



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102046861 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 12

(21) 申请号 200880129547. 4

D01F 6/62(2006. 01)

(22) 申请日 2008. 05. 30

(56) 对比文件

(85) PCT申请进入国家阶段日
2010. 11. 30

JP 特开平 8-199052 A, 1996. 08. 06, 说明书全文.

(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2008/065190 2008. 05. 30

CN 1421555 A, 2003. 06. 04, 说明书全文.

CN 1678777 A, 2005. 10. 05, 说明书全文.

(87) PCT申请的公布数据
W02009/145778 EN 2009. 12. 03

JP 特开平 8-283557 A, 1996. 10. 29, 说明书全文.

CN 101070423 A, 2007. 11. 14, 说明书全文.

CN 101033328 A, 2007. 09. 12, 说明书全文.

(73) 专利权人 金伯利-克拉克环球有限公司
地址 美国威斯康星州

审查员 马琳

(72) 发明人 R·J·麦克尼尼
V·A·托波尔卡雷夫 A·何

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

代理人 郭广迅

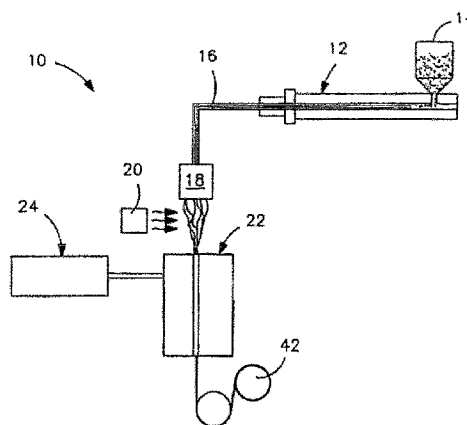
(51) Int. Cl.
D01F 6/92(2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 1 页

(54) 发明名称
聚乳酸纤维

(57) 摘要

本发明提供由热塑性组合物形成的生物可降解纤维,所述热塑性组合物包含聚乳酸、增塑剂和增容剂。所述增容剂包括聚合物和非极性组分,所述聚合物由与增塑剂相容的极性化合物改性,所述非极性组分由与聚乳酸相容的聚合物骨架提供。因此,这样的官能化聚合物可以使得各个聚合物的相稳定,并降低增塑剂的迁移。通过降低增塑剂的迁移,组合物可以保持韧性和柔软度。而且,加入官能化聚合物还可以促进改进的粘合并且比传统的聚乳酸纤维更快地引发结晶。所述极性化合物包括有机酸、有机酸的酸酐、有机酸的酰胺、或其组合。这样的化合物被认为与聚乳酸纤维通常的酸性本质更相容。



1. 一种生物可降解纤维,所述纤维由热塑性组合物形成,所述热塑性组合物包含至少一种含量为 55 重量%至 97 重量%的聚乳酸,至少一种含量为 2 重量%至 25 重量%的增塑剂,和至少一种含量为 1 重量%至 20 重量%的增容剂,其中所述增容剂包括以极性化合物改性的聚合物,所述极性化合物包括有机酸、有机酸的酸酐、有机酸的酰胺、或其组合。

2. 权利要求 1 所述的生物可降解纤维,其中所述聚乳酸含有由 L- 乳酸、D- 乳酸、内消旋乳酸或其混合物生成的单体单元。

3. 权利要求 1 所述的生物可降解纤维,其中所述增塑剂包括亚烷基二醇。

4. 权利要求 3 所述的生物可降解纤维,其中所述亚烷基二醇包括聚乙二醇。

5. 权利要求 1 所述的生物可降解纤维,其中所述聚合物包括由具有 2 至 6 个碳原子的 α - 烯烃单体生成的聚烯烃。

6. 权利要求 5 所述的生物可降解纤维,其中所述聚烯烃包括聚乙烯、乙烯共聚物、聚丙烯、丙烯共聚物、或其组合。

7. 权利要求 1 所述的生物可降解纤维,其中所述极性化合物包括酸酐。

8. 权利要求 7 所述的生物可降解纤维,其中所述酸酐包括马来酸酐。

9. 权利要求 1 所述的生物可降解纤维,其中所述极性化合物占所述增容剂的 0.2 重量%至 10 重量%。

10. 权利要求 1 所述的生物可降解纤维,其中所述极性化合物占所述增容剂的 1 重量%至 3 重量%。

11. 权利要求 1 所述的生物可降解纤维,其中在负载为 2160 克、温度为 190°C 下根据 ASTM D1238-E 测定,所述增容剂的熔体流动指数为每 10 分钟 100 至 600 克。

12. 权利要求 1 所述的生物可降解纤维,其中在负载为 2160 克、温度为 190°C 下根据 ASTM D1238-E 测定,所述增容剂的熔体流动指数为每 10 分钟 200 至 500 克。

13. 权利要求 1 所述的生物可降解纤维,其中所述增容剂占所述热塑性组合物的 4 重量%至 10 重量%。

14. 权利要求 1 所述的生物可降解纤维,其中所述增塑剂占所述热塑性组合物的 5 重量%至 10 重量%。

15. 权利要求 1 所述的生物可降解纤维,其中所述聚乳酸占所述热塑性组合物的 75 重量%至 92 重量%。

16. 权利要求 1 所述的生物可降解纤维,其中所述热塑性组合物的玻璃化转变温度为 10°C 至 55°C。

17. 权利要求 1 所述的纤维,其中,当使用差示扫描量热仪根据 ASTM D-3417 确定时,在第一冷却循环期间所述热塑性组合物的结晶潜热为 10J/g 或更大。

18. 权利要求 1 所述的纤维,其中,当使用差示扫描量热仪根据 ASTM D-3417 确定时,所述热塑性组合物在结晶峰半峰高处呈现 20°C 或更小的宽度。

19. 一种包含生物可降解纤维的无纺纤网,所述纤维由热塑性组合物形成,所述热塑性组合物包含至少一种含量为 55 重量%至 97 重量%的聚乳酸,至少一种含量为 2 重量%至 25 重量%的增塑剂,和至少一种含量为 1 重量%至 20 重量%的增容剂,其中所述增容剂包括以极性化合物改性的聚合物,所述极性化合物包括有机酸、有机酸的酸酐、有机酸的酰胺、或其组合物。

20. 权利要求 19 所述的无纺纤网,其中所述纤网为熔喷纤网、纺粘纤网、或其组合。

21. 一种包含权利要求 19 所述的无纺纤网的吸收性制品。

22. 一种用于形成无纺纤网的方法,所述方法包括:

将热塑性组合物熔融挤出,所述热塑性组合物包含至少一种含量为 55 重量%至 97 重量%的聚乳酸,至少一种含量为 2 重量%到 25 重量%的增塑剂,和至少一种含量为 1 重量%至 20 重量%的增容剂,其中所述增容剂包括以极性化合物改性的聚合物,所述极性化合物包括有机酸、有机酸的酸酐、有机酸的酰胺、或其组合物;和

将挤出的热塑性组合物随机沉积到表面上以形成无纺纤网。

23. 权利要求 22 所述的方法,其中所述熔融挤出发生在 100°C 至 400°C 的温度,和 100 秒⁻¹ 至 10,000 秒⁻¹ 的表观剪切速率下。

24. 权利要求 22 所述的方法,所述方法还包括将挤出的热塑性组合物淬火并将经淬火的热塑性组合物拉伸。

25. 权利要求 24 所述的方法,其中所述拉伸是在拉伸比为 200 : 1 至 6500 : 1 下进行的。

26. 权利要求 24 所述的方法,其中所述拉伸是在拉伸比为 1000 : 1 至 5000 : 1 下进行的。

聚乳酸纤维

[0001] 发明背景

[0002] 为了从生物可降解的聚合物形成无纺纤维网,已进行了各种尝试。尽管由生物可降解的聚合物制备的纤维是已知的,但是它们的使用已经遇到了问题。例如,聚乳酸(“PLA”)是用于形成无纺纤维网最常见的生物可降解且可持续的(可再生的)聚合物之一。不幸的是,PLA无纺纤维网通常由于聚乳酸高的玻璃化转变温度和低的结晶速率而具有低的粘合柔韧性(bond flexibility)和高的粗糙度。而相反地,热粘合的PLA无纺纤维网通常显示低的伸长率,该伸长率在某些应用(例如,吸收性制品)中是不可接受的。同样地,尽管聚乳酸可承受高的拉伸比,但是其需要高水平的拉伸能量以实现克服热收缩所需的结晶。已经尝试使用增塑剂来降低玻璃化转变温度并改进粘合性和柔软度。然而不幸的是,增塑剂的加入造成了其它问题,如熔融纺丝的降解、熔体强度和拉伸能力的降低、以及老化期间相分离和迁移出纤维结构的倾向增加,于是使得增塑剂的作用随时间而降低。

[0003] 因此,当前对生物可降解且呈现良好机械性能的纤维存在需求。

[0004] 发明概述

[0005] 根据本发明的一个实施方案,公开了生物可降解的纤维,该纤维由热塑性组合物形成,所述热塑性组合物包含至少一种含量为约55重量%至约97重量%的聚乳酸,至少一种含量为约2重量%至约25重量%的增塑剂,和至少一种含量为约1重量%至约20重量%的增容剂。所述增容剂包括以极性化合物改性的聚合物。所述极性化合物包括有机酸、有机酸的酸酐、有机酸的酰胺、或其组合。

[0006] 附图简要说明

[0007] 本说明书的余下部分将参考附图更具体地阐明对于本领域技术人员而言完整且可能实现的本发明的公开内容(包括最佳方式),其中:

[0008] 图1为可用于本发明形成纤维的一个实施方案中的工艺示意图。

[0009] 本说明书和附图中重复使用的附图标记意在表示本发明中相同或者类似的特征或者元件。

具体实施方式

[0010] 现在将详细参考本发明的各种实施方案,对本发明的一个或多个实施例阐述如下。各实施例均以解释本发明的方式提供,并非限制本发明。实际上,对于本领域技术人员而言,显而易见的是,在不背离本发明的范围或精神的情况下,可以对本发明作各种修改和变化。例如,作为一个实施方案的部分来说明或描述的特征,可以用在另一个实施方案上产生又一个实施方案。因此,本发明旨在涵盖所附权利要求及其等同范围之内这样的修改和变化。

[0011] 定义

[0012] 如本文所使用的,术语“生物可降解的”或者“生物可降解的聚合物”通常是指在天然存在的微生物(例如,细菌、真菌和藻类),环境热,湿气或其它环境因素的作用下降解的材料。可以使用ASTM测试方法5338.92来确定材料的生物可降解性。

