터 적어도 부분에서 폴리머성 막을 형성을 포함하는 상기 가공 방법을 제공한다.

### 도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1은 예 A, B 및 C에 따른 조성물을 요약한다.
- 도 2는 예 B 및 C에 사용된 카울린의 입자-크기 데이터를 보여준다.
- 도 3은 예 A, B 및 C와 관련된 실험데이터를 보여준다.
- 도 4는 예 D 및 E에 따른 조성물을 요약한다.
- 도 5는 예 D 및 E에 사용된 카울린의 입자-크기 데이터를 보여준다.
- 도 6은 예 D 및 E와 관련된 실험데이터를 보여준다.
- 도 7은 예 A, B, C, D 및 E의 점도 시험 자료의 리스트를 작성한다.
- 도 8은 예 F, G 및 H에 따른 조성물을 요약한다.
- 도 9는 예 F, G 및 H와 관련된 실험 데이터를 보여준다.
- 도 10은 예 F, G 및 H가 사용된 카울린 입자 혼합(blends)의 입자-크기 데이터를 보여준다.
- 도 11은 일 실시예에서 감소된 기체 투과성을 도시한다.
- 도 12는 일 실시예에서 강화된 인장강도를 도시한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 상기 설명은 본 발명의 원리를 만들고 사용하는 당업자에게 하나의 기술일 수 있고, 그것은 본 발명의 여러 실시예, 조정(adaptation), 변형(variations), 대안(alternatives) 및 사용을 설명한다.
- [0042] 상기 명세서와 첨부된 청구항을 사용함에 있어서, 단수형 “a”, “an” 및 “the” 는 문맥(context)이 명백하게 다르게 나타내지 않는다면 복수형 지시대상물을 포함한다. 다르게 정의되지 않는다면, 여기에 사용되는 모든 기술적 과학적 용어(terms)는 본 발명이 속하는 분야의 통상의 기술자가 일반적으로 이해하는 것과 같은 의미를 가진다. 여기에 사용된 “조성물(composition)”, “혼합(blend)”, “화합물(compound)” 또는 “혼합물(mixture)” 모두는 상호교환적으로 사용되도록 의도된다.
- [0043] 다른 표현이 없으면, 상기 명세서와 청구항 내에 사용되는 파라미터, 상태(codition), 농도(concentration) 등에 표시되는 모든 숫자는 모든 예(instances)에서 “약(about)” 이라는 용어로 수정되어 이해된다. 따라서, 반대되는 표현이 아니면, 아래 명세서 및 첨부된 청구항에 명시된 숫자로된 파라미터(parameters)는 적어도 특정 분석 기술에서 따라 다른 근사값이다.



