



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102892947 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 11

(21) 申请号 201180024675. 4

(22) 申请日 2011. 05. 06

(30) 优先权数据

1053901 2010. 05. 20 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 11. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/057342 2011. 05. 06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/144471 FR 2011. 11. 24

(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 E·库斯托代罗 S·里戈 J·图桑

(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 张硕

(51) Int. Cl.

D07B 1/06(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1898435 A, 2007. 01. 17,

CN 1669782 A, 2005. 09. 21,

JP 2004-211261 A, 2004. 07. 29,

FR 2864556 A1, 2005. 07. 01,

EP 1186699 A2, 2002. 03. 13,

WO 01/30876 A2, 2001. 05. 03,

CN 101528838 A, 2009. 09. 09,

US 6579940 B1, 2003. 06. 17,

JP 9-143890 A, 1997. 06. 03,

审查员 陈岭

权利要求书1页 说明书15页 附图2页

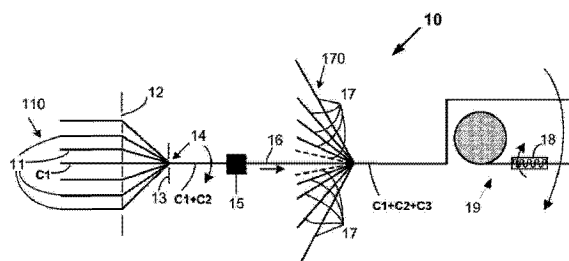
(54) 发明名称

用于制备原位橡胶处理类型的三层金属帘线的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于制备金属帘线的方法,所述金属帘线具有“原位橡胶处理”类型的M+N+P构造的三个同心层(C1、C2、C3),亦即,所述帘线在其实际制备过程中从内部使用橡胶或橡胶组合物进行橡胶处理,所述帘线包括:由直径 d_1 的M根丝线形成的直径 d_c 的第一层或芯(C1)、在所述芯(C1)周围N根直径 d_2 的丝线以螺距 p_2 以螺旋形式缠绕在一起以形成第二层(C2)。此外,直径 d_3 的P根丝线在第二层周围以螺距 p_3 以螺旋形式缠绕在一起以形成第三层(C3)。所述方法包括如下步骤:为了在称为“组装点”的点处形成M+N构造的中间帘线或“芯股”,而在芯(C1)周围组装第二层(C2)的N根丝线的步骤;在所述组装点的上游和/或下游,通过使前述橡胶或所述橡胶组合物穿过至少一个挤出头而覆盖芯和/或芯股的步骤;以及在芯股(M+N)周围组装第三层(C3)的P根丝线以形成从内部进行橡胶处理的M+N+P构造的帘线的

步骤。本发明的特征在于所述橡胶为熔融挤出的不饱和热塑性弹性体,优选热塑性苯乙烯(TPS)类型弹性体,如SBS、SBBS、SIS或SBIS嵌段共聚物。



1. 用于制备金属帘线的方法,所述金属帘线具有使用橡胶或橡胶组合物进行“原位橡胶处理”的 M+N+P 构造的三个同心层(C1、C2、C3),所述帘线包括由直径 d_1 的 M 根丝线形成的直径 d_c 的第一层或芯(C1)、在所述芯(C1)周围以螺距 p_2 螺旋缠绕在一起的作为第二层(C2)的 N 根直径 d_2 的丝线、在第二层周围以螺距 p_3 螺旋缠绕在一起的作为第三层(C3)的 P 根直径 d_3 的丝线,所述方法包括至少如下步骤:

- 为了在称为“组装点”的点处形成称为“芯股”的 M+N 构造的中间帘线而在芯(C1)周围组装第二层(C2)的 N 根丝线的组装步骤;

- 分别在所述组装点上游和 / 或下游,通过使所述橡胶或所述橡胶组合物穿过至少一个挤出头而为芯和 / 或芯股加上护套的加护套步骤;

- 接着在芯股(M+N)周围组装第三层(C3)的 P 根丝线以形成从内部进行橡胶处理的 M+N+P 构造的帘线的组装步骤,

其特征在于所述橡胶为以熔融态挤出的不饱和热塑性弹性体。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述不饱和热塑性弹性体为热塑性苯乙烯弹性体。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述不饱和热塑性苯乙烯弹性体包括聚苯乙烯嵌段和聚二烯嵌段。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中所述聚二烯嵌段选自聚异戊二烯嵌段、聚丁二烯嵌段以及这些嵌段的混合物。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中所述热塑性苯乙烯弹性体为选自如下的共聚物: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)嵌段共聚物以及这些共聚物的共混物。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述加护套在芯上进行。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述加护套在芯股上进行。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述加护套在芯和芯股两者上进行。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中 M 的范围为 1 至 4, N 的范围为 5 至 15, P 的范围为 10 至 22。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中 M 等于 1, N 的范围为 5 至 7, P 的范围为 10 至 14。

用于制备原位橡胶处理类型的三层金属帘线的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于制备具有 M+N+P 构造的三个同心层的金属帘线的方法和装置,所述金属帘线可特别地用于增强由橡胶制成的制品,尤其是轮胎。

[0002] 本发明更具体地涉及用于制备“原位橡胶处理”类型的金属帘线的方法和装置,所述“原位橡胶处理”类型的金属帘线是在其实际制备过程中从内部使用橡胶或橡胶组合物进行橡胶处理的帘线,以改进它们特别是在用于工业车辆的轮胎的胎体增强件中的抗腐蚀性,从而提高其耐久性。

背景技术

[0003] 已知子午线轮胎包括胎面、两个不可伸展的胎圈、两个将胎圈连接至胎面的侧壁和周向定位于胎体增强件和胎面之间的带束层。这种胎体增强件通过已知的方式由橡胶的至少一个帘布层(或“层”)制成,其通过诸如帘线或单丝的增强元件(“增强件”)得以增强,在用于承载重负载的工业车辆的轮胎的情况下,所述增强元件通常为金属类型。

[0004] 为了对上述胎体增强件进行增强,一般使用称为“分层”钢帘线,其由中心层以及围绕该中心层布置的线的一个或更多同心层制成。最常用的三层帘线基本上是 M + N + P 构造的帘线,其由以下结构形成:M 根线的中心层(M 从 1 到 4 变化),其被 N 根线的中间层包围(N 典型地从 5 到 15 变化),其本身被 P 根线的外层包围(P 典型地从 10 到 22 变化),对于整体组件而言可以任选地由围绕外层以螺旋形式缠绕的外缠丝进行缠绕。

[0005] 众所周知的是,当轮胎滚动的时候这些分层的帘线承受较大的应力,特别是承受重复的弯曲或者曲率的变化,这在丝线上产生摩擦,特别是由于邻近的层之间的接触,因此也承受磨损以及疲劳;因此这些分层的帘线必须对于称作“疲劳-磨蚀”的现象具有高的抵抗性。

[0006] 对于这些帘线而言同样特别重要的是,尽可能地与橡胶进行浸渍,使得这种材料尽可能最佳地穿透进入构成帘线的丝线之间的所有空间。事实上,如果这种渗透不够充分,那么就会沿着帘线在帘线之内形成空的通道或毛细管,易于穿透轮胎的腐蚀剂(例如水或者甚至空气中的氧)例如由于在其胎面中产生切口而沿着这些空的通道进入轮胎的胎体。相比于在干燥大气中使用,这些湿气的存在在导致腐蚀和加速上述的劣化过程(所谓的“疲劳-腐蚀”现象)中起到重要作用。

[0007] 一般而言归到上位术语“疲劳-磨蚀-腐蚀”的所有这些疲劳现象会引起帘线机械性质逐渐变差,并且在严酷运行条件下可能会影响这些帘线的寿命。

[0008] 为了克服上述缺点,申请 W0 2005/071157 已经提出了 1 + N + P 构造的三层帘线,特别是 1 + 6 + 12 构造的三层帘线,其中一个本质特征是,由二烯橡胶配合物构成的护套至少覆盖由 M 根丝线制成的中间层,帘线的芯(或单独丝线)本身可以覆盖橡胶或者不覆盖橡胶。由于这种特殊设计以及用橡胶至少部分填充随后的毛细管或间隙,不但获得了极好的橡胶渗透性,限制了腐蚀的问题,而且针对现有技术的帘线而言还显著改进了疲劳-磨蚀耐久性质。因此非常明显地提高了车辆轮胎的寿命及其胎体增强件的寿命。

