



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102365404 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201080014110. 3

(22) 申请日 2010. 03. 29

(30) 优先权数据

0952020 2009. 03. 31 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 09. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/054063 2010. 03. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/112445 FR 2010. 10. 07

(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 T·鲍狄埃 J·戈捷 J·图森

(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 赵占元

(51) Int. Cl.

D07B 1/06(2006. 01)

D07B 1/16(2006. 01)

D07B 7/14(2006. 01)

D07B 5/12(2006. 01)

D07B 3/08(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1898435 A, 2007. 01. 17,

CN 1478162 A, 2004. 02. 25,

JP 2002-266266 A, 2002. 09. 18,

US 2181475 A, 1936. 10. 26,

CN 1809664 A, 2006. 07. 26,

JP 4049627 B2, 2007. 12. 07,

EP 0744490 A2, 1996. 11. 27,

CN 1282390 A, 2001. 01. 31,

EP 1186699 A2, 2002. 03. 13,

US 2002/0160213 A1, 2002. 10. 31,

JP 4316904 B2, 2004. 10. 07,

审查员 董艳红

权利要求书2页 说明书14页 附图2页

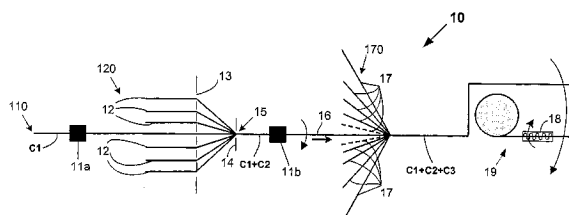
(54) 发明名称

制造三层帘线的方法和设备

(57) 摘要

本发明涉及一种制造具有原地橡胶处理类型的三个同心层 (C1、C2、C3) 的金属帘线的方法, 原地橡胶处理的意思是: 包含了包括有被称为“填充橡胶”的未交联状态下的橡胶的复合物。所述帘线包括第一内层或芯部 (C1), N 根直径为  $d_2$  的丝线以螺旋的形式以捻距  $p_2$  一起缠绕在第一内层或芯部 (C1) 周围, 从而形成中间层 (C2), N 在 3 和 12 之间变化。此外, P 根直径为  $d_3$  的丝线以螺旋的形式以捻距  $p_3$  缠绕在该第二中间层 (C2) 周围, 从而形成第三外层 (C3), P 在 8 和 20 之间变化。所述方法包括以下步骤: 第一包覆步骤, 其中所述芯部 (C1) 被涂设了填充橡胶; 第一组装步骤, 其将第二层 (C2) 的 N 根丝线组装并捻合在被这样包覆了的芯部 (C1) 周围, 从而在称为“组装点”的点处形成被称为“芯股” (C1+C2) 的中间帘线; 在所述组装点下游执行的第二包覆步骤, 其中所

述芯股 (C1+C2) 被包覆所述填充橡胶; 第二组装步骤, 其中第三层 (C3) 的 P 根丝线被组装并捻合在被这样包覆了的芯股 (C1+C2) 周围; 以及最终的捻合 - 平衡步骤。本发明还涉及用于实施这样一种方法的设备。



1. 一种利用原地橡胶处理类型的三个同心层 (C1、C2、C3) 来制造金属帘线的方法, 原地橡胶处理的意思是: 结合了由被称为“填充橡胶”的未交联状态的橡胶制成的复合物, 所述帘线包括第一层或芯部 (C1)、第二层 (C2) 和第三层 (C3), N 根直径为  $d_2$  的丝线在所述第二层 (C2) 当中以捻距  $p_2$  一起螺旋缠绕在该第一层或芯部 (C1) 周围, N 从 3 到 12 进行变化, P 根直径为  $d_3$  的丝线在所述第三层 (C3) 当中以捻距  $p_3$  一起螺旋缠绕在所述第二层 (C2) 周围, P 从 8 到 20 进行变化, 所述方法包括以下步骤:

- 第一包覆步骤, 其中所述第一层或芯部 (C1) 被包覆所述填充橡胶;
- 第一组装步骤, 其通过将所述第二层 (C2) 的 N 根丝线捻合在被这样包覆了的第一层或芯部 (C1) 周围, 从而在称为“组装点”的点处形成被称为“芯股” (C1+C2) 的中间帘线;
- 在所述组装点的下游执行的第二包覆步骤, 在该第二包覆步骤中, 所述芯股 (C1+C2) 被包覆所述填充橡胶;
- 第二组装步骤, 其中第三层 (C3) 的 P 根丝线被捻合在被这样包覆了的芯股 (C1+C2) 周围;
- 对尚未固化的填充橡胶进行的最终的捻合 - 平衡步骤。

2. 根据权利要求 1 所述的利用原地橡胶处理类型的三个同心层 (C1、C2、C3) 来制造金属帘线的方法, 其中在每个包覆步骤当中, 所述填充橡胶的挤出温度介于  $50^{\circ}\text{C}$  和  $120^{\circ}\text{C}$  之间。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的利用原地橡胶处理类型的三个同心层 (C1、C2、C3) 来制造金属帘线的方法, 其中, 在两个包覆步骤期间, 被传送的填充橡胶的总量在每克最终帘线中介于 5mg 和 40mg 之间。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的利用原地橡胶处理类型的三个同心层 (C1、C2、C3) 来制造金属帘线的方法, 其中每个所述芯部和所述芯股在包覆之后被覆盖的填充橡胶的最小厚度超过  $5\mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的利用原地橡胶处理类型的三个同心层 (C1、C2、C3) 来制造金属帘线的方法, 其中所述填充橡胶的橡胶是二烯弹性体。

6. 根据权利要求 5 所述的利用原地橡胶处理类型的三个同心层 (C1、C2、C3) 来制造金属帘线的方法, 其中所述二烯弹性体选自: 聚丁二烯、天然橡胶、合成聚异戊二烯、丁二烯的共聚物、异戊二烯的共聚物以及这些弹性体的混合物。

7. 根据权利要求 6 所述的利用原地橡胶处理类型的三个同心层 (C1、C2、C3) 来制造金属帘线的方法, 其中所述二烯弹性体是异戊二烯弹性体, 优选地为天然橡胶。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的利用原地橡胶处理类型的三个同心层 (C1、C2、C3) 来制造金属帘线的方法, 其中在所述组装点的下游, 施加在所述芯股上的拉伸应力介于所述芯股的断裂强度的 10% 和 25% 之间。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的利用原地橡胶处理类型的三个同心层 (C1、C2、C3) 来制造金属帘线的方法, 其中所述第一层或芯部 (C1) 由 M 根丝线构成, M 从 1 到 4 进行变化, 且该丝线的直径  $d_1$  包括在从 0.08mm 到 0.50mm 的范围内。

10. 根据权利要求 9 所述的利用原地橡胶处理类型的三个同心层 (C1、C2、C3) 来制造金属帘线的方法, 其中 M 等于 1。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的利用原地橡胶处理类型的三个同心层 (C1、C2、C3) 来

制造金属帘线的方法,其中所述直径  $d_2$  包括在从 0.08mm 到 0.45mm 的范围内,并且捻距  $p_2$  包括在从 5mm 到 30mm 的范围内。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的利用原地橡胶处理类型的三个同心层 (C1、C2、C3) 来制造金属帘线的方法,其中所述直径  $d_3$  包括在从 0.08mm 到 0.45mm 的范围内,且所述捻距  $p_3$  大于或等于  $p_2$ 。

13. 根据权利要求 1 或 2 所述的利用原地橡胶处理类型的三个同心层 (C1、C2、C3) 来制造金属帘线的方法,其中所述第三层 (C3) 的丝线以与所述第二层 (C2) 的丝线相同的捻距和相同的捻合方向来进行螺旋缠绕。

