

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D01F 6/06

D01F 6/46

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95119454.2

[45] 授权公告日 2001 年 7 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1068911C

[22] 申请日 1995.12.19 [24] 颁证日 2001.4.12

[21] 申请号 95119454.2

[30] 优先权

[32] 1994.12.19 [33] US [31] 358884

[73] 专利权人 赫尔克里斯有限公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 R·E·科祖拉

[56] 参考文献

CN1042385 1990.5.23 D02G3/00

CN1042385 1990.5.23 D02G3/00

CN1056274 1991.11.20 D01F6/06

EP552013 1993.7.21 D01F6/06

US5281378 1994.1.25 D01F1/10

US5318735 1994.6.7 D01F6/04

审查员 姚文

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠

权利要求书 5 页 说明书 42 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 用于生产作为高强度无纺材料的纤维的方法,以及由此获得的纤维和无纺织物

[57] 摘要

本发明揭示了生产含有聚丙烯纤维的方法以及由此获得的纤维和无纺产品。其方法包括挤出含有聚丙烯的材料,该材料有宽的分子量分布,以形成具有一表面的热挤出物,并且在氧化环境中骤冷热挤出物,以实现表面氧化断链降解,从而获得与其内部,非降解部分相比具有较高的平均熔流速率的纤维,并含有重量百分比至少为 7% 的分子量大于 5×10^5 的分子。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1.一种用于制备含有至少一种聚丙烯的纤维或长丝的方法，其包括：

挤压一种聚丙烯混合物，该混合物具有比该混合物的任何单独组分都宽的分子量分布，以形成至少一种具有一表面的热挤出物；

在氧化环境中延迟骤冷上述至少一种热挤出物，以产生表面氧化断链降解，从而获得皮芯型纤维或长丝，该纤维或长丝具有比其基本上未降解的至少一种纤维或长丝的内部未降解部分的平均熔流速率高的平均熔流速率，所述纤维或长丝含有重量百分比为7-50%的重均分子量大于 5×10^5 的分子。

2.根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述混合物包括含有至少两种聚丙烯的材料，该材料具有的宽分子量分布，偏向一高分子量或偏向一低分子量。

3.根据权利要求1所述的方法，其特征在于混合物包括含有至少两种聚丙烯的材料，该材料具有宽的分子量分布；和

当至少一种纤维或长丝的平均熔流速率为 5-27dg/min 时，纤维或长丝含有重量百分比为 9-50%的重均分子量大于 5×10^5 的分子，当至少一种纤维或长丝的平均熔体流动速为 27-60dg/min 时，纤维或长丝含有重量百分比为 7-20%的重均分子量大于 5×10^5 的分子。

4.根据权利要求1-3的任一项所述的方法，其特征在于所述混合物具有宽分子量分布，偏向一高分子量。

5.根据权利要求1-3的任一项所述的方法，其特征在于混合物包括从熔流稳定剂和抗氧化剂中选出的至少一种。



6.根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于从熔流稳定剂和抗氧化剂中选出的至少一种组分占混合物重量的 0.01-2.0%。

7.根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于混合物含有熔流稳定剂和抗氧化剂中选出的至少一种组分,其用量足以保证在上述至少一种纤维或长丝中含有重量百分比为 7-50%的重均分子量大于 5×10^5 的分子。

8.根据权利要求 1-3 的任一项所述的方法,其特征在于混合物具有 5.5-20 的分子量分布 M_w/M_n 。

9.根据权利要求 8 所述的方法,其特征在于混合物具有 6-20 的分子量分布 M_w/M_n 。

10.根据权利要求 8 所述的方法,其特征在于混合物具有 7-20 的分子量分布 M_w/M_n 。

11.根据权利要求 1-3 的任一项所述的方法,其特征在于所述至少一种纤维或长丝的平均熔流速率为 10-70dg/min。

12.根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于所述至少一种纤维或长丝具有的平均熔流速率为 30-70dg/min。

13.根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于所述至少一种纤维或长丝的平均熔流速率为 50-70dg/min。

14.根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于所述至少一种纤维或长丝的最大平均熔流速率是 70dg/min。

15.根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于所述纤维具有的平均熔流速率为 20-50dg/min。

16.根据权利要求 1-3 的任一项所述的方法,其特征在于所述至少一种纤维或长丝的平均熔流速率高于至少一种纤维或长丝的非降解部分的熔流速率的 20-200%。

17.根据权利要求 1-3 的任一项所述的方法,其特征在于为产

生至少一种纤维或长丝的表面氧化断链降解，至少一种热挤出物在氧化环境中的骤冷包括控制热挤出物的骤冷速率。

18.根据权利要求 17 所述的方法，其特征在于为实现至少一种纤维或长丝的表面氧化断链降解，至少一种热挤出物在氧化环境中的骤冷包括对至少一种挤出物延迟骤冷。

19.根据权利要求 18 所述的方法，其特征在于含有氧气的骤冷环境包括一横向吹风骤冷，横向吹风骤冷的上部被封堵。

20.根据上述权利要求 1-3 的任一项所述的方法，其特征在于所述的表面区域具有的厚度为 $0.5-3\mu\text{m}$ 。

21.一种聚丙烯混合物纤维，其包括：

具有一表面区域的皮芯型结构，该表面区域所构成纤维的外表面，与内部非降解部分相比，它包括高度集中的氧化断链降解聚合材料；和

重量百分比为 7-50% 的分子的重均分子量大于 5×10^5 。

22.根据权利要求 21 所述的聚丙烯混合物纤维，其特征在于当纤维的平均熔流速率为 $5-27\text{dg}/\text{min}$ 时，其纤维有重量百分比为 9-50% 的重均分子量大于 5×10^5 的分子，而当纤维的平均熔流率为 $27-60\text{dg}/\text{min}$ 时，其纤维有重量百分比为 7-20% 的重均分子量大于 5×10^5 的分子。

23.根据权利要求 21 所述的聚丙烯混合物纤维，其特征在于所述混合物具有宽分子量分布，偏向一高分子量。

24.根据权利要求 21 所述的聚丙烯混合物纤维，其特征在于所述混合物包括从熔流稳定剂和抗氧化剂中选出的至少一种。

25.根据权利要求 24 所述的聚丙烯混合物纤维，其特征在于从熔流稳定剂和抗氧化剂中选出的至少一种组分占混合物重量的 0.01-2.0%。



26.根据权利要求 24 所述的聚丙烯混合物纤维,其特征在于所述混合物含有熔流稳定剂和抗氧化剂中选出的至少一种组分,其用量足以保证在上述至少一种纤维或长丝中含有重量百分比为 7-50%的重均分子量大于 5×10^5 的分子。

27.根据权利要求 21 所述的聚丙烯混合物纤维,其特征在于所述混合物具有 5.5-20 的分子量分布 Mw/Mn.

28.根据权利要求 27 所述的聚丙烯混合物纤维,其特征在于混合物具有 6-20 的分子量分布 Mw/Mn.

29.根据权利要求 27 所述的聚丙烯混合物纤维,其特征在于混合物具有 7-20 的分子量分布 Mw/Mn.

30.根据权利要求 21 所述的聚丙烯混合物纤维,其特征在于所述至少一种纤维或长丝的平均熔流速率为 10-70dg/min.

31.根据权利要求 30 所述的聚丙烯混合物纤维,其特征在于所述至少一种纤维或长丝的具有的平均熔流速率为 30-70dg/min.

32.根据权利要求 30 所述的聚丙烯混合物纤维,其特征在于所述至少一种纤维或长丝的平均熔流速率为 50-70dg/min.

33.根据权利要求 30 所述的聚丙烯混合物纤维,其特征在于所述至少一种纤维或长丝的最大平均熔流速率是 70dg/min.

34.根据权利要求 30 所述的聚丙烯混合物纤维,其特征在于所述纤维具有的平均熔流速率为 20-50dg/min.

35.根据权利要求 21 所述的聚丙烯混合物纤维,其特征在于所述至少一种纤维或长丝的平均熔流速率高于至少一种纤维或长丝的非降解部分的熔流速率的 20-200%.

36.根据权利要求 21 所述的聚丙烯混合物纤维,其特征在于所述的表面区域具有的厚度为 0.5-3 μ m.