- [0044] 여기에 언급된 상기 예는 (예 A와 같은) 비교예뿐만 아니라 다양한 실시예의 예를 포함하는 본 발명의 예이다. 상기 예의 아무 것도 본 발명의 원리 또는 그것의 응용을 어떠한 방식으로든 제한하는 것으로 해석되지 않는다.
- [0045] 본 발명의 발명자는 (예를 들어 미국 특허 번호 7,019,063과 같은)상기 문헌에 언급된 화학식과 유사한 브로모부틸 고무(bromobutyl rubber) 화학식 내에서 카본블랙의 교체를 연구하였다. 상기 화학식은 카본블랙 화학식이 포함된 예 A가 있는 도 1의 표에 도시되었다.
- [0046] 이러한 두 카울린(Polyfil® DL 및 Polyplate® HMT, KaMin LLC, Macon, Georgia, US)의 상기 입자-크기 분포는 맬버른 레이저 광산란(light-scattering) 장치를 사용하여 측정된다. 이러한 결과는 도 2에 도시되었다. 상기 그래프로부터, 폴리플레이트(Polyplate) HMT는 폴리필(Poyfil) DL보다 큰 직경 입자의 더 높은 퍼센트 및 더 적은 미세한 입자를 갖는다는 것을 볼 수 있다. 상기 예 C 내의 카울린은 “더욱 판상(platier)” 일 수 있다는 것을 나타낸다. 상기 “판상(platy)” 용어는 입자 종횡비와 관련이 있다. 더욱 판상인 입자는 (판(plate)과 같은) 높은 종횡비를 갖는다. 판상 입자는 자연적인 판상이거나 기계적으로 분리되는 층 구조로부터 유래될 수 있다.
- [0047] 도 3에서 보고되는 것은 맬버른(Malvern) 장치에 의한 표면적 및 평균 입자 크기이다; 낮은 표면적과 큰 입자 크기는 판상의 카울린을 더 크게 보여줄 수 있다. 도 3은 판상 카울린이 가득 차있는 브로모부틸 화합물은 카본블랙 화합물(예 A)과 상대적으로 기체 투과를 감소시킨다. 예 C는 기체 투과를 더 작은 판상 안료에 상대적으로 34%까지 감소시키는 것을 발견하였다. 그러나, 상기 인장강도 시험은 카울린 예 생성물이 카본블랙이 차있는 예 A보다 인장강도가 더 낮다는 것을 보여준다.
- [0048] 전통적으로, 매우 평상의 카울린은 거친 퇴적물(sedimentary) 또는 거친 첫 번째 침전물(deposits)로부터 파생된다. 상기 두 예 B와 C는 상기 타입의 대표적인 사례이다. 이것은 자연에서 미세한(finier) 자원(mine)으로부터 추출될 수 있거나 거친 비축물에서 분류 공정을 통한 미세한(finier) 입자 크기 카울린의 퇴적된 침전물 내에서 존재한다. 일반적으로 말하자면, 필러의 상기 미세한 입자 크기, (브로모부틸과 같은)유연한 폴리머의 더 높은 보강은 예상된다. 충격 없이 카울린의 미세한 입자의 사용을 허락할 수 있다. 역사적으로 적절한 장벽을 만들기 위한 큰 판(plate)을 필요로 하는 인식(perception) 때문에 미세 입자 물질의 이러한 타입은 장벽의 응용(barrier applications)을 위해 회피되었다. 그러나, 미세한 입자는 허용되는 높은 부하 수준(loading level)에 의해 달성할 수 있는 동일한 성과를 허용한다. 우리는 도 4의 화학식(formulas) 내에서 예 D 및 E의 클레이(clays)의 타입을 실험하였다.
- [0049] 예 D 및 E 내에서 카울린을 위한 상기 맬버른(Malvern) 입자 크기 분산은 도 5에서 도시하였다. 1 마이크론 이하의 미세한 입자의 우세함(preponderance)은 집단(population)의 대부분을 구성(make up)한다. 이러한 예 D 및 E를 위한 기대(expectation)는 미세한 카울린이 고무 인장강도에 의해 측정되는 보강을 향상시키는 것이다. 일 실시예에서, 인장강도에서 상기 결과의 효과는 강도와 기체 투과 저항성을 형성하는(formulating) 그것의 사용에 지침이 될 수 있다.
- [0050] 도 6은 공기 투과 저항성의 고무 막, 및 예 D 및 E에 사용된 각각의 카울린의 맬버른 입자 크기와 같은 고무의 물리적 특성의 시험을 전한다. 상기 데이터로부터 같은 하중 수준의 미세한 입자 카울린은 예 B 및 C 내의 큰 카울린 만큼 고무 강도에 영향을 주지 않는다. 실제로, 예 E의 상기 인장강도는 바람직하게 예 A의 카본블랙과 비슷하다.
- [0051] 기존 생각과 반대로, 우리는 카본블랙(예 A)에 대해서뿐만 아니라 거친 판상 클레이(예 B 및 C)에 대해 동일하거나 향상되는 기체 투과 저항성이 향상되는 것을 관찰하였다. 상기 결과는 놀라운 것이다. 왜냐하면 일반적인 통념은 미세한 카울린 입자는 우수한 유체 장벽을 제공하지 못한다는 것을 암시하였기 때문이다.
- [0052] 폴리플레이트(Polyplate) HMT 카울린 (예 C)와 같은 거친 카울린의 하나의 장점은, 폴리필(Polyfil) DL 카울린 (예 B) 고무 화합물과 관련있는 약간 높은 미경화 점도를 생산한다는 것이다. 이것은 일 실시예에서, 장비의 특정 유형을 위한 처리에서 점도의 효과를 수용(accommodating)하기 위한 위한 필요(need)를 만드는 비 블랙 필러(non-black filler)의 사용에 있어서 바람직한 특성이다. 예 D와 E에서 두 미세한 입자 카울린은 예 B의 폴리필(Polyfil) DL 카울린과 비슷한 점도를 갖는다. 이러한 측정은 도 7에 열거하였다.
- [0053] 거칠고 미세한 입자의 혼합을 사용함에 의해 점도(즉, 점도의 상승)에 있어서 장점이 달성될 수 있는지 조사하는 것은 흥미가 있었다. 일 예의 화학식(formulas)은 도 8에 도시하였다.
- [0054] 예 F, G 및 H에서 카울린의 이러한 혼합의 상기 실험적 결론(finding)은 도 9 및 도 10에 도시하였다. 이러한



세 화합물의 상기 점도는 예 C 내의 100% 폴리플레이트(Polyplate) HMT 카울린에서 감소되지만, 예 B의 상업적 폴리필(Polyfil) DL 카울린과 비슷하다. 유리하다. 혼합 내에 거친 미네랄의 존재에도 불구하고 이러한 혼합에 대한 인장강도는 카본블랙(예 A)에 대해 놀랍게도 유리하다.

