

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B32B 5/04 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680044497.0

[43] 公开日 2008年12月3日

[11] 公开号 CN 101316699A

[22] 申请日 2006.10.24

[21] 申请号 200680044497.0

[30] 优先权

[32] 2005.10.26 [33] US [31] 60/730,338

[86] 国际申请 PCT/US2006/060187 2006.10.24

[87] 国际公布 WO2007/051103 英 2007.5.3

[85] 进入国家阶段日期 2008.5.28

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 R·M·帕特尔 A·常

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 戈 泊

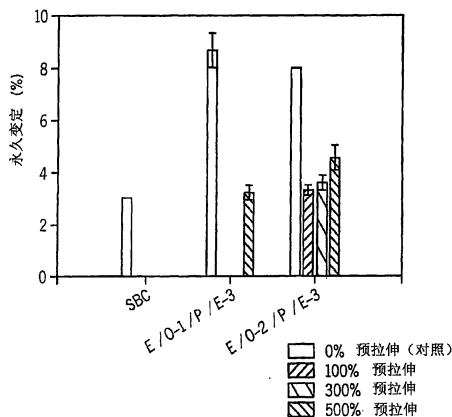
权利要求书 5 页 说明书 36 页 附图 4 页

[54] 发明名称

多层、预拉伸的弹性制品

[57] 摘要

在一个具体实施方式中，本发明涉及包括至少两层的制品，第一或低结晶度层包括低结晶度聚合物，第二或高结晶度层包括高结晶度聚合物。该高结晶度聚合物具有由差示扫描量热法(DSC)测定的为约与低结晶度聚合物的熔点相同或低于其在 25℃ 以内的熔点。在低于低结晶度聚合物熔点的温度下在至少一个方向上拉伸制品至至少为其原始长度或宽度的约 50% 的伸长，以形成预拉伸的 (pre-stretched) 制品。优选地，该高结晶度层在伸长时可经历塑性形变。



1、一种具有至少两层的制品，该制品包括(a)包括具有熔点的低结晶度聚合物的低结晶度层，和(b)包括具有熔点的高结晶度聚合物的低结晶度层，由 DSC 测定的该高结晶度聚合物的熔点为约与低结晶度聚合物的熔点相同或低于其在 25℃ 以内，在低于低结晶度聚合物熔点的温度下在至少一个方向上将该制品拉伸至伸长为其原始长度或宽度的至少 50%。

2、一种具有至少两层的制品，该制品包括(a)包括具有熔点的低结晶度聚合物的低结晶度层，和(b)包括具有熔点的高结晶度聚合物的低结晶度层，由 DSC 测定的该高结晶度聚合物的熔点低于低结晶度聚合物的熔点，在低于低结晶度聚合物熔点的温度下在至少一个方向上将该制品拉伸至伸长为其原始长度或宽度的至少 50%。

3、根据权利要求 1 所述的制品，其中低结晶度聚合物和高结晶度聚合物具有至少约 1% 的重量百分比结晶度差。

4、根据权利要求 1 所述的制品，其中低和高结晶度聚合物具有相容的结晶度。

5、根据权利要求 1 所述的制品，其中以高和低结晶度聚合物的合重计，高结晶度聚合物以小于约 20 重量%的水平存在于制品中。

6、根据权利要求 1 所述的制品，其中以高和低结晶度聚合物的合重计，高结晶度聚合物以小于约 10 重量%的水平存在于制品中。

7、根据权利要求 1 所述的制品，其中以高和低结晶聚合物的合重计，低结晶度聚合物以至少约 45% 的水平存在于制品中。

8、根据权利要求1所述的制品，其中多层中的一层包括非织造布，和其中该非织造布包括高结晶度聚合物。

9、根据权利要求1所述的制品，其中多层中的一层包括膜，和其中该膜层包括高结晶度聚合物。

10、根据权利要求1所述的制品，其中每层包括膜。

11、根据权利要求1所述的制品，其中多层中的一层包括膜，和其中该膜层包括低结晶度聚合物。

12、根据权利要求1所述的制品，其中低结晶度层进一步包括其他聚合物。

13、根据权利要求1所述的制品，其中其他聚合物具有比低结晶度聚合物更高的结晶度。

14、根据权利要求1所述的制品，其中以低结晶度层的重量计，其他聚合物的含量为约2重量%至约30重量%。

15、根据权利要求1所述的制品，其中低结晶度聚合物为丙烯和一种或多种选自乙烯或C₄-C₂₀α-烯烃的共聚单体的共聚物，和其中以低结晶度聚合物的重量计，衍生自一种或多种共聚单体的单元在低结晶度聚合物中的含量为约2重量%至约25重量%。

