

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

D07B 1/06 (2006.01)

D07B 1/16 (2006.01)

D02G 3/48 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02819535.3

[45] 授权公告日 2008年12月24日

[11] 授权公告号 CN 100445462C

[22] 申请日 2002.9.9 [21] 申请号 02819535.3

[30] 优先权

[32] 2001.10.3 [33] EP [31] 01203804.8

[86] 国际申请 PCT/EP2002/010022 2002.9.9

[87] 国际公布 WO2003/031716 英 2003.4.17

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.2

[73] 专利权人 贝卡尔特股份有限公司

地址 比利时茨维夫格姆

[72] 发明人 S·范尼斯特 S·沃斯蒂恩

D·米尔斯查特

[56] 参考文献

WO9931313 A1 1999.6.24

US5687557 A 1997.11.18

US3391531 A 1968.7.9

审查员 曾浩

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 黄淑辉

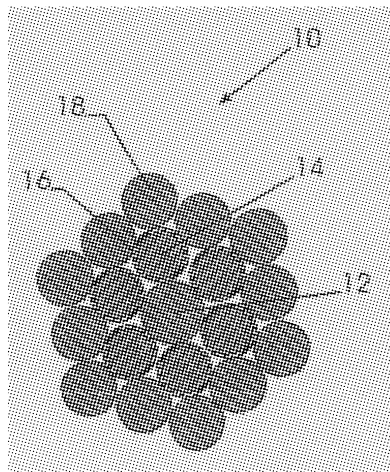
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

[54] 发明名称

中间丝涂有聚合物的多层钢丝帘线

[57] 摘要

一种钢丝帘线(10)包括有一或多根芯钢丝(12)的芯线,还包括扭绞在芯线周围的中间钢丝(14)的第一层和扭绞在第一层周围的第二钢丝(18)的第二层。所述中间钢丝至少之一单独地涂有聚合物(16),所述聚合物的最小厚度为0.010mm。聚合物(16)使涂布的中间钢丝(14)与其它钢丝之间的磨损减小,使所述钢丝帘线适用于增强轮胎的胎体帘布层。



1. 一种钢丝帘线，包括有一或多根具有芯钢丝直径的芯钢丝的芯线，还包括扭绞在芯线周围的中间钢丝的第一层，和扭绞在第一层周围的第二钢丝的第二层，所有的所述中间钢丝单独地预涂有聚合物，所述聚合物的最小厚度为 0.010mm，所述钢丝帘线的特征在于所述芯钢丝直径大于所述涂覆的中间钢丝的总直径和第二钢丝的直径。

2. 权利要求 1 的钢丝帘线，其中所述聚合物被预挤压在所有的中间钢丝周围。

3. 权利要求 1 的钢丝帘线，其中所述聚合物选自聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯和聚萘二甲酸乙二酯。

4. 权利要求 1 的钢丝帘线，其中所述芯线仅由一根芯钢丝组成。

5. 权利要求 1 的钢丝帘线，其中中间钢丝的数量在 3 至 10 的范围内。

6. 权利要求 1 的钢丝帘线，其中所述芯钢丝、中间钢丝和第二钢丝都以相同的方向和相同的扭绞节距扭绞。

7. 权利要求 1 的钢丝帘线，其中避免涂布的中间钢丝与任何毗邻钢丝之间钢-钢接触。

## 中间丝涂有聚合物的多层钢丝帘线

### 发明领域

本发明涉及一种钢丝帘线，包括芯线、扭绞在芯线周围的中间钢丝的第一层、和扭绞在第一层周围的第二钢丝的第二层。此钢丝帘线通常称为多层钢丝帘线。

### 发明背景

多层钢丝帘线为本领域特别是轮胎制造领域已知。多层钢丝帘线既可增强载重汽车轮胎的护胎带或束带层又可增强载重汽车轮胎的胎体帘布层。钢丝帘线在轮胎护胎带或束带层中的主要作用是使轮胎具有刚性。由于可通过胎面翻新更换轮胎的护胎带，所以护胎带内钢丝帘线所需机械性能不是很高。相反，用于加强胎体帘布层的钢丝帘线所需机械性能要高得多。原因之一在于胎体帘布层在轮胎的使用期限内不更换。因此，期望用于胎体帘布层的钢丝帘线强度更高、柔软度更高、结构更均匀、粘性和保粘度更高、而且耐久性更好。耐久性更好可表示为抗疲劳性和抗磨损性更高。