37.一种无纺材料,它包括权利要求 21-36 的任一种纤维热粘

合在一起的纤维。

38.一种卫生制品，它包括至少一个吸收层和至少一个含权利要求 37 的无纺材料的织物。

39.根据权利要求 38 所述的卫生制品，它包括尿布，该尿布包括一个不可渗透的外层，所述的无纺织物层，以及在不可渗透外层和无纺织物层中间的至少一个吸收层。

说 明 书

用于生产作为高强度无纺材料的纤维的方法，
以及由此获得的纤维和无纺织物

本发明涉及一种用于制作无纺织物的合成纤维，尤其是本发明涉及用于上述目的的聚丙烯纤维，生产聚丙烯纤维的方法，生产的聚丙烯纤维的组合物，利用聚丙烯纤维制成的无纺织物，和含有聚丙烯纤维的产品。特别是，本发明的纤维可使用聚合物混合物生产，以便能够控制纤维所希望的特性。

聚丙烯纤维和长丝的生产通常涉及采用一单聚合物与微量的稳定剂和 / 或抗氧化剂和颜料的一种混合物。被熔融的混合物利用传统的工业生产方法挤压成纤维和纤维状产品。无纺织物是通过制作纤维网，然后把该纤维网的纤维热粘合在一起而制成的。特别是短纤维使用，例如，梳理机，而被转变成无纺织物，并且已梳理的织物被热粘合。热粘合能够利用各种加热技术而实现，其中包括利用加热辊进行加热和通过使用超声焊接而进行加热。

传统的热粘合无纺织物呈现良好的膨松性和柔软性，但横向上的强度不佳，横向上的强度与高延伸率结合不佳。热粘合无纺织物的强度取决于纤维的排列方向

和粘合点的内在强度。

近几年来，在纤维方面已进行了一些改进，其提供较强的粘合强度。然而，在当今对于保健产品（如尿布和其它类型的失禁产品）的高速加工工艺，需要进一步的改进提供更高的织物强度，以便使得这些织物的使用成为可能。尤其是需要一种可热粘合的纤维，以及由此获得的具有高的横向强度和高的延伸率的无纺织物。

此外，在要实现与织物均匀度和蓬松性相结合的良好横向强度、延伸率和韧性特点时，需要制作可热粘合的纤维，该纤维能够在各种不同的拉伸条件下通过不同的拉伸率和温度而被生产出来。尤其是需要获得这样的纤维，该纤维能够制作经梳理、压光的无纺织物，该无纺织物具有相当于 $650-700\text{g}/\text{in}$ 的横向特性，具有 $140-180\%$ 的延伸率，以及对于在 $250\text{ft}/\text{min}$ 下粘合的 $20\text{g}/\text{yd}^2$ 的织物具有 $480-700\text{g}/\text{in}$ 韧性。

一些专利申请已由本发明人或其受让人提出，所述的申请对下述方面做了一些改进，即聚合物降解，纺丝和骤冷步骤，以及挤出的组合物，它能够使得纤维产品具有改进的热粘合性能，同时有生产具有增加强度、延伸率、韧性和完整性的无纺织物的能力。

尤其是 Kozulla 的美国专利 5281378, 5318735, 和 5431994 对用于制备含有聚丙烯纤维的工艺方法做了说明，其所挤压的含有聚丙烯的材料具有至少为 5.5 的分子量公布，以形成具有一表面的热挤出物，在包含氧气

的空气中的热挤出物的骤冷可以被控制，以便实现其表面的氧化断链降解。例如，在包含氧气的空气中的热挤出物的骤冷能够被控制，以致热挤出物的温度在一时间阶段中保持在 250°C 以上，从而获得表面的氧化断链降解。

正如上述申请所揭示的，通过控制骤冷，从而获得表面的氧化断链降解，由此获得的纤维实际含有一些区，这些区是由一些不同的特性而确定的，其中包括不同的熔融流速，分子量、熔点、双折射、取向和结晶度。尤其是正如上述申请所揭示的，由延迟骤冷方法而制作的纤维包括一个由基本上没有氧化聚合降解所确定的内部区，和一个氧化断链降解聚合材料高度集中的外部区，因此氧化断链聚合降解的数量是由内部向外部增加的。换句话说，热挤出物在含有氧气的空气中的骤冷能够被控制，以致所获得的纤维具有朝着纤维表面减少的重量平均分子量，而朝着纤维表面增加的熔流速率。此外，内部中心区具有的熔点和取向较高于外部表面区。

另外，Gupta 等人的欧洲申请公开号为 0552013 揭示了纺聚丙烯纤维的工艺方法，以及由此获得的纤维和由这种纤维制成的产品。Gupta 等人申请的工艺方法包括把一种具有宽分子量分布的聚丙烯组合物通过一喷丝板而进行熔纺，以形成熔融纤维，并且骤冷熔融纤维，以获得可热粘合的聚丙烯纤维。

本发明的一个目的是在各种条件下获得与 Kozulla

和 Gupta 等人发明的揭示在上述申请之中相联系的一些优点，从而保证可热粘合纤维的生产，这种纤维能够生产梳理、轧光的织物，该织物具有优良的横向强度、延伸率和韧性。换句话说本发明的目的是提供可热粘合的纤维和由其制成的无纺织物，该无纺织物具有高的横向强度，以及高的延伸率和韧性。此外，本发明的一个目的是提供一较大的粘合窗口，从而能够利用较低的粘合温度，以便能够获得较柔软的无纺织物。

本发明的还一个目的是提供一种用于生产纤维的工艺方法，其使用一种聚合物混合物，由此获得对所希望特性的控制和增加纺丝连续性。

本发明另一目的是提供一种具有瘦穗结构的拥有良好韧性的纤维，它是通过控制与增加熔融稳定相关的高分子量种类而实现的。

在本发明的一种情况中，其目的为提供一种用于制备含有至少一种聚丙烯的纤维或长丝的方法，它包括挤压一种聚丙烯混合物，该混合物具有比混合物的任何单独组分都宽的分子量分布，以形成至少一种具有一表面的热挤出物；在氧化环境中骤冷至少一种热挤出物，以便产生表面的氧化断链降解，以获得瘦穗型纤维或长丝，该纤维或长丝，它具有比上述纤维或长丝的内部非降解部分基本上对应于纤维或长丝的平均熔流速率高的平均熔流速率，该纤维或长丝含有重量百分比至少为 7% 的分子量大于 5×10^5 克/摩尔的分子，较好的重量



百分比为 7-50%，更好的重量百分比为 9-20%。此外，本发明的目的是提供一种用于制备含有至少一种聚丙烯的纤维或长丝的工艺方法，该方法包括挤压由至少两种含聚丙烯材料组成的混合物，其具有一宽的分子量分布，该宽的分子量分布可偏向至少一高的分子量和偏向一低的分子量，从而形成至少一种具有一表面的热挤出物；随后在氧化环境中骤冷至少一种热挤出物，以便产生表面氧化断链降解，从而获得一种皮芯型纤维或长丝，其具有一个比至少一种纤维或长丝的内部非降解部分基本上未降解的纤维或长丝的平均熔流速率高的平均熔流速率，该纤维或长丝含有重量百分比至少为 7% 的分子量大于 5×10^5 克/摩尔的分子，较好的重量百分比为 7-50%，更好的重量百分比为 9-20%。

本发明的另一目的是提供一种用于制备含有至少一种聚丙烯的纤维或长丝的工艺方法，该方法包括挤压由至少两种含聚丙烯材料组成的混合物，它具有宽的分子量分布，从而形成至少一种具有一表面的热挤出物，随后在氧化环境中骤冷该至少一种热挤出物，以便产生表面氧化断链降解，从而获得至少一种皮芯型纤维或长丝，该纤维或长丝具有一个比基本上未降解的纤维或长丝的内部非降解部分平均熔流速率高的平均熔流速率，当上述至少一种纤维或长丝的平均熔流速率小于或等于 27，较好为 ~~5-27~~，更好为 10-27 时，纤维或长丝含有重量百分比至少 9% 的分子量大于 5×10^5 克/摩尔的分

子，较好的重量百分比为 9-50%，更好重量百分比为 9-25%；当上述至少一种纤维或长丝的平均熔流速率大于 27，较好是 27-60，更好是 27-40 时，纤维或长丝含有重量百分比至少为 7% 的分子量大于 5×10^5 克/摩尔的分子，较好的重量百分比为 7-20%，更好的重量百分比为 7-15%。

如上所述，本发明的含有聚丙烯的材料能够具有一宽分子量分布，其偏向一高分子量或偏向一低分子量；然而，较好的是偏向高分子量。此外，含有聚丙烯的材料具有的分子量分布至少约为 5，较好的是至少约为 5.5；然而，分子量分布能够至少约为 6 或至少为 7，并且能够高达 15 或 20。含有聚丙烯的材料和其混合物的典型熔速率大约为 1, 4, 10, 13, 20 或 400。

上述至少一种纤维或长丝的平均熔流速率至少是约 20 dg/min，最大平均熔流速率约为 70。所被挤出的含聚丙烯材料的温度应为 250° 至 325°C，更好的是约为 275°C 至 320°C。

含有聚丙烯的材料能够包含有一种熔流稳定剂和/或抗氧化剂，在至少一种纤维或长丝中，最好其用量是以有效保持至少重量百分比为 7% 的分子其分子量大于 5×10^5 。熔流稳定剂和/或抗氧化剂以含聚丙烯材料重量为计可包括约 0.05 至 2.0%，更好为 0.01 至 2.0%，并且根据含有聚丙烯材料的分子量分布，其可以占聚丙烯材料重量的约 0.03 至 0.07%，或 0.05 至 0.06%。熔流稳定

剂和/或抗氧化剂较好是从亚磷酸苯酯和受阻酚中选出的。例如，亚磷酸苯酯是稳定剂，能在高温下很好地阻止引起自由基的反应。

至少一种纤维或长丝的平均熔流速度最好较高于至少一种纤维或长丝非降解部分的熔流速度的 20 至 200%。

至少一种热挤出物在氧化环境中的骤冷使得产生至少一种纤维表面的氧化断链降解，其可包括控制热挤出物的骤冷速率，它包括至少一种挤出物骤冷的延迟。在一实施例中，当横向吹风骤冷的上部是被阻挡时，含氧气的骤冷空气能构成一横向吹风骤冷。此外，在氧化环境中至少一种热挤出物的骤冷可被控制，以保持至少一种热挤出物的温度在一时间阶段中约在 250℃ 以上，从而获得表面的氧化断链降解。

