



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104093551 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201380007212. 6

代理人 程伟 唐瑞庭

(22) 申请日 2013. 01. 31

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

1251157 2012. 02. 08 FR

B29D 30/38(2006. 01)

D02G 3/48(2006. 01)

D07B 1/06(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 07. 30

B60C 9/00(2006. 01)

B29B 15/12(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/051843 2013. 01. 31

(56) 对比文件

JP 2004211261 A, 2004. 07. 29,

EP 1371680 A1, 2003. 12. 17,

WO 2007/137378 A2, 2007. 12. 06,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/117475 FR 2013. 08. 15

(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

审查员 张晓艳

(72) 发明人 V·阿巴德 S·里戈

E·库斯托代罗

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

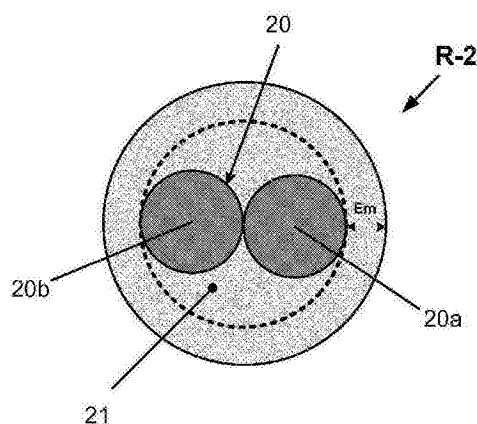
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

用橡胶自粘合聚合物层包覆的复合增强件

(57) 摘要

本发明涉及复合增强件 (R-2), 所述复合增强件 (R-2) 能够直接粘合至二烯橡胶基质并且可以特别用作轮胎的增强元件, 所述复合增强件 (R-2) 包括: 一根或多根增强丝线 (20), 例如碳钢丝线或帘线; 聚合物组合物的层, 所述聚合物组合物的层覆盖所述丝线, 即单独地覆盖每根丝线或共同地覆盖数根丝线, 所述层包含至少一种热塑性聚合物 (例如聚酰胺)、聚 (对苯醚) (PPE) 和具有官能团的官能化的二烯弹性体 (例如天然橡胶或丁二烯均聚物或共聚物), 所述热塑性聚合物的玻璃化转变温度为正值, 所述官能团选自环氧基、羧基、酸酐基或酸酯基。本发明还涉及制备所述复合增强件的方法, 和包括所述复合增强件的由橡胶制成的成品或半成品, 特别是轮胎。



1. 复合增强件,包括:
 - 一根或多根增强丝线;
 - 聚合物组合物的层,所述聚合物组合物的层覆盖所述丝线,单独地覆盖每根丝线或共同地覆盖数根丝线,该组合物包含至少一种热塑性聚合物、聚(对苯醚)(PPE)和带有官能团的官能化的二烯弹性体,所述热塑性聚合物的玻璃化转变温度为正值,所述官能团选自环氧基、羧基、酸酐基或酸酯基。
2. 根据权利要求1所述的复合增强件,其中热塑性聚合物的玻璃化转变温度大于+20℃。
3. 根据权利要求1所述的复合增强件,其中热塑性聚合物为聚酯或脂族聚酰胺。
4. 根据权利要求3所述的复合增强件,其中热塑性聚合物为脂族聚酰胺。
5. 根据权利要求1所述的复合增强件,其中二烯弹性体为环氧化的二烯弹性体。
6. 根据权利要求1所述的复合增强件,其中PPE具有大于150℃的玻璃化转变温度。
7. 根据权利要求1所述的复合增强件,其中PPE为聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)。
8. 根据权利要求1所述的复合增强件,其中增强丝线为金属丝线。
9. 包括根据权利要求1所述的复合增强件的由橡胶制成的制品或由橡胶制成的半成品。
10. 包括根据权利要求1所述的复合增强件的轮胎。
11. 制备根据权利要求1所述的复合增强件的方法,其中通过聚合物组合物的层单独地覆盖增强丝线或每根增强丝线,或共同地覆盖数根增强丝线,所述聚合物组合物包含至少一种热塑性聚合物、聚(对苯醚)和带有官能团的官能化的二烯弹性体,所述热塑性聚合物具有正的玻璃化转变温度,所述官能团选自环氧基、羧基、酸酐基或酸酯基。

用橡胶自粘合聚合物层包覆的复合增强件

技术领域

[0001] 本发明的领域是增强元件或“增强件”，特别是金属增强元件或“增强件”，其可以用于增强由二烯橡胶制成的成品或半成品，例如轮胎。

[0002] 本发明更具体地涉及混合型或复合型增强件，所述混合型或复合型增强件由至少一个芯部，特别是金属芯部组成，所述芯部用聚合物材料的层或护套覆盖或包覆。

背景技术

[0003] 长期已知用聚合物材料，特别是热塑性材料，例如聚酰胺或聚酯包覆金属增强件，特别是从而保护这些增强件免受各种外部侵袭，例如氧化或磨损，或者用于在结构上加强各组丝线或丝线组件例如芯部，使其互相成为一个整体，从而特别增加它们的抗弯阻力的目的。

[0004] 这种复合增强件以及它们在橡胶制品例如轮胎中的用途已经描述在许多专利文献中。

[0005] 专利申请 EP 0962 562 例如描述了由钢或芳纶织物制成的增强件，所述增强件用热塑性材料例如聚酯或聚酰胺包覆，用于改进其耐磨性的目的。

[0006] 专利申请 FR 2 601 293 描述了用聚酰胺包覆金属帘线从而将其用作充气轮胎胎圈中的胎圈线，这种包覆有利地允许该胎圈线的形状适应其所增强的充气轮胎胎圈的结构和操作条件。

[0007] 专利文献 FR 2 576 247 和 US 4,754,794 也描述了可以用作充气轮胎胎圈中的胎圈线的金属帘线或丝线，这些丝线或帘线由两种或分别地三种具有不同熔点的不同热塑性材料（例如聚酰胺）进行双重包覆或甚至是三重包覆，目的一方面是控制这些丝线或帘线之间的距离，另一方面是消除由摩擦而磨损或腐蚀的风险，从而将它们用作充气轮胎胎圈中的胎圈线。

