

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 3 월 24 일 (24.03.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/043395 A1

- (51) 국제특허분류:
D02G 3/40 (2006.01) *D06M 13/395* (2006.01)
D01F 6/62 (2006.01) *D06M 15/55* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/003363
- (22) 국제출원일: 2015 년 4 월 3 일 (03.04.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0124293 2014 년 9 월 18 일 (18.09.2014) KR
- (71) 출원인: (주) 효성 (HYOSUNG CORPORATION)
[KR/KR]; 121-720 서울시 마포구 마포대로 119 효성빌딩 (공덕동), Seoul (KR).
- (72) 발명자: 한석중 (HAN, Seok-Jong); 410-570 경기도 고양시 일산동구 고봉로 658 번길 63 청원네이처빌아파트 102 동 503 호, Gyeonggi-do (KR). 안덕중 (AHN, Deog-Joong); 420-033 경기도 부천시 원미구 도약로 16 라일락마을 프란체아파트 2305 동 801 호, Gyeonggi-do (KR). 이경하 (LEE, Kyoung-Ha); 431-834 경기도 안양시 동안구 경수대로 430 대림 e편한세상 아파트 102 동 1004 호, Gyeonggi-do (KR). 박진경 (PARK, Jin-Kyung); 448-140 경기도 용인시 수지구 성북 2로 220 버들치마을 힐스테이트 3 차 302 동 1301 호, Gyeonggi-do (KR). 박두진 (PARK, Doo-Jin); 425-797 경기도 안산시 단원구 광덕 2로 241 그린빌주공아파트 807 동 1003 호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 김홍균 (KIM, Hong-Gyun); 135-909 서울시 강남구 강남대로 94 길 67, 4 층 (역삼동, 우영빌딩), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))



WO 2016/043395 A1

(54) Title: POLYESTER FIBER, METHOD FOR PREPARING SAME, AND TIRE CODE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 폴리에스테르 섬유, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 타이어 코드

(57) Abstract: The present invention relates to a polyester fiber, a method for preparing the same, and a tire code, wherein the polyester fiber is treated with a secondary treatment liquid containing an epoxidized phenol resin, a hexamethoxy methylmelamine resin, and rubber latex. A high-function tire code capable of preventing a delamination phenomenon between rubber and fibers, which occurs at the time of high-speed traveling of a tire, can be prepared by improving adhesive strength, heat resistance, and fatigue resistance of the tire code.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리에스테르 섬유에 에폭시화된 페놀 수지 및 헥사메톡시메틸멜라민 수지와 고무라텍스를 포함하는 2 차 처리액으로 처리한 폴리에스테르 섬유, 이의 제조방법 및 타이어 코드에 관한 것으로, 타이어 코드의 접착력, 내열성 및 내피로성을 향상시켜, 타이어 고속 주행시 발생하는 고무와 섬유의 박리 현상을 방지할 수 있는 고성능 타이어 코드를 제조할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 폴리에스테르 섬유, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 타이어 코드

기술분야

- [1] 본 발명은 폴리에스테르 섬유에 에폭시화된 페놀 수지 및 헥사메톡시메틸멜라민 수지를 포함하는 2차 처리액으로 처리한 폴리에스테르 섬유, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 타이어 코드에 관한 것으로, 타이어 코드의 접착력, 내열성 및 내피로성을 향상시켜, 타이어 고속 주행시 발생하는 고무와 섬유의 박리현상을 방지할 수 있는 고성능 타이어 코드를 제조할 수 있다.

