



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106457908 B

(45)授权公告日 2018.06.05

(21)申请号 201580022790.6

(72)发明人 A·德尔菲诺

(22)申请日 2015.04.21

(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106457908 A

代理人 程伟 唐瑞庭

(43)申请公布日 2017.02.22

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

1453900 2014.04.29 FR

B60C 9/00(2006.01)

B60C 9/20(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.10.27

(56)对比文件

US 5291930 A, 1994.03.08, 全文.

CN 1332078 A, 2002.01.23, 全文.

JP 2004-44075 A, 2004.02.12, 全文.

FR 2986456 B1, 2014.03.07, 全文.

WO 2011/012521 A1, 2011.02.03, 全文.

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/058602 2015.04.21

审查员 肖诗俊

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2015/165777 FR 2015.11.05

(73)专利权人 米其林集团总公司

地址 法国克莱蒙-费朗

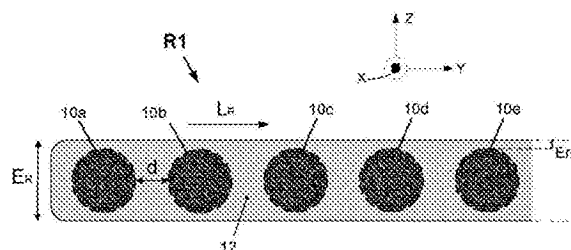
权利要求书2页 说明书16页 附图5页

(54)发明名称

多重复合平坦增强体

(57)摘要

本发明涉及具有改进的机械性质的平坦增强体,所述平坦增强体具有多重复合条带(R1)的形状,其中所述增强体限定三个主垂直方向:轴向方向(X)、横向方向(Y)和径向方向(Z),所述平坦增强体具有沿着Y方向测得的在2和100mm之间的宽度 L_R 并且具有沿着Z方向测得的在0.1和5mm之间的厚度 E_R , L_R/E_R 比大于3。该多重复合条带至少包括:多个单丝(10),所述单丝(10)由复合材料制成,沿着X方向取向并且包括嵌入热固性树脂(102)的由无机材料(101)制成的丝线,所述热固性树脂(102)的玻璃化转变温度(T_{g1})大于70℃。该单丝涂布有热塑性材料(12)的层。本发明还涉及包括所述多重复合平坦增强体的多层层压件。本发明进一步涉及用所述多重复合增强体或所述多层层压件增强的充气轮胎或非充气轮胎。



1. 一种平坦增强体,所述平坦增强体具有限定三个主垂直方向的多重复合条带(R1、R2、R3)的形状,所述三个主垂直方向为轴向方向X、横向方向Y和径向方向Z,所述平坦增强体具有沿着Y方向测得的在2和100mm之间的宽度 L_R 并且具有沿着Z方向测得的在0.1和5mm之间的厚度 E_R ,比值 L_R/E_R 大于3,该多重复合条带至少包括:

-多个单丝(10、20),所述单丝(10、20)由复合材料制成,沿着X方向取向并且包括嵌入热固性树脂(102)的矿物材料丝线(101),所述热固性树脂(102)的用 T_{g1} 表示的玻璃化转变温度大于70℃;

-该多个单丝涂布有热塑性材料(12)的层。

2. 根据权利要求1所述的增强体,其中 T_{g1} 大于100℃。

3. 根据权利要求2所述的增强体,其中 T_{g1} 大于160℃。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的增强体,其中热塑性材料(12)的用 T_{g2} 表示的玻璃化转变温度大于-30℃。

5. 根据权利要求4所述的增强体,其中 T_{g2} 大于50℃。

6. 根据权利要求1所述的增强体,所述增强体在20℃下测得的断裂伸长 A_r 大于或等于3.0%。

7. 根据权利要求1所述的增强体,所述增强体在20℃下测得的纵向拉伸模量 E_{RL20} 大于10GPa。

8. 根据权利要求1所述的增强体,所述增强体在20℃下测得的横向拉伸模量 E_{RT20} 大于300MPa。

9. 根据权利要求8所述的增强体,所述增强体在20℃下测得的横向拉伸模量 E_{RT20} 大于1000MPa。

10. 根据权利要求1所述的增强体,其中每个单丝在20℃下测得的初始拉伸模量 E_{M20} 大于30GPa。

11. 根据权利要求1所述的增强体,其中每个单丝在150℃下通过DMTA方法测得的复数模量 E'_{150} 的实部大于25GPa。

12. 根据权利要求1所述的增强体,其中比值 $E'_{(T_{g1}-25)}/E'_{20}$ 大于0.85, E'_{20} 和 $E'_{(T_{g1}-25)}$ 为每个单丝分别在20℃和等于 $(T_{g1}-25)$ 的用℃表示的温度下通过DMTA测得的复数模量的实部。

13. 根据权利要求1所述的增强体,其中每个单丝弯曲时的压缩弹性形变大于3.0%。

14. 根据权利要求1所述的增强体,其中每个单丝弯曲时的压缩断裂应力大于1000MPa。

15. 根据权利要求1所述的增强体,其中每个单丝中的丝线的重量含量在60和80%之间。

16. 根据权利要求1所述的增强体,其中每个单丝沿着Z测得的厚度 D_M 在0.05和3.0mm之间。

17. 根据权利要求16所述的增强体,其中单丝以平均距离“d”两两分离使得比值 d/D_M 在0.1和3之间。

18. 根据权利要求1所述的增强体,其中单丝数目在3和100之间。

19. 根据权利要求18所述的增强体,其中单丝数目在10至40的范围内。

20. 根据权利要求1所述的增强体,其中矿物材料为玻璃。

21. 根据权利要求1所述的增强体,其中热固性树脂为乙烯基酯树脂。
22. 根据权利要求1所述的增强体,其中热固性树脂在20℃下测得的初始拉伸模量大于3.0GPa。
23. 根据权利要求1所述的增强体,其中热塑性材料为聚合物或聚合物组合物。
24. 根据权利要求23所述的增强体,其中聚合物为聚酯。
25. 根据权利要求1所述的增强体,其中热塑性材料在20℃下测得的初始拉伸模量在300和3000MPa之间。
26. 根据权利要求1所述的增强体,其中热塑性材料在20℃下测得的弹性伸长大于5%。
27. 根据权利要求1所述的增强体,其中热塑性材料在20℃下测得的断裂伸长大于10%。
28. 根据权利要求1所述的增强体,其中在增强体的外周处覆盖每个单丝的热塑性材料的层的最小厚度 E_m 在0.05和0.5mm之间。
29. 根据权利要求1所述的增强体,所述增强体的宽度 L_R 在5和50mm之间。
30. 根据权利要求29所述的增强体,所述增强体的宽度 L_R 在10和40mm之间,并且所述增强体的厚度 E_R 在0.15和3mm之间。
31. 根据权利要求1所述的增强体,其中比值 L_R/E_R 大于5。
32. 一种多层层压件(30),所述多层层压件(30)包括至少一个根据权利要求1至31中任一项所述的增强体,所述增强体设置在两层橡胶组合物(14a、14b)之间并且与其接触。
33. 一种橡胶制品,所述橡胶制品包括根据权利要求1至31中任一项所述的增强体或根据权利要求32所述的多层层压件。
34. 一种轮胎,所述轮胎包括根据权利要求1至31中任一项所述的增强体或根据权利要求32所述的多层层压件。
35. 根据权利要求34所述的轮胎,其中增强体或多层层压件存在于带束层或胎体增强件中。
36. 根据权利要求35所述的轮胎,其中增强体或多层层压件存在于胎圈区域中。

多重复合平坦增强体

技术领域

[0001] 本发明的领域是可以特别用于增强橡胶制品(例如充气或非充气类型的车辆轮胎)的复合增强体和多层层压件的领域。

[0002] 本发明更具体地涉及基于复合单丝的条带形式的复合增强体,所述复合单丝由嵌入具有高的机械性质和热性质的热固性树脂的矿物材料丝线组成,本发明还涉及所述单丝作为这些轮胎的增强元件的用途。

背景技术

[0003] 轮胎设计者长期以来寻找可以有利和有效地替代常规金属丝线或金属帘线的低密度织物或复合类型的“增强体”(细长增强元件),目的是特别减少这些轮胎的重量并且补救任何腐蚀问题。

[0004] 因此,专利申请EP 1 167 080(或US 7 032 637)描述了具有高机械性质的GRC(法文缩写为CVR)(玻璃树脂复合物的缩写)单丝,所述单丝包括浸渍在乙烯基酯类型的交联树脂中的连续单向的玻璃纤维。除了比其拉伸断裂应力更大的高压压缩断裂应力之外,该单丝还具有约3.0至3.5%的断裂伸长和至少30GPa的初始拉伸模量;其热固性树脂具有大于130℃的T_g(玻璃化转变温度)和至少3GPa的初始拉伸模量。

[0005] 通过上述性质,该申请EP 1 167 080表明能够有利地通过复合单丝替代钢帘线,所述复合单丝特别设置在胎面下方的平行截面中,作为充气轮胎带束层的新型增强元件,因此能够显著轻量化轮胎结构。

[0006] 然而经验表明,特别是关于在车辆轮胎中的使用,可以进一步改进上述专利申请中描述的复合单丝。

[0007] 特别出人意料地注意到的是,当用作一些充气轮胎的带束层增强体时,在这些轮胎的制造过程中,更具体地在成形步骤和/或在模具中固化这些轮胎的最终步骤的过程中(正如已知的,这些过程在高压和非常高的温度(通常大于160℃)下进行),现有技术中的这些复合单丝可能由于其结构的塌陷或屈曲受到挤压而经受一定数目的断裂。

发明内容

[0008] 目前,申请人公司在持续研究时发现一种基于复合单丝的新型增强体,相对于现有技术的复合单丝,所述复合单丝在压缩、弯曲或横向剪切时的性质显著改进。

[0009] 因此,根据第一主题,本发明涉及(特别参考附图1至6)平坦增强体,所述平坦增强体具有限定三个主垂直方向的多重复合条带(R1、R2、R3)的形状,所述三个主垂直方向为轴向方向(X)、横向方向(Y)和径向方向(Z),所述平坦增强体具有沿着Y方向测得的在2和100mm之间的宽度L_R并且具有沿着Z方向测得的在0.1和5mm之间的厚度E_R,比值L_R/E_R大于3,该多重复合条带至少包括:

[0010] -多个单丝(10、20),所述单丝(10、20)由复合材料制成,沿着X方向取向并且包括嵌入热固性树脂(102)的矿物材料丝线(101),所述热固性树脂(102)的用T_{g1}表示的玻璃化

