[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]

D04H 1/54

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98119443.5

[45]授权公告日 2002 年 12 月 18 日

[11]授权公告号 CN 1096514C

[22]申请日 1998.9.30 [21]申请号 98119443.5

[30]优先权

[32]1997.9.30 [33]US [31]08/940,719

[73]专利权人 蒙岱尔北美股份有限公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 柳熙筹

[56]参考文献

EP618315 1994.10. 5 D01F6/04

审查员 茅 红

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 陈文青

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54]发明名称 拉伸强度提高的纺粘材料的制造方法

[57]摘要

本发明如下制造了一种拉伸强度提高的纺粘材料,即通过(1)将熔体流动速率为 3 至 30 克/10 分钟的丙烯均聚物或乙烯含量低于 10 重量% 的丙烯与乙烯的无规共聚物,在 500°F 以上通过喷丝板连续挤塑成散开的长丝,(2)通过牵伸长丝使聚合物长丝分子取向,(3)基本上随机地将长丝沉积在载体带上形成纤维网。丙烯聚合物含有包含以下组份的组合添加剂:有机亚磷酸盐、受阻酚化合物、硬脂酸钙,或水滑石化合物。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

1.制造纺粘材料的方法，它包括以下步骤:

a)将熔体流动速率为3至30克/10分钟、选自以下物质组的丙烯聚合物在500℉以上通过喷丝板连续挤塑成散开的长丝，所述的物质组为(i)丙烯均聚物和(ii)乙烯含量低于10重量%的丙烯与乙烯的无规共聚物，

(b)通过牵伸长丝使聚合物长丝分子取向，

(c)基本随机地将长丝沉积在载体带上形成纤维网，

其中的丙烯聚合物材料含有主要由以下物质组成的添加剂:

(i)约250份至约2500份季戊四醇二亚磷酸盐，

(ii)约250份至约2500份受阻酚化合物，

(iii)约100份至约1500份硬脂酸钙，或者还含有

(iv)约5至约500份水滑石化合物，

以上份数都是相对于每一百万份丙烯聚合物材料的份数.

2.根据权利要求1所述的方法，其中丙烯聚合物材料的熔体流动速率为3至20克/10分钟，而且在525℉以上的温度挤塑.

3.根据权利要求1所述的方法，其中(i)的含量为745至1145份，(ii)的含量为800至1200份，(iii)的含量为240至360份，(iv)的含量为55至85份.

拉伸强度提高的纺粘材料的制造方法

本发明涉及用聚丙烯材料制造纺粘材料的方法.

聚丙烯树脂被用于制造尿片衬里、手术衣和吸油纸等非织造织物. 这类材料最重要的特性之一是其拉伸强度. 虽然熔体流动速率(MFR)较低(粘度或分子量较高)的树脂能够产生较高的织物拉伸强度, 但是制备一般的纺粘材料, 通常在较低的纺丝温度下使用熔体流动速率(MFR)较高的树脂(粘度或分子量较低). 如果使用低 MFR 树脂, 会因为纺丝断裂次数太多而无法在普通纺丝温度下进行加工. 目前制备纺粘纤维所用树脂的 MFR 约为 40, 在约 210 ℃的纺丝温度下可维持足够的纺丝连续性.

目前, 常使用各种组合的稳定剂来防止聚烯烃的热降解, 以及提高对光降解的耐受性和改善加工性. 日本专利公开 61-133251 揭示了一种耐热聚烯烃树脂模压组合物, 其中包含酚类防老剂、有机亚磷酸盐和水滑石. 美国专利 4,611,024 揭示了一种注模级树脂, 该树脂也可用于制备纤维和薄膜. 该树脂含有缩醛类澄清剂和水滑石. 可选成份包括酚类防老剂、有机亚磷酸盐和金属皂质如硬脂酸钙. 美国专利 4,965,301 揭示了一种适用于聚烯烃纤维的组合稳定剂, 其中包括(a)至少一种受阻酚, (b)至少一种有机亚磷酸盐, (c)至少一种受阻胺, (d)至少一种长链脂肪酸金属盐, 和(e)一种碱金属磷酸盐. 美国专利 5,246,777 揭示了一种成纤聚烯烃组合物, 具有对热、氧化、光和燃气褪色作用的稳定性. 稳定剂包括受阻酚、受阻哌啶化合物, 或者还包括有机磷化合物类防老剂. 所以, 需要一种能够提高纺粘材料拉伸强度的添加剂组合物.

