

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
D21H 13/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02814675.1

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100348801C

[22] 申请日 2002.7.17 [21] 申请号 02814675.1

[30] 优先权

[32] 2001.7.24 [33] US [31] 09/911,528

[86] 国际申请 PCT/US2002/022580 2002.7.17

[87] 国际公布 WO2003/010385 英 2003.2.6

[85] 进入国家阶段日期 2004.1.20

[73] 专利权人 杜邦公司

地址 美国特拉华

[72] 发明人 雅伊梅·A·安普埃罗-奥扎

米哈伊尔·R·列维特

阿瑟·R·纳尔逊

[56] 参考文献

US601118A 2000.1.4

US4886578A 1989.12.12

EP1030543A1 2000.8.23

审查员 王良荣

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于辉

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

用于低摩擦轴承表面的无纺材料

[57] 摘要

本发明涉及一种可浸透的无纺材料，其包含氟聚合物絮凝物和芳族聚酰胺絮凝物，它可用作自润滑轴承的衬垫基片并可用于其它领域。

1、一种可浸透的无纺材料，其包含一种其中分散有至少一种氟聚合物絮凝物、至少一种可湿性结构有机絮凝物和粘合剂的混合物，其中，该混合物包含 40—60 重量%的氟聚合物絮凝物，10—40 重量%的可湿性结构有机絮凝物，和 10—20 重量%的粘合剂，

所述的氟聚合物絮凝物得自聚(四氟乙烯-共-六氟丙烯)、聚(四氟乙烯-共-全氟(烷氧基乙烯基醚))、改性聚(乙烯-共-四氟乙烯)、聚(二氟乙烯)或聚(氯三氟乙烯)；

所述的可湿性结构有机絮凝物选自聚酯、人造丝、芳族聚酰胺、纤维素、聚酰胺、聚烯烃、羊毛、棉及其组合；并且

所述的可浸透的无纺材料具有 17—810g/m²的基本重量和 0.02—8.0mm 的厚度。

2、如权利要求 1 的可浸透的无纺材料，其中所述粘合剂包括至少一种纤维材料。

3、如权利要求 1 的可浸透的无纺材料，其中所述粘合剂包括至少一种芳族聚酰胺类纤维。

4、如权利要求 1 的可浸透的无纺材料，其中所述粘合剂包括至少一种芳族聚酰胺纤维和湿强度树脂的混合物。

5、如权利要求 1 的可浸透的无纺材料，其中所述的混合物中分散有 45 重量%的氟聚合物絮凝物；36 重量%的间-芳族聚酰胺絮凝物；10 重量%的间-芳族聚酰胺类纤维；和 9%的湿强度树脂。

6、一种预浸料坯，其包含权利要求 1 的可浸透的无纺材料和基

质树脂。

7、一种自润滑轴承，其包含权利要求 1 的可浸透的无纺材料。

8、一种权利要求 1 的可浸透的无纺材料的制备方法，其包括如下步骤：

a.) 将包含可湿性结构有机絮凝物、氟聚合物絮凝物和粘合剂的混合物的含水分散液递送到造纸设备的滤网上，其中

所述的氟聚合物絮凝物得自聚(四氟乙烯-共-六氟丙烯)、聚(四氟乙烯-共-全氟(烷氧基乙烯基醚))、改性聚(乙烯-共-四氟乙烯)、聚(二氟乙烯)或聚(氯三氟乙烯)；并且

所述的可湿性结构有机絮凝物选自聚酯、人造丝、芳族聚酰胺、纤维素、聚酰胺、聚烯烃、羊毛、棉及其组合；

b.) 从该含水分散液中抽出水分以留下湿纸毡；和

c.) 将该湿纸毡干燥。

9、如权利要求 8 的方法，其还包括将所述干燥无纺材料压延以进一步使该材料致密。

用于低摩擦轴承表面的无纺材料

技术领域

本发明涉及可浸透的无纺材料，它包含氟聚合物纤维和其它附加的可湿性结构有机纤维。这些无纺材料可用作自润滑轴承表面的衬垫材料，用作密封材料，用于过滤系统，用作电绝缘层和用于其它领域。

