

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

D04H 1/54

D01F 6/46

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93119723.6

[45]授权公告日 1999年12月22日

[11]授权公告号 CN 1047635C

[22]申请日 93.10.30 [24]颁证日 99.10.2

[21]申请号 93119723.6

[30]优先权

[32]92.10.30 [33]US[31]07/968,766

[73]专利权人 黑蒙特股份有限公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 库马尔·奥加尔

迈克尔·E·斯特拉辛尼克

[56]参考文献

CN1046916A 1990.11.14 C08K5/524

CN1060481 1992.4.22 C08L23/10

审查员 21 13

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 陈文青

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 由丙烯聚合物材料及烯炔聚合组合物共纺纤维制得无纺布材料

[57]摘要

本发明阐述了一种无纺布材料,它包括丙烯聚合物材料与烯炔聚合物材料混合共纺的纤维。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种无纺布材料, 其特征在于, 制备纤维的混合物包括(A)5 — 95%的丙烯聚合物材料, 该材料选自下述一组物质: 具有等规度指数大于 90 的结晶丙烯均聚物和乙烯含量少于 10%的丙烯-乙烯共聚物, 和(B)95 — 5%的聚烯烃材料, 它选自下述一组材料:

(1)实质上由下述物质形成的无规丙烯三元共聚物:

(a) 85 — 96%丙烯,

(b) 1.5 — 5%乙烯, 和

(c) 2.5 — 10% C_{4-8} α -烯烃;

(2)实质上含下述物质的一种丙烯聚合物混合物:

(a)30 — 65%的丙烯和一种 C_{4-8} α -烯烃的共聚物, 该共聚物含有 80 — 98%的丙烯, 和

(b)35 — 70%的丙烯, 乙烯或必要时和一种 C_{4-8} α -烯烃的二元或三元共聚物;

(3)实质上含有下述组份的聚丙烯组合物:

(a)30 — 60%的线性低密度聚乙烯, 和

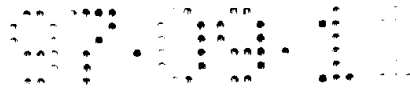
(b)40 — 70%的一种或多种丙烯结晶共聚物, 该共聚物含一个或多个共聚单体, 共聚单体选自乙烯或 C_{4-8} α -烯烃, 或二者的混合物; 和

(4)实质上含下述物质的聚丙烯组合物:

(a)10 — 50%等规度指数大于 80 的聚丙烯或丙烯与乙烯或一个 C_{4-8} α -烯烃或二者并用的共聚物, 它含有 80%以上的丙烯, 其等规度指数大于 80,

(b) 5 — 20 份半结晶共聚组份, 它在室温或常温下不溶于二甲苯, 及

(c)40 — 80%的乙烯共聚组份, 它是乙烯, 丙烯或一种 C_{4-8} α -烯烃共聚而成, 必要时也可与少量的二烯共聚, 该共聚组份含



有少于40%的乙烯或 C_{4-8} α -烯烃或其二者之混合物,它在室温下溶于二甲苯,特性粘度为1.5—4 dl/g,其中(b)和(c)组份的总量为烯烃聚合物组份的50%至90%,(b)/(c)的重量比小于0.4。

2.根据权利要求1所述的无纺布材料,其特征在于,其中所述的纤维小于10旦。

3.根据权利要求2所述的无纺布材料,其特征在于,其中的烯烃聚合物材料(B)是(1)。

4.根据权利要求3所述的无纺布材料,其特征在于,其中(B)(1)的含量是10—70%。

5.根据权利要求2所述的无纺布材料,其特征在于,其中的烯烃聚合物材料(B)是(2)。

6.根据权利要求5所述的无纺布材料,其特征在于,其中(B)(2)的含量为10—70%。

7.根据权利要求2所述的无纺布材料,其特征在于,其中所述的烯烃聚合物材料(B)是(3)。

8.根据权利要求7所述的无纺布材料,其特征在于,其中(B)(3)的含量为10—70%。

9.根据权利要求2所述的无纺布材料,其特征在于,其中所述的烯烃聚合物材料(B)是(4)。

10.根据权利要求9所述的无纺布材料,其特征在于,其中(B)(4)的含量为10—70%。



说 明 书

由丙烯聚合物材料及烯烃聚合物 组合物共纺纤维制得无纺布材料

本发明涉及由丙烯聚合材料及烯烃聚合组合物共纺纤维制成的无纺布材料。

在该技术领域中含有种种热塑性纤维的无纺布材料广为人知。除了在诸如模压件之类结构元素方面的重要用途外，聚丙烯还是制作纱线机织和无纺布材料主要的纤维材料。为了利用其强度、高熔点和化学惰性以及低成本，一般用于上述用途的聚合物都是结晶的均聚聚丙烯。但是，由聚丙烯纤维制得的纺织材料，如无纺布材料其性能，一般都不能满足要求，诸如柔软性和悬垂性能等。

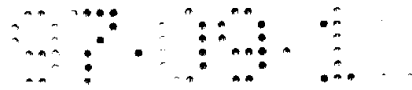
现已知道，以熔点低于聚丙烯的聚烯烃与聚丙烯共纺的纤维制成无纺布材料，可以避免或减少迄今无纺布材料存在的上述问题或其他缺点。

本发明的目的在于提供具有改善的强度、悬垂性、柔软性和粘合性能的无纺布材料。

因此，本发明提供了一种具有更好的强度、悬垂性、柔软性和粘合性能的无纺布材料，制备纤维的混合物包括(A) 5-95%的丙烯聚合物材料，该材料选自下述一组物质：具有等规指数大于 90 的结晶丙烯均聚物和乙烯含量少于 10% 的丙烯-乙烯共聚物，和 (B)95-5% 的聚烯烃材料，它选自下述一组材料：

