



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1973087 B

(45) 授权公告日 2011. 09. 07

(21) 申请号 200580020865. 3

(22) 申请日 2005. 06. 16

(30) 优先权数据

10/877, 845 2004. 06. 25 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006. 12. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/021343 2005. 06. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02006/012041 EN 2006. 02. 02

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 J·A·康利 E·A·梅里曼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 刘元金 范赤

(51) Int. Cl.

D21H 13/26(2006. 01)

D21H 13/02(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开平 10-8036 A, 1998. 01. 13, 说明书第 [0011] 段至第 [0025] 段.

US 5811042 A, 1998. 09. 22, 说明书第 2 栏第 43 行至第 4 栏第 10 行.

US 4472241 A, 1984. 09. 18, 摘要.

CN 1048508 C, 2000. 01. 19, 权利要求 1-9.

US 3869430 A, 1975. 03. 04, 说明书第 3-9 栏.

US 5084136 A, 1992. 01. 28, 摘要.

审查员 王飞

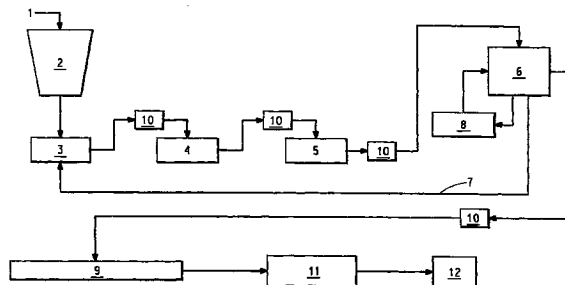
权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 4 页

(54) 发明名称

纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及作为增强材料用于产品如密封和摩擦材料中的纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕。该浆粕包含 (a) 不规则形状的纤维素纤维结构, (b) 不规则形状的对位芳族聚酰胺纤维结构, 和 (c) 水, 其中纤维素原纤和 / 或茎梗与对位芳族聚酰胺原纤和 / 或茎梗明显缠结。本发明还涉及制造此种纤维素和芳族聚酰胺浆粕的方法。



1. 一种制造用作增强材料的纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕的方法,包括:
 - (a) 组合诸浆粕组分,包括:
 - (1) 纤维素纤维,它在空气中以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率加热到 700°C 时保留其重量的至少 10%,该纤维占诸组分中总固体的 10 ~ 90wt%,并具有不超过 10cm 的平均长度;
 - (2) 对位芳族聚酰胺纤维,占诸组分中总固体的 10 ~ 90wt% 并具有不超过 10cm 的平均长度;以及
 - (3) 水,占全部组分的 95 ~ 99wt%;
 - (b) 将诸组分混合成基本均匀的淤浆;
 - (c) 共精磨该淤浆,通过同时进行:
 - (1) 原纤化、切断和塑炼纤维素纤维和对位芳族聚酰胺纤维,使它们变成具有茎梗和原纤的不规则形状的原纤化纤维结构;以及
 - (2) 分散所有的固体,以使精磨的淤浆基本均匀;以及
 - (d) 从精磨淤浆中脱水到总含水量不超过 60wt%,
由此形成纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕,其中纤维素原纤和 / 或茎梗与对位芳族聚酰胺原纤和 / 或茎梗明显缠结。
2. 权利要求 1 的方法,其中
纤维素纤维的线密度不大于 10 分特;和
对位芳族聚酰胺纤维的线密度不大于 2.5 分特。
3. 权利要求 1 的方法,其中浆粕基本不含同种材料的聚集体。
4. 权利要求 1 的方法,其中纤维素纤维含聚硅酸或该酸的盐。
5. 权利要求 4 的方法,其中纤维素纤维还含硅酸铝部位。
6. 权利要求 1 的方法,其中诸组分还包括
基本上或完全不含原纤的粒状对位芳族聚酰胺颗粒,其量不超过诸组分中总固体的 50wt%,并且具有 $50 \sim 2000 \mu\text{m}$ 的平均最大尺寸,而且
在精磨步骤中,将至少一部分对位芳族聚酰胺颗粒塑炼成为较小、较圆、基本不含原纤的颗粒,
由此在形成的纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕中,纤维素和对位芳族聚酰胺纤维结构接触且部分地包缠在至少一部分较圆的、基本不含原纤的对位芳族聚酰胺颗粒周围。
7. 权利要求 1 的方法,其中在组合步骤中,纤维素纤维占总固体的 25 ~ 60wt%。
8. 权利要求 1 的方法,其中在组合步骤中,对位芳族聚酰胺纤维占总固体的 40 ~ 75wt%。
9. 权利要求 1 的方法,其中在脱水步骤以后,水占整个浆粕的 4 ~ 60wt%,以及浆粕的加拿大标准游离度介于 100 ~ 700ml 之间。
10. 权利要求 1 的方法,其中精磨步骤包含使混合淤浆通过一系列圆盘精磨机。
11. 一种制造用作增强材料的纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕的方法,包含:
 - (a) 组合诸组分,包括水和由下列组分组成的第一纤维:
 - (1) 纤维素纤维,它在空气中以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率加热到 700°C 时保留其重量的至少 10%,该纤维占浆粕中总固体的 10 ~ 90wt%;和
 - (2) 对位芳族聚酰胺纤维,占浆粕中总固体的 10 ~ 90wt%;

- (b) 将组合的诸组分混合成基本均匀的悬浮体；
- (c) 在圆盘精磨机内精磨该悬浮体,由此将纤维切成不超过 10cm 的平均长度,并使至少部分纤维原纤化和塑炼成不规则形状的原纤化纤维结构；
- (d) 组合诸组分,包括该精磨的悬浮体、平均长度不超过 10cm 的 (a) 的 1 和 2 组的第二纤维,以及水,以将水浓度增加到全部组分的 95 ~ 99wt%；
- (e) 混合诸组分,以形成基本均匀的淤浆；
- (f) 共精磨该混合的淤浆,通过同时进行；
- (1) 原纤化、切断和塑炼混合淤浆中的固体,使全部或基本上全部纤维素和对位芳族聚酰胺纤维转变成具有茎梗和原纤的不规则形状的原纤化纤维素纤维结构；以及
- (2) 分散所有的固体,使精磨的淤浆基本均匀；以及
- (h) 从精磨淤浆中脱水到总含水量不超过 60wt%,
由此形成纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕,其中纤维素原纤和 / 或茎梗与对位芳族聚酰胺原纤和 / 或茎梗明显缠结。

12. 权利要求 11 的方法,其中诸组分还包含：

基本上或完全不含原纤的粒状对位芳族聚酰胺颗粒,其量不超过诸组分中总固体的 50wt% - 并具有 50 ~ 2000 μm 的平均最大长度；以及

在第一或第二精磨步骤中,将至少一部分对位芳族聚酰胺颗粒塑炼成较小、较圆、基本不含原纤的颗粒,

由此在形成的纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕中,纤维素和对位芳族聚酰胺纤维结构接触且部分地包缠在至少一部分较圆的、基本不含原纤的对位芳族聚酰胺颗粒周围。

13. 权利要求 11 的方法,其中在脱水步骤之后,不规则形状的纤维素纤维结构占总固体的 25 ~ 60wt%。

14. 权利要求 11 的方法,其中在脱水步骤之后,不规则形状的对位芳族聚酰胺纤维结构占总固体的 40 ~ 75wt%。

15. 权利要求 11 的方法,其中在脱水步骤之后,水占整个浆粕的 4 ~ 60wt%,以及浆粕的加拿大标准游离度介于 100 ~ 700ml 之间。

16. 用作增强材料的纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕,包含：

(a) 不规则形状的纤维素纤维结构,它在空气中以 20 $^{\circ}\text{C}$ /min 的速率加热到 700 $^{\circ}\text{C}$ 时保留其重量的至少 10%,该纤维素纤维结构占总固体的 10 ~ 90wt%；

(b) 不规则形状的对位芳族聚酰胺纤维结构,占总固体的 10 ~ 90wt%；以及

(c) 水,占整个浆粕的 4 ~ 60wt%,

其中纤维素和对位芳族聚酰胺纤维结构具有不超过 5mm 的平均最大尺寸,不超过 1.3mm 的长度加权平均值以及茎梗和 / 或原纤,其中纤维素原纤和 / 或茎梗与对位芳族聚酰胺原纤和 / 或茎梗明显缠结。

