

公告本

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：94106286

※申請日期：94.3.2

※IPC 分類：C08L 75/06
C08L 75/02
D01F 6/30

一、發明名稱：(中文/英文)

包含具有高流動性之嵌段共聚物之彈性雙成份纖維

ELASTOMERIC BICOMPONENT FIBERS COMPRISING BLOCK
COPOLYMERS HAVING HIGH FLOW

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商克雷頓聚合物研究公司

KRATON POLYMERS RESEARCH B.V.

代表人：(中文/英文)

M C J A 科特卡斯

KORTEKAAS, M.C.J.A.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭阿姆斯特丹市貝德惠斯路 3 號

BADHUISWEG 3, NL-1031 CM AMSTERDAM, THE NETHERLANDS

國籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 強 E 福羅得
FLOOD, JOHN E.
2. 戴爾 L 漢得林 二世
HANDLIN, DALE L. JR.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.

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. 美國；2004 年 03 月 03 日；60/549,570

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：

【相關申請案相互對照】

本申請案主張2004年3月3日申請的美國臨時專利申請案第60/549,570號之權利，其標題為具有高流動性及高彈性之嵌段共聚物。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於包含熱塑性聚合物套和彈性芯之雙成份纖維。特別為，彈性芯包括具有高流動性之單烯基芳烴和共軛二烯嵌段之嵌段共聚物。本發明亦關於製造雙成份纖維之方法。本發明進一步關於自雙成份纖維製造之物件。

【先前技術】

自彈性材料製造之纖維用於自紡織織物到紡黏彈性墊到可處理個人衛生項目範圍的多種應用。苯乙烯性嵌段共聚物用於此等應用特別有利。但，嵌段共聚物熔融物的典型相分離性質產生高熔體彈性及高熔體黏度。為處理苯乙烯性嵌段共聚物通過小孔，如纖維噴絲頭中所發現者，將需要昂貴和專用熔體泵設備。此外，高熔體彈性導致纖維在其離開模時斷裂，阻礙形成連續彈性纖維。因此，已發現苯乙烯性嵌段共聚物非常難以在高處理速率處理成連續彈性纖維。

利用苯乙烯性嵌段共聚物的另一問題為熔體的固有黏性。由於此性質，苯乙烯性嵌段共聚物之熔紡纖維趨向於在處理期間黏在一起或自身黏著。此效應不理想，且事實上在單獨、連續纖維為目標時極成問題。除不可接受纖維

產物之結果外，纖維之自黏著導致設備污染及高耗費停工。在彈性纖維製造中應用苯乙烯性嵌段共聚物之嘗試至今已受到重大挑戰。

海姆(Himes)在美國專利第4,892,903號中教示用三嵌段/二嵌段共聚物摻合物作為製造彈性纖維之方法。頃發現，此等類型組合物具有高黏性及熔體彈性，此等性質限制其形成不連續及連續纖維，如用於熔噴、非紡織應用。

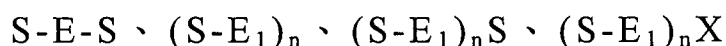
包含酸官能化苯乙烯嵌段共聚物之雙成份纖維已由格瑞克(Greak)在歐洲專利申請案第0 461 726號教示。為酸官能的習知選擇性氫化苯乙烯性嵌段共聚物用於與聚醯胺形成並列雙成份纖維。雖然酸官能作用在兩種成分之間提供增加的黏著作用，但在技藝上已熟悉，酸官能作用比未官能化的嵌段共聚物產生更高熔體黏度及熔體彈性。另外，由格瑞克教示的並列形態學不能阻止內在黏性纖維在處理期間自身黏著。

奧斯丁(Austin)在美國專利第6,225,243號已教示用雙成份纖維製造之經接合非紡織織物，除其他聚合物外，該雙成份纖維包含習知苯乙烯性嵌段共聚物，且具有不同形態學。特別為，具有由苯乙烯性嵌段共聚物組成之芯之套-芯形態學提供適合低黏性之纖維，以形成非紡織織物。

但，習知苯乙烯性嵌段共聚物之高黏性和熔體彈性仍妨礙高速紡製連續彈性纖維。藉由提供能夠形成連續彈性雙成份纖維之高熔體流動嵌段共聚物，本發明滿足此等長久需要。

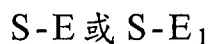
【發明內容】

一方面，本發明為一種包含熱塑性聚合物套和彈性芯之雙成份纖維，其中該彈性芯包括一種選擇性氫化的嵌段共聚物，該嵌段共聚物具有S嵌段和E或E₁嵌段，且具有通式



或其混合物，其中：

- a. 在氫化前，S嵌段為聚苯乙烯嵌段；
- b. 在氫化前，E嵌段為聚二烯嵌段，該嵌段係選自由聚丁二烯、聚異戊二烯及其混合物所組成之群組，且具有40,000至70,000之分子量；
- c. 在氫化前，E₁嵌段為聚二烯嵌段，該嵌段係選自由聚丁二烯、聚異戊二烯及其混合物所組成之群組，且具有20,000至35,000之分子量；
- d. n具有2至6之數值，且X為偶合劑殘基；
- e. 該嵌段共聚物之苯乙烯含量為13至25重量%；
- f. 在氫化前，該聚二烯嵌段之乙烯基含量為70至85莫耳%；
- g. 該嵌段共聚物包括小於15重量%的具有以下通式之單位：



其中S、E和E₁係如上所界定者；

- h. 在氫化後，約0-10%之苯乙烯雙鍵經氫化，且至少80%之共軛二烯雙鍵經氫化；
- i. 各S嵌段之分子量為5,000至7,000；且

j. 根據 ASTM D1238 在 230°C 和 2.16 千克重量，該嵌段共聚物之熔體指數大於或等於 12 克/10 分。

另一方面，本發明為一種包含本文所述雙成份纖維之物件，如彈性單纖維、紡織織物、紡-黏非紡織織物、熔噴非紡織織物或濾器、常產纖維、紗或經接合、粗梳網。

本發明另一方面為製造雙成份纖維之方法，其包括共擠壓熱塑性聚合物和含本文所述選擇性氫化嵌段共聚物之彈性化合物，其中用單獨熔體泵以至少 500 米/分之速率迫使熱塑性聚合物和彈性化合物通過模，以形成一或多根纖維，該纖維具有主要由熱塑性聚合物所組成之套及由彈性化合物所組成之芯，以使所得雙成份纖維具有每根纖維每 9000 米重 0.1 至 10 克之丹尼爾。

