



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1882654 B

(45) 授权公告日 2010. 10. 27

(21) 申请号 200480034031. 3

(22) 申请日 2004. 10. 20

(30) 优先权数据

10/716, 306 2003. 11. 18 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006. 05. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/034648 2004. 10. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02005/052052 EN 2005. 06. 09

(73) 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 C·Y·程 S·斯里尼瓦斯 S·达塔

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 龙传红

(51) Int. Cl.

C08L 23/10 (2006. 01)

B32B 27/32 (2006. 01)

D01F 6/06 (2006. 01)

C08L 23/26 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0462574 B2, 2001. 12. 19, 说明书第 1-28 段.

US 6583076 B1, 2003. 06. 24, 说明书第 2 栏第 29 行 - 第 9 栏第 40 行.

US 6342565 B1, 2002. 01. 29, 说明书第 3 栏第 11 行 - 第 21 栏第 41 行.

CN 1249770 A, 2000. 04. 05, 说明书第 1-24 页.

审查员 沙柯

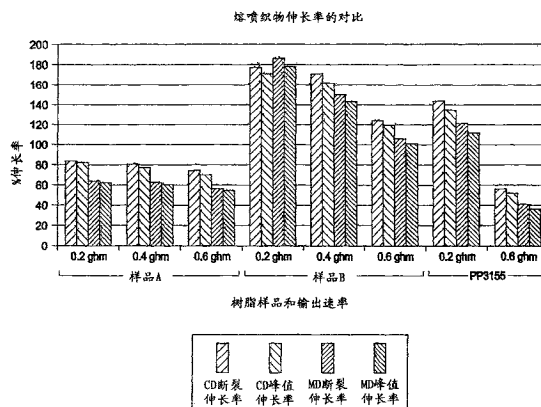
权利要求书 3 页 说明书 31 页 附图 9 页

(54) 发明名称

由聚烯烃的共混物制造的弹性无纺布物和制造它们的方法

(57) 摘要

由组合物制造的具有改进弹性的制品和无纺布物, 该组合物例如从 5wt% - 100wt% 的选自丙烯均聚物和丙烯无规共聚物中的聚合物的第一聚合物组分和 95wt% - 0wt% 的选自丙烯均聚物和丙烯共聚物中的聚合物的第二聚合物组分制成。



1. 由共混物组合物制造的无纺织物,该共混物组合物包括:

第一组分,它包含基于共混物组合物总重量的 5% -99 重量%的选自丙烯均聚物和丙烯无规共聚物中的聚合物,该聚合物具有低于 50J/g 的由 DSC 测定的熔化热和立构规整的丙烯结晶度;和

第二组分,它包含基于共混物组合物总重量的 95% -1 重量%的丙烯聚合物或丙烯聚合物的共混物;

其中第一和 / 或第二组分已经发生断链,其中该共混物组合物具有大于 50dg/min 的熔体流动速率,其中熔体流动速率根据 ASTM 试验 1238-01,条件 B,在 230℃ 下以克 /10 分钟测量,和其中该无纺织物具有低于 60% 的永久定形 $\{100 \times (D_2 - D_0) / D_0\}$,其中 D_0 是在变形之前在试样中变形段的长度和 D_2 是变形的样品的长度。

2. 权利要求 1 的无纺织物,其中永久定形 $\{100 \times (D_2 - D_0) / D_0\}$ 低于 15%。

3. 权利要求 1 或 2 的无纺织物,其中该无纺织物具有大于 150% 的伸长率。

4. 权利要求 1 的无纺织物,其中该无纺织物具有大于 300% 的伸长率。

5. 权利要求 1 的无纺织物,其中无纺织物显示出各向异性伸长率。

6. 权利要求 1 的无纺织物,其中第一组分具有全同立构的立构规整丙烯结晶度。

7. 权利要求 1 的无纺织物,其中第一组分是丙烯和 8-20wt% 聚合乙烯的无规共聚物,以聚合物总重量为基础计。

8. 权利要求 1 的无纺织物,其中第一组分具有从 3J/g 到 10J/g 的由 DSC 测定的熔化热。

9. 权利要求 1 的无纺织物,其中第一组分具有从 35℃ 到 70℃ 的由 DSC 测定的熔点。

10. 权利要求 1 的无纺织物,其中第一组分具有 2.0 到 4.5 的分子量分布 M_w/M_n 。

11. 权利要求 1 的无纺织物,其中第一组分在共混物组合物中的存在量是 75-95wt% 和第二组分存在量是 25-5wt%,以共混物组合物总重量为基础计。

12. 权利要求 1 的无纺织物,其中第一和第二组分进行了断链处理。

13. 权利要求 1 的无纺织物,其中共混物组合物具有在 80℃ 和 100℃ 之间的熔点。

14. 权利要求 1 的无纺织物,其中共混物组合物具有低于 39mol% 的乙烯含量。

15. 权利要求 1 的无纺织物,其中第一组分在断链后具有在 230℃ 下低于 40dg/min 的熔体流动速率。

16. 权利要求 1-2 和 4-15 中任何一项的无纺织物,其中该共混物组合物在成型为无纺织物之前成型为短纤维。

17. 权利要求 3 的无纺织物,其中该共混物组合物在成型为无纺织物之前成型为短纤维。

18. 权利要求 16 的无纺织物,其中短纤维是卷曲的。

19. 权利要求 17 的无纺织物,其中短纤维是卷曲的。

20. 权利要求 18 的无纺织物,其中短纤维为 7-200mm 长。

21. 权利要求 19 的无纺织物,其中短纤维为 7-200mm 长。

22. 包括无纺织物的层压材料,该无纺织物包括根据前述权利要求中任何一项的无纺织物。

23. 包括根据前述权利要求 1-21 中任何一项的无纺织物的制品或制品组件。

24. 包括根据前述权利要求 22 的层压材料的制品或制品组件。
25. 生产无纺布物的方法,该方法包括:
 - a) 形成共混物组合物,包括:
 - (i) 包含基于共混物组合物总重量的 5% -99 重量%的选自丙烯均聚物和丙烯无规共聚物中的聚合物的第一组分,该聚合物具有低于 50J/g 的由 DSC 测定的熔化热和立构规整的丙烯结晶度;和
 - (ii) 包含基于共混物组合物总重量的 95% -1 重量%的丙烯聚合物或丙烯聚合物的共混物的第二组分;将共混物组合物与自由基引发剂合并,由此引发断链,其中该共混物组合物具有大于 50dg/min 的熔体流动速率,其中熔体流动速率根据 ASTM 试验 1238-01,条件 B,在 230℃下以克 /10 分钟测量;
 - b) 将共混物组合物挤出成多根纤维而形成网幅;和
 - c) 压延该网幅形成具有低于 60%的永久定形 $\{100 \times (D_2 - D_0) / D_0\}$ 的无纺布物,其中 D_0 是在变形之前在试样中变形段的长度和 D_2 是变形的样品的长度。
26. 生产无纺布物的方法,该方法包括:
 - a) 将自由基引发剂与第一组分合并,该第一组分包含基于共混物组合物总重量的 5% -99 重量%的选自丙烯均聚物和丙烯无规共聚物中的聚合物,该聚合物具有低于 50J/g 的由 DSC 测定的熔化热和立构规整的丙烯结晶度;
 - b) 将第一组分与第二组分共混形成共混物组合物,该第二组分包含基于共混物组合物总重量的 95% -1 重量%的丙烯聚合物或丙烯聚合物的共混物;
 - c) 将共混物组合物挤出成多根纤维而形成网幅;和
 - d) 压延该网幅形成无纺布物。
27. 权利要求 26 的方法,其中该无纺布物具有大于 150%的伸长率。
28. 权利要求 26-27 中任何一项的方法,其中无纺布物具有大于 300%的伸长率。
29. 权利要求 26 的方法,其中无纺布物显示出各向异性伸长率。
30. 权利要求 26 的方法,其中第一组分具有全同立构的立构规整丙烯结晶度。
31. 权利要求 26 的方法,其中第一组分是丙烯和 8-20wt%聚合乙烯的无规共聚物,以聚合物总重量为基础计。
32. 权利要求 26 的方法,其中第一组分具有从 3J/g 到 15J/g 的由 DSC 测定的熔化热。
33. 权利要求 26 的方法,其中第一组分具有从 35℃到 70℃的由 DSC 测定的熔点。
34. 权利要求 26 的方法,其中第一组分具有 2.0 到 4.5 的分子量分布 M_w/M_n 。
35. 权利要求 26 的方法,其中第一组分在共混物组合物中的存在量是 75-95wt%和第二组分存在量是 25-5wt%,以共混物组合物总重量为基础计。
36. 权利要求 26 的方法,其中第一和第二组分进行断链处理,由此使熔体流动速率减少了至少 100%,其中熔体流动速率根据 ASTM 试验 1238-01,条件 B,在 230℃下以克 /10 分钟测量。
37. 权利要求 26 的方法,其中共混物组合物具有大于 50dg/min. 的熔体流动速率,其中熔体流动速率根据 ASTM 试验 1238-01,条件 B,在 230℃下以克 /10 分钟测量。
38. 权利要求 26 的方法,其中共混物组合物具有在 80℃和 100℃之间的熔点。
39. 权利要求 26 的方法,其中共混物组合物具有低于 39mol%的乙烯含量。

40. 由权利要求 25 的方法生产的无纺织物,其中该共混物组合物在成型为无纺织物之前成型为短纤维。

41. 权利要求 40 的无纺织物,其中短纤维是卷曲的。

42. 权利要求 41 的无纺织物,其中短纤维为 7-200mm 长。

由聚烯烃的共混物制造的弹性无纺布和制造它们的方法

[0001] 本发明的领域

[0002] 本发明涉及从聚烯烃的共混物制造的改进弹性无纺布。尤其,本发明涉及从丙烯聚合物组分的共混物制造的改进弹性无纺布,其中组分之中的至少一种已发生分子降解。

背景技术

[0003] 全同聚丙烯和乙烯/丙烯共聚物生产纤维和无纺布的用途是已知的。另外,将这些聚合物与其它聚合物共混也已经成为过去努力的主题。

[0004] 例如,美国专利 No. 3, 262, 992 建议了乙烯和丙烯的立构嵌段共聚物添加到全同聚丙烯中,导致了与单独全同聚丙烯相比的共混物的改进机械性能。

[0005] 美国专利 No. 3, 853, 969 和 3, 378, 606 建议了全同聚丙烯和丙烯与具有 2-12 个碳原子的另一种烯烃(包括乙烯和己烯)的“立构嵌段”共聚物的原位共混物的形成。

[0006] 美国专利 No. 3, 882, 197 建议了立构规整丙烯/ α -烯烃共聚物,立构规整丙烯,和乙烯共聚物橡胶的共混物。

[0007] 美国专利 No. 3, 888, 949 建议了含有全同聚丙烯以及丙烯和含 6-20 个碳原子的 α -烯烃的共聚物的共混物组合物的合成,它与该共聚物或全同聚丙烯相比具有改进的伸长率和拉伸强度。描述了丙烯和 α -烯烃的共聚物,其中 α -烯烃是己烯,辛烯或十二碳烯。

[0008] 美国专利 No. 4, 461, 872 公开了通过另一种非均相催化体系的使用来部分地生产的共混物,该体系预计可形成具有统计显著的分子间和分子内组成差异的一些共聚物。

[0009] 在杂志 *Macromolecules*, 1989, V22, 第 3851-3866 页中的两篇出版物描述了据称具有理想拉伸伸长性能的全同聚丙烯与部分地无规立构聚丙烯的共混物。

[0010] 美国专利 No. 5, 723, 217 ; 5, 726, 103 ; 5, 736, 465 ; 5, 763, 080 ; 和 6, 010, 588 建议了几种金属茂催化方法以制造出用于生产纤维和织物的聚丙烯。美国专利 No. 5, 891, 814 公开了用于制造纺粘纤维的双金属茂产生的丙烯聚合物。WO 99/19547 公开了从丙烯均聚物和聚丙烯共聚物的共混物得到的纺粘纤维和织物的生产方法。

[0011] 美国专利 No. 6, 342, 565 公开了包括以基于聚烯烃总重量的 75-98wt% 范围内的量存在于纤维中的第一种聚合物组分(FPC)的共混物的一种纤维或无纺布;其中该 FPC 具有由差示扫描量热法(DSC)测定的在 25-70°C 范围内的熔点;其中该 FPC 具有低于 25J/g 的熔化热;其中该 FPC 是在 FPC 中存在于 80wt% 或更多的丙烯,存在 20wt% 或更少的乙烯的丙烯-乙烯聚合物;和以基于纤维中总聚合物的 2-25wt% 的量存在于纤维中的第二聚合物组分(SPC),该纤维的剩余部分是由 FPC 组成;其中该 SPC 是立构规整全同聚丙烯,其中该 SPC 具有由 DSC 测定的大于 130°C 的熔点,和大于 120J/g 的熔化热;其中该纤维显示从 400% 拉伸变形开始的等于或低于 80% 的抗永久定形性,并且其中所述纤维中的所述聚烯烃的共混物具有低于或等于 12000psi/in 的挠曲模量。

[0012] 其它背景参考文献包括 WO 03/040202, EP A 0462574, US B 5683076 和 US A 5994482。

[0013] 然而,这些过去的努力一般教导了由纤维制造无纺织物将得到无弹性的无纺织物,这归因于加工条件的现状。一般理解的是,在加工操作中剪切作用的应用倾向于拉直聚合物分子。当剪切过程停止时,分子,假如它们仍然处于熔化状态下,倾向于再次缠绕。同样地,一般需要附加的处理步骤如退火来获得所需的弹性,所需的伸长率,和/或为某些最终应用所需的永久定形当中的至少一种。因此,仍然需要从具有此类性能的聚烯烃的共混物制造的并且可通过几乎不需要制造后处理如退火的方法获得的弹性无纺织物。

[0014] 概述

[0015] 本发明总体上涉及由一种组合物制造的无纺织物,该组合物包括:包含基于组合物总重量的 5% -99 重量%的选自丙烯的均聚物和丙烯的无规共聚物中的聚合物的第一组分,该聚合物具有由 DSC 测定的低于 50J/g 的熔化热和立构规整丙烯结晶度;和包含基于组合物总重量的 95% -1 重量%的丙烯聚合物或丙烯聚合物共混物的第二组分。

[0016] 在另一个实施方案中,本发明总体上涉及包括无纺织物的层压材料,该无纺织物包括由一种组合物制造的层,该组合物包括:包含选自丙烯均聚物和丙烯无规共聚物中的聚合物的第一组分,其中该聚合物具有由 DSC 测定的低于 50J/g 的熔化热和立构规整丙烯结晶度;和包含丙烯聚合物的第二组分。

[0017] 在又一个实施方案中,本发明总体上涉及包括由一种组合物制造的无纺织物的制品或制品组件,该组合物包括:包含选自丙烯均聚物和丙烯无规共聚物中的聚合物的第一组分,其中该聚合物具有由 DSC 测定的从 1J/g 到 50J/g 的熔化热和立构规整丙烯结晶度;和包含丙烯聚合物的第二组分。

[0018] 本发明还总体上涉及生产无纺织物的方法,该方法包括以下步骤:将包含基于组合物总重量的 5% -100 重量%的选自丙烯均聚物和丙烯无规共聚物中的聚合物的第一组分,该聚合物具有由 DSC 测定的低于 50J/g 的熔化热和立构规整丙烯结晶度;和包含基于组合物总重量的 95% -0 重量%的丙烯聚合物或丙烯聚合物共混物的第二组分,进行共混以形成共混物;将共混物挤出形成多根纤维以形成网幅;和压延该网幅而形成无纺织物。

[0019] 本发明总体上涉及从包括第一聚合物组分和第二聚合物的共混物制造的无纺织物,然而这些组分中的至少一种发生了断链。该组合物包括:包含基于组合物总重量的 5% -99 重量%的选自丙烯的均聚物和丙烯的无规共聚物中的聚合物的第一组分,该聚合物具有由 DSC 测定的低于 50J/g 的熔化热和立构规整丙烯结晶度;和包含基于组合物总重量的 95% -1 重量%的丙烯聚合物或丙烯聚合物共混物的第二组分。

[0020] 在另一个实施方案中,本发明总体上涉及包括第一聚合物组分和第二聚合物的共混物的层压材料,然而这些组分中的至少一种发生了断链。该无纺织物包括由一种组合物制造的层,该组合物包括:包含选自丙烯均聚物和丙烯无规共聚物中的聚合物的第一组分,其中该聚合物具有由 DSC 测定的低于 50J/g 的熔化热和立构规整丙烯结晶度;和包含丙烯聚合物的第二组分。

[0021] 在又一个实施方案中,本发明总体上涉及包括由一种组合物制造的无纺织物的制品或制品混纺物,该组合物包含第一聚合物组分和第二聚合物,然而这些组分中的至少一种发生了断链。该组合物包括:包含选自丙烯均聚物和丙烯无规共聚物中的聚合物的第一组分,其中该聚合物具有由 DSC 测定的 1J/g 至 50J/g 的熔化热和立构规整丙烯结晶度;和包含丙烯聚合物的第二组分。

[0022] 本发明还总体上涉及由包括第一聚合物组分和第二聚合物的共混物生产无纺织物的方法,然而这些组分中的至少一种发生了断链。通过一种方法制备组合物,该方法包括:将包含基于组合物总重量的 5% -100 重量%的选自丙烯均聚物和丙烯无规共聚物中的聚合物的第一组分,该聚合物具有由 DSC 测定的低于 50J/g 的熔化热和立构规整丙烯结晶度;和包含基于组合物总重量的 95% -0 重量%的丙烯聚合物或丙烯聚合物共混物的第二组分,进行共混以形成共混物;将共混物挤出形成多根纤维以形成网幅;和压延该网幅而形成无纺织物。

[0023] 在另一个实施方案中,本发明涉及从全同立构丙烯聚合物组合物制造的无纺织物,该全同立构丙烯聚合物组合物具有由 DSC 测定的 5J/g 到 45J/g 的熔化热。

[0024] 在又一个实施方案中,本发明总体上涉及通过将包含无纺织物的多个层热粘结的方法所生产的层压材料,该无纺织物包括至少一层的熔喷法织物,纺粘织物,或熔喷法织物和纺粘织物的结合物,该至少一个层由一种组合物制造,该组合物包括:包含选自丙烯均聚物和丙烯无规共聚物中的聚合物的第一组分,其中该聚合物具有由 DSC 测定的低于 50J/g 的熔化热和立构规整丙烯结晶度;和包含丙烯聚合物的第二组分。

