



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년04월29일  
 (11) 등록번호 10-1386980  
 (24) 등록일자 2014년04월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C09J 7/02 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)  
 C08G 69/40 (2006.01) B60C 5/14 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-0064872  
 (22) 출원일자 2011년06월30일  
 심사청구일자 2013년03월11일  
 (65) 공개번호 10-2012-0002496  
 (43) 공개일자 2012년01월05일  
 (30) 우선권주장  
 1020100063024 2010년06월30일 대한민국(KR)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2010013617 A\*  
 KR1020050122461 A  
 KR0125582 B1  
 KR1020090017429 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 코오롱인더스트리 주식회사  
 경기도 과천시 별양상가2로 42, 코오롱타워 (별양동)  
 (72) 발명자  
 전옥화  
 경상북도 경산시 하양읍 대경로153길 15, 황제아파트 103호  
 김기용  
 대구광역시 수성구 공경로 70, 만촌보성타운 106동 601호 (만촌동)  
 정일  
 대구광역시 수성구 동원로 110, 305동 1301호 (만촌동, 메트로팰레스)  
 (74) 대리인  
 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김한성

(54) 발명의 명칭 **타이어 이너라이너용 필름 및 그의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 폴리아미드계 수지 및 폴리에테르계 수지의 공중합체 또는 혼합물을 포함하는 기재 필름; 및 레조시놀-포르말린-라텍스(RFL)계 접착제를 포함하는 접착층을 포함하는 타이어 이너라이너용 필름 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

**대표도** - 도1



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

폴리아미드계 세그먼트와 필름 전체 중량에 대해 5 내지 50 중량%의 폴리에테르계 세그먼트를 포함한 공중합체 및 폴리아미드계 수지를 포함하는 30 내지 300  $\mu\text{m}$  두께의 기재 필름; 및

레소시놀과 포름알데히드의 축합물 2 내지 32 중량% 및 라텍스 68 내지 98 중량%를 함유하는 접착제를 포함하는 접착층;을 포함하는 타이어 이너라이너용 필름.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 접착층이 상기 기재 필름의 적어도 일 표면 상에 형성되어 있고, 0.1 내지 20  $\mu\text{m}$  두께를 갖는 타이어 이너라이너용 필름.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

ASTM D 4394 방법으로 측정된 타이어 카커스 층에 대한 접착력이 15 내지 40 kgf인 타이어 이너라이너용 필름.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

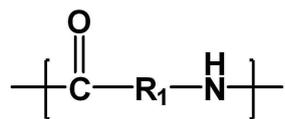
ASTM D 430에 따른 굴곡 피로 시험 후 측정된 타이어 카커스 층에 대한 접착력이 10 내지 40 kgf인 타이어 이너라이너용 필름.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

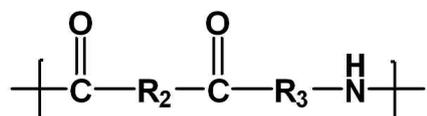
상기 폴리아미드계 세그먼트가 하기 화학식 1 또는 화학식2의 반복 단위를 포함하는, 타이어 이너라이너용 필름:

[화학식1]



상기 화학식1에서, R<sub>1</sub>은 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기 또는 탄소수 7 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 아릴알킬렌기이고,

[화학식2]



상기 화학식2에서, R<sub>2</sub>은 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기이고, R<sub>3</sub>은 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기 또는 탄소수 7 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 아릴알킬렌기이다.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

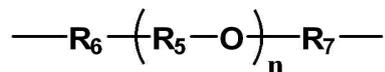
상기 폴리아미드계 수지는 나일론 6, 나일론 66, 나일론 46, 나일론 11, 나일론 12, 나일론 610, 나일론 612, 나일론 6/66의 공중합체, 나일론 6/66/610 공중합체, 나일론 MXD6, 나일론 6T, 나일론 6/6T 공중합체, 나일론 66/PP 공중합체, 나일론 66/PPS 공중합체, 6-나일론의 메톡시메틸화물, 6-610-나일론의 메톡시메틸화물 및 612-나일론의 메톡시메틸화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 타이어 이너라이너용 필름.

### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 폴리에테르계 세그먼트는 하기 화학식 5의 반복 단위를 포함하는, 타이어 이너라이너용 필름:

[화학식5]



상기 화학식5에서,

R<sub>5</sub>는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기이고,

n은 1 내지 100의 정수이며,

상기 R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 서로 같거나 다를 수 있고, 각각 직접결합, -O-, -NH-, -COO- 또는 -CONH- 이다.

### 청구항 8

제1항에 있어서,

ASTM D2578에 의해 측정된 상기 기재 필름의 표면 장력이 28 내지 38 dyne/cm 인 타이어 이너라이너용 필름.

### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 기재 필름이 미연신 필름인 타이어 이너라이너용 필름.

### 청구항 10

제1항에 있어서,

상기 레소시놀과 포름알데히드의 축합 몰비는 1:0.3 내지 1:3.0인 타이어 이너라이너용 필름.

### 청구항 11

폴리아미드계 세그먼트와 폴리에테르계 세그먼트를 포함한 공중합체 및 폴리아미드계 수지를 혼합하는 단계;

상기 혼합의 결과물을 230℃ 내지 300℃에서 용융하고 압출하여 30 내지 300 μm의 두께를 갖는 기재 필름을 형성하는 단계; 및

상기 기재 필름층의 적어도 일 표면 상에 레소시놀과 포름알데히드의 축합물 2 내지 32 중량% 및 라텍스 68 내지 98 중량%를 함유하는 접착제를 포함하는 접착층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 기재 필름층이 전체 중량 중 폴리에테르계 세그먼트 5 중량% 내지 50 중량%를 포함하는, 제1항의 타이어 이너라이너용 필름의 제조 방법.

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

제11항에 있어서,

상기 기재 필름은 미연신 필름인 타이어 이너라이너용 필름의 제조 방법.

**청구항 15**

제11항에 있어서,

상기 접착층은 0.1 내지 20 μm 두께의 갖는 타이어 이너라이너용 필름의 제조 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 타이어 이너라이너용 필름 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 얇은 두께로도 우수한 기밀성을 구현하여 타이어의 경량화 및 자동차 연비의 향상을 가능하게 하고, 타이어 카커스 층에 견고하게 결합될 수 있으며, 우수한 성형성 및 내피로 특성을 나타낼 수 있는 타이어 이너라이너용 필름 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 타이어는 자동차의 하중을 지탱하고, 노면으로부터 받는 충격을 완화하며, 자동차의 구동력 또는 제동력을 지면에 전달하는 역할을 한다. 일반적으로 타이어는 섬유/강철/고무의 복합체로서, 도 1과 같은 구조를 가지는 것이 일반적이다.

[0003] 트레드(Tread, 1): 노면과 접촉하는 부분으로 제동, 구동에 필요한 마찰력을 주고 내마모성이 양호하여야 하며 외부 충격에 견딜 수 있어야 하고 발열이 적어야 한다.

[0004] 보디 플라이(Body Ply, 또는 카커스/Carcass, 6): 타이어 내부의 코오드 층으로, 하중을 지지하고 충격에 견디며 주행 중 굴신 운동에 대한 내피로성이 강해야 한다.

[0005] 벨트(Belt, 5): 보디플라이 사이에 위치하고 있으며, 대부분의 경우에 철사(Steel Wire)로 구성되며 외부의 충격을 완화시키는 것은 물론 트레드의 접지면을 넓게 유지하여 주행안정성을 우수하게 한다.

[0006] 사이드 월(Side Wall, 3): 숄더(2) 아래 부분부터 비드(9) 사이의 고무층을 말하며 내부의 보디 플라이(6)를 보호하는 역할을 한다.

[0007] 이너라이너(Inner Liner, 7): 튜브 대신 타이어의 안쪽에 위치하고 있는 것으로 공기누출 방지하여 공기압 타이어를 가능케 한다.