17. 权利要求 16 的芳族聚酰胺浆粕,还包含

基本上或完全不含原纤的粒状对位芳族聚酰胺颗粒,其量不超过总固体的 50wt%。

18. 权利要求 16 的浆粕,其中不规则形状的纤维素纤维结构占总固体的 25 ~ 60wt%。

19. 权利要求 16 的浆粕,其中不规则形状的对位芳族聚酰胺纤维结构占总固体的 40 ~ 75wt%。

20. 权利要求 16 的浆粕,其中纤维素纤维结构含聚硅酸或该酸的盐。
21. 权利要求 20 的浆粕,其中纤维素纤维结构还含硅酸铝部位。
22. 权利要求 16 的浆粕,其中水占整个浆粕的 4 ~ 60wt%,以及浆粕的加拿大标准游离度介于 100 ~ 700ml 之间。
23. 一种摩擦材料,包含
一种摩擦改性剂;
一种粘结剂;和
一种包含权利要求 16 的浆粕的纤维增强材料。
24. 权利要求 23 的摩擦材料,其中
摩擦改性剂选自下列一组:金属粉末、磨料、润滑剂、有机摩擦改性剂及它们的混合物;
以及
粘结剂选自下列一组:热固性树脂和聚酰亚胺树脂及它们的混合物。
25. 权利要求 24 的摩擦材料,其中粘结剂选自下列一组:蜜胺树脂、环氧树脂和聚酰亚胺树脂及它们的混合物。
26. 一种密封材料,包含:
一种粘结剂;和
一种包含权利要求 16 的浆粕的纤维增强材料。
27. 权利要求 26 的密封材料,其中
粘结剂选自下列一组:丁二烯橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶及它们的混合物。

纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕及其制造方法

[0001] 发明背景

[0002] 1. 发明领域

[0003] 本发明涉及作为增强材料用于密封和摩擦材料之类产品的纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕。本发明还涉及制造该浆粕的方法。

[0004] 2. 相关技术描述

[0005] 纤维和非纤维增强材料多年来已被用于摩擦产品、密封产品和其它塑料或橡胶产品。此类增强材料一般必须具有高耐磨和耐热性。

[0006] 石棉纤维历来已被用作增强材料,但由于其对健康有害,故已被替代或建议替代。但是,这些代用品中有许多在这方面或那方面性能不如石棉。

[0007] 1980年2月出版的研究公开(Research Disclosure)74-75公开了由各种不同长度的原纤化**KEVLAR®**牌对位芳族聚酰胺纤维制造浆粕的方法,以及这类浆粕作为增强材料在各种应用中的用途。该出版物公开道,由**KEVLAR®**牌对位芳族聚酰胺纤维制成的浆粕可单独用于片材产品,也可以与其它材料,如**NOMEX®**牌间位芳族聚酰胺、木浆、棉和其它天然纤维素、人造丝、聚酯、聚烯烃、尼龙、聚四氟乙烯、石棉和其它矿物、玻璃纤维及其它陶瓷、钢和其它金属以及碳等的纤维组合在一起用于片材产品。该出版物还公开了单独用**KEVLAR®**牌对位芳族聚酰胺纤维,或与**KEVLAR®**对位芳族聚酰胺纤维短纤维一起制成的浆粕在摩擦材料中的应用,以替代一部分石棉体积,同时石棉体积的其余部分则由填料或其它纤维替代。

[0008] 美国专利 5,811,042(授予 Hoiness)公开了一种复合摩擦或垫片材料,由热固性或热塑性基体树脂、纤维增强材料和基本不含原纤的芳族聚酰胺颗粒制成。聚(对苯二甲酰对苯二胺)和聚(间对苯二甲酰间苯二胺)是优选的纤维增强材料,该纤维可呈纤维屑(floc)或浆粕形式。

[0009] 美国专利申请号 2003/0022961(授予 Kusaka 等人)公开了由以下材料制成的摩擦材料:摩擦改性剂、粘结剂以及由(a)干芳族聚酰胺浆粕和(b)湿芳族聚酰胺浆粕、木浆或丙烯酸浆粕的混合物制成的纤维增强剂。干芳族聚酰胺浆粕定义为用“干原纤化法”获得的芳族聚酰胺浆粕。干原纤化法是将芳族聚酰胺纤维置于旋转刀片与筛网之间干磨成浆粕的工艺。湿芳族聚酰胺浆粕定义为用“湿原纤化法”获得的芳族聚酰胺浆粕。湿原纤化法是将在水中的短芳族聚酰胺纤维置于2个转盘之间研磨成原纤化纤维,然后使原纤化纤维,即,浆粕,脱水的工艺。Kusaka 等人还公开了一种混合-原纤化纤维的方法如下:首先将多类可原纤化的有机纤维按规定的比例混合,然后原纤化该混合物以形成浆粕。

[0010] 目前,正需要提供既能在密封和摩擦之类应用中性能优良同时成本又低的替代增强材料。尽管已有大量公开文献提出了较低成本的替代增强材料,但在所建议的产品中有许多在使用中性能不良,成本又明显高于目前市售产品,或者具有其它缺点。因此,目前仍需要既具有高耐磨和耐热性且成本又与其它市售增强材料不相上下或更便宜的增强材料。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明涉及制造作为增强材料使用的纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕的方法的第

一实施方案,包括:

[0013] (a) 组合诸浆粕组分,包括:

[0014] (1) 纤维素纤维,它在空气中以 20℃ /min 的速率加热到 700℃ 保留其重量的至少 10%,该纤维占诸组分中总固体的 10 ~ 90wt%,并具有不超过 10cm 的平均长度;

[0015] (2) 对位芳族聚酰胺纤维,占诸组分中总固体的 10 ~ 90wt% 并具有不超过 10cm 的平均长度;以及

[0016] (3) 水,占全部组分的 95 ~ 99wt% ;

[0017] (b) 将诸组分混合成基本均匀的淤浆;

[0018] (c) 共精磨该混合淤浆,通过同时进行:

[0019] (1) 原纤化、切断和塑炼纤维素纤维和对位芳族聚酰胺纤维,使它们变成具有茎梗和原纤的不规则形状的原纤化纤维结构;以及

[0020] (2) 分散所有的固体,使精磨淤浆基本均匀;以及

[0021] (d) 从精磨的淤浆中脱水到总含水量不超过 60wt%,

[0022] 由此形成纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕,其中纤维素微纤和 / 或茎梗与对位芳族聚酰胺原纤和 / 或茎梗明显缠结。

[0023] 本发明还涉及制造作为增强材料使用的纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕的方法的第二实施方案,包括:

[0024] (a) 组合诸组分,包括水和由下列组分组成的第一纤维:

[0025] (1) 纤维素纤维,它在空气中以 20℃ /min 速率加热到 700℃ 时保留其重量的至少 10%,该纤维占浆粕中总固体的 10 ~ 90wt%;和

[0026] (2) 对位芳族聚酰胺纤维,占浆粕中总固体的 10 ~ 90wt% ;

[0027] (b) 将组合的组分混合成基本均匀悬浮体;

[0028] (c) 在圆盘精磨机中精磨该悬浮体,由此将纤维切成不超过 10cm 的平均长度,并使至少部分纤维原纤化和塑炼成不规则形状的原纤化纤维结构;

[0029] (d) 组合诸组分,包括精磨悬浮体、(a) (1 和 2) 组的第二纤维,以及如需要,水,以将水含量增加到占全部组分的 95 ~ 99wt% ;

[0030] (e) 如需要,混合诸组分,以形成基本均匀的悬浮体;

[0031] (f) 共精磨该混合的悬浮体,通过同时进行:

[0032] (1) 原纤化、切断和塑炼悬浮体中的固体,使全部或基本上全部纤维素和对位芳族聚酰胺纤维转变为具有茎梗和原纤的不规则形状的原纤化纤维结构;以及

[0033] (2) 分散所有的固体,使精磨淤浆基本均匀;以及

[0034] (h) 从精磨的淤浆中脱水到总含水量不超过 60wt%,

[0035] 由此形成纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕,其中纤维素原纤和 / 或茎梗与对位芳族聚酰胺原纤和 / 或茎梗明显缠结。

[0036] 本发明还涉及用作增强材料的纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕,包含:

[0037] (a) 不规则形状的纤维素纤维结构,在空气中以 20℃ /min 速率加热到 700℃ 时保留其重量的至少 10%,以及纤维素结构占总固体的 10 ~ 90wt% ;

[0038] (b) 不规则形状的对位芳族聚酰胺纤维结构,占总固体的 10 ~ 90wt% ;以及

[0039] (c) 水,占整个浆粕的 4 ~ 60wt%,

[0040] 其中该纤维素和对位芳族聚酰胺纤维结构具有不超过 5mm 的平均最大尺寸,不超过 1.3mm 的长度加权平均值以及茎梗和 / 或原纤,其中纤维素原纤和 / 或茎梗与对位芳族聚酰胺原纤和 / 或茎梗明显缠结。

