

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D01F 6/30

D01F 6/70

D02G 3/32

D04H 1/42



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03810048.7

[43] 公开日 2005 年 9 月 21 日

[11] 公开号 CN 1671895A

[22] 申请日 2003.3.11 [21] 申请号 03810048.7

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 11 [33] US [31] 60/363,117

[86] 国际申请 PCT/US2003/007591 2003. 3. 11

[87] 国际公布 WO2003/078705 英 2003. 9. 25

[85] 进入国家阶段日期 2004. 11. 3

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 R · M · 帕泰尔 R · L · 瑞德

A · 巴迪斯蒂尼 S · 本萨松

T · H · 郝

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 程伟王初

权利要求书 7 页 说明书 29 页 附图 4 页

[54] 发明名称 可逆转的热定形弹性纤维、其制造方法以及其制成的产品

[57] 摘要

本发明公开了一种可逆转的热定形包覆纤维，该包覆纤维包括：A. 芯部，其包括弹性纤维，该纤维包括基本交联的、温度稳定的烯烃聚合物；和B. 包覆部，其包括无弹性纤维。纤维由下述方法热定形：(a)通过对包覆纤维施加拉伸力而拉伸包覆纤维；(b)把步骤(a)的拉伸包覆纤维加热到超过烯烃聚合物的微晶熔融点的温度并保持足以使至少部分烯烃聚合物熔融的一段时间；(c)将步骤(b)的被拉伸和加热的包覆纤维冷却到烯烃聚合物的微晶熔融点以下的温度并保持足以使聚合物固化的一段时间；以及从包覆纤维上去除拉伸力。

1. 一种被逆转的热定形弹性纤维。
- 5 2. 根据权利要求 1 所述的纤维，其包括一种温度稳定的聚合物。
3. 根据权利要求 2 所述的纤维，其中的聚合物是一种热塑性氨基甲酸酯聚合物。
- 10 4. 根据权利要求 2 所述的纤维，其中的聚合物是一种烯烃聚合物。
5. 根据权利要求 4 所述的纤维，其中的聚合物是一种均匀分枝的乙烯聚合物。
- 15 6. 根据权利要求 4 所述的纤维，其中的聚合物是一种均匀分枝的、基本上直链的乙烯聚合物。
7. 根据权利要求 4 所述的纤维，其中的聚合物包括乙烯和至少一种 C₃-C₂₀ α -烯烃。
- 20 8. 根据权利要求 1 所述的纤维，其进一步包括一种或多种附加纤维以形成纤维混合物。
9. 根据权利要求 8 所述的混合物，其中的至少一种被逆转的热定形弹性纤维包括一种温度稳定的聚合物。
- 25 10. 根据权利要求 9 所述的混合物，其中的聚合物是一种热塑性氨基甲酸酯聚合物。
- 30 11. 根据权利要求 9 所述的混合物，其中的聚合物是一种烯烃聚合物。

12. 根据权利要求 11 所述的混合物，其中的聚合物是一种均匀分枝的乙烯聚合物。

13. 根据权利要求 12 所述的混合物，其中聚合物是一种均匀分枝 5 的、基本上直链的乙烯聚合物。

14. 一种被逆转的热定形纱线，该纱线包括：

A. 一种弹性纤维，包括一种基本上交联的、温度稳定的烯烃聚合物，以及

10 B. 一种无弹性纤维。

15. 根据权利要求 14 所述的纱线，其由一种芯部和包覆部构形构成。

15 16. 根据权利要求 15 所述的纱线，其中的弹性纤维构成芯部。

17. 根据权利要求 16 所述的纱线，其中的弹性纱线是单组分纤维。

18. 根据权利要求 16 所述的纤维，其中的弹性纤维是双组分纤维。

20

19. 根据权利要求 16 所述的纱线，其中的弹性纤维是多组分纤维。

20. 根据权利要求 16 所述的纤维，其中的弹性纤维包括热塑性氨基甲酸酯聚合物。

25

21. 根据权利要求 16 所述的纱线，其中的弹性纤维包括乙烯聚合物。

30 22. 根据权利要求 21 所述的纱线，其中的聚合物是均匀分枝的乙 烯聚合物。

23. 根据权利要求 22 所述的纱线，其中的聚合物是均匀分枝的、

基本上直链的乙烯聚合物。

24. 根据权利要求 22 所述的纱线，其中的无弹性纤维选自由棉、毛、麻、丝、PET、PBT 和尼龙所构成的组。

5

25. 一种可逆转的热定形包覆纤维，所述的包覆纤维包括：

A. 芯部，其包括弹性纤维，该纤维包括基本交联的、温度稳定的烯烃聚合物；以及

B. 包覆部，其包括无弹性纤维。

10

26. 根据权利要求 25 所述的包覆纤维，其中的弹性纤维是单组分纤维。

15

27. 根据权利要求 25 所述的包覆纤维，其中的弹性纤维是双组分纤维。

28. 根据权利要求 25 所述的包覆纤维，其中的弹性纤维是均匀分枝的乙烯聚合物。

20

29. 根据权利要求 25 所述的包覆纤维，其中的弹性纤维是均匀分枝的、基本上直链的乙烯聚合物。

30. 根据权利要求 29 所述的包覆纤维，其中的均匀分枝的、基本上直链的乙烯聚合物包括乙烯和至少一种 C₃-C₂₀ α - 烯烃。

25

31. 根据权利要求 25 所述的包覆纤维，其中的包覆部选自由棉、毛、麻、丝、PET、PBT 和尼龙所构成的组。

30

32. 根据权利要求 25 所述的包覆纤维，其中的芯部的弹性纤维是纱线的局部。

33. 一种制造可逆转的热定形纱线的方法，该纱线包括：

A. 弹性纤维，其包括具有熔点的温度稳定的聚合物；以及

B. 无弹性纤维；

该方法包括：

(a) 通过对纤维施加拉伸力而拉伸弹性纤维；

5 (b) 把步骤 (a) 的所拉伸的弹性纤维转变到纱线中；

(c) 把步骤 (b) 的纱线卷绕到卷筒上；

(d) 把步骤 (c) 的纱线加热到超过至少部分聚合物的微晶被熔融的温度；以及

(e) 把步骤 (d) 的纱线冷却到步骤 (d) 的温度以下。

10

34. 根据权利要求 33 所述的方法，其包括：从纤维上去除拉伸力的附加步骤 (f)，以及把纱线加热到至少部分微晶被熔融的温度以上的步骤 (g)，以便在步骤 (g) 中所获得的纱线长度小于纱线在步骤 (f) 中所获得的长度。

15

35. 一种制造经轴的方法，该方法包括结合根据权利要求 33 所制造的纱线。

36. 一种制造可逆转的热定形包覆纤维的方法，该包覆纤维包括：

20 A. 芯部，其包括弹性纤维，该纤维包括基本交联的、温度稳定的、具有微晶熔融点的烯烃聚合物；

B. 包覆部，包括无弹性纤维；

该方法包括：

(a) 通过对包覆纤维施加拉伸力而拉伸包覆纤维；

25 (b) 把步骤 (a) 的被拉伸包覆纤维加热到足够的温度并保持足够的时间，从而使烯烃聚合物的至少部分微晶被熔融；

(c) 把步骤 (b) 的被拉伸和被加热的包覆纤维冷却到步骤 (b) 的温度以下并保持一段足以固化至少部分被熔融的微晶的时间；以及

(d) 从包覆纤维上去除拉伸力。

30

37. 一种织物，该织物包括可逆转的热定形包覆纤维，该包覆纤维

包括：

- A. 芯部，其包括弹性纤维，该纤维包括基本交联的、温度稳定的烯烃聚合物；以及
- B. 包覆部，其包括无弹性纤维。

5

38. 根据权利要求 37 所述的织物，其中的包覆纤维的热定形已被逆转。

10 39. 一种热定形织物，其包括可逆转的热定形包覆纤维，该包覆纤维包括：

- A. 芯部，其包括弹性纤维，该纤维包括基本交联的、温度稳定的烯烃聚合物；以及
- B. 包覆部，其包括无弹性纤维。

15 40. 根据权利要求 39 所述的织物，其中的包覆纤维的热定形已被逆转。

41. 一种包覆纤维的染色方法，该包覆纤维包括：

20 A. 芯部，其包括弹性纤维，该纤维包括温度稳定的、具有微晶熔融点的烯烃聚合物；以及

B. 包覆部，其包括弹性纤维；

该方法包括：

- (a) 将该包覆纤维缠绕到线轴上；以及
- (b) 对位于线轴上该包覆纤维进行染色。

25

42. 根据权利要求 41 所述的方法，其中的包覆纤维在超过约 60°C 的温度下被染色。

30 43. 一种用可逆转的热定形包覆纤维来织造织物的方法，该包覆纤维包括：

- A. 芯部，其包括弹性纤维，该纤维包括基本上交联的、温度稳定的、具有微晶熔融点的烯烃聚合物，以及

B. 包覆部，其包括无弹性纤维；

该方法包括：

- (a) 热定形该包覆纤维；
- (b) 把该热定形的包覆纤维卷绕到卷筒上；
- 5 (c) 用该热定形的包覆纤维来织造织物。

44. 根据权利要求 43 所述的方法，其中热定形包覆纤维在步骤(c)之前被染色。

10 45. 根据权利要求 43 所述的方法，其进一步包括步骤(d)：在织物织造之后逆转该包覆纤维的热定形。

46. 根据权利要求 43 所述的方法，其中的热定形包覆纤维在纬向和/或经向上被织入织物之中。

15 47. 一种用已染色的、可逆转的热定形包覆纤维来针织织物的方法，该包覆纤维包括：

A. 芯部，其包括弹性纤维，该纤维包括基本交联的、温度稳定的、具有微晶熔融点的烯烃聚合物；以及

20 B. 包覆部，其包括无弹性纤维；

该方法包括：

- (a) 热定形该包覆纤维；
- (b) 把该热定形的包覆纤维卷绕到卷筒上；
- (c) 对位于卷筒上的该热定形的包覆纤维进行染色；
- 25 (d) 用该已染色的热定形包覆纤维来针织织物；以及
- (e) 在织物织造之后逆转该包覆纤维的热定形。

