

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D02G 3/44

D02G 3/40



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380101300.9

[43] 公开日 2005 年 11 月 30 日

[11] 公开号 CN 1703546A

[22] 申请日 2003.10.10

[21] 申请号 200380101300.9

[30] 优先权

[32] 2002.10.10 [33] EP [31] 02079204.0

[86] 国际申请 PCT/NL2003/000687 2003.10.10

[87] 国际公布 WO2004/033774 英 2004.4.22

[85] 进入国家阶段日期 2005.4.11

[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 西普里尔·戴维·韦亚
克里斯琴·亨利·彼得·德克斯

[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
代理人 肖善强

权利要求书 1 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 用于制造单丝状产品的方法

[57] 摘要

本发明涉及由含有至少一股由聚烯烃切断纤维制成的纺纱纱线的前驱体制造单丝状产品的方法，所述方法包括下面的步骤：a) 将前驱体暴露于处在所述聚烯烃熔点范围内的温度足够的时间，以使相邻纤维至少部分熔化；以及 b) 以至少 1.0 的拉伸比同时地拉伸所述前驱体。本发明还涉及可由所述方法得到的表现出改善的耐磨性的单丝状产品，以及涉及所述单丝状产品用于制造各种半成品和最终产品的用途。

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

1. 一种由含有至少一股聚烯烃纤维的前驱体制造单丝状产品的方法，所述方法包括下面的步骤：a) 将所述前驱体暴露于处在所述聚烯烃熔点范围内的温度足够的时间，以使相邻纤维至少部分熔化；以及 b) 以至少 1.0 的拉伸比同时地拉伸所述前驱体，其特征在于，所述的股是由聚烯烃切断纤维制成的纺纱纱线。
5
2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述拉伸比为 1.2 到 25。
3. 如权利要求 1 到 2 中任一项所述的方法，其中所述聚烯烃为超高分子量聚乙烯。
10
4. 如权利要求 1 到 3 中任一项所述的方法，其中所述切断纤维通过聚烯烃多丝纱线的拉伸断裂获得。
5. 如权利要求 1 到 4 中任一项所述的方法，其中所述前驱体包含若干合股且加捻的股。
- 15 6. 如权利要求 1 到 5 中任一项所述的方法，还包括在步骤 a) 之前的预处理所述前驱体以增进内部纤维接合的步骤。
7. 如权利要求 6 所述的方法，其中，预处理步骤包括向所述前驱体涂敷油。
8. 如权利要求 6 所述的方法，其中，预处理步骤包括向所述前驱体涂敷聚氨酯组合物。
20
9. 如权利要求 1 到 8 中任一项所述的方法，还包括在步骤 a) 和步骤 b) 之后向所述产品涂敷涂料组合物的步骤。
10. 包含至少部分熔化的由聚烯烃切断纤维制成的纺纱纱线的单丝状产品，其由根据权利要求 1 到 9 中的任一项所述的方法得到。
- 25 11. 根据权利要求 10 所述的单丝状产品用于制造如渔线或者耐剪切物件的各种半成品和最终产品的用途。

用于制造单丝状产品的方法

5 本发明涉及由含有至少一股聚烯烃纤维的前驱体制造单丝状产品的方法，所述方法包括下面的步骤：a) 将前驱体暴露于处在聚烯烃熔点范围内的温度足够的时间，以使相邻纤维至少部分熔化；以及 b) 以至少 1.0 的拉伸比同时地拉伸前驱体。本发明还涉及可通过所述方法得到的单丝状产品，并且涉及所述单丝状产品用于制造各种半成品和最终产品的用途。

10

从 EP 0740002 B1 可知这样的方法。在此专利文献中，描述了用于由丝状材料的纱线制造渔线的方法，其中，由凝胶纺纱聚烯烃丝的纱线制成的编织、加捻的 (twisted)、或者加捻且合股的渔线被暴露于处在所述聚烯烃的熔点范围中的温度足够的时间，以使相邻的丝至少部分熔化，同时
15 以处在从 1.01 到 2.5 的范围内的拉伸比拉伸所述的线。适用于此方法的纱线为连续的多丝纱线，更具体的是通过超高分子量聚乙烯 (UHMwPE) 的所谓凝胶纺纱制造的纱线，例如名为 Spectra[®] 或者 Dyneema[®] 的商业化纱线。

渔线通常是由合成聚合物制成的单丝，具有允许用于诱饵抛掷、绕转
20 以及绕转抛掷的便利操作的圆形的稳固结构。这样的单丝一般具有刚性特性和光滑表面，这两种性质结合起来以减小抛掷过程中的阻力并且可以允许更长的抛掷，同时也便于从渔具卷盘更好地释放。编织线不那么适用于渔线，因为它们趋向于在线的端部发生磨损，可能夹裹水，呈现出易于挂住和发生缠绕的外表面，并且具有在水下可视程度太高的不透明的白色。

25 从 EP 0740002 B1 所知的方法允许从由聚烯烃多丝纱线制成的编织线或者加捻线制造单丝状渔线，该线不具有编织线的所述缺点。

EP 0740002 B1 中所述方法的缺点为利用其所得到的产品当处在磨损条件下时表现出有限的抗断裂性。

因此，本发明的一个目的是提供一种用于制造不表现出所述缺点的单

丝状产品的方法。

根据本发明，利用由包含至少一股聚烯烃纤维的前驱体制造单丝状产品的方法，实现了该目的，所述方法包括如下步骤：a) 将前驱体暴露于处在聚烯烃熔点范围内的温度足够的时间，以使相邻纤维至少部分熔化；
5 以及 b) 以至少 1.0 的拉伸比同时地拉伸前驱体，其中所述的聚烯烃纤维股是由聚烯烃切断纤维 (staple fibre) 制成的纺纱纱线。