[0025] 在描述在本节中的任何实施方案中,至少一层或无纺织物的永久定形可以是低于 60%。

[0026] 在描述在本节中的任何实施方案中,至少一层或无纺织物的永久定形可以是低于 30%。

[0027] 在描述在本节中的任何实施方案中,至少一层或无纺织物的永久定形可以是低于 15%。

[0028] 在描述在本节中的任何实施方案中,至少一层或无纺织物可以具有大于 80%的伸长率。

[0029] 在描述在本节中的任何实施方案中,至少一层或无纺织物可以具有大于 150%的伸长率。

[0030] 在描述在本节中的任何实施方案中,至少一层或无纺织物可以具有大于 300%的伸长率。

[0031] 在描述在本节中的任何实施方案中,至少一层或无纺织物可以显示出各向异性伸长率。

[0032] 在本节中描述的任何实施方案中,第一组分以 5-99wt%的量存在于组合物或共混物中和第二组分以 95-1wt%的量存在,以组合物或共混物的总重量为基础。

[0033] 在本节中描述的任何实施方案中,第一组分以 50-99wt%的量存在于组合物或共混物中和第二组分以 50-1wt%的量存在,以组合物或共混物的总重量为基础。

[0034] 在本节中描述的任何实施方案中,第一组分以 80-99wt%的量存在于组合物或共混物中和第二组分以 20-1wt%的量存在,以组合物或共混物的总重量为基础。

[0035] 在本节中描述的任何实施方案中,第一组分以 90-99wt%的量存在于组合物或共混物中和第二组分以 10-1wt%的量存在,以组合物或共混物的总重量为基础。

[0036] 附图的简述

[0037] 图 1 显示了熔喷织物的伸长率的对比。

[0038] 图 2 显示了熔喷织物强度的对比。

[0039] 图 3 显示了本发明组合物的伸长率性能。

[0040] 图 4 显示了与普通聚丙烯的纤维纺丝速度相比的各种本发明共混物的纤维纺丝速度。

[0041] 图 5 显示了本发明实施例的弹性。

[0042] 图 6 显示了与普通聚丙烯相比的本发明共混物的软度。

[0043] 图 7 显示了可施加于用断链聚合物制备的纺粘纤维上的拉伸力。

[0044] 图 8 显示了用断链聚合物制备的纺粘纤维的纤维直径。

[0045] 图 9 显示了用断链聚合物制备的纺粘纤维的伸长特性。

[0046] 详细叙述

[0047] 现在描述本发明的各个特定的实施方案,版本和实施例,其中包括为了理解作为权利来要求的本发明所采用的示范性实施方案和定义。然而,为了确定侵权行为,“发明”的范围将参见所附权利要求,其中包括它们的等同物,和要素或与所列出的那些等同的限制。对于“发明”的任何引用可以指由权利要求定义的发明的一个或多个,但不一定全部。对于特定“实施方案”的引用是指对应于覆盖这些实施方案的权利要求,但不一定对应于覆盖比这些实施方案更多的权利要求。

[0048] 在这里使用的元素周期表各族的编号方案与在 HAWLEY' S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY 852(第 13 版,1997)中使用的相同。

[0049] 在这里使用的,无纺织物指从通过诸如纺粘、熔喷、热粘结或它们的结合方法之类的方法制造的纤维的聚集物制造的任何材料。

[0050] 在这里使用的,该术语“多层层压材料”,“层压材料”,和“复合材料”指层状结构,其中这些层中的一些可以是纺粘织物和一些可以是熔喷织物,例如公开于 US 专利 No 4,041,203 ;5,169,706 ;5,145,727 ;5,178,931 和 5,188,885 中的纺粘 / 熔喷 / 纺粘 (“SMS”) 层压材料和其它材料,或是例如公开于上述专利中的其它基材如膜,织网,或其它合成或天然材料。此类层压材料或复合材料也可含有按各种组合方式如 SMS、SSMMSS 等的多层的纺粘和熔喷织物。本发明的层压材料和复合材料包括相同或不同材料的各层。各层也可包括材料或材料组合。各层也可包括子层。

[0051] 在这里使用的,各向异性行为指织物在不同方向上具有不同的性能。例如,显示出各向异性伸长率的织物将具有与在横向 (CD) 上测量的伸长率不同的在纵向 (MD) 上的伸长率。相同的织物也可表征为具有不对称伸缩。在这一实例中,各向异性行为典型地具有显著地低于在横向 (TD) 上的伸长率的在纵向 (MD) 上的伸长率。在这里的术语“显著地”指低于 90%,或者低于 80%,或低于 75%。

[0052] 在这里使用的术语“聚丙烯”,“丙烯聚合物”,或“PP”指从丙烯衍生单元和 C_2-C_{12} α -烯烃衍生单元得到的均聚物,共聚物,三元共聚物,和互聚物。

[0053] 在这里使用的术语“反应器等级”指分子量分布 (MWD) 或多分散性在聚合之后没有显著地改变的聚烯烃树脂。该术语特别地包括聚烯烃类,它在聚合后不进行处理或进行处理,显著地降低粘度或显著地降低平均分子量。

[0054] 在这里使用的“全同立构”被定义为,根据 ^{13}C -NMR 分析,具有从丙烯衍生的甲基的至少 40% 全同立构五单元。

[0055] 在这里使用的,分子量 (M_n 和 M_w) 和分子量分布 (MWD) 指在 US 专利 4,540,753 和

其中引用的参考文献中以及在 Macromolecules, 1988, 21 卷, 3360 页和其中引用的参考文献中公开的方法。

[0056] 差示扫描量热法 (DSC) 描述如下: 6-10mg 的在约 200°C 到 230°C 下压制的聚合物片材用冲孔模截取或聚合物粒料的部分。将样品放置于差示扫描量热计 (Perkin Elmer 7Series Thermal Analysis System) 中并冷却到 -50°C 到 -70°C。样品以 10°C/min 的速度加热, 达到 200°C 到 220°C 的最终温度。记录在加热过程中的热输出。样品的熔融峰典型地在 30°C 到 175°C 之间处于最高并且在 0°C 和 200°C 的温度之间出现。在热输出曲线 (焦耳) 下的面积是熔化热的量度。该熔点记录为在样品的熔化范围内的最大热吸收的温度。

[0057] 在这里使用的, 无纺布的软度可以根据在从 Thwing-Albert Instrument Co., 10960 Dutton Road, Phila., Pa., 19154 获得的 Handle-0-Meter 型号 211-5 的操作说明书中规定的“织物手感测定器”试验来测量。该织物手感测定器读数以单位克表示。改进之处是: 1. 每种样品使用两个试样和 2. 通过调节所使用的槽缝宽度将读数保持低于 100 克以及在进行比较的整个系列的样品中使用相同的槽缝宽度。在实施例 1 中, 全部的样品用 10mm 的槽缝宽度进行试验。

[0058] 在这里使用的, 织物的拉伸强度和伸长率可以根据 ASTM 试验 D-5035 以四个改进之处进行测量: 1) 夹具宽度是 5 英寸而不是 3 英寸, 2) 试验速度是 5 英寸/分钟而不是 12 英寸/分钟, 3) 金属弧型上侧紧线夹和平直下侧橡胶夹而不是平直金属上侧夹和平直金属下侧夹, 且对于各试样进行 6 个 MD 和 6 个 CD 测量而不是 5 个 MD 和 8 个 CD 测量。这一试验测量按织物的强度 (磅) 和伸长率 (百分数)。

[0059] 在这里使用的, 永久定形能够根据下列程序测量。织物样品的变形段 (1" 宽带材) 在 INSTRON 试验机中以 20 英寸/分钟的变形速率被预拉伸到其最初长度的 100%。样品然后在相同的速率下松弛。没有观察到应力的进一步变化时的应变被取作永久定形。测量永久定形的另一个备选方案是测量变形的样品的长度 (D_2)。在变形之前在试样中变形段的长度测为 D_0 。样品的永久定形由下式测定: 永久定形 = $100 \times (D_2 - D_0) / D_0$ 。作为伸长和收缩的比率的永久定形对于这些织物一般是相对恒定的, 而与该织物拉伸时所沿着的轴无关。当有任何变化时, 如果至少可以在伸长方向上获得, 则在权利要求中的数值指这一永久定形。

[0060] 熔体流动速率 (MFR) 是聚合物的粘度的量度。该 MFR 表达为在所测量的时间中物质在规定的负荷或剪切速率下从已知尺寸的毛细管流出的材料重量, 并且根据例如 ASTM 试验 1238-01, 条件 B, 在 230°C 下以克/10 分钟测量。

[0061] 在这里使用的, “金属茂”指由通式 $Cp_mMR_nX_q$ 表示的一种或多种化合物, 其中 Cp 是可被取代的环戊二烯基环, 或它的可被取代的衍生物; M 是 4, 5 或 6 族过渡金属, 例如钛, 锆, 铪, 铌, 钽, 钨, 钼和钨; R 是具有 1-20 个碳原子的烷基或烷氧基; X 可以是卤素, 氢, 烷基, 链烯基或芳烷基; 和 $m = 1-3$; $n = 0-3$; $q = 0-3$; 和 $m+n+q$ 的总和等于过渡金属的氧化态。

[0062] 可以使用缩写, 它们包括: Me = 甲基, Et = 乙基, Bu = 丁基, Ph = 苯基, Cp = 环戊二烯基, Cp* = 五甲基环戊二烯基, Ind = 茛基, Ti = 钛, Hf = 铪, Zr = 锆, O = 氧, Si = 硅, B = 硼, Ta = 钽, Nb = 铌, Ge = 锗, Mg = 镁, Al = 铝, Fe = 铁, Th = 钍, Ga = 镓, P = 磷, Mo = 钼, Re = 铼, 和 Sn = 锡。

[0063] 在这里使用的“载体”或“载体组合物”指颗粒状和多孔的化合物, 它可任选加以

煅烧或与卤素接触过。例如,氟化载体组合物能够是二氧化硅载体,其中硅石羟基的一部分已经被含氟或含氯化物取代。合适的含氟化合物包括,但不限于,无机含氟化合物和/或有机含氟化合物。

[0064] 在这里使用的“金属茂催化剂体系”是让下列组分接触的产物:(1)一种或多种金属茂;(2)一种或多种活化剂;和(3)任选,一种或多种载体组合物。

[0065] 纤维和织物形成

[0066] 从聚烯烃和它们的共混物形成无纺织物的方法一般需要由挤出制造纤维,随后编织或粘结。挤出过程典型地伴有纤维的机械或空气动力学拉伸。本发明的弹性织物可以通过现有技术中已知的任何技术来制造。此类方法和设备是熟知的。例如,纺粘无纺织物可以利用由德国 Troisdorf 的 Reifenhauser GmbH & Co. 生产的纺粘无纺织物流水作业生产线来生产。Reifenhasuer 系统采用在 US 专利 No. 4, 820, 142 中披露的槽缝拉伸技术。本发明的织物显示出所需的伸长率,以及在某些实施方案中增强的软度。下面描述特定的实施方案。

[0067] 普通的细纤度纤维

[0068] 三种以上的普通纤维操作,连续长丝,膨化连续长丝和短纤维,考虑用于本发明的弹性纤维。例如,聚合物熔体经由在模头(喷丝板)中的直径为 0.3mm 到 0.8mm 的孔挤出。聚合物的低熔体粘度是重要的并通过所使用聚合物的高熔体温度(230℃到 280℃)和高熔体流速(15g/10min 到 40g/10min)来实现。较大型的挤出机通常装有多支管(manifold)将高输出量的熔化 PP 分配到一系列(bank)八个到二十个喷丝板中。各纺丝头通常装有:单独的齿轮泵以调节穿过纺丝头的输出量;由“多孔板”支撑的过滤组合件;和在纺丝头内的喷丝板。在喷丝板中孔的数量决定了在纱中长丝的数量并且随着不同的纱线结构而显著地变化,但典型地是在 50 至 250 之间。这些孔典型地集成圆形,环形,或矩形图案以协助骤冷空气流的良好分布。

[0069] 连续长丝

[0070] 连续长丝纱典型地具有 40 旦尼尔至 2,000 旦尼尔(旦尼尔=克数/9000 码(yd))。长丝能够是 1-20 旦尼尔/根长丝(dpf),并且该范围是增大的。纺丝速度典型地是 800m/min 到 1500m/min(2500ft/min 到 5000ft/min)。示范性的方法将如下进行。该长丝以 3:1 或更高(一个-或二个阶段拉伸)的拉伸比进行拉伸并卷绕到包装材料上。二阶段的拉伸允许实现更高的拉伸比。卷绕速度是 2,000m/min 到 3,500m/min(6,600ft/min 到 11,500ft/min)。超过 900m/min(3000ft/min)的纺丝速度需要窄 MWD 以便对于较细长丝获得最佳可纺性。具有最低 MFR 为 5 和 NMWD,以及多分散指数(PI)低于 2.8 的树脂是典型的。在较慢的纺丝过程中,或在较大旦尼尔长丝中,16-MFR 反应器等级产物可能更合适。

[0071] 部分取向的纱(POY)

[0072] 部分取向纱(POY)是直接从纤维纺丝生产的纤维,没有固态拉伸(与上述的连续长丝一样)。在纤维中分子的取向是刚在熔融聚合物离开喷丝板之后仅仅在熔化状态中进行的。一旦该纤维发生固化,纤维没有发生拉伸并将纤维卷收到筒上。该 POY 纱(与经历了固态取向且具有更高拉伸强度和更低伸长率的全取向纱或 FOY 不同)倾向于具有更高的伸长率和更低的韧性。

[0073] 膨松化连续长丝

[0074] 膨松化连续长丝制造工艺分成两种基本类型,一步和两步。例如在两步方法中,未拉伸纱是在低于 1,000m/min (3,300ft/min),通常 750m/min 下纺丝,并且置于筒上。该纱被拉伸(通常在两个阶段中)和在称作卷曲变形机(texturizer)的机器上膨松化。卷绕和拉伸速度被膨松设备或卷曲变形设备限制到 2,500m/min (8,200ft/min) 或更低。与在两步骤 CF 方法中一样,二次结晶需要迅速的拉伸卷曲变形。目前最通用的方法是单步骤纺丝/拉伸/卷曲变形(SDT)方法。这一方法提供了与两步骤方法相比更好的经济性、效率和质量。它与单步骤 CF 方法类似,不同的是在线使用膨松设备。膨松或卷曲变形会改变纱线外观,分离开长丝并增加足够平缓的弯曲和皱褶以使纱变得更胖(膨松)。

[0075] 短纤维

[0076] 有两种基本短纤维制造工艺:传统的和短程的纺丝。传统的方法典型地包括两个步骤:1) 生产,施涂整理饰剂,和卷绕,在此之后 2) 拉伸,二级整理剂涂敷,卷曲,和切成短纤维。长丝能够是例如从 1.5dpf 到 > 70dpf,这取决于应用。短纤维长度能够短至 7mm 或长达 200mm (0.25 英寸到 8 英寸) 以适合于应用。对于许多应用,该纤维是卷曲的。卷曲是通过将丝束超喂到具有一对夹辊的蒸汽加热的填塞箱来完成的。超喂促使丝束在填塞箱中皱褶,在长丝中形成弯曲或卷曲。这些弯曲是通过注入到填塞箱中的蒸汽进行热定形。树脂的 MW, MWD, 和全同立构指数全部影响卷曲稳定性、幅度、和卷曲的难易性。

[0077] 熔喷织物

[0078] 熔喷织物泛指具有在 20-0.1 微米之间的纤维直径的细长丝的网幅。典型的纤维直径是在 1 到 10 微米的范围内和更典型地是在 1 到 5 微米范围内。由这些细纤维直径形成的无纺布纤维网幅具有非常细的孔隙尺寸并因此具有优异的阻隔性能。例如:在熔喷方法中,挤出机将聚合物熔化和将它输送到计量熔体泵中。熔体泵将熔融聚合物在稳态的输出速率下输送到特殊的熔喷模头中。随着熔融聚合物离开模头,它们接触到高温、高速的气流(称作工艺或初级空气)。该空气快速地拉伸并与骤冷空气相结合,固化该长丝。整个纤维形成过程典型地在几个英寸的模头中完成。模头(die)设计是有效地生产高质量产品的关键。该织物通过将长丝从喷丝板中直接喷吹到典型地 200mm 到 400mm (8 英寸到 15 英寸) 的多孔成形带(forming belt) 上来形成。较大的成形距离可以用于更大基重,更高膨松的产物。熔喷法需要典型地 > 200g/10min 的很高的熔体流动速率树脂,以获得最细可能的纤维,尽管在其它实施方案中在更高的加工温度下能够使用 MFR 低到 20g/10min 的树脂。

[0079] 纺粘织物

[0080] 纺粘或纺粘纤维一般指,例如通过从具有几千个孔的大型喷丝板中挤出熔融聚合物或用一系列(bank)例如含有少至 40 个孔的小型喷丝板,所生产的纤维。在离开喷丝板后,熔化纤维利用横吹空气骤冷系统来骤冷,然后从喷丝板中拉出并由高速空气拉细(拉伸)。一般有两种的空气拉细方法,两者都利用文丘里效应。第一种方法采用吸槽(槽缝拉伸)来拉伸长丝,该槽缝跨越喷丝板的宽度或机器的宽度。第二种方法经由喷嘴或吸枪来拉伸长丝。以这一方式形成的长丝被收集在丝网(“钢丝(wire)”)或多孔成形带上而形成网幅。该网幅然后穿过压缩辊,然后在加热的压延辊之间穿过,在这里在一个辊上的提升平台(raised lands) 在覆盖了其面积的 10%-40% 的各点上粘结该网幅以形成无纺布。

[0081] 具有所需伸长率和弹性的本发明织物可以通过改变共混物组成、增加附加的退火步骤、或两者的结合来获得。

[0082] 退火可以在连续长丝中形成纤维之后或在从纤维制造无纺布材料之后来进行。退火部分地减轻了在拉伸纤维中的内应力并且恢复了在纤维中共混物的弹性回复性能。退火已经表明导致了在晶体结构的内部组织中的显著变化以及无定形和半结晶相的相对有序化。这导致了弹性的恢复。例如,在比室温高至少 40℃ 的温度下(但稍微地低于共混物的晶体熔点)将纤维退火适用于在纤维中弹性的恢复。

[0083] 聚合物共混物的热退火通过将聚合物共混物或由该共混物制造的制品在例如室温到最高 160℃ 之间的温度下或者在最高 130℃ 下保持几秒到低于 1 小时的一段时间来进行的。典型的退火时间是在 100℃ 下 1-5 分钟。退火时间和温度能够对于任何具体的共混物来调节。在其它实施方案中,该退火温度是从 60℃ 到 130℃。在另一个实施方案中,温度是大约 100℃。在某些实施方案中,例如,普通的连续纤维纺丝,退火能够通过纤维穿过加热辊(导丝辊)来完成,无需采用普通的退火技术。退火应该在极低的纤维张力下进行以便纤维收缩,从而使纤维具有弹性。在无纺布物方法中,该网幅通常穿过压延机以便让该网幅实现点粘结(固结)。未固结的无纺网幅穿过处于较高温度下的加热压延机足以使纤维退火和提高无纺网幅的弹性。类似于纤维退火,该无纺网幅应该处于低张力下以便在纵向(MD)和横向(CD)两个方向上实现网幅的收缩,从而增强无纺网幅的弹性。在其它实施方案中,该粘结压延辊温度是 100℃ 到 130℃。在另一个实施方案中,温度是大约 100℃。该退火温度能够为任何具体的共混物进行调节。

