

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

D01F 6/12

D01F 6/48

[12] 发 明 专 利 说 明 书

D01F 1/10 C08J 5/18

C08K 3/00 C08K 3/26

C08L 27/18 A61C 15/04

[21] ZL 专利号 94191089. X

[45]授权公告日 2001 年 5 月 16 日

[11]授权公告号 CN 1065929C

[22]申请日 1994.9.28 [24]颁证日 2000.12.29

[21]申请号 94191089. X

[30]优先权

[32]1993.11.3 [33]AT [31]A2221/93

[86]国际申请 PCT/AT94/00139 1994.9.28

[87]国际公布 WO95/12698 德 1995.5.11

[85]进入国家阶段日期 1995.8.3

[73]专利权人 连津格股份公司

地址 奥地利连津格

[72]发明人 I·马里尼 A·维默 J·巴赫麦耶

[56]参考文献

CN1013898 1987.10.14 C08L27/20

CN1038968 1990.1.24 B32B15/08

CN1046119 1990.10.17 B29C55/06

CN1089545 1994.7.20 B29D7/00

WO9010673 1990.9.20 B29C67/20

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 罗才希

审查员 姚 文

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 由聚四氟乙烯制成的单轴拉伸模制品

[57]摘要

一种聚四氟乙烯单轴拉伸模制品,含有滑石、云母和/或耐高温酰亚胺和/或 研细白粉作为填料,其拉伸方向的强度至少为 10/tex。如果本发明的模制品 含有研细白粉作为填料,则该模制品适用于生产牙线。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

5 1. 由聚四氟乙烯制成的单轴拉伸模制品, 该模制品含有滑石和 / 或云母和 / 或耐高温聚酰亚胺和 / 或白粉作为填料, 其拉伸方向的强度至少为 10CN / tex (厘牛顿 / 特)。

2. 按照权利要求 1 的模制品, 其特征在于该模制品含有不超过 40% 重量的填料。

3. 按照权利要求 2 的模制品, 其特征在于该模制品含有 20—30 % 重量的滑石和 / 或云母和 / 或耐高温聚酰亚胺作为填料。

10 4. 按照权利要求 2 的模制品, 其特征在于它含有至少 5% 重量的白粉作为填料。

5. 按照权利要求 1—4 中任一项的模制品, 其特征在于其伸长率不大于 30%。

15 6. 按照权利要求 2 的模制品, 其特征在于它只含有白粉作为填料, 且呈牙线形式。

7. 按照权利要求 6 的模制品, 其特征在于它含有 0.1—15% 重量的白粉。

8. 按照权利要求 1—7 任何一项的模制品的生产方法, 其特征在于组合了下列特点:

20 a) 使聚四氟乙烯粉末与滑石和 / 或云母和 / 或一种耐高温聚酰亚胺和 / 或白粉和一种烃混合,

b) 使所得到混合物成形为预成形制品并脱除所述的烃,

c) 将脱除烃的预成形制品烧结, 随后在烧结状态进行拉伸;

其中, 所述步骤 a)、b) 和 c) 是依次进行的。

25 9. 按照权利要求 8 的方法, 其特征在于填料的用量不超过模制品重量的 40%。

10. 按照权利要求 8 或 9 的方法, 其特征在于将预成形制品加热到至少 327°C 的温度以备烧结。

11. 按照权利要求 10 的方法, 其特征在于将预成形制品加热到 380—400℃ 的温度以备烧结。

12. 按照权利要求 8 或 9 的方法, 其特征在于将烧结后的预成形制品以 1:5—1:20 的拉伸比进行拉伸。

5 13. 按照权利要求 12 的方法, 其特征在于将烧结后的预成形制品以 1:5—1:15 的拉伸比进行拉伸。

14. 按照权利要求 8 或 9 的方法, 其特征在于所述预成形制品是一种薄膜, 该薄膜在烧结和拉伸后裁成带条。

10 15. 按照权利要求 14 的方法, 其特征在于使烧结和拉伸后的带条经受原纤维化处理。

说明书

由聚四氟乙烯制成 的单轴拉伸模制品

本发明涉及由聚四氟乙烯 (PTFE) 制成的、可成形为薄膜、带、丝或纤维形式的单轴拉伸模制品, 并涉及其生产方法。

PTFE因其热稳定性和化学惰性而成为一种有价值的材料。AT-B 370,674 公开了一种由烧结PTFE制成的单轴拉伸薄膜, 其拉伸方向的强度为 $50-140 \text{ N/mm}^2$ 。生产这种薄膜时首先要把PTFE粉末压制成圆筒模制品。随后将该模制品烧结, 在薄膜剥离时将其加热到至少 327°C 的温度, 并进行拉伸。

