



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0104675
(43) 공개일자 2016년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29D 30/30 (2006.01) B29D 30/06 (2006.01)
B29D 30/44 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B29D 30/3007 (2013.01)
B29D 30/0681 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7020759
(22) 출원일자(국제) 2014년11월14일
심사청구일자 2016년07월28일
(85) 번역문제출일자 2016년07월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/065768
(87) 국제공개번호 WO 2015/116302
국제공개일자 2015년08월06일
(30) 우선권주장
61/933,470 2014년01월30일 미국(US)

(71) 출원인
엑손모빌 케미칼 패턴즈 인코포레이티드
미국 텍사스 77520 베이타운 베이웨이 드라이브
5200
(72) 발명자
새넌 포터 씨
미국 77586 텍사스주 시부룩 캐리지 코트 1129
빈크 마이클 제이
벨기에 비-9280 레베크 헤지스트트라아트 57
만더스 피터 더블유
미국 44326 오하이오주 허드슨 요크 드라이브 41
(74) 대리인
김진희, 김태홍

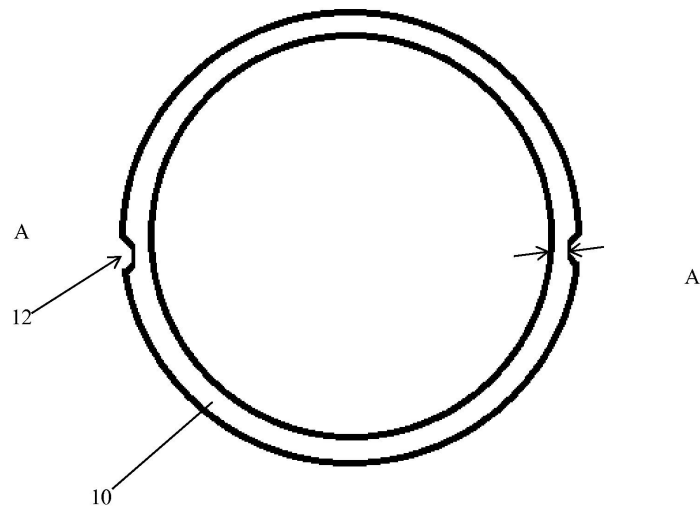
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 에어 배리어로서 유용한 환형 부품의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, ASTM D412-92에 따라 측정하여 약 6.5 MPa를 초과하는 모듈러스를 갖는 시트를 빌딩 드럼 주위에 감아, 반대쪽 에지들이 중첩하여 중첩 심을 형성하는 환형 부품을 얻는 것을 포함하는, 에어 배리어로서 유용한 환형 부품의 형성 방법에 튜브한 것으로, 상기 심의 에지는 감기 전에 변형된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B29D 30/44 (2013.01)

B29D 2030/0682 (2013.01)

B29D 2030/445 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

ASTM D412-92에 따라 측정하여 약 6.5 MPa를 초과하는 모듈러스를 갖는 시트를 빌딩 드럼 주위에 감아, 반대쪽 에지들이 중첩하여 중첩 심(overlapping seam)을 형성하는 환형 부품을 얻는 단계를 포함하는, 에어 배리어로서 유용한 환형 부품의 형성 방법으로서, 감기 전에 상기 심의 에지를 변형하는 것인 형성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 시트가 블로운 필름 또는 캐스트 필름인 형성 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 에지를 따라 일련의 톱니 모양의 컷을 형성함으로써 에지를 변형하는 것인 형성 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 에지를 압착함으로써 에지를 변형하는 것인 형성 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 압착 전에 에지를 가열하는 것인 형성 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 시트가 파열될 때까지 시트의 길이를 따라 인장력을 인가함으로써 시트의 파단에 의해 에지를 변형하는 것인 형성 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 파단 전에 에지를 따라 일련의 천공을 형성하는 것인 형성 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 에지를 따라 일련의 피브릴을 형성함으로써 에지를 변형하는 것인 형성 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 환형 부품은 동적 가황처리된 엘로이인 것인 형성 방법.

청구항 10

에어 배리어로서 유용한 환형 부품을 포함하는 물품으로서,

상기 환형 부품은 ASTM D412-92에 따라 측정하여 약 6.5 MPa를 초과하는 모듈러스를 갖고, 상기 환형 부품은 중첩 심을 가지며, 상기 중첩 심에서 상기 부품의 게이지가 상기 부품의 평균 게이지와 동일한 물품.

청구항 11

ASTM D412-92에 따라 측정하여 약 6.5 MPa를 초과하는 모듈러스를 갖는 시트를 빌딩 드럼 주위에 감아, 반대쪽 에지들이 중첩하여 중첩 심을 형성하는 환형 부품을 얻는 단계를 포함하는, 에어 배리어로서 유용한 환형 부품의 형성 방법으로서,

상기 중첩 심에서 시트의 전체 두께가 약 2x 이상으로부터 약 x(여기서, x는 시트의 평균 전체 두께)로 감소되고, 감기 전에 상기 심의 에지가 변형되는 형성 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 에지를 따라 일련의 톱니 모양의 컷을 형성함으로써 에지를 변형하는 것인 형성 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 에지를 압착함으로써 에지를 변형하는 것인 형성 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 압착 전에 에지를 가열하는 것인 형성 방법.

청구항 15

제11항에 있어서, 시트가 과열될 때까지 시트의 길이를 따라 인장력을 인가함으로써 시트의 과단에 의해 에지를 변형하는 것인 형성 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 과단 전에 에지를 따라 일련의 천공을 형성하는 것인 형성 방법.

청구항 17

제11항에 있어서, 에지를 따라 일련의 피브릴을 형성함으로써 에지를 변형하는 것인 형성 방법.

청구항 18

제11항에 있어서, 환형 부품은 동적 가황처리된 엘로이인 것인 형성 방법.

청구항 19

제11항의 방법으로 형성된 물품.

청구항 20

제11항에 있어서,

접착제 외층 및 고무 경화층과 취입 성형 장치에서 부품을 압출하여 튜브형 제품을 형성하는 단계로서, 상기 접착제층은 상기 부품 및 상기 고무 경화층 사이에 있는 단계; 및

상기 튜브형 제품을 붕괴하여 시트를 형성하는 단계로서, 상기 시트는 외층 고무 경화층, 접착제층, 2개의 부품층, 추가의 접착제층, 및 추가의 외층 고무 경화층을 포함하는 적어도 6개의 층을 포함하는 단계

를 추가로 포함하는 형성 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 접착제 외층은, 타이 검 접착제, 레조르시놀 포름알데히드 라텍스, 페놀 포름알데히드 수지, 레조르시놀, 레조르시놀 포름알데히드 수지, 포르말린, 및 헥사메톡시메틸멜라민의 군에서 선택되는 재료로 이루어지는 것인 형성 방법.

청구항 22

제11항에 있어서, 접착제와 캐스트 필름 장치에서 상기 부품을 압출하는 단계를 추가로 포함하는 것인 형성 제조 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 접착제는, 타이 검 접착제, 레조르시놀 포름알데히드 라텍스, 페놀 포름알데히드 수지, 레조르시놀, 레조르시놀 포름알데히드 수지, 포르말린, 및 헥사메톡시메틸멜라민의 군에서 선택되는 재료로 이루어지는 것인 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 우선권

[0002] 본 발명은 2014년 1월 30일자 출원된 USSN 61/933,470호를 우선권으로 하며 그 이익을 주장한다.

[0003] 발명 분야

[0004] 본 발명은 에어 배리어로서 유용한 환형 부품에 튜브한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 타이어 및 기타 공업용 고무 제품을 위한 에어 배리어로서 유용한 환형 부품의 제조 방법에 튜브한 것이다.

배경 기술

[0005] 본 발명은 특히 불투수성을 요하는 타이어 및 기타 공업용 고무 제품에 유용한 환형 부품에 튜브한 것이다.

[0006] 동적으로 가황처리된 일로이(DVA)와 같은, 열가소성 물질을 함유하는 재료로 제조된 에어 배리어로서 유용한 환형 부품은, 블로운 필름 튜브를 압출하고, 상기 튜브를 크기에 맞게 커팅하며, 상기 튜브를 슬리브로서 빌딩 드럼에 삽입하는 것에 의해 제조된다. 미국 특허 5,468,444호는 표준 블로운 필름 기술을 개시한다. 종래의 타이어 제조 공정에 이러한 부품들을 포함시키는 것은, 이 슬리브법을 자동화된 방식으로 실시하는 것이 곤란하다는 점에서 불리하다.

[0007] 종래의 제조 공정을 이용하여 타이어 및 공업용 고무 제품에 에어 배리어로서 유용한 환형 부품을 피팅하기 위하여, 선행 기술에서는, 압출된 블로우 필름 튜브에 슬릿을 넣고 개별 시트들로 커팅한 후 이들 시트를 단부가 중첩되게 하여 타이어 빌딩 드럼 주위에 감고 이음 부분을 밀봉하여 심(seam)을 형성하는 시트법을 이용하였다.

[0008] 슬리브법에 비하여, 시트법은 종래의 타이어 제조 공정에 편입시키는 것이 용이하다는 장점이 있다. 그러나, 시트법은 심 형성 전에 필름 에지가 테이퍼-커팅(taper-cut)되지 않기 때문에 중첩 심을 포함한다는 단점이 있다. 일반적인 필름 두께 및 필름의 점성 제한으로 인하여, 종래의 이음 기술은 선택사항이 아니다. 심에서 환형 부품의 전체 두께가 증가하면 이음 부분에 인접하는 부분에서 바람직하지 않은 응력이 발생한다. 또한, 심의 에지는 경화할 수 없으므로 환형 부품층이 타이어 또는 공업용 고무 제품의 다른 층과 화학적으로 가교결합하는 것을 방해할 수 있어, 이음 부분에서 인시츄 크랙(in-situ crack)을 유도한다. 이 증가된 강성 및 비경화성이 만족스럽지 않은 타이어 성능을 유도할 수 있다.