[0013] 如本文所使用的,术语“纤维”是指通过将聚合物穿过成型孔(如,模头)而形成的伸长的压出物。除非另外说明,术语“纤维”包括具有特定长度的非连续纤维和基本连续的丝。基本连续的丝例如,可以具有远大于其直径的长度,如长度与直径之比(“长径比”)大于约 15,000 比 1,并且在一些情况下,大于约 50,000 比 1。

[0014] 如本文所使用的,术语“单组分”是指由一种聚合物形成的纤维。当然,这并不排除为了颜色、防静电性、润滑性、亲水性、拒液性等而加入了添加剂的纤维。

[0015] 如本文所使用的,术语“多组分”是指由至少两种从分离型挤出机挤出的聚合物(如双组分纤维)形成的纤维。所述聚合物被布置在纤维横截面上基本上恒定定位的不同区域中。所述组分可以以任何希望的构型来布置,如皮芯型、并列型、橘瓣型(segmented pie)、海中岛型等等。形成多组分纤维的不同方法在 Taniguchi 等人的第 4,789,592 号美国专利、Strack 等人的第 5,336,552 号美国专利、Kaneko 等人的第 5,108,820 号美国专利、Kruege 等人的第 4,795,668 号美国专利、Pike 等人的第 5,382,400 号美国专利、Strack 等人的第 5,336,552 号美国专利、Marmon 等人的第 6,200,669 号美国专利中有描述,在此将其全部内容出于所有目的引入本文作为参考。具有各种不规则形状的多组分纤维也可以诸如以下美国专利所描述的来形成:Hogle 等人的第 5,277,976 号美国专利、Hills 的第 5,162,074 号美国专利、Hills 的第 5,466,410 号美国专利、Largman 等人的第 5,069,970 号美国专利、Largman 等人的第 5,057,368 号美国专利中,在此将其全部内容出于所有目的引入本文作为参考。

[0016] 如本文所使用的,术语“多成分”是指由至少两种作为共混物挤出的聚合物(如,双成分纤维)形成的纤维。所述聚合物没有被布置在纤维横截面上基本上恒定定位的不同区域中。各种多成分纤维在 Gessner 的第 5,108,827 号美国专利中有描述,在此将其全部内容出于所有目的引入本文作为参考。

[0017] 如本文所使用的,术语“无纺纤网”是指具有单纤维结构的纤网,所述单纤维是随机而不像编织织物那样以可确认的方式插入中间。无纺纤网包括,例如熔喷纤网、纺粘纤网、梳理纤网、湿法纤网、气流纤网、同成形纤网、水刺缠绕纤网等。无纺纤网的基重通常可以变化,但一般为约 5 克每平方米(“gsm”)至 200gsm,在一些实施方案中,为约 10gsm 至约 150gsm,并且在一些实施方案中,为约 15gsm 至约 100gsm。

[0018] 如本文所使用的,术语“熔喷”纤网或层通常是指通过以下方法形成的无纺纤网:将熔融的热塑性材料作为熔融纤维挤压穿过多个精细的、通常为环形的模头毛细管,进入会聚的高速气(例如,空气)流中,所述会聚的高速气流会使熔融的热塑性材料的纤维变细以减小它们的直径,可减小到微纤维直径;随后,熔喷纤维由高速气流携带并且沉积在收集表面上,以形成随机分散的熔喷纤维纤网。这样的方法在例如 Butin 等人的第 3,849,241 号美国专利、Meitner 等人的第 4,307,143 号美国专利和 Wisneski 等人的第 4,707,398 号美国专利中公开,在此将其全部内容出于所有目的引入本文作为参考。熔喷纤维可以是基本连续或非连续的,并且当沉积到收集面上时通常是粘的。

[0019] 如本文所使用的,术语“纺粘”纤网或层通常是指含有小直径、基本连续的丝的无纺纤网。所述丝通过将熔融的热塑性材料从多个精细的、通常为环形的喷丝头毛细管挤出,然后将挤出丝的直径通过例如离析拉伸(eductive drawing)和/或其它熟知的纺粘机理迅速减小而形成。粘纺纤网的生产例如在 Appel 等人的第 4,340,563 号美国专利、

Dorschner 等人的第 3,692,618 号美国专利、Matsuki 等人的第 3,802,817 号美国专利、Kinney 的第 3,338,992 号和第 3,341,394 号美国专利、Hartman 的第 3,502,763 号美国专利、Levy 的第 3,502,538 号美国专利、Dobo 等人的第 3,542,615 号美国专利以及 Pike 等人的第 5,382,400 号美国专利中有描述和说明,在此将其全部内容出于所有目的引入本文作为参考。当沉积到收集表面上时,纺粘丝通常不是粘的。有时纺粘丝的直径可以小于大约 40 微米,并且通常为大约 5 至大约 20 微米。

[0020] 详述

[0021] 一般来讲,本发明涉及生物可降解纤维,所述纤维由热塑性组合物形成,该热塑性组合物含有聚乳酸、增塑剂和增容剂。聚乳酸本质上是相对非极性的,并因此不容易与极性增塑剂(如聚乙二醇)相容。当由这样的聚合物形成树脂时,可能在两相之间形成分离的界面,这降低了得到的纤维的机械性能。在这一点上,本发明人已经发现官能化聚合物用在增容聚乳酸和增塑剂中时特别有效。也就是说,通常将非极性聚合物用与增塑剂相容的极性化合物来改性。因此,这样的官能化聚合物可以使各聚合物相稳定,并降低增塑剂的迁移。通过降低增塑剂的迁移,组合物可以保持韧性和柔软性。而且,加入官能化聚合物还可以促进改进的粘合并比传统的聚乳酸纤维更快地引发结晶。所述极性化合物包括有机酸、有机酸的酸酐、有机酸的酰胺、或其组合。这样的化合物被认为与聚乳酸纤维通常的酸性本质更相容。

[0022] 现在,将更详细地描述本发明的各个实施方案。

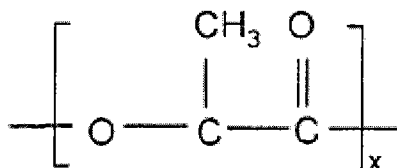
[0023] I. 热塑性组合物

[0024] A. 聚乳酸

[0025] 聚乳酸通常可以由乳酸的任何异构体的单体单元生成,如左旋乳酸(“L-乳酸”)、右旋乳酸(“D-乳酸”)、内消旋乳酸、或其混合物。单体单元还可以由乳酸的任何异构体(包括,L-丙交酯、D-丙交酯、内消旋丙交酯或其混合物)的酸酐形成。还可以使用这样的乳酸和/或丙交酯的环状二聚体。可以使用任何已知的聚合方法(如缩聚或开环聚合)使乳酸聚合。还可以使用少量的增链剂(如二异氰酸酯化合物、环氧化合物或酸酐)。所述聚乳酸可以为均聚物或者共聚物,如含有由 L-乳酸生成的单体单元和由 D-乳酸生成的单体单元的共聚物。尽管不作要求,由 L-乳酸生成的单体单元和 D-乳酸生成的单体单元之一的含量优选为约 85 摩尔%或更高,在一些实施方案中,为约 90 摩尔%或更高,并且在一些实施方案中,为约 95 摩尔%或更高。可以将多种聚乳酸以任意百分比共混,各聚乳酸中由 L-乳酸生成的单体单元与由 D-乳酸生成的单体单元的比例不同。当然,聚乳酸还可以与其它种类的聚合物(如聚烯烃、聚酯等)共混以提供大量不同的益处,如加工性、纤维成形性等。

[0026] 在一个特定的实施方案中,聚乳酸具有以下通式结构:

[0027]



[0028] 可用于本发明的适合的聚乳酸聚合物的一个具体实例可以 BIOMER™ L9000 名称商

购自Biomer, Inc. of Krailling, Germany。其它适合的聚乳酸聚合物可商购自Natureworks LLC of Minnetonka, Minnesota(NATUREWORKS®)或Mitsui Chemical (LACEA™)。还有其它适合的聚乳酸可如第4,797,468号、第5,470,944号、第5,770,682号、第5,821,327号、第5,880,254号和第6,326,458号美国专利中所描述的,在此将其全部内容出于所有目的引入本文作为参考。

[0029] 所述聚乳酸的熔点通常为约100°C至约240°C,在一些实施方案中为约120°C至约220°C,并且在一些实施方案中,为约140°C到约200°C。这样的聚乳酸由于其可以快速生物降解而有用。所述聚乳酸的玻璃化转变温度(“T_g”)可能相对高,如约20°C至约80°C,在一些实施方案中为约30°C到约70°C,并且在一些实施方案中,为约40°C至约65°C。如以下详细讨论的,熔融温度和玻璃化转变温度均可以利用差示扫描量热仪(“DSC”)根据ASTM D-3147来确定。

[0030] 所述聚乳酸的数均分子量(“M_n”)通常为每摩尔约40,000克至约160,000克,在一些实施方案中,为每摩尔约50,000至约140,000克,并且在一些实施方案中,为每摩尔约80,000至约120,000克。类似地,该聚合物的重均分子量(“M_w”)通常也为每摩尔约80,000至约200,000克,在一些实施方案中,为每摩尔约100,000至约180,000克,并且在一些实施方案中,为每摩尔约110,000至约160,000克。重均分子量与数均分子量之比(“M_w/M_n”),即“多分散指数”也相对低。例如,所述多分散指数通常为约1.0至约3.0,在一些实施方案中,为约1.1至约2.0,并且在一些实施方案中,为约1.2至约1.8。重均分子量和数均分子量可以通过本领域技术人员熟知的方法来确定。

[0031] 在190°C温度下和1000秒⁻¹的剪切速率下确定时,所述聚乳酸的表观粘度还可以为约50至约600帕斯卡秒(Pa·s),在一些实施方案中,为约100至约500Pa·s,并且在一些实施方案中,为约200至约400Pa·s。所述聚乳酸的熔体流动速率(基于干重)也可以为每10分钟约0.1至约40克,在一些实施方案中,为每10分钟约0.5至约20克,并且在一些实施方案中,为每10分钟约5至约15克。当在某一温度(例如,190°C)下、10分钟内受到2160克的负载时,根据ASTM测试方法D1238-E或D-1239测量,所述熔体流动速率为可挤压穿过挤出流变仪孔(0.0825-英寸直径)的聚合物重量(以克计)。

