

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580025165.3

[51] Int. Cl.

D01F 6/06 (2006.01)

D01F 8/06 (2006.01)

E04C 5/07 (2006.01)

E04C 2/06 (2006.01)

E04C 2/22 (2006.01)

[43] 公开日 2007年8月8日

[11] 公开号 CN 101014731A

[22] 申请日 2005.5.25

[21] 申请号 200580025165.3

[30] 优先权

[32] 2004.5.25 [33] FR [31] 0451027

[86] 国际申请 PCT/FR2005/050364 2005.5.25

[87] 国际公布 WO2005/118924 法 2005.12.15

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.25

[71] 申请人 圣戈班建筑材料股份有限公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 G·卡多雷特 R·莫拉特

C·比安奇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 林 森

权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

填充聚合物纤维及其生产方法、用途与含有这样一些纤维的组合物

[57] 摘要

本体含有添加剂的填充聚合物纤维，这种填充聚合物纤维的杨氏模量高于非填充聚合物纤维，所述的添加剂含有一些无机添加剂，它们具有至少一个亚微米尺寸。

1. 本体含有添加剂的填充聚合物纤维，这种填充聚合物纤维的杨氏模量高于非填充聚合物纤维，其特征在于这些添加剂含有具有至少一个亚微米尺寸的无机添加剂。
2. 根据权利要求1所述的填充聚合物纤维，其特征在于无机添加剂的亚微米尺寸小于500nm，优选地小于100nm。
3. 根据上述权利要求中任一项权利要求所述的填充聚合物纤维，其特征在于这些无机添加剂具有球形、杆状或层状类的结构。
4. 根据上述权利要求中任一项权利要求所述的填充聚合物纤维，其特征在于这些无机添加剂的形状因子大于5，优选地大于50。
5. 根据上述权利要求中任一项权利要求所述的填充聚合物纤维，其特征在于这些无机添加剂选自金属氧化物、粘土及它们的混合物。
6. 根据上述权利要求中任一项权利要求所述的填充聚合物纤维，其特征在于这些无机添加剂含有可剥离层状粘土，它优选地选自合成和天然页硅酸盐、蒙皂石粘土、羟麦硅钠石、水羟硅钠石、斯皂石、埃洛石、铝酸盐氧化物、水滑石和等效物。
7. 根据上述权利要求中任一项权利要求所述的填充聚合物纤维，其特征在于这些无机添加剂选自蒙脱石和勃姆石。
8. 根据上述权利要求中任一项权利要求所述的填充聚合物纤维，其特征在于这些无机添加剂是使用至少一种下述试剂进行表面改性的：阳离子表面活性剂、两性试剂、脂族、芳族或芳基脂族胺的衍生物、膦、硫化物，优选地铵、铈或磷盐。
9. 根据上述权利要求中任一项权利要求所述的填充聚合物纤维，其特征在于这些无机添加剂是使用粘附促进剂进行改性的，它优选地是有机硅烷化合物。
10. 根据上述权利要求中任一项权利要求所述的填充聚合物纤维，其特征在于无机添加剂的重量含量是以纤维总重量计低于10%，优选地低于5%。
11. 根据上述权利要求中任一项权利要求所述的填充聚合物纤维，其特征在于它是填充聚烯烃纤维，优选地是填充聚丙烯纤维。
12. 根据上述权利要求所述的填充聚合物纤维，其特征在于该纤维含有聚烯烃和具有极性官能团的聚烯烃的混合物，它优选地是接枝马

来酸酐、甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯-甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯或乙酸酯的聚烯烃，具有极性官能团的聚烯烃重量含量优选地是以填充聚合物纤维总重量计低于10%。

13. 根据上述权利要求中任一项权利要求所述的填充聚合物纤维，其特征在于该聚合物纤维的纤度是0.5-10分特，优选地是0.5-2分特。

14. 根据上述权利要求中任一项权利要求所述的填充聚合物纤维，其特征在于它的韧度是至少4cN/分特，优选地至少7cN/分特。

15. 根据上述权利要求中任一项权利要求所述的填充聚合物纤维，其特征在于它在其表面上含有胶料，该胶料含有含胺或聚胺、含磷或聚磷的化合物，优选地是基于脂肪链的磷酸酯。

16. 根据上述权利要求中任一项权利要求所述的填充聚合物纤维作为产品中增强纤维的用途。

17. 以纤维为基的产品，其特征在于它含有根据权利要求1-15中任一项权利要求所述的填充聚合物纤维。

18. 根据上述权利要求所述的以纤维为基的产品，其特征在于它呈织物、纱、切断纤维垫、长纤维垫、非织造产品、单向性产品、绳、网、带子、扁阔带子、带状物形式，或呈所述纤维与不同性质纤维的混合物的形式，优选地呈混合纤维形式。

19. 根据权利要求17或18中任一项权利要求所述的以纤维为基的产品，其特征在于它包括无机基质，优选地水硬性物质，该产品更优选地选自粘合剂、灰浆、混凝土、薄浆和石棉水泥。