[0084] 在其它实施方案中,本发明的弹性无纺布物几乎不需要制造后处理。在另一个实施方案中,本发明的弹性织物在单个步骤中在压延过程中在低张力下由加热辊(导丝辊)来进行退火。取决于最终应用,什么技术是合适的和在工艺参数中什么变化是获得期望织物性能所需要的—都是显而易见的。例如下表为了举例说明而提供。

[0085] 表 1

[0086]

组成变量		工艺变量				结果		
FPC	SPC	退火压 延温度	工 艺 温度	线 速 度	卷 取 张力	MD 弹性	TD 弹性	永久定形
更高	更低	相同	相同	相同	相同	高	高	低
更低	更高	相同	相同	相同	相同	低	低	高
相同	相同	更高	相同	相同	相同	高	高	低
相同	相同	更低	相同	相同	相同	低	低	高
相同	相同	相同	更高	相同	相同	弱效果	弱效果	弱效果
相同	相同	相同	更低	相同	相同	弱	弱	弱
相同	相同	相同	相同	更高	----	低	高	小效果
相同	相同	相同	相同	更低	相同	高	低	小效果
相同	相同	相同	相同	相同	更高	低	高	小效果
相同	相同	相同	相同	相同	更低	高	更低	小效果

[0087] 例如,伸长率或延伸性是许多应用的关键属性。如上所述,织物的拉伸强度和伸长率可以根据 ASTM 试验 D-5035 以四个改进之处进行测量:1) 夹具宽度是 5 英寸而不是 3 英

寸,2) 试验速度是 5 英寸 / 分钟而不是 12 英寸 / 分钟,3) 金属弧型上侧紧线夹和平直下侧橡胶夹而不是平直金属上侧夹和平直金属下侧夹,和对于各试样进行 6 个 MD 和 6 个 TD 测量而不是 5 个 MD 和 8 个 TD 测量。它能够作为“峰值伸长率”或“断裂伸长率”来测量。峰值伸长率是当试样的应力处于其最大值时试样长度的百分增加。断裂伸长率是当试样断裂时试样长度的百分增加。该伸长率能够在织物的纵向 (MD) 或织物的横向 (CD) 上测量。MD 伸长率正常地低于 CD,这归因于纤维的纵向取向。

[0088] 例如,在图 1 中,熔喷织物是由两种本发明的材料制造的。该织物是在不同的输出速率 (0.2-0.6 克 / 孔 / 分钟) 下以 80-90 克 /m² 的基重制造的。在不同输出速率下生产的样品 A 和样品 B 显示了比普通聚丙烯树脂 PP 3155 更高的伸长率。样品 A 是 60% FPC 和 40% SPC 的共混物和样品 B 是 80% FPC 和 20% SPC 的共混物,其中 FPC 是具有 20MFR 的含有 15% 乙烯的丙烯和乙烯共聚物。在两样品中的 SPC 是 PP3155,由 ExxonMobil Chemical Company, Baytown, TX. 制造的 36MFR 聚丙烯均聚物。样品是在由 Reifenhauser GmbH & Co 制造的 500mm 宽熔喷生产线上生产的。

[0089] 图 2 对比了如图 1 中所示的相同织物的拉伸强度。织物的拉伸强度通过使用 ASTM 试验 D-5035 程序,以上述改进之处来测量 (按 1b 力)。本发明材料的拉伸强度显著地低于普通的熔喷织物。这表明本发明材料具有较低的伸长阻力,它是大多数消费品的所希望有的特征。

[0090] 另外,在图 3 中,同样对于纺粘织物进行说明。样品 A 是 80% FPC 和 20% SPC 的共混物。样品 B 是 90% FPC 和 10% SPC 的共混物。该 FPC 是含有 15% 乙烯的丙烯和乙烯共聚物,20MFR。该 SPC 是 PP3155,由 ExxonMobil Chemical Company 制造的 36MFR 聚丙烯均聚物。普通的聚丙烯均聚物 (如 ExxonMobil Chemical Company 的 PP3155) 织物的伸长率是在 50-80% 范围内。本发明的样品具有高得多的伸长率。因此,它们是更可拉伸的。尤其,从样品 A 制造的织物具有 150-180% 的伸长率。从样品 B 制造的织物具有 200-300% 的伸长率。

[0091] 本发明的弹性织物显示出大于 80%,另外地大于 90%,另外地大于 100%,另外地大于 200%,另外地大于 300%,另外地大于 400%,和另外地大于 500% 的伸长率。

[0092] 某些应用的弹性织物的另一个重要方面是永久定形。永久定形涉及在破坏之前能够施加于织物上的应力和应变。(参见上面)

[0093] 图 5 显示了样品的弹性。尤其,图 5 表示了由 90% FPC 和 10% SPC 制造的织物的应力-应变,其中 FPC 是含有 15% 乙烯的丙烯和乙烯共聚物,20MFR 和该 SPC 是 PP3155,由 ExxonMobil Chemical Company 制造的 36MFR 聚丙烯均聚物。该织物被拉伸到 100%,然后让其进行回缩,直至应力降至零,以测量由于拉伸所导致的织物的永久定形。样品的永久定形在 MD 和 CD 上为大约 15%。在相同的试验下,由普通 PP 均聚物得到的织物将在约 50-80% 伸长率下断裂。

[0094] 本发明的弹性织物显示出低于 60%,另外地低于 50%,另外地低于 40%,另外地低于 30%,另外地低于 20%,另外地低于 15%,另外地低于 10%,另外地低于 5%,和另外地低于 1% 的永久定形。

[0095] 某些应用的织物的另一个重要考虑因素是纤维在某些速度下纺丝的能力。图 4 显示了本发明的共混物,按可纺性与两种对照样品 Achieve™3854 (使用金属茂催化剂体系

由 ExxonMobil Chemical Company 生产的 24MFR 丙烯均聚物) 和 PP3155 (使用齐格勒-纳塔催化剂体系由 ExxonMobil Chemical Company 制造的 36MFR 丙烯均聚物) 进行对比。Achieve™ 3854 和 PP3155 两者广泛地用于纺粘应用的工业中。该配方如下:

[0096] 表 1a

[0097]

样品 No.	% FPC*	% SPC	SPC 组成
1	80	20	Achieve™ 3854
2	70	30	Achieve™ 3854
3	60	40	Achieve™ 3854
4	50	50	Achieve™ 3854
5	30	70	Achieve™ 3854
6	50	50	PP3155
7	70	30	PP3155

[0098] * 在全部样品中的 FPC (第一聚合物组分) 是含有 12% 乙烯的丙烯和乙烯共聚物, 15MFR。

[0099] 可纺性试验是按照 POY (部分取向纱) 模式, 在普通的纤维纺丝流程中纺丝该纤维来进行的。每根毛细管的输出量固定在 0.6 克 / 孔 / min 和纤维的卷收速度提高到纤维断裂为止。当纤维断裂时的速度越高, 该纤维可纺性越好。该图说明了本发明共混物能够生产出一种纤维, 该纤维在与普通的纤维级树脂相同的足够水平下纺丝。

[0100] 软度

[0101] 本发明的材料生产出比普通无纺布物显著地更软的织物。如图 6 中所示, 本发明的织物在全部水平上比普通材料更软。在某些实施方案中, 在本发明共混物中存在的的第一聚合物组分 (FPC) (如以下所定义) 的量提高, 以生产更软和 / 或更弹性的织物。

[0102] 无纺布物的软度可以根据在从 Thwing-Albert Instrument Co., 10960 Dutton Road, Phila., Pa., 19154 获得的 Handle-O-Meter (织物手感测定器) 型号 211-5 的操作说明书中规定的“织物手感测定器”试验来测量。该织物手感测定器读数是以单位克表示。改进之处是: 1. 每种样品使用两个试样和 2. 通过调节所使用的槽缝宽度将读数保持低于 100 克以及在进行比较的整个系列的样品中使用相同的槽缝宽度。

[0103] 例如, FPC 含量大于 50wt% (以共混物的重量为基础) 的共混物显示良好的软度。在某些实施方案中, 无纺布物是由一种组合物制造的, 该组合物包括: 包含基于组合物总重量的 50% -99%, 或者, 50% -100%, 的选自丙烯均聚物和丙烯无规共聚物中的聚合物的第

一组分,该聚合物具有由 DSC 测定的低于 50J/g 的熔化热和立构规整丙烯结晶度;和包含基于组合物总重量的 50% -1%,或者,50% -0%,的丙烯聚合物或丙烯聚合物共混物的第二组分;其中无纺布具有低于 60%,或者低于 30%,或者低于 15% 的永久定形。

[0104] 图 6 使用织物手感测定器(从 Thwing-Albert Instrument Co. 获得的型号 211-5)比较本发明织物和对比例织物的软度。在图 6 中,“FPC”是含有 15% 乙烯的丙烯和乙烯共聚物,20MFR。“SPC”是 PP3155。它是本发明实施例的共混物组分并也用于对比实施例。“PP3155”是由 ExxonMobil Chemical Company, Baytown, TX 制造的 36MFR 聚丙烯均聚物。样品 A 是 90wt% FPC 和 10wt% SPC,基于共混物的总重量。样品 B 是 80wt% FPC 和 20wt% SPC,基于共混物的总重量。PP3155 的织物基重是 37 克 /m² 和两种本发明的材料分别是 68 和 73gsm(克 /m²)。

[0105] 纺粘织物的软度示于图 6。该织物是在由 Reifenhäuser GmbH & Co 制造的 1 米宽度纺粘生产线上生产的。织物在从 Thwing-Albert Instrument Co 获得的织物手感测定器型号 211-5 上进行试验。该槽缝宽度设定在 10mm 和试样尺寸是 8 英寸 × 8 英寸平方。试验的力读数以克计。

[0106] 本发明的织物(样品 A 和样品 B)具有比普通聚丙烯纺粘织物(由样品 PP3155 制造)更低的能量读数(更软),即使本发明的织物比对照样品更重。

[0107] 在某些实施方案中,在 10mm 的槽缝宽度下,8 英寸 × 8 英寸的试样尺寸,在 70gsm(织物基重)下测试,本发明的织物具有低于 25g 的织物手感测定器试验值,或者,在 10mm 的槽缝宽度下,8 英寸 × 8 英寸的试样尺寸,在 70gsm(织物基重)下测试,本发明的织物具有低于 20g 的试验值,或者,在 10mm 的槽缝宽度下,8 英寸 × 8 英寸的试样尺寸,在 70gsm(织物基重)下测试,本发明的织物具有低于 15g 的试验值,或者,在 10mm 的槽缝宽度下,8 英寸 × 8 英寸的试样尺寸,在 70gsm(织物基重)下测试,本发明的织物具有低于 10g 的试验值,以及,或者,在 10mm 的槽缝宽度下,8 英寸 × 8 英寸的试样尺寸,在 70gsm(织物基重)下测试,本发明的织物具有低于 5g 的试验值。

[0108] 聚合物组合物

[0109] 在一个实施方案中,本发明的弹性无纺布由 α -烯烃共聚物组成。在另一个实施方案中,本发明的弹性纤维和弹性无纺布由晶体全同聚丙烯聚合物组分和 α -烯烃共聚物组分的共混物组成。在某些实施方案中,不需要两种组分的共混物,只要丙烯聚合物组合物具有必不可少的性能就行,例如具有由 DSC 测定的从 5J/g 到 45J/g 的熔化热的全同立构丙烯聚合物组合物,以生产这里所述的根据本发明的织物。本发明的其它实施方案也可包括附加组分如添加剂、加工助剂、增塑剂,等等。

[0110] 第一聚合物组分(FPC)

[0111] 在一个实施方案中,第一聚合物组分(“FPC”)是由于立构规整丙烯序列而具有中等水平的结晶度的弹性聚合物。该 FPC 可以包括:(A) 丙烯均聚物,其中立构规整性按照一些方式(如通过区域-反转)来中断;(B) 无规丙烯共聚物,其中丙烯立构规整性至少部分的被共聚用单体中断或(C) 以上(A)和(B)的结合。

[0112] 在另一个实施方案中,该 FPC 进一步包括非共轭二烯单体以协助共混物组合物的硫化和其它化学改性。在聚合物存在的二烯的量优选是低于 10 重量%,和更优选低于 5 重量%。该二烯可以是通常用于乙烯丙烯橡胶的硫化中的任何非共轭二烯,它包括但不限于,

乙叉基降冰片烯, 乙烯基降冰片烯, 和双环戊二烯。

[0113] 在一个实施方案中, 该 FPC 是丙烯与选自乙烯, C_4-C_{12} α -烯烃和它们的结合物中的至少一种共聚用单体的无规共聚物。在这一实施方案的特殊方面, 共聚物包括在下限为 2%, 5%, 6%, 8% 或 10 重量% 到上限为 20%, 25% 或 28 重量% 之间的含量的乙烯衍生的单元。这一实施方案也包括以下限为 72%, 75%, 或 80 重量% 到上限为 98%, 95%, 94%, 92%, 或 90 重量% 之间的量存在于共聚物中的丙烯衍生单元。这些重量百分数以丙烯和乙烯衍生单元的总重量为基础; 即, 以 wt% 丙烯衍生单元和 wt% 乙烯衍生单元的总和是 100% 为基础。

[0114] 聚合物的乙烯组成可以如下测量。薄的均匀薄膜在约 150 °C 或更高的温度下加压, 然后安放在 Perkin Elmer PE 1760 红外分光光度计上。记录从 600cm^{-1} 到 4000cm^{-1} 的样品的全谱, 乙烯的单体 wt% 能够根据下列方程式计算: 乙烯 wt% = $82.585 - 111.987X + 30.045X^2$, 其中 X 是在 1155cm^{-1} 处的峰高度与在 722cm^{-1} 处或在 732cm^{-1} 处 (按两者中较高者计算) 的峰高度之比。其它单体在聚合物中的浓度也可通过使用这一方法来测量。

[0115] 离散的分子量范围的共聚用单体含量能够与由 GPC 收集的样品相结合由傅里叶变换红外分光镜分析法 (FTIR) 测量。一个此类方法描述在 Wheeler and Willis, Applied Spectroscopy, 1993, 47 卷, 第 1128-1130 页。不同的但类似的方法同样地为这一目的发挥作用, 并且是现有技术中的技术人员公知的。

[0116] 聚合物的共聚用单体含量和序列分布能够通过 ^{13}C 核磁共振 (^{13}C NMR) 测量, 此类方法是本领域的技术人员公知的。

[0117] 在一个实施方案中, 该 FPC 包括具有窄组成分布的无规丙烯共聚物。在另一个实施方案中, 聚合物是具有窄组成分布和从 25 °C 到 110 °C 的由 DSC 测定的熔点的无规丙烯共聚物。该共聚物被描述为无规的, 因为对于包括丙烯, 共聚单体, 和任选的二烯烃的聚合物而言, 共聚单体残基的数量和分布与单体的无规统计聚合反应一致。在立构嵌段结构中, 任何一种类型的彼此相邻的嵌段单体残基的数量大于由具有类似组成的无规共聚物中的统计分布预测的值。具有立构嵌段结构的历史上的乙烯-丙烯共聚物具有与这些嵌段结构一致的乙烯残基的分布, 而不是在聚合物中单体残基的无规统计分布。共聚物的分子内组成分布 (即, 无规度) 可通过 ^{13}C NMR 测定, 它与各相邻丙烯残基相关联地来定位共聚单体残基。共聚物的分子间组成分布通过在溶剂中的热分级来测定的。典型的溶剂是饱和烃如己烷或庚烷。如下描述热分级程序。典型地, 大约 75 重量%, 优选 85 重量% 的共聚物作为一种或两种相邻的、可溶性级分被分离, 剩余的共聚物在紧邻的在前的或紧邻的在后的级分中。这些级分中的每一种具有一种组成 (wt% 共聚单体如乙烯或其它 α -烯烃), 其共聚物的平均 wt% 共聚单体的差异不大于 20% (相对), 优选 10% (相对)。如果共聚物符合如上所述的分级试验, 则该共聚物具有窄组成分布。为了生产具有所需无规度和窄组成的共聚物, 如果 (1) 使用单中心的金属茂催化剂, 它允许第一和第二单体序列的加成的仅仅单一统计模式和 (2) 共聚物在连续流动搅拌罐式聚合反应器中充分混合, 该反应器对于共聚物的基本上全部聚合物链允许仅仅单一聚合环境, 则是有益的。

[0118] 聚合物的结晶度可以熔化热表示。本发明的实施方案包括具有从下限为 1.0 J/g, 或 3.0 J/g 到上限为 50 J/g, 或 10 J/g 之间的由 DSC 测定的熔化热的聚合物。不希望受理论

束缚,据信本发明的实施方案的聚合物具有一般全同立构的可结晶的丙烯序列,并且以上熔化热被认为归因于这些结晶性链段的熔化。

[0119] 聚合物的结晶度也可以按照结晶度百分数表达。最高序数的聚丙烯的热能估计为 189J/g。也就是说,100%结晶度等于 189J/g。因此,根据上述熔化热,聚合物具有在上限为 65%,40%,30%,25%,或 20%,和下限为 1%,3%,5%,7%,或 8%之间的聚丙烯结晶度。

[0120] 结晶度的水平也反映在熔点上。在这里使用的术语“熔点”是以上讨论的由 DSC 测定的在主要熔融峰和副熔融峰当中的最高峰。在本发明的一个实施方案中,聚合物具有单一熔点。典型地,丙烯共聚物的样品显示与主要峰相邻的副熔融峰,它们一起被认为是单一熔点。这些峰中的最高峰被认为是熔点。聚合物优选具有在上限为 110°C,105°C,90°C,80°C,或 70°C,到下限为 0°C,20°C,25°C,30°C,35°C,40°C,或 45°C之间的由 DSC 测定的熔点。典型地, α -烯烃共聚物组分的样品显示与主要峰相邻的副熔融峰;这些一起被认为是单一熔点。这些峰中的最高峰被认为是熔点。

[0121] 该 FPC 可具有在上限为 5,000,000g/mol,1,000,000g/mol,或 500,000g/mol,和下限为 10,000g/mol,20,000g/mol,或 80,000g/mol 之间的重均分子量 (M_w),以及从下限为 1.5,1.8,或 2.0 到上限为 40,20,10,5,或 4.5 之间的分子量分布 M_w/M_n (MWD),有时称为“多分散指数”(PDI)。在这里使用的 M_w 和 MWD 能够通过各种方法测定,其中包括在授权于 Cozewith 等人的 US 专利 No. 4,540,753 和其中引用的参考文献中描述的那些方法,或在 Verstrate 等人,Macromolecules, v. 21, 第 3360 页 (1988) 中发现的那些方法,它们的叙述内容为了 US 实践的目的而被引入这里供参考。

[0122] 在一个实施方案中,该 FPC 具有 100 或更低,75 或更低,60 或更低,或 30 或更低的门尼粘度,ML(1+4)@125°C。在这里使用的门尼粘度能够根据 ASTM D1646 作为 ML(1+4)@125°C 测量,除非另作说明。

