



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1910220 B

(45) 授权公告日 2010.12.08

(21) 申请号 200580002883.9

D01F 1/09 (2006.01)

(22) 申请日 2005.01.20

D01F 6/60 (2006.01)

(30) 优先权数据

D01F 6/90 (2006.01)

0400606 2004.01.22 FR

D04H 3/02 (2006.01)

0413809 2004.12.23 FR

D04H 3/16 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2006.07.21

GB 2093469, 1982.09.02, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

US 3755249, 1973.08.28, 全文.

PCT/FR2005/000125 2005.01.20

US 3887644, 1975.06.03, 全文.

W0 9423101 A1, 1994.10.13, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

审查员 唐少华

W02005/080471 FR 2005.09.01

(73) 专利权人 罗狄亚化学公司

地址 法国布洛涅-比扬古

(72) 发明人 R·杜兰德 B·伯德斯 M·赫弗特

C·沃格拉逊

(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 张力更

(51) Int. Cl.

C08G 69/40 (2006.01)

C08G 83/00 (2006.01)

D01F 6/80 (2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 1 页

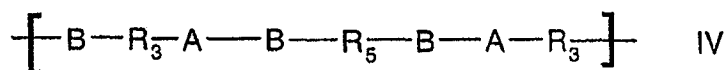
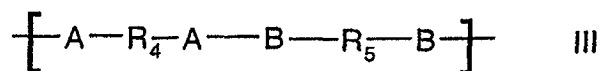
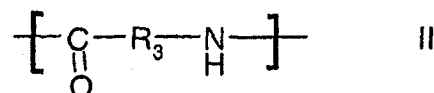
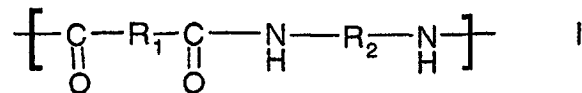
(54) 发明名称

生产非织造表面的方法

(57) 摘要

本发明涉及生产非织造表面的新方法。本发明更具体地涉及一种通过直接熔体纺丝以薄片材形式排列的连续长丝的工艺来生产非织造表面的方法。该方法使用基于热塑性聚合物的组合物,该热塑性聚合物具有充分的导电性,能够防止形成静电荷或者可以在纺丝过程中除去它们。

1. 一种通过直接熔体纺丝基于热塑性聚合物的组合物的长丝来生产非织造表面的方法,该方法包括:将该组合物供给多个喷丝板,每个喷丝板包含若干纺丝孔,然后将长丝供给气动拉伸装置,以及使所获得的长丝形成薄片材的步骤,其特征在于,该基于热塑性聚合物的组合物包括聚合物基质或聚合物基质与改性聚合物添加剂的混合物,所述聚合物基质和改性聚合物添加剂含有对应于下述通式的重复单元:



其中:

R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是相同或不同的,代表包含 2-18 个碳原子的脂族、环脂族或芳族烃链,

R_5 代表具有 400-200 000 分子量的聚醚基团,

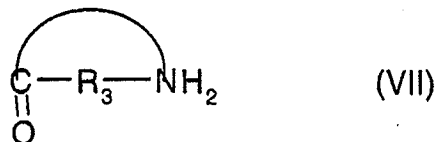
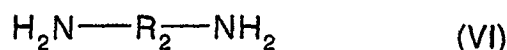
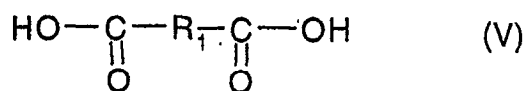
A 和 B 代表 CO, NH 或 O 基团;当 A 代表 CO 时, B 代表 NH 或 O,反之亦然,

并且当该添加剂不存在或不包含式 III 或 IV 的重复单元时,该聚合物基质包含重复单元 I 或 II 中的至少一种和重复单元 III 或 IV 中的至少一种。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,改性聚合物添加剂在组合物中的重量浓度为总组合物的 1-30%。

3. 根据权利要求 2 的方法,其特征在于,改性聚合物添加剂在组合物中的重量浓度为总组合物的 1-15%。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其特征在于,改性聚合物添加剂通过在单官能限链剂化合物的存在下使下式的单体进行聚合而得到:



其中：

R_1 、 R_2 和 R_3 是相同或不同的，代表包含 2-18 个碳原子的脂族、环脂族或芳族烃链，

R_5 代表具有 400-200 000 分子量的聚醚基团，

B 代表 COOH 、 NH_2 或 OH 官能团。

5. 根据权利要求 4 的方法，其特征在于，限链剂选自单官能酸和单官能胺。

6. 根据权利要求 5 的方法，其特征在于，单官能化合物选自乙酸、丙酸和苄胺。

7. 根据权利要求 4 的方法，其特征在于，式 VIII 的单体在式 V 和 / 或 VI 和单体 VIII 的混合物中的重量浓度为 1-20%。

8. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其特征在于，该改性聚合物添加剂由下述嵌段构成：

►至少一个热塑性嵌段和

►至少一个聚氧化亚烷基嵌段。

9. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其特征在于，该改性聚合物添加剂包含：

►至少一个由下述大分子链形成的热塑性聚合物嵌段：

星型或 H 型大分子链，它包含至少一个多官能核和至少一个与该核连接的热塑性聚合物的支链或链段，该核包含至少三个相同反应性官能团，

和 / 或

线性大分子链，它包含二官能核和至少一个与该核连接的热塑性聚合物的链段，和

►至少一个聚氧化亚烷基嵌段，该嵌段与该热塑性聚合物嵌段的反应性末端的至少一部分连接。

10. 根据权利要求 9 的方法，其特征在于，热塑性聚合物嵌段间的结合是：

►选自热塑性聚合物支链或链段末端和多官能核的末端的星型或 H 型大分子链的至少一个自由末端与聚氧化亚烷基嵌段相连，

和 / 或

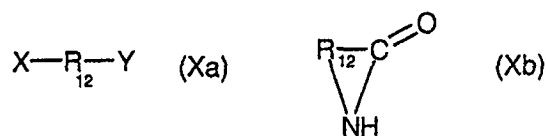
►选自热塑性聚合物链段末端和二官能核的末端的线性大分子链的至少一个自由末端与聚氧化亚烷基嵌段相连；当热塑性聚合物嵌段只包含线型的大分子链时，该线性大分子链的两个自由末端与聚氧化亚烷基嵌段相连。