背景技术

使用机织或针织织物作为自润滑轴承的衬垫材料在本领域为公知。这些机织或针织织物典型地由氟聚合物纱线和结构纱线(例如，棉、聚酯或玻璃纤维等)组成。

美国专利 2,804,886 (White)、3,055,788 (Stanhope 等人)、3,037,893 (White)和 GB 861,506 (Wright 等人)公开了将机织氟聚合物织物用于摩擦领域。然而，以这些织物为基础的衬垫非常昂贵并且典型地受限于约 0.127 mm 或更大的厚度。工业上已知的这些机织织物需要复杂且昂贵的加工方法并且其特征在于热流耐性大。该耐热性使得轴承在约 0.5 m/s 或更高的相对速度下发生过热，导致摩擦水平增加，因此降低了其使用寿命，这表现为衬垫材料大量损耗，由此限制了其使用条件并需要更多地替换这些衬垫，导致生产或操作成本增加。

同样，包含氟聚合物纤维和足够量的粘合剂的无纺结构在本领域为公知，所述足够量的粘合剂用来为该无纺结构提供合适的湿和干强度水平。美国专利 3,114,672 (Schott)公开了这样一种材料，其中它可用于热的化学活性气体的过滤。

本领域还已知一种压制板材料，它是由间-芳族聚酰胺纤维、间-芳族聚酰胺类纤维和氟聚合物纤维组成的。该压制板材料主要用作电

绝缘层，如美国专利 4,888,578 (Hendren, Provost 等人)中所述。

本发明的优点在于提供可浸透的或开放的多孔无纺结构，它可以用树脂浸渗以便该树脂渗透到整个结构，它包含与其它附加可湿性结构有机纤维混合的氟聚合物纤维。另外，在本领域还没有报道过具有本发明厚度的可浸透的无纺结构和本发明的应用。而且，通过提供薄结构，本发明解决了工业上使用厚机织织物时所遇到的问题。而且，本发明具有如下几个其它的优点：与常规材料相比它可以在更高的速度下使用，或者它可以在与常规材料相似的速度下使用，但是具有更长的使用寿命，并且它可以在较高的载重能力下使用。

发明概述

本发明涉及一种可浸透的无纺材料，它包含一种氟聚合物纤维和其它附加的可湿性结构有机纤维以及用于纸或其它薄片结构的任何现有纤维的混合物，这些现有纤维包括，但不限于聚酯、人造丝、纤维素、芳族聚酰胺、聚酰胺、羊毛、棉、聚烯烃(具有结构纤维)及其组合，它们可用作自润滑轴承和其它领域的衬垫材料。所述附加可湿性结构有机纤维赋予本发明的可浸透无纺材料以新的特性，例如摩擦耐性。

本发明还涉及一种纸或一种薄片或一种预浸料坯(prepreg)，其包含本发明的可浸透的无纺结构和一种树脂，本发明还涉及一种自润滑轴承。

而且，本发明涉及一种本发明的可浸透的无纺材料的制备方法，其包括如下步骤：

- a.) 将包含可湿性结构有机絮凝物、氟聚合物絮凝物和任选的粘合剂的混合物的含水分散液递送到造纸设备的滤网上；
- b.) 从该含水分散液中抽出水分以留下湿纸毡；
- c.) 将该湿纸毡干燥；和

d.) 任选，将该干燥的无纺材料压延以进一步使该材料致密。

发明详述

本发明提供了一种可浸透的无纺材料，它例如可用作自润滑轴承或其它低摩擦载重轴承表面的衬垫。而且，由于其化学耐性，因此本发明可用于过滤系统，并且由于其低的介电常数和低的耗散系数，因此可用作电绝缘层，并且可用于其它领域，例如，工业泵送中所用的法兰材料，其中化学耐性是必要性能。

本发明的可浸透的无纺材料包含氟聚合物絮凝物和一种或多种其它附加可湿性结构有机絮凝物的混合物，并且可以任选含有粘合剂。优选，该氟聚合物絮凝物占混合物重量的至少约 30%。另外，粘合剂(当使用时)占混合物重量的约 30%或更少。本领域技术人员应意识到并了解什么时候必需要这种粘合剂。另外，本发明优选具有基本上均匀分布的氟聚合物絮凝物、至少一种附加可湿性结构有机絮凝物、和任选的粘合剂(当使用粘合剂时)。然而，这种分布不是必需的。

