



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106948177 A

(43)申请公布日 2017.07.14

(21)申请号 201710101485.7

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2010.07.26

D06M 15/643(2006.01)

(30)优先权数据

D04C 1/12(2006.01)

09167161.0 2009.08.04 EP

D07B 1/02(2006.01)

D06M 101/20(2006.01)

(62)分案原申请数据

201080034728.6 2010.07.26

(71)申请人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司

地址 荷兰海尔伦

(72)发明人 里戈贝尔·伯斯曼

格拉尔杜斯·阿本

汉斯·施奈德斯

(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理

有限责任公司 11258

代理人 肖善强

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

经涂布的高强度纤维

(57)摘要

本发明涉及经涂布的高强度纤维,具体涉及一种包含交联硅酮聚合物的涂层的高强度纤维以及由其制成的绳索。所述纤维优选地为高性能聚乙烯(HPPE)纤维。所述包含交联硅酮聚合物的涂层由含有可交联的硅酮聚合物的涂料组合物制成。该绳索显著改善了在例如滑轮上弯曲应用的弯曲应用中的使用寿命性能。本发明还涉及交联的硅酮聚合物在绳索中用于改善其耐弯曲疲劳性的用途。

1. 一种高强度纤维,其涂布有交联的硅酮聚合物,其中所述高强度纤维是高性能聚乙烯 (HPPE) 纤维,并且其中所述交联的硅酮聚合物的交联度为至少20%,其中包含交联的硅酮聚合物的涂层是通过将含有可交联的硅酮聚合物、交联剂和用于使所述可交联的硅酮聚合物交联的金属催化剂的涂料组合物涂覆到纤维上并使所述可交联的硅酮聚合物交联而得到的,所述可交联的硅酮聚合物包括具有可交联的端基的硅酮聚合物。

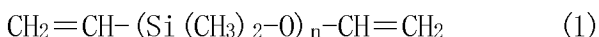
2. 如权利要求1所述的高强度纤维,其中所述交联度为至少30%。

3. 如权利要求1或2所述的高强度纤维,其中所述纤维由在135℃下在十氢化萘中测定的特性粘度为至少5dl/g的超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 制成。

4. 如权利要求1所述的高强度纤维,其中所述可交联的硅酮聚合物包括具有C₂-C₆烯烃端基的硅酮聚合物。

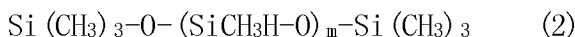
5. 如权利要求1所述的高强度纤维,其中所述可交联的端基是乙烯基。

6. 如权利要求4-5中任意一项所述的高强度纤维,其中所述可交联的硅酮聚合物具有下式:



其中n为2-200的数。

7. 如权利要求4-6中任意一项所述的高强度纤维,其中所述涂料组合物包含下式的交联剂:



其中m为2-200的数。

8. 如权利要求4-7中任意一项所述的高强度纤维,其中所述涂料组合物包含铂催化剂。

9. 一种包含HPPE纤维的绳索,其中所述绳索具有包含交联的硅酮聚合物的涂层,其中所述包含交联的硅酮聚合物的涂层是通过将含有可交联的硅酮聚合物、交联剂和用于使所述可交联的硅酮聚合物交联的金属催化剂的涂料组合物涂覆到纤维上并使所述可交联的硅酮聚合物交联而得到的,其中所述交联的硅酮聚合物的交联度为至少20%,优选为至少30%。

10. 一种包含HPPE纤维的绳股,其中所述绳股具有包含交联的硅酮聚合物的涂层,其中所述包含交联的硅酮聚合物的涂层是通过将含有可交联的硅酮聚合物、交联剂和用于使所述可交联的硅酮聚合物交联的金属催化剂的涂料组合物涂覆到纤维上并使所述可交联的硅酮聚合物交联而得到的,其中所述交联的硅酮聚合物的交联度为至少20%,优选为至少30%。

11. 一种用于制造经涂布的高性能聚乙烯 (HPPE) 纤维的方法,其包括下列步骤:

a) 将包含可交联的硅酮聚合物、交联剂和用于使所述可交联的硅酮聚合物交联的金属催化剂的涂料组合物涂覆到所述高性能聚乙烯 (HPPE) 纤维上;

b) 使所述硅酮聚合物交联,其中所述交联的硅酮聚合物的交联度为至少20%,优选为至少30%。

12. 一种用于制造含有高性能聚乙烯 (HPPE) 纤维的绳索的方法,其包括下列步骤:

a) 将包含可交联的硅酮聚合物、交联剂和用于使所述可交联的硅酮聚合物交联的金属催化剂的涂料组合物涂覆到所述高性能聚乙烯 (HPPE) 纤维上;

b) 使所述硅酮聚合物交联,其中所述交联的硅酮聚合物的交联度为至少20%,优选为

至少30%；

c) 用步骤b)得到的所述经涂布的纤维来构建绳索。

经涂布的高强度纤维

[0001] 本申请是申请日为2010年7月26日,申请号为201080034728.6,发明名称为“经涂布的高强度纤维”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及经涂布的高强度纤维以及所述纤维用于制造绳索的用途。所述绳索特别适用于涉及绳索反复弯曲的应用。本发明还涉及用于制备经涂布的纤维和绳索的方法。

