



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102144055 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 05

(21) 申请号 200980134778. 9

(22) 申请日 2009. 09. 08

(30) 优先权数据

61/191, 103 2008. 09. 05 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 03. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/056181 2009. 09. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/028339 EN 2010. 03. 11

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 G·T·迪 J·B·霍瓦尼克

J·V·米尔维尔德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 孟慧岚 李炳爱

(51) Int. Cl.

D01D 5/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101248223 A, 2008. 08. 20, 权利要求 1、

12.

US 2005/0187605 A1, 2005. 08. 25, 说明书第 9、67 段.

WO 2007/062390 A2, 2007. 05. 31, 说明书第 9、11、23、28 段, 实施例 2.

US 2006/0097431 A1, 2006. 05. 11, 全文.

CN 101080525 A, 2007. 11. 28, 说明书第 9 页最后 1 段至第 10 页第 2 段、权利要求 13、27, 实施例 4-9、12-16, 表 1.

审查员 李典英

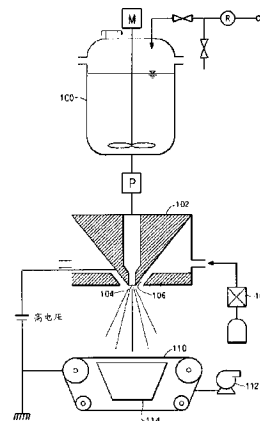
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

采用弱相互作用聚合物的纤维纺丝方法

(57) 摘要

本发明公开了纤维纺丝方法, 所述方法包括以下步骤: 向喷丝头提供聚合物溶液, 所述聚合物溶液包含溶解于至少一种弱相互作用溶剂中的至少一种弱相互作用聚合物; 在存在电场的情况下从所述喷丝头中的至少一个纺丝喷嘴的方向排出与吹入气体结合的聚合物溶液; 形成纤维并将所述纤维收集在收集器上。



1. 纤维纺丝方法,所述方法包括:

向喷丝头提供聚合物溶液,所述聚合物溶液包含溶解于至少一种弱相互作用溶剂中的至少一种弱相互作用聚合物,所述弱相互作用溶剂具有小于 3 的介电常数,所述弱相互作用聚合物具有小于 3 的介电常数;

在存在电场的情况下沿着远离所述喷丝头中的至少一个纺丝喷嘴的方向,排出与吹入气体结合的聚合物溶液;

形成纤维;以及

将所述纤维收集在收集器上。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述弱相互作用聚合物为烃聚合物。

3. 根据权利要求 2 的方法,其中所述烃聚合物选自聚烯烃、聚二烯烃和聚苯乙烯。

4. 根据权利要求 3 的方法,其中所述聚烯烃选自聚乙烯、聚丙烯、聚(1-丁烯)、聚(4-甲基-1-戊烯)以及它们的共混物、混合物和共聚物。

5. 根据权利要求 1 的方法,其中所述弱相互作用溶剂为烃。

6. 根据权利要求 5 的方法,其中所述烃选自戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯和萘烷。

