(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08J 5/06
B21F 19/00

(45) 공고일자 1996년01월13일
(11) 공고번호 특1996-0000857

(21) 출원번호	특1987-0006559	(65) 공개번호	특1989-0000266
(22) 출원일자	1987년06월27일	(43) 공개일자	1989년03월13일

(30) 우선권주장 86-15746 1986년06월27일 영국(GB)

(71) 출원인 엔. 브이. 베카에르트 에스. 에이 윌리 반데벨데
벨지움 비-8550 즈웨베겜 베카에르트스트라아트 2

(72) 발명자 윌프리드 코펜스
벨지움 비-8510 코트릭 마르케 씨.베르샤에베스트라아트 7
다니엘 챰바에르
벨지움 비-8610 웨벨겜 펠릭스 베르벤에스트라아트 13
휴고 리벤스
벨지움 비-9000 겐트 카푸르 403

(74) 대리인 황광현

심사관 : 이재웅 (책자공보 제4289호)

(54) 황동 합금으로 코팅된 고무 접착성 강철 보강 부재와 그 제조방법 및 이러한 강철 보강 부재를 포함하는 경화 고무 제품

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

황동 합금으로 코팅된 고무 접착성 강철 보강 부재와 그 제조방법 및 이러한 강철 보강 부재를 포함하는 경화 고무 제품

[도면의 간단한 설명]

제1도는 종래의 코드와 본 발명에 따른 코드와, 증기 시효 시간에 대한 코드/고무 접착력을 도시한 것이고,

제2도는 종래에 코드와 본 발명에 따른 코드와, 접착력의 손실에 대한 과경화 효과를 도시한다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 경화 고무 제품을 보강하는데 사용하는, 황동으로 코팅된 강철 부재(element)에 관한 것으로서, 특히 자동차 타이어를 보강하는 강철 벨트와 같은, 고성능 고무 제품에 사용하기 위한 개량된 내구성의 접착 성질을 갖는, 황동으로 코팅된 강철 와이어 및 강철 코드 부재에 관한 것이다.

경화 고무 제품에 사용하기 위한 황동으로 코팅된 강철 보강재는 단일 필라멘트, 강철 코드, 꼬이거나 팽팽한 와이어의 스트랜드, 기타 와이어 제품(예컨대, 와이어 직물), 스트립, 평평하거나 다른 형태의 와이어등을 포함한다. “부재 (eleme nt)”라는 용어는 상기 황동으로 코팅된 강철 보강재의 모든 가능한 유형을 포함하고 한다. 일반적으로 사용된 강철은 탄소가 있음으로써 그들의 성질에 기여하게 되는 탄소강 및 고탄소강이다. 탄소함량은 약 0.1-1% 이상까지 변화할 수 있지만 타이어 코드에 응용하기 위해서는 0.5-0.8%이다. “황동(brass)”이라는 용어는 55% 이상의 구리, 특히 알파 황동의 경우에는 60-75%의 Cu와, 나머지로 아연(및 선택적으로 미량의 Co, Ni등과 같은 기타 합금 부재)을 함유하는 고무 접착성 Cu-Zn 합금 조성물을 포함하다.

본 발명은 특히 황동으로 코팅된 강철 부재와 이러한 보강 부재가 혼입되어 있는 경화 고무 사이, 특히 고온 및/또는 다습한 조건 하에서의 극심한 시효에 영향을 받기 쉬운 타이어 고무와 그 내부에 혼입되어 있는, 황동으로 코팅된 강철타이어 코드 사이에서 장기간 사용할 때에도 적당한 접착력을 유지하는 문제에 관심을 두고 있다.

타이어 작동시에 접착력이 저하되는 문제점은 강철 벨트를 단 자동차 타이어가 이 타이어 고무내의

수분(예컨대, 물의 침투 또는 삼투에 의함)으로부터 야기되는 습기 및/또는 열시효 및 높은 작동 온도를 포함하는 극심한 구동 상태에 노출된 경우 종종 발생한다고 알려져 있다. 따라서, 황동으로 코팅된 강철 코드와 타이어 고무 사이의 초기의 경화 접착력은 시간이 경과함에 따라 감소하는데, 어떤 경우에는 높은 열 및 습기 시효(때로는 화학적 분해 및 부식 효과에 관련하여)에 기인하여 매우 급속히 감소될 것이다. 이러한 접착력의 저하는 코드/고무 조성물의 구조적인 일체성을 약화시켜, 결국, 타이어의 코드/고무 결합이 분리될 수도 있다.

따라서, 경화 고무 제품의 수명 기간동안 고도의 접착력을 유지하는 것이 중요하다.

황동으로 코팅된 타이어 코드를 보호하고 접착력을 향상시키는 방식과 방법은 많이 연구되어 왔고 많이 제안되어 왔다. 다양한 개선책은 강철 기재 및 황동 코팅의 증가된 표면 보호에 관한 것으로서, 주로 내부식제를 사용하여 와이어 및/또는 황동 표면을 처리하거나 보호 상피층 또는 하부 코팅층을 황동에 가함으로써 이루어졌다. 다른 제안은 황동 조성물의 합금 변형 및 기타 특징의 접착 촉진제와 고무 화합물의 적응을 포함한다. 따라서, 이러한 제안은 특정의 광물유 용액에 코드를 담그고 코드의 표면을 열기 처리하고, 고무 또는 고무 와이어의 소정의 성분으로 황동 코드를 예비 코팅(precoating)하고 여러가지 화학 조성물(예컨대, 벤조트리아졸, 카르복시산 및 그의 염, 붕산 및 그의 염)로써 유사하게 처리하는 것을 포함한다.

비록 상술한 제안들로 부식에 대한 접착 결합 안정성이 증가할지라도, 이러한 제안들은 높은 습기 및 열시효의 조건하에서 강철 코드로 보강된 타이어의 실질적인 접착 손실의 근본적인 문제를 완전히 해결하지는 못했다. 또한, 상기의 제안들은 기술적, 경제적인 관점으로 보아 실용적인 것이 되지는 못하였다.

따라서, 본 발명의 목적은 상술한 제안들의 어려움과 단점을 해결하고, 용이하게 제조할 수 있으며, 경화고무 제품에 혼입될 경우 만족할만한 접착 성질을 갖고 특히 필요시 적당한 접착력을 유지할 수 있는 수단을 제공하는 개량된, 황동으로 코팅된 강철 부재를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 자동차 타이어와 같은 고무 제품에 혼입될 강을 부재상에 피복되며 강출/고무 조성물의 수명 기간동안 좀 더 내구력이 있는 황동-고무 접착력을 보증하는 고무 접착 코팅으로 사용하기 위한 새로운 황동 조성물을 제공하는 것이다.

또한, 본 발명의 목적은 열 및 습기에 의해 야기되는 급격한 품질 저하에 대해 황동으로 코팅된 강철/고무 경화물의 황동-고무 결합의 내성을 증가시키는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 증기 시효 및 과열 시효에 의해 야기되는 것과 같은 극심한 열 및 습기 상황에 영향을 받을때 타이어 작동중 고도의 접착력을 유지하는 타이어 보강재로서 사용하기 위한 황동으로 코팅된 강철 부재는 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 개량된 강철 보강 부재를 함유하는 높은 내구성의 고무 제품, 특히 자동차 타이어를 제공하는 것이다.

본 발명의 이러한 목적과 기타의 목적 및 잇점들을 첨부 도면과 실시예를 참조하여 상세히 기술하면 다음과 같다.

본 발명은, 극심한 습기 및 열 시효 상태(예컨대, 증기 시효)하에서 종래의 황동으로 코팅된 강철 보강부재의 고무 접착 강도가 비교적 급격히 저하하는데 이러한 보강 부재가 인을 함유하는 고무-접착 황동 조성물로 코팅될 경우, 특히 인이 황동 코팅에 인산염으로 존재할 경우 상당한 정도로 지연될 수 있다는 놀라운 발견에 기초를 두고 있다.