11. 根据权利要求 10 的方法，其特征在于，星型大分子链是星型聚酰胺，该星型聚酰胺

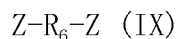
由包含下列单体的单体混合物共聚得到：

►包含至少三个相同反应性官能团的多官能化合物，该反应性官能团选自胺官能团和羧酸官能团，

►具有下述通式 (Xa) 和 / 或 (Xb) 的单体：



►非必需地，具有下述通式 (IX) 的单体：



其中：

Z 代表与多官能化合物的反应性官能团相同的官能团，

R₁₂ 和 R₆ 代表相同或不同的，取代或未被取代的脂族、环脂族或芳族烃基，其包含 2-20 个碳原子，并且可包含杂原子，

当 X 代表羧酸官能团时，Y 是伯胺官能团，或

当 X 代表伯胺官能团时，Y 是羧酸官能团。

12. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其特征在于，当聚合物基质包含式 III 和 / 或 IV 的重复单元时，式 III 和 / 或 IV 的重复单元的重量浓度为所述基质重量的 0.5-5%。

13. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其特征在于，式 III 和 / 或 IV 的重复单元源自于包含两个反应性末端官能团的聚氧化亚烷基单体与二酸单体或内酰胺之间的反应。

14. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其特征在于，式 I 的重复单元由二酸和二胺之间的反应得到，其中二酸选自琥珀酸、己二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、十二烷二酸和它们的混合物，二胺选自六亚甲基二胺、2-甲基五亚甲基二胺和间苯二甲胺。

15. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其特征在于，式 I 的重复单元由内酰胺或氨基酸的缩聚得到，其中该内酰胺或氨基酸选自己内酰胺、氨基十一烷酸和氨基十二烷酸。

生产非织造表面的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及一种用于生产非织造表面的新方法。

[0002] 本发明更具体地涉及一种通过直接熔体纺丝以薄片材 (nappe) 形式排列的连续长丝的工艺来生产非织造表面的方法。

背景技术

[0003] 非织造表面被非常广泛地用于众多应用中,例如制备表面覆层。这些表面可以按照若干种方法来得到,例如湿法,所述湿法是将纤维悬浮于液体中,该液体有利地包含能够产生粘结性的产品。这些纤维被收集在收集面上以产生薄片材,所述薄片材被压延和干燥,从而形成非织造表面。

[0004] 还使用的另一种方法被称作“干法”,该方法在于利用薄纱 (voile) 形式的切断和粗梳纤维来形成薄片材,然后对该薄片材进行处理以赋予其粘结性。利用所述干法还可以由连续纱线或者长丝来生产薄片材。

[0005] 然而,就连续纱线或长丝而言,最广泛使用的方法是熔体纺丝方法,其被称为“直接纺丝”方法。

[0006] 该方法在于通过一个或多个喷丝板挤出一种或多种聚合物,以生产若干长丝,通过气动装置使该长丝拉伸,并沉积在收集面上形成薄片材。可以按照各种方法使这种薄片材具有粘结性,如通过树脂进行浸渍或者通过热粘合。在这种情况下,一些长丝由熔点或软化点比其它长丝的熔点或者软化点要低的聚合物来制得。然后通过热处理该薄片材实现粘结。

[0007] 为了获得具有良好性能和良好均匀性的薄片材,必要的是:第一,在收集面上获得均匀分布的连续长丝;第二,沉积的长丝要具有均匀的特征和性能。

[0008] 在连续直接纺丝方法中,可能难以产生均匀的连续长丝或者纱线以及其均匀的分布。这是因为从每个喷丝孔出来的单个长丝被聚集在一起成为复丝纱。长丝的这种汇聚是以气动的方式获得的。然而,如专利 US 4 758 134 中说明的,在长丝上会产生静电荷,从而导致长丝分散,并妨碍了该方法的正常进行。为了限制这些静电荷的有害影响,该专利提出在潮湿气氛下进行操作。这种解决方案还是具有缺点,尤其是当使用的聚合物对水分敏感时,例如聚酰胺。

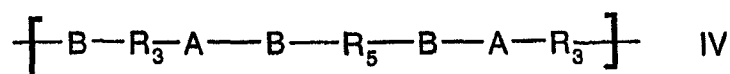
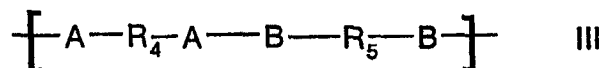
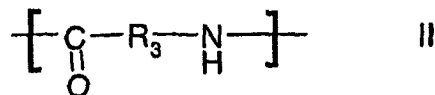
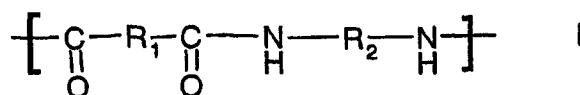
发明内容

[0009] 本发明的目的之一是通过使用基于热塑性聚合物的组合物来克服这些缺点,该组合物具有导电性,这使得其能够防止静电荷的干扰作用。

[0010] 为此,本发明提供一种通过直接熔体纺丝基于热塑性聚合物的组合物的长丝来生产非织造表面的方法,该方法包括:将该组合物供给多个喷丝板,每个喷丝板包含若干纺丝孔,然后将获得的长丝供给气动拉伸装置,以及使该拉伸的连续长丝形成薄片材的步骤,其特征在于,供给喷丝板的基于热塑性聚合物的组合物包括含有对应于下述通式的重复单元

的聚合物基质和 / 或改性聚合物添加剂：

[0011]



[0012] 其中：

[0013] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是相同或不同的，代表包含 2-18 个碳原子的脂族、环脂族或芳族烃链，

[0014] R_5 代表具有 400-200 000 分子量的聚醚基团，

[0015] A 和 B 代表 CO, NH 或 O 基团；当 A 代表 CO 时，B 代表 NH 或 O，反之亦然，

[0016] 并且当该改性添加剂不存在或不包含式 III 或 IV 的重复单元时，该聚合物基质包含重复单元 I 或 II 中的至少一种和重复单元 III 或 IV 中的至少一种。

