

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94101843

※ 申請日期：94.1.21

※IPC 分類：D04H^{3/2, 3/6}. D01F^{1/69, 1/60, 1/80, 1/90}
C08G^{69/40}

一、發明名稱：(中文/英文)

製備不織物表面之方法

PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF NONWOVEN SURFACES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

法商隆迪亞波利亞米德加工廠

RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES

代表人：(中文/英文)

珍-皮瑞爾 艾森

ESSON, JEAN-PIERRE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

法國聖逢斯市蘭玻茲街

AVENUE RAMBOZ BP 33, 69192 SAINT-FONS, FRANCE

國籍：(中文/英文)

法國 FRANCE

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1.伯蘭德 柏迪斯

BORDES, BERTRAND

2.洛蘭 杜蘭

DURAND, ROLAND

3.馬修 海福特

HELFT, MATTHIEU

4.卡洛 佛吉拉提

VERGELATI, CAROLL

國 籍：(中文/英文)

1.-4.均法國 FRANCE

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 法國；2004年01月22日；0400606

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製造不織物表面之新穎方法。

更特定言之，本發明係關於一種以直接熔融紡絲排列成薄片形式之連續長絲之方法來製造不織物表面之方法。

【先前技術】

不織物表面廣泛用於諸多應用如表面塗層之製備中。根據若干製程獲得此等表面，例如濕式製程，其係在於將纖維懸浮於有利地包含使得黏合成為可能之產品的液體中。於聚集表面上聚集此等纖維以產生薄片，將其研光且乾燥以形成不織物表面。

亦使用之另一製程係稱作"乾式路徑製程"。此製程係在於以形成為網狀物之切割及梳理纖維形成薄片，且接著處理薄片以賦予其黏著力。以此乾式路徑亦可能自連續股線或長絲製造薄片。

然而，在連續股線或長絲之狀況下，最廣泛使用之製程為熔融紡絲製程，其係稱作"直接紡絲"製程。

此製程係在於擠壓一或多種聚合物經過一或多個紡絲頭以產生若干長絲，其將由氣動構件牽伸且沉積於聚集表面上以形成薄片。根據各種製程可賦予此薄片黏性，例如以樹脂浸漬或藉由熱黏合。在該種狀況下，某些紡絲係製造自具有比其它紡絲之熔點或軟化點更高之熔點或軟化點的聚合物。接著藉由熱處理薄片來獲得黏著力。

為獲得顯示良好特性及良好均勻性之薄片，首先獲得連

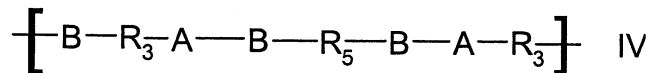
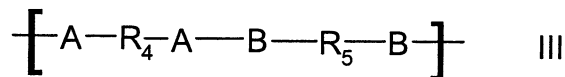
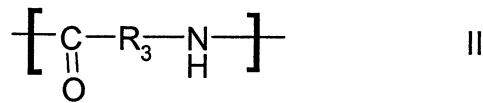
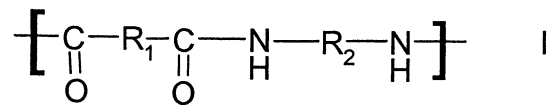
續長絲於聚集表面上之均一分佈且其次所沉積之長絲顯示均勻特徵及特性是必需的。

在連續直接紡絲製程中，難以產生均勻的連續長絲或股線及長絲或股線之均一分佈。此係因為自各紡絲頭孔退出之單獨長絲一起聚集成複絲股線。以氣動方法實現此長絲會聚。然而，如美國專利4 758 134中所說明，在長絲上產生靜電荷，從而導致長絲分散且阻止製程正確進行。為限制此等靜電荷之有害效應，此專利提供在潮濕大氣中進行操作。此溶液亦顯示缺點，尤其係當所用聚合物對濕氣敏感時，例如聚醯胺。

【發明內容】

本發明目的之一尤其係克服由提供使用基於熱塑性聚合物之組合物所引起之此等缺點，該組合物顯示使預防靜電荷之干擾效應成為可能的導電特性。

為此目的，本發明提供一種藉由直接熔融紡絲基於熱塑性聚合物之組合物之長絲來製造不織物表面之方法，其包含：將組合物饋入複數個紡絲頭中，各紡絲頭均包含若干紡絲孔；接著將所獲得之長絲饋入氣動牽伸裝置及平臺中，經牽伸之連續長絲於其中得以形成薄片，該方法之特徵在於饋入紡絲頭的基於熱塑性聚合物之組合物包含聚合性基質及/或改質聚合性添加劑，該改質聚合性添加劑包含對應於以下通式之重複單元：



其中：

相同或不同的 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 表示包含 2 至 18 個碳原子的脂族、環脂族或芳族烴鏈，

R_5 表示分子量在 400 與 200,000 之間的聚醚基，

A 與 B 表示 CO、NH 或 O 基團；當 A 表示 CO 時，B 表示 NH 或 O 且反之亦然，

且當改質添加劑不存在或不包含式 III 或 IV 之重複單元時，聚合性基質包含重複單元 I 或 II 中之至少一種及重複單元 III 或 IV 中之至少一種。

有利的是，此等組合物顯示大於或等於 1×10^{-9} S/cm、較佳在 5×10^{-9} S/cm 與 5×10^{-8} S/cm 之間的體積電導率。然而，顯示不同於上述範圍之體積電導率（例如小於 1×10^{-9} S/cm）的組合物亦可適用於本發明。

