(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103097147 B
(45)授权公告日 2015.11.25

(21)申请号 201180042006.X
(22)申请日 2011.08.09
(30)优先权数据
1056959 2010.09.02 FR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.02.28
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2011/063665 2011.08.09
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2012/028429 FR 2012.03.08
(73)专利权人 米其林集团总公司
地址 法国克莱蒙费朗
专利权人 米其林研究和技术股份有限公司
(72)发明人 V·阿巴德 E·库斯托代罗
(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314
代理人 程伟 唐瑞庭
(51)Int.Cl.
B60C 1/00(2006.01)
B60C 11/00(2006.01)
C08L 1/00(2006.01)
C08L 53/00(2006.01)
(56)对比文件
CN 1944089 A ,2007.04.11,
CN 1986203 A ,2007.06.27,
US 2010051158 A1 ,2010.03.04,
US 6484773 B1 ,2002.11.26,
审查员 李然

权利要求书1页 说明书9页 附图5页

(54)发明名称

具有包括可降解的填料材料的胎面的轮胎

(57)摘要

本发明涉及一种包括胎面的轮胎，所述胎面包括纤维素填料材料，在胎面中的空腔中提供所述纤维素填料材料，其中所述填料材料包括可降解的热塑性纤维素材料和不饱和热塑性弹性体的混合物。



CN 103097147 B

1. 一种具有胎面的轮胎，所述胎面包括放置在空腔中的可降解的填料材料，其特征在于所述填料材料包括可降解的基于纤维素的热塑性材料和不饱和热塑性弹性体的混合物。

2. 根据权利要求 1 所述的轮胎，其中所述热塑性材料的比例为 A，所述不饱和热塑性弹性体的比例为 B，B/A 比从 0.1 变化到 1，A 和 B 以重量表示。

3. 根据权利要求 2 所述的轮胎，其中所述 B/A 比从 0.25 变化到 0.75。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的轮胎，其中所述可降解的热塑性材料基于选自乙酸酯、丁酸酯、乙酰丁酸酯、丙酸酯和乙酰丙酸酯的至少一种纤维素酯。

5. 根据权利要求 4 所述的轮胎，其中所述可降解的热塑性材料基于乙酸纤维素。

6. 根据权利要求 5 所述的轮胎，其中所述可降解的热塑性材料由乙酸纤维素和乙酸甘油酯的混合物组成。

7. 根据权利要求 1 所述的轮胎，其中所述不饱和热塑性弹性体是不饱和热塑性苯乙烯弹性体。

8. 根据权利要求 7 所述的轮胎，其中所述不饱和热塑性苯乙烯弹性体是包含苯乙烯嵌段和二烯嵌段的共聚物。

9. 根据权利要求 8 所述的轮胎，其中所述不饱和热塑性苯乙烯弹性体选自苯乙烯 / 丁二烯 (SB)、苯乙烯 / 异戊二烯 (SI)、苯乙烯 / 异戊二烯 / 苯乙烯 (SIS)、苯乙烯 / 丁二烯 / 丁烯 (SBB)、苯乙烯 / 丁二烯 / 异戊二烯 (SBI)、苯乙烯 / 丁二烯 / 苯乙烯 (SBS)、苯乙烯 / 丁二烯 / 丁烯 / 苯乙烯 (SBBS) 和苯乙烯 / 丁二烯 / 异戊二烯 / 苯乙烯 (SBIS) 嵌段共聚物和这些共聚物的混合物。

10. 根据权利要求 9 所述的轮胎，其中所述不饱和热塑性苯乙烯弹性体是 SBS 或 SIS 共聚物，优选为 SBS 共聚物。

11. 根据权利要求 7 所述的轮胎，其中所述不饱和热塑性苯乙烯弹性体具有选自环氧基团、羧基、酸酐基团和酸酯基团的官能团。

12. 根据权利要求 11 所述的轮胎，其中所述不饱和热塑性苯乙烯弹性体是经环氧化的弹性体。

13. 根据权利要求 7 所述的轮胎，其中所述不饱和热塑性苯乙烯弹性体包括在 5 至 50 重量％之间的苯乙烯。

14. 根据权利要求 1 所述的轮胎，其中将所述空腔相对于所述胎面的可用部分内部径向地放置。

15. 根据权利要求 14 所述的轮胎，其中所述空腔形成环形的沟槽。

16. 根据权利要求 15 所述的轮胎，其中所述环形的沟槽是直沟槽。

17. 根据权利要求 14 所述的轮胎，其中当所述胎面的磨耗度大于 50％时暴露所述空腔。

18. 根据权利要求 17 所述的轮胎，其中当所述胎面的磨耗度在 80 至 95％之间时暴露所述空腔。

19. 一种热塑性组合物，其包括可降解的基于纤维素的热塑性材料和不饱和热塑性苯乙烯弹性体的混合物，其中所述可降解的热塑性材料基于乙酸纤维素，所述不饱和热塑性苯乙烯弹性体是经环氧化的。

20. 根据权利要求 19 所述的组合物作为用于轮胎的胎面空腔的填料材料的用途。

具有包括可降解的填料材料的胎面的轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及轮胎，更特别地涉及适用于当所述轮胎磨耗减薄时显示出不同的胎面花纹的轮胎的胎面。

背景技术

[0002] 众所周知，不论是要装备客车还是要装备重型车辆，轮胎的胎面提供有特别是包括由纵向、横向或甚至是斜向的各种主要花纹沟界定的胎面花纹元件或基本块的胎面花纹，此外基本块可以包括各种切口或更薄的带状物。所述花纹沟形成在潮湿地面上的行驶过程中用于排放水的沟渠，并限定胎面花纹元件的侵蚀边缘(les bords d′ attaque)。

[0003] 当轮胎为新的时，所述胎面具有其最大高度。该初始高度可以随着考虑中的轮胎的类型以及其计划的用途而变化；例如，“冬季”轮胎一般比“夏季”轮胎具有更大的胎面花纹深度。当轮胎磨损时，所述轮胎花纹的基本块的高度减小而这些基本块的硬度增加。所述轮胎花纹的基本块的硬度的增加造成所述轮胎性能的一些方面的下降，例如湿运行状况或湿抓地力。另外，当所述胎面花纹沟渠的深度减小时，排放水的能力大大降低。

[0004] 因此，所需的是随着其轮胎的磨损具有良好的轮胎性能维持。

[0005] 为了当胎面磨耗时维持胎面的操作性能，文献 US 7 581 575 B2 提供了具有包括放置在空腔中的可降解的填料材料的胎面的轮胎，其中填料材料是基于纤维素的可水解材料。该文献表明，当由于轮胎胎面的磨耗，填充有可水解填料材料的空腔在接触地面时变得暴露出来的时候，填料材料破碎并从空腔排出，由此加强胎面花纹的沟渠。

[0006] 然而，申请人发现，在具有包括放置在内部空腔中的填料材料的胎面的轮胎的常规行驶过程中，由于直接与行驶表面接触，填料材料可能在暴露至磨耗前很早就非常快地降解。