本发明还涉及由上述方法而生产的聚丙烯纤维或长丝。此外，本发明的一个目的是提供一种包括皮芯型结构的聚丙烯纤维，其具有一个由纤维外表面组成的表面区域，与内部非降解部分相比，该表面区域包括一个高度集中的氧化断链降解聚合材料；具有重量百分比至少为 7% 的分子量大于 5×10^5 的分子，较好重量百分比为 7-50%，更好重量百分比为 9-20%。

此外，本发明一个目的是提供一种聚丙烯纤维，它包括一皮芯型结构，其具有一个由纤维外表面构成的表面区域，与内部非降解部份相比该表面区域包括一个高

度集中的氧化断链降解聚合材料，当纤维的平均熔流速度小于或等 27，较好为 5-27，更好为 10-27 时，重量百分比至少为 9% 的分子的分子量大于 5×10^5 ，较好为 9-50%，更好为 9-25%，当纤维的平均熔流速率大于 27，较好为 27-60，更好为 27-40 时，重量百分比至少为 7% 的分子的分子量大于 5×10^5 ，较好的重量百分比为 7-20%，更好的重量百分比为 7-15%。

本发明的纤维的平均熔流速率可为 10-50，较好是 15-50，更好是 20-50，并且可至少为 20，至少为 25 以及至少为 30。如上文讨论生产纤维的方法时所述，纤维可含有熔流稳定剂和 / 或抗氧化剂的任何组合物。此外，表面区域可具有大于或等于 $0.5\mu\text{m}$ 的厚度，较好为 $0.5-3\mu\text{m}$ ，更好为 $0.5-2\mu\text{m}$ 。

此外，本发明涉及由本发明的纤维热粘合一起构成的无纺材料，还涉及由至少一吸收层，以及由本发明纤维热粘合一起的至少一种无纺织物构成的卫生产品。该卫生产品可包括一种具有一个不可渗透的外层，一个无纺织物内层，一个吸收性中间层。

由于本发明的纤维具有比传统的聚丙烯纤维优良的粘合强度，由此所生产的无纺材料则呈现优良的横向抗拉特性。此外，当呈现上述优良机械特性时，由本发明的纤维生产的无纺材料则具有优良的延伸性，均匀性，膨松性，着白色和柔软性。

在这里聚丙烯使用的是其普通工业含义，其中，聚

丙烯大体上为线性分子。此外，根据在此使用情况，聚丙烯组合物包括一种含有宽分子量分布的线性聚丙烯的材料，以便能获得具有优异的纺丝特性和热粘合特性的纤维和长丝。并且本发明的纤维和长丝提供了具有特殊横向强度、延伸率、均匀性、膨松性和柔软性的无纺材料，依照采用所公开的聚丙烯组合物包括所公开的线型聚丙烯组分，而在经受延迟骤冷时，无论是否存在其它组分其具有宽的分子量分布。

此外，这里所用的聚丙烯包括丙烯均聚物，含有丙烯的各种聚合物，如丙烯共聚物和丙烯三元共聚物，以及与其它材料和聚合物混合的聚丙烯混合物（包括通过混合单独的一些批料所形成的混合物或在现场产生的混合物）。例如，聚合物可包括丙烯共聚物，并且这些共聚物可含有各种组分。这样的共聚物较好的是包括重量百分比为 10% 的乙烯和丁烯中的至少一种，但根据所需的纤维或长丝其含量可以变化。

采用本发明的方法，利用本发明的纺丝组合物，能够获得具有优良纺丝特性和热粘合特性的纤维和长丝。此外，本发明的纤维和长丝提供了具有特殊横向强度，韧性，延伸率，均匀性，膨松性和柔软性的无纺材料，所采用的材料含有宽分子量分布的线性聚丙烯，利用延迟骤冷，而不管是否其中存在其它组分。

本发明涉及各种形式的纤维，其中包括长丝和短纤维。这些术语使用的是其普通的商业含义。在此，长丝

通常是用来表示在纺丝机上连续的纤维；然而，为了方便起见，在此术语纤维和长丝是可互换使用。“短纤维”是用于表示切断的纤维和长丝。例如，对于用在尿布中的无纺织物的短纤维较好的长度为 1 至 3 英寸，更好为 1.25 至 2 英寸。

此外，一些方法被用于分析和确定本发明的组合物和纤维，并且各种术语被用来限定组合物和纤维的特性，这些将在下面描述。

首先，值得注意的是有待挤出，例如通过一喷丝板挤出以制成长丝的组合物通常被称作挤出的组合物。此外，如上述，尽管纤维，长丝和短纤维具有不同的含义，这些不同的术语将统称为纤维。

尺寸筛析色谱法 (SEC) 用于测定聚丙烯的分子量分布。尤其是，可挤出的组合物和纤维的高性能尺寸析色谱法是使用具有不同折射指数检测的 Waters150-CALC/GPC 高温液体色谱仪以 145°C 的温度而进行的。为控制温度，柱式隔段，检测器，和喷射系统被恒温控制在 145°C，而泵被恒温控制在 55°C。所使用流动相是 1, 2, 4-三氯苯 (TCB)，其用丁基化羟基甲苯 (BHT) 以 0.04mg/ml 稳定，用 0.5ml/min 的流速。柱式设备包括两个聚合物实验室 PL Gel 混合床柱和 500 埃柱。为进行色谱分析，将样品用 2 小时加热至 175°C 溶解在 TCB 中，随后以 145°C 溶解 2 小时。此外，样品在分析之前样品不被过滤。所有分子量数据是

基于由一实验聚苯乙烯标定曲线的普通换算而获得的一聚丙烯标定曲线。普通换算实验最佳 *Mark-Houwink* 系数 $\alpha=0.710$ 和 $K=0.0160$ 。

术语“宽分子量分布”在此可称为干聚合物切粒，薄片或颗粒，其较好的是具有至少 $5.0MWD$ 值（即 $Wt \cdot Av \cdot Mol \cdot Wt / No \cdot Av \cdot Mol \cdot Wt$ ），较好的是至少为 $5 \cdot 5$ ，更好的是至少为 6 。

本发明的聚合材料的动态剪切特性是使一小聚合样品经受小摆幅运动而确定的，它是由 *Zeichner* 和 *Patel* 在 *Proceedings of Second World Congree of Chemical Engineering, Motreal Vol. 6, PP. 333-337 (1981)* 中公开的，该文在此被收作参考。特别是，样品是以 $2mm$ 的间隙保持在直径为 $25mm$ 的两平行板之间。顶板连接在一动力电机上，而底板连接于流变性动态频谱仪 (*Rheometrics*^(R) *Dynamic Spectrometer*) 或 *Analyzer* 的 $2000gm-cm$ 转矩转换器。试验温度保持在 $200^{\circ}C$ 。当保持底板不动时，将一个小振幅运动施加在顶板上，其摆动频率范围 0.1 至 500 弧度/秒。在每一频率中，在瞬变状态已消失后，支柱应力响应可分离成剪切应力的同相分量和不同相的分量。动态模量， G' 表示同相分量的特征，而损失模量， G'' ，表示动态应力的不同相分量。对于高分子量聚烯烃，例如聚丙烯来说，当测量是以频率为函数时，可以看出这些模量在一点处（一定模量）的相交或重合。该相交模量表示为 G_c ，而

相交频率由 Wc 表示。

聚合度分布性指数由 $10^6 /$ 相交模量确定，并且得知其与分子量分布相关， M_w / M_n 。对于聚丙烯来说，相交频率与重量平均分子量负相关。

可对流变性动态频谱数据作进一步处理以计算粘弹性常数。粘弹性常数 (Vc) 根据公式 $Vc = n_0 / (Gc / Wc)^{1.21}$ 而确定，其中“ n_0 ”是以泊为单位的零剪切粘度，而“ Gc / Wc ”是以泊为单位的相交模量与相交频率之比，其单位为 (达因) (秒) / 厘米²。 Gc 和 Wc 的数值是利用上述动态剪切方法而测定的。然而，零剪切粘度是利用一低剪切持续的剪切步骤方法测定的，其中将一锥形物和板式夹紧装置用作台板以代替动态剪切方法中的两平等板。尤其是，锥形物具有 0.1 弧度的锥角，并且锥形物和板直径都为 25mm。试验温度与动态剪切法相同，保持在 200°C。这时保持底板不动，一恒定转动运动以恒定的剪切率施加给顶部锥形物。在经过一般时间之后，通过转换器测量的应力保持一恒定数值。粘度是由这个持续的应力，和所施加剪力率而算出来的。零剪切粘度 n_0 被视为高分子量聚合物的粘度，其粘度是不随剪切率的变化而变化。零剪切粘度是通过进行对剪切率由 0.001sec^{-1} 到 3.0Sec^{-1} 剪切扫描而测出的。零剪切粘度是在低剪切率范围内获得的，并且该粘度是不随剪切率而变化的。