14. 根据权利要求 1 或 2 所述的利用原地橡胶处理类型的三个同心层 (C1、C2、C3) 来制造金属帘线的方法,其中 N 从 5 到 7 进行变化。

15. 根据权利要求 1 或 2 所述的利用原地橡胶处理类型的三个同心层 (C1、C2、C3) 来制造金属帘线的方法,其中 P 从 10 到 14 进行变化。

16. 根据权利要求 1 或 2 所述的利用原地橡胶处理类型的三个同心层 (C1、C2、C3) 来制造金属帘线的方法,其中所述第三层 (C3) 是饱和层。

17. 一种依次进行橡胶处理和组装的设备,其能够用来实施根据权利要求 1 至 16 中任意一项所述的方法,在形成帘线的时候,沿着所述帘线的行进方向从上游到下游,所述设备包括:

- 供给装置,其用于供给第一层或芯部 (C1);
- 第一包覆装置,其用来对所述第一层或芯部 (C1) 进行包覆;
- 用来供给第二层 (C2) 的 N 根丝线的供给装置和第一组装装置,该第一组装装置通过捻合而在称为“组装点”的点处将这 N 根丝线组装在被包覆了的第一层或芯部 (C1) 周围,从而形成被称为“芯股” (C1+C2) 的中间帘线;
- 在所述组装点下游的用来包覆所述芯股 (C1+C2) 的第二包覆装置;
- 位于所述第二包覆装置出口处的用来供给第三层 (C3) 的 P 根丝线的供给装置和第二组装装置,该第二组装装置通过捻合而将这 P 根丝线组装在所述芯股 (C1+C2) 周围,从而敷设第三层 (C3);
- 捻合平衡装置,其位于所述第二组装装置的出口处。

18. 根据权利要求 17 所述的依次进行橡胶处理和组装的设备,包括固定不动的供给装置和转动的接收装置。

19. 根据权利要求 17 或 18 所述的依次进行橡胶处理和组装的设备,其中所述第一包覆装置和第二包覆装置的每一者都由单一的挤出头构成,该单一的挤出头包括至少一个整形模。

20. 根据权利要求 17 或 18 所述的依次进行橡胶处理和组装的设备,其中所述捻合平衡装置包括选自矫直机、捻合机或捻合机-矫直机中的至少一个工具。

## 制造三层帘线的方法和设备

### 技术领域

[0001] 本发明涉及制造特别是 M+N+P 结构的三层金属帘线的方法和设备,所述三层金属帘线特别能够用来增强诸如是轮胎的橡胶制品。

[0002] 更加具体而言,本发明涉及制造“原地橡胶处理”类型的金属帘线的方法和设备,亦即,在帘线的实际制造期间,利用未交联状态的橡胶而从内部进行橡胶处理的帘线,从而特别是在用于工业车辆的轮胎的胎体增强件当中,显著地提高它们的抗腐蚀性并因此提高它们的耐久度。

### 背景技术

[0003] 已知的是,子午线轮胎包括胎面、两个不可拉伸的胎圈、将胎圈连接至胎面的两个侧壁以及在圆周方向上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至少一个橡胶的帘布层(或“层”)制成,所述橡胶的帘布层(或“层”)通过诸如帘线或单丝的增强元件(“增强件”)得以增强,在承载有重载荷的用于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”的钢帘线,其由中心层或芯部以及围绕该中心层或芯部布置的一个或多个丝线的同心层制成。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 根丝线的芯部,M 从 1 到 4 变化,该芯部被 N 根丝线的中间层包围,N 典型地从 3 到 12 变化,该中间层本身被 P 根丝线的外层包围,P 典型地从 8 到 20 变化,对于整个组件而言可以由围绕外层以螺旋缠绕的外缠丝进行缠裹。

[0005] 众所周知的是,当轮胎滚动的时候这些分层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,特别是由于相邻的层之间的接触,因此也承受磨损以及疲劳;因此这些分层帘线必须对于所谓“磨蚀疲劳”具有较高的抵抗性。

[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,使得这种材料渗透到构成帘线的多个丝线之间的所有空间当中。事实上,如果这种渗透不够充分,那么就会沿着帘线并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)由于例如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。与在干燥大气中的使用相比,这种水分的存在在引起腐蚀和加速上述降解的过程中(所谓的“腐蚀疲劳”现象)起着重要的作用。

[0007] 一般而言归到上位术语“摩擦腐蚀疲劳”的所有这些疲劳现象会引起帘线机械性质逐渐变差,并且在最极端恶劣的行驶条件下可能会影响这些帘线的寿命。

[0008] 为了减缓上述缺点,申请 WO 2005/071157 已经提出了 1+M+N 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,由橡胶复合物构成的包覆套至少覆盖由 M 根丝线制成的中间层,帘线的芯部本身(或者独立的丝线)既可以覆盖有橡胶,也可以不覆盖有橡胶。通过这种特殊设计,不但获得了极好的橡胶渗透性,限制了腐蚀的问题,而且相对于现有技术的帘线而言还显著改进了磨蚀疲劳耐久性方面的特性。从而非常明显地改进了轮胎的寿命以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,所述步骤首先涉及制造中间的 1+M(特别是 1+6)帘线,然后使用挤出头来包覆这种中间帘线,最后的最终操作是将剩余的 N(特别是 12)根丝线在这样被包覆了的芯部周围进行卷绕,从而形成外层。为了在外层围绕芯部卷绕之前避免橡胶包覆套的未固化橡胶的非常高的粘性的问题,在中间卷绕和解绕操作的过程中,还必须使用塑料夹层薄膜。所有这些相继的处理操作从工业观点来说都是具有惩罚性的,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获得沿着帘线轴线对于帘线的最低可能性的空气渗透性,已经发现,必须使用现有技术的这些方法在包覆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,因为在未固化(未交联)状态中的橡胶具有非常高的粘性,这样的不需要的溢出反过来在帘线的随后处理过程中产生明显的缺点,特别是在压延操作过程中,该压延操作随后进行,用于在制造轮胎和最终固化的最终操作之前将帘线结合进入同样处于未固化状态的橡胶条。

[0013] 所有上述缺点当然会减慢工业生产速率,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。

## 发明内容

[0014] 在从事研究期间,申请人已经发现了一种改进的制造方法,其能够缓解上述缺点。

[0015] 因此,本发明的第一主题是一种利用原地橡胶处理类型的三个同心层(C1、C2、C3)来制造金属帘线的方法,原地橡胶处理的意思是:结合了由被称为“填充橡胶”的未交联状态下的橡胶制成的复合物,所述帘线包括第一层或芯部(C1)、第二层(C2)和第三层(C3),N根直径为 $d_2$ 的丝线在所述第二层(C2)当中以捻距 $p_2$ 一起螺旋缠绕在该第一层或芯部(C1)周围,N从3到12进行变化,P根直径为 $d_3$ 的丝线在所述第三层(C3)当中以捻距 $p_3$ 一起螺旋缠绕在所述第二层(C2)周围,P从8到20进行变化,所述方法包括以下步骤:

[0016] - 第一包覆步骤,其中所述第一层或芯部(C1)被包覆所述填充橡胶;

[0017] - 第一组装步骤,其通过将所述第二层(C2)的N根丝线捻合在被这样包覆了的第一层或芯部(C1)周围,从而在称为“组装点”的点处形成被称为“芯股”(C1+C2)的中间帘线;

[0018] - 在所述组装点的下游执行的第二包覆步骤,在该第二包覆步骤中,所述芯股(C1+C2)被包覆了所述填充橡胶;

[0019] - 第二组装步骤,其中第三层(C3)的P根丝线被捻合在被这样包覆了的芯股(C1+C2)周围;

[0020] - 最终的捻合-平衡步骤。

[0021] 本发明的这种方法可以优选地连续地并依次制造三层帘线,该三层帘线与现有技术的地橡胶处理的三层帘线相比较,其具有的显著优点是包括了较少量的填充橡胶,这使得三层帘线更加紧凑,该橡胶还在帘线内在其每个毛细管中均匀分布,从而赋予其更好的纵向非渗透性。

[0022] 本发明还涉及这一种依次进行橡胶处理和组装的设备,其能够用来实施本发明的方法,在形成帘线的时候,沿着所述帘线的行进方向从上游到下游,所述设备包括:

[0023] - 供给装置,其用于供给第一层或芯部 (C1);

[0024] - 第一包覆装置,其用来对所述第一层或芯部 (C1) 进行包覆;

