

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96191371.1

[45] 授权公告日 2001 年 9 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1070545C

[22] 申请日 1996.6.5

[21] 申请号 96191371.1

[30] 优先权

[32] 1995.6.8 [33] DE [31] 19520990.7

[86] 国际申请 PCT/EP96/02449 1996.6.5

[87] 国际公布 WO96/41907 德 1996.12.27

[85] 进入国家阶段日期 1997.7.8

[73] 专利权人 瓦克化学有限公司

地址 联邦德国慕尼黑

[72] 发明人 彼得·奇尔纳 约翰内斯·金克尔

迪特尔·戈尔策尔

[56] 参考文献

CN1042385 1990.5.23 D02G3/00

CN1050749 1991.4.17 D04H1/04

EP483037 1993.12.8 B05D7/14

US2354744 1944.8.1 D01D5/00

审查员 姚文

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 甘玲

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 可熔性无氯乙酸乙烯酯共聚物纤维

[57] 摘要

本发明涉及基于乙酸乙烯酯共聚物的可熔的乙酸乙烯酯共聚物纤维,包括:a)至少40.0%(重量)的乙酸乙烯酯单元,b)15.0—50.0%(重量)的无氯、乙烯基化的不饱和单体中的一种或多种单体单元,所说的单体的均聚物的玻璃转化温度 T_g 为 40—120℃,c)0.1—15.0%(重量)的乙烯基化的不饱和单体中的一种或多种单体单元,所说的单体的均聚物的玻璃转化温度 T_g 为 -100—0℃。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、基于乙酸乙烯酯共聚物的可熔的乙酸乙烯酯共聚物纤维，该共聚物纤维的线性密度为 3~25 分特，韧度 5~10 cN/特，分子量对应于 Fikentscher K 值为 30~80，软化范围为 60~150℃，该共聚物纤维包括：

a) 至少 40.0%（重量）的乙酸乙烯酯单元，

b) 15.0—50.0%（重量）的无氯、乙烯基化的不饱和单体中的一种或多种单体单元，所说的单体的均聚物的玻璃转化温度 T_g 为 40—120℃，选自在其相对于羧基的 α 位上包含一个叔碳原子、并且碳原子数为 5—9 个的饱和脂肪单羧酸的乙烯基酯，或富马酸二甲酯、富马酸二异丙酯、富马酸二叔丁酯、富马酸甲基叔丁基酯、马来酸二甲酯、马来酸二异丙酯、马来酸二叔丁酯、马来酸甲基叔丁基酯、丙烯酸 4—叔丁基—环己基酯、丙烯酸叔丁基酯、甲基丙烯酸甲酯或 N—乙烯基吡咯烷酮，

c) 0.1—15.0%（重量）的乙烯基化的不饱和单体中的一种或多种单体单元，所说的单体的均聚物的玻璃转化温度 T_g 为 -100—0℃，选自月桂酸乙烯基酯、马来酸二丁酯、马来酸二—2—乙基己酯、富马酸二正丁酯、富马酸二—2—乙基己酯、乙烯和，在其相对于羧基的 α 位上包含一个叔 C 原子、并具有 10 个碳原子的饱和脂肪单羧酸的乙烯基酯。

2、用于生产可熔的乙酸乙烯酯共聚物纤维的方法，包括如下步骤：

A) 共聚物单体组合在有机溶剂或水悬浮液中进行自由基聚合，其中所说的组合物包含至少 40.0%（重量）的乙酸乙烯酯单元；15.0—50.0%（重量）的一种或多种无氯、乙烯基化的不饱和单体，所说的单体的均聚物的玻璃转化温度 T_g 为 40—120℃，选自在其相对于羧基的 α 位上包含一个叔碳原子、并且碳原子数为 5—9 个的饱和脂肪单羧酸的乙烯基酯，或富马酸二甲酯、富马酸二异丙酯、富马酸二叔丁酯、富马酸甲基叔丁基酯、马来酸二甲酯、马来酸二异丙酯、马来酸二叔丁酯、马来酸甲基叔丁基酯、丙烯酸 4—叔丁基—环己基酯、丙烯酸叔丁基酯、甲基丙烯酸甲酯或 N—乙烯

基吡咯烷酮；0.1—15.0%（重量）的一种或多种乙烯基化的不饱和单体，所说的单体的均聚物的玻璃转化温度 T_g 为 $-100-0^{\circ}\text{C}$ ，所说的单体的均聚物的玻璃转化温度 T_g 为 $-100-0^{\circ}\text{C}$ ，选自月桂酸乙烯基酯、马来酸二丁酯、马来酸二-2-乙基己酯、富马酸二正丁酯、富马酸二-2-乙基己酯、乙烯和，在其相对于羧基的 α 位上包含一个叔 C 原子、并具有 10 个碳原子的饱和脂肪单羧酸的乙烯基酯；

