

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00808578.1

[51] Int. Cl.

B60C 9/20 (2006.01)

B60C 9/22 (2006.01)

B60C 9/26 (2006.01)

B60C 9/18 (2006.01)

D02G 3/48 (2006.01)

B29D 30/70 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008年5月14日

[11] 授权公告号 CN 100387445C

[51] Int. Cl. (续)

B29D 30/42 (2006.01)

[22] 申请日 2000.4.11 [21] 申请号 00808578.1

[86] 国际申请 PCT/US2000/009565 2000.4.11

[87] 国际公布 WO2001/076892 英 2001.10.18

[85] 进入国家阶段日期 2001.12.6

[73] 专利权人 性能素质公司

地址 美国北卡罗来纳州

[72] 发明人 E·P·索茨 U·B·贾维里

T·H·戈尔登 J·D·普拉特

C·J·纳尔逊 Y·D·江

[56] 参考文献

CN1118300A 1996.3.13

JP2000-25414A 2000.1.25

US5855704A 1999.1.5

CN1180334A 1998.4.29

JP5-319018A 1993.12.3

审查员 张朝伟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 罗才希

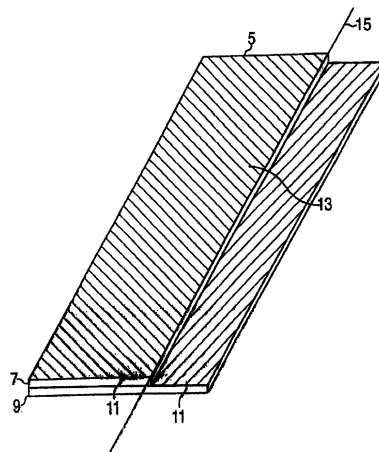
权利要求书5页 说明书29页 附图9页

[54] 发明名称

包括具有低捻度系数和改进压缩模量的有机纤维的复合材料

[57] 摘要

本发明提供由至少两层帘布层组成的改进的纤维增强制品。每一层帘布层包括(a)橡胶和(b)从可熔融纺丝的非金属的复丝纤维制得的帘子线,该帘子线具有低于或等于约375的捻度系数,在1%应变下大于或等于约1.7克/旦尼尔的应力,和大于或等于大约7克/旦尼尔的初始压缩模量,并且所述至少两层帘布具有大于或等于约23°的纤维取向角度。该复合材料适合用作客车轮胎中的轮胎带束。



1. 由至少两层帘布层组成的纤维增强制品，其中这些帘布层中的每一层包括(a)橡胶和(b)从可熔融纺丝的、非金属的复丝纤维制得的帘子线，该帘子线具有：

小于或等于375的捻度系数，

在1%应变下大于或等于1.7克/旦尼尔的应力，和

大于或等于7克/旦尼尔的初始压缩模量，和

所述至少两层帘布层相对于该制品的纵向具有大于或等于26°的帘布层取向角度。

2. 权利要求1的制品，其中捻度系数小于或等于310。

3. 权利要求1的制品，其中初始压缩模量大于或等于9克/旦尼尔。

4. 权利要求1的制品，其中所述至少两层帘布层是三层帘布层，其中两层帘布层具有30°的所述帘布层取向角度和第三层帘布层具有0°的帘布层取向角度。

5. 权利要求4的制品，其中所述第三层帘布层具有1.57 - 7.87个末端/厘米的所述帘子线。

6. 权利要求1的制品，包括四层帘布层，其中两层帘布层具有26°的所述纤维取向角度和两层帘布层具有45°的纤维取向角度。

7. 权利要求6的制品，其中所述两层内帘布层具有1.57 - 7.87个末端/厘米的所述帘子线。

8. 权利要求1的制品，其中所述帘子线是由聚苯二甲酸乙二醇酯制备的。

9. 包括含权利要求8的制品的带来的轮胎。

10. 包括含权利要求1的制品的带来的轮胎。

11. 权利要求1的制品，它具有在第三维中的纤维增强。

12. 权利要求11的制品，其中所述第三维的增强包括折叠。

13. 权利要求1的制品，其中所述帘子线进一步包括具有大于或等于2的单丝旦数的帘子线。

14. 权利要求1的制品，所述帘子线进一步包括具有至少165克/旦尼尔的初始拉伸模量的帘子线。

15. 权利要求1的制品，其中所述制品具有至少1279牛顿/厘米的

面内剪切模量。

16. 权利要求1的制品，其中所述制品具有至少1454牛顿/厘米的面内剪切模量。

17. 权利要求1的制品，其中所述制品具有至少2700个疲劳损坏周期的耐疲劳性能。

18. 权利要求1的制品，其中所述制品具有至少5500个疲劳损坏周期的耐疲劳性能。

19. 权利要求1的制品，其中所述制品是轮胎带束。

20. 由至少两层帘布层组成的纤维增强制品，其中这些帘布层中的每一层包括(a)橡胶和(b)从可熔融纺丝的、非金属的复丝纤维制得的帘子线，该帘子线具有：

小于或等于375的捻度系数，

在1%应变下大于或等于1.7克/旦尼尔的应力，和

大于或等于7克/旦尼尔的初始压缩模量，和

所述至少两层帘布层相对于该制品的纵向具有大于或等于23°的帘布层取向角度；和具有在第三维中的纤维增强，其中所述第三维的增强包括折叠；和

其中所述折叠形成了制品的纵向的边缘。

21. 由至少两层帘布层组成的纤维增强制品，其中这些帘布层中的每一层包括(a)橡胶和(b)从可熔融纺丝的、非金属的复丝纤维制得的帘子线，该帘子线具有：

小于或等于375的捻度系数，

在1%应变下大于或等于1.7克/旦尼尔的应力，和

大于或等于7克/旦尼尔的初始压缩模量，和

所述至少两层帘布层相对于该制品的纵向具有大于或等于23°的帘布层取向角度；和具有在第三维中的纤维增强，其中所述第三维的增强包括折叠；和

其中所述第三维是由编织形成的。

22. 由至少两层帘布层组成的纤维增强制品，其中这些帘布层中的每一层包括(a)橡胶和(b)从可熔融纺丝的、非金属的复丝纤维制得的帘子线，该帘子线具有：

小于或等于375的捻度系数，

在1%应变下大于或等于1.7克/旦尼尔的应力，和
大于或等于7克/旦尼尔的初始压缩模量，和
所述至少两层帘布层相对于该制品的纵向具有大于或等于23°的
帘布层取向角度；和

其中所述制品沿其纵向边缘无裁切的帘子线末端。

23. 由至少两层帘布层组成的纤维增强制品，其中这些帘布层中的每一层包括(a)橡胶和(b)从可熔融纺丝的、非金属的复丝纤维制得的帘子线，该帘子线具有：

小于或等于375的捻度系数，

在1%应变下大于或等于1.7克/旦尼尔的应力，和

大于或等于7克/旦尼尔的初始压缩模量，和

所述至少两层帘布层相对于该制品的纵向具有大于或等于23°的帘布层取向角度；

该制品还具有在第三维中的纤维增强，其中所述第三维的增强包括缝合或折叠，和其中当存在折叠时，所述折叠形成复合材料的纵向的边缘。

24. 由至少两层帘布层组成的纤维增强制品，其中这些帘布层中的每一层包括(a)橡胶和(b)从可熔融纺丝的、非金属的复丝纤维制得的帘子线，该帘子线具有：

小于或等于375的捻度系数，

在1%应变下大于或等于1.7克/旦尼尔的应力，和

大于或等于7克/旦尼尔的初始压缩模量，和

所述至少两层帘布层相对于该制品的纵向具有大于或等于23°的帘布层取向角度；

该制品还具有在第三维中的纤维增强，其中所述第三维的增强包括编织。

25. 由至少两层帘布层组成的纤维增强制品，其中这些帘布层中的每一层包括(a)橡胶和(b)从可熔融纺丝的、非金属的复丝纤维制得的帘子线，该帘子线具有：

小于或等于375的捻度系数，

在1%应变下大于或等于1.7克/旦尼尔的应力，和

大于或等于7克/旦尼尔的初始压缩模量，和

所述至少两层帘布层相对于该制品的纵向具有大于或等于 23° 的帘布层取向角度和其中所述制品沿其纵向边缘无裁切的帘子线末端。

26. 制造轮胎的方法，包括如下步骤：

在其中结合纤维增强的制品，该纤维增强的制品包括至少两层帘布层，其中这些帘布层中的每一层包括(a)橡胶和(b)从可熔融纺丝的、非金属的复丝纤维制得的帘子线，该帘子线具有：

小于或等于375的捻度系数，

在1%应变下大于或等于1.7克/旦尼尔的应力，和

大于或等于7克/旦尼尔的初始压缩模量，和

所述至少两层帘布层相对于该制品的纵向具有大于或等于 26° 的帘布层取向角度。

27. 制备纤维增强制品的方法，所述纤维增强制品包括至少两层帘布层，其中这些帘布层中的每一层包括(a)橡胶和(b)从可熔融纺丝的、非金属的复丝纤维制得的帘子线，该帘子线具有：

小于或等于375的捻度系数，

在1%应变下大于或等于1.7克/旦尼尔的应力，和

大于或等于7克/旦尼尔的初始压缩模量，和

所述至少两层帘布层相对于该制品的纵向具有大于或等于 23° 的帘布层取向角度；

所述制品具有在第三维中的纤维增强，其中所述第三维的增强包括折叠，和其中所述折叠形成制品的纵向的边缘；该方法包括如下步骤：

以螺旋方式折叠单方向性的复合材料片材以形成具有连续纤维增强材料和未裁切的、折叠边缘的复合材料。

28. 形成环形制品的方法，包括如下步骤：

形成纤维增强制品，该制品包括至少两层帘布层，其中这些帘布层中的每一层包括(a)橡胶和(b)从可熔融纺丝的、非金属的复丝纤维制得的帘子线，该帘子线具有：

小于或等于375的捻度系数，

在1%应变下大于或等于1.7克/旦尼尔的应力，和

大于或等于7克/旦尼尔的初始压缩模量，和

所述至少两层帘布层相对于该制品的纵向具有大于或等于 23° 的

帘布层取向角度;

权利要求1的所述制品具有在第三维中的纤维增强, 其中所述第三维的增强包括折叠, 和其中所述折叠形成制品的纵向的边缘;

将制品折叠成环形,

重叠该制品的末端,

使至少一个末端具有缺口和第二个末端具有与其在形状上互补的副翼片, 和

将副翼片折叠到缺口中,

其中所述环形制品在沿其圆周边缘方向上没有被裁切的帘子线末端。

包括具有低捻度系数和改进压缩模量
的有机纤维的复合材料

发明背景

本发明涉及制品或制品组件，它们具有面内剪切模量(IPISM)和圆周拉伸模量的改进组合，这提高了对于在制品的使用过程中产生的各种应力的耐受性。更具体地，本发明涉及用非金属复丝增强的橡胶制品，该复丝在使用中承受张力和剪切应力，例如在轮胎和尤其子午线轮胎的带束和传动带中见到的那些复丝。

轮胎是高性能复合材料，它必须：(1)产生纵向(圆周)力以用于加速和制动；(2)产生横向力以用于转弯；(3)支持竖向荷载；和(4)提供缓冲作用。因此，轮胎带束用于为轮胎提供劲度并因此对转弯特性，爪印形变(与道路接触)和向前运动产生显著影响。沿着轮胎的圆周提高拉伸模量将会增强从车轴传输驱动力到轮胎和最终到道路的效率。在驾驶员驾驶车辆时，产生转弯力，它让触地区域(与地面接触的轮胎面或轮胎触地区域)和因此使带束受到面内剪切力。轮胎带束的高刚度使得在轮胎触地区域中的胎面保持扁平并与道路接触，从而改善转弯和轮胎胎面磨损。带束的重要性使得需要对它改进以便达到用于高性能轮胎应用的目标。

