



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103717383 B

(45) 授权公告日 2016.04.27

(21) 申请号 201280023712.4

B60C 11/18(2006.01)

(22) 申请日 2012.05.15

C08L 21/00(2006.01)

(30) 优先权数据

D02G 3/48(2006.01)

1154317 2011.05.18 FR

B29C 47/02(2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2013.11.15

CN 1444620 A, 2003.09.24,

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 101370873 A, 2009.02.18,

PCT/EP2012/059030 2012.05.15

CN 101665627 A, 2010.03.10,

(87) PCT国际申请的公布数据

US 5804307 A, 1998.09.08,

W02012/156407 FR 2012.11.22

US 2003/0034104 A1, 2003.02.20,

(73) 专利权人 米其林集团总公司

审查员 黄佳昕

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 J-D·希德罗特 V·阿巴德

(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 王锦阳

(51) Int. Cl.

B29D 30/52(2006.01)

权利要求书2页 说明书17页 附图6页

(54) 发明名称

用于充气轮胎的胎面的橡胶复合材料缆线

(57) 摘要

本发明涉及包括橡胶芯部(83 ;93)和至少部分包封所述芯部的橡胶外壳(84-86 ;94-96)的复合材料缆线(8 ;80-82 ;90-92),所述芯部和所述外壳的配方不同,所述缆线特征在于,所述橡胶芯部基于至少一种二烯弹性体和超过 30phr 的填料 A,所述填料 A 的粒子为重均尺寸小于 500nm 的纳米粒子,且特征在于所述橡胶外壳基于至少一种具有 0 至小于 30phr 的填料 A' 的二烯弹性体,和超过 70phr 的填料 B,所述填料 A' 的粒子为重均尺寸小于 500nm 的纳米粒子,所述填料 B 的粒子为重中值尺寸大于 1 μ m 的粒子。



1. 复合材料缆线,其包括橡胶芯部和至少部分围绕所述芯部的橡胶外壳,所述芯部和所述外壳的配方不同,其特征在于所述橡胶芯部基于至少:

- 一种二烯弹性体;和

- 超过 30 重量份 /100 份弹性体的表示为 A 的填料,所述表示为 A 的填料的粒子为重均尺寸小于 500nm 的纳米粒子;

且特征在于所述橡胶外壳基于至少:

- 一种二烯弹性体;

-0 至小于 30 重量份 /100 份弹性体的填料 A',所述填料 A' 的粒子为重均尺寸小于 500nm 的纳米粒子;和

- 超过 70 重量份 /100 份弹性体的表示为 B 的填料,所述表示为 B 的填料的粒子为重中值尺寸大于 1  $\mu$ m 的微粒。

2. 根据权利要求 1 所述的复合材料缆线,其中每个二烯弹性体选自聚丁二烯、天然橡胶、合成聚异戊二烯、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物。

3. 根据权利要求 1 和 2 中任一项所述的复合材料缆线,其中所述填料 A 或所述填料 A' 包含炭黑。

4. 根据权利要求 1 所述的复合材料缆线,其中所述填料 A 或所述填料 A' 包含无机填料。

5. 根据权利要求 4 所述的复合材料缆线,其中所述无机填料为二氧化硅。

6. 根据权利要求 1 所述的复合材料缆线,其中在所述橡胶外壳中的填料 A' 的量小于 10 重量份 /100 份弹性体。

7. 根据权利要求 6 所述的复合材料缆线,其中在所述橡胶外壳中的填料 A' 的量为 2 至 5 重量份 /100 份弹性体之间。

8. 根据权利要求 1 所述的复合材料缆线,其中在所述橡胶外壳中的填料 B 的量大于 100 重量份 /100 份弹性体。

9. 根据权利要求 8 所述的复合材料缆线,其中在所述橡胶外壳中的填料 B 的量为 200 至 600phr 之间。

10. 根据权利要求 1 所述的复合材料缆线,其中所述填料 B 显示出 1 至 200  $\mu$ m 之间的重中值尺寸。

11. 根据权利要求 10 所述的复合材料缆线,其中所述填料 B 显示出 5 至 100  $\mu$ m 之间的重中值尺寸。

12. 根据权利要求 1 所述的复合材料缆线,其中所述填料 B 选自白垩、合成碳酸钙、高岭土和这些化合物的混合物。

13. 根据权利要求 1 所述的复合材料缆线,使得在任意横截面中所述复合材料缆线的最大尺寸为 3 至 20mm 之间。

14. 根据权利要求 13 所述的复合材料缆线,使得在任意横截面中所述复合材料缆线的最大尺寸为 5 至 15mm 之间。

15. 根据权利要求 1 所述的复合材料缆线,其中所述橡胶外壳的厚度为 0.3 至 1.5mm 之间。

16. 根据权利要求 15 所述的复合材料缆线,其中所述橡胶外壳的厚度为 0.5 至 1.0mm

之间。

17. 根据权利要求 1 所述的复合材料缆线,其中所述橡胶芯部和所述橡胶外壳另外包含硫化体系,且其中所述复合材料缆线为未经硫化的。

18. 根据权利要求 1 所述的复合材料缆线,其中所述橡胶芯部和所述橡胶外壳另外包含硫化体系,且其中所述复合材料缆线为预硫化的。

19. 根据权利要求 1 所述的复合材料缆线,其中所述橡胶外壳覆盖超过所述橡胶芯部 50% 的外表面。

20. 根据权利要求 1 所述的复合材料缆线,其中所述橡胶外壳具有开放圆环形状。

21. 根据权利要求 20 所述的复合材料缆线,使得所述复合材料缆线具有 U 形轮廓,且使得所述橡胶外壳沿着 U 的两个分支和底部设置。

22. 根据权利要求 20 所述的复合材料缆线,使得所述复合材料缆线具有基本上圆形的横截面轮廓。

23. 根据权利要求 1 所述的复合材料缆线,使得所述复合材料缆线具有方形或矩形横截面轮廓,且使得所述橡胶外壳沿着所述轮廓的侧边中的三个设置。

24. 根据权利要求 1 所述的复合材料缆线,使得所述橡胶外壳包括两个不连接的部分。

25. 根据权利要求 24 所述的复合材料缆线,使得所述复合材料缆线具有方形或矩形或 U 形横截面轮廓,且使得所述橡胶外壳沿着所述轮廓的两个相对侧边或沿着 U 的两个分支设置。

26. 根据权利要求 24 所述的复合材料缆线,使得所述复合材料缆线具有基本上圆形的横截面轮廓。

27. 根据权利要求 1 所述的复合材料缆线,其中所述橡胶外壳包括轴向间断。

28. 包括具有胎冠增强件的胎冠和胎面的充气或非充气轮胎,其特征在于所述胎面在至少一个内部圆周腔体中包括根据权利要求 1 至 27 中任一项所述的复合材料缆线。

29. 使用根据权利要求 1 至 27 中任一项所述的复合材料缆线作为充气或非充气轮胎的胎面的再刻纹缆线。

## 用于充气轮胎的胎面的橡胶复合材料缆线

### 技术领域

[0001] 本发明涉及充气轮胎,更特别地涉及一种用于充气轮胎的胎面的再刻纹橡胶复合材料缆线以及一种胎面掺入这种再刻纹橡胶复合材料缆线的充气轮胎。

### 背景技术

[0002] 在大多数情况中,用于重型车辆的充气轮胎的胎面花纹具有直的、之字形或波状圆周凹槽,这些凹槽有可能经由横向凹槽和/或切口接合。圆周凹槽通常包括磨损指示器,所述磨损指示器为在一定圆周长度上覆盖这些凹槽的底部的经硫化的橡胶混合物的小平台,所述指示器指示出必须合法地在使用中的胎面上剩余的最小花纹深度。用于重型车辆的花纹为可再刻纹的(通过此操作,新的凹槽可再次开凿),具有这种花纹的充气轮胎在它们的胎侧上注有单词“可再刻纹的”或标记“U”。再刻纹在一方面可能扩展重型车辆充气轮胎的抓着力潜力,在另一方面可能根据具体情况而将轮胎寿命(以千米表示)显著增加 15% 至 30%,这些可实现而并不损害轮胎翻新的可能性,这还是重型车辆充气轮胎的必要特性。

[0003] 如本身已知的,凹槽的再刻纹可使用圆形加热刀片进行,其更通常地由操作者运用。连接至支撑于胎面表面上的框架的所述刀片可手动使用,以相当可靠地追随胎面表面上的凹槽线条,即使在凹槽不沿着直线的情况中。然而,该再刻纹操作要求许多注意事项。第一点注意事项在于,当剩余大约 2mm 的凹槽深度时进行再刻纹操作,所述深度在胎面表面与设置于凹槽底部的磨损指示器的径向外表面之间测得。该注意事项有可能容易地显现花纹设计,并因此重现花纹设计而无主要困难。在已知由充气轮胎制造商所推荐的剩余花纹深度和在再刻纹深度的情况下,则有可能调节和设定再刻纹刀片的高度。

[0004] 通常所述的再刻纹深度为理论深度。尽管它们在大多数情况中为令人满意的,并有可能理论上设定刀片高度以大概获得再刻纹的凹槽底部与胎冠增强件的径向上表面之间的橡胶的一定厚度,但不排除过深的再刻纹的风险。实际上,过强的再刻纹可导致损坏,并可损害经济的轮胎翻新(即,仅更换胎面的轮胎翻新)的可能性。在一些极端情况中,其也可在再刻纹之后在新的凹槽底部暴露径向位于胎冠增强件下方的帘布层,这通常不被有效立法所允许。

[0005] 为了有可能进行准确保持由充气轮胎制造商所设定的在胎冠增强件的径向外表面上方的橡胶的最小厚度的存在的再刻纹,并同时能够尽可能地增加轮胎寿命(以千米表示),在包括径向胎体增强件(其由胎冠增强件径向覆盖,所述胎冠增强件由增强元件的至少一个帘布层形成)和胎面(其具有可再刻纹的凹槽)的充气轮胎中,专利 US 6 003 576 推荐为径向位于可再刻纹的凹槽下的胎面部分提供深度指示器,每个指示器包括指示用于有效再刻纹的待达到的最小深度和在任何情况下都必须不超过的最大深度的至少一个装置。

[0006] 所述深度指示器优选以切口的形式提供,所述切口具有位于凹槽底部的较小但非零的宽度,所述切口平行于所述凹槽的方向,或垂直于该方向,或同时为前述两者,指示最小和最大深度的装置则为深度指示切口的底部的几何形状。

[0007] 尽管已获得本领域的巨大进步以及对胎面进行再刻纹的方式,但尽管自动化和广

泛的机械化,再刻纹指示器并未去除切削刀片的通道非常接近于胎冠增强件的帘布层的风险;这些指示器并未消除为了深度调节的人的存在。此外,再刻纹在初始凹槽下径向进行,所述初始凹槽根据新胎面厚度而非根据厚度已大大减小的胎面设计,并且胎面的最佳花纹设计不必为用于常规胎面厚度所设想的设计。

