



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101568424 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 27

(21) 申请号 200780048154. 6

(22) 申请日 2007. 12. 13

(30) 优先权数据

06/11514 2006. 12. 27 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 06. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/010942 2007. 12. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02008/080535 FR 2008. 07. 10

(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

(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.

B29C 70/52 (2006. 01)

B29C 70/32 (2006. 01)

B29C 35/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2003/0015827 A, 2003. 01. 23, 图 1、权利要求 1, 25.

US 6875297 B1, 2005. 04. 05, 权利要求 1, 25.

审查员 张晓默

(72) 发明人 A·德尔菲诺 J-P·梅拉尔迪

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 3 页

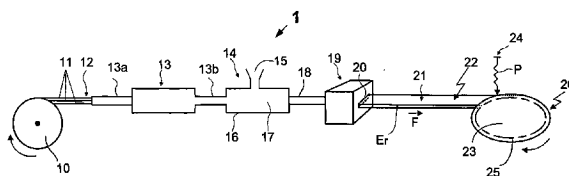
(54) 发明名称

制造复合环的方法和设备

Nc 层, 在所述支承件 (23) 上直接形成所述连续环 (30), 且 Nc 在 15 以下。

(57) 摘要

一种制造封闭几何形状的复合块的方法, 该复合块以连续环的形式, 基于加强纤维和交联树脂, 该方法通过连续叠加地卷绕预定数目 Nc 层的所述加强纤维的带束来制造所述复合块, 所述加强纤维包埋在基于包括所述交联树脂的组合物的基体中, 所述方法从上游到下游包括如下步骤: 生成加强纤维 (11) 的直线排列 (12), 并向进给方向 (F) 传送该排列; 在真空 (13) 的作用下对所述纤维的排列 (12) 进行脱气; 脱气后, 采用液态的所述树脂组合物 (17) 浸渍所述纤维的排列 (12); 使如此获得的预浸渍体通过模具 (20), 从而使得该预浸渍体形成由处于液体树脂基体 (17) 中的加强纤维 (11) 组成的带束 (21) 的形状, 所述带束的厚度 (Er) 为 0.1 毫米至 0.5 毫米; 在离开模具 (20) 后对所述带束 (21) 的上表面进行表面处理 (22) 以生成固体表皮, 该固体表皮的厚度 (Ep) 在带束厚度 (Er) 的 10% 以下, 从而使得所述表皮用作带束 (21) 后续在其自身上卷绕的稳定基底; 使如此表面处理的带束 (21) 堆积在限定了复合块最终形状的支承件 (23) 上, 并且单向地将所述带束 (21) 卷绕在所述支承件 (23) 上, 从而通过叠加



1. 一种制造封闭几何形状的复合块的方法,该复合块以连续环的形式,基于加强纤维和交联树脂,该方法通过连续叠加地卷绕预定数目 N_c 层的所述加强纤维的带束来制造所述复合块,所述加强纤维包埋在基于包括所述交联树脂的组合物的基体中,所述方法从上游到下游包括如下步骤:

- 生成加强纤维的直线排列,并向进给方向传送该排列;
- 在真空的作用下对所述纤维的排列进行脱气;
- 脱气后,采用液态的所述树脂组合物浸渍所述纤维的排列;

• 使如此获得的预浸渍体通过模具,从而使得所述预浸渍体形成带束的形状,该带束由处于液体树脂基体中的加强纤维组成,所述带束的厚度,标记为“ E_r ”,为 0.1 毫米至 0.5 毫米;

• 在离开所述模具后,对所述带束的上表面进行表面处理以生成固体表皮,该固体表皮的厚度,标记为“ E_p ”,在所述带束的厚度 E_r 的 10% 以下,从而使得所述表皮用作带束后续在其自身上卷绕的基底;

• 使如此表面处理的带束堆积在限定了复合块最终形状的支承件上,并且单向地将所述带束卷绕在所述支承件上,通过叠加 N_c 层,从而在所述支承件上直接形成所述连续环,且 N_c 在 15 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述加强纤维选自玻璃纤维、碳纤维或这些纤维的混合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述组合物的树脂是通过电离辐射能被交联的树脂。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,所述树脂为聚酯树脂或乙烯基酯树脂。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,所述乙烯基酯树脂为环氧线型酚醛清漆乙烯基酯树脂和 / 或双酚环氧树脂。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,所述表皮的厚度 E_p 在带束的厚度 E_r 的 5% 以下。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,所述带束的厚度 E_r 为 0.10 至 0.35 毫米。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,所述表皮的厚度 E_p 为 2 至 10 微米。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,所述表面处理包括对交联树脂的处理。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,所述对交联树脂的处理包括电离处理。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,所述电离处理包括紫外光处理。

12. 根据权利要求 1 所述的方法,所述 N_c 在 10 以下。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,所述 N_c 为 5 至 10。

14. 根据权利要求 1 所述的方法,所述环的厚度为 0.5 至 5.0 毫米。

15. 根据权利要求 14 所述的方法,所述环的厚度为 1 至 2 毫米。

16. 根据权利要求 1 所述的方法,所述环的宽度在 25 毫米以下。

17. 根据权利要求 16 所述的方法,所述环的宽度为 5 至 20 毫米。

18. 一种用于制造封闭几何形状的复合块的设备,该复合块以连续环的形式,基于加强纤维和交联树脂,该设备通过连续叠加地卷绕数层所述加强纤维的带束来制造所述复合块,所述加强纤维包埋在基于包括所述交联树脂的组合物的基体中,所述设备从上游到下游包括:

- 生成加强纤维 (11) 的直线排列的装置 (10), 和向进给方向 (F) 传送所述排列 (12) 的装置 (23) ;
 - 真空室 (13, 13a, 13b) ;
 - 在离开真空室后, 用于以液态树脂组合物 (17) 浸渍纤维 (11, 12) 的浸渍室 (14, 15, 16, 17, 18) ;
 - 包括至少一个整形模 (20) 的整形装置 (19, 20), 用于形成包含纤维 (11) 和液态树脂 (17) 的带束 (21) ;
 - 能够固化所述带束 (21) 的上表面的表面处理装置 (22) ;
 - 用于接收所述带束 (21) 的支承件或心轴 (23), 该支承件或心轴为封闭形状, 从而通过单向叠加卷绕数层所述带束而形成复合环 (30)。
19. 根据权利要求 18 所述的设备, 所述封闭形状优选为凸形。
20. 根据权利要求 18 所述的设备, 所述表面处理装置 (22) 包括交联树脂的装置。
21. 根据权利要求 20 所述的设备, 所述交联树脂的装置包括紫外光灯单元。

制造复合环的方法和设备

[0001] 本发明涉及基于纤维和可固化树脂的复合材料、由这样的材料制成的复合部件，以及用于制造这样的材料或复合部件的方法和设备。

[0002] 专利申请 EP-A-1074369 描述了制造具有给定厚度、凸形的复合部件的方法，所述复合部件在平行于至少一个择优加强方向上包含加强纤维，该纤维被包埋在基于组合物的基体中，该组合物包含能够通过电离辐射得以固化的树脂，所述方法包括以下步骤：

[0003] - 排列所述加强纤维基本平行于一个平面，并用所述液态的组合物浸渍它们；

[0004] - 将包含所述纤维的组合物，以厚度在所述给定厚度以下的一层暴露于电离辐射，从而部分地聚合树脂并获得预复合材料，在预复合材料中所述组合物为固相；

[0005] - 从由此获得的固体预复合材料中取出基本切片 (elementary sections)，并将基本切片通过如下方法应用于表面为非平面形状的支承件 (support)：将其相互堆积至所述给定厚度指示的数目，使它们密切配合支承件的形状，从而得到受力的基本切片的堆积层；

[0006] - 最后在高压和高温下，对由此获得的堆积层进行最后的模塑处理，从而使树脂继续聚合，并由此将各种预复合材料切片相互结合在一起。

[0007] 利用所述的方法，有可能获得能够特别用于制造机动车辆非充气轮胎的复合部件。

[0008] 但是，该方法的一个缺点在于必须在树脂型基体固化前，首先将固体预复合材料切成基本切片，然后将受力的基本切片叠加成最终所需的形状；因此从工业观点来看，不利于进行很多连续加工操作，且与追求高生产率相抵触。

[0009] 专利申请 EP-A-1174250 在与之相关部分提出：

[0010] - 在浸渍纤维的排列前对其进行脱气；

[0011] - 在真空浸渍后，使液体浸渍体通过具有预定横截面和预定形式的整形模，从而使该浸渍体具有预定的形状，例如具有圆形横截面的细丝 (thread) 形状 (例如参见图 1 至 3) 或者更具体地为带束 (tape) 形状 (图 4 至 7)；

[0012] - 然后，在模具的下游，在被称为稳定腔的腔中对树脂进行基本固化以稳定所述细丝或带束，所述稳定腔包括一系列在紫外光 - 可见光谱范围内发射的辐射管 (例如分别在图 1 和 4 中由 131 和 231 指示)；

[0013] - 最后将所述固体 (稳定的) 细丝或带束卷绕到大直径接收卷轴上 (例如图 1 中由 141 指示)，用于中间存储。

[0014] 接着，可以通过先展开所述细丝或带束，然后在具有合适形状的任何支承件上重卷所述细丝或带束成固体层的方法制造复合部件。

[0015] 然而，虽然由此除去了前述进行切片和组装预受力的切片的不利之处，但是与第一个方法类似，第二个方法还是需要在足够厚度的材料上执行树脂固化 (聚合) 操作，从而使得产物足够“稳定”，即能够不被破坏地被加工，以进行制造最终复合部件的后续操作。该需要特别包括使用具有足够长度、配有串联的数个辐射管的稳定室，从而在特别是需要高产量而操作的情况下获得足够的处理强度。

[0016] 随着研究,本申请公司发现了一种新方法,该方法有可能通过非常简单地省去如上述申请 EPA-1174250 中所描述的稳定腔及其系列紫外光 (UV) 辐射管,来制造以连续环形式的具有极高品质的复合部件。这极大地简化了制造方法和设备,同时极大地降低了所需复合块的最终工业成本。

[0017] 因此,本发明的一个主题是制造封闭几何形状的复合块的方法,该复合块以连续环的形式,基于加强纤维和交联树脂,该方法通过连续叠加地卷绕预定数目 N_c 层的所述加强纤维的带束来制造所述复合块,所述加强纤维包埋在基于包括所述交联树脂的组合物的基体中,所述方法从上游到下游包括如下步骤:

[0018] ■生成加强纤维的直线排列,并向进给方向传送该排列;

[0019] ■在真空的作用下对所述纤维的排列进行脱气;

[0020] ■脱气后,采用液态的所述树脂组合物浸渍所述纤维的排列;

[0021] ■使如此获得的预浸渍体 (pre-preg) 通过模具,从而使得该预浸渍体形成由处于液体树脂基体中的加强纤维组成的带束的形状,所述带束的厚度,标记为“ E_r ”,为 0.1 毫米至 0.5 毫米;

[0022] ■在离开模具后立即对所述带束的上表面进行表面处理以生成固体表皮,该固体表皮的厚度,标记为“ E_p ”,在带束厚度 E_r 的 10% 以下,从而使得所述表皮用作带束后续在其自身上卷绕的稳定基底;