重要的是，本發明在芯中包括一種具有高熔體流動性之彈性化合物，此流動性允許在市售類型設備上高速處理雙成份纖維。彈性芯化合物之高熔體流動性可用具有高乙烯基含量、足夠低分子量之選擇性氫化的嵌段共聚物或由此等特徵之組合而達到。

彈性芯化合物可進一步包括組成上與套材料相同或不同的熱塑性聚合物。在彈性芯中併入熱塑性聚合物可增加芯-套相容性，增加芯-套黏著作用，增加彈性化合物之處理性及/或改良材料經濟性。

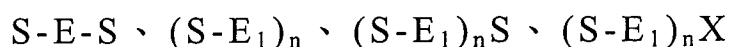
【實施方式】

本發明之雙成份纖維包括熱塑性聚合物套和彈性化合物芯，該芯包括一種選擇性氫化的嵌段共聚物。該雙成份纖

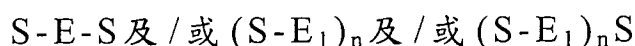
維由一種共擠壓方法製造，其中使熱塑性聚合物和彈性化合物芯分別計量到模或噴絲頭。此共擠壓雙成份纖維可具有多種形態學，包括(但不限於)套-芯、並列、海-島、二葉形、三葉形及餅-剖面。

在本發明中，套形成大部分纖維外表面重要。特別為，其中套在芯周圍形成覆蓋之套-芯形態學較佳。在此較佳形態學中，芯可位於纖維橫截面中心，或可離開中心。套可以完全方式在纖維周邊覆蓋芯，或可僅部分在纖維周邊覆蓋。在其中覆蓋于周邊為部分之例中，該形態學與並列形態學的區別在於，芯占纖維的大部分體積。在本發明中，套對芯之體積比為5/95至49/51。套對芯體積比的較佳範圍為10/90至40/60，而最佳範圍為20/80至30/70。套主要由熱塑性聚合物所組成，而芯主要由彈性化合物所組成。在本文中，"主要組成"指大於80體積%。

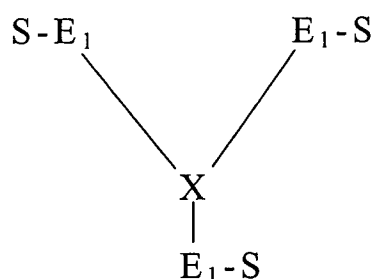
彈性化合物芯包括一種選擇性氫化的嵌段共聚物，該嵌段共聚物具有S嵌段和E或E₁嵌段，且具有通式



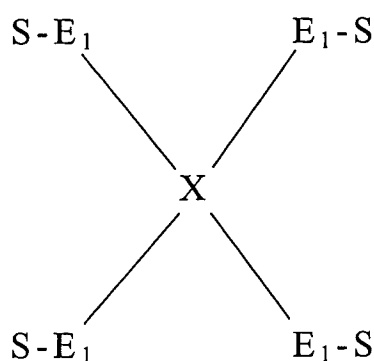
或其混合物，其中：(a)在氫化前，S嵌段為聚苯乙烯嵌段；(b)在氫化前，E嵌段或E₁嵌段為聚二烯嵌段，該嵌段係選自由聚丁二烯、聚異戊二烯及其混合物所組成之群組。該嵌段共聚物可為線性或具有3至6個臂之輻射性。線性結構之通式包括：



其中E嵌段為聚二烯嵌段，該嵌段係選自由聚丁二烯、聚異戊二烯及其混合物所組成之群組，且具有40,000至70,000之分子量；E₁嵌段為聚二烯嵌段，該嵌段係選自由聚丁二烯、聚異戊二烯及其混合物所組成之群組，且具有20,000至35,000之分子量；且n具有2至6之數值，較佳2至4，更佳具有約3之平均值。例如，具有3和4個臂的輻射性結構之通式包括：



和



其中E₁嵌段為聚二烯嵌段，該嵌段係選自由聚丁二烯、聚異戊二烯及其混合物所組成之群組，具有20,000至35,000之分子量；且X為偶合劑殘基。

在本文中，"分子量"指聚合物或共聚物之嵌段之真分子量，用克/莫耳表示。在本說明書及請求項中提到的分子量可利用聚苯乙烯校準標準品用凝膠滲透色譜法(GPC)檢

測，如根據ASTM 3536進行。GPC為一種眾所周知的方法，其中聚合物根據分子大小分離，首先洗提最大分子。色譜用市售聚苯乙烯分子量標準品校準。用GPC檢測的如此校準之聚合物之分子量為苯乙烯當量分子量。在已知聚合物之苯乙烯含量和二烯片段之乙烯基含量時，可使苯乙烯當量分子量轉化成真分子量。所用檢測器較佳為組合紫外和折射率檢測器。本文中表示的分子量在GPC跡線峰檢測，已轉化成真分子量，且一般被稱為"峰分子量"。

本發明之嵌段共聚物係藉由苯乙烯和選自由丁二烯、異戊二烯及其混合物物所組成之群組之二烯之陰離子聚合製備。可使苯乙烯和二烯單體與有機鹼金屬化合物在適合溶劑中於約 -150°C 至約 300°C 範圍之溫度接觸，較佳在約 0°C 至約 100°C 範圍之溫度，由此完成聚合。特別有效的陰離子聚合起始劑為具有通式 RLi_n 之有機鋰化合物，其中R為具有1至20個碳原子之脂族、脂環族、芳族或烷基取代的芳族烴基，而n具有1至4之數值。較佳起始劑包括正丁基鋰及第二丁基鋰。陰離子聚合所用之方法為吾等所熟悉，並可發現於以下參考，如美國專利第4,039,593號及美國再頒發專利第Re 27,145號。