48. 一种可逆转的热定形弹性材料，其包括：

A. 弹性材料，该弹性材料包括基本上交联的、温度稳定的烯烃聚合物，以及

30 B. 无弹性材料。

49. 一种可拉伸的非织造织物，其包括：

A. 具有单独纤维或线结构的网或织物，所述的纤维或线是随机交叉布置的，其中纤维包括：弹性纤维，该弹性纤维包括基本交联的、温度稳定的聚合物，以及可选的
5 B. 无弹性薄膜或非织造层。

50. 根据权利要求 49 所述的织物，其中的热定形已被逆转。

51. 一种制造可拉伸的非织造织物的方法，包括：

10 a) 形成可逆转的热定形弹性网或织物，该网或织物具有随机交叉布置的单独的聚合物纤维或线的结构；
b) 通过加热到使得至少部分聚合物微晶开始熔融的温度来热定形该网或织物，同时施加力以拉伸该网或织物；
c) 在步骤 b) 的织物仍处在热定形工序的拉伸状态时，把步骤 b)
15 的织物层压到无弹性层上；
d) 在仍然是拉伸的状态下冷却该层压结构；
e) 再加热该层压结构，使得可逆转的热定形层至少部分地向其预拉伸状态收缩。

20 52. 根据权利要求 51 所述的方法，其中在步骤 c)之前发生步骤 d)。

可逆转的热定形弹性纤维、其制造方法以及其制成的产品

发明领域

5 本发明涉及的是具有新型热定形特性的弹性纤维、织物和其它制品。一方面，本发明涉及能够被热定形的弹性纤维，而另一方面，本发明涉及能够可逆的热定形的弹性纤维。这些纤维可以用于制造机织物或针织物或非织造织物材料。在另外一方面，本发明涉及包覆纤维，其包括弹性的芯部和无弹性的包覆部，而另一方面，本发明涉及这样的纤维，即
10 芯部是交联聚合物，例如烯烃类聚合物，而外部则是天然纤维，例如棉或毛。本发明的另外方面包括制造包覆纤维的方法，染制包覆纤维的方法，把包覆纤维制成机织物或针织物的方法，以及由包覆纤维制成的制品。

15 发明背景

各种织物的制造需要使用具有极好弹性的纤维，这些织物又被用来制造各种双面产品，例如运动服装，家具装饰材料和卫生制品。弹性是一种性能特征，它是用以表示织物对于穿着者的身体或物品的骨架的适应能力的一种方式。优选的是：在反复使用期间，例如在身体温度和其他的较高温度下（如在织物的洗涤和干燥期间所经历的温度下）的反复拉伸和回缩过程中，织物都能保持其适应能力。
20

在施加偏置力之后，如果纤维具有高的弹性恢复百分比（即，低的永久定形百分比），则纤维通常被称为是具有弹性的。理想的是，弹性材料具有下面三个重要特性的组合特征：（i）低的永久定形百分比，
25 （ii）在应变时应力或负载很低，（iii）低的应力或负载弛缓百分比。

换言之，弹性材料的特征是具有下列特性：（i）牵伸该材料所需的应力或负载较低（即，低的偏置力），（ii）一旦材料被牵伸，则没有应力弛缓或卸载，或者应力弛缓或卸载很低；以及（iii）在牵伸、偏置或扭转的力量被卸除之后，完全地或程度非常高地恢复到原始的尺寸。

热定形是在约束尺寸和升高的温度的条件下对纤维或者用该纤维制造的制品如织物所进行的加工工艺，该升高的温度一般要高于该纤维或纤维制品在随后所要经历的加工（例如印染）或使用（例如洗涤、干燥和/或熨烫）过程中的任何温度。热定形纤维或制品的目的，是赋予其用于例如抵抗或抑制牵伸或收缩的尺寸稳定性。⁵热定形的结构机理取决于一些因素，其包括纤维形态，纤维粘结相互作用和热转化。

被包覆和未被包覆的弹性纤维通常在针织、机织等过程中被拉伸，即，该纤维要经受偏置力，其结果是使该纤维被伸长或延展。拉伸在很大程度上会产生永久定形，即使在环境温度下也是如此，即，当偏置力被释放时，部分施加的拉伸已不能被恢复。¹⁰被拉伸的纤维受热能够增强永久定形，这样结果形成“热定形”纤维。从而，设想纤维具有一个新的松弛长度，它长于其原始的、预拉伸的长度。基于体积的守恒，新的旦尼尔，即纤维直径，通过永久拉伸的因素而被降低，即新的旦尼尔等于原始旦尼尔除以永久拉伸比。¹⁵这就是已知的“再纤化”（redeniering），并且这是弹性纤维和由该纤维制造的织物的一个重要性能特征。热定形和再纤化加工的纤维或织物在较佳实施例所报告的热定形实验中被更详细地说明。

斯潘德克斯(Spandex)是一种嵌段聚氨基甲酸酯弹性纤维，已知其显示出近乎理想的弹性特性。然而，斯潘德克斯对于臭氧、氯和尤其是潮湿情况下的高温等环境因素的耐受性很差。²⁰这些特性，尤其是缺乏抗氯性，使得斯潘德克斯在例如游泳衣以及在需要用含氯漂白剂洗涤的白色服装等的应用中存在明显的缺陷。

而且，由于其硬区域/软区域嵌段结构，斯潘德克斯纤维不能可逆地热定形。在斯潘德克斯中，热定形包括分子被断裂和重新排列。纤维不会保持其原始长度的任何“记忆”，从而，其也不具有返回到预加热方向的任何驱动力。²⁵热定形是不可逆的。

弹性纤维和由聚烯烃构成的其他材料包括均匀支化直链的或基本上直链的乙烯/烯烃共聚物是已知的，例如在 USP 5,272,236, 5,278,272,³⁰ 5,322,728, 5,380,810, 5,472,775, 5,645,542, 6,140,442 和 6,225,243 中所描述的。这些材料对于臭氧、氯和尤其是潮湿情况下的高温的耐受性良

好也是已知的。然而，聚烯烃聚合物材料在暴露于高温，即超过环境或室温的温度时，会产生收缩，也是已知的。

对聚乙烯进行交联以增加其高温稳定性的概念是已知的。WO 99/63021 和 US 6,500,540 描述了一些弹性产品，其包括基本固化，辐射或交联的（或可固化的，可辐射的或可交联的）均匀支化的乙烯共聚物，其特征是密度小于 0.90g/cc，并且可选择地包括至少一种氮稳定剂。这些制品可应用于在高的加工温度下以及在洗涤之后必须保持良好弹性的一些领域。

10 本发明概述

本发明描述了一种逆转的热定形弹性纤维。所述的纤维包括一种温度稳定的聚合物，例如热塑性氨基甲酸乙酯或烯烃。纤维可包括聚合物的混合物；其可具有单组分、双组分或多组分构型；并且其能够形成在纱线中。

15 在一个实施例中，本发明提供一种制造可逆转的热定形纱线的方法，所述的纱线包括：

- A. 弹性纤维，其包括具有熔点的温度稳定的聚合物；以及
- B. 无弹性纤维；

该方法包括：

- 20 (a) 通过对纤维施加拉伸力而拉伸弹性纤维；
(b) 把步骤 (a) 的所拉伸的弹性纤维转变到纱线中；
(c) 把步骤 (b) 的纱线卷绕到卷筒上；
(d) 把步骤 (c) 的纱线加热到至少部分聚合物的微晶被熔融的温度；
以及
25 (e) 把步骤 (d) 的纱线冷却到步骤 (d) 的温度以下。