[0008] 也已提出(US 2 148 343)在新的充气轮胎的胎面中将在圆周方向上设置于所述胎面内部的多个缆线掺入。一旦轮胎磨损到达缆线,则缆线通过离心力射出,新的凹槽由此形成。

[0009] 文献 EP1 392 497B1 提供了一种内部包括夹层的胎面,由子午线横截面可见,所述胎面的外壁部分具有与待产生的再刻纹凹槽的壁的轮廓相同的轮廓。所述夹层具有不与胎面的橡胶混合物粘着的性质。这些夹层具有孔,以在模制充气轮胎的坯料过程中在待产生的再刻纹凹槽的材料与胎面剩余部分之间产生橡胶混合物的桥。在待产生的再刻纹凹槽的材料通过胎面的磨损而与地面接触时,这些橡胶桥防止所述材料射出,并同时允许所述材料通过由操作者破坏由橡胶混合物制得的这些桥而得以提取。

[0010] 然而,由于必须特别地在胎面坯料中连续设置夹层并对应于再刻纹缆线橡胶成型元件,因此用于制造该胎面的方法冗长、复杂且昂贵。

[0011] 在下文中,术语“缆线”或“绳线”应理解为意指具有基本上恒定的横截面,且具有比任何其他维度大得多的宽度的橡胶成型元件,术语“再刻纹缆线”应理解为意指旨在在制造过程中插入轮胎的胎面的内部腔体中,然后在使用中的胎面磨损之后取出以产生圆周再刻纹凹槽的橡胶成型元件。在插入胎面之后,再刻纹缆线形成连续圆周环。所述环根据具体情况可为直的、之字形或波状。

## 发明内容

[0012] 本发明的一个主题为一种复合材料缆线,其包括橡胶芯部和至少部分围绕所述芯部的橡胶外壳,所述芯部和所述外壳的配方不同,其特征在于所述橡胶芯部基于至少:

[0013] - 一种二烯弹性体;和

[0014] - 超过 30phr 的表示为 A 的填料,所述表示为 A 的填料的粒子为(重)均尺寸小于 500nm 的纳米粒子;

[0015] 并且特征在于所述橡胶外壳基于至少:

[0016] - 一种二烯弹性体,其与第一二烯弹性体相同或不同;

[0017] -0 至小于 30phr 的填料 A',其与填料 A 相同或不同,所述填料 A'的粒子为重均尺寸小于 500nm 的纳米粒子;和

[0018] - 超过 70phr 的表示为 B 的填料,所述表示为 B 的填料的粒子为重中值尺寸(taille médiane en masse)大于 1 μm 的微粒。

[0019] 该复合材料缆线可用作充气轮胎的胎面的再刻纹缆线。

[0020] 橡胶外壳有可能确保复合材料缆线的充分机械锚固而使其在运行过程中不被射出,并防止复合材料缆线相对于胎面的剩余部分的任何相对移动,所述移动是磨擦作用的来源,并因此是界面处的热耗散的来源。

[0021] 所述橡胶外壳也显示出如下优点:一旦缆线由于充气轮胎的胎面的磨损而可见时,所述橡胶外壳能够被手动撕开而无需特定的工具,因此有可能容易且精确地抽出复合

材料再刻纹缆线并同时保持显著更加抗开裂的缆线橡胶芯部完整。

[0022] 优选地,每个二烯弹性体选自聚丁二烯、天然橡胶、合成聚异戊二烯、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物。

[0023] 根据一个优选的方面,填料 A 或填料 A' 包含炭黑。

[0024] 除了炭黑之外或作为炭黑的替代,填料 A 或填料 A' 也可包含无机填料,如二氧化硅。

[0025] 有利地,橡胶外壳中的填料 A' 的量小于 10phr,极优选地小于 5phr。

[0026] 有利地,橡胶外壳中的填料 B 的量大于 100phr,极优选地为 200 至 600phr 之间。

[0027] 有利地,填料 B 显示出 1 至 200  $\mu\text{m}$  之间,极优选地 5 至 100  $\mu\text{m}$  之间的中值粒子尺寸。

[0028] 填料 B 可有利地选自白垩、合成碳酸钙、高岭土和这些化合物的混合物。

[0029] 根据本发明的一个实施方案的缆线为如下:在任何横截面中它们的最大尺寸为 3 至 20mm 之间,优选为 5 至 15mm 之间。

[0030] 这些缆线尺寸有可能在缆线被从胎面中去除之后产生轴向宽度为 3 至 15mm 之间的凹槽或沟槽,这为充气轮胎的花纹提供了在湿地上行驶时排水的优良能力。

[0031] 在 3mm 以下,则缆线的效率不再足够,在 15mm 以上,则引入的增益不再足够。

[0032] 根据一个实施方案,橡胶外壳的厚度为 0.3 至 1.5mm 之间,优选为 0.5 至 1.0mm 之间。

[0033] 优选地,橡胶芯部和橡胶外壳另外包含硫化体系,而所述复合材料缆线为未经硫化的。

[0034] 在将所述未经硫化的复合材料缆线设置于充气轮胎坯料的胎面腔体中之后,正是在充气轮胎坯料的硫化操作过程中机械结合通过相互扩散和共硫化而在复合材料缆线与胎面的剩余部分之间产生。复合材料缆线与胎面的剩余部分的所述机械结合具有在再刻纹缆线整个周围连续且均匀的优点。

[0035] 根据另一实施方案,橡胶芯部和橡胶外壳另外包含硫化体系,且所述复合材料缆线为预硫化的。

[0036] 术语“预硫化的”意指在复合材料缆线掺入充气轮胎坯料的胎面腔体中之前,复合材料缆线经受第一硫化或交联操作,所述第一硫化或交联操作足以使复合材料缆线失去未经硫化的橡胶混合物的塑性状态特性。复合材料缆线的硫化不完全,从而有可能在所述坯料上的硫化操作过程中通过相互扩散和共硫化而获得橡胶外壳与充气轮胎坯料中的相邻胎面的良好机械结合。

[0037] 该预硫化态有可能在掺入胎面中、充气轮胎坯料的模制和硫化的所有操作过程中保持再刻纹缆线的几何形状,特别是当橡胶芯部包含丁二烯共聚物时。

[0038] 优选地,所述橡胶外壳围绕超过 50% 的所述芯部的外表面。所述外壳也可围绕全部芯部。

[0039] 所述橡胶外壳可具有开放圆环形状。所述外壳则仅由一部分制得,但不完全围绕橡胶芯部,用以留下橡胶芯部与相邻的胎面材料之间的直接接触的区域。该接触区域轴向延伸,并促进复合材料缆线与相邻的胎面混合物之间的好机械结合,因此在抽出复合材料缆线之前在充气轮胎的整个使用中增强了复合材料缆线的机械强度。

[0040] 举例而言,复合材料缆线可具有方形、矩形或 U 形横截面轮廓,且橡胶外壳可沿着方形或矩形的三个侧边或者 U 的两个分支和底部设置。

[0041] 轮廓也可为具有基本为圆形的横截面轮廓。

[0042] 根据另一实施方案,所述复合材料缆线为使得橡胶外壳包括两个不连接的部分。因此,外壳为两部分,并留下橡胶芯部与相邻的胎面混合物之间直接接触的两个区域。该实施方案在抽出缆线之前在充气轮胎的整个使用中增强了复合材料缆线的机械强度。

[0043] 当复合材料缆线具有方形或矩形或 U 形横截面轮廓时,橡胶外壳则优选地仅沿着方形或矩形的两个相对侧边设置,或者仅沿着 U 的两个分支设置。这留下芯部与胎面的混合物之间直接接触的轴向延伸的两个区域。

[0044] 复合材料缆线的横截面可具有任何形状,特别是基本为圆形。

[0045] 橡胶外壳也可包括轴向间断。这有可能局部增强复合材料缆线与相邻的胎面材料的机械结合。

[0046] 本发明的另一主题为一种具有胎冠的充气或非充气轮胎,所述胎冠具有由胎面覆盖的胎冠增强件,其特征在于所述胎面在所述胎面的至少一个圆周腔体中包括如上所述的复合材料缆线。

[0047] 本发明特别地涉及旨在配备如下的轮胎:选自厢式货车的工业车辆、“重型车辆”(即地铁、公共汽车、重型道路运输车辆(卡车、牵引车、拖车)或越野车辆,如农用车辆或土木工程设备),或其他运输或搬运车辆。本发明也可用于客运机动车辆、SUV(运动型多用途车)、两轮车辆(特别是摩托车)、航空器等的轮胎。

[0048] 根据本发明的复合材料缆线可用于充气轮胎(即,使用空气充气的轮胎),也可用于非充气轮胎(即用于结构上提供承载且非充气的轮胎)。

[0049] 本发明的详细描述

[0050] 在本说明书中,除非另外明确指明,所示的所有百分比(%)均为重量百分比。

[0051] 此外,由表述“a 至 b 之间”表示的任何值的区间代表由大于 a 延伸至小于 b 的值的范围(即不包括极限 a 和 b),而由表述“a 至 b”表示的任何值的区间意指由 a 延伸直至 b 的值的范围(即包括严格极限 a 和 b)。

[0052] 术语“phr”应理解为意指:每 100 份弹性体的重量份。

[0053] 表述“基于……的组合物”应理解为意指包含所用的各种组分的混合物和 / 或反应产物的组合物,这些基本组分中的一些能够或旨在在制造组合物的各个阶段过程中,特别是在其制造和交联或硫化过程中至少部分地彼此反应。

[0054] 所用的测量和测试

[0055] 填料的表征

[0056] 表示为 dW 的纳米粒子的(重)均尺寸在水或包含表面活性剂的水溶液中通过使用超声解聚而分散待分析的填料之后常规测得。

[0057] 对于诸如二氧化硅的无机填料,根据如下工序使用由 Brookhaven Instruments 销售的 XDC(X 射线盘式离心机)X 射线检测离心沉降分析仪进行测量。3.2g 的待分析的无机填料的样品在 40ml 水中的悬浮体通过 1500W 超声探针(由 Bioblock 销售的 Vibracell13/4 英寸超声发生器)在 60% 功率下(“输出控制”的最大位置的 60%)持续 8 分钟的作用而制得;在超声之后,将 15ml 悬浮体引入旋转盘中;在沉降 120 分钟之后,粒子尺寸的重量分布和粒

子的重均尺寸  $d_w$  通过 XDC 沉降速度计软件计算  $d_w = \frac{\sum(n_i \times d_i^5)}{\sum(n_i \times d_i^4)}$ ,  $n_i$  为具有尺寸或直径等级  $d_i$  的物体的数目)。

