



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102076896 B

(45) 授权公告日 2012.06.20

(21) 申请号 200980125090.4

D01F 6/60 (2006.01)

(22) 申请日 2009.04.28

(30) 优先权数据

10-2008-0039993 2008.04.29 KR

10-2008-0039924 2008.04.29 KR

10-2008-0040179 2008.04.30 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.12.29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2009/002232 2009.04.28

(87) PCT申请的公布数据

W02009/134063 KO 2009.11.05

(73) 专利权人 可隆工业株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 权昭延

(74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327

代理人 林锦辉 陈英俊

(51) Int. Cl.

D02G 3/48 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 特开平 6-136630 A, 1994.05.17, 全文.

JP 特开 2006-207067 A, 2006.08.10, 全文.

CN 1615381 A, 2005.05.11, 全文.

JP 特开 2005-171431 A, 2005.06.30, 全文.

EP 0823499 A1, 1998.02.11, 全文.

CN 1727540 A, 2006.02.01, 全文.

CN 1255171 A, 2000.05.31, 全文.

JP 特开平 11-189916 A, 1999.07.13, 全文.

福原节雄. 轮胎帘线的发展趋势. 《橡胶参考资料》. 1997, 第 27 卷 (第 7 期), 第 8-16 页.

王同英, 等. 轮胎用芳纶帘线的性能研究. 《轮胎工业》. 2002, 第 22 卷 (第 8 期), 第 476-480 页.

李汉堂. 轮胎帘线的现状及其发展前景. 《世界橡胶工业》. 2006, 第 33 卷 (第 12 期), 第 36-41 页.

审查员 陈韦态

权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图 1 页

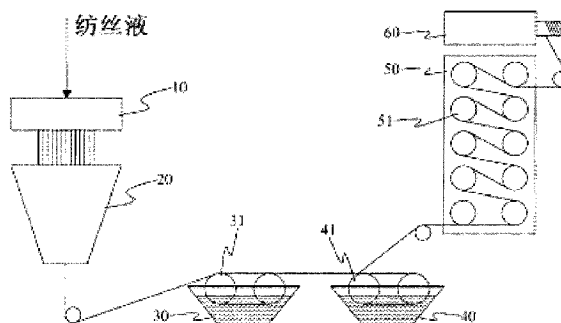
(54) 发明名称

芳族聚酰胺轮胎帘线及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种芳族聚酰胺轮胎帘线及其制造方法, 所述芳族聚酰胺轮胎帘线具有优异的初始模量变化率、拉伸应变、初始模量。本发明提供一种含有芳族聚酰胺复丝的芳族聚酰胺轮胎帘线及其制造方法, 其中, 芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的 10% 的负载的情况下、在 120°C 下被反复执行 10 次拉伸测试之后, 初始模量变化率不大于 5%。由于本发明的芳族聚酰胺轮胎帘线具有最佳的模量、最佳的结晶常数值和最佳的结晶取向常数, 因此所述芳族聚酰胺轮胎帘线在高温下呈现出极佳的初始模量变化率、拉伸应变和初始模量保留率, 因而具有极佳的抗疲劳性。因此, 当本发明的芳族聚酰胺轮胎帘线被用作轮胎强化材料时, 所述芳族聚酰胺轮胎帘线即

使在高温和高压条件下的长时间高速行驶期间, 也可以防止物理性能下降并且提高行驶性能。



1. 一种芳族聚酰胺轮胎帘线,包括:芳族聚酰胺复丝,

其中,所述芳族聚酰胺轮胎帘线的初始模量变化率由下面的算式 1 定义,并且

当所述芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的 10% 的负载的情况下、在 120℃ 下被反复拉伸 10 次之后,所述初始模量变化率不大于 5%,

算式 1:

初始模量变化率 (%) = $[(M1-M2)/M1] \times 100$,

其中,“M1”是在所述反复拉伸试验之前的初始模量值,“M2”是在所述反复拉伸试验之后的初始模量值,所述初始模量值的单位为 g/d。

2. 根据权利要求 1 所述的芳族聚酰胺轮胎帘线,其中,所述芳族聚酰胺轮胎帘线的所述初始模量变化率由上述算式 1 定义,并且

当所述芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的 10% 的负载的情况下、在 150℃ 被反复拉伸 10 次之后,所述初始模量变化率不大于 5%。

3. 根据权利要求 1 所述的芳族聚酰胺轮胎帘线,

其中,所述芳族聚酰胺轮胎帘线的强度保留率由下述算式 2 定义,并且

当所述芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的 10% 的负载的情况下、在 120℃ 下被反复拉伸 10 次之后,所述强度保留率不小于 95%,

算式 2:

强度保留率 (%) = $(S2/S1) \times 100$,

其中,“S1”是在所述反复拉伸试验之前的强度值,“S2”是在所述反复拉伸试验之后的强度值,所述强度值的单位为 g/d。

4. 根据权利要求 1 所述的芳族聚酰胺轮胎帘线,

其中,所述芳族聚酰胺轮胎帘线的强度保留率由下述算式 2 定义,并且

当所述芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的 10% 的负载的情况下、在 150℃ 下被反复拉伸 10 次之后,所述强度保留率不小于 90%,

算式 2:

强度保留率 (%) = $(S2/S1) \times 100$,

其中,“S1”是在所述反复拉伸试验之前的强度值,“S2”是在所述反复拉伸试验之后的强度值,所述强度值的单位为 g/d。

5. 根据权利要求 1 所述的芳族聚酰胺轮胎帘线,

其中,所述芳族聚酰胺轮胎帘线的拉伸应变由下述算式 3 定义,并且

当所述芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的 20% 的负载的情况下、处于在 30℃ 下 100 小时之后,所述拉伸应变为 0.01 ~ 0.3%,

算式 3:

拉伸应变 (%) = $[(L1-L0)/L0] \times 100$,

其中,“L0”是所述芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加所述负载之前的长度,“L1”是所述芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的 20% 的负载的情况下、处于在 30℃ 下 100 小时之后,所述芳族聚酰胺轮胎帘线的长度。

6. 根据权利要求 1 所述的芳族聚酰胺轮胎帘线,

其中,所述芳族聚酰胺轮胎帘线的拉伸应变由下述算式 3 定义,并且

当所述芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的 20% 的负载的情况下、处于在 120℃ 下 100 小时之后,拉伸应变为 0.3 ~ 1.0%,

算式 3:

$$\text{拉伸应变}(\%) = [(L1-L0)/L0] \times 100,$$

其中,“L0”是所述芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加负载之前的长度,“L1”是所述芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的 20% 的负载的情况下、处于在 120℃ 下 100 小时之后,所述芳族聚酰胺轮胎帘线的长度。

7. 根据权利要求 1 所述的芳族聚酰胺轮胎帘线,

其中,初始模量保留率由下述算式 4 定义,并且所述初始模量保留率不小于 95%,

算式 4:

$$\text{初始模量保留率}(\%) = (M'_{2}/M'_{1}) \times 100,$$

其中,“M' 1”是所述芳族聚酰胺轮胎帘线处于 25℃ 和 65RH% 的环境下 100 小时之后,所述芳族聚酰胺轮胎帘线的初始模量值,“M' 2”是所述芳族聚酰胺轮胎帘线处于 80℃ 和 80RH% 的环境下 100 小时之后,所述芳族聚酰胺轮胎帘线的初始模量值,所述初始模量值的单位为 g/d。

8. 根据权利要求 1 所述的芳族聚酰胺轮胎帘线,

其中,张力保留率由下述算式 5 定义,并且所述张力保留率不小于 95%,

算式 5:

$$\text{张力保留率}(\%) = (S'_{2}/S'_{1}) \times 100,$$

其中,“S' 1”是所述芳族聚酰胺轮胎帘线处于 25℃ 和 65RH% 的环境下 100 小时之后,所述芳族聚酰胺轮胎帘线的张力值,“S' 2”是所述芳族聚酰胺轮胎帘线处于 80℃ 和 80RH% 的环境下 100 小时之后,所述芳族聚酰胺轮胎帘线的张力值,所述张力值的单位为 g。