(1)实质上由下述组份形成的无规三元共聚物：

- a)85 — 96%丙烯，
- b)1.5 — 5%乙烯，以及
- c)2.5 — 10% $C_4 - 8$ α -烯烃，



(2)实质上由下列组份形成的聚丙烯组成物:

(a)30 到 65%的含 80 — 98%丙烯的丙烯与 $C_4 - 8 \alpha$ -烯烃共聚物, 和

(b)35 — 70%的丙烯与乙烯及必需时 $C_4 - 8 \alpha$ -烯烃的共聚物或三元共聚物,

(3)实质上由下列组份形成的聚丙烯组成物:

(a)30 — 60%的线性低密度聚乙烯(LCDPE)以及

(b)40 — 70%的丙烯与下述一个或多个共聚单体形成的一种或一种以上的丙烯结晶共聚物, 这些共聚单体选自乙烯或 $C_4 - 8 \alpha$ -烯烃或者它们的混合物,

(4)实质上由下列组份形成的聚丙烯组成物:

(a)10 — 50%的等规度指数大于 80 的丙烯聚合物或者含丙烯 80%以上的丙烯与乙烯或 $C_4 - 8 \alpha$ -烯烃或其混合的共聚物, 其等规度指数大于 80 ,

(b)5 — 20%半结晶共聚物组份, 该共聚组份在室温或常温下不溶于二甲苯, 以及

(c)40-80 % 的乙烯共聚组份, 它是乙烯, 丙烯或一种 $C_4 - 8 \alpha$ -烯烃共聚而成, 必要时也可与少量的二烯共聚, 该共聚组份含有少于 40 % 的乙烯或 $C_4 - 8 \alpha$ -烯烃或其二者之混合体, 它在室温下溶于二甲苯, 特性粘度为 1.5-4dl/g , 其中(b)和(c)组份的总量为烯烃聚合物组份的 50 % 至 90 % , (b)/(c)的重量比小于 0.4 .

图 1 显示对对照样 1,即结晶丙烯均聚物熔纺纤维, 和本发明的实施例 1 即 90%结晶丙烯均聚物和 10%含有 25%丙烯-乙烯共聚物和 75%的乙烯丙烯共聚物减粘裂化至 MFR(熔融流动速度)为 40 共纺纤维之间的纤维粘合强度和纤维收缩对于温度和函数关系。

图 2 显示对对照样 1 即结晶丙烯均聚物纤维和本发明的实施例 2 即 80%结晶丙烯均聚物和 20%含有 50%丙烯一个烯共聚物和 50%丙烯-乙烯共聚物的烯烃聚合物的混合物, 减粘裂化至 MFR40 共

纺纤维之间的纤维粘合强度和纤维收缩对于温度的函数关系。

图 3 显示对对照样 1 即结晶丙烯均聚物纤维和本发明实施例 3, 即 80% 结晶丙烯均聚物 20% 含有 50% 丙烯—丁烯共聚物和 50% 丙烯—乙烯共聚物的减粘裂化至 MFR400 的混合物共纺纤维之间, 纤维粘合强度和纤维收缩对于温度的函数关系。

除非另有说明, 本申请所有的百分率和份数均以重量计。

用于本发明的组份(A)可以是等规度指数大于 90。较好则大于 96 结晶丙烯均聚物或是等规度指数大于 85 的丙烯与乙烯的共聚物, 其乙烯组份少于 10%, 较好则少于 5%。

用于本发明的烯烃聚合物材料, 组份(B)是选自下列物质:

(1) 实质上含由下述物质组成的无规三元共聚物:

(a) 85—90% 丙烯, 较好的是约 90—95%, 最好为约 92—94%,

(b) 1.5—5% 乙烯, 较好的是约 2—3%, 最好是约 2.2—2.7%, 以及

(c) 约 2.5—10%, 较好是约 4—6%, 最好为 4.4—4.6 的 $C_{4-8}\alpha$ —烯烃, 其中丙烯共聚单体的总浓度为约 4—15%。

(2) 实质上由下列材料组成的聚丙烯组成物:

(a) 30—65%, 较好为 45—65% 丙烯与 $C_{4-8}\alpha$ —烯烃共聚物, 该共聚物中含有 80—98%, 较好的是 85—95% 的丙烯成份。

(b) 35—70%, 较好的是约 35—55% 丙烯与乙烯共聚物或与第三单体的三元共聚物, 该第三单体为 $C_{4-8}\alpha$ —烯烃。其中当(b)是三元共聚物时, 共聚单体, 即乙烯和 $C_{4-8}\alpha$ —烯烃的总含量为 2—10%, 较好的是 3—8%, 乙烯组份较好的是 1—3%, 当(b)是共聚物时, 乙烯的含量为 7—9%。

(3) 实质上由下述材料组成的丙烯聚合体共混物:

(a) 30—60%, 较好的是 40—60% 的线性低密度聚乙烯

(LIDPE),其融化指数E(根据ASTM D-1238测定MIE)为0.1—15,较好为0.5—5,其密度为约0.94—0.90,较好的是0.94—0.91,最好是0.93—0.915,它宜含有3—20%,最好为5—15%的一种或多种共聚单体,该共聚体选自 C_3 — C_{12} ,较好的是 C_4 — C_8 的 α -烯烃。及