7. 根据权利要求 1 的方法,其中所述聚合物溶液具有小于 10^{-12} S/m 的电导率。

8. 根据权利要求 1 的方法,其中所述聚合物溶液以介于 0.1 至 100 毫升/分钟/孔之间的排放速率通过所述纺丝喷嘴排放。

9. 根据权利要求 8 的方法,其中所述聚合物溶液以介于 1 至 100 毫升/分钟/孔之间的排放速率通过所述纺丝喷嘴排放。

10. 根据权利要求 9 的方法,其中所述聚合物溶液以介于 6 至 100 毫升/分钟/孔之间的排放速率通过所述纺丝喷嘴排放。

11. 根据权利要求 10 的方法,其中所述聚合物溶液以介于 10 至 100 毫升/分钟/孔之间的排放速率通过所述纺丝喷嘴排放。

12. 根据权利要求 1 的方法,其中所述吹入气体选自空气、氮气、氩气、氦气、二氧化碳、烃、卤化碳、卤代烃以及它们的混合物。

13. 根据权利要求 1 的方法,其中在环境温度至 300℃ 的温度下以 50 至 340 米/秒的流速注入所述吹入气体。

14. 根据权利要求 1 的方法,其中所述纤维具有小于 1000 纳米的数均纤维直径。

15. 根据权利要求 14 的方法,其中所述纤维具有小于 800 纳米的数均纤维直径。

16. 根据权利要求 15 的方法,其中所述纤维具有小于 500 纳米的数均纤维直径。

17. 根据权利要求 1 的方法,其中所述纤维具有基本上圆形的横截面形状。

18. 根据权利要求 1 的方法,其中所述电场具有 10kV 至 100kV 的电势。

19. 根据权利要求 1 的方法,其中所述电场为电晕充电电场。

20. 根据权利要求 1 的方法,所述方法还包括将所述纤维与位于所述喷丝头下游的第二气体接触。

21. 根据权利要求 20 的方法,其中所述吹入气体选自空气、氮气、氩气、氦气、二氧化碳、烃、卤化碳、卤代烃以及它们的混合物。

22. 根据权利要求 20 的方法,其中在环境温度至 300℃ 的温度下,以 50 至 340 米/秒

的流速注入所述吹入气体。

23. 根据权利要求1的方法,其中所述聚合物溶液仅包含一种介电常数小于3的弱相互作用聚合物。

24. 根据权利要求1的方法,其中所述纤维在被收集时沉积在多孔稀松布材料上。

采用弱相互作用聚合物的纤维纺丝方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本文所公开的主题在与本发明同时提交并转让给本发明受让人的以下专利申请中公开并受权利要求书保护：

[0003] 以姓名 Dee、Hovanec 和 VanMeerveld 提交的、名称为“High Throughput Electroblowing Process”（高通量电吹工艺）的序列号 61/191,102（档案号：TK4950US PRV）。

[0004] 发明背景

[0005] 1. 发明领域

[0006] 本发明涉及一种由电吹工艺形成纤维网的方法，该方法采用具有低电导率的聚合物溶液中的弱相互作用聚合物。

[0007] 2. 相关领域描述

[0008] 溶液纺丝法常用于制造纤维和非织造织物，并在某些情况下具有高通量的优点，使得可大批量、商业化生产纤维或织物。这些方法可用于制备纤维网，这些纤维网可用于医用衣服、过滤器和其他需要选择性屏障的最终用途。可利用具有小直径的纤维来提高这些类型的纤维网的性能。

[0009] 一种称为静电纺纱的溶液纺丝方法通过在存在电场的情况下使聚合物溶液通过纺丝喷嘴进行纺丝来制备超细纤维。然而，要利用电场，聚合物溶液必须能够导电。溶解于弱相互作用溶剂中的弱相互作用聚合物会形成聚合物溶液，这些聚合物溶液具有低电导率，因此不适于静电纺纱。需要一种利用电场的溶液纺丝方法，其可由弱相互作用聚合物制备纤维。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明为一种纤维纺丝方法，所述方法包括：向喷丝头提供聚合物溶液，该聚合物溶液包含溶解于介电常数小于约 3 的至少一种弱相互作用溶剂中的介电常数小于约 3 的至少一种弱相互作用聚合物；在存在电场的情况下，从喷丝头中的至少一个纺丝喷嘴的方向排出与吹入气体结合的聚合物溶液；形成纤维并将所述纤维收集在收集器上。

[0012] 附图简述

[0013] 并入本说明书并构成其一部分的附图与描述内容一起用于解释本发明的原理。

[0014] 图 1 为根据本发明的用于制备纤维网的现有技术的电吹设备的示意图。

[0015] 发明详述

[0016] 仍然需要由多种聚合物制成的满足客户多种最终用途需求的纤维产品。许多聚合物纤维和纤维网可由静电纺纱导电聚合物溶液形成。然而，溶解于弱相互作用溶剂中的弱相互作用聚合物会形成聚合物溶液，这些聚合物溶液具有低电导率，因此不适于静电纺纱。