[0008] 除了上述耐腐蚀性的优点之外，这些因此用聚酯或聚酰胺材料包覆的增强件具有耐磨性和结构刚性，它们的重要优点是能够使用被称为 RFL（间苯二酚-甲醛-胶乳）粘合剂的简单的织物粘合剂依次结合至二烯橡胶基质，所述粘合剂包含至少一种二烯弹性体，例如天然橡胶，所述粘合剂已知能够提供织物纤维（例如聚酯或聚酰胺纤维）和二烯橡胶之间的满意的粘合。

[0009] 因此，有利的是使用未覆盖粘合金属层（例如黄铜）的金属增强件，并且周围的橡胶基质也不包含金属盐（例如钴盐），所述金属盐已知是必要的因为用于长期维持粘合性质，但是其一方面显著增加橡胶基质本身的成本，并且另一方面增加它们的氧化和老化敏感性（参见例如专利申请 WO 2005/113666）。

[0010] 然而，上述 RFL 粘合剂不无缺点；特别地，它们包括作为基础物质的蚁醛（或甲醛）和间苯二酚，由于关于这种产品的欧洲法规近年来的发展，从长远来看希望从粘合剂组合物中除去蚁醛（或甲醛）和间苯二酚。

[0011] 因此，二烯橡胶制品的设计者，特别是轮胎制造商，目前正在寻找一种新颖的粘合

剂体系或新颖的增强件,其能够克服上述缺点的所有或一些缺点。

[0012] 近年来公布的申请 WO 2010/105975、WO 2010/136389、WO2011/012521 和 WO 2011/051204 公开了满足上述目的的自粘合类型的特别是包括金属芯部的复合增强件,这些增强件显示出的与橡胶粘合的水平能够广泛地与用常规 RFL 粘合剂所实现的水平相抗衡。

[0013] 然而,其缺点在于其制造方法包括两个连续的包覆或覆盖阶段,首先需要沉积第一热塑性聚合物(例如聚酰胺)层,然后沉积第二不饱和热塑性弹性体层,所述不饱和热塑性弹性体层可以额外地包含聚(对苯醚)(poly(p-phénylèneéther)),在不同温度下进行的两次沉积还通过中间水冷却(用于使第一层凝固)和之后干燥的阶段隔开。

[0014] 从工业观点来看,这些连续的处理操作是有害的并且与高制造速度的研究相悖。

发明内容

[0015] 在本申请人公司的持续研究中,本申请人公司已经发现一种新颖的自粘合类型的复合增强件,相比于使用 RFL 粘合剂,所述复合增强件也能够实现出色的粘合水平,同时提供相比于上述专利申请中描述的方法简化的制造方法,因为其仅需要单个包覆操作。

[0016] 因此,本发明的第一个主题涉及复合增强件,所述复合增强件包括:

[0017] - 一根或多根增强丝线;

[0018] - 聚合物组合物的层,所述聚合物组合物的层覆盖所述丝线,单独地覆盖每根丝线或共同地覆盖数根丝线,该组合物包含至少一种热塑性聚合物、聚(对苯醚) (“PPE”) 和带有官能团的官能化的二烯弹性体,所述热塑性聚合物的玻璃化转变温度为正值,所述官能团选自环氧基、羧基、酸酐基或酸酯基。

[0019] 出人意料地观察到,以单层的形式使用这种特定的聚合物组合物能够保证本发明的复合增强件直接和有效地粘合至二烯弹性体基质或组合物,例如轮胎中常用的基质或组合物。

[0020] 本发明还涉及用于制造上述复合增强件的方法,所述方法包括至少一个阶段,在所述阶段中通过上述聚合物组合物的层单独地覆盖增强丝线或每根增强丝线,或共同地覆盖数根增强丝线。

[0021] 本发明还涉及本发明的复合增强件作为用于由橡胶制成的成品或半成品的增强元件的用途,所述成品或半成品特别是轮胎,特别是旨在安装在客运型机动车辆、运动型多用途车辆 (“SUV”)、两轮车辆(特别是自行车和摩托车)、航空器或选自货车、重型车辆,即地铁、公共汽车、重型道路运输车辆(卡车、拖拉机、拖车)的工业车辆或越野车辆例如重型农业车辆或土方工程设备或其它运输或搬运车辆上的那些轮胎。

[0022] 本发明本身还涉及包括根据本发明的复合增强件的由橡胶制成的任何成品或半成品,特别是轮胎。

附图说明

[0023] 根据以下描述和实施例以及与这些实施例相关的附图,将会容易理解本发明及其优点,附图示意性地显示:

[0024] - 根据本发明的复合增强件的实施例的横截面(图 1);

- [0025] - 根据本发明的增强件的另一个实施例的横截面（图 2）；
- [0026] - 根据本发明的增强件的另一个实施例的横截面（图 3）；
- [0027] - 根据本发明的增强件的另一个实施例的横截面（图 4）；
- [0028] - 根据本发明的具有径向胎体增强件的轮胎的径向截面，所述径向胎体增强件并入了根据本发明的复合增强件（图 5）。

具体实施方式

[0029] 在本说明书中，除非另外指明，示出的所有百分比（%）均为重量百分比。

[0030] 此外，由表述“在 a 和 b 之间”表示的任何数值范围代表从大于 a 延伸至小于 b 的数值范围（即不包括极限 a 和 b），而由表述“a 至 b”表示的任何数值区间意指从 a 延伸直至 b 的数值范围（即包括严格极限 a 和 b）。

[0031] 本发明的复合增强件，能够通过固化直接粘合至不饱和橡胶组合物并且能够特别用于增强由二烯橡胶制成的制品，例如轮胎，因此基本特征在于包括如下：

[0032] - 至少一根增强丝线（亦即一根或多根丝线）；

[0033] - 聚合物组合物的层，所述聚合物组合物的层覆盖所述丝线，单独地覆盖每根丝线或共同地覆盖数根丝线，该组合物包含至少一种热塑性聚合物、聚（对苯醚）（“PPE”）和带有官能团的官能化的二烯弹性体，所述热塑性聚合物的玻璃化转变温度（下文用 T_{g1} 表示）为正值（亦即大于 0°C ），所述官能团选自环氧基、羧基、酸酐基或酸酯基。

[0034] 换言之，本发明的复合增强件包括单根增强丝线或数根增强丝线，所述丝线的每根丝线单独地用上述聚合物组合物的层（单层）或护套覆盖或者多根丝线共同地用上述聚合物组合物的层（单层）或护套覆盖。本发明的增强件的结构在下文详细描述。