본 발명의 한가지 특징에 따르면, 55% 이상의 구리를 함유하는 황동 합금으로 코팅된 고무 접착성 강철 보강 부재를 제공하는데, 이 황동 합금은 열 및/또는 습기 시효시 경화 고무 제품에 대한 접착력을 증가시키는 인을 표준 시험에 의해 측정된 인산염 이온의 중량으로 표시하여 코팅면의 평방미터당 4mg 이상을 포함함을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 강철 부재는 강철 와이어(0.5㎜ 이하의 직경, 2500N/㎟ 이상의 인장 강도, 및 0.10-0.40㎛의 두께를 갖는 황동 합금 코팅을 가짐)와 보다 바람직하게는 0.1-0.4㎜의 직경과 2700N/㎟ 이상의 인장 강도를 갖는 상기 다수의 강철 와이어를 포함하는 타이어 보강 부재로서 사용하기 위한 강철 코드 형태가 유리하다.

본 발명의 다른 특징에 따르면, 55% 이상의 구리를 함유하는 황동 합금을 강철 와이어의 표면에 코팅시키는 과정을 포함하는 강철 와이어 형태의 강철 보강 부재 제조방법을 제공하는데, 본 명세서에 기술된 표준 시험에 의해 측정된 바와 같은 인산염 이온의 중량으로 표시된 인은 코팅면의 평방 미터당 4mg 이상으로 황동 합금 코팅에 혼입됨을 특징으로 한다.

또한, 본 발명의 다른 특징에 따르면, 상술한 바와 같은 본 발명의 방법에 의해 제조된 강철 부재 또는 상술한 바와 같은 본 발명에 따른 강철 보강 부재를 함유하는 경화 고무 제품을 제공한다. 상술한 바와 같은 강철 코드를 함유하는 고무 타이어는 본 발명의 중요한 실시예를 구성하고 있다.

본 발명의 또다른 특징에 따르면, 비 경화 고무가 강철 보강 부재와 접촉할 때에 경화되어 그 경화 고무 및 강철 보강 부재 사이에 결합이 이루어진 강철 보강 부재를 함유하는 경화 고무 제품의 제조 방법을 제공하는데, 이때 사용된 강철 보강 부재는 지금까지 정의된 것과 같이 본 발명에 따른 것이거나 본 발명의 방법에 의해 제조된 바와 같은 것임을 특징으로 한다.

상기한 와이어나 코드에 가해지고 여러가지 고무에 결합된 다수의 시험 코팅을 검사한 결과, 이후 기술되는 표준 시험에 의해 측정된 바와 같이 황동 표면의 평방 미터당 4mg의 최소 인산염 함량을 지정하는 것이 가능해졌으며, 그 최소 함량 이하에서는 시효 접착 유지면에서의 개량이 미약하거나 확고하지 않다. 예컨대, 3-4mg/㎡의 인산염은 분명한 개량일 수도 있지만, 이것은 최소 표면 오염물(와이어 및 코드 가공 처리로부터 생긴 우연한 인 함유 물질도 포함)에 의해 영향을 받으며, 조정이

거의 불가능하다. 이러한 m2당 최소 4mg 인산염의 황동 코팅은 높은 습기/열시효 상태하에서 접착 강도의 실질적인 증가를 가져 온다. 이 개량은 광범위의 인을 포함하는 황동 및 40mg/m2 이상까지의 수준을 얻을 수 있는 증가된 인산염 함량에서 관찰된다(편의상, 본 명세서에서의 모든 농도는 표준 시험에 의해 측정된 mg/m2으로 표시된다.).

약 50mg/m2의 인산염 상한을 초과한 범위에서는 단점이 제거될 수도 있음이 발견되었다. 예컨대, 특정 고무 화합물과의 충분한 초기 접착에 필요한 조건을 충족시킬 수 없으며(정상적인 경화 상태에서의 접착 설정 속도의 급격한 감소에 기인하여), 또한, 습한 인발 작업은 때때로 상당한 주의를 요한다. 따라서, 인산염 함량은 50mg/m2 이하가 바람직하다.

본 발명에 의한 개량된 시효 접착 성질 및 장점은 제1도 및 제2도로 설명된다.

제1도는 참조하면, 종래의 방식으로 제조된 코드[실선(1)]와 본 발명에 따른 상이한 코드[점선(2)(3)]의 증기 시효 시간(t)에 대한 코드/고무 접착력이 도시되었다. 종좌표에서의 접착력은 예정된 형태의 길이(ASTM test 2630)를 갖는 고무 블럭에 혼입된 코드를 잡아당기는데 필요한 힘(N)으로 표시된다. 증기 시효 시간(t)(시)은 횡좌표에 표시하였다.

제2도는 접착력을 경화 시간(t)(분)과 비교하고, 종래의 코드[실선(1)]와 제1도에서와 같은 본 발명에 따른 코드[점선(2)(3)]에 대해 접착력 손실에 미치는 과정화의 효과를 도시하였다.

시효 접착력 유지에 있어서의 매우 실질적인 증가가 본 발명에 따른 코드에 의해 얻어질 수 있음은 제1도로부터 분명히 알 수 있는데, 이 코드는 황동이 약 9-12mg/m2의 인산염 함량을 갖는 것을 제외하고는 보통의 Cu-Zn 조성물(여기서는 약 63-65% Cu)의 황동층으로 코팅되었다.

제2도로부터, 본 발명에 따른 코드가 접착력에 있어서는 종래의 황동 코드와 유사하지만 과경화 내성(155℃에서 열시효를 연장함)에 있어서는 보다 우수함을 알 수 있다.

따라서, 본 발명의 목적은 타이어, 호스, 스트랩, 벨트와 같은 경화 고무 제품의 보강재로 사용하기 위한 강철 부재(통상적으로 와이어 필라멘트 및 코드)를 제공함으로써 성취 되는데, 상기 부재는 55 중량% 이상의 구리 함량(특히 60-75%의 구리)을 갖는 인산화된 황동 합금으로 코팅되지 않고, 상기의 황동 코팅은 코팅면의 m2당 4mg 이상의 평균 P-함량을 포함하는 실질적으로 균일한 Cu-Zn 함금 기판 조성 및 구조를 가지며 P-함량은 이후 기술된 표준 시험에 의해 측정된 인산염 이온(PO_4^{3-})의 중량으로 표시된다.

개량된 황동 코팅의 인함량은 5mg/m2 보다는 작아서는 안되지만 50mg/m2 이상이 되어서도 안되며, 6-40mg/m2이 바람직한데, 더욱 바람직하기로는 8-30mg/m2이고, 가장 바람직하게는 10-25mg PO_4^{3-}/m2이 좋다. 인은 황동층에 균일하게 분포되는 것이 바람직하지만 꼭 그럴 필요는 없다. 이는 코팅 두께의 상부에 집중될 수도 있으며, 평균 P-함량은 상술한 바와 같이 명시한 하한계 이하가 되어서는 안된다. 특히, 본 발명의 유리한 실시예에 따르면, 황동 코팅에서의 P-함량은 인산염 이온(PO_4^{3-})의 형태로 존재하며 황동 합금 기재의 성분 금속(예컨대, 구리와 아연)이 편리하지만 꼭 필요한 것은 아니다. 기타 적당한 인산염은 예컨대 피로 인산염이다. 또한, 철의 인산염(강철 기재로부터 연유되거나 황동 합금에 유입되는 것)과 선택적인 황동 합금 부재(예컨대, Mn 또는 Co나 Ni)의 인산염도 포함된다. 또한, 인이 용질이나 적당한 비인산염 인산 화합물로서 존재하는 P-합금 황동 코팅이 사용된다. 강철 필라멘트와 타이어 코드에 코팅된 P-함유 고무 접착 황동은 본 발명의 범위 내에 모두 포함되는데, PO4 이온으로 표시된 그들의 평균 P-함량은 황동면의 m2당 4mg 이하여서는 안된다.

