



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0103960
(43) 공개일자 2014년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D07B 1/06 (2006.01) D07B 7/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7016671
(22) 출원일자(국제) 2012년11월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년06월18일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/072541
(87) 국제공개번호 WO 2013/075985
국제공개일자 2013년05월30일
(30) 우선권주장
1160672 2011년11월23일 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
꾸스토테로 엠마누엘
프랑스 에프-63040 끌레르몽-웨링 세텍스 9 데제
데/빠이 - 에프35/라두 뿔라스 데 까르프-데쇼 마
뉘확뛰르 프랑세즈 데 뽀누마띠끄 미슐랭
리고 세바스띠엥
프랑스 에프-63040 끌레르몽-웨링 세텍스 9 데제
데/빠이 - 에프35/라두 뿔라스 데 까르프-데쇼 마
뉘확뛰르 프랑세즈 데 뽀누마띠끄 미슐랭
두생 제레미
프랑스 에프-63040 끌레르몽-웨링 세텍스 9 데제
데/빠이 - 에프35/라두 뿔라스 데 까르프-데쇼 마
뉘확뛰르 프랑세즈 데 뽀누마띠끄 미슐랭
(74) 대리인
백만기, 양영준, 전경석

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 불포화 열가소성 엘라스토머를 사용하여 인시튜 고무화된 2층 금속 코드의 제조 방법

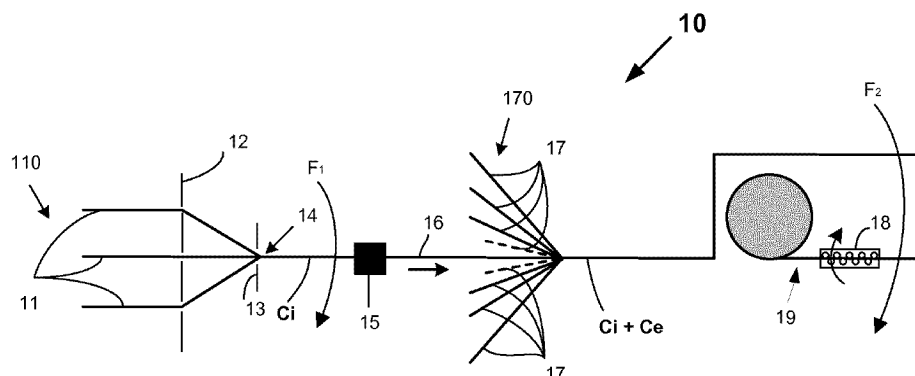
(57) 요약

1개 내지 4개인 M개의 와이어(11, 20)로 이루어진 내층 또는 코어(Ci)와, N개의 와이어(17, 21)로 이루어진 외층(Ce)을 포함하며, 고무 또는 고무 조성물로 실제 제조시 "인시튜 고무화된", 즉, 내부(22)로부터 고무화된 타입의 M+N 구성의 와이어(11, 20, 17, 21)로 이루어진 2개의 동심층(Ci, Ce)을 구비하는 금속 코드(C-1, C-2)의 제조 방법이며, 상기 방법은 적어도

- 상기 내층(Ci)을 압출 헤드(15)로 통과시킴으로써 상기 고무 또는 상기 고무 조성물로 피복하는 피복 단계와,
- 상기 내층(Ci) 둘레에 외층(Ce)의 N개 와이어를 조립하여 내부로부터 고무화된 2층 코드를 형성하는 조립 단계를 포함하고,

상기 고무는 용융된 상태로 압출된 불포화 열가소성 엘라스토머, 바람직하게는, 예컨대, SBS 또는 SIS 블록 공중합체와 같은 스티렌 타입의 열가소성 엘라스토머("TPS")이다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

1개 내지 4개인 M개의 와이어로 이루어진 내층 또는 코어(Ci)와, N개의 와이어로 이루어진 외층(Ce)을 포함하며, 고무 또는 고무 조성물로 실제 제조시 "인시튜 고무화된", 즉, 내부로부터 고무화된 타입의 M+N 구성의 와이어로 이루어진 2개의 동심층(Ci, Ce)을 구비하는 금속 코드의 제조 방법이며, 적어도,

- 상기 내층(Ci)을 압출 헤드로 통과시킴으로써 상기 고무 또는 상기 고무 조성물로 피복하는 피복 단계와,
- 상기 내층(Ci) 둘레에 상기 외층(Ce)의 N개 와이어를 조립하여 내부로부터 고무화된 2층 코드를 형성하는 조립 단계를 포함하는 금속 코드의 제조 방법에 있어서,

상기 고무는 용융된 상태로 압출된 불포화 열가소성 엘라스토머인 것을 특징으로 하는, 금속 코드의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 불포화 열가소성 엘라스토머는 스티렌 열가소성 엘라스토머인, 금속 코드의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 불포화 스티렌 열가소성 엘라스토머는 폴리스티렌 블록 및 폴리디엔 블록을 포함하는, 금속 코드의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 폴리디엔 블록은 폴리이소프렌 블록, 폴리부타디엔 블록 및 이 블록들의 혼합물들로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 금속 코드의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 불포화 스티렌 열가소성 엘라스토머는 스티렌/부타디엔/스티렌(SBS), 스티렌/부타디엔/부틸렌/스티렌(SBBS), 스티렌/이소프렌/스티렌(SIS), 스티렌/부타디엔/이소프렌/스티렌(SBIS) 블록 공중합체들 및 이 공중합체들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 공중합체인, 금속 코드의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열가소성 엘라스토머를 압출하는 온도는 100℃와 250℃ 사이인, 금속 코드의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 내층(Ci)은 1개를 초과하는 와이어를 포함하고(M이 1보다 크고), 상기 외층(Ce)의 와이어들은 상기 내층(Ci)의 와이어들과 동일한 피치와 동일한 트위스팅 방향으로 나선으로 권취되어 콤팩트 층들을 구비한 코드를 제조하는, 금속 코드의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 내층(Ci)은 1개를 초과하는 와이어를 포함하고(M이 1보다 크고), 상기 내층(Ci)의 M개의 와이어와 상기 외

층(Ce)의 N개의 와이어는 서로 다른 피치 및/또는 반대의 트위스팅 방향으로 나선으로 권취되어 2개의 원통형 층을 구비한 코드를 제조하는, 금속 코드의 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

M이 1보다 큰 경우, 한편으로는 상기 외층(Ce)의 와이어를 조립하는 조립 단계와 다른 한편으로는 상기 내층(Ci)의 와이어를 조립하는 조립 단계가 각각 트위스팅에 의해 실시되는, 금속 코드의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 외층(Ce)의 N개의 와이어를 트위스팅으로 조립하는 단계에 후속하여, 트위스트 밸런싱 수단으로 상기 코드를 통과시킴으로써 트위스트 밸런싱을 행하는 최종 단계가 실시되는, 금속 코드의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고무로 제조된 물품, 특히 타이어를 보강하기 위해 사용될 수 있는 와이어들로 이루어진 2개의 동심 층을 구비한 금속 코드의 제조 방법 및 장치에 관한 것이다.

[0002] 보다 구체적으로는, 본 발명은 산업용 차량을 위한 타이어의 카카스 또는 크라운 보강재에서 특히 내부식성과 그에 따른 내구성을 향상시키기 위해 실제로 고무 또는 고무 조성물로 제조되면서, "인시튜 고무화된", 즉, 내부로부터 고무화된 타입의 금속 코드의 제조 방법 및 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 공지된 바와 같이, 래디얼 타이어는 트래드와, 2개의 비신장성 비드와, 이 비드를 트래드에 연결하는 2개의 측 벽과, 카커스 보강재와 트래드 사이에 원주 방향으로 배치된 벨트를 포함한다. 카커스 보강재는, 무거운 화물을 운반하는 산업용 차량의 타이어의 경우, 통상적으로 금속성인 코드 또는 모노필라멘트 등의 보강 요소(또는 "보강재")로 보강된 적어도 하나의 고무 플라이(또는 "층")로 제조된다.

[0004] 벨트는 특히 금속성인 코드 또는 모노필라멘트 등의 보강재로 보강되거나 보강되지 않을 수 있는 다양한 고무 플라이 또는 층으로 제조된다. 일반적으로, 벨트는 "워킹 플라이(working plies)" 또는 "크로스 플라이(cross plies)"라고도 호칭되는 적어도 2개의 중첩된 벨트 플라이들을 포함하며, 벨트 플라이의 금속성 보강 코드들은 하나의 플라이 내에서는 서로에 대해 평행하게 배열되지만, 하나의 플라이에서 다른 플라이로 횡단하도록 배열되며, 다시 말하면, 당해 타이어의 유형에 따라 대체로 10° 내지 45° 사이의 각도로 중앙 원주면에 대해 대칭적으로 또는 비대칭적으로 경사지게 배치된다. 이 크로스 플라이들은, 경우에 따라 폭이 다르고, 보강재를 포함하거나 포함하지 않을 수 있으며, 예컨대, 외부 공격 또는 천공으로부터 벨트의 나머지 부분을 보호하는 기능을 하는 "보호" 플라이로서 알려진 플라이로 제조되거나, 심지어 실질적으로 원주 방향으로 배향된 보강재를 포함하는 소위 "후핑(hooping) 플라이"라 하는 플라이("0도" 플라이라 하는 플라이)로 제조될 수 있는, 다양한 다른 보조 고무 플라이들 또는 층들로 보완될 수 있다.

