



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101796230 A

(43) 申请公布日 2010.08.04

(21) 申请号 200880102647.8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008.08.18

D01F 6/46 (2006.01)

(30) 优先权数据

D04H 3/16 (2006.01)

60/957,017 2007.08.21 US

D04H 13/00 (2006.01)

B32B 27/12 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.02.09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/073442 2008.08.18

(87) PCT申请的公布数据

W02009/026207 EN 2009.02.26

(71) 申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 S·达塔 D·W·瑟尔曼 C·Y·程

李雯 D·R·琼斯拉德

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 刘明海

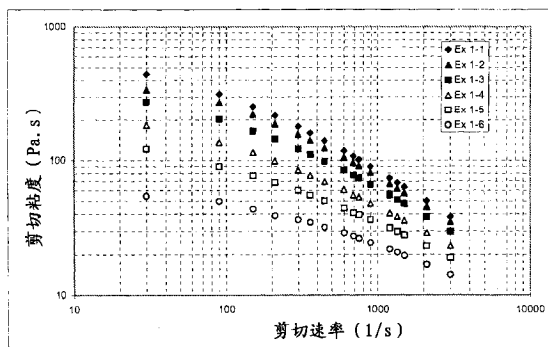
权利要求书 2 页 说明书 74 页 附图 4 页

(54) 发明名称

柔软且弹性的无纺聚丙烯组合物

(57) 摘要

本发明涉及无纺布,它具有基于组合物总重量的 5wt% -99wt% 的第一组分,其中所述第一组分选自丙烯的均聚物和丙烯的无规共聚物,所述第一组分具有小于 50J/g 的通过 DSC 测定的熔化热和立构规整的丙烯结晶度;并具有基于组合物总重量的 95wt% -1wt% 的丙烯聚合物或丙烯聚合物共混物的第二组分;其中所述无纺布具有小于 60% 的永久变形。



实施例1中共混物的流变学测量

1. 无纺织物,包含:
 - a. 基于组合物的总重量占 5wt% -99wt% 的第一组分,其中所述第一组分选自丙烯的均聚物和丙烯的无规共聚物,所述第一组分具有小于 50J/g 的通过 DSC 测定的熔化热、立构规整的丙烯结晶度、300g/10min-5000g/10min 的熔体流动速率;和
 - b. 基于组合物的总重量占 95wt% -1wt% 的丙烯聚合物或丙烯聚合物共混物的第二组分;其中所述无纺织物具有小于 60% 的永久变形。
2. 无纺织物,包含:
 - a. 基于组合物的总重量占 5wt% -100wt% 的选自丙烯的均聚物和丙烯的无规共聚物的聚合物的第一组分,所述聚合物具有小于 50J/g 的通过 DSC 测定的熔化热和立构规整的丙烯结晶度;和
 - b. 基于组合物的总重量占 95wt% -0wt% 的丙烯聚合物或丙烯聚合物共混物的第二组分;其中所述无纺织物具有小于 60% 的永久变形。
3. 权利要求 1 或 2 的无纺织物,其中所述永久变形小于 30%。
4. 权利要求 1-3 中任一项的无纺织物,其中所述永久变形小于 15%。
5. 权利要求 1-4 中任一项的无纺织物,其中所述无纺织物具有大于 80% 的伸长率。
6. 权利要求 1-5 中任一项的无纺织物,其中所述无纺织物具有大于 300% 的伸长率。
7. 权利要求 1-6 中任一项的无纺织物,其中所述无纺织物表现各向异性的伸长率。
8. 权利要求 1-7 中任一项的无纺织物,其中所述第一组分具有等规立构的立构规整的丙烯结晶度。
9. 权利要求 1-8 中任一项的无纺织物,其中所述第一组分是丙烯的无规共聚物并且具有至少一种选自乙烯、 C_4-C_{12} α -烯烃和其组合的共聚单体。
10. 权利要求 9 的无纺织物,其中所述共聚单体是乙烯。
11. 权利要求 1-10 中任一项的无纺织物,其中所述第一组分具有窄组成分布和通过 DSC 测定的 25°C -110°C 的熔点。
12. 权利要求 11 的无纺织物,其中所述第一组分包含 2wt% -25wt% 聚合的乙烯单元,基于所述第一组分的总重量。
13. 权利要求 1-12 中任一项的无纺织物,其中所述第一组分具有通过 DSC 测定的 3J/g-15J/g 的熔化热。
14. 权利要求 1-13 中任一项的无纺织物,其中所述第一组分具有通过 DSC 测定的 35°C -70°C 的熔点。
15. 权利要求 1-14 中任一项的无纺织物,其中所述第一组分具有 2.0-4.5 的分子量分布 M_w/M_n 。
16. 权利要求 1-15 中任一项的无纺织物,其中所述第一组分具有 5g/10min-5000g/10min 的 MFR。
17. 权利要求 1-16 中任一项的无纺织物,其中所述第二组分包含使用金属茂催化剂体系或齐格勒-纳塔催化剂体系制备的丙烯聚合物。
18. 权利要求 1-17 中任一项的无纺织物,其中所述第二组分具有 1.5-8.0 的 M_w/M_n 。

19. 权利要求 1-18 中任一项的无纺织物,其中所述第二组分具有大于 110°C 的熔点。
20. 权利要求 1-19 中任一项的无纺织物,其中所述第一组分按 90wt% -99wt% 的量存在于所述组合物中,所述第二组分按 10wt% -1wt% 的量存在于所述组合物中,基于所述组合物的总重量。
21. 包含权利要求 1-20 中任一项的无纺织物的层压材料。
22. 通过将包含权利要求 1-21 中任一项的无纺织物的多个层热粘结的方法制备的层压材料,所述多个层具有至少一个熔喷织物、纺粘织物或熔喷织物和纺粘织物的组合的层。
23. 包含权利要求 1-22 中任一项的无纺织物的制品。
24. 制备无纺织物的方法,该方法包括以下步骤:
 - a. 将基于组合物的总重量占 5wt% -99wt% 的选自丙烯的均聚物和丙烯的无规共聚物的聚合物的第一组分,所述聚合物具有小于 50J/g 的通过 DSC 测定的熔化热、立构规整的丙烯结晶度和 300g/10min-5000g/10min 的熔体流动速率;和基于组合物的总重量占 95wt% -1wt% 的丙烯聚合物或丙烯聚合物共混物的第二组分共混;以形成共混物;
 - b. 将所述共混物挤出形成多根纤维以形成网幅;和
 - c. 压延所述网幅而形成无纺织物,所述无纺织物具有小于 60% 的永久变形。

柔软且弹性的无纺聚丙烯组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及由单一聚烯烃或聚烯烃的共混物制造的改进的柔软且弹性的纤维和无纺织物。

背景技术

[0002] 聚丙烯和其与 α - 烯烃例如乙烯的共聚物的柔软且弹性的无纺织物和纤维是本领域中公知的, 所述 α - 烯烃导致产生明显更柔软且更可伸长的构造。美国专利号 3, 853, 969 和 3, 378, 606 建议了等规立构聚丙烯和丙烯与含 2-12 个碳原子的另一种烯烃 (包括乙烯和己烯) 的“立构嵌段”共聚物的原位共混物的形成, 以产生共混物, 其将被制造用来获得柔软且弹性的无纺织物。

[0003] 类似的结果据称在美国专利号 3, 262, 992 ; 3, 882, 197 和 3, 888, 949 中达到, 所述专利提出了含有等规立构聚丙烯和丙烯与含 6-20 个碳原子的 α - 烯烃的共聚物的共混物组合物的合成, 所述共混物组合物与所述共聚物或等规立构聚丙烯相比是更柔软的并具有改进的伸长率和拉伸强度。描述了其中 α - 烯烃是己烯、辛烯或十二碳烯的丙烯与 α - 烯烃的共聚物。

[0004] 在分子的不同部分中含有不同水平的等规立构规整度的丙烯均聚物的实例在美国专利号 5, 594, 080 中, 在 Journal American Chemical Society (1995), 117, 第 11586 页中的文章中, 在 Journal American Chemical Society (1997), 119, 第 3635 页中的文章中, 在 Journal of the American Chemical Society (1991), 113, 第 8569-8570 页中的期刊文章中和在 Journal Macromolecules (1995), 28, 第 3771-3778 页中的期刊文章中进行了描述。这些文章没有描述以与更为结晶型的聚合物例如等规立构聚丙烯的共混物形式获得的组合物, 也没有描述其所得的希望的性能。

[0005] 美国专利号 5, 723, 217 ; 5, 726, 103 ; 5, 736, 465 ; 5, 763, 080 和 6, 010, 588 建议了几种金属茂催化的方法以制造出用于生产纤维和织物的聚丙烯。美国专利号 5, 891, 814 公开了用于制造纺粘纤维的双金属茂产生的丙烯聚合物。WO 99/19547 公开了从丙烯均聚物和聚丙烯共聚物的共混物得到的纺粘纤维和织物的生产方法。美国专利号 6, 342, 565 公开了纤维或无纺织物。其它背景参考文献包括 W003/040202。

[0006] 然而, 这些过去的努力一般教导了由纤维制造无纺织物以形成柔软或可伸长的制品的过程通常要求使用半结晶聚合物。这些半结晶聚合物最适宜地在溶液方法中以高分子量制得。但是纤维和织物的制造要求较低分子量聚合物。因此, 通常让该高分子量半结晶聚合物经历自由基辅助的热过程以降低分子量至所需范围。虽然等规立构 iPP 已经在无溶剂方法中以足够低的分子量制得, 但是没有制备可用于制造纤维和无纺织物的含有限量结晶度的较低结晶型的聚合物。

发明内容

[0007] 发明概述

[0008] 在一个实施方案中,本发明涉及无纺织物,它包含基于组合物总重量计的 5wt% -99wt% 的第一组分,其中所述第一组分选自丙烯的均聚物和丙烯的无规共聚物,所述第一组分具有小于 50J/g 的通过 DSC 测定的熔化热和立构规整的丙烯结晶度;和包含基于组合物总重量计的 95wt% -1wt% 的丙烯聚合物或丙烯聚合物共混物的第二组分;其中所述无纺织物具有小于 60% 的永久变形。

附图说明

[0009] 图 1:实施例 1 中的共混物的流变学测量。

[0010] 图 2A:PP Escorene 9302 (ExxonMobil Chemical) 的电子显微照片。

[0011] 图 2B:含 30wt% C3-C2FPC 的 PP Escorene 9302 的电子显微照片。

[0012] 图 2C:含 30wt% C3-C6FPC 的 PP Escorene 9302 的电子显微照片。

[0013] 图 3A:本发明熔喷织物的纤维直径分布。

[0014] 图 3B:本发明熔喷织物的纤维显微照片。对于图 3A 和 3B 两者,所述 FPC 含有 7.6% C6,具有 78J/g 的熔化热和 2910g/10min 的 MFR。

[0015] 图 4 是分子降解剂的水平的对比。

[0016] 发明详述

[0017] 现将提供详细描述。取决于上下文,下面对“本发明”的所有引用在一些情况下可以仅是指某些具体的实施方案。在其它情况下,将认识到的是,对“本发明”的引用将是指权利要求中的一个或多个(但不一定是全部)中引用的主题。现在在下面更详细地描述本发明中的每一个,包括具体的实施方案、型式和实施例,但是本发明不限于这些实施方案、型式或实施例,将它们归入是为了使本领域技术人员当将所述信息与可获得的信息和技术结合时能够作出和使用本发明。

[0018] 在一个实施方案中,本发明涉及无纺织物,它包含基于组合物总重量计的 5wt% -99wt% 的第一聚合物组分 (FPC),其中所述第一组分选自丙烯的均聚物和丙烯的无规共聚物,所述第一组分具有小于 50J/g 的通过 DSC 测定的熔化热和立构规整的丙烯结晶度;和包含基于组合物总重量计的 95wt% -1wt% 的丙烯聚合物或丙烯聚合物共混物的第二聚合物组分 (SPC);其中所述无纺织物具有小于 60% 的永久变形。

[0019] 在一个优选的实施方案中,本文描述的共混物是均相共混物。所谓的均相共混物是指基本上具有一个处于相同状态下的形态相的组合物。例如,其中一种聚合物与另一种聚合物可溶混的两种聚合物的共混物被称为在固态下是均相的。使用扫描电子显微术测定这种形态。所谓的可溶混是指两种或更多种聚合物的共混物显示玻璃化转变温度的单相行为,例如 T_g 将作为单一的突变的温度存在于 DMTA 轨迹上。相对照而言,对于不可溶混的共混物来说,将观察到两个独立的转变温度,通常对应于共混物的个体组分中的每一种的温度。因此,当在 DMTA 轨迹上显示一个 T_g 时,聚合物共混物是可溶混的。可溶混的共混物是均相的,而不可溶混的共混物是多相的。相对照而言,所谓的多相共混物是指具有两个或更多个处于相同状态下的形态相的组合物。例如,其中一种聚合物形成分散在另一种聚合物的基体中的离散包的两种聚合物的共混物被称为在固态下是多相的。多相共混物还被限定包括共连续共混物,其中共混物组分是单独地可见的,但是不清楚哪一种组分是连续相哪一种组分是不连续相。这种形态使用扫描电子显微术 (SEM) 或原子力显微术 (AFM) 进行测

定,如果 SEM 和 AFM 提供不同的数据,则应该使用 SEM。所谓的连续相是指多相共混物中的基体相。所谓的不连续相是指多相共混物中的分散相。

[0020] 第一聚合物组分 (FPC)

[0021] 本发明的聚合物共混物组合物、纤维和织物的 FPC 包含丙烯和乙烯与任选的少量具有以下特征的 α -烯烃的可结晶共聚物。不同于结晶型聚合物,可结晶聚合物定义为这样一种聚合物组分,其中该聚合物的通过下面操作过程中所述的 DSC 熔化热测量的所测结晶度至少通过如下方式增大至少 1.5,或至少 2,或至少 3 倍:在室温下等待 120 小时,将样品一次或重复地机械膨胀,或与 SPC 接触,这将在下文中进行更详细地描述。在一个实施方案中,本发明涉及具有下面特征中一些或全部的低分子量丙烯 α -烯烃共聚物的形成。

[0022] 组成:

[0023] 共聚物 (FPC) 包括下限为 5wt% 或 6wt% 或 8wt% 或 10wt% 的乙烯衍生的单元至上限为 20wt% 或 25wt% 的乙烯衍生的单元。这些实施方案还将包括在下限为 75wt% 或 80wt% 至上限为 95wt% 或 94wt% 或 92wt% 或 90wt% 的范围内存在于共聚物中的丙烯衍生的单元。这些重量百分比基于丙烯和乙烯衍生的单元的总重量;即,基于丙烯衍生的单元的 wt% 和乙烯衍生的单元的 wt% 之和是 100%。在这些范围内,这些共聚物通过差示扫描量热法 (DSC) 测量是适度结晶的并异常柔软,同时仍保持相当大的拉伸强度和弹性。下文详细定义的弹性是这些共聚物从伸长的尺寸恢复。在乙烯组成低于共聚物的上述限度时,这类聚合物通常是结晶型的,类似于结晶型的等规立构聚丙烯,并且虽然具有优异的拉伸强度,但是它们不具有有利的柔软性和弹性。在乙烯组成高于共聚物组分的上述限度时,该共聚物基本上是无定形的。尽管对 FPC 有这种组成限制,但是可以预料,它除了丙烯和乙烯之外还可以包含少量的一种或多种高级 α -烯烃,只要第一和 SPC 的最终共混物在形态方面是多相的。高级 α -烯烃是含 3 个或更多碳原子且优选小于 20 个碳原子的那些。据信,但是不意指受此限制,为了本发明的有益效果,FPC 需要具有最佳量的聚丙烯结晶度以一起与 SPC 结晶。虽然这种具有更高乙烯组成的材料可能是柔软的,但是这些组合物的拉伸强度弱且弹性差。总之,本发明的实施方案的这些共聚物在没有硫化的情况下显示硫化橡胶的柔软性、拉伸强度和弹性特性。

[0024] 希望的是共聚物 (FPC) 可以包括二烯衍生的单元。二烯是非共轭二烯烃,它们可以结合到聚合物中以促进化学交联反应。因此,FPC 可以包括大于 1% 二烯,或大于 0.5% 二烯,或大于 0.1% 二烯。所有这些百分比按这种共聚物的重量计。通常可以通过为本领域技术人员公知的红外技术测定二烯的存在与否。二烯源包括添加到乙烯和丙烯的聚合中的二烯单体,或二烯在催化剂中的使用。不管这类二烯的源如何,考虑对它们在共聚物中的包含的上述限度。已经提出含共轭二烯的金属茂催化剂用于形成烯烃的共聚物。然而,由这类催化剂制造的聚合物将结合入来自催化剂的二烯,这与其它单体在聚合中的结合入一致。

[0025] 共聚单体序列

[0026] 本发明的 FPC 优选包含具有窄结晶度分布的无规共聚物。虽然不意指受此限制,但是据信 FPC 的窄结晶度分布是重要的。聚合物的分子间组成分布通过在溶剂中的热分级来测定。典型的溶剂是饱和烃例如己烷或庚烷。通过在稍微间歇搅拌的情况下将 FPC 的样品暴露到在 50°C 下的庚烷中进行聚合物的热分级。如果在 48 小时后至多 25%,更优选至多 10%,再更优选至多 5% 的 FPC 不可溶,则聚合物具有窄的结晶度分布。

[0027] 在 FPC 中,立构规整的丙烯序列的长度和分布符合基本上无规的统计共聚。众所周知,序列长度和分布与共聚竞聚率有关。基本上无规的共聚物是竞聚率的乘积是 2 或更低的共聚物。在立构嵌段结构中,PP 序列的平均长度大于具有类似组成的基本上无规的共聚物的平均长度。具有立构嵌段结构的现有技术聚合物具有符合这些嵌段状结构的 PP 序列分布,而不是基本上无规的统计分布。可以通过 ^{13}C NMR 测定聚合物的竞聚率和序列分布,该 ^{13}C NMR 相对于相邻的丙烯残基定位共聚单体残基。为了制备具有所需无规度和窄组成分布的共聚物,希望的是使用 (1) 单中心催化剂;和 (2) 充分混合的连续流动搅拌槽式聚合反应器,其允许仅为 SPC 的基本上所有的聚合物链的生长提供均一聚合环境。

[0028] FPC 具有足够长以结晶的立构规整的丙烯序列。FPC 的这些立构规整的丙烯序列可以与 SPC 中丙烯的立构规整度相匹配。例如,如果 SPC 主要是等规立构聚丙烯,则 FPC(如果使用)是具有等规立构丙烯序列的共聚物。如果 SPC 主要是间规立构聚丙烯,则 FPC 是具有间规立构序列的共聚物。据信,立构规整度的这种匹配提高组分的相容性,导致不同结晶度的聚合物在聚合物共混物组合物中的改进的溶解性和相容性。优选通过采用手性金属茂催化剂进行聚合而达到 FPC 的上述特性。在另一个实施方案中,本发明组合物的 FPC 包含可结晶的丙烯序列。

[0029] 描述乙烯-丙烯共聚物的分子特征的一种方法是单体序列分布。从具有已知平均组成的聚合物开始,可以使用光谱分析测定单体序列分布。 ^{13}C NMR 可以用于这一目的,并且可以用来经由光谱峰的积分建立二单元组和三单元组分布。(如果 ^{13}C NMR 未用于这种分析,则一般获得明显更低的 r_1r_2 乘积)。该竞聚率乘积在 Textbook of Polymer Chemistry, F. W. Billmeyer, Jr., Interscience Publishers, New York, 第 221 页及后续页 (1957) 中进行了更充分地描述。

[0030] 竞聚率乘积 r_1r_2 (其中 r_1 是乙烯的竞聚率, r_2 是丙烯的竞聚率) 可以由测得二单元组分布(在这种命名法中的 PP、EE、EP 和 PE) 通过应用以下公式计算:

$$[0031] \quad r_1r_2 = 4(\text{EE})(\text{PP})/(\text{EP})^2$$

$$[0032] \quad r_1 = K_{11}/K_{12} = [2(\text{EE})/(\text{EP})]X$$

$$[0033] \quad r_2 = K_{22}/K_{21} = [2(\text{PP})/(\text{EP})]X$$

$$[0034] \quad P = (\text{PP}) + (\text{EP}/2)$$

$$[0035] \quad E = (\text{EE}) + (\text{EP}/2)$$

[0036] 其中

$$[0037] \quad \text{Mol}\% E = [(E)/(E+P)] \times 100$$

[0038] X = 反应器中的 E/P

[0039] K_{11} 和 K_{12} 是乙烯的动态插入常数

[0040] K_{21} 和 K_{22} 是丙烯的动态插入常数。

[0041] 如本领域技术人员已知的那样,竞聚率乘积 r_1r_2 为 0 可以定义“交替”共聚物,竞聚率乘积为 1 被认为定义“统计上无规的”共聚物。换言之,竞聚率乘积 r_1r_2 为 0.6-1.5 的共聚物一般被认为是无规的(在严格理论意义上,一般仅竞聚率乘积 r_1r_2 大于 1.5 的共聚物含有较长均聚物序列并认为是“嵌段状的”)。本发明的共聚物将具有小于 1.5,或小于 1.3,或小于 1.0,或小于 0.8 的竞聚率乘积 r_1r_2 。本发明实施方案的共聚单体在聚合物链内的基本上均一的分布通常排除对于本文公开的分子量(重均)而言显著量的丙烯单元

CN 101796230 A

或序列在聚合物链内的可能性。

[0042] 立构规整度

[0043] 当第二聚丙烯中的所有或基本上所有丙烯序列是等规立构的时,用主要或基本上形成等规立构聚丙烯的聚合催化剂制备 FPC。尽管如此,用于形成 FPC 的聚合催化剂将在丙烯的结合入中引入立体和区域误差。立体误差是其中丙烯插入具有立构规整度的非等规立构链并且相邻甲基的取向是非内消旋的那些。当丙烯与亚甲基或与类似基团邻接的甲叉基一起插入刚好在它之前插入的丙烯时,发生一种区域误差。当丙烯以 1,3 插入而不是更通常的 1,2 插入进行插入时,发生另一种区域误差。在共聚单体引入 FPC 后,这些误差是更普遍的。因此,等规立构的立构规整序列(例如三单元组或五单元组)中丙烯的比例对于 FPC 而言小于 1 并随 FPC 的共聚单体含量提高而减小。虽然不希望受这种理论约束,但是在引入丙烯时这些误差的引入(尤其是在增加量的共聚单体存在下)在使用这些丙烯共聚物作为 FPC 时是重要的。尽管存在这些误差,FPC 在共聚单体的分布方面是统计上无规的。

[0044] 三单元组立构规整度

[0045] 用于描述本发明实施方案的丙烯单元的立构规整度的辅助操作过程是使用三单元组立构规整度。聚合物的三单元组立构规整度是三个相邻的丙烯单元序列,由头尾键合组成的链,表示为 m 和 r 序列的二元组合的相对立构规整度。对于本发明的共聚物而言,它通常表示为特定立构规整度的单元数目与共聚物中全部丙烯三单元组数目的比例。

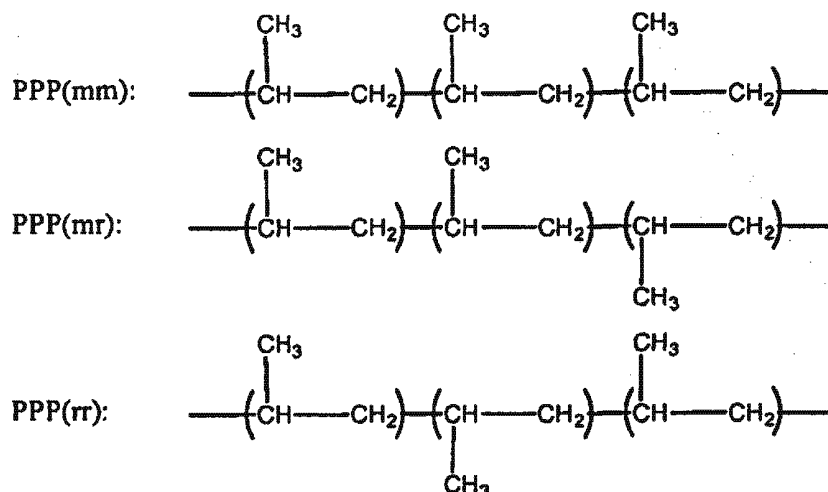
[0046] 丙烯共聚物的三单元组立构规整度(mm 比例)可以通过丙烯共聚物的 ^{13}C NMR 光谱及以下公式确定:

[0047]

$$\text{mm 比例} = \frac{\text{PPP}(\text{mm})}{\text{PPP}(\text{mm}) + \text{PPP}(\text{mr}) + \text{PPP}(\text{rr})}$$

[0048] 其中 PPP(mm)、PPP(mr) 和 PPP(rr) 表示由在以下由头-尾键合组成的三丙烯单元链中的第二单元的甲基衍生的峰面积:

[0049]



[0050] 丙烯共聚物的 ^{13}C NMR 光谱如美国专利号 5,504,172 中所述那样测量。与甲基碳区域(19-23 份/百万(ppm))有关的光谱可以分成第一区域(21.2-21.9ppm),第二区域(20.3-21.0ppm)和第三区域(19.5-20.3ppm)。在该光谱中的每一峰参照期刊 Polymer,第 30 卷(1989),第 1350 页中的文章来进行归属。

CN 101796230 A

[0051] 在第一区域中,由 PPP(mm) 代表的三丙烯单元链中第二单元的甲基共振。在第二区域中,由 PPP(mr) 代表的三丙烯单元链中第二单元的甲基共振,以及相邻单元是丙烯单元和乙烯单元的丙烯单元的甲基 (PPE- 甲基) 共振 (在 20.7ppm 附近)。在第三区域中,由 PPP(rr) 代表的三丙烯单元链中第二单元的甲基共振,以及相邻单元是乙烯单元的丙烯单元的甲基 (EPE- 甲基) 共振 (在 19.8ppm 附近)。

[0052] 三单元组立构规整度的计算和丙烯插入中的误差

[0053] 三单元组立构规整度的计算方法概括在美国专利号 5,504,172 所示的技术中。从第二区域和第三区域的总峰面积中扣除丙烯插入 (2,1 和 1,3 插入两种) 中误差的峰面积,可获得基于由头-尾键合组成的 3 丙烯单元-链 (PPP(mr) 和 PPP(rr)) 的峰面积。因此,可以估算 PPP(mm)、PPP(mr) 和 PPP(rr) 的峰面积,由此可以测定由头-尾键合组成的丙烯单元链的三单元组立构规整度。

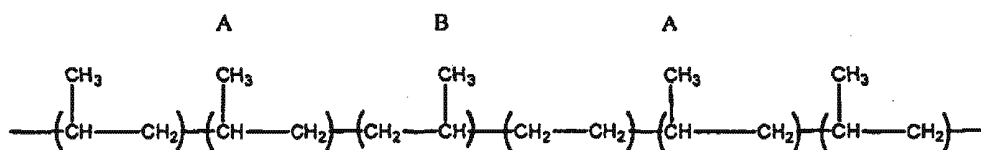
[0054] 本发明实施方案的丙烯共聚物具有通过 ^{13}C NMR 测量的大于 75%,或大于 80%,或大于 82%,或大于 85%,或大于 90% 的三丙烯单元的三单元组立构规整度。