[0025] - 用来供给第二层 (C2) 的 N 根丝线的供给装置和第一组装装置,所述第一组装装置通过捻合而在称为“组装点”的点处将这 N 根丝线组装在被包覆了的第一层或芯部 (C1) 周围,从而形成被称为“芯股” (C1+C2) 的中间帘线;

[0026] - 在所述组装点下游的用来包覆所述芯股 (C1+C2) 的第二包覆装置;

[0027] - 位于所述第二包覆装置出口处的用来供给第三层 (C3) 的 P 根丝线的供给装置和第二组装装置,所述第二组装装置通过捻合而将这 P 根丝线组装在所述芯股 (C1+C2) 周围,从而敷设第三层 (C3);

[0028] - 捻合平衡装置,其位于所述第二组装装置的出口处。

### 附图说明

[0029] 本发明及其优点将按照下文中的描述和随后的示例性实施方案以及与这些实施方案有关的图 1 至图 3 而易于理解,这些附图分别图示性地示出了:

[0030] - 原地进行橡胶处理和捻合的设备的一个实例,其能够用于根据按照本发明的方法来制造紧凑型的三层帘线 (图 1);

[0031] - 紧凑型的原地橡胶处理的 1+6+12 结构的帘线的横截面,该帘线能够使用本发明的方法而进行制造 (图 2);

[0032] - 同样为紧凑型的但并未进行原地橡胶处理的 1+6+12 结构的传统帘线的横截面 (图 3)。

### 具体实施方式

[0033] I. 本发明的具体描述

[0034] 在本说明书中,除非另外有清楚的表示,所有的百分比 (%) 均表示重量百分比。

[0035] 此外,表述“a 和 b 之间”所表达的任何数值范围代表从大于 a 延伸到小于 b 的数值范围 (即,端点 a 和 b 不包括在内),然而由表述“从 a 到 b”所表达的任何数值范围表示从 a 一直延伸到 b 的数值范围 (即,端点值 a 和 b 包括在内)。

[0036] 本发明的方法旨在利用原地橡胶处理类型的三个同心层 (C1、C2、C3) 来制造金属帘线,原地橡胶处理的意思是:结合了由被称为“填充橡胶”的未交联状态的橡胶制成的复合物,所述帘线包括第一层或芯部 (C1)、第二层 (C2) 和第三层 (C3), N 根直径为  $d_2$  的丝线在所述第二层 (C2) 当中以捻距  $p_2$  一起螺旋缠绕在该第一层或芯部 (C1) 周围, N 从 3 到 12 进行变化, P 根直径为  $d_3$  的丝线在所述第三层 (C3) 当中以捻距  $p_3$  一起螺旋缠绕在所述第二层 (C2) 周围, P 从 8 到 20 进行变化,所述方法包括以下步骤,优选地这些步骤依序并且连续的执行:

[0037] - 第一包覆步骤,其中所述第一层或芯部 (C1) 被包覆未固化 (亦即,未交联的或者是生的) 状态下的填充橡胶;

[0038] - 第一组装步骤,其通过将所述第二层 (C2) 的 N 根丝线捻合在被这样包覆了的第

一层或芯部 (C1) 周围,从而在称为“组装点”的点处形成被称为“芯股”(C1+C2) 的中间帘线;

[0039] - 在所述组装点下游执行的第二包覆步骤,在该第二包覆步骤中,所述芯股 (C1+C2) 被包覆所述填充橡胶;

[0040] - 第二组装步骤,其中第三层 (C3) 的 P 根丝线被捻合在被这样包覆了的芯股周围;

[0041] - 最终的捻合 - 平衡步骤。

[0042] 在此将回顾的是,对于组装金属丝线,存在两种可能的技术:

[0043] - 一种是通过卷缆 (cabling) 的方式:在这种情况下,由于在组装点之前和在组装点之后的同步旋转,所述丝线未经受绕其自身的轴线的捻合;

[0044] - 另一种是通过捻合的方式:在这种情况下,丝线既经受了共同的捻合也经受了绕其自身的轴线的单独捻合,因而在每根丝线上产生了解捻扭矩。

[0045] 上述方法的一个本质特征是在第一层或芯部 (C1) 周围组装第二层 (C2),以及在第二层 (C2) 周围组装第三层 (C3) 中都使用了捻合步骤。

[0046] 第一层或芯部 (C1) 的直径  $d_0$  (或者总体尺寸的直径) 优选地包含在从 0.08mm 到 0.50mm 的范围内,这可以使得该芯部由单一的丝线或甚至由数根丝线构成,所述数根丝线已经通过任何已知方式而互相组装在一起,例如通过卷缆或者更加优选地通过捻合的方式。优选地,该芯部中的用“M”表示的丝线数量包含在从 1 到 4 的范围内。更加优选地,该芯部由单一的单独丝线构成 (M 等于 1),该单独丝线自身的直径  $d_1$  更加优选地包括在从 0.08mm 到 0.50mm 的范围内。

[0047] 在第一包覆步骤期间,该芯部首先被包覆了在适宜温度下被挤出螺杆提供的未交联状态的填充橡胶。因此,该填充橡胶能够借助单一的挤出头而在单一的小体积固定点上被传送。

[0048] 所述挤出头可以包括一个或更多个模具,例如上游引导模和下游整形模。可以增加用于连续测量和控制被包覆的芯部的直径的装置,这些装置与挤出机连接,以及增加用来控制芯部在挤出头当中使芯部居中的装置。优选地,填充橡胶被挤出的温度介于 50°C 和 120°C 之间,更优选地介于 50°C 和 100°C 之间。

[0049] 所述挤出头由此限定了具有旋转圆柱体形状的包覆区域,所述区域的直径优选地介于 0.15mm 和 1.2mm 之间,更优选地在 0.2mm 和 1.0mm 之间,并且所述区域的长度优选地介于 4mm 和 10mm 之间。

[0050] 典型地,在离开挤出头的时候,帘线的芯部在其周缘上的所有点处被覆盖了最小厚度的填充橡胶,该最小厚度优选地大于 5  $\mu\text{m}$ ,更优选地大于 10  $\mu\text{m}$ ,特别地超过了 15  $\mu\text{m}$ ,并显著地介于 15  $\mu\text{m}$  和 40  $\mu\text{m}$  之间。

[0051] 填充橡胶的弹性体 (或者无差别地称为“橡胶”,这两者视为同义词) 优选地为二烯弹性体,即定义为至少部分地 (即均聚物或共聚物) 源自二烯单体 (即,具有两个共轭或者碳 - 碳双键的单体) 的弹性体。更加优选地,二烯弹性体选自:聚丁二烯 (BR)、天然橡胶 (NR)、合成聚异戊二烯 (IR)、各种丁二烯的共聚物、各种异戊二烯的共聚物以及这些弹性体的混合物。更加优选地,这样的共聚物选自:丁二烯 - 苯乙烯共聚物 (SBR) (无论其是通过乳液聚合 (ESBR) 还是通过溶液聚合 (SSBR) 制备的)、丁二烯 - 异戊二烯共聚物 (BIR)、苯

乙烯-异戊二烯共聚物 (SIR) 以及苯乙烯-丁二烯-异戊二烯共聚物 (SBIR)。

[0052] 一个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,选自如下材料的二烯弹性体:天然橡胶 (NR)、合成聚异戊二烯 (IR)、各种异戊二烯共聚物或这些弹性体的混合物。优选地,异戊二烯弹性体是天然橡胶或顺-1,4 类型的合成聚异戊二烯。对于这些合成聚异戊二烯,优选地使用具有顺-1,4 键含量(摩尔%)大于 90%的聚异戊二烯,更优选地还大于 98%。根据其它优选实施方案,异戊二烯弹性体还可以结合另一种二烯弹性体,例如,比方说 SBR 和 / 或 BR 类型的其中之一。