배경기술

- [2] 일반적으로 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethyleneterephthalate, 이하 폴리에스테르)로 대표되는 타이어 보강재는 고무보강재가 가져야 할 중요한 특성인 우수한 기계적 강도, 탄성 계수, 치수 안정성 및 내열성을 가지고 있기 때문에 고무 합성재, 예를 들어 타이어, 벨트 또는 호스 등을 위한 보강재로 널리 이용되고 있다. 그러나 자동차의 고성능화, 주행 도로의 발전, 고무 합성재 사용조건의 가혹화 등에 따라서 더욱 고성능화된 보강소재의 필요성이 대두되어져 왔다. 그러나 폴리에스테르 섬유의 표면이 불활성이기 때문에 고무와의 접착력이 좋지 않으므로 에폭시 및 디이소시아네이트 화합물을 섬유의 표면에 처리하여 고무에 대한 섬유의 접착성을 개량하는 방법이 오랫동안 연구되어 왔다.
- [3] 이러한 폴리에스테르 섬유의 접착방법에는 에폭시 및 디이소시아네이트 또는 파라 클로로페놀계 수지로 이루어진 1차 처리액으로 섬유를 처리한 후, 일반적인 레소시놀-포르말린 라텍스(이하에서 RFL라 한다)로 2차 처리하는 방법이 알려져 있다. 그러나 상기 방법에서 사용되는 RFL의 경우에는 레소시놀과 포르말린을 반응시켜 레소시놀-포르말린 수지를 만들기 위하여 가성소다 촉매 하에서 일정시간동안 반응이 필요하며, 레소시놀-포르말린 수지와 고무라텍스의 반응을 통하여 RFL을 조제하기 위해서 24시간 정도의 반응숙성시간이 필요하게 된다. 따라서, 온도 또는 습도 등의 외기조건에 따라서 반응정도가 달라지게 되거나, 유제나 섬유 특성에 따라서 RFL의 도포상태가 달라지게 되어 최종 타이어코드 물성의 불균일성을 야기할 수 있다. 또한, 레소시놀, 포르말린, 암모니아 등의 화학물질을 사용함으로써 환경 문제를 야기할 수 있기 때문에 다른 물질을 사용한 접착 연구가 진행되고 있다.
- [4] 미국특허 제6,774,172 B1 및 제2007/0243375 A1에서는 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유에 에폭시와 블로킹된 이소시아네이트(Isocyanate)의 혼합액으로 1차 처리하고 통상의 RFL 접착액으로

2차 처리하여 접착력을 향상시킨 폴리에틸렌테레프탈레이트 타이어 코드를 제조하는 방법을 제안하고 있으나, 이 방법은 에폭시와 이소시아네이트의 종류 및 반응도에 따라서 접착력의 편차가 발생할 수 있으며, RFL의 반응성을 부여하기 위해 반응숙성시간이 필요하게 되어 공정성 및 비용 측면에서도 단점을 가진다.

- [5] 일본 특개평 10-46475호에는 RFL에 블로킹된 이소시아네이트 화합물과 방향족 에폭시 화합물을 첨가하여 1욕으로 처리하는 방법이 제안되어 있다. 하지만 이 방법은 이소시아네이트 화합물이 RFL과 반응하여 겔화하여 접착액의 안정성을 떨어뜨릴 수 있으며 접착력의 수준 또한 만족스러운 결과를 보이지 못하는 단점이 있다. 또한, 일본 특공소 46-11251에서는 할로젠화 페놀을 RFL에 혼합하여 1욕으로 처리하는 방법이 제안되어 있다. 이 방법은 초기 접착력이 높지 않다는 단점이 있으며, 원하는 접착력을 얻기 위해서는 Dip Pick Up(DPU)가 높아야 하며, 이 경우 열처리 공정 중의 롤러에 접착액이 부착되는 현상이 발생하여 생산성의 저하를 초래하게 되는 단점이 있다.
- [6] 또한 미국특허 3,234,067에서는 에폭시와 이소시아네이트 혼합액으로 이루어진 1차 처리액으로 처리한 후에 통상의 RFL로 처리하는 방법이 제안되었다. 이 방법은 RFL의 안정성을 높이기 위하여 과량의 알칼리 화합물을 사용하게 되는데 이 경우에 알칼리 화합물로 인하여 가수분해가 일어나게 된다. 이에 따라서 고온에서의 고무와의 접착력이 저하되게 되며, 충분한 접착력을 발현하기 위해서는 부착량을 높여야 한다. 그러나 부착량을 높이면 섬유 내부로 접착액이 과량 침투하게 되어 섬유의 강성이 높아짐으로써 내피로성이 저하되는 단점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 폴리에스테르 섬유의 표면에 접착액을 처리한 폴리에스테르 섬유, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 타이어 코드에 관한 것으로, 반응성이 없는 폴리에스테르 섬유 표면에 반응성을 부여하여 고무와 섬유 간의 접착력을 높이고, 타이어 코드의 강성을 낮추고 내열성 및 내피로성을 향상시켜, 타이어 고속 주행시 발생하는 고무와 섬유의 박리현상을 방지할 수 있는 고성능 타이어 코드를 제조할 수 있는 폴리에스테르 섬유, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 타이어 코드를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [8] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 블로킹된 디이소시아네이트 및 에폭시 화합물을 포함하는 1차 처리액을 제조하는 단계; 폴리에스테르 연사코드에 인장력을 가하면서 상기 1차 처리액에 통과시키는 단계; 상기 1차 처리액을 통과한 섬유를 건조 및 열처리하는 단계; 열처리된 폴리에스테르 섬유를 에폭시화된 페놀 수지를 포함하는 2차 처리액에 통과시키는 단계; 및