[0055] 丙烯插入:2,1 和 1,3 插入中的立体误差和区域误差

[0056] 丙烯的插入可能在小程度上通过 2,1 (尾与尾) 或 1,3 插入 (端与端) 发生。2,1 插入的实例在下面结构 1 和 2 中示出。

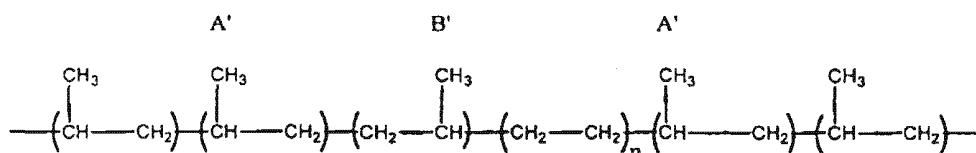
[0057] 结构 (1):

[0058]



[0059] 结构 (2):

[0060]



[0061] 其中 $n \geq 2$ 。

[0062] 碳 A 的峰和碳 A' 的峰出现在第二区域中。碳 B 的峰和碳 B' 的峰出现在上述第三区域中,如上所述。在出现在第一至第三区域中的峰当中,不基于由头-尾键合组成的 3 丙烯单元链的峰是基于 PPE- 甲基、EPE- 甲基、碳 A、碳 A'、碳 B 和碳 B' 的峰。

[0063] 基于 PPE- 甲基的峰面积可以通过 PPE- 次甲基 (在 30.8ppm 附近的共振) 的峰面积估算,基于 EPE- 甲基的峰面积可以通过 EPE- 次甲基 (在 33.1ppm 附近的共振) 的峰面积估算。基于碳 A 的峰面积可以通过碳 B 的甲基直接连接的次甲基碳 (在 33.9ppm 附近的共振) 的峰面积的两倍估算;基于碳 A' 的峰面积可以通过碳 B' 的甲基的相邻次甲基碳 (在 33.6ppm 附近的共振) 的峰面积估算。基于碳 B 的峰面积可以通过相邻次甲基碳 (在 33.9ppm 附近的共振) 的峰面积估算;基于碳 B' 的峰面积也可以通过相邻的次甲基碳 (在 33.6ppm 附近的共振) 估算。

[0064] 通过从第二区域和第三区域的总峰面积中扣除这些峰面积,可以获得基于由

CN 101796230 A

头-尾键合组成的三丙烯单元链 (PPP(mr) 和 PPP(rr)) 的峰面积。因此,可以估算 PPP(mm)、PPP(mr) 和 PPP(rr) 的峰面积,并可以测定由头-尾键合组成的丙烯单元链的三单元组立构规整度。

[0065] 通过以下公式参照期刊 Polymer, 第 30 卷 (1989), 第 1350 页中的文章计算丙烯弹性体中 2,1- 插入相对于所有丙烯插入的比例。

[0066]

基于 2,1-插入的反向插入单元的比例 (%) =

[0067]

$$\frac{0.25I_{\alpha\beta}(\text{结构 (i)})+0.5I_{\alpha\beta}(\text{结构 (ii)})}{I_{\alpha\alpha}+I_{\alpha\beta}(\text{结构 (ii)})+0.5(I_{\alpha\gamma}+I_{\alpha\beta}(\text{结构 (i)})+I_{\alpha\delta})} \times 100$$

[0068] 上述公式中峰的命名根据 Carman 等人在期刊 Rubber Chemistry and Technology, 第 44 卷 (1971), 第 781 页的方法进行, 其中 $I_{\alpha\delta}$ 表示 α δ^+ 仲碳峰的峰面积。由于峰的重叠而难以分开 $I_{\alpha\beta}$ (结构 (i)) 与 $I_{\alpha\beta}$ (结构 (ii)) 的峰面积。具有相应的面积的碳峰因此可以被取代。

[0069] 1,3 插入的测量要求测量 β γ 峰。两种结构可以对 β γ 峰做出贡献:(1) 丙烯单体的 1,3 插入;和 (2) 丙烯单体接着两种乙烯单体的 2,1- 插入。这种峰描述为 1,3 插入峰并且使用美国专利号 5,504,172 中描述的操作过程,该文献描述了这种 β γ 峰并将它理解为代表四个亚甲基单元的序列。如下测定这些误差的量的比例(%):用 β γ 峰(在 27.4ppm 附近的共振)的面积除以所有甲基峰和所述 β γ 峰面积的 1/2 之和,然后用所得的值乘以 100。如果使用烯烃聚合催化剂将三个或更多碳原子的 α - 烯烃聚合,则许多反向插入单元单元存在于所得烯烃聚合物的分子中。由在手性金属茂催化剂存在下将三个或更多碳原子的 α - 烯烃聚合而制备的聚烯烃中,除了通常的 1,2- 插入之外还发生 2,1- 插入或 1,3- 插入,使得在烯烃聚合物分子中形成反向插入的单元例如 2,1- 插入或 1,3- 插入(参见 Macromolecular Chemistry Rapid Communication, 第 8 卷,第 305 页 (1987),作者 K. Soga, T. Shiono, S. Takemura 和 W. Kaminski)。

[0070] 本发明实施方案的反向插入丙烯单元的比例(基于所有丙烯插入中的丙烯单体的 2,1- 插入,通过 ^{13}C NMR 测量)大于 0.5%或大于 0.6%。

[0071] 本发明实施方案的反向插入丙烯单元的比例(基于丙烯单体的 1,3- 插入,通过 ^{13}C NMR 测量)大于 0.05%,或大于 0.06%,或大于 0.07%,或大于 0.08%,或大于 0.085%。

[0072] 分子间结构

[0073] 均匀分布

[0074] 均匀分布定义为共聚物的组成和聚合的丙烯的立构规整度两方面统计上不显著的分子间差异。对于具有均匀分布的共聚物,它必须满足两种独立试验的要求:(i) 立构规整度的分子间分布;和 (ii) 组成的分子间分布,它们在下面进行描述。这些试验分别是聚合的丙烯的立构规整度和共聚物的组成的统计上不显著的分子间差异的量度。

[0075] 立构规整度的分子间分布

[0076] 本发明实施方案的共聚物具有不同链之间(分子间地)聚合的丙烯的立构规整度的统计上不显著的分子间差异。这通过在一系列缓慢提高的温度下通过一般在单一溶剂中的受控溶解的热分级而测定。典型的溶剂是饱和烃例如己烷或庚烷。这些受控溶解

操作过程通常用于分离由于等规立构丙烯序列方面的差异而不同结晶度的类似聚合物,如 *Macromolecules*, 第 26 卷, 第 2064 页 (1993) 中的文章所示。对于本发明实施方案的共聚物, 其中丙烯单元的立构规整度决定结晶度的程度, 预期这种分级操作过程将根据结合入的丙烯的立构规整度而分离分子。这种操作过程在下文描述。

[0077] 在本发明的实施方案中, 共聚物的至少 75wt%, 或至少 80wt%, 或至少 85wt%, 或至少 90wt%, 或至少 95wt%, 或至少 97wt%, 或至少 99wt% 可溶于单一温度级分, 或两个相邻的温度级分, 其中该共聚物的其余部分可溶于紧接其前或其后的温度级分中。这些百分比例如在己烷中是从 23°C 开始的级分, 并且随后的级分以大约 8°C 的增量高于 23°C。满足这种分级要求意味着聚合物具有聚合的丙烯的立构规整度的统计上不显著的分子间差异。

[0078] 已经进行分级, 其中将沸腾戊烷、己烷、庚烷和甚至二乙基醚用于分级。在这样的沸腾溶剂分级中, 本发明实施方案的聚合物将完全可溶于每种所述溶剂, 而不提供分析信息。为此, 已经决定进行上面所涉及和本文所详述的分级, 以找到这些传统分级内的特定条件以更充分地描述本发明的聚合物和聚合的丙烯的立构规整度的令人惊奇且出乎意料的不显著的分子间差异。

[0079] 分子间组成和立构规整度分布测定

[0080] 如下所述测量共聚物的分子间组成分布。名义上, 将 30 克共聚物切成具有大约 1/8'' (3mm) 边长的小立方体。将其连同 50mg Irganox1076 (可从 Ciba-Geigy Corporation 商购的抗氧化剂) 一起引入采用螺帽密闭的厚壁玻璃瓶中。然后, 将 425ml 己烷 (正和异同分异构体的主要混合物) 添加到该瓶子中并将密封的瓶子维持在 23°C 下 24 小时。在该时间段结束时, 倾析该溶液并用附加的己烷处理残余物另外 24 小时。在该时间段结束时, 将所述两个己烷溶液合并并进行蒸发以产生在 23°C 下可溶的聚合物的残余物。向该残余物中添加足够的己烷以使体积达到 425ml, 并在覆盖的循环式水浴中将该瓶子维持在 31°C 下 24 小时。将可溶性聚合物倾析并在倾析前添加附加量的己烷, 在 31°C 下再维持 24 小时。这样, 在各阶段之间大约 8°C 的温度增加下, 获得在 40°C, 48°C、55°C 和 62°C 下可溶的共聚物的级分。如果对于在高于大约 60°C 的所有温度使用庚烷代替己烷作为溶剂, 则可以提供至 95°C 的温度提高。将可溶性聚合物干燥、称重并通过上述 IR 技术分析组成, 作为 wt% 乙烯含量的形式。相邻温度级分中获得的可溶级分是上面说明书中的所述相邻级分。

[0081] 组成的分子间分布

[0082] 本发明实施方案的共聚物具有组成的统计上不显著的分子间差异, 这是不同链之间 (分子间) 的丙烯与乙烯之比。这种组成分析由通过上述受控热溶解操作过程获得的聚合物的级分的红外光谱进行。

[0083] 组成的统计上不显著的分子间差异的量度, 这些级分中的每一种具有的组成 (wt% 乙烯含量) 的与整个共聚物的平均 wt% 乙烯含量的差异小于 1.5wt% (绝对) 或小于 1.0wt% (绝对) 或小于 0.8wt% (绝对)。满足这种分级要求意味着聚合物具有组成的统计上不显著的分子间差异, 其是丙烯与乙烯之比。

[0084] 立构规整度的分子内分布

[0085] 本发明实施方案的共聚物具有立构规整度的统计上不显著的分子内差异, 这归因于丙烯单元沿着同一链的链段的等规立构取向。这种组成分析由差示扫描量热法、电子显微术和松弛测量 ($T_{1\rho}$) 的详细分析推出。在立构规整度方面存在显著的分子内差异的情况

下,在彼此相邻的等规立构丙烯残基的数目远远大于统计预期的情况下,将形成“立构嵌段”结构。此外,这些聚合物的熔点取决于结晶度,因为更为嵌段状的聚合物将具有更高的熔点以及在室温溶剂中降低的溶解性。

[0086] 均一性

[0087] 均一性定义为共聚物的组成和聚合的丙烯的立构规整度两方面的统计上不显著的分子内差异。对于均一的共聚物,它必须满足两种独立试验的要求:(i) 立构规整度的分子内分布;和(ii) 组成的分子内分布,它们在下面进行描述。这些试验分别测量聚合的丙烯的立构规整度和共聚物的组成的统计上不显著分子内差异。

[0088] 组成的分子内分布

[0089] 本发明实施方案的共聚物具有组成的统计上不显著的分子内差异,其是沿着同一链的链段的丙烯与乙烯之比。对于 15,000-5,000,000 或 20,000-1,000,000 的重均分子量,这种组成分析由用于合成这些共聚物的方法以及共聚物的序列分布分析的结果推出。

[0090] 熔点和结晶度

[0091] FPC 具有单一熔点。熔点通过 DSC 测定。FPC 具有从小于 110°C,或小于 90°C,或小于 80°C 或小于 70°C 的上限,至大于 25°C,或大于 35°C,或大于 40°C,或大于 45°C 的下限的熔点。一般而言,本发明的 FPC 具有大约 105°C 至 0°C 的熔点。优选地,熔点为大约 90°C 至 20°C。最优选地,第一聚合物组分具有从大于 1.0 焦耳/克 (J/g),或大于 1.5J/g,或大于 4.0J/g,或大于 6.0J/g,或大于 7.0J/g 的下限,至小于 125J/g,或小于 100J/g,或小于 75J/g,或小于 60J/g,或小于 50J/g,或小于 40J/g 或小于 30J/g 的上限的熔化热。或者,可以存在所述下限或所述上限(即第一聚合物组分具有小于 50J/g 的熔化热)。不希望受到理论的束缚,但是相信本发明实施方案的共聚物具有大体上等规立构的可结晶丙烯序列,并且上述熔化热据信归因于这些结晶链段的熔融。

[0092] 在另一个实施方案中,本发明共聚物具有可以通过应用以下公式计算的熔化热:

$$[0093] H_f > 311 * (E - 18.5)^2 / T$$

[0094] 其中:

[0095] H_f = 熔化热,如下所述测量的

[0096] E = 共聚物的乙烯含量(是指衍生自乙烯的单元),如下所述测量的;T 是 FPC 的聚合温度。

[0097] 分子量和多分散性指数

[0098] 分子量分布 (MWD) 是给定聚合物样品内分子量的范围的量度。众所周知, MWD 的宽度可以通过各种平均分子量的比例,例如重均分子量与数均分子量之比 M_w/M_n , 或 Z 均分子量与重均分子量之比 M_z/M_w 表征。

[0099] 可以使用凝胶渗透色谱 (GPC), 也已知为尺寸排阻色谱 (SEC), 测量 M_z 、 M_w 和 M_n 。在典型的测量中,所使用的 GPC 仪器是配备有在 145°C 下操作的 ultrastyro 凝胶柱的 Waters 色谱仪。所使用的洗脱溶剂是三氯苯。使用具有精确已知的分子量的十六个聚苯乙烯标准物校准该柱。由标准物获得的聚苯乙烯保留体积与所测试的聚合物的保留体积的关联得到聚合物分子量。

[0100] 平均分子量 M 可以由以下表达式计算:

CN 101796230 A

$$[0101] \quad M = \frac{\sum_i N_i M_i^{n+1}}{\sum_i N_i M_i^n}$$

[0102] 其中 N_i 是具有分子量 M_i 的分子的数目。当 $n = 0$ 时, M 是数均分子量 M_n 。当 $n = 1$ 时, M 是重均分子量 M_w 。当 $n = 2$ 时, M 是 Z 均分子量 M_z 。所需的 MWD 函数 (例如, M_w/M_n 或 M_z/M_w) 是相应的 M 值的比例。 M 和 MWD 的测量是本领域公知的并在例如 Slade, P. E. Ed., Polymer Molecular Weights Part II, Marcel Dekker, Inc., NY, (1975) 287-368; Rodriguez, F., Principles of Polymer Systems 第 3 版, Hemisphere Pub. Corp., NY, (1989) 155-160; 美国专利号 4,540,753; Verstrate 等人, Macromolecules, 第 21 卷, (1988) 3360 和其中引用的参考文献中进行了更详细地论述。

[0103] 在本发明的实施方案中,包括具有 10,000-5,000,000 或 20,000-1,000,000 的重均分子量 (M_w) 和从 1.5 或 1.8 的下限至 40 或 20 或 10 或 5 或 3 的上限的分子量分布 M_w/M_n (有时称为“多分散性指数” (PDI)) 的共聚物。

[0104] 230°C 下熔体流动速率

[0105] 在一个实施方案中, FPC 具有从 250, 或 300, 或 400, 或 500, 或 600, 或 750, 或 1000, 或 1300, 或 1600, 或 2000 的下限, 至 7500, 或 6500, 或 5500, 或 4500, 或 3000 或 2500 的上限的在 230°C 下的 MFR, 其中上述所有 MFR 以 g/10min 计示出。

[0106] 制造方法

[0107] 聚合方法是在充分混合的连续进料聚合反应器中进行的单阶段稳态聚合。聚合可以在溶液中进行, 但是其它聚合操作过程如气相或淤浆聚合 (它们满足单阶段聚合和连续进料反应器的要求) 也被考虑。

[0108] 所述方法可以描述为连续的非间歇方法, 该方法在其稳态操作下由每单位时间制造的聚合物的量的移除例证, 该制造的聚合物的量基本上等于每单位时间从反应容器取出的聚合物的量。所谓的“基本上等于”旨在表示每单位时间制造的聚合物和每单位时间取出的聚合物的这些量按 0.9 : 1; 或 0.95 : 1; 或 0.97 : 1; 或 1 : 1 的彼此间比例。在这种反应器中, 将存在基本上均匀的单体分布。同时, 以基本上单个步骤或阶段或在单个反应器中完成聚合, 这与多级或多个反应器 (两个或更多个) 相对照。对于制备共聚物的基本上所有时间, 存在这些条件。

[0109] 一般而言, 不希望以任何方式限制本发明范围, 进行本发明的用于制备 FPC 的方法的一种手段如下: (1) 将液态丙烯引入搅拌槽式反应器中, 该搅拌槽式反应器完全或部分地充满包含溶剂、FPC 以及溶解的、未反应的单体以及催化剂组分的液体; (2) 经由喷嘴以气相或液相引入催化剂体系; (3) 如本领域中公知的那样, 将进料乙烯气体和任选的高级 α -烯烃引入反应器的气相, 或鼓泡加入液相; (4) 反应器含有基本上由丙烯, 连同溶解的乙烯组成的液相和含所有单体的蒸气的气相; (5) 可以经由汽化丙烯的回流 (自冷作用), 以及通过冷却盘管、夹套等控制反应器温度和压力; (6) 通过催化剂的浓度、温度控制聚合速率; 和 (7) 通过反应器中的乙烯与丙烯之比确定聚合物产物的乙烯含量, 该比例通过操控这些组分向反应器的相对进料速率加以控制。

[0110] 例如, 典型的聚合方法由在包含手性双 (环戊二烯基) 金属化合物与 1) 非配位的相容性阴离子活化剂, 或 2) 铝氧烷活化剂的催化剂存在下的聚合构成。示例性的催化剂体

系在美国专利号 5, 198, 401 中进行了描述, 该文献通过引用并入本文供美国实践目的。铝氧烷活化剂优选按提供大约 1 : 1 到大约 20, 000 : 1 或更高的铝与金属茂摩尔比的量使用。非配位的相容性阴离子活化剂优选按提供 10 : 1- 大约 2 : 3 的双环戊二烯基金属化合物与非配位阴离子的摩尔比的量使用。上述聚合反应如下进行: 在这样的催化剂体系存在下在大约 -50°C 至大约 200°C 的温度下让这些单体进行反应大约 1 秒至大约 10 小时的时间以制备具有 300-5000 的 MFR 和通过 GPC 测量的大约 1.8- 大约 4.5 的 PDI (多分散性指数) 的共 (三元) 聚合物。

[0111] 虽然本发明的方法包括在液相 (淤浆, 溶液, 悬浮液或本体相或它们的组合) 中使用催化剂体系, 但是也能够使用气相聚合。当用于气相, 淤浆相或悬浮相聚合反应中时, 催化剂体系优选将是负载型催化剂体系。参见例如, 美国专利号 5, 057, 475, 该文献通过引用并入本文供美国实践目的。这样的催化剂体系还可以包括其它公知的添加剂, 例如清除剂。参见例如, 美国专利号 5, 153, 157, 该文献通过引用并入本文供美国实践目的。可以使用这些方法, 但没有对反应容器的类型和进行该聚合反应的模式限制。如上所述, 并且虽然对于采用负载型催化剂体系的系统也确实如此, 但是, 液相方法包括以下步骤: 让乙烯和丙烯与催化剂体系在合适的聚合稀释剂中进行接触, 并让这些单体在催化剂体系存在下在一定温度下反应一定时间, 该时间和温度足以制备具有所需分子量和组成的乙烯-丙烯共聚物。

[0112] 根据本发明的另一个实施方案, FPC 可以含有少量非共轭二烯以辅助共混物的硫化及其它化学改性。二烯的量优选小于 10wt%, 优选小于 5wt%。所述二烯可以选自用于乙烯丙烯橡胶硫化的一些并且优选是乙叉基降冰片烯、乙烯基降冰片烯和双环戊二烯。少量二烯 (通常小于 4wt%) 还可以用来辅助聚合物的星形或支化体系结构的形成, 所述体系结构预期对本发明共混物的形成和加工具有有益作用。

[0113] 用于共聚物制备的催化剂和活化剂

[0114] 催化剂

[0115] 典型的等规立构聚合方法由在包括双 (环戊二烯基) 金属化合物与 (1) 非配位的相容性阴离子活化剂, 或 (2) 铝氧烷活化剂的催化剂存在下的聚合构成。根据本发明的一个实施方案, 这种方法包括让乙烯和丙烯与催化剂在适合的聚合稀释剂中接触的步骤, 在一个实施方案中, 所述催化剂包括手性金属茂化合物, 例如美国专利号 5, 198, 401 中所述的双 (环戊二烯基) 金属化合物, 和活化剂。美国专利号 5, 391, 629 也描述了可用于制备本发明共聚物的催化剂。

[0116] 下面描述的可用于制造本发明实施方案的共聚物的催化剂体系是金属茂与非配位阴离子 (NCA) 活化剂和任意的清除性化合物。聚合在溶液、淤浆或气相中进行。聚合可以按单一反应器工艺进行。淤浆或溶液聚合方法可以利用低于大气压或超大气压的压力和 -25°C 至 110°C 的温度。在淤浆聚合中, 固态、颗粒状聚合物的悬浮液在其中添加了乙烯、丙烯、氢气以及催化剂的液体聚合介质中形成。在溶液聚合中, 液体介质充当聚合物的溶剂。用作聚合介质的液体可以是烷烃或环烷烃, 例如丁烷、戊烷、己烷或环己烷, 或芳族烃, 例如甲苯、乙基苯或二甲苯。对于淤浆聚合, 还可以使用液态单体。所采用的介质在聚合条件下应该是液体并且是较惰性的。己烷或甲苯可以用于溶液聚合。气相聚合方法在例如美国专利号 4, 543, 399 ; 4, 588, 790 ; 5, 028, 670 中进行了描述。催化剂可以负载在任何适合

CN 101796230 A

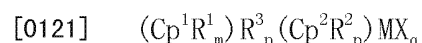
的颗粒状材料或多孔载体上,例如聚合物载体或无机氧化物,例如氧化硅、氧化铝或两者。负载金属茂催化剂的方法在美国专利号 4,808,561;4,897,455;4,937,301;4,937,217;4,912,075;5,008,228;5,086,025;5,147,949 和 5,238,892 中进行了描述。

[0117] 丙烯和乙烯是可以用来制备本发明实施方案的共聚物的单体,但是任选地,乙烯可以用 C4-C20 α -烯烃,例如 1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯或 1-辛烯替代或与它们一起添加到这种聚合物中。

[0118] 金属茂

[0119] 术语“金属茂”和“金属茂催化剂前体”是本领域中已知的术语,是指具有第 4、5 或 6 族过渡金属 M 的化合物,其具有可以被取代的一个或多个环戊二烯基 (Cp) 配体,至少一个非环戊二烯基衍生的配体 X,以及零或一个含杂原子的配体 Y,这些配体配位到 M 上并且数目对应于它们的化合价。金属茂催化剂前体一般需要用适合的助催化剂(有时称为“活化剂”)活化,以便获得活性金属茂催化剂,即具有能够配位、插入和聚合烯烃的空配位点的有机金属配合物。

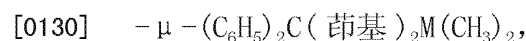
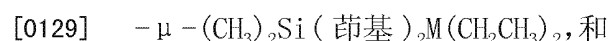
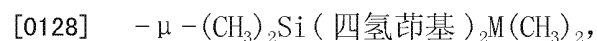
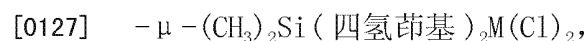
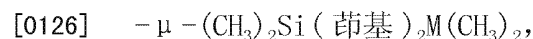
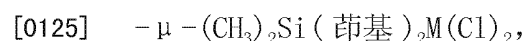
[0120] 优选的金属茂是具有两个 Cp 环体系作为配体的环戊二烯基配合物。Cp 配体优选与金属形成了弯曲的夹心配合物,并且优选通过桥联基锁定为刚性构型。这些环戊二烯基配合物具有以下通式:



[0122] 其中 Cp¹ 和 Cp² 优选相同;R¹ 和 R² 各自独立地是卤素或含有至多 20 个碳原子的烷基、卤代烷基 (halocarbyl)、烷基取代的有机半金属或卤代烷基取代的有机类半金属基团;m 优选是 1-5;p 优选是 1-5;在与其关联的环戊二烯基环的相邻碳原子上的两个 R¹ 和 / 或 R² 取代基优选可以连接在一起,形成含有 4-20 个碳原子的环;R³ 是桥联基;n 是在两个配体之间的直接链中的原子的数目且优选是 1-8,最优选 1-3;M 是具有 3-6 的化合价的过渡金属,优选元素周期表的 4、5 或 6 族的金属,并且优选是其最高氧化态;各 X 是非环戊二烯基配体并且独立是含有至多 20 个碳原子的烷基,羟氧基,卤代烷基,烷基取代的有机半金属,羟氧基取代的有机半金属,或卤代烷基取代的有机半金属基团;q 等于 M 的化合价减 2。

[0123] 用于本发明的上述双环戊二烯基金属茂的许多实例在美国专利号 5,324,800;5,198,401;5,278,119;5,387,568;5,120,867;5,017,714;4,871,705;4,542,199;4,752,597;5,132,262;5,391,629;5,243,001;5,278,264;5,296,434 和 5,304,614 中进行了公开。

[0124] 上述类型的优选的双环戊二烯基金属茂的示例性、但非限制性的实例是下列化合物的外消旋异构体:



[0131] 其中 M 是 Zr、Hf 或 Ti。

[0132] 非配位阴离子

[0133] 如已经提及的那样,金属茂或前体用非配位阴离子活化。术语“非配位阴离子”是指不配位到过渡金属阳离子或仅弱配位到该阳离子,从而保持足以被中性路易斯碱置换的不稳定状态。“相容性”非配位阴离子是当初形成的配合物分解时不降解为中性的那些。此外,该阴离子不将阴离子取代基或片段转移到阳离子,从而使它形成中性四配位金属茂化合物和来自该阴离子的中性副产物。可根据本发明使用的非配位阴离子是这样的阴离子,它们是相容的,在将其离子电荷平衡的意义上将金属茂阳离子稳定化,并且仍然保持足够的不稳定性以允许在聚合过程中被烯属或炔属不饱和单体置换。另外,可用于本发明的阴离子可在足够的分子尺寸以便在很大程度上抑制或防止金属茂阳离子被可能存在于聚合方法中的除了可聚合单体以外的路易斯碱中和的意义上是大的或体积大的。典型地,该阴离子将具有大于或等于 4 埃的分子尺寸。

[0134] 用于配位聚合的包括由非配位阴离子活化的金属茂阳离子的离子催化剂的描述出现在 EP-A-0277003、EP-A-0277004、美国专利号 5,198,401 和 5,278,119 和 WO 92/00333 中的初期研究中。这些参考文献提出了一种制备方法,其中通过阴离子前体将金属茂(双 Cp 和单 Cp)质子化,使得从过渡金属提取烷基/氢负离子基以使它变得既是阳离子的又是被非配位阴离子进行电荷平衡的。使用不含活性质子但是能够产生活性金属茂阳离子和非配位阴离子两者的电离性离子化合物也是已知的。参见 EP-A-0426637、EP-A-0573403 和美国专利号 5,387,568。除能够使金属茂化合物离子化的布朗斯台德酸以外的反应性阳离子包括二茂铁鎓、三苯基碳鎓和三乙基三配位硅阳离子。能够形成耐水(或其它布朗斯台德酸或路易斯酸)致降解的配位配合物的任何金属或半金属可以用于或包含在第二活化剂化合物的阴离子中。适合的金属包括,但不限于,铝、金、铂等。适合的半金属包括,但不限于,硼,磷,硅等。