利用根据本发明的方法，单丝状产品可以由例如合股或者编织聚烯烃纱线结构制造，该产品表现出提高的耐磨损性，如在下面的“材料和方法”部分中所描述的测试中被测量时以断裂循环数所表示的。

10 由根据本发明的方法所得到的单丝状产品还表现出惊人的拉伸强度，比由这样的纺纱纱线制成的并且用作前驱体的初始纺纱纱线或者合股纱线明显要高得多。所得到的单丝状产品还具有令人满意的触感或者手感，并且可以被容易地操作和打结；此外，其表现出惊人的高打结强度和打结强度效率。根据本发明的方法的另一个优点是，可以容易地改变和控制熔
15 化程度；使得产品具有设计得当的性能特性。还有一个优点是，所得到的单丝状产品可以在附加的工艺步骤中被有效地涂覆上涂料组合物。

利用根据本发明的方法，由包含至少一股聚烯烃纤维的前驱体制造单丝状产品。单丝状产品被理解为这样的产品，即它的外观和手感与多丝纱线或者多丝线相比更类似于单丝，但其实际上是由含多根纤维的至少一股
20 制成的，所述纤维通常具有小于约 50 微米的直径。单丝状产品可以具有在宽范围内变化的直径，例如从约 0.1 毫米直到 10 毫米。前驱体在此被理解为包含至少一股聚烯烃纤维的并且被用作供料材料或者起始材料的不定长度的制品。合适的前驱体可以具有如下的形式，例如编织线、合股加捻纱线、含许多股的线或者绳，还可以是单股纱线。一股聚烯烃纤维被理解
25 为纤维状制品，如主要含（即含 50 质量%或者更多的）聚烯烃纤维的纱线。

根据本发明的方法包括这样的步骤，即将前驱体暴露于处在聚烯烃的熔点范围内的温度足够的时间，以使相邻的纤维至少部分熔化。该熔化步骤的条件被选择，使得暴露的时间和温度足够来软化聚烯烃纤维，并且允

许其至少部分地在所应用的特定结构中熔化。聚烯烃的熔点范围为在未取向的聚烯烃的峰值熔点和强制高度取向的聚烯烃纤维的峰值熔点之间的温度范围，如由利用 20°C/min 的扫描速率的 DSC 分析所确定的。对于通常表现出 138~162°C 的熔点范围的 UHMwPE 纤维，所述温度优选在从约 150
5 °C 直到约 157°C 的范围中。将前驱体暴露于熔化温度的停留时间可以在宽范围内变化，但是通常在从约 5 秒到约 1500 秒的范围中。虽然更高的温度往往促进了熔化过程，但是应该小心不要施加太高的温度，因为这可能导致例如由部分熔融或者其他的分子松弛效应所引起的产品强度的损失。

在熔化过程期间，依据前驱体材料的熔化程度和类型，前驱体的外观
10 从初始的不透明白色变成半透明、乳白或者甚至基本透明的产品表面外观。产品的光透射率随着纤维之间的熔化程度的增大而增大。这样的透明度或者光透射率的增大对于作为水下渔线的应用而言是显著的优点。

对于表现出低的端部磨损的单丝状产品，纤维的外表面层被至少部分
15 熔化就足以满足要求，如通过光透射率的增大所见到的。但是，对于制造具有更高耐磨性以及更高弯曲刚度的、具有更多单丝状特性的产品，更高的熔化程度是优选的，例如，还使在前驱体或者股的更内部的部分的纤维接合。在根据本发明的方法中，可以通过改变暴露温度和/或暴露时间，来调节熔化程度。

例如，通过例如裸眼的视觉评价或者通过使用光学或者电子显微镜；
20 或者通过测量如强度或者刚度的机械性能，可以确定所得产品的熔化程度。另一种可能是确定例如从标识器吸收着色液体的速率和量，如在 EP 0740002 B1 中所述的。熔化程度还可以从这样的测试中得到，在该测试中，将加载产品在金属杆上摩擦，并且确定将单丝状产品分离成其组成丝的所需的运动次数。

25 在本方法的特定实施例中，所得产品上的熔化程度非常的低，甚至几乎不可测量。令人惊讶的是，已经发现，这样的已经在高温下拉伸的产品表现出比其前驱体明显提高的拉伸强度；即使耐磨性只是稍好。本发明因此还涉及一种方法，用于以至少 1.1 的拉伸比拉伸含至少一股由聚烯烃切断纤维制成的纺纱纱线的编织或者合股结构，同时将其暴露于处在聚烯烃

的熔点范围内的温度。利用该方法所得到的产品表现出提高的拉伸性能，但是仍然具有非常类似于起始结构的弯曲性能。

根据本发明的方法还包括以至少 1.0 的拉伸比（也称为伸长比）同时拉伸前驱体。在热暴露过程中对前驱体施加至少 1 的拉伸比，防止了产品强度的下降。1.1 或者更高的拉伸比往往尤其提高了拉伸强度。于是，令人惊讶地发现产品的强度明显高于前驱体的强度或者其中包含的股的强度。超过某一拉伸比，该效果变得平衡，或者由于纤维的部分损伤或者断裂，强度甚至可能降低。此外，拉伸比越高，所得产品的纤度（titre）越低。因此，最大拉伸比取决于前驱体及其纤维的类型，并且一般至多约 50。优选地，拉伸比从 1.1 到 40，从 1.2 到 25，更优选从 1.3 到 10，或者甚至更优选从 1.4 到 5。