본 발명에 따른 강철 부재 상의 P-함유 황동 코팅(특히, 인산염으로 존재하는 인이 황동 코팅에 밀접하게 분포될 때)에 의해 코드/고무 조성물에서 얻어질 수 있는 시효 접착력 유지면에서의 예상외의 중요한 개량점은 황동 코팅과 고무 사이에서의 과경화 및/또는 후경화 반응 속도의 실질적인 감소와 관련이 있으며, 특히 이러한 감소는 열과 습기의 존재시에 더욱 그러하다. 흔히, 타이어에서 통상적으로 발행사는 점진적인 접착력의 저하는, 열 및 습기에 의해 조급한 코드/고무의 분리가 일어나 타이어를 더이상 사용하지 못하게 되는 과도한 정도까지 가속화된다는 것이 잘 알려져 있다. 이것은 상호 면하는 인터페이스 층(부서지거나 결합이 해제되기 쉬운 접착층)에서의 황화구리 상(相)의 비정상적인 성장을 야기시키거나, 고무와 황동 사이에 다른 바람직스럽지 못한 반응물(산화 수소, 구리와 아연의 황화물, 부식물 등)의 형성을 야기시킨다고 알려져 왔다.

지금까지 이들 현상은 완전히 이해되지 못했고, 고무 응용시 종래의 황동으로 코팅된 와이어 및 코드를 사용해서는 조절하기가 어려웠다. 따라서, 이러한 타이어가 작동중 극심한 습기 및 열시효 효과에 노출될 경우에, 강철 코드로 보강된 타이어의 주행 수명은 얘기치 못할 정도로 단축된다. 접착성을 개량하거나, 부식(만족할만한 정도까지 시효 접착 유지력을 증가시키는데 있어서 덜 성공적으로 나타나며 충분한 정도까지 과경화/시효 반응을 지연시키지 못하여 나타나는 것)되지 않도록 황동을 보호하기 위한 종래 기술의 제안에 비해, 본 발명의 주요 장점은 복합물 황동/고무 시효 문제의 성질을 확인하고 극심한 열 및/또는 습기 시효 상황 하에서 접착력의 과도한 감소를 예방하기 위한 효율적이며 실질적인 수단을 제공한다는데 있다.

이러한 관점에서의 인 요소의 정교한 메커니즘이 아직 완전히 이해되지 않는다. 광범위하게 변화하는 시효 조건에 있어서의 적절한 반응을 조정/유지하기 위해서, 인, 특히 인산염의 직접적인 이로운 효과가 발생할 수도 있는데 이러한 가설이 본 발명을 제한하는 것은 아니다.

황동 인산염화에 관련된 특정의 간접 인자는 황동면 영역(인터페이스 접착층에 인접됨)에서의 구리 이용 가능성 및 유동성에 관한 것이다. 인산염화의 결과, 코팅 내부로부터 반응 영역까지의 구리 이동은 고무상 구조에 있어서의 과도한 황동 황산화 및 구리 침투를 방지한다. 황동면 특성과 조성에서 부변화(인삼염, 황동 구조 및 고도의 표면 응력과 와이어 인발시에 받는 전단력간의 상호 작용의 결과로 얻어진 것)는 부가적인 영향을 줄 수도 있다.

본 발명은 소정의 적당한 고무 접착성 황동 코팅에 피복될 수 있는 많은 종류의 보강 강철 부재에 응용할 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 강철 부재는 타이어의 보강에 사용하기 위한 와이어나 코드의 형태가 바람직하며, 하기의 사항은 이런 목적을 위해 황동-합금으로 코팅된 강철 와이어 및 강철 코드에 관한 것이다.

본 발명은 경화 고무 조성물을 보강하기 위해 사용된 황동(즉 Cu-Zn) 합금 표면 코팅과 강철 와이어 재료의 통용의 조합 에 응용할 수 있다. 이러한 와이어 재료는 2mm 이하의 직경을 가지며, 타소강(정상적인 Si와 Mn-성분 및/또는 Cr, Ni, Mo, V, Co, Nb를 함유하는 것보다 훨씬 많이 합금되었을지라도 0.6-1.0%C를 갖는 고탄소강이 주로 많이 사용됨)으로부터 생성된다. 와이어 표면은 55% 이상의 Cu(60-75%의 Cu를 갖는 이원의 Cu-Zn 알파 황동 합금이 많이 사용됨)를 포함하는 얇은 황동 합금 코팅으로 피복된다. 본 발명에 따른 P를 함유하는 황동 코팅은 P-황동 조성물에 미량으로 추가된 한 개 이상의 합금 부재(예컨대 Co, Ni, Fe, Mn, Sn, Sb, Mo)와 같은 다른 부재를 임의로 포함할 수도 있다.

본 발명의 바람직한 실시예는 자동차 타이어에 사용가기 위한 왕동 합금으로 코팅된 와이어 및 코드에 관한 것이다. 이러한 와이어 재료는 약 1.0%C(바람직하기로는 0.7-0.85%C)까지의 황동으로 코팅된 공석강(near-entectoid)으로 제조되는데, 이는 열욕 담금질 처리 후에 황동 도금되어 0.50mm 이하, 통상적으로는 0.10-0.40mm의 최종 직경으로 습식 인발된다. 일반적으로 이러한 경화 인발된 펄라이트 와이어는 약 2500-2800N/mmg, 때호는 3000N/mm2 이상의 인장 강도를 갖는다. 와이어 표면은 58-75% Cu, 바람직하게는 60-72% Cu를 함유하는 얇은 황동 합금 코팅으로 피복되었다. 코팅 두께는 0.501m 이하이며, 바람직하게는 0.10-0.351m이다. 황동 합금 코팅은 합금 도금(시안산 전해 Cu-Zn 용액) 또는 적당한 비율로 분명한 Cu 및 Zn층을 형성하도록 개별적인 구리조와 아연조로부터 연속 도금을 한 후 균일한(일반적으로 1∝-황동) 합금층 조성물이 얻어지도록 열확산 처리하여 형성시킬 수 있다.

소정의 적당한 공정(화학적/전기화학적 침전 및 물리적인 합금 방법을 포함함)이 본 발명의 목적하는 P-함유 황동 조성물을 얻기 위하여 사용될 수 있으며, 이는 와이어 및 코드 제조 공정의 모든 단계에서 알 수 있다. 그러므로, 그것은 와이어 표면에서의 황동 코팅(합금 도금이나 연속 Cu 및 Zn 도금) 전이나 동시에 수행될 수 있거나, 연속 도금 및 열확산 사이 또는 열확산 후 및 와이어 인발 전이나 와이어 인발 공정시에 수행될 수 있다. 또한, 완성된 와이어 필라멘트(와이어를 타이어 코드로 꼬기전이나 꼰 후)에서 수행될 수도 있다. P-함유 또는 인삼염화된 황동면 코팅이 와이어 및 코드로 실현되는 방식은 본 발명의 본래의 실행에 있어 중요한 것은 아니라 단지 어느 정도의 실행에만 관여하고 제조를 용이하게 하는 것이다.

본 발명의 실제적인 특징에 따르면, 목적하는 인산염 황동 조성물에 의해 피복된 황동으로 코팅된 강철 와이어나 강철 코드를 제조하는 방법을 제공하는데, 이 방법은 상술한 황동으로 코팅된 강철 와이어를 적당한 인산염화 용액에 담가 황동 와이어 표면에 소정량의 인산염을 적층시키되, 이어지는 와이어 인발시에 인산염이 극도의 열가소성 표면응력 변형의 효과에 의해 황동층에 균일하게 분포되도록 하고, 기계적으로 혼합한 후 이동이나 확산을 방지하도록 한다.

가장 바람직한 실시예에서, 열욕 담금질된 강철 와이어는 우선 황동으로 코팅(합금 도금이나 Cu+Zn으로 순차적으로 도금하고 열확산한다)하고 인발하기 전 황동 표면 상에 목적한 인산염량을 고정시키기 위해 바람직한 조성의 인삼염화 H2P04-용액에 처리한 뒤, 목적한 최종 필라멘트의 직경이 되도록 인발함으로써 큰 변형을 주었다.