[0017] 有利地，这些组合物具有大于或等于 $1 \times 10^{-9} \text{S/cm}$ 的体积电导率，优选 5×10^{-9} 至 $5 \times 10^{-8} \text{S/cm}$ 。不过，具有不同于以上范围的体积电导率的组合物（例如低于 $1 \times 10^{-9} \text{S/cm}$ ）也适于本发明。

[0018] 生产长丝的方法可以包括将每个长丝供给气动拉伸装置，或者将长丝组汇聚在一起形成若干复丝纱，将该复丝纱供给气动拉伸装置，然后沉积在接收面上形成薄片材。

[0019] 由于该长丝是由导电聚合物组合物制成的，因此在喷丝板和形成薄片材的步骤之间在长丝表面上产生的静电荷被非常快速地除去。因此，在成型为薄片材之前，这些长丝保持相互平行并且可以在整个装置中被带动而不分散和偏离它们前行的路径。本发明的组合物还可以限制这些静电荷的形成，从而限制长丝的分散效应或限制长丝与用于纺丝和制备薄片材的装置的金属壁之间的粘附。术语“导电聚合物”或“导电组合物”应被理解是指这样的聚合物或者组合物，该聚合物或者组合物所具有的结构或者组分赋予了比未改性聚合物或者组合物更大的电导率。不过，该电导率水平仍就是低的，但具体地可以除去在这些聚合物或组合物的成型过程中形成的静电荷。

[0020] 适合于本发明的热塑性聚合物有利地是属于聚酰胺系列和聚酯系列的热塑性聚合物。

[0021] 作为适合于本发明方法的聚酯，可以提及的有通过二酸和二醇单体的聚合得到的导电聚酯，该二醇由亚烷基二醇如乙二醇、丁二醇或丙二醇与聚氧化亚烷基二醇的混合物组成。

[0022] 作为特别适合于本发明第一实施方案的热塑性聚酰胺,可以提及的有通过传统的二酸、二胺或内酰胺单体的聚合得到的共聚酰胺。然而,可以在传统的单体中添加具有特定结构的单体。这些单体有利地在其结构中具有醚桥,并且优选地是包含聚氧化亚烷基链并具有在其它单体的官能团(如胺、酸或羟基官能团)之前反应的末端官能团的化合物。

[0023] 这种包含胺官能团的化合物由 Huntsman 以 Jeffamines 商品名出售。

[0024] 根据本发明的第一优选实施方案,该热塑性聚合物有利地是包含具有聚氧化亚烷基链的重复单元的共聚酰胺,从而使得可以提高传统聚酰胺如聚酰胺 6,6 或聚酰胺 6 的电导率。

[0025] 因此,本发明第一实施方案的热塑性聚合物是包含对应于通式 I 或 II 和 III 或 IV 的重复单元的共聚酰胺。

[0026] 式 I 的重复单元对应于二酸和二胺的聚合反应的产物,其中该二酸选自琥珀酸、己二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、癸二酸、十二烷二酸和它们的混合物,该二胺选自六亚甲基二胺、2-甲基五亚甲基二胺、间苯二甲胺和它们的混合物。该列举并非穷举性的,也可以使用其它二酸或二胺。

[0027] 式 II 的重复单元对应于内酰胺或氨基酸的缩聚产物,其中该内酰胺或氨基酸选自己内酰胺、氨基十一烷酸、氨基十二烷酸和它们的混合物。同样地,该列举并非穷举性的,也可以使用其它内酰胺或氨基酸。

[0028] 有利地,式 III 和 / 或 IV 的重复单元的重量浓度是总重复单元或聚合物重量的 0.5-5%。

[0029] 与上述定义相对应的导电聚酰胺公开于例如专利申请 W094/23101 中。这些聚酰胺通过具体使用内酰胺或氨基酸如己内酰胺、氨基十一烷酸或氨基十二烷酸作为主要的和常规的单体而得到。

[0030] 导电热塑性聚酰胺还可以在有或没有催化剂的条件下,按照用于制造例如聚酰胺 6,6 的常规聚合工艺,由二胺如六亚甲基二胺与二酸如己二酸进行聚合而得到。根据本发明,聚氧化亚烷基二胺单体可以在开始时与二胺或二酸单体或由二酸和二胺单体形成的盐一起被加入到聚合介质中,或者在聚合过程中加入,例如在将聚合物置于真空下的步骤之前或者该步骤的过程中,以获得想要的聚合度。

[0031] 在这个第一实施方案中,组合物包含作为主要或者唯一组分的导电热塑性聚合物。当然,也可以存在常见的添加剂,例如热稳定剂、用于改进聚合物耐老化性的添加剂如 UV 稳定剂、颜料、染料、消光剂、成核剂,等等。

[0032] 在本发明的第二实施方案中,基于热塑性聚合物的组合物包含热塑性聚合物和能够改进该组合物电导率的改性聚合物添加剂。在这种添加剂的结构中包含至少一个聚氧化亚烷基链。为了更清楚和简洁,在下文中称这种添加剂为“导电添加剂”。

[0033] 根据本发明的这个第二实施方案的另一个特征,该改性聚合物添加剂在组合物中的浓度相对于组合物总重量为 1-30wt%,有利地为 1-15wt%。

[0034] 根据本发明的另一个特征,该改性聚合物添加剂的熔体粘度有利地低于聚合物基质的熔体粘度。因此,在组合物成型的过程中,尤其是在熔体纺丝的过程中,该添加剂迁移至纱线的表面。纱线的表面性能得以改进,尤其是其电导率性能。

[0035] 本发明的这个第二实施方案的组合物有利地通过将热塑性聚合物与改性聚合物

添加剂和任选的其它添加剂（如上面列举的那些）进行共混而得到。这种共混可以通过任何惯用方法进行。优选的方法之一是在包含一个或多个螺杆的蜗杆中共混这些组分，并通过喷丝板挤出，形成棒材（jonc）。这种棒材随后被切碎，以生产具有所需尺寸和所需重量的粒料。任选地在干燥后，这些粒料被用于供给用于纺丝和生产非织造表面的设备。