B) 通过沉淀、抽滤或经蒸馏及干燥除去液相而分离出乙酸乙烯酯共聚物，和

C) 由溶液或熔化物中对乙酸乙烯酯共聚物进行纺丝。

3、按照权利要求 1 或 2 的乙酸乙烯酯共聚物纤维作为纤维粘合剂用于粘合天然或合成纤维材料的应用。

说明书

可熔性无氯乙酸乙烯酯共聚物纤维

本发明涉及可熔性无氯乙酸乙烯酯共聚物纤维，还涉及它们的生产方法及它们作为纤维性粘合剂的应用。

为了增加耐机械负载性，纤维结构如非纺织物用粘合剂进行粘合。这些粘合剂可以固体形式如粉末或纤维使用，或者以液体形式如溶液或分散液使用。与含水粘合剂分散液相比，纤维性粘合剂具有许多优点。通过含水分散液粘接非纺织物需要特定的涂敷机器和干燥装置以除去分散液中的水相。除了设备方面的费用外，在除去水分方面的能耗也相当大。与此相反，纤维性粘合剂可以与欲粘接的纤维一起在用于生产片样结构的织物的常规装置中进行。例如，粘合剂纤维可与欲粘接的纤维一起敷设，可通过加热至粘合剂纤维的熔点而以非常低的能耗使纤维材料粘接。

常规的用于粘接片样结构织物的可熔融纤维的实例是，聚烯烃如聚乙烯或聚丙烯纤维，或聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维。然而，这些纤维的不足之处在于在很窄的温度范围内其熔化粘度会发生急剧变化。在这些纤维的加工过程中，在热粘接过程中的温度与停留时间必须非常准确，这是由于即使温度变化非常小也可能引起熔化的纤维性粘合剂流出。

基于乙酸乙烯酯 / 乙烯基氯共聚物纤维的共聚物纤维（CP 纤维）进行的加工可以在较宽的温度范围内进行。这些纤维的缺点是氯含量高，它将导致与其粘接的织物处置及再次使用时的的问题。

本发明的目的是提供一种可熔化的热塑性纤维，该纤维与 CP 纤维具有相同的熔化特征，但不含氯。此外，使得该聚合物的熔融纺丝成为可能，从而避免仅可在溶液中进行纺丝的聚合物的处置问题。

本发明涉及基于乙酸乙烯酯共聚物的可熔的乙酸乙烯酯共聚物纤维，包括：

a) 至少 40.0%（重量）的乙酸乙烯酯单元，

b) 15.0—50.0% (重量) 的无氯、乙烯基化的不饱和单体中的一种或多种单体单元, 所说的单体的均聚物的玻璃转化温度 T_g 为 40—120°C,

c) 0.1—15.0% (重量) 的乙烯基化的不饱和单体中的一种或多种单体单元, 所说的单体的均聚物的玻璃转化温度 T_g 为 -100—0°C, 以 100% (重量) 表示的数值之和为 100%。

优选的乙酸乙烯酯共聚物包含 60—70% (重量) 的乙酸乙烯酯, 15—25% (重量) 的一种或多种单体 b), 3—10% (重量) 的一种或多种单体 c)。为了得到最佳的熔化粘度, 优选分子量相应于 Fikentscher K 值 (在 1% 的四氢呋喃 / 水 93: 7 (v / v) 的溶液中, 按照 DIN 53726 测得) 为 30—80 的乙酸乙烯酯共聚物。

优选的共聚用单体 b) 为在其相对于羧基的 α 位上包含一个叔碳原子、并且碳原子数为 5—9 个的饱和脂肪单羧酸的乙烯基酯, 例如 VeoVa5® 或 VeoVa9®, 或富马酸二甲酯、富马酸二异丙酯、富马酸二叔丁酯、富马酸甲基叔丁基酯、马来酸二甲酯、马来酸二异丙酯、马来酸二叔丁酯、马来酸甲基叔丁基酯、丙烯酸 4—叔丁基—环己基酯、丙烯酸叔丁基酯、甲基丙烯酸甲酯或 N—乙烯基吡咯烷酮。其中特别优选富马酸二异丙酯作为共聚用单体 b)。

优选的共聚用单体 c) 为月桂酸乙烯基酯、马来酸二丁酯、马来酸二—2—乙基己酯、富马酸二正丁酯、富马酸二—2—乙基己酯、乙烯和, 在其相对于羧基的 α 位上包含一个叔 C 原子、并具有 10 个碳原子的饱和脂肪单羧酸的乙烯基酯 (VeoVa10®)。其中特别优选马来酸二丁酯、马来酸二—2—乙基己酯和乙烯作为共聚用单体 c)。