16、根据权利要求15所述的制品，其中低结晶度丙烯共聚物具有由ASTM D-1238条件L测得的约0.2至约90 g/10 min的MFR。

17、根据权利要求16所述的制品，其中低结晶度聚合物具有由DSC测定的约3 J/g至约50 J/g的熔化热，和约2至约4.5的分子量分布。

18、根据权利要求 17 所述的制品，其中高结晶度聚合物为均聚物或丙烯和一种或多种选自乙烯或 C₄-C₂₀α-烯烃的共聚单体的共聚物。

19、根据权利要求 17 所述的制品，其中高结晶度聚合物为均聚物或丙烯和一种或多种选自乙烯或 C₃-C₂₀α-烯烃的共聚单体的共聚物。

20、根据权利要求 19 所述的制品，其中低结晶度层与高结晶度层接触。

21、根据权利要求 1 所述的制品，其中制品包括膜，和该膜包括与高结晶度层接触的其他层。

22、根据权利要求 1 所述的制品，其中制品包括膜，和该膜包括与低结晶度层接触的其他层。

23、根据权利要求 22 所述的制品，其中其他层比低结晶度层更结晶。

24、根据权利要求 1 所述的制品，其中高结晶度层是塑性形变的。

25、根据权利要求 1 所述的制品，其中两层均被拉伸至少约 50%。

26、根据权利要求 1 所述的制品，其中高结晶层为非织造布层。

27、根据权利要求 1 所述的制品，其中低结晶层为非织造布层。

28、根据权利要求 24 所述的制品，其包括膜和该膜具有大于约 70% 的浊度值。

29、权利要求 28 所述的膜，其具有在 50%滞后试验后小于约 30% 的永久变定。

30、权利要求 28 所述的膜，其包括三或更多层。

31、一种防护服部分，其包括粘合到防护服基体上的权利要求 28 所述的制品。

32、根据权利要求 1 所述的制品，其中至少一层进一步包括填料和添加剂中的至少一种。

33、根据权利要求 32 所述的制品，其中添加剂至少是碳酸钙、滑石、二氧化钛、炭黑、硅藻土、防结块剂、滑爽添加剂、或抗氧化剂。

34、一种制造权利要求 1 所述的制品的方法，其为膜的形式，该方法包括：(1) 形成膜，和(2) 拉伸膜。

35、根据权利要求 34 所述的方法，其中拉伸步骤包括在至少一个方向上拉伸该膜至为其原始长度或宽度的至少约 150%的伸长。

36、根据权利要求 35 所述的方法，其中拉伸步骤包括在至少一个方向上拉伸该膜至达到至少约 10%的浊度值。

37、根据权利要求 1 所述的制品，其为纤维形式。

38、根据权利要求 37 所述的纤维，其为双组分纤维形式，其中高结晶度聚合物包括至少部分纤维表面。

39、根据权利要求 38 所述的纤维，其为双组分纤维形式，其中低结晶度聚合物包括至少部分纤维表面。

40、根据权利要求 38 所述的纤维，其具有选自皮/芯、并列、新月、三叶形、海岛型、或平面的构型。

41、根据权利要求 39 所述的纤维，其具有选自皮/芯、并列、新月、三叶形、海岛型、或平面的构型。

42、根据权利要求 37 所述的纤维，其中高结晶度聚合物已塑性形变。

43、一种网，其包括权利要求 37 所述的纤维。

44、根据权利要求 43 所述的网，其中至少部分纤维互相粘合。

45、根据权利要求 36 所述的方法，其中拉伸步骤在低于高结晶度聚合物熔点下进行。

46、根据权利要求 36 所述的方法，其中拉伸步骤在低于低结晶度聚合物熔点下进行。

47、根据权利要求 42 所述的纤维，其中高结晶度聚合物进一步包括琥珀酸或琥珀酸酐官能度。

48、根据权利要求 42 所述的纤维，其中高结晶度层包括至少一种齐格勒-纳塔、金属茂或单活性中心催化的聚烯烃，和低结晶度层包括基于丙烯的聚合物。