- [0008] 비드(BEAD, 9): 철사에 고무를 피복한 사각 또는 육각형태의 와이어 번들(Wire Bundle)로 타이어를 림(Rim)에 안착하고 고정시키는 역할을 한다.
- [0009] 캡 플라이(CAP PLY, 4): 일부 승용차용 래디얼 타이어의 벨트 위에 위치한 특수 코오르디지로서, 주행 시 벨트의 움직임을 최소화한다.
- [0010] 에이펙스(APEX, 8): 비드의 분산을 최소화하고 외부의 충격을 완화하여 비드를 보호하며 성형시 공기의 유입을 방지하기 위하여 사용하는 삼각 형태의 고무 충전제이다.
- [0011] 최근에는 튜브를 사용하지 않으면서 내부에는 30 내지 40 psi 정도의 고압 공기가 주입된 튜브리스(tube-less) 타이어가 통상적으로 사용되는데, 차량 운행 과정에서 내측의 공기가 외부로 유출되는 것을 방지하기 위하여 카커스 내층에 기밀성이 높은 이너라이너가 배치된다.
- [0012] 이전에는 비교적 공기 투과성이 낮은 부틸 고무 또는 할로 부틸 고무 등의 고무 성분들을 주요 성분으로 하는 타이어 이너 라이너가 사용되었는데, 이러한 이너라이너에서는 충분한 기밀성을 얻기 위해서 고무의 함량 또는 이너라이너의 두께를 증가시켜야 했다. 이에 따라 타이어 총중량이 증가하고 자동차의 연비가 저하되었고, 타이어의 가황 과정 또는 자동차의 운행과정에서 카커스 층의 내면 고무와 이너라이너 사이에 공기 포켓이 생기거나 이너라이너의 형태나 물성이 변하는 현상도 나타났다.
- [0013] 이에 따라, 이너라이너의 두께 및 무게를 감소시켜 연비를 절감시키고, 타이어의 가황 또는 운행 과정 등에서 발생하는 이너라이너의 형태나 물성의 변화를 줄이기 위해 다양한 방법이 제안되었다.
- [0014] 그러나, 이전에 알려진 어떠한 방법도 이너라이너의 두께 및 무게를 충분히 감소시키면서 우수한 공기 투과성 및 타이어의 성형성을 유지하는데 한계가 있었으며, 타이어 내부의 카커스 층에 견고하게 결합하기 위하여 추가적인 타이검 고무 등을 사용하여 타이어의 무게가 증가하고 자동차 연비가 저하되는 문제가 있었다. 또한, 이전에 알려진 방법으로 얻어진 이너라이너는 타이어의 제조 과정 또는 운행 과정 등에서 반복적 변형에 의해 균열이 발생하는 등 충분한 내피로성을 갖지 못하는 경우도 많았다.
- [0015] 이에 따라, 보다 얇은 두께를 가지면서도 타이어 내부에 용이하게 결합 가능하여 타이어를 경량화 시킬 수 있고, 우수한 기밀성 및 성형성 등의 물성과 반복되는 변형에 견딜수 있는 충분한 내피로성을 갖는 타이어 이너라이너의 개발이 요구되고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0016] 본 발명은 얇은 두께로도 우수한 기밀성을 구현하여 타이어의 경량화 및 자동차 연비의 향상을 가능하게 하고, 타이어 카커스 층에 견고하게 결합될 수 있으며, 우수한 성형성 및 내피로 특성을 나타낼 수 있는 타이어 이너라이너용 필름을 제공하기 위한 것이다.
- [0017] 또한, 본 발명은 상기 타이어 이너라이너용 필름의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0018] 본 발명은, 폴리아미드계 수지 50 내지 95 중량%; 및 폴리에테르계 수지 5 내지 50 중량%;의 공중합체 또는 혼합물을 포함하는 30 내지 300  $\mu\text{m}$  두께의 기재 필름; 및 레소시놀과 포름알데히드의 축합물 2 내지 32 중량% 및 라텍스 68 내지 98 중량%를 함유하는 접착제를 포함하는 접착층;을 포함하는 타이어 이너라이너용 필름을 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은, 폴리아미드계 수지 50 내지 95 중량% 및 폴리에테르계 수지 5 내지 50중량%의 공중합체 또는 혼합물을 형성하는 단계; 상기 공중합체 또는 혼합물을 용융하고 압출하여 30 내지 300  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 기재 필름을 형성하는 단계; 및 상기 기재 필름층의 적어도 일 표면 상에 레소시놀과 포름알데히드의 축합물 2 내지 32 중량% 및 라텍스 68 내지 98 중량%를 함유하는 접착제를 포함하는 접착층을 형성하는 단계를 포함하는 타이어 이너라이너용 필름의 제조 방법을 제공한다.
- [0020] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 타이어 이너라이너용 필름 및 이의 제조 방법에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

- [0021] 발명의 일 구현예에 따르면, 폴리아미드계 수지 50 내지 95 중량%; 및 폴리에테르계 수지 5 내지 50 중량%;의 공중합체 또는 혼합물을 포함하는 30 내지 300  $\mu\text{m}$  두께의 기재 필름; 및 레조시놀과 포름알데히드의 축합물 2 내지 32 중량% 및 라텍스 68 내지 98 중량%를 함유하는 접착제를 포함하는 접착층;을 포함하는 타이어 이너라이너용 필름이 제공될 수 있다.
- [0022] 본 발명자들의 연구 결과, 폴리아미드계 수지와 폴리에테르계 수지를 특정의 함량으로 공중합하거나 혼합하여 제조되는 기재 필름을 사용하면, 얇은 두께로도 우수한 기밀성(氣密性) 및 높은 공기압 유지 성능을 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 상기 기재 필름이 일정한 접착제에 대하여 높은 반응성을 나타내어 얇고 경량화된 접착층으로도 타이어 내부에 견고하고 균일하게 결합될 수 있으며, 타이어 성형시 그리 크지 않은 힘이 가해지더라도 용이하게 신장 또는 변형될 수 있어서 우수한 성형 특성 및 향상된 내피로 특성을 나타낼 수 있다는 점이 확인되었다.
- [0023] 더불어, 상기 기재 필름은 특징적인 화학적 구조로 인하여 상기 특정 조성을 갖는 레조시놀-포르말린-라텍스(RFL)계 접착제와 높은 반응성을 가질 수 있으며, 상기 특정 조성을 갖는 레조시놀-포르말린-라텍스(RFL)계 접착제는 타이어 카커스층에 대하여 높고 균일한 접착력을 나타낼 수 있다. 이에 따라, 상기 타이어 이너라이너용 필름은 타이어 카커스층에 대하여 견고하고 균일하게 고정 또는 결합될 수 있으며, 고온의 변형 또는 신장 단계가 적용되는 타이어 제조 과정이나 장시간 반복적인 물리적 변형이 가해지는 자동차 운행 과정에서 이너라이너 필름과 타이어 카커스층간의 결합력이 크게 저하되거나 상기 기재 필름과 접착층 사이가 파단되는 현상을 방지할 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 타이어 이너라이너용 필름은 물성 향상을 위한 부가적인 첨가제 또는 고무 성분을 크게 필요로 하지 않기 때문에, 제조 공정을 단순화시킬 수 있고 타이어 제조 원가를 절감할 수 있다. 이에 따라, 상기 타이어 이너라이너용 필름은 타이어를 경량화시켜서 자동차의 연비를 향상시킬 수 있으며, 장기간 사용 후에도 적정 공기압을 유지하여 낮은 공기압에 의해 유발되는 전복 사고 및 연비 저하를 방지할 수 있고, 또 주행시 반복피로를 견디는 능력이 우수하여 내구성을 보장하며, 간단한 제조 공정으로도 우수한 성능의 타이어를 제조할 수 있다.
- [0025] 상기 ‘폴리아미드계 수지 및 폴리에테르계 수지의 공중합체’란, 폴리아미드계 반복 단위끼리 모인 폴리아미드계 수지와, 폴리에테르계 반복 단위끼리 모인 폴리에테르계 수지가 서로 공중합된 블록화된 형태의 공중합체를 의미할 뿐 아니라, 폴리아미드계 반복 단위 및 폴리에테르계 반복 단위가 임의의 반복수 및 순서로 결합된 모든 형태의 랜덤 공중합체까지 포괄할 수 있다. 예를 들어, 이러한 랜덤 공중합체는 상기 폴리아미드계 수지의 단량체 또는 전구체와 상기 폴리에테르계 수지의 단량체 또는 전구체, 예를 들어, 이들의 제조를 위한 단량체 또는 올리고머들을 서로 공중합하여 얻을 수 있다.
- [0026] 한편, 상기 타이어 이너라이너용 필름의 주요 특성들 중 일부는, 상기 폴리아미드계 수지와 함께 엘라스토머적 성질을 부여하는 폴리에테르계 수지를 특정 함량 범위로 공중합하거나 혼합하여 얻어지는 기재 필름을 적용함에 따른 것으로 보인다.
- [0027] 상기 기재 필름에서, 폴리아미드계 수지로부터 유래한 부분은 고유의 분자쇄 특성으로 인하여 우수한 기밀성, 예를 들어 동일 두께에서 타이어에 일반적으로 사용 되는 부틸고무 등에 비해 10 내지 20 배 정도의 기밀성을 나타내며, 다른 수지에 비해 그리 높지 않은 모듈러스를 나타낸다. 그리고, 상기 폴리에스테르 수지로부터 유래한 부분으로 인하여 상기 기재 필름 전체의 모듈러스 특성이 보다 낮아질 수 있어서, 타이어 제조 과정에서 우수한 성형성을 나타낼 수 있으며, 상기 이너라이너용 필름이 고온 고압의 조건에서 필름층의 강직도가 상승하거나 기계적 물성이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [0028] 일반적으로 폴리아미드계 수지는 열에 의하여 쉽게 결정화 되는 것으로 알려져 있으나, 상기 타이어 이너라이너용 필름은 상기 폴리에테르계 수지를 특정 함량으로 포함하여 필름 내에서 열 또는 외부 변형에 따라 결정이 성장하는 것을 억제할 수 있다. 이에 따라, 상기 이너라이너 필름은 타이어 내부에서 발생하는 열에 의해서도 쉽게 결정화되지 않으며, 장기간의 운행에 의해서도 모듈러스 또는 강직도가 크게 변화하지 않고, 운행 중에 발생할 수 있는 크랙도 최소화 할 수 있다.
- [0029] 한편, 상기 기재 필름은 30 내지 300  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 40 내지 250  $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 40 내지 200 $\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다. 이에 따라, 발명의 일 구현예의 타이어 이너라이너용 필름은 이전에 알려진 것에 비하여 얇은 두께를 가지면서도, 낮은 공기 투과성, 예를 들어, 200 cc/( $\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot \text{atm}$ ) 이하의 산소 투과도를 가질 수 있다.
- [0030] 또한, 도 2에 나타난 바와 같이, 상기 기재 필름은 이전의 이너라이너용 필름에 비하여 보다 낮은 두께로도 우

수한 기밀성을 구현할 수 있다. 구체적으로 상기 기재 필름은 종래에 일반적으로 사용되는 할로 부틸 고무를 이용한 이너라이너에 비하여 동일 두께로도 높은 기밀성을 구현할 수 있고, 천연 고무를 이용한 이너라이너에 비하여 월등히 우수한 기밀성을 나타낼 수 있다. 또한, 일반적인 나일론 6 연신 필름이 높은 기밀성을 나타낼 수 있으나, 타이어 제조 과정 또는 자동 운행과정에서 물성이 저하되거나 변형될 수 있는데 반하여, 상기 기재 필름을 포함하는 타이어 이너라이너용 필름은 우수한 기밀성을 구현하면서도 물성 또는 형태의 변화가 미미하고 타이어의 성형성을 높일 수 있다. 도 2에서 가로축은 Log 스케일의 필름의 두께, 세로축은 공기투과도(OTR), NR 은 천연 고무, 나일론 필름(Nylon Film)은 일반적인 나일론 6 연신 필름, 이너라이너 고무(Innerliner Rubber) #1 및 #2는 할로 부틸 고무를 사용하는 타이어 이너라이너, 이너라이너 필름(Innerliner Film) 은 발명의 일 예의 타이어 이너라이너용 필름을 의미한다.