发明内容

[0007] 本发明的主题是具有包括放置在空腔中的可降解的填料材料的胎面的轮胎，其特征在于，所述填料材料包括可降解的基于纤维素的热塑性材料和不饱和热塑性弹性体的混合物。

[0008] 包括这样的混合物的所述填料材料具有如下优势：由于胎面的所述填料材料和相邻的壁之间的粘合(de l′ adhesion)，在新轮胎和部分磨耗的轮胎的行驶过程中显示出增强的稳定性。

[0009] 优选地，所述热塑性材料的比例为 A，所述不饱和热塑性弹性体的比例为 B，B/A 比从 0.1 变化到 1，A 和 B 以重量表示。很优选地，所述 B/A 比从 0.25 变化到 0.75。

[0010] 有利地，所述不饱和热塑性弹性体是热塑性苯乙烯弹性体。

[0011] 有利地，所述可降解的热塑性材料基于乙酸纤维素。

[0012] 优选地，所述降解热塑性材料由乙酸纤维素和乙酸甘油酯的混合物组成。

[0013] 有利地，所述不饱和热塑性苯乙烯弹性体是包含苯乙烯嵌段和二烯嵌段的共聚

物。

[0014] 根据优选的实施方案，将其中放置有填料材料的空腔相对于所述胎面的可用部分内部径向地放置。

[0015] 在该实施方案中，其中放置有填料材料的空腔在所述胎面的内部，并仅在超过给出的磨耗阈值后变得暴露至磨耗。随后发现根据本发明主题之一的所述填料材料逐渐地破碎，并由此从所述胎面的所述空腔排出。这允许通过空腔增强所述轮胎的胎面花纹，尤其是该胎面花纹的排放沟渠。这允许所述轮胎保持其性能，尤其是在潮湿地面上的排放水的能力、抓地力和运行状况。

[0016] 根据一个实施方案，所述空腔形成环形的沟槽，所述沟槽例如可以是直沟槽。

[0017] 有利地，所述空腔仅在所述胎面的磨耗度大于 50％（优选在 80％至 95％之间）的时候暴露。这是由于仅当所述胎面的磨耗变得非常高即高于 80％时，才能观察到所述轮胎的性能明显地下降。

[0018] 本发明的另一主题是热塑性组合物，其包括可降解的基于纤维素的热塑性材料和不饱和热塑性苯乙烯弹性体的混合物。

[0019] 优选地，所述组合物是这样的：所述可降解的热塑性材料基于乙酸纤维素且所述不饱和热塑性苯乙烯弹性体是经环氧化的。

[0020] 本发明特别地涉及将要装备于客车类型的机动车辆、SUV（“运动型多用途车辆”）车辆、两轮车辆（特别是摩托车）、飞行器、如选自货运车、重型车辆——即地下车辆、公共汽车、重型道路运输车辆（卡车、拖拉机、拖车）的工业车辆、或非公路车辆、例如农用车辆或推土设备——或其他运输或处理车辆的轮胎。

[0021] 本发明的具体说明

[0022] 在本说明书中，除非另外明确指出，表示的所有的百分数（％）均以重量％计。

[0023] 此外，由表述“在 a 至 b 之间”表示的任何数值的区间代表从大于 a 至小于 b 的值的范围（即不包括极限 a 和 b），而由表述“从 a 至 b”表示的任何数值的区间意指从 a 直至 b 的数值的范围（即包括严格极限 a 和 b）。

[0024] 可降解的填料材料

[0025] 根据本发明的轮胎，其特征在于其包括具有放置在空腔中的可降解的填料材料的胎面；所述轮胎是这样的：所述填料材料包括可降解的基于纤维素的热塑性材料和不饱和热塑性弹性体的混合物。

[0026] 包括这样的混合物的所述填料材料具有如下优势：特别是由于轮胎胎面的所述填料材料和相邻的壁之间的粘合，在新轮胎和部分磨耗的轮胎的行驶过程中显示出增强的稳定性。

[0027] 优选地，所述热塑性材料的比例为 A，所述热塑性苯乙烯弹性体的比例为 B，B/A 比从 0.1 变化到 1，A 和 B 以重量表示。更优选地，所述 B/A 比从 0.25 变化到 0.75。

[0028] 可降解的基于纤维素的热塑性材料

[0029] 术语“可降解的基于纤维素的热塑性材料”被理解为意指基于纤维素酯的任何制剂：例如，乙酸纤维素、丁酸纤维素、乙酰丁酸纤维素（acétobutyrates de cellulose）、丙酸纤维素或乙酰丙酸纤维素（acétopropionates de cellulose）。

[0030] 所述可降解的基于纤维素的热塑性材料有利地基于乙酸纤维素。

[0031] 所述可降解的基于纤维素的热塑性材料能够由乙酸纤维素和乙酸 甘油酯的混合物组成。

[0032] 该材料的实施例是购自 FKUR 的“Biograde C9550”。

[0033] 不饱和热塑性弹性体

[0034] 众所周知，热塑性弹性体(缩写为“TPE”)以嵌段共聚物的形式提供。他们在结构上是介于热塑性聚合物和弹性体之间的中间态，并由通过柔性的弹性体序列连接的刚性的热塑性序列组成，例如聚丁二烯、聚异戊二烯或聚(乙烯/丁烯)。

[0035] 众所周知，这是 TPE 共聚物通常特征在于存在两个玻璃化转变峰的原因，涉及所述 TPE 共聚物的弹性体序列的第一峰(较低温度，负峰)和涉及所述 TPE 共聚物的热塑性部分(苯乙烯嵌段或其他)的第二峰(较高温度，正峰，典型地在 80℃或更高温度的附近)。

[0036] 与所有热塑性材料相似，当 TPE 达到高于其熔点或软化点的温度时，TPE 能够用在挤出设备中。半晶质的热塑性材料的熔点根据标准 ISO11357 由差式扫描量热法(DSC)测定。

[0037] 应记得软化点是例如粉末形式的材料粘在一起的温度。根据标准 ISO4625 (环和球法)测量热塑性材料的软化点。

[0038] 优选地，所述热塑性弹性体是热塑性苯乙烯弹性体(缩写为“TPS”)。由此，所述 TPS 的刚性序列基于苯乙烯聚合物。

[0039] 在本说明书中，术语“苯乙烯”应当理解为意指为未被取代的或被取代的基于苯乙烯的任何单体；在取代的苯乙烯中可提及，例如甲基苯乙烯(例如，α-甲基苯乙烯、β-甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯或叔丁基苯乙烯)或氯苯乙烯(例如，一氯苯乙烯或二氯苯乙烯)。