[0005] 공지된 바와 같이, 타이어 벨트는 흔히 모순되는 다양한 요건을 만족하여야 하며, 특히,

[0006] - 타이어의 크라운을 강성화하는데 있어서 상당한 역할을 하기 때문에, 작은 변형에 대해 가능한 한 강성이어야 하고,

[0007] - 첫 번째로는 주행중에 크라운 내부 영역의 가열을 최소화하기 위해, 두 번째로는 연료 절감과 관련이 있는 타이어의 구름 저항을 감소시키기 위해, 가능한 한 최저의 히스테리시스(hysteresis)를 가져야 하며,

[0008] - 마지막으로, 특히, "벽개(cleavage)"라고 알려진, 타이어의 쇼울더 영역에서 크로스 플라이의 단부들이 균열되는 분리 현상에 대해 높은 내구성을 가져야 하며, 이는 특히 벨트 플라이를 보강하는 금속 코드 모두가 상당한 부식 환경에서 높은 압축 피로 강도를 가져야 한다는 것을 의미한다.

[0009] 세 번째 요건은 타이어에 포함된 트레드가 장기간의 주행 후에 마모의 임계 수준에 도달한 경우 1회 이상 재생

될 수 있도록 설계된 대형 수송차와 같은 산업용 차량의 타이어 케이싱에 특히 중요하다.

- [0010] 점점 더 큰 강도 및 내구성을 가진 탄소강의 이용가능성은, 최근 타이어 제조업자가, 특히 이러한 코드의 제조를 단순화하고, 복합 보강 플라이의 두께를 감소시켜서 타이어의 히스테리시스를 감소시키고, 궁극적으로는 타이어 자체의 비용과 이러한 타이어가 끼워진 차량의 에너지 소비를 감소시키기 위해서, 가능한 한 2개의 층만을 가진 코드를 사용하려는 경향이 있다는데 의미가 있다.
- [0011] - 이는 현재 가장 흔한 경우인데, 제조가 완료되었을 때 이 코드의 구조가 충분히 발포됨으로써 고무에 의한 침투가 가능하다면, 코드가 보강하도록 된 타이어의 최종 경화 과정에서 늦게 코드의 내부로 이 고무가 도포되는지; 또는
- [0012] - 심지어, 이는 더 나은 경우인데, 특히, 고무 플라이의 두께와 히스테리시스를 현저히 줄일 수 있도록 하고자 하는 요구가 계속되는 경우 일반적으로 바람직한, 코드를 제조하는 바로 그 과정 중에 코드 속으로 이 고무가 인시튜 통합됨과 동시에 조밀도가 큰(덜 발포된) 코드를 사용할 수 있도록 하든지,
- [0013] 특히, 타이어의 크라운 또는 카커스 보강재에서, 이 코드들 내부에 실제로 고무가 존재하고, 이 코드들을 구성하는 와이어에 의해 형성되는 빈 채널을 따라 물 또는 산소와 같은 부식제가 순환하는 것을 방지함으로써, 층상 코드의 피로-프렛팅-내부식성(fatigue-fretting-corrosion endurance)이 크게 향상되는 것으로 알려져 있다.
- [0014] 본 출원인이 출원한 출원 WO 2006/013077, WO 2007/090603, WO 2009/083212, WO 2009/083213 및 WO 2010/012411에는 이와 같이 인시튜 고무화된 유형의 2층 코드들과 그들의 제조 방법이 개시되어 있다. 이 코드들은, 이들이 천연 고무와 같은 디엔 고무의 미가공(즉, 가황되지 않은) 상태의 조성을 포함하는 충전 고무라 호칭되는 고무로 실제로 제조될 때, 내부로부터 고무화되는 일반적인 특징을 갖고 있다.
- [0015] 그러나, 이러한 코드를 제조하기 위해 기술된 인시튜 고무화 방법과 그로부터 생성된 코드는 단점이 없지 않다.
- [0016] 코드의 축을 따라 가능한 한 낮은 코드의 공기 투과성을 얻기 위해 코드 속으로 고무의 높은 수준의 침투를 보증할 수 있도록 하고자 하면, 코드의 유형과 사용되는 방법에 따라, 피복 작업 중에 상당량의 고무를 사용하여야 하며, 이는, 어떤 경우에, 최종적으로 완성된 코드의 주변부에서 원료 고무가 의도하지 않게 넘치는 위험으로 이어질 수 있다.
- [0017] 이제, 미가공(가황되지 않은) 상태에서 이 디엔 고무 조성물들이 갖는 (이 경우에는 원하지 않는) 높은 점착성 때문에, 코드를 제조할 때 코드의 주변부에서의 의도하지 않은 넘침은, 매우 작은 넘침이라도, 코드의 후속 처리에서, 특히, 타이어를 제조하고 최종 경화(교차결합)하는 후속 작업에 앞서서, (그 자체가 미가공 상태인) 디엔 고무의 스트립 속으로 코드를 통합하기 위해 후속하는 작업 중에, 상당한 불편으로 이어질 수 있다.
- [0018] 이러한 단점은 특히 전술한 출원들, 즉 WO 2009/083212, WO 2009/083213 및 WO 2010/012411에 기술되어 있다. 물론, 이 단점들은 생산 속도를 느리게 하고, 코드와 코드가 보강하는 타이어의 최종 비용에 부정적인 영향을 미친다.

발명의 내용

- [0019] 이제, 본 출원인들은, 연구를 수행하면서, 전술한 단점을 완화할 수 있는 특수한 피복 고무를 사용하는 개선된 제조 방법을 발견하였다.
- [0020] 따라서, 본 발명은, 1개 내지 4개인 M개의 와이어로 이루어진 내층 또는 코어(Ci)와, N개의 와이어로 이루어진 외층(Ce)을 포함하며, 고무 또는 고무 조성물로 실제 제조시 "인시튜 고무화된", 즉, 내부로부터 고무화된 타입의 M+N 구성의 와이어로 이루어진 2개의 동심층(Ci, Ce)을 구비하는 금속 코드의 제조 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 적어도
- [0021] - 상기 내층(Ci)을 압출 헤드로 통과시킴으로써 상기 고무 또는 상기 고무 조성물로 피복하는 피복 단계와,
- [0022] - 상기 내층(Ci) 둘레에 외층(Ce)의 N개 와이어를 조립하여 내부로부터 고무화된 2층 코드를 형성하는 조립 단계를 포함하고,
- [0023] 상기 고무는 용융된 상태로 압출된 불포화 열가소성 엘라스토머인 것을 특징으로 한다.
- [0024] 본 발명의 이 방법은 종래 기술의 인시튜 고무화된 다층 코드에 비해 특별한 장점을 갖춘 2개의 동심층을 가진 코드를 일련로 연속적으로 제조할 수 있도록 하며, 상기 장점은 충전 고무로서 사용되는 고무가 정의상 핫 멜트 엘라스토머이기 때문에 쉽게 작용하는, 디엔 고무가 아닌 열가소성 엘라스토머 타입의 엘라스토머이며; 따라서,

그 양을 보다 용이하게 제어할 수 있고, 열가소성 엘라스토머의 작동 온도를 변경함으로써, 코드의 각각의 간극들 내에 열가소성 엘라스토머를 균일하게 분배할 수 있으며, 코드의 종축을 따라 최적의 불투과성을 이 코드에 부여할 수 있다는 것이다.

[0025] 또한, 상기 열가소성 엘라스토머는 코드가 제조된 후 코드의 외부로 약간의 넘침이 발생하는 경우에 원하지 않는 점착성의 문제를 나타내지 않는다. 결국, 이 불포화 열가소성 엘라스토머의 불포화 특성과 그에 따른 (공)가황성으로 인하여, 상기 코드는 타이어를 보강하기 위한 금속성 섬유에서 캘린더링 고무로서 일반적으로 사용되는 천연 고무와 같은 불포화 디엔 고무 매트릭스와 매우 호환될 수 있다.

[0026] 본 발명과 그 장점은, 다음의 상세한 설명과 예시적인 실시예, 그리고 실시예와 연관되며 다음의 사항을 도식적으로 각각 도시하고 있는 도 1 내지 도 3을 참조하여 쉽게 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명에 따른 방법에 따른 2층 코드의 제조에 사용될 수 있는 트위스팅 및 인시튜 고무화 장치의 일례를 도시하는 도.

도 2는 본 발명의 방법을 사용하여 제조될 수 있는 인시튜 고무화된 원통형 층을 구비한 타입의 3+9 구성의 코드의 일례의 단면도.

도 3은 마찬가지로 인시튜 고무화되지 않은 원통형 층을 구비한 타입의 종래 기술의 3+9 구성의 코드의 단면도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] I. 발명의 상세한 설명

[0029] 본 설명에서, 명시적으로 달리 지시되지 않으면, 지시된 모든 백분율(%)은 중량%이다.

[0030] 또한, "a와 b 사이"라는 표현으로 나타난 값들의 임의의 범위는 a를 초과하고 b 미만인 값들의 범위를 나타내는 반면(즉, 종점인 a와 b가 배제됨), "a 내지 b"라는 표현으로 나타난 값들의 임의의 범위는 a에서 b까지의 값들의 범위를 의미한다(즉, 엄격한 종점인 a와 b가 포함됨).