[0053] 填充橡胶可以只包含一种弹性体或几种弹性体,特别地为二烯类型,对于这种弹性体或这几种弹性体也可以结合除了弹性体之外的任意类型的聚合物一起使用。

[0054] 填充橡胶优选地是可交联类型,即其定义为包含交联系统,该交联系统适合于使得复合物在其固化工艺过程中能够进行交联(即,从而在其被加热的时候,其变硬而不是熔化);从而,在这样的情形下,这种橡胶复合物可以具备不可熔化的性质,因为其在任意温度下都不会由于加热而熔化。优选地,对于二烯橡胶复合物的情况,用于橡胶包覆的交联系统是称为硫化系统的系统,即基于硫(或基于给硫剂)和至少一种硫化加速剂的系统。然而,本发明还适用于填充橡胶并不包含硫或者其他任何交联系统的情形,应当理解,在本发明的帘线所要增强的橡胶基质中的已经存在的交联或者硫化系统可能已经足够用于其进行交联或者硫化,并且能够通过接触而从所述环绕的基质中移动至填充橡胶当中。

[0055] 填充橡胶还可以包含在轮胎中使用的橡胶基质的所有或一些常用添加剂,例如增强填料(例如碳黑或二氧化硅)、抗氧化剂、油、增塑剂、抗硫化返原剂、树脂、助粘剂(例如钴盐)。

[0056] 增强填料(例如碳黑或诸如二氧化硅的无机增强填料)的含量优选地大于 50phr,例如介于 50phr 和 120phr 之间。对于碳黑而言,例如,所有的碳黑,特别是通常在轮胎中使用的 HAF、ISAF、SAF 类型(称为轮胎级碳黑),都是合适的。在所有这些当中,可以更加特别地提及 (ASTM) 300,600 或 700 级的碳黑(例如,N326、N330、N347、N375、N683、N772)。合适的无机增强填料特别地包括二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )类型的无机填料,特别是所具有的 BET 表面积小于  $450\text{m}^2/\text{g}$ ,优选地从  $30\text{m}^2/\text{g}$  到  $400\text{m}^2/\text{g}$  的沉淀二氧化硅或火成二氧化硅。

[0057] 在前述的第一包覆步骤的末尾,在第一组装步骤的过程中,第二层 (C2) 的 N 根丝线在被包覆了的第一层或芯部 (C1) 周围捻合在一起 (S 或 Z 方向),从而以本质上已知的方式在称为组装点处形成芯股 (C1+C2);通过供给装置来进行丝线的传送,所述供给装置诸如线轴、分离筛 (separating grid),其可以联接至组装引导件,也可以不联接至组装引导件,并用于使得 N 根线围绕芯部会聚在公共捻合点(或者组装点)上。

[0058] 优选地, N 根丝线的直径  $d_2$  包括在从 0.08mm 到 0.45mm 的范围内,并且捻距  $p_2$  包括在从 5mm 到 30mm 的范围内。在此处应当回想起的是,捻距“p”表示利用已知的方式而平行于帘线的轴线所测量出的长度,该测量是在具有该捻距的丝线围绕帘线的所述轴线绕了一整圈之后进行的。

[0059] 在该捻合期间, N 根丝线挤靠填充橡胶,从而变成了覆盖第一层或芯部 (C1) 的橡胶包覆套中的外壳。接着,这些足够量的填充橡胶自然地填充了形成在第一层或芯部 (C1) 和第二层 (C2) 之间的毛细管间隙。

[0060] 在组装点的下游,施加在所述芯股上的拉伸应力优选地介于所述芯股的断裂强度

的 10% 和 25% 之间。

[0061] 在第二包覆步骤期间,这样形成的芯股 (C1+C2) 依次被包覆了未固化状态的填充橡胶,该填充橡胶例如可以在升高到适宜温度的第二挤出头当中进行提供。

[0062] 如之前所述的一样,所述挤出头可以包括一个或更多个模具,例如上游引导模和下游整形模。可以增加用于连续测量和控制被包覆了的芯股的直径的装置,这些装置与挤出机连接,并且可以增加用来控制芯股在挤出头当中的居中的装置。优选地,填充橡胶被挤出的温度介于 50℃ 和 120℃ 之间,更优选地介于 50℃ 和 100℃ 之间。

[0063] 所述挤出头限定了具有旋转圆柱体形状的包覆区域,所述区域的直径优选地介于 0.4mm 和 1.2mm 之间,更优选地在 0.5mm 和 1.0mm 之间,并且所述区域的长度优选地介于 4mm 和 10mm 之间。

[0064] 典型地,在离开该第二挤出头的时候,被这样包覆了的芯股 (C1+C2) 在其周缘上的所有点处被覆盖了最小厚度的填充橡胶,该最小厚度优选地大于 5 μm,更优选地大于 10 μm,并显著地介于 15 μm 和 50 μm 之间。

[0065] 在第二组装步骤期间,对第三层或者外层 (C3) 的 P 根丝线进行最后的组装,其再一次地在这样被包覆了的芯股 (C1+C2) 周围进行捻合 (S 或 Z 方向)。优选地,所述 P 根丝线的直径  $d_3$  包括在从 0.08mm 到 0.45mm 的范围内,且所述捻距  $p_3$  大于或等于  $p_2$ ,特别地包含在从 5mm 到 30mm 的范围内。

[0066] 在捻合期间,P 根丝线依次挤靠存在于芯股周缘的填充橡胶,从而在其内部形成壳。接着,所述填充橡胶在这些 P 根外部丝线施加的压力下局部地填充了第二层 (C2) 和第三层 (C3) 之间的被丝线留空的毛细管或者空腔。

[0067] 在这个工艺阶段,本发明的帘线还未完成:上述的由第二层 (C2) 的 N 根丝线和第三层 (C3) 的 P 根丝线所限定的毛细管还没有充满填充橡胶,即没有充满到足以产生具有最优不透气性的帘线。

[0068] 接下来的基本步骤包括使得这样具有了未固化状态的填充橡胶的帘线穿过捻合平衡装置。在这里,“捻合平衡”的意思是,作为已知的方式,在其各自层当中,消除施加在捻合状态下的帘线的每根丝线上的残留捻合扭矩 (或者解捻扭矩)。对于捻合领域的技术人员而言捻合平衡工具是已知的;其例如可以由矫直机构成,和 / 或由“捻合机”构成,和 / 或由“捻合机 - 矫直机” (其要么在捻合机的情况下由滑轮构成,要么在矫直机的情况下由小直径辊子构成) 构成,帘线通过滑轮或辊子在一个单一平面中或者优选地在至少两个不同的平面中行进。

[0069] 提出一种在后假设,在穿过上述的各种平衡装置的过程中,所述平衡装置在在第二层和第三层 (C2 和 C3) 的 N 根和 P 根丝线上产生了的捻合和径向压力,该捻合和径向压力足以使得未固化 (亦即,未交联或者是生的) 状态的仍然是很热并且相对为流体的填充橡胶传播并均匀分布到由第二层 (C3) 的 N 根丝线和第三层 (C3) 的 P 根丝线所毛细管当中,最终赋予本发明的帘线极好的不透气性能来作为其特征。通过使用矫直工具而给予的矫直功能还会具有如下优点:矫直机的辊子和第三层 (C3) 的丝线之间的接触将会向填充橡胶施加额外的压力,这进一步促进其完全渗透了存在于帘线的第二层 (C2) 和第三层 (C3) 之间的毛细管。

[0070] 换言之,上文描述的本发明工艺在帘线制造的最终阶段使用了丝线的捻合和施加

在丝线上的径向压力,从而在帘线径向内侧对填充橡胶进行了分配,同时完美地控制了所供给的填充橡胶的量。本领域技术人员将会特别得知如何调整捻合-平衡装置的滑轮和/或辊子的布置和直径,其目的在于改变施加在丝线上的径向压力的强度。

[0071] 从而,意想不到的,其已经证明了通过将橡胶沉积在 N 根丝线的组装点下游的第一层或芯部 (C1) 的第一层周围,可以使得填充橡胶渗透进入本发明的帘线的正中心并进入其所有毛细管,同时由于使用了两个连续的挤出头,还对输送的填充橡胶的量进行了控制和优化。

[0072] 在该最终捻合平衡步骤之后,利用未固化状态的填充橡胶进行橡胶原地胶处理的根据本发明的方法的帘线制造就完成了。优选地,在这种完成的帘线中,帘线的两根相邻丝线之间的填充橡胶的厚度大于  $1\mu\text{m}$ ,优选地包含在  $1\mu\text{m}$  和  $10\mu\text{m}$  之间,而无论这些丝线可能是哪种丝线。在例如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用于存储,从而制备能够用作例如轮胎胎体增强件的金属/橡胶复合织物。