优选地，在步骤 b) 之后得到的产品被冷却，同时将其保持在张力下。这具有如下的优点，即在熔化和拉伸过程中获得的产品中的在纤维水平上或者在纤维中的分子水平上的取向被更好地保留。这样的张力由例如在本方法的前面的步骤之后将产品缠绕成卷来获得。

在根据本发明的方法中，前驱体中的至少一股是由聚烯烃切断纤维制成的纺纱纱线，即包含至少 50 质量%的聚烯烃切断纤维的纺纱纱线。一般来说，纱线可以由连续的丝、切断纤维或者其结合来制成。天然纤维可以被分成两类：短切断纤维（棉花状，具有 15~60mm 的典型的切断长度或者丝长度）以及长切断纤维（羊毛状，具有 40~200mm 的典型的切断长度）。合成纤维首先被制造成连续的丝；随后，它们可以通过切断或者拉伸断裂过程被转变成切断纤维。切断通常导致一致的丝分布（所有丝具有大致相同的长度）；尽管改进的体系允许获得在丝长度分布中的一定的变化。拉伸断裂一般得到具有更类似于高斯分布的丝长度的切断纤维。在拉伸断裂过程中，丝在数组以不同速度运行的辊之间被拉伸，直到其断裂。

切断纤维可以经由对数股平行纤维进行拉拔和加捻的工艺被制成纱线，该工艺一般被称为纺纱。因此，由切断纤维制成的纱线被称作纺纱纱线。

工业化纱线纺纱过程包括如下的基本工艺步骤：解松、粗梳、牵伸和

5 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330 340 350 360 370 380 390 400 410 420 430 440 450 460 470 480 490 500 510 520 530 540 550 560 570 580 590 600 610 620 630 640 650 660 670 680 690 700 710 720 730 740 750 760 770 780 790 800 810 820 830 840 850 860 870 880 890 900 910 920 930 940 950 960 970 980 990 1000

纺纱。解松是指分离并且可选地清洁例如打包的切断纤维。粗梳为例如通过使纤维在覆盖有针的旋转滚筒之间经过来进一步解松和分离纤维。这得到薄网状的部分平行的纤维，其被形成为常常被称为长条（sliver）的绳状的股线。然后可以进行梳理，以提高纤维的取向并且去除短小的纤维。在牵伸过程中，长条在一个或者多个步骤被向外牵伸。数个长条，或者相同的切断纤维或者不同的切断纤维，可以被混合在一起，以便得到均匀的纤维密度。在粗梳阶段混合切断纤维也可以制造包含不同天然纤维和/或合成纤维的混合物的纱线。在供料到纺纱机之前，长条可以被进一步牵伸，同时轻微加捻，称为粗纱。在纺纱过程中，长条或者粗纱被进一步向外牵伸并且加捻，以提供交叠的纤维之间的结合，并且纱线被缠绕在线轴上。这样的一包缠绕的纱线可以是圆锥或者圆筒形的，并且常常被简称为包。

15 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330 340 350 360 370 380 390 400 410 420 430 440 450 460 470 480 490 500 510 520 530 540 550 560 570 580 590 600 610 620 630 640 650 660 670 680 690 700 710 720 730 740 750 760 770 780 790 800 810 820 830 840 850 860 870 880 890 900 910 920 930 940 950 960 970 980 990 1000

所描述的纺纱工艺得到加捻的、单股的纱线，也被称为单纱。依据所施加的加捻方向，这样的纱线常常被称为 S 纱线或者 Z 纱线。加捻的单股纱线通常是相当“活泼的”，意思是当不用足够的张力保持时，其往往扭曲、缠结、倾斜或者围绕自身卷曲。为了减小这样的活泼性，即为了获得可以被令人满意地进一步加工成例如纤维的稳静或者平衡纱线，在工业中已经广泛采用了附加的步骤，其中将两股或者更多股的单纱结合在一起。这些的结合步骤常常被称为合股。例如，通过将两单股 Z 纱线以 S-捻捻合在一起，或者通过将 Z 和 S 型纱线合股在一起，可以制造双股纱线或者双合股纱线。这样得到的合股纱线还可以比单股纱线更强和更均匀。

25 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330 340 350 360 370 380 390 400 410 420 430 440 450 460 470 480 490 500 510 520 530 540 550 560 570 580 590 600 610 620 630 640 650 660 670 680 690 700 710 720 730 740 750 760 770 780 790 800 810 820 830 840 850 860 870 880 890 900 910 920 930 940 950 960 970 980 990 1000

在根据本发明的方法中所应用的纺纱纱线包含至少 50 质量%的聚烯烃切断纤维。纺纱纱线还可以包含最多 50 质量%的一种或者多种其他的切断纤维，如天然纤维或者合成纤维，以制造混合纱线。这样的次要切断纤维的合适示例包括羊毛纤维、聚烯烃纤维、丙烯酸纤维、聚酯纤维或者聚酰胺纤维包括芳香聚酰胺纤维。