20. 根据权利要求19所述的以纤维为基的产品，其特征在于该产品是石棉水泥，它含有以起始混合物总干重计0.2-5重量%所述的纤维。

21. 根据权利要求19或20中任一项权利要求所述的以纤维为基的产品，其特征在于它具有平或波纹板的形状。

22. 根据权利要求17或18中任一项权利要求所述的以纤维为基的产品，其特征在于它含有聚合物基质，它优选地选自聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚酯、环氧树脂或苯酚的基质。

23. 根据权利要求1-15中任一权利要求所述的填充聚合物纤维的生产方法，其特征在于它包括含有无机添加剂的聚合物组合物纺丝

步骤，这些无机添加剂具有至少一个亚微米尺寸。

24. 根据权利要求 23 所述的聚合物纤维的生产方法，其特征在于它包括在低于熔化温度下的牵伸步骤。

25. 根据权利要求 23 或 24 中任一权利要求所述的聚合物纤维的生产方法，其特征在于它包括制备所述组合物的步骤，该步骤包括至少一个过滤操作。

26. 以纤维和水硬性物质为基的产品的生产方法，其特征在于：

- 制备以水硬粘结料、水和根据权利要求 1-15 中任一权利要求所限定的填充聚合物纤维为基的起始混合物；
- 在固定或移动支撑物上过滤这些纤维，形成湿的基本薄片；
- 多个基本薄片叠置形成湿中间产物，其特征还在于干燥该湿中间产物。

27. 水硬性材料的组合物，它含有水硬粘结料和根据权利要求 1-15 中任一权利要求所述的填充聚合物纤维。

28. 含有聚合物基质和根据权利要求 1-15 中任一权利要求所述的填充聚合物纤维的组合物。

29. 根据上述权利要求所述的组合物，其特征在于该基质是聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚酯、环氧树脂或苯酚的基质。

填充聚合物纤维及其生产方法、 用途与含有这样一些纤维的组合物

本发明涉及纤维领域，更具体地涉及一种填充聚合物纤维。

这些聚合物纤维应用于许多领域。例如可以提到 M. Jambrich 和 P. Hodul 的题为《聚丙烯纤维的纺织应用》一文，该文章已编入《聚丙烯：A - Z 参考资料》(Polypropyléne an A Z reference)书中，该书是 J. Karger - Kocsis 编辑、1999 年 Kluwer Academic 出版社出版的。

这些聚合物纤维由于其固有的特性而单独使用，或它们与加入各种基材(无机物、聚合物等)中的其它材料、其它纤维合并使用，主要是为了增强功能。

此外，这些纤维用于生产各种形式的产品：纱、织物、垫、单向性产品等。

而且，还需要具有良好机械性能的聚合物纤维。

文件 US 6 331 265 披露了一种借助 3% 加到聚丙烯本体中的碳纳米管的填充聚丙烯纤维。这些碳纳米管长约 1 μ m，直径 1 - 50nm。该填充聚丙烯纤维的支数是 1 分特、高韧度，杨氏模量高于非填充聚丙烯纤维。已提出这种纤维用作砂浆、混凝土或水泥浆的增强材料。

实际上难以获得高纯度的碳纳米管。事实上，一些催化剂残余物可能构成能使最后纤维性能降低的微米大小的杂质。此外，难以生产大量的碳纳米管，这反映在纤维的成本中。

另外，在实验室条件下已生产出这种填充聚合物纤维，没有考虑到工业上的约束条件，特别是在可靠性和产量方面。因此，提出的生产方法对于工业生产是不能实施的。

本发明提出一种聚合物纤维，它具有良好机械性能，特别是高杨氏模量，同时还易于实现工业规模生产。

为此，本发明的第一个目的是本体含有添加剂的填充聚合物纤维，这种填充聚合物纤维的杨氏模量高于非填充聚合物纤维，这些添加剂含有一些具有至少一个亚微米尺寸的无机添加剂。

一种聚合物和本发明的具有至少一个亚微米尺寸的无机添加剂组合能够得到一种纤维，它的杨氏模量相对于以相同聚合物为基的非填

充纤维是增加的。

此外，本发明的无机添加剂实际上易于获得或易于合成，如必要也易于纯化。这些添加剂还具有不太昂贵的优点。

本发明纤维的生产与工业需求是一致的。

在本申请中，本发明的亚微米尺寸 (dimension submicronique) 应该理解是无机添加剂取平均值的亚微米尺寸。例如亚微米尺寸相应于直径或厚度。

在本申请中，术语纤维是广义定义的。在没有添加其它形容词或详细说明时，术语纤维表示非牵伸纤维(固定段)和牵伸纤维(一次或多次)。该纤维表示纱或单细丝，也表示彼此相同或不同的多根细丝集合(织物纤维类)。该纤维可以是连续的或切断的，是短的或长的。

有利地，无机添加剂的亚微米尺寸可以小于 500nm，优选地小于 100nm。

无机添加剂可以是球、杆状或层状类的结构。

当然，可以设想具有不同结构的添加剂的组合。

优选地，这些无机添加剂的形状因子 (facteur de forme) 大于 5，优选地大于 50。

可以提到，该形状因子定义为最大尺寸与最小尺寸的比。

高形状因子确保了高韧度，本发明添加剂的大尺寸与该纤维的轴基本平行时尤其如此。

无机添加剂可以是金属氧化物或粘土。

在这些金属氧化物中，可以列举氧化铝、氧化钡、氧化钛、氧化锆、氧化锰、滑石、氧化镁和碳酸钙。

这些粘土可以是层状的，即片状或纤维状。

这些无机添加剂可以包括可剥离层状粘土，它优选地选自合成或天然页状硅酸盐、蒙皂石粘土 (argiles smectites)，例如蒙脱石、绿脱石、贝得石、锂蒙脱石、皂石、锌蒙脱石、蛭石和等效物，以及麦羟硅钠石、水羟硅钠石、斯皂石、埃洛石、铝酸盐氧化物、水滑石和等效物。