[0023] ■使如此表面处理的带束堆积在限定了复合块的最终形状的支承件上,并且单向地将所述带束卷绕在所述支承件上,从而通过叠加 N_c 层,在所述支承件上直接形成所述连续环,且 N_c 在 15 以下。

[0024] 出乎意料地,发现这样的表面处理,其厚度 E_p 尽管很薄,但是足以使第 N 层 (N 从 1 至 N_c-1 变化) 用作紧随其后的第 $N+1$ 层的足够稳定的支承件。当带束在自身上卷绕成 N_c 个叠加层时,由此阻止加强纤维从第 N 层迁移至较低层 ($N-1$ 、 $N-2$ 等)。

[0025] 本发明还涉及用于制造封闭几何形状的复合块的设备,该复合块以连续环形式,基于加强纤维和交联树脂,该设备通过连续叠加地卷绕数层所述加强纤维的带束来制造所述复合块,该加强纤维包埋在基于包括所述交联树脂的组合物的基体中,所述设备从上游到下游包括 (参见图 1 和 2):

[0026] ■生成加强纤维 (11) 的直线排列的装置 (10),和向进给方向 (F) 传送所述排列 (12) 的装置 (23);

[0027] ■真空室 (13, 13a, 13b);

[0028] ■在离开真空室后,用于以液态树脂组合物 (17) 浸渍纤维 (11, 12) 的浸渍室 (14, 15, 16, 17, 18);

[0029] ■包括至少一个整形模 (20) 的整形装置 (19, 20),用于形成包含纤维 (11) 和液态树脂 (17) 的带束 (21);

[0030] ■能够固化所述带束 (21) 的上表面的表面处理装置 (22);

[0031] ■用于接收所述带束 (21) 的支承件或心轴 (23),该支承件或心轴为封闭形状,优选为凸形,从而通过单向叠加卷绕数层所述带束而形成复合环 (30)。

[0032] 根据下述具体描述和实施方式,以及与这些实施方式相关的附图,将易于理解本发明以及本发明的其他优点;附图示意地描述了:用于完成本发明方法的设备 (图 1),根据

本发明的方法获得的复合块（连续基本环）（图 2），以及数个复合块组件的一个实施方式（图 3），该组件构成的非充气橡胶轮胎的加强结构（图 4）。

具体实施方式

[0033] 除非另有说明，在该说明书中给出的所有的百分比（%）均为重量百分比。

[0034] 本发明的方法的最初三个步骤（排列、脱气和浸渍）是本领域技术人员公知的步骤，所用材料（纤维和树脂组合物）也是本领域技术人员公知的；例如，这些在前述两个申请 EP-A-1074369 和 EP-A-1174250 中的一个和 / 或另一个中被描述。

[0035] 可以使用任何类型的加强纤维，只要其与交联树脂基体相容。例如，这样的纤维可以选自聚丙烯酸纤维、聚丙烯腈纤维、聚乙烯醇纤维、芳族聚酰胺（aromatic polyamide）（或“芳族聚酰胺（aramid）”）纤维、聚酰胺-酰亚胺纤维、聚酰亚胺纤维、含氯纤维、聚酯纤维、芳族聚酯纤维、聚乙烯纤维、聚丙烯纤维、纤维素纤维、人造丝纤维、粘胶纤维、聚亚苯基苯并二噁唑（或“PBO”）纤维、聚萘二甲酸乙二醇酯（“PEN”）纤维、玻璃纤维、碳纤维、石英纤维、陶瓷纤维或这些纤维的混合物。优选使用高韧性纤维，特别是选自玻璃纤维、碳纤维或这些纤维的混合物。

[0036] 在对纤维进行任何浸渍前，排列的纤维必须通过真空作用进行脱气，特别用以提高浸渍效率，从而特别增强浸渍的效率，并且最重要的是保证最终复合环内无气泡。在前述申请 EP-A-1174250 中具体描述了这样的脱气步骤。

[0037] 所用树脂组合物优选是能够通过电离辐射被交联（或固化）的组合物类型，所述电离辐射例如可以是紫外光或紫外光-可见光类型的辐射，优选在至少在 300 纳米至 450 纳米光谱范围内发射、加速电子束或 X 射线束。

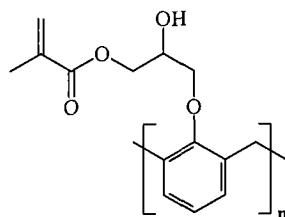
[0038] 对于交联树脂，优选使用聚酯树脂或者乙烯基酯树脂。“聚酯”树脂是指公知的不饱和聚酯型树脂。乙烯基酯树脂本身在复合材料领域是众所周知的。

[0039] 非限制地，乙烯基酯树脂优选为环氧乙烯基酯型。更优选地，采用至少部分基于线型酚醛清漆（即接枝到这种类型的结构上）（又称作酚醛塑料）和 / 或双酚树脂的乙烯基酯树脂，特别地为环氧类型，或者优选为环氧线型酚醛清漆乙烯基酯树脂、双酚环氧树脂或线型酚醛清漆-双酚树脂。

[0040] 环氧线型酚醛清漆乙烯基酯树脂（在如下化学式 I 的方括号中所示的部分），对应于例如已知的如下化学式（I）：

[0041]

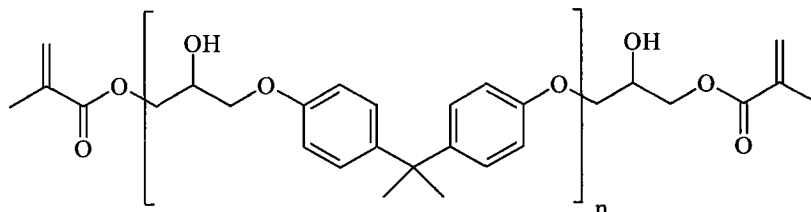
(I)