(b)40—70%,较好是40—60%一种或多种结晶丙烯共聚物,由乙烯或 C_4 — C_8 α -烯烃或其混合中选择一种或多种作为共聚单体,其中这一种或多种共聚单体含量为5—20%,较好者为8—15%,其中在50℃的正己烷中可萃取的量少于%,较好者应少于5.5%,最好少于3%。

(4)实质上由下述材料组成的丙烯聚合体共混物:

(a)10—50%,较好是10—40%,最好是20—35%的丙烯均聚物,其等规度指数宜为35—98%,或是选自下述共聚物中的一种共聚物:(i)丙烯和乙烯,(ii)丙烯、乙烯和 $CH_2=CHR$ α -烯烃,其中R是 C_2 — C_3 的直链或支链烷基,以及(iii)丙烯和上述(a)(ii)所定义的 α -烯烃,此处所说的共聚物宜含90%,其等规度指数大于80。

(b)5—20%,较好为约7—15%的半结晶、基本线性共聚物组份,由差示扫描量热器(DSC)测得其结晶率为约20—60%,该共聚物系选自:(i)乙烯和丙烯,其中乙烯成份大于55%;(ii)乙烯、丙烯和上述(a)(ii)中所定义的 α -烯烃, α -烯烃含量为1—10%,和乙烯的含量为55%—98%,较好为80—95%;(iii)乙烯和(a)(ii)所定义的 α -烯烃,该 α -烯烃的含量为55—98%,较好为80—95%,该共聚物在室温或常温下不溶于二甲苯,以及

(c)40—80%,较好为50—70%的共聚物组份,它选自:(i)乙烯和丙烯的共聚物,它含有20%到不足40%,较好为20—38%,最好为25—38%的乙烯;(ii)乙烯、丙烯和(a)(ii)所定义的 α -烯烃的共聚物,其中 α -烯烃的含量为1—10%,较好为1—5%,乙烯和 α -

烯烃的总含量为 20% 到不足 40%；(iii) 乙烯及 (a)(ii) 所定义的 α -烯烃， α -烯烃的含量为 20% 至不足 40%，较好为 20—38%，最好为 25—38%，必要时也可含有 0.5—10%，较好 1—5% 的二烯，该共聚物组份在常温下溶于二甲苯，其特性粘度为 1.7—3.0 dl/g。(b) 和 (c) 总量约为烯烃聚合物组份的 65—80%，(b)/(c) 的重量比宜为 0.1—0.3，该 α -烯烃单元或乙烯单元，或者，当两者同时存在时，乙烯— α -烯单元的总量为 15—35%。乙烯或 C_{4-9} α -烯烃或两者 (b+c) 的总含量少于 50%，较好的是 20—45%。

组份 (B)(4) 具有至少一个 DSC 熔融峰，其温度高于 120 °C，以及还有至少一个玻璃转变点，其温度在 -10 至 -35 °C 之间，此外，(B)(4) 组份弯曲模量小于 150 MPa，一般在 20—100 MPa 之间；屈状抗张强度为 10—20 MPa，断裂伸长大于 400%；75% 应变时的张力定型为 20—50%；邵氏 D 硬度为 20—35；雾值小于 40%，较好者小于 35%，当在 -50 °C 下进行伊佐德冲击试验时，不断裂（无脆性冲击破坏）。制备混合物组份 (B) 中重要的 C_{4-9} α -烯烃包括丁烯-1，戊烯-1，己烯-1，4-甲基戊烯-1 及辛烯-1。其中丁烯-1 最理想。

若用二烯类时，则一般为丁二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯或乙叉，降冰片烯二烯类单体。

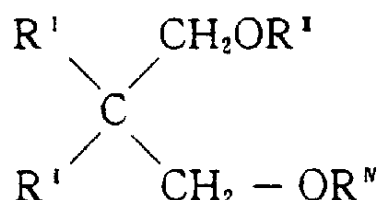
用于制备本发明无纺织材料纤维的组份是，5—95% 结晶丙烯聚合物材料，组份 (A)，与上述烯烃聚合物材料 (B) 混和，组份 (A) 的含量 30—95% 时更好含量在 50—95% 时则最好。

本发明无纺织材料所用纤维中生产中重要的丙烯聚合物和烯烃聚合物材料制定如下，在链烯烃聚合物的场合一般用序列聚合法，在 Ziegler-Natta 立体空白催化剂存在下，使有关的单体进行聚合，催化体系的固体催化成份以活性的卤化镁为担体。重要的是，这种固体催化剂组份应含有钛化合物，而该钛化合物至少含一个卤

一钛键，此外，还有一个供电子化合物，该共电子化合物被支持在活性二卤化镁上。用于制备丙烯聚合物的这类催化体系的特征是，在最佳工艺条件下，它所产生的聚丙烯等规度指数大于 95%，大于 95% 则更好。具有这类特征的催化剂系统在专利文献中是常常被提到的，该催化体系的特殊优点于 U. S. P. 4,339,054, 4,472,524 和 4,473,660 及 E. P. 45,977 等专利中都有描述。

用于该催化剂系统的固体催化剂组份包括：作为电子供体化合物，在醚、酮、内酯；含 N、P 和 / 或 S 的化合物，以及单羧酸和二羧酸的酯。特别有用的电子供体是邻苯二酸酯，如邻苯二酸二异丁酯、二辛酯及二苯酯以及邻苯二酸苄丁酯；丙二酸二异丁酯和二乙酯等丙二酸酯；烷基马来酸酯及碳酸芳酯和烷酯，如碳酸二异丁酯，碳酸乙苯酯及碳酸二苯酯；琥珀酸酯，诸如琥珀酸单乙酯和二乙酯。

