

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99807606.6

[51] Int. Cl.

C08L 23/08 (2006.01)

D01F 6/30 (2006.01)

D01F 6/46 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年4月5日

[11] 授权公告号 CN 1249150C

[22] 申请日 1999.5.18 [21] 申请号 99807606.6

[30] 优先权

[32] 1998.5.18 [33] US [31] 60/086,059

[86] 国际申请 PCT/US1999/011031 1999.5.18

[87] 国际公布 WO1999/060060 英 1999.11.25

[85] 进入国家阶段日期 2000.12.20

[71] 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 M·F·兰革赫 R·M·帕泰尔

S·本萨森 J·M·马丁

T·H·赫欧 N·J·斯彻罗克

审查员 秦 艳

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程 伟

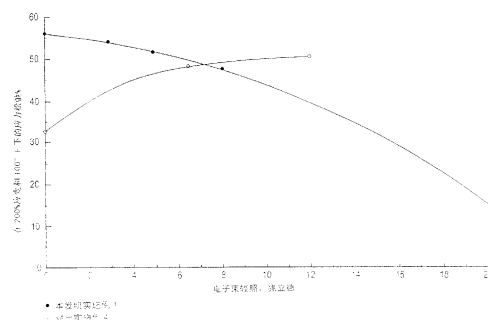
权利要求书 3 页 说明书 34 页 附图 5 页

[54] 发明名称

由经辐照和交联的乙烯聚合物制备的在升高的温度下具有弹性的制品和制备该制品的方法

[57] 摘要

本发明涉及耐热性弹性制品，该制品含有经固化、辐照或交联的乙烯聚合物，并涉及制备该制品的方法。具体地是，本发明涉及成型制品（例如薄膜或纤维），其特征是在升高的温度下具有较高的弹性，并含有基本上经固化、辐照或交联的均相支化的乙烯聚合物。本发明的弹性提高的制品特别适用于这样的用途，其中在升高的温度下必须保持优良的弹性，例如在约 100°F (38°C) 的体温下使用的个人卫生用品和一次性使用的防感染衣物。



1. 一种无硅烷交联剂的经辐照和交联的耐热性制品，该制品含有乙烯与至少一种 C₃-C₂₀ α-烯烃共聚所得的乙烯共聚体，其特征如下：

- 5 a)在成型、辐照和交联之前，共聚体密度小于 0.89 克 / 厘米³，或按照差示扫描量热法检测的 23℃ 下的 DSC 结晶度小于 26 重量%，和
b)二甲苯可萃取物少于或等于 70wt%。

2. 权利要求 1 所述的制品，其中所述乙烯共聚体是均相支化的乙烯聚合物。

10

3. 权利要求 2 的制品，其中所述均相支化的乙烯聚合物是均相支化的线型乙烯聚合物。

4. 权利要求 3 的制品，其中所述均相支化的线型乙烯聚合物的特征是在 -30℃ 和 150℃ 之间具有单个差示扫描量热法 DSC 的熔融峰。

5. 权利要求 2 的制品，其中所述均相支化的乙烯聚合物是基本上线型的乙烯聚合物，其特征是：

- (a)熔体流动比率， $I_{10} / I_2 \geq 5.63$ ，
20 (b)用凝胶渗透色谱法测定的分子量分布 M_w / M_n 由下式定义：
 $(M_w / M_n) \leq (I_{10} / I_2) - 4.63$ ，

(c)气相挤出流变学，以使基本上线型乙烯聚合物在表面熔体破裂开始时的临界剪切速率比线型乙烯聚合物在表面熔体破裂开始时的临界剪切速率至少高 50%，其中基本上线型乙烯聚合物和线型乙烯聚合物含有相同的共聚单体，线型乙烯聚合物的 I_2 和 M_w / M_n 与基本上线型乙烯聚合物的 I_2 和 M_w / M_n 相差 10% 以内，且其中用气相挤出流变测量法在相同的熔融温度下测定基本上线型乙烯聚合物和线型乙烯聚合物的各自的临界剪切速率，且

- (d)差示扫描量热法 DSC 的单熔融峰在 -30℃ 和 150℃ 之间，
30 (e)密度小于 0.89g/cm³”。

6. 一种无硅烷交联剂的经辐照或交联的耐热性成型弹性制品，其含有乙烯与至少一种 C_3-C_{20} α -烯烃共聚所得的乙烯共聚体，其特征在于在成型、辐照或交联之前，共聚体密度小于 0.87 克/厘米^3 ，或按照
5 差示扫描量热法检测的 23°C 下的 DSC 结晶度小于 12 重量%。

7. 一种无硅烷交联剂的耐热性成型弹性制品，它含有经辐照或交联的至少一种乙烯共聚体，其中该共聚体含有与至少一种 C_3-C_{20} α -烯烃共聚的乙烯，且其特征如下：

10 (a)在成型、辐照或交联之前，共聚体密度小于或等于 0.89 克/厘米^3 ，或按照差示扫描量热法检测的 23°C 下的 DSC 结晶度小于 26 重量%。

(b)在成型、辐照或交联之后，当用英斯特朗 instron 拉伸仪在 2 密耳的厚度下检测时，在 23°C 和 200% 的应变下，永久应变百分率小于
15 60%，

(c)经成型、辐照或交联之后，当用英斯特朗 instron 拉伸仪在 2 密耳的厚度下检测时，在 23°C 和 200% 的应变下，应变松弛百分率小于或等于 25%，且

(d) 经成型、辐照或交联之后，当用英斯特朗 instron 拉伸仪在 2
20 密耳的厚度下检测时，在 38°C 和 200% 的应变下，应变松弛百分率小于或等于 55%。

8. 一种无硅烷交联剂的经辐照或交联的耐热性成型制品，该制品含有乙烯与至少一种 C_3-C_{20} α -烯烃共聚所得的乙烯共聚体，其特征如
25 下：

a)在成型、辐照或交联之前，共聚体密度小于 0.89 克/厘米^3 ，或按照差示扫描量热法检测的 23°C 下的 DSC 结晶度小于 26 重量%，和

b)二甲苯可萃取物少于或等于 40wt%。

30 9. 一种无硅烷交联剂的经辐照或交联的弹性制品，该制品含有乙烯与至少一种 C_3-C_{20} α -烯烃共聚所得的乙烯共聚体，其特征如下：

-
- a)在成型、辐照或交联之前，共聚体密度小于 0.87 克 / 厘米³，或按照差示扫描量热法检测的 23℃下的 DSC 结晶度小于 12 重量%，和
- b)二甲苯可萃取物少于或等于 70wt%。
- 5 10. 一种无硅烷交联剂的经辐照或交联的弹性制品，该制品含有乙烯与至少一种 C₃-C₂₀ α-烯烃共聚所得的乙烯共聚体，其特征如下：
- a)在成型、辐照或交联之前，共聚体密度小于 0.89 克 / 厘米³，或按照差示扫描量热法检测的 23℃下的 DSC 结晶度小于 26 重量%，和
- b)二甲苯可萃取物少于或等于 70wt%
- 10 c)在 50%和 300%伸长下耐热性大于 250℃。
11. 权利要求 1-3 任一项所述的制品，其为弹性纤维形式。
12. 权利要求 8-10 任一项所述的制品，其为弹性纤维形式。

由经辐照和交联的乙烯聚合物制备的在升高的温度
下具有弹性的制品和制备该制品的方法

本发明涉及一种交联的耐热性弹性制品，它在升高的温度下具有弹性，含有经固化、辐照或交联的乙烯聚合物，并涉及制备交联的耐热性弹性制品的方法。具体地说，本发明涉及成型制品（例如薄膜或纤维），其特征是具有耐热性和在升高的温度下具有提高的弹性，并含有基本上经固化、辐照或交联的均相支化的乙烯聚合物。本发明的弹性提高的制品特别适用于这样的用途，其中在升高的温度下必须保持优良的弹性，例如在约 100 °F（38℃）的体温下使用的个人卫生用品和一次性使用的防感染衣物。

需要使用具有优异延伸性和弹性的材料来制备各种一次性使用的和耐久性制品，例如失禁衬垫、一次性使用的尿布、训练裤、运动服和家具覆盖饰物。延伸性和弹性是这样的性能特征，其作用是紧贴于穿着者的身体和物品的结构上。希望在重复使用时保持这种贴身性，并保持在体温下伸长和收缩。另外，对于失禁物品，特别希望该物品具有延伸性和弹性以保证舒适并提供安全保护以防止不必要的泄漏。

一次性使用的制品典型地是弹性复合材料，该材料通过聚合物薄膜、纤维、片材和吸收材料的组合以及制造技术的组合来制备。通过公知的方法来制备纤维，如纺丝粘合、熔体喷出、熔体纺丝和连续长丝缠绕技术，而薄膜和片材的成型方法典型地包括已知的挤出和共挤出技术，例如吹塑薄膜、流延薄膜、型材挤出、注塑、挤出涂覆和挤出压片。

当材料受到斜交力的作用之后具有高的弹性回复率（即永久应变百分率低）时，该材料具有典型的弹性。理想情况下，弹性材料的特征是三种重要性能的组合，即永久应变百分率低、应力或定应变载荷低，且应力或载荷松弛百分率低。即，应该（1）拉伸该材料所需的应

力或载荷低，(2)一旦拉伸该材料，不存在应力松弛或卸载，或应力松弛或卸载低，和(3)在拉伸、加偏压或应变停止之后完全回复或很大程度上回复到原有尺寸。

Lycra(弹力纤维)是嵌段聚氨酯弹性材料，该材料已知具有优良的弹性性能。但对于许多用途来说，Lycra的价格过于昂贵。另外，Lycra例如天然橡胶对臭氧、氯和高温的耐环境性能差，特别是在湿气的存在下。

如 Ferdinand Rodriguez 在聚合物体系的原理，242-43页，McGraw-Hill(1982)所述，天然橡胶的断裂伸长率一般随交联度的升高而降低。另外，在高的交联度下，甚至天然橡胶的断裂韧性也降低。

授权于 Obijeski 等人的美国专利 5,472,775 公开了含有至少一种基本上线型的乙烯均聚物的弹性材料，例如薄膜、条状材料、涂层、带状材料和片材。但美国专利 5,472,775 未公开这些材料在升高的温度下(即在室温以上的温度下)的性能。

W094/25647(Knight 等人)公开了由均相支化的基本上线型乙烯聚合物制备的弹性纤维和织物。据述这些纤维在 100%的应变下具有至少 50%的回复率(即少于或等于 50%的永久应变百分率)。但是 W094/25647 未公开这些纤维在升高的温度下的弹性，也未公开其耐高温性。

授权于 Davey 等人的美国专利 5,332,728 公开了含有经单中心催化的乙烯聚合物的弹性纤维。但是这些聚合物未经固化、辐照或交联，所以认为这些聚合物在升高的温度下的弹性差。

W095/29197(Penfold 等人)公开了可固化的硅烷接枝的基本上乙烯聚合物，该聚合物用于电线和电缆涂料、挡风条和纤维。W095/29197 报告的实施例包括含有硅烷接枝的基本上乙烯聚合物的纤维，其中该聚合物的密度为 0.868 克/米³和 0.870 克/米³。虽然例示的纤维在升高的温度下呈现提高的弹性回复，但是该专利未公开在升高的温度下的应力或载荷松弛百分率性能。

授权于 Reed 等人的美国专利 5,324,576 公开了经辐照交联的乙烯

/ α -烯烃共聚物的微纤维的弹性非织造网状物，优选该共聚物的密度小于0.9克/厘米³。美国专利5,324,576中报告的实施例包括乙烯聚合物，该聚合物的密度大于或等于0.871克/厘米³，且经过电子束辐照。但是Reed等人未公开这些经辐照的聚合物在升高的温度下的弹性性能。

授权于Kurtz等人的美国专利5,525,257公开了对齐格勒催化的线型低密度乙烯聚合物进行小于2兆立德的低水平辐照，使得延伸性和膜泡稳定性提高，且未检测到凝胶化。