[0042] 双酚 A 型环氧乙烯基酯树脂（在如下化学式 II 的方括号中所示的部分）对应于例如如下化学式（“A”是指该产物采用丙酮制得）：

[0043]

(II)



[0044] 线型酚醛清漆-双酚型环氧乙烯基酯树脂显示出极好的结果。作为这样的树脂的例子,可以特别提及在前述申请 EP-A-1074369 和 EP-A-1174250 中所述的 DSM 的“ATLAC 590”乙烯基酯树脂(采用约 40% 苯乙烯稀释)。这样的环氧乙烯基酯树脂可购自如 Reichhold、CrayValley 或 UCB 的其他厂商。

[0045] 称作“整形”模具的模具,由于具有确定尺寸的横截面(通常并且优选为矩形),因而有可能调整树脂相对于加强纤维的比例,同时使得浸渍体具有带束所需的形状和厚度。

[0046] 本发明的方法具有在整形模的出口处、在带束被单向卷绕在其最终支承件上之前,在所述带束的上表面引入特定的表面处理(可称作端表面(extreme surface)处理)的必要特征,从而生成固体表皮,该固体表皮为一种非常精细的薄膜,其厚度 E_p 在带束厚度 E_r 的 10% 以下,优选在 5% 以下。

[0047] 如果没有该表面处理的存在,若想提高通过量,在其自身上卷绕仍为“液体”(即按照定义,加强纤维仍在液体树脂基体中)的复合材料已证明是非常困难的。存在发生寄生“切割”效应(又称作“绞盘效应”)的风险,由此使得固体纤维通过液体树脂:纤维随后倾向于朝着接收心轴的曲率瞬时中心方向移动,并且树脂倾向于使其自身从那里远离;这将导致纤维和树脂的分布在复合部件的整个体积内不完全均匀,并导致压缩不均匀,其可能降低所制复合材料的机械性能和耐疲劳度。

[0048] 对于所述上表面有必要做的是,将由此形成的固体表皮用作当带束随后在其自身上卷绕时足够稳定的基底或支承件,因此不必更深入地并因而更极度地处理所述带束。调整处理的强度的方式为使得树脂的交联刚好足以能够使 N_c 层的带束被卷绕和堆积,同时不会导致如上所述的寄生“绞盘”效应。但是,在这样的较浅深度 E_p 上如此表面地处理的带束无论如何不能被说成是在前述专利申请 EP-A-1174250 的术语“稳定”的范畴内;换句话说,如此处理的带束不能没有破坏地对其进行加工。

[0049] 由于所有上述的原因,优选地如此形成的表皮或薄膜的厚度为 2 至 10 微米,更优选地为 3 至 10 微米。

[0050] 带束的上表面的固化可以通过任何高度定位的合适的处理方法完成,优选通过足够的引发物以交联或聚合浸渍组合物来完成。举例而言,可以提及的是电离处理,特别是紫外光类型的电离处理,优选在后者的情况下,在光敏引发剂的存在下在浸渍组合物中进行。

[0051] 在本申请中,将“固体”表皮定义为,具有其特征在于在环境温度(23°C)下不溶解于诸如丙酮的有机溶剂的表皮。在丙酮中的溶解度的简单试验包括直接地在带束离开如后所述的处理装置 22 时,对如此处理的带束进行取样,并在环境温度(23°C)下,在丙酮中将其充分清洗和洗涤至少两分钟;接着回收样品,除了一些固体加强纤维外,仅有非常精细的

交联树脂薄膜,其厚度 E_p 在带束厚度 E_r 的 10% 以下,优选测定为 3 至 10 微米厚,该厚度对应于已经进行固化或交联处理的带束的上部部分。

[0052] 可取的是当带束前进时在带束上连续进行的该表面处理的持续时间尽可能地短,优选持续 10 秒以下,通常至多持续一秒的十分之几秒的量级。这是因为这样的话所述处理才能被说成是“闪现”类型。

[0053] 例如在紫外光闪现的情况下,易于理解地是,处理的持续时间直接取决于多个变量,这些变量具体包括树脂的性质、光敏引发剂的量、紫外光图像和光源的功率、波长和分离。本领域技术人员能够容易地改变和控制其特定处理条件从而完成本发明的方法,如果需要,可以通过进行很多连续设置试验完成本发明的方法。优选地,处理的持续时间(具体地暴露于紫外光源的时间)为在 5 秒以下,更优选地为在 2 秒以下。

[0054] 在“端表面”如此处理的带束接着连续到达具有合适形状的支承件或心轴上,然后通过预定数目 N_c 个层的叠加,带束被直接单向地卷绕在支承件或心轴上。带束接着形成连续和闭合的环,该环的横截面基本上为矩形。

[0055] 根据一个优选实施方式,带束前进时带束中加强纤维所受的(即浸渍纤维所受的)拉伸应力为 0.2 至 5cN/tex(百分之一牛顿每特);因此其为在整形模与限定了最终复合块的形状的支承件或心轴入口间测得的张力。已经发现,超出该优选的张力范围,存在使带束形变的危险,或者至少损失了其形状的统一性,这被证明对于最终复合块的品质和耐疲劳度是有害的。为此,所述拉伸应力更优选为 0.5 至 2.5cN/tex。

[0056] 优选通过心轴自身在一个平面内旋转来完成将带束卷绕到所述心轴上的操作,该平面被固定并正切于带束到达旋转的心轴的平面。一旦 N_c 层带束被卷绕到其上,即停止该卷绕操作。

[0057] 本发明方法和其表面处理的一个显著优点在于带束仍然足够粘,以使得第 N 层能够粘合至上一层($N-1$)而无需施加任何其他机械和/或热作用。

[0058] 但是,根据一个可能的可替代的形式,每个第 N 层可以在其进入支承件或心轴时受到机械挤压,例如通过利用与带束具有相同宽度的辊子进行辗滚,从而轻轻地压缩组件,保证连续的层间有极好的粘合,以及均匀地沿横向方向分布纤维。