在另一实施例中，本发明提供一种可逆转的热定形包覆纤维，该包覆纤维包括：

- A. 芯部，其包括弹性纤维，该纤维包括基本交联的、温度稳定的烯烃聚合物；以及
- B. 包覆部，其包括无弹性纤维。

在另一实施例中，本发明提供一种制造可逆转的热定形包覆纤维的方法，该包覆纤维包括：

A. 芯部，其包括弹性纤维，该纤维包括基本交联的、温度稳定的、具有微晶熔融点的烯烃聚合物；

5 B. 包覆部，其包括无弹性纤维；

该方法包括：

(a) 通过对包覆纤维施加拉伸力而拉伸包覆纤维；

10 (b) 把步骤(a)的被拉伸包覆纤维加热到足以使包覆烯烃聚合物的至少部分微晶被熔融的温度，并保持一段时间以至少部分地熔融该烯烃聚合物；

(c) 把步骤(b)的被拉伸和加热的包覆纤维冷却到步骤(b)的温度以下，并保持一段足以固化该聚合物的时间；以及

(d) 从包覆纤维上去除拉伸力。

在另一实施例中，可逆转的热定形包覆纤维至少被拉伸到其预拉伸长度的两倍，而在另一实施例中，被拉伸的包覆纤维被加热到烯烃聚合物的微晶熔融点以上至少5℃。

在另外一个实施例中，本发明提供一种可热定形的或热定形的织物，该织物包括可逆的可热定形或热定形的包覆纤维，该包覆纤维包括：

A. 芯部，其包括弹性纤维，该纤维包括基本交联的、温度稳定的烯烃聚合物；以及

20 B. 包覆部，其包括无弹性纤维。

在另一实施例中，本发明提供一种包括有逆转的热定形包覆纤维的热定形织物，该包覆纤维包括：

A. 芯部，其包括弹性纤维，该纤维包括基本交联的、温度稳定的烯烃聚合物；以及

25 B. 包覆部，其包括无弹性纤维。

在另外一个实施例中，本发明提供一种可拉伸的非织造织物，该织物包括：

A. 具有单独纤维或线结构的网或织物，所述的纤维或线是随机交叉布置的，其中的纤维包括弹性纤维，该弹性纤维包括基本交联的、温度

稳定的聚合物，以及可选择地

B. 无弹性薄膜或非织造织物层。

这种非织造织物将可由本发明的另一实施例的用于制造非织造织物的方法所制成，该方法包括：

5 a) 形成一种可逆转的热定形弹性网或织物，该弹性网或织物具有随机交叉布置的单独的聚合物纤维或线的结构；

b) 通过加热其到使得至少部分聚合物微晶开始熔融的温度来热定形该网或织物，同时施加力以拉伸该网或织物；

10 c) 在步骤 b) 的织物仍处在热定形工序的拉伸状态时，把步骤 b) 的织物层压到无弹性层上；

d) 在仍然是拉伸的状态下冷却该层压结构；

e) 再加热该层压结构，使得可逆转的热定形层至少部分地朝着其预拉伸状态收缩。

15 在另外一个实施例中，本发明提供一种对可逆转的热定形包覆纤维进行染色的方法，该包覆纤维包括：

A. 芯部，其包括弹性纤维，该纤维包括基本交联的、温度稳定的、具有微晶熔融点的烯烃聚合物；以及

B. 包覆部，其包括无弹性纤维；

该方法包括：

20 (a) 热定形该包覆纤维；

(b) 把该热定形包覆纤维卷绕到卷筒上；以及

(c) 对位于卷筒上的该热定形包覆纤维进行染色。

在另外一个实施例中，本发明提供一种用已染色的、可逆转的热定形包覆纤维来织造织物的方法，该包覆纤维包括：

25 A. 芯部，其包括弹性纤维，该纤维包括基本交联的、温度稳定的、具有微晶熔融点的烯烃聚合物；以及

B. 包覆部，其包括无弹性纤维；

该方法包括：

(a) 热定形该包覆纤维；

30 (b) 把该热定形包覆纤维卷绕到卷筒上；

- (c) 对位于卷筒上的该热定形包覆纤维进行染色；
- (d) 用该已染色的热定形包覆纤维织造织物；以及
- (e) 在织物织造之后逆转该包覆纤维的热定形。

在该实施例的一个变化中，本发明提供一种用已染色的、可逆的热定形包覆纤维来织造织物的方法，该包覆纤维包括：

A. 芯部，其包括弹性纤维，该纤维包括基本交联的、温度稳定的、具有微晶熔融点的烯烃聚合物；以及

B. 包覆部，其包括无弹性纤维；

该方法包括：

10 (a) 把该热定形包覆纤维卷绕到卷筒上；

(b) 在烯烃聚合物的至少部分微晶被熔融的温度下，对位于卷筒上的该热定形包覆纤维进行染色；

(c) 用该已染色的热定形包覆纤维织造织物；以及

(d) 在织物织造之后逆转该包覆纤维的热定形。

15 该热定型包覆纤维可以在经向、纬向或两个方向上被织入织物之中。如果织物是针织的，则该热定形包覆纤维在被结合入该织物时，可以被施加张力，也可以不被施加张力。该热定形包覆纤维可以被用于经编或纬编的各种应用之中。

在另外一个实施例中，本发明提供一种可逆转的热定形弹性材料，
20 例如薄膜或非织造织物，其包括：

A. 弹性材料，该弹性材料包括基本交联的、温度稳定的烯烃聚合物；
B. 无弹性的材料。

在本发明中可以用作弹性纤维的典型烯烃聚合物是均匀支化的乙烯聚合物和均匀支化的、基本上直链的乙烯聚合物。可以用作包覆部的典型的无弹性纤维是各种天然纤维，例如棉或毛。
25

包覆纤维包括芯部和包覆部。对于本发明的目的来说，芯部包括一种或多种弹性纤维，而包覆部包括一种或多种无弹性纤维。在包覆纤维构成时并且在其相应未拉伸状态，包覆部是较长的，通常明显长于芯部纤维。包覆部是以传统的方式、一般以螺旋缠绕构型的方式绕在芯部上。未包覆的纤维是没有包覆部的纤维。根据本发明的目的，编织纤维或纱
30

线，即在其相互缠绕或加捻的相应未拉伸状态中等长的两种或多种纤维股或长丝（弹性和/或无弹性）所构成的纤维不是包覆纤维。然而，这些纱线可用于包覆纤维的芯部或包覆部的任一部分或者全部。根据本发明的目的，由弹性包覆部缠绕于弹性芯部所构成的纤维不是包覆纤维。

5 全部或基本上的热定形拉伸的可逆性赋予到纤维或由纤维制成的织物上能够具有有益的特性。例如，如果包覆纤维在染色和/或织造之前能够被热定形，则染色和/和织造加工会更加有效，因为在卷绕操作期间，纤维的拉伸较小。同样，这也能够用于染色和织造工艺中，其中纤维首先被卷绕到卷筒上。一旦染色和织造完成，则包覆纤维或含有包覆纤维
10 的织物可以被放松。该技术不仅减小了需要具体织造操作的纤维数量，而且还可以防止随后的收缩。

在本发明的一个可选择的实施例中，弹性的、可逆转的、热定形的未包覆纤维与一种硬质（即无弹性）纤维或纱线共同针织或机织，例如在针织或机织的一个或两个方向并排，以生产其热定形被逆转的织物。
15 在另一可选择的实施例中，可逆转的热定形纤维可以被加入非织造织物层之中，然后层压到无弹性薄膜或非织造织物上。

附图简要说明

图 1 是由弹性芯部和无弹性包覆部构成的预拉伸的包覆纤维的示意
20 说明图。

图 2 是由弹性芯部和无弹性包覆部构成的后拉伸的包覆纤维的示意
说明图。

图 3 是用于染色和织造被拉伸和松弛的包覆纤维的工艺示意图。

图 4 表示的是对于莱卡(Lycra，合成弹力纤维)在 200°C 热定形 1 分
25 钟的负载伸长曲线。

图 5 表示的是对于莱卡在 190, 200, 210°C 下以 3 倍的拉伸比热定形 1 分钟时负载伸长曲线上的热定形温度效果。

图 6 是对于 AFFINITY 在 200°C 热定形 1 分钟时施加拉伸比的曲线
图。

本发明的详细说明

一般定义

“纤维”是指一种材料，在该材料中长度与直径的比约大于 10。纤维一般根据其直径来分级。长丝纤维一般定义为单独纤维直径大于 15 旦尼尔，通常大于 30 旦尼尔。细旦纤维通常是指具有小于 15 旦尼尔的直径的纤维。微旦纤维通常是指直径小于 100 微米旦尼尔的纤维。

“长丝纤维”或“单纤丝纤维”是指非限定（即不预定）长度的材料的单个的连续单丝，而相对的“短纤维”是一种限定长度的材料的不连续的单丝（即单丝已被切断或另外被分成预定长度的段）。“复丝纤维”是指包括两种或多种单纤纤维的纤维。

“光引发剂”是指一种化学组合物，该化学组合物在暴露于 UV 辐射下时，形成位于聚合物上的游离基。

“光交联剂”是指一种化学组合物，其是通过引发剂所产生的游离基在两聚合物链之间形成共价交联。

“光引发剂/交联剂”是指一种化学组合物，其是通过暴露在 UV 辐射下产生两个或多个反应的种类（例如自由游离基，碳烯，氮烯等），其能够在两个聚合物链之间形成一个共价交联。

“UV-辐射”，“UV-光”和类似术语，是指在电磁光波长约 150 到约 700 毫微米的辐射范围。根据本发明的目的，UV-辐射包括可见光。

“温度稳定”和类似术语是指纤维或其它结构或产品在暴露在约 200°C 的温度下在反复延伸和收缩期间将基本保持其弹性，所述温度是在由纤维所制成的织物和其它结构和产品在制造、加工（例如染色）和/或清洗期间所经受的温度。

“弹性”是指纤维在首次拉伸和第四次拉伸至 100% 张力之后（两倍长度）将至少复原到其拉伸长度的 50%。弹性也可以由纤维的“永久定形”描述。永久定形是弹性的反义。纤维被拉伸某点并且基本上在拉伸之后释放到原始位置，并且随后再被拉伸。在纤维开始拉一负载的这一点被认为是永久定形的百分比。“弹性材料”本领域中也表示为“弹性体”和“弹性物”。弹性材料（有时表示为弹性产品）包括聚合物本身，但不限定于以纤维、薄膜、条、带、片材、涂层、成型材料等形式

的聚合物。较好的弹性材料是纤维。弹性材料可以是被固化的或未被固化的，已被辐射的或未被辐射的，和/或交联的或未交联的。出于热的可逆性的考虑，弹性纤维优选为基本上是交联的或固化的。

“无弹性材料”是指没有上述所定义的弹性的例如纤维的材料。

5 “热定形”或类似的术语是指一种工艺，在该工艺中纤维，纱线或织物被加热到最终卷曲或分子构型，以致于在使用期间的形状变化被最小化。“热定形”纤维或其他产品是指已经经历过热定形加工的纤维或产品。在一个实施例中，“热定形”纤维或其他产品包括这样的已被拉伸的热塑性聚合物，其在偏置力的作用下被拉伸，并被加热到该聚合物的至少部分微晶被熔融的最低温度（以下称作“热定形温度”），然后冷却到该热定形温度以下，随后去除偏置力。“逆转的热定形纤维”是一种热定形纤维，其在没有偏置力的情况下，在该聚合物的热定形温度之上被再加热，并且返回到其预拉伸长度、或接近其预拉伸长度。“可逆的可热定形纤维”或“可逆的热定形纤维”是这样一种纤维（或其他结构，例如薄膜），如果其已被热定形，那么，在没有偏置力的情况下，在把该纤维加热到制造该纤维的聚合物的熔融点以上的温度时，纤维的热定形特性可以被逆转。

10 15

“辐射”或“照射”是指弹性聚合物或弹性聚合物组合物或由弹性聚合物或弹性组合物构成的成形产品要经受至少 3 兆拉德（或相当于 3 兆拉德）的照射剂量，无论可提取二甲苯百分比是否存在可测量的降低（即不溶的凝胶增加）。优选地，由该照射产生基本上的交联。“辐射”或“照射”也可以是指施加以适当剂量值的 UV-照射、并可选择地采用光引发剂和光交联剂，以促使交联。

20 25 “基本上交联的”以及类似术语是指以产品的形状或形式存在的聚合物具有小于或等于 70 重量百分比的二甲苯提取（即大于或等于 30 重量百分比的凝胶含量），较好的是小于或等于 40 重量百分比（即大于或等于 60 重量百分比的凝胶含量）。二甲苯提取（和凝胶含量）是根据 ASTM D-2765 而定的。

“固化”和“基本上固化”是指以产品的形状或形式存在的聚合物被施加处理或被照射而导致基本上交联。

30

“可固化的”和“可交联的”是指以产品的形状或形式存在的聚合物未被固化或交联，并且未被施加处理或被照射而导致基本上交联（尽管以产品的形状或形式存在的聚合物包含能够使其在接受这种处理时或被照射时发生交联的添加剂或官能团）。