[0031] 상기 기재 필름은, 폴리아미드계 수지 50 내지 95 중량% 및 폴리에테르계 수지 5 내지 50중량%의 공중합체를 포함할 수 있고, 폴리아미드계 수지 50 내지 95 중량% 및 폴리에테르계 수지 5 내지 50중량%의 혼합물을 포함할 수 있고, 이러한 공중합체와 혼합물을 둘 다 포함할 수 있다.

[0032] 상기 폴리아미드계 수지를 사용하면 우수한 기밀성을 나타낼 수 있기 때문에, 상기 기재 필름이 얇은 두께를 가지면서도 낮은 공기 투과성을 가질 수 있는 역할을 한다. 또한, 이러한 폴리아미드계 수지로부터 유래한 부분은 다른 수지에 비하여 상대적으로 높지 않은 모듈러스를 나타내기 때문에, 상대적으로 낮은 함량의 폴리에테르계 수지 등과 혼합 또는 공중합하더라도, 후술하는 방법 등에 의해 특정 범위의 낮은 모듈러스를 나타내는 이너라이너용 필름을 얻을 수 있고, 이에 따라 타이어의 성형성을 향상시킬 수 있다.

[0033] 또한, 상기 폴리아미드계 수지로부터 유래한 부분은 충분한 내열성 및 화학적 안정성을 갖기 때문에, 타이어 제조 과정에서 적용되는 고온 조건 또는 첨가제 등의 화학 물질에 노출시 이너라이너 필름이 변형 또는 변성되는 것을 방지할 수 있다. 그리고, 상기 폴리아미드계 수지로부터 유래한 부분은 일정한 접착제, 예를 들어 레조시놀-포르말린-라텍스(RFL)계 접착제에 대하여 상대적으로 높은 반응성을 가질 수 있기 때문에, 상기 이너라이너용 필름이 카커스 부분에 용이하게 접착될 수 있고, 타이어의 제조 과정 또는 운행 과정 등에서 발생하는 열 또는 반복적 변형에 의한 계면의 파단을 방지하여 상기 이너라이너용 필름이 충분한 내피로성을 가질 수 있게 한다.

[0034] 상기 공중합체 또는 상기 혼합물의 성분으로서, 상기 폴리아미드계 수지는 50 내지 95 중량%, 바람직하게는 70 내지 90중량%로 포함될 수 있다. 상기 폴리아미드계 수지가 50중량% 미만으로 포함되는 경우에는 상기 기재 필름의 밀도나 기밀성이 저하될 수 있다. 그리고, 상기 폴리아미드계 수지가 95중량%를 초과하여 포함되는 경우에는 상기 기재 필름의 모듈러스가 지나치게 높아지거나 타이어의 성형성이 저하될 수 있으며, 타이어 제조 과정 또는 자동차 운행 과정에서 나타나는 고온 환경에서 폴리아미드계 수지가 결정화 될 수 있고, 반복적 변형에 의하여 크랙이 발생할 수 있다.

[0035] 상기 기재 필름에 사용할 수 있는 폴리아미드계 수지로는 폴리아미드계 수지, 예를 들어 나일론 6, 나일론 66, 나일론 46, 나일론 11, 나일론 12, 나일론 610, 나일론 612, 나일론 6/66의 공중합체, 나일론 6/66/610 공중합체, 나일론 MXD6, 나일론 6T, 나일론 6/6T 공중합체, 나일론 66/PP 공중합체 및 나일론 66/PPS 공중합체; 또는 이들의 N-알콕시알킬화물, 예를 들어 6-나일론의 메톡시메틸화물, 6-610-나일론의 메톡시메틸화물 또는 612-나일론의 메톡시메틸화물이 있고, 나일론 6, 나일론 66, 나일론 46, 나일론 11, 나일론 12, 나일론 610 또는 나일론 612를 사용하는 것이 바람직하다.

[0036] 한편, 상기 폴리아미드계 수지 및 폴리에테르계 수지의 공중합체 또는 혼합물의 형성 과정에서는 상기 폴리아미드계 수지의 전구체가 사용될 수 있다. 이러한 폴리아미드계 수지의 전구체로는, 상술한 폴리아미드계 수지의 합성에 사용되는 것으로 알려진 단량체 또는 이의 올리고머화물을 들 수 있다. 예를 들어, 폴리아미드계 수지가 나일론 6인 경우, 이의 전구체로 ε-카프로락탐을 사용할 수 있다.

[0037] 이러한 폴리아미드계 수지는 2.5 내지 4.0의 상대 점도를 가질 수 있다. 상기 상대점도가 2.5미만일 경우에는 인성(toughness) 저하로 인하여 충분한 신율이 확보되지 않아 타이어 제조시나 자동차 운행시 파손이 발생할 수 있고, 4.0초과일 경우에는 모듈러스 또는 점도가 불필요하게 높아져서 제조 공정의 효율 및 경제성 등을 저하시킬 수 있다.

[0038] 한편, 상기 폴리에테르계 수지로부터 유래한 부분은 상기 폴리아미드계 수지들 사이에 결합 또는 분산된 상태로 존재할 수 있는데, 타이어 제조 과정 또는 자동차의 운행 과정에서 기재 필름 내에 큰 결정이 성장하는 것을 억제하거나, 상기 기재 필름이 쉽게 깨어지는 것을 방지할 수 있다. 또한, 이러한 폴리에테르계 수지로부터 유래

한 부분은 상기 타이어 이너라이너용 필름의 모듈러스를 보다 낮출 수 있으며, 이에 따라 타이어 성형시 그리 크지 않은 힘이 가해지더라도 타이어의 형태에 맞게 신장 또는 변형될 수 있게 하여 타이어를 용이하게 성형할 수 있게 한다. 그리고, 이러한 폴리에테르계 수지로부터 유래한 부분은 저온에서 필름의 강직도가 상승하는 것을 억제할 수 있고, 고온에서 결정화되거나 반복적인 변형 등에 의한 이너라이너 필름의 손상 또는 찢어짐을 방지할 수 있고, 이너라이너의 변형에 대한 회복력을 향상시켜 영구 변형에 의한 필름의 주름 발생을 억제하여 타이어 또는 이너라이너의 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0039] 상기 공중합체 또는 상기 혼합물의 성분으로서, 상기 폴리에테르계 수지는 5 내지 50중량%, 바람직하게는 10 내지 30중량%로 포함될 수 있다. 상기 폴리에테르계 수지가 5중량%미만으로 포함되는 경우에는, 상기 기재 필름 또는 타이어 이너라이너용 필름의 모듈러스가 높아져서 타이어의 성형성이 저하되거나, 반복적인 변형에 따른 물성 저하가 크게 나타날 수 있다. 또한, 상기 폴리에테르계 수지가 50중량%를 초과하여 포함되는 경우에는, 상기 타이어 이너라이너용 필름의 기밀성이 저하될 수 있고, 접착제에 대한 반응성이 저하되어 이너라이너가 카커스 층에 용이하게 접착하기 어려울 수 있으며, 기재 필름의 탄성이 증가하여 균일한 필름을 제조하기가 용이하지 않을 수 있다.

[0040] 상기 기재 필름에 사용할 수 있는 폴리에테르계 수지로는, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 폴리옥시에틸렌 디아민, 폴리옥시프로필렌 디아민, 폴리옥시테트라메틸렌 디아민 또는 이들의 공중합체를 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 이러한 폴리에테르계 수지의 중량평균분자량은 500 내지 10,000, 바람직하게는 1,000 내지 3,000일 수 있다. 상기 중량평균분자량이 500 미만일 경우에는 상기 폴리에테르계 수지가 타이어 이너라이너용 필름 내에서 큰 결정이 성장하는 것을 억제하거나 모듈러스를 낮추는 등의 작용을 적절히 하지 못할 수 있다. 또한, 상기 중량평균분자량이 10,000 초과일 경우에는 이너라이너의 기밀성이 저하될 수 있다.

[0041] 또한, 상기 폴리아미드계 수지 및 폴리에테르계 수지의 공중합체 또는 혼합물의 형성 과정에서는 상기 폴리에테르계 수지의 전구체가 사용될 수 있다. 이러한 폴리에테르계 수지의 전구체로는, 상술한 폴리에테르계 수지의 합성에 사용되는 것으로 알려진 단량체 또는 이의 올리고머화물을 들 수 있다. 예를 들어, 폴리에테르계 수지가 폴리에틸렌글리콜인 경우 이의 전구체로 에틸렌 글리콜 또는 에틸렌 글리콜의 올리고머화물 등을 사용할 수 있으며, 폴리옥시에틸렌 디아민인 경우, 이의 전구체로 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜 디아민 또는 에틸렌글리콜 디아민의 올리고머화물 등을 사용할 수 있다.

[0044] 삭제

[0045] 삭제

[0046] 한편, ASTM D2578에 의해 측정된 상기 기재 필름의 표면 장력은 28 내지 38 dyne/cm, 바람직하게는 30 내지 36 dyne/cm 일 수 있다. 상기 기재 필름이 상술한 표면 장력을 가짐을 따라, 상기 접착층이 균일하고 견고하게 기재 필름에 결합될 수 있다. 상기 기재 필름의 표면 장력이 28 dyne/cm 미만이면 접착층과 기재 필름의 표면 장력 차이가 커져서 접착층이 불균일하게 기재 필름에 결합되거나 기재 필름 및 접착층간 결합력이 저하될 수 있다. 또한, 상기 기재 필름의 표면 장력이 38 dyne/cm초과이면, 접착층과 기재 필름의 표면 장력 차이가 커져서 접착층이 불균일하게 기재 필름에 결합될 수 있고, 접착제가 기재 필름에 균일하게 퍼지지 못하고 기재 필름 상에 부분 부분 증집할 수 있고, 이렇게 응집된 접착제는 제조 공정 과정에서 오염을 유발하거나, 기재 필름 및 접착층 간 결합력을 저하시킬 수 있다. 이러한 기재 필름의 표면 장력은 필름 상에 적용된 ACCU DYNE Test 시약 (Diversified Enterprises사, PEN TYPE 시약)의 형상의 변화가 없을 때의 시약 지수일 수 있다.