[0017] 具有低电导率的溶液不能进行静电纺纱，因为此类溶液不能在该方法的时间尺度上将电荷从喷丝头电极移动至溶液纺丝流水线的表面。导体中电荷中和的弛豫时间（ τ_c ）由表达式（ $\tau_c = \kappa \epsilon_0 / \sigma$ ）给定，其中 κ 为溶液的介电常数， ϵ_0 为自由空间的电容率（ 8.854×10^{-12} 法拉 / 米），并且 σ 为电导率。此方法的典型弛豫时间为 0.1 至 0.3 秒。高

于此范围的弛豫时间对应于不能足够快地将自身重新分布于溶剂中的电荷。因此,我们预期电导率小于约 10^{-12} S/m 或介电常数小于约 3 的溶剂不适于静电纺纱。下表示出了采用上述表达式计算的一系列典型聚合物溶剂的电导率、介电常数和电荷弛豫时间。该列表分为空行上方的具有适于静电纺纱的电导率的溶剂和空行下方的具有不适于静电纺纱的低电导率的溶剂。

[0018] 表

溶剂	电导率 (S/m)	介电 常数 (20℃)	弛豫 时间 (s)
甲酸	6.08E-03	5.85E+01	8.52E-08
2,2,2-三氟乙醇	7.00E-05	2.67E+01	3.38E-06
DMFN,N-二甲基甲酰胺	6.00E-06	3.67E+01	5.41E-05
水	5.89E-06	7.84E+01	1.18E-04
丙酮	4.90E-07	2.09E+01	3.77E-04
2-丁酮(MEK)	3.60E-07	1.85E+01	4.55E-04
DMAcN,N-二甲基乙酰胺	5.00E-07	3.78E+01	6.69E-04
乙醇	1.35E-07	2.46E+01	1.61E-03
甲醇	1.50E-07	3.27E+01	1.93E-03
二氯甲烷	4.30E-09	8.93E+00	1.84E-02
正庚烷	1.00E-12	1.90E+00	1.68E+01
甲苯	8.00E-14	2.38E+00	2.63E+02
正己烷	1.00E-14	1.89E+00	1.67E+03
正庚烷(超纯)	1.00E-14	1.92E+00	1.70E+03
萘烷	1.00E-14	2.15E+00	1.90E+03
苯	4.43E-15	2.27E+00	4.54E+03
甲基环己烷	5.00E-15	2.02E+00	3.58E+03
环己烷	7.00E-16	2.02E+00	2.56E+04

[0020] 已知向溶液中添加介电常数小于约 3 的弱相互作用聚合物还降低了电导率。据信这增加了溶液粘度,该溶液粘度降低了溶液中与所测电导率有关的离子物质的迁移率。

[0021] 本发明采用电吹工艺从具有低电导率的聚合物溶液中将弱相互作用聚合物纺成纤维或纤维网。

[0022] 用于制备商业数量和基重的纤维层的方法公开于国际公布号 W02003/080905(美国序列号 10/822,325)中,该专利据此以引用方式并入。图 1 为可用于实施本发明方法的电吹设备的示意图,该方法采用如国际公布号 W0 2003/080905 中所述的电吹法(或“电吹纺丝法”)。此现有技术的电吹方法包括:将溶剂中的聚合物溶液从储罐 100 通过喷丝头 102 送入施加了高电压的纺丝喷嘴 104,当聚合物溶液离开纺丝喷嘴 104 的同时将压缩气体或吹入气体通过吹入气体喷嘴 106 导向聚合物溶液从而形成纤维,并在由真空室 114 和鼓风机 112 形成的真空下于接地的收集器 110 上收集纤维以形成纤维网。这些纤维可以连续或非连续的形式来使用。