在根据本发明的方法的特定实施例中，纺纱纱线包括一定量的由热塑性聚合物制成的切断纱线，其具有比所述聚烯烃切断纤维低的熔点范围。其优点是，在步骤 a) 的过程中可以产生附加的热接合。在根据本发明的方法中使用纺纱纱线可以允许这样的可能性，因为与制造混合多丝纱线相

比，制造混合纺纱纱线更容易并且更经济。合适的热塑性聚合物的示例包括至少一种 α -烯烃与其他单体的共聚物，如 LLDPE、或者乙烯-丙烯酸共聚物。这样的切断纤维的有效量可以通过实验确定，并且一般为约 5~25 质量%。

- 5 在根据本发明的另一个特定实施例中，纺纱纱线的主要组分不是聚烯烃切断纤维，而是由高强度、高模量丝纱线制成的切断纤维，其具有比聚烯烃更高的耐热性，并且本身不能热接合；如诸如 Kevlar[®]或者 Twaron[®]的芳香聚酰胺纱线、液晶聚酯纱线、或者基于聚苯并噁唑或者聚苯并噻唑的纱线。这样的纺纱纱线还包括最多 50 质量%的由热塑性聚合物制成的具有相对低的熔点范围的切断纱线，例如具有低于 200℃的熔点的聚烯烃切断纤维。合适的热塑性聚合物的示例包括至少一种 α -烯烃与其他单体的共聚物，如 LLDPE、或者乙烯-丙烯酸共聚物。此实施例的优点为，在步骤 a) 的过程中可以产生热接合，而在不存在具有低熔点的纤维的情况下，不可能由这样的具有高耐热性的、高强度高模量丝纱线，通过使其受热同时
- 10 15 20 25 进行拉伸来制造单丝状产品。这样的热塑性可热熔的切断纤维的有效量可以通过实验来确定，并且一般为约 5~25 质量%。通过所述方法制造的、基于包含芳香聚酰胺切断纤维和可热熔切断纤维的纺纱纱线的单丝状产品，结合了高强度、高耐磨性和高耐热性。

- 20 纺纱纱线和切断纤维还可以包含有用的添加剂，如稳定剂、着色剂、无机粒子、上浆剂 (sizing agent) 等。

对于其他的切断纤维的选择，例如类型、长度、纤度 (dpf)、其是否可以在所施加的温度和时间条件下与聚烯烃切断纤维一同熔化，和/或对于添加剂的选择，主要由所期望的最终性能确定，并且本领域技术人员使用公知常识或者通过常规实验，可以完成选择。

- 25 优选地，在根据本发明的方法中应用的纺纱纱线包括至少 60、70、80 或者甚至 90 质量%的聚烯烃切断纤维，因为这可以允许所得产品的机械性能更好。因此，所应用的纺纱纱线最优选基本只包括所述切断纤维。

由各种聚烯烃纱线获得的切断纤维可以被选择作为应用于根据本发明的方法中的切断纤维。特别合适的聚烯烃纱线由乙烯或者丙烯的均聚物和

共聚物制成。此外，所使用的聚烯烃可以包括少量的一种或者多种其他的单体，尤其是其他的 α -烯烃。如果选择线性聚乙烯（PE）作为聚烯烃，则可获得良好的结果。线性聚乙烯在此被理解为这样的聚乙烯，其具有每100个碳原子小于一个的侧链，并且优选具有每300个碳原子小于一个的侧链；侧链或者支链通常包含至少10个碳原子。该线性聚乙烯还可以包含最多5 mol%的一种或者更多种诸如烯烃的共聚单体，如丙烯、丁烯、戊烯、4-甲基戊烯或者辛烯。除了聚烯烃，纤维还可以包含少量的对于这样的纤维惯用的溶剂或者添加剂，诸如抗氧剂、纺纱整理剂（spin finish）、热稳定剂、着色剂等。

10 优选地，聚烯烃纤维，尤其是聚乙烯纤维，具有大于5 dl/g的本征粘度（IV）。因为其长的分子链，具有这样的IV的聚烯烃纤维拥有非常好的机械性能，例如高的拉伸强度、模量和断裂吸收能。这也是为什么聚烯烃甚至更优选为具有大于10 dl/g的IV的聚乙烯的原因。根据方法 PTC-179（Hercules Inc. Rev. Apr. 29, 1982），在135°C下十氢化萘中，溶解时间为16小时，抗氧剂为DBPC（2g/l的溶液），确定所述IV，并且不同浓度的粘度被外推到零浓度。这样高粘度的聚乙烯常常被称为UHMwPE。通过将UHMwPE溶液纺纱成凝胶纤维并且在部分或者完全脱除溶剂之前、期间和/或之后牵伸该纤维，即经过例如在EP 0205960 A、WO 01/73173 A1、Advanced fiber spinning technology, Ed. T. Nakajima, 20 Woodhead Publ. Ltd (1994), ISBN 185573 182 7、以及在此所引用的参考文献中所述的所谓的凝胶纺纱工艺，可以制备UHMwPE丝纱线。

25 优选地，选择UHMwPE切断纤维，因为其结合了高强度与相对低的密度。更具体地，在根据本发明的方法中应用的纺纱纱线包括经拉伸断裂工艺由多丝UHMwPE纱线制造的UHMwPE切断纤维，因为这样的切断的更宽的纤维长度分布得到具有更好的机械性能的纱线。