优选地，这些粘土的表面负电荷是每 100 克所述添加剂为至少 20 毫当量，优选地至少 50 毫当量，更优选地 50 - 150 毫当量。

因此，可以使用在矿物内，例如在粘土薄层之间能吸收的有机分

子对这些粘土进行改性，这样能它们剥落。虽然粘土可能具有任何的阳离子交换容量，然而优选的是粘土被合理剥落。

优选地，这些无机添加剂可以选自蒙脱石和勃姆石。

勃姆石是氧化铝一水合物 Al-O-OH 基的。例如勃姆石呈棒状。

蒙脱石具有可剥落的薄层，并且可以均匀地分配在本发明的填充聚合物纤维中。

蒙脱石和勃姆石还具有特别高的杨氏模量，高于 100GPa。

可以使用至少一种下述试剂使这些无机添加剂表面改性：阳离子表面活性剂、两性试剂、脂族、芳族或芳基脂族胺衍生物、磷和硫化物，优选地铵、磷或铈盐。

这些试剂用作片状粘土的泡胀剂。

此外，这些试剂还有利于本发明无机添加剂的分散。

还可以使用粘附促进剂对这些无机添加剂进行改性，该粘附促进剂优选地是有机硅烷化合物，更优选地是硅烷、氨基硅烷、乙烯基硅烷及其混合物。

以纤维总重量计，无机添加剂的重量含量优选地低于 10%，更优选地低于 5%。

该填充聚合物纤维可以是聚合物基的，该聚合物例如选自聚烯烃、聚酰胺、聚酯、聚丙烯腈和聚乙烯醇及其共聚物。

有利地，该填充聚合物纤维可以是一种填充聚烯烃纤维，例如聚乙烯或聚丙烯，更优选地是填充聚丙烯。

该纤维还可以含有聚烯烃和有极性官能团的聚烯烃的混合物，该聚烯烃优选地是马来酸酐、甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯-甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯或乙酸酯接枝聚烯烃，以填充聚合物纤维总重量计，具有极性官能团的聚烯烃重量含量优选地低于 10%，更优选地低于 5%。

具有极性官能团的聚烯烃可以在合成前后进行接枝。合成后接枝有利于待纺纱混合物分散以及纤维拉长。为了更大地提高杨氏模量，可以限制具有极性官能团的聚烯烃的百分数。

该填充聚合物纤维的纤度(titre)是 0.5 - 10 分特(dtex)，更优选地是 0.5 - 2 分特。

使用相对小截面的纤维(单丝)可以达到在复合材料中特别有利的

增强效果。

本发明填充聚合物纤维的截面不必是圆形的，可以具有不规则的形状或多叶片的形状。

本发明的填充聚合物纤维的韧度等于非填充纤维韧度的至少80%。

在一个特别有利的具体实施方式中，该填充聚合物纤维具有至少4cN/分特的高韧度，优选地至少5cN/分特，非常优选地至少7cN/分特，特别地8-9cN/分特。

通过以适当方式调节纺丝和牵伸方法可以达到这个韧度范围。作为实例，可以特别地选择具有适当分子量分布的基本聚烯烃材料。

该填充聚合物纤维在其表面上优选地含有一种胶料，该胶料含有胺或聚胺、磷或聚磷的化合物，更优选地脂肪链-基的磷酸酯。

使用胶料对该纤维暴露表面进行简单改性，能够有效而持久地改善纤维与水凝性材料之间的相互作用。

使用一种或多种提供有助于纺丝功能的涂胶剂，可以使该聚合物纤维的表面性质改进。

有助于纺丝功能在于有利于在至少一个纺丝段中形成聚合物纤维：特别地涉及润滑这些纤维(在这个阶段为单丝)，以改善在生产的不同阶段的运输设备操作，将纤维携带的静电荷降到最低。

例如，可以选择下述产品：Schill & Seilacher 以商品名 SILASTOL Cut 5A 和 Cut 5B、Dr Boehme 以商品名 SYNTHESIN 7292、Cognis 以商品名 KB 144/2、Cognis 以商品名 STANTEX S6077 和 Cognis 以商品名 STANTEX S6087/4 销售的产品。

在该纤维上的胶料量是以纤维干重计 0.05 - 5 重量%干物质。

对于水硬性基质的应用，该胶料还提供水硬粘结料基组合物的可湿性功能，促进与水硬性基质粘着的功能，和对纤维-水泥复合物赋予进一步改善机械性能的功能。

水硬粘结料基组合物的可湿性功能在于有利于聚合物纤维在该基质中的分散，这是由于纤维材料在生产该产品的最初粘合剂/水混合物内分散良好。这种功能主要利用纤维材料表面的极性使它变成亲水的。