[0009] 然而,用于制造这些帘线的上述方法以及产生的帘线本身也不是没有缺点的。

[0010] 首先,这些三层帘线是通过若干步骤获得的,这些步骤具有的缺点在于不连续,首先涉及制造中间的 $1 + N$ (特别是 $1 + 6$) 帘线,然后使用挤出头对这种中间帘线或芯股加上护套,最后的最终操作是将剩余的 P 根丝线围绕如此加上护套的芯股形成缆线,从而形成外层。为了在外层于芯股周围卷绕之前避免处于未固化状态的二烯橡胶护套固有的“生胶粘性”或寄生粘性的问题,在中间缠绕和解绕操作的过程中,还必须使用塑料夹层膜。所有这些连续处理操作从工业观点来说都是惩罚性的,并且与实现高制造速率背道而驰。

[0011] 此外,如果希望保证橡胶以较高程度渗透进入帘线从而使得空气最不可能沿着帘线的轴线透过帘线,已经发现,必须使用现有技术的这些方法在加上护套的操作过程中使用相对大量的橡胶。这样大量的橡胶或多或少导致了在这样制造的成品帘线的边界处出现未固化橡胶的显著的不需要的溢出。

[0012] 现在,如同上文已经提及的那样,由于在未固化状态中的二烯橡胶具有非常高的粘性,这样的不希望有的溢出进而在帘线的随后处理过程中引起明显的缺点,特别是在压延操作过程中(其随后进行,用于在制造轮胎胎面和最终固化的最终操作之前将帘线引入同样处于未固化状态的二烯橡胶带束中)。

[0013] 所有上述缺点当然会减慢工业生产率,并且对于帘线的最终成本及其所增强的轮胎产生不利影响。

[0014] 在申请人的研究过程中,申请人已经发现使用特定类型的橡胶的改进的制备方法,其能够克服上述缺点。

发明内容

[0015] 因此,本发明涉及用于制备金属帘线的方法,所述金属帘线具有原位橡胶处理类型的 $M+N+P$ 构造的三个同心层(C_1 、 C_2 、 C_3),亦即,所述帘线在其实际制备过程中从内部使用橡胶或橡胶组合物进行橡胶处理,所述帘线包括由直径 d_1 的 M 根丝线形成的直径 d_c 的第一层或芯(C_1)、在所述芯(C_1)周围以螺距 p_2 螺旋缠绕在一起的作为第二层(C_2)的 N 根直径 d_2 的丝线、在第二层周围以螺距 p_3 螺旋缠绕在一起的作为第三层(C_3)的 P 根直径 d_3 的丝线,所述方法包括至少如下步骤:

[0016] - 为了在称为“组装点”的点处形成称为“芯股”的 $M+N$ 构造的中间帘线而在芯(C_1)周围组装第二层(C_2)的 N 根丝线的组装步骤;

[0017] - 分别在所述组装点上游和/或下游,通过使所述橡胶或所述橡胶组合物穿过至少一个挤出头而为芯和/或芯股加上护套的加护套步骤;

[0018] - 在芯股($M+N$)周围组装第三层(C_3)的 P 根丝线以形成从内部进行橡胶处理的 $M+N+P$ 构造的帘线的组装步骤,

[0019] 其特征在于所述橡胶为以熔融态挤出的不饱和热塑性弹性体。

[0020] 本发明的方法使得有可能串联并连续地制备具有三个同心层的帘线,其与现有技术中原位橡胶处理的三层帘线相比,具有如下的显著优点:用作填充橡胶的橡胶为热塑性类型而不是二烯类型的弹性体,热塑性类型弹性体根据定义为热熔融弹性体,因而易于使用,其量可以容易地控制;因而可以通过改变使用热塑性弹性体的温度来使热塑性弹性体均匀地分布在帘线的每个间隙内,使得热塑性弹性体沿其纵向轴线具有最佳的不渗透性。

[0021] 此外,上述热塑性弹性体在略微溢出帘线的情况下在其制备后未表现出不希望的粘性的问题。最后,该不饱和热塑性弹性体的不饱和以及因而(共)硫化性质为帘线提供了与不饱和二烯橡胶基体(例如在旨在增强轮胎的金属织物中常用作压延橡胶的天然橡胶基体)极好的相容性。

附图说明

[0022] 根据以下描述和实施方案以及参考图 1 至图 3,将易于理解本发明及其优点,其中图 1 至图 3 涉及这些实施方案并且分别图示性地描述了:

[0023] - 图 1 是能够用于制造根据本发明的方法的三层帘线的原位橡胶处理和捻合装置的实例;

[0024] - 图 2 是可通过本发明的方法制备的原位橡胶处理的紧凑型 1 + 6 + 12 构造的帘线的实例的横截面;

[0025] - 图 3 是并未原位橡胶处理但还是类似的紧凑型 1 + 6 + 12 构造的常规帘线的横截面。

具体实施方案

[0026] I. 本发明的详细描述

[0027] 在本说明书中,除非明确相反指出,否则所述的所有百分数(%)均为重量%。

[0028] 此外,由表述“在 a 和 b 之间”表示的任何值的范围代表从大于 a 到小于 b 的值的范围(即不包括端点 a 和 b),而由表述“a 至 b”表示的任何值的范围意指从 a 直到 b 的值的范围(即包括绝对端点 a 和 b)。

[0029] 本发明的方法因此旨在用于制备金属帘线,所述金属帘线具有 M+N+P 构造的三个同心层(C1、C2、C3),所述金属帘线包括由直径 d_1 的 M 根丝线形成的直径 d_c 的第一层或芯(C1)、在所述芯(C1)周围以螺距 p_2 螺旋缠绕在一起的作为第二层(C2)的 N 根直径 d_2 的丝线、在第二层周围以螺距 p_3 螺旋缠绕在一起的作为第三层(C3)的 P 根直径 d_3 的丝线,所述方法包括至少如下步骤:

[0030] - 首先,为了在称为“组装点”的点处形成称为“芯股”的 M+N (或 C1+C2) 构造的中间帘线而在芯(C1)周围组装第二层(C2)的 N 根丝线的组装步骤;

[0031] - 分别在所述组装点的上游和 / 或下游,通过使以熔融态挤出的特定橡胶(或橡胶组合物)(称之为“填充橡胶”)穿过一个或多个挤出头而为芯和 / 或芯股加上护套的加护套步骤;

[0032] - 接着在芯股(M+N)周围组装第三层(C3)的 P 根丝线以形成从内部进行橡胶处理的 M+N+P 构造的帘线的组装步骤。

[0033] 根据定义,在本申请中,第一层或中心层(C1)又称为帘线的“芯”,而第一(C1)和第二(C2)层一经组装(C1+C2)即构成通常所称的帘线的芯股。

[0034] 当 M 大于 1 时,当然必须理解的是本发明的方法包括组装芯(C1)的丝线的在先组装步骤(无论什么方向, S 或者 Z)。帘线(C1)的直径 d_c 表示围绕直径为 d_1 的 M 根中心丝线回转的虚拟圆柱的直径(或包络直径)。

[0035] 根据优选的实施方案,第三层(C3)的 P 根丝线以与第二层(C2)的 N 根丝线和第一

层(C1)的M根丝线相同的缠绕方向和相同的螺距螺旋缠绕,其中M大于1。

[0036] 在本发明的方法中,所谓的填充橡胶因此在其制造的同时通过加上仅芯或仅芯股或者芯和芯股两者的护套而原位引入至帘线,所述加护套自身以已知的方式(例如通过穿过至少一个(即一个或多个)递送熔融态填充橡胶的挤出头)进行。

[0037] 在此要回顾的是,对于组装金属丝线有两种可行的技术:

[0038] - 或者通过缆合:在此情况中,丝线不经受围绕其自身轴线的捻合,因为在组装点之前和之后存在同步旋转;

[0039] - 或者通过捻合:在这种情况下,丝线承受围绕其自身轴线的集体捻合和单独捻合,从而在每根丝线上以及在帘线本身上产生解捻扭矩。

[0040] 上述技术均是可应用的,尽管对于上述组装步骤中的每一步优选使用捻合步骤。

[0041] 根据优选的实施方案,其中当M大于1时组装第一层(C1)的M根丝线的步骤、组装第二层(C2)的N根丝线的步骤和组装第三层(C3)的P根丝线的步骤通过捻合进行。