長絲製造製程可包含將各長絲饋入氣動牽伸裝置或將長絲群聚集起來以形成若干複絲股線，將其饋入氣動牽伸裝置並接著定位於接收表面上以形成薄片。

因為長絲係由導電性聚合性組合物製成，所以在紡絲頭與形成薄片之平臺之間的長絲表面上所產生之靜電荷得以很快地移除。因此，長絲彼此之間仍保持平行，且可在成形為薄片之前將長絲貫穿裝置運送而不會自其前進路徑分散及偏離。本發明之組合物亦使得限制此等靜電荷之形成且因此限制長絲之分散效應或長絲對用於紡絲及製備薄片之裝置之金屬壁之黏著效應成為可能。術語"導電性聚合物"或"導電性組合物"應理解為意謂該等聚合物或組合物：其顯示賦予比未調節聚合物或組合物之電導率更高之電導率的結構或組份。然而，電導率水平仍然很低且尤其使得移除可能在此等聚合物或組合物之形成過程中形成的靜電荷成為可能。

適用於本發明之熱塑性聚合物有利地為屬於聚醯胺與聚酯家族的熱塑性聚合物。

作為適用於本發明之方法之聚酯，可提及藉由聚合二酸與二醇單體所獲得之導電性聚酯，該等二醇包含烷二醇(諸如乙二醇、丁二醇或丙二醇)與聚氧伸烷基二醇之混合物。

作為尤其適用於本發明之第一實施例之熱塑性聚醯胺，可提及藉由聚合習知之二酸、二胺或內醯胺單體所獲得的共聚醯胺。然而，將顯示有特殊結構之單體添加至習知單體中。此等單體在其結構中有利地顯示醚橋且較佳為包含聚氧伸烷基鏈且顯示在其它單體之官能基之前發生反應的末端官能基的化合物，該等末端官能基例如胺、酸或羥基官能基。

包含胺官能基之該等化合物尤其係由 Huntsman 以名稱 Jeffamines 售賣。

根據本發明之第一較佳實施例，熱塑性聚合物有利地為包含重複單元之共聚醯胺，該等重複單元顯示使得獲得習知聚醯胺如聚醯胺 6,6 或聚醯胺 6 之電導率增加成為可能的聚氧伸烷基鏈。

因此，本發明之第一實施例之熱塑性聚合物為包含對應於通式 I 或 II 及 III 或 IV 之重複單元之共聚醯胺。

式 I 之重複單元對應於二酸與二胺之聚合反應產物，該二酸係選自由丁二酸、己二酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、癸二酸、十二烷二酸及其混合物組成之群且該二胺係選自由己二胺、2-甲基戊二胺、間苯二甲胺及其混合物組成之群。此列表不具有窮盡性且其它二酸或二胺亦可使用。

式 II 之重複單元對應於內醯胺或胺基酸之聚縮合產物，該等內醯胺或胺基酸係選自由己內醯胺、胺基十一酸、胺基十二酸及其混合物組成之群。同樣，此列表不具有窮盡性且其它內醯胺或胺基酸亦可使用。

有利的是，式 III 及 / 或 IV 之重複單元之重量濃度以全部重複單元或聚合物之重量計在 0.5 與 5% 之間。

例如，在專利申請案 WO 94/23101 中揭示對應於上述定義之導電性聚醯胺。此等聚醯胺係藉由尤其使用內醯胺或胺基酸如己內醯胺、胺基十一酸或胺基十二酸作為主要且習知之單體來獲得。

亦可根據用於製造(例如)聚醯胺 6,6 之習知聚合製程，在

存在或不存在催化劑之情況下藉由聚合二胺如己二胺與二酸如己二酸來獲得導電性熱塑性聚醯胺。根據本發明，為獲得所要聚合程度，在開始時將聚氧伸烷基二胺單體與二胺或二酸單體或由二酸與二胺單體所形成之鹽一起添加至聚合介質中，或者在聚合製程期間(例如在將聚合物置於真空中之階段之前或期間)將聚氧伸烷基二胺單體添加至聚合介質中。

在此第一實施例中，組合物包含作為主要組份或單一組份的導電性熱塑性聚合物。當然，可存在常用添加劑，諸如熱穩定劑、改良聚合物老化抗性之添加劑(諸如UV穩定劑)、顏料、染料、消光劑、成核劑及其類似物。

在本發明之第二實施例中，基於熱塑性聚合物之組合物包含熱塑性聚合物及使得改良組合物之電導率成為可能的改質聚合性添加劑。此添加劑於其結構中包含至少一聚氧伸烷基鏈。為清晰及簡明起見，在下文中將此添加劑稱作"導電性添加劑"。

根據本發明之此第二實施例之另一特徵，改質聚合性添加劑於組合物中之濃度相對於總組合物重量而言係處於1重量%與30重量%之間，有利地係處於1重量%與15重量%之間。

根據本發明之又一特徵，改質聚合性添加劑顯示出有利地低於聚合性基質之熔融黏度的熔融黏度。因此，在形成組合物之製程中(詳言之在熔融紡絲期間)，添加劑遷移至股線表面。股線之表面特性(詳言之為其電導率特性)得以調

節。

本發明之此第二實施例之組合物有利地係藉由將熱塑性聚合物與改質聚合性添加劑及可選的其它諸如上述所列之添加劑相摻合來獲得。此摻合可以任何習知製程來進行。較佳製程之一係於包含一或多個螺桿之無限扭轉機(endless screw)中摻合此等組份且擠壓經過紡絲頭以形成條帶。隨後將此條帶切碎以產生具有所要大小與所要重量的顆粒。視情況乾燥後，使用此等顆粒且將其饋入用於紡絲及製造不織物表面之設備中。

然而，在不偏離本發明之範疇的前提下，在即將饋入紡絲頭中以紡絲不織物之前，亦可能將改質聚合性添加劑添加至熔融熱塑性聚合物中，該改質聚合性添加劑係純的或者呈於主體聚合物中之濃溶液(母體混合物)形式。