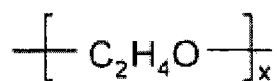
[0032] B. 增塑剂

[0033] 采用增塑剂来改进得到的热塑性组合物的各种特征,包括其被熔融加工成纤维和纤网的能力。用于聚乳酸的适合的增塑剂包括,例如邻苯二甲酸盐;酯(例如,柠檬酸酯、磷酸酯、醚二酯、羧酸酯、二羧酸酯、环氧化酯、脂肪族二酯、聚酯、共聚酯等等);亚烷基二醇(例如,乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚1,3-丙二醇、聚丁二醇等);烷基二醇(例如,1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、1,3-环己二甲醇、1,4-环己二甲醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇等);环氧烷烃(例如,聚环氧乙烷、聚环氧丙烷等);植物油;聚醚共聚物等等。某些增塑剂,如亚烷基二醇、烷基二醇、环氧烷烃等,可以具有一个或多个羟基基团,所述羟基基团可以攻击聚乳酸的酯键并导致断链,因此改进了聚乳酸的挠性。聚乙二醇(“PEG”),例如为增塑剂的实例,其在降低流动性限制中尤其有效,并因此有助于在更宽的热区间(thermal window)内提供更高的结晶速率。适合的PEG为从多个来源商购获得,其商品名诸如PEG 600、PEG 3350、PEG 8000等。这种PEG的实例包

括 Carbowax™, 其可得自 Dow Chemical Co. of Midland, Michigan。

[0034] 另一种可以用于本发明的适合的增塑剂为含有重复单元 (A) 和重复单元 (B) 的聚醚共聚物, 所述重复单元 (A) 具有下式:

[0035]

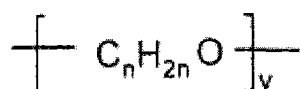


(A)

[0036] 其中,

[0037] x 为 1 至 250 的整数, 在一些实施方案中, 为 2 至 200 的整数, 并且在一些实施方案中, 为 4 至 150 的整数, 而所述重复单元 (B) 具有下式:

[0038]

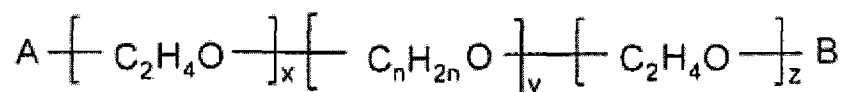


(B)

[0039] 其中, n 为 3 至 20 的整数, 在一些实施方案中, 为 3 至 10 的整数, 并且在一些实施方案中, 为 3 至 5 的整数; 并且

[0040] y 为 1 至 150 的整数, 在一些实施方案中, 为 2 至 125 的整数, 并且在一些实施方案中, 为 4 至 100 的整数。用于形成重复单元 (B) 的单体的具体实例可以包括, 例如 1,2-丙二醇 (“丙二醇”); 1,3-丙二醇 (“三亚甲基二醇”); 1,4-丁二醇 (“四亚甲基二醇”); 2,3-丁二醇 (“二亚甲基二醇”); 1,5-戊二醇; 1,6-己二醇; 1,9-壬二醇; 2-甲基-1,3-丙二醇; 新戊二醇; 2-甲基-1,4-丁二醇; 3-甲基-1,5-戊二醇; 3-氧杂-1,5-戊二醇 (“二甘醇”); 螺环二醇, 如 3,9-双(1,1-二甲基-2-羟乙基)-2,4,8,10-四氧杂-螺环[5,5]十一烷和 3,9-二乙醇-2,4,8,10-四氧杂-螺环[5,5]十一烷等。在这些多元醇中, 丙二醇、二亚甲基二醇、三亚甲基二醇和四亚甲基二醇尤其适用于本发明。在一个特定的实施方案中, 例如, 所述聚醚共聚物可以具有以下的通式结构:

[0041]



[0042] x 为 1 至 250 的整数, 在一些实施方案中, 为 2 至 200 的整数, 并且在一些实施方案中, 为 4 至 150 的整数;

[0043] y 为 1 至 150 的整数, 在一些实施方案中, 为 2 至 125 的整数, 并且在一些实施方案中, 为 4 至 100 的整数;

[0044] z 为从 0 到 200 的整数, 在一些实施方案中, 为 2 至 125 的整数, 并且在一些实施方案中, 为 4 至 100 的整数;

[0045] n 为 3 至 20 的整数, 在一些实施方案中, 为 3 至 10 的整数, 并且在一些实施方案中, 为 3 至 6 的整数;

[0046] A 为氢, 1 至 10 个碳原子的烷基基团、酰基基团或芳基基团, 以及

[0047] B 为氢, 1 至 10 个碳原子的烷基基团、酰基基团或芳基基团。当“z”大于 0 时,

例如所述共聚物具有“ABA”构型并可以包括,例如聚氧乙烯 / 聚氧丙烯 / 聚氧乙烯共聚物 (EO/PO/EO), 诸如 Huang 等人 的公开号为 2003/0204180 的美国专利申请中所描述的, 在此将其全部内容出于所有目的引入本文作为参考。适用于本发明的 EO/PO/EO 聚合物可以以 **PLURONIC®** (例如, F-127、L-122、L-92、L-81 和 L-61) 的商品名, 购自 BASF Corporation, Mount Olive, New Jersey。

[0048] C. 增容剂

[0049] 本发明的增容剂包括以极性化合物改性的聚合物。用于增容剂的适合的聚合物可以包括: 例如聚烯烃; 聚酯, 例如脂肪族聚酯 (例如, 聚乳酸、聚琥珀酸丁酯等)、芳香族聚酯 (例如, 聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯等)、脂肪族 - 芳香族共聚酯等; 以及其它。在一个特定的实施方案中, 在增容剂中使用聚烯烃, 使得非极性组分由烯烃来提供。所述烯烃组分通常可以由任何的直链或支链的 α - 烯烃单体、寡聚物或由烯烃单体生成的聚合物 (包括共聚物) 来形成。所述 α - 烯烃单体一般具有 2 至 14 个碳原子且优选为 2 至 6 个碳原子。适合的单体实例包括, 但不限于, 乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、2- 甲基 -1- 丙烯, 3- 甲基 -1- 戊烯、4- 甲基 -1- 戊烯、和 5- 甲基 -1- 己烯。聚烯烃的实例既包括均聚物又包括共聚物, 即聚乙烯、乙烯共聚物 (例如, EPDM)、聚丙烯、丙烯共聚物和聚甲基戊烯聚合物。烯烃共聚物可以包括少量的非烯烃单体, 例如苯乙烯、乙烯基乙酸酯、二烯或丙烯酸和非丙烯酸单体。

[0050] 可以使用多种已知的技术将极性化合物加入到聚合物骨架中。例如, 含有极性官能团的单体可以被接枝到聚合物骨架上, 以形成接枝共聚物。这样的接枝技术是本领域公知的, 例如第 5, 179, 164 号美国专利中所描述的, 在此将其全部内容出于所有目的引入本文作为参考。在其它的实施方案中, 含有极性官能团的单体可以与单体共聚以形成嵌段共聚物或无规共聚物。

[0051] 无论是何种加入方式, 加入的增容剂的极性化合物包括有机酸、有机酸的酸酐、有机酸的酰胺、或其组合, 以使得到的增容剂含有羧基基团、酸的酸酐基团、酸的酰胺基团、羧酸根基团等。除了赋予聚合物极性之外, 这样的化合物也被认为与聚乳酸纤维的酸性本质更相容。化合物的实例包括, 脂肪族羧酸; 芳香族羧酸; 酯; 这些酸的酸酐和酸酰胺; 由这些酸和 / 或酸酐生成的二酰亚胺等。特别适合的化合物是马来酸酐、马来酸、富马酸、马来酰亚胺、马来酸酐、马来酸酐与二胺的反应产物、甲基纳迪克酸酐 (methyl nadic anhydride)、二氯马来酸酐、丙烯酸、丁烯酸、巴豆酸、乙烯基乙酸、甲基丙烯酸、戊烯酸、当归酸 (angelic acid)、顺芷酸 (tiglic acid)、2- 戊烯酸、3- 戊烯酸、 α - 乙基丙烯酸、 β - 甲基巴豆酸、4- 戊烯酸、2- 甲基 -2- 戊烯酸、3- 甲基 -2- 戊烯酸、 α - 乙基巴豆酸、2, 2- 二甲基 -3- 丁烯酸、2- 庚烯酸、2- 辛烯酸、4- 癸烯酸、9- 十一烯酸、10- 十一烯酸、4- 十二烯酸、5- 十二烯酸、4- 十四烯酸、9- 十四烯酸、9- 十六烯酸、2- 十八烯酸、9- 十八烯酸、二十烯酸、二十二烯酸 (docosenoic acid)、芥酸 (erucic acid)、二十四烯酸 (tetracosenoic acid)、霉脂酸、2, 4- 戊二烯酸、2, 4- 己二烯酸、二烯丙基乙酸、香叶酸 (geranic acid)、2, 4- 癸二烯酸、2, 4- 十二碳二烯酸、9, 12- 十六碳二烯酸、9, 12- 十八碳二烯酸、十六碳三烯酸、亚油酸、亚麻酸、十八碳三烯酸、二十碳二烯酸、二十碳三烯酸、二十碳四烯酸、蓖麻油酸、桐酸 (eleosteric acid)、油酸、二十碳五烯酸、芥酸、二十二碳二烯酸、二十二碳三烯酸、二十二碳四烯酸、二十二碳五烯酸、二十四碳烯酸 (tetracosenoic acid)、二十六碳烯酸、二十六

碳二烯酸、二十八碳烯酸和四乌头酸；上述任何酸的酯、酸酰胺或酸酐等。

[0052] 经马来酸酐改性的聚烯烃特别适用于本发明。这样的改性聚烯烃一般通过将马来酸酐接枝到聚合骨架材料上来形成。这样的马来酸化聚烯烃可购自 E. I. du Pont de Nemours and Company, 商品名为 **Fusabond®**, 例如, P 系列 (化学改性的聚丙烯)、E 系列 (化学改性的聚乙烯)、C 系列 (化学改性的乙烯乙酸乙烯酯)、A 系列 (化学改性的丙烯酸乙酯共聚物或三元共聚物)、或 N 系列 (化学改性的乙烯-丙烯, 乙烯-丙二烯单体 ("EPDM") 或乙烯-辛烯)。可供选择地, 马来酸化的聚烯烃也可以 **Polybond®** 名称购自 Chemtura Corporation, 和以 Eastman G 系列名称购自 Eastman Chemical Company。