[0042] 在上面定义的“组装点”的下游,施加至芯股的拉伸应力优选在其断裂强度的10和25%之间。

[0043] 将该挤出头或每个挤出头升温至合适的温度,该温度易于调试为适合所用TPE的特定性质及其热性质。优选地,用于不饱和TPE的挤出温度在100°C和250°C之间,更优选地在150°C和200°C之间。通常,挤出头限定了具有例如回转圆柱形状的加护套区域,其直径优选地在0.15mm和1.2mm之间,更优选地在0.20和1.0mm之间,其长度优选地在1和10mm之间。

[0044] 将通过挤出头递送的填充橡胶的量调节在5和40mg/g成品(即,如所制造的,经过原位橡胶处理的)帘线的优选范围内。在所示最小值以下,更难以保证填充橡胶将至少部分地存在于帘线的间隙或毛细管的每一个中,但是在所示最大值以上,帘线存在填充橡胶过量溢出帘线周边的风险。由于所有这些原因,每克帘线的填充橡胶含量优选地在5和35mg之间,特别地在5和30mg之间,更特别地为10至25mg。

[0045] 熔融态不饱和热塑性弹性体由此经由加护套头以通常几米至几十米的行进速度(以m/min计)(对于挤出泵,流速通常为几cm³/min至几十cm³/min)覆盖芯和/或芯股。所述芯或芯股,视情况而定,在其通过挤出头之前有利地例如通过使其经过HF发生器或通过加热隧道而进行预加热。

[0046] 根据第一优选实施方案,仅在芯(C1)上,即在芯周围在第二层(C2)的N根丝线的组装点的上游实现加护套;在这种情况下,加上护套的芯就以最小厚度(优选大于20μm,通常为在20和100μm之间)的不饱和TPE,以在一旦设置了第二层后即能够接着以覆盖帘线的第二层(C2)的丝线的足够的量覆盖。

[0047] 接着第二层(C2)的N根丝线围绕芯(C1)缆合或捻合在一起(S方向或Z方向),从而通过本身已知的方式形成芯股(C1+C2);丝线通过诸如线轴的供应装置进行输送,分离网格(其可以联接至组装引导件或可以不联接至组装引导件)旨在使得N根丝线围绕芯会聚在公共捻合点(或者组装点)上。

[0048] 根据另一优选的实施方案,在芯股(C1+C2)自身上,即围绕芯在第二层(C2)的N根丝线的组装点的下游(而不是上游)实现加护套;在这种情况下,加上护套的芯股即用最小厚度(优选大于5μm,通常在5和30μm之间)的不饱和热塑性弹性体覆盖。

[0049] 因此,在上述两种优选的情况(加上芯或芯股护套)下,填充橡胶可以通过单个挤出头以单个、小尺寸的固定点递送。

[0050] 然而,根据本发明的帘线的原位橡胶处理也能够两个连续的加护套操作中进行,第一加护套操作在芯上(因而在组装点的上游),第二加护套操作在芯股上(因而在组装点的下游)进行。

[0051] 优选地,本发明方法的所有步骤串联并连续地进行,而不管所制得的帘线的类型(正如圆柱层帘线的紧凑帘线)为何,且所有均以高速进行。如上方法能够以超过 50m/min,优选超过 70m/min,特别地超过 100m/min 的速度(帘线沿着生产线行进的速度)进行。

[0052] 然而,当然还可能的是不连续地制造本发明的帘线,例如首先给芯股(C1+C2)加上护套,固化填充橡胶接着缠绕并存储该股,之后进行最终的组装第三和最终层(C3)的操作;固化弹性体护套是容易的;其可通过任何合适的冷却装置(例如通过空气冷却或水冷却,在后者的情况下接着进行干燥操作)来实行。

[0053] 在第三步骤的过程中,通过在芯股(M+N 或 C1+C2)周围缆合或捻合(S 方向或 Z 方向)第三层或外层(C3)的 P 根丝线而进行最终组装。在该最终组装过程中, P 根丝线挤压熔融态的填充橡胶并变得嵌入其中。填充橡胶由于在由这些 P 根外部丝线所施加的压力下产生位移,因而具有了渗透芯股(C1 + C2)和外层(C3)之间由丝线留空的每个间隙或腔体的自然趋势。

[0054] 在该阶段,完成根据本发明的帘线的制造。然而,当根据本发明的优选实施方案,帘线的各个层通过捻合组装时,接着优选加入捻合平衡步骤以获得称为被捻合平衡(或稳定化的)的帘线;在本文中“捻合平衡”以已知的方式意指抵消施加在帘线上的剩余捻合扭矩(或未捻合回弹)。对于捻合领域的技术人员而言捻合平衡工具是公知的,它们例如可以由矫直器和 / 或绞扭器和 / 或由绞扭器 - 矫直器(其或者在绞扭器的情况下由滑轮构成,或者在矫直器的情况下由小直径辊子构成)构成,帘线行进通过滑轮和 / 或辊子。

[0055] 优选地,在这样完成的帘线中,帘线的两根邻近丝线之间的填充橡胶的厚度在从 1 至 10 μm 变化,无论这些丝线可能是哪种丝线。例如在通过压延装置进行处理之前,这种帘线能够缠绕在接收线轴上以存储,从而制备能够例如用作轮胎胎体增强件或者选择性地用作轮胎胎冠增强件的金属 / 二烯橡胶复合织物。

[0056] 根据本发明方法制得的该帘线可以称为原位橡胶处理的帘线,即该帘线在其实际制备过程中从内部用称为填充橡胶的橡胶或橡胶组合物进行橡胶处理。

[0057] 换言之,在这样制造的状态中,一方面位于第二层(C2)的 M 根芯丝线(C1)与 N 根丝线之间,另一方面位于第二层(C2)的 N 根丝线与第三层(C3)的 P 根丝线之间,或者甚至位于当 M 大于 1 时 M 根丝线本身之间的其“毛细管”或“间隙”(这两个术语它们可互换,表示在不存在填充橡胶的情况下由相邻丝线形成的自由空置空间)中的大部分或优选全部已经包含以填充橡胶方式的特定橡胶,其沿着帘线的轴线至少部分地、连续或不连续地填充所述间隙。这样制造的帘线指的当然是尚未与由橡胶如轮胎制得的半成品或成品的二烯橡胶(例如天然橡胶)基体接触的帘线,所述帘线旨在随后得以增强。

[0058] 该特定橡胶为单独使用或者与可能的添加剂(即在这种情况下以不饱和热塑性弹性体组合物的形式)一起使用的用以构造填充橡胶的不饱和热塑性弹性体。

[0059] 在这里首先要回顾的是热塑性弹性体(简称为“TPE”)为基于热塑性嵌段的以嵌段

共聚物形式的热塑性弹性体。在热塑性聚合物和弹性体之间的某处具有这样的结构,它们是公知方式构成的通过柔性弹性体序列连接的特别是聚苯乙烯的刚性热塑性序列,例如在不饱和 TPE 情况下的聚丁二烯或者聚异戊二烯序列,或者在饱和 TPE 情况下的聚(乙烯/丁烯)序列。

[0060] 这就是为何以公知的方式上述 TPE 嵌段共聚物通常的特征在于存在两个玻璃化转变峰,与 TPE 共聚物的弹性体序列相关的第一峰(较低、通常负温度)和与 TPE 共聚物的热塑性(例如苯乙烯嵌段)部分相关的第二峰(正的较高温度,对于优选的 TPS 类型的弹性体通常在 80°C 以上)。

[0061] 这些 TPE 常为三嵌段弹性体,其中两个刚性链段通过一个柔性链段连接。刚性和柔性链段可以线性地或者以星形或支化构造布置。这些 TPE 还可以为两嵌段弹性体,其中一个单一的刚性链段连接至柔性链段。通常,这些嵌段或链段中的每一个包含最少 5 个以上,通常 10 个以上基本单元(例如在苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物的情况下为苯乙烯单元和异戊二烯单元)。

[0062] 已经提示的是,根据本发明所用 TPE 的一个必要特征是其为不饱和的。按照定义且公知的不饱和 TPE 是指具有乙烯不饱和部分,即包含(共轭或非共轭的)碳-碳双键的 TPE;相反地,称为饱和的 TPE 当然就是没有这样的双键的 TPE。

[0063] 不饱和 TPE 的不饱和性质是指不饱和 TPE 与硫是可(共)交联的、(共)硫化的,使其可与不饱和二烯橡胶基体例如基于天然橡胶的那些(其在旨在用于增强轮胎的金属织物中常用作压延橡胶)有利地相容。因此,在帘线的制造过程中,填充橡胶对帘线的任何溢出不会损害其随后对所述金属织物的压延橡胶的粘合性,因为该缺陷实际上可在轮胎的最终固化过程中通过不饱和 TPE 与压延橡胶的二烯弹性体之间的可能的共交联得以修正。