인산 용액은 또한 아연 인산염을 포함하는데, 적당한 인산/아연 인산염 수용액은 상표명 Bonderite 9(미국 바커 케미컬사 제품)으로 판매되고 있다. 황동 와이어는 바람직한 용액의 조를 통해 유출시킴으로써 편리하게 인산염화되며, 예를들어 열기 건조나 기타 편리한 방법에 의해서 침지 및 인발 과정 중간에 와이어를 건조시키는 것이 바람직하다.

열확산된 황동 코팅의 경우에 있어서, Cu-Zn 적층의 인산염화 처리는 인산염을 함유하는 황동 합금을 형성하기 위해서 후속 열확산과 함께 열확산(Cu+Zn 도금의 상부 Zn-층에서) 전에 수행될 수 있다. 그러나, 가장 바람직한 것은 미리 열확산된 Cu+Zn 코팅 와이어를 인산염화 처리한 후 인발을 96% 이상까지 크게 감소시키면서 최종 직경까지 그 와이어를 습윤 인발시키는 방법이다.

본 발명의 방법의 다른 가능한 실시예에 따르면, P-합금 황동 코팅을 갖는 개량된 와이어는 많은 다이 와이어 직경 감소 작업시에 황동층을 충분한 정도로 인산염화 시키기에 유효한 조성물의 습식 윤활유액에서 황동으로 코팅된 와이어의 침수 인발에 의해 얻어진다. 이 방법은 황동 표면의 인산염화에 효과적이며 또한 인산염의 일부를 높은 다이 압력하에서 무거운 표면 변형 작동에 의해 황동층 안으로 깊숙히 침투시킴과 동시에 대부분의 인산염을 황동 코팅의 상부층에 남겨둔다.

본 발명의 황동으로 코팅된 조성물로 피복된 강철 필라멘트를 제조하기 위한 상기 바람직한 방법의 주으 잇점은 작업 이 간단하고 생산의 경제성 면에서 유리하다는 것이다.

본 발명에 따른 새로운 황동으로 코팅된 와이어 및 코드의 우수한 접착 특성과 본 발명의 광범위한 응용을 증명하고, 고무 및 높은 열/습기 시효 상태에서 이용되는 현재의 황동 와이어 및 코드에 비해 월등한 접착 유지력을 평가하기 위해서, 본 출원인으로 여러가지 황동 합금 코팅, 상이한 와이어 처리 방법, 및 여러가지 타이어 고무 성분을 포함하는 많은 코드/고무 조합으로 광범위한 시험을 수행하였다. 이러한 관찰 결과 본 출원인은 0.20-0.30mm(0.70-0.85% 탄소강으로 만든) 필라멘트 직경으로 인발되는 황동으로 피복된 강철 와이어를 사용하였다. 1×5, 1×4, 2+2, 3+9, 2+7 및 12×1(콤팩트 코드) 구조의 코드를 Cu-Zn 합금 열확산 코팅으로 피복된 상기 필라멘트(보통의 강도를 가지며 3000/mm2 이상의 강도를 가짐)로부터 꼬이는데, 이 코팅은 60 내지 약 72%의 구리 함량을 가지며 또한 매우 낮은 수준(0-3mg/m2)에서 30mg/m2 이상의 수준까지 변화하는 조절된 양의 인산염을 함유한다.

실제의 접착력 시험은 황동으로 코팅된 와이어나 코드가 혼입된 경화 고무 표면에서 수행되었다. 정적 접착력은 표준 인스트론 시험 기계(Standard Instron Testing Machine)를 사용하여 고무 블럭(1-2.5cm의 와이어/코드 합침의 표준 깊이를 가짐)을 통해 시험 와이어나 코드를 잡아당기는데 필요한 힘(뉴우튼)을 측정함으로써 공지된 표분 방식대로 결정된다. 습기/및 시효를 위해서, 함침된 와이어나 코드를 함유하는 경화 고무 표본은 120℃의 온도에서 습한 공기 대기를 함유하는 밀폐된 격실에 위치시켰다. 그 표본은 12-24 시간동안 그곳에서 시효되었다. 이러한 시간이 경과한 뒤, 그 표본은 증기 시효 격실에서 제거하였다. 시효되지 않은 표본과 증기 시효된 표본에 대한 접착력 측정은 상술한 인장 시험 방법을 이용하여 실온에서 수행하였다.

처리 및 미처리된 와이어 또는 코드가 결합된 고무는 카본 블랙, 황, 산화 아연, 촉진제, 산화 방지제, 스테아린산으로 적당하게 혼합된 천연 고무 및/또는 폴리이소프렌에 기초한 표준 타이어 고무가 바람직하다. 대부분의 경우, 본 출원인은 상업적으로 이용 가능한 타이어 고무 혼합물을 사용하였다. 그러나, 다른 탄성 중합체(부타디엔-스티렌 공중합체, 폴리부타디엔 등)를 가진 그의 혼합물이 사용될 수 있으며, 타이어 이외의 제품에 대해서는 니트릴 고무, 폴리클로로프렌 및 이와 유사한 혼합물이 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 개량된 황동으로 코팅된 와이어 및 코드의 제조 방법 및 증기 시효 후의 우수한 접착력 유지의 특성이, 본 발명의 목적과 기술적인 장점을 설명하는 하기의 실시예에 설명되어 있다.

[실시예 1]

본 실시예는 본 발명에 따라 상술된 P-함유 황동으로 코팅된 강철 필라멘트를 제조함에 있어서의 인산염화-인발 방법의 능력에 대해 설명하고 있다.

열욕 담금질되고 황동으로 코팅된 직경 1.24mm의 반제품 물질(0.72% 탄소강)을 습식 인발에 의해 직경을 0.27mm로 하고 최종 인장 강도를 약 2700-2850N/mm2로 하여 강철 와이어를 제조하였다. 와이어 표면에서 열확산된 황동층은 63-71% Cu를 갖는 Cu-Zn 합금 조성물과, 와이어의 kg당 3.5-4.5g의 황동 코팅 중량을 갖는다. 황동 합금 조성물에서의 인의 존재에 대한 필라멘트 접착 반응을 관찰하기 위하여 매우 미약한(기준 윤활유) 것으로부터 보통 및 매우 높은 것까지 변화하는 인산염화 능력의 정도를 제공할 목적으로 현재 사용되고 있는 습식 윤활유를 채택하였다.

이런 목적을 위해서 윤활유에서 인산염 농도는 보통의 수준(0.5g/1 이하의 낮은 인산염량)으로부터 중간 수준 1.2-2g/1까지 급격히 상승되고 2-3g/1까지의 높은 수준까지 더욱 상승된다. 효과적인 인산염화를 위해서는 가용성 인산염의 농도를 적어도 0.5g/1로 고정하고, 보통의 인산염화를 위해서는 약 0.6-1g/1로 고정하며, pH조절(H3P04를 적당히 첨가함) 및 작업시에 화학재의 소비를 보상하기 위해 윤활유 용액내의 지방산(윤활) 혼합물의 조절을 결합 한 향상된 인산염화를 위해서는 1-1.8g/1의 범위로 고정한다.

인산염화 윤활 상태를 변화시켜 인발된 황동 필라멘트를 실험하여 수득한 결과는 다음과 같다.

[표 1]

표. 1 : 윤활 상태에 대한 코팅 특성

윤활유의 인산염함량 g/l	윤활유의 인산염화력	코팅의 인 함량(**)	
		적외선반사(흡수단위) $\times 10^3$	DCP에 의한 화학분석 (mg/m^2)
<0.5-1	I. 없거나 낮음	0.1-2	<3
1-2	II. 보통	2-4	3.5
>2	III. 보통내지 높음	4-6.5	5-8
>2에비 침적시	VI. 높음(*)	≥6 내지 7.5-9	≥7 내지 9-10

(*) 습식 인발된 와이어의 황동면 코팅에서의 최고 P-농도(레벨 IV)는 와이어를 예비 침적조와 인발 기계 사이에 건조 장소를 가진 인발 기계의 입구에 위치된 인산 예비 침적조(예컨대 3% H3P04)를 통과시킴으로써 얻어질 수 있다. 윤활유 인발에 인산염화 방법을 적용함으로써 얻어질 수 있는 황동 코팅에서의 최대 P04 농도는 약 8-10mg/m2였다.