本发明制备纺粘材料的方法包括:

a)将熔体流动速率为 3 至 30 克/10 分钟、选自以下物质组的丙烯聚合物在 500 ℉ 以上通过喷丝板连续挤塑成散开的长丝, 所述的物质组为(i)丙烯均聚物和(ii)乙烯含量低于 10(重量)% 的丙烯与乙烯的无规共聚物,

(b)通过牵伸长丝使聚合物长丝分子取向,

(c)基本随机地将长丝沉积在载体带上形成纤维网,

其中的丙烯聚合物材料含有主要由以下物质组成的添加剂:

(i)约 250 份至约 2500 份季戊四醇二亚磷酸盐,

(ii)约 250 份至约 2500 份受阻酚化合物,

(iii)约 100 份至约 1500 份硬脂酸钙，或者还含有

(iv)约 5 至约 500 份水滑石化合物，

以上份数都是相对于每一百万份丙烯聚合物材料的份数.

由本发明方法制造的纺粘材料与使用低 MFR 树脂制备的常规纺粘材料相比，拉伸强度被提高.

图 1 是 MD 拉伸强度(公斤/osy)对粘合温度(℉)所做的图，其中将用本发明方法制造的材料与常规纺粘条件下制造的和使用本发明的聚合物和纺丝温度但是含有较少有效组合添加剂的材料相比较. osy = 盎司/平方码

图 2 是 CD 拉伸强度(公斤/osy)对粘合温度(℉)所做的图，用本发明方法制造的材料与常规纺粘条件下制造的材料以及使用本发明的聚合物和纺丝温度但是含有较少有效组合添加剂的材料进行了比较.

本发明所用丙烯均聚物或丙烯/乙烯无规共聚物的熔体流动速率(MFR)约为 3 至 30 克/10 分钟(ASTM D-1238， 2.16 公斤， 230 ℃)，约 3 至 25 克/10 分钟更好，约 3 至约 20 克/10 分钟则最好. 共聚物中乙烯含量以低于 10 % 为佳.

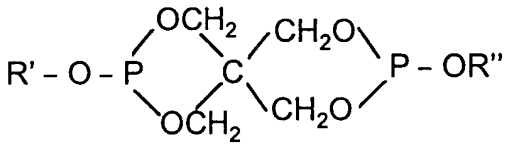
MFR 在上述范围内的丙烯聚合物材料可以通过对低 MFR 聚合物的减粘裂化得到，即对聚合物进行断链. 该过程不仅降低分子量，提高聚合物的熔体流动速率，而且使得分子量分布变窄. 一般说来，分子量较高则物理性能较好但加工性较差. 相反，分子量较低则物理性能较差而加工性较好. 分子量低而且分子量分布窄的聚合物在许多制品中同时提供优良的物理性能和加工性. 所以，通常的做法是将丙烯或丙烯与乙烯聚合至高于最终用途所需的分子量，然后再减粘裂化到所需的分子量.

在工业过程中，减粘裂化通常是通过在造粒前向聚合物中添加降解助剂进行的. 或者，可在加热的同时在挤塑机中将聚合物和降解助剂相混合. 降解助剂是一种与聚合物混合，然后在挤塑条件下加热聚合物时能促进断链的物质. 目前工业生产中使用的降解助剂主要是烷基氢过氧化物或二烷基过氧化物. 此类物质在高温下引发自由基链式反应，造成丙烯聚合物分子的断裂.