9. 根据权利要求 1 所述的芳族聚酰胺轮胎帘线,

其中,所述芳族聚酰胺复丝的结晶常数由下述算式 6 定义,并且

其中所述结晶常数为 0.9 ~ 1.0,

算式 6:

$$\text{结晶常数} = C \times D,$$

其中,“C”是所述芳族聚酰胺复丝的结晶度,“D”是所述芳族聚酰胺复丝的密度,所述密度的单位为 g/cm³。

10. 根据权利要求 1 所述的芳族聚酰胺轮胎帘线,

其中,所述芳族聚酰胺复丝的结晶取向常数由下述算式 7 定义,并且所述结晶取向常数为 0.5 ~ 0.7,

算式 7:

$$\text{结晶取向常数} = X_c \times F_c,$$

其中,“Xc”是所述芳族聚酰胺复丝的结晶度值,“Fc”是所述芳族聚酰胺复丝的取向值。

11. 根据权利要求 1 所述的芳族聚酰胺轮胎帘线,其中,所述芳族聚酰胺复丝的量模为 400 ~ 750g/d。

12. 根据权利要求 1 所述的芳族聚酰胺轮胎帘线,其中,所述芳族聚酰胺复丝包括聚对

苯二甲酰对苯二胺。

13. 根据权利要求 1 所述的芳族聚酰胺轮胎帘线,其中,在 6.75kg 的负载下,所述芳族聚酰胺轮胎帘线的中间伸长率为 0.3 ~ 1.5%。

14. 根据权利要求 1 所述的芳族聚酰胺轮胎帘线,其中,所述芳族聚酰胺轮胎帘线的干热收缩率为 0.3 ~ -1.0%。

15. 一种芳族聚酰胺轮胎帘线的制备方法,包括:

对包含有聚芳酰胺的纺丝液进行纺丝;

通过使经过纺丝的纺丝液凝固来制备复丝;

清洁所述复丝;以及

干燥和缠绕经过清洁的复丝,

其中,所述使经过纺丝的纺丝液凝固的过程包括:

通过喷丝头的孔挤出所述纺丝液;以及

通过使所述纺丝液顺序地通过气隙、装有凝固溶液的凝固浴以及凝固管来凝固所述纺丝液,所述凝固溶液含有浓度不大于 3% 的硫酸,

其中,所述喷丝头中的剪切速率 SR 和所述气隙中的拉伸系数 SF 满足下述算式 8,

算式 8:

$$50,000 \leq SR + (20,000 \times SF) \leq 1,000,000,$$

其中,所述剪切速率 SR 是通过用所述纺丝液从所述喷丝头的所述孔挤出时的速率除以所述喷丝头的所述孔的直径而得到的,所述拉伸系数 SF 是通过用细丝经过所述凝固管排出时的速率除以所述纺丝液从所述喷丝头的所述孔挤出时的速率而得到的,所述剪切速率 SR 的单位为 秒^{-1} ,所述速率的单位为米/秒。

16. 根据权利要求 15 所述的方法,其中,从包含在所述凝固浴中的所述凝固溶液的上表面到所述凝固管的喷射口的距离在 10 至 35mm 的范围内。

17. 根据权利要求 15 所述的方法,其中,在缠绕所述复丝的过程期间,以 700 ~ 1,500 米/秒的缠绕速率缠绕经过干燥的复丝。

18. 根据权利要求 15 所述的方法,进一步包括:

利用所制备的芳族聚酰胺复丝制备成股的捻线;

将所述成股的芳族聚酰胺捻线浸渍在含有间苯二酚-甲醛-乳胶的粘合剂树脂溶液中;

在 105 ~ 200°C 下干燥经浸渍的芳族聚酰胺捻线 10 至 400 秒;以及

对经过干燥的成股的芳族聚酰胺捻线进行 105 ~ 300°C 的热处理 10 至 400 秒。

芳族聚酰胺轮胎帘线及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种芳族聚酰胺轮胎帘线及其制造方法,更具体地,涉及一种在初始模量变化率、拉伸应变、初始模量和强度保留率方面性能优异的芳族聚酰胺轮胎帘线及其制造方法。因此,如果将本发明的芳族聚酰胺轮胎帘线用作轮胎强化材料,则即使在长时间高速行驶时也可以将特性下降减小至最低。

背景技术

[0002] 轮胎帘线,尤其是经过粘合剂处理的轮胎帘线,通常被用作充气轮胎的强化材料。轮胎帘线可以由尼龙纤维、聚酯纤维或纤维素基改性天然纤维 (cellulose-based modified natural fiber) 制成。提高最终获得的橡胶产品的性能的方法是为了提高被用作强化材料的轮胎帘线的特性。

[0003] 一般而言,具有优异伸长率和强度的尼龙纤维可以用作强化材料,所述强化材料用于施加有高负载的大型卡车以及在表面粗糙的公路(例如,未铺砌的公路)上行驶的车辆。然而,由于尼龙纤维模量低,因此尼龙纤维不适用于高速驾驶的赛车以及需要平稳且舒适地乘坐的车辆。

[0004] 与尼龙纤维相比,聚酯纤维具有优异的尺寸稳定性和价格竞争力。在这方面,更多的聚酯纤维已被越来越多地用于轮胎帘线领域。然而,由于低耐热性和与橡胶的黏合度下降,因此聚酯纤维不适用于高速行驶的汽车。

[0005] 诸如人造丝纤维的纤维素基改性天然纤维具有极好的强度保留率和尺寸稳定性。然而,纤维素基改性天然纤维的强度会因水分而下降。因此,在利用纤维素基改性天然纤维制造轮胎的方法中,需要复杂的过程来防止产生水分。

[0006] 同时,需要用于重型设备车辆、赛车、飞机以及农用运输车的轮胎强化纤维帘线的强度和模量高于聚酯或尼龙纤维的强度和模量。

[0007] 可以提供高强度和模量的纤维是芳族聚酰胺纤维,即,一种聚芳酰胺纤维。

[0008] 然而,芳族聚酰胺纤维具有高模量和低伸长率。因此,如果在高负载和压力的环境下反复地使用芳族聚酰胺纤维制备的轮胎帘线疲劳 (fatigue),那么,由于芳族聚酰胺纤维的低抗疲劳性,用芳族聚酰胺纤维制备的轮胎帘线会存在下述问题。

[0009] 当车辆高速行驶时,车辆轮胎的温度升高。尤其是,由于在车辆高速行驶期间轮胎保持高温高压,因此轮胎强化纤维帘线暴露在高温和高压的环境中。在这种情况下,如果纤维帘线的抗疲劳性低,那么帘线的性能,尤其是行驶性能,会因帘线强度的下降而降低。更严重地,轮胎会在行驶期间爆炸。

发明内容

[0010] 技术问题

[0011] 因此,考虑到上述问题而提出本发明,并且本发明的一个方面提供芳族聚酰胺轮胎帘线及其制造方法,其能够解决现有技术的一个或多个问题。

[0012] 本发明的另一方面提供一种芳族聚酰胺轮胎帘线,在长时间处于高温高压的环境中时,其特性的下降减至最小,由此保证优异的行驶性能。

[0013] 本发明的其它优点、目的和特征将在下面的说明中部分地给出,并且对于本领域普通技术人员来说,部分地通过查阅下文或从实践本发明来了解而变得显而易见。通过在书面说明书和本文的权利要求以及附图中所具体指出的结构可以实现和获得本发明的目的和其它优点。

[0014] 技术方案

[0015] 为了达到这些目的和其它优点并与本发明的目的相一致,如在本文中具体和概括描述的,提供芳族聚酰胺轮胎帘线,包括:芳族聚酰胺复丝,其中芳族聚酰胺轮胎帘线的初始模量变化率由下面的算式 1 定义,并且当芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的 10% 的负载的情况下、在 120℃ 下被反复拉伸 10 次之后,初始模量变化率不大于 5%,

[0016] [算式 1]

[0017] 初始模量变化率 (%) = $[(M1-M2)/M1] \times 100$

[0018] 其中,“M1”是在反复拉伸试验之前的初始模量值 (g/d),“M2”是在反复拉伸试验之后的初始模量值 (g/d)。

[0019] 此时,芳族聚酰胺轮胎帘线的初始模量变化率由上述算式 1 定义,并且当芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的 10% 的负载的情况下、在 150℃ 下被反复拉伸 10 次之后,初始模量变化率不大于 5%。

[0020] 此外,芳族聚酰胺轮胎帘线的强度保留率 (retention rate) 由下述算式 2 定义,并且当芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的 10% 的负载的情况下、在 120℃ 下被反复拉伸 10 次之后,强度保留率不小于 95%,

[0021] [算式 2]

[0022] 强度保留率 (%) = $(S2/S1) \times 100$

[0023] 其中,“S1”是在反复拉伸试验之前的强度值 (g/d),“S2”是在反复拉伸试验之后的强度值 (g/d)。

[0024] 此时,芳族聚酰胺轮胎帘线的强度保留率由下述算式 2 定义,并且当芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的 10% 的负载的情况下、在 150℃ 下被反复拉伸 10 次之后,强度保留率不小于 90%,

[0025] [算式 2]

[0026] 强度保留率 (%) = $(S2/S1) \times 100$

[0027] 其中,“S1”是在反复拉伸试验之前的强度值 (g/d),“S2”是在反复拉伸试验之后的强度值 (g/d)。

[0028] 此外,芳族聚酰胺轮胎帘线的拉伸应变由下述算式 3 定义,并且当芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的 20% 的负载的情况下、处于在 30℃ 100 下小时之后,拉伸应变在 0.01 ~ 0.3% 以内,

[0029] [算式 3]