[0040] 这些 TPS 弹性体通常是具有由柔性链段连接的两个刚性链段的三嵌段弹性体。所述刚性链段和柔性链段能以线性、星形或支链的形式排列。这些 TPS 弹性体也可以是具有连接到柔性链段的仅一个刚性链段的二嵌段弹性体。典型地，这些链段或嵌段中的每个包括最小多于 5 个或通常多于 10 个的基本单元(例如，用于苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物的苯乙烯单元和异戊二烯单元)。

[0041] 在此重申，用于制造所述填料材料的所述 TPS 弹性体的第一必要特征是所述 TPS 弹性体是不饱和的。众所周知，根据定义，术语“不饱和 TPS 弹性体”被理解为意指提供有烯键式不饱和的 TPS 弹性体，即，其包括碳-碳双键(共轭的或非共轭的)；相反地，“饱和”TPS 弹性体当然就是缺乏这样双键的 TPS 弹性体。

[0042] 优选地，所述不饱和弹性体是包括苯乙烯嵌段(即聚苯乙烯)和二烯嵌段(即聚二烯)的共聚物，所述二烯嵌段(即聚二烯)特别是异戊二烯嵌段(聚异戊二烯)或丁二烯嵌段(聚丁二烯)；该弹性体特别地选自苯乙烯/丁二烯(SB)、苯乙烯/异戊二烯(SI)、苯乙烯/丁二烯/丁烯(SBB)、苯乙烯/丁二烯/异戊二烯(SBI)、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯(SBS)、苯乙烯/丁二烯/丁烯/苯乙烯(SBBS)、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)和苯乙烯/丁二烯/异戊二烯/苯乙烯(SBIS)嵌段共聚物和这些共聚物的混合物。所述不饱和热塑性弹性体也能有利地带有选自环氧基团、羧基、酸酐基团和酸酯基团的官能团。

[0043] 更优选地，该不饱和弹性体是三嵌段型共聚物，所述三嵌段型共聚物选自苯乙烯/丁二烯/苯乙烯(SBS)、苯乙烯/丁二烯/丁烯/苯乙烯(SBBS)、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)和苯乙烯/丁二烯/异戊二烯/苯乙烯(SBIS)嵌段聚合物和这些共聚物的混合

物。

[0044] 包含苯乙烯嵌段和二烯嵌段的不饱和TPS弹性体，例如已经记载在涉及特别地将要用于轮胎的气密或自封闭组合物的专利申请WO2008/080557、WO2008/145276和WO2008/145277中。

[0045] 根据本发明的另一优选的实施方案，所述不饱和TPS弹性体的苯乙烯的含量在5至50％之间。在指出的范围之外，有看到目标技术效果即粘合力损害的风险，这一方面对于所述填料材料不再是最优的，另一方面对于形成所述空腔的壁并由此与所述填料材料相邻的二烯橡胶材料不再是最优的。出于这些原因，所述苯乙烯的含量更优选地在10至40％之间。

[0046] 所述TPS弹性体的数均分子量(由Mn表示)优选地在5000和500000g/mol之间，更优选地在7000和450 000g/mol之间。所述TPS弹性体的数均分子量(Mn)以公知的方式由空间排阻色谱法(SEC)测定。预先将样品溶于浓度约为1g/l的四氢呋喃中，并随后在注射前将溶液用孔隙度为0.45μm的过滤器过滤。所使用的仪器是“Waters Alliance”色谱线。洗脱溶剂为四氢呋喃，流速是0.7ml/min，体系的温度是35℃，分析时间为90min。使用一套四个串联的商品名为“Styragel”的Waters柱(“HMW7”、“HMW6E”和两个“HT6E”)。聚合物样品的溶液的注射体积是100μl。检测器是“Waters2410”差式折射计，其相关的用于利用色谱数据的软件是“Waters Millennium”系统。计算的平均摩尔质量相对于用聚苯乙烯标准样品产生的校准曲线。

[0047] 不饱和并经环氧化的TPS弹性体，例如SBS是已知的并且是可商购得到的，例如得自Daicel名为“Epofriend”的。

[0048] 除非在本专利申请中特别地指出，上述热塑性聚合物的Tg以公知的方式通过DSC(差式扫描量热法)测量，例如根据1999年的标准ASTM D3418。

[0049] 各种添加剂

[0050] 基于纤维素酯的制剂能够包括不同性质的增塑剂：非穷举地可以提及，柠檬酸三乙酯、乙酰柠檬酸三乙酯、柠檬酸二乙酯、邻苯二甲酸二乙酯、三醋精、乳酸乙酯、乳酸甲酯或蓖麻油。

[0051] 这些制剂也能够包括不同类型的填料：碳酸钙、二氧化钛、二氧化硅、白垩等等，也包括如下类型的其他类型的添加剂：阻燃剂、紫外线吸收剂、稳定剂等等。

[0052] 所述可降解的填料材料在轮胎中的使用

[0053] 上述填料材料能够用于放置在用于机动车辆例如两轮车辆、客运型车辆或工业型车辆的轮胎的任何胎面空腔中。

附图说明

[0054] 附图示出用于生产具有掺入的填料材料的胎面的机器，并示出这样的胎面：

[0055] -图1和2分别是用于生产具有填料材料的胎面的机器的前端(nez)的立体图和垂直截面图；

[0056] -图3和4分别是图1的机器的刀片的立体图和前视图；

[0057] -图5是由经过图3的刀片的下方得到的胎面的截面图；

[0058] -图6是类似于图1的显示在机器上图3的刀片的放置的视图；

[0059] - 图 7 和 8 分别是类似于图 5 的显示导入进不同轮胎的两个胎面上的沟槽的绳的两个视图；

[0060] - 图 9 是类似于图 6 的显示机器上用于将绳引导进入沟槽的设备的 视图；

[0061] - 图 10 是显示在图 9 中的机器的部分的前视图；

[0062] - 图 11 和 12 是类似于图 7 和 8 的显示当沟槽闭合时胎面的横截面图；

[0063] - 图 13 是类似于图 9 的显示图 1 的机器的填充设备的视图；

[0064] - 图 14 是这些设备之一的立体图；以及

[0065] - 图 15 是通过该机器制造的轮胎的胎面的横截面图。

具体实施方式

[0066] 可降解的填料材料的制造

[0067] 通过挤出装置，优选双螺杆挤出机，有利地进行可降解的填料材料的制造。这样的挤出机可以获得组合物的热塑性组分的熔化以及它们紧密的捏合。

[0068] T_{M1}为不饱和热塑性苯乙烯弹性体的给出的熔点或软化点，T_{M2}为热塑性材料的给出的熔点或软化点。

[0069] 制造工序包括如下阶段：

[0070] - 将热塑性弹性体和基于纤维素的热塑性材料引入双螺杆挤出机的一个或多个进料口；

[0071] - 在传送入双螺杆挤出机的机体的过程中，通过将组合的混合物带至捏合温度（T_M）来熔化并捏合所述组分，其中所述捏合温度（T_M）大于两个给出的熔点或软化点（T_{M1}、T_{M2}）；以及

