



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102910036 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 09

(21) 申请号 201210276130. 9

B32B 23/02(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 08. 03

审查员 窦宏伟

(30) 优先权数据

13/196, 975 2011. 08. 03 US

13/196, 981 2011. 08. 03 US

13/196, 988 2011. 08. 03 US

13/351, 625 2012. 01. 17 US

(73) 专利权人 美利肯公司

地址 美国南卡罗来纳州

(72) 发明人 S. 奈尔 P. 普希拉思 J. 佩彻克

C. W. 普雷斯特里奇

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 陈尧剑 沙捷

(51) Int. Cl.

B60C 9/02(2006. 01)

B60C 1/00(2006. 01)

B32B 27/36(2006. 01)

B32B 27/34(2006. 01)

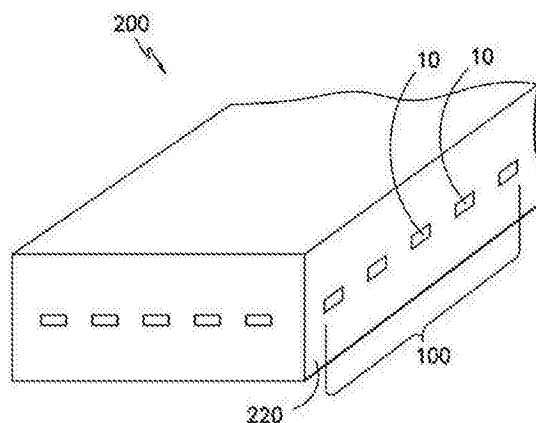
权利要求书2页 说明书15页 附图10页

(54) 发明名称

具有条带元件的增强橡胶制品

(57) 摘要

一种增强橡胶制品,其含有橡胶制品和嵌入该橡胶制品中的纤维层。所述纤维层含有具有矩形横截面和至少第一层的单轴拉伸条带元件,所述第一层具有至少约 5 的拉伸比、至少约 2GPa 的模量、至少 0.85g/cm³的密度。第一层含有选自聚酰胺、聚酯以及它们的共聚物的聚合物。还公开了形成所述增强橡胶制品的方法。



1. 一种增强橡胶制品,其包括橡胶制品和嵌入所述橡胶制品中的纤维层,其中所述纤维层包括具有矩形横截面、上表面和下表面的单轴拉伸条带元件,且其中所述条带元件包括至少第一层和第二层,其中所述条带元件具有至少 5 的拉伸比、至少 2GPa 的模量、至少 0.85g/cm³ 的密度,其中所述第一层包含聚酯和尼龙 6 的掺合物,所述聚酯和尼龙 6 是不能彼此溶合的,且所述聚酯和尼龙 6 的掺合物含有 50 与 99 重量%之间的聚酯和 50 与 1 重量%之间的尼龙 6,其中所述第二层含有与第一层的聚合物种类相同的第一聚合物和第二聚合物,且所述第二聚合物包括嵌段异氰酸酯聚合物。

2. 如权利要求 1 所述的增强橡胶制品,其中所述第一层包含多个孔隙。

3. 如权利要求 1 所述的增强橡胶制品,其中所述纤维还包含位于所述纤维的至少上表面或下表面中的多个裂缝。

4. 如权利要求 1 所述的增强橡胶制品,其中所述橡胶制品是轮胎,且其中所述纤维层是选自下述的轮胎的层:冠带层、胎体层、缓冲层、钢丝圈外包布、包布、胎体层、胎肩层、带束层、带束分隔层、胎圈包布和带束边缘包布。

5. 一种形成增强橡胶制品的方法,包括:

狭缝挤出条带元件或将薄膜挤出并经狭缝成为多个条带元件,其中所述条带元件具有矩形横截面和至少第一层和第二层,其中所述第一层包含聚酯和尼龙 6 的掺合物,所述聚酯和尼龙 6 是不能彼此溶合的,且所述聚酯和尼龙 6 的掺合物含有 50 与 99 重量%之间的聚酯和 50 与 1 重量%之间的尼龙 6,其中所述第二层含有与第一层的聚合物种类相同的第一聚合物和第二聚合物,且所述第二聚合物包括嵌段异氰酸酯聚合物;

使所述条带元件单轴取向成至少 5 的拉伸比,形成单轴拉伸的条带元件,所述条带元件具有上表面和下表面且具有至少 2GPa 的模量和至少 0.85g/cm³ 的密度;

将所述单轴拉伸的条带元件形成纤维层;和

将所述纤维层嵌入橡胶中。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其中所述第一层还包含孔隙引发颗粒且其中使所述条带元件取向包括形成多个孔隙。

7. 如权利要求 5 所述的方法,其中使所述纤维单轴取向在所述纤维的至少上表面或下表面中形成多个裂缝,且其中所述方法还包括在使所述纤维形成纤维层之前或之后用粘合增进剂涂覆所述纤维,以至少部分填充所述纤维的所述多个裂缝。

8. 一种增强橡胶制品,其包括橡胶制品和嵌入所述橡胶制品中的纤维层,其中所述纤维层包含具有至少第一层、第二层、上表面和下表面的单轴拉伸纤维,且其中所述第一层包含多个孔隙和聚酯和尼龙 6 的掺合物,所述聚酯和尼龙 6 是不能彼此溶合的,且所述聚酯和尼龙 6 的掺合物含有 50 与 99 重量%之间的聚酯和 50 与 1 重量%之间的尼龙 6,其中所述第二层含有与第一层的聚合物种类相同的第一聚合物和第二聚合物,且所述第二聚合物包括嵌段异氰酸酯聚合物,其中所述孔隙的量在所述第一层体积的 3 至 18% 之间。

9. 如权利要求 8 所述的增强橡胶制品,其中所述第一层还包含孔隙引发颗粒。

10. 如权利要求 8 所述的增强橡胶制品,其中所述纤维还包含位于所述纤维的至少上表面或下表面中的多个裂缝。

11. 如权利要求 8 所述的增强橡胶制品,其中所述橡胶制品是轮胎,且其中所述纤维层是选自下述的轮胎的层:冠带层、胎体层、缓冲层、钢丝圈外包布、包布、胎体层、胎肩层、带

束层、带束分隔层、胎圈包布和带束边缘包布。

12. 如权利要求 8 所述的增强橡胶制品,其中所述纤维具有矩形横截面。

13. 如权利要求 8 所述的增强橡胶制品,其中所述第一层包含聚酯和尼龙 6 的掺合物。

14. 一种形成增强橡胶制品的方法,其依序包括:

狭缝挤出条带元件或将薄膜挤出并经狭缝成为多个条带元件,其中所述条带元件具有上表面和下表面以及至少第一层和第二层,其中所述第一层包含聚酯和尼龙 6 的掺合物,所述聚酯和尼龙 6 是不能彼此溶合的,且所述聚酯和尼龙 6 的掺合物含有 50 与 99 重量%之间的聚酯和 50 与 1 重量%之间的尼龙 6,其中所述第二层含有与第一层的聚合物种类相同的第一聚合物和第二聚合物,且所述第二聚合物包括嵌段异氰酸酯聚合物;

使纤维单轴取向,形成单轴拉伸的纤维,在所述第一层中形成多个孔隙,其量在所述第一层体积的 3 至 18%之间;

将所述单轴拉伸的纤维形成纤维层;和

将所述纤维层嵌入橡胶中。

15. 如权利要求 14 所述的方法,其中所述纤维具有矩形横截面。

16. 如权利要求 14 所述的方法,其中所述第一层的所述聚合物包含选自聚酰胺、聚酯及其共聚物的聚合物。

17. 如权利要求 14 所述的方法,其中所述纤维的所述第一层还含有孔隙引发颗粒。

18. 如权利要求 14 所述的方法,其中使所述纤维单轴取向在所述纤维的至少上表面或下表面中形成多个裂缝,且其中所述方法还包括在使所述纤维形成纤维层之前或之后用粘合增进剂涂覆所述纤维,以至少部分填充所述纤维的所述多个裂缝。

19. 如权利要求 14 所述的方法,其中所述第一层包含聚酯和尼龙 6 的掺合物。

具有条带元件的增强橡胶制品

技术领域

[0001] 本发明总体涉及纤维增强的橡胶制品。

背景技术

[0002] 增强橡胶制品用于很多种消费品与工业应用中。增强模制橡胶制品的性能取决于增强体与橡胶的粘合。用合成纱线制成的织物往往很难与橡胶结合。

[0003] 在实践中实施了若干措施以改进粘合，其中的大部分涉及用粘合增进剂涂覆纤维和/或织物。例如，随着纤维被拉伸，可施加纺丝整理剂 (spin finish)，其可含有粘合活化剂，诸如环氧树脂。

[0004] 除粘合增进化学之外，由于纤维的几何形状和其他物理性质，对含有具有增强粘合的纤维层的增强橡胶制品存在需求。

发明内容

[0005] 本发明公开了一种增强橡胶制品，其含有橡胶制品和嵌入该橡胶制品中的纤维层。所述纤维层含有具有矩形横截面和至少第一层的单轴拉伸条带元件 (tape element)，所述第一层具有至少约 5 的拉伸比、至少约 2 GPa 的模量、至少 0.85g/cm^3 的密度。第一层含有选自聚酰胺、聚酯以及它们的共聚物的聚合物。本发明还公开了形成所述增强橡胶制品的方法。

[0006] 附图简述

[0007] 图 1 示意性图解了为嵌入橡胶中的机织织物的纤维层。

[0008] 图 2 是充气子午线轮胎 (pneumatic radial tire) 的局部剖视图。

[0009] 图 3 和 4 是作为软管的增强橡胶制品的示意图。

[0010] 图 5 示意性图解了含条带元件的空气弹簧的一个实施方式。

[0011] 图 6 示意性图解了具有一个层的示例性条带元件的实施方式。

[0012] 图 7 示意性图解了具有两个层的示例性条带元件的实施方式。

[0013] 图 8 示意性图解了具有三个层的示例性条带元件的实施方式。

[0014] 图 9 示意性图解了具有孔隙和表面裂缝的示例性条带元件的实施方式。

[0015] 图 10 是在 50,000X 放大倍数下含有孔隙的纤维的一个实施方式的横截面的显微照片。

[0016] 图 11a 是在 20,000X 放大倍数下含有孔隙和孔隙引发颗粒的纤维的一个实施方式的横截面的显微照片，其显示了孔隙的一些直径量度。

[0017] 图 11b 是在 20,000X 放大倍数下含有孔隙和孔隙引发颗粒的纤维的一个实施方式的横截面的显微照片，其显示了孔隙的一些长度量度。

[0018] 图 12 是在 1,000X 放大倍数下具有裂缝的纤维的一个实施方式的表面的显微照片。

[0019] 图 13 是在 20,000X 放大倍数下具有裂缝的纤维的一个实施方式的表面的显微照

片。

[0020] 图 14 是在 100,000X 放大倍数下具有裂缝的纤维的一个实施方式的表面的显微照片。

[0021] 图 15 示意性图解了由条带元件制造的机织织物的实施方式。

具体实施方式

[0022] 图 1 示出了增强橡胶制品 200, 其包括嵌入在橡胶 220 中的纤维层 100。该纤维层 100 包括多条纤维 10。该增强橡胶制品 200 可以用纤维增强的任何橡胶制品, 例如轮胎、带、空气弹簧、软管等等。

[0023] 参考图 2, 其中示出了作为轮胎的增强橡胶制品 200 的一个实施方式, 其包括通过胎肩结合至胎面 305 的胎壁 303。该轮胎 200 包括由胎面 305 覆盖的胎体 301。在图 2 中, 轮胎 100 是子午线轮胎。然而本发明不限于子午线轮胎, 而还可用于其它轮胎结构。胎体 301 由一层或多层轮胎帘线 312 形成, 所述轮胎帘线 312 终止在轮胎的金属胎圈 307 中的内周围, 其中至少一个带束层 334 围绕胎面 305 区域中的轮胎帘线 312 周围地设置。胎体 301 被构造成使得增强帘线 311 基本上沿着轮胎 200 的所期望的旋转方向 R 径向地布置。该带束层 334 由相对不能伸展的经纱材料 331 形成, 例如钢丝帘线增强经纱, 其沿着轮胎的期望旋转方向 R 布置, 或更常见的, 与其成较小角度。不可伸展经纱材料 331 的角度可根据构造或应用的方法而改变。缓冲层 330 横过轮胎的胎面 305 的宽度上延伸, 且终止在轮胎 200 的区域中胎面 305 与胎侧 303 相遇的边缘 332 处。

