



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년01월12일

(11) 등록번호 10-2349670

(24) 등록일자 2022년01월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B60C 9/20 (2006.01) B60C 9/00 (2021.01)
D02G 3/18 (2006.01) D02G 3/48 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B60C 9/2003 (2013.01)
B60C 9/0028 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7029874

(22) 출원일자(국제) 2015년04월21일

심사청구일자 2020년04월10일

(85) 번역문제출일자 2016년10월26일

(65) 공개번호 10-2016-0147767

(43) 공개일자 2016년12월23일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/058602

(87) 국제공개번호 WO 2015/165777

국제공개일자 2015년11월05일

(30) 우선권주장

1453900 2014년04월29일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

JP05008609 A

JP2002096607 A

JP2012528252 A

JP2013501083 A

(73) 특허권자

콩빠니 제네랄 드 에따블리세망 미셸린

프랑스 63000 끌레르몽-페랑 플레이스 드 까르메스-데쇼 23

(72) 발명자

델피노 앙또니오

프랑스 에프-63040 끌레르몽-페랑 세텍스 9 데제데/빠이-에프35-라두 뽐라스데 까르메스-데쇼 23 마뉘확뛰르 프랑세즈 데 브누마띠끄 미셸린

(74) 대리인

양영준, 김윤기

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 장준영

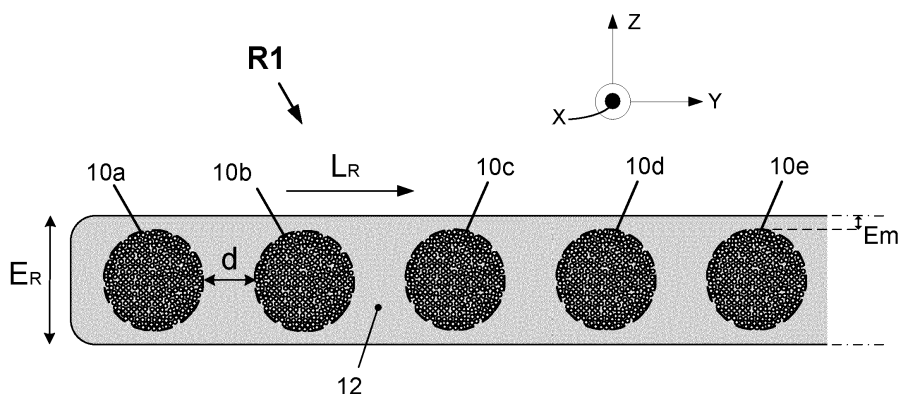
(54) 발명의 명칭 다중-복합물 평면형 보강재

(57) 요약

본 발명은 수직을 이루는 3개의 주 방향, 즉, 축 방향(X), 횡방향(Y) 및 반경 방향(Z)을 형성하고, 2 mm와 100 mm 사이의, Y 방향을 따라서 측정되는 폭(L_R)을 가지며, 0.1 mm와 5 mm 사이의, Z 방향을 따라서 측정되는 두께(E_R)를 가지며, L_R/E_R 비가 3 초과인 다중복합물 밴드(R1)의 형상을 갖는 개선된 기계적 특성을 갖는 평면형 보강

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



재에 관한 것이다. 상기 다중복합물 밴드는 적어도 70℃ 초과인 유리 전이 온도 (T_g)를 갖는 열경화 수지(102)에 매립된 무기 물질(101)로 제조된 필라멘트를 포함하는, X 방향을 따라서 배향된 복합 물질로 제조된 복수의 모노필라멘트(10)를 포함한다. 상기 모노필라멘트는 열가소성 물질 층(12)으로 코팅된다. 또한, 본 발명은 그러한 다중복합물 평면형 보강재를 포함하는 다층 적층물에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 그러한 다중복합물 보강재 또는 그러한 다층 적층물로 보강된 공기압 또는 비-공기압 타이어에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B60C 9/0064 (2013.01)

D02G 3/18 (2013.01)

D02G 3/48 (2013.01)

B60C 2009/2035 (2013.01)

B60C 2009/2074 (2013.01)

B60C 2009/2077 (2013.01)

B60C 2009/208 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

수직을 이루는 3개의 주 방향, 즉, 축 방향(X), 횡방향(Y) 및 반경 방향(Z)을 형성하고, 2 mm와 100 mm 사이의, 횡방향(Y)을 따라서 측정되는 폭(L_R)을 가지며, 0.1 mm와 5 mm 사이의, 반경 방향(Z)을 따라 측정되는 두께(E_R)를 가지며, L_R/E_R 비가 3 초과인 다중복합물 스트립(R1, R2, R3)의 형상을 갖는 편평한 보강재로서,

상기 다중복합물 스트립은, 적어도,

70℃ 초과, T_{g1} 로 지칭되는 유리 전이 온도를 갖는 열경화 수지(102)에 매립된 광물 물질의 필라멘트(101)를 포함하는, 상기 축 방향(X)을 따라 배향된 복합 물질로 제조된 복수의 모노필라멘트(10, 20)를 포함하고,

상기 복수의 모노필라멘트는 열가소성 물질의 층(12)으로 코팅된 것인, 편평한 보강재.

청구항 2

제1항에 있어서, T_{g2} 로 지칭되는, 열가소성 물질(12)의 유리 전이 온도가 -30℃ 초과인, 편평한 보강재.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 모노필라멘트의 수가 3개와 100개 사이인, 편평한 보강재.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 광물 물질이 유리인, 편평한 보강재.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 열경화 수지가 비닐 에스테르 수지인, 편평한 보강재.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 열가소성 물질이 중합체 또는 중합체 조성물이고, 상기 중합체가 폴리에스테르인, 편평한 보강재.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폭(L_R)이 10 mm와 40 mm 사이이고, 상기 두께(E_R)가 0.15 mm와 3 mm 사이인, 편평한 보강재.

청구항 8

고무 조성물의 2개 층(14a, 14b) 사이에서 이들과 접촉하여 위치하는 제1항 또는 제2항에 따른 적어도 하나의 편평한 보강재를 포함하는, 다층 적층물(30).

청구항 9

제1항 또는 제2항에 따른 편평한 보강재를 포함하는, 고무 물품.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 따른 편평한 보강재를 포함하는, 타이어.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 분야는 특히 고무 물품, 예컨대 공기압 또는 비-공기압 유형의 차량 타이어를 보강하는 데 이용될 수 있는 복합물 보강재 및 다층 적층물의 분야이다.

[0002] 보다 특히, 본 발명은 높은 기계적 및 열적 특성을 갖는 열경화 수지에 매립된 광물 물질의 필라멘트로 제조된 복합물 모노필라멘트를 기재로 하는 스트립 형태의 복합물 보강재 및 이 타이어의 보강 요소로서 그러한 모노필라멘트의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 타이어 설계자는 특히 이 타이어의 중량을 감소시킬 목적으로 및 또한, 임의의 부식 문제를 제거할 목적으로, 통상적인 금속 와이어 또는 코드를 유리하게 및 효과적으로 대체할 수 있는 저밀도 텍스타일 또는 복합물 유형 "보강재" (기다란 보강 요소)를 오랫동안 찾아왔다.

[0004] 이러해서, 특허 출원 EP 1 167 080 (또는 US 7 032 637)은 비닐 에스테르 유형의 가교된 수지 내에 함침된 연속 일방향성 유리 섬유를 포함하는 높은 기계적 특성을 갖는 GRC (유리-수지 복합물(glass-resin composite)의 약어) 모노필라멘트를 이미 서술하였다. 인장 파단 응력보다 큰 높은 압축 파단 응력 뿐만 아니라, 이 모노필라멘트는 3.0 내지 3.5% 정도의 파단 신율 및 30 GPa 이상의 초기 인장 모듈러스(modulus)를 가지고; 그의 열경화 수지는 130℃ 초과 Tg (유리 전이 온도) 및 3 GPa 이상의 초기 인장 모듈러스를 갖는다.

[0005] 상기 특성 때문에, 이 출원 EP 1 167 080은 공기압 타이어 벨트용 신규 보강 요소로서 특히 평행한 단면에서 트레드 아래에 위치하는 스틸 코드를 복합물 모노필라멘트로 대체하는 것이 유리하게 가능하였고, 이렇게 함으로

써 타이어의 구조를 상당히 경량화하는 것을 가능하게 하였음을 보여주었다.

[0006] 그럼에도 불구하고, 경험은 상기 특허 문헌에 서술된 복합물 모노필라멘트가 특히 차량 타이어에서의 그의 용도를 위해 더 개선될 수 있다는 것을 보여주었다.

[0007] 특히, 예상 밖으로, 선행 기술의 이 복합물 모노필라멘트는 그것이 일부 공기압 타이어용 벨트 보강재로서 이용될 때 이 타이어의 바로 그 제조 동안에, 더 특히, 알려진 바와 같이 높은 압력 및 매우 높은 온도, 전형적으로 160°C 초과 온도에서 수행되는 주형에서의 이 타이어의 형상화 단계 및/또는 최종 경화 단계 동안에 그의 구조의 붕괴 또는 좌굴에 의해 일정한 수의 압축 파단을 겪을 수 있음을 알아냈다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 이제, 이 조사 연구를 계속해서, 출원인 회사는 선행 기술의 복합물 모노필라멘트의 특성에 비해 압축에서의 특성, 굽힘에서의 특성 또는 횡방향 전단 하에서의 특성이 상당히 개선된 복합물 모노필라멘트를 기재로 하는 신규 보강재를 발명하였다.

과제의 해결 수단

[0009] 이러해서, 제1 대상에 따르면, 본 발명은 (특히, 첨부된 도 1 내지 6과 관련해서) 수직을 이루는 3개의 주 방향, 즉, 축 방향(X), 횡방향(Y) 및 반경 방향(Z)을 형성하고, 2 mm와 100 mm 사이의, Y 방향을 따라서 측정되는 폭(L_R)을 가지며, 0.1 mm와 5 mm 사이의, Z 방향을 따라서 측정되는 두께(E_R)를 가지며, L_R/E_R 비가 3 초과인 다중복합물 스트립(R1, R2, R3)의 형상을 가지며, 이 다중복합물 스트립이 적어도

[0010] - 70°C 초과, T_{gi} 로 지칭되는 유리 전이 온도를 갖는 열경화 수지(102)에 매립된 광물 물질의 필라멘트(101)를 포함하는, X 방향을 따라서 배향된 복합 물질로 제조된 복수의 모노필라멘트(10, 20)

[0011] 를 포함하고,

[0012] - 이 복수의 모노필라멘트가 열가소성 물질 층 (12)으로 코팅된 것인,

[0013] 편평형 보강재에 관한 것이다.

[0014] 스트립의 특이적인 편평형 형상은 이 열가소성 물질 층의 존재와 조합해서, 통상적으로 이용되는, 다시 말해서 복합물 모노필라멘트를 코팅하는 이 열가소성 물질 층이 없는, 복합물 모노필라멘트의 특성에 비해, 특히 고온에서, 상당히 개선된 압축, 굽힘 또는 횡방향 전단 (모노필라멘트 및 스트립의 X 축에 수직임)에서 내구성 특성을 부여할 수 있음을 관찰하였다.

[0015] 게다가, 매우 유리하게, 모노필라멘트를 덮는 물질의 열가소성 및 따라서, 열융착성 본성은 본 발명에 따른 스트립을 기재로 하는 폭넓고 다양한 더 복잡한 다중복합물 구조를 "열 결합 또는 조립"에 의한 방법으로 제조하는 것을 가능하게 하고, 이것은 이 덮는 물질의 적어도 부분 용융, 그 다음에 개별 스트립이 적절한 방식으로 배열되어 함께 놓일 때 조립물의 냉각에 의해 달성된다.

[0016] 또한, 본 발명은 고무, 특히 디엔 고무, 조성물의 2개 층 사이에서 이들과 접촉하여 위치하는 본 발명에 따른 적어도 하나의 다중복합물 스트립을 포함하는 임의의 다층 적층물에 관한 것이다.

[0017] 또한, 본 발명은 고무 물품, 예컨대 공기압 또는 비-공기압 타이어의 보강 요소로서 본 발명에 따른 다중복합물 보강재 또는 다층 적층물의 용도에 관한 것이다.

[0018] 또한, 본 발명은 미경화된 상태 (다시 말해서, 경화 또는 가황 전) 및 경화된 상태 (경화 후) 둘 모두의 이 고무 물품 및 타이어 그 자체에 관한 것이다.

[0019] 특히, 본 발명의 타이어는 4x4 또는 "SUV" (Sport Utility Vehicle) 유형 승용 모터 차량용으로 뿐만 아니라 밴, "중형" 차량 - 즉, 지하철, 버스, 중형 도로 운송 차량 (로리, 견인 차량, 트레일러), 비포장 도로용 차량 - 농업용 또는 토목공사용 기계, 항공기 및 다른 운송 또는 핸들링(handling) 유틸리티 차량으로부터 선택되는 산업용 차량용으로 의도될 수 있다.