[0041] 本发明还涉及摩擦材料,它包含摩擦改性剂;任选地至少一种填料;粘结剂;和包含本发明浆粕的纤维增强材料。

[0042] 另外,本发明涉及密封材料,它包含粘结剂;任选地至少一种填料;和包含本发明浆粕的纤维增强材料。

[0043] 附图简述

[0044] 关于本发明,可从下文的详述并结合下述附图获得更充分的理解。

[0045] 图 1 是实施制造本发明“湿”浆粕的湿法所用的设备方框图。

[0046] 图 2 是实施制造本发明“干”浆粕的干法所用的设备方框图。

[0047] 图 3 是用作本发明方法中任选组分的对位芳族聚酰胺颗粒的显微照片图像。

[0048] 图 4 是按照本发明方法制造的浆粕的显微照片图像。

[0049] 术语汇编

[0050] 在描述本发明之前,将某些术语定义在下面的词汇表中是有用的,它们在通篇本公开中都具有相同含义,除非另行指出。

[0051] “纤维”是指较柔软的、其长度与垂直于其长度的横断面的宽度之比高的物质单元。这里,术语“纤维”与术语“长丝”或“根”可互换使用。这里所述的长丝横断面可以是任意形状,但典型形状是圆形或豆形。纺制在卷装筒管上的纤维被称作连续纤维。纤维可切断成短长度,被称作短纤维。纤维还可切断为更短的长度,被称作纤维屑。纱线或复丝丝或丝束包含多根纤维。纱线可以被捻合和 / 或加捻。

[0052] “原纤”是指直径小到几分之一微米至数微米,而长度约 10 ~ 100 μm 的小纤维。原纤一般从直径为 4 ~ 50 μm 的较大纤维的主干延伸出来。原纤起钩子或扣件的作用,以缠住或抓住相邻材料。有些纤维能原纤化,另一些则不能或者不能有效地原纤化,因而为本定义的目的,此种纤维就是不能原纤化的。聚(对苯二甲酰对苯二胺)纤维在受磨时容易原纤化,产生原纤。本发明的纤维素纤维也能原纤化。

[0053] “原纤化的纤维结构”是指具有茎梗和从它上面延伸出的原纤的材料颗粒,其中茎梗一般呈圆柱状,直径约 10 ~ 50 μm ,而原纤则是头发状部分,直径只有几分之一微米或数微米,附着在茎梗上并具有约 10 ~ 100 μm 的长度。

[0054] “纤维屑(floc)”是指长度比短纤维更短的纤维,。纤维屑的长度介于约 0.5 ~ 约 15mm 之间,以及直径在 4 ~ 50 μm 之间,优选长 1 ~ 12mm,和直径在 8 ~ 40 μm 。小于约 1mm 的纤维屑对使用它的材料的强度没有明显的贡献。长度在约 15mm 以上的纤维屑或纤维通常不能很好地起作用,因为一根根纤维可能变成相互纠缠,因而无法充分和均匀地分布在整个材料或淤浆中。芳族聚酰胺纤维屑是通过将芳族聚酰胺纤维切断成短长度而制成的,无明显的或根本没有原纤化,例如,像采用美国专利 3,063,966、3,133,138、3,767,756 和 3,869,430 中所述方法制备的那些。

[0055] “长度加权平均值”是指按照下式计算的长度:

[0056] 长度加权平均值 = $\Sigma [(各单根浆粕长度)^2] / \Sigma [各单根浆粕长度]$

[0057] 物体的最大尺寸“是指物体上 2 个最远点彼此之间的直线距离。

[0058] “短纤维”可通过将长丝切断到不超过 15cm, 优选 3 ~ 15cm, 最优选 3 ~ 8cm 长度而制成。短纤维可以是直的(即, 非卷曲的)或以任何卷曲(或反复弯曲)频率卷曲成沿其长度呈锯齿状卷曲。纤维能以未涂布或涂布或以其它预处理(例如, 预拉伸或热处理)的形式存在。

[0059] 发明详述

[0060] 本发明涉及制造用作增强材料的纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕的方法。本发明还涉及能用本发明的方法制造的使用增强材料的纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕。本发明还涉及掺进了本发明浆粕的密封材料和摩擦材料之类的产品及它们的制造方法。

[0061] I. 本发明方法的第一实施方案

[0062] 在第一实施方案中, 制造纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕的方法包括以下步骤。第一, 将浆粕组分组合、加在或接触在一起。第二, 混合组合的浆粕组分, 以形成基本均匀的淤浆。第三, 对淤浆同时进行精磨或共精磨。第四, 从精磨淤浆中脱水。

[0063] 组合步骤

[0064] 在组合步骤中, 优选将诸浆粕组分一起加在容器内。浆粕组分包括(1) 纤维素纤维, (2) 对位芳族聚酰胺纤维, (3) 任选地基本或完全不含原纤的粒状对位芳族聚酰胺颗粒, (4) 任选地其它少量添加剂, 以及(5) 水。

[0065] 纤维素纤维

[0066] 纤维素纤维的加入量要达到在诸组分总固体中的浓度为 10 ~ 90 重量%, 优选在诸组分总固体中的浓度为 25 ~ 60 重量%, 最优选在诸组分总固体中的浓度为 25 ~ 55 重量%。

[0067] 适用于本发明的纤维素纤维是成灰纤维素纤维。所谓“成灰”是指当纤维素纤维在空气中以 20°C /rain 的速率加热到 700°C 时保留其重量的至少 10%。优选这种纤维素纤维已在纤维中加入了 10% 无机化合物。这类纤维及其制造方法已一般地公开在 U. S. 专利 3, 565, 749 和英国专利 GB1, 064, 271 中。

[0068] 适用于本发明的优选成灰纤维素纤维是在纤维素支持结构内含有聚硅酸或酸的盐的形式的二氧化硅的纤维, 其中聚硅酸含硅酸铝部位。该纤维的制造方法如下: 对纤维中含均匀分布量二氧化硅碱溶液的粘胶液进行纺丝, 然后, 用铝溶液处理该纤维。优选二氧化硅碱溶液是二氧化硅和氢氧化钠的水溶液, 优选制备如下: 在浓度为 10 ~ 25 重量% 的氢氧化钠水溶液中溶解 0.5 ~ 25 重量% 基本可溶的二氧化硅。在酸纺丝浴内对含二氧化硅碱溶液的粘胶液进行纺丝, 在这里, 粘胶液被再生为纤维素纤维, 而二氧化硅碱溶液被沉淀下来并以聚硅酸, 即二氧化硅的含水形式, 均匀分布在纤维素内。聚硅酸的沉淀方式使其规则分布在纤维素内的初级颗粒形成较大的聚集体, 其可测直径达 nm 量级。纤维一旦形成, 优选进行牵伸和洗涤, 然后用浓度为 0.1 ~ 10 重量% 的铝水溶液, 如铝酸钠, 在 0 ~ 100°C, 优选 20 ~ 60°C 进行处理。在用铝溶液改性时, 纤维素支持结构内聚硅酸聚集体的表面转化为硅酸铝。铝酸钠中的铝酸盐阴离子与聚硅酸表面的硅烷醇基团发生反应, 形成硅酸铝部位, 而纤维表面接受电荷, 该电荷被钠阳离子中和。可以用铝的其它盐进行改性, 在这种情况下, 使用由它们制成的水溶液, 铝处于合适的反应性形式, 其使用方式与纤维纺丝后的铝溶液的相同。这些优选的纤维及其制造方法, 已一般地公开在 U. S. 专利 5, 417, 752 和国际专利申请 W09217629 中。进一步, 代表性纤维优选含约 31 ± 3% 无机材料, 如 Sateri Oy

Company Of Finland 以商品名 **VISIL**[®] 销售的纤维。本发明的成灰纤维,在加进本发明的浆粕时,比未加无机组分的纤维素纤维有更好的耐热性。

[0069] 优选纤维素纤维的平均长度不超过 10cm,更优选 0.5 ~ 5cm,最优选 0.6 ~ 2cm。在将浆粕诸组分组合在一起之前,任何连续长丝形式的纤维素纤维都能切割成较短的纤维,如短纤维或纤维屑。

[0070] 对位芳族聚酰胺纤维

[0071] 对位芳族聚酰胺纤维的加入量要达到在诸组分总固体中的浓度为 10 ~ 90wt%,优选在诸组分总固体中的浓度为 40 ~ 75wt%,最优选在诸组分总固体中的浓度为 40 ~ 55wt%。对位芳族聚酰胺纤维的线密度优选不大于 10 分特,更优选 0.5 ~ 10 分特,最优选 0.8 ~ 2.5 分特。还优选对位芳族聚酰胺纤维沿其纵轴的平均长度不大于 10cm,更优选平均长度为 0.65 ~ 2.5cm,最优选平均长度为 0.65 ~ 1.25cm。