[0072] - 将获得的组合物在双螺杆挤出机的出口处用具有合适截面的模头分配。

[0073] 将双螺杆挤出机的机体带至大于组合物的热塑性组分的两个熔点或软化点的温度 T_M。这就可以确保在将组分传送入双螺杆挤出机的机体的过程中两种热塑性组分的熔化和捏合。温度的差异必须大于 5℃以完成熔化，优选大于 10℃。

[0074] 可以在双螺杆挤出机的出口处放置具有适合填料材料的计划用途的横截面的模头。例如，圆柱形横截面的模头，所述圆柱形横截面对应于待引入轮胎胎面的直环形空腔的绳的直径。

[0075] 在模头的出口处，如本领域技术人员公知的是，例如所述绳能够 穿过冷却夹具，其使得能够在被胎面拉伸机拉伸时更好地控制几何形状。然后可以将其贮藏，例如以线轴的形式。

[0076] 在模头的出口处还可以通过例如挤出进入液体，随后将绳分割成颗粒来冷却出口的绳。可以在被第二挤出装置接收前贮藏所述颗粒以在掺入轮胎之前将其最终成形。

[0077] 能够通过相同的进料口将不饱和热塑性苯乙烯弹性体和热塑性材料同时引入挤出机的机体中。

[0078] 也能同时或随后引入填料材料的其他任选的添加剂。

[0079] 具有填料材料的胎面的制造

[0080] 根据已知的第一个实施方案本身，通过共挤出生产具有掺入一个或多个空腔的填料材料的胎面。填料材料的绳和其嵌入的胎面由此一起被挤出。

[0081] 根据第二个实施方案：

[0082] - 挤出橡胶胎面；

[0083] - 在胎面中形成至少一条沟槽；

[0084] - 从线轴提供至少一根绳；以及

[0085] - 将所述绳插入所述沟槽或每条沟槽。

[0086] 在形成橡胶胎面并从橡胶胎面分离之前，如上所述地生产所述绳。随后足以将它们放置在沟槽中，并闭合沟槽。由此，在形成橡胶之后绳埋入橡胶中。这一工序限制来自制造缺陷的废品数量，因为能够在每个制造系列的开始时随着工序的稳定化阶段分配。

[0087] 优选地，对于每个胎面的截面，截面被挤出，同时在截面中形成沟槽。

[0088] 现在参考附图 1 至 14 给出机器的实施方案的说明，所述机器的实施方案在本实施例中为用于生产制造绿色车辆轮胎用的胎面的挤出机。

[0089] 在图 15 中已显示出，在绿色轮胎的硫化之后得自该制造操作的轮胎的横截面的一部分，该横截面收进参照轮胎的轴 3 的径向平面。胎面 4 在轮胎的侧壁之间的轮胎外周中延伸并在其胎体 5 的外周覆盖胎体 5。胎面 4 显示出形成表面的外部外周面 6，轮胎通过该表面将与地面接触。此面具有环形横截面的圆柱形总体形状。

[0090] 所述胎面 4 包括由橡胶形成的主要主体，该主要主体通常包括天然弹性体、合成弹性体、各种产物以及各种助剂的混合物。

[0091] 所述胎面 4 额外地包括若干绳或饰带 8，在本实施例中数目为 5 个，此数字并非限定性的。每根所述绳具有线的形式，具有如在图 7、11 和 15 中所示的环形横截面，或具有如在图 8 和 12 中所示的方形横截面。所述绳嵌入在主体中，并在距离胎面的两个主要的外部面和内部面较远处延伸。每根绳与轮胎形成同轴圆，并在垂直于轴 3 的平面内延伸。所述绳可以具有相同或不同的横截面，并可以由相同或不同的材料组成。单独地、预先地、与主体分开地生产所述绳，并随后将所述绳缠绕到线轴 9 上（参见图 2），随后将线轴送至机器。

[0092] 挤出机的前端 10 包括机架 12，该机架包括两个相互平行、面对且相互有一段距离放置的平面形式的竖直立柱 14。所述前端的装置的大部分在所述两个立柱 14 之间形成的空间内延伸。

[0093] 所述前端包括导管 16，特别地显示在图 2 的右边部分中，用于引入待挤出以形成主体的橡胶。所述前端 10 包括放置在导管 16 的下游口的圆柱或辊 18，该圆柱或辊 18 显示出有圆形截面的圆柱形外周面 23。所述前端额外地包括形成拱顶 22 的部件 20 的组件，拱顶 22 和面 23 界定用于向待挤出材料加压的室 25，在室 25 中露出导管 16。所述部件 20 刚性地附接到机架 12，而可转动地装配辊 18，所述辊 18 相对于在其水平轴 24 的周围的立柱 14 以图 2 中的逆时针方向转动。所述前端 10 包括自室 25 下游延伸的异型刀片 26，该刀片面向辊的面 23。在所述刀片的下游，所述前端包括具有用于将绳引入进预先生产的沟槽中的装配轮 32 的组件 30，还包括用于在由此放置的所述绳之上闭合沟槽的缝合组件 34。

[0094] 关于图 3 和 4，异型刀片 26 包括从立柱 14 中的一个到另一个并刚性附接至这两个立柱 14 上的伸长形状的主要主体 28。所述主体 28 具有显示出空腔和突出物的下面 36，所述下面 36 意在通过在该下面 36 和辊的面 23 之间传送橡胶的作用，对胎面的上面 6 赋予所述下面 36 的形状。由此这两个元件形成挤出孔口，所述挤出孔口在材料的通过过程中对胎面 4 的截面赋予挤出孔的外形。

[0095] 所述刀片 26 额外地包括支撑犁铧 40 的支架 38，所述犁铧的数量 与胎面意在获得的绳 8 的数量相等，在本实施例中该数量为 5。特别是如图 2 中所示，每个犁铧 40 显示出“L”的总体形状，“L”的较长部分在接近于竖直方向的方向和接近于轴 24 的径向方向延伸，并被插进其装配入的支架 38 的专用孔口中，以能够通过沿此方向的滑行来移动。

[0096] 对于每个犁铧 40，所述刀片 26 包括用于刚性附接到主体 28 的装置，在本实施例中，对于每个犁铧，所述装置由两个止动螺钉 42 形成，所述止动螺钉 42 穿过支架的一部分并将所述犁铧对着所述支架的内面拧紧。这样的布置可以相对于主体 28 沿着上述方向调整犁铧的位置，并由此调整胎面 4 中通过相应的犁铧产生的沟槽 44 的深度，例如取决于制造的轮胎的型号。

[0097] 所述沟槽 44 本身通过将每个犁铧 40 的“L”的基侧或较小侧穿入形成橡胶胎面的挤出的材料而产生。所述沟槽通过如下事实产生：每个犁铧的基部从主体 28 的面 36 或更特别地从该面的某区域突出，如图 4 所示。将“L”的较小侧定向使得所述犁铧穿入挤出刀片的异型部分的下方。该特定的设置使得犁铧的上游部分可以放置在在胎面内的压力还不是零的区域中，这可以促进犁铧穿入胎面的材料中并促进模制的品质。