[0123] 用于本发明的实施方案中的 FPC 能够具有从下限为 4 或 6 到上限为 8,10,或 12 之间的立构规整度指数 (m/r)。在这里表达为“ m/r ”的立构规整度指数通过 ^{13}C 核磁共振 (NMR) 测定。该立构规整度指数 m/r 根据在 H. N. Cheng, Macromolecules, 17, 1950 (1984) 中所定义的方法来计算。标识“ m ”或“ r ”描述了一对邻近的丙烯基团的立体化学,“ m ”指内消旋和“ r ”指外消旋。1.0 的 m/r 比率一般描述间同立构聚合物,和 2.0 的 m/r 比率一般描述无规立构的材料。全同立构的材料在理论上可具有接近无穷大的比率,而许多副产物无规聚合物有足够的全同立构指数而导致大于 50 的比率。

[0124] 在一个实施方案中,该 FPC 具有全同立构的立构规整丙烯结晶度。在这里使用的术语“立构规整”是指在共混物的聚丙烯中或在共混物的聚丙烯连续相中(如排除任何其它单体如乙烯的抗冲共聚物)的占优势数目即大于 80%的丙烯残基具有相同的 1,2 插入并且侧挂甲基的立体化学取向是相同的,为内消旋或外消旋任一种。

[0125] 用于本发明的实施方案的丙烯单元的立构规整度的表述中的辅助程序是三单元组立构规整度的使用。聚合物的三单元组立构规整度是三个相邻的丙烯单元的序列(由头接尾键组成的链)的相对立构规整度,表达为 m 和 r 序列的二元组合。对于本发明的共聚物通常表达为具有规定立构规整度的单元的数量与在共聚物中全部丙烯三单元组的比率。

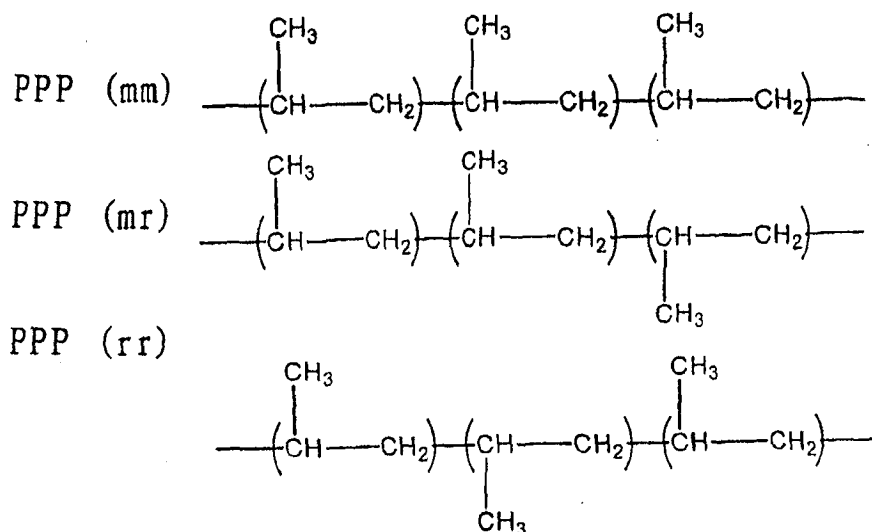
[0126] 丙烯共聚物的三单元组立构规整度 (mm 分数) 能够从丙烯共聚物的 ^{13}C NMR 谱和以下公式测定:

[0127]

$$\text{Mm 分数} = \frac{\text{PPP(mm)}}{\text{PPP(mm)} + \text{PPP(mr)} + \text{PPP(rr)}}$$

[0128] 其中 PPP (mm), PPP (mr) 和 PPP (rr) 表示从在由头-尾键组成的下列三个丙烯单元链中第二单元的甲基产生的峰面积:

[0129]



[0130] 丙烯共聚物的 ^{13}C NMR 谱按照在 US 专利 No. 5, 504, 172 中所述方法来测量。与甲基碳区域相关的谱 (19-23 份 / 百万份 (ppm)) 能够被分成第一区域 (21.2-21.9ppm), 第二区域 (20.3-21.0ppm) 和第三区域 (19.5-20.3ppm)。在谱中的各峰参考在杂志 Polymer, 30 卷 (1989), 第 1350 页中的文章来进行归属。在第一区域中, 在由 PPP (mm) 表示的三个丙烯单元链中第二单元的甲基发生共振。在第二区域中, 在由 PPP (mr) 表示的三个丙烯单元链中第二单元的甲基发生共振, 并且丙烯单元 (它的相邻单元是丙烯单元和乙烯单元) 的甲基 (PPE-甲基) 发生共振 (在 20.7ppm 附近)。在第三区域中, 在由 PPP (rr) 表示的三个丙烯单元链中第二单元的甲基发生共振, 并且丙烯单元 (它的相邻单元是乙烯单元) 的甲基 (EPE-甲基) 发生共振 (在 19.8ppm 附近)。

[0131] 三单元组立构规整度的计算已概述在 US 专利 No. 5, 504, 172 中给出的技术中。将在丙烯插入 (2,1 和 1,3 两者) 中的误差的峰面积从第二区域和第三区域的总峰面积中扣除, 能够获得以由头-尾键连接组成的三个丙烯单元链 (PPP (mr) 和 PPP (rr)) 为基础的峰面积。因此, 能够评价 PPP (mm), PPP (mr) 和 PPP (rr) 的峰面积, 和因此能够测定由头-尾键连接组成的丙烯单元链的三单元组立构规整度。

[0132] 该 FPC 可具有 75% 或更高, 80% 或更高, 82% 或更高, 85% 或更高, 或 90% 或更高的由 ^{13}C NMR 测量的三个丙烯单元的三单元组立构规整度。

[0133] 在本发明的实施方案, 该 FPC 具有 5000dg/min 或更低, 另外地, 300dg/min 或更低, 另外地 200dg/min 或更低, 另外地, 100dg/min 或更低, 另外地, 50dg/min 或更低, 另外地, 20dg/min 或更低, 另外地, 10dg/min 或更低, 或, 另外地, 2dg/min 或更低的熔体流动速率 (MFR)。聚合物的 MFR 的测定根据 ASTM D1238 (230°C, 2.16kg) 进行。

[0134] 在某些实施方案中, 本发明的 FPC 以在基于组合物总重量的下限为 50%, 70%, 75%, 或 80%, 或 82%, 或 85 重量% 到基于组合物总重量的上限为 99%, 95%, 或 90 重量%

之间的量存在于本发明的共混物组合物。

[0135] 在载体上的非均相聚合中（如淤浆或气相聚合），或在主要地包括单体的介质中的本体聚合中的均相条件或在有溶剂作为单体的稀释剂的溶液中的均相条件中，该 FPC 可以借助于可提供所需聚合物性能的任何方法来生产。对于工业应用，连续聚合方法是优选的。均匀的聚合物常常在本发明中是优选的。对于这些聚合物，优选的聚合方法是在充分混合的连续进料聚合反应器中进行的单一阶段、稳态聚合反应。该聚合反应能够在溶液中，虽然其它聚合反应程序如气相或淤浆聚合反应（它们满足单一阶段聚合反应和连续进料反应器的要求）也可以考虑。

[0136] 该 FPC 可以有利地通过描述在 WO 02/34795 中的连续溶液聚合方法，有利地在单个反应器中生产并通过液相分离法从链烷烃溶剂中分离。

[0137] 在某些实施方案中，本发明的 FPC 可以在手性金属茂催化剂与活化剂和任选的清除剂存在下生产。单中心催化剂的使用对于增强聚合物的均匀性是优选的。由于仅仅需要有限的立构规整度，可以使用许多不同形式的单中心催化剂。可能的单中心催化剂是金属茂，如描述在美国专利 No. 5, 026, 798 中的那些，它具有单个环戊二烯基环，有利地被取代和 / 或构成多环结构的一部分，和具有杂原子，一般氮原子，但也可能是连接到 4 族过渡金属（优选钛但可能锆或铪）上的磷原子或苯氧基。另一个例子是用于生产具有高达 4 百万的 Mn 的弹性聚丙烯的用 $B(CF_3)_3$ 活化的 $Me_5CpTiMe_3$ 。参见 Sassmannshausen, Bochmann, Rosch, Lilge, J Organomet. Chem. (1997) 548, 23-28。

[0138] 其它可能的单中心催化剂是金属茂，它们是具有过渡金属族（优选钪和锆）的双环戊二烯基衍生物。此类金属茂可以与在 US 专利 No. 4, 522, 982 或 US 专利 No. 5, 747, 621 中一样是未桥连的。该金属茂可以适合于与在美国专利 No. 5, 969, 070 同样地生产主要包括丙烯衍生单元的聚合物，该专利使用未桥连的双（2- 苯基茚基）二氯化锆来生产具有高于 79°C 的熔点的均匀聚合物。环戊二烯基环可以是取代的和 / 或属于多环体系的一部分，如在以上 US 专利中所述。

[0139] 其它可能的金属茂包括其中两个环戊二烯基基团经由桥基来连接的那些，该桥基一般是单原子桥基如硅或碳原子，其中选择基团以占据两个剩余价态。此类金属茂是描述在 US 专利 No. 6, 048, 950 中，它公开了双（茚基）双（二甲基甲硅烷基）二氯化锆和 MAO；在 WO 98/27154 中，它公开了二甲基甲硅烷基桥连的双茚基二甲基钪连同非配位的阴离子活化剂；在 EP 1070087 中，它公开了桥连的双环戊二烯基催化剂，后者在两个环戊二烯基配位体之间有不对称的元素以得到具有弹性的聚合物；和描述在美国专利 No 6, 448, 358 和 6, 265, 212 中的金属茂。

[0140] 单中心催化剂的活化方式能够变化。能够使用铝氧烷和优选甲基铝氧烷。通过使用已充足地描述在已出版的专利技术如 EP277004、EP426637 和许多其它专利中的任何方法衍生和产生的非配位或弱配位的阴离子活化剂（NCA）能够获得更高分子量。活化一般被认为包括阴离子基团如甲基的夺去以形成金属茂阳离子，虽然根据一些文献可以产生两性离子。NCA 前体能够是硼酸盐或铝酸盐的离子对，其中前体阳离子按照一些方式在活化之后被消去，例如三苯甲基或四（五氟苯基）硼的铵衍生物（参见 EP277004）。NCA 前体能够是中性化合物如硼烷，它通过从金属茂中夺去的阴离子基团的夺去和引入而形成阳离子（参见 EP 426638）。

[0141] 在一个实施方案中,用于本发明中的 FPC 作为“第二聚合物组分 (SPC)”详细描述在 WO 00/69963, WO 00/01766, WO 99/07788, WO02/083753 中,和作为“丙烯烯烃共聚物”更详细描述在 WO 00/01745 中,它们全部为了 US 专利实践的目的被引入这里供参考。

[0142] 为了生产具有所需无规度和窄组成分布的共聚物,为了举例说明,可以使用 (1) 单中心催化剂和 (2) 充分混合、连续流动搅拌罐式聚合反应器,它允许该 α -烯烃共聚物组分的基本上全部聚合物链的仅仅单个聚合环境。

[0143] 在另一个实施方案中,例如,典型的聚合方法包括在包含手性双(环戊二烯基)金属化合物与 1) 非配位的相容的阴离子活化剂,或 2) 铝氧烷活化剂的催化剂存在下的聚合反应。示范性的催化剂体系已描述在 US 专利 No. 5, 198, 401 中。适合于结晶和半结晶聚丙烯共聚物的制备的示例性前手性催化剂包括描述在 US 专利 No. 5, 145, 819 ; 5, 304, 614 ; 5, 243, 001 ; 5, 239, 022 ; 5, 329, 033 ; 5, 296, 434 ; 5, 276, 208 ; 5, 672, 668 ; 5, 304, 614 ; 和 5, 374, 752 ; 和 EP 549900 和 576970 中的那些催化剂。

[0144] 铝氧烷活化剂能够以一种用量使用,该用量可以提供从 1 : 1 到 20,000 : 1 或更高的铝与金属茂摩尔比。非配位的相容的阴离子活化剂能够以一种用量使用,该用量可以提供 10 : 1 到 1 : 1 的双环戊二烯基金属化合物与非配位阴离子的摩尔比率。在一个实施方案中,以上聚合反应通过在此类催化剂体系存在下在 -50°C 到 200°C 的温度下让这些单体进行反应达 1 秒至 10 个小时生产共聚物来进行。

[0145] 尽管本发明的实施方案的方法包括在液相(淤浆,溶液,悬浮液或本体相或它们的结合)中使用催化剂体系,但是也能够使用气相聚合。当用于气相,淤浆相或悬浮液相聚合反应中时,催化剂体系一般是担载的催化剂体系。参见,例如美国专利 No. 5, 057, 475。此类催化剂体系也能够包括其它众所周知的添加剂,例如清除剂。参见,例如美国专利 No. 5, 153, 157。可以使用这些方法,而没有对反应容器的类型和进行该聚合反应的模式限制。如上所述,尽管对于采用担载的催化剂体系的系统也确实如此,但是,液相方法包括以下步骤:让乙烯和丙烯与催化剂体系在合适的聚合稀释剂中进行接触,和让这些单体在催化剂体系存在下在一定压力下反应一段时间,该时间和压力足以生产出具有所需分子量和组成的乙烯-丙烯共聚物。

[0146] 第二聚合物组分 (SPC)

[0147] 根据本发明,第二聚合物组分 (SPC) 包括丙烯均聚物,或丙烯的共聚物,或丙烯均聚物和共聚物的一些混合物。

[0148] 在某些实施方案中,本发明的聚丙烯主要是结晶性的,即它具有一般大于 110°C,另外地大于 115°C,和最优选大于 130°C 的熔点。在这里使用的术语“结晶”表征具有高度的分子间和分子内序态的那些聚合物。它具有由 DSC 分析测定的大于 60J/g,另外地至少 70J/g,另外地至少 80J/g 的熔化热。该熔化热取决于聚丙烯的组成。聚丙烯均聚物将具有比共聚物或均聚物和共聚物的共混物更高的熔化热。该熔化热的测定受到样品的处理的影响。

[0149] 该 SPC 能够在组成上大范围地变化。例如能够使用大体上全同聚丙烯均聚物或含有等于或低于 10wt% 的其它单体,即至少 90wt% 丙烯的丙烯共聚物。此外,该聚丙烯能够以接枝或嵌段共聚物的形式存在,其中聚丙烯的嵌段具有与丙烯- α -烯烃共聚物大体上相同的立构规整性,只要接枝或嵌段共聚物具有高于 110°C 和另外地高于 115°C 和另外

地高于 130°C 的明确熔点就行,这是立构规整丙烯序列的特征。该 SPC 可以是这里所述的均聚丙烯,和 / 或无规,和 / 或嵌段共聚物的结合物。当以上 SPC 是无规共聚物时,共聚合的 α -烯烃在共聚物中的百分比是,通常,至多 9 重量%,另外地 0.5% -8 重量%,另外地 2% -6 重量%。优选的 α -烯烃含有 2 个或从 4 到 12 个碳原子。一种,或两种或多种 α -烯烃能够与丙烯共聚合。

[0150] 示例性的 α -烯烃可以选自乙烯;丁烯-1;戊烯-1,2-甲基戊烯-1,3-甲基丁烯-1;己烯-1,3-甲基戊烯-1,4-甲基戊烯-1,3,3-二甲基丁烯-1;庚烯-1;己烯-1;甲基己烯-1;二甲基戊烯-1,三甲基丁烯-1;乙基戊烯-1;辛烯-1;甲基戊烯-1;二甲基己烯-1;三甲基戊烯-1;乙基己烯-1;甲基乙基戊烯-1;二乙基丁烯-1;丙基戊烯-1;癸烯-1;甲基壬烯-1;壬烯-1;二甲基辛烯-1;三甲基庚烯-1;乙基辛烯-1;甲基乙基丁烯-1;二乙基己烯-1;十二碳烯-1 和十六碳烯-1。

[0151] SPC 的分子量能够在 10,000 到 5,000,000,另外地 50,000 到 500,000 之间,其中多分散指数 (PDI) 在 1.5 到 40.0 之间。

[0152] 在某些实施方案中,该 SPC 包括热塑性共混物,后者包括 0% -95 重量%的聚丙烯聚合物组分。例如,本发明的 SPC 可以包括在共混物中的 2% -70 重量%的聚丙烯聚合物组分,另外地 2% -40%,另外地 2% -25wt%的聚丙烯聚合物组分。

[0153] 对于制备本发明 SPC 的方法没有特殊的限制。然而,例如聚合物是通过丙烯在单阶段或多阶段反应器中的均聚反应获得的丙烯均聚物。共聚物可以通过在单阶段或多阶段反应器中共聚合丙烯和具有 2 或 4-20 个碳原子的 α -烯烃来获得。聚合反应方法包括使用传统齐格勒-纳塔催化剂或单中心金属茂催化剂体系,或它们的包含双金属(即,ZN 和金属茂)担载催化剂体系的结合物所进行的高压,淤浆,气相,本体或溶液相聚合方法或它们的组合。聚合反应可以通过连续或间歇方法来进行并可包括链转移剂,清除剂,或认为可以采用的其它此类添加剂的使用。

[0154] 该结晶聚丙烯能够是均聚物或丙烯与其它 α -烯烃的共聚物。该 SPC 也可由称作抗冲共聚物或反应器共聚物的常用全同聚丙烯组合物组成。然而,在聚丙烯聚合物组分的标识上的这些变化仅仅在以下程度上可以在共混物中被接受:聚丙烯聚合物组分的全部组分在组成上是基本上相似的以及聚丙烯聚合物组分在如上所述的结晶度和熔点的限度内。

[0155] 在 SPC 中聚丙烯聚合物的示例性工业产品包括可从 ExxonMobil Chemical Company, Baytown, TX 获得的 Achieve™ 聚合物家族。Achieve™ 聚合物是以金属茂催化剂体系为基础生产的。在某些实施方案中,该金属茂催化剂体系生产出窄分子量分布聚合物。由重均分子量 (Mw)/数均分子量 (Mn) 测量的分子量分布 (MWD) 典型地是在 1.5 至 2.5 之间。然而,可在有多个反应器的方法中生产出较宽 MWD 的聚合物。可在各反应器中生产不同 MW 的聚合物以增宽 MWD。因为窄 MWD, Achieve™ 产物适合于这一应用中。窄 MWD 对于生产细纤度纤维如连续长丝,纺粘和熔喷方法是优选的。Achieve™ 聚合物如 Achieve™ 3854, 24MFR 均聚物能够用作本发明的共混物组分。另外地, Achieve™ 聚合物如 Achieve™ 6936G1, 1500MFR 均聚物能够用作本发明的共混物组分。从金属茂催化剂体系制造的其它聚丙烯无规共聚物和抗冲共聚物也可使用。SPC MFR 的选择能够用作调节共混物的最终 MFR 的一种途径。