[0023] 收集设备优选地为传送收集带,其设置在喷丝头 102 和收集器 110 之间的静电场

内。收集后,将纤维层导向收集器 110 下游侧上的收卷辊并旋拧在所述收卷辊上。任选地,可将纤维网沉积到布置在传送收集带上的多种多孔疏松布材料的任何一种上,诸如纺粘非织造物、熔喷非织造物、针刺非织造物、织造织物、针织织物、开孔薄膜、纸材以及它们的组合。

[0024] 任选地,第二气体可接触喷丝头下游的纤维以帮助从纤维中馏出溶剂。当以高通过速率电吹纤维时,必须将大量的溶剂从成纤聚合物溶液中移除。可将第二气体设置为冲击纤维或可用作吹扫气体以帮助将溶剂从整个纺丝区域中移除。

[0025] 本发明的聚合物为具有小于约 3 的介电常数的弱相互作用聚合物。这些聚合物通过弱分散力相互作用。这些聚合物一般包括烃聚合物。适用于本发明的烃聚合物的实例包括聚烯烃、聚二烯烃和聚苯乙烯。聚烯烃的实例包括聚乙烯、聚丙烯、聚(1-丁烯)、聚(4-甲基-1-戊烯)以及它们的共混物、混合物和共聚物。在本发明的方法中,通常每次使用这些聚合物中的至少一种,更通常的是每次使用这些聚合物中的仅一种。

[0026] 可用于溶解本发明聚合物的合适的溶剂包括介电常数小于约 3 的弱相互作用溶剂。这些溶剂通过弱分散力相互作用。可通过选择溶解度参数与聚合物类似的溶剂来确定聚合物的溶剂。一类典型的弱相互作用溶剂为烃溶剂。烃的实例为戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯和萘烷。聚合物纺丝溶液的实例包括溶解于对二甲苯或癸烷溶剂中的聚乙烯、溶解于对二甲苯或甲基环己烷溶剂中的聚丙烯、溶解于甲基环己烷或环己烷溶剂中的聚(4-甲基-1-戊烯)、以及溶解于甲苯或萘烷中的聚苯乙烯。

[0027] 聚合物溶液可以一定的排放速率通过喷丝头的纺丝喷嘴进行纺丝,该排放速率介于约 0.1 至约 100 毫升/分钟/孔之间,更有利的是介于约 1 至约 100 毫升/分钟/孔之间,还更有利的是介于约 6 至约 100 毫升/分钟/孔之间,并且最有利的是介于约 10 至约 100 毫升/分钟/孔之间。

[0028] 吹入气体可选自空气、氮气、氩气、氦气、二氧化碳、烃、卤化碳、卤代烃、以及它们的混合物。在约环境温度至约 300°C 的温度下,以约 50 至约 340 米/秒的流速注入吹入气体。

[0029] 所制备的纤维具有优选地小于 1,000 纳米、更优选地小于 800 纳米并且最优选地小于 500 纳米的数均纤维直径。这些纤维可具有基本上圆形的横截面形状。

[0030] 电场可具有约 10 至约 100kV 的电势。电场可用于产生电晕电荷。

[0031] 可将纤维收集成包含连续的、圆横截面的弱相互作用聚合物纤维的纤维网,这些聚合物纤维具有小于约 1,000 纳米的数均纤维直径。

[0032] 第二气体可选自空气、氮气、氩气、氦气、二氧化碳、烃、卤化碳、卤代烃、以及它们的混合物。在约环境温度至约 300°C 的温度下,以约 50 至约 340 米/秒的流速注入第二气体。

[0033] 测试方法

[0034] 纤维直径按如下方法测量。对每个细旦纤维层样本拍摄二至三个扫描电镜 (SEM) 图像。由照片测量清晰可辨的细旦纤维的直径并进行记录。不包括瑕疵(即,细旦纤维的凸块、聚合物球、细旦纤维的交叉处)。计算每个样本中约 50 至 300 根纤维的数均纤维直径。