[0135] 制备离子催化剂的附加方法使用初始是中性路易斯酸,但在与金属茂化合物进行电离反应时形成阳离子和阴离子的电离性阴离子前体。例如,三(五氟苯基)硼用于提取烷基、氢负离子或甲硅烷基配体,以产生金属茂阳离子和稳定化用非配位阴离子;参见 EP-A-0427697 和 EP-A-0520732。用于加成聚合的离子催化剂还可以通过含有金属氧化基团连同阴离子基团的阴离子前体氧化过渡金属化合物的金属中心来制备;参见 EP-A-0495375。

[0136] 能够阳离子化本发明的金属茂化合物,随之用所得非配位阴离子稳定化的适合活化剂的示例性,但非限制性实例包括:

[0137] 三烷基取代的铵盐,例如:

[0138] 四苯基硼酸三乙基铵;

[0139] 四苯基硼酸三丙基铵;

[0140] 四苯基硼酸三(正丁基)铵;

[0141] 四(对甲苯基)硼酸三甲基铵;

[0142] 四(邻甲苯基)硼酸三甲基铵;

[0143] 四(五氟苯基)硼酸三丁基铵;

[0144] 四(邻,对-二甲基苯基)硼酸三丙基铵;

[0145] 四(间,间-二甲基苯基)硼酸三丁基铵;

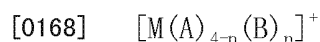
[0146] 四(对-三氟甲基苯基)硼酸三丁基铵;

CN 101796230 A

- [0147] 四(五氟苯基)硼酸三丁基铵;
- [0148] 四(邻甲苯基)硼酸三(正丁基)铵等;
- [0149] N, N-二烷基苯铵盐, 例如:
- [0150] 四(五氟苯基)硼酸 N, N-二甲基苯铵;
- [0151] 四(七氟萘基)硼酸 N, N-二甲基苯铵;
- [0152] 四(全氟-4-联苯基)硼酸 N, N-二甲基苯铵;
- [0153] 四苯基硼酸 N, N-二甲基苯铵;
- [0154] 四苯基硼酸 N, N-二乙基苯铵;
- [0155] 四苯基硼酸 N, N-2,4,6-五甲基苯铵等;
- [0156] 二烷基铵盐, 例如:
- [0157] 四(五氟苯基)硼酸二(异丙基)铵;
- [0158] 四苯基硼酸二环己基铵等; 和
- [0159] 三芳基磷盐, 例如:
- [0160] 四苯基硼酸三苯基磷;
- [0161] 四苯基硼酸三(甲基苯基)磷;
- [0162] 四苯基硼酸三(二甲基苯基)磷等。
- [0163] 适合的阴离子前体的其它实例包括含稳定性碳鎓离子和相容性非配位阴离子的那些。
- [0164] 可以使用 $\mu-(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{茛基})_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$ 与四(五氟苯基)硼酸 N, N-二甲基苯铵助催化剂的催化剂体系。
- [0165] 在一个优选的实施方案中, 活化用助催化剂、前体离子化合物包含阴离子型第 13 族元素配合物, 该配合物具有四个通常比确认的现有技术中示例的取代的四苯基硼化合物体积大的卤化芳族配体。本发明芳族配体由多环芳烃和芳族环组合体构成, 其中两个或更多个环(或稠环体系)彼此或一起直接接合。这些配体(可以相同或不同)与第 13 族半金属原子以共价键直接键接。在一个优选的实施方案中, 所述卤化四芳基第 13 族元素阴离子型配合物的芳基包含至少一个稠合多环芳烃或侧芳族环。茛基、萘基、蒽基、庚搭烯基和联苯基配体是示例。稠合芳族环的数目不重要, 只要环接合点, 特别是选择作为与第 13 族元素中心的连接点的原子允许基本上四面体的结构。例如, 适合的配体包括下面所列举的那些, 其中开放键是连接到第 13 族原子。也参见对于附加配体选择的文献中的多环化合物实例, 例如 Nomenclature of Organic Compounds(有机化合物命名), 第 4-5 章(ACS, 1974)。
- [0166] 配体连接点的选择是尤其重要的。与配体连接点邻位的取代基或环接合点呈现空间上大的体积, 以致基本上排除采取基本上四面体的几何结构。不希望的连接点的实例描述如下。
- [0167] 适合的混合配体第 13 族配合物可以包括具有邻位取代基或环接合点的稠环或环组合体, 只要那些配体在数目上不超过两个。因此, 具有一个或两个受阻稠环芳族化合物与三个或两个不受阻的配体的第 13 族阴离子通常将是适合的, 其中受阻芳族化合物是具有邻位取代基或环接合点(示例 II)的那些, 和不受阻的配体是没有邻位取代基或环接合点(示例 I)的那些。三(全氟苯基)(全氟蒽基)硼酸盐是示例性的配合物。在该配合物中, 蒽基配体是具有邻位取代基的受阻稠环, 但是其与三个不受阻的苯基配体一起的使用允许

CN 101796230 A

该配合物采取四面体结构。因此,一般来说,可根据本发明使用的第 13 族配合物通常将符合以下通式:



[0169] 其中 M 是第 13 族元素, A 是上述不受阻的配体, B 是上述受阻配体, $n = 1, 2$ 。

[0170] 对于稠合芳族环和芳族环组合体两者, 卤化是高度优选的以致允许提高的电荷分散, 该电荷分散连同空间大体积作为降低由催化剂活化中形成的强路易斯酸性金属茂阳离子提取配体的可能性的独立特征做出贡献。此外, 卤化防止钪阳离子与芳族环的任何剩余的碳-氢键的反应, 并且全卤化排除潜在的不希望的反应。优选芳基配体的碳原子上的氢原子的至少三分之一可以被卤素原子替代, 更优选芳基配体是全卤化的。氟是最优选的卤素。

[0171] 包含钪化合物的催化活性阳离子和适合的非配位阴离子的离子催化剂体系的制备方式是常规上已知的, 参见例如美国专利号 5, 198, 401、WO 92/00333 和 WO 97/22639。通常, 该方法包括从商业源获得或合成所选择的含可提取配体, 例如氢负离子、烷基或甲硅烷基的过渡金属化合物, 并使它们与非配位阴离子源或前体化合物在适合的溶剂中接触。该阴离子前体化合物提取使优选的钪金属茂化合物的化合价要求齐全的一价氢负离子、烷基或甲硅烷基配体。该提取留下呈阳离子状态的二茂钪, 该阳离子状态被根据本发明的稳定性、相容的和大体积的非配位阴离子平衡。

[0172] 优选将非配位阴离子作为具有基本上阳离子型的配合物的离子化合物引入催化剂制备步骤, 该基本上阳离子型的配合物提取过渡金属化合物的非环戊二烯基的不稳定配体, 该过渡金属化合物在提取非环戊二烯基配体后留下非配位阴离子部分作为副产物。在金属中心上具有不稳定氢负离子、烷基或甲硅烷基配体的钪化合物对本发明的离子催化剂体系是高度优选的, 因为已知的原位烷基化过程可能导致竞争反应和相互作用, 该竞争反应和相互作用倾向于干扰根据本发明的优选方法实施方案的在高温条件下的总聚合效率。

[0173] 能够提供本发明助催化剂的非配位阴离子的前体化合物的适合的阳离子包括本领域中已知的那些。它们包括含氮阳离子, 例如美国专利号 5, 198, 401 中的那些, 美国专利号 5, 387, 568 的碳鎓、氧鎓或铈阳离子, 金属阳离子, 例如 Ag^+ , WO 96/08519 的三配位硅阳离子和 WO97/22635 的第 1 或 2 族金属阳离子的水合盐。本段的每一篇文章通过引用并入本文供美国实践目的。

[0174] 能够阳离子化本发明的金属茂化合物, 并随之采用所得非配位阴离子稳定化的非配位阴离子的优选的前体盐的实例包括: 三烷基取代的铵盐例如四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼三乙基铵、四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼三丙基铵、四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼三(正丁基)铵、四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼三甲基铵、四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼三甲基铵、四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼三丁基铵、四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)三丙基铵、四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼三丁基铵、四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼三丁基铵、四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼三丁基铵、四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼三丁基铵、四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼三(正丁基)铵等; N,N-二烷基苯铵盐例如四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼 N,N-二甲基苯铵、四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼 N,N-二乙基苯铵、四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼 N,N-2,4,6-五甲基苯铵等;

CN 101796230 A

二烷基铵盐例如四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼二-(异丙基)铵、四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼二环己基铵等;和三芳基磷盐例如四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼三苯基磷、四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼三(甲基苯基)磷、四(全氟萘基)或四(全氟-4-联苯基)硼三(二甲基苯基)磷等。

[0175] 适合的阴离子前体的其它实例包括含稳定的碳鎓离子和相容性非配位阴离子的那些。

[0176] 在又一个实施方案中, NCA 部分包含乙炔基并且有时称为“乙酰基-芳基”结构部分。本发明的 NCA 的区别特征是存在与第 13 族原子键接的炔属官能团。该第 13 族原子还与至少一个氟化环结构部分(单氟化至全氟化)连接。除了第一环结构部分之外, 该第 13 族原子具有两个其它配体, 它们也可以是类似于或不同于第一环结构部分的环结构部分并且可以是单氟化至全氟化的。氟化的目的是减少可提取氢的数目。当足够氢已经被氟替代, 使得剩余的可提取氢的量足够少以致它不干扰商业聚合时, 配体被称为显著氟化的。

[0177] 根据这一实施方案的活化剂的阳离子部分优选具有形式 R_3PnH , 其中 R 表示烷基或芳基结构部分; Pn 表示磷属元素化物; N, P 或 As; H 是氢。适合的 R 实施方案如下所示。这种列举不限制本发明范围; 使阳离子部分发挥所述作用的任何 R 在本发明范围之内。R 包括, 但不限于, 甲基、苯基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基、壬基、3-乙基壬基、异丙基、正丁基、环己基、苄基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三正丙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、甲基乙基己基甲硅烷基、二乙基壬基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基丙基、2,2-二甲基辛基、三乙基甲硅烷基乙基、三正丙基甲硅烷基己基、三异丙基甲硅烷基辛基和甲基二乙基甲硅烷基辛基。

[0178] 优选用于本发明的单中心金属茂催化剂导致产生这样的聚合物, 其不但在组成上和立构规整性方面是均匀的(分子内和分子间), 而且具有比迄今用来制备本发明聚合物的催化剂体系更低的结晶度更低乙烯含量。然而, 不希望受理论的限制, 认为值得注意的是, 通过共混所述添加剂获得的一些希望的性能似乎可能源自于以下构思。

[0179] 当将高分子量的高度等规立构聚丙烯与低分子量的共聚物共混时, 存在这两种材料分离的倾向, 这部分归因于溶解度差异和部分归因于较低结晶型的共聚物的排除。这种倾向表现为通过使用 TEM 和 AFM 例示的非均相分离。所以高度结晶型的微区分离成较低结晶型的海或甚至无定形的海中的岛(或反之亦然)。在任何情况下, 在本发明的共混物情况下的推论是, 如果能将一些 FPC 分布到高分子量等规立构共混物聚合物中, 则将对拉伸、韧性和柔软性性能有一定益处, 该高分子量等规立构共混物聚合物在一个实施方案中是第二聚合物组分。这样, 一些挠性将由主高分子量聚丙烯引起, 并且低分子与聚合物添加剂的结构完整性的一些将通过允许聚丙烯的不含平均起来更高未间断缺陷的批次保持。本发明的实施方案是产生适合于与第二聚合物组分共混的柔软性第一聚合物组分, 该第二聚合物组分含有与此前对这些低分子量或高 MFR 聚合物所知的那些相比含有更低量的乙烯以获得更低熔化热。应指出, 这些第一聚合物组分聚合物在结合入的丙烯的甲基残基的分布方面不是无规立构的; 它们是故意高度等规立构的, 因为主要量的丙烯残基按等规立构取向。它们因此与 SPC 接触时可结晶。认为在 FPC 中更低量的共聚单体导致第一聚合物组分到 SPC 中的改进的再分布, 这归因于改进的可溶混性。第一聚合物组分和 SPC 的改进的可溶混性由该第一聚合物组分中有限量的共聚单体引起。本发明的一个实施方案是产生能够以等规

CN 101796230 A

立构序列结晶的可结晶 FPC, 该可结晶 FPC 在低水平的共聚单体下仍然具有低熔化热。根据本发明的这一优选模式的制造 FPC 的这些第一聚合物组分的熔化热变化数据在图 1 中示出。

[0180] 弹性

[0181] 本发明的实施方案在拉伸变形后是弹性的。弹性（由样品长度的增加比例表示，表示为样品长度的百分比）根据一般操作过程 ASTM D790 测量。本发明实施方案具有通过上述操作过程测量的小于 30%，或小于 20%，或小于 10%，或小于 8% 或小于 5% 的弹性。

[0182] 在共聚物组合物范围内这些弹性值随样品的通过 500% 拉伸模量测量的拉伸强度改变。这一族的共聚物的弹性因此由两个标准表示：(a) 在可测量模量（500% 拉伸模量）下直至 500% 伸长率的延伸率，和 (b) 对上述稍微取向的样品从延伸到 200% 伸长率的弹性。首先，本发明实施方案的共聚物应该在 500% 伸长率（也称 500% 拉伸模量）下具有大于 0.5MPa，或大于 0.75MPa，或大于 1.0MPa，或大于 2.0MPa 的可测量拉伸强度；其次，该共聚物应该具有上述弹性。

[0183] 或者，弹性与 500% 拉伸模量的关系可以描述如下。在本发明的实施方案中，作为 500% 拉伸模量 (MPa) 的函数的弹性如下限定：弹性 (%) $\leq 0.935M+12$ ；或弹性 (%) $\leq 0.935M+6$ ；或弹性 (%) $\leq 0.935M$ 。

[0184] 挠曲模量

[0185] 本发明实施方案的共聚物的软度可以通过挠曲模量测量。在本发明的实施方案中，作为 500% 拉伸模量 (MPa) 的函数的挠曲模量 (MPa) 如下限定，其中 M 是 500% 拉伸模量 (MPa)：挠曲模量 $\leq 4.2e^{0.27M+50}$ ；或挠曲模量 $\leq 4.2e^{0.27M+30}$ ；或挠曲模量 $\leq 4.2e^{0.27M+10}$ ；或挠曲模量 $\leq 4.2e^{0.27M+2}$ 。

[0186] 第二聚合物组分 (SPC)

[0187] 根据本发明，SPC 组分，即结晶型聚丙烯聚合物组分，可以是均聚聚丙烯，或丙烯的共聚物，或它们的某些混合物。这些混合物通常称为反应器共聚物 (RCP) 或抗冲共聚物 (ICP)。在一个实施方案中，SPC 具有以下特性中至少一种。

[0188] (A) 本发明的聚丙烯主要是结晶的，或它具有一般大于 110°C，优选大于 115°C，最优选大于 130°C 的熔点。本文对 SPC 所使用的术语“结晶型”表征具有高的分子间和分子内有序度的那些聚合物。SPC 还可以具有由 DSC 分析测定的大于 60J/g，优选至少 70J/g，更优选至少 80J/g 的熔化热。该熔化热的测定受样品的处理影响。如果如下面所述那样处理，这种 SPC 的熔化热可能最高至大约 88J/g。

[0189] (B) 聚丙烯可以在组成上宽范围地变化。例如，可以使用含等于或小于 10wt% 其它单体，即包含至少 90wt% 丙烯的基本上等规立构的聚丙烯均聚物或丙烯共聚物。此外，聚丙烯可以以接枝或嵌段共聚物的形式存在，其中聚丙烯的嵌段具有与丙烯- α -烯烃共聚物大体上相同的立构规整性，只要接枝或嵌段共聚物具有高于 110°C，优选高于 115°C，更优选高于 130°C 的清晰熔点，这是立构规整性丙烯序列的特征。丙烯聚合物组分可以是本文所述的均聚聚丙烯，和 / 或无规和 / 或嵌段共聚物的组合。当上述丙烯聚合物组分是无规共聚物时，共聚的 α -烯烃在共聚物中的百分比是一般至多 9wt%，优选 2wt% - 8wt%，最优选 2wt% - 6wt%。优选的 α -烯烃含有 2，或 4-12 个碳原子。最优选的 α -烯烃是乙烯。一种或两种或更多种 α -烯烃可以与丙烯共聚。示例性的 α -烯烃可以选自乙烯；丁烯-1；

CN 101796230 A

戊烯-1, 2-甲基戊烯-1, 3-甲基丁烯-1; 己烯-1, 3-甲基戊烯-1, 4-甲基戊烯-1, 3, 3-二甲基丁烯-1; 庚烯-1; 己烯-1; 甲基己烯-1; 二甲基戊烯-1, 三甲基丁烯-1; 乙基戊烯-1; 辛烯-1; 甲基戊烯-1; 二甲基己烯-1; 三甲基戊烯-1; 乙基己烯-1; 甲基乙基戊烯-1; 二乙基丁烯-1; 丙基戊烷-1; 癸烯-1; 甲基壬烯-1; 壬烯-1; 二甲基辛烯-1; 三甲基庚烯-1; 乙基辛烯-1; 甲基乙基丁烯-1; 二乙基己烯-1; 十二碳烯-1 和十六碳烯 (hexadecene)-1。

[0190] (C) SPC 的重均分子量可以在 10,000-5,000,000, 优选 50,000-500,000 之间, 其中多分散性指数 (PDI) 在 1.5-40.0 之间。

[0191] (D) 本发明的热塑性聚合物共混物可以包括 0wt% -95wt% SPC。根据一个优选的实施方案, 本发明的热塑性聚合物共混物可以在共混物中包括 2wt% -70wt% SPC, 更优选 2wt% -40wt%, 甚至更优选 2wt% -25wt% SPC。

[0192] 对于制备本发明的这种丙烯聚合物组分的方法没有特殊的限制。然而, 一般而言, 聚合物是通过丙烯在单级或多级反应器中的均聚获得的丙烯均聚物。共聚物可以是通过在单级或多级反应器中将丙烯和含 2 或 4-20 个碳原子的 α -烯烃 (优选乙烯) 共聚而获得的。聚合方法包括使用传统齐格勒-纳塔催化剂或单中心金属茂催化剂体系所进行的高压、淤浆、气相、本体或溶液相聚合方法或它们的组合。所使用的催化剂优选是具有高异构体专一性 (isospecificity) 的催化剂。聚合可以通过连续或间歇方法来进行并可包括链转移剂、清除剂或认为可以采用的其它此类添加剂的使用。

[0193] 结晶型聚丙烯可以是均聚物或与其它 α -烯烃的共聚物。该 SPC 也可由称作抗冲共聚物或反应器共聚物的通常可获得的等规立构聚丙烯组合物组成。然而, 在 SPC 的身份上的这些变化仅仅在以下程度上可以在共混物中被接受: 该 SPC 的全部组分在组成上是基本上相似的以及该 SPC 是在如上所述的结晶度和熔点的限度内。这种 SPC 还可以包含添加剂例如流动改进剂、成核剂和抗氧化剂, 它们通常被添加到等规立构聚丙烯中以改进或保持性能。所有这些聚合物被称为 SPC。

[0194] 在 SPC 中聚丙烯聚合物的示例性工业产品包括可从 ExxonMobil Chemical Company, Baytown, Texas 获得的 Achieve™ 聚合物族。Achieve™ 聚合物是以金属茂催化剂体系为基础制备的。在某些实施方案中, 这种金属茂催化剂体系制得窄分子量分布聚合物。由重均分子量 (Mw)/ 数均分子量 (Mn) 测量的分子量分布 (MWD) 通常是 1.5-2.5。然而, 在采用多个反应器的方法中可以制备出较宽 MWD 的聚合物。可在每个反应器中制备不同 MW 的聚合物以增宽 MWD。Achieve™ 产品适合于这一应用, 因为窄 MWD。窄 MWD 对于生产细纤度纤维如连续长丝、纺粘和熔喷方法是优选的。Achieve™ 聚合物如 Achieve™3854, 24MFR 均聚物, 可以用作本发明的共混物组分。或者, Achieve™ 聚合物如 Achieve™6936G1, 1500MFR 均聚物, 可以用作本发明的共混物组分。也可使用由金属茂催化剂体系制造的其它聚丙烯无规共聚物和抗冲共聚物。SPC MFR 的选择可以用作调节共混物的最终 MFR 的手段。

[0195] 通过齐格勒-纳塔催化剂体系生产的聚丙烯均聚物、无规共聚物和抗冲共聚物具有宽 MWD。可以通过一种被称作受控流变学的方法改性树脂, 以减小 MWD 而改进纺丝工艺性能。此类产品的实例是 PP 3155, 可从 ExxonMobil Chemical Company, Baytown, Texas 获得的 36MFR 均聚物。

[0196] SPC 还可以包含添加剂例如流动改进剂、成核剂、滑动添加剂、增塑剂和抗氧化剂, 它们通常被添加到等规立构聚丙烯中以改进或保持性能。也可添加其它添加剂来改进织物

CN 101796230 A

的工艺性能和美观。

[0197] 添加剂

[0198] 各种添加剂可以结合入到如上所述的用于制造各种用途的纤维和织物的实施方案中。此类添加剂包括,例如,稳定剂、抗氧化剂、填料、着色剂、成核剂和滑动添加剂。主和副抗氧化剂包括,例如,受阻酚、受阻胺和磷酸酯。成核剂包括,例如,苯甲酸钠和滑石。此外,其它成核剂也可以使用,如齐格勒-纳塔烯烃产物或其它高度结晶型的聚合物。其它添加剂如分散剂(例如 Acrowax C)也可以包括在内。滑动剂包括,例如,油酰胺和芥酰胺。还通常使用催化剂钝化剂,例如硬脂酸钙、水滑石和氧化钙,和/或在现有技术中已知的其它酸中和剂。

[0199] 其它添加剂包括,例如,耐火/阻燃剂、增塑剂、硫化或固化剂、硫化或固化促进剂、固化延迟剂、加工助剂、增粘树脂等。上述添加剂也可包括独立添加或结合入添加剂中的填料和/或增强材料。实例包括炭黑,粘土、滑石、碳酸钙、云母、氧化硅、硅酸盐,它们的组合等。可用于增强性能的其他添加剂包括防粘连剂、润滑剂和成核剂。在这里描述的列举不希望包括本发明可使用的全部类型的添加剂在内。成核剂和填料有助于改进制品的刚性。在这里描述的列举不希望包括本发明可使用的全部类型的添加剂在内。在阅读这一公开内容时,本领域技术人员将认识到其它添加剂可用于增强性能。如本领域技术人员理解的那样,本发明的共混物可以加以改性以根据需要来调节共混物的特性。

[0200] 可以结合入的添加剂包括,例如,防火剂、抗氧化剂、增塑剂、颜料、硫化或固化剂、硫化或固化促进剂、固化延迟剂、加工助剂、阻燃剂、增粘树脂等。

[0201] 众所周知,在制造某些熔纺纤维时,已将表面活性剂及其它活性剂包括在待熔融加工的聚合物中。仅作为实例,Weber 的美国专利号 3,973,068 和 4,070,218 教导了将表面活性剂与聚合物混合,然后将该混合物熔融加工以形成所需织物的方法。然后处理该织物以将表面活性剂推动至纤维的表面上。这经常通过在一系列热辊上加热网幅来进行并经常称为“起霜”。作为另一个实例,Sawyer 等人的美国专利号 4,578,414 描述了由包含聚烯烃和一种或多种表面活性剂的组合物形成的可润湿的烯烃聚合物纤维。据称表面活性剂在纤维表面上起霜,其中表面活性剂中的至少一种保持部分地包埋入聚合物基体中。在这一方面,可以经由添加剂包的组成和浓度更好地控制可润湿性的持久性。再此外,Nohr 等人的美国专利号 4,923,914 揭示了适合于通过熔融挤出加工而形成纤维或膜的表面可分开的、可熔融挤出的热塑性组合物,该纤维或膜从该纤维或膜的中心到其表面具有差别的、增加的添加剂浓度。该差别的、增加的浓度赋予纤维表面所需特性,例如亲水性。作为 Nohr 中的具体实例,利用各种聚硅氧烷提供了具有改进可润湿性的聚烯烃纤维无纺网幅。

[0202] 例如,一种聚合物组合物(具有可用来辅助低表面张力流体的排斥性的含氟化学品)经根据本发明处理并与对照聚合物批次相比显示异丙醇排斥性方面的 36% 增加量,而无需附加的热输送来增加喷热芯长度。

[0203] 当然,可以根据需要选择包括在一种或多种组分内的特定活性剂以赋予或改进纤维的特定表面特性并从而改进由其制备的织物的性能。多种活性剂或化学化合物至今已用来赋予或改进各种表面性能,包括但不限于吸收性、可润湿性、抗静电性能、抗微生物性能、抗真菌性能、防液性(例如醇或水)等。至于特定织物的可润湿性或吸收性,许多织物固有地显示仅对特定液体的良好的亲和性或吸收特性。例如,聚烯烃无纺网幅至今已经用来吸

收油或烃基液体。在这一方面,聚烯烃无纺擦拭物本身是亲油和疏水的。因此,聚烯烃无纺织物需要以某种方式处理以赋予对水或水溶液或乳液的良好润湿特性或吸收性。举例来说,可以熔融加工以赋予纤维改进的可润湿性的示例性湿润剂包括,但不限于,乙氧基化硅酮表面活性剂、乙氧基化烃表面活性剂、乙氧基化氟烃表面活性剂等。此外,可用于使熔融加工的热塑性纤维变得更亲水性的示例性化学作用在 Weber 等人的美国专利号 3,973,068 和 4,070,218 和 Nohr 等人的美国专利号 5,696,191 中进行了描述;上述参考文献的全部内容通过引用并入本文。

[0204] 在另一个方面中,提高织物对特定液体的阻隔性能或排斥特性经常是希望的。作为具体实例,在传染控制产品和医疗服装中经常希望提供对水和醇都具有良好阻隔或排斥性能的织物希望。在这一方面,热塑性纤维更好排斥醇的能力可以如下赋予:将具有所需排斥特性的化学组合物与热塑性聚合物树脂在挤出之前混合,此后将该混合物熔融加工成一个或多个片段。该活性剂迁移到聚合物组分的表面,从而改进该聚合物组分的表面性能。此外,据信暴露在含显著水平活性剂的纤维的外表面上的组分之间的距离或间隙足够小以允许活性剂有效改进整个纤维的功能性能并因此获得具有所需性能的织物。适合用于熔融挤出工艺并且改进醇排斥性的化学组合物包括,但不限于,含氟化学品。示例性的可熔融加工的液体排斥剂包括可以从 DuPont 以商品名 ZONYL 含氟化学品获得的那些以及可以从 3M 以商品名 FX-1801 获得的那些。适合于赋予热塑性纤维以醇排斥性的各种活性剂在 Potts 等人的美国专利号 5,145,727、Duchesne 等人的美国专利号 4,855,360、Johnson 等人的美国专利号 4,863,983、Fitzgerald 等人的美国专利号 5,798,402、美国专利号 5,459,188 和美国专利号 5,025,052 中进行了描述;上述参考文献的全部内容通过引用并入本文。除了醇排斥性之外,化学组合物可以用来类似地改进对其它低表面张力液体的排斥性或阻隔性能。利用本发明,可以在纤维的形成期间具有上述有利性能中的许多种。

[0205] 加工油

[0206] 可以将加工油最佳地添加到上述实施方案中。加工油以中等量的添加降低共混物的粘度和挠性,同时改进共混物在接近和低于 0°C 的温度下的性能。据信这些益处由共混物 T_g 的降低引起。将加工油添加到共混物中的附加益处包括改进的加工性能以及弹性和拉伸强度的更好平衡。