为了克服使用低 MFR 树脂时难免的纺丝问题，本发明使用较高的纺丝温度，使得纺丝模头处聚合物的熔体粘度可被维持与高 MFR 树脂在一般纺丝温度下的相同. 例如， 10MFR 树脂在 536°F 熔体温度时的熔体粘度与 38MFR 树脂在 410°F 熔体温度时的相同. 所以，上述两种树脂(10 和 38MFR)在各自纺丝温度下的可纺性相同. 在本发明的方法中，丙烯聚合物在 500 ℉(260 ℃)以上的温度纺丝， 525 ℉(274 ℃)以上更好.

由于本发明方法中使用了高于一般的纺丝温度，所以需要组合添加剂(additive package)以有力地抵抗丙烯聚合物的热降解，热降解会使得织物强度变差．本发明的组合添加剂主要含(a)季戊四醇二亚磷酸盐，(b)受阻酚化合物和(c)硬脂酸钙．可选组份(a)可以与水滑石混合，例如，它可以以某种产品的形式加入，例如 Ultranox 627A 即二(2,4-二叔丁基苯)季戊四醇二亚磷酸盐，其中含有 7 % 分子式为$[Mg_{4-5}Al_2(OH)_{13}CO_3\cdot3.5H_2O]$的 DHT-4A 水滑石化合物． Ultranox 627A 稳定剂可以向 GE Specialty Chemicals 购买．水滑石化合物并不是热稳定化所必需的，但是它提高季戊四醇二亚磷酸盐的水解稳定性，使它易于处理．

季戊四醇二亚磷酸盐可选自具有以下通式的化合物:



其中的 R'和 R"相同或不同，选自 C_{1-20} 直链或支链烷基、 C_{5-20} 环烷基、 C_{6-20} 芳基和 C_{2-20} 烷氧基烷基、和它们的卤代衍生物、以及例如每分子含多至 20 个碳原子的烷芳基这样的组合．较好的是， R'和 R"相同而且是烷芳基，最好是烷基苯基．

合适的季戊四醇二亚磷酸盐的具体例子包括二甲基季戊四醇二亚磷酸盐、二乙基季戊四醇二亚磷酸盐、二(十二烷基)季戊四醇二亚磷酸盐、二甲苯基季戊四醇二亚磷酸盐、二(十八烷基)季戊四醇二亚磷酸盐、二苯基季戊四醇二亚磷酸盐、二苄基季戊四醇二亚磷酸盐、二(2,4-二叔丁基苯)季戊四醇二亚磷酸盐、二对氯苯基季戊四醇二亚磷酸盐．美国专利 4,025,486 中说明了有此通式的其它合适的有机亚磷酸盐化合物，在此作为参考．优选的是二(2,4-二叔丁基苯)季戊四醇二亚磷酸盐．

季戊四醇二亚磷酸盐在每百万份丙烯聚合物材料中的含量约为 250 至约 2500 份(ppm)，约 745 份至约 1115 份更好，约 835 至约 1025 份则最好．

在前苏联、 Snarum 、挪威，水滑石$[Mg_{4-5}Al_2(OH)_{13}CO_3\cdot4H_2O]$天然存在于小沉积岩中．它也可以人工合成．分子式为$[Mg_{4-5}Al_2(OH)_{13}CO_3\cdot3.5H_2O]$的产品 DHT-4A 是一种水滑石样的化合物，可以向 Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.购买．如果使用，水滑石化合物按每百万份丙烯聚合物约 5 至约 500 份的量使用，约 55 至 85 份更好，约 60 至约 80 份则最好．

合适的受阻酚化合物包括例如四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸)甲烷； 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯； 1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟

基-2,6-二甲基苯基)-1,3,5-三-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮; 3,9-二[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷和 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮. 其中优选的是1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯.