背景技术

[0003] 涉及绳索反复弯曲的应用在下文中也被称为弯曲应用,包括滑轮上弯曲应用(bend-over-sheave applications)。本说明书的上下文中用于滑轮上弯曲应用的绳索是指通常用于提升或安装应用的承重绳索,用于例如船舶、海洋、海上油气、地震、商业捕鱼和其它工业市场。在这些应用(统称为滑轮上弯曲应用)中,绳索经常在卷筒、缆柱、托辊、滑轮等上拉拽,造成绳索的摩擦和弯曲。当如此频繁地弯曲或挠曲时,由于外部和内部磨损、摩擦热等导致绳索和纤维损坏从而可使绳索失效,这种疲劳断裂通常称为弯曲疲劳或挠曲疲劳。

[0004] 已知绳索的缺点是,当频繁地弯曲或挠曲时,绳索的使用寿命有限。因此,工业上需要在长时间地用于弯曲应用时具有改进性能的绳索。

[0005] 为了减少绳索中纤维间的内部磨损导致的强度损失等,US 6945153B2中提出在绳股中采用聚合物纤维的特定混合物。US 6945153B2描述了一种结构的编织绳索,其中绳股含有比例为40:60-60:40的高性能聚乙烯纤维和溶致或热致聚合物纤维的混合物。该文指出,溶致或热致液晶纤维(如芳族聚酰胺(aramid)或聚二噁唑(PBO))具有良好的耐蠕变断裂性,但极易自磨损;而HPPE纤维虽然呈现出最小量的纤维间磨损,但易于蠕变失效。

[0006] 从W02007/101032和W02007/062803中已知用于滑轮上弯曲应用的包含高抗断强度聚烯烃纤维的绳索。在W02007/101032中,该绳索由用包含氨基官能的硅树脂和已中和的低分子量聚乙烯蜡的(流体)组合物涂布的纤维构成。W02007/062803描述了由高性能聚乙烯纤维和聚四氟乙烯纤维构建成的绳索。该绳索可以包含3-18质量%的为流体聚有机硅氧烷的硅酮化合物。

[0007] 因此,根据现有技术,已经提出使用流体硅酮组合物(也被称为硅油)来涂布用在用于滑轮上弯曲应用的绳索中的高强度纤维。这种硅油的缺点是,当绳索被置于张力和增大的温度下时,硅油易于从绳索中“排出”,从而减少其对绳索性能的有利影响。

[0008] 发明目的

[0009] 因而本发明的目的是提供一种高强度纤维以及由这样的高强度纤维制成的具有用于弯曲应用的改善性能的绳索。另一个目的是提供一种具有用于弯曲应用的改善性能的绳索。

发明内容

[0010] 该目的通过一种根据本发明的用交联硅酮聚合物涂布的高强度纤维实现了。优选地,所述涂层由包含可交联的硅酮聚合物的涂料组合物制成。

[0011] 本发明的经涂布的高强度纤维的优点为,当绳索由所述纤维制成时,纤维的耐磨性得到改善。此外,使用交联或固化的硅酮涂层得到不会被洗掉且柔软并耐热的涂层。

[0012] 特别地,涂层与高强度纤维,特别是高性能聚乙烯 (HPPE) 纤维的相容性很好。

[0013] 业已发现:当高强度纤维具有包含交联硅酮聚合物的涂层时,用这种纤维制成的绳索具有令人惊讶地改进的耐弯曲疲劳性。本发明还提供了含有高强度纤维的绳索,其中所述高强度纤维被交联的硅酮聚合物涂布。

[0014] 根据第二方面,本发明提供了包含高强度纤维的绳索,其中所提供的绳索具有包含交联硅酮聚合物的涂层。

[0015] 本发明的绳索的其他优点包括该绳索具有高的强度效率,即绳索的强度对其构成纤维的强度的百分比相对较高。该绳索还呈现出改善的牵引(存储)性和绞盘性,并且可以容易地检查潜在的损坏。

[0016] 因此,本发明还涉及具有本说明书中进一步详述的结构和组成的绳索在滑轮上弯曲应用(例如滑轮上弯曲应用,如提升应用)中作为载荷承受构件的用途。该绳索还适用于其中绳索的一段或几段固定部分在长时间内反复弯曲的应用。实例包括水下安装、采矿、再生能源等应用。

