

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **021519**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2015.07.30**

(51) Int. Cl. **D07B 1/02** (2006.01)  
**D07B 1/14** (2006.01)

(21) Номер заявки  
**201200240**

(22) Дата подачи заявки  
**2010.07.26**

---

(54) **ВЫСОКОПРОЧНЫЕ ВОЛОКНА С СИЛИКОНОВЫМ ПОКРЫТИЕМ, КАНАТ,  
СТРЕНГА И СПОСОБ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ**

---

(31) **09167161.0**

(56) WO-A2-2007101032  
WO-A1-2007062803  
US-A-3029590  
US-A1-2002122946  
EP-A2-0316141  
DE-U-7438919  
WO-A-9820505

(32) **2009.08.04**

(33) **EP**

(43) **2012.07.30**

(86) **PCT/EP2010/060813**

(87) **WO 2011/015485 2011.02.10**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ДСМ АйПи АССТЕС Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:  
**Босман Ригоберт, Абен Герардус,  
Шнейдерс Ханс (NL)**

(74) Представитель:  
**Воль О.И. (RU)**

---

(57) Изобретение относится к высокопрочным волокнам из высокомодульного полиэтилена (HPPE), включающим покрытие из сшитого силиконового полимера, и канату, изготовленному из таких волокон. Покрытие, включающее сшитый силиконовый полимер, выполнено из композиции покрытия, включающей сшиваемый силиконовый полимер, и степень сшивки сшитого силиконового полимера составляет по меньшей мере 20%. Канат проявляет улучшенные характеристики срока службы в применениях при изгибе, таких как применения при циклическом изгибе на шкиве. Изобретение также относится к использованию сшитого силиконового полимера в канате для улучшения стойкости каната к усталости при изгибе.

**B1**

**021519**

**021519**  
**B1**

### **Область техники, к которой относится изобретение**

Изобретение относится к высокопрочным волокнам с покрытием и использованию таких волокон для изготовления каната. Такой канат особенно подходит для задач, подразумевающих многократный изгиб каната. Изобретение также относится к способу производства указанных волокон с покрытием и канатов.

### **Уровень техники**

Области применения, подразумевающие многократный изгиб каната, далее также обозначаемые как применения с изгибом, включают применения с изгибом на шкиве. Канат для применений с изгибом на шкиве в контексте настоящего изобретения рассматривается как канат, который обычно подвергается нагрузкам при использовании для подъема или монтажа; например, подобные канаты могут применяться в таких областях, как морские и океанографические работы, морская добыча нефти и газа, сейсморазведка, коммерческий лов рыбы и в других сферах промышленности. Подобные области применения, вместе называемые применения с изгибом на шкиве, часто подразумевают протягивание каната барабанами, кнехтами, воротами, блоками и т.д., что приводит к истиранию и ослаблению каната. При воздействии таких частых изгибов или извивов канат может разрушаться за счет повреждения каната и волокна, вызванного внешним и внутренним трением, теплотой трения и т.д.; такое усталостное разрушение часто относят к усталости при изгибе или усталости при многократных деформациях.

Недостатком канатов известного уровня техники является ограниченный срок службы при воздействии частых изгибов. Соответственно, существует потребность в производстве канатов, демонстрирующих улучшенные характеристики в применениях с изгибом в течение длительного времени.

Для снижения в том числе потери прочности, вызванной внутренним трением между волокнами в канате, в US 6945153 B2 предложили использовать в стренге каната специальную смесь полимерных волокон. US 6945153 B2 описывает плетеный канат со структурой, в которой стренги содержат смесь волокон из высокомолекулярного полиэтилена и лиотропные или термотропные полимерные волокна, в отношении 40:60-60:40, Указывается, что лиотропные или термотропные жидкокристаллические волокна, подобные ароматическим полиамидам (арамиды) или полибисоксазолам (РВО), обеспечивают хорошую стойкость к длительным нагрузкам, но очень подвержены самоистиранию; тогда как упоминается, что волокна НРРЕ проявляют незначительную степень трения волокна с волокном, но обладают склонностью к разрушению при длительных нагрузках.

Из WO 2007/101032 и WO 2007/062803 известны предназначенные для использования в применениях с изгибом на шкиве канаты, которые включают высокопрочные полиолефиновые волокна. В WO 2007/101032 канат состоит из волокон, покрытых (жидкой) композицией, включающей силиконовую смолу с функциональными аминогруппами и нейтрализованный воск полиэтилена с низкой молекулярной массой. WO 2007/062803 описывает канат, составленный из волокон высокомолекулярного полиэтилена и политетрафторэтиленовых волокон. Канат может содержать 3-18 мас.% силиконовых соединений, которые являются жидкими полиорганосилоксанами.

Таким образом, в известном уровне техники было предложено использовать жидкие силиконовые композиции, также называемые силиконовыми маслами, для покрытия высокопрочных волокон в канатах для применений с изгибом на шкиве. Недостаток такого масла состоит в том, что при растяжении и при повышенной температуре силиконовое масло имеет тенденцию "выжиматься" из каната и, таким образом, теряет свое положительное действие на характеристики каната.

Цель настоящего изобретения состоит, таким образом, в создании высокопрочного волокна и каната, выполненного из этого высокопрочного волокна, которые обладают улучшенными свойствами в применениях с изгибом. Другая цель состоит в создании каната, который обладает улучшенными свойствами в применениях с изгибом.

### **Сущность изобретения**

В соответствии с настоящим изобретением эта цель достигается путем использования высокопрочного волокна из высокомолекулярного полиэтилена (НРРЕ), покрытого сшитым силиконовым полимером, где степень сшивки сшитого силиконового полимера составляет по меньшей мере 20%. Покрытие предпочтительно выполнено из композиции покрытия, включающей сшиваемый силиконовый полимер.