[0047] 이와 같이, 상기 타이어 이너라이너용 필름은 상술한 기재 필름의 특성으로 인하여 접착제 또는 접착층에 대하여 향상된 접착력을 나타낼 수 있고, 추가적인 접착층 또는 고무층을 적용할 필요가 없이 얇고 경량화된 접착층으로도 카커스 층에 견고하고 균일하게 고정될 수 있다.

[0048] 한편, 상기 기재 필름은 미연신 필름일 수 있다. 상기 기재 필름이 미연신 필름인 경우에는, 낮은 모듈러스 및 높은 변형률을 갖게 되어 높은 팽창이 발생하는 타이어 성형공정에 적절하게 적용할 수 있다. 또한, 미연신 필름에서는 결정화 현상이 거의 발생하지 않기 때문에, 반복되는 변형에 의해서도 크랙 등과 같은 손상을 방지할 수 있다. 또한, 미연신 필름은 특정 방향으로의 배향 및 물성의 편차가 크기 않기 때문에 균일한 물성을 갖는

이너라이너를 얻을 수 있다.

- [0049] 후술하는 타이어 이너라이너용 필름의 제조 방법에 나타난 바와 같이, 상기 기재 필름의 배향을 최대한 억제하는 방법, 예를 들어 용융 압출 온도를 최적화를 통한 점도 조정, 구금 다이 규격 변경 또는 권취속도의 조절 등의 방법을 통하여 상기 기재 필름을 미배향 또는 미연신 필름으로 제조할 수 있다.
- [0050] 상기 기재 필름에 미연신 필름을 적용하면, 타이어 제조 공정에서 이너라이너용 필름을 원통형 또는 시트형으로 용이하게 제조할 수 있다. 특히, 상기 기재 필름에 미연신 시트형 필름을 적용하는 경우, 타이어 사이즈마다 필름 제조 설비를 따로 구축해야 할 필요가 없으며, 이송 및 보관 과정에서 필름에 가해지는 충격 및 구김 등을 최소화할 수 있어서 바람직하다. 또한, 상기 기재 필름을 시트형으로 제조하는 경우, 후술되는 접착층을 추가하는 공정을 좀더 용이하게 수행할 수 있으며, 성형 드림과 규격 차이로 인하여 제조 공정 중에 발생하는 손상 또는 찌그러짐 등을 방지할 수 있다.
- [0051] 한편, 상기 기재 필름은 내열 산화 방지제, 열안정제, 접착 증진제, 또는 이들의 혼합물 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 내열 산화 방지제의 구체적인 예로는, N,N'-헥사메틸렌-비스-(3,5-디-(t-부틸)-4-히드록시-히드로신남아미드 (N,N'-Hexamethylene-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamide, 예컨대, rganox 1098 등의 시판 제품), 테트라키스[메틸렌(3,5-디-(t-부틸)-4-히드록시히드로신남에이트)]메탄 (tetrakis[methylene(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate)]methane, 예컨대, Irganox 1010등의 시판 제품) 또는 4,4'-디큐밀디페닐아민 (4,4'-di-cumyl-di-phenyl-amine, 예컨대, Naugard 445) 등이 있다. 상기 열안정제의 구체적인 예로는, 벤조산(Bezoic acid), 트리아세톤 디아민(triacetonediamine), 또는 N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,3-벤젠디카르복사미드 (N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,3-benzenedicarboxamide) 등이 있다. 다만, 상기 첨가제는 상기 예에 한정되는 것은 아니고, 타이어 이너라이너용 필름에 사용 가능한 것으로 알려진 것은 별다른 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0052] 한편, 상술한 접착층의 주요 특성은 특정한 조성을 갖는 특정의 레조시놀-포르말린-라텍스(RFL)계 접착제를 포함함에 따른 것으로 보인다. 이전의 타이어 이너라이너용 접착제로는 고무 타입의 타이검 등이 사용되었는데, 상기 접착층은 특정 조성의 레조시놀-포르말린-라텍스(RFL)계 접착제는 포함하여, 상기 기재 필름에 대하여 높은 반응성 및 접착력을 가질 뿐만 아니라, 두께를 그리 늘리지 않고도 고온 가열 조건에서 압착하여 상기 기재 필름과 타이어 카커스 층을 견고하게 결합시킬 수 있다. 이에 따라, 타이어의 경량화 및 자동차 연비의 향상을 가능하게 하고, 타이어 제조 과정 또는 자동차 운행 과정에서의 반복되는 변형 등에도 카커스 층과 이너라이너 층 또는 상기 기재 필름과 접착층이 분리되는 현상을 방지할 수 있다. 그리고, 상기 접착층은 타이어 제조 과정이나 자동차 운행 과정에서 가해질 수 있는 물리/화학적 변형에 대해서도 높은 내피로 특성을 나타낼 수 있기 때문에, 고온 조건의 제조 과정이나 장기간 기계적 변형이 가해지는 자동차 운행 과정 중에도 접착력 또는 다른 물성의 저하를 최소화 할 수 있다.
- [0053] 상기 레조시놀-포르말린-라텍스(RFL)계 접착제는 레소시놀과 포름알데히드의 축합물 2 내지 32 중량%, 바람직하게는 10 내지 20 중량% 및 라텍스 68 내지 98 중량%, 바람직하게는 80 내지 90 중량%를 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 레소시놀과 포름알데히드의 축합물은 레소시놀과 포름알데히드를 1:0.3 내지 1:3.0, 바람직하게는 1:0.5 내지 1:2.5의 몰비로 혼합한 후 축합 반응하여 얻어진 것일 수 있다. 또한, 상기 레소시놀과 포름알데히드의 축합물은 우수한 접착력을 위한 화학반응 측면에서 전체 접착층 총량에 대하여 2 중량% 이상으로 포함될 수 있으며, 적절한 내피로특성을 확보하기 위하여 32 중량% 이하로 포함될 수 있다.
- [0055] 상기 라텍스는 천연고무 라텍스, 스티렌/부타디엔 고무 라텍스, 아크릴로니트릴/부타디엔 고무라텍스, 클로로프렌 고무라텍스 및 스티렌/부타디엔/비닐피리딘 고무라텍스로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 될 수 있다. 상기 라텍스는 소재의 유연성과 고무와의 효과적인 가교 반응을 위해 전체 접착층 총량에 대하여 68 중량% 이상으로 포함될 수 있으며, 베이스 필름과의 화학반응과 접착층의 강성을 위해 98 중량% 이하로 포함된다.
- [0056] 또한, 상기 접착층은 레소시놀과 포름알데히드의 축합물 및 라텍스와 함께, 표면장력 조절제 내열제, 소포제, 및 필러 등의 첨가제 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다. 이때, 상기 첨가제중 표면장력 조절제는 접착층의 균일한 도포를 위해 적용하나 과량 투입시 접착력 하락의 문제를 발생시킬 수 있으므로, 전체 접착층 총량에 대하여 2 중량% 이하 또는 0.0001 내지 2 중량%, 바람직하게는 1.0 중량% 이하 또는 0.0001 내지 0.5 중량%로 포함될 수 있다. 이때, 상기 표면장력 조절제는 술폰산염 음이온성 계면활성제, 황산에스테르염 음이온성 계면활성제, 카르복시산염 음이온성 계면활성제, 인산에스테르염 음이온성 계면활성제, 플루오르계 계면활성제, 실리콘

계 계면활성제 및 폴리실록산계 계면활성제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 될 수 있다.

[0057] 상기 접착층은 20 $\mu$ m 이하, 예를 들어, 0.1 내지 10 $\mu$ m, 바람직하게는 0.2 내지 7  $\mu$ m, 보다 바람직하게는 0.3 내지 5  $\mu$ m의 두께를 가질 수 있고, 타이어 이너라이너용 필름의 일 표면 또는 양 표면 상에 형성될 수 있다. 상기 접착층 두께는 너무 얇으면 타이어 팽창시 접착층 자체가 더욱 얇아질 수 있고, 카커스층 및 베이스 필름 사이의 가교 접착력이 낮아질 수 있으며, 접착층 일부에 응력이 집중되어 피로 특성이 낮아질 수 있다. 또한, 상기 접착층이 너무 두꺼우면 접착층에서의 계면 분리가 일어나 피로 특성이 떨어질 수 있다. 그리고, 타이어의 카커스 층에 이너라이너 필름을 접착시키기 위하여 기재 필름의 일면에 접착층을 형성하는 것이 일반적이지만, 다층의 이너라이너 필름을 적용하는 경우 혹은 이너라이너 필름이 비드부를 감싸는 등의 타이어 성형 방법 및 구조 설계에 따라 양면에 고무와 접착이 필요한 경우 기재 필름의 양면에 접착층을 형성하는 것이 바람직하다.

[0058] 한편, 상기 타이어 이너라이너용 필름은 타이어 카커스 층에 대하여 15 내지 40 kgf의 접착력을 가질 수 있다. 이러한 접착력은 ASTM D 4394 방법으로 측정될 수 있다. 또한, 상기 타이어 이너라이너용 필름의 타이어 카커스 층에 대한 접착력의 표준 편차는 5이하, 바람직하게는 3이하일 수 있다. 이에 따라, 상기 타이어 이너라이너용 필름은 타이어 카커스층에 대하여 매우 균일하고 견고하게 결합될 수 있다.

[0059] 상기 타이어 카커스층(또는 바디 플라이)는 차체의 하중을 지지하는 타이어의 골격으로서 일정한 고무 성분 내부에 타이어 코드가 포함되어 있는 구조를 의미하며, 일반적으로 타이어 카커스층의 고무 성분이 타이어 이너라이너와 결합하게 된다. 이러한 카커스 층의 사용되는 고무 성분은 통상적으로 알려진 재질이면 별 다른 제한 없이 포함할 수 있으며, 예를 들어 합성 고무 또는 천연 고무를 30중량%이상으로 포함하고, 그 외의 다양한 첨가제 등을 포함할 수 있다. 상기 카커스 층에 포함되는 타이어 코드로는 다양한 천연 섬유 또는 레이온·나일론·폴리에스테르 및 케블라 등을 사용할 수 있으며, 가느다란 철사를 끈 스틸 코드(steel cord)도 사용될 수 있다.