[0098] 所述面 36 在与每个犁铧的呈直角处显示出在犁铧的每一侧延伸超过犁铧的空腔 45。每个这些空腔可以在沟槽的任一侧上形成各自的突出的胎圈 46，胎圈 46 形成从面 6 的主要部分突出的橡胶的剩余物。每个犁铧由此在两个相关的胎圈 46 之间延伸，这两个胎圈 46 与犁铧邻接。

[0099] 在本实施例中，沟槽的数量等于 5，存在 10 个胎圈。如后面将要看到的，所述沟槽 44 意在接收所述绳并随后被填充。所述胎面 36 也被构造以形成沟槽 50，所述沟槽 50 在本实施例中为 3 个，所述沟槽 50 意在在胎面上并在最终轮胎上可视地存留，与沟槽 44 相反。所有上述沟槽相互平行地在所述胎面 4 的纵向方向上延伸。

[0100] 如图 6 所示，本实施例中刀片 26 额外地承载两个设备 52，所述两个设备 52 形成用于将所述材料修边以界定胎面的两个相对的侧边的刀片。这两个装置面对面地放置在支架 38 的任一侧。

[0101] 所述挤出机器包括用于接收其上缠着各自的绳的线轴 9 的装置 54。将这些装置布置成允许线轴在制造操作进行时解绕。

[0102] 所述缝合组件 30（参见图 6、9 和 10）包括轮 32，在本实施例中，轮的数量与所述绳的数量相同，即数量为 5。所述轮彼此相同，并彼此同轴地围绕水平轴 56 放置。所述轮面向刀片 26 延伸使得来自线轴 9 的绳子的通路 57 在组件 30 和刀片 26 插进轮胎前经过组件 30 和刀片 26 之间。在这条通路中，对着各自的轮 32 的环形外周边缘支撑所述绳。每个轮由此用以引导对应的绳直到所述沟槽的底部以将绳沉积其中，用于此目的的所述轮穿入对应的沟槽的内部。

[0103] 将所述轮 32 放置在附接到所述机架的常用的龙门架上，所述龙门架的竖直位置可以调整以引起所述轮或深或浅地穿入沟槽中，并由此将对应的绳或多或少地插入沟槽中。本实施例中，没有提供电动驱动器用于所述轮 32，通过所述胎面的向前前进和与该胎面相同的外周速度插入该胎面中的所述绳来旋转地驱动所述轮 32。可以提供中间的引导部件，例如软管，所述中间的引导部件通过所述绳沿着引导部件的轴横贯以将胎面和绳从线轴 9 引导到组件 30。

[0104] 图 7 显示胎面 4 与其打开的沟槽 44，在沟槽 44 的底部已经沉积了填料材料的绳 8。此图涉及具有大约 4 毫米直径的圆形横截面的绳。图 8 类似地显示胎面 4 的情况，在胎面 4 的沟槽 44 中放置横截面显示为平行六面体形状例如边长为 4 毫米的矩形的填料材料的绳 8。

[0105] 参照图 2 和 11 至 14，缝合组件 34 包括缝合设备，其数量与所述绳的数量相同，在本实施例中即为 5。图 14 中示出这些设备 60 中的一个。所述组件 34 包括刚性附接到立柱 14 并从立柱 14 中的一个延伸到另一个的支架 62。每个设备 60 包括异型形式的支柱 64，支柱 64 被接收在对应的支架 62 的凹形孔口中，同时能够在凹形孔口中沿着与轴 24 的径向方向相似的支柱的纵向方向滑行地移动。对于每个设备，组件 34 包括拧紧元件 66，所述拧紧元件 66 穿过支架 62 的壁以将支柱 64 对着支架的内部面拧紧，并由此相对于支架 62 在选定的调整位置中刚性地固定设备 60。

[0106] 在所述支柱的下端部，每个设备 60 包括臂 68，所述臂承载以旋转的方式通过各自的旋转轴 72 装在所述臂上的两个较小的锯齿轮 70，所述旋转轴共面但交叉，将所述旋转轴布置成使得较小的轮具有向着相 对于轮胎的前进行进方向的上游侧的打开的构造。将所述较小的轮放置成对着与考虑之中的沟槽相关的各自的胎圈 46 支撑所述较小的轮，以调低进入所述沟槽中在所述绳 8 的上方为了填充所述沟槽 44 而形成这些突出物的所述材料。由此将所述绳埋入、覆盖并嵌入所述胎面中，如对应于各自的图 7 和 8 的两种情况中的图 11 和 12 所示。

[0107] 用于胎面的制造的工序通过此机器以如下方式进行。将形成橡胶的材料通过导管 16 根据箭头 71 送进所述前端，并随后经过进入室 25，在被挤出通过由所述刀片 26 和所述辊 18 形成的挤出孔口前，在室 25 将所述材料加压。在特别地赋予所述胎面的所述上面 6 形状的这个操作过程中，所述犁铧 40 在所述面 6 中产生纵向沟槽 44，也产生位于每个沟槽任一侧的两个胎圈 46 的沟槽。所述犁铧存在于所述机器相对于室 25 中占优的压力是减小的区域中的后部。

[0108] 承载所述绳的所述线轴 9 解绕，由较小的轮 32 引导并支撑的所述绳经过较小的轮和刀片 26 之间，以被插入在所述胎面的厚度中的各自的沟槽 44 的底部。在所述胎面被驱动的作用下，所述绳从所述线轴解绕，该作用也驱动所述轮 32。在所述线轴的移动过程中，没有任何致动器使所述线轴减慢。

[0109] 形成胎面的材料在此阶段仍然较热较软。当所述胎面经过缝合组件 34 下时，轮 70 将胎圈 46 的材料调低成对应的沟槽，由此将相关的绳嵌入胎圈的厚度中。由此闭锁并填充所述沟槽。

[0110] 这些操作对于考虑中的胎面的每个截面相继地进行。这些操作对于整个胎面同时进行，连续地制造所述胎面。

[0111] 测试

[0112] 如下表征所述填料材料和邻近的橡胶组合物的粘合性能。

[0113] A填料材料 /二烯层粘合测试

[0114] 进行粘合测试(剥离测试)以在硫化至二烯弹性体层之后，更特别地在硫化至用于轮胎胎面的常规的橡胶组合物之后，测试所述填料材料的粘合能力，所述常规的橡胶组合物基于 SBR 橡胶和二氧化硅(来自 Rhodia 的“Zeosil165”)，额外地包括常用添加剂(硫、促

进剂、ZnO、硬脂酸和抗氧化剂)。

[0115] 通过堆叠测试材料的薄层和最终的生增强帘布层产生(90° 剥离类 型的)剥离测试试样,所述测试材料的薄层为具有用于生胎面的常用组合物的 2-mm 层,所述生增强帘布层可以在剥离的过程中限制之前的层变形。初裂插在测试材料层和胎面类型层之间。