Преимуществом высокопрочных волокон с покрытием по изобретению является улучшенная защита волокон от истирания в тех случаях, когда канат выполнен из таких волокон. Кроме того, использование сшитого или отвержденного силиконового покрытия приводит к покрытию, которое не вымывается и является гибким и термостойким.

В частности, покрытие обладает превосходной совместимостью с высокопрочным волокном, в частности с волокнами из НРРЕ.

Было установлено, что, когда высокопрочные волокна снабжены покрытием, включающим сшитый силиконовый полимер, канат, выполненный с использованием таких волокон, неожиданно характеризуется улучшенной стойкостью к усталости при изгибе. Таким образом, изобретение также относится к канату, содержащему высокопрочные волокна, в котором высокопрочные волокна покрыты сшитым силиконовым полимером.

Согласно второму аспекту изобретение относится к канату, включающему высокопрочные волокна

из высокомолекулярного полиэтилена (НРРЕ) с покрытием, включающим сшитый силиконовый полимер, где степень сшивки сшитого силиконового полимера составляет по меньшей мере 20%.

Другие преимущества каната по изобретению заключаются в том, что канат обладает высоким коэффициентом использования прочности, что означает, что суммарная прочность каната составляет относительно большую долю от прочностей формирующих его волокон. Канат также проявляет хорошие характеристики при растяжении (хранение) и при использовании на барабанной лебедке, а также легко может быть проверен на предмет возможного повреждения.

Таким образом, настоящее изобретение также относится к использованию каната описанной далее структуры и описанного далее состава в качестве несущего нагрузку элемента в применениях с изгибом, например в применениях с изгибом на шкиве, таких как спускоподъемные области применения. Кроме того, канат подходит для использования в тех областях, где определенная часть или части каната многократно сгибаются в течение длительного периода времени. Примеры включают такие области применения, как подводные установки, горная промышленность, возобновляемая энергия и т.д.

Настоящее изобретение также относится к использованию в канате сшитого силиконового полимера для улучшения стойкости каната к усталости при изгибе.

В настоящем изобретении покрытие на высокопрочных волокнах или канате получают посредством нанесения композиции покрытия, включающей сшиваемый силиконовый полимер. После нанесения композиции покрытия на канат или волокна, композиция покрытия может быть отверждена, например нагревом, для сшивки сшиваемого силиконового полимера. Сшивка может также быть вызвана любыми другими подходящими способами, известными специалисту в данной области техники. Температура отверждения композиции покрытия составляет 20-200°C, предпочтительно 50-170°C, более предпочтительно 120-150°C. Для эффективного отверждения температура отверждения не должна быть слишком низкой. А в том случае, если температура отверждения становится слишком высокой, есть риск, что высокопрочные волокна деградируют и утратят свою прочность.

Для расчета веса сшитого покрытия вес каната или волокон измеряют до нанесения покрытия и после нанесения покрытия с последующим его отверждением. Для волокна вес сшитого покрытия составляет 1-20 мас.% относительно общей массы волокна, предпочтительно 1-10 мас.%. Для каната вес сшитого покрытия предпочтительно составляет 1-30 мас.% относительно общей массы каната и покрытия, предпочтительно 2-15 мас.%.

Степень сшивки покрытия можно контролировать. Степень сшивки можно регулировать, изменяя, например, температуру или длительность нагревания. А если сшивку выполняют другим способом, то степень сшивки можно контролировать другими известными специалисту в данной области техники способами. Измерение степени сшивки может быть выполнено следующим образом.

Канат или волокна со сшитым (по меньшей мере частично) покрытием погружают в растворитель. Растворитель выбирают таким образом, чтобы в нем растворялись экстрагируемые (главным образом мономеры) группы полимера, которые не являются сшитыми, и чтобы сшитые группы полимера в нем не растворялись. Предпочтительным растворителем является гексан. Взвешивая канат или волокна после погружения в такой растворитель, можно определить вес несшитой части и вычислить соотношение сшитого силикона и экстрагируемых компонентов.

Степень сшивки составляет по меньшей мере 20%, т.е. по меньшей мере 20 мас.%, покрытия, относительно общей массы покрытия, должно остаться на волокнах или канате после экстракции растворителем. Более предпочтительно степень сшивки составляет 30%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 50%. Максимальная степень сшивки составляет около 100%.

Сшиваемый силиконовый полимер предпочтительно включает силиконовый полимер с реакционноспособной концевой группой. Было установлено, что сшивка по концевым группам силиконового полимера приводит к хорошей стойкости при изгибе. Силиконовый полимер, который сшит по концевым группам, а не по боковым группам повторяющихся элементарных звеньев, приводит к менее жесткому покрытию. Не ограничивая изобретение этой теорией, авторы связывают улучшенные свойства такого каната с менее твердой структурой покрытия.

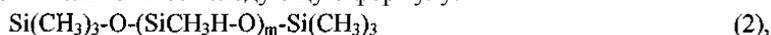
Сшиваемая концевая группа предпочтительно является алкиленовой концевой группой, более предпочтительно C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-алкиленовой концевой группой. В частности, концевая группа может являться винильной группой или гексенильной группой. Обычно винильная группа является предпочтительной.

Сшиваемый силиконовый полимер предпочтительно имеет следующую формулу:



где n является числом, равным 2-200, предпочтительно 10-100, более предпочтительно 20-50.

Предпочтительно композиция покрытия дополнительно содержит сшивающий реагент. Сшивающий реагент предпочтительно имеет следующую формулу:



где m является числом, равным 2-200, предпочтительно 10-100, более предпочтительно 20-50.