促进与水硬性基质粘着的功能在于增强在纤维增强物与硬化产品

基质之间的相互作用。后一个功能也利用在纤维表面存在的极性官能团。

选自如下的一种或多种剂可以提供这些功能：润滑剂、抗静电剂、表面活性剂、具有极性官能团的脂肪链化合物和聚合物，其中润滑剂可以是脂肪链化合物，同样地表面活性剂也可以是脂肪链化合物，或者抗静电介质可以是具有极性官能团的聚合物。

牵伸纤维可以是切断丝状，长度约 2 - 20mm，特别地 5 - 12mm。

本发明的另一个目的是如前面描述的填充聚合物纤维在纤维基产品中作为增强纤维的用途。

本发明的另一个目的是一种以纤维为基的产品，其特征在于它含有如如前面定义的填充聚合物纤维。

有利地，产品呈织物、纱(voile)、长纤维垫、切断纤维垫、单向性(unidirectionnel)产品、非织造产品、绳、网(filet)、带子、扁阔带子、带状物形式，或呈所述纤维与不同性质纤维的混合物的形式，优选地呈混合纤维形式。

混合纤维实例是 Saint - Gobain 以商品名 TWINTEX 销售的纤维，它含有聚丙烯细丝和玻璃丝。

本发明的填充聚合物纤维可能有多个应用领域：地毯、卫生应用、带子、绳和细绳、纺织工业(衣服、纱)、家用纺织品(装饰用非织造产品、墙用织物等)、土工织物、农用织物、包装、医用织物、生物活性纤维、多组分纤维、高性能纱或高强度单丝(安全带、安全网或渔网等)。

自然地，本发明的填充聚合物纤维可以是实心或基本实心的，即例如它沿着纤维轴有空芯。

自然地，可以涂敷本发明(涂胶或未涂胶的)填充聚合物纤维。

该纤维可以以各种形式加到来自石油的产品、沥青产品中，例如以垫子形式加到沥青基产品中，例如屋顶元件。

各种形式的纤维还可以是热成型的。

在本发明的第一个有利实施方式中，该产品包括无机基质，优选地水硬性物质(masse à prise hydraulique)，该产品优选地选自粘合剂、灰浆、混凝土、灰浆和石棉水泥。

水硬性物质是由水硬性粘合剂构成的，主要选自现有的各种水泥，这些水泥任选地添加了惰性或活性填料。

在填料和添加剂中，可以列举流变改性剂(分散剂、增塑剂、高效塑化剂、凝聚剂)、无机填料(二氧化硅、飞灰、炉渣、火山灰、碳酸盐)，以及过滤或脱水方法使用的支撑或骨架纤维(天然纤维，特别是纤维素纤维，或合成纤维)。

弯曲试验时，已知的这类产品当达到普遍认为是上段的抗压强度水平时往往会毁坏。

本申请人已确定，这种情况是由吸收下段张力的纤维的太大“变形性”造成的，因此该裂缝越发展纤维伸长就越长。

而且，使用本发明的高杨氏模量填充纤维可以达到降低纤维在拉紧面的伸长率。

因此，提高填充纤维的杨氏模量能够限制该下段的变形。这就限制了中性轴位移，因此限制了上段压缩应力的增加。

于是，这些水硬性产品具有特别高的断裂负荷。

本发明的纤维作为作为石棉水泥的增强材料是特别有效的，它们的比例是以开始混合物总干重计约 0.2 - 5 重量%。

以原始混合物总干重计，本发明纤维作为灰浆的增强材料是特别有效的，对于“抗断裂”，它们的比例是以开始混合物总干重计约 0.01 - 0.2 重量%纤维，对于结构化作用，它们的比例是 0.2 - 5%。

在这第一个方式中，这些纤维可以是切断的纤维，其长度 2 - 20mm，更特别地 5 - 12mm。

该产品可以具有多种形状(空心、管状)，优选地是平板或波纹板形状。

采用含水悬浮液过滤技术可以制造加工成板状的水硬粘结料基物品，该含水悬浮液含有水硬性粘合剂、增强纤维和任选地填料。

基于这种技术通常采用的方法是以名称 Hatschek 方法为人们所知的方法：在配备确保组分在罐容积内均匀分布的构件的罐内，装有非常稀的含水悬浮液；滤鼓部分地浸没在罐中，其旋转导致材料在罐表面上沉积一薄层(纤维和水合粘合剂)；这个薄层通过毛毡带到涂胶辊上，连续地裹绕在该辊上；这个薄层达到期望厚度时，切割该层，以便从辊上取下单片水硬性材料。这时该片制成成形产品，再通过粘合剂固化获得最终的特性。把适当数量的片叠置起来，再施压保证粘结成整体，可以得到更厚的产品。

这样一些板材用作屋顶或立面构件。

在本发明的第二个实施方式中，该产品可以含有聚合物基质，它优选地选自聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚酯、环氧树脂和苯酚基质。