[0024] 冠带层 343 被设置在带束层 334 和胎面 305 之间。所示的带束层 343 由冠带条 (cap ply tape) 342 沿着轮胎的滚动方向围绕轮胎帘线 312 并延伸超过带束层 334 的边缘 332 而形成。此外, 图 2 中的冠带条 342 可围绕轮胎帘线 312 多次, 以减少由搭接接头在轮胎 200 中引起的不平衡影响。可选地, 冠带层 343 可由延伸超过带束层 334 的边缘 332 的冠带条 342 形成, 或者冠带层 343 可由以平面螺旋图案周围地围绕轮胎 200 的胎体 301 的冠带条 342 形成。在美国专利 7,252,129、7,614,436 和 7,931,062 中说明了一些适合的冠带织物, 在此结合各专利的全部内容作为参考。

[0025] 在胎圈 307 的顶部是胎圈三角胶 310, 且至少局部地围绕胎圈 307, 而且三角胶 310 的是包布 320。包布 320 是围绕胎圈 307 和反包端 330 的部分的内侧而设置的织物层。加强层 340 被设置成与围绕胎圈 307 缠绕的层 330 的部分相邻。更具体地, 加强层 340 被设置在相对于“反包端”330 的层的部分与包布 320 相反的侧。胎侧还可包括其他未示出的织物层, 例如胎圈包布织物, 胎趾保护织物, 或围绕胎圈缠绕的织物, 其在胎肩区域从胎圈沿着胎侧的侧向上延伸, 从胎面沿着胎侧向下延伸, 或完全覆盖胎侧。在胎圈和胎面之间延伸的任何织物在此限定为“胎侧织物”。这包括还围绕胎圈延伸至轮胎内侧的织物, 例如包布织物, 只要织物的至少一部分位于胎圈和胎面之间。

[0026] 在使用中, 要求轮胎胎体在横向于转动方向的在从胎圈至胎圈的径向方向具有相当大的强度。为了提供该强度, 织物稳定材料 (还称为轮胎帘线) 通常是机织织物, 其在经向 (还称为“机器方向”) 具有基本上不可伸展的预加应力高韧性纱, 其在织物形成和 / 或整理过程中被拉伸和张紧。接着在机器横向 (cross-machine direction) (即, 垂直于经线) 将该织物切割。接着将各织物片旋转 90 度并彼此装配用于设置在胎体中, 使得在胎圈之间

的所要求的径向定向所述高强度经纱。因此,在最终结构中,纬纱被基本圆周地定向(即,在轮胎旋转的方向)。

[0027] 在另一个实施方式中,所形成的胎体稳定织物是经编针织物,引纬织物具有由相对不能伸展的增强帘线形成的引纬纱。可选地,胎体稳定织物可以是具有纬纱的机织织物,所述纬纱由相对不能伸展的增强帘线或无纬稀沙布(laid scrim)形成。关于具有在纺织物的纬向相对不能伸展的帘线的该稳定处理可在2010年7月14日提交的美国专利申请号第12/836,256号中找到,在此结合其全部内容作为参考。

[0028] 在图2的轮胎(增强橡胶制品200)中的纤维层100可以是冠带层、胎体层、缓冲层、钢丝圈外包布、包布、胎体层、胎肩层、带束层、带束分隔层(belt separator ply)、胎圈包布、带束边缘包布或轮胎中的任何纤维层。

[0029] 现参考图3和4,其中示出了织物增强软管形式的增强橡胶制品200。一种最广泛和最适合的常规的软管是所谓的“网增强”类型,其中纤维层100由螺旋地绕在柔性软管上形成两组纱的纱而构成,第一组是平行且等距离的行,且叠加在沿着类似的平行且等距离的行的相同数量的横向纱线上,所述行被相对于软管的管状本体的轴线对称地设置,从而形成具有钻石形状单元的织物“网”。任何其他合适的纤维层100也可以用在软管中。所述纤维层100嵌入橡胶220中。除软管之外,所述纤维和纤维层也可以用于增强任何合适的橡胶制品,包括诸如动力传送带的带、印花用底布和管子。

[0030] 一些其它的增强橡胶制品200包括印花用底布和传送带。在平板胶印中,印花用底布的常规功能是将印刷油墨从印板转移至待印刷的诸如纸等的物品上,从而印花用底布与相关的印板和待印刷的纸反复接触。印花用底布通常包括嵌入橡胶中的织物。传送带和其它类型的带也含有含纤维的增强橡胶。

[0031] 带气垫的板簧通常被称作空气弹簧,其多年来被用于摩托车以在车的可移动部件之间提供缓冲,主要用于吸收由轮胎撞击路上的物体或落入凹坑所施加在车的轴上的冲击载荷。该空气弹簧通常包括挠性弹性套筒或橡胶皮囊(bellow),其包括压缩气体或其它流体的供应并且具有位于该挠性套筒中的一个或多个活塞,以随着车经过路的冲撞而引起压缩和扩张。该活塞引起在弹簧套筒中的压缩和扩张,且由于套筒是挠性材料,所以让活塞相对于彼此在套筒的内部轴向地移动。套筒的端部通常密封地连接至活塞或端部件,且具有一个或多个卷起端,其允许端部件相对于彼此在冲击位置或皱缩位置(collapsed position)以及回弹位置或伸展位置之间轴向移动而不会损坏挠性套筒。

[0032] 要求减震机构或装置与所述空气弹簧一起使用以提供减震从而控制空气弹簧的移动。在一个实施方式中,橡胶增强制品用在空气弹簧中。在一些实施方式中,橡胶增强制品用作空气弹簧组件的活塞或上盖的垫片。

[0033] 图5示意性地示出了作为一种空气弹簧400中的套筒的增强橡胶制品200。纤维10,优选为条带元件10,嵌入形成套筒200的橡胶中,所述套筒200用于缓冲车辆和其它机器的震动。在图5中,所述套筒200具有两端,顶端405连接至端盖401且底端406连接至活塞402。尽管示出了空气弹簧400的一种形式,然而增强橡胶制品200可用在任何空气弹簧配置中。当条带元件10在套筒403中以周向地定向时,从空气弹簧400的剖切视图可看出作为条带元件10的纤维的横截面。该周向的条带元件将刚性加至结构。

[0034] 纤维层100由纤维10形成。该纤维10可以是适于最终用途的任何合适纤维。这

里所使用的“纤维”被限定为拉长本体。纤维可具有任何合适的横截面,例如圆形、多叶形横截面、正方形或矩形(条)、和椭圆形。在一个实施方式中,纤维是条带元件 10。该条带元件可具有矩形或正方形的横截面形状。这些条带元件有时还可被称作丝带、带、条、条纤维等等。

[0035] 在图 6 中示出了作为条带元件的纤维的一个实施方式。在该实施方式中,条带元件 10 包括具有上表面 12a 和下表面 12b 的第一层 12。在一个实施方式中,条带元件 10 具有矩形横截面。即使矩形/正方形的一个或多个角稍成圆形或者如果相对侧不是完全平行的,该条带元件也被看作具有正方形或矩形横截面。对于一些应用来说,由于多个原因而优选具有矩形横截面。第一,可用于粘合的表面更大。第二,在松解过程中,条的整个宽度处于张力下,且显著地减少或消除了剪力点。相反地,复丝具有非常小的面积处于张力下,且沿着纤维的周围具有不同比例的张力和剪力区域。在另一个实施方式中,条带元件 10 的横截面是正方形的或基本正方形的。在一些宽度较小而厚度较高的情况下,也优选正方形横截面,从而可将多个条以特定宽度堆叠起来,从而增加了整个增强元件的负载能力。

[0036] 在一个实施方式中,条带元件具有约 0.1mm 至 6mm 之间的宽度,更优选地在约 0.2mm 至 4mm 之间,且更优选地在约 0.3mm 至 2mm 之间。在另一些实施方式中,条带元件具有约 0.02mm 至 1mm 之间的厚度,更优选地在约 0.03mm 至 0.5mm 之间,且更优选地在约 0.04mm 至约 0.3mm 之间。在一个实施方式中,条带元件具有约 1mm 的宽度和约 0.07mm 的厚度。

[0037] 纤维 10 的第一层 12 可以是任何适合的可定向(表示该纤维可被定向)热塑塑料。用于第一层的一些适合的热塑塑料包括聚酰胺、共聚酰胺、聚酯、共聚多酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺和其它可定向热塑性聚合物。在一个实施方式中,第一层包括聚酰胺、聚酯和/或其共聚物。在一个实施方式中,第一层包括聚酰胺或聚酰胺共聚物。由于聚酰胺具有高强度、高模量(high modulus)、高保温特性和抗疲劳性能,在一些实施方式中优选聚酰胺。在另一些实施方式中,第一层包括聚酯或聚酯共聚物。在一些应用中优选聚酯,由于其具有高模量、低收缩和优良的温度性能。

[0038] 在一个实施方式中,条带元件 10 的第一层 12 是聚酯和尼龙 6 的掺合物。聚酯优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯。使用聚酯是由于其高模量和高玻璃转化温度,其导致在轮胎帘线和橡胶增强帘线中使用聚酯,主要由于其防扁平化特性(flat-spotting resistance nature)。基于多个原因使用尼龙 6。其比尼龙 66 更易于处理。将尼龙 6 应用在这些实施方式中的一个主要原因是用作粘合促进剂。尼龙 6 具有表面基团,间苯二酚醛树脂基团(resole group)与所述表面基团形成化学键。该掺合物是物理掺合物,而不是共聚物,且聚酯和尼龙 6 是不能彼此溶合的。在一个实施方式中,聚酯和尼龙 6 的粉末或颗粒(pelt)在未融化的状态简单地混合以形成掺合物,其接着被进料至挤出机。由该物理掺合物挤压的条带元件提供了与橡胶的良好粘合和高模量。

[0039] 此外,尼龙 6 聚合得到一定量的作为共聚单体的未反应的单体内酰胺,其导致聚酯和尼龙 6 溶混。该亚甲基-酯相互作用可使得二元掺合物在发生相分离前可容许亚甲基含量的较大差别。在含有较大差别的亚甲基的掺合物中(正如在这种情况下),如果掺合物的链段相互作用参数小于临界值,则熵驱动的溶混能够发生。轻微的分相以及分相元件的结晶不能避免;然而,大多数条带元件似乎是均匀溶混的。尼龙 66 不是优选使用的,原因在于聚酯中相对低体积分数的尼龙 66 存在下发生相分离。这可能是由于若干原因。尼

龙 66 与尼龙 6 相比具有较高的聚合度。第二,尼龙 66 的结晶速率比尼龙 6 大得多。这是因为下述事实,即具有对称排列的尼龙 66 与尼龙 6 链相比可以很容易地引入晶格中,尼龙 6 链必须以反平行链装填,以便有利于完整的氢键。

[0040] 对于所采用的特定方法为何有益于挤出和拉伸已掺合的聚合物也有一个独特的原因。如上所述,不能避免轻微量的相分离。如果挤出物的尺寸太小,如单丝和复丝喷丝孔的情况,则所述元件可能是不可拉伸和不可挤出的。这种情况在该特定方法中不是问题的原因是因为该方法类似于膜拉伸法 (film draw process),其中缝式模头 (slotted die) 开口很宽,以至于其能够容许小程度的相分离以及这些相的结晶,而不会产生完全断开的区域。

[0041] 在一个实施方式中,聚酯和尼龙 6 的掺合物含有约 50 与 99 重量%之间的聚酯和约 50 与 1 重量%之间的尼龙 6。更优选地,聚酯和尼龙 6 的掺合物含有约 60 与 95 重量%之间的聚酯和约 40 与 5 重量%之间的尼龙 6。更优选地,聚酯和尼龙 6 的掺合物含有约 70 与 90 重量%之间的聚酯和约 30 与 10 重量%之间的尼龙 6。该规定范围之外的重量比将会在挤出物淬火槽中导致过度的相分离和结晶,使得元件与主挤出物分开。超过这些区域的重量比需要特殊的相容剂,诸如过量内酰胺单体和共聚多酯。

[0042] 在一个实施方式中,条带元件优选具有至少约 5 的拉伸比、至少约 2 GPa 的模量以及至少约 1.2g/cm³的密度。在另一实施方式中,第一层具有至少约 6 的拉伸比。在另一实施方式中,第一层具有至少约 3GPa 或至少约 4 GPa 的模量。在另一实施方式中,第一层具有至少约 1.3g/cm³的密度和约 9 GPa 的模量。为实现较好性能的应用,诸如轮胎用轮胎帘布、冠带层、覆盖层或胎体层,优选具有高模量的第一层。这些纤维的较低密度将是优选的,以便产生较低重量。有孔纤维相比其无孔的同等物一般倾向于具有较低密度。

[0043] 在一个实施方式中,纤维含有第二层,如在图 7 中所示。图 7 显示了纤维 10,其具有含上表面 12a 和下表面 12b 的第一层,而第二层 14 在该第一层 12 的上表面 12a 上。在第一层 12 的下表面 12b 上还可以有附加的第三层 16,如在图 8 中所示。尽管第二层 14 和第三层 16 在纤维 10 上显示为矩形横截面条带元件,但是该第二和 / 或第三层可以位于任何形状的纤维上。如果第二层 14 和第三层 16 被施加于无平边 (flat side) 的纤维,则上面的二分之一周长将被称为“上”表面,而下面的二分之一周长将被称为“下”表面。