[0017] 本发明还涉及交联硅酮聚合物在绳索中用于改善耐弯曲疲劳性的用途。

[0018] 在本发明中,高强度纤维或绳索上的涂层是通过涂覆含有可交联的硅酮聚合物的涂料组合物而得到的。将涂料组合物涂覆到绳索或纤维上之后,例如通过加热引起可交联的硅酮聚合物交联,可使涂料组合物固化。交联还可以通过本领域技术人员已知的任何其他合适的方法来引发。涂料组合物固化的温度为20-200℃,优选为50-170℃,更优选为120-150℃。固化温度不应过低,因为不能有效固化。固化温度也不应过高,因为存在使高强度纤维劣化并失去其强度的风险。

[0019] 测量在涂布之前以及涂布随后固化之后的绳索或纤维的重量,来计算交联涂层的重量。对于纤维来说,基于纤维的总重量,交联涂层的重量为1-20wt.%,优选地为1-10wt.%。对于绳索来说,优选地,基于绳索和涂层的总重量,交联涂层的重量为1-30wt.%,优选地为2-15wt.%。

[0020] 交联度可以被控制。交联度可以通过例如温度或加热的时间来控制。如果以其他方式进行,交联度可以通过本领域技术人员已知的方法来控制。可以按如下方法进行交联度的测量:

[0021] 将具有(至少部分)交联的涂层的绳索或纤维浸在溶剂中。选择其中未交联的聚合物的可提取基团(主要是单体)能溶解而交联的网络不能溶解的溶剂。优选的溶剂是己烷。通过称重浸入这种溶剂之后的绳索或纤维的重量,可以确定非交联部分的重量,并且可以计算出交联的硅烷与可提取部分的比例。

[0022] 优选的交联度为至少20%,即,基于涂层的总重量,用溶剂提取之后至少20wt%的涂层留在纤维或绳索上。更优选地,交联度为至少30%,最优选至少50%。最大的交联度为约100%。

[0023] 优选地,可交联的硅酮聚合物包括具有反应性端基的硅酮聚合物。已发现硅酮聚

合物的端基的交联产生良好的耐弯曲性。在端基交联而不是在重复单元的分支上交联的硅酮聚合物产生刚性较小的涂层。非限制性地,本发明人将绳索改善的性能归因于涂层的刚性较小的结构。

[0024] 优选地,可交联的端基是烯烃端基,更优选为C₂-C₆烯烃端基。具体地,端基为乙烯基或己烯基。通常,乙烯基是优选的。

[0025] 优选地,可交联的硅酮聚合物由下式表示:



[0027] 其中n为2-200,优选地为10-100,更优选地为20-50。

[0028] 优选地,涂料组合物还包含交联剂。该交联剂优选地为下式的交联剂:



[0030] 其中m为2-200,优选地为10-100,更优选地为20-50。

[0031] 优选地,涂料组合物还包含用于可交联的硅酮聚合物的交联的金属催化剂,该金属催化剂优选为铂、钯或铑,更优选为铂金属络合物催化剂。这些催化剂对本领域技术人员来说是已知的。

[0032] 优选地,涂料组合物是多组分硅酮体系,其包含含有可交联硅酮聚合物和交联剂的第一乳液和含有可交联硅酮聚合物和金属催化剂的第二乳液。

[0033] 优选地,第一乳液与第二乳液之间的重量比为约100:1到约100:30,优选地为100:5到100:20,更优选地为100:7到100:15。

[0034] 上述的涂料组合物是本领域已知的。它们通常被称为加成固化的硅酮涂料乳液。当乙烯基端基与交联剂的SiH基反应时便发生交联或固化。

[0035] 这种涂料的例子为来自Wacker Silicones的Dehesive®430(交联剂)和Dehesive®440(催化剂);来自Bluestar Silicones的Silcolease®Emulsion 912和Silcolease®catalyst 913以及来自Dow Corning的Syl-off®7950 Emulsion Coating和Syl-off®7922 Catalyst Emulsion。

[0036] 本发明的另一个优点是交联的硅酮可用作其他功能性添加剂的载体。因而,本发明还涉及一种用交联的硅酮聚合物涂层涂布的纤维,其中该涂层还包含选自着色剂、抗氧化剂和防污剂的添加剂。

[0037] 所述添加剂是本领域已知的。防污剂的例子为例如铜和铜络合物、金属吡啶硫酮盐和氨基甲酸盐化合物。

[0038] 在本发明的上下文中,纤维理解为指长度不限而长度尺寸远大于宽度和厚度的细长物体。因此,术语纤维包括单丝、多丝纱线、丝带、条、带等,并且纤维可以具有规则或不规则的横截面。术语纤维还包括上述中的任意一种或组合。

[0039] 因此,根据本发明,交联的硅酮聚合物涂层既可以涂覆在丝线上也可以涂覆在多丝纱线上。此外,本发明的一个实施方式还提供了一种包含高强度纤维的绳股,其中所述绳股被交联的硅酮聚合物涂布。