授权于Benedyk等人的美国专利4,425,393公开了低模量纤维，该纤维的直径在0.5-3密耳（约1-37旦）的范围内。

授权于Hardy等人的加拿大专利935,598公开了包含各种乙烯聚合物的弹性纤维，其中对该纤维进行后拉伸（拉伸）并在拉伸时交联。

授权于Warren的美国专利4,957,790公开了使用促进辐照（pro-rad）的化合物，并通过辐照制备热收缩性线型低密度聚乙烯薄膜，该薄膜在制备期间具有提高的取向速率。在该专利的实施例中，Warren使用了齐格勒催化的乙烯聚合物，其密度大于或等于0.905克/厘米³。

尽管各种公开内容涉及弹性乙烯聚合物制品，包括含有可固化、辐照或交联的乙烯聚合物的制品，但是目前需要在价格上有优势的弹性制品，该制品在升高的温度下、特别是在约100°F的体温下具有优良的耐热性和弹性。也需要一种制备在升高的温度下具有优良弹性的弹性制品的方法。我们已发现本文所述的发明可完全满足这些和其它目的。

我们已发现含有经基本上固化、辐照或交联的乙烯聚合物的弹性制品，其中该聚合物的特征是聚合物密度小于0.89克/厘米³，特别是小于0.87克/厘米³，和最特别的是小于或等于0.865克/厘米³（或差示扫描量热法（DSC）检测的23℃下的结晶度小于26重量%，特别是小于12重量%，和最特别的是小于或等于8.5重量%）。这些新制品在室温下和在升高的温度下呈现优异的弹性。

总之，本发明提供经成型、固化、辐照或交联的耐热性制品，它含有乙烯与至少一种其它单体共聚所得的乙烯共聚体，其特征如下：

a) 在成型、固化、辐照或交联之前，聚合物密度小于 0.89 克/厘米³，或用差示扫描量热法检测的 23℃ 下的 DSC 结晶度小于 26 重量%，和

b) 对于熔融纺丝的纤维，以下表达式的值小于 0.75

$$\text{Abs} [\Delta E/E_0] + \text{Abs} [\Delta T/T_0]$$

其中从应力-应变曲线获得 ΔE 和 ΔT ，该曲线用 Instron 拉伸仪在 500 毫米/分钟的十字头速度和 10.2 厘米的测量长度下和由五个纤维试样的四次重复测试平均值来测定； ΔE 表示经固化、辐照或交联的聚合物与未固化、经辐照或未交联的共聚体在 0.4 克/旦的韧性下的伸长率的差异； E_0 表示未固化、经辐照或未交联的共聚体在 0.4 克/旦的韧性下的伸长率； ΔT 表示经固化、辐照或交联的聚合物与未固化、经辐照或未交联的聚合物在 300% 的伸长率下的韧性的差异（以克/旦计）； T_0 表示未固化、经辐照或未交联的共聚体在 300% 的伸长率下的韧性（以克/旦计）；和 Abs 表示绝对值。

本发明的另一个方面是经固化、辐照或交联的耐热性弹性纤维，该纤维含有可与至少一种其它单体共聚的乙烯，其中共聚体的特征如下：

a) 在成型、固化、辐照或交联之前，聚合物密度小于 0.89 克/厘米³，或用差示扫描量热法检测的 23℃ 下的结晶度小于 26 重量%，和

b) 对于熔融纺丝的纤维，以下表达式的值小于 0.75

$$\text{Abs} [\Delta E/E_0] + \text{Abs} [\Delta T/T_0]$$

其中从应力-应变曲线获得 ΔE 和 ΔT ，该曲线用 Instron 拉伸仪在 500 毫米/分钟的十字头速度和 10.2 厘米的测量长度下和由五个纤维试样的四次重复测试平均值来测得； ΔE 表示经固化、辐照或交联的聚合物与未固化、经辐照或未交联的共聚体在 0.4 克/旦的韧性下的伸长率的差异； E_0 表示未固化、经辐照或未交联的共聚体在 0.4 克/

旦的韧性下的伸长率； ΔT 表示经固化、辐照或交联的聚合物与未固化、经辐照或未交联的聚合物在 300% 的伸长率下的韧性的差异（以克/旦计）； T_0 表示未固化、经辐照或未交联的共聚体在 300% 的伸长率下的韧性（以克/旦计）；和 Abs 表示绝对值。

本发明的第三方面是耐热性成型弹性制品，该制品含有至少一种经固化、辐照或交联的乙烯共聚体，其中该共聚体含有可与至少一种其它单体共聚的乙烯，且该共聚体的特征如下：

(a) 在成型、固化、辐照或交联之前，聚合物密度小于 0.87 克/厘米³，

(b) 在成型、固化、辐照或交联之后，当用 Instron 拉伸仪在 2 密耳（51 毫米）的厚度下检测时，在 23℃ 和 200% 的应变下，永久应变百分率小于 60%，

(c) 经成型、固化、辐照或交联后，当用 Instron 拉伸仪在 2 密耳（51 毫米）的厚度下检测时，在 23℃ 和 200% 的应变下，应变松弛百分率小于或等于 25%，和

(d) 经成型、固化、辐照或交联之后，当用 Instron 拉伸仪在 2 密耳（51 毫米）的厚度下检测时，在 38℃ 和 200% 的应变下，应变松弛百分率小于或等于 55%。

本发明的第四方面是制备弹性制品的方法，包括以下步骤：

(a) 提供密度小于 0.87 克/厘米³ 的乙烯共聚体，

(b) 由该共聚体制备制品，和

(c) 在制备之后，将该制品进行加热或电离辐照或进行这两种操作。

本发明的第五方面是制备弹性制品的方法，包括以下步骤：

(a) 提供密度小于 0.87 克/厘米³ 的乙烯共聚体，

(b) 将促进辐照的交联添加剂引入共聚体中，

(c) 由该共聚体制备制品，和

(d) 在制备之后，将该制品进行加热或电离辐照或进行这两种操作。

优选，用挤出技术制备该制品（即，该方法包括使共聚体熔融）。

合适的挤出技术包括（但不限于）纤维熔融纺丝、纤维熔体喷出、吹塑薄膜、流延薄膜、注塑或滚塑技术。优选，在进行另外的加热或电离辐照之前使挤出物、长丝、网状物或制件冷却或在室温下淬火（即，使它们基本上固化）。在本发明的优选实施方案中，乙烯聚合物是均相支化的乙烯聚合物，特别是基本上线型的乙烯聚合物。在另一个优选的实施方案中，通过电子束辐照来进行电离辐照。

我们发现，（与天然橡胶不同）固化、辐照或交联（提高交联密度）并不降低均相支化的乙烯聚合物的断裂伸长率或断裂韧性，其中该聚合物的密度小于 0.89 克/厘米^3 ，且经固化、辐照或交联的均相支化的乙烯聚合物的制品（特别是纤维）呈现显著提高的耐热性。

我们也发现一系列乙烯聚合物经固化、辐照或交联能提供完全未预料到的弹性性能。具体地说，我们发现对于 0.87 克/厘米^3 上下的宽范围的聚合物密度来说，固化、辐照或交联可显著减小永久应变百分率性能（即提高弹性或弹性回复），且对环境应力或载荷松弛百分率性能无显著影响。虽然倾向于对密度等于或大于 0.87 克/厘米^3 的聚合物在升高的温度下的应力或载荷松弛百分率性能有不利影响（即，增加）或没有影响，但惊奇地是，固化、辐照和交联可显著减小（即，改进）乙烯共聚体在升高的温度下的永久应变百分率性能，其中该乙烯共聚体的密度少于 0.87 克/厘米^3 ，或在 23°C 下DSC结晶度小于12重量%。即，固化、辐照或交联是提供弹性材料和制品的有效方法，该材料和制品在升高的温度下具有优异的应力松弛特性。

不仅辐照或交联的显著不同的作用本身令人惊奇，而且这些结果也由于其它原因而令人惊奇。例如这些结果是令人惊奇和出乎预料的，因为在 0.87 克/厘米^3 的密度下，乙烯聚合物已经基本上是无定形的。即，一般预期，由于固化、辐照或交联所导致的弹性性能的过渡或转变将与聚合物的无定形现象有关；但是根据在 50°C 下的己烷萃取数据，该数据按照食物和药物管理（FDA）检测法中 21 37 C.F.R. § § 177.1520 (d)(3)(ii) 所述测定，乙烯聚合物在 0.89 克/厘米^3 和更低的密度下是基本上无定形的。假设在无定形或结晶度中之间有如

此小的差异，那么通常不能预期只在辐照或交联的作用下存在显著的弹性差异。

因此，与传统弹性材料例如天然橡胶和弹力纤维相比，本发明的成型弹性制品呈现独特的性能组合，例如断裂韧性、伸长率、弹性回复、耐氯和芳族/极性溶剂性、抗湿性、热老化和优异的高温力学性能。

图1是本发明实施例1和2与对比实验3、4和5在23℃下的应力松弛百分率对以兆立德计的电子束辐照的关系曲线。

图2是本发明实施例1和2与对比实验3、4和5在23℃下的永久应变百分率对以兆立德计的电子束辐照的关系曲线。

图3是本发明实施例1和2与对比实验3、4和5在38℃下的应力松弛百分率对以兆立德计的电子束辐照的关系曲线。

图4是本发明实施例6与对比实验7之间的应力-应变比较曲线。

图5是本发明实施例6的弹性回复率（作为应变伸长率）对伸长率（应变）的关系曲线。

本文所用的术语“弹性”指这样的材料，在200%的应变下，该材料的永久应变小于60%，特别是小于或等于25%（即特别大于或等于87.5%的回复率），并可该材料拉伸至比其松弛的未拉伸的长度至少大150%的延伸的斜长度。在本领域中也可将弹性材料称为“弹性体”和“弹性体的”。

本文所用的术语“非弹性”指不具有本文定义的弹性的材料或制品（即，该材料或制品的永久应变百分率大于25%）。

弹性材料和制品包括经固化、辐照或交联的制品或乙烯共聚体本身或这二者，以及（但不限于）含有经固化、辐照和/或交联的乙烯共聚体的纤维、薄膜、条状材料、带状材料、片材、涂层和模塑制品，优选的弹性制品是纤维和薄膜。

本文所用的术语“经辐照”或“经辐射”指乙烯聚合物、成型的乙烯共聚体或含有乙烯聚合物的制品经过至少3兆立德（或其当量）的辐照剂量，不论是否检测到二甲苯可萃取物的百分率降低（即，不溶凝胶的增加）。即，可能不是由于辐照而导致基本上交联。

本文所用的术语“经交联”或“经基本上交联”指乙烯聚合物、成型的乙烯共聚体或含有乙烯聚合物的制品的特征是含有小于或等于70重量%的二甲苯可萃取物（即，大于或等于30重量%的凝胶含量），优选大于或等于40重量%（即，大于或等于60重量%的凝胶含量），其中二甲苯可萃取物（和凝胶含量）按照 ASTM D-2765 测定。

本文所用的术语“经固化”或“经基本上固化”指乙烯共聚体、成型的乙烯共聚体或含有乙烯共聚体的制品经过或暴露于可诱导交联的处理操作。在本文中所用的这些术语涉及含有接枝硅烷的乙烯共聚体。

本文所用的术语“可固化的”或“可交联的”指乙烯共聚体、成型的乙烯共聚体或含有乙烯共聚体的制品未交联且未经过或未暴露于可诱导交联的处理操作，尽管乙烯共聚体、成型的乙烯共聚体或含乙烯共聚体的制品含有添加剂或官能团，其中这些添加剂或官能团将在经历或暴露于这种处理操作时进行交联。

在本发明的实施中，可通过本领域已知的任何方法来完成固化、辐照或交联，其中包括（但不限于）在存在或不存在交联剂时进行电子束辐照、 β -辐照、 γ -辐照、电晕辐照、过氧化物、烯丙基化合物和紫外辐照。优选电子束辐照。