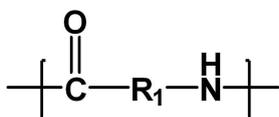
[0060] 한편, 상기 타이어 이너라이너용 필름은, 미국재료시험협회규격 ASTM D 430에 따른 굴곡 피로 시험 후 측정된 타이어 카커스 층에 대한 접착력이 10 내지 40 kgf일 수 있다. 상기 접착층은 기재 필름 층과 일정한 반응 및 결합을 통하여 견고히 결합될 수 있으며, 타이어 카커스층에도 균일하고 견고하게 고정될 수 있는데, 이러한 접착층은 상기 특정 성분의 레조시놀-포르말린-라텍스(RFL)계 접착제를 포함함에 따라서, 고온에서 반복적 전단력을 견디는 능력이 우수하고 접착력 또는 기계적 물성의 저하가 작다. 이에 따라, 상기 기재 필름 및 접착층을 포함하는 타이어 이너라이너용 필름은 우수한 굴곡 피로 특성을 가질 수 있으며, 자동차 주행시(또는 타이어 제조 공정시)에 타이어 층간 발생할 수 있는 전단력에 의한 이너라이너 필름의 파단 또는 접착층의 계면 파단을 최소화 또는 방지할 수 있다.

[0061] 한편, 상기 기재 필름은, 폴리아미드(poly-amide)계 세그먼트; 및 필름 전체 중량에 대해 5 내지 50 중량%의 폴리에테르(poly-ether)계 세그먼트를 포함하는 공중합체만을 포함 (consisting essentially of)할 수도 있다.

[0062] 이에 따라, 상기 이너라이너용 필름은 고무 계통의 성분 또는 열가소성 수지류의 성분을 기재의 주요 성분으로 하는 이전의 타이어 이너라이너용 필름과 구분될 수 있으며, 추가적인 가황제(vulcanizer)를 필요로 하지 않는 특징을 가질 수 있다. 상기 필름의 기재라 함은, 타이어 이너라이너용 필름에서 첨가제 등의 부가적인 분산 성분을 제외하고, 필름의 형상을 유지하는 수지 또는 고무 성분의 기관(substrate)을 의미하는 것으로서, 이전에는 상기 필름의 기재가 다양한 고무 성분 또는 수지 성분을 포함하는 경우가 많았다. 그런데, 발명의 일 구현예에 따른 상기 타이어 이너라이너용 필름은 기재로서 상기 공중합체와 함께 폴리아미드계 수지 등을 포함할 수도 있지만, 상기 공중합체만을 포함할 수도 있고, 이 경우 다른 수지 또는 고무 성분을 실질적으로 포함하지 않을 수 있다.

[0063] 상기 폴리아미드계 세그먼트는 상술한 폴리아미드계 수지에 포함되는 주요 반복단위 일 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리아미드계 세그먼트는 하기 화학식 1 또는 화학식2의 반복 단위를 포함할 수 있다.

[0064] [화학식1]

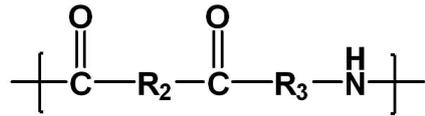


[0065]

[0066] 상기 화학식1에서, R<sub>1</sub>은 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기 또는 탄소수 7 내지 20의 직쇄 또는

분지쇄의 아릴알킬렌기 일 수 있다.

[0067] [화학식2]

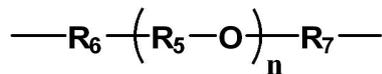


[0068] [0069] 상기 화학식2에서, R<sub>2</sub>은 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기이고, R<sub>3</sub>은 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기 또는 탄소수 7 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 아릴알킬렌기일 수 있다.

[0070] 본 명세서에서, 알킬렌(alkylene)기는 알킬(alkyl)기로부터 유래한 2가의 작용기를 의미하고, 아릴알킬렌기는 아릴(aryl)기가 도입된 알킬(alkyl)기로부터 유래한 2가의 작용기를 의미한다.

[0071] 상기 폴리에테르계 세그먼트는 상술한 폴리에테르계 수지에 포함되는 주요 반복단위 일 수 있다. 상기 폴리에테르계 세그먼트는 알킬 옥사이드(alkyl oxide, '-Alkyl-O-') 그룹을 포함하는 반복 단위를 의미하며, 중합 반응에 참여하는 폴리에테르계 수지 또는 이의 전구체로부터 형성될 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리에테르계 세그먼트는 하기 화학식 5의 반복 단위를 포함할 수 있다.

[0072] [화학식5]



[0073] [0074] 상기 화학식5에서, R<sub>5</sub>는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기 일 수 있고, n은 1 내지 100의 정수 일 수 있다. 또한, 상기 R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 서로 같거나 다를 수 있고, 각각 직접결합, -O-, -NH-, -COO- 또는 -CONH- 일 수 있다.

[0075] 이러한 타이어 이너라이너용 필름은 기계적 물성 또는 기밀성을 향상시키기 위해서 폴리아미드계 수지를 더 포함할 수 있다. 이러한 폴리아미드계 수지는, 상술한 폴리아미드계 세그먼트 및 폴리에테르계 세그먼트의 공중합체와 혼합된 상태 또는 공중합된 상태로 필름 상에 존재할 수 있다. 후술하는 제조 방법에 나타난 바와 같이, 상기 폴리아미드계 수지는 폴리아미드계 세그먼트 및 폴리에테르계 세그먼트의 공중합체와 혼합된 이후, 용융 및 압출됨으로서 상기 타이어 이너라이너용 필름에 포함될 수 있다.

[0076] 상기 추가로 포함될 수 있는 폴리아미드계 수지는 상기 타이어 이너라이너용 필름의 기계적 물성, 예를 들어, 내열성 또는 화학적 안정성 등과 기밀성을 향상시키기 위해서 사용될 수 있으나, 사용되는 양이 너무 크면 제조되는 타이어 이너라이너용 필름의 특성을 저하시킬 수 있다. 특히, 상기 폴리아미드계 수지가 추가로 사용되는 경우라고 하여도 필름 내에서 폴리에테르계 세그먼트 또는 폴리아미드계 수지의 총합은 5 내지 50중량%로 유지되어야 하며, 이에 따라, 상기 폴리아미드계 수지, 상기 폴리아미드계 세그먼트 및 기타 추가되는 첨가제 등의 함량의 합은 50 내지 95 중량%이어야 한다.

[0077] 상기 추가로 사용 가능한 폴리아미드계 수지가 특별히 한정되는 것은 아니며, 상기 공중합체와의 상용성을 높이기 위하여 상기 폴리아미드계 세그먼트와 동일 또는 유사한 반복 단위를 포함하는 폴리아미드계 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

[0078] 한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 폴리아미드계 수지 50 내지 95 중량% 및 폴리에테르계 수지 5 내지 50중량%의 공중합체 또는 혼합물을 형성하는 단계; 상기 공중합체 또는 혼합물을 용융하고 압출하여 30 내지 300 μm의 두께를 갖는 기재 필름을 형성하는 단계; 및 상기 기재 필름층의 적어도 일 표면 상에 레소시놀과 포름알데히드의 축합물 2 내지 32 중량% 및 라텍스 68 내지 98 중량%를 함유하는 접착제를 포함하는 접착층을 형성하는 단계를 포함하는 타이어 이너라이너용 필름의 제조 방법이 제공될 수 있다.

[0079] 상기 제조 방법에 따르면, 얇은 두께로도 우수한 기밀성(氣密性) 및 높은 공기압 유지 성능을 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 상기 기재 필름이 일정한 접착제에 대하여 높은 반응성을 나타내어 얇고 경량화된 접착층으로도 타이어 내부에 견고하고 균일하게 결합될 수 있으며, 타이어 성형시 그리 크지 않은 힘이 가해지더라도 용이하게 신장 또는 변형될 수 있어서 우수한 성형 특성 및 향상된 내피로 특성을 나타낼 수 있는 타이어 이너라이너

용 필름이 제공될 수 있다.