对于农用和越野轮胎主要关注的是如何通过轮胎高效地传输动力。这些性能目标主要受轮胎带束的圆周(或纵向)模量的影响。在轮胎带束中，高的圆周拉伸模量对应于从轮的旋转至车辆的前进运动的高传送功率。然而，在优化带束的这一性能时，面内剪切模量这一性能受到不利的影响。对于客车轮胎，即用于正常每天使用的小客车中的轮胎，除了动力传送之外，还非常关注的是乘坐舒适性、方便操纵和轮胎胎面磨损。乘坐舒适性受到轮胎带束的面外弯曲的影响。低的面外弯曲模量使得胎面容易包围路障，从而最大程度减少竖向翘曲到轮胎车轴的传输。操纵，如转弯，受到轮胎带束的面内弯曲的影响。随着轮胎带束的面内剪切模量的增加，也改进了操纵响应。然后，当优化这一特性时，必须保持所需水平的动力传送，因此圆周模量不能减少到低于可接受的程度。为客车轮胎设计的带束所以不同于越野车

和农用轮胎的带束，区别在于前者需要优化大量的带束参数以达到所需性能目标。

气胎用的角度斜裁帘布带束复合材料是典型地通过沿着交替方向堆叠两层或多层长丝增强橡胶片材所制得的。该增强丝典型地是在片材内单方向性的。在将这些单方向性的帘布层引入到轮胎的过程中，在增强长丝和轮胎圆周切向线之间形成了角度。这一角度典型地是 $20 - 23^\circ$ 。由带束复合材料的这一常规制造方法得到了具有裁切长丝边缘的带束，这些边缘分布在带束层边的整个圆周长度上。因此，角度斜裁帘布复合材料的各增强丝是断开的，由于裁切的长丝末端产生独立的运动而不是总体运动，减损了复合材料的机械和疲劳性能。另外，裁切的帘子线末端呈现了材料不连续性，导致不希望有的应力集中。

钢丝帘线用作增强丝是普通轮胎带束中最常采用的方式。这是因为钢丝帘线具有适用于带束增强的压缩和拉伸性能。然而，由于它的低韧性和高密度，钢的重量是缺点，它影响了燃料经济性。另外，为了得到高速下的最佳性能，钢丝增强带束典型地需要使用胎冠缓冲层或冠带层，其中低密度的合成长丝覆盖了裁切的钢丝帘线边缘，因此有助于包含沉重的钢丝帘线和在钢丝帘线的尖锐切边处减少应力集中，从而延长轮胎寿命和增进高速能力。冠带层在用合成长丝增强的带束制得的轮胎中是不需要使用的，意味着在劳动力和材料成本上的节约。另外，如果钢丝已腐蚀的话，钢丝增强带束的使用使得轮胎翻新不可行。此外，钢丝带束轮胎的轮胎回收利用是更加困难的（由于轮胎撕碎设备的过度磨损）并产生高百分比的低级碎橡胶（即无法保证不含金属）。整个钢丝带束轮胎的回收利用比合成有机长丝带束轮胎的回收利用的成本有效性低。

正是由于将钢丝用于增强用轮胎带束中的许多缺点，非常希望用轻质材料代替钢丝来作为增强材料。有利的是，当在给定的纤维重量下对比时，轻质合成长丝如PEN, PET, 芳族聚酰胺和尼龙的拉伸强度优于钢丝的拉伸强度。由于轮胎一般被设计成高强度，当使用合成材料时，这一差异导致较低帘线密度/每只轮胎。然而，不利的是，此类合成纤维通常具有比钢丝低的压缩模量，因此得到具有较低面内剪切模量的复合材料。轮胎带束的较低面内剪切模量同时有损于气胎的转弯力系数和轮胎胎面磨损特性。

当用合成纤维增强时，有几种可能提高带束性能的途径。通常这些措施将附加的帘布层引入到带束中和/或引入三维(third dimension)增强。后一措施包括：通过将帘布层缝合在一起，折叠帘布层，或编织或交织来将带束的帘布层结合在一起。

USP 3,616,832, USP 3,854,515和国际专利出版物WO 98/14336想法用合成材料替换轮胎带束中的钢丝帘线。USP 3,616,832教导了具有5-35°的帘布层贴合角度的四层帘布带束；实施例中使用15°的帘布贴合角度。USP 3,854,515教导了在带束中使用四层帘布，全部具有30°帘布贴合角度，来代替钢丝带束。用于增强的聚酯比普通聚酯帘子线中使用的聚酯有更低的聚合度，还有捻度限制。国际专利出版物WO 98/14336教导了具有特殊帘线结构的聚酯在带束中的使用，该带束用于重型车辆使用的子午线胎体轮胎中，如越野车轮胎和农业车轮胎。实施例使用了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纤维和教导了在四层帘布带束中常规帘布贴合角度为20°，和在两层帘布带束中为15-30°，优选17-23°。所有这些公开物教导了对于合成增强材料来说的常见帘布贴合角度的使用，和不考虑与用钢丝增强的那些相比而言在这些轮胎带束中固有的较低面内剪切模量问题。

改变的斜纹帘布层角度的使用已经用于传动皮带的设计中。USP 5,211,609教导了三层帘布复合材料传动带，相对于带束的纵轴，其中两层具有大约45-75°(优选70°)的斜纹帘布角度。选择斜纹帘布角度来平衡影响抓地性的横向力。对于增强电缆的组合物没有任何教导，也没有建议将该结构用于轮胎带束。

缝合在层压复合材料设计中的使用已经在文献中公开，然而，这些公开物都没有教导对面内剪切模量的有益影响，或没有教导或建议缝合在轮胎带束复合材料中的使用。缝合在复合层压材料结构中的使用已在USP 4,331,495和共同转让的USP 5,185,195; 5,198,280; 和5,591,933中进行了描述。公开物'495没有教导增强丝在邻近帘布层中的布置，教导了不同的缝合花样，不是打算用于柔性弹性体复合材料中，并且没有教导或建议缝合在面内剪切模量上带来的益处。公开物'195和'280使用缝合来固定抗穿透性制品的各层，缝合的至少两个相邻线迹的间距小于0.125英寸。公开物'933教导了松弛缝合方法来达到在抗穿透性制品中所需要水平的层离。M.Cholakara, B.Z.Jang和

C. Z. Wang 的“三维复合材料(3-D Composites)的机械性能”(ANTEC'89, 1549-1551页)教导了缝合Kevlar和环氧树脂的层压材料,通过改进层间剪切强度来对损伤容限产生影响。它没有教导单方向性的纤维,没有描述缝合的细节,没有建议在轮胎带束复合材料中使用缝合,和不考虑面内剪切模量。

使用折叠帘布层的复合材料,例如在USP 5,535,801中描述的,它教导具有5-15mm的宽度和在带束的边缘之间折叠成之字形的聚芳酰胺纤维增强丝带的使用。该专利没有谈及增强帘子线的帘子线结构和帘子线性能,并且没有教导特定的帘布贴合角度。虽然该之字形带束含有连续纤维增强材料,仅仅在丝带的两端有裁切帘子线,但是它有许多接缝并且制备窄宽度的丝带是麻烦的。USP 4,210,189教导了通过折叠单层宽帘布所形成的带束,其中增强帘子线穿越单层帘布的宽度进入具有三次折叠和四个重叠的帘布层的结构中。裁切帘子线末端是处在单层未折叠帘布层的宽度的边缘上,和当折叠时,裁切帘子线末端存在于折叠带束结构的整个圆周上。该专利没有谈及帘子线结构和增强帘子线的帘子线性能。对于用于子午线轮胎,所教导的带束帘布贴合角度是0-30°和用于斜交轮胎,教导的带束帘布贴合角度是20-55°。USP 3,830,276还教导了折叠带束,其中增强帘子线被裁切并且裁切末端存在于折叠带束结构的整个圆周中。编织的结构例如描述在USP 4,830,781中,它公开了编织轮胎增强组件用于帘线下方和气胎的至少侧壁区域。该织物结构是通过使用有涂层的连续帘布加强层制得,后者优选含有在橡胶涂层内间隔的单根帘子线。该专利没有谈及帘子线结构和增强帘子线的帘子线性能。

利用聚萘二甲酸乙二醇酯纤维的复合材料的其它教导包括:日本专利公开号30210-1997(1997年2月4日);日本专利公开号276704-1996(1996年10月22日);日本专利公开号310251-1995(1995年11月28日);日本专利公开号193608-1997(1997年7月29日);和日本专利公开号142101-1997(1997年6月3日),和国际专利出版物W098/47726。

在广泛地研究复合材料设计之后,通过仅仅使用非金属增强材料本发明使常规轮胎带束设计得到改进,使得轻得多的带束能够具有与钢丝带束相当或更优异的圆周拉伸模量和面内剪切模量。各性能的这一综合归因于合成长丝帘子线与新型复合材料结构的各项性能的综合

合。关键的帘子线性能包括初始拉伸模量和初始压缩模量。

发明概述

需要解决的问题是提高用合成长丝如聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 和聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 增强的轮胎带束的面内剪切模量, 以获得减轻轮胎重量、更易翻新和再循环处理的益处, 同时提供与钢丝增强带束相当的圆周拉伸模量和面内剪切模量。当与钢丝帘线比较时, 该问题是由于合成有机纤维的固有低压缩模量引起的。这一问题在本发明中得到解决, 本发明是由至少两层帘布组成的纤维增强制品, 其中每一帘布层包括 (a) 橡胶和 (b) 从可熔融纺丝的非金属复丝纤维制得的帘子线, 该帘子线具有低于或等于约 375 的捻度系数, 在 1% 应变下大于或等于约 1.7 克/旦尼尔的应力, 和大于或等于大约 7 克/旦尼尔的初始压缩模量, 以及该至少两层帘布具有大于或等于大约 23° 的纤维取向角度。

本发明改进用非金属长丝增强的轮胎带束的关键性能, 方法是通过改进/改变普通的钢丝增强轮胎带束的设计以使这些性能的综合能够得以实现, 这些性能的综合与在普通钢丝增强的带束中见到的性能综合相当或比后者更优异。

在一个实施方案中, 通过在两层帘布复合材料中使用非普通的帘布贴合角度, 改进了面内剪切模量和圆周拉伸模量的综合。

在第二实施方案中, 在三层和四层帘布复合材料中, 通过使用非普通的帘布贴合角度和添加具有低帘子线密度和较低帘子线重量的附加帘布层以弥补在圆周拉伸模量上任何不希望有的损失, 实现了面内剪切模量、面外弯曲模量和圆周拉伸模量的优化组合。另外, 可以将不同的帘布贴合角度的单方向性帘布层与特定的帘布层序列相结合。更具体地说, 典型 $\pm 23^\circ$ 角度的外帘布层包夹具有 $\pm 45^\circ$ 角度的两层帘布, 或 $\pm 30^\circ$ 角度的外帘布层包夹大约 0° 角度的单个帘布层。这一实施方案实施的另外优点在于它不需要任何新的设备。

在第三实施方案中, 通过向复合材料的角度斜裁帘布层中引入 (即缝合) 第三维的增强可以实现圆周拉伸模量、面内剪切模量和面外弯曲模量的优异组合。该面内剪切模量与普通钢丝增强带束相当。更具体地说, 非金属柔性增强材料, 例如合成纤维如 PEN、PET、芳族聚酰胺和尼龙, 被用于缝合穿过具有单方向性的非金属长丝增强橡胶片层的

复合材料的厚度。

在本发明的第四实施方案中，讲述了未裁切边缘的连续增强帘子线复合材料。此类方法消除了沿着带束层边分布的裁切长丝末端，相对于普通的裁切边缘复合材料，显著改进了所制备复合材料的拉伸和疲劳性能。通过按照US专利4,210,189中所教导的那样或通过其中教导的新的螺旋折叠方法，可以制成这一连续边缘。合成的长丝帘子线是柔软的，因此本身可以承受这一折叠操作。这一实施方案的变化形式是编织帘布筒，它可以压扁而形成两层帘布、无裁切边缘、连续增强帘子线型复合材料。还教导了新型的捻接方法。