[0156] 由齐格勒-纳塔催化剂体系生产的聚丙烯均聚物,无规共聚物和抗冲共聚物具有

宽 MWD。树脂能够通过一种被称作控制流变性能的方法进行改性,减少 MWD 以改进纺丝性能。此类产物的例子是可从 ExxonMobil Chemical Company, Baytown, TX 获得的 PP3155, 36MFR 均聚物。

[0157] 该 SPC 也可含有添加剂如流动改进剂,成核剂,滑动添加剂,增塑剂,和抗氧化剂,它们通常被添加到全同聚丙烯中改进或保持性能。也可添加到其它添加剂来改进织物的特性和美观性。

[0158] FPC, SPC 和其它组分的共混物

[0159] 该共混物可以通过产生各组分的混合物的任何程序来制备,例如干掺混,熔融掺混,等等。在某些实施方案中,聚合物组分的完全混合物由聚合物组分的分散体的形态的均匀性来指示。

[0160] 熔融掺混:一般使用连续熔体混合设备。这些方法是本领域中公知的并且包括单螺杆和双螺杆配混挤出机以及被设计来彻底均化聚合物组分的其它机器和方法。

[0161] 干掺混:该 FPC, SPC 和其它组分可以干掺混并直接加入到纤维或无纺织造过程挤出机中。干掺混是通过在干掺混设备中掺混 FPC、SPC 和其它成分来完成的。此类设备和过程是本领域中公知的并且包括鼓式转桶,双锥混合机,等等。在这种情况下,FPC, SPC 和其它成分在与熔融掺混过程中类似的加工挤出机中熔化和均化。并非制造粒料,均化的熔融聚合物被输送到模头或喷丝板中以形成纤维和织物。

[0162] 根据再一个其它实施方案,本发明涉及制造适合于弹性纤维制备的热塑性共混物的方法。该方法包括:(a) 在聚合催化剂存在下聚合丙烯或丙烯和选自 C_2 或 C_3-C_{20} α -烯烃中的一种或多种单体的混合物,其中获得含有至少 90wt% 已聚合丙烯的大体上全同立构的丙烯聚合物;(b) 在手性金属茂催化剂存在下聚合乙烯和丙烯的混合物,其中获得乙烯和丙烯的共聚物,它包含至多 35wt% 乙烯和优选至多 20wt% 乙烯并含有全同立构的可结晶的丙烯序列;和(c) 将步骤(a)的丙烯聚合物与步骤(b)的共聚物共混形成共混物。

[0163] 根据再一个实施方案,本发明涉及从这些热塑性聚合物共混物制造弹性纤维的方法。例如,该方法包括下列过程:(a) 产生热塑性共混物(如上所述),(b) 通过挤出穿过现有技术中描述的喷丝板来形成弹性纤维,(c) 任选地通过伸展到不大于其最初尺寸的 700% 来单轴取向该纤维,和(d) 在低张力下在不超过 150°C 的温度下让所得纤维退火低于 1 小时的一段时间。该退火和取向可以在单个操作中或作为不同的顺序操作来进行。

[0164] 在某些实施方案中,其中该 FPC 包括第一种 α -烯烃共聚物组分和第二种 α -烯烃共聚物组分,该 FPC 具有足够长的立构规整丙烯序列以进行结晶。这些立构规整丙烯序列应该与在第二聚合物组分中的丙烯的立构规整性匹配。例如,如果聚丙烯聚合物组分主要是全同聚丙烯,则第一种 α -烯烃共聚物组分和任选的第二种 α -烯烃共聚物组分是具有全同立构丙烯序列的共聚物。如果该聚丙烯聚合物组分主要是间规聚丙烯,则第一种 α -烯烃共聚物组分和任选的第二种 α -烯烃共聚物组分是具有间同序列的共聚物。据信,立构规整性的这一匹配提高了组分的相容性,导致了在共混物组合中不同结晶度的聚合物的区域(domain)的改进粘合性。

[0165] 在某些实施方案中,本发明的共混物也可包括第三种聚合物组分。第三种聚合物组分可通过本领域公知的方法被添加到 FPC, SPC, 或到该 FPC 和 SPC 的共混物中。在这些实施方案中,第三种聚合物组分(TPC) 包括低密度聚乙烯(密度 0.915 到低于 0.935g/cm³),

线形低密度聚乙烯,超低密度聚乙烯(密度 0.85 到低于 0.90g/cm³),极低密度聚乙烯(密度 0.90 到低于 0.915g/cm³),中密度聚乙烯(密度 0.935 到低于 0.945g/cm³),高密度聚乙烯(密度 0.945 到 0.98g/cm³),或它们的结合物。

[0166] 例如,可以使用通过使用金属茂催化剂体系生产的聚乙烯(mPE),即,乙烯均聚物或共聚物。在特殊的实例中,mPE 均聚物和共聚物是通过将单-或双-环戊二烯基过渡金属催化剂与铝氧烷和/或非配位的阴离子的活化剂联用在溶液,淤浆,高压或气相法中生产的那些。该催化剂和活化剂可以是担载的或未担载的且该环戊二烯基环可以是取代的或未被取代的。举例性质的但不排他的工业产品能够以工业中众所周知的商品名 EXCEED™ 和 EXACT™ 从 ExxonMobil Chemical Company, Baytown, Texas 获得。

[0167] 该术语“断链(chain scission)”被定义为使用一种或多种自由基引发剂提高聚合物熔体流速(MFR)的方法。这已描述在 US 专利 6747114B2,它为了 US 专利目的被引入这里供参考。“自由基引发剂”被定义为具有一个或多个不配对的电子的分子片段。“过氧化物”被定义为具有二价 O—O 基团的任何化合物;即,该氧原子是一价。

[0168] 当聚合物,或聚合物的共混物用自由基引发剂例如过氧化物处理时,优选在聚合物处于熔化状态下,更优选处于完全熔化状态下,该聚合物会发生根据本发明所述的断链。优选,该断链加以控制。例如,当使用自由基引发剂时,被处理的聚合物的自由基是通过过氧化物的热分裂所产生的。自由基的其它来源如重氮化合物也可使用。在任何情况下,可以考虑从引发剂(例如过氧化物)产生的自由基夺去了第一种聚合物组分的丙烯残基上的叔氢。所形成的自由基歧化成两个较低分子量的链,一个有接近末端的烯烃和另一个是饱和和聚合物。这一方法能够以相继的较低分子量聚合物的产生来继续下去。因为链的袭击和分裂的位点是随机的,所得到的降解聚合物的分子量的分布接近最大概率(PDI = 2)而与初始聚合物的 PDI 无关,其中“PDI”指多分散指数,定义为 Mw/Mn,其中 Mw 和 Mn 由 GPC 测得。因此,在合适的条件下,引发断链引起聚合物或聚合物共混物发生可控降解。

[0169] 交联是在断链过程中发生的竞争过程。在交联反应中,自由基相结合形成更高分子量的支化高分子。最终,这一合成反应可以导致聚合物的固化。在乙烯和丙烯的共聚物中,交联和降解的这一平衡主要地取决于共聚物的组成。因为降解反应与丙烯残基独特地相关联,在共聚物中较低量的丙烯倾向于让交联超过降解。然而,应该认识到,断链和交联反应不是互相排斥的。也就是说,甚至在降解过程中,可以发生一些量的支化。然而,因为该支化和断链反应是随机的,这些补充过程不应导致 PDI 的提高。然而,按照这里所讨论的那样发生降解的聚合物材料优选具有大部分的支化分子。支化的量取决于许多变量,主要是反应条件、聚合物的组成和降解的程度。与具有较低乙烯含量的那些相比,具有更高乙烯含量的无规共聚物应该产生更高水平的支化。因此,在本发明的某些实施方案中,降解的速率或程度与丙烯和乙烯位点的相对量基本上成正比。例如,如果存在太多的乙烯位点,则过氧化物或其它自由基引发剂的使用可能导致交联而不是断链,并且被处理的材料不会降解到较高的 MFR。因此,本发明的某些特定实施方案的重要方面涉及在共混物中使用的聚合物的相对量。在第一聚合物组分和第二聚合物组分的共混物中,对于两种聚合物彼此独立地发生这些降解过程。据认为,在相似条件下第二种聚合物组分比第一种聚合物组分更快速地降解。因此,应当考虑在降解程序中 PDI 有变化的无规共聚物和聚丙烯的共混物,其中聚丙烯比无规共聚物更快地降低成较低分子量。

[0170] 本发明的一个实施方案是优选包括具有优选从约 15,000 到约 200,000 道尔顿 ; 更优选从约 50,000 和约 150,000 道尔顿 ; 和最优选从约 65,000 和约 100,000 道尔顿的重均分子量 (Mw) 的第一种聚合物组分的共混物。半结晶丙烯共聚物优选具有从约 3000dg/min 到约 7dg/min, 更优选从约 20dg/min 到约 900dg/min, 和最优选从约 50 到约 630dg/min 和甚至更优选在 60-500dg/min 之间的由 ASTM D1238(D) 测量的熔体指数 (MFR)。

[0171] 本发明的特定的实施方案涉及在 230°C 下具有大于约 50dg/min 的 MFR 的共混物组合物, 该组合物包括第一种聚合物组分。应当理解, 尽管整个组合物可以包括可以进一步提高组合物的总体 MFR 的附加成分, 它是这里所指的聚合物或聚合物共混物的 MFR, 例如在用过氧化物或其它自由基引发剂处理 (这导致聚合物的 MFR 的改进) 之后。

[0172] 另一个特定的实施方案涉及包括自由基引发剂和第一种聚合物组分的共混物组合物。优选地, 反应产物, 即改性聚合物, 具有在本文其它地方更详细讨论的 50 或更大的 MFR。

[0173] 另一个特定的实施方案包括聚合物共混物组合物, 后者是通过用自由基引发剂以一种可以有效地将在 230°C 下的 MFR 提高至少 100%, 更优选至少 120%, 甚至更优选至少 150% 和最优选 200% 的用量来处理处于熔化状态下的聚合物组合物所形成的。

[0174] 自由基引发剂 (例如, 过氧化物) 可以在聚合物处于固体形式时被添加到聚合物上, 例如用引发剂如过氧化物 (它可以是粉末形式) 涂敷聚合物粒料, 在这种情况下当引发剂变成活性 (这通常在高于聚合物熔点的温度下发生) 时该聚合物被称作是用引发剂 “处理的”。优选, 然而, 在聚合物已经形成之后, 但在聚合物处于熔融状态下的同时, 例如, 在聚合后处理过程中, 例如当聚合物混合物 (它可以包括溶剂) 被引入到脱挥发器或挤出机中时, 将自由基引发剂添加到聚合物中 (典型地在升高的温度下进行)。

[0175] 该术语 “熔化” 指当任何部分的聚合物被熔化时聚合物的状态, 并且同时包括全熔化和部分熔化。优选地, 在聚合物的温度高于其熔点的同时, 聚合物用自由基引发剂进行处理。

[0176] 过氧化物的一个例子是 2,5-双(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基-己烷。另外地, 自由基引发剂可以包括重氮化合物, 或促进自由基产生的任何其它化合物, 含量足以引起这里所述的降解。

[0177] 在特定的实施方案中以上所确定的共混物组合物可以同时地断链降解和交联, 其中断链降解的程度大于交联的程度。这优选通过限制在聚合物或聚合物共混物中乙烯含量来实现。太高水平的乙烯 (或 α -烯烃) 会引起该交联占绝对优势, 因此防止断链和降解。然而, 优选有足够的乙烯以提供在 80 和 100°C 之间的熔点。优选, 乙烯或 α -烯烃含量保持低于约 39mol%。

[0178] 广泛地, 共混物组合物可具有在约 1.8 和 5.0 之间的分子量分布。更窄地, 以上的粘合剂组合物可具有在约 2.0 和 3.2 之间的分子量分布。

[0179] 在这里的共混物组合物中的任何一种中, 第一聚合物组分可以是支化的无规共聚物。在特定的实施方案中, 超过约 50% 的无规共聚物分子可以是支化分子。在更特定的实施方案中, 超过约 80% 的无规共聚物分子可以是支化分子。

[0180] 在另一个特定的实施方案中, 共混物组合物的第一聚合物组分可以包括超过约 67mol 重量% 的丙烯单元 (例如, C3/C2)。更具体地说, 粘合剂组合物的无规共聚物可以包

括超过约 80wt% 的丙烯单元。

[0181] 在一个实施方案中,用于形成反应产物的自由基引发剂的量可以是至少约 0.03wt% 和不超过约 3.00wt%,以第一聚合物组分的重量为基础。另外地,用于形成反应产物的自由基引发剂的量可以是至少约 0.05wt% 和不超过约 2.00wt%,以第一聚合物组分的重量为基础。自由基引发剂的量的范围可以是在下面实施例的任何一个中规定的任何用量之间,例如,在 0.33wt% 和 1.00wt% 之间。

[0182] 在这里公开的任何方法中,第二聚合物组分可以包括全同聚丙烯。该全同聚丙烯可以,例如,具有大于 110°C 的熔点。更窄地,全同聚丙烯可具有大于 115°C 的熔点。再更窄地,全同聚丙烯具有大于 130°C 的熔点。

[0183] 优选,在这里公开的降解方法中的任何一种中,第一种聚合物组分或含有第一种聚合物组分的任何预制共混物在自由基引发剂存在下完全地熔化。当使用自由基引发剂时,有效量的自由基引发剂应该与第一种聚合物组合物接触。优选,该自由基引发剂以足以提高第一聚合物组合物的 MFR 的量存在。更优选地,自由基引发剂的存在量足够使第一聚合物组合物的 MFR 提高至少 100% 以形成第二聚合物组合物。

[0184] 在降解过程的某些特定的实施方案中,第一聚合物组分在 230°C 下具有低于 50dg/min 的 MFR。在其它特定的实施方案,第一聚合物组合物在 230°C 下具有低于 40dg/min 的 MFR。在仍然其它特定的实施方案,第一聚合物组合物在 230°C 下具有低于 30dg/min 的 MFR。在降解过程的某些其它实施方案中,第一聚合物组合物在 230°C 下具有低于 20dg/min 的 MFR。

[0185] 如上所述,第二聚合物组合物优选在 230°C 下具有大于 3dg/min 的 MFR。然而,正如在下面的实施例中所反映的,对于本发明,该 MFR 在 230°C 下能够高于 5dg/min,和对于某些特定的实施方案,该 MFR 在 230°C 下可以大于 10dg/min。例如,第二聚合物组合物在 230°C 下可具有大于 35dg/min 的 MFR。对于某些方法,第二聚合物组合物在 230°C 下可具有大于 100dg/min 的 MFR。

[0186] 添加剂

[0187] 各种的添加剂可以引入到如上所述的用于制造各种用途的纤维和织物的实施方案中。此类添加剂包括,例如,稳定剂,抗氧化剂,填料,着色剂,成核剂和滑动添加剂。主要和次要抗氧化剂包括,例如,位阻酚,位阻胺,和磷酸酯。成核剂包括,例如,苯甲酸钠和滑石。同样地,其它成核剂也可以使用,如齐格勒-纳塔烯烃产物或其它高度结晶聚合物。其它添加剂如分散剂,例如 Acrowax C,也可以包括在内。滑动剂包括,例如,油酰胺和芥酰胺。也通常使用催化剂减活化剂,例如硬脂酸钙,水滑石,和氧化钙,和 / 或在现有技术中已知的其它酸中和剂。

[0188] 其它添加剂包括,例如,耐火 / 阻燃剂,增塑剂,硫化或固化剂,硫化或固化促进剂,固化迟延剂,加工助剂,增粘树脂,等等。上述添加剂也可包括单独添加或引入到添加剂中的填料和 / 或增强材料。实例包括炭黑,粘土,滑石,碳酸钙,云母,硅石,硅酸盐,它们的结合物,等等。可用于增强性能的其他添加剂包括防粘连剂,润滑剂,和成核剂。在这里描述的列表不希望是本发明可使用的全部类型的添加剂的穷举。在阅读这一公开物之后,本领域中的技术人员将认识到其它添加剂可用于增强性能。本领域的技术人员可以理解的是,本发明的共混物可以加以改性以根据需要来调节共混物的特性。

[0189] 加工油

[0190] 加工油能够最佳地添加到如上所述的实施方案中。加工油以中等量的添加降低了共混物的粘度和柔韧性,同时改进共混物在接近和低于0℃的温度下的性能。可以相信这些益处来自于降低共混物的T_g。将加工油添加到共混物中的附加益处包括改进的加工性能以及弹性和拉伸强度的更好平衡。

[0191] 该加工油在橡胶应用实践中典型地已知为增量油。该加工油能够由(a)或(b)组成:(a)主要由碳和氢与痕量的杂原子如氧原子组成的烃类,或(b)主要由碳,氢和至少一个杂原子组成的化合物,如邻苯二甲酸二辛酯,醚和聚醚。加工油具有在200℃下基本上不挥发的沸点。这些加工油通常作为纯固体或液体获得或作为这些物质在惰性载体(例如粘土,硅石)上的物理吸附混合物获得以形成自由流动的粉末。

[0192] 该加工油通常包括很多种化合物的混合物,这些化合物可以由线形的,无环的但支化的,环状的和芳族的含碳结构组成。另一个家族的加工油是某些低到中等分子量(分子量(Mn) < 10,000)有机酯和烷基醚酯。加工油的例子是从Marcus Hook, PA, USA 的The SunManufacturing Company 获得的**Sunpar®** 150 和 220 和从Ergon, PostOffice Box 1639, Jackson, MS 39215-1639, USA 获得的**Hyprene®** V750 和 Hyprene V1200 以及从Calumet Lubricants Co., 10234 Highway 157, Princeton, LA 71067-9172, USA 获得的IRM 903。也可以预料,这些加工油(它们中的每一种如上所述)的结合物可用于本发明的实施中。在某些实施方案中,重要的是在选择加工油中使之与在熔体中的共混物组合物相容或混溶以形成均匀的单相共混物,尽管两相共混物和多相共混物也是可以考虑的。

[0193] 加工油在共混物或共混物聚合物组分中的添加可通过本领域中已知的普通方法中的任何一种来进行。

[0194] 某些加工油的添加以降低全同聚丙烯和乙烯/丙烯/二烯烃橡胶的共混物的玻璃化转变温度的方法已描述在E11u1的US专利No5,290,886和5,397,832的现有技术中。这些程序容易地适用于本发明。

[0195] 该共混物可以包括在1-50重量份,或者2-20重量份的加工油/百份的总聚合物组分范围内的加工油。

[0196] 增塑剂

[0197] 在某些实施方案中,各种组分,即,FPC和SPC,以及它们的共混物可以包括各种量的增塑剂。在一个实施方案中,该增塑剂包括C₆到C₂₀₀链烷烃,和在另一个实施方案中包括C₈到C₁₀₀链烷烃。在另一个实施方案中,该增塑剂主要由C₆到C₂₀₀链烷烃组成,和在另一个实施方案中主要由C₈到C₁₀₀链烷烃组成。对于本发明和这里的叙述,该术语“链烷烃”包括全部异构体如正链烷烃,支化链烷烃,异链烷烃,并且可以包括环状脂族物质,和它们的混合物,并可以通过现有技术中已知的方法合成得到,或按照满足了对于这里描述的所需NFP所描述的那些要求的方式从精炼原油中获得。