[0031] 따라서, 본 발명의 방법은 (1개 내지 4개인) M개의 와이어로 이루어진 내층 또는 코어(Ci)와, N개의 와이어로 이루어진 외층(Ce)을 포함하며, ("충전 고무"라 하는) 고무 또는 고무 조성물로 실제 제조시 "인시튜 고무화된", 즉, 내부로부터 고무화된 타입의 와이어로 이루어진 2개의 동심층을 구비하는 금속 코드의 제조를 위한 것이며, 상기 방법은 적어도

[0032] - 적어도, 상기 내층(Ci)을 압출 헤드로 통과시킴으로써 상기 고무 또는 상기 고무 조성물로 피복하는 피복 단계와,

[0033] - 상기 내층(Ci) 둘레에 외층(Ce)의 N개 와이어를 조립하여 내부로부터 고무화된 다층 코드를 형성하는 조립 단계를 포함하고,

[0034] 상기 고무를 용융된 상태로 압출된 불포화 열가소성 엘라스토머인 것을 특징으로 한다.

[0035] 물론, 상기 방법은, 내층이 다수(2, 3 또는 4개)의 와이어를 포함하는 경우, 피복 단계 전에 내층(Ci)을 형성하도록 이 와이어들을 (S 또는 Z 방향으로 트위스팅 또는 케이블링하여) 함께 조립하는 상류의 사전 조립 단계를 포함한다는 것을 이해하여야 한다.

[0036] 본 발명의 방법에서, 충전 고무라 호칭되는 고무는 내층의 피복 단계에 의해 코드가 제조될 때 코드 속으로 인시튜 도입되며, 상기 피복 단계는 그 자체가 공지된 방식으로, 예컨대, 충전 고무를 용융된 상태로 전달하는 압출 헤드를 통과시킴으로써 실시된다.

[0037] 여기서, 금속 와이어를 조립하기 위한 두 가지 가능한 기술이 있음을 상기한다.

[0038] - 케이블링 기술: 이 경우, 와이어는 조립 지점 전후의 동기 회전 때문에 와이어 자체의 축에 대한 트위스팅을 겪지 않는다.

[0039] - 트위스팅 기술: 이 경우, 와이어는 자체의 축에 대해 집합적 트위스팅과 개별적 트위스팅 모두를 겪게 됨으로써, 와이어들 각각과 코드 자체에 대해 언트위스팅 토크를 발생시킨다.

- [0040] 상기 조립 단계들 각각에 대해 트위스팅 기술을 바람직하게 사용하지만, 상기 기술들이 모두 적용될 수 있다.
- [0041] 다른 바람직한 실시예에 따르면, 내층이 다수의 와이어를 포함하는 경우(M이 1이 아닌 경우), 한편으로는 내층의 와이어를 조립하는 조립 단계와 다른 한편으로는 외층의 와이어를 조립하는 조립 단계가 트위스팅에 의해 실시된다.
- [0042] M이 1이 아닌 경우(즉, 2, 3 또는 4인 경우), 더욱 바람직한 다른 실시예에 따르면, 외층(Ce)의 N개의 와이어가 내층(Ci)의 M개의 와이어와 동일한 피치와 동일한 트위스팅 방향으로 나선으로 권취되어 콤팩트 타입의 2개의 층을 구비한(즉, 콤팩트 층을 구비한) 코드를 제조한다.
- [0043] 더욱 바람직한 다른 실시예에 따르면, 여전히 M이 1이 아닌 경우, 내층의 M개의 와이어와 외층의 N개의 와이어는 나선으로,
- [0044] - 서로 다른 피치로,
- [0045] - 또는 반대의 트위스팅 방향으로,
- [0046] - 또는 서로 다른 피치와 반대의 트위스팅 방향으로 권취되어,
- [0047] 원통형 타입의(즉, 원통형 층을 구비한) 2층 코드를 제조한다.
- [0048] 압출 헤드는 사용되는 TPE의 특정 성질과 그 열적 특성에 적합하도록 쉽게 조절될 수 있는 적당한 온도로 승온된다. 바람직하게, 불포화 TPE의 압출 온도는 100℃와 250℃ 사이이고, 더욱 바람직하게는 150℃와 200℃ 사이이다. 통상적으로, 압출 헤드는, 예컨대, 회전 실린더의 형상을 가진 피복 구역을 형성하며, 그 직경은 바람직하게 0.15mm와 1.2mm 사이이고, 더욱 바람직하게는 0.20mm와 1.0mm 사이이며, 그 길이는 바람직하게 1mm와 10mm 사이이다.
- [0049] 압출 헤드에 의해 전달되는 충전 고무의 양은 최종 코드(즉, 인시튜 고무화되어 완성된 코드)의 g(그램)당 5와 40mg 사이인 바람직한 범위 내에서 조절된다. 표시된 하한값보다 적으면, 코드의 간극 또는 모세관 각각에 적어도 부분적으로라도 충전 고무가 존재할 것이라고 보장하기가 더 어려운 반면, 표시된 상한값보다 많으면, 코드의 주변부에서 충전 고무가 과다하게 넘치는 위험에 코드가 노출된다. 이러한 모든 이유들 때문에, 전달되는 충전 고무의 양이 코드의 그램당 5와 35mg 사이, 특히 5와 30mg 사이인 것이 바람직하다.
- [0050] 이에 따라, 용융 상태의 불포화 열가소성 엘라스토머가 통상적으로 분당 수 cm³ 내지 수십 cm³의 압출 펌프 유량과 통상적으로 분당 수 미터 내지 수십 미터의 진행 속도로 피복 헤드를 통해 내층(Ci)을 덮게 된다. 내층의 와이어 또는 와이어들은, 예컨대, HF 발생기 또는 가열 터널을 통과함으로써, 압출 헤드로 진입하기 전에 유리하게 예열된다.
- [0051] 이러한 방식으로 일단 피복된 내층 또는 코어는 바람직하게 5 μ m 이상인, 통상적으로 5와 30 μ m 사이인 불포화 TPE의 최소 두께로 덮인다.
- [0052] 그리고, 외층의 N개의 와이어들이 내층 둘레에 (S 또는 Z 방향으로) 함께 케이블링되거나 트위스팅됨으로써, 내부로부터 고무화된 2층 코드를 형성하게 된다. 이러한 최종 조립시에, 외층의 와이어가 용융된 상태의 충전 고무를 압착하여 그 내부에 내장된다. 충전 고무는, 이러한 외부 와이어에 의해 가해지는 압력하에서 이동할 때, 외층과 외층에 인접한 내층 사이의 와이어들에 의해 빈 상태로 남겨진 각각의 간극 또는 공동을 침입하려는 자연스러운 경향이 있다.
- [0053] 바람직하게, 본 발명의 방법의 모든 단계들은, 제조하는 코드의 유형(콤팩트 코드 또는 원통형 층상 코드)과는 관계없이, 일렬로 연속적으로, 고속으로 실시된다. 상기 방법은 50m/min을 초과하는, 바람직하게는 70m/min을 초과하는, 특히 100m/min을 초과하는 속도(생산 라인을 지나는 코드의 이동 속도)로 실시될 수 있다.
- [0054] 그러나, 예컨대, 먼저 내층(Ci)을 피복하고, 충전 고무를 경화시킨 다음, 외층(Ce)을 조립하는 최종 작업에 앞서서 이 층을 스폰링 및 저장함으로써 본 발명에 따른 코드를 불연속적으로 제조하는 것도 물론 가능하며; 엘라스토머 피복을 경화시키는 것은 용이하고; 이러한 경화는 임의의 적당한 냉각 수단, 예컨대, 공냉 또는 수냉으로 실시될 수 있으며, 후자의 경우에는 건조 작업이 후속하게 된다.
- [0055] 이 단계에서, 본 발명에 따른 코드의 제조가 완료된다. 그러나, 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 코드의 2층이 트위스팅에 의해 조립되며, 이 때, 트위스트 밸런싱(또는 안정화)되었다고 할 수 있는 코드를 얻기 위해 트위스트 밸런싱 단계를 추가하는 것이 바람직하며; 여기서, "트위스트 밸런싱"이라 함은 공지된 바와 같이 코

드에 가해지는 잔류 트위스팅 토크(또는 언트위스팅 스프링백)의 소거를 의미한다. 트위스트 밸런싱 공구는 트위스팅 분야의 당업자에게 잘 알려져 있으며; 이들 공구는 예컨대 "스트레이트너(straightener)" 및/또는 "트위스터(twister)" 및/또는 "트위스터-스트레이트너"로 이루어질 수 있으며, 이들은 트위스터의 경우 폴리로 이루어지거나, 스트레이트너의 경우 소구경 롤러로 이루어지며, 이들 롤러 및/또는 롤러를 통해 상기 코드가 연장된다.

[0056] 바람직하게, 이와 같이 완성된 코드에서, 코드의 2개의 인접한 와이어들 간의 충전 고무의 두께는, 그들이 무엇이든지, 1 내지 10 μ m 사이일 수 있다. 이 코드는, 예컨대, 타이어 카커스 보강재 또는 대안적으로 타이어 크라운 보강재로서 사용될 수 있는 금속/디엔 고무 복합체 섬유를 마련하기 위해, 예컨대, 캘린더링 장비를 통해 처리되기 이전에 보관을 위해 수용 스펙에 권취될 수 있다.