상기 2차 처리액을 통과한 섬유를 건조시키고 안정화시키는 단계를 포함하는 폴리에스테르 섬유의 제조방법을 제공한다.

- [9] 이때, 상기 2차 처리액은 헥사메톡시메틸멜라민 수지를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [10] 여기서, 상기 상기 에폭시화된 페놀 수지와 헥사메톡시메틸멜라민 수지는 중량비로 1:0.1 내지 5:1인 것이 바람직하다.
- [11] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조되고, 하기의 물성을 가지는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 타이어 코드도 제공한다.
- [12] (1) H-테스트로 측정된 고무와의 초기 접착력이 17kgf 이상이며, 내열 접착력이 10kgf 이상, (2) 슈샤인 유형의 굴곡 피로 시험기를 이용하여 측정된 피로 시험 실시 후 섬유의 강력잔존율이 80% 이상

발명의 효과

- [13] 본 발명에 따른 폴리에스테르 섬유는 2차 처리액으로 고무와의 상호작용을 할 수 있는 에폭시화된 페놀 수지 및 고무 라텍스와 상기 에폭시화된 페놀 수지의 결합력을 증가시킬 수 있는 헥사메톡시메틸멜라민 수지의 혼합물을 이용하여 처리함으로써, 높은 내열 접착력과 고무 커버리지 및 우수한 내열특성, 내피로성을 발현할 수 있으며, 이로 인하여 고성능 타이어의 제조가 가능하다.
- [14] 또한, 본 발명에서 사용하는 2차 처리액은 혼합 후에 바로 사용이 가능하기 때문에 반응 숙성시간이 필요하지 않고, 처리액 제조 시에 환경규제물질을 전혀 사용하지 않음으로써, 친환경적이며 외부 환경에 따른 영향도를 최소화하여 균일한 처리액의 부착을 가능하게 함으로써, 제조공정성 및 생산 비용을 절감할 수 있고 품질 균일성이 향상된 폴리에스테르 섬유용 처리액을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [15] 이하, 본 발명에 대하여 설명한다.
- [16]
- [17] 본 발명은 폴리에스테르 섬유, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 타이어 코드를 제공한다.
- [18] 본 발명의 폴리에스테르 섬유의 제조방법은, 본 발명은 블록킹된 디이소시아네이트 및 에폭시 화합물을 포함하는 1차 처리액을 제조하는 단계; 폴리에스테르 연사코드에 인장력을 가하면서 상기 1차 처리액에 통과시키는 단계; 상기 1차 처리액을 통과한 섬유를 건조 및 열처리하는 단계; 열처리된 폴리에스테르 섬유를 에폭시화된 페놀 수지를 포함하는 2차 처리액에 통과시키는 단계; 및 상기 2차 처리액을 통과한 섬유를 건조시키고 안정화시키는 단계를 포함한다.
- [19] 본 발명은 폴리에스테르 섬유와 고무와의 접착을 위하여 블록킹된 이소시아네이트 및 에폭시를 주성분으로 하는 1차 처리액을 사용한다. 이후에 에폭시화된 페놀 수지에 고무 라텍스를 첨가하여 고무와의 상호작용을 할 수