[0035] 在本申请中，术语“增强丝线”通常被理解为意指具有相对于其横截面更大长度的任何细长元件，无论该横截面的形状如何，例如圆形、椭圆形、矩形、方形或甚至扁平，该丝线有可能笔直或不笔直，例如扭曲或波状。

[0036] 这种增强丝线可以呈现任何已知的形状。例如，其可以是较大直径（例如且优选等于或大于 $50\text{ }\mu\text{m}$ ）的独立单丝、独立带状物、多丝纤维（由多个较小直径（通常小于 $30\text{ }\mu\text{m}$ ）的独立长丝组成）、由数根捻合在一起的纤维形成的织物捻合纱线、由数根捻合或缆合在一起的纤维或单丝形成的织物或金属芯部、或丝线的组件、群体或行，例如包括例如沿着主要方向（无论是否笔直）对齐组合在一起的数根这些单丝、纤维、捻合纱线或帘线的带或条。

[0037] 所述增强丝线或每根增强丝线具有优选小于 5mm ，特别是在 0.1 至 2mm 范围内的直径。

[0038] 优选地，增强丝线为金属增强丝线，特别是由碳钢制成的丝线，例如轮胎钢帘线中使用的那些。然而，当然也可以使用其它类型的钢，例如不锈钢。当使用碳钢时，其碳含量优选在 0.4% 和 1.2% 之间，特别是在 0.5% 和 1.1% 之间。本发明特别适用于常规拉伸（“NT”）、高拉伸（“HT”）、超高拉伸（“SHT”）或极高拉伸（“UHT”）钢帘线类型的任何钢。

[0039] 钢可以用附着层（例如黄铜或锌）覆盖。然而，可以有利地使用明亮的（即未覆盖的）钢。此外，借助于本发明，旨在用根据本发明的金属增强件增强的橡胶组合物不再需

要在其配方中使用金属盐,例如钴盐。

[0040] 组成上述层或护套的聚合物组合物首先包含热塑性聚合物(当然为非PPE的热塑性聚合物),所述热塑性聚合物的 $T_g(T_{g1})$ 根据定义为正值(特别是在 0°C 和 150°C 之间),优选大于 $+20^{\circ}\text{C}$ (特别是在 20°C 和 150°C 之间),更优选大于 $+30^{\circ}\text{C}$ (特别是在 30°C 和 150°C 之间)之间。此外,该热塑性聚合物的熔点(用M. p.(法文缩写为“Tf”)表示)优选大于 100°C ,更优选大于 150°C ,特别是大于 200°C 。

[0041] 该热塑性聚合物优选选自聚酰胺、聚酯和聚酰亚胺,更特别地选自聚酯和脂族聚酰胺。在聚酯中,可以例如提及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)。在脂族聚酰胺中,可以特别提及聚酰胺PA-4, 6、PA-6、PA-6, 6、PA-11或PA-12。该热塑性聚合物优选为脂族聚酰胺,更优选为聚酰胺6或聚酰胺11。

[0042] 聚合物组合物的第二个基本组分为官能化的二烯弹性体,所述弹性体带有选自环氧基、羧基、酸酐基或酸酯基(或官能团)的官能团。优选地,官能团为环氧基,亦即二烯弹性体为环氧化的二烯弹性体。

[0043] 应记得“二烯”类型的弹性体或橡胶(这两个术语以已知的方式为同义的并且可互换)应被理解为意指至少部分(即均聚物或共聚物)得自二烯单体(带有两个共轭或非共轭碳-碳双键的单体)的弹性体。

[0044] 在本专利申请中根据定义为非热塑性的 T_g 在多数情况下为负值(亦即小于 0°C)的这些二烯弹性体可以以已知的方式被分为两个类别:被称为“基本上不饱和”的那些和被称为“基本上饱和”的那些。丁基橡胶,例如二烯和 α -烯烃的EPDM型共聚物,属于二烯源单元含量(较低或极低)始终小于15%(摩尔%)的基本上饱和的二烯弹性体的类别。相反,基本上不饱和的二烯弹性体应被理解为意指至少部分得自共轭二烯单体的二烯源(共轭二烯)单元含量大于15%(摩尔%)的二烯弹性体。在“基本上不饱和的”二烯弹性体的类别中,“高度不饱和的”二烯弹性体应被理解为特别意指具有大于50%的二烯源(共轭二烯)单元含量的二烯弹性体。

[0045] 优选使用至少一种高度不饱和类型的二烯弹性体,特别是选自天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、聚丁二烯(BR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物的二烯弹性体。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)、异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物(SBIR)和这些共聚物的混合物。

[0046] 上述二烯弹性体可以例如为嵌段、无规、序列或微序列弹性体,并且可以在分散体中或在溶液中制得;它们可以为偶联的和/或星形支化的,或者可以用偶联剂和/或星形支化剂或官能化剂进行官能化。

[0047] 如下是优选合适的:聚丁二烯,特别是1, 2-单元含量在4%和80%之间的那些或顺式-1, 4-单元含量大于80%的那些;聚异戊二烯;丁二烯/苯乙烯共聚物,特别是苯乙烯含量在5重量%和50重量%之间,更特别地在20%和40%之间,丁二烯部分的1, 2-键含量在4%和65%之间,且反式-1, 4-键含量在20%和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在5重量%和90重量%之间,且玻璃化转变温度为 -40°C 至 -80°C

的那些 ;或者异戊二烯 / 苯乙烯共聚物,特别是苯乙烯含量在 5 重量%和 50 重量%之间且 Tg 在 -25℃和 -50℃之间的那些。

[0048] 在丁二烯 / 苯乙烯 / 异戊二烯共聚物的情况中,苯乙烯含量在 5 重量%和 50 重量%之间,且更特别地在 10%和 40%之间,异戊二烯含量在 15 重量%和 60 重量%之间,且更特别地在 20%和 50%之间,丁二烯含量在 5 重量%和 50 重量%之间,且更特别地在 20%和 40%之间,丁二烯部分的 1,2- 单元含量在 4%和 85%之间,丁二烯部分的反式 -1,4- 单元含量在 6%和 80%之间,异戊二烯部分的 1,2- 单元加上 3,4- 单元含量在 5%和 70%之间且异戊二烯部分的反式 -1,4- 单元含量在 10%和 50%之间的那些,且更通常地 Tg 在 -20℃和 -70℃之间的任何丁二烯 / 苯乙烯 / 异戊二烯共聚物是特别合适的。

