



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0072198
(43) 공개일자 2013년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 53/02 (2006.01) C08L 23/22 (2006.01)
C08L 25/08 (2006.01) B60C 1/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7027370
(22) 출원일자(국제) 2011년04월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년10월19일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/055921
(87) 국제공개번호 WO 2011/131560
국제공개일자 2011년10월27일
(30) 우선권주장
1053025 2010년04월21일 프랑스(FR)

(71) 출원인
퐁빠니 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
아바드 뱅상
프랑스 에프-63040 끌레르몽 페랑 셰텍스 9 데제
테/빠이-에프 35-라두 마누팍뛰르 프랑세즈 데 누
마띠끄 미셸린
그레블당게르 마끄
프랑스 에프-63040 끌레르몽 페랑 셰텍스 9 데제
테/빠이-에프 35-라두 마누팍뛰르 프랑세즈 데 누
마띠끄 미셸린
(74) 대리인
안국찬, 양영준

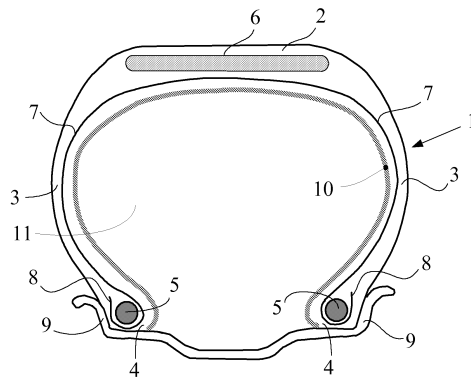
전체 청구항 수 : 총 33 항

(54) 발명의 명칭 열가소성 엘라스토머 및 탄화수소 기반 수지를 함유하는 기밀 층이 제공된 팽창성 물체

(57) 요약

단독 엘라스토머로서 또는 우세 엘라스토머로서 적어도 하나의 열가소성 엘라스토머("TPE") 및 0 °C 초과의 유리 전이온도를 가지는 탄화수소 기반 수지를 포함하는, 개선된 히스테리시스 및 개선된 누출 밀봉을 가지는 팽창하는 기밀 층이 제공된 팽창성 물체가 제공된다. TPE 엘라스토머는 적어도 하나의 폴리이소부틸렌 중심 블록을 포함하는 공중합체이고, 조성물은 임의로 엘라스토머 증량제 오일을 또한 포함한다. 또 다른 임의의 실시양태에 따르면, 조성물은 또한 특히 흑연, 필로실리케이트, 예컨대 운모, 점토 또는 활석으로부터 선택되는 층판 충전제를 포함한다. 본 발명의 팽창성 물체는 특히 자동차의 내부 튜브 또는 팽창성 타이어이다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

팽창 기체에 대해 기밀성인 엘라스토머층이 제공되는 공기압 물체로서, 상기 층은 단독 엘라스토머로서 또는 중량 면에서 우세한 엘라스토머로서 적어도 하나의 열가소성 엘라스토머(TPE), 및 0 내지 150 phr(엘라스토머 100 부당 중량부)의 증량제 오일을 포함하는, 공기압 물체에 있어서,

단독 또는 우세 열가소성 엘라스토머는 적어도 중심 폴리이소부틸렌 블록을 포함하는 블록 공중합체이고,

상기 층은 또한 탄화수소 수지를 포함하고, 탄화수소 수지의 유리 전이 온도가 0 °C 초과인 것을 특징으로 하는 공기압 물체.

청구항 2

제1항에 있어서, 탄소 기반 수지의 양이 5 내지 300 phr인 공기압 물체.

청구항 3

제2항에 있어서, 탄소 기반 수지의 양이 10 내지 150 phr인 공기압 물체.

청구항 4

제3항에 있어서, 탄소 기반 수지의 양이 15 내지 70 phr인 공기압 물체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 탄화수소 수지의 유리전이온도는 40 °C 초과인 공기압 물체.

청구항 6

제5항에 있어서, 탄화수소 수지의 유리전이온도는 40°C 내지 160°C인 공기압 물체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 블록 공중합체의 수평균 분자량이 30000 g/mol과 500000 g/mol 사이인 공기압 물체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 중심 폴리이소부틸렌 블록을 포함하는 공중합체가 또한 폴리스티렌, 폴리메틸스티렌, 폴리(파라-tert-부틸스티렌), 폴리클로로스티렌, 폴리브로모스티렌, 폴리플루오로스티렌, 폴리(파라-히드록시스티렌), 폴리아세나프틸렌, 폴리인덴, 폴리(2-메틸인덴), 폴리(3-메틸인덴), 폴리(4-메틸인덴), 폴리디메틸인덴, 폴리(2-페닐인덴), 폴리(3-페닐인덴), 폴리(4-페닐인덴), 폴리이소프렌, 아크릴산, 크로톤산, 소르브산 및 메타크릴산의 에스테르의 중합체, 또는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴의 유도체의 중합체로부터 선택되는 블록을 포함하는 공기압 물체.

청구항 9

제8항에 있어서, 폴리이소부틸렌 블록의 추가의 블록 공중합체가 폴리스티렌, 폴리메틸스티렌, 폴리(파라-tert-부틸스티렌), 폴리클로로스티렌, 폴리브로모스티렌, 폴리플루오로스티렌 또는 폴리(파라-히드록시스티렌)으로부터 선택되는 공기압 물체.

청구항 10

제9항에 있어서, 블록 공중합체는 스티렌/이소부틸렌/스티렌 공중합체인 공기압 물체.

청구항 11

제10항에 있어서, 블록 공중합체는 5 중량%와 50 중량% 사이의 스티렌을 포함하는 공기압 물체.

청구항 12

제8항에 있어서, 폴리이소부틸렌 블록의 추가의 블록 공중합체가 폴리아세나프틸렌, 폴리인텐, 폴리(2-메틸인텐), 폴리(3-메틸인텐), 폴리(4-메틸인텐), 폴리디메틸인텐, 폴리(2-페닐인텐), 폴리(3-페닐인텐), 폴리(4-페닐인텐), 폴리이소프렌, 아크릴산, 크로톤산, 소르브산 및 메타크릴산의 에스테르의 중합체, 또는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴의 유도체의 중합체로부터 선택되는 공기압 물체.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 블록 공중합체의 유리전이온도는 -20°C 미만인 공기압 물체.

청구항 14

제13항에 있어서, 블록 공중합체의 유리전이온도는 -40°C 미만인 공기압 물체.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 증량제 오일 함량이 150 phr 미만인 공기압 물체.

청구항 16

제15항에 있어서, 증량제 오일 함량이 100 phr 미만인 공기압 물체.

청구항 17

제16항에 있어서, 증량제 오일 함량이 75 phr 미만인 공기압 물체.

청구항 18

제17항에 있어서, 증량제 오일 함량이 5 phr과 75 phr 사이인 공기압 물체.

청구항 19

제15항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 증량제 오일은 폴리올레핀 오일, 파라핀 오일, 나프텐 오일, 방향족 오일, 광물 오일 및 이들 오일의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 공기압 물체.

청구항 20

제19항에 있어서, 증량제 오일은 폴리부텐 오일로 이루어지는 군으로부터 선택되는 공기압 물체.

청구항 21

제20항에 있어서, 증량제 오일이 폴리이소부틸렌 오일인 공기압 물체.

청구항 22

제15항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 증량제 오일의 수평균 분자량이 200 g/mol과 25000 g/mol 사이인 공기압 물체.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 엘라스토머층은 또한 판상 충전제를 포함하는 것을 특징으로 하는 공기압 물체.

청구항 24

제23항에 있어서, 2 부피% 내지 50 부피%의 판상 충전제를 포함하는 공기압 물체.

청구항 25

제23항 또는 제24항에 있어서, 판상 충전제는 흑연, 필로실리케이트, 및 이러한 충전제의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 공기압 물체.

청구항 26

제25항에 있어서, 판상 충전제는 흑연, 활석, 운모 및 이러한 충전제의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 공기압 물체.

청구항 27

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 기밀 층은 0.05 mm 초과와 두께를 갖는 공기압 물체.

청구항 28

제27항에 있어서, 기밀 층은 0.1 mm와 10 mm 사이의 두께를 갖는 공기압 물체.

청구항 29

제1항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 기밀 층은 공기압 물체의 내벽에 위치하는 공기압 물체.

청구항 30

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물체는 고무로 제조됨을 특징으로 하는 공기압 물체.

청구항 31

제30항에 있어서, 상기 고무 물체는 공기압 타이어임을 특징으로 하는 공기압 물체.

청구항 32

제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공기압 물체는 내부 튜브임을 특징으로 하는 공기압 물체.

청구항 33

제32항에 있어서, 상기 내부 튜브는 공기압 타이어 내부 튜브임을 특징으로 하는 공기압 물체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 팽창성 물품 또는 "공기압" 물체, 다시 말해서, 정의상, 공기 또는 동등한 팽창 기체로 팽창될 때 이 용가능 형태를 취하는 물체에 관한 것이다.

[0002] 더 구체적으로, 본 발명은 이러한 공기압 물체가 기밀성하도록, 특히 공기압 타이어가 기밀성하도록 보장하는 기밀 층에 관한 것이다.

배경기술

[0003] "튜브 없는" 유형(다시 말해서, 내부 튜브가 없는 유형)의 통상의 공기압 타이어에서, 반경방향 내부 면은 공기압 타이어를 팽창시켜 그것을 가압 하에 있게 하는 것을 가능하게 하는 기밀 층(또는 더 일반적으로, 어떠한 팽창 기체에 대해서도 기밀성인 층)을 포함한다. 그의 기밀성 성질은 그것이 상대적으로 낮은 수준의 압력 손실을 보장하는 것을 가능하게 하여, 정상 작업 상태에서 충분한 시간 동안, 보통 수 주 또는 수 개월 동안 타이어가 팽창된 상태로 있게 할 수 있다. 이 층의 또 다른 역할은 공간 내부로부터 생긴 공기가 타이어로 확산함으로써 인한 산화 위험으로부터 카카스 보강부 및 더 일반적으로는, 타이어의 나머지를 보호하는 것이다.

[0004] 오늘날, 기밀성 내부층 또는 "내부 라이너"의 이 역할은 매우 오랜 시간 동안 우수한 기밀성 성질이 있는 것으로 인식되었던 부틸 고무(이소부틸렌 및 이소프렌의 공중합체) 기반 조성물에 의해 수행된다.