转变温度大于70℃；

[0011] -该多个单丝涂布有热塑性材料(12)的层。

[0012] 观察到相比于常规使用的复合单丝(即没有涂布单丝的该热塑性材料层),条带的特殊平坦形状与存在该热塑性材料层的组合能够赋予特别是在高温下显著改进的在压缩、弯曲或横向剪切(垂直于单丝和条带的X轴线)时的耐久性性质。

[0013] 此外,非常有利地,覆盖单丝的材料的热塑性(因此为热熔性)性质使得能够通过使该覆盖材料至少部分熔融然后在将单个条带放置在一起并且以合适方式布置之后冷却组件,从而以“热结合或组装”的方式基于根据本发明的条带制造大量更为复杂的多重复合结构。

[0014] 本发明还涉及包括至少一个根据本发明的多重复合条带的任何多层层压件,所述多重复合条带设置在两层橡胶(特别是二烯橡胶)组合物之间并且与其接触。

[0015] 本发明还涉及根据本发明的多重复合增强体或多层层压件作为橡胶制品(例如充气轮胎或非充气轮胎)的增强元件的用途。

[0016] 本发明还涉及未固化状态(即在固化或硫化之前)和固化状态(固化之后)下的这些橡胶制品和轮胎本身。

[0017] 本发明的轮胎特别可以旨在用于客运、4x4和SUV(运动型多用途车辆)型机动车辆,也可以用于选自货车、“重型车辆”即地铁、大客车、重型道路运输车辆(卡车、拖车、拖拉机)、越野车辆的工业车辆,农业或土木工程机器,航空器和其它运输或搬运多用途车辆。

[0018] 本发明的多重复合增强体和多层层压件可以最特别地用作充气轮胎的胎冠增强件(或带束层)或胎体增强件中的增强元件,特别如上述文献EP 1 167 080或US 7 032 637中所述。它们也可以存在于所述轮胎的胎圈区域。

[0019] 由于其低密度及其在压缩、弯曲和横向剪切时改进的性质,本发明的多重复合条带还可以有利地用作轮胎或非充气型的柔轮(即结构支撑(无内部压力)的)中的增强元件。所述轮胎是本领域技术人员公知的(例如参见EP 1 242 254或US 6 769 465、EP 1 359 028或US 6 994 135、EP 1 242 254或US 6 769 465、US 7 201194、WO 00/37269或US 6 640 859、WO 2007/085414、WO 2008/080535、WO 2009/033620、WO 2009/135561、WO 2012/032000);当所述轮胎与旨在产生柔轮和轮毂之间的连接的任何刚性机械元件组合时,其代替构成充气轮胎的组件,正如大多数当代道路车辆中已知的轮辋和轮盘。

附图说明

[0020] 根据如下具体描述和示例性实施方案,以及涉及这些实施例的图1至8,将易于理解本发明及其优点,图1至8示意性地显示了(未按真实比值绘制):

[0021] -可以用于根据本发明的多重复合增强体的单丝(10)的横截面(图1);

[0022] -根据本发明的基于具有圆形横截面的单丝(10)的多重复合条带的实施例(R1)的横截面(图2);

[0023] -根据本发明的基于具有圆形横截面的单丝的多重复合条带的另一个实施例(R2)的横截面(图3);

[0024] -可以用于根据本发明的多重复合条带的具有矩形横截面的单丝(20)的另一个实施例的横截面(图4);

[0025] -根据本发明的基于具有矩形横截面的单丝(20)的多重复合条带的另一个实施例(R3)的横截面(图5)；

[0026] -包括根据本发明的多重复合条带(对于实施例R1)的根据本发明的多层层压件的实施例(30)的横截面,所述多重复合条带本身设置在两层橡胶组合物之间(图6)；

[0027] -可以用于制造单丝(10或20)的设备,所述单丝(10或20)可以用作根据本发明的多重复合条带的基本组成元件(图7)；

[0028] -并入根据本发明的多重复合条带和多层层压件的根据本发明的充气轮胎的实施例的径向截面(图8)；

具体实施方式

[0029] 在本申请中,除非另外指明,示出的所有百分比(%)均为重量百分比。

[0030] 此外,由表述“在a和b之间”表示的任何数值范围代表从大于a至小于b的数值范围(即排除了端值a和b),而由表述“从a至b”表示的任何数值范围代表从a开始直至b的数值范围(即包括端值a和b)。

[0031] 本发明因此涉及多重复合类型(换言之复合物的复合物)的增强体,所述增强体具有平坦的特征,具有条带形式(即笔直细长连续元件),所述条带的长度相对于其横截面的尺寸更长。

[0032] 常规地和通常地,“平坦”增强体在本文中被理解为表示横截面的宽度与厚度的比值(L_R/E_R)大于3,优选大于5的增强体,无论其横截面具有何种特定形状(矩形或非矩形,例如橄榄型或椭圆形,凹面或凸面),应理解条带横截面的优选形状是基本上矩形。

[0033] 如图2中部分显示(R1),该多重复合平坦条带或增强体可以限定三个主垂直方向:轴向方向(X)、横向方向(Y)和径向方向(Z),因此具有沿着Y测得的在2和100mm之间的宽度 L_R 和沿着Z测得的在0.1和5mm之间的厚度 E_R ,比值 L_R/E_R 根据定义大于3,优选大于5。

[0034] 其基本特征至少包括:

[0035] -多个单丝(10),所述单丝(10)由复合材料制成,沿着X方向取向(因此垂直于其横截面的平面Y、Z并排设置)并且包括嵌入热固性树脂(102)的矿物材料丝线(101),所述热固性树脂(102)的用 T_{g1} 表示的玻璃化转变温度大于70℃；

[0036] -该多个单丝涂布有热塑性材料(12)的层。

[0037] 本发明的多重复合条带的结构在下文详细描述。

[0038] 附图2、3和5非常示意性地显示了根据本发明的多重复合条带的实施例(用R1、R2或R3表示)的横截面,所述多重复合条带分别基于具有圆柱形横截面的单丝(10)或具有非圆柱形(例如矩形或正方形)横截面的单丝(20)。

[0039] 可见根据本发明的条带的结构可以沿着如下三个主垂直方向限定:轴向方向(X)、横向方向(Y)和被称为径向方向(Z)的方向,所述轴向方向(X)对应于条带的纵向轴线或长度,所述横向方向(Y)对应于宽度 L_R 的方向,所述径向方向(Z)对应于厚度 E_R 。

[0040] 优选地,条带沿着Y方向测得的宽度 L_R 在5和50mm之间,条带沿着Z方向测得的厚度 E_R 在0.1和5mm之间;比值 L_R/E_R 优选大于5,更优选大于10。

[0041] 优选地,特别是当本发明的条带旨在增强橡胶制品(例如车辆轮胎)时,宽度 L_R 在10和40mm之间,更优选在10和25mm之间,并且厚度 E_R 在0.15和3mm之间,更优选在0.20和

2.5mm之间,比值 L_R/E_R 更优选在10和50之间,特别是在10和30之间。

[0042] 如图1和4中所示,由复合材料制成的沿着X方向取向的每个单丝(10或20)包括嵌入热固性树脂(102)的矿物材料丝线(101),所述热固性树脂(102)的用 T_{g1} 表示的玻璃化转变温度大于70℃,优选大于100℃,更优选大于150℃,特别是大于160℃,更特别是大于170℃。

[0043] 如图2、3和5中所示,所有复合单丝(10a、10b、10c等;20a、20b、20c等)涂布有热塑性材料(12)的层并且嵌入所述层,所述热塑性材料(12)的用 T_{g2} 表示的玻璃化转变温度优选大于-30℃,更优选大于20℃,还更优选大于50℃,特别是大于70℃。

[0044] 本发明的多重复合条带的组成单丝的沿着Z测得的用 D_M 表示的厚度优选在0.05和3.0mm之间,更优选在0.1和2.5mm之间,特别是在0.15和2.0mm之间。该特征覆盖如图1中所示的基本上圆柱形形状(具有圆形横截面)的复合单丝,也覆盖如图4中所示的不同形状的复合单丝,例如具有椭圆形状(即或多或少扁平)或矩形横截面(包括正方形横截面)。在圆形横截面的情况下,单丝的厚度 D_M 对应于其直径。

[0045] 本发明的多重复合条带在20℃下测得的用 A_r 表示的断裂伸长优选大于或等于3.0%,更优选大于或等于3.5%。

[0046] 其在20℃下测得的用 E_{RL20} 表示的纵向(即X方向)拉伸模量(杨氏模量或初始模量)优选大于10GPa,特别是在之间10和20GPa;更优选大于12GPa,特别是在12和20GPa之间。

[0047] 其在20℃下测得的用 E_{RT20} 表示的横向(即Y方向)拉伸模量(杨氏模量或初始模量)优选大于300MPa,更优选在300和3000MPa之间,还更优选大于1000MPa,特别是在1000和3000MPa之间;更特别是大于1300MPa,特别是在1300和2500MPa之间。

[0048] 在本发明的该条带中,每个单丝在20℃下测得的初始拉伸模量(E_{M20} ,沿着X)优选大于30GPa,更优选大于33GPa。

[0049] 在刚制造(即尚未整形)或经整形(即准备使用)或从其所增强的橡胶制品中取出的条带或单丝上以已知方式使用Instron 4466型拉伸试验机(提供拉伸试验机的BLUEHILL-2软件)根据标准ASTM D 638测得上述拉伸机械性质(A_r 、 E_{RL20} 、 E_{RT20} 和 E_{M20})。在测量之前,这些条带或这些单丝经受预先调节(在根据欧洲标准DIN EN 20139的标准气氛(20±2℃的温度;50±5%的相对湿度)下储存至少24小时)。试验的样品在400mm的初始长度上在0.5cN/tex的标准预张力下以100m/min的标称速度经受拉伸应力。给出的所有结果为10次测量的平均。

[0050] 通常地,矿物材料丝线(101)以单个复丝纤维或多个复丝纤维(如果存在多个复丝纤维,它们优选为基本上单向的)的形式存在,每个矿物材料丝线(101)能够包括数十、数百或甚至数千个单一丝线。特别是当由玻璃制成时,这些极细的单一丝线通常并且优选具有约5至30μm,更优选10至20μm的平均直径。矿物材料丝线本身优选沿着条带的主轴线X取向。

[0051] 术语“树脂”在此旨在表示树脂本身和基于该树脂并且包含至少一种添加剂(即一种或多种添加剂)的任何组合物。术语“热固性树脂”或“经交联树脂”当然旨在表示树脂以“热固”聚合物(与“热塑性”聚合物相对)特有的状态固化(光固化和/或热固化),换言之为三维结合网络的形式。

