



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105829408 B

(45)授权公告日 2018.08.31

(21)申请号 201480069089.5

(22)申请日 2014.12.03

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105829408 A

(43)申请公布日 2016.08.03

(30)优先权数据

1363019 2013.12.19 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.06.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/076446 2014.12.03

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/090973 FR 2015.06.25

(73)专利权人 米其林集团总公司

地址 法国克莱蒙-费朗

(72)发明人 A·德尔菲诺

(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.

C08J 5/08(2006.01)

D02G 3/48(2006.01)

B60C 9/00(2006.01)

(56)对比文件

EP 1167080 A1,2002.01.02,

WO 2008/061544 A1,2008.05.29,

JP 平4-202825 A,1992.07.23,

审查员 王雪艳

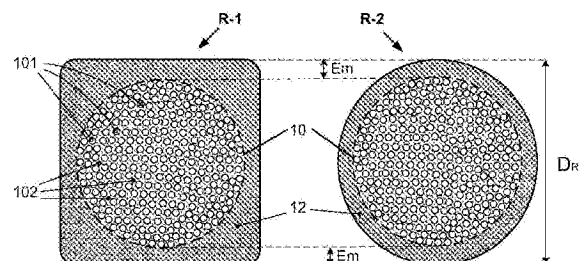
权利要求书2页 说明书14页 附图6页

(54)发明名称

用于轮胎的多复合材料增强体

(57)摘要

本发明涉及一种具有改进的机械性质的多复合材料增强体(R1、R2),所述多复合材料增强体至少包括:一个或多个玻璃/树脂复合材料单丝(10),其包括嵌入在热固性树脂(102)中的玻璃长丝(101),所述热固性树脂的以 T_{g1} 表示的玻璃化转变温度大于 150°C ;单独覆盖所述或每个单丝或者共同覆盖多个单丝的一层热塑性材料(12),所述热塑性材料的以 T_{g2} 表示的玻璃化转变温度大于 20°C 。一种包括这种多复合材料增强体的多层层压物。用这种多复合材料增强体或者多层层压物增强的充气或非充气轮胎。



1. 多复合材料增强体 (R1、R2), 其至少包括:
 - 一个或多个由玻璃-树脂复合材料CVR制得的单丝 (10), 其包括嵌入在热固性树脂 (102) 中的玻璃长丝 (101), 热固性树脂 (102) 的以 T_{g1} 表示的玻璃化转变温度大于 150°C ;
 - 热塑性材料层 (12), 其单独覆盖所述单丝、每个单丝或者共同地覆盖多个单丝, 热塑性材料层 (12) 的以 T_{g2} 表示的玻璃化转变温度大于 20°C 。
2. 根据权利要求1所述的多复合材料增强体, 其中 T_{g1} 大于 160°C 。
3. 根据权利要求1或权利要求2所述的多复合材料增强体, 其中 T_{g2} 大于 50°C 。
4. 根据权利要求1或2所述的多复合材料增强体, 其中其在 20°C 下测得的断裂伸长等于或大于 3.0% 。
5. 根据权利要求1或2所述的多复合材料增强体, 其中其在 20°C 下测得的初始拉伸模量大于 9GPa 。
6. 根据权利要求1或2所述的多复合材料增强体, 其中在 20°C 下测得的所述CVR单丝或每个CVR单丝的初始拉伸模量大于 30GPa 。
7. 根据权利要求1或2所述的多复合材料增强体, 其中在 150°C 下通过DMTA法测得的所述CVR单丝或每个CVR单丝的复数模量的实数部分大于 25GPa 。
8. 根据权利要求1或2所述的多复合材料增强体, 其中 $E'_{T_{g1}-25}/E'_{20}$ 的比大于 0.85 , E'_{20} 和 $E'_{T_{g1}-25}$ 分别为在 20°C 和等于 $T_{g1}-25$ 的以 $^{\circ}\text{C}$ 计的温度下通过DMTA测量的所述CVR单丝或每个CVR单丝的复数模量的实数部分。
9. 根据权利要求1或2所述的多复合材料增强体, 其中所述CVR单丝或每个CVR单丝的弯曲中的压缩弹性形变大于 3.0% 。
10. 根据权利要求1或2所述的多复合材料增强体, 其中所述CVR单丝或每个CVR单丝的弯曲中的压缩断裂应力大于 1000MPa 。
11. 根据权利要求1或2所述的多复合材料增强体, 其中在所述CVR单丝或每个CVR单丝中玻璃纤维的重量含量在 60% 和 80% 之间。
12. 根据权利要求1或2所述的多复合材料增强体, 其中热固性树脂为乙烯基酯树脂。
13. 根据权利要求1或2所述的多复合材料增强体, 其中在 20°C 下测得的热固性树脂的初始拉伸模量大于 3.0GPa 。
14. 根据权利要求1或2所述的多复合材料增强体, 其中热塑性材料为聚合物或聚合物组合物。
15. 根据权利要求14所述的多复合材料增强体, 其中聚合物为聚酯。
16. 根据权利要求1或2所述的多复合材料增强体, 其中在 20°C 下测得的热塑性材料的初始拉伸模量在 500 和 2500MPa 之间。
17. 根据权利要求1或2所述的多复合材料增强体, 其中在 20°C 下测得的热塑性材料的弹性伸长大于 5% 。
18. 根据权利要求1或2所述的多复合材料增强体, 其中在 20°C 下测得的热塑性材料的断裂伸长大于 10% 。
19. 根据权利要求1或2所述的多复合材料增强体, 其中所述CVR单丝或每个CVR单丝的直径在 0.2 和 2.0mm 之间。
20. 根据权利要求1或2所述的多复合材料增强体, 其中覆盖所述单丝或每个单丝的热

塑性材料层的最小厚度在0.05和0.5mm之间。

21. 多层层压物,其包括至少一个根据权利要求1至20中任一项所述的多复合材料增强体,所述多层层压物设置在两个橡胶组合物层之间并与这两个橡胶组合物层接触。

22. 成品或半成品,其由包含根据权利要求1至20中任一项所述的多复合材料增强体的橡胶或由根据权利要求21所述的多层层压物制得。

23. 车辆轮胎,其包括根据权利要求1至20中任一项所述的多复合材料增强体或根据权利要求21所述的多层层压物。

24. 根据权利要求23所述的轮胎,其中多复合材料增强体或多层层压物存在于轮胎的带束层中或轮胎的胎体增强件中。

25. 根据权利要求23所述的轮胎,其中多复合材料增强体或多层层压物存在于轮胎的胎圈区中。

用于轮胎的多复合材料增强体

技术领域

[0001] 本发明的领域为可以特别地可用于增强由橡胶制得的半成品或成品(如充气类型或非充气类型的车辆轮胎)的复合材料增强体和多层层压物的领域。

[0002] 更具体地,本发明涉及基于具有高机械性质和热性质的“CVR”(其为玻璃-树脂复合材料的缩写)类型的单丝的复合材料增强体,所述单丝包括嵌入在热固性树脂中的连续单向复丝玻璃纤维,所述单丝可以特别地用作用于这些轮胎的增强元件。

背景技术

[0003] 为了特别地减少轮胎的重量并消除腐蚀的各种问题,轮胎设计师长久以来试图找到可以有利地并有效地替代常规金属丝线或帘线的低密度纺织品或复合材料类型的“增强体”(细长的增强元件)。

[0004] 因此,专利申请EP 1 167 080(或US 7 032 637)已经描述了一种具有高机械性质的CVR单丝,其包括浸入乙烯基酯类型的交联树脂中的连续单向玻璃纤维。除了在压缩时比延伸时大的高断裂应力之外,该CVR单丝具有约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] 凭借上述性质,此申请EP 1 167 080显示出可以用特别地设置在胎面下的平行截面中的这种CVR单丝作为用于轮胎带束层的新型增强元件来有利地替代钢帘线,由此可以显著地减轻轮胎的结构。

[0006] 尽管如此,经验显示,特别是为了它们在车辆轮胎中的用途,可以进一步改进在上述专利申请中描述的CVR单丝。

[0007] 特别是,出人意料地注意到,当这些现有技术的CVR单丝用作某些充气轮胎的带束层增强体时,在这些轮胎的制造过程中,特别是已知以高压和极高温(通常大于160℃)下进行的在模具中固化这些轮胎的成型步骤和/或最后步骤中,这些现有技术的CVR单丝可能由于其结构可见的塌陷而经受一定数量的压缩破坏。

发明内容

[0008] 现在,在申请人后续的调查研究中,发现了一种基于CVR单丝的新型复合材料增强体,相比于现有技术的CVR单丝,该新型复合材料增强体特别是在高温下的压缩性质、弯曲性质或在横剪切力下的性质显著改进。

[0009] 因此,根据第一个主题,本发明涉及(参考所附附图1和2)一种多复合材料增强体(R1、R2),其至少包括:

[0010] -一个或多个由玻璃-树脂复合材料(缩写为“CVR”)制得的单丝(10),其包括嵌入在热固性树脂(102)中的玻璃长丝(101),热固性树脂(102)的以T_{g1}表示的玻璃化转变温度大于150℃;

[0011] -热塑性材料层(12),其单独覆盖所述单丝、每个单丝或者共同地覆盖多个单丝,

热塑性材料层(12)的以 T_{g2} 表示的玻璃化转变温度大于 20°C 。

[0012] 此外,覆盖每个CVR单丝的材料的热塑性并由此具有的热熔性性质非常有利地可以以“热结合或热组装”的方式制造广泛多样的具有各种形状和横截面的多复合材料增强体(含有多个长丝),这通过至少部分熔化覆盖材料,随后一旦热塑性材料中包覆的所有长丝以合适的方式排列放置在一起后冷却在热塑性材料中包覆的所有长丝来实现。