[0049] 本专利申请中描述的热塑性聚合物和二烯弹性体的 Tg 以已知的方式通过 DSC (差示扫描量热法) 测得,在本专利申请中除非另有声明,例如根据 1999 年的标准 ASTM D3418 测得。

[0050] 本发明的复合增强件中使用的二烯弹性体的第二个基本特征在于其为官能化的,带有选自环氧基、羧基、酸酐基或酸酯基 (或官能团) 的官能团。

[0051] 这种官能化的二烯弹性体及其制备方法是本领域技术人员公知的并且是市售可得。带有羧基的二烯弹性体例如描述于 WO 01/92402 或 US 6 815 473、WO 2004/096865 或 US 7 312 264 ;带有环氧基的二烯弹性体例如描述于 US 2003/120007 或 EP 0 763 564、US 6 903 165 或 EP 1 403 287。

[0052] 优选地,官能团为环氧基,亦即二烯弹性体为环氧化的二烯弹性体。还更优选地,环氧化的二烯弹性体选自环氧化的天然橡胶 (NR)、环氧化的合成聚异戊二烯 (IR)、优选具有大于 90%的顺式 -1,4- 键含量的环氧化的聚丁二烯 (BR)、环氧化的丁二烯 / 苯乙烯共聚物 (SBR) 和这些弹性体的混合物。

[0053] 环氧化的天然橡胶 (缩写为 “ENR”) 例如可以以已知的方式通过天然橡胶的环氧化而获得,例如通过基于氯醇或溴醇的方法或基于过氧化氢的方法在烷基氢过氧化物或过酸 (例如过乙酸或过甲酸) 上获得 ;所述 ENR 例如由 Guthrie Polymer 以名称 “ENR-25” 和 “ENR-50” (环氧化程度分别为 25%和 50%) 销售。环氧化的 BR 本身也是公知的,例如由 Sartomer 以名称 “Poly Bd” (例如 “Poly Bd 605E”) 销售。环氧化的 SBR 可以通过本领域技术人员公知的环氧化技术制得。

[0054] 上述官能化的二烯弹性体的官能化 (特别是环氧化) 程度 (摩尔%) 可以根据本发明的具体实施方案大范围变化,优选在 5%至 60%的范围内变化。当环氧化程度小于 5%时,存在目标技术效果不足的风险,而当环氧化程度大于 60%时,聚合物的分子量大大降低。出于所有这些原因,官能化 (特别是环氧化) 程度更优选在 10%至 50%的范围内。

[0055] 上述环氧化的二烯弹性体以已知的方式在室温 (20℃) 下为固体 ;术语 “固体” 应被理解为意指仅在重力作用下和环境温度 (20℃) 下,最迟在 24 小时之后不能最终呈现其存在于其中的容器的形状的任何物质。

[0056] 特别不同于液体类型的弹性体,这些固体弹性体的特征在于极高的粘度 :它们在未加工状态 (即未交联状态) 下的在 100℃下测得的门尼粘度 (用 ML(1+4) 表示) 优选大于 20,更优选大于 30 和特别是在 30 和 130 之间。对于该测量,使用如标准 ASTM D1646(1999) 中描述的振荡稠度计。根据如下原理进行测量 :在未加工态 (即固化之前) 下分析的样品

在加热至给定温度（例如 100℃）的圆柱形室中进行模制（成型）。在预热 1 分钟之后，转子以 2 转 / 分钟在测试试样内旋转，在旋转 4 分钟之后测量用于维持该运动的工作扭矩。门尼粘度 (ML 1+4) 以“门尼单位” (MU (法文缩写为“UM”), 1MU = 0.83 牛顿·米) 表示。

[0057] 聚合物组合物具有的另一个基本特征在于，连同上述热塑性聚合物和官能化的二烯弹性体一起还包含至少一种聚（对苯醚）（或聚（1,4-苯醚））聚合物（用缩写“PPE”表示）。

[0058] PPE 热塑性聚合物是本领域技术人员已知的；它们为在室温（20℃）下为固体的树脂。优选地，本文中使用的 PPE 具有大于 150℃，更优选大于 180℃ 的玻璃化转变温度（下文用 T_{g2} 表示）。其数均分子量 (Mn) 优选在 5000 和 100000g/mol 之间。

[0059] 作为可以用在本发明的复合增强件中的 PPE 聚合物的非限制性实例，可以特别提及选自如下的那些：聚（2,6-二甲基-1,4-苯醚）、聚（2,6-二甲基-共-2,3,6-三甲基-1,4-苯醚）、聚（2,3,6-三甲基-1,4-苯醚）、聚（2,6-二乙基-1,4-苯醚）、聚（2-甲基-6-乙基-1,4-苯醚）、聚（2-甲基-6-丙基-1,4-苯醚）、聚（2,6-二丙基-1,4-苯醚）、聚（2-乙基-6-丙基-1,4-苯醚）、聚（2,6-二月桂基-1,4-苯醚）、聚（2,6-二苯基-1,4-苯醚）、聚（2,6-二甲氧基-1,4-苯醚）、聚（1,6-二乙氧基-1,4-苯醚）、聚（2-甲氧基-6-乙氧基-1,4-苯醚）、聚（2-乙基-6-硬脂酰氧基-1,4-苯醚）、聚（2,6-二氯-1,4-苯醚）、聚（2-甲基-6-苯基-1,4-苯醚）、聚（2-乙氧基-1,4-苯醚）、聚（2-氯-1,4-苯醚）、聚（2,6-二溴-1,4-苯醚）、聚（3-溴-2,6-二甲基-1,4-苯醚），它们各自的共聚物 and 这些均聚物或共聚物的混合物。

[0060] 根据一个具体和优选的实施方案，所使用的 PPE 为聚（2,6-二甲基-1,4-苯醚），有时也被称为聚苯醚（或缩写为“PPO”）。这种可市售获得的 PPE 或 PPO 例如来自 Asahi Kasei 的名称为“Xyron S202”的 PPE 或来自 Sabic 的名称为“Noryl SA120”的 PPE。