[0044] 任选的第二层 14 和第三层 16 可在诸如共挤出的方法中与第一层同时形成,或者可以在第一层 12 形成之后在诸如涂覆的方法中来施加。第二层和第三层优选含有与第一层的聚合物种类相同的聚合物,但也可以含有其他聚合物。在一个实施方式中,所述第二和 / 或第三层含有聚合物嵌段异氰酸酯聚合物。第二层 14 和第三层 16 可有助于纤维与橡胶的粘合。优选地,第一层 12 的熔融温度 (T_m) 大于第二层 14 和第三层 16 的 T_m 。

[0045] 在一个实施方式中,纤维 10 (优选条带元件 10) 含有多个孔隙。图 9 显示了纤维 10,其具有含多个孔隙 20 的第一层 12。图 10 是在 50,000X 放大倍数下含孔隙的纤维的一个实施方式的横截面的显微照片。“孔隙”在本文指没有外加的固态和液态物质,尽管其可能是含气体的“孔隙”。尽管通常已经公认,有孔纤维可能不具有用作橡胶制品中的增强所需的物理性质,但是已经显示,有孔纤维具有一些独特的益处。首先,纤维中孔隙的存在是以聚合物质量为代价而出现的。这意味着这些纤维的密度将低于其无孔的同等物。孔隙的体积分数将决定该纤维的密度相比聚合物树脂所降低的百分比。第二,孔隙充当注入有孔

层 / 有孔纤维中的粘合增进剂的囊状物,从而提供锚定效应。第三,这些孔隙的形状可控制诸如疲劳事件中的裂纹扩展前部 (crack propagation front)。可供裂纹扩展的额外表面将降低涉及拉伸和 / 或压缩荷载的循环疲劳事件中的应力奇点损失。对于构成纤维 10 的第一层 12 的热塑性聚合物而言,在过拉伸层以达到链取向和增长的过程中高剪切流动导致出现聚合物缺失的区域或孔隙。孔隙可以存在于纤维 10 的层 12、14、16 的任意层中或所有层中。另外,纤维层 100 可以含有一些不含孔隙的纤维和一些含有孔隙的纤维。

[0046] 孔隙 20 通常具有针状形状,意味着垂直于纤维长度的孔隙横截面直径相比孔隙长度小得多,这是由于纤维的单轴取向所致。该形状是由于纤维 10 的单轴拉伸性质。

[0047] 在一个实施方式中,孔隙以按体积计约 3 至 20% 之间的量存在于纤维中。在另一实施方式中,孔隙以约 3 至 18 体积%、约 3 至 15 体积%、5 至 18 体积%或约 5 至 10 体积%之间的量存在于纤维中。密度与孔隙体积成反比。例如,如果孔隙体积是 10%,则密度降低 10%。因为孔隙的增加通常在较高拉伸比 (其产生较高强度) 下观察到,因此密度的降低导致纤维的比强度和模量增加,这对于诸如高性能轮胎增强等若干应用是期望的。

[0048] 在一个实施方式中,所形成的孔隙的大小具有约 50 至 400nm 之间、更优选 100 至 200nm 范围的直径和约 1 至 6 微米之间、更优选约 2 至 3 微米之间的长度。

[0049] 纤维 10 中的孔隙 20 可在单轴取向过程中形成,不含其它物质,这意味着孔隙不含任何孔隙引发颗粒。纤维丛中的取向是纤维中孔隙起源的驱动因子。据认为半熔融物质之间的滑移导致孔隙形成。孔隙的数量密度取决于聚合物元件的粘弹性。孔隙沿已定向纤维的横向宽度的均匀性取决于完整的聚合物元件在拉伸过程中是否已经沿着纵向定向。已经观察到,为了使完整的聚合物元件在拉伸过程中被定向,必须将热从加热元件 (这可以是水、空气、红外线、电等) 有效地传递至聚合物纤维。常规地,在采用热空气对流加热的工业方法中,一种使聚合物纤维定向且仍保持工业速度的可行途径是在聚合物纤维宽度和厚度上对其进行限制。这意味着定向之前当聚合物纤维从缝式模头中挤出来时或者当聚合物经过薄膜模头挤出然后再经狭缝成为窄宽度时,沿纵向的完全定向将会更容易地实现。

[0050] 在另一实施方式中,纤维 10 含有孔隙引发颗粒。该孔隙引发颗粒可以是任何合适的颗粒。孔隙引发颗粒留在成品纤维中,并且按照所期望的所得纤维的物理性质选择颗粒的物理性质。当第一层 12 中存在孔隙引发颗粒时,该层的应力 (诸如单轴取向) 倾向于增加或拉长由颗粒引起的这种缺陷,导致在定向方向该缺陷周围的孔隙伸长。孔隙的大小和最终物理性质取决于定向的程度和平衡、伸展温度和速率、结晶动力学和颗粒的尺寸分布。颗粒可以是无机的或有机的,而且具有任意形状,诸如球形、薄片形或不规则形状。在一个实施方式中,孔隙引发颗粒的量在约 2 至 15 重量%的纤维之间。在另一实施方式中,孔隙引发颗粒的量在约 5 至 10 重量%的纤维之间。在另一实施方式中,孔隙引发颗粒的量在约 5 至 10 重量%的第一层之间。

[0051] 在一个优选的实施方式中,孔隙引发颗粒是纳米粘土。在一个实施方式中,该纳米粘土是蒙脱土 (cloisite),且 10% 的粘土具有小于 $2\mu\text{m}$ 的横向尺寸,50% 具有小于 $6\mu\text{m}$ 的横向尺寸,以及 90% 具有小于 $13\mu\text{m}$ 的横向尺寸。纳米粘土的密度是大约 $1.98\text{g}/\text{cm}^3$ 。基于多种原因,在一些应用中纳米粘土可以是优选的。首先,纳米粘土与多种聚合物特别是聚酰胺具有优良的溶混性。第二,由于在纵向的优先定向,推测纳米粘土的高纵横比可改善若干机械性质。在一个实施方式中,纳米粘土的量在纤维的约 5 至 10 重量%之间。在另一实

施方式中,纳米粘土的量在第一层的约 5 至 10 重量%之间。图 11a 是在 20,000X 放大倍数下含有孔隙和孔隙引发颗粒的纤维的一个实施方式的横截面的显微照片,其显示了孔隙的一些直径量度,而图 11b 是在 20,000X 放大倍数下含有孔隙和孔隙引发颗粒的纤维的一个实施方式的横截面的显微照片,其显示了孔隙的一些长度测量。

[0052] 纤维 10 的第二层 14、第三层 16 可以是有孔的或基本无孔的。具有无孔的表层(第二层 14 和第三层 16)可有助于控制遍及第一层 12 的孔隙的大小和浓度,因为该表层降低了挤出过程对内部第一层 12 的边缘效应。在一个实施方式中,第二层 14 和 / 或第三层 16 含有孔隙引发颗粒、孔隙和表面裂缝,而第一层 12 含有孔隙但不含孔隙引发颗粒。

[0053] 返回参考图 9,在另一实施方式中,在纤维 10 的至少一个最外表面(上表面 10a 或下表面 10b)上纤维 10 包含裂缝 40。如果纤维 10 仅含第一层,则纤维 10 上表面 10a 相当于第一层 12 上表面 12a,而纤维层 10 下表面 10b 相当于第一层 12 下表面 12b。裂缝如果存在的话还可以存在于形成纤维 10 的最外表面的第二层 14 和 / 或第三层 16 中。图 12 是在 1,000X 放大倍数下具有裂缝的纤维的一个实施方式的表面的显微照片。图 13 是在 20,000X 放大倍数下具有裂缝的纤维的一个实施方式的表面的显微照片。

[0054] 裂缝还称为凹陷、通道或凹槽,其在单轴取向方向沿着纤维 10 的长度定向。这些裂缝的平均大小为约 300 μm 至 1000 μm 之间的任意长度,且频率为约 5 - 9 个裂缝 / mm^2 之间,如在图 14 中所示,其在 100,000X 放大倍数下获取。当拉伸或定向过程中在纤维的表面中存在缺陷时,形成裂缝。在一些实施方式中,纳米粘土颗粒或聚集的纳米粘土颗粒可充当诱导缺陷。如果纳米粘土颗粒存在于聚合物元件中,则聚合物元件的定向在已诱导的裂纹前端周围发生并沿着该前端在纵向定向方向扩展,导致裂缝形成。

[0055] 在一个实施方式中,裂缝通过孔隙引发颗粒形成。优选地,裂缝从纳米粘土引发孔隙颗粒形成。尽管表面缺陷诸如裂缝通常被视为缺陷并使其在纤维中最小化或消除,但是已经显示,当纤维层内的纤维被涂覆粘合增进剂时,具有裂缝 40 的纤维 10 当嵌入橡胶中时展示出与橡胶的粘合优良。尽管不束缚于任何特定理论,但是据认为粘合增进剂至少浸渍并填充缝隙,其形成锚并改善纤维与橡胶之间的粘合。实际上,当测试时,橡胶与其自身之间的内聚在纤维与橡胶之间的粘合失败之前失败。

[0056] 返回参考图 1,含有纤维 10 的纤维层 100 可以是任意合适的纤维层,诸如针织纺织品、机织纺织品、非织造纺织品和单向纺织品。优选地,纤维层 100 具有足够开放式构造以允许随后的涂覆(诸如橡胶)传递经过纤维层 100,以最小化稀斑(window pane)形成。

[0057] 在一个实施方式中,纤维层是机织纺织品,例如,平纹、缎纹、斜纹、席纹、府绸、提花和绉绸组织纺织品。优选地,机织纺织品是平纹组织纺织品。已经显示,平纹组织具有优良的粘合和磨损特性。斜纹组织已经显示具有优良的复合曲线特性,这样也可以优选用于橡胶制品。

[0058] 在另一实施方式中,纤维层是针织物,例如,圆筒形针织物、交换添纱圆筒形针织物、双面针织物、单面针织物、两页起绒针织物、三页起绒针织物、针织毛圈织物或双线圈针织物、引纬经编针织物(weft inserted warp knit)、经编针织物和含或不含微纤布面(micro-denier face)的经编针织物。

[0059] 在另一实施方式中,纤维层 100 是多轴的,诸如三轴织物(针织、机织、或非织造)。在另一实施方式中,纤维层 100 是斜纹织物(bias fabric)。在另一实施方式中,纤维层 100

是非织造的。术语“非织造”是指掺入大量缠结的和 / 或热熔合的纱线的结构,从而提供具有一定程度的内部粘结的配合结构 (coordinated structure)。用作纤维层 100 的非织造布可以由很多方法形成,诸如例如,熔体纺丝法、水刺法 (hydroentangeling processes)、机械缠结成纱法、缝编法等。

[0060] 在另一实施方式中,纤维层 100 是单向的且可以具有重叠纤维或在纤维之间可具有间隙。在一个实施方式中,纤维连续缠绕在橡胶制品周围以形成单向纤维层。在一些实施方式中,在纤维之间诱导间隔可导致纤维之间轻微的橡胶渗出,这可有益于粘合。

[0061] 在一个实例中,图 1 的纤维层 100 是嵌入橡胶中的机织纺织品 (在图 15 中显示,且条带元件 10 具有正方形横截面区域),以便所显示的全部是纤维 10 的端部。

[0062] 在另一实施方式中,纤维层 100 含有纤维和 / 或纱线,其具有与纤维 10 不同的组成、尺寸和 / 或形状。这些额外的纤维可包括但不限于:聚酰胺、芳族聚酰胺 (包括间位和对位形式)、人造丝、PVA (聚乙烯醇)、聚酯、聚烯烃、聚乙烯化合物、尼龙 (包括尼龙 6、尼龙 6,6 和尼龙 4,6)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN)、棉、钢、碳、纤维玻璃、钢、聚丙烯酸、聚对苯二甲酸丙二酯 (PTT)、聚对苯二甲酸 - 环己二亚甲酯 (PCT)、聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)、用聚乙二醇 (PEG)、聚乳酸 (PLA)、聚对苯二甲酸丙二酯、尼龙 (包括尼龙 6 和尼龙 6,6) 改性的 PET; 再生纤维素塑料 (诸如人造丝或 Tencel); 弹性材料诸如弹力纤维; 高性能纤维诸如聚芳酰胺,以及聚酰亚胺天然纤维,诸如棉、亚麻、苧麻和大麻; 蛋白质材料诸如丝、羊毛和其他动物毛发诸如安哥拉山羊毛、羊驼毛和驼马毛,纤维增强聚合物,热固性聚合物,其掺合物以及其混合物。这些其他纤维 / 纱线可用在例如机织纤维层 100 的经向中,且纤维 10 用在纬向中。