Предпочтительно композиция покрытия дополнительно включает металлический катализатор для сшивки сшиваемого силиконового полимера. Металлический катализатор предпочтительно является

платиной, палладием или родием, более предпочтительно катализатор имеет в основе комплекс платины. Такие катализаторы известны специалистам в данной области техники.

Предпочтительно композиция покрытия является многокомпонентной силиконовой системой, включающей первую эмульсию, включающую сшиваемый силиконовый полимер и сшивающий реагент, и вторую эмульсию, включающую сшиваемый силиконовый полимер и металлический катализатор.

Предпочтительно весовое отношение между первой эмульсией и второй эмульсией составляет около 100:1-100:30, предпочтительно 100:5-100:20, более предпочтительно 100:7-100:15.

Композиции покрытия, как они описаны выше, известны из уровня техники. Они часто упоминаются как силиконовые покрытия присоединительного отверждения или эмульсии покрытия. Сшивка или отверждение имеют место, когда винильные концевые группы реагируют с группой SiH сшивающего реагента.

Примерами таких покрытий являются Dehesive®430 (сшивающий реагент) и Dehesive® 440 (катализатор) от Wacker Silicones; Silcolase® Emulsion 912 и Silcolase® catalyst 913 от Bluestar Silicones; и Syl-off® 7950 Emulsion Coating и Syl-off® 7922 Catalyst Emulsion от Dow Corning.

Дополнительное преимущество настоящего изобретения состоит в том, что сшитый силикон может быть использован в качестве носителя для других функциональных добавок. Таким образом, изобретение также относится к волокну, покрытому сшитым силиконовым полимером, в котором покрытие дополнительно содержит добавку, выбранную из красителей, антиоксидантов и средств, предохраняющих от обрастания.

Такие добавки известны из уровня техники. Примерами средств, предохраняющих от обрастания, являются, например, медь и комплексы меди, пиритионы и карбаматы металлов.

В контексте настоящего изобретения под волокнами подразумеваются удлиненные тела неопределенной длины и с длиной намного большей ширины и толщины. Термин "волокно" включает, таким образом, моноволокно, многоволоконную нить, ленту или полосу и т.п. и может иметь постоянное или непостоянное поперечное сечение. Термин "волокна" также включает множество любого из вышеуказанного или комбинацию вышеуказанных.

Таким образом, согласно изобретению покрытие сшитого силиконового полимера может быть нанесено на волокна, но также и на многоволоконную нить. Кроме того, осуществлением изобретения также является создание стренги, включающей высокопрочные волокна из высокомолекулярного полиэтилена (HPPE), где стренга покрыта сшитым силиконовым полимером, степень сшивки которого составляет по меньшей мере 20%.

Волокна в форме моноволокна или лентовидного волокна могут иметь переменную линейную плотность, но обычно линейная плотность находится в диапазоне от 10 до нескольких тысяч дтекс, предпочтительно в диапазоне 100-2500 дтекс, более предпочтительно 200-2000 дтекс. Многоволоконная нить содержит множество волокон с линейной плотностью обычно в диапазоне 0,2-25 дтекс, предпочтительно около 0,5-20 дтекс. Линейная плотность многоволоконной нити может также измениться в широких пределах, например, от 50 до нескольких тысяч дтекс, но предпочтительно находится в диапазоне около 200-4000 дтекс, более предпочтительно 300-3000 дтекс.

Высокопрочные волокна для использования в изобретении означают волокна с удельной прочностью по меньшей мере 1,5 Н/текс, более предпочтительно по меньшей мере 2,0, 2,5 или даже по меньшей мере 3,0 Н/текс. Предел прочности, или просто прочность или удельную прочность определяют известными способами на основе ASTM D2256-97. Обычно такие высокопрочные полимерные нити также обладают высоким модулем упругости при растяжении, например по меньшей мере 50 Н/текс, предпочтительно по меньшей мере 75, 100 или даже по меньшей мере 125 Н/текс.

Примерами таких волокон являются волокна из высокомолекулярного полиэтилена (HPPE), волокна, изготовленные из полиариламидов, например, поли(п-фенилентерифталамида) (известный как Kevlar®); поли(тетрафторэтилена) (PTFE); ароматического сополиамида (со-поли-(парафенилен/3,4'-оксидифенилентерифталамид)) (известный как Technora®); поли{2,6-диимидазо-[4,5b-4',5'e]пиридирил-1,4(2,5-дигидрокси)фенилена} (известный как M5); поли(п-фенилен-2,6-бензобисоксазола) (PBO) (известный как Zylon®); термотропных жидкокристаллических полимеров (LCP), известных, например, из US 4384016; но также и полиолефинов, отличных от полиэтилена, например гомополимеров и сополимеров полипропилена.

Под волокнами HPPE в настоящем документе подразумеваются волокна, изготовленные из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (также называемый полиэтиленом сверхвысокомолекулярной массы; UHMWPE) и с удельной прочностью по меньшей мере 1,5, предпочтительно по меньшей мере 2,0, более предпочтительно по меньшей мере 2,5 или даже по меньшей мере 3,0 Н/текс. Верхний предел удельной прочности HPPE волокон каната отсутствует, но удельная прочность доступных волокон обычно составляет не более около 5-6 Н/текс. У волокон HPPE также высокий модуль упругости при растяжении, например по меньшей мере 75 Н/текс, предпочтительно по меньшей мере 100 или по меньшей мере 125 Н/текс. Волокна HPPE также упоминаются как волокна из полиэтилена с высоким модулем упругости при растяжении.

В предпочтительном варианте осуществления волокна НРРЕ в канате по изобретению являются одной или большим числом многоволоконных нитей.