49、根据权利要求 1 所述的制品，其为多层制品的形式，包括至少一个皮层和至少一个芯层，其中至少一个芯层包括低结晶度聚合物。

50、根据权利要求 1 所述的制品，其为多层制品的形式，包括至少一个皮层和至少一个芯层，其中至少一个皮层包括高结晶度聚合物。

51、根据权利要求 1 所述的制品，其为交联的膜形式。

52、根据权利要求 1 所述的制品，其中至少一层不具有明显的熔点。

多层、预拉伸的弹性制品

相关申请的交叉引用

本申请要求 2005 年 10 月 26 日提出的美国临时申请 No. 60/730,338 的 35 USC §119(e) 的权益。

技术领域

本发明涉及制品，如膜、织物和纤维。一方面，本发明涉及弹性制品，而另一方面，本发明涉及多层、预拉伸的弹性制品。另一方面，本发明涉及包括低结晶度层和高结晶度层的多层、预拉伸的弹性制品，其中低结晶度层包括低结晶度聚合物，高结晶度层包括高结晶度聚合物。在另一方面，本发明涉及其中低结晶度聚合物的熔点在约小于高结晶度聚合物的熔点 25°C 的范围内的该制品。

背景技术

公知共挤出 (co-extrusion) 法涉及至少两种单独的聚合物组合物的熔化及其同时挤出和立即结合。可冷却挤出物直至聚合物固化并可机械缠绕在轧辊上。绕急冷的轧辊缠绕挤出物可加速冷却。可将挤出物在纵向和/或横向取向至可控的程度。该拉伸可以在低于共挤出物熔点的温度下进行。通过这种方法，可结合不同聚合物组合物的所需的性质制造制品。

通常由聚合物组合物制造共挤出膜，其在形成结晶相冷却的同时逐渐显示出可观的机械强度。该聚合物组合物也可在组合物取向的同时逐渐显示出增加的强度和结晶区域的更好排列。

对许多应用而言，膜中的弹性是所需的。该应用的例子是在个人护理产品如尿布背板 (diaper back sheet)、尿布腰带 (diaper waistband) 和尿布翼 (diaper ear) 中的应用；医用，如隔离服 (gown) 和袋；和服装应用，如一次性服装。在用于最终结构中，弹性制品可提供所需的特性，如帮助达到服装的柔顺至其基本形状 (underlying shape)。例

如在尿布腰带中，高弹性回复保证了在尿布的使用中腰带回到其原始形状。

弹性通常通过使用无定形弹性聚合物组合物获得。然而，存在许多与将该聚合物组合物加工为制品（如膜和纤维）相关的困难和问题。例如，弹性限制流水线速度，特别是在高流水线速度下的加工过程中，因为施加在膜上的张力某些时候以不稳定的方式引起膜伸长。

此外，弹性聚合物通常是高分子量无定形聚合物，难以加工为制品，如膜、织物和纤维。在加工弹性膜中的另一困难是由膜在轧辊上的粘合性引起，其导致"粘连"，即，膜自身粘住。这限制了生产出制品后制品的储存。弹性聚合物也可具有差的美学，包括例如差的表面外观和橡胶状或发粘的手感或触觉。

已采用多种方法来缓解这些问题。USP 6,649,548 公开了带有膜的非织造织物层压材料以给予更好的手感。USP 4,629,643 和 5,814,413 和 PCT 公开 WO 99/47339 和 WO 01/05574 公开了多种用于对膜表面压花或压网纹以增加表面积和改进手感的机械和加工方法。USP 4,714,735 和 4,820,590 公开了包括弹性体、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)和操作油的膜，其通过高温下取向膜和退火膜以在应力中冻结。然后加热膜，其收缩和形成弹性膜。