- [0055] 또 다른 놀라움은 기체 투과 저항성에 대하여 상기 혼합은 아주 유리하다는 것이다. 예 F, G 및 H 각각은 침투성 유체(예를 들어, 공기)가 흐르는 비틀어진 투과 경로가 증가함에 따라 투과율을 감소시킨다.
- [0056] 기체 장벽에 대하여, 예 H는 특별히 우수한 화합물이다. 어느 세부 가설(particular hypothesis)에 의한 제한 없이, 그것은 흐름 특성 때문에 구성요소를 공장, 압출기 또는 캘린더(calendar)에서 제조하는 동안 또는 응용 기술에서 큰 입자의 작은 양은 더 작은 판상 입자가 더 잘 정렬할 수 있도록 돕는다고 추측된다. 상기 흐름 모델은 제약조건 중의 하나이다. 만약 제한된 공간에서 흐르는 판상 같은 입자의 흐름 모델이라면, 상기 더 큰 입자가 흐름을 간소화 하는 경향이 있는 것처럼 상기 더 큰 입자는 더 나은 정렬을 한다. 거친 입자를 사용함으로써, 평면에서 묶어두고 전단 필드에서 회전하는 능력을 제한함에 의해 미세한 입자의 상기 흐름은 제한된다. 그렇지 않으면, 또는 추가적으로, 큰 입자의 비례하는 양은 수집된 카본블랙에 의해 영향에 의해 판상 물질의 레이어를 극복할 수 있도록 도울 수 있다. (본 발명의 제한이 없는) 또 다른 이론은 상기 장벽 처리는 시스템 내의 판(plate)의 극대화된 수(number)에 의해 작동한다는 것이다. 만약 모든 판들(plates)이 비슷한 두께를 가지면, 가능한한 작게 만들 수 있고 정렬되고 거친 입자를 사용 및 강도에 영향을 제한하는 가장 좋은 방법이다.
- [0057] 일 실시예는 폴리머를 통한 유체의 투과율을 감소시키는 매우 미세한 혼합과 거친 판상 물질의 놀라운 발견이 전제된다.
- [0058] 상기 방법의 상기 영향은 인장강도에 제한되지 않을 것 같은 강도를 갖는다. 굽힘 에너지의 더 많은 소멸과 평면 파괴(plane failures)의 감소에 의해 구부러짐으로써 코팅의 탄력성을 향상시키는 동안 미세한 판상 입자는 연결 강도를 향상시킨다고 믿어졌다. 상기 결과의 코팅은 거친 판상 물질을 이용한 다른 장벽 코팅보다 굴곡 지점에서 더 적은 균열을 겪는다. 이것은 장벽 특성이 유연하게 포장된 기질의 유지가 필요할 때 특히 중요하다.
- [0059] 일 실시예에서, 폴리머 막을 통과하는 유체 투과성을 감소시키는 조성물은 제공된다. 상기 조성물은 폴리머와 미네랄 입자의 약 10 내지 약 100백분율을 포함한다. 상기 미네랄 입자는 약 0.1 $\mu$ m 내지 1 $\mu$ m 입자 크기의 미세한 미네랄 입자와 약 3 $\mu$ m 내지 20 $\mu$ m 입자 크기의 거친 미네랄 입자를 포함한다.
- [0060] 거친 미네랄 입자에 대한 미세한 미네랄 입자의 상기 중량비는 약 0.1 내지 약 10에서 선택된다. 본 발명이 속하는 분야의 통상의 기술자는 상기 비율은 입자 자체의 크기 변화를 보정하기 위해 조절될 수 있다는 것을 이해한다. 보다 바람직하게, 상기 입자는 큰 강도 손실을 피하기 위해 매우 넓은 입자 크기를 가지지 않는다. 일 실시예에서, 충분히 거친 입자는 부정적인 영향을 주는 강도 없이 미세한 입자의 정렬 강화를 위해 첨가된다.
- [0061] 유기 기반의 장벽 시스템을 만드는 당업자를 위해, 상기 본 발명의 상기 원리는 열경화성 탄성중합체(예를 포함하지만 이에 제한되지 않는다: 할로부틸, 부틸, EPDM, NBR, 네오프렌, 천연고무, 폴리부타디엔, 스타이렌-부타디엔, 등 혼합의 단독으로 사용되거나); 열경가소성 폴리머(예를 포함하지만 이에 제한되지 않는다: 폴리프로필렌의 호모폴리머 또는 코폴리머, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, ABS, PMMA, PVC, PVA, SBR 등); 및 열경화성 및 열가소성 폴리머의 폴리머성 혼합(blend)인 열가소성 가황물과 같은 다른 폴리머성 시스템에 적용될 수 있다.
- [0062] 판상 필러의 사용하는 기술 분야에 익숙한 사람은 비슷한 혼합에 사용된 탈크(talc), 운모(mica) 등과 같은 다른 조성물의 입자는 투과 저항성에서 비슷한 향상이 생성된다고 이해한다. 상기 혼합은 예를 들어, 카울린과 탈크, 카울린과 운모(mica) 또는 운모와 탈크(talc)와 같은 판상 물질의 둘 또는 그 이상이 될 수 있다.
- [0063] 다른 미세한 필러는 거친 필러를 더욱 고정하는데 돕는 역할을 할 수 있다. 바람직하게, 상기 필러의 표면은 매트릭스(matrix)와 호환될 수 있다. 멀티-안료는 성능을 향상시키기 위하여 혼합될 수 있다. 매우 미세한 입자는 강도를 유지할 수 있도록 돕는다.
- [0064] 여러 종류의 유체를 위한 상기 놀라운 효과의 또 다른 장점을 얻기 위해서, 상기 판상 물질은 실란(silanes), 티탄산염(titanate), 그래프트된 무수 말레인산 등으로 처리될 수 있다. 상기 재료의 무기물 면(inorganic side)은 연결되거나 판상 필러 혼합으로 흡수되고 다른 작용 면(functional side)은 유체에 대한 판상 필러 표면의 호환성(compatibility)을 감소시키기 위해 선택된다. 투과하는 기체 또는 유체를 저지하는(repelling) 상기 화학 처리는 화학 처리(무기물 면)의 다른 타입의 혼합을 가능하게 하고 다른 기능성 유기 끝(functional organic end)을 결합하기 위해서 혼합을 가능하게 한다: 모세관 경로의 팽윤(swelling)을 줄이고 (일례로서) 생산하는 도중에 처리하는 점도를 위한 필러 표면의 친수성-친유성의 기능성의 균형을 조절하기 위해 폴리머 시스템에 대한 가교 또는 강한 흡착을 제공한다. 모세관 경로의 팽윤을 최소화하는데 도움을 주는 매트릭스 내의 가