(**) 코팅중의 인 특성화는 적외선 반사 기술(IR)과 DCP(직류 플라즈마에 의한 원자 방사 분광학)법을 사용한 황동층의 정밀한 화학 분석으로 수행하였다.

IR-기술은 상부 황동면의 P-함량의 정보(IR-스펙트럼의 P04-파장에서의 IR-반사 최고치)를 주로 제공한다. 인산염의 양은 흡수단위(A.U.)나 상대적인 반사 강도 $(\Delta R = \frac{I_0 - I}{I_0})$ 로 표시된다. 대조적으로 DCP-화학 분석은 황동 코팅의 총인산염 함량의 정보를 제공하는데 그 이유는 표본 처리 방법(sample preparation method)이 황동층에 있는 인산염의 철저한 여과를 보장해 주기 때문이다. 그러므로 이 방법은 표준 분석 방법으로서 채택되며, 본 명세서에서는 "표준 시험(Standard Test)"이라 한다. 정확한 과정은 다음에 따라 수행된다:

상기의 경우 DCP-분석을 위한 표준 처리 방법은 조각으로 절단된 5g의 코드 또는 필라멘트나 기타의 부재를, 황동층 공격의 속도를 높이기 위해 초음파 전해조(Telsonic 타입 TUC-150, 주파수 35kHz)내에서 주위 온도로 하여 60초동안 1.2N HCl 용액(100ml)에 처리하는 것을 포함한다. 얻어진 용질은 P04량(베크만 스펙트라스팬 VI ; DCP-스펙트럼의 파장 : 1=213.618nm)의 측정을 위해 잘 알려진 DCP-기구로 전달한다. 이렇게 측정한 양은 부재의 황동면 평방미터에 대해 수밀리그램의 중량

(mgP04/m2와이어)으로서 표시된 소정의 값으로 환산한다.

DCP-방법은 P04-함량이 매우 낮은 경우 일지라도 매우 신뢰할만하고 재현이 가능하며 정확한 데이타를 제공한다. 그러므로, 이 방법은 본 명세서에 언급된 표준 시험으로 채택되었다.

표 1의 인산염화 윤활 상태 I-IV에 관련된, 이들의 황동 표면 코팅의 상이한 P-함량을 가진 인발 와이어는 비교 접착 시험을 하기 위해 고무 블럭에 혼입시켰다. 혼입 와이어 길이는 1cm였고 경화는 35분간 155℃에서 수행하였다. 경화된 고무/코드 표본은 비 시효 표본과의 접착 비료를 위해 증기 시효(120℃-24시간)시켰다. 정적 접착 시험은, 인스트론 시험 기계(Instron Testing Machine)를 이용하여 고무 블럭을 통과시켜 필라멘트를 잡아당기고, 인장력(N)을 측정함으로써 수행하였으며, 실험 데이타는 표 2에 요약하였다.

[표 2]

표 2 : 와이어 필라멘트의 접착력(N)

와이어의 인산염화-인발상태	비 시 효	증기 시효
I	≥130	38-52(저급)
II	(필라멘트의 파단력 보다 훨씬 큼)	51-65
III		76-89
IV		83-94

표 1과 2에 주어진 결과에 의해 입증되는 바와 같이, 증기 시효 후에 황동 필라멘트의 접착 유지력은, 인산염화-인발 상태에 따른 충분히 높은 인산염량(레벨 III,IV)을 포함하는 황동으로 코팅된 강철 와이어를 제공함으로써 현저하게 증가하였다. 그러나, 인산염화-인발 방법은 황동 코팅으로 최대 수득 인산함량에 관한 몇가지 제한이 있으며 제조 조건(윤활유의 시효)에서 일정한 인산염화 수준을 유지하기 위해서는 상당한 주의를 필요로 한다.

일련의 두번째 시험에서, 인산염화에 대한 접착 반응은 와이어 kg당 약 3.4g의 코팅 중량과 함께 약 63-64% Cu를 함유하는 황동 표면층이 제공된 0.23mm 직경의 와이어(인장 가도는 약 2800-3000N/mm2임)로 꼰 상업적으로 이용 가능한 타이어 코드(구조 형태는 2+2×0.25mm임)에 대해 수행되었다. 황동 코팅에서의 인함량은 높은 수준(IR-분석에 의해 적어도 4×10-3AU)이나, 선택적으로 습식 인발 윤활유의 인산염화 능력을 채택함으로써 보통의 낮은 수준(0.1×10-3A.U.)으로 설정되었다.

경화 또는 증기 시효 후의 고무화된 코드 표본의 접착 결과를 하기의 표 3에 도시하였다.

[표 3]

상업용 타이어 고무 화합물에서의 (2+2×0.25)-코드의 접착력

인산염화 수준	초기 접착력(N)	시효 시간에 대한 증기 시효 접착력(N)	
		12시간	24시간
낮음(종래의 와이어)	370-427	230-257	167-187
높음(본 발명의 와이어)	375-430	280-300	218-227

본 발명의 황동으로 코팅된 코드는 증기 시효에 의한 접착력 감소에 덜 민감함을 알 수 있다. 24시간이 경과한 후의 접착력은 종래의 코드에 비해 20-25% 개량되었다. 그러나, 하기의 실시예에서 알 수 있는 바와 같이, 방법의 신뢰성과, 시효 접착력의 개량 수준은 본 발명의 실시예를 최대한 활용함으로써 상당히 많이 증가시킬 수 있다.

[실시예 2]

0.12-0.301m의 평균 황동 코팅 두께를 가지며 약 60-70%의 구리 함량을 갖는 황동으로 코팅된 코드(2+2×0.25mm)를 0.25mm의 직경을 갖는 와이어로 꼬았다. 이 와이어는 적당한 습식 인발 및 고무 접착 목적을 위해 균질의 α-황동 구조를 형성하도록 열확산된 황동 반제품(0.68-0.86%의 탄소 ; 1.20-1.40mm의 직경)으로부터 인발시켰다.

제1열(Ⅰ)에서, 상기의 도금 와이어는 황동 코팅의 특별한 전(前)처리없이 최종 직경 0.25mm로 종래와 같이 처리하였다.

제2열(Ⅱ)에서, 열 확산된 황동 반제품은 인발하기 전에 인산 용액(0.5-10%의 H3P04)에 침지시켜 조절된 인산염화 처리를 한 후 충분히 인산염화된 황동 코팅을 얻도록 세심하게 가열/건조 시켰다.

0.25mm까지의 습식 인발은 종래 와이어[(Ⅰ)열 참조]의 현 제조에 사용되는 것과 동일한 윤활유에서 수행하였다.

두개의 와이어 열에서 무작위로 선택된 코드 표본은 증기 시효 접착 유지에 대해 평가하였다.

코드 필라멘트의 인함량(PO_4^{3-}로 표시됨)은 DCP-분석(표준시험)으로 결정하였다.

표 4는 공지된 타이어 제품으로 본 출원인에게 공급된 두개의 동일하지 않은 표준 타이어 화합물에서의 코팅 특성과 접착 성질의 결과를 표시한 것이다.

[표 4]

표 4: 상이한 P-함량(인산염으로 표시)의 황동으로 코팅된 2+2×0.25mm 코드의 초기 및 증기 시효 접착력(N)

와이어 종류	화합물 A					화합물 B		
	접착력(N)		황동 코팅			접착력(N) 황동 코팅		
	초 기	증기시효 24시간 120℃	% Cu	중 량 g/kg	P-함량 mg/m²	초 기	증기시효 24시간 120℃	P-함량 mg/m²
I 현행 내지 낮은	433	210	69.5	4.15	1.6	476	182	1.9
P-수준	477	243	66.7	3.45	3.1	474	220	2.8
	466	248	64.9	3.38	2.9	450	232	2.9
	475	252	60.8	4.30	2.7	465	201	3.2
II 본 발명품 (인산염화)	450	308	68.8	3.80	15.2	480	277	10.1
	477	317	66.3	3.21	7.4	460	270	10.4
	495	322	63.5	3.03	11.1	445	288	8.5
	483	313	65.2	3.24	7.8	400	290	9.3
	471	298	61.6	3.52	4.6	428	261	5.7
III 현행의 대량 생산	457	172	63.9	3.9	2.1			
	446	187	62.5	4.3	2.7			
	450	153	66.1	5.4	1.9			
	442	139	69.2	4.9	1.7			

상기 표의 결과로 나타낸 바와 같이, 접착력에 있어서의 실질적인 개량은 특정의 P-함량을 갖는 황동 조성물을 구비한 필라멘트로 코드를 조절함으로써 재생 가능하게 얻을 수 있는데 P-함량은 본 발명에 따라 황동 와이어 표면의 m2당 적어도 약 4mg P0이다.