[0073] 根据本发明的一个优选实施方案,被如上所述的第一包覆装置和第二包覆装置传送的填充橡胶的总量被调整到优选范围内,该优选范围在每克最终(亦即,完成了制造并进行了原地橡胶处理)帘线中介于 5mg 和 40mg 之间,特别是在 5mg 和 30mg 之间。从而,根据本发明的一个优选实施方案,被第一包覆装置和第二包覆装置的每一者传送的填充橡胶的量可以有利地调整到优选范围内,该优选范围在每克最终帘线中介于 2.5mg 和 20mg 之间,特别介于 2.5mg 和 15mg 之间。

[0074] 低于所表示的最小值,无法保证填充橡胶确实存在于帘线的每个毛细管或间隙当中,而高于推荐的最大值,则根据本发明的具体操作条件和所制造的帘线的具体结构,帘线可能由于填充橡胶在帘线周缘处的过剩而暴露出以上提到的各种问题。

[0075] 根据本发明的另一个具体实施方案,满足了以下关系 ( $d_1$ 、 $d_2$ 、 $d_3$ 、 $p_2$  和  $p_3$  用 mm 表示):

[0076]  $5\pi(d_1+d_2) < p_2 \leq p_3 < 10\pi(d_1+2d_2+d_3)$ 。

[0077] 更加具体而言,满足以下关系:

[0078]  $5\pi(d_1+d_2) < p_2 \leq p_3 < 5\pi(d_1+2d_2+d_3)$ 。

[0079] 有利地,捻距  $p_2$  和  $p_3$  相等,以使得制造工艺更加简化。

[0080] 按照本说明书,本领域技术人员将会明白如何调节填充橡胶的配方以实现所需的性能级别(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。

[0081] 在本发明的第一实施方案当中,填充橡胶的配方能够选择为与最终帘线所要增强的橡胶基质的配方相同;因此在填充橡胶和所述橡胶基质的各自的材料之间不会存在兼容性的问题。

[0082] 根据本发明的第二实施方案,填充橡胶的配方可以选择为与最终帘线所要增强的橡胶基质的配方不同。特别地,填充橡胶的配方能够通过以下方法进行调节:使用相对大量的助粘剂,典型地例如从 5phr 到 15phr 的金属盐,例如钴盐、镍盐或诸如钨盐的钨系元素盐(特别参见申请 WO 2005/113666),并且有利地在周围的橡胶基质中减少所述助粘剂的量(或者甚至将其完全省略)。当然,也可以调节填充橡胶的配方以对其粘度以及因此在制造帘线时其渗透帘线的能力进行优化。

[0083] 优选地,在交联状态下,填充橡胶在 E10 伸长率(10%伸长率)下具有的正割模量

介于 2MPa 和 25MPa 之间,更优选地在 3MPa 和 20MPa 之间,特别地包括在从 3MPa 到 15MPa 的范围内。

[0084] 优选地,第三层 (C3) 具有作为饱和层的优选特征,即作为定义而言,在该层中不具有添加直径为  $d_3$  的至少一根的第  $(P_{\max}+1)$  根丝线的足够空间,  $P_{\max}$  代表能够在第三层 (C3) 当中围绕第二层 (C2) 进行缠绕的丝线的最大数量。这种构造具有的优点在于,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。

[0085] 从而,根据本发明的具体实施方案,第三层中的丝线的数量  $P$  能够在非常大的程度上进行变化,应该理解,如果与第二层的丝线的直径  $d_2$  相比较较丝线  $P$  的直径  $d_3$  减小,则丝线  $P$  的最大数量将会增大,从而优选地保持外层为饱和状态。

[0086] 优选地,第一层或芯部 (C1) 由单独的丝线 (亦即  $M = 1$ ) 构成,并且直径  $d_1$  包括在从 0.08mm 到 0.50mm 的范围内。

[0087] 如果第一层或芯部 (C1) 由多根丝线构成 (亦即,  $M$  不是 1),那么该  $M$  根丝线优选地组装在一起,其组装节距优选地包含在 4mm 和 15mm 之间,特别介于 5mm 和 10mm 之间。

[0088] 根据另一个优选实施方案,第二层 (C2) 包含 5 到 7 根丝线 (亦即,  $N$  从 5 到 7 进行变化)。根据另一个具体的优选实施方案,层 C3 包含 10 到 14 根丝线;在上述的帘线当中,更加特别选择的帘线是那些由从层 C2 到层 C3 大致具有相同直径 (亦即  $d_2 = d_3$ ) 的丝线构成的帘线。

[0089] 根据另一个更加优选的实施方案,第一层或芯部 (C1) 包括单一的 ( $M = 1$ ) 丝线,第二层 (C2) 包括 6 根丝线 ( $N$  等于 6),并且第三层 (C3) 包括 11 或 12 根丝线 ( $P$  等于 11 或 12)。换言之,本发明的帘线具有的优选结构是 1+6+11 或者 1+6+12。

[0090] 与任何分层帘线一样,按照本发明制备的帘线可以具有两种类型,亦即紧凑分层型或者圆柱形分层型。

[0091] 在本发明的具体的优选实施方案当中,第三层 (C3) 的丝线与第二中间层 (C2) 的丝线以相同的捻距 ( $p_2 = p_3$ ) 并在相同的捻合方向上 (即要么在  $S$  方向上 (“S/S”布局),要么在  $Z$  方向上 (“Z/Z”布局)) 螺旋缠绕,以获得紧凑类型的分层帘线,其如图 2 中图示性描述的那样。

[0092] 在这种紧凑型的分层帘线当中,紧凑度使得实际上无法观察到明显的丝线层;这意味着这种帘线的横截面的轮廓大体为多边形而不是圆柱形,其例如如图 2 所示 (1+6+12 的原地橡胶处理的紧凑帘线) 并如图 3 所示 (传统的 1+6+12 紧凑帘线,亦即,没有进行原地橡胶处理的帘线)。

[0093] 通过这样制备,按照本发明制造出的帘线可以被称为在固化状态下是气密的:在下文第 II-1-B 段中描述的透气性测试当中,通过小于  $2\text{cm}^3/\text{min}$  的平均空气流动速率而被表征,优选地为  $0.2\text{cm}^3/\text{min}$  或更小。

[0094] 本发明的方法的优点在于,可以依次地并且在单个步骤中执行初始捻合、橡胶处理和最终捻合的完整操作,而不论所制造的帘线的类型 (紧凑帘线或具有圆柱形分层帘线),并且这些都是高速执行的。上述方法能够以超过  $50\text{m}/\text{min}$  的速度 (帘线沿着捻合-橡胶处理生产线行进的速度) 实现,优选地超过  $70\text{m}/\text{min}$ 。

[0095] 本发明的方法可以制造在边界处不具有 (或者几乎不具有) 填充橡胶的帘线。这意味着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的一卷帘线和未进行原地橡胶处理的一卷常规帘线之间有任何区别。

[0096] 这种方法当然适用于紧凑类型的帘线的制造（作为提醒和定义，紧凑类型的帘线是其中的层 C2 和 C3 以相同的捻距和相同的方向进行缠绕的那些帘线），并且适用于圆柱形分层类型的帘线的制造（作为提醒和定义，即其中层 C2 和 C3 要么以不同捻距（无论它们的捻合方向相同或相反）要么以相反方向（无论它们的捻距相同或不同）进行缠绕的那些帘线）。

[0097] 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，第一层或芯部（C1）的丝线或多根丝线、第二层（C2）的多根丝线以及第三层（C3）的多根丝线优选地由钢制成，更加优选地由碳素钢制成。然而，当然也可以使用其它钢，例如不锈钢，或者其它合金。在使用碳素钢的时候，其碳含量（钢的重量%）优选地介于 0.4% 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特性和丝线的可能性之间的良好折中。应该注意到，介于 0.5% 和 0.6% 之间的碳含量最终使得这样的钢成本较低，因为其更加容易拉伸。取决于预期的应用，本发明的另一个有利实施方案也可以是使用具有较低碳含量的钢，例如介于 0.2% 和 0.5% 之间的碳含量，这特别是因为其较低的成本和更好的可拉性。