5 “单组分纤维”是指在其整个长度上具有单一聚合物区域或领域的纤维，且其不具有任何其他不同的聚合物区域（如双组分纤维所具有的区域）。

10 “双组分纤维”是指在其整个长度上具有两种或多种聚合物区域或领域的纤维。双组分纤维也可以是已知的共轭或多组分纤维。尽管两种或多种组合物可以包括相同的聚合物，但这些聚合物通常是相互不同的。在横贯该双组分纤维的横截面上，这些聚合物排列在明显不同的区域，并且通常沿着该双组分纤维的长度连续地延伸。双组分纤维的构型可以例如是鞘/芯型（或皮/芯型）排列（其中一种聚合物被另一种聚合物所环绕）、并列型排列、饼式排列(pie arrangement)或“海岛”(“islands-in-the sea”)型排列。双组分纤维在 US6,225,243, 6,140,442, 5,382,400, 5,336,552 和 5,108,820 中被更进一步地揭示。

20 “熔喷纤维”是通过挤压熔融的热塑性聚合物组合物而形成熔融的线或长丝，通过多个细的、通常是环状的冲模毛细管，使其会聚到用于使线或长丝变细至减小的直径的高速气流（如空气）中所形成的纤维。该长丝或线被高速气流携载、并布设在收集表面上，以形成由平均直径一般小于 10 微米的纤维随机地散布而构成的网。

“熔纺纤维”是通过熔融至少一种聚合物，然后从熔融物中拉出纤维到该纤维的直径（或其它横截面形状）小于喷丝头直径（或其它横截面形状）而形成的纤维。

25 “纺粘纤维”是通过挤压熔融热塑性聚合物组合物形成长丝，通过许多细的、通常是环状的、喷丝头的冲模毛细管而形成的纤维。被挤压的长丝的直径被迅速地减小，随后该长丝被布设在收集表面上，以形成由平均直径一般为 7 至 30 微米的纤维随机地散布而构成的网。

30 “非织造”是指一种网或织物，该网或织物具有由单独的纤维或线随机地相互交叠所形成的结构，但不具有如针织织物所具有的可鉴别的

样式。本发明的弹性纤维可以用于制备非织造织物结构，也可以用于制备弹性非织造织物与无弹性材料组合形成的复合结构。

“纱线”是指以适合于针织、机织或其它交织形成纺织织物的形式的纺织纤维、长丝或材料的连续股线。在连续的长度上，可以包括两种或多种纤维，这些纤维被加捻或与另外的纤维相互缠绕。“包覆”纱线或纤维是指一种复合结构，该结构包括可辨别的内部（“芯部”）和外部（“包覆部”）纤维元件，该外部纤维元件可以是不同的纤维，本发明的芯部和包覆部或者都包括纱线，或者都不包括纱线。如果芯部是纱线，则所有单长丝制成的芯部纱线都应该是弹性的。

10

聚合物

显示出可逆转的热定形性的任何温度稳定的弹性聚合物都能够用于本发明的实例中。因此，对于本发明的应用性来说，聚合物应具有微晶熔融点。合适聚合物的优选类型是交联热塑性聚烯烃。

15

虽然多种聚烯烃聚合物都能够应用于本发明实例，例如聚乙烯，聚丙烯，聚丙烯共聚物，乙烯/苯乙烯共聚体（ESI），和催化改性聚合物（CMP），例如部分或完全氢化聚苯乙烯或苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物，聚乙烯环己烷，EPDM，然而，乙烯聚合物是优选的聚烯烃聚合物。相类似的文化乙烯共聚物是更优选的，而且相似的文化的、大致直链的20 乙烯基共聚物是尤为优选的。

“聚合物”是指由相同的或是不同的聚合单体所制备的聚合化合物。通常术语“聚合物”包含术语“均聚物”，“共聚物”，“三元共聚物”以及“共聚体”。

25

“共聚体”是指通过至少两种不同类型的单体的聚合而制备的一种聚合物。一般术语“共聚体”包括术语“共聚物”（其通常适用于表示由两种不同单体制备的聚合物）以及术语“三元共聚物”（其通常适用于表示由三种不同单体制备的一种聚合物）。

30

“聚烯烃聚合物”是指由一种或多种简单烯烃所得的热塑性聚合物。聚烯烃聚合物可以有一个或多个取代基，例如官能团，如硫化羰等。根据本发明的目的，“烯烃”包括具有一个或多个双键的脂肪族的、脂环

族的和芳族的化合物。典型的烯烃包括乙烯，丙稀，1-丁烯，1-己烯，1-辛烯，4-甲基-1-戊烯，丁二烯，环己烯，二环戊二烯，苯乙烯，甲苯， α -甲基苯乙烯等。

“催化改性聚合物”(Catalytically Modified Polymer)是指例如在 USP 5 6,172,165 中所揭示的氢化芳族聚合物。例如，催化改性聚合物可以包括乙烯基芳族混合物和共轭二烯的氢化嵌段共聚物，例如苯乙烯和共轭二烯的氢化嵌段共聚物。

用于本发明的优选聚合物是乙烯和 C₃-C₂₀ α -烯烃和/或 C₄-C₁₈ 烯烃和/或烯基苯中的至少一种所形成的乙烯基共聚体。乙烯和 C₃-C₁₂ α -烯烃的共聚物是尤为优选的。用于与乙烯聚合的适合的未饱和共聚单体包括，例如乙烯未饱和单体、共轭或非共轭二烯、多烯、烯基苯等。这样的共聚单体的实例包括 C₃-C₁₂ α -烯烃，例如丙稀、异丁烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯等。优选的共聚单体包括丙稀、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、和 1-辛烯，而 1-辛烯尤是为优选的。其他适合的共聚单体包括苯乙烯、含卤的或烷基替代的苯乙烯、苯乙烯环丁烷、1,4-己二烯、1,7-辛二烯、和环烷（如，环戊烯、环己烯和环辛烯）。

优选的是，根据 ASTMD-1238，以 190°C/2.16 千克 (kg) 的条件测定时，乙烯共聚体具有小于 50 克/10 分钟 (g/10min)、更优选的是小于 10 克/10 分钟的熔融指数。

较好的乙烯共聚体具有小于 26、优选的是小于或等于 15 重量百分比 (wt%) 的用差示扫描比色法 (differential scanning calorimetry, DSC) 测出的结晶度。较好的均匀分枝乙烯聚合物（例如但不限于，大致直链的乙烯聚合物）具有 -30 至 150°C 的单一熔融峰，该单一熔融峰是使用 DSC 测定的，而具有两个或多个熔融点的传统齐格勒催化剂多相聚合的分枝乙烯聚合物（例如，LLDPE 和 ULDPE 或 VLDPE）则相反。使用以铟和去离子水来标准化的差示扫描比色计测定单一熔融峰。DSC 方法使用 5-7 mg 的样品量，“首先加热”到大约 180°C，保持 4 分钟，以 10°C/每分钟冷却至 -30°C，保持 3 分钟，并以 10°C/每分钟加热至 150°C，以在温度曲线上产生一条“第二加热”的加热曲线。根据曲线下的面积计算聚合物

熔合的总热量。

“均匀分枝的乙烯聚合物”是指一种乙烯/烯烃共聚体，其中共聚体无规则地分布在给定的聚合物分子内，且其中基本上所有的聚合物分子具有相同的乙烯与共聚单体的摩尔比。该术语所涉及的乙烯共聚体是使用本技术领域已知的所谓均相或单点催化剂体系如齐格勒催化钒、铬和锆催化剂体系和金属茂催化剂或几何约束型催化剂而制备的。这些聚合物具有窄短的链分枝分布而没有长链分枝。这种“直链”均匀分枝或均相聚合物包括如在 USP 3,645,992 中所述的聚合物、使用在含有相对较高乙烯浓度的间歇式反应器中的所谓单点催化剂制备的聚合物（如 USP 5,026,798 和 5,055,438 中所述）、以及使用在含相对较高烯烃浓度的间歇式反应器中的几何约束型催化剂制备的聚合物（如 USP 5,064,802 和 EP 0 416 815 A2 中所述）。适合于本发明的均匀分枝直链乙烯聚合物是由 Mitsui 化学公司(Mitsui Chemical Corporation)出售、名称为 TAFMER 的产品，以及由 Exxon 化学公司(Exxon Chemical Company)出售、名称为 EXADT 和 EXCEED 的产品。

在辐射、固化或交联之前的均匀分枝的乙烯聚合物在 23°C 下的密度小于 0.90 g/cm³，优选小于或等于 0.89 g/cm³，更优选小于或等于约 0.88 g/cm³。按照 ASTM D792 来测量，在辐射、固化或交联之前的均匀分枝的乙烯聚合物在 23°C 下的密度大于约 0.855 g/cm³，优选大于或等于 0.860 g/cm³，更优选大于或等于约 0.865 g/cm³。当密度高于 0.89 g/cm³ 时，处于高温时的防缩（尤其是低百分比的应力和负载松弛）低于期望值。密度小于约 0.855 g/cm³ 的乙烯共聚体不是优选的，因为其表现出低的强度、非常低的熔融点，以及一些操作问题，例如阻塞和粘着（至少在交联之前）。

用于本发明的均匀分枝的乙烯聚合物具有少于 15 重量百分比、优选少于 10 重量百分比、更优选少于 5 重量百分比、最优选为零 (0) 重量百分比的、短链分枝度小于或等于 10 个甲基/1000 个碳的聚合物。换言之，乙烯聚合物不含可任何可测量的高密度聚合物部分（例如不存在密度等于或大于 0.94 g/cm³ 的部分），如使用升温分馏 (TREF)（还已知如分析升温分馏(ATREF)) 技术或红外或 ¹³C 核磁共振 (NMR) 分析法

进行测定。乙烯共聚体的组成(单体)分布(CD)(也常常称为短分枝分布(SCBD))可以容易地由TREF法测定,如以下文献所述:Wild等人的Journal of Polymer science, Poly. Phys. Ed.,第20卷,第441页(1982),或美国专利USP 4,798,081或5,008,204;或L. D. Cady的“The Role of Comonomer Type and Distribution in LLDPE Product Performance(LLDPE产物性能中共聚单体类型和分布的作用),”SPE Regional Technical Conference(SPE区技术会议),Quaker Square Hilton, Akron, Ohio, 10月1-2日,第107-119页(1985)。还可根据使用美国专利USP5,292,845、5,089,321和4,798,081和J. C. Randall, Rev. Macromol. Chem. Phys., C29,第201-317页所述的¹³C NMR分析法测定共聚体的组成分布。组成部分和其他组成信息还可以使用结晶分析分馏法如从PolymerChar, Valencia, Spain(西班牙)商购的CRYATAF馏分分析软件包来测定。