在特定的实施例中，所应用的纺纱纱线是单股纺纱纱线。在另一个实施例中，如在还没有公布共同待审批的专利申请中所描述的单股纺纱纱线被应用于根据本发明的方法中。此单股纺纱纱线由至少50质量%的切断纤维制成，该切断纤维从具有至少16cN/dtex的拉伸强度、至少

700cN/dtex 的拉伸模量以及至多 18 dpf 的每根纤维丝的旦数 (denier) 的连续聚烯烃多丝纱线得到; 该切断纤维具有 40~180mm 之间的平均纤维长度; 且基本不表现出皱缩; 并且该纺纱纱线具有由 $40\sim 100\text{tm}^{-1}(\text{m/g})^{-1/2}$ 的加捻系数表征的捻度。优选地, 切断纤维已经由高度取向的聚烯烃纤维, 诸如基于超高分子量聚乙烯 (UHMwPE) 的那些纤维得到。此方法的优点为, 与从多丝纱线起始的 EP 0740002 A1 的方法相比, 可以以更高的总体产率和更低的总体成本制造半透明的单丝状产品, 其中, 所述单丝状产品具有例如 10~100、优选 15~50 dTex 的相对低的纤度, 以及具有相对低的密度。通过此方法得到的产品尤其适用于医疗应用, 如外科手术缝合线。

10 根据 Koechlin 方程: $T = \alpha (\text{Nm})^{1/2}$, 加捻系数 α 表征纱线的捻度, T 是表示为每米的扭转数 ($t \cdot \text{m}^{-1}$) 的捻度, 并且 Nm 为米制纱支 (1000/tex, 或 m/g)。此加捻系数也被称为 (米制) 加捻因子, 或者加捻倍数; 例如参见 <http://www.fibre2fashion.com/GLOSSARY/glossary17.htm>。优选地, 加捻系数在 60 和 100 之间、65 和 90 之间或者甚至在 70 和 85 之间。

15 此单股纺纱纱线表现出非常小的活泼性, 并且足够稳静以允许进一步的处理, 而无需首先制造合股纱线。单股纺纱纱线中的切断纤维由具有至多 18 旦每丝 (dpf)、优选至多 14、更优选至多 10dpf 并且甚至更优选至多 6 或者至多 4dpf 的线密度的丝纱线得到。纤维的线密度越低, 纺纱纱线可以越细, 因为在横截面中需要一定的最小数量的纤维, 以提供具有足够完整性的纱线。此外, 在恒定的纱线纤度下, 越低的纤维线密度得到越高的纺纱纱线拉伸强度。考虑到纤维生产效率, 优选的是线密度至少为 0.2、0.3 或者至少为 0.5dpf。从更细的纺纱纱线开始具有这样的优点, 即可以以更加经济的方式生产更细的单丝状产品。

25 在根据本发明的方法中应用的单股纺纱纱线包括基本不表现出皱缩的聚烯烃切断纤维; 该纤维没有或者仅仅被轻微的纹理化。皱缩是纤维的弯曲的量度, 并且可以被表示为伸直长度 (或者完全伸展的纤维长度) 和皱缩长度 (即当基本没有外部约束时纤维的长度) 之间的差。基本不表现出皱缩在此被理解为这样的意思, 即在未张紧条件下的切断纤维的长度为伸

直长度的至少 80%。优选地，皱缩长度为伸直长度的至少 90%、甚至更好的是至少 95%。基本不表现出皱缩还被理解为不包括永久性的皱缩。例如，UHMwPE 切断纤维可能表现出一些皱缩，该皱缩可能在切断制造过程中被引入，但是此皱缩不是永久性的，因为当纤维受到拉长的力时（例如可能出现在纺纱过程中）其将基本消失。

在根据本发明的方法中，前驱体中的至少一股为由聚烯烃切断纤维制成的纺纱纱线。前驱体还可以包含由其他的切断纤维和/或连续的丝制成的一股或者多股，以得到具有在数股之间或者之中的不同熔化度的单丝状产品，并且得到不同的机械性能和外观以及手感。本领域技术人员使用公知常识或者通过常规实验，可以进行这样的变化。优选地，前驱体中的所有股都是基于聚烯烃切断纤维的纺纱纱线，因为这允许改变熔化度，并且由此在很大程度上改变产品的性能。

根据本发明的方法可以利用各种结构的前驱体，例如具有编织结构的、或者具有合股且加捻结构的前驱体来完成。优选地，应用具有合股且加捻的股的前驱体。这具有如下优点，即可以更容易和更节省成本地制造前驱体；以及所得的产品表现出更好的性能；尤其是在磨损测试过程中表现出令人惊讶的优良的耐失效性。

根据本发明的方法还可以包括步骤 a) 之前的步骤，即预处理前驱体、或者其中的一股或者多股，以便在熔化步骤中提高内部纤维间的接合。这样的预处理步骤可以包括用某一组分或者组合物涂覆前驱体；刷洗前驱体，即洗掉如纺纱整理剂等的表面组分；或者应用高电压等离子体或者电晕处理。

在一个实施例中，通过涂敷来预处理前驱体，例如通过浸渍或者浸润有效量的矿物油（例如，具有约 250~700 的平均摩尔质量的传热级矿物油）、植物油（例如椰子油）或者优选非挥发性的聚烯烃溶剂，如石蜡。此预处理步骤可以在环境条件下进行，或者在达到低于聚烯烃纤维的熔融温度范围的高温下进行。