相对每百万份丙烯聚合物，受阻酚的含量为约 250 至约 2500 份，约 800 至约 1200 份更好，约 900 至约 1100 份则最好.

相对每百万份丙烯聚合物，硬脂酸钙的含量为约 100 至约 1500 份，约 240 至约 360 份更好，约 270 至约 330 份则最好.

为了获得本发明拉伸强度提高的纺粘材料，必须使用如下组合条件，即(1)具有特定熔体流动速率的丙烯聚合物，(2)特定的纺丝温度和(3)特定的组合添加剂.

可以利用各种常规方法将组合添加剂加到丙烯聚合物中，例如本领域中已知的，利用例如翻滚式混合机和 Henschel 混合机将添加剂与聚合物颗粒或短纤直接干混. 可以在聚合物颗粒上喷涂以溶液或浆料，或者与之混合. 还可以利用例如 Banbury 混合机、 Brabender 混合机、辊磨机或螺杆挤塑机将添加剂与熔融聚合物混合.

一种简便方法是将干燥的添加剂加到颗粒化的丙烯聚合物中，然后挤塑成颗粒化的产物，再用于制造纤维. 在丙烯聚合物中还可以加入其它添加剂，例如填料、增量剂、增塑剂、着色剂以及其它聚合物材料.

纺粘材料是通过连续地将聚合物通过喷丝板挤塑成散开的长丝来制备的. 然后，为使聚合物长丝分子取向并获得韧度，可用机械牵伸或气流牵伸长丝但不致其断裂. 然后将连续的长丝基本上随机地沉积在载体带上形成纤维网.

在实施例 1 和比较实施例 1-3 中，纤维和非织造材料是在 1 米宽的 Reicofil 小型实验室纺粘线上、按表 1 指定的条件下制备的. 聚合物 B(比较实施例 1)是用目前制造聚丙烯纺粘材料所用标准条件下纺成的，即 410 ℉(210 ℃)的纺丝温度. 聚合物 A 、 C1 和 C2 是在 536 ℉(280 ℃)纺成的.

纺粘材料的抓样拉伸强度按 ASTM-D 1682 和 ASTM-D 1776 测定.

熔体流动速率按 ASTM-D 1238(2.16kg, 230 ℃)测定.

在本发明说明书中，所有的份数和本发明除非另作说明都是按重量计算的.

实施例和比较实施例 1-3

图 1 和图 2 显示了与利用标准纺粘树脂在标准条件下纺成的纺粘材料(聚合

物 B，比较实施例 1)和所用纺丝温度和聚合物熔体流动速率如本发明方法所述但不含本发明特定添加剂组合物(聚合物 C1 和 C2，比较实施例 2 和 3)制造的纺粘材料相比，利用本发明方法制造的纺粘材料(聚合物 A)拉伸强度大幅提高．纺丝条件列于表 1．图中的 osy=盎司/平方码．

在表 1 和图 1 和图 2 中，聚合物 A 是 MFR 为 10 克/10 分钟的丙烯均聚物．聚合物由 MFR 为 1 克/10 分钟的丙烯聚合物减粘制得．实施例 1 中使用的添加剂由以下物质组成(a)1000ppm Ethanox 330 即 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯，购自 Albemarle Corporation；(b)1000ppm Ultranox 627A 即含 7 % DHT-4A 水滑石化合物的二(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸盐，购自 GE Specialty Chemicals；和(c)300ppm 硬脂酸钙．

聚合物 B 是 MFR 为 38 克/10 分钟的标准纺粘树脂，购自 Montell USA Inc.，通过 MFR 为 0.4 克/10 分钟的片状丙烯均聚物减粘制备而得．该聚合物含有 1000ppm Irgnaox 1076 即防老剂 3,5-二叔丁基-4-氢化肉桂酸十八烷酯，购自 CIBA Specialty Chemicals Corporation，和 300ppm 硬脂酸镁．