[0005] 그러나, 부틸 고무 또는 엘라스토머 기반 조성물의 잘 알려진 불리한 점은 그것이 높은 히스테리시스 손실을 게다가 넓은 온도 스펙트럼에 걸쳐서 나타낸다는 것이고, 이 불리한 점은 공기압 타이어의 구름 저항에 손상을 준다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 이러한 기밀성 내부층의 히스테리시스를 감소시키고 따라서 결국에는 자동차의 연료 소모량을 감소시키는 것이 현 기술의 직면한 일반적인 목표이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 그러나, 본 출원인의 회사는 통상적으로 이용되는 부틸 조성물과 다른 엘라스토머 조성물이 우수한 기밀성 성질을 보장하면서 이러한 목표를 충족시키는 기밀성 내부층을 얻을 수 있게 한다는 것을 연구 동안에 발견하였다.
- [0008] 최근, 본 출원인 회사는 문헌 제WO 2009/007064호에서 기밀 층이 적어도 스티렌 열가소성(TPS) 엘라스토머 및 5%(엘라스토머 조성물 중의 부피%) 초과 부피 함량의 판상 충전제(platy filler)를 포함하는 엘라스토머 조성물을 포함하는, 팽창 기체에 대해 기밀성인 층이 제공된 공기압 물체를 기술하였다. 부틸 고무에 비해, 열가소성 스티렌 엘라스토머는 그의 열가소성 성질 때문에 용융된 (액체) 상태로 있는 그대로 작업할 수 있고, 따라서, 단순화된 가공 가능성을 제공한다. 주요한 이점을 가지고; 또한, 그것은 특히 높은 함량의 판상 충전제의 사용과 상용성이 있는 것으로 판명되었으며, 이것은 부틸 고무에 기반하는 공지된 종래 기술 해결책에 비해 기밀성을 개선시킬 수 있게 한다.
- [0009] 지속적인 연구로, 이제, 본 출원인의 회사는 탄화수소 수지, 및 이소부틸렌 중심 블록을 함유하는 블록 공중합체 유형의 엘라스토머의 사용이 중요한 요인인, 판상 충전제의 사용이 임의적인 조성물을 발견하였다.
- [0010] 또한, 이 조성물은 특히 높은 함량의 판상 충전제의 사용과 상용성이 있는 것으로 판명되었고, 이것은 공지된 종래 기술 해결책에 비해 기밀성을 더 개선시킬 수 있게 한다.
- [0011] 따라서, 제1 주체에 따르면, 본 발명은 팽창 기체에 대해 기밀성인 엘라스토머층이 제공되는 공기압 물체로서, 상기 층은 단독 엘라스토머로서 또는 중량 면에서 우세한 엘라스토머로서 적어도 하나의 열가소성 엘라스토머(TPE), 및 0 내지 150 phr(엘라스토머 100부당 중량부)의 증량제 오일을 포함하고, 단독 또는 우세 열가소성 엘라스토머는 적어도 중심 폴리이소부틸렌 블록을 포함하는 블록 공중합체이고, 상기 층은 또한 탄화수소 수지를 포함하고, 탄화수소 수지의 유리 전이 온도가 0 °C 초과인, 공기압 물체에 관한 것이다.
- [0012] 바람직하게는, 본 발명은 탄소 기반 수지의 양이 5 내지 300 phr, 매우 바람직하게는 10 내지 150 phr, 매우 바람직하게는 15 내지 70 phr인 위에서 정의한 공기압 물체에 관한 것이다.
- [0013] 또한, 바람직하게는, 본 발명은 탄화수소 수지의 유리 전이 온도가 40 °C 초과, 더 바람직하게는 40 °C 내지 160 °C인 위에서 정의한 공기압 물체에 관한 것이다.
- [0014] 바람직하게는, 본 발명은 이전에 정의한 공기압 물체에서 블록 공중합체의 수평균 분자량이 30000 g/mol과 500000 g/mol 사이인 이전에 정의한 공기압 물체이다.
- [0015] 바람직하게는, 위에서 정의한 공기압 물체에서, 중심 폴리이소부틸렌 블록을 포함하는 공중합체는 또한 폴리스티렌, 폴리메틸스티렌, 폴리(파라-tert-부틸스티렌), 폴리클로로스티렌, 폴리브로모스티렌, 폴리플루오로스티렌, 폴리(파라-히드록시스티렌), 폴리아세나프틸렌, 폴리인텐, 폴리(2-메틸인텐), 폴리(3-메틸인텐), 폴리(4-메틸인텐), 폴리디메틸인텐, 폴리(2-페닐인텐), 폴리(3-페닐인텐), 폴리(4-페닐인텐), 폴리이소프렌, 아크릴산, 크로톤산, 소르브산 및 메타크릴산의 에스테르의 중합체, 또는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴의 유도체의 중합체로부터 선택되는 블록을 포함한다.
- [0016] 위에서 정의한 본 발명의 제1 변형에 따르면, 더 특히, 폴리이소부틸렌 블록의 추가의 블록 공중합체는 폴리스티렌, 폴리메틸스티렌, 폴리(파라-tert-부틸스티렌), 폴리클로로스티렌, 폴리브로모스티렌, 폴리플루오로스티렌, 또는 폴리(파라-히드록시스티렌)으로부터 선택되고, 훨씬 더 바람직하게는, 블록 공중합체는 스티렌/이소부틸렌/스티렌 공중합체이다. 바람직하게는, 이 블록 공중합체는 5 중량%와 50 중량% 사이의 스티렌을 포함한다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 변형에 따르면, 위에서 정의한 공기압 물체는 폴리이소부틸렌 블록의 추가의 블록 공중합체가 폴리아세나프틸렌, 폴리인텐, 폴리(2-메틸인텐), 폴리(3-메틸인텐), 폴리(4-메틸인텐), 폴리디메틸인텐, 폴리(2-페닐인텐), 폴리(3-페닐인텐), 폴리(4-페닐인텐), 폴리이소프렌, 아크릴산, 크로톤산, 소르브산 및 메타크릴산의 에스테르의 중합체, 또는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴의 유도체

의 중합체로부터 선택된다.

- [0018] 또한, 바람직하게는, 본 발명은 블록 공중합체의 유리전이온도가 -20°C 미만, 더 바람직하게는 -40°C 미만인 위에서 정의한 공기압 물체에 관한 것이다.
- [0019] 바람직하게는, 본 발명은 증량제 오일 함량이 150 phr 미만, 더 바람직하게는 100 phr 미만, 훨씬 더 바람직하게는 75 phr 미만, 매우 바람직하게는 5 phr과 75 phr 사이인 위에서 정의한 공기압 물체에 관한 것이다. 바람직하게는, 증량제 오일은 폴리올레핀 오일, 파라핀 오일, 나프텐 오일, 방향족 오일, 광물 오일 및 이들 오일의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 더 바람직하게는, 폴리부텐 오일로부터 선택되고, 매우 바람직하게는 증량제 오일은 폴리이소부틸렌 오일이다. 바람직하게는, 증량제 오일의 수평균 분자량은 200 g/mol과 25000 g/mol 사이이다.
- [0020] 임의로, 바람직하게는, 위에서 정의한 공기압 물체는 또한 부피 함량이 바람직하게는 2% 내지 50%인 판상 충전제를 포함한다. 바람직하게는, 판상 충전제는 흑연, 필로실리케이트, 및 이러한 충전제의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더 바람직하게는 흑연, 활석, 운모 및 이러한 충전제의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0021] 바람직하게는, 위에서 정의한 공기압 물체는 기밀 층이 0.05 mm 초과, 더 특히, 0.1 mm와 10 mm 사이의 두께를 가진다. 바람직하게는, 이 기밀 층은 공기압 물체의 내벽에 위치한다.
- [0022] 또한, 바람직하게는, 위에서 정의한 공기압 물체는 고무로 제조되고, 더 바람직하게는, 그것은 공기압 타이어이다.
- [0023] 또한, 바람직하게는, 상기 공기압 물체는 내부 튜브, 더 특히, 공기압 타이어 내부 튜브이다.
- [0024] 더 구체적으로, 본 발명은 승객용 자동차, SUV(스포츠 실용차), 이륜 차량(특히, 오토바이), 항공기, 및 또한, 밴, "대형"(heavy duty) 차량, 즉, 지하 열차, 버스, 육중한 도로 수송 차량(로리, 트랙터, 트레일러), 비포장 도로용 차량, 예컨대 농업용 또는 토목공학 기계 및 다른 수송 또는 취급 차량으로부터 선택되는 산업용 차량에 설비되도록 의도된 공기압 타이어에 관한 것이다.
- [0025] 또한, 본 발명은 위에서 정의한 기밀 층을 그것을 제조하는 동안에 상기 공기압 물체에 포함시키거나 또는 그것을 제조한 후에 상기 공기압 물체에 첨가하는, 공기압 물체가 팽창 기체에 대해서 기밀성이 되게 하는 방법에 관한 것이다.
- [0026] 또한, 본 발명은 공기압 물체에서 팽창 기체에 대해 기밀성인 층으로서 위에서 정의한 엘라스토머 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0027] 본 발명 및 그의 이점은 다음 설명 및 전형적인 실시양태에 비추어서, 및 또한, 본 발명에 따르는 공기압 타이어의 반경방향 단면을 개략적으로 나타내는 이들 실시예에 관한 하나의 도면으로부터 쉽게 이해될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] I. 발명에 대한 상세한 설명
- [0029] 본 설명에서, 명백하게 다르게 지시하지 않으면, 나타낸 모든 백분율(%)은 중량%이다.
- [0030] 게다가, "a와 b 사이(between a and b)"라는 표현으로 나타내는 값들의 어떠한 범위도 a 초과부터 b 미만까지 미치는 값의 범위를 나타내고(다시 말해서, 한계값 a 및 b는 배제되고), 반면, "a 내지 b(from a to b)"라는 표현으로 나타내는 값의 어떠한 간격도 a에서부터 b까지 미치는 값의 범위를 의미한다(다시 말해서, 엄밀한 한계값 a 및 b를 포함한다).
- [0031] I-1. 기밀성 엘라스토머 조성물
- [0032] 본 발명에 따르는 공기압 물체는 탄화수소 수지 및 임의로 0 내지 150 phr(엘라스토머 100부당 중량부)의 엘라스토머의 증량제 오일과 함께, 조성물 중에 존재하는 단독 엘라스토머로서 또는 중량 면에서 우세 엘라스토머로서 스티렌 열가소성(TPS) 엘라스토머 또는 비스티렌 열가소성(TPNS) 엘라스토머, 바람직하게는 스티렌 열가소성 엘라스토머인 적어도 열가소성 엘라스토머(TPE)를 포함하는 엘라스토머 조성물을 포함하는, 팽창 기체에 대해 기밀성인 층이 제공된다는 필수 특징을 가진다.
- [0033] I-1-A. 열가소성 엘라스토머 TPE