根據第一替代形式，根據本發明之改質聚合性添加劑有利地包含較佳具有與組合物之熱塑性聚合物之結構相似之性質的熱塑性結構及包含聚氧伸烷基鏈之結構。熱塑性結構可為聚酯或聚醯胺結構。

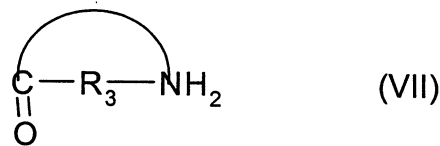
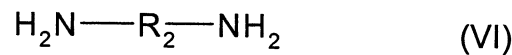
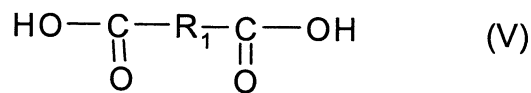
作為適合作為本發明之方法之改質聚合性添加劑的聚酯，可提及藉由聚合二酸與二醇單體所獲得之共聚酯，該等二醇包含烷二醇如乙二醇、丁二醇或丙二醇與聚氧伸烷基二醇之混合物。

作為適合作為本發明之改質聚合性添加劑之聚醯胺，可提及藉由聚合習知二酸、二胺或內醯胺單體所獲得之共聚醯胺。然而，將顯示有特殊結構的單體添加至習知單體中。

此等單體在其結構中有利地顯示醚橋且較佳為包含聚氧伸烷基鏈且顯示在其它單體之官能基之前發生反應的末端官能基的化合物，該等末端官能基例如胺、酸或羥基官能基。

包含胺官能基之該等化合物尤其係由 Huntsman 以名稱 Jeffamines 售賣。

導電性或改質聚合性添加劑係藉由在單官能性鏈限制性化合物存在聚合下式之單體來獲得：



其中：

相同或不同的 R_1 、 R_2 及 R_3 表示包含 2 至 18 個碳原子之脂族、環脂族或芳族烴鏈，

R_5 表示分子量在 400 與 200,000 之間的聚醚基團，

B 表示 COOH 、 NH_2 或 OH 官能基。

為控制添加劑之熔融黏度且限制其在與熱塑性聚合物摻合時的反應性，根據製造聚合物之已知製程在限制鏈長度的單官能性化合物存在下進行聚合。作為單官能性化合物，可提及單官能性酸及單官能性胺。因此，乙酸、丙酸

及苜胺為較佳化合物。

有利的是，式VIII單體於單體混合物中之重量濃度以所有單體之重量計在1%與20%之間，有利地在1%與10%之間。

例如，在專利申請案WO 94/23101中揭示對應於上述定義之聚醯胺。此等聚醯胺係藉由尤其使用內醯胺或胺基酸如己內醯胺、胺基十一酸或胺基十二酸作為主要且習知之單體來獲得。

在本發明之第二實施例中之第二替代形式中，改質聚合性或導電性添加劑有利地為包含以下嵌段之化合物：

- ▶至少一熱塑性嵌段與
- ▶至少一聚氧伸烷基嵌段。

更具體言之，此化合物包含：

- ▶至少一熱塑性聚合物嵌段，其係由下列所形成：

星狀或H狀大分子鏈，其包含至少一多官能性核心及至少一與該核心相連之熱塑性聚合物分枝或片段，該核心包含至少三個相同之反應性官能基，

及/或

直鏈大分子鏈，其包含雙官能性核心及至少一與該核心相連之熱塑性聚合物片段，及

- ▶至少一聚氧伸烷基嵌段，其與熱塑性聚合物嵌段之反應性末端之至少一部分相連接。

在國際專利申請案WO 03/002668中尤其揭示了此導電性化合物。

因此，此化合物包含熱塑性聚合物嵌段及至少一聚氧伸

烷基嵌段：

-該熱塑性聚合物嵌段包含：

➤星狀或H狀大分子鏈，其包含至少一多官能性核心及至少一與該核心相連之熱塑性聚合物分枝或片段，該核心包含至少三個相同之反應性官能基，

及/或

➤直鏈大分子鏈，其包含雙官能性核心及至少一與該核心相連之熱塑性聚合物片段，

-該或該等聚氧伸烷基嵌段與熱塑性聚合物嵌段之自由端之至少一部分以下列方式相連：

➤星狀或H狀大分子鏈之至少一自由端與聚氧伸烷基嵌段相連接，該自由端係選自熱塑性聚合物分枝或片段末端及多官能性核心末端，

及/或

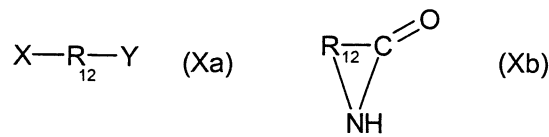
➤直鏈大分子鏈之至少一自由端與聚氧伸烷基嵌段相連接，該自由端係選自熱塑性聚合物片段末端及多官能性核心末端；當熱塑性聚合物嵌段僅包含直鏈類型之大分子鏈時，直鏈大分子鏈之兩個自由端與聚氧伸烷基嵌段相連接。

在一較佳實施例中，此化合物具有星狀聚醯胺結構。

此星狀聚醯胺係藉由共聚合單體混合物來獲得，該混合物包含：

a)多官能性化合物，其包含至少三個相同的選自胺官能基與羧酸官能基之反應性官能基，

b)以下通式(Xa)及/或(Xb)之單體：



c) 適當時，以下通式 (IX) 之單體：



其中：

➤ Z 表示與多官能性化合物之反應性官能基相同之官能基，

➤ R₁₂ 與 R₆ 表示相同或不同的、經取代或未經取代的、包含 2 至 20 個碳原子且可包含雜原子的脂族、環脂族或芳族烴基，

➤ 當 X 表示羧酸官能基時，Y 為一級胺官能基，或

➤ 當 X 表示一級胺官能基時，Y 為羧酸官能基。

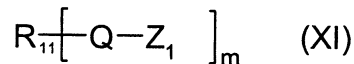
術語 "羧酸" 應理解為意謂羧酸及其衍生物，諸如酸酐、酸氯化物、酯及其類似物。術語 "胺" 應理解為意謂胺及其衍生物。