Волокна НРРЕ, нити и многоволоконные нити могут быть изготовлены формованием из раствора УНМВРЕ в подходящем растворителе гелевых волокон и вытягиванием волокон до, во время и/или после частичного или полного удаления растворителя; т.е. так называемым гель-прядением. Гель-прядение из раствора УНМВРЕ известно специалистам в данной области техники и описано в многочисленных публикациях, включая EP 0205960 A, EP 0213208 A1, US 4413110, GB 2042414 A, EP 0200547 B1, EP 0472114 B1, WO 01/73173 A1, и в Advanced Fiber Spinning Technology, Ed. T. Nakajima, Woodhead Publ. Ltd (1994), ISBN 1-855-73182-7, а также в процитированных в этих документах ссылках, полностью включенных в настоящий документ посредством ссылки.

Волокна НРРЕ, нити и многоволоконные нити также могут быть изготовлены формованием из расплава УНМВРЕ, хотя их механические свойства, такие как удельная прочность, в большей степени ограничены по сравнению с волокнами НРРЕ, изготовленными гель-прядением. Верхний предел молекулярной массы УНМВРЕ, который можно формовать из расплава, ниже предела при гель-прядении. Процесс формования из расплава широко используется в известном уровне техники и включает нагрев композиции РЕ для образования расплава РЕ, экструзию расплава РЕ, охлаждение экструдированного расплава для получения отвержденного РЕ и по меньшей мере однократную вытяжку отвержденного РЕ. Этот процесс упоминается, например, в EP 1445356 A1 и EP 1743659 A1, которые включены в настоящий документ посредством ссылки.

Подразумевается, что УНМВРЕ является полиэтиленом с характеристической вязкостью (IV, при измерении в растворе в декалине при 135°C) по меньшей мере 5 дл/г, предпочтительно около 8-40 дл/г. Характеристическая вязкость является мерой молекулярной массы (также называемой молекулярным весом), которая может быть определена более легко, чем фактические параметры молярной массы типа  $M_n$  и  $M_w$ . Есть несколько эмпирических соотношений между IV и  $M_w$ , но такое соотношение зависит от распределения молекулярной массы. Из уравнения  $M_w = 5,37 \times 10^4 [IV]^{1,37}$  (см. EP 0504954 A1) IV, равная 8 дл/г, была бы эквивалентна  $M_w$  около 930 кг/моль. Предпочтительно УНМВРЕ является линейным полиэтиленом меньше чем с одной боковой группой на 100 атомов углерода, и предпочтительно меньше чем с одной боковой группой на 300 атомов углерода; боковая цепь или ответвление цепи обычно содержат по меньшей мере 10 атомов углерода. Линейный полиэтилен дополнительно может содержать до 5 мол.% одного или большего числа сомономеров, таких как алкены, подобные пропилену, бутену, пентену, 4-метилпентену или октену.

В одном варианте осуществления УНМВРЕ содержит небольшое количество, предпочтительно по меньшей мере 0,2 или по меньшей мере 0,3 на 1000 атомов углерода, относительно небольших групп в виде боковых групп, предпочтительно  $C_1$ - $C_4$ -алкильных групп. Такое волокно обладает выгодной комбинацией высокой прочности и стойкости к длительным нагрузкам. Однако слишком большая боковая группа или слишком большое количество боковых групп отрицательно влияют на процесс изготовления волокон. Поэтому УНМВРЕ предпочтительно содержит метильные или этильные боковые группы, более предпочтительно метильные боковые группы. Количество боковых групп предпочтительно не более 20, более предпочтительно не более 10, 5 или не более 3 на 1000 атомов углерода.

Волокна НРРЕ в канате по изобретению могут дополнительно содержать небольшое количество, обычно менее 5 мас.%, предпочтительно менее 3 мас.%, общепринятых добавок, таких как антиоксиданты, термостабилизаторы, красители, активаторы течения и т.д. УНМВРЕ может быть полимером одного сорта, но также и смесью двух или большего числа различных сортов полиэтилена, например, отличающихся по IV или распределению молекулярной массы и/или типу и числу сомономеров или боковых групп.

Канат по изобретению является канатом, особенно подходящим для применений с изгибом, таких как применения с изгибом на шкиве. Канат большого диаметра, например, по меньшей мере 16 мм, является подходящим для некоторых применений с изгибом. Диаметр каната измеряют по наибольшей окружности каната из-за неправильной формы границ каната, определяемой стренгами. Предпочтительно канат по изобретению является сверхпрочным канатом с диаметром по меньшей мере 30 мм, более предпочтительно по меньшей мере 40 мм, по меньшей мере 50 мм, по меньшей мере 60 мм или даже по меньшей мере 70 мм. У наибольших известных канатов диаметр доходит до около 300 мм, у канатов, используемых в глубоководных установках, обычно диаметр доходит до около 130 мм.

Поперечное сечение каната по изобретению может быть в форме окружности, а также с продолговатым поперечным сечением, что означает, что поперечное сечение натянутого каната имеет уплощенную, овальную или даже (в зависимости от числа первичных стренг) почти прямоугольную форму. Предпочтительное отношение размеров такого продолговатого поперечного сечения, т.е. отношение большего диаметру к меньшему (или отношение ширины к высоте), находится в диапазоне 1,2-4,0. Способы определения отношения размеров известны специалисту в данной области техники; пример такого способа включает измерение внешних размеров каната при натяжении каната или после плотной обмотки изоляционной ленты вокруг него. Преимущество некруглого поперечного сечения с указанным соотношением размеров состоит в том, что во время циклического изгиба, при которых направление по ши-

рине поперечного сечения параллельно направлению по шкиву, меньше разница в напряжении между волокнами в канате, а также меньше истирание и фрикционный нагрев, что приводит к увеличению срока службы за счет снижения усталости при изгибе. Отношение размеров поперечного сечения предпочтительно составляет около 1,3-3,0, более предпочтительно около 1,4-2,0.