本發明之嵌段共聚物可為線性、線性偶合或具有2至6個"臂"之混合物物之輻射性嵌段共聚物。線性嵌段共聚物可藉由苯乙烯聚合成第一S嵌段，加丁二烯以生成E嵌段且然後加額外苯乙烯以生成第二S嵌段而製造。線性偶合嵌段共聚物係藉由生成第一S嵌段和E嵌段，且然後使二嵌段與二官

能偶合劑接觸而製造。輻射性嵌段共聚物藉由用為至少三官能性之偶合劑而製備。

製備線性嵌段共聚物所用的二官能偶合劑包括(例如)苯甲酸甲酯，如美國專利第3,766,301號中所揭示。生成輻射性嵌段共聚物所用的具有二、三或四個官能基之其他偶合劑包括，例如，四氯化矽及烷氧基矽烷，如美國專利第3,244,664號、第3,692,874號、第4,076,915號、第5,075,377號、第5,272,214號及第5,681,895號中所揭示；聚環氧化物、聚異氰酸酯、聚亞胺、聚醛、聚酮、聚酐、聚酯、聚鹵化物，如美國專利第3,281,383號中所揭示；二酯，如美國專利第3,594,452號中所揭示；甲氧基矽烷，如美國專利第3,880,954號中所揭示；二乙烯基苯，如美國專利第3,985,830號中所揭示；1,3,5-苯三甲鹽氣，如美國專利第4,104,332號中所揭示；縮水甘油氧基三甲氧基矽烷，如美國專利第4,185,042號中所揭示；及氧二丙基雙(三甲氧基矽烷)，如美國專利第4,379,891號中所揭示。

在本發明一具體實施例中，所用偶合劑為通式 $R_x-Si-(OR')_y$ 之烷氧基矽烷，其中x為0或1， $x+y=3$ 或4，R和R'相同或不同，R係選自芳基、線性烷基及分支烷烴基，且R'係選自線性及分支烷烴基。芳基較佳具有6至12個碳原子。烷基較佳具有1至12個碳原子，更佳1至4個碳原子。在熔融條件下，此等烷氧基矽烷偶合劑可進一步偶合，以產生大於4之官能性。較佳四烷氧基矽烷為四甲氧基矽烷("TMSi")、四乙氧基矽烷("TESi")、四丁氧基矽烷("TBSi")

及肆(2-乙基己氧基)矽烷("TEHSi")。較佳三烷氧基矽烷為甲基三甲氧基矽烷("MTMS")、甲基三乙氧基矽烷("MTES")、異丁基三甲氧基矽烷("IBTMO")及苯基三甲氧基矽烷("PhTMO")。在此等中，更佳為四乙氧基矽烷及甲基三甲氧基矽烷。

本發明的一個重要方面為聚合物之微結構。與本發明有關的微結構為E及/或E₁嵌段中的高量乙烯基。此結構可藉由在二烯聚合期間使用控制劑而取得。典型劑為乙醚。參閱美國專利第Re 27,145號及第5,777,031號，其揭示係以引用之方式併入本文中。可用熟諳製備所用嵌段共聚物技藝者已知的任何微結構控制劑製備本發明之嵌段共聚物。

在本發明實施中，嵌段共聚物經製備，以在氫化前，其具有於E及/或E₁嵌段中的約60至約85莫耳%之乙烯基。在另一具體實施例中，嵌段共聚物經製備，以具有約65至約85莫耳%之乙烯基含量。在另一具體實施例中，嵌段共聚物經製備，以具有約70至約85莫耳%之乙烯基含量。本發明另一具體實施例包括經製備的嵌段共聚物，此等嵌段共聚物具有於E及/或E₁嵌段中的約73至約83莫耳%之乙烯基含量。

在一具體實施例中，本發明為一種經氫化的嵌段共聚物。本發明之經氫化嵌段共聚物可用技藝上已知的任何多種氫化方法選擇性氫化。例如，可用如以下教示的方法完成氫化，例如，美國專利第3,494,942號、第3,634,594號、第3,670,054號、第3,700,633號及第Re. 27,145號，其揭示係

以引用之方式併入本文中。可用對共軛聚二烯嵌段中的雙鍵為選擇性且在聚苯乙烯嵌段中實質完整留下芳香族不飽和性之任何氫化方法製備本發明之經氫化嵌段共聚物。

在先前技藝上已知且用於製備本發明之經氫化嵌段共聚物之方法包括使用適合催化劑(特別為含鐵族金屬原子之催化劑或催化劑前驅體,特別含鎳或鈷)及適合還原劑(如,烷基鋁)。亦可使用以鈦為主的催化劑系統。通常,氫化可在適合溶劑中於約20°C至約100°C範圍之溫度及於約100磅/平方英寸表壓(689千帕)至約5,000磅/平方英寸表壓(34,473千帕)範圍之氫氣分壓完成。以全部溶液計,一般使用在約10重量ppm至約500重量ppm範圍之鐵族金屬之催化劑濃度,且在氫化條件下接觸一般繼續在約60至約240分範圍之時間。在氫化完成後,一般自聚合物分離氫化催化劑及催化劑殘餘物。

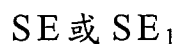
在本發明之實施中,經氫化嵌段共聚物具有大於80%之氫化度。這意味,E或E₁嵌段中的多於80%之共軛二烯雙鍵已自烯烴氫化成烷烴。在一具體實施例中,E或E₁嵌段具有大於約90%之氫化度。在另一具體實施例中,E或E₁嵌段具有大於約95%之氫化度。

在本發明之實施中,嵌段共聚物之苯乙烯含量係自約13重量%至約25重量%。在一具體實施例中,嵌段共聚物之苯乙烯含量係自約15%至約24%。本發明可使用在此等範圍內的任何苯乙烯含量。氫化後,S嵌段中的0至10%之苯乙烯雙鍵已在本發明之實施中氫化。

本發明嵌段共聚物中的各S嵌段之分子量為約5,000至約7,000。在一具體實施例中，各S嵌段之分子量為約5,800至約6,600。本發明嵌段共聚物之S嵌段可為具有在此等範圍內的任何分子量之聚苯乙烯嵌段。