- 있는 2차 처리액을 폴리에스테르 섬유에 처리한다.
- [20] 이때, 상기 2차 처리액은 고무 라텍스와 에폭시화된 페놀 수지의 결합력을 증가시키기 위하여, 헥사메톡시메틸멜라민 수지를 더 포함할 수 있다.
- [21] 본 발명에 따른 폴리에스테르 섬유에 1차 처리액 및 상기 에폭시화된 페놀 및 헥사메톡시메틸멜라민 수지와 라텍스로 구성된 2차 처리액을 처리하는 단계에 대해 설명하면 다음과 같다.
- [22] 방사 공정을 통하여 제조된 폴리에스테르 섬유를 연사 및 제직한 후, 열처리하는 단계에 대해 설명하면 다음과 같다. 제조된 타이어 코드용 원사를 다이렉트 연사기를 이용하여 Z방향으로 하연, S방향으로 상연 2함으로 연사한 후 제직기(Weaving Machine)를 이용하여 제직함으로써 생지(Raw Fabric)를 제조한다. 이렇게 제조된 타이어 코드용 생지는 열처리과정 중에서 블로킹된 이소시아네이트와 에폭시로 구성된 1차 처리액으로 처리된다. 이후에 건조영역에서 수분이 제거되며 건조온도는 140 내지 180°C가 바람직하며, 20 내지 150초 동안 건조된다. 이후에 160 내지 250°C 온도에서 20 내지 150초 동안 열처리를 통하여 블로킹된 디이소시아네이트가 해리되어 반응성을 가짐으로 에폭시와 화학반응을 통하여 섬유 표면에 반응성을 부여하게 된다.
- [23] 이후, 2차 처리액을 제조하기 위하여, 2차 처리액 100중량%를 기준으로 에폭시화된 페놀 수지 0.5 내지 10중량%, 헥사메톡시메틸멜라민 0.1 내지 5중량%, 비닐피리딘라텍스 15 내지 20중량%를 포함한다.
- [24] 상기 에폭시화된 페놀 수지는 고무와의 상호작용을 할 수 있는 역할을 한다. 이러한 에폭시화된 페놀 수지는 비스페놀-A와 에피클로로히드린, 노볼락과 에피클로로히드린, 또는 레졸과 에피클로로히드린으로 합성된 에폭시수지에 고분자량의 폴리이소시아네이트를 말단에 결합시키고 부탄올 등의 유기 용매에 분산시켜 제조할 수 있다. 또는, 비스페놀-A와 에피클로로히드린을 사용하여 합성된 액상 에폭시수지에 노볼락 또는 레졸 등을 부가중합하여 고분자의 에폭시를 합성한 이 후 레소시놀, 페놀, 카플로락탐 등으로 블로킹된 이소시아네이트를 말단에 결합시키고 부탄올 등의 유기 용매에 분산시켜 제조할 수 있다. 또 다른 합성 방법은 비스페놀-A와 에피클로로히드린을 사용하여 노볼락 또는 레졸 형태의 에폭시를 합성한 이 후 레소시놀 또는 레소시놀-포르말린 수지를 말단에 결합시키고 유기 용매에 분산시켜 제조할 수 있다. 상기의 합성방법 이외에도 노볼락 또는 레졸 형태의 에폭시와 페놀 수지를 물, 조용매(Co-solvent), 분산제와 함께 혼합한 후 가열하면서 매우 강한 전단력을 가하여 혼합액을 제조할 수 있다. 이 혼합액은 작은 입자상태로 균일한 분산성을 가지게 되며 냉각과정에서 분산제에 의해 안정한 상태로 유지될 수 있다. 이 때 조용제(Co-solvent)로는 알콜류 또는 에테르 글리콜(Glycol Ether)이 사용될 수 있다.
- [25] 상기 에폭시화된 페놀 수지는 2차 처리액 100중량%를 기준으로 0.5 내지 10중량% 포함하는 것이 바람직하다. 에폭시 화합물의 함량이 0.5중량% 미만일

경우에는 섬유에 충분한 반응성을 부여하여 고무와의 접착력을 발현하기 어려우며, 10중량%를 초과하는 경우에는 높은 강성으로 인하여 가공성이 저하되고 코드의 내피로 특성이 저하되며 제조비용도 높아지게 된다.

[26] 또한, 상기 에폭시화된 페놀 수지와 헥사메톡시메틸멜라민 수지는 중량비로 1:0.1 내지 5:1인 것이 바람직하다. 만약, 상기 범위를 벗어나게 되면 충분한 접착력이 발현되지 않을 뿐만 아니라, 강성이 너무 높아 타이어 코드의 주요 요구 특성 중 하나인 내피로성이 떨어지게 되어 타이어 내구성이 떨어지는 결과를 초래하게 된다.