合适的电子束辐照设备可从能源服务公司，Wilmington, Mass 获得，该设备的能力至少为100千电子伏特和至少为5千瓦。

本文所用的术语“促进辐照添加剂”指这样的化合物，该化合物在乙烯共聚体的正常制造或加工期间未被活化，但可通过升高温度（加热）至正常的制造或加工温度以上或通过电离能（或两者）而被活化，以进行一些可检测的凝胶化或优选基本上交联。

本文所用的术语“单组分丝”指含有单一聚合物区域或相畴且不含任何其它不同的聚合物区域（如双组分纤维时）的纤维。

本文所用的术语“熔融喷出”在通用意义上指将熔融的热塑性聚合物组合物从多个细小的通常为圆形的口模毛细管以熔融丝线或长丝的形式挤出成集束高速气流（例如空气）来形成纤维，气流的作用是

降低丝线或长丝的直径。所以，长丝或丝线被高速气流所携带并沉积在收集表面上以形成无规分布的熔体喷出纤维的网，该纤维的平均直径一般小于10微米。

本文所用的术语“纺丝粘合”在通用意义上指通过将熔融的热塑性聚合物组合物从多个细小的通常为圆形的喷丝嘴口模毛细管以长丝的形式挤出，然后挤出长丝的直径迅速降低，从而使长丝沉积在收集表面上，形成无规分布的纺丝粘合纤维的网来形成纤维，其中纺丝粘合纤维的平均直径一般在7-30微米之间。

本文所用的术语“非织造”在通用意义上指具有个别纤维或线的结构的网状物或织物，其中纤维或线是无规分布的，但与编织织物的情况不同。本发明的弹性纤维可用于制备非织造织物以及组成结构包括弹性非织造织物与非弹性材料的组合。

术语“复合”指已由至少两种从不同的挤出机挤出的聚合物形成纤维，但经熔体喷出或纺丝一起形成一种纤维。复合纤维有时在本领域中指多组分或双组分纤维。聚合物通常互不相同，但复合纤维可以是单组分纤维。聚合物排布在复合纤维的横截面上基本上恒定的不同区域内，并沿着复合纤维的长度连续地延伸。复合纤维的构型可以是例如护套/皮芯型排布（其中一种聚合物被另一种聚合物所包围），并列型排布，饼式排布或“岛-海”型排布。授权于 Kaneko 等人的美国专利 5,108,820、授权于 Strack 等人的美国专利 5,336,552 和授权于 Pike 等人的美国专利 5,382,400 描述了复合纤维。本发明的弹性纤维可为复合构型，例如皮芯或护套或两者的形式。

欲进行辐照、固化或交联的乙烯共聚体的密度在 23℃ 下小于 0.89 克/厘米³，优选小于 0.87 克/厘米³，更优选小于或等于 0.865 克/厘米³，特别是在 0.865 克/厘米³ 至 0.855 克/厘米³ 的范围内，其中按照 ASTM D792 检测密度。当密度高于 0.89 克/厘米³ 时，未获得所期望的改善的高温弹性性能（特别是，应力或载荷松弛百分率低）。小于 0.855 克/厘米³ 的密度不是优选的，这是由于存在韧性低，熔点很低和预交联的处理问题（结块和发粘）。

优选，乙烯共聚体的特征是 DSC 结晶度小于 26 重量%，优选小于 12 重量%，更优选小于或等于 8.5 重量%，和最优选小于或等于 6 重量%。

优选，乙烯共聚体的特征是熔融指数 (I_2) 小于 50 克/10 分钟，更优选小于 10 克/10 分钟，其中按照 ASTM D1238 检测熔融指数，条件为 190°C/2.16 千克 (kg)。

对于熔融纺丝的纤维，本发明的经辐照、固化或交联的乙烯聚合物一般对于表达式

$$\text{Abs} [\Delta E/E_0] + \text{Abs} [\Delta T/T_0]$$

的值小于 0.75，优选小于 0.6，更优选小于 0.5。

本发明的经辐照、固化或交联的乙烯聚合物（和由该聚合物制备的制品）的特征是当用 Instron 拉伸仪在 2 密耳（51 毫米）的厚度下检测时，在 200% 的应变下，永久应变百分率在 23°C 下小于 60%，优选在 23°C 下小于或等于 25%，更优选在 23°C 下小于或等于 20%，和最优选在 23°C 和 38°C 下小于或等于 15%，或优选应变伸长率在 23°C 和 100% 应变下小于或等于 25%，更优选小于或等于 20%，最优选为 15%。

本发明的经辐照、固化或交联的乙烯聚合物（和由该聚合物制备的制品）的特征是当用 Instron 拉伸仪在 2 密耳（51 毫米）的厚度下检测时，在 23°C 和 200% 应变下的应力松弛百分率小于或等于 25%，和在 38°C 和 200% 应变下的应力松弛百分率小于或等于 55%，优选小于或等于 50%，更优选小于或等于 30%，最优选小于或等于 20%。

辐照可通过使用高能量、电离电子、紫外线、X-射线、 γ -射线、和 β 粒子及其组合来完成。优选使用最多 70 兆立德剂量的电子。辐照源可以是在 150 千伏特至 6 兆伏特范围内操作的任何电子束发生器，该发生器的输出功率能提供所期望的剂量。可将电压调节至合适的水平，可以是例如 100,000、300,000、1,000,000 或 2,000,000 或 3,000,000 或 6,000,000 或更高或更低。许多用于辐照聚合物材料的其它设备是本领域已知的。通常以 3 兆立德至 35 兆立德的剂量进行辐照，优选 8-20 兆立德。另外，辐照可方便地在室温下进行，但也可使

用较高和较低的温度，例如 0℃-60℃。优选在制品的成型或制造之后进行辐照。在优选实施方案中，也用电子束辐照在 8-20 兆拉德下辐照乙烯共聚体，其中在该乙烯共聚体中已引入促进辐照的添加剂。

可用交联催化剂来促进交联，也可使用将提供该功能的任何催化剂。合适的催化剂一般包括有机碱类、羧酸类和有机金属化合物，包括有机钛酸盐类和铅、钴、铁、镍、锌和锡的配合物或羧酸盐类。二月桂酸二丁基锡、马来酸二辛基锡、二乙酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、乙酸亚锡、辛酸亚锡、环烷酸铅、辛酸锌和环烷酸钴、羧酸锡，特别是二月桂酸二丁基锡和马来酸二辛基锡对本发明特别有效。催化剂（或催化剂的混合物）的催化量典型地在 0.015-0.035phr 之间。

促进辐照的添加剂的代表性例子包括（但不限于）偶氮化合物、有机过氧化物和多官能乙烯基或烯丙基化合物，例如氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、戊二醛、乙二醇二甲基丙烯酸酯、马来酸二烯丙酯、马来酸二炔丙酯、二炔丙基单烯丙基氰脲酸酯、二枯基过氧化物、二叔丁基过氧化物、过苯甲酸叔丁酯、过氧化苯甲酰、枯烯氢过氧化物、过辛酸叔丁酯、过氧化甲乙酮、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、过氧化月桂酰、过乙酸叔丁酯、偶氮二异丁腈和其组合。用于本发明的优选的促进辐照的添加剂是含有多官能（即，至少为双官能）部分如 C=C、C=N 或 C=O 的化合物。

可通过本领域已知的任何方法将至少一种促进辐照的添加剂引入乙烯共聚体中。但是，优选通过母炼胶浓缩物引入促进辐照的添加剂，其中母炼胶浓缩物含有与乙烯共聚体相同或不同的基础树脂。优选，用于母炼胶的促进辐照的添加剂的浓度较高，例如 25 重量%（以该浓缩物的总重量计）。

可将任何有效量的至少一种促进辐照的添加剂引入乙烯聚合物中。优选，至少一种促进辐照的添加剂的引入量是 0.001-5 重量%，更优选 0.005-2.5 重量%，最优选 0.015-1 重量%（以乙烯共聚体的总重量计）。

本文所用的术语“聚合物”指由相同或不同的聚合单体制备的聚

合物。本文所用的通用术语“聚合物”包括术语“均聚物”、“共聚物”、“三元共聚物”以及“共聚体”。

本文所用的术语“共聚体”指通过至少两种不同类型的单体的聚合反应制备的聚合物。本文所用的通用术语“共聚体”包括术语“共聚物”(通常用于指由两种不同单体制备的聚合物)以及术语“三元共聚物”(通常用于指由三种不同单体制备的聚合物)。

本文所用的术语“均相支化的乙烯聚合物”在通用意义上指乙烯共聚体,其中共聚单体在给定的聚合物分子内无规分布,其中基本上全部聚合物分子具有相同的乙烯对共聚单体的摩尔比。该术语指通过本领域已知的所谓均相或单中心催化剂体系所制备的乙烯共聚体,催化剂体系例如齐格勒-纳塔、钨和锆催化剂体系和金属茂催化剂体系,例如在下文中进一步详述的受限几何催化剂体系。

用于本发明的均相支化的乙烯聚合物可描述为是具有小于15重量%、优选小于10重量%、更优选小于5重量%和最优选0重量%的聚合物,该聚合物的短链支化度小于或等于10个甲基/1000个碳。即,该聚合物不含可检测的高密度聚合物级分(例如不存在密度等于或大于0.94克/厘米³的级分),这是用例如温升洗脱分级(TREF)技术和红外或¹³C核磁共振(NMR)分析检测的。

优选,均相支化的乙烯聚合物的特征是具有窄的、基本上单熔点的TREF分布/曲线和基本上不含可检测的高密度聚合物部分,这是用温升洗脱分级(本文中简称为TREF)技术检测的。

乙烯共聚体的组成分布可通过上述TREF测定,例如Wild等人的聚合物科学杂志, 聚合物物理部分,第20卷,441页(1982),或在美国专利4,798,081、5,008,204或L.D.Cady的“共聚单体种类的作用和对LLDPE产品性能的贡献”,SPE地区技术会议,Quaker Square Hilton, Akron, Ohio, 10月1-2日,107-119页(1985)所述。

也可用¹³C NMR分析,按照美国专利5,292,845、美国专利4,798,081、美国专利5,089,321和J.C.Randall,大分子化学物理综述,C29,201-317页(1989)所述来测定共聚体的组成(单体)分布。

在温升洗脱分级分析（如美国专利 4,798,081 所述，并在本文中简称为“ATREF”）中，将欲分析的薄膜或组合物溶解于合适的热溶剂（例如三氯化苯）中，并通过缓慢降低温度使它们在含有惰性载体（不锈钢散粒）的柱中结晶。该柱配备有折光率检测器和差示粘度计（DV）检测器。然后通过缓慢升高洗脱液（三氯化苯）的温度将结晶的聚合物试样从柱中洗脱出来，从而获得 ATREF-DV 色谱曲线。ATREF 曲线也通常称为短支链分布（SCBD）或组成分布（CD）曲线，这是由于该曲线表示共聚单体（例如辛烯）随着洗脱温度的降低、共聚单体的含量增加在试样内分布的均匀程度。折光率检测器提供短链分布信息，差示粘度计检测器提供粘均分子量的估计值。组成分布和其它组分信息也可用结晶分析分级法来测定，例如 CRYSTAF 分级分析软件包，可从 PolymerChar, Valencia, 西班牙获得。

优选的均相支化的乙烯聚合物（例如（但不限于）基本上线型的乙烯聚合物）在 -30°C 至 150°C 之间具有单熔融峰，这是用差示扫描量热法（DSC）测定的，这一结果与具有两个或多个熔点的传统齐格勒聚合的非均相支化的乙烯聚合物（例如 LLDPE 和 ULDPPE 或 VLDPE）相反。

用钢和去离子水标准化的差示扫描量热仪测定单熔融峰。该方法包括 5-7 毫克试样量，“第一次加热”至 180°C ，并保持 4 分钟，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速度冷却至 -30°C ，并保持 3 分钟，然后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速度加热至 150°C ，以提供“第二次加热”的热流对温度的关系曲线，从该曲线获得熔融峰。从该曲线下的面积计算聚合物的总熔融热。