与“纤维”或“絮凝物”一起使用的术语“结构”是指起强化作用以提供结构整体性和强度的纤维或絮凝物。它还指非流动的载体纤维或絮凝物，其使得由氟聚合物纤维制成的氟聚合物薄膜在使用轴承期间能够流动。所述结构纤维或絮凝物赋予本发明更大的耐磨性。此外，所述纤维或絮凝物赋予本发明摩擦熔融耐性。

术语“可湿性”是指可以被热固性树脂组合物湿润的结构有机絮凝物，所述热固性树脂组合物包括，但不限于，环氧树脂、酚醛树脂和聚酰胺类。

本文所用的术语“自润滑”是指一种轴承，其中由于轴承自身具有低摩擦系数的聚合物表面，使得磨损低，因此不需要附加的润滑剂，诸如油脂、油或其它润滑剂。

本发明的可浸透的无纺材料可以常规湿铺造纸法制备，该方法包

括将纤维分散到水中，将该分散液倒在滤网上，在重力和真空的作用下将该分散液脱水，同时形成薄片，并干燥。在干燥之前可以相对一个毡或者在两个毡之间对所述薄片进行湿压(压缩)，以便在干燥前增加薄片的密度和强度并减少其水分含量。该方法还包括任选使用粘合剂，其中所述粘合剂包括，但不限于，芳族聚酰胺类纤维。也可以将工业上已知的其它粘合剂用于该方法中，例如，水溶性聚(乙烯醇)纤维、聚(乙酸乙烯酯)分散液、氟聚合物分散液、和不同类型的纸浆，包括纤维素。制备本发明的可浸透的无纺材料的其它方法包括，但不限于，本领域公知的干铺制备方法，例如水刺法，其中从空气分散体(air dispersion)将纤维沉积到滤网上，接着进行水力缠绕(hydroentangling)。

可以任选将本发明所形成的可浸透的无纺材料压延，这取决于最终材料的密度和强度需要。

以本发明的可浸透的无纺材料为基础的预浸料坯(prepreg)可以采用任何已知技术将具有合理流动能力的基质树脂溶液或分散液或熔融物用于本发明的结构中而制得。所述基质树脂既可以是高粘度的也可以是低粘度的。然而，如果基质树脂具有高粘度，那么它应溶解在溶液中。然而，如果使用低粘度的基质树脂，可以不必形成溶液或分散液。

本文所用的“预浸料坯”是指浸渗有树脂的无纺纤维材料，但是仍然具有足够的成型性，从而可以在制备最终复合物期间被压缩和/或成型。在为热固性塑料的情况下，它们在预浸料坯中经常处于固化阶段 B (部分可溶)并且接着还可以固化至阶段 C (经过交联,不可溶)。

本发明的可浸透的无纺材料具有约 17 g/m^2 -约 810 g/m^2 的基本重量和约 0.02mm-约 8.0mm 的厚度。

可以利用几种方法制备本发明的自润滑轴承。方法 1 通常包括如下步骤：在一金属表面上涂敷一层或几层所述预浸料坯，然后施加压

力和温度(如果需要的话)。方法 2 通常包括如下步骤：在涂敷有脱模剂的任意形状(但是优选圆形)的芯轴上形成一层或几层所述预浸料坯，然后用纤维玻璃和树脂旋紧该结构以形成一复合轴承。方法 3 通常包括下述步骤：在涂敷有脱模剂的任意形状(但是优选圆形)的芯轴上涂敷一层或几层该预浸料坯，然后用热塑塑料或弹性体过度模制(overmodeling)以形成轴承。

而且，令人惊讶和出人意料的是包含氟聚合物纤维和其它附加可湿性结构有机纤维的可浸透的无纺结构可以提供与机织或针织织物相同水平的预期性能或提高的性能以及相同的自润滑轴承预期工作寿命或提高的工作寿命。