- [0034] 열가소성 엘라스토머(TPE로 약기함)는 열가소성 중합체와 엘라스토머의 중간 구조를 갖는다. 그것은 유연성 엘라스토머 서열, 예를 들어, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리(에틸렌/부틸렌) 또는 그 밖에 폴리이소부틸렌에 의해 연결된 강직성 열가소성 서열로 이루어진 블록 공중합체이다. 그것은 종종 하나의 유연성 세그먼트에 의해 연결된 두 개의 강직성 세그먼트를 갖는 삼블록 엘라스토머이다. 강직성 세그먼트 및 유연성 세그먼트는 선형으로, 별 모양으로, 또는 분지화된(branched) 모양으로 위치할 수 있다. 대표적으로, 이들 각 세그먼트 또는 블록은 종종 적어도 5 개 초과, 일반적으로 10 개 초과의 기본 단위(예를 들어, 스티렌/이소부틸렌/스티렌 블록 공중합체의 경우, 스티렌 단위 및 이소부틸렌 단위)를 함유한다.
- [0035] 본 발명에 따르면, 유연성 엘라스토머 서열은 "폴리이소부틸렌" 블록으로 주로 이루어진다.
- [0036] 본 발명의 한 바람직한 변형에 따르면, 열가소성 엘라스토머 블록 공중합체는 선형 삼블록 형태이다. 그래서, 이 블록 공중합체는 중심 "폴리이소부틸렌" 블록, 및 "폴리이소부틸렌" 블록의 두 말단 각각에 있는 두 개의 열가소성 블록으로 이루어질 수 있다.
- [0037] 본 발명의 또 다른 변형에 따르면, 열가소성 엘라스토머 블록 공중합체는 적어도 세 개의 분지를 갖는 별 모양 형태이다. 그래서, 이 블록 공중합체는 적어도 세 개의 분지를 갖는 별 모양 "폴리이소부틸렌" 블록, 및 "폴리이소부틸렌"의 각 분지의 말단에 위치하는 열가소성 블록으로 이루어질 수 있다. "폴리이소부틸렌"의 분지의 수는 예를 들어 3 내지 12, 바람직하게는 3 내지 6으로 다양할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 또 다른 변형에 따르면, 열가소성 엘라스토머 블록 공중합체는 분지화된 또는 덴드리머(dendrimer) 형태이다. 그래서, 이 블록 공중합체는 분지화된 또는 나뭇가지 모양의 "폴리이소부틸렌" 블록, 및 나뭇가지 모양의 "폴리이소부틸렌"의 분지의 말단에 위치하는 열가소성 블록으로 이루어질 수 있다.
- [0039] 따라서, 본 발명의 실시예에 이용되는 열가소성 엘라스토머는 적어도 중심 폴리이소부틸렌 블록을 포함하는 블록 공중합체이고, 블록 공중합체로 나타낸다. 게다가, 이 경우에 따르면, 열가소성 엘라스토머는 그것이 폴리이소부틸렌 블록 또는 블록들 이외에 추가로 스티렌 블록을 포함하는지의 여부에 의존해서 두가지 유형을 가질 수 있다. 그래서, 본 발명에 따르는 열가소성 물질은 TPIBS(이소부틸렌 블록 및 스티렌 블록을 포함하는 열가소성 물질) 또는 TPIBNS(이소부틸렌 블록 및 비스티렌 블록을 포함하는 열가소성 물질)로 나타낼 것이다.
- [0040] 블록 공중합체의 수평균 분자량(M_n 으로 나타냄)은 바람직하게는 30000 g/mol과 500000 g/mol 사이, 더 바람직하게는 40000 g/mol과 400000 g/mol 사이이다. 지시된 최소값 미만에서는, TPE의 임의의 회석(증량제 오일 존재) 때문에 TPE의 엘라스토머 사슬들 사이의 응집력이 기계적 성질, 특히, 과단 성질에 불리한 영향을 미칠 위험이 있고, 그 결과, 감소된 "고온" 성능을 초래한다. 게다가, 너무 높은 중량 M_n 은 기밀 층의 유연성에 대해 해로울 수 있다. 따라서, 50000 내지 300000 g/mol의 범위 내의 값이 특히 공기압 타이어용 조성물에 블록 공중합체를 사용하는 경우에 특히 적당하다는 것을 관찰하였다.
- [0041] TPE 엘라스토머의 수평균 분자량(M_n)은 크기 배제 크로마토그래피(SEC)에 의해 공지 방법으로 결정한다. 샘플을 테트라히드로푸란에 약 1 g/l의 농도로 미리 용해하고; 그 다음, 용액을 주입 전에 0.45 μ m의 기공을 갖는 필터를 통해 여과시킨다. 사용되는 장비는 "워터스 얼라이언스"(Waters alliance) 크로마토그래피 라인이다. 용출 용매는 테트라히드로푸란이고, 유속은 0.7 ml/분이고, 시스템의 온도는 35 $^{\circ}$ C이고, 분석 시간은 90분이다. "스티라겔"(Styragel) 상표를 갖는 직렬의 4 개의 워터스 칼럼("HMW7", "HMW6E" 및 2 개의 "HT6E")으로 된 한 세트를 이용한다. 중합체 샘플의 용액의 주입 부피는 100 μ l이다. 검출기는 "워터스 2410" 시차 굴절계이고, 크로마토그래피 데이터를 처리하기 위한 그의 관련 소프트웨어는 "워터스 밀레니엄"(Waters Millenium)" 시스템이다. 계산된 평균 분자량은 폴리스티렌 표준물로 생성된 검정 곡선을 기준으로 한다.
- [0042] 블록 공중합체의 다분산도 지수 I_p ($I_p = M_w/M_n$ (M_w 는 중량 평균 분자량이고, M_n 은 수평균 분자량임))임을 기억해야 한다)의 값은 바람직하게는 3 미만, 더 바람직하게는 2 미만, 훨씬 더 바람직하게는 1.5 미만이다.
- [0043] 본 발명에 따르면, 블록 공중합체의 "폴리이소부틸렌" 블록은 이소부텐으로부터 유래된 단위로 우세하게 이루어진다. "우세하게(predominantly)"라는 용어는 "폴리이소부틸렌" 블록의 총중량에 대해 가장 높은 중량 함량의 단량체, 바람직하게는 50% 초과, 더 바람직하게는 75% 초과, 훨씬 더 바람직하게는 85% 초과, 중량 함량을 의미하는 것으로 이해한다.
- [0044] 본 발명에 따르면, TPE에 양호한 엘라스토머 성질 및 공기압 타이어의 내부 라이너 응용과 상용성이 있는 충분한 기계적 강도를 제공하기 위해, 블록 공중합체의 "폴리이소부틸렌" 블록은 25000 g/mol 내지 350000 g/mol,

바람직하게는 35000 g/mol 내지 250000 g/mol의 범위의 수평균 분자량(M_n)을 가진다.

[0045] 알려진 바와 같이, 이러한 공중합체는 2 개의 유리전이온도(T_g , ASTM D3418에 따라 측정함) 피크를 가지고, 가장 낮은 음의 온도는 블록 공중합체의 "폴리이소부틸렌" 서열과 관련 있고, 대표적으로 80℃ 이상인 가장 높은 양의 온도는 블록 공중합체의 (스티렌 또는 비스티렌) 열가소성 부분과 관련 있다. 본 출원에서, 블록 공중합체의 유리전이온도를 언급할 때, 그것은 "폴리이소부틸렌" 블록과 관련 있는 T_g 를 의미한다.

[0046] 바람직하게는, 블록 공중합체는 바람직하게는 -20 ℃ 이하, 더 바람직하게는 - 40 ℃ 이하인 유리전이온도 (" T_g ")를 갖는다. 이 최소값보다 높은 T_g 값은 매우 낮은 온도에서 사용할 때 기밀 층의 성능을 저하시킬 수 있고; 이러한 사용을 위해서는, 블록 공중합체의 T_g 가 훨씬 더 바람직하게는 - 50 ℃ 이하이다.

[0047] 유리하게는, 본 발명에 따르면, 블록 공중합체의 "폴리이소부틸렌" 블록은 또한 중합체 사슬에 삽입되는 하나 이상의 공액 디엔을 포함할 수 있다. 디엔으로부터 유래된 단위의 함량은 블록 공중합체가 가져야 하는 기밀성 성질에 의해 정의된다. 바람직하게는, 디엔으로부터 유래된 단위의 함량은 "폴리이소부틸렌" 블록의 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 16 중량%, 더 바람직하게는 1 중량% 내지 10 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 "폴리이소부틸렌" 블록의 중량을 기준으로 2 중량% 내지 8 중량%의 범위이다.

[0048] 폴리이소부틸렌 블록을 형성하기 위해 이소부틸렌과 공중합될 수 있는 공액 디엔은 바람직하게는 C_4 - C_{14} 공액 디엔이다. 바람직하게는, 이 공액 디엔은 이소프렌, 부타디엔, 피페틸렌, 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, 2-메틸-1,4-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 2-메틸-1,3-헥사디엔, 2-메틸-1,5-헥사디엔, 3-메틸-1,3-헥사디엔, 4-메틸-1,3-헥사디엔, 5-메틸-1,3-헥사디엔, 2,5-디메틸-1,3-헥사디엔, 2,5-디메틸-2,4-헥사디엔, 2-네오펜틸-1,3-부타디엔, 1,3-시클로펜타디엔, 메틸시클로펜타디엔, 2-메틸-1,6-헵타디엔, 1,3-시클로헥사디엔, 1-비닐-1,3-시클로헥사디엔 또는 그의 혼합물로부터 선택된다. 더 바람직하게는, 공액 디엔은 이소프렌, 또는 이소프렌을 함유하는 혼합물이다.

[0049] 본 발명의 유리한 한 측면에 따르면, "폴리이소부틸렌" 블록은 할로젠화되어 그의 사슬에 할로젠 원자를 포함할 수 있다. 이 할로젠화는 블록 공중합체를 포함하는 조성물의 가교 속도를 증가시킬 수 있게 한다. 할로젠화는 "폴리이소부틸렌" 블록의 중합체 사슬의 공액 디엔으로부터 유래된 단위에서 브롬 또는 염소, 바람직하게는 브롬에 의해 일어난다. 이들 단위 중 일부분만 할로젠과 반응한다. 공액 디엔으로부터 유래된 단위의 이러한 반응성 부분은 바람직하게는 할로젠과 반응하지 않는 공액 디엔으로부터 유래된 단위의 양이 "폴리이소부틸렌" 블록의 중량을 기준으로 0.5 중량% 이상이 되도록 하는 것이다.

[0050] I-1-A-a. 스티렌 블록을 포함하는 열가소성 엘라스토머(TPIBS)

[0051] 본 발명의 제1 변형에서는, 적어도 중심 폴리이소부틸렌 블록, 및 적어도 중합된 스티렌 단량체로 이루어진 인접 블록을 포함하는 블록 공중합체인 열가소성 엘라스토머를 이용한다.

[0052] 본 설명에서 "스티렌 단량체"라는 표현은 비치환된 또는 치환된 스티렌을 기반으로 하는 어떠한 단량체도 의미하는 것으로 이해해야 하고, 치환된 스티렌으로는 예를 들어 메틸스티렌(예를 들어, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌 또는 p-메틸스티렌, a-메틸스티렌, a,2-디메틸스티렌, a,4-디메틸스티렌 또는 디페닐에틸렌), 파라-(tert-부틸)스티렌, 클로로스티렌(예를 들어, o-클로로스티렌, m-클로로스티렌, p-클로로스티렌, 2,4-디클로로스티렌, 2,6-디클로로스티렌 또는 2,4,6-트리클로로스티렌), 브로모스티렌(예를 들어, o-브로모스티렌, m-브로모스티렌, p-브로모스티렌, 2,4-디브로모스티렌, 2,6-디브로모스티렌 또는 2,4,6-트리브로모스티렌), 플루오로스티렌(예를 들어, o-플루오로스티렌, m-플루오로스티렌, p-플루오로스티렌, 2,4-디플루오로스티렌, 2,6-디플루오로스티렌 또는 2,4,6-트리플루오로스티렌) 또는 파라-히드록시스티렌을 언급할 수 있다.

[0053] 따라서, 본 발명의 이 제1 변형에 따르는 엘라스토머는 특히 스티렌/이소부틸렌/스티렌(SIBS) 블록 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0054] 본 출원에서 "SIBS 엘라스토머 또는 공중합체"라는 표현은 정의상 중심 폴리이소부틸렌 블록이 임의로 할로젠화되는 하나 이상의 불포화 단위, 특히 하나 이상의 디엔 단위, 예컨대 이소프렌 단위에 의해 단속될 수 있거나 또는 단속될 수 없는 어떠한 스티렌/이소부틸렌/스티렌 삼블록 엘라스토머도 의미하는 것으로 이해한다.

[0055] 본 발명의 한 바람직한 실시양태에 따르면, TPIBS 엘라스토머 중의 스티렌의 중량 함량은 5%와 50% 사이이다. 지시된 최소값 미만에서는, 엘라스토머의 열가소성 성질이 실질적으로 저하될 위험이 있고, 반면, 권장된 최대

값 초과에서는, 기밀 층의 탄성이 불리한 영향을 받을 수 있다. 이러한 이유 때문에, 스티렌 함량은 더 바람직하게는 10%와 40% 사이, 특히, 15%와 35% 사이이다.

[0056] TPIBS 엘라스토머의 유리전이온도(T_g , ASTM D3418에 따라 측정함)가 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 미만, 더 바람직하게는 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 미만인 것이 바람직하다. 이 최소값 초과와 T_g 값은 매우 낮은 온도에서 사용할 때 기밀 층의 성능을 저하시킬 수 있고; 이러한 사용을 위해서는, TPIBS 엘라스토머의 T_g 가 훨씬 더 바람직하게는 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 미만이다.