GB-A-2 025 835 叙述了用糊料挤塑工艺生产多孔PTFE模制品的方法, 其中迫使主要含有PTFE粉末和润滑剂 (烃类) 的糊状组合物通过模头, 此时通过干燥除去润滑剂。然后将该模制品加热到PTFE晶粒熔点以上的温度 (327°C), 并在加热过程中进行拉伸。

AT-B 391,473 公开了一种生产单轴拉伸PTFE模制品的方法, 其中将糊状PTFE组合物连续加工成模制件, 让其通过许多辊筒或压辊, 并进行加热和拉伸, 在进行拉伸之前要将模制件加热到 $327-450^\circ\text{C}$ 的温度, 并进行烧结。该方法可以从PTFE生产出拉伸方向强度至少为 22 CN/tex (500 N/mm^2) 的单轴拉伸模制品。

已经知道, 用US-A-2,893,105和UA-A-2,933,154的天星型复合纺 (Matrix Spinning) 生产的PTFE复丝和AT-B-340,561的间隙剥

离法 (gap peel process) 生产的这种丝可用于生产密封套用的盘卷塞绳。从 AT-B-347,003 还知道, 如何用 PTFE 和石墨来涂布这种丝以改善其滑动性。

也已经知道, 由糊料挤塑法生产的取向但不烧结的薄膜带, 用 PTFE 分散剂浸渍并用石蜡油润滑后可用来生产填函料。含有石墨填料的这种薄膜带也可从市场购得。

所有填有石墨的产品都有一个缺点, 即用于增加滑动性的石墨填料是黑色的, 因而这种产品无法用于某些工业领域。此外, 这种产品具有高的流动倾向 (冷流), 这自然就增加了磨损。这种产品的另一个缺点是, 单轴拉伸并填有石墨的模制品只具有小于 10 CN/tex (厘牛顿/特) 的强度。

本发明旨在消除这些缺点, 扩大 PTFE 材料的实用性, 并提供一种与填充石墨的 PTFE 模制品相比, 具有颜色浅、强度较高和冷流倾向较低的单轴拉伸模制品。此外, 生产具有不同滑动性的所述 PTFE 模制品也是可行的。

按照本发明的方法由聚四氟乙烯 (PTFE) 制成的单轴拉伸模制品的特征在于: 它含有滑石和/或云母和/或耐高温聚酰亚胺和/或作为填料的白粉, 且其强度至少为 10 CN/tex , 较好是超过 16 CN/tex 。如 EP-A-0 119 185 和 US-A-3,985,934 中所公开的那些耐高温聚酰亚胺是特别适用的。

现已令人惊奇地用糊料挤塑法成功地将 PTFE 粉末与所述填料混合, 并将其加工成例如薄膜, 将这种薄膜烧结, 并随后进行拉伸, 从而尽管存在填料也达到了很高的强度值。例如不含填料的 PTFE 丝 (按 AT-B-370,674 方法生产的) 的强度为 $5 - 15 \text{ CN/tex}$, 而按本发明方

法生产的含填料的丝的强度可高达 2.5 CN/tex 。按照本发明的模制品可含有高达 40% （重量）的填料。减小断裂拉伸强度伴随着断裂伸长的减小和抗蠕变的增加，这是用这种丝作为密封套密封材料的一个重要特点。

按照本发明的模制品可含有高达 40% （重量）的填料，而拉伸强度不会小于所指出的最小值，即不小于 1.0 CN/tex 。

按照本发明的模制品的一个优选实例的特征在于该模制品含有 $20 - 30\%$ （重量）的滑石和/或云母和/或耐高温聚酰亚胺作为填料。这样的一种模制品具有良好的滑动性。按照 DIN 53 375 方法所做的测定揭示由纯 PTFE 制成丝的动摩擦值（ μ_p ）约为 150（110 - 200），以石墨为填料的丝的动摩擦值在 50 - 100 之间，而按照本发明以滑石为填料的丝，其动摩擦值在 30 - 70 之间。

如果按照本发明的模制品还有利地具有不超过 30% 的伸长率，则这种模制品非常适于用作例如在泵中用于密封轴（在密封套壳内）的材料。迄今为止一直使用含有石墨填充剂的 PTFE 模制品作为这种材料。这种已知模制品的抗蠕变性能不够，且磨损大，因而在石墨填料的情况下磨损的黑色物质会从密封套壳内漏出，从而使被密封的浅色液体变色或被污染。本发明实例的模制品没有这些缺点中的任何一个缺点。