用于本发明的均相支化的乙烯聚合物可以是基本上线型的乙烯聚合物或均相支化的线型乙烯聚合物。

本文所用的术语“线型”指乙烯聚合物不含长支链。即，构成本体线型乙烯聚合物的聚合物链不含长支链，例如传统的线型低密度聚乙烯聚合物或用齐格勒聚合方法制备的线型高密度聚乙烯聚合物（例如 USP 4,076,698（Anderson 等人）），有时称为非均相聚合物。术语“线型”不包括本领域熟练技术人员已知的含有多个长支链的本体高压支化聚乙烯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物或乙烯/乙醇共聚物。

术语“均相支化的线型乙烯聚合物”指这样的聚合物，其短支链分布窄，且不存在长支链。这种“线型”均匀支化或均相聚合物包括如 USP 3,645,992 (Elston) 所述制备的聚合物，和用所谓的单中心催化剂在乙烯浓度较高的间歇反应器中制备的聚合物（如美国专利 5,026,798 (Canich) 或美国专利 5,055,438 (Canich) 所述）中所述，或用受限几何催化剂在烯烃浓度也较高的间歇反应器中制备的聚合物（如美国专利 5,064,802 (Stevens 等人) 或 EP 0 416 815 A2 (Stevens 等人) 所述）。

典型地，均相支化的线型乙烯聚合物是乙烯/ α -烯烃共聚体，其中 α -烯烃是至少一种 C_3 - C_{20} α -烯烃（例如，丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和 1-辛烯）且优选至少一种 C_3 - C_{20} α -烯烃是 1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯。最优选，乙烯/ α -烯烃共聚体是乙烯与 C_3 - C_{20} α -烯烃的共聚物，特别是乙烯/ C_4 - C_8 α -烯烃共聚物，例如乙烯/1-辛烯共聚物、乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/1-戊烯共聚物或乙烯/1-己烯共聚物。

合适的用于本发明的均相支化的线型乙烯聚合物是 Mitsui 化学公司的商品名为 TAFMER 的产品和 Exxon 化学公司的商品名为 EXACT 和 EXCEED 的产品。

本文所用的术语“基本上线型的乙烯聚合物”指本体乙烯聚合物被平均 0.01 个长支链/1000 个总碳原子至 3 个长支链/1000 个总碳原子所取代（其中“总碳原子”包括主链和支链碳原子）。优选的聚合物被 0.01 个长支链/1000 个总碳原子至 1 个长支链/1000 个总碳原子所取代，更优选 0.05 个长支链/1000 个总碳原子至 1 个长支链/1000 个总碳原子，和特别是 0.3 个长支链/1000 个总碳原子至 1 个长支链/1000 个总碳原子。

本文所用的术语“主链”指单个分子，术语“聚合物”或“本体聚合物”在通用意义上指在反应器中形成的聚合物。对于是“基本上线型乙烯聚合物”的聚合物，该聚合物必须含有至少足够的带长支链的分子，以使本体聚合物中的平均长支链至少为 0.01 个长支链/1000

个总碳原子至 3 个长支链/1000 个总碳原子的平均值。

本文所用的术语“本体聚合物”指将聚合物分子的混合物进行聚合所获得的聚合物，且对于基本上线型的乙烯聚合物，包括不含长支链的分子以及含有长支链的分子。这样，“本体聚合物”包括在聚合期间形成的全部分子。应该理解的是，对于基本上线型的聚合物，并非所有分子都含有长支链，但需要含有足量的长支链以使本体聚合物的平均长支链含量有利地影响熔体流变学（即剪切粘度和熔体破裂性能），如下文和其它文献所述。

长支链（LCB）在本文中定义为比共聚体碳原子数少至少一个（1）碳的链长，而短支链（SCB）在本文中定义为将该链引入聚合物分子主链之后，与在剩余的共聚单体中的碳数目相同的链长。例如，基本上线型的乙烯/1-辛烯聚合物含有长度为至少七个（7）碳的长支链，但也含有长度仅为六个（6）碳的短支链。

可用 ^{13}C 核磁共振谱（NMR）区分长支链与短支链，在一定程度上，例如对于乙烯均聚物，可用 Randall(大分子化学物理综述, C29(2&3), 285-297 页 (1989)) 的方法定量。但是实际上，目前的 ^{13}C 核磁共振谱不能确定超过约 6 个碳原子的长支链的长度，所以这种分析技术不能区分 7 个碳的支链和 70 个碳的支链。长支链的长度可达到与聚合物主链的长度相同。

尽管传统的 ^{13}C 核磁共振谱不能确定超过 6 个碳原子的长支链的长度，但是已知的其它技术可用于定量或确定在乙烯聚合物中的长支链的存在，包括乙烯/1-辛烯共聚体。例如，美国专利 4,500,648 教导了长支链频率（LCB）可通过方程式 $\text{LCB} = b/M_w$ 来表示，其中 b 是每个分子中长支链的重均数目， M_w 是重均分子量。分别通过凝胶渗透色谱和特性粘度法来确定重均分子量和长支链特征。

另外两种用于定量或确定长支链在乙烯聚合物（包括乙烯/1-辛烯共聚体）中存在的方法是与小角激光散射检测仪联用的凝胶渗透色谱（GPC-LALLS）和与差示粘度检测仪联用的凝胶渗透色谱（GPC-DV）。这些检测长支链的技术的使用及其原理已在文献中详述。参考例如

Zimm. G. H. 和 Stockmayer. W. H. 化学物理杂志, 17, 1301 (1949) 和 Rudin. A. 聚合物表征的近代方法, John Wiley & Sons, 纽约 (1991), 103-112 页。

陶氏化学公司的 A. Willem deGroot 和 P. Steve Chum 在 1994 年 10 月 4 日圣路易斯、密苏里举行的联合分析化学和光谱协会 (FACSS) 的会议上公开的数据证明 GPC-DV 确实是可用于定量化长支链在基本上线型乙烯聚合物中存在的技术。特别是 deGroot 和 Chum 发现用 Zimm-Stockmayer 方程检测的基本上线型乙烯均聚物试样中的长支链含量与用 ^{13}C NMR 检测的长支链含量很好地相符。

另外, deGroot 和 Chum 发现辛烯的存在不改变溶液中的聚乙烯试样的流体动力学体积, 所以可通过知晓试样中的辛烯的摩尔百分率将分子量的升高归因于辛烯短支链。通过将分子量的升高解释为归因于 1-辛烯短支链, deGroot 和 Chum 显示 GPC-DV 可用于将基本上线型的乙烯/辛烯共聚物中的长支链含量定量化。

deGroot 和 Chum 也显示通过 GPC-DV 测定的 $\text{Log}(I_2, \text{熔融指数})$ 作为 $\text{Log}(\text{GPC 重均分子量})$ 的函数的关系曲线表明, 基本上线型乙烯聚合物的长支链方面 (但未到长支化的程度) 可与高压法制备的高度支化的低密度聚乙烯 (LDPE) 相比, 并显著区别于用齐格勒型催化剂如钛的配合物和常用的均相催化剂如钨和钒的配合物来制备的乙烯聚合物。

对于基本上线型乙烯聚合物, 长支链存在的实际效果是提高的流变性能, 这可通过气相挤出流变测定法 (GER) 结果和/或熔体流动 I_{10}/I_1 升高来表示和定量化。

用于本发明的基本上线型乙烯聚合物是独特的一类化合物, 可进一步如美国专利 5,272,236 (申请号 07/776,130, 1991 年 10 月 15 日递交); 美国专利 5,278,272 (申请号 07/939,281, 1992 年 9 月 2 日递交); 和美国专利 5,665,800 (申请号 08/730,766, 1992 年 10 月 16 日递交) 中定义。

基本上线型乙烯聚合物与上述通常称为均相支化的线型乙烯聚合

物的一类聚合物显著不同,例如Elston在美国专利3,645,992中所述。一个重要的区别是,基本上线型乙烯聚合物不具有在均相支化的线型乙烯聚合物的情况中术语“线型”的传统意义上的线型聚合物主链。

基本上线型乙烯聚合物也与通常称为非均相支化的传统齐格勒聚合的线型乙烯共聚体(例如,超低密度聚乙烯,线型低密度聚乙烯或例如用Anderson等人在美国专利4,076,698中所述的技术制备的高密度聚乙烯)的一类聚合物显著不同,因为基本上线型乙烯共聚体是均相支化的聚合物。另外,基本上线型乙烯聚合物也不同于非均相支化的乙烯聚合物,因为基本上线型乙烯聚合物的特征是基本上不含可检测的高密度或结晶聚合物级分,这是用温升洗脱分级技术测定的。

用于本发明的均相支化的基本上线型乙烯聚合物的特征如下:

(a) 熔体流动比率, $I_{10}/I_2 \geq 5.63$,

(b) 用凝胶渗透色谱测定的分子量分布 M_w/M_n 由下式定义:

$$(M_w/M_n) \leq (I_{10}/I_2) - 4.63,$$

(c) 气相挤出流变学,以使基本上线型乙烯聚合物在表面熔体破裂开始时的临界剪切速率比线型乙烯聚合物在表面熔体破裂开始时的临界剪切速率至少高 50%,其中基本上线型乙烯聚合物和线型乙烯聚合物含有相同的共聚单体,线型乙烯聚合物的 I_2 和 M_w/M_n 与基本上线型乙烯聚合物的 I_2 和 M_w/M_n 相差 10%以内,且其中用气相挤出流变测量法在相同的熔融温度下测定基本上线型乙烯聚合物和线型乙烯聚合物的各自的临界剪切速率,

(d) 差示扫描量热法 DSC 的单熔融峰在 -30°C 和 150°C 之间,和

(e) 密度小于或等于 0.865 克/厘米^3 。

用气相挤出流变测量法(GER)确定与熔体破裂相关的临界剪切速率和临界剪切应力以及其它流变性能,例如“流变加工指数”(PI)。M. Shida, R. N. Shroff 和 L. V. Cancio 在 聚合物工程科学, 第 17 卷, 11, 770 页 (1977) 和 John Dealy Van 熔融塑料的流变测量法, Van Nostrand Reinhold 公司出版 (1982), 97-99 页中描述了气相挤出流变测量法。

在 190℃ 的温度、2500psig 的压力下用直径为 0.0296 英寸 (752 微米) (对高流动聚合物, 例如熔融指数为 50-100 I₂ 或更大的聚合物, 优选直径为 0.0143 英寸的口模)、L/D 为 20: 1 的口模来测定加工指数 (PI), 其中入口角度为 180°。GER 加工指数以毫泊为单位, 由以下方程式计算:

$$PI = 2.15 \times 10^6 \text{ 达因/厘米}^2 / (1000 \times \text{剪切速率}),$$

其中: 2.15×10^6 达因/厘米² 是在 2500psi 下的剪切速率, 该剪切速率是由下式表示的壁剪切速率:

$$32Q' / (60 \text{ 秒/分钟}) (0.745) (\text{直径} \times 2.54 \text{ 厘米/in})^3,$$

其中:

Q' 是挤出速率 (克/分钟),

0.745 是聚乙烯的熔体密度 (克/厘米³), 和
直径是毛细管的孔径 (英寸)。

PI 是在 2.15×10^6 达因/厘米² 的表观剪切应力下检测的材料的表观粘度。

对于基本上线型乙烯聚合物, PI 小于或等于传统乙烯聚合物的 70%, 其中传统乙烯聚合物的 I₂、M_w/M_n 和密度各与基本上线型乙烯聚合物的 I₂、M_w/M_n 和密度相差 10% 以内。

表观剪切应力与表观剪切速率的关系曲线用于用上述口模或 GER 检测设备确定在 5250-500psig 氮气压力范围内的熔体破裂现象。根据 Ramamurthy 在 流变学杂志, 30 (2), 337-357, 1986 中所述, 在一定的临界流速以上时, 观察到的挤出物不规则性可大致分为两类: 表面熔体破裂和整体熔体破裂。