聚合物 C1 和 C2 是与聚合物 A 相同的丙烯均聚物，但是含有较少的有效组合添加剂：(a)1000ppm Irgnaox 1076 防老剂和(b)300ppm 硬脂酸镁．

表 1

	聚合物	熔点 (℉)	通量 (克/孔/分钟)	冷却气温度 (℉)	吸入速度 (rpm)	纤维尺寸 (微米)
实施例 1	A	536	0.35	50	2500	26
比较实施例 1	B	410	0.35	50	2500	26
比较实施例 2	C1	536	0.35	50	2500	25
比较实施例 3	C2	536	0.35	50	2200	26

图 1 和图 2 中的数据显示，当将含有本发明方法所述组合添加剂的 10MFR 聚合物(聚合物 A)在较高温度下加工成与用标准纺粘树脂(聚合物 B)制造的纤维相同的纤维尺寸时，由它制得的织物的抓样拉伸强度明显高于后者．与含有本发明有效添加剂组合物 MFR 相同的聚合物相比，含有受阻酚化合物和硬脂酸钙的 10FMR 聚合物(聚合物 C1 和 C2)在纺丝过程中降解程度大，而且产生的织物其抓样拉伸强度较低．至于 10MFR 的聚合物 C1 和 C2，用聚合物 C1 获得的纤维更细，这使得它的织物强度高于聚合物 C2．必须注意的是，要用聚合物 C2 制造成相同纤维尺寸，必需降低吸入压力．

实施例 2

制备在丙烯均聚物(未经减粘裂化)中含有不同组合添加剂、MFR 为 7.3 的样品．称重每份样品的各组份，然后整包混合(bag blended)．在所有的挤塑中使用的都是 3/4 英寸、长径比 25:1 的压缩螺杆和 60rpm 的转速．原样先在 245 ℃混合，然后按表 2 所示的温度下通过挤塑机．

表 2 中的 Ultranox 627A 稳定剂是二(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸盐，内含 7 %分子式为$[Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3\cdot3.5H_2O]$的 DHT-4A 水滑石化合物．Ultranox 626 是不含 DHT 的相同的季戊四醇二亚磷酸盐．两种 Ultranox 稳定剂都购自 GE Specialty Chemicals．

在最高使用温度下具有最低 MFR 的样品最可能产生拉伸强度最高的纺粘材料．结果显示在表 2 中．

表 2

样品	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
聚丙烯	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ultranox 627A	-	0.1	-	-	-	0.1	-	-	0.1	-
Ethanox 330	-	-	0.1	-	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
硬脂酸钙	-	-	-	0.03	-	-	-	0.03	0.03	0.03
Ultranox 626	-	-	-	-	0.09	-	0.09	-	-	0.1
MFR(克/10 分钟)										
原样	7.3	6.2	5.9	9.1	6.3	4.7	4.8	6.5	4.8	4.7
第一次通过@260 ℃	11.5	7.3	7.0	19.4	7.2	5.4	5.6	11.1	5.6	5.5
第二次通过@290 ℃	20.2	9.0	8.2	29.2	8.9	6.1	6.0	15.2	6.5	6.6

样品 2 和 5， 6 和 7， 9 和 10 的数据比较显示，水滑石化合物并不是热稳定化作用所必需的．

在阅读了以上说明之后，本发明的其它特征、优点和实施方案对本领域一般技术人员来说是显而易见的．对此，虽然以上已相当详细地描述了本发明的具体实施方案，但是，只要不背离本发明权利要求的范围和精神，可以对所述方案进行多种改变和改进．