本发明的优点是钢丝帘线完全被合成纤维取代而没有牺牲轮胎性能。另外，通过重量减轻有利于燃料经济性，轮胎翻新成为可能，和轮胎再回收利用不那么困难和更加有利可图。

本发明的其它优点将通过下面的描述、附图和所附权利要求变得更清楚。

附图简述

图1说明了可用于实施本发明的两层帘布复合材料。

图2说明了可用于实施本发明的四层帘布的、不同帘布贴合角度的复合材料。

图3说明了可用于实施本发明的三层帘布的、不同帘布贴合角度的复合材料。

图4说明了可用于实施本发明的连续链式缝合图案。

图5说明了可用于实施本发明的十字缝合图案。

图6说明了可用于实施本发明的锯齿形缝合图案。

图7说明了可用于实施本发明的一系列折叠步骤。

图8说明了没有切边的轮胎带束的捻接方法。

图9说明了在两层帘布复合材料的帘布贴合角度和两种性能之间的关系。

优选实施方案的详细说明

这里使用的术语“复丝纤维”包括纱，加捻纱，帘子线等，但是排除大的旦尼尔数($> 500d$)的单丝。这里使用的术语“帘子线”包括不具有绳捻和因此具有0的捻度系数的构造。

这里术语的术语“帘布层”是指在本发明的复合材料中的单层。

帘布层可以是与在复合材料中的任何其它帘布层连续或非连续的。与另一帘布层相连的帘布层将在其中具有至少一个折叠，和如果不折叠的话，则为单层的单方向性纤维增强橡胶片。此类帘布层还可与至少一个其它帘布层交织以形成编织结构。因此，两层帘布复合材料具有双层的单方向性纤维增强橡胶片，这些片材可以是具有至少一个折叠的连续形式，或是编织的，或非连续的，和如果分离开的话，则是两个独立的片材。

这里使用的“帘布贴合角度”或“取向角”是指在橡胶中单方向性增强纤维和轮胎带束的沿圆周方向(或在一般复合材料制品中，制品的纵向)之间形成的锐角。

这里使用的短语“捻度系数”是计算量，它反映了帘子线的构造和涉及组分加捻纱的螺旋角，或对于加捻纱而言，相对于帘子线的轴的加捻长丝的螺旋角。降低捻度系数导致低的螺旋角。为了计算该捻度系数，使用下面公式：

$$\text{捻度系数} = \text{tpi} \times (\text{TD})^{1/2} \quad (1)$$

其中“tpi”是每英寸加捻帘子线的转数，和“TD”是帘子线的总标称纤度。TD是通过将纱的旦尼尔数乘以用于制造帘子线的纱的数目，或如果混合旦尼尔值用于帘子线中则仅仅将各个组成纱的旦尼尔数总计来计算。

现有技术中众所周知的是，提高捻度数能够补偿所给定合成纱差的疲劳性能。然而，较高的捻度导致同时降低拉伸和压缩模量，不利地影响轮胎带束功能。另一方面，降低帘子线的捻度将降低它们的疲劳寿命。PEN纱比其它超高模量合成有机纱如芳族聚酰胺具有更好的内在抗疲劳性和具有更高的内在粘合性。所以，能够降低PEN帘子线的捻度但不降低疲劳寿命到无法接受的水平和不降低粘合性到无法接受的水平。因此，PEN取代钢丝在轮胎带束中的成功使用，可通过利用低捻度提供足够高的压缩模量以在轮胎带束中有效地发挥作用，而同时保持就耐久性而言足够的疲劳寿命和良好的粘合性而变得可能。

对于用作增强帘子线，PEN是优选的纤维。然而，可以使用任何可熔融纺丝的复丝纤维，只要所述帘子线性能能够得到满足。熔融可纺丝的纤维包括，例如，聚酯如聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和液晶聚酯；聚烯烃酮(POK)；和聚酰胺如尼龙4,6

和尼龙6T。用于本发明实施例的增强材料中的纤维是聚酯，聚萘二甲酸乙二醇酯，和对于使用PEN纤维的所有实施例，都使用由AlliedSignal, Inc.提供的PENTEX™聚萘二甲酸乙二醇酯纤维。可用于实施本发明的PEN纤维可以是普通的PEN，如在USP3,616,832或英国专利1,445,464中描述的，或尺寸稳定的PEN纤维，如在共同转让的USP5,397,527中描述的，在根据本公开物的需要的程度上引入所有这些文献供参考。

用于本发明复合材料中的帘子线具有低于约375，更优选低于约360和最优选低于或等于约310的捻度系数。能够使用包括环锭捻线机和直接搓绳机在内的任何可用设备来进行纱捻和绳捻。平衡捻，即帘布层(纱)捻度基本上等于缆线(帘子线)捻度，已用于本发明实施例中，但是能够使用不平衡的帘子线捻，如果物理性能和疲劳寿命受到缆式捻而不是纱合股捻的控制。大约500到大约6000的纱旦尼尔数是特别适用于本发明中的。单丝旦尼尔数是至少约2 dpf和优选是大约5 dpf - 大约10 dpf。

这里使用的PEN帘子线所采用的帘子线浸胶是普通的双浸胶处理，它包括使用由下面组分组成的浸涂液的预浸步骤：Aerosol OT(3.6克(g))，蒸馏水(2045毫升)，树胶tragocanth(1.2g)，和Aracast XU-AY-238 Epoxy(150g)，并具有0.7%浸渍附着量(按重量计算)。然后将预浸过的帘子线在6%恒定拉伸伸长率下通过两个烘箱，第一个烘箱处在300°F(停留时间80秒)和第二烘箱处在450°F(停留时间40秒)。接着用氨化的RFL进行最后的浸涂，5%浸渍附着量(按重量计算)，然后该帘子线通过两个烘箱和允许它们松弛到2%。第一烘箱处在300°F(停留时间80秒)和第二烘箱处在450°F(停留时间60秒)。

适用于本发明的帘子线在1%应变下具有至少1.7克/旦尼尔(g/den)的应力。适用于本发明的帘子线还具有至少大约7 g/den、更优选至少大约9 g/den和最优选至少大约9.5 g/den的初始压缩模量。

总的帘子线旦尼尔数和每英寸的末端数(EPI)取决于轮胎尺寸，构造，和性能标准。目前，有限元素模型(FEM)常常用于定义所需要的轮胎带束机械性能。这些带束要求反过来决定帘子线的量和间距。通常，该帘子线旦尼尔数应该尽可能低的，以得到最薄的帘布层(最轻的重量)而同时提供良好的带束耐久性。近的帘子线间距将在与帘子线的

轴垂直的方向上增强复合材料帘布层的模量。对于本发明的角度贴合帘布层，这一较近的间距会沿着轮胎的圆周方向增强拉伸性能。在帘子线之间的分数化距离可由常使用的“橡胶铆接(rivet)”技术名词来表述。“橡胶铆接”是垂直于帘子线轴的分数化橡胶密度并能够从下式计算：

$$\text{橡胶铆接值} = 1 - (\text{EPI}) * (\text{帘子线直径}) \quad (2)$$

其中帘子线直径按英寸计。对于本发明，在两层帘布复合材料中，包括两层帘布连续边缘复合材料，和在三层和四层帘布复合材料的外帘布层中，大约0.10到0.25的橡胶铆接值是优选的。较高的橡胶铆接值(至多大约0.86)可用于三层和四层帘布复合材料以及四层帘布连续边缘复合材料的内帘布层。

在本发明的实施例中，增强帘子线是具有以下性能的6000d，4×4：捻度系数是310，断裂强度是8.3 g/den，初始拉伸模量是173 g/den，极限伸长是6.4%，在1%应变下应力是1.7 g/den，在3%应变下应力是4.4g/den，和在5%应变下应力是6.9 g/den。

复合材料制品可使用适合于所需最终用途的任何橡胶。对于用于增强客车气胎的带束，典型的轮胎带束橡胶原料例如包括天然橡胶/SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)橡胶共混物和硫固化剂。这里使用的橡胶是工业上使用的橡胶原料。

在本发明的第一实施方案中，使用单方向性的纤维-和-橡胶复合片材来构造两层帘布带束，其中PEN纤维帘子线满足了前面所述的参数。该复合片材是通过使用现有的加工方法如普通的轮胎帘布压延，长丝缠绕，单方向性的复合材料预浸处理，拉挤成型等等来制造。然后将该单方向性的片材以特定的帘布斜裁角度进行斜切，并将两层这样的片材层压来制造±角度斜裁帘布层结构的二维层压件。对于这里使用的实验室规模样品，使这一未固化的层压复合材料承受合适的压力，以使两层帘布层固结成完整的多层帘布复合材料。最后的步骤包括由常规方法加热至合适的高温，同时在加压下经过足够的时间来硫化(固化)橡胶基质来固化复合材料。注意在典型的轮胎生产方法中，这一固化步骤实际上发生在已将带束组装到轮胎中时。

图1说明两层帘布带束。在这一复合结构5中，两层帘布7和9彼此相邻，并且所处位置应使得在第一层中的平行增强长丝11不平行于在

第二层中的平行增强长丝11。帘布贴合角度13，它是在带来15的圆周切向轴和复合材料中增强纤维11之间形成的角度，对于本实施方案而言是关键。两层帘布具有同样大的帘布贴合角度，它们可通过一个为正(帘布层9)和一个为负(帘布层7)来平衡。为了实现面内剪切模量和圆周切向拉伸模量的最优组合，即与普通的两层帘布钢丝增强带来相当的组合，本发明的两层帘布复合材料的帘布贴合角度优选是至少大约 23° - 大约 35° ，更优选大约 25° - 大约 35° 和最优选大约 26° - 大约 35° 。

在本发明的第二实施方案中，具有不同帘布贴合角度结合的三层和四层帘布复合材料的制造是用与两层帘布复合材料同样系列的步骤来进行的。单方向性的纤维-和-橡胶复合片材是通过使用现有的加工方法如普通的轮胎帘线压延，长丝缠绕，单方向性的复合材料预浸处理，拉挤成型等等来制造。该单方向性的复合片材然后以特定的帘布斜裁角度进行斜切并且切片被层压来制造 \pm 角度斜裁帘布结构的二维层压件。图2和3分别说明了本发明的这一实施方案的四层帘布和三层帘布形式。

在图2中，该复合材料17是由四层帘布19，21，23和25组成。两个外帘布层19和25包夹两个内帘布层21和23。为了用于轮胎中，外部帘布层19或25中的一个将是相对于轮胎旋转轴的径向最内部的帘布，而另一个外部帘布层将是径向最外部的帘布层，并且该帘布层最靠近轮胎的胎面。各帘布层是用平行、单方向性的纤维11增强。该角度13是由增强纤维11和圆周切向轮胎(或纵向)轴15形成的锐角并称作帘布贴合角度。在这一附图中，帘布层19和21具有正(+)的帘布贴合角度，而帘布层23和25具有负(-)的帘布贴合角度。虽然一般来说，在复合材料中各帘布层的帘布贴合角度的大小可以变化，只要满足相对于圆周切向线的对称条件就行，但是可用角度的例子包括但不限于 $\pm 23^{\circ}$ 的外帘布层和 $\pm 45^{\circ}$ 的内帘布层。例如，在这些帘布层中的取向角能够是： $+/-/-/-$ 或 $-/-/+/+$ 或 $+/-/-/+$ 或 $-/+/+/-$ 或 $+/-/+/-$ 或 $-/+/-/+$ ，从径向最内部的帘布层到径向最外部的帘布层。

在图3中，三层帘布复合材料27是由两个外部帘布层29和33和内部帘布层31组成。为了用于轮胎中，外部帘布层29或33中的一个将是相对于轮胎旋转轴的径向最内部的帘布层，而另一个外部帘布层将是径向

最外部的帘布层，并且该帘布层最靠近轮胎的胎面。各帘布层用平行、单方向性的纤维11增强。角度13是由增强纤维11和圆周切向轮胎(或纵向)轴15形成的锐角并称作帘布贴合角度。帘布层29具有负的帘布贴合角度和帘布层33具有正的帘布贴合角度。该外帘布层在优选约 ± 23 到 35° 的帘布贴合角度下具有非金属增强。夹在外帘布层29和33之间的单个内帘布层31在大约 $\pm 0^\circ$ 至 5° 、最优选大约 $\pm 0^\circ$ 的帘布贴合角度下具有非金属增强。