现有技术普遍用以下钢丝帘线结构作为载重汽车轮胎胎体帘布层的加强筋：

$3 + 9 + 15 \times 0.175 + 1$  (包扎丝) SSZS

试验显示此帘线的抗磨损性能差。这主要是因为存在有包扎丝和存在不同层的丝之间、特别是S扭绞层的丝与Z-扭绞层的丝之间点接触。

省去包扎丝产生以下现有技术结构：

$3 + 9 + 15 \times 0.175$  SSZ

在磨损方面有些改进。

试验过的另一种现有钢丝帘线有以下结构：

$3 + 8 + 13 \times 0.175$

与以前结构的区别在于：第一层省去一根丝，第二层省去两根丝。这导致紧密度减小，有允许橡胶渗入的不饱和层。渗入的橡胶使丝之间的磨损减小。

但已注意到采用以下现有结构抗磨损性最好：

0.20 + 18×0.175                      CC(密实性帘线)

该结构包括一根较粗的芯丝和 18 根以相同的扭绞方向和相同的扭绞节距与芯丝扭绞在一起的较细丝。此扭绞几何形状的结果是在丝之间存在线接触代替点接触。所述较粗的芯丝产生允许橡胶渗入的微小不饱和层而获得附加益处。线接触和橡胶渗入是抗磨损性好的原因。但芯丝仍然是最易损坏的元件。

### 发明概述

本发明的目的之一是避免现有技术的缺陷。

本发明的另一目的是进一步改进钢丝帘线的抗磨损性。

本发明的再另一目的是进一步提高钢丝帘线的耐久性。

本发明提供一种钢丝帘线，包括有一或多根芯钢丝的芯线、扭绞在芯线周围的中间钢丝的第一层、和扭绞在第一层周围的第二钢丝的第二层。本发明钢丝帘线的特征在于所述中间钢丝至少之一单独地涂有最小厚度为 0.10mm 的聚合物。环绕中间钢丝的聚合物显著地降低中间钢丝与所述中间层、所述第二层或芯线的任何毗邻钢丝之间的磨损度。

0.010mm(例如 0.015mm 或 0.025mm)的所述聚合物的最小厚度意味着超过填充各钢丝之间空隙所需聚合物体积的聚合物最小体积。此足量聚合物以及聚合物硬度的结果是在扭绞操作之后一薄层聚合物大多仍环绕着各中间钢丝。此残余薄层避免涂布的中间钢丝与周围丝之间钢-钢接触。

优选在扭绞之前将所述聚合物挤压在中间钢丝周围。

与“软质”聚合物相比，优选所谓“硬质”聚合物。硬质聚合物有良好的机械性能，赋予足够的抗磨损性。硬质聚合物有以下性质：晶体熔点高于 160℃，Vicat DIN 53 460 软化点高于 150℃，E-模量高

于 500MPa、优选高于 1000MPa，抗拉强度高于 25MPa，伸长率高于 50%，DIN 53 456 硬度高于 30MPa、优选高于 50MPa、例如高于 80MPa。

所述硬质聚合物还有在 50 至 2500Pa.s 范围内的在约 280℃ 下测量的熔体粘度，对应剪切速率从 10000 1/s 降至 1 1/s。还更优选的值是熔体粘度在 50 至 1000 Pa.s 的范围内，对应剪切速率从 5000 1/s 降至 20 1/s。