[0059] 在该阶段得到了以连续平面环形式的复合块,该复合块的加强纤维基本上是单向的,均匀分布在基体(树脂组合物)的整个体积中。

[0060] 由此形成的环的特定几何形状,优选凸形(例如,圆形、卵形、椭圆形),显然受到带束卷绕其上的支承件或心轴几何形状的限制。根据一个优选实施方式的替代形式,所述支承件或心轴(例如由金属制成)配备有配合带束形状的吸收槽,且该吸收槽具有合适的深度从而接收并几何地稳定带束的 N_c 个叠加层。

[0061] 一旦由此形成了复合环,优选对树脂进行充分聚合(例如采用紫外光),使得在将所述环与其支承件分离之前充分稳定所述环,此次对其整个厚度进行稳定。为了便于该分离,所述支承件或心轴有利地由两个可拆卸的、对称或非对称的部件构成,这些部件易于被机械地分离。

[0062] 接着,能够易于对由此稳定的复合块(其中树脂组合物基本上为固相)进行加工而没有被破坏的风险,能够进行原样存储,或者如果需要的话,立即进行处理以便完成树脂聚合(最终的固化或交联)。

[0063] 在普通大气压下,可采用本领域技术人员已知的任何方法进行最终的固化操作,也即进行“出模”(或根据公认的术语为“开模(openmould)”),例如在紫外光室中或者简单的炉中,或者替代地在高压(通常为数巴至数十巴)下、在合适的温度下。一个可能的实施方式的替代形式为在复合块的接收支承件或心轴上完全烘烤该复合块,并直到烘烤完全后才除去后者。

[0064] 最终复合环的厚度优选为 0.5 至 5.0mm(毫米),更优选为 1 至 2mm。它的宽度优选为在 25 毫米以下,更优选为 5 至 20 毫米。

[0065] 至于环本身的尺寸(即,实际上是用于制造环的心轴或支承件的尺寸),其最大尺寸(例如如果环是圆形,则为它的直径)通常为几 cm(厘米)至几十 cm 数量级。

[0066] 本发明方法的两个其他基本特征为,第一,离开整形模的带束的最大厚度必须在 0.5 毫米以下,第二,被卷绕以形成复合环的最大层数必须在 15 以下。已经发现,如果这两个特征没有得以满足,则带束的形状和均匀性和最终复合材料的形状和均匀性不再受控制,这将导致最终复合环的弯曲/压缩耐疲劳度遭受过分地降级。此外,厚度在 0.1 毫米(即 100 微米)以下可能不符合工业生产限制。

[0067] 由于所有上述原因,离开模具的带束厚度优选为 0.10 至 0.35 毫米,更优选 0.15 至 0.30 毫米;层数 N_c 本身优选在 10 以下,更优选为 5 至 10。

[0068] 本领域技术人员认为,由于施加上升的压力(真空区的端部),在整形模的出口处,气泡将不可避免地形成于带束的表面上,并且由于在此采用的卷绕技术,在该技术中通过层的叠加进行单向卷绕(无重叠卷绕,纤维无交叉),尤其是由于在纤维上缺乏显著张力,使得这些气泡接下来易被俘获在带束的层间。如此的寄生效应将自然地削弱最终复合材料的品质、外观及耐疲劳度。

[0069] 料想不到的是,如果满足了本发明方法的所有这些组合的技术特征,特别是上文列出的与基本带束的厚度和叠加层的数目相关的两个基本条件时,情况并非如此

[0070] 本发明的方法可以采用本身也是本发明主题的设备加以实现。

[0071] 附图 1 非常简单地示意说明了这样的设备 1 的一个实例,对于一个部分(离开模具 20 后)采用立体显示,以图示在通过整形装置 19、20 后的带束 21 的初始状态。

[0072] 该图显示,在所示实例中,卷轴 10 包括玻璃纤维 11。卷轴受驱动而被连续放出,从而生成这些纤维 11 的直线排列 12。通常地,加强纤维以“粗纱”出现,就是说已经在卷轴上平行卷绕成纤维组(例如,使用由 Owens Corning 以名称“Advantex”纤维销售的纤维,其纱数为 1200 特(作为提醒,1 特=1 克/1000 米的纤维))。例如由旋转接收器 23 所施加的张力使得平行纤维和带束能够沿着设备 1 前进。

[0073] 所述排列 12 接着通过真空室 13(与真空泵相连接,未示出),真空室位于入口喷嘴 13a 与向浸渍室 14 开口的出口喷嘴 13b 之间,这两个喷嘴优选为刚性壁喷嘴,其具有例如大于(通常为两倍大小的)纤维总横截面的最小截面,且长度远大于(通常为 50 倍的)所述最小横截面。

[0074] 如前述申请 EP-A-1174250 中所教导的,对于进入真空室的入口喷嘴和离开真空室的出口喷嘴均使用刚性壁喷嘴,以及从真空室向浸渍室的传送,已证明是与纤维通过管口时的高通过量相适应的,没有出现纤维破损,还可获得充分密封。如果实验上必要的话,所有需要的是考虑待处理纤维的总横截面而找到最大通道横截面,这仍然能够考虑到纤维