В случае каната с продолговатым поперечным сечением более точной характеристикой размера является диаметр круглого каната той же массы на единицу длины, что и некруглого каната, иногда называемым в промышленности эффективным диаметром. В этом документе термин "диаметр" означает именно эффективный диаметр в случае каната с продолговатым поперечным сечением.

Предпочтительно канат и/или волокна в канате дополнительно покрыты вторым покрытием для дальнейшего снижения усталости при изгибе. Такие покрытия, которые могут быть нанесены на волокна до изготовления каната, или на канат после его изготовления, известны. Их примеры включают покрытия, содержащие силиконовое масло, битум и то и другое. Также известно покрытие на основе полиуретана, возможно смешанное с силиконовым маслом. Канат предпочтительно содержит 2,5-35 мас.% второго покрытия в сухом состоянии. Более предпочтительно канат содержит 10-15 мас.% второго покрытия.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения канат дополнительно включает синтетические волокна, выполненные из полимера, отличающегося от НРРЕ. Эти волокна могут быть изготовлены из различных полимеров, подходящих для изготовления волокна, включая полипропилен, нейлон, арамид (например, известный под торговой маркой Kevlar®, Technora®, Twaron®), РВО (полифенилен бензобисоксазол) (например, известный под торговой маркой Zylon®), термотропный полимер (например, известный под торговой маркой Vectran®) и РТФЕ (политетрафторэтилен).

В качестве дополнительных синтетических волокон предпочтительно используют волокна РТФЕ. Было показано, что комбинация волокон НРРЕ и волокон РТФЕ, улучшает долговечность в применениях при изгибе, таких как применения с циклическим изгибом на шкиве, как описано, например, в WO 2007/062803 A1. Удельная прочность волокон РТФЕ значительно ниже, чем волокон НРРЕ, и не вносит эффективного вклада в статическую прочность каната. Однако удельная прочность волокон РТФЕ составляет по меньшей мере 0,3, предпочтительно по меньшей мере 0,4 или по меньшей мере 0,5 Н/текс, чтобы предотвратить обрыв волокон во время обработки, смешивания с другими волокнами и/или во время изготовления каната. Верхний предел удельной прочности волокон РТФЕ отсутствует, но удельная прочность доступных волокон обычно составляет не более около 1 Н/текс. Относительное удлинение при разрыве волокон РТФЕ обычно выше, чем волокон НРРЕ.

Свойства волокон РТФЕ и способы изготовления таких волокон были описаны в многочисленных публикациях, включая EP 0648869 A1, US 3655853, US 3953566, US 5061561, US 6117547 и US 5686033.

Подразумевается, что полимер РТФЕ является полимером, выполненным из тетрафторэтилена в качестве основного мономера. Предпочтительно полимер содержит менее 4 мол.%, более предпочтительно менее 2 или 1 мол.% других мономеров, таких как этилен, хлортрифторэтилен, гексафторпропилен, простой перфторпропилвиниловый эфир и т.п. РТФЕ обычно является полимером с очень высокой молекулярной массой, с высокой точкой плавления и высокой кристаллическостью, что делает его плавление фактически невозможным. Также очень ограничена его растворимость в растворителях. Поэтому волокна РТФЕ обычно изготавливают экструзией смеси РТФЕ и, необязательно, других компонентов ниже точки плавления РТФЕ в прекурсор волокна, например, мононить, ленту или лист с последующими стадиями переработки, подобными спеканию, и/или с последующей вытяжкой продуктов при повышенных температурах. Волокна РТФЕ, таким образом, обычно находятся в форме одной или большего числа структур, подобных мононити или ленте. Например, некоторые структуры, подобные ленте, скручивают в продукт, подобный нити. Волокна РТФЕ обладают определенной пористостью - в зависимости от процесса, применяемого при изготовлении прекурсора волокна и используемых условий последующей вытяжки. Кажущаяся плотность волокон РТФЕ может изменяться в широких пределах. У подходящих продуктов плотность находится в диапазоне около 1,2-2,5 г/см<sup>3</sup>.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения канат включает сердечник, вокруг которого свиваются волокна. Конструкция с сердечником полезна, когда желательно, чтобы пряди не сплющивались до овальной формы и чтобы канат сохранял свою форму при использовании.

Канат может дополнительно содержать теплопроводящие волокна, такие как металлические волокна, предпочтительно - в сердечнике. Этот вариант осуществления изобретения оказывается удобен, так как в центре каната обычно самая высокая температура. В этом варианте осуществления произведенное тепло, которое в ином случае сохранялось бы в центре каната, особенно быстро рассеивается вдоль продольного направления. Это особенно полезно для тех областей применения, где одна и та же часть каната подвергается многократному изгибу.

Предпочтительно массовая доля волокон НРРЕ составляет 70-98 мас.% от всех волокон в канате. Прочность каната значительно зависит от количества волокон НРРЕ в канате, так как волокна НРРЕ вносят больший вклад в прочность.

В тех вариантах осуществления, которые включают смесь волокон НРРЕ и других волокон, таких

как дополнительные синтетические волокна, как описано выше, эта смесь волокон может использоваться во всех частях каната. Смесь может быть в канатной нити, выполненной из волокон, в стренгах, выполненных из канатных нитей и/или в конечном канате, выполненном из стренг. Некоторые варианты осуществления представлены далее для иллюстрации возможных конструкций каната. Следует отметить, что эти варианты осуществления служат только иллюстративным целям и не представляют все возможные смеси, подпадающие под объем настоящего изобретения.

В одном варианте осуществления различные типы волокон формируют в канатную нить. Из канатных нитей изготавливают стренги, и из стренг получают конечный композитный канат.