[0063] 在一个实施方式中,纤维至少部分被粘合增进剂围绕。在制造橡胶复合材料时常见的问题是保持橡胶与纤维和纤维层之间的良好粘合。促进橡胶与纤维之间的粘合的常规方法是用粘合层预处理纱线,所述粘合层通常由橡胶胶乳和苯酚 - 甲醛缩合产物的混合物形成,其中酚几乎总是间苯二酚。这即是所谓的“RFL”(间苯二酚 - 甲醛 - 胶乳)法。间苯二酚 - 甲醛胶乳可含有乙烯基吡啶胶乳、苯乙烯丁二烯胶乳、蜡、填料和 / 或其他添加剂。本文所用的“粘合层”包括 RFL 化学和其他非 -RFL 橡胶粘合剂化学。

[0064] 在一个实施方式中,粘合化学不是 RFL 化学。在一个实施方式中,粘合化学不含甲醛。在一个实施方式中,粘合组合物包含非交联的间苯二酚 - 甲醛和 / 或间苯二酚 - 糠醛缩合物 (或可溶于水的苯酚 - 甲醛缩合物)、橡胶胶乳和醛组分诸如 2- 糠醛。该组合物可被施加至纺织品基质并且用于改进经处理的纺织品基质与橡胶材料之间的粘合。关于该化学的更多信息可在 2011 年 2 月 17 日提交的美国申请序列号 13/029,293 中找到,该申请以其整体并入本文。

[0065] 粘合层可在形成纤维层之前或在形成纤维层之后通过任意常规方法施加至纤维。优选地,粘合层是间苯二酚甲醛胶乳 (RFL) 层或橡胶粘合层。一般而言,通过将纤维层或纤维在粘合层溶液中浸渍而施加粘合层。纤维层或纤维然后经过挤压辊和干燥机以去除过量液体。粘合层通常在 150℃ 至 200℃ 范围的温度下固化。

[0066] 粘合增进剂也可以引入纤维的表层 (第二层和 / 或第三层) 中或者可以作为自支撑膜被施加至纤维和 / 或纤维层。该种类中的热塑性薄膜由各种聚酰胺及其共聚物、聚烯烃及其共聚烯烃、聚氨酯和甲基丙烯酸组成。这些薄膜的实例包括 3M™845 薄膜、

3M™NPE-IATD 0693 和 Nolax™A21. 2242 薄膜。

[0067] 纤维可以以任意合适的方式或方法形成。有两种优选的用于形成增强橡胶制品的方法。第一种始于缝隙挤出聚合物以形成纤维（在一个实施方式中，纤维是具有正方形或矩形横截面的条带元件）。模头（die）通常含有 5 至 60 个之间的狭缝，每一个形成纤维（条带元件）。在一个实施方式中，每个缝形模头具有约 15mm 至 50mm 之间的宽度和约 0.6 至 2.5mm 之间的厚度。挤出一次的纤维通常是 4 至 12mm 宽。纤维可被挤出而具有一个层，或者利用共挤出可以具有第二层和 / 或第三层。

[0068] 接下来，纤维被单轴拉伸。在一个实施方式中，纤维被拉伸成优选约 5 或更大的比率，导致纤维具有至少约 2 GPa 的模量和至少约 0.85g/cm³ 的密度。

[0069] 纤维形成之后，第二层和 / 或第三层可以以任意合适的方式被施加至该纤维，包括但不限于层压、涂覆、印刷和挤压涂覆。这可以在单轴取向步骤之前或之后进行。

[0070] 在一个实施方式中，纤维的拉伸使得在纤维中出现孔隙。在一个实施方式中，所形成的孔隙的量在约 3 至 18 体积%之间。在另一实施方式中，挤出物含聚合物和孔隙引发颗粒，使得在纤维中的孔隙和 / 或在纤维表面上的裂缝形成。

[0071] 纤维可形成纤维层，该纤维层包括机织物、非织造物、单向织物和针织物。然后纤维任选被涂覆粘合增进剂诸如 RFL 涂层并至少部分嵌入（优选全部嵌入）橡胶中。在其中纤维含裂缝的实施方式中，优选粘合涂层至少部分填充裂缝。

[0072] 在第二种方法中，聚合物被挤压成薄膜。该薄膜可以被挤压成具有一个层，或者利用共挤出可以具有第二层和 / 或第三层。接下来，膜被狭缝挤出成多个纤维。在一个实施方式中，纤维是具有正方形或矩形横截面形状的条带元件。这些纤维然后被单轴拉伸。在一个实施方式中，纤维被拉伸成优选约 5 或更大的比率，导致纤维具有至少约 2 GPa 的模量和至少约 0.85g/cm³ 的密度。

[0073] 纤维形成之后，如果需要第二层和 / 或第三层，它们可以以任意合适的方式被施加至该纤维，包括但不限于层压、涂覆、印刷和挤压涂覆。这可以在单轴取向步骤之前或之后进行。

[0074] 在一个实施方式中，纤维的拉伸使得在纤维中出现孔隙。在一个实施方式中，所形成的孔隙的量在约 3 至 18 体积%之间。在另一实施方式中，挤出物含聚合物和孔隙引发颗粒。当单轴取向时，这使得在纤维中的孔隙和 / 或在纤维表面上的裂缝形成。

[0075] 纤维被形成纤维层，该纤维层包括机织物、非织造物、单向织物和针织物。然后纤维任选被涂覆粘合增进剂诸如 RFL 涂层并至少部分嵌入橡胶中。在其中纤维含裂缝的实施方式中，优选粘合涂层至少部分填充裂缝。

[0076] 在一个实施方式中，挤压所述膜或纤维的模具有矩形横截面（具有上侧、下侧和两个侧边），其中所述模的上侧或下侧中的至少一个具有锯齿状表面。这可以产生具有有利的表面结构或表面纹理的膜或纤维。

[0077] 在另一实施方式中，在纤维形成纤维层之前对其进行热处理。纤维的热处理提供若干优势，诸如较高模量、较高强度、较低伸长以及特别是较低收缩。热处理纤维的方法包括热空气对流热处理、蒸汽加热、红外线加热或传导加热诸如经过热板拉伸——均在拉力下进行。

[0078] 测试方法

[0079] 剥离试验：在 MTS 拉力试验机上以 12 英寸 / 分钟的速度进行 T 形剥离试验。拉力试验机的一端（优选橡胶侧）被固定到下钳（lower jaw）上，而织物被固定到上钳（upper jaw）上。根据将层分离的平均力来测量织物自橡胶的剥离强度。将防粘衬里添加至位于纤维与橡胶之间的样品的边缘（半英寸），以方便该剥离试验。

[0080] 在上述试验中所测量的剥离强度表示分离单一纤维与橡胶或者分离纤维的单向阵列与橡胶所需的力。在所有试验中，纤维阵列相对于橡胶样品 180 度被拉伸。在所有样品中，橡胶的厚度为约 3mm。

[0081] 实施例

[0082] 现在将参考下述非限定性实施例来描述本发明，其中所有份数和百分比均按重量计，除非另外说明。

[0083] 实施例 1

[0084] 实施例 1 是具有直径为 240 μm 的圆形横截面形状的单丝尼龙纤维。所用的尼龙是以 Nylon 6,6 SSP-72 得自 Invista™ 的尼龙 6,6。将尼龙挤出缝式模头外，该缝式模头具有 60 个缝隙，每个缝隙直径为 1.1mm。在 300℃ 下以 20 公斤 / 小时的速率挤出尼龙。然后将得到的纤维冷却至 32℃ 并单轴取向成拉伸比为 5。拉伸在三级拉伸线（draw line）中进行，第一级、第二级和第三级中的拉伸分别是 4、1.25 和 1。成品尼龙纤维具有 1 GPa 的模量、1.14g/cm³ 的密度。该纤维在纤维表面上基本不含孔隙或裂缝。

[0085] 以按干纤维的重量计为 25% 的涂层重量，用 RFL 配制物涂覆该单丝尼龙纤维，所述 RFL 配制物利用以 Penacolite-2170 得自 Indspec Chemical Corporation 的间苯二酚-预缩物和以 Gentac VP 106 得自 Omnova Solutions 的乙烯基-吡啶胶乳。然后将涂层纤维风干并在烘箱中于 190℃ 固化三分钟。然后在模具中于 300psi 将已固化的纤维压到橡胶（以 RA306 得自 Akron Rubber Compounding）上，使得纤维的全部表面嵌入橡胶中，并将该原料在 160℃ 固化 30 分钟。为覆盖 0.5 英寸（1.27cm）的橡胶，将七根纤维以间隔 1.7mm 的距离放置，形成单向纤维层。如上所述进行剥离试验，剥离强度为 77 磅 f / 英寸。所得到的已剥离的纤维还具有少量仍然附着的橡胶。这表明轻微的橡胶内聚破坏（附着至尼龙纤维表面的纤维自主胶体破坏）。当任何开放式织物或开放式纤维层被嵌入时，由于该织物的开放式结构，这种内聚破坏是典型的，藉此橡胶可流动并包封织物，然后粘着至其他橡胶。

[0086] 实施例 2

[0087] 实施例 2 是复丝尼龙纤维。为形成该复丝尼龙纤维，将两个由尼龙形成的尼龙纤维反捻（Z 捻）在一起而形成旦尼尔数为 1880 的复丝尼龙纤维，该尼龙以商品名 T-728 得自 Kordsa Global，其具有圆形横截面形状且旦尼尔数为 940。该复丝合股纤维具有 3 GPa 的模量和 1.14g/cm³ 的密度。该纤维在纤维表面上基本不含孔隙或裂缝。

[0088] 以按干纤维的重量计为 25% 的涂层重量，用 RFL 配制物涂覆该复丝尼龙纤维，所述 RFL 配制物利用以 Penacolite-2170 得自 Indspec Chemical Corporation 的间苯二酚-预缩物和以 Gentac VP 106 得自 Omnova Solutions 的乙烯基-吡啶胶乳。然后将涂层纤维风干并在烘箱中于 190℃ 固化三分钟。然后将已固化的纤维嵌入橡胶（以 RA306 得自 Akron Rubber Compounding）中，使得纤维的全部表面嵌入橡胶中，并将该原料在 160℃ 固化 30 分钟。为覆盖 0.5 英寸（1.27cm）的橡胶，将七根纤维以间隔 1.7mm 的距离放置，形成单向纤维层。如上所述进行剥离试验，剥离强度为 59 磅 f / 英寸。如同实施例 1，观察到

类似的橡胶内聚破坏。

[0089] 实施例 3

[0090] 实施例 3 是具有宽度 25mm 且高度 200 μm 的矩形横截面形状的尼龙薄膜（而非纤维）。所用的尼龙是以 Nylon 6,6 SSP-72 得自 Invista™ 的尼龙 6,6。将尼龙挤出薄膜模头外，该薄膜模头 4" 宽、1mm 高。在 300°C 下以 2 公斤 / 小时的速率挤出尼龙。然后将得到的薄膜冷却至 32°C，且不进行拉伸或定向。该尼龙薄膜脆且难于处理，导致薄膜易于破裂。成品尼龙纤维具有 500MPa 的模量和 1.14g/cm³ 的密度。该薄膜在薄膜表面上基本不含孔隙或裂缝，但是具有极高的表面粗糙度。

[0091] 以薄膜的重量计为 25% 的涂层重量，用 RFL 配制物涂覆该尼龙薄膜，所述 RFL 配制物利用以 Penacolite-2170 得自 Indspec Chemical Corporation 的间苯二酚 - 预缩物和以 Gentac VP 106 得自 Omnova Solutions 的乙烯基 - 吡啶胶乳。然后将涂层薄膜风干并在烘箱中于 190°C 固化三分钟。然后将已固化的薄膜压到橡胶（以 RA306 得自 Akron Rubber Compounding）上，使得薄膜的全部表面位于橡胶一侧上，并将该原料在 160°C 固化 30 分钟。如上所述进行剥离试验，剥离强度为 2 磅 f / 英寸。该低值的一个原因是因为 RFL 粘合剂不能与材料的表面粘合且薄膜不能完全压到橡胶表面上（这意味着薄膜的表面没有完全嵌入橡胶中）。