在本發明之實施中，E嵌段為單聚二烯嵌段。此等聚二烯嵌段可具有在約40,000至約70,000範圍之分子量。E₁嵌段為具有在約20,000至約35,000分子量範圍之聚二烯嵌段。在一具體實施例中，E嵌段之分子量範圍為約45,000至約60,000，且在偶合前用於經偶合嵌段共聚物的各E₁嵌段之分子量範圍為約22,500至約30,000。

本發明超過習知氫化嵌段共聚物的一個優點為，它們具有高熔體流動性，此流動性使其易於模製或連續擠壓成型體或薄膜或紡成纖維。該性能使用戶避免或至少限制使用使性能降級、導致區域污染、冒煙且甚至在模和模具上積累的添加劑。但，本發明之經氫化嵌段共聚物亦有很低量能夠產生此等不理想效應的污染物，如，自無效偶合之二嵌段。本發明之嵌段共聚物及經氫化嵌段共聚物具有小於15重量%之二嵌段含量，此等二嵌段具有通式：



其中S、E及E₁係如前所界定者。在一具體實施例中，二嵌段含量小於10%，在另一具體實施例中小於8%。例如，在經氫化嵌段共聚物之結構為(S-E₁)₂X時，該嵌段共聚物包含小於10%之S-E₁種類。所有百分比均以重量計。

本發明經氫化嵌段共聚物的一個特徵為，它們具有低有序-無序溫度。本發明經氫化嵌段共聚物的有序-無序溫度(ODT)一般小於約250°C。高於250°C時，聚合物更難以處理，雖然在某些例中對於一些應用可利用大於250°C之ODT's。一例為在嵌段共聚物與其他組分混合物以改良處理時。此等其他組分可為熱塑性聚合物、油、樹脂、蠟或類似者。在一具體實施例中，ODT小於約240°C。本發明之經氫化嵌段共聚物較佳具有約210°C至約240°C之ODT。此性能在一些應用中重要，因為在ODT低於210°C時，嵌段共聚物可顯示蠕變，蠕變為不理想過高或低強度。按照本發明意圖，有序-無序溫度係界定為高於時可由毛細管流變或動態流變檢測到0剪切黏度之溫度。

按照本發明意圖，"熔體指數"為根據ASTM D1238在230°C及2.16千克重量檢測的聚合物之熔體流動性。熔體指數用在10分內通過熔體流變計孔的聚合物克單位表示。本發明之經氫化嵌段共聚物具有理想高熔體指數，使其比具有較高熔體指數之類似經氫化嵌段共聚物更易於處理。在一具體實施例中，本發明之經氫化嵌段共聚物具有大於或等於12之熔體指數。在另一具體實施例中，本發明之經氫化嵌段共聚物具有至少15之熔體指數。在另一具體實施例中，本發明之經氫化嵌段共聚物具有至少40之熔體指數。本發明之另一具體實施例包括具有約20至約100之熔體指數之經氫化嵌段共聚物。本發明之另一具體實施例包括具有約50至約85之熔體指數之經氫化嵌段共聚物。

在另一具體實施例中，彈性化合物芯進一步由熱塑性聚合物所組成。在此具體實施例中，彈性芯包括至多50重量%之熱塑性聚合物，如聚丙烯、線性低密度聚乙烯、聚醯胺、聚(對酞酸乙二醇酯)、聚(對酞酸丁二醇酯)、聚(對酞酸丙二醇酯)及本文關於套組合物所述的其他熱塑膠。

在另一具體實施例中，雙成份纖維之彈性芯包括具有在約20至約60莫耳%範圍乙烯基含量之選擇性氫化的嵌段共聚物。在此具體實施例中，嵌段共聚物具有一定總真分子量，以使其具有根據本發明所示說明之高熔體指數。

本發明包括主要由熱塑性聚合物所組成之套。典型熱塑性聚合物包括，例如乙烯同聚物、乙烯/ α -烯烴共聚物、丙烯同聚物、丙烯/ α -烯烴共聚物、衝擊聚丙烯共聚物、丁烯同聚物、丁烯/ α -烯烴共聚物及其它 α 烯烴共聚物或互聚物。

代表性聚乙烯包括，例如(但不限於)實質線性乙烯聚合物、均勻分支線性乙烯聚合物、不均勻分支線性乙烯聚合物，包括線性低密度聚乙烯(LLDPE)、超或極低密度聚乙烯(ULDPE或VLDPE)、中間密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)及高壓低密度聚乙烯(LDPE)。

當熱塑性聚合物為聚乙烯時，根據ASTM D1238在230°C及2.16千克重量，熔體流速(亦稱為熔體流動指數)必須為至少25克/10分。較佳類型聚乙烯為線性低密度聚乙烯。

代表性聚丙烯包括，例如(但不限於)實質全同立構丙烯同聚物、其中以莫耳計丙烯為主要組分之無規 α 烯烴/丙烯共聚物以及其中聚合物基質主要為聚丙烯同聚物或無規共

聚物且橡膠相為 α -烯烴/丙烯無規共聚物之聚丙烯衝擊共聚物。根據ASTM D1238在230°C和2.16千克，聚丙烯之適合熔體流速為至少10克/10分。更佳為至少20克/10分之熔體流速。聚丙烯同聚物為較佳聚丙烯類型。

乙烯/ α -烯烴共聚物及丙烯/ α -烯烴共聚物之實例包括(但不限於)自道化學公司(Dow Chemical)的AFFINITY、ENGAGE及VERSIFY聚合物及自埃克森-美孚公司(Exxon Mobil)的EXACT和VISTAMAXX聚合物。根據ASTM D1238在230°C和2.16千克重量，此等共聚物之適合熔體流速必須為至少10克/10分。

本文所包括的其他熱塑性聚合物為聚氯乙烯(PVC)和PVC與其他材料之摻合物、聚醯胺及聚酯(如，聚(對酞酸乙二醇酯)、聚(對酞酸丁二醇酯)及聚(對酞酸丙二醇酯))。不考慮具體類型，熱塑性聚合物必須具有適用於處理成纖維或纖維成分之熔體流速。

有時需要在彈性芯化合物中使用處理助劑及其它添加劑。此等助劑和添加劑之示例為選自由其他嵌段共聚物、烯烴聚合物、苯乙烯聚合物、黏性樹脂、聚合物增量油、蠟、填料、增強劑、潤滑劑、穩定劑及其混合物物所組成之群組之成員。