[0058] 对于炭黑,使用包含 15% 的乙醇和 0.05% 的非离子表面活性剂(体积%)的水溶液执行工序。使用 DCP 型的离心光透式沉降分析仪(由 Brookhaven Instruments 销售的盘式离心光透式沉降分析仪)进行测定。10mg 的炭黑的悬浮体预先在 40ml 的包含 15% 的乙醇和 0.05% 的非离子表面活性剂(体积%)的水溶液中,通过 600W 超声探针(由 Bioblock 销售的 Vibracell 1/2 英寸超声发生器)的在 60% 功率下(即“尖端振幅”的最大位置的 60%)持续 10 分钟的作用而制得。在超声过程中,将由 15ml 水(包含 0.05% 的非离子表面活性剂)和 1ml 乙醇组成的梯度(gradient)注入 8000 转 /min 下的沉降分析仪的旋转盘中,用以形成“不连续梯度”。随后,将 0.3ml 的炭黑悬浮体注入梯度表面处;在持续 120min 的沉降之后,粒子尺寸的重量分布和重均尺寸  $d_w$  通过沉降分析仪软件计算,如上所述。

[0059] 关于微粒(非增强粒子)的尺寸的测量,可简单地使用利用机械筛分的粒子尺寸分析。所述操作包括在具有不同筛孔直径(例如,由 5  $\mu\text{m}$  逐渐变化至 300  $\mu\text{m}$  的一系列 10 至 15 个筛孔尺寸)的振动台上筛分限定量的样品(例如 200g)30 分钟;在每个筛子上收集的筛上料在精密天平上称重;每个筛孔直径的筛上料相对于产物的总重量的 % 由此推导出;重中值尺寸(或表观中值直径)最后以已知的方式由粒子尺寸分布的直方图计算。

#### [0060] 拉伸测试

[0061] 这些测试有可能确定橡胶混合物的弹性应力和断裂性质。除非另外指出,根据 1988 年 9 月的法国标准 NF T46-002 进行这些测试。标称割线模量(或表观应力,以 MPa 计)在 10% 伸长下(表示为 MA10)在第二次伸长中(即在为测量本身提供的延伸速率下的适应循环之后)测得。还测量标称应力(以 MPa 计)和断裂伸长(AR,以 % 计)。所有这些拉伸测量在温度(23  $\pm$  2 $^{\circ}\text{C}$ )和湿度(50  $\pm$  5% 相对湿度)的标准条件下根据法国标准 NF T40-101 (1979 年 12 月)进行。

#### [0062] 实施本发明的条件

[0063] 根据本发明的一个主题的橡胶复合材料缆线具有如下必要特性:包括橡胶芯部和橡胶外壳,所述橡胶芯部基于至少一种二烯弹性体和超过 30phr 的填料 A,所述填料 A 的粒子为重均尺寸小于 500nm 的纳米粒子;所述橡胶外壳基于与所述第一二烯弹性体相同或不同的至少一种二烯弹性体、0 至小于 30phr 的填料 A' 和超过 70phr 的填料 B,所述填料 B 的粒子为重中值尺寸大于 1  $\mu\text{m}$  的粒子。

[0064] 也据称,橡胶复合材料缆线的芯部包括至少一种二烯弹性体和超过 30phr 的由纳米粒子组成的填料 A,而橡胶外壳包括至少一种二烯弹性体、0 至小于 30phr 的填料 A' 和超过 70phr 的填料 B。

#### [0065] 二烯弹性体

[0066] 术语“二烯”弹性体或“二烯橡胶”应以已知的方式理解为意指至少部分(即均聚物或共聚物)源自二烯单体(带有两个共轭或非共轭的碳-碳双键的单体)的一种(理解为一种或多种)弹性体。

[0067] 橡胶芯部和橡胶外壳的每个二烯弹性体优选选自如下的高度不饱和的二烯弹性体:聚丁二烯(BR)、合成聚异戊二烯(IR)、天然橡胶(NR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物

和这些弹性体的混合物。这种共聚物更优选地选自丁二烯 / 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)。

[0068] 特别合适的是 1, 2- 单元含量(摩尔%)为 4% 至 80% 之间的聚丁二烯或顺式 -1, 4- 单元含量(摩尔%) 大于 80% 的那些、聚异戊二烯、丁二烯 / 苯乙烯共聚物, 特别是 T<sub>g</sub> (根据 ASTM D3418 测得的玻璃化转变温度) 为 0°C 至 -70°C 之间且更特别为 -10°C 至 -60° 之间, 苯乙烯含量为 5 重量% 至 60 重量% 之间且更特别为 20 重量% 至 50 重量% 之间, 丁二烯部分的 1, 2- 键含量(摩尔%) 为 4% 至 75% 之间且反式 -1, 4- 键含量(摩尔%) 为 10% 至 80% 之间的那些、丁二烯 / 异戊二烯共聚物, 特别是异戊二烯含量为 5 重量% 至 90 重量% 之间且 T<sub>g</sub> 为 -40°C 至 -80°C 的那些, 或者异戊二烯 / 苯乙烯共聚物, 特别是苯乙烯含量为 5 重量% 至 50 重量% 之间且 T<sub>g</sub> 为 -25°C 至 -50°C 之间的那些。

[0069] 在丁二烯 / 苯乙烯 / 异戊二烯共聚物的情况中, 具有 5 重量% 至 50 重量% 之间且更特别地 10 重量% 至 40 重量% 之间的苯乙烯含量、15 重量% 至 60 重量% 之间且更特别地 20 重量% 至 50 重量% 之间的异戊二烯含量、5 重量% 至 50 重量% 之间且更特别地 20 重量% 至 40 重量% 之间的丁二烯含量、4% 至 85% 之间的丁二烯部分的 1, 2- 单元的含量(摩尔%)、6% 至 80% 之间的丁二烯部分的反式 -1, 4- 单元含量(摩尔%)、5% 至 70% 之间的异戊二烯部分的 1, 2- 加 3, 4- 单元含量(摩尔%)、10% 至 50% 之间的异戊二烯部分的反式 -1, 4- 单元含量(摩尔%) 的那些, 且更通常地具有 -20°C 至 -70°C 之间的 T<sub>g</sub> 的任何丁二烯 / 苯乙烯 / 异戊二烯共聚物为特别合适的。

[0070] 根据特定的实施方案, 二烯弹性体主要(即超过 50phr)为 SBR (而不论 SBR 在乳液中制得(“ESBR”)或者 SBR 在溶液中制得(“SSBR”)), 或 SBR/BR、SBR/NR (或 SBR/IR)、BR/NR (或 BR/IR), 或也可为 SBR/BR/NR (或 SBR/BR/IR) 共混物(混合物)。在 SBR (ESBR 或 SSBR) 弹性体的情况中, 特别地使用具有中等苯乙烯含量, 例如 20 重量% 和 35 重量% 之间, 或者高苯乙烯含量, 例如 35 至 45%, 丁二烯部分的乙烯基键含量为 15% 至 75% 之间, 反式 -1, 4 键含量(摩尔%) 为 15% 至 75% 之间, 且 T<sub>g</sub> 为 -10°C 至 -55°C 之间的 SBR; 这种 SBR 可有利地用作与顺式 -1, 4- 键优选超过 90% (摩尔%) 的 BR 的混合物。

[0071] 根据另一特定实施方案, 二烯弹性体主要(优选超过 50phr)为异戊二烯弹性体。术语“异戊二烯弹性体”以已知的方式理解为意指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)、异戊二烯的各种共聚物和这些弹性体的混合物的二烯弹性体。在异戊二烯共聚物中, 将特别提及异丁烯 / 异戊二烯共聚物(丁基橡胶-IIR), 异戊二烯 / 苯乙烯共聚物(SIR)、异戊二烯 / 丁二烯共聚物(BIR)或异戊二烯 / 丁二烯 / 苯乙烯共聚物(SBIR)。该异戊二烯弹性体优选为天然橡胶或合成的顺式 -1, 4- 聚异戊二烯; 在这些合成的聚异戊二烯中, 优选使用具有大于 90%, 更优选还大于 98% 的顺式 -1, 4- 键的含量(摩尔%) 的聚异戊二烯。

[0072] 根据本发明的另一优选实施方案, 橡胶芯部和 / 或橡胶外壳包含显示 -70°C 至 0°C 之间的 T<sub>g</sub> 的(一种或多种) “高 T<sub>g</sub>” 二烯弹性体和 -110°C 至 -80°C 之间, 更优选 -105°C 至 -90°C 之间的(一种或多种) “低 T<sub>g</sub>” 二烯弹性体的共混物。所述高 T<sub>g</sub> 弹性体优选选自 S-SBR、E-SBR、天然橡胶、合成聚异戊二烯(显示优选大于 95% 的顺式 -1, 4- 连接体(enchaînement)的含量(摩尔%))、BIR、SIR、SBIR 和这些弹性体的混合物。所述低 T<sub>g</sub>

弹性体优选包含含量(摩尔%)至少等于70%的丁二烯单元;其优选由显示大于90%的顺式-1,4-连接体的含量(摩尔%)的聚丁二烯(BR)组成。

[0073] 根据本发明的另一特定实施方案,橡胶芯部和/或橡胶外壳的组合物包含例如作为与0至70phr,特别是0至50phr的低T<sub>g</sub>弹性体的共混物的30至100phr,特别是50至100phr的高T<sub>g</sub>弹性体;根据另一实例,其包含在溶液中或在乳液中制得的一种或多种SBR(对于整个100phr而言)。

[0074] 根据本发明的另一特定实施方案,芯部和/或外壳的组合物的二烯弹性体包含显示大于90%的顺式-1,4-连接体的含量(摩尔%)的BR(作为低T<sub>g</sub>弹性体)与一种或多种S-SBR或E-SBR(作为高T<sub>g</sub>弹性体)的共混物。

[0075] 根据本发明配制的组合物可包含一种二烯弹性体或者数种二烯弹性体的混合物,所述二烯弹性体有可能与除了二烯弹性体以外的任何类型的合成弹性体,实际上甚至与除了弹性体以外的聚合物(例如热塑性聚合物)结合使用。

[0076] 所述弹性体可具有取决于所用的聚合条件,特别是改性剂和/或无规化试剂的存在或不存在以及所用的改性剂和/或无规化试剂的量的任何微结构。所述弹性体可为,例如嵌段、无规、序列或微序列弹性体,并可在分散体中或在溶液中制得;它们可为偶联的和/或星形支化的,或也可用偶联剂和/或星形支化试剂或官能化试剂进行官能化。对于与炭黑偶联,可以提及例如包含C-Sn键的官能团或者胺化官能团,例如二苯甲酮;对于与增强无机填料(如二氧化硅)偶联,可以提及例如硅烷醇官能团或具有硅烷醇端部(例如在FR2 740 778或US6 013 718中所述)的聚硅氧烷官能团、烷氧基硅烷基团(例如在FR2 765 882或US5 977 238中所述)、带有胺基的烷氧基硅烷基团(例如在US2005/0203251、JP2001158834、JP2005232367、EP1 457 501A1或W009/133068中所述)、羧基(例如在W001/92402或US6 815 473、W02004/096865或US2006/0089445中所述),或聚醚基团(例如在EP1 127 909或US6 503 973中所述)。作为官能化弹性体的其它例子,还可以提及的是环氧化类型的弹性体(例如SBR、BR、NR或IR)。