[0009] JP 2013-010391호는, 1 이상의 중첩층의 에지가 와이어에 의해 만곡되고 타이어의 방향으로 요철을 이루는 이너라이너 층을 개시한다. JP 2012-254718호는 하나의 중첩면 층을 따라 관통구들을 포함하는 이너라이너 층을 개시한다. JP 2012-254717호는 중첩부를 통과하는 관통부를 포함하는 이너라이너 층을 개시한다. 중첩 심을 가열 밀봉하는 예도 있다. 예컨대, EP2123479호 참조.

[0010] 그러나, 환형 부품의 전체 길이가 공업용 고무 재료 또는 타이어의 다른 층들에 대하여 경화가능하도록 중첩층들의 미가공 에지(bare edge)를 제거하면서 중첩부의 강성을 감소시킴으로써 환형 부품의 상대적 강성을 극복하는 방법이 여전히 필요하다.

[0011] 따라서, 본 발명은, 타이어 및 공업용 고무 제조와 연관된 인시츄 크랙 및 응력을 모두 해결하기 위한, 타이어 및 다른 공업용 고무 제품에서 에어 배리어로서 유용한 환형 부품의 제조 방법에 튜브한 것이다.

발명의 내용

[0012] 본원에 개시된 제품 및 방법에 의하여 상기 과제 및/또는 다른 과제들이 해결된다.

[0013] 한 양태에서, 본 발명은, ASTM D412-92에 따라 측정하여 약 6.5 MPa를 초과하는 모듈러스를 갖는 시트를 빌딩 드럼 주위에 감아, 반대쪽 에지들이 중첩하여 중첩 심을 형성하는 환형 부품을 얻는 단계를 포함하는, 에어 배리어로서 유용한 환형 부품의 형성 방법에 튜브한 것으로, 감기 전에 상기 심의 에지가 변형된다.

[0014] 한 양태에서, 본 발명은, 에어 배리어로서 유용한 환형 부품을 포함하는 물품에 튜브한 것으로, 상기 환형 부품은 ASTM D412-92에 따라 측정하여 약 6.5 MPa를 초과하는 모듈러스를 갖고, 상기 환형 부품은 중첩 심을 가지며, 상기 중첩 심에서 상기 부품의 게이지가 상기 부품의 평균 게이지와 동일하다.

[0015] 한 양태에서, 본 발명은, ASTM D412-92에 따라 측정하여 약 6.5 MPa를 초과하는 모듈러스를 갖는 시트를 빌딩 드럼 주위에 감아, 반대쪽 에지들이 중첩하여 중첩 심을 형성하는 환형 부품을 얻는 단계를 포함하는, 에어 배

리어로서 유용한 환형 부품의 형성 방법에 튜브한 것으로, 상기 중첩 심에서 시트의 전체 두께가 약 $2x$ 이상으로부터 약 x (여기서, x 는 시트의 평균 전체 두께)로 감소되고, 감기 전에 상기 심의 에지가 변형된다.

도면의 간단한 설명

[0016]

도 1은 선택적으로 감소된 두께를 갖는 블로운 필름 튜브를 도시한 것이다.

도 2는 도 1의 블로운 필름 튜브를 붕괴함으로써 형성된 시트를 도시한 것으로, 상기 시트는 타이어 이너라이너로서 유용하다.

도 3은 톱니 모양의 컷을 갖는 시트를 도시한 것이다.

도 4는 2개의 실린더 사이에서 압착된 시트를 도시한 것이다.

도 5는 시트가 과열될 때까지 시트를 따라 가해지는 인장력에 의해 파단된 시트를 도시한 것이다.

도 6a는 일련의 천공을 갖는 시트를 도시한 것이다. 도 6b는 도 5에 도시된 것과 같은 식으로 파단된 도 6a의 시트를 도시한 것이다.

도 7은 일련의 피브릴을 갖는 시트를 도시한 것이다.

도 8은 시트의 에지를 접고 끼워 넣음으로써 형성된 심을 도시한 것이다.

도 9는 시트의 에지를 맞대어 형성된 심을 도시한 것이다.

도 10은 캐스트 필름 공정에 의해 형성된 시트를 도시한 것이다.

도 11은 시트법에 의해 제조된 DVA를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017]

이제, 청구되는 발명의 이해를 위해 본원에 채용되는 정의 및 바람직한 실시양태를 비롯하여 본 발명의 여러 특정 실시양태들을 개시하기로 한다. 예시 실시양태를 자세히 개시하였으나, 본 발명의 사상 및 범위에서 벗어나지 않으면서 여러 다른 실시양태들이 당업자에게 명백하고 당업자에 의해 용이하게 실시될 수 있다는 것이 이해될 것이다. 침해를 결정하는 데 있어서, "본 발명"의 범위는 기재된 것과 등가의 것 및 등가의 요소 또는 한정을 포함하는 첨부된 청구항들의 임의 하나 이상을 의미한다.

[0018]

본 발명은, ASTM D412-92에 따라 측정하여 약 6.5 MPa를 초과하는 모듈러스를 갖는 시트를 빌딩 드럼 주위에 감아, 반대쪽 에지들이 중첩하여 중첩 심을 형성하는 환형 부품을 얻는 단계를 포함하는, 에어 배리어로서 유용한 환형 부품의 형성 방법에 튜브한 것으로, 여기서 상기 심의 에지는 감기 전에 변형된다.

[0019]

정의

[0020]

본 개시된 발명에 적용할 수 있는 정의는 이하에 개시된 바와 같다.

[0021]

게이지는 일반적으로 시트의 단일층의 두께를 의미한다. 일반적으로, DVA 필름의 게이지는 약 50 내지 약 200 마이크로미터 범위이다. 일반적으로, 이너라이너의 중첩 심의 게이지는 약 1 내지 약 20 밀리미터 범위이다. 게이지는 ASTM D4805에 따라 측정된다. 평균 게이지는 ASTM D6988-13에 따라 측정된다.

[0022]

전체 두께는 일반적으로 환형 부품을 구성하는 각 시트층의 게이지의 총합을 의미한다. 예컨대, 2층 시트의 전체 두께는 $2x$ 인데, 여기서 x 는 시트의 각 시트층의 게이지이다.

[0023]

모듈러스는 일반적으로 필름 또는 시트가 힘의 인가시 변형되는 경향을 의미한다. M50은 ASTM D412-92에 따라 측정된 50% 모듈러스를 의미한다. 더 높은 M50 값은 유리하게 높은 불투수성과 상관이 있다. 일반적으로, DVA의 M50은 약 6.5 내지 약 25 MPa 범위이다. 바람직하게는, DVA의 M50은 약 6.8 MPa 또는 7 MPa 또는 7.2 MPa 또는 11 MPa 또는 15 MPa 내지 약 18 MPa 또는 20 MPa 또는 25 MPa 미만 범위내이다.

[0024]

튜브형 필름은 업계에 공지된 임의의 블로운 필름 공정으로부터 제조될 수 있는 필름을 의미한다. 블로운 필름 공정의 비제한적인 예는 자체 붕괴될 수 있는 필름 실린더를 이용하는 것을 포함한다.

[0025]

시트 또는 시트 필름은 일반적으로 롤로 권취되는 단일층의 필름을 의미한다. 시트 필름의 비제한적인 예는 캐스트 필름, 개방되어 원래 필름의 레이플랫(layflat)의 2배의 레이플랫을 갖는 단일 필름으로 롤링될 수 있는, 에지를 따라 슬릿이 넣어진 블로운 필름, 2개의 에지를 따라 슬릿이 넣어지고 2개의 별도의 필름 시트를 형성하

는 블로운 필름 및 캘린더링 시트를 포함한다.