使用于本发明的基本上直链的乙烯聚合物是在以下文献中所进一步描述的一种独特的化合物:USP 5,272,236, 5,278,272, 5,665,800, 5,986,028和6,025,448。

基本上直链的乙烯聚合物明显不同于上述已往所知的和例如USP 3,645,992中所述的均匀分枝的直链乙烯聚合物。作为一个重要的区别,基本上直链的乙烯聚合物不具有如均匀分枝的直链聚合物中所具有的、在术语“直链”的常规含义上的直链聚合物主链。

用于本发明的较好的均匀分枝的,基本上直链的乙烯聚合物的特征在于具有:

- (a) 熔融流动比, $I_{10}/I_2 \geq 5.63$;
- (b) 分子量分布, M_w/M_n , 它是凝胶渗透色普法测定并由以下方程式定义的:

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

(c) 气体挤压流变学特征,该气体挤压流变学特征使基本上直链的乙烯聚合物在表面熔体破裂开始的临界剪切速率比直链乙烯聚合物在表面熔体破裂开始时的临界剪切速率高至少50%,其中基本上直链的乙烯聚合物和直链乙烯聚合物包含相同的一种共聚单体或多种共聚单体,直链乙烯聚合物的 I_2 和 M_w/M_n 在基本上直链的乙烯聚合物的10%范

围内，且其中基本上直链的乙烯聚合物和直链乙烯聚合物各自的临界剪切速率是在相同熔融温度下使用气体挤出式流变仪测量的；

- (d) 单一 DSC 熔融峰在-30 和 150°C 之间；以及
- (e) 密度小于或等于约 0.890g/cm³。

5 关于熔体破裂的临界剪切速率和临界剪切应力和其它流变学性能如“流变加工指数”（PI）的测定是使用气体挤出式流变仪（GER）进行的。气体挤出式流变仪描述在以下文献中：M. Shida, R.N. Shroff 和 L.V. Cancio 所著的 Polymer Engineering Science（聚合物工程学），Vol. 17, No. 11, 第 770 页（1977）和 Rheometers for Molten Plastics（用于熔融塑料的电流计），作者为 John Dealy，由 Van Nostrand Reinhold Co.（1982）出版，第 97—99 页。对于基本上直链的乙烯聚合物而言，PI 小于或等于常规直链乙烯聚合物的 I₂ 的 70%，而 M_w/M_n 和密度分别在基本上直链的乙烯聚合物的 10% 范围内。
10

15 在本发明的这些实施例中，其中使用至少一种均匀分枝的乙烯聚合物，M_w/M_n 优选小于 3.5，更优选小于 3.0，最优选小于 2.5，并且尤其在约 1.5 至约 2.5 范围内，特别是在约 1.8 至约 2.3 范围内。

聚烯烃可以和其它聚合物混合。适合于与聚烯烃混合的聚合物是可从许多供给商处购买到的，并且包括但不限于其它聚烯烃，例如乙烯聚合物（例如低密度聚乙烯（LDPE）、ULDPE、中密度聚乙烯（MDPE）、
20 LLDPE、HDPE、均匀分枝直链乙烯聚合物、基本上直链的乙烯聚合物、接枝改性乙烯聚合物 ESI、乙烯醋酸乙烯酯共聚体、乙烯丙稀酸共聚体、乙烯乙基醋酯共聚体、乙烯异丁烯酸共聚体、乙烯异丁烯酸离聚物，等等）、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯（例如，均聚物聚丙烯、聚丙烯共聚物、无规则的嵌段聚丙烯共聚体等等）、热塑性聚氨基甲酸酯、聚酰胺、聚丙醇酸共聚体、热塑性嵌段聚合物（例如，苯乙烯丁二烯共聚物、苯乙烯丁二烯苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯乙烯-丁烯苯乙烯三嵌段共聚物等等）、聚醚嵌段共聚物（例如，PEBAX）、共聚多醚聚合物、聚多醚/聚醚嵌段聚合物（例如，HYTEL）、乙烯一氧化碳共聚体（例如，乙
25 烯/一氧化碳（ECO）、共聚物、乙烯/丙烯酸/一氧化碳（EAACO）三元共聚物、乙烯/甲基丙酸烯酸/一氧化碳（EMAACO）三元聚合物、乙烯/
30

醋酸乙烯酯/一氧化碳(EVACO)三元共聚物和苯乙烯/一氧化碳(SCO)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、氯化聚乙烯等，以及上述项目的各种混合物。换言之，用于本发明的聚烯烃可以是两种或多种聚烯烃的混合，或一种或多种聚烯烃与一种或多种聚烯烃之外的聚合物的聚合物混合。如果用于本发明的聚烯烃是一种或多种聚烯烃与一种或多种聚烯烃之外的聚合物混合，则聚烯烃占混合总重量的至少 1 重量百分比，较好的是至少约 50 重量百分比，更好的是至少约 90 重量百分比。

在一个实施例中，乙烯共聚物与一种聚丙烯聚合物混合。用于本发明所适合的聚丙烯聚合物包括弹性和无弹性的聚合物，包括无规律的嵌段聚丙烯乙烯聚合物。适合的聚丙烯聚合物可从一些制造厂购买到，例如 Montell Polyolefins 以及 Exxon 化学公司。源于 Exxon 的适合的聚丙烯聚合物以 ESCORENE 和 ACHIEVE 的名称提供。

用于本发明的适合的接枝改性聚合物在本技术领域中是已知的，并且其包括含有顺丁烯二酐和/或另外含羰基的，烯键式不饱和有机自由基的各种乙烯聚合物。一些典型的接枝改性聚合物被描述在 USP5,883,188 中，例如一种与顺丁烯二酐接枝改性的均匀分枝乙烯聚合物。

用于本发明的较适合的聚乳酸(PLA)聚合物在已知在文献中是公知的，这些文献例如 D. M. Bigg 等人的“Effect of Copolymer Ratio on the Crystallinity and Properties of Polylactic Acid Copolymers”，ANTEC'96. 第 2028-2039 页；WO 90/01521；EP 0 515 203 A 和 EP 0 748 846 A2。适合的聚乳酸聚合物商品由 Cargill Dow 提供，名称为 EcoPLA。

适用于本发明的热塑性聚亚安酯聚合物可以从陶氏化学公司(Dow Chemical Company)买到，其品名为 PELLATHANE。

适合的聚烯烃一氧化碳共聚体可以使用已知的高压游离基聚合方法来制造。然而，他们还可以用传统的齐格勒纳塔催化剂，或使用如上所述的称为均匀催化剂体系来制造。

适合的游离基引发的高压含碳乙烯聚合物如乙烯丙烯酸共聚体可以用本领域的任何已知技术来制造，该已知技术包括由 Thomson 和 Waples 在 USP 3,520,861, 4,988,781; 4,599,392 和 5,384,373 中所教授的。

适用于本发明的乙烯基醋酸乙烯共聚体可以由多家供应商提供，其

其中包括 Exxon 化学公司和杜邦化学公司(Du Pont Chemical Company)。

适合的乙烯/烷基丙烯酸共聚体可以由多家供应商提供。适合的乙烯/丙烯酸共聚体由陶氏化学公司提供，品名为 PRIMACOR。适合的乙烯/甲基丙烯酸共聚体由杜邦化学公司提供，品名为 NUCREL。

5 聚氯乙烯 (CPE)，尤其是氯化的基本上直链的乙烯聚合物可以根据已知的技术通过对聚乙烯进行氯化而制备。优选的是，聚氯乙稀包括等于或大于 30 重量百分比的氯。适用于本发明的聚氯乙稀由杜邦化学公司提供，品名为 TYRIN。

当然，聚烯烃与这些其他聚合物的一种或多种的混合必须保持充分的弹性以使热定形可被逆转。如果聚烯烃和混合的聚合物有类似的弹性，则每一种的相对数量的变化可以非常大，例如，从 0 : 100 至 100 : 0 重量百分比。如果混合的聚合物较少或没有弹性，则在混合物中的混合聚合物的数量将取决于被其稀释的聚烯烃的弹性的程度。对于其中的聚烯烃是一种均匀分枝乙烯聚合物、尤其是一种基本上直链的均匀分枝乙烯聚合物、并且混合的聚合物是例如结晶聚丙烯或 PLA 的无弹性的聚合物的混合物来说，聚乙烯与混合聚合物的一般重量比在 99:1 至 90:10 之间。

相类似地，无弹性包覆纤维可以与上述的混合聚合物一种或多种混合，不过一旦混合，通常并且优选的是与其他无弹性纤维，例如结晶聚丙烯或 PLA 混合。如果与弹性纤维混合，则混合物中的弹性纤维的数量是被限定的，从而不把不必要的弹性赋予包覆纤维。

交联

在本发明的实践中，弹性聚合物或者包括弹性聚合物的产品的交联、固化或照射可以通过本领域中任何已知的装置来执行，这些装置包括但不限于：电子束、贝塔、伽马、UV—和电晕照射；可控加热；过氧化物；丙烯化合物；硅（硅烷）迭氮交联剂，以及它们的混合物。硅烷、电子束和 UV—照射（使用或不使用光引发剂、光致交联剂和/或光引发剂/光致交联剂）对于聚合体或者包含聚合体的产品的基本交联或者硫化是优选的技术手段。适合的交联、硫化和照射技术记载在美国专利 USP 6,211,302、6,284,842、5,824,718、5,525,257 和 5,324,576 中；EP 0 490 854

中；以及 Parvinder Walia 等人于 2003 年 2 月 5 日提交的美国临时申请中。

添加剂

抗氧化剂，例如由 Ciba Geigy Corp. 制造的 Irgafos 168, Irganox 5 1010, Irganox3790 和 chimassorb 944 可以被加入乙烯高聚物，以防止在成形或者制造操作期间退化，和/或以更好地控制接枝或交联的程度（例如防止过度的凝胶化）。例如硬脂酸钙、水、含氟聚合物等等的处理添加剂可以用于这样的目的，例如用于残余催化剂的减活和/或提高的加工性能。Tinuvin 770（来自 Ciba-Geigy）可以用作抗光剂。