[0057] 본 발명의 방법에 따라 얻어진 다층 금속 코드는 충전 고무로 호칭되는 고무 또는 고무 조성물로 실제 제조중에 인시튜 고무화된, 즉, 내부로부터 고무화된 코드로서 인정될 수 있다.

[0058] 즉, 제조된 그대로의 상태에서, 코어의 "모세관" 또는 "간극"(이 2개의 용어들은 충전 고무가 없을 때 인접한 와이어들에 의해 형성되는 빈 자유 공간을 나타냄) 중 일부 또는 바람직하게는 전부가 코드의 축을 따라 연속적으로 또는 불연속적으로 상기 간극을 적어도 부분적으로 충전하는 충전 고무로서 특수한 고무를 이미 포함하고 있다. 당연히, 제조된 그대로의 코드라 함은 상기 코드가 이후에 보강하고자 의도하는 타이어와 같이 고무로 제조된 반제품 또는 완제품의 디엔 고무(예컨대, 천연 고무) 매트릭스와 아직 접촉하지 않은 코드를 의미한다.

[0059] 이 특수한 고무는 충전 고무를 구성하기 위해 단독으로 또는 가능한 첨가제와 함께 사용되는(즉, 이 경우에는, 불포화 열가소성 엘라스토머 조성물의 형태인) 불포화 열가소성 엘라스토머이다.

[0060] 여기서는, 먼저, 열가소성 엘라스토머(약어로 "TPE")가 열가소성 블록에 기초한 블록 공중합체의 형태인 열가소성 엘라스토머임이 상기될 것이다. 열가소성 폴리머 구조와 열가소성 엘라스토머 구조 사이의 어떤 구조를 가지면, 이들은 공지된 바와 같이 연결 엘라스토머 시퀀스에 의해 연결된 경질 열가소성의 특히 폴리스티렌 시퀀스, 예컨대, 불포화 TPE의 경우에는 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌 시퀀스, 또는 포화 TPE의 경우에는 폴리(에틸렌/부틸렌) 시퀀스로 만들어진다.

[0061] 이러한 이유로, 공지된 바와 같이, 상기 TPE 블록 공중합체가, TPE 공중합체의 엘라스토머 시퀀스에 대한 제1 피크(더 낮은, 일반적으로 음의 온도)와, TPE 공중합체의 열가소성 파트(예컨대, 스티렌 블록)에 대한 제2 피크(더 높은, 양의 온도, TPS 타입의 선호되는 엘라스토머의 경우, 통상적으로 80°C 초과)인, 2개의 유리 전이 피크들의 존재를 일반적인 특징으로 한다.

[0062] 이들 TPE는 종종, 하나의 연결 세그먼트에 의해 연결된 2개의 경질 세그먼트들을 갖는 트리-블록 엘라스토머이다. 상기 경질 및 연결 세그먼트들은 선형으로 또는 성형 또는 분지된 구조로 배치될 수 있다. 이들 TPS는 연결된 세그먼트에 연결된 단일의 경질 세그먼트를 갖는 투-블록 엘라스토머일 수도 있다. 통상적으로, 이들 세그먼트들 또는 블록들 각각은 최소 5개가 넘는, 일반적으로 10개가 넘는 기본 단위들(예컨대, 스티렌/이소프렌/스티렌 블록 공중합체의 경우 스티렌 단위들 및 이소프렌 단위들)을 포함한다.

[0063] 상기하면, 본 발명의 방법에서 사용되는 TPE의 하나의 본질적인 특징은 이것이 불포화된다는 것이다. 불포화 TPE는 정의상 그리고 널리 공지된 바와 같이, 에틸렌성 불포화기를 가진, 즉, (공액되거나 공액되지 않은) 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 TPE를 의미하며; 역으로, 포화 TPE는 당연히 이러한 이중 결합을 포함하지 않은 TPE이다.

[0064] 불포화 TPE의 불포화성은 TPE가 (공)가교결합가능하고, 황으로 (공)가황처리가 가능하며, 타이어를 보강하기 위한 금속 섬유에서 캘린더링 고무로서 습관적으로 사용되는 천연 고무에 기초한 것들과 같은 불포화 디엔 고무 매트릭스와 유리하게 호환될 수 있도록 만든다는 것을 의미한다. 따라서, 코드를 제조할 때 코드 외부로의 충전 고무의 어떠한 넘침도 상기 금속성 섬유의 캘린더링 고무에 대한 후속 접착에 대해 유해하지 않을 것인데, 그 이유는 불포화 TPE와 캘린더링 고무의 디엔 엘라스토머 간의 공가교결합 가능성에 의해 타이어의 최종 경화 시 이러한 결함이 교정될 수 있기 때문이다.

[0065] 참고로, 상기 불포화 TPE는 스티렌 열가소성 엘라스토머(약어로 "TPS")이고, 즉, 이는 열가소성 블록으로서 스티렌(폴리스티렌) 블록을 포함한다.

[0066] 보다 바람직하게, 상기 불포화 TPS 엘라스토머는 폴리스티렌 블록(즉, 중합된 스티렌 모노머로 형성된 블록)과 폴리디엔 블록(즉, 중합된 디엔 모노머로 형성된 블록), 바람직하게는, 후자 중에서, 폴리이소프렌 블록 및/또

는 폴리부타디엔 블록을 포함하는 공중합체이다.

- [0067] 폴리디엔 블록, 특히 본원에서는 더 나아가, 폴리이소프렌 및 폴리부타디엔 블록들은 특히 이소프렌 또는 부타디엔의 통계적인 디엔 공중합체 블록, 예컨대, 통계적인 스티렌/이소프렌(SI) 또는 스티렌-부타디엔(SB) 공중합체 블록을 의미하고, 이 폴리디엔 블록들은 전술한 불포화 TPS 엘라스토머를 구성하기 위해 특수하게 폴리스티렌 열가소성 블록과 연관된다.
- [0068] 스티렌 모노머는 치환되거나 치환되지 않은 스티렌을 기본으로 하는 임의의 모노머를 의미하는 것으로 이해되며, 치환된 스티렌의 예에는, 메틸 스티렌(예컨대, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌 또는 p-메틸스티렌, α-메틸스티렌, α-2-디메틸스티렌, α-4-디메틸스티렌 또는 디페닐에틸렌), 파라-3급-부틸스티렌, 클로로스티렌(예컨대, o-클로로스티렌, m-클로로스티렌, p-클로로스티렌, 2,4-디클로로스티렌, 2,6-디클로로스티렌 또는 2,4,6-트리클로로스티렌), 브로모스티렌(예컨대, o-브로모스티렌, m-브로모스티렌, p-브로모스티렌, 2,4-디브로모스티렌, 2,6-디브로모스티렌 또는 2,4,6-트리브로모스티렌), 플루오로스티렌(예컨대, o-플루오로스티렌, m-플루오로스티렌, p-플루오로스티렌, 2,4-디플루오로스티렌, 2,6-디플루오로스티렌 또는 2,4,6-트리플루오로스티렌) 또는 파라-하이드록시스티렌 및 이 모노머들의 혼합물이 포함될 수 있다.
- [0069] 디엔 모노머는 2개의 공액되거나 공액되지 않은 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 임의의 모노머를 의미하는 것으로 이해되며, 특히 4개 내지 12개의 탄소 원자를 가진 임의의 공액된 디엔 모노머는 특히 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-헥사디엔, 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-사이클로헥사디엔, 1,3-사이클로헥사디엔, 1-비닐-1,3-사이클로헥사디엔 및 이 모노머들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0070] 이러한 불포화 TPS 엘라스토머는 특히 스티렌/부타디엔(SB), 스티렌/이소프렌(SI), 스티렌/부타디엔/부틸렌(SBB), 스티렌/부타디엔/이소프렌(SBI), 스티렌/부타디엔/스티렌(SBS), 스티렌/부타디엔/부틸렌/스티렌(SBBS), 스티렌/이소프렌/스티렌(SIS), 스티렌/부타디엔/이소프렌/스티렌(SBIS) 블록 공중합체들 및 이 공중합체들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0071] 보다 바람직하게, 이 불포화 TPS 엘라스토머는 적어도 3개의 블록을 포함한 공중합체이며, 이 공중합체는 보다 특별하게 스티렌/부타디엔/스티렌(SBS), 스티렌/부타디엔/부틸렌/스티렌(SBBS), 스티렌/이소프렌/스티렌(SIS), 스티렌/부타디엔/이소프렌/스티렌(SBIS) 블록 공중합체들 및 이 공중합체들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0072] 본 발명의 특히 바람직한 실시예에 따르면, 상기 불포화 TPS 엘라스토머에서 스티렌 함량은, 한편으로는 열가소성과 다른 한편으로는 이 엘라스토머의 (공)가교결합가능성을 최적으로 절충하기 위해, 5와 50% 사이이다.
- [0073] 본 발명의 특히 바람직한 다른 실시예에 따르면, TPE(특히, TPS 엘라스토머)의 수평균 분자량(Mn)은 바람직하게는 5000과 500,000g/mol 사이이며, 더 바람직하게는 7000과 450,000 사이이다. TPS 엘라스토머의 수평균 분자량(Mn)은 공지된 방식인 입체 배제 크로마토그래피(SEC)로 결정된다. 표본은 우선 약 1 g/l 농도로 테트라히드로푸란에 용해된 다음, 이 용액은 주입 전에 0.45μm 투과성의 필터를 통해 여과된다. 사용되는 장치는 워터스 엘라이언스 크로마토그래프(Waters Alliance chromatograph)이다. 용리(溶離) 용제는 테트라히드로푸란이고, 유량은 0.7 ml/min이며, 시스템의 온도는 35℃이고, 분석 시간은 90분이다. 상표명 "스티라겔(Styragel)(HMW7, HMW6E 및 2개의 HT6E)"과 함께 직렬로 4개의 워터스 칼럼 세트가 사용된다. 폴리머 표본 용액의 주입 부피는 100μl이다. 검출기는 워터스 2410 차동 굴절계이고, 크로마토그래프 데이터를 처리하기 위한 관련 소프트웨어는 워터스 밀레니엄(WATERS MILLENIUM) 시스템이다. 산출된 평균 분자량은 폴리스티렌 표준으로 얻어진 교정 곡선과 관련된다.
- [0074] 본 발명의 특히 바람직한 다른 실시예에 따르면, 불포화 TPE(특히, TPS 엘라스토머)의 Tg(제1 Tg는 엘라스토머 시퀀스와 관련됨을 기억하라)는 0℃ 미만, 더욱 특히 -15℃ 미만이고, 이 파라미터는 공지된 방식인 DSC(시차 주사 열량 측정법)로 예컨대, 표준 ASTM D3418-82에 따라 측정된다.
- [0075] 본 발명의 특히 바람직한 다른 실시예에 따르면, 불포화 TPE(특히, TPS 엘라스토머)의 (ASTM D2240-86에 따라 측정된) 쇼어 경도는 10과 100 사이이고, 더욱 특히 20 내지 90이다.
- [0076] 예컨대, SB, SI, SBS, SIS, SBBS 또는 SBIS와 같은 불포화 TPS 엘라스토머는 주지되어 있고, 예컨대, 크라톤(Kraton)사의 상표명 "크라톤 디(Kraton D)"(예컨대, D1161, D1118, D1116, D1163 제품), 다이나솔(Dynasol)사