在一个具体实施方式中，这些文献也公开了在弹性膜的任一侧具有乙烯聚合物或共聚物层以降低粘合性的膜。通过热定形该膜，其可在其伸展状态下稳定。通过施加高于热定形温度的热，除去该热变定，膜回复至其原始长度并保持弹性。涉及两种加热步骤，增加了成本和复杂性。USP 4,880,682 公开了包括弹性体芯层和热塑性皮层的多层膜。在具有 EVA 皮层的层压结构中，弹性体为乙烯/丙烯(EP)橡胶，乙烯/丙烯/二烯单体橡胶(EPDM)，和丁基橡胶。铸塑后，将这些膜取向以得到具有微-波动(micro-undulated)表面的膜，提供低光泽膜。

在 USP5,354,597 和 5,376,430 中公开了具有至少一个粘合剂层的微-网纹弹性层压膜。USP4,476,180 描述了基于苯乙烯类嵌段共聚物的弹性体与乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的掺合物以降低粘合性而不过度损害机械性质。

WO 2004/063270 描述了包括可在伸长时经历塑性形变的低结晶度层和高结晶度层的制品。结晶度层包括低结晶度聚合物和任选地包括其他聚合物。高结晶度层包括具有比低结晶度聚合物高至少 25°C 的熔点的高结晶度聚合物。低结晶度聚合物和高结晶度聚合物可具有相容的结晶度。

发明内容

在一个具体实施方式中，本发明涉及包括至少两层的制品，第一或低结晶度层包括低结晶度聚合物，第二或高结晶度层包括高结晶度聚合物。高结晶度聚合物具有由差示扫描量热法(DSC)测定的为约与低结晶度聚合物的熔点相同或低于其在 25°C 以内，优选约相同或低于其在 20°C 以内的熔点。在低于低结晶度聚合物熔点的温度下在至少一个方向上将制品拉伸至伸长为其原始长度或宽度的至少约 50%，优选至少约 100%，更优选至少约 150%和可达 300%或更大，以形成预拉伸的制品。优选地，高结晶度层可在伸长时经历塑性形变。每层可为膜或非织造布。

在第二具体实施方式中，本发明也涉及包括至少两层的制品，第一或低结晶度层包括低结晶度聚合物，第二或高结晶度层包括高结晶度聚合物。然而在这个具体实施方式中，高结晶度聚合物具有由 DSC 测定的低于低结晶度聚合物的熔点，优选低于低结晶度聚合物的熔点不超过约 50°C。在低于低结晶度聚合物熔点的温度下在至少一个方向上将制品拉伸至伸长为其原始长度或宽度的至少约 50%，优选至少约 100%和更优选至少约 150%，以形成预拉伸制品。

在第三具体实施方式中，本发明涉及预拉伸的多层膜，其包括：

A. 芯层，其包括(i)相对的第一和第二平面表面，和(ii)低结晶、弹性聚合物，和

B. 第一和第二外层，每层包括(i)相对的第一和第二平面表面，和(ii)高结晶聚合物，第一外层的第二或底平面表面与芯层的第一或顶平面表面密切接触，第二外层的第一或顶平面表面与芯层的底或第二平面表面密切接触，

前提是(i)高结晶聚合物的熔点小于低结晶聚合物的熔点, 或(ii)高结晶聚合物的熔点高于低结晶聚合物的熔点不超过 25°C。一个皮层和另一皮层的高结晶聚合物可相同或不同。优选芯层聚合物为丙烯共聚物, 皮层聚合物通常为聚烯烃。通常, 第一和第二外层的皮层聚合物是相同的。在制备时, 拉伸或活化膜, 通常伸长为其原始长度或宽度的至少约 50%, 优选至少约 100%和更优选至少约 150%和多达 300%或更大。