교에 의해서 표면 처리는 심지(wicking)가 스며들게 하지 않게 함으로써 투과율을 지연시키는 것을 도울 수 있다.

[0065] 만약 판상 필러가 소수성 보다 좀 더 친수성이면, (상기 언급된 커플링제 대신) 분산 보조제(dispersing aid)는 유리 폴리머 집합체(complex)에서 판상 필러의 외부 습윤성(wetting)을 향상시키기 위한 포물레이션(formulation)에 사용된다. 디메틸알킬 터셔리 아민은 분산 보조제 중 하나이다. 당업자를 위해서 물질의 많은 수는 수정(modification)을 위해 사용될 수 있다.

[0066] 일 실시예에서, 상기 혼합 프로토콜(protocol)은 판상 필러의 표면 위에 관련된 물을 자유롭게 해방 할 수 있게 조절될 수 있다. 폴리머성 매트릭스(matrix) 내에서 수화된 판상 물질과 분산 보조제의 존재와 함께 프로세싱 동안, 관련된 습기를 해방하기 위하여 그리고 분산 보조제에 의한 교체를 위해 많은 시간 동안 상기 믹스(mix)의 온도는 약 100℃ 이상이다.

[0067] 구성성분 또는 최종 생성물의 이후 제조(subsequent fabrication)단계 동안 블리스터(blisters) 또는 다른 타입의 결합 형성하는 레벨 아래로 함유된 습기를 유지하기 위하여 친수성이고 상기 판상 물질 표면을 충분하게 덮는데 사용된 전체 판상 필러의 표면적에 대하여 상기 분산 보조제의 투여량(dosage)은 비례적이다. 만약 판상 필러가 친수성이면, 단계는 결합(예를 들어 블리스터)이 없는 처리를 위해 흡착된 물을 제거하는 것이 필요하다

[0068] 분산 보조제는 전통적인 분산 보조제 또는 무기 및 유기 자연물질을 포함한다: 규산나트륨(sodium silicate), 인산나트륨(sodium phosphate), 리그닌 기반의 분산제, 유기 습윤제(organic wetting agent) 및 계면활성제, 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 실란(전통적으로 커플링제로서 사용되었지만 또한 분산제로서 사용될 수 있다), 동물 또는 식물 기반의 오일과 지방과 지방산, 단백질 등을 포함하지만 이제 제한되지 않는다. 사실 메트릭스를 감싸서 카올린이 더 호환될 수 있도록 하는 모든 생성물은 분산제로서 역할을 할 수 있다.

[0069] 폴리머성 물질이 더이상 젖지 않는 지점에서 모든 필러는 폴리머성 물질에 들어가는 것에 의해 정의되는 한계까지 증가하는 전체 판상 필러 내용물은 브로모부틸 폴리머와 같이 폴리머성 물질의 투과 저항을 증가시킨다는 것은 잘 알려져 있다. 증가하는 판상 필러는 투과 저항을 높인다. 그러나, 화합물 점도가 떨어지는 것을 찾을 수 있다. 이러한 경우, 당업자는 카본블랙의 레벨의 감소로 기존 프로세싱 장비를 위한 점도를 유지하기 위하여 미세한, 더욱 보강된 카본블랙 또는 카본의 다른 형상 또는 혼중된 실리카이트(fumed silicate) 사용을 제안할 수 있다는 것을 이해할 수 있다. 카본블랙 타입은 미세하고, 최대 인장강도 증가를 달성할 수 있고 낮은 부하(loading) 수준이라는 것은 잘 알려져 있다. 그러므로, 공식화(formulation)의 기술분야에서 박식한 사람은 예를 들어 전통적으로 사용되던 N600 타입의 카본 블랙 대신에 N300 또는 N200 시리즈 카본블랙을 선택할 수 있다.