의 상표명 "칼프렌(Calprene)"(예컨대, C405, C411 및 C412 제품), 또는 폴리머리 유로파(Polimeri Europa)사의 상표명 "유로프렌(Europrene)"(예컨대, SOLT166 제품), 바스프사(BASF)의 상표명 "스티로플렉스(Styroflex)"(예컨대, 2G66 제품), 또는 대안적으로 아사히(Asahi)사의 상표명 "투프텍(Tuftec)"(예컨대, P1500 제품)으로부터 상업적으로 이용가능하다.

- [0077] 본 발명에 따른 코드의 모세관 또는 간극을 밀폐하는 기능을 충전 고무가 완수하도록 하는데 있어서, 전술한 불포화 열가소성 엘라스토머는 그 자체로 충분하다. 그러나, 다양한 첨가제들이 통상적으로 소량(바람직하게는, 불포화 열가소성 엘라스토머 100중량부당 20중량부 미만, 더욱 바람직하게는 10중량부 미만) 첨가될 수 있으며, 이 첨가제들에는, 예컨대, 가소제, 카본 블랙 또는 실리카와 같은 보강 충전제, 비-보강 또는 불활성 충전제, 라멜라 충전제, 항산화제 또는 오존분해 방지제와 같은 보호제, 각종 안정제, 예컨대, 충전 고무를 착색하기 위한 착색제가 포함된다. 또한, 충전 고무는 불포화 열가소성 엘라스토머 이외에, 불포화 열가소성 엘라스토머에 대해 중량부로 소량의 폴리머 또는 엘라스토머를 포함할 수도 있다.
- [0078] 본 발명의 방법으로 인하여, 2cm와 같은 길이의 코드의 임의의 부분 위에, 상기 코드의 각각의 모세관 또는 간극이, II-1 단락에 따른 공기 투과성 시험에서, 이 코드가 2 cm³/min 미만, 더 바람직하게는, 0.2 cm³/min 미만 또는 최대 0.2 cm³/min의 평균 공기 유량을 갖도록, 당해 모세관 또는 간극을 차단하는 적어도 하나의 고무 플러그를 포함하는, 코드를 제조할 수 있다. 코드의 충전 고무 함량은 1g의 코드당 5 내지 40mg으로 구성되며, 더욱 바람직하게는 5 내지 35mg이고, 특히 5 내지 30mg이다.
- [0079] "금속 코드"라는 용어는 본 출원에서 정의상 대부분(즉, 이 와이어들의 개수의 50% 초과) 또는 전체(이 와이어들의 100%)가 금속성 재료로 된 와이어로 형성된 코드를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0080] 서로 독립적으로 그리고 총별로, 코어(Ci)의 와이어(들)과 외층(Ce)의 와이어들은 바람직하게는 강으로, 보다 바람직하게는 탄소강으로 제조된다. 그러나, 다른 강, 예컨대, 스테인리스 강, 또는 다른 합금을 사용하는 것도 당연히 가능하다.
- [0081] 탄소강이 사용되는 경우, 그 탄소 함량(강의 중량%)은 바람직하게 0.2%와 1.2% 사이, 특히 0.5%와 1.1% 사이이며, 이 함량은 타이어에 필요한 기계적 성질과 와이어의 실현가능성 사이의 양호한 절충을 나타낸다. 0.5%와 0.6% 사이의 탄소 함량은 강의 신선이 용이해지기 때문에 결국 그러한 강을 보다 저렴하게 만든다. 본 발명의 다른 유리한 실시예는, 의도하는 용도에 따라, 예컨대, 특히 저렴한 비용과 신성의 용이함으로 인해 0.2%와 0.5% 사이의 저탄소 함량을 가진 강을 사용하는 것으로 구성될 수 있다.
- [0082] 사용되는 금속 또는 강은, 특히 탄소강 또는 스테인리스 강이든지 간에, 예컨대, 금속 코드 및/또는 그 구성 요소의 가공성, 또는 점착성, 내식성 또는 내시효성과 같은 코드 및/또는 타이어 자체의 사용 특성을 향상시키는 금속층으로 그 자체가 코팅될 수 있다. 하나의 바람직한 실시예에 따르면, 사용되는 강은 황동층(Zn-Cu 합금) 또는 아연층으로 코팅되며; 와이어 제조 공정 중, 황동 또는 아연 코팅은 와이어 신선을 보다 쉽게 하고, 와이어가 고무에 보다 잘 접착되게 한다는 것을 상기할 것이다. 그러나, 와이어는, 예컨대, 이들 와이어의 내식성 및/또는 고무에 대한 점착성을 향상시키는 기능을 갖는, 예컨대 Co, Ni, Al의 박막층 또는 Cu, Zn, Al, Ni, Co 및 Sn 성분 중 둘 이상의 성분의 합금의 박막층과 같이, 황동 또는 아연 이외의 금속 박막으로 코팅될 수 있다.
- [0083] 본 발명의 방법에 따라 얻어진 코드는 바람직하게 탄소강으로 제조되고, 바람직하게 2,500 MPa보다 큰 인장 강도(Rm)를 갖는다. 구조적, 탄성적 및 소성적 연신율의 합계인 코드의 과단(At)시의 총 연신율은 바람직하게 2.0%보다 크다.
- [0084] 본 발명이 어떻게 실시되는지를 상세하게 도시하기 위해, 예컨대, 피치 p₁의 나선으로 함께 권취되고 직경이 d₁이며 M개(예컨대, 2 또는 3개)의 와이어(들)로 이루어진 내층 또는 코어(Ci)와, 상기 층 둘레에 피치 p₂의 나선으로 함께 권취되고 직경이 d₂인 N개의 와이어들로 이루어진 외층(Ce)을 포함하는, M이 1아닌, M+N 구성의 2개의 동심층(Ci, Ce)을 구비하는 코드의 경우에, 본 발명의 방법은 적어도,
- [0085] - 먼저, "조립 지점"이라 하는 지점에 내층(Ci)을 형성하도록 M개의 코어 와이어를 (케이블링 또는 트위스팅으로) 조립하는 조립 단계와,
- [0086] - 상기 조립 지점의 하류에서, 상기 코어를 압출 헤드로 통과시킴으로써, 용융된 상태로 압출되는 불포화 열가소성 엘라스토머로 피복하는 피복 단계와,
- [0087] - 그 다음, (케이블링 또는 트위스팅으로) 상기 내층(Ci) 둘레에 외층(Ce)의 N개 와이어를 조립하여 내부로부터

고무화된 코드를 형성하는 조립 단계를 포함한다.