[0198] 合适的增塑剂同样地包括“异链烷烃”,“聚α-烯烃”(PAO)和“聚异丁烯”(PAO的子组)。这三个类型的化合物能够描述为包括支化、环状和正常结构的链烷烃类,及其共混物。它们能够被描述为在一个实施方案中包括C₆到C₂₀₀链烷烃,和在另一个实施方案中包括C₈到C₁₀₀链烷烃。

[0199] 该增塑剂在各组分和/或本发明共混物中的存在量是在一个实施方案中的

0.1wt%到60wt%，和在另一个实施方案中的0.5wt%到40wt%，和在又一个实施方案中的1wt%到20wt%，和在再一个实施方案中的2wt%到10wt%，其中所需的范围可以包括这里所述的任何wt%上限与任何wt%下限。

[0200] 工业实用性

[0201] 本发明的弹性织物可以用于跨越几个工业的广阔应用中。例如，本发明的弹性织物可用于卫生保健产品的制造中。实例包括尿布（儿童和成年人）和女性卫生用品（卫生棉和卫生垫）。本发明的弹性织物也可用于医用产品中。实例包括用于衣服，床单，手巾，绷带，器材包裹材，擦拭物，面罩，头部包裹材料，和帷帘中的医用织物。另外，本发明的弹性织物可用于消费品的制造中。实例包括座套，家用床单，桌布，和汽车覆盖材料。还可以考虑本发明的弹性织物构成如上所述的制品的一部分或组件。

实施例

[0202] 纤维形成的实施例

[0203] 根据下面的通用程序制备四个实施例。将含有FPC和SPC的熔体掺混的树脂体系加入到纤维纺丝挤出机中。纤维纺丝按照POY（部分取向纱）模式在普通的纤维纺丝生产线中进行。它装有两英寸直径的单螺杆挤出机。来自挤出机中的熔融聚合物被输送到熔体泵中，后者将熔融聚合物输送到喷丝板。该喷丝板含有72个毛细管，每个具有0.6mm的直径。离开喷丝板的熔融聚合物被60°F的和速度为60ft/min的冷空气骤冷。骤冷的纤维被机械辊（或导丝辊）（它能够从0米/min变化到5000米/min）卷取。为了测量样品的最高纺丝速度，该输出速率维持恒定在0.6克/孔/分钟。导丝辊的速度逐渐地提高，这提高该纤维速度并减少纤维直径。速度提高，直到纤维断裂为止。纤维断裂时的速度是该样品的最高纺丝速度。同样的过程重复三次，记录平均读数。

[0204] 表2：纤维纺丝的实施例

[0205]

纤维纺丝				
	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
共混物组分				
% FPC*	80	90	80	90
% SPC1**	20	10		
% SPC2***			20	10
共混物性能				
MFR	23	21	35	25
δ H, j/g (第二熔体)	20	10	20	10

纤维纺丝				
Mw	141473	144139	125868	128465
纤维纺丝性能				
熔体温度	450	450	450	450
输出速率,克 / 孔 / 分钟				
骤冷空气温度	60° F(16℃)	60° F(16℃)	60° F(16℃)	60° F(16℃)
骤冷空气流速	60ft/min	60ft/min	60ft/min	60ft/min
最高纺丝速度, m/min	3280	4270		

[0206] *FPC :含有 15% 乙烯的丙烯和乙烯共聚物, 20MFR。

[0207] **SPC1 :PP3155, 由 ExxonMobil Chemical Company 制造的 36MFR 聚丙烯均聚物

[0208] ***SPC2 :PP3505G, 由 ExxonMobil Chemical Company 制造的 400MFR 聚丙烯均聚物

[0209] 纺粘织物的实施例

[0210] 一般根据下列程序生产纺粘织物。纺粘系统使用由 Reifenhäuser GmbH 制造的 1 米宽的单个纺粘横板 (beam) 生产线。将含有 FPC 和 SPC 的熔融掺混的和干掺混的树脂体系加入到纺粘系统的挤出机中。输出速率能够是 0.2-0.4 克 / 孔 / 分钟, 取决于所需的纤维尺寸。加工条件非常类似于使用普通的聚丙烯均聚物的纺粘制造。

[0211] 具体而言, 生产了纺粘织物的九个实施例。FPC 和 SPC 的聚合物共混物通过将 FPC 和 SPC 在包括造粒的单螺杆挤出机中熔融掺混以制备含有充分均化 FPC 和 SPC 的粒料来制备。然而, FPC 和 SPC 的干掺混物可以干掺混并直接加入到纺粘方法的挤出机中。在这种情况下, 具有良好混合能力的螺杆设计一般是优选的。

[0212] 纺粘系统的挤出机将均化的熔体分配到熔体泵中, 后者将熔融聚合物输送到纺丝横板 (spin beam)。该纺丝横板具有带有大约 4000 个孔的约 1 米宽矩形喷丝板。各孔具有 0.6mm 的直径。离开喷丝板的熔融聚合物纱线被冷空气骤冷并拉伸成细纤维。骤冷和高度拉伸的纤维沉积在移动的多孔网幅 (成形网幅) 上以形成无纺网幅的条幅 (mate)。未粘结的网幅然后穿过已加热至约 200° F(93℃) 的压延辊。随着该网幅穿过压延机压延机的辊隙, 该纤维在单个步骤中退火, 并增强了纤维的弹性。因此, 粘结的无纺织物是弹性的, 具有良好的拉伸性和低的永久定形。表 3 含有如下的织物附加性能。

[0213] 表 3 :纺粘织物的实施例

[0214]

实施例号	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	2.1	2.2	2.3
树脂配方和性能									
% FPC*	80	80	80	80	80	80	90	90	90
% SPC**	20	20	20	20	20	20	10	10	10
MFR	23	23	23	23	23	23	21	21	21
δ H, J/g (第二熔体)	20	20	20	20	20	20	10	10	10
Mw	141473	141473	141473	141473	141473	141473	144139	144139	144139
加工条件									
熔体泵 rpm	9	9	9	14	14	14	9	9	9
输出速率, g/孔/min	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
吸风机 rpm	840	1189	1189	1189	1189	1786	840	1169	1205
冷空气 rpm	1254	1510	1510	1510	1510	2015	1254	1580	1529
挤出机压力, psi (kPa)	1896 (13072)	1903 (13121)	1930 (13307)	2125 (14651)	2120 (14617)	2093 (14431)	976 (6729)	997 (6874)	1045 (7205)
模头压力, psi (kPa)	399 (2751)	400 (2758)	406 (2799)	440 (3034)	405 (2792)	405 (2792)	402 (2772)	403 (2779)	404 (2785)
螺杆速度, rpm	54	55	54	80	82	82	27	30	32
骤冷空气温度, ° F (°C)	49 (9)	43 (6)	44 (7)	16 (-9)	26 (-3)	23 (-5)	31 (-1)	23 (-5)	18 (-8)
上压延辊温度° F, (°C) 设定 /实际	219/206 (104/97)	219/207 (102/96)	219/208 (104/98)	219/209 (104/98)	190/182 (88/83)	190/183 (88/83)	180/181 (82/82)	180/180 (82/82)	180/179 (82/82)
下压延辊温度° F, (°C) 设定 /实际	215/204 (102/96)	215/205 (104/97)	215/206 (102/97)	215/207 (102/97)	185/175 (85/79)	185/174 (85/79)	176/169 (80/76)	176/170 (80/77)	176/176 (80/80)
织物性能									
基重, 克/平方米	65.7	68.9	35.3	70	35	70	62	62	98
峰值拉伸, MD, lbs (kg)	3.39 (1.54)	8.32 (3.78)	3.02 (1.37)	4.57 (2.08)	1.88 (0.85)	9.32 (4.24)	1.18 (0.54)	3 (1.36)	4.75 (2.16)
峰值伸长率, MD, %	163.8	155.6	114.34	180.4	144.41	155.4	196	198	224
峰值拉伸, CD, lbs (kg)	2.32 (1.05)	4.59 (2.09)	1.8 (0.82)	3.7 (1.68)	1.27 (0.58)	6.1 (2.77)	0.89 (0.40)	1.79 (0.81)	2.98 (1.35)
峰值伸长率, CD, %	196.8	189.1	155.8	213	184	196	237	298	292

[0215] 注：熔融温度 450° F 和压延辊压力 100lb/ 线性英寸（大约）

[0216] *FPC：含有 15% 乙烯的丙烯和乙烯共聚物，20MFR。

[0217] **SPC：PP3155，由 ExxonMobil Chemical Company 制造的 36MFR 聚丙烯均聚物

[0218] 熔喷织物的实施例

[0219] 表 4 显示了在不同条件下加工的两个本发明实施例（样品 A 和样品 B）并与具有相当的熔体流动速率范围（20–40MFR）的普通聚丙烯均聚物进行比较。织物是在由 Reifenhäuser GmbH & Co 制造的 500mm 宽熔喷生产线上生产的。加工条件在表 4 中给出。

[0220] 样品 A 和样品 B 的聚合物共混物是通过将 FPC 和 SPC 在包括造粒的单螺杆挤出机中熔融掺混以制备含有充分均化 FPC 和 SPC 的粒料来制备的。然而，FPC 和 SPC 的干掺混物可以干掺混并直接加入到熔喷方法的挤出机中。

[0221] 将熔体掺混的粒料引入到熔喷法的挤出机中。在聚合物已经因为剪切作用和外部加热而在挤出机中熔化和均化之后，挤出机将均化熔融聚合物输送到熔体泵中，后者将熔融聚合物输送到熔喷模头中。该模头由“衣架 (coat hanger)”组成，将熔体从入口分配到模头基体而到达模头的总宽度。熔融聚合物已经过滤和流向模头尖头中，后者基本上是单排的毛细管（熔喷模头尖头）。各孔的毛细管具有 0.4mm 直径。离开模头的熔融聚合物被高速气流拉细，该气流已经加热至接近与在模头处的熔融聚合物相同的温度。该气流由压缩机供应，加热和引入到模头基体中。本领域中的技术人员熟悉熔喷法的一般构造。热空气离去的气隙被设定在 0.8mm 和模头尖头的后缩 (set-back) 也设定在 0.8mm。这让空气高速离去并将纤维拉细。离开模头尖头的纤维首先被热空气拉细和然后被环境空气骤冷。熔

喷纤维然后收集在移动的多孔带（成形带）上以形成无纺织物熔喷网幅。该网幅具有足够的强度，不需要热粘合。网幅然后测试物理性能。

[0222] 表 4：熔喷织物的实施例

[0223]

树脂								
样品 ID	样品 A	样品 A	样品 A	样品 B	样品 B	样品 B	PP3155	PP3155
%FPC*	60	60	60	80	80	80	0	0
%SPC**	40	40	40	20	20	20	100	100
最终 MFR	25	25	25	23	23	23	36	36
加工条件								
速率, kg/hr	7.2	14	21.3	7.1	21.3	21	7.1	21.4
速率, g/孔/分钟	0.2	0.4	0.6	0.2	0.6	0.6	0.2	0.6
气流, scfm	166	166	166	166	166	225	166	166
气压, mbar	100	100	100	100	100	189	99	99
气流温度, °C	295	295	295	295	295	295	295	295
熔体温度, °C	290	290	290	290	290	290	290	290
模头尖头压力, psi (kPa)	40 (276)	80 (552)	150 (1034)	50 (345)	190 (1310)	200 (1379)	20 (138)	30 (207)
织物性能								
基重, 克/平方米	93	84	86	88	80	80	82	84
CD 断裂力, lb (kg)	0.74 (0.34)	0.57 (0.26)	0.59 (0.27)	0.46 (0.21)	0.45 (0.20)	0.41 (0.19)	2.86 (1.30)	1.84 (0.84)
CD 断裂伸长率, %	83.3	80.86	74.11	176.92	171.23	124.76	144.1	55.6
CD 峰值力, lb (kg)	0.98 (0.45)	0.87 (0.40)	1 (0.45)	0.65 (0.30)	0.68 (0.31)	0.55 (0.25)	4.29 (1.95)	3.69 (1.68)
CD 峰值伸长率, %	81.04	77.17	70.12	171.83	161.84	119.76	135	51.84
MD 断裂力, lb (kg)	0.84 (.38)	0.85 (0.39)	0.71 (0.32)	0.64 (0.29)	0.51 (0.23)	0.5 (0.23)	3.16 (1.64)	1.85 (0.84)
MD 断裂伸长率, %	63.53	62.39	56.32	186.79	150.58	105.54	120.7	39.9
MD 峰值力, lb (kg)	1.03 (0.47)	0.97 (0.44)	1.06 (0.48)	0.88 (0.40)	0.75 (0.34)	0.68 (0.31)	4.29 (1.95)	3.66 (1.66)
MD 峰值伸长率, %	61.52	59.8	54.62	179.44	144.39	101.82	111.7	36.33

[0224] 注：空气温度 295°C，熔体温度 290°C，和在全部试验中模头 - 到 - 收集器距离 14 英寸。

[0225] *FPC：含有 15% 乙烯的丙烯和乙烯共聚物，20MFR。

[0226] **SPC：PP3155，36MFR 聚丙烯均聚物

[0227] 织物性能描绘在图 1 和 2 中。很明显，本发明的织物具有比普通 PP 均聚物织物更高的伸长率。更高的伸长率和更低的峰值力是本发明织物的良好弹性的指征。

[0228] 断链过程的实施例

[0229] 断链是在具有 51 : 1 的 L : D 的 96mm 双螺杆挤出机中进行的。液体过氧化物（可以从 AutoFina 获得的 Luperox 101）被注入到挤出机的进料口。挤出机的典型的温度分布图被设定为 300° F (149°C)，350° F (177°C)，375° F (191°C)，400° F (204°C)，375° F (191°C)，350° F (177°C)，325° F (163°C)，300° F (149°C)。

[0230] VM 2000 是含有 15wt% 乙烯和在 230°C 下 MFR 为 20 的丙烯乙烯共聚物，可以从 ExxonMobil Chemical Co, Houston, TX 获得。ESC PP3155 是从 ExxonMobil Chemical Co, Houston, TX 获得的 35MFR 的全同立构均聚 (homoisotactic) 聚丙烯。共混物组成和 MFR 示于下面的表 5 中 -

[0231] 表 5 :使用断链过程的实施例

[0232]

	对照例	1	2	3	4	5	6	7	8
VM2000	85	85	85	85	85	85	85	85	85
ESC PP3155	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Luperox 101 (ppm, 按全部聚合物)	0	200	400	800	1200	2000	3000	4000	6000
产物: MFR (dg/min)	23	42	57	95	136	217	330	413	670

[0233]

	9	10	11	12	13	14
VM2000	70	70	70	70	70	70
ESC PP3155	30	30	30	30	30	30
Luperox 101 (ppm, 按 全部聚合物))	200	400	800	1200	2000	3000
MFR (dg/min)	46	62	103	145	246	408

[0234] 使用断链聚合物制造的纺粘织物的实施例

[0235] 纺粘织物形成是通过使用位于 University of Tennessee, Knoxville, TN 的 Textile and Nonwovens Development Center(TANDEC) 的 1 米宽的 Reicofil 2 纺粘生产线来进行的。Reicofil 纺粘方法广泛地用于工业中并且是本领域中的技术人员所熟悉的。该方法的细节已描述在本专利申请较早部分中。

[0236] 纺粘织物形成是通过在 0.2 克 / 孔 / 分钟 (ghm) 的恒定毛细管输出速率并在 0.4ghm 下运行该方法来进行的。对于给定的输出速率,骤冷鼓风机 rpm 在纤维断裂之前提高到最大值。鼓风机 RPM 越高,在纤维拉伸装置中施加于纤维上的拉伸力越大,因此该纤维直径变得越细。越细的纤维直径生产更均匀的无纺布。使用下列聚合物:

[0237] PPM 过氧化物 树脂

[0238] 树脂 ID 用于 CR MFR

[0239] 对照例 0 23

[0240] 1 200 41

[0241] 2 400 56

[0242] 3 800 96

[0243] 4 1,200 135

[0244] 图 7 对比能够施加于纤维上的最高拉伸力。图 8 显示了使用在图 7 中所示的拉伸力在不同输出速率下各样品的纤维直径。

[0245] 虽然以更高 MFR 获得的更细纤维具有更高的分子取向,但是织物仍然保持相似的

弹性,正如在它们的伸长特性上所显示(图9)。结果表明本发明的组合物可以断链成更高的 MFR 且所得聚合物具有显著改进的可纺性,这可通过它维持更高的拉伸力和获得具有更细纤维直径的更均匀的纺粘网幅的能力来证明。

[0246] 表 6A :纺粘织物的实施例

[0247]

实施例号	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8
树脂配方和性能								
% FPC*	85	85	85	85	85	85	85	85
% SPC**	15	15	15	15	15	15	15	15
MFR	23	23	23	23	41	41	41	41
加工条件								
熔体泵 rpm	9.3	9.3	18.6	18.6	9.3	9.3	18.6	18.6
输出速率, g/孔/min	0.2	0.2	0.4	0.4	0.2	0.2	0.4	0.4
吸风机 rpm	1266	1274	1768	1768	1867	1867	2268	2269
冷却空气 rpm	1632	1640	2114	2116	2228	2230	2805	2820
模头压力, psi	350	350	580	580	210	210	390	390
螺杆速度, rpm	53	53	100	100	52	52	100	100
骤冷空气温度, ° F	60	60	59	59	46	46	48	50
上压延辊温度° F, 设定/ 实际	180/180	180/180	180/180	180/180	180/180	180/180	180/180	180/180
下压延辊温度° F, 设定/ 实际	178/168	178/168	178/168	178/168	178/168	178/168	178/168	178/168
织物性能								
基重, 克/平方米	71	38	75	38	78	41	75	40
峰值拉伸, MD, lbs	9.0	3.4	4.8	2.0	11.6	4.8	6.6	2.8
峰值伸长率, MD, %	225	198	221	210	205	181	199	191
峰值拉伸, CD, lbs	5.2	2.2	3.8	1.5	6.6	2.9	4.2	1.8
峰值伸长率, CD, %	255	225	264	228	239	224	225	218
拉伸定形, MD, %	17	17	18	18	19	17	18	-
拉伸定形, CD, %	23	21	22	23	22	23	21	-

[0248] 表 6B :纺粘织物的实施例

[0249]

实施例号	1.9	1.10	1.11	1.12
树脂配方和性能				
% FPC*	85	85	85	85
% SPC**	15	15	15	15
MFR	56	56	56	56
加工条件				
熔体泵 rpm	9.3	9.3	18.6	18.6
输出速率, g/孔/min	0.2	0.2	0.4	0.4