10 聚烯烃聚合体可以被填充或者不被填充。如果被填充，那么具有的填充量不能超过会在升高温度对耐热性或弹性造成负面影响的量。如果存在，填充剂的量一般是在基于聚烯烃聚合体总重（或者如果是聚烯烃聚合体和一种或多种另外的聚合体的混合物，那就是混合物的总量）的 0.01-80wt% 之间。典型的填充剂包括高岭粘土、氢氧化镁、氧化锌、二 15 氧化硅和碳酸钙。在一个优选实施方案中，其中具有填充剂，填充剂涂覆有这样的一种材料，其防止或者减缓填充剂可能另外与交联剂干扰反应的任何趋势。硬脂酸是这样的填充剂涂覆材料的例子。

纤维以及其它产品的制造

20 本发明的芯线纤维可以是由任意方法制成的单组分纤维或者双组分纤维。用于生产单组分纤维的传统方法包括使用如在美国专利 USP 4,340,563、4,663,220、4,668,566 或者 4,322,027 中揭示的系统的熔纺或者熔喷，以及使用在美国专利 USP 4,413,110 中揭露的凝胶纺丝。纤维可以直接熔纺成最终的纤维直径而不需要另外的牵伸，或者它们可以熔纺成较高的直径并且随后使用传统的纤维牵伸技术以热或冷牵伸至期望的直 25 径。

双组分纤维的纤维的至少一个部分中具有乙烯高聚物。例如，在鞘/芯型双组分纤维中（也就是其中皮鞘环绕着芯线），乙烯高聚物可以是皮鞘或者芯线。典型并且优选的，乙烯高聚物是双组分纤维的皮鞘组分， 30 但是如果其是芯线组分，那么皮鞘组分必须是这样的，其不能阻止芯线

的交联，即如果将使用 UV—射线使芯线交联，那么皮鞘组分应该对 UV—射线是透明的，这样足够的 UV—射线可以穿过其以便随后使芯线聚合物交联。不同的聚合物也可以在同一纤维中独立地用作皮鞘和芯线，优选两个组分都是弹性的。其它类型的双组分纤维也在本发明的范围中，
5 并且包括例如并列共轭纤维（即具有分开的多个聚合物区域的纤维，其中本发明的聚烯烃构成该纤维表面的至少一部分）。

纤维外形没有限制。例如，典型的纤维具有圆形横截面，但有时纤维具有不同的外形，例如三叶形、或者扁（即“带”状）形。本发明的弹性芯线纤维不以纤维的外形作为限定。

10 纤维直径可以以各种方式测量和记录。通常，纤维直径被测量为每根长丝的旦尼尔。旦尼尔是纺织术语，其定义是每 9000 米纤维长度的克数。对于本发明的弹性芯线纤维，其直径可以较大范围的改变而对纤维的弹性影响很小。然而，纤维旦尼尔可以被调节，以便与完成产品的性能相适配，并且如所指的，对于连续卷绕长丝优选从约 1 至约 20,000 旦
15 尼尔/长丝。尽管如此，优选旦尼尔大于 20 旦尼尔，并且有利的为约 40 旦尼尔或约 70 旦尼尔。这些特性由于这样的事实：典型的耐用服装使用具有大于约 40 旦尼尔的纤维。

包覆纤维

20 本发明的包覆纤维包括芯线和包覆物。出于本发明的目的，芯线包括一根或多根弹性纤维，包覆物包括一根或多根非弹性纤维。如上文所指出的，弹性纤维包括均匀分枝的乙烯高聚物。典型的包覆物纤维包括天然纤维，例如棉、黄麻、羊毛、丝等等，或者人造纤维，例如聚酯（例如 PET 或者 PBT）或者尼龙。覆盖纤维可以以任何典型的方式构造。

25 图 1 示出的包覆纤维处于预伸长状态。纤维包括由非弹性螺旋卷绕包覆物所环绕的弹性芯线。在这个状态中，包覆物纤维明显比芯线纤维长。

图 2 示出图中 1 的包覆纤维处于已伸长状态。此处，芯线和包覆物之间的长度差异已经通过拉长芯线纤维而被减小。而包覆物纤维没有任何伸长明显的量，如果根本没有伸长，芯线纤维的伸长将部分地或全部
30

地去除在环绕芯线的包覆物中存在的松弛。

热定型包覆纤维包括 (i) 通过施加偏置力来拉伸芯线纤维, (ii) 将芯纤细纤维至少加热到构成芯线纤维的乙烯高聚物的至少部分微晶被熔化的温度, (iii) 将芯线纤维保持在步骤 (ii) 的温度下, 直到部分或 5 全部乙烯高聚物熔化, (iv) 将熔融芯线纤维冷却到低于步骤 (ii) 中的温度, 以及 (v) 去除纤维上的偏置力。包覆纤维现在处于“放松状态”, 并且根据从预伸长纤维去除的拉伸量, 其将表现为硬纤维或者近似硬纤维。如果已伸长的热定型包覆纤维被再次加热到超过烯聚合物的至少部分微晶被熔化的温度而没有偏置力, 那么包覆纤维将回复到其预拉伸长度, 或接近其预拉伸长度。这时纤维被称为已逆转的热定型纤维。
10

对于优选的聚乙烯芯线纤维, 步骤 (ii) 的温度应该至少为 30°C, 更优选至少 40°C, 并且最优选至少约 50°C。

被热定型并且放松之后, 包覆纤维表现得更像硬纤维, 并且这更加适合于高效染色、整经、织造或编制。图 3 提供了对伸长并放松的包覆纤维进行染色和织造的实施方式的例子。在包覆纤维被热定型和放松之后, 其被收集到线轴上。其从线轴输送至多孔圆锥上以备染色, 并且在通过传统技术染色后, 用于织造操作中。典型地, 染色后的包覆纤维在纬向插入而产生纬向拉伸。也可以可选择地设置在经向中而产生经向拉伸。其也可以同时设置在经向和纬向中赋予双向拉伸。在纬向织造中, 15 由于没有沿着侧边在纱线中浪费的拉伸和减缩, 刚性的纤维或者“冻结”的纤维赋予局部更高的织造效率。在编织织物的前处理中, 已热定型的 (或者刚性或冻结的) 纤维或纱线可以接合进织物中, 该纤维或纱线上 20 可以施加也可以不施加张力。

一旦获得结合有本发明的热定型包覆纱线的织物, 织物可以经受一个至少一些热定型包覆纱线的微晶熔化的温度, 以便对其热定型进行逆转。优选所述提高的温度被应用到例如退浆、煮练或者丝光处理等的湿织物处理工艺中。优选在本色织物形成之后的第一步骤中的温度小于约 70°C, 更优选在 40 至 60°C 之间。业已发现, 在这样相对低温度下的逆转热定型, 使得织物朝着其预拉伸长度的回复被最大化。在热定型逆转之后, 纤维就可以暴露在高温下而其弹性不会过度退化。
30

可替换地，包覆纤维可以以拉长或伸长的状态卷绕到线轴或锥形筒管上。在随后的工艺，例如染色期间，染色浴槽的温度足以热定型该纤维。然后可以从染色工艺取出已热定型的纤维，并且直接用于其它的处理，例如织造或编织。在莱卡纤维的情况下，由于它们不在染色期间热定型，必然发生纤维收缩并且筒管被压扁并进一步传输到用于制造和编织的不同线轴上。本发明的可逆转的热定形纤维或纱线明显提高了弹性织物的制造，由于纱线的弹性可以被热定型，使得其可以被作为非弹力纱线来处理（染色、织造、编织等），而在所述处理之后，弹性又可以被恢复。

以下的实施方式在于描述本发明而不在于限制本发明。除非另外指出，比率、成分以及百分比以重量计算。

优选实施方案描述

材料

• ENGAGE 聚乙烯（0.87 g/cc, 5 MI），由 2000 ppm Chimassorbtm 944, 2000 ppm Cyanoxtm 1790, 500 ppm 的 Irganox 1076 和 800 ppm Pepq. 稳定。70 旦尼尔，使用 8-头线性纺丝设备纺丝。由 22.4 Mrad 剂量的 E-束照射，在 N₂ 中外部冷却。

• 莱卡 162C, 70 旦尼尔。

热定型实验

长度约 10-20 cm 的纤维样品从线轴切下并且一端装到 Teflontm 涂层片上。然后自由端从固定端被移开直到达到期望的拉伸量，再被装到涂层片上。实际拉伸量由拉伸前在纤维中部以约 5 cm 间距设置的两个参考标记的距离来测量。应用的拉伸率 X_{app} 为

$$X_{app} = \text{拉伸长度} \div \text{未拉伸长度}$$

在这个研究中 X_{app} 为 1.5、2、3 和 4（这对应于 50, 100, 200 和 300% 的延长）。然后将薄片插入对流烘箱中，稳定在 180 至 210°C 范围内的所需热定型温度。在 1、2 或 3 分钟的暴露时间之后，从烘箱取出薄片，将其放置在室温下的表面上。纤维在若干秒钟后达到室温。保持纤维两端的带子在整个实验期间保持不动，但当纤维拉伸时会发生细微的纤维滑

动，特别是在拉伸比率高的情况下。这个滑动并未影响实验结果，因为纤维伸长是由参考标记测量的。

在纤维达到室温之后，薄片被卷曲以允许纤维末端更接近，由此允许没有约束的回复。在 5 分钟的回复时间之后纤维从薄片取下，如下定义的“定型”(set)伸长

$$X_{\text{set}} = \text{定型长度} \div \text{未拉伸长度}$$

被测量出来。纤维的新的旦尼尔为：

$$\text{新的旦尼尔} = \text{原始旦尼尔} \div X_{\text{set}}$$

再纤化率（百分比）可以被确定为：

$$10 \quad \text{Eff}_{\text{redden}} = [(X_{\text{set}} - 1) \div (X_{\text{app}} - 1)] \times 100$$

对于莱卡，在一个实验中也考虑另外两个影响：有水存在时的热定型的影响，以及在烘箱中而不是在室温下应用拉伸的影响。所有上述的实验重复执行 5 次，并且列表数据是平均值。载荷-延长曲线由标准协议以 500% 分⁻¹ 的比率获得。