[0030] 拉伸应变 (%) = $[(L1-L0)/L0] \times 100$

[0031] 其中,“L0”是芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加负载之前的长度,“L1”是芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的 20% 的负载的情况下、处于在 30℃ 下 100 小时之

后,芳族聚酰胺轮胎帘线的长度。

[0032] 此时,芳族聚酰胺轮胎帘线的拉伸应变由下述算式 3 定义,并且当芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的 20% 的负载的情况下、处于在 120℃ 下 100 小时之后,拉伸应变在 0.3 ~ 1.0% 以内。

[0033] [算式 3]

[0034] $\text{拉伸应变}(\%) = [(L1-L0)/L0] \times 100$

[0035] 其中,“L0”是芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加负载之前的长度,“L1”是芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的 20% 的负载的情况下、处于在 120℃ 下 100 小时之后,芳族聚酰胺轮胎帘线的长度。

[0036] 此外,初始模量保留率由下述算式 4 定义,并且初始模量保留率不小于 95%,

[0037] [算式 4]

[0038] $\text{初始模量保留率}(\%) = (M'2/M'1) \times 100$

[0039] 其中,“M'1”是芳族聚酰胺轮胎帘线处于 25℃ 和 65(RH(Relative Humidity,相对湿度))% 的环境下 100 小时之后,芳族聚酰胺轮胎帘线的初始模量值 (g/d),“M'2”是芳族聚酰胺轮胎帘线处于 80℃ 和 80(RH)% 的环境下 100 小时之后,芳族聚酰胺轮胎帘线的初始模量值 (g/d)。

[0040] 此外,张力保留率由下述算式 5 定义,并且张力保留率不小于 95%,

[0041] [算式 5]

[0042] $\text{张力保留率}(\%) = (S'2/S'1) \times 100$

[0043] 其中,“S'1”是芳族聚酰胺轮胎帘线处于 25℃ 和 65RH% 的环境下 100 小时之后,芳族聚酰胺轮胎帘线的张力值 (g),“S'2”是芳族聚酰胺轮胎帘线处于 80℃ 和 80RH% 的环境下 100 小时之后,芳族聚酰胺轮胎帘线的张力值 (g)。

[0044] 此外,芳族聚酰胺轮胎帘线的结晶常数由下述算式 6 定义,并且结晶常数为 0.9 ~ 1.0,

[0045] [算式 6]

[0046] $\text{结晶常数} = C \times D,$

[0047] 其中,“C”是芳族聚酰胺复丝的结晶度,“D”是芳族聚酰胺复丝的密度 (g/cm³)。

[0048] 此外,芳族聚酰胺复丝的结晶取向常数由下述算式 7 定义,并且结晶取向常数为 0.5 ~ 0.7,

[0049] [算式 7]

[0050] $\text{结晶取向常数} = Xc \times Fc,$

[0051] 其中,“Xc”是芳族聚酰胺复丝的结晶度值,“Fc”是芳族聚酰胺复丝的取向值。

[0052] 芳族聚酰胺复丝的模量为 400 ~ 750g/d。

[0053] 芳族聚酰胺复丝包括聚对苯二甲酰对苯二胺 (poly(paraphenylene terephthalamide))。

[0054] 在 6.75kg 的负载下,芳族聚酰胺轮胎帘线的中间伸长率 (medium elongation) 为 0.3 ~ 1.5%。

[0055] 芳族聚酰胺轮胎帘线的干热收缩率为 0.3 ~ -1.0%。

[0056] 在本发明的另一方面,提供一种芳族聚酰胺轮胎帘线的制备方法,包括:对包含有

聚芳酰胺的纺丝液进行纺丝；通过使经过纺丝的纺丝液凝固来制备复丝；清洁复丝；以及干燥和缠绕经过清洁的复丝，

[0057] 其中，使经过纺丝的纺丝液凝固的过程包括：通过喷丝头的孔挤出纺丝液；以及通过使纺丝液顺序地通过气隙、装有凝固溶液的凝固浴以及凝固管来凝固纺丝液，所述凝固溶液含有浓度不大于 3% 的硫酸，

[0058] 其中，喷丝头中的剪切速率 (shear rate, SR) 和气隙中的拉伸系数 (stretch factor, SF) 满足下述算式 8，

[0059] [算式 8]

[0060] $50,000 \leq SR + (20,000 \times SF) \leq 1,000,000$,

[0061] 其中，剪切速率 (SR) (秒^{-1}) 是通过用纺丝液从喷丝头的孔挤出时的速率 (米/秒) 除以喷丝头的孔的直径 (R) 而得到的，拉伸系数 (SF) 是通过用细丝经过凝固管排出时的速率 (米/秒) 除以纺丝液从喷丝头的孔挤出时的速率 (米/秒) 而得到的。

[0062] 此外，从包含在凝固浴中的凝固溶液的上表面到凝固管的喷射口的距离 (L) 在 10 至 35mm 的范围内。

[0063] 在缠绕复丝的过程期间，以 700 ~ 1,500 米/秒的缠绕速率缠绕经过干燥的复丝。

[0064] 所述方法进一步包括：利用所制备的芳族聚酰胺复丝制备成股的捻线；将成股的芳族聚酰胺捻线浸渍在含有间苯二酚-甲醛-乳胶 (Resorcinol-Formaldehyde-Latex, RFL) 的粘合剂树脂溶液中；在 105 ~ 200°C 下干燥经过浸渍的芳族聚酰胺捻线 10 至 400 秒；以及对经过干燥的成股的芳族聚酰胺捻线进行 105 ~ 300°C 的热处理 10 至 400 秒。

[0065] 有益效果

[0066] 根据本发明，芳族聚酰胺轮胎帘线具有最佳的模量、最佳的结晶常数和最佳的结晶取向常数，从而使得芳族聚酰胺轮胎帘线在初始模量变化率、拉伸应变、初始模量保留率方面性能优异，由此获得良好的抗疲劳性。因此，如果本发明的芳族聚酰胺轮胎帘线被用作轮胎强化材料，则可以通过防止在反复连续产生高温和高压的高速行驶期间的性能退化获得高行驶性能。

附图说明

[0067] 图 1 图示了根据本发明一个实施例的芳族聚酰胺复丝的制备过程；和

[0068] 图 2 图示了根据本发明一个实施例的纺丝设备。

具体实施方式

[0069] 现在将对本发明的优选实施例进行详细描述，其例子将在附图中示出。在任何可能的情况下在所有附图中将使用相同的附图标记表示相同或相似的部件。

[0070] 在下文中，将参照附图详细描述根据本发明一个实施例的芳族聚酰胺轮胎帘线的制造方法。

[0071] 首先，可以使用通过下述方法制备的聚芳酰胺制造用于芳族聚酰胺轮胎帘线的芳族聚酰胺复丝。

[0072] 通过下述方法制备聚芳酰胺。

[0073] 通过向有机溶剂中加入无机盐来制备聚合溶剂。所述有机溶剂可以是基于酰胺的

有机溶剂、基于尿素的有机溶剂或者是它们的混合物,例如,N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)、六甲基磷酰三胺(HMPA)、N,N,N',N'-四甲基脲(TMU)、N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)或它们的混合物。

[0074] 接着,通过在聚合溶剂中溶解芳族二胺来制备混合溶液。例如,芳族二胺可以是对苯二胺(para-phenylenediamine)、4,4'-二氨基联苯(4,4'-diaminobiphenyl)、2,6-二氨基萘(2,6-naphthalenediamine)、1,5-二氨基萘(1,5-naphthalenediamine)或4,4'-二氨基苯甲酰苯胺(4,4'-diaminobenzanilide)。但是,本发明不限于此。

[0075] 接着,将预定量的芳香族二酰基卤(aromatic diacid halide)加入混合溶液中,同时搅拌混合溶液,由此进行初步聚合。例如,芳族二酰基卤可以是对苯二甲酰氯(terephthaloyl dichloride)、4,4'-苯甲酰二氯(4,4'-benzoyl dichloride)、2,6-萘二甲酰氯(2,6-naphthalenedicarboxyl acid dichloride)或1,5-萘二甲酰氯(1,5-naphthalenedicarboxyl acid dichloride)。但是,本发明不限于此。

[0076] 在完成初步聚合过程之后,将芳香族二酰基卤加入初步聚合物中,由此最终获得聚芳酰胺。

[0077] 通过聚合过程最终获得的聚芳酰胺的具体例子可以是聚对苯二甲酰对苯二胺(poly(paraphenylene terephthalamide;PPD-T))、聚(4,4'-N-苯甲酰苯胺对苯二甲酰胺)(poly(4,4'-benzanilide terephthalamide))、聚(对亚苯基-4,4'-亚联苯基-二羧酰胺)(poly(paraphenylene-4,4'-biphenylene-dicarboxyl acid amide))、或聚(对亚苯基-2,6-萘二甲羧酰胺)(poly(paraphenylene-2,6-naphthalenedicarboxyl acid amide))。