В другом варианте осуществления каждая канатная нить выполнена из одного типа волокон, т.е. первая канатная нить выполнена из первого типа волокон, вторая канатная нить выполнена из второго типа волокон и т.д. Из первых, вторых и необязательно дополнительных канатных нитей изготавливают стренги и из стренг изготавливают конечный композитный канат.

В другом варианте осуществления каждая канатная нить сделана из одного типа волокон. Каждая стренга выполнена из одного типа канатных нитей. Из стренг, каждая из которых выполнена из различного типа волокон, изготавливают конечный композитный канат.

В следующем варианте осуществления некоторые канатные нити или стренги выполнены из одного типа волокон, а некоторых канатные нити или стренги выполнены из двух или большего числа типов волокон.

Канат по изобретению может иметь различные исполнения, включая канат кабельтовой свивки, плетеный, параллельной свивки (с покрытием), и стальной канат. Число стренг в канате также может широко меняться, но обычно составляет по меньшей мере 3 и предпочтительно не более 16 для достижения комбинации хороших характеристик и простоты изготовления.

Предпочтительно канат по изобретению является плетеным канатом для обеспечения прочного каната с уравновешенным крутящим моментом, который сохраняет связность во время использования. Известно много типов плетения, отличающихся способами, которыми формируется канат. Подходящие конструкции включают сутажные пряди, трубчатые пряди и плоские пряди. Трубчатые или круглые пряди являются наиболее употребительными прядями для прядения каната и обычно состоят из двух наборов стренг, которые переплетены по различным возможным схемам. Число стренг в трубчатой пряди может меняться в широких пределах. В частности, если число стренг велико, и/или если стренги являются относительно тонкими, у трубчатой пряди может быть полая средняя часть; и прядь может сжиматься в вытянутую форму.

Число стренг в плетеном канате по изобретению предпочтительно составляет по меньшей мере 3. Верхний предел числа стренг отсутствует, хотя на практике у канатов обычно не более 32 стренг. Особенно подходящим является конструкция, сплетенная из 8- или 12-стренг. Такие канаты обеспечивают благоприятную комбинацию удельной прочности и стойкости к усталости при изгибе и могут быть изготовлены без излишних затрат на относительно простых машинах.

Канат по изобретению может иметь конструкцию, в которой шаг скрутки (длина одного витка стренги в плетеной конструкции) или период плетения (длина шага отнесенная к ширине плетеного каната) не являются особенно важными. Подходящий шаг скрутки и период плетения находятся в диапазоне 4-20 диаметров каната. Большой шаг скрутки или период плетения может привести к менее плотному канату с большей эффективностью использования прочности, но при этом менее жесткому и с более сложной свивкой. Слишком маленький шаг скрутки или период плетения значительно уменьшает удельную прочность. Поэтому предпочтительно шаг скрутки или период плетения составляет около 5-15 диаметров каната, более предпочтительно 6-10 диаметров каната.

В канате по изобретению конструкция стренг, также называемых первичными стренгами, не является особенно важной. Специалист в данной области техники может выбрать подходящие конструкции кабельтовых или плетеных стренг и коэффициент крутки или период плетения так, чтобы получить канат сбалансированный и без крутящего момента.

В особом варианте осуществления изобретения каждая первичная стренга сама является плетеным канатом. Предпочтительно стренги являются круглыми прядями, сделанными из четного числа вторичных стренг, также называемых канатными нитями и включающих полимерные волокна. Число вторичных стренг не ограничено и может, например, колебаться от 6 до 32; с предпочтительными значениями 8, 12 или 16 ввиду доступности станков для изготовления таких стренг. Специалист в данной области техники может выбрать тип конструкции и линейную плотность стренг относительно искомой конечной конструкции и размера каната на основе своих знаний или с помощью некоторых вычислений или экспериментирования.

Вторичные стренги или канатные нити, содержащие полимерные волокна, могут быть различной конструкции, также в зависимости от желаемого каната. Подходящие конструкции включают крученое волокно; но также могут быть использованы и плетеные веревки или шнуры, подобные круглому канату. Подходящие конструкции указаны, например, в US 5901632.

Канат по изобретению может быть изготовлен известными способами производства каната из полимерных волокон. Композиция покрытия, включающая сшиваемые силиконовые полимеры, может

быть нанесена на волокна и отверждена для формирования покрытия, включающего сшитый силиконовый полимер, и затем из волокон может быть изготовлен канат. Также композиция покрытия, включающая сшиваемые силиконовые полимеры, может быть нанесена и после изготовления каната. Разумеется, композицию покрытия можно наносить и на канатные нити, собранные из волокон, или на стренги из канатных нитей. Предпочтительно композицию покрытия наносят на волокна до изготовления каната. Преимущество этого состоит в том, что достигается гомогенная пропитка каната композицией покрытия независимо от диаметра каната.

Один из предпочтительных способов изготовления каната, включающего высокопрочные волокна, включает стадии нанесения композиции покрытия, содержащего сшиваемый силиконовый полимер, на высокопрочные волокна и/или канат и воздействия на высокопрочные волокна и/или канат температуры 120-150°C для формирования на канате и/или волокнах НРРЕ покрытия, включающего сшитый силиконовый полимер.

Хотя применение волокон по изобретению главным образом описано для случая канатов, другие известные области применения высокопрочных волокон также входят в объем настоящего изобретения. В частности, волокна могут быть использованы при изготовлении сети, такой как рыболовная сеть. Было показано, что прочность узла волокон по изобретению лучше, чем у волокон без покрытия.

Волокна также можно ткать или иным образом компоновать для создания ткани для различных применений, таких как текстильное дело.