[0064] 优选地,不饱和 TPE 为热塑性苯乙烯(简称为“TPS”)弹性体,即以热塑性嵌段的方式,包括苯乙烯(聚苯乙烯)嵌段的弹性体。

[0065] 更优选地,不饱和 TPS 弹性体为包含聚苯乙烯嵌段(即由经聚合的苯乙烯单体形成的嵌段)和聚二烯嵌段(即由经聚合的二烯单体形成的嵌段)的共聚物,聚二烯嵌段优选地为聚异戊二烯嵌段和/或聚丁二烯嵌段。

[0066] 聚二烯嵌段(特别是聚异戊二烯)和在该应用中也为广义的聚二烯嵌段指的是统计二烯共聚物嵌段,特别是异戊二烯或丁二烯的统计二烯共聚物嵌段,例如统计苯乙烯/异戊二烯(SI)或苯乙烯-丁二烯(SB)共聚物嵌段,这些聚二烯嵌段特别地与聚苯乙烯热塑性嵌段相关联以构造如上所述的优选的不饱和 TPS 弹性体。

[0067] 苯乙烯单体应理解为意指基于苯乙烯的未取代或取代的任何单体,取代的苯乙烯的实例可以包括甲基苯乙烯(例如邻-甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯或对-甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -2-二甲基苯乙烯、 α -4-二甲基苯乙烯或二苯基苯乙烯)、对-叔丁基苯乙烯、氯苯乙烯(例如邻-氯苯乙烯、间-氯苯乙烯、对-氯苯乙烯、2,4-二氯苯乙烯、2,6-二氯苯乙烯或 2,4,6-三氯苯乙烯)、溴苯乙烯(例如邻-溴苯乙烯、间-溴苯乙烯、对-溴苯乙烯、2,4-二溴苯乙烯、2,6-二溴苯乙烯或 2,4,6-三溴苯乙烯)、氟苯乙烯(例如邻-氟苯乙烯、间-氟苯乙烯、对-氟苯乙烯、2,4-二氟苯乙烯、2,6-二氟苯乙烯或 2,4,6-三氟苯乙烯)、对-羟基-苯乙烯以及这些单体的共混物。

[0068] 二烯单体应理解为是指带有两个共轭或非共轭碳-碳双键的任何单体,特别是具

有 4 至 12 个碳原子的选自如下的任何共轭二烯单体：异戊二烯、丁二烯、1-甲基丁二烯、2-甲基丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2,4-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、3-甲基-1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-戊二烯、2,5-二甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、2-甲基-1,3-己二烯、3-甲基-1,3-己二烯、4-甲基-1,3-己二烯、5-甲基-1,3-己二烯、2,5-二甲基-1,3-己二烯、2-新戊基丁二烯、1,3-环戊二烯、1,3-环己二烯、1-乙烯基-1,3-环己二烯以及这样的单体的共混物。

[0069] 这样的不饱和 TPS 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)、苯乙烯/丁二烯/异戊二烯/苯乙烯 (SBIS) 嵌段共聚物以及这些共聚物的共混物。

[0070] 更特别地,该不饱和 TPS 弹性体为包含至少三个嵌段的共聚物,该共聚物更特别地选自苯乙烯/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)、苯乙烯/丁二烯/异戊二烯/苯乙烯 (SBIS) 嵌段共聚物以及这些共聚物的共混物。

[0071] 根据本发明的一个特别优选的实施方案,在上述不饱和 TPS 弹性体中的苯乙烯含量为在 5 和 50% 之间。在 5% 以下,存在 TPS 弹性体的热塑性性质不足的风险,而在 50% 以上,存在首先该弹性体过度硬化其次其(共)交联能力降低的风险。

[0072] 根据本发明的另一特定优选的实施方案, TPE (特别是 TPS 弹性体) 的数均分子量(表示为 M_n) 优选地为在 5000 和 500 000g/mol 之间,更优选地为在 7000 和 450 000 之间。所述 TPS 弹性体的数均分子量(M_n)通过空间排阻色谱法 (SEC) 以已知的方式确定。首先将样品溶解在四氢呋喃中至约 1g/l 的浓度,然后在注入前将溶液在 0.45 μ m 孔隙率的过滤器上过滤。所使用的仪器为“WATERS alliance”色谱仪。洗脱溶剂为四氢呋喃,流速为 0.7ml/min,体系的温度为 35°C,分析持续时间为 90min。使用一组四根串联的商品名为“STYRAGEL”(“HMW7”、“HMW6E”和两根“HT6E”)的 WATERS 柱。聚合物样品溶液的注入体积为 100 微升。检测器为“WATERS 2410”差示折光计,其相关的色谱数据处理软件为“WATERS MILLENNIUM”系统。计算的平均分子量是相对于利用聚苯乙烯检测标准获得的校准曲线而言。

[0073] 根据本发明的另一特定优选的实施方案,不饱和 TPE (特别是 TPS 弹性体) 的 T_g (记住,与弹性体序列相关的第一 T_g) 为 0°C 以下,更特别地 -15°C 以下,该参数通过 DSC (差示扫描量热法) 以已知的方式,例如根据标准 ASTM D3418-82 测得。

[0074] 根据本发明的另一特定优选实施方案,不饱和 TPE (特别是 TPS 弹性体) 的肖氏 A 硬度(根据 ASTM D2240-86 测得)为在 10 和 100 之间,更具体地为 20 至 90。

[0075] 不饱和 TPS 弹性体如 SB、SI、SBS、SIS、SBBS 或 SBIS 是公知的并可市购得到,例如以商品名“Kraton D”(例如产品 D1161、D1118、D1116、D1163) 获自 Kraton 公司,以商品名“Calprene”(例如产品 C405、C411、C412) 获自 Dynasol 公司,以商品名“Europrene”(例如产品 SOLT166) 获自 Polimeri Europa 公司,以商品名“Styroflex”(例如产品 2G66) 获自 BASF 公司或者选择性地以商品名“Tuftec”(例如产品 P1500) 获自 Asahi 公司。

[0076] 上述不饱和热塑性弹性体其自身足以使填充橡胶完全实现其堵塞根据本发明的帘线的毛细管或间隙的功能。然而,可以添加多种其他添加剂,通常为少量的(优选地以重

量份计每 100 份橡胶(关于不饱和热塑性弹性体)少于 20 份,更优选少于 10 份),这些添加剂例如包括增塑剂、增强填料如炭黑或二氧化硅、非增强或惰性填料、层状填料、保护剂如抗氧化剂或抗臭氧剂、各种其他稳定剂、旨在例如用于为填充橡胶着色的着色剂。填充橡胶还可以包含相对于不饱和热塑性弹性体的份数而言少数重量份的不是不饱和热塑性弹性体的聚合物或弹性体。

[0077] 术语“金属帘线”在本申请中作为定义应理解为表示主要由金属材料构成(即,从数量上看超过这些丝线的 50%)或完全由金属材料构成(丝线的 100%)的丝线所形成的帘线。彼此独立并且从一层到另一层,芯(C1)的一根或 M 根丝线、第二层(C2)的 N 根丝线以及第三层(C3)的 P 根丝线优选地由钢制成,更优选地由碳钢制成。然而,当然也可能使用其他钢,例如不锈钢或其他合金。当使用碳钢时,其碳含量(钢的重量%)优选在 0.2% 和 1.2% 之间,特别是在 0.5% 和 1.1% 之间;这些含量代表轮胎所需的机械性质和丝线的可行性之间的美好折衷。应注意在 0.5% 和 0.6% 之间的碳含量最终使得这种钢更便宜,因为它们更容易拉伸。取决于预期应用,本发明的另一有利的实施方案还可在于使用具有低碳含量的钢,例如在 0.2% 和 0.5% 之间,这特别是由于其较低的成本和更大的可拉性。