[0078] 接着,向包含聚芳酰胺的聚合溶液中加入碱性化合物,以便中和在聚合反应期间产生的酸。接着,粉碎(crush)已通过中和过程除去了酸的聚芳酰胺。其后,从聚芳酰胺中提取和除去聚合溶剂。

[0079] 在提取过程之后,进行脱水过程,以除去残留的水。然后,通过干燥过程完成聚芳酰胺的制备。

[0080] 通过在溶剂中溶解利用上述方法制备的特性粘度(IV)大于5.0的聚芳酰胺来制备纺丝液,其中所述溶剂可以使用浓度为97%至100%的浓硫酸。除了浓硫酸,还可以使用氯化硫酰(chloro-sulfuric acid)或氟化硫酰(fluoro-sulfuric acid)。为了平稳地进行纺丝过程,优选地,纺丝液中聚合物的浓度约为10重量%至25重量%。

[0081] 接着,如图1所示,可以使用通过上述方法制备的聚芳酰胺制备芳族聚酰胺复丝。通过将特性粘度(IV)为5.0至7.0的聚芳酰胺,例如聚对苯二甲酰对苯二胺(poly(paraphenylene terephthalamide;PPD-T)),溶解在浓硫酸中来制备纺丝液。接着,所制备的纺丝液通过喷丝头10被挤出,然后经过与非凝固液体层相对应的气隙17,在凝固单元20中凝固,由此制备复丝。

[0082] 其后,从复丝中除去残留的硫酸。通过经过填充有水或水和碱性溶液的混合物的清洗槽30和40除去残留在复丝中的硫酸。

[0083] 其后,在干燥单元50的干燥辊51中进行用于从复丝中除去残留的水的干燥过程。通过利用卷绕机(winder)60缠绕经过干燥的复丝,由此最终获得芳族聚酰胺复丝。

[0084] 一般而言,用于轮胎帘线的芳族聚酰胺复丝具有高模量和结晶度。因此,如果在高负载和压力下,反复地使芳族聚酰胺轮胎帘线疲劳,则使用芳族聚酰胺复丝制备的芳族聚

酰胺轮胎帘线可能存在下述问题。

[0085] 因此,具有低抗疲劳性的轮胎强化芳族聚酰胺帘线在伴随以高温和高压的高速行驶期间,其性能显著退化,由此导致行驶性能降低。

[0086] 为了制造在初始模量变化率、拉伸应变、初始模量保留率方面性能优异的芳族聚酰胺轮胎帘线,提供一种芳族聚酰胺复丝,其具有最佳的模量、最佳的结晶常数和最佳的结晶取向常数,由此提高轮胎帘线的抗疲劳性。

[0087] 为了获得具有最佳的模量、最佳的结晶常数和最佳的结晶取向常数的芳族聚酰胺复丝,在适当的纺丝和凝固条件下制备纺丝液。

[0088] 如同从纺丝条件的实验结果所知的,芳族聚酰胺复丝的晶体结构受剪切速率 (SR) 和拉伸系数 (SF) 影响。同时,基于凝固条件的实验结果,可知芳族聚酰胺复丝的晶体结构很大程度上受凝固溶液 22 的成分以及凝固单元 20 的结构影响。

[0089] 为了说明根据本发明的最佳纺丝和凝固条件,将参照图 2 说明纺丝设备。如图 2 所示,从喷丝头 10 的孔 15 中挤出的纺丝液通过顺序地经过气隙 17、凝固浴 21 以及凝固管 23 而凝固,由此制备复丝。

[0090] 喷丝头 10 设置有多个孔 15,其中,每个孔 15 都具有 0.1mm 或更小的直径。如果喷丝头 10 的每个孔 15 的直径都大于 0.1mm,则细丝的强度因所制备的细丝的分子取向差而下降。

[0091] 凝固浴 21 位于喷丝头 10 的下面,其中,凝固浴 21 中充满凝固溶液 22。在凝固浴 21 的下面有凝固管 23。因此,当纺丝液在从喷丝头 10 的孔 15 挤出之后落下时,纺丝液通过顺序地经过气隙 17 和凝固溶液 22 而凝固,由此制备细丝。细丝通过凝固浴 21 下的凝固管 23 被排出。由于凝固溶液 22 和细丝通过凝固管 23 被排出,因此,必需根据所排出的量连续地向凝固浴 21 供应凝固溶液。此外,在凝固管 23 中有喷射口 24,以便将凝固溶液从喷射口 24 喷出到穿过凝固管 23 的细丝上。

[0092] 为了制备具有最佳的模量、最佳的结晶常数和最佳的结晶取向常数的芳族聚酰胺复丝,喷丝头 10 中的剪切速率 (SR) 和气隙 17 中的拉伸系数 (SF) 满足下述算式 8。

[0093] [算式 8]

[0094] $50,000 \leq SR + (20,000 \times SF) \leq 1,000,000$

[0095] 在上述算式 8 中,剪切速率 (SR) (秒^{-1}) 是通过用纺丝液从喷丝头 10 的孔 15 挤出时的速率 (米 / 秒) 除以喷丝头 10 的孔 15 的直径 (R) 而得到的。拉伸系数 (SF) 是通过用细丝经过凝固管 23 排出时的速率 (米 / 秒) 除以纺丝液从喷丝头 10 的孔 15 挤出时的速率 (米 / 秒) 而得到的。

[0096] 如果通过适当地设置纺丝液从喷丝头 10 的孔 15 挤出时的速率、喷丝头 10 的孔 15 的直径 (R)、细丝经过凝固管 23 排出时的速率以及纺丝液从喷丝头 10 的孔 15 排出时的速率,使其满足上述条件,则可以获得模量为 400 至 750g/d 的芳族聚酰胺复丝。

[0097] 如果“ $SR + (20,000 \times SF)$ ”的值小于 50,000,则芳族聚酰胺复丝的取向下降,使得模量小于 400g/d。同时,如果“ $SR + (20,000 \times SF)$ ”的值大于 1,000,000,则芳族聚酰胺复丝的模量大于 750g/d。因此,由于缺陷增加而无法获得最佳的结晶常数和最佳的结晶取向常数。就是说,由芳族聚酰胺复丝制备的轮胎帘线的抗疲劳性低。如果由抗疲劳性低的芳族聚酰胺复丝制备的轮胎帘线被用于制造长时间在高温和高压下进行高速行驶的轮胎,则行

驶性能会因显著降低的特性而极大地降低。

[0098] 接着,从容纳在凝固浴 21 中的凝固溶液 22 的上表面到凝固管 23 的喷射口 24(更具体地,到喷射口 24 的上端)的距离(L)在 10 至 35mm 之间的范围内。如果距离(L)小于 10mm,则凝固溶液 22 被喷向未充分凝固的细丝,因此会损坏细丝的结晶取向。同时,如果距离(L)大于 35mm,则凝固溶液 22 被喷向完全凝固的细丝,因此会损坏细丝的表面。因此,必须在细丝被适度地凝固的状态下进行从喷射口 24 喷射凝固溶液 22 的过程。在这方面,优选地,距离(L)在 10 至 35mm 的范围内。

[0099] 更优选地,从容纳在凝固浴 21 中的凝固溶液 22 的上表面到凝固浴 21 的底部的距离(L_1) 在 5 至 15mm 之间的范围内。如果距离(L_1) 小于 5mm,则因空气涡流而难以控制纺丝过程。同时,如果距离(L_1) 大于 15mm,则细丝会在凝固浴 21 中被过度凝固,由此导致难以设置喷射口 24 的位置。就是说,如果细丝在凝固浴 21 中被过度凝固,则喷射口 24 必须被放置在与凝固管 23 上端毗邻之处,以便在细丝完全凝固之前喷射凝固溶液 22。然而,如果喷射口 24 的位置过于靠近凝固管 23 的上端,则会导致凝固溶液 22 在细丝不够集中的情况下被喷射的问题。

[0100] 优选地,从凝固浴 21 的底部到喷射口 24(更具体地,到喷射口 24 的上端)的距离(L_2) 在 5 至 20mm 之间的范围内。如果距离(L_2) 小于 5mm,则凝固溶液会在细丝不够集中的情况下被喷射,因此难以使细丝均匀地凝固。同时,如果距离(L_2) 大于 20mm,则会导致对容纳在凝固浴 21 中的凝固溶液 22 的抽吸不良。就是说,当从喷射口 24 喷出凝固溶液 22 时,在凝固浴 21 和凝固管 23 之间产生压强差,因此,容纳在凝固浴 21 中的凝固溶液 22 被快速地抽吸到凝固管 23。在这种情况下,如果喷射口 24 的位置距离凝固浴 21 的底部远,则会降低凝固溶液 22 的抽吸效率。

[0101] 优选地,凝固溶液 22 中含有硫酸,其中,硫酸的浓度最好不大于 3%。诸如晶体粒度(crystal size)和结晶度的晶体结构在很大程度上受水溶液中的硫酸的浓度影响。