[0207] 加工油在橡胶应用实践中通常称为增量油。加工油可以由 (a) 或 (b) 组成:(a) 主要由碳和氢组成并带有痕量的杂原子如氧的烃类,或 (b) 主要由碳、氢和至少一个杂原子组成,如邻苯二甲酸二辛酯、醚和聚醚。加工油具有在 200°C 下基本上不挥发的沸点。这些加工油通常可作为净固体或液体获得或作为这些材料在惰性载体(例如粘土,氧化硅)上的物理吸附混合物获得以形成自由流动的粉末。

[0208] 加工油通常包括很多种化学化合物的混合物,这些化合物可以由线性的,无环的但支化的,环状的和芳族的含碳结构组成。另一类的加工油是某些具有小于 10,000 的分子量 (M_n) 的有机酯和烷基醚酯。这样的加工油的实例包括,但不限于,从 Marcus Hook, PA, 美国的 The Sun Manufacturing Company 获得的 Sunpar™ 150 和 220,和从 Ergon, 邮政信箱 1639, Jackson, Mass. 39215-1639, 美国获得的 Hyprene™ V750 和 Hyprene™ VI200,以及从 Calumet Lubricants Co., 10234 Highway 157, Princeton, La. 71067-9172, 美国获得的 IRM 903。也可以预料,加工油(它们中的每一种如上所述)的组合可用于本发明的实践中。在

CN 101796230 A

某些实施方案中,加工油的选择应与在熔体中的共混物组合物相容或可溶混以形成均匀的单相共混物,但是两相共混物和多相共混物也是被考虑的。

[0209] 加工油向含 SPC 和 FPC 的混合物中的添加可通过本领域中已知的常规方法中的任何一种来进行。这些方法包括在回收聚合物之前添加所有或部分加工油以及将加工油全部或部分地添加至聚合物中作为用于将 SPC 和 FPC 相互掺混的配混过程的一部分。配混步骤可以在间歇混合器例如磨机或密炼机例如 Banbury 混合器中进行。配混操作还可以按连续工艺例如在双螺杆挤出机中进行。

[0210] 添加某些加工油以降低等规立构聚丙烯和乙烯-丙烯-二烯橡胶的共混物的玻璃化转变温度的方法已描述在 E11u1 的美国专利号 5,290,886 和 5,397,832 的现有技术中。这些操作过程可容易地适用于本发明。

[0211] SPC 和 FPC 共混物可以按 1-50, 优选 2-20 重量份加工油 / 百份总聚合物 (SPC 加上 FPC) 包括加工油。

[0212] 增塑剂

[0213] 在某些实施方案中,各种组分,即 FPC 和 SPC,以及它们的共混物,可以包括各种量的增塑剂。在一个实施方案中,增塑剂包含 C_6-C_{200} 链烷烃,在另一个实施方案中,包含 C_8-C_{100} 链烷烃。在另一个实施方案中,增塑剂主要由 C_6-C_{200} 链烷烃组成,在另一个实施方案中主要由 C_8-C_{100} 链烷烃组成。对于本发明和本文的描述来说,术语“链烷烃”包括所有异构体,比如正链烷烃,支化链烷烃,异链烷烃,并且可以包括环状脂族物质,和它们的共混物,并且可以由本领域已知的方式合成获得,或者以使得满足为本文描述的所需 NFP 描述的要求的那种方式由精炼原油获得。

[0214] 合适的增塑剂还包括“异链烷烃”,“聚 α -烯烃”(PAO) 和“聚丁烯”(PAO 的亚组)。这三个化合物种类可以描述为可包括支化、环状和正构结构的链烷烃,及其共混物。它们可以被描述为在一个实施方案中包含 C_6-C_{200} 链烷烃,在另一个实施方案中包含 C_8-C_{100} 链烷烃。

[0215] 增塑剂可以在本发明的单个组分和 / 或共混物中的存在量在一个实施方案中是 0.1wt% -60wt%, 在另一个实施方案中是 0.5wt% -40wt%, 在又一个实施方案中是 1wt% -20wt%, 在再一个实施方案中是 2wt% -10wt%, 其中希望的范围可以包括这里所述的任何 wt% 上限与任何 wt% 下限。

[0216] FPC 和 SPC 的共混物

[0217] SPC 和 FPC 及其它组分的共混物可以通过保证组分的均匀混合物的任何操作过程制备。例如,可以如下将组分进行组合:在 Carver 压机上于 180°C 的温度下将组分熔融压制在一起到 0.5 毫米 (20 密耳) 的厚度,辊压所得的板状物,将端部折叠在一起,并重复压制、辊压和折叠操作 10 次。密炼机对溶液或熔融共混是尤其有用的。在 180°C -240°C 的温度下在 Brabender Plastograph 中共混 1-20 分钟经发现是令人满意的。可以用于掺混组分的另一种方法包括在 Banbury 密炼机中在高于所有组分的熔融温度,例如 180°C 下,共混所述聚合物 5 分钟。聚合物组分的令人满意的混合物由 SPC 和 FPC 的分散体的形态的均一性指示。也可以使用连续混合。这些方法是本领域中公知的并且包括单螺杆和双螺杆混合挤出机、用于混合低粘度的熔融聚物料流的静态混合器、撞流混合器,以及其它的设计用来将 FPC 和 SPC 以紧密接触方式分散的机器和工艺。

[0218] 本发明的聚合物共混物显示希望的物理性能的优异组合。在由丙烯/ α -烯烃共聚物组成的FPC中结合入少到5%的SPC提高了共混物的熔点。此外,根据本发明的SPC的结合入可以显著地降低丙烯/ α -烯烃共聚物本身的粘性。

[0219] 获得本发明共聚物共混物的希望的特性的机理没有被完全理解。然而,认为涉及各种聚合物组分中的具有类似立构规整度的丙烯序列之间的共结晶现象,这导致潜组分的结晶温度的融合。申请人不希望受这种理论束缚。组合的FPC和SPC的具有的共混物熔点比对单个组分单独的性能的对比将预期的更接近地在一起。令人惊奇地,一些共混物组合物具有单一结晶温度和单一熔融温度,因为本领域技术人员将预期的是将结晶型聚合物和可结晶聚合物共混将导致反映这两种聚合物组分的双重结晶温度以及双重熔融温度。然而,具有所要求的结晶度特性的聚合物的均匀共混表观上导致改进丙烯/ α -烯烃共聚物的其它物理性能的结晶现象,从而可测地提高其商业可利用性和应用范围。

[0220] 共混物的形态

[0221] 制得的共混物的形态示于图2中。制得的纤维的形态示于图3中。

[0222] FPC、SPC和其它组分的共混物

[0223] 该共混物可以通过产生各组分的混合物的任何操作过程来制备,例如通过干共混,熔融共混等。在某些实施方案中,聚合物组分的完全混合物是由聚合物组分的分散体的形态的均一性来指示的。

[0224] 熔体共混物:一般使用连续熔融混合设备。这些方法是本领域中公知的并且包括单螺杆和双螺杆配混挤出机以及被设计来紧密均化聚合物组分的其它机器和工艺。

[0225] 干共混物:该FPC、SPC和其它组分可以干法共混和直接加料入到纤维或非织造工艺挤出机中。干共混是通过在干共混设备中组合FPC、SPC和其它成分来完成的。此类设备和工艺是本领域中公知的并且包括鼓式拌合机,双锥体混合机等。在这种情况下,FPC、SPC和其它成分在与熔融共混工艺类似的工艺挤出机中熔融和均化。将均化的熔融聚合物输送到模头或喷丝头以形成纤维和织物,而不是制造粒料。

[0226] 断链

[0227] 术语“断链”定义为使用一种或多种自由基引发剂提高聚合物熔体流动速率(MFR)的方法。这在美国专利号6,747,114中进行了描述,该文献全文通过引用并入本文。“自由基引发剂”被定义为具有一个或多个不成对电子的分子片段。

[0228] 当聚合物,或聚合物的共混物,用自由基引发剂例如过氧化物处理时,优选同时聚合物处于熔融状态下,更优选处于完全熔融状态下,该聚合物根据本发明经历断链。优选,该断链加以控制。例如,当使用自由基引发剂时,被处理的聚合物的自由基是通过过氧化物的热分裂所产生的。也可利用其它自由基源如重氮化合物。在任何情况下考虑,从引发剂(例如过氧化物)产生的自由基提取FPC的丙烯残基上的叔氢。所得的自由基歧化成两个较低分子量的链,一个具有接近末端的烯烃,另一个是饱和聚合物。这一方法可以继续以相继地较低分子量聚合物的产生。因为链的攻击和断裂位点是随机的,所得到的降解聚合物的分子量的分布接近最大概率(PDI = 2),而与初始聚合物的PDI无关。因此,在合适的条件下,引发断链以引起聚合物或聚合物共混物发生受控降解。

[0229] 交联是在断链过程中可能发生的竞争过程。在交联反应中,自由基相结合形成更高分子量的支化高分子。最后,这一合成反应可以导致聚合物的硫化。在乙烯和丙烯的共

聚合物中,交联和降解的这一平衡主要取决于共聚物的组成。因为降解反应唯一地与丙烯残基相关联,在共聚物中较低量的丙烯倾向于有利于交联,超过降解。然而,应该认识到,断链和交联反应不是互相排除的。也就是说,甚至在降解过程中,也可能发生一些量的支化。然而,因为该支化和断链反应是随机的,这些互补过程不应导致 PDI 的提高。然而,按照这里所讨论的那样发生降解的聚合物材料优选具有大部分的支化分子。支化的量取决于许多变量,主要是反应条件,聚合物的组成和降解的程度。具有更高乙烯含量的无规共聚物与具有较低乙烯含量的那些相比应该产生更高水平的支化。因此,在本发明的某些实施方案中,降解的速率或程度与丙烯和乙烯位点的相对量基本上成比例。例如,如果存在太多的乙烯位点,则过氧化物或其它自由基引发剂的使用可能导致交联而不是断链,并且被处理的材料将不降解到较高的 MFR。因此,本发明的某些特定实施方案的重要方面涉及在共混物中使用的聚合物的相对量。在 FPC 和 SPC 的共混物中,对于所述聚合物两者彼此独立地发生这些降解过程。预料,在相似条件下 SPC 比 FPC 更快速地降解。因此,考虑具有在降解操作过程中 PDI 的变化的无规共聚物和聚丙烯的共混物,其中聚丙烯比无规共聚物更快地降解成较低分子量。

[0230] 自由基引发剂(例如,过氧化物)可以在聚合物处于固体形式时被添加到聚合物中,例如用引发剂如过氧化物(它可以是粉末形式)涂覆聚合物粒料,在这种情况下当引发剂变成活性(这通常在高于聚合物熔点的温度下发生)时该聚合物被称为用引发剂“处理的”。然而,优选地,在聚合物已经形成之后,但在聚合物处于熔融状态下的同时,例如,在聚合后加工过程中,例如当聚合物混合物(它可以包括溶剂)被引入到脱挥发分器或挤出机中时,将自由基引发剂添加到聚合物中(典型地在升高的温度下进行)。

[0231] 该术语“熔融”指当聚合物的任何部分熔融时聚合物的状态,并且包括完全熔融和部分熔融。优选地,在聚合物的温度高于其熔点的同时,将聚合物由自由基引发剂进行处理。

[0232] 过氧化物的一个实例是 2,5-双(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基-己烷。或者,自由基引发剂可以包括重氮化合物,或促进自由基产生的任何其它化合物,其含量足以引起这里所述的降解。

[0233] 工业适用性

[0234] 本发明的纤维和织物可以用于跨越几个工业的广阔应用中。例如,本发明的弹性织物可用于卫生保健产品的制造中。实例包括尿布和女性卫生保健产品。本发明的弹性织物也可用于医疗产品中。实例包括用于手术服、亚麻布品、手巾、绷带、仪器包裹材料、擦洗材料、面具、头部包裹材料和盖布中的医疗织物。另外,本发明的弹性织物可用于消费品的制造中。实例包括座罩、家用亚麻布品、桌布和汽车覆盖物。还考虑本发明的弹性织物可构成如上所述的制品的一部分或组件。

[0235] 使用本发明共混物制备的纤维和无纺网幅可以形成织物、服装、衣服、医用服装、外科手术服、手术盖布、尿布,训练裤、卫生棉、内裤衬垫、失禁服、床垫、袋子、包装材料、包装、泳衣、体液不可渗背衬片材、体液不可渗层、体液可渗层、体液可渗透覆盖物、吸收剂、薄纸、无纺复合材料、衬垫、布衬、擦洗垫、面具、呼吸器、空气过滤器、真空袋、油和化学溢出物吸附剂、隔热物、急救敷料、医用包裹材料、纤维填充物、外衣、床被填充物、家具填料、过滤介质、擦洗垫、擦拭材料、针织品、汽车座椅、装潢家具、地毯、地毯背衬、过滤介质、一次性擦

CN 101796230 A

拭品、尿布覆盖材料、花园织物、土工膜、土工织物、布袋、家用包裹材料、蒸气阻隔物、透气衣服、信封、显窃启织物、保护性包装和杯垫。

[0236] 纤维和织物形成

[0237] 从聚烯烃和它们的共混物形成无纺织物通常需要从挤出制造纤维并接着织造或粘结。挤出过程通常伴有纤维的机械或空气动力学拉伸。本发明的弹性织物可以通过本领域中已知的任何技术制造。这些方法和设备是公知的。例如，纺粘无纺织物可以通过由 Troisdorf, 德国的 Reifenhäuser GmbH & Co. 生产的纺粘无纺生产线来生产。它利用在美国专利号 4,820,142 中披露的槽缝拉伸技术。本发明的织物证实了希望的伸长率,在某些实施方案中,增强的软度。具体的实施方案如下所述。

[0238] 常规细纤度纤维

[0239] 考虑三个以上常规的纤维操作、连续长丝、膨化连续长丝和短纤维为本发明弹性纤维的应用。例如,通过模头(喷丝头)中直径为 0.3mm-0.8mm 的孔挤出聚合物熔体。聚合物的低的熔体粘度是重要的并且通过采用所用聚合物的高熔体温度(230°C -280°C)和高熔体流动速率(15g/10min-40g/10min)实现。较大挤出机通常装备有多支管将高输出量的熔融 PP 分配到具有 8-20 个纺丝头的组列中。每个纺丝头通常装备有单独的齿轮泵以调节穿过该纺丝头的输出量;由“多孔板”支撑的过滤组合件;和在该纺丝头内的喷丝板。喷丝板中孔的数量决定纱中长丝的数目并且随不同的纱线构造而显著地变化,但是它通常为 50-250。所述孔通常集成成圆形、环形或矩形图案以帮助骤冷空气流的良好分布。

[0240] 连续长丝

[0241] 连续长丝纱通常为 40 旦尼尔 -2,000 旦尼尔(旦尼尔=克数/9000yd)。长丝可以为 1-20 旦尼尔/长丝(dpf),并且该范围正在增大。纺丝速度通常为 800m/min-1500m/min(2500ft/min-5000ft/min)。示例性的方法将如下进行。以 3:1 或更高的拉伸比(一阶段或两阶段拉伸)将长丝拉伸并卷绕到包装上。两阶段拉伸允许实现更高的拉伸比。卷绕速度是 2,000m/min-3,500m/min(6,600ft/min-11,500ft/min)。超过 900m/min(3000ft/min)的纺丝速度需要窄 MWD 以便采用较细长丝获得最佳可纺性。具有最低 MFR 为 5g/10min 和 NMWD,且多分散性指数(PI)低于 2.8 的树脂是典型的。在较慢的纺丝过程中,或在较大旦尼尔长丝中,16-MFR 反应器等级产物可能是更合适的。

[0242] 部分取向纱(POY)

[0243] 部分取向纱(POY)是直接由纤维纺丝生产的纤维,没有固态拉伸(如上述连续长丝那样)。纤维中分子的取向仅仅刚好在熔融聚合物离开喷丝头之后在熔融状态下完成。一旦纤维凝固,不发生纤维的拉伸并将纤维卷绕到包装中。POY 纱(与完全取向纱或 FOY 相反,它们经历了固态取向并且具有更高的拉伸强度和较低的伸长率)倾向于具有更高的伸长率和更低的韧性。

[0244] 膨化连续长丝

[0245] 膨化连续长丝制造工艺分成两种基本类型,一步法和两步法。例如,在两步法中,在小于 1,000m/min(3,300ft/min),通常 750m/min 下,将未拉伸纱纺丝,并置于包装上。将该纱拉伸(通常按二个阶段)并在称作卷曲变形机的机器上“膨化”。卷绕和拉伸速度被膨化或卷曲变形设备限制到 2,500m/min(8,200ft/min)或更小。如在两步 CF 法中那样,二次结晶需要迅速的拉伸卷曲变形。目前最常用的方法是一步纺丝/牵伸/卷曲变形(SDT)

法。这一方法提供比两步法更好的经济性、效率和质量。它与一步 CF 法相似,不同之处在于膨化设备是在线的。膨化或卷曲变形改变纱外观,分离长丝并增加足够温和的弯曲和折叠以使纱线看起来更丰满的(更膨松)。

[0246] 短纤维

[0247] 有两种基本短纤维制造工艺:传统的和短程的纺丝。传统的方法典型地包括两个步骤:1) 生产,施加整理剂,和卷绕,在此之后进行 2) 拉伸,二级整理剂施加,卷曲,并切成短纤维。长丝可以是例如从 1.5dpf 到 > 70dpf,这取决于应用。短纤维长度可以短至 7mm 或长达 200mm(0.25 英寸到 8 英寸)以适合应用。对于许多应用,纤维是经卷曲的。卷曲是通过将丝束超喂到具有一对压料辊的蒸汽加热的堵塞箱来完成的。超喂促使丝束在箱中折叠,在长丝中形成弯曲或卷曲。这些弯曲通过注射入到箱中的蒸汽进行热定形。树脂的 MW、MWD 和等规立构含量都影响卷曲稳定性、幅度和卷曲的容易性。

[0248] 熔喷织物

[0249] 熔喷纤维是如下形成的纤维:经过多个细的,通常圆形的模口毛细管,将熔融热塑性材料作为熔融线料或长丝形式挤出进入会聚的,通常热和高速的气体,例如空气流,以使熔融热塑性材料的长丝变细并形成纤维。在熔喷过程中,通过牵引空气将熔融长丝的直径降低至所需尺寸。此后,通过高速气流载运熔喷纤维并将其沉积在收集表面上以形成随机分配的熔喷纤维的网幅。这种工艺例如在 Buntin 等人的美国专利号 3,849,241、Lau 的美国专利号 4,526,733 和 Dodge, II 等人的美国专利号 5,160,746 中进行了公开,所述参考文献都据此引用并入本文。熔喷纤维可以是连续或不连续的并且平均直径一般小于十微米。

[0250] 在常规熔喷工艺中,将熔融聚合物提供给分配在一对空气板之间的模头,该空气板形成主空气喷嘴。标准熔喷设备包括模头顶端,它具有沿着刀口的单排毛细管。典型的模头顶端具有大约 30 个毛细管出口孔/线性英寸模头宽度。模头顶端通常是 60 度楔形块,它会聚于刀口处在毛细管位于的位置。在许多已知的熔喷喷嘴中的空气板以凹入式构型安装,使得模头顶端从主空气喷嘴后缩。然而,在一些喷嘴中的空气板以齐平构型安装,其中空气板端部与模头顶端在同一水平面;在其它喷嘴中,模头顶端呈突出或“伸出”构型,使得模头顶端沿伸超过空气板的端部。此外,如 Dodge II 等人的美国专利号 5,160,746 中公开的那样,可以提供多于一个空气流物流用于喷嘴中。

[0251] 在熔喷喷嘴的一些已知的构型中,经过在模头顶端每一侧上形成的主空气喷嘴提供热空气。热空气加热模头并因此防止当熔融聚合物离开并冷却时模头冻结。这样,防止模头变得被凝固中的聚合物堵塞。热空气还将熔体拉伸或使之变细成纤维。使用加热的气体维持储器中的聚合物温度而防止模头冻结的其它方案,例如 Koenig 的美国专利号 5,196,207 中详述的方案,也是已知的。在环境温度以上的温度下的副空气或骤冷用空气已知经过模头提供,如 Haynes 等人的美国专利号 6,001,303 中那样。主热空气流速通常为大约 20-24 标准立方英尺/分钟/英寸模头宽度(SCFM/in)。

[0252] 刚好在出口之前的模头中的位置处主空气压力通常为 5-10 磅/平方英寸表压(psig)。主空气温度通常为大约 232°C - 大约 315°C,但是大约 398°C 的温度也不是不正常。主热空气流的具体温度将取决于被拉伸的具体聚合物以及熔喷网幅中所需的其它特性。

[0253] 按每英寸模头每单位时间流动的聚合物材料的量表示,聚合物生产量通常是 0.5-1.25 克/孔/分钟(ghm)。因此,对于具有 30 个孔/英寸的模头,聚合物生产量通常

CN 101796230 A

是大约 2-5lb/in/hr (PIH)。

[0254] 此外,为了从大约五磅/英寸/小时聚合物熔体的输入量形成熔喷纤维,要求大约一百磅/英寸/小时的热空气来拉伸或使熔体变细成离散纤维。为了维持合适的热至模头顶端,必须将这种拉伸用空气加热到大约 204°C - 大约 315°C 的温度。

[0255] 因为必须使用这种高温,所以为了使离开模头口的纤维骤冷或凝固,通常从纤维除去大量的热。已经使用冷气体,例如空气,加速熔喷纤维的冷却和凝固。具体来说,在 Milligan 等人的美国专利号 5,075,068 和 Gubernick 等人的美国专利号 5,080,569 中,以相对于纤维伸长方向交叉流垂直(或 90 度)方向流动的副空气已经用来将熔喷纤维骤冷并产生更小直径的纤维。此外,Allen 等人的美国专利号 5,607,701 使用冷却器加压的骤冷空气,该骤冷空气填充腔室 71 并导致纤维的更快冷却和凝固。在 Pa11 的美国专利号 4,112,159 中,当希望降低纤维的变细时,使用冷空气流使纤维变细。

[0256] 经由控制空气和模头顶端温度、空气压力和聚合物进料速率,可以调节在熔喷工艺期间形成的纤维直径。例如,典型的熔喷聚丙烯纤维具有 3-4 微米的直径。

[0257] 在冷却后,收集纤维以形成无纺网幅。具体来说,在成型网幅上收集纤维,该成型网幅包括位于模头顶端以下的移动网筛或带子。为了在模头顶端下方提供用于成纤、变细和冷却的足够空间,在典型的熔喷工艺中在聚合物模头顶端和网筛的顶部之间要求至少大约 8-12 英寸的成形距离。

[0258] 然而,低到 4 英寸的成形距离在 Lau 的美国专利号 4,526,733 中进行了描述(下文中称为 Lau 专利)。如 Lau 专利的实施例 3 中所述,用比熔融聚合物的温度冷至少大约 37°C 的减细用空气流达到较短的成形距离。例如,Lau 公开了对于在大约 266°C 的温度下的聚丙烯熔体使用大约 65°C 下的减细用空气以允许模头顶端和成形带之间 4 英寸的成形距离。该 Lau 专利结合入无源空气间隙 36(Lau 的图 4 中所示)以将模头顶端绝缘。

[0259] 过去的努力很大程度上集中于在这些短距离中的改进的骤冷,其中熔喷挤出物可花费少至 1.3ms 而从模头行进到收集线。本发明通过设法提高挤出物在热喷射热芯内的停留时间解决了熔喷纤维从相对方向形成的问题,以进一步使纤维变细以及允许纤维由粘度比以前实际的粘度低的树脂形成。

[0260] 纺粘织物

[0261] 本发明的一个具体的实施方案涉及在纺粘织物的制造中使用本发明的共聚物合金。常规的纺粘方法在美国专利号 3,825,379 ;4,813,864 ;4,405,297 ;4,208,366 和 4,334,340 中进行了举例说明,所有这些文献据此通过引用并入本文供美国专利实践目的。纺粘方法是织物制备领域中众所周知的方法。一般而言,将连续纤维挤出,铺置在环形带上,然后彼此粘结,并经常与第二层例如熔喷层粘结,经常通过加热的研光辊,或添加粘结剂。纺粘方法的综述可以从 L. C. Wadsworth 和 B. C. Goswami, Nonwoven Fabrics : "Spunbonded and Melt Blown Processes" (无纺织物 : "纺粘和熔喷方法"), proceedings Eight Annual Nonwovens Workshop, 1990 年 7 月 30 日 - 8 月 3 日,由 TANDEC 发起, University of Knoxville, Tennessee 获得。

[0262] 典型的纺粘方法由连续长丝挤出,接着拉伸,通过利用一些类型的喷射器成网,粘结网幅构成。首先,使用过氧化物将本发明乙烯-丙烯共聚物合金减粘裂化成具有更窄分子量分布和大约 35g/10min 的 MFR 的树脂。在该步骤期间,将聚合物颗粒剂转化成粒料。

CN 101796230 A

然后将该造粒的 35g/10min MFR 乙烯-丙烯共聚物树脂供入挤出机。在挤出机中,通过加热熔融螺杆使粒料同时熔融并被推动经过系统。在螺杆末端,纺丝泵计量经过过滤器至喷丝头的熔融聚合物,在该喷丝头中,在压力下以 0.3-1.0 克/孔/分钟的速率挤出该熔融聚合物经过毛细管。喷丝头含有几百个毛细管,直径为 0.4-0.6mm。在聚合物的熔点以上大约 30°C -50°C 下使聚合物熔融以达到足够低的用于挤出的熔体粘度。通过冷的、速度为 1000-6000 米/分钟的空气射流将离开喷丝头的纤维骤冷并拉伸成直径为 10-40 微米的细纤维。将凝固的纤维随机铺置在移动带上以形成本领域中称为网幅的随机网状结构。在成网后,使用本领域中称为热粘结压延机的加热的纺织品压延机将网幅粘结以达到其最终强度。该压延机由两个加热的钢辊构成;一个辊是平常辊 (plain ant),另一个带有凸起点图案。将网幅输送到压延机,其中通过在辊子之间在大约 130°C -150°C 的粘结温度下压制该网幅形成织物。

[0263] 虽然粘结在宽的温度范围内进行,但是必须优化粘结温度以获得具有最大机械强度的织物。过度粘结,即在大于最佳温度的温度下粘结,导致在粘结点周围具有显著更弱的纤维的纤维,原因在于纤维的过度熔融。这些变成织物中的弱点。不足粘结,即在低于最佳温度的温度下粘结,导致纤维与纤维连接点处不充分粘结。最佳粘结温度取决于制成纤维的材料性质。

[0264] 使用本发明的乙烯-丙烯共聚物合金制备的纺粘织物显示软度和机械强度的令人惊奇好的平衡。此外,它们的最佳粘结温度低于常规无规共聚物的最佳粘结温度,从而允许较不昂贵的加工(参见图 5)。应指出,在相同的低的喷丝头拉伸速度下将所有共聚物熔纺以允许有意义的对比。

[0265] 使用 Thwing-Albert 织物手感测定器(型号 211-10-B/AERGLA)测量本领域中已知的软度或“手感”。“手感”的质量认为是由于表面摩擦引起的阻力和织物材料的挠性的组合。织物手感测定器使用 LVDT(线性可调差动变压器)测量上述两种因素以检测当推动材料的试样进入平行边的槽缝中时刀片遇到的阻力。31/2 位数字电压表(DVM)直接地以克计指示阻力。任何给定材料片材的“手感”是在试验样品的两面和双向取得的四个读数的平均值并进行记录,单位是克/样品材料的标准宽度。