가장 괄목할만한 것은 현행의 증기 시효된 코드 접착 수준보다 훨씬 개량(70-90%) 되었다는 것이다.

필라멘트에서, 특정의 인산염 수준은 적어도 5mg/m2이며, 바람직하기로는 7-25mg/m2범위가 좋다.

본 발명의 기술을 최적의 실시 상태에 응용함으로써, 24시간의 증기 시효 후에 상이한 고무에서 280N의 높은 접착력이 얻어질 수 있다. 증기 시효 목적을 위한 가장 적당한 고무 화합물보다 20-30% 낮은 초기 접착 등급을 나타내는 고무 배치(batches)에서도 본 출원인은 접착력이 상당히 증가됨을 관찰하였다. 물론, 개선정도는 고무 조성물에 의해 영향을 받으며 더욱이 코팅 완성된 정도, 와이어 처리 및 인발의 정도에 의존한다.

증기 시효 후의 접착력에서의 향상점은 현재의 타이어 코드의 실제 수준과 본 발명에 따른 코드 및 제조방법을 응용함으로써 성취된 결과를 비교하는 제1도에 도시되었다.

[실시예 3]

이 실시예이서, 본 출원인은 황동판에 인산염량을 상이하게 설정한 0.25mm 필라멘트와 코드(2+2)×0.25mm의 증기 시효 접 착 반응을 관찰하였다. 인산염 함량은 화학적 DCP-분석(표준 시험)으로 측정하였다. 열확산된 황동 코팅의 구리 함량은 60.5-66%이고, 코팅 중량은 와이어 필라멘트의 kg당 약 2.8-5g이었다.

제1의 설정에서 황동 반제품의 인산염화는 와이어 인발 기계의 입구부와 일렬로 정렬되어 그 전에 신속히 건조되는 예비 침적도(20-50g/1의 인산)에 의해 수행되었다. 제2의 보다 나은 조절 및 조정 공정에서, 반제품 황동 코팅 라인은 적당한 인산염화 및 인산염 고정셀과 함께 연장되었던 바, 여기서 황동으로 코팅된 와이어는 황동 와이어(적당한 건조/가열에 의해서 황동층에 견고하게 접착됨)의 인산염 함량을 체계적으로 증가시킬 목적으로 적당한 조건(5-250g/1, 바람직하기로는 25-125g/1의 H3P04농도 ; 0 내지 용해도 한계까지의 아연 오르토인산염농도 ; 상이한 침지 시간)에서 처리하였다.

와이어 및 코드 표본의 증기 시효 접착유지(120℃-24시간)는 동일한 공급자의 타이어 고무 화합물의 2개의 뚜렷한 배치에서 평가되었다. 그 결과를 표 5에 요약하였다.

[표 5]

표 5 : 증기 시효 후 와이어 및 코드 표본의 PO_4 함량대 접착력(N)

표본의 종류	PO_4함량 mg/m²	접착력(N)			
		배치 1		배치 1	
		필라멘트	코 드	필라멘트	코 드
정상 제조	1.2-2.9	19-34	144-167	31-37	153-187
인산 염화	3.1-3.9	39-52	192-223	46-58	230-262
예비 침적	4.0-5.0	50-58	238-265	57-65	250-302
황동 코팅 라인에서의 인산염화	5.2-8.1	60-72	273-308	66-75	287-324
	9.1-12.8	71-86	293-328	85-92	330-342
	14-20	90-99	366-391	91-106	370-398
	23-28	86-94	345-369	89-96	355-370
	33 : 41	81-89	309-351	83-91	317-360

상기 결과는 본 발명에 따른 4mg/m2의 최소 P04량을 포함하는 인산염화 황동 코팅으로 와이어나 코드를 피복함으로써 얻어질 수 있는 증기 시효 후 접착력의 상당한 개량을 입증해 준다.

최적의 P04 범위 이상에서는(약 25-30mg/m2 이상에서는) 최대 접착력보다 약간 낮아지는 경향이 있음을 알 수 있다. 처리, 인발 조건(윤활유 종류와 용도 ; 다수의 다이 및 다이 시리이즈), 및 고무 화합물 인자는 실체의 접착 반응에 영향을 줄 수도 있는데, 상기의 인자는 때에 따라 최적의 P04 범위를 적거나 큰 수준 또는 넓거나 좁은 수준으로 변이시킬 수도 있다.

본 발명에 의해 얻어질 수 있는 시효 접착력의 개선은 비록 최적의 P04 범위에 비해 덜 알려지고 더 많은 변화가 있을지라도 40mg/m2 이상까지의 계산된 P04 수준에서는 매우 중요하다. 따라서, P04량의 과도한 증가(약 40-50mg/m2 이상)는 적당한 접착 성질을 위해서는 불필요하고, 증가된 인발 상실 등과 같이 인발도의 변화와 결합된 와이어 제조에 있어서의 어떤 문제점 때문에 실제로 덜 바람직하다.

[실시예 4]

실험은 황동 코드 (2+2)×0.25mm로 실시한 실시예 3에서 수행된 것과 유사하게 실시되었지만, 코드 혼입을 위해 이용된 고무 화합물은 황동 코팅에서의 인산염의 존재에 대한 상이한 고무의 (증기)시효 접착 반응의 비교를 검사하기 위하여 변경되었다.

표 6에는 종래의 코드 또는 황동면 코팅내에 10-15mg/m2의 P04를 포함하는 본 발명에 따른 코드로 보강된 세개의 동일하지 않은 표준 공업 타이어 고무(공급자 B, C 및 D에 의해 수득됨)의 비교 결과가 나타나 있다.

[표 6]

표 6 : 상이한 고무에서의 종래 코드 대 본 발명 코드의 접착 성질.

고 무	코드 접착 강도(N)			
	종래 코드		본 발명에 따른 코드	
	초 기	증기 시효	초 기	증기 시효
B	492	271	493	357
C	423	243	446	349
D	438	201	450	360

하기의 표 7에서는 상기의 고무가 약 65 Cu-35 Zn인 황동 조성물의 인산염량을 변화시킨 황동 코드를 포함하는 것을 제외하고는 고무 B 및 C에 대해 실험을 반복 실시하였다.

[표 7]

표 7 : 고무 C, D에 있어서의 코드 접착력에 대한 황동 코팅의 PO_4 함량의 증가 효과(증기 시효 : 120℃ - 24시간)

화합물 C			화합물 D		
황동의 PO_4함량(mg/m²)	접착 강도		황동의 PO_4함량	접착 강도	
	초기(N)	증기 시효 24시간-120℃(N)		초 기	증기 시효
≤ 3.0	403	243	≤3.0	-	185-204
4.0-4.8	420	310	3.9-4.5	-	229-244
7.1	437	322	6.1	-	260-293
10.4	457	342	10.8	-	320
15.2	445	360	14.6	-	379
16.9	468	375	17.5	-	391
21.6	485	413	19	-	366
31	416	302	27.4	-	335

실험 결과(표 7)는 본 발명의 인산염 함유 황동 코팅이 증기 시효 조건에서 상이한 종래 고무에서의 보통 코드의 접착력을 상당히 향상시키는데에 매우 효과적이라는 것을 입증해 준다. 예상한 바와 같이, 개량의 성취도 및 최적의 P04 범위는 고무 화합물에 의존한다.

다른 시험에서, 본 출원인은 인산염 인자와 결합된 소정의 특별한 고무 성분(접착 촉진제로 알려져 있으며 때로는 주어진 표준 고무 화합물에 선택적으로 첨가된)의 특별한 접착 효과를 관찰하였다.