实施例

[0035] 使用上述一般方法和设备制备纤维实施例,其中具体变化如下所述。

[0036] 实施例 1

[0037] 使用回流冷凝器将得自 Mitsui Chemical 的介电常数为 2.1 的聚(4-甲基-1-戊烯)(DX820)的 8 重量%的溶液溶解于甲基环己烷中。用磁力搅拌器搅拌热溶液。将均相溶液转移到密封玻璃容器中并运送至纺丝室。将溶液转移到纺丝室的储液器中并密封。使用具有 0.4064mm 内径的单纺丝喷嘴的喷丝头。用转筒收集器收集样本。将喷丝头置于 100kV 的负电势下。将收集器接地。纺丝喷嘴出口至收集器表面的距离为 35cm。吹入气体使用空气。第二气体使用氮气以控制纺丝室内的相对湿度(RH)和温度。氮气的流量应足以防止纺丝室中的溶剂蒸汽浓度超过爆炸下限。将相对湿度控制为小于 10%。实验期间的纺丝室温度接近 25℃。使用 0.377MPa 的氮气压力保持 1.6 毫升/分钟/孔的溶液流速。控制吹入气体以将出口速率保持在大约 150 米/秒。吹入气体的温度接近 25℃。一旦溶液开始流动,就可在喷流中观察到纤维。纤维沉积在转筒上的长条中。测得这些纤维的数均纤维直径为 391 纳米。

[0038] 实施例 2

[0039] 使用回流冷凝器将得自 DOW 的介电常数为 2.5 的聚苯乙烯(DOW 685D)的 9 重量%的溶液溶解于甲苯中。用磁力搅拌器搅拌热溶液。将均相溶液转移到密封玻璃容器中并运送至纺丝室。将溶液转移到纺丝室的储液器中并密封。使用具有 0.4064mm 内径单纺丝喷嘴的喷丝头。用转筒收集器收集样本。将喷丝头置于 100kV 的负电势下。将转筒收集器接地。纺丝喷嘴出口至收集器表面的距离为 51cm。吹入气体和第二气体使用空气以控制纺丝室内的相对湿度和温度。将相对湿度控制为小于 20%。实验期间的纺丝室温度接近 26℃。使用 0.135MPa 的氮气压力保持 1.27 毫升/分钟/孔的溶液流速。控制吹入气体以将出口速率保持在大约 85 米/秒。吹入气体的温度接近 26℃。一旦溶液开始流动,就可在喷流中观察到纤维。纤维沉积在转筒上的长条中。测得这些纤维的数均纤维直径为 403 纳米。

[0040] 实施例 3

[0041] 使用回流冷凝器将得自 DuPont 的介电常数为 2.2 的 Engage 8400(乙烯辛烯共聚物)的 11 重量%的溶液溶解于甲基环己烷中。用磁力搅拌器搅拌热溶液。将均相溶液转移到密封玻璃容器中并运送至纺丝室。将溶液转移到纺丝室的储液器中并密封。使用具有 0.4064mm 内径单纺丝喷嘴的喷丝头。用转筒收集器收集样本。将喷丝头置于 100kV 的负电势下。将收集器接地。纺丝喷嘴出口至收集器表面的距离为 30cm。吹入气体使用空气。第二气体使用氮气以控制纺丝室内的相对湿度和温度。氮气的流量应足以防止纺丝室中的溶剂蒸汽浓度超过爆炸下限。将相对湿度控制为小于 9%。实验期间的纺丝室温度接近 29℃。使用 0.308MPa 的氮气压力保持 12.6 毫升/分钟/孔的溶液流速。控制吹入气体以将出口速率保持在大约 156 米/秒。吹入气体的温度接近 28℃。一旦溶液开始流动,就可在喷流中观察到纤维。纤维沉积在转筒上的长条中。测得这些纤维的数均纤维直径为 502 纳米。

[0042] 聚合物溶液导电性的缺乏通常会使这些聚合物溶液难以进行静电纺纱。然而,通过使用电吹法中可用的吹入气体可将这些类型的聚合物溶液电吹成纤维。吹入气体的存在对于纤维的形成具有重要的作用。电场的存在有助于纤维彼此排斥并使纤维沉积在收集器上后形成均匀的纤维网。