[0052] 根据一个特别优选的实施方案,每个单丝在150℃下通过DMTA方法测得的复数模量(E'_{150})的实数部分大于25GPa,优选大于30GPa。

[0053] 根据另一个特别优选的实施方案,为了实现本发明的多重复合条带的热性质和机械性质之间的最佳折衷,比值 $E'_{(Tg1-25)}/E'_{20}$ 大于0.85,优选大于0.90, E'_{20} 和 $E'_{(Tg1-25)}$ 为每个单丝分别在20℃和等于 $(Tg1-25)$ 的用℃表示的温度下通过DMTA测得的复数模量的实部。

[0054] 以已知的方式通过DMTA(“动态机械热分析”)使用来自ACOEM(法国)的“DMA+450”粘度分析仪进行 E' 的测量,其中使用“Dynatest 6.83/2010”软件控制弯曲、拉伸或扭转试验。

[0055] 根据该设备,由于三点弯曲试验不能以已知的方式输入具有圆形横截面的单丝的初始几何形状数据,仅可输入矩形(或正方形)横截面的几何形状。为了在具有直径 D_M 的圆柱形单丝的情况下实现模量 E' 的精确测量,因此惯例是在软件中引入侧边长度为“a”并且具有相同的表面惯性力矩的矩形横截面,从而能够以受试试验样本的相同刚度R进行操作。

[0056] 必须应用如下公知关系(E 为材料的模量, I_s 为所考虑物体的表面惯性力矩,并且*为乘号):

$$R = E_{\text{复合物}} * I_{\text{圆形横截面}} = E_{\text{复合物}} * I_{\text{矩形横截面}}$$

$$[0058] \quad \text{其中: } I_{\text{圆形横截面}} = \pi * D_M^4 / 64 \text{ 并且 } I_{\text{矩形横截面}} = a^4 / 12$$

[0059] 根据下式容易推导得出具有与直径 D_M 的单丝的(圆形)横截面相同的表面惯性的等效正方形的侧边长度“a”的值:

$$[0060] \quad a = D_M * (\pi/6)^{0.25}.$$

[0061] 在试验样品的横截面既不是圆形也不是矩形的情况下,无论其具有何种特定形状,都将应用相同的计算方法,其中预先确定试验样品的横截面上的表面惯性力矩 I_s 。

[0062] 通常具有圆形横截面和厚度或直径 D_M 的待试验的试验样本具有35mm的长度。其水平地设置在两个彼此分开24mm的支撑件上。在试验样本的位于两个支撑件中间的中心处以幅度等于0.1mm的竖直位移的方式(因此为不对称形变,试验样本的内部仅在压缩时而非在伸展时受到应力)以10Hz的频率以直角施加重复的弯曲应力。

[0063] 然后应用如下程序:在该动态应力下,以2℃/min的速度将试验样本从25℃逐步加热至260℃。在试验结束时,获得随着温度变化的弹性模量 E' 、粘性模量 E'' 和损耗角(δ)的测量结果(其中 E' 为复数模量的实部并且 E'' 为虚部)。此处需要简单记住的是,玻璃化转变温度也可以通过DMTA测得;玻璃化转变温度对应于 $\tan(\delta)$ 的最大值(峰值)。

[0064] 根据一个优选的实施方案,每个单丝在弯曲时的压缩弹性形变大于3.0%,更优选大于3.5%。根据另一个优选的实施方案,每个单丝在弯曲时的压缩断裂应力大于1000MPa,更优选大于1200MPa。

[0065] 在上述申请EP 1 167 080中所述的单丝上通过被称为环线试验的方法(D.Sinclair,J.App.Phys.21,380,1950)测得上述压缩弯曲性质。在本情况下,产生环线并且逐渐使其到达其断裂点。由于横截面的较大尺寸而容易观察的断裂性质使得能够立即察觉到单丝(所述单丝在弯曲时受到应力直至其断裂)在材料伸展的侧面上断裂,这通过简单观察即可识别。考虑到在该情况下环线的尺寸较大,有可能在任何时间读取环线中的内切圆的半径。紧接着断裂点之前的内切圆的半径对应于临界曲率半径,用 R_c 表示。

[0066] 下式能够通过计算确定用 E_c 表示的临界弹性形变(其中 r 对应于单丝的半径,即 $D_M/2$):

$$[0067] \quad E_c = r / (R_c + r)$$

[0068] 使用下式 (其中E为初始拉伸模量) 通过计算获得用 σ_c 表示的弯曲时的压缩断裂应力:

[0069] $\sigma_c = E_c * E$

[0070] 在优选的情况下,特别是在GFRP (法文缩写为CVR) 单丝的更优选的情况下,由于环线在伸展的部分中断裂,由此可以得知在弯曲时压缩断裂应力大于拉伸断裂应力。

[0071] 也可以通过被称为三点法 (ASTM D 790) 的方法进行矩形杆的弯曲断裂。该方法还能够以视觉方式核实伸展时的真实断裂性质。

[0072] 根据一个优选的实施方案,每个单丝在纯压缩时的断裂应力大于700MPa,更优选大于900MPa,特别是大于1100MPa。为了避免单丝在压缩时屈曲,根据Thompson等人的公开“Critical compressive stress for continuous fiber unidirectional composites” (Journal of Composite Materials, 46 (26), 3231-3245) 中描述的方法测量该量。

[0073] 优选地,在每个单丝中,矿物材料丝线 (特别是玻璃丝线) 的对齐程度使得超过85% (数目%) 的丝线相对于单丝轴线的倾斜度小于2.0度,更优选小于1.5度,该倾斜度 (或不对齐度) 以如Thompson等人的上述公开中所述的方式测得。

[0074] 优选地,每个单丝 (特别是每个GFRP单丝) 中的纤维的重量含量在60和80%之间,优选在65和75%之间。

[0075] 通过初始纤维支数与单丝支数的比值计算该重量含量。在至少三个样品上通过加权长度确定支数 (或线密度), 每个样品对应于50m的长度; 支数用特克斯 (tex) 表示 (1000m产品的单位为克的重量-提醒0.111特克斯等于1旦尼尔)。

[0076] 优选地,每个单丝 (特别是GRC单丝) 的密度在1.8和2.1之间。通过得自Mettler Toledo的“PG503DeltaRange”型专业天平 (在23℃下) 测量密度; 在空气中依次称重数厘米的样品并且将其浸入乙醇,然后装置的软件通过三次测量确定平均密度。

[0077] 优选地,矿物复丝纤维选自玻璃纤维、碳纤维、硼纤维、陶瓷纤维 (包括氧化物纤维例如二氧化硅或氧化铝纤维,和非氧化物纤维例如碳化硅纤维), 和所述纤维的混合物。

[0078] 换言之,单丝的组成矿物材料优选选自玻璃、碳、硼和陶瓷。更优选地,矿物材料为用于制造GRC (法文缩写为CVR) (玻璃树脂复合物的缩写) 单丝的玻璃。

[0079] 根据定义,所使用的初始树脂为可交联 (即可固化) 树脂,所述树脂能够通过任何已知方法,特别是通过优选以至少从300nm至450nm的光谱发光的紫外 (或紫外可见) 辐射而交联。

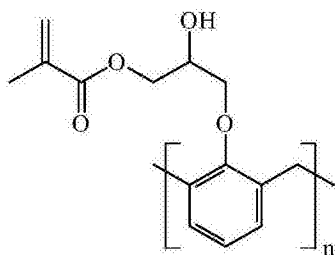
[0080] 作为可交联树脂,优选使用聚酯或乙烯基酯树脂,更优选乙烯基酯树脂。术语“聚酯”树脂旨在以已知的方式表示不饱和聚酯类型的树脂。至于乙烯基酯树脂,其在复合材料领域中是公知的。

[0081] 该定义是非限制性的,乙烯基酯树脂优选为环氧乙烯基酯类型。更优选使用至少部分地基于酚醛树脂 (也被称为酚醛塑料) 和/或双酚 (即接枝在该类型的结构上) 的特别是环氧化物类型的乙烯基酯树脂,或优选基于酚醛树脂、双酚或酚醛树脂和双酚的乙烯基酯树脂。

[0082] 基于酚醛树脂 (下式I的括号之间的部分) 的环氧乙烯基酯树脂以已知的方式例如对应于下式 (I):

[0083] (I)

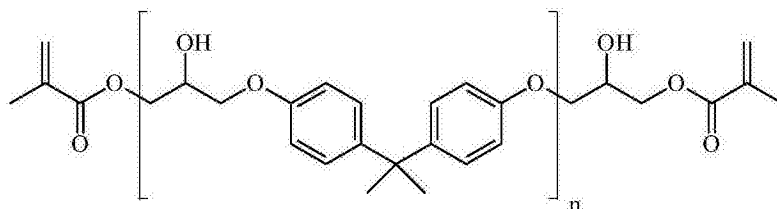
[0084]



[0085] 基于双酚A(下式(II)的括号之间的部分)的环氧乙烯基酯树脂例如对应于下式(“A”充当使用丙酮制备的产物的剩余部分):

[0086] (II)

[0087]



[0088] 酚醛树脂和双酚类型的环氧乙烯基酯树脂被证实具有出色的结果。作为所述树脂的示例,可以特别提及来自DSM的乙烯基酯树脂Atlac 590和E-Nova FW 2045(用约40%的苯乙烯稀释)。环氧乙烯基酯树脂可以得自其它生产商,例如AOC(USA-“Vipe1”树脂)。

[0089] 优选地,在本发明的多重复合增强体中,热固性树脂在20℃下测得的初始拉伸模量大于3.0GPa,更优选大于3.5GPa。

[0090] 可以用于制造本发明的条带的优选的GRC单丝是公知的;它们可以根据优选至少包括如下步骤的已知过程制得:

[0091] -产生玻璃纤维(丝线)的直线布置并且在进料方向上运送该布置;

[0092] -在真空室中,通过真空的作用使纤维布置脱气;

[0093] -在真空室的出口处,在脱气之后,在真空下穿过浸渍室从而用液体状态的热固性树脂或树脂组合物浸渍所述纤维布置,从而获得包括玻璃丝线和树脂的预浸材料;

[0094] -使所述预浸材料穿过具有预定面积和形状的横截面的整形模具从而赋予其单丝形状(例如具有圆形横截面的单丝或具有矩形横截面的条带);

[0095] -在模具的下游,在紫外辐射室中使树脂在紫外线的作用下聚合;

[0096] -然后缠绕以这种方式获得的单丝用于中间储存。

[0097] 所有上述步骤(布置、脱气、浸渍、整形、聚合和最终缠绕)是本领域技术人员公知的步骤,并且所使用的材料(复丝纤维和树脂组合物)例如描述于申请EP-A-1 074 369和EP-A-1 174 250。

[0098] 特别需要记住的是,在纤维的任何浸渍之前优选通过真空的作用进行使纤维布置脱气的步骤,从而特别提高后续浸渍的效果,并且尤其是保证完成的复合单丝内不存在气泡。