[0092] 实施例 4

[0093] 实施例 4 是具有宽度 2mm 且高度 75 μm 的矩形横截面形状的单层尼龙纤维。所用的尼龙是以 Nylon 6,6 SSP-72 得自 Invista™ 的尼龙 6,6。将聚合物挤出缝式模头外，该缝式模头具有 12 个缝隙，每个缝隙尺寸为 25mm × 0.9mm。在 300°C 下以 20 公斤 / 小时的速率挤出尼龙。然后将得到的条带元件冷却至 32°C 并单轴取向成拉伸比在 5 与 6 之间。拉伸在三级拉伸线中进行，其中第一级、第二级和第三级中的拉伸分别是 4、1.2 和 1.1。预测如果拉伸比遍及拉伸区不同分布，还能够获得相同的模量和强度。例如，如果第一级、第二级和第三级中的拉伸比分别为 1.5、3.3 和 1.1，则还能够获得 6 GPa 的模量。成品尼龙条带元件具有 6 GPa 的模量、1.06g/cm³ 的密度和纤维的 8 体积%（按体积计）的孔隙体积。该纤维的显微照片可见于图 9 中。孔隙遍及纤维的纵切面不连续地扩展。孔隙的大小在宽度为 50 - 150nm 及长度为 0 - 5 μm 的范围内。孔隙的密度为 8 体积%。该纤维在纤维表面上基本不含裂缝。

[0094] 然后，以按干条的重量计为 25% 的涂层重量，用 RFL 配制物涂覆所得的尼龙纤维（为条带元件），所述 RFL 配制物利用以 Penacolite-2170 得自 Indspec Chemical Corporation 的间苯二酚 - 预缩物和以 Gentac VP106 得自 Omnova Solutions 的乙烯基 - 吡啶胶乳。然后将涂层条带风干并在烘箱中于 190°C 固化三分钟。然后以单向模式将涂层纤维铺设到橡胶上（以 RA306 得自 Akron Rubber Compounding）上，纤维之间没有间距，使得所得的单向纤维层基本覆盖橡胶的整个表面。使其在 160°C 固化 30 分钟。为覆盖 0.5 英寸（1.27cm）的橡胶带，必须铺设六根矩形纤维。如上所述进行的剥离试验在 197 磅_f / 英寸导致橡胶损坏。剥离试验力结果是分开样品中的橡胶所需的力。当进行剥离试验时，纤维没有退出橡胶，因此橡胶损坏。这表明剥离强度为至少 197 磅_f / 英寸，但是由于橡胶损坏其具体数字未能确定。

[0095] 实施例 5

[0096] 实施例 5 与实施例 4 相同,只是纤维的总拉伸比为 3。成品尼龙纤维具有 3.5 GPa 的模量、 $1.06\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度和纤维的 8 体积% (按体积计) 的孔隙体积。

[0097] 实施例 6

[0098] 实施例 6 与实施例 4 相同,只是纤维的总拉伸比为 4。成品尼龙纤维具有 4.1 GPa 的模量、 $1.06\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度和纤维的 8 体积% (按体积计) 的孔隙体积。比较实施例 4、5、6,模量和强度看来与拉伸比成正比。

[0099] 实施例 7

[0100] 实施例 7 是具有宽度 4mm 且高度 $130\text{ }\mu\text{m}$ 的矩形横截面形状的单层尼龙纤维。所用的聚合物是以 Nylon 6,6 SSP-72 得自 Invista™ 的尼龙 6,6。将聚合物挤出缝式模头外,该缝式模头具有 12 个缝隙,每个缝隙尺寸为 $25\text{mm}\times 0.9\text{mm}$ 。在 300°C 下以 20 公斤/小时的速率挤出尼龙。然后将得到的条带元件冷却至 32°C 并单轴取向成拉伸比在 5 与 6 之间。拉伸在三级拉伸线中进行,其中第一级、第二级和第三级中的拉伸分别是 3.1、1.65 和 1.1。成品尼龙条带元件具有 800MPa 的模量、 $1.14\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。该纤维在纤维表面上基本不含孔隙或裂缝。比较实施例 7 和实施例 4 的纤维,实施例 7 的纤维比实施例 4 宽两倍、厚几乎两倍,而且在同样尺寸的缝形模头(slot die)挤出,但是输出量是三次。如前所述,纤维丛中的定向是纤维中孔隙的驱动因素。孔隙沿定向纤维的横向宽度的存在于均匀性取决于完整的聚合物元件在拉伸过程中是否已经沿着纵向定向。孔隙的缺乏是由于下述事实,即有效的热传递还未发生在聚合物元件中以使其完全定向。在聚合物条中获得已定向和未定向横截面的区域。

[0101] 然后,以按干条的重量计为 25% 的涂层重量,用 RFL 配制物涂覆所得的尼龙纤维,所述 RFL 配制物利用以 Penacolite-2170 得自 Indspec Chemical Corporation 的间苯二酚-预缩物和以 Gentac VP 106 得自 Omnova Solutions 的乙烯基-吡啶胶乳。然后以单向模式将涂层纤维铺设到橡胶上(以 RA306 得自 Akron Rubber Compounding)上,纤维之间没有间距,使得所得的单向纤维层基本覆盖橡胶的整个表面。使其在 160°C 固化 30 分钟。为覆盖 0.5 英寸(1.27cm)的橡胶带,必须铺设六根矩形纤维。

[0102] 实施例 8

[0103] 以单向模式将实施例 4 的涂层纤维铺设到橡胶上(以 RA306 得自 Akron Rubber Compounding)上,纤维之间具有 0.5mm 间距,形成不覆盖橡胶的整个表面的单向纤维层。使其在 160°C 固化 30 分钟。对于 0.5 英寸(1.27cm)的橡胶带,铺设六根矩形形状的纤维。将防粘膜置于一侧上的纤维层与橡胶之间,以便于剥离试验。如上所述进行的剥离试验在 180 磅_f/英寸导致橡胶损坏,这表明剥离强度大于该值。该值几乎等于纤维之间无间距的单向纤维层(实施例 4)的剥离强度。所述值的轻微变化是不可避免的,因为该力表示橡胶的断裂强度,因此其取决于橡胶厚度。

[0104] 实施例 9

[0105] 利用以 3M 845 膜得自 3M 的粘膜,使实施例 3 的尼龙薄膜与橡胶(以 RA306 得自 Akron Rubber Compounding)粘合结合。该粘膜由丙烯酸共聚物、增粘剂和乙烯基羧酸组成。将该膜压到橡胶中(粘膜位于橡胶与尼龙薄膜之间),使得尼龙薄膜的整个表面未被橡胶覆盖(不是嵌入的),然后将样品在 160°C 固化 30 分钟。如上所述进行剥离试验,剥离强度为 27 磅_f/英寸,其与利用 RFL 涂层粘合剂的实施例 3 相比剥离强度增加。

[0106] 实施例 10

[0107] 实施例 10 的纤维类似于实施例 4 的纤维,但添加了孔隙引发颗粒。实施例 10 是具有宽度 2mm 且高度 75 μm 的矩形横截面形状的单层尼龙纤维。所用的聚合物是以 Nylon 6,6 SSP-72 得自 Invista™ 的尼龙 6,6 并且含有得自 Southern Clay Company 的 7wt. % 纳米粘土 (cloisite)。将尼龙挤出缝式模头外,该缝式模头具有 12 个缝隙,每个缝隙尺寸为 25mm $\times$ 0.9mm。在 300℃ 下以 20 公斤 / 小时的速率挤出尼龙。然后将得到的纤维 (为条带元件) 冷却至 32℃ 并单轴取向成拉伸比在 5 与 6 之间。拉伸在三级拉伸线中进行,其中第一级、第二级和第三级中的拉伸分别是 4、1.2 和 1.1。如在实施例 1 中所述,预测如果拉伸比遍及拉伸区不同分布,还能够获得相同的模量和强度。成品尼龙条带元件具有 6 GPa 的模量、1.06g/cm³ 的密度和纤维的 8 体积% 的孔隙体积。该纤维的显微照片可见于图 10a 和 10b 中。孔隙遍及纤维的纵切面不连续地扩展。孔隙的大小在宽度为 50 - 150nm 及长度为 0 - 5 μm 的范围内。孔隙的浓度为 8 体积%。所述孔隙的形状类似于无孔隙引发颗粒情况中所获得的那些孔隙的形状。所述纤维还在纤维表面上含有裂缝。纤维表面上存在的这些裂缝沿着纤维的纵向是不连续的,且它们的长度范围在约 300 μm 至 1000 μm 之间。纤维表面上的裂缝可见于图 11、12 和 13 的显微照片中。

[0108] 然后,以按干条的重量计为 25% 的涂层重量,用 RFL 配制物涂覆所得的尼龙纤维,所述 RFL 配制物利用以 Penacolite-2170 得自 Indspec Chemical Corporation 的间苯二酚 - 预缩物和以 Gentac VP 106 得自 Omnova Solutions 的乙烯基 - 吡啶胶乳。然后将涂层纤维风干并在烘箱中于 190℃ 固化三分钟。然后以单向模式将涂层纤维铺设到橡胶 (以 RA306 得自 Akron Rubber Compounding) 上,纤维之间没有间距,使得所得的单向纤维层基本覆盖橡胶的整个表面。使其在 160℃ 固化 30 分钟。为覆盖 0.5 英寸 (1.27cm) 的橡胶带,必须铺设六根矩形纤维。将防粘膜置于一侧上的纤维层与橡胶之间,以便于剥离试验。如上所述进行的剥离试验在 197 磅 f / 英寸导致橡胶损坏,这表明剥离强度大于该值。

[0109] 实施例 11

[0110] 实施例 11 是具有宽度 2mm 且高度 60 μm 的矩形横截面形状的聚酯纤维。所用的聚酯是以 PET IV 60 得自 Nanya Plastics Corporation 的聚对苯二甲酸己二酯。将聚酯挤出缝式模头外,该缝式模头具有 12 个缝隙,每个缝隙尺寸为 25mm $\times$ 0.9mm。在 300℃ 下以 20 公斤 / 小时的速率挤出聚酯。然后将得到的纤维冷却至 32℃ 并单轴取向成拉伸比在 7 与 9 之间。拉伸在三级拉伸线中进行,其中第一级、第二级和第三级中的拉伸分别是 3.4、2.2 和 1。成品聚酯条带元件具有 8 GPa 的模量、1.20g/cm³ 的密度和纤维的 8 体积% (按体积计) 的孔隙体积。该纤维在其表面上基本不含裂缝。

[0111] 利用预浸溶液 (所述预浸溶液含有以 Grilbond IL-6 得自 EMS 的己内酰胺嵌段的异氰酸酯) 通过两级浸涂法涂覆聚酯纤维,并在 225℃ 固化三分钟,然后在标准 RFL 配制物中以按干条的重量计为 25% 的涂层重量浸渍,所述 RFL 配制物利用以 Penacolite-2170 得自 Indspec Chemical Corporation 的间苯二酚 - 预缩物和以 Gentac VP 106 得自 Omnova Solutions 的乙烯基 - 吡啶胶乳。然后将涂层纤维风干并在烘箱中于 190℃ 固化三分钟。然后以单向模式将涂层纤维铺设到橡胶 (以 RA306 得自 Akron Rubber Compounding) 上,纤维之间没有间距,使得所得的单向纤维层基本覆盖橡胶的整个表面。使其在 160℃ 固化 30 分钟。为覆盖 0.5 英寸 (1.27cm) 的橡胶带,必须铺设六根矩形纤维。当进行剥离试验时,

所拉出的纤维还附着有大块橡胶。剥离试验产生的粘附强度为 120 磅_f/英寸,显示橡胶的内聚破坏。

[0112] 实施例 12

[0113] 实施例 12 是具有宽度 1.5mm 且高度 100 μm 的矩形横截面形状的聚酯和尼龙 66 的单层纤维掺合物。所用的聚酯是以 PET IV 60 得自 Nanya Plastics Corporation 的聚对苯二甲酸己二酯;所用的尼龙是以 Nylon 6,6 SSP-72 得自 Invista™的尼龙 6,6。将聚合物挤出缝式模头外,该缝式模头具有 12 个缝隙,每个缝隙尺寸为 25mm×0.9mm。将该掺合物以 90:10 的比例(按重量计 90%聚酯和 10%尼龙)物理混合并在 300℃下以 20 公斤/小时的速率挤出。然后将得到的条带元件冷却至 32℃并单轴取向成拉伸比在 5 与 7 之间。拉伸在三级拉伸线中进行,其中第一级、第二级和第三级中的拉伸分别是 3、2 和 0.9。要注意,基于各种原因在最后一级中轻微的过量给料(overfeeding)是必需的。过量给料降低纤维的收缩和模量松弛(蠕变)。其还增加纤维的韧度。预测如果拉伸比在拉伸区不同分布,还能够获得相同的模量和强度。例如,如果第一级、第二级和第三级中的拉伸比分别为 1.5、3.3 和 0.9,则还能够获得 10 GPa 的模量。成品聚酯-尼龙掺合的条带元件具有 10GPa 的模量和 1.37g/cm³的密度。