[0020] 가장 특히, 본 발명의 다중복합물 보강재 및 다층 적층물은 특히 위에서 언급한 문헌 EP 1 167 080 또는 US 7 032 637에서 서술된 바와 같이 공기압 타이어의 크라운 보강부 (또는 벨트)에서 또는 카카스 보강부에서 보강

요소로서 이용될 수 있다. 또한, 그것은 그러한 타이어의 비드 구역에 존재할 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 다중복합물 스트립은 개선된 그의 낮은 밀도 및 압축에서의 특성, 굽힘에서의 특성 및 횡방향 전단 하에서의 특성 때문에 비-공기압 유형, 다시 말해서 (내부 압력 없이) 구조적으로 지지되는, 타이어 또는 가요성 휠에서 보강 요소로서 유리하게 이용될 수 있다. 그러한 타이어는 관련 분야 기술자에게 잘 알려져 있고 (예를 들어, EP 1 242 254 또는 US 6 769 465, EP 1 359 028 또는 US 6 994 135, EP 1 242 254 또는 US 6 769 465, US 7 201 194, WO 00/37269 또는 US 6 640 859, WO 2007/085414, WO 2008/080535, WO 2009/033620, WO 2009/135561, WO 2012/032000); 그것이 가요성 타이어와 휠의 허브 사이의 연결을 생성하도록 의도된 임의의 강직성 기계적 요소와 조합될 때, 그것은 대부분의 현대 도로 차량에서 알려진 바와 같이 공기압 타이어, 휠 림(rim) 및 디스크로 구성된 어셈블리를 대체한다.

[0022] 본 발명 및 그의 이점은 다음 상세한 설명 및 예시 실시양태, 및 또한, 이 실시예와 관련된 (비율에 충실하지 않고) 개략적 방식으로 나타난 도 1 내지 8을 고려할 때 쉽게 이해될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은, 단면도로 나타난 본 발명에 따른 다중복합물 보강재에 이용될 수 있는 모노필라멘트(10);
 도 2는, 단면도로 나타난 원형 단면의 모노필라멘트(10)를 기재로 하는 본 발명에 따른 다중복합물 스트립의 예(R1);
 도 3은, 단면도로 나타난 원형 단면의 모노필라멘트를 기재로 하는 본 발명에 따른 다중복합물 스트립의 또 다른 예(R2);
 도 4는, 단면도로 나타난 본 발명에 따른 다중복합물 스트립에 이용될 수 있는 직사각형 단면의 모노필라멘트(20)의 또 다른 예;
 도 5는, 단면도로 나타난 직사각형 단면의 모노필라멘트(20)를 기재로 하는 본 발명에 따른 다중복합물 스트립의 또 다른 예(R3);
 도 6은, 단면도로 나타난, 고무 조성물의 2개 층 사이에 위치하는 본 발명에 따른 다중복합물 스트립 (예를 들어 R1) 그 자체를 포함하는 본 발명에 따른 다층 적층물의 예(30);
 도 7은, 본 발명에 따른 다중복합물 스트립의 기본 구성 요소로서 이용될 수 있는 모노필라멘트(10 또는 20)의 제조에 이용될 수 있는 장치;
 도 8은, 방사상 단면도로 나타난 본 발명에 따른 다중복합물 스트립 및 다층 적층물을 포함하는 본 발명에 따른 공기압 타이어의 예.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 출원에서, 명료하게 달리 지시되지 않으면, 나타난 모든 백분율 (%)은 중량 백분율이다.

[0025] "a와 b 사이"라는 표현으로 지칭되는 값들의 임의의 범위는 a 초과 내지 b 미만의 범위의 값의 영역 (다시 말해서, 한계 a 및 b는 제외됨)을 나타내는 반면, "a 내지 b"라는 표현으로 지칭되는 값들의 임의의 범위는 a부터 b까지의 범위의 값의 영역 (다시 말해서, 엄격한 한계 a 및 b를 포함함)을 의미한다.

[0026] 따라서, 본 발명은 편평하고, 단면의 치수에 비해 긴 길이의 스트립, 다시 말해서 곧은 장방형 연속 요소 형태라는 특징을 갖는 다중복합물, 다시 말해서 복합물의 복합물 유형의 보강재에 관한 것이다.

[0027] 관례적으로 및 일반적으로, "편평형" 보강재는 여기서는 단면의 특정 형상 (직사각형 또는 비-직사각형, 예를 들어 난형 또는 장방형, 오목형 또는 볼록형)과 상관 없이 단면의 두께에 대한 폭 비 (L_R/E_R)가 3 초과, 바람직하게는 5 초과인 보강재를 의미하는 것으로 이해하고, 스트립의 단면의 선호하는 형상이 실질적으로 직사각형임을 이해한다.

[0028] 따라서, 수직을 이루는 3개의 주 방향, 즉, 축 방향(X), 횡방향(Y) 및 반경 방향(Z)을 형성할 수 있는 예를 들어 도 2에 부분적으로 묘사된 이 다중복합물 편평형 스트립 또는 보강재(R1)는 2 mm와 100 mm 사이의 Y를 따라서 측정되는 폭(L_R) 및 0.1 mm와 5 mm 사이의 Z를 따라서 측정되는 두께(E_R)를 가지고, L_R/E_R 비가 정의상 3 초과, 바람직하게는 5 초과이다.

- [0029] 그것은 적어도
- [0030] - 70℃ 초과, T_g 로 지칭되는 유리 전이 온도를 갖는 열경화 수지(102) 내에 매립된 광물 물질의 필라멘트(101)를 포함하는, X 방향을 따라서 배향된 (따라서, 단면의 평면 Y,Z에 수직으로 나란하게 위치하는) 복합 물질로 제조된 복수의 모노필라멘트(10)
- [0031] 를 포함하고,
- [0032] - 이 복수의 모노필라멘트가 열가소성 물질 층(12)으로 코팅된다
- [0033] 는 본질적 특징을 갖는다.
- [0034] 본 발명의 다중복합물 스트립의 구조를 아래에서 상세히 서술한다.
- [0035] 첨부된 도 2, 3 및 5는 각각 원통형 단면(10) 또는 비-원통형, 예를 들어 직사각형 또는 정사각형, 단면(20)의 모노필라멘트를 기체로 하는 본 발명에 따른 다중복합물 스트립의 예(R1, R2 또는 R3으로 표기됨)를 단면도로 매우 개략적으로 도시한다.
- [0036] 본 발명에 따른 스트립의 구조는 수직을 이루는 3개의 주 방향, 즉, 스트립의 종축 또는 길이에 상응하는 축 방향(X), 폭(L_R) 방향에 상응하는 횡방향(Y) 및 두께(E_R)에 상응하는 반경 방향(Z)을 따라서 정의될 수 있음을 보여준다.
- [0037] 바람직하게는, Y 방향을 따라서 측정되는 스트립의 폭(L_R)은 5 mm와 50 mm 사이이고, Z 방향을 따라서 측정되는 두께(E_R)는 0.1 mm와 5 mm 사이이고, L_R/E_R 비는 바람직하게는 5 초과, 더 바람직하게는 10 초과이다.
- [0038] 바람직하게는, 특히, 본 발명의 스트립이 고무 물품, 예컨대 차량 타이어를 보강하도록 의도될 때, 폭(L_R)은 10 mm와 40 mm 사이, 더 바람직하게는 10 mm와 25 mm 사이이고, 두께(E_R)는 0.15 mm와 3 mm 사이, 더 바람직하게는 0.20 mm와 2.5 mm 사이이고, L_R/E_R 비는 더 바람직하게는 10과 50 사이, 특히 10과 30 사이이다.
- [0039] 예를 들어, 도 1 및 4에 도시된 바와 같이, X 방향을 따라서 배향된, 복합 물질로 제조된 각 모노필라멘트(10 또는 20)는 70℃ 초과, 바람직하게는 100℃ 초과, 더 바람직하게는 150℃ 초과, 특히 160℃ 초과, 더 특히 170℃ 초과, T_g 로 지칭되는 유리 전이 온도를 갖는 열경화 수지(102)에 매립된 광물 물질의 필라멘트(101)를 포함한다.
- [0040] 예를 들어, 도 2, 3 및 5에 도시된 바와 같이, 복합물 모노필라멘트(10a, 10b, 10c 등; 20a, 20b, 20c 등) 모두가 바람직하게는 -30℃ 초과, 더 바람직하게는 20℃ 초과, 훨씬 더 바람직하게는 50℃ 초과, 특히 70℃ 초과, T_g 로 지칭되는 유리 전이 온도를 갖는 열가소성 물질 층(12)으로 코팅되어 열가소성 물질 내에 매립된다.
- [0041] Z를 따라서 측정된 본 발명의 다중복합물 스트립의 구성 모노필라멘트의 D_M 으로 지칭되는 두께는 바람직하게는 0.05 mm와 3.0 mm 사이, 더 바람직하게는 0.1 mm와 2.5 mm 사이, 특히 0.15 mm와 2.0 mm 사이이다. 이 특징은 예를 들어 도 1에 도시된 본질적으로 원통형인 형상 (원형 단면을 가짐)의 복합물 모노필라멘트 및 상이한 형상, 예를 들어 장방형 형상 (다시 말해서 다소 납작함) 또는 예를 들어 도 4에 도시된 직사각형 단면 (정사각형 단면을 포함함)의 복합물 모노필라멘트 둘 모두를 포함한다. 원형 단면의 경우, 모노필라멘트의 두께 D_M 은 그의 직경에 상응한다.
- [0042] 20℃에서 측정된, 본 발명의 다중복합물 스트립의 Ar로 지칭되는 과단 신율은 바람직하게는 3.0% 이상, 더 바람직하게는 3.5% 이상이다.
- [0043] 20℃에서 측정된, 본 발명의 다중복합물 스트립의 E_{RL20} 으로 지칭되는 종방향 (즉, X 방향) 인장 모듈러스 (영 (Young) 모듈러스 또는 초기 모듈러스)는 바람직하게는 10 GPa 초과, 특히 10 GPa과 20 GPa 사이이고, 그것은 더 바람직하게는 12 GPa 초과, 특히 12 GPa과 20 GPa 사이이다.
- [0044] 20℃에서 측정된, 본 발명의 다중복합물 스트립의 E_{RT20} 으로 지칭되는 횡방향(즉, Y 방향) 인장 모듈러스 (영 (Young) 모듈러스 또는 초기 모듈러스)는 바람직하게는 300 MPa 초과, 더 바람직하게는 300 MPa과 3000 MPa 사이, 훨씬 더 바람직하게는 1000 MPa 초과, 특히 1000 MPa과 3000 MPa 사이이고, 그것은 더 특히 1300 MPa 초과, 특히 1300 MPa과 2500 MPa 사이이다.