[0072] 对位芳族聚酰胺颗粒

[0073] 任选地,在一种实施方案中,浆粕组分还包括基本或完全不含原纤的粒状对位芳族聚酰胺颗粒。如果加入这些颗粒,则它们应加到在诸组分总固体中的浓度不超过 50wt%,优选在诸组分总固体中的浓度为 20 ~ 50wt%,最优选在诸组分总固体中的浓度为 25 ~ 35wt%。鉴于由对位芳族聚酰胺纤维制成,它们对所产生浆粕的优异耐磨和分散性做出贡献。由于颗粒基本不含原纤,因此这些颗粒也起到混炼剂的作用,促使其它成分分散在混合物和淤浆中。起此种作用的颗粒通常被称之为加工助剂或助剂。基本或完全不含原纤的粒状对位芳族聚酰胺颗粒的平均最大尺寸为 50 ~ 2000 μm (0.05 ~ 2mm),优选 50 ~ 1500 μm ,最优选 75 ~ 1000 μm 。但是,小于约 50 μm 的颗粒将丧失在摩擦和密封应用中的有效性。约 2000 μm 以上的颗粒在混合时不能与其它成分充分地保持分散在水中。图 3 是能用作本发明方法中组分的对位芳族聚酰胺颗粒的显微照片图像。

[0074] 芳族聚酰胺聚合物

[0075] 适合用于制造本发明芳族聚酰胺纤维和芳族聚酰胺颗粒的聚合物是合成芳族聚酰胺。该聚合物必须具有成纤分子量才能成形为纤维。该聚合物可包括以芳族为主的聚酰胺均聚物、共聚物及它们的混合物,其中至少 85% 酰胺 (-CONH-) 键直接连接在 2 个芳环上。这些环可以是未取代或取代的。当 2 个环沿分子链彼此对位取向时,该聚合物是对位芳族聚酰胺。优选共聚物含有不超过 10% 的其它二胺替代成形该聚合物时所用的主要二胺,或不超过 10% 的其它二酰氯替代成形该聚合物时所用的主要二酰氯。添加剂可与芳族聚酰胺一起使用;而且已发现,高达 13wt% 的其它聚合物材料可与芳族聚酰胺进行共混或结合。优选的对位芳族聚酰胺是聚(对苯二甲酰对苯二胺)(PPD-T) 及其共聚物。

[0076] 任选的其它添加剂

[0077] 其它添加剂可任选地加入,只要它们在混合步骤中保持悬浮在溶液中且不明显改变精磨步骤对上面所列的必要固体组分的效果。合适的添加剂包括颜料、染料、抗氧化剂、阻燃化合物,以及其它加工和分散助剂。优选浆粕组分不包括石棉。换句话说,制成的浆粕不含石棉。

[0078] 水

[0079] 水的加入量要达到它在全部组分中的浓度为 95 ~ 99wt%,优选占全部组分的 97 ~ 99wt%。另外,水可先加入。然后其它组分的加入速率应保持在同时混合组合的诸组

分时分散最佳。

[0080] 混合步骤

[0081] 在混合步骤中,诸组分被混合成基本均匀的淤浆。所谓“基本均匀”是指该淤浆的随机样品中各起始组分的重量百分浓度与组合步骤中其在全部组分中的相应浓度相同,误差范围为 $\pm 10\text{wt}\%$, 优选 $\pm 5\text{wt}\%$, 最优选 $\pm 2\text{wt}\%$ 。例如,如果在整个混合物中固体的浓度是 $50\text{wt}\%$ 纤维素纤维和 $50\text{wt}\%$ 对位芳族聚酰胺纤维,则在混合步骤中基本均匀的混合物意味着,该淤浆的每一个随机样品都含有 (1) $50\text{wt}\% \pm 10\text{wt}\%$ 的纤维素纤维浓度,优选 $\pm 5\text{wt}\%$, 最优选 $\pm 2\text{wt}\%$, 和 (2) $50\text{wt}\% \pm 10\text{wt}\%$ 的芳族聚酰胺纤维浓度,优选 $\pm 5\text{wt}\%$, 最优选 $\pm 2\text{wt}\%$ 。混合可在任何包含旋转桨叶或某种其它搅拌器的容器内完成。混合可在诸组分加入以后,诸组分加入或组合期间进行。

[0082] 精磨步骤

[0083] 在精磨步骤中,诸浆粕组分同时进行共精磨、转化或改性如下。纤维素纤维和对位芳族聚酰胺纤维被原纤化、切断和塑炼成具有茎梗和原纤的不规则形状的纤维结构。如果对位芳族聚酰胺颗粒与其它组分一起加入,则至少部分对位芳族聚酰胺颗粒被塑炼成较小、较圆、基本不含原纤的颗粒。所有的固体都被分散,使精磨的淤浆基本均匀。“基本均匀”如前定义。该精磨步骤优选包含让混合淤浆通过 1 个或多个圆盘精磨机,或使淤浆通过单一精磨机循环。术语“圆盘精磨机”是指含有 1 对或多对彼此相对旋转从而靠圆盘之间的剪切作用精磨诸组分的精磨机。在一种适用类型的圆盘精磨机中,把要精磨的淤浆泵进彼此间距很小且能相对旋转的圆形转子与定子圆盘之间。每个圆盘都有面朝另一圆盘的表面,其上带有至少部分地沿径向延伸的表面沟槽。可使用的优选圆盘精磨机公开在美国专利 4,472,241 中。如果必须达到均匀分散和足够的精磨,则可以让混合的淤浆通过圆盘精磨机一次以上或通过由至少 2 台圆盘精磨机组成的系列。当混合淤浆仅在 1 台精磨机内精磨时,制成的淤浆趋于精磨得不充分和分散得不均匀。会形成完全或基本上由 1 种固体成分,或另一种,或同时 2 种,或如有 3 种,则全部 3 种组成的成簇或成团聚集体,而不是分散成基本均匀的分散体。此种成簇或成团聚集体,在混合淤浆通过精磨机一次以上或通过 1 台以上的精磨机时,发生破碎并分散在淤浆中的倾向较大。

[0084] 由于含多种组分的基本均匀淤浆在本方法的该步骤中经受共精磨,故任一类非浆粕组分(例如,对位芳族聚酰胺纤维)是在所有其它类非浆粕组分(例如,芳族聚酰胺材料碎片和任选地对位芳族聚酰胺颗粒)的存在下被精磨进浆粕的,同时那些其它组分也受到精磨。由此种非浆粕组分的共精磨所制成的浆粕优于仅将 2 种浆粕混合在一起所产生的浆粕共混物。加入 2 种浆粕,然后仅仅将它们混合在一起,不能制成按照本发明由非浆粕组分共精磨进浆粕所产生的浆粕那样基本均匀、紧密连接的纤维组分。

[0085] 脱水步骤

[0086] 然后,将精磨淤浆脱水到总含水量不超过 $60\text{wt}\%$, 优选总含水量为 $4 \sim 60\text{wt}\%$, 最优选总含水量为 $5 \sim 58\text{wt}\%$ 。脱水可进行如下:将浆粕收集在脱水装置如卧式过滤器中,如果需要,还可通过加压或压榨浆粕滤饼来进一步脱水。脱水浆粕然后可任选地干燥到所要求的含湿量,和/或可包装或卷绕成卷。

[0087] 图 1 和 2

[0088] 现在将参考图 1 和 2 来说明本发明。本详细描述自始至终,在所有附图中类似的

字母代表类似的单元。

[0089] 参考图 1, 该图给出按照本发明制造“湿”浆粕的湿法实施方案的方框图。浆粕成分 1 被加进容器 2。容器 2 配备有内部混合器, 类似于洗衣机中的混合器。该混合器将诸组分分散到水中, 形成基本均匀的淤浆。混合的淤浆被转移到精磨该淤浆的第一精磨机 3 中。然后, 任选地, 该精磨淤浆可转移到第二精磨机 4 中, 以及任选地然后到第三精磨机 5 中。虽然画出的是 3 台精磨机, 但可以使用任意数目的精磨机, 取决于所要求的均匀性和精磨程度。在该精磨机系列的最后一台精磨机之后, 精磨淤浆任选地被转移到过滤器或选料筛 6 中, 使小于所选网目或网眼尺寸的分散固体通过, 而使大于所选网目或网眼尺寸的分散固体循环回一个或多个精磨机中, 例如, 通过管线 7, 或到专门精磨此种循环淤浆的精磨机 8, 然后由此将精磨淤浆送至过滤器或选料筛 6 中。让经过恰当精磨的淤浆从过滤器或选料筛 6 通到卧式真空滤水机 9 中, 在此脱水, 使浆粕中所含的水浓度不超过全部组分的 75wt%。淤浆从一点到另一点的转移可用任何传统方法和设备, 例如, 借助 1 或多台泵 10 来实施。然后, 浆粕被输送到烘箱 11, 以脱除更多的水分, 直至浆粕的含水量不超过全部组分的 60wt%。然后, 精磨淤浆在打包机 12 中包装。