[0114] 利用预浸溶液(所述预浸溶液含有以 Grilbond IL-6 得自 EMS 的己内酰胺嵌段的异氰酸酯)通过两级浸涂法涂覆聚酯-尼龙掺合纤维,并在 225℃固化三分钟,然后在标准 RFL 配制物中以按干条的重量计为 25%的涂层重量浸渍,所述 RFL 配制物利用以 Penacolite-2170 得自 Indspec Chemical Corporation 的间苯二酚-预缩物和以 Gentac VP 106 得自 Omnova Solutions 的乙烯基-吡啶胶乳。然后将涂层条风干并在烘箱中于 190℃固化三分钟。然后以单向模式将涂层纤维铺设到橡胶(以 RA306 得自 Akron Rubber Compounding)上,纤维之间没有间距,使得所得的单向纤维层基本覆盖橡胶的整个表面。使其在 160℃固化 30 分钟。为覆盖 0.5 英寸(1.27cm)的橡胶带,必须铺设六根矩形纤维。如上所述进行的剥离试验产生 143 磅_f/英寸的值。

[0115] 实施例 13

[0116] 实施例 13 是具有宽度 1.5mm 且高度 100 μm 的矩形横截面形状的聚酯和尼龙 66 的单层纤维掺合物。所用的聚酯是以 PET IV 60 得自 Nanya Plastics Corporation 的聚对苯二甲酸己二酯;所用的尼龙是以 Nylon 6,6 SSP-72 得自 Invista™的尼龙 6,6。将聚合物挤出缝式模头外,该缝式模头具有 12 个缝隙,每个缝隙尺寸为 25mm×0.9mm。将该掺合物以 70:30 的比例(按重量计 70%聚酯和 30%尼龙)物理混合并在 300℃下以 20 公斤/小时的速率挤出。然后将得到的条带元件冷却至 32℃并单轴取向成拉伸比在 5 与 7 之间。拉伸在三级拉伸线中进行,其中第一级、第二级和第三级中的拉伸分别是 3、2 和 0.9。要注意,基于各种原因在最后一级中轻微的过量给料(overfeeding)是必需的。过量给料降低纤维的收缩和模量松弛(蠕变)。其还增加纤维的韧度。预测如果拉伸比遍及拉伸区不同分布,还能够获得相同的模量和强度。例如,如果第一级、第二级和第三级中的拉伸比分别为 1.5、3.3 和 0.9,则还能够获得 10 GPa 的模量。成品聚酯-尼龙掺合的条带元件具有 10GPa 的模量和 1.37g/cm³的密度。

[0117] 利用预浸溶液(所述预浸溶液含有以 Grilbond IL-6 得自 EMS 的己内酰胺嵌段的异氰酸酯)通过两级浸涂法涂覆聚酯-尼龙掺合纤维,并在 225℃固化三分钟,然后

在标准 RFL 配制物中以按干条的重量计为 25% 的涂层重量浸渍, 所述 RFL 配制物利用以 Penacolite-2170 得自 Indspec Chemical Corporation 的间苯二酚 - 预缩物和以 Gentac VP 106 得自 Omnova Solutions 的乙烯基 - 吡啶胶乳。然后将涂层条风干并在烘箱中于 190°C 固化三分钟。然后以单向模式将涂层纤维铺设到橡胶 (以 RA306 得自 Akron Rubber Compounding) 上, 纤维之间没有间距, 使得所得的单向纤维层基本覆盖橡胶的整个表面。使其在 160°C 固化 30 分钟。为覆盖 0.5 英寸 (1.27cm) 的橡胶带, 必须铺设六根矩形纤维。如上所述进行的剥离试验产生 143 磅 f/ 英寸的值。

[0118] 本文所引用的所有参考文件, 包括公开出版物、专利申请和专利, 均通过引用并入本文, 其程度如同每篇参考文献被独立和明确地显示通过引用并以其整体在本文中陈述一样。

[0119] 除非在本文中另外指明或者在上下文中明显相悖, 在描述本申请主题的上下文术语“一 / 一个 / 一种”和“所述 / 该”以及类似指示词的使用 (尤其是在所附权利要求的上下文中) 被解释为涵盖单数和复数。除非另外标明, 术语“包括”、“具有”、“包含”和“含有”被解释为开放式术语 (即, 表示“包括但不限于”)。除非在本文中另外表明, 本文中数值范围的说明仅意图用作独立地涉及落入该范围内的每个单独的值的缩写方法, 且每个单独的值均包含在本说明书中, 就如同其在本文中被独立地述及一样。除非在本文中另外表明或者在上下文中明显相悖, 本文所述的所有方法均可以任何合适的顺序实施。除非另外要求, 本文所提供的任何和所有例子或示例性语言 (例如, “诸如”) 仅意图更好地举例说明本申请的主题, 而不是对主题的范围施加限制。说明书中的任何语言均不应被解释为表明任何未被要求的元素对本文所述主题的实施来说是重要的。

[0120] 在本文中描述了本申请主题的优选实施方式, 包括发明人所知的实施所要求保护的的主题的最佳方式。对于本领域技术人员来说, 当阅读前述说明时那些优选实施方式的变体可变得显而易见。发明人期望本领域技术人员能恰当地采用这些变体, 并且发明人意图使本文所描述的主题能以有别于本文所具体描述的方式实施。因此, 本申请的公开内容包括专利法所允许的本文所附权利要求中所述主题的所有修改和等价形式。此外, 除非在本文中另外表明或者在上下文中明显相悖, 其所有变体中的上述元素的任何组合被涵盖在本申请公开内容中。