[0099] 在穿过真空室之后,玻璃丝线进入浸渍室,所述浸渍室完全充满浸渍树脂因此不含空气;因此该浸渍步骤可以被称为“真空浸渍”。

[0100] 浸渍树脂(树脂组合物)优选包含光引发剂,所述光引发剂对超过300nm,优选在300和450nm之间的紫外线敏感(反应性)。该光引发剂以优选0.5%至3%,更优选1%至2.5%的量使用。树脂还可以例如以5%和15%(以浸渍组合物的重量计的%)之间的量包含

交联剂。

[0101] 优选地,该光引发剂源自磷化合物的类别,更优选为双(酰基)氧化磷,例如双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化磷(得自BASF的“Irgacure 819”)或单(酰基)氧化磷(例如得自Lamberti的“Esacure TPO”),所述磷化合物能够与其它光引发剂混合使用,所述其它光引发剂例如为 α -羟基酮类型的光引发剂,例如二甲基羟基苯乙酮(例如得自Lamberti的“Esacure KL200”)或1-羟基环己基苯酮(例如得自Lamberti的“Esacure KS300”),苯甲酮例如2,4,6-三甲基苯甲酮(例如得自Lamberti的“Esacure T2T”)和/或噻吨酮衍生物例如异丙基噻吨酮(例如得自Lamberti的“Esacure ITX”)。

[0102] 由于具有确定尺寸的通常优选为圆形或矩形(包括正方形)的横截面,“整形”模具能够调节树脂相对于玻璃纤维的比例,同时赋予预浸材料完成单丝所需的形状和厚度。

[0103] 聚合室或紫外辐射室则具有使树脂在紫外线的作用下聚合和交联的功能。其包括一个或优选多个紫外辐射器,每个紫外辐射器例如由波长为200至600nm的紫外灯构成。

[0104] 因此通过紫外辐射室形成的最终GRC单丝(其中树脂此时为固体状态)然后例如回收在收带盘上,单丝在收带盘上可以缠绕极长的长度。

[0105] 在整形模具和最终接收支撑件之间,优选将玻璃纤维经受的张力保持在优选在之0.2和2.0cN/tex间,更优选在0.3和1.5cN/tex之间的适中水平;为了控制该水平,能够例如通过本领域技术人员公知的合适的张力计在辐射室的出口处直接测量这些张力。

[0106] 最后,以连续GRC单丝(10)的形式获得如图1中所示的完成制造的复合块,所述单丝(10)具有厚度或直径 D_m 并且具有相对于其横截面(在该实施例中为圆形横截面)非常长的长度,所述单丝(10)的单个玻璃丝线(101)在经固化树脂(102)的体积中均匀分布。

[0107] 图4显示了此时为连续GRC单丝(20)形式的完成制造的复合块的另一个可能的实施例,所述单丝(20)具有厚度 D_m ,其横截面为矩形(在该情况下为正方形),并且基于嵌入经固化树脂(102)的单个玻璃丝线(101)。

[0108] 有利地,在沉积热塑性材料(12)的护套之前,单丝(10、20)可以经受粘合处理从而改进上述热固性树脂(102)和热塑性护套(12)之间的后续粘合。合适的化学处理可以例如在于预先穿过基于环氧树脂和/或异氰酸酯化合物的水浴,然后进行至少一次热处理,目的是除去水并且使粘合剂层聚合。合适的粘合处理是本领域技术人员公知的。

[0109] 如图2、3和5中所示(将在下文详细论述),一旦单丝(10、20)完成制造,之后将其以主方向(X)并排设置,共同包覆,以已知方式用热塑性材料(12)的层覆盖。

[0110] 用热塑性材料涂布或覆盖的该步骤以本领域技术人员已知的方式进行。例如所述步骤在于使复合单丝简单地穿过一个或多个具有合适直径的模具,穿过加热至合适温度的挤出头,或者穿过包含预先溶解在合适有机溶剂(或溶剂混合物)中的热塑性材料的涂布浴。

[0111] 在离开挤出机时,因此涂布的被热塑性材料包覆的丝线随后例如用空气或其它冷却气体,或者通过使丝线穿过水浴从而充分冷却使得热塑性材料的层固化,之后是干燥步骤。

[0112] 举例而言,在挤出包覆线上用最小厚度 E_m 等于约0.2mm的PET层覆盖一系列15个平行的直径接近0.6mm的GRC单丝,从而获得宽度约15mm并且厚度约1mm的多重复合条带,所述挤出包覆线例如包括第一模具和第二模具两个矩形整形模具,第一模具(反模具或上游模

具)具有等于约16mm的宽度和等于约1.05mm的高度,并且第二模具(或下游模具)具有略大的尺寸(例如20mm的宽度和1.45mm的高度),两个模具都设置在加热至约290℃的挤出头中。由于具有确定尺寸的横截面,这两个整形模具能够调节热塑性材料相对于复合材料单丝的比例,赋予多重复合条带目标最终形状和厚度。

[0113] 在挤出机中在280℃的温度下熔融的聚酯因此通过包覆头覆盖在上游通过梳齿预先分离并且以合适方式布置的GRC单丝,对于通常为数十 cm^3/min 的挤出泵速度,单丝的运行速度通常等于数十 m/min 。在该包覆之后,可以将获得的条带浸入充满冷水的冷却槽中从而使聚酯凝固和固定成其无定形态,然后例如通过空气喷嘴或者使收带盘进入烘炉从而进行在线干燥。

[0114] 覆盖由GRC或其它矿物材料制成的单丝(10)的层或护套因此由热塑性材料(12)组成,所述热塑性材料(12)的玻璃化转变温度(T_{g2})优选大于 -30°C ,更优选大于 20°C ,还更优选大于 50°C ,特别是大于 70°C 。此外,该热塑性材料(12)的熔点(用 T_m 表示)优选大于 100°C ,更优选大于 150°C ,特别是大于 200°C 。

[0115] 优选地,覆盖每个单丝的热塑性材料的层的最小厚度(用 E_m 表示)(在每个单丝的“后部”测得)在0.05和0.5mm之间,更优选在0.1和0.4mm之间,特别是在0.1和0.3mm之间。

[0116] 优选地,该热塑性材料(12)的初始拉伸模量在300和3000MPa之间,更优选在500和2500MPa之间,特别是在500和1500MPa之间;其弹性伸长优选大于5%,更优选大于8%,特别是大于10%;其断裂伸长优选大于10%,更优选大于15%,特别是大于20%。

[0117] 通常地,热塑性材料是聚合物或聚合物组合物(基于至少一种聚合物和至少一种添加剂的组合物)。

[0118] 该热塑性聚合物优选选自聚酰胺、聚酯和聚酰亚胺和所述聚合物的混合物,更特别地选自脂族聚酰胺、聚酯和所述聚合物的混合物。在脂族聚酰胺中,可以特别提及聚酰胺PA-4,6、PA-6、PA-6,6、PA-11或PA-12。热塑性聚合物优选为聚酯;在聚酯中,可以例如提及PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PEN(聚萘二甲酸乙二醇酯)、PBT(聚对苯二甲酸丁二醇酯)、PBN(聚萘二甲酸丁二醇酯)、PPT(聚对苯二甲酸丙二醇酯)和PPN(聚萘二甲酸丙二醇酯)。

[0119] 可以在上述聚合物或聚合物混合物中任选加入各种添加剂,例如染料、填料、增塑剂、抗氧化剂或其它稳定剂,从而形成聚合物组合物。可以有利地在上述热塑性材料中加入本身优选为热塑性的相容组分,所述相容组分能够促进与二烯橡胶基质的粘合,例如特别是如申请WO 2013/117474和WO 2013/117475中所述的环氧化的不饱和类型的TPS(热塑性苯乙烯)弹性体。

[0120] 根据一个优选的实施方案,护套(12)包含单种热塑性材料。然而作为一个变体形式,护套(12)可以包含多种不同的热塑性材料。

[0121] 作为热塑性聚合物,可以使用如申请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和WO 2012/104281中所述的饱和或不饱和的热塑性弹性体(TPE),特别是TPS弹性体,或如上所述的非弹性体聚合物和所述热塑性弹性体的混合物。

[0122] 在此需要记住的是,结构介于热塑性聚合物和弹性体之间的热塑性弹性体(例如热塑性苯乙烯弹性体)已知地由通过弹性体软链段(例如聚丁二烯、聚异戊二烯或聚(乙烯/

丁烯)链段)连接的热塑性(例如聚苯乙烯)硬链段制成。这以已知的方式解释了为什么TPE或TPS共聚物的特征通常在于存在两个玻璃化转变峰,第一个峰(较低的通常为负值的温度)与共聚物的弹性体链段相关,第二个峰(较高的通常优选为正值的温度,对应于 T_g)与共聚物的热塑性(例如苯乙烯嵌段)部分相关。

[0123] 在本申请中,除非另有声明, T_{g1} 、 T_{g2} 以已知方式通过DSC(差示扫描量热法)根据1999年的标准ASTM D3418在第二次通过时测得(“822-2”DSC装置得自Mettler Toledo;氮气气氛;首先使样品从环境温度(20°C)达到250°C(10°C/min),然后迅速冷却(淬火)至优选比所讨论的 T_g 温度低至少50°C的温度(例如冷却至20°C),最后记录从该淬火温度(例如20°C)以10°C/min的速度至250°C的DSC曲线)。

[0124] 图2显示了根据本发明的多重复合条带的实施例(R1)的横截面,其中如上所述的例如直径 D_M 等于0.6mm的一系列(例如约15个)GRC单丝(10a、10b、10c、10d、10e等)被例如由PET制成的层(热塑性材料的护套)覆盖,所述层具有在每个单丝的后部测量的用 E_m 表示的最小厚度(例如等于约0.2mm)。

[0125] 在该实施例中,每个单丝的横截面为圆形的。这些单丝基本上设置在相同的平面(X、Y)中,沿着主方向(X)平行对齐。本发明的该条带R1的用 E_R 表示的厚度等于 D_M+2E_m ,因此在该实施例中等于约1.0mm。其用 L_R 表示的宽度例如等于15mm,比值 L_R/E_R 因此等于约15。

[0126] 图3显示了根据本发明的多重复合条带的另一个实施例(R2)的横截面,其中例如直径 D_M 等于0.6mm的一系列单丝(10a、10b、10c、10d、10e等)被例如由PET制成的层(热塑性材料的护套)覆盖,所述层具有在每个单丝的后部测量的用 E_m 表示的最小厚度(例如等于约0.2mm)。