[0040] 具有单丝或带状纤维形式的纤维可以具有各种纤度,但其纤度通常为10至数千分特(dtex),优选在100-2500dtex的范围内,更优选为200-2000dtex。多丝纱线含有多条纤度通常在0.2-25dtex范围内、优选为约0.5-20dtex的丝线。多丝纱线的纤度也可以在宽范围内变化,例如从50至数千dtex,但优选在约200-4000dtex的范围内,更优选为300-

3000dtex。

[0041] 本发明纤维中所用的高强度纤维指的是其抗断强度为至少1.5N/tex,更优选至少2.0、2.5或甚至至少3.0N/tex。丝线的拉伸强度(也简称为强度)或抗断强度是通过如基于ASTM D2256-97的已知方法测定的。通常,所述高强度聚合物丝线也具有高拉伸模量,例如为至少50N/tex,优选为至少75、100或甚至至少125N/tex。

[0042] 所述纤维的实例为高性能聚乙烯(HPPE)纤维,以及由如下制成的纤维:聚芳酰胺,如聚对苯二甲酰对苯二胺(亦称为Kevlar®);聚(四氟乙烯)(PTFE);芳香族共聚酰胺(共聚(对亚苯基/3,4'-氧二亚苯对苯二酰胺))(亦称为Technora®);聚{2,6-二咪唑并-[4,5b-4',5'e]吡啶-1,4(2,5-二羟基)苯撑}(亦称为M5);聚(对苯撑-2,6-苯并二噁唑)(PBO)(亦称为Zylon®);热致液晶聚合物(LCP),如从例如US 4,384,016中已知的;还有除聚乙烯之外的聚烯烃,诸如聚丙烯的均聚物和共聚物。并且,由上述聚合物制成的纤维的组合也可以用于制造本发明的绳索。但是,优选的高强度纤维是HPPE纤维、聚芳酰胺纤维或LCP纤维。

[0043] 最优选的纤维是高性能聚乙烯(HPPE)纤维。HPPE纤维在本文中理解为由超高摩尔质量聚乙烯(也被称为超高分子量聚乙烯;UHMWPE)制成的纤维,其抗断强度为至少1.5,优选至少2.0,更优选至少2.5或甚至至少3.0N/tex。绳索中HPPE纤维的抗断强度并没有上限,但是可得的纤维的抗断强度为至多约5-6N/tex。HPPE纤维还具有高拉伸模量,例如为至少75N/tex,优选为至少100或至少125N/tex。HPPE纤维也被称为高模量聚乙烯纤维。

[0044] 在一个优选的实施方式中,本发明绳索中的HPPE纤维是一根或更多根多丝纱线。

[0045] HPPE纤维、丝线和多丝纱线可通过以下方法制备:将UHMWPE在合适的溶剂中的溶液纺成凝胶纤维,然后在部分或完全除去溶剂之前、期间和/或之后拉伸该纤维,即通过所谓的凝胶纺丝工艺制备。UHMWPE溶液的凝胶纺丝对本领域技术人员来说是公知的,并在包括EP 0205960 A、EP 0213208 A1、US 4413110、GB 2042414 A、EP 0200547 B1、EP 0472114 B1、WO 01/73173 A1和Advanced Fiber Spinning Technology, Ed. T. Nakajima, Woodhead Publ. Ltd (1994), ISBN 1-855-73182-7及其所引参考文献的大量文献中有描述,所有参考文献都通过引用结合于此。

[0046] HPPE纤维、丝线和多丝纱线也可以通过UHMWPE的熔融纺丝来制备,但是机械性能(例如抗断强度)与通过凝胶纺丝工艺制备的HPPE纤维相比受到限制。可熔融纺丝的UHMWPE的分子量上限低于可凝胶纺丝的UHMWPE的分子量上限。熔融纺丝工艺是本领域熟知的,其包括:加热PE组合物以形成PE熔体,挤出PE熔体,冷却挤出的熔体以得到固化的PE,拉伸该固化的PE至少一次。该工艺在例如EP1445356A1和EP1743659A1中提到,其通过引用结合于此。

[0047] UHMWPE被理解为指特性粘度(IV,在135℃下在十氢化萘溶液中测定)至少为5dl/g、优选为约8-40dl/g的聚乙烯。特性粘度是摩尔质量(也被称为分子量)的量度,它比例如Mn和Mw的实际摩尔质量参数更容易确定。在IV和Mw之间存在一些经验关系,但这个关系依赖于摩尔质量分布。根据关系式 $M_w = 5.37 \times 10^4 [IV]^{1.37}$ (见EP 0504954 A1),IV为8dl/g相当于Mw约为930kg/mol。优选地,UHMWPE是每100个碳原子具有小于一个支链,优选每300个碳原子具有小于一个支链的线性聚乙烯,支链或侧链通常包含至少10个碳原子。线性聚乙烯还可以包含至多5mol%的一种或更多种共聚单体,例如烯烃,如丙烯、丁烯、戊烯、4-甲基戊烯或辛烯。