其它特定适合的电子供体是有下式结构的醚类化合物：



其中 R^I、R^I 可相同或不同，为 C₄₋₁₈ 直链或支链烷基，C₄₋₁₈ 环烷基或 C₆₋₁₈ 芳基；R^I 和 R^N 可相同或不同，为 C₁₋₄ 直链或支链烷基。这类醚及其制备方法于 U. S. P 5,095,153 有描述，在此揭出以备参考。这类醚化合物的例子包括 2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷，2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷及 2-异丙烯-2-环戊基-1,3-二甲氧基丙烷。

具有担体的催化剂组份的制备为，将通常的无水二卤化镁即含水量少于 1% 的未活性二卤在镁，钛化合物和电子供体化合物一起研磨，其条件应是以使二卤化镁活化。然后在 90—135 °C 温度下用过量的 TiCl₄ 对研磨产物处理 1 次或多次，并用烃类（例如己烷）反复洗至洗液中无氯离子为止。

或者，用传统方法使无水卤化镁预活化，然后用含有电子供体化合物的过量 TiCl_4 溶液在 $80-135\text{ }^\circ\text{C}$ 下处理。重复用 TiCl_4 处理，然后用己烷或其它合适的烃类溶剂洗涤固体以除去微量未反应的 TiCl_4 。用含卤钛化合物，较好的是 TiCl_4 处理镁化合物便能就地形成二卤化镁化合物或其络合物。

另一种方法是，以二氯化镁和醇作用如乙醇、丙醇、丁醇、异丁醇和 2-乙基己醇等，形成一种加成物，最好是球形颗粒状，其中二氯化镁和醇的摩尔比为 $1 : 1-1 : 3$ ，然后用过量的含电子供体的 TiCl_4 溶液进行处理。处理温度在 $80-120\text{ }^\circ\text{C}$ 之间分离出固体用 TiCl_4 处理。再次分离出固体并用烃类洗涤至洗液中检不出氯离子为止。

尚有另一个方法，在上述的反应条件下，用过量的含有电子供体化合物的 TiCl_4 溶液处理烷氧基镁化合物和烷氧基氯化镁化合物（根据 USP 4,220,554 所述的方法来制备烷氧基氯化镁化合物，此处引述以为参考）。

在固体催化剂组份中，Ti 化合物，以 Ti 表示的含量为 $0.5-10\%$ （重量）；固定在固体对应物（内部供体）上的电子供化合物的量为二卤化镁的 $5-20\%$ （摩尔）。用于制备固体催化剂组份的有效钛化合物是钛的卤化物及钛的烷氧基卤化物。四氯化钛是较合适的化合物。三卤化钛和诸如 TiCl_3OR （其中 R 是苯基）的钛的烷氧基卤化物也可得到满意的结果。

除了上述可形成活性二卤化镁的反应以外，文献中还有其它一些反应可用卤化物外的镁化合物，如烷氧基镁化合物和碳酸镁制得到活性形式的二卤化镁。

固体催化剂组份中的活性形式的二卤化镁由固体催化剂的 X-射线光谱来确证，它表现为非活性二卤化镁（比表面积少于 $3\text{ m}^2/\text{克}$ ）X-射线光谱中应有的高强度衍射线的消失，而代之以相对于非

烷化合物是具有 $\text{Si}-\text{OR}$, $\text{Si}-\text{OCOR}$ 或 $\text{Si}-\text{NR}_2$ 键的化合物, 其中 R 是 C_{1-20} 烷基, C_{2-20} 烯基, C_{6-20} 芳基, C_{7-20} 芳烷基或 C_{5-20} 环烷基, 以 $\text{Si}(\text{N})$ 作为中心原子。这类化合物于 USP 4,472,524、4,522,930、4,560,671、4,581,342、4,657,882 及 E. P. 第 45976 和 45977 号有揭示。合适的有机硅烷化合物包括(叔丁基) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, (环己基) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 及(苯基) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 。

具有上述分子式的 1,3-二醚也可以使用, 它们也有其优点。若内供体是这些二醚中的一种, 则外供体可以不用。

该无规结晶共聚物组合物的聚合, 至少分两个阶段进行, 以便使组份(a)和(b)及必要性(c)能分别在不同的阶段中形成, 在后继阶段操作中, 前一阶段制备的聚合体和所用的催化剂仍然存在, 亦即, 第二阶段无需补加催化剂。

例如, 可在前一个步骤制备组份(b), 而组份(a)则可在后一个步骤中制备。制备组份(a)和(b)的顺序并不重要。

聚合反应可按已知技术分批进行或连续进行, 并用惰性气体保护, 单体为液相或气相, 或两者均有。并且必要时还可能有惰性烃类溶剂的存在, 温度为 20—100 °C, 较好为 50—80 °C, 压力一般为常压至 1000 psi, 较好为 200—500 psi, 聚合在液相进行, 以及常压至约 600 psi 下进行气相聚合。气相聚合反应较好, 一般滞留时间为 75 分钟至 6 小时。

如有必要, 则可加入氢作为链转移剂, 以降低聚合物的分子量。

催化剂可用少量有关的烯烃单体进行预处理(预聚合反应), 保持催化剂在烃类溶剂中以悬浮状态存在, 在 60 °C 或低于 60 °C 下进行足够时间的聚合, 以生成 0.5—300, 较好的是 50—300 倍于催化剂重量的聚合物。预聚合反应亦可在液相单体或气相单体状态进行, 在此情况下, 生成高达 1000 倍于催化剂重量的聚合物。