專利 FR 2 743 077 與 FR 2 779 730 中揭示了產生此等星狀聚醯胺之製程。此等製程導致形成星狀大分子鏈，其可能作為與直鏈大分子鏈之混合物。

此星狀聚醯胺亦可藉由 (例如) 在無限扭轉機摻合系統中熔融摻合由聚合內醯胺及 / 或胺基酸與多官能性化合物所獲得之彼等類型之聚醯胺來獲得，該多官能性化合物包含至少三個相同的選自胺或羧酸官能基之反應性官能基。例如，醯胺為醯胺 6。

專利 EP 0 682 070 與 EP 0 672 703 揭示了該等製備製程。

作為源自本發明之第一標的物之星狀或H狀大分子鏈之單體的多官能性化合物可選自顯示樹枝狀或樹突狀結構之化合物。其亦可選自由式(XI)所表示之化合物：



其中：

- R_{11} 為包含至少 2 個碳原子且可包含雜原子的芳族或脂族直鏈或環狀烴基，
- Q 為共價鍵或包含 1 至 6 個碳原子之脂族烴基，
- Z_1 表示一級胺基團或羧酸基團，
- m 為 3 與 8 之間的整數。

根據本發明之特定特徵， R_{11} 基團為環脂族基團如四價環己酮基，或為 1,1,1-丙烷三基或 1,2,3-丙烷三基。

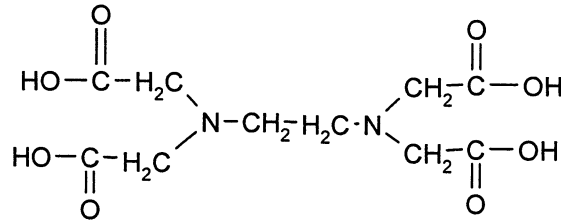
作為適用於本發明之其它 R_{11} 基團，可提及(以實例說明之)經取代或未經取代之三價苯基及環己基、具有多個(有利地在 2 與 12 之間)亞甲基的四價二胺基聚亞甲基(諸如源自 EDTA(乙二胺四乙酸)之基團)、八價環己酮基或環己二酮基、及源自由多元醇(諸如乙二醇、異戊四醇、山梨醇或甘露醇)與丙烯腈反應所產生之化合物的基團。

Q 基團較佳為亞甲基或聚亞甲基如伸乙基、伸丙基或伸丁基，或聚氧伸烷基如聚氧伸乙基。

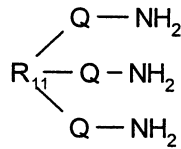
根據本發明之特定實施例，數字 m 大於或等於 3 且有利地等於 3 或 4。

由符號 Z_1 所表示之多官能性化合物之反應性官能基為能夠形成醯胺官能基之官能基。

作為多官能性化合物之實例，可提及2,2,6,6-四(β -羧乙基)環己酮、下式之二胺基丙烷-N,N,N',N'-四乙酸：



或源自三羥甲基丙烷或甘油與氧化乙烯之反應及末端羥基之胺化作用的化合物。後一化合物係由Huntsman以商標Jeffamines T[®]售賣且具有通式：



其中：

-R₁₁表示1,1,1-丙烷三基或1,2,3-丙烷三基，

-Q表示聚氧伸乙基。

在專利US 5 346 984、專利US 5 959 069、專利申請案WO 96/35739及專利EP 672 703中尤其提及可能適合之多官能性化合物之實例。

更特定言之，提及氨基三烷基胺(尤其為氨基三乙胺)、二伸烷基三胺(尤其為二伸乙基三胺)、三伸烷基四胺及四伸烷基五胺(伸烷基較佳為伸乙基)、及4-胺基乙基-1,8-辛二胺。

亦可提及下式之樹狀體：



其中：

R^{10} 為氫原子或 $-(CH_2)_n-NR^7_2$ 基團，其中

R^7 為氫原子或 $-(CH_2)_n-NR^8_2$ 基團，其中

R^8 為氫原子或 $-(CH_2)_n-NR^9_2$ 基團，其中

R^9 為氫原子或 $-(CH_2)_n-NH_2$ 基團，

n 為 2 與 6 之間的整數，

x 為 2 與 14 之間的整數。

n 較佳為等於 3 或 4 之整數，尤其為 3，且 x 較佳為 2 與 6 之間的整數(包括界限)，較佳在 2 與 4 之間(包括界限)，尤其等於 2。可獨立於其它基團來選擇各 R^{10} 基團。 R^{10} 基團較佳為氫原子或 $-(CH_2)_n-NH_2$ 基團。

亦提及顯示有 3 至 10 個羧酸基團、較佳為 3 或 4 個羧酸基團的多官能性化合物。其中，較佳為顯示有芳香環及/或雜環之化合物，該芳香環及/或雜環例如苜基、萘基、蔥基、聯苯基及三苯基，或雜環如吡啶、聯吡啶、吡咯、吲哚、咪喃、噻吩、嘌呤、喹啉、菲、卟啉、酞菁及萘酞菁。尤佳為 3,5,3',5' 聯苯基四羧酸、衍生自酞菁及萘酞菁之酸、1,3,5,7-萘四羧酸、2,4,6-吡啶三羧酸、3,5,3',5'-聯吡啶基四羧酸、3,5,3',5'-二苯甲酮四羧酸、1,3,6,8-吡啶四羧酸，更特定言之為 1,3,5-苯三甲酸與 1,2,4,5-苯四羧酸。