[0048] 在一个实施方式中,UHMWPE包含少量(优选每1000个碳原子至少0.2或至少0.3个)的相对较小的基团作为悬挂侧基,优选C1-C4烷基。这样的纤维具有高强度和耐蠕变性的有利组合。然而,侧基太大或侧基数量过高,会对制造纤维的过程产生不利影响。因此,UHMWPE优选包含甲基或乙基侧基,更优选甲基侧基。对于每1000个碳原子,侧基的数量优选为至多20,更优选至多10、5或至多3。

[0049] 本发明的绳索中的HPPE纤维还可包含少量(通常小于5质量%,优选小于3质量%)的常规添加剂,例如抗氧化剂、热稳定剂、着色剂、流动促进剂等。UHMWPE可以是单一的聚合物等级,也可以是两种或更多种不同的聚乙烯等级(例如在IV或摩尔质量分布和/或共聚单体或侧基的类型和数量方面存在差异)的混合物。

[0050] 本发明的绳索是特别适用于弯曲应用(例如滑轮上弯曲应用)的绳索。直径大(例如至少16mm)的绳索适用于某些弯曲应用。在绳索的最外周测量绳索直径。这是因为绳股所限定的绳索边界不规则。优选地,本发明的绳索是重载绳索,其直径为至少30mm,更优选至少40mm、至少50mm、至少60mm,或甚至至少70mm。已知的最粗绳索具有高达约300mm的直径,用于深水装置的绳索的直径通常高达约130mm。

[0051] 本发明的绳索可以具有近似圆形的截面,也可以是椭圆形截面,这表示受拉绳索的截面是扁平的、椭圆的或甚至几乎为长方形形状(依赖于初级绳股数)。这样的椭圆形截面的长宽比(即,较大直径与较小直径之比,或宽高比)优选为1.2-4.0。确定长宽比的方法是本领域技术人员已知的,一种示例性方法包括:在保持绳索受到拉力的同时,或围绕其紧密缠绕胶带之后,测量绳索的外部尺寸。具有所述长宽比的非圆形截面的优点是,在周期性弯曲(其中截面的宽度方向平行于滑轮的宽度方向)时,绳索中的丝线之间的应力差别较小,并且产生较少的磨损和摩擦热,从而增强了弯曲疲劳寿命。横截面的长宽比优选为约1.3-3.0,更优选为约1.4-2.0。

[0052] 在绳索具有椭圆形截面的情况下,通过将与非圆形绳索具有相同的每单位长度的质量的圆形绳索的直径来定义绳索的尺寸更准确,这有时在工业中被称为有效直径。在本申请中,如果绳索具有椭圆形截面,术语“直径”表示有效直径。

[0053] 优选地,绳索和/或绳索中的纤维进一步被第二涂层涂布,从而进一步改善弯曲疲劳性能。所述涂层可以在构建绳索之前涂覆在纤维上,或者在构建绳索之后涂覆在其上,这种涂层是已知的,实例包括包含硅油、沥青及二者的涂料。聚氨酯基涂层也是已知的,可以与硅油混合。绳索优选地包含干燥状态下2.5-35wt%的第二涂层。更优选地,绳索包含10-15wt%的第二涂层。

[0054] 在本发明的一个实施方式中,绳索还包含由不同于HPPE的聚合物制成的合成纤维。这些纤维可以是适用于制造纤维的各种聚合物,包括聚丙烯、尼龙、芳族聚酰胺(例如,已知商品名为Kevlar®、Technora®、Twaron®的那些)、PBO(聚苯撑苯并二噁唑)(例如,已知商品名为Zylon®的那些)、热致性聚合物(例如,已知商品名为Vectran®的那些)和PTFE(聚四氟乙烯)。

[0055] 作为其他的合成纤维,PTFE纤维是优选的。HPPE纤维和PTFE纤维的组合已显示出改善在弯曲应用(例如周期性的滑轮上弯曲应用)中的使用寿命性能,例如W02007/062803A1中所描述的。PTFE纤维的抗断强度明显低于HPPE纤维,并且对绳索的静态抗断强度无有效贡献。但是,PTFE纤维的抗断强度优选为至少0.3、优选至少0.4或至少0.5N/tex,

从而防止纤维在处理时、与其他纤维混合时和/或制造绳索的过程中断裂。对PTFE纤维的抗断强度的上限没有限制,但现有的PTFE纤维的抗断强度通常至多约为1N/tex。PTFE纤维的断裂伸长率通常高于HPPE纤维的断裂伸长率。