- [0088] 물론, M이 1인 경우에는, 단일의 코어 와이어에 대해 피복 단계가 직접 실시된다.
- [0089] M개의 와이어와 N개의 와이어는 조립 가이드에 커플링되거나 커플링되지 않을 수 있는 스폴, 분리용 그리드 등의 공급 수단에 의해 전달되며, 이들은 모두 한편으로는 M개의 와이어와 다른 한편으로는 N개의 와이어를 그들의 공통의 트위스팅 지점(또는 조립 지점)으로 수렴시키도록 의도되어 있다.
- [0090] M은 1 내지 4로 다양하지만, 와이어의 개수(N)는 본 발명의 특정 실시예에 따라 매우 넓은 범위로 다양할 수 있으며, 와이어의 최대 개수(N)는, 바람직하게 외층을 포화 상태로 유지하기 위해서, 층의 와이어의 직경(d_1)과 비교하여 그 직경(d_2)이 감소하는 경우에 증가할 것으로 이해된다.
- [0091] 바람직하게, N은 5 내지 15의 범위로 구성된다. 더욱 바람직하게, 본 발명에 따라 제조된 코드는 1+6, 2+7, 2+8, 3+8, 3+9, 4+9 및 4+10의 바람직한 구성을 갖는다. 이 코드들 중, 보다 특별하게 선택되는 코드는 층마다 동일한 직경을 가진(즉, $d_1=d_2$) 와이어로 구성된 코드이다.
- [0092] 본 발명에 따른 코드의 코어(C_i)는 바람직하게는 단일의 개별 와이어 또는 최대 2 또는 3개의 와이어로 구성되며, 후자의 경우, 예컨대, 평행하거나 그렇지 않으면 바람직하게 함께 트위스팅되는 것도 가능하다. 더욱 바람직하게, M이 1인 경우, N은 5 내지 7의 범위로 구성되며, M이 2 또는 3인인 경우, N은 6 내지 11의 범위로 구성되고, M이 4인 경우, N은 바람직하게 8 내지 12의 범위로 구성된다.
- [0093] 코드의 강도, 실현가능성, 강성 및 내굽힘성 사이에서 최적화된 타협을 위하여, 동일하거나 다른 층들(C_i 및 C_e)의 와이어들의 직경(d_1 , d_2)이 0.08 내지 0.50mm 범위 내에 있는 것이 바람직하며, 0.10 내지 0.35mm 범위 내에 있는 것이 더욱 바람직하다. 층마다 동일한 직경을 갖는(즉, $d_1=d_2$) 와이어를 사용함으로써, 특히 그 제조를 단순화시키고 그 코드의 비용을 감소시킨다.
- [0094] 여기서 다시 상기하면, 피치 "p"는 코드의 축에 대해 평행하게 측정된 길이를 나타내며, 상기 길이 이후에, 이 피치를 가진 와이어는 상기 코드의 축 둘레를 완전히 1회전하게 된다.
- [0095] 코어(C_i)가 1개를 초과하는 와이어로 제조되는 경우(M이 1보다 큰 경우), M개의 와이어들은 바람직하게 조립되며, 특히, 더 바람직하게는 3 내지 30mm 범위이고 특히 3 내지 20mm 범위인 피치(p_1)로 트위스팅된다.
- [0096] 바람직한 다른 실시예에 따르면, 피치들(p_1 , p_2)은 동일하다. 이는 특히 2개의 층(C_i 및 C_e)들이 동일한 트위스트 방향(S/S 또는 Z/Z)으로 권취되는 다른 특징을 가진 콤팩트 타입의 층상 코드의 경우이다. 이러한 "콤팩트" 층상 코드에서는, 조밀도가 매우 높아서, 이 코드들의 단면이 원통형이 아닌 다각형 윤곽을 갖는다.
- [0097] 바람직한 다른 실시예에 따르면, 피치들(p_1 , p_2)은 상이하다. 이는 특히, 예컨대, 2개의 층(C_i 및 C_e)들이 동일한 트위스트 방향(S/S 또는 Z/Z) 또는 반대 방향(S/Z 또는 Z/S)으로 권취되는 원통형 층상 코드의 경우이다. 이러한 "원통형" 층상 코드에서는, 이 코드들의 단면이 도 2(본 발명에 따라 제조된 원통형 3+9 코드)에 예시된 바와 같이, 원통형인 윤곽을 갖도록 하는 조밀도가 제공된다.
- [0098] 본 발명에 따라 제조된 코드에서, 외층(C_e)은 포화 층인 바람직한 특징을 갖는데, 즉, 정의상, 이 층에는 직경(d_2)을 가진 추가적인 와이어, 또는 즉, 직경(d_2)을 가진 적어도 하나의 ($N_{\max}+1$) 번째 와이어가 이 층에 추가될 수 있는 충분한 공간이 없으며, N_{\max} 는 내층(C_i) 주위의 층에 권취될 수 있는 와이어의 최대 개수를 나타낸다. 이러한 구조는 주어진 코드 직경에 대해 보다 큰 강도를 제공한다는 현저한 이점이 있다.
- [0099] 이미 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 코드는 모든 층상 코드와 마찬가지로 2개의 타입, 즉 콤팩트 층상 타입 또는 원통형 층상 타입일 수 있다.
- [0100] 바람직하게, M이 1보다 큰 경우의 층(C_i)과 층(C_e)은 동일한 트위스트 방향, 즉 S 방향(S/S 배열) 또는 Z 방향(Z/Z 배열)으로 권취된다. 유리하게, 동일한 방향으로 이 층들을 권취하면, 이들 두 층들 간의 마찰과 이들을 구성하는 와이어의 마모를 최소화한다.
- [0101] 보다 바람직한 제1 실시예에 따르면, 2개 층들은 콤팩트 타입의 코드를 얻기 위해 동일한 피치(즉, $p_1=p_2$)로 동일한 트위스팅 방향으로 권취된다. 보다 바람직한 다른 실시예에 따르면, 2개 층들은 도 2에 예시한 바와 같은

원통형 타입의 코드를 얻기 위해 상이한 피치(즉, $p_1 \neq p_2$)로 동일한 트위스팅 방향으로 권취된다.

- [0102] 본 발명의 방법은 유리하게 주변부에 충전 고무가 없을 수 있는 또는 실질적으로 없을 수 있는 특히 바람직한 일 실시예에 따른 코드의 제조를 가능하게 하며; 이런 표현은 육안상 코드 주변부에서 충전 고무의 입자를 볼 수 없음을 의미하고, 다시 말해서, 제조 후 당업자가 육안으로 볼 때 3 미터 이상의 거리에서 본 발명에 따라 제조된 코드의 스폴과 인시튜 고무화되지 않은 종래의 코드의 스폴 사이에 아무런 차이도 인식할 수 없음을 의미한다.
- [0103] 그러나, 전술한 바와 같이, 코드의 주변부에서 있을 수 있는 충전 고무의 넘침은 불포화 열가소성 엘라스토머와 상기 캘린더링 고무의 디엔 엘라스토머의 공가교결합 가능성으로 인해 금속 섬유 캘린더링 고무에 대한 후속 접착에 해롭지 않을 것이다.
- [0104] 물론, 본 발명의 방법은 원통형 층들을 구비한 타입의 코드(정의상, 이 코드들은 층들이 (트위스팅 방향이 동일하거나 상이하면서) 다른 피치를 갖거나 (피치가 동일하거나 상이하면서) 반대 방향으로 권취되는 코드임을 기억하라)의 제조에 적용되는 바와 같이, 콤팩트 타입의 코드(정의상, 이 코드들은 층들이 동일한 피치로 동일한 방향으로 권취되는 코드임을 기억하라)의 제조에도 적용된다.
- [0105] 예컨대, 3+N 구성의 2층 코드의 제조에 적용되는, 본 발명의 전술한 방법을 실시하기 위해 사용될 수 있는 조립/고무화 장치는 형성 과정 중 코드의 이동 방향을 따라 상류로부터 하류까지,
- [0106] - 한편으로는 3개의 코어 와이어들을 공급하고, 다른 한편으로는 외층(Ce)의 N개의 와이어들을 공급하는 공급 수단과,
- [0107] - "제1 조립 지점"이라 하는 지점에 내층(Ci)을 형성하기 위해 3개의 와이어들을 조립하는 제1 조립 수단과(이들은 3개의 와이어들을 공급하는 상기 공급 수단과 후속하는 압출 수단 사이에 배치됨),
- [0108] - 상기 코어를 피복하기 위해 상기 제1 조립 지점의 하류에 배치되어, 용융된 상태의 열가소성 엘라스토머를 전달하는 압출 수단과,
- [0109] - "제2 조립 지점"이라 하는 지점에 외층(Ce)을 배치하기 위해, 이와 같이 피복된 내층(Ce) 둘레에 N개의 와이어들을 조립하는 제2 조립 수단을 포함하는 장치이다.
- [0110] 첨부된 도 1는 예컨대 원통형 층들을 구비한 코드의 제조에 사용될 수 있는, (동일한 방향(F_1 , F_2)의 2개의 화살표로 부호화된) 회전 공급부와 회전 수용부를 갖는 유형의 트위스팅 조립 장치(10)의 예를 도시하고 있으며, 여기서, 코드의 2개의 층들의 트위스팅 방향은 동일하며, 피치(p_1 , p_2)는 상이하다.
- [0111] 이 장치(10)에서, 공급 수단(110)은 분배 그리드(12)(축대칭 분배기)를 통해 3개의 와이어(11)를 전달하며, 이때 그리드는 조립 가이드(13)에 커플링되거나 커플링되지 않을 수 있고, 조립 가이드를 지나서 3개의 와이어가 조립 지점(14)에서 수렴하여 코어(Ci)를 형성한다.
- [0112] 일단 형성된 심부(Ci)는, 예컨대, 펌프를 통해 사이징 다이를 공급하는 (과립 형태의 TPE를 수용하는 호퍼로부터 연장된) 트윈 스크류 압출기로 구성된, 예컨대, 단일 압출 헤드(15)를 포함하는 피복 영역을 통과한다. 수렴점(14)과 피복점(15) 사이의 거리는, 예컨대, 50cm 내지 1m이다. 공급 수단(170)에 의해 전달되는, 예컨대, 9개의 와이어인 외층(Ce)의 N개의 와이어(17)는 고무화된 심부(16) 둘레에 트위스팅되고 화살표 방향으로 계속됨으로써 조립된다. 그렇게 형성된 최종의 (Ci+Ce) 코드는, 예컨대, 스트레이트너 및/또는 트위스터-스트레이트너를 포함하는 트위스트 밸런싱 수단(18)을 통과한 후 결국 회전 수용부(19)에 수집된다.
- [0113] 당업자에게 잘 공지된 바와 같이, 콤팩트 층들을 구비한 타입의 코드(2층의 트위스팅 방향이 동일하며, 피치(p_1 , p_2)가 동일함)를 제조하기 위해서는, 예컨대, 전술한 바(도 1)와 같이 2개가 아닌, 1개의 회전(공급 또는 수용) 부재를 포함하는 장치가 사용될 것이다.
- [0114] 도 2는, 본 발명에 따른 전술한 방법을 사용하여 얻을 수 있는 바람직한 3+9 인시튜 고무화된 코드의 일례를 (직선형이고 정지한 것으로 가정한) 코드의 축에 대해 수직한 단면도로 개략적으로 도시하고 있다.
- [0115] (C-1으로 표시된) 이 3+N 코드는 원통형 층을 가진 타입이며; 이 예에서는, 2개의 층들이 동일한 방향(인정된 명명법을 사용하여 S/S 또는 Z/Z)이지만 다른 피치($p_1 \neq p_2$)로 권취된다. 이러한 타입의 구성은 구성 와이어(20, 21)들이 2개의 실질적으로 동심인 층들을 형성함을 의미하며, 각각의 층은 소위 콤팩트 층을 구비한 코드의 경