本发明的另一实施方案包括向复合材料中引入第三维组分，即缝合线。与其它实施方案一样，缝合的带束复合材料的制造包括一系列步骤。按以上所述将该橡胶复合材料组装和固化，只是在固化之前将未固化的组装复合材料进行缝合。

复合材料的缝合需要柔性的增强材料如合成纤维。钢丝不适合在本发明中的缝合，因为它的非挠曲性。能够使用大多数的工业纤维，如PEN, PET, 尼龙, 人造丝或芳族聚酰胺。缝合纤维的优选旦尼尔是500到6000。缝合纤维应该具有通常的机械性能。层压件的缝合可手工或利用机器来进行。缝合孔，它与缝合帘子线直径有大致相同的直径，可在缝合之前预先穿透到层压件中，或几乎在纤维穿透层压件的厚度的瞬间形成的。在最终的升高温度固化过程中将缝合孔密封，在该过程中橡胶流入这些孔中。该缝合线迹最初保持整齐，和在固化之后保持如此。优选的是该缝合线迹覆盖了层压复合材料的整个表面，以优化所述改进的面内剪切模量。仅仅在切边或带束的少数部分的缝合将减少层离，然而该面内剪切模量将不会改进。没有必要将缝纫纤维末端打结。经过随后在升高的温度下固化之后，该缝合线成为复合材料的永久部分。

对于在本发明的第一实施方案中使用的缝合线迹的图案，使面内剪切模量得到改进的任何图案都可以使用。几种常见的缝合线迹是优选的并为了更加清楚的目的来详细描述。优选的连续链式缝合线迹示于图4中，其中由实线表示的缝合线迹35是在层压复合材料36的前面，和由虚线表示的缝合线迹37是在层压复合材料的背面。线15表示制品的圆周切向轴的取向。该缝合纤维例如在39位点处穿过复合材料，和在41位点处跨过复合材料的前侧并穿透到背侧，在43位点处跨过复合材料的背侧又穿透复合材料，然后在45位点处再横跨复合材料。同样

地，缝合纤维在47位点处穿过复合材料，在49位点处横跨表面和穿透到背侧，在41位点处跨过复合材料的背侧并又穿透复合材料，然后在51位点处再横跨复合材料。这一图案在复合材料带束的整个表面上延续。下面讨论角度53。

优选的锯齿形缝纫线迹示于图5中。与图4中一样，缝合线迹35是处在层压复合材料的正面而缝合线迹37是处在背侧。角度53是在缝合复合材料的缝合线迹和圆周切向轴15之间形成的角度。在这些Z形图案中，纤维从位点55处跨过复合材料的正面到达位点57，在57位点处它穿过复合材料到达背侧，然后横跨到位点59处，在59位点处它再穿过复合材料的厚度和跨过正面到达位点61。这一图案在复合材料带束的整个表面上延续。

优选的第三种缝合线迹花样，十字缝合线迹，示于图6中并类似于Z形图案，只是缝合纤维互相交叉。因此，缝合纤维从位点63跨过复合材料的正面到达位点65处，在位点65处它穿过到背侧并到达位点67处，在位点67处它再穿过复合材料回到正面然后到达位点69处。类似地，缝合纤维从位点71跨过复合材料的正面到达位点73处，在位点73处它穿过到背侧并到达位点75处，在位点75处它再穿过复合材料回到正面然后到达位点77处。这一图案在复合材料带束的整个表面上延续。与图4和5中一样，缝合线迹35是处在层压复合材料的正面而缝合线迹37是处在背侧。角度53是在缝合复合材料的缝合线迹和圆周向轴15之间形成的角度。

如果需要，可以使用所有三种缝合线迹类型的组合。然而在这三种缝合类型中，最优选的是在带束的整个表面上使用的连续链式缝合线迹。可用于缝合实施方案的实施中的帘布贴合角度是在约 23° 到 35° 范围内，优选范围是 23° 到 30° ，和最优选值为 23° 。

在缝合线迹图案中，非常优选的是角度53，由缝合线迹相对于轮胎带束的圆周切向轴15(或一般制品的纵向轴)所构成的角度是 $\pm 45^{\circ}$ 。在这一大小的缝合角度53时，获得了基于改进的面内剪切模量的最大益处。紧相邻的平行排的缝合线迹最优选被分隔大约0.35英寸。因此，针迹密度，被定义为每英寸的缝合线迹排数，优选是大约3排/英寸。缝合线迹尺寸，例如在图4中从位点39到位点41的纤维长度，最优选是大约0.7英寸。因此，在单个线性的一排缝合线迹中，约有1.4个缝合/

每英寸。

在本发明的另一实施方案中，具有未裁切边的复合材料的制造是使用与在制造单方向性复合片材过程中的缝合和不同帘布贴合角度复合材料时同样系列的步骤来开始的。然而取决于所使用的折叠方法，该单方向性复合片材可以裁切或不裁切来产生特定的帘布贴合角度。US 专利3,473,594; 3,863,695; 和4,210,189描述了以前由轮胎工业使用的折叠带束概念。本发明也教导了如图7中所示的新系列的折叠步骤，由其获得了具有未裁切、折叠边缘的带束，和在带束层边中有基本上连续的纤维增强材料。“基本上连续的”是指在带束外边缘上基本上没有自由的帘子线末端。参见图7a，其中显示了具有与片材的纵向平行的纤维增强材料11的纤维增强的橡胶复合材料79。在图7b中，该复合材料79通过沿线85折叠而被折叠成位点81与位点83贴近。在线85和边缘87之间的角度13是折叠复合材料中所形成的帘布贴合角度。如图7c中所示，将一次折叠的复合材料翻转过来，并按照图7d中所示通过沿着线93折叠将位点89与位点91贴近。线95表示轮胎带束的宽度。如图7e中所示，将两次折叠的复合材料再次翻转过来，并按照图7f中所示通过沿着线101折叠将位点97与位点99贴近。按照类似方式将三次折叠的复合材料翻转过来和继续折叠，直到达到足以满足给定用途(例如轮胎带束)的折叠复合材料的长度。因此，仅仅两重折叠就可为给定用途提供足够的长度。折叠的带束然后按照前面所述通过使用压力和升高的温度来固化。折叠能够手工进行或使用任何合适的自动操作方法。

通过在两端之间形成接头，从未裁切边缘、螺旋形折叠、两层帘布的复合材料103形成了圆形带束。如图8中所示形成了新的接头。在这一图中，增强长丝11平行于未折叠的单方向性复合片材的原始边缘105。末端107和109是单个帘布层，这样当重叠时，形成了与折叠带束区域有同样厚度的两层帘布接头。折叠带束的增强帘子线沿着一侧被裁切，使得在接头区域中形成了裁切缺口111。为了最大程度减少这些裁切帘子线的影响，在另一单层帘布端包括副翼片113。折叠的复合材料弯曲成环形，单层帘布端107重叠单层帘布端109。副翼片113沿线115折叠，配合到切口111区域中。副翼片113具有缺口111的相反形状，为的是当副翼片113折叠到缺口111中时让它完全填充缺口111。这样一来，没有裁切帘子线处在最终的折叠和接头的带束复合材料的边缘。

对于四层帘布复合材料，末端107和109是两层帘布，这样当重叠时，形成了具有与折叠带束区域同样厚度的四层帘布接头。在编织带束中，将两个帘布层编织(交织)在一起形成了管形帘布筒。帘布筒然后被压扁形成了与管形帘布筒的纵轴平行的两个基本上二维的帘布层。

本发明的增强制品可用于需要从本发明获得改进性能的增强制品中。这样的用途是用于客车的轮胎带束或用于摩托车轮胎。其它用途是用于传动带，V-形带，和输送带。

试验方法

a. 帘子线

根据ASTM测量初始拉伸模量。按照ASTM D885中的说明，用适宜的预张力来夹住各样品。在1%应变下的应力是取自用于计算初始拉伸模量的相同数据并使用帘子线的实际旦尼尔来计算。在1%应变下的应力涉及在1%应变下的LASE，其中LASE表示定伸长载荷，但对于纱旦尼尔加以标准化。

通过使用以Goodrich圆盘疲劳试样为基础的复合材料试样来测定帘子线的初始压缩模量。代替单根帘子线，将5根帘子线放置在每一橡胶充填的模具腔中，但是没有添加帘子线的对照橡胶样品除外。在试样的模塑加工过程中，在大约0.01 g/den的最低张力下固紧该帘子线。各受压试件是呈现直立棱柱形状，大约0.49英寸宽，0.43英寸厚和1.25英寸长。各样品的顶部和底部被研磨成平行表面。通过以0.5 in/min的十字头速度在压板之间单轴压缩样品来测量压缩模量。使用压缩应力应变曲线的初始直线区域(在帘子线/样品纵向弯曲之前)来测定复合材料的压缩模量($E_{\text{复合材料}}$)并使用下面公式计算：

$$E_{\text{复合材料}} = \text{斜率} \times \text{标距} / \text{面积} \quad (3)$$

其中“斜率”是负荷-位移曲线的初始直线部分的斜率，“标距”是初始复合材料标距和“面积”是初始复合材料横截面积。通过假设同等应变条件来计算帘子线模量($E_{\text{帘子线}}$)，其中橡胶/帘子线复合材料模量($E_{\text{复合材料}}$)是由混合物的规则给出的，使得：

$$E_{\text{复合材料}} = (V_{\text{帘子线}} \times E_{\text{帘子线}}) + (V_{\text{橡胶}} \times E_{\text{橡胶}}) \quad (4)$$

其中“E”是初始压缩模量和“V”是该组分在样品中的体积分数。

考虑在帘子线束中的剩余空间，对 $V_{\text{帘子线}}$ 计算采用校正系数。假设帘子线体积是70%实体和30%剩余空间。

b. 复合材料

根据ASTM D3039对大约0.75英寸宽和6英寸标距的矩形复合材料试样进行圆周拉伸试验，得到样品纵横比(长度除以宽度)为8。在运行Series IX数据采集软件的Instron 8511试验机或也运行Series IX软件的Instron 4505试验机上，以0.2 in/min的恒定十字头速度来测试样品。通过GPIB界面，在连接于Instron试验机的计算机上采集数据。

最大负荷是破坏时的负荷，按ASTM D3039中所述。

使用下面公式计算圆周拉伸模量(在实施例数据的表中标记为拉伸模量):

$$\text{圆周拉伸模量} = (F/\Delta l) l_0/w_0 \quad (5)$$

其中“ $F/\Delta l$ ”是在1%-4%应变范围内的负荷-位移曲线的斜率，“ l_0 ”是样品初始标距和“ w_0 ”是样品初始宽度。所获得的单位是磅-力/每英寸(lbf/in)。

根据用于评价复合材料的面内剪切性能的ASTM D4255标准说明书来进行面内剪切模量(IPSM)测试。使用轨道剪切(方法A)。对于缝合的复合材料试样，在室温($\sim 23^\circ\text{C}$)和55%相对湿度下，在0.2 in/min的恒定十字头速度下，在运行Series IX软件的Instron 4505试验机上进行试验。对于不同的帘布贴合角度样品，在 $\sim 23^\circ\text{C}$ 温度和环境相对湿度下，在0.2 in/min的恒定十字头速度下，在Instron 8511试验机上进行试验。通过GPIB界面，在连接于Instron试验机的计算机上采集数据。用于计算IPSM的公式是:

$$\text{IPSM} = (F/\Delta w)w_0/2l_0 \quad (6)$$

其中“ $F/\Delta w$ ”是剪切负荷-位移曲线的斜率，“ w_0 ”是样品初始宽度和“ l_0 ”是样品初始标距。所获得的单位是lbf/in。

应该指出的是，拉伸模量和面内剪切模量值都是以磅-力/每英寸报告。样品厚度没有包括在计算中，消除了因为对可用的橡胶片的厚度的限制而可能有的数值的低估。在本研究中制备的复合材料比传统压延法制得的那些更厚。而且，这一单位的使用与轮胎工业中常用的一致。