[0056] PTFE纤维的性能以及制造这种纤维的方法已在包括EP 0648869 A1、US 3655853、US 3953566、US 5061561、US 6117547和US 5686033的大量文献中有描述。

[0057] PTFE聚合物被理解为以四氟乙烯作为主要单体而制备的聚合物。优选地,聚合物包含小于4摩尔%、更优选小于2或1摩尔%的其它单体,例如乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯、全氟丙基乙烯基醚等。PTFE一般为具有高熔点和高结晶度的非常高摩尔质量聚合物,因此基本上不可能对这种材料进行熔融加工。而且,PTFE在溶剂中的溶解度也很有限。因此,PTFE纤维通常如下制造:将PTFE和可选的其它组分的混合物在低于PTFE熔点的温度下挤出制成前驱体纤维(例如单丝、带或片),然后进行烧结之类的处理步骤和/或在高温下对产品进行后拉伸。PTFE纤维因而通常为一条或更多条单丝状或带状结构,例如某些捻合成纱线状产品中的带状结构。一般来说,依赖于制造前驱体纤维的工艺以及所用的后拉伸条件,PTFE纤维具有一定的空隙率。PTFE纤维的表观密度可在宽范围内变化,合适的产品的密度范围为约1.2-2.5g/cm³。

[0058] 在本发明的另一个实施方式中,绳索包含芯构件,其中,纤维围绕该芯构件编织。当期望编织物不坍塌成椭圆形并且绳索在使用期间保持其形状时,具有芯构件的结构很有用。

[0059] 绳索还可以包含导热纤维(例如金属纤维),优选地在芯中包含导热纤维。这种实施方式是有利的,因为绳索中心的温度通常最高。通过该实施方式,绳索中心产生并否则会保留的热量非常快速地沿纵向消散。对于其中绳索的相同部分被反复弯曲的应用来说,这样非常有利。

[0060] 优选地,HPPE纤维与绳索中的所有纤维的质量比为70-98wt%。绳索的强度高度依赖于绳索中HPPE纤维的含量,因为HPPE纤维对强度的贡献最大。

[0061] 在包含HPPE纤维和其他纤维(例如上述的其他合成纤维)的混合物的实施方式中,纤维的混合物可以处于任何层次。混合物可以是由纤维制成的绳索纱线、由绳索纱线制成的绳股、和/或由绳股制成的最终绳索。下面所示的一些实施方式举例说明了可能的绳索结构。要指出的是,这些实施方式仅用于说明目的,并没有显示出本发明范围内所有可能的混合物。

[0062] 在一个实施方式中,不同类型的纤维被形成为绳索纱线。将绳索纱线制成绳股,然后将绳股制成最终的复合绳索。

[0063] 在另一个实施方式中,每一根绳索纱线都由单一类型的纤维制成,即,第一绳索纱线由第一纤维制成而第二绳索纱线由第二纤维制成等。将第一、第二和可选的其他绳索纱线制成绳股,并将绳股制成最终的复合绳索。

[0064] 在另一个实施方式中,每一根绳索纱线都由单一类型的纤维制成。每一根绳股都由单一类型的绳索纱线制成。将各根由不同类型纤维制成的绳股制成最终的复合绳索。

[0065] 在另一个实施方式中,一些绳索纱线或绳股由一种类型的纤维制成,而一些绳索纱线或绳股由两种或更多种类型的纤维制成。

[0066] 本发明的绳索可以具有各种结构,包括捻制、编织、平行(具有覆层)和丝绳状结构

的绳索。绳索中的绳股数也可在宽范围内变化,但通常为至少3且优选至多16股,从而获得良好性能的组合,同时易于制造。

[0067] 优选地,本发明的绳索为编织结构,从而提供使用时保持内聚性的坚固且扭矩平衡的绳索。存在大量已知的编织类型,它们通常根据形成绳索的方法来区分。合适的结构包括辫状(soutache)编织物、管状编织物和扁平编织物。管状或圆形编织物是最常见的用于绳索应用的编织物,并且通常由两组可以采用不同式样相互缠绕的绳股组成。管状编织物中的绳股数可以有很大变化。特别是当绳股数较高时,和/或当绳股相对较细时,管状编织物可以具有中空芯;并且编织物可以坍塌成椭圆形。

[0068] 本发明的编织绳索中的绳股数优选至少为3。绳股数没有上限,但是实际中绳股数通常不超过32股。8或12股编织结构的绳索是特别合适的。这样的绳索具有抗断强度与耐弯曲疲劳性的有利组合,并且可以在相对简单的机器上经济地制造。

[0069] 本发明绳索的结构中,捻距(捻制结构中一个捻回的绳股长度)或编织周期(即相对于编织绳索宽度的节距)可能并不特别关键。合适的捻距和编织周期的范围为4-20倍的绳索直径。较长的捻距或编织周期可得到具有较高强度效率的较松散的绳索,但该绳索不那么坚固并且更难以捻接。捻距或编织周期太短会使抗断强度下降过多。因此,捻距或编织周期优选为约5-15倍的绳索直径,更优选为6-10倍的绳索直径。