这里所述的熔流速率 (MFR) 是根据

ASTMD-1238 (条件 L; 230/2.16) 而测定的。

根据本发明而获得的纺丝纤维能够是单组分或双组分型的连续的和 / 或短的纤维, 并且单丝旦数较好的范围为 0.5-30, 更好的是不大于 5, 而最好是在 0.5-3.0 之间。

所考虑的另一试验方法, 尤其是评价纤维热粘合能力的方法, 是使用一热工作台试验对剩余物微熔分析而构成的。这个方法是用来在加热期间随着纤维轴向收缩检查所存在的剩余物, 若直接与纤维热粘合能相关的剩余物存在较高数量, 则提供良好的热粘合。在这种热工作台测试方法中, 一种适合的热工作台, 例如一种 *Mettler—Fp52* 低质量热工作台通过一种 *Mettler Fp5* 控制加工机而控制在 145°C 。一滴硅酮油放置在一干净显微镜载片上。纤维由长丝样品的三个随机区域切成 $1/2\text{mm}$ 长, 并用探头搅拌到硅酮油中。利用一盖玻片覆盖住随机分散的样品并放置在热工作台上, 以便切断纤维的两端部将基本上处在视野区。然后热工作台温以 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的速率升到 164°C 。在接近 163°C 时, 纤维轴向收缩, 并且看到后面的剩余物的存在或不存在。当温度达到 164°C 时, 停止加热, 并且温度迅速降到 145°C 。然后样品通过一合适的显微镜, 例如一种 *Nikon SK-E* 三目镜偏光显微镜, 而被检测。较好的是拍摄一个表示区域的照片以获得一静片复制品, 其使用了例如装有 *Pasecon* 视频管和 *Sony UP-850B/W* 视频图象印刷

机的摄相机。当大部分纤维离开剩余物时，评价用“好”。当仅有少量纤维离开剩余物时，评价用“不好”。其它一些比较评价也可利用，其中包括“相当好”，它是在“好”和“不好”之间，在“好”之上还有“非常好”，当然“一点也没有”是在“不好”之下。

本发明的皮芯型纤维的基本上非均匀形态的结构能够通过四氧化钌 (RuO_4) - 着色纤维薄截面的透射电子显微镜表示其特征。在这方面，正如 Trent 等人在 *Macromolecules*, Vol. 16, No. 4, 1983, “Ruthenium Tetroxide Staining of Polymers for Electron Microscopy” 中所教导的 (在此可全面结合参考)，众所周知，将聚合材料的微观形态取决于它们的热处理，组成和加工过程和，以及这些材料的机械特性，例如韧性，冲击强度，弹回性能，疲劳性，而断裂强度对形态高度敏感。此外，该文章教授了透射电子显微镜以高的高辨度对于多相聚合物系统的结构特征为一确定技术；然而，通常需要着色剂以提高聚合物图象的对比度。所讲授的用于聚合物的着色剂包括四氧化钼和四氧化钌。对于本发明长丝和纤维的着色来说，四氧化钌为较好的着色剂。

在本发明的形态特征中，长丝或纤维的样品用含水的 RuO_4 着色，例如四氧化钌的 0.5% (重量) 水溶液，它可从 *Polysciences, Inc* 获得在室温下过夜。尽管液体着色被应用在该方法中，但用气体着色样品也是可能

的。) 将着色的纤维埋入 *Spurr* 环氧树脂中并且以 60°C 固化一个晚上。然后将包埋的着色纤维放在一超薄切片机上用一金刚石在室温条件下被薄薄地切割，从而获得厚度接近 80nm 的切片，它可在普通的装置上，例如 *Zeiss EM-10 TEM*，以 100KV 条件被检测。能量色散 X 光分析 (EDX) 被用来证实 RuO_4 已完全渗入到纤维中心。

根据本发明使用延迟骤冷方法而生产的纤维在其横截面的外表区域上表示出钉 (剩余的钉) 的富集，其深度约为 $1-1.5\mu\text{m}$ ，而纤维心部表示出较低的含钉量。在这些纤维中中间区域也是明显的。没有用延迟骤冷生产的纤维在小于 $0.5\mu\text{m}$ 的表面上表现出不连续性的含钉量。

本发明的聚丙烯由一混合物组成，它包括或是至少两个单独生产的聚合物材料的机械混合物，或是聚合物材料的相近混合物。关于这一点，使用在本发明的可挤出混合物中的聚丙烯最好是由不同的聚丙烯混合而成的混合物，从而获得分子量宽的混合物。在可挤出混合物中的聚丙烯或是偏向较高的分子量或是偏向较低的分子量，并且能够以任何需要的方式改进，以致包括高百分率的高分子量分子，例如至少重量百分比为 12% 的分子分子量大于 5×10^5 。例如，在一较佳实施例中，聚丙烯可包括高百分率的高分子量分子，例如至少重量百分比为 14% 的分子分子量大于 5×10^5 。

作为一种通过混合单独聚合物以获得本发明宽分子量合成物的替换，不管是否偏向高分子量或偏向低分子量，在可挤出混合物中的聚丙烯可通过由已知的多反应器方法聚合具有或不具有乙烯或丁烯的丙烯在现场而制造出，如揭示在 Seiler 和 Goller, "Propylene (pp)," KUNSTSTOFFE 80 (1990) 10, Pages 1085-1092, 其所披露的内容在此收作参考。

根据本发明，初始组合物较好是具有 5 至 35dg/minute 的 MFR，以便在温度范围为 250°C 至 325°C，较好为 275°C 至 320°C 时可进行纺丝。

在喷丝板下游处在被加热的或在环境温度下的氧化环境可包括空气，臭氧，氧气，或其它常规的氧化环境。必须保持在该位置处的温度和氧化条件，以保证在纤维内实现足够的氧扩散，以便在纤维的至少一表面区域内产生氧化断链，从而获得纤维平均熔流速率至少为 20，25，或 30，最大到 70。

制造本发明纤维的方法，可使用于两步“长纺”法，以及一步“短纺”法中，如揭示在上述的 Kozulla 和 Gupta 等人的申请中，而较好是采用两步“长纺”法。例如，长纺法包括首先以 500 至 1500 米/分的普通纺丝速度经过含有近 50-4000，较好为 3000-3500 孔的喷丝板熔融挤压纤维。一般，在第二步骤中以 100 至 250 米/分运行，然后这些纤维被拉伸，卷曲，并切成短纤维。一步短纺法包括由聚合物在单一步骤中转变为短纤维，在此

通常的纺丝速度为 50 至 200 米/分。一步法的生产率是通过在喷丝板上使用 5 至 20 倍的用在长纺法中的毛细管数量而得以增加的。例如，常见商用的“长纺”法的喷丝板包括近 50-4000，较好为近 3000-3500 毛细孔以及用于典型的商用的“短纺”法的喷丝板包括近 500-100000 毛细孔，较好为 30000-70000 毛细孔。熔纺的挤出的通常温度为 250°C 至 325°C，较好为 275°C 至 320°C。

在制造本发明的纤维时，将至少一种熔融稳定剂和 / 或抗氧化剂与可挤出组合物混合。为了防止在挤出期间聚丙烯中高分子量分子减少，熔融稳定剂和 / 或抗氧化剂较好是以 0.005-2.0% (重量)，较好为 0.03-1.0% (重量)，更好为 0.03-0.06% (重量) 的用量与将被制成纤维的聚丙烯混合。这样的稳定剂和抗氧化剂在聚丙烯纤维制造业中是已知的，并且包括亚磷酸苯酯，如 IRGAFOS 168 (可从 Ciba Geigy Corp 获得)，ULTRANOX626 (可从 General Electric Co. 获得) 和 SANDOSTABP-EPQ (可从 Sandoz Chemical CO. 获得)；它还包括受阻酚，如 IRGANOX1076 (可从 Ciba Geigy Corp. 获得)；和 CYANOX1790 (可从 American Cyanamid Co. 获得)；它还包括含有 N, N'-二吡啶基二胺的材料，如 CHIMASSORB 119 和 CHIMASSORB 944 (可从 Ciba Geigy Corp. 获得)。当在将被挤出的聚丙烯中的高分子量分子的百分率较高时，这些熔融稳定剂和 / 或抗氧化剂可以较低浓度使

用，并且随着高分子量分子的百分率降低其浓度也相应降低。例如，对于具有小于 14% 的重量百分比的分子的分子量大于 5×10^5 的聚丙烯来说，熔融稳定剂和 / 或抗氧化剂的浓度较好是 0.05 至 0.1% (重量)；而对于高分子量分子百分率较高的聚丙烯来说，熔融稳定剂和 / 或抗氧化剂的浓度较好为 0.02 至 0.05% (重量)。

稳定剂和 / 或抗氧化剂可以任何形式加入到可挤出的组合物中，从而提供所需要的浓度。

增白剂，如二氧化钛，其用量可达 2% (重量)，抗酸剂，例如硬脂酸钙，其用量为 0.05-0.2% (重量)，着色剂，用量为 0.01-2.0% (重量)，以及其它已知的添加剂可有选择地用在本发明的纤维中。润湿剂，如揭示在 US4, 578, 414, 中的，该文在此可结合参考，这种润湿剂也可用于本发明的纤维之中。