在本發明之較佳具體實施例中，包含與彈性化合物之橡膠E及/或E₁嵌段相容之樹脂尤其有用。這用於促進彈性化合物流動。各種樹脂已知，並討論於(例如)美國專利第4,789,699號、第4,294,936號及第3,783,072號，其關於樹脂

之內容係以引用之方式併入本文中。可使用任何與彈性化合物及/或聚烯烴之橡膠E及/或E₁嵌段相容且可經受高處理(例如,擠壓)溫度之樹脂。由於其較佳溫度穩定性,經氫化的烴樹脂一般為較佳樹脂。說明有用樹脂之實例為經氫化烴樹脂,如低分子量、完全氫化的 α -甲基苯乙烯REGALREZ®(東人化學公司(Eastman Chemical))、ARKON®P(荒川化學公司(Arakawa Chemical))系列樹脂及萜烴樹脂(如,ZONATAC®501 Lite)(亞利桑那化學公司(Arizona Chemical))。本發明不限於使用此處所列樹脂。通常,該樹脂可選自由C₅烴樹脂、經氫化C₅烴樹脂、苯乙烯化的C₅樹脂、C₅/C₉樹脂、苯乙烯化的萜烯樹脂、完全氫化或部分氫化的C₉烴樹脂、松香樹脂、松香衍生物及其混合物物所組成之群組。熟諳此藝者應瞭解,亦可使用任何與組合物之組分相容且可經受高處理溫度並能夠達到本發明目標之其他樹脂。

雙成份纖維亦可包括蠟,以促進流動及/或相容性。適合蠟為具有50至70°C之凝結點者。以彈性化合物之重量計,適合蠟量為0.1至75重量%,較佳5至60重量%。可使用動物、昆蟲、植物、合成及礦物蠟,自礦物油衍生者較佳。礦物油蠟之實例包括光亮油疏鬆石蠟、中間機油疏鬆石蠟、高熔點蠟及微晶蠟。在疏鬆蠟之例中,可存在至多25重量%之油。亦可存在增加蠟凝結點之添加劑。

雙成份纖維亦可包含油。可加入油,以改良纖維之處理性或促進其軟化。尤佳為與嵌段共聚物之E及/或E₁相容的

油種類。雖然較高芳族含量的油令人滿意，但較佳為具有低揮發性及小於50%芳族含量的彼等以石油為基礎的白油。油應額外具有低揮發性，較佳具有高於約260°C之初沸點。所用油量為每100重量份橡膠或嵌段共聚物約0至約300重量份，較佳約20至約150重量份。

彈性化合物一般藉由加入抗氧化劑或抗氧化劑之混合物穩定。通常使用空間位阻酚穩定劑，或用以磷為主的穩定劑與空間位阻酚穩定劑組合，如日本專利第94055772號所揭示；或使用酚穩定劑之組合，如日本專利第94078376號所揭示。

可在本發明之雙成份纖維中使用其他添加劑，如顏料、染料、螢光增白劑、上藍劑及阻燃劑。

亦可用本發明之雙成份纖維形成多種物件。此等物件包括彈性單纖維、紡織織物、紡-黏非紡織織物或濾器、熔噴織物、常產纖維、紗、經接合、粗梳網及類似者。在經裝配以將兩種材料擠壓成雙成份纖維時，可利用典型用於製造此等物件的任何方法。

特別可由任何技藝上已知的方法形成非紡織織物或網。有一種方法一般被稱為紡黏，該方法為此項技藝上所熟悉。美國專利第4,405,297號描述一種典型紡黏方法。該紡黏方法一般包括，使纖維自熔融物通過噴絲頭擠出，用空氣流使纖維淬火及/或拉伸，且收集及黏著非紡織網。非紡織網之黏著一般由任何熱、化學或機械方法完成，包括有效在網纖維中產生多重中間黏著的水纏結及針刺方法。亦

可用如美國專利第5,290,626號中所述的熔噴方法形成本發明之非紡織網。藉由以加工橫向自身折疊及黏著非紡織網，可自非紡織網形成粗梳網。

本發明之非紡織織物可用於多種彈性織物，如尿布、背帶、拉伸板(stretch panel)、可處理衣物、醫療及個人衛生物件、濾器及類似者。

本發明之彈性單纖維為用於多種用途之連續、單一雙成份纖維，並可由技藝上已知的任何方法形成，包括紡絲、拉伸、淬火及纏繞。在本文中，常產纖維指連續共擠壓雙成份纖維的切或碎段。

雙成份纖維的紗線可由普通方法形成。美國專利第6,113,825號教示形成紗的一般方法。通常，此方法包括使多根纖維自噴絲頭熔融擠出，使多根纖維一起拉伸及纏繞，以形成多纖維紗，視需要使紗伸長或拉伸通過一或多個熱處理區域，並使紗冷卻及纏繞。

本發明之物件可單獨使用，或與用雙成份纖維製成的其他物件或與其他種類材料組合使用。作為實例，可使非紡織網與彈性單纖維組合，以提供彈性拉伸板。作為另一實例，可使非紡織網黏著到其他非彈性非紡織網或多種聚合物薄膜。

在製造本發明雙成份纖維之方法中，使用兩個單獨單螺桿擠壓機，以將套聚合物和芯聚合物擠入兩個單獨熔體泵。在熔體泵後，使聚合物在噴絲頭中由一系列板和擋板一起結合成其雙成份結構。在離開噴絲頭時，使纖維經過

冷空氣淬火室冷卻/淬火。淬火後，使纖維拉伸通過吸絲器或一系列冷輥。在使用冷輥之例中，將纖維收在絡絲機上。在使用吸絲器之例中，使纖維收集在吸絲器下麵的鼓輪上。

本方法的一個重要方面為可製造雙成份纖維所處之速率。由本發明纖維表現的高流動特性允許高擠壓速率。由於工業設備在高擠壓速率操作，自實際意義上，這很重要。以此方式，可達到經濟生產能力。在本發明中，需要至少800米/分(mpm)之擠出速率。更佳為約1000 mpm或更大之速率，最佳為約2000 mpm或更大之速率。