[0036] 然而，并不超出本发明范围的是，还可以在熔融热塑性聚合物被即将供给用于该非织造表面纺丝的喷丝板之前，以纯形式或者在主体聚合物（母料）中的浓溶液形式将该改性聚合物添加剂添加到该熔融热塑性聚合物中。

[0037] 根据第一种替代方式，本发明的改性聚合物添加剂有利地包含热塑性结构，优选与组合物的热塑性聚合物的结构具有类似属性，以及包含聚氧化亚烷基链的结构。该热塑性结构可以是聚酯或聚酰胺结构。

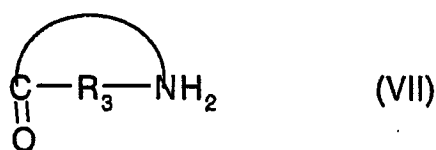
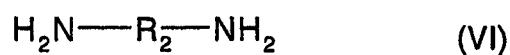
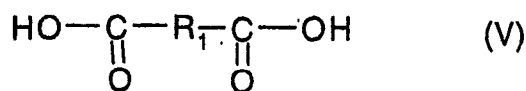
[0038] 作为适合用作本发明方法的改性聚合物添加剂的聚酯，可以提及的有通过二酸和二醇单体的聚合得到的共聚酯，该二醇由亚烷基二醇如乙二醇、丁二醇或丙二醇与聚氧化亚烷基二醇的混合物组成。

[0039] 作为适合用作本发明改性聚合物添加剂的聚酰胺，可以提及的有通过常规的二酸、二胺或内酰胺单体的聚合得到的共聚酰胺。不过，具有特定结构的单体被添加到常规的单体中。这些单体有利地在其结构中具有醚桥，并且优选地是包含聚氧化亚烷基链并具有在其它单体的官能团（如胺、酸或羟基官能团）之前反应的末端官能团的化合物。

[0040] 这种包含胺官能团的化合物由 Huntsman 以 Jeffamines 商品名出售。

[0041] 该导电或改性聚合物添加剂通过在单官能限链剂化合物的存在下使下式的单体进行聚合而得到：

[0042]



[0043] 其中：

[0044] R_1 、 R_2 和 R_3 是相同或不同的，代表包含 2-18 个碳原子的脂族、环脂族或芳族烃链，

[0045] R_5 代表具有 400-200 000 分子量的聚醚基团，

[0046] B 代表 COOH 、 NH_2 或 OH 官能团。

[0047] 为了控制添加剂的熔体粘度并限制它在共混物中与热塑性聚合物的反应性，该聚合在用于限制链长度的单官能化合物的存在下按照生产聚合物的已知方法来进行。作为单官能化合物，可以提及的有单官能酸和单官能胺。因此，乙酸，丙酸和苄胺是优选的化合物。

[0048] 有利地,式 VIII 的单体在单体混合物中的重量浓度为所有单体的重量的 1-20%,有利地为 1-10%。

[0049] 与上述定义相对应的聚酰胺公开于例如专利申请 WO 94/23101 中。这些聚酰胺通过具体使用内酰胺或氨基酸如己内酰胺、氨基十一烷酸或氨基十二烷酸作为主要的和常规的单体而得到。

[0050] 在本发明第二实施方案的第二种替代方式中,该改性导电或聚合物添加剂有利地是由下述嵌段构成的化合物:

[0051] ►至少一个热塑性嵌段和

[0052] ►至少一个聚氧化亚烷基嵌段。

[0053] 更具体地,这种化合物包含:

[0054] ►至少一个由下述大分子链形成的热塑性聚合物嵌段:

[0055] 星型或 H 型大分子链,它包含至少一个多官能核和至少一个与该核连接的热塑性聚合物的支链或链段,该核包含至少三个相同反应性官能团,

[0056] 和 / 或

[0057] 线性大分子链,它包含二官能核和至少一个与该核连接的热塑性聚合物的链段,和

[0058] ►至少一个聚氧化亚烷基嵌段,该嵌段与该热塑性聚合物嵌段的反应性末端的至少一部分连接。

[0059] 这种导电化合物尤其公开于国际专利申请 WO 03/002668 中。

[0060] 因此,这种化合物包含热塑性聚合物嵌段和至少一个聚氧化亚烷基嵌段:

[0061] - 该热塑性聚合物嵌段包含:

[0062] ►星型或 H 型大分子链,它包含至少一个多官能核和至少一个与该核连接的热塑性聚合物的支链或链段,该核包含至少三个相同反应性官能团,

[0063] 和 / 或

[0064] ►线性大分子链,它包含二官能核和至少一个与该核连接的热塑性聚合物的链段,

[0065] - 该一个或多个聚氧化亚烷基嵌段以下列方式与该热塑性聚合物嵌段的自由末端的至少一部分相连接:

[0066] ►选自热塑性聚合物支链或链段末端和多官能核的末端的星型或 H 型大分子链的至少一个自由末端与聚氧化亚烷基嵌段相连,

[0067] 和 / 或

[0068] ►选自热塑性聚合物链段末端和二官能核的末端的线性大分子链的至少一个自由末端与聚氧化亚烷基嵌段相连;当热塑性聚合物嵌段只包含线型的大分子链时,该线性大分子链的两个自由末端与聚氧化亚烷基嵌段相连。

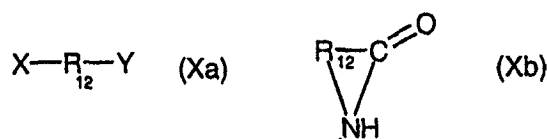
[0069] 在一个优选的实施方案中,这种化合物具有星型聚酰胺结构。

[0070] 这种星型聚酰胺由包含下列单体的单体混合物共聚得到:

[0071] a) 包含至少三个相同反应性官能团的多官能化合物,该反应性官能团选自胺官能团和羧酸官能团,

[0072] b) 具有下述通式 (Xa) 和 / 或 (Xb) 的单体 :

[0073]



[0074] c) 非必需地, 具有下述通式 (IX) 的单体 :

[0075] $\text{Z}-\text{R}_6-\text{Z}$ (IX)

[0076] 其中 :