本文所用的术语“絮凝物”是指常用于制备湿铺薄片的经切割而成的短纤维。

氟聚合物絮凝物的长度为约 3-约 30 毫米。优选的长度是约 5-约 13 毫米。氟聚合物絮凝物是通过切割使用糊膏挤压纺丝法或基质纺丝法(matrix spinning)制得的聚(四氟乙烯) (PTFE)连续氟聚合物纤维而制得的。氟聚合物纤维的实例包括，但不限于，聚(四氟乙烯-共-六氟丙烯 (FEP)、聚(四氟乙烯-共-全氟(烷氧基乙烯基醚)) (PFA)、改性聚(乙烯-共-四氟乙烯) (ETFE)、聚(二氟乙烯) (PVDF)、聚(氯三氟乙烯)(PCTFE)和其它由全氟化聚合物制成的纤维。然而，优选是基质纺丝法制得的 PTFE 纤维，例如通过分散液纺丝、干纺丝、湿纺丝和熔融纺丝制得的那些。其它不同类型的强劲且热稳定的絮凝物可用作可湿性结构有机絮凝物，它们包括，但不限于聚酯、人造丝、芳族聚酰胺、纤维素、聚酰胺、聚烯烃、羊毛、棉及其组合。所述可湿性结构有机絮凝物的长度是约 2-约 30 毫米。与结构无机纤维相比，可湿性结构有机纤维在加工和最终使用期间潜在的对健康的负面影响较小。在被吸入或沉淀在皮肤或眼睛上时，结构无机纤维通常更危险。另外，将结构无机纤维加入到本发明的无纺结构中会严重影响氟聚合物絮

凝物、附加可湿性结构絮凝物和任选的粘合剂的均匀分布。而且，由于结构无机纤维没有给无纺结构提供所需水平的整体性和强度，因此这些纤维的使用约束了获得轻且薄的衬垫的能力。由于芳族聚酰胺絮凝物具有高的热稳定性、尺寸稳定性和高的强度，因此优选它。芳族聚酰胺絮凝物是通过切割连续的芳族聚酰胺纤维制得的。本发明将使用芳族聚酰胺絮凝物进行描述。然而，因此其它上述类型的结构絮凝物可以替代并且仍然在本发明的范围内。

本文所用的术语“芳族聚酰胺纤维”是指芳族聚酰胺纤维，其中至少 85%的酰胺(-CONH-)键与两个芳环直接相连。

任选，可以将添加剂与所述芳族聚酰胺一起使用并分散到整个聚纤维结构中。已发现可以将所述芳族聚酰胺与高达约 10 重量%的其它高分子材料混合。也已发现可以使用其中高达约 10%的所述芳族聚酰胺的二胺被其它二胺类代替的共聚物或者使用其中高达约 10%的所述芳族聚酰胺的二酰基氯被其它二酰基氯代替的共聚物。

可以将不同类型的粘合剂用于通过湿铺(造纸)技术制备所述可浸透的无纺材料。由于芳族聚酰胺类纤维具有热稳定性、高的粘结能力及其作为疏水氟聚合物絮凝物在水中实现较好分散的助剂的作用，因此它是优选类型的粘合剂。所述粘合剂也可以包括至少一种芳族聚酰胺纤维和湿强度树脂的混合物。然而，也可以使用本领域技术人员已知的其它粘合剂，例如，水溶性聚(乙烯醇)纤维、聚(乙酸乙烯酯)分散液、氟聚合物分散液和不同类型的纸浆，包括纤维素。

本文所使用的“类纤维”是指非常小的、非颗粒的、纤维状的或薄膜状的碎粒，并且在三维中至少有一维的数量级低于最大的一维的数量级。这些颗粒是通过在高剪切下使用非溶剂沉淀高分子材料的溶液而制得的。本文所用的术语“芳族聚酰胺类纤维”是指熔点或分解点大于 320°C 的芳族聚酰胺的非颗粒的薄膜状碎粒。这些类纤维的最大尺寸长度在约 0.2mm-约 1mm 的范围内，并且长宽比是约 5:1-约