[0090] 参考图 2, 该图给出按照本发明制造“干”浆粕的干法实施方案的方框图。该干法, 除了卧式真空脱水机 9 以后的部分之外, 与湿法相同。经那台过滤机 9 以后, 浆粕经过压榨机 13, 脱去较多的水, 直到浆粕中的水浓度不超过全部组分的 20wt%。然后, 浆粕经过松解机 14, 使浆粕蓬松化, 然后经转子 15, 以脱去更多水分。然后, 像湿法一样, 让浆粕通过烘箱 11 并在打包机 12 中打包。

[0091] II. 本发明方法的第二实施方案

[0092] 在第二实施方案中, 制造纤维素纤维和对位芳族聚酰胺浆粕的方法与上述方法的第一实施方案除了下面的不同之处以外全部相同。

[0093] 在所有组分组合之前, 不论纤维素纤维或对位芳族聚酰胺纤维, 或纤维素纤维和对位芳族聚酰胺纤维二者, 都可能需要切短。其方法可以如下: 组合水与纤维素纤维或对位芳族聚酰胺纤维。然后, 把水与纤维混合成第一悬浮体, 然后用第一圆盘精磨机进行加工, 使纤维变短。圆盘精磨机把纤维切短到平均长度不超过 10cm。该精磨机还部分地原纤化和塑炼纤维。另一种纤维, 也就是此前未加入的那种纤维, 也可照此方式切短, 制成第二加工悬浮体。然后, 把平均长度不超过 10cm 的该另一种纤维 (或第二悬浮体, 若在水中加工) 与第一悬浮体进行组合。

[0094] 在其它组分加入之前或以后或期间, 如需要, 可加入更多的水, 以把水浓度增加到全部组分的 95 ~ 99wt%。全部组分组合以后, 如需要, 可将它们混合, 以得到基本均匀的淤浆。

[0095] 然后, 把淤浆中的诸组分在一起, 即同时, 进行共精磨。该精磨步骤包括原纤化、切断和塑炼淤浆中的固体, 使全部或基本全部纤维素和对位芳族聚酰胺纤维转化为不规则形状的原纤化纤维结构。该精磨步骤也包括分散所有的固体, 使精磨淤浆基本均匀。然后, 如同本方法第一实施方案中那样进行脱水。这两种方法都产生相同或基本相同的纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕。

[0096] 本发明的浆粕

[0097] 用本发明的方法生产的产物是适用于作产品中增强材料的纤维素和对位芳族聚

酰胺浆粕。该浆粕包含 (a) 不规则形状的纤维素纤维结构, (b) 不规则形状的对位芳族聚酰胺纤维结构, (c) 任选地, 基本不含原纤的粒状对位芳族聚酰胺颗粒, (d) 任选地, 其它少量添加剂, 以及 (e) 水。

[0098] 各单独组分在浆粕中的浓度当然对应于制造该浆粕所用的相应组分的前述浓度。

[0099] 不规则形状的纤维素和对位芳族聚酰胺原纤化纤维结构含有茎梗和原纤。该纤维素原纤和 / 或茎梗与对位芳族聚酰胺原纤和 / 或茎梗明显缠结。该原纤很重要, 起到钩子或扣件或毛爪的作用, 使相邻颗粒粘结并维系在浆粕和最终产品中, 从而提供最终产品的整体性。

[0100] 纤维素和对位芳族聚酰胺原纤化纤维结构的平均最大尺寸优选不超过 5mm, 更优选 0.1 ~ 5mm, 最优选 0.1 ~ 3mm。该纤维素和对位芳族聚酰胺原纤化纤维结构的长度加权平均值不超过 1.3mm, 更优选 0.7 ~ 1.3mm, 最优选 0.75 ~ 1.2mm。

[0101] 如果在浆粕中包括对位芳族聚酰胺颗粒, 则纤维素和对位芳族聚酰胺纤维的纤维结构另外还接触并部分地包缠在至少一部分这些较圆、基本不含原纤的对位芳族聚酰胺颗粒周围。这些对位芳族聚酰胺颗粒的尺寸还优选至少 50 μm , 更优选 50 ~ 100 μm , 最优选 50 ~ 75 μm 的尺寸。在和沿纤维素和对位芳族聚酰胺纤维结构表面的原纤能接触该较圆、基本不含原纤的对位芳族聚酰胺颗粒并在颗粒周围形成茧状物。

[0102] 该纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕基本不含同种材料的成簇或成团聚集体。再者, 该浆粕的加拿大标准游离度 (CSF), 作为其滤水特性的量度, 按照 TAPPI 试验 T227om-92 测定, 介于 100 ~ 700ml 之间, 优选 250 ~ 450ml。

[0103] 浆粕的表面积是原纤化程度的量度且影响由该浆粕制成产品的孔隙率。优选本发明浆粕的表面积是 7 ~ 11 m^2/g 。

[0104] 图 4 是按照本发明方法制造的纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕的显微照片的图像。

[0105] 据信, 基本均匀分布在增强材料以及摩擦和密封材料中的这些芳族聚酰胺颗粒和纤维结构, 靠对位芳族聚酰胺聚合物的高温特性以及纤维素和对位芳族聚酰胺纤维的原纤化倾向, 提供大量增强部位并提高耐磨性。当共精磨时, 纤维素和对位芳族聚酰胺材料的共混非常充分, 以致在摩擦或密封材料中总有一些对位芳族聚酰胺纤维结构紧挨纤维素结构, 因而总能分担使用中的应力和磨耗。

[0106] 密封材料

[0107] 本发明还涉及密封材料和制造该密封材料的方法。密封材料被用于或作为阻挡层来防止流体和 / 或气体的泄漏和在 2 个物品连接在一起的情况下, 用来防止污染物的进入。密封材料的典型应用是垫片。密封材料包含粘结剂; 任选地至少一种填料; 以及包含本发明纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕的纤维增强材料。合适的粘结剂包括腈橡胶、丁二烯橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶以及它们的混合物。粘结剂可与所有其它起始材料一起加入。粘结剂一般是在垫片生产过程中将诸干组分混合在一起的第一步骤中加入的。其它组分任选地包括未硫化橡胶颗粒和橡胶溶剂, 或橡胶在溶剂中的溶液, 以使粘结剂涂布填料和浆粕的表面。合适的填料包括硫酸钡、粘土、滑石粉以及它们的混合物。

[0108] 制造密封材料的合适方法是, 例如, 由材料的淤浆制造垫片的打浆机 - 加入法或湿法, 或者用所谓的压延法或干法, 此时, 将诸组分组合到弹性体或橡胶溶液中。

[0109] 摩擦材料

[0110] 本发明的浆粕可作为增强材料用于摩擦材料。所谓“摩擦材料”是指利用其摩擦特性如停止或转移运动能量的摩擦系数、高温稳定性、耐磨性、对噪音和振动的阻尼性能等的材料。摩擦材料的典型应用包括制动垫、刹车块、干离合器面层、离合器面层段、制动垫背衬 / 绝缘层、自动变速器纸和摩擦纸。

[0111] 鉴于这些新应用,本发明还涉及摩擦材料和制造摩擦材料的方法。具体地说,摩擦材料包含摩擦改性剂;任选地至少一种填料;粘结剂;和包含本发明纤维素和对位芳族聚酰胺浆粕的纤维增强材料。合适的摩擦改性剂是金属粉末,如铁、铜和锌;磨料,如氧化镁和氧化铝;润滑剂,如合成和天然石墨,以及钼和锆的硫化物;以及有机摩擦改性剂,如合成橡胶和腰果壳树脂颗粒。合适的粘结剂是热固性树脂,如酚醛树脂(即,纯(100%)酚醛树脂和各种各样用橡胶或环氧改性的酚醛树脂)、蜜胺树脂、环氧树脂和聚酰亚胺树脂以及它们的混合物。合适的填料包括重晶石、碳酸钙、硅灰石、滑石粉、各种粘土以及它们的混合物。

[0112] 制造摩擦材料的实际步骤能随所要求摩擦材料的类型而异。例如,制造模塑摩擦零件的方法一般涉及将所需的组分组合在模具内,固化该零件,以及如需要,成形、热处理和磨削该零件。自动变速器纸和摩擦纸一般可通过将所需的组分组合在淤浆中并用传统造纸方法在造纸机上造纸。

[0113] 试验方法

[0114] 下列试验方法将用于以下实施例中。

[0115] 加拿大标准游离度 (CSF) 是从淤浆或颗粒的分散体中脱水容易程度的熟知量度。游离度按照 TAPPI 试验 T227 确定。从该试验中得到的数据被表示为加拿大游离度值,它代表在规定条件下从含水淤浆中排出的水的毫升数。数值大表明游离度高和排水倾向大。数值低表明分散体有排水慢的倾向。游离度与浆粕的原纤化程度成反比,因为较大原纤数目将降低通过成形纸垫排水的速度。