[0070] 在本发明的绳索中,绳股(也称为初级绳股)的结构并不特别关键。本领域技术人员可以选择合适的结构(如捻制或编织绳股)以及相应的加捻系数或编织周期,从而得到平衡且无扭矩的绳索。

[0071] 在本发明的特别实施方式中,每股初级绳股本身即为编织绳索。优选地,绳股是由偶数根次级绳股(也称为绳索纱线)制成的圆形编织物,次级绳股包含聚合物纤维。次级绳股数并无限制,可以例如为6-32,考虑到制造这种编织物的可用机器,次级绳股数优选为8、12或16。本领域技术人员可以基于知识或借助于一些计算或实验,根据期望绳索的最终结构和尺寸,选择绳股的结构类型以及纤度

[0072] 包含聚合物纤维的次级绳股或绳索纱线可以同样根据期望的绳索而具有各种结构。合适的结构包括捻合纤维,但也可以使用编织绳索或绳(rope or cord),如圆形编织物。例如,US 5901632中提到了合适的结构。

[0073] 本发明的绳索可以通过用于将聚合物纤维组装成绳索的已知技术来制造。可以将包含可交联的硅酮聚合物的涂料组合物涂覆到纤维上,固化形成包含交联的硅酮聚合物的涂层,然后将纤维制成绳索。也可以在形成绳索之后,涂覆包含可交联的硅酮聚合物的涂料组合物。当然可以将涂料组合物涂覆到由纤维组成的绳索纱线上或由绳索纱线组成的绳股上。优选地,在构建绳索之前将涂料组合物涂覆到纤维上。这样做的好处是,在绳索上实现涂料组合物的均匀浸渍而不用考虑论绳索的直径。

[0074] 用于制造包含高强度纤维的绳索的一种优选方法包括下列步骤:将含有可交联的硅酮聚合物的涂料组合物涂覆到高强度纤维上和/或绳索上,使该高强度纤维和/或绳索经受120-150℃的温度,从而在绳索和/或HPPE纤维上形成交联的硅酮聚合物。

[0075] 尽管主要描述了本发明的纤维用于绳索的可适用性,但已知的高强度纤维的其他用途也在本发明的范围内。特别地,该纤维可用于制造网(例如渔网)。业已表明,本发明的纤维与未经涂布的纤维相比具有更好的打结强度。

[0076] 也可以将纤维纺织或以其它方式组装成用于不同应用的织物,例如纺织品。

[0077] 此外,当用纱线制造绳索或其他制品时,本发明的纤维显示出改善的可加工性。更好的可加工性表示包含本发明纤维的纱线能平稳地移动经过用于制造绳索的机器,其中纱线接触机器的各种元件(例如辊、孔等)时,纱线很少发生损伤。因而,纱线更易于编织或纺织。

[0078] 优选地,涂料组合物在两步中涂覆。在这种优选的方法中,使包含可交联的硅酮聚合物和交联剂的第一乳液与包含可交联的硅酮聚合物和金属催化剂的第二乳液混合。将绳索和/或纤维浸入该混合物中。然后使涂料组合物固化。

[0079] 将纤维浸入涂料组合物可以在纤维生产过程中进行。纤维的生产过程包括至少一个拉伸步骤。拉伸步骤可以在浸渍步骤之后进行。

[0080] 本发明的方法还可包括在编织步骤之前将初级绳股后拉伸的步骤,或者包括将绳索后拉伸的步骤。这种拉伸步骤优选在高温下进行(相当于热拉伸),但温度低于绳股中的丝线的熔点(最低熔点),优选的温度范围是100-120℃。这样的后拉伸步骤在例如EP 398843 B1或US 5901632中有所描述。

[0081] 参考实施例进一步详细地描述本发明。

实施例

[0082] 对比例A

[0083] 制造直径为16mm且由HPPE纤维构成的绳索。HPPE纤维使用由荷兰DSM提供的Dyneema™ SK 75(1760dtex)。绳索纱线的结构为8×1760dtex、每米20个捻回(S/Z)。由该纱线制造绳股。绳股结构为1+6绳索纱线、每米20个捻回(Z/S)。由该绳股制造绳索。绳索结构为编织周期为109mm(即,约7倍的绳索直径)的12股编织绳索。绳索的平均断裂强度为22.5kN。

[0084] 测试绳索的弯曲疲劳。在该测试中,绳索在直径为400mm的自由滚动的滑轮上弯曲。将绳索置于负载下,并在滑轮上往复循环直到绳索断裂失效。每一个机器周期产生暴露的绳索区段,双弯曲区的两次直-弯-直弯曲循环。双弯曲行程是绳索直径的30倍。循环周期时长为每个机器周期12秒。向绳索施加的力为所测绳索平均断裂强度的30%。