[0013] 本发明还涉及包括至少一个根据本发明的多复合材料增强体的任何多层层压物,所述多层层压物设置在两个橡胶组合物层之间并与其接触,所述橡胶特别是二烯橡胶。

[0014] 本发明还涉及根据本发明的多复合材料增强体或多层层压物作为用于由橡胶制得的半成品或成品(如充气轮胎或非充气轮胎)的增强元件的用途。

[0015] 本发明还涉及在未加工态(亦即在固化或硫化之前)和固化态(在固化后)两者下的这些的半成品、由橡胶制得的制品和轮胎本身。特别地,本发明的轮胎可以旨在用于乘用机动车辆、4x4或“SUV”(运动型多用途车)类型,但还用于选自货车、“重型”车辆(即地铁、大型客车、重型道路运输车辆(卡车、牵引车、拖车))、越野车辆、农用或民用工程机械、飞机和其他运输或搬运用途车辆的工业车辆。

[0016] 本发明的多复合材料增强体和多层层压物可以最特别地用作充气轮胎的胎冠增强件(或带束层)中或胎体增强件中的增强元件,特别是如在前述文献EP 1 167 080或US 7 032 637中所述。它们也可以存在于这些轮胎的胎圈区中。

[0017] 由于其低密度及其改进的压缩性质、弯曲性质和在横剪切力下的性质,本发明的多复合材料增强体还可以有利地用作轮胎或非充气类型的柔性车轮(亦即结构性支撑(没有内部压力)的轮胎)中的增强元件。本领域技术人员公知这些轮胎(参见例如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 7 201 194、WO 00/37269或US 6 640 859、WO 2007/085414、WO 2008/080535、WO 2009/033620、WO 2009/135561、WO 2012/032000);当它们与旨在在柔性轮胎和车轮轮毂之间形成连接的任何刚性机械元件组合时,它们替代由在大多数现代公路车辆中已知的充气轮胎、车轮轮辋和制动片构成的集合。

附图说明

[0018] 根据如下详细说明和示例性实施方案以及涉及这些实施例并以示意地绘制(没有严格按照比例)的附图1至9,将容易理解本发明及其优点:

[0019] -可以用于根据本发明的多复合材料增强体中的CVR单丝(10)的横截面(图1);

[0020] -根据本发明的多复合材料增强体的两个实施例(R-1和R-2)的横截面(图2a和图2b);

[0021] -根据本发明的多复合材料增强体的另一实施例(R-3)的横截面(图3);

[0022] -根据本发明的多复合材料增强体的另一实施例(R-4)的横截面(图4);

[0023] -根据本发明的多复合材料增强体的另一实施例(R-5)的横截面(图5);

[0024] -根据本发明的多复合材料增强体的另一实施例(R-6)的横截面(图6);

[0025] -本身嵌入二烯橡胶基体的包含根据本发明的多复合材料增强体(R-7)的根据本发明的多层层压物的实施例(20)的横截面(图7);

[0026] -可以用于制造可以用作根据本发明的多复合材料增强体的基本组成元件的CVR

单丝(10)的设备(图8)；

[0027] 结合有根据本发明的多复合材料增强体和多层层压物的根据本发明的充气轮胎的实施例的径向截面(图9)。

具体实施方式

[0028] 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。

[0029] 由表述“在a和b之间”表示的任何范围的值代表值的范围为大于a至小于b(即排除了端值a和b),而由表述“从a至b”表示的任何范围的值代表值的范围为从a开始直至b(即包括严格端值a和b)。

[0030] 因此,本发明涉及一种多复合材料型增强体,亦即复合的复合材料,其可以特别地用于增强橡胶制品,如用于车辆的轮胎,其具有包括至少如下的基本特征:

[0031] 由包括嵌入在热固性树脂中的玻璃长丝的CVR制得的一个或多个单丝,热固性树脂的表示为 Tg_1 的玻璃化转变温度大于 150°C ;

[0032] 单独覆盖所述单丝、每个单丝或者共同地覆盖多个单丝的热塑性材料层,其表示为 Tg_2 的玻璃化转变温度大于 20°C 。

[0033] 换言之,本发明的多复合材料增强体包括单个或多个CVR单丝或丝线,每个CVR丝线或单丝被至少一个热塑性材料层(单独地或共同地)覆盖。

[0034] 观察到相比于现有技术的CVR单丝,热塑性材料的外皮或层的存在赋予CVR单丝特别是在高温(通常大于 150°C)下显著改进的在压缩、弯曲或在横剪切力(垂直于单丝的轴)中的耐久性性质。

[0035] 以下详细描述本发明的多复合材料增强体的结构。

[0036] 本发明的多复合材料增强体的直径 D_r 优选地在0.3和3.0mm之间,更优选地在0.4和2.5mm之间,特别是在0.5和2.2mm之间。

[0037] 此限定同样地涵盖了基本上为圆柱形(具有圆形横截面)的多复合材料增强体和其他形状的多复合材料增强体,例如椭圆形增强体(具有或多或少扁平形状)或长方形(包括正方形)截面的增强体。在非圆形横截面的情况下, D_r 通常为多复合材料增强体的厚度。

[0038] 在 20°C 下测得的用 A_r 表示的多复合材料增强体的断裂伸长优选等于或大于3.0%,更优选等于或大于3.5%。其在 20°C 下测得的初始拉伸模量 E_{r20} 优选大于9GPa,更优选大于12GPa。

[0039] 在本发明的这种多复合材料增强体中,在 20°C 下测得的所述或每个CVR单丝的初始拉伸模量(E_{M20})优选大于30GPa,更优选大于33GPa。

[0040] 以已知的方式通过使用“Instron”4466型拉伸测量机(拉伸测量机提供有BLUEHILL-2软件)根据标准ASTM D 638,在制造的多复合材料增强体或CVR单丝(换言之,其还未整形)或整形的(换言之,随时可用)多复合材料增强体或CVR单丝或在从用多复合材料增强体或CVR单丝增强的由橡胶制得的半成品或制品上抽取的多复合材料增强体或CVR单丝上测量上述拉伸机械性质(A_r 、 E_{r20} 和 E_{M20})。在测量前,这些多复合材料增强体或这些CVR单丝经受预先调节(根据欧洲标准DIN EN 20139(温度为 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$;相对湿度为 $50 \pm 5\%$)为标准大气下存放至少24小时)。测试样品在400mm的初始长度上在0.5cN/特克斯的标准预拉伸力下以100m/min的额定速度承受拉伸应力。所有结果都是对超过10次以上的测量进行平

均而得出。

[0041] 构成本发明的多复合材料增强体的单独CVR单丝可以采取任何已知的形式。例如，其可以为具有大直径(优选大于100 μm)的圆柱形单丝，亦即，具有基本上为圆形的横截面，或者具有基本上矩形(包括正方形)横截面的单独的条，应理解的是热塑性材料的层单独地覆盖所述单丝或每个单丝。

[0042] 通常，玻璃长丝以单个复丝纤维或多个复丝纤维(如果为多个复丝纤维，它们优选地为基本上单向的)的方式存在，每个复丝纤维的每一个能够包括数十、数百或甚至数千个单元玻璃长丝。这些极细的单元长丝通常并优选地具有约5至30 μm ，更优选地10至20 μm 的平均直径。

[0043] 此处术语“树脂”旨在意指未改性形式的树脂或基于该树脂的包含至少一种添加剂(亦即一种或多种添加剂)的任何组合物。当然，术语“热固性树脂”或“经交联的树脂”旨在意指经固化(光致固化和/或热固)的树脂，换言之，其为在具体对于“热固性”聚合物(与“热塑性”聚合物相反)的状态下以三维键合的网络的形式。

[0044] 树脂的玻璃化转变温度(以 T_{g1} 表示)优选地大于160 $^{\circ}\text{C}$ ，更优选地大于170 $^{\circ}\text{C}$ ，特别优选地大于180 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0045] 根据一个特别优选的实施方案，在150 $^{\circ}\text{C}$ 下通过DMTA法测得的每个CVR单丝的复数模量(E'_{150})的实数部分大于25GPa，优选大于30GPa。

[0046] 根据另一特别优选的实施方案，为了优化本发明的多复合材料增强体的热性质和机械性质之间的折中， $E'_{(T_{g1}-25)}/E'_{20}$ 的比大于0.85，优选大于0.90， E'_{20} 和 $E'_{(T_{g1}-25)}$ 为分别在20 $^{\circ}\text{C}$ 和等于 $(T_{g1}-25)$ 的以 $^{\circ}\text{C}$ 表示的温度下通过DMTA测量的每个单丝的复数模量的实数部分。

[0047] 以已知的方式通过DMTA(“动态力学热分析”)用购自ACOEM(法国)的“DMA⁺450”粘性分析仪使用“Dynatest 6.83/2010”软件以控制弯曲、拉伸或扭转测试从而进行 E' 的测量。

[0048] 根据该设备，因为三点弯曲测试不可能以已知的方式输入圆形横截面单丝的初始几何数据，仅可以输入矩形(或正方形)横截面几何数据。为了获得具有直径 D_M 的CVR单丝的模量 E' 的精确测量，因此常规的是将具有相同表面惯性矩的侧边长“a”的正方形横截面引入软件，从而可以与具有相同硬度R的测试的测试试样协作使用。

[0049] 必须应用如下公知的关系式(E 为材料的模量， I_s 为所讨论的目标物的表面惯性矩，*为乘号)：

$$[0050] \quad R = E_{\text{复合材料}} * I_{\text{圆形横截面}} = E_{\text{复合材料}} * I_{\text{正方形横截面}}$$

$$[0051] \quad \text{其中：} I_{\text{圆形横截面}} = \pi * D_M^4 / 64 \text{ 以及 } I_{\text{正方形横截面}} = a^4 / 12$$