[0061] PPE 的数均分子量 (Mn) 以已知的方式通过尺寸排阻色谱法 (SEC) 确定。事先将样品以大约 1g/l 的浓度溶解于四氢呋喃中，然后在注入之前将溶液过滤通过孔隙率为 0.45 μm 的过滤器。所使用的装置为 Waters Alliance 色谱线。洗脱溶剂为四氢呋喃，流速为 0.7ml/min，体系的温度为 35℃，分析时间为 90min。使用串联的一组四根 Waters 柱，其具有商标名 Styragel (HMW7、HMW6E 和两根 HT6E 柱)。聚合物样品的溶液的注入体积为 100 μl。检测器为 Waters 2410 差示折光器，其附带的使用色谱数据的软件为 Waters Millennium 系统。计算的平均摩尔质量相对于用聚苯乙烯标样产生的校正曲线。

[0062] 尽管上述三个组分（热塑性聚合物、PPE 和官能化的二烯弹性体）本身足以单独地赋予本发明的复合增强件极高的粘合至不饱和橡胶（例如天然橡胶）的性质，可以任选地在上述聚合物组合物中加入某些常规添加剂，例如着色剂、填料、增塑剂、增粘剂、抗氧化剂或其它稳定剂、交联或硫化体系，例如硫，和促进剂。

[0063] 附图 1 极示意性地显示了（未按比例绘制）根据本发明的复合增强件的第一个实施例的横截面。该复合增强件（用 R-1 表示）由增强丝线 (10) 组成，所述增强丝线 (10) 由具有相对较大直径（例如在 0.10 和 0.50mm 之间）的单个长丝或单丝组成，所述单个长丝或单丝例如由碳钢制成并且用层 (11) 覆盖，所述层 (11) 包含具有正 T_g 的热塑性聚合物（例如由聚酰胺或聚酯组成）、PPE（例如 PPO）和官能化的二烯弹性体，例如环氧化类型的 BR、SBR 或 NR；该层的最小厚度在该图 1 中用 E_m 表示。

[0064] 图 2 给出了根据本发明的复合增强件的第二个实施例的横截面示意图。该复合增强件（用 R-2 表示）由增强丝线（20）组成，所述增强丝线（20）事实上由具有相对较大直径（例如在 0.10 和 0.50mm 之间）的捻合或缆合在一起的两根单个长丝或单丝（20a、20b）组成，所述单个长丝或单丝（20a、20b）例如由碳钢制成；所述增强丝线（20）用层（21）覆盖，所述层（21）具有最小厚度 E_m 并且包含具有正 $T_g(T_{g1})$ 的热塑性聚合物（例如由聚酰胺或聚酯组成）、PPE（例如 PPO）和环氧化的二烯弹性体，例如 SBR、BR 或 NR 类型的。

[0065] 图 3 给出了根据本发明的复合增强件的另一个实施例的横截面示意图。该复合增强件（用 R-3 表示）由三根增强丝线（30）组成，每根增强丝线（30）由具有相对较大直径（例如在 0.10 和 0.50mm 之间）的捻合或缆合在一起的两根单丝（30a、30b）组成，所述单丝（30a、30b）例如由碳钢制成；由例如对齐的三根增强丝线（30）组成的组件用层（31）覆盖，所述层（31）包含具有正 $T_g(T_{g1})$ 的热塑性聚合物（例如由聚酰胺或聚酯组成）、PPE（例如 PPO）和官能化（特别是环氧化）的二烯弹性体，例如 BR、SBR 或 NR 类型的。

[0066] 图 4 给出了根据本发明的复合增强件的另一个实施例的横截面示意图。该复合增强件 R-4 包含增强丝线（40），所述增强丝线（40）由 1+6 构造的钢帘线组成，具有中心丝线或芯部丝线（41a）和围绕中心丝线螺旋缠绕在一起的六根相同直径的长丝（41b）。该增强芯部或丝线（40）用聚合物组合物的层（42）覆盖，所述聚合物组合物包含聚酰胺、PPE（例如 PPO）和官能化的二烯弹性体，例如环氧化的 BR、SBR 或 NR。

[0067] 在根据本发明的复合增强件（例如在如上附图 1 至 4 中示意性显示的那些）中，围绕一根或多根增强丝线的护套的最小厚度 E_m 可以根据本发明的具体实施条件在大范围内变化。其优选在 $1\mu m$ 和 2mm 之间，更优选在 $10\mu m$ 和 1mm 之间。

[0068] 在使用数根增强丝线（特别是数根帘线）的情况下，覆盖层或护套可以独立地沉积在每根增强丝线上（特别是每根帘线上）（在此提醒，这些增强丝线可为单个或不为单个），例如如上文评论的图 1、2 和 4 中所示，或者也可以共同地沉积在例如沿着主要方向大致对齐排列的多根增强丝线上（特别是多根帘线上），例如如图 3 中所示。

[0069] 本发明的复合增强件能够根据特定方法制得，所述特定方法至少包括如下作为基本阶段：通过聚合物组合物的层单独地覆盖增强丝线或每根增强丝线或共同地覆盖数根增强丝线，所述聚合物组合物至少包含具有正的玻璃化转变温度的热塑性聚合物、PPE 和带有官能团的官能化的二烯弹性体，所述官能团选自环氧基、羧基、酸酐基或酸酯基。

[0070] 该阶段可以以本领域技术人员已知的方式进行；其例如包括使增强丝线穿过加热至合适温度的挤出头中的合适直径的模具。

[0071] 根据一个优选的实施方案，在进入挤出头之前，例如通过感应加热或通过 IR 照射预热一根或多根增强丝线。在离开挤出头时，因此包覆的一根或多根增强丝线随后例如用空气或其它冷却气体，或者通过使丝线穿过水浴然后进行干燥阶段，从而充分冷却使得聚合物层固化。

[0072] 因此获得的根据本发明的复合增强件可以在离开挤出时或在冷却之后立即任选地经受热氧化处理。

[0073] 例如，为了获得总直径为约 1mm 的包覆的增强丝线，在挤出 / 包覆生产线上用由聚酰胺、PPE 和环氧化的 SBR 形成的组合物的层覆盖直径为约 0.6mm 的增强丝线，例如简单地由两根捻合在一起的（例如如图 2 中所示）直径为 0.3mm 的独立单丝组成的金属帘线，所