[0116] 长度加权平均值用“FiberExpert”台式分析仪(现在亦称之为“PulpExpertFS”,由 Metso Automation of Helsinki, Finland 供应)测定。该分析仪用数字 CCD 相机摄取当浆粕淤浆流过分析仪时浆粕的照片图像,然后,混合计算机分析这些图像中的纤维并计算它们的长度加权平均值。

[0117] 温度:所有温度都以摄氏度 $^{\circ}\text{C}$ 测量。

[0118] 旦数按照 ASTM D 1577 测定,是用 9000 米纤维重量的克数表示的纤维线密度。旦数在 Texttechno of Munich, Germany 制造的 Vibroscope 上测定。旦数 $\times (10/9)$ 等于分特数。

[0119] 热重分析:本发明中所用的纤维素纤维,在以特定加热速率加热到高温时保留其纤维重量的一部分。纤维重量用 TA Instrument (Waters Corporation 的一个局) of Newark, Delaware 的 Thermogravimetric Analyzer (TGA) 2950 型测量。TGA 给出样品失重随升温的变化。用 TA 通用分析程序可测得任意记录温度下的失重百分数。程序曲线组成如下:在 50°C 平衡样品;把样品装进 $500\ \mu\text{l}$ 陶瓷杯 (PN 952018.910) 样品池并以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率把空气温度从 50°C 线性升温至 1000°C ,温度用直接放在样品杯盖子上方的热电偶测定;用空气作为气体,以 $10\text{ml}/\text{min}$ 速率供入。

[0120] 试验步骤如下。用 TA Systems 2900 控制器上的 TGA 视屏编辑 TGA 程序。输入样

品名称和所选 20°C /min 的线性升温程序。用仪器的去皮重功能对空样品杯去皮重。把纤维样品切断到约 1/16 英寸 (0.16cm) 长并把样品松松地装进样品杯。样品重量应在 10 ~ 50mg 范围内。TGA 有天平,因此不必预先确定精确重量。样品不应掉在杯外。把装好的样品杯挂在天平线上,确保热电偶靠近杯的上缘但不接触它。把炉子抬到罩过样品杯,起动 TGA。一旦程序结束,TGA 将自动降下炉子,取出样品杯并进入冷却模式。然后用 TA Systems 2900 通用分析程序分析并产生整个温度范围内的失重百分数扫描。

[0121] 实施例

[0122] 现在将通过以下具体实施例来说明本发明。所有份数和百分数一律指重量,除非另行指出。按照本发明的方法制备的实施例用数字表示。

[0123] 实施例 1

[0124] 在本发明的该实施例中,本发明的浆粕由对位芳族聚酰胺纤维和纤维素短纤维原料制成。切断长度为 2 英寸、单丝线密度为 3dpf(单丝旦数)(3.3 分特/根丝)的 **VISIL[®]** 牌短纤维,获自 Sateri Oy of Finland。切断长度为 1/4 英寸的市售 **KEVLAR[®]** 牌纤维屑状对位芳族聚酰胺纤维,Style 1F178,获自杜邦公司,总部在 Wilmington, Delaware, USA。

[0125] 把纤维素短纤维、对位芳族聚酰胺和水同时喂进高速搅拌槽,然后同时泵过 Sprout-Waldron 12' 单圆盘精磨机,精磨约 5min。用 3 密耳板隙设定值,把纤维素短纤维和水一起直接喂入 Sprout-Waldron 12" 单圆盘精磨机并预浆化成 13mm 范围内的可接受加工长度。

[0126] 然后,按 50wt% 对位芳族聚酰胺纤维和 50wt% 纤维素短纤维的固体浓度,将预浆化的纤维素纤维、切断的对位芳族聚酰胺纤维和水组合进高速搅拌的混合槽,并混合成均匀的可泵淤浆,其中全部组分的固体浓度为约 2 ~ 3 wt%。然后,让该淤浆通过 Sprout-Waldron 12" 单圆盘精磨机进行循环并共精磨。

[0127] 该精磨机同时有下列功能:

[0128] (1) 把对位芳族聚酰胺纤维和纤维素短纤维原纤化、切断并塑炼成具有茎梗和原纤的不规则形状的纤维结构。

[0129] (2) 分散所有的固体,使精磨淤浆达到如前定义的基本均匀。

[0130] 然后,用滤袋过滤该精磨的淤浆,并通过压榨脱水,然后存放在大 **ZIPLOC[®]** 型贮存袋中。所得浆粕的平均最大尺寸不超过 5mm,长度加权平均值不超过 1.3 mm,如用 **FiberExpert[®]** 所测。

[0131] 实施例 2

[0132] 本实施例说明由对位芳族聚酰胺纤维和纤维素纤维原料制造共精磨浆粕的另一种方法。切断长度 2 英寸、单丝线密度 3dpf(3.3 分特/根丝),的纤维素纤维获自 Sateri Oy,用剪断机以直角切断 2-3 次,以产生大多数纤维短于 3/4 英寸 (1.91cm) 和平均长度约 1/2 英寸 (1.27cm) 的随机-长度纤维。

[0133] 对位芳族聚酰胺纤维制备如下:在 Lummus 切断机(获自 Lummus Industries,总部在 Columbus, Georgia)上,把获自杜邦公司的市售 **KEVLAR[®]** 牌筒子复纱切到标称长度为 1/2 英寸 (1.27cm)。起初不在筒子上且具有多种长长度的其它 **KEVLAR[®]** 牌对位芳族聚酰胺纤维,要用剪断机以直角切断 2-3 次,以产生大多数纤维短于 3/4 英寸 (1.91cm) 和平均长度约 1/2 英寸 (1.27cm) 的随机-长度纤维。

[0134] 然后,按 50wt% 对位芳族聚酰胺纤维和 50wt% 纤维素短纤维的固体浓度,把如上所述制备的 2 种组分和水组合到称作水力碎浆机的高速搅拌混合槽中并混合成基本均匀的可泵汲淤浆,其中全部组分中的总固体浓度为约 2 ~ 3wt%。然后,如美国专利 4,472,241 所述,把淤浆泵压过 3 台精磨机组成的系列。精磨机同时具有下列功能:

[0135] (1) 把纤维素纤维和对位芳族聚酰胺纤维原纤化、切断并塑炼成具有茎梗和原纤的不规则形状的纤维结构。

[0136] (2) 分散所有的固体,使精磨淤浆达到基本均匀,“基本均匀”如前定义。

[0137] 对于湿浆粕,然后用卧式脱水机使精磨淤浆脱水,并在烘箱内干燥到所要求的 50wt% 总水含量。然后,用打包机将湿浆粕包装成包。当用 **FiberExpert®** 测定时,该浆粕结构的长度加权平均值不超过 1.3mm。

[0138] 实施例 3

[0139] 本实施例说明本发明浆粕的另一些加工步骤和另一种实施方案。重复实施例 2 的程序。但是,浆粕在卧式脱水机上脱水后,要在机械压榨机中压榨该浆粕,以进一步脱水;然后用松解机(获自 Bepex Corporation,总部在 Santa Rosa, California) 蓬松化该浆粕,以更好地分离压实的湿浆粕。然后,在烘箱内把松解的湿浆干燥到总含水量为约 8wt%,然后按美国专利 5,085,136 中所公开的那样,在超速旋转器(IIIA 型,获自 Altenburger Maschinen Jackering GmbH,Voisterhauser, Germany) 内进一步加工,以进一步松解和分散干燥的浆粕。然后,把干燥浆粕打包成包。当用 **FiberExpert®** 测定时,该浆粕结构的长度加权平均值不超过 1.3mm。

[0140] 实施例 4

[0141] 本实施例说明本发明浆粕的另一种实施方案。重复实施例 2 的程序,但把三分之一重量的对位芳族聚酰胺纤维换成对位芳族聚酰胺颗粒。对位芳族聚酰胺树脂颗粒制备如下:使对苯二胺与对苯二甲酰氯在螺杆挤出机内连续反应,如美国专利 3,884,881 中一般公开的那样,但用 N-甲基吡咯烷酮/氯化钙作为溶剂,以生成粒状聚合物并从溶剂中沉淀出来。萃取出溶剂,洗涤和烘干聚合物颗粒,形成各种混合粒度的粒状粉末。然后,按照与实施例 2 中处理对位芳族聚酰胺纤维基本相同的方式处理该对位芳族聚酰胺树脂颗粒。但是,精磨机不仅精磨纤维,还把对位芳族聚酰胺颗粒切断和/或塑炼成较圆的、基本不含原纤的颗粒。脱水后,把一部分总含水量为 50wt% 的所得浆粕打包成包。把所得浆粕的其余部分进一步压榨至总含水量为约 8wt%,然后,如实施例 3 那样松解、分散和包装。当用 **FiberExpert®** 测定时,浆粕纤维结构的长度加权平均值不超过 1.3mm。