[0077] 当二烯弹性体为天然橡胶时,则所述天然橡胶已直接在其制造位置处经受物理或化学改性或处理,或者随后在制备橡胶组合物之前或过程中经受物理或化学改性或处理。这些操作是本领域技术人员公知的,且举例而言,可由如下组成:利用特定化合物的添加的酶处理或化学改性。

[0078] 填料A

[0079] 根据本发明的一个主题的复合材料缆线具有如下必要特性:在一方面包含具有超过30phr的增强填料A的橡胶芯部,且在另一方面包含具有0至小于30phr的增强填料A'的橡胶外壳。

[0080] 可使用已知能够增强可用于制造轮胎胎面的橡胶组合物的任何类型的增强填料,例如有机填料(如炭黑),增强无机填料(如二氧化硅),或这两类填料的共混物,特别是炭黑和二氧化硅的共混物。

[0081] 所有炭黑适合用作炭黑,特别是常用于轮胎胎面中的炭黑(“轮胎级”炭黑)。在“轮胎级”炭黑中,更特别地提及100、200或300系列(ASTM级)的增强炭黑,例如N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347或N375炭黑,或者,取决于目标应用,更高系列的炭黑(例如N660、N683或N772)。炭黑可例如已经以母料的形式掺入弹性体中(参见例如申请

W097/36724 或 W099/16600)。

[0082] 作为除了炭黑之外的有机填料的例子,可提及如申请 W0-A-2006/069792 和 W0-A-2006/069793 中描述的官能化的聚乙烯基芳族有机填料。

[0083] 通过定义,在本专利申请中,术语“增强无机填料”应理解为意指任何无机或矿物填料(无论其颜色和其来源(天然的或合成的)),其相对于炭黑也称作“白”填料、“透明”填料或甚至“非黑”填料,其能够单独增强用于制造轮胎的橡胶组合物而无需除了中间偶联剂之外的方式,换言之,其在增强作用方面能够代替常规轮胎级炭黑;这种填料以已知的方式通常特征在于在其表面处存在羟基(-OH)。

[0084] 提供增强无机填料的物理状态并不重要,无论其为粉末、微珠、颗粒、球的形式或任何其他适当的致密形式。当然,术语“增强无机填料”也理解为意指不同增强无机填料的混合物,特别是如下所述的可高度分散的硅质和 / 或铝质填料的混合物。

[0085] 硅质类型的矿物填料,特别是二氧化硅(SiO<sub>2</sub>),或者铝质类型的矿物填料,特别是氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)特别适合作为增强无机填料。所用的二氧化硅可为本领域技术人员已知的任何增强二氧化硅,特别是 BET 比表面积和 CTAB 比表面积均小于 450m<sup>2</sup>/g,优选为 30 至 400m<sup>2</sup>/g 的任何沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅。作为可高度分散的沉淀二氧化硅(“HDS”),可提及例如来自 Degussa 的 Ultrasil7000 和 Ultrasil7005 二氧化硅、来自 Rhodia 的 Zeosil 1165MP、1135MP 和 1115MP 二氧化硅、来自 PPG 的 Hi-Sil EZ150G 二氧化硅、来自 Huber 的 Zeopol8715、8745 和 8755 二氧化硅或者如申请 W003/16387 中所述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0086] 所用的增强无机填料,特别是如果其为二氧化硅,优选具有 45 至 400m<sup>2</sup>/g 之间,更优选 60 至 300m<sup>2</sup>/g 之间的 BET 比表面积。

[0087] 优选地,对于橡胶芯部,增强填料 A (炭黑和 / 或增强无机填料,如二氧化硅)的总含量大于 30phr,且优选为 40 至 100phr 之间;这有可能提供给复合材料缆线的橡胶芯部良好的抗开裂性,并同时保持低的滞后性。

[0088] 优选地,对于橡胶外壳,增强填料 A' 的总含量小于 10phr,更优选为 2 至 5phr 之间。这有可能提供橡胶外壳良好的未加工态的性质,而不赋予显著的拉伸强度。

[0089] 优选地,纳米粒子的(重)均尺寸为 20 至 200nm 之间,更优选为 20 至 150nm 之间。

[0090] 为了将增强无机填料偶联至二烯弹性体,以已知的方式使用旨在提供无机填料(其粒子表面)与二烯弹性体之间的化学和 / 或物理性质的满意连接的至少双官能的偶联剂(或粘合剂),特别是双官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0091] 特别地使用硅烷多硫化物,根据它们的具体结构而称为“对称的”或“不对称的”,如例如在申请 W003/002648 (或 US2005/016651)和 W003/002649 (或 US2005/016650)中所述。

[0092] 特别合适但并非限制性的是对应于如下通式(I)的称为“对称的”硅烷多硫化物:

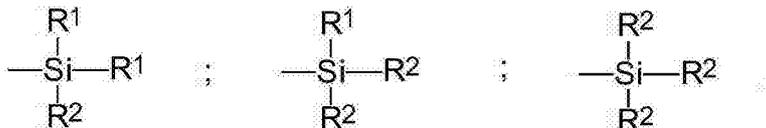
[0093] (I) Z-A-S<sub>x</sub>-A-Z, 其中:

[0094] • x 为 2 至 8 (优选 2 至 5) 的整数;

[0095] • A 为二价烃基基团(优选为 C1-C18 亚烷基或 C6-C12 亚芳基,更特别为 C1-C10,特别是 C1-C4 亚烷基,尤其是亚丙基);

[0096] • Z 对应于下式之一:

[0097]



[0098] 其中：

[0099] •R<sup>1</sup> 基团为取代的或未取代的并彼此相同或不同，且表示 C1-C18 烷基、C5-C18 环烷基或 C6-C18 芳基(优选为 C1-C6 烷基、环己基或苯基，特别为 C1-C4 烷基，更特别为甲基和 / 或乙基)；

[0100] •R<sup>2</sup> 基团为取代的或未取代的并彼此相同或不同，且表示 C1-C18 烷氧基或 C5-C18 环烷氧基(优选为选自 C1-C8 烷氧基和 C5-C8 环烷氧基的基团，更优选为选自 C1-C4 烷氧基，特别是甲氧基和乙氧基的基团)。

[0101] 作为聚硫硅烷的例子，可更特别地提及双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)或双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物。在这些化合物中特别使用缩写为 TESPT 的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物，或缩写为 TESP D 的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物。作为优选的例子，也可提及双(单(C1-C4)烷氧基二(C1-C4)烷基甲硅烷基丙基)多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物)，更特别地双(单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物，如专利申请 W002/083782 (或 US2004/132880) 中所述。

[0102] 作为除了烷氧基硅烷多硫化物之外的偶联剂，可特别提及双官能 POS(聚有机硅氧烷)或羟基硅烷多硫化物(在上式 I 中 R<sup>2</sup>=OH)，如专利申请 W002/30939 (或 US6, 774, 255) 和 W002/31041 (或 US2004/051210) 中所述，或者带有偶氮二甲酰基官能团的硅烷或 POS，例如在专利申请 W02006/125532、W02006/125533 和 W02006/125534 中所述。

[0103] 在根据本发明的一个主题的橡胶芯部组合中，偶联剂的含量优选为 4 至 12phr 之间，更优选为 3 至 8phr 之间。

[0104] 本领域技术人员将了解，可使用具有另一性质(特别是有机性质)的增强填料作为等同于本部分中描述的增强无机填料的填料，前提是该增强填料覆盖有诸如二氧化硅的无机层，或者在其表面包含需要使用偶联剂以填料与弹性体之间形成连接的官能位点，特别是羟基位点。

[0105] 填料 B

[0106] 复合材料缆线的橡胶外壳具有如下第二必要特性：包含超过 70phr 的(重)均尺寸大于 1 μm 的微粒作为非增强填料(表示为填料 B)。

[0107] 在微粒的含量和尺寸两者的如上最小值以下，则无法获得目标技术效果；观察到复合材料缆线的橡胶外壳的过高的抗开裂性，且操作者不再能够在不用特定工具的情况下从再刻纹缆线的腔体中取出再刻纹缆线。

[0108] 微粒的含量优选大于 100phr，更优选为 200 至 600phr 之间，且它们的中值尺寸优选为 1 至 200 μm 之间，更优选为 5 至 100 μm 之间。在微粒的含量和尺寸的所述最大值以上，则在使用中出现橡胶外壳的不充分的内聚力的风险，这不再在使用中确保再刻纹缆线在胎面腔体中的良好的连续均匀的锚固。

[0109] 由于上述所有原因，微粒含量更优选为 300 至 500phr 之间，且它们的中值尺寸更优选为 10 至 50 μm 之间。

- [0110] 可用作填料 B 的非增强填料是本领域技术人员已知的,可特别地提及:
- [0111] • 天然碳酸钙(白垩)、合成碳酸钙、天然硅酸盐(高岭土、滑石、云母)、研磨二氧化硅、氧化铝、硅酸盐或铝硅酸盐;
- [0112] • 可生物降解的化合物,如聚酯酰胺、淀粉、聚乳酸或纤维素衍生物(例如,醋酸纤维素或木质素)。
- [0113] 更优选地,使用选自白垩、合成碳酸钙、高岭土和这种化合物的混合物的填料 B 的微粒。
- [0114] 作为这种优选的市售的填料 B,可提及例如由 Omya 以名称“Omya BLS”销售的白垩,和由 Imerys 以名称“Polwhite KL”销售的高岭土。
- [0115] 各种添加剂
- [0116] 橡胶芯部和橡胶外壳的组合物还可包含通常用于旨在制造轮胎的弹性体组合物中的常用添加剂中的全部或一部分,例如颜料、保护剂(如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂或抗氧化剂)、抗疲劳剂、增强树脂、亚甲基受体(例如线性酚醛树脂)或亚甲基给体(例如 HMT 或 H3M)(例如在申请 W002/10269 中所述)、基于硫或硫给体和 / 或过氧化物和 / 或双马来酰亚胺的交联体系、硫化促进剂或硫化活化剂。
- [0117] 颜料的添加具有清楚显示磨损水平到达再刻纹缆线时的优点。
- [0118] 除了偶联剂之外,橡胶芯部还可包含偶联活化剂,其为用于无机填料的覆盖剂或更通常的加工助剂,其能够以已知的方式通过改进填料在橡胶基体中的分散并降低组合物的粘度,从而改进它们在未加工态的加工容易度,这些试剂为例如可水解的硅烷,如烷基烷氧基硅烷、多元醇、聚醚、伯胺,仲胺或叔胺,或羟基化的或可水解的聚有机硅氧烷。
- [0119] 橡胶芯部也可包含选自环烷油、石蜡油、MES 油、TDAE 油,酯类增塑剂(例如甘油三油酸酯),显示出优选大于 30℃ 的高 T<sub>g</sub> 的烃类树脂(例如在申请 W02005/087859, W02006/061064 和 W02007/017060 中所述)中的至少一种化合物,以及这些化合物的混合物来作为优选的非芳族或极弱芳族增塑剂。这种优选的增塑剂的总含量优选为 10 至 100phr 之间,更优选为 20 至 80phr 之间,特别地在 10 至 50phr 的范围内。
- [0120] 在如上增塑烃类树脂(应记住,名称“树脂”保留用于定义固体化合物)中,可特别提及  $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、二戊烯、聚柠檬烯或 C5 馏分均聚物或共聚物树脂,例如由 C5 馏分 / 苯乙烯共聚物树脂或 C5 馏分 / C9 馏分共聚物树脂,其可单独使用或者与增塑油(例如 MES 油或 TDAE 油)组合使用。