본 출원인은 하기의 염기 조성물(주성분은 상대 중량 단위로 표시됨)을 갖는 표준 혼합물(S)로 시작하였다.

천연 고무	: 100
카본블랙	: 60
산화아연	: 8
황	: 4
스테아린산	: 0.5
기타 특정 첨가제	:
Santoflex 13(Monsanto)	: 2
Dutrex 729	: 6
Santocure MOR(Monsanto)	: 0.8
Flectol	: 1

화합물(S)은 카본블랙의 일부를 종래의 HRH 또는 RFS계로 교체함으로써 변형되며, 세개의 종래 촉진제를 미량으로 첨가하여 하기와 같은 변형된 조성물을 제공한다.

성 분	S_1	S_2	S_3	S_4
카본블랙	45	45	45	45
(Ultrasil VN13)	12.5	12.5	12.5	12.5
RFS(Cofill II)	5	5	5	5
(Hexa K)	-	-	1.5	1.5
Cyrez resin 963	4	4	-	-
Manobond C16	1.5	-	-	1.5
Addivex Co 23%	-	1	1	-

공급자 : Manobond C16 : Mancham Ltd. 맨체스터

Addivex Co 23% : Ets. Vasset, 애잠빌, 프랑스

Cytez resin : American Cyanamid, 뉴저지, 미국

종래의 황동 코드와, 8-20mg/m2의 P04를 포함하는 황동면을 갖는 본 발명에 따른 코드를 경화(초기 접착) 및 증기 시효(120℃-24시간) 후 접착 시험을 하기 위해 상기의 고무에 혼입시켰다.

[표 8]

표 8 : 변형된 고무의 코드 접착력

고무 혼합물	접착 강도(%)			
	종래 코드		본 발명에 따른 코드	
	초 기	증기 시효	초 기	증기 시효
S	495	157	490	279
S_1	481	304	489	436
S_2	491	336	485	438
S_3	492	140	493	303
S_4	488	168	492	376

표에 나타난 접착력 평가로부터, 본 발명에 따른 코드는 유사한 증기 시효 조건하에서 종래의 타이어 코드보다도 훨씬 높은 코드 대 고무 결합 수준을 체계적으로 유지함을 분명히 알 수 있고, 이것은 실험한 고무 변형 모두에 대한 것이다.

상이한 첨가제와 비교할때 Cyrez 접착 촉진제는 HRH형 보다 증기 시효에 대해 훨씬 효과적임을 알 수 있다. 그러나, 이것은 본 발명에 따른 인산염-함유 황동으로 코팅된 타이어 고무 화합물과 무관하게 극힘한 열/습기 시효 조건에서 코드/고무 접착의 매우 실질적인 개량을 제공한다는 일반적인 결론을 제거하지는 못한다.

[실시예 5]

실시예 4와 유사하게 보통 황동으로 코팅된 종래의 필라멘트와 본 발명에 따라 제조된 필라멘트를 포함하는 동일한 코드 구조물(2+2)×0.25㎜을, (과경화) 열 시효 조건하에서 접착 성질을 검사하기 위해 여러가지 고무에 혼입시켰다. 열 시효시의 접착력은 코드/고무 표본을 155℃에서 연장된 경화 사이클에 제시함으로써 결정하고, 접착 강도[코드의 인장력(N)]을 측정하였다.

표 9는 실시예 4의 고무 C에서 얻어진 결과를 요약한 것이다.

[표 9]

표 9 : 경화 시간 대 접착 강도

경화시간(분)	황동 코팅의 PO_4 함량(mg/m^2)				
	현행 코드	종간 코드	본 발명에 따른 코드		
	<3	3-4	7.6	14	18.2
15	333	417	350	390	410
25	448	482	472	492	440
35	475	465	463	475	495
60	403	422	447	462	462
180	345	360	407	415	447
200					

보통 코드와 본 발명에 따른 코드로 보강된 실시예 4의 변형된 고무(S1,S2,S3,S4)에서 유사한 시험들을 수행하였다. 여기서 코드/고무 블럭은 155℃에서 200분 동안 열 시효시켰다. 그 결과를 표 10에 표시하였다.

[표 10]

표 10 : 과경화 접착력(N)

고무 화합물	개량된 코드	종래 코드
S_1	417	305
S_2	450	422
S_3	473	418
S_4	452	373

상기의 결과로부터, 본 발명에 따른 인산염 함유 황동으로 코팅된 개량된 코드는 열시효(과경화)에 따른 접착 감소에 대한 그들의 저항력에 있어서 보통 코드에 비해 훨씬 우수함을 알 수 있다. 이러한 개량은 비록 성능이 고무의 종류와 최적의 P04-함유 황동 조성물에 의존할지라도 여러가지 고무에서 체계적으로 관찰되었다.

몇가지 전형적인 결과는 상기 제2도에 나타나 있다.

[실시예 6]

본 발명의 중요한 다른 잇점을 알기 위해서(그리고, 습기/열 시효 문제점에서의 습기와 열인자를 구분하기 위해서), 경화 습기 시효 조건에서 또다른 시험을 수행하였다. 이런 목적을 위해서, 경화 코드/고무 블럭이 종래의 코드와 본 발명의 실시예 5에 따른 코드로부터 제조되어 습윤실에서 8일 동안 80-85℃의 온도 및 95%의 상대 습도인 대기에 노출되었다.

표 11은 고무(S1-S4)에 혼입된 두 종류의 코드에 대한 초기 및 경화 습기 접착을 비교할 것이다.

[표 11]

표 11 : 코드 접착력에 있어서의 습기 시효 효과

(접착 강도(N))

고무 화합물	현행 코드		본 발명에 따른 코드	
	초 기	경화 습기	초 기	경화 습기
S_1	481	363	489	465
S_2	491	382	485	471
S_3	492	140	493	314
S_4	488	175	492	324

이러한 결과는 습기 시효에 의한 접착 손실을 지연시키는 본 발명에 따른 코드의 현저한 능력을 명백히 입증해 주는 것이다.

끝으로, 증기 시효 조건에서의 습기와 열의 효과를 분리하기 위해서 보충적인 시험을 수행하였다. 이 경우에서, 본 출원인은 습식 증기와 건식 질소의 대기를 포함하는 밀폐실에서 120℃의 온도로 24시간 동안 시효시킬 때, 코드/고무 표본의 접착 반응을 비교하였다. 고무 화합물(S)에 결합된 종래의 코드와 본 발명에 따른 코드에 대해서는 하기에 요약되었다.

[표 12]

표 12 : 열시효(24시간-120℃) 후의 접착 강도(N)

코드 종료	초기 접착	열 시 효	
		증 기	질 소
종래 코드	462	127	238
본 발명 코드	483	283	352

접착 손실의 열 및 습기 시효부는 본 발명에 따른 코드를 사용할 때에 상당히 작아지는데, 본 발명에 따른 코드는 변화하는 상대적 열과 습기 효과를 포함하는 상이한 시효 조건에서 접착력을 향상시키도록 본 발명의 탁월한 능력을 제공한다.

요약하면, 실시예와 상기 표에 되시된 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따라 처리되고, 고무에 혼입시키기 위해 특정의 인산염 함유 황동면 코팅이 제공된 강철 필라멘트 및 코드는 사용시 고무와 내구적으로 접착한다. 특히, 광범위하게 변화하는 열 및/또는 습기 시효 조건에서의 접착 유지력은 상이한 타이어 고무 화합물에 있어서 현저하게 향상된다.

본 발명 및 기본적인 발명 개념이, 강철 부재와, 적당한 결합 강도를 갖는 고무를 보강하기 위해 사용되는 황동면 코팅의 조합에 한정되는 것은 아니다. 보강재의 선택과 관련하여, 비-철금속 및 합금을 포함하는 소정의 합금강이 소정의 적당한 형태(예컨대, 필라멘트, 코드, 평평한 와이어 및 기타 성형 부재 및 그의 직물)로 고무와 결합될 수 있으며, 상기 부재들이 인산염 함유 황동층으로 피복될 경우에는 향상된 접착성질을 제공할 수도 있다.