[27] 상기 비닐피리딘 라텍스의 함량은 1차 처리액 100중량%를 기준으로 15 내지 20중량%인 것이 바람직하며, 비닐피리딘 라텍스의 함량이 15중량% 이하인 경우에는 고무와의 충분한 접착력을 발현할 수 없으며, 20중량% 이상인 경우에는 초기접착력은 상승되지만 라텍스층이 두껍게 형성되어 고온에서 라텍스층에서의 박리현상이 발생할 수 있으며 높은 부착량으로 인하여 강성이 증가하게 되어 내피로성이 저하되며, 또한 열처리 설비 롤러에 라텍스가 부착되어 작업성이 저하되거나 최종 제품의 불량률이 증가하게 된다.

[28]

[29]

[30] 이와 같이 제조된 폴리에스테르 섬유는 고무와의 상호작용을 할 수 있는 에폭시화된 페놀 수지 및 고무 라텍스와 상기 에폭시화된 페놀 수지의 결합력을 증가시킬 수 있는 헥사메톡시메틸멜라민 수지의 혼합물을 이용하여 처리함으로써, 높은 내열 접착력과 고무 커버리지 및 우수한 내열특성, 내피로성을 발현할 수 있으며, 이로 인하여 고성능 타이어의 제조가 가능하다.

[31] 또한, 본 발명에서 사용하는 2차 처리액은 혼합 후에 바로 사용이 가능하기 때문에 반응 숙성시간이 필요하지 않고, 처리액 제조 시에 환경규제물질을 전혀 사용하지 않음으로써, 친환경적이며 외부 환경에 따른 영향도를 최소화하여 균일한 처리액의 부착을 가능하게 함으로써, 제조공정성 및 생산 비용을 절감할 수 있고 품질 균일성이 향상된 폴리에스테르 섬유용 처리액을 제공할 수 있다.

[32]

[33] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 구체적으로 설명하나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 한 형태를 예시하는 것에 불과할 뿐이며, 본 발명의 범위가 하기 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[34]

[35]

[36] 실시예 1

[37] 1차 처리액은 블록킹된 이소시아네이트와 에폭시를 사용하여 제조하였으며, 2차 처리액은 조성물의 함량을 하기 표 1과 같이 조절하여 제조하였다. 타이어코드용 폴리에스테르 섬유 1500데니어 2ply를 37 ± 2.0 (Twist/10cm), 하연수 37 ± 2.0 (Twist/10cm) 으로 하여 생산된 연사코드를 0.1g/d의 장력을 가하면서 상기

1차 처리액에 침지시켜 통과시키고, 건조영역에서 160°C로 2분간 건조시키고 245°C로 열처리하였다. 상기 열처리과정을 거친 폴리에스테르 섬유는 다시 2차 처리액인 에폭시화된 페놀 수지 및 고무 라텍스와 상기 에폭시화된 페놀 수지의 결합력을 증가시킬 수 있는 헥사메톡시메틸멜라민 수지의 혼합물로 구성된 접착제 용액에 함침된 후에 160°C 온도에서 건조하고, 245°C 온도에서 안정화함으로써 폴리에스테르 타이어 코드로 제조되었다.

[38]

[39] 실시에 2, 3, 4, 비교예 1 및 2

[40] 2차 처리액 조성물의 함량을 하기 표 1과 같이 조절한 것을 제외하고는, 실시에 1과 동일한 과정으로 폴리에스테르 타이어 코드를 제조하였다.