[0098] 能够优选地用于实施此前所述的本发明的方法的组装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：

[0099] - 供给装置，其用于供给第一层或者芯部（C1）；

[0100] - 第一包覆装置，其用来对所述第一层或芯部（C1）进行包覆；

[0101] - 用来供给第二层（C2）的 N 根丝线的供给装置和第一组装置，该第一组装置通过捻合而在称为“组装点”的点处将这 N 根丝线组装在被包覆了的第一层或芯部（C1）周围，从而形成被称为“芯股”（C1+C2）的中间帘线；

[0102] - 在所述组装点下游的用来包覆所述芯股（C1+C2）的第二包覆装置；

[0103] - 位于所述第二包覆装置出口处的用来供给第三层（C3）的 P 根丝线的供给装置和第二组装置，该第二组装置通过捻合而将这 P 根丝线组装在所述芯股（C1+C2）周围，从而敷设第三层（C3）；

[0104] - 捻合平衡装置，其位于所述第二组装置的出口处。

[0105] 附图 1 显示了捻合组装设备（10）的例子，这种类型的捻合组装设备具有固定不动的供给装置和转动的接收装置，其能够用于制造紧凑型的（ $p_2 = p_3$ ，并且层 C2 和 C3 的捻合方向相同）的帘线，例如以下讨论的图 2 所示的帘线。

[0106] 在该设备（10）当中，被供给装置（110）传送的单一的芯部丝线（C1）首先穿过例如由第一挤出头（11a）构成的包覆区域。接着，供给装置（120）在这样被包覆了的芯部丝线（C1）周围通过分配格网（13）（轴对称分配器）来传送 N 根丝线（12），该分配格网（13）可以联接组装导引件（14）也不联接至组装导引件（14），超过该格网，第二层的 N（例如 6）根丝线会聚在组装点（15）上，以形成 1+N（例如 1+6）结构的芯股（C1+C2）。第一包覆点（11a）和会聚点（15）之间的距离例如包含在 1 米和 5 米之间。

[0107] 这样形成的芯股（C1+C2）接着通过穿过第二包覆区域（11b）而依次被包覆，该第

二包覆区域 (11b) 例如由第二挤出头构成。组装点 (15) 和第二包覆点 (11b) 之间的距离例如包含在 50cm 和 5 米之间。

[0108] 由供给装置 (170) 传送的外层 (C3) 的 P 根丝线 (17) (例如十二根丝线) 然后通过围绕这样被包覆了的芯股 (16) 来捻合从而进行组装,其沿着箭头的方向上前进。最终帘线 (C1+C2+C3) 在已经穿过捻合平衡装置 (18) 之后,最后收集在转动的接收装置 (19) 上,该捻合平衡装置 (18) 例如由矫直机构成或者由捻合机-矫直机构成。

[0109] 这里再次回顾,如同本领域技术人员熟知的那样,为了制造圆柱形分层类型的帘线 (对于层 C2 和 C3 而言,捻距  $p_2$  和  $p_3$  不同并且 / 或者捻合方向不同),使用了包括两个转动的 (供给装置或接收装置) 构件的设备而不是示例性给出的如上文所述的只有一个构件 (图 1)。

[0110] 图 2 在垂直于帘线的轴线 (其假定是直的并且是静止的) 的横截面中,示意性地描述了能够通过使用根据本发明此前描述的方法而获得的并且经过原地橡胶处理的优选 1+6+12 帘线的一个例子。

[0111] 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),并且另外具有相等的捻距 ( $p_2 = p_3$ )。这种类型的结构的效果是,这些第二层和第三层 (C2、C3) 的丝线 (21、22) 在芯部 (20) 或第一层 (C1) 周围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 (E) 基本上是多边形 (更具体而言是六边形) 而不是如同所谓的圆柱形分层类型的帘线那样的圆柱形。

[0112] 该帘线 C-1 可以被认为是进行原地橡胶处理的帘线;考虑它的三个层 C1、C2 和 C3 三个为一组,对由相邻丝线形成的每个毛细管或间隙 (当没有填充橡胶存在时的空区) 进行了填充,其至少部分 (连续地或者沿着帘线的轴线) 被填充了填充橡胶,从而对于帘线的任何 2cm 的长度,每个毛细管包括至少一个橡胶塞子。

[0113] 更加具体而言,填充橡胶 (23) 填充由帘线的各层 (C1、C2、C3) 的相邻的线 (这里考虑三根线一组) 形成的每个毛细管 (24) (用三角形来表现),从而非常轻微地将丝线移开。可以看出,这些毛细管或间隙是通过如下方式自然形成的:要么通过芯部丝线 (20) 和其周围的第二层 (C2) 的丝线 (21) 形成,要么通过第二层 (C2) 的两根丝线 (21) 以及与其紧密相邻的第三层 (C3) 的一根丝线 (23) 形成,或者可替代地还通过第二层 (C2) 的每根丝线 (21) 以及与其紧密相邻的第三层 (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)。

[0114] 根据优选实施方案,在该优选的 1+N+P 帘线中,填充橡胶优选地在该填充橡胶覆盖的第二层 (C2) 周围连续延伸。

[0115] 作为对比,图 3 以横截面的方式提供了常规 1+6+12 帘线 (用 C-2 表示),也就是还没有进行原地橡胶处理的帘线,其同样为紧凑类型。没有填充橡胶意味着实际上所有的丝线 (30、31、32) 彼此接触,导致了一种特别紧凑的结构,但是另一方面,对于橡胶而言非常难以 (如果不采用不可能这种表述的话) 从外部渗透。这种类型的帘线的特征在于,三个一组的各种丝线形成通道或毛细管 (34),在通道或毛细管数量很大的情况下它们保持封闭并且还是空的,从而凭借“毛细”效应适合于腐蚀介质 (例如水) 的传播。

[0116] 通过优选的例子,本发明的方法用于制造 1+6+11 和 1+6+12 结构的帘线,特别是后

一种结构的帘线,其由多根丝线构成,所述丝线从第二层(C2)到第三层(C3)具有大致相同的直径(亦即,在这种情况下, $d_2 = d_3$ )。

[0117] II. 本发明的实施方案

[0118] 以下测试证实了本发明的方法所提供的三层帘线的性能,与现有技术的原地橡胶处理的三层帘线比较,其具有的显著优点是,包括较小量的填充橡胶,保证了其更好的紧凑性,这种橡胶还在帘线之内在其每个毛细管内均匀地分布,从而给予其最优的纵向非渗透性。

[0119] II-1. 所使用的测量和测试

[0120] II-1-A. 动力测量

[0121] 对于金属丝线和帘线,根据 1984 年的标准 ISO 6892 以张力方式对用  $F_m$  表示(最大负载单位为 N)的断裂强度、用  $R_m$  表示(单位为 MPa)的拉伸强度和用  $A_t$  表示(总的伸长的%)的断裂伸长率进行了测量。

[0122] 对于橡胶复合物,除非另外指明,模量测量是根据 1998 年的标准 ASTM D 412(样本“C”)在张力条件下进行的:用 E10 指代并且用 MPa 来表达的 10%伸长率下的“真实”正割模量(即关于样本的实际横截面的模量),是在第二伸长率下测量的(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)。

[0123] II-1-B. 透气性测试

[0124] 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样本的空气体积而确定被测试帘线的纵向透气性。本领域技术人员众所周知的是,这种测试的原理是要证实为了使帘线不透气而进行的帘线处理的有效性。例如,标准 ASTM D2692-98 中对该测试进行了描述。

[0125] 在这里,该测试要么是在从轮胎抽取的帘线上进行,要么是在从其所增强的橡胶帘布层上抽取的帘线上进行,因此它们已经从外侧涂设了固化橡胶,要么是在已经经受了顺序的涂设以及固化操作的这样制造的帘线上进行的。