[0053] 无论以何种具体方式形成, 可以选择控制增容剂的各方面以优化其用在纤维形成工艺中的能力。例如, 增容剂中极性化合物的重量百分比可能影响纤维拉伸以及增塑剂和聚乳酸共混在一起的能力。例如, 如果极性化合物改性水平过高, 那么例如纤维拉伸可能由于强的分子相互作用以及由极性基团形成的物理网络而被限制。相反地, 如果极性化合物的改性水平过低, 那么增容能力可能降低。因此, 极性化合物 (例如, 马来酸酐) 一般占增容剂的约 0.2 重量% 至约 10 重量%, 在一些实施方案中, 为约 0.5 重量% 至约 5 重量%, 并且在一些实施方案中, 为约 1 重量% 至约 3 重量%。同样地, 聚合物通常占增容剂的约 90 重量% 至约 99.8 重量%, 在一些实施方案中, 为约 95 重量% 至约 99.5 重量%, 并且在一些实施方案中, 为约 97 重量% 到约 99 重量%。除此之外, 也可以控制增容剂的熔体流动速率使得熔融纤维纺丝不会受到不良影响。例如, 在负载为 2160 克、温度为 190°C 下, 根据 ASTM 测试方法 D-1238-E 测量时, 增容剂的熔体流动速率可以为每 10 分钟约 100 至约 600 克, 在一些实施方案中, 为每 10 分钟约 200 至约 500 克, 并且在一些实施方案中, 为每 10 分钟约 250 至约 450 克。

[0054] 也可以选择性控制热塑性组合物中聚乳酸、增塑剂和增容剂的相对量以在得到的纤维和纤网的生物可降解性与机械性能之间实现预期平衡。例如, 增容剂一般占所述热塑性组合物的约 1 重量% 至约 20 重量%, 在一些实施方案中, 为约 2 重量% 至约 15 重量%, 并且在一些实施方案中, 为约 4 重量% 至约 10 重量%。同样地, 增塑剂一般占所述热塑性组合物的约 2 重量% 至约 25 重量%, 在一些实施方案中, 为约 3 重量% 至约 20 重量%, 并且在一些实施方案中, 为约 5 重量% 至约 10 重量%。聚乳酸一般也占所述热塑性组合物的约 55 重量% 至约 97 重量%, 在一些实施方案中, 为约 65 重量% 至约 95 重量%, 并且在一些实施方案中, 为约 75 重量% 至约 92 重量%。

[0055] D. 其它组分

[0056] 当然出于各种不同的原因也可以使用其它组分。例如, 在本发明中可以使用水。例如, 在适宜的条件下, 水还能够水解降解聚乳酸并因此降低其分子量。水的氢氧根基团被认为能够攻击聚乳酸的酯键, 例如, 从而导致聚乳酸分子链断或“解聚”成一个或多个较短的酯链。较短的链可以包括聚乳酸、和少部分的乳酸单体或寡聚物、以及上述的任意组合。使用的水相对于热塑性组合物的量会影响水解反应能够进行的程度。然而, 如果水量过大, 那么可能超过聚合物的自然饱和水平, 这可能对得到的纤维的树脂熔融性质和物理性质产生不良影响。因此, 在本发明的大多数实施方案中, 以热塑性组合物中使用的初始聚合物的干重计, 水的含量为每百万份中约 0 至约 5000 份 ("ppm"), 在一些实施方案中, 为约 20 至约 4000ppm, 并且在一些实施方案中, 为约 100 至约 3000, 再在一些实施方案中, 为约 1000 至约

2500ppm。水含量可以通过本领域已知的多种方法来确定,例如根据 ASTM D 7191-05,如下文中更详细地描述的。

[0057] 用于实现希望的水含量的技术对于本发明不是决定性的。实际上,任何各种公知的技术都可以用于控制水含量,例如 Culbert 等人的公开号为 2005/0004341 的美国专利申请和 Gillette 等人的公开号为 2001/0003874 的美国专利申请中所描述的,在此将其全部内容出于所有目的引入本文作为参考。例如,起始聚合物的水含量可以通过选择某些储存条件(干燥条件、潮湿条件等)来控制。例如,在一个实施方案中,可以通过在特定的温度下,将聚合物颗粒与含水介质(如液体或气体)接触一段时间来使聚乳酸润湿至希望的水含量。这使得目标水能够分散到聚合物结构中(润湿)。例如,聚合物可以被储存在含有潮湿空气的包装中或容器中。此外,在制备聚合物期间,也可以控制聚合物的干燥程度使得热塑性组合物具有希望的水含量。在又一个实施方案中,如本文所描述的,可以在上述熔融过程中加入水。因此,术语“水含量”意思是,包括任何的残留水分(如由于调节、干燥、储存等而存在的水的量)的组合以及还有特别是在熔融过程中加入的任何水。

[0058] 可以使用的其它材料包括,但不限于,湿润剂、熔融稳定剂、加工稳定剂、热稳定剂、光稳定剂、抗氧化剂、颜料、表面活性剂、蜡、流动助剂或熔体流动速率改性剂、颗粒、成核剂以及其它用于提高加工性而加入的材料。例如,如果希望在淬火过程中改进加工性并促进结晶,那么就可以使用成核剂。用于本发明的适当的成核剂可以包括,例如无机酸、碳酸盐(如碳酸钙或碳酸镁)、氧化物(如氧化钛、二氧化硅或氧化铝)、氮化物(如氮化硼)、硫酸盐(如硫酸钡)、硅酸盐(如硅酸钙)、硬脂酸盐、苯甲酸盐、炭黑、石墨等。其它可以使用的适合的成核剂为“大环酯寡聚物”,其通常是指具有一个或多个可辨识的结构重复单元分子,所述结构重复单元具有酯官能度并具有 5 个或多个原子的环状分子,在一些情况下,为 8 个或多个共价连接的分子以形成环。酯寡聚物通常含有 2 个或多个可辨识的相同或不同式的酯官能重复单元。所述寡聚物可以包括具有不同数量的相同或不同结构重复单元的不同式的多个分子,并且可以为共酯寡聚物或多酯寡聚物(即,具有两个或多个不同的结构重复单元的寡聚物,所述结构重复单元在一个环状分子内具有酯官能度)。用于本发明的特别适合的大环酯寡聚物为大环聚(二羧酸亚烷基酯)寡聚物,所述寡聚物具有下式的重复单元:

[0059]



[0060] 其中,

[0061] R^1 为亚烷基、环亚烷基或者单或聚氧化烯基团,如含有约 2-8 个原子的直链基团;并且

[0062] A 为二价的芳香基团或脂环基团。

[0063] 这样的酯寡聚物的具体实例可以包括,大环聚(1,4-对苯二甲酸丁二酯)、大环聚(对苯二甲酸乙二酯)、大环聚(1,3-对苯二甲酸丙二酯)、大环聚(1,4-间苯二甲酸丁二酯)、大环聚(1,4-对苯二甲酸环己基二甲酯)、大环聚(2,6-萘二甲酸-1,2-乙二酯)寡聚物,包括两种或多种上述单体重复单元的共酯寡聚物等。大环酯寡聚物可以由已知的方法制备,例如第 5,039,783 号、第 5,231,161 号、第 5,407,984 号、第 5,527,976 号、第 5,668,186

号、第6,420,048号、第6,525,164号和第6,787,632号美国专利中所描述的。可供选择地,可以用于本发明的大环酯寡聚物可以商购获得。适合的大环酯寡聚物的一个具体的实例是大环聚(1,4-对苯二甲酸丁二酯),购自Cyclics Corporation,商品名为**CBT® 100**。

[0064] 当使用时,可以选择性控制成核剂的量以实现预期性质的纤维。例如,以热塑性组合物的干重计,成核剂的量可以为约0.1重量%至约25重量%,在一些实施方案中,为约0.2重量%至约15重量%,在一些实施方案中,为约0.5重量%到约10重量%,并且在一些实施方案中,为约1重量%至约5重量%。

[0065] II. 熔融加工

[0066] 可以使用任何已知技术进行热塑性组合物和任何任意附加组分的熔融加工。例如,在一个实施方案中,原材料(如聚乳酸、增塑剂、增容剂等)可以分别或以组合方式来提供。例如,首先可以将原材料干混在一起以形成基本上均匀的干混合物。同样地,可以将原材料同时或依次供应至将材料分散共混的熔融加工设备中。可以使用批次式和/或连续式熔融加工技术。例如,可以使用混合机/捏合机、Banbury混合机、Farrel连续混合机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、滚磨机等来将材料共混并进行熔融加工。一种特别适合的熔融加工设备是同向旋转双螺杆挤出机(例如,ZSK-30双螺杆挤出机,购自Werner & Pfleiderer Corporation of Ramsey, New Jersey)。这样的挤出机可以包括进料口和排出口,并可以提供高强度的分布和分散混合。例如,可以将聚乳酸、增塑剂和增容剂投料至双螺杆挤出机的相同或不同的进料口,并熔融共混,以形成基本上均匀的熔融混合物。如果希望的话,随后可以将水或其它添加剂(例如,有机化学品)注入到聚合物熔体中和/或沿其长度的不同点处分别投料至挤出机中。可供选择地,可以简单地将一种或多种聚合物以预润湿的状态提供。

[0067] 不管选择何种特定熔融加工技术,可以将原材料在高剪切/压力和热下共混以确保充分分散。例如,熔融加工可以发生在约50°C至约500°C,在一些实施方案中,可以发生在约100°C至约350°C,并且在一些实施方案中,可以发生在约150°C至约250°C。同样地,在熔融加工期间的表观剪切速率可以为约100秒⁻¹至约10,000秒⁻¹,并且在一些实施方案中,为约500秒⁻¹至约5,000秒⁻¹,并且在一些实施方案中,为约800秒⁻¹至约1,200秒⁻¹。表观剪切速率等于 $4Q/\pi R^3$,其中Q为聚合物熔体的容积流动速率("m³/s"),而R为熔融聚合物流动穿过的毛细管(例如,挤出机模头)直径("m")。当然,其它变量,例如熔融加工过程中的停留时间,其与通过速率成反比,也可以被控制来实现希望的均匀度。

[0068] 得到的热塑性组合物可以具有相对低的玻璃化转变温度。更具体地,热塑性组合物的玻璃化转变温度可以比聚乳酸的玻璃化转变温度低至少约5°C,在一些实施方案中,低至少约10°C,并且在一些实施方案中,低至少约15°C。例如,热塑性组合物的T_g可以小于约60°C,在一些实施方案中,为约-10°C至约60°C,在一些实施方案中,为约0°C至约55°C,并且在一些实施方案中,为约10°C至约55°C。另一方面,聚乳酸的T_g通常为约60°C。热塑性组合物的熔点也可以为约50°C至约175°C,在一些实施方案中,为约100°C至约170°C,并且在一些实施方案中,为约120°C至约165°C。另一方面,聚乳酸的熔点通常为160°C至约220°C。