對於本文揭示之應用，細丹尼爾纖維較佳。在能夠用很少量材料在如此組成的物件中實現彈性之意義上，此等細丹尼爾纖維為極有效彈性材料。在本發明中，可製造具有0.1至30之丹尼爾(克/9000米纖維)之雙成份纖維。更佳為具有0.5至20克/9000米之丹尼爾之纖維，最佳為具有1至10克/9000米之丹尼爾之纖維。

實例

在本文中，"彈性"指在施加偏移力時可拉伸(可拉伸至少約60%，即，到為至少其鬆弛未偏移長度約160%之拉伸偏移長度)且在釋放拉伸、伸長力時恢復其伸長至少50%的任何材料。一假定實例為可拉伸到至少1.60英寸(4.06厘米)且在拉伸到1.60英寸(4.06厘米)及釋放時恢復到不大於1.27英寸(3.23厘米)長度的一(1)英寸材料。很多彈性材料可比60%拉伸大得多(即，比其鬆弛長度的至少160%大得多)，例如，伸長100%或更多，很多此等材料在拉伸力釋放時恢復到實

質其初始長度，例如，到其初始鬆弛長度的105%。

彈性對自雙成份纖維形成的紗作為100%伸長時的應變恢復百分比檢測。紗依賴噴絲頭中的孔數由36至144根數目範圍的多重單獨連續纖維所組成。紗人工拉伸到100%伸長，且然後使其鬆弛。然後檢測紗的鬆弛長度，並計算恢復百分比。在此方法中，彈性作為恢復百分比測定。

在本文中，"韌度"為紗抗拉強度之量測，作為克/丹尼爾檢測。

實例 1-8

根據以下說明製造具有30/70和20/80之套/芯比之聚丙烯套和SEBS彈性體芯之雙成份纖維。聚丙烯套為自道化學公司的名義38 MFR同聚物(5D49)。彈性體芯(聚合物7)為名義50 MFR、高乙烯基(乙烯基含量=75莫耳%)、經偶合SEBS共聚物(偶合效率=96%)，該共聚物具有18%苯乙烯含量、6600之苯乙烯MW及60,000之中間嵌段分子量。

纖維用使用雙成份技術的習知工業類型高速紡絲方法及自山公司(Hills Inc.)的噴絲頭製造。

表1給出纖維的典型紡絲效能及機械性能。自表1可以看到，可達到高速紡絲(實例3、5和8)及合理纖維抗拉強度及伸長-斷裂(實例1、2、4、6、7)。可達到意外高紡絲速度。套-芯雙成份纖維(實例3和5)在2700 mpm紡製。

實例 9-13

根據以下說明製造具有30/70和20/80之套/芯比之聚丙烯套和SEBS彈性體芯之雙成份纖維。聚丙烯套為自道化學公

司的名義 38 MFR 同聚物 (5D49)。彈性體芯 (聚合物 5) 為 31 MFR、高乙烯基 (乙烯基含量 = 76 莫耳%)、經偶合 SEBS 共聚物 (偶合效率 = 94%)，該共聚物具有 18% 苯乙烯含量、6200 之苯乙烯 MW 及 56,000 之中間嵌段分子量。

纖維用使用雙成份技術的習知工業類型高速紡絲方法及自山公司的噴絲頭製造。

可用 31 MFR 彈性體 (實例 9、11 和 12) 取得優良抗拉強度。可達到的紡絲速度在 1500 至 1800 mpm 之範圍內。

實例 14-25

根據以下說明製造具有 30/70 和 20/80 之套/芯比之聚丙烯套和 SEBS 彈性體芯之雙成份纖維。聚丙烯套為自道化學公司的名義 38 MFR 同聚物 (5D49)。彈性體芯 (聚合物 6) 為名義 20 MFR、高乙烯基 (乙烯基含量 = 76 莫耳%)、經偶合 SEBS 共聚物 (偶合效率 = 95%)，該共聚物具有 19% 苯乙烯含量、6100 之苯乙烯 MW 及 50,000 之中間嵌段分子量。

纖維用使用雙成份技術的習知工業類型高速紡絲方法及自山公司的噴絲頭製造。

表 3 之結果說明，較低熔體流動彈性體對紡絲效能 (最大紡絲速度) 具有有害影響，但仍可認為抗拉強度對彈性纖維合理。表 3 亦顯示，由於聚丙烯成為纖維橫截面的更大部分，紡絲效能改良，且甚至較低熔體流動彈性體可用恰當套/芯比提供優良紡絲效能。此外，在其濃度增加時聚丙烯改良纖維之抗拉強度，但可能對纖維彈性具有負面影響時。

實例 26-36

根據以下說明製造具有 30/70 和 20/80 之套/芯比之聚丙烯套和 SEBS 彈性體芯之雙成份纖維。聚丙烯套為自道化學公司的名義 38 MFR 同聚物 (5D49)。彈性體芯為聚丙烯 (5D49) 和彈性體 (聚合物 7) 之摻合物。摻合物 1 為 10 重量 % Dow 5D49 聚丙烯與 90 重量 % 聚合物 7 之摻合物。摻合物 2 為 20 重量 % Dow 5D49 聚丙烯與 80 重量 % 聚合物 7 之摻合物。

纖維用使用雙成份技術的習知工業類型高速紡絲方法及自山公司的噴絲頭製造。表 4 證明具有聚丙烯之彈性體摻合物產生雙成份彈性纖維的優良彈性體芯。達到高紡絲速度和優良抗拉及彈性。

表 4 亦顯示比較性單成分纖維 (實例 36)。單成分纖維僅由彈性體化合物 (聚合物 7) 所組成，而無熱塑性聚合物套。這需要低紡絲速度，且在紡絲製程期間纖維展示不可接受的黏性。所得單成分纖維自身黏著，且不能分離。

實例 37-39

亦通過單空氣吸絲器紡製雙成份纖維，以模擬紡黏方法。用吸絲器中的空氣壓力實現最大紡絲速度，即，壓力越高，紡絲速度越高。對於所有實例，每孔的聚合物產量 (0.35 克/孔/分) 相同。