[0126] 在后一种情况下,这样制造的帘线首先必须通过称为涂设橡胶的橡胶从外侧进行涂设而覆盖。为此,在未固化橡胶复合物的两个薄层(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十根帘线(帘线之间的距离为  $20\text{mm}$ ),每个薄层具有  $3.5\text{mm}$  的厚度;然后通过使用夹持模块,整个组件被夹持在模具中,每根帘线保持处于足够的张力下(例如  $2\text{daN}$ )以确保其在放置于模具中时保持平直;然后在  $140^\circ\text{C}$  的温度下在 15 巴的压力下(通过尺寸为  $80 \times 200\text{mm}$  的矩形活塞来施加)进行超过 40 分钟的硫化(固化)过程。然后,组件脱模并且切割成为这样涂设的帘线的 10 个样本,其形式为  $7 \times 7 \times 20\text{mm}$  的平行六面体,从而表现其特征。

[0127] 常规轮胎橡胶复合物用作涂设橡胶,所述复合物基于天然(增塑)橡胶以及 N330 碳黑(60phr),还包含如下常用添加剂:硫磺(7phr),亚磺酰胺加速剂(1phr), $\text{ZnO}$ (8phr),硬脂酸(0.7phr),抗氧化剂(1.5phr)以及环烷酸钴(1.5phr);涂设橡胶的模量 E10 为大约 10MPa。

[0128] 测试是在  $2\text{cm}$  长度的帘线上进行的,因此其周围涂设有固化状态的橡胶复合物(或涂设橡胶),测试进行如下:将 1 巴压力下的空气喷射进入帘线的入口,并且使用流量计(例如,从 0 至  $500\text{cm}^3/\text{min}$  进行校准)对离开帘线的空气体积进行测量。在测量过程中,帘

线样本在受压缩的气密密封件（例如，致密泡沫或橡胶密封件）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；气密密封件的气密性通过使用固体橡胶样本（也就是说不包含帘线）提前进行检查。

[0129] 帘线的纵向非渗透性越高，测量得到的流动速率就越低。由于测量的精确度达  $\pm 0.2\text{cm}^3/\text{min}$ ，等于或小于  $0.2\text{cm}^3/\text{min}$  的测量值都认为等于零；它们对应于沿着轴线（即在帘线的纵向方向上）称为完全气密的帘线。

#### [0130] II-1-C. 填充橡胶含量

[0131] 填充橡胶的量是通过测量初始帘线（因此是原地橡胶处理的帘线）的重量和使用合适的电解处理从中去除了填充橡胶的帘线的重量（因而就是其丝线的重量）之间的差值而进行测量的。

[0132] 帘线样本（长度为 1m）本身盘绕以减小其尺寸，该帘线样本构成电解槽的阴极（连接至发电机的负极端子），而阳极（连接至正极端子）由铂丝构成。

[0133] 电解液由水（去除矿物质的水）溶液构成，其包含 1 摩尔每升的碳酸钠。

[0134] 样本完全浸入电解液中，通过使用 300mA 的电流而在其上施加电压持续 15 分钟。然后，帘线从这种浴盆中取出，用水进行充分的冲洗。这种处理使得橡胶能够容易地从帘线去除（不然的话，则继续进行若干分钟的电解）。橡胶被小心地去除，例如通过使用吸水布简单地进行擦拭，同时从帘线将丝线一根一根解开。再次用水对丝线进行冲洗，然后将其浸入包含去除矿物质的水（50%）和乙醇（50%）的混合物的烧杯中；该烧杯浸入超声波浴盆中 10 分钟。这样去掉了所有橡胶痕迹的丝线被从烧杯移出，在氮气或空气的气流中进行干燥，最后称重。

[0135] 从此通过计算得出帘线的填充橡胶含量，用平均超过 10 次测量（即总共 10 米帘线）的每克初始帘线中的填充橡胶的 mg 数来表示。

#### [0136] II-2. 帘线的制造及测试

[0137] 在以下测试中，使用了由精细的黄铜涂设的碳素钢丝线构成的 1+6+12 构造的分层帘线。

[0138] 碳素钢丝线是通过已知的方式制备的，例如由机制丝线（直径为 5mm 至 6mm）制备，首先通过轧制和 / 或拉伸到大约 1mm 的中间直径来进行硬化加工。所使用的钢为已知的碳素钢（美国标准 AISI 1069），其中碳含量为 0.70%。中间直径的丝线在其随后的转换之前经受去油和 / 或酸浸处理。在黄铜涂层已经施加于这些中间的丝线之后，通过使用拉制润滑剂在湿润介质中冷拉而在每根线上进行称为“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。包裹丝线的黄铜涂层具有非常小的厚度，显著地小于 1 微米，例如为  $0.15\mu\text{m}$  至  $0.30\mu\text{m}$  的级别，其与钢丝线的直径比较是可忽略的。这样拉制的钢丝线具有如以下的表 1 所示直径和机械性能：

[0139] 表 1

[0140]

| 钢  | $\Phi$ (mm) | $F_m$ (N) | $R_m$ (MPa) |
|----|-------------|-----------|-------------|
| NT | 0.18        | 68        | 2820        |

|    |      |    |      |
|----|------|----|------|
| NT | 0.20 | 82 | 2620 |
|----|------|----|------|

[0141] 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,其机械性能在表 2 中给出。

[0142] 表 2

[0143]

| 帘线  | $p_2$ (mm) | $p_3$ (mm) | $F_m$ (daN) | $R_m$ (MPa) | $At$ (%) |
|-----|------------|------------|-------------|-------------|----------|
| C-1 | 10         | 10         | 126         | 2645        | 2.4      |

[0144] 因此,如图 1 中示意性描述的根据本发明的方法所制备的 1+6+12 帘线实例 (C-1) 总共由 19 根丝线构成,这 19 根丝线是直径 0.20mm 的芯部线以及围绕它的直径均为 0.18mm 的 18 根丝线,它们已经以相同的捻距 ( $p_2 = p_3 = 10.0\text{mm}$ ) 并且以相同的捻合方向 (S) 缠绕为两个同心层,以获得紧凑型的帘线。使用上述第 II-1-C 段给出的方法进行测量,填充橡胶含量为每克帘线中大约 22mg。这种填充橡胶存在于由三个一组的各种丝线形成的 24 个毛细管的每一个中,亦即,填充橡胶完全或至少部分地填充这些毛细管的每一个,从而在任意 2cm 长度的帘线上,在每个毛细管中存在至少一个橡胶塞子。

[0145] 为了制造这种帘线,使用了如上文所述并且在图 1 中示意性描述的设备。填充橡胶是用于工业车辆的轮胎的胎体增强件的常规橡胶复合物的,具有与帘线 C-1 所要增强的橡胶胎体帘布层相同的配方;这种复合物基于天然(增塑)橡胶并且基于 N330 碳黑 (55phr);其还包含如下常用添加剂:硫磺 (6phr),亚磺酰胺加速剂 (1phr),  $ZnO$  (9phr),硬脂酸 (0.7phr),抗氧化剂 (1.5phr),环烷酸钴 (1phr);复合物的 E10 模量为大约 6MPa。该复合物是通过两个整形模具 (11a、11b) 在大约 85°C 的温度下挤出的,所述两个整形模具分别具有 0.250mm 和 0.580mm 的直径。

[0146] 这样制备的帘线 C-1 经受在第 II-1-B 段描述的透气性测试,测量 1 分钟内穿过帘线的空气体积 (单位为  $\text{cm}^3$ ) (对于每根被测试的帘线平均进行超过 10 次测量)。对于每根被测试的帘线 C-1 并且对于 100% 的测量 (即对于十次测量中的十个样本) 而言,测量出零或小于  $0.2\text{cm}^3/\text{min}$  的流动速率;换言之,按照本发明的方法制备的帘线沿着其纵向轴线能够称为是气密的;因此它们具有最优的橡胶渗透水平。

[0147] 此外,根据前述申请 WO 2005/071557 中描述的方法制备了原地橡胶处理的并且具有与上述的紧凑帘线 C-1 相同构造的对照帘线,在若干不连续步骤中,使用挤出头对中间 1+6 芯股进行包覆,然后在第二阶段将剩余的 12 根丝线围绕这样被包覆了的芯部进行卷绕,以形成外层。然后,这些对照帘线承受第 I-2 段的透气性测试。