在制造本发明的纤维时，将被制成纤维的聚丙烯可包括如在上述的 Gupta 等人的欧洲公开申请号 0552013 中所公开的聚丙烯组合物。然而，其它含有聚丙烯材的材料也可使用，只要受挤压并在一氧化环境中延迟骤冷的组合物能提供具有如下特点的纤维，即该纤维具有比纤维内部非降解部分的平均熔流速率高的平均熔流速率，并且含有重量百分比至少为 7% 的分子量大于 5×10^5 的分子。例如，该纤维的平均熔流速率能够至少高于纤维非降解部分 (纤维没有在氧化环境中进行延迟骤冷) 的 20%，较好的是高于 20-200%。

通过使用不同的聚丙烯材料能够使纤维中重量百分比至少为 7% 的分子其分子量大于 5×10^5 。例如，宽分子量分布的聚丙烯材料能含有数量不等的高分子量分子和熔流稳定剂和 / 或抗氧化剂。通过控制初始的组合物，便能获得所希望的纤维平均熔流速率，较好为 20-50，和高分子量分子的高的浓度。

如上所述，本发明的可挤出组合物可包括一种含有，宽分子量分布和具有足够数量的高分子量分子的聚丙烯，以获得本发明的纤维，以及包括一种有相同或不同的熔流速率的不同聚丙烯的混合物。例如，初始组合物可包括至少一种具有熔流速率为 1, 4, 10, 13, 20 和 400 的聚丙烯。当然，本发明并不局限于这些熔流速率，而可包括任何组合的熔流速率，其中初始组合物具有宽的分子量分布并可用氧化骤冷条件纺丝，从而获得本发明的纤维。

较佳的是本发明的纤维具有的强度为不大于 2.5 克 / 旦，并且纤维的延伸率至少为 250%，它是使用一种 *FAFEGRAPH* 拉伸试验机，用计量长度为 1.25cm 的纤维，并以 200% / 分的延伸速度对各个纤维进行测量（平均测试 10 根纤维）。纤维强度被定义为断裂力除以纤维旦尼尔，而延伸率定义为断裂时的延伸率 %。

如上所述，本发明提供的无纺材料包括了本发明的热粘一起的纤维。通过把本发明的纤维加到无纺材料里，能获得具有较优的横向强度和百分比延伸率的无纺

材料。这种无纺材料在各种产品中可作为至少一种层材，所述产品包括卫生制品，如月经带，失禁的产品和尿布，其包括至少一种液体吸收层和至少本发明的无纺材料和/或结合本发明的热粘合一起的纤维。此外，如前所述，本发明的制品可包括至少一种液体不可渗透层。例如，做为—较佳的实施例，采用了本发明无纺织物的尿布将包括一个最外部的不可渗层，一无纺材料内层以及至少—中间吸收层。当然，若干无纺材料层和吸收层以各种取向结合于尿布中（或其它卫生产品），并且出于强度考虑，可包括若干外部的不渗透层。

为了更清楚地描述本发明，给出下列一些非限定性实例。实例中所有部分和百分率是以重量为计，除非另作说明。

实施例 1

使用两步法逐一制备纤维。在第一步中，线性全同聚丙烯薄片的混合的组合物（由 *Himont, Inc* 获得，并且表示在表 1 中如“A”至“D”）是通过转筒混合这些聚合物的组合物的混合物而制备的，以形成混合物 1-7，如表 2 中所示。

混合物含有 75 至 160ppm 的初级抗氧化剂，*Irganox1076* 可从 *Ciba-Geigy Corp.* 获得。此外，还有 300 至 600 的 ppm 二级抗氧化剂，*Irgafos168* 可从 *Ciba-Geigy Corp.* 获得，加入到每一混合物中，表 2 表

示了稳定添加剂用量。

然后混合物被加热、挤出并以 295~300°C 熔融温度纺成圆形截面的纤维。在熔融之前，混合物用氮封住。熔化物被挤压通过规格为 1068 孔的喷丝板，并且以 820 米/分的速度卷绕，从而制备具有单丝旦数为 3.0 (3.3 分特) 的纺线。在骤冷箱中的纤维丝条受到 250 ft/min 的环境空气骤冷 (横向吹风)，在靠近喷丝板处用一个遮板遮挡横向吹风形成 20mm 的骤冷，以延迟骤冷行程。骤冷也是在类似条件下完成的但是不需要封闭，即不需要遮板，以便获得所制备的没有延迟骤冷的比较纤维。

在第二步中，所得到的连续长丝使用三组机械拉伸比和罗拉温度条件来共同拉伸；即 (A) 1.4X 拉伸比和罗拉加热到 40°C 和 110~125°C，(B) 1.65X 拉伸比与类似加热的拉伸罗拉，和 (C) 1.4X (或在 1.65X 情况下) 和室温 (25°C) 的拉伸罗拉。已拉伸的丝束以使用一种具有蒸汽的填塞箱每英寸 30 个卷曲 (10cm/118 卷曲) 形式进行卷曲。

在每一步骤中，纤维涂以羟乙基化脂肪酸酯和羟乙基化脂肪醇磷酸酯 (来自 George A. Ghouston Co., Inc., Monroe, Nc, 商品名为 Lurol pp912) 的整理混合物，并最终切成 1.5, 英寸 (38mm)。

每一种混合组合物和每一种拉伸条件制作的纤维随

后以每分钟 250 英尺 (76 米/分) 的速度梳理成通常的纤维网, 使用的设备和方法揭示在 Legare, 1986. TAPPI. Synthetic Fibers for wet System and Thermal Bonding Applications, Boston Park plaza Hotel & Towers, Boston, MA, October 9-10, 1986, "Thermal Bonding of Polypropylene Fibers in Nonwovens" pages 1-13 and attached Tables and Figures. 尤其是三层网的短纤是同样的排列方向和堆集的 (基本上是以机器方向), 并且使用一个压延罗拉和一个光滑罗拉粘合, 其压延罗拉具有金刚粘合点, 它为总粘合区域的 20%, 其光滑罗拉温度 148°C 至 172°C , 并且罗拉压力为每英寸长度 240 磅 (每厘米单位长度 420 牛顿), 从而获得试验无纺材料, 其公称比重为 20 克/码^2 (23.9 克/m^2)。

然后分别对规格为 1 英寸 \times 7 英寸 ($25\text{mm} \times 178\text{mm}$) 的每一无纺布测试条进行测试, 测试内容为横向 (CD) 强度, 延伸率和韧性 (定义为在应力应变曲线值下以面积为基断裂织物的能量)。

每一组合物的组成和特点表示在表 2 中。由各种组合物纺制的纤维的特征表示在表 3 和 4 中, 表 3 表示了没有遮析而生产的纺纤特征, 而表 4 表示使用延迟骤冷而生产的纺纤。表 5、6 和 7 涉及表示在表 4 中每一纺纤

的拉伸条件。表 8、9 和 10 表示对每一样品而获得的织物横向特性。强度值和韧性值是以 $20 \text{ 克} / \text{码}^2$ ($23.9 \text{ 克} / \text{米}^2$) 为基标称。织物延伸率值没有标称。将 $1 \text{ g in} / \text{in}$ 等于 $0.49 \text{ mJ} / 5 \text{ cm}$ 的转换用于换算成表中的 $\text{mJ} / 5 \text{ cm}$ 单位。

对照样品是由混合物 6 和 7 制成。

本发明混合物 2 和 3 中的纤维横截面表示了一狭小的转变区域，在皮与芯区域之间具 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 的层结构。混合物 7 的对照具有较低的横向强度特性，其表示了一种结构组织内侧为 $1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 表层区（包括全部芯部），类似于转变区域。

实例 2

使用两步法分别制备纤维。在第一步中，线型全同聚，烯薄片（由 *Himont, Inc* 获得，并表示在表 11 如“*A*”，“*C*”，“*E*”，“*F*”和“*G*”）所混合的组合物是由转筒混合这些聚合物的混合物而制备的。

混合物含有一级抗氧化剂 75 ppm ，由 *Giba-Geig Corp* 生产的 *Irganox1076*。此外，二级的抗氧化剂 300 ppm ，由 *Giba-Geigy Corp* 生产的 *Irgafos168*，被加入到每一混合物中，并具有表 12 中所表示的稳定剂添加量。

随后混合物被加热，挤压并以 $300 \sim 305^\circ\text{C}$ 的熔融温度纺成圆形截面的纤维。在熔融之前，混合物用氮复

盖。熔融物通过标准的 1068 孔的喷丝板挤出，并以 794 米/分的卷绕速度制备成单丝旦数为 2.7 (2.9 分特) 的纤维。在骤冷箱中的纤维丝条受到 250 ft/min (横向吹风) 的周围空气骤冷，在最靠近喷丝板封堵有 20mm 的离横向吹风区域骤冷以延迟骤冷步骤。此外，在类似条件下完成骤冷，但没有遮挡，如没有遮板，以便获得没有延迟骤冷的比较纤维。