前进速率和喷嘴长度而获得充分的密封。通常地,在室 13 内的真空可以为例如 0.1 巴的量级。

[0075] 离开真空室 13 后,纤维 11 的排列 12 通过浸渍室 14,该浸渍室包括供应槽 15(与计量泵相连接,未示出)和密封的浸渍槽 16,浸渍槽中完全充满基于乙烯基酯型可固化树脂的浸渍组合物 17(例如 DSM 的“ATLAC 590”)。举例而言,所述组合物进一步包括(以 1 至 2% 的重量百分比)适合紫外光和/或紫外光-可见光辐射的光敏引发剂,组合物随后将用其进行处理,例如(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化苯基膦(phenylphosphine oxide)(Ciba 的“Irgacure 819”)。当然,浸渍组合物 17 为液态。浸渍体从浸渍室 14 中出现并进入密封出口喷嘴 18(仍处于真空下),该浸渍体包含例如 50 至 75%(重量百分比)的固体纤维 11,并且其余由液体浸渍基体 17 组成。

[0076] 接着浸渍体通过整形装置 19,该装置包括至少一个整形模 20,其通道(在此未示出),例如矩形或锥形,适合于特定的实施方式条件。举例而言,所述通道具有矩形的最小横截面,其下游管口的尺寸(例如 5.3 毫米 × 0.25 毫米或者 10.6 毫米 × 0.25 毫米)略在所需带束的尺寸以上。所述模具的长度通常为所述最小横截面的最小尺寸的至少 100 倍。其目的是使得成品具有良好的尺寸精度;其还用于计量纤维相对于树脂的含量。根据一个可能的实施方式的替代形式,模具 20 可以被直接并入浸渍室 14 中,这样即避免了例如需要使用出口喷嘴 18。

[0077] 整形装置(19,20)有可能在这个阶段获得“液体”复合带束 21(液体是指其浸渍树脂超过其厚度 E_r 的 90% 仍为液体),复合带束的横截面形状基本上为矩形(例如分别为 5 毫米 × 0.2 毫米或者 10 毫米 × 0.2 毫米)。该厚度为 E_r 的带束 21 沿箭头 F 方向受驱动。

[0078] 在液体带束 21 卷绕在其最终接收支承件 23 上之前,采用处理装置 22 进行闪现(flash)型的表面处理(即持续例如 1 秒量级的非常短的持续时间),以在所述带束的上表面生成厚度为 E_p 的固体表皮,该厚度 E_p 在带束厚度 E_r 的 10% 以下(即在该实例中在 20 微米以下);所述装置 22 例如包括紫外光灯单元(获自 Hönle 博士的“UVA 印刷(UVA print)”灯,其波长为 200 至 600 纳米)。

[0079] 在校准装置(19,20)与最终接收支承件(23)之间,优选将施加到纤维上的张力保持在中等水平,例如 0.5 至 2.5 cN/tex;为了控制该张力,可以采用例如本领域技术人员熟知的合适的张力计,直接在模具的出口处测定这些张力。

[0080] 如此处理的带束 21,接着到达其最终接收支承件 23,例如凸形(比如此处为卵形)的旋转心轴,在支承件的入口,根据一个有利的实施方式,可以利用装置 24(例如利用辊子的机械辗滚),在带束 21 的上表面施加轻微的压力 P 来机械挤压带束。旋转心轴 23 优选配备有与带束 21 的形状和宽度相匹配的接收槽 25,从而方便带束绕自身卷绕成 N_c 个不同叠层。

[0081] 一旦 N_c 层带束已经卷绕在支承件或心轴 23 上,即停止卷绕,从而获得所需的最终复合块(参见图 2 中的 30)。

[0082] 面对着心轴 23,有可能设置有稳定装置(26),其能够例如聚合在所述支承件或心轴(23)上的所述复合环的树脂。由此稳定的带束易于加工;例如在最终固化前,将其在紫外光炉中处理 5 分钟,例如在低压和低温炉中(比如在 230°C、10 巴下处理 5 至 6 分钟)。根据另一实施方式的替代形式,可以在紫外光辐射下,完全在接收心轴上或不完全在接收

心轴上进行整个固化操作。

[0083] 最后得到封闭连续环形式的复合块,其加强纤维在整个体积内均匀分布。该复合块具有极好的机械性能,特别是极高的弯曲和剪切耐疲劳度。

[0084] 附图 2 中示意地显示了这样的复合块 30 的例子;其是通过在椭圆形的凸形心轴上卷绕而成。其由封闭平面连续环 30 组成,该环的矩形横截面具有 10 毫米 $\times$ 1.4 毫米的尺寸。由图 2 可见,该环的形状或几何基本为椭圆形,具有 15 厘米量级的纵向内部尺寸(在图 2 中标记为 A)和 6 厘米量级的横向内部尺寸(在图 2 中标记为 B)。利用如图 1 中示意地显示的设备,根据前述本发明的方法,通过卷绕 7 层($N_c = 7$)连续带束层来制造如此的复合环或块。

[0085] 因此,本发明为制造具有极小截面的复合块提供了可能性,该复合块可以有大量的工业应用,不论该复合块是单独使用还是与其他复合块组合使用而形成更复杂的结构。这样的结构可以特别地用于任何的机动车辆接地系统的加强结构,例如非充气轮胎、充气轮胎、轮胎的内部安全支承、车轮、其他悬架和抗振动元件。

[0086] 举例而言,通过调整这些基本环的数目“Na”(Na 优选在 10 以下,例如 3 至 7)和尺寸,可以使这些基本环有利地一个套在另一个内,接着被机械地或“化学地”紧固在一起,例如通过使用旨在填充存在于基本环间所有间隙中的填充聚合物。该填充聚合物必须当然地与复合环的树脂相容,且能够与环稳固地粘合,如果必要的话,可以采用例如在申请 WO 2004/058909 中所述的合适的粘性组合物。所述聚合物例如是二烯弹性体或聚氨酯。

[0087] 在图 3 中示意性地显示了由 5 个($N_a = 5$)基本环 30 形成的复合加强结构 40 的例子,这些环通过使用填充在存在于 5 个基本环 30 间的间隙中的填充聚合物 41(例如由聚氨酯或二烯橡胶制得)而“化学地”稳固。加强件 40 可以包括机械连接装置 42(例如紧固件),用于提供与如下文所解释的车轮的刚性部件的后续连接。