所述聚合物优选选自聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)和聚萘二甲酸乙二酯(PEN)。

在本发明范围内，证明 PET 是最佳解决方案。术语“聚对苯二甲酸乙二酯”或“PET”不仅代表对苯二甲酸乙二酯的均聚物，而且代表包含不多于 20% 其它共聚单元例如由除对苯二甲酸以外的其它酸如间苯二甲酸或除乙二醇以外的二醇衍生的共聚单元的对苯二甲酸乙二酯的共聚物。所述聚合物可还包含聚合物的混合物以改变其某些性能。

与聚酰胺如尼龙-6(PA6)涂层相比，聚对苯二甲酸乙二酯涂层使缆线具有同样低的摩擦阻力。此外，聚对苯二甲酸乙二酯涂层有更好的粘附和保粘性，有更高的抗腐蚀性，有更好的耐紫外光性(即更好的耐候性)，而且有更低的吸水或吸湿率。在相同情况下聚对苯二甲酸乙二酯涂层仅吸收尼龙-6 涂层吸湿量的十分之一。这意味着有聚对苯二甲酸乙二酯涂层的钢缆不溶胀至与有尼龙-6 涂层的钢缆相同的程度。此外，涂敷聚对苯二甲酸乙二酯涂层可以环境友好的方式进行，即预处理简单得多而且不使用底漆。

除已提及的所有优点之外，聚对苯二甲酸乙二酯涂层还提供良好的耐磨性。此性能在本发明中很重要。首先，与其它聚合物涂层相比，所述聚对苯二甲酸乙二酯涂层在扭绞过程中相对地未受损伤。其次，所述耐磨性还使扭绞过程之后钢丝之间磨损所致损伤减小。

一种有利的本发明实施方案有以下特征之一或多种：

- 仅有一个芯钢丝；

- 中间钢丝的数量在 3 至 10 的范围内;
- 所述中间钢丝都单独地涂有聚合物;
- 所述芯钢丝、中间钢丝和第二钢丝都以相同方向和相同的扭绞节距扭绞。

### 附图简述

下面结合附图更详细地描述本发明，其中

- 图 1 示出本发明钢丝帘线的横截面。

### 优选实施方案的描述

图 1 示出本发明钢丝帘线 10 之一优选实施方案的横截面。钢丝帘线 10 包括直径 0.20mm 的芯钢丝 12。六根中间钢丝 14 扭绞在芯钢丝 12 周围。所述每根中间钢丝 14 都单独地涂有聚对苯二甲酸乙二酯涂层 16。在扭绞之前通过挤出法在各钢丝上完成此过程。中间钢丝中钢的横截面直径为 0.15mm，包括聚对苯二甲酸乙二酯涂层 16 的总直径为 0.175mm，但也可为例如 0.20mm。

十二根直径 0.175mm 的第二丝 18 扭绞在中间钢丝周围。

中间丝 14 和第二丝 18 以相同的方向和 12.5mm 的相同扭绞节距扭绞。

从更全面的观点出发，所述聚对苯二甲酸乙二酯涂层的厚度可在 0.010 至 0.150mm、例如 0.015 至 0.100mm 的范围内改变。适合的厚度值为 0.020mm、0.025mm、0.030mm、0.035mm 和 0.040mm。

中间钢丝 14 周围的聚对苯二甲酸乙二酯涂层 16 有以下优点：

1. 芯丝 12 与涂布中间钢丝 14 之间没有钢接触；
2. 六根中间钢丝 14 相互间没有钢接触；
3. 中间钢丝 14 与第二钢丝 18 之间没有钢接触。

芯丝 12 有比中间丝 14 的总直径和第二丝 18 的直径稍大的直径 (0.20mm) 从而使中间层和第二层不饱和，即未被紧密排列的钢横截面完全占有和充满。第二钢丝之间的开口可允许橡胶渗入第二钢丝 18 之间从而也减小那些第二钢丝 18 之间的磨损。