述组合物的层具有等于约 0.4mm 的最大厚度,所述挤出/包覆生产线包括两个模具,第一个模具(底模或上游模具)具有等于约 0.65mm 的直径,第二个模具(或下游模具)具有等于约 0.95mm 的直径,两个模具设置在加热至约 240℃的挤出头中。在挤出机中达到 240℃的温度的由聚酰胺、PPE 和环氧化的 SBR 形成的混合物因此经由包覆头而覆盖帘线,丝线的前进速度通常等于数十米/min,挤出泵的流速通常为数十克/min。聚酰胺、PPE 和环氧化的 SBR 的混合可以在相同的挤出头中原位进行,三个组分然后例如经由三个不同的进料斗引入;根据另一个可能的实施例,聚酰胺、PPE 和环氧化的 SBR 也可以以预先制造的混合物的形式使用,例如以颗粒的形式使用,那么单个进料斗是足够的。在离开该包覆时,帘线可以浸入填充冷水的罐用于冷却,然后收带盘进入炉用于干燥。

[0074] 在该包覆操作结束时,例如紧接着离开包覆头时,根据本发明的一个优选的实施方案,复合增强件可以通过穿过例如数米长度的隧道炉而在空气中经受热处理(或热氧化处理),从而在隧道炉中在空气中经受热处理(热氧化处理)。该处理温度例如在 150℃和 300℃之间,根据情况处理时间为数秒至数分钟(例如在 10s 和 10min 之间),应理解温度越高,处理时间越短,并且热处理显然不可造成使用的热塑性材料再熔融或甚至过度软化。

[0075] 如此处理完成之后,本发明的复合增强件例如在空气中有利地冷却,从而避免当其缠绕至最终收带盘时不期望的粘连问题。

[0076] 如果合适的话,本领域技术人员知晓如何根据本发明的特定实施条件,特别是根据制造的复合增强件的确切性质,特别是根据处理是否在单丝上独立进行(由多根单丝或这种单丝或帘线的组构成的帘线,例如条)从而调整上述任选热处理的温度和持续时间。特别地,本领域技术人员具有的优势在于检查处理温度和处理时间从而通过逐次逼近寻找本发明的每个具体实施方案的产生最佳粘合结果的操作条件。

[0077] 上文描述的本发明的方法的阶段可以增补最终处理用于增强件的三维交联,从而进一步增强其护套的固有内聚力,特别是在该复合增强件旨在随后在相对高的温度(通常大于 100℃)下使用的情况下。

[0078] 该交联可以通过任何已知的方法进行,例如通过物理交联方法如离子或电子轰击,或者通过化学交联方法,例如通过例如在挤出时将交联剂引入聚合物组合物和,或者通过将硫化体系(即硫基交联体系)引入该组合物。

[0079] 在本发明的复合增强件旨在增强的轮胎(或更通常为橡胶制品)的固化的过程中,也可以借助于构成所述轮胎(或橡胶制品)的二烯橡胶组合物中存在的并且与本发明的复合增强件接触的固有交联体系从而获得交联。

[0080] 本发明的复合增强件可以例如在轮胎中直接(亦即无需任何额外的粘合体系)用作二烯橡胶基质的增强元件。本发明的复合增强件可以有利地使用从而增强任何类型的车辆(特别是客运车辆或工业车辆,例如重型车辆)的轮胎。

[0081] 例如,附图 5 给出了根据本发明的用于客运车辆类型的车辆的轮胎的径向截面的高度示意图(不以特定比例观察)。

[0082] 该轮胎 1 包括由胎冠增强件或带束层 6 增强的胎冠 2、两个胎侧 3 和两个胎圈 4,这些胎圈 4 中的每一个由胎圈线 5 增强。胎冠 2 被胎面覆盖,胎面在该示意图中未示出。胎体增强件 7 在每个胎圈 4 中围绕两根胎圈线 5 缠绕,该增强件 7 的卷边 8 例如朝向轮胎 1 的外部设置,所述轮胎 1 在此处表示为固定至其轮辋 9 上。胎体增强件 7 以本身已知的

方式由至少一个帘布层组成,所述帘布层由“径向”帘线(例如织物帘线或金属帘线)增强,亦即这些帘线几乎彼此平行设置,并从一个胎圈延伸至另一个胎圈,从而与圆周中平面(垂直于轮胎旋转轴线的平面,其位于离两个胎圈 4 的中间距离处,并经过胎冠增强件 6 的中央)形成在 80° 和 90° 之间的角度。

[0083] 本发明的该轮胎 1 例如具有的基本特征在于其至少一个胎冠或胎体增强件包括根据本发明的复合增强件。根据本发明的可能的实施方案的另一个实施例,例如胎圈线 5 可以由根据本发明的复合增强件制成。

[0084] 实施本发明的实施例

[0085] 测试 1 - 复合增强件的制造

[0086] 首先,根据本发明的复合增强件以如下方式制造。起始增强丝线为用于 1×2 构造的充气轮胎的钢帘线(包含 0.7 重量%碳的标准钢),所述钢帘线由两根直径为 0.30mm 的以 10mm 的螺旋捻距捻合在一起的独立的丝线或单丝构成。其直径为 0.6mm。

[0087] 在挤出/包覆生产线上使帘线经过加热至 240℃ 的挤出头从而用聚酰胺 6(来自 BASF 的 Ultramid B33 ;M. p. 等于约 180℃)和环氧化的 SBR(环氧化程度等于 11%(摩尔);T_g-40℃;28%的苯乙烯,55%的 1,4-键和 17%的 1,2-键)和最后 PPE(来自 Asahi Kasei 的 Xyron S202)的混合物覆盖该帘线,所述挤出头包括两个模具,直径为 0.63mm 的上游模具和直径为 0.92mm 的下游模具。使由聚酰胺 6(泵速为约 42g/min)、环氧化的 SBR(流速为约 12.6g/min)和 PPE(流速为约 5.9g/min)组成(以 69/21/10 的聚酰胺/SBR/PPE 重量比)的聚合物混合物达到 240℃ 的温度并且因此覆盖以 60m/min 的速度前进的丝线(所述丝线经过 HF 发生器从而预热至约 174℃)。在离开包覆头时,将获得的复合增强件连续地浸入填充 5℃ 水的冷却罐,从而冷却其护套,然后使用空气喷嘴干燥。

[0088] 如上使用的聚酰胺的玻璃化转变温度 T_{g1}等于约 +45℃,PPE 的玻璃化转变温度 T_{g2}等于约 +215℃(例如根据如下程序测得:来自 MettlerToledo 的 822-2DSC 设备;氦气氛;预先使样本从室温(20℃)达到 100℃(20℃/min)然后迅速冷却至 -140℃,最后记录以 20℃/min 的速度从 -140℃ 至 +300℃ 的 DSC 曲线)。