- [0045] 본 발명의 이 스트립에서, 20℃에서 측정된, 각 모노필라멘트의 초기 인장 모듈러스 (E_{M20} , X를 따라서 측정됨)는 바람직하게는 30 GPa 초과, 더 바람직하게는 33 GPa 초과이다.
- [0046] 상기 인장 기계적 특성 (A_r , E_{RL20} , E_{RT20} 및 E_{M20})은 제조된 그대로, 다시 말해서 사이징(sizing)되지 않은, 또는 그 밖에, 사이징된 (다시 말해서, 즉시 사용가능한), 또는 그 밖에, 그것이 보강하는 고무 물품으로부터 추출된 스트립 또는 모노필라멘트에 대해 표준 ASTM D 638에 따라 인스트론(Instron) 4466 유형 인장 시험 기계 (인장 시험 기계가 공급된 블루힐(BLUEHILL)-2 소프트웨어)를 이용해서 공지 방법으로 측정한다. 측정 전, 이 스트립 또는 이 모노필라멘트는 사전 컨디셔닝(유럽 표준 DIN EN 20139에 따른 표준 분위기 ($20 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 온도; $50 \pm 5\%$ 의 상대 습도)에서 24 시간 이상 동안 보관)된다. 시험되는 샘플은 400 mm의 초기 길이에서 0.5 cN/tex의 표준 예비장력 하에서 100 m/분의 공칭 속도로 인장 응력을 받는다. 주어진 모든 결과는 10회 측정의 평균이다.
- [0047] 전형적으로, 광물 물질 필라멘트(101)는 단일의 다중필라멘트 섬유 또는 여러 개의 다중필라멘트 섬유 (여러 개가 있는 경우, 그것들은 바람직하게는 본질적으로 일방향성임)의 형태로 존재하고, 각각 수십, 수백 또는 심지어 수천 개의 단위 필라멘트를 포함할 수 있다. 이 매우 미세한 단위 필라멘트는 일반적으로 몇 바람직하게는, 특히 그것이 유리로 제조될 때, 5 내지 30 μm , 더 바람직하게는 10 내지 20 μm 정도의 평균 직경을 갖는다. 광물 물질 필라멘트 그 자체는 바람직하게는 스트립의 주축 X를 따라서 배향된다.
- [0048] 여기서 "수지"라는 용어는 수지 그 자체 및 이 수지를 기재로 하고 적어도 하나의 첨가제 (다시 말해서, 하나 이상의 첨가제)를 포함하는 임의의 조성물을 의미하는 것을 의도한다. 물론, "열경화 수지" 또는 "가교된 수지"라는 용어는 수지가 경화(광경화 및/또는 열경화)되고, 다시 말해서, "열경화성" 중합체 ("열가소성" 중합체와 대조됨)에 특이적인 상태의 3-차원 결합의 망상구조 형태임을 의미하는 것을 의도한다.
- [0049] 특히 바람직한 한 실시양태에 따르면, DMTA 방법에 의해 150℃에서 측정된 각 모노필라멘트의 복소 모듈러스의 실수부 (E'_{150})는 25 GPa 초과, 바람직하게는 30 GPa 초과이다.
- [0050] 또 다른 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 본 발명의 다중복합물 스트립의 열적 특성과 기계적 특성 사이의 최적화된 절충을 위해, $E'_{(T_g1 - 25)}/E'_{20}$ 비는 0.85 초과, 바람직하게는 0.90 초과이고, E'_{20} 및 $E'_{(T_g1-25)}$ 는 각각 20℃에서 및 (T_g1-25) 로 표현되는 온도 (℃로 나타냄)에서 DMTA에 의해 측정된 각 모노필라멘트의 복소 모듈러스의 실수부이다.
- [0051] E' 의 측정은 굽힘, 인장 또는 뒤틀림 시험을 제어하는 "다이나테스트 6.83/2010"(Dynatest 6.83/2010) 소프트웨어를 이용해서 에이코엠(ACOEM)(프랑스)으로부터의 "DMA+ 450" 점도 분석기와 함께 DMTA ("동적 기계적 열 분석")에 의해 공지 방법으로 수행한다.
- [0052] 이 장치에 따르면, 3-점 굽힘 시험은 공지 방법으로 원형 단면의 모노필라멘트의 초기 기하학적 데이터를 입력하는 것을 가능하게 하지 않기 때문에, 직사각형 (또는 정사각형) 단면의 기하학적 구조만 입력할 수 있다. 따라서, 직경(D_M)의 원통형 모노필라멘트의 경우에 모듈러스 E' 의 정밀 측정값을 얻기 위해, 시험되는 시험 시편의 동일한 강성 R로 작업할 수 있도록 하기 위해 동일한 표면 관성 모멘트를 갖는 변 길이 "a"를 갖는 정사각형 단면을 소프트웨어에 도입하는 것이 관례이다.
- [0053] 다음 잘 알려진 관계가 적용되어야 한다 (E 는 물질의 모듈러스이고, I_s 는 문제의 물체의 표면 관성 모멘트이고, *는 곱셈 기호임):
- [0054]
$$R = E_{\text{복합물}} * I_{\text{원형 단면}} = E_{\text{복합물}} * I_{\text{정사각형 단면}}$$
- [0055] 여기서, $I_{\text{원형 단면}} = \pi * D_M^4 / 64$ 및 $I_{\text{정사각형 단면}} = a^4 / 12$
- [0056] 그로부터 하기 방정식에 따라서 직경(D_M)의 모노필라멘트의 (원형) 단면의 표면 관성과 동일한 표면 관성을 갖는 동등한 정사각형의 변 길이 "a"의 값이 쉽게 추정된다.
- [0057]
$$a = D_M * (\pi / 6)^{0.25}$$
- [0058] 시험 샘플의 단면이 원형도 아니고 직사각형도 아닐 경우에는, 그의 특정 형상과 상관없이, 시험 샘플의 단면에서 표면 관성 모멘트 I_s 의 사전 결정과 함께 동일한 계산 방법이 적용될 것이다.

- [0059] 일반적으로 원형 단면 및 두께 또는 직경(D_M)의 시험되는 시험 시편은 35 mm의 길이를 갖는다. 시험 시편은 서로 24 mm 이격된 2개의 지지체 상에 수평으로 배열된다. 10 Hz의 진동수로 0.1 mm의 진폭을 갖는 수직 변위 형태로 (이러해서, 비대칭 변형, 시험 시편의 내부는 압축에서만 응력을 받고 연신에서는 응력을 받지 않음) 2개의 지지체 사이의 중간에서 시험 시편의 중심에 직각으로 반복 굽힘 응력이 가해진다.
- [0060] 그 다음, 다음 프로그램을 적용한다: 이 동적 응력 하에서, 시험 시편을 2°C/분의 온도 상승 기울기로 25°C에서부터 260°C까지 점차적으로 가열한다. 시험 종결시, 탄성 모듈러스 E' , 점성 모듈러스 E'' 및 손실각 (δ)의 측정값을 온도의 함수로서 얻는다 (여기서, E' 은 복소 모듈러스의 실수부이고, E'' 은 복소 모듈러스의 허수부임). 여기서는 간단히 유리 전이 온도가 또한 DMTA에 의해 측정될 수 있다는 것이 생각날 것이고; 그것은 $\tan(\delta)$ 의 최대값 (피크)에 상응한다.
- [0061] 바람직한 실시양태에 따르면, 각 모노필라멘트의 굽힘에서의 압축 탄성 변형은 3.0% 초과, 더 바람직하게는 3.5% 초과이다. 또 다른 바람직한 실시양태에 따르면, 각 모노필라멘트의 굽힘에서의 압축 파단 응력은 1000 MPa 초과, 더 바람직하게는 1200 MPa 초과이다.
- [0062] 상기 압축 굽힘 특성은 루프(loop) 시험 (D. Sinclair, J. App. Phys. 21, 380, 1950)이라고 부르는 방법에 의해 위에서 언급한 출원 EP 1 167 080에 서술된 바와 같이 모노필라멘트에 대해 측정한다. 본 경우에는, 루프를 제조하고, 그의 파단점까지 점차적으로 이르게 한다. 큰 크기의 단면 때문에 쉽게 관찰될 수 있는 파단의 본성은 굽힘에서 파단될 때까지 응력을 받는 모노필라멘트가 물질이 연신되는 쪽에서 파단된다는 것을 인식하는 것을 즉각적으로 가능하게 하고, 이것은 간단한 관찰에 의해 식별된다. 이 경우에 루프의 치수가 크면, 루프에 내접하는 원의 반경을 읽는 것이 언제라도 가능하다. 파단점 직전에 내접하는 원의 반경은 R_c 로 지칭되는 임계 곡률 반경에 상응한다.
- [0063] 그러면, 다음 식은 E_c 로 지칭되는 임계 탄성 변형을 계산에 의해 결정하는 것을 가능하게 한다 (여기서, r 은 모노필라멘트의 반경, 다시 말해서 $D_M/2$ 에 상응함).
- [0064]
$$E_c = r / (R_c + r)$$
- [0065] σ_c 로 지칭되는 굽힘에서의 압축 파단 응력은 다음 식을 이용해서 계산에 의해 얻는다 (여기서, E 는 초기 인장 모듈러스임).
- [0066]
$$\sigma_c = E_c * E$$
- [0067] GFRP 모노필라멘트의 바람직한 경우에, 특히 더 바람직한 경우에, 연신에서 루프가 부분적으로 파단되기 때문에, 그로부터 굽힘에서 압축 파단 응력이 인장 파단 응력보다 크다는 결론을 내리게 된다.
- [0068] 또한, 3-점 방법 (ASTM D 790)이라고 불리는 방법으로 직사각형 막대의 굴곡 파단을 수행할 수 있다. 또한, 이 방법은 파단의 본성이 실제로는 연신에 있다는 것을 시각적으로 확인하는 것을 가능하게 한다.
- [0069] 바람직한 실시양태에 따르면, 각 모노필라멘트의 순수 압축에서의 파단 응력은 700 MPa 초과, 더 바람직하게는 900 MPa 초과, 특히 1100 MPa 초과이다. 압축 하에서 모노필라멘트의 좌굴을 피하기 위해, 이 양은 간행물 ["Critical compressive stress for continuous fiber unidirectional composites", Thompson et al., Journal of Composite Materials, 46(26), 3231-3245]에 서술된 방법에 따라 측정한다.
- [0070] 바람직하게는, 각 모노필라멘트에서, 광물 물질 필라멘트, 특히 유리 필라멘트의 정렬 정도는 필라멘트의 85% (수 기준 %)가 2.0 ° 미만, 더 바람직하게는 1.5 ° 미만의 모노필라멘트의 축에 대한 경사도를 갖도록 하는 것이고, 이 경사도 (또는 오정렬)는 톰슨(Thompson) 등의 상기 간행물에 서술된 바와 같이 측정한다.
- [0071] 바람직하게는, 각 모노필라멘트에서, 특히, 각 GFRP 모노필라멘트에서, 섬유 중량 함량은 60%와 80% 사이, 바람직하게는 65%와 75% 사이이다.
- [0072] 이 중량 함량은 모노필라멘트의 변수(count)에 대한 초기 섬유의 변수의 비로부터 계산된다. 변수 (또는 선 밀도)는 각각 50 m의 길이에 상응하는 적어도 3개의 샘플에서 이 길이의 중량을 측정함으로써 결정되고; 변수는 tex (1000 m의 제품의 중량 (g) - 상기시키기 위한 것으로서, 0.111 tex가 1 데니어임)로 주어진다.
- [0073] 바람직하게는, 각 모노필라멘트, 특히 GRC 모노필라멘트의 밀도는 1.8과 2.1 사이이다. 그것은 "PG503 델타레인지" (PG503 DeltaRange) 유형의 메틀러 톨레도(Mettler Toledo)로부터의 특수 저울에 의해서 측정되고 (23°C에서); 수 cm의 샘플들을 공기 중에서 연속으로 중량을 측정해서 에탄올에 침지하고, 그 다음, 장치의 소프트웨

어가 3회 측정의 평균 밀도를 결정한다.

[0074] 바람직하게는, 광물 다중필라멘트 섬유는 유리 섬유, 탄소 섬유, 붕소 섬유, 세라믹 섬유 (산화물 섬유, 예컨대 실리카 또는 알루미늄 섬유, 및 비-산화물 섬유, 예컨대 탄화규소 섬유를 포함함) 및 그러한 섬유의 혼합물로부터 선택된다.

[0075] 다시 말해서, 모노필라멘트의 구성 광물 물질이 바람직하게는 유리, 탄소, 붕소 및 세라믹으로부터 선택된다. 더 바람직하게는, 광물 물질이 GRC (유리-수지 복합물의 약칭) 모노필라멘트 제조용 유리이다.

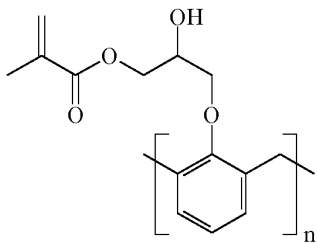
[0076] 정의상, 이용된 초기 수지는 임의의 공지 방법에 의해, 특히, 바람직하게는 적어도 300 nm 내지 450 nm의 범위의 스펙트럼에서 방출하는 UV (또는 UV-가시) 방사선에 의해 가교되고 경화될 수 있는 가교성 (즉, 경화성) 수지이다.

[0077] 가교성 수지로는, 바람직하게는 폴리에스테르 또는 비닐 에스테르 수지, 더 바람직하게는 비닐 에스테르 수지가 이용된다. 공지된 방식으로 "폴리에스테르" 수지라는 용어는 불포화된 폴리에스테르 유형의 수지를 의미하는 것을 의도한다. 비닐 에스테르 수지에 관해서, 비닐 에스테르 수지는 복합물 재료 분야에서 잘 알려져 있다.

[0078] 이 정의가 제한적이지는 않지만, 비닐 에스테르 수지는 바람직하게는 에폭시 비닐 에스테르 유형이다. 더 바람직하게는, 비닐 에스테르 수지, 특히, 적어도 부분적으로 노볼락 (또한 페노플라스트라고 알려짐) 및/또는 비스페놀을 기재로 하는 (다시 말해서, 이 유형의 구조 상에 그래프팅된) 에폭시드 유형의 비닐 에스테르 수지, 또는 바람직하게는 노볼락, 비스페놀, 또는 노볼락 및 비스페놀을 기재로 하는 비닐 에스테르 수지가 이용된다.

[0079] 공지된 방식으로 노볼락 (하기 화학식 I에서 괄호 사이에 있는 부분)을 기재로 하는 에폭시 비닐 에스테르 수지는 예를 들어 다음 화학식 I에 상응한다.

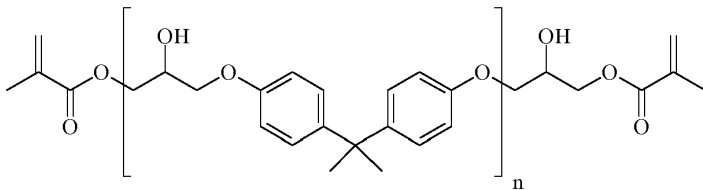
[0080] <화학식 I>



[0081]

[0082] 비스페놀 A (하기 화학식 II에서 괄호 사이에 있는 부분)를 기재로 하는 에폭시 비닐 에스테르 수지는 예를 들어 화학식 ("A"는 생성물이 아세톤을 이용해서 제조된다는 것을 상기시키는 것으로서 역할함)에 상응한다.