[0070] 카본 형태는 예를 들어 카본 블랙; 인상흑연(flaky graphite), 판상 같은 흑연(plate-like graphite)과 같은 천연 흑연 및 높은 온도에서 소결된 카본 생성물, 예를 들어, 석유 코크스(petroleum coke), 석탄 코크스(coal coke), 셀룰로오스, 당류(saccharide) 및 중간상 피치(mesophase pitch)로부터 수득된 흑연의 다른 타입; 열분해 흑연을 포함한 인공흑연; 아세틸렌 블랙(acetylene black), 퍼네스 블랙(furnace black), 케첸 블랙(Ketjen black), 채널 블랙(channel black), 램프 블랙(lamp black)과 같은 카본블랙 및 썬열 블랙(thermal black); 아스팔트 피치(asphalt pitch), 콜타르(coal tar), 활성탄(active carbon), 메조파스 피치(mesophase pitch) 및 폴리아세틸렌; 카본 나노튜브와 같은 카본 미세구조; 또는 흑연 기반의 카본 구조가 적절하게 포함될 수 있다.

[0071] 본 발명자의 결과에 기초하여, 유익한 경제적 이익은 카올린을 카본블랙으로 대체하는 것으로부터 달성되지만 보다 중요하게, 장벽 물질 자체의 무게 감소를 통해 달성된다. 만약, 장벽 특성이 유지될 수 있거나 향상될 수 있으면, 커다란 경제적 이익이 상기 어플리케이션(application)의 무게 감소에 의해 획득될 수 있다.

[0072] 상기 상세한 설명에 있어서, 참조(reference)는 본 발명의 여러 실시예와 상기 발명을 어떻게 이해시키고 어떻게 실시되는지와 관계된 제한되지 않는 예들로 만들어 진다. 여기에 명시된 특징과 장점의 모두를 제공하지 않는 다른 실시예는 본 발명의 사상과 범위를 벗어남 없이 이용될 수 있다. 상기 발명은 일상적인 실험과 여기에 언급된 방법과 시스템의 최적화를 포함한다. 수정과 변화는 청구항에 의해 정의된 상기 발명의 범위 내에서 고려된다.

[0073] 각 출판물, 특허 또는 특허 출원이 구체적으로 그리고 개별적으로 본원에 넣어진 것처럼 본 명세서의 모든 출판물, 특허 및 특허출원은 그 전체가 참고로 인용된다.

[0074] 앞서 언급한 방법 및 단계가 특정 순서로 발생하는 특정 이벤트(events)를 나타내는데, 당업자는 특정 순서는 변형될 수 있고 이러한 변형은 본 발명의 다양함에 따른 것이라는 것을 인식한다. 덧붙여, 단계의 특정

(certain)은 연속적으로 수행될 뿐만 아니라 가능하면 병렬 처리를 통해 동시에 수행된다.

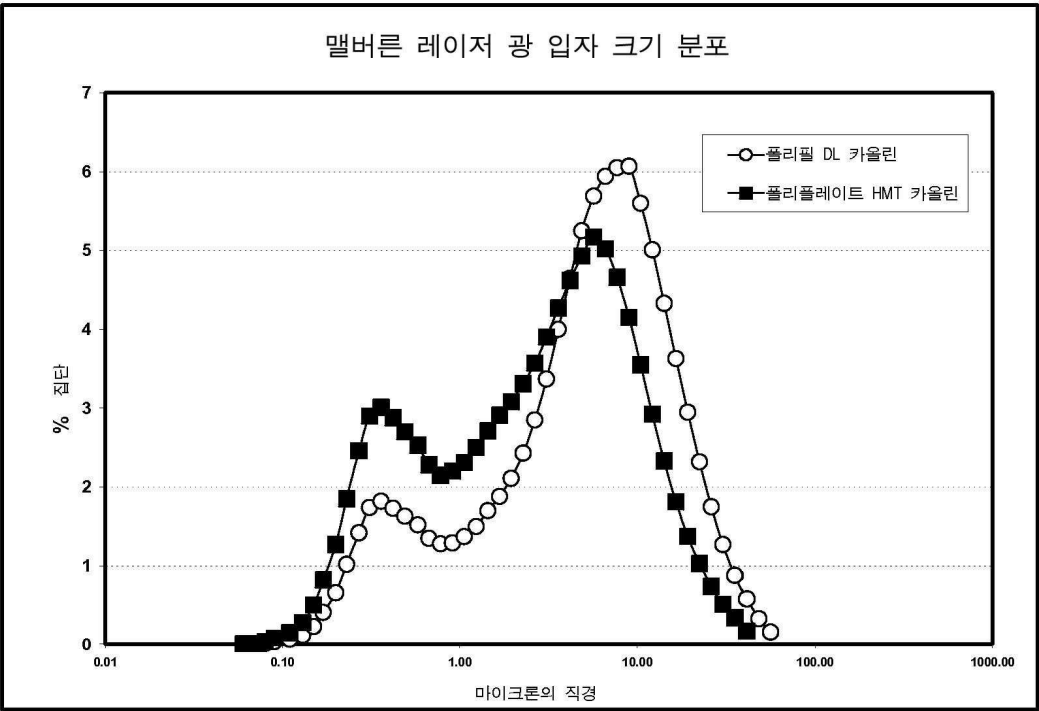
[0075] 그러므로, 본 발명의 사상 또는 첨부된 청구항 내에서 본 발명의 결과와 동등한 범위까지 본 발명의 변형은 있다. 뿐만 아니라 그것은 상기 발명이 이러한 변형을 커버하는 범위이다. 청구항에 의해 상기 본 발명은 제한되어야 한다.