通过使用利用在简单支持横梁上的中心加载的三(3)点弯曲几何

模型，由动力学挠曲试验进行面外弯曲模量(OPBM)测试。在放置在装置中之后样品最初位移了3mm和总的周期位移是超过初始位移距离的1.4 mm。测试频率是10赫兹。样品具有大约1.6英寸的长度和大约0.4英寸的宽度。复合材料与复合材料在厚度上都有变化。使用下面公式计算OPBM:

$$\text{OPBM} = (F/\Delta l)/w_0 \quad (7)$$

其中“ $F/\Delta l$ ”是动态负荷-位移曲线的斜率和“ w_0 ”是样品初始宽度。

对10英寸长和0.75英寸宽的矩形复合材料试样进行挠曲疲劳试验。在通常用于轮胎工业中评价增强橡胶复合材料的疲劳和帘线粘合强度的Scott压缩疲劳试验仪上测试样品的疲劳性能。将样品环绕0.5英寸直径芯轴并受70磅-力(lbf)总荷载。在大约266个周期/分钟(~4.4赫兹)的速率下将样品周期性弯曲(挠曲)，直至破坏为止。对于每一样品都记录一直到破坏为止的总周期数和对破坏机理的评价。

表中的数据 and 报道的值都是至少测试两次样品所获得的平均值。

实施例

对比帘子线A, B, C, D, E, F和G, 和起始PEN帘子线1-6(本发明实施例)

制备在聚合物组成和帘线结构上不同的一系列帘子线。各个系列都是为了说明每一聚合物类型在捻度系数和帘子线性能之间的关系。对比帘子线A, B和C是从商购的芳族聚酰胺纱制造的。对比帘子线D, E和F是从商购的PET纱制造的。起始PEN帘子线1-6的PEN纱是通过使用Allied Signal的商购PENTEX™纱制造的。对这些帘子线的每一种测量初始拉伸模量和初始压缩模量。这些数据以及在1%应变下的应力列于表I中。

表I

对比帘子线	起始PEN帘子线	聚合物	帘子线结构(纱旦尼 尔/所用纱的数目#)	捻度 (tpi × tpi)	捻度系数	初始拉伸模量 (g/den)	在1%应变下的应 力(g/den)	初始压缩模 量(g/den)
A		芳族聚酯胺	1500/2	0 × 0	0	466	4	4.5
B		芳族聚酯胺	1500/2	3 × 3	164	441	4	4.1
C		芳族聚酯胺	1500/2	6.7 × 6.7	450	257	1.9	2.7
D		PET	1000/2	0 × 0	0	97	0.89	10.4
E		PET	1000/2	0 × 3	164	86	0.88	n. a. ¹
F		PET	1000/2	7 × 7	313	n. a.	n. a.	7.1
G		PET	1000/2	9.5 × 9.5	425	87	0.74	n. a.
	1	PEN	1000/1	0 × 0	0	251	2.4	12
	2	PEN	1000/4	0 × 1	63	216	2.1	n. a.
	3	PEN	1000/2	3.5 × 3.5	157	210	2	11.1
	4	PEN	1000/2	4.5 × 4.5	201	198	1.9	n. a.
	5	PEN	1000/2/3	4 × 4	310	173	1.7	10.2
	6	PEN	1000/2	8 × 8	358	182	1.7	9.5

1. 简写“n. a.”是指“不可用的帘子线处理条件或不合适的或不可比的样品制备而使数据不可用。”

由对比帘子线A, B和C所示, 在低捻度值下芳族聚酰胺帘子线具有较高的初始拉伸模量值, 然而, 这些帘子线的压缩模量是非常低的。由这些帘子线制造的轮胎带束同时具有差的轮胎胎面磨损特性和差的转弯力系数, 这归因于低的压缩模量值。由对比帘子线D、E、F和G所示, 从PET制得的帘子线具有良好的压缩模量值但较低的初始拉伸模量值。起始PEN帘子线1-6同时具有高的初始拉伸模量和优异的压缩模量值。除非另有说明, 否则, 具有6000的标称旦尼尔、大约6500的实际旦尼尔和大约7的dpf的起始PEN帘子线5被随后用于制造下面的本发明实施例和对比实施例A的所有橡胶和帘子线复合材料。

对比实施例A和本发明实施例1-6

在对比实施例A和本发明实施例1-6中, 基础的橡胶-和-纤维复合材料片材是相同的, 并通过涂有RFL(间苯二酚甲醛胶乳)的起始PEN帘子线5的21 EPI的单方向性预浸件与工业使用的轮胎用橡胶一起层压来制造。为了揭开在帘布贴合角度和对于客车轮胎的带束设计而言相当关键的两种带束性能(面内剪切模量和拉伸模量)之间的关系, 构造下列带束。各带束是两层帘布的、与图1中类似的切边复合材料。每一未固化的层压件在100 psi压力下, 在150℃下固化30分钟。帘布贴合角度是从0°到45°变化。该数据列于表II中, 使用对比实施例B作为对比点。对比实施例B, 表III中的数据, 是在23°的帘布贴合角度下普通两层帘布钢丝增强带束。表II数据也作为图9中的曲线图示出, 其中圆点是相对面内剪切模量数据, 和空心方块是相对拉伸模量数据。

表II

对比实施例	本发明实施例	帘布贴合角度	相对面内剪切模量 ¹	相对拉伸模量 ¹
A		0°	0.14	n. d.
	1	23°	0.52	1.75
	2	25°	0.72	1.09
	3	26°	0.85	0.91
	4	30°	1.01	0.61
	5	35°	1.07	0.5
	6	45°	1.07	0.14

1. 相对于具有23°的帘布贴合角度的普通钢丝增强带来的数据；大于1的值表示PEN-增强带来超过了钢丝增强带来的值。

这些数据清楚地表明了一般性趋势：随着帘布贴合角度的增加，面内剪切模量会增加而拉伸模量会降低。该数据还清楚地证明，带来角度必须对PEN增强复合材料进行优化，为的是满足钢丝带来的基本要求，并证明最佳的PEN带来角度不同于钢丝所使用的角度。

数据出乎意料地显示，对于PEN增强复合材料，为同时优化面内剪切模量和拉伸模量所需要的最佳帘布斜裁贴合角度是比钢丝带来的典型23°更高的帘布贴合角度。例如，分别具有25°、26°、30°和35°的帘布贴合角度的本发明实施例2, 3, 4和5具有就面内剪切模量和拉伸剪切模量而言的合理和所需要的结合。有理由相信，所有在25°和35°之间的角度将同样地具有就面内剪切模量和拉伸模量两者而言的所需结合。该数据还证明，当帘布贴合角度等于或大于30°时，PEN-增强复合材料的面内剪切模量能够超过相当的普通钢丝带来。

对比实施例B

对比实施例B是单方向性增强材料按±23°取向的一般商购带来的代表性两层钢丝增强轮胎带来。该钢丝帘线是~14,000旦尼尔，在22 EPI/每层帘布。该层压件在标准轮胎模塑条件下固化成最终的复合材料结构。

本发明实施例7-11

本发明实施例7也是与本发明实施例1-6有同样构造的两层帘布带束，与图1类似，但在单方向性预浸片材中，在26 EPI下使用起始PEN帘子线2。帘布贴合角度是 28° 。

本发明实施例8和9都是与图2中所说明的类似的用RFL涂层过的起始PEN帘子线5增强的四层帘布复合材料。在这两个实施例中，外帘布层19和25呈现 $\pm 23^\circ$ 角度和PEN帘子线是21 EPI/每层帘布。在两种情况下，两个被夹在中间的帘布层21和23呈现 $\pm 45^\circ$ 角度。在本发明实施例8中，PEN增强材料是4 EPI/每层帘布，而在本发明实施例9中它是8 EPI。在本发明的这两个实施例中，在构造该层压复合材料时帘布层的序列是 $-23^\circ/-45^\circ/+45^\circ/+23^\circ$ 。

本发明的实施例10和11是三层帘布带束，与图3中所说明的类似。对于本发明的实施例10，两外帘布层29和33的帘布贴合角度是 $\pm 30^\circ$ 并且PEN帘线加强层是21 EPI/每层帘布。内帘布层31相对于复合材料的圆周切向轴为大约 0° ，而PEN帘布加强层是4 EPI/每层帘布。类似地对于本发明的实施例11，两外帘线层29和33的帘布贴合角度是 $\pm 30^\circ$ 并且PEN帘线加强层是21 EPI/每层帘布。对于本发明实施例11的内帘布层，PEN帘子线增强材料是1000/1/3， 5.6×5.6 ，在16 EPI下。这一帘线结构具有与起始PEN帘子线5大约相同的捻度系数并因此具有与该帘子线相同的初始拉伸和初始压缩模量。所有这些本发明实施例的数据示于表III中。

本发明实施例1测试的其它性能列在表III中。

表 III

对比和本发明实施例	增强帘子线	帘布的层数#	帘布贴合角度	EPI/每层帘布	固化的复合材料厚度(in)	最大负荷(lbf)	拉伸模量(lbf/in)	面内剪切模量(lbf/in)	面外弯曲模量(10 ⁷ 达因/厘米×厘米宽度)	疲劳(到破坏时的周期数#)
B	钢丝	2	± 23°	22	0.098	768	4187	1406	2.36	2500
1	PEN	2	± 23°	21	0.108	686	7234	731	2.08	3600
7	PEN	2	± 28°	26	0.087	342	2941	1388	n. d.	n. d.
8	PEN	4	外 ± 23° 内 ± 45°	外: 21 内: 4	0.13	580	5700	1106	2.51	n. d.
9	PEN	4	外 ± 23° 内 ± 45°	外: 21 内: 8	0.140	541	4900	1213	2.61	2700
10	PEN	3	外 ± 30° 内 ~ 0°	外: 21 内: 4	0.14	499	4538	1291	2.39	21, 100
11	PEN	3	外 ± 30° 内 ~ 0°	外: 21 内: 16	0.124	720	7071	1461	n. d.	19, 644

本发明的实施例1说明了在典型的带束构造中使用起始PEN帘子线5导致了与典型的两层帘布钢丝增强带束(对比实施例B)相当的最大负荷和OPBM的值, 和超过普通钢丝带束的拉伸模量和疲劳寿命。然而, 与普通钢丝带束相比, 面内剪切模量降低了。本发明实施例7说明了通过在帘布层中使用具有63的极低捻度系数(对于起始PEN帘子线2在以上表1中所报道的)的PEN帘子线, 增加的EPI/每层帘布, 和28°的帘布贴合角度, 可以达到与普通钢丝带束相当的IPSM。

从表III中对于本发明实施例8-11总结的结果可以看出, 用附加的帘布层和用各种帘布贴合角度制得的带束复合材料具有与钢丝增强复合材料接近的IPSM值。本发明实施例8和9显示, 提高四层帘布复合材料中内帘布的EPI将导致IPSM的提高。此外, 在内帘布层中EPI提高预计会进一步提高IPSM, 超过钢丝增强带束的IPSM值。实际的EPI提高程度仅仅受到带束厚度和重量限制值和帘子线直径的限制。

当外帘布层具有30°的帘布贴合角度和内帘布层具有0°时, 本发明实施例10和11说明了与对比实施例B的普通钢丝增强带束对比的三层帘布复合材料能够具有可比的或改进的IPSM值, 改进的圆周切向拉伸模量和优异的疲劳寿命。与本发明实施例10相比, 本发明实施例11的内帘布层提高的EPI值提高了最大负荷、圆周切向拉伸模量和IPSM。