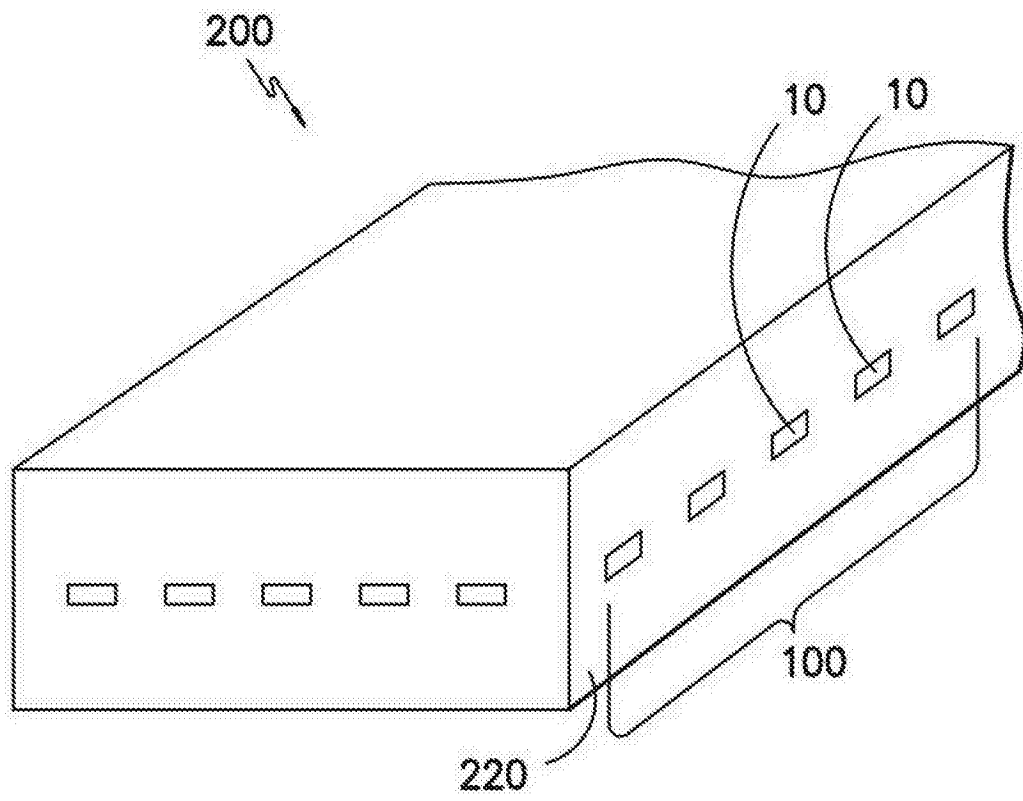


图 1

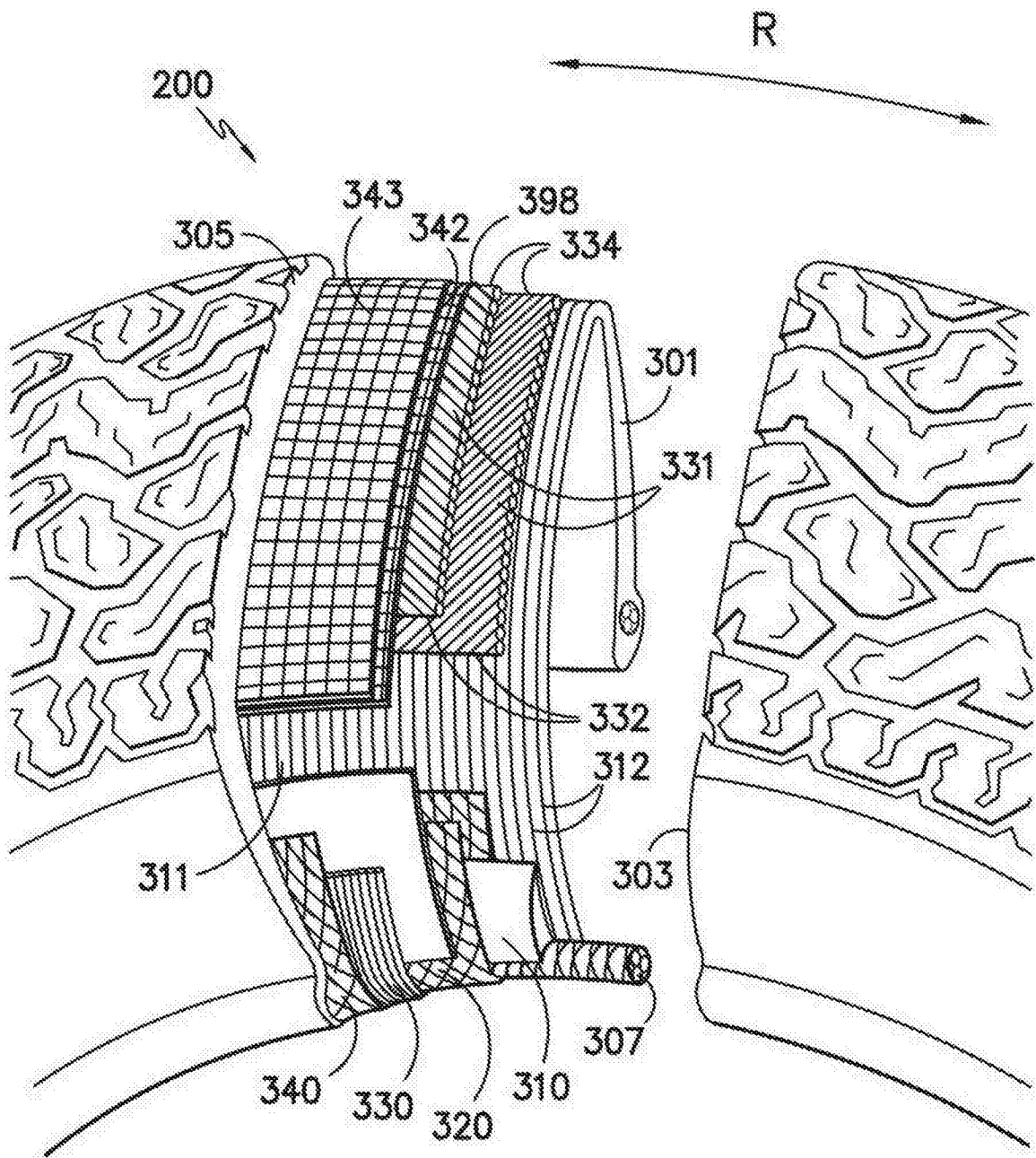


图 2

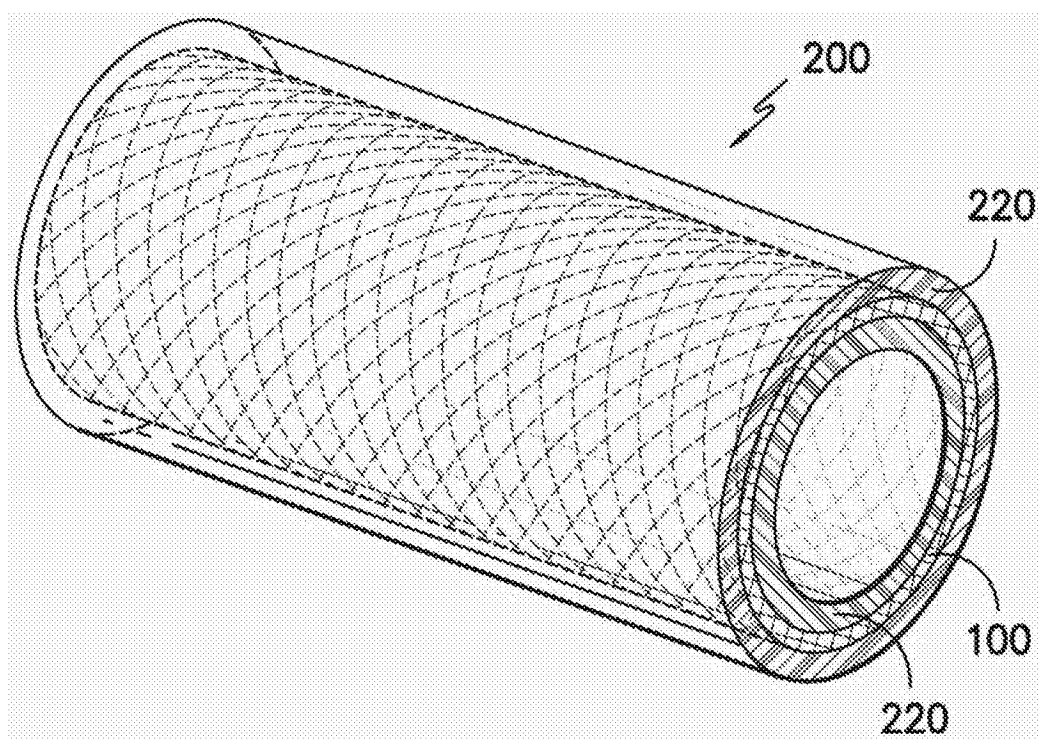


图 3

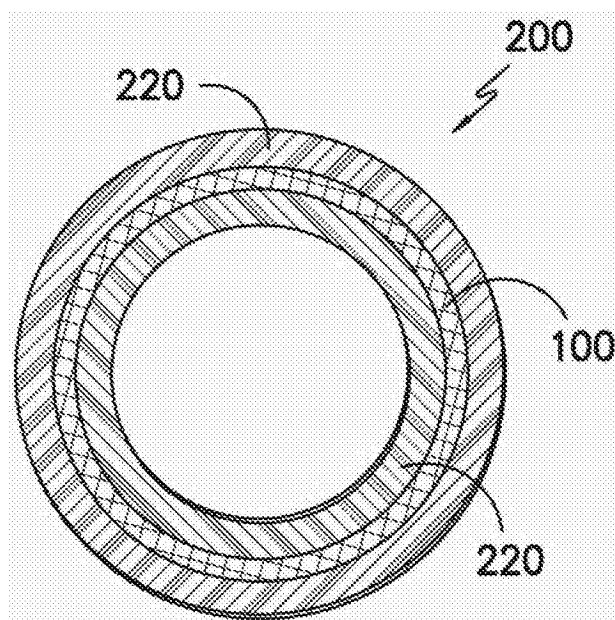


图 4

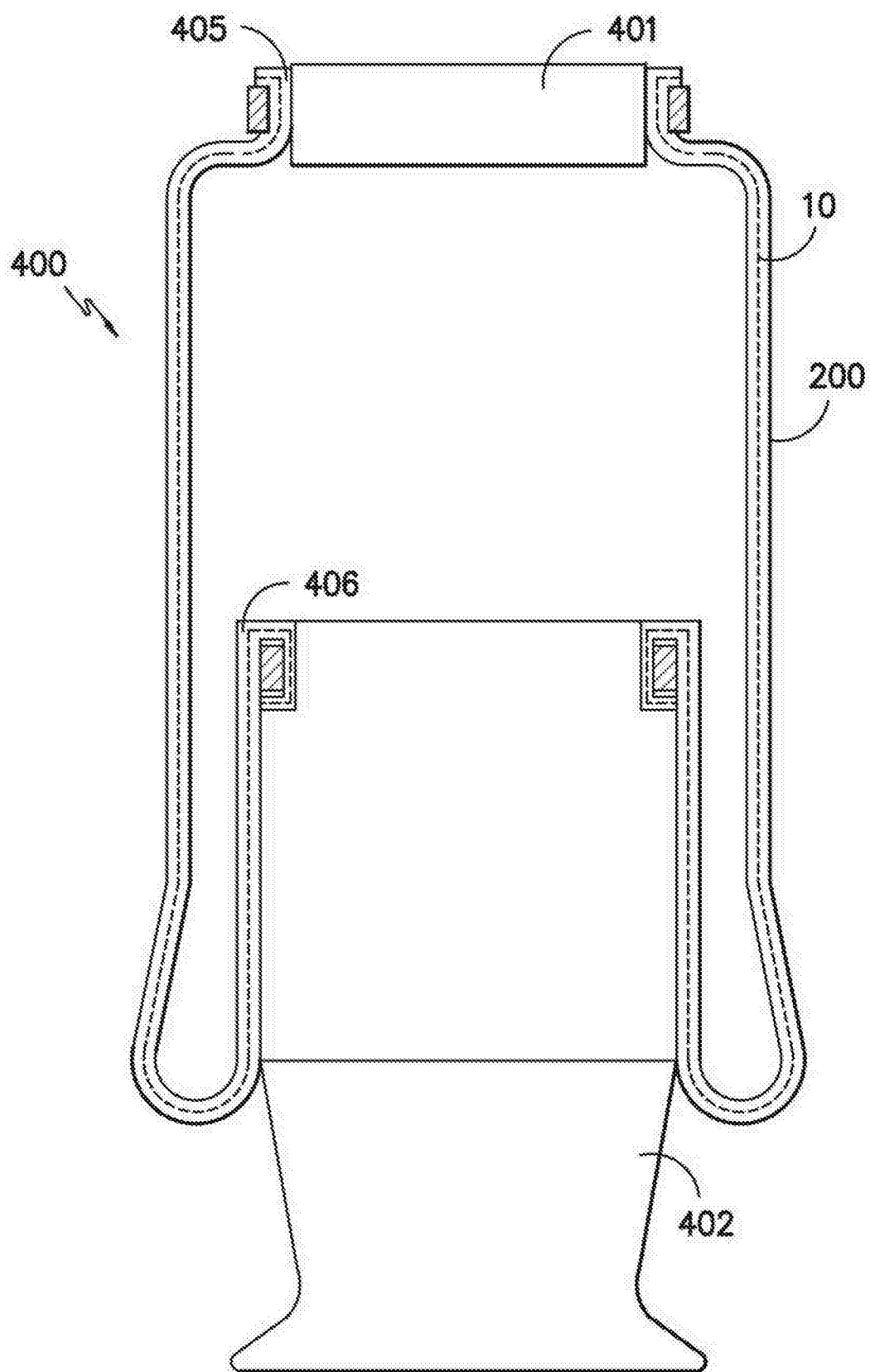


图 5

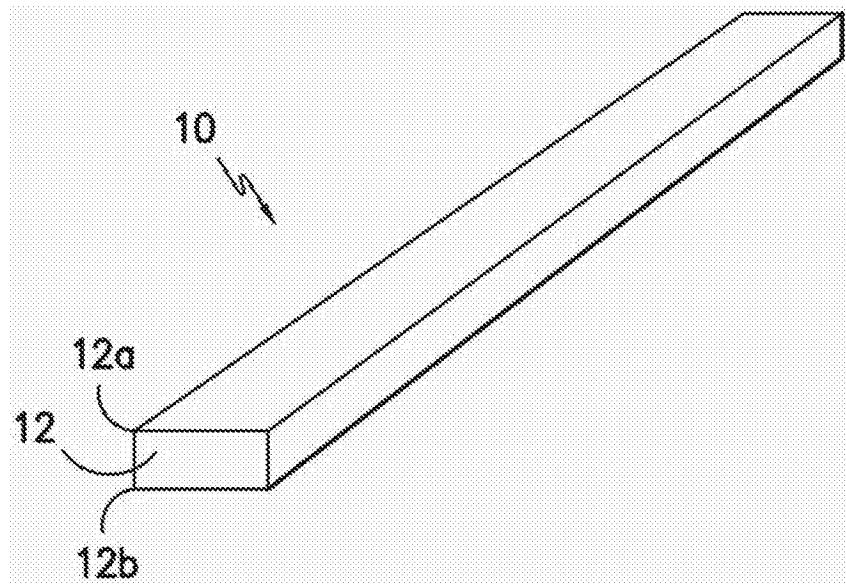
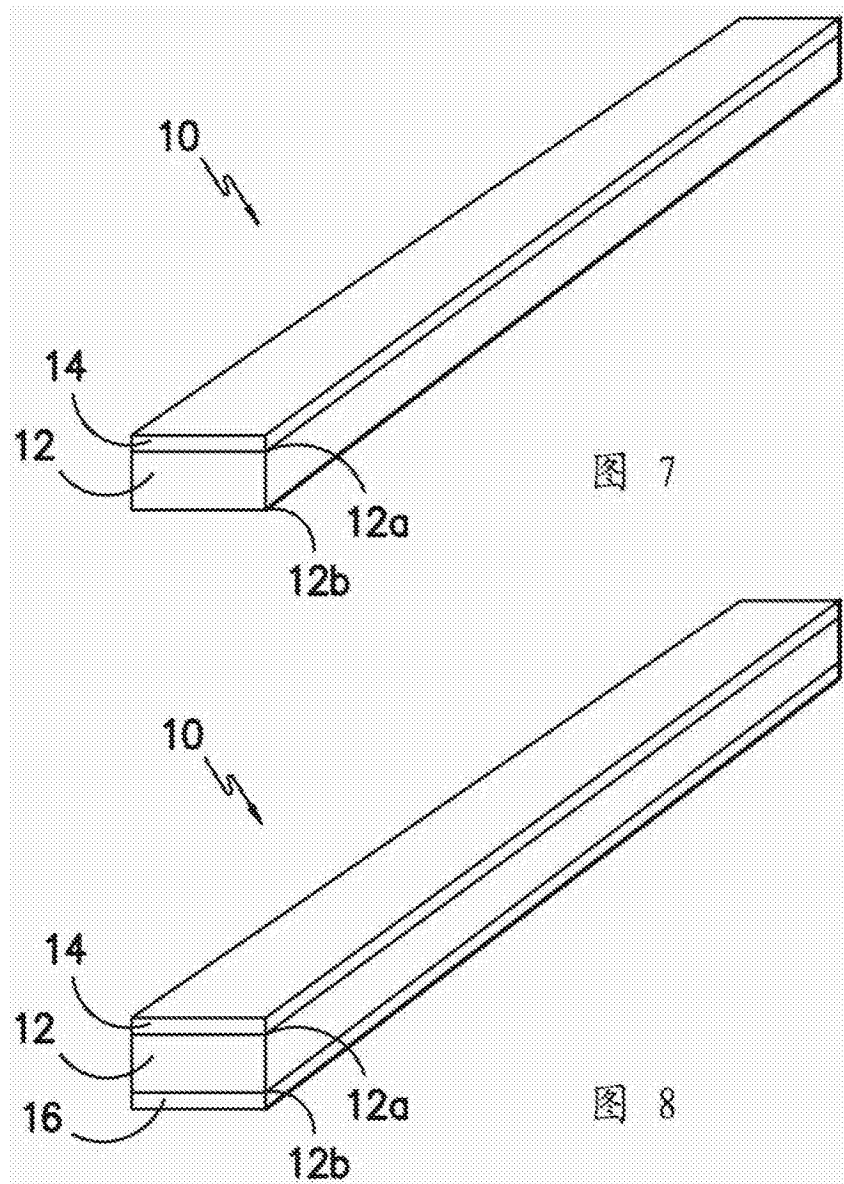