[0085] 绳索在1888个机器周期后失效。

[0086] 实施例1

[0087] 用包含预配了交联剂的反应性硅酮聚合物的第一乳液和包含硅酮聚合物和金属催化剂的第二乳液来制备涂料组合物。第一乳液是购自Dow Corning、含有30.0-60.0wt%二甲基乙烯基封端的二甲基硅氧烷和1.0-5.0wt%的二甲基,甲基氢硅氧烷的乳液(Syl-off®7950 Emulsion Coating)。第二乳液是购自Dow Corning、含有30.0-60.0wt%二甲基乙烯基封端的二甲基硅氧烷和铂催化剂的乳液(Syl-off®7922 Catalyst Emulsion)。第一乳液和第二乳液以8.3:1的重量比混合,并用水稀释至4wt%的浓度。

[0088] 在室温下,将荷兰DSM提供的为Dyneema™ SK 75(1760dtex)的HPPE纤维浸入涂料组合物。纤维在烘箱中被加热至120℃的温度,以便发生交联。用经涂布的HPPE纤维来制造具有与对比实验A所述的相同结构的绳索。

[0089] 按与对比实验A相同的测试方法来测试绳索的弯曲疲劳。绳索在9439个机器周期

之后失效。

[0090] 通过比较对比实施例A和实施例1的结果可以看出,通过交联的硅酮涂层显著改善了绳索的耐弯曲疲劳性。

[0091] 对比例B

[0092] 在室温下,将荷兰DSM提供的为Dyneema™ SK 75 (1760dtex) 的HPPE纤维浸入含硅油的涂料组合物(得自Wacker Coating的Wacker C800)中并干燥。用经涂布的HPPE纤维来制造直径为5mm的绳索。绳股的结构为4x1760dtex、每米20个捻回(S/Z)。用该绳股制造绳索。绳索的结构为节距为27mm的12x1股编织绳索。该绳索的平均断裂强度为18248N。

[0093] 测试绳索的弯曲疲劳。在该测试中,绳索在每一个直径均为50mm的三个自由滚动的滑轮上弯曲。三个滑轮排成锯齿形状,将绳索以这样的方法置于滑轮上:绳索在每一个滑轮上都有一个弯曲区。将绳索置于负载下,在滑轮上往复循环直到绳索断裂失效。在一个机器周期中,滑轮先向一个方向转动然后向相反的方向转动,因而在一个机器周期中绳索六次经过滑轮。弯曲的行程为45cm。循环周期时长为每个机器周期5秒。向绳索施加的力为所测绳索平均断裂强度的30%。

[0094] 该绳索在1313个机器周期之后失效。

[0095] 实施例2

[0096] 用实施例1所述的涂料组合物来涂覆由荷兰DSM提供的为Dyneema™ SK 75 (1760dtex) 的HPPE纤维。绳索的结构与对比实验B所述的结构相同。按与对比实施例B相同的方法来测试弯曲疲劳。该绳索在2384个机器周期之后失效。

[0097] 从对比实施例B和实施例2的结果可以看出,与不可交联的硅酮涂层相比,交联的硅酮涂层显著改善了绳索的耐弯曲疲劳性。

[0098] 对比例C

[0099] 用HPPE纤维制造直径为5mm的绳索,该HPPE纤维是由荷兰DSM提供的Dyneema™ SK 75 (1760dtex)。绳股的结构为4x1760dtex、每米20个捻回(S/Z)。用该绳股制造绳索。绳索的结构为节距为27mm的12x1股编织绳索。该绳索的平均断裂强度为18750N。绳股结构为4x1760dtex。

[0100] 按与对比实施例B相同的方法来测试绳索的弯曲疲劳。该绳索在347个机器周期之后失效。

[0101] 实施例3

[0102] 用实施例1的涂料来涂布对比实施例C的绳索,除了混合乳液的浓度为40% (基于固体)。在室温下将绳索浸入涂料组合物中。绳索在烘箱中被加热至120℃的温度,以便发生交联。

[0103] 在对比实施例B的弯曲疲劳测试中,该绳索在3807个机器周期之后失效。

[0104] 实施例4

[0105] 用第一乳液(Silcolease® Emulsion 912) 和第二催化剂乳液(Silcolease® Emulsion Catalyst 913) (购自Bluestar Silicones) 来涂布对比实验C的绳索。第一和第二乳液以100:10的重量比混合,并用水稀释至4wt.%的浓度。涂覆涂料的过程与实施例3相同。

[0106] 在对比实施例B的弯曲疲劳测试中,该绳索在1616个机器周期之后失效。

[0107] 实验3和4表明：涂覆到绳索上时，本发明的交联硅酮涂层使绳索与未经涂布的绳索相比（对比实施例C）具有改善的弯曲性能。