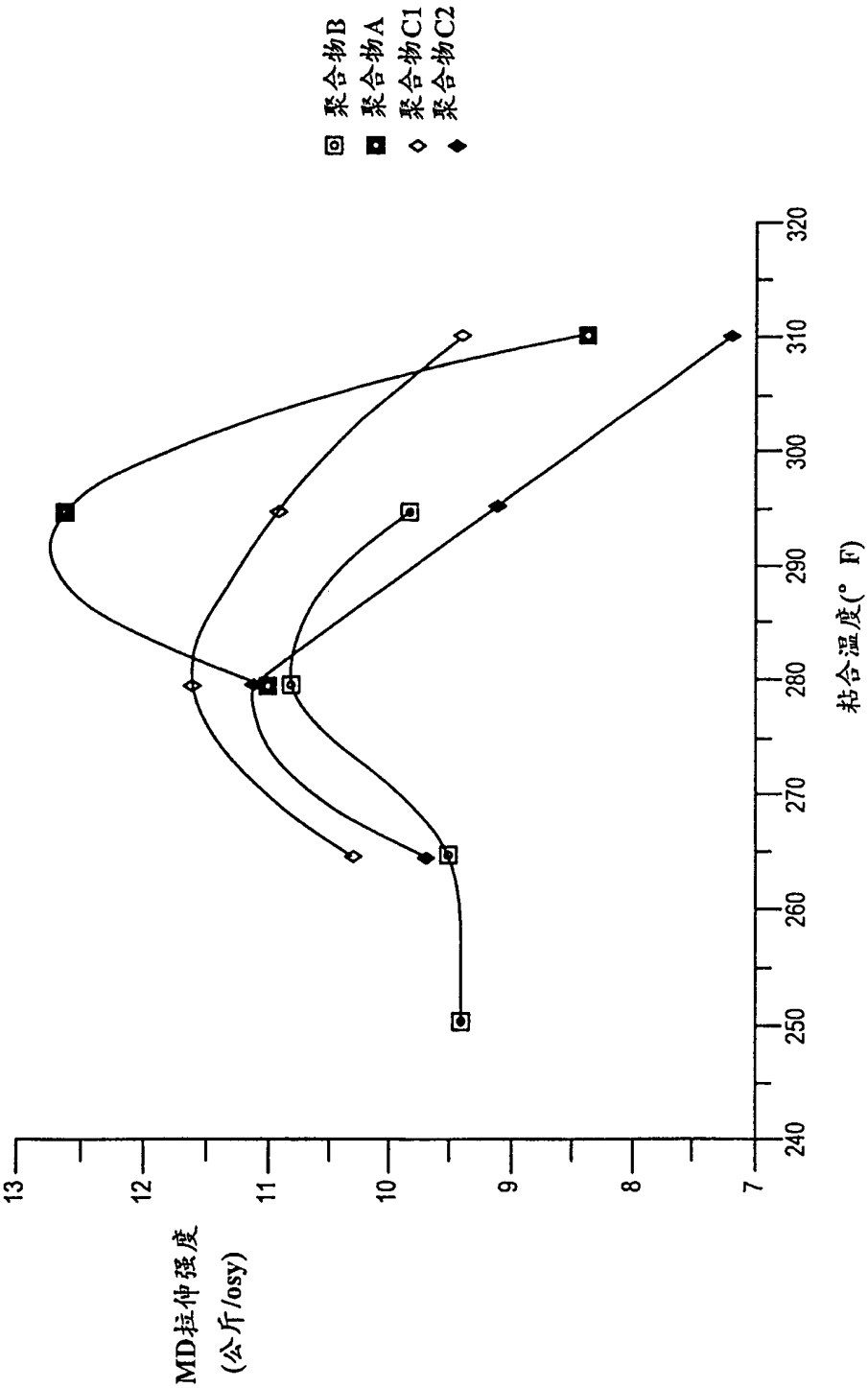

聚合物B
聚合物A
聚合物C1
聚合物C2
MD拉伸强度
(公斤/osy)
13
12
11
10
9
8
7
240
250
260
270
280
290
300
310
320
粘合温度(° F)