实施例号	1. 9	1. 10	1. 11	1. 12
吸风机 rpm	2168	2168	2477	2477
冷却空气 rpm	2569	2551	3006	3006
模头压力, psi	160	160	300	300
螺杆速度, rpm	53	54	106	105
骤冷空气温度, ° F	56	57	57	56
上压延辊温度° F, 设定 / 实际	180/180	180/180	180/180	180/180
下压延辊温度° F, 设定 / 实际	178/168	178/168	178/168	178/168
织物性能				
基重, 克 / 平方米	74	40	73	38
峰值拉伸, MD, lbs	9. 8	4. 4	5. 8	2. 6
峰值伸长率, MD, %	187	184	202	188
峰值拉伸, CD, lbs	5. 9	4. 6	3. 7	1. 7
峰值伸长率, CD, %	254	185	243	222
拉伸定形, MD, %	19	19	17	16
拉伸定形, CD, %	21	25	22	22

[0250] 表 6C : 纺粘织物的实施例

[0251]

实施例号	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9
树脂配方和性能									
% FPC*	85	85	85	85	85	85	85	85	85
% SPC**	15	15	15	15	15	15	15	15	15
MFR	96	96	96	96	135	135	135	135	135
加工条件									
熔体泵 rpm	9.3	9.3	18.6	18.6	9.3	9.3	18.6	18.6	18.6
输出速率, g/孔/min	0.2	0.2	0.4	0.4	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4
吸风机 rpm	2461	2461	2461	2460	2464	2461	2462	2461	2461
冷却空气 rpm	3009	3003	3008	3016	3009	3002	3024	3010	3009
模头压力, psi	170	170	310	310	120	120	250	250	250
螺杆速度, rpm	54	55	110	105	54	54	102	104	102
骤冷空气温度, °F	55	56	48	49	59	58	56	46	48
上压延辊温度, °F, 设定/实际	180/180	180/180	180/180	180/180	180/180	180/180	180/180	180/180	180/180
下压延辊温度, °F, 设定/实际	178/168	178/168	178/168	178/168	178/168	178/168	178/168	178/168	178/168
织物性能									
基重, 克/平方米	79	39	74	38	76	44	75	37	108
峰值拉伸, MD, lbs	10.2	4.8	4.7	2.0	9.3	4.4	3.8	2.0	
峰值伸长率, MD, %	163	136	189	158	168	163	179	172	
峰值拉伸, CD, lbs	5.3	2.2	3.1	2.1	4.7	2.3	2.5	1.4	4.3
峰值伸长率, CD, %	203	175	209	168	205	204	203	199	226
拉伸定形, MD, %	24	25	23	25	24	23	23	23	22
拉伸定形, CD, %	30	34	27	33	29	30	30	30	

[0252] 使用断链聚合物制造的熔喷织物的实施例

[0253] VM2210, Vistamaxx(85%) 和聚丙烯均聚物 (PP3155) 的 85/15 共混物断链到更高的 MFR, 以评价对于熔喷无纺布方法在可纺性和织物性能上的改进。下表 7 显示了树脂 MFR 和用于生产适合于熔喷方法的更高 MFR 的过氧化物:

[0254] 表 7。

[0255]	PPM过氧化物	树脂
[0256] 树脂ID	用于CR	MFR
[0257] VM2210	0	23
[0258] PLTD 1815	200	41
[0259] PLTD 1817	800	96
[0260] PLTD 1818	1200	135
[0261] PLTD 1819	2000	215
[0262] PLTD 1820	3000	330
[0263] PLTD 1827	4000	420
[0264] PLTD 1828	6000	670

[0265] 该试验是在位于 University of Tennessee 的 Textile and Nonwovens Development Center (TANDEC) 的中试规模熔喷生产线上进行的。中试规模生产线具有 6”(15cm) 宽模头, 具有 25 个孔 / 英寸的孔密度。该气隙和模头后缩 (set back) 在一个试验中被设定在 0.030”(0.08cm) 和在另一个试验中被设定在 0.080”(0.20cm)。熔体温度是 480° F (249°C), 500° F (260°C), 530° F (277), 和 560° F (293°C)。输出速率对于大多数试验被设定在 0.4 克 / 模孔 / 分钟。模头 - 到 - 收集器距离设定为 20”。

[0266] 已经观察到, 熔体 MFR 越高, 样品有利于更低的加工温度, 并且 MFR 越高, 样品有利于更高的加工温度。然而, 较高 MFR 树脂 (> 100MFR) 树脂优于较低 MFR, 这因为更低的加工温度和更低的模头压力。由高 MFR 样品生产的织物具有良好的纤维形成能力和弹性。

[0267] 表 8

[0268]

树脂 ID	使用的 Ppm 过氧化物	树脂 MFR	织物: MD 峰 值力 1b (kg)	织物: MD 峰值伸长 率%	空气渗透性 cm ³ /cm ² -sec
PLTD 1817	800	96	2.21 (1.00)	146.11	61.25
PLTD 1818	1200	135	2.45 (1.11)	159.77	63.42
PLTD 1819	2000	215	2.22 (1.01)	134.39	34.03
PLTD 1820	3000	330	2.09 (0.95)	105.47	43.97
PLTD 1827	4000	420	1.81 (0.82)	92.6	37.68
PLTD 1828	6000	670	1.87 (0.85)	49.5	44.23

[0269] 在这里列出的全部专利和专利申请, 试验方法 (如 ASTM 方法) 和其它文献将在此类公开物与本发明一致的程度上并且对于允许这些引入的所有权利, 被完全引入供参考。

[0270] 当在这里给出数值下限和数值上限时, 从任何下限到任何上限的范围都是考虑的。

[0271] 尽管已经具体地描述了本发明的举例性的实施方案, 但应该理解, 在不脱离本发明的精神和范围的前提下, 各种其它改进对于本领域中的技术人员是显而易见的并能够容易地实现。因此, 不认为本说明书所附的权利要求的范围限于这里给出的实施例和叙述, 而是权利要求被认为包括在本发明中存在的可以取得专利权的新颖性的所有特征, 其中包括由本发明所属技术领域中的技术人员认为是这些特征的等同物的所有其它特征。