[0077] ► Z 代表与多官能化合物的反应性官能团相同的官能团,

[0078] ► R_{12} 和 R_6 代表相同或不同的, 取代或未被取代的脂族、环脂族或芳族烃基, 其包含 2-20 个碳原子, 并且可包含杂原子,

[0079] ► 当 X 代表羧酸官能团时, Y 是伯胺官能团, 或

[0080] ► 当 X 代表伯胺官能团时, Y 是羧酸官能团。

[0081] 术语“羧酸”应理解为是指羧酸及其衍生物, 例如酸酐、酰基氯、酯等等。术语“胺”应理解为是指胺及其衍生物。

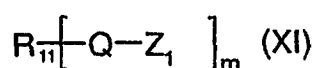
[0082] 用于生产这些星型聚酰胺的方法公开于专利 FR 2 743 077 和 FR 2779 730 中。这些方法导致形成星型大分子链, 其可以作为其与线性大分子链的混合物。

[0083] 这种星型聚酰胺还可以通过熔融共混由内酰胺和 / 或氨基酸与多官能化合物聚合得到的那些类型的聚酰胺来获得, 其中该多官能化合物包含至少三个相同反应性官能团, 该反应性官能团选自胺或羧酸官能团, 该共混例如在蜗杆共混系统中进行。该聚酰胺例如是聚酰胺 6。

[0084] 这种制备方法公开于专利 EP 0 682 070 和 EP 0 672 703 中。

[0085] 多官能化合物 (其是作为本发明第一主题的星型或 H 型大分子链的来源的单体) 可以选自具有树枝状或枝状结构的化合物。它们还可以选自由式 (XI) 表示的化合物 :

[0086]



[0087] 其中 :

[0088] • R_{11} 是芳族或脂族, 线性或环状烃基, 其包含至少两个碳原子, 且可以包含杂原子,

[0089] • Q 是共价键或包含 1-6 个碳原子的脂族烃基,

[0090] • Z_1 代表伯胺基团或羧酸基团,

[0091] • m 是 3-8 的整数。

[0092] 根据本发明的一个特定特征, 该 R_{11} 基团要么是环脂族基团, 例如四价环己酮基团, 要么是 1,1,1- 丙烷三基 (1,1,1-triyle-propane) 或 1,2,3- 丙烷三基基团。

[0093] 作为适于本发明的其它 R_{11} 基团, 可以提及的是例如取代或未被取代的三价苯基和环己基基团, 具有多个亚甲基基团 (有利地具有 2-12 个) 的四价二氨基聚亚甲基基团, 如源自 EDTA (乙二胺四乙酸) 的基团, 八价环己酮基或环己二酮基, 以及源自多元醇与丙烯腈反应得到的化合物的基团, 其中该多元醇例如是乙二醇、季戊四醇、山梨糖醇或甘露糖醇。

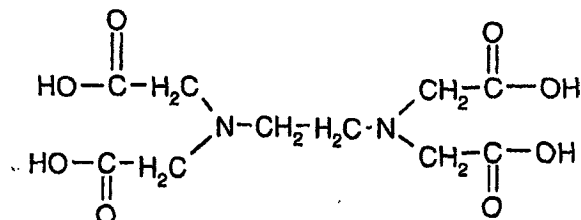
[0094] Q 基团优选是亚甲基或聚亚甲基基团,例如亚乙基、亚丙基或亚丁基基团,或者聚氧化亚烷基基团,例如聚氧化亚乙基基团。

[0095] 根据本发明的一个特定实施方案,m 是大于或等于 3 的数,有利地等于 3 或 4。

[0096] 由符号 Z_1 表示的多官能化合物的反应性官能团是能够形成酰胺官能团的官能团。

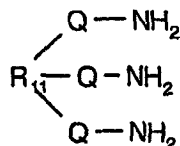
[0097] 作为多官能化合物的实例,可以提及的有 2,2,6,6-四(β-羧乙基)环己酮,下式的二氨基丙烷-N,N,N',N'-四乙酸:

[0098]



[0099] 或源自三羟甲基丙烷或甘油与环氧丙烷的反应和末端羟基的胺化作用的化合物。后一种化合物由 Huntsman 以 Jeffamines T[®] 商品名出售,并具有下述通式:

[0100]



[0101] 其中:

[0102] $-R_{11}$ 代表 1,1,1-丙烷三基或 1,2,3-丙烷三基基团,

[0103] $-Q$ 代表聚氧化亚乙基基团。

[0104] 可以适用的多官能化合物的实例具体描述于美国专利 US 5 346984、美国专利 US 5 959 069、专利申请 WO 96/35739 和专利 EP 672703 中。

[0105] 更具体地说是次氨基三烷基胺,尤其是次氨基三乙基胺;二亚烷基三胺,尤其是二亚乙基三胺;三亚烷基四胺和四亚烷基五胺,其中该亚烷基优选是亚乙基;和 4-氨基乙基-1,8-辛二胺。

[0106] 还可以提及下式的树枝状聚合物:

[0107] $(R^{10}N-(CH_2)_n)_2-N-(CH_2)_x-N-((CH_2)_n-NR^{10}_2)_2$

[0108] 其中:

[0109] R^{10} 是氢原子或 $-(CH_2)_n-NR^7_2$ 基团,其中

[0110] R^7 是氢原子或 $-(CH_2)_n-NR^8_2$ 基团,其中

[0111] R^8 是氢原子或 $-(CH_2)_n-NR^9_2$ 基团,其中

[0112] R^9 是氢原子或 $-(CH_2)_n-NH_2$ 基团,

[0113] n 是 2-6 的整数,

[0114] x 是 2-14 的整数。

[0115] n 是优选等于 3 或 4,尤其是 3 的整数,并且 x 优选是 2-6 的整数,包括端值在内,优选 2-4,包括端值在内,尤其是等于 2。每个 R^{10} 基团可以彼此独立地进行选择。 R^{10} 基团优选是氢原子或 $-(CH_2)_n-NH_2$ 基团。