10:1。厚度尺寸是几个微米的数量级，例如，约 0.1mm-约 1.0 微米。尽管不是必需，优选这些芳族聚酰胺类纤维以从不干燥的状态使用。这些类纤维可以作为粘合剂围绕纸的芳族聚酰胺絮凝物组分物理缠绕而沉积。

除了芳族聚酰胺之外，芳族聚酰胺类纤维可以任选包括染料、颜料、添加剂（如抗静电剂、表面活性剂）、或者填料（如碳黑、二氧化硅和二氧化钛）。

本发明还涉及一种可浸透的无纺材料或一种可浸透的薄片结构，它包含氟聚合物絮凝物和一种或多种可湿性结构有机絮凝物的混合物。该无纺材料的组成可以任选包括高达约 30 重量%的粘合剂，其中优选纤维状粘合剂或类纤维粘合剂。

本发明的可浸透的无纺材料可以采用通过湿铺或干铺形成无纺薄片的任何常规方法制得。制备本发明薄片的方法的一个实例包括如下步骤：

- a) 将氟聚合物絮凝物、其它可湿性结构有机絮凝物和任选存在的粘合剂的混合物的含水分散液递送到造纸设备的滤网上；
- b) 从该含水分散液中抽出水分以留下湿的无纺毡；
- c) 将该湿的无纺毡干燥；和
- d) 任选，将本发明的成型且干燥的无纺材料压延，由此增加其密度和强度。

本发明的可浸透的无纺材料涉及一种精细衬垫。该衬垫的厚度可以在较大范围内分布，包括小于 0.127mm 的厚度。优选所述衬垫具有约 0.02-约 5.0 mm 的厚度，并且最优选约 0.05-约 2.0 mm 的厚度。此外本发明涉及一种用所述衬垫制得的自润滑轴承。预料本发明的所述薄结构将保证较大的轴承载重能力、较低的间隙、较高的硬度和更便捷的轴承中热转移。而且，使用导热纤维增加了衬垫的热导率并由

此增加了轴承运转速度的范围。

测定方法

在下面提供的实施例中使用以下测定方法。在 Instron-型测量仪上使用 2.54 cm 宽和 18 cm 计量长度的待测样品,按照 ASTM D 828-93 测定本发明的无纺材料的拉伸强度。

可浸透的无纺材料的厚度和基本重量是通过分别按照 ASTM D 645/D 645-M-96 和 ASTM D 646-96 测定待测无纺薄片样品的厚度和面积确定的。

在瑞士联邦材料测定和研究实验室-EMPA 在得自 Optimol GmbH (ASTM D5707-97)的 High-Frequency, Linear-Oscillation (SRV)测量仪上测定模型平整轴承表面的摩擦性能。制备各种浸渗过的无纺薄片样品并使用环氧树脂将其施加到钢基片上。

在以下条件下对这些样品以及用标准机织氟聚合物衬垫(参照)制得的样品进行直线往复球在平整样品上滑动的试验:

测定参数:

接触类型:	球在盘上
球直径:	10 mm
球材料:	100Cr6 钢
垂直载重:	阶梯式 50、100、150 N
幅度:	+/- 2mm
频率:	13.3 Hz
循环数量:	96'000
温度:	25°C
相对湿度:	55 +/-5 0%

测定结果显示,在本发明的可浸透的无纺薄片上(实施例 1)测得的摩擦系数等于或小于在标准机织衬垫(对比实施例 3)上测得的值。通过测定球和样品之间的界面的位置,发现本发明可浸透的无纺结构(实施例 1)的磨损速度小于标准机织衬垫(对比实施例 3)或者没有附加结构纤维的无纺结构(对比实施例 2)的磨损速度。

实施例

实施例 1

以如下无水组分相对含量(重量%)制得的含有氟聚合物絮凝物、间-芳族聚酰胺絮凝物、间-芳族聚酰胺类纤维和湿强度树脂的混合物的含水分散液:

氟聚合物絮凝物	约 45.5%,
间-芳族聚酰胺絮凝物	约 36.4%,
间-芳族聚酰胺类纤维	约 9.1%, 和
湿强度树脂	约 9.0%。

将该分散液倒在约 21 cm x 21 cm 的硬薄片模具上并形成一湿铺薄片。将该薄片放置在两片吸墨纸之间,指针用旋转针压出,并在指针薄片干燥器中于 190℃ 下干燥。