[0069] 与单独的聚乳酸相比,热塑性组合物也可以在更高的温度下并且以更快的结晶速率结晶,这使得热塑性组合物更容易被加工。例如,可以提高结晶温度使得所述热塑性组合

物的结晶温度与聚乳酸的结晶温度之比大于 1, 在一些实施方案中, 为约 1.2 或更大, 并且在一些实施方案中, 为约 1.5 或更大。例如, 热塑性组合物的结晶温度可以为约 60°C 至约 130°C, 在一些实施方案中, 为约 80°C 到约 130°C, 并且在一些实施方案中, 为约 100°C 至约 120°C。同样地, 在第一冷却循环中 (表达为结晶潜热, ΔH_c), 热塑性组合物的结晶速率与聚乳酸的结晶速率的比值大于 1, 在一些实施方案中, 为约 2 或更大, 并且在一些实施方案中, 为约 3 或更大。例如, 在第一冷却循环中, 热塑性组合物的结晶潜热 (ΔH_c) 可以为约 10J/g 或更大, 在一些实施方案中, 为约 20J/g 或更大, 并且在一些实施方案中, 为约 30J/g 或更大, 这些都是由吸热熔融峰得到的。热塑性组合物的熔融潜热 (ΔH_f) 可以为约 15 焦耳每克 (" J/g ") 或更大, 在一些实施方案中, 为约 20J/g 或更大, 并且在一些实施方案中, 为约 30J/g 或更大, 再在一些实施方案中, 为约 40J/g 或更大。此外, 组合物在结晶峰半高处的宽度 ($\Delta W_c1/2$) 还可以为约 20°C 或更低, 在一些实施方案中, 为约 15°C 或更低, 在一些实施方案中, 为约 10°C 或更低, 并且在一些实施方案中, 为约 5°C 或更低。组合物在吸热熔融峰半高处的宽度 ($\Delta W_f1/2$) 还可以为约 20°C 或更低, 在一些实施方案中, 为约 15°C 或更低, 在一些实施方案中, 为约 10°C 或更低, 并且在一些实施方案中, 为约 5°C 或更低。熔融潜热 (ΔH_f), 结晶潜热 (ΔH_c), 结晶温度和在结晶峰和吸热峰半高处的宽度均可以如本领域所熟知的利用差示扫描量仪 ("DSC") 根据 ASTM D-3417 来确定。

[0070] 由于结晶温度的提高, 在玻璃化转变温度与结晶温度之间的温度范围也增加, 这通过延长材料结晶的停留时间来提供更大的加工灵活性。例如, 热塑性组合物在结晶温度与玻璃化转变温度之间的温度范围可以相隔约 20°C, 在一些实施方案中, 相隔约 40°C, 并且在一些实施方案中, 相隔大于约 60°C。

[0071] 除了具有较高的结晶温度和较宽的温度区间之外, 由于与单独的聚乳酸相比, 具有较低的表观粘度和较高的熔体流动指数, 因此热塑性组合物也可以呈现改进的加工性。因此, 当在设备中加工时, 可以使用较低动力设置, 例如使用较小的力矩来转动挤出机的螺杆。例如可以降低表观粘度使得聚乳酸粘度与热塑性组合物粘度之比至少约为 1.1, 在一些实施方案中, 至少约为 2, 并且在一些实施方案中, 为约 15 至约 100。同样地, 可以提高熔体流动速率使得热塑性组合物的熔体流动速率与起始聚乳酸 (基于干重计) 的熔体流动速率之比至少约为 1.5, 在一些实施方案中, 至少约为 5, 在一些实施方案中, 至少约为 10, 并且在一些实施方案中, 为约 30 至约 100。在一个特定的实施方案中, 热塑性组合物的熔体流动速率 (基于干重计) 可以为每 10 分钟约 5 至约 80 克, 在一些实施方案中, 为每 10 分钟约 10 至约 70 克, 并且在一些实施方案中, 为每 10 分钟约 20 至约 45 克 (在 230°C、2.16 千克下测定)。当然, 所述表观粘度、熔体流动速率等可根据预计应用而变化。

[0072] III 纤维的成形

[0073] 由热塑性组合物形成的纤维通常可以具有任何希望的构型, 包括单组分, 多组分 (皮芯型、并列型、橘瓣型、海中岛型等) 和 / 或多成分 (如聚合物的共混物)。在一些实施方案中, 所述纤维可以包括一种或多种附加聚合物作为组分 (如双组分) 或成分 (如双成分), 以进一步提高强度和其它机械性能。例如, 热塑性组合物可以形成皮 / 芯双组分纤维的皮组分, 而附加聚合物可以形成芯组分, 反之亦然。附加聚合物可以为通常认为不可被生物降解的热塑性聚合物, 例如聚烯烃, 如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等; 聚四氟乙烯; 聚酯, 如聚对苯二甲酸乙二酯等; 聚乙烯基乙酸酯; 聚氯乙烯乙酸酯; 聚乙烯醇缩丁醛; 丙烯酸树

脂,如聚丙烯酸酯、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯等;聚酰胺,如尼龙;聚氯乙烯;聚偏二氯乙烯;聚苯乙烯;聚乙烯醇;和聚氨酯。然而,更希望的是,附加聚合物是生物可降解的,如脂肪族聚酯,如聚酯酰胺,改性的聚对二苯甲酸乙二酯,聚乳酸(PLA)及其共聚物、基于聚乳酸的三元共聚物、聚乙醇酸、聚碳酸亚烷基酯(如聚碳酸亚乙基酯)、聚羟基链烷酸酯(PHA)、聚羟基丁酸酯(PHB)、聚羟基戊酸酯(PHV)、聚羟基丁酸酯-羟基戊酸酯的共聚物(PHBV)和聚己酸内酯、以及基于琥珀酸的脂肪族聚合物(如聚琥珀酸丁二酯、聚琥珀酸己二酸丁二酯和聚琥珀酸乙二酯);芳香族聚酯;或其它脂肪族-芳香族共聚酯。

[0074] 各种工艺中的任何一中均可以被用于形成根据本发明的纤维。例如,可以将上述熔融加工的热塑性组合物挤压穿过喷丝头,淬火,并引入纤维拉伸元件的垂直通道中。然后将纤维切割成平均长度为约3至约80毫米的短纤维,在一些实施方案中,为约4至约65毫米,并且在一些实施方案中,为约5至约50毫米。然后可以如现有技术已知的将所述短纤维加入到无纺纤网,例如,粘合梳理纤网、风透粘合纤网(through-air bonded webs)等中。所述纤维也可以沉积到带孔表面上以形成无纺纤网。

[0075] 参考图1,例如,其示出了用于形成纺粘纤维的方法的一个实施方案。在图1中,例如,将原材料(如聚乳酸、增塑剂、增容剂等)通过料斗14进料至挤出机12中。可以通过任何传统技术并且以任何状态将原材料提供至料斗14。挤出机12由马达(未示出)驱动并加热到足以将熔融聚合物挤出的温度。例如,所述挤出机12可以使用一个或多个区域,它们均在约50°C至约500°C下运行,在一些实施方案中,为约100°C至约400°C,并且在一些实施方案中,为约150°C至约250°C。一般的剪切速率为约100秒⁻¹至约10,000秒⁻¹,在一些实施方案中,为约500秒⁻¹至约5000秒⁻¹,并且在一些实施方案中,为约800秒⁻¹至约1200秒⁻¹。如果希望的话,挤出机还可以拥有一个或多个区,所述区(例如,真空区等)从聚合物中去除过量的水分。所述挤出机也可能开孔,以使得易挥发气体能够释放。

[0076] 一旦成形,接着可以将热塑性组合物进料至纤维成形生产线上的另一个挤出机中。可供选择地,如图1所示的,所述热塑性组合物可以穿过聚合物导管16到达喷丝头18直接形成纤维。用于挤出多组分丝的喷丝头为本领域技术人员熟知。例如,喷丝头18可以包括含有喷丝组件的外罩,所述喷丝组件具有多个顶部彼此重叠的板,且具有设置以形成用于引导聚合物组分流动路径的开口模式。喷丝头18还具有排成一排或多排的开口。当聚合物从开口中挤出时,所述开口形成向下的一帘挤出丝。工艺10还使用了淬火鼓风机20,该淬火鼓风机20设置在从喷丝头18伸出的该帘丝附近。来自淬火鼓风机20的空气将从喷丝头18伸出的丝淬火。淬火空气可以如图1所示从丝帘的一侧来引入,或者从丝帘的两侧来引入。纤维拉伸单元或吸气器22位于喷丝头18的下方,并接收经淬火的丝。用于熔体纺丝聚合物的纤维拉伸单元或吸气器为本领域所熟知。用于本发明工艺的适合的纤维拉伸单元包括于第3,802,817号和第3,423,255号美国专利所示的线性纤维吸气器类型,将所述专利的全部内容出于所有目的引入本文作为参考。纤维拉伸单元22通常包括长的垂直通道,丝经由该通道通过从该通道边上进入且向下流过穿过该通道的吸入空气(aspirating air)来拉伸。加热器或鼓风机24向纤维拉伸单元22提供吸入空气。吸入空气将丝和周围的空气牵引穿过纤维拉伸单元22。随后,通过将丝随机沉积在成形表面26上(任选地借助真空的帮助)并随后利用任何已知的技术将得到的纤网粘合来将丝形成粘合纤网结构。

[0077] 淬火后,将丝通过来自加热器或鼓风机24的气流(如空气流)引入纤维拉伸单元

22 的竖直的通道中并穿过纤维拉伸单元。气流将丝拉伸或变细,这增加了形成丝的聚合物的分子取向性或结晶度。丝穿过纤维拉伸单元 22 的出口开口并沉积在导丝辊 42 上。由于本发明的丝强度高,可以在本发明中采用高的拉伸比。拉伸比是指拉伸后丝的线速度(例如,导丝辊 42 或带孔表面(未显示)的线速度)除以挤出后丝的线速度。例如,该拉伸比在特定的实施方案中可以如下计算:

[0078] 拉伸比 = A/B

[0079] 其中,

[0080] A 为拉伸之后的纤维的线速度(即,导丝辊速度)并且是直接测量的;以及

[0081] B 为挤出的纤维的线速度并可以如下计算:

[0082] 挤出机的线性纤维速度 = $C / (25 * \pi * D * E^2)$

[0083] 其中,

[0084] C 为单个孔的通量(克每分钟);

[0085] D 为该聚合物的密度(克每立方厘米);以及

[0086] E 为孔的直径(以厘米计算),通过该孔将纤维挤出。在本发明的某些实施方案中,所述拉伸比可以为约 200 : 1 至约 6500 : 1,在一些实施方案中,为约 500 : 1 至约 6000 : 1,并且在一些实施方案中,为约 1000 : 1 至约 5000 : 1。