复合材料，例如聚丙烯基复合材料的主要应用领域是：运输(汽车发动机罩下的零件、包裹架等)、电应用、家用和生活消费品、建筑物和公共工程和工业制品。

本发明的另一个目的是生产如前面定义的填充聚合物纤维的方法，该方法包括聚合物组合物的纺丝步骤，该组合物含有具有至少亚微米尺寸的无机添加剂。

本发明的添加剂易于分散，并且不会明显改变待纺纱聚合物组合物的流变性能(粘度等)。

可以采用挤出得到该聚合物组合物。挤出温度是根据聚合物和所述的添加剂进行调整的。作为实例，对于填充聚丙烯，纺纱温度可以是 250 - 300℃。

该纺纱步骤可以包括冷却，优选地对于良好的热交换能力，使用适当冷却和湿润空气的冷却，和径向(radial)冷却操作。

在一个优选的实施方式中，该方法包括在纺丝后立即或接着进行的在低于熔化温度下的牵伸(étirage)步骤。

优选地，该方法可以包括在连续牵伸设备中进行的纤维收缩步骤。

使用具有不同温度和不同速度的辊，使用烘箱可以实施这个步骤。

在一个优选的实施方式中，该方法包括所述组合物的制备步骤，该包装包括至少一个过滤操作。

因此，例如使用在挤塑机出口的过滤器，在纺丝前除去可能的聚集体和杂质。

此外，为了更好地实现控制(在浓缩、分散、相容性等方面)，所述组合物的制备步骤可以包括实施预混合，然后制成颗粒，用聚合物稀释，并任选地用改性聚合物稀释。将含有本发明无机添加剂的颗粒状母料，优选地非商品颗粒状母料稀释在该聚合物中，可得到这种预混合物。在其制备过程中，这种母料可以进行过滤。

可以在纺丝步骤加入涂胶步骤。

涂胶步骤可以在牵伸之后进行，接着一个使用一台或多台烘箱的干燥步骤。

该涂胶可以涂布纯胶料，或涂布含水的或其它适当液体载体基的溶液、分散体或乳液。

本发明的另一个目的是以如前面定义的填充纤维和水硬性物质为基的产品生产方法。

根据这种方法，制备以如前面定义的水硬粘结料、水和纤维为基的起始混合物，在固定或移动支撑物上过滤这些纤维，形成湿的基本（élémentaire）薄片，任选地叠置多个基本薄片，制成湿的中间产物，然后干燥这种薄片或湿的中间产物。

本发明的另一个目的是一种水硬性材料的组合物，该组合物含有如前面定义的水硬粘结料和纤维。这些组合物可以是脱水方法时制成悬浮液的水泥制品，或其他成形方法时灰浆的水泥制品。

本发明的最后一个目的是含有如前面描述的聚合物基质和纤维的组合物。

这样一些基质优选地是热塑性基质、热固性基质，优选地是聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚酯、环氧树脂或苯酚基质。

现在在下述实施例中非限制性地描述本发明。

实施例 1(对照)

参比纤维是一种高韧度、小直径(1分特)的非填充纤维，是不使用本发明的无机添加剂而使用 Borealis 公司的 HF445FB 聚丙烯树脂得到的，HF445FB 聚丙烯树脂的熔体流动指数(所谓 MFI)在 230℃ 和 2.16kg 下测得是 18 g/10min。

在喷丝头出口—它具有直径约 0.35mm 孔—纤维，即所有单丝，在使用控制温度及速度的冷却空气快速冷却后凝固。

纺丝时，Dr Boehme 公司销售的标准 SYNTHESIN 7292 的胶料沉积在喷丝头出口的聚丙烯纤维上，其量是 0.45 重量%聚丙烯纤维干提取物。

然后纤维绕在线轴上，然后解卷并在牵伸迁移连续牵伸，该牵伸区域包括不同组的加热辊，这些辊以越来越高的转速转动。在不同组的辊之间插进热空气或蒸汽炉。纤维在牵伸区域末端进行冷却。

然后将这种纤维切成 30mm 的段，进行试验。

实施例 2

使用下述聚合物组合物生产填充聚丙烯纤维，其量是以纤维总重量计重量%表示。

- 5.5% Nanocor 公司生产的 NANOMER C44PA 产品，它含有约 45% 蒙脱石和聚丙烯(PP);
- 94.5% Borealis HF445FB 的 PP。

蒙脱石是一种粘土，其粘土薄层具有纳米级平均厚度和数百纳米平均长度，其形状因子大于 50。

使用单螺杆挤塑机在温度约 250℃ 下生产聚合物组合物，并送到具有直径 0.35mm 的孔的喷丝头中。该组合物的粘度与使用聚合物的粘度相当。

纺丝时，Dr Boehme 公司销售的标准 SYNTHESIN 7292 的胶料，沉积在喷丝头出口的填充聚丙烯纤维上，其量是填充聚丙烯纤维干提取物的 0.45 重量%。

实施例 3

使用下述聚合物组合物生产填充聚丙烯纤维，其量是以纤维总重量计的材料重量%表示的。

- 40% 浓的预混物，它含有 5% 颗粒状蒙脱石，这种预混物是使用由 Polyone 公司销售的 87.5% PP Borealis HF445FB 和 12.5% NANOBLEND 1001 得到的，它们含有约 40% 蒙脱石和 PP;
- 60% PP Borealis HF445FB。