[0266] 退火

[0267] 本发明的另一部分是可以通过将聚合物纤维退火获得上述机械性能。退火经常与机械取向相结合。优选在工艺中采用退火步骤。退火也可以在由纤维制造无纺材料后进行。退火使受拉纤维中的内应力部分解除并且恢复纤维中共混物的弹性回复特性。退火已经表明引起结晶结构的内部组织中的显著变化以及无定形和半结晶相的相对有序化。这导致弹性性能回复。已经发现,在室温以上至少大约 4°C,优选至少大约 6°C(但稍微低于共混物的结晶熔点)的温度下将纤维退火适用于在纤维中弹性的形成。通过使所述聚合物共混物或由该共混物制成的制品在室温至最高 160°C 或更优选最高 130°C 之间的温度下保持 5 分钟至少于 7 天之间的时间进行聚合物共混物的热退火。典型的退火时间为 50°C 下 3 天或 100°C 下 5 分钟。可以通过实验对于包含 SPC 和一种或两种 FPC 的任何特定的共混物组合调节退火时间和温度。据信,在这种退火过程期间,存在聚合物链的分子间重排,这导致与未退火的材料相比具有更大得多的从拉伸变形的回复的材料。虽然在没有机械取向的情况下进行退火,但机械取向可成为对要求用来制备弹性材料的纤维(经过挤出操作)的

CN 101796230 A

退火工艺的一部分。可通过使聚合物纤维短时间临时强制伸长,然后在没有伸长力的情况下松弛而完成机械取向。据信,聚合物的机械取向导致第一和第二聚合物的共混物的可结晶部分的再取向。通过使由共混物制成的聚合物纤维或制品在 100%至 700%伸长率下保持 0.1 秒至 24 小时而进行取向的聚合物纤维。典型取向是在室温下瞬间 200%的伸长。

[0268] 为了取向,使聚合物纤维在升高的温度(但低于聚合物的结晶熔点)下从纤维喂料辊绕过以不同表面速度驱动的两个辊,最后到达卷取辊。最靠近卷取辊的从动辊比最靠近喂料辊的从动辊更快,这样纤维在这些从动辊之间被拉伸。该组件可包括介于第二辊和卷取辊中间的辊以使纤维冷却。第二辊和卷取辊可以相同的圆周速度驱动以使纤维保持在拉伸状态下。如果不使用补充冷却,则将在卷取辊上使纤维冷却至环境温度。

[0269] 在其它实施方案中,本发明的弹性无纺布几乎不需要制造后加工。在另一个实施方案中,本发明的弹性织物在单个步骤中在压延期间在低张力下通过加热辊(导丝辊)进行退火。取决于最终用途应用,显而易见什么技术是适当的并且需要工艺参数方面什么样的改变来获得所需织物性能。例如,提供以下表用来示例。

[0270] 多层层压材料

[0271] 本文所使用的“多层层压材料”是指层压材料,其中层中的一些是纺粘的和一些是熔喷的,例如公开于例如美国专利号 4,041,203 ;5,169,706 ;5,145,727 ;5,178,931 和 5,188,885 中的纺粘/熔喷/纺粘(SMS)层压材料和其它材料,每一篇文献通过引用完全并入本文。

[0272] 本发明共混物的制造

[0273] 已经令人惊奇地且创造性地发现,这些相同的共混物和以主要部分包含这些材料的共混物可以通过经过喷丝头挤出接着拉伸至所需旦尼尔而容易地纺丝成纤维还已经发现,通过纺丝速率测量的这些共混物的纺丝纤维的能力在 SPC 和 FPC 的共混物的宽组成范围内不受影响。

[0274] 表 1 中示出了这种数据。

[0275] 表 1:织物性能对无纺工艺条件和组成变量的依赖性

[0276]

FPC wt%	SPC wt%	压延 温度	工艺 温度	线速度	卷取 张力	MD 弹性	TD 弹性	永久 变形
更高	更低	相同	相同	相同	相同	高	高	低
更低	更高	相同	相同	相同	相同	低	低	高
相同	相同	更高	相同	相同	相同	高	高	低
相同	相同	更低	相同	相同	相同	低	低	高
相同	相同	相同	更高	相同	相同	弱效果	弱效果	弱效果

FPC wt%	SPC wt%	压延 温度	工艺 温度	线速度	卷取 张力	MD 弹性	TD 弹性	永久 变形
相同	相同	相同	更低	相同	相同	弱	弱	弱
相同	相同	相同	相同	更高	--	低	高	小效果
相同	相同	相同	相同	更低	相同	高	低	小效果
相同	相同	相同	相同	相同	更高	低	高	小效果
相同	相同	相同	相同	相同	更低	高	更低	小效果

[0277] 定义

[0278] 软纤维是由聚烯烃聚合物或共混物制造的纤维,该聚烯烃聚合物或共混物具有小于 70,000kpsi in/in 的 1%割线模量。

[0279] 极软纤维是由聚烯烃聚合物或共混物制造的纤维,该聚烯烃聚合物或共混物具有小于 40,000kpsi in/in 的 1%割线模量。

[0280] 可伸长织物是具有拉伸伸长率的那些。对于熔喷织物,这种伸长率大于 80%。对于纺粘织物,这种伸长率大于 200%。

[0281] 弹性织物是从拉伸伸长具有立即回缩的那些。对于熔喷织物,当伸长至 50%时,这种回缩应小于原始长度的 130%。对于纺粘织物,对于伸长至 200%,这种伸长应小于原始长度的 120%。

[0282] 本文所使用的术语“多层层压材料”,“层压材料”和“复合材料”是指层状结构,其中层中的一些可以是纺粘织物,一些可以是熔喷织物,例如公开于例如美国专利号 4,041,203 ;5,169,706 ;5,145,727 ;5,178,931 和 5,188,885 中的纺粘 / 熔喷 / 纺粘 (“SMS”) 层压材料和其它材料,或是例如公开于上述专利中的其它基材如膜、网、或其它合成或天然材料。此类层压材料或复合材料也可含有按各种组合方式如 SMS、SSMMSS 等的多层的纺粘和熔喷织物。本发明的层压材料和复合材料可包括相同或不同材料的层。每个层也可包括材料或材料组合。

[0283] 每个层也可包括子层。

[0284] 本文所使用的术语“聚丙烯”,“丙烯聚合物”,或“PP”是指从丙烯衍生的单元和 C₂-C₁₂ α- 烯衍生的单元得到的均聚物、共聚物、三元共聚物和互聚物。

[0285] 本文所使用的术语“反应器等级”是指分子量分布或多分散性在聚合之后没有显著地改变的聚烯烃树脂。该术语特别地包括聚烯烃类,它们在聚合后不进行处理或进行处理,以显著地降低粘度或显著地降低平均分子量。

[0286] 本文所使用的“等规立构的”定义为根据 ¹³C-NMR 分析具有至少 40%的衍生自丙烯的甲基的等规立构五单元组。本文所使用的分子量 (Mn 和 Mw) 和分子量分布 (MWD) 是指在美国专利号 4,540,753 和其中引用的参考文献中以及在 Macromolecules, 1988, 第 21 卷,

CN 101796230 A

第 3360 页和其中引用的参考文献中公开的方法。

[0287] 测量

[0288] 差示扫描量热法

[0289] 差示扫描量热法 (DSC) 描述如下:6-10mg 的在大约 200°C -230°C 下压制的聚合物片材用冲孔模裁取或部分聚合物粒料。将样品放置于差示扫描量热计 (Perkin Elmer 7Series Thermal AnalysisSystem) 中并冷却到 -50°C 至 -70°C。以 10°C /min 加热样品以达到 200°C -220°C 的最终温度。记录在该加热过程中的热输出。样品的熔融峰通常在 30°C -175°C 之间处于最高点并且在 0°C -200°C 的温度之间出现。在热输出曲线 (以焦耳计测量) 下的面积是熔化热的量度。熔点记录为在样品的熔化范围内的最大热吸收的温度。

[0290] 共混物的形态

[0291] 制得的或呈纤维和无纺织物形式的共混物的形态示于共混物的透射电子显微镜检查中。在这一操作过程中,将样品暴露到 1% RuO₄ 水溶液的蒸气中保持 3 天。RuO₄ 穿透聚合物的连续、结晶较低的相的无定形区,而主要由 SPC 弧组成的更多结晶的微区基本上不受影响。在该连续区内,RuO₄ 将无定形聚合物的微区着色,而结晶型聚合物的片晶通过对照可见。在 -196°C 将该共混物冷冻切片至大约 0.3-3 μm 厚的薄片段。分析每一样品的数个片段直到找到其中结晶微区未被着色的片段,同时连续相被着色以将它与离散相区分开并观察聚合物片晶的微观结构。

[0292] 织物软度

[0293] 无纺织物的软度可以根据在 Handle-0-Meter (织物手感测定器) 型号 211-5 (得自 Thwing-Albert Instrument Co., 10960 Dutton Read, Philadelphia, Pennsylvania, 19154) 的操作指南中规定的“织物手感测定器 (Handle-0-Meter)”试验来测量,并作出以下改进:1) 每种样品使用两个试样;和 2) 通过调节所使用的槽缝宽度将读数保持在 100 克以下并在进行比较的整个系列的样品中使用相同的槽缝宽度。在实施例 1 中,所有样品用 10mm 的槽缝宽度进行试验。织物手感测定器读数以克为单位。

[0294] 共混物的拉伸和伸长

[0295] 本发明的 FPC 和它们的共混物具有大于 300psi (2.1 MPa), 或大于 500psi (3.5 MPa) 或大于 1000psi (6.9 MPa) 的拉伸强度。

[0296] 拉伸和伸长性能根据描述在 ASTM D790 中的操作过程以 20in/min (51cm/min) 测定。数据以工程单位记录,而没有修正试样由于拉伸伸长而引起的横向收缩应力。本发明实施方案的拉伸和伸长性能利用哑铃状样品评价。在 180°C -200°C 以 15 吨 (133kN) 的力压缩模塑样品 15 分钟成为尺寸为 6in×6in (15cm×15cm) 的板材。取下冷却的板材并用冲模取出试样。样品的弹性评价在 Instron 4465 (由 100 Royall Street, Canton, Massachusetts 的 Instron Corporation 制造) 上进行。将通过可以从 Instron Corporation 获得的 Series IX Material Testing System 收集的数字数据收集在文件中并使用可以从 Redmond, Washington 的 Microsoft Corporation 获得的 Excel 数据表程序进行分析。

[0297] FPC 和共混物的弹性

[0298] 弹性 (由样品长度的增加比例表示,表示为样品长度的百分比) 根据一般操作过程 ASTM D790 测量。在拉伸伸长期间,共聚物样品被拉伸,并且当移除拉伸力时,该聚合物试图回复其原始尺寸。这种回复不是完全的,并且松弛样品的最终长度略长于原始样品。弹

CN 101796230 A

性由样品长度的增加比例表示,表示为原始未拉伸样品的长度的百分比。

[0299] 样品弹性的测量规程由如下构成:将根据上面对于伸长率和拉伸强度的测量描述的操作过程制得的哑铃的可变形区(这是该试样的窄部分)预拉伸至其原始长度的200%以预拉伸该样品。这在10英寸(25cm)/分钟的变形速率下进行。以相同速率使该样品松弛以形成是原始样品的预拉伸试样的分析试样。允许这种略微取向或预拉伸的样品在室温下松弛48小时,然后测定弹性。样品中的变形区的长度测得为 d_1 。在48小时后,以10英寸/分钟使它再次变形达到该样品变形区的200%伸长并允许以相同速率松弛。取出样品并在松弛10分钟后测量该样品而具有变形区的新长度 d_2 。样品的作为百分比的弹性测定为 $100 \times (d_2 - d_1) / d_1$ 。

[0300] 本发明实施方案具有通过上述操作过程测量的小于30%,或小于20%,或小于10%,或小于8%或小于5%的弹性。

[0301] 织物的拉伸和伸长

[0302] 本文所使用的,织物的拉伸强度和伸长率可以根据ASTM试验D-5035并采用四个改进之处进行测量:1) 夹具宽度是5英寸,而不是3英寸,2) 试验速度是5英寸/分钟而不是12英寸/分钟,3) 金属弧型上侧紧线夹和平直下侧橡胶夹,而不是平直金属上侧夹和平直金属另一下侧夹,和对于各试样进行6个MD和6个CD测量而不是5个MD和8个CD测量。这一试验测量强度(磅)和伸长率(按织物的百分比)。

[0303] 织物的弹性或永久变形

[0304] 在这里使用的,永久变形可以根据下列操作过程测量。织物样品的可变形区(1"宽带材)在INSTRON试验机中以20英寸/分钟的变形速率被预拉伸到其原始长度的100%。然后在相同的速率下松弛样品。没有观察到应力的进一步变化时的应变被取作永久变形。测量永久变形的另选方式是测量经变形的样品的长度(D_2)。在变形之前在试样中变形区的长度作为 D_0 来测量。样品的永久变形由下式测定:永久变形 = $100 \times (D_2 - D_0) / D_0$ 。作为伸长和收缩的比率的永久变形对于这些织物一般是相对恒定的,而不考虑该织物被拉伸所沿着的轴。当有任何变化时,如果至少可以在伸长方向上获得,则在权利要求中的所述数值指这样的永久变形。

[0305] 延伸性对于许多应用是关键属性。如上所述,织物的拉伸强度和伸长率可以根据ASTM试验D-5035并采用四个改进之处进行测量:1) 夹具宽度是5英寸而不是3英寸,2) 试验速度是5英寸/分钟而不是12英寸/分钟,3) 金属弧型上侧紧线夹和平直下侧橡胶夹而不是平直金属上侧夹和平直金属另一下侧夹,和对于各试样进行6个MD和6个TD测量而不是5个MD和8个TD测量。它可以测量为"峰伸长率"或"断裂伸长率"。峰伸长率是当试样的应力处于其最大值时试样的长度增加百分比。断裂伸长率是当试样断裂时试样的长度增加百分比。可以沿织物的纵向(MD)或织物的横向(CD)测量伸长率。MD伸长率通常低于CD,这归因于纤维的纵向取向。

[0306] 熔体流动速率

[0307] 熔体流动速率(MFR)是聚合物的粘度的量度。MFR表示为在规定的负荷或剪切速率下所测量的时间期间从已知尺寸的毛细管流出的材料的重量,并且根据例如ASTM试验1238-01,条件B,在230°C下以克/10分钟测量。

[0308] 计算的MFR

CN 101796230 A

[0309] 通过组成加权平均的线性外推进行共混物的 MFR 计算。例如, A 和 B 组分(重量比例分别为 W_a 和 W_b) 的共混物得到计算的 $MFR = W_a \times MFR_a + W_b \times MFR_b$, 其中 MFR_a 和 MFR_b 分别是组分 A 和 B 的测得的 MFR。

[0310] 布鲁克菲尔德粘度

[0311] 根据 ASTM D-3236 使用布鲁克菲尔德 Thermosel 粘度计在 190°C 下测量熔体粘度并作为 cps 报道。

[0312] 共混物的挠曲模量

[0313] 本发明实施方案的共聚物的软度可以通过挠曲模量测量。使用 IV 型八字试块(dogbone) 在 0.05in/min(1.3mm/min) 的十字头速度下根据 ASTM D790 测量挠曲模量。在共聚物的组成范围内的挠曲模量值随样品的通过 500% 拉伸模量测量的拉伸强度改变。这一族的共聚物的挠曲模量因此由两个标准表示:(a) 在可测量的模量(500% 拉伸模量) 下至 500% 伸长率的延伸性; 和 (b) 挠曲模量。

[0314] 织物的软度

[0315] 本发明材料制备得到与常规无纺织物相比显著更软的织物。在某些实施方案中, 增加存在于本发明共混物中的 FPC 的量以制备更软和 / 或更弹性的织物。

[0316] 无纺织物的软度可以根据在 Handle-0-Meter 型号 211-5(得自 Thwing-Albert Instrument Co., 10960 Dutton Road, Philadelphia, Pennsylvania 19154) 的操作指南中规定的“织物手感测定器” 试验来测量, 并作出以下改进: 1) 每种样品使用两个试样; 和 2) 通过调节所使用的槽缝宽度将读数保持在 100 克以下并在进行比较的整个系列的样品中使用相同的槽缝宽度。在实施例中, 所有样品用 10mm 的槽缝宽度进行试验。织物手感测定器读数以克为单位。

[0317] 纤维性能的测量

[0318] 对一束纤维评价纤维的应力-应变伸长率和弹性回复性能。样品的应力应变评价在 Instron 4465(由 100 Royall Street, Canton, Massachusetts 的 Instron Corporation 制造) 上进行。将通过可以从 Instron 获得的 Series IX Material Testing System 收集的数字数据收集在文件中。

[0319] 未退火纤维的应力-应变伸长测试操作过程如下:

[0320] • 将由一束 72 根纤维构成的试样安装在 Instron 上并以 20" /min 拉长。

[0321] • 聚合物纤维的最大伸长率记录为伸长率(未退火)。

[0322] • 在该伸长率下的拉伸强度记录为拉伸强度(未退火)。

[0323] 退火纤维的应力-应变伸长测试操作过程如下:

[0324] • 将由一束 72 根纤维构成的试样安装在 Instron 上并以 20" /min 拉长。

[0325] • 聚合物纤维的最大伸长率记录为伸长率(退火)。

[0326] • 在该伸长率下的拉伸强度记录为拉伸强度(退火)。

[0327] 弹性回复的测试操作过程如下:

[0328] • 将由 720 根纤维构成的试样安装在 Instron 上并以 20" /min 拉长至原始长度的额外 400% 的延伸率。

[0329] • 使该纤维束以相同速率缩回至其原始尺寸。在缩回和伸长周期期间以 20 次观察 / 秒的速率监测对该纤维束的伸长率和应力。

[0330] • 在缩回周期应力为零时的伸长率定义为纤维试样的永久变形。

[0331] 织物的性能

[0332] 静水压试验操作过程

[0333] “水压头”是织物的液体阻隔性能的量度。水压头试验测定在预定量液体穿过之前织物将承载的水高度（厘米）。具有更高水压头读数的织物表明它与具有更低水压头的织物相比具有更大的对液体透过的阻隔性。可以根据 Federal Test Standard 191A, 方法 5514 或采用这种试验的如下给出的略微变型进行水压头试验。

[0334] 在该试验中, 测量水压以测定在试验材料的三个独立区域引起渗漏需要多少水压。在试样的三个独立区域中的第一渗漏迹象处以毫巴 (mbar) 计记录水压。可以通过将毫巴乘以 0.402 将该压力 (毫巴) 转换成水的静水压头高度 (英寸)。用英寸计来测量的压力是指通过很多英寸数的水施加的压力。静水压力是由静止的水施加的压力。

[0335] 用来进行该操作过程的设备包括静水压头试验机, 例如可以从 Spartanburg, South Carolina 的 ATI Advanced Testing Instruments Corp. 获得的 TEXTEST FX-3000, 25.7cm² 试验头, 例如也可以从 ATI Advanced Testing Instruments Corp. 获得的部件号 FX3000-26, 纯水例如蒸馏、去离子或通过反渗透纯化的, 精确到 0.1 秒的秒表, 一英寸圆形水准仪, 和切割机构, 例如剪刀、切纸机或冲模-切割机。

[0336] 在进行这一操作过程之前, 应该进行打算使用的设备的制造商推荐的任何校准程序。使用切割机构, 将试样切割至适当的尺寸。每一试样具有足以允许材料伸长超过试验头外径的最小尺寸。例如, 25.7cm² 试验头要求 6-英寸 × 6-英寸或 6-英寸直径试样。试样应该不含不平常的孔、裂缝、折叠、皱纹或其它扭曲。

[0337] 首先, 确保静水压头试验机是水平的。关闭在仪器前面的排水龙头并将上试验头夹具拉到仪器的左侧。倾倒入大约 0.5 升纯水到该试验头中直到该头被填充至边缘。推动该上试验头夹具回到楔形榫头上并确保插头被插入仪器左侧处的插座中。将该仪器开启并允许传感器稳定 15 分钟。确保压力梯度指轮开关设置到 60mbar/min。确保排水龙头关闭。水温应该维持在大约 23°C ± 10°C。使用光强度调节以设置试验头照明以便可最好地看到水滴穿过试样。

[0338] 一旦装配完成, 就从试验机的前侧将试样滑动到试验头中的水的表面上。确保在试样下没有气泡并且试样伸长在各侧都超出试验头的外径。如果移走上试验头夹具以便装载试样, 则推动该夹具回到楔形榫头上。往下拉操作杆以夹持试样到试验头并推动该操作杆直到它停下来。按压复位按钮以使压力传感器复位至 ZERO。按压启动 / 暂停按钮以开始试验。观察试样表面并监视水穿过试样。当水滴在试样的三个独立的区域中形成时, 试验完成。应该忽略在夹具的边缘的大约 0.13 英寸 (3.25mm) 内形成的任何液滴。如果许多液滴或漏出物在夹具的边缘形成, 则用另一个试样重复试验。一旦试验完成, 从显示器读取水压并记录。按压复位按钮以从试样释放压力以便移除。重复所需数目的试样的重复操作过程。

[0339] 透气性

[0340] 该试验对设定的面积尺寸和压力测定穿过样品的空气流率。空气流率 / 给定面积和压力越高, 织物越开松, 从而允许更多流体穿过该织物。使用 125Pa (0.5 英寸水柱) 的压力测定透气性并以立方英尺 / 分钟 / 平方英尺计记录。可以使用 TEXTEST FX 3300 透气性

CN 101796230 A

试验机获得记录的透气性数据。

[0341] 纤维直径试验操作过程

[0342] 使用熔喷纤维直径试验的扫描电子显微镜 (SEM) 图像分析测试纤维直径。测试熔喷网幅的计数基平均直径和体积基平均直径。

[0343] 计数基平均直径

[0344] 计数基平均直径是基于所有纤维直径测量值的平均纤维直径。对于每一样品,取 300-500 个纤维直径测量值。

[0345] 体积基平均直径

[0346] 体积基平均直径也是基于所取的所有纤维直径测量值的平均纤维直径。然而,体积基平均直径基于测得的纤维的体积。对于每一试验样品计算体积并以使用以下方程式的圆柱体模型为基础:

$$[0347] \quad V = \pi A^2/2P$$

[0348] 其中 A 是试验样品的横截面面积, P 是试验样品的周长。具有更大体积的纤维将支持对总平均值的更大加权。对于每一试验样品,取 300-500 个测量值。

[0349] FPC 的乙烯含量

[0350] FPC 的组成根据以下技术作为乙烯 wt% 测量。将在 150°C 或更高的温度下压制的 SPC 的均匀薄膜安装在 Perkin Elmer PE 1760 红外光谱仪上。记录样品从 600cm⁻¹ 至 400cm⁻¹ 的完全光谱并根据以下方程式 1 如下计算 SPC 的乙烯 wt%:

$$[0351] \quad \text{乙烯 wt\%} = 82.585 - 111.987X + 30.045X^2,$$

[0352] 其中 X 是在 1155cm⁻¹ 处的峰高度与在 722cm⁻¹ 处或 732cm⁻¹ 处的峰高度 (按两者中较高者计算) 的比值。

[0353] FPC 的分子量;通过 GPC

[0354] 分子量 (重均分子量 (Mw) 和数均分子量 (Mn)) 用装配有示差折光指数检测器 (DRI)、在线低角度光散射 (LALLS) 检测器和粘度计 (VIS) 的 Waters 150 尺寸排阻色谱仪 (SEC) 测定。检测器校准的细节已经在别处进行了描述 [参考文献:T. Sun, P. Brant, R. R. Chance, 和 W. W. Graessley, *Macromolecules*, 第 34 卷, 第 19 期, 6812-6820, (2001)]; 下面附上组件的简要描述。

[0355] 具有三个 Polymer Laboratories PLgel 10mm Mixed-B 柱, 标称流量为 0.5cm³/min 和标称注射体积为 300 微升的 SEC 为两个检测器配置所共有。各种转移管线、柱和差示折光计 (DRI 检测器, 主要用于测定洗脱溶液浓度) 被容纳在保持于 135°C 的烘箱内。LALLS 检测器是 2040 型双角光散射光度计 (Precision Detector Inc.)。它的位于 SEC 烘箱内的流动池使用 690nm 二极管激光源, 并收集两个角度 (15° 和 90°) 的散射光。在这些实验中仅使用 15° 输出。它的信号被发送到数据采集板 (National Instruments), 后者以 16/秒 的速率存储读数。将最低四个读数取平均值, 然后, 将相称的信号发送到 SEC-LALLS-VIS 计算机。LALLS 检测器设置在 SEC 柱子之后, 但在粘度计之前。

[0356] 粘度计是高温 150R 型号 (Viscotek Corporation)。它由呈惠斯登电桥构型排列的四个毛细管与两个压力传感器构成。一个传感器测定穿过所述检测器的总压降, 另一个位于所述桥两侧之间的传感器测定压差。流经粘度计的溶液的比粘度由它们的输出计算。粘度计处于 SEC 烘箱内部, 位于 LALLS 检测器之后但在 DRI 检测器之前。

CN 101796230 A

[0357] 用于 SEC 实验的溶剂通过将 6g 丁基化羟基甲苯 (BHT) 作为抗氧化剂加入到带有 1,2,4-三氯苯 (TCB) (Aldrich 试剂级) 的 4L 瓶内并且等候 BHT 溶解来制备。然后通过 0.7 微米玻璃预滤器过滤所述 TCB 混合物,随后通过 0.1 微米特氟隆过滤器过滤。在高压泵和 SEC 柱子之间具有附加的在线 0.7 微米玻璃预滤器 /0.22 微米特氟隆过滤器组装件。TCB 然后在进入 SEC 之前用在线脱气器 (Phenomenex, DG-4000 型) 脱气。

[0358] 通过将干燥聚合物投入到玻璃容器内,添加所需量的 TCB,然后在连续搅拌下将混合物在 160°C 下加热大约 2 小时来制备聚合物溶液。所有的量用重量分析法测定。用于表示聚合物浓度的 TCB 密度 (质量 / 体积单位) 在室温下是 1.463g/ml,在 135°C 下是 1.324g/ml。注射浓度是 1.0-2.0mg/ml,其中较低浓度用于较高分子量的样品。

[0359] 在运行各样品之前,DR I 检测器和注射器被吹扫。装置中的流量然后增高到 0.5ml/min,在注射第一个样品之前,使 DRI 稳定 8-9 小时。在运行样品之前氩离子激光器开启 1-1.5 小时,通过激光器以空转方式运行 20-30 分钟,然后转换至光调节模式的全功率。

[0360] 支化指数采用具有在线粘度计的 SEC (SEC-VIS) 测定,并作为在 SEC 轨迹中在各分子量下的 g' 报道。支化指数 g' 被定义为:其中 η_b 是支化聚合物的特性粘度和 η_l 是与所述支化聚合物相同粘均分子量 (M_v) 的线性聚合物的特性粘度。 $\eta_l = KM_v^\alpha$, K 和 α 是线性聚合物的测量值,并且应该在与用于测量支化指数的 SEC-DRI-LS-VIS 仪器相同的仪器上获得。对于在本发明中提供的聚丙烯样品,使用 $K = 0.0002288$ 和 $\alpha = 0.705$ 。SEC-DRI-LS-VIS 方法省去了校准多分散性的需要,因为特性粘度和分子量在单个洗脱体积下测定,所述单个洗脱体积可论证地含有窄分散的聚合物。被选择作为对比标准物的线性聚合物应该具有相同的粘均分子量 w_t 和共聚单体含量。含有 C2-C10 单体的聚合物的线性特征通过 C-13NMR, Randall 的方法 (Rev. Macromol. Chem. Phys., C 29(2&3), 第 285-297 页) 来确认。