[0083] <화학식 II>



[0084]

[0085] 노볼락 및 비스페놀 유형의 에폭시 비닐 에스테르 수지는 우수한 결과를 입증하였다. 그러한 수지의 예로서, 특히, 디에스엠(DSM)으로부터의 비닐 에스테르 수지 아틀락 590 (Atlac 590) 및 E-노바 FW 2045 (E-Nova FW 2045) (약 40% 스티렌으로 희석됨)를 언급할 수 있다. 에폭시 비닐 에스테르 수지는 다른 제조사, 예컨대, 예를 들어 에이오씨(AOC) (USA - "비펠"(Vipel) 수지)로부터 입수가 가능하다.

[0086] 바람직하게는, 본 발명의 다중복합물 보강재에서, 20°C에서 측정된 열경화 수지의 초기 인장 모듈러스는 3.0 GPa 초과, 더 바람직하게는 3.5 GPa 초과이다.

[0087] 바람직한 GRC 모노필라멘트는 본 발명의 스트립의 제조에 이용될 수 있고, 잘 알려져 있으며; 그것은 바람직하게는 적어도 다음 단계를 포함하는 공지 방법에 따라서 제조될 수 있다:

[0088] - 유리 섬유 (필라멘트)의 직선 배열을 생성하고, 이 배열을 급송 방향으로 운반하는 단계,

- [0089] - 진공 챔버에서, 진공의 작용에 의해 섬유 배열을 탈기하는 단계,
- [0090] - 탈기 후 진공 챔버의 유출구에서, 유리 필라멘트 및 수지를 함유하는 프리프레그를 얻기 위해 진공 하의 함침 챔버를 통과시켜서 상기 섬유 배열을 액체 상태의 열경화성 수지 또는 수지 조성물로 함침시키는 단계,
- [0091] - 상기 프리프레그를 미리 정한 면적 및 형상의 단면을 갖는 사이징 다이를 통해 통과시켜 상기 프리프레그에 모노필라멘트의 형상 (예를 들어, 둥근 단면을 갖는 모노필라멘트 또는 직사각형 단면을 갖는 스트립)을 제공하는 단계,
- [0092] - 다이의 하류에서, UV 조사 챔버에서 UV 선의 작용 하에서 수지를 중합시키는 단계,
- [0093] - 그 다음, 이 방식으로 얻은 모노필라멘트를 중간 보관을 위해 권취하는 단계.
- [0094] 상기 모든 단계 (배열, 탈기, 함침, 사이징, 중합 및 최종 권취)는 관련 분야 기술자에게 잘 알려진 단계일 뿐만 아니라 이용된 물질 (다중필라멘트 섬유 및 수지 조성물)도 관련 분야 기술자에게 잘 알려진 것이고; 그것들은 예를 들어 출원 EP-A-1 074 369 및 EP-A-1 174 250에 서술되어 있다.
- [0095] 특히 나중 함침의 효과성을 증대시키기 위해서 및 무엇보다도, 완성된 복합물 모노필라멘트 내에 기포의 부재를 보장하기 위해서, 섬유의 임의의 함침 전에, 바람직하게는 진공의 작용에 의해 섬유의 배열을 탈기하는 단계가 수행된다는 것이 특히 생각날 것이다.
- [0096] 진공 챔버를 통과한 후, 유리 필라멘트는 함침 수지로 완전히 가득 차고 따라서 공기가 없는 함침 챔버에 들어가고: 이것은 이 함침 단계를 "진공 하에서의 함침"이라고 서술할 수 있는 이유이다.
- [0097] 바람직하게는 함침 수지 (수지 조성물)는 300 nm 초과, 바람직하게는 300 nm와 450 nm 사이의 UV 선에 민감한 (반응하는) 광개시제를 포함한다. 이 광개시제는 바람직하게는 0.5% 내지 3%, 더 바람직하게는 1% 내지 2.5%의 양으로 이용된다. 또한, 이 수지는 가교제를 예를 들어 (함침 조성물 중의 중량%로) 5%와 15% 사이의 양으로 포함할 수 있다.
- [0098] 바람직하게는, 이 광개시제는 포스핀 화합물의 군으로부터이고, 더 바람직하게는 비스(아실)포스핀 옥시드, 예컨대, 예를 들어 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥시드 (바스프(BASF)로부터의 "어가큐어 819"(Irgacure 819)) 또는 모노(아실)포스핀 옥시드 (예를 들어, 람베르티(Lamberti)로부터의 "에사큐어 TP 0")이고, 그러한 포스핀 화합물은 다른 광개시제, 예를 들어 알파-히드록시 케톤 유형의 광개시제, 예컨대, 예를 들어 디메틸히드록시아세토펜 (예를 들어, 람베르티로부터의 "에사큐어 KL200") 또는 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤 (예를 들어, 람베르티로부터의 "에사큐어 KS300"), 벤조페논, 예컨대 2,4,6-트리메틸벤조페논 (예를 들어, 람베르티로부터의 "에사큐어 T2T") 및/또는 티옥산톤 유도체, 예컨대, 예를 들어 이소프로필티옥산톤 (예를 들어, 람베르티로부터의 "에사큐어 ITX")과의 혼합물로 이용될 수 있다.
- [0099] "사이징" 다이는 결정된 치수의 단면, 일반적으로 및 바람직하게는 원형 또는 직사각형 (정사각형을 포함함) 단면을 가짐으로써 유리 섬유에 대한 수지의 비율을 조정하는 것을 가능하게 하고, 동시에, 모노필라멘트에 요구되는 형상 및 두께를 프리프레그에 도입한다.
- [0100] 그 다음, 중합 또는 UV 조사 챔버는 UV 선의 작용 하에서 수지를 중합하고 가교하는 기능을 갖는다. 중합 또는 UV 조사 챔버는 1개의 또는 바람직하게는 여러 개의 UV 조사기를 포함하고, 각 UV 조사기는 예를 들어 200 내지 600 nm의 파장을 갖는 UV 램프로 이루어진다.
- [0101] 그 다음, 이제는 수지가 고체 상태인 UV 조사 챔버를 통해 이렇게 해서 생성된 최종 GRC 모노필라멘트를 예를 들어 감기 릴(take-up reel)에 회수하고, 최종 GRC 모노필라멘트는 감기 릴 상에 매우 큰 길이가 권취될 수 있다.
- [0102] 사이징 다이와 최종 수용 지지체 사이에서는, 유리 섬유가 받는 장력을 보통 수준으로, 바람직하게는 0.2 cN/tex와 2.0 cN/tex 사이, 더 바람직하게는 0.3 cN/tex와 1.5 cN/tex 사이로 유지하는 것이 바람직하고; 이것을 조절하기 위해, 예를 들어 이 장력을 관련 분야 기술자에게 잘 알려진 적당한 장력 측정기에 의해 조사 챔버의 출구에서 바로 측정하는 것이 가능하다.
- [0103] 마지막으로, 단위 유리 필라멘트(101)가 경화된 수지(102)의 체적 전체에 걸쳐 균질하게 분포된, 단면 (이 예에서는 원형 단면)에 비해 매우 긴 길이를 갖는 두께 또는 직경(D_k)의 연속 GRC 모노필라멘트(10)의 형태의 도 1에 묘사된 완성된 제조된 복합물 블록을 얻는다.

- [0104] 도 4는 이번에는 경화된 수지(102)에 매립된 단위 유리 필라멘트(101)를 기재로 하는, 직사각형 (이 예에서는 정사각형) 단면을 갖는 두께 D_H 의 연속 GRC 모노필라멘트(20)의 형태의 완성된, 제조된 복합물 블록의 또 다른 가능한 예를 나타낸다.
- [0105] 유리하게, 열가소성 물질(12) 쉬드의 침착 전에, 위에서 서술된 열경화 수지(102)와 열가소성 쉬드(12) 사이의 나중의 접착을 개선하기 위해 모노필라멘트(10, 20)가 접착제 처리로 처리될 수 있다. 적당한 화학적 처리는 예를 들어 에폭시 수지 및/또는 이소시아네이트 화합물을 기재로 하는 수성 욕조를 통과하는 사전 통과, 그 다음, 물을 제거하고 접착제 층을 중합하는 것을 목표로 하는 적어도 하나의 열 처리로 이루어질 수 있다. 그러한 접착제 처리는 관련 분야 기술자에게 잘 알려져 있다.
- [0106] 일단 모노필라멘트(10, 20)가 제조된 다음에 주 방향(X)으로 평행하게 나란히 위치하면, 모노필라멘트들은 예를 들어 도 2, 3 및 5에 도시된 바와 같이 열가소성 물질(12) 층으로 공지 방식으로 함께 쉬딩(sheathing)되어 덮이고, 이것은 아래에서 더 상세히 언급될 것이다.
- [0107] 열가소성 물질로 코팅하거나 또는 덮는 이 단계는 관련 분야 기술자에게 알려진 방식으로 수행된다. 예를 들어, 그것은 단순히 복합물 모노필라멘트를 적당한 직경의 하나 이상의 다이를 통해, 적당한 온도로 가열된 압출 헤드를 통해, 또는 그 밖에, 적당한 유기 용매 (또는 용매 혼합물)에 이전에 용해된 열가소성 물질을 함유하는 코팅 욕조를 통해 통과시키는 데 있다.
- [0108] 압출기를 나갈 때, 그 다음, 이렇게 해서 열가소성 물질로 코팅되어 쉬딩된 필라멘트를 예를 들어 공기 또는 또 다른 차가운 기체로, 또는 물 욕조를 통과시킨 후 건조 단계를 수행함으로써, 충분히 냉각시켜서 열가소성 물질 층을 고화시킨다.
- [0109] 예로서, 약 15 mm의 폭 및 약 1 mm의 두께를 갖는 다중복합물 스트립을 얻기 위해서, 일련의 15개의 평행한, 0.6 mm에 가까운 직경을 갖는 GRC 모노필라멘트를 약 0.2 mm의 최소 두께(E_m)의 PET 층으로 덮는 것은 예를 들어 2개의 직사각형 사이징 다이, 즉, 약 16 mm의 폭 및 약 1.05 mm의 높이를 갖는 제1 다이 (카운터-다이 또는 상류 다이) 및 약간 더 큰 치수 (예를 들어 20 mm의 폭 및 1.45 mm의 높이)의 제2 다이 (또는 하류 다이)를 포함하고 두 다이가 모두 약 290℃에 도달되는 압출 헤드에 위치하는 압출/쉬딩 라인으로 수행한다. 이 두 사이징 다이는 결정된 치수의 단면 때문에, 복합 물질 모노필라멘트에 대한 열가소성 물질의 비율을 조정하여 다중 복합물 스트립에 목표 최종 형상 및 두께를 도입하는 것을 가능하게 한다.
- [0110] 이러해서, 압출기에서 280℃의 온도에서 용융되는 폴리에스테르는 코움(comb)을 통해 상류에서 이미 분리되어 적정한 방식으로 배열된 GRC 모노필라멘트를 전형적으로 수십 m/분의 모노필라멘트의 이동 속도에서 수십 cm/분의 압출 펌프율로 쉬딩 헤드에 의해 덮는다. 이 쉬딩에서 그 다음에는, 폴리에스테르를 비정질 상태로 고화하고 응고하기 위해, 얻은 스트립을 냉수로 채운 냉각 탱크 안에 침지하고, 그 다음, 예를 들어 인-라인으로 공기 노즐에 의해, 또는 감기 릴을 오븐 안으로 통과시킴으로써 건조시킬 수 있다.
- [0111] 따라서, GRC 또는 다른 광물 물질로 제조된 모노필라멘트(10)를 덮는 층 또는 쉬드는 바람직하게는 -30℃ 초과, 더 바람직하게는 20℃ 초과, 훨씬 더 바람직하게는 50℃ 초과, 특히 70℃ 초과와 유리 전이 온도 (T_g)를 갖는 열가소성 물질(12)로 이루어진다. 게다가, 이 열가소성 물질(12)의 용융 온도 (T_m 으로 표기됨)는 바람직하게는 100℃ 초과, 더 바람직하게는 150℃ 초과, 특히 200℃ 초과이다.
- [0112] 바람직하게는, 각 모노필라멘트를 덮는 열가소성 물질 층의 최소 두께(E_m 으로 표기됨) (각 모노필라멘트의 "후방에서" 측정됨)는 0.05 mm와 0.5 mm 사이, 더 바람직하게는 0.1 mm와 0.4 mm 사이, 특히, 0.1 mm와 0.3 mm 사이이다.
- [0113] 바람직하게는, 이 열가소성 물질(12)의 초기 인장 모듈러스는 300 MPa과 3000 MPa 사이, 더 바람직하게는 500 MPa과 2500 MPa 사이, 특히 500 MPa과 1500 MPa 사이이고; 그의 탄성 신율은 바람직하게는 5% 초과, 더 바람직하게는 8% 초과, 특히 10% 초과이고; 그의 파단 신율은 바람직하게는 10% 초과, 더 바람직하게는 15% 초과, 특히, 20% 초과이다.
- [0114] 전형적으로, 열가소성 물질은 중합체 또는 중합체 조성물 (적어도 하나의 중합체 및 적어도 하나의 첨가제를 기재로 하는 조성물)이다.
- [0115] 이 열가소성 중합체는 바람직하게는 폴리아미드, 폴리에스테르 및 폴리이미드 및 그러한 중합체의 혼합물로 이루어진 군으로부터, 더 특히, 지방족 폴리아미드, 폴리에스테르, 및 그러한 중합체의 혼합물로 이루어진 군으로

부터 선택된다. 특히, 지방족 폴리아미드 중에서는 폴리아미드 PA-4,6, PA-6, PA-6,6, PA-11 또는 PA-12를 언급할 수 있다. 열가소성 중합체는 바람직하게는 폴리에스테르이고; 폴리에스테르 중에서는 예를 들어 PET (폴리에틸렌 테레프탈레이트), PEN (폴리에틸렌 나프탈레이트), PBT (폴리부틸렌 테레프탈레이트), PBN (폴리부틸렌 나프탈레이트), PPT (폴리프로필렌 테레프탈레이트) 및 PPN (폴리프로필렌 나프탈레이트)를 언급할 수 있다.