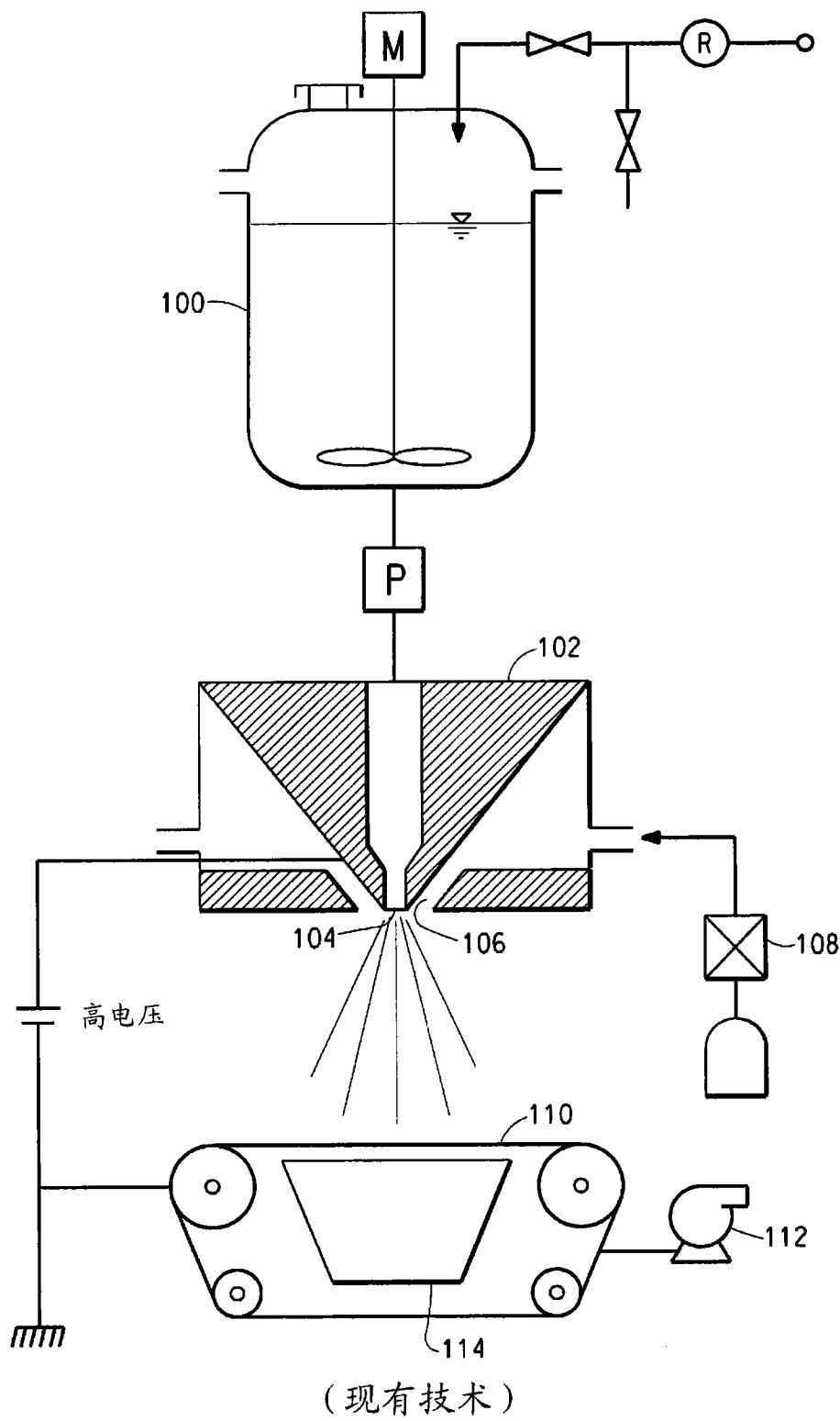


图 1