由于组份(a)和(b)以及必要时(c)以聚合反应直接制得,所得的烯烃聚合物材料组合物即是聚合时产生的颗粒形式。组份(A)和(B)充分相混合,所以聚丙烯组合物可直接用于生产纤维而无需聚合反应后处理,如成粒。

相宜的烯烃聚合物材料呈球形式惰球形颗粒,其直径为 0.5—7 mm,最好具有狭窄的粒径分布,至少 90%的颗粒直径在 0.5—5.5 mm 之间。按照 U. S. P. 4,472,524 所述的催化剂系统可得到这样的粒聚合物,这里引用的供参考。

用于本发明混合物的结晶丙烯聚合物材料较好的是“减粘”聚合物,以前述的球形颗粒制得,其熔融流动速率(MFR,根据 ASTM D-1238,在 230 °C, 2.16 kg 下测得)一般为 5—400,较好为 10—200,最好为 20—100,减粘前的初始 MFR 应为 0.2—20,最好为 0.5—3。

烯烃聚合物材料宜为“减粘”聚合物,其融化流动速率(MFR,根据 ASTM D-1238),在 230 °C 2.16 kg 下测量)为 5—1000,较好的是 10—400,最好是约 30—4000,但组份(B)(4)除外,其较好的 MFR 为 10—40,原始的 MFR 为 0.5—10,较好的是 0.5—3。

所用的特定的丙烯和烯烃聚合物材料的 MFR,随制备无纺布的工艺而异。例如,当在熔吹工艺制备无纺材料时,混合物的 MFR 为 40—400,使用的组份(B)(4)则不同,它一般是 10—40 MFR。

另外,组份(A)和(B)可在聚合反应器中直接生产出来,并具有相宜的 MFR。必要时,可分别对组份(A)和(B)进行减粘处理,也可以在它们相互存在时进行减粘处理。

对丙烯聚合物材料(或烯烃聚合物材料)的减粘处理方法为领域中技术人员所熟知。一般处理过程如下:以“聚合产品”形式,例如从聚合反应器中出料的薄片、粉末或球形粒子或丸化成形,或喷洒于,或混合于助老剂或游离基发生。例如液体或粉末形式的过氧化

狐或过氧化物/聚丙烯浓缩体如 Xantrix 3024 过氧化物浓缩物(美国黑蒙特(HIMONT)公司生产)。然后将丙烯聚合物材料或烯烃聚合物材料及过氧化物输入一种装置(挤压机)中进行热塑合并挤出之。根据所选择的特定过氧化物(即,以挤出机的工作温度下过氧化物半衰期为基础)控制滞留时间及温度,使聚合物链裂解至所需的程度。最终的结果使聚合物的分子量分布变窄,并减降低总平均分子量,从而增加原聚合的 MFR。例如,具有分数 MFR(即 MFR 小于 1)的聚合物或 MFR 为 0.5—10 的聚合物可以通过选择过氧化物种类、挤出机温度及挤出机滞留时间选择性减粘至 MFR15—50,较好为 28—42,例如约 35 而不会使实验过度。在处理含乙烯共聚物时,必须十分小心,避免交联的发生;一般地,在共聚物中乙烯含量足够低时可以容易地避免交联的发生;一般地,在共聚物中乙烯含量足够低时可以容易地避免交联发生。

过氧化物的分解速率用半衰期来表示,即半衰期即在所给定的温度下一半过氧化物分子分解所需的时间。据报道,(USP 4,451,589)例如用 Lupersol 101 过氧化物在典型的挤出机丸化条件下(450 F, 2.5 分钟的滞留时间)丸化后令有 $2 \times 10^{-13}\%$ 过氧化物残留。

一般而言,助老剂反应干扰常规使用的聚丙烯稳定剂或受到它的不良影响,它反在分解时有效地产生自由基以引发聚丙烯的降解。然而在聚合物制备挤出温度下助老剂应有足够短的半衰期,以使在被挤出挤压机前完全反应掉。物相宜的是,550 F 时,其在聚丙烯中的半衰期要小于 9 秒,这样至少 99% 助老剂在挤出机 1 分钟滞留时间前就在熔融地聚合物中反应掉。这类助老剂包括(仅是例举不限于此):2,5—二甲基—2,5—二(过氧叔丁基)己烷 03 及 4—甲基—4—过氧叔丁基—2—戊酮(例如, Lupersol 130 及 Lupersol 120 过氧化物,由 Lucidol Diviscion, Penwalt 公司生产), 3,6,6,9,9,

—五甲基—3—(乙酸乙酯)—1,2,4,5—四氧环壬烷(例如 USP—138 过氧化物, Witco 化学公司生产)及 1,1'—二(过氧叔丁基)二异丙基苯 9 例如, Vulcup R 过氧化物, 由 Hercules 公司生产)。较好的自由基源助老剂的浓度为聚合物重量的 0.01—0.4%。当将过氧化物喷于或混入丙烯聚合物时, 最好用 Lupersol 101 过氧化物, 当于 230 °C 被送入挤压机前, 其浓度为约 0.1%(重量), 在挤压机中的滞留时间为约 2—3 分钟。在有机过氧化物存在下挤压处理含丙烯聚合物以增加熔融流速(MFR)并减少粘度的工艺过程, 在该技术领域已很熟知, 例如 USP 3,862,265; 4,456,589 和 4,578,430 已作了揭示。