在第四具体实施方式中, 本发明涉及制造包括至少两层的预拉伸的多层膜的方法, 第一或低结晶度层包括低结晶度聚合物, 第二或高结晶度层包括高结晶度聚合物。高结晶度聚合物具有由 DSC 测定的为约与低结晶度聚合物的熔点相同或低于其在 25°C 以内的熔点。该方法包括步骤: (1)形成膜, 和(2)在至少一个方向上拉伸膜至其原始长度或宽度的至少约 50%, 优选至少约 100%, 更优选至少约 150%和多达 300%或更大。优选在低于高结晶度聚合物熔点的温度下拉伸膜, 更优选在低于低结晶度聚合物熔点的温度下拉伸膜。该拉伸步骤生产出具有大于 0%, 通常为至少 10%, 更通常为至少 25%, 和还更通常为至少 50%的浊度值的膜。

在第五具体实施方式中, 本发明涉及纤维形式的在第一和第二具体实施方式中描述的制品, 优选双组分纤维。优选低结晶度聚合物包括至少一部分纤维表面, 尤其是在具有皮/芯、并列、新月、三叶形、海岛型、或平面构型的纤维中。特别优选其中高结晶度聚合物已塑性变形的纤维。

本发明的其他具体实施方式包括织造布、非织造布或织造布/非织造布掺合的织物形式的制品、包括四层或更多层的膜、由制品制造的服装和其他结构, 例如尿布背板和弹性垂饰、医院服等等, 交联制品, 含填料的制品和类似物。制造层压非织造结构的方法是本领域公知的, 例如 USP 5,336,545 和 5,514,470。

在本发明的所有具体实施方式中, 优选高和低结晶度聚合物之间的重量百分比结晶度之差为至少约 1%, 优选至少约 3%和更优选至少约 5%。优选高和低结晶聚合物之间的重量百分比结晶度之差不超过约 90%, 优选不超过约 80%和更优选不超过约 70%。

附图说明

图 1 为在 50%滞后试验后, 预拉伸水平对永久变定的影响的图。

图 2 为在 100%滞后试验后, 预拉伸水平对永久变定的影响的图。

图 3 为在 150%滞后试验后, 预拉伸水平对永久变定的影响的图。

图 4 为本发明的三层膜的示意图。

图 5 为本发明的五层膜的一个具体实施方式的示意图, 其包括一个芯层, 两个内皮层和两个外皮层。

图 6 为本发明的五层膜的可选的具体实施方式的示意图, 其包括两个外皮层和被内皮层分开的两个芯层。

本发明详述

"低结晶度", "高结晶度"和类似术语并非用于绝对意义, 而是用于彼此相对的意义。通常的高结晶聚合物包括线型低密度聚乙烯(LLDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、均聚丙烯(hPP)、丙烯无规共聚物(RCP)等等。尤为关注的低结晶丙烯共聚物包括丙烯/乙烯、丙烯/1-丁烯、丙烯/1-己烯、丙烯/4-甲基-1-戊烯、丙烯/1-辛烯、丙烯/乙烯/1-丁烯、丙烯/乙烯/ENB、丙烯/乙烯/1-己烯、丙烯/乙烯/1-辛烯、丙烯/苯乙烯、和丙烯/乙烯/苯乙烯。这些共聚物的代表是 VERSIFY™ 弹性丙烯共聚物(由陶氏化学公司制造和销售)。使用金属中心、杂芳基配体催化剂与一种或多种活化剂(例如铝氧烷)结合, 制造这些共聚物。在某些具体实施方式中, 该金属为一个或多个钪和锆。在 USP 6,906,160, 6,919,407 和 6,927,256 中更详细的描述了 VERSIFY™ 弹性丙烯共聚物和类似制造的共聚物。注意这点, 在其中一层包括结晶度为 50%的 hPP 聚合物, 另一层包括结晶度为 65%的 hPP 聚合物的包括两层的制品中, 相对于为高结晶层和聚合物的结晶度为 65%的层和聚合物, 结晶度为 50%的层和聚合物是低结晶层和聚合物。