按照本发明的乙酸乙烯酯共聚物的软化范围优选为 60—150°C, 特别优选为 80—120°C。纤维的线性密度优选为 3—25 分特。其中特别优选 3—6 分特和 17—25 分特。韧度优选为 5—10 cN / 特。纤维长度可按照要求进行调节。对粘合纸而言, 纤维的长度优选为 4—10 mm, 而对粘合织物而言, 纤维的长度优选为 40—70 mm。

本发明还涉及用于生产可熔性的乙酸乙烯酯共聚物纤维的方法, 包括如下步骤:

A) 共聚单体组合物在有机溶剂或水悬浮液中进行自由基聚合, 其中所说的组合物包含至少 40.0% (重量) 的乙酸乙烯酯单元; 15.0—50.0% (重量) 的一种或多种

无氯、乙烯基化的不饱和单体，所说单体的均聚物的玻璃转化温度 T_g 为 $40-120^{\circ}\text{C}$ ； $0.1-15.0\%$ （重量）的一种或多种乙烯基化的不饱和单体，所说的单体的均聚物的玻璃转化温度 T_g 为 $-100-0^{\circ}\text{C}$ 。

B) 通过沉淀、抽滤或经蒸馏及干燥除去液相而分离出乙酸乙烯酯共聚物，和

C) 由溶液或熔化物中对乙酸乙烯酯共聚物进行纺丝。

在悬浮聚合中成功使用的保护性胶体尤其为聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯醇，纤维素衍生物，如羟乙基纤维素，含羧酸的乙烯基酯共聚物，以及无机分配剂 (distributor) 如氢氧化铝或氢氧化镁。以共聚单体的用量计，所采用的保护性胶体的用量优选为 $0.05-3.0\%$ （重量）。如果需要的话，在悬浮聚合过程中也可以加入少量的乳化剂。以共聚单体的用量计，优选以 $0.001-1.0\%$ （重量）的用量使用硫酸烷基酯或烷基磺酸酯是特别适宜的。

聚合可以通过起始混合物方法或进料方法进行。对进料方法而言，与任何起始混合物具有相同的组成或不同的组成均是可能的。

用于悬浮聚合和溶液聚合的引发剂为常规的有机过氧化物和偶氮化合物，如过氧二碳酸二丁酯、过氧二碳酸双（4-叔丁基环己基）酯、过氧二碳酸双（2-乙基己基）酯、过氧二碳酸二鲸蜡酯、过氧新戊酸叔丁酯、二月桂基过氧化物、二苯甲酰过氧化物、二枯基过氧化物、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、2,2-双（叔丁基过氧）丁烷、叔丁基过氧化氢、过氧二碳酸二环己酯和 2,2'-偶氮异丁腈。

聚合过程中可单独使用一种引发剂，或使用不同引发剂的混合物。对于悬浮聚合而言，使用具有不同分解温度（在给定的聚合温度下不同的半衰期）的引发剂的混合物是适宜的，以这种方式可以实现更快更连续的聚合反应。对于悬浮聚合而言，一种或多种引发剂通常与起始混合物一起引入到反应容器中，这是因为所使用的有机引发剂仅经水相扩散进入颗粒中很困难。对于在有机溶剂中的聚合而言，通常仅仅是一种或多种引发剂中的一部分开始引入到反应容器中是适宜的，而其余的则在反应过程中计量加入。进而，通常除了引发剂外，还优选加入还原化合物，如叔芳香胺或抗坏血酸。引发剂的用量以单体的总重量计为 $0.01-1.0\%$ （重量）。聚合温度为 $30-95^{\circ}\text{C}$ ，这取决于采用纯的加热系统还是氧化还原系统。为了使反应完全，在聚合反应结束

时，温度被调节至高于起始聚合温度。

按已知的方式对分子量进行控制：对溶液聚合而言，通过选择适宜转化常数的溶剂来实现。而对悬浮聚合而言，可通过加入调节剂如十二烷硫醇、巯基乙醇或乙醛来控制分子量。以共聚单体的用量计，调节剂的用量优选为 0.01—1.0%（重量）。

乙酸乙烯酯共聚物按照常规方式进行分离：对悬浮聚合而言，通过抽滤、用水洗涤及随后的干燥过程而分离。如果在有机溶剂中进行聚合，可通过在一种沉淀剂中进行沉淀而分离出共聚物，所说的沉淀剂的实例为甲醇或石油溶剂油，沉淀剂与溶液的体积比应至少为 5:1。聚合物也可以通过蒸出溶剂而分离。