[0089] 在该包覆结束时,在这些实施例中,组件通过以 3m/min 的速度穿过在大气气氛(空气)下加热至 270℃ 的温度的隧道炉从而经热处理约 100s 的时间。因此获得由用聚合物组合物(聚酰胺、PPE 和官能化的二烯弹性体)的层包覆的起始钢帘线组成的根据本发明的复合增强件(如图 2 中示意性显示的增强件 R-2),所述复合增强件的粘合性质最佳。

[0090] 在上述测试中,为了确定热处理的最佳操作条件,对于四个处理时间(50s、100s、200s 和 400s)预先检查 160℃ 至 280℃ 的温度范围。

[0091] 测试 2- 粘合测试

[0092] 然后通过测试评估橡胶和如上制造的复合增强件之间的结合质量,其中测量从硫化橡胶组合物(“硫化橡胶”)抽出增强件所需的力。该橡胶组合物为用于压延轮胎带束层金属帘布层的常规组合物,其基于天然橡胶、炭黑和标准添加剂。

[0093] 硫化橡胶为由两个尺寸为 200mm×4.5mm 且厚度为 3.5mm 的片组成的橡胶块,所述片在固化之前彼此紧靠施加(所得块的厚度则为 7mm)。正是在该块的生产过程中,将复合增强件(总共 15 股)嵌在两个未加工状态下的橡胶片之间,所述复合增强件相隔的距离相等并且使复合增强件的端部在这些片的任一侧上伸出足够的长度从而进行随后的拉伸测

试。然后将包括增强件的块放置在合适的模具中,然后在压力下固化。固化温度和固化时间适应于目标测试条件并且由本领域技术人员斟酌决定;例如在本情况下,所述块在 160℃ 下在 16bar 的压力下固化 15min。

[0094] 在固化结束时,将因此由硫化块和 15 个增强件组成的测试试样放置在合适的拉伸测试机的夹具之间,从而使得有可能在给定的速度和给定的温度下(例如在本情况下,在 50mm/min 和 25℃ 下)从橡胶中单独地抽出每个增强件。通过测量将增强件抽出测试试样的“拉出”力(用 $F_{\max}$ 表示)(其为 15 次拉伸测试的平均)表征粘合水平。

[0095] 发现本发明的复合增强件,尽管其不含 RFL 粘合剂(或任何其它粘合剂)的事实,仍然具有特别高和出人意料的拉出力 $F_{\max}$,因为所述拉出力 $F_{\max}$ 相比于在对照复合增强件上测得的参考拉出力增加了约 70%,所述对照复合增强件简单地用聚酰胺 11 包覆并且用常规 RFL 粘合剂结合。

[0096] 在相同条件下,简单地用聚酰胺 6(因此没有 PPE 或环氧化的 SBR)包覆但是不包含 RFL 粘合剂(或任何其它粘合剂)的对照复合增强件不显示至橡胶的粘合(拉出力几乎等于零)。

[0097] 结论是,鉴于所获得的极高的粘合水平,本发明的复合增强件由于其自粘合性质而构成了现有技术的用热塑性材料(例如聚酰胺或聚酯)包覆的复合增强件的特别有利的替代品,所述现有技术的用热塑性材料(例如聚酰胺或聚酯)包覆的复合增强件以已知的方式需要使用 RFL 类型的粘合剂从而保证其随后粘合至橡胶。