[0361] FPC 的组成分布

[0362] SPC 的组成分布如下所述测量。将大约 30gms SPC 切成具有 1/8'' 边长的小立方体。然后将其连同 50mg Irganox 1076 (可从 Ciba-Geigy Corporation 商购的抗氧化剂) 一起引入用螺帽密闭的厚壁玻璃瓶中。然后,将 425ml 己烷 (正和异同分异构体的主要混合物) 添加到该瓶子的内容物中并将该密封的瓶子维持在 23°C 下 24 小时。在此时间段结束时,倾析溶液并用附加的己烷处理残余物另外 24 小时。此时间段结束时,将两份己烷溶液合并并进行蒸发以产生在 23°C 可溶的聚合物的残余物。向该残余物中添加足够的己烷以使体积达到 425ml,并在覆盖的循环式水浴中将该瓶子维持在 31°C 下 24 小时。倾析可溶性聚合物并在倾析前添加附加量的己烷,在 31°C 下再维持 24 小时。这样,在各阶段之间大约 8°C 的温度增加量下,获得在 40°C, 48°C、55°C 和 62°C 下可溶的 SPC 的级分。此外,如果对于在 60°C 以上的所有温度使用庚烷代替己烷作为溶剂,则可以适应至 95°C 的温度升高。将可溶性聚合物干燥、称重并通过上述 IR 技术分析组成,作为 wt% 乙烯含量形式。相邻温度增加中获得的可溶级分是上面说明书中的相邻级分。

具体实施方式

[0363] 实施例

[0364] FPC 的制备操作过程

CN 101796230 A

[0365] 所有聚合在填充液体的单级连续反应器中使用混合金属茂催化剂体系进行。反应器是 0.5L 不锈钢高压釜反应器,并安装了搅拌器、具有温度控制器的水冷 / 蒸汽加热元件和压力控制器。首先使溶剂、丙烯和共聚单体(如己烷和辛烯)由通过三柱提纯系统来纯化。所述提纯系统由 Oxiclear 柱(得自 Labclear 的型号 #RGP-R1-500)与后续的 5A 和 3A 分子筛柱组成。无论何时聚合活性降低的证据,就定期将纯化柱再生。3A 和 5A 分子筛柱都在氮气下分别在 260°C 和 315°C 的设定温度下进行内部再生。分子筛材料从 Aldrich 购买。Oxiclear 柱在原厂家再生。然后在经由多支管供入反应器之前通过穿过冷却器将纯化的溶剂和单体冷却至大约 -15°C。在该多支管中混合溶剂和单体并经由单根管子供入反应器。使用布鲁克菲尔德质量流量计或 Micro-Motion Coriolis 型流量计来测量所有液体流量。

[0366] 催化剂是按大约 1 : 1 的摩尔比在甲苯中的用四(五氟苯基)N,N-二甲基苯铵(从 Albemarle 获得)预活化的外消旋-二甲基甲硅烷基双茛基二甲基合铪(从 Albemarle 获得)。保持该催化剂溶液在具有 < 1.5ppm 水含量的惰性气氛中并通过计量泵经由分开的管线供入反应器。

[0367] 作为杂质清除剂,将 250ml 三正辛基铝(TNOA)(25wt%,在己烷中,Sigma Aldrich)在 22.83 千克己烷中稀释。将该 TNOA 溶液在氮气保护下在 37.9L 量筒内储存。该溶液用于所有聚合试验,直到大约 90% 消耗为止,然后应制备新的批料。该 TNOA 溶液的泵送速率在不同聚合反应之间在 0(无清除剂)到 4ml/min 的范围内改变。

[0368] 首先通过在最高允许温度(大约 150°C)下将溶剂(例如己烷)和清除剂连续泵送通过反应器系统达至少 1 小时,来清洁反应器。在清洁之后,将反应器用流经反应器夹套的水 / 蒸汽混合物加热 / 冷却到所需温度,和用预定的所需溶剂流量控制在设定的压力。当达到操作稳态时,将单体和催化剂溶液供入反应器。采用自动温度控制系统来将反应器控制和保持在设定的温度。聚合活性的起始点可通过观察到粘性产物和水-蒸汽混合物的较低温度来确定。一旦建立活性并且系统达到平衡,则通过在已建立条件下连续操作系统达平均停留时间至少 5 倍的一段时间而停用所述反应器,然后收集样品。在系统达到稳态操作后,将所得到的、主要含有溶剂、聚合物和未反应的单体的混合物收集在收集箱中。收集的样品首先在通风橱中风干,以蒸发掉大多数溶剂,然后在真空烘箱内在大约 90°C 的温度下干燥大约 12 小时。称重真空烘箱干燥的样品,以获得产率。所有反应在大约 2.41MPa-g 的压力下进行。

[0369] 材料:

[0370] FPC 1: 丙烯己烯共聚物,己烯含量为 13wt%,其余部分是丙烯,在 230°C 下的 MFR 为 2200g/10min,布鲁克菲尔德粘度在 190°C 下为 7000cps, DSC 测得的熔化 ΔH 为 24J/g 和 MWD 为 2.4,以粒料形式获得。

[0371] FPC 2: 丙烯己烯共聚物,己烯含量为 7.6wt%,其余部分是丙烯,在 230°C 下的 MFR 为 2910g/10min,布鲁克菲尔德粘度在 190°C 下为 7800cps, DSC 测得的熔化 ΔH 为 76J/g, MWD 为 2.4,以粒料形式获得。

[0372] FPC 3: 丙烯己烯共聚物,己烯含量为 10.6wt%,其余部分是丙烯,在 230°C 下的 MFR 为 2576g/10min,布鲁克菲尔德粘度在 190°C 下为 8800cps, DSC 测得的熔化 ΔH 为 70J/g, MWD 为 2.3,以粒料形式获得。

CN 101796230 A

[0373] SPC 1:Escorene PP 3155, 齐格勒-纳塔均聚物 iPP, 在 230 °C 下的 MFR 为 35g/10min, 可以从 ExxonMobil Chemical, Houston, Texas 获得。

[0374] SPC 2:Escorene PP 3746G, Homoisoctactic iPP, 在 230 °C 下的 MFR 为 1400g/10min, 可以从 ExxonMobil Chemical, Houston, Texas 获得。

[0375] SPC 3:B5S2AL785, 用常规齐格勒-纳塔催化剂以气相方法制得的 Homoisoctactic PP, 通过 DSC 测得的熔点在 163°C -167°C 的范围中。它具有大约 800 的在 230°C 下的 MFR 并可作为实验样品从 ExxonMobilChemical Co., Houston, Texas 获得。

[0376] SPC 4: Achieve 6936G1, Homoisoctactic iPP, 用金属茂催化剂制得, 在 230°C 下的 MFR 为 1600g/10min, 可以从 ExxonMobilChemical, Houston, Texas 获得。

[0377] SPC 5:5S2AL385, 用常规齐格勒-纳塔催化剂以气相方法制得的 Homoisoctactic iPP, 通过 DSC 测得的熔点在 163°C -167°C 的范围中。它具有大约 400 的在 230°C 下的 MFR 并可作为实验样品从 ExxonMobilChemical Co., Houston, Texas 获得。

[0378] 实施例 1:

[0379] 可以如下制备根据表 1 的 SPC 1 和 FPC 1 的共混物: 在 30L/d 双螺杆挤出机中在 200°C -240°C 的区段温度下以 45 秒的平均停留时间将这两种组分按表 1 的重量比熔融共混。所得的共混物是均匀的, 这表明混合物的成分的相容性混合物以及混合是容易的。将该混合物造粒成长度大约 3-6mm 的粒料。这些共混物的流变性测量示于图 1 中。

[0380] 然后通过 DSC 进一步表征实施例 1 中的共混物, 如表 2 所示。

[0381] 表 2: SPC 1 和 SPC 2 的共混物

[0382]

Ex1-	1	2	3	4	5	6	7	8
SPC1	150	150	135	110	90	65	33	87
FPC1	0	12	33	65	90	110	150	13

[0383] 表 3: 实施例 1 中的共混物的热分析

[0384]

样品	一次熔融		结晶		二次熔融	
	Mpt (C)	熔化热 (J/g)	Tc (C)	结晶热 (J/g)	Mpt (C)	熔化热 (J/g)
Ex 1-1	167	112	115	102	166	121
Ex 1-2	166	109	119	99	163	117
Ex 1-3	165	98	118	91	162	106
Ex 1-4	165	96	115	75	165	109
Ex 1-5	163	98	113	76	164	103
Ex 1-7	160	89	104	62	162	94
FPC 1	110	82	33	38	109	82
SPC 1	166	106	114	99	166	111

[0385] 实施例 2: 纤维形成的实施例

[0386] 可以以部分取向纱方法将实施例 1 的共混物制造成纤维。将含有 FPC 和 SPC 的经

CN 101796230 A

熔融共混的树脂体系供入纤维纺丝挤出机中。纤维纺丝是按照 POY(部分取向纱)模式在常规的纤维纺丝生产线中进行的。它装有两英寸直径的单螺杆挤出机。来自挤出机中的熔融聚合物被供给熔体泵,后者将熔融聚合物输送到喷丝头。该喷丝头含有 72 个毛细管,每个具有 0.6mm 的直径。离开喷丝头的熔融聚合物被大约 15°C 的和速度为大约 18m/min 的冷空气骤冷。骤冷的纤维被机械辊(或导丝辊)(它的速度可从 0m/min 至 5000m/min 变化)卷取。为了测量样品的最高纺丝速度,该输出速率维持恒定在 0.6 克/孔/min。逐渐地提高导丝辊的速度,这提高该纤维速度和减少纤维直径。提高速度,直到发生纤维断裂为止。发生纤维断裂时的速度是最高纺丝速度。实施例 1 中的共混物的部分取向纱数据的这些结果示于表 4 中。

[0387] 表 4- 实施例 1 中的共混物的部分取向纱数据

[0388]

Ex1-	1	2	3	4	5	6	8
MFR							
g/10min	36	44	68	137	227	465	
POY							
最高纺丝速度 (m/m)							
试验 1	4500	3660	4820	4660	4040	4150	3250
试验 2	4620	3600	4190	4320	4660	4060	3300
试验 3	4610		4600	4390	4210	3780	3320
平均	4577	3630	4537	4457	4303	3997	3290
发粘点 (cm)							
在 1500m/m 下收集的样品	70	75	70	80	130	130	75
在 2000m/m 下收集的样品	60	55	60	70	80	130	65
在 2500m/m 下收集的样品	50	45	50	60	70	80	55
伸长率 (%)							
在 1500m/m 下收集的样品	205	211	208	203	218	182	
在 2000m/m 下收集的样品	174	187	191	214	178	157	

Ex1-	1	2	3	4	5	6	8
在 2500m/m 下收集的样品	165	185	168	173	139	140	
韧性 (g/den)							
在 1500m/m 下收集的样品	2.0	2.0	1.9	1.8	1.8	2.0	
在 2000m/m 下收集的样品	2.2	2.3	2.1	2.5	2.0	2.0	
在 2500m/m 下收集的样品	2.6	2.3	2.3	2.2	2.0	2.1	
旦尼尔 (dpf)							
在 1500m/m 下收集的样品	289	285	283	289	298	292	
在 2000m/m 下收集的样品	208	207	213	210	203	211	
在 2500m/m 下收集的样品	161	166	166	164	168	170	

[0389] 实施例 3:熔喷织物的实施例

[0390] 织物可以在由 Reifenhäuser GmbH&Co 制造的 500mm 宽熔喷生产线上生产。加工条件如下表 5 所示。然而, FPC 和 SPC 的干共混物可以经干共混和直接加入到熔喷方法的挤出机中。

[0391] 将经干共混的粒料引入到熔喷方法的挤出机中。在聚合物在挤出机中熔融和均化之后, 挤出机将该均化的熔融聚合物输送到熔体泵中, 后者将熔融聚合物输送到熔喷模头中。该模头由“衣架 (coat hanger)”组成, 以将熔体从入口分配到模头体至基本上模头的整个宽度。熔融聚合物经过滤和流向模头顶端, 后者基本上是单排的毛细管 (熔喷模头顶端)。各孔的毛细管具有 0.4mm 直径。离开模头的熔融聚合物被高速空气变细, 该空气已经加热至接近与在模头处的熔融聚合物相同的温度。该空气由压缩机供应, 经加热和引入到模头体中。本领域技术人员熟悉熔喷方法的一般装配。热空气离去的空气间隙被设定在 0.8mm 和模头顶端的后缩设定在 0.8mm。这让空气高速离去并让纤维变细。离开模头顶端的纤维首先被热空气变细, 然后被环境空气骤冷。然后在移动的多孔带 (成形带) 上收集熔喷纤维以形成无纺织物熔喷网幅。该网幅将具有足够的强度, 使得不需要热粘结。然后测试该网幅的物理性能。实施例 3 的熔喷织物数据示于表 5 中。实施例 3 的 MB 织物数据的工艺数据示于表 6 和 7 中。实施例 3 的透气性和水压头数据示于表 8 中。

[0392] 表 5- 实施例 3 的熔喷织物数据

[0393]

实施例 3	SPC2	SPC3	SPC4	FPC1	计算的 MFR	生产量	DCD	基础重量
	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	g/10min	ghm	inch	gsm

CN 101796230 A

实施例 3	SPC2	SPC3	SPC4	FPC1		计算的 MFR	生产量	DCD	基础 重量
1.1	100			0		1400	0.4	8"	34.5
1.2	80			20		1560	0.4	8"	34.6
1.3	60			40		1720	0.4	8"	34.3
1.4	40			60		1880	0.4	8"	34.8
1.5	20			80		2040	0.4	8"	35
1.6	0			100		2200	0.4	15	
2.1			100	0		1600	0.4	8"	34.7
2.2			80	20		1720	0.4	8"	34.5
2.3			60	40		1840	0.4	8"	34.3
2.4			40	60		1960	0.4	8"	35.9
2.5			20	80		2080	0.4	8"	35.4
3.1		100		0		800	0.4	8"	34.8
3.2		80		20		1080	0.4	8"	34.6
3.3		80		20		1080	0.4	10"	34.7
3.4		60		40		1360	0.4	8"	34.2
3.5		60		40		1360	0.4	12"	34.3
3.6		40		60		1640	0.4	8"	35.4
3.7		40		60		1640	0.4	14"	34.8
3.8		20		80		1920	0.4	8"	35.1
3.9		20		80		1920	0.4	16"	35.4
3.10		10		90		2060	0.4	16"	38.3
3.11		10		90		2060	0.4	16"	34.3
4.1				100		2200	0.4	15"	34.5

CN 101796230 A

实施例 3	SPC2	SPC3	SPC4	FPC1		计算的 MFR	生产量	DCD	基础 重量
4.2				100		2200	0.4	15''	34
4.3				100		2200	0.4	15''	34.3
4.4				100		2200	0.4	15''	
4.5				100		2200	0.4	15''	33.9
4.6					Ex1-7, 100		0.4	10''	33.8
4.7					Ex1-6, 100		0.4	10''	

[0394] 表 6- 实施例 3 的 MB 织物数据的工艺数据

样品编号	挤出机温度 °C (°F)			模头温度 °C (°F)			
	区段 1	区段 2	区段 3	区段 8	区段 9	区段 10	区段 11
1.1	182.2 (360)	232.2 (450)	260.0 (500)	260.5 (501)	261.1 (502)	257.7 (496)	260.5 (501)
1.2	182.2 (360)	232.2 (450)	260.0 (500)	261.1 (502)	260.0 (500)	258.3 (497)	260.0 (500)
1.3	182.2 (360)	232.2 (450)	260.0 (500)	260.5 (501)	261.1 (502)	257.7 (496)	260.0 (500)
1.4	182.2 (360)	232.2 (450)	260.0 (500)	261.1 (502)	261.6 (503)	258.3 (497)	260.5 (501)
1.5	182.2 (360)	232.2 (450)	260.0 (500)	260.5 (501)	261.1 (502)	257.7 (496)	260.0 (500)
1.6	182.2 (360)	232.2 (450)	260.0 (500)	260.5 (501)	260.5 (501)	258.3 (497)	260.5 (501)
2.1	182.2 (360)	232.2 (450)	260.0 (500)	260.0 (500)	260.0 (500)	257.7 (496)	260.0 (500)
2.2	182.2 (360)	232.2 (450)	260.0 (500)	260.5 (501)	260.0 (500)	257.7 (496)	260.0 (500)
2.3	182.2 (360)	232.2 (450)	260.0 (500)	260.5 (501)	261.1 (502)	258.3 (497)	260.5 (501)
2.4	182.2 (360)	232.2 (450)	260.0 (500)	260.0 (500)	260.5 (501)	257.7 (496)	260.5 (501)
2.5	182.2 (360)	232.2 (450)	260.0 (500)	260.5 (501)	260.5 (501)	258.3 (497)	259.4 (499)
3.1	182.2 (360)	232.2 (450)	260.0 (500)	260.0 (500)	260.0 (500)	256.6 (494)	260.0 (500)
3.2	182.2 (360)	232.2 (450)	260.0 (500)	259.4 (499)	260.5 (501)	257.2 (495)	260.5 (501)
3.3	182.2 (360)	232.2 (450)	260.0 (500)	260.0 (500)	260.0 (500)	258.8 (498)	259.4 (499)
3.4	182.2 (360)	232.2 (450)	260.0 (500)	260.5 (501)	260.5 (501)	257.7 (496)	259.4 (499)
3.5	182.2 (360)	232.2 (450)	260.0 (500)	260.5 (501)	260.0 (500)	258.8 (498)	259.4 (499)
3.6	182.2 (360)	232.2 (450)	260.0 (500)	260.5 (501)	260.0 (500)	257.7 (496)	260.0 (500)
3.7	182.2 (360)	232.2 (450)	260.0 (500)	260.0 (500)	260.5 (501)	258.3 (497)	260.0 (500)
3.8	182.2 (360)	232.2 (450)	260.0 (500)	260.0 (500)	260.0 (500)	258.8 (498)	261.1 (502)
3.9	182.2 (360)	232.2 (450)	260.0 (500)	260.0 (500)	260.0 (500)	258.3 (497)	260.5 (501)
3.10	182.2 (360)	232.2 (450)	260.0 (500)	260.5 (501)	260.5 (501)	258.3 (497)	260.0 (500)
3.11	182.2 (360)	232.2 (450)	260.0 (500)	260.0 (500)	260.5 (501)	258.8 (498)	260.0 (500)
3.12	182.2 (360)	232.2 (450)	260.0 (500)	260.5 (501)	260.5 (501)	258.8 (498)	260.0 (500)
4.1	182.2 (360)	215.5 (420)	248.8 (480)	248.3 (479)	248.8 (480)	249.4 (481)	248.8 (480)
4.2	182.2 (360)	210.0 (410)	237.7 (460)	237.7 (460)	237.7 (460)	237.7 (460)	236.1 (457)
4.3	182.2 (360)	210.0 (410)	237.7 (460)	237.7 (460)	237.7 (460)	238.3 (461)	236.6 (458)
4.4	182.2 (360)	210.0 (410)	226.6 (440)	227.2 (441)	226.6 (440)	227.7 (442)	226.6 (440)
4.5	171.1 (340)	193.3 (380)	215.5 (420)	215.5 (420)	215.0 (419)	215.5 (420)	216.1 (421)
4.6	171.1 (340)	193.3 (380)	215.5 (420)	216.6 (422)	216.1 (421)	216.1 (421)	216.6 (422)
4.7	171.1 (340)	193.3 (380)	215.5 (420)	216.6 (422)	216.1 (421)	216.1 (421)	216.6 (422)

[0395]

[0396] 表 7- 实施例 3 的 MB 织物数据的工艺数据

样品编号	空气温度 °C (°F)			DCD 英寸	空气 psi	挤出机 psi	螺杆 rpm	挤出机 AMP	带 ft/min
	加热器 1	加热器 2	模头 出口						
1.1	230.5 (447)	263.3 (506)	260.0 (500)	8	11.5	87	15	3.2	30.6
1.2	238.3 (461)	270.0 (518)	260.0 (500)	8	11	76	15	3.2	31.5
1.3	238.3 (461)	270.5 (519)	260.0 (500)	8	10	80	15	3.2	30.2
1.4	238.8 (462)	269.4 (517)	260.0 (500)	8	7	78	15	3.2	30
1.5	238.3 (461)	268.8 (516)	260.0 (500)	8	5	85	15	3.2	29.8
1.6	238.8 (462)	270.0 (518)	260.0 (500)	15	3	83	15	3.2	30.6
2.1	238.3 (461)	268.8 (516)	260.0 (500)	8	9	82	16	3.2	35.3
2.2	235.0 (455)	267.7 (514)	260.0 (500)	8	8	75	16	3.2	35.8
2.3	234.4 (454)	268.8 (516)	260.0 (500)	8	6	77	16	3.2	34.8
2.4	235.0 (455)	271.6 (515)	260.0 (500)	8	5	80	16	3.2	33.1
2.5	235.5 (456)	267.7 (514)	260.0 (500)	8	3.5	81	16	3.2	33.6
3.1	242.2 (468)	271.6 (521)	260.0 (500)	8	23	82	18	3.3	32.8
3.2	240.5 (465)	270.5 (519)	260.0 (500)	8	18	79	18	3.3	32.3
3.3	237.7 (460)	271.6 (515)	260.0 (500)	10	18	79	18	3.3	32.5
3.4	236.6 (458)	267.7 (514)	260.0 (500)	8	15	70	18	3.3	33
3.5	236.6 (458)	271.6 (515)	260.0 (500)	12	16.5	70	18	3.3	32.8
3.6	236.1 (457)	267.7 (514)	260.0 (500)	8	9.5	65	18	3.3	31.6
3.7	236.6 (458)	271.6 (515)	260.0 (500)	14	11.5	66	18	3.3	32.7
3.8	235.5 (456)	267.7 (514)	260.0 (500)	8	7.5	68	18	3.3	31.8
3.9	236.1 (457)	271.6 (515)	260.0 (500)	16	10	70	18	3.3	31.5
3.10	236.1 (457)	267.7 (514)	260.0 (500)	8	4.5	71	18	3.3	29.1
3.11	235.5 (456)	267.2 (513)	260.0 (500)	16	6	69	18	3.3	32.8
3.12	235.5 (456)	266.6 (512)	260.0 (500)	18	8	70	18	3.3	32.6
4.1	198.8 (390)	232.2 (450)	248.8 (480)	15	5	70	16	3.2	31.6
4.2	193.3 (380)	226.6 (440)	237.7 (460)	15	8	68	16	3.2	32.4
4.3	193.8 (381)	228.8 (444)	237.7 (460)	8	6	71	16	3.2	32.8
4.4	160.0 (320)	198.8 (390)	226.6 (440)	15	10.5	70	16	3.2	31.3
4.5	154.4 (310)	182.2 (360)	215.5 (420)	15	12	72	16	3.2	31.5
4.6	148.8 (300)	179.4 (355)	215.5 (420)	8	13	71	16	3.2	32.6
4.7	148.8 (300)	179.4 (355)	215.5 (420)	15	16	70	16	3.2	32.9

[0397]

[0398] 表 8- 实施例 3 的 MB 织物数据的透气性和水压头数据

[0399]

	样品	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	2.1	2.2
水压头 (mbar)	Avg	61.4	67.8	68.9	55.3	42.9	28.8	54.3	45.1
	StdDev	6.69	4.50	7.43	4.73	3.88	7.77	2.22	7.18
	CV%	10.90	6.64	10.79	8.57	9.05	27.04	4.09	15.91
透气性 (ft ³ /ft ² /min)	Avg	67.7	52.5	41.5	40.8	31.0	92.8	58.6	49.2
	StdDev	1.16	3.15	1.85	1.65	2.49	4.03	4.30	3.34
	RSD%	1.71	6.01	4.47	4.05	8.04	4.35	7.34	6.80
	样品	2.3	2.4	2.5	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
水压头 (mbar)	Avg	33.1	35.5	28.6	55.0	68.4	53.4	68.5	49.9
	StdDev	3.84	3.39	3.22	1.22	0.48	1.65	3.44	2.39
	CV%	11.59	9.55	11.26	2.23	0.70	3.10	5.02	4.80
透气性 (ft ³ /ft ² /min)	Avg	46.5	34.5	34.2	70.1	60.7	79.7	49.5	85.2
	StdDev	2.58	1.56	2.65	2.03	2.81	2.14	1.54	5.44
	RSD%	5.56	4.52	7.73	2.90	4.62	2.68	3.12	6.39
	样品	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12	4.1
水压头 (mbar)	Avg	64.4	44.1	45.5	66.5	40.1	49.9	64.3	25.0
	StdDev	6.57	0.85	2.97	3.44	0.85	2.75	8.78	5.15
	CV%	10.21	1.94	6.53	5.17	2.13	5.51	13.66	20.59
透气性 (ft ³ /ft ² /min)	Avg	45.2	99.2	56.6	59.2	31.5	85.0	43.4	88.4
	StdDev	2.69	4.39	3.39	3.06	2.71	4.70	2.37	8.69
	RSD%	5.96	4.42	5.99	5.17	8.59	5.53	5.46	9.84
	样品	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7		
水压头 (mbar)	Avg	41.4	37.3	43.8	40.0	48.9	43.4		
	StdDev	2.95	2.33	4.41	3.03	4.63	2.78		
	CV%	7.14	6.25	10.07	7.57	9.46	6.41		
透气性 (ft ³ /ft ² /min)	Avg	77.3	29.2	71.5	85.2	51.4	85.3		
	StdDev	7.86	4.11	2.74	8.05	3.67	4.94		
	RSD%	10.17	14.07	3.83	9.44	7.14	5.79		

[0400] 实施例 4:熔喷织物形成的实施例

[0401] 可以使用实施例 3 中概括的操作过程将表 9 所示的以下聚合物的颗粒剂转化成熔喷织物。实施例 4 中的共混物的组成数据和织物形成数据示于表 9 中。表 10 示出了实施例 4 中的共混物的工艺数据。表 11 和 12 示出了实施例 4 的共混物的织物数据。

[0402] 表 9- 实施例 4 中的共混物的组成数据和织物形成数据

[0403]

Ex4-	SPC	SPC	SPC	SPC	FPC	FPC	FPC	计算的 MFRg/10min	模头 温度 °C (° F)	空气温 度设定 °C (° F)	生产量 ghm
	2	3	4	5	2	3	1				
1.1	100							1400	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4

Ex4-	SPC	SPC	SPC	SPC	FPC	FPC	FPC	计算的 MFRg/10min	模头 温度 ℃ (° F)	空气温 度设定 ℃ (° F)	生产量 ghm
	2	3	4	5	2	3	1				
1.2	100							1400	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
1.3	80				20			1702	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
1.4	80					20		1635.2	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
1.5	80						20	1560	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
1.6	60				40			2004	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
1.7	60					40		1870.4	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
1.8	40				60			2306	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
1.9	40					60		2105.6	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
1.10	20				80			2608	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
1.11	20					80		2340.8	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
1.12	20						80	2040	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
2.1							100	2200	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4

Ex4-	SPC	SPC	SPC	SPC	FPC	FPC	FPC	计算的 MFRg/10min	模头 温度 ℃ (° F)	空气温 度设定 ℃ (° F)	生产量 ghm
	2	3	4	5	2	3	1				
2.2							100	2200	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
2.3							100	2200	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
2.4	5						95	2160	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
2.5	10						90	2120	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
2.6						100		2576	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
2.7						100		2576	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
2.8						100		2576	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
2.9	5						95	2517.2	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
2.10	10						90	2458.4	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
2.11					100			2910	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
2.12					100			2910	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
2.13					100			2910	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4