[0052] 由此容易地推导出与具有 D_M 直径的CVR单丝的(圆形)横截面相同的表面惯性矩的等效正方形的侧边长“a”的值，根据等式：

$$[0053] \quad a = D_M * (\pi/6)^{0.25}。$$

[0054] 在测试样品的截面不是圆形(或矩形)的情况下，无论其具体形状，通过预先确定测试样品的横截面上的表面惯性矩 I_s ，由此应用相同的计算方法。

[0055] 通常为圆形横截面且直径为 D_M 的待测的测试试样具有35mm的长度。其在相互相距24mm的两个支架上水平布置。以10Hz的频率并以振幅等于0.1mm的竖直位移的形式(因此不

对称形变,试样的内部仅受到压缩应力,而非延伸应力)将重复的弯曲应力以正确的角度施加至测试试样的中心,在两个支架的中间。

[0056] 然后应用如下程序:在此动态应力下,测试试样以2℃/min的斜率从25℃逐渐被加热至260℃。在测试的最后,获得随着温度变化的弹性模量 E' 、粘性模量 E'' 和损失角(δ)测量(其中 E' 是复数模量的实数部分, E'' 是复数模量的虚数部分)。此处简要提醒,玻璃化转变温度也可以通过DMTA测量;其对应 $\tan(\delta)$ 的最大值(峰)。

[0057] 根据优选的实施方案,每个CVR单丝弯曲中的压缩弹性形变大于3.0%,更优选地大于3.5%。根据另一优选的实施方案,弯曲中的压缩断裂应力大于1000MPa,更优选地大于1200MPa。

[0058] 上述压缩弯曲性质在如上述申请EP 1 167 080中所述的CVR单丝上通过被称为环试验(test de boucle)的方法(D.Sinclair,J.App.Phys.21,380,1950)进行测量。在此情况下,生产环并使其逐渐达到其断裂点。由于大尺寸的横截面可容易地观察到断裂,断裂性质可以立即实现:在弯曲下受到应力直至其断裂的本发明的CVR单丝在材料延伸的一侧断裂,这可以通过简单的观察鉴别。已知此情况中环的尺寸很大,可以在任何时间看到在环上刻印的圆的半径。即将到达断裂点的刻印的圆的半径对应于临界曲率半径,以 R_c 表示。

[0059] 然后,通过计算下式可以确定临界弹性形变,以 E_c 表示(其中 r 对应于单丝的半径,亦即 $D_M/2$):

$$[0060] \quad E_c = r / (R_c + r)$$

[0061] 以 σ_c 表示的弯曲中的压缩断裂应力通过使用下式计算获得(其中 E 为初始拉伸模量):

$$[0062] \quad \sigma_c = E_c * E$$

[0063] 因为在CVR单丝的情况下环在延伸的部分断裂,由此可以得出,在弯曲中,压缩断裂应力大于拉伸断裂应力。

[0064] 还可以进行被称为三点法的测量长方形条的弯曲断裂的方法(ASTM D790)。此方法还可以视觉检验断裂的性质确实为延伸断裂。

[0065] 根据优选的实施方案,纯压缩下的断裂应力大于700MPa,更优选地大于900MPa,特别是大于1100MPa。为了避免CVR单丝在压缩下弯折,该量值根据Thompson等人在Journal of Composite Materials,46(26),第3231-3245页发表的“Critical compressive stress for continuous fiber unidirectional composites”中所述的方法测量。

[0066] 优选地,在每个CVR单丝中,玻璃长丝的对齐度使得大于85%(以数量计)长丝具有相对于单丝的轴线小于2.0度,更优选地小于1.5度的倾斜度,此倾斜度(或不对齐度)如上述Thompson等人的出版物中所述的进行测量。

[0067] 优选地,在所述或每个CVR单丝中的玻璃纤维的重量含量在60%和80%之间,优选地在65%和75%之间。

[0068] 此重量含量计算得自初始玻璃纤维的支数和最终CVR单丝的支数的比例。支数(或线性密度)在至少三个样品上通过称重一定长度的样品测得,每个样品对应的长度为50m;支数以特克斯给出(1000m产品的重量克,提示:0.111特克斯等于1旦尼尔)。

[0069] 优选地,所述或每个CVR单丝的密度在1.8和2.1之间。通过购自Mettler Toledo的“PG503DeltaRange”型专用天平测量(在23℃下);将几厘米的样品连续地在空气中称量并

浸入乙醇中称量,然后装置的软件通过超过三次测量测定平均密度。

[0070] 所述或每个单丝的直径 D_M 优选地在0.2和2.0mm之间,更优选地在0.3和1.5mm之间,特别是在0.4和1.2mm之间。

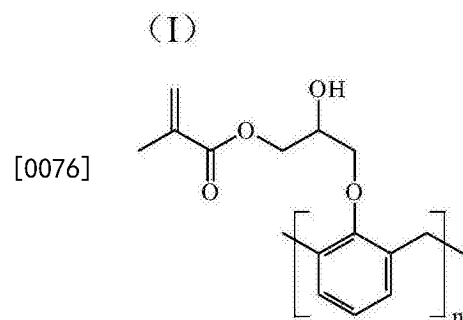
[0071] 此限定同样地涵盖了基本上为圆柱形(具有圆形横截面)的单丝和其他形状的单丝,例如椭圆形单丝(具有或多或少椭圆、扁平形状)或长方形截面的单丝。在非圆形横截面(例如椭圆或长方形)的情况下,除非另外指出,约定 D_M 为被称为隙径的直径,亦即,围绕单丝的想象的旋转的圆柱体的直径,换言之,围绕其横截面的外接圆的直径。

[0072] 通过定义,使用的初始树脂为可交联(即可固化)树脂,所述可交联(即可固化)树脂能够通过任何已知的方法(特别是通过UV(或UV-可见光)辐照(优选在至少300nm至450nm的光谱范围内放射))交联、固化。

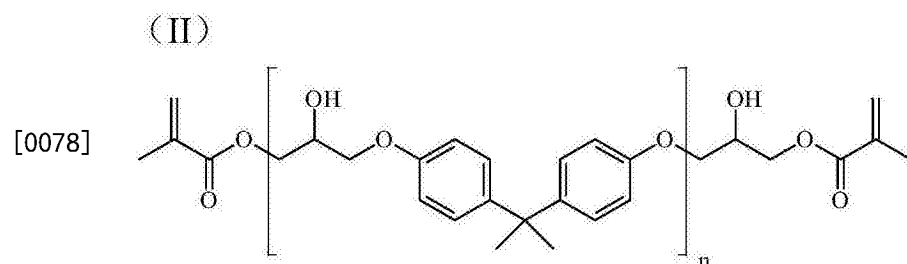
[0073] 作为可交联的树脂,优选可以使用聚酯或乙烯基酯树脂,更优选地为乙烯基酯树脂。术语“聚酯”树脂旨在以已知的方式意指不饱和聚酯类型的树脂。对于乙烯基酯树脂来说,它们是复合材料领域公知的。

[0074] 下述定义为非限制性的,乙烯基酯优选环氧乙烯基酯类。更优选地使用乙烯基酯树脂,特别是环氧类型的乙烯基酯树脂,其至少部分地基于酚醛树脂(也被称为酚醛塑料)和/或双酚(亦即,接枝在此类型的结构上),或优选地基于酚醛树脂、双酚或酚醛树脂和双酚的乙烯基酯树脂。

[0075] 基于酚醛树脂(下式I中括弧内的部分)的环氧乙烯基酯树脂以已知的方式对应于例如下式(I):



[0077] 基于双酚A(下式(II)中括弧内的部分)的环氧乙烯基酯树脂对应于例如下式(“A”用作提醒该产物使用丙酮制造):



[0079] 酚醛树脂和双酚类型的环氧乙烯基酯树脂显示出优良的结果。对于这种树脂举例而言,可以特别地提及在上述申请EP-A-1 074 369和EP-A-1 174 250描述的来自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得自其他制造商,例如AOC(USA-“Vipel”树脂)。

[0080] 优选地,在本发明的多复合材料增强体中,在20℃下测得的热固性树脂的初始拉

伸模量优选大于3.0GPa,更优选大于3.5GPa。

[0081] 构成本发明的多复合材料增强体的单独的CVR单丝是公知的,它们可以以优选的方式根据包括至少如下步骤的已知方法制备:

[0082] -形成玻璃纤维(长丝)的直线排列,并将此排列以进料方向传送;

[0083] -在真空室中,通过真空作用对纤维排列进行脱气;

[0084] -在真空室的出口处,在脱气后,在真空下通过浸渍室从而用液态的热固性树脂或树脂组合物浸渍所述纤维排列从而获得含有玻璃长丝和树脂的预浸渍材料;

[0085] -使所述预浸渍材料通过具有预定面积和形状的横截面的整形模,从而赋予其单丝的形状(例如具有圆形横截面的单丝或具有矩形横截面的条);

[0086] -在模具的下游,在UV辐照室中,在UV射线的作用下聚合树脂;

[0087] -然后将以此方式获得的单丝卷绕用于中间贮存。

[0088] 所有上述步骤(排列、脱气、浸渍、整形、聚合和最后卷绕)是本领域技术人员公知的步骤,同样地,所用材料(复丝纤维和树脂组合物)也是公知的;它们例如描述于申请EP-A-1 074 369和EP-A-1 174 250中。

[0089] 特别地提醒在浸渍任何纤维之前,优选进行通过真空作用对纤维排列脱气的步骤,特别地是为了增加随后浸渍的有效性,并尤其是保证在最终复合材料单丝内没有气泡。

[0090] 在通过真空室后,玻璃长丝进入完全充满浸渍树脂的浸渍室,并由此排除空气:这是此浸渍步骤可以描述为“在真空下浸渍”的原因。

[0091] 浸渍树脂(树脂组合物)优选地包括光引发剂,所述光引发剂对300nm以上,优选在300nm和450nm之间的UV射线敏感(有反应性)。此光引发剂以优选0.5%至3%,更优选地1%至2.5%的量使用。树脂还可以包含交联剂,所述交联剂的量例如在5%和15%(以浸渍组合物的重量计)之间。