[0127] 在该实施例中,每个单丝的横截面为圆形的。这些单丝此时以“错开排列”的方式(一个和下一个在Z方向上错开)设置,沿着主方向(X)平行对齐。本发明的该条带R1的用 E_R 表示的厚度大于 D_M+2E_m ,因此在该实施例中等于约1.5mm。其用 L_R 表示的宽度例如等于15mm,比值 L_R/E_R 因此等于约10。

[0128] 图5显示了根据本发明的多重复合条带的另一个实施例(R3)的横截面,其中例如直径 D_M 等于0.6mm的一系列(例如10和30个之间)单丝(20a、20b、20c、20d、20e等)被例如由PET制成的层(热塑性材料的护套)覆盖,所述层具有在每个单丝的后部测量的用 E_m 表示的最小厚度(例如等于约0.2mm)。

[0129] 在该实施例中,每个单丝的横截面为基本上正方形的。这些单丝基本上设置在相同的平面(X、Y)中,沿着主方向(X)平行对齐。本发明的该条带R1的用 E_R 表示的厚度等于 D_M+2E_m ,因此在该实施例中等于约1.0mm。

[0130] 由于玻璃丝线、热固性基质和热塑性护套的组合存在满足单丝的环境功能(“形变限制件”),本发明的多重复合条带的特征在于改进的横向内聚力,和高的尺寸稳定性、机械稳定性和热稳定性。

[0131] 优选地,在本发明的多重复合条带中,单丝在条带横截面的平面(Y、Z)中不连续,因此它们在弯曲、压缩和/或剪切时可以形变并且在热塑性基质中相对于彼此以最佳方式工作。

[0132] 更优选地,如图2、3、5中所示,单丝通过用“d”表示的在该平面(Y、Z)中测得的平均距离两两分离使得比值 d/D_M 在0.1和3之间。平均距离“d”当然被理解为表示在本发明的条

带中存在的所有数目(例如20)的单丝(10a、10b、10c、10d、10e等;20a、20b、20c、20d、20e等)上计算的平均值,该平均值本身在本发明的条带的10个连续横截面上取平均,所述10个连续横截面彼此相隔至少10cm。

[0133] 如果 d/D_M 小于0.1,特别是在横向剪切时条带存在一定的柔性不足的风险,如果 d/D_M 大于3,在弯曲和/或压缩时可能出现形变均匀性的不足。出于这些原因,特别是在车辆轮胎的增强件的情况下,比值 d/D_M 更优选在0.2和2之间,还更优选在0.5和1.5之间。

[0134] 特别是在车辆轮胎的增强件的情况下,本发明的条带中的单丝数目优选在3和100之间,更优选在5和50之间,还更优选在10至40的范围内,特别是在10至30的范围内。

[0135] 优选地,如图2、3和5中所示,在增强体的外周覆盖每个单丝的热塑性材料的层的最小厚度(E_m) (因此在每个单丝的“后部”测得)在0.05和0.5mm之间,优选在0.1和0.4mm之间。该厚度(E_m)当然是在本发明的条带中存在的所有数目(例如20)的单丝上计算的平均厚度,该平均值本身在本发明的复合条带的10个不同横截面上取平均,所述10个不同横截面彼此相隔至少10cm。

[0136] 优选地,特别是对于在轮胎带束层中作为增强元件的用途,条带的纵向模量 E_{RL20} 大于10GPa,更优选在12和20GPa之间,并且其横向模量 E_{RT20} 大于1000MPa,特别是在1300和2500MPa之间。

[0137] 本发明还涉及包括至少一个如上所述的根据本发明的多重复合增强体的多层层压件,所述多重复合增强体设置在两层橡胶或弹性体(特别是二烯橡胶或弹性体)组合物之间并且与其接触。

[0138] 在本申请中,以已知的方式应用如下定义:

[0139] -“层压件”或“多层层压件”,在国际专利分类的含义内:包括至少两个平坦或非平坦形式的层的任何产品,所述层彼此接触并且有可能结合或连接在一起或者不结合或连接在一起;表述“结合”或“连接”应被宽泛地解释为包括所有结合或组装手段,特别是通过粘合结合;

[0140] -“二烯”橡胶:至少部分地(即均聚物或共聚物)源自二烯单体(即源自带有两个碳-碳双键的单体,无论碳-碳双键共轭还是非共轭)的任何弹性体(单种弹性体或弹性体混合物)。

[0141] 图6显示了包括多重复合条带(R1)的所述多层层压件(30)的实施例,所述多重复合条带(R1)由嵌入热塑性护套(12)的前图1中显示的一系列GRC单丝(10a、10b、10c、10d、10e等)组成,根据本发明的该多重复合条带(R1)本身设置在具有相同或不同配方的两层(14a、14b)橡胶(例如二烯弹性体)组合物之间并且与其接触,从而构成根据本发明的最终多层层压件(30)。

[0142] 该轻质和有效的多层层压件耐腐蚀,能够有利地替代通过钢帘线增强的常规帘布层。

[0143] 由于存在大量热塑性材料代替橡胶,本发明的该层压件的优点还在于相比于这些常规织物具有低滞后性。然而,充气轮胎的生产商的主要目的还是降低轮胎组成部分的滞后性从而降低这些轮胎的滚动阻力。

[0144] 在本发明的多层层压件的所有优点之中,可以提及的事实是热塑性护套(12)具有介于单丝(10)的刚性和橡胶基质(14a、14b)的刚性之间的刚性。由于相比于不存在护套

(12)的情况,单丝和橡胶基质之间的刚性具有更低的不连续性,这减少了施加在界面处的应力并且改进了多层层压件的整体耐久性。

[0145] 作为本发明的充气轮胎的多层层压件的组成部分的每层橡胶组合物(下文也称为“橡胶层”)基于至少一种弹性体,优选二烯类型的弹性体。

[0146] 该二烯弹性体优选选自聚丁二烯(BR)、天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、各种丁二烯共聚物、各种异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物,所述共聚物特别地选自丁二烯/苯乙烯共聚物(SBR)、异戊二烯/丁二烯共聚物(BIR)、异戊二烯/苯乙烯共聚物(SIR)和异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物(SBIR)。

[0147] 一个特别优选的实施方案是使用“异戊二烯”弹性体,即异戊二烯的均聚物或共聚物,换言之选自如下的二烯弹性体:天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、各种异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物。异戊二烯弹性体优选为天然橡胶或顺-1,4型的合成聚异戊二烯。在这些合成聚异戊二烯中,优选使用顺-1,4键含量(摩尔%)大于90%,甚至更优选大于98%的聚异戊二烯。根据一个优选的实施方案,每个橡胶组合物层包含50至100phr天然橡胶。根据其它优选的实施方案,二烯弹性体可以全部或部分地由另一种二烯弹性体组成,所述另一种二烯弹性体例如为与另一种弹性体(例如BR类型)共混使用或单独使用的SBR弹性体。

[0148] 橡胶组合物可以包含单种二烯弹性体或多种二烯弹性体,后者可能与除了二烯弹性体之外的任何类型的合成弹性体或甚至与除了弹性体之外的聚合物组合使用。橡胶组合物还可以包含常规用于旨在制造轮胎的橡胶基质中的所有或一些添加剂,例如增强填料例如炭黑或二氧化硅,偶联剂,抗老化剂,抗氧化剂,增塑剂或增量油(无论其为芳族还是非芳族性质),具有高玻璃化转变温度的增塑树脂,加工助剂,增粘树脂,抗硫化返原剂,亚甲基受体和给体,增强树脂,交联体系或硫化体系。

[0149] 优选地,橡胶组合物的交联体系是被称为硫化体系的体系,亦即基于硫(或基于硫给体试剂)和主硫化促进剂的体系。可以将各种已知的硫化活化剂或次促进剂加入这种基础硫化体系。硫以在0.5和10phr之间的优选含量使用,主硫化促进剂(例如次磺酰胺)以在0.5和10phr之间的优选含量使用。增强填料(例如炭黑或二氧化硅)的含量优选大于50phr,特别是在50和150phr之间。

[0150] 所有炭黑,特别是通常用于轮胎的HAF、ISAF或SAF型炭黑(“轮胎级”炭黑)适合用作炭黑。在这些炭黑中,将更特别地提及300、600或700(ASTM)级炭黑(例如N326、N330、N347、N375、N683、N772)。BET表面积小于 $450\text{m}^2/\text{g}$,优选30至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的沉淀二氧化硅或热解二氧化硅是特别合适的二氧化硅。

[0151] 根据本说明书,本领域技术人员将知晓,如何调节橡胶组合物的配方从而实现所需的性质水平(特别是弹性模量),以及如何使得这种配方适合预期的特定应用。

[0152] 优选地,在交联状态下,橡胶组合物的10%伸长下的割线拉伸模量在4和25MPa之间,更优选在4和20MPa之间;特别在5和15MPa之间的值已经证明特别适合于增强充气轮胎的带束层。除非另有声明,根据1998年的标准ASTM D412(试验样本“C”)在拉伸试验中进行模量测量:用MPa表示并且在此记为 M_s 的10%伸长下的“真实”割线模量(即相对于测试样本的实际横截面的模量)在第二伸长下测得(亦即在一次适应循环之后)(在根据1999年的标准ASTM D 1349的标准温度和相对湿度条件下)。

[0153] 根据一个优选的实施方案,在本发明的多层层压件中,热塑性层(12)设置有粘合剂层,所述粘合剂层面对与其接触的每层橡胶组合物。

[0154] 为了使橡胶附接至该热塑性材料,可以使用任何合适的粘合剂体系,例如简单的“RFL”(间苯二酚-甲醛-乳胶)类型的织物粘合剂(其包含至少一种二烯弹性体例如天然橡胶),或者已知在橡胶和常规热塑性纤维(例如聚酯或聚酰胺纤维)之间提供令人满意的粘合的任何等效粘合剂,例如申请W0 2013/017421、W02013/017422、W0 2013/017423中描述的粘合剂组合物。

[0155] 举例而言,粘合剂涂布过程可以主要包括如下连续步骤:穿过粘合剂浴,然后进行排水(例如通过吹风、定级)从而除去过多的粘合剂;然后例如通过穿过烘炉或烘箱(例如在180℃下30s)进行干燥,最终进行热处理(例如在230℃下30s)。

[0156] 在上述粘合剂涂布过程之前,可以有利地例如以机械和/或物理和/或化学的方式对热塑性材料的表面进行活化,从而改进其对粘合剂的吸收性和/或其与橡胶的最终粘合。机械处理例如可以包括对表面进行消光或刮擦的在前步骤;物理处理可以例如包括利用放射物(例如电子束)进行处理;化学处理例如可以包括预先通过环氧树脂和/或异氰酸盐化合物的浴。