如果按照本发明的模制品以丝的形式成形，则这种丝可方便地用于生产盘卷密封材料。

按照本发明的模制品的另一个优选实例的特征在于该模制品含有至少 5% （重量）的白粉作为填料。现已证实白粉可使动摩擦 μ_p 增加到至少 200，因此这种材料很适合要求高动摩擦的场合的一切用途。

按照本发明的模制品的又一个优选实例的特征在于该模制品只含

白粉作为填料，而且呈牙线形式。现已表明使用本发明的牙线与使用先有技术的牙线相比，可以保持更多的胶质。调节白粉的用量可以改变牙线的动摩擦。实验已经揭示，含有0.1—15%（重量）白粉的牙线是特别适用的。

本发明还涉及生产本发明模制品的方法，所述方法的特征在于组合了下列特点：

a) 使聚四氟乙烯粉末与滑石和/或云母和/或一种耐高温聚酰亚胺和/或白粉和一种烃混合，

b) 使所得到混合物成形为预成型制品并脱除所述的烃，

c) 将脱除烃的预成型制品烧结，随后在烧结状态进行拉伸。

填料的用量最好不超过模制品重量的40%。

预成型制品加热到至少327°C的温度，较好380—400°C，以备烧结。

为了使本发明模制品达到指出的强度值，烧结后的预成型制品较好以1:5—1:20的拉伸比，更好以1:5—1:15的拉伸比进行拉伸。

在按照本发明方法的一个具体实例中，预成型制品是一种薄膜，这种薄膜在烧结和拉伸之后裁成带条，这种带可很方便地用针轧机进行原纤维化处理。

本发明较好的实施方案可由下列实例详细说明。本发明的模制品是用AT-B 391,473所公开的烧结和拉伸设备生产的。

实例1

将100重量份Höchst AG公司生产的市售PTFE粉末Hostaflon TF 2029与25重量份滑石（Naintsch A-30）和30重量份糊料挤塑

中常用的润滑剂（沸点为186—214℃的一种烃）混合，并压成园筒形模制品。随后将这些园筒形制品压制成线，并进一步轧制成薄膜，再通过干燥脱除润滑剂。干燥后的薄膜在385℃进行烧结，然后以1：7的拉伸比进行拉伸，就可制得一种具有良好滑动性、在6.5%伸长时强度为21.3 CN/tex的非常柔软的薄膜（邵尔 D 30—38）。

实例 2

将70份Hostaflon TF 2029型PTFE粉末与30份A—30滑石和30份润滑剂混合并按实例1方法轧制成薄膜、干燥、烧结和拉伸。在5.5%伸长时强度为19.5 CN/tex。

实例 3

按实例1的同样方法将实例1中所述的混合物加工成薄膜，所不同的是在395℃进行烧结，然后以1：8.5的拉伸比进行拉伸。5%伸长时的强度为24.5 CN/tex。然后将该薄膜进行原纤维化处理并用22%石蜡油浸泡。

最终产品为复丝纱线形式，可直接加工成盘卷塞绳。石蜡油起着润滑剂的作用。

实例 4

将100份Algoflon DF 200型PTFE粉末（生产厂家：Ausimont S. P. A.）与47份A—60滑石和30份润滑剂混合，并加工成薄膜。所述薄膜在390℃烧结，并以1：6拉伸比拉伸。所得薄膜在8%伸长时的强度为16 CN/tex。

实例 5

以相同方法将实例4所述混合物加工成薄膜，所不同的是在395℃烧结，以1：7拉伸比拉伸。5%伸长时的强度为17.5 CN/tex。拉

伸后将薄膜进行原纤维化处理，然后用 20 % 石蜡油浸泡。

实例 6

将 75 份牌号为 Hostaflon TF 209 的 PTFE 粉末与 25 份云母和 27 份润滑剂混合，并按实例 1 所述同样的方法加工成薄膜，并进行拉伸。伸长率为 8.5% 时的强度是 16.5 CN/tex。

实例 7

100 份牌号为 Algoflon DF 200 的 PTFE 粉末与 10 份白粉和 25 份润滑剂混合，并加工成薄膜。所述薄膜在 390℃ 进行烧结，以 1 : 13.5 拉伸比进行拉伸，并裁成带条。所得带条在伸长率为 4.5% 时其强度为 26 CN/tex。掺入白粉后产品的动摩擦增加。该产品可用作牙线。