在另一个实施例中，预处理包括向前驱体涂敷涂料组合物，该组合物可以是聚合物的溶液或者分散液，所述聚合物在熔化步骤时在暴露于更高

的温度的过程中提高纤维与纤维间的接合，或者以其他方式改善性能。在优选的实施例中，前驱体被涂覆以聚氨酯组合物，如成膜聚氨酯的分散液。这样的组合物还可以包括对提高单丝状产品的耐磨性或者耐剪切性有作用的组分。提高耐剪切性的组分的示例为高表面硬度的小微粒粒子，如矿物粒子、陶瓷粒子、玻璃、金属等。涂料组合物还可以包括其他的添加剂，如着色剂或者稳定剂。

根据本发明的方法还可以包括在步骤 a) 和 b) 之后将涂料组合物涂敷到产品上以形成涂层的步骤。这样的涂料组合物可以包括：典型的纺纱整理剂，用于在随后的操作中更容易进行产品的处理和加工；用于在随后的制造包含所述产品的复合材料物品的过程中控制粘附的化合物或者组合物；或者进一步提高产品的完整性和强度的接合剂组合物。后者的典型示例包括聚氨酯、如乙烯-丙烯酸共聚物的基于聚烯烃的共聚物、接合剂组合物。涂料组合物可以作为溶液或者分散液被涂敷。这样的组合物还可以包括进一步提高单丝状产品的耐磨性或者耐剪切性的组分。提高耐剪切性的组分的示例为高表面硬度的小微粒粒子，如各种矿物或者陶瓷粒子。涂料组合物还可以包括其他的添加剂，如着色剂或者稳定剂等。

与其中使用连续的丝纱线作为前驱体的方法相比，已发现根据本发明的方法中的涂料组合物的涂敷相对容易并且有效。明显地，在步骤 a) 和 b) 之后得到的产品对于这样的涂料是更易于接受的，特别是如果在产品表面的纤维仅仅被部分熔化。

本发明还涉及包括由聚烯烃切断纤维制成的、至少部分熔化的纺纱单丝状产品的单丝状产品，该产品可通过根据本发明的方法得到。该产品具有独特结构并结合了数个有利性能；其具有单丝的半透明外观，而其触感和手感不同于例如从 EP 0740002 B1 所知的聚烯烃单丝状产品或聚烯烃单丝。根据本发明的单丝状产品在磨损测试过程中表现出令人惊讶的高的耐断裂性，可以容易地打结，并且打结后的产品表现出高的强度保留。根据本发明的单丝状产品表现出令人惊讶地非常高的拉伸强度；比前驱体中的起始纺纱单丝状的强度明显高得多。通常，单丝状产品具有至少 10 cN/dtex、优选至少 15、20 或者甚至 25 cN/dtex 的拉伸强度。对于基于包含较大量的基

于 UHMwPE 切断纤维的纺纱纱线的前驱体的产品，通常发现这样高的强度。

通过根据本发明的方法得到的单丝状产品具有可以在宽的限度之内，例如从 10 到 15000dTex 变化的线密度（也被称为纤度）。一般，该产品具有从 30 到 2500 dTex 的纤度。较低纤度的产品适于用作缝合线等。考虑到如渔线，或者保护性外衣和布料的应用，纤度优选从 100 到 1600dTex，更优选从 200 到 1200dTex。

本发明还涉及根据本发明的单丝状产品制造各种半成品和最终产品的用途，所述半成品和最终产品如渔线；缝合线；织物；绳索；复合纱线以及它们在例如耐剪切物品中的应用。

本发明还涉及包括根据本发明的单丝状产品的半成品和最终产品。

现在将通过下面的示例和对比实验进一步说明本发明。

材料和方法

15 多丝 UHMwPE 纱线，Dyneema[®] 1760SK60 (DSM High Performance Fibers, NL) 具有 1760 dTex 的纤度、28cN/dTex 的拉伸强度、910cN/dTex 的拉伸模量以及约 1dpf 的每根纤维丝的旦数，并且通过例如在 EP 0445872 A1 中所描述的拉伸断裂工艺被制成切断纤维。切断纤维的平均长度为约 80mm。切断纤维随后通过使用长切断纤维型 NSC 设备被纺纱成单股纱线。所得到的纱线具有约 Nm 44 (约 255 dTex) 的纱支、施加与约 80 的 α 系数 (Koechlin 规则) 相对应的捻度。该纺纱纱线几乎不表现出活泼性，如下面所表明的：即切下 100cm 的长度且将其垂直保持而仅仅在一端固定，而几乎观察不到任何扭曲的趋势。其拉伸强度为约 15.0 cN/dTex，拉伸模量为约 153 cN/dTex，并且断裂伸长率为约 4.3 %。此材料以后被称为 SSSY。

25 利用 500mm 的名义计量长度的纤维，50%/min 的夹头速度以及 Instron 2714 夹具，如在 ASTM D885M 中所规定的，对多丝和纺纱纱线以及对单丝状产品定义和确定拉伸强度（或者强度）（和拉伸模量）。为了计算强度，将所测量的拉伸力除以纤度，所述纤度如通过称重 10 米（或