[0116] 중합체 조성물을 생성하기 위해 상기 중합체 또는 중합체 혼합물에 다양한 첨가제, 예컨대 염료, 충전제, 가소제, 항산화제 또는 다른 안정화제를 임의로 첨가할 수 있다. 유리하게는, 디엔 고무 매트릭스에서의 접착을 증진할 수 있는 상용성 성분, 바람직하게는 그 자체가 열가소성인 성분, 예를 들어 출원 WO 2013/117474 및 WO 2013/117475에 서술된, 예를 들어 불포화된 유형의 특히 에폭시화된 TPS (열가소성 스티렌) 엘라스토머가 상기 열가소성 물질에 첨가될 수 있다.

[0117] 바람직한 실시양태에 따르면, 쉬드(12)는 단일의 열가소성 물질을 포함한다. 그러나, 한 변이형으로서, 쉬드(12)는 여러 상이한 열가소성 물질을 포함할 수 있다.

[0118] 열가소성 중합체로는, 또한, 출원 WO 2010/105975, WO 2010/136389, WO 2011/012521, WO 2011/051204, WO 2012/016757, WO 2012/038340, WO 2012/038341, WO 2012/069346, WO 2012/104279, WO 2012/104280 및 WO 2012/104281에 서술된, 포화된 것이든 불포화된 것이든 열가소성 엘라스토머 (TPE), 특히 TPS 엘라스토머, 또는 위에서 서술된 비-엘라스토머성 중합체 및 그러한 열가소성 엘라스토머의 혼합물이 이용될 수 있다.

[0119] 여기서는 열가소성 중합체와 엘라스토머 사이의 중간 구조를 갖는 열가소성 엘라스토머 (예를 들어 열가소성 스티렌 엘라스토머)가 공지된 바와 같이 엘라스토머 연성 서열, 예를 들어 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 또는 폴리(에틸렌/부틸렌) 서열에 의해 연결된 열가소성 (예를 들어 폴리스티렌) 경성 서열로부터 구성된다는 것을 기억할 것이다. 이 때문에, 공지된 바와 같이 일반적으로 TPE 또는 TPS 공중합체가 2개의 유리 전이 피크, 즉, 공중합체의 엘라스토머 서열과 관련 있는 제1 피크 (더 낮은, 일반적으로 음의 온도) 및 공중합체의 열가소성 (예를 들어 스티렌 블록) 부분과 관련 있는 제2 피크 (더 높은, 일반적으로 및 바람직하게는 양의 온도, T_{g2} 에 상응함)의 존재에 의해 특성화된다.

[0120] T_{g1} 및 T_{g2} 는 공지 방법으로 DSC (시차 주사 열량법)에 의해 예를 들어 제2 통과에서 및 본 출원에서 달리 지시되지 않으면, 표준 ASTM D3418: 1999 (메틀러 튜레도로부터의 "822-2" DSC 장치; 질소 분위기; 샘플을 처음에는 주위 온도 (20°C)에서부터 250°C까지 도달시키고 (10°C/분), 그 다음, 문제의 온도 T_g 보다 바람직하게는 적어도 50°C 낮은 온도까지 (예를 들어 20°C까지) 급속하게 냉각(퀵칭)시킨 후, 최종적으로, 10°C/분의 온도 상승 기율기로 이 퀵칭 온도(예를 들어 20°C)에서부터 250°C까지 DSC 곡선을 기록함)에 따라서 측정된다.

[0121] 도 2는 본 발명에 따른 다중복합물 스트립의 예(R1)를 단면도로 묘사하고, 여기서는 예를 들어 0.6 mm의 직경(D_M)을 갖는 위에서 서술된 일련의 (예를 들어 약 15개의) GRC 모노필라멘트(10a, 10b, 10c, 10d, 10e 등)가 각 모노필라멘트의 후방에서 측정된 E_m 으로 지칭되는 최소 두께 (예를 들어, 약 0.2 mm)를 갖는, 예를 들어 PET로 제조된, 열가소성 물질의 층 또는 쉬드로 덮였다.

[0122] 이 예에서, 각 모노필라멘트의 단면은 원형이다. 이 모노필라멘트는 실질적으로 동일 평면 (X, Y)에 위치하고, 주 방향(X)을 따라서 평행하게 정렬된다. 따라서, 이 예에서 $D_M + 2 E_m$ 과 같은, 본 발명의 이 스트립(R1)의 E_R 로 지칭되는 두께는 약 1.0 mm이다. L_R 로 지칭되는 폭은 예를 들어 15 mm이고, 따라서 L_R/E_R 비는 약 15이다.

[0123] 도 3은 본 발명에 따른 다중복합물 스트립의 또 다른 예(R2)를 단면도로 묘사하고, 여기서는 예를 들어 0.6 mm의 직경(D_M)을 갖는 일련의 모노필라멘트(10a, 10b, 10c, 10d, 10e 등)가 각 모노필라멘트의 후방에서 측정된 E_m 으로 지칭되는 최소 두께 (예를 들어, 약 0.2 mm)를 갖는, 예를 들어 PET로 제조된, 열가소성 물질의 층 또는 쉬드로 덮였다.

[0124] 이 예에서, 각 모노필라멘트의 단면은 원형이다. 이 모노필라멘트는 이번에는 (Z 방향에서 하나가 그 다음 하나로부터 오프셋된) "엇갈린 줄"로 위치하고, 주 방향(X)을 따라서 평행하게 정렬된다. 이 예에서 $D_M + 2 E_m$ 보다 큰, 본 발명의 이 스트립(R1)의 E_R 로 지칭되는 두께는 약 1.5 mm이다. L_R 로 지칭되는 폭은 예를 들어 15 mm이고, 따라서 L_R/E_R 비는 약 10이다.

[0125] 도 5는 본 발명에 따른 다중복합물 스트립의 또 다른 예(R3)를 단면도로 묘사하고, 여기서는 예를 들어 0.6 mm의 직경(D_M)을 갖는 일련의 (예를 들어, 10개와 30개 사이의) 모노필라멘트(20a, 20b, 20c, 20d, 20e 등)가 각

모노필라멘트의 후방에서 측정된 E_m 으로 지칭되는 최소 두께 (예를 들어, 약 0.2 mm)를 갖는, 예를 들어 PET로 제조된, 열가소성 물질의 층 또는 쉬드로 덮였다.

- [0126] 이 예에서, 각 모노필라멘트의 단면은 실질적으로 정사각형이다. 이 모노필라멘트는 실질적으로 동일 평면 (X, Y)에 위치하고, 주 방향(X)을 따라서 평행하게 정렬된다. 이 예에서 $D_M + 2 E_m$ 과 같은, 본 발명의 이 스트립 (R1)의 E_R 로 지칭되는 두께는 약 1.0 mm이다.
- [0127] 유리 필라멘트, 열경화성 매트릭스 및 열가소성 쉬드의 조합된 존재가 모노필라멘트의 후평 기능 ("변형 제한자")을 어느 정도 실현하기 때문에, 본 발명의 다중복합물 스트립은 개선된 횡방향 응집력, 및 높은 치수, 기계적 및 열적 안정성을 특징으로 한다.
- [0128] 바람직하게는, 본 발명의 다중복합물 스트립에서, 스트립의 단면의 평면 (Y, Z)에서 모노필라멘트들은 연결하지 않고, 이렇게 해서 모노필라멘트들은 굽힘, 압축 및/또는 전단에서 변형할 수 있고 열가소성 매트릭스 내에서 서로에 대해 최적의 방식으로 작용할 수 있다.
- [0129] 더 바람직하게는, 도 2, 3 및 5에서 예로서 도시된 바와 같이, 모노필라멘트들은 둘 사이에 d/D_M 비가 0.1과 3 사이이도록 이 평면 (Y, Z)에서 측정된 "d"로 지칭되는 평균 거리로 분리되어 있다. 물론, 평균 거리 "d"는 본 발명의 스트립에 존재하는 모노필라멘트 (10a, 10b, 10c, 10d, 10e 등; 20a, 20b, 20c, 20d, 20e 등)의 총 수 (예를 들어 20개)에 대해서 계산된 평균을 의미하는 것으로 이해하고, 이 평균 그 자체가 서로 적어도 10 cm 떨어져 있는 본 발명의 스트립의 10개의 연속하는 단면에 대해서 평균한 것이다.
- [0130] d/D_M 이 0.1 미만이면, 스트립의 특히 횡방향 전단에서의 가요성의 어느 정도의 결여에 노출될 위험이 있고, 반면 d/D_M 이 3 초과이면, 굽힘 및/또는 압축에서 변형의 균일성의 결여가 나타날 수 있다. 이 이유 때문에, 특히 차량 타이어의 보강재의 경우에, d/D_M 비는 더 바람직하게는 0.2와 2 사이이고, 훨씬 더 바람직하게는 0.5와 1.5 사이이다.
- [0131] 본 발명의 스트립에서 모노필라멘트의 수는, 특히 차량 타이어의 보강재의 경우, 바람직하게는 3개와 100개 사이, 더 바람직하게는 5개와 50개 사이, 훨씬 더 바람직하게는 10개와 40개 사이, 특히 10개 내지 30개의 범위이다.
- [0132] 바람직하게는, 도 2, 3 및 5에 도시된 바와 같이, 보강재의 주변부에서 각 모노필라멘트를 덮는 열가소성 물질 층의 최소 두께 (E_m) (따라서, 각 모노필라멘트의 "후방에서" 측정됨)는 0.05 mm와 0.5 mm 사이, 바람직하게는 0.1 mm와 0.4 mm 사이이다. 물론, 이 두께(E_m)는 본 발명의 스트립에 존재하는 모노필라멘트의 총 수 (예를 들어 20개)에 대해서 계산된 평균 두께이고, 이 평균 그 자체가 관례적으로 서로 적어도 10 cm 떨어져 있는 본 발명의 복합물 스트립의 10개의 상이한 단면에 대해서 평균한 것이다.
- [0133] 바람직하게는, 특히, 타이어 벨트에서 보강 요소로서 이용하기 위해, 스트립의 종방향 모듈러스 E_{RL20} 은 10 GPa 초과, 더 바람직하게는 12 GPa와 20 GPa 사이이고, 그의 횡방향 모듈러스 E_{RT20} 은 1000 MPa 초과, 특히 1300 MPa와 2500 MPa 사이이다.
- [0134] 또한, 본 발명은 고무 또는 엘라스토머, 특히 디엔 고무 또는 엘라스토머 조성물의 2개 층 사이에서 이들과 접촉해서 위치하는, 위에서 서술한 본 발명에 따른 적어도 하나의 다중복합물 보강재를 포함하는 다층 적층물에 관한 것이다.
- [0135] 본 출원에서는, 공지 방식으로 다음 정의가 적용된다:
- [0136] - 국제 특허 분류의 의미 내에서 "적층물" 또는 "다층 적층물": 서로 접촉하는 편평하거나 또는 편평하지 않은 형태의 적어도 2개 층을 포함하는 임의의 생성물이고, 이 층들은 아마도 함께 접합 또는 연결되거나 또는 아마도 접합 또는 연결되지 않고; "접합" 또는 "연결"이라는 표현은 특히 접착제 결합을 통한 접합 또는 조립의 모든 의미를 포함하도록 광범위하게 해석되어야 하고;
- [0137] - "디엔" 고무: 디엔 단량체로부터, 즉, 2개의 탄소-탄소 이중 결합을, 그것들이 공액이든 비공액이든, 지니는 단량체로부터 적어도 부분적으로 얻는(즉, 단일중합체 또는 공중합체) 임의의 엘라스토머 (단일의 엘라스토머 또는 엘라스토머 혼합물).
- [0138] 도 6은 열가소성 쉬드(12) 내에 매립된, 앞의 도 1에 묘사된 일련의 GRC 모노필라멘트(10a, 10b, 10c, 10d,

10e 등)로 이루어진 다중복합물 스트립(R1)을 포함하는 그러한 다층 적층물(30)의 예를 나타내고, 본 발명에 따른 최종 다층 적층물(30)을 구성하기 위해, 본 발명에 따른 이 다중복합물 스트립(R1) 그 자체가 동일한 또는 상이한 배합을 갖는 고무 (예를 들어 디엔 엘라스토머) 조성물의 2개 층(14a, 14b) 사이에서 그 층들과 접촉하여 위치한다.