- [0080] 더불어, 상기 기재 필름은 특징적인 화학적 구조로 인하여 상기 특정 조성을 갖는 레조시놀-포르말린-라텍스(RFL)계 접착제와 높은 반응성을 가질 수 있으며, 상기 특정 조성을 갖는 레조시놀-포르말린-라텍스(RFL)계 접착제는 타이어 카커스층에 대하여 높고 균일한 접착력을 나타낼 수 있고, 고온의 변형 또는 신장 단계가 적용되는 타이어 제조 과정이나 장시간 반복적인 물리적 변형이 가해지는 자동차 운행 과정에서도 접착력이 저하되는 현상 또는 타이어 내부 층간의 파단 현상을 방지할 수 있다.
- [0081] 상술한 바와 같이, 상기 타이어 이너라이너용 필름은 ASTM D 4394 방법으로 측정된 타이어 카커스 층에 대한 접착력이 15 내지 40 kgf/일 수 있으며, ASTM D 430에 따른 굴곡 피로 시험 후 측정된 타이어 카커스 층에 대한 접착력이 10 내지 40 kgf/일 수 있다. 또한, 상기 기재 필름의 표면 장력을 ASTM D2578에 의해 측정하면 28 내지 38 dyne/cm일 수 있다. 상기 기재 필름 표면의 접착력, 굴곡 피로 시험후 접착력과 표면 장력에 관한 보다 구체적인 내용은 상술한 바와 같다.
- [0082] 상기 폴리아미드계 수지 50 내지 95 중량% 및 폴리에테르계 수지 5 내지 50중량%의 공중합체 또는 혼합물을 형성하는 단계는, 폴리아미드계 수지 또는 이의 전구체 50 내지 95 중량% 및 폴리에테르계 수지 또는 이의 전구체 5 내지 50중량%을 중합 반응시키거나 혼합하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0083] 그리고, 이러한 공중합체 또는 혼합물을 형성하는 단계는 사용하는 수지 또는 전구체의 구체적인 종류에 따라서 반응 조건을 변경할 수 있다. 예를 들어, 폴리아마드계 수지의 단량체(예를 들어, ε-카프로락탐, 등)를 반응시키는 단계에서는 산성 조건 및 질소 대기를 적용할 수 있으며, 상기 폴리아미드계 수지 또는 이의 전구체; 및 폴리에테르계 수지를 중합 반응하는 단계는 50℃ 이상의 온도에서 가열 또는 용융하는 단계를 포함할 수 있고, 반응 단계에 따라 승압 또는 감압하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0084] 한편, 상기 폴리아미드계 수지 또는 이의 전구체 및 폴리에테르계 수지 또는 이의 전구체의 혼합에는 고분자 수지의 혼합에 사용할 수 있는 것으로 알려진 다양한 혼합, 블렌딩 또는 컴파운딩 방법 등을 별 다른 제한 없이 사용할 수 있다. 또한, 상기 폴리아미드계 수지 또는 이의 전구체 및 폴리에테르계 수지 또는 이의 전구체의 중합 반응에는 폴리아미드계 수지 또는 폴리에테르계 수지 합성에 사용되는 것으로 통상적으로 알려진 방법 및 장치를 별 다른 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0085] 상기 폴리아미드계 수지 또는 이의 전구체 및 폴리에테르계 수지 또는 이의 전구체에 관한 구체적인 내용은 상술한 바와 같다.
- [0086] 상기 폴리아미드계 수지 또는 이의 전구체 및 폴리에테르계 수지 또는 이의 전구체의 공중합체 또는 혼합물을 용융하는 온도는 230 내지 300 ℃, 바람직하게는 240 내지 280 ℃일 수 있다. 상기 용융 온도는 폴리아미드계 화합물의 용점보다는 높아야 하지만, 너무 높으면 탄화 또는 분해가 일어나 필름의 물성이 저해될 수 있으며, 상기 폴리에테르계 수지 간의 결합이 일어나거나 섬유 배열 방향으로 배향이 발생하여 미연신 필름을 제조하는데 불리할 수 있다.
- [0087] 한편, 상기 타이어 이너라이너용 필름의 기재 필름은, 상기 용융 압출 단계의 결과물을 30 내지 200 μm의 두께의 미연신 필름으로 제조함으로써 얻어질 수 있다. 상기 압출물의 두께는 사용되는 압출기 등의 장치의 규격에 따라서 조절될 수 있다. 또한, 미연신 필름을 형성하기 위해서는, 용융 압출 온도를 최적화하여 용융물의 점도를 조절하거나, 용융물의 토출량을 조절 하거나, 구금 다이의 규격을 변경하거나, 필름의 권취 속도를 조절하는 방법 등을 사용할 수 있다.
- [0088] 예를 들어, 구금 다이의 Lip Opening을 1mm 전후로 설정할 수 있으며, Lip Opening을 너무 좁게 하는 것은 다이 전단에 걸리는 압력이 너무 높을 수 있어서 바람직하지 않다. 또한, 필름의 권취 속도는 냉각 불량 및 배향도 증가의 문제점을 방지하기 위하여 적절한 속도를 유지하는 것이 바람직하며, 예를 들어 권취 속도를 최대한 억제하여 100m/min 이하 바람직하게는 50m/min 이하의 속도를 적용할 수 있다.
- [0089] 또한, 상기 타이어 이너라이너용 필름의 제조 방법은 상기 용융 압출을 통한 필름 단계 형성 후에, 이러한 필름의 적어도 일 표면 상에 레조시놀-포르말린-라텍스(RFL)계 접착제를 포함한 접착층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0090] 이러한 접착층의 형성 단계는 레조시놀-포르말린-라텍스(RFL)계 접착제를 상기 형성된 기재 필름의 일 표면 또는 양 표면 상에 코팅한 후, 건조하는 방법으로 진행할 수 있으며, 형성되는 접착층은 0.1 내지 20 μm, 바람직하게는 0.1 내지 10μm의 두께를 가질 수 있다. 상기 레조시놀-포르말린-라텍스(RFL)계 접착제는 레소시놀과 포

름알데히드의 축합물 2 내지 32 중량% 및 라텍스 68 내지 98 중량%, 바람직하게는 80 내지 90 중량%를 포함할 수 있다.

- [0091] 상기 특정 조성의 레조시놀-포르말린-라텍스(RFL)계 접착제에 관한 보다 구체적인 내용은 상술한 바와 같다.
- [0092] 상기 접착제의 도포에는 통상적으로 사용되는 도포 또는 코팅 방법 또는 장치를 별 다른 제한 없이 사용할 수 있으나, 나이프(Knife) 코팅법, 바(Bar) 코팅법, 그라비아 코팅법 또는 스프레이법이나, 또는 침지법을 사용할 수 있다. 다만, 나이프(Knife) 코팅법, 그라비아 코팅법 또는 바(Bar) 코팅법을 사용하는 것이 접착제의 균일한 도포 및 코팅 측면에서 바람직하다.
- [0093] 상기 기재 필름의 일 표면 또는 양 표면 상에 상기 접착층을 형성한 이후에는 건조 및 접착제 반응을 동시에 진행할 수도 있으나, 접착제의 반응성을 측면을 고려하여 건조단계를 거친 후 열처리 반응 단계로 나누어 진행할 수 있으며, 접착층의 두께 혹은 다단의 접착제를 적용하기 위해 상기의 접착층 형성 및 건조와 반응 단계를 수차례 적용할 수 있다. 또한, 상기 기재 필름에 접착제를 도포한 후 100~150 °C에서 대략 30초 내지 3 분간 열처리 조건으로 고화 및 반응시키는 방법으로 열처리 반응을 수행할 수 있다.
- [0094] 한편, 상기 공중합체 또는 혼합물을 형성하는 단계, 또는 공중합체를 용융 및 압출하는 단계에서는 내열산화방지제 또는 열안정제 등의 첨가제를 추가로 첨가할 수 있다. 상기 첨가제에 관한 구체적인 내용은 상술한 바와 같다.

**발명의 효과**

- [0095] 본 발명에 따르면, 얇은 두께로도 우수한 기밀성을 구현하여 타이어의 경량화 및 자동차 연비의 향상을 가능하게 하고, 타이어 카커스 층에 견고하게 결합될 수 있으며, 우수한 성형성 및 내피로 특성을 나타낼 수 있는 타이어 이너라이너용 필름이 제공될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0096] 도1은 타이어의 구조를 개략적으로 도시한 것이다.  
 도2는 이너라이너의 재질 및 두께에 따른 공기투과도를 개략적으로 도시한 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0097] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

- [0098] \* 하기 실시예와 비교예에서 기재 필름의 두께는 게이지 테스터 MITSUSTOYO사)를 이용하여 측정하였으며, 접착층의 두께는 타이어 이너라이너용 필름의 단면을 FE-SEM 기기(JEOL사)를 이용하여 5회 측정하고 얻어진 결과의 평균값으로 하였다.

**<실시예: 타이어 이너라이너용 필름의 제조>**

**1. 실시예 1**

**(1) 기재 필름의 제조**

[0102] 상대 점도 3.4인 폴리아미드계 수지(나일론 6) 60 중량% 및 중량평균분자량 100,000인 폴리아미드계 엘라스토머 수지(나일론 6 및 폴리옥시에틸렌글리콜을 각각 50 중량%씩 사용한 공중합체 수지) 40 중량%를 혼합하고, 260 °C 온도에서 환형 다이로 압출하여 연신 및 열처리 구간을 거치지 않고 30 m/min의 속도로 80 $\mu$ m 두께의 미연신 기재 필름을 제조하였다.

**(2) 접착층 조성물의 제조**

[0104] 레조시놀과 포르말데히드를 1:2의 몰비로 혼합한 후, 축합반응하여 레소시놀과 포르말데히드의 축합물을 얻었다.

[0105] 상기 레소시놀과 포르말데히드의 축합물 12 중량%와 스티렌/1,3-부타디엔/비닐피리딘 라텍스 88 중량%를 혼합하

여 농도 20%인 레소시놀/포름알데히드/라텍스의 혼합물을 얻었다.

[0106] (3) 타이어 이너라이너 필름의 제조

[0107] 상기 기재 필름(200mm×300mm)의 양면에 각각 상기 레조시놀-포르말린-라텍스(RFL)계 접착층 조성물을 그라비아 코터를 이용하여 도포하였다. 그 다음, 열풍오븐 150 °C에서 60초 동안 건조 및 열처리하여 기재 필름의 양면에 1.0 $\mu$ m 두께의 접착층이 형성된 타이어 이너라이너용 필름을 제조하였다.

[0108] **2. 실시예 2**

[0109] 기재 필름의 제조 과정에서, 폴리아미드계 수지 및 폴리아미드계 엘라스토머 수지의 성분을 각각 50 중량% 및 50 중량%로 사용한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 타이어 이너라이너용 필름을 제조하였다.

[0110] **3. 실시예 3**

[0111] 접착층 조성물에서 레소시놀과 포름알데히드의 축합물과 스티렌/부타디엔-1,3/비닐피리딘 라텍스의 함량을 각각 15 중량% 및 85 중량%로 달리하고, 접착층을 1.4 $\mu$ m의 두께로 형성한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 타이어 이너라이너용 필름을 제조하였다.

[0112] **4. 실시예 4**

[0113] 접착층 조성물에서 레소시놀과 포름알데히드의 축합물과 스티렌/부타디엔-1,3/비닐피리딘 라텍스의 함량을 각각 15 중량% 및 85 중량%로 달리하고, 레소시놀/포름알데히드/라텍스의 혼합물의 농도를 25%로 달리하고, 접착층을 1.6 $\mu$ m의 두께로 형성한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 타이어 이너라이너용 필름을 제조하였다.

[0114] **5. 실시예 5**

[0115] 접착층 조성물에서 레소시놀과 포름알데히드의 축합물과 스티렌/부타디엔-1,3/비닐피리딘 라텍스의 함량을 각각 15 중량% 및 85 중량%로 달리하고, 레소시놀/포름알데히드/라텍스의 혼합물의 농도를 30%로 달리하고, 접착층을 2.0 $\mu$ m의 두께로 형성한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 타이어 이너라이너용 필름을 제조하였다.