- [0026] 강성 재료는 타이어에 조립될 때 최소 강성 경화층의 강성의 1.5배의 강성을 갖는 재료를 의미한다. 층의 단위 폭당 강성은 층의 게이지의 모듈러스(예컨대 M50) 배로서 계산될 수 있다. 단위 폭당 강성은 N/m로 측정된다.
- [0027] 중합체는 단독중합체, 공중합체, 혼성중합체, 삼원공중합체 등을 의미한다. 마찬가지로, 공중합체는 임의로 다른 단량체와 더불어 2 이상의 단량체를 포함하는 중합체를 의미할 수 있다. 중합체가 단량체를 포함하는 것으로서 일컬어지는 경우, 단량체는 단량체의 중합된 형태로 또는 단량체 유래 유도체(즉, 단량체 단위)의 중합된 형태로 중합체 중에 존재한다. 그러나, 언급의 편의상, (각각의) 단량체를 포함하는 구 등을 약어로서 사용한다.
- [0028] 탄성중합체(들)는 "큰 변형으로부터 회복할 수 있고 가황처리된 경우 용매 중에 실질적으로 불용성인 (그러나 팽윤가능한) 상태로 변성될 수 있거나 이미 변성된 물질"이라는 ASTM D1566 정의에 따른 임의의 중합체 또는 중합체 조성물을 의미한다. 탄성중합체는 종종 고무로서도 언급된다. 탄성중합체라는 용어는 고무라는 용어와 상호대체가능한 것으로 본원에서 사용될 수 있다. 바람직한 탄성중합체의 용점은 DSC로 측정할 수 없거나 또는 DSC로 측정될 수 있는 경우 40°C 미만 또는 바람직하게는 20°C 미만 또는 0°C 미만이다. 바람직한 탄성중합체의 Tg는 DSC로 측정하여 -50°C 이하이다.
- [0029] 가황처리 또는 경화는 탄성중합체의 중합체쇄 사이에 결합 또는 가교결합을 형성하는 화학 반응을 의미한다.
- [0030] 동적 가황처리는, 열가소성 수지와 함께 존재하는 가황처리가능한 탄성중합체가 고전단 조건에서 가황처리되는 가황처리 공정을 의미한다. 전단 혼합의 결과로서, 가황처리가능한 탄성중합체는 가교결합됨과 동시에 열가소성 수지 내에 "마이크로 겔"의 미세 입자로서 분산되어, 동적으로 가황처리된 엘로이("DVA")를 형성한다. DVA는 일반적으로 C₄ 내지 C₇ 이소모노올레핀 유래 단위를 포함하는 1 이상의 탄성중합체 및 170°C 내지 260°C 범위의 용융 온도를 갖는 1 이상의 열가소성 수지를 포함하며, 탄성중합체는 열가소성 수지의 연속상 내에 소립자의 분산상으로서 존재한다. DVA의 독특한 특성은, 탄성중합체 성분이 완전히 경화될 수 있음에도 불구하고, DVA가 압출, 사출 성형, 압축 성형 등과 같은 종래의 고무 가공 기술에 의해 가공 및 재가공될 수 있다는 것이다. 스크랩 또는 플래스를 수거하여 재가공할 수 있다.
- [0031] **탄성중합체**
- [0032] DVA의 탄성중합체 성분은 열경화성 탄성중합체 재료의 모음으로부터 선택될 수 있다. 생산할 최종 물품의 불투수성이 요구되는 용도에서는, 1 이상의 저투수성 탄성중합체의 사용이 바람직하다.
- [0033] 단량체 혼합물로부터 유도된 탄성중합체가 본 발명에 유용한데, 상기 혼합물은 적어도 C₄ 내지 C₇ 이소올레핀 단량체 및 중합성 단량체를 가진다. 이러한 혼합물에서, 이소올레핀은 어느 실시양태에서는 전체 단량체의 70~99.5 중량%의 범위 또는 어느 실시양태에서는 85~99.5 중량%의 범위로 존재한다. 중합성 단량체는 어느 실시양태에서는 30 내지 약 0.5 중량%의 양으로, 또는 어느 실시양태에서는 15 내지 0.5 중량%의 양으로, 또는 어느 실시양태에서는 8~0.5 중량%의 양으로 존재한다. 탄성중합체는 동일한 중량 퍼센트를 갖는 양으로 단량체 유래 단위를 함유한다.
- [0034] 이소올레핀은 C₄ 내지 C₇ 화합물이며, 이의 비제한적인 예는 이소부틸렌, 이소부텐, 2-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 2-메틸-2-부텐, 1-부텐, 2-부텐, 메틸 비닐 에테르, 인텐, 비닐트리메틸실란, 헥센, 및 4-메틸-1-펜텐과 같은 화합물이다. 중합성 단량체는 이소프렌, 부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 미르센, 6,6-디메틸-폴벤, 헥사디엔, 시클로펜타디엔, 및 피페틸렌과 같은 C₄ 내지 C₁₄ 멀티올레핀일 수 있다. 스티렌, 알킬스티렌, 예컨대, p-메틸스티렌, 및 디클로로스티렌과 같은 다른 중합성 단량체도 유용한 탄성중합체의 제조에 적합하다.
- [0035] 본 발명의 실시예에 유용한 바람직한 탄성중합체는 이소부틸렌계 탄성중합체를 포함한다. 이소부틸렌계 탄성중합체 또는 중합체는 70 몰% 이상의 이소부틸렌 유래 반복 단위 및 1 이상의 다른 중합성 단위를 포함하는 탄성중합체 또는 중합체를 의미한다. 이소부틸렌계 공중합체는 할로겐화되거나 되지 않을 수 있다.
- [0036] 본 발명의 어느 실시양태에서, 탄성중합체는 부틸형 고무 또는 분기 부틸형 고무, 특히 이들 탄성중합체의 할로겐화된 버전일 수 있다. 유용한 탄성중합체는 올레핀 또는 이소올레핀 및 멀티올레핀의 공중합체와 같은 불포화 부틸 고무이다. 본 발명의 방법 및 조성물에 유용한 불포화 탄성중합체의 비제한적인 예는 폴리(이소부틸렌-코-이소프렌), 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 폴리이소부틸렌, 폴리(스티렌-코-부타디엔), 천연 고무, 성상 분지 부틸 고무, 및 이들의 혼합물이다. 본 발명에서 유용한 탄성중합체는 업계에 공지된 임의의 적합한 수단에 의해

제조될 수 있으며, 본 발명은 탄성중합체의 제조 방법에 의해 한정되지 않는다. 부틸 고무는 이소부틸렌을 0.5~8 중량%의 이소프렌과 반응시키거나 또는 이소부틸렌을 0.5 중량% 내지 5.0 중량%의 이소프렌과 반응시켜 얻어지며, 중합체의 나머지 중량 퍼센트는 이소부틸렌에서 유래하고, 부틸 고무는 동일한 중량 퍼센트를 갖는 단량체 유래 단위 양을 함유한다.

[0037] 본 발명의 탄성중합체 조성물은 또한 C₄ 내지 C₇ 이소올레핀 및 알킬스티렌 공단량체를 포함하는 1 이상의 랜덤 공중합체를 포함할 수 있다. 이소올레핀은 상기 열거된 C₄ 내지 C₇ 이소올레핀 단량체 중 임의의 것에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 이소모노올레핀이고, 어느 실시양태에서는 이소부틸렌일 수 있다. 알킬스티렌은 80 중량% 이상, 별법으로 90 중량% 이상의 파라-이성체를 함유하는 파라-메틸스티렌일 수 있다. 랜덤 공중합체는 임의로 작용화된 혼성중합체를 포함할 수 있다. 작용화된 혼성중합체는 스티렌 단량체 단위에 존재하는 적어도 하나 이상의 알킬 치환기를 가지며; 상기 치환기는 벤질 할로젠 또는 몇몇 다른 작용기일 수 있다. 어느 실시양태에서, 중합체는 C₄ 내지 C₇ α-올레핀 및 알킬스티렌 공단량체의 랜덤 탄성중합체 공중합체일 수 있다. 알킬스티렌 공단량체는 80 중량% 이상, 별법으로 90 중량% 이상의 파라-이성체를 함유하는 파라-메틸스티렌일 수 있다. 랜덤 공단량체는 임의로 작용화된 혼성중합체를 포함할 수 있으며, 여기서 스티렌 단량체 단위 중에 존재하는 알킬 치환기 중 적어도 하나 이상은 할로젠 또는 몇몇 다른 작용기를 함유하고, 랜덤 중합체 구조에 존재하는 60 몰% 이하의 파라-치환된 스티렌이 작용화될 수 있다. 별법으로, 어느 실시양태에서는, 존재하는 파라-치환된 스티렌의 0.1~5 몰% 또는 0.2~3 몰%가 작용화될 수 있다.

[0038] 작용기는 할로젠이거나, 또는 카르복실산; 카르복시 염; 카르복시 에스테르, 아마이드 및 이미드; 히드록시; 알콕시드; 페녹시드; 티올레이트; 티오에테르; 크산테이트; 시아나이드; 시아네이트; 아미노 및 이들의 혼합물과 같은 다른 기로 임의의 벤질 할로젠을 친핵 치환함으로써 혼입될 수 있는 몇몇 다른 작용기일 수 있다. 어느 실시양태에서는, 탄성중합체는 이소부틸렌 및 0.5~20 몰%의 파라-메틸스티렌의 랜덤 중합체를 포함하며, 여기서 벤질환에 존재하는 메틸 치환기의 60 몰% 이하가 브롬 또는 염소와 같은 할로젠, 산 또는 에스테르로 작용화된다.

[0039] 어느 실시양태에서는, DVA 성분이 반응 온도에서 혼합될 때, 탄성중합체 상의 작용기는, 열가소성 수지에 존재하는 작용기와, 예컨대 산, 아미노 또는 히드록실 작용기와 반응하거나 극성 결합을 형성할 수 있도록 선택된다.

[0040] 다른 적합한 저투수성 탄성중합체는 이소부틸렌-이소프렌-알킬스티렌 삼원공중합체 또는 할로젠화 이소부틸렌-이소프렌-알킬스티렌 삼원공중합체와 같은 이소부틸렌 함유 탄성중합체이며, 이들 삼원공중합체 각각에 대하여, 삼원공중합체 중의 이소부틸렌 유래 성분은 중합체 중의 단량체 단위의 70~99 중량%이고, 이소프렌 유래 성분은 중합체 중의 단량체 단위의 29~0.5 중량%이며, 알킬스티렌 유래 성분은 중합체 중의 단량체 단위의 29~0.5 중량%이다.

[0041] 적합한 C₄ 내지 C₇ 이소올레핀 유래 탄성중합체(브롬화 이소부틸렌-파라메틸스티렌 공중합체 포함)는 수 평균 분자량(Mn)이 약 25,000 이상, 바람직하게는 약 50,000 이상, 바람직하게는 75,000 이상, 바람직하게는 약 100,000 이상, 바람직하게는 약 150,000 이상이다. 중합체의 수 평균 분자량(Mn)에 대한 중량 평균 분자량(Mw)의 비, 즉, Mw/Mn은 또한 약 6 미만, 바람직하게는 약 4 미만, 더 바람직하게는 약 2.5 미만, 가장 바람직하게는 약 2.0 미만일 수 있다. 다른 실시양태에서는, 적합한 할로젠화 이소부틸렌 탄성중합체 성분은 (ASTM D 1646-99에 의해 측정된) 125℃에서의 무니 점도(1+4)가 30 이상, 더 바람직하게는 40 이상인 (브롬화 이소부틸렌-파라메틸스티렌 공중합체와 같은) 공중합체를 포함한다.

[0042] 바람직한 탄성중합체는, 할로젠화되거나 되지 않을 수 있는, 이소부틸렌 및 파라-알킬스티렌의 공중합체를 포함한다. 바람직하게는 이소부틸렌 및 파라-알킬스티렌의 공중합체는 할로젠화된다. 이러한 탄성중합체는 유럽 특허 출원 0344021호에 개시되어 있다. 공중합체는 바람직하게는 실질적으로 균일한 조성 분포를 가진다. 파라-알킬스티렌 모이어티에 바람직한 알킬기는 1~5개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 1급 할로알킬, 1~5개의 탄소 원자를 갖는 2급 할로알킬 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 공중합체는 이소부틸렌 및 파라-메틸스티렌을 포함한다. 이소부틸렌 및 파라-메틸스티렌의 바람직한 브롬화 공중합체는 5~12 중량%의 파라-메틸스티렌, 0.3~1.8 몰%의 브롬화 파라-메틸스티렌, 및 (ASTM D 1646-99에 의해 측정하여) 125℃에서 30~65(1+4)의 무니 점도를 갖는 것들이다.