#### 附图说明

- [0121] 所附附图示出了用于制备具有掺入的再刻纹缆线的胎面的机器以及这种胎面:
- [0122] - 图 1 和 2 分别为用于制备具有再刻纹缆线的胎面的机器的机头的立体图和竖直横截面图的两个视图;
- [0123] - 图 3 和 4 分别为图 1 的机器的刀片的立体图和前视图两个视图;
- [0124] - 图 5 为通过在图 3 的刀片下经过而获得的胎面的截面图;
- [0125] - 图 6 为与图 1 类似的视图,显示了图 3 的刀片在机器上的设置;
- [0126] - 图 7 和 8 为与图 5 类似的两个视图,显示了引入不同的充气轮胎的两个胎面上的沟槽中的缆线;

- [0127] - 图 9 为与图 6 类似的视图,显示了用于将缆线导入机器上的沟槽中的设备;
- [0128] - 图 10 为示于图 9 中的机器的部分的前视图;
- [0129] - 图 11 和 12 为与图 7 和 8 类似的视图,显示了当沟槽被封闭时的胎面的截面;
- [0130] - 图 13 为与图 9 类似的视图,显示了图 1 的机器的填充设备;
- [0131] - 图 14 为这些设备中的一个的立体图;
- [0132] - 图 15 为通过所述机器制造的充气轮胎胎面的横截面视图;
- [0133] - 图 16 至 18 显示了具有圆形横截面的复合材料缆线的实施方案;
- [0134] - 图 19 至 21 显示了具有 U 形横截面的复合材料缆线的实施方案;以及
- [0135] - 图 22 显示了复合材料缆线的另一实施方案。

[0136] 实施本发明的实例

[0137] 复合材料缆线的制造

[0138] 使用本领域技术人员公知的两个连续的制备阶段,在适当的混合器中制备橡胶芯部和橡胶外壳的组合物:在高温(高至 110°C 至 190°C 之间,优选 130°C 至 180°C 之间的最高温度)下的热机械加工或捏合的第一阶段(“非生产”阶段),接着降到较低的温度(通常小于 110°C,例如 40°C 至 100°C 之间)进行机械加工的第二阶段(“生产”阶段),在该精加工阶段过程中掺入交联体系。

[0139] 用于制备橡胶芯部和 / 或橡胶外壳的组合物的方法包括例如至少如下阶段:

[0140] •在第一阶段(“非生产”阶段)过程中,将一种或多种填料掺入二烯弹性体中,所有物质被一次或多次热机械捏合,直至达到 110°C 至 190°C 之间的最大温度;

[0141] •将组合的混合物冷却至小于 100°C 的温度;

[0142] •随后在第二阶段(“生产”阶段)过程中掺入交联体系;

[0143] •将所有物质捏合直至小于 110°C 的最高温度。

[0144] 举例而言,非生产阶段在单个热机械阶段中进行,在此过程中,在第一步骤中,将所有必需的基本成分(二烯弹性体、填料和偶联剂、增塑体系(如果必要))引入适当的混合器(如标准密闭式混合器)中,接着在第二步骤中,例如在捏合 1 至 2 分钟之后,引入除了交联体系之外的其他添加剂、任选的另外的覆盖剂或加工助剂。在该非生产阶段中,捏合的总持续时间优选为 1 至 15min 之间。

[0145] 在冷却由此获得的混合物之后,随后将交联体系掺入保持在低温(例如 40°C 至 100°C 之间)的开放式混合器(如开炼机)中。然后将组合的混合物混合(生产阶段)数分钟,例如 2 至 15min 之间。

[0146] 交联体系优选为基于硫和促进剂的硫化体系。可使用能够用作在硫存在下的二烯弹性体的硫化的促进剂的任何化合物,特别是选自如下化合物的那些:2-巯基苯并噻唑二硫化物(缩写为“MBTS”)、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(缩写为“CBS”)、N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(缩写为“DCBS”)、N-(叔丁基)-2-苯并噻唑次磺酰胺(缩写为“TBBS”)、N-(叔丁基)-2-苯并噻唑磺酰亚胺(缩写为“TBSI”)和这些化合物的混合物。优选地,使用次磺酰胺型主促进剂。

[0147] 在第一非生产阶段过程中和 / 或在生产阶段中掺入的各种已知的第二硫化促进剂或硫化活化剂,如氧化锌、硬脂酸、胍衍生物(特别是二苯胍)等可添加至该硫化体系。硫含量例如为 0.5 至 3.0phr 之间,主要促进剂的含量为 0.5 至 5.0phr 之间。

[0148] 橡胶芯部和橡胶外壳的最终组合物可随后压延为例如片材或板的形式。这些中间产物随后在一个或多个操作中挤出,并优选在一个操作中共挤出,以提供适于掺入充气轮胎胎面的腔体中的复合材料缆线的最终几何形状。复合材料缆线可随后围绕线轴缠绕。

[0149] 上述缆线可用于设置于机动车辆(如两轮车辆、客车或工业类型的车辆)的充气轮胎的任何胎面内部腔体中。

[0150] 图 16 显示了具有圆形截面的缆线 80 的第一实施方案的截面图。该复合材料缆线包括具有基本上圆形的横截面的芯部 83 和外壳 84。外壳 84 完全围绕芯部 83。芯部 83 的直径为大约 3 至 10mm,且外壳 84 的厚度为 0.3 至 1.5mm 之间,优选 0.5 至 1.0mm 之间。

[0151] 图 17 显示了具有基本上圆形的截面的复合材料缆线 81 的第二实施方案。在该实施方案中,由单个部分制得的外壳 85 不完全围绕芯部 83,而是将芯部 83 的圆周的区域 87 保留为空余的。区域 87 在复合材料缆线 81 的长度的全部或部分上轴向延伸。因此,在将复合材料缆线插入胎面腔体中之后,该部分 87 将与相邻的胎面混合物直接接触,并能够通过相互扩散和共硫化而牢固结合至该相邻的胎面混合物。这增强了复合材料缆线与使用中的胎面的混合物之间的结合的耐久性。

[0152] 图 18 显示了具有基本上圆形的截面的复合材料缆线 82。该复合材料缆线 82 的外壳 86 由两部分制得,所述两部分不完全围绕芯部 83,并将两个区域 87 和 88 保留为空余的。两个区域 87 和 88 在复合材料缆线 82 的全部或部分上轴向延伸。如在复合材料缆线 81 的情况中那样,所述两个空余区域增强了复合材料缆线与胎面混合物之间的结合在使用中的耐久性。两个区域 87 和 88 优选为轴向相对的。

[0153] 图 19 显示了截面为 U 形的复合材料缆线 90 的另一实施方案。该复合材料缆线 90 包括具有基本上 U 形的横截面的芯部 93 和外壳 94。外壳 94 完全围绕芯部 93。U 的两个分支的高度为大约 5 至 12mm,U 的两个分支的顶部之间的距离也为大约 5 至 12mm。外壳 94 的厚度为大约 0.3 至 1.5mm,优选为 0.5 至 1.0mm 之间。

[0154] 图 20 显示了具有基本上 U 形的截面的复合材料缆线 91 的第二实施方案。在该实施方案中,由单个部分制得的外壳 95 不完全围绕芯部 93,而是将芯部 93 的周围的区域 97 保留为空余的。外壳 95 在 U 的两个分支和 U 的底部上延伸。区域 97 在复合材料缆线 91 的长度的全部或部分上轴向延伸。部分 97 有可能增强复合材料缆线与使用中的胎面的混合物之间的结合的耐久性。该无外壳部分 97 优选在胎面腔体中以最外的方式径向设置。

[0155] 图 21 显示了包括基本上 U 形的截面的复合材料缆线 92。该复合材料缆线 92 的外壳 96 由两部分制得,所述两部分不完全围绕芯部 93,并将两个区域 97 和 98 保留为空余的。在该情况中,外壳 96 的两部分沿着 U 的两个分支延伸。两个区域 97 和 98 在复合材料缆线 92 的全部或部分上轴向延伸。如在复合材料缆线 91 的情况中那样,所述两个空余区域增强了复合材料缆线与胎面混合物之间的结合在使用中的耐久性。两个区域 97 和 98 轴向相对的。

[0156] 图 22 以侧视图显示了复合材料缆线 100。该复合材料缆线包括(以示例的方式)具有基本上圆形的横截面的芯部 83 以及橡胶外壳 101。外壳 101 不在复合材料缆线 100 的整个长度上轴向延伸,而是不时地中断以在芯部 83 的表面留下空余区域 102。这些区域 102 有可能获得芯部与相邻的充气轮胎的胎面混合物之间的直接接触。在复合材料缆线 100 的实例中,区域 102 围绕芯部 83。

[0157] 当然,空余区域 87、88、97、98 和 102 的任何轴向和圆形组合是可能的。缆线的其他横截面形式也是可能的。

[0158] 具有复合材料缆线的胎面的制造

[0159] 根据本身已知的第一实施方案,具有掺入一个或多个腔体中的复合材料缆线的胎面通过共挤出而制得。因此,缆线和缆线所嵌入的胎面一起挤出。

[0160] 根据第二实施方案:

[0161] - 挤出橡胶胎面;

[0162] - 在所述胎面中形成至少一个沟槽;

[0163] - 从线轴提供至少一个复合材料缆线;以及

[0164] - 将所述复合材料缆线插入所述沟槽或每个沟槽中。

[0165] 在形成橡胶胎面之前如上所述制得缆线,并与橡胶胎面分离。于是足以在沟槽中设置所述复合材料缆线,并封闭沟槽。因此,缆线在其形成之后被埋在橡胶中。该过程限制了来自制造过失的碎片量,这是因为有可能省掉在每个制造系列启动时过程的稳定阶段。

