[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
D01F 1/10
C08L 23/10 C08L 67/02
//(C08L23/10,27:14)(C08L67/02,C08L27:14)

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99806456.4

[43]公开日 2001年7月4日

[11]公开号 CN 1302342A

[22]申请日 1999.4.26 [21]申请号 99806456.4

[30]优先权

[32]1998.5.2 [33]DE [31]19819682.2

[86]国际申请 PCT/EP99/02806 1999.4.26

[87]国际公布 WO99/57346 德 1999.11.11

[85]进入国家阶段日期 2000.11.21

[71]申请人 迪尼昂两合公司

地址 德国伯格克辰

[72]发明人 F·克鲁斯 W·纽曼

P·格里菲斯

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 刘明海

权利要求书1页 说明书6页 附图页数0页

[54]发明名称 成纤塑料用乳液聚四氟乙烯微粉添加剂

[57]摘要

适于制造纺织纤维材料的组合物,主要由一种可熔纺聚合物组分 和较少量的乳液聚四氟乙烯微粉组成,该微粉的熔点高于该聚合物组 分的加工温度足够多,以便该微粉在该聚合物组分加工期间不熔化。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种组合物，主要由一种可熔纺聚合物组分和较少量的一种乳液聚四氟乙烯微粉组成，该微粉的熔点高于该聚合物组分的加工温度足够多，以便该微粉在该聚合物组分加工期间不熔化。

2. 如权利要求 1 中所述的组合物，包括 0.1-10 重量%，优选 0.2-5 重量%，尤其是 0.5-3 重量%的微粉。

3. 如权利要求 1 中所述的组合物，包括 10-30 重量%，优选 15-25 重量%的聚四氟乙烯。

4. 如前述权利要求一项或多项中所述的组合物，其中该聚四氟乙烯微粉包括至多 0.3 mol%，优选至多 0.1 mol% 可与聚四氟乙烯共聚的共聚单体。

5. 如权利要求 1 至 4 中一项或多项所述组合物的用途，用于制造纺织纤维材料。

6. 纺织纤维材料，其主要由可熔纺聚合物组分和较少量乳液聚四氟乙烯微粉构成，该微粉的熔点高于该聚合物组分的加工温度足够多，以便该微粉在该聚合物组分加工期间不熔化。

7. 权利要求 6 的纺织纤维材料，其为长丝、纤维、纱线或织物。

00.1.21

说　明　书

成纤塑料用乳液聚四氟乙烯微粉添加剂

本发明涉及主要由熔纺聚合物组分和较少量乳液聚四氟乙烯（E-PTFE）微粉组成的组合物，该微粉的熔点高于该聚合物组分的加工温度足够多，以便该微粉在该聚合物组分加工期间不熔化，涉及这种组合物制造纺织纤维材料的应用，并涉及如此获得的纺织纤维材料例如长丝、纤维、纱线或织物。

分子量在 10^4-10^6 克/摩尔范围的低分子量聚四氟乙烯（PTFE）以PTFE 微粉或蜡的形式为人所知。和分子量高达 10^8 克/摩尔的高分子量PTFE 形成对照，这类微粉事实上没有机械强度，且因此在工业中不被用作建构材料。但是，它们广泛用作改进摩擦和不粘效果的添加剂，例如在润滑剂中或在不粘抛光剂，这些场合下要求良好的脱模性。在印刷墨中也使用微粉，主要用在高光泽印刷中。除了提高的光泽外，其给印刷纸张提供了更光滑的表面和更佳的滑动性能（S. V. Gangal《聚合物科学与工程百科全书》,第 16 卷,四氟乙烯聚合物,第 597-598 页，John Wiley & Sons 出版，1989 年）。

在这些应用中，颗粒的形态起了重要作用。这种作用是在具体的加工过程中体现的。合适的微粉还可用 γ-射线或电子束使高分子量E-PTFE 降解而制造。热降解改变颗粒的形态，所以这样的产物不适用于本发明。

将降解产物研磨成粒度 3-15 微米的颗粒。这样制备的微粉也已被视为降解微粉。在例如 US-A-3766031、US-A-3838030、US-A-4029870、US-A-4036718 和 US-A-4052278 中描述了它们的制备。——

通过水乳液中的自由基聚合制备所谓的聚合微粉。乳液聚合是这样一种方法，其中在相对高浓度的氟化乳化剂例如全氟辛烷酸盐中使单体（或各单体）—这里为四氟乙烯（和选择性的小比例改性共聚单体）—伴随缓慢搅拌反应，形成胶体状的分散液。得到的分散液具有