15

自由收缩

热定型和控制纤维两者的自由（无约束）收缩通过将原始长度约 20 cm 的纤维样品浸入保持在 90°C 的水槽中而测量。收缩长度在纤维达到室温之后被测量。收缩百分比被确定为：

$$20 \quad S = [(\text{最终长度} - \text{原始长度}) \div \text{原始长度}] \times 100$$

热定型纤维在收缩之后的残余伸长 X_{final} 为

$$X_{\text{final}} = \text{收缩长度} \div \text{原始未伸长长度}$$

热定型处理的总体效率（百分比）可以被确定：

$$\text{效率} = [(X_{\text{final}} - 1) \div (X_{\text{app}} - 1)] \times 100$$

25 当收缩为零时总体效率等于再纤化率。

实施例计算

- 10 cm 长的纤维，原始 100 旦尼尔，伸长至 20 cm

$$X_{\text{app}} = 2$$

- 30 • 伸长纤维被热定型，并且回复长度被测定为 15 cm。

$$X_{\text{set}} = 1.5$$

新的旦尼尔 = 66.7

$$\text{Eff}_{\text{Reden}} = 50\%$$

- 该 15 cm 纤维然后受到 90C 水处理并且收缩至 14 cm。

5

$$S = 6.7\%$$

$$X_{\text{final}} = 1.4$$

$$\text{Eff} = 40\%$$

收缩力测量

10 根据一些限制长度的样品，对于被取向的收缩薄膜使用一种装置来测定在 90°C 的水中的收缩力。根据这些实验，使用 10 根纤维束以实现能够用仪器来精确测量的足够大的力。对于热定形样品，纤维保持在模拟织物施加到弹性纤维上的约束的 X_{app} 之下。在浸入到水中之后，所有样品上所读出的力迅速衰减到一稳定值。记录在暴露 10 秒钟时间的数值。
 15 对于莱卡，在一段时间后收缩力的进一步松弛似乎是可能的，而对于 AFFINITY 纤维则不然，因为后者是被交联的。

结果和讨论

热定形和再纤化

20 对于热定形实验所收集的数据被概述在：莱卡是在表 I (a) 中， AFFINITY 是在表 I (b) 中。被制成下列的观察报告：

- 对于上述两种纤维，仅部分再纤化是可能的。在相等的条件下， AFFINITY 的再纤化效率较高于莱卡的效率。
- 对于 AFFINITY 和莱卡两者而言，再纤化效率均随着拉伸的增加而减小。
- 随着热定形时间的延长，莱卡的再纤化效率提高，但其对于 AFFINITY 没有显著影响。
- 随着温度降低，莱卡的再纤化效率明显降低，但对于 AFFINITY 则不会。
- 30 • 对于莱卡来说，再纤化效率不受水的存在的影响。在热定形温度下施加拉伸也不会产生与室温下拉伸和随后的热定形中不同的结果。对

于这个观察报告的数据未报告在表 1 中。

负载伸长曲线

对于热定形纤维所获得的负载伸长曲线被示于图 4 至图 6 中。图 4
5 是 200°C 下持续 1 分钟时对于莱卡热定形所施加拉伸率的效果。如图 4 所
看到的，热定形的最明显的结果是随着拉伸增加而延伸性逐渐减小。在
减小的每实际旦尼尔负载随着施加的拉伸而增加时，断裂负载也减小。
然而从织物的性能视图可看到，每纤维克数中的负载数是与旦尼尔无关
的相关量。有意思的是，在相反确实超过 100% 伸长时，初始模量随着增
10 加拉伸而减小。

图 5 是莱卡在以 3 倍的拉伸比热定形 1 分钟时的温度效果。暴露在
190°C, 200°C 和 210°C 下所有纤维具有约相同的断裂伸长。随着温度提高，
断裂负载减小。

最后，图 6 是对于 AFFINITY 在 200°C 热定形 1 分钟时施加拉伸比
15 的效果。虽然一般特征与莱卡（图 4）类似，而对于 4 倍拉伸，断裂拉伸
减小到约 100% 伸长。这不意外，因为控制 AFFINITY 纤维的延伸性低于
莱卡的约 200%。

虽然拉伸热定形一般增加 AFFINITY 和莱卡两者的模量，然而通过
循环负载的纤维的机械条件将能够较大地减小负载，甚至是仅在一次循
20 环之后。

自由收缩实验

纤维不受约束的收缩用来举例说明在经过或未经过热处理的纤维中
潜在地保持有收缩的可能性。然而，先前的实验不直接涉及其中的弹性
25 纤维被纺织结构和尺寸所约束的织物收缩。在这方面更为有意义的纤维
实验是在此所报告的收缩力实验。

把这些实验置于用于 AFFINITY 纤维的环境中，如果其被暴露在
90°C 水中，未交联的 AFFINITY 纤维收缩约 80-90%。收缩是由于链的取
向，并且取决于纤维的纺纱条件。由于缠结的存在，对于其无扰尺寸链
30 的熵的回缩产生一种可见的收缩。值得注意的是，被缠结的网络的模量

是非常短暂的，并且交联要求保持熔融状态的模量。

当暴露在 90°C 水中时，用 22.4 Mrad 剂量照射的纤维仅收缩约 35-40 % (表 II a 的 1 行)。收缩的减小程度反映由交联连接所形成的约束，该交联连接防止取向链的完全回缩。换言之，熵张力下的取向链使形成在 5 取向状态中的交联网络处于压缩状态。通过这两个力的平衡确定交联熔融的容易程度。这种效果在有关在取向状态中交联的橡胶的文献中是公知的。

当与非热定形的纤维比较时，如通过 X_{final} 数值所示，热定形以 1 倍拉伸的交联 AFFINITY 的熔融物(表 II a 的 2 行)是不会改变收缩程度的。 10 这是因为交联的网络是永久的，并且不会由于热处理而变化。相类似地，在热定形期间 3 倍拉伸 (表 II a 的 3 行) 也不会改变基于原始纤维尺寸的收缩的最终程度。例如，一种 10 cm 的纤维被热定形，其保持在 10 cm (1 倍拉伸) 暴露于 90°C 下，其减小的长度到 6.5 cm (35% 收缩)，而没有热定形的纤维是同样的。如果纤维被拉伸到 30 cm (3 倍拉伸) 并且热定形，其结果是长度为 2.5 cm (2.5 倍定形拉伸)，但在暴露于 90°C 时，纤维收缩到 6.5 cm 长度。这就意味着即使没有热定形发生，再纤化也是可能的。 15

对于莱卡的自由收缩结果给出在表 II (b) 中。对于 1.5 倍拉伸，其收缩是最小的，然而以 3 倍的拉伸，其是热定形尺寸的 20%。其给出的 20 总体热定型效率为 34%，该效率相当低。在我们的实验室中所测量的热定形效率和再纤化数值，明显低于在新近的宣称 90% 效率（大概是 1.5 倍拉伸）的 AATCC Symposium³ 中所报告的数值。这种差异的来源目前还是未知的。

25 收缩力实验

在收缩力实验中，在 90°C 温度时的回缩力的测量用于两端被约束的被拉伸纤维。这些实验与织物在使用期间的收缩有关，因为只要织物是尺寸稳定的，弹性纤维的尺寸一旦在织物中是不会有显著变化的。虽然 30 该纤维实验给出了回缩力量级(magnitude)的概念，但是该力将产生多大的织物收缩目前还是未知的。

实验结果被给出在表III中并且概述如下：

• 对于 3 倍拉伸的交联 AFFINITY 纤维，热定形不减小回缩力，该力约每纤维 2.5 g。

5 • 对于被拉伸 3 倍而不热定形的莱卡，其 90°C 时的回缩力大于 AFFINITY 的。不象 AFFINITY，莱卡的热定形会减小回缩力。

• 被 3 倍拉伸并且在 200°C 下热定形 1 分钟的莱卡的回缩力约与 AFFINITY 的相同。需要较长的热定形时间来减小莱卡中的回缩力。

莱卡的趋势与所期望的相一致：再纤化越有效，收缩就越小。对于 10 AFFINITY 纤维，回缩力是交联网络的特性，只要网络保持完整无缺，其 不会期望有任何进一步的松弛。

织物实验

织物是根据下列方式制造的：

包括或者是原纱或者是以大约 80-90°C 染色的筒子纱的用于实验的 15 织物结构是：

筘幅：168 cm

总的经纱数：6136

纱线支数经纱：60/1 每克棉纱米或“公制支数”或“Nm”（100% 棉纱）

20 经纱/cm 支数=36

纱线支数纬纱：85/1 Nm+78 分特 XLAtm 4.5 倍

纬纱/cm 支数=28

结构：平纹组织（1:1）

总的筘齿数：1825

25 经纱/筘齿：2

织物随后被加热以逆转热定形。加热织物的方法或是 100°C 沸溶处理 15 分钟随后空气干燥，或是 60°C 水洗处理随后加热转筒干燥。呈现在表IV中的结果示出在适度稳定下热定形已经被逆转的织物具有较低宽度或较高程度的拉伸。

表 I
各种弹性纤维的再纤化效率和沸溶效率

温度 (°C)	XLA		莱卡		TPU	
	再纤化效率	热定形效率	再纤化效率	热定形效率	再纤化效率	热定形效率
100	0.88	-0.22	0.12	-0.05	0.63	0.01
125	0.88	-0.28	0.15	-0.05	0.73	0.26
150	0.90	-0.16	0.32	0.16	0.77	0.48
175	0.91	-0.17	0.46	0.38	0.89	0.73
200	0.92	-0.19	0.55	0.49	纤维熔融	

5

表 I (a)
莱卡的热定形

实验号	温度 (°C)	时间	Xapp	Xset	再纤化效率 (%)	计算新旦尼尔 (原始.70)
L1	200	1	1.0	0.99	n.a	71
L2	200	1	1.5	1.37	74	51
L3	200	1	2.0	1.66	66	42
L4	200	1	3.0	2.05	53	34
L5	200	1	4.0	2.55	52	27
L6	200	2	3.0	2.60	80	27
L7	200	3	3.0	2.60	80	27
L8	210	1	1.5	1.35	70	52
L9	210	1	3.0	2.20	60	32
L10	190	1	1.5	1.25	50	56
L11	190	1	3.0	1.84	42	38
L12	180	1	3.0	1.63	32	43

表 I (b)

Affinity 的热设定

实验号	温度 (°C)	时间 (分)	Xapp	Xset	再纤效率 (%)	计算新旦尼尔 (原始.70)
A1	200	1	1.0	1.00	n.a	65
A2	200	1	2.0	1.84	84	35
A3	200	1	3.0	2.50	75	26
A4	200	1	4.0	3.00	67	22
A5	200	3	2.0	1.86	86	35
A6	200	3	3.0	2.55	78	25
A7	175	1	3.0	2.50	75	26
A8	100	1	3.0	2.30	65	28