- [0139] 이 가볍고 효율적인 다층 적층물은 내부식성이고, 스틸 코드에 의해 보강된 통상적인 플라이(ply)를 유리하게 대체하는 것을 가능하게 한다.
- [0140] 추가로, 고무를 대체하는 상당한 양의 열가소성 물질의 존재 때문에, 본 발명의 이 적층물은 추가로 이 통상적인 적층물에 비해 낮은 히스테리시스를 갖는다는 이점을 갖는다. 그렇지만, 또한, 공기압 타이어 제조사의 주 목적은 이 타이어의 구름 저항을 감소시키기 위해 그의 구성성분의 히스테리시스를 저하시키는 것이다.
- [0141] 본 발명의 다층 적층물의 모든 이점 중에서도, 열가소성 쉬드(12)가 모노필라멘트(10)의 강성과 고무 매트릭스(14a, 14b)의 강성 사이의 중간 강성을 갖는다는 사실을 언급할 수 있다. 따라서, 모노필라멘트와 고무 매트릭스 사이의 강성이 쉬드(12) 부재 하에서보다 덜 불연속이기 때문에, 이것이 계면에서 가하는 응력을 감소시키고, 다층 적층물의 전체 내구성을 개선한다.
- [0142] 본 발명의 공기압 타이어의 다층 적층물의 구성성분인 각 고무 조성물 층, 또는 이하에서는 "고무 층"은 적어도 하나의 엘라스토머, 바람직하게는 디엔 유형의 엘라스토머를 기재로 한다.
- [0143] 이 디엔 엘라스토머는 바람직하게는 폴리부타디엔 (BR), 천연 고무 (NR), 합성 폴리이소프렌 (IR), 다양한 부타디엔 공중합체, 다양한 이소프렌 공중합체 및 이 엘라스토머의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 그러한 공중합체는 특히 부타디엔/스티렌 공중합체 (SBR), 이소프렌/부타디엔 공중합체 (BIR), 이소프렌/스티렌 공중합체 (SIR) 및 이소프렌/부타디엔/스티렌 공중합체 (SBIR)로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0144] 특히 바람직한 한 실시양태는 "이소프렌" 엘라스토머, 다시 말해서 이소프렌 단일중합체 또는 공중합체, 다시 말해서 천연 고무 (NR), 합성 폴리이소프렌(IR), 다양한 이소프렌 공중합체 및 이 엘라스토머들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 디엔 엘라스토머를 이용하는 데 있다. 이소프렌 엘라스토머는 바람직하게는 시스-1,4 유형의 천연 고무 또는 합성 폴리이소프렌이다. 이 합성 폴리이소프렌 중에서, 바람직하게는 90% 초과, 훨씬 더 바람직하게는 98% 초과,의 시스-1,4-결합의 함량 (mol%)을 갖는 폴리이소프렌이 이용된다. 한 바람직한 실시양태에 따르면, 각 고무 조성물 층은 50 내지 100 phr의 천연 고무를 함유한다. 다른 바람직한 실시양태에 따르면, 디엔 엘라스토머는 또 다른 디엔 엘라스토머, 예컨대, 예를 들어 또 다른 엘라스토머, 예를 들어 BR 유형의 엘라스토머와의 블렌드로서 이용되거나 또는 단독으로 이용되는 SBR 엘라스토머로 전부 또는 일부 이루어질 수 있다.
- [0145] 고무 조성물은 단일의 디엔 엘라스토머 또는 여러 개의 디엔 엘라스토머를 함유할 수 있고, 디엔 엘라스토머는 아마도 디엔 엘라스토머가 아닌 임의의 유형의 합성 엘라스토머와 조합해서 또는 심지어 엘라스토머가 아닌 중합체와 조합해서 이용될 것이다. 또한, 고무 조성물은 타이어 제조용으로 의도된 고무 매트릭스에 통례적으로 이용되는 첨가제 전부 또는 일부, 예컨대, 예를 들어 보강 충전제, 예컨대 카본 블랙 또는 실리카, 커플링제, 향노화제, 향산화제, 가스화제 또는 증량제 오일 (후자는 방향족 본성 또는 비-방향족 본성을 가짐), 높은 유리전이 온도를 갖는 가소화 수지, 가공 조제, 점착성 부여 수지, 역전 방지제(anti-reversion agent), 메틸렌 수용체 및 공여체, 보강 수지, 가교 또는 가황 시스템을 포함할 수 있다.
- [0146] 바람직하게는, 고무 조성물을 가교시키기 위한 시스템은 가황 시스템이라고 불리는 시스템, 다시 말해서 황 (또는 황 공여체) 및 일차 가황 촉진제를 기재로 하는 시스템이다. 다양한 알려진 가황 활성화제 또는 이차 촉진제가 이 기본 가황 시스템에 첨가될 수 있다. 황은 0.5 phr과 10 phr 사이의 바람직한 함량으로 이용되고, 일차 가황 촉진제, 예를 들어 숄펜아미드는 0.5 내지 10 phr의 바람직한 함량으로 이용된다. 보강 충전제, 예를 들어 카본 블랙 또는 실리카의 함량은 바람직하게는 50 phr 초과, 특히 50 phr과 150 phr 사이이다.
- [0147] 타이어에 통상적으로 이용되는 모든 카본 블랙, 특히 HAF, ISAF 또는 SAF 유형의 블랙 ("타이어-등급" 블랙)이 카본 블랙으로서 적당하다. 카본 블랙 중에서, 더 특히, 300, 600 또는 700 (ASTM) 등급의 카본 블랙 (예를 들어, N326, N330, N347, N375, N683, N772)이 언급될 것이다. 450 m²/g 미만, 바람직하게는 30 내지 400 m²/g의 BET 표면적을 갖는 침전 또는 흙드 실리카가 실리카로서 특히 적당하다.
- [0148] 본 설명에 비추어, 관련 분야 기술자는 요망되는 수준의 특성(특히, 탄성 모듈러스)을 달성하기 위해 고무 조성물의 제제를 조정하는 방법 및 제제를 구상되는 특정 응용에 맞추는 방법을 알 것이다.

- [0149] 바람직하게는, 고무 조성물은 가교된 상태에서 10% 신율에서 4 MPa과 25 MPa 사이, 더 바람직하게는 4 MPa과 20 MPa 사이의 시컨트(secant) 인장 모듈러스를 가지고; 특히 5 MPa과 15 MPa 사이의 값이 공기압 타이어의 벨트를 보강하는 데 특히 적당한 것으로 증명되었다. 모듈러스 측정은 달리 지시되지 않으면 표준 ASTM D 412: 1998 (시험 시편 "C")에 따라서 인장 시험으로 수행되고; 여기서 Ms로 표기되고 MPa로 나타내는 "진"(true) 시컨트 모듈러스 (다시 말해서, 시험 시편의 실제 단면에 대한 시컨트 모듈러스)는 10% 신율로 제2 신율에서 (다시 말해서, 조정 사이클(accommodation cycle) 후) 측정된다 (표준 ASTM D 1349: 1999에 따라 표준 온도 및 상대 습도 조건 하에서).
- [0150] 한 바람직한 실시양태에 따르면, 본 발명의 다층 적층물에서, 열가소성 층(12)에 그것이 접촉하는 각 고무 조성물 층을 향하여 접착제 층이 제공된다.
- [0151] 이 열가소성 물질에 고무를 접착하기 위해서, 임의의 적절한 접착 시스템, 예를 들어 적어도 하나의 디엔 엘라스토머, 예컨대 천연 고무를 포함하는 "RFL" (레조르시놀-포름알데히드-라텍스) 유형의 간단한 텍스타일 접착제, 또는 고무와 통상적인 열가소성 섬유, 예컨대 폴리에스테르 또는 폴리아미드 섬유 사이에 만족스러운 접착을 부여한다고 알려진 임의의 동등한 접착제, 예컨대, 예를 들어 출원 WO 2013/017421, WO 2013/017422, 또는 WO 2013/017423에 서술된 접착제 조성물이 이용될 수 있다.
- [0152] 예로서, 접착제 코팅 공정은 다음 연속 단계를 본질적으로 포함할 수 있다: 접착제 욕조 통과 단계, 그 다음, 배액(예를 들어, 송풍, 그레이딩(grading))하여 과량의 접착제 제거 단계; 그 다음, 예를 들어 오븐 또는 가열 터널 (예를 들어, 180℃에서 30s 동안) 안으로 통과함으로써 건조 단계 및 마지막으로, 열 처리 단계 (예를 들어, 230℃에서 30s).
- [0153] 상기 접착제 코팅 공정 전에, 열가소성 물질의 표면을 예를 들어 기계적으로 및/또는 물리적으로 및/또는 화학적으로 활성화하는 것, 열가소성 물질의 접착제 흡수 및/또는 열가소성 물질과 고무의 최종 접착을 개선하는 것이 유리할 수 있다. 기계적 처리는 예를 들어 표면을 소광(matting)하거나 또는 스크래칭하는 사전 단계로 이루어질 수 있고; 물리적 처리는 예를 들어 방사선, 예컨대 전자빔에 의한 처리로 이루어질 수 있고; 화학적 처리는 예를 들어 에폭시 수지 및/또는 이소시아네이트 화합물 욕조를 통과하는 사전 통과로 이루어질 수 있다.
- [0154] 열가소성 물질의 표면이 일반적으로 평활하기 때문에, 또한, 접착제 코팅 동안에 다중복합물 보강재에 의한 접착제의 총 흡수를 개선하기 위해서, 이용되는 접착제에 증점제를 첨가하는 것이 유리할 수 있다.
- [0155] 관련 분야 기술자는 적층물이 이용되도록 의도된 고무 물품, 특히 타이어의 최종 경화 (가교) 동안에 본 발명의 다층 적층물에서 본 발명의 다중복합물 보강재의 열가소성 중합체 층과 그것이 접촉하는 각 고무 층 사이의 연결이 분명히 보장된다는 것을 쉽게 이해할 것이다.
- [0156] 5. 본 발명의 예시 실시양태
- [0157] 이하에서는 GRC 모노필라멘트, 그 다음, 이 GRC 모노필라멘트를 기재로 하는 본 발명에 따른 다중복합물 스트립 및 다층 적층물의 제조, 및 공기압 타이어에서 보강 요소로서의 그의 용도의 예를 서술할 것이다.
- [0158] 첨부된 도 7은 도 1에 개략적으로 도시된 모노필라멘트(10)의 제조를 가능하게 하는 장치(100)의 예를 매우 간단한 방식으로 개략적으로 도시한다.
- [0159] 이 도면에서는, 도시된 예에서 유리 섬유(111)(다중필라멘트(101) 형태)를 함유하는 털(110)을 볼 수 있다. 이 섬유(111)의 직선 배열(112)을 생성하도록 연속으로 운반함으로써 털을 권출한다. 일반적으로, 보강 섬유는 "로빙"(roving)으로, 다시 말해서 이미 털 상에 평행하게 권취된 섬유의 집단으로 전달되고; 예를 들어 "어드밴텍스"(Advantex)라는 섬유 명칭으로 오웬스 코닝(Owens Corning)이 판매하는 섬유가 이용되고, 번수는 1200 tex 이다 (상기시키기 위한 것으로서, 1 tex = 1 g/1000m 섬유). 섬유가 평행하게 전진하는 것을 가능하게 하고 GRC 모노필라멘트가 장치(100)의 전체 길이를 따라서 전진하는 것을 가능하게 하는 것은 예를 들어 회전하는 수용기(126)가 가하는 장력이다.
- [0160] 그 다음, 이 배열(112)은 유입구 튜빙(113a)과 함침 챔버(114) 쪽으로 통하는 유출구 튜빙(113b) 사이에 배열된 진공 챔버(113) (진공 펌프에 연결됨; 나타내지 않음)를 통과하고, 바람직하게는 강직성 벽을 갖는 두 튜빙은 예를 들어 섬유의 총 단면보다 큰 (대표적으로 섬유의 총 단면의 2배의) 최소 단면 및 상기 최소 단면보다 매우 훨씬 큰 (대표적으로 50배 큰) 길이를 갖는다.
- [0161] 위에서 언급한 출원 EP-A-1 174 250에서 이미 가르치는 바와 같이, 진공 챔버 쪽으로 통하는 유입 개구 및 진공 챔버로부터 함침 챔버로 이송하기 위한 진공 챔버의 유출 개구 둘 모두에 강직성 벽을 갖는 튜빙의 이용은 섬유

의 과단 없이 개구를 통과하는 섬유의 높은 통과율과 동시에 상용성인 것으로 증명되고, 또한, 충분한 밀폐를 보장하는 것을 가능하게 한다. 요구되는 모든 것은, 필요하다면 실험에 의해, 섬유의 전진 속도 및 튜빙의 길이를 고려해 볼 때 여전히 충분한 밀폐를 달성하는 것을 허용할, 처리될 섬유의 총 단면을 고려해 볼 때의 최대 흐름 단면을 찾는 것이다. 대표적으로, 챔버(113) 내부의 진공은 예를 들어 0.1 bar 정도이고, 진공 챔버의 길이는 약 1 m이다.