[0078] 所使用的金属或钢,无论其特别地是碳钢还是不锈钢,其本身可以覆盖有金属层,该金属层例如改进了金属帘线和 / 或其组成元件的可加工性,或者改进了帘线和 / 或轮胎本身的使用性质,例如粘附、抗腐蚀或抗老化的性质。根据一个优选的实施方案,所用的钢覆盖有一层黄铜(Zn-Cu 合金)或一层锌;将回顾的是,在丝线制造工艺过程中,黄铜或锌涂层使得丝线更容易拉伸,并且使得丝线更好地粘附至橡胶。然而,丝线也可以覆盖除了黄铜或锌之外的金属的薄层,所述薄层具有例如改进这些丝线的抗腐蚀性和 / 或其对橡胶的粘附性的作用,例如 Co、Ni、Al,以及 Cu、Zn、Al、Ni、Co、Sn 化合物的两种或更多种的合金的薄层。

[0079] 根据本发明的方法制得的帘线优选地由碳钢制成,并且具有的抗张强度(Rm)优选地大于 2500MPa,更优选地大于 3000MPa。帘线的总断裂伸长率(At)(其是帘线的结构、弹性和塑性伸长率的总和)优选地大于 2.0%,更优选地还至少等于 2.5%。

[0080] 根据另一优选的实施方案,直径 d_c 的芯或中心层(C1)由 1 至 4 根直径为 d_1 的丝线(即 M 为 1 至 4)构成,N 的范围为 5 至 15,P 的范围为 10 至 22。甚至更优选地,M 等于 1,N 的范围为 5 至 7,P 的范围为 10 至 14。

[0081] 当芯(C1)由单根丝线(m 等于 1)构成时,芯丝线的直径 d_1 优选为 0.08 至 0.40mm。

[0082] 根据另一优选实施方案,满足以下特征(d_1 、 d_2 、 d_3 、 p_2 和 p_3 以 mm 表示):

[0083] $-0.08 \leq d_1 \leq 0.40$;

[0084] $-0.08 \leq d_2 \leq 0.35$;

[0085] $-0.08 \leq d_3 \leq 0.35$;

[0086] $-5\pi(d_1+d_2) < p_2 \leq p_3 < 10\pi(d_1+2d_2+d_3)$ 。

[0087] 根据本发明的帘线的芯(C1)优选地由单根单独的丝线或至多 2 或 3 根丝线构成,这些丝线可以是平行的或者甚至捻合在一起。然而,更优选地,根据本发明的帘线的芯(C1)由单根丝线构成,N 范围为 5 至 7,P 范围为 10 至 14。

[0088] 这里将回顾的是,如已知地,螺距“p”代表平行于帘线的轴线测量的长度,在该长度之后具有该螺距的丝线围绕帘线的所述轴线转了完整的一圈。

[0089] 为了在帘线的强度、可行性、刚性和挠曲耐用性之间实现优化折衷,层 C1、C2 和 C3 的丝线的直径(无论这些丝线在层与层之间是否具有相同的直径)优选地满足如下关系(d_1 、 d_2 、 d_3 以 mm 表示):

[0090] $-0.10 \leq d_1 \leq 0.35$;

[0091] $-0.10 \leq d_2 \leq 0.30$;

[0092] $-0.10 \leq d_3 \leq 0.30$ 。

[0093] 还更优选地满足如下关系:

[0094] $-0.10 \leq d_1 \leq 0.28$;

[0095] $-0.10 \leq d_2 \leq 0.25$;

[0096] $-0.10 \leq d_3 \leq 0.25$ 。

[0097] 根据另一个具体实施方案,满足如下特征:

[0098] - 对于 $N=5$: $0.6 < (d_1/d_2) < 0.9$;

[0099] - 对于 $N=6$: $0.9 < (d_1/d_2) < 1.3$;

[0100] - 对于 $N=7$: $1.3 < (d_1/d_2) < 1.6$ 。

[0101] 在层与层之间,层 C2 和 C3 的丝线可以具有相同的直径或者不同的直径;优选地在层与层之间使用相同直径的丝线(即 $d_2 = d_3$),因为这会显著简化制造并且降低帘线的成本。

[0102] 优选地,满足如下关系:

[0103] $5\pi(d_1+d_2) < p_2 \leq p_3 < 5\pi(d_1+2d_2+d_3)$ 。

[0104] 更优选地,螺距 p_2 和 p_3 的范围选自 5mm 至 30mm,更优选地为 5mm 至 20mm,特别是在 $d_2 = d_3$ 时。

[0105] 根据另一优选的实施方案,直径 d_2 为 0.08 至 0.35mm,螺距 p_2 为 5 至 30mm。

[0106] 根据另一优选的实施方案,直径 d_3 为 0.08 至 0.35mm,螺距 p_3 大于或等于 p_2 。

[0107] 根据另一优选实施方案, p_2 和 p_3 是相等的。对于紧凑型的分层帘线尤其是这种情况,就像例如在图 2 中示意性描述的那样,其中两层 C2 和 C3 具有在相同的捻合方向(S/S 或 Z/Z)上缠绕的进一步特征。在这样的“紧凑”分层帘线中,紧凑性非常高,使得这些帘线的横截面具有多边形而不是圆柱形的轮廓,例如在图 2(根据本发明的紧凑 1+6+12 帘线)或图 3(控制紧凑 1+6+12 帘线,即未经原位橡胶处理的帘线)中所示。

[0108] 当芯(C1)由不止一根丝线(M 大于 1)构成时, M 根丝线优选地在 3 至 30mm 的范围内,特别是在 3 至 20mm 的范围内以螺距 p_1 进行组装,特别地进行捻合。

[0109] 第三层或外层 C3 具有作为饱和层的优选特征,即通过限定,在该层中不存在向其中添加直径为 d_3 的至少一根第($P_{\max}+1$)根丝线的足够空间, $P_{\max}$ 代表能够在第二层 C2 周围的层中缠绕的丝线的最大数目。这种构造具有的显著优点在于,进一步限制了填充橡胶在其边界处溢出的风险,并且对于给定的帘线直径提供了更大的强度。

[0110] 因此,根据本发明的具体实施方案,丝线的数目 P 能够在非常大的程度上变化,应该理解,如果与第二层的丝线的直径 d_2 相比其直径 d_3 减小,则丝线的最大数目 P 将增加,从而优选地使外层保持在饱和状态。

[0111] 根据具体优选的实施方案,第一层(C1)包括单根丝线(M 等于 1),第二层(C2)包括 6 根丝线(N 等于 6),第三层(C3)包括 11 或 12 根丝线(P 等于 11 或 12);换言之,根据本

发明的帘线具有优选的构造 1+6+11 或 1+6+12。在这些帘线中,那些更特别优选的是由从第二层(C2)至第三层(C3)具有基本相同直径的丝线构成的那些帘线(即 $d_2=d_3$)。

[0112] 根据本发明的方法制得的帘线,如同所有分层的帘线,可以是两种类型,即紧凑层类型或圆柱层类型。

[0113] 优选地,两个层 C2 和 C3 以及层 C1 (其中 M 大于 1) 以相同的捻合方向缠绕,即或者以 S 方向(“S/S”布置),或者以 Z 方向(“Z/Z”布置)缠绕。以相同的方向缠绕这些层有利地使得这两层之间的摩擦最小化,因此它们构成的丝线上的磨损也最小化。更优选地,它们在相同的捻合方向上以相同的螺距(即 $p_2=p_3$ 或 $p_1=p_2=p_3$, 若 M 大于 1)缠绕,以获得紧凑类型的帘线,如同例如在图 2 中描绘的那样。

[0114] 本发明的方法使得有可能制造这样的帘线,该帘线根据一个特定的优选实施方案,可以在帘线的边界上没有或几乎没有填充橡胶;其意思是在帘线的边界上用肉眼看不见填充橡胶的颗粒,也就是说,在制造之后,本领域技术人员从三米或更长的距离用肉眼看不出根据本发明制得的帘线的线轴和尚未进行原位橡胶处理的常规帘线的线轴之间有任何区别。

[0115] 然而,如前所述,填充橡胶在帘线周边处任何可能的溢出将不会损害其随后对金属织物的压延橡胶的粘合性,这归因于不饱和热塑性弹性体和所述压延橡胶的二烯弹性体的共交联性质。

[0116] 本发明的方法当然应用于制备紧凑型帘线(记住且根据定义,这些是这样的帘线,其中层 C1 (如果 M 大于 1)、C2 和 C3 以相同的螺距和在相同的方向上缠绕),正如其应用于具有圆柱层类型的帘线的制备(记住且根据定义,这些是这样的帘线,其中层 C1 (如果 M 大于 1)、C2 和 C3 以不同的螺距(无论它们的捻合方向如何,相同或不同)或在相反方向(如论其螺距如何,相同或不同)上缠绕)。