[0057] TPIBS 엘라스토머 및 수지는 그것들로만 기밀성 엘라스토머층을 구성할 수 있거나, 또는 그 밖에, 엘라스토머 조성물에서 다른 엘라스토머와 조합될 수 있다.

[0058] 다른 임의의 엘라스토머가 조성물에 이용되면, TPIBS 엘라스토머는 중량 면에서 우세 엘라스토머를 구성하고; 그래서, 그것은 바람직하게는 엘라스토머 조성물에 존재하는 엘라스토머 전부의 50 중량% 초과, 더 바람직하게는 70 중량% 초과를 나타낸다. 중량 면에서 미소한 이러한 추가의 엘라스토머는 예를 들어 그의 마이크로구조의 상용성의 한계 내의 디엔 엘라스토머, 예컨대 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌, 부틸 고무, 또는 스티렌 열가소성 엘라스토머와 다른 열가소성 엘라스토머일 수 있다.

[0059] 그러나, 바람직한 한 실시양태에 따르면, TPIBS, 특히 SIBS 엘라스토머가 단독 엘라스토머이고, 기밀 층의 엘라스토머 조성물에 존재하는 단독 열가소성 엘라스토머이다.

[0060] TPIBS 엘라스토머는 TPE를 위해 통상적으로, 예를 들어 비드 또는 과립 형태로 입수가 가능한 원료로부터 출발하여 압출 또는 성형에 의해 가공될 수 있다.

[0061] TPIBS 엘라스토머는 상업적으로 입수가 가능하고, 예를 들어 SIBS에 관해서는 카네카(Kaneka)에서 "시브스타"(Sibstar)(예를 들어, "시브스타 102T", "시브스타 103T", "시브스타 073T")라는 상표로 판매한다. 그것은 예를 들어 특허 문헌 EP 731112, US 4946899 및 US 5260383에 그의 합성과 함께 기술되었다. 그것은 첫째로, 생체의학 응용을 위해 개발되었고, 그 다음에, 의료장비, 자동차 또는 가정용 전기용품 부품, 전선의 외피, 또는 기밀성 또는 탄성 부품으로 변화시켜 TPE 엘라스토머에 특이한 다양한 응용에서 기술되었다(예를 들어, EP 1431343, EP 1561783, EP 1566405 및 WO 2005/103146을 참조한다). 그 후에 이러한 엘라스토머를 타이어 분야에서의 응용을 위해 기술하였다(예를 들어, WO 2008/145276, WO 2008/145277, 및 WO 2009/007064를 참조한다).

[0062] I-1-A-b. 스티렌 블록과 다른 특정 블록을 포함하는 열가소성 엘라스토머(TPIBNS)

[0063] 본 발명의 제2 변형은 적어도 중심 폴리이소부틸렌 블록, 및 스티렌 단량체와 다른 적어도 하나의 중합된 단량체로 이루어진 인접 블록을 포함하는 블록 공중합체이고, 블록 공중합체의 열가소성 블록을 구성하는 상기 비스티렌 중합체의 유리전이온도(T_g , ASTM D3418에 따라서 측정함)가 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상인 열가소성 엘라스토머를 사용하는 것에 있다. 이 경우, 블록 공중합체는 바람직하게는 다음 구조 특징을 가진다:

[0064] - "폴리이소부틸렌" 블록은 25000 g/mol 내지 350000 g/mol 의 범위의 수평균 분자량(M_n) 및 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하의 유리전이온도(T_g)를 가지고,

[0065] - 인접 열가소성 블록은 스티렌 단량체와 다른 적어도 하나의 중합된 단량체로 이루어지고, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상의 더 높은 유리전이온도(T_g)를 가진다.

[0066] 열가소성 블록은 바람직하게는 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상의 T_g 를 가진다. 본 발명의 한 바람직한 측면에 따르면, 열가소성 블록의 T_g 는 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상, 훨씬 더 바람직하게는 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상, 또는 심지어 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상이다.

[0067] 본 발명의 실시를 위해 정의된, 블록 공중합체를 기준으로 한 열가소성 블록의 비율은 한편으로는 상기 공중합체가 가져야 하는 열가소성 성질에 의해 결정된다. 바람직하게는, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상의 T_g 를 가지는 열가소성 블록은 본 발명에 따르는 엘라스토머의 열가소성 성질을 보존하기에 충분한 비율로 존재한다. 블록 공중합체 중 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상의 T_g 를 갖는 열가소성 블록의 최소 함량은 공중합체의 사용 조건의 함수로서 달라질 수 있다. 다른 한편, 또한, 타이어의 컨포메이션(conformation) 동안에 변형하는 블록 공중합체의 능력도 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상의 T_g 를 갖는 열가소성 블록의 비율 결정에 기여할 수 있다.

[0068] 본 설명에서 " $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상의 T_g 를 갖는 열가소성 블록"이라는 표현은 스티렌 단량체와 다른 적어도 하나의 중합된 단량체로 기반하는 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상의 유리전이온도를 갖는 어떠한 중합체도 의미하는 것으로 이해해야 한다.

- [0069] 본 명세서에서 "스티렌 단량체와 다른 중합된 단량체"라는 용어는 본 발명의 실시예에 이용되는 블록 공중합체를 제조할 수 있는, 당 업계 숙련자에게 알려진 기술에 따라서 중합된 스티렌 단량체와 다른 어떠한 단량체도 의미하는 것으로 이해해야 한다.
- [0070] 예시적이지만 비제한적인 예로서, 100 °C 이상의 T_g 를 갖는 열가소성 블록의 제조에 이용될 수 있는 본 발명에 따르는 스티렌 단량체와 다른 중합체 단량체는 다음 화합물 및 그의 혼합물로부터 선택될 수 있다:
- [0071] - 아세나프틸렌. 당 업계 숙련자는 예를 들어 논문[Z. Fodor 및 J.P. Kennedy, Polymer Bulletin, 1992, 29(6), 697-705]을 참고할 수 있고;
- [0072] - 인텐 및 그의 유도체, 예컨대, 예를 들어 2-메틸인텐, 3-메틸인텐, 4-메틸인텐, 디메틸인텐, 2-페닐인텐, 3-페닐인텐 및 4-페닐인텐. 당 업계 숙련자는 예를 들어 특허 문헌 US 4946899(발명자: Kennedy, Puskas, Kaszas 및 Hager) 및 문헌[J.E. Puska, G.Kaszas, J.P. Kennedy 및 W.G.Hager, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry (1992), 30, 41] 및 [J.P. Kennedy, N. Meguriya 및 B. Keszler, Macromolecules(1991), 24(25), 6572-6577]을 참고할 수 있고;
- [0073] -이소프렌. 그 결과로, 일정수의 트랜스-1,4-폴리이소프렌 단위 및 분자내 방법에 따라서 고리화된 단위를 형성한다. 당 업계 숙련자는 예를 들어 문헌[G. Kaszas, J.E. Puskas, J.P. Kennedy, Applied Polymer Science(1990) 39(1) 119-144] 및 [J.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, Macromolecular Science, Chemistry A28(1991) 65-80]을 참고할 수 있고;
- [0074] - 아크릴산, 크로톤산, 소르브산 및 메타크릴산의 에스테르, 아크릴아미드의 유도체, 메타크릴아미드의 유도체, 아크릴로니트릴의 유도체, 메타크릴로니트릴의 유도체 및 그의 혼합물. 더 구체적으로, 아다만틸 아크릴레이트, 아다만틸 크로토네이트, 아다만틸 소르베이트, 4-비페닐릴 아크릴레이트, tert-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-(tert-부틸)-시클로헥실 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 4-(tert-부틸)페닐 메타크릴레이트, 4-시아노페닐 메타크릴레이트, 4-시아노메틸페닐 메타크릴레이트, 시아노헥실 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-(sec-부틸)아크릴아미드, N-(tert-부틸)아크릴아미드, N,N-디이소프로필아크릴아미드, N-(1-메틸부틸)아크릴아미드, N-메틸-N-페닐아크릴아미드, 모르폴릴아크릴아미드, 피페리딜아크릴아미드, N-(tert-부틸)메타크릴아미드, 4-부톡시카르보닐페닐메타크릴아미드, 4-카르복시페닐메타크릴아미드, 4-메톡시카르보닐페닐메타크릴아미드, 4-에톡시카르보닐페닐메타크릴아미드, 부틸 시아노아크릴레이트, 메틸 클로로아크릴레이트, 에틸 클로로아크릴레이트, 이소프로필 클로로아크릴레이트, 이소부틸 클로로아크릴레이트, 시클로헥실 클로로아크릴레이트, 메틸 플루오로메타크릴레이트, 메틸 페닐아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 그의 혼합물을 언급할 수 있다.
- [0075] 본 발명의 한 변형에 따르면, 100 °C 이상의 T_g 를 갖는 열가소성 블록을 형성하기 위해 스티렌 단량체와 다른 중합되는 단량체를 적어도 하나의 다른 단량체와 공중합시킬 수 있다. 이 측면에 따르면, 열가소성 블록의 단위의 총수에 대한 스티렌 단량체와 다른 중합되는 단량체의 몰분율은 100 °C 이상, 바람직하게는 130 °C 이상, 훨씬 더 바람직하게는 150 °C 이상, 또는 심지어 200 °C 이상의 T_g 를 달성하기에 충분하여야 한다. 유리하게는, 이 다른 공단량체의 몰분율은 0 내지 90%, 더 바람직하게는 0 내지 75%, 훨씬 더 바람직하게는 0 내지 50%의 범위일 수 있다.
- [0076] 예로서, 스티렌 단량체와 다른 중합되는 단량체와 공중합할 수 있는 이 다른 단량체는 디엔 단량체, 더 특히, 4 내지 14 개의 탄소원자를 가지는 공액 디엔 단량체, 및 8 내지 20 개의 탄소원자를 가지는 비닐방향족 유형의 단량체로부터 선택될 수 있다.
- [0077] 공단량체가 4 내지 12 개의 탄소원자를 갖는 공액 디엔일 때, 그것은 유리하게는 0 내지 25%의 범위의 열가소성 블록의 단위의 총수에 대한 몰분율을 나타낸다. 본 발명에 따르는 열가소성 블록에 이용될 수 있는 공액 디엔으로 적당한 것은 상기한 것들이고, 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-네오펜틸부타디엔, 1,3-시클로펜타디엔, 1,3-시클로헥사디엔, 1-비닐-1,3-시클로헥사디엔 또는 그의 혼합물이다.

[0078] 공단량체가 비닐 방향족 유형일 때, 그것은 유리하게는 0 내지 90%, 바람직하게는 0 내지 75%의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 0 내지 50%의 범위의 열가소성 블록의 단위의 총수에 대한 단위의 분율을 나타낸다. 비닐방향족 화합물로서 특히 적당한 것은 위에서 언급한 스티렌 단량체, 즉, 메틸스티렌, 파라(tert-부틸)스티렌, 클로로스틸렌, 브로모스티렌, 플루오로스티렌 또는 파라-히드록시스티렌이다. 바람직하게는, 비닐방향족 유형의 공단량체는 스티렌이다.

[0079] 예시적이지만 비제한적인 예로서, 인덴 및 스티렌 유도체, 특히 파라-메틸스티렌 또는 파라-(tert-부틸)스티렌으로 이루어진 100 °C 이상의 T_g 를 갖는 열가소성 블록의 제조에 이용될 수 있는 공단량체의 혼합물을 언급할 수 있다. 게다가, 당 업계 숙련자는 문헌[J.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy 및 W.G. Hager, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1992, 30, 41] 또는 [J.P. Kennedy, S. Midha 및 Y.Tsungae, Macromolecules(1993), 26,429]을 참고할 수 있다.