[0142] 实施例 5

[0143] 按如下方式制备掺混了本发明浆粕的圆盘形制动垫。把约 20kg 包含 7wt% 腰果壳树脂、17wt% 无机填料、21wt% 石墨、焦炭和润滑剂、18wt% 无机磨料以及 16wt% 软金属的含非-石棉基础复合粉末,放在 50L Little ford 混合机中一起混合 10 ~ 20min。该混合机有 2 个高速切碎器,它们带有“星-棒”构型的刀片和一根转动较慢的犁。

[0144] 然后,把 5kg 已充分混炼的基础复合粉末与本发明的浆粕(由 50wt% 对位芳族聚酰胺和 50wt% 纤维素纤维构成的共精磨浆粕)进行组合,其中浆粕用量占复合粉末与浆粕总重量的 3.8wt%。然后,通过再混合 5 ~ 10min 使浆粕分散在基础复合粉末中。一旦混好,所得的制动垫组合物便具有正常视觉外观,纤维良好分散在基础复合粉末中并被其完全包

覆,基本无浆粕的可见成球或任何组分的分离现象。

[0145] 然后把该制动垫组合物倒进适用于前盘制动垫的单腔钢质模具内并冷压至约 5/8 英寸 (16mm) 标准厚度,然后从模内取出,形成重约 200g 的预成形制动垫。该预型坯没有过分的回弹或溶胀,并且其牢固性足以承受正常处理而不损坏。制造 12 个复制预型坯。然后将这些预型坯放进 2 个多腔模具内,把模具放进市售压机,在 300° F(149°C) 压制-固化(粘结剂酚醛交联-反应)约 15min,并周期性地释放压力以便酚醛反应气体逸出,然后在 340° F(171°C) 略加约束的烘箱内固化 4h,以完成酚醛粘结剂的交联。然后把已固化模塑垫磨削到所要求的约半英寸 (13mm) 厚度。当与含有等量全对位芳族聚酰胺浆粕或纤维素浆粕的市售制动垫目测比较时,看不出该试验垫有何差别,而且它具有配混料进入背衬板孔内的良好流动性以及无边缘碎落现象。

[0146] 然后对掺混了本发明浆粕的制动垫样品进行试验以确定其摩擦性能。

[0147] 在 Link Engineering, Detroit, MI 制造的 Chase Machine 上,用汽车工程师协会 (SAE) 试验程序 J661,评估取自试验垫的试样,一般为 1 英寸 × 1 英寸,厚约 3/16 英寸 (5mm),以确定在恒压和控制温度下对加热钢鼓的拖曳试验期间的热和冷摩擦系数。周期性地测定样品的磨耗(厚度损失)。用从其它复制品垫上切下的另外 2 个试样重复该试验。掺混了本发明浆粕的制动垫样品表现出与含基本等量全对位芳族聚酰胺浆粕的市售垫基本相同的热和冷摩擦特性。该试验还表明,垫与垫之间的均匀性和平均摩擦等级也基本相同。

[0148] 然后,用测力计 (Link Testing Laboratories Inc., in Detroit, MI 的单活

[0149] 塞测力计,滚动半径为 289.0 mm),按试验程序 J2681 (ISO-SWG4) 测量试垫在各种不同制动条件下的摩擦和磨耗。该试验由各为 5-200 次制动的 17 工况组成,还测定摩擦系数随所施的制动压力、温度、制动速度和减速速率而变化的情况。该试验还有 2 个高温衰退段,在此期间,制动垫在恒定减速期间承受不断增高的高初始温度,并达到 600°C 以上的温度。根据试验结束时 (608 次制动) 垫的厚度和重量的减少来确定磨耗。由本实施例的配混料制成的垫的结果表现出非常少的衰退,且即便衰退,也能很好地恢复(此处衰退被定义为在最高温度施加制动时摩擦的损失),在非衰退段具有介于 0.25-0.4 之间的可接受摩擦系数,不出现垫表面龟裂,以及垫和转子都有可接受的磨耗速率。

[0150] 实施例 6

[0151] 本实施例说明如何能将本发明的浆粕掺混到 u 打浆机-加入井的密封用垫片中。把水、橡胶、胶乳、填料、化学品和本发明浆粕按照要求用量组合成淤浆。在循环金属丝筛网(例如,造纸机网或金属丝网)上,淤浆被基本滤去水含量,在加热隧道中被烘干,并在加热压延机上被硫化成最大厚度约 2.0 mm 的材料。在水压机或双辊压延机中压制该材料,增加其密度并改善其密封性。

[0152] 此种打浆机。加入的垫片材料的密封性一般不如相应的压缩·纤维材料,但最适合于中等压力高温应用。该打浆机-加入的垫片可用来制造辅助引擎垫片,或者在进一步加工之后,用于汽缸盖垫片。为此,要将该半成品层压到钉齿式金属片的两面并靠钉齿物理定位。

[0153] 实施例 7

[0154] 本实施例说明如何能将本发明的浆粕掺混到由压延法制造的垫片中去。把如实施

例 6 的组分,但不包括水,在一起彻底干混,然后与用适当溶剂制备的橡胶溶液进行共混。

[0155] 混合后,一般用间歇法把配混料输送到辊筒压延机。压延机由冷却的小辊和加热的大辊组成。配混料被喂入并靠 2 个辊筒的旋转运动被牵引到压延机辊隙中。配混料将粘附并围绕热的下辊自身缠绕数层,一般达到约 0.02mm 厚,视压力而定,从而形成由配混料诸层累积构成的垫片材料。在此运行期间,溶剂蒸发,同时弹性体开始硫化。

[0156] 一旦达到所要求的垫片材料厚度,就停下辊筒,从热辊上切下垫片材料并把它切割和 / 或冲裁到所要求的尺寸。无需进一步压制或加热,该材料就可用作垫片。按此方式,可制造最厚约 7mm 的垫片。但是,按此种方式制造的大多数垫片要薄得多,通常在约 3mm 或更薄的厚度。