[0166] 优选地,对于胎面的每个部分,所述部分被挤出,沟槽同时在所述部分中形成。

[0167] 现在将参照图 1 至 14 给出机器的一个实施方案的描述,所述机器在此情况中为用于制备用于制造车辆充气轮胎的生坯料的胎面的挤出机。

[0168] 在图 15 中示出了在坯料的硫化之后源自该制造操作的充气轮胎的横截面的一部分 2,所述横截面相对于充气轮胎的旋转轴线 3 在径向平面中获取。胎面 4 在充气轮胎的胎侧之间在充气轮胎的周围延伸,并在充气轮胎的胎体 5 的周围沿着至充气轮胎的胎体 5 延伸。胎面 4 显示形成表面的外周面 6,充气轮胎经由所述外周面 6 与地面接触。所述面具有圆形横截面的一般圆柱体形状。

[0169] 胎面 4 包括由橡胶形成的主体,所述主体常规包含天然和合成弹性体以及各种产品和辅剂的混合物。

[0170] 胎面 4 另外包括数个缆线或绳线 8,在此情况中,所述缆线或绳线 8 的数量为 5 个,该数量并非限制性的。缆线各自具有带有圆形横截面(如图 7、11 和 15 中的情况)或方形横截面(如图 8 和 12 的情况)的线材形式。所述缆线嵌入主体中,并以与胎面的两个主要外面和内面的一定距离延伸。每个复合材料缆线形成圆,所述圆与充气轮胎共轴,并在垂直于轴线 3 的平面中延伸。所述缆线可具有相同或不同的横向轮廓,并可由相同或不同的材料组成。缆线可预先并与胎面 4 分开而单独制得,然后缠绕至随后带入到机器中的线轴 9(参见图 2)上。

[0171] 挤出机的机头 10 包括框架 12,所述框架 12 包括两个平面形式的竖立柱 14,所述竖立柱 14 彼此平行设置,彼此面对且相隔一定距离。所述机头的设备的大部分在两个立柱 14 之间提供的空间中延伸。

[0172] 所述机头包括管道 16,所述管道 16 特别地示于图 2 的右手部分中,并用于引入旨在被挤出以形成主体的橡胶。机头 10 包括圆柱体或辊 18,所述圆柱体或辊 18 在管道 16 的下游口处设置,并显示圆形截面的圆柱体周面 23。所述机头另外包括形成拱形物 22 的部件组件 20,所述部件组件 20 与面 23 一起限定了用于加压待挤出的材料的室 25,管道 16 在所述室 25 中出现。部件 20 刚性附接至框架 12,而辊 18 在图 2 中的逆时针方向上围绕其水平轴线 24 相对于立柱 14 旋转移动安装。机头 10 包括成型刀片 26,所述成型刀片 26 延

伸至室 25 的下游,并面向所述辊的面 23。在所述刀片的下游,所述机头包括具有小装配轮 32 的组件 30 以及缝合组件 34,所述小装配轮 32 用于将缆线引入预先制得的沟槽中,所述缝合组件 34 用于沿着由此设置的缆线上封闭所述沟槽。

[0173] 参照图 3 和 4,成型刀片 26 包括主体 28,所述主体 28 具有从立柱 14 中的一个延伸至另一个的细长形状,并刚性附接至立柱 14。主体 28 具有下表面 36,所述下表面 36 显示腔体和凸起,并旨在通过使橡胶在所述面 36 与所述辊的面 23 之间经过的作用而将其形态提供给胎面的上表面 6。因此,这两个元件形成挤出孔,在材料经过的过程中所述挤出孔将其形态赋予胎面 4 的截面。

[0174] 刀片 26 另外包括承载犁头 40 的支撑件 38,所述犁头 40 的数量等于胎面预期接收的缆线 8 的数量,在此情况中为 5 个。特别地如图 2 所示,犁头 40 中的每一个显示“L”一般形状,“L”的最长部分在一定方向上延伸,该方向接近于竖直方向且接近于与轴线 24 径向的方向,并被插入支撑件 38 的专用孔中,在所述专用孔中安装“L”的最长部分以使其能够通过沿着所述方向滑动而移动。

[0175] 对于每个犁头 40,刀片 26 包括用于刚性附接至本体 28 的装置,在此情况中用于每个犁头的所述装置由两个止动螺栓 42 形成,所述两个止动螺栓 42 穿过所述支撑件的一部分,并抵靠所述支撑件的内表面紧固所述犁头。所述设置有可能沿着上述方向相对于主体 28 调整犁头的位置,并因此有可能例如取决于正在进行制造的充气轮胎的型号而调节胎面 4 上由相应的犁头所制造的沟槽 44 的深度。

[0176] 沟槽 44 本身通过如下方式产生:将每个犁头 40 的“L”的底部或小边穿透至形成橡胶胎面的挤出材料中。沟槽如下产生:每个犁头的底部从主体 28 的面 36,或者更具体地从该面的某些区域突出,如图 4 所示。“L”的小边取向成使得犁头穿透至挤出刀片的成型部分以下。该特定设置有可能将犁头的上游部分置于胎面内的压力仍不为零处的区域中,这有可能有利于犁头穿透至胎面的材料中,并有利于模制的质量。

[0177] 面 36 与每个犁头成直角而显示腔体 45,所述腔体 45 在所述犁头的每一侧延伸超过所述犁头。这些腔体中的每一个有可能在沟槽的任一侧上形成各自的凸起边缘 46,所述凸起边缘 46 形成从面 6 的主要部分突出的橡胶剩余部。因此每个沟槽 44 在与其邻近的两个相关边缘 46 之间延伸。

[0178] 由于沟槽的数量在此情况中等于 5,因此存在 10 个边缘。沟槽 44 旨在接收缆线,然后被填满,如在下文可以看出。在所述沟槽 50 数量为 3 的情况中,面 36 也被构造成用以形成沟槽 50,与沟槽 44 相比旨在明显保持在胎面和最终充气轮胎上。所有前述沟槽彼此平行并在胎面 4 的纵向方向上延伸。

[0179] 如图 6 所示,在此情况中刀片 26 另外带有两个设备 52,所述两个设备 52 形成用于将材料去毛刺以限定胎面的两个相对侧边的刀具。这些设备在支撑件 38 的任一侧上彼此面对设置。

[0180] 挤出机包括用于接收线轴 9 的装置 55,各自的缆线缠绕在所述线轴 9 上。设置这些装置以允许所述线轴在制造操作进行时解绕。

[0181] 缝合组件 30 (参见图 6、9 和 10) 包括小轮 32,所述小轮 32 的数量在此情况中等于缆线的数量,即数量为 5。所述小轮彼此相同,并围绕水平轴线 56 彼此共轴安装。所述轮面向刀片 26 延伸,从而来自线轴 9 的缆线在被插入胎面中之前,所述缆线的路径 57 在组

件 30 与刀片 26 之间经过。在该路径过程中,缆线抵靠各自的小轮 32 的圆周周围边缘被支撑。因此,每个小轮用于引导相应的缆线直至沟槽的底部用以将所述缆线沉积在此处中,用于该目的的小轮穿透相应的沟槽内部。

[0182] 小轮 32 安装在附接至所述框架的共用台架上,其竖直位置可调节,以使所述小轮穿透至所述沟槽内或多或少的深度,并因此将相应的缆线或多或少地插入所述沟槽中。在此情况中,未将机械化驱动提供至所述轮 32,该轮 32 通过胎面和缆线向前行进而被旋转驱动,所述缆线以与小轮 32 相同的外周速度而被插入到所述胎面中。有可能提供诸如管子的中间引导部件以将缆线从线轴 9 引导直至组件 30,所述中间引导部件沿着其轴线被缆线横贯。

[0183] 图 7 示出了具有其开放沟槽 44 的胎面 4,在所述开放沟槽 44 的底部已沉积复合材料缆线 8。所述图涉及具有直径为大约 4 毫米的圆形横截面的缆线。图 8 类似地示出了胎面 4 的情况,在所述胎面 4 的沟槽 44 中设置复合材料缆线 8,所述复合材料缆线 8 显示平行六面体形状的横截面,例如边长为 4 毫米的方形。

[0184] 参照图 2 和 11 至 14,缝合组件 34 包括缝合设备,所述缝合设备的数量等于缆线的数量,即在该情况中为 5。这些设备 60 中的一个示于图 14 中。组件 34 包括支撑件 62,所述支撑件 62 刚性附接至立柱 14,并从这些立柱 14 的一个延伸至另一个。设备 60 中的每一个包括成型形式的支杆 64,所述支杆 64 容纳于支撑件 62 的对应凹形孔中,并同时能够通过沿着其纵向方向上在支撑件 62 中滑动而移动,所述纵向方向类似于与轴线 24 径向的方向。对于每个设备,组件 34 包括通过支撑件 62 的壁的紧固元件 66,用以抵靠所述支撑件的内表面紧固支杆 64,并由此将设备 60 相对于支撑件 62 刚性固定于所选的调节位置中。

[0185] 每个设备 60 在所述支杆的下端处包括载有两个小齿轮 70 的臂 68,所述两个小齿轮 70 经由各自的旋转轴线 72 以旋转方式安装于所述臂上,所述旋转轴线 72 为共面但交叉的,并以如下方式设置:所述小轮具有朝向相对于胎面的向前行进方向的下游侧的开放构造。所述小轮设置为抵靠与所考虑的沟槽相关的各自的边缘 46 而得到支撑,以将形成这些突出部的材料下翻至缆线 8 上的沟槽中,用于填充沟槽 44。因而,所述缆线被埋入、覆盖和嵌入胎面中,如在对应于各自图 7 和 8 的两种情况中的图 11 和 12 所示。

[0186] 用于制造胎面的方法是通过所述机器以如下方式进行。将形成橡胶的材料按照箭头 71 经由管道 16 送入机头中,然后通入腔室 25 中,在所述腔室 25 中,在将形成橡胶的材料挤出通过由刀片 26 和辊 18 所形成的挤出孔之前,对所述形成橡胶的材料加压。在该操作(其特别地将形态提供至胎面的上表面 6)过程中,犁头 40 在面 6 中产生纵向沟槽 44,并且还产生位于每个沟槽的任一侧上的两个边 46。所述犁头存在于所述机器的区域中的后部,在此处压力相对于腔室 25 内的主要压力降低。

[0187] 载有缆线的线轴 9 解绕,由小轮 32 引导和支撑的缆线在这些与刀片 26 之间通过,从而在胎面的厚度中插入各自沟槽 44 的底部。缆线在被驱动的胎面的作用下从线轴解绕,所述被驱动的胎面也驱动小轮 32。在其运动过程中,线轴不会被任何致动器减速。

[0188] 在该阶段中,形成胎面的材料仍然较热且较为柔软。当胎面经过缝合组件 34 的下方时,轮 70 将边 46 的材料下翻至相应的沟槽中,由此将相关的复合材料缆线埋入在胎面的厚度中。沟槽因此被堵住并被填充。