通过常规的纺丝方法将粉末或颗粒状的乙酸乙烯酯共聚物纺成纤维。例如，在下列已知的常规纺丝方法中：Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4th, 11 卷, 249 页以下的几项(1976)。原则上，纤维的纺丝方法可以是溶液纺丝方法或熔融纺丝方法，其中优选熔融纺丝方法。

对采用熔融纺丝方法进行纺丝而言，乙酸乙烯酯共聚物优选在具有一个或多个螺杆并配有加热装置的熔化挤出机熔化。熔化温度通常高至 240℃，优选为 180—200℃，如果适宜的话，也可建立温度梯度。在优选压力为 50—100 巴下将熔化物泵送至纺丝头中。优选的是，将熔化物泵送至供给多个纺丝头的总管中，纤维的厚度可由孔径及卷曲速度进行控制。

挤出后，可以采用具有多个轱子的常规拉伸装置趁热进行拉伸。对于短纤维的生产而言，可采用切割轮将纤维切割成所希望的长度。可以采用已知的装置来对连续的纤维进行卷制。

本发明的乙酸乙烯酯共聚物纤维特别适宜作为纤维粘合剂用于粘合天然或合成纤维材料。这些材料的实例为：木纤维、纤维素纤维、羊毛、棉花、矿物纤维、陶瓷纤维、基于形成纤维的聚合物的合成纤维，如粘胶纤维或聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚酰胺、聚丙烯腈或碳纤维，或四氟乙烯的均聚或共聚物的纤维。

在粘接之前，将欲粘接的纤维散开成片状。该方法是已知的，且其主要取决于所采用的粘拉的纤维材料。纤维可以通过气流成网、湿法成网、直接纺丝或梳理装置对

其进行敷设。如果适宜的话，在用纤维性粘合剂之前，附加地，可能通过例如交叉铺网、针刺法或水喷粘接而使片状结构机械地粘接在一起。

对本发明的应用而言，纤维性粘合剂按照常规的方式与欲粘接的纤维混合。用于粘接纤维材料的纤维性粘合剂的量取决于所使用的面积，以欲粘接的纤维的重量计，其用量优选为 1—30%（重量）。

在一种优选的实施方案中，在欲粘接的纤维材料被敷设前，在一个纤维混合设备中使乙酸乙烯酯共聚物纤维与其混合，将纤维混合物敷设。也优选采用如下这样一种实施方案：将欲粘接的纤维材料与乙酸乙烯酯共聚物纤维一起加至一个梳理装置中。

对于以基于聚合物纤维的纤维材料的粘接来讲，乙酸乙烯酯共聚物可与纤维聚合物一起通过直接纺丝方法纺丝，由此方法得到的纤维混合物可以被敷设。

优选通过加热至 80—120℃而使纤维材料粘接，如果需要的话可在加压下进行。通过公知的装置进行粘接纤维材料的热处理，在加热的干燥隧道中，例如用可加热的胶凝鼓，或通过聚集的热空气气流（空气通过粘接）。

乙酸乙烯酯共聚物纤维特别用于粘接软性纤维材料，例如用于生产衬垫、绝缘材料和过滤器填絮。乙酸乙烯酯共聚物的另一个优选应用领域是将其用于使无纺材料具有热密封性，如茶袋纸或热密封的填絮。

乙酸乙烯酯共聚物纤维在生产针刺毡方面的应用也是优选的。在现有技术中，特别是基于苯乙烯 / 丁二烯橡胶、乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物及乙烯 / 乙酸乙烯酯 / 乙烯基氯共聚物的水分散液用来在涂层中使用。通过针刺法将分散液施加至纤维结构上并在热压延机中将其转化成为膜。当使用乙酸乙烯酯共聚物纤维时，干燥机的生产能力加大，因而生产时的能耗需求显著降低。省去了采用粘合剂时对分离设备的需求。

总之，在传统上采用含水系统的情形如粘接无纺材料时应用乙酸乙烯酯共聚物纤维的优点体现在大大地降低干燥费用及废水的排放量。与使用含水粘合剂的分散液相反，不存在喷淋或施加水分散液时的粘合剂损失问题。进而，也无需应用粘合剂的分离设备。