可使所述第二丝经塑性变形，如 US-A-5687557 中所公开的多边

形变形，以进一步改善橡胶渗透度。

扭绞操作和硫化之后，中间钢丝 14 周围的聚对苯二甲酸乙二酯涂层 16 将不再呈现图 1 中所示圆形横截面。在第二丝 18 的向内力和随后硫化温度的影响下，聚对苯二甲酸乙二酯涂层 16 将有些流出。但由于本发明聚对苯二甲酸乙二酯的体积最小而且由于特定的聚对苯二甲酸乙二酯的硬度，在中间钢丝 14 周围的聚对苯二甲酸乙二酯涂层 16 将保持其上述优点。除可能存在钢-钢接触的某些离散点外，先涂布的中间钢丝 14 与周围所有钢丝即毗邻的中间丝 14、芯丝 12 和面对的第二丝 18 之间始终存在一薄层聚对苯二甲酸乙二酯涂层。因而，聚对苯二甲酸乙二酯通常环绕中间钢丝而且显著地减小不同丝之间的磨损。

已研究了本发明钢丝帘线的磨损情况，将结果与由现有技术钢丝帘线得到的类似结果进行对比。这些结果示于下表中。

表

钢丝帘线结构	层	BL 损失(%)	动态弯曲	磨损
3+9+15×0.175+1 NT* 5/10/16/3.5 SSZS	3	0		1
	9	1		1
	15	8		2 (3 包扎)
3+9+15×0.175 NT 5/10/16 SSZ	3	16	18	2
	9	13	40	2-3(4)
	15	21	37	1
3+8+13×0.175 NT 5/10/16 SSZ	3	1	11	1-2
	8	16	46	4
	13	6	22	1
0.20+18×0.175 CC NT 12.5 Z	1	7	6	2
	6	6	16	1-2
	12	8	17	1
0.20+6×0.15 PC+ 12×0.175 CC NT BETRU® 12.5Z 涂层厚度: 0.025mm	1	-3	-6	1
	6	2	5	1
	12	3	10	1-2

\*仅  $40.10^6$  环带周期(endless belt cycli)代替  $100.10^6$

NT = 标准抗拉强度

CC = 密实性帘线, 即所有丝以相同的扭绞节距和相同的方向扭绞

PC = 涂布的聚合物

BETRU® = 多边形预成型的

BL = 断裂负荷

BL 损失是  $100.10^6$  周期(对于第一现有技术钢丝帘线为  $40.10^6$ )的环带试验之后各丝的断裂负荷损失率。

对比试验中所用聚合物是 PET, 有以下性质:

- 晶体熔点: 255-258℃;
- Vicat DIN 53 460 软化点: 180-190℃;
- E-模量 DIN 53 457 ISO 527: 2500MPa;
- 抗拉强度 DIN 53 455 - ISO 527: 60MPa;
- 伸长率 DIN 53 455 - ISO 527: >50%;
- 硬度 DIN 53 456: 120-125 MPa;
- 吸湿率(20℃, 50%相对湿度): 0.3%。

动态弯曲是  $100.10^6$  周期(对于第一现有技术钢丝帘线为  $40.10^6$ )的环带试验之后动态弯曲周期数的损失率。

表中最后一栏(磨损)所给数字是按以下判断的磨损代码:

代码	磨损
0	无
1	少量
2	中等
3	明显
4	重
5	极重

更宽地, 本发明钢丝帘线的钢丝通常有在 0.03 至 0.80mm、优选 0.05 至 0.30mm 范围内的直径。

所述钢丝的组成如下：碳含量在 0.70 至 1.10% 的范围内，锰含量在 0.10 至 1.10% 的范围内，硅含量在 0.10 至 0.90% 的范围内，硫和磷含量限于 0.15%、优选 0.010%；可加入其它元素如铬(最多 0.20-0.40%)、铜(最多 0.20%)、镍(最多 0.30%)、钴(最多 0.20%)和钒(最多 0.30%)。