[0148] 首先注意到,这些对照帘线 100% 没有一根 (即对于十次测量中的十个样本) 给出零或小于  $0.2\text{cm}^3/\text{min}$  的测量流动速率,或者换言之,这些对照帘线没有一根能够称为是沿着其轴线气密的 (完全气密的)。还发现,对于这些对照帘线,展现出最佳的非渗透性结果 (即大约  $2\text{cm}^3/\text{min}$  的平均流动速率) 的那些帘线都具有相对较大的不希望的填充橡胶的量从其边界溢出,使其不适合工业条件下的令人满意的压延操作。

[0149] 总而言之,本发明的方法能够制造原地橡胶处理的 M+N+P 结构的帘线,并且由于橡胶渗透的最优水平,这种帘线一方面展现了轮胎胎体增强件中的高的耐久度,另一方面

能够在工业条件下被有效地利用,特别是在其制造期间不存在与橡胶的过度溢出相关的各种麻烦。

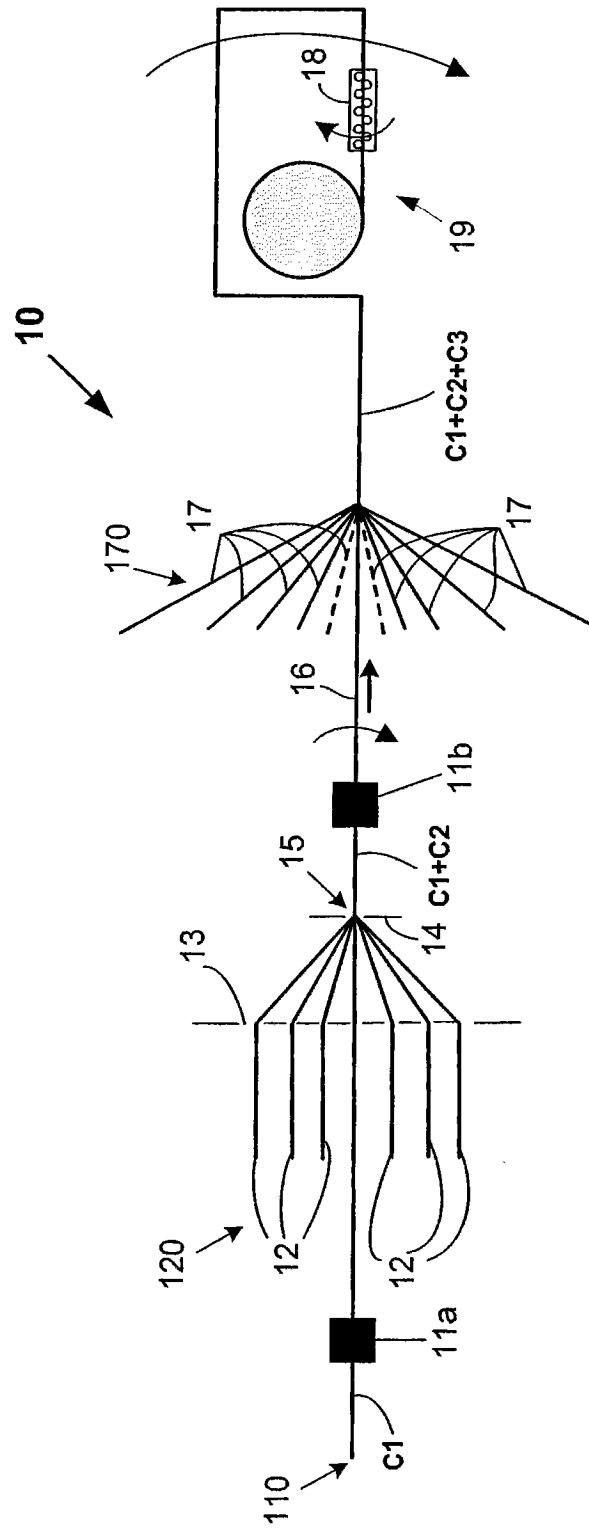


图 1

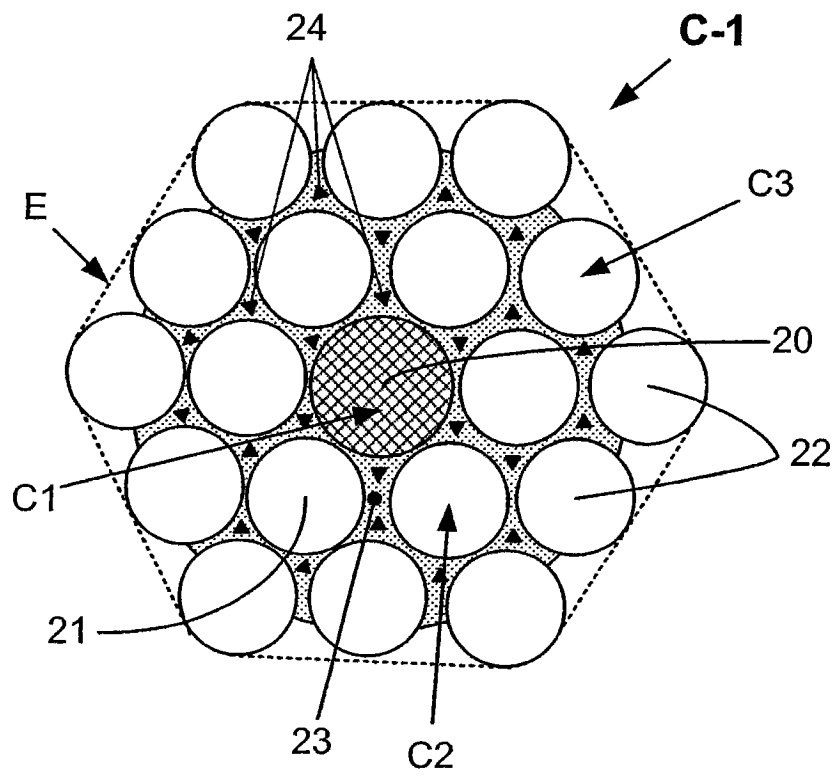


图 2

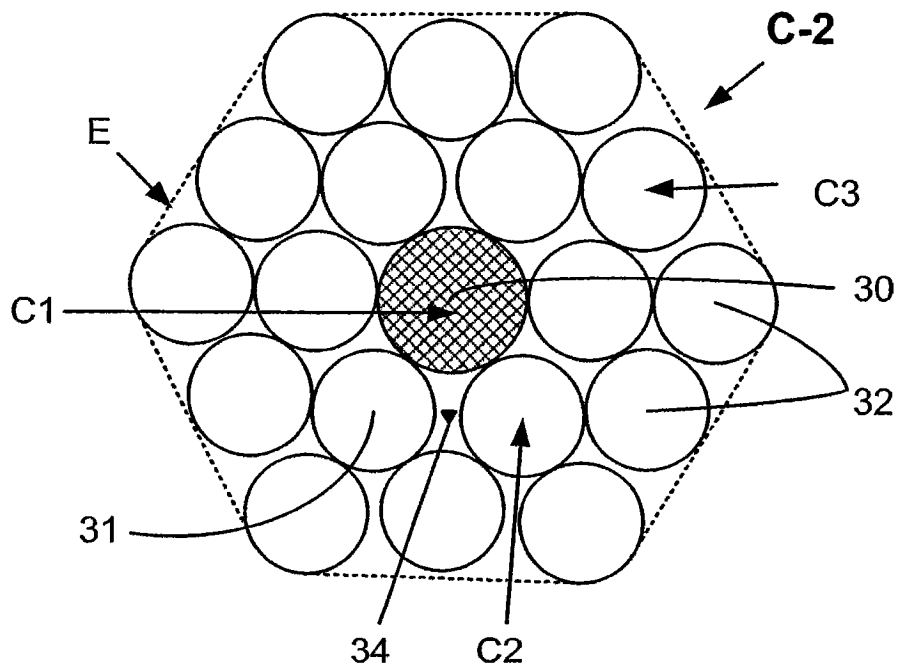


图 3