[0043] **열가소성 수치**

[0044] 본 발명의 목적에서, (다르게는 열가소성 수치라고 일컬어지는) 열가소성 물질은 23℃에서 영 모듈러스가 200

MPa을 초과하는 열가소성 중합체, 공중합체 또는 이들의 혼합물이다. 상기 수지의 용융 온도는 약 160℃ 내지 약 260℃, 바람직하게는 260℃ 미만, 가장 바람직하게는 약 240℃ 미만이어야 한다. 바람직한 실시양태에서, 열가소성 수지의 분자량은 13,000~50,000의 범위여야 한다. 종래의 정의에 의하면, 열가소성 물질은 가열시 연화하고 냉각시 그 원래 특성을 다시 갖는 합성 수지이다.

[0045] 이러한 열가소성 수지는 단독으로 또는 조합으로 사용될 수 있으며 일반적으로 질소, 산소, 할로젠, 황 또는 산성 기의 할로젠과 같은 방향족 작용기와 상호작용할 수 있는 다른 기를 함유할 수 있다. 적합한 열가소성 수지는 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리락톤, 폴리아세탈, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지(ABS), 폴리페닐렌옥시드(PPO), 폴리페닐렌 술폰(PPS), 폴리스티렌, 스티렌-아크릴로니트릴 수지(SAN), 스티렌 말레산 무수물 수지(SMA), 방향족 폴리케톤(PEEK, PED, 및 PEKK), 에틸렌 공중합체 수지(EVA 또는 EVOH) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 수지를 포함한다.

[0046] 적합한 폴리아미드(나일론)는 중합체쇄 내에 반복 아미드 단위를 갖는 단독중합체, 공중합체, 및 삼원공중합체를 포함하는 결정성 또는 수지상 고분자량 고체 중합체를 포함한다. 폴리아미드는 카프로락탐, 피롤리돈, 라우릴락탐 및 아미노운데칸산 락탐과 같은 하나 이상의 엡실론 락탐 또는 아미노산의 중합에 의해 또는 이염기산과 디아민의 축합에 의해 제조될 수 있다. 섬유 형성 및 성형 등급 나일론 모두 적합하다. 폴리아미드의 예는 폴리 카프로락탐(나일론-6), 폴리라우릴락탐(나일론-12), 폴리헥사메틸렌아디파미드(나일론-6,6) 폴리헥사메틸렌아젤라미드(나일론-6,9), 폴리헥사메틸렌세바카미드(나일론-6,10), 폴리헥사메틸렌 도데칸디아미드(나일론-6,12), 폴리헥사메틸렌이소프탈아미드(나일론-6, IP) 및 11-아미노-운데칸산(나일론-11)의 축합 생성물을 포함한다. 시판되는 폴리아미드는 본 발명의 실시예 유리하게 사용될 수 있으며, 160~260℃의 용점 또는 연화점을 갖는 선형 결정성 폴리아미드가 바람직하다.

[0047] 이용될 수 있는 적당한 폴리에스테르는 지방족 또는 방향족 폴리카르복실산 에스테르 무수물 중 하나 또는 혼합물 및 디올 중 하나 또는 혼합물의 중합체 반응 생성물이다. 만족스러운 폴리에스테르의 예는 폴리(트랜스-1,4-시클로헥실렌 숙시네이트) 및 폴리(트랜스-1,4-시클로헥실렌 아디페이트)와 같은 폴리(트랜스-1,4-시클로헥실렌 C₂₋₆ 알칸 디카르복실레이트); 폴리(시스-1,4-시클로헥산디메틸렌) 옥살레이트 및 폴리(시스-1,4-시클로헥산디메틸렌) 숙시네이트와 같은 폴리(시스 또는 트랜스-1,4-시클로헥산디메틸렌) 알칸디카르복실레이트), 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리테트라메틸렌테레프탈레이트와 같은 폴리(C₂₋₄ 알킬렌 테레프탈레이트), 폴리에틸렌이소프탈레이트 및 폴리테트라메틸렌이소프탈레이트와 같은 폴리(C₂₋₄ 알킬렌 이소프탈레이트) 등을 포함한다. 바람직한 폴리에스테르는 나프탈렌산 또는 프탈산과 같은 방향족 디카르복실산 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 같은 C₄ 내지 C₇ 디올을 포함한다. 바람직한 폴리에스테르는 160℃ 내지 260℃ 범위에 용점을 가진다.

[0048] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 폴리(페닐렌 에테르)(PPE) 수지는 알킬 치환된 페놀의 산화 커플링 중합에 의해 제조되는 잘 알려진 시판 재료이다. 이것은 일반적으로 190℃ 내지 235℃의 범위에서 유리 전이 온도를 갖는 선형 비정질 중합체이다.

[0049] 본 발명에 유용한 에틸렌 공중합체 수지는 저급 카르복실산의 불포화 에스테르 및 카르복실산 자체와 에틸렌의 공중합체를 포함한다. 특히, 에틸렌과 비닐아세테이트 또는 알킬 아크릴레이트, 예컨대 메틸 아크릴레이트 및 에틸 아크릴레이트의 공중합체가 사용될 수 있다. 이들 에틸렌 공중합체는 일반적으로 약 60 내지 약 99 중량%의 에틸렌, 바람직하게는 약 70 내지 95 중량%의 에틸렌, 더 바람직하게는 약 75 내지 약 90 중량%의 에틸렌을 포함한다. 본원에서 사용될 때 "에틸렌 공중합체 수지"라는 표현은 일반적으로 에틸렌과 저급(C₁ - C₄) 모노카르복실산의 불포화 에스테르 및 산 자체, 예컨대, 아크릴산, 비닐 에스테르 또는 알킬 아크릴레이트의 공중합체를 의미한다. 이것은 또한 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 및 이들의 가수분해된 대응 물질인 에틸렌-비닐 알콜을 의미하는, "EVA" 및 "EVOH" 둘다를 포함하는 것을 의미한다.

[0050] 동적으로 가황처리된 엘로이에서, 열가소성 수지는 엘로이 블렌드를 기준으로 약 10 내지 98 중량% 범위의 양으로, 다른 실시양태에서는 약 20 내지 95 중량% 범위의 양으로 존재한다. 또 다른 실시양태에서, 열가소성 수지는 35 내지 90 중량% 범위의 양으로 존재한다. DVA 중의 탄성중합체의 양은 엘로이 블렌드를 기준으로 약 2 내지 90 중량% 범위의 양으로, 다른 실시양태에서는 약 5 내지 80 중량% 범위의 양으로 존재한다. 본 발명의 어느 실시양태에서는, 탄성중합체는 10~65 중량% 범위의 양으로 존재한다. 본 발명에서, 열가소성 수지는 엘로이 중에 탄성중합체의 양에 대하여 40~80 phr 범위의 양으로 존재한다.

- [0051] **부차적 탄성중합체**
- [0052] 일부 실시양태에서, DVA는 부차적 탄성중합체를 추가로 포함할 수 있다. 부차적 탄성중합체는 임의의 탄성중합체일 수 있으나, 바람직하게는 부차적 탄성중합체는 이소부틸렌 함유 탄성중합체가 아니다. 바람직한 부차적 탄성중합체의 예는 말레산 무수물 변성 공중합체이다. 바람직하게는, 부차적 탄성중합체는 말레산 무수물 변성 에틸렌-에틸 아크릴레이트와 같이 말레산 무수물 및 에스테르 작용기를 갖는 공중합체이다.
- [0053] 부차적 탄성중합체는 처음의 탄성중합체 및 열가소성 수지 처음의 공급 스트림과 동시에 DVA 가공 압출기에 첨가될 수 있다. 별법으로는, 탄성중합체 및 처음의 열가소성 수지 공급 스트림으로부터 하류에서 압출기에 첨가될 수 있다.
- [0054] DVA 중의 부차적 탄성중합체의 양은 약 2 중량% 내지 약 45 중량% 범위내일 수 있다. DVA가 1 이상의 탄성중합체 및 부차적 탄성중합체를 포함하는 경우, 탄성중합체 및 부차적 탄성중합체 둘다의 총량은 바람직하게는 약 2 중량% 내지 약 90 중량% 범위내이다.
- [0055] 이 부차적 탄성중합체는 1급 이소올레핀계 탄성중합체와 더불어 경화되거나 또는 미경화 상태로 남아 있도록 선택되어 이하 개시하는 바와 같이 상용화제로서 작용할 수 있다.
- [0056] **다른 DVA 성분**
- [0057] 다른 재료를 DVA에 배합하여 DVA의 제조를 보조하거나 또는 DVA에 원하는 물성을 제공할 수 있다. 이러한 추가의 재료는 경화제, 안정화제, 상용화제, 반응성 가소제, 비반응성 가소제, 증량제 및 폴리아미드 올리고머 또는 US 특허 8,021,730 B2호에 개시된 바와 같은 저분자량 폴리아미드를 포함하지만 이에 한정되지 않는다.
- [0058] 1급 탄성중합체의 경화는 일반적으로 경화제 및 임의로 촉진제를 혼입함으로써 수행되는데, 임의의 이러한 성분의 전체 혼합물을 경화 시스템 또는 경화 패키지라고 일컫는다. 적합한 경화 성분은 황, 금속 산화물, 유기금속 화합물, 라디칼 개시제를 포함한다. 통상의 경화제는 ZnO, CaO, MgO, Al₂O₃, CrO₃, FeO, Fe₂O₃, 및 NiO를 포함한다. 이들 금속 산화물은 단독으로 또는 금속 스테아르산염 착물(예컨대, Zn, Ca, Mg, 및 Al의 스테아레이트 염)과 함께, 또는 스테아르산 또는 기타 유기산 및 황 화합물 또는 알킬 또는 아릴 과산화물 화합물 또는 디아조 유리 라디칼 개시제 중 어느 것과 함께 사용될 수 있다. 과산화물을 사용하는 경우, 업계에서 통상 사용되는 과산화물 공제제(co-agent)가 사용될 수 있다. 열가소성 수지가, 과산화물의 존재로 열가소성 수지가 가교되도록 하는 열가소성 수지인 경우, 과산화물 경화제의 사용을 피할 수 있다.
- [0059] 언급한 바와 같이, (가속제로도 공지된) 촉진제를 경화제와 함께 첨가하여 경화 패키지를 형성할 수 있다. 적합한 경화 촉진제는 아민, 구아니딘, 티오우레아, 티아졸, 티우람, 술펜아미드, 술펜이미드, 티오카르바메이트, 크산테이트 등을 포함한다. 다수의 촉진제가 업계에 공지되어 있으며 이하를 포함하지만 이것에 한정되지 않는다: 스테아르산, 디페닐 구아니딘(DPG), 테트라메틸티우람 디설피드(TMTD), 4,4'-디티오디모르폴린(DTDM), 테트라부틸티우람 디설피드(TBTD), 2,2'-벤조티아질 디설피드(MBTS), 헥사메틸렌-1,6-비스티오술펜레이트 디나트륨염 2수화물, 2-(모르폴리노티오) 벤조티아졸(MBS 또는 MOR), 90% MOR 및 10% MBTS의 조성물(MOR90), N-터셔리부틸-2-벤조티아졸 술펜아미드(TBBS), N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민(6PPD), 및 N-옥시디에틸렌 티오카르바미드-N-옥시디에틸렌 술펜아미드(OTOS), 2-에틸헥산산아연(ZEH), N,N'-디에틸 티오우레아.
- [0060] 본 발명의 임의의 실시양태에서, 1 이상의 경화제는 일반적으로 0.1 내지 약 15 phr; 다르게는 약 1.0 내지 약 10 phr, 또는 약 1.0 내지 6.0 phr, 또는 약 1.0 내지 4.0 phr, 또는 약 1.0 내지 3.0 phr, 또는 약 1.0 내지 2.5 phr, 또는 약 2.0 내지 5.0 phr로 존재한다. 단일 경화제만이 사용되는 경우, 이것은 바람직하게는 산화아연과 같은 금속 산화물이다.
- [0061] 탄성중합체와 열가소성 성분 사이의 점도를 상용화하기 위하여 첨가될 수 있는 성분은 저분자량 폴리아미드, 10,000 정도 또는 그 보다 큰 분자량을 갖는 말레산 무수물 그래프트 중합체, 메타크릴레이트 공중합체, 3급 아민 및 2급 디아민을 포함한다. 한 공통 군의 상용화제는 말레산 무수물 그래프트 에틸렌-에틸 아크릴레이트 공중합체(Mitsui-DuPont사에서 AR-201로 시판하는, JIS K6710로 측정하여 7 g/10 min의 유속을 갖는 고체 고무질 재료), 및 부틸벤질술펜아미드 및 폴리이소부틸렌 숙신산 무수물이다. 이들 화합물은 탄성중합체/열가소성 화합물 중의 열가소성 재료의 '유효'량을 증가시키는 작용을 할 수 있다. 첨가제의 양은 DVA의 특성에 부정적인 영향을 주지 않고 원하는 점도 비교를 달성하도록 선택된다. 지나치게 많은 첨가제가 존재하면, 불투수성이 감소될 수 있고 후 처리 동안 과량을 제거해야 할 수 있다. 충분한 상용화제가 존재하지 않을 경우, 탄성중합체는 상(phase)을 역전시킬 수 없어 열가소성 수지 매트릭스 중 분산상이 될 수 있다.