图 1

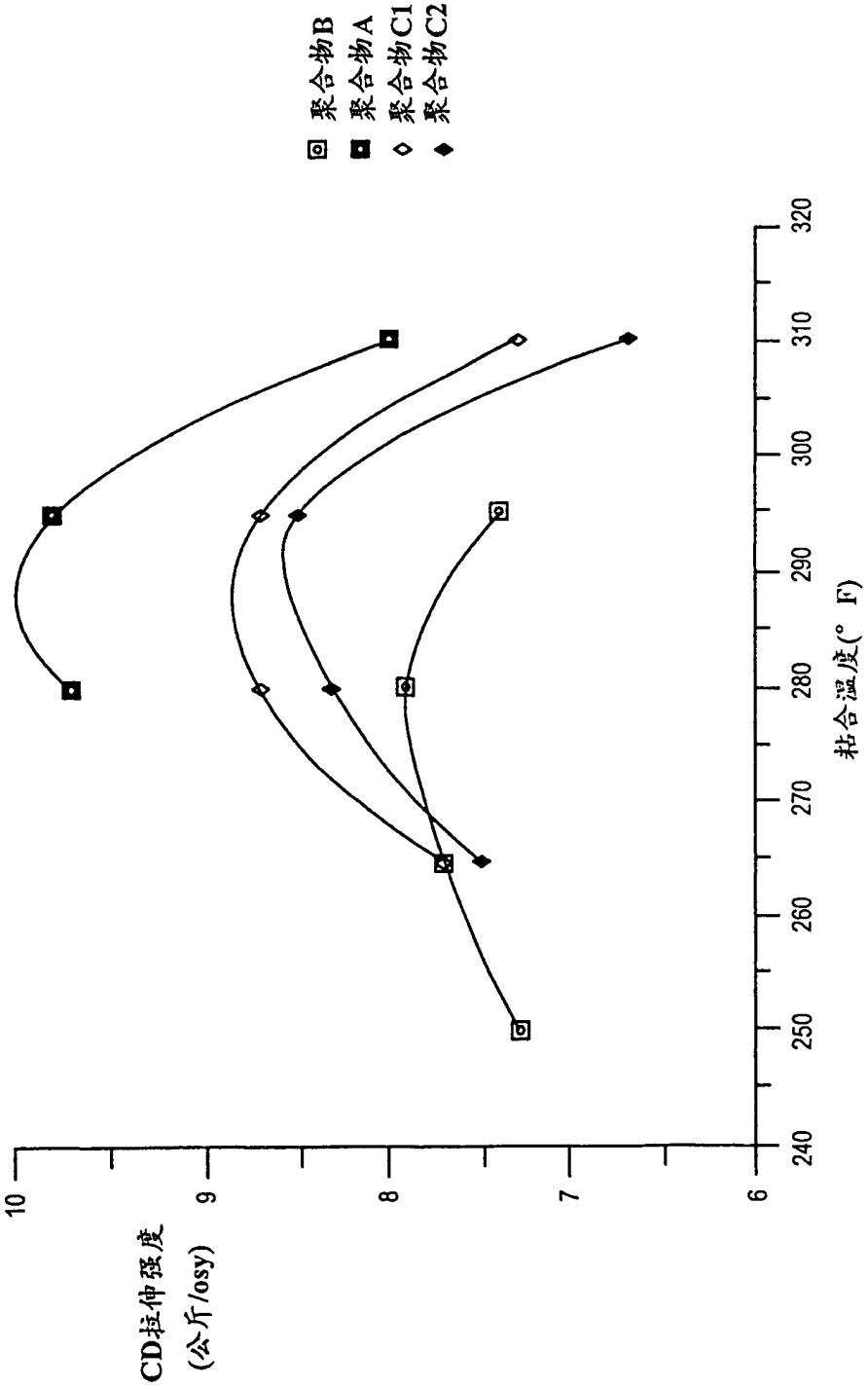

聚合物B
聚合物A
聚合物C1
聚合物C2
CD拉伸强度
(公斤/osy)
10
9
8
7
6
240
250
260
270
280
290
300
310
320
粘合温度(° F)

图 2