[0157] 由于热塑性材料的表面一般平滑,还有利的是向使用的粘合剂中加入增稠剂,从而改进多重复合增强体在其粘合剂涂布的过程中对粘合剂的总吸收性。

[0158] 本领域技术人员容易理解,通过旨在使用层压件的橡胶制品(特别是轮胎)的最终固化(交联)决定性地保证本发明的多重复合增强体的热塑性聚合物层和在本发明的多层层压件中与其接触的每个橡胶层之间的连接。

[0159] 本发明的示例性实施方案

[0160] 下文将描述根据本发明的GRC单丝、基于这些GRC单丝的多重复合条带和多层层压件的制造实施例,及其在充气轮胎中作为增强元件的用途。

[0161] 附图7以非常简单的方式示意性地显示了设备100的实施例,所述设备100能够制备如图1中示意性显示的单丝(10)。

[0162] 在该图中可见卷筒110,所述卷筒110在所显示的实施例中包括玻璃纤维111(以单丝101的形式)。通过传送对卷筒进行连续解绕从而产生这些纤维111的直线布置112。通常地,增强纤维以“粗纱”形式提供,即已经为平行缠绕在卷筒上的成组纤维;例如,使用由Owens Corning以纤维名称“Advantex”销售的纤维,其中支数等于1200特克斯(提醒1特克斯=1g/1000m纤维)。例如通过旋转接收机126施加张力,所述旋转接收机126允许纤维平行前进并且允许GRC单丝沿着设备100的整个长度前进。

[0163] 然后使该布置112穿过真空室113(连接至真空泵,未显示),所述真空室113位于入口管113a和通往浸渍室114的出口管113b之间,这两个管优选具有刚性壁,所述刚性壁的最小横截面例如大于(通常两倍于)纤维的总横截面,并且长度远大于(通常大50倍)所述最小横截面。

[0164] 正如上述申请EP-A-1 174 250中已经教导的,对于通往真空室的入口和离开真空室的出口以及从真空室至浸渍室的转移部件,使用具有刚性壁的管被证明同时与纤维通过开口的高通过速度相容而不会使纤维断裂,并且还能够保证充分的密封。如果实验上需要的话,只需要考虑待处理纤维的总横截面找到最大流动横截面,考虑到纤维前进速度和喷

嘴长度,这仍然允许实现充分的密封。通常地,室113内的真空例如为约0.1bar,并且真空室的长度为约1米。

[0165] 在离开真空室113和出口管113b时,使纤维111的布置112穿过浸渍室114,所述浸渍室114包括加料槽115(连接至计量泵,未显示)和密封的浸渍槽116,所述浸渍槽116完全充满基于乙烯基酯类型的可固化树脂(例如得自DSM的“E-Nova FW 2045”)的浸渍组合物117。举例而言,组合物117进一步包含(以1至2%的重量含量)对组合物进行后续处理的适合紫外辐射和/或紫外可见辐射的光引发剂,例如双(2,4,6-二甲基苯甲酰基)苯基膦氧化物(得自BASF的“Irgacure819”)。组合物117还可以包含(例如约5%至15%的)交联剂,例如三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯(得自Sartomer的“SR 368”)。当然,浸渍组合物117为液体状态。

[0166] 优选地,浸渍室具有例如在2和10m之间,特别是在3和5m之间的数米长度。

[0167] 因此,例如包含(以重量%计)65%至75%固体纤维111并且剩余部分(25%至35%)由液体浸渍基质117形成的预浸材料在密封出口管118(仍然在低真空下)中离开浸渍室114。

[0168] 然后预浸材料穿过整形装置119,所述整形装置119包括至少一个整形模具120,所述整形模具120的例如为圆形、矩形或甚至锥形的通道(在此未显示)适合于具体实施方案的条件。举例而言,该通道具有圆形的最小横截面,其下游孔口的直径略大于目标单丝的直径。所述模具的长度通常为最小横截面的最小尺寸的至少100倍。其目的是使得成品具有良好的尺寸精度;其还用于计量纤维相对于树脂的含量。根据实施方案的一个可能的替代形式,模具120可以被直接并入浸渍室114,因此例如无需使用出口管118。

[0169] 优选地,整形区域具有在5和50cm之间,特别是在5和20cm之间的数厘米的长度。

[0170] 通过整形装置(119、120)在该阶段获得“液体”复合单丝(121)(液体的含义是其浸渍树脂在该阶段仍然为液体),所述复合单丝(121)的横截面的形状优选为基本上圆形。

[0171] 在整形装置(119、120)的出口处,通过这种方式获得的液体复合单丝(121)然后穿过紫外辐射室(122)而聚合,所述紫外辐射室(122)包括密封玻璃管(123),复合单丝移动通过所述密封玻璃管(123);直径通常为数厘米(例如2至3cm)的所述管被离玻璃管较短距离(数厘米)并且成排布置的多个(在此例如4个)紫外辐射器(124)(得自Dr. Hönle的“UVAprint”灯,具有200至600nm的波长)辐射。优选地,辐射室具有例如在2和15m之间,特别是在3和10m之间的数米长度。辐射管123在该实施例中具有流动通过辐射管123的氮气流。

[0172] 优选调节辐射条件使得在浸渍室的出口处,GRC单丝在其表面(例如通过热电偶)测得的温度大于经交联树脂的 T_g (T_{g1})(换言之大于150℃)并且更优选小于270℃。

[0173] 一旦树脂聚合(固化),此时为固体状态的GRC单丝(125)在箭头F的方向上传送然后到达其最终收带盘(126)。最后,以极长的连续GRC单丝(10)的形式获得如图1中所示的完成制造的复合块,所述单丝(10)的单个玻璃丝线(101)在经固化树脂(102)的体积中均匀分布。其直径例如等于约1mm。上述过程可以以优选大于50m/min,例如在50和150m/min之间的高速进行。

[0174] 因此获得的GRC单丝然后穿过基本上基于环氧树脂(得自Nagase Chemtex Corporation的“DENACOL”EX-512聚甘油聚缩水甘油醚,约1%)和异氰酸酯化合物(得自EMS的“GRILBOND”IL-6己内酰胺封端的异氰酸酯化合物,约5%)的水浴(约94%的水)从而经受

粘合剂涂布操作,所述粘合剂涂布步骤之后进行干燥(在185℃下30s)然后进行热处理(在200℃下30s)。

[0175] 因此涂布的粘合剂然后被组装成平行纤维束(为多个卷筒设置的卷筒缠绕系统),其单丝(例如17)插入装配有张力调节器的“穿线框”然后适应至挤出头;单丝然后穿过(10m/min)挤出头(“Nextrom”NMC45-24D挤出机,加热至290℃)从而经受用热塑性材料(12)加护套的操作,所述热塑性材料(12)在该情况下为PET(得自Artenius的“Artenius Design+”;密度>1.39;T_{g2}等于约76℃;T_m等于约230℃)。在挤出机的出口处穿过冷水浴从而进行冷却。

[0176] 因此获得如图2中所示的本发明的多重复合条带,所述多重复合条带具有如下最终性质:

[0177] D_M等于约0.6mm;E_m等于约0.2mm;E_R等于约1.0mm;L_R等于约16mm;“d”等于约0.3mm;T_{g1}等于约180℃;T_{g2}等于约76℃;Ar等于约3.8%;E_{RL20}等于约14GPa;E_{RT20}等于约1800MPa;E_{M20}等于约34GPa;E'₁₅₀等于约30GPa;E'_(T_{g1}-25)/E'₂₀等于约0.92;每个单丝在弯曲时的压缩弹性形变等于约3.6%;每个单丝在弯曲时的压缩断裂应力等于约1350MPa;每个单丝中的玻璃纤维的重量含量等于约70%;热固性乙烯基酯树脂在20℃下的初始拉伸模量等于约3.6GPa;PET(在20℃下)的初始拉伸模量等于约1100MPa;PET(在20℃下)的弹性伸长大于5%;PET(在20℃下)的断裂伸长大于10%。

[0178] 通过这种方式制造的本发明的多重复合条带可以有利地特别以根据本发明的多层层压件的形式使用从而增强所有类型车辆(特别是客运车辆或工业车辆例如重型车辆,土木工程车辆,航空器和其它运输或搬运车辆)的充气轮胎或非充气轮胎。

[0179] 例如,图8高度示意性地(未按真实比值绘制)显示了充气轮胎的径向截面,所述充气轮胎在该一般表示中根据本发明或不根据本发明。

[0180] 该充气轮胎200包括胎冠202(所述胎冠202用胎冠增强件或带束层206增强)、两个胎侧203和两个胎圈204,这些胎圈204的每一者用胎圈线205增强。胎冠202用胎面(在该示意图中未显示)覆盖。胎体增强件207在每个胎圈204中围绕两根胎圈线205缠绕,该增强件207的卷边208例如朝向轮胎200的外部设置,所述轮胎200在此处显示为装配至其轮辋209上。当然,该充气轮胎200以已知的方式额外包括通常被称为气密橡胶或气密层的橡胶层201,所述橡胶层201限定了轮胎的径向内面并且旨在保护胎体帘布层免受来自充气轮胎内部空间的空气扩散的影响。

[0181] 在现有技术的轮胎中,胎体增强件207通常由至少一个橡胶帘布层组成,所述橡胶帘布层通过被称为“径向”的织物增强体或金属增强体增强,即这些增强体几乎彼此平行设置并且从一个胎圈延伸至另一胎圈,从而与圆周中平面(垂直于轮胎旋转轴线的平面,其位于离两个胎圈204的中间距离处,并且穿过胎冠增强件206的中央)形成在80°和90°之间的角度。

[0182] 在现有技术的轮胎中,带束层206例如由至少两个被称为“工作帘布层”或“三角帘布层”的重叠并且交叉的橡胶帘布层组成,所述橡胶帘布层用金属帘线增强,所述金属帘线基本上彼此平行并且相对于圆周中平面倾斜,这些工作帘布层有可能任选与其它橡胶织物和/或帘布层组合。这些工作帘布层的主要作用是赋予充气轮胎高的侧偏刚度。在该实施例中,带束层206还可以包括被称为“环箍帘布层”的橡胶帘布层,所述橡胶帘布层用被称为

“周向”的增强丝线增强,即这些增强丝线几乎彼此平行设置并且基本上沿周向围绕充气轮胎延伸从而与圆周中平面形成优选在 0° 至 10° 范围内的角度。这些增强丝线的作用特别是承受胎冠在高速下的离心作用。

[0183] 当根据本发明时,充气轮胎200具有的优选特征在于:至少其带束层(206)和/或其胎体增强件(207)包括根据本发明的多层层压件,所述多层层压件由至少一个根据本发明的多重复合条带组成,所述多重复合条带设置在两层二烯橡胶组合物之间并且与其接触。