在第二步骤中，所获得的连续的长丝用三组机械拉伸比和罗拉温度条件进行共同拉伸。所述的条件是：(D) 1.3×拉伸比和加热到 40-100°C 的拉伸罗拉，(E) 1.6×拉伸比和加热到 60°C 的拉伸罗拉，(F) 1.1×和室温 (25°C) 的拉伸罗拉。已拉伸的丝束用具有蒸汽的填塞箱以卷曲度为 30 卷曲/英寸 (118 卷曲/10cm) 进行卷曲。

在每一步骤中，纤维涂有乙氧基脂肪酸酯和乙氧醇的磷酸酯 (from George A. Ghoullston Co., Inc., Monroe, Nc, under the name Lurol pp912) 的整理混合物 (占整理纤维重量的重量百分比 0.4-1.2%)，并切成 1.5 英寸 (38mm)。

每一种混成组合物和每一拉伸条件的纤维随后以 250 英尺/分 (76 米/分) 的速度梳理成通常的纤维网，使用的设备和方法揭示在 Legare, 1986 TAPPI Synthetic Fibers for Wet System and Thermal Bonding Applications, Boston Park Plaza Hotel & Towers, Boston,

MA, October 9-10, 1986,
"Thermal Bonding of Polypropylene Fibers in Nonwovens" Pages 1-13 及附属的表和图中。尤其是, 短纤的三层纤维网分别取向和堆叠(最初以机器方向), 并且使用一具有金刚粘合点占总粘合区域 20% 的延压罗拉和一光滑罗拉进行粘合, 其光滑罗拉温度为 142-179°C 且罗拉压力为每英寸长度 240 磅(每厘米长度 420 牛顿), 从而获得以纤维拉伸条件 D 和 E 的重量标称 20 克/码² (23.9 克/ m²) 的试验无纺织物和以纤维拉伸条件 F 的重量标称 25g/ 码² (30 克/ m²) 的试验无纺织物。

每一种无纺织物的测试条, 大小为 1×7 英寸 (25×178mm), 随后测试横向 (CD) 强度, 延伸率, 和韧性 (可称之为在应力-应变曲线值下基于面积的使织物断裂的能量)。

每一混合物的配方和特征表示在表 12 中。每组合物纺成的纤维特征表示在表 13 和 14 中, 表 13 表示了没有用遮挡而纺成的纺纤特征, 而表 14 表示了使用延迟骤冷而纺成的纺纤特征。表 15、16 和 17 包括对表 14 中每纺纤的拉伸条件。表 18-20 分别表示了以拉伸和温度条件 D、E 和 F 制成的织物的横向特性, 相应地标称横向强度、延伸率和韧性。

尽管结合特定的装置, 材料和实施例对本发明进行了描述, 但应当理解本发明并不限于这些特定的描述, 而是扩展到权利要求范围内所有的同等物。

表 i

单独聚合物特性

聚合物 ¹	塑性计 ² MFRdg / min	RDS ³ MFR	RD SPI	RDS MWD	SEC ⁴ M _n × 10 ⁻³ g/mol	SEC ⁴ M _w × 10 ⁻³ g/mol	SEC ⁴ M WD	WT% > 1 × 10 ⁶ g / mol	WT% > 5 × 10 ⁵ g / mol
A	4	4.2	4.38	5.0	71.2	330	4.6	6.59	17.59
B	4	6.4	5.90	6.5	68.6	297	4.3	5.28	15.26
C	10	11.6	4.68	5.3	23.5	274	11.7	4.99	13.59
D	20	23.1	4.62	5.2	31.1	237	7.6	3.92	10.94

1.所有聚合物是经商业途径从 Himont.Inc 获得的全同(>95%不溶于二甲苯)聚丙烯树脂。

2.所有塑性计测量是根据 ASTM-1238 方法用 Tnius-Olsen 烷流分析仪作出的。

3.RDS 表示变流性动态分光计测量

4.SEC 表示高分子量种类的分子量平均数和百分数(重量)的尺寸筛析色谱测量。

M_n 是数均分子量

M_w 是重均分子量

MWD 是 M_w / M_n

(WT% > 1 × 10⁶g / mol)和(WT% > 5 × 10⁵g / mol)是计算在树脂或纤维中分子的累积重量百分数,其分别超过 1 × 10⁶ 和 5 × 10⁵g / mol

表 2
组合物

混合物	%A	%B	%C	%D	Wt.% Irgafog 168	Wt.% Irganox 1076	塑性计 MFR dg/ min	RDS PI	SEC Mn × 10 ⁻³ g/mol	SEC Mn × 10 ⁻³ g/mol	SEC MWD	Wt% > 1 × 10 ⁶ g/mol	Wt% > 5 × 10 ⁵ g/mol
1	30	0	60	10	.03	.011	10.7	5.3	47.5	299	6.3	5.44	14.52
2	70	0	0	30	.03	.016	8.4	4.5	43.3	307	7.1	5.76	15.45
3	0	30	0	70	.06	.014	15.4	4.6	35.7	274	7.7	4.66	12.64
4	0	10	60	30	0.6	.010	13.8	4.8	39.9	273	6.8	4.76	13.20
5	0	0	100	0	.05	.0075	10.0	4.7	21.0	293	14.0	5.65	14.70
6	0	30	60	10	0.03	0.011	10.3	4.5	24.3	267	11.0	4.67	13.49
7	0	70	0	30	0.03	.016	9.6	4.3	48.1	280	5.8	4.94	14.31

表 3

没有用延迟聚冷的纤维特性

混 合 物	型 计 MFR dg/ min	RDS MFR dg/ min	RDS PI	SEC M _w X 10 ⁻³ g/ mol	SEC M _w X 10 ⁻³ g/ mol	SEC ¹ M _w X 10 ⁻³ g/ mol	SEC MWD	WT% > 1·10 ⁶ g/ mol	WT% > 5·10 ⁵ g/ mol	粘 弹 常 数	零 剪 切 粘 度 泊	微 熔 剩 余 物 ⁶	外 层 厚 度 ⁷ μm	% 近 晶 含 量 ⁸	延 伸 率 ⁹ %	X 射 线 总 取 向 ¹⁰	螺 旋 取 向 由 A T R - I R 测 量 P ₁ ¹¹	螺 旋 取 向 ¹² 由 透 射 I R 测 量 (膨 松) P ₁	
1	11.0	11.0	4.2	25.3	240	876	9.5	3.52	11.6	1.39	2.52	POOR		15.5	475	.272	65		
2	9.7	10.2	4.1	37.6	249	893	6.6	3.69	12.11	1.36	2.38	POOR	<0.5	19.6	500	.290	63	77	
3	17.8	18.4	4.0	31.2	209	654	6.7	2.52	9.36	1.52	1.19	无	<0.5	14.0	426	.259	66	75	
4	15.1	16.4	4.2	20.3	218	841	10.7	2.88	9.91	1.38	2.38	无		17.8	491	.233	69		
5	12.8	13.0	4.1					-	-										
6	14.7	14.7	3	36.8	211	569	5.7	2.34	9.65	1.39	1.60	POOR		16.5	425	.275	73		
7	14.3	14.9	3.5	30.3	209	598	6.9	2.10	9.17	1.33	1.38	POOR	<0.5	14.5	396	.291	74	78	

5. M_z 是 Z 平均分子量。

6. 微熔剩余物表示在因以 $3^\circ\text{C} / \text{分}$ 的速度导热使已熔融的纤维具有轴向收缩之后存在的剩下的剩余物。

7. 由三氧化钨表面着色描绘的外层厚度,其三氧化钙表面着色涉及不连续性的由纤维外缘上的着色区域表示出的。

8. 近晶含量百分比表示半有序结晶区域百分比。“近晶”表示结晶体类型,其中把被认为左右手螺旋线互相随机放置,以给出一准六方晶体的结构。所被认为是晶格将被变形,并且单元晶胞边缘在长度和方向上被统计确定的矢量取代。因此,“近晶”含量是聚丙烯微晶中间等级的量度。近晶含量是通过宽角度的 X 射技术测量的。

9. 纤维延伸率当表观%延伸至断裂时测量的。使用一种具有纤维规格长度 1.25cm 和 $200\% / \text{min}$ 的拉伸率的 fafegraph 拉伸试验机,表中的值是测试 10 个纤维的平均值

10. 由测定 110 和 040 平面的角扫描值并把 Lorentzians 变为 Mermann' s 取向函数来测量 X 射线总取向。出自应用聚合物科学杂志 G. Farrow, Vol.9. P1227-1232. (1965)。