[0116] **6. 실시예 6**

[0117] (1) 기재 필름의 제조

[0118] 기재 필름용 수지 중합을 위한  $\epsilon$ -카프로락탐 70 wt% 및 폴리옥시에틸렌 디아민(Mw 1000) 30 wt%의 혼합물에 폴리옥시에틸렌 디아민과 같은 몰(mole)수의 아디프산을 혼합하고, 100 °C의 질소 분위기 하에서 30 분간 용융하였다. 상기 용융액을 250 °C에서 3 시간 동안 가열하고, 8 kg/cm<sup>2</sup>까지 승압하여 압력을 유지하였다. 그리고, 1 시간 동안 1 kg/cm<sup>2</sup>으로 감압하였다.

[0119] 상기 감압된 용융물을 칩 형상으로 제조후, 제조된 칩을 260 °C 온도에서 환형 다이로 압출하여 연신 및 열처리 구간을 거치지 않고 30 m/min의 속도로 100 $\mu$ m 두께의 미연신 기재 필름을 얻었다.

[0120] (2) 접착층 조성물의 제조

[0121] 레조시놀과 포름알데히드를 1:2의 몰비로 혼합한 후, 축합반응하여 레소시놀과 포름알데히드의 축합물을 얻었다.

[0122] 상기 레소시놀과 포름알데히드의 축합물 12 중량%와 스티렌/부타디엔-1,3/비닐피리딘 라텍스 88 중량%를 혼합하여 농도 20%인 레소시놀/포름알데히드/라텍스의 혼합물을 얻었다.

[0123] (3) 타이어 이너라이너 필름의 제조

[0124] 상기 기재 필름(200×300 mm)의 양면에 각각 상기 레조시놀-포르말린-라텍스(RFL)계 접착층 조성물을 그라비아 코터를 이용하여 도포하였다. 그 다음, 열풍오븐 150 °C에서 60초 동안 건조 및 열처리하여 기재 필름의 양면에

0.5 $\mu$ m 두께의 접착층이 형성된 타이어 이너라이너용 필름을 제조하였다.

[0125] **7. 실시예 7**

[0126] 기재 필름의 제조 과정에서,  $\epsilon$ -카프로락탐 60 중량% 및 폴리옥시에틸렌 디아민(Mw 1,000) 40 중량%의 혼합물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 타이어 이너라이너용 필름을 제조하였다.

[0127] **8. 실시예 8**

[0128] 접착층 조성물에서 레소시놀과 포름알데히드의 축합물과 스티렌/부타디엔-1,3/비닐피리딘 라텍스의 함량을 각각 15 중량% 및 85 중량%로 달리하고, 접착층을 0.6 $\mu$ m 두께로 접착층을 형성한 점을 제외하고, 실시예 6과 동일한 방법으로 타이어 이너라이너용 필름을 제조하였다.

[0129] **9. 실시예 9**

[0130] 접착층 조성물에서 레소시놀과 포름알데히드의 축합물과 스티렌/부타디엔-1,3/비닐피리딘 라텍스의 함량을 각각 15 중량% 및 85 중량%로 달리하고, 레소시놀/포름알데히드/라텍스의 혼합물의 농도를 25%로 달리하고, 접착층을 0.9 $\mu$ m의 두께로 형성한 점을 제외하고, 실시예 6과 동일한 방법으로 타이어 이너라이너용 필름을 제조하였다.

[0131] **10. 실시예 10**

[0132] 접착층 조성물에서 레소시놀과 포름알데히드의 축합물과 스티렌/부타디엔-1,3/비닐피리딘 라텍스의 함량을 각각 15 중량% 및 85 중량%로 달리하고, 레소시놀/포름알데히드/라텍스의 혼합물의 농도를 30%로 달리하고, 접착층을 0.9 $\mu$ m의 두께로 형성한 점을 제외하고, 실시예 6과 동일한 방법으로 타이어 이너라이너용 필름을 제조하였다.

[0133] **<비교예: 타이어 이너라이너용 필름의 제조>**

[0134] **1. 비교예 1**

[0135] 기재 필름의 제조 과정에서,  $\epsilon$ -카프로락탐 및 폴리옥시에틸렌 디아민(Mw 1,000)의 함량을 각각 30 중량% 및 70 중량%로 사용한 점을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 타이어 이너라이너용 필름을 제조하였다.

[0136] **2. 비교예 2**

[0137] 접착층 조성물에서 레소시놀과 포름알데히드의 축합물과 스티렌/부타디엔-1,3/비닐피리딘 라텍스의 함량을 각각 35 중량% 및 65 중량%로 달리하고, 레소시놀/포름알데히드/라텍스의 혼합물의 농도를 30%로 달리하고, 접착층을 9.0 $\mu$ m의 두께로 형성한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 타이어 이너라이너용 필름을 제조하였다.

[0138] **3. 비교예 3**

[0139] 접착층 두께를 12  $\mu$ m로 달리한 것을 제외하고는, 비교예 2와 동일한 방법으로 타이어 이너라이너용 필름을 제조하였다.

[0140] **4. 비교예 4**

[0141] 접착층 조성물에서 레소시놀과 포름알데히드의 축합물과 스티렌/부타디엔-1,3/비닐피리딘 라텍스의 함량을 각각 35 중량% 및 65 중량%로 달리하고, 레소시놀/포름알데히드/라텍스의 혼합물의 농도를 30%로 달리하고, 접착층을 9.0 $\mu$ m의 두께로 형성한 점을 제외하고, 실시예 6과 동일한 방법으로 타이어 이너라이너용 필름을 제조하였다.

[0142] 5. 비교예 5

[0143] 접착층 조성물에서 레소시놀과 포름알데히드의 축합물과 스티렌/부타디엔-1,3/비닐피리딘 라텍스의 함량을 각각 40 중량% 및 60 중량%로 달리하고, 레소시놀/포름알데히드/라텍스의 혼합물의 농도를 30%로 달리한 것을 제외하고는, 접착층을 12.0 $\mu$ m의 두께로 형성한 점을 제외하고, 실시예 6과 동일한 방법으로 타이어 이너라이너용 필름을 제조하였다.

[0144] 6. 비교예 6

[0145] 접착층 조성물에서 레소시놀과 포름알데히드의 축합물과 스티렌/부타디엔-1,3/비닐피리딘 라텍스의 함량을 각각 1 중량% 및 99 중량%로 달리하고, 레소시놀/포름알데히드/라텍스의 혼합물의 농도를 20%로 달리하고, 접착층을 0.05  $\mu$ m의 두께로 형성한 점을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 타이어 이너라이너용 필름을 제조하였다.

[0146] <실험예: 타이어 이너라이너용 필름의 물성 측정>

[0148] 삭제

[0149] 실험예2. 기재 필름의 표면 장력 측정

[0150] 상기 실시예 1 내지 10 및 비교예 1에서 얻어진 기재 필름의 표면 장력을 ASTM standard D2578에 의해 측정하였다. 구체적으로, 테스트 시약인 ACCU DYNE Test 시약(Diversified Enterprises사, PEN TYPE 시약)을 면봉에 적신 후, 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 기재 필름의 표면에 5cm 가로 줄을 그은 다음 5초 동안 용액의 형상의 변화를 관찰하여 표면장력을 측정하였다. 필름위의 Test시약의 형상의 변화가 없을 경우 용액의 표면장력과 필름의 표면장력이 같다고 판단하였다.

[0151] 상기 2의 결과를 하기 표1에 나타내었다.

**표 1**

실험예2의 측정 결과

[0152]

구분	두께 ( $\mu$ m)	표면장력 (dyne/cm <sup>2</sup> )	
실시예1	80	33	
실시예2	80	35	
실시예3	80	33	
실시예4	80	33	
실시예5	80	33	
실시예6	100	32	
실시예7	100	35	
실시예8	100	32	
실시예9	100	32	
실시예10	100	32	
비교예1	100	38	

[0153] 상기 표1에 나타난 바와 같이, 실시예의 타이어 이너라이너 필름은 접착제와의 표면장력의 낮은 한 표면 장력을 나타내어 접착제가 기재필름의 표면에 퍼짐성이 좋아 균일한 접착제층을 형성하여 우수하고 균일한 접착력을 확보하는 효과를 가질 수 있다. 그리고, 실시예의 기재 필름은 일정한 접착제에 대하여 높은 반응성을 가질 수 있

으며, 타이어 카커스 층에 견고하고 균일하게 결합될 수 있으며, 이에 따라 우수한 접착 특성과 함께 장시간 반복적인 물리적 변형이 가해지는 자동차 운행 과정에서도 물성 변화를 최소화할 수 있는 향상된 내피로 특성을 구현할 수 있다.

[0154] **실험예 3. 타이어 이너라이너용 필름의 접착력(Peel-Test) 측정**

[0155] 미국재료시험협회규격 ASTM D 4394의 방법에 따라 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 타이어 이너라이너용 필름의 타이어 카커스층에 대한 접착력을 측정하였다.

[0156] 구체적으로, 1.6 mm의 고무시트, 코오드지, 상기 타이어 이너라이너용 필름, 1.6 mm의 고무시트, 코오드지, 1.6 mm의 고무시트를 순서대로 적층한 후, 60 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 150 ℃에서 30 분간 가황하였다. 그 후, 가황시킨 시료를 재단하여 폭이 1 인치가 되도록 재단하였다.

[0157] 이 때, 상기 1.6 mm의 고무시트, 코오드지, 1.6mm의 고무시트는 카커스층을 형성하며, 상기 고무 시트는 하기의 표 2에 기재된 바와 같은 조성의 고무 조성물을 사용하여 제조된 것을 사용하였다.

**표 2**

고무 시트의 조성

성분	함량(중량부)
천연 고무	100
산화아연	3
카본블랙	29.8
스테아릭산	2.0
핀 타아르(Pine Tar)	7.0
머캅토벤조티아졸	1.25
황	3.0
디페닐구아니딘	0.15
페닐베타나프탈아민	1.0
합계	147.2

[0159] 그리고, 만능재료 시험기(Instron사)를 이용하여 상기 재단된 시료를 25 ℃에서 300 mm/min의 속도로 박리하여 카커스층에 대한 이너라이너 필름의 접착력(kgf)을 측정하였다. 이때, 박리시 발생하는 하중의 평균값을 접착력으로 산정하였다.