우에서와 같이 다각형이라고 보다는 실질적으로 원통형인 (점선으로 표시된) 윤곽(E)을 갖는다.

[0116] 이 코드(C-1)는 인시튜 고무화된 코드로 인정될 수 있으며; 2개의 층(Ci, Ce)의 인접한 와이어들, 예컨대, 3개의 와이어들에 의해 형성된 각각의 모세관 또는 간극(충전 고무가 없어서 빈 공간)은 충전 고무에 의해 적어도 부분적으로(코드의 축을 따라 연속적으로 또는 불연속적으로) 충전됨으로써, 2cm의 코드 길이에 대하여, 각각의 모세관은 적어도 하나의 고무 플러그를 포함한다.

[0117] 더욱 구체적으로, 충전 고무(23)는 각각의 모세관, 특히, 인접한 와이어들에 의해 형성된 (삼각형으로 부호화된) 중앙 모세관(24)을 충전한다. 바람직한 실시예에 따르면, 충전 고무는 해당 충전 고무가 덮는 내층(Ci) 둘레에서 연속적으로 확장된다.

[0118] 이러한 방식으로 제조된 M+N 코드는 기밀한 것으로 인정될 수 있으며; II-1-B 단락에 기술된 공기 투과성 시험에서, 상기 코드는 바람직하게는 2 cm³/min 미만, 더 바람직하게는, 0.2 cm³/min 미만 또는 0.2 cm³/min 이하의 평균 공기 유량을 특징으로 한다.

[0119] 이에 비해, 도 3은 마찬가지로 2개의 원통형 층을 가진 타입의 종래의 (C-2로 표시된) 3+9 코드(즉, 인시튜 고무화되지 않은 코드)의 단면도를 상기시키기 위해 제공하고 있다. 충전 고무를 부재는 실제로 내층(Ci)의 3개의 와이어(30)가 서로 접촉함으로써, 고무를 외부로부터 침투할 수 없는 비어 있고 밀폐된 중앙 모세관(33)으로 이어지므로, 부식성 매체가 쉽게 전파될 수 있도록 한다는 것을 의미한다.

[0120] II. 발명의 상세한 설명

[0121] II-1. 사용된 측정 및 시험

[0122] II-1-A. 다이내모메트릭 측정

[0123] 금속 와이어와 코드에 대해, ISO 6892(1984) 표준에 따른 장력하에서 Fm으로 표시되는 파단력(N 단위의 최대 부하), Rm으로 표시되는 파괴 강도(MPa 단위) 및 At로 표시되는 파단시의 연신율(% 단위의 총 연신율)을 측정한다.

[0124] 디엔 고무 조성물에 대해, 달리 지시하지 않으면 1998년의 ASTM D 412 표준(시편 "C")에 따라 장력 하에서 탄성 계수 측정을 행하며: E10으로 표시되고 MPa로 표현되는 10% 연신율에서의 "진(true)" 시컨트(secant) 탄성 계수(즉, 시편의 실제 단면적에 대한 탄성 계수)를 (ASTM D 1349(1999)에 따른 표준 온도 및 습도 조건 하에서) 2차 연신에서(즉, 적응 사이클 이후에) 측정한다.

[0125] II-1-B. 공기 투과성 시험

[0126] 이 시험은 주어진 시간 동안 일정한 압력 하에서 시편을 통과한 공기의 부피를 측정함으로써 시험 대상 코드의 종방향 공기 투과성을 결정할 수 있게 한다. 당업자에게 잘 알려진 이런 시험의 원리는 공기 불투과성으로 만들기 위한 코드의 처리의 효용성을 실증하는 것이며; 이 시험은 예컨대 ASTM D2692-98 표준에 기술되어 있다.

[0127] 여기서, 이 시험은, 코드에 의해 보강되고 이에 따라 고무에 의해 외부로부터 이미 코팅된 경화된 상태의 타이어나 고무 플라이로부터 추출된 코드에 대해, 또는 제조된 그대로의 코드에 대해 실시된다.

[0128] 후자의 경우에, 미가공 코드는 먼저 코팅 고무라 칭하는 고무를 사용하여 외부로부터 침지 코팅되어야 한다. 이를 행하기 위해, 병렬로 배열된 일련의 10개의 코드(코드간 거리: 20mm)를 미가공 상태의 디엔 고무 조성물로 된 각각 3.5mm의 두께를 가진 2개의 층 또는 《피막》(80×200mm 규격의 2개의 직사각형) 사이에 배치한 다음; 클램핑 모듈을 사용하여, 이들을 모두 몰드 내에 고정하되, 코드가 몰드 내에 있을 때 직선형으로 놓이도록 보장하기 위해 각각의 코드를 충분한 장력(예, 2daN) 하에서 유지한 다음; 140℃의 온도와 15 bar의 압력(80×200mm 규격의 직사각형 피스톤)에서 40분 동안 가황(경화) 처리한다. 그 후, 몰드로부터 전체를 제거하고, 코팅된 10개의 코드 시편을 특성화하기 위해 7×7×20mm 규격의 평행육면체 형태로 절단한다.

[0129] 코팅 고무로서 사용되는 조성물은 타이어에서 통상적으로 사용되는 고무이며, 해당 디엔 조성물은 천연(해교된) 고무와 카본 블랙 N330(65 phr)을 기초로 하고 다음과 같은 상용 첨가제, 즉, 황(7 phr), 설펜아미드 촉진제(1 phr), ZnO(8 phr), 스테아릭산(0.7 phr), 산화방지제(1.5 phr) 및 나프텐산 코발트(1.5 phr)를 또한 포함하며; 코팅 고무의 E10 탄성 계수는 약 10 MPa이다.

[0130] 이 시험은 경화된 상태에서 고무 조성물(또는 코팅 고무)로 그 주변이 코팅된 2cm 길이의 코드에 대해 다음의

방법으로 수행된다. 코드의 입구 단부로 1 bar의 압력의 공기를 주입하고 출구 단부에서 공기의 부피를 (예컨대, 0 내지 500 cm³/min으로 교정된) 유량계를 이용하여 측정한다. 이 측정에서는 코드의 종축을 따라 일단부에서 타단부까지 코드를 따라 통과하는 공기의 양만이 고려되도록, 측정 중 코드 시편은 압축된 기밀 시일(예컨대, 고무도 발포재 또는 고무로 제조된 시일) 내에 고정된다. 중실 고무 시편, 즉 코드가 없는 시편을 사용하여, 시일 자체의 기밀성을 사전에 시험한다.

[0131] 코드의 종방향 불투과성이 클수록, 측정된 공기 유량은 작아진다. $\pm 0.2 \text{ cm}^3/\text{min}$ 의 정밀도로 측정이 실시되기 때문에, $0.2 \text{ cm}^3/\text{min}$ 이하의 측정값들은 0으로 간주된다. 이 측정값들은 코드의 축을 따라(즉, 코드의 종방향으로) 기밀한 것으로 인정받을 수 있는 코드에 대응한다.

[0132] II-1-C. 충전 고무 함량

[0133] 충전 고무의 양은 초기 코드(인시튜 고무화된 코드)의 중량과 적절한 추출 용매에서의 처리에 의해 충전 고무가 제거된 코드의 중량(코드 와이어의 중량) 사이의 차이로서 측정된다.