表面熔体破裂在表观稳定流动条件下出现, 并细分为从失去镜面光泽度至更严重的“鲨鱼皮”的形式。在该公开文件中, 表面熔体破裂开始时的特征是开始失去挤出物光泽度, 此时挤出物的表面粗糙度只能通过 40x 放大来检测。对于基本上线型乙烯聚合物, 表面熔体破裂开始时的临界剪切速率比具有大约相同的 I₂ 和 M_w/M_n 的线型乙烯聚合物在表面熔体破裂开始时的临界剪切速率至少高 50%。优选对于本

发明的基本上线型乙烯聚合物，表面熔体破裂开始时的临界剪切应力大于 2.8×10^6 达因/厘米²。

整体熔体破裂在不稳定流动条件下出现，并细分为规则畸变（粗糙和光滑、螺旋等交替出现）至不规则畸变。对于商业可行性（例如，在吹塑薄膜制品中），如果存在表面缺陷，表面缺陷应该较小。本文所用的表面熔体破裂开始时（OSMF）的临界剪切速率和整体熔体破裂开始时（OGMF）的临界剪切速率将基于表面粗糙度和用 GER 挤出的挤出物的构型的变化。对于用于本发明的基本上线型乙烯聚合物，整体熔体破裂开始时的临界剪切应力优选大于 4×10^6 达因/厘米²。

为确定加工指数和 GER 熔体破裂，基本上线型乙烯聚合物在不含无机填料的条件下检测，且不含多于 20ppm 的铝催化剂残余物。优选，但是对于加工指数和熔体破裂的检测，基本上线型乙烯聚合物不含抗氧化剂，如酚类、受阻酚类、亚磷酸盐类或亚膦酸盐类，优选酚或受阻酚与亚磷酸盐或亚膦酸盐的组合。

用凝胶渗透色谱（GPC）在配备有差示折光仪和三个混合孔隙率的柱的 Waters 150°C 高温色谱单元上测定乙烯聚合物的分子量分布。这些柱由聚合物实验室提供，并通常填充孔径为 10^3 、 10^4 、 10^5 和 10^6 埃。溶剂是 1,2,4-三氯苯，从该溶剂制备用于注射的 0.3 重量%的试样溶液。流速是 1.0 毫升/分钟，单元操作温度为 140°C，注射量为 100 微升。

对于聚合物主链的分子量测定，通过分子量分布窄的聚苯乙烯标准物（来自聚合物实验室）及其洗脱体积来推定。通过合适的聚乙烯和聚苯乙烯的 Mark-Houwink 系数（如 Williams 和 Ward 在 聚合物科学杂志，聚合物 Letters，第 6 卷，621 页，1968 所述），由下式确定当量聚乙烯分子量：

$$M_{\text{聚乙烯}} = a \times (M_{\text{聚苯乙烯}})^b$$

在该式中， $a=0.4316$ ， $b=1.0$ 。重均分子量 M_w 以常用方法按下式： $M_w = (W_i (\sum M_i^j))^j$ 来计算。其中 W_i 是从 GPC 柱中作为级分 i 洗脱出来的分子量为 M_i 的分子的重均级分，当计算 M_w 时， $j=1$ ，当计算 M_n 时， $j=-1$ 。

对于用于本发明的至少一种均相支化的乙烯聚合物， M_w/M_n 优选小于 3.5，更优选小于 3.0，最优选小于 2.5，和特别是在 1.5-2.5 的范围内，最特别在 1.8-2.3 的范围内。

基本上线型乙烯聚合物已知具有优异的加工性，尽管其分子量分布较窄（即 M_w/M_n 比率典型地小于 3.5）。惊奇的是，与均相和非均相支化的线型乙烯聚合物不同，基本上线型乙烯聚合物的熔体流动速率（ I_{10}/I_2 ）可基本上不随分子量分布 M_w/M_n 而变化。因此，特别是当期望优良的挤出加工性时，用于本发明的优选乙烯聚合物是均相支化的基本上线型乙烯共聚体。

适用于制备基本上线型乙烯聚合物的受限几何催化剂包括以下专利申请公开的受限几何催化剂，即美国专利申请号 07/545,403，1990 年 7 月 3 日递交；美国专利申请号 07/758,654，1991 年 9 月 12 日递交；美国专利 5,132,380（申请号 07/758,654）；美国专利 5,064,802（申请号 07/547,728）；美国专利 5,470,993（申请号 08/241,523）；美国专利 5,453,410（申请号 08/108,693）；美国专利 5,374,696（申请号 08/08,003）；美国专利 5,532,394（申请号 08/295,768）；美国专利 5,494,874（申请号 08/294,469）；和美国专利 5,189,192（申请号 07/647,111）。

也可根据 WO 93/08199 的教导及其授权专利来制备合适的催化剂配合物。另外，也认为 USP 5,026,798 教导的单环戊二烯基过渡金属烯烃聚合催化剂适用于制备本发明的聚合物，只要聚合条件基本上与美国专利 5,272,236、美国专利 5,278,272 和美国专利 5,665,800 中所述相符，特别是严格满足连续聚合的需要。PCT/US 92/08812（1992 年 10 月 15 日递交）中也描述了这些聚合方法。

上述催化剂可进一步描述为包括金属配位配合物，该配合物含有元素周期表 3-10 族金属或的铜系元素和被受限诱导的部分所取代的离域的 β -键合部分，所述配合物在金属原子周围存在受限几何，以使在离域的被取代的 π 键部分的体心与至少一个剩余取代基的中心之间的金属上的角度小于相似配合物中的角度，其中所述相似配合物含有

相似的 π 键部分，但不含这种受限诱导的取代基，且要求，对于含有多于一个离域的被取代的 π 键部分的配合物，只有配合物的各金属原子之一是环状的离域的被取代的 π 键部分。该催化剂进一步包括活化的助催化剂。

适用于本发明的助催化剂包括聚合或低聚铝氧烷类，特别是甲基铝氧烷，以及惰性、相容、非配位、能形成离子的化合物。所谓的改性甲基铝氧烷(MMAO)也适合用作助催化剂。用于制备这种改性铝氧烷的一种技术如美国专利 5,041,584 所述。

也可按照美国专利 5,218,071、美国专利 5,086,024、美国专利 5,041,585、美国专利 5,041,583、美国专利 5,015,749、美国专利 4,960,878 和美国专利 4,544,762 中所述来制备铝氧烷类。

当在聚合反应中使用铝氧烷类、(包括改性的甲基铝氧烷类)时，优选使得聚合物(产物)中剩余的催化剂残余量优选在 0-20ppm 铝的范围内，特别是 0-10ppm 铝，更优选 0-5ppm 铝。为检测本体聚合物的性能(例如，PI 或熔体破裂)，用 HCl 水溶液从聚合物中萃取铝氧烷。但是，优选的助催化剂是惰性的未配位的硼化合物，如 EP 520732 中所述。

通过连续(与间歇相反)受控聚合法，用至少一个反应器来制备基本上线型乙烯聚合物(例如，如 WO 93/07187、WO 93/07188 和 WO 93/07189 所述)，但也可用多个反应器(例如，用 USP 3,914,342 中所述的多个反应器构造)，在足以制备具有期望的性能的共聚体的聚合温度和压力下来制备。多个反应器可以串联或并联方式来操作，其中在至少一个反应器中使用至少一种受限几何催化剂。

可通过连续溶液、淤浆或气相聚合在受限几何催化剂的存在下，制备基本上线型乙烯聚合物，例如 EP 416,815-A 所述的方法。聚合反应一般可在本领域已知的任何反应器体系中进行，包括(但不限于)釜式反应器、球形反应器、循环回路反应器或其组合，在部分或完全绝热、非绝热或其组合的条件下操作任何反应器或所有反应器。优选，使用连续的回路反应器溶液聚合物方法来制备用于本发明的基本上线

型乙烯聚合物。

一般地，需要使用连续聚合制备基本上线型的乙烯聚合物，可在齐格勒-纳塔或 Kaminsky-Sinn 型聚合反应的现有技术中公知的条件下完成，即温度为 0-250℃，压力为大气压至 1000 个大气压（100 兆帕）。如果需要，可使用悬浮、溶液、淤浆、气相或其他反应条件。

在聚合中可使用载体，但优选以均相方式（即可溶解）使用催化剂。当然，希望活性催化剂体系在原位形成，如果将催化剂及其助催化剂组分直接加入聚合过程中，并在所述聚合过程中使用合适的溶剂或稀释剂，包括缩合的单体。但是，优选在加入聚合混合物之前在合适的溶剂中在单独的步骤中形成活性催化剂。

用于本发明的基本上线型的乙烯聚合物是乙烯与至少一种 C_3-C_{20} α -烯烃和/或 C_4-C_{18} 二烯烃的共聚体。特别优选乙烯与含 C_3-C_{20} 碳原子的 α -烯烃的共聚物。本文所用的上述术语“共聚体”指共聚物或三元共聚物，其中至少一种其它共聚单体与乙烯或丙烯聚合以制备共聚体。

适于与乙烯聚合的不饱和共聚单体包括例如烯类不饱和单体、共轭或非共轭二烯类、多烯类等。这些共聚单体的例子包括 C_3-C_{20} α -烯烃，例如丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯和 1-癸烯。优选的共聚单体包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯，特别优选 1-辛烯。其它合适的单体包括苯乙烯、卤代或烷基取代的苯乙烯、乙烯基苯并环丁烷、1,4-己二烯、1,7-辛二烯和环烷类（例如环戊烯、环己烯和环辛烯）。

乙烯共聚体可与其它聚合物共混。适于与乙烯共聚体共混的聚合物可从各供应商获得，包括（但不限于）乙烯聚合物（例如，低密度聚乙烯、超低或极低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、均相支化的线型乙烯聚合物、基本上线型的乙烯聚合物、聚苯乙烯、乙烯-苯乙烯共聚体、乙烯-乙酸乙烯酯共聚体、乙烯-丙烯酸共聚体、乙烯-乙酸乙酯共聚体、乙烯-甲基丙烯酸共聚体和乙烯-甲基丙烯酸离聚物）、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯（例如聚丙烯

均聚物、聚丙烯共聚物和无规嵌段的丙烯共聚体)、热塑性聚氨酯、聚酰胺、聚乳酸共聚体、热塑性嵌段聚合物(例如,苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物)、聚醚嵌段共聚物(例如 PEBAX)、共聚酯聚合物、聚酯/聚醚嵌段聚合物(例如 HYTREL)、乙烯-一氧化碳共聚体(例如乙烯/一氧化碳(ECO)共聚物、乙烯/丙烯酸/一氧化碳(EAACO)三元共聚物、乙烯/甲基丙烯酸/一氧化碳(EMAACO)三元共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳(EVACO)三元共聚物和苯乙烯/一氧化碳(SCO))、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、氯化聚乙烯和其混合物。

在一个优选实施方案中,将乙烯共聚体与聚丙烯树脂共混。适用于本发明的聚丙烯聚合物(包括无规嵌段的丙烯乙烯共聚物)可从许多制造者处获得,例如 Montell 聚烯烃公司和 Exxon 化学公司。在 Exxon 产品中,合适的聚丙烯聚合物以 ESCORENE 和 ACHIEVE 的商品名供应。

适用于本发明的聚乳酸(PLA)聚合物是文献中公知的(例如,参见 D. M. Bigg 等人“共聚物比率对聚乳酸共聚物的结晶度和性能的影响”, ANTEC '96, 2028-2039 页; WO 90/01521; EP 0 515203A 和 EP 0 748846A2)。合适的聚乳酸聚合物由 Cargill Dow 公司以 EcoPLA 的商品名供应。

适用于本发明的热塑性聚氨酯可从陶氏公司以商品名 PELLATHANE 获得。

合适的聚烯烃/一氧化碳共聚体可用公知的高压自由基聚合方法制备。但是,它们也可用传统的齐格勒-纳塔催化法,甚至用所谓的均相催化剂体系来制备,如本文和上述文献中所述。