[0092] 优选地,此光引发剂来自于磷化合物的族,更优选地为二(酰基)磷氧化物,例如二(2,4,6-三甲基苯甲酰)苯基磷氧化物(来自BASF的“Irgacure 819”),或单(酰基)磷氧化物(例如来自Lamberti的“Esacure TPO”),这种磷化合物可以与其他光引发剂混合使用,例如 α -羟基酮类的光引发剂,例如二甲基羟基苯乙酮(来自Lamberti的“Esacure KL200”)或1-羟基环己基苯基酮(例如来自Lamberti的“Esacure KS300”);二苯甲酮,例如2,4,6-三甲基二苯甲酮(例如来自Lamberti的“Esacure Tzt”);和/或噻吨酮衍生物,例如异丙基噻吨酮(例如来自Lamberti的“Esacure ITX”)。

[0093] “整形”模通过具有确定尺寸的横截面(通常并优选地为圆形或长方形)从而可以调节树脂相对于玻璃纤维的比例,同时为预浸渍材料赋予单丝所需的形状和厚度。

[0094] 然后聚合室或UV辐照室具有在UV射线的作用下聚合和交联树脂的作用。其包括一个或优选地数个UV辐照器,每个UV辐照器包括例如波长为200nm至600nm的UV灯。

[0095] 然后,由此通过UV辐照室形成的最终的CVR单丝(其中树脂现在是固体状态)例如在卷取轴上回收,在卷取轴上CVR单丝可以卷绕极长的长度。

[0096] 在整形模和最终接收支架之间,优选将玻璃纤维所经受的张力保持在中等水平,优选地在0.2和2.0cN/特克斯之间,更优选地在0.3和1.5cN/特克斯之间;为了控制这种水平,可以例如借助本领域技术人员公知的适合的张力仪在辐照室的出口处直接测量这些张力。

[0097] 最后,获得如图1中示出的以连续的直径为 D_M 且相对于其横截面具有极长长度的CVR单丝(10)的形式的精整的制造的复合材料块,该CVR单丝的单元玻璃长丝(101)均匀地分布在固化树脂(102)的整个体积中。

[0098] 有利地,在沉积热塑性材料(12)的外皮之前,CVR单丝(10)可以经受粘合处理从而改进随后的上述热固性树脂(102)和热塑性外皮(12)之间的粘合力。适合的化学处理可以例如由先通过基于环氧树脂和/或异氰酸酯化合物的含水浴槽,接着进行旨在消除水和聚合粘合剂层的至少一个热处理步骤构成。这种粘合处理是本领域技术人员公知的。

[0099] 一旦完成CVR单丝(10),包覆CVR单丝,以已知的方式覆盖热塑性材料层(12),例如通过使得单丝或者甚至如果合适的话将平行设置的数个单丝经过供应熔融态的热塑性材料的适当的挤出头。

[0100] 包覆或覆盖热塑性材料的步骤以本领域技术人员已知的方式进行。例如,其简要地包括使得所述或每个CVR单丝经过具有适合直径的一个或多个模具,通过加热至适合温度的挤出头,或者通过含有预先溶解在适合的有机溶剂(或溶剂的混合物)中的热塑性材料的镀槽。

[0101] 在离开每个挤出头时,由此被包覆的一个或多个长丝随后充分冷却从而凝固热塑性材料层,例如用空气或者另一种冷气体进行冷却,或者经过水浴接着干燥阶段进行冷却。

[0102] 举例而言,用最小厚度 E_m 等于约0.2mm的PET层覆盖直径为约1mm的CVR单丝,从而获得总直径为约1.4mm的多复合材料增强体,这在含有两个模具的挤出/包覆生产线上进行,第一模具(底模或上游模具)具有等于约1.05mm的直径,第二模具(或下游模具)具有等于约1.45mm的直径,两个模具均设置在被升至约290℃下的挤出头中。聚酯在挤出机中在280℃的温度下熔化,由此覆盖以通常等于数十m/min的丝线运行速度(对于挤出泵流速通常为数十 cm^3/min)经过包覆头的CVR单丝。在离开此第一包覆操作时,丝线可以浸入填充有冷水的冷却槽中,从而凝固并凝结无定形态下的聚酯,然后例如成列通过空气喷嘴或者将卷取轴送入烘箱中来干燥。

[0103] 覆盖所述或每个CVR单丝(10)的层或外皮由热塑性材料(12)构成,热塑性材料(12)的玻璃化转变温度(T_{g2})大于20℃,优选大于50℃,更优选大于70℃。此外,此热塑性材料(12)的熔化温度(以 T_m 表示)优选地大于150℃,更优选地大于200℃。

[0104] 优选地,覆盖所述或每个单丝的热塑性材料层的最小厚度(以 E_m 表示)在0.05和0.5mm之间,更优选地在0.1和0.4mm之间,特别是在0.1和0.3mm之间。

[0105] 优选地,此热塑性材料(12)的初始拉伸模量在500和2500MPa之间,优选地在500和1500MPa之间,其弹性伸长优选地大于5%,更优选地大于8%,特别是大于10%,其断裂伸长优选地大于10%,更优选地大于15%,特别是大于20%。

[0106] 典型地,热塑性材料为聚合物或聚合组合物(基于至少一种聚合物和至少一种添加剂的组合物)。

[0107] 此热塑性聚合物优选选自聚酰胺、聚酯和聚酰亚胺和这些聚合物的混合物,更特别地选自脂族聚酰胺、聚酯和这些聚合物的混合物。在脂族聚酰胺中,可以特别地提及聚酰胺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,可以提及例如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)。

酯)。

[0108] 可以任选地将各种添加剂(如染料、填料、塑化剂、抗氧化剂或其他稳定剂)添加至上述聚合物或聚合物的混合物中从而形成聚合物组合物。在上述热塑性材料中可以有利地添加能够促进粘合至二烯橡胶基体的相容的组分,优选其本身为热塑性的,例如不饱和型的TPS(热塑性苯乙烯)弹性体,尤其是环氧化的,例如在申请WO 2013/117474和WO 2013/117475中所述。

[0109] T_{g1} 和 T_{g2} 以已知的方式通过DSC(差示扫描量热仪)在第二次扫描时测量,例如,除非本申请中另外指出,根据1999年的标准ASTM D3418测量(购自Mettler Toledo的“822-2”DSC装置;氮气气氛;样品首先从环境温度(20°C)升高至250°C(10°C/min),随后迅速冷却至20°C,然后最后记录以10°C/min的斜率从20°C升至250°C的DSC曲线)。

[0110] 图2显示根据本发明的多复合材料增强体的两个实施例(R-1和R-2)的横截面,其中如上所述的例如直径 D_M 等于1mm的单一CVR单丝(10)覆盖有例如由PET制得的具有以 E_m 表示的最小厚度(例如等于约0.2mm)的热塑性材料的层或外皮;在这两个实施例中,多复合材料增强体的横截面或者为矩形(此处基本上为正方形)或圆形(分别为图2a和图2b)。

[0111] 本发明的这些增强体R-1和R-2的以 D_R 表示的直径(对于图2a)或厚度(对于图2b)等于 D_M+2E_m ,因此在这两个实施例中等于约1.4mm。

[0112] 由于玻璃长丝、热固性基体和某种程度上满足CVR单丝的环境功能的热塑性外皮的组合存在,本发明的多复合材料增强体的特征在于改进的横向粘结,以及高空间稳定性、高机械稳定性和高热稳定性。

[0113] 在使用多个CVR单丝的情况下,热塑性层或外皮可以单独地沉积在每个单丝上,如例如图2、5和6中所示,或者共同地沉积在以合适的方式设置(例如沿着主要方向对齐)的多个单丝上,如例如图3、4和7中所示。

[0114] 图3显示多复合材料增强体的另一实施例(R-3)的横截面,其中具有基本相同直径(例如等于约1mm)的两个CVR单丝(10)共同覆盖有例如由PET制得的具有以 E_m 表示的最小厚度(例如等于约0.25mm)的热塑性材料(12)的外皮。在这些实施例中,多复合材料增强体的横截面为矩形,其具有等于 D_M+2E_m 的厚度 D_R ,例如为约1.5mm。

[0115] 图4显示多复合材料增强体的另一实施例(R-4)的横截面,其中具有基本相同直径(例如等于约0.5mm)的四个CVR单丝(10)共同覆盖有例如由PET制得的热塑性材料的外皮,从而形成具有厚度 D_R 的基本为正方形横截面的多复合材料增强体。

[0116] 覆盖每个CVR长丝(10)的材料(12)的热塑性并由此具有的热熔性性质非常有利地使得能够通过热结合制造广泛多样的具有各种形状和横截面的含有多个长丝的多复合材料增强体,这通过至少部分熔化覆盖材料,随后一旦热塑性材料(12)中包覆的所有长丝(10)以合适的方式排列放置在一起后冷却在热塑性材料(12)中包覆的所有长丝(10)来实现。这种至少部分熔化将在优选在热塑性材料12的熔化温度 T_m 和热固性树脂102的玻璃化转变温度 T_{g2} 之间的温度下进行。

[0117] 因此,图5显示根据本发明的多复合材料增强体的另一实施例(R-5)的横截面,其中通过表面熔化其热塑性外皮(12)和接着的冷却步骤将如图2(图2b)中所示的两个单独的多复合材料增强体R-2接触、结合、熔结在一起,从而获得厚度为 D_R 的此增强体R-5。

[0118] 图6显示根据本发明的多复合材料增强体的另一实施例的横截面,其中通过表面

熔化其热塑性外皮(12)和接着的冷却步骤将如图2(图2b)中所示的三个单独的多复合材料增强体R-2对齐、接触、然后结合、熔结在一起,从而获得具有厚度为 D_r 的横截面的另一多复合材料增强体(R-6)。