[0160] 또한, 하기의 계산식 1에 따라 상기 접착력의 표준편차를 산출하였다.

[0161] [계산식 1]

$$\text{표준편차} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\chi_i - \bar{m})^2}{n-1}}$$

[0162] 식 중,  $\chi_i$ 는 시료의 접착력이며,  $\bar{m}$ 은 접착력의 평균이며,  $n$ 은 시료의 개수이다.

[0164] **실험예 4. 타이어 이너라이너용 필름의 굴곡 피로 시험 후의 접착력 측정**

[0165] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 타이어 이너라이너용 필름에 대하여 굴곡변형을 반복적으로 부여하여 코오드의 내피로성을 평가하는 시험인 굴곡 피로 시험(Dynamic Fatigue test)를 수행하였다.

[0166] 구체적으로, 미국재료시험협회규격 ASTM D 430의 방법에 따라, 상기 타이어 이너라이너용 필름에 대한 시험편

길이 250 mm, 폭 25 mm로 제작한 후, 굴곡피로시험 장치(FT-4110, Ueshima사)를 이용하여 굴곡 피로 시험을 수행하였다. 이때, 마찰 롤러의 지름은 25 mm로 하고, 80 °C에서 하중 68 kgf, 피로 사이클 200 rpm으로 하여 8 시간 동안 처리한 후, 카커스층과 이너라이너용 필름 사이의 접착력을 측정하였다. 이때, 마찰롤러에 의한 피로 영역 40mm 영역에서 박리시 발생하는 하중의 평균값을 접착력으로 산정하였다. 측정회수는 3회를 평균하여 산정하였다.

[0167] 상기 실험예 3 및 4에서 측정된 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

실험예 3 및 4의 결과

구분	접착력 평가		굴곡피로시험평가/ 접착력(kgf)
	접착력 (kgf)	표준 편차	
실시예1	25.8	1.3	20.8
실시예2	22.4	1.9	18.9
실시예3	28.0	2.1	26.5
실시예4	31.4	2.1	16.5
실시예5	30.8	2.5	16.3
실시예6	24.2	1.5	22.7
실시예7	22.9	1.6	18.4
실시예8	27.0	1.8	24.7
실시예9	35.5	2.3	19.4
실시예10	32.4	2.8	18.8
비교예1	15.9	2.8	6.5
비교예2	22.2	6.0	과단
비교예3	21.8	6.5	과단
비교예4	23.5	5.5	과단
비교예5	14.5	5.2	과단
비교예6	8.6	1.5	과단

[0169] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예의 타이어 이너라이너용 필름은 미국재료시험협회규격 ASTM D 4394 방법으로 측정된 타이어 카커스 층에 대한 접착력이 20kgf 이상으로 나타났으며, 이러한 접착력의 표준편차도 1.3 내지 2.8으로 매우 균일한 접착력 분포를 나타내었다. 이에 따라, 실시예의 타이어 이너라이너용 필름은 타이어 카커스층에 대하여 매우 균일하고 견고하게 결합될 수 있다는 점이 확인되었다.

[0170] 또한, 상기 굴곡 피로 시험 후에 측정된 접착력도 15 kgf 이상으로 나타나서 장기간 반복적인 변형에도 접착 특성이 크게 저하되지 않는 것으로 나타났다. 즉, 실시예의 타이어 이너라이너용 필름은 고온의 변형/신장 단계가 적용되는 타이어 제조과정이나 장시간 반복적인 물리적 변형이 가해지는 자동차 운행 과정에서도 접착 특성이나 내피로특성이 크게 저하되지 않는다는 점이 확인되었다.

[0171] 이에 반하여, 비교예의 타이어 이너라이너용 필름은 미국재료시험협회규격 ASTM D 4394 방법으로 측정된 접착력이 실시예의 타이어 이너라이너용 필름에 비하여 상대적으로 낮다는 점이 확인되었다. 또한, 비교예의 타이어 이너라이너용 필름은 상기 굴곡 피로 시험 후에 측정된 접착력이 10 kgf이하이거나 접착 시편이 파단되었는데, 이는 장시간 반복적인 물리적 변형에 대한 접착력 유지율이 현저히 떨어짐을 의미한다.

[0172] 또한, 비교예 2 내지 4 의 타이어 이너라이너용 필름은 미국재료시험협회규격 ASTM D 4394 방법으로 측정된 접착력은 21.8 내지 28.7 kgf 정도의 범위이지만, 이러한 접착력에 대한 표준편차가 5 내지 6.5 정도로 크게 나타나, 타이어 카커스 층에 균일하게 접착되지 못하였음을 알 수 있다.

[0173] 실험예 5. 공기 투과도 실험

[0174] 상기 실시예 1 내지 2 및 6 내지 7에서 얻어진 기재 필름의 공기 투과도를, ASTM D 3895의 방법으로, Oxygen Permeation Analyzer(Model 8000, Illinois Instruments사 제품)를 사용하여 25도 60RH% 분위기하에서 측정하였다.

[0175] 그리고, 측정 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

**표 4**

공기 투과도 측정 결과

구분	공기투과도 (cc/m <sup>2</sup> *24hr*atm)
실시예1	150
실시예2	165
실시예6	111
실시예7	145

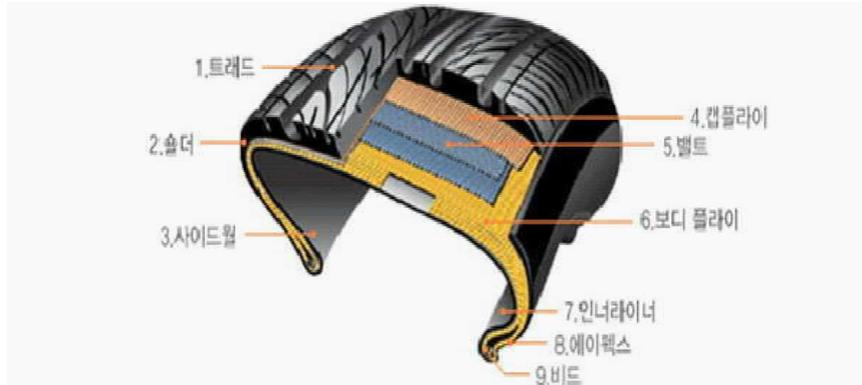
[0177] 상기 표 4에 나타난 바와 같이, 실시예의 타이어 이너라이너용 필름은 200 cc/m<sup>2</sup>\*24hr\*atm 이하의 공기 투과도를 나타내어 얇은 두께로도 우수한 기밀성을 구현할 수 있으며, 타이어 제조 과정에서 그리 크지 않은 힘을 가하여도 용이하게 신장 또는 변형 시킬 수 있어 그린타이어 또는 최종 타이어의 성형성이 우수한 것으로 확인되었다.

**부호의 설명**

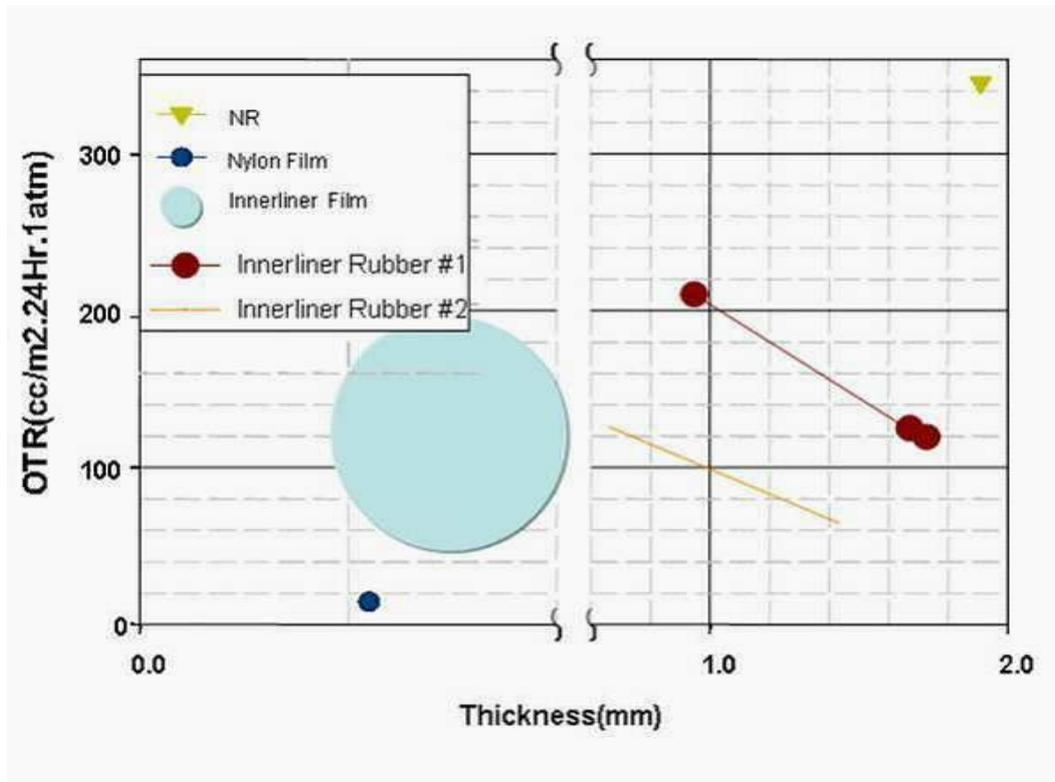
- [0178]
1. 트레드 (Tread)
  2. 솔더
  3. 사이드 월(Side Wall)
  4. 캡 플라이(CAP PLY)
  5. 벨트 (Belt)
  6. 보디 플라이(Body Ply)
  7. 인너라이너(Inner Liner)
  8. 에이펙스(APEX)
  9. 비드(BEAD)

도면

도면1



도면2



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제7항

【변경전】

이어 인너라이너용 필름

【변경후】

타이어 인너라이너용 필름