[0116] 还可以提及具有 3-10 个羧酸基团,优选 3 或 4 个羧酸基团的多官能化合物。在这

当中,优选的是具有芳族环和 / 或杂环的化合物,例如苄基、萘基、蒽基、联苯基和三苯基,或者杂环,如吡啶、联吡啶、吡咯、呋喃、噻吩、嘌呤、喹啉、菲、卟啉、酞菁和萘菁。特别优选 3,5,3',5'-联苯四羧酸、由酞菁和由萘菁衍生的酸、1,3,5,7-萘四羧酸、2,4,6-吡啶三羧酸、3,5,3',5'-联吡啶四羧酸、3,5,3',5'-二苯酮四羧酸、1,3,6,8-吡啶四羧酸,更进一步优选 1,3,5-苯三酸和 1,2,4,5-苯四羧酸。

[0117] 还可以提及其核是具有对称点的杂环的多官能化合物,如 1,3,5-三嗪,1,4-二嗪,蜜胺,衍生自 2,3,5,6-四乙基哌嗪、1,4-哌嗪或四硫富瓦烯的化合物。可以更具体地提及 2,4,6-三(氨基己酸)-1,3,5-三嗪(TACT)。

[0118] 根据一个优选的实施方案,该多官能化合物选自 2,2,6,6-四(β -羧乙基)环己酮、1,3,5-苯三酸、2,4,6-三(氨基己酸)-1,3,5-三嗪和 4-氨基乙基-1,8-辛二胺。

[0119] 作为本发明的星型或 H 型大分子链的来源的单体混合物可以包含其它化合物,如限链剂、催化剂或添加剂如光稳定剂、热稳定剂或消光剂。

[0120] 在本发明的这个第二实施方案中,组合物包含作为主要组分的常规热塑性聚合物,如聚酰胺或聚酯,以及如上所述的导电添加剂。

[0121] 作为合适的热塑性聚合物,可以提及的有聚酰胺 6、聚酰胺 6,6,它们的共混物和共聚酰胺,聚酰胺 12,聚乙二醇,聚丙二醇,聚丁二醇,它们的共混物和共聚酯。

[0122] 如上面第一实施方案所指出的,组合物可以包含通常用于制造纱线或纤维的其它组分,如热稳定剂,用于改进聚合物耐老化性的添加剂如 UV 稳定剂,颜料,着色剂、消光剂或成核剂。

[0123] 通过由热塑性聚合物制得的组合物所形成的非织造制品一般由常规方法来生产,该常规方法包括通过一个或多个喷丝板挤出熔融聚合物组合物,以形成长丝组。这种方法尤其公开于美国专利 3968307,4052146,4406850,4424257,4424258,4830904,5534339,5783503,5895710,6074590 和 6207276 中。长丝以气动方式进行拉伸,并沉积在收集面上,以形成薄片材。可以通过任何已知的方法进行薄片材的长丝的粘结。

[0124] 通过使用本发明的组合物,从喷丝板中喷出的长丝保持相互平行,并可在拉伸之后以均匀的方式沉积在表面上,并均匀分布。这是因为在长丝之间未观察到排斥力,因而未观察到长丝偏离前行的方向。

[0125] 根据本发明,长丝可以具有高度可变的截面形状。

[0126] 另外,不背离本发明范围的是,可生产由不同热塑性聚合物制成的长丝,尤其是双组分长丝。在这种情况下,热塑性聚合物中的一种必须是根据本发明的导电聚合物。

附图说明

[0127] 本发明的其它优点和细节将通过下列实施例和唯一的附图而变得更加清楚,实施例纯粹是用于说明,并不限制本发明,该附图表示了用于测定纱线的体积电导率的设备。

具体实施方式

[0128] 实施例 1

[0129] 制备聚酰胺 PA 6,6:在聚合反应器中,将 3149g 的干燥尼龙盐(通过一分子己二酸和一分子六亚甲基二胺之间的化学计量反应得到的盐)加至包含 0.21g 钝乙酸铜一水

合物粉末、7.56g 99.5wt%纯度的溴化钾粉末和 3.96g 98wt%纯度的苯基膦酸的 2941g 水中。

[0130] 加热反应混合物直到 112°C ;随后通过浓缩步骤的水蒸馏调节自生压力为 1.2bar 绝对值,直到获得 120°C 的温度。

[0131] 随后在不进行水蒸馏的情况下加热反应混合物到 215°C。在这个温度,自身压力达到 17.5bar 的绝对值,并且通过加压蒸馏步骤的水蒸馏调节在这个值,直到获得 230°C 的温度。当这个加压蒸馏步骤中的反应混合物的温度达到 220°C 时,加入 13.6g 5wt%的含水二氧化钛悬浮液。

[0132] 当温度达到 230°C 时,在减压步骤的过程中降低压力至大气压,在该步骤结束时,反应混合物的温度达到 275°C 的值。

[0133] 在后处理 (finition) 步骤中保持反应混合物在 275°C 的温度 10 分钟 ;随后浇铸该聚合物形成棒材,冷却并通过切割该棒材来进行粒化。

[0134] 通过粒料测定所获得的聚合物的粘度值为 140ml/g。它是通过标准方法 ISO EN 307 进行测定的。在三氟乙醇 / 氯仿 (50/50, 体积) 溶剂介质中通过电位测定法测定胺和酸端基分别为 43 和 76meq/kg。

[0135] 实施例 2

[0136] 使用实施例 1 的操作步骤,通过另外添加 3.57g 纯己二酸粉末至尼龙盐的初始混合物中,并且当反应混合物的温度在减压步骤的过程中达到 260°C 时加入 77.59g 70wt% 含水 Jeffamine ED 2003 或 XTJ-502 溶液,从而制备根据本发明第一实施方案的导电共聚酰胺。此外,后处理步骤的持续时间为 45 分钟。

[0137] 根据实施例 1 中描述的方法测定所得共聚物的粘度值为 139ml/g。在三氟乙醇 / 氯仿溶剂介质中通过电位测定法分别测定胺和酸端基为 43 和 77meq/kg。

[0138] 得到的共聚物 B 包含 2wt% 的对应于通式 III 的重复单元,即对应于 Jeffamine 单体的重复单元。

[0139] 实施例 3

[0140] 重复与实施例 2 相同的制备工艺,在这种情况下引入 8.93g 的纯己二酸粉末和 193.98g 的 20wt% 含水 Jeffamine ED 2003 或 XTJ-502 溶液。