[0162] 진공 챔버(113) 및 유출 튜빙(113b)을 나갈 때, 섬유(111)의 배열(112)은 급송 탱크(115)(계량 펌프에 연결됨; 묘사되지 않음), 및 비닐 에스테르 유형의 경화성 수지 (예를 들어, DSM으로부터의 "E-노바 FW 2045"(E-Nova FW 2045))를 기재로 하는 함침 조성물(117)로 완전히 가득 찬 밀폐된 함침 탱크(116)를 포함하는 함침 챔버(114)를 통과한다. 예로서, 조성물(117)은 나중에 조성물을 처리할 UV 및/또는 UV-가시 방사선에 적당한 광개시제, 예를 들어 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드 (바스프로부터의 "어가큐어 819")를 (1 내지 2%의 중량 함량으로) 추가로 포함한다. 또한, 조성물(117)은 (예를 들어, 약 5% 내지 15%의) 가교제, 예컨대, 예를 들어 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트(사르토머(Sartomer)로부터의 "SR 368")를 포함할 수 있다. 물론, 함침 조성물(117)은 액체 상태이다.

[0163] 바람직하게는, 함침 챔버의 길이는 수 m이고, 예를 들어 2 m와 10 m 사이, 특히 3 m와 5 m 사이이다.

[0164] 이리해서, 예를 들어 (중량% 단위로) 65 내지 75%의 고체 섬유(111)를 포함하고 나머지 (25 내지 35%)는 액체 함침 매트릭스(117)로 형성된 프리프레그가 밀폐된 유출 튜빙(118) (여전히 예비 진공 하에 있음) 내로 함침 챔버(114)를 떠난다.

[0165] 그 다음, 프리프레그는 적어도 하나의 사이징 다이(120)를 포함하는 사이징 수단(119)을 통과하고, 예를 들어 원형, 직사각형 또는 심지어 원뿔형 형상의 그의 통로(여기서는 묘사되지 않음)가 특정 실시양태 조건에 적합하다. 예로서, 이 통로는 원형 형상의 최소 단면을 가지고, 그의 하류 오리피스는 목표 모노필라멘트의 직경보다 약간 더 큰 직경을 갖는다. 상기 다이는 대표적으로 최소 단면의 최소 치수보다 적어도 100배 큰 길이를 갖는다. 그것의 목적은 완성된 생성물에 좋은 치수 정확성을 주는 것이고, 또한, 수지에 대한 섬유 함량을 계량하는 역할을 할 수 있다. 한 가능한 대안적 형태의 실시양태에 따르면, 다이(120)가 함침 챔버(114) 안에 직접 포함될 수 있고, 이렇게 함으로써 예를 들어 유출 튜빙(118)을 사용할 필요를 피한다.

[0166] 바람직하게는, 사이징 구역의 길이는 수 cm이고, 예를 들어 5 cm와 50 cm 사이, 특히 5 cm와 20 cm 사이이다.

[0167] 사이징 수단(119, 120) 때문에, 함침 수지가 이 단계에서 여전히 액체라는 의미에서 액체인 "액체" 복합물 모노필라멘트(121)를 이 단계에서 얻고, 그의 단면의 형상은 바람직하게는 본질적으로 원형이다.

[0168] 그 다음, 사이징 수단(119, 120)의 유출구에서, 이 방식으로 얻은 액체 복합물 모노필라멘트(121)는 복합물 모노필라멘트가 이동해서 통과하는 밀폐된 유리 튜브(123)를 포함하는 UV 조사 챔버(122)를 통과함으로써 중합되고; 직경이 대표적으로 수 cm (예를 들어 2 내지 3 cm)인 상기 튜브가 유리 튜브로부터 짧은 거리(수 cm)에 배열된 일렬의 복수의 (여기서는 예를 들어 4개) UV 조사기(124) (닥터 훔르 (Dr. Hoenle)로부터의 "UVA프린트 (UVAprint)", 200 내지 600 nm의 파장)에 의해 조사된다. 바람직하게는, 조사 챔버의 길이는 수 m이고, 예를 들어 2 m와 15 m 사이, 특히 3 m와 10 m 사이이다. 이 예에서 조사 튜브(123)는 그것을 통해 흐르는 질소 스트림을 갖는다.

[0169] 바람직하게는, 조사 조건은 함침 챔버의 유출구에서 (예를 들어, 열전대에 의해) 표면에서 측정된 GRC 모노필라멘트의 온도가 가교된 수지의 Tg (T_g) 초과 (다시 말해서, 150°C 초과) 및 더 바람직하게는 270°C 미만이도록 조정된다.

[0170] 수지가 중합(경화)될 때, 그 다음에, 이제는 고체 상태이고 화살표 F의 방향으로 운반되는 GRC 모노필라멘트(125)가 최종 감기 릴(126)에 도달한다. 마지막으로, 도 1에 묘사된 완성된 제조된 복합물 블록을 연속하는 매우 긴 GRC 모노필라멘트(10) 형태로 얻고, 이 GRC 모노필라멘트의 단위 유리 필라멘트(101)는 경화된 수지(102)의 체적 전체에 걸쳐 균질하게 분포된다. 그의 직경은 예를 들어 약 1 mm이다. 위에서 서술된 방법은 고속으로, 바람직하게는 50 m/분 초과로, 예를 들어 50 m/분과 150 m/분 사이에서 실시될 수 있다.

[0171] 그 다음, 이렇게 해서 얻은 GRC 모노필라멘트를 본질적으로 예폭시 수지 (나가세 켄텍스 코포레이션(Nagase Chemtex Corporation)으로부터의 "데나콜" EX-512 ("DENACOL" EX-512) 폴리글리세롤 폴리글리시딜 에테르, 약 1%) 및 이소시아네이트 화합물(이엠스(EMS)로부터의 "그릴본드"(GRILBOND) IL-6 카프로락탐-차단된 이소시아네이트 화합물, 약 5%)을 기재로 하는 수성 욕조 (약 94%의 물)를 통과시킴으로써 접착제 코팅 작업을

수행하였고, 이 접착제 코팅 단계 다음에 건조(30s, 185℃), 그 다음, 열 처리 (30s, 200℃)를 수행하였다.

[0172] 이렇게 해서 접착제 코팅된 다음에 평행한 섬유를 번들로서 조립된 (여러 개의 릴에 제공된 릴-권취 시스템), 모노필라멘트, 예를 들어 17개를 장력 조절기가 구비된 "와이어 가이드"(wire guide) 안에 삽입한 후에 압출 헤드에 끼웠다; 그 다음, 압출 헤드 ("넥스트롬"(Nextrom) NMC45-24D 압출기, 290℃에 도달됨)를 통해 통과시킴으로써(10m/분) 열가소성 물질(12) 이 경우에는 PET (아르테니우스(Artenius)로부터의 "아르테니우스 디자인 +"(Artenius Design +); 밀도 > 1.39; Tg₂ = 약 76℃; Tm = 약 230℃)로 쉬딩하는 작업을 수행하였다. 압출기의 출구에 있는 냉수조를 통과시킴으로써 냉각이 일어난다.

[0173] 예를 들어, 앞의 도 2에 묘사된 이렇게 해서 얻은 본 발명의 다중복합물 스트립은 다음 최종 특성을 가졌다:

[0174] D_M = 약 0.6 mm; E_m = 약 0.2 mm; E_R = 약 1.0 mm; L_R = 약 16 mm; "d" = 약 0.3 mm; Tg₁ = 약 180℃; Tg₂ = 약 76℃; Ar = 약 3.8%; E_{RL20} = 약 14 GPa; E_{RT20} = 약 1800 MPa; E_{M20} = 약 34 GPa; E'₁₅₀ = 약 30 GPa; E'_{(Tg1-25)/E'₂₀} = 0.92; 각 모노필라멘트의 굽힘에서의 압축 탄성 변형 = 약 3.6%; 각 모노필라멘트의 굽힘에서의 압축 파단 응력 = 약 1350 MPa; 각 모노필라멘트 중의 유리 섬유의 중량 함량 = 약 70%; 열경화 비닐 에스테르 수지의 20℃에서의 초기 인장 모듈러스 = 약 3.6 GPa; PET의 초기 인장 모듈러스 (20℃) = 약 1100 MPa; PET의 탄성 신율 (20℃) = 5% 초과; PET의 파단 신율 (20℃) = 10% 초과.

[0175] 이 방식으로 제조된 본 발명의 다중복합물 스트립은 특히 본 발명에 따른 다층 적층물 형태로 모든 유형의 차량, 특히 승용 차량 또는 산업용 차량, 예컨대 중형 차량, 토목공사용 차량, 항공기 및 다른 운송 또는 핸들링 차량의 공기압 또는 비-공기압 타이어를 보장하는 데 유리하게 이용될 수 있다.

[0176] 한 예로서, 도 8은 이 일반적인 표현에서 본 발명에 따르는 또는 본 발명에 따르지 않는 공기압 타이어의 방사 단면을 (특정 비율에 충실하지 않고) 매우 개략적으로 도시한다.

[0177] 이 공기압 타이어(200)는 크라운 보강부 또는 벨트(206)에 의해 보강된 크라운(202), 2개의 측벽(203) 및 2개의 비드(204)를 포함하고, 이 비드(204)는 각각 비드 와이어(205)로 보강된다. 크라운(202) 위에 트레드가 얹혀지고, 이 개략적인 도면에서는 나타내지 않는다. 카카스 보강부(207)가 각 비드(204)에서 2개의 비드 와이어(205) 둘레에 권취되고, 이 보강부(207)의 턴업(turn-up)(208)은 예를 들어 타이어(200)의 외부 쪽으로 위치하고, 여기서는 이것을 휠 립(209) 상에 끼워맞춘 것을 나타낸다. 물론, 이 공기압 타이어(200)는 공지 방법으로 기밀 고무 또는 층이라고 흔히 불리는 고무(201) 층을 추가로 포함하고, 고무(201) 층은 타이어의 방사상 내측면을 형성하고, 카카스 플라이를 공기압 타이어 안쪽 공간으로부터 유래하는 공기의 확산으로부터 보호하도록 의도된다.

[0178] 선행 기술의 타이어에서 카카스 보강부(207)는 일반적으로 "방사" 텍스타일 또는 금속 보강재라고 불리는 것에 의해 보강된 적어도 하나의 고무 플라이로부터 생성되고, 다시 말해서, 이 보강재는 실제로 서로 평행하게 배열되고, 한 비드에서부터 다른 비드까지 연장되어 중앙 원주 평면 (두 비드(204) 사이의 중간에 위치하고 크라운 보강부(206)의 중앙을 통과하는 타이어의 회전축에 수직인 평면)과 80° 와 90° 사이의 각을 생성한다.

[0179] 벨트(206)는 예를 들어 선행 기술의 타이어에서 서로 실질적으로 평행하게 위치하거나 또는 중앙 원주 평면에 대해 경사지게 위치하는 금속 코드로 보강된, "작업 플라이" 또는 "삼각측량 플라이"라고 알려진 적어도 2개의 중첩되고 교차된 고무 플라이로 형성되고, 이 작업 플라이가 임의로 다른 고무 직물 및/또는 플라이와 조합되는 것이 가능하다. 이 작업 플라이의 주요 역할은 공기압 타이어에 높은 코너링(cornering) 강성을 주는 것이다. 또한, 이 예에서 벨트(206)는 "원주방향" 보강 쓰레드라고 불리는 것에 의해 보강된 "후핑 플라이"라고 불리는 고무 플라이를 포함할 수 있고, 다시 말해서 이 보강 쓰레드가 실제로 서로 평행하게 배열되고 공기압 타이어 둘레에 실질적으로 원주방향으로 연장되어 바람직하게는 중앙 원주방향 평면과 0° 내지 10° 의 범위 내의 각을 형성한다. 이 보강 쓰레드의 역할은 특히 고속에서 크라운의 원심분리를 견뎌내는 것이다.

[0180] 공기압 타이어(200)는 그것이 본 발명에 따를 때 적어도 그의 벨트(206) 및/또는 그의 카카스 보강부(207)가 디엔 고무 조성물의 2개 층 사이에서 이들과 접촉하여 위치하는 본 발명에 따른 적어도 하나의 다중복합물 스트립으로 이루어진 본 발명에 따른 다층 적층물을 포함한다는 선호적 특징을 갖는다.

[0181] 본 발명의 한 특별한 실시양태에 따르면, 본 발명의 이 다중복합물 스트립은 고무 조성물의 2개 층 사이에서 이 층들과 접촉해서 이용될 수 있고, 이렇게 해서 얻은 본 발명에 따른 다층 적층물은 매우 유리하게는 2개의 삼각측량 (작업) 크라운 플라이, 또는 심지어 2개의 삼각측량 플라이 및 후핑 크라운 플라이를 대체할 수 있는 것을

가능하게 한다.