[0117] 能够优选地用于实现本发明的上述方法的组件和橡胶处理设备是这样一种设备,其在帘线形成时在帘线行进的方向上从上游至下游包括:

[0118] - 供应装置,用于一方面供应第一层或芯(C1)的一根丝线或 M 根丝线,另一方面供应第二层(C2)的 N 根丝线;

[0119] - 第一组装装置,用于组装 N 根丝线以在称为“组装点”的点处围绕第一层(C1)施用第二层(C2),从而形成 M+N 构造的称为“芯股”的中间帘线;

[0120] - 第二组装装置,用于围绕由此加上护套的芯股组装 P 根丝线,从而施用第三层(C3);

[0121] - 挤出装置,用于递送熔融态的热塑性弹性体,且分别布置在第一组装装置的上游和/或下游,从而为芯和/或 M+N 的芯股加上护套。

[0122] 当然,当 M 大于 1 时,以上装置还包括用于组装中心层(C1)的 M 根丝线的组装装置,其布置在用于这些 M 根丝线的供应装置和用于第二层(C2)的 N 根丝线的组装装置之间。因此在加上双护套(芯和芯股)的情况下,在第一组装装置的上游和下游均设置挤出装置。

[0123] 附图 1 显示了具有固定供应和旋转接收器的类型的捻合组装设备(10)的例子,其能够用于制造紧凑类型的帘线($p_2 = p_3$, 并且层 C2 和 C3 的捻合方向相同)。在该设备(10)中,供应装置(110)围绕单根芯丝线(C1)输送 N 根丝线(11)穿过分配网格(12)(轴对称分配器),其可以联接至组装引导件(13)或者可以不联接至组装引导件(13),超过该网格第二

层的 N 根(例如六根)丝线会聚在组装点(14)上,从而形成 $1 + N$ (例如 $1 + 6$)构造的芯股($C1 + C2$)。

[0124] 芯股($C1+C2$)一旦形成则通过例如由单个挤出头(15)构成的加护套区域,所述单个挤出头例如由双螺杆挤出器(由漏斗进料包含颗粒形式的 TPE)构成,经由泵由整形模头进料。会聚点(14)和加护套点(15)之间的距离例如在 50cm 和 1m 之间。由供应装置(170)输送的外层($C3$)的 P 根丝线(17)(其中例如存在十二根丝线)然后通过围绕如此橡胶处理的芯股(16)捻合而进行组装,从而在箭头的方向上前进。这样形成的最终($C1 + C2 + C3$)帘线在已经穿过捻合平衡装置(18)之后,最后收集在旋转接收器(19)上,该捻合平衡装置(18)例如由矫直器构成和 / 或由绞扭器 - 矫直器构成。

[0125] 这里需要回顾的是,如同本领域技术人员众所周知的那样,为了制造圆柱层类型的帘线(对于层 $C2$ 和 $C3$ 而言,螺距 p_2 和 p_3 不同和 / 或捻合方向不同),使用包括两个旋转(供应或接收器)构件的设备而不是只有示例性给出的如上文所述的一个构件(图 3)。

[0126] 图 2 示意性地显示了在垂直于帘线的轴线(假设为直线且静止的)的横截面中可借助根据本发明的上述方法获得的优选的原位橡胶处理的 $1+6+12$ 帘线的一个实例。

[0127] 该帘线(用 C-1 表示)是紧凑类型,也就是说其第二和第三层(分别为 $C2$ 和 $C3$)以相同的方向缠绕(使用公认的术语为 S/S 或 Z/Z),并且还以相等的螺距($p_2 = p_3$)。这种类型的构造是指,这些第二层和第三层($C2$ 、 $C3$)的丝线(21、22)围绕第一层或芯($C1$)形成两个基本上同心的层,每层具有轮廓(E)(以虚线表示),该轮廓基本上是多边形(更特别地是六边形)而不是如同所谓的圆柱层的帘线那样的圆柱形。

[0128] 该帘线 C-1 可称为原位橡胶处理帘线:由其三层 $C1$ 、 $C2$ 和 $C3$ 的毗邻丝线(对三根丝线加以考虑)形成的每一个毛细管或空隙(在不存在填充橡胶情况下的空置空间)至少部分地(连续地或者不连续地沿着帘线的轴线)填充有填充橡胶,从而对于任意 2cm 长度的帘线,每一个毛细管包括至少一个橡胶塞。

[0129] 更具体地,填充橡胶(23)填充由帘线的各层($C1$ 、 $C2$ 、 $C3$)的邻近的丝线(这里考虑三根丝线)形成的每个毛细管(24)(用三角形来表现),从而非常轻微地将这些丝线移开。可以看出,这些毛细管或间隙是通过如下方式自然形成的:或者通过芯丝线(20)和其周围的第二层($C2$)的丝线(21)形成,或者通过第二层($C2$)的两根丝线(21)以及与其紧邻的第三层($C3$)的一根丝线(23)形成,或者可选择地还通过第二层($C2$)的每根丝线(21)以及与其紧邻的第三层($C3$)的两根丝线(22)形成;从而在这种 $1 + 6 + 12$ 帘线中总共存在 24 个毛细管或间隙(24)。

[0130] 根据优选实施方案,在该 $M+N+P$ 帘线中,填充橡胶围绕其覆盖的第二层($C2$)连续延伸。

[0131] 以该方式制备的 $M+N+P$ 帘线可以称为气密的:在以下第 II-1-B 段中所述的透气性测试中,其通过平均空气流速加以表征,所述平均空气流速优选小于 $2\text{cm}^3/\text{min}$,更优选小于或至多等于 $0.2\text{cm}^3/\text{min}$ 。

[0132] 作为比较,图 3 以横截面的方式提供了与紧凑型类型类似的常规 $1 + 6 + 12$ 帘线(用 C-2 表示)(其是未进行原位橡胶处理的帘线),以作为提示。不含填充橡胶意味着几乎所有丝线(30、31、32)彼此接触,从而产生特别紧凑的结构,尽管橡胶极难(如果不是说不可能的话)从外部渗透。该类型帘线的特征在于三个一组的各个丝线形成通道或毛细管(34),其

中大部分保持封闭且是空的,并因此适合于使得诸如水的腐蚀介质通过“毛细”作用传播。

[0133] II. 本发明的实施方式

[0134] 如下测试证实了本发明提供三层帘线的能力,其与现有技术的使用常规(非热熔融)二烯橡胶的原位橡胶处理的三层帘线相比具有如下明显优势:包括较小且可控量的填充橡胶,确保它们具有更好的紧凑性,该橡胶还优选地均匀分布在帘线内,特别是在其每个毛细管内,由此为它们提供最佳的纵向不渗透性;此外,该填充橡胶具有在未加工(即未交联)态无不希望的粘性的基本优点。

[0135] II-1. 所用的测量和测试

[0136] II-1-A. 动力测量

[0137] 对于金属丝线和帘线,根据 1984 年的标准 ISO 6892 对于张力进行测量,断裂强度用 F_m 表示(最大负载以 N 计),抗张强度用 R_m 表示(以 MPa 计),断裂伸长率用 A_t 表示(总的伸长以%计)。

[0138] 对于二烯橡胶组合物,除非另外指明,根据 1998 年的标准 ASTM D 412 (试样“C”)在张力下进行模量测量:表示为 E_{10} 并以 MPa 计的 10% 伸长下的“真实”正割模量(即关于试样的实际横截面的模量)在第二伸长下测量(也就是说,在一次适应循环之后)(根据 1999 年的标准 ASTM D 1349 的通常温度和湿度条件)。

[0139] II-1-B. 透气性测试

[0140] 这种测试能够通过测量在恒定压力条件下在给定时间内穿过试样的空气体积来确定测试帘线的纵向透气性。本领域技术人员众所周知的是,这种测试的原理是展现为了使其不透气而进行的帘线处理的有效性。所述测试例如已在标准 ASTM D2692-98 中加以描述。