者另外的长度)的纤维来确定。伸长率为测量出的断裂时的伸长率,以夹持试样之后的原始长度的百分比表示。

打结强度通过测量包含 Palomar 结的试样的强度来确定。Palomar 结是被推荐用于将渔线连接到转座、搭扣或者钩上的通用连接。将试样的两端穿过钩眼孔,并且形成简单的反手结(overhand knot)。然后将钩穿过线圈并且将结拉紧。

结强度效率被计算为所测量到的结强度与所测量到的拉伸强度之比的相对值(%)。

采用由 ASTM D 3108 所描述的用于确定纱线摩擦力的测试的程序,测量耐磨性。因此,在 ASTM D 3108 中描述的纱线摩擦力测量装置(Yarn Friction Measuring Apparatus)已经被改装,使得待测试的样品的一端被固定到由电机旋转的偏心曲柄或者凸轮上,另一端被载重。在测试过程中,将样品与陶瓷眼孔摩擦,并且确定到样品失效(断裂)时为止循环的数目。所提供的数目为至少 5 次测试的平均值。

15

对比实验 A

作为前驱体(供料)材料,应用由多丝凝胶纺纱 UHMwPE 纱线制成的编织结构,所述 UHMwPE 纱线具有 224 dTex 的纤度、39cN/dTex 的拉伸强度、1250cN/dTex 的拉伸模量以及约 1dpf 的每根纤维丝的旦数。此编织结构包含中等紧密度(表示为 7.5 纬纱/厘米)编织的 8 股所述纱线(表示为 8×224/7.5;见表 1)。

将此编织结构穿过液体石蜡浴,作为预处理步骤,并且通过在不纺织物之间穿过将过量的油擦掉。通过确定在此步骤上的质量增加,计算出石蜡含量为约 11 质量%。然后以 10m/min 的恒定速度,将编织结构引导到第一从动辊上方,进入炉子,并且保持在 153.3℃的恒定温度下。在离开炉子时,编织结构被引导到第二从动辊上方。调节第二辊的速度,使得 1.9 的拉伸比和 0.7m/min 的拉伸速率被施加。在不同的拉伸比将被施加的情形下,如在一些其他的实验中那样,通过改变炉子中的样品路径长度和第二辊的速度,将炉子中的拉伸速率保持大致恒定。炉子装备有多个辊,

使得炉子中的样品路径长度可以从 2.8 直到 58.8 米。

产品外观从初始不透明白色变化到几乎半透明；其表面仍然相当光滑，但与起始产品相比无疑地不那么光滑和有光泽。并且，产品感觉更粗糙并更刚硬，在弯曲之后保持一定的角度。

- 5 进一步测试的结果被编辑在表 1 中。应该注意，所得到的结强度效率明显低于对于 EP 0740002 B1 中的类似产品所报道的；这可能与所使用的结的类型有关。

对比实验 B

- 10 与对比实验 A 非常相似地进行该实验，但是由 6 股相同的多丝纱线，施加 120 转/厘米（表示为 6/224；120Z）的顺时针加捻来制成加捻合股结构。测量出的石蜡含量为约 12 质量%；拉伸比为 1.8。进一步测试的结果被编辑在表 1 中。

15 示例 1

- 包含上述的 8 股 SSSY 材料的具有 12 纬线/厘米（在表 1 中表示为 8×Nm44/12）的编织结构被用作前驱体。与对比实验 A 相似，将此编织结构通过炉子，但是不进行任何预处理步骤并且施加 1.0 的拉伸比。所得产品具有与其起始材料相似的外观；其被发现具有比原本作为股使用的纺纱纱
20 线低的拉伸强度。产品表现出在打结之后的高的强度保留。

示例 2-3

- 重复示例 1，但是现在在步骤 a) 之前加入约 12 质量%的石蜡，并且
25 分别施加 1.8 和 1.7 的拉伸比。产品的更加半透明的外观表明发生了更多的熔化。表面触感没有对比实验 A 那么光滑。两种所得产品都具有比作为股使用的纺纱纱线更高的拉伸强度，表现出更高的耐弯曲性（更刚硬）并且在弯曲之后保持一定角度。对于示例 2，在磨损测试过程中到断裂为止时的循环数目被发现对比实验 A 高出 5 倍还多。

示例 4-6

由上述的 SSSY 材料制成的、含 8 股且具有 9.5 纬线/cm 的编织结构被用作前驱体。与对比实验 A 相似，将此编织结构通过炉子，但是不进行任何预处理步骤并且施加 1.0 的拉伸比。所得产品表现出具有比作为股使用的 5 的纺纱纱线更低的拉伸强度；但是可以得到具有高的强度保留的结（示例 4）。如果施加 1.6 或 1.7 的拉伸比，拉伸强度再次增大，如示例 2-3；但是耐磨性只是稍微更好。明显地，在所施加的温度和时间条件下，在不进行预处理的情况下，纤维的熔化程度对于得到高的耐磨性还不够高。

10 示例 7-9

重复示例 4-6，但是将约 13 质量%的石蜡添加到前驱体。对于所有样品观察到了相对于原始纺纱纱线的强度增加；示例 7 确认了更高的熔化程度对耐磨性的正面影响。

15 示例 10-16

由上述的 SSSY 材料制成的、含 8 股且具有 7.5 纬线/cm 的编织结构被用作前驱体。示例 10 确认在 1.0 的拉伸比下，没有发现拉伸强度的增大；并且不进行预处理并在所选定的条件下，仅仅发生很少的熔化。如从外观变化所判断的，加入石蜡和提高暴露温度增大了熔化程度。从将产品在金属杆上摩擦时对于产品的耐分裂性的测试来看，增进的熔化也是明显的；20 示例 11 可能耐受 18 次运动，示例 12 和 13 能够耐受约 33 次运动。在耐磨测试中，观察到了断裂为止时的循环数目的 4~5 倍的增加。对于本前驱体结构，更高的温度或者拉伸比没有导致拉伸性能的进一步提高。