[41]

[42] 표 1

[Table 1]

		비교예 1	비교예 2	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4
2차액조 성(중량 %)	물	79.0	75.0	80.0	78.5	75.0	78.0
	가성소다	0.1	0.4	-	-	-	-
	레소시놀	2.4	3.0	-	-	-	-
	포르말린	0.8	1.2	-	-	-	-
	에폭시화 페놀수지	-	-	2.5	3.0	4.0	3.0
	HMMM	-	-	-	1.0	1.0	3.0
	비닐피리 딘라텍스	17.5	20.0	17.5	17.5	20.0	16.0
	암모니아	0.2	0.4	-	-	-	-

[43] 실험예

[44] 실시에 1 내지 4, 비교예 1 및 2에서 각각 제조된 폴리에스테르 타이어 코드의 물성은 하기와 같은 방법을 이용하여 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[45] (a) 접착력(kgf) 평가방법: H-테스트(H-Test)

- [46] 열처리 코드와 고무의 접착력을 나타내는 방법으로서, 코드를 고무블럭에 넣어 160°C, 20분(초기) 또는 170°C, 60분(내열)으로 50kgf/cm²의 압력으로 가류한 이후에, 인스트롱사의 저속 신장형 인장시험기를 이용하여 인장속도 200m/min로 접착력을 측정한다. 같은 시험을 10회 실시하여 평균값을 구하였다. 이 외 방법은 ASTM D4776-98에 따라 시행되었다.
- [47]
- [48] (b) 내피로성 평가방법
- [49] 열처리 코드의 외부 응력에 대한 저항값을 나타내는 척도로서, 타이어 주행조건을 모사하여 실시한다. 본 발명에서는 슈샤인 유형(Shoe-shine Type)과 디스크 유형(Disk Type)의 내피로 시험을 실시하였으며, 슈샤인 유형의 경우 30EPI(Ends Per Inch) 간격의 코드에 고무를 토핑하여 2겹으로 붙인 후 160°C에서 20분 동안 가류하여 시편을 제작하고, 굴곡 피로 시험기(Fatigue Tester)에서 하중 70kg을 가하고 50,000회 반복 하중을 가한 후에 코드를 채취하여 인스트롱사의 저속 신장형 인장시험기를 이용하여 인장속도 300m/min로 강력을 측정하여 피로 전 원강력에 대한 강력잔존율을 측정한다. 코드의 강력측정은 피로 전후 10가닥의 코드를 채취하여 실시하였으며, 피로시험 결과는 3회의 내피로시험을 실시하여 평균값을 구하였다. 코드 강력 측정 방법은 ASTM D885에 따라 시행되었다. 또한 디스크 내피로도 평가는 우에시마社(Ueshima Seisakusho Co., Ltd.) FT-6110을 사용하여 평가하였다. 피로시험 조건은 인장 6%, 압축 12%로 실시하였으며 2500rpm으로 120°C에서 8시간 피로를 가한 이후에 코드를 채취하여 강력을 측정하여 피로 전 원강력에 대한 강력잔존율을 측정한다. 코드 강력 측정 방법은 슈샤인 피로 측정방법과 동일하게 실시하였다.

[50]

[51] 표 2

[Table 2]

	비교예 1	비교예 2	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
DPU (%)	2.6	3.0	2.4	2.5	2.8	2.5
초기접착 력(Pull-out , kgf)	17.0	17.5	18.5	19.5	20.0	18.8
내열접착 력(Pull-out , kgf)	9.0	10.2	11.0	12.5	12.6	11.5
내피로도 (%)Shoe-s hine	80.5	81.3	84.7	89.7	85.4	90.1
내피로도 (%)Disk	60.6	61.4	73.1	75.4	76.2	74.4

청구범위

- [청구항 1] 블록킹된 디이소시아네이트 및 에폭시 화합물을 포함하는 1차 처리액을 제조하는 단계;
폴리에스테르 연사코드에 인장력을 가하면서 상기 1차 처리액에 통과시키는 단계;
상기 1차 처리액을 통과한 섬유를 건조 및 열처리하는 단계;
열처리된 폴리에스테르 섬유를 에폭시화된 페놀 수지를 포함하는 2차 처리액에 통과시키는 단계; 및
상기 2차 처리액을 통과한 섬유를 건조시키고 안정화시키는 단계를 포함하는 폴리에스테르 섬유의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 2차 처리액은 헥사메톡시메틸멜라민 수지를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 섬유의 제조방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 에폭시화된 페놀 수지와 헥사메톡시메틸멜라민 수지는 중량비로 1:0.1 내지 5:1인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 섬유의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조되고, 하기의 물성을 가지는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 타이어 코드.
(1) H-테스트로 측정된 고무와의 초기 접착력이 17kgf 이상이며, 내열 접착력이 10kgf 이상, (2) 슈샤인 유형의 굴곡 피로 시험기를 이용하여 측정된 피로 시험 실시 후 섬유의 강력잔존율이 80% 이상