[0116] 测试试样在组装后在 180℃在压力下硫化 15 分钟。使用切割机将 30mm 宽的胎面切去。随后将这些胎面粘附地粘结在适用于设置的金属支架上的所述测试材料侧上,将其他部分插入进拉伸测试钳口中。在环境温度在 100mm/min 的拉伸速率下进行所述测试。记录拉伸应力并通过所述测试试样的宽度标准化拉伸应力。得到强度 / 单元宽度(以 N/mm 计)随拉伸测试设备的可移动横梁位移(在 0 和 200mm 之间)变化的曲线。选取的粘合数值对应于该曲线最大的数值。

[0117] 测试

[0118] 表 1

[0119]

	组合物号(以总的重量%计)	C-1	C-2	C-3	C-4
A	乙酸纤维素, Biograde C9550*2	100	90	80	70
B	经环氧化的 SBS (eSBS) Epofriend AT501*1	0	10	20	30
B/A		0	0.11	0.25	0.42

[0120] *1由 Daicel 售出

[0121] *2由 FKUR Kunststoff GmbH 售出

[0122] 表 2

[0123]

	组合物号	C-1	C-2	C-3	C-4
	最大剥离应力 (N/mm)	0	1.2	3.8	15.1

[0124] 这些测试显示存在经环氧化的热塑性苯乙烯弹性体下在加强所述填料材料和所述胎面材料的相邻的壁之间的粘合力方面的优势。此粘合力实质来自于 0.1 的 B/A 比。优选地,该比率大于或等于 0.25。

[0125] 然而,发现当 B/A 比超出 1 即当所述填料材料的组合物占优地包括不饱和热塑性弹性体时,所述填料材料的降解速率大量地下降。由此对于 B/A 比,优选的组成的范围在 0.25 至 0.75 之间。

[0126] 生产包括在轮胎胎面的空腔中的对应于组合物 C-4 的圆柱形填料材料绳的轮胎。所述空腔形成在胎面中,将所述圆柱形绳根据上述的 工序引入进这些原始空腔。所述绳被放置成在大约磨耗 4mm 后开始显出所述轮胎的寿命的一半。

[0127] 这些轮胎正常地行驶直到显露出这些插入物。从填料材料的所述绳与户外空气接触并与运行路面接触的时刻起,填料材料的所述绳迅速地降解,在仅几百公里中,释放体积用于空腔并由此恢复所述轮胎的性能,特别是湿性能。