结晶聚丙烯和聚乙烯材料混和物的制备可以用物理混合法或以多步连续聚合法进行之在多步聚合方法中, 结晶聚丙烯材料在至少一个步骤中形成, 聚烯烃材料在至少另一个步骤中形成这样的混合物可通过现有任何已知的纺丝技术纺成纤维。由于这两种材料可加热塑化并在合适的温度条件下熔融, 纤维的制造宜采用熔纺工艺而不宜用溶剂纺丝过程。

在熔纺工艺中, 聚合物在挤压机中加热至熔点, 在高压下用计量泵将融体以恒空速度压过多孔纺丝板。一般说来, 流动性的熔融聚合物由纺丝板出来垂直向下移动, 进入冷却气流, 一般为空气流。聚合物熔体细流因冷却而固化形成细丝, 并被汇集在一起, 绕于简管上, 或者补成纤维网片并粘结起来。必要时, 用蒸气或诸如 CO₂, 氮气等惰性气体将挤压机中的聚合物融体保护起来, 防止氧气的作用。

本发明的无纺织材料可以用通常的纺粘工艺, 熔喷工艺或者通机核成网, 或气流成网工艺将短纤维制成网片。制造本发明无纺织材料的纤维规格一般小于 10 旦, 较好的是 2—4 旦。小于 2—0.4 旦者亦在本发明的范围以内。

在制备用于本发明无纺织材料的纤维时，也可用这方面常用的添加剂，与聚合物进行混合。这类添加剂包括稳定剂、抗氧剂、防滑移剂、阻燃剂、润滑剂、填料、着色剂、抗静电剂及防污剂之类。

本发明的无纺织材料用作个体卫生用品，例如婴儿护理及成人失禁护理产品，保护性外套，例如外科手术袍及鞋套以及其它一次性使用的医疗和衣着产品。

下列实施例仅用于说明，本发明及权利要求，但并不限于此。

下表中所列的物理性质数据系用下列方法测定的。

<u>性 质</u>	<u>方 法</u>
熔融流动速率，g/10 分钟	ASTM-D 1238, 条件 L
抗拉强度，MD/CD	ASTM 1682
断裂伸长 %	ASTM 1682
弯曲长度 MD/CD	ASTM 1682

本发明的组份可用一般的工艺制备，该工艺包括将下列实施例中所说的组份(A)和组份(B)与 lupersol 101 2,5-二甲基-2,5-二(过氧叔丁基)己烷及由 500 ppm Irganox 1076tqpgyjht 500 ppm 的硬脂酸钙组成的稳定剂包进行翻颠混合约 1 分钟，直至得到均匀的混合物。这样的混合物在 200—250 °C 下的挤压丸化，将丸粒用下述设备进行纺丝：

—具有 10—175 mm 直径的挤压螺杆，长度/直径比为 24—32 的挤压器和聚烯烃螺杆；

—计量泵；

—喷丝口温度为 190—300；

—熔体抽伸机构，其速率范围为 250—4000 米/分钟。将纤维以无规状态沉降在移动的多孔带上，形成纤维网，如此即成为无纺织材料，再将该网通过温度 90—145 °C，压力 10—100 pli(磅/英寸长)的两个压滚进行压合。

对照例 1

片状的结晶烯烃均聚物，从初始 MFR0.4 减粘为 MFR40，再依据上述方法纺成纤维。

对照例 2

将初始 MFR 为 5 的球粒状丙烯均聚物为 MFR 25，再以上述方法纺成纤维。

对照例 3

将乙烯含量为 3% 的乙烯-丙烯无规共聚物减粘至 40 MFR。再按上述一般方法纺成纤维。

对照例 4

30% 乙烯-丙烯无规共聚物和 70% 如对照例 2 所述的丙烯均聚物，按照上述对照例 3 的一般过程和组份来制备混合物，并依上述的一般方法纺成纤维。

实施例 1

将(A)90%对照例 1 的结晶丙烯聚物和(B)10%的乙烯聚合材料的混合物以上述一般方法制成纤维。其中烯烃聚合体以至少两步的顺序聚合制备，它含有 25% 的丙烯-乙烯共聚物(聚合单元重量比为 96:4)和 75% 的乙烯-丙烯共聚体(聚合单元重量地为 30:70)，原始 MFR0.8，减粘至 MFR40。

实施例 2

将(A)80%如对照例 1 的结晶丙烯均聚物与(B)20%的聚烯烃材料共混物按照上述一般方法纺制成纤维，该聚烯烃材料以两步连续聚合法制得，在第一步制成 50% 的丙烯-丁烯共聚物(聚合单元重量比为 90:10)，在第二步制成另外 50% 的丙烯-乙烯共聚物(聚合单元重量比为 95:5)，聚合体原始 MFR 5，减粘处理至 MFR40。

实施例 3

按照上述实施例 2 所述的一般方法和组份混和并纺制成纤维，但其中的组份(B)，即烯烃聚合体材料减粘至 MFR 400。

实施例 4

按照上述实施例 1 所述的一般方法和组份制成混合体并纺制纤维，但其中的组份(A)是 90% 上述对照例 2 的(A)组份而不是对照例 1 的，同时，其组份(B)则减粘至 MFR 400 而不是 MFR 40。

实施例 5

按照上述实施例 4 所述的一般方法和组份制备混合聚合物并纺制纤维，但混合聚合物含 70% 的组份(A)，和 30% 的组份(B)。

实施例 6

按照上述实施例 2 所述的一般方法和组份制备的混合聚合体纺制纤维，但其组份(A)为 90% 对照例 2，而不是 80% 对照例，并且进行(B)用 10% 而不是 20%。

实施例 7

按照上述实施例 6 所述的一般方法和组份制备混合聚合物并纺制纤维，但使用 70% 组份(A)和 30% 组份(B)，而不是象实施例 6 那样用 90% 组份(A)和 10% 组份(B)。