[0087] 如果希望的话,在导丝辊上收集的纤维可以任选地进行附加的线加工和/或转化步骤中(未示出),这将会被本领域技术人员所理解。例如,短纤维可以通过在低于其软化温度的温度下,将所收集的纤维“冷拉伸”到希望的直径,并随后将纤维卷曲、削薄和/或切割成为希望的纤维长度。除了在导丝辊上收集之外,纤维也可以通过随机地将纤维沉积到形成表面上(任选地在真空的帮助下)并随后以任何已知的技术粘合得到的纤网来直接形成粘合纤网结构。例如,环形带孔成形表面可以位于纤维拉伸单元的下方并接收来自出口开口处的丝。真空器可以位于成形表面的下方用于拉引丝并加固未粘合的无纺纤网。

[0088] 一旦成形,然后就可以将无纺纤网以任何常规的技术粘合,例如使用粘结剂或者自发粘合(例如,在不施加额外粘合剂的情况下,将纤维熔融和/或自粘结)。自发粘合,例如,可以通过在半熔融或粘的时候使纤维接触或简单地通过将粘性树脂和/或溶剂与用于形成纤维的聚乳酸共混来实现。适合的自发粘合技术可以包括超声粘合、热粘合、热粘合、风透粘合、热轧粘合(calendar bonding)等。例如,可以通过热-机械工艺(其中,纤网通过加热的光滑砧辊与加热的图样辊之间)进一步将纤网粘合或利用图案印花。图样辊可以具有任何的凸起图样,该图样提供了希望的纤网性质或外观。希望地,图样辊限定为凸起图样,其限定了多个粘合位置,所述粘合位置限定粘合面积为辊总面积的约 2% 至 30%。例如,示例性的粘合图样包括以下所描述的那些:Hansen 等人的第 3,855,046 号美国专利、Levy 等人的第 5,620,779 号美国专利、Hayens 等人的第 5,962,112 号美国专利、Sayovitz 等人的第 6,093,665 号美国专利、以及 Romano 等人的第 428,267 号美国外观设计专利、Brown 的第 390,708 号美国外观设计专利、Zander 等人的第 418,305 号美国外观设计专利、Zander 等人的第 384,508 号美国外观设计专利、Zander 等人的第 384,819 号美国外观设计专利、Zander 等人的第 358,035 号美国外观设计专利、以及 Blenke 等人的第 315,990 号美国外观设计专利,在此将所述专利出于所有目的引入本文作为参考。辊与辊之间的压力可以为约 5 至约 2000 磅每线英寸。通过平衡辊与辊之间的压强和辊的温度以得到希望的纤

网性质或外观,同时保持类似布一样的性质。如本领域技术人员所熟知的,所需的温度和压力依据许多因素而变化,所述因素包括但不限于,图样粘合面积、聚合物性质、纤维性质和无纺性质。

[0089] 除了纺粘纤网之外,多种其它无纺纤网也可以由根据本发明的热塑性组合物来形成,例如,熔喷纤网、粘合梳理纤网、湿法纤网、气流纤网、同成形纤网、水刺缠绕纤网等。例如,热塑性组合物可以通过多个精细的模头毛细管挤出,进入会聚的高速气流(如空气)中,该气流使纤维变细以缩小其直径。随后,将熔喷纤维由高速气流携带并沉积于收集表面上以形成随机分散的熔喷纤维。可供选择地,聚合物可以通以将大捆的由热塑性组合物形成的纤维放置于将纤维分开的拣选机中以形成梳理纤网。随后,将纤维穿过精梳或者梳理单元,所述精梳或梳理单元进一步将纤维分开并沿机器方向排列,以便形成沿机器方向的纤维无纺纤网。一旦成形,一般就通过一种或多种已知的粘合技术使无纺纤网稳定。

[0090] 如果希望的话,无纺纤网还可以为含有热塑性组合物纤维和其它类型纤维(例如,短纤维、丝等)组合的复合材料。例如,可以使用其它的合成纤维,例如由聚烯烃形成的那些,如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等;聚四氟乙烯;聚酯,如聚对苯二甲酸乙二酯等;聚乙烯基乙酸酯;聚氯乙烯乙酸酯;聚乙烯醇缩丁醛;丙烯酸树脂,如聚丙烯酸酯、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯等;聚酰胺,如尼龙;聚氯乙烯;聚偏二氯乙烯;聚苯乙烯;聚乙烯醇;聚氨酯;聚乳酸等。如果希望的话,还可以使用生物可降解聚合物,如聚乙醇酸(PGA)、聚乳酸(PLA)、聚(β -苹果酸)(PMLA)、聚(ϵ -己内酯)(PCL)、聚(ρ -二环己酮)(PDS)、聚(琥珀酸丁二酯)(PBS)以及聚(3-羟基丁酸酯)(PHB)。一些已知的合成纤维的实例包括,皮芯型双组分纤维,得自KoSa Inc. of Charlotte, North Carolina,商品名为T-255和T-256,这两者均使用聚烯烃皮,或者T-254,其具有低熔点的共聚酯皮。可以使用的其它已知的双组分纤维包括得自Chisso Corporation of Moriyama, Japan或者Fibervisions LLC of Wilmington, Delaware的那些。还可以使用聚乳酸短纤维,如可购自Far Eastern Textile, Ltd. of Taiwan的那些。

[0091] 所述复合材料还可以含有纸浆纤维,如高平均纤维长度的纸浆、低平均纤维长度的纸浆、或其混合物。适合的高平均长度的纸浆纤维的一个实例包括软木牛皮纸浆纤维。软木牛皮纸浆纤维可以得自松类树木,并且包括但不限于,纸浆纤维,例如北方、西方以及南方软木种类,包括红木、红雪杉、铁杉、花旗杉(Douglas fir)、冷杉(true fir)、松树(例如,南方松树)、云杉(例如,黑云杉)、竹、它们的组合等。北方软木牛皮纸纤维可以被用于本发明中。商业上可得的适用于本发明的南方软木牛皮纸浆纤维的实例包括那些购自办公地址位于Federal Way, Washington的Weyerhaeuser Company,商品名为"NF-405"。用于本发明的另一种适合的纸浆是漂白的、主要含有软木纤维的硫酸木纸浆,购自办公地点位于Greenville, South Carolina的Bowater Corp.,商品名为CoosAbsorb S pulp。低平均长度的纤维也可以用于本发明中。适合的低平均长度的纸浆纤维的实例包括硬木牛皮纸浆纤维。硬木牛皮纸浆纤维得自落叶树木并且包括但不限于纸浆纤维,例如桉树、枫树、桦树、白杨等。可能尤其希望桉树牛皮纸浆纤维来提高柔软度,增加亮度,增加不透明度以及改变纸幅的孔结构以提高其芯吸能力。也可以使用竹或棉纤维。

[0092] 无纺复合材料可以使用多种已知的技术来形成。例如,所述无纺复合材料可以为“同成形材料”,其包含热塑性组合物纤维和吸收性材料的混合物或稳定的基质。举个例子

来说,同成形材料可以通过以下工艺来制备:在纤网成形的同时,将至少一个熔喷模头放置在斜槽附近,将吸收性材料通过该斜槽加入纤网中。这样的吸收性材料可以包括,但不限于,纸浆纤维、超吸收性颗粒、无机和/或有机吸收性材料,经处理的聚合短纤维等。吸收性材料的相对百分比可以依据无纺复合材料的希望的性质而在宽的范围变化。例如,所述无纺复合材料可以含有约 1 重量%至约 60 重量%,在一些实施方案中,为约 5 重量%至约 50 重量%,并且在一些实施方案中,为约 10 重量%至约 40 重量%的热塑性组合物纤维。同样地,无纺复合材料可以含有约 40 重量%至约 99 重量%,在一些实施方案中,为约 50 重量%至约 95 重量%,并且在一些实施方案中,为约 60 重量%至约 90 重量%的吸收性材料。这样的同成形材料的一些实例在 Anderson 等人的第 4, 100, 324 号美国专利、Everhart 等人的第 5, 284, 703 号美国专利、Georger 等人的第 5, 350, 624 号美国专利中公开,在此将其全部内容出于所有目的引入本文作为参考。

[0093] 在本发明中也可以形成无纺层压物,其中,一个或多个层由热塑性组合物形成。例如,一个层的无纺纤网可以是纺粘的,其包含热塑性组合物,而另一层的无纺纤网包含热塑性组合物、其它生物可降解的聚合物、和/或任何其它聚合物(如聚烯烃)。在一个实施方案中,无纺层压物包含位于两个纺粘层之间的熔喷层以形成纺粘/熔喷/纺粘(“SMS”)层压物。如果希望的话,纺粘层(或多个层)可以由热塑性组合物形成。熔喷层可以由热塑性组合物、其它生物可降解的聚合物、和/或任何其它聚合物(如聚烯烃)形成。用于形成 SMS 层压物的不同技术在 Brock 等人的第 4, 041, 203 号美国专利、Timmons 等人的第 5, 213, 881 号美国专利、Timmons 等人的第 5, 464, 688 号美国专利、Bornslaeqer 等人的第 4, 374, 888 号美国专利、Collier 等人的第 5, 169, 706 号和 Brock 等人的第 4, 766, 029 号美国专利、以及 Fitting 等人的公开号为 2004/0002273 的美国专利申请中有描述,在此将其全部内容出于所有目的引入本文作为参考。当然,无纺层压物可以具有其它构型并具有任何希望数量的熔喷层和纺粘层,如纺粘/熔喷/熔喷/纺粘层压物(“SMMS”),纺粘/熔喷层压物(“SM”)等。尽管无纺层压物的基重可以根据希望的应用来调整,但是其通常为约 10 至约 300 克每平方米(“gsm”),在一些实施方案中,为约 25 至约 200gsm,并且在一些实施方案中,为约 40 至约 150gsm。