5

表 II (a)

交联 AFFINITY 纤维在 90°C 时自由收缩实验

条件	Xapp	Xset	收缩 (%)	Xfinal	自原始长度收缩 (%)
不热定形	1.0	n.a	38	0.62	38
200°C热定形 1 分钟	1.0	1.0	35	0.65	35
200°C热定形 1 分钟	3.0	2.5	74	0.66	34

10 表 II (b)

莱卡 90°C 时的自由收缩实验

条件	Xapp	Xset	收缩 (%)	Xfinal	自原始长度收缩 (%)
不热定形	1.0	n.a	7	0.93	7
200°C热定形 1 分钟	1.5	1.37	1.2	1.35	n.a
200°C热定形 1 分钟	3.0	2.11	20	1.68	n.a

15

表III
交联 AFFINITY 和莱卡的收缩力实验

Xapp 和条件	AFFINITY 力 (克/纤维)	莱卡力 (克/纤维)
1, 无热定形	1.0	0.5
3, 无热定形	2.3	5.0
3, 200°C 热定形 1 分钟	未测量*	3.2
3, 200°C 热定形 1 分钟	2.8	1.4

*预期在 2.3 与 2.8 g/纤维之间

5

表IV
在热定型的逆转期间的温度影响

实验号	纱线	本色织物 (cm)	60°C 水洗 (cm)	沸溶
4-1	本色	147	105	—
4-1	本色	147	—	123
4-2	本色	145	105	—
4-2	本色	145	—	121
4-3	染色	155	140	—
4-3	染色	155	—	141
4-4	染色	158	140	—
4-4	染色	158	—	137

虽然通过上述的实施例已对本发明进行了相当详细的描述，但是这些细节的目的仅是用以示本发明。基于本发明可以做出各种不脱离本发明权利要求的精神和范围的变型和修正。所有上述涉及到的 US 专利和被受理的 US 专利申请在此结合作为参考。

图 1

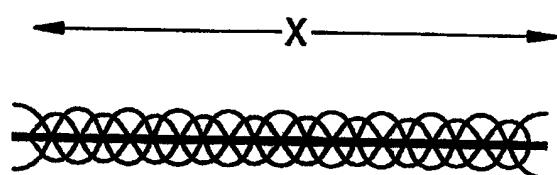


图 2

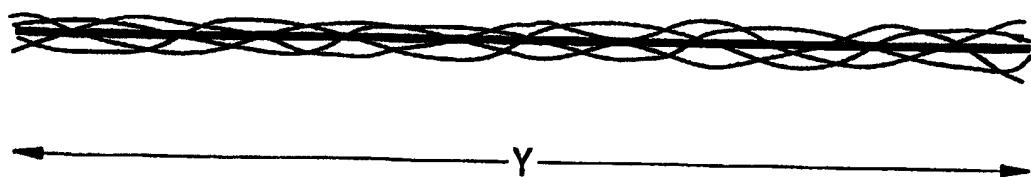


图 3

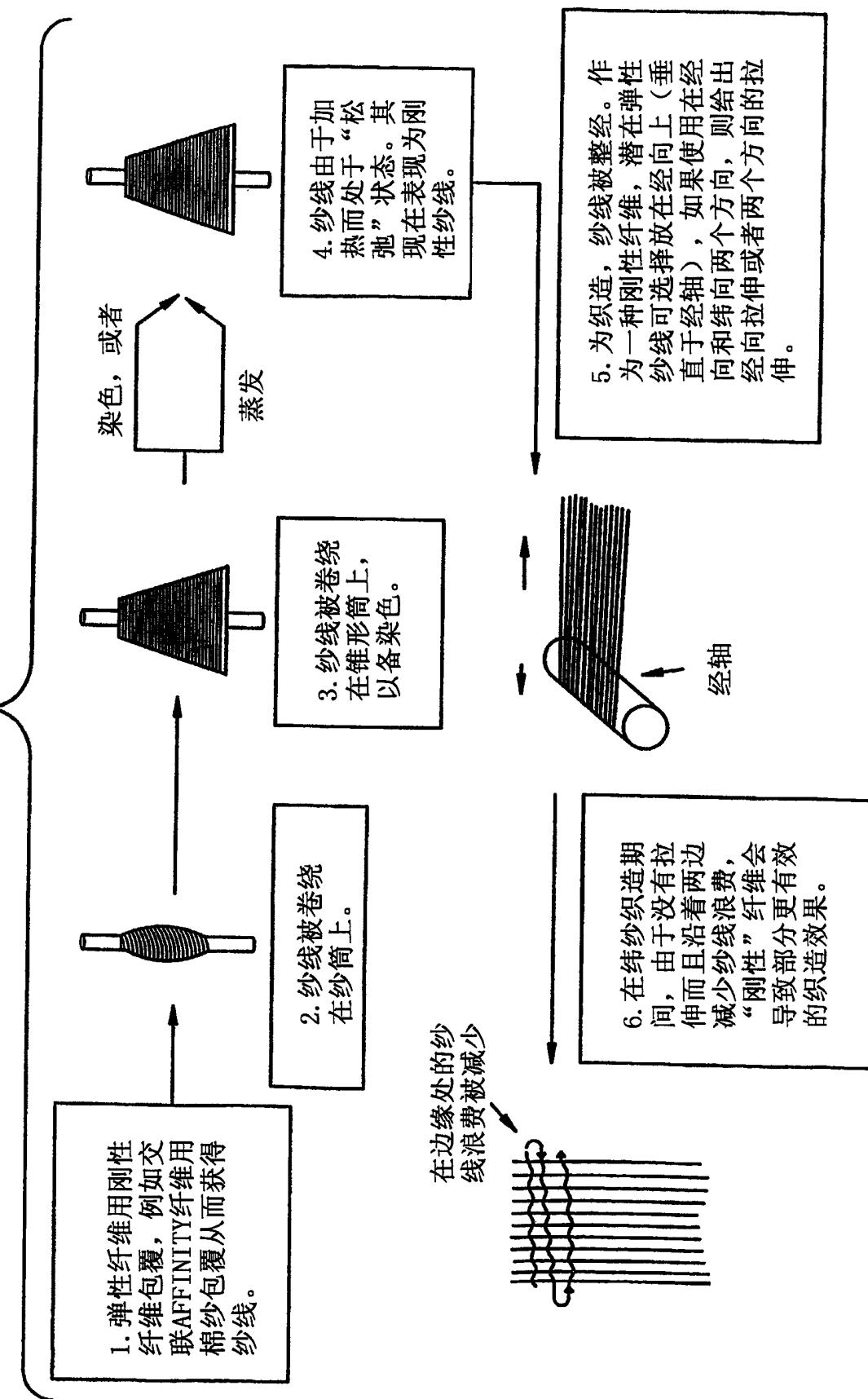


图 4

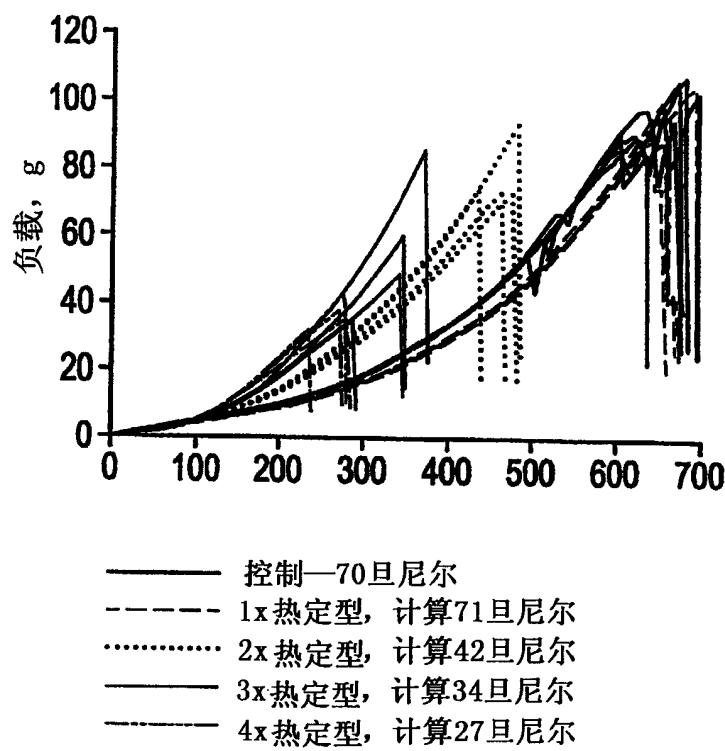


图 5

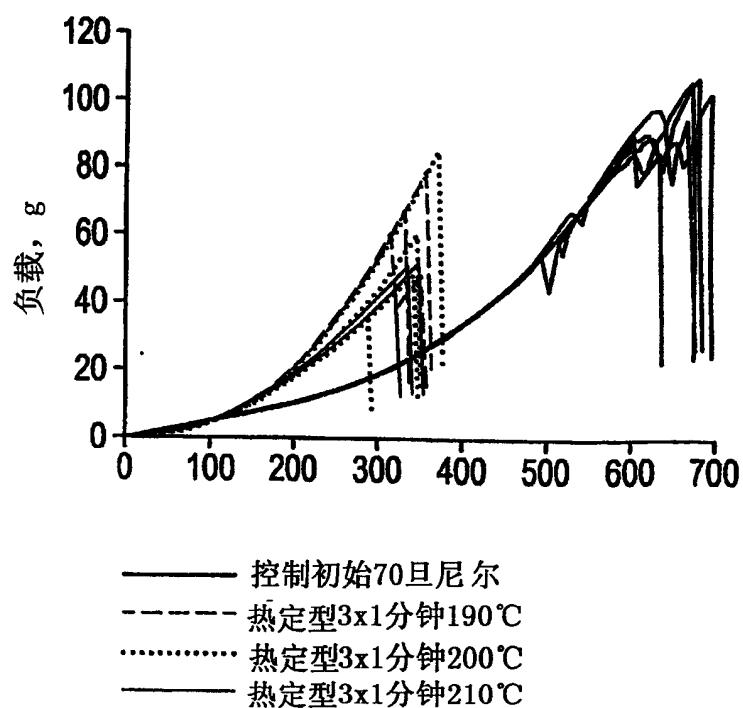


图 6

在2倍拉伸和2分钟暴露下再纤化效率