[0141] 聚合物的粘度值为 125ml/g。在三氟乙醇 / 氯仿溶剂介质中通过电位测定法测定胺和酸端基分别为 50 和 85meq/kg。

[0142] 得到的共聚物 C 包含 5wt% 的对应于通式 III,即 Jeffamine 单体的重复单元。

[0143] 实施例 4 :制造改性聚合物添加剂 I

[0144] 反应在 7.5 升高压釜中进行。1116.0g 的 ϵ -己内酰胺 (9.86mol)、57.6g 的 1,3,5- 苯三羧酸 (0.27mol)、1826.4g 的 Jeffamine ® M2070 (0.82mol)、1.9g 的 Ultrinox ® 236 和 3.5g 的 50% (w/w) 含水次磷酸溶液被引入该反应器中。使用干氮气净化高压釜。反应器保持在干氮气的温和吹扫下。

[0145] 从 20°C 逐步加热反应物料至 200°C。随后将反应介质的温度加热至 250°C。保持该温度直到反应结束。在该条件下保持 1 小时后,对该系统逐渐地抽真空达到 5mbar 的压力,然后再在真空下保持 1 小时。聚合物从反应器中出来后在模具中浇铸。

[0146] 差热分析显示获得的聚合物在 205°C 具有熔融峰。

[0147] 通过空间排阻色谱法(洗脱剂:二甲基乙酰胺/0.1% LiBr)表征可以确定聚合物的重均分子量 M_w 和数均分子量 M_n (分子量以聚苯乙烯为标准表示):

[0148] $M_w = 15\,520\text{g/mol}$

[0149] $M_n = 10\,960\text{g/mol}$ 。

[0150] 端基的定量测定显示出残余酸官能团的量为 16.8meq/kg,残余胺官能团的量为 1.9meq/kg。

[0151] 溶液在 1/1(重量)的氟化三氟乙酸和氟化氯仿混合物中的 ^1H NMR(Bruker 300MHz)显示出残留的己内酰胺含量为零(检测不到),PA6 嵌段的平均缩聚度为 8.4/星型支链。该添加剂称为添加剂 I。

[0152] 实施例 5:制造本发明的组合物 D

[0153] 重复在实施例 2 中描述的操作步骤。但是不引入纯己二酸粉末。此外,在本实施例中,引入 271.2g 20wt%根据实施例 4 制备的导电添加剂 I 的水溶液代替 Jeffamine ED 2003 溶液。后处理时间为 15 分钟。

[0154] 根据上述方法测定如此得到的组合物(因而在该组合物中存在热塑性聚合物)的粘度值为 149ml/g。在三氟乙醇/氯仿溶剂介质中通过电位测定法分别测定胺和酸端基为 39 和 71meq/kg。

[0155] 从而得到包含 2wt%导电添加剂的组合物 D。

[0156] 实施例 6:制造根据本发明的组合物 E

[0157] 重复与实施例 5 相同的制备工艺,在本实施例中,引入 678g 的 20wt%根据实施例 4 制得的导电添加剂 I 的水溶液。后处理时间被限制在 10 分钟。

[0158] 根据上述方法测定如此得到的组合物(因而在该组合物中存在热塑性聚合物)的粘度值为 152ml/g。在三氟乙醇/氯仿溶剂介质中通过电位测定法分别测定胺和酸端基为 40 和 71meq/kg。

[0159] 从而得到包含 5wt%导电添加剂的组合物 E。

[0160] 实施例 7

[0161] 上述实施例中制得的组合物或聚合物 A、B、C、D 和 E 被分别干燥,然后在 295°C 再熔融,并通过喷丝板以 450m/min 的速度和 430g/h 的通过量进行挤出,形成具有 12dtex 纤度的长丝,并汇集在一起形成包含 14 根长丝的纱线。在拉伸装置上以等于 3.5 的拉伸比对该纱线进行拉伸,以得到分别记为 7a、7b、7c 和 7d 的纱线。

[0162] 按照下列规程测定这些纱线的体积电导率:

[0163] 按照“2 点”测量法测量纺织纱线的体积电导率。根据如附图 1 表示的示意图,将若干纱线平行放置在导电触点之间的给定长度上。

[0164] 在间隔为 20mm 的两个钢触点之间进行测量。纱线的往复数一般为 5,即总共 10 行纱线(其正好对应 100 根长丝,1 根纱线由 10 根单丝组成)。预先使用双目放大镜测量所研究纱线的直径,用卡尺测量其精确长度。

[0165] 在 20°C 的温度条件和 50% 的相对湿度条件下,在 Keithley 617 电导计上以 100 伏特的外加电压进行该测量。

[0166] 通过直接读取该装置来获得体积电阻。

[0167] 按照下面的关系式,由前面的测量结果推导出体积电阻率 ρ (单位: $\Omega \cdot \text{cm}$):

[0168]
$$\rho = \frac{R \cdot \pi \cdot d^2 \cdot n}{4 \cdot e}$$

[0169] 其中 :R = 体积电阻 (Ω)

[0170] d = 纱线的直径 (cm)

[0171] n = 纱线的总数

[0172] e = 触点之间的距离 (cm)。

[0173] 最后,得到的体积电阻率的倒数即为体积电导率 σ (单位 : $S \cdot cm^{-1}$ 或 $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$)。

[0174] 得到的各个纱线的体积电导率值汇总于下表中 :

[0175]

组合物	纱线	体积电导率 (S/cm)
A	7a	0.1×10^{-9}
B	7b	1.6×10^{-9}
C	7c	19.5×10^{-9}
D	7d	1.5×10^{-9}
E	7e	1.8×10^{-9}

[0176] 当它们通过气动吸气直接纺丝 / 拉伸法进行纺丝以用于生产非织造薄片材时,聚合物 B 和 D 能够获得令人满意的长丝性能,而由纺丝聚合物 A 获得的长丝在从气动拉伸装置出来后在长丝作为薄片材沉积在载体表面上的步骤中存在排斥行为。

[0177] 实施例 8 :制造根据本发明的添加剂 II

[0178] 由 240.2g 的 64wt% 的六亚甲基二铵盐浓缩水溶液制备基于聚酰胺 6,6 的共聚物,在该浓缩水溶液中添加:

[0179] 6mg 的消泡剂

[0180] 12.945g 的 Jeffamine ED 600 (由 Huntsman 出售)