[0189] 对于所考虑的胎面的每个部分,这些操作相继进行。对于整个胎面,这些操作同时

发生,胎面连续制得。

[0190] 测试

[0191] 缆线如上所述制得并掺入充气轮胎的胎面中。橡胶芯部和橡胶外壳的配方在表 1 中给出。所述量表示为份数 /100 重量份弹性体(phr)。

[0192] 表 1

[0193]

	芯部 C1	外壳 S1
NR (1)	100	100
填料 A (2)	50	
偶联剂(3)	5	
填料 B (4)		400
填料 A' (5)		3
增塑油(6)		50
抗氧化剂(7)	2	2
硬脂酸	2.5	2
氧化锌(8)	2.7	3
促进剂(9)	1.8	0.9
硫	1.8	1.5

[0194] 天然橡胶；

[0195] 填料 A :来自 Rhodia 的 Zeosil1165MP 二氧化硅, HD 型；

[0196] 偶联剂:TESPT (获自 Degussa 的 Si69)；

[0197] 填料 B :白垩,来自 Omya 的 Omya BLS 牌

[0198] 填料 A' :炭黑 N330 (ASTM 级, Degussa)；

[0199] TDAE 油(来自 Hansen&Rosenthal 的 Vivathec500)；

[0200] N-(1, 3- 二甲基丁基)-N- 苯基 - 对 - 苯二胺(来自 Flexsys 的 Santoflex6-PPD)；

[0201] 氧化锌(工业级, Umicore)；

[0202] N-( 环己基 )-2- 苯基噻唑次磺酰胺(获自 Flexsys 的 Santocure CBS)。

[0203] 表 2

[0204]

	C1	S1

MA10 (MPa)	4.7	4.1
断裂应力 (MPa)	25.6	4.0
断裂应变 (%)	650	680

[0205] 外壳 S1 和芯部 C1 的材料显示出在低应变(10%)下可比较的刚度以及同样可比较的断裂伸长。在另一方面,外壳 S1 的材料具有非常显著地低于芯部 C1 的材料的断裂应力。正是如此而允许再刻纹缆线被手动抽出而无需特定的工具。

[0206] 制得用于 315/70R22.5 尺寸的重型车辆的充气轮胎,其在胎面的圆周腔体中包括圆柱形缆线,该缆线对应于组合物 C1-S1 而具有与高度和宽度为大约 8mm 的图 19 的缆线 90 类似的几何形状,并具有厚度为大约 0.8mm 的外壳。外壳完全围绕缆线的芯部。根据上述方法,腔体在胎面中形成,缆线在未加工态下引入这些腔体中。将缆线设置于与旨在以常规方式再刻纹的区域相同水平的胎面处,且 U 的底部以最内的方式径向设置。

[0207] 相同的充气轮胎在胎面的其他类似腔体中还包含仅由与根据本发明的复合材料缆线的外壳类似的橡胶混合物组成的缆线。

[0208] 这些充气轮胎首先经受在用于胎面的应力转鼓上的测试 2000km,其中高载荷和高偏移滚动操作与直线高负载滚动操作交替。轮胎和其胎面抵抗良好。

[0209] 随后将充气轮胎的胎面刨薄,即加工胎面以降低其厚度直至暴露再刻纹缆线的外壳。充气轮胎随后经受在干燥状态下的轨道上和覆盖一定厚度的水的轨道上的性能测试。

[0210] 这些测试由如下组成:在干燥状态下的环道上在 90km/h 常规速度下并随后在 125km/h 的限速下运行操作数十千米。随后,在包含许多转弯并覆盖水的环道上测试充气轮胎,用以确定是否水不会不利地影响缆线在腔体中的保持。

[0211] 在所有这些测试的过程中,根据本发明的橡胶缆线保持在它们的腔体中的适当位置。它们的锚固在刨薄胎面前后足以防止缆线与胎面的相邻材料之间的任何相对移动。缆线随后能够立刻被手动去除而无需特定的工具。由此在胎面中产生的凹槽是合适的。

[0212] 在另一方面,仅由与根据本发明的复合材料缆线的外壳类似的混合物组成的橡胶缆线无法承受在刨薄胎面之后进行的测试。各种尺寸的零件被逐渐撕破,其他零件保持置于它们的腔体中。

[0213] 因此,根据本发明的再刻纹缆线具有如下优点:有可能在制备充气轮胎的之前和之后对再刻纹缆线的几何形状进行良好控制,在已抽出再刻纹缆线之后恢复花纹的合适外观,且具有较大的工业实施的容易度。