亦提及其核心為顯示對稱點之雜環之多官能性化合物，諸如 1,3,5-三嗪、1,4-二嗪、三聚氰胺、衍生自 2,3,5,6-四乙

基哌嗪之化合物、1,4-哌嗪或四硫富瓦烯。更特定地提及2,4,6-三(胺基己酸)-1,3,5-三嗪(TACT)。

根據較佳實施例，多官能性化合物係選自2,2,6,6-四(β -羧乙基)環己酮、1,3,5-苯三甲酸、2,4,6-三(胺基己酸)-1,3,5-三嗪及4-胺基乙基-1,8-辛二胺。

源自本發明之星狀或H狀大分子鏈之單體混合物可包含其它化合物，諸如鏈限制劑、催化劑或添加劑如光穩定劑、熱穩定劑或消光劑。

在本發明之此第二實施例中，組合物包含作為基本組份的習知熱塑性聚合物如聚醯胺或聚酯及上述之導電性添加劑。

作為適合之熱塑性聚合物，可提及聚醯胺6、聚醯胺6,6、其摻合物及共聚醯胺、聚醯胺12、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、其摻合物及共聚酯。

如以上第一實施例所述，組合物可包含其它習知用於股線或纖維製造中的組份，諸如熱穩定劑、改良聚合物老化抗性之添加劑(諸如UV穩定劑)、顏料、著色劑、消光劑或成核劑。

以習知製程產生由熱塑性聚合物製成之組合物形成的不織物物件，該製程係在於擠壓熔融聚合性組合物經過一或多個紡絲頭以形成長絲集束。尤其在美國專利3 968 307、4 052 146、4 406 850、4 424 257、4 424 258、4 830 904、5 534 339、5 783 503、5 895 710、6 074 590 及6 207 276中揭示了該等製程。為形成薄片，長絲經氣動牽伸並於聚

集表面上沉積。以任何已知方式對薄片長絲進行黏合。

以本發明之組合物所形成的自紡絲頭退出之長絲仍保持彼此平行且可於牽伸後以均勻方式及均一分佈而沉積於表面上。此係因為觀察到長絲之間無排斥，且因此觀察到長絲沿前進方向沒有發生偏離。

根據本發明，長絲可顯示高度變化之截面形狀。

另外，在不偏離本發明之範疇的前提下，有可能產生由不同熱塑性聚合物製成之長絲，尤其為二組份長絲。在該種狀況下，熱塑性聚合物中必須有一種為根據本發明之具有導電性質之聚合物。

根據以下所給出的僅具說明性且不具有任何限制性之實例且根據單一的表示用於測定股線之體積傳導性之裝置的圖，本發明之其它優勢及細節將變得更加清楚明白。

【實施方式】

實例 1

藉由在聚合反應器中將 3149 g 無水錦綸鹽(由一分子己二酸與一分子己二胺之間的化學計量反應所獲得之鹽)添加至 2941 g 具有 0.21 g 純單水合乙酸銅粉末、7.56 g 純度為 99.5 重量%之溴化鉀粉末及 3.96 g 純度為 98 重量%之苯膦酸的水中來製造聚醯胺 PA 6,6。

將此反應混合物加熱至 112°C；隨後藉由在濃縮步驟中蒸餾水來調節 1.2 bar 絕對值之自生壓力維持在此值直至獲得 120°C 之溫度。

隨後在不蒸餾水的情況下將反應混合物加熱至 215°C。在

此溫度下，自生壓力達到17.5 bar之絕對值且藉由在壓力下蒸餾之步驟中蒸餾水來調節自生壓力維持在此值直至獲得230°C之溫度。當此壓力下蒸餾之步驟中反應混合物之溫度達到220°C之值時，添加13.6 g的5重量%之二氧化鈦水性懸浮液。

當達到230°C之溫度時，在減壓步驟中將壓力降低至大氣壓力，於該步驟終止時反應混合物溫度達到275°C之值。

在整理步驟中將反應混合物於275°C下保持10分鐘；隨後將聚合物澆鑄成條帶形式，冷卻且藉由切割條帶來製粒。

自顆粒測定到所獲得之聚合物A之黏度值為140 ml/g。該值係藉由使用ISO EN 307標準方法測定。以電位分析法在三氟乙醇/氯仿(50/50體積比)溶劑介質中分別測得胺端基及酸端基為43及76 meq/kg。

實例2

使用實例1之程序，藉由當反應混合物溫度在減壓步驟中達到260°C之值時將3.57 g純己二酸粉末額外添加至錦綸鹽與77.59 g的70重量%之Jeffamine ED 2003或XTJ-502水溶液之初始混合物中來製造根據本發明之第一實施例之導電性共聚醯胺。此外，整理步驟之持續時間為45分鐘。

根據實例1中所描述之方法測定的所獲得之共聚物之黏度值為139 ml/g。以電位分析法在三氟乙醇/氯仿溶劑介質中分別測得胺端基及酸端基為43及77 meq/kg。

所獲得之共聚物B包含2重量%的對應於通式III之重複單元，即Jeffamine單體。

實例 3

以與實例 2 相同之方式重複製造製程，在該種狀況下引入 8.93 g 純己二酸粉末及 193.98 g 的 20 重量 % 之 Jeffamine ED 2003 或 XTJ-502 水溶液。