Кроме того, волокна по изобретению проявляют улучшенную технологичность при изготовлении канатов или других изделий из нитей. Лучшая технологичность означает, что нити, содержащие волокна изобретения, гладко движутся в механизмах, используемых для изготовления канатов, и при контакте нитей с различными элементами механизма, такими как ролики, входные отверстия и т.д. нити не перегибаются и не повреждаются. Таким образом, плести или ткать нити становится легче.

Предпочтительно композицию покрытия наносят в две стадии. В рамках этого предпочтительного способа смешивают первую эмульсию, включающую сшиваемый силиконовый полимер и сшивающий реагент, и вторую эмульсию, включающую сшиваемый силиконовый полимер и металлический катализатор. Канат и/или волокна погружают в эту смесь. Затем композицию покрытия отверждают.

Погружение волокон в композицию покрытия может быть выполнено во время процесса изготовления волокна. Процесс изготовления волокон включает по меньшей мере одну стадию вытяжки. Стадия вытяжки может иметь место после стадии погружения.

Способ по изобретению также может дополнительно включать стадию последующего растяжения первичных стренг перед стадией плетения, или, альтернативно, стадию последующего растяжения каната. Таковую стадию растяжения предпочтительно выполняют при повышенной температуре, но ниже точки плавления (самой низкой из них) волокон в стренгах (=термонапряжение); предпочтительно при температуре 100-120°C. Такая стадия последующего растяжения описана в EP 398843 B1 или US 5901632.

#### **Осуществление изобретения**

Настоящее изобретение далее подробно описано со ссылкой на примеры.

Сравнительный пример А.

Изготавливают канат диаметром 16 мм, состоящий из волокон НРРЕ. В качестве волокон НРРЕ используют Дунеема™ SK 75, 1760 дтекс, поставляемые DSM в Нидерландах. Канатные нити состоят из 8×1760 дтекс, 20 витков на метр S/Z. Из нитей готовят стренги. Стренга состоит из 1+6 канатных нитей, 20 витков на метр Z/S. Из стренг готовят канат. Канат состоит из 12 переплетенных стренг с периодом плетения 109 мм, т.е. около 7 диаметров каната. Средняя прочность на разрыв каната составляет 22,5 кН.

Проверяют усталость каната при изгибе. В этом испытании канат сгибают на свободно вращающемся шкиве диаметром 400 мм. Прикладывают нагрузку к канату и циклически повторяют движение назад и вперед по шкиву до разрушения каната. Каждый цикл механизма производит два цикла прямая-согнутая-прямая подвергающейся воздействию секции каната, зоны двойного изгиба. Ход двойного изгиба составляет 30 диаметров каната. Время цикла составляет 12 с на цикл механизма. Сила, прилагаемая к канату, составляет 30% средней прочности на разрыв испытываемого каната.

Канат разрушается после 1888 циклов механизма.

Пример 1.

Композицию покрытия готовят из первой эмульсии, включающей реакционноспособный силиконовый полимер, предварительно смешанный со сшивающим реагентом, и второй эмульсии, включающей силиконовый полимер и металлический катализатор. Первая эмульсия является эмульсией, поставляемой Dow Corning, содержащей 30,0-60,0 мас.% диметилсилоксана с диметилвинильными концевыми группами и 1,0-5,0 мас.% диметил, метилводородсилоксана (Syl-off® 7950 Эмульсия покрытия (Emulsion Coating)). Вторая эмульсия является эмульсией, поставляемой Dow Corning, содержащей 30,0-60,0 мас.%, диметилсилоксана с диметилвинильными концевыми группами и платиновый катализатор (Syl-off® 7922 Эмульсия катализатора (Catalyst Emulsion)). Первую эмульсию и вторую эмульсию смешивают в весовом отношении 8,3:1 и разбавляют водой до концентрации 4 мас.%.

Волокна НРРЕ, поставляемые DSM в Нидерландах как Дунеема® SK 75, 1760 дтекс, погружают в

композицию покрытия при комнатной температуре. Волокна нагревают в печи при температуре 120°C так, чтобы проходила сшивка. Канат, той же конструкции, что описана для сравнительного эксперимента А, изготавливают из покрытых волокон НРРЕ.

Усталость каната при изгибе проверяют согласно той же методике, что и в сравнительном эксперименте А. Канат разрушается после 9439 циклов механизма.

Из сравнения результатов сравнительного примера А и примера 1 можно видеть, что стойкость каната к усталости при изгибе значительно улучшается при использовании сшитого силиконового покрытия.

Сравнительный пример В.

Волокна НРРЕ, поставляемые DSM в Нидерландах как Dyneema® SK 75, 1760 дтекс, погружают в композицию покрытия, содержащую силиконовое масло (Wacker C800 Wacker Coating), при комнатной температуре и высушивают. Канат диаметром 5 мм изготавливают из покрытых волокон НРРЕ. Конструкция стренг составляет 4×1760 дтекс, 20 витков на метр S/Z. Из стренг изготавливают канат. Канат состоит из 12×1 переплетенных стренг с шагом 27 мм. Средняя прочность каната на разрыв составляет 18248 Н.

Испытывают канат на усталость при изгибе. В этом испытании канат сгибают тремя свободновращающимися шкивами диаметром 50 мм. Эти три шкива расположены зигзагообразно и канат размещают на шкивах так, чтобы на каждом из шкивов была зона изгиба каната. К канату прикладывают груз и повторяют цикл на шкивах до разрушения каната. За один цикл механизма шкивы вращаются в одном направлении и затем в противоположном направлении, таким образом канат проходит шесть раз по шкиву за один цикл механизма. Ход этого изгиба составляет 45 см. Время цикла составляет 5 с за цикл механизма. Сила, прилагаемая к канату, составляет 30% средней прочности на разрыв каната.