[0134] 예컨대, 절차는 다음과 같다. 크기를 줄이기 위해 그 자체가 권취된 주어진 길이(예컨대, 1m)의 코드 시편을 1 리터의 톨루엔이 담긴 액밀형 바틀에 넣는다. 그리고, 바틀을 "왕복 진탕기"(Fischer Scientific의 "ping pong 400")를 사용하여 실온(20°C)에서 24시간 동안 교반(분당 125회의 외향/복귀 운동)하고; 용매가 제거된 후, 동작을 한 번 반복한다. 이와 같이 처리된 코드를 회수하고, 잔여 용매를 60°C에서 1시간 동안 진공 하에서 증발시킨다. 그리고, 충전 고무가 제거된 코드를 계량한다. 초기 코드의 g(그램)당 충전 고무의 mg(밀리그램)으로 표현되고 10회의 측정(즉, 총 10m의 코드)에서 평균화된 코드의 충전 고무 함량을 추론하기 위해, 계산을 사용할 수 있다.

[0135] II-2. 코드의 제조 및 시험

[0136] 다음의 시험에서는, 얇은 황동-코팅 탄소강 와이어로 형성된 3+9 구성의 2층 코드를 제조한다.

[0137] 예컨대, 대략 1mm의 중간 직경까지 얇게 압연 및/또는 신선함으로써 1차 가공 경화된 기계 와이어(5 내지 6mm의 직경)로부터 공지된 방식으로 탄소강 와이어를 준비한다. 사용된 강은 탄소 함량이 대략 0.7%이며, 나머지는 철과 제강 공정과 연관된 일반적으로 불가피한 불순물을 가진 ("표준 장력"을 의미하는 NT 타입의) 공지의 탄소강이다. 중간 직경의 와이어에 대해 후속 변환에 앞서 탈지 및/또는 산세 처리를 수행한다. 이들 중간 와이어에 황동 코팅을 도포한 후, 예컨대, 수용성 에멀전 또는 수용성 분산제 형태의 신선 윤활제를 이용하여 습식 매체에서의 냉간 신선을 통해 각 와이어(즉, 최종 패턴팅(patterning) 열처리 후)에 소위 "최종" 가공 경화 공정을 수행한다.

[0138] 이와 같이 신선된 강 와이어는 다음의 직경과 기계적 성질을 갖는다.

표 1

강	ϕ (mm)	Fm(N)	Rm(MPa)
NT	0.23	114	2800

[0140] 그리고, 이들 와이어를 3+9 2층 코드의 형태로 조립하고, 이들의 기계적 성질을 표 2에 나타내었다.

표 2

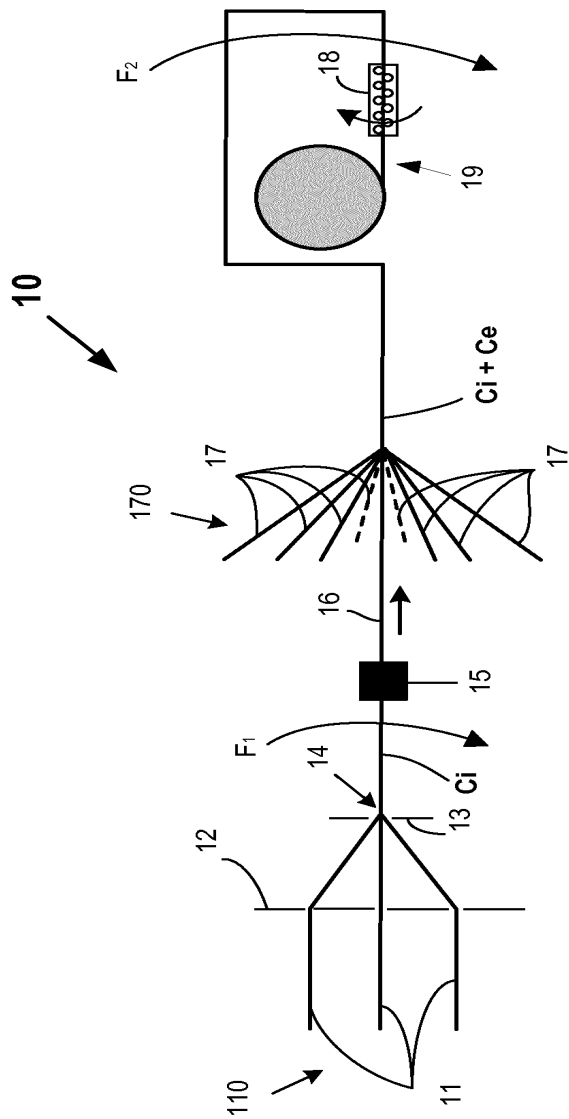
코드	p_1 (mm)	p_2 (mm)	Fm(daN)	At(%)
C-1	6.3	12.6	131	2.2

[0142] 도 2에 개략적으로 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 3+9 코드(C-1)는 원통형 층상 타입의 코드를 얻기 위해 2개의 서로 다른 피치($p_1 \neq p_2$)로 동일한 트위스팅 방향(S)으로 권취되고 직경이 모두 0.23mm인 12개의 와이어로 형성된다. 1-3 항목에서 지정된 방법을 사용하여 측정된 충전 고무(22)의 함량은 코드의 그램 당 23mg이다. 이 충전 고무는 3개의 심부 와이어(20)에 의해 형성된 중앙 채널 또는 모세관(23)을 충전함으로써 3개의 와이어에 의해 형성된 내층(Ci)을 완전히 덮으면서 이 와이어들 약간 이격시킨다. 충전 고무는 2개의 층(Ci, Ce)의 와이어에 의해 형성되는 다른 간극 또는 모세관 각각을, 바람직하게 완전하지 않더라도 적어도 부분적으로 충전한다.

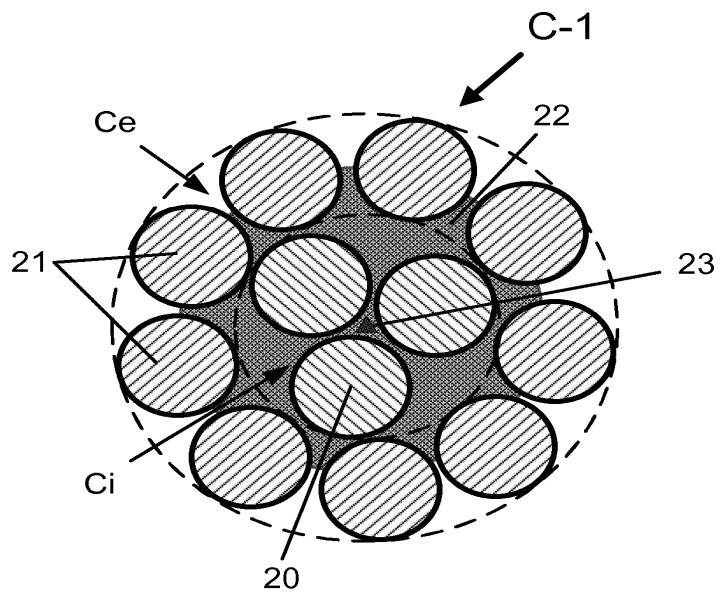
- [0143] 이 코드를 제조하기 위해, 도 1에 개략적으로 도시되고 상술한 바와 같은 장치를 사용했다. 충전 고무는 펌프를 통해 0.515mm 직경의 사이징 다이를 공급하는 (길이가 960mm이고 L/D=40인) 트윈 스크류 압출기를 사용하여 대략 180℃의 온도로 압출된 불포화 TPS 엘라스토머(이 경우에서, 대략 70의 쇼어 경도를 가진 SBS 엘라스토머)로 구성되며, 내충(Ci)은 피복되면서 압출 방향에 대해 직각으로 직선으로 이동한다.
- [0144] 이에 따라 제조된 코드(C-1)에 대하여, 상기 코드를 1분 내에 통과한 공기의 부피(cm^3)를 측정함으로써 II-1 단락에서 설명한 공기 투과성 시험을 수행하였다(시험 대상의 코드 각각에 대해 10회 측정치를 평균화함).
- [0145] 시험 대상의 코드(C-1) 각각에 대해 그리고 측정치의 100%에 대해(즉, 10개 시편 중 10개), 제로 또는 0.2 cm^3/min 미만의 유량을 측정하였다; 즉, 본 발명의 방법에 따라 제조된 코드는 그 종축을 따라 기밀하다고 할 수 있다.
- [0146] 결론적으로, 본 발명에 따른 방법에 따라 제조된 코드는 제어된 양의 충전 고무로 불포화 열가소성 엘라스토머에 의한 최적의 침투도를 나타내며, 모세관 또는 간극 내의 고무 플러그 또는 내부 격벽이 충분한 개수로 존재하도록 보장함으로써; 상기 코드는 공기 내의 산소 또는 물과 같은 임의의 부식성 유체의 코드를 따르는 확산에 의해 영향을 받지 않으며, 이에 따라, 본 명세서의 서두에 기술한 심지 효과를 제거한다.
- [0147] 또한, 사용된 열가소성 엘라스토머는, 그 불포화 특성과 그에 따른 천연 고무와 같은 불포화 디엔 고무의 매트릭스와의 (공)가황성으로 인하여, 코드가 제조된 후 코드의 외부에서 약간의 넘침이 발생하는 경우에 원하지 않는 점착성의 문제를 나타내지 않는다.

도면

도면1



도면2



도면3