聚合物之黏度值為 125 ml/g。以電位分析法在三氟乙醇/氯仿溶劑介質中分別測得胺端基及酸端基為 50 及 85 meq/kg。

所獲得之共聚物 C 包含 5 重量 % 的對應於通式 III 之重複單元，即 Jeffamine 單體。

實例 4：製造改質聚合性添加劑 I

反應在 7.5 公升高壓釜中進行。將 1116.0 g ϵ -己內醯胺 (9.86 mol)、57.6 g 1,3,5-苯三羧酸 (0.27 mol)、1826.4 g Jeffamine® M2070 (0.82 mol)、1.9 g Ultrinox® 236 及 3.5 g 50%(重量比)之次磷酸水溶液引入反應器中。高壓釜以乾燥氮來淨化。對反應器維持以乾燥氮平緩沖洗。

將反應物質自 20°C 逐漸加熱至 200°C。隨後將反應介質溫度升至 250°C。接著保持此溫度直至反應終止。在此等條件下經 1 小時之靜置期後，將系統逐漸置於真空下以達到 5 mbar 之壓力且接著在真空下額外保持 1 小時。將反應器中之聚合物全部轉移至模中。

差式熱分析表明所獲得之聚合物在 205°C 下顯示熔融峰。

以空間排阻層析(溶離劑：二甲基乙醯胺/0.1% LiBr)所進行之特徵化可測定聚合物之重量平均分子質量 M_w 及數目平均分子質量 M_n (相對於聚苯乙烯標準所表達之質量)：

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

$M_n = 10,960 \text{ g/mol}$ 。

端基之定量測定表明殘留酸官能基含量為16.8 meq/kg且殘留胺官能基含量為1.9 meq/kg。

在1/1重量比之氘化三氟乙酸與氘化氯仿之混合物中溶液之 ^1H NMR (Bruker 300 MHz)表明殘留己內醯胺之含量為零(不可檢測)且每個星狀體分枝中PA6嵌段之平均聚縮合程度為8.4。此添加劑係稱作添加劑I。

實例5：製造根據本發明之組合物D

重複實例2中所描述之程序。然而不引入純己二酸粉末。此外，在該種狀況下引入271.2 g 20重量%的根據實例4所製備之導電性添加劑I之水溶液替代Jeffamine ED 2003溶液。整理時間為15分鐘。

根據上述方法測定到由此所獲得之組合物之黏度值為149 ml/g且因此組合物中所存在之熱塑性聚合物之黏度值為149 ml/g。以電位分析法在三氟乙醇/氯仿溶劑介質中分別測得胺端基及酸端基為39及71 meq/kg。

由此所製備之組合物D包含2重量%之導電性添加劑。

實例6：製造根據本發明之組合物E

以與實例5相同之方式重複製程，在該種狀況下引入678 g 20重量%的根據實例4所製造之導電性添加劑I之水溶液。整理時間限制為10分鐘。

根據上述方法測定到由此所獲得之組合物之黏度值為152 ml/g，且因此組合物中所存在之熱塑性聚合物之黏度值

為 152 ml/g。以電位分析法在三氟乙醇/氯仿溶劑介質中分別測得胺端基及酸端基為 40 及 71 meq/kg。

由此所製備之組合物 E 包含 5 重量%之導電性添加劑。

實例 7：

將上述實例中所製造之組合物或聚合物 A、B、C、D 及 E 分別乾燥且於 295°C 下再熔融，並以 450 m/分鐘之速率及 430 g/h 之重量通過量擠壓經過紡絲頭以形成支數為 12 dtex 之長絲，且聚集在一起以形成包含 14 個長絲之股線。根據等於 3.5 之牽伸比將股線於牽伸部件上牽伸以分別產生被記錄為 7a、7b、7c 及 7d 之股線。

根據以下方案量測此等股線之體積電導率：

根據"2點"量測方法量測紡織股線之體積電導率。根據附圖 1 中所示之方案將若干股線定位成在導電性接觸點之間的所給長度上平行。

在間隔為 20 mm 之兩個鋼接觸點之間進行量測。股線之往復值通常為 5，意即總共 10 列股線(其精確對應於 100 個長絲，1 個股線包含 10 個單獨長絲)。使用雙目放大鏡預先量測所研究股線之直徑，以測徑規量測其精確長度。

在 20°C 之溫度條件及 50% 之相對濕度條件下以 100 伏特之施加電壓在 Keithley 617 電導計上進行量測。

體積電阻係藉由直接讀取裝置來獲得。

體積電阻率 ρ (單位： $\Omega \cdot \text{cm}$) 係藉由應用以下關係自先前量測加以推導：

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

其中：

R=體積電阻(Ω)

d=股線直徑(cm)

n=股線總數

e=接觸點間距離(cm)

最後，體積電導率(單位： $S \cdot cm^{-1}$ 或 $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$)正好為體積電阻率之倒數。

所發現的此等各種股線之體積電導率值整理於下表中：

組合物	股線	體積電導率(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}

當以用於製造不織物薄片的藉由空氣吸入來直接紡絲/牽伸之製程紡絲它們時，聚合物B及D使得在空氣牽伸裝置之後於長絲作為薄片沉積於承載表面之階段中，與藉由紡絲聚合物A所獲得之長絲之排斥性能相比獲得令人滿意的長絲性能成為可能。

實例8：製造根據本發明之添加劑II

自240.2 g 64重量%之濃己二胺鹽水溶液製造基於聚醯胺6,6之共聚物，該溶液中添加有：

6 mg 消泡劑

12.945 g Jeffamine ED 600 (由Huntsman售賣)

3.453 g 己二酸

0.345 g 乙酸。

根據標準聚合製程製造聚醯胺，該製程包含攪拌式高壓釜反應器中濃縮溶液之階段繼之以聚縮合階段，其中具有在最終溫度為250°C的17.5 bar之固定壓力相下蒸餾約47分鐘之步驟，在273°C之最終溫度下自17.5 bar至1 bar的約36分鐘之減壓步驟及最終溫度為272°C的約20分鐘之整理步驟。