实施例 8

将(A)70% 对照例 2 所述的聚合体与(B)30% 含有 4% 乙烯，90% 丙烯和 6% 丁烯，并从初始 MFR 5 减粘处理至 MFR 40 的聚烯烃混和，并以上述一般的方法纺制成纤维。

粘合强度与收缩率

图 1—3 为 0—160 °C 范围后粘合强度(g)对收缩率(%)的关系。这些数据的获得是，先分别测定 0—160 °C 温度范围内各温度下的纤维的粘合强度和收缩率，然后取给定温度下的粘合强度和收缩率值对(x,y)来作图。

以对照例 1 和本发明实施例 1—3 制得的纤维每 200 根为一束。

每根单丝纤度为 2 旦，纺制和并丝条件为 2250 m/min。

为了得到形态稳定性好强度高的织物，需有高的粘合强度和低的收缩率。

从图 1—3 可见，与对照例 1 制得的纤维相比，本发明的混合物制得的纤维具有较好的粘合强度及较小的收缩率。当提高对照例 1 纤维的粘合强度，使之与实施例 1—3 混合物制得的纤维时，则其收缩率增加。

纺织粘无纺布——柔软性、悬垂性及其强度

由上述一般方法制备对照例 2—4 和本发明实施例 4—8 的聚合物的纺粘无纺布。以弯曲长度测定仅分别测定其纵向和横向(MD/CD)的柔软度和悬垂度，用强度测定仅测定织物的纵向横向(MD/CD)总强度。测度结果列于下述表 1。

表 1

性 质	树 脂							
	对照 2	对照 3	对照 4	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
弯曲度								
MD/CD @110°C	0.06/0.05	0.04/0.04	0.06/0.05	0.05/0.05	0.04/0.03	0.06/0.04	0.05/0.04	0.05/0.04
140 °C	0.09/0.08	0.07/0.04	0.08/0.06	0.07/0.06	0.07/0.05	0.08/0.06	0.07/0.07	0.08/0.06
抗张强度								
Str., MD/CD								
@110°C	4.4/2.5	4.0/2.7	4.0/3.2	5.4/4.6	4.5	3.1	4.1/3.2	4.8/3.4
140 °C	5.1/2.3	2.1/1.1	3.3/2.3	4.5/3.7	3.2/2.2	4.2/2.8	3.6/3.0	3.4/2.8

如上表所示，对照例 2 的纤维具有良好的总强度，但其余柔软度和悬垂度则不良，而如其高拉伸强度值(MD/CD)和低弯曲长度值(MD/CD)所显示的；对照例 3 之无纺布具有良好的柔软度和悬垂性，而总强度却很差；而且，无规共聚物混和纺丝，也不见有什么好处。其柔软性和悬垂性都有改善，而且，其总强度也有提高，正如其低弯曲长度及高的拉伸强度的说明的。

本发明的其它特征，优点和具体化方式对于本领域的熟练人员来说，只要读了前述说明，都是显而易见的。在这方面，因为本发明的具体实施方法也经描述相当详细，那么就可以对上述具体实施进行变更和修正而不会背离本发明所描述和声明的范围和基本精神。