11. 螺旋取向 P_x 是在纤维轴向方向中螺旋线取向的非分比,其通过变细的区域的总反射红外线光谱(ATR-IR)测量的,其区域离纤维表面小于 4 微米。

12. 螺旋取向 P_x 是在纤维轴向方向中螺旋线取向的百分比,其通过大量纤维的透射 IR 光谱测量的,所有横截面区域包括在数据中。

表 4

延迟骤冷的纤维的特性

混合物	型式 MFR (dg/ min)	RDS MFR (dg/ min)	RD SPI	SEC M _w X 10 ⁻³ (g/ mol)	SEC M _w X 10 ⁻³ (g/ mol)	SEC M _w X 10 (g/ mol)	S ² EC MWD	WT% > 1X10 ⁴ (g/ mol)	WT% > 5X10 ⁴ (g/ mol)	粘弹 常数	零切 剪粘度 泊	微熔 剩物	结晶 含量 百分比	延伸 率	螺旋 取向 由 ATR -IR 测量 P _z	X射 线总 取向	螺旋 取向 由 透射 IR 测量 (疏松) P _z
1	24.0	23.6	4.1	35.2	207	657	5.9	2.49	9.26	1.68	0.77	GO OD	35.5	553	45.0	.249	
2	21.6	19.5	3.9	34.3	221	689	6.4	2.93	10.02	1.56	0.99	V-GO OD	33.8	520	48.9	.248	69
3	30.1	33.5	3.9	19.2	182	526	9.5	1.77	7.37	1.57	0.64	FAIR	36.4	522	51.9	.195	65
4	28.8	29.1	4.0	20.1	193	613	9.6	2.09	8.18	1.61	0.70	GO OD	33.4	585	48.4	.226	
5	27.4																
6	25.9	25.6	3.7	26.3	189	544	7.2	1.79	7.64	1.52	0.75	GO OD	13.1	694	50.3	.226	
7	25.7	25.0	3.4	29.1	186	542	6.4	1.52	7.24	1.46	0.71	GO OD	36.7	510	54.2	.230	67

表 5

第二步拉伸条件 / 对表述在表 4 中纤维的纤维的特性 1.4X 拉伸 / 高温-条件 A

混合物	机械 拉伸比	第一次 骤冷温度	第二次 骤冷温度	dpf	强度克 / 旦	延伸率%
1	1.4	40	125	2.4	2.0	339
2	1.4	40	110	2.5	1.3	357
3	1.4	40	110	2.6	1.8	408
4	1.4	40	110	2.6	1.8	347
5	1.4	40	115	2.5	1.9	382
6	1.4	40	110	2.6	1.9	369
7	1.4	40	110	2.7	2.2	330

表 6

第二步拉伸条件 / 对表述在表 4 中纤维的纤维的特性 1.65X-高温-条件 B

混合物	机械 拉伸比	第一次 骤冷温度	第二次 骤冷温度	dpf	强度克 / 旦	延伸率%
2	1.65	40	110	2.3	2.2	351
3	1.65	40	110	2.5	2.1	328
4	1.65	40	110	2.1	2.0	377
5	1.65	40	110	2.2	2.1	245
6	1.65	40	110	2.2	2.3	338
7	1.65	40	110	2.2	2.4	235

表 7

第二步拉伸条件 / 对表述在表 4 中纤维的纤维特性
1.4X-低温-条件 A

混合物	机械拉伸比	第一次骤冷温度(℃)	第二次骤冷温度(℃)	def	强度克 / 旦	延伸率%
1	1.4	25	25	2.7	1.8	481
2	1.65	25	25	2.7	1.7	436
3	1.4	25	25	2.7	1.7	480
4	1.4	25	25	2.9	1.6	443
5	1.4	25	25	2.7	1.7	477
6	1.4	25	25	2.7	1.9	439
7	1.4	25	25	2.6	2.1	395

表 8

对由于 1.4X 和高温拉伸条件制成的织物的横向特性

混合物	拉伸条件	CDS	CDS	CDS	CDS	CDS	CDS	CDS	CDS	CDS	KORH	KORH
		@148℃ N / 5cm	@151℃ N / 5cm	@154℃ N / 5cm	@157℃ N / 5cm	@160℃ N / 5cm	@163℃ N / 5cm	@166℃ N / 5cm	@169℃ N / 5cm	@172℃ N / 5cm	最大 卷曲 CDS N / 5cm	最大 卷曲 TEA MJ /
1	A	9.8	11.6	10.3	12.1	13.0	13.1	13.2	11.7	11.8	12.7	958
2	A	10.4	9.7	11.1	11.7	13.3	13.2	13.2	13.4	12.3	13.1	287
3	A	6.9	8.0	11.7	12.1	13.4	14.1	13.4	13.4	13.0	13.9	272
4	A	10.8	12.8	12.4	14.4	13.0	13.0	12.9	11.9	10.0	13.7	274
5	A	8.2	11.0	11.0	10.9	13.1	12.5	12.4	10.9	10.4	12.4	244
6	A	9.2	9.1	9.3	10.5	12.4	12.2	12.3	12.4	10.4	12.2	246
7	A	3.8	5.4	7.3	10.8	12.2	11.1	12.4	12.1	11.3	12.3	188
混合物	拉伸条件	CDE	CDE	CDE	CDE	CDE	CDE	CDE	CDE	CDE	CURVE MAX CDE %	
		@148℃ %	@151℃ %	@154℃ %	@157℃ %	@160℃ %	@163℃ %	@166℃ %	@169℃ %	@172℃ %		
1	A	118	114	134	159	158	140	144	115	112	150	
2	A	145	124	145	148	171	150	149	149	133	150	
3	A	89	96	129	132	141	142	132	119	133	137	
4	A	139	147	145	154	139	133	123	104	92	145	
5	A	115	143	130	144	160	142	147	115	105	145	
6	A	133	118	118	138	145	154	145	141	99	145	
7	A	58	70	90	111	119	101	115	113	107	117	

表 9

对由 1.65X 和高温拉伸条件制成的织物的横向特性

混 合 物	拉 伸 条 件	NOR MCDS@ 148℃N / 5cm	CDS@ 151℃N / 5cm	CDS@ 154℃N / 5cm	CDS@ 157℃N / 5cm	CDS@ 160℃N / 5cm	CDS@ 163℃N / 5cm	CDS@ 166℃N / 5cm	CDS@ 169℃N / 5cm	CDS@ 172℃N / 5cm	最大 卷曲 N / 5cm	最大 卷曲 TEA MJ / 5cm
2	B	4.5	6.9	10.3	11.7	12.0	13.0	12.6	12.9	11.3	13.0	218
3	B	3.8	5.9	8.5	10.5	11.5	11.3	10.2	10.5	8.4	11.4	175
4	B	4.3	7.8	8.3	10.4	11.6	12.1	11.8	10.9	9.8	11.9	198
5	B	5.1	5.5	7.7	8.5	9.6	9.8	10.2	10.0	8.8	9.9	157
6	B	5.5	6.3	6.9	8.6	9.6	8.1	10.6	9.7	7.9	9.5	180
7	B	3.6	4.6	6.3	7.9	10.4	10.3	10.6	9.5	9.7	10.3	127
混 合 物	拉 伸 条 件	CDE @148℃ %N	CDE @151℃ %N	CDE @154℃ %	CDE @157℃ %	CDE @160℃ %	CDE @163℃ %	CDE @166℃ %	CDE @169℃ %	CDE @172℃ %	CURVE MAX CDE%	
2	B	73	98	125	140	135	142	137	134	118	140	
3	B	65	85	106	126	125	111	97	100	79	125	
4	B	75	109	112	125	131	132	122	106	94	135	
5	B	91	98	123	120	135	130	125	120	105	130	
6	B	106	106	110	134	140	102	133	113	90	135	
7	B	53	58	69	80	97	88	94	83	88	100	

表 10

对由 1.4X 和低温拉伸条件制造的织物的横向特性

混合物	拉伸条件	CDS@ 148℃N / 5cm	CDS@ 151℃N / 5cm	CDS@ 154℃N / 5cm	CDS@ 157℃N / 5cm	CDS@ 160℃N / 5cm	CDS@ 163℃N / 5cm	CDS@ 166℃N / 5cm	CDS@ 169℃N / 5cm	CDS@ 172℃N / 5cm	最大 卷曲 N/ 5cm	最大 卷曲 TEA MJ / 5cm
1	C	0.0	11.3	11.9	10.4	12.2	12.3	11.9	11.8	12.5	12.0	289
2	C•	12.3	11.8	13.0	13.5	13.5	14.1	13.8	13.4	13.2	13.8	343
3	C	10.4	10.8	11.8	12.6	12.4	11.8	11.7	11.7	11.3	12.3	284
4	C	7.3	9.5	12.2	12.2	13.1	11.2	12.5	12.4	11.4	12.8	297
5	C	10.2	11.2	11.8	11.6	11.0	10.9	11.4	11.0	9.8	11.5	267
6	C	8.0	10.0	10.6	12.0	12.1	11.5	11.4	9.2	11.1	11.8	251
7	C	6.6	6.0	8.4	10.2	12.4	12.4	12.1	11.9	11.2	12.2	236
混合物	拉伸条件	CDE @ 148℃%	CDE @ 151℃%	CDE @ 154℃%	CDE @ 157℃%	CDE @ 160℃%	CDE @ 163℃%	CDE @ 166℃%	CDE @ 169℃%	CDE @ 172℃%	最大 卷曲 CDE%	
1	C		165	191	147	185	173	168	156	143	180	
2	C•	167	157	186	176	171	171	164	157	137	155	
3	C	142	155	156	163	161	144	128	128	121	145	
4	C	103	131	170	153	161	122	139	140	119	145	
5	C	167	178	197	182	156	149	164	132	112	180	
6	C	127	150	152	175	165	129	131	97	119	150	
7	C	94	92	115	136	159	158	133	132	115	130	