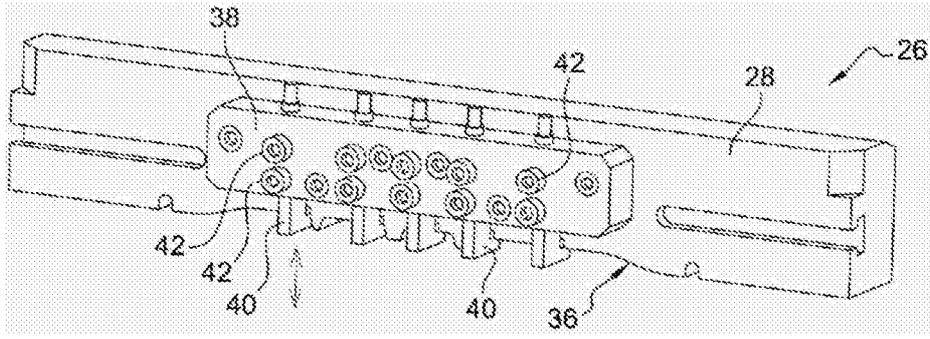


图 3

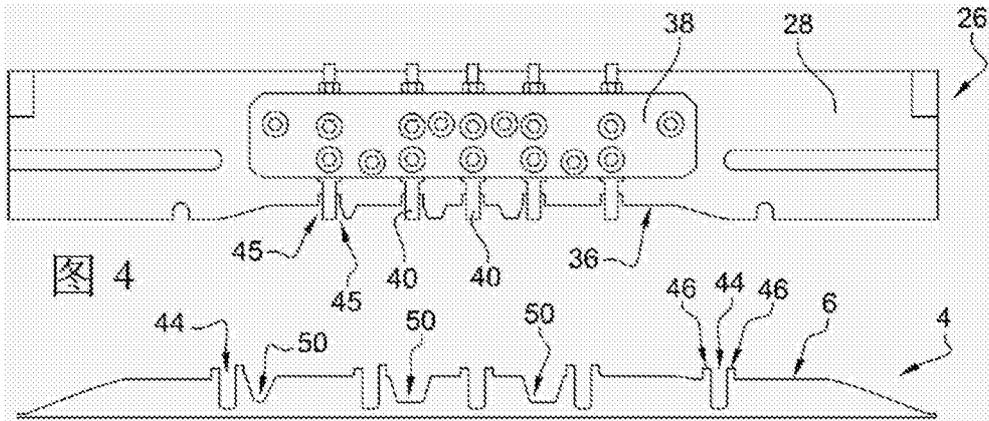


图 5

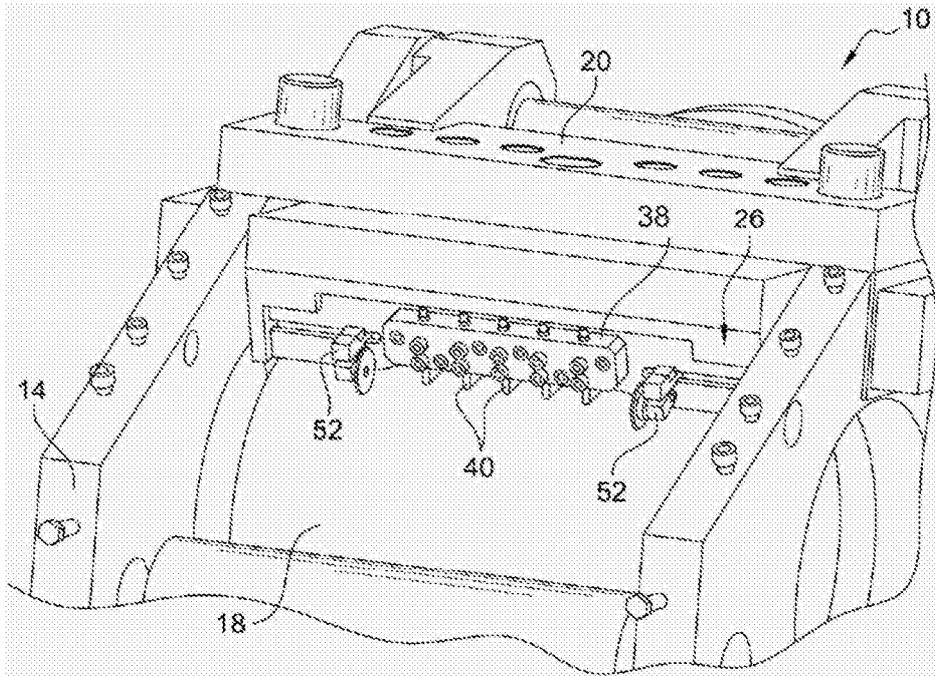


图 6

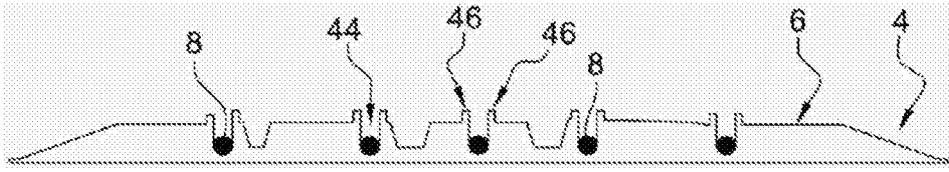


图 7

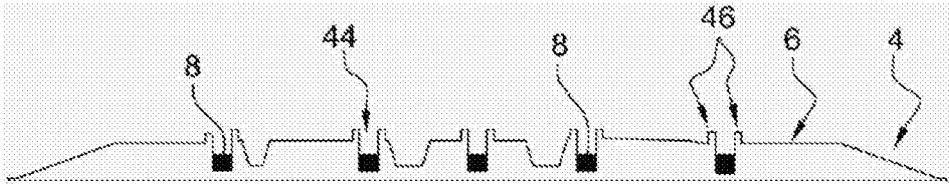


图 8

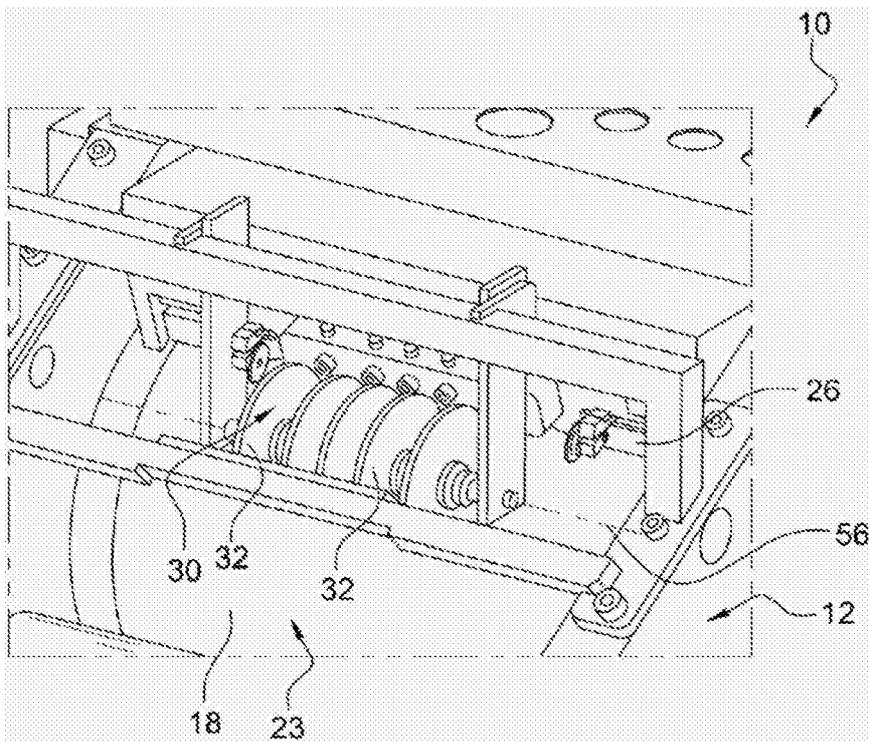


图 9

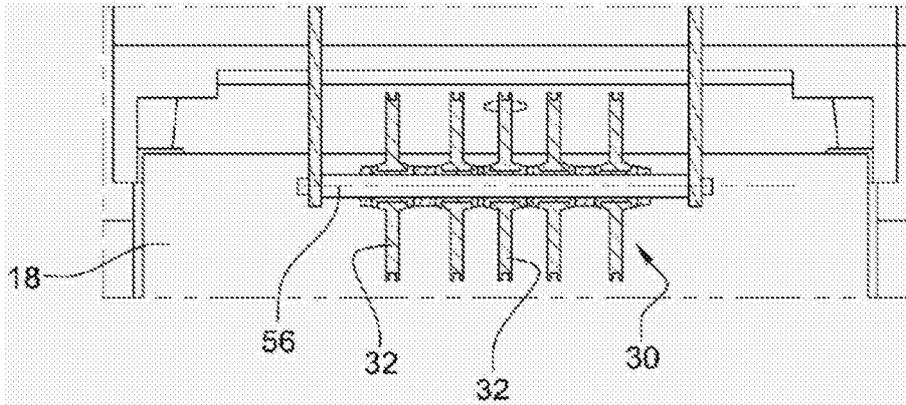


图 10

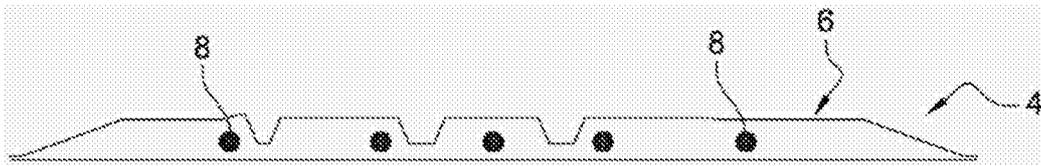


图 11

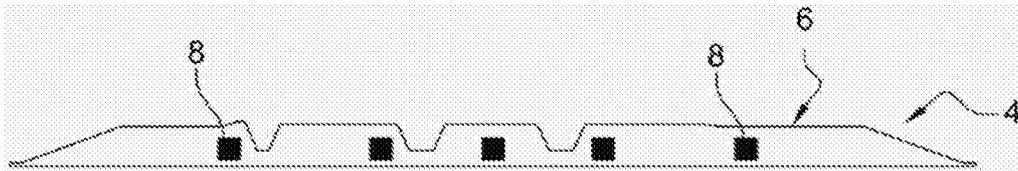


图 12

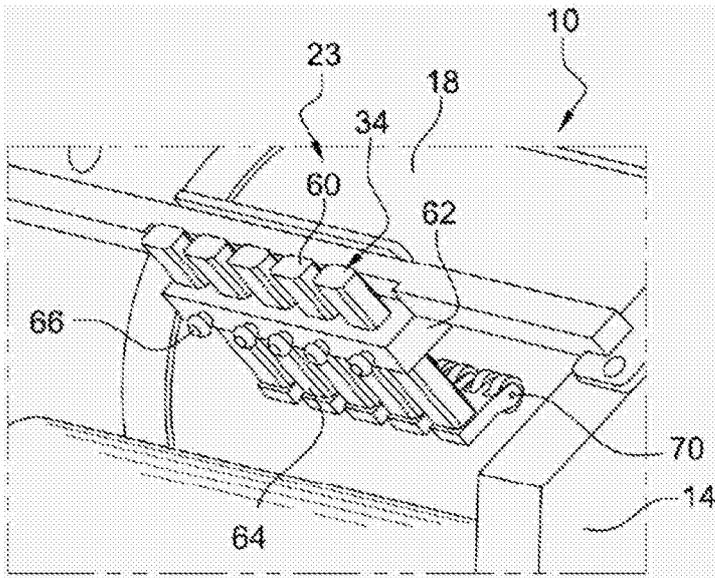


图 13

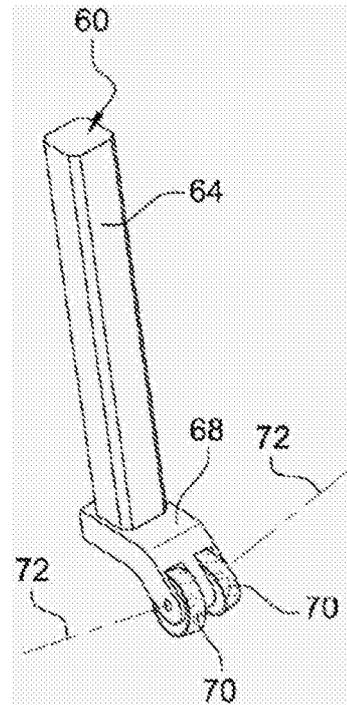


图 14

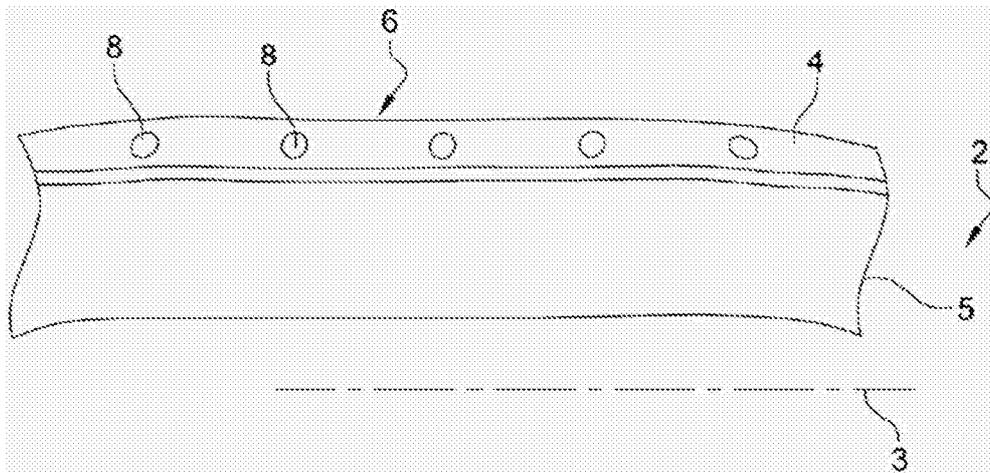


图 15

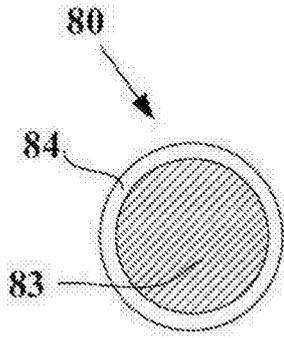


图 16

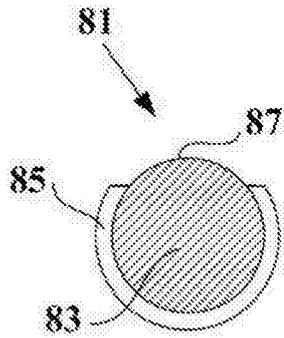


图 17

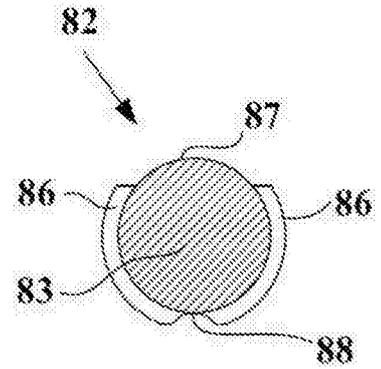


图 18

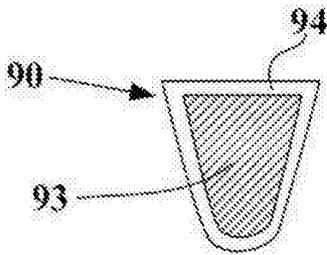


图 19

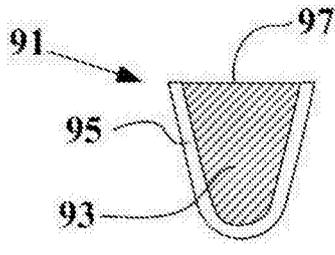


图 20

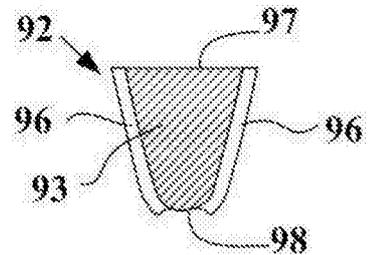


图 21

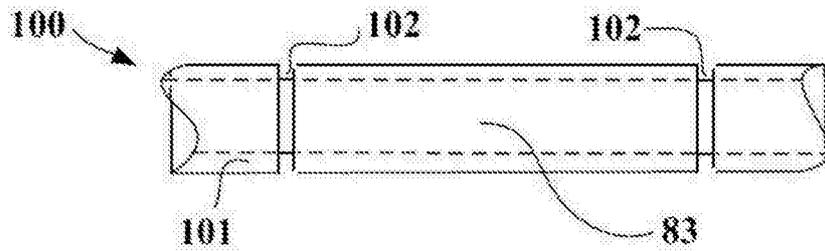


图 22