该粘土薄层具有纳米级平均厚度和数百纳米平均长度，其形状因子大于 50。

使用双 - 螺杆同向旋转挤塑机在温度 220℃ 下生产该预混物，通过具有直径约 40µm 孔的过滤器，然后送到具有直径 3mm 的孔的喷丝头中，生产颗粒。

使用单 - 螺杆挤塑机在温度约 250℃ 下生产该聚合物组合物，送入具有 0.35mm 直径的孔的喷丝头中。该组合物的粘度与使用的聚合物相当。

纺丝时，Dr Boehme 公司销售的标准 SYNTHESIN 7292 的胶料，沉积在喷丝头出口的填充聚丙烯纤维上，其量是聚丙烯纤维干提取物的 0.45 重量%。

实施例 4

使用下述聚合物组合物生产填充聚丙烯纤维，其量是以纤维总重量计的材料重量%表示的。

- 40%浓的预混物，它含有 5%颗粒状蒙脱石，这种预混物是使用 87.5%PP Borealis HF445FB 和 12.5%NANOBLEND 1001 得到的；
- 58% PP Borealis HF445FB；和
- 接枝 1%马来酐的 2%聚丙烯，所谓的 PPgMA，是 Crompton 公司销售的标准 POLYBOND3200 的产品。

该粘土薄层具有纳米级平均厚度和数百纳米平均长度，其形状因子大于 50。

在与实施例 3 类似的条件下生产这种纤维。

实施例 5

使用下述聚合物组合物生产填充聚丙烯纤维，其量是以纤维总重量计的材料重量%表示的。

- 60%浓的预混物，它含有 5%颗粒状蒙脱石，该预混物是使用 87.5%的 PP Borealis HF445FB 和 12.5%NANOBLEND 1001 得到的；
- 37% PP Borealis HF445FB；和
- 3%PPgMA，是 Crompton 公司销售的标准 POLYBOND3200 的产品。

该粘土薄层具有纳米级平均厚度和数百纳米平均长度，其形状因子大于 50。

在与实施例 3 类似的条件下生产这种纤维。

实施例 6

使用下述聚合物组合物生产填充聚丙烯纤维，其量是以纤维总重量计的材料重量%表示的。

- 60%浓的预混物，它含有 5%颗粒状蒙脱石，该预混物是由 Polyone 销售的 87.5% PP Borealis HF445FB 和 12.5% NANOBLEND 1012 得到的，它含有约 40%蒙脱石和 PP；

- 37%PP Borealis HF445FB；和

- 3%Crompton 公司的标准 POLYBOND3200 的 PPgMA。

这些粘土薄层具有纳米级平均厚度和数百纳米平均长度，其形状因子大于 50。

在与实施例 3 类似的条件下生产这种纤维。

实施例 7

使用下述聚合物组合物生产填充聚丙烯纤维，其量是以纤维总重量计的材料重量%表示的。

- 20%浓的预混物，它含有 5%颗粒状蒙脱石，该预混物使用由 Multibase 公司销售的 84.5% PP Borealis HF445FB 和 15.5%PL19315 产品得到的，它含有约 32%蒙脱石和 PP；

- 79.5% PP Borealis HF445FB；和

- 0.5% Crompton 公司的标准 POLYBOND3200 的 PPgMA。

该粘土薄层具有纳米级平均厚度和数百纳米平均长度，其形状因子大于 50。

在与实施例 3 类似的条件下生产这种纤维。

实施例 8

使用下述聚合物组合物生产填充聚丙烯纤维，其量是以纤维总重量计的材料重量%表示的。

- 60%浓的预混物，它含有 5%改性蒙脱石，颗粒状，该预混物是使用 90%PP、5%PPgMA 和 5%改性蒙脱石得到的，它含有约 62%蒙脱石和烷基铵；

- 40% PP Borealis HF445FB。

该粘土薄层具有纳米级平均厚度和数百纳米平均长度，其形状因子大于 50。

使用同向旋转双-螺杆挤塑机在温度约 180℃下生产该预混物，该预混物通过具有直径约 40μm 孔的过滤器，然后送到具有直径 0.35mm

孔的喷丝头中，生产出颗粒。这种预混物是 80% PP Borealis HF445FB 与 20%非商品颗粒状母料混合物的稀混合物，它们含有 50%PP Borealis HF445FB、25%由 Crompton 公司销售的标准 POLYBOND3200 的 PPgMA 和 25%粉末状改性蒙脱石，它是 Southern Clay Products 公司销售的标准 Cloisite C20A 的产品。使用同向旋转双 - 螺杆挤塑机在温度 180℃ 下生产该母料混合物，它通过具有直径约 40 μ m 孔的过滤器，然后送到具有直径 3mm 孔的喷丝头中，制成颗粒状母料。

使用单螺杆挤塑机在约 250℃ 温度下生产该聚合物组合物，把它送到具有直径 0.35 mm 孔的喷丝头中。该组合物的粘度与使用聚合物的粘度相当。

纺丝时，Dr Boehme 公司销售的标准 SYNTHESIN 7292 的胶料，沉积在喷丝头出口的填充聚丙烯纤维上，其量是填充聚丙烯纤维干提取物的 0.45 重量%。