[0119] 本发明还涉及包括至少一个如上所述的根据本发明的多复合材料增强体的多层层压物,所述多层层压物设置在两个橡胶或弹性体(特别是二烯橡胶或弹性体)组合物层之间并与其接触。

[0120] 在本申请中,以已知的方式应用如下定义:

[0121] -“层压物”或“多层层压物”在国际专利分类的含义内:包括至少两个具有扁平或非扁平形式的相互接触的层的任何产品,所述层可以或不接合或连接在一起;表述“接合”或“连接”应广义地理解从而包括特别是通过粘合结合的接合或组装的所有含义;

[0122] -“二烯”橡胶:至少部分地(即,均聚物或共聚物)从二烯单体(即从具有两个碳碳双键的单体,无论其为共轭或非共轭的)产生的任何弹性体(单一弹性体或弹性体的混合物)。

[0123] 图7显示这种包含多复合材料增强体(R-7)的多层层压物(20)的实施例,所述多复合材料增强体(R-7)由嵌入在其热塑性外皮(12)中的三个CVR单丝(10a、10b、10c)(如图1中所示)构成,该根据本发明的增强体(R-7)本身涂覆有弹性体外皮,特别是二烯弹性体外皮(14),从而形成根据本发明的多层层压物。

[0124] 这种轻质有效的耐腐蚀的多层层压物能够有利地替代常规通过钢帘线增强的帘布层。

[0125] 由于除了热塑性材料的大量存在之外,本发明的这种层压物额外地具有这样的优点:相对于常规纤维具有低的滞后性。然而,充气轮胎的制造商的主要目标还在于降低轮胎组成的滞后性从而减少这些轮胎的滚动阻力。

[0126] 作为本发明的充气轮胎的多层层压物的组成的橡胶组合物的每一层(或如下文称为“橡胶层”)基于至少一种弹性体,优选地基于至少一种二烯类型的弹性体。

[0127] 此二烯弹性体优选地选自聚丁二烯(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,这样的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)。

[0128] 一个特别优选的实施方案包括使用“异戊二烯”弹性体,即异戊二烯均聚物或共聚物,换言之,选自天然橡胶(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的二烯弹性体。异戊二烯弹性体优选为天然橡胶或顺式-1,4型的合成聚异戊二烯。在这些合成聚异戊二烯中,优选使用顺式-1,4键的含量(摩尔%)大于90%,还更优选大于98%的聚异戊二烯。根据一个优选的实施方案,橡胶组合物的每一层含有50至100phr的天然橡胶。根据其它优选实施方案,二烯弹性体还可以全部或部分地由另一种二烯弹性体构成,例如,与另一种弹性体(例如BR类型的弹性体)共混使用或单独使用的SBR弹性体。

[0129] 橡胶组合物可以含有单一二烯弹性体或多种二烯弹性体,所述多种二烯弹性体可以与除了二烯弹性体之外的任何类型的合成弹性体组合使用,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旨在用于制造轮胎的橡胶基体中使用的全部或部分的添加剂,例如增强填料(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(无论其为芳香性或非芳香性的),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,交联或硫化体系。

[0130] 优选地,用于交联橡胶组合物的体系为称为硫化体系的体系,亦即,基于硫(或基于硫给体试剂)和主要硫化促进剂的体系。可以将各种已知的硫化活化剂或次要促进剂添加至这种基础的硫化系统。硫优选以0.5和10phr之间的含量使用,主要硫化促进剂(例如次磺酰胺)优选以0.5和10phr之间的含量使用。增强填料(例如炭黑或二氧化硅)的含量优选地大于50phr,特别地在50和150phr之间。

[0131] 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。在炭黑中,将更加具体地提及300、600或700(ASTM)级的碳黑(例如,N326、N330、N347、N375、N683和N772)。明显适合作为二氧化硅的是BET表面积小于450m²/g,优选30至400m²/g的沉淀或热解法二氧化硅。

[0132] 根据本说明书,本领域技术人员将知晓如何调节填充橡胶组合物的配方从而实现所需水平的性质(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。

[0133] 优选地,在经交联态下,橡胶组合物具有10%伸长下的正割拉伸模量,其在4和25MPa之间,优选地在4和20MPa之间;已经证明了在5和15MPa之间的值特别地适合用于增强充气轮胎的带束层。除非另外指明,根据1998年的标准ASTM D 412(试样“C”)在拉伸测试中进行模量测量:“真实”正割模量(亦即相对于试样的真实横截面的正割模量)在第二次伸长中(亦即在调节周期之后)在10%伸长下测量,此处以Ms表示并以MPa计(在根据标准1999年的ASTM D 1349的标准温度和相对湿度下)。

[0134] 根据一个优选实施方案,在本发明的多层层压物中,热塑性层(12)设置有粘合剂层,该粘合剂层面向与其接触的每一橡胶组合物层。

[0135] 为了将橡胶粘合至热塑性材料,可以使用任何合适的粘合剂体系,例如单纯的包含至少一个二烯弹性体(如天然橡胶)的“RFL”(间苯二酚-甲醛-胶乳)织物粘合剂,或已知用于在橡胶和常规热塑性纤维(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,如例如在申请WO 2013/017421、WO 2013/017422、WO 2013/017423中描述的粘合剂组合物。

[0136] 举例而言,粘合剂涂布过程可以主要包括如下连续步骤:穿过粘合剂浴槽,接着排水(例如通过吹送、分级筛)以除去多余的粘合剂;然后干燥(例如通过穿过烘箱或加热隧道(例如在180℃下保持30s)),然后最后进行热处理(例如在230℃下保持30s)。

[0137] 在上述粘合剂涂布过程之前,有利地,可以例如机械地和/或物理地和/或化学地热塑性材料的表面进行活化,以改进其对粘合剂的吸收和/或改进其与橡胶的最终粘合。机械处理可以包括例如对表面进行消光或刮擦的在前步骤;物理处理可以包括例如通过辐射(例如电子束)进行处理;化学处理可以包括例如预先通过环氧树脂和/或异氰酸酯化合物的浴槽。

[0138] 因为热塑性材料的表面通常为平滑的,可以有利地将增稠剂添加至所用的粘合剂,从而在粘合剂涂布多复合材料增强体的过程中改进多复合材料增强体对粘合剂的总体吸收。

[0139] 本领域技术人员将容易地理解,在旨在使用层压物的橡胶制品,特别是轮胎的最后固化(交联)的过程中,绝对确保了在本发明的多复合材料增强体的热塑性聚合物层和与

本发明的多层层压物接触的每个橡胶层之间的连接。

[0140] 不用说,在如上所述的和图1至7中所示的本发明的全部具体实施例中,直径为 D_M 且具有圆形横截面的CVR单丝可以用不同形状(例如矩形(包括正方形)或者其他(例如椭圆形)横截面)的CVR单丝替代, D_M 则通常表示被称为隙径的直径,亦即,围绕其横截面的外接圆的直径。

[0141] 5. 本发明的示例性实施方案

[0142] 制造CVR单丝的实施例、基于CVR单丝的根据本发明的多复合材料增强体和多层层压物的实施例及其作为充气轮胎中的增强元件的用途将在下文中描述。

[0143] 附图8极简要地显示可以生产如图1中所示的CVR单丝(10)的设备100的实施例。

[0144] 在此图中,在所示的实施例中可以看到卷轴110含有玻璃纤维111(以复丝的形式)。卷轴通过传送连续地解开卷绕,从而产生这些纤维111的线性排列112。通常,增强纤维以“粗纱”传输,亦即以平行缠绕在卷轴上的纤维的组的形式传输;例如,使用由Owens Corning以名称“Advantex”销售的纤维,其具有等于1200特克斯的支数(作为提醒,1特克斯=1g/1000m的纤维)。例如通过转动接收器126施加拉伸,所述转动接收器126使得纤维能够平行前进并使得CVR单丝沿着装置100的长度移动。

[0145] 然后此排列112经过在入口管道113a和对浸渍室114打开的出口管道113b之间设置的真空室113(其连接至真空泵,未示出),这两个管道优选地具有刚性壁,该刚性壁具有例如大于纤维总横截面的最小横截面(通常为纤维横截面的两倍大)和远大于所述最小横截面的长度(通常大于最小横截面50倍)。

[0146] 如上述申请EP-A-1 174 250所教导,证明了在具有通过纤维开口的高通过率而没有纤维断裂的同时对真空室打开的入口和对真空室的出口开口都使用具有刚性壁的管道以及从真空室至浸渍室的输送是相容的,并确保充分的密封。如果实验需要,所有需要的是已知待处理纤维的总横截面而找到最大流动横截面,这仍将在已知纤维前进速率和管道长度的前提下允许充分密封得以实现。通常,在室113内部的真空为例如约0.1巴,真空室的长度为约1米。

[0147] 在离开真空室113和出口管道113b时,纤维111的排列112经过浸渍室114,浸渍室114包括进料槽115(其连接至计量泵,未示出)和完全充满基于乙烯基酯类型的可固化树脂(例如购自DSM的“E-Nova FW 2045”)的浸渍组合物117的密封的浸渍槽116。举例而言,组合物117进一步包含(重量含量为1至2%)随后处理组合物的适用于UV和/或UV-可见光辐射的光引发剂,例如二(2,4,6-三甲基苯甲酰)苯基膦氧化物(购自BASF的“Irgacure 819”)。还可以包括(例如约5%至15%)交联剂,例如,三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯(购自Sartomer的“SR 368”)。当然,浸渍组合物117为液态。

[0148] 优选地,浸渍室为数米长,例如在2和10m之间,特别地在3和5m之间。

[0149] 因此,预浸渍材料包含例如(以重量%计)65%至75%的固体纤维111,其余(25%至35%)由液体浸渍基体117形成,预浸渍材料离开浸渍室114进入密封的出口管道118(仍处于低真空下)。