图 6



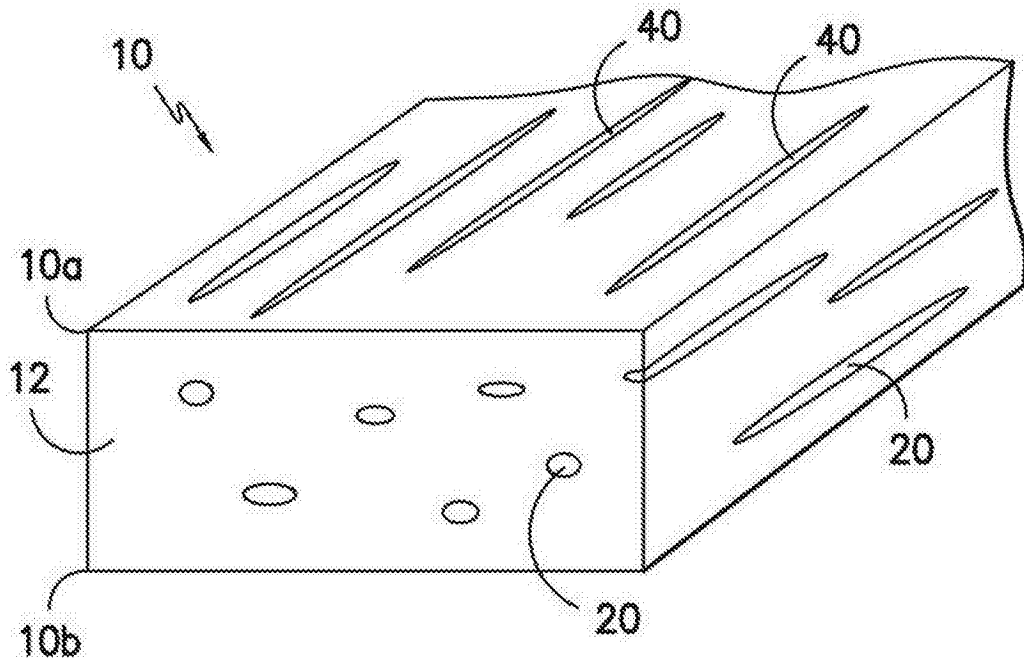


图 9

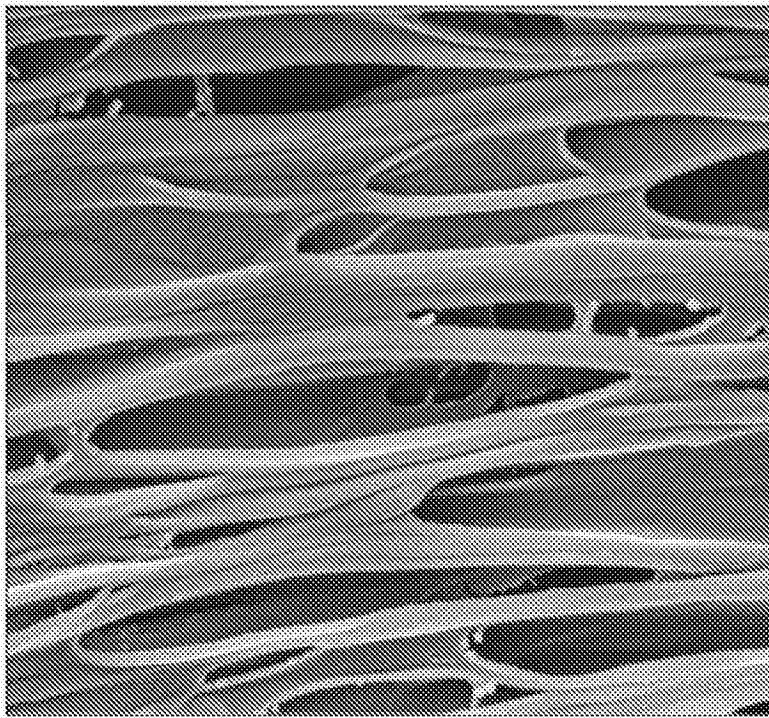


图 10

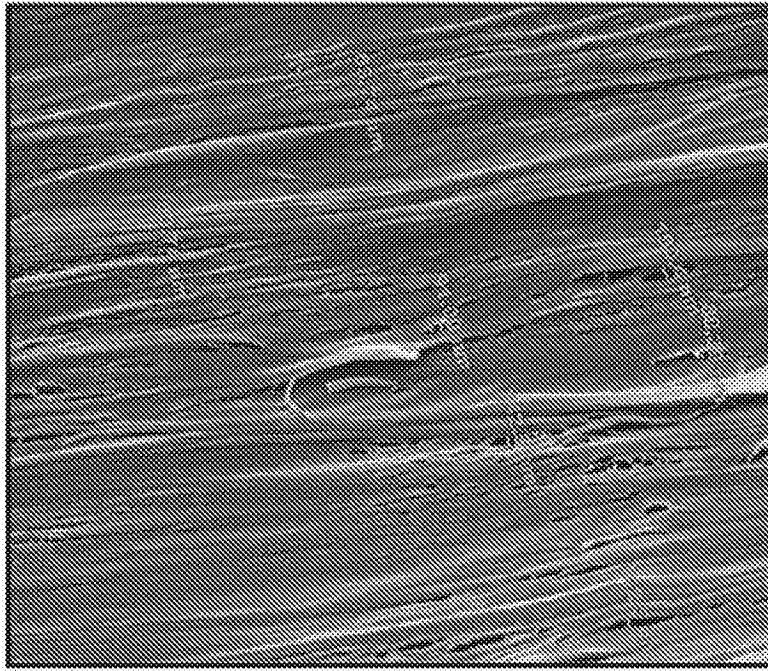


图 11a

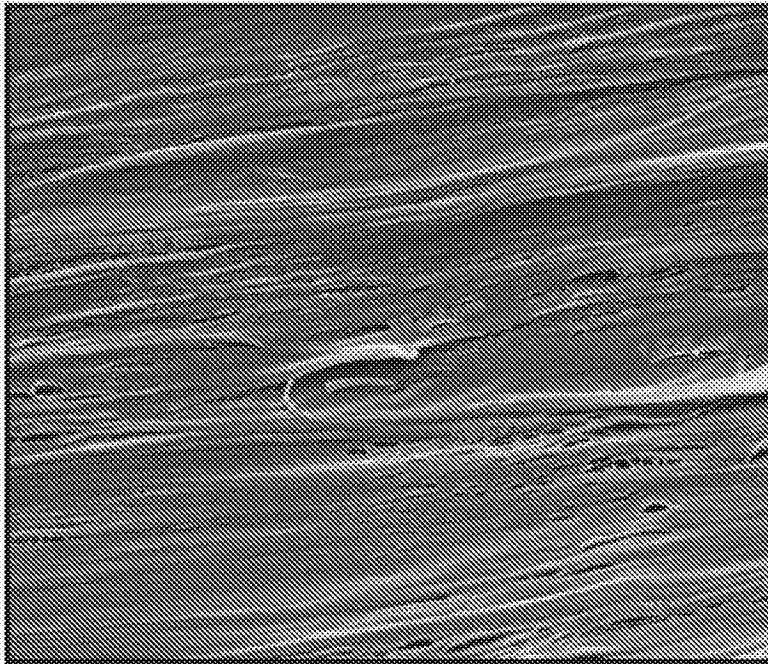


图 11b

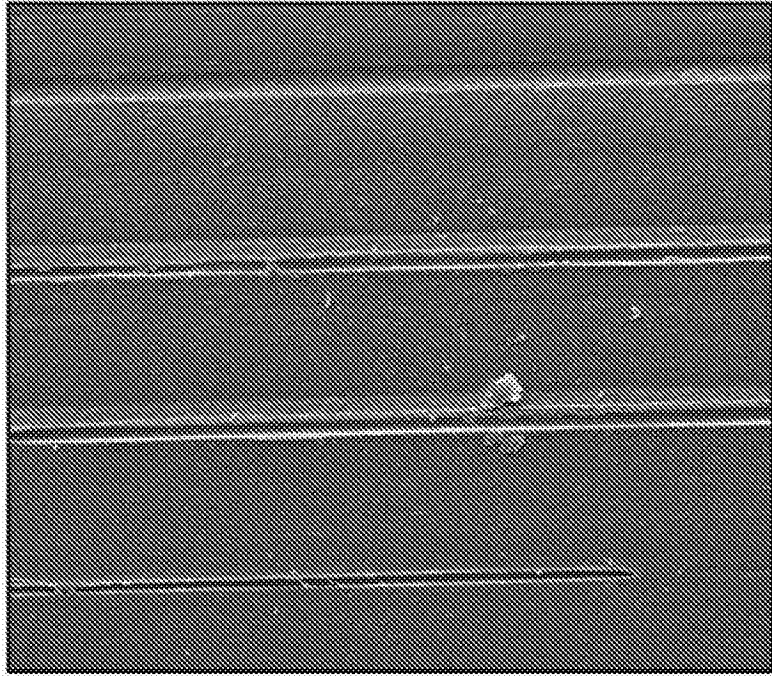


图 12

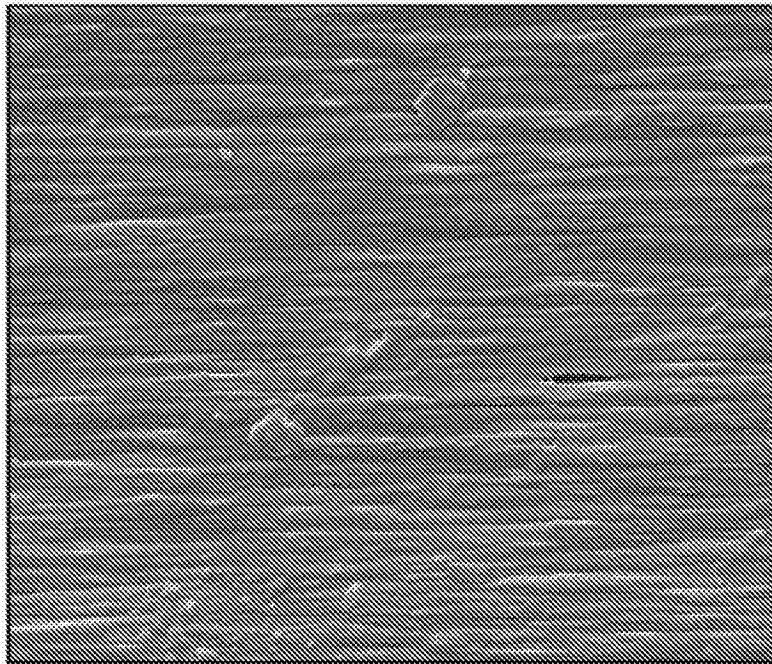


图 13

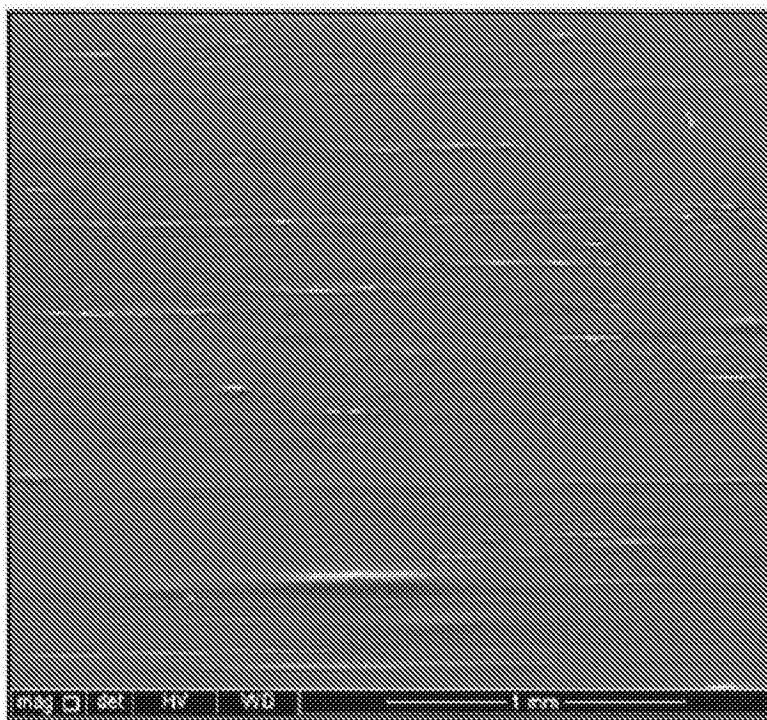


图 14

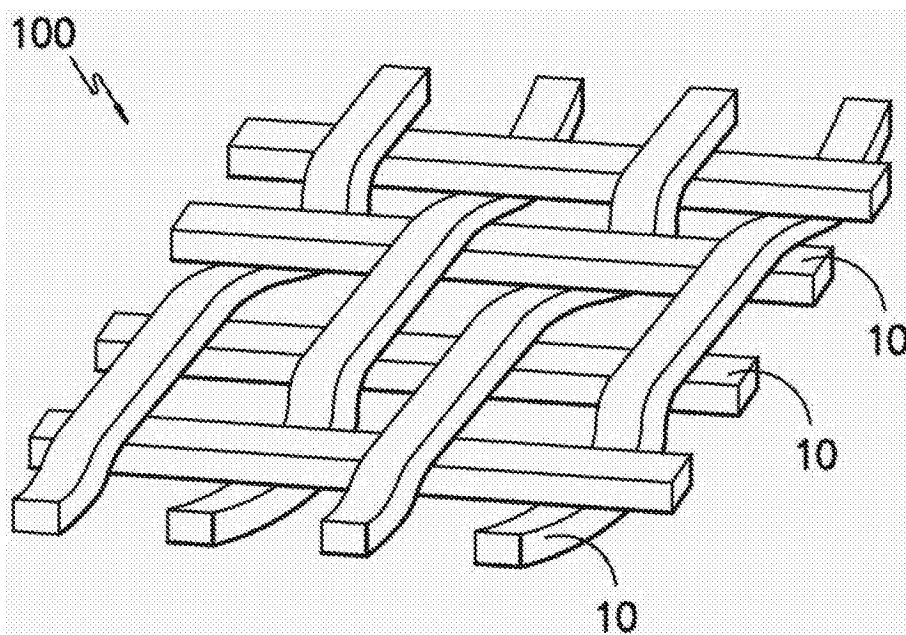


图 15