[0141] 在这里,测试或者是在从轮胎抽取或从其增强的橡胶帘布层抽取的帘线上进行的(因此其已经从外侧覆盖有固化态的橡胶),或者是在这样制造的帘线上进行的。

[0142] 在后一种情况下,这样制造的帘线不得不首先被嵌入,通过称为涂布橡胶的橡胶从外侧进行覆盖。为了实现这一点,在未固化的二烯橡胶组合物的两个表层(尺寸为 $80 \times 200\text{mm}$ 的两个矩形)之间放置彼此平行布置的一系列的 10 根帘线(帘线之间的距离为 20mm),每个表层具有 3.5mm 的厚度;然后使用夹持模块,使得整个组件夹持在模具中,每根帘线保持在足够的张力(例如 2daN)下以确保其在放置于模具中时保持平直;然后在 140°C 的温度下在 15 巴的压力(由尺寸为 $80 \times 200\text{mm}$ 的矩形活塞施加)下进行超过 40 分钟的硫化(固化)过程。其后,组件脱模并且切割成由此覆盖的帘线的 10 个样本(其形式为尺寸 $7 \times 7 \times 20\text{mm}$ 的平行六面体)用于表征。

[0143] 使用常规轮胎橡胶组合物作为涂布橡胶,所述组合物基于天然(增塑)橡胶和 N330 碳黑(65phr),还包含如下常用添加剂:硫(7phr)、次磺酰胺促进剂(1phr)、 ZnO (8phr)、硬脂酸(0.7phr)、抗氧化剂(1.5phr)以及环烷酸钴(1.5phr);涂布橡胶的 E_{10} 模量为大约 10MPa。

[0144] 测试在 2cm 长度的帘线上如下进行,由此其周围覆盖有固化状态的橡胶组合物(或覆盖橡胶):在 1bar 压力下的空气喷射进入帘线的入口,并且使用流量计对从其离开的空气体积进行测量(例如,从 0 至 $500\text{cm}^3/\text{min}$ 进行校准)。在测量过程中,帘线样本在压缩的气密密封(例如,致密泡沫或橡胶密封)中固定不动,从而仅对沿着其纵向轴线从一个端

部到另一个端部穿过帘线的空气的量进行测量；气密封的气密性通过使用固体橡胶试样（即不包含帘线）提前进行检查。

[0145] 帘线的纵向不渗透性越高，测得的流率越低。由于测量的精确度在 $\pm 0.2 \text{ cm}^3/\text{min}$ 以内，所以等于或小于 $0.2 \text{ cm}^3/\text{min}$ 的测量值都认为是零；它们对应于沿着其轴线（即在其纵向方向上）可称为气密的帘线。

[0146] II-1-C. 填充橡胶含量

[0147] 如下测量填充橡胶的量：测量初始帘线（因此为原位橡胶处理的帘线）的重量与通过在合适的萃取溶剂中的处理而去除了填充橡胶的帘线的重量（因此为其丝线的重量）之间的差别。

[0148] 程序例如如下所述。将给定长度（例如一米）的帘线的试样（自身缠绕以减少其尺寸）置于包括一升甲苯的液密瓶中。然后在室温（ 20°C ）下使用“摇动器”（Fischer Scientific “Ping Pong 400”）搅拌（每分钟 125 次向外 / 返回运动）瓶 24 小时；在去除溶剂后重复该操作一次。回收由此处理的帘线并在 60°C ，在真空下蒸发残余的溶剂达 1 小时。接着称重由此去除了其填充橡胶的帘线。由此，可以使用计算得出帘线的填充橡胶含量，每 g（克）初始帘线的 mg（毫克）填充橡胶来表示，且取 10 次测量（即针对总共 10 米的帘线）的平均值。

[0149] II-2. 帘线制备和测试

[0150] 在以下测试中，制造由精细黄铜覆盖的碳钢丝线构成的 1 + 6 + 12 构造的分层帘线。

[0151] 碳钢丝线以已知的方式例如由机器丝线（直径为 5 至 6mm）制得，所述机器丝线首先通过轧制和 / 或拉制而硬化加工降低至大约 1mm 的中间直径。所用钢为已知的碳钢（USA 标准 AISI 1069），其碳含量为 0.70%。中间直径的丝线在其随后的转换之前经受脱脂和 / 或酸浸处理。在黄铜涂层已施用至这些中间丝线之后，通过使用拉制润滑剂在潮湿介质中冷拉而在每根丝线上进行称为“最终”硬化加工的操作（即在最终铅淬火热处理之后），所述拉制润滑剂例如为水乳液或水分散体的形式。在丝线周围的黄铜涂层具有极小的厚度，显著小于 1 微米，例如为大约 0.15 至 $0.30 \mu\text{m}$ ，其与钢丝线的直径相比可忽略。

[0152] 由此拉制的钢丝线具有如下直径和机械性质：

[0153] 表 1

[0154]	钢	$\varnothing$ (mm)	Fm (N)	Rm (MPa)
	NT	0.18	68	2820
	NT	0.20	82	2620

[0155] 然后，这些丝线以 1 + 6 + 12 分层帘线的形式进行组装，其构造如图 1 中所示，其机械性质在表 2 中给出。

[0156] 表 2

[0157]

帘线	p_2	p_3	Fm	Rm	At

[0158]

	(mm)	(mm)	(daN)	(MPa)	(%)
C-1	10	10	120	2550	2.4

[0159] 因此,如图 1 中示意性描绘的根据本发明的 1 + 6 + 12 帘线(C-1)由总共 19 根丝线形成,直径 0.20mm 的芯丝线以及周围的直径都为 0.18mm 的 18 根丝线,它们已经以相同的螺距($p_2 = p_3 = 10.0\text{mm}$)并且以相同的捻合方向(S/S)缠绕为两个同心层,以获得紧凑类型的帘线。使用上述第 I-3 段给出的方法进行测量,填充橡胶含量为大约 18mg/g 帘线。这种填充橡胶存在于由三个一组的各种丝线形成的 24 个毛细管或间隙的每一个中,即其完全或至少部分地填充这些毛细管的每一个,使得在任意 2cm 长度的帘线上,在每个毛细管或间隙中存在至少一个橡胶塞。

[0160] 为了制造这些帘线,使用如上所示且在图 1 中示意性地描绘的装置,接着通过捻合为芯股(1+6)加上护套,在加护套的芯股上组装 12 根丝线的外层。芯股因此用约 $15\mu\text{m}$ 厚度的 TPS 弹性体层覆盖。由不饱和 TPS 弹性体构成的填充橡胶在约 180°C 的温度下使用双螺杆挤出机(长度 960mm, $L/D=40$)挤出,经由泵由直径为 0.570mm 的整形模头进料;芯股(1+6)当其加上护套时以直角移动至挤出方向并沿直线移动。

[0161] 在这些测试过程中测试三种不饱和 TPS 弹性体(可市购得到的产品):SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)嵌段共聚物、SIS(苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯)嵌段共聚物和 S(SB)S 嵌段共聚物(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯的嵌段,其中中心聚二烯嵌段(标记为 SB)为统计苯乙烯-丁二烯二烯共聚物),其肖氏 A 硬度分别为约 70、25 和 90。

[0162] 接着使由此制得的帘线 C-1 经受在第 II-1 段描述的透气性测试,测量 1 分钟穿过帘线的空气体积(以 cm^3 计)(对于测试的每根帘线取 10 次测量的平均值)。

[0163] 对于测试的每根帘线 C-1 和对于 100% 的测量(即十次测量中的十个试样),无论测试的不饱和 TPS 弹性体为何,测得的流速均为零或小于 $0.2\text{cm}^3/\text{min}$;换言之,根据本发明的方法制得的帘线沿着其纵向轴线可被称为气密的。

[0164] 此外,根据前述申请 W0 2005/071557 中描述的方法制备控制帘线,该控制帘线进行原位橡胶处理,且具有与上述帘线 C-1 相同的构造,但是用常规二烯橡胶组合物(基于天然橡胶)进行原位橡胶处理,在若干不连续步骤中,使用挤出头对中间 1 + 6 芯股加上护套,然后在第二阶段将剩余的 12 根丝线围绕如此加上护套的芯股形成缆线,以形成外层。这些控制帘线然后经受第 I-2 段的透气性测试。

[0165] 首先注意到这些控制帘线没有一根给出 100% (即对于十次测量中的十个样本)零或小于 $0.2\text{cm}^3/\text{min}$ 的测量流速,或者换言之这些控制帘线中没有一根能够称为是沿着其轴线气密的(完全气密)。还发现,对于这些控制帘线,表现出最佳不透性结果(即大约 $2\text{cm}^3/\text{min}$ 的平均流速)的那些帘线都具有相对大量的不希望的填充橡胶(二烯橡胶)从其边界的溢出,由于在本文介绍部分中提及的生胶粘性问题的,使控制帘线不适合在工业条件下的令人满意的压延操作。