所述丝的最终抗拉强度  $R_m$  取决于其直径：例如，0.2mm 标准拉力丝(tensile filament)的  $R_m$  高于约 2800MPa，0.2mm 高拉力丝的  $R_m$  高于约 3400MPa，0.2mm 超高拉力丝的  $R_m$  高于约 3600MPa，0.2mm 极高拉力丝的  $R_m$  高于约 4000MPa。

所述钢丝涂有增强与橡胶的粘附力的涂层：铜合金涂层如黄铜(低铜 - 63.5%Cu-和高铜 - 67.5%Cu)或复合黄铜涂层(Ni+黄铜，黄铜 + Co...)。用于粘附橡胶的用硅烷处理过的锌涂层也可。

本发明钢丝帘线可用已知的管状捻丝机或优选用已知的倍捻机制造。中间钢丝的涂层可在扭绞过程之前在单独的挤出过程中完成，也可在一个在线生产线中完成，其中挤出步骤在扭绞步骤之前。

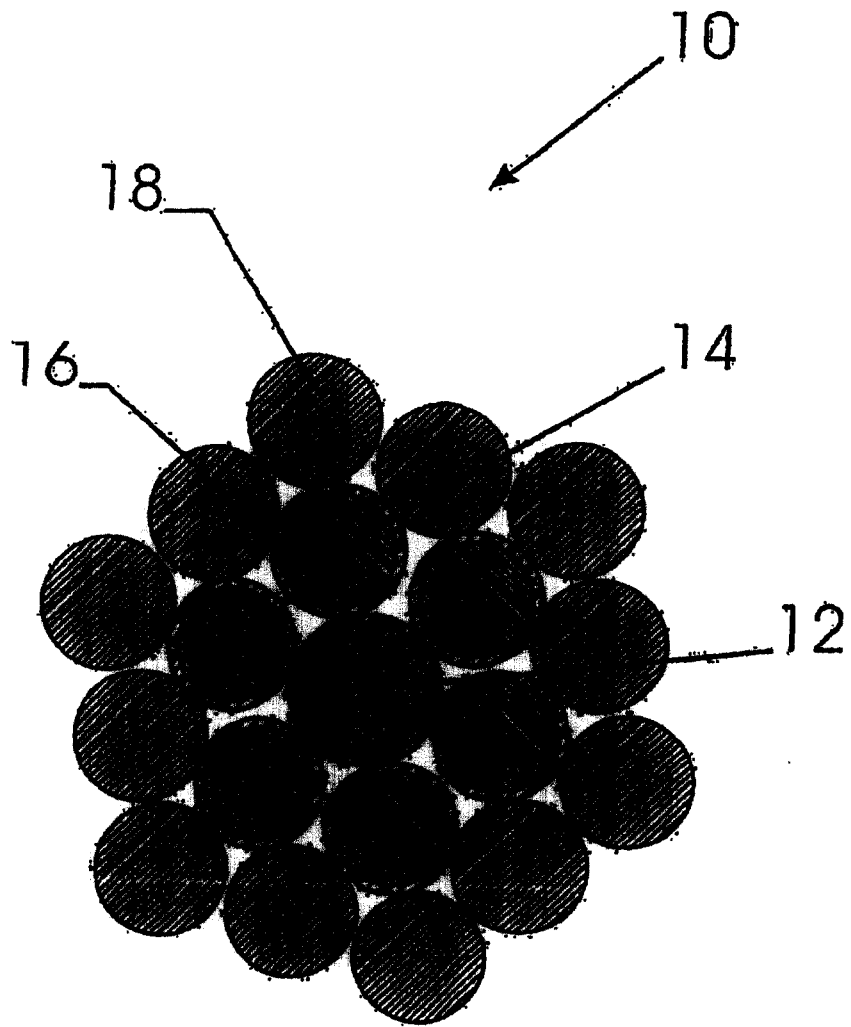


图1