新型纤维相对于常规性能的另一个优点在于，基于热塑性的纤维是熔融粘度在一

个宽的温度范围内实际上保持恒定。在处理过程中的变动较之于常规的热塑性纤维并不太严重。

下述实施例用于说明本发明。

乙酸乙烯酯共聚物的制备

实施例 1

首先向 500 升的反应器中加入 194 升的去离子水、1.92 升的 0.1% 的醋酸铜溶液和 7.66kg 的 5% 的聚乙烯基吡咯烷酮溶液，该反应器设有棒式搅拌器、回流冷凝管、氮气吹扫及计量装置。在搅拌器以 40 转 / 分搅拌下，于室温下，向起始混合物中加入 7.66kg 的乙酸乙烯酯、0.48kg 的富马酸二异丙酯、0.48kg 的马来酸二正丁酯、0.242kg 的过氧二碳酸二环己酯、0.255kg 过新戊酸叔丁酯的混合物。然后，用氮气对反应器进行两次抽空及填充。

将混合物加热至反应温度为 55℃，搅拌速度增加至 100 转 / 分。当达至内部温度时，开始进入计量加入。计量加入的组分 1 为 66.1kg 的乙酸乙烯酯、16.8kg 的富马酸二异丙酯、4.31kg 的马来酸二正丁酯；计量加入的组分 2 为 0.632kg 的碳酸氢钠在 19.20 升去离子水中的溶液。两种组分在 300 分钟内以稳定的速率计量加入。计量加入结束后，内部温度保持在 55℃ 2 小时，随后加温至 70℃ 再保持 2 小时。在 70℃ 下抽真空半个小时。冷却至 25℃ 后，通过抽滤对产物进行过滤，用水重复进行洗涤。在流化床干燥器中进行干燥。干燥后残留的水分为 0.5%。

形成的粒状聚合物的平均粒径为 0.2mm，K 值为 63，玻璃转化温度 (DSC) 为 32℃，结块 (blocking) 温度为 45℃。

实施例 2

首先向 500 升的反应器中加入 194 升的去离子水、1.92 升的 0.1% 的醋酸铜溶液和 7.63kg 的 5% 的聚乙烯基吡咯烷酮溶液，该反应器设有棒式搅拌器、回流冷凝管、氮气吹扫及计量装置。在搅拌器以 40 转 / 分搅拌下，于室温下，向起始混合物中加入 6.67kg 的乙酸乙烯酯、0.95kg 的富马酸二异丙酯、0.95kg 的马来酸二正丁酯、

0.242kg 的过氧二碳酸二环己酯、0.255kg 过新戊酸叔丁酯的混合物。然后，用氮气对反应器进行两次抽空及填充。

将混合物加热至反应温度 55℃，搅拌速度增加至 100 转 / 分。当达至内部温度时，开始进行计量加入。计量加入的组分 1 为 58.1kg 的乙酸乙烯酯、22.9kg 的富马酸二异丙酯；计量加入的组分 2 包含 5.72kg 的马来酸二正丁酯；计量加入的组分 3 为 0.629kg 的碳酸氢钠在 19.10 升去离子水中的溶液。组分 1 和 3 在 300 分钟内以稳定的速率计量加入，组分 2 在 180 分钟内以稳定的速率计量加入。计量加入结束后，内部温度保持在 55℃ 2 小时，随后加温至 70℃再保持 2 小时。在 70℃下抽真空半个小时。冷却至 25℃后，通过抽滤对产物进行过滤，重复进行洗涤。在流化床干燥器中进行干燥。干燥后残留的水分为 1%。

形成的粒状聚合物的平均粒径为 0.2mm，K 值为 60，玻璃转化温度(DSC)为 41℃，结块温度为 50℃。

乙酸乙烯酯共聚物纤维的制备

实施例 1 制备的共聚物在具有 6 个加热区的挤出机中熔化，挤出机的温度梯度为 20℃，在螺杆的端侧螺杆起始处的温度为 180℃，共聚物经 5000 目 / cm² 的过滤器转移至纺丝泵中。在 31 巴的熔化压力下离开纺丝泵的熔化物通过歧管进行纺丝，该歧管具有直径为 0.4mm 的 6109 个喷丝头喷丝孔。用环境空气在 30 mm 宽的通道中对纤维线进行急冷处理，并在用水润湿的辊中进一步冷却。由拉伸机以 25 米 / 分的速度取出纤维。

软化范围>60℃；线性密度=15.0 分特；韧度=8.0cN/特。

在另一个实验中，来自实施例 1 的共聚物在具有 6 个加热区的挤出机中熔融，其中，螺杆起始处的温度为 180℃，温度梯度为 20℃，并经包含 100μm 筛和 10μm 筛的筛组件进入纺丝泵，经具有 0.2mm 喷丝孔直径的喷丝头进行纺丝。经卷取辊卷取纤维线，并缠绕（卷取速率>1000m/min），获得类似于前述的纤维制品。