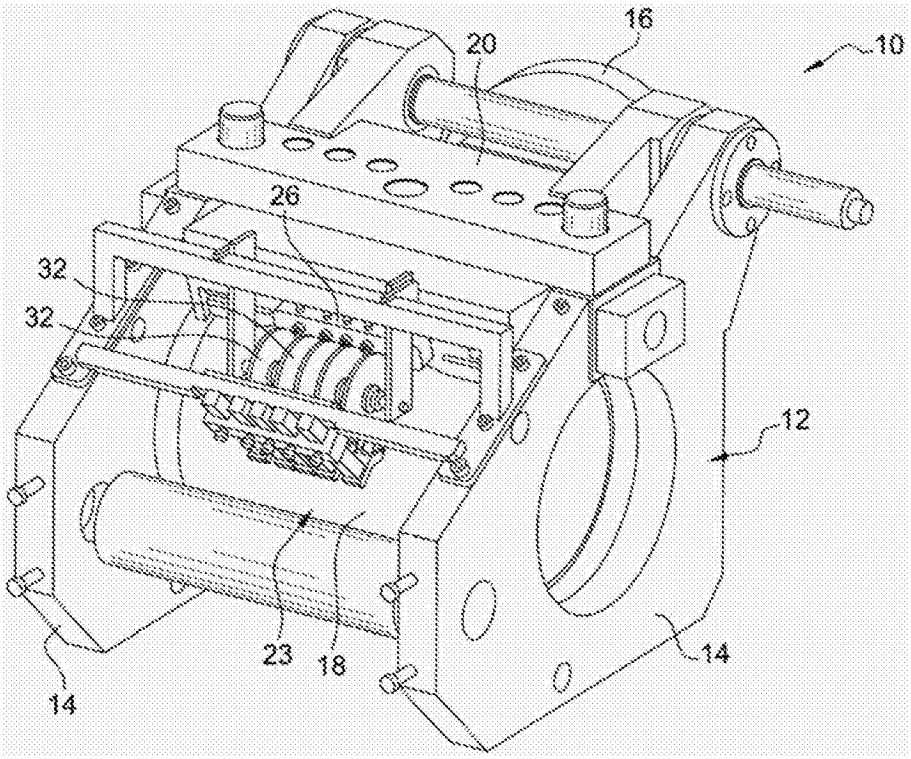

16
20
10
26
32
32
12
23
18
14
14

图 1

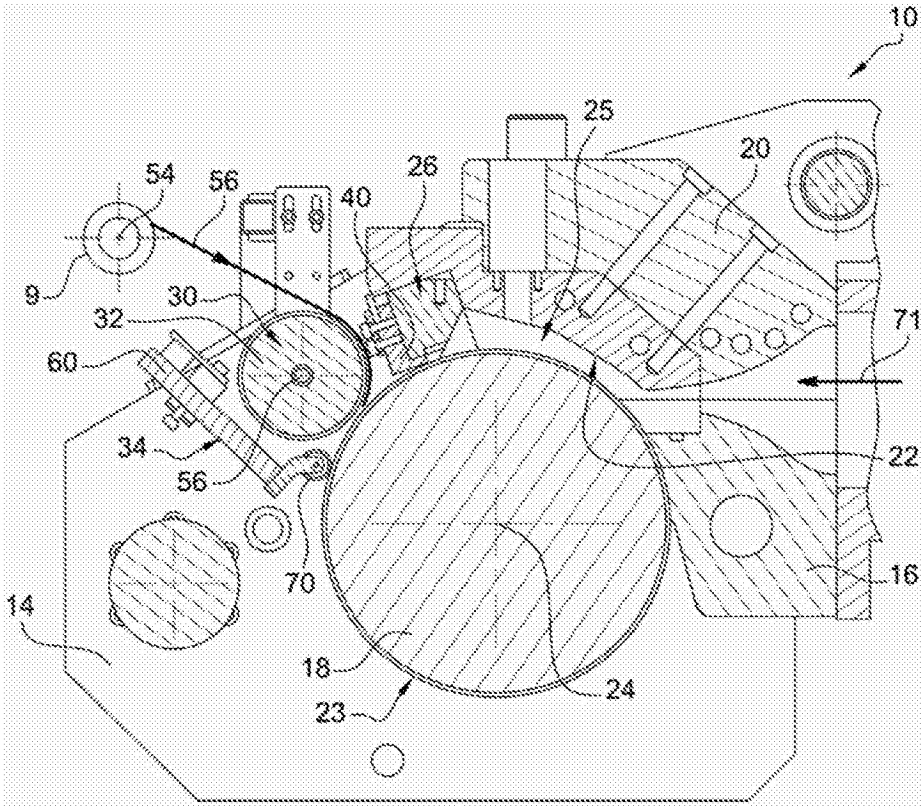

10
25
20
54
56
40
26
9
30
32
71
60
34
56
22
70
16
14
18
24
23

图 2

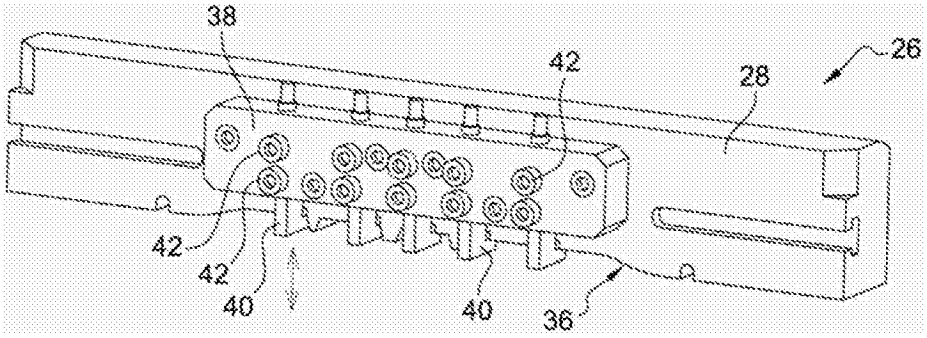

38
42
28
26
42
42
40
40
36

图 3

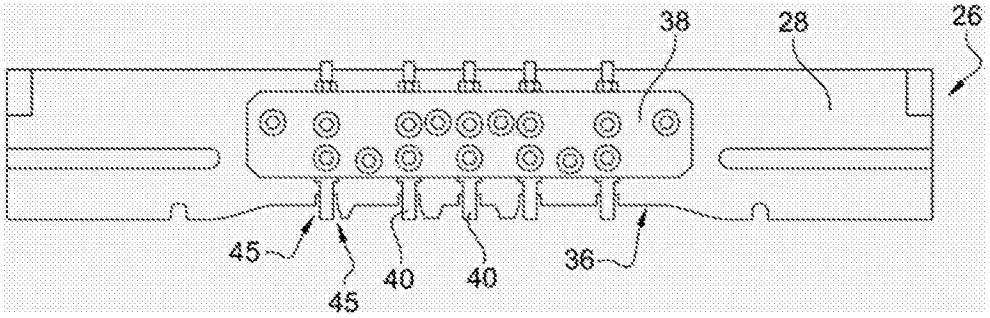

38
28
26
45
45
40
40
36

图 4

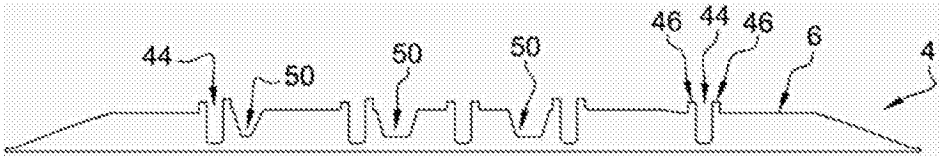

44
50
50
50
46
44
46
6
4

图 5

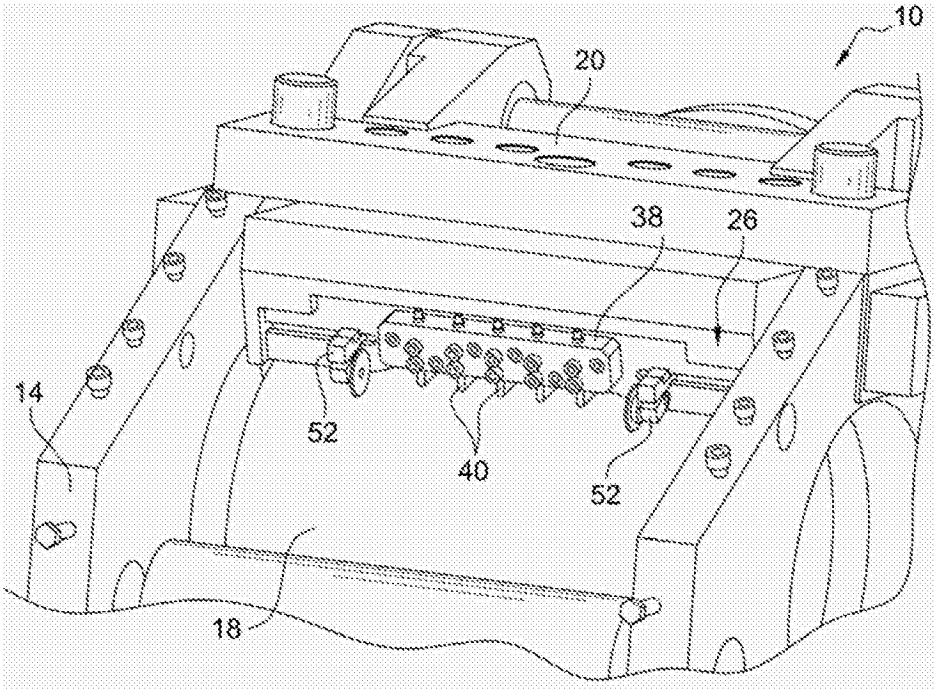