25 示例 17

单股纺纱纱线 SSSY 被用作前驱体。预处理包括通过浸渍涂敷水性聚氨酯分散液，L9010 ex GOVI (BE)。聚氨酯含量被确定为（在所得产品上）约 15 质量%。预处理、受热和以拉伸比 1.6 进行拉伸的组合明显增大了产品的拉伸强度。产品还具有更高的刚性，更透明的外观，并且可以容

易地得到具有高的强度保留的结。

示例 18-22

5 作为前驱体，使用基于 SSSY 的，具有 120 转/厘米的顺时针加捻的 6 股纱线（表示为 6/Nm44; 120Z）。在示例 19 中，加入约 13.5 质量%的石蜡作为预处理，结合以 1.8 的拉伸比。在磨损测试过程中，此熔化产品表现出非常好的耐断裂性；相对于对比实验 B 提高约 15 倍。进行了聚氨酯预处理的样品（示例 20-22；聚氨酯含量约 16 质量%）表现出非常好的拉伸性能和结强度（效率），以及得到改善的耐磨性。

10

示例 23-24

产品基于具有约 12.5 质量%的石蜡的 18 股加捻纱线（起始的股为 SSSY），并且在与前面相似的条件制造。对于这些分别具有约 4100 和 2500 dTex 纤度的更粗的产品所得到的结果与其他的结果相一致。

15

表 1

	前驱体材料		工艺特征				产品性能				
	类型	结构	前处理	温度 (°C)	拉 伸 度 比	拉 伸 强 度 (cN/dTex)	伸 长 率 (%)	结 强 度 (cN/dTex)	结 强 度 效 率 (%)	耐 磨 性 (断 裂 循 环 数)	
对比实验 A	编织,连续丝丝线	8×Nm44/7.5	石蜡	153.5	1.9	27.9	3.8	15.2	54	5998	
示例 1	编织	8×Nm44/12	没有	153.5	1.0	10.8	6.0	8.1	75		
示例 2	编织	8×Nm44/12	石蜡	153.5	1.8	17.2	2.1	9.2	54	32998	
示例 3	编织	8×Nm44/12	石蜡	153.5	1.7	16.5	2.1				
示例 4	编织	8×Nm44/9.5	没有	153.5	1.0	12.9	4.5	10.5	81		
示例 5	编织	8×Nm44/9.5	没有	153.5	1.6	22.4	2.8	14.9	67	7828	
示例 6	编织	8×Nm44/9.5	没有	153.5	1.7	22.2	2.5				
示例 7	编织	8×Nm44/9.5	石蜡	153.5	1.6	20.2	2.5			25171	
示例 8	编织	8×Nm44/9.5	石蜡	153.5	1.7	16.7	2.0				
示例 9	编织	8×Nm44/9.5	石蜡	153.5	1.8	18.5	2.0				
示例 10	编织	8×Nm44/7.5	没有	153.5	1.0	11.5	4.4				
示例 11	编织	8×Nm44/7.5	石蜡	153.5	1.6	20.1	2.5	11.9	59	26234	
示例 12	编织	8×Nm44/7.5	石蜡	154.0	1.6	18.1	2.7				
示例 13	编织	8×Nm44/7.5	石蜡	154.0	1.6	17.1	2.4			30620	
示例 14	编织	8×Nm44/7.5	石蜡	155.0	1.6	16.8	2.7				

	前驱体材料		工艺特征				产品性能				
	类型	结构	前处理	温度 (°C)	拉伸 比	拉伸强度 (cN/dTex)	伸 长 率(%)	结 强 度 (cN/dTex)	结 强 度 效率(%)	耐 磨 性(断 裂循环数)	
示例 15	编织	8×Nm44/7.5	石蜡	153.5	1.7	19.8	2.2				
示例 16	编织	8×Nm44/7.5	石蜡	153.5	1.8	18.6	2.1				
对比示例 B	编织加捻;连续 纱线	6/224;120Z	石蜡	153.5	1.8	29.4	3.9	17.5	60	6868	
示例 17	单股纱线	Nm44	聚氨酯	153.5	1.6	21.4	2.1	17.1	80		
示例 18	合股; 加捻	6/Nm44;120Z	没有	153.5	1.0	14.8	4.0				
示例 19	合股; 加捻	6/Nm44;120Z	石蜡	153.5	1.8	18.5	2.2	15.2	82	>100000	
示例 20	合股; 加捻	6/Nm44;120Z	聚氨酯	153.5	1.6	23.8	2.5				
示例 21	合股; 加捻	6/Nm44;120Z	聚氨酯	153.5	1.7	27.3	2.9	21.5	79	24580	
示例 22	合股; 加捻	6/Nm44;120Z	聚氨酯	153.5	1.8	24.1	2.5				
示例 23	合股; 加捻	18/Nm44;120Z	没有	153.5	1.0	14.5	4.8				
示例 24	合股; 加捻	18/Nm44;120Z	石蜡	153.5	1.6	19.1	2.8				