本发明实施例12-15

简单地将第三维增强材料引入到本发明实施例1中的效果, 是通过使用缝合来揭示的。通过使用与用于橡胶的增强材料相同的帘子线, 起始PEN帘子线5, 在复合材料的整个表面上进行了缝合, 如本发明实施例12-14。通过使用具有1000/2, 7×7的帘线结构和2400的实际旦尼尔的PEN帘子线来缝合本发明实施例15。所有四个本发明实施例是在3行/英寸下缝合的, 并且缝合线迹角度相对于带束的圆周切向轴为45°。本发明实施例12使用与图4中类似的连续链式缝合。本发明实施例13使用与图6中类似的十字缝合。本发明实施例14和15使用与图5中类似的Z形缝合。缝合的层压件然后在100 psi压力下在150℃下固化30分钟。对三种不同试样的缝合进行测试。缝合的复合材料试样的数据列于表IV中。

对比实施例B和本发明实施例1的数据在表IV中重新列出, 以方便对比。在表IV中, n. s. 是指没有缝合。

表 IV

对比和本发明实施例	增强帘子线	帘布层数#	帘布贴合角度	EPI/每层帘布	缝合图案	缝合帘子线的实际旦尼尔	固化的复合材料厚度 (in)	IPSM (lbf/in)	OPBM(10^7 达因/厘米*厘米宽度)	最大负荷 (lbf)	拉伸模量 (lbf/in)	疲劳 (到破坏时的周期数#)
B	钢丝	2	$\pm 23^\circ$	22	n. s.	n. s.	0.098	1406	2.36	768	4,187	2,500
1	PEN	2	$\pm 23^\circ$	21	n. s.	n. s.	0.108	731	2.08	686	7,234	3,600
12	PEN	2	$\pm 23^\circ$	21	连续链	6500d	0.11	938	1.80	613	8,445	n. d.
13	PEN	2	$\pm 23^\circ$	21	十字缝合	6500d	0.139	850	1.81	542	5,744	5,611
14	PEN	2	$\pm 23^\circ$	21	Z形	6500d	0.135	869	1.49	502	5,287	6,584
15	PEN	2	$\pm 23^\circ$	21	Z形	2400d	0.130	869	1.76	536	5,293	n. d.

正如表IV中数据所说明的，与在橡胶片中仅使用PEN增强材料所制得的带束相比，PEN-增强带束复合材料的缝合显著改进了IPSM。例如，与未缝合的PEN-增强的本发明实施例1相比的16%的最小改进可通过使用十字缝合图案来实现。缝合图案在一定程度上影响IPSS改进的程度，这可通过本发明实施例12，13和14来说明。本发明实施例14和15的对比说明了缝合用纤维的旦尼尔的变化不会影响这一效果。还可以观察到，缝合的带束使得复合材料帘布层减少了层离，这是在普通设计的轮胎带束中常见的与疲劳相关的问题。减少的层离是有益的，因为层离是轮胎带束的常见破坏机理。

本发明实施例16-19

通过在两层帘布带束(另外也等同于本发明实施例3和4)中引入折叠来避免增强帘子线的裁切，来测试作为第三维的增强措施在带束层边的折叠。所获得的折叠的双层帘布带束是本发明实施例16和17。在本发明实施例18中还测试了四层帘布折叠带束结构。本发明实施例19是两层帘布，其中折叠是通过编织来引入的。

在折叠的带束中，在构造带束的方法中没有裁切复合材料的增强帘子线。这些构造可通过对单方向性的纤维增强橡胶片进行独特系列的折叠操作来实现。该折叠操作在图7中进行部分地说明。在编织带束中，将两个帘布层编织(交织)在一起形成了管形帘布筒。然后帘布筒被压扁形成了与管形帘布筒的纵轴平行的两个基本上二维的帘布层。

表V总结了带束构造，机械和疲劳试验数据列在表VI中。在表VI中列出测试本发明实施例3和4的其它性能。对比实施例B也列在表V和VI中以便于比较。在表VI中，n. d.是指没有测定。

表V

对比实 施例	本发明 实施例	增强帘 子线类 型	帘子线结构	EPI/每 层帘布	帘布层 数#	帘布贴合 角度
B		钢丝	(~14,000旦尼尔 轮胎帘子线)	~22	2	23°
	3	PEN	1000/2/3 4×4	21	2	26°
	16	PEN	1000/2/3 4×4	21	2	26°
	4	PEN	1000/2/3 4×4	21	2	30°
	17	PEN	1000/2/3 4×4	21	2	30°
	18	PEN	1000/2/3 4×4	14	4	30°
	19	PEN	1000/2/3 4×4	21	2	30°

表VI

对比实例	本发明实例	拉伸模量 (lbf/in)	最大负荷 (lbf)	IPSM (lbf/in)	OPBM(10^7 达因/厘米 \times 厘米宽度)	疲劳(到破坏为止的周期数#)
B		4,187	768	1406	2.36	2,500
	3	3802	479	1197	1.69	14,600
	16	18,584	2,027	n. d.	1.34	>130,000(没有破坏)
	4	2,536	363	1417	1.52	3,157
	17	5,952	1,804	1063	1.0	>130,000(没有破坏)
	18	10,455	2,463	1306	3.98	37,841
	19	7340	2170	833	2.32	15,625

表VI中数据说明了连续边缘带束复合材料对机械和疲劳性能的影响。本发明实施例3和16在组成材料上相同但在结构上不同：本发明实施例3具有裁切边缘和因此有裁切增强纤维，而本发明实施例16具有未切边的和连续的增强纤维。如表VI中所示，相对于裁切边缘的复合材料(本发明实施例3)，在未裁切边缘的复合材料(本发明实施例16)中拉伸强度和拉伸模量显著提高。本发明实施例16的疲劳寿命，在挠曲疲劳试验中没有破坏，比本发明实施例3高得多。本发明实施例17和本发明实施例4在组成材料上是相同的但在结构上不同。再一次，在对这两个实施例的拉伸模量、拉伸强度和弯曲疲劳寿命的数值进行对比时，未裁切边缘和连续的纤维增强材料的有益效果是明显的。对于由未裁切边缘的复合材料显示出改进的拉伸强度和疲劳寿命性能的一个明显原因是它们的破坏机理是纤维断裂而不是剪切引起的破坏：本发明的未裁切边缘的复合材料因为增强材料断裂而破坏，但相应的裁切边缘的复合材料是在没有增强帘子线断裂的情况下因为基材剪切而破坏的。

在本发明实施例18中，一片14 EPI单方向性纤维增强的橡胶直接铺在第二片同样的单方向性纤维增强的橡胶上，然后将其作为一个单元在如图7中所示的折叠操作中通过使用30°的帘布贴合角度来处理。最后结果是在每一帘布贴合角度方向(+或-)上的28 EPI，与本发明实施例16和17的每一帘布贴合角度方向上的21 EPI形成对比。本发明实施例18提高了IPSM、拉伸模量、拉伸强度和挠曲模量，这是与在每一帘布贴合角度方向上具有仅仅21 EPI和具有30°的帘布贴合角度的本发明实施例17相比而言的。

本发明实施例19是编织的结构，该实施例与本发明实施例17类似，因为都是具有21 EPI/每层的起始PEN帘子线5的帘布和具有30°的帘布贴合角度的两层帘布复合材料。它与本发明实施例17和钢丝增强的对比实施例B相比在拉伸模量和最大负荷上都得到改进，它与对比实施例B相比具有改进的疲劳寿命。然而，本发明实施例19的IPSM却没有与本发明实施例17一样得到改进。

拉伸和剪切性能随增强帘子线帘布贴合角度而变化。对于两层帘布复合材料，这显示在例如表II和图9中。通常，随着该帘布贴合角度

在 0° 和 45° 之间增加，拉伸模量降低而面内剪切模量提高。结果，在普通的裁切边缘的钢丝带束中该帘布贴合角度具有 23° 的典型值，为的是平衡这些相反的变化。在 26° 的帘布贴合角度下，本发明实施例3，用非金属复丝纤维增强的裁切边缘的带束十分接近地满足钢丝带束的拉伸模量和平面内模量。在本发明实施例4中将该帘布贴合角度增大到约 30° 将会提高面内剪切模量，然而也导致拉伸模量降低到较低水平。通过使用与本发明实施例16和17中同样的未裁切边缘的复合材料结构，该斜交帘布角度能够增加到 30° 以改进面内剪切模量和同时超过对比实施例B的钢丝带束拉伸模量。所以，通过使用由折叠单方向性的合成有机纤维增强的橡胶片所形成的未裁切边缘的连续纤维复合材料，能够制备具有高的斜交帘布角度的带束复合材料，以同时获得相当高的面内剪切模量和足够的拉伸性能。与普通的钢丝增强带束设计(对比实施例B)相比，这些本发明实施例还获得了非凡的耐曲挠疲劳性。

本发明的实施减少了轮胎带束的重量，与普通的钢丝增强带束相比，在体现各种优点的同时还为减少轮胎总重量提供了机会。在表VII中给出了这类重量减轻的代表性数据。

表VII

实施例	在带束帘布层中帘子线的重量(1b)	在胎冠缓冲层中帘子线的重量(1b)	帘子线因缝合带来的重量(1b)	在实施例中总的帘子线重量(1b)	与钢丝增强带束相比的重量减少百分比(%)
对比实施例B	2.36	0.41	0	2.77	-
本发明实施例8	0.98	0	0	0.98	65%
本发明实施例10	0.98外帘布层和0.39内帘布层	0	0	1.37	51%
本发明实施例11	0.98主要帘布层和0.2中间帘布层	0	0	1.18	57%
本发明实施例12	0.98	0	0.14	1.12	60%