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/003363**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****D02G 3/40(2006.01)i, D01F 6/62(2006.01)i, D06M 13/395(2006.01)i, D06M 15/55(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D02G 3/40; C09J 163/04; D02G 3/48; C08K 5/10; C09J 107/00; C09J 109/00; D06M 13/11; C09J 161/12; C08L 7/00; D01F 6/62; D06M 13/395; D06M 15/55

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polyester fiber, blocked diisocyanates, epoxy, tire code, hexa methoxy methyl melamine, adhesion

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2003-0068602 A (KOLON CORPORATION) 25 August 2003 See abstract; claim 1.	1-4
Y	KR 10-2011-0008032 A (EMS-PATENT AG.) 25 January 2011 See abstract; claims 1, 12; paragraph [0015].	1-4
Y	KR 10-2010-0048140 A (KUMHO TIRE CO., INC.) 11 May 2010 See abstract; paragraph [0062].	2-3
A	KR 10-1998-0073806 A (HANKOOK TIRE MANUFACTURING CO., LTD.) 05 November 1988 See abstract; claim 1.	1-4
A	KR 10-2011-0078380 A (HYOSUNG CORPORATION) 07 July 2011 See abstract; claims 1-4.	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 JUNE 2015 (29.06.2015)

Date of mailing of the international search report

29 JUNE 2015 (29.06.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/003363

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2003-0068602 A	25/08/2003	KR 10-0759851 B1	18/09/2007
KR 10-2011-0008032 A	25/01/2011	EP 2110402 A1	21/10/2009
		EP 2110402 B1	05/12/2012
		JP 05576856 B2	20/08/2014
		JP 2011-516698 A	26/05/2011
		US 2011-0098381 A1	28/04/2011
		WO 2009-127343 A1	22/10/2009
KR 10-2010-0048140 A	11/05/2010	NONE	
KR 10-1998-0073806 A	05/11/1998	KR 10-0188810 B1	01/06/1999
KR 10-2011-0078380 A	07/07/2011	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

D02G 3/40(2006.01)i, D01F 6/62(2006.01)i, D06M 13/395(2006.01)i, D06M 15/55(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

D02G 3/40; C09J 163/04; D02G 3/48; C08K 5/10; C09J 107/00; C09J 109/00; D06M 13/11; C09J 161/12; C08L 7/00; D01F 6/62; D06M 13/395; D06M 15/55

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리에스테르 섬유, 블록킹된 디아소시아네이트, 에폭시, 타이어코드, 핵사메톡시메틸멜라민, 접착

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2003-0068602 A (주식회사 코오롱) 2003.08.25 요약; 청구항 1 참조.	1-4
Y	KR 10-2011-0008032 A (이엠에스-패턴트 에이지) 2011.01.25 요약; 청구항 1, 12; 단락 [0015] 참조.	1-4
Y	KR 10-2010-0048140 A (금호타이어 주식회사) 2010.05.11 요약; 단락 [0062] 참조.	2-3
A	KR 10-1998-0073806 A (한국타이어제조 주식회사) 1988.11.05 요약; 청구항 1 참조.	1-4
A	KR 10-2011-0078380 A (주식회사 효성) 2011.07.07 요약; 청구항 1-4 참조.	1-4

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 06월 29일 (29.06.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 06월 29일 (29.06.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

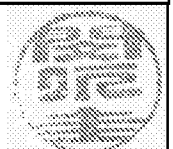
 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2003-0068602 A	2003/08/25	KR 10-0759851 B1	2007/09/18
KR 10-2011-0008032 A	2011/01/25	EP 2110402 A1	2009/10/21
		EP 2110402 B1	2012/12/05
		JP 05576856 B2	2014/08/20
		JP 2011-516698 A	2011/05/26
		US 2011-0098381 A1	2011/04/28
		WO 2009-127343 A1	2009/10/22
KR 10-2010-0048140 A	2010/05/11	없음	
KR 10-1998-0073806 A	1998/11/05	KR 10-0188810 B1	1999/06/01
KR 10-2011-0078380 A	2011/07/07	없음	