[0102] 如果凝固溶液 22 中不含硫酸,则纺丝液中的硫酸因大的浓度梯度而被迅速地除去,从而会导致复丝的内层和外层的晶体结构存在极大的差异。在复丝的外层,硫酸被快速地从除去,因此其结晶不均匀,这会导致晶体粒度小和结晶度低。在复丝的内层,硫酸被缓慢地从除去,因此可以实现大的晶体粒度和高结晶度。由于复丝的内层和外层之间的特性差异大,复丝具有相当低的模量和低断裂强度。因此,如果将具有相当低的模量和低断裂强度的复丝用于轮胎帘线,则在高温下的高速行驶期间,特性会迅速下降,就是说,会导致严重的安全问题。

[0103] 同时,如果凝固溶液 22 中硫酸的浓度高于 3%,则硫酸由于浓度梯度小被缓慢地从纺丝液中除去。因此,在结构上,复丝的内层和外层不存在大的差异。如果所制备的复丝具有大的晶体粒度和高结晶度,则它具有相当高的模量。然而,由具有高模量的芳族聚酰胺复丝制备的轮胎帘线由于在初始模量变化率、拉伸应变、初始强度保留率方面的特性差而具有低抗疲劳性。因此,如果由抗疲劳性低的芳族聚酰胺复丝制备的轮胎帘线被用于长时间在高温和高压下进行高速行驶的轮胎,则行驶性能会因显著下降的特性而极大地降低。更严重地,会在行驶期间爆胎。

[0104] 为了制备具有最佳模量和晶体结构的芳族聚酰胺复丝,在凝固溶液 22 中包含硫酸以凝固纺丝液,其中,优选地,硫酸的浓度不大于 3%。

[0105] 为了制备具有最佳结晶常数和结晶取向常数的芳族聚酰胺复丝,需要适当的缠绕速率。结晶体向常数很大程度上受缠绕速率影响。由于缠绕速率逐渐增大,使得剪切应力逐渐增大,因此取向的晶体增加,致使模量增加。

[0106] 然而,如果缠绕速率过大,则剪切应力变得过大,从而导致多个不均匀的晶体降低断裂强度。此外,所制备的芳族聚酰胺复丝具有低的断裂强度和高模量。并且,具有低的断裂强度和高模量的上述芳族聚酰胺复丝所制备的轮胎帘线具有低抗疲劳性。因此,在高温和高压下的高速行驶期间,具有低抗疲劳性的轮胎帘线的性能显著下降,由此会导致行驶性能降低。

[0107] 同时,如果缠绕速率过低,则难以获得高取向的晶体,由此降低产量。此外,模量因低取向的晶体而降低。如果具有低模量的芳族聚酰胺复丝被用于轮胎帘线的强化材料,则在高温和高压下的高速行驶期间,行驶性能会因尺寸稳定性下降而降低。

[0108] 优选地,以 700 ~ 1,500 米/秒的缠绕速率制备芳族聚酰胺复丝。如果缠绕速率小于 700 米/秒,则会因模量低而导致产量低,以及耐用性和尺寸稳定性下降。同时,如果缠绕速率大于 1,500 米/秒,则由于取向晶体增加而使得模量高以及断裂强度低,因此,在高速行驶期间,行驶性能因芳族聚酰胺复丝特性中的抗疲劳性低以及耐用性低而降低。

[0109] 根据本发明制备的芳族聚酰胺复丝的结晶常数为 0.9 ~ 1.0,其由下述算式 6 定义。

[0110] [算式 6]

[0111] 结晶常数 = $C \times D$,

[0112] 其中,“C”是芳族聚酰胺复丝的结晶度,“D”是芳族聚酰胺复丝的密度 (g/cm^3)。

[0113] 如果芳族聚酰胺复丝的结晶常数大于 1.0,则模量因结晶度高而增高。因此,由结晶常数大于 1.0 的芳族聚酰胺复丝制备的芳族聚酰胺轮胎帘线具有低抗疲劳性,因此,行驶性能降低并且轮胎的成形性降低。同时,如果芳族聚酰胺复丝的结晶常数小于 0.9,则断裂强度以及模量会因结晶度低而不足。因此,由结晶常数小于 0.9 的芳族聚酰胺复丝制备的芳族聚酰胺轮胎帘线具有高初始模量变化率和低强度保留率,由此导致耐用性和尺寸稳定性下降。

[0114] 根据本发明制备的芳族聚酰胺复丝的晶体取向常数为 0.5 ~ 0.7,其由下述算式 7 定义。

[0115] [算式 7]

[0116] 晶体取向常数 = $X_c \times F_c$,

[0117] 其中,“ X_c ”是芳族聚酰胺复丝的结晶度值,“ F_c ”是芳族聚酰胺复丝的取向值。

[0118] 如果芳族聚酰胺复丝的晶体取向常数大于 0.7,则芳族聚酰胺复丝由于高晶体取向而具有过高的模量。因此,由于使用具有过高的模量的芳族聚酰胺复丝制备的芳族聚酰胺轮胎帘线具有低抗疲劳性,行驶性能下降,并且轮胎的成形性也下降。同时,芳族聚酰胺复丝的晶体取向常数小于 0.5,断裂强度和模量因结晶度低而不足。因此,由晶体取向常数小于 0.5 的芳族聚酰胺复丝制备的芳族聚酰胺轮胎帘线在高温和潮湿的环境下具有高初始模量变化率和低强度保留率,由此导致在高速行驶期间耐用性和尺寸稳定性下降。

[0119] 本发明制备的芳族聚酰胺复丝的模量为 400 ~ 750g/d。如果芳族聚酰胺复丝的模量大于 750g/d,则其模量过大。因此,由模量过大的芳族聚酰胺复丝制备的芳族聚酰胺轮胎

帘线会导致行驶性能低和轮胎成形性下降。同时,如果芳族聚酰胺复丝的模量小于400g/d,则因模量低而难以获得抵抗外力的足够的阻力。由模量低的芳族聚酰胺复丝制备的芳族聚酰胺轮胎帘线会导致高速行驶的承载能力差,由此使行驶性能降低。

[0120] 下面将描述芳族聚酰胺轮胎帘线的制备过程。

[0121] 为了提高断裂的强度,并同时增大与橡胶的粘附力,利用上述芳族聚酰胺复丝通过初捻和终捻制备成股的捻线。

[0122] 在通过使用捻线机对芳族聚酰胺复丝进行初捻后,对经过初捻的芳族聚酰胺复丝进行终捻,因此制备成股的捻线。在这种情况下,优选地,初捻和终捻中的每个的加捻数都为20~60圈(每10cm)。如果加捻数小于20圈(每10cm),则成股的捻线的强度增大,但是断裂伸长率变小,因此轮胎帘线的抗疲劳性降低。此外,成股的捻线的表面积过小,使得与橡胶的粘附力下降。同时,如果加捻数大于60圈(每10cm),则轮胎帘线的强度显著降低。

[0123] 将所制备的成股的捻线浸渍在含有间苯二酚-甲醛-乳胶(RFL)的粘合剂树脂溶液中。在这种情况下,可以使用一浴浸渍和二浴浸渍。

[0124] 可以对成股的捻线进行编织,然后用粘合剂树脂溶液处理所编织的帘线,而不是将成股的捻线直接浸渍在粘合剂树脂溶液中。

[0125] 根据本发明的一个实施例,以粘合剂树脂的提取率(pick-up rate)为成股的捻线的3重量%至12重量%的方式浸渍成股的捻线。如果提取率小于3重量%,则会导致与芳族聚酰胺轮胎帘线的橡胶的粘附力下降。同时,如果提取率大于12重量%,则粘合剂树脂过度地渗入成股的捻线,由此使断裂强度和抗疲劳性下降。

[0126] 在105至200℃下干燥经过上述浸渍过程而含有粘合剂树脂溶液的成股的捻线10至400秒。然后,对经过干燥的成股的捻线进行105至300℃的热处理10至400秒,由此完成制备芳族聚酰胺轮胎帘线的过程。执行干燥过程以从成股的捻线中除去水分,执行热处理以通过粘合剂树脂与成股的捻线之间的反应提高橡胶和成股的捻线之间的粘附力。

[0127] 如果用于干燥过程和热处理中的每个的时间短于上述范围,并且用于干燥过程和热处理中的每个的温度低于上述范围,则会降低橡胶和成股的捻线之间的粘附力。

[0128] 反之,如果用于干燥过程和热处理中的每个的时间长于上述范围,并且用于干燥过程和热处理中的每个的温度高于上述范围,则会降低橡胶和成股的捻线之间的粘附力,并且会降低断裂强度和抗疲劳性。

[0129] 在所制备的芳族聚酰胺轮胎帘线中的初始模量变化率可以由下述算式1定义。并且当芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的10%的负载的情况下在120℃被反复拉伸10次之后,初始模量变化率不大于5%。