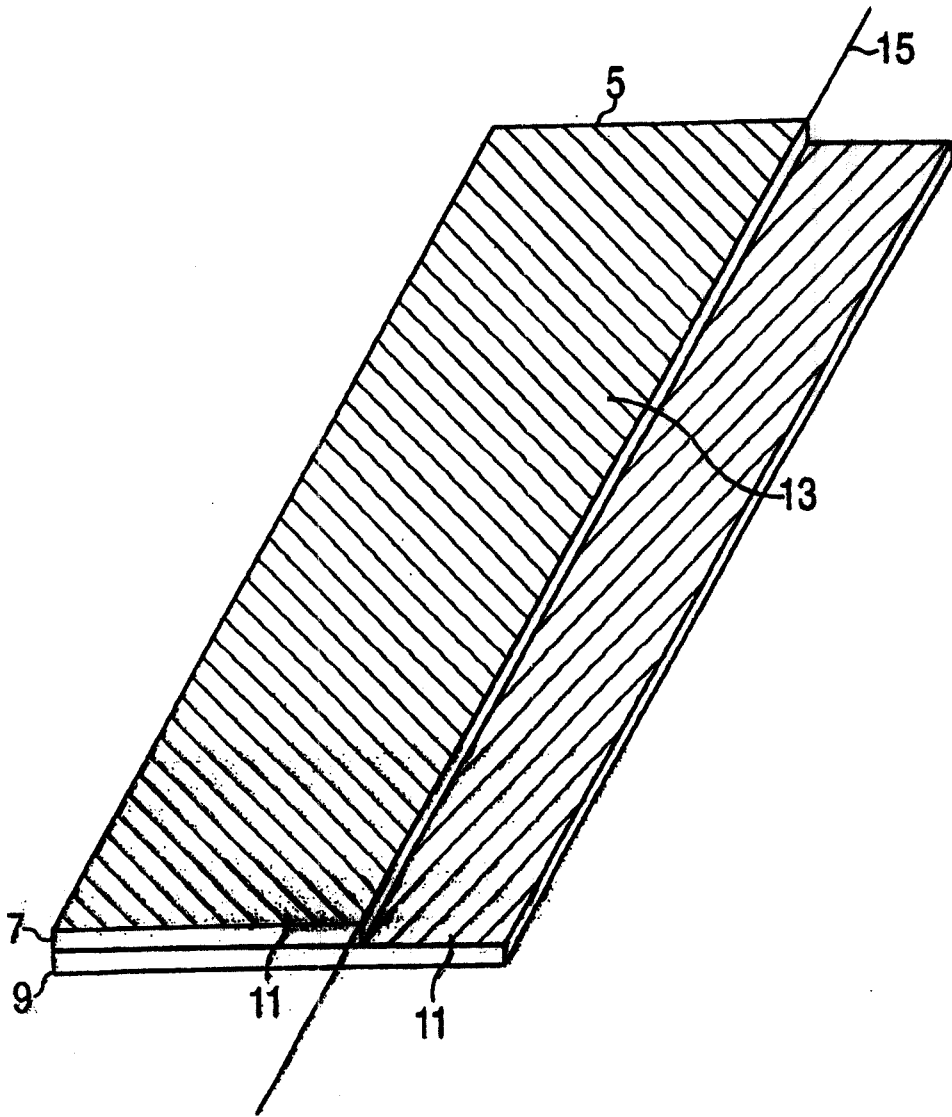


图 1

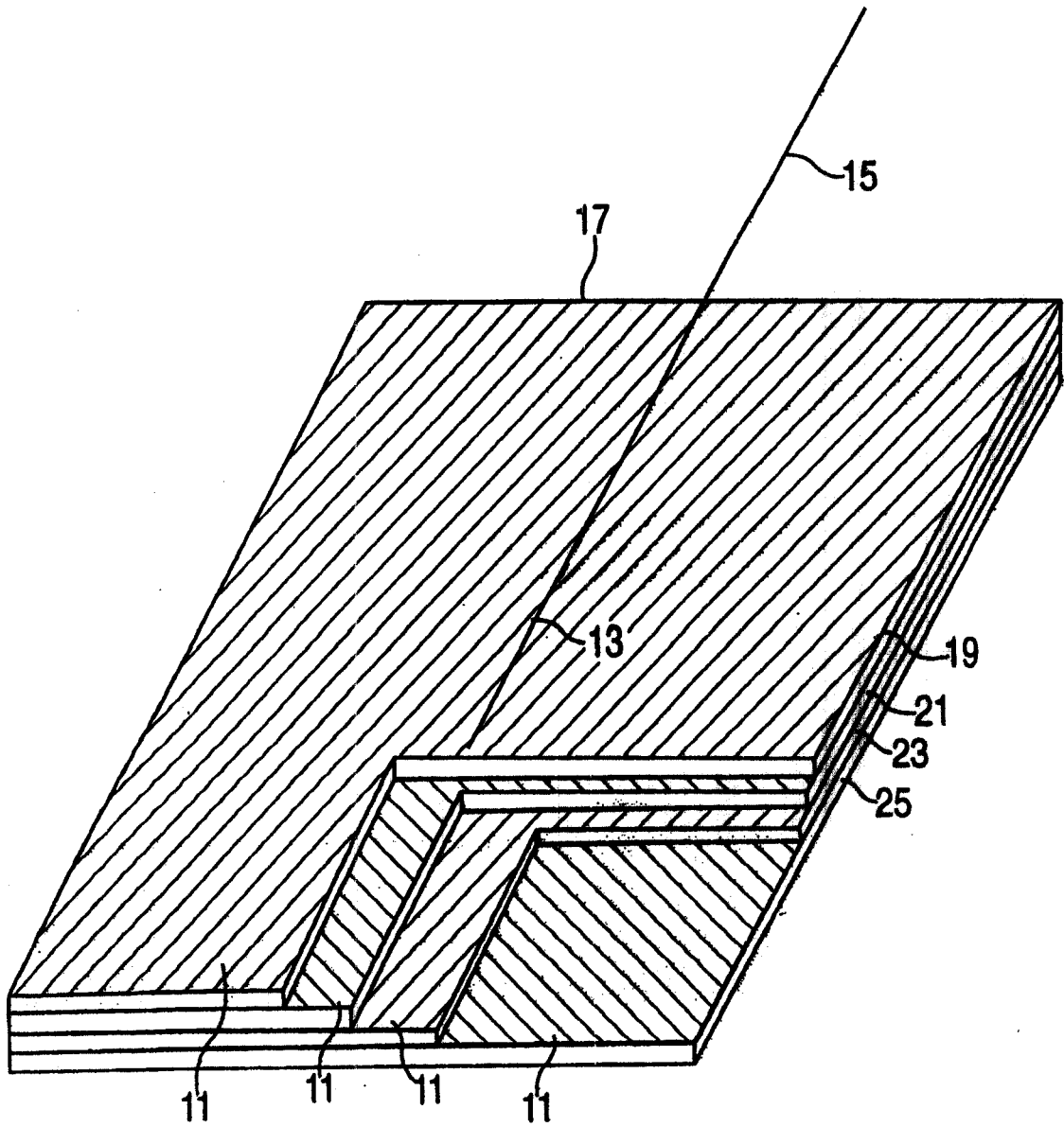


图 2

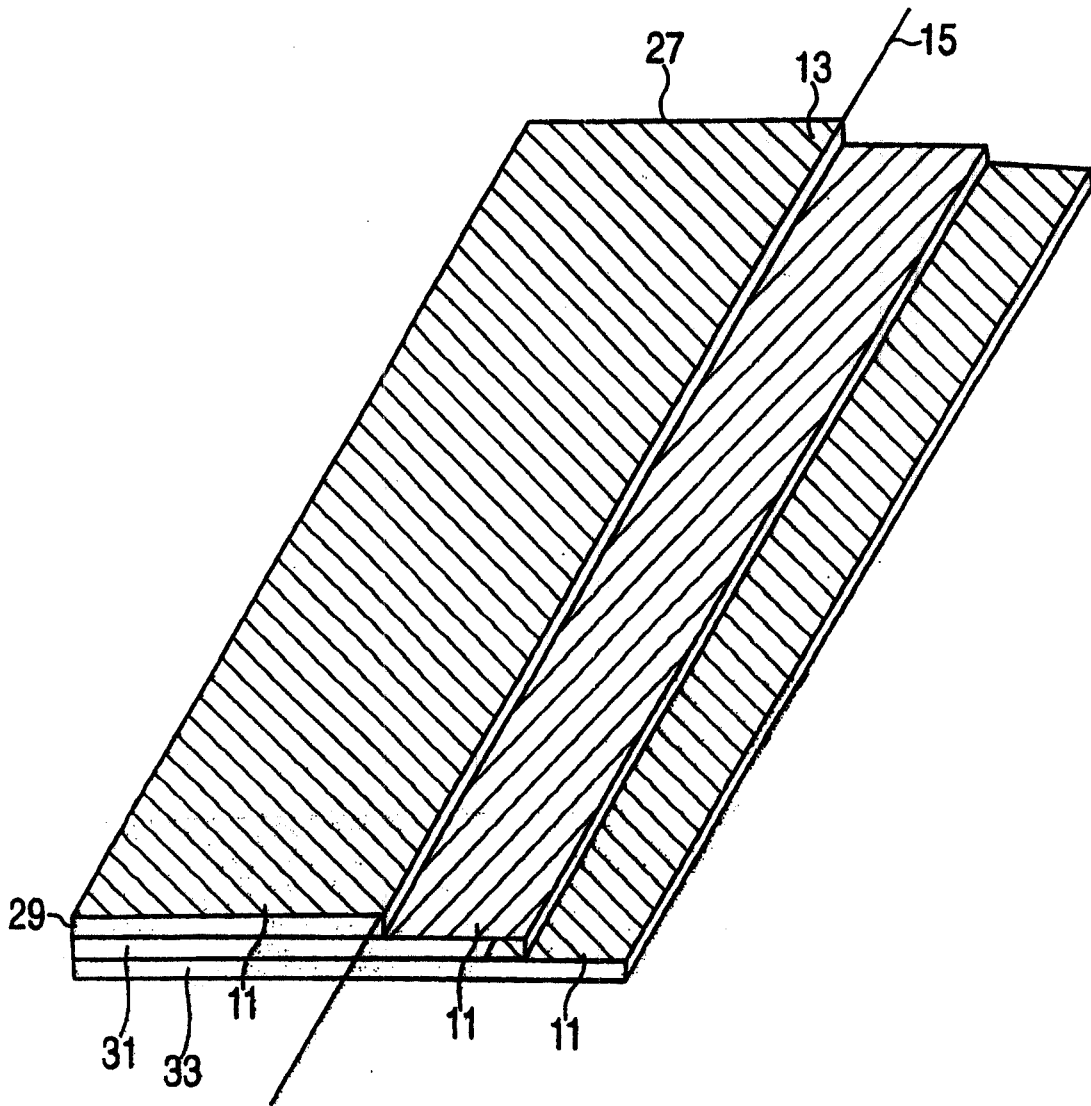


图 3

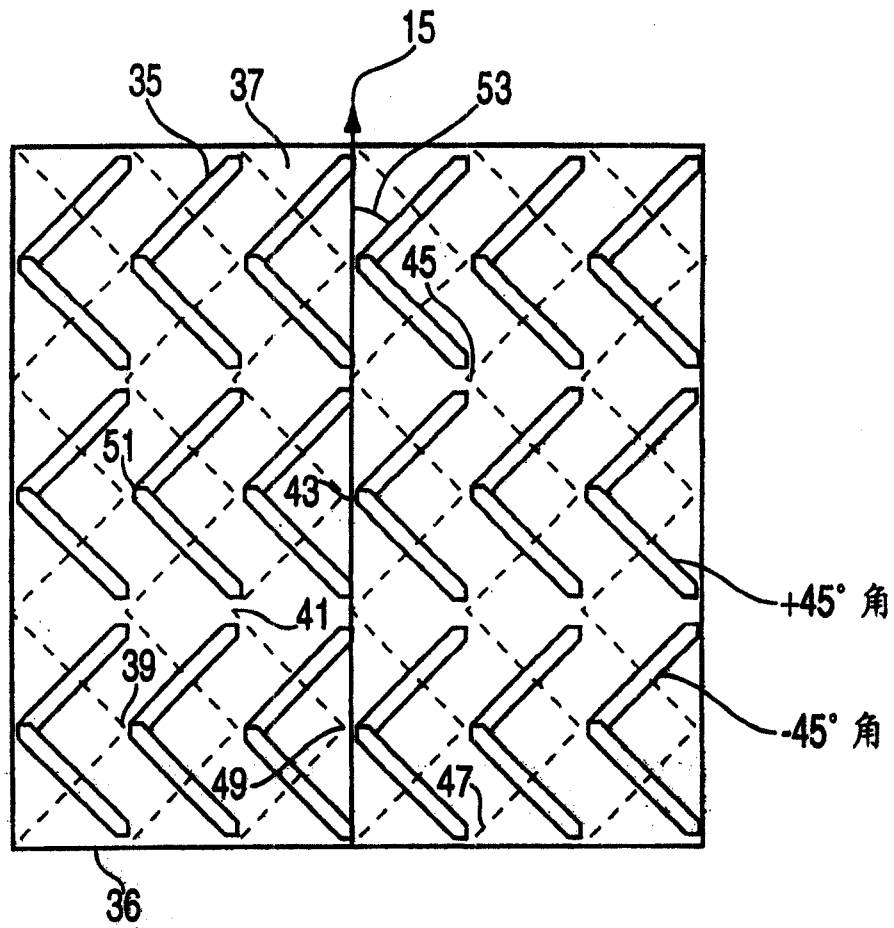


图 4