[0166] 总之,根据本发明的方法制得的帘线因而表现出不饱和热塑性弹性体(具有受控量的填充橡胶)的最佳渗透度,保证了毛细管或间隙中的内部隔离物(其沿着帘线的轴线为连续或不连续的)或橡胶塞将以足够数目存在;因此,帘线对于任何腐蚀性流体(如水或空气中的氧气)沿着帘线的传播变得不可渗透,从而消除了在本文的介绍部分中所述的毛细

效应。此外,所用的热塑性弹性体在略微溢出帘线外侧的情况下在其制备后未呈现出不希望的粘性的问题,这是由于其不饱和性质因而使其可与不饱和二烯橡胶(例如天然橡胶)的基体(共)硫化。

[0167] 当然,本发明不限于上述的实施方案。

[0168] 因此,例如,帘线的芯(C1)能够由非圆形横截面的丝线构成,例如由已经塑性变形的丝线,特别是横截面基本上为椭圆或多边形(例如,三角形、正方形或者甚至长方形)的丝线构成;芯还能够由具有圆形横截面或者其他横截面的预成型丝线,例如波浪形、捻合或者扭曲成螺旋形状或Z字形状的丝线制成。在这种情况下,当然必须认识到芯(C1)的直径 d_c 代表围绕中心丝线回转的虚拟圆柱的直径(包络直径),而不是中心丝线本身的直径(或任何其它横向尺寸,如果其横截面不是圆形的话)。

[0169] 然而出于工业可行性、成本和整体性能的原因,本发明优选的是通过单根中心丝线(层C1)来实现,该中心丝线是常规、线性的并且具有圆形横截面。

[0170] 此外,由于在帘线的制造过程中,由于其位置在帘线中,中心丝线承受的应力小于其它丝线承受的应力,所以没有必要使用例如具有高挠曲延性的钢组合物来制造该丝线;有利地可以使用任何类型的钢,例如不锈钢。

[0171] 此外,其他两层(C2和/或C3)其中之一的一根(至少一根)线性丝线能够同样地由预成型或变形的丝线代替,或者更一般地,由横截面与直径为 d_2 和/或 d_3 的其它丝线的横截面不同的丝线代替,从而例如进一步改进橡胶或任意其它材料对于帘线的渗透性,这种代替丝线的包络直径可以小于、等于或者大于构成相关层(C2和/或C3)的其它丝线的直径(d_2 和/或 d_3)。

[0172] 不改变本发明的精神,构成帘线的一些丝线能够被钢丝线之外的金属的或另外的丝线代替,且可特别地为由高机械强度的无机或有机材料制成的丝线或线,例如由液晶有机聚合物制成的单丝。

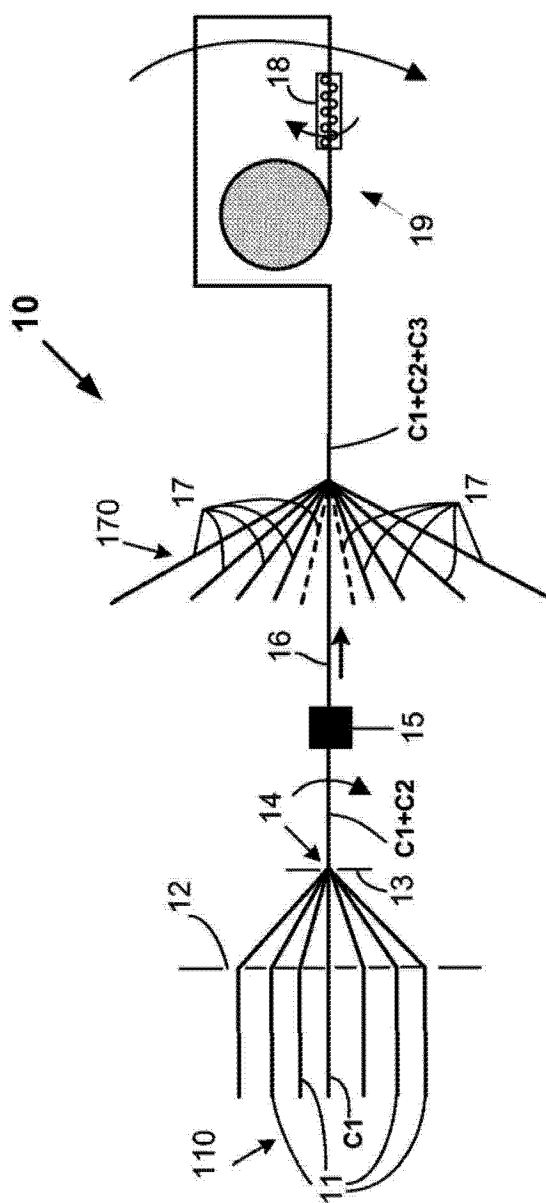


图 1

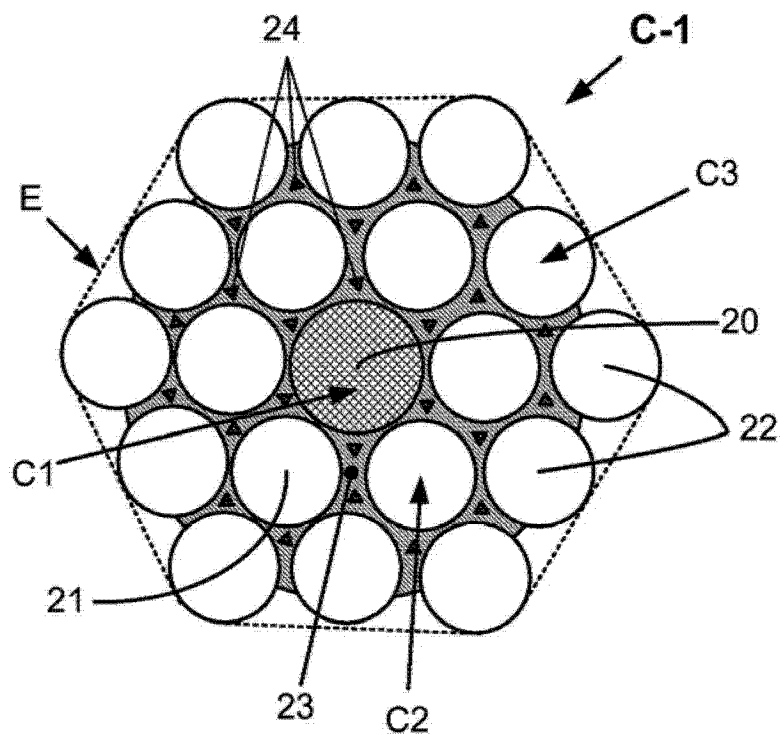


图 2

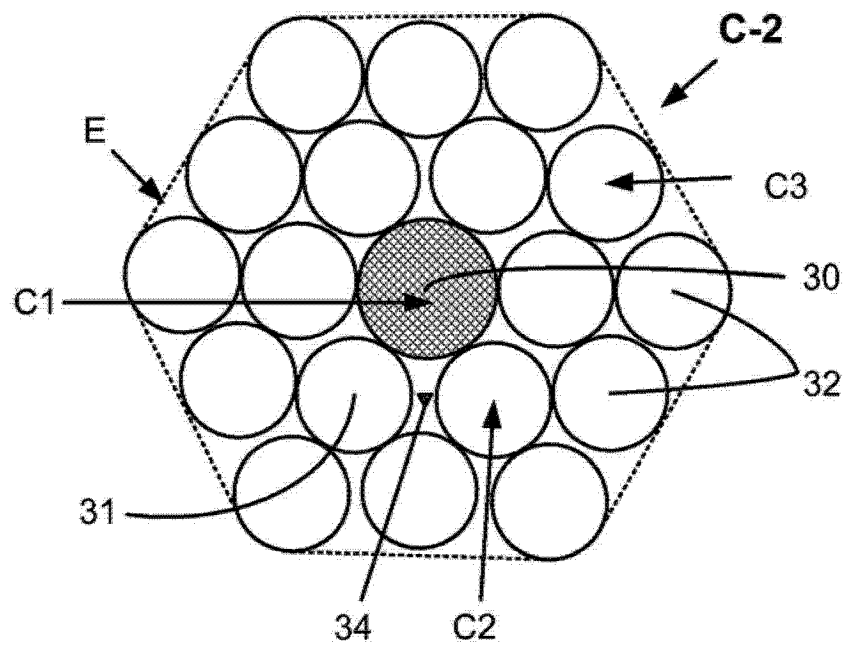


图 3