Канат разрушается после 1313 циклов механизма.

Пример 2.

Волокна НРРЕ, поставляемые DSM в Нидерландах как Dyneema® SK 75, 1760 дтекс, покрывают композицией покрытия, как описано в примере 1. Изготавливают канат той же конструкции, что описана в сравнительном эксперименте В. Его испытывают на усталость при изгибе так же, как в сравнительном примере В. Канат разрушается после 2384 циклов механизма.

Из сравнения результатов сравнительного примера В и примера 2 можно видеть, что стойкость каната к усталости при изгибе значительно улучшается при использовании сшитого силиконового покрытия по сравнению с силиконовым покрытием, неспособным к сшивке.

Сравнительный пример С.

Канат диаметром 5 мм изготавливают из волокон НРРЕ, поставляемых DSM в Нидерландах как Dyneema® SK 75, 1760 дтекс. Стренги состоят из 4×1760 дтекс, 20 витков на метр S/Z. Из стренг изготавливают канат. Канат состоит из 12×1 переплетенных стренг с шагом 27 мм. Средняя прочность на разрыв каната составляет 18750 Н.

Канат испытывают на усталость при изгибе так же, как в сравнительном примере В. Канат разрушается после 347 циклов механизма.

Пример 3.

Канат сравнительного примера С покрывают покрытием из примера 1 за исключением того, что концентрация смешанной эмульсии составляет 40% твердого вещества. Канат погружают в композицию покрытия при комнатной температуре. Затем канат нагревают в печи при температуре 120°C так, чтобы имела место сшивка.

При испытании на усталость при изгибе сравнительного примера В канат разрушается после 3807 циклов механизма.

Пример 4.

Канат сравнительного эксперимента С покрывают первой эмульсией: Silcolease® Emulsion 912 и второй эмульсией с катализатором: Silcolease® Emulsion Catalyst 913 (поставляемой Bluestar Silicones). Первую и вторую эмульсии смешивают в весовом отношении 100:10 и разбавляют водой до концентрации 4 мас.%. Методика нанесения такая же, как в примере 3.

При испытании на усталость при изгибе сравнительного примера В канат разрушается после 1616 циклов механизма.

Эксперименты 3 и 4 показывают, что и нанесение сшитого силиконового покрытия по изобретению непосредственно на канат приводит к улучшенным характеристикам при изгибе по сравнению с канатом без покрытия (сравнительный пример С).

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Высокопрочное волокно с покрытием из сшитого силиконового полимера, где высокопрочное волокно представляет собой волокно из высокомолекулярного полиэтилена (НРРЕ) и где степень сшивки сшитого силиконового полимера составляет по меньшей мере 20%.

2. Высокопрочное волокно по п.1, в котором степень сшивки сшитого силиконового полимера составляет по меньшей мере 30%.

3. Высокопрочное волокно по п.1 или 2, в котором волокно выполнено из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (УНМВРЕ) с характеристической вязкостью по меньшей мере 5 дл/г, определенной в декалине при 135°C.

4. Высокопрочное волокно по любому из пп.1-3, в котором покрытие, включающее сшитый силиконовый полимер, получено нанесением на волокно композиции покрытия, включающей сшиваемый силиконовый полимер; и сшивкой сшиваемого силиконового полимера.

5. Высокопрочное волокно по п.4, в котором сшиваемый силиконовый полимер включает силиконовый полимер с концевой группой, пригодной для сшивки.

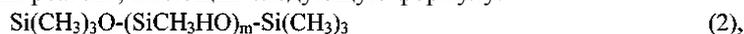
6. Высокопрочное волокно по п.5, в котором сшиваемая концевая группа является винильной группой.

7. Высокопрочное волокно по любому из пп.4-6, в котором сшиваемый силиконовый полимер имеет следующую формулу:



где n является числом от 2 до 200.

8. Высокопрочное волокно по любому из пп.4-7, в котором композиция покрытия дополнительно включает сшивающий реагент, имеющий следующую формулу:



где m является числом от 2 до 200.

9. Высокопрочное волокно по любому из пп.4-8, в котором композиция покрытия дополнительно включает платиновый катализатор.

10. Канат, включающий волокна из высокомолекулярного полиэтилена (НРРЕ), обладающие покрытием, включающим сшитый силиконовый полимер, где степень сшивки сшитого силиконового полимера составляет по меньшей мере 20%.

11. Стрэнга, включающая волокна из высокомолекулярного полиэтилена (НРРЕ), обладающие покрытием, включающим сшитый силиконовый полимер, где степень сшивки сшитого силиконового полимера составляет по меньшей мере 20%.

12. Применение высокопрочного волокна по любому из пп.1-9 для изготовления каната с улучшенной стойкостью к усталости при изгибе.

13. Применение высокопрочного волокна по любому из пп.1-9 для изготовления рыболовной сети.

14. Способ изготовления покрытых волокон из высокомолекулярного полиэтилена (НРРЕ), включающий стадии, на которых:

а) на волокна из высокомолекулярного полиэтилена (НРРЕ) наносят композицию покрытия, включающую сшиваемый силиконовый полимер;

б) силиконовый полимер сшивают, так что степень сшивки сшитого силиконового полимера составляет по меньшей мере 20%.

15. Способ изготовления каната, включающего волокна из высокомолекулярного полиэтилена (НРРЕ), включающий стадии, на которых:

а) на волокна из высокомолекулярного полиэтилена (НРРЕ) наносят композицию покрытия, включающую сшиваемый силиконовый полимер;

б) силиконовый полимер сшивают, так что степень сшивки сшитого силиконового полимера составляет по меньшей мере 20%;

с) из покрытых волокон, полученных на стадии б), изготавливают канат.