Ex4-	SPC 2	SPC 3	SPC 4	SPC 5	FPC 2	FPC 3	FPC 1	计算的 MFRg/10min	模头 温度 ℃ (° F)	空气温 度设定 ℃ (° F)	生产量 ghm
2.14	5				95			2834.5	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
2.15	10				90			2759	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
2.16					100			2910	243.3 (470)	243.3 (470)	0.4
2.17					100			2910	243.3 (470)	243.3 (470)	0.4
2.18					100			2910	243.3 (470)	243.3 (470)	0.4
2.19		5			95			2804.5	243.3 (470)	243.3 (470)	0.4
2.20		10			90			2699	243.3 (470)	243.3 (470)	0.4
2.21						100		2576	243.3 (470)	243.3 (470)	0.4
2.22						100		2576	243.3 (470)	243.3 (470)	0.4
2.23						100		2576	243.3 (470)	243.3 (470)	0.4
2.24		5				95		2487.2	243.3 (470)	243.3 (470)	0.4
2.25		10				90		2398.4	243.3 (470)	243.3 (470)	0.4

Ex4-	SPC 2	SPC 3	SPC 4	SPC 5	FPC 2	FPC 3	FPC 1	计算的 MFRg/10min	模头 温度 ℃ (° F)	空气温 度设定 ℃ (° F)	生产量 ghm
2. 26							100	2200	243. 3 (470)	243. 3 (470)	0. 4
2. 27							100	2200	243. 3 (470)	243. 3 (470)	0. 4
2. 28							100	2200	243. 3 (470)	243. 3 (470)	0. 4
2. 29		5					95	2130	243. 3 (470)	243. 3 (470)	0. 4
2. 30		10					90	2060	243. 3 (470)	243. 3 (470)	0. 4
2. 31							100	2200	226. 6 (440)	226. 6 (440)	0. 4
2. 32							100	2200	226. 6 (440)	226. 6 (440)	0. 4
2. 33							100	2200	226. 6 (440)	226. 6 (440)	0. 4
2. 34						100		2576	226. 6 (440)	226. 6 (440)	0. 4
2. 35						100		2576	226. 6 (440)	226. 6 (440)	0. 4
2. 36						100		2576	226. 6 (440)	226. 6 (440)	0. 4
2. 37					100			2910	226. 6 (440)	226. 6 (440)	0. 4

Ex4-	SPC 2	SPC 3	SPC 4	SPC 5	FPC 2	FPC 3	FPC 1	计算的 MFRg/10min	模头 温度 ℃ (° F)	空气温 度设定 ℃ (° F)	生产量 ghm
2.38					100			2910	226.6 (440)	226.6 (440)	0.4
2.39					100			2910	226.6 (440)	226.6 (440)	0.4
2.40					100			2910	210.0 (410)	210.0 (410)	0.4
2.41					100			2910	210.0 (410)	210.0 (410)	0.4
2.42					100			2910	210.0 (410)	210.0 (410)	0.4
2.43		5			95			2804.5	210.0 (410)	210.0 (410)	0.4
2.44		10			90			2699	210.0 (410)	210.0 (410)	0.4
2.45						100		2576	210.0 (410)	210.0 (410)	0.4
2.46						100		2576	210.0 (410)	210.0 (410)	0.4
2.47						100		2576	210.0 (410)	210.0 (410)	0.4
2.48		5				95		2487.2	210.0 (410)	210.0 (410)	0.4
2.49		10				90		2398.4	210.0 (410)	210.0 (410)	0.4

Ex4-	SPC 2	SPC 3	SPC 4	SPC 5	FPC 2	FPC 3	FPC 1	计算的 MFRg/10min	模头 温度 ℃ (° F)	空气温 度设定 ℃ (° F)	生产量 ghm
2.50							100	2200	210.0 (410)	210.0 (410)	0.4
2.51							100	2200	210.0 (410)	210.0 (410)	0.4
2.52							100	2200	210.0 (410)	210.0 (410)	0.4
2.53		5					95	2130	210.0 (410)	210.0 (410)	0.4
2.54		10					90	2060	210.0 (410)	210.0 (410)	0.4
3.1			100					1600	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
3.2			80		20			1862	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
3.3			80			20		1795.2	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
3.4			80				20	1720	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
3.5			60		40			2124	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
3.6			60			40		1990.4	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
3.7			40		60			2386	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4

CN 101796230 A

Ex4-	SPC 2	SPC 3	SPC 4	SPC 5	FPC 2	FPC 3	FPC 1	计算的 MFRg/10min	模头 温度 °C (° F)	空气温 度设定 °C (° F)	生产量 ghm
3.8			40			60		2185.6	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
3.9			20		80			2648	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
3.10			20			80		2380.8	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4
3.11			20				80	2080	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4

[0404]

[0405]

[0406]

[0407] 表 10- 实施例 4 的共混物的织物数据

[0408]

EX4-	DCD 英寸	空气 psi	挤出机 psi	螺杆 rpm	挤出机 AMP	带 ft/min	基础 重量
1.1	8	7	42	18	3.1	31	34.3
1.2	8	7	41	18	3.1	31	34.1
1.3	8	7	44	18	3.1	31	36.4
1.4	8	7	49	18	3.1	31	35.6
1.5	8	7	48	18	3.1	31	36.2
1.6	8	7	48	18	3.2	31	35.1
1.7	8	7	50	18	3.2	31	35.5
1.8	8	7	49	18	3.2	31	35.8

EX4-	DCD 英寸	空气 psi	挤出机 psi	螺杆 rpm	挤出机 AMP	带 ft/min	基础 重量
1.9	8	7	51	18	3.2	31	35.9
1.10	8	6	52	18	3.2	31	35.2
1.11	8	5.5	51	18	3.2	31	36.1
1.12	8	5	53	18	3.2	31	34.9
2.1	8						
2.2	12	4	46	18	3.2	31	34.3
2.3	15	4.5	48	18	3.2	31	29
2.4	15	5.5	53	18	3.2	31	32.5
2.5	15	6.5	52	18	3.2	31	37.2
2.6	8						
2.7	10	6	51	18	3.2	31	36
2.8	15	6.5	50	18	3.2	31	34.6
2.9	15	7	54	18	3.2	31	38.2
2.10	15	7	57	18	3.2	31	36.1
2.11	8	2	60	18	3.2	31	34.6
2.12	12	5	61	18	3.2	31	34.6
2.13	15	6	57	18	3.2	31	34.6
2.14	15	7	60	18	3.2	31	34
2.15	15	7	62	18	3.2	31	34
2.40	8	11.5	38	18	3.2	31	37.6
2.41	12	12	37	18	3.2	31	35.3

EX4-	DCD 英寸	空气 psi	挤出机 psi	螺杆 rpm	挤出机 AMP	带 ft/min	基础 重量
2.42	15	12.5	37	18	3.2	31	35.4
2.43	15	14.5	35	18	3.2	31	36.5
2.44	15	15	36	18	3.2	31	37.2
2.45	8	14.5	35	18	3.2	31	35.5
2.46	12	15	36	18	3.2	31	35
2.47	15	15.5	36	18	3.2	31	34
2.48	15	16.5	37	18	3.2	31	36.1
2.49	15	17	37	18	3.2	31	34.6
2.50	8	8	38	18	3.2	31	
2.51	12	10	38	18	3.2	31	33.2
2.52	15	10	40	18	3.2	31	29
2.53	15	11.5	38	18	3.2	31	36.1
2.54	15	12	39	18	3.2	31	35.8
2.31	8	7.5	40	18	3.2	31	
2.32	12	8	41	18	3.2	31	36.8
2.33	15	8.5	39	18	3.2	31	33.9
2.34	8	10	44	18	3.2	31	35.8
2.35	12	11	42	18	3.2	31	36.3
2.36	15	12	41	18	3.2	31	32
2.37	8	8	39	18	3.2	31	35.5
2.38	12	9.5	38	18	3.2	31	36.2

EX4-	DCD 英寸	空气 psi	挤出机 psi	螺杆 rpm	挤出机 AMP	带 ft/min	基础 重量
2.39	15	10.5	38	18	3.2	31	37.3
2.16	8	4	51	18	3.2	31	35.7
2.17	12	6	47	18	3.2	31	33.7
2.18	15	7.5	47	18	3.2	31	33
2.21	8	5	46	18	3.2	31	32.2
2.22	12	6.5	44	18	3.2	31	40
2.23	15	7.5	44	18	3.2	31	40.2
2.26	8						
2.27	12	5.5	45	18	3.2	31	44
2.28	15	6.5	46	18	3.2	31	35.4

[0409]

[0410] 表 11- 实施例 4 的织物的透气性数据 (ft³/ft².min)

[0411]

样品	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	2.16	2.17	2.18	2.21	2.22	2.23	2.27	2.28
Avg	38.3	38.3	29.5	29.8	27.0	66.1	68.2	77.8	42.5	65.7	77.9	51.0	42.4
StdDev	1.80	1.70	3.07	1.13	1.25	5.18	4.41	5.17	1.86	1.56	1.96	1.70	2.93
RSD%	4.70	4.45	10.42	3.80	4.65	7.83	6.47	6.65	4.37	2.37	2.51	3.34	6.91
样品	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	2.32	2.33	2.34	2.35	2.36	2.37	2.38	2.39
Avg	29.3	23.4	26.0	31.8	15.6	60.9	79.6	49.0	85.5	90.9	54.2	76.1	125.4
StdDev	0.82	0.72	1.84	6.52	1.17	2.91	7.10	3.53	5.18	3.35	2.01	2.86	8.42
RSD%	2.79	3.06	7.08	20.53	7.46	4.78	8.92	7.21	6.06	3.69	3.71	3.76	6.72
样品	1.11	1.12	2.2	2.3	2.4								
Avg	19.9	23.8	25.7	104.9	28.4								
StdDev	0.82	3.42	4.17	7.88	1.59								
RSD%	4.14	14.37	16.21	7.51	5.60								

样品	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	2.16	2.17	2.18	2.21	2.22	2.23	2.27	2.28
样品	2.5	2.7	2.8	2.9	2.10								
Avg	30.8	32.2	27.5	27.2	29.3								
StdDev	2.51	2.29	2.95	2.09	4.55								
RSD%	8.14	7.11	10.74	7.69	15.52								
样品	2.11	2.12	2.13	2.14	2.15								
Avg	25.8	25.0	29.5	31.7	31.7								
StdDev	1.95	2.92	2.25	1.34	1.34								
RSD%	7.53	11.68	7.64	4.24	4.24								
样品	2.40	2.41	2.42	2.43	2.44								
Avg	31.7	42.9	53.8	46.5	49.4								
StdDev	0.95	3.46	3.21	2.99	2.61								
RSD%	3.01	8.08	5.97	6.43	5.27								

样品	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	2.16	2.17	2.18	2.21	2.22	2.23	2.27	2.28
样品	2.46	2.47	2.48	2.49	2.51								
Avg	52.7	64.8	57.5	57.6	45.1								
StdDev	3.50	2.33	0.99	1.09	1.90								
RSD%	6.65	3.59	1.72	1.90	4.22								
样品	2.52	2.53	2.54										
Avg	61.0	54.9	64.7										
StdDev	2.00	3.01	2.30										
RSD%	3.28	5.49	3.56										

[0412]

[0413] 表 12- 实施例 4 的织物的水压头数据 (mm Hg)

[0414]

样品	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	
Avg	60.1	57.1	62.6	63.6	65.0	59.1	59.6	65.0	65.0	71.8	
StdDev	1.75	3.42	3.45	2.39	1.08	3.07	3.09	5.70	1.47	3.97	
CV%	2.91	6.00	5.51	3.76	1.66	5.18	5.19	8.77	2.26	5.53	
样品	1.11	1.12	2.2	2.3	2.4	2.5	2.7	2.8	2.9	2.10	2.11
Avg	56.0	55.4	53.0	80.8	72.0	63.6	64.5	65.3	56.9	57.6	24.8
StdDev	1.00	2.17	0.91	5.92	7.04	2.53	4.74	2.22	1.31	7.20	2.60
CV%	1.79	3.93	1.72	7.34	9.77	3.97	7.35	3.40	2.31	12.50	10.50
样品	2.12	2.13	2.14	2.15	2.16	2.17	2.18	2.21	2.22	2.23	
Avg	79.8	74.9	70.8	74.8	43.0	62.6	60.3	38.8	52.9	51.0	
StdDev	1.32	4.37	1.85	2.22	1.22	1.75	0.96	4.19	0.63	4.08	
CV%	1.66	5.83	2.61	2.97	2.85	2.79	1.59	10.82	1.19	8.00	
样品	2.27	2.28	2.32	2.33	2.34	2.35	2.36	2.37	2.38	2.39	
Avg	62.9	66.0	48.4	45.5	60.1	53.0	45.5	65.8	57.1	55.8	
StdDev	1.49	3.72	5.28	4.65	1.60	0.71	3.81	8.57	5.25	1.85	
CV%	2.37	5.64	10.92	10.23	2.66	1.33	8.37	13.03	9.19	3.32	
样品	2.40	2.41	2.42	2.43	2.44	2.45	2.46	2.47	2.48		
Avg	56.6	47.0	46.0	44.0	39.6	52.5	43.9	40.4	40.4		
StdDev	3.15	0.91	0.58	1.47	0.95	2.68	1.70	1.84	0.25		
CV%	5.56	1.94	1.26	3.35	2.39	5.10	3.88	4.56	0.62		
样品	2.49	2.51	2.52	2.53	2.54						
Avg	39.5	39.8	37.3	39.0	38.5						
StdDev	1.22	2.63	1.61	1.08	1.08						
CV%	3.10	6.62	4.32	2.77	2.81						

[0415]

[0416] 实施例 5: 纺粘织物的实施例

[0417] 可以一般根据以下操作过程生产纺粘织物。纺粘系统使用由 Reifenhauser GmbH 制造的 1 米宽的单个纺粘横板 (beam) 生产线。将含有 FPC 和 SPC 的熔融共混的或干共混的树脂体系加入到该纺粘系统的挤出机中。输出速率可以是 0.2-0.4 克 / 孔 / 分钟, 这取决于所需的纤维尺寸。加工条件非常类似于使用常规的聚丙烯均聚物的纺粘制造。

[0418] FPC 和 SPC 的聚合物共混物是通过将 FPC 和 SPC 在包括造粒的单螺杆挤出机中熔融共混以制备含有充分均化 FPC 和 SPC 的粒料来制备的。然而, FPC 和 SPC 的干共混物可以干共混和直接加入到纺粘方法的挤出机中。在这种情况下, 具有良好混合能力的螺杆设计一般是优选的。

[0419] 纺粘系统的挤出机将均化的熔体分配到熔体泵, 后者将熔融聚合物输送到纺丝横板。该纺丝横板具有带有大约 4000 个孔的 1 米宽矩形喷丝头。各孔具有 0.6mm 的直径。离开喷丝头的熔融聚合物线料被冷空气骤冷和喷丝头拉伸成细纤维。该骤冷和高度拉伸的纤维沉积在移动的多孔网幅 (成形网幅) 上以形成无纺网幅的条幅 (mate)。让未粘结的网幅然后穿过已加热至大约 95°C 的压延辊。随着该网幅穿过压延机顶端, 将它退火, 并增强了纤维的弹性。该粘结的无纺织物是弹性的, 具有良好的可拉伸性和低的 T- 永久变形。

[0420] 很明显, 本发明织物比常规 PP 均聚物织物更软并具有更高的伸长率。该更高的伸长率和更低的峰值力是本发明织物的良好弹性的指示。纺粘织物的形成条件示于表 13 中。实施例 5 中的共混物的纺粘工艺条件示于表 14 中。实施例 5 中的共混物的纺粘织物性能示于表 15 中。

[0421] 实施例 5 中制得的织物的纤维直径 (μm) 示于表 16 中。

[0422] 表 13- 纺粘织物的形成条件

[0423]

Ex 5-	树脂	熔体温度 °C	生产量 (ghm)	抽吸 RPM	冷却 RPM	压延机实际的	
						上	下
1.1	Ex 1-1	235.0	0.20	1533	1855	280	277
1.2		235.0	0.20	最大可能的	最大可能的		
1.3		235.0	0.20	1534	1851		
1.4		235.0	0.40	2487	3000	286	284
1.5		235.0	0.40	2487	3005		
2.1	Ex 1-2	235.0	0.20	1684	2010		
2.2		235.0	0.20	1630	1954		
2.3		235.0	0.20	1629	1957		
2.4		235.0	0.40	2383	2905		
2.5		235.0	0.40	2384	2901		
3.1	Ex 1-8	235.0	0.20	1780	2109		
3.2		235.0	0.20	1745	2050		
3.3		235.0	0.20	1723	2054		
3.4		235.0	0.40	2381	2914		
3.5		235.0	0.40	2070	2616		
4.1	Ex 1-3	235.0	0.20	1932	2248		
4.2		235.0	0.20	1876	2202		
4.3		235.0	0.20	1881	2210		
4.4		235.0	0.40	2379	2827		
4.5		235.0	0.40	2426	2846		
5.1	Ex 1-4	235.0	0.20	1993	2308		
5.2		235.0	0.20	1993	2307		
5.3		235.0	0.20	1994	2313		
5.4		235.0	0.40	2476	3002		
5.5		235.0	0.40	2477	3004		
6.1	Ex 1-5	235.0	0.20	1991	2310	287	284
6.2		235.0	0.20	2290	2601		
6.3		235.0	0.20	2290	2618		
6.4		235.0	0.40	2488	3010		
6.5		235.0	0.40	1606	2123		
7.1	Ex 1-5	200.0	0.20	2109	2524	266	264
7.2		200.0	0.20	1979	2405		
7.3		200.0	0.20	1979	2395		
7.4		200.0	0.40	2487	3005		
7.5		200.0	0.40	2486	3006		

8.1	Ex 1-4	200.0	0.20	1578	1801	273	270
8.2		200.0	0.20	1578	1809		
8.3		200.0	0.20	1523	1749		
8.4		200.0	0.40	2457	2795		
8.5		200.0	0.40	2457	2793	258	255

[0424] 表 14- 实施例 5 中的共混物的纺粘工艺条件

[0425]

实施例 5-	生产量 (ghm)	实际 B. W. (gsm)	抽吸扇 RPM	冷却扇 RPM	机舱压力 pa
1.1	0.20	21.00	1550	1850	713
1.2	0.20	35.30	1550	1850	720
1.3	0.20	51.40	1550	1850	720
1.4	0.40	36.20	2487	3000	1805
1.5	0.40	50.90	2487	3000	1869
2.1	0.20	19.00	1700	2000	836
2.2	0.20	37.00	1700	2000	782
2.3	0.20	49.00	1600	1950	788
2.4	0.40	36.30	2400	2900	1716
2.5	0.40	51.40	2400	2900	1702
3.1	0.20	21.00	1800	2100	905
3.2	0.20	34.50	1750	2050	862
3.3	0.20	48.50	1750	2050	862
3.4	0.40	36.70	2500	3000	1838
3.5	0.40	52.10	2400	2900	1732
4.1	0.20	21.70	1950	2250	976
4.2	0.20	35.50	1950	2250	1012
4.3	0.20	51.30	1900	2200	953
4.4	0.40		2500	3000	1807
4.5	0.40	50.80	2427	2859	1580
5.1	0.20	22.20	2000	2300	1075
5.2	0.20	37.20	2000	2300	1072
5.3	0.20	51.80	2000	2300	1072
5.4	0.40	37.40	2500	3000	1820

实施例 5-	生产量 (ghm)	实际 B. W. (gsm)	抽吸扇 RPM	冷却扇 RPM	机舱压力 pa
5.5	0.40	52.10	2500	3000	1820
6.1	0.20	22.30	2000	2300	1023
6.2	0.20	38.10	2290	2600	1401
6.3	0.20	55.50	2290	2600	1323
6.4	0.40	36.10	2500	3000	1727
6.5	0.40	51.70	2500	3000	1753
7.1	0.20		2500	2100	1262
7.2	0.20	40.40	2000	2400	1170
7.3	0.20	51.50	2000	2400	1160
7.4	0.40	38.40	2500	3000	1807
7.5	0.40	53.30	2500	3000	1833
8.1	0.20	22.70	1600	1800	656

[0426]

8.2	0.20	37.80	1600	1800	656
8.3	0.20	53.40	1525	1757	616
8.4	0.40	36.60	2450	2800	1552
8.5	0.40	51.50	2450	2800	1552

[0427] 表 15- 实施例 5 中的其混物的纺粘织物性能

[0428]

实施例 5-	MD 拉伸 (1b)	MD 伸长率 (%)	CD 拉伸 (1b)	CD 伸长率 (%)
1.1	6.04	39	2.56	38
1.2	3.81	176	2.35	192
1.3	4.74	174	2.44	175
1.4	11.48	69	7.35	76
1.5	15.53	64	9.08	65
2.1	5.70	40	2.79	46

实施例 5-	MD 拉伸 (1b)	MD 伸长率 (%)	CD 拉伸 (1b)	CD 伸长率 (%)
2.2	13.19	74	6.65	67
2.3	17.70	75	10.86	89
2.4	11.49	78	7.35	82
2.5	17.10	84	10.79	88
31	5.06	39	23.6	41
3.2	12.25	72	6.20	67
3.3	17.25	78	10.27	82
3.4	10.08	70	6.94	80
3.5	15.94	81	11.08	93
4.1	5.06	37	2.89	45
4.2	11.67	61	6.93	77
4.3	17.20	70	10.61	89
4.4	9.82	67	6.43	68
4.5	14.93	63	10.42	87
5.1	3.96	31	2.51	40
5.2	8.48	41	5.07	50
5.3	13.95	61	8.71	62
5.4	6.80	57	4.97	59
5.5	11.04	60	8.42	74
6.1	3.18	19	1.89	29
6.2	6.20	23	4.09	38
6.3	9.81	25	6.31	38
6.4	3.82	31	3.42	49
6.5	7.57	42	5.12	47
7.1	4.20	35	2.54	46
7.2	7.62	50	5.49	67
7.3	11.50	n/a	8.63	79
7.4	6.18	62	4.37	64
7.5	9.90	73	7.47	80
8.1	4.28	63	2.87	71
8.2	8.38	77	6.44	98
8.3	13.51	105	10.06	106

CN 101796230 A

[0429]

8.4	7.70	82	5.52	87
8.5	11.14	87	8.50	94

[0430] 表 16- 实施例 5 中的织物的纤维直径 (μm)

[0431]

实施例 5-	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
Avg	17.5	15.0	16.4	17.4	17.5
StdDev	1.24	0.79	1.18	0.85	0.74
RSD%	7.08	5.28	7.23	4.85	4.21
实施例 5-	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
Avg	14.0	14.9	15.9	17.3	17.8
StdDev	0.80	1.41	0.79	0.60	0.73
RSD%	5.74	9.45	4.99	3.49	4.09
实施例 5-	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
Avg	16.0	15.4	14.5	17.1	17.8
StdDev	1.55	1.08	1.56	0.77	0.96
RSD%	9.67	7.05	10.81	4.49	5.38
实施例 5-	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5
Avg	14.6	15.6	14.2	16.8	17.7
StdDev	1.57	1.24	1.26	0.40	0.64
RSD%	10.74	7.92	8.87	2.39	3.60

实施例 5-	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
实施例 5-	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5
Avg	14.1	13.2	14.7	17.4	17.2
StdDev	1.59	0.47	1.09	0.39	0.76
RSD%	11.30	3.57	7.41	2.27	4.42
实施例 5-	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5
Avg	14.7	13.3	14.8	17.3	17.5
StdDev	0.92	1.69	2.09	0.60	0.99
RSD%	6.23	12.75	14.11	3.48	5.67
实施例 5-	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5
Avg	14.7	14.2	14.4	17.3	17.6
StdDev	0.89	1.06	1.41	0.70	0.51
RSD%	6.06	7.47	9.84	4.05	2.88
实施例 5-	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5
Avg	15.5	15.7	15.7	18.2	18.0
StdDev	0.88	1.01	1.88	1.11	0.60
RSD%	5.66	6.46	11.96	6.08	3.33

[0432] 实施例 6:熔喷织物的实施例

[0433] 通过早先概括的操作过程将表 17 概括的经干共混的组合物制成熔喷织物。表 18 示出了由实施例 6 的经干共混的组合物制造的织物的水压头数据。表 19 示出了实施例 6 的经干共混的组合物渗透性数据 (ft^3/ft^2)。

[0434] 表 17

CN 101796230 A

[0435]

Ex 6-	共混物组成			熔体温度	空气温度	生产量	目标 B.W.	DCD*	计算的 MFR
	SPC2	FPC2	FPC3	目标 °C (°F)	设定 °C (°F)	ghm	gsm		g/10 min
2.1	100			230.0 (446)	230.0 (446)	0.4	35.0	8"	1400
2.2	100			230.0 (446)	230.0 (446)	0.4	35.0	12	1400
2.3	100			230.0 (446)	230.0 (446)	0.6	35.0	8"	1400
2.4	100			230.0 (446)	230.0 (446)	0.6	35.0	12	1400
2.5		100		230.0 (446)	230.0 (446)	0.4	35.0	8"	2910
2.6		100		230.0 (446)	230.0 (446)	0.4	35.0	12	2910
2.7		100		230.0 (446)	230.0 (446)	0.6	35.0	8"	2910
2.8		100		230.0 (446)	230.0 (446)	0.6	35.0	12	2910
2.9		100		230.0 (446)	230.0 (446)	0.6	35.0	15"	2910
2.10	10	90		230.0 (446)	230.0 (446)	0.4	35.0	8"	2759
2.11	10	90		230.0 (446)	230.0 (446)	0.4	35.0	12"	2759
2.12	10	90		230.0 (446)	230.0 (446)	0.6	35.0	8"	2759
2.13	10	90		230.0 (446)	230.0 (446)	0.6	35.0	12"	2759
2.14			100	230.0 (446)	230.0 (446)	0.4	35.0	8"	2576
2.15			100	230.0 (446)	230.0 (446)	0.4	35.0	12"	2576
2.16			100	230.0 (446)	230.0 (446)	0.6	36.0	12"	2576
2.17			100	230.0 (446)	230.0 (446)	0.6	35.0	15"	2576
2.18		100		230.0 (446)	230.0 (446)	0.2	35.0	8"	2910

[0436]

2.19		100		230.0 (446)	230.0 (446)	0.2	35.0	12"	2910
2.20		100		230.0 (446)	230.0 (446)	0.4	36.0	8"	2910
2.21		100		230.0 (446)	230.0 (446)	0.4	35.0	12"	2910
2.22		100		230.0 (446)	230.0 (446)	0.6	35.0	8"	2910
2.23		100		230.0 (446)	230.0 (446)	0.6	35.0	12"	2910
2.24		100		230.0 (446)	230.0 (446)	0.8	35.0	12"	2910
2.25		100		230.0 (446)	230.0 (446)	0.8	35.0	15"	2910
3.1		100		245.0 (473)	245.0 (473)	0.2	35.0	8"	2910
3.2		100		245.0 (473)	245.0 (473)	0.2	35.0	12"	2910
3.3		100		245.0 (473)	245.0 (473)	0.4	35.0	8"	2910
3.4		100		245.0 (473)	245.0 (473)	0.4	35.0	12"	2910
3.5		100		245.0 (473)	245.0 (473)	0.6	35.0	8"	2910
3.6		100		245.0 (473)	245.0 (473)	0.6	35.0	12"	2910
3.7		100		245.0 (473)	245.0 (473)	0.8	35.0	12"	2910
3.8		100		245.0 (473)	245.0 (473)	0.8	35.0	15"	2910
3.9	10	90		245.0 (473)	245.0 (473)	0.2	35.0	8"	2759
3.10	10	90		245.0 (473)	245.0 (473)	0.2	35.0	12"	2759
3.11	10	90		245.0 (473)	245.0 (473)	0.4	35.0	8"	2759
3.12	10	90		245.0 (473)	245.0 (473)	0.4	35.0	12"	2759
3.13	10	90		245.0 (473)	245.0 (473)	0.6	35.0	8"	2759
3.14	10	90		245.0 (473)	245.0 (473)	0.6	35.0	12"	2759
3.15	10	90		245.0 (473)	245.0 (473)	0.8	35.0	12"	2759
3.16	10	90		245.0 (473)	245.0 (473)	0.8	35.0	15"	2759
3.17	100			245.0 (473)	245.0 (473)	0.2	35.0	8"	1400