说明书附图

粘合强度对皱缩

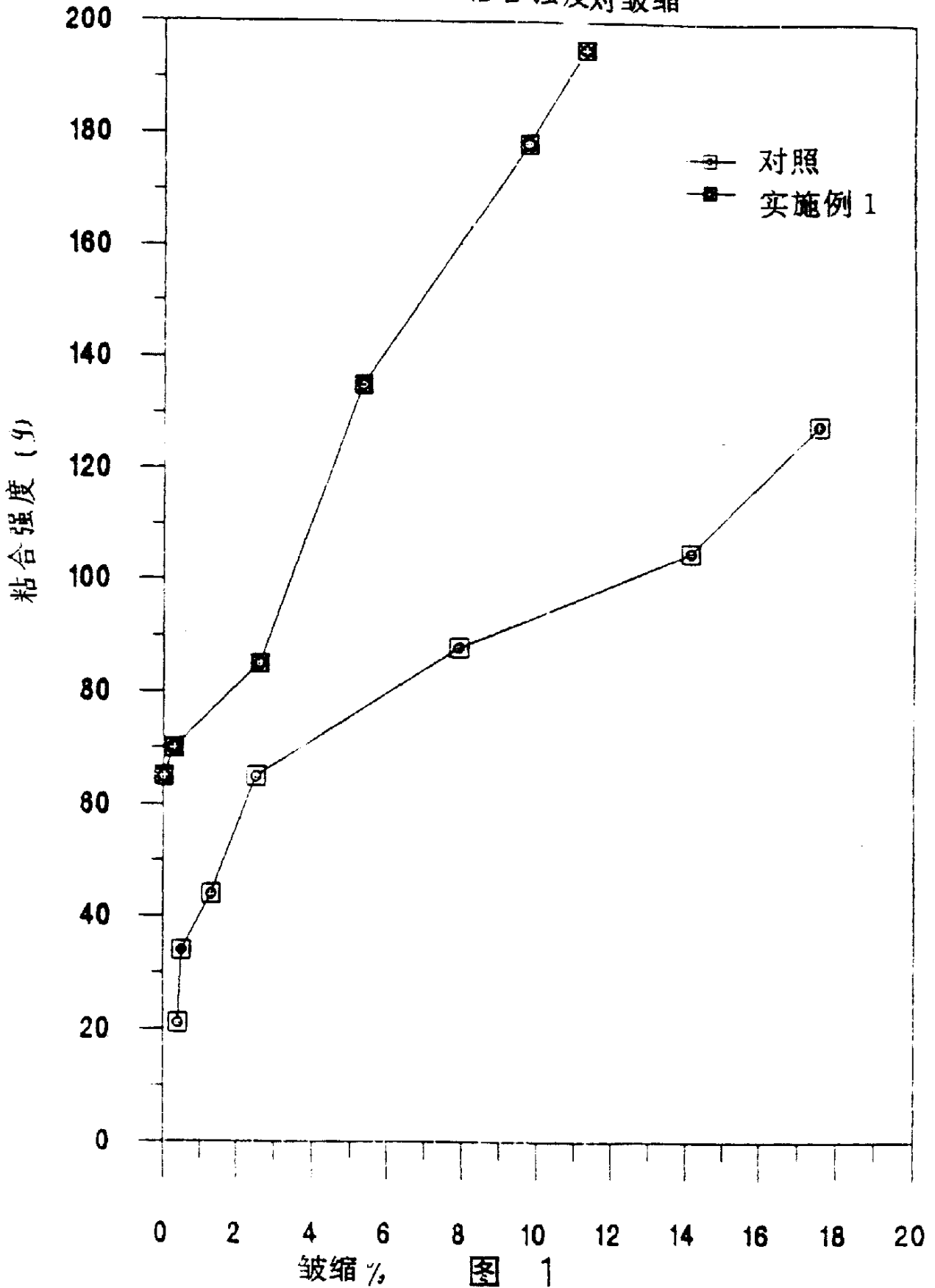
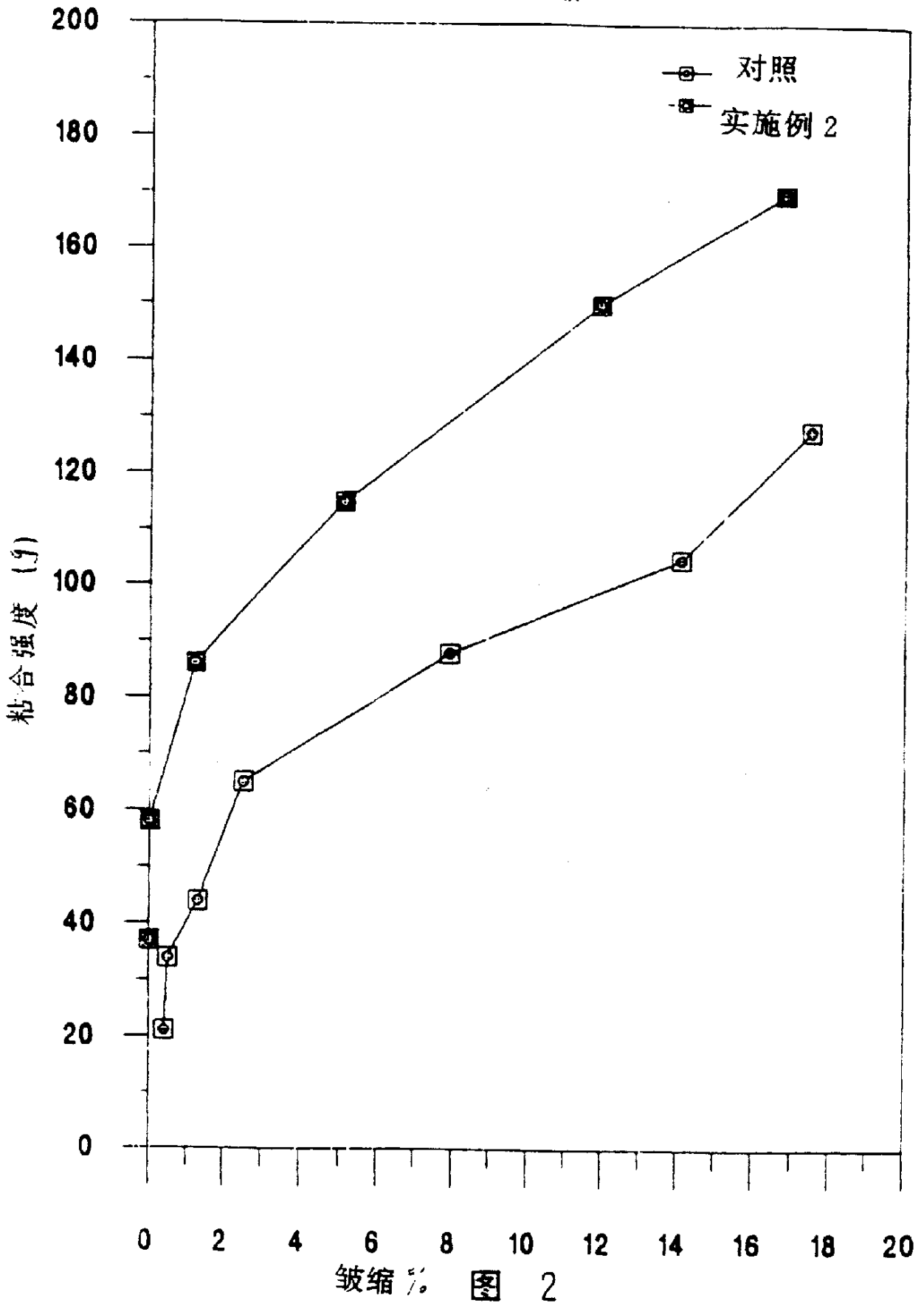


图 1

粘合强度对皱缩



粘合强度对皱缩