合适的自由基引发的高压法制备的含羰基的乙烯聚合物例如乙烯/丙烯酸共聚体可用本领域所知的任何方法制备,包括 Thomson 和 Waples 在美国专利 3,520,861 和 McKinney 等人在美国专利 4,988,781、4,599,392 和 5,384,373 中教导的方法。

适用于本发明的乙烯-乙酸乙烯酯共聚体可从各供应商获得,包括

Exxon 化学公司和杜邦化学公司。

合适的乙烯/丙烯酸烷基酯共聚体可从各供应商获得。合适的乙烯/丙烯酸共聚体可以商品名 PRIMACOR 从陶氏化学公司获得。合适的乙烯/甲基丙烯酸共聚体可以商品名 NUCREL 从杜邦化学公司获得。

氯化聚乙烯 (CPE), 特别是氯化的基本上线型乙烯聚合物, 可通过按照公知的技术将聚乙烯氯化来制备。优选氯化聚乙烯含有等于或大于 30 重量%的氯。适用于本发明的氯化聚乙烯类可以商品名 TYRIN 从陶氏化学公司获得。

可在乙烯聚合物中加入添加剂, 例如由 Ciba Geigy 公司提供的 Irgafos[®]168 或 Irganox[™]1010, 以防止在成型或制造操作中出现降解和/或更好地控制接枝或交联的程度 (即, 阻止过度胶凝)。在制添加剂, 例如硬脂酸钙、水、氟聚合物等也可用于例如使残余的催化剂失活和/或提高加工性。

乙烯共聚体可被填充或不填充。如果填充, 那么填料的用量应该不会不利地影响高温弹性。典型地, 填料的用量在以共聚体的总重量计的 20-80 重量%之间, 优选 50-70 重量%。填料的代表性例子包括高岭土、氢氧化镁、二氧化硅、碳酸钙。在一个优选的实施方案中, 其中存在填料, 填料被材料所包覆, 该材料能够防止或延迟填料可能干扰交联反应的任何趋势。硬脂酸是填料涂层的例子。

本发明的弹性乙烯共聚体和弹性制品可用于许多用途。合适的用途包括例如 (但不限于) 一次性使用的个人卫生用品 (例如训练裤、尿布、吸收性内衣、失禁产品和妇女卫生用品); 一次性使用的衣物 (例如工作服装、工作服、头罩、衬裤、裤子、衬衫、手套和袜子); 控制感染/清洁室内用品 (例如手术服和挡避帷帘、面罩、头罩、手术帽和头巾、鞋、靴、拖鞋、伤员服、绷带、消毒包、毛巾、实验服、工作服、裤子、围裙、夹克、床上用品和被单) 和运动服装。

各种单组分丝纤维可由本发明的弹性乙烯共聚体来制备, 包括短纤维、纺粘纤维或熔喷法纤维 (使用例如 USP 4, 340, 563 (Appel 等人)、USP 4, 663, 220 (Wisneski 等人)、USP 4, 668, 566 (Braun)、或 USP

4, 322, 027(Reba)所公开的体系和凝胶纺丝纤维(例如 USP 4, 413, 110 (Kavesh 等人)所公开的体系)。短纤维可熔融纺丝(即, 可将短纤维直接挤出成最终的纤维直径, 而不需要另外拉伸), 或它们可熔融纺丝成较大的直径, 随后用传统的纤维拉伸技术热拉或冷拉成所期望的直径。

本发明的弹性短纤维可用作粘合纤维, 特别是在本发明的弹性纤维的熔点低于周围的基体纤维时。在粘合纤维的应用中, 将粘合纤维典型地与其它基体纤维共混, 并将整体结构加热, 其中粘合纤维熔融并与周围的基体纤维粘合。从本文所用的本发明的弹性纤维受益的典型基体纤维包括(但不限于)聚(对苯二甲酸乙二醇酯)纤维、棉纤维、尼龙纤维、聚丙烯纤维、非均相支化的聚乙烯纤维、均相支化的乙烯聚合物纤维、线型聚乙烯均聚物纤维和其组合。基体纤维的直径可根据最终用途而变化。

双组分纤维也可由新的均相支化的基本上线型的乙烯聚合物来制备。这种双组分纤维在至少一部分纤维中含有本发明的弹性乙烯共聚体。例如在护套/皮芯双组分纤维(即护套同心地围绕在皮芯的周围)中, 弹性乙烯共聚体可在护套或皮芯中。本发明的不同弹性乙烯共聚体还可独立地用作同一纤维中的护套或皮芯中, 其中优选两种组分都是弹性的, 特别是护套组分的熔点低于皮芯组分的熔点。其它类型的双组分纤维也在本发明的范围内, 并包括并列型复合纤维之类的结构(例如含有不同聚合物区域的纤维, 其中本发明的弹性乙烯共聚体组成至少一部分纤维表面)。

对纤维的形状没有限制。例如, 典型的纤维具有圆形横截面, 但有时纤维具有不同的形状, 例如三叶形或平面(即“带”状)形状。本文所公开的弹性纤维不受纤维形状的限制。

本发明的耐热性弹性纤维可与其它纤维例如 PET、尼龙、棉等一起使用来制备弹性纤维。作为附加的优势, 本发明的弹性纤维的耐热性(和抗湿性)能使聚酯 PET 纤维在通常的 PET 染色条件下染色。其它常用的弹性纤维、特别是弹力纤维只能在较不严格的 PET 染色条件

下使用，以防止性能降低。

纤维直径可以各种形式检测和报告。一般地，纤维直径以单丝旦数来检测。旦数是纺织术语，定义为每 9000 米纤维长度的纤维克数。单丝一般指挤出的丝束，单丝旦数大于 15，一般大于 30。纤度细的纤维一般指旦数为 15 或更小的纤维。微旦 (aka 微纤维) 一般指直径不大于约 100 微米的纤维。对于本发明的弹性纤维，直径可较大地变化，且对纤维弹性的影响很小。但可调节纤维旦数以适应最终制品的性能，并对于熔喷法优选 0.5-30 单丝旦数；对于纺丝粘合优选 1-30 单丝旦数；和对于连续缠绕长丝优选 1-20,000 单丝旦数。但是，优选公称旦数大于 37，更优选大于或等于 55，和最优选大于或等于 65。这些优选是由于典型的耐久性服装使用旦数大于或等于约 40 的纤维。

由本文公开的本发明的弹性纤维制备的织物包括纺织和非织造织物。非织造纤维可通过各种方法制备，包括射流喷网法 (或流体动力学缠绕) 织物，如 USP 3,485,706 (Evans) 和 USP 4,939,016 (Radwanski 等人) 所述；通过梳理和热粘合短纤维；通过在一个连续操作中纺丝粘合连续纤维；或通过熔喷法将纤维制成织物，随后将所得的网状物压延或热粘合。这些各种非织造织物制造技术也是本领域熟练技术人员公知的，且公开内容并不限于任何特定的方法。由这种纤维制成的其它结构也包括在本发明的范围内，包括例如这些新纤维与其它纤维 (例如聚 (对苯二甲酸乙二醇酯) (PET) 或棉) 的共混物。

可用本文公开的本发明的弹性纤维和织物制备的制品包括具有弹性部分的弹性复合材料制品 (例如尿布)。例如，典型地将弹性部分引入尿布腰带部分的结构中以防止尿布脱落，和引入腿带结构中以防止泄漏 (如 USP 4,381,781 (Sciaraffa) 所示)。通常，弹性部分可促进更好的贴身性和/或固定体系以获得舒适性和可靠性的组合。本文公开的本发明的弹性纤维和织物也可制备将弹性与透气性组合的结构。例如，可将本发明的弹性纤维、织物和或薄膜引入 1998 年 5 月 1 日递交的 Maugans 等人的美国临时专利申请 60/083,784 中所公开的结构中。

也可在例如 USP 2,957,512 (Wade) 的各种结构中使用本文公开

的本发明的弹性纤维和织物。例如，可用本发明的弹性纤维和织物代替 USP '512 所述结构的层 50（即，弹性组分），特别是在此将平面、打褶、压绉、卷曲等的非弹性材料制成弹性结构。可通过熔融粘合或用粘合剂将本文公开的本发明的弹性纤维和/或织物附加到非弹性纤维、织物或其它结构上。聚集的或抽褶的弹性结构可由本文公开的本发明的弹性纤维和/或织物和非弹性纤维来制备，其中在附着前将非弹性组分打褶（如 USP '512 所述），在附着前预拉伸弹性组分，或在附着后使弹性组分热收缩。

本文公开的本发明的弹性纤维也可用于射流喷网（或流体动力学缠绕）方法以制备新的结构。例如 USP 4,801,482（Goggans）公开了弹性片材（12），目前可用本文公开的新的弹性纤维织物来制备该弹性片材。

本文所述的连续弹性长丝也可用于纺织用途，在这种用途中需要高的回弹性。

通过调节共聚体的熔融指数和/或交联度或辐照程度，本文公开的本发明的弹性纤维和织物也具有可调节的韧性和回复力。这种性能和特征使设计灵活性较大，例如，如果需要，可在同一服装中提供可变化的回复力，例如美国专利 5,196,000（Clear 等人）所述。

美国专利 5,037,416（Allen 等人）描述了使用弹性带的合适的贴身面片的优点（参见 USP '416 的构件 19）。本发明的弹性纤维可起到 USP '416 的构件 19 的作用，或可以织物形式使用，以提供期望的弹性。

使用分子量很高的线型聚乙烯或聚乙烯共聚物的复合材料也从本文公开的本发明的弹性纤维受益。例如，本发明的弹性纤维的熔点低（与聚合物密度基本上线性相关的聚合物熔点相比），从而在本文公开的本发明的弹性纤维与高分子量聚乙烯纤维（例如由联合化学公司制备的 Spectra™ 纤维）的共混物中，如美国专利 4,584,347（Harpell 等人）所述，低熔点的弹性纤维在不熔融高分子量纤维的情况下与高分子量聚乙烯纤维粘合，从而保持高分子量纤维的高强度和整体性。

在美国专利 4,981,747（Morman）中，本文公开的本发明的弹性纤维和/或织物可替代弹性片 122，形成含有可逆缩颈（necked）材料

的复合弹性材料。

本文公开的本发明的弹性纤维也可以是熔喷弹性组分，如美国专利 4,879,170 (Radwanski) 中的附图的参考数字 6 所述。美国专利 170 一般地描述了弹性共成型材料和制备方法。

也可由本文公开的本发明的弹性纤维和织物来制备弹性板，并可用作例如美国专利 4,940,464 (Van Gompel) 的构件 18、20、14 和/或 26。本文公开的本发明的弹性纤维和织物也可用作复合材料侧板的弹性组分 (例如 USP'464 的层 86)。

也可将弹性乙烯聚合物成型或制成弹性薄膜、涂层、片材、条状材料、带状材料和带。本发明的弹性薄膜、涂层和片材可通过本领域已知的任何方法来制造，包括吹塑方法 (例如，简单的吹塑法以及双轴取向技术，如捕获的泡孔、双泡孔和干毡成型 (tenter framing))、流延挤出、注塑法、热成型法、挤出涂覆法、型材挤出和片材挤出法。简单的吹塑泡膜法如 Kirk-Othmer, 化学技术百科全书, 第三版, John Wiley & Sons, 纽约, 1981, 第 16 卷, 416-417 页和第 18 卷, 191-192 页所述。流延挤出法如 现代塑料 1989 年 10 月中旬百科全书版, 第 66 卷, 11, 256-257 页中所述。注塑、热成型、挤出涂布、型材挤出和片材挤出法如 Seymour S. Schwartz 和 Sidney H. Goodman 在 塑料材料和加工, Van Nostrand Reinhold 公司, 纽约, 1982, 527-563 页、632-647 页和 596-602 页中所述。

本发明的弹性纤维、带状材料和带可通过任何已知的方法制备，包括直接挤出加工或通过挤出切条、切割或冲切技术。型材挤出是主要挤出方法的例子，特别适用于制备条、带状材料和带。