도면

도면1

	예 A	예 B	예 C	상업적 원료 물질 상표명 예
브로모부틸 (41-51 ML)	100.00	100.00	100.00	브로모부틸 225, 엑손
N660	65.00	25.00	25.00	스틸링 V, 캐벳 사
스테아르산	2.00	2.00	2.00	스테아르산(러버 그레이드), 아크로켄 사
산화마그네슘	0.15	0.15	0.15	마곡스, 프리미어 케미컬
디메틸알킬 터셔리 아민		1.50	1.50	AT 1895A, 프록터 & 갬블
폴리필 DL 카울린 클레이		56.00		카민 LLC
폴리플레이트 HMT 카울린 클레이			56.00	카민 LLC
나프텐계 오일	10.00	10.00	10.00	서코줄 4240, 선 펠트름룸 프로덕트
방향족 - 지방족 수지 혼합	6.00	4.50	4.50	스트락룰 40MS, 스트락룰 40MS
페닐성 점착제	4.00	4.00	4.00	SP1068 수지, 슈넬타디 인터내셔널
산화아연	1.00	1.00	1.00	카독스 720C, 호스헤드 코퍼레이션
황	0.50	0.50	0.50	러버 메이커스 선폴, 홀리 인듀스트리즈
메르캅토벤조티아질 디설파이드(MBTS)	1.20	1.20	1.20	엘셀레이터 MBTS, 아크로켄 코퍼레이션
전체 PHR	189.85	205.76	205.76	

도면2



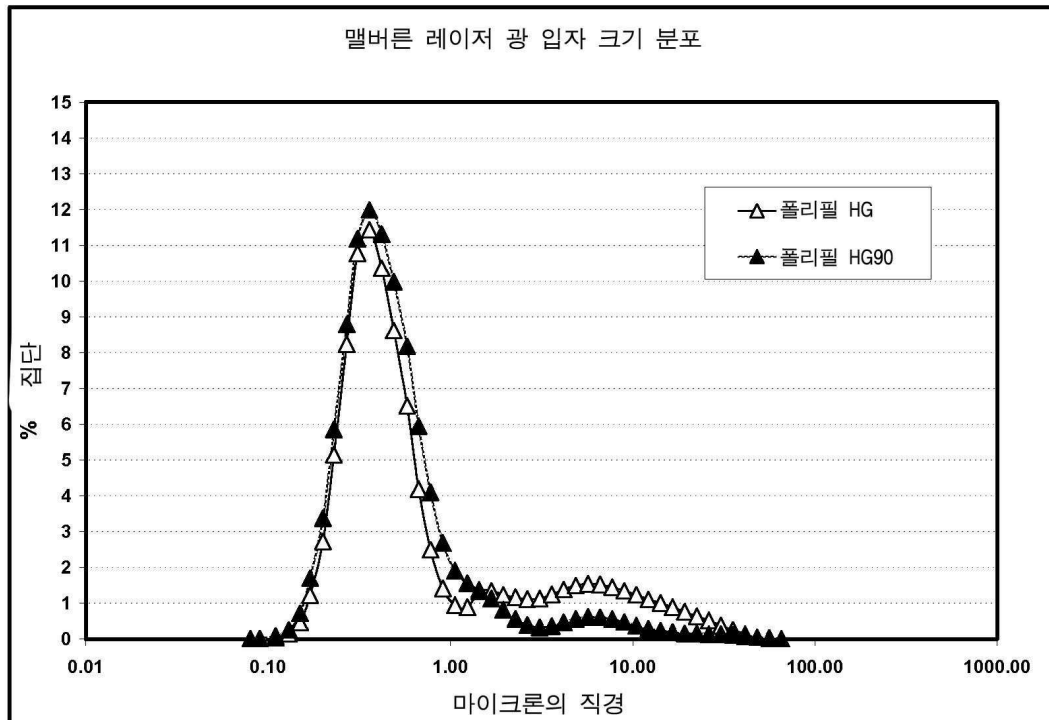
도면3

	예 A	예 B	예 C
맬버른 레이저 광 PS 측정			
특정 표면적 m <sup>2</sup> /g		2.50	1.56
D(v, 0.5) 마이크론		2.81	5.24
기체 투과 측정			
P [(cm <sup>3</sup> )(cm)/(cm <sup>2</sup> )(sec)(PA)]	8.024	4.964	3.291
인장강도			
초기 양생	1476	1396	1391
시효 48시간 @ 100°C	1419	1260	1385