[0130] [算式1]

[0131] 初始模量变化率(%) = $[(M1-M2)/M1] \times 100$

[0132] 其中,“M1”是在反复拉伸试验之前的初始模量值(g/d),“M2”是在反复拉伸试验之后的初始模量值(g/d)。

[0133] 芳族聚酰胺轮胎帘线的初始模量变化率由上述算式1定义。芳族聚酰胺轮胎帘线的特征在于,在被施加以对应于断裂强度的10%的负载的情况下被反复拉伸10次之后,其初始模量变化率不大于5%。

[0134] 如果芳族聚酰胺轮胎帘线的初始模量变化率大于 5%，则在高速行驶期间反复拉伸的情况下，轮胎的成形性变差，从而降低行驶性能。

[0135] 芳族聚酰胺轮胎帘线的强度保留率可以由下述算式 2 定义。当芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的 10% 的负载的情况下在 120℃ 被反复拉伸 10 次之后，强度保留率不小于 95%。

[0136] [算式 2]

[0137] 强度保留率 (%) = $(S2/S1) \times 100$

[0138] 其中，“S1”是在反复拉伸试验之前的强度值 (g/d)，“S2”是在反复拉伸试验之后的强度值 (g/d)。

[0139] 芳族聚酰胺轮胎帘线的强度保留率由上述算式 2 定义。芳族聚酰胺轮胎帘线的特征在于，在被施加以对应于断裂强度的 10% 的负载的情况下在 150℃ 被反复拉伸 10 次之后，其强度保留率不小于 90%。

[0140] 如果芳族聚酰胺轮胎帘线的强度保留率不满足上述范围，则行驶性能会因高速行驶的承载能力差而降低。更严重地，在行驶期间可能爆胎。

[0141] 芳族聚酰胺轮胎帘线的拉伸应变可以由下述算式 3 定义。当芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的 20% 的负载的情况下、处于在 30℃ 100 小时之后，拉伸应变在 0.01 ~ 0.3% 以内。

[0142] [算式 3]

[0143] 拉伸应变 (%) = $[(L1-L0)/L0] \times 100$

[0144] 其中，“L0”是芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加负载之前的长度，“L1”是芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的 20% 的负载的情况下、处于在 30℃ 或 120℃ 100 小时之后，芳族聚酰胺轮胎帘线的长度。

[0145] 芳族聚酰胺轮胎帘线的拉伸应变由上述算式 3 定义。芳族聚酰胺轮胎帘线的特征在于，在被施加以对应于断裂强度的 20% 的负载的情况下、处于在 120℃ 100 小时之后，其拉伸应变在 0.3 ~ 1.0% 以内。

[0146] 轮胎温度在高速行驶期间变高，从而使得轮胎帘线变形。如果轮胎温度由于行驶停止而降低，则轮胎的预定部分保持与路面接触并且同时因持续作用的车辆负载而变形，但是轮胎的其余部分可以恢复原来的形状。因此，如果芳族聚酰胺轮胎帘线的拉伸应变在高温时高，则会导致行驶不平稳的问题。

[0147] 如果芳族聚酰胺轮胎帘线的拉伸应不在上述范围内，则芳族聚酰胺轮胎帘线在反复拉伸的情况下会明显变形。因此，轮胎的耐用性和尺寸稳定性会因轮胎承载能力差而明显下降，因此，驾驶使用耐用性和尺寸稳定性下降的轮胎的车辆时不舒适。

[0148] 芳族聚酰胺轮胎帘线中的初始模量保留率可以由下述算式 4 定义，初始模量保留率不小于 95%。

[0149] [算式 4]

[0150] 初始模量保留率 (%) = $(M'2/M'1) \times 100$

[0151] 其中，“M'1”是芳族聚酰胺轮胎帘线处于 25℃ 和 65RH% 的环境下 100 小时之后，芳族聚酰胺轮胎帘线的初始模量值 (g/d)，“M'2”是芳族聚酰胺轮胎帘线处于 80℃ 和 80RH% 的环境下 100 小时之后，芳族聚酰胺轮胎帘线的初始模量值 (g/d)。

[0152] 芳族聚酰胺轮胎帘线的张力保留率可以由下述算式 5 定义, 张力保留率不小于 95%。

[0153] [算式 5]

[0154] 张力保留率 (%) = $(S'_{2}/S'_{1}) \times 100$

[0155] 其中, “ S'_{1} ” 是芳族聚酰胺轮胎帘线处于 25℃ 和 65RH% 的环境下 100 小时之后, 芳族聚酰胺轮胎帘线中的张力值 (g), “ S'_{2} ” 是芳族聚酰胺轮胎帘线处于 80℃ 和 80RH% 的环境下 100 小时之后, 芳族聚酰胺轮胎帘线的张力值 (g)。如果芳族聚酰胺轮胎帘线中的初始模量保留率和强度保留率不在上述范围内, 则轮胎的耐用性和尺寸稳定性会因高速行驶而明显下降, 因此会导致行驶不平稳。

[0156] 在 6.75kg 的负载下, 所制备的芳族聚酰胺轮胎帘线的中间伸长率为 0.3 ~ 1.5%。

[0157] 如果中间伸长率大于 1.5%, 则在伴随以反复地行驶和停止的高速行驶期间, 会发生严重的帘线变形, 因此, 由于高速行驶期间轮胎的尺寸稳定性下降, 不可避免地使行驶不平稳。同时, 如果中间伸长率小于 0.3%, 则轮胎的成形性明显下降。

[0158] 所制备的芳族聚酰胺轮胎帘线的干热收缩率为 0.3 ~ -1.0%。

[0159] 如果所制备的芳族聚酰胺轮胎帘线的干热收缩率不在上述范围内, 则在高速行驶期间芳族聚酰胺轮胎帘线会因轮胎温度的升高而明显收缩。因此, 帘线尺寸稳定性的显著下降会导致轮胎性能的下降。

[0160] 所制备的芳族聚酰胺轮胎帘线的浸渍 (dip) 强度为 10 ~ 23g/d、断裂伸长率为 3 ~ 10%、粘附强度为 10kg 或以上。

[0161] 在下文中, 将详细说明根据实施例和对比性实例的芳族聚酰胺轮胎帘线。示出下述实施例和对比性实例以帮助理解本发明, 但是本发明的精神和范围不限于下述实施例和对比性实例。

[0162] 实施例 1

[0163] 首先, 通过在 1000kg 的 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 中溶解 80kg 的氯化钙和 48.67kg 的对苯二胺来制备芳族二胺溶液。

[0164] 通过搅拌同时倒入聚合反应容器中的所制备的芳族二胺溶液和溶解的对酞酰氯 (terephthaloyl chloride) 来制备特性粘度为 6.8 的聚对苯二甲酰对苯二胺 (poly(paraphenylene terephthalamide)) 聚合物 (芳族聚酰胺聚合物)。在这种情况下, 所加入的溶解的对酞酰氯的摩尔比等于对苯二胺的摩尔比。

[0165] 将所制备的芳族聚酰胺聚合物溶解在 99% 的浓硫酸中, 由此制备最佳的各向异性的纺丝液, 所述纺丝液中聚合物的浓度为 18 重量%。

[0166] 之后, 如图 2 所示, 以 1000 米 / 秒的缠绕速率从喷丝头挤出的所制备的纺丝液穿过 7mm 的气隙 17, 然后在充满凝固溶液 22 的凝固单元 20 中凝固, 所述凝固溶液 22 对应于含有 2.5% 硫酸的水溶液, 由此制备复丝。在这种情况下, 喷丝头中的剪切速率 (SR) 为 10,000; 气隙 17 中的拉伸系数 (SF) 为 2; “ $SR + (20,000 \times SF)$ ” 的值为 50,000。

[0167] 从容纳在凝固单元 20 的凝固浴 21 中的凝固溶液 22 的上表面到凝固管 23 的喷射口 24 的距离 (L) 为 20mm; 从凝固溶液 22 的上表面到凝固浴 21 的底部的距离 (L_1) 为 10mm; 以及从凝固浴 21 的底部到喷射口 24 的距离 (L_2) 为 10mm。

[0168] 如图 1 所示, 在清洗和干燥过程之后, 重复执行 5 次热处理, 其中, 热处理在 550℃

下进行 0.3 秒,由此制备 1500 旦尼尔 /1000 细丝的芳族聚酰胺复丝。

[0169] 实施例 2 至 5

[0170] 除了凝固浴 21 中的凝固溶液所含的硫酸溶液的浓度改变为 0.5%、1.0%、1.5% 或 2.0% 之外,通过与上述实施例 1 相同的方法制备芳族聚酰胺复丝。