[0184] 根据本发明的一个具体实施方案,本发明的该多重复合条带可以用在两层橡胶组合物之间并且与其接触,因此获得的根据本发明的多层层压件有利地能够替代两个三角(工作)胎冠帘布层,或甚至两个三角帘布层和环箍胎冠帘布层。

[0185] 根据本发明的另一个可能的示例性实施方案,胎圈区域可以用所述多重复合增强体增强;例如胎圈线(5)可以全部或部分由根据本发明的多重复合增强体形成。

[0186] 在图8的这些实施例中,用于根据本发明的多层层压件的橡胶组合物例如为用于压延织物增强体的常规组合物,通常基于天然橡胶、炭黑或二氧化硅、硫化体系和常见添加剂。通过本发明,相比于用钢帘线增强的橡胶组合物,所述组合物有利地不具有金属盐,例如钴盐。本发明的多重复合条带和涂布条带的橡胶层之间的粘合可以以简单和已知的方式提供,例如通过RFL(间苯二酚-甲醛-乳胶)型标准粘合剂,或借助于如上述申请WO 2013/017421、WO 2013/017422、WO2013/017423中所述的更近期使用的粘合剂。

[0187] 总之,相比于常规金属织物,本发明的多层层压件和多重复合条带具有许多优点(小厚度、低密度、低总成本、耐腐蚀性),并且通过本发明获得的结果表明非常大量的可行应用,特别是作为用于增强车辆轮胎的带束层的设置在所述轮胎的胎面和胎体增强件之间的元件。