[0080] TPIBNS 블록 공중합체의 제조

[0081] 본 발명의 실시를 위해 정의된 블록 공중합체는 공지된 합성 방법에 의해 제조할 수 있다. 당 업계 숙련자는 본 발명의 실시를 이용하기 위한 블록 공중합체의 특정 구조 특성에 도달하기 위해 적당한 중합 조건을 선택하는 방법 및 중합 방법의 다양한 매개변수를 조정하는 방법을 알 것이다.

[0082] 본 발명의 실시를 이용하기 위한 공중합체를 제조할 목적으로 몇 가지 합성 전략을 실시할 수 있다.

[0083] 제1 합성 전략은 당 업계 숙련자에게 알려진 일관능성, 이관능성 또는 다관능성 개시제를 이용한 중합될 단량체의 리빙 양이온 중합에 의해 "폴리이소부틸렌" 블록을 합성하는 제1 단계, 그 다음, 제1 단계에서 얻은 리빙 폴리이소부틸렌에 중합될 단량체를 첨가함으로써 100 °C 이상의 T_g 를 갖는 열가소성 블록(들)을 합성하는 제2 단계로 이루어진다. 따라서, 이들 두 단계는 연속적이므로,

[0084] - "폴리이소부틸렌" 블록을 제조하기 위해 중합될 단량체;

[0085] - 100 °C 이상의 T_g 를 갖는 열가소성 블록(들)을 제조하기 위해 중합될 단량체

[0086] 를 순차적으로 첨가한다.

[0087] 각 단계에서, 중합될 단량체(들)는 하기하는 바와 같은 루이스 산 또는 염기 존재 또는 부재 하에서 하기하는 바와 같은 용매 중의 용액 형태로 첨가할 수 있거나 또는 첨가하지 않을 수 있다.

[0088] 이들 각 단계는 동일 반응기에서 또는 상이한 두 중합 반응기에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 이들 두 단계는 동일한 한 반응기에서 수행한다("1-포트" 합성).

[0089] 리빙 양이온 중합은 통상적으로 현장에서 탄소 양이온을 형성하기 위해 이관능성 또는 다관능성 개시제 및 임의로, 보조 개시제로 작용하는 루이스산을 이용해서 수행한다. 통례적으로, 중합에 리빙 특성을 제공하기 위해 전자 공여 화합물을 첨가한다.

[0090] 예로서, 본 발명에 따르는 공중합체의 제조에 이용될 수 있는 이관능성 또는 다관능성 개시제는 1,4-디(2-메톡시-2-프로필)벤젠(또는 "디쿠밀 메틸 에테르"), 1,3,5-트리(2-메톡시-2-프로필)-벤젠(또는 "트리쿠밀 메틸 에테르"), 1,4-디(2-클로로-2-프로필)벤젠(또는 "디쿠밀 클로라이드"), 1,3,5-트리(2-클로로-2-프로필)벤젠(또는 "트리쿠밀 클로라이드"), 1,4-디(2-히드록시-2-프로필)벤젠, 1,3,5-트리(2-히드록시-2-프로필)벤젠, 1,4-디(2-아세톡시-2-프로필)벤젠, 1,3,5-트리(2-아세톡시-2-프로필)벤젠, 2,6-디클로로-2,4,4,6-테트라메틸헥탄, 2,6-디히드록시-2,4,4,6-헥탄으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 디쿠밀 에테르, 트리쿠밀 에테르, 디쿠밀 할라이드 또는 트리쿠밀 할라이드가 이용된다.

[0091] 루이스산은 화학식 MX_n (여기서, M은 Ti, Zr, Al, Sn, P, B로부터 선택되는 원소이고, X는 할로젠, 예컨대 Cl, Br, F 또는 I이고, n은 원소 M의 산화도에 상응함)의 금속 할라이드로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, $TiCl_4$, $AlCl_3$, BCl_3 , BF_3 , $SnCl_4$, PCl_3 , PCl_5 를 언급할 수 있다. 이들 화합물 중에서 바람직하게는 $TiCl_4$, $AlCl_3$ 및

BCl_3 , 훨씬 더 바람직하게는 TiCl_4 가 이용된다.

- [0092] 전자 공여 화합물은 공지된 루이스 염기, 예컨대 피리딘, 아민, 아마이드, 에스테르, 술폰사이드 및 다른 것들로부터 선택될 수 있다. 이들 중에서, DMSO(디메틸술폰사이드) 및 DMAc(디메틸 아세트아미드)가 바람직하다.
- [0093] 리빙 양이온 중합은 비극성 불활성 용매 중에서 또는 비극성 및 극성 불활성 용매의 혼합물 중에서 수행된다.
- [0094] 본 발명에 따르는 공중합체의 합성에 이용될 수 있는 비극성 용매는 예를 들어 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소 용매, 예컨대 헥산, 헵탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 벤젠 또는 톨루엔이다.
- [0095] 본 발명에 따르는 공중합체의 합성에 이용될 수 있는 극성 용매는 예를 들어 할로겐화된 용매, 예컨대 알칸 라이드, 예를 들어, 메틸 클로라이드(또는 클로로포름), 에틸 클로라이드, 부틸 클로라이드, 메틸렌 클로라이드(또는 디클로로메탄) 또는 클로로벤젠(모노-, 디- 또는 트리-클로로)이다.
- [0096] 당 업계 숙련자는 본 발명에 따르는 열가소성 엘라스토머성 블록 공중합체를 제조하기 위해 이용되는 단량체의 혼합물의 조성 및 또한 이들 공중합체의 분자량 특성을 달성하기 위해 적당한 온도 조건을 선택하는 방법을 알 것이다.
- [0097] 예시적이지만 비제한적 예로서, 제1 합성 전략을 실시하기 위해, 당 업계 숙련자는 이소부틸렌을 기반으로 하는 블록 공중합체의 합성을 위해 다음 문헌을 참고할 수 있을 것이다:
- [0098] - 아세나프틸렌: 논문[Z. Fodor 및 J.P. Kennedy, Polymer Bulletin 1992 29(6) 697-705];
- [0099] - 인텐: 특허 문헌 US 4946899(발명자: Kennedy, Puskas, Kaszas 및 Hager) 및 문헌[J. E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, W.G. Hager, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry (1992) 30, 41] 및 문헌[J.P. Kennedy, N. Meguriya, B. Keszler, Macromolecules (1991) 24(25), 6572-6577];
- [0100] - 이소프렌: 문헌[G. Kaszas, J.E. Puskas, J.P. Kennedy, Applied Polymer Science (1990) 39(1) 119-144] 및 [J.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, Macromolecular Science, Chemistry A28 (1991) 65-80].
- [0101] 제2 합성 전략은 개별적으로
- [0102] - 일관능성, 이관능성 또는 다관능성 개시제를 이용해서 리빙 양이온 중합, 이어서, 임의로, 사슬 말단 중 하나 이상에서의 관능화 반응에 의해 사슬 말단 중 하나 이상에서 관능성인 또는 텔레킬릭인 "폴리이소부틸렌" 블록을 제조하고;
- [0103] - 100 °C 이상의 T_g 를 갖는, 예를 들어 음이온 중합에 의한 리빙 열가소성 블록(들)을 제조하고;
- [0104] - 이어서, 본 발명의 실시예에 이용하기 위한 블록 공중합체를 얻기 위해 이들 둘을 반응시키는 것에 있다. 본 발명의 실시예에 이용하기 위한 블록 공중합체를 얻기 위해 당 업계 숙련자는 "폴리이소부틸렌" 블록의 사슬 말단 중 적어도 하나에서의 반응성 관능기의 성질 및 이러한 반응성 관능기의 양에 대한 100 °C 이상의 T_g 를 갖는 열가소성 블록을 구성하는 중합체의 리빙 사슬의 비율을 선택할 것이다.
- [0105] 제3 합성 전략은
- [0106] - 일관능성, 이관능성 또는 다관능성 개시제를 이용해서 리빙 양이온 중합에 의해 사슬 말단 중 하나 이상에서 관능성인 또는 텔레킬릭인 "폴리이소부틸렌" 블록 합성;
- [0107] - 리튬화될 수 있는 단량체를 도입하기 위해 이 "폴리이소부틸렌"의 사슬 말단 변형;
- [0108] - 임의로, 음이온 중합을 개시할 수 있는 중을 생성할 수 있고 리튬화될 수 있는 단량체 단위, 예컨대, 예를 들어 1,1-디페닐에틸렌의 보충적 첨가;
- [0109] - 마지막으로, 중합가능한 단량체, 및 음이온 경로를 거치는 임의의 공단량체 첨가
- [0110] 를 이 순서대로 수행하는 것에 있다.
- [0111] 예로서, 이러한 합성 전략을 실시하기 위해, 당 업계 숙련자는 학회발표 논문[Kennedy 및 Price, ACS Symposium, 1992, 496, 258-277] 또는 논문[Faust *et al.*: Facile synthesis of diphenylethylene end-functional polyisobutylene and its applications for the synthesis of block copolymers containing poly(methacrylate)s, by Dingsong Feng, Tomoya Higashihara 및 Rudolf Faust, Polymer, 2007, 49(2), 386-

393]을 참고할 수 있다.