[0088] 该复合加强结构可以形成如上所述的非充气轮胎胎体的径向加强箍,例如在专利申请 WO-A-00/37269 和 EP-A-1359028 中所述。

[0089] 附图 4 显示了这样的挠性非充气轮胎 50 的局部立体图。这样的轮胎,当其与任何其他用以在挠性轮胎与轮毂间提供连接的刚性机械元件相结合时,可以代替在大多数当前公路车辆上发现的由充气轮胎与车轮构成的组件。

[0090] 该轮胎的轮廓限定出卵形截面的环形内部腔体。轮胎 50 包括一个固定区 51(包括图 3 中所示的连接装置 42)、两个侧壁 52 和一个胎面 53。通过机械元件,如轮盘或者轮心(在此未示出),将固定区与车轮轮毂刚性连接。在图 4 中,胎面 53 包括数个圆周的肋,但是该外观显然是完全非限制性的。侧壁 52 是圆形的,并占据了轮胎 50 的大部分径向高度。该支承结构包括多个由前面图 3 中所示复合加强件 40 组成的支承元件。

[0091] 支承元件 40 是周向相邻的,且每一个都是基本上从固定区 51 开始沿径向向外延伸。图 4 还显示了这类非充气轮胎的原理,根据该原理,由支承元件的弯曲承载负荷。在这个具体的实例中,轮胎包括约 100 个支承元件 40。这个数目当然可以是大大不相同的,其根据例如车辆的类型和其打算的用途以及取决于支承元件的特性。因此,元件的数目可能变化,例如从 30 至 300。优选地,在胎面 53 下径向定位的互连结构,其纵向拉伸-压缩是相对刚性的,周向地连接所有的支承元件 40。

[0092] 有关这些支承元件和互连结构的构造进一步细节,读者可以参考前述有益的专利

申请 WO-A-00/37269 和 EP-A-1359028。

[0093] 这样的非充气轮胎能够安装于任何类型的机动车辆，例如乘用车、两轮车（特别是摩托车和踏板车）、飞机、工业车辆，该工业车辆选自货车、“重型货车”-即地铁列车、公共汽车、重型公路运输车辆（卡车、拖拉机、拖车）、诸如农业或土木工程车的越野车 - 以及其他运输或装卸车辆。

[0094] 总之，利用本发明的方法，目前有可能仅简单地通过基本液态树脂层的单向卷绕获得具有极高品质的复合环，其成本较低，并特别地避免了使用长稳定腔及其系列辐射管。