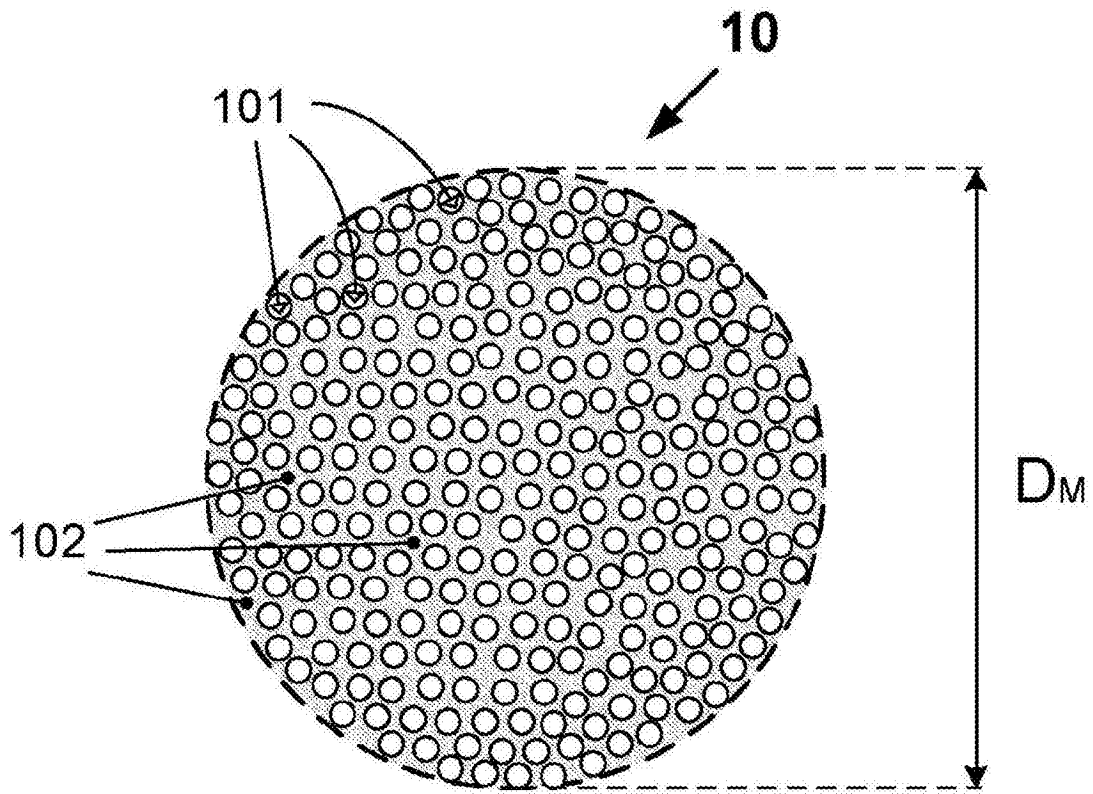


图1

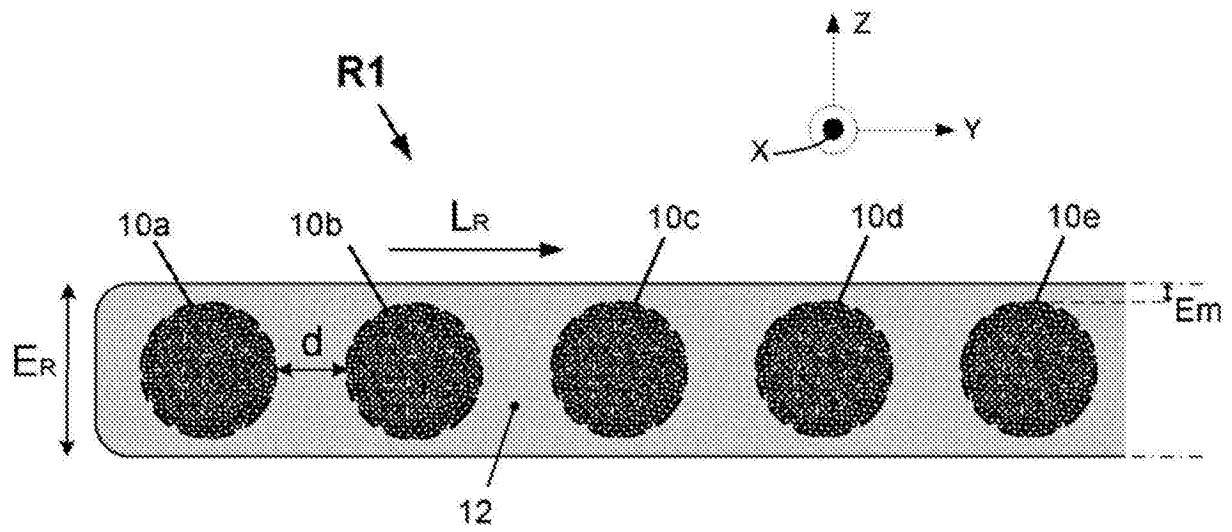


图2

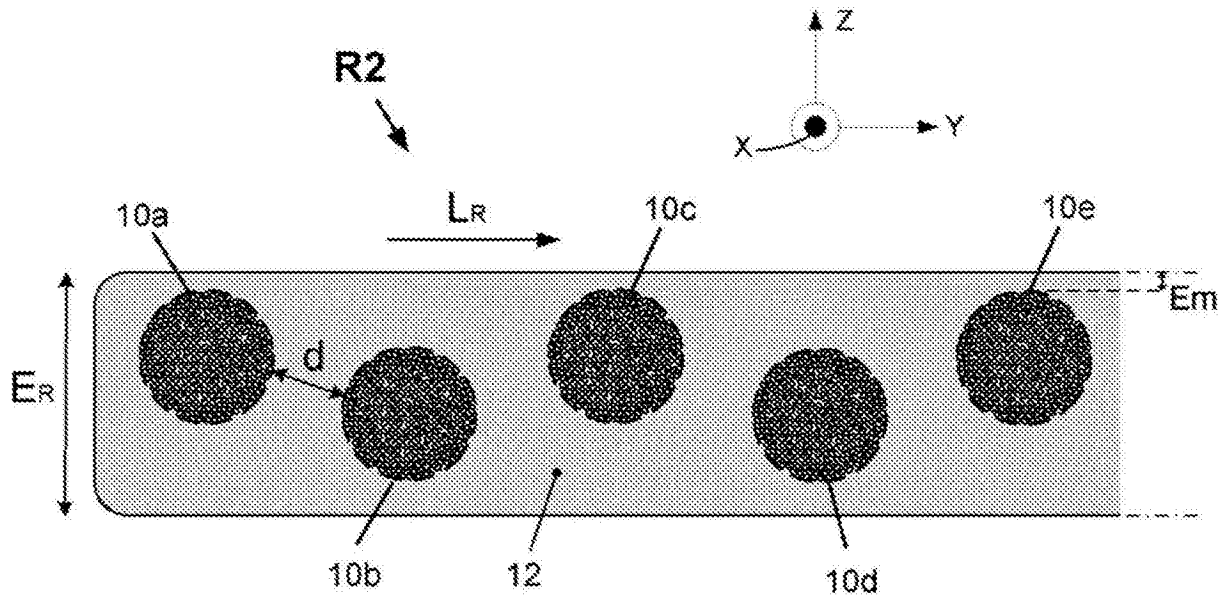


图3

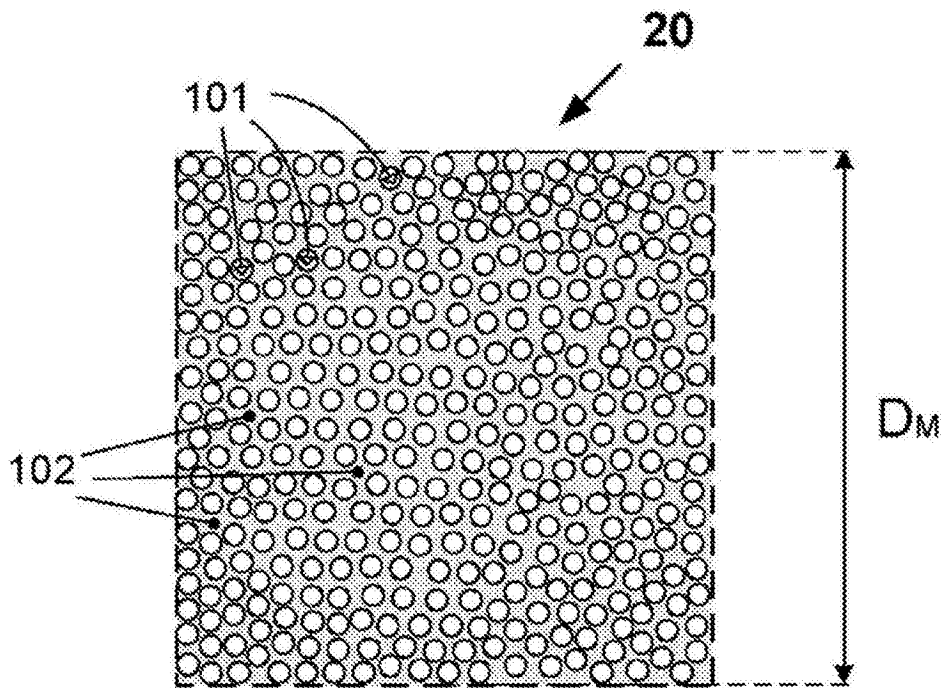


图4

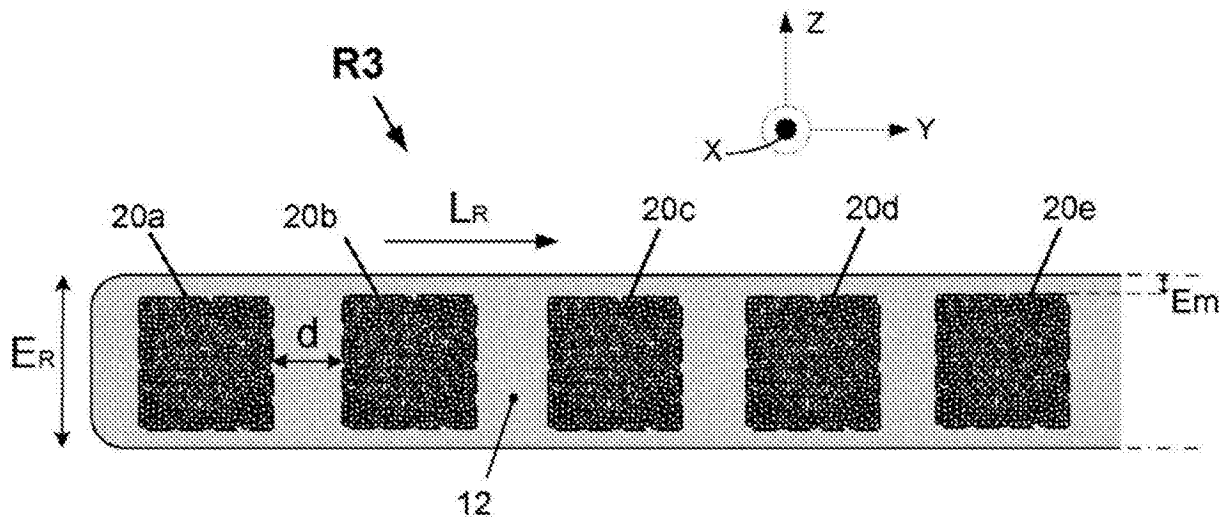


图5

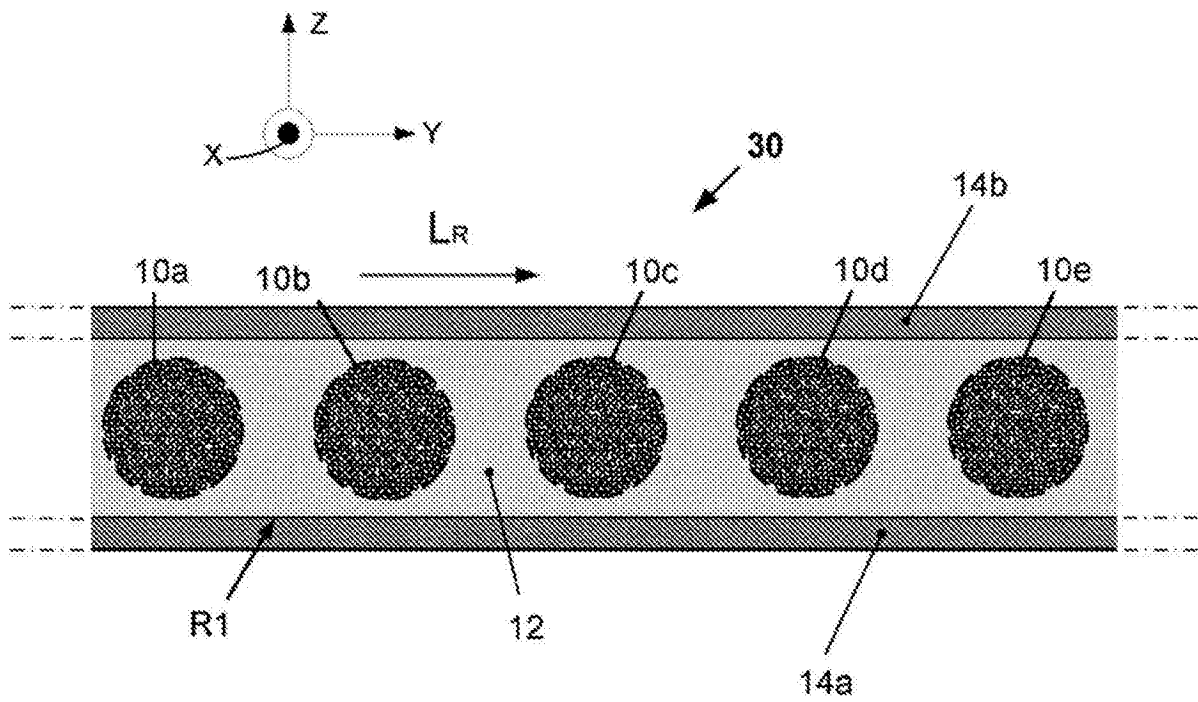


图6

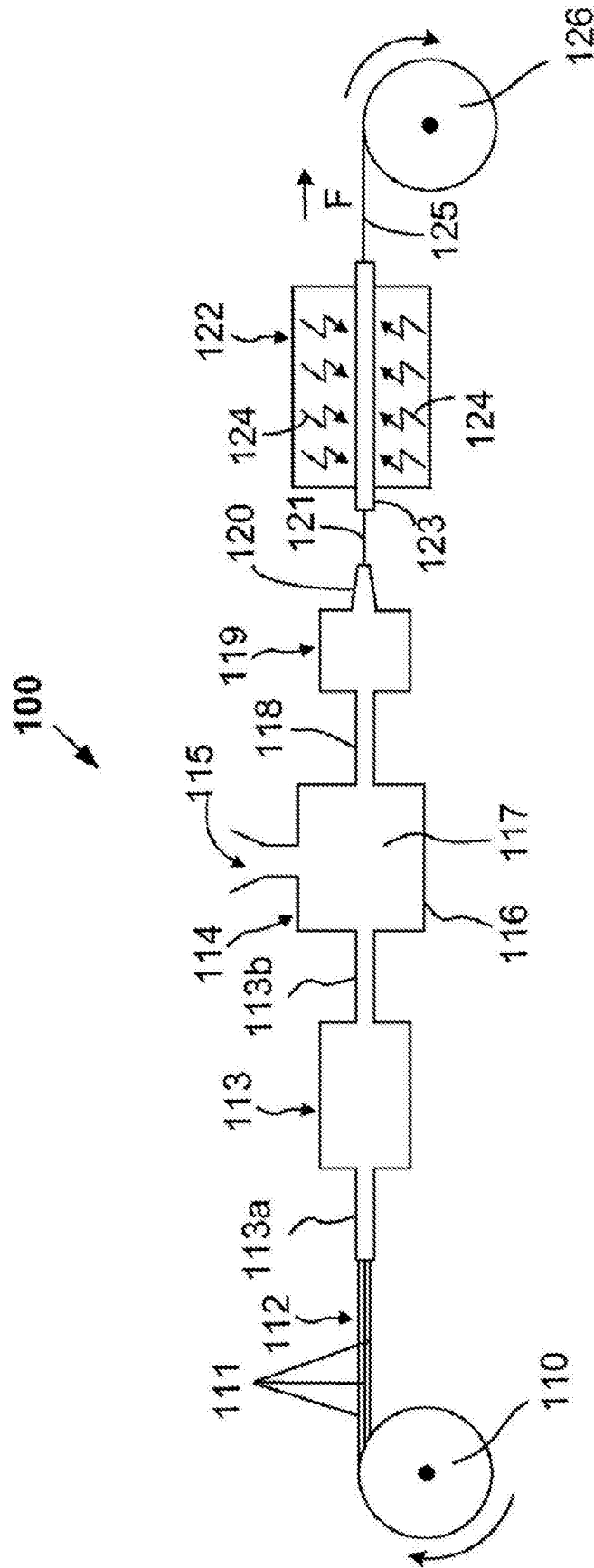


图7

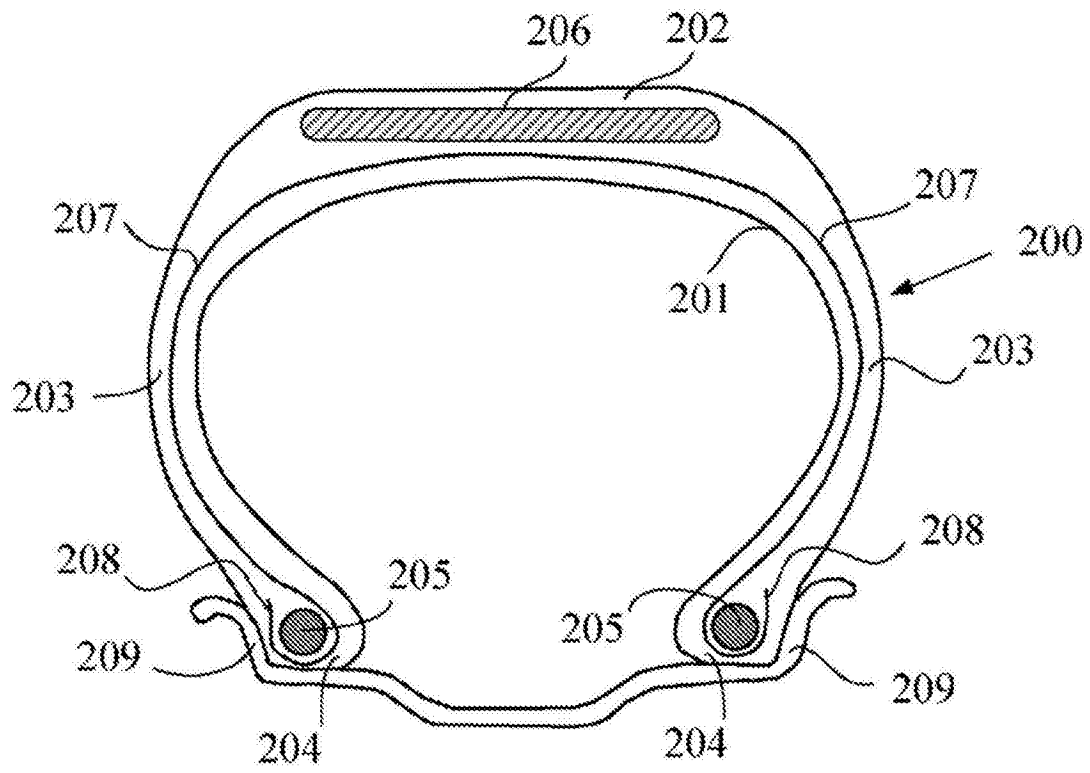


图8