[0171] 对比性实例 1 和 2

[0172] 除了凝固浴 21 中的凝固溶液所含的硫酸溶液的浓度改变为 0% 3.5% 之外,通过与上述实施例 1 相同的方法制备芳族聚酰胺复丝。

[0173] 实施例 6 至 8

[0174] 除了缠绕速率改变为 800 米 / 秒、1200 米 / 秒或 1400 米 / 秒之外,通过与上述实施例 1 相同的方法制备芳族聚酰胺复丝。

[0175] 对比性实例 3 和 4

[0176] 除了缠绕速率改变为 600 米 / 秒或 1600 米 / 秒之外,通过与上述实施例 1 相同的方法制备芳族聚酰胺复丝。

[0177] 对比性实例 5

[0178] 除了纺丝液在不穿过气隙 17 (非凝固液体层) 的情况下在凝固单元 20 中凝固之外,通过与上述实施例 1 相同的方法制备芳族聚酰胺复丝。

[0179] 实施例 9 至 11

[0180] 除了剪切速率 (SR) 和拉伸系数 (SF) 如下表 1 所示进行改变之外,通过与上述实施例 1 相同的方法制备芳族聚酰胺复丝。

[0181] 对比性实例 6 和 7

[0182] 除了剪切速率 (SR) 和拉伸系数 (SF) 如下表 1 所示进行改变之外,通过与上述实施例 1 相同的方法制备芳族聚酰胺复丝。

[0183] 表 1

[0184]

	剪切速率 (SR)	拉伸系数 (SF)	值 (SR + (20,000 X SF))
实施例 9	500,000	25	1,000,000
实施例 10	100,000	5	200,000
实施例 11	200,000	10	400,000
对比性实例 6	10,000	1.5	40,000
对比性实例 7	410,000	30	1,100,000

[0185] 通过下述方法测量通过上述实施例 1 至 11 和对比性实例 1 至 7 制备的芳族聚酰胺复丝的特性,并且在下表 2 中示出。

[0186] 模量 (g/d)

[0187] 根据上述强度测量条件,通过芳族聚酰胺复丝样品的应力应变曲线的斜率计算模量 (g/d)。

[0188] 结晶常数

[0189] 结晶常数 = $C \times D$,

[0190] 其中,“C”是芳族聚酰胺复丝的结晶度,“D”是芳族聚酰胺复丝的密度 (g/cm^3)。并且,通过 $[(D-D_a)/(D_c-D_a)]$ 计算结晶度,其中,“D”是通过密度梯度柱法 (column) 测量的密度 (g/cm^3),“D_a”是非晶体区域的密度值,“D_c”是晶体区域的密度值。

[0191] 结晶取向常数

[0192] 结晶取向常数 = $X_c \times F_c$

[0193] 其中,“X_c”是芳族聚酰胺复丝的结晶度值,“F_c”是芳族聚酰胺复丝的取向值。并且,通过利用 X 射线设备由 $[f(010)+f(100)]/2$ 可以计算取向值,其中“f(010)”和“f(100)”可以通过对取向系数取平均值来获得,通过在 (010) 和 (100) 晶体表面的宽角度衍射图的 1/2 高度处的宽度计算出所述取向系数。

[0194] 表 2

[0195]

	硫酸 浓度	缠绕速率 (米/秒)	纺丝液是否 通过气隙	模量 (g/d)	结晶 常数	结晶取向 常数
实施例 1	2.5	1000	通过	650	0.97	0.66
实施例 2	0.5	1000	通过	420	0.91	0.52
实施例 3	1.0	1000	通过	480	0.94	0.55
实施例 4	1.5	1000	通过	530	0.95	0.61
实施例 5	2.0	1000	通过	610	0.97	0.65
对比性实例 1	0	1000	通过	310	0.74	0.44
对比性实例 2	3.5	1000	通过	830	1.43	0.82
实施例 6	2.5	800	通过	560	0.95	0.62
实施例 7	2.5	1200	通过	690	0.98	0.67
实施例 8	2.5	1400	通过	730	0.99	0.69
对比性实例 3	2.5	600	通过	350	0.85	0.46
对比性实例 4	2.5	1600	通过	930	1.43	0.82
对比性实例 5	2.5	1000	不通过	320	0.84	0.47
实施例 9	2.5	1000	通过	720	0.98	0.67
实施例 10	2.5	1000	通过	610	0.97	0.66
实施例 11	2.5	1000	通过	660	0.97	0.67
对比性实例 6	2.5	1000	通过	310	0.83	0.45

[0196]

对比性实例 7	2.5	1000	通过	870	1.43	0.82
---------	-----	------	----	-----	------	------

[0197] 通过下述方法利用按上述方法制备的芳族聚酰胺复丝来制备芳族聚酰胺轮胎帘线。

[0198] 实施例 12

[0199] 通过用加捻机 (Cable&Cord 3 型加捻机, Allma 公司) 对由实施例 1 制备的芳族聚酰胺复丝进行 30 圈每 10cm 的初捻 (Z-加捻), 然后对经过初捻的两股进行 30 圈每 10cm 的终捻 (S-加捻), 由此制备成股的捻线。然后, 对成股的捻线进行编织以制备未漂染 (grey) 的帘线。

[0200] 所述未漂染的帘线被浸渍在含有 2.0 重量%的间苯二酚、3.2 重量%的福尔马林 (37%)、1.1 重量%的氢氧化钠 (10%)、43.9 重量%的苯乙烯 (styrene)/丁二烯 (butadiene)/乙烯基吡啶 (vinylpyridine) (15/70/15) 橡胶 (41%) 以及水的粘合剂树脂溶液中。并且,提取率被控制为未漂染的帘线的 5 重量%。其后,浸渍在粘合剂树脂溶液中的未漂染的帘线在 150℃下干燥 60 秒,并且进行 250℃下的热处理 60 秒,由此制备芳族聚酰胺轮胎帘线。

[0201] 实施例 13 至 22

[0202] 除了使用通过上述实施例 2 至 11 制备的芳族聚酰胺复丝之外,通过与上述实施例 12 相同的方法制备芳族聚酰胺轮胎帘线。

[0203] 对比性实例 8 至 14

[0204] 除了使用通过上述对比性实例 1 至 7 制备的芳族聚酰胺复丝之外,通过与上述实施例 12 相同的方法制备芳族聚酰胺轮胎帘线。

[0205] 通过下述方法测量通过上述实施例 12 至 22 和对比性实例 8 至 14 制备的芳族聚酰胺轮胎帘线的特性,并且在下表 3 中示出。

[0206] 初始模量变化率 (%)

[0207] 通过采用长度为 25cm 的芳族聚酰胺轮胎帘线,利用英斯特朗试验机 (英斯特朗工程公司, Canton, Mass),按照 ASTM D-885 实验方法来测量初始模量变化率。

[0208] 首先,当样品在被施加以对应于断裂强度的 10% 的负载的情况下、在 120℃或 150℃被反复拉伸 10 次之后,得到应力应变曲线。在向样品施加 3 ~ 4g/d 的负载的范围内测量应力应变曲线的斜率值之后,所测量的斜率值被设置为反复拉伸试验之后的初始模量 (M2)。

[0209] 然后,通过施加负载直到另一样品在 25℃断裂来得到应力应变曲线。在向样品施加 3 ~ 4g/d 的负载的范围内测量应力应变曲线的斜率值之后,所测量的斜率值被设置为反复拉伸试验之前的初始模量 (M1)。

[0210] 通过将 M1 和 M2 应用于下述算式 1,测量 120℃或 150℃的初始模量变化率。

[0211] [算式 1]

[0212] 初始模量变化率 (%) = $[(M1-M2)/M1] \times 100$

[0213] 强度保留率 (%)

[0214] 通过采用长度为 25cm 的芳族聚酰胺轮胎帘线,利用英斯特朗试验机 (英斯特朗工程公司, Canton, Mass),按照 ASTM D-885 实验方法来测量强度保留率。

[0215] 当芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的 10% 的负载的情况下、在 120℃被反复拉伸 10 次之后,样品被拉伸直到断裂。在这种情况下,在样品断裂的时间点测量强度 (g/d),并且所测量的强度 (g/d) 被设置为反复拉伸试验之后的强度 (S2)。

[0216] 然后,在 25℃拉伸另一样品直到其断裂。在这种情况下,在另一样品断裂的时间点测量强度 (g/d),并且所测量的强度 (g/d) 被设置为反复拉伸试验之前的强度 (S1)。

[0217] 通过将 S1 和 S2 应用于下述算式 2,测量 120℃或 150℃的强度保留率。

[0218] [算式 2]

[0219] 强度保留率 (%) = $(S2/S1) \times 100$

[0220] 拉伸应变 (%)

[0221] 当芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的 20% 的负载的情况下、处于在 30℃ 或 120℃ 下 100 小时之后,通过下述算式 3 测量 30℃ 或 120℃ 时的拉伸应变。

[0222] [算式 3]

[0223] $\text{拉伸应变}(\%) = [(L1-L0)/L0] \times 100$

[0224] 其中,“L0”是芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加负载之前的长度,“L1”是芳族聚酰胺轮胎帘线在被施加以对应于断裂强度的 20% 的负载的情况下、处于在 30℃ 或 120℃ 100 小时之后,芳族聚酰胺轮胎帘线的长度。