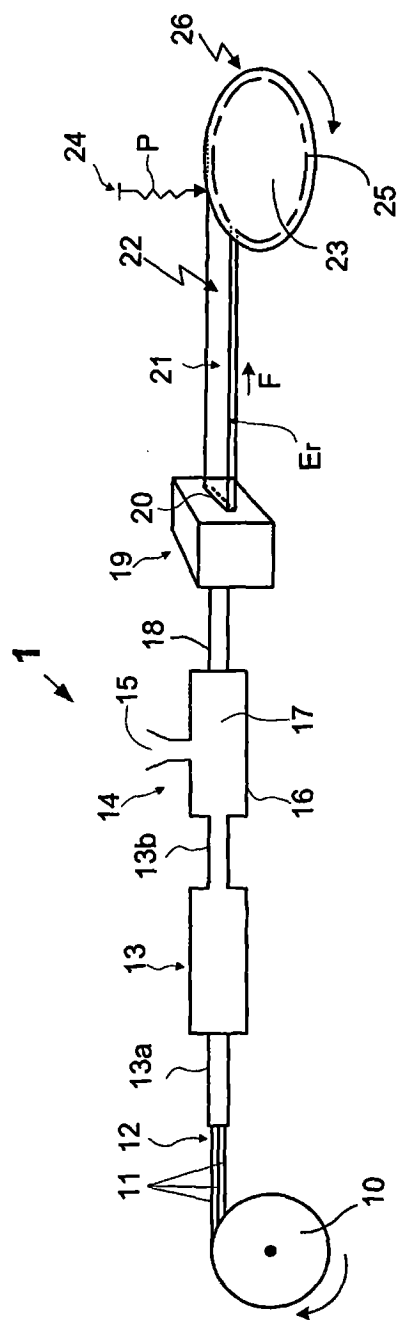


图 1

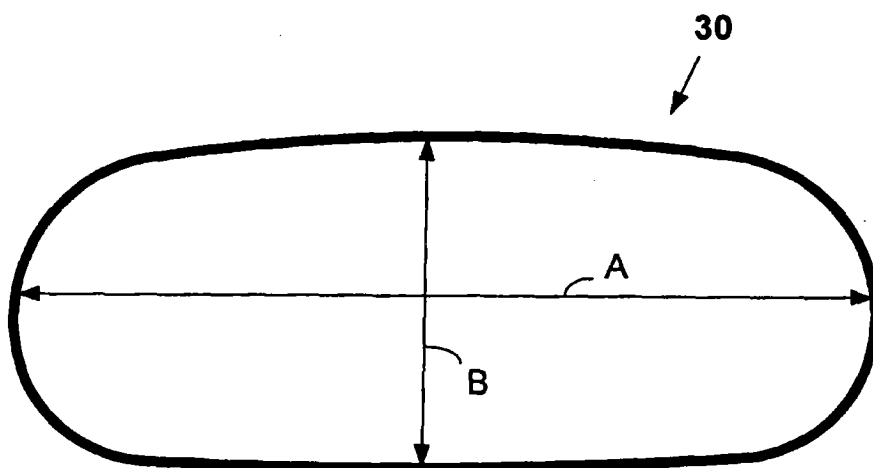


图 2

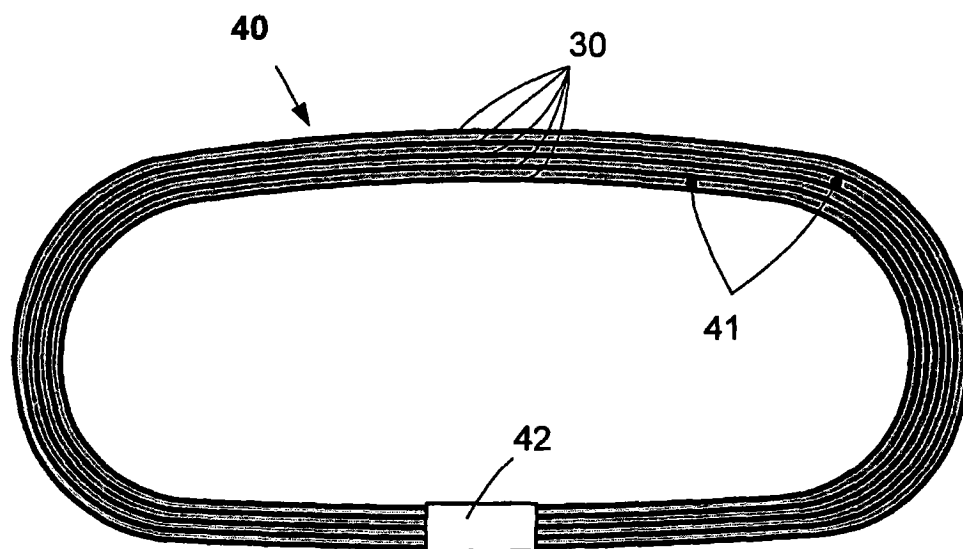


图 3

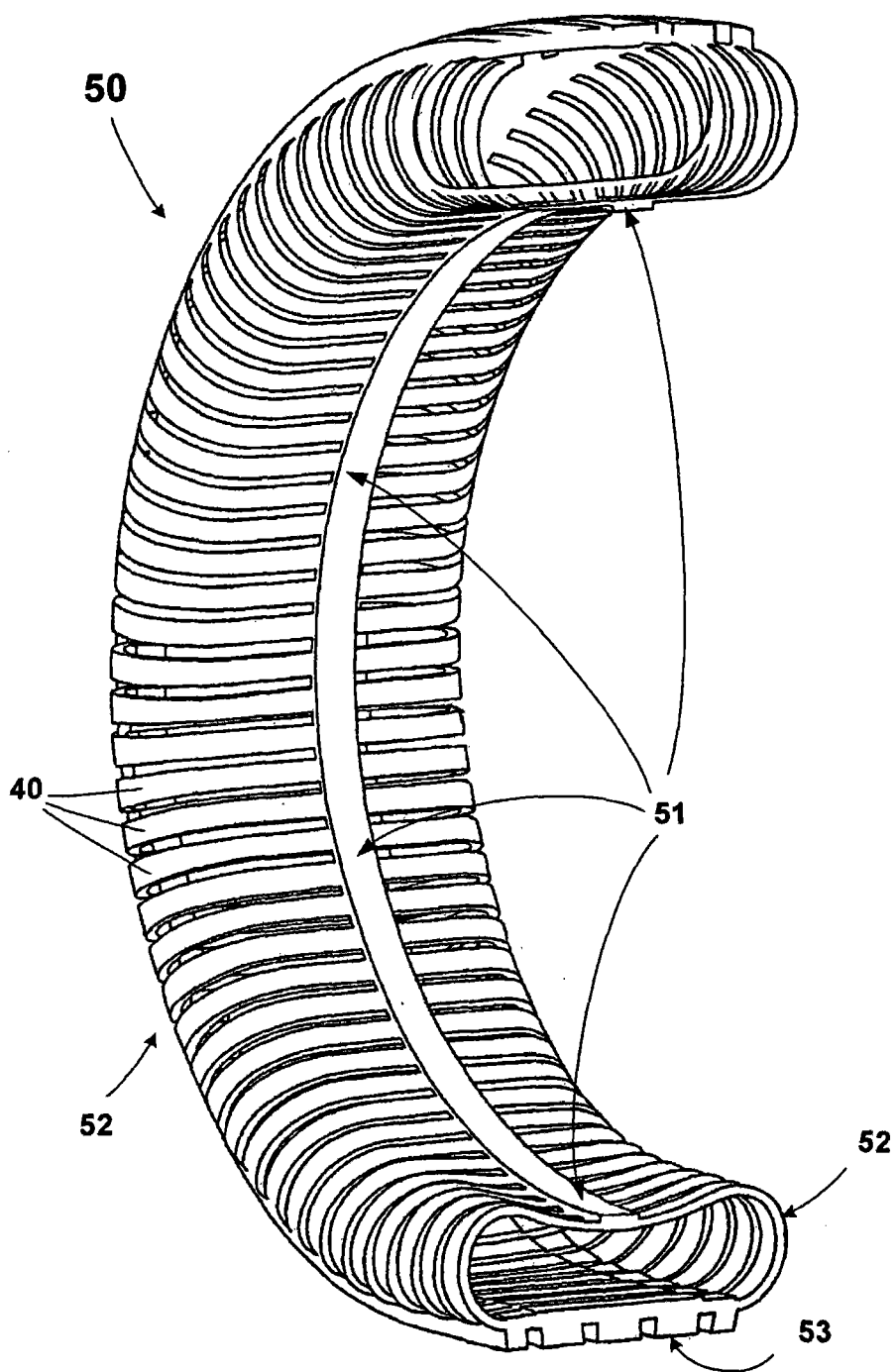


图 4