獲得基於PA 6,6之共聚物，其黏度值為73 ml/g。

實例9：製造根據本發明之添加劑III

自240.2 g 64重量%之濃己二胺鹽水溶液製造基於聚醯胺6,6之共聚物，該溶液中添加有：

5 mg 消泡劑

0.6962 g 己二胺(32.4重量%之水溶液)

0.9216 g 己二酸

0.345 g 100% 乙酸。

根據以下製程在攪拌式高壓釜反應器中製造聚醯胺：濃縮溶液之階段繼之以聚縮合階段，其中具有在17.5 bar之壓力下於固定相中蒸餾約47分鐘之步驟，其最終溫度為250°C。以自17.5 bar至1 bar之減壓步驟繼續聚合，在10 bar時中斷該減壓步驟以引入18.5 g 70%之Jeffamine ED 2003(由Huntsman售賣)水溶液；整體溫度維持在260°C。在此加成作用後，使減壓作用完成，減壓步驟持續約50分鐘，最終溫度為272°C。整理步驟持續約20分鐘，最終溫度為272.4°C。

獲得基於PA 6,6的共聚物，其黏度值為72 ml/g。

實例 10

如下表1中所述，使用根據本發明之實例1之無添加劑聚合物A且以實例8及9中所述之添加劑II及III之不同濃度對纖維或股線製造進行測試。在此等實例中，將添加劑II或III添加至單螺桿擠壓機中之聚合物A中，且擠壓成條帶形式以根據已知技術藉由切碎條帶來形成顆粒。

將由此所獲得之組合物或聚合物分別乾燥，接著於295°C下再熔融且擠壓經過包含34個直徑為0.23 mm之孔的紡絲頭。紡絲頭孔中之組合物速率為19.4 m/分鐘。於紡絲頭出口處以冷空氣吹風機冷卻長絲。將長絲吸入通常用於紡絲製程中的包含噴槍之吸入系統中。長絲以4000 m/分鐘之速率自此噴槍排出。使長絲經受約200之牽伸比。

為監控且判定自噴槍退出之長絲是否帶有靜電荷，直接將長絲流垂直導至相對於垂直約成45°傾斜之目標表面上。長絲附著於目標表面上表明存在靜電荷。

藉由距長絲流軸線約3 cm (1英吋)處安置靜電計(由Electro-Tech Systems以名稱Static Meter Model 212售賣之裝置)亦判定自噴槍退出之長絲流附近所存在的靜電場。此裝置接地或不接地。在兩種組態中均進行量測。

為零的附近靜電場反映不存在靜電荷。

下表中顯示以本發明之組合物及無添加劑聚醯胺所獲得之結果：

測試	組合物		靜電計結果 kV/英吋
	基質聚合物	改質聚合性添加劑(重量%)	
10A對照組	實例1之聚合物A		6/10
10B	實例1之聚合物A	5%實例8之添加劑II	2/4
10C	實例1之聚合物A	2%實例9之添加劑III	1/3
10D	實例1之聚合物A	5%實例9之添加劑III	-1/1.5
10E	實例1之聚合物A	8%實例9之添加劑III	-1.5/0.5

另外，與對照測試10A相比，本發明之測試未觀察到對金屬壁或目標表面之黏著。

【圖式簡單說明】

圖1係顯示將若干股線定位成在導電性接觸點之間的所給長度上平行之方案。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種製造不織物表面之新穎方法。

更特定言之，本發明係關於一種以直接熔融紡絲經排列成薄片形式之連續長絲之方法來製造不織物表面之方法。此方法使用基於熱塑性聚合物之組合物，其呈現足以在紡絲製程中預防靜電荷形成或允許其移除之電導率。

六、英文發明摘要：

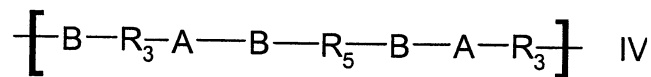
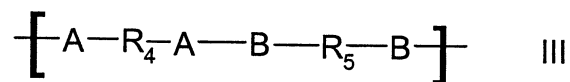
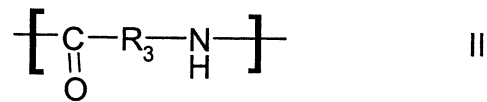
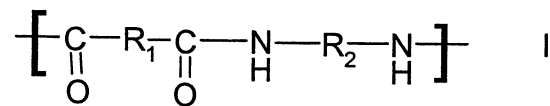
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

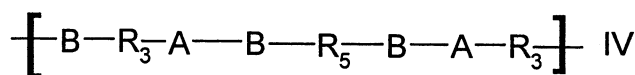
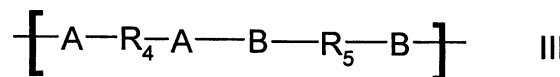
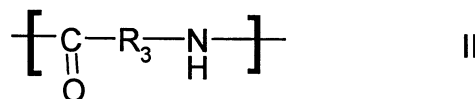
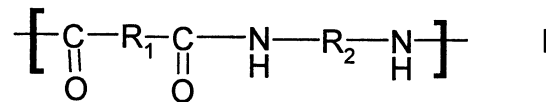
(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



十、申請專利範圍：

1. 一種藉由直接熔融紡絲基於熱塑性聚合物之組合物之長絲來製造不織物表面之方法，其包含：將該組合物饋入複數個紡絲頭中，各紡絲頭均包含若干紡絲孔；將該等長絲饋入氣動牽伸裝置及平臺中，所獲得之長絲於其中得以形成薄片，該方法之特徵在於該基於熱塑性聚合物之組合物包含聚合性基質及/或改質聚合性添加劑，該改質聚合性添加劑包含對應於以下通式之重複單元：