[0094] 如果希望的话,可以对无纺纤网或层压物进行各种处理以赋予希望的性质。例如,可以用防液添加剂、防静电剂、表面活性剂、着色剂、防雾剂、氟化学血液(fluorochemical blood)或拒醇剂、润滑剂、和/或抗微生物剂来处理纤网。此外,可以赋予静电荷来对纤网进行驻极体处理以改进过滤效率。电荷可以包括在聚合物表面处或附近俘获的正电荷层或负电荷层,或储存于聚合物体内的电荷云。电荷还可以包括沿分子偶极取向冻结的极化电荷。对织物进行驻极体处理的技术为本领域技术人员所熟知的。这样的技术的实例包括,但不限于,热、液体接触、电子束和电晕放电技术。在一个特别的实施方案中,驻极体处理为电晕放电技术,其包括使层压物受到具有相反极性的一对电场的作用。形成驻极体材料的其它方法在 Kubik 等人的第 4, 215, 682 号美国专利、Wadsworth的第 4, 375, 718 号美国专利、Nakao的第 4, 592, 815 号美国专利、Ando的第 4, 874, 659 号美国专利、Tsai 等人的第 5, 401, 446 号美国专利、Reader 等人的第 5, 883, 026 号美国专利、Rousseau 等人的第 5, 908, 598 号美国专利、Knight 等人的第 6, 365, 088 号美国专利中公开,在此将其全部内容出于所有目的引入本文作为参考。

[0095] IV 制品

[0096] 无纺纤网可以被用于广泛的应用中。例如,可以将纤网引入到“医用产品”中,例如袍、手术帘、口罩、头罩、手术帽、鞋套、灭菌包装、保暖毯、加热垫等。当然,无纺纤网也可以被用于各种其它制品中。例如,无纺纤网可以被引入能够吸收水或其它流体的“吸收性制品”中。一些吸收性制品的实例包括,但不限于,个人护理吸收性制品,例如尿布、训练裤、吸收性内裤、失禁制品、女性卫生制品(如卫生巾)、泳装、婴儿揩巾、手套擦等;医用吸收性制品,例如衣服、开窗术材料、底垫、床垫、绷带、吸收性帘,医用揩巾;食品揩巾;成衣制品;袋等。适用于形成这样的制品的材料和工艺为本领域技术人员所熟知。例如,吸收性制品,一般包括基本上不可渗透液体的层(如外罩)、可透过液体的层(如体侧衬里、波浪层等)以及吸收芯。例如,在一个实施方案中,可以使用根据本发明成形的无纺纤网以形成吸收性制品的外罩。如果希望的话,可以将无纺纤网层压成可透气或不可透气的不可渗透液体的膜。

[0097] 参考以下实施例来更好地理解本发明。

[0098] 测试方法

[0099] 熔体流动速率:

[0100] 熔体流动速率(“MFR”)为通常在 190°C 或 230°C 下、在 10 分钟内给予 2160 克的负载时,挤压穿过挤出流变仪孔(0.0825-英寸直径)的聚合物的重量(以克计)。除非另外说明,熔体流动速率是根据 ASTM 测试方法 D1239,利用 Tinius Olsen Extrusion Plastometer 测定的。

[0101] 热性能:

[0102] 使用差示扫描量热仪(DSC)来确定材料的熔融温度、玻璃化转变温度和结晶度。差示扫描量热仪为 DSC Q100 差示扫描量热仪,其配备有液氮冷却配件和具有 UNIVERSAL ANALYSIS 2000(4.6.6 版)分析软件程序,二者均可购自位于 New Castle, Delaware 的 T. A. Instruments Inc.。为了避免直接处置样品,使用镊子或其它工具。将样品放置于铝盘中,并在分析天平上称至 0.01 毫克的精确度。将盖子盖在盘上的材料样品上。通常,树脂颗粒直接放置于称重盘上,并且将纤维切割以适应放置于称重盘上并由盖覆盖。

[0103] 如差示扫描量热仪的操作手册中所描述的,利用铟金属标准来校准差示扫描量热仪并且进行基线矫正。将材料样品放置在差示扫描量热计的测试室用于测试,并且使用空盘作为参比物。所有测试在每分钟灌注 55 立方厘米的氮气(工业级)下进行。对于树脂颗粒样品而言,加热和冷却程序为 2-循环测试,该测试以将室平衡至 -30°C 开始,随后在第一加热周期中以每分钟 10°C 的加热速率加热到 200°C 的温度,随后将样品在 200°C 平衡 3 分钟,随后在第一冷却周期中以每分钟 10°C 的冷却速率冷却到 -30°C 的温度,随后将样品在 -30°C 下平衡 3 分钟,并随后在第二加热周期中以每分钟 10°C 加热速率加热到 200°C 的温度。对于纤维样品而言,加热和冷却程序为 1-循环测试,该试验以将室平衡至 -25°C 开始,随后在加热周期中以每分钟 10°C 加热速率加热至 200°C 的温度,随后将样品在 200°C 平衡 3 分钟,随后在冷却周期中以每分钟 10°C 的冷却速率冷却至 -30°C 的温度。所有测试在每分钟灌注 55 立方厘米的氮气(工业级)下进行。

[0104] 然后利用 UNIVERSAL ANALYSIS 2000 分析软件程序来评价结果,该软件程序识别并量化拐点(inflexion)的玻璃化转变温度(T_g)、吸热峰和放热峰,以及 DSC 图的峰下面积。玻璃化转变温度被确认为图线上斜率发生明显变化的区域,而使用自动拐点计算来确

定熔融温度。以焦耳每克样品 (J/g) 来确定 DSC 图峰下面积。例如,树脂或纤维样品的熔融热 (ΔH_f) 通过将吸热峰面积积分来确定。通过将 DSC 图下面积 (如吸热的面积) 利用计算机软件转化为焦耳每克 (J/g) 的单位来确定面积值。结晶的放热 (ΔH_c) 在第一冷却循环中确定。在某些情况下,结晶放热还在第一加热循环 (ΔH_{c1}) 和第二循环 (ΔH_{c2}) 中确定。

[0105] 如果希望的话,结晶度%也可以如下计算:

[0106] $\% \text{结晶度} = 100 * (A-B) / C$

[0107] 其中,

[0108] A 为在加热循环期间吸热峰面积的总和 (J/g);

[0109] B 为在加热周期期间放热峰面积的总和 (J/g); 以及

[0110] C 为选定的聚合物的熔融热,其中这样的聚合物具有 100% 的结晶度 (J/g)。对于聚乳酸而言,C 为 93.7 J/g (Cooper-White, J. J., and Mackay, M. E., Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, 第 1806 页, 第 37 卷, (1999))。由于结晶不充分,也可以从吸热峰面积中减去 DSC 扫描中的任何放热峰面积,以适当地表示结晶度。

[0111] 拉伸性能:

[0112] 将单个的纤维样本减短 (例如,使用剪刀剪) 到长度为 38 毫米,并分开放置在黑色的丝绒布上。以这种方式收集 10-15 个纤维样本。然后,以基本上直的方式将纤维样本固定在矩形纸框上,所述矩形纸框外部尺寸为 51 毫米 \times 51 毫米的和内部尺寸为 25 毫米 \times 25 毫米。通过使用胶带将纤维末端仔细地固定到框边上来将各个纤维样本的末端有效地结合到框上。然后使用常规的实验室显微镜 (已经适当地校准并设置为 40 \times 放大率) 来测量各个纤维样本的外部、相对较短的交叉纤维尺寸。所述交叉纤维尺寸被记录为单个纤维样本的直径。框有助于将试样纤维样品的末端以避免对纤维样本的过度损坏的方式固定在恒定伸长率的拉伸测试机的上夹具 (grip) 和下夹具中。

[0113] 使用恒定伸长率的拉伸测试机和合适的负载元件来进行测试。选择负载元件 (例如,10N) 使得测试值落入满负载规格的 10-90% 之内。所述拉伸测试机 (即,MTS SYNERGY 200) 和负载元件得自 MTS Systems Corporation of Eden Prairie, Michigan。然后,将框组件中的纤维样本固定在拉伸测试机夹具之间,使得纤维的末端可以有效地被拉伸测试机的夹具夹住。然后,将平行于纤维长度的纸框的边切掉或分开以使得拉伸测试机仅将测试力施加至纤维。然后,对纤维以每分钟 12 英寸的牵拉速度和夹具速度进行牵拉测试。使用购自 MTS Corporation 的 TESTWORKS 4 软件程序来分析得到的数据,所述程序具有以下测试设定:

[0114]

计算输入		测试输入	
断裂标记下降	50%	断裂敏感度	90%
断裂标记伸长	0.1in	断裂阈值	10g _f
公称计量长度	1in	数据获得速度	10Hz
松弛预负荷	1lb _f	丹尼尔长度	9000m
斜坡线段长度	20%	密度	1.25g/cm ³
屈服偏置 (Yield offset)	0.20%	初始速度	12in/min
屈服线段长度 (Yield segment length)	2%	二次速度	2in/min

[0115] 韧性值以每丹尼尔克力的单位来表示。也测量了峰值伸长率（断裂时的%应变）。

[0116] 实施例 1

[0117] 三种共混物由聚乳酸 (PLA 6202, Natureworks)、经马来酸酐改性的聚丙烯共聚物 (**Fusabond**®MD-353D, Du Pont) 和聚乙二醇 (**Carbowax**®PEG-3350, Dow Chemicals) 形成。更具体地, 使用同向双螺杆挤出机 (ZSK-30, 直径) 来形成共混物, 所述挤出机由 Werner and Pfleiderer Corporation of Ramsey, New Jersey 制造。螺杆的长度为 1328 毫米。挤出机具有 14 个筒, 从料斗至模头连续编号为 1-14。第一筒 (#1) 通过 3 个分离的重力进料器, 以每小时 18 至 21 磅的总通量接收 PLA 树脂、PEG-3350 粉末和 **Fusabond**® 353D 树脂。筒的温度情况分别为 80°C、150°C、175°C、175°C、175°C、150°C、150°C。螺杆速度为每分钟 180 转 (“rpm”)。用于挤出树脂的模头具有两个模头开口 (直径为 6 毫米), 所述开口间隔 4 毫米。在成形时, 将挤出的树脂在风冷传送带上冷却, 并通过 Conair 造粒机造粒。该结果连同共混比例和挤出参数示于下表 1 中。

[0118] 表 1

[0119]

样品	PLA 6202 (重量%)	Fusa- bond (重量%)	PEG (重量%)	PEG 比 Fusabond 的比例	通量 (磅/小 时)	熔融 压强 (psi)	马达 力矩 (%)	水分 含量 (ppm)	190°C 时的 熔体流动速 率(克/10 分 钟)
A	66.6	16.7	16.7	1:1	18	90-100	29-38	1208	64
B	60.0	10.0	30.0	3:1	20	60-70	29-36	2319	190
B	66.7	11.1	22.2	2:1	18	90-100	31-39	1441	77

[0120] 然后将各个浓缩物与粗制的、水分低于约 100ppm 的聚乳酸 (PLA 6201, Natureworks) 干共混以得到样品 1-9。各个干燥共混物的量的大小为 1000 克。共混物的最终组成示如下表 2 所示。