图 6

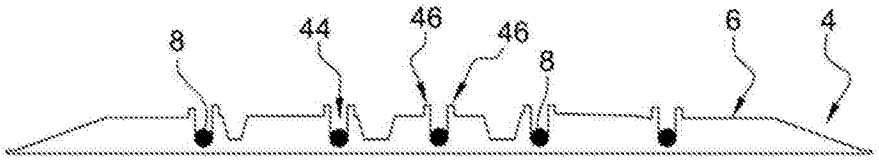


图 7

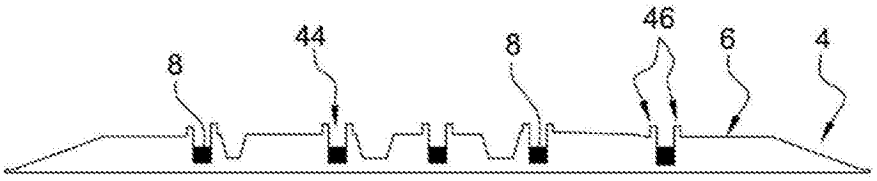


图 8

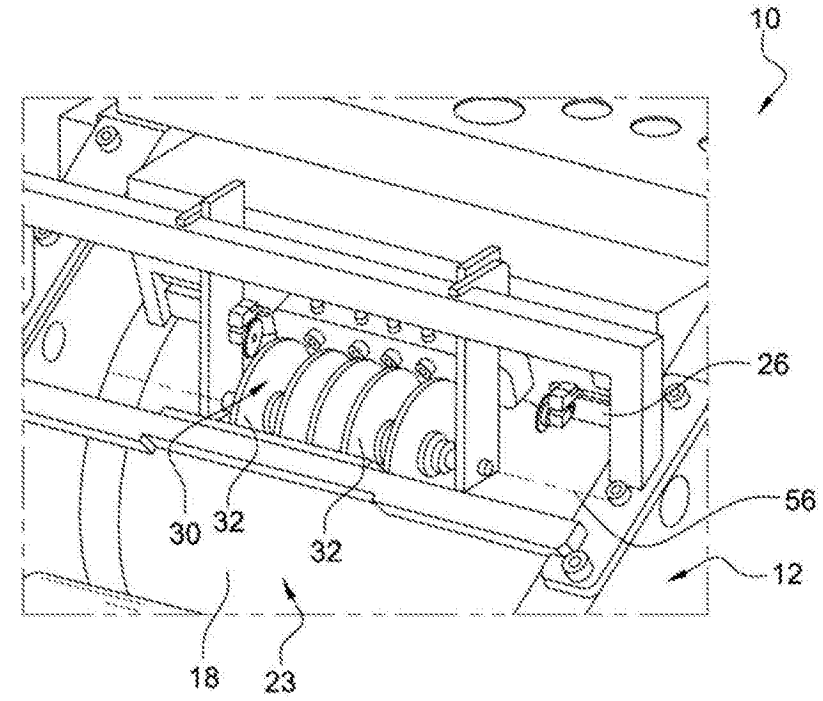


图 9

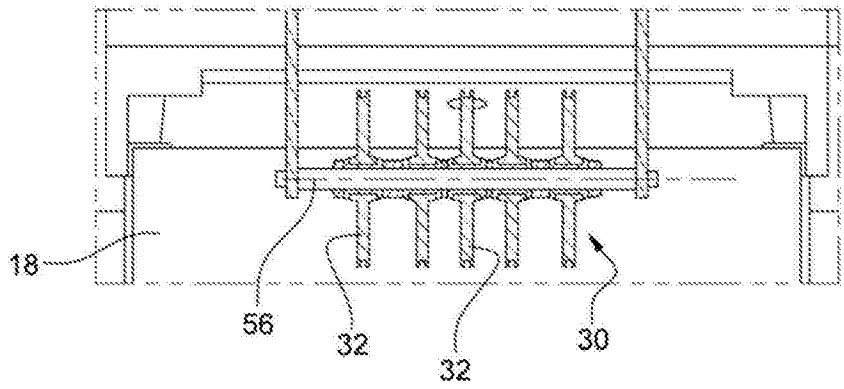


图 10

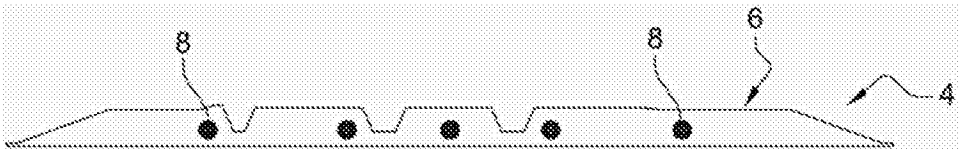


图 11

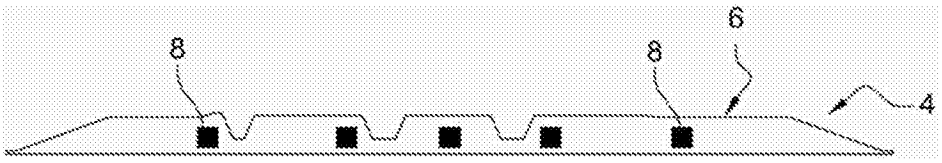


图 12

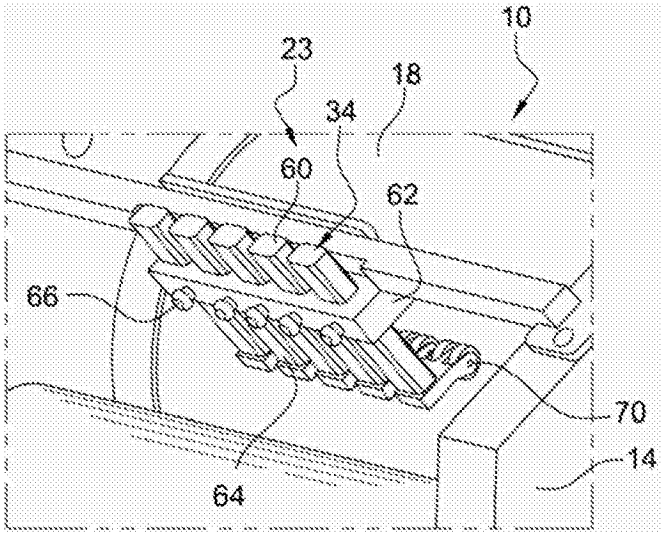


图 13

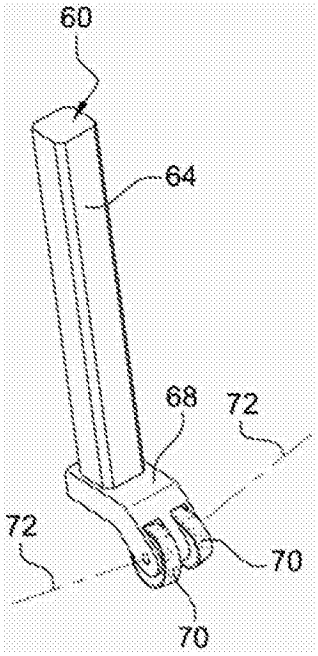


图 14

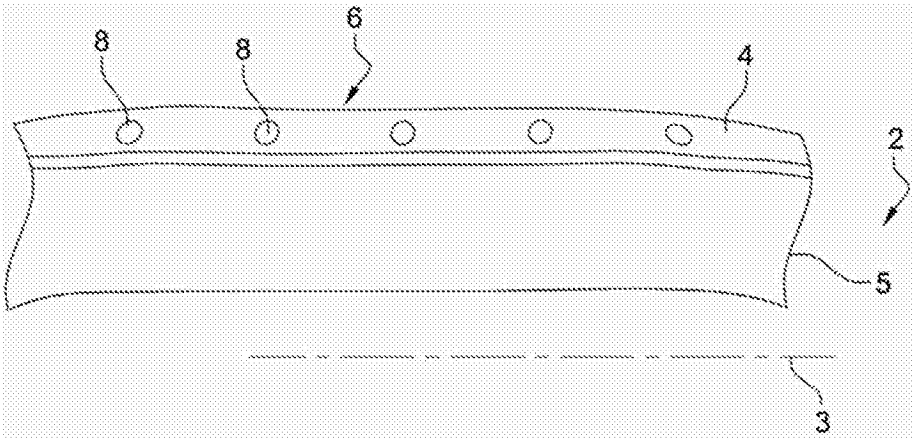


图 15