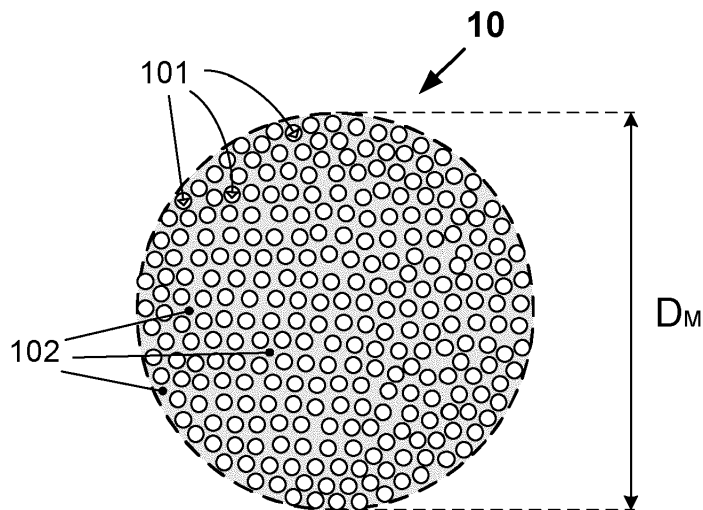
[0182] 본 발명의 또 다른 가능한 예시 실시양태에 따르면, 그러한 다중복합물 보강재로 보강될 수 있는 것은 비드 구역이고; 예를 들어, 본 발명에 따른 다중복합물 보강재로 전부 또는 일부 형성될 수 있는 것은 비드 와이어(5)이다.

[0183] 도 8로부터의 이 예들로부터, 본 발명에 따른 다층 적층물에 이용되는 고무 조성물은 예를 들어 대표적으로 천연 고무, 카본 블랙 또는 실리카, 가황 시스템 및 통상적인 첨가제를 기재로 하는 텍스타일 보강재를 캘린더링 하기 위한 통상적인 조성물이다. 본 발명 때문에, 스틸 코드로 보강된 고무 조성물에 비해, 유리하게 이 조성물은 금속 염, 예컨대 코발트 염을 갖지 않는다. 본 발명의 다중복합물 스트립과 그것을 코팅하는 고무 층 사이의 접착은 간단하고 공지된 방식으로, 예를 들어 RFL (레조르시놀-포름알데히드-라텍스) 유형의 표준 접착제에 의해, 또는 위에서 언급한 출원 WO 2013/017421, WO 2013/017422, WO 2013/017423에 서술된 더 최근의 접착제를 이용해서 제공될 수 있다.

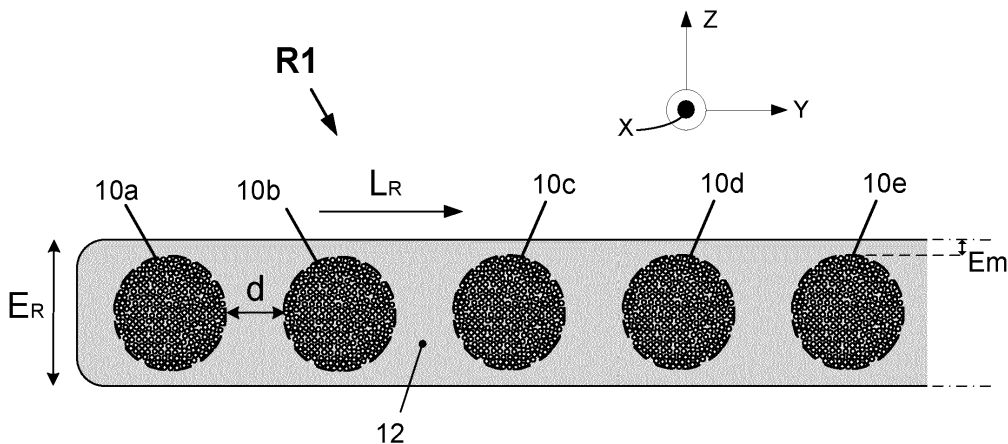
[0184] 결론적으로, 통상적인 금속성 직물에 비해 본 발명의 다층 적층물 및 다중복합물 스트립의 많은 이점 (작은 두께, 낮은 밀도, 낮은 전체 비용, 내부식성)이 있고, 본 발명으로 인해 얻은 결과는 매우 많은 가능한 응용을 특히 공기압 타이어의 트레드와 카카스 보강부 사이에 위치하는 공기압 타이어의 벨트를 보강하기 위한 요소로서 제안한다.

도면

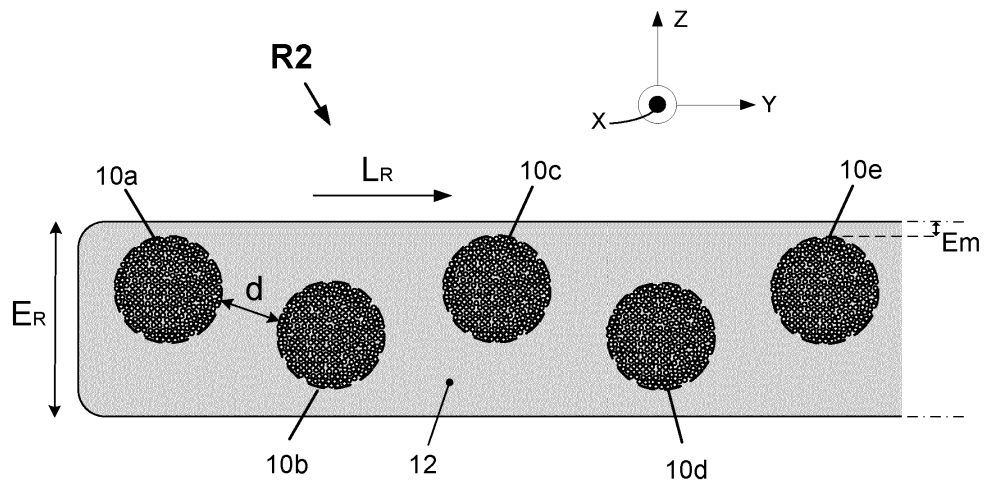
도면1



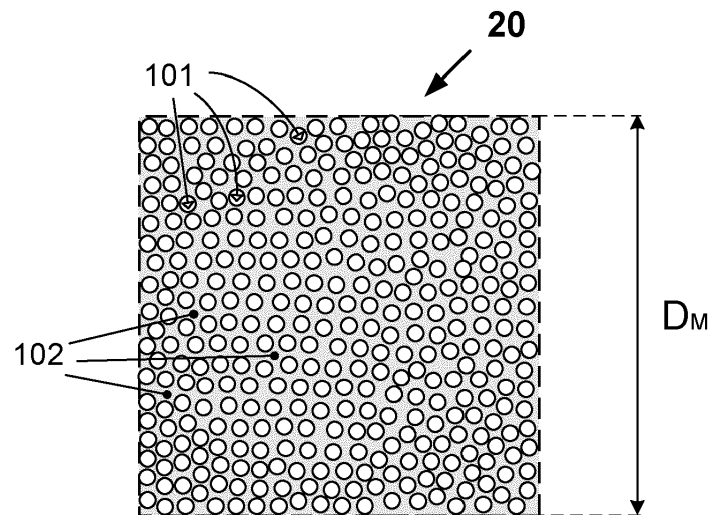
도면2



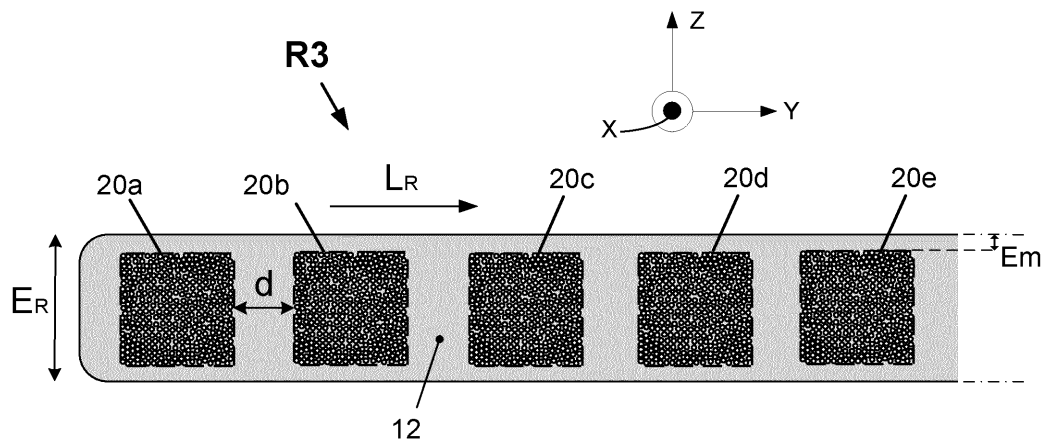
도면3



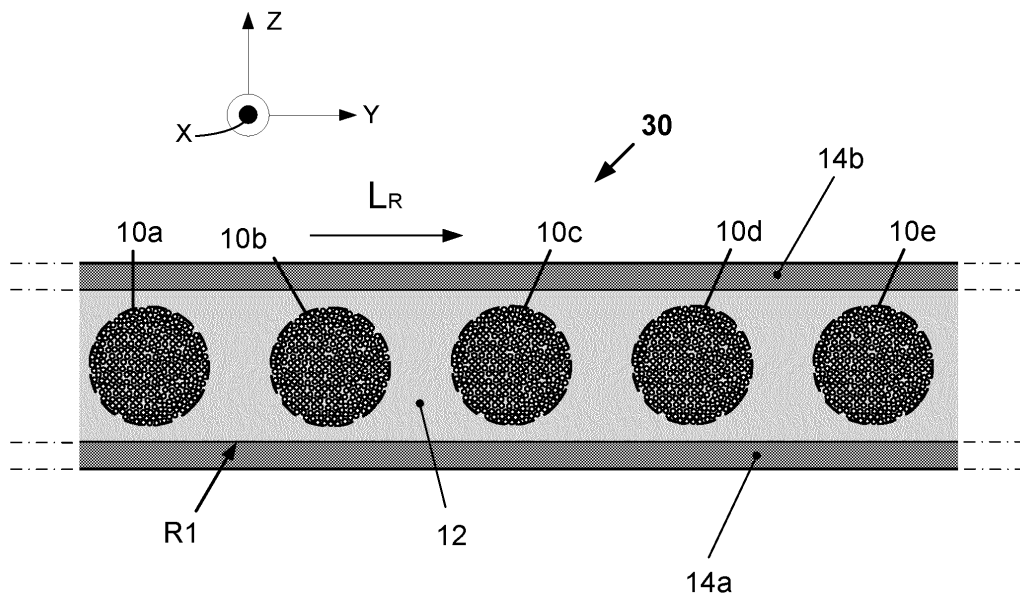
도면4



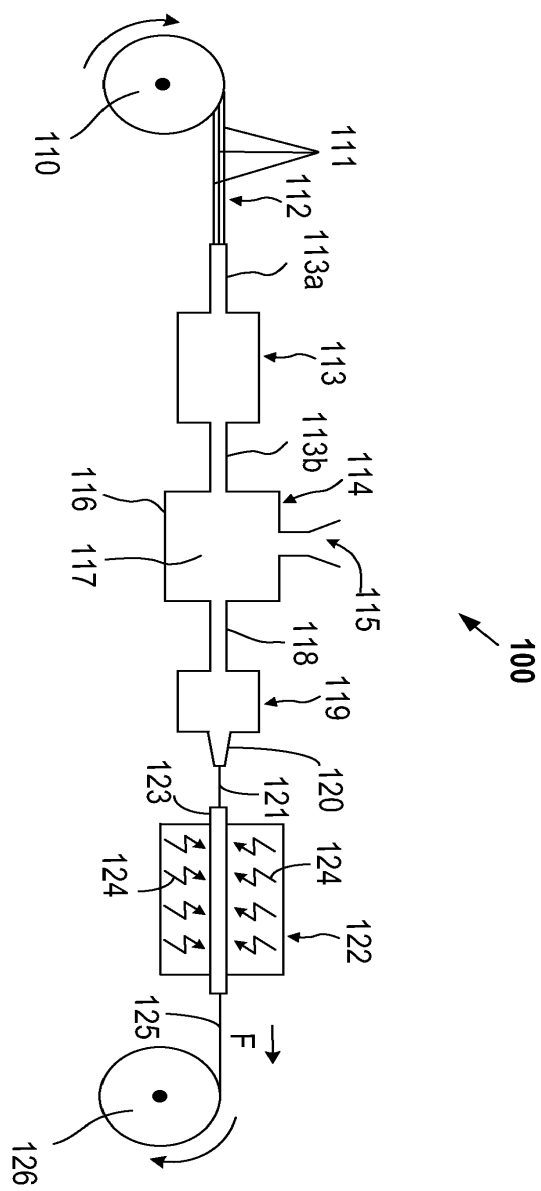
도면5



도면6



도면7



도면8