- [0062] 반응성 및 비반응성 가소제 모두 가소제의 성질로 인하여 상용화제로서 기능할 수 있다. 열가소성 물질의 가소제는 일반적으로 가요성, 신장성, 및 가공성을 개선하기 위하여 중합체 재료에 첨가되는 화합물로서 정의된다. 공지된 종래의 열가소성 가소제는 저점도 내지 고점도 액체의 형태로 공급되며 작용화될 수 있다. 각 유형의 열가소성 수지와 상이한 상용성을 갖고 열가소성 수지의 특성에 상이한 효과를 갖는 가소제로서 열가소성 수지 업계에 다수의 상이한 가소제가 공지되어 있다. 공지된 열가소성 가소제는 상이한 유형의 에스테르, 탄화수소(지방족, 나프텐계 및 방향족), 폴리에스테르, 및 중축합물을 포함한다, 문헌[Handbook of Thermoplastic Elastomers, Jiri George Drobný, p. 23 (William Andrew Publishing, 2007)] 참조. 폴리아미드에 대해서, 공지된 비반응성 가소제는 3급 아민, 2급 디아민 또는 술폰아미드에 의해 작용화된 탄화수소를 포함한다.
- [0063] **DVA의 제조 방법**
- [0064] 타이어 이너라이너의 제조에 사용되는 유형의 박막에 있어서, 원하는 특성을 얻는 데 DVA의 모폴로지가 중요하다. DVA의 모폴로지는 온도, 성분 도입 순서, 체류 시간 및 전단 속도를 포함하는 혼합 조건에 따라 달라진다.
- [0065] 트윈 스크류 압출기는 바람직한 용융 처리 장치이다. 압출기는 바람직하게는 압출기의 길이를 따라 위치하는 2 이상의 맞물리는 동시회전 스크류를 구비한다. 압출기의 일단에는 1 이상의 공급 스트림, 주 열가소성 수지 공급 스트림 및/또는 탄성중합체 공급 스트림이 흘러 들어가는 공급구가 있다. 이 공급 스트림 중의 수지 또는 탄성중합체는 압출기로 도입되기 전에 마스터배치로서 제조되어 있거나 제조되어 있지 않을 수 있다. 압출기의 길이를 따라, 다른 성분들이 시스템 안으로 공급된다.
- [0066] DVA는 2 초과의 스크류를 갖는 압출기로 제조될 수 있으며, 또한 US 특허 7,655,728호에 개시된 유형의 링 스크류 압출기에서 실시될 수 있다.
- [0067] DVA가 혼합되어 열로이를 형성한 후, 다운스트림 조작을 통해 DVA를 송출하는 제조에서 DVA는 압출기에서 배출되어 용융물 기어 펌프를 통과한다.
- [0068] DVA는 약 340 N/m를 초과하는 단위 폭당 강성을 가진다. 바람직하게는, DVA는 약 580 N/m를 초과하는 단위 폭당 강성을 가진다. 바람직하게는, DVA는 약 1360 N/m를 초과하는 단위 폭당 강성을 가진다. 더 바람직하게는, DVA는 약 2320 N/m를 초과하는 단위 폭당 강성을 가진다.
- [0069] DVA는 ASTM D2240에 따라 측정할 때 70 초과의 쇼어 A 강도를 가진다. 바람직하게는, DVA는 ASTM D2240에 따라 측정할 때 75 초과의 쇼어 A 강도를 가진다. 바람직하게는, DVA는 ASTM D2240에 따라 측정할 때 80 초과의 쇼어 A 강도를 가진다. 더 바람직하게는, DVA는 ASTM D2240에 따라 측정할 때 85 초과의 쇼어 A 강도를 가진다.
- [0070] DVA가 언급될 때, 당업자는 열가소성 탄성중합체, 열가소성 가황처리물, 및 열가소성 필름과 같은 고강성의 다른 재료들이 본 개시된 발명의 심 형성 기술에 유리하게 사용될 수 있음을 이해할 것이다. 사용될 수 있는 다른 재료들의 비제한적인 예는 EP2610072호, WO2013/093608호, US 특허 8,188,187호, 및 EP2574635호에 개시된 것들을 포함한다.
- [0071] 중첩 심에서의 전체 두께가 균일한 환형 부품의 제조
- [0072] 앞에서 개시한 바와 같이, 타이어 및 공업용 고무 제품에서 에어 배리어로서 유용한 환형 부품을 피팅하기 위하여 시트법이 종종 이용된다. 이러한 방법에서는, 압출된 블로운 필름 튜브에 슬릿을 넣고 이것을 별개의 시트로 절단한 후 상기 시트들을 단부가 중첩되게 타이어 빌딩 드럼에 감고, 이음 부분을 밀봉하여 심을 형성한다. 이 분야의 용도에서, DVA 블로운 필름을 삽입하는 이 방법은 "종래 방법"이라고 언급된다. 상기 시트법의 단점은 심에서의 환형 부품의 두께 증가가 이음 부분에 인접하는 영역에서의 바람직하지 않은 응력에 기여한다는 것이다.
- [0073] 도 11은, 중첩 심(100)을 갖는 이너라이너(110)를 형성하는, 상기 방법에 의해 제조된 DVA를 도시한 것이다. 타이어의 형성 및 경화된 회전 타이어의 구부림 동안, 이너라이너는 응력을 받는다. 중첩(100) 영역에서, 응력은 2개의 중첩 층에서 분산되지만, 실제로는 응력을 흡수하는 재료가 더 적은 지점(102)에 응력이 집중된다. 104 지점과 같이 응력 장소(102)에서 더 떨어질수록, 재료의 응력이 감소된다. 이너라이너가 강성 재료로 형성되는 경우 및 반복적인 구부림으로 인하여 받는 응력이 재료의 회복 능력보다 큰 경우, 재료가 영구 변형되어, 파손될 수 있는 영역이 생겨난다. 또한, DVA 이너라이너의 중첩된 단부(A 및 B)는 고무 경화성이 아니어서 환형 부품 층이 타이어의 (또는 다른 물품에서 사용되는 경우에는 공업용 고무 재료의) 다른 층들과 화학적으로 가교결합하는 것을 방해하여, 이음 부분에서 인시츄 크랙을 유도할 수 있다.
- [0074] 도 1은, 이너라이너의 중첩 심을 형성하는 위치(12)에서 필름(10)의 게이지가 감소되는, 블로운 필름 튜브(10)

를 도시한 것이다. 이들 위치(12)에서의 필름 게이지는 하나 이상의 노치를 포함하는 업계에 공지된 취입 성형 장치를 이용하여 감소시킬 수 있다. 상기 장치를 이용하여 평균 게이지(0.5x)의 튜브를 취입 성형할 경우, 하나 이상의 노치는 얻어지는 블로운 필름에서 노치 영역에서 감소된 게이지(y)를 형성한다. 블로운 필름에 형성되는 감소된 게이지(y)는 평균 게이지(0.5x)의 0.4~0.6의 값을 가진다.