所述氟聚合物絮凝物是聚四氟乙烯絮凝物,线密度为 0.71 tex,长度为 0.67 cm (由 E. I. du Pont de Nemours and Company 以商品名 TEFLON®絮凝物销售)。

所述间-芳族聚酰胺类纤维是由聚(间亚苯基间苯二甲酰胺)制得的,如美国专利 3,756,908 中所述。

所述间-芳族聚酰胺絮凝物是聚(间亚苯基间苯二甲酰胺)絮凝物,线密度为 0.22 tex 且长度为 0.64 cm (由 E. I. du Pont de Nemours and Company 以商品名 NOMEX®絮凝物销售)。

所述湿强度树脂是 KYMENE®557 LX 树脂 (由 Hercules Chemical Company 销售)。

表 1 显示了最终无纺材料的性能。

制得的无纺材料用室温固化的环氧组合物湿润, 该组合物包括, 但不限于, Scotch-Weld DP-460 环氧粘合剂(由 3M 公司销售)并在平整的金属表面和金属辊之间压榨。制得的预浸料坯附着于由不锈钢制成的平板上并相对该平板压制。固化 12 小时之后, 便制得一个模型自润滑轴承。

在不同载重水平下测定所述模型轴承的摩擦性能。测定结果示于表 2。

实施例 2 (对比实施例)

以如下无水组分相对含量(重量%)制备含有氟聚合物絮凝物和间-芳族聚酰胺类纤维的混合物的含水分散液:

氟聚合物絮凝物	约 91.0%, 和
间-芳族聚酰胺类纤维	约 9.0%。

如实施例 1 制备湿铺手抄纸, 但是另外在约 300°C 和约 30 psi 下热压制约 5 分钟。

所述氟聚合物絮凝物是约 8 重量%的聚四氟乙烯絮凝物(线密度为约 0.71 tex 且长度为约 0.67 cm)和约 12 重量%的 PFA 絮凝物(线密度为约 1.10 tex 且长度为约 0.67 cm) 的混合物(由 E. I. du Pont de Nemours and Company 以商品名 TEFLON®絮凝物销售)。

所述间-芳族聚酰胺类纤维是由聚(间亚苯基间苯二甲酰胺)制得的, 如美国专利 3,756,908 中所述。

表 1 显示了最终无纺材料的性能。

如实施例 1 制得一模型自润滑轴承并对其进行测定。

摩擦测定的结果示于表 2。

实施例 3 (对比实施例)

如实施例 1 将 DACRON®/TEFLON® 轴承织物(一种以 TEFLON®和 DACRON 连续细丝纱线为基础的平面织物,各自的线密度为 44 tex)(由 Bally Ribbon Mills 销售)用环氧树脂浸渗,并通过相同工艺制得一模型自润滑轴承。

摩擦测试的结果示于表 2。

实施例 4 (对比实施例)

以如下无水组分相对含量(重量%)制备含有氟聚合物絮凝物、间-芳族聚酰胺絮凝物、间-芳族聚酰胺类纤维和湿强度树脂的混合物的含水分散液:

氟聚合物絮凝物	45.5%,
间-芳族聚酰胺絮凝物	24.5%,
间-芳族聚酰胺类纤维	20.0%, 和
湿强度树脂	10.0%。

如实施例 1 制备一无纺材料薄片并且组合物中的所有组分与实施例 1 中的相同。所述无纺材料的性能示于表 1。

在制备预浸料坯期间,由于形成的薄片中粘合剂的含量高,因此不能用树脂使该无纺薄片完全湿润。

表 1

实施例	基本重量 g/m ²	厚度 mm
1	90	0.28
2	130	0.37
3	240	0.38
4	90	0.26

表 2

实施 例	在 25-30 N 的载重 下的摩擦系数	在 100-150 N 的载重下 的摩擦系数	在 100 N 的载重下 800 分钟 之后的磨损(mkm)
1	0.18	0.20	45
2	0.22	0.22	110
3	0.22	0.25	100