實例 37 為單獨 5D49 聚丙烯之比較性單成分纖維。在纖維開始斷裂前，最大空氣壓力達到 40 磅/平方英寸。該熱塑性聚合物之纖維沒有彈性。

實例 38 使用 20/80 比之 5D49 聚丙烯套和 50 MFR 彈性芯 (聚

合物7)，以製造彈性紡黏纖維。在纖維開始斷裂前，最大紡絲速度為20磅/平方英寸。實例39為40/60之套/芯比之聚丙烯(5D49)和20 MFR彈性體(聚合物6)之雙成份纖維。在纖維開始斷裂前，最大紡絲速度為25磅/平方英寸。實例38和39之雙成份纖維為彈性。

實例 40-45

實例 40-44說明用Dow ASPUN聚乙烯作為熱塑性聚合物套(6811A)及用聚合物7作為彈性芯之套/芯雙成份纖維。此等實例證明，亦可用聚乙烯作為雙成份彈性纖維的套。

纖維用使用雙成份技術的習知工業類型高速紡絲方法及自山公司的噴絲頭製造。

實例 46

根據以下說明用相對較低熔體流速、低乙烯基彈性體(聚合物8)製造雙成份彈性纖維。聚合物8為名義9 MFR、38%乙烯基經偶合SEBS彈性體。其具有5000之苯乙烯嵌段分子量、47,000之中間嵌段分子量及94%之偶合效率。名義苯乙烯含量為18重量%。此纖維所用之套為名義12 MFR同聚物聚丙烯。雖然此實例顯示，可用低乙烯基嵌段共聚物製造雙成份纖維，但較高熔體流速彈性體對最佳紡絲效能較佳。

表 1

實例	套/芯 比	紡絲速度 (mpm)	韌度 (克/丹尼爾)	斷裂伸長 (%)	彈性 (%)	最高紡絲 速度	孔之噴絲頭 #	丹尼爾/纖絲 (dpf)
1	20/80	500	0.3	500	70	-	72	15
2	20/80	1400	0.6	320	80	-	72	5.4
3	20/80	-	-	-	-	2700	72	-
4	30/70	500	0.3	550	-	-	72	15
5	30/70	-	-	-	-	2700	72	-
6	20/80	500	0.2	560	-	-	36	27
7	20/80	1500	0.3	280	-	-	36	7.6
8	20/80	-	-	-	-	3000	36	-

表 2

實例	套/芯 比	紡絲速度 (mpm)	韌度 (克/丹尼爾)	斷裂伸長 (%)	彈性 (%)	最高紡絲 速度
9	20/80	500	0.3	470	-	-
10	20/80	-	-	-	-	1500
11	30/70	500	0.3	570	-	-
12	30/70	1400	0.7	250	75	-
13	30/70	-	-	-	-	1800

表 3

實例	套/芯 比	紡絲 速度 (mpm)	韌度 (克/丹尼爾)	斷裂 伸長 (%)	彈性 (%)	最高 紡絲 速度	丹尼爾/纖絲 (dpf)
14	20/80	500	0.3	500	-	-	14.5
15	20/80	1000	0.5	310	-	-	7.5
16	20/80	-	-	-	-	1100	-
17	30/70	500	0.3	490	-	-	14.5
18	30/70	1400	0.7	250	80	-	5
19	30/70	-	-	-	-	1500	-
20	40/60	500	0.5	660	-	-	14.5
21	40/60	1400	0.8	320	-	-	5
22	40/60	-	-	-	-	1900	-
23	50/50	500	0.5	660	-	-	14.5
24	50/50	1400	0.9	330	50	-	5
25	50/50	-	-	-	-	2500	-

表 4

實例	芯	套/芯比	紡絲速度 (mpm)	韌度 (克/丹尼爾)	斷裂伸長 (%)	彈性 (%)	最高紡絲 速度(mpm)	注釋/丹尼爾/纖絲 (dpf)
26	摻合物1	0/100	-	-	-	-	800	無套，很黏
27	摻合物1	20/80	500	0.1	660	-	-	21 dpf
28	摻合物1	20/80	1500	0.2	310	75	-	7.7 dpf
29	摻合物1	20/80	2000	0.4	200	-	-	6 dpf
30	摻合物1	20/80	-	-	-	-	2700	-
31	摻合物2	0/100	-	-	-	-	800	無套，很黏
32	摻合物2	20/80	500	0.2	530	-	-	21 dpf
33	摻合物2	20/80	1500	0.3	200	70	-	7.7 dpf
34	摻合物2	20/80	2000	0.4	160	75	-	6 dpf
35	摻合物2	20/80	-	-	-	-	3000	-
36	聚合物7	0/100	-	-	-	-	80	無套，很黏

表 5

實例	套	芯	套/芯 比	最大紡絲速度 (psi)	彈性 (%)
37	5D49	-	100/0	40	0
38	5D49	聚合物7	20/80	20	-
39	5D49	聚合物6	40/60	25	75

表 6

實例	套/芯 比	紡絲 速度 (mpm)	丹尼爾/纖維 (克/9000米)	韌度 (克/丹尼爾)	斷裂 伸長 (%)	彈性 (%)	最高 紡絲 速度
40	20/80	300	17.6	0.1	660	-	-
41	20/80	500	11.6	0.1	680	-	-
42	20/80	-	-	-	-	-	500
43	30/70	500	11.6	0.1	580	60	-
44	30/70	1000	5.2	0.2	360	50	-
45	30/70	-	-	-	-	-	1000

表 7

實例	套/芯 比	紡絲速度 (mpm)	韌度 (克/丹尼爾)	斷裂伸長 (%)	彈性 (%)
46	20/80	500	0.02	480	80

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示一束本發明之雙成份纖維之橫截面。熱塑性聚合物套明顯為包圍各彈性芯之環形區域。

五、中文發明摘要：

本發明關於製造一種可連續以高製造速率自熔融物擠出的具有套-芯形態學之雙成份纖維，其中套為熱塑性聚合物，而芯為彈性化合物。該彈性化合物包括具有高流動性之經偶合、選擇性氫化之嵌段共聚物。該嵌段共聚物具有至少一個5,000至7,000分子量之聚苯乙烯嵌段及至少一個20,000至70,000分子量之聚二烯嵌段，且具有60莫耳%或更大之高乙烯基含量。雙成份纖維用於製造物件，如紡織織物、紡-黏非紡織織物或濾器、常產纖維、紗及接合、粗梳網。雙成份纖維可用一種方法製造，該方法包括共擠壓熱塑性聚合物及彈性化合物，以在大於800 mpm製造具有0.1至50克/9000米之丹尼爾(denier)之纖維。