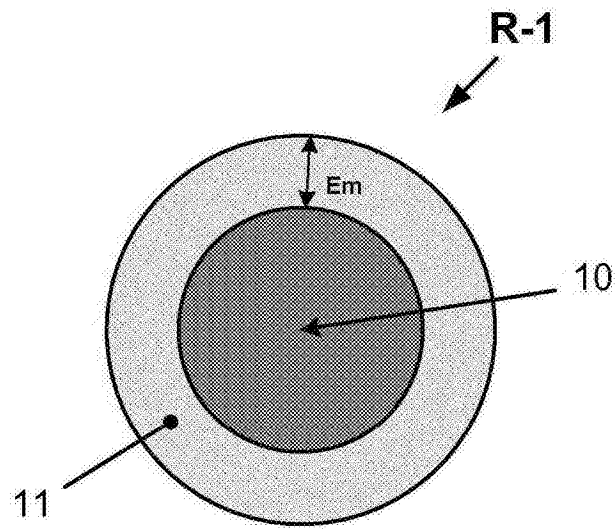


图 1

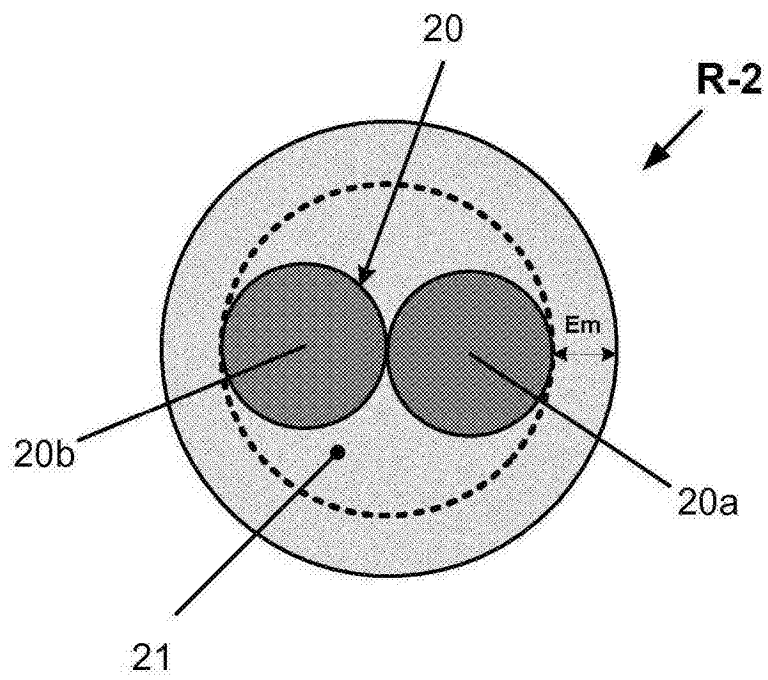


图 2

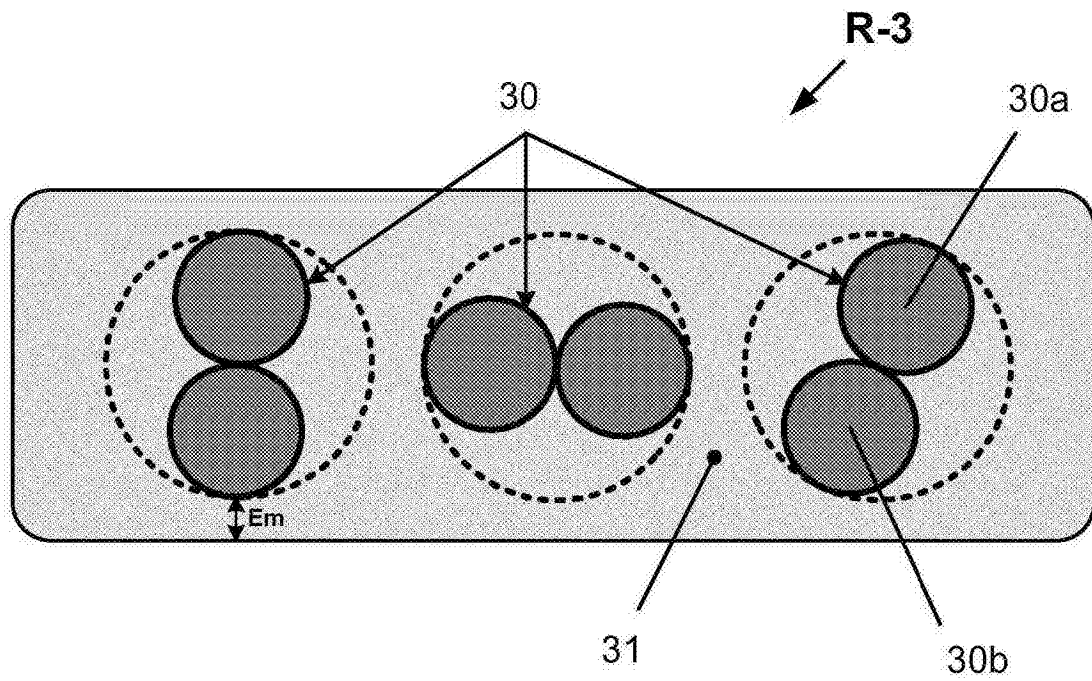


图 3

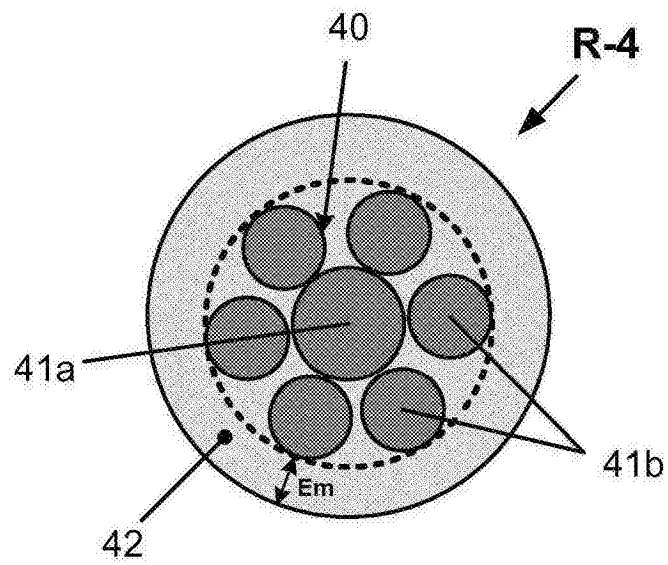


图 4

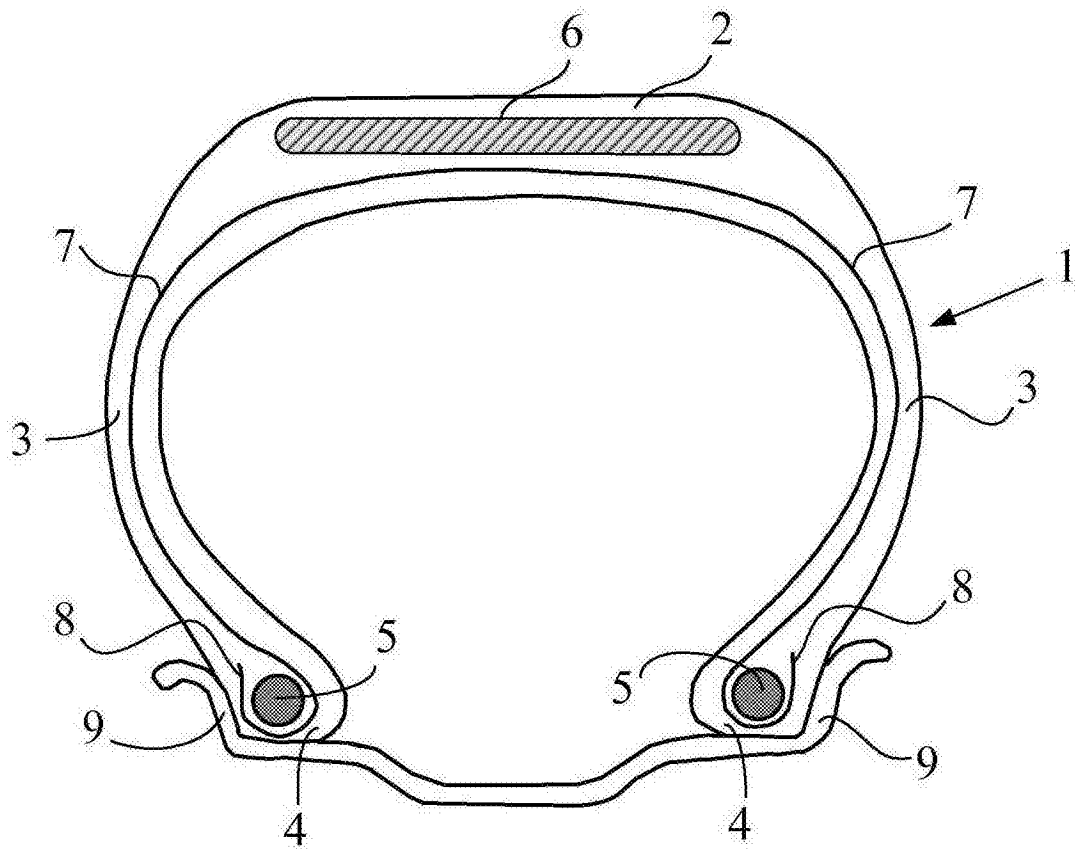


图 5