也可通过本领域熟知的任何方法使本发明的弹性材料“可渗透”或“可透气”，包括通过打孔、切条、微孔、与纤维或泡沫混合、引入填料和拉伸和其组合。这些方法的例子包括 Crowe Jr. 的美国专利 3,156,242、Hartwell 的美国专利 3,881,489、Sisson 的美国专利 3,989,867 和 Buell 的美国专利 5,085,654。

可用本文公开的本发明的弹性制品制备的制品包括复合纤维制品

(例如, 一次性失禁衣物和尿布), 该制品含有一种或多种弹性组分或部分。本文公开的本发明的弹性制品也可制备织物复合结构, 该结构通过利用使得弹性材料可渗透或可“透气”的技术将弹性与透气性结合在一起, 如 Lippert 等人在美国专利 4, 861, 652 和上述中所建议。

也可在例如美国专利 2, 957, 512 (Wade) 的各种结构中使用本文公开的本发明的弹性制品。例如, 可用新的弹性材料代替 USP '512 中所述结构的层 50 (即弹性组分), 特别是在此将平面、打褶、压绉等的非弹性材料制成弹性或半弹性结构。可通过熔融粘合或用粘合剂将新的弹性材料附着到非弹性或弹性较低的材料上。聚集的或抽褶的弹性复合材料可由本文公开的弹性新材料和非弹性组分来制备, 其中在附着前将非弹性纤维组分打褶 (如 USP '512 所述), 在附着前预拉伸弹性组分, 或在附着后使弹性组分热收缩。

可进一步通过在制造期间使本发明的弹性制品高度取向来进一步提高热收缩之后的回复性能。显著的取向可通过使用各种已知的技术来完成, 如高充气吹膜制造、流延薄膜的干毡成型或“双膜泡”或“夹带膜泡”吹膜制造。

本文公开的本发明的弹性制品也可用于制备其它新结构。例如, 美国专利 4, 801, 482 (Goggans) 公开的弹性片 (12), 现在可用本文公开的本发明的弹性制品来制备该弹性片材。

本文公开的本发明的弹性制品也可用于制备可透气的部分或可透气的弹性复合材料。例如, 美国专利 5, 085, 654 (Buell) 公开的带有可透气的部分 45 的腿带 (15), 可透气的面片 (26), 可透气的背片 (25)、弹性构件 (31 和 64)、可透气的构件 (54) 和可透气的子构件 (96)、它们全部或任何组合现在可用本文公开的本发明的弹性制品以可渗透的或不能渗透的形式来制备。

美国专利 5, 037, 416 (Allen 等人) 描述了使用弹性带的贴身面片 (构件 12) 和弹性背片 (构件 16) 的优点。本文所述的可渗透的本发明的弹性制品可起到构件 12 的作用, 而本发明的不能渗透的弹性材料可起到构件 16 的作用, 或所公开的弹性材料可以弹性复合织物的形式使用。

在美国专利 4,981,747 (Morman) 中, 本文公开的本发明的弹性制品可代替弹性片 12、122 和 232 构成包括可逆缩颈材料的弹性复合材料。

也可由本文公开的本发明的弹性制品来制备弹性板、构件或部分, 并可用作例如, 美国专利 4,940,464 (Van Gompel) 的构件 18、20、24 和/或 26。本文公开的本发明的弹性制品也可用作例如, 弹性复合材料侧板(例如, 层)或用作弹性带 42 和/或 44。

提供以下实施例以进一步说明本发明, 但所述的具体实施方案不限制本发明的范围。

实施例

在各种乙烯聚合物经辐照或交联的弹性性能评价中, 使五种不同的乙烯共聚体经过各种程度的电子束辐照, 然后于室温检测它们作为 2 密耳 (51 毫米) 流延薄膜的弹性性能。乙烯聚合物的聚合物密度和熔融指数如表 1 所示。全部聚合物是可从 Dupont Dow 弹性体有限公司获得并用受限几何催化剂体系来制备的均相支化的乙烯/1-辛烯共聚体。但 DDE 8190 还通过共混而包含 4-5 重量%的聚丙烯。按照 ASTM D-792 测定各种聚合物的密度, 按照 ASTM D-1238 测定熔融指数, 条件为 190°C/2.16 千克。

表 1

聚合物	密度 (克/厘米 ³)	熔融指数 (克/10 分钟)	商品名
A	0.863	0.5	ENGAGE EG 8180
B	0.859	1.0	DDE 8190
C	0.870	1.0	ENGAGE EG 8100
D	0.870	5.0	ENGAGE EG 8200
E	0.870	10	XU-58380.00

用传统的流延薄膜挤出设备在 430°F -500°F (221-260°C) 的熔融温度下制备表 1 所示的各聚合物的 2 密耳 (51 毫米) 流延薄膜。在成膜之后, 用类似于美国专利 5,324,576 所述的设备以各种剂量用电子束辐照流延薄膜。除另有说明以外, 用 Instron 拉伸仪以 10 英寸

/分钟 (25.4 厘米/分钟) 的设定来检测各种薄膜的弹性性能 (应力-应变数据)。

对于 23℃ 下的永久应变检测, 标准长度是 2 英寸 (5.1 厘米), 十字头速度是 10 英寸/分钟 (25 厘米/分钟)。该测试包括, 将薄膜试样拉伸至 200% 的应变 (伸长率), 并保持 30 秒, 然后使十字头回到起始点, 并保持 60 秒, 然后拉伸试样以确定最初载荷升至 0 以上时的位置。将永久应变百分率取作载荷升至 0 以上时的应变百分率。该测试是一个单循环测试, 用多个重复试样来进行。

对 23℃ 下应力或载荷松弛百分率的确定, 标准长度是 2 英寸 (5.1 厘米), 十字头速度是 10 英寸/分钟 (25 厘米/分钟)。该测试包括, 将薄膜试样拉伸至 200% 的应变 (伸长率), 并保持 30 秒。将在起始 200% 应变下的应力取作最大应力, 将保持 30 秒之后的应力取作最小应力。重复进行应力或载荷松弛百分率的测试, 并由下式来计算:

$$\frac{\text{最大应力} - \text{最小应力}}{\text{最大应力}} \times 100$$

表 2 给出了各种薄膜试样的弹性性能 (应力-应变) 数据以及永久应变和应力松弛数据。

将表 2 中的数据绘图, 如图 1 和图 2 所示。图 1 显示, 高达 8-12 兆立德的电子束辐照对各种聚合物的应力松弛百分率性能无显著影响。相反, 图 2 显示, 辐照对乙烯聚合物的永久应变百分率有显著影响。但图 2 (与图 1 和 WO 95/29197 所示的结果相似) 显示, 在各种聚合物之间无特别的区别, 这是由于聚合物密度对永久应变百分率结果的控制以及辐照对各种聚合物的影响相同。

在另一评估中, 使树脂 A 和树脂 D 的 2 密耳 (51 毫米) 流延薄膜经过各种剂量的电子束辐照, 并评估确定薄膜在 38℃ 下的相应应力或载荷松弛百分率性能。除使用 38℃ 的温度代替 23℃ 和将试样在 200% 的应变下保持 1 小时而不是 30 秒, 该测试如上述进行。表 3 显示该评估的结果, 且图 3 绘出了用重复试样的平均值以及树脂 D 在 5 和 8 兆立德的电子束辐照下的四个数据点的平均值的结果。

表 2

	* 本发明的实施例 1		* 本发明的实施例 2		对比实施例 3*			对比实施例 4*			对比实施例 5*										
	A	A	B	B	C	C	C	D	D	D	E	E	E	E							
树脂	A	A	B	B	C	C	C	D	D	D	E	E	E	E							
电子束, 兆拉德	0	3	5	8	8	0	3	5	8	8	12	0	5	8	12						
100%应变载荷, 克/英寸	232	242	254	259	214	330	315	318	327	328	329	397	325	303	317						
200%应变载荷, 克/英寸	269	290	318	354	238	409	384	380	395	357	423	379	430	382	385						
断裂时的%应变	762	651	785	491	860	667	676	697	410	780	883	784	869	809	773						
200%应变下的%永久变形	21	9	10	22	17	11	7.5	6.6	41	28	20	23	42	24	35	22	50	24	24	26	
200%应变下的%应力松弛	19	18	16	19	20	17	19	20	22	20	25	21	23	18	23	19	23	23	23	22	21
%二甲苯可萃取物	NA	98.7	91.01	68.2	NA	99.6	99.1	99.6	NA	99.6	99.8	73.9	NA	99.7	99.3	81.5	NA	99.6	99.4	99.4	77.5

*不是本发明的实施例; 只用于对比目的。

表 3

电子束, 兆立德	最大应力, psi	最小应力, psi	%应力松弛
树脂 D (对比实施例 4)			
0	192	127	33.9
0	181	125	30.9
5	235	112	52.3
5	230	108	53.0
8	231	132	42.9
8	245	136	44.5
12	250	120	52.0
12	227	115	49.3
树脂 A (本发明的实施例 1)			
0	126	55	56.3
0	120	53	55.8
3	120	57	52.5
3	134	59	56.0
5	134	64	52.2
5	142	69	51.4
8	137	70	48.9
8	145	78	46.2

表 3 和图 3 中的数据令人惊奇地显示, 辐照可显著降低密度小于 0.87 克/厘米³ 的乙烯聚合物在升高的温度下的应力松弛百分率性能, 相反, 辐照不影响或不增加特征为密度大于 0.87 克/厘米³ 的乙烯共聚体在升高的温度下的应力松弛百分率性能。表 3 中的数据也显示, 特征为密度小于 0.87 克/厘米³ 的乙烯共聚体的最小应力在较高剂量水平时如期望的那样增加。将图 3 外推, 表明约 20 兆立德的电子束辐照剂量水平将表现出在 38°C 下的应力松弛百分率小于 20。

在另一评估中, 评估均相支化的乙烯聚合物以确定该聚合物在交联时的伸长率-韧性稳定性。为进行该评估而选择的均相支化的乙烯聚合物是基本上线型的乙烯/1-辛烯共聚体, 该共聚体由陶氏化学公司提供, 商品名为 AFFINITY™EG8200。该共聚体的熔融指数 (I₂) 是 5, 且密度是 0.87 克/厘米³。该共聚体也含有 200ppm 的 IRGANOX™1010、2000

ppm 的 Chimassorb 944 (均由 Ciba Geigy 公司提供) 和 800ppm 的 Standostab PEPQ™ (由 Sandox 化学公司提供)。在 Alex-James 公司将该聚合物熔融纺丝成公称 70-75 旦的单丝纤维, 并缠绕在线轴上。然后, 以 32 兆立德的剂量用电子束辐照这些线轴。交联的纤维 (本发明实施例 6) 和未交联的纤维 (对比实验 7) 的应力-应变性能 (韧性和伸长率) 如图 4 所示。

图 4 令人惊奇地显示, 本发明实施例 6 的断裂韧性和断裂伸长率并未由于高度交联 (60-65 重量%的凝胶含量) 而显著降低。对于表达式

$$\text{Abs} [\Delta E/E_0] + \text{Abs} [\Delta T/T_0]$$

本发明实施例 6 的值为 0.46。

图 5 显示了本发明实施例 6 的弹性回复 (永久应变百分率) 结果, 表明该纤维在小于 100% 的伸长率下表现出足够的弹性回复, 所以该纤维可以织物形式使用。

在另一评估中, 通过将纤维在应变状态下于升高的温度下来评估纤维的耐热性。该测试确定纤维在受热和熨烫时的可保存性。由于织物中的纤维处于伸长状态, 该测试在纤维处于应变状态时进行。

在该测试中使用两种应变, 即 50% 和 300%。将试样在热作用下保持 1 分钟, 然后检测抗热震荡性。在实验室拉伸器上将纤维拉伸至期望的长度, 通过将拉伸器插入温度平衡的强制空气烘箱中 1 分钟来使纤维受到热的作用。烘箱温度以 5℃ 的增量升高, 在各测试中用新试样, 直至纤维的断裂至少出现两次。记录在各应变、即 1.5x 和 4x 下出现断裂的温度。