[0150] 然后预浸渍材料经过整形构件119,整形构件119包括至少一个整形模120,其通道(在此处未示出)例如为圆形、矩形或甚至是圆锥形,以适合于特定的实施方案条件。举例而言,此通道具有圆形的最小横截面,其下游孔具有略大于目标单丝的直径。所述模具具有通

常至少大于所述最小横截面的最小尺寸100倍的长度。其目的在于赋予最终产品良好的尺寸精度,还可以用于衡量相对于树脂的纤维含量。根据实施方案的一个可能的替代形式,模具120可以直接地并入浸渍室114中,由此例如避免使用出口管道118的需要。

[0151] 优选地,整形区为数厘米长,例如在5和50cm之间,特别地在5和20cm之间。

[0152] 借助整形构件(119、120),在此阶段获得“液体”复合材料单丝121(液体的含义是其浸渍树脂在此阶段仍为液体),其横截面的形状优选地为基本上圆形。

[0153] 在整形构件(119、120)的出口处,以此方式获得的液体复合材料单丝(121)随后通过经过包括有复合材料单丝移动穿过的密封的玻璃管(123)的UV辐照室(122)聚合;所述管的直径通常为数厘米(例如2至3cm),由离玻璃管近距离(数厘米)布置的一排多个(此处例如为4个)的UV辐照器(124)(来自Dr. Hönle的“UVAprint”灯,波长为200至600nm)辐照所述管。优选地,辐照室为数米长,例如在2和15m之间,特别地在3和10m之间。在此实施例中辐照管123具有流动通过其中的氮气流。

[0154] 辐照条件优选地调节成使得在浸渍室的出口处CVR单丝在其表面测得(例如借助热电偶)的温度大于经交联的树脂的 T_g (T_{g1})(换言之,大于150℃),更优选地小于270℃。

[0155] 树脂一旦聚合(固化),则当前状态为固态且在箭头F的方向上传送的CVR单丝(125)随后到达最终卷取轴(126)。最后,获得如图1中示出的以连续的极长的CVR单丝(10)的形式的精整的制造的复合材料块,CVR单丝的单元玻璃长丝(101)均匀地分布在固化树脂(102)的整个体积中。其直径例如等于约1mm。上述过程可以以优选地大于50m/min,例如在50和150m/min之间的高速实施。

[0156] 由此获得CVR单丝随后经受通过经过基本上基于环氧树脂(购自Nagase Chemtex Corporation的“DENACOL”EX-512聚甘油聚缩水甘油基醚,约1%)和异氰酸酯化合物(购自EMS的“GRILBOND”IL-6己内酰胺封端的异氰酸酯化合物,约5%)的含水浴槽(约94%的水)的粘合剂涂布操作,粘合剂涂布操作后进行干燥(在185℃保持30s),随后进行热处理(在200℃保持30s)。

[0157] 由此涂布粘合剂,随后经受用热塑性材料(12)包覆的操作,在此情况下是将PET(购自Artenius的“Artenius Design+”;密度>1.39; T_g 等于约76℃; T_m 等于约230℃)经过(10m/min)挤出生产线(挤出头在290℃下),如在上文中详细描述。

[0158] 由此获得例如如图2b中所示的本发明的多复合材料增强体,其具有如下最终性质:

[0159] D_m 等于1.0mm; E_m 等于约0.2mm; D_R 等于约1.4mm; T_{g1} 等于约180℃; T_{g2} 等于约76℃; Ar 等于约3.8%; E_{R20} 等于约14GPa; E_{M20} 等于约34GPa; E'_{150} 等于约30GPa; $E'_{(T_{g1}-25)}/E'_{20}$ 等于约0.92;单丝的弯曲中压缩弹性形变等于约3.6%;单丝的弯曲中压缩断裂应力等于约1350MPa;单丝中的玻璃纤维的重量含量等于约70%;在20℃下热固性乙烯基酯树脂的初始拉伸模量等于约3.6GPa;PET的初始拉伸模量(在20℃下)等于约1100MPa;PET的弹性伸长(在20℃下)大于5%;PET的断裂伸长(在20℃下)大于10%。

[0160] 以此方式制造的本发明的多复合材料增强体可以有利地特别是以根据本发明的多层层压物的形式用于增强所有类型车辆的充气轮胎或非充气轮胎,所述车辆特别是乘用车或工业车辆,例如重型车辆或民用工程车辆、飞机和其他运输或搬运车辆。

[0161] 举例而言,图9高度示意性地显示(未按具体比例绘制)充气轮胎的径向截面,此充气轮胎在此概略显示中可以是或者不是根据本发明的轮胎。

[0162] 该充气轮胎200包括通过胎冠增强件或带束层206增强的胎冠202、两个侧壁203和两个胎圈204,这些胎圈204中的每一个用胎圈线205增强。胎冠202用胎面进行覆盖,在此示意图中未示出。胎体增强件207卷绕在每个胎圈204中的两根胎圈线205周围,此增强件207的卷边208例如朝向轮胎200的外部设置,此处轮胎200显示为安装在其车轮轮辋209上。当然,此充气轮胎200以已知的方式额外地包括限定轮胎的径向内表面并旨在保护胎体帘布层免受源自充气轮胎内部空间的空气的扩散影响的通常被称为气密性橡胶或层的橡胶层201。

[0163] 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形成,所述至少一个橡胶帘布层用被称为“径向”纺织品或金属增强体的物体增强,换言之,这些增强体实际上彼此平行设置,并由一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,其位于两个胎圈204之间的中间处,并经过胎冠增强件206的中间)形成 80° 和 90° 之间的角度。

[0164] 在现有技术的轮胎中,带束层206例如由至少两个重叠并交叉的被称为“工作帘布层”或“三角帘布层”的橡胶帘布层形成,该橡胶帘布层用基本上彼此平行设置且相对于圆周中平面倾斜的金属帘线增强,这些工作帘布层可以任选地与其他橡胶织物和/或帘布层组合。这些工作帘布层的首要作用是赋予充气轮胎高侧偏刚度。在此实施例中,带束层206还可以包括被称为“环箍帘布层”的橡胶帘布层,该橡胶帘布层由所谓的“圆周”增强丝线增强,换言之,这些增强丝线彼此实际上平行排列并基本上圆周地围绕充气轮胎延伸,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地在于在高速下抵抗胎冠的离心作用。

[0165] 在根据本发明的充气轮胎200的情况下,其具有这样的优选的特征,至少其带束层(206)和/或其胎体增强件(207)包括设置在两个二烯橡胶组合物层之间并与这两个二烯橡胶组合物层接触的根据本发明的多层层压物,所述根据本发明的多层层压物由至少一个根据本发明的多复合材料增强体构成。根据本发明的一个特定的实施方案,该本发明的多复合材料增强体可以在胎面以下的平行截面形式使用,如在上述申请EP 1 167 080中所述。根据本发明另一可能的示例性实施方案,胎圈区可以用这种多复合材料增强体增强;例如胎圈线(5)可以全部或部分地由根据本发明的多复合材料增强体形成。

[0166] 在图9的这些实施例中,用于根据本发明的多复合层压物的橡胶组合物例如用于压延纺织品增强体的常规组合物,通常基于天然橡胶、炭黑或二氧化硅、硫化体系和常用添加剂。与用钢帘线增强的橡胶组合物相比,借助本发明,组合物有利地不含有金属盐,例如钴盐。在本发明的多复合材料增强体和涂布根据本发明的多复合材料增强体的橡胶层之间的粘合可以以简单且已知的方式提供,例如通过RFL(间苯二酚-甲醛-胶乳)类型的标准粘合剂,或者借助于例如在上述申请WO 2013/017421、WO 2013/017422、WO 2013/017423中描述的更新的粘合剂。

[0167] 总之,相比于常规金属织物,本发明的多层层压物和多复合材料增强体具有许多优点(厚度小,密度低,成本低,耐腐蚀),且根据本发明获得的结果可用于大量可能的应用,特别是作为设置在充气轮胎的胎圈和胎体增强件之间用于增强充气轮胎的带束层的元件。