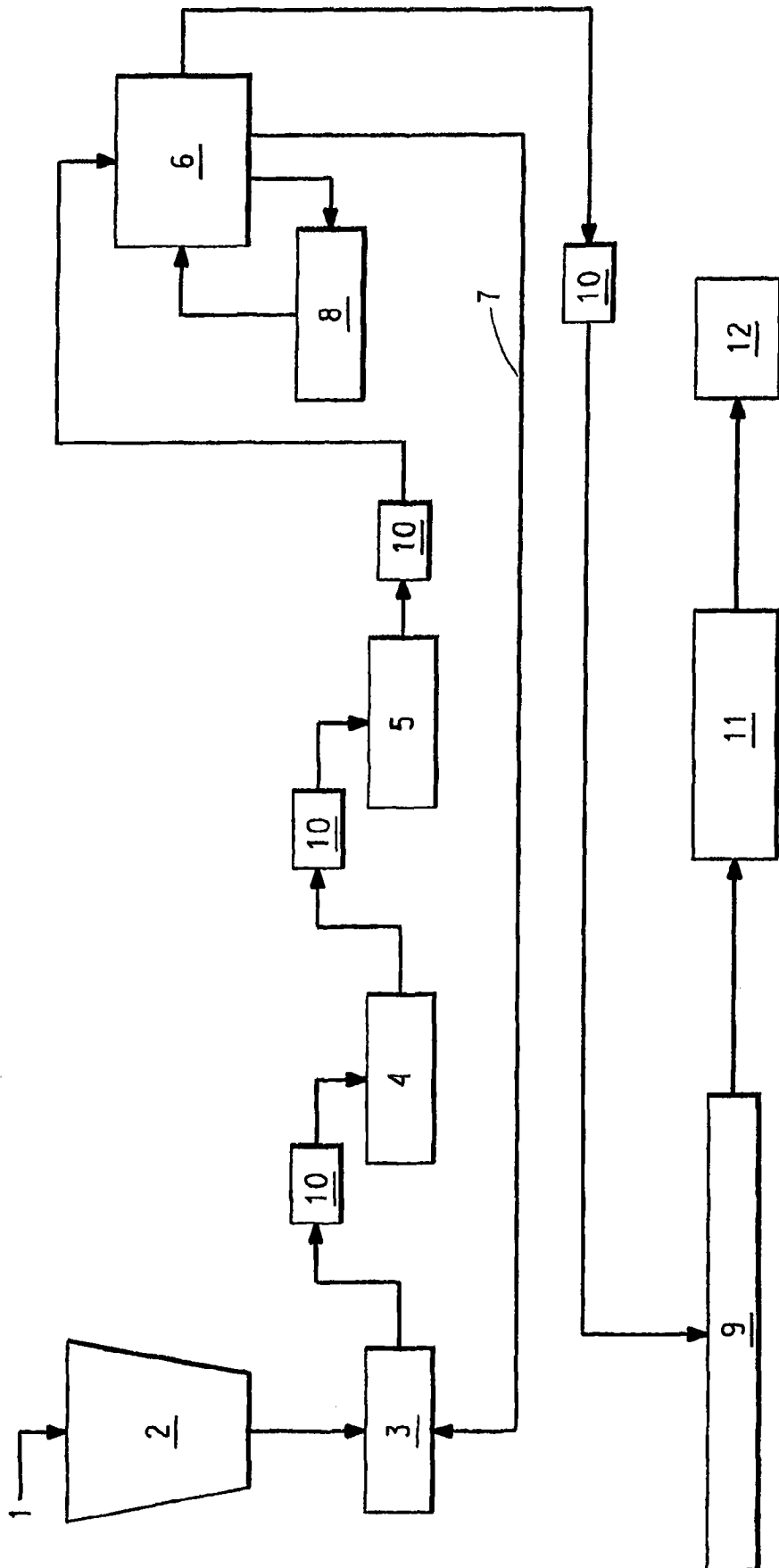


图 1

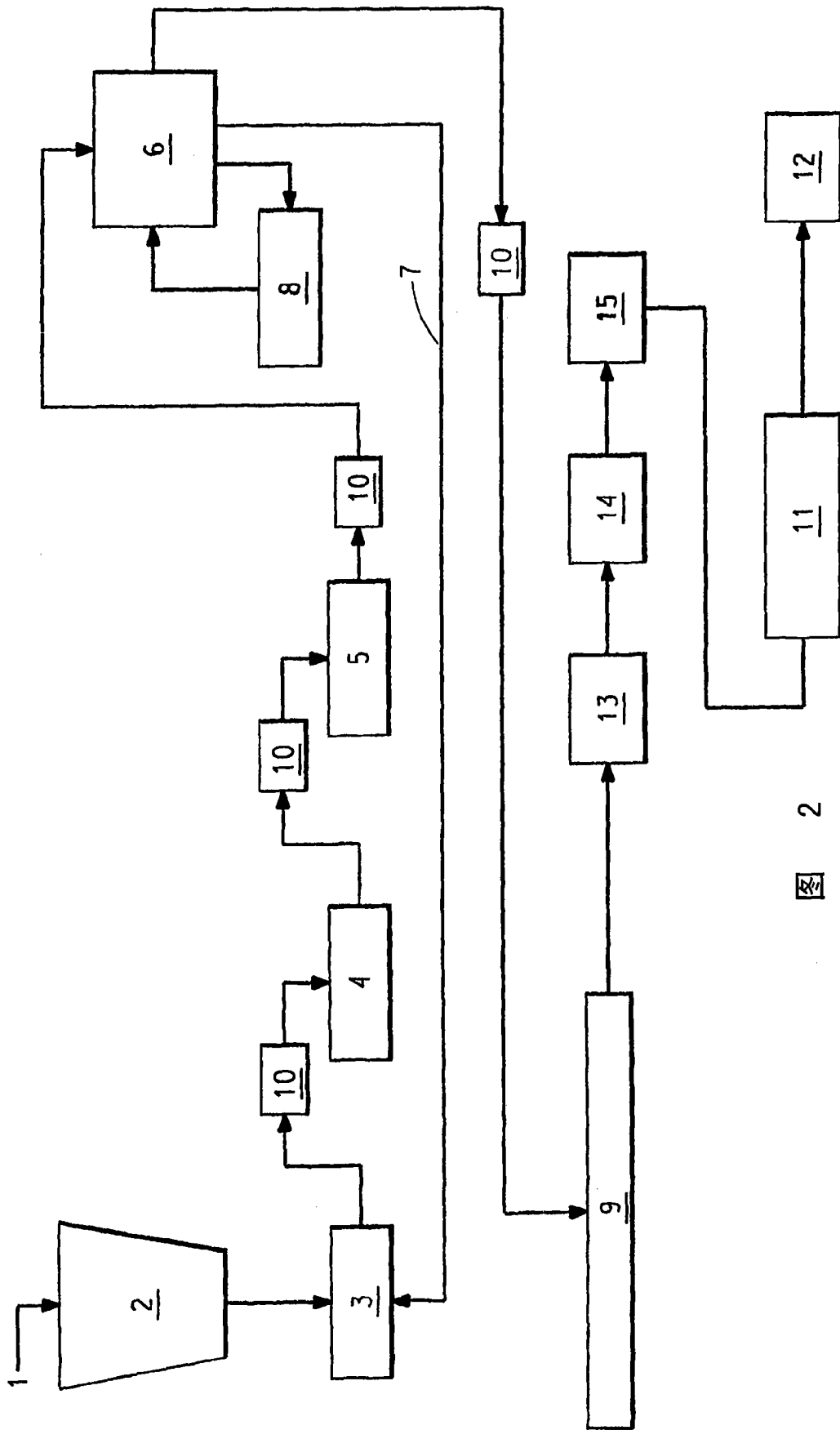


图 2



图 3

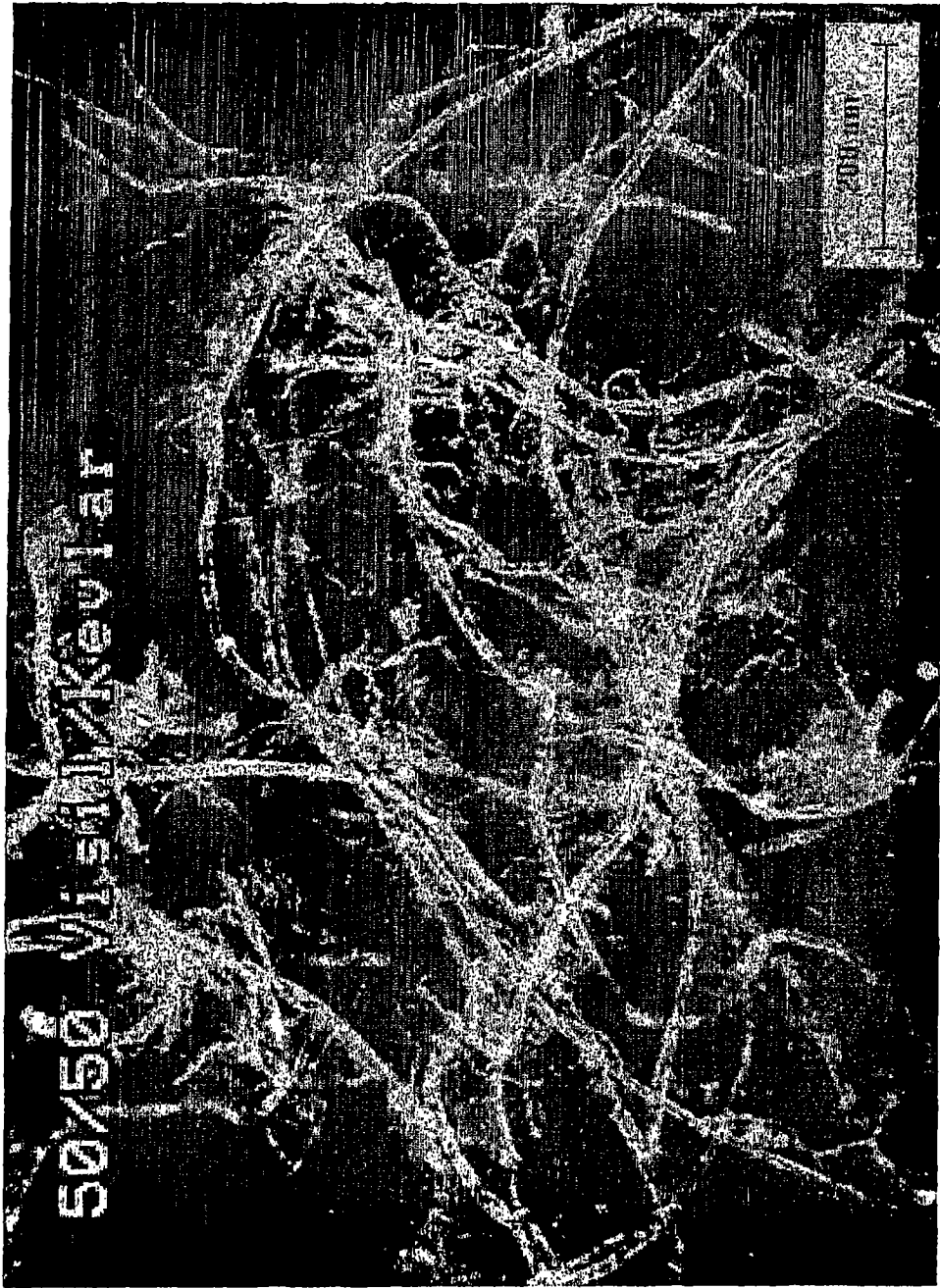


图 4