도면4

	예 A	예 B
브로모부틸 (41-51 ML)	100.00	100.00
N660	25.00	25.00
스테아르산	2.00	2.00
산화마그네슘	0.15	0.15
디메틸알킬 터셔리 아민	1.50	1.50
폴리필 DL 카울린 클레이	56.00	
폴리폴레이트 HMT 카울린 클레이		56.00
나프텐계 오일	10.00	10.00
방향족 - 지방족 수지 혼합	4.50	4.50
페놀성 점착제	4.00	4.00
산화아연	1.00	1.00
황	0.50	0.50
메르캅토벤조티아질 디설파이드(MBTS)	1.20	1.20
전체 PHR	205.76	205.76

도면5



도면6

		예 D	예 E
인장강도	초기 양생	1419	1688
	100°C에서 48시간 시효	1494	1445
	예 B에 맞춘 초기 인장강도	102%	121%
	예 B에 맞춘 시효 인장강도	108%	104%
양생률	t99% cure @ 160°, minutes	14.1	22.6
가스 투과 측정	P [(cm <sup>3</sup> )(cm)/(cm <sup>2</sup> )(sec)(PA)]	3.16	3.20
	P 예 A에 맞춘 것	39%	40%
	P 예 B에 맞춘 것	64%	64%
	P 예 C에 맞춘 것	81%	82%
맬버른 레이저 광 PS 측정	특정 표면적 m <sup>2</sup> /g	5.4	6.15
	D(v. 0.5) 마이크론	0.42	0.39

도면7

RPA 2000 점도 시험 ; 가황되지 않은 고무 100°C, 0.5 Hz.

	Strain (° Arc)	예 A	예 B	예 C	예 D	예 E
G* (MPa)	0.50	0.228	0.120	0.146	0.120	0.120
	0.75	0.210	0.112	0.138	0.114	0.113
	1.00	0.196	0.106	0.131	0.109	0.108

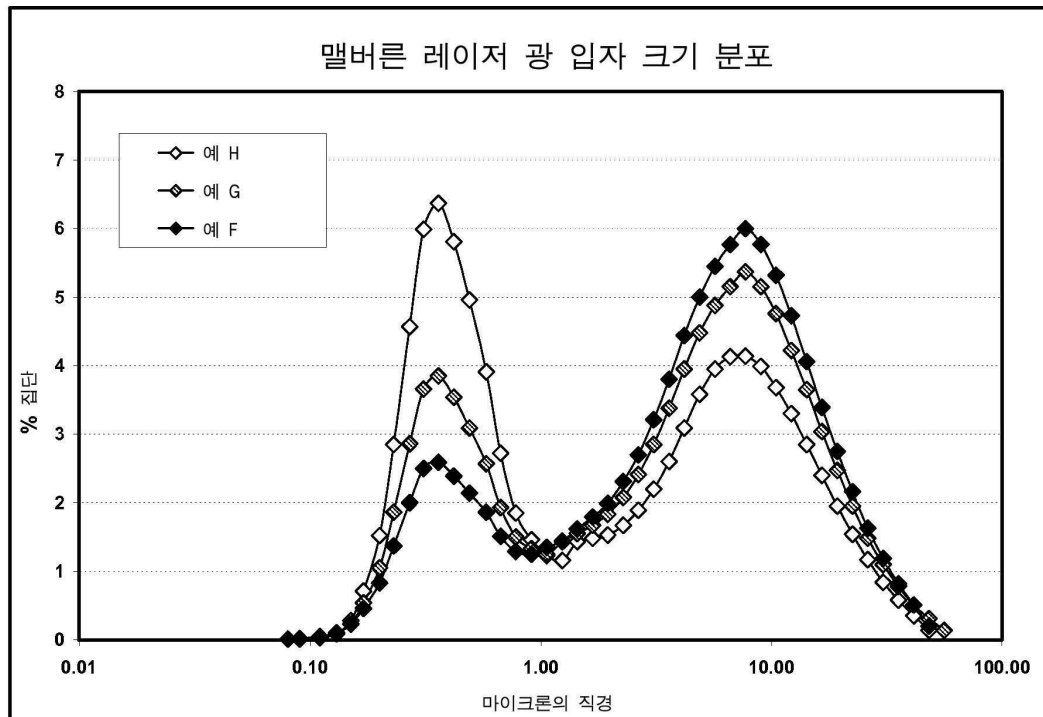
도면8

	예 F	예 G	예 H
브로모부틸 (41-51 ML)	100.00	100.00	100.00
N660	25.00	25.00	25.00
스테아르산	2.00	2.00	2.00
산화마그네슘	0.15	0.15	0.15
디메틸알킬 터셔리 아민	1.50	1.50	1.50
75% 분할 / 25% 미세화	56.00		
50% 분할 / 50% 미세화		56.00	
25% 분할 / 75% 미세화			56.00
나프텐계 오일	10.00	10.00	10.00
방향족 - 지방족 수지 혼합	4.50	4.50	4.50
페놀성 점착제	4.00	4.00	4.00
산화아연	1.00	1.00	1.00
황	0.50	0.50	0.50
메르캅토벤조티아질 디설파이드(MBTS)	1.20	1.20	1.20
전체 PHR	205.76	205.77	205.76