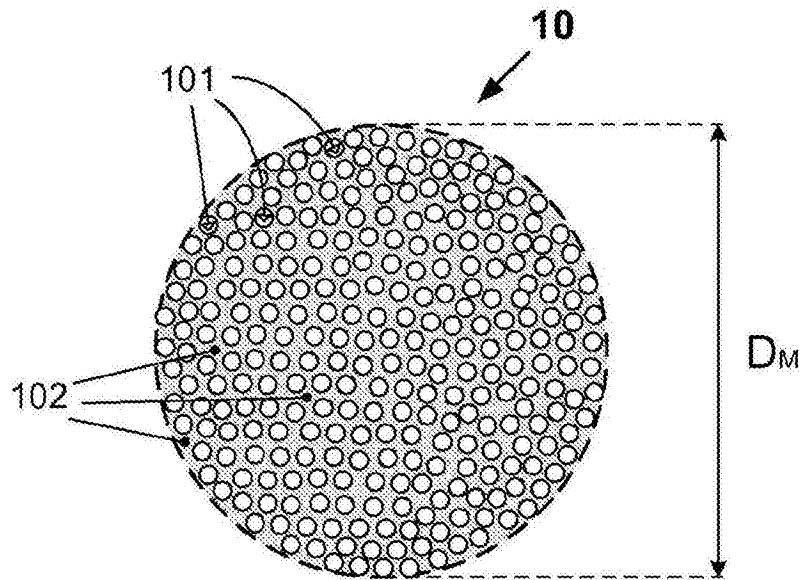


图1

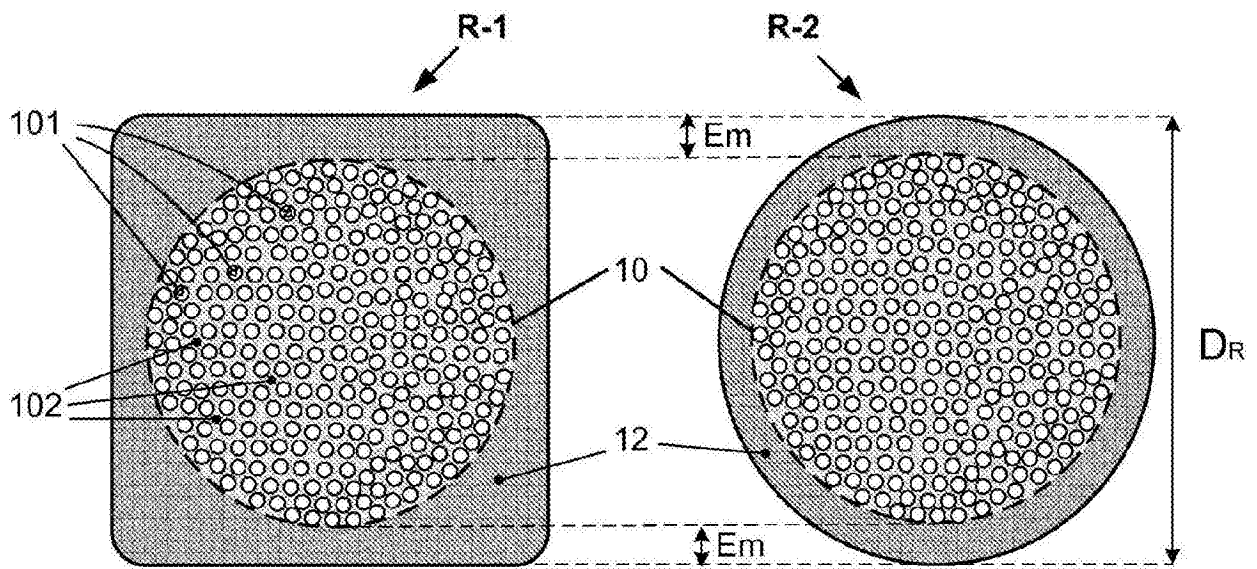


图2a

图2b

图2

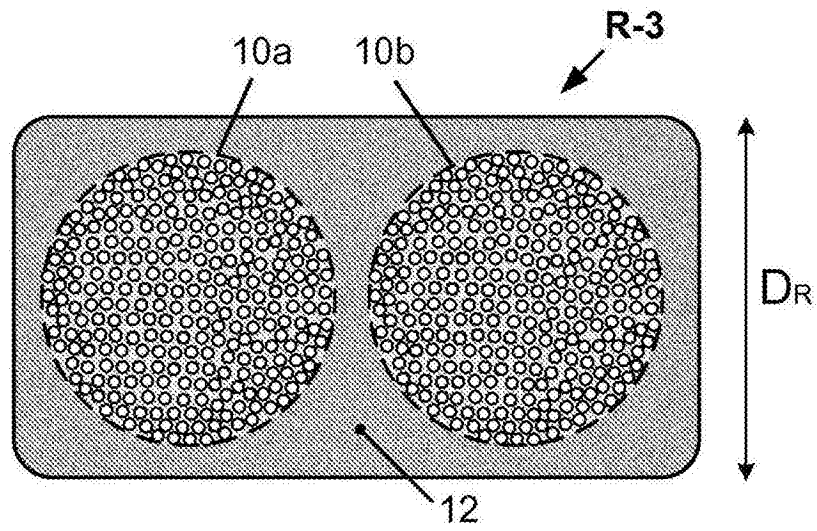


图3

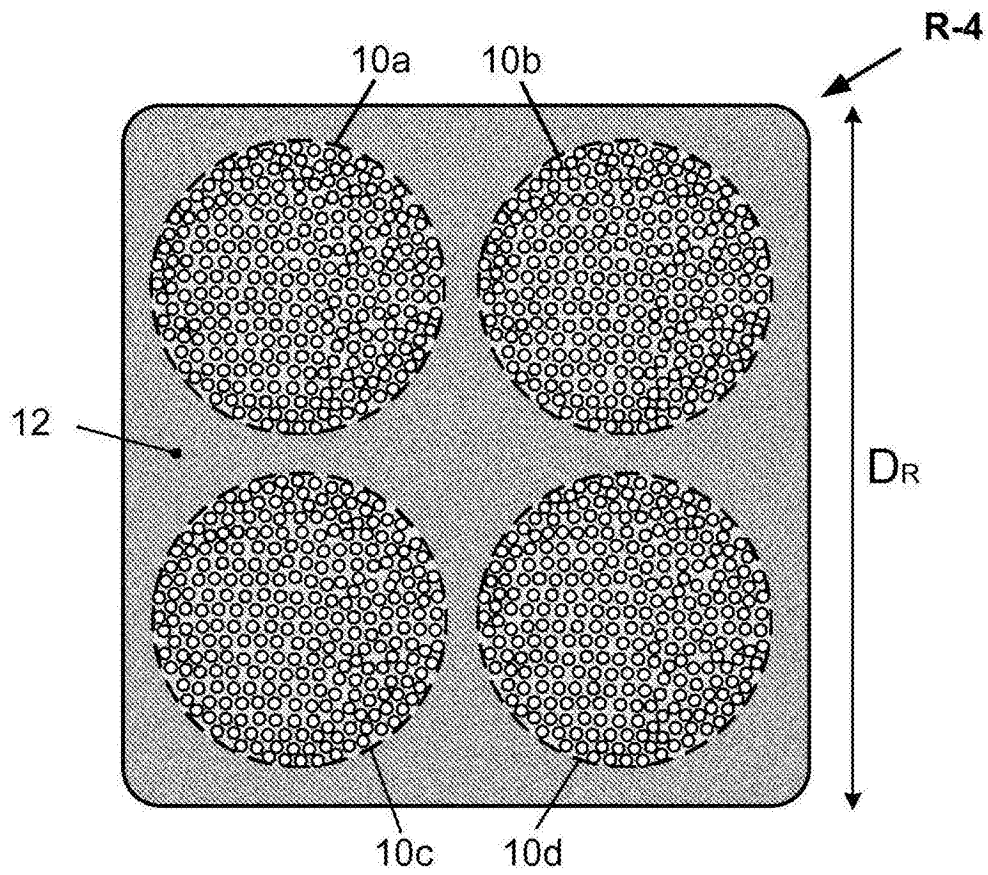


图4