[0075] 한 실시양태에서는, 블로운 필름을 가열하여 용융시킨 후 가압 밀봉하여 중첩 심의 전체 두께를 감소시킬 수 있다. 도 1에 도시된 바와 같은 블로운 필름 튜브를 얻은 후, 튜브(10)를 평탄화하여 단일 층을 형성할 수 있다. 심이 아닌 부분들의 중심점이 서로 직접적으로 대향하도록 필름(10)을 대칭적으로 평탄화할 수 있다. 이것은 레이플랫 접음부가 심 부분의 중심을 지나갈 때 심 부분에서 두배가 되는 각각의 폭이 원래 폭의 반이 되는 효과를 발휘한다.

[0076] 한 실시양태에서는, 도 2에 도시된 바와 같이 필름(10)을 비대칭적으로 평탄화할 수 있다. 도 2는 도 1의 접음선 A-A'에서 도 1의 블로운 필름 튜브를 붕괴함으로써 형성된 시트(20)를 도시한 것으로, 상기 시트는 타이어나 이너라이너로서 유용하다. A-A' 선에서 블로운 필름을 붕괴한 다음 상기 개시한 바와 같은 환형 부품의 제조를 위한 시트법을 이용함으로써, 시트(20)의 에지(22 및 24)의 전체 두께(y)가 감소된다. 에지(22 및 24)에 의해 형성된 중첩 심은 환형 부품의 다른 부분의 전체 두께(x)와 일치하는 균일한 전체 두께를 가진다.

[0077] 대칭적 또는 비대칭적으로 평탄화하는 두 실시양태에서, 접힌 심 부분은 필름 레이플랫의 에지 상에 있다. 단일 층 필름의 경우, 필름을 그 융점 이상으로 가열하고 압력을 발생시키는 업계 공지된 임의의 방법을 통해 밀봉할 수 있다. 다층 필름의 경우, 최내층은 필름의 어떤 층보다 낮은 융점을 갖고 에어 배리어층으로서 거동하지 않으므로, 최내층이 용융 및 밀봉되는 동안, 나머지 층들은 비용융 상태로 남아있다. 따라서, 다층 필름에서는, 경화를 위한 UV와 같은 자극에 대한 반응으로 화학적으로 반응성인 최내층이 사용될 수 있다.

[0078] 심 형성 전 부품의 에지 변형

[0079] 상기 개시한 바와 같이, 종래의 시트법은 심에서 전체 두께를 증가시켜, 이음 부분에 인접하는 부분에서의 바람직하지 않은 응력에 기여한다. 상기 개시한 방법에 더하여 또는 이에 대한 대안으로, 시트법을 통해 블로운 필름 튜브(10)를 별개의 시트(20)로 컷팅한 후, 시트의 에지(22 및 24)를 변형하여, 에지(22 및 24)가 중첩 심을 형성할 때 존재하게 되는 높은 응력 집중을 감소시킬 수 있다. 부품의 에지를 변형하기 위해 사용될 수 있는 다양한 비제한적인 방법이 본원에 개시된다.

[0080] 도 3은 에지(22a)에 톱니 모양의 컷을 갖는 시트(20)를 도시한 것이다. 한 실시양태에서, 톱니 모양의 컷은 서로 맞물리는 v자형 프로필을 갖는 2개의 블레이드 사이에서 재료를 전단시킴으로써 시트 에지(22a)를 따라 형성될 수 있다. 이러한 블레이드가 수동 전단의 일부인 경우, 블레이드는 컷 방향에 수직인 축에 대하여 피벗하므로, 블레이드 상의 톱니는 이러한 운동을 허용하도록 성형되어야 한다. 그러나, 자동 조작으로 DVA 필름을 컷팅하는 경우, 적어도 컷의 길이인 블레이드를 이용하고 길로틴 또는 파워 전단에서와 같이 필름 면에 수직인 선형 레직 상에서 이들 중 하나 또는 둘다를 움직이는 것이 바람직하다. 별법으로, 지그재그 블레이드를 갖는 회전식 컷터가 사용될 수 있다. 시트 에지(22a)의 평균 강성은 컷팅된 시트의 위치에 따라 달라지며, 시트 에지(22a)의 평균 강성은 컷(28)의 선단에 비하여 톱니 모양의 컷(26)의 바닥의 위치에서 더 크다.

[0081] 도 4는 두 실린더(30 및 32) 사이에서 압착되는 시트(20)를 도시한 것이다. 도 4는 실린더를 도시하고 있으나, 2개의 플레이트 또는 하나의 실린더 및 하나의 플레이트와 같은 업계에 공지된 임의의 장치를 사용하여 시트(20)를 압착할 수 있다. 한 실시양태에서, 실린더 사이의 갭이 가까워질수록 시트 에지(22b)가 용융되고 스쿼징되어 박육화된 에지(22b)를 형성하도록, 그 축이 컷의 방향에 맞춰 정렬되어 있는 두 가열된 실린더(30 및 32) 사이에서 시트(20)를 압착함으로써 DVD 시트(20)에 박육화된 에지(22b)를 형성할 수 있다. 별법으로는, 시트가 플레이트 상에서 지지될 때 하나의 실린더 또는 다소 뾰족한 프로필을 갖는 플레이트를 시트(20)에 대하여 압박할 수 있고 비점성 박리 코팅 또는 필름을 하나 또는 양 도구에 이용하여 용융된 시트 에지(22b)가 들러붙는 것을 방지할 수 있다. 시판되는 플라스틱 필름 밀봉기에서 사용되는 적합한 박리 필름은 폴리테트라플루오로에틸렌으로 함침된 유리 섬유 직물이다.

[0082] 도 5는 과열될 때까지 부품을 따라 인가되는 인장력에 의하여 과단된 시트(40)를 도시한 것이다. 박육화 및 컷팅은 시트(40)를 가로질러 동시에 이루어질 수 있으나 바람직한 방법은 도 4에 도시된 바와 같이 실린더 또는 플레이트 중 하나 또는 둘다 대신에 횡단 프로필의 롤러 또는 롤러들(34)을 사용한다. 이러한 실시에서는, 롤러축(36)을 시트 및 시트(40)를 잡아당기는 방향에 평행하게 하여 시트를 가로질러 롤러(34)를 움직여 컷을 만든다. 이것은 시트(40)에 수직으로 인가되는 힘을 덜 필요로 한다는 장점이 있지만, 컷팅이 더 오래 걸린다. 가열

롤러의 경우, 승온에서 베어링을 조작하여야 하거나 베어링을 차게 유지하기 위한 수단들을 제공하여야 한다.

- [0083] 시트(40)를 박육화하고 궁극적으로 분리시키기 위해 도구 사이의 압력에 의존하기 보다는, 융점 가까이 또는 그 보다 약간 높게 가열되는 협폭 섹션의 어느 쪽에 인장력을 가하여 이것을 좁히고 박육 에지를 남긴 상태로 궁극적으로 분리시킬 수 있다. 상기 협폭 스트립은 점착을 방지하기 위해 적합하게 보호되거나 처리된 고온 면과의 접촉에 의한 전도에 의해, 슬릿 또는 일련의 홀에서 나오는 고온 가스의 충돌과 같은 대류에 의해서, 고온 복사면 근처로부터의 복사에 의해 또는 레이저와 같은 방향성 에너지 빔에 의해서, 또는 교호 전기장의 협폭 존에서의 유도 가열에 의해 가열될 수 있다. 이들 가열 형태는 시트(40)를 가로질러 동시에 또는 국소적으로 적용될 수 있어, 시트(40)가 점진적으로 또는 인열되어 분리된다.
- [0084] 중첩 에지(22 및 24)를 일련의 테이퍼링 포인트로 가져오고 및/또는 에지에서 시트의 두께를 테이퍼링 처리하는 상기 개시한 실시양태는 필름의 융점 아래 또는 위에서 도 2의 시트 에지(22 및 24)를 일련의 연신 테이퍼링 포인트로 인발하는 조작에 통합될 수 있다. 이들 방법은 DVA 시트가 붕괴된 블로운 필름 튜브 또는 캐스트 필름 시트에 의해 형성된 연속 시트(20 및 40)인 경우 유용하다. 상기 테이퍼법은 시트(40)에 일련의 구멍(42) 또는 절단 방향에 수직으로 배향된 짧은 슬릿(44)을 천공함으로써 또는 도 6a에 도시된 바와 같이 이들을 조합함으로써 수행될 수 있다. 천공선(42 및 44)의 각 측을 따라 인장력이 가해질 때, 천공 사이에서 필름의 인대가 신장되고 도 6b에 도시된 바와 같이 파단점까지 가늘어진다. 이어서 시트(40)는 도 5에 도시된 바와 같은 방식으로 파단된다. 컷터 휠 또는 직선형 캐리어에 배열된 바늘 및 블레이드, 레이저 어블레이션 등과 같이 천공선(42 및 44)을 형성하기 위하여 여러가지 수단이 사용될 수 있다. 최종 타이어 이너라이너에서의 응력 감소를 위해 바람직한 형상으로 인발되는 인대를 형성하기 위하여 한 라인 이상의 슬릿(42) 또는 구멍 천공(44)이 이용될 수 있다. 유체 컷팅의 경우, 엔클로저(enclosure)를 이용하여 압력을 발생시키거나 또는 동유체력이 천공(42 및 44)에서 시트를 파열시키기에 충분하도록 고속으로 유체를 시트(40)를 향해 분사할 수 있다. 이러한 유체의 작용은 워터 제트 컷팅 기술에서 공통인 것과 같이 고체 입자가 유체 스트림 중에 동반되는 경우 증대될 수 있다.
- [0085] 분리선을 형성하는 외에, 임의의 위치 또는 패턴화된 위치에 추가의 이격된 천공들을 제공하여 경화 동안 포획된 공기를 형성되는 물품 밖으로 환기시키는 수단을 형성할 수 있다. 경화 동안 DVA의 흐름으로 인하여, 이러한 천공들은 경화 동안 자기 회복될 수 있다.
- [0086] 시트 컷팅의 종합적인 결과로서 시트 에지의 응력 감소 특징을 형성하기 보다는, 먼저 시트를 종래의 수단에 의해 컷팅하고 분리 조작과 같은 응력 감소 특징을 추가할 수 있다. 이미 컷팅된 에지는 연마 벨트 또는 드럼에 대한 기계적 연마에 의하여 테이퍼로 박육화될 수 있다. 도구 사이에서 가열하고 테이퍼로 압착하는 것을 포함한 상기 개시한 여러 수단들은 또한 동시에 시트를 가로질러 또는 워터 제트와 같은 액체 또는 기체에 의한 테이퍼 처리 또는 피브릴화의 국소적 조작의 이동을 통해 점차적으로 시트의 컷팅된 에지에 적용될 수 있다. 강성 연마 저항면에서 에지를 지지하면서 와이어 브러시 휠을 이용하여 에지를 연마, 피브릴화 및 연신하고 박육화할 수 있다. 테이프 또는 안을 연마 및 피브릴화하는 방법은 문헌(INEOS OLEFINS & POLYMERS POLYPROPYLENE PROCESSING GUIDE, p 9)에 개시되어 있다. 도 7은 이러한 일련의 피브릴(52)을 갖는 제조된 시트(50)를 도시한 것이다.
- [0087] 타이어에서 다른 층들에 대한 환형 부품의 접합 개선
- [0088] 앞서 개시한 바와 같이, 종래의 시트법의 다른 문제는 심의 에지가 비경화성이어서 환형 부품층이 타이어 또는 공업용 고무 재료의 다른 층들과 화학적으로 가교결합하는 것을 방해하여 이음 부분에 인시츄 크랙을 유도할 가능성이 있다는 것이다.
- [0089] 도 1의 블로운 필름이 고무 경화성인 외층을 갖는 2층 필름인 경우, 이것이 붕괴되어 도 2에서와 같은 시트를 형성할 때, 도 2의 전체 외면도 또한 경화성이다. 도 1의 블로운 필름이 점착제 외층 및 고무 경화층을 갖고 압출된다면, 점착제 외층이 DVA 시트와 고무 경화층 사이에 있는 경우, 도 2에서와 같이 붕괴된 시트는 외층 고무 경화층, 점착제층, 2개의 시트층, 추가의 점착제층, 및 추가의 외층 고무 경화층을 포함하는 6개의 층을 구비한다.
- [0090] 타이어 제품의 장기 내구성 및 고온 성능에 중요한 고무층과 DVA 시트의 가교결합을 실행하기 위하여 에폭시화 스티렌 부타디엔 스티렌 블록 공중합체를 베이스로 하는 1 이상의 점착제계는 인접 고무층으로부터 점착제층으로 확산하는 황 경화제를 이용한다. DVA 시트는 점착제계에 필요한 이러한 확산에 대한 배리어이므로, 도 11의 중첩 심(100)에 갇힌 점착제는 바람직하지 않게 낮은 성능을 가지게 된다. 한 실시양태에서는, 상기 개시한 여