实施例 9

使用下述聚合物组合物生产填充聚丙烯纤维，其量是以纤维总重量计的材料重量%表示的。

- 70%浓缩到 3%并呈颗粒状的改性勃姆石基预混物，该预混物是使用 94% PP Borealis HF445FB、3%标准 POLYBOND3200 的 PPgMA 和 3%由 SAINT - GOBAIN 公司以商品名 CAM9010 销售的勃姆石得到的，并用 0.5%由 Aldrich 公司以商品名 A1100 销售的(γ -氨基丙基)三乙氧基硅烷进行表面改性，和

- 30% PP Borealis HF445FB。

该勃姆石呈棒状，平均直径约 20nm，平均长度 100 - 200nm，因此形状因子大于 5。

在与实施例 3 类似的条件下生产这种纤维。

试验

下表 1 记录了第 1 号参比纤维和第 2 - 8 号填充纤维在牵伸(连续冷拉)前的结果。

下表 2 记录了第 1 号参比纤维和第 2 - 8 号填充纤维在牵伸(连续冷拉)后的结果。

杨氏模量定义为正割模量，等于应力与变形的比，它们分别为 1、5 或 10%。

使用 Textechno 公司销售的 Fafegraph，由单纤维得到的韧度 - 伸长率曲线计算出杨氏模量。使用 Textechno 公司销售的 Vibromat 测量了这些直径。根据 ISO5079 标准确定这些测量条件。这些纤维在牵伸前夹头间的距离是 10mm，固定与连续牵伸达到最大牵伸比，同时避免纤维断裂后(在这个阶段连续纱)，其距离是 20mm。

表 1

冷牵伸前 纤维 实施例	无机添加 剂的重量 含量 (%)	纺丝 纤度 (分特)	断裂 伸长率 (%)	韧度 (cN/分特)	在 1% (GPa) 模量	在 1%时 模量 增加
1(参比)	0	4.9	470	1.5	1.08	-
2	2.5	4.8	520	1.4	1.45	34 %
3	2	4.8	510	1.4	1.61	49 %
4	2	5.1	500	1.4	1.54	42 %
5	3	5.1	460	1.4	1.56	44 %
6	3	4.6	490	1.3	1.59	47 %
7	1	5	470	1.4	1.41	31 %
8	3	4.7	530	1.3	1.55	43 %
9	2	5.1	500	1.2	1.39	29 %

表 2

冷牵伸 纤维 实施例	无机添加 剂的重量 含量 (%)	纤度 (分特)	断裂 伸长率 (%)	韧度 (cN/ 分特)	在 5% 模量 (GPa)	在 5% 模量 增加	在 10% 模量 (GPa)	在 10% 模量 增加
1(参比)	0	1	23	9.3	6		5.4	-
2	2.5	0.9	18	9.1	7.5	25 %	6.4	19 %
3	2	0.9	19	9.0	6.9	15 %	5.9	9 %
4	2	0.9	19	9.0	6.8	13 %	6.1	13 %
5	3	0.9	18	9.4	7.8	30 %	6.7	24 %
6	3	0.9	18	9.7	7.5	25 %	6.5	20 %
7	1	1.1	20	8.9	6.6	10 %	5.8	8 %
8	3	0.9	19	8.5	7.2	20 %	6.0	12 %
9	2	0.8	16	8.5	7	17 %	6.1	13 %

第 2 - 9 号非牵伸纤维和牵伸纤维的杨氏模量明显高于各自第 1 号非牵伸和牵伸参比纤维。此外，第 2 - 9 号牵伸纤维保持了高韧度。

下述实施例说明本发明不同填充聚丙烯纤维在生产水泥制品中的应用。

实施例 10

采用实验室方法采用过滤生产水泥制品，这种方法相当如实地再现工业方法(例如 Hatschek 技术)所获得产品的主要特性。

以用大大过量水制成悬浮液的下述水泥基质为基制备两种水泥组合物。

组分	质量(以 g 计)
CPA 水泥(95%水泥熟料)	79.2
碳酸钙	15.5
Pinus Radiata 纤维素	3.5
非填充聚丙烯纤维或 填充聚丙烯纤维	1.8
BASF AE70 絮状剂	400 ppm
总量	100

使用与实施例 1 参比纤维相同的填充聚丙烯纤维如此制备第一种参比水泥组合物。这些纤维也是以类似于实施例 1 的方式生产的，但有一个在牵伸后进行的附加后 - 涂胶步骤，其量是填充聚丙烯纤维干提取物的 0.4 重量%。

使用与实施例 5 纤维相同的填充聚丙烯纤维如此制备第二种水泥组合物。这些纤维也是以类似于实施例 5 的方式生产的，但有一个在牵伸后进行的附加后 - 涂胶步骤，其量是填充聚丙烯纤维干提取物的 0.4 重量%。

这些纤维切成 10mm 长。

对于每种组合物，让该组合物过滤通过金属网，形成厚度约 1mm 的单层。让六个单层叠置起来，进行层压成型循环，得到在凝固前含有以水泥重量计约 50 重量%水、厚度约 6mm 的材料。