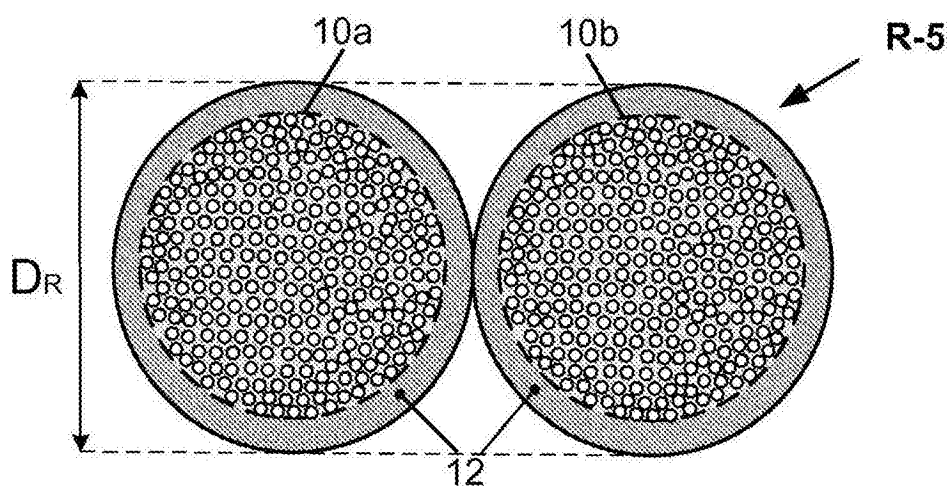


图5

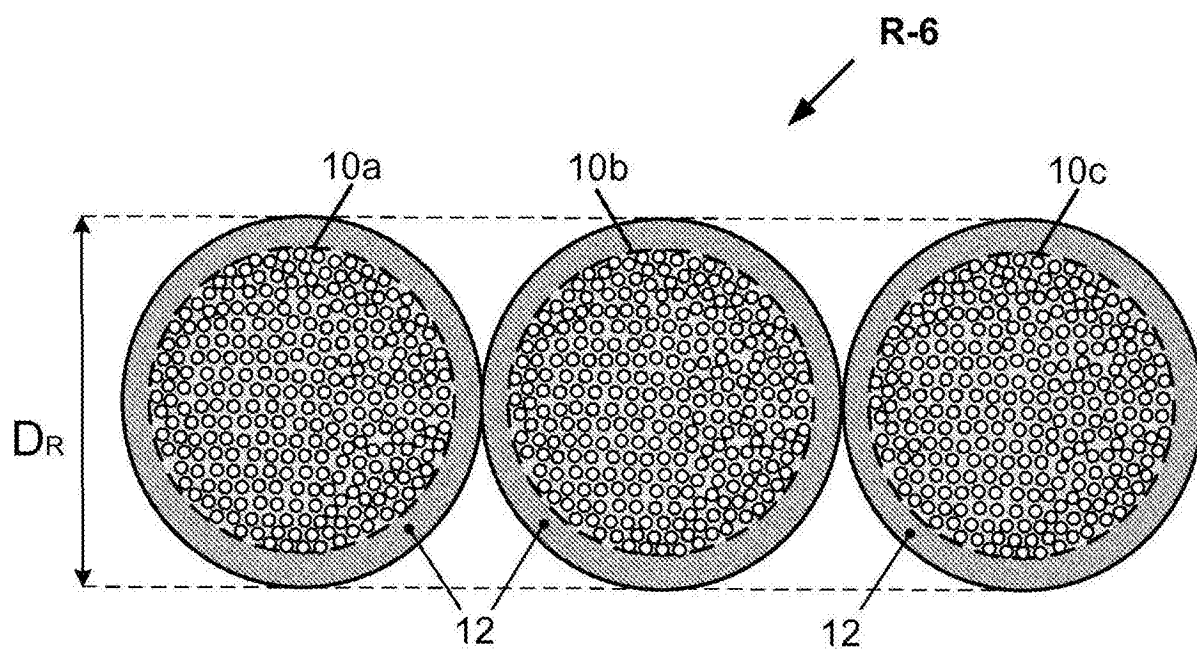


图6

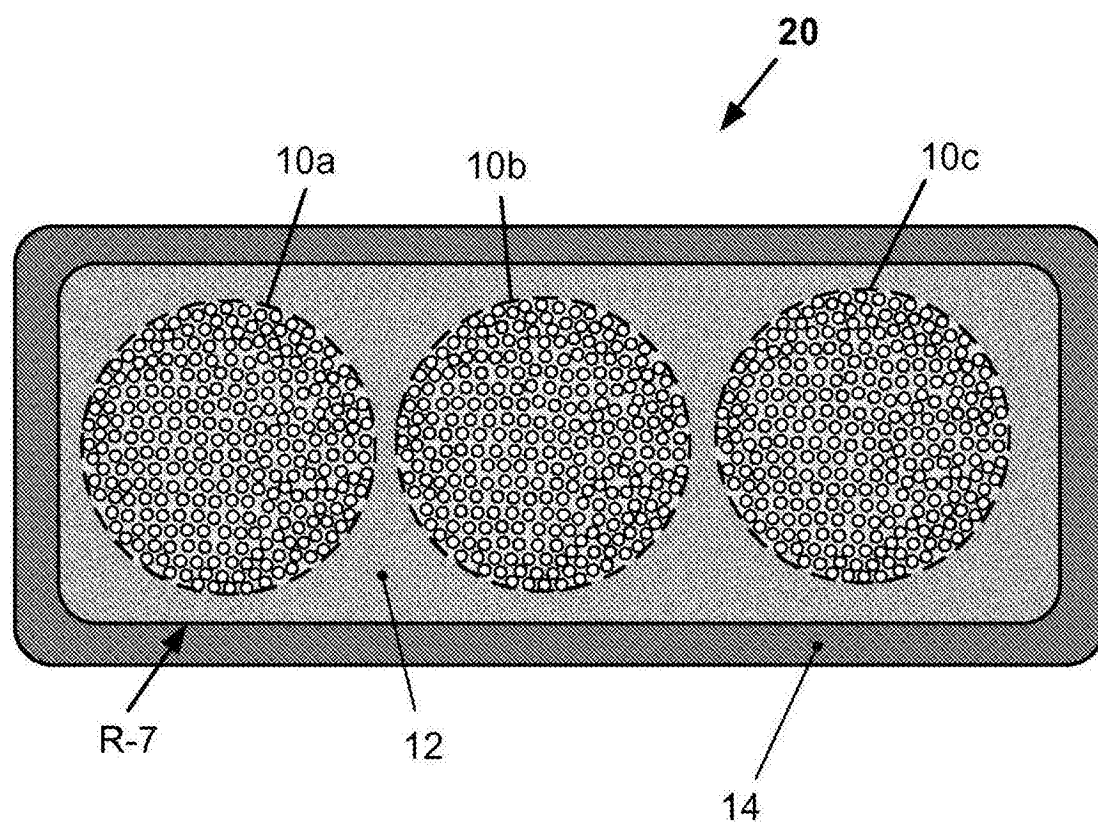


图7

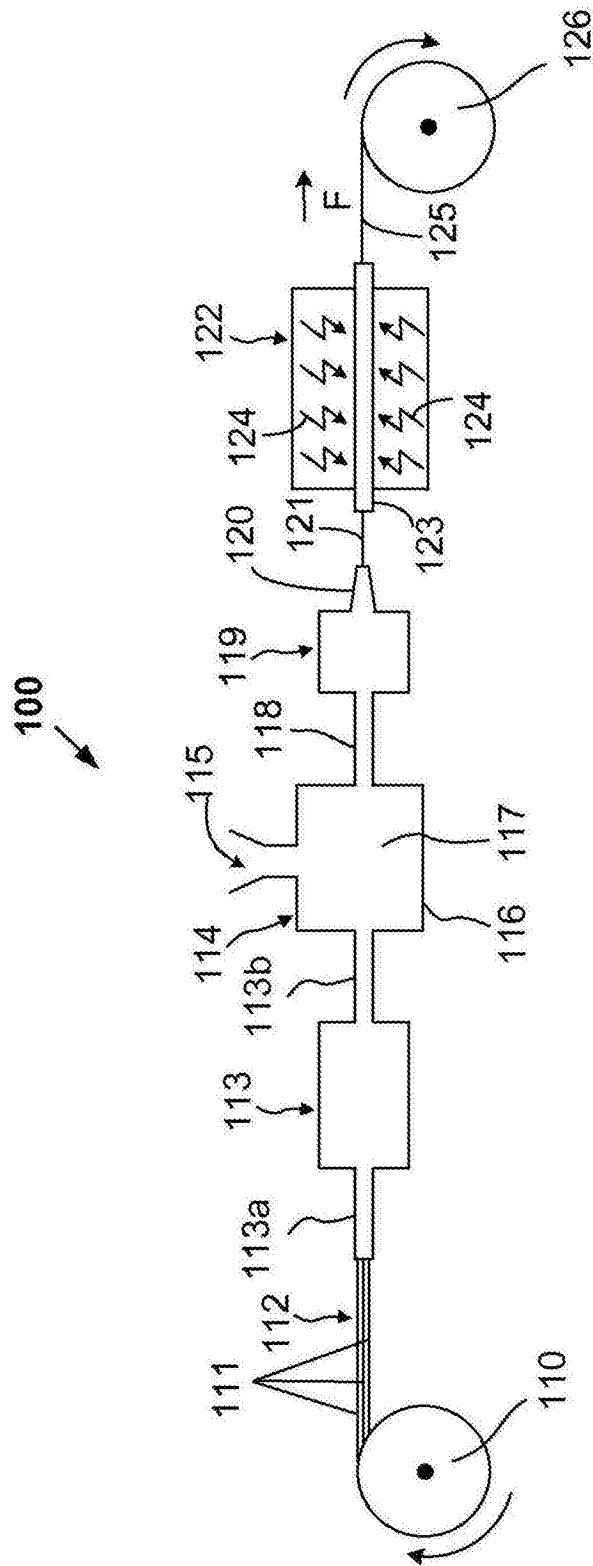


图8

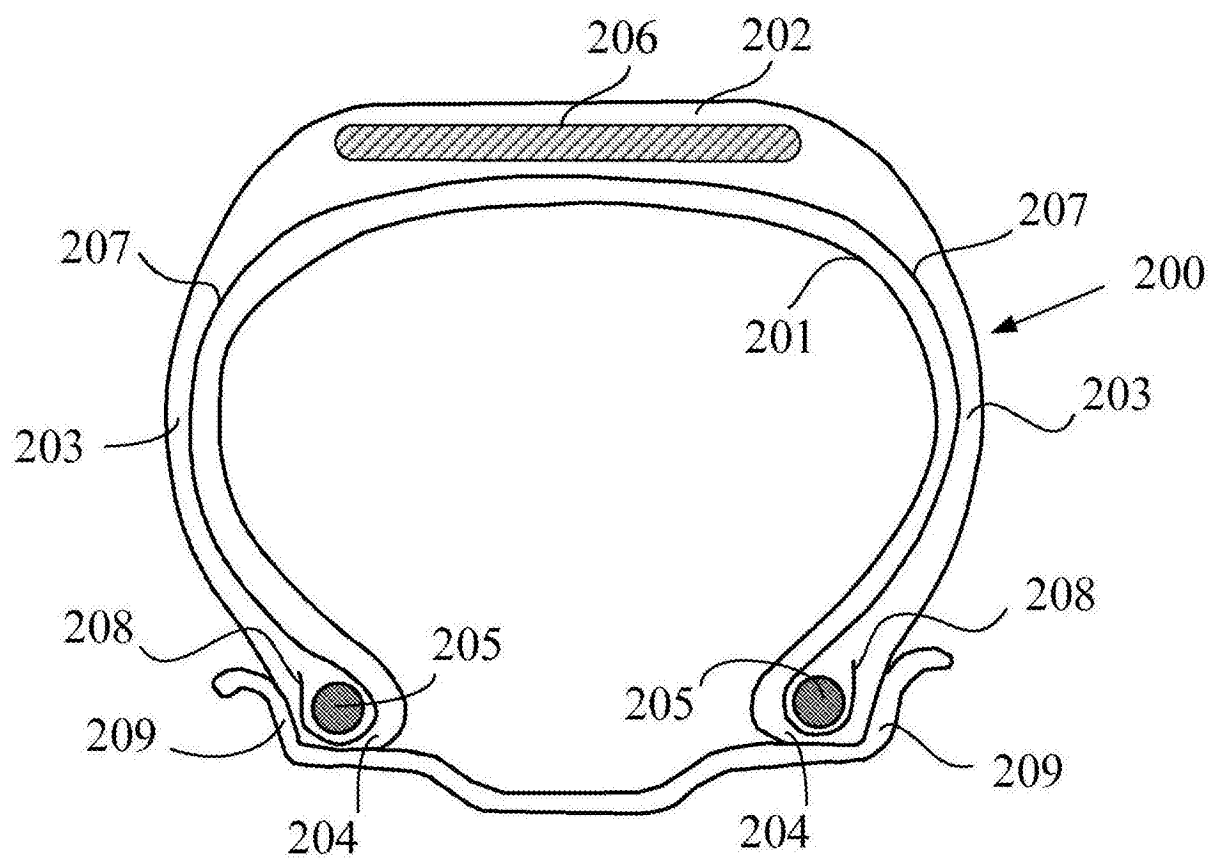


图9