在该测试中, 对比实验 7 的纤维的耐热性在 50% 伸长率下约为 80℃, 在 300% 伸长率下约为 70℃。相反, 本发明实施例 6 的耐热性显著提高。即, 对于本发明实施例 6, 在 50% 和 300% 的伸长率下耐热性均大于 250℃。

图 1

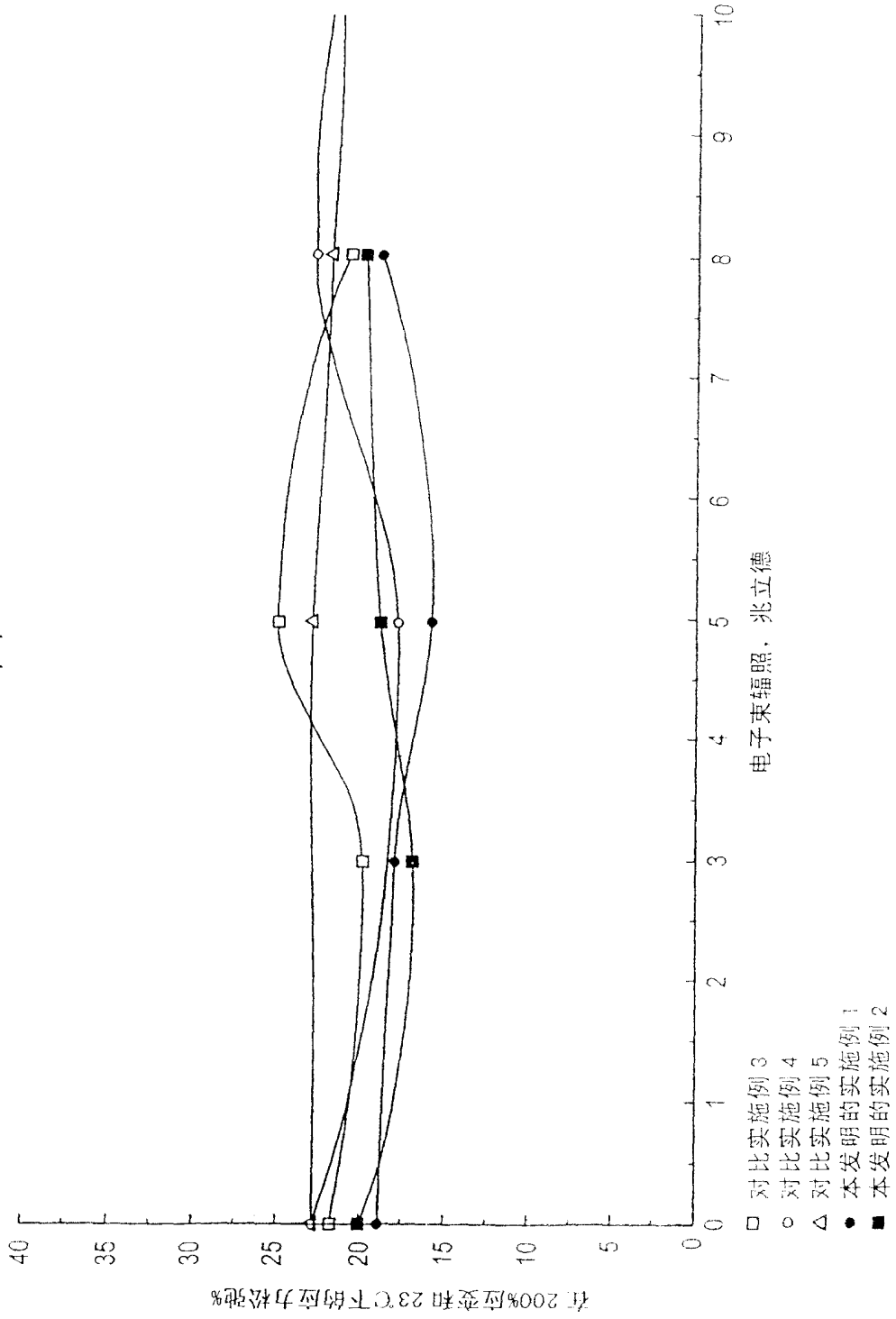
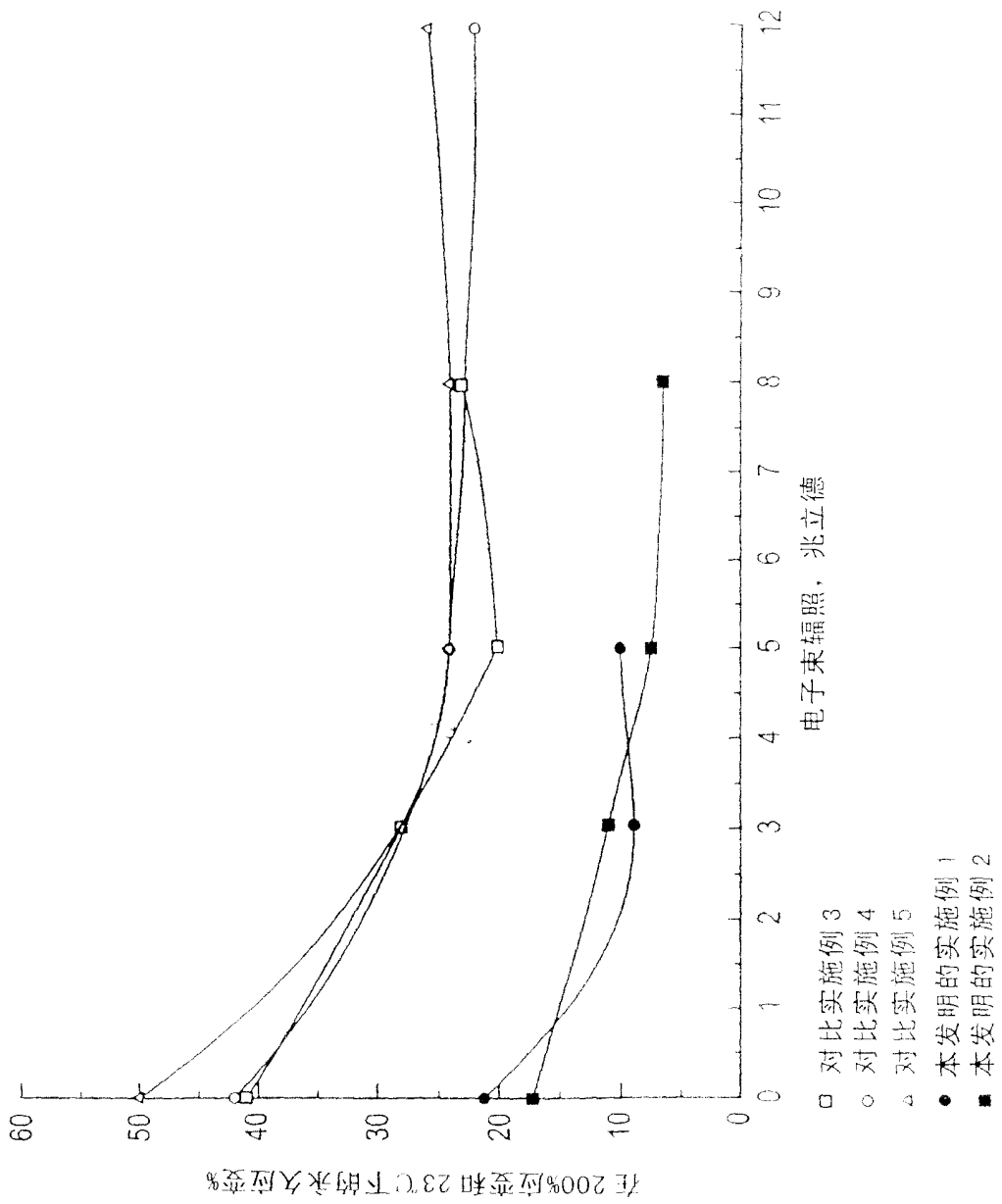


图 2



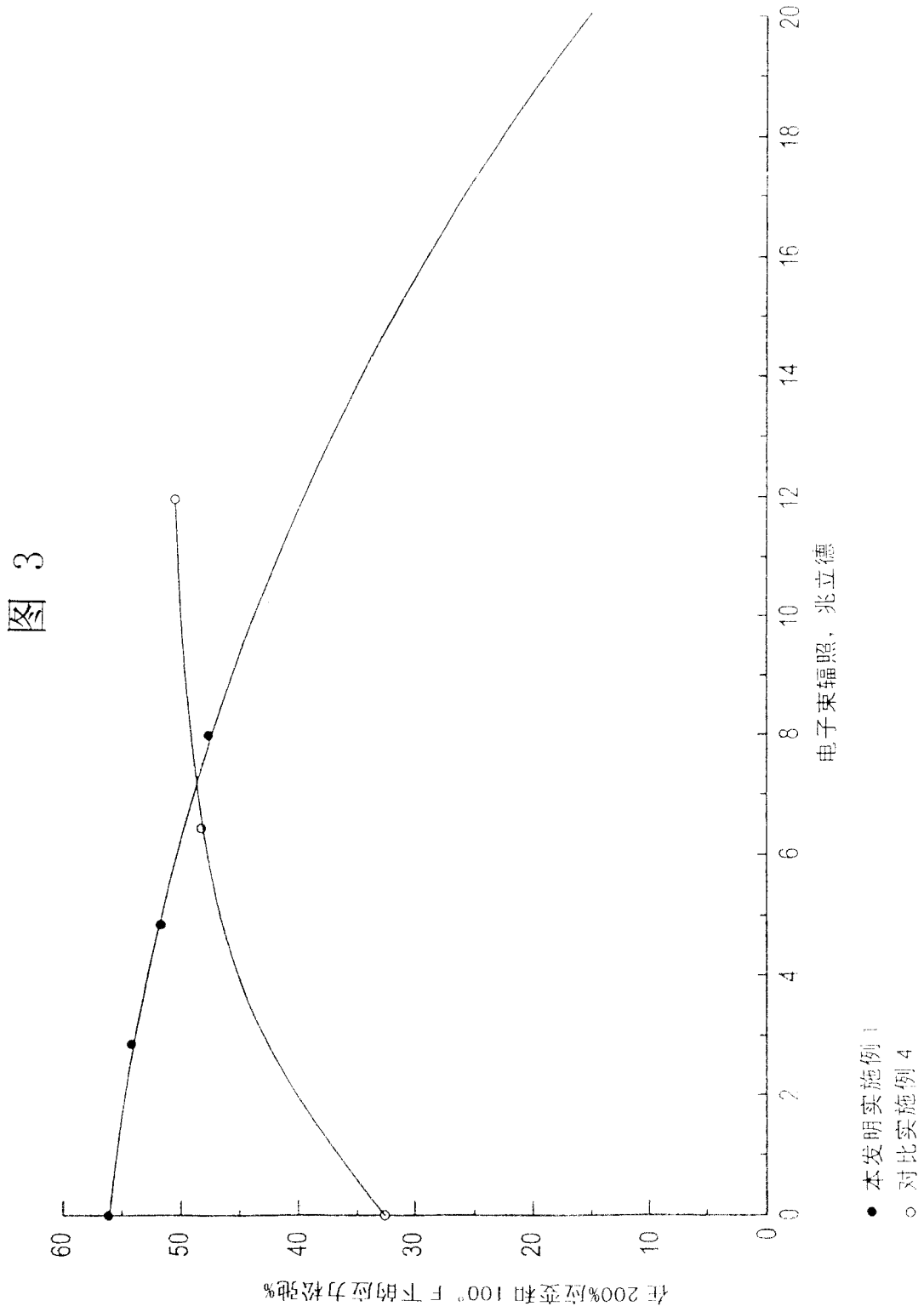


图 4