[0121] 表 2

[0122]

样品	PLA 6201 (重量%)	PLA 6202 (重量%)	总 PLA (重量%)	Fusabond (重量%)	PEG (重量%)
PLA 对照	100	-	100	-	-
1	66.25	22.50	88.75	4.75	6.50
2	77.50	15.00	92.50	3.50	4.00
3	76.25	15.75	92.00	4.00	4.00
4	61.40	25.60	87.00	6.50	6.50
5	55.00	30.00	85.00	6.00	9.00
6	79.00	14.00	93.00	3.00	4.00
7	46.50	35.50	82.00	9.00	9.00
8	70.00	18.00	88.00	3.00	9.00
9	26.30	18.30	92.00	3.00	9.00

[0123] 实施例 2

[0124] 将实施例 1 的混合样品 (样品 1-9) 进料至单加热的喷丝组件 (single heated spin pack assembly) 中以形成丝。从喷丝头出来的丝通过加压空气来淬火, 所述加压空气为环境温度至 120°C, 并且使用导丝辊以高达每分钟 3000 米的速度施加线性拉伸力。将混合物以每分钟每孔 0.23 克的通量穿过 16 孔模头来加工。纤维纺丝的条件示于下表 3。

[0125] 表 3

[0126]

样品	熔融 温度 (°C)	组件 压强 (psi)	挤出机 控制压 强(psi)	熔体系送 速度 (rpm)	挤出机螺 杆速度 (rpm)	加热的 淬火 空气	导丝辊 速度 (m/min)	拉伸 比
PLA 对照	240	225	600	5	4	是	2750	4261
1	240	135	500	5	54	是	3000	4648
2	240	175	500	5	50	是	3000	3873
3	240	185	500	5	32	是	3000	4648
4	240	105	490	5	58	是	2500	3873
5	215	170	500	5	30	是	1400	2169
6	240	230	500	5	37	是	3000	4648
7	240	95	500	5	68	是	1400	2169
8	240	100	500	5	68	是	2200	3408
9	240	155	500	5	44	是	3000	4648

[0127] 然后如上所述,测试纤维的韧性和伸长率。结果示于下表 4 中。

[0128] 表 4 :物理性质

[0129]

样品	平均韧性	峰值处的平均伸长率 (%)
PLA 对照	2.36	40
1	2.01	46
2	1.94	61
3	1.85	34
4	1.75	59
5	1.22	42
6	1.87	36
7	1.42	66
8	1.79	61
9	1.85	53

[0130] 如所示的,样品产生 1.22 至 2.01 的平均韧性。PLA 对照产生 2.36 的韧性。观察到,由于 PLA 下降,较高的添加剂浓度会产生较大的伸长率,这会另外导致纤维硬而脆。具有较高的增容剂浓度的样品在纤维中产生最好的伸长率。仅有两个样品(具有最少添加剂的那些)产生了小于单独 PLA 的伸长率(40%)。余下的样品的纤维伸长率与 PLA 一样或者更好。

[0131] 共混物的热性能也使用数字扫描热量计 (DSC) 来测量。使用加热 - 冷却循环来模拟粘合的效果。通过 DSC 测试来测量八个 (8) 响应, 并示于表 5 中。

[0132] 表 5

[0133]

样品	第一次加热					第一次冷却		
	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔW _{f1/2}	ΔH _{C1} (J/g)	ΔH _f (J/g)	ΔH _{C2} (J/g)	T _c (°C)	ΔW _{C1/2}
1	49.96	159.81	7.5	3.132	39.96	29.22	100.85	10.34
2	53.06	160.04	8.79	3.784	40.08	27.99	98.4	10.18
3	57.1	163.89	3.88	3.761	44.24	19.87	97.2	12.72
4	51.45	159.6	7.54	5.74	39.86	26.09	98.92	10.16
5	48.72	160.49	8.45	10.55	41.51	32.47	99.84	10.4
6	56.34	162.46	6.6	4.639	40.81	22.77	98	11.02
7	50.34	164.82	6.47	8.323	38.8	29.4	97.71	16.62
8	50.55	160.25	7.78	5.675	39.91	24.17	98.17	13.41
9	51.34	161.33	6.32	3.195	40.64	25.45	100.03	9.86

[0134] 如所示的, 与 PLA 的一般值 63°C 相比, 所有样品的玻璃化转变温度降低。含有最大 PEG 含量的样品显示最低的玻璃化转变温度。此外, 加入 Fusabond® -PEG 来加宽 PLA 的熔融峰, 这提供了更大的纤维粘合温度区间。加入 Fusabond® -PEG 的出人意料的益处是改进了结晶速率, 其由结晶峰的宽度来表示, 为 10°C 至 17°C。

[0135] 实施例 3

[0136] 如实施例 1 所述的, 通过将聚乳酸 (PLA 6201, Natureworks)、马来酸酐改性的聚丙烯共聚物 (Fusabond® MD-353D, Du Pont) 和聚乙二醇 (Carbowax® PEG-3350, Dow Chemicals) 预熔融共混, 然后与粗制聚乳酸 (PLA 6202, Natureworks) 干共混, 来形成各种浓缩物。表 6 显示了试验中测试的共混物和所制备的纤网的基重。

[0137] 表 6

编号	PLA 6201 (重量%)	PLA 6202 (重量%)	Fusabond MD-353D (重量%)	PEG 3350 (重量%)	基重 (gsm)
PP 对照	100% 聚丙烯 (PP 3155, ExxonMobil)				17
[0138] 10	80	13.4	2.2	4.4	17
11	80	13.4	2.2	4.4	22
12	70	20.1	3.3	6.6	22
13	70	20.1	3.3	6.6	17

[0139] 使用相同的挤出温度分布来加工各个样品, 所述挤出温度为 200°C、215°C、215°C、

215°C、215°C、和 215°C。将所述熔体共混物从挤出机挤出至以 15.9rpm 运转的熔融泵中,这导致在每英寸 64 孔的喷丝头上每孔每分钟 0.65 克的通量。将熔体挤压穿过喷丝组件形成连续纤维,然后将该连续纤维使用加压空气淬火,所述加压空气由温度为 15°C 的鼓风机提供。然后将连续纤维拉伸穿过纤维拉伸单元,所述纤维拉伸单元将纤维拉长并输送通过一系列导流齿,以促进纤维在成形线上的散开。一旦纤维在线上,就使其经受热空气以将其与纤网的轻微粘合并与纤网成为一体,这样就可以传输至热研光机 (thermal calendar)。将研光机使用 140°C 的热油加热,该研光机由有冠的底砧辊和有图案的顶辊组成,其以 30psi 的压强加载。在研光机之后,通过使用滚筒式提升机将纤网缠绕到辊上。测试所得到的纤网的拉伸性能和伸长性能,其结果示于表 7 中。

[0140] 表 7

样品	MD 峰值张力 (g/2 英寸)	MD 峰值应变 (%)	CD 峰值张力 (g/2 英寸)	CD 峰值应变 (%)
PP 对照	3009	39.5	1635	39.4
[0141] 10	2547	16.9	690	30.8
11	4200	20	1063	27
12	2391	16	1604	32.5
13	2296	16	1213	35.4

[0142] 然后对样品 13 进行老化研究以确定增塑剂在增容剂加入的情况下的耐久性。使用两种老化条件研究效果。第一个室为加速老化室,其中材料经受 45°C 的温度和 75% 的相对湿度。第二个室也是加速老化室,其中材料经受 55°C 的干空气。将纺粘纤网切割成全宽纸幅 (full width sheet),其长度为 12 英寸。在将材料放入室中之前,通过测量 10 个机器方向和 10 个垂直方向的样品的峰值张力和在峰值处的应变来建立基线。将样品平放于老化室中。在第一周和第一个月的老化中,测试材料样品以确定是否在抗拉强度上或者在持久性上有任何损失,所述抗拉强度是通过峰值负载测得的,而所述持久性是通过峰值应变获得的。老化研究的测试结果示于下表 8 中。

[0143] 表 8

[0144]

峰值负载 (g)					
样品	时间 0	在 40°C/75% RH 下 1 周	在 40°C/75% RH 下 1 个月	在 55°C 下 1 周	在 55°C 下 1 个月
MD	2231.68	2144.11	2036.34	1924.17	2268.34
CD	1054.16	926.92	1029.04	857.82	946.93
峰值应变 (%)					
样品	时间 0	在 40°C/75% RH 下 1 周	在 40°C/75% RH 下 1 个月	在 55°C 下 1 周	在 55°C 下 1 个月
MD	19.24	15.41	11.95	16.5	18.22
CD	31.56	26.49	24.74	27.28	27.14

[0145] 尽管根据其具体的实施方案来详细地描述了本发明,但是要理解的是,本领域技术人员在获得此前的理解的情况下,可以容易地设想出这些实施方案的改变、变化和等同方式。因此,本发明的范围应该被评估为所附的权利要求及其任一等同内容的范围。

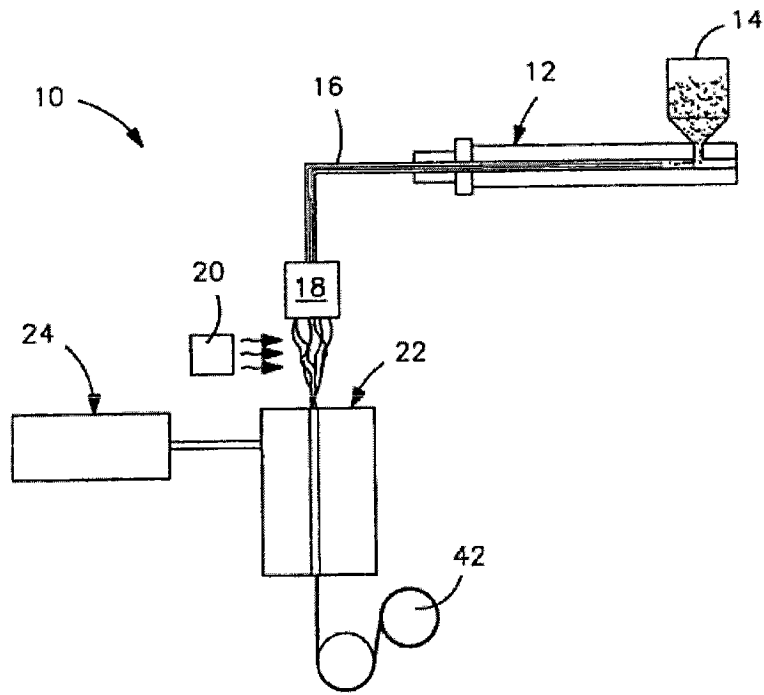


图 1