- [0112] 본 발명에 따르는 공중합체의 할로겐화는 당 업계 숙련자에게 알려진 어떠한 방법, 특히, 부틸 고무의 할로겐화에 이용되는 방법에 따라서 수행되고, "폴리이소부틸렌" 블록 및/또는 열가소성 블록(들)의 중합체 사슬의 공액 디엔 기반 단위에서 예를 들어, 브롬 또는 염소, 바람직하게는 브롬을 이용해서 일어날 수 있다.
- [0113] 열가소성 엘라스토머가 별 또는 분지화된 엘라스토머인 본 발명의 일부 변형에서는, 리빙 별, 분지화된 또는 덴드리머 "폴리이소부틸렌" 블록을 얻기 위해 예를 들어, 논문[Puskas, J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry, vol. 36, pp 85-82 (1998)] 및 [Puskas, J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry, vol. 43, pp 1811-1826 (2005)]에 기술된 방법을 유추에 의해 수행할 수 있다.
- [0114] 게다가, 당 업계 숙련자는 본 발명에 따르는 공중합체를 제조하기 위해 이용될 단량체의 혼합물의 조성 및 이들 공중합체의 분자량 특성을 달성하기 위해 적당한 온도 조건을 선택하는 방법을 알 것이다.
- [0115] 바람직하게는, 본 발명에 따르는 공중합체는 이관능성 또는 다관능성 개시제를 이용한 리빙 양이온 중합, 및 "폴리이소부틸렌" 블록을 합성하기 위해 중합될 단량체 및 100 °C 이상의 T_g 를 갖는 열가소성 블록(들)의 합성을 위해 중합될 단량체의 순차적 첨가에 의해 제조될 것이다.
- [0116] 이전에 정의된 본 발명에 따르는 TPIBS 또는 TPIBNS 블록 열가소성 엘라스토머는 그것만으로 엘라스토머 조성물을 구성할 수 있거나, 또는 이 조성물에서 엘라스토머 기질을 형성하기 위해 다른 구성성분과 조합될 수 있다.
- [0117] 이 조성물에 다른 임의의 엘라스토머가 이용되는 경우, 이전에 기술한 블록 공중합체가 중량 면에서 우세 엘라스토머를 구성하고, 즉, 모든 엘라스토머에 대한 블록 공중합체의 중량 분율이 가장 높다. 블록 공중합체는 바람직하게는 모든 엘라스토머의 50 중량% 초과, 더 바람직하게는 70 중량% 초과를 나타낸다. 이러한 추가의 엘라스토머는 예를 들어 마이크로구조의 상용성 한계 내에서 디엔 엘라스토머 또는 스티렌 열가소성(TPS) 엘라스토머일 수 있다.
- [0118] 이전에 기술한 블록 공중합체 이외에 추가로 이용될 수 있는 디엔 엘라스토머로는 특히 폴리부타디엔(BR), 합성 폴리이소프렌(IR), 천연 고무(NR), 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이들 엘라스토머의 혼합물을 언급할 수 있다. 이러한 공중합체는 더 바람직하게는 부타디엔-스티렌(SBR) 공중합체, 이소프렌-부타디엔(BIR) 공중합체, 이소프렌-스티렌(SIR) 공중합체, 이소프렌-이소부틸렌(IIR) 공중합체, 이소프렌-부타디엔-스티렌(SBIR) 공중합체, 및 이러한 공중합체의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0119] 이전에 기술한 블록 공중합체 이외에 추가로 이용될 수 있는 TPE 엘라스토머로는 특히 스티렌/부타디엔/스티렌(SBS) 블록 공중합체, 스티렌/이소프렌/스티렌(SIS) 및 스티렌/부틸렌/스티렌 블록 공중합체, 스티렌/부타디엔/이소프렌/스티렌(SBIS) 블록 공중합체, 스티렌/에틸렌/부틸렌/스티렌(SEBS) 블록 공중합체, 스티렌/에틸렌/프로필렌/스티렌(SEPS) 블록 공중합체, 스티렌/에틸렌/에틸렌/프로필렌/스티렌(SEEPS) 블록 공중합체, 스티렌/에틸렌/에틸렌/스티렌(SEES) 블록 공중합체, 및 이들 공중합체의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 TPS 엘라스토머를 언급할 수 있다. 더 바람직하게는, 상기 임의의 추가의 TPS 엘라스토머는 SEBS 블록 공중합체, SEPS 블록 공중합체 및 이들 공중합체의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0120] I-1-B. 탄화수소 수지
- [0121] 기밀성 조성물의 제2 필수 구성성분은 탄화수소 수지이다.
- [0122] "수지"라는 용어는 정의상 본 출원에서는 당 업계 숙련자에게 알려진 바와 같이, 액체 가소화 화합물, 예컨대 오일과 대조되는, 실온(23 °C)에서 고체인 화합물로 지정된다.
- [0123] 탄화수소 수지는 중합체 기질에서 특히 가소제로 이용될 수 있는, 본질적으로 탄소 및 수소를 기반으로 하는 당 업계 숙련자에게 잘 알려진 중합체이다. 그것은 예를 들어 저작물["Hydrocarbon Resins", R. Mildenberg, M. Zander 및 G. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9), Chapter 5 of which is devoted to their applications, especially in rubber tyres (5.5. "Rubber Tires and Mechanical Goods")]에 기술되어 있다. 그것은 지방족 및/또는 방향족 단량체를 기반으로 하는 지방족/방향족 유형의 지방족, 지환족, 방향족, 수소화된 방향족일 수 있다.. 그것은 석유 기반(만일 이 경우라면, 그것은 또한 석유 수지라고도 알려짐)이든 또는 석유 기반이 아니든, 천연 또는 합성일 수 있다. 그것은 그것을 사용할 예정인 중합체 조성물과 사용되는 양에서 본래 혼화성(즉, 상용성)이어서 참회석제(true diluent)로 작용한다. 그의 T_g 는 바람직하게는 0 °C 초과, 특히 20 °C 초과(보통, 30 °C와 120 °C 사이)이다.

- [0124] 알려진 바와 같이, 이들 탄화수소 수지는 또한 그것이 가열될 때 연화되고 따라서 성형될 수 있다는 점에서 열 가소성 수지라고도 부를 수 있다. 또한, 그것은 연화점 또는 연화 온도로 정의할 수 있고, 이 온도에서 생성물, 예를 들어 분말 형태의 생성물이 함께 케이크화된다. 탄화수소 수지의 연화점은 일반적으로 그의 T_g 보다 약 50 내지 60 °C 높다.
- [0125] 본 발명의 조성물에서, 수지의 연화점은 바람직하게는 40 °C 초과(특히, 40 °C와 160 °C 사이), 더 바람직하게는 50 °C 초과(특히, 50 °C와 150 °C 사이)이다.
- [0126] 상기 수지는 바람직하게는 5 내지 600 phr의 범위의 중량 함량으로 사용된다. 5 phr 미만에서는 기밀성의 개선이 불충분한 것으로 입증되었고, 반면, 600 phr 초과에서는 지나친 강직성을 가질 위험이 있다. 이러한 이유 때문에, 수지 함량은 바람직하게는 5 내지 300 phr, 더 바람직하게는 10 내지 150 phr, 훨씬 더 바람직하게는 10 내지 100 phr, 매우 바람직하게는 15 내지 70 phr이다. 더 바람직하게는, 탄화수소 수지의 중량 함량은 25 내지 70 phr이다.
- [0127] 본 발명의 한 바람직한 실시양태에 따르면, 탄화수소 수지는 다음 특성 중 적어도 어느 하나를 가지고, 더 바람직하게는 다음 특성을 전부 가진다:
- [0128] - 10 °C 초과, 더 바람직하게는 30 °C 초과의 T_g ;
- [0129] - 50 °C 초과, 바람직하게는 80 °C 초과(특히, 80 °C와 160 °C 사이)의 연화점;
- [0130] - 200 g/mol과 3000 g/mol 사이의 수평균 분자량(M_n);
- [0131] - 4 이하의 다분산도 지수(I_p)($I_p = M_w/M_n$ 이고, M_w 는 중량 평균 분자량을 기억해야 한다).
- [0132] 더 바람직하게는, 이 탄화수소 수지는 다음 특성 중 적어도 어느 하나를 가지고, 더 바람직하게는 다음 특성을 전부 가진다:
- [0133] - 30 °C와 120 °C 사이(특히, 35 °C와 105 °C 사이)의 T_g ;
- [0134] - 90 °C 초과, 특히, 110 °C와 150 °C 사이의 연화점;
- [0135] - 400 g/mol과 1500 g/mol 사이의 분자량 M_n ;
- [0136] - 3 미만, 특히 2 미만의 다분산도 지수 I_p .
- [0137] 연화점은 ISO 4625 표준("Ring and Ball" 방법)에 따라서 측정한다. T_g 는 ASTM D3418(1999) 표준에 따라서 측정한다. 탄화수소 수지의 마크로구조(M_w , M_n 및 I_p)는 크기 배제 크로마토그래피(SEC)에 의해 결정한다: 테트라히드로푸란 용매; 35 °C 온도; 1 g/l 농도; 1 ml/분 유속; 주입 전에 0.45 μ m 기공을 갖는 필터로 여과된 용액; 폴리스티렌 표준을 이용한 무어 검정; 직렬의 3 개의 워터스 칼럼 세트("스티라겔" HR4E, HR1 및 HR0.5); 시차 굴절계(워터스 2410) 검출 및 그의 관련 운용 소프트웨어(워터스 엠폰워(Waters Empower)).
- [0138] 이러한 탄화수소 수지의 예로는 시클로펜타디엔(CPD로 약기함) 또는 디시클로펜타디엔(DCPD로 약기함) 단일중합체 또는 공중합체 수지, 테르펜 단일중합체 또는 공중합체 수지, 테르펜/페놀 단일중합체 또는 공중합체 수지, C_5 -컷(cut) 단일중합체 또는 공중합체 수지, C_9 -컷 단일중합체 또는 공중합체 수지, α -메틸스티렌 단일중합체 또는 공중합체 수지 및 이들 수지의 블렌드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들로 제조될 수 있다. 상기 공중합체 수지 중에서, 더 특히, (D)CPD/비닐방향족 공중합체 수지, (D)CPD/테르펜 공중합체 수지, (D)CPD/ C_5 -컷 공중합체 수지, (D)CPD/ C_9 -컷 공중합체 수지, 테르펜/비닐방향족 공중합체 수지, 테르펜/페놀 공중합체 수지, C_5 -컷/비닐방향족 공중합체 수지 및 이들 수지의 블렌드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들로 제조될 수 있다.
- [0139] 알려진 바와 같이, 여기서 "테르펜"이라는 용어는 α -피넨, β -피넨 및 리모넨 단량체를 포함한다. 알려진 바와 같이 다음과 같은 3 개의 가능한 이성질체 형태를 취할 수 있는 화합물인 리모넨 단량체를 사용하는 것이 바람직하다: L-리모넨(좌회전성 거울상 이성질체), D-리모넨(우회전성 거울상 이성질체), 또는 그 밖에 디펜텐(우회전성 거울상 이성질체 및 좌회전성 거울상 이성질체의 라세미 혼합물). 적당한 비닐방향족 단량체는 예를 들어 스티렌, α -메틸스티렌, 오르토-메틸스티렌, 메타-메틸스티렌 및 파라-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 파라-(tert-

부틸)스티렌, 메톡시스티렌, 클로로스티렌, 히드록시스티렌, 비닐메시틸렌, 디비닐벤젠, 비닐나프탈렌 및 C₉-컷 (또는 더 일반적으로, C₈ 내지 C₁₀-컷)으로부터 유래되는 어떠한 비닐방향족 단량체도 된다.

[0140] 더 특히, (D)CPD 단일중합체 수지, (D)CPD/스티렌 공중합체 수지, 폴리리모넨 수지, 리모넨/스티렌 공중합체 수지, 리모넨/(D)CPD 공중합체 수지, C₅-컷/스티렌 공중합체 수지, C₅-컷/C₉-컷 공중합체 수지 및 이들 수지의 블렌드로 이루어진 군으로부터 선택되는 수지를 언급할 수 있다.

[0141] 모든 상기 수지는 당 업계 숙련자에게 잘 알려져 있고, 예를 들어 폴리리모넨 수지에 관해서는 디알티(DRT)에서 "더코라이트"(Dercolyte)라는 상표로 판매하고, C₅-컷/스티렌 수지 또는 C₅-컷/C₉-컷 수지에 관해서는 네빌 케미칼 컴파니(Neville Chemical Company)에서 "슈퍼 네브택"(Super Nevtac)이라는 상표로 판매하거나, 코오롱(Kolon)에서 "히코레즈"(Hikorez)라는 상표로 판매하거나, 또는 엑손 모빌(Exxon Mobil)에서 "에스코레즈"(Escorez)라는 상표로 판매하거나, 또는 그 밖에, 수소화된 지방족 탄화수소 수지에 관해서는 스트럭톨(Struktol)에서 "40 MS" 또는 "40 NS"(방향족 및/또는 지방족 수지의 블렌드)라는 상표로 판매하거나 또는 그 밖에 이스트만(Eastman)에서 "이스토탁"(Eastotac), 예컨대 "이스토탁 H-142W"라는 상표로 판매한다.

[0142] I-1-C. 증량제 오일

[0143] TPE 엘라스토머 및 수지는 그들이 사용되는 공기압 물체에서 기밀성 기능을 달성하기 위해서는 그들만으로도 충분하다.

[0144] 그러나, 본 발명의 바람직한 한 실시양태에 따르면, 상기한 엘라스토머 조성물은 또한 가소제로서 증량제 오일 (또는 가소화 오일)을 150 phr 이하, 바람직하게는 150 phr 미만의 함량으로 포함하고, 증량제 오일의 역할은 탄성계수 감소 및 점착력 증가에 의해 기밀 층의 가공, 특히 공기압 물체에 기밀 층을 포함시키는 것을 촉진하는 것이다.