熔喷织物伸长率的对比

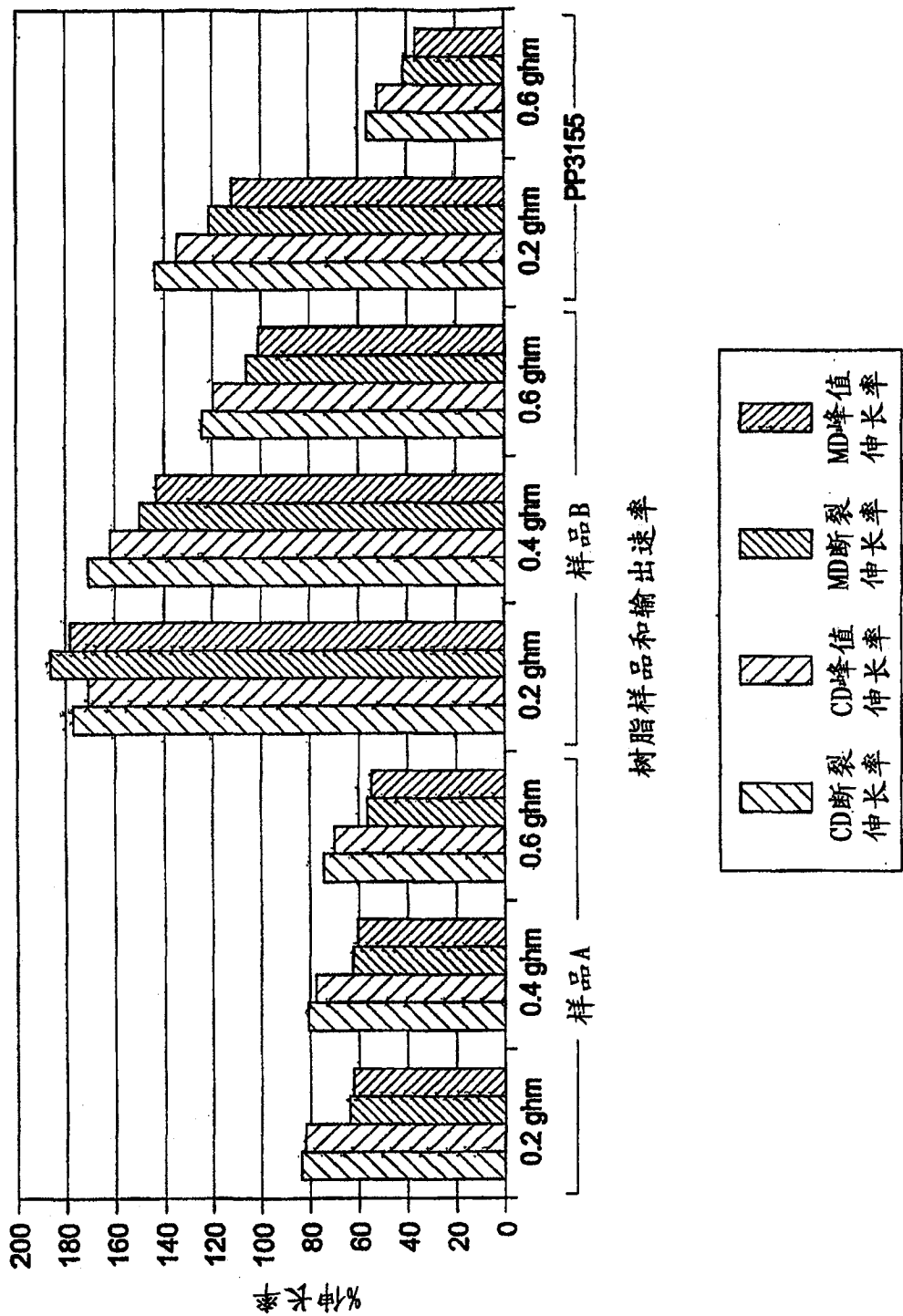


图 1

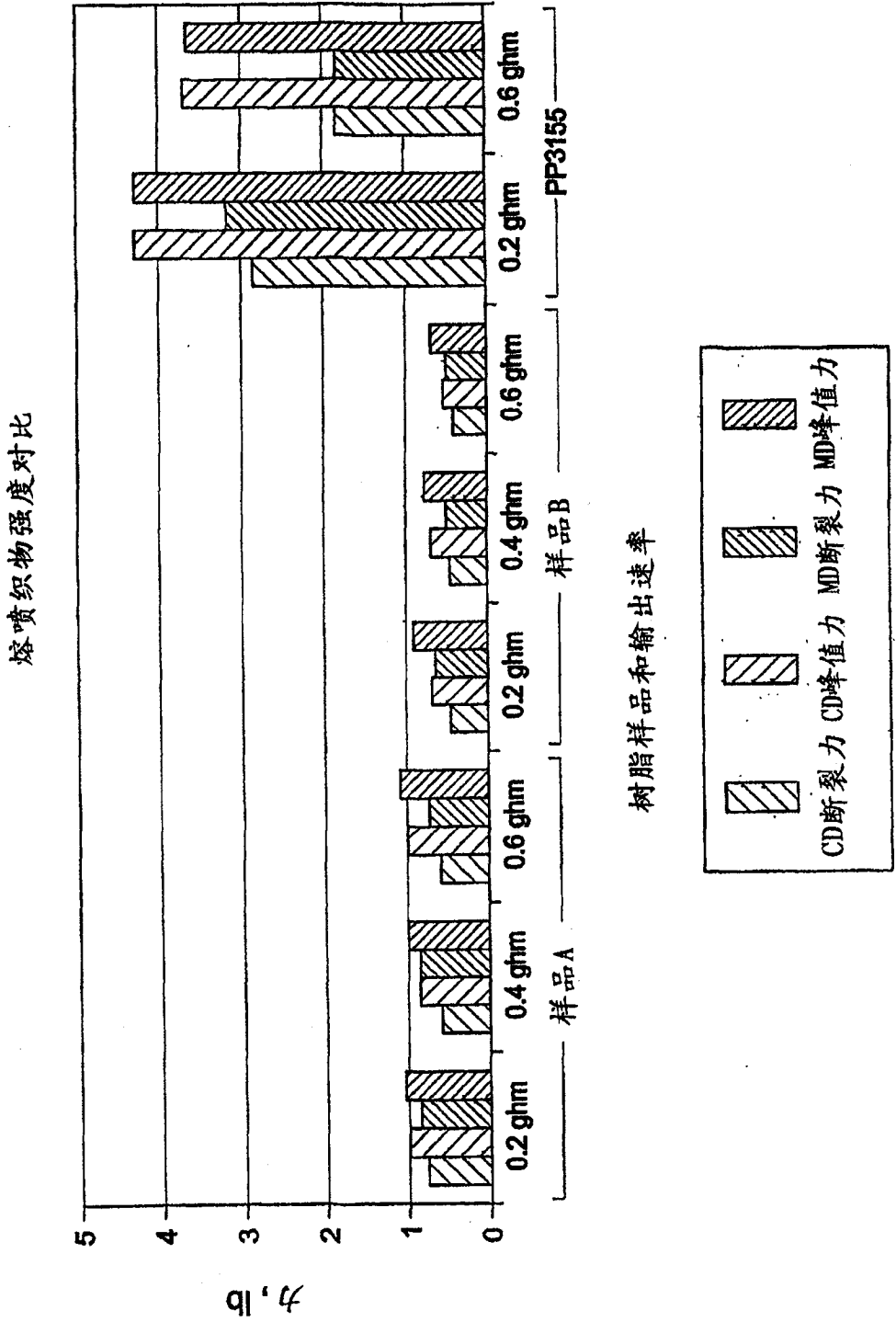


图 2

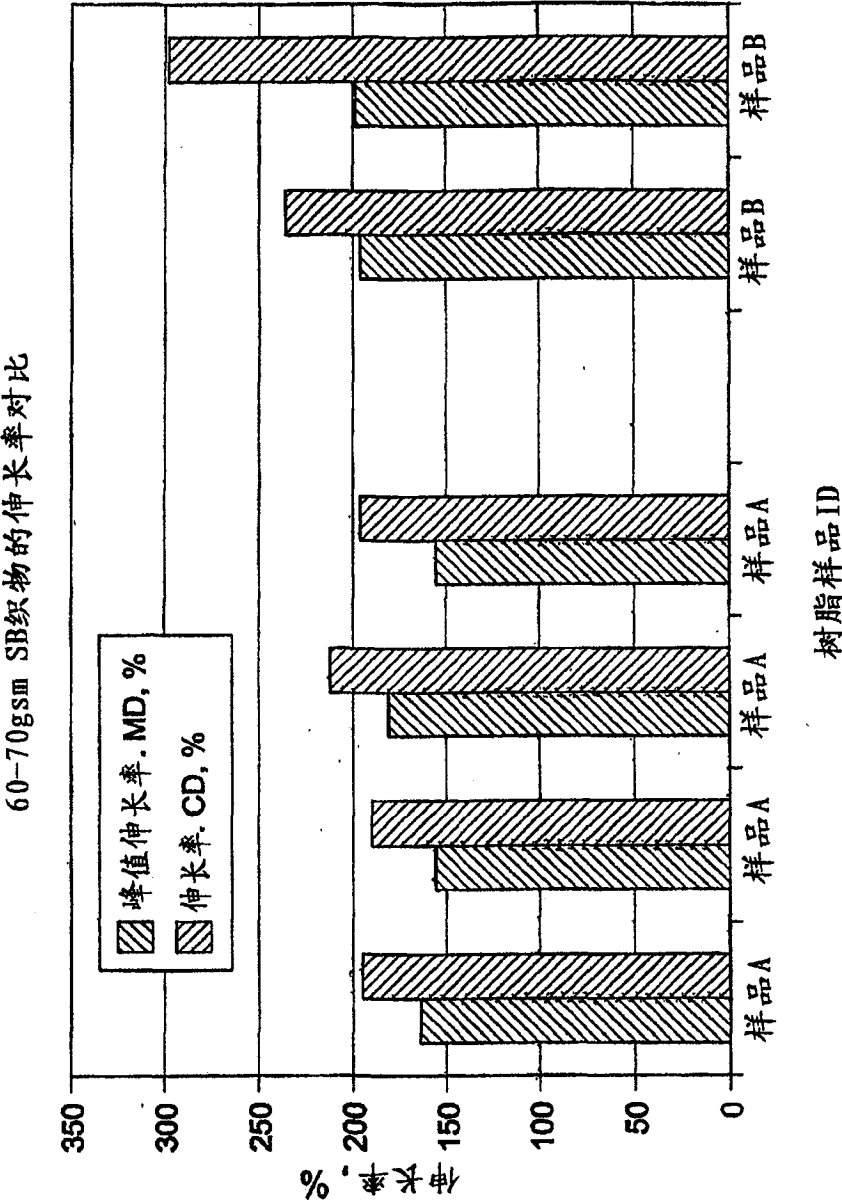


图 3

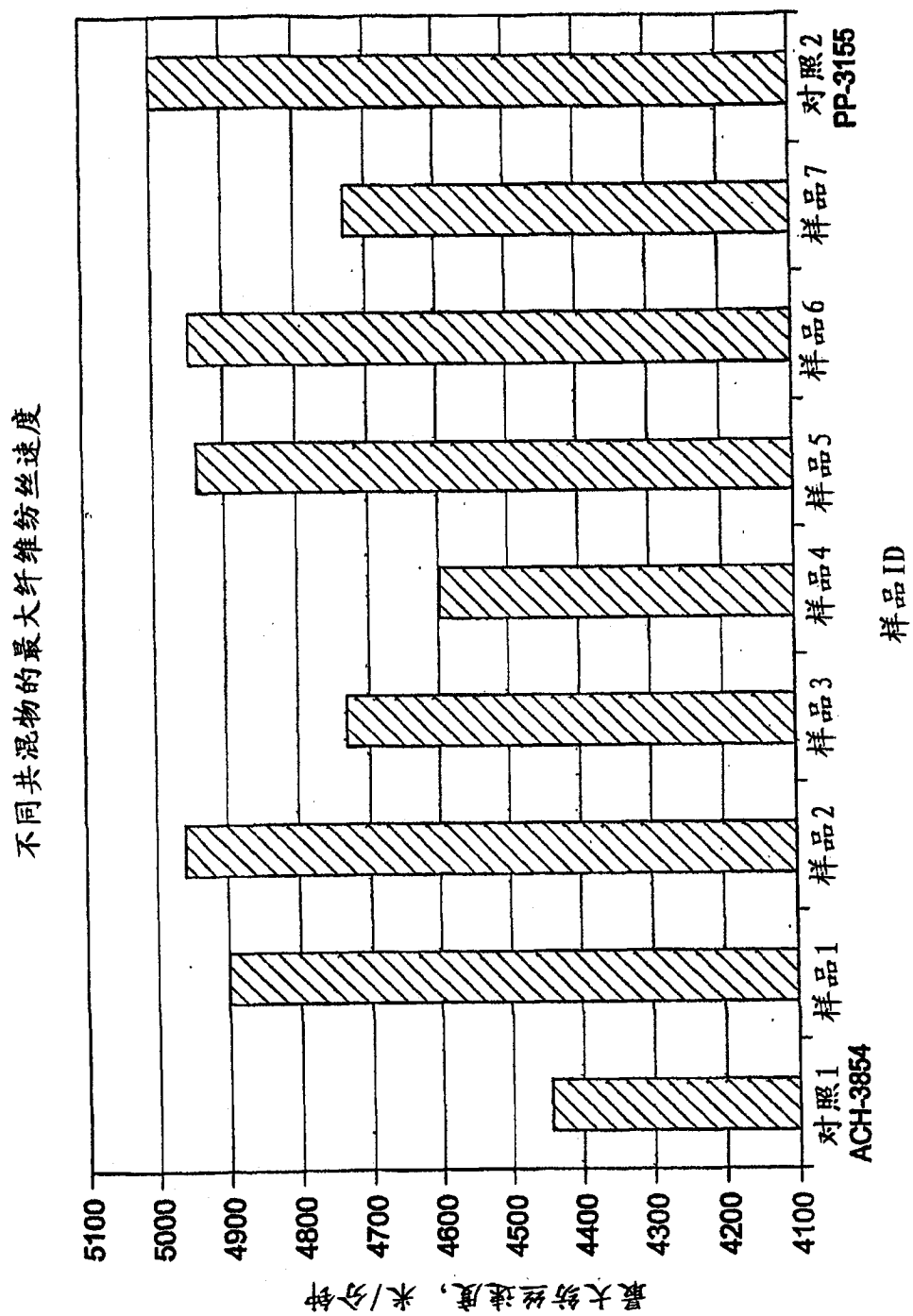


图 4

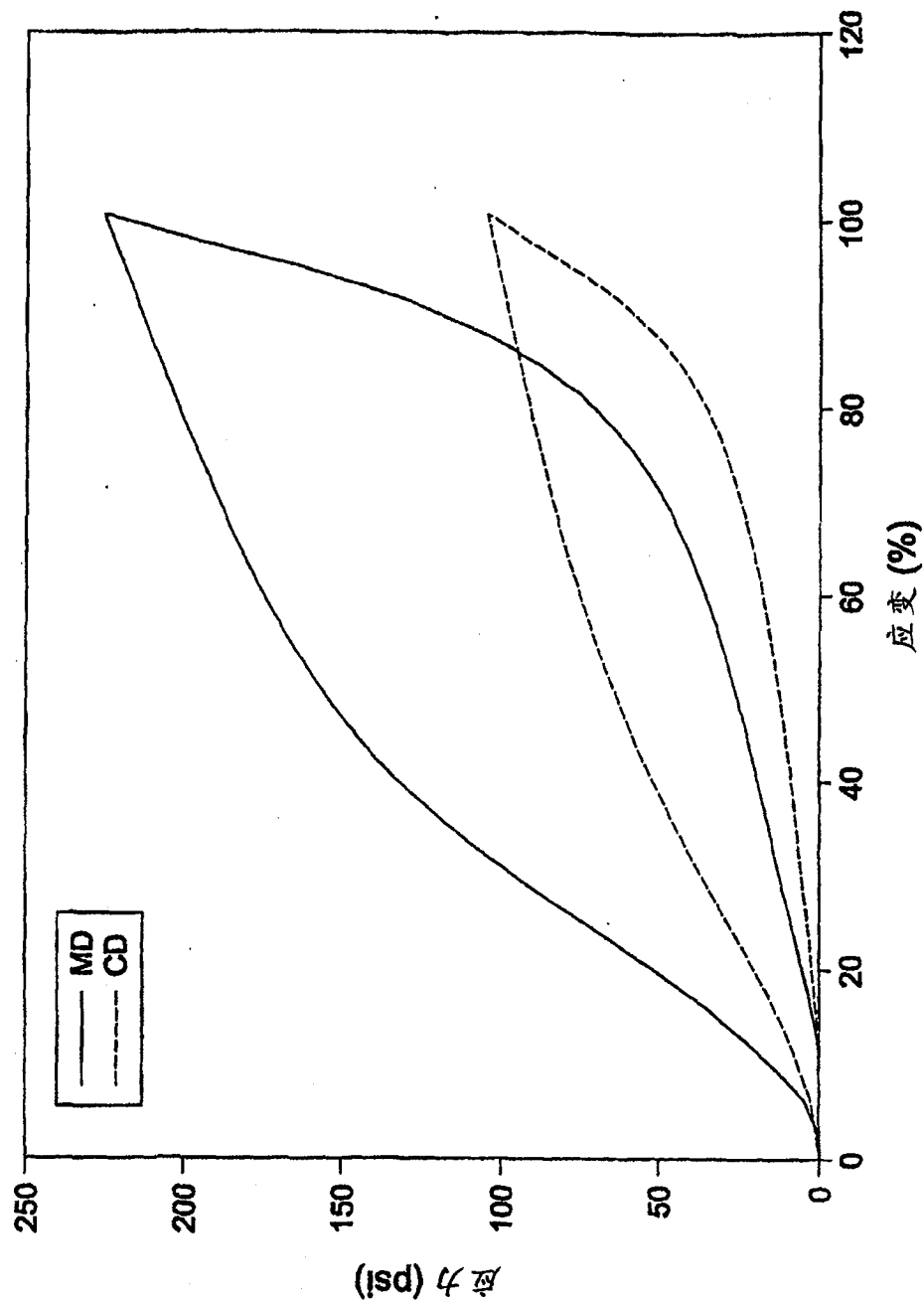


图 5

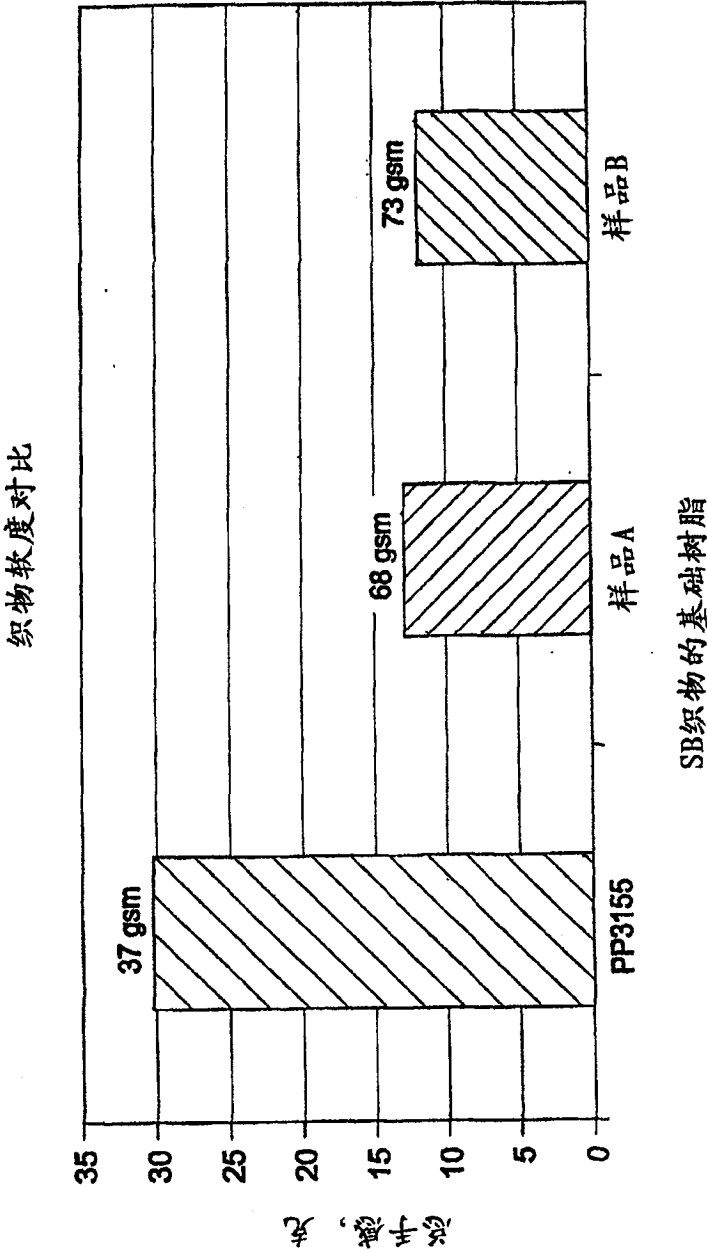


图 6

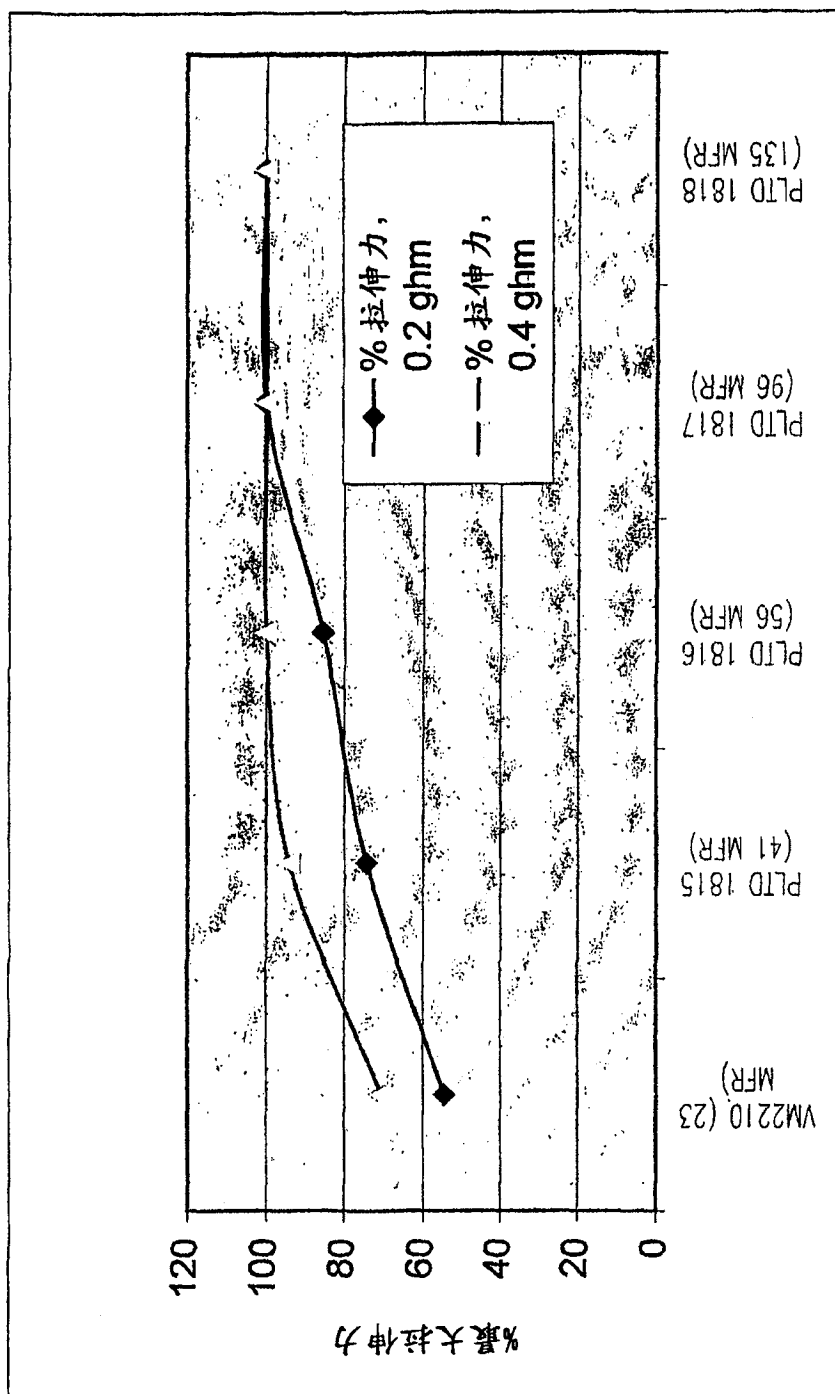


图 7. 最大拉伸力的对比

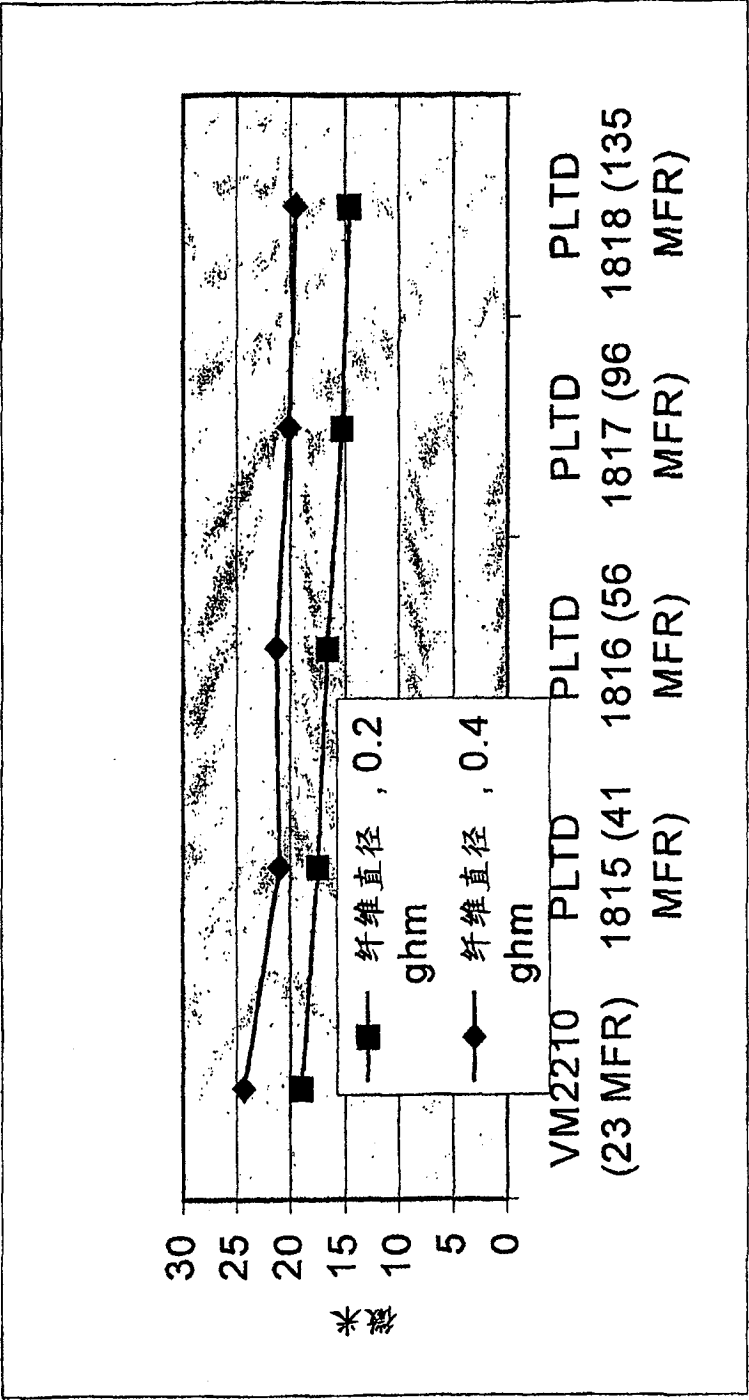


图 8. 纤维直径的对比

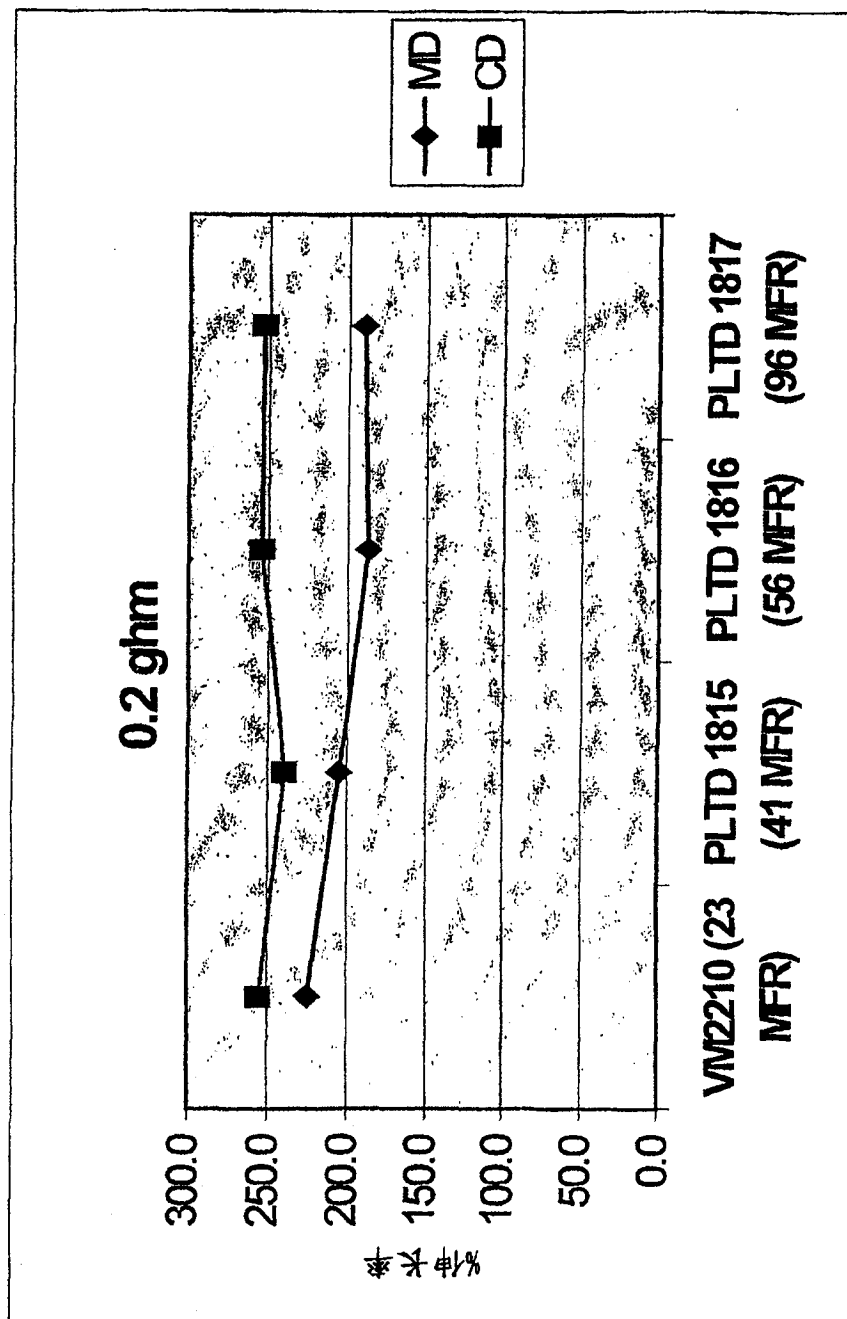


图 9MFR 对织物伸长率的影响