[0437]

3.18	100			245.0 (473)	245.0 (473)	0.2	35.0	12"	1400
3.19	100			245.0 (473)	245.0 (473)	0.4	35.0	8"	1400
3.20	100			245.0 (473)	245.0 (473)	0.4	35.0	12"	1400
3.21	100			245.0 (473)	245.0 (473)	0.6	35.0	8"	1400
3.22	100			245.0 (473)	245.0 (473)	0.6	35.0	12"	1400
3.23	100			245.0 (473)	245.0 (473)	0.8	35.0	8"	1400
3.24	100			245.0 (473)	245.0 (473)	0.8	35.0	12"	1400
4.1	100			260.0 (500)	260.0 (500)	0.2	35.0	8"	1400
4.2	100			260.0 (500)	260.0 (500)	0.2	35.0	12"	1400
4.3	100			260.0 (500)	260.0 (500)	0.4	35.0	8"	1400
4.4	100			260.0 (500)	260.0 (500)	0.4	35.0	12"	1400
4.5	100			260.0 (500)	260.0 (500)	0.6	35.0	8"	1400
4.6	100			260.0 (500)	260.0 (500)	0.6	35.0	12"	1400
4.7	100			260.0 (500)	260.0 (500)	0.8	35.0	8"	1400
4.8	100			260.0 (500)	260.0 (500)	0.8	35.0	12"	1400
4.9	10	90		260.0 (500)	260.0 (500)	0.2	35.0	8"	2759
4.10	10	90		260.0 (500)	260.0 (500)	0.2	35.0	12"	2759
4.11	10	90		260.0 (500)	260.0 (500)	0.4	35.0	8"	2759
4.12	10	90		260.0 (500)	260.0 (500)	0.4	35.0	12"	2759
4.13	10	90		260.0 (500)	260.0 (500)	0.6	35.0	8"	2759
4.14	10	90		260.0 (500)	260.0 (500)	0.6	35.0	12"	2759
4.15	10	90		260.0 (500)	260.0 (500)	0.8	35.0	12"	2759
4.16	10	90		260.0 (500)	260.0 (500)	0.8	35.0	15"	2759
4.17		100		260.0 (500)	260.0 (500)	0.2	35.0	8"	2910

[0438]

4.18		100		260.0 (500)	260.0 (500)	0.2	35.0	12"	2910
4.19		100		260.0 (500)	260.0 (500)	0.4	35.0	8"	2910
4.20		100		260.0 (500)	260.0 (500)	0.4	35.0	12"	2910
4.21		100		260.0 (500)	260.0 (500)	0.6	35.0	8"	2910
4.22		100		260.0 (500)	260.0 (500)	0.6	35.0	12"	2910
4.23		100		260.0 (500)	260.0 (500)	0.8	35.0	8"	2910
4.24		100		260.0 (500)	260.0 (500)	0.8	35.0	12"	2910
4.25			100	260.0 (500)	260.0 (500)	0.2	35.0	8"	2576
4.26			100	260.0 (500)	260.0 (500)	0.2	35.0	12"	2576
4.27			100	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4	35.0	8"	2576
4.28			100	260.0 (500)	260.0 (500)	0.4	35.0	12"	2576
4.29			100	260.0 (500)	260.0 (500)	0.6	35.0	12"	2576
4.30			100	260.0 (500)	260.0 (500)	0.6	35.0	15"	2576
4.31			100	260.0 (500)	260.0 (500)	0.8	35.0	12"	2576
4.32			100	260.0 (500)	260.0 (500)	0.8	35.0	15"	2576

[0439] 表 18- 实施例 6 中的熔喷织物的水压头数据 (mm Hg)

[0440]

样品 6-	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9
Avg	62.5	49.4	60.1	46.1	73.4	59.9	46.1	50.1	60.5
StdDev	3.24	1.18	1.75	1.44	3.94	1.18	4.94	3.47	0.41
CV%	5.18	2.39	2.91	3.11	5.38	1.97	10.71	6.93	0.67
样品 6-	2.10	2.11	2.12	2.13	2.14	2.15	2.16	2.17	2.18
Avg	76.1	64.9	51.4	49.6	62.5	69.4	44.3	47.4	93.4
StdDev	1.44	2.02	1.31	2.75	4.69	2.50	0.50	1.11	6.60

样品 6-	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9
CV%	1.89	3.11	2.56	5.54	7.50	3.60	1.13	2.34	7.07
样品 6-	2.19	2.20	2.21	2.22	2.23	2.24	2.25		
Avg	75.9	80.5	65.0	49.0	51.1	38.3	42.1		
StdDev	4.25	3.76	1.35	4.10	1.80	3.23	1.44		
CV%	5.60	4.68	2.08	8.37	3.51	8.44	3.41		
样品 6-	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9
Avg	106.3	75.9	77.6	72.0	60.0	58.5	36.6	45.0	87.1
StdDev	4.19	0.95	5.85	1.68	1.08	4.34	6.25	1.96	3.42
CV%	3.95	1.25	7.54	2.34	1.80	7.42	17.06	4.35	3.93
样品 6-	3.10	3.11	3.12	3.13	3.14	3.15	3.16	3.17	3.18
Avg	79.6	89.1	66.0	63.0	57.8	43.0	43.8	70.9	58.9
StdDev	4.96	2.59	2.80	4.95	2.02	2.45	0.96	3.20	1.03
CV%	6.22	2.91	4.24	7.86	3.50	5.70	2.19	4.51	1.75
样品 6-	3.19	3.20	3.21	2.22	3.23	3.24			
Avg	68.8	52.0	67.4	52.9	61.0	44.1			
StdDev	2.18	0.71	0.95	1.31	1.08	2.10			
CV%	3.17	1.36	1.40	2.49	1.77	4.75			
样品 6-	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	

样品 6-	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9
Avg	79.3	67.1	73.9	61.6	70.4	57.4	58.1	54.8	
StdDev	5.46	6.34	3.75	1.25	2.43	1.93	3.75	3.84	
CV%	6.89	9.45	5.08	2.03	3.45	3.37	6.45	7.01	
样品 6-	4.17	4.18	4.19	4.20	4.21	4.22	4.23	4.24	
Avg	114.0	56.8	55.9	54.0	50.6	60.3	32.9	43.3	
StdDev	8.37	2.63	5.25	2.35	5.62	4.17	2.72	2.84	
CV%	7.34	4.63	9.40	4.34	11.10	6.93	8.27	6.57	

[0441]

[0442] 表 19- 实施例 5 中制得的熔喷织物的渗透性数据 (ft³/ft².min)

[0443]

样品 6-	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9
Avg	54.7	83	54	85.7	30.6	45.6	32.7	55.5	47.9
StdDev	4.44	7.88	3.62	4.42	4.54	6.55	3.03	4.11	3.35
RSD%	8.1	9.5	6.71	5.16	14.83	14.37	9.27	7.41	6.99
样品 6-	2.1	2.11	2.12	2.13	2.14	2.15	2.16	2.17	2.18
Avg	34.1	52.9	37.5	54.9	26	42.7	44.3	54.7	25.3
StdDev	3.13	4.76	5.1	4.52	2.98	2.21	3.92	1.3	1.01
RSD%	9.19	8.99	13.61	8.24	11.48	5.16	8.86	2.37	3.98
样品 6-	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9
Avg	23	30.8	25.2	37.5	26	40.1	43.4	54.4	27.2
StdDev	2.07	4.91	2.85	6.35	4.98	4.75	7.51	5.73	1.75

样品 6-	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9
RSD%	9.01	15.94	11.29	16.93	19.12	11.85	17.32	10.53	6.44
样品 6-	3.1	3.11	3.12	3.13	3.14	3.15	3.16	3.17	3.18
Avg	29.4	29.5	45	31	47.4	50.9	62.6	44	64.3
StdDev	2.71	2.52	6.15	4.27	4.67	7.91	9.13	4.65	4.7
RSD%	9.21	8.56	13.67	13.76	9.86	15.55	14.59	10.58	7.31
样品 6-	3.19	3.2	3.21	3.22	3.23	3.24			
Avg	44.7	67.5	46	68.9	50.5	81.1			
StdDev	3.29	4.67	4.71	9.18	3.66	7.01			
RSD%	7.36	6.91	10.25	13.31	7.25	8.64			
样品 6-	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	
Avg	35.4	56.5	42.1	54.3	39.3	57.1	42.4	58.1	
StdDev	2.19	5.31	3.18	5.9	2.46	7.17	2.6	3.92	
RSD%	6.19	9.39	7.56	10.86	6.27	12.55	6.14	6.74	
样品 6-	4.17	4.18	4.19	4.2	4.21	4.22	4.23	4.24	
Avg	19.6	42.8	30.3	53.3	25.6	40	32.3	41.7	
StdDev	3.68	5.02	1.73	5.77	1.17	3.92	1.05	6.12	
RSD%	18.75	11.73	5.72	10.83	4.56	9.8	3.26	14.67	

[0444]

[0445] 在其它实施方案中,本发明涉及:

[0446] 1、无纺布物,包含:

[0447] a. 基于组合物的总重量占 5wt% -99wt% 的第一组分,其中所述第一组分选自丙烯的均聚物和丙烯的无规共聚物,所述第一组分具有小于 50J/g 的通过 DSC 测定的熔化热、立构规整的丙烯结晶度和 300g/10min-5000g/10min 的熔体流动速率;和

CN 101796230 A

[0448] b. 基于组合物的总重量占 95wt% -1wt% 的丙烯聚合物或丙烯聚合物共混物的第二组分;其中所述无纺织物具有小于 60% 的永久变形。

[0449] 2、无纺织物,包含:

[0450] a. 基于组合物的总重量占 5wt% -100wt% 的选自丙烯的均聚物和丙烯的无规共聚物的聚合物的第一组分,所述聚合物具有小于 50J/g 的通过 DSC 测定的熔化热和立构规整的丙烯结晶度;和

[0451] b. 基于组合物的总重量占 95wt% -0wt% 的丙烯聚合物或丙烯聚合物共混物的第二组分;其中所述无纺织物具有小于 60% 的永久变形。

[0452] 3、1 或 2 的无纺织物,其中所述永久变形小于 30%。

[0453] 4、1-3 中任一项的无纺织物,其中所述永久变形小于 15%。

[0454] 5、1-4 中任一项的无纺织物,其中所述无纺织物具有大于 80% 的伸长率。

[0455] 6、1-5 中任一项的无纺织物,其中所述无纺织物具有大于 300% 的伸长率。

[0456] 7、1-6 中任一项的无纺织物,其中所述无纺织物表现各向异性的伸长率。

[0457] 8、1-7 中任一项的无纺织物,其中所述第一组分具有等规立构的立构规整的丙烯结晶度。

[0458] 9、1-8 中任一项的无纺织物,其中所述第一组分是丙烯的无规共聚物并且具有至少一种选自乙烯、C₄-C₁₂ α-烯烃和其组合的共聚单体。

[0459] 10、权利要求 9 的无纺织物,其中所述共聚单体是乙烯。

[0460] 11、1-10 中任一项的无纺织物,其中所述第一组分具有窄组成分布和通过 DSC 测定的 25°C -110°C 的熔点。

[0461] 12、11 的无纺织物,其中所述第一组分包含 2wt% -25wt% 聚合的乙烯单元,基于所述第一组分的总重量。

[0462] 13、1-12 中任一项的无纺织物,其中所述第一组分具有通过 DSC 测定的 3J/g-15J/g 的熔化热。

[0463] 14、1-13 中任一项的无纺织物,其中所述第一组分具有通过 DSC 测定的 35°C -70°C 的熔点。

[0464] 15、1-14 中任一项的无纺织物,其中所述第一组分具有 2.0-4.5 的分子量分布 Mw/Mn。

[0465] 16、1-15 中任一项的无纺织物,其中所述第一组分具有 5g/10min-5000g/10min 的 MFR。

[0466] 17、1-16 中任一项的无纺织物,其中所述第二组分包含使用金属茂催化剂体系或齐格勒-纳塔催化剂体系制备的丙烯聚合物。

[0467] 18、1-17 中任一项的无纺织物,其中所述第二组分具有 1.5-8.0 的 Mw/Mn。

[0468] 19、1-18 中任一项的无纺织物,其中所述第二组分具有大于 110°C 的熔点。

[0469] 20、1-19 中任一项的无纺织物,其中所述第一组分按 90wt% -99wt% 的量存在于组合物中,所述第二组分按 10wt% -1wt% 的量存在于组合物中,基于组合物的总重量。

[0470] 21、包含 1-20 中任一项的无纺织物的层压材料。

[0471] 22、通过将包含 1-21 中任一项的无纺织物的多个层热粘结的方法制备的层压材料,所述多个层具有至少一个熔喷织物、纺粘织物或熔喷织物和纺粘织物的组合的层。

CN 101796230 A

[0472] 23、包含 1-22 中任一项的无纺布物的制品。

[0473] 24、23 的制品,其中所述制品选自织物、服装、衣服、医用服装、外科手术服、手术盖布、尿布,训练裤、卫生棉、内裤衬垫、失禁服、床垫、袋子、包装材料、包装、泳衣、体液不可渗背衬片材、体液不可渗层、体液可渗层、体液可渗透覆盖物、吸收剂、薄纸、无纺复合材料、衬垫、布衬、擦洗垫、面具、呼吸器、空气过滤器、真空袋、油和化学溢出物吸附剂、隔热物、急救敷料、医用包裹材料、纤维填充物、外衣、床被填充物、家具填料、过滤介质、擦洗垫、擦拭材料、针织品、汽车座椅、装潢家具、地毯、地毯背衬、过滤介质、一次性擦拭品、尿布覆盖材料、花园织物、土工膜、土工织物、布袋、家用包裹材料、蒸气阻隔物、透气衣服、信封、显窃启织物、保护性包装和杯垫。

[0474] 25、无纺布物的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0475] a. 将基于组合物的总重量占 5wt% -99wt% 的选自丙烯的均聚物和丙烯的无规共聚物的聚合物的第一组分,所述聚合物具有小于 50J/g 的通过 DSC 测定的熔化热、立构规整的丙烯结晶度和 300g/10min-5000g/10min 的熔体流动速率;和基于组合物的总重量占 95wt% -1wt% 的丙烯聚合物或丙烯聚合物共混物的第二组分共混;以形成共混物;

[0476] b. 将所述共混物挤出形成多根纤维以形成网幅;和

[0477] c. 压延所述网幅而形成无纺布物,所述无纺布物具有小于 60% 的永久变形。

[0478] 26、25 的方法,其中所述压延还包括退火。

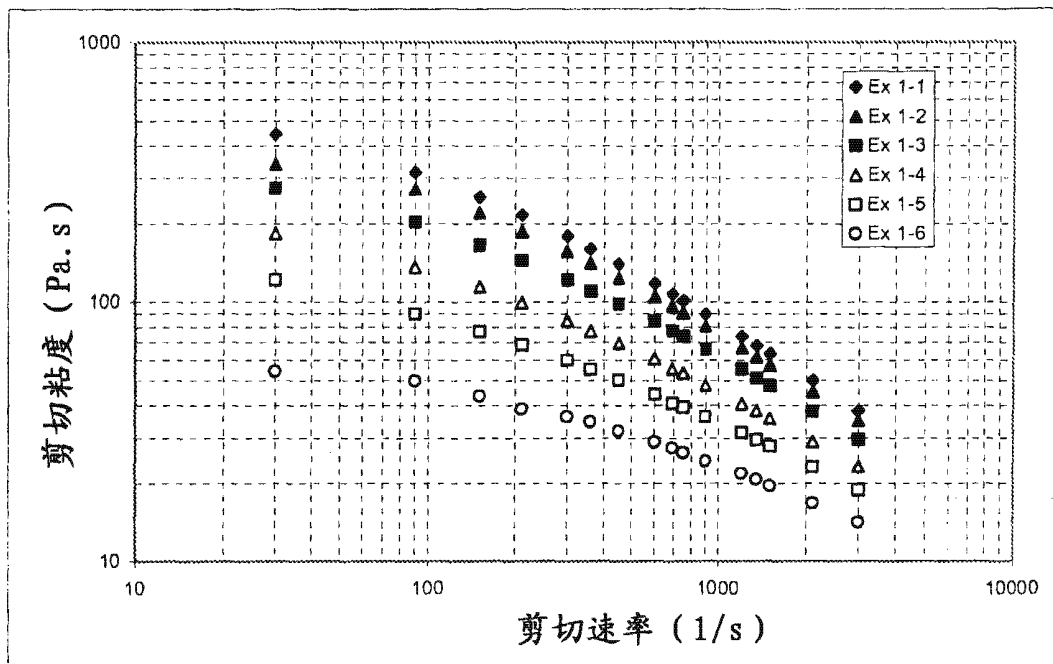
[0479] 27、25 或 26 的方法,其中所述压延包括以单个步骤将所述无纺布物退火。

[0480] 28、25-27 中任一项的方法,其中在至少 40°C 的温度下进行退火。

[0481] 29、25-28 中任一项的方法,其中在至少 160°C 的温度下进行退火。

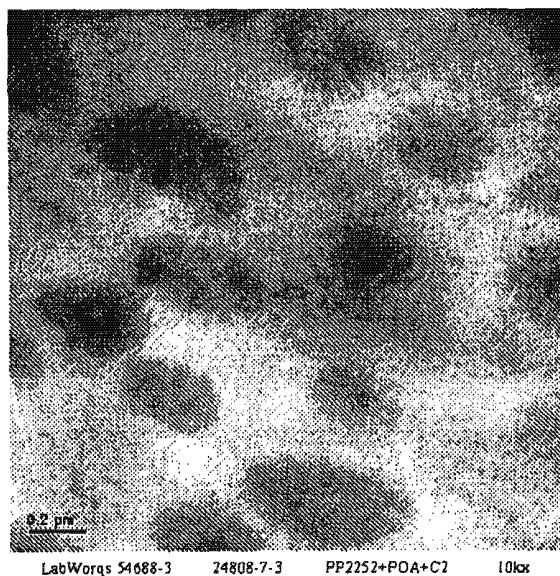
[0482] 虽然已经参考特定的实施方案对本发明进行了描述和举例说明,但是本领域技术人员将认识到本发明适用于没有在本文举例说明的许多不同变体。为此,则应该仅根据所附权利要求书来确定本发明的范围。此外,已经根据一组数值上限和一组数值下限描述了本发明的某些特征。应该认识到的是,通过这些极限值的任何组合形成的范围在本发明范围之内,除非另有说明。

[0483] 所有优先权文件针在此通过引入完全并入本文为了对允许这种并入的所有权限。此外,本文引用的所有文件(包括试验操作过程)通过引用完全并入本文,为了允许这种并入的所有权限。



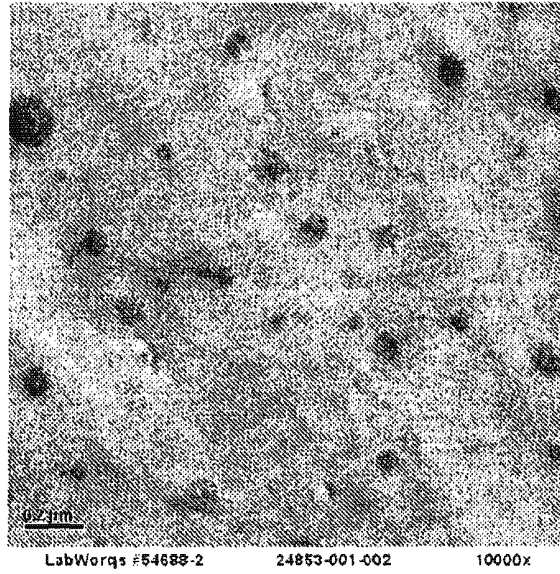
实施例1中共混物的流变学测量

图 1



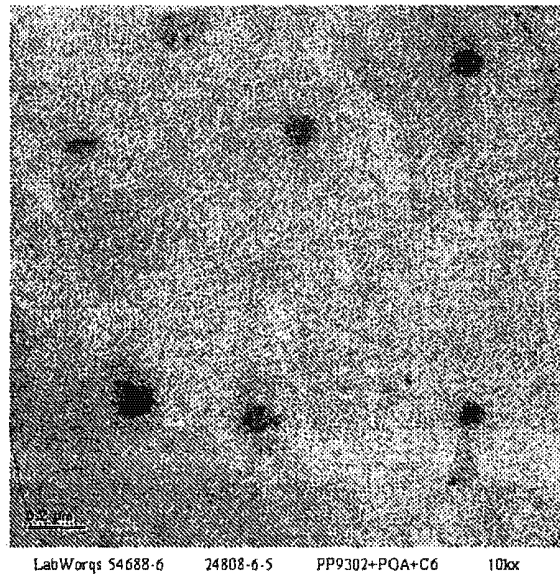
PP Escorene 9302 (ExxonMobil Chemical)的电子显微照片

图 2A



含有30wt% C3-C2 FPC的PP Escorene 9302的电子显微照片

图 2B



含有30wt% C3-C6 FPC的PP Escorene 9302的电子显微照片

图 2C

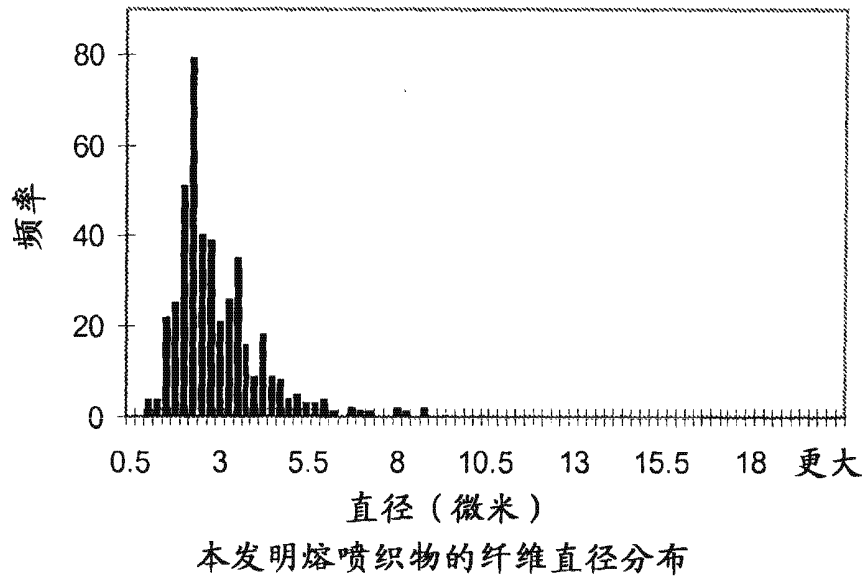
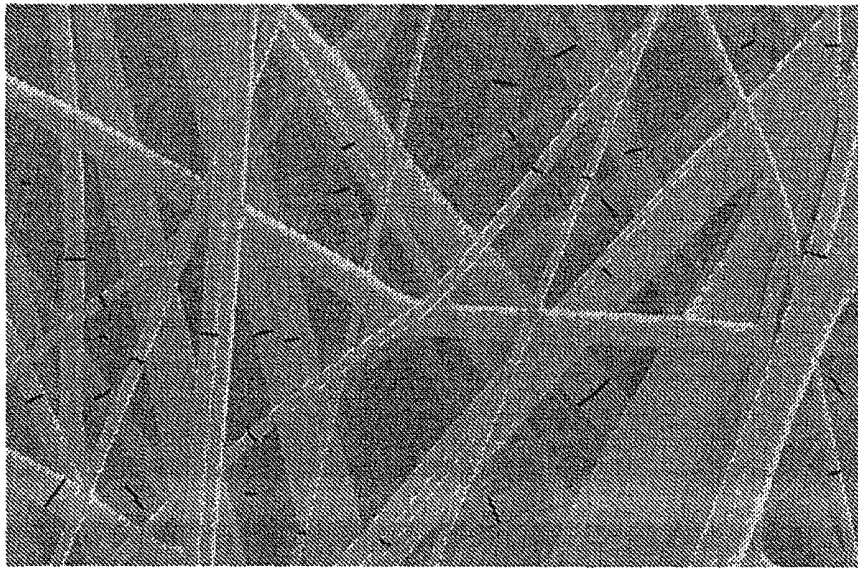
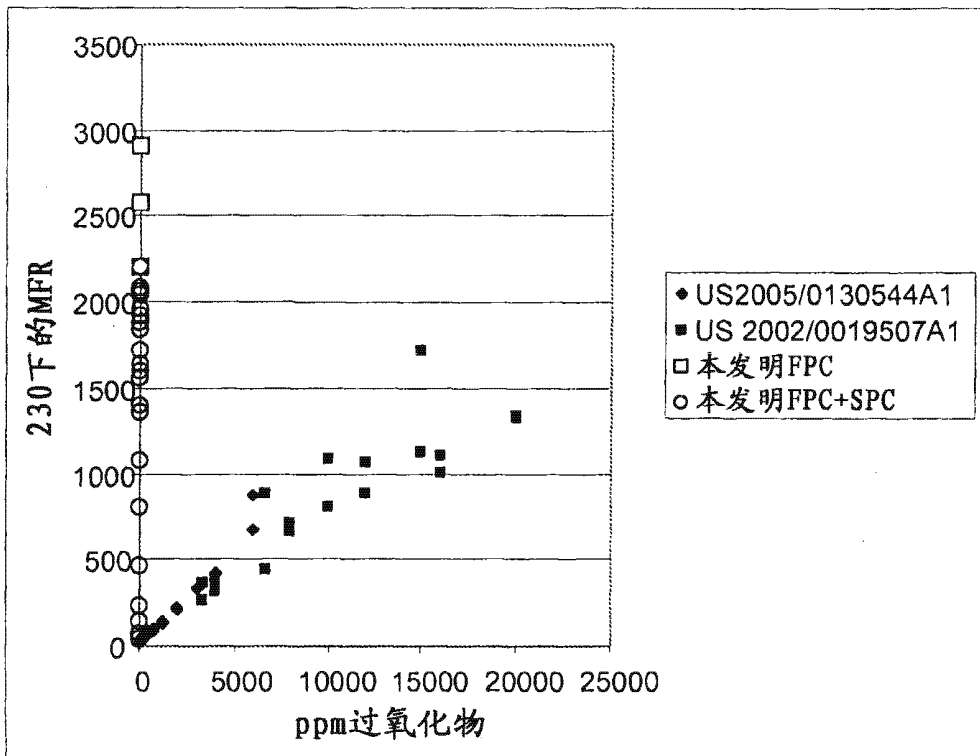


图 3A



本发明熔喷织物的纤维显微照片。对于图3A和3B两者，FPC含有7.6% C6，具有78J/g的熔化热和2910的MFR。

图 3B



本发明的FPC和FPC与SPC的混合物的分子降解剂水平对MFR的函数关系与现有技术的比较

图 4