其中：

相同或不同的 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 表示包含 2 至 18 個碳原子的脂族、環脂族或芳族烴鏈，

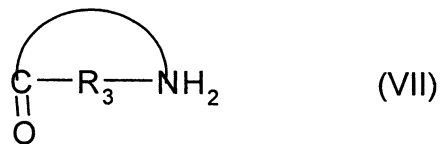
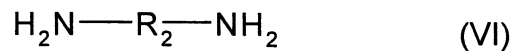
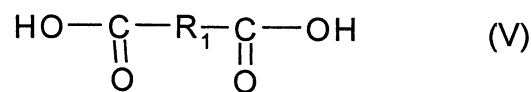
R_5 表示分子量在 400 與 200,000 之間的聚醚基團，

A 與 B 表示 CO、NH 或 O 基團；當 A 表示 CO 時，B 表示 NH 或 O 且反之亦然，

且當添加劑不存在或不包含式 III 或 IV 之重複單元時，

聚合性基質包含重複單元I或II中之至少一者及重複單元III或IV中之至少一者。

2. 如請求項1之方法，其特徵在於該改質聚合性添加劑係以佔總組合物1%與30%之間之重量濃度存在於該組合物中。
3. 如請求項2之方法，其特徵在於該改質聚合性添加劑係以佔總組合物1%與15%之間之重量濃度存在於該組合物中。
4. 如請求項1至3中任一項之方法，其特徵在於該改質聚合性添加劑係藉由在單官能性鏈限制性化合物存在下聚合以下通式之單體來獲得：



其中：

相同或不同的 R_1 、 R_2 及 R_3 表示包含2至18個碳原子之脂族、環脂族或芳族烴鏈，

R_5 表示分子量在400與200,000之間的聚醚基團，

B 表示 COOH 、 NH_2 或 OH 官能基。

5. 如請求項4之方法，其特徵在於該鏈限制劑係選自由單官能性酸與單官能性胺組成之群。
6. 如請求項5之方法，其特徵在於該等單官能性化合物係選自由乙酸、丙酸及苜胺組成之群。
7. 如請求項4之方法，其特徵在於該式VIII之單體係以佔式V及/或VI及/或VII之單體與單體VIII之混合物1%與20%之間之重量濃度存在。
8. 如請求項1至3中任一項之方法，其特徵在於該改質聚合性添加劑包含：
 - ▶至少一熱塑性嵌段與
 - ▶至少一聚氧伸烷基嵌段。
9. 如請求項1至3中任一項之方法，其特徵在於該改質聚合性添加劑包含：
 - ▶至少一熱塑性聚合物嵌段，其係由下列所形成：
 - 星狀或H狀大分子鏈，其包含至少一多官能性核心及至少一與該核心相連的熱塑性聚合物分枝或片段，該核心包含至少三個相同的反應性官能基，
 - 及/或
 - 直鏈大分子鏈，其包含雙官能性核心及至少一與該核心相連的熱塑性聚合物片段，及
 - ▶至少一聚氧伸烷基嵌段，其與該熱塑性聚合物嵌段之反應性末端之至少一部分相連接。
10. 如請求項9之方法，其特徵在於該等熱塑性聚合物嵌段之間的鍵結為：

▶星狀或H狀大分子鏈之至少一自由端與聚伸烷基氧化物嵌段相連接，該自由端係選自熱塑性聚合物分枝或片段末端及多官能性核心末端，

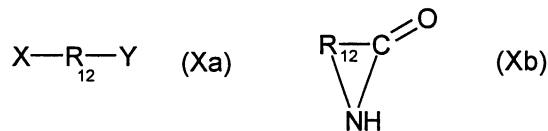
及/或

▶直鏈大分子鏈之至少一自由端與聚伸烷基氧化物嵌段相連接，該自由端係選自熱塑性聚合物片段末端及雙官能性核心末端；當熱塑性聚合物嵌段僅包含直鏈類型之大分子鏈時，直鏈大分子鏈之兩個自由端與聚伸烷基氧化物嵌段相連接。

11. 如請求項10之方法，其特徵在於該星狀大分子鏈為藉由共聚合單體混合物獲得的星狀聚醯胺，該單體混合物包含：

▶多官能性化合物，其包含至少三個相同的選自胺官能基與羧酸官能基之反應性官能基，

▶以下通式(Xa)及/或(Xb)之單體：



▶若適當，以下通式(IX)之單體：



其中：

Z表示與多官能性化合物之反應性官能基相同的官能基，

R₁₂與R₆表示相同或不同的、經取代或未經取代的、包含2至20個碳原子且可包含雜原子的脂族、環脂族或芳族

烴基，

當X表示羧酸官能基時，Y為一級胺官能基，或

當X表示一級胺官能基時，Y為羧酸官能基。

12. 如請求項1至3中任一項之方法，其特徵在於當聚合性基質包含式III及/或IV之重複單元時，式III及/或IV之重複單元之重量濃度在該基質之0.5與5重量%之間。
13. 如請求項1至3中任一項之方法，其特徵在於該式III及/或IV之重複單元係源自包含兩個反應性末端官能基之聚氧伸烷基單體與二酸單體或內醯胺之間的反應。
14. 如請求項1至3中任一項之方法，其特徵在於該式I之重複單元係藉由二酸與二胺之間的反應來獲得，該二酸係選自由丁二酸、己二酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、十二烷二酸及其混合物組成之群，該二胺係選自由己二胺、2-甲基戊二胺及間苯二甲胺組成之群。
15. 如請求項1至3中任一項之方法，其特徵在於該式II之重複單元係藉由聚縮合內醯胺或胺基酸來獲得，該等內醯胺或胺基酸係選自由己內醯胺、胺基十一酸及胺基十二酸組成之群。