[0225] 初始模量保留率 (%)

[0226] 通过采用长度为 25cm 的样品,利用英斯特朗试验机(英斯特朗工程公司,Canton, Mass),按照 ASTM D-885 实验方法来测量初始模量保留率。

[0227] 首先,当样品处于 25℃ 和 65RH% 的环境下 100 小时之后,通过使用英斯特朗试验机得到应力应变曲线。在向样品施加 3 ~ 4g/d 的负载的范围内测量应力应变曲线的斜率值之后,所测量的斜率值被设置为处于 25℃ 和 65RH% 的环境下 100 小时之后测量的初始模量 ($M' 1$)。

[0228] 然后,当另一样品处于 80℃ 和 80RH% 的环境下 100 小时之后,通过使用英斯特朗试验机得到应力应变曲线。在向另一样品施加 3 ~ 4g/d 的负载的范围内测量应力应变曲线的斜率值之后,所测量的斜率值被设置为处于 80℃ 和 80RH% 的环境下 100 小时之后所测量的初始模量 ($M' 2$)。

[0229] 通过将 $M' 2$ 和 $M' 1$ 应用于下述算式 4,测量芳族聚酰胺轮胎帘线的初始模量保留率。

[0230] [算式 4]

[0231] $\text{初始模量保留率}(\%) = (M' 2/M' 1) \times 100$

[0232] 张力保留率 (%)

[0233] 通过采用长度为 25cm 的芳族聚酰胺轮胎帘线,利用英斯特朗试验机(英斯特朗工程公司,Canton, Mass),按照 ASTM D-885 实验方法来测量张力保留率。

[0234] 首先,当样品处于 25℃ 和 65RH% 的环境下 100 小时之后,通过使用英斯特朗试验机得到张力 (g),其被称作处于 25℃ 和 65RH% 的环境下 100 小时之后所测得的张力 ($S' 1$)。

[0235] 然后,当样品处于 80℃ 和 80RH% 的环境下 100 小时之后,通过使用英斯特朗试验机得到张力 (g),其被称作处于 80℃ 和 80RH% 的环境下 100 小时之后所测得的张力 ($S' 2$)。

[0236] 通过将 $S' 2$ 和 $S' 1$ 应用于下述算式 5,测量张力保留率。

[0237] [算式 5]

[0238] $\text{张力保留率}(\%) = (S' 2/S' 1) \times 100$

[0239] 中间伸长率 (%)

[0240] 利用英斯特朗试验机(英斯特朗工程公司,Canton, Mass)通过 ASTM D-885 实验方法获得伸长率-负载图表。在这种情况下,从伸长率-负载图表中测得负载为 6.75kg 处的伸长变化率,其被称作中间伸长率。

[0241] 干热收缩率 (%)

[0242] 利用热收缩力试验机 (TestRite 有限公司) 通过 ASTM D 4974-04 方法测量负载为 0.01g/d 时的长度 (L2), 以及在 0.01g/d 和 180°C 的环境下进行 2 分钟时的长度 (L3)。然后, 通过将 L2 和 L3 应用于下述算式, 计算干热收缩率。

[0243] 干热收缩率 (%) = $[(L2-L3)/L2] \times 100$

[0244] 表 3

[0245]

	初始模量 变化率(%)		强度保留 率(%)		拉伸应变 (%)		初始模 量保留 率(%)	张力保 留率 (%)	中间 伸长 率(%)	干热收 缩率 (%)
	120	150	120	150	30	120				
实施例 12	3	4	96	93	0.2	0.5	98	99	0.8	0
实施例 13	2	3	99	98	0.1	0.8	96	97	1.3	0
实施例 14	2	3	98	96	0.1	0.8	97	98	1.0	0
实施例 15	3	3	96	94	0.1	0.7	99	99	0.8	0
实施例 16	3	4	96	93	0.2	0.5	98	97	0.5	0
实施例 17	3	3	96	94	0.1	0.7	99	99	0.8	0
实施例 18	4	4	96	93	0.1	0.7	96	96	0.6	0
实施例 19	4	4	96	94	0.2	0.7	96	96	0.4	0
实施例 20	4	4	96	93	0.1	0.7	96	96	0.6	0
实施例 21	3	4	96	93	0.2	0.5	98	97	0.5	0
实施例 22	2	2	98	97	0.1	0.4	99	97	0.8	0

[0246]

对比性实例 8	6	8	91	88	0.6	1.3	91	92	1.9	0.5
对比性实例 9	8	9	89	84	0.7	1.5	87	87	0.1	0.4
对比性实例 10	7	9	87	84	0.7	1.6	87	86	2.0	0.6
对比性实例 11	12	14	88	87	0.6	1.5	90	88	0.1	0.4
对比性实例 12	13	14	85	81	0.9	1.7	83	81	1.7	0.5

对比性实例 13	13	14	85	81	0.9	1.7	83	81	1.7	0.7
对比性实例 14	12	14	88	87	0.6	1.5	90	88	0.1	5.1

[0247] 对于本领域技术人员来说显然的是,在不脱离本发明的精神或范围的情况下,可以对本发明进行各种改进和变型。因此,本发明意在涵盖本发明的改进和变型,只要这些改进和变型落在所附的权利要求和其等同物的范围内。

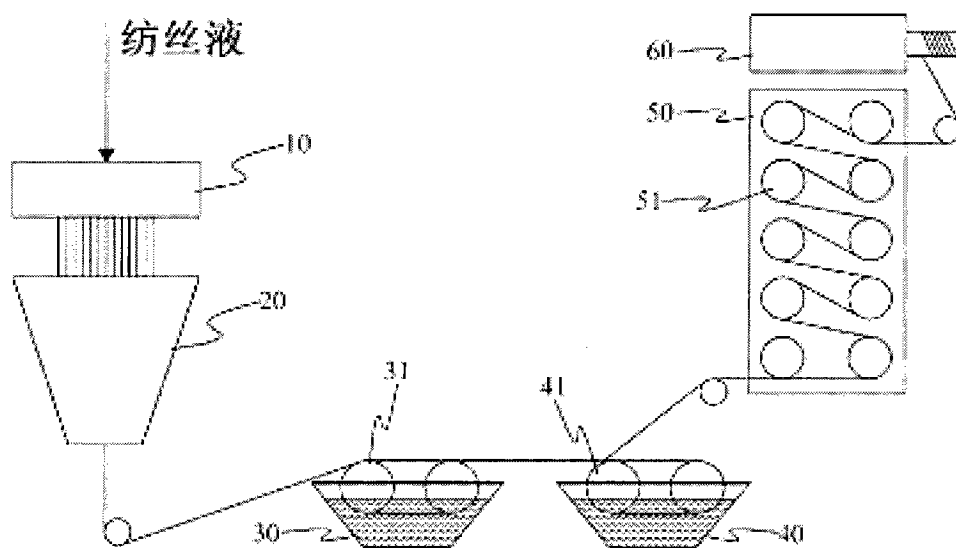


图 1

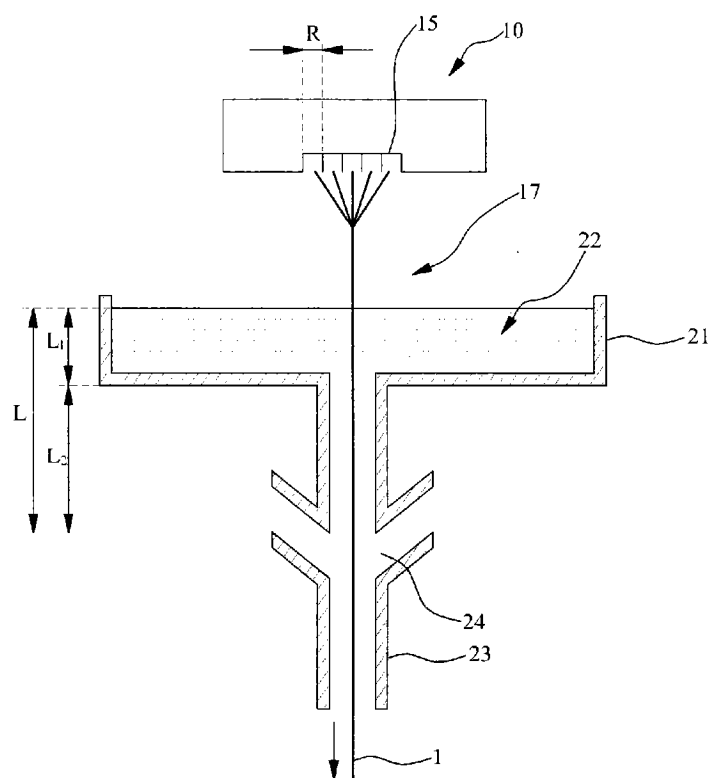


图 2