[0145] 엘라스토머, 특히 열가소성 엘라스토머를 증량하거나 또는 가소화할 수 있는, 바람직하게는 약한 극성 성질을 갖는 어떠한 증량제 오일도 이용할 수 있다. 실온(23 °C)에서, 다소 점성인 이들 오일은, 특히, 본래 고체인 수지 또는 고무와 대조적으로, 액체(다시 말해서, 개요를 말하자면, 결국에는 용기의 모양을 취하는 능력을 갖는 물질)이다.

[0146] 바람직하게는, 증량제 오일은 폴리올레핀 오일(다시 말해서, 올레핀, 모노올레핀 또는 디올레핀의 중합으로부터 얻음), 파라핀 오일, 나프텐 오일(저점도 또는 고점도), 방향족 오일, 광물 오일 및 이들 오일의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0147] 오일의 첨가가 사용되는 오일의 유형 및 양에 따라서 달라질 수 있는 어느 정도의 기밀성 손실을 대가로 일어난다고 인정된다는 것을 발견하였지만, 이러한 기밀성 손실은 판상 충전제 함량을 조정함으로써 크게 경감시킬 수 있다.

[0148] 바람직하게는, 시험되는 다른 오일, 특히 파라핀 유형의 통상의 오일과 비교해서 성질의 최상의 절충을 나타내는 폴리부텐 유형의 오일, 특히, 폴리이소부틸렌 오일("PIB"로 약기함)이 이용된다.

[0149] 예로서, 폴리이소부틸렌 오일은 특히 유니바(Univar)에서 "다이낙 폴리"(Dynapak Poly)"(예를 들어, "다이낙 폴리 190")라는 상표로 판매하거나, 또는 이네오스 올리고머(Ineos Oligomer)에서 "인도폴 H1200"(Indopol H1200)이라는 상표로 판매하거나 또는 바스프(BASF)에서 "글리소팔"(Glissopal)(예를 들어, "글리소팔 1000") 또는 "오파놀"(Oppanol)(예를 들어, "오파놀 B12")라는 상표로 판매하고, 파라핀 오일은 예를 들어 엑손(Exxon)에서 "텔루라(Telura) 618"이라는 상표로 또는 레프솔(Repsol)에서 "익스텐솔 51"(Extensol 51)이라는 상표로 판매한다.

[0150] 증량제 오일의 수평균 분자량(M_n)은 바람직하게는 200 g/mol과 25000 g/mol 사이, 훨씬 더 바람직하게는 300 g/mol과 10000 g/mol 사이이다. 지나치게 낮은 M_n 중량의 경우에는, 조성물 밖으로 오일이 이동할 위험이 존재하고, 반면, 지나치게 높은 중량은 이 조성물의 지나친 강직화를 초래할 수 있다. 350 g/mol과 4000 g/mol 사이, 특히 400 g/mol과 3000 g/mol 사이의 M_n 중량이 목표 응용, 특히 공기압 타이어에서의 이용을 위한 우수한 절충을 구성한다고 입증되었다.

[0151] 증량제 오일의 수평균 분자량(M_n)은 SEC에 의해 결정되고, 샘플을 테트라히드로푸란에 약 1 g/l의 농도로 미리 용해하고; 그 다음, 주입 전에 용액을 0.45 μm의 기공을 갖는 필터를 통해 여과시킨다. 장비는 "위터스 얼라

이언스"(Waters Alliance) 크로마토그래피 라인이다. 용출 용매는 테트라히드로푸란이고, 유속은 1 ml/분이고, 시스템의 온도는 35 °C이고, 분석 시간은 30분이다. "스티라겔 HT6E"라는 상표를 갖는 2 개의 워터스 칼럼으로 된 세트를 이용한다. 중합체 샘플의 용액의 주입 부피는 100 μ l이다. 검출기는 "워터스 2410" 시차 굴절계이고, 크로마토그래피 데이터를 처리하기 위한 그의 관련 소프트웨어는 "워터스 밀레니엄"(Waters Millenium)" 시스템이다. 계산된 평균 분자량은 폴리스티렌 표준물로 생성된 검정 곡선을 기준으로 한다.

[0152] 당 업계 숙련자는 하기 설명 및 전형적인 실시양태에 비추어서 기밀성 엘라스토머층, 특히 그것을 쓸 예정인 공기압 물체의 특정 사용 조건의 함수로서 증량제 오일의 양을 조정하는 방법을 알 것이다.

[0153] 그것이 사용되는 경우, 증량제 오일의 함량은 150 phr(총 엘라스토머, 즉, 엘라스토머 조성물 또는 층에 존재하는 TPE 엘라스토머와 어떠한 다른 임의의 엘라스토머의 합 100부당 증량부) 미만인 것이 바람직하다.

[0154] 권장된 최대값을 초과하면, 조성물의 불충분한 응집력 및 기밀성 손실이 일어날 위험이 있고, 이것은 고려 중인 응용에 의존해서 유해할 수 있다.

[0155] 이러한 이유 때문에, 특히, 공기압 타이어에 기밀성 조성물을 사용하는 경우, 증량제 오일의 함량이 150 phr 미만, 바람직하게는 100 phr 미만, 훨씬 더 바람직하게는 75 phr 미만, 매우 바람직하게는 5 phr과 75 phr 사이인 것이 바람직하다.

[0156] I-1-D. 판상 충전제

[0157] TPE 엘라스토머의 기밀성을 더 증가시키기 위해, 판상 충전제를 이용할 수 있다. 바람직하게는 2 %와 50 % 사이이기 때문에 높을 수 있는 부피 함량의 판상 충전제의 임의 사용은 탄성계수를 지나치게 증가시키지 않고서 엘라스토머 조성물의 투과계수를 낮출 수 있게 하고(따라서, 기밀성을 증가시킬 수 있게 하고), 이는 공기압 물체에 기밀 층 포함 용이성을 유지할 수 있게 한다.

[0158] "판상" 충전제는 당 업계 숙련자에게 잘 알려져 있다. 그것은 부틸 고무를 기반으로 하는 통상의 기밀 층의 투과성을 감소시키기 위해 특히 공기압 타이어에 이용하였다. 그것은 일반적으로 이들 부틸 기반 층에서 상대적으로 낮은 함량으로, 보통, 10 내지 15 phr을 초과하지 않는 양으로 이용된다(예를 들어, 특허 문헌 US 2004/0194863 및 WO 2006/047509를 참조한다).

[0159] 그것은 일반적으로 스택으로 쌓인 평판, 소평판, 시트 또는 층판 형태로 제공되고, 다소 현저한 안이소메트리(anisometry)를 가진다. 그의 종횡비($A = L/T$)는 일반적으로 3 초과, 더 종종, 5 초과 또는 10 초과이고, L은 길이(또는 가장 큰 치수)를 나타내고, T는 이들 판상 충전제의 평균 두께를 나타내고, 이들 평균은 수평면으로 계산된다. 수십, 사실상 심지어 수백에 달하는 종횡비가 흔하다. 그의 평균 길이는 바람직하게는 1 μ m 초과이고(다시 말해서, "마이크로미터 크기" 판상 충전제가 관련됨), 대표적으로 수 μ m(예를 들어 5 μ m)와 수백 μ m(예를 들어, 500 μ m, 사실상, 심지어 800 μ m) 사이이다.

[0160] 바람직하게는, 본 발명에 따라서 사용되는 판상 충전제는 흑연, 필로실리케이트 및 이러한 충전제의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특히, 필로실리케이트 중에서는 점토, 활석, 운모 또는 카올린이 언급될 것이고, 이들 필로실리케이트는 개질되지 않을 수 있거나 또는 예를 들어 표면 처리에 의해 개질될 수 있고; 특히, 이러한 개질된 필로실리케이트의 예로는 티탄 산화물로 피복된 운모 또는 계면활성제로 개질된 점토("유기 점토")를 언급할 수 있다.

[0161] 바람직하게는, 낮은 표면 에너지를 가지는, 다시 말해서, 상대적으로 비극성인 판상 충전제가 이용되고, 예컨대, 개질될 수 있거나 또는 개질되지 않을 수 있는 흑연, 활석, 운모 및 이러한 충전제의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들이 이용되고, 훨씬 더 바람직하게는 흑연, 활석 및 이러한 충전제의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들이 이용된다. 흑연 중에서 천연 흑연, 팽창 흑연 또는 합성 흑연을 특히 언급할 수 있다.

[0162] 운모의 예로는 야마구치(Yamaguchi)에서 판매하는 운모(A51S, A41S, SYA-21R, SYA-21RS, A21S 및 SYA-41R), 또는 CMMP에서 판매하는 운모(예를 들어, 마이카-엠유(Mica-MU)®, 마이카-소프트(Mica-Soft)®, 브리오마이카(Briomica)®), 질석(특히, CMMP에서 판매하는 버미쿨라이트 쇼워텍(Shawatec)® 또는 더블유.알. 그레이스(W.R. Grace)에서 판매하는 버미쿨라이트 마이크로라이트(Microlite)®), 또는 개질된 또는 처리된 운모(예를 들어, 머크(Merck)에서 판매하는 이리오딘(Iriodin)® 계열)을 언급할 수 있다. 흑연의 예로는 팀칼(Timcal)에서 판매하는 흑연(팀렉스(Timrex)® 계열)을 언급할 수 있다. 활석의 예로는 루제낙(Luzenac)에서 판매하는 활석을 언급할 수 있다.