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：

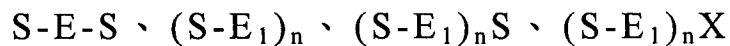
(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

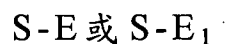
十、申請專利範圍：

1. 一種包含熱塑性聚合物套和彈性化合物芯之雙成份纖維，其中該彈性化合物芯包括一種選擇性氫化的嵌段共聚物，該嵌段共聚物具有S嵌段和E或E₁嵌段，且具有通式



或其混合物，其中：

- a. 在氫化前，S嵌段為聚苯乙烯嵌段；
- b. 在氫化前，E嵌段為聚丁二烯、聚異戊二烯及其混合物之聚二烯嵌段，該聚二烯嵌段具有40,000至70,000之分子量；
- c. 在氫化前，E₁嵌段為聚丁二烯、聚異戊二烯及其混合物之聚二烯嵌段，該聚二烯嵌段具有20,000至35,000之分子量；
- d. n具有2至6之數值，且X為偶合劑殘基；
- e. 該嵌段共聚物之苯乙烯含量為13至25重量%；
- f. 在氫化前，該聚二烯嵌段之乙烯基含量為70至85莫耳%；
- g. 該嵌段共聚物包括小於15重量%的具有以下通式之單位：

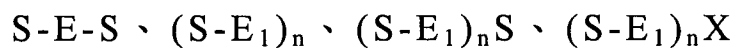


其中S、E和E₁係如上所界定者；

- h. 在氫化後，約0至10%之苯乙烯雙鍵經氫化，且至少80%之共軛二烯雙鍵經氫化；

- i. 各S嵌段之分子量為5,000至7,000；且
 - j. 根據ASTM D1238在230°C和2.16千克重量，該嵌段共聚物之熔體指數大於或等於12克/10分。
2. 如請求項1之雙成份纖維，其中該聚苯乙烯嵌段S之分子量為5,800至6,600，其中該E嵌段為具有45,000至60,000之分子量之聚丁二烯，或者該E₁嵌段為二或多個經偶合聚丁二烯嵌段，在經偶合前，各聚丁二烯嵌段具有22,500至30,000之分子量。
3. 如請求項1或2之雙成份纖維，其中該選擇性氫化的嵌段共聚物之結構為(S-E₁)_nX，且該嵌段共聚物包含小於10%之未偶合S-E₁種類。
4. 如請求項1或2中任一項之雙成份纖維，其中該彈性化合物芯進一步由至多50重量%之熱塑性聚合物所組成，該熱塑性聚合物為聚丙烯、線性低密度聚乙烯、聚醯胺、聚(對酞酸乙二醇酯)、聚(對酞酸丁二醇酯)或聚(對酞酸丙二醇酯)。
5. 如請求項1或2中任一項之雙成份纖維，其中該熱塑性聚合物套對彈性化合物芯之體積比為5/95至49/51。
6. 如請求項1或2中任一項之雙成份纖維，其中根據ASTM D1238在230°C及2.16千克重量，該嵌段共聚物之熔體流速係大於15克/10分，較佳40克/10分。
7. 如請求項1或2中任一項之雙成份纖維，其中聚烯烴為為聚丙烯、線性低密度聚乙烯、聚醯胺、聚(對酞酸乙二醇酯)、聚(對酞酸丁二醇酯)或聚(對酞酸丙二醇酯)。

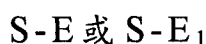
8. 如請求項7之雙成份纖維，其中根據ASTM D1238在230℃及2.16千克重量，該熱塑性聚合物為具有至少20克/10分之熔融流動之聚丙烯或具有至少25克/10分之熔融流動之線性低密度聚乙烯。
9. 一種包含如請求項1或2中任一項之雙成份纖維之物件，該物件為彈性單纖維、紡織織物、紡-黏非紡織織物、熔噴非紡織織物或濾器、常產纖維、紗或經接合、粗梳網。
10. 一種製造如請求項1或2中任一項之雙成份纖維之方法，其包括共擠壓熱塑性聚合物和彈性化合物，其中用單獨熔體泵以至少500米/分之速率迫使熱塑性聚合物和彈性化合物擠壓通過模，以形成一或多根纖維，該纖維具有主要由熱塑性聚合物所組成之套及主要由彈性化合物所組成之芯，以使該雙成份纖維具有每根纖維每9000米重0.1至30克之丹尼爾。
11. 一種包含熱塑性聚合物和彈性化合物之雙成份纖維，其中該彈性化合物基本上由一種選擇性氫化的嵌段共聚物及一種黏性樹脂所組成，該嵌段共聚物具有S嵌段和E或E₁嵌段，且具有通式



或其混合物，其中：

- a. 在氫化前，S嵌段為聚苯乙烯嵌段；
- b. 在氫化前，E嵌段為選自由聚丁二烯、聚異戊二烯及其混合物所組成之群組之聚二烯嵌段，該聚二烯嵌段具有40,000至70,000之分子量；

- c. 在氫化前， E_1 嵌段為選自由聚丁二烯、聚異戊二烯及其混合物所組成之群組之聚二烯嵌段，該聚二烯嵌段具有20,000至35,000之分子量；
- d. n 具有2至6之數值，且 X 為偶合劑殘基；
- e. 該嵌段共聚物之苯乙烯含量為13至25重量%；
- f. 在氫化前，該聚二烯嵌段之乙烯基含量為70至85莫耳%；
- g. 該嵌段共聚物包括小於15重量%的具有以下通式之單位：



其中 S 、 E 和 E_1 係如上所界定者；

- h. 在氫化後，約0至10%之苯乙烯雙鍵經氫化，且至少80%之共軛二烯雙鍵經氫化；
- i. 各 S 嵌段之分子量為5,000至7,000；及
- j. 根據ASTM D1238在230°C和2.16千克重量，該嵌段共聚物之熔體指數大於或等於12克/10分。