[0181] 3.453g 的己二酸

[0182] 0.345g 的乙酸。

[0183] 根据标准聚合过程制造该聚酰胺,包括使溶液浓缩的步骤;接着在搅拌的高压釜反应器中进行缩聚步骤;在 17.5bar 的稳定压力下进行大约 47 分钟的蒸馏步骤,该步骤的最终温度为 250°C;从 17.5bar 到 1bar 大约 36 分钟的减压步骤,该步骤的最终温度为 273°C;和大约 20 分钟的后处理步骤,该步骤的最终温度为 272°C。

[0184] 得到粘度值为 73ml/g 的基于 PA 6,6 的共聚物。

[0185] 实施例 9 :制造根据本发明的添加剂 III

[0186] 由 240.2g 的 64wt% 的六亚甲基二铵盐浓缩水溶液制备基于聚酰胺 6,6 的共聚物,在该浓缩水溶液中添加:

[0187] 5mg 的消泡剂

[0188] 0.6962g 的六亚甲基二胺 (32.4wt% 的水溶液)

[0189] 0.9216g 的己二酸

[0190] 0.345g 的 100% 乙酸。

[0191] 在搅拌的高压釜反应器中按照下列工艺制造该聚酰胺：使溶液浓缩的步骤；缩聚步骤；在 17.5bar 稳定压力下进行大约 47 分钟的蒸馏步骤，该步骤的最终温度为 250℃。通过从 17.5bar 到 1bar 的减压步骤继续聚合，该步骤在 10bar 时被打断，以加入 18.5g 的 70% Jeffamine ED 2003（由 Huntsman 出售）水溶液；整体温度保持在 260℃。在这次加料操作之后，完成该减压步骤，该减压步骤持续大约 50 分钟，最终温度为 272℃。后处理步骤持续大约 20 分钟，最终温度为 272.4℃。

[0192] 得到粘度值为 72ml/g 的基于 PA 6,6 的共聚物。

[0193] 实施例 10

[0194] 对使用无添加剂的根据本发明实施例 1 的聚合物 A 和使用不同浓度的实施例 8 和 9 中描述的添加剂 II 和 III 制备的纤维或纱线进行测试，结果如下表 1 所示。在这些实施例中，根据已知技术，在单螺杆挤出机中将添加剂 II 或 III 加至聚合物 A 中，并以棒材的形式挤出，然后通过切割该棒材进行粒化。

[0195] 由此获得的组合物或聚合物分别被干燥，然后在 295℃ 下再熔融，并通过包含 34 个直径为 0.23mm 的孔的喷丝板挤出。组合物在喷丝板孔的挤出速率为 19.4m/min。通过在喷丝板出口处吹冷气的方法冷却长丝。长丝被吸进由通常用于纺丝工艺的喷枪组成的吸气系统中。长丝以 4000m/min 的速度排出该枪。长丝经受的拉伸比为大约 200。

[0196] 为了监测和测定排出该枪的长丝是否带有静电，长丝流被垂直导引到相对垂直方向倾斜大约 45 度的目标表面上。长丝附着到目标表面上则表示存在静电荷。

[0197] 还通过在离长丝流的轴大约 3cm(1 英寸)的地方放置静电仪（由 Electro-Tech Systems 以商品名 Static Meter Model 212 出售的设备）测定排出该枪的长丝流附近存在的静电场。该设备可以接地或不接地。在这两种方式下进行测量。

[0198] 不存在静电荷则表现为附近的静电场为零。

[0199] 利用本发明组合物以及无添加剂的聚酰胺得到的结果示于下表中：

[0200]

测试	组合物		静电仪结果 kV/英寸
	基础聚合物	改性聚合物添加剂 (wt %)	
10A 对比测试	实施例 1 的聚合物 A		6/10
10B	实施例 1 的聚合物 A	5% 实施例 8 的添加剂 II	2/4
10C	实施例 1 的聚合物 A	2% 实施例 9 的添加剂 III	1/3
10D	实施例 1 的聚合物 A	5% 实施例 9 的添加剂 III	-1/1.5
10E	实施例 1 的聚合物 A	8% 实施例 9 的添加剂 III	-1.5/0.5

[0201] 另外，本发明的测试没有观察到与金属壁或目标表面的粘附，而对比测试 10A 则相反。

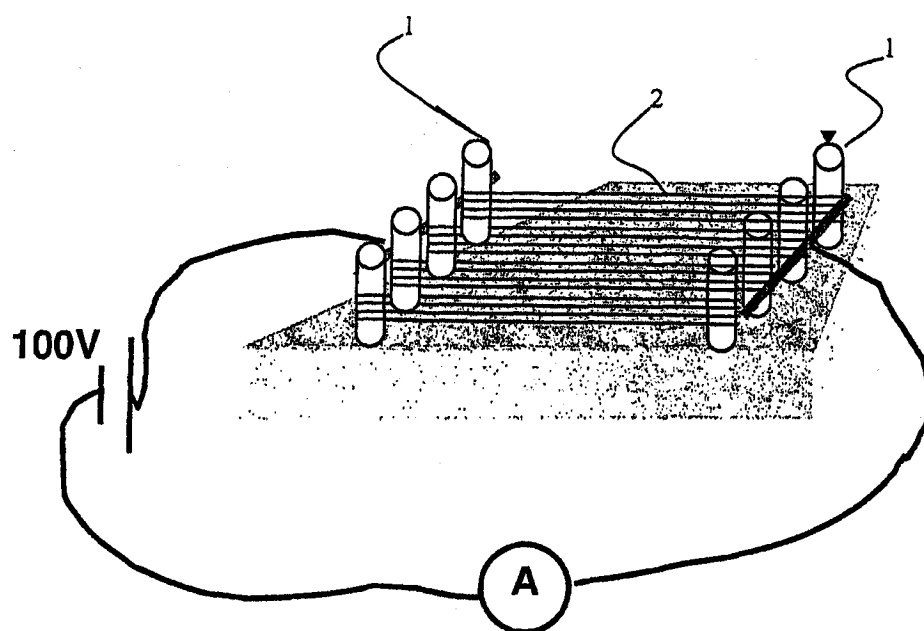


图1