这种试验室材料在密封袋中在 40℃ 下固化 6 天，然后切割成宽 20mm、长 260mm 以上的试样。这些试样置于冷水中 24 小时，以机械方式施加拉力。

把这些试样放在拉力试验仪的夹头之间进行拉伸试验，夹头之间的距离为 180mm。该拉伸试验是以 1.2mm/min 间隔速度进行的。

这些试样 10a 相应于参比试样(非填充纤维)。这些试样 10b 相应于本发明试样(填充纤维)。

绘制出力 - 位移曲线, 该曲线具有采用 Hatschek 技术得到产品的观测结果的典型形态。

位移开始时, 该力迅速增加, 然后观察到平稳段, 这时该力缓慢变化, 相应于试样多次龟裂, 直到出现大裂缝, 此后该力在大裂缝开裂时因滑移作用而降低。

多次龟裂平稳段的长度反映了板用整个纤维增强的效果。

特别观测到, 破坏力定义为该力除以表 3 列出的试样宽度, 每个试样 10b 的破坏力是特别高的, 还高于参比试样 10a 的破坏力。

表 3

试样	破坏力 (N/mm)	破坏力 增加 (%)	多次龟裂 平稳段长度 (mm)	多次龟裂 平稳段长度 增加 (%)
10a (参比)	24	-	9	-
10b	28	17	12	33

在一个具体实施方案中, 碳酸钙百分数增至 60%, 甚至 80%, 相反地, 水泥百分数大大降低。

还可以以类似方法生产含有与实施例 2-4 或 6-9 纤维相同的纤维的试样。

实施例 11

该实施例 11 说明采用 Hatschek 方法应用本发明填充纤维生产水泥制品。

制备以与有实施例 10 填充纤维的基质相同的基质为基的含水悬浮液。把每种悬浮液加到 Hatschek 机器的槽中形成薄片, 并在涂胶辊上周围形成厚度约 1mm 的水合水泥材料薄片。切割后, 水合材料薄片叠置在框架上, 形成厚度 6mm 的平板或波状板。

这些板在室温下固化 28 天后进行机械试验。

具有与实施例 10 相同尺寸的试样在相同的条件下进行拉力试验。其力 - 位移曲线与多次龟裂板有类似的形态，并在拉断后降低。

观测到每个试样的破坏力是特别高的。

还可以以类似方法生产含有与实施例 2-4 或 6-9 纤维相同的纤维的试样。

填充聚合物纤维的其它用途

本发明的填充聚合物纤维，例如与实施例 2-9 纤维类似的填充聚丙烯纤维，或具有更高纤度的填充聚合物纤维，可作为用作生产安全带、包装、护网、渔网等的工业用纱线或高强度单丝。

于是，根据下述文章描述的方法，本发明的填充聚合物纤维可以用于生产可热压的单向性织物或垫类织物：这些文章题目是《机织取向 PP 纤维和带的热压制行为 I. 机械性能》，作者 P.J. Hine 等人，发表在《聚合物》(Polymer)上，44，2003，第 1117-1131 页，以及《高模量熔纺聚乙烯纤维的热压》，作者 P.J. Hine 等人，发表在《材料科学杂志》(Journal of Materials Science)上，28，1993，第 316-324 页。

根据下述文章描述的方法，本发明的填充聚丙烯纤维还可用于生产农用织物和土工织物：这些文章题目是《土工织物和土工膜》，作者 K. Chan，发表在《聚丙烯：A-Z 参考资料》书中，由 J. Karger - Kocsis 编辑，Kluwer Academic Publisher 出版，1999。

本发明的填充聚丙烯纤维还可用于生产任何聚丙烯(PP)热成型复合材料、PP 纱长丝绕卷、全-PP 叠层板，它们由在表面的 PP 纤维织物或垫子与在芯的 PP 蜂窝纹或 PP 泡沫塑料组成。还可以参看题为《可再利用的复合材料》文章，作者 T. Pejic，发表于《今天的材料》(Materials Today)，2003，第 30-35 页。这样一种复合材料具有完全可再利用的优点。

本发明填充聚丙烯纤维还可用于生产：

- 浸渍纱束，它们是根据《束或纤维束的浸渍技术》中描述的方法生产的，其作者是 A. Lutz 等人，发表在《聚丙烯：A-Z 参考资料》书中，J. Karger - Kocsis 编辑，Kluwer Academic Publisher 出版，1999。

- 有 PP 纤维织物、单向性材料或垫的复合板，它们是用热固性树脂浸渍的：根据《凝胶纺/牵伸聚烯烃的熔融性状》中描述的方法，

作者 C.W.M. Bastiaansen 等人., 发表于《Makromol. Chem., Macromol. Sym.》, 28, 1989, 第 73 - 84 页。

- PP 纤维与玻璃纤维的混合物, 它是例如根据 Saint - Gobain 的 Twintex 法生产的。

此外, 本发明填充聚合物纤维也可以是采用一步连续牵伸法(没有后续操作)得到的纤维。

此外, 本发明填充聚合物纤维也可以是没有预先预混合而是采用聚合物组合物纺丝得到的纤维。

本发明填充聚合物纤维也可以是采用溶剂法纺丝得到的纤维, 该溶剂法纺丝使用制成溶液的聚合物或使用聚合物前体。可参照题为《超高分子量聚乙烯的凝胶纺丝研究》一文, 作者 Y. Zhang, C. Xiao, J.Guangxia, A. Shulin, 《应用聚合物科学杂志》(Journal of Applied Polymer Science), 1999 年, 第 4 期, 第 3 期, 第 670 - 675 页。

本发明填充聚合物纤维还可以是使用填充原纤化 (fibrillé) 带得到的纤维。