러 방법들을 이용하여 원래의 접착제층을 제거하고 및/또는 도 11의 중첩 심(100)의 부분에 (필름의 인발, 피브릴화 또는 파단에 의하여) 추가의 새로운 표면적을 형성하여 전체 DVA 시트가 타이어 또는 공업용 고무 재료에서의 다른 층들과 경화가능하도록 한다.

[0091] 한 실시양태에서, 시트를 인접 고무 층에 결합하기 위하여 사용되는 접착제 외층은 특별히 레조르시놀 포름알데히드 라텍스(RFL) 코팅 시트에 대한 접착력을 증가시키기 위한 성분들을 함유하는 접착제 타이 검(ATG)으로 구성될 수 있다. RFL 접착제 코팅 및 ATG 제제의 예는 선행 기술에서 제공된다. 그러나, 이들 접착성 촉진 성분은 비용을 증가시키고 환형 부품을 RFL 접착제로 코팅하는 모든 경우에 필요한 것은 아닐 수 있다. 한 실시양태에서는, ATG의 협폭 스트립을 이음 부분에 적용할 수 있어 RFL 코팅 라이너와 접촉하는 복합체의 나머지는 저비용으로 제조된다. 별법으로, 페놀 포름알데히드 수지, 레조르시놀, 레조르시놀 포름알데히드 수지, 포르말린, 및 헥사메톡시메틸멜라민을 포함하는, 표준 카카스 화합물과 ATG를 구별시키는 성분들을 이음 부분에서 DVA에 적용할 수 있으며, 이들 성분은 상기 이음 부분으로부터 주위의 표준 카카스 화합물로 확산되어 이것을 ATG 제제로 효과적으로 전환시킨다.

[0092] 한 실시양태에서, 멀티블로운 필름은, 도 11의 중첩부(100)에서 테이퍼 가공된 후 DVA 필름층 및 고무에 대하여 경화하는 재료로 딥코팅된다. 예컨대, 기능성 재료가 나일론계 DVA인 경우, 딥층은 W02012/134454호에 개시된 바와 같은 임의의 실시예일 수 있다.

[0093] 한 실시양태에서, DVA 필름은 도 1에 도시된 블로운 필름보다는 캐스트 필름을 이용하여 제조된다. 도 10은 Cloeren Technology에서 시판하는 것과 같이 다크 에지(54 및 56)가 봉지 다이가 되는 캐스트 필름 공정을 도시한 것이다. 업계에 공지된 캐스트 필름 장치를 이용하여 필름을 제조한 후, 필름을 (점선(58)으로 나타낸 바와 같이) 가로 방향으로 컷팅하여, 압출된 필름의 에지가 고무 경화성이 되게 한다. 필름 에지의 두께는 호스 또는 타이어 이너라이너와 같은 환형 물품의 형성시 생성되는 중첩의 전체 두께를 감소시키기 위한 앞서 개시된 임의의 방법에 의해 감소시킬 수 있다.

[0094] 심 형성 방법

[0095] 일부 선행 기술에서, 접착제 코팅을 갖지 않는 심 에지 A 및 B는, 시트 자체를 포함하여, 다른 인접 재료 층들에 매립된다. 도 8은 시트의 에지를 접고 밀어넣음으로써 심을 형성하는 실시양태를 도시한 것이다. 일반적으로, 타이어에서의 전체적인 응력 집중을 최소화하기 위하여 감을 때 중첩 심(106)에서의 총 층수를 최소화하는 것이 바람직하다. 그러나, 본 실시양태에서는, 추후 환형 부품 자체와 유사한 두께까지 심을 압착하므로 심에 다수의 층을 사용할 수 있다. 이러한 두께 감소는 시트 에지를 테이퍼 가공하기 위한 상기 개시한 것과 유사한 기술 및 장비에 의하여 달성할 수 있다. 펠 심(felled seam)을 가열하고 압착하여 그 두께를 감소시킨 다음 냉각시킬 수 있다. 이러한 압착의 결과 압착 방향에 수직인 방향으로 필름의 치수가 증가하며, 이로써 (심의 방향으로) 시트를 가로질러 약간의 증가가 유도되지만, 심에 수직으로, 즉 타이어 빌딩 드럼의 원주 방향으로 길이가 더 현저히 증가한다. 이것은 시트가 빌딩 드럼 주위에 감길 때 느슨해질 수 있어 그 위에 후속 타이어 층들이 감길 때 주름이 발생하므로 바람직하지 않을 수 있다. 별법으로는, 시트를 드럼에 배치할 때, 심(106)을 압착함으로써 발생하는 늘어짐을 흡수하기에 충분한 양으로 시트에 프리텐션을 가할 수 있다. 이렇게 시트에 프리텐션을 인가하는 것은 일시적으로 추가의 늘어짐을 발생시켜 펠 심을 용이하게 접을 수 있게 하고 빌딩 드럼에 대하여 시트를 기계적으로 클램핑하거나 또는 흡인에 의해 빌딩 드럼에서 위치 유지시킬 수 있다는 추가의 장점이 있다. 한 실시양태에서는, 도 9에 도시된 바와 같이 시트의 에지를 인접시켜 심을 형성할 수 있다. 본원에 개시된 방법 중 어느 것에 의해 심을 형성하기 전에, 부품의 에지를 앞서 개시한 바와 같이 처리할 수 있다.

[0096] 구체적인 실시양태

[0097] 본 발명은 또한 이하의 구체적인 실시양태들과 튜브련하여 이해될 수 있다.

[0098] 단락 A: ASTM D412-92에 따라 측정하여 약 6.5 MPa를 초과하는 모듈러스를 갖는 시트를 빌딩 드럼 주위에 감아, 반대쪽 에지들이 중첩하여 중첩 심을 형성하는 환형 부품을 얻는 단계를 포함하는, 에어 배리어로서 유용한 환형 부품의 형성 방법으로서, 감기 전에 상기 심의 에지를 변형하는 것인 형성 방법.

[0099] 단락 B: 시트가 블로운 필름 또는 캐스트 필름인 단락 A의 방법.

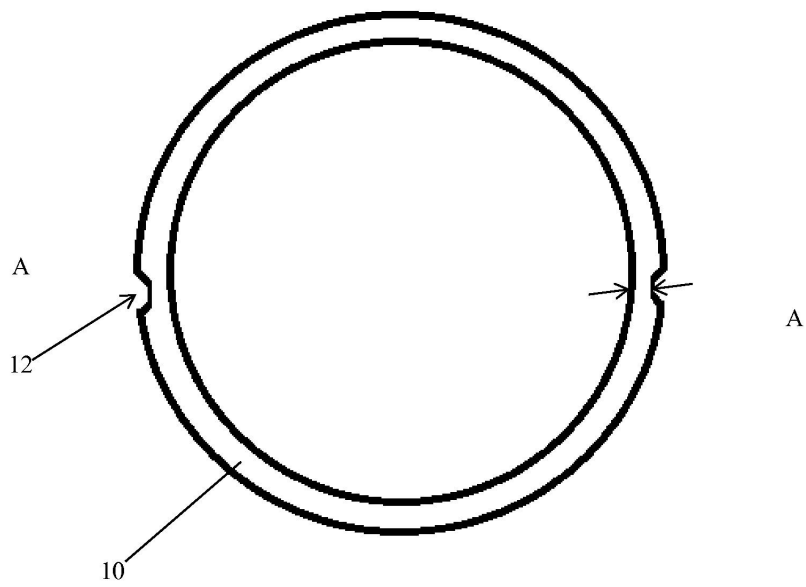
[0100] 단락 C: 에지를 따라 일련의 톱니 모양의 컷을 형성함으로써 에지를 변형하는 것인 단락 A의 방법.