直径约 50-400 纳米，优选 100-300 纳米的粒度，所谓的原始颗粒凝结并聚结，形成了直径 2-15 微米的次级颗粒。

聚合微粉在大多数应用中多少要容易碎裂一些，这对一些应用非常有利。

这类微粉的制备描述于例如 US-A-2694701、US-A-2700661、US-A-3067262、US-A-3102862、US-A-3103490、US-A-3105824 和 US-A-3956000 中。

E-PTFE 微粉是高度结晶的，熔点为 300-335℃并且 372℃时的粘度在 10^1-10^6 Pas 的范围，优选在 10^2-10^5 Pas 的范围。

现已发现，较少量的、优选 0.1-10 重量%、特别是 0.2－5 重量、尤其 0.5－3 重量％的微粉对纤维和长丝的制造和性能有实质上的改进。因此，本发明提供适当的制剂并进一步涉及包含 10-30 重量%，优选 15-25 重量%PTFE 的浓缩物（“母粒”）形式的制剂。这些浓缩物在熔纺前用相应的可纺聚合物稀释到使用浓度。更特别和令人惊奇的是，纤维的耐曲磨性有实质性增加，从而深加工的纺织品例如纱线和织物获得改进。这样整理的纺织品还呈现更好的拒污性。添加微粉还降低欲纺丝熔体的表观粘度，允许更高的产量和平稳地纺丝。特别是在聚丙烯纺丝中可观察到这些优点。

有用的成纤聚合物组分包括习惯上用热塑熔纺法加工的所有聚合物，例如聚烯烃、聚酯或聚酰胺，并且已知熔体可含添加剂例如着色颜料、稳定剂或润滑剂。

纺丝或纤维制造的加工温度应当大体上低于所加微粉的熔点，即在熔纺过程中，微粉不应有甚至部分地熔化。这可简单地从微粉的 DSC 曲线判断。

如按照本发明添加微粉所制造纤维的显微检测所显示的，微粉事实上令人惊奇地只位于纤维的表面，这解释了微粉有关纺丝及有关深加工性能方面的有益效果。在纤维挤出过程中，次级颗粒被实质性地粉碎并被迫达到纤维的表面。

在纺丝期间，所加微粉不应当明显地原纤化，即颗粒不能经历流

线型化。这会禁止或抑制向纤维表面的迁移。通过把分子量降低到低于 $8 \cdot 10^5$ 克/摩尔，这相当于熔体粘度为 10^5 Pas，可抑制微粉颗粒的原纤化。因此，优选具有该分子量的微粉。

所添加的微粉还应当尽可能少含来自其制造过程中的化学助剂和化学攻击性端基。在加工温度时，这些组分可使聚合物组分降解，例如聚酯的情形，或者可使通常必需的添加剂例如稳定剂、染料或润滑剂发生化学变化。

PTFE 微粉尤其应当不含羧基氟化物基团（COF），其特别是在辐射降解过程中产生。这类产物因此能以公知方式进行有益的后处理。在聚合微粉的情形中，用氨水处理是产生中性反应羧基酰胺 $CONH_2$ 端基的有益途径（EP-A-0780403）。

PTFE 微粉基本上是四氟乙烯的均聚物，其也可用其它共聚单体稍做改性。有用的共聚单体包括能够与四氟乙烯共聚的所有烯烃，例如六氟丙烯、具有 1-4 个碳原子烷基的全氟氧烷基乙烯基醚、1,1-二氟乙烯、乙烯或丙烯。也可通过乙烯酯和丙烯酸类单体产生该“改性”效果。为了能基本上保留 PTFE 微粉的化学特性和物理性能，并且为了该聚合物能不被该熔体造形，改性度应当不超过 0.3 摩尔%、优选 0.1 摩尔%。如同未改性微粉，改性微粉应当是化学惰性的，并且至多与纺丝熔体的组分有最小限度的交互作用。

用下列实施例举例说明本发明的细节：

测试方法：

按照 DIN-EN-ISO 21973（以分特计）测定长丝/纤维的细度，并且按照 DIN-EN-ISO 25079（以 厘牛/特和 % 计）测定强度和伸长。

在 Hoechst Trevira GmbH & Co KG 研制的仪器上测定长丝或纤维的耐曲磨性 (FAR)。将纤维置于给定的 0.45 厘牛/分特预张力下，并以 110° 的角度 126 双行程/分钟的速度弯曲穿过粗 0.05 毫米的 VA 金属丝，记录到纤维断裂时的挠曲数。至少测量 25 个个体样品，以便能确保有统计效力的结果。达断裂时的挠曲数越大，纤维的耐曲磨性就越好。

熔体流动指数（MFR）:

按照 ISO 1133 或 DIN 53735 测定。

熔点测定:

按照 DIN ISO 3146 方法 C 测定，

DSC（差示扫描量热分析）:

起始重量: 约 10 毫克

加热速度: 10℃/分钟

仪器: Perkin Elmer DSC 4。

对比例 A 和发明实施例 1-5

在本发明实施例 1-9 中使用的微粉是聚合微粉，即乳液聚合制备的微粉。

在实验纺丝装置上使用一种在 230℃、2.16 千克载荷（MFR 230/2）下熔体流动指数为 8 克/分钟的市售聚丙烯，以便生产 260℃时最终细度为约 20 分特的长丝。为了改进光稳定性，将 0.25 重量%的 HALS 稳定剂（受阻胺光稳定剂）作为一批料加入聚丙烯中。将长丝在填塞箱中卷曲，切断成 80 毫米长的短纤维并测定耐曲磨性能（对比例 A）。

将以上制备的聚丙烯与不同量的市售 E-PTFE 微粉按照本发明掺混，该微粉熔点为 318℃并且 372℃时的熔体粘度为 $3 \cdot 10^4$ Pas，并在相同的条件下加工（实施例 1-5）。结果示于表 1。

表 1

样 品	微粉 重量%	细度 分特	强度厘牛/分特	伸长 %	FAR
对比例 A	0	20.1	12.2	660	1037
实施例 1	0.2	20.0	12.3	630	1656
实施例 2	0.5	20.2	12.4	640	2053
实施例 3	1.0	22.4	12.1	645	2512
实施例 4	2.0	21.5	12.2	615	3615
实施例 5	3.0	21.7	11.8	645	4768

如表 1 所示，甚至低量添加时，FAR 也明显增加，并且添加 3%时

增加为原来的 4-5 倍。

对比例 B 和实施例 6-7

用工业化纺丝装置将 MFR 230/2 为 11.3 克/10 分钟的聚丙烯与 1 重量%稳定剂批料和 1 重量%着色剂批料一起加工成短纤维长度为 80 毫米且细度为约 15 分特的卷曲短纤维。加工温度为 270℃（对比例 B）。

在进一步的试验中，将该混合物与由 80%聚丙烯和 20%市售微粉组成的批料掺混，该微粉熔点为 312℃，372℃时的熔体粘度为 $6.7 \cdot 10^3$ Pas，用量为使聚合物混合物中 PTFE 浓度为 1 或 2 重量%的量，并且在相同的条件下加工并测定 FAR。结果示于表 2。

表 2

样 品	微粉 重量%	细度 分特	FAR
对比例 B	0	14.9	1873
实施例 6	1	15.7	4782
实施例 7	2	15.3	5899

表 2 表明，添加和实施例 1-5 相比熔体粘度低 5 倍的微粉，使 FAR 增加。

尽管添加微粉，但本发明实施例 1-7 的纤维，其生产不会导致任何纺丝和牵伸不均匀性，例如象纺丝断裂。

对比例 C

使用市售通过高分子量 E-PTFE 热-机械降解获得并且平均粒度为 4.2 微米、熔点为 310℃且熔体粘度为 $3 \cdot 10^4$ Pas 的降解 PTFE 微粉重复实施例 2，并测定 FAR。得出实施例 2 的 FAR 为 2053 ± 300，而对比例 C 的为 1283 ± 1095。显微检测显示，熔纺期间，降解微粉颗粒仅有不充分的碎裂，并且没有足量地从纤维被迫达到纤维表面。这使观测的 FAR 值有很大差异似乎合理。

对比例 D 和实施例 8 和 9

用实验纺丝装置将市售聚对苯二甲酸乙二酯（PET）于 280℃纺成长丝，该 PET 在二氯乙酸中以 1 重量%浓度测定的溶液粘度为 0.66 分

升/克，并且研磨到平均粒度 d_{50} = 4.7 微米，然后这些长丝在第二次加工进程中进一步加工成单丝细度为 3.4 分特的变形纱。在进一步的试验中，将该 PET 与 1 或 2 重量%的微粉均匀掺混，该微粉的 d_{50} 为 3.5 微米，熔点为 319℃且熔体粘度为 $6 \cdot 10^3$ Pas，并且将该混合物在相同的加工条件下纺丝并测定 FAR。

表 3

样 品	PTFE %	FAR
对比例 D	0	1719
实施例 8	1	2620
实施例 9	2	4221

对比例 E

按实施例 8 重复实验，不同的是将 PET 与 0.5 重量%研磨到 5.0 微米的高分子量 PTFE 乳液聚合物掺混，而不是与微粉掺混。但甚至如此小的添加量也引起纺丝过程不可接受的恶化。高分子量乳液聚合物明显不适用于本应用。