도면9

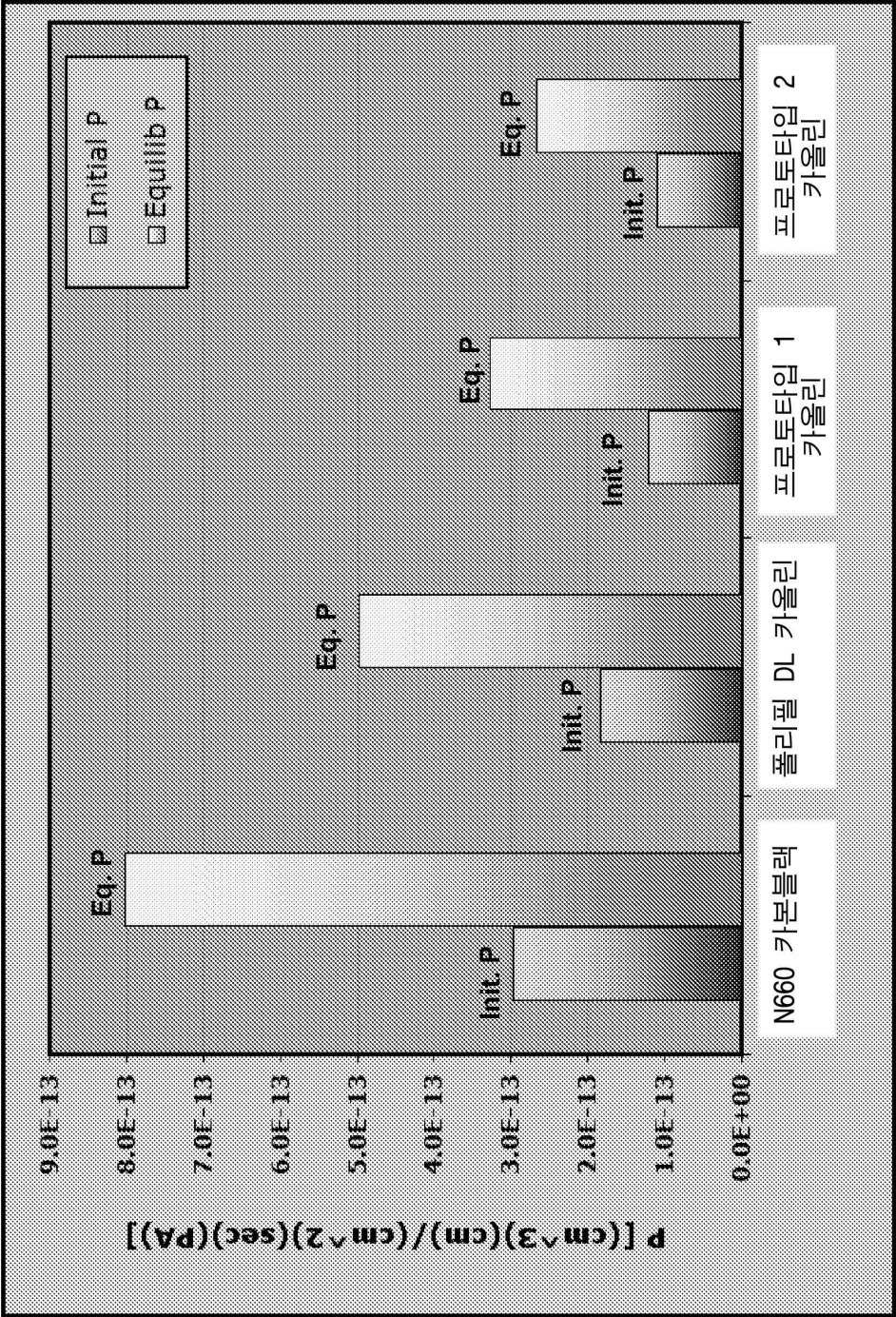
		예 F	예 G	예 H
<b>RPA 2000 점도 시험 @ 100°C</b>				
G* (MPa)	° Arc Strain			
	0.50	0.126	0.119	0.126
	0.75	0.112	0.112	0.120
	1.00	0.113	0.107	0.113
<b>인장강도</b>				
	초기 양생	1504	1544	1559
	예 A에 맞춘 것(C-Black)	102%	105%	106%
	100°C에서 48시간 시효	1353	1425	1521
	예 A에 맞춘 것(C-Black)	95%	100%	107%
<b>기체 투입 측정</b>				
	P [(cm3)(cm)/(cm2)(sec)(PA)]	3.27	3.14	2.67
	P 예 A에 맞춘 것	41%	39%	33%
	P 예 B에 맞춘 것	66%	63%	54%
<b>앨버트 레이저 광 PS 측정</b>				
	특정 표면적 m2/g	1.843	2.319	3.292
	D(v, 0.5) 마이크론	4.850	4.110	1.960

도면10





도면11





도면12