[0101] 단락 D: 에지를 압착함으로써 에지를 변형하는 것인 단락 A의 방법.

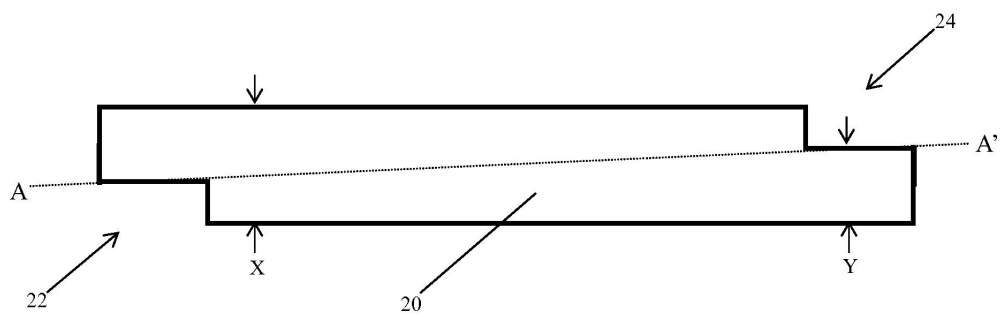
- [0102] 단락 E: 압착 전에 에지를 가열하는 것인 단락 D의 방법.
- [0103] 단락 F: 시트가 과열될 때까지 시트의 길이를 따라 인장력을 인가함으로써 시트의 과단에 의해 에지를 변형하는 것인 단락 A의 방법.
- [0104] 단락 G: 과단 전에 에지를 따라 일련의 천공을 형성하는 것인 단락 F의 방법.
- [0105] 단락 H: 에지를 따라 일련의 피브릴을 형성함으로써 에지를 변형하는 것인 단락 A의 방법.
- [0106] 단락 I: 환형 부품이 동적 가황처리된 엘로이인 것인 단락 A의 방법.
- [0107] 단락 J: 에어 배리어로서 유용한 환형 부품을 포함하는 물품으로서, 상기 환형 부품은 ASTM D412-92에 따라 측정하여 약 6.5 MPa를 초과하는 모듈러스를 갖고, 상기 환형 부품은 중첩 심을 가지며, 상기 중첩 심에서 상기 부품의 게이지가 상기 부품의 평균 게이지와 동일한 물품.
- [0108] 단락 K: ASTM D412-92에 따라 측정하여 약 6.5 MPa를 초과하는 모듈러스를 갖는 시트를 빌딩 드럼 주위에 감아, 반대쪽 에지들이 중첩하여 중첩 심을 형성하는 환형 부품을 얻는 단계를 포함하는 에어 배리어로서 유용한 환형 부품의 형성 방법으로서, 상기 중첩 심에서 시트의 전체 두께가 약 $2x$ 이상으로부터 약 x (여기서 x 는 시트의 평균 전체 두께)로 감소되고, 감기 전에 상기 심의 에지가 변형되는 형성 방법.
- [0109] 단락 L: 에지를 따라 일련의 톱니 모양의 컷을 형성함으로써 에지를 변형하는 것인 단락 K의 방법.
- [0110] 단락 M: 에지를 압착함으로써 에지를 변형하는 것인 단락 K의 방법.
- [0111] 단락 N: 압착 전에 에지를 가열하는 것인 단락 M의 방법.
- [0112] 단락 O: 시트가 과열될 때까지 시트의 길이를 따라 인장력을 인가함으로써 시트의 과단에 의해 에지를 변형하는 것인 단락 K의 방법.
- [0113] 단락 P: 과단 전에 에지를 따라 일련의 천공을 형성하는 것인 단락 O의 방법.
- [0114] 단락 Q: 에지를 따라 일련의 피브릴을 형성함으로써 에지를 변형하는 것인 단락 K의 방법.
- [0115] 단락 R: 환형 부품이 동적 가황처리된 엘로이인 것인 단락 K의 방법.
- [0116] 단락 S: 단락 K의 방법으로 형성된 물품.
- [0117] 단락 T: 접착제 외층 및 고무 경화층과 취입 성형 장치에서 부품을 압출하여 튜브형 제품을 형성하는 단계로서, 상기 접착제층은 상기 부품 및 상기 고무 경화층 사이에 있는 단계; 및 상기 튜브형 제품을 붕괴하여 시트를 형성하는 단계로서, 상기 시트는 외층 고무 경화층, 접착제층, 2개의 부품층, 추가의 접착제층, 및 추가의 외층 고무 경화층을 포함하는 적어도 6개의 층을 포함하는 단계를 추가로 포함하는 단락 K의 방법.
- [0118] 단락 U: 접착제 외층은, 타이 검 접착제, 레조르시놀 포름알데히드 라텍스, 페놀 포름알데히드 수지, 레조르시놀, 레조르시놀 포름알데히드 수지, 포르말린, 및 헥사메톡시메틸멜라민의 군에서 선택되는 재료로 이루어지는 것인 단락 T의 방법.
- [0119] 단락 V: 접착제와 캐스트 필름 장치에서 상기 부품을 압출하는 것을 추가로 포함하는 것인 단락 K의 방법.
- [0120] 단락 W: 접착제는, 타이 검 접착제, 레조르시놀 포름알데히드 라텍스, 페놀 포름알데히드 수지, 레조르시놀, 레조르시놀 포름알데히드 수지, 포르말린, 및 헥사메톡시메틸멜라민의 군에서 선택되는 재료로 이루어지는 것인 단락 V의 방법.
- [0121] 본원에서 언급된 모든 우선권 서류, 특허, 공보, 및 특허 출원, (ASTM법과 같은) 시험 절차, 및 다른 문헌들은, 그 개시 내용이 본 발명과 불일치하지 않는 한 그리고 포함시키는 것이 허용되는 모든 튜브할핀에서 참고로 완전히 포함된다.
- [0122] 수치 하한 및 수치 상한이 본원에 기재된 경우, 임의의 하한으로부터 임의의 상한까지의 범위가 고려된다.

도면

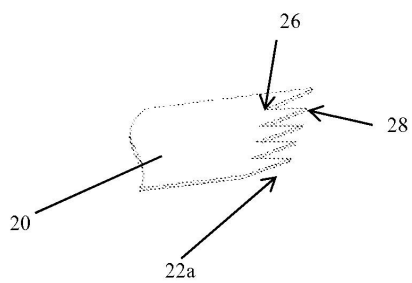
도면1



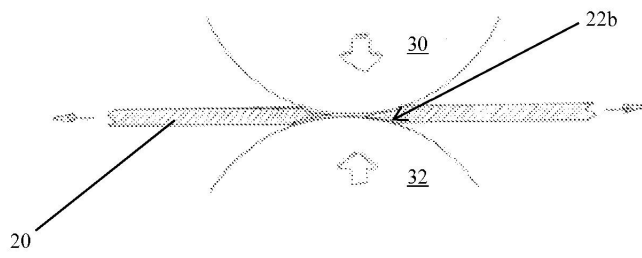
도면2



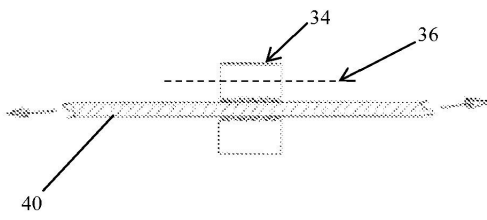
도면3



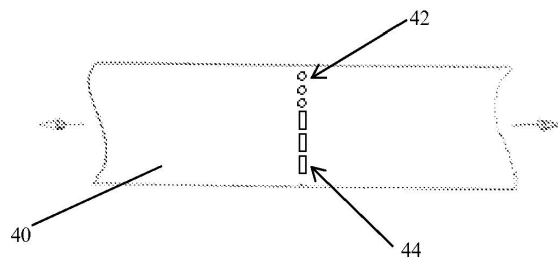
도면4



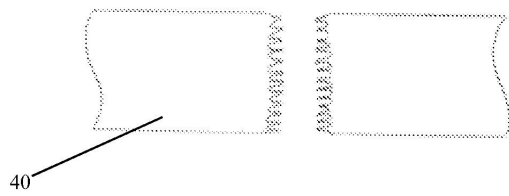
도면5



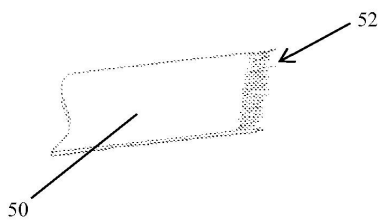
도면6a



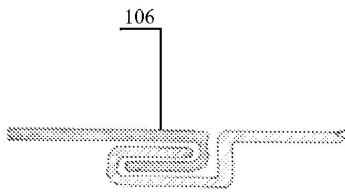
도면6b



도면7



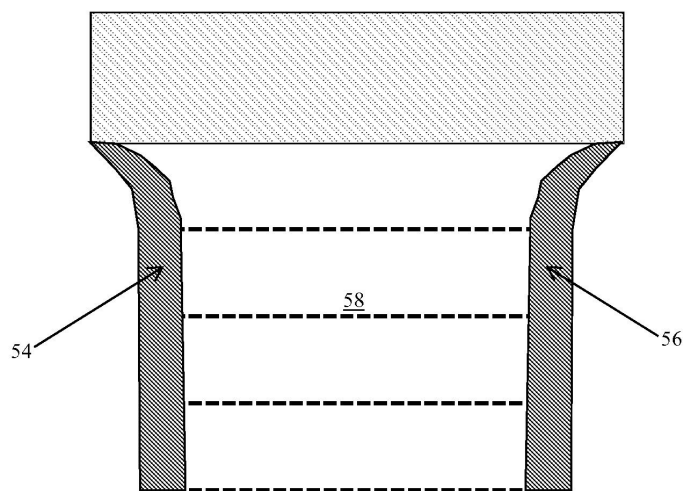
도면8



도면9



도면10



도면11

선행 기술