混合物 2 是以 1.65X 拉伸的。

表 11

各聚合物特性

聚合物	塑性计 MFRdg/ min	RDS MFR	RDS PI	RDM WD	SEC M_n $\times 10^{-3}$ g/ mol	SEC M_w $\times 10^{-3}$ g/ mol	SEC MWD	WT% $> 1 \cdot 10^6$ g/ mol	WT% $> 5 \cdot 10^5$ g/mol
A	4	4.2	4.38	5.0	71.2	330	4.6	6.59	17.59
E	13				45.9	299	5.0	3.30	10.60
C	10	11.6	4.68	5.3	23.5	274	11.7	4.99	13.59
F	400				12.1	98.6	8.1	0.47	2.06
G	1				23.5	536	22.8	12.3	27.2

表 12

合成物

混合物	%G	%F	%A	%C	%E	Wt.% Irg afos 168	Wt.% Irg anox 1076	塑性计 MFRdg/ min	RDSPI	SEC $M_n \times 10^{-3}$ g/mol	S ¹ EC $M_w \times 10^{-3}$ g/mol	SEC MWD	WT% $> 1 \cdot 10^6$ g/mol	WT% $> 5 \cdot 10^5$ g/mol
8	2	10	0	88	0	.03	.0075			25.3	275	10.9	5.02	13.2
9	2	10	0	0	88	.03	.0075			20.3	230	11.3	3.5	10.3
10	1	10	89	0	0	.03	.0075			52.6	329	6.3	5.05	14.2

表 13

没用延迟骤冷的纤维的特性

混 合 物	塑性计 MFR dg/min	RDS MFR dg/min	RDSPI	SEC M_n $\times 10^{-3}$ g/mol	SEC M_w $\times 10^{-3}$ g/mol	SEC M_z $\times 10^{-3}$ g/mol	SEC MWD	WT% $> 1 \times 10^6$ g/mol	WT% $> 5 \times 10^5$ g/mol	延伸 率%
8	16.4	17.9	4.6	23.4	226	908	9.7	3.30	10.8	489
9	24.8	24.4	4.5	18.9	202	705	10.7	2.55	9.0	461
10	14.2	13.8	3.9	33.4	223	643	6.7	2.8	10.7	427

表 14

用延迟骤冷的纤维的特性

混 合 物	塑性计 MFR(dg /min)	RDSMFR (dg/min)	RDSPI	SEC M_n $\times 10^{-3}$ (g/mol)	SEC M_w $\times 10^{-3}$ (g/mol)	SEC M_z $\times 10^{-3}$ (g/mol)	SEC MWD	WT% $> 1 \times 10^6$ (g/mol)	WT% $> 5 \times 10^5$ (g/mol)	延伸 率%
8	37.7	36.9	4.4	13.9	199	824	14.3	2.65	8.8	486
9	38.3	37.4	4.2	26.2	183	547	7.0	1.90	7.6	484
10	28.0	26.3	3.9	25.7	201	600	7.8	2.20	9.0	478

表 15

第 2 步拉伸条件 / 对于描述
在表 14 的纤维的纤维特性
-1.3 × 拉伸 / 高温-条件 D

混合物	机械拉伸比	第一骤冷温度(℃)	第二骤冷温度(℃)
8	1.3	40	100
9	1.3	40	100
10	1.3	40	100

表 16

第二步拉伸条件 / 对于描述
在表 14 的纤维的纤维特性
-1.6 × -中等温度-条件 E

混合物	机械拉伸比	第一骤冷温度(℃)	第二骤冷温度(℃)
8	1.6	60	60
9	1.6	60	60
10	1.6	60	60

表 17

第二步拉伸条件 / 对于描述
在表 14 的纤维的纤维特性
-1.14 × -低温-条件 F

混合物	机械拉伸比	第一骤冷温度(℃)	第二骤冷温度(℃)
8	1.1	25	25
10	1.1	25	25

表 18

由 1.3X 和高温拉伸条件 D 制作的织物的横向特性
对 20 克 / 码² 标称化的 CDS CDE 和 CD TEA

混合物#	拉伸条件	CDS@ 148℃ N / 5cm	CDS@ 151℃ N / 5cm	CDS@ 154℃ N / 5cm	CDS@ 157℃ N / 5cm	CDS@ 160℃ N / 5cm	CDS@ 163℃ N / 5cm	CDS@ 166℃ N / 5cm
8	D	10.9	10.2	10.9	12.7	14.7	13.1	13.6
9	D	7.4	9.0	10.7	12.0	11.9	11.6	10.7
10	D	9.1	10.6	12.2	12.3	12.1	11.7	12.9

标称横向延伸率(CDE)

混合物#	拉伸条件	CDE@ 148℃ %	CDE@ 151℃ %	CDE@ 154℃ %	CDE@ 157℃ %	CDE@ 160℃ %	CDE@ 163℃ %	CDE@ 166℃ %
8	D	122	151	134	148	147	146	139
9	D	125	153	138	133	114	94	71
10	D	107	127	138	141	131	120	124

标称横向韧性(TEA)

混合物#	拉伸条件	CDTEA@ 148℃ mj/ 5cm	CDTEA@ 151℃ mj/ 5cm	CDTEA@ 154℃ mj/ 5cm	CDTEA@ 157℃ mj/ 5cm	CDTEA@ 160℃ mj/ 5cm	CDTEA@ 163℃ mj/ 5cm	CDTEA@ 166℃ mj/ 5cm
8	D	140	263	210	268	290	282	271
9	D	119	172	221	268	247	227	173
10	D	130	188	233	243	215	188	214

表 19

由 1.6X 和中等温度拉伸条件 E
制作的织物的横向特性
20 克 / 码² 标称 CDS, CDE & CD TEA
标称横向强度(CDS)

混合物#	拉伸条件	CDS@ 148℃ N / 5cm	CDS@ 151℃ N / 5cm	CDS@ 154℃ N / 5cm	CDS@ 157℃ N / 5cm	CDS@ 160℃ N / 5cm	CDS@ 163℃ N / 5cm	CDS@ 166℃ N / 5cm
8	E	9.7	11.4	10.9	11.1	11.0	10.9	11.1
9	E	7.1	8.8	9.1	9.6	10.0	9.6	9.0
10	E	8.8	8.6	10.2	9.6	10.7	11.2	11.1

标称横向延伸率(CDE)

混合物#	拉伸条件	CDE@ 148℃ %	CDE@ 151℃ %	CDE@ 154℃ %	CDE@ 157℃ %	CDE@ 160℃ %	CDE@ 163℃ %	CDE@ 166℃ %
8	E	138	155	145	138	134	128	123
9	E	124	134	130	134	133	120	101
10	E	119	116	126	118	126	135	126

标称横向韧性(TEA)

混合物#	拉伸条件	CDTEA@ 148℃ mj/ 5cm	CDTEA@ 151℃ mj/ 5cm	CDTEA@ 154℃ mj/ 5cm	CDTEA@ 157℃ mj/ 5cm	CDTEA@ 160℃ mj/ 5cm	CDTEA@ 163℃ mj/ 5cm	CDTEA@ 166℃ mj/ 5cm
8	E	183	242	214	211	193	186	185
9	E	117	159	160	172	181	159	124
10	E	136	132	165	147	177	163	181

表 20

由 1.14X 和室温拉伸条件 F 制作的织物的横向特性
 20 克 / 码² 标称 CDS, CDE & CD TEA
 标称横向强度(CDS)

混 合 物#	拉 伸 条 件	CDS@ 142℃ N / 5cm	CDS@ 145℃ N / 5cm	CDS@ 148℃ N / 5cm	CDS@ 151℃ N / 5cm	CDS@ 154℃ N / 5cm	CDS@ 157℃ N / 5cm	CDS@ 160℃ N / 5cm	CDS@ 163℃ N / 5cm	CDS@ 166℃ N / 5cm	CDS@ 169℃ N / 5cm
8	F	8.3	7.9	10.2	11.0	11.5	10.8	12.5	12.5	12.7	12.3
10	F	9.2	10.7	9.9	9.9	10.7	10.8	11.7	11.5	10.7	11.7

标称横向延伸率(CDE)

混 合 物#	拉 伸 条 件	CDE@ 142℃ %	CDE@ 145℃ %	CDE@ 148℃ %	CDE@ 151℃ %	CDE@ 154℃ %	CDE@ 157℃ %	CDE@ 160℃ %	CDE@ 163℃ %	CDE@ 166℃ %	CDE@ 169℃ %
8	F	123	120	165	173	148	166	184	159	156	143
10	F	140	157	154	149	157	164	175	145	119	132

标称横向韧性(TEA)

混 合 物#	拉 伸 条 件	CDTEA @ 142℃	CDTEA @ 145℃	CDTEA @ 148℃	CDTEA @ 151℃	CDTEA @ 154℃	CDTEA @ 157℃	CDTEA @ 160℃	CDTEA @ 163℃	CDTEA @ 166℃	CDTEA @ 169℃
8	F	mj155cm	mj145cm	mj265cm	mj299cm	mj259cm	mj298cm	mj359cm	mj295cm	mj295cm	mj265cm
10	F	186	260	226	222	246	262	306	234	172	221

注:25g / yd² 的目标基重所制的织物