고무의 강철 (코드) 경화 결합 성질을 향상시키기 위한, (Cu,Zn) 인산염 함유 황동면 코팅의 바람직한 실시예 및 인산염화 방법 외에도, 본 발명은 변형된 인산염화 방법 및 기타 인화합물(피로인산염, 인화물), 및 소정의 P 함유 황동 코팅을 얻기 위한 기타의 P합금 수단까지 확대될 수도 있다. 변형된 인산염화 방법은 예컨대, 금속 필름(Zn, Fe, Mn이나 그의 조합으로부터 선택됨)을 황동 표면에 적층시키고 인산염 용액 내에서 처리하여 상기의 표면 필름을 인산염으로 화학적으로 변화시키는 것을 포함할 수도 있다.

최종 필라멘트를 인발하기 전에 소정의 인산염 필름을 황동 와이어 상에 형성시키기 위해 필요한 경우, 인산염 필름의 금속 조성을 변경시키도록 금속성 아연 이온 또는 선택적인 망간이나 철 또는 철과 칼슘 이온을 함유하는 인산 용액에서의 화학적 변화 처리를 수행할 수도 있다. 필요한 경우, 니켈 및/또는 코발트 인산염이 황동 코팅에 유사하게 혼입될 수도 있다. 또한, 전기 화학적 보조 및 전해 침적의 사용도 배제하지 않는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

55% 이상의 구리를 함유하는 황동 합금으로 코팅된 고무 접착성 강철 보강 부재에 있어서, 황동 합

금은 열 및/또는 습기 시효시 경화 고무 제품에 대한 접착력을 증가시키는 인을 표준 시험에 의해 측정된 인산염 이온의 중량으로 표시하여 코팅면의 평방 미터당 4mg 이상을 포함함을 특징으로 하는 고무 접착성 강철 보강 부재.

청구항 2

제1항에 있어서, 인은 인산염 이온의 형태로 황동 합금 코팅에 존재함을 특징으로 하는 고무 접착성 강철 보강 부재.

청구항 3

제1항에 있어서, 황동 합금 코팅은 58-75%의 구리 함량을 가짐을 특징으로 하는 고무 접착성 강철 보강 부재.

청구항 4

제3항에 있어서, 황동 합금 코팅은 60-72% Cu를 함유하는 동질의 Cu-Zn 조성물과 1∝-황동구조를 갖되, 인산염 이온의 중량으로서 표시된 5-50mg/m2의 인을 포함함을 특징으로 하는 고무 접착성 강철 보강 부재.

청구항 5

제1항에 있어서, 황동 합금 코팅은 인산염 이온의 중량으로 표시된 6-40mg/m2의 인을 포함함을 특징으로 하는 고무 접착성 강철 보강 부재.

청구항 6

제5항에 있어서, 황동 합금 코팅은 인산염 이온의 중량으로 표시된 8-30mg/m2의 인을 포함함을 특징으로 하는 고무 접착성 강철 보강 부재.

청구항 7

제6항에 있어서, 황동 합금 코팅은 인산염 이온의 중량으로 표시된 10-25mg/m2의 인을 포함함을 특징으로 하는 고무 접착성 강철 보강 부재.

청구항 8

제1항에 있어서, 황동 합금 코팅은 구리와 아연의 순차적인 도금에 의해 강철 부재에 가해진 후, 황동 합금의 균일한 코팅을 형성하기 위해 열확산된 것임을 특징으로 하는 고무 접착성 강철 보강 부재.

청구항 9

제1항에 있어서, 황동 합금 코팅은 합금 도금에 의해 가해진 것임을 특징으로 하는 고무 접착성 강철 보강 부재.

청구항 10

제1항에 있어서, 강철 보강 부재는 강철 와이어 형태임을 특징으로 하는 고무 접착성 강철 보강 부재.

청구항 11

제10항에 있어서, 강철 보강 부재는 0.5mm 이하의 직경과 2500N/mm2 이상의 인장 강도를 가지며, 0.10-0.401m 두께의 황동 합금 코팅을 갖는 강철 와이어 형태임을 특징으로 하는 고무 접착성 강철 보강 부재.

청구항 12

55% 이상의 구리 함량을 갖는 황동 합금을 강철 와이어 표면에 코팅시키는 과정을 포함하는 강절 와이어 형태의 강철 보강 부재의 제조방법에 있어서, 표준 시험에 의해 측정된 바와 같은 인산염 이온의 중량으로 표시된 인을 피복면의 m2당 4mg 이상 황동 합금 코팅에 결합시킴을 특징으로 하는 강철 보강 부재 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 인은 황동 합금 코팅면을 인산염 조성물과 접촉시키고, 강철 와이어를 인발시킴으로써 황동 합금 코팅안에 결합되어 이로써 황동 합금 코팅에 분포됨을 특징으로 하는 강철 보강 부재 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 인산염 조성물은 5-250g/1의 농도인 H3P04와 선택적으로 용해도 한계 이내의 농도인 아연 인산염을 포함함을 특징으로 하는 강철 보강 부재 제조방법.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 강철 와이어는 인산염 조성물과의 접촉 및 인발 단계 사이에서 건조됨을 특징으로 하는 강철 보강 부재 제조방법.

청구항 16

제1항에 기술된 바와 같은 다수의 강철 와이어를 포함하는 코팅 보강 부재로서 사용하기 위한 강철 코드.

청구항 17

제16항에 있어서, 강철 와이어는 0.1-0.4mm의 직경과 2700N/mm2 이상의 인장 강도를 가짐을 특징으로 하는 강철 코드.

청구항 18

제1항에 기술된 바와 같은 강철 보강 부재를 포함하는 경화 고무 제품.

청구항 19

보강재로서 제16항 또는 제17항에 기술된 바와 같은 강철 코드를 포함하는 고무 타이어.

청구항 20

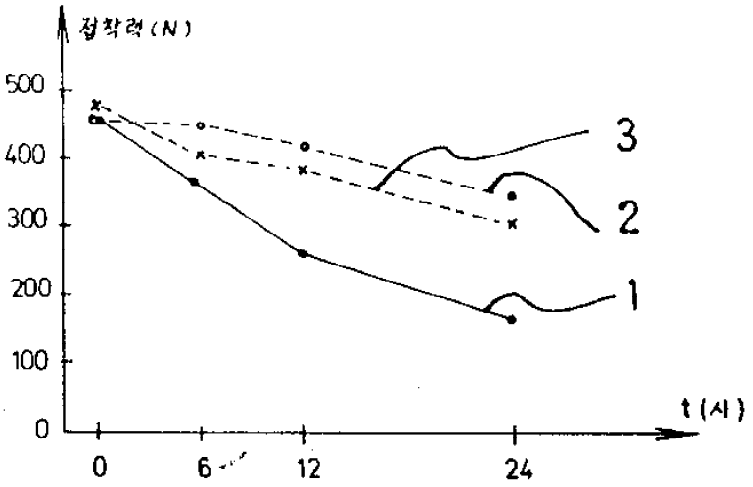
비경화 고무가 강철 보강 부재와의 접촉에 의해 경화되어 그 경화 고무와 강철 보강 부재 사이에 결합이 이루어진 강철 보강 부재를 포함하는 경화 고무 제품의 제조 방법에 있어서, 사용된 강철 보강 부재는 제1항 내지 제11항 중 어느 하나에 기술된 것이거나. 제12항 내지 제15항 중 어느 하나에 기술된 방법에 의해 제조된 것임을 특징으로 하는 경화 고무 제품의 제조방법.

청구항 21

비경화 고무가 강철 코드와의 접촉에 의해 경화되어 그 경화 고무와 강철 코드 사이에 결합이 이루어진 강철 코드를 포함하는 경화 고무 제품의 제조방법에 있어서, 사용된 강철 코드는 제16항, 제17항 및 제19항 중 어느 하나에 기술된 것임을 특징으로 하는 경화 고무 제품의 제조방법.

도면

도면1



도면2