- [0163] 상기한 판상 충전제가 이용될 때, 그것은 바람직하게는 엘라스토머 조성물의 30 부피% 미만, 더 바람직하게는 2 부피% 내지 20 부피%의 함량으로 사용된다. 이러한 부피 함량은 사용되는 판상 충전제의 평균 밀도(대표적으로, 2.0과 3.0 사이), 사용되는 TPS 엘라스토머의 평균 밀도 및 40%(67 phr)의 가소제 함량을 고려해서, 0 내지 250 phr, 바람직하게는 10 내지 150 phr의 범위의 함량에 상응한다.
- [0164] 지시된 한계를 초과하면, 탄성계수 증가 및 조성물의 취성과 문제가 발생할 위험이 있을 수 있다.
- [0165] 판상 충전제를 열가소성 엘라스토머 조성물에 도입하는 것은 다양한 공지 방법에 따라서, 예를 들어, 용액 혼합에 의해, 내부 혼합기에서의 벌크 혼합에 의해, 또는 압출 혼합에 의해 수행할 수 있다.
- [0166] I-1-E. 다양한 첨가제
- [0167] 상기한 기밀 층 또는 조성물은 당 업계 숙련자에게 알려진 기밀 층에 보통 존재하는 다양한 첨가제를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 보강 충전제, 예컨대 탄소블랙 또는 실리카, 상기 판상 충전제와 다른 비보강 또는 불활성 충전제, 조성물의 착색에 유리하게 이용될 수 있는 착색제, 상기 증량제 오일과 다른 가소제, 보호제, 예컨대 산화방지제 또는 오존화방지제, UV 안정화제, 다양한 가공 조제 또는 다른 안정화제, 또는 그 밖에 공기압 물체의 구조의 나머지에 대한 부착을 촉진할 수 있는 촉진제가 언급될 것이다.
- [0168] 상기한 기밀 층 또는 조성물은 특히 그의 특이한 조성 때문에 매우 높은 유연성 및 매우 높은 변형성을 특징으로 하는 탄성 고체(23 °C) 컴파운드이다.
- [0169] I-2. 공기압 타이어에서 기밀 층의 용도
- [0170] 상기한 TPE 엘라스토머를 기반으로 하는 조성물은 어떠한 유형의 공기압 물체에서도 기밀 층으로 이용될 수 있다. 이러한 공기압 물체의 예로는 팽창성 매트리스, 팽창성 보트, 또는 놀이 또는 스포츠에 이용되는 풍선 또는 공을 언급할 수 있다.
- [0171] 공기압 물체, 고무로 제조된 완제품 또는 반제품에서, 매우 특히, 자동차, 예컨대 이륜 승객용 또는 산업용 차량의 공기압 타이어에서 기밀 층(또는 어떠한 다른 팽창 기체, 예를 들어 질소에 대해서도 기밀성인 층)으로 사용하는 것이 특히 매우 적합하다.
- [0172] 이러한 기밀 층은 바람직하게는 공기압 물체의 내벽에 위치하지만, 또한 그것은 그의 내부 구조에 완전히 포함될 수 있다.
- [0173] 기밀 층의 두께는 바람직하게는 0.05 mm 초과, 더 바람직하게는 0.1 mm와 10 mm 사이(특히, 0.1 mm와 1.0 mmmm 사이)이다.
- [0174] 특정 응용 분야, 치수 및 작동시 압력에 의존해서 본 발명의 실시양태가 달라질 수 있고, 그러므로 기밀 층이 수 개의 바람직한 두께 범위를 갖는다는 것을 쉽게 이해할 것이다.
- [0175] 이리하여, 예를 들어, 승객용 차량 유형의 공기압 타이어의 경우, 그것은 0.05 mm 이상, 바람직하게는 0.1 mm와 2 mm 사이의 두께를 가질 수 있다. 또 다른 예에 따르면, 대형 또는 농업용 차량의 공기압 타이어의 경우, 바람직한 두께는 1 mm와 3 mm 사이일 수 있다. 또 다른 예에 따르면, 토목공학 분야의 차량 또는 항공기의 공기압 타이어의 경우, 바람직한 두께는 2 mm와 10 mm 사이일 수 있다.
- [0176] 부틸 고무를 기반으로 하는 표준 기밀 층과 비교해서, 본 발명에 따르는 기밀 층은 다음 전형적인 실시양태에서 입증되는 바와 같이 더 낮은 히스테리시스를 가져서 공기압 타이어에 더 낮은 구름 저항을 부여할 뿐만 아니라 크게 개선되지는 않을지라도 적어도 동등한 기밀성을 가진다는 이점을 가진다.
- [0177] II. 본 발명의 전형적인 실시양태
- [0178] 유리하게는, 상기한 기밀 층은 모든 유형의 차량, 특히 승객용 차량 또는 산업용 차량, 예컨대 대형 차량의 공기압 타이어에 이용될 수 있다.
- [0179] 예로서, 첨부된 한 도면은 본 발명에 따르는 공기압 타이어의 반경방향 단면을 고도로 개략적으로(특정 크기로 나타내지 않음) 나타낸다.
- [0180] 이 공기압 타이어 (1)는 크라운 보강부 또는 벨트 (6)에 의해 보강된 크라운 (2), 2 개의 측벽 (3), 및 2 개의 비드 (4)를 포함하고, 이들 비드 (4)는 각각 비드와이어 (5)로 보강된다. 크라운 (2)은 이 개략도에는 나타내지 않은 트레드로 둘러싸인다. 카카스 보강부 (7)가 각 비드 (4)에서 2 개의 비드 와이어 (5) 둘레를 감고, 이

보강부 (7)의 턴업(turn-up) (8)은 예를 들어 타이어 (1)의 외부 쪽을 향해서 위치하고, 그의 테두리 (9)에 설치된 것으로 나타내었다. 카카스 보강부 (7)는 공지된 방법 자체로 "래디얼" 코드, 예를 들어 텍스타일 또는 금속 코드에 의해 보강된 적어도 하나의 플라이로 이루어지고, 다시 말해서, 이들 코드는 서로 실질적으로 평행하게 위치하고 한 비드에서부터 다른 비드까지 연장되어, 중앙 원주 평면(2 개의 비드 (4)로부터 중간 거리에 위치하고 크라운 보강부 (6)의 중앙을 통과하는 타이어의 회전축에 수직인 평면)과 80° 와 90° 사이의 각을 형성한다.

[0181] 공기압 타이어 (1)의 내벽은 공기압 타이어 (1)의 내부 캐비티 (11)의 옆면에 예를 들어 약 0.9 mm인 두께를 갖는 기밀 층 (10)을 포함한다.

[0182] 이 내부층(또는 "내부 라이너")은 공기압 타이어가 설치된 상태로 있을 때 적어도 테두리 플랜지의 높이까지 공기압 타이어의 내벽 전체를 덮어 한 측벽에서부터 다른 측벽까지 연장된다. 그것은 공간 (11) 내부로부터 생긴 공기가 타이어로 확산하는 것으로부터 카카스 보강부를 보호하도록 의도된 상기 타이어의 반경방향 내면을 한정한다. 그것은 공기압 타이어가 팽창되어 가압 하에서 있게 할 수 있다. 그의 기밀성 성질은 정상적인 작동 상태에서 충분한 시간, 보통은 수 주 또는 수 개월 동안 상대적으로 낮은 정도의 압력 손실을 보장하는 것을 가능하게 하고 타이어가 팽창된 상태로 있게 하는 것을 가능하게 해야 한다.

[0183] 부틸 고무 기반 조성물을 이용하는 통상의 공기압 타이어와 달리, 본 발명에 따르는 공기압 타이어는 이 예에서는 SIBS 엘라스토머(약 15%의 스티렌 함량, 약 -65 °C의 T_g 및 약 90000 g/mol의 M_n 을 갖는 "시브스타 102T") 및 탄화수소 수지(예를 들어, 33 phr의 이소타크 H-142W 수지)를 포함하고, 임의로 예를 들어 PIB 오일(예를 들어, 33 phr의 "H-1200 이네오스" 오일 - 2100 g/mol 정도의 M_n)로 증량되고/되거나 판상 충전제(예를 들어, 54 phr의 "야마구치 SYA41R" 운모)를 갖는 엘라스토머 조성물을 기밀 층 (10)으로 이용한다.

[0184] 상기한 바와 같이 기밀 층 (10)이 제공된 타이어는 가황(또는 경화) 전 또는 후에 제조될 수 있다.

[0185] 첫 번째 경우(즉, 공기압 타이어 경화 전)에는, 기밀 층을 요망되는 부위에 통상의 방법으로 간단히 적용해서 층 (10)을 형성한다. 이어서, 가황을 통상적으로 수행한다. 기술된 TPE 엘라스토머는 가황 단계와 관련된 응력을 잘 견딘다.

[0186] 공기압 타이어 업계 숙련자를 위한 유리한 제조 변형은 예를 들어 제1 단계 동안에 당 업계 숙련자에게 잘 알려진 제조 기술에 따라서 적당한 두께의 층("스킴"(skim)) 형태로 빌딩 드럼 상에 직접 기밀 층을 편평하게 놓고 그 후에 그것을 공기압 타이어의 구조의 나머지로 덮는 데 있다.

[0187] 두 번째 경우(즉, 공기압 타이어 경화 후)에는, 어떠한 적당한 수단에 의해서도, 예를 들어 결합에 의해, 분사 또는 그 밖에 적당한 두께의 필름의 압출 및 블로우 성형에 의해서 기밀 층을 경화된 공기압 타이어의 내부에 적용한다.

[0188] 다음 실시예에서는 TPE 엘라스토머를 기반으로 하는 조성물(TPE 엘라스토머에 관해서 증량제 오일을 가지거나 또는 가지지 않고, 판상 충전제를 가지거나 또는 가지지 않고, 가변적 함량의 수지를 가지거나 가지지 않음)의 시편에 대해 기밀성 성질을 분석하였다.

[0189] 이 분석을 위해, 오븐(이 경우에는 60 °C의 온도)에 놓이고, 상대 압력 센서(0 내지 6 bar의 범위에서 검정됨)가 설치되고, 팽창 밸브가 설치된 튜브에 연결된 강직성 벽 투과율계를 이용하였다. 투과율계는 3 mm 이하의 범위(이 경우에는 0.5 mm)일 수 있는 균일한 두께를 갖는 원반 형태(예를 들어, 이 경우에는, 65 mm의 직경을 가짐)의 표준 시편을 받을 수 있다. 압력 센서는 0.5 Hz의 진동수(2초마다 1 포인트)로 연속 수집을 수행하는 컴퓨터에 연결된 내셔널 인스트루먼트즈(National Instruments) 데이터 수집 카드(0 - 10 V 아날로그 4-채널 수집)에 연결된다. 시스템 안정화 후, 다시 말해서, 압력이 시간의 함수로 선형으로 감소하는 안정한 조건 달성 후, 선형 회귀선으로부터 투과계수(K)를 측정해서 시험되는 시편을 통한 압력 손실의 기울기 α 를 시간의 함수로 제공한다.

[0190] 실시예 1

[0191] 기질의 용융 및 모든 성분의 포함을 달성하도록 통상의 방법으로 예를 들어 이축 스크류 압출기에 다양한 성분을 포함시킴으로써 하기 표 1에 제시된 성분들을 함유하는 기밀성 조성물을 제조한 후, 프로파일링된(profiled) 요소를 생성할 수 있게 하는 시트 다이를 이용해서 라이너 상에 침착시켰다. 상기 절차에 따라서 시편에 대해 투과계수(K)로 나타내는 기밀성을 측정하였다.

[0192] 조성물 I-2, I-3 및 I-4만 본 발명에 따르는 것이다.

표 1

제제	I-1	I-2	I-3	I-4
SIBS 102T - 카네카 - (phr)	100	100	100	100
PIB 오일 H1200 - 이네오스 - (phr)	-	-	-	33
이스토탁 H-142W (phr)	-	25	67	33
$K(10^{-17} \text{ m}^4 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	3.3	2.5	2.0	3
K(기본 100)	100	132	165	110

[0193]

[0194] 판상 충전제 또는 증량제 오일 없이 사용된 TPE 엘라스토머 단독(조성물 I-1)은 이미 매우 양호한 기밀성을 가지는 것으로 관찰된다. 25 phr 및 67 phr(I-2, I-3)의 이스토탁 H142W 수지 첨가는 기밀성을 유의하게 개선할 수 있게 한다. 33 phr의 인도폴 H1200 오일(기질의 기밀성을 감소시키는 것으로 공지됨) 존재 하에서, 33 phr 이스토탁 H142W 수지의 도입은 오일의 부정적인 효과를 보상할 수 있게 하고 순수한 기질보다 약간 우수한 성능을 얻을 수 있게 한다. 이 결과는 그 자체가 아주 주목할만하다.

[0195] 실시예 II

[0196] 표 2에 제시된 성분을 포함하는 실시예 II의 조성물은 실시예 I의 조성물과 동일한 방법으로 임의로 추가로 SYA41R - 야마구치 판상 충전제를 이용해서 제조하였다.

[0197] 따라서, 조성물 II-3만 본 발명에 따르는 것이다.

표 2

제제	II-1	II-2	II-3
SIBS 102T - 카네카 - phr	100	100	100
PIB 오일 H1200 - 이네오스 - phr	67	67	-
판상 충전제 SYA41R - 야마구치 - 부피%(phr)	-	10 (54)	10 (54)
이스토탁 H-142W - phr	-	-	67
$K(10^{-17} \text{ m}^4 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	3.5	1.9	0.85
K(기본 100)	100	185	413

[0198]

[0199] 제제 II-1 및 II-2의 비교는 충전제가 기밀성에 기여함을 나타낸다. 제제 II-3은 충전제 및 높은- T_g 수지의 효과가 누적적이어서 우수한 기밀성 성능을 초래함을 입증한다.

도면

도면1