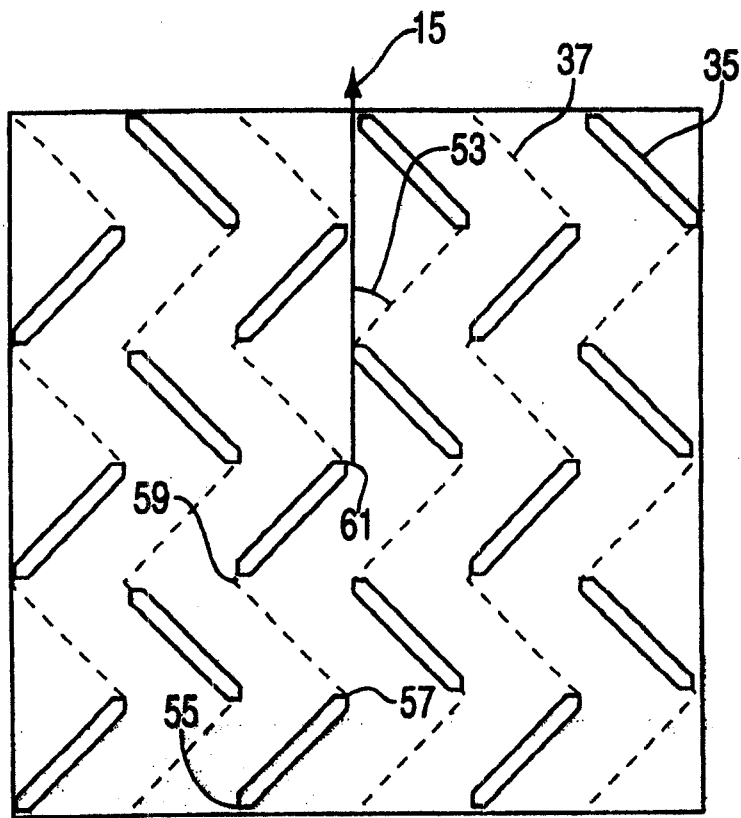


图 5

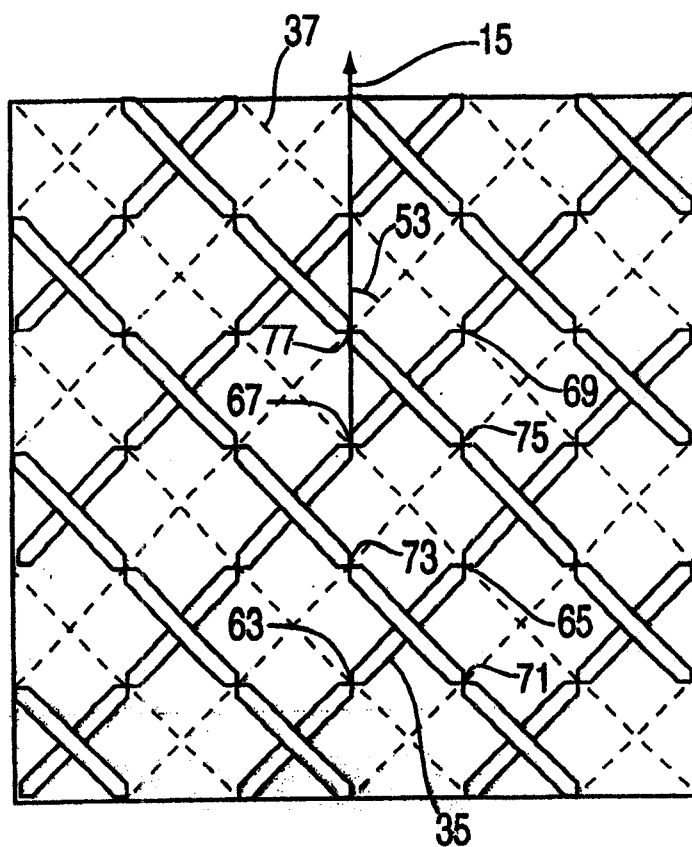
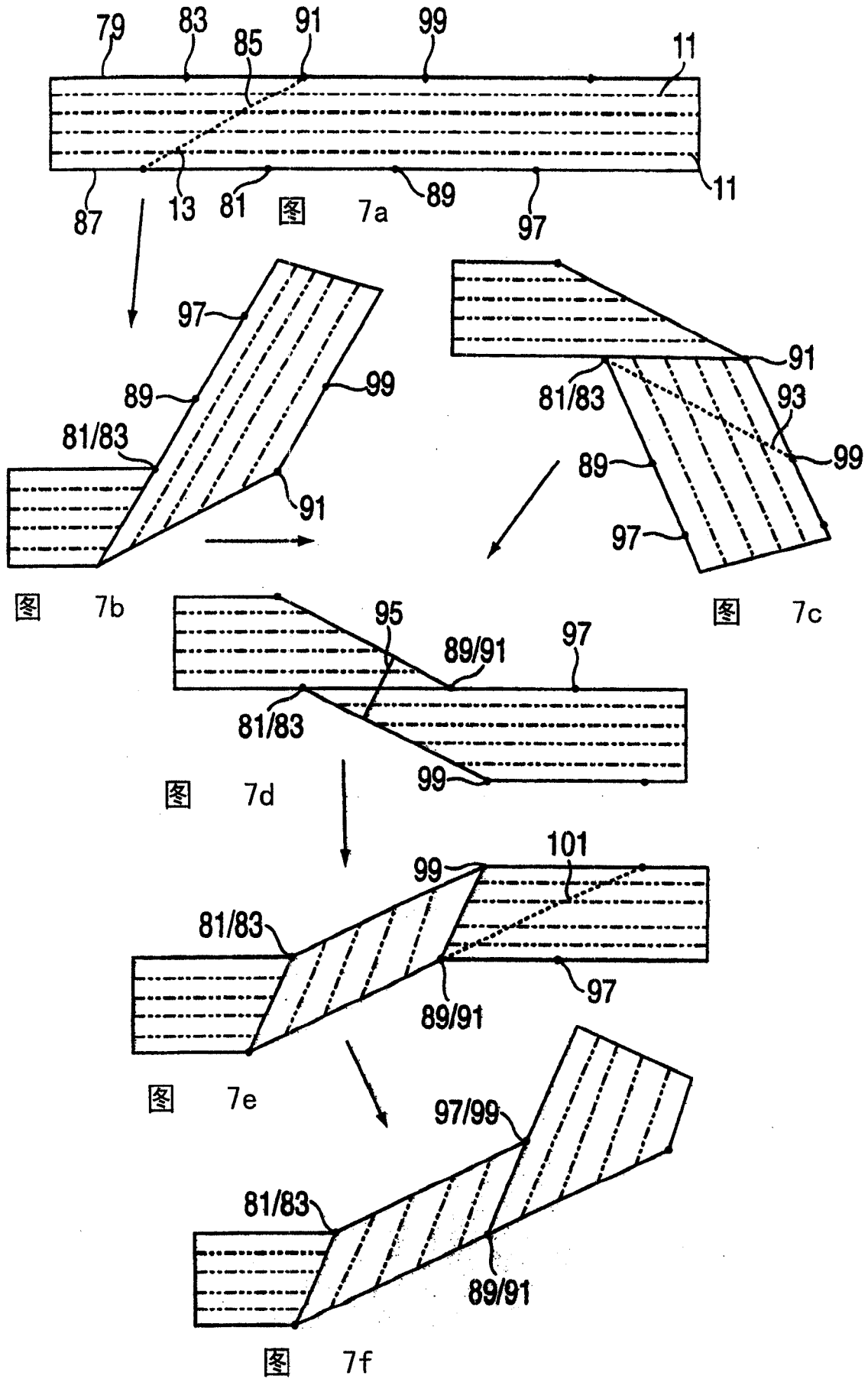


图 6



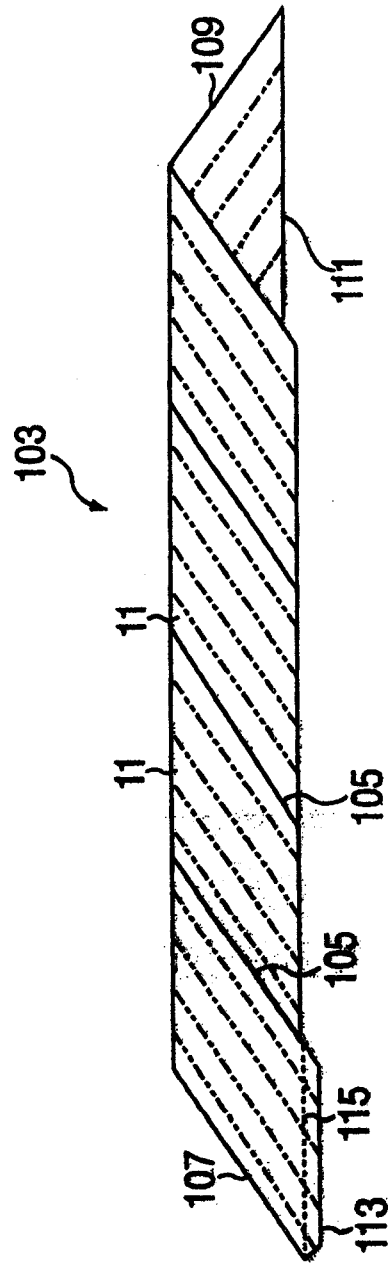


图 8

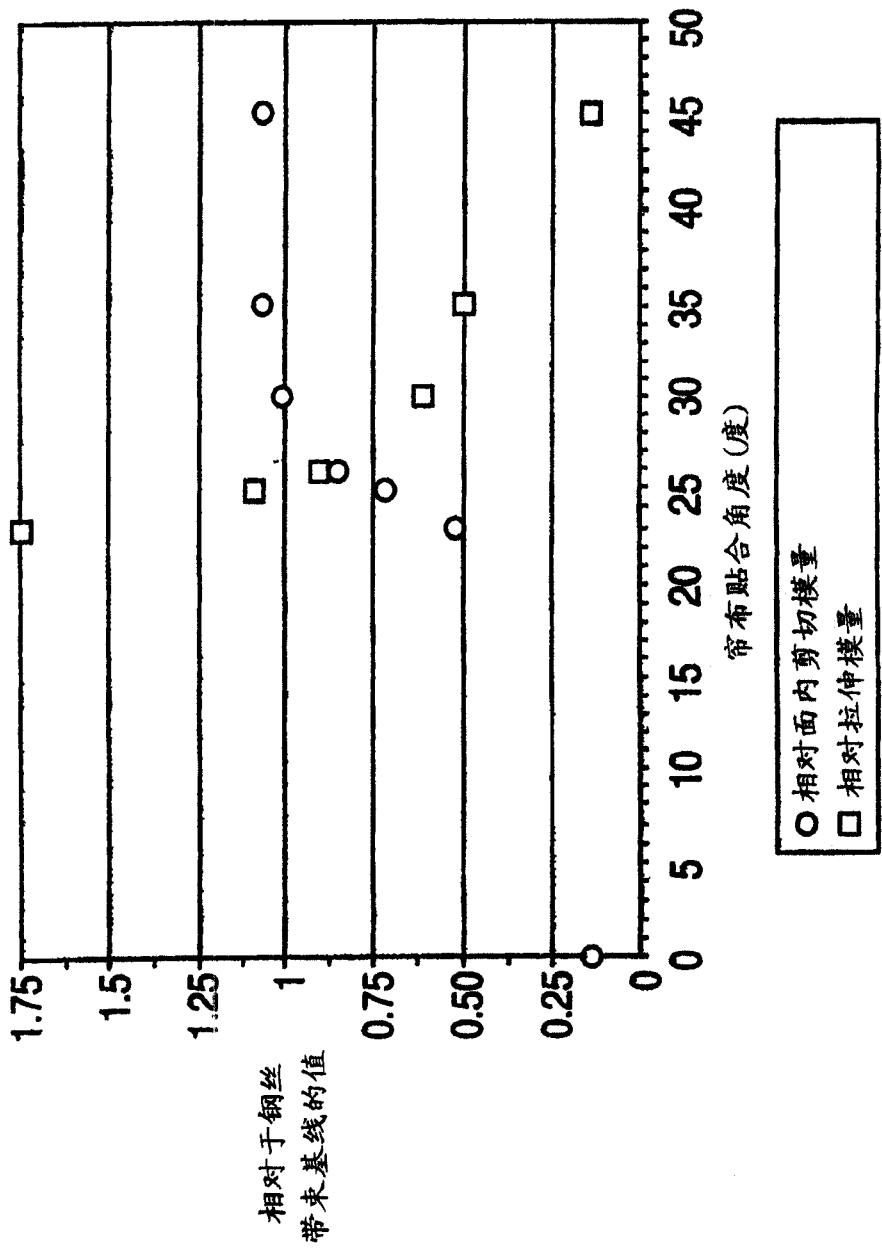


图 9