术语"聚合物"通常包括但不限于, 均聚物, 共聚物, 例如, 嵌段、接枝、无规和交替共聚物, 三元共聚物等等, 和掺合物及其变型。此外, 除非另行具体限制, 术语"聚合物"应包括材料所有可能的几何构型。这些构型包括但不限于, 全同立构, 间同立构和无规对称体(symmetries)。

术语"基于聚丙烯的塑性体"(PBP)或"基于丙烯的弹性体"(PBE)包括熔化热小于约 100 J/g 和 MWD <3.5 的反应堆级丙烯共聚物。PBP 通常具有小于约 100 J/g 的熔化热,而 PBE 通常具有小于约 40 J/g 的熔化热。PBP 通常具有约 3 重量%至约 15 重量%的乙烯重量%,弹性 PBE 为约 10 重量%至 15 重量%的乙烯。

本文中所有具体的百分数为重量百分数,除非另行指明。

共聚物为 MWD 小于(<)约 3.5,熔化热小于约 90 J/g,优选小于约 70 J/g,更优选小于约 50 J/g 的 PBP 或 PBE。当乙烯用作共聚单体时,以基于丙烯的弹性体或塑性体的重量计,反应堆级基于丙烯的弹性体或塑性体具有约 3 重量%至约 15 重量%的乙烯,优选约 5 重量%至约 14 重量%的乙烯,更优选约 9 重量%至约 14 重量%的乙烯。在 WO 03/040442 中公开了合适的基于丙烯的弹性体和/或塑性体。

尤为关注的用于本发明的为 MWD 小于约 3.5 的反应堆级 PBE。在 USP 6,010,588 中定义了术语"反应堆级",它通常指分子量分布或多分散性在聚合后基本不变的聚烯烃树脂。

虽然丙烯共聚物的剩余单元衍生自至少一种共聚单体,如乙烯、C₄₋₂₀α-烯烃、C₄₋₂₀二烯、苯乙烯类化合物等等,优选共聚单体为乙烯和 C₄₋₁₂α-烯烃(如 1-己烯或 1-辛烯)中的至少一种。优选共聚物的剩余单元仅衍生自乙烯。

在基于丙烯的弹性体或塑性体中非乙烯的共聚单体的量是(至少部分是)共聚单体和所需的共聚物熔化热的函数。如果共聚单体是乙烯,则通常共聚单体-衍生的单元包括不超过约 15 重量%的共聚物。以共聚物重量计,乙烯-衍生的单元的最小量通常为至少约 3 重量%,优选至少约 5 重量%和更优选至少约 9 重量%。如果聚合物包括至少一种其他非乙烯的共聚单体,则优选的组合物将具有大约在具有约 3 重量%至 20 重量%的乙烯的丙烯-乙烯共聚物范围内的熔化热。对用于非织造布,优选具有大致类似的结晶度和结晶形态的聚合物。

本发明的基于丙烯的弹性体或塑性体可以用任意方法制造,包括通过齐格勒-纳塔、CGC(限制几何构型催化剂),金属茂、和非金属茂、金属中心、杂芳基配体催化制造的共聚物。示例的丙烯共聚物包括购自陶氏化学公司的丙烯/乙烯共聚物。

用于本发明的实践中的基于丙烯的弹性体或塑性体的密度通常为至少约 0.850, 或至少约 0.860, 或至少约 0.865 克/立方厘米 (g/cm^3), 如 ASTM D-792 所测得。

本发明的基于丙烯的弹性体或塑性体的重均分子量(M_w)可广泛变化, 但通常在约 10,000 和 1,000,000 之间(理解对最小或最大 M_w 仅有的限制由实践考虑设定)。对于用于制造膜的均聚物和共聚物, 熔体流动速率(MFR, 由 ASTM D-1238 测得, 条件 L (2.16 kg, 230 °C)), 通常对吹塑膜跨度约为 0.10 至 10, 和对铸塑膜法约为 0.50 至 50。

本发明的基于丙烯的弹性体或塑性体的多分散性通常在约 2 和约 3.5 之间。"窄多分散性"、"窄分子量分布", "窄 MWD"和类似术语意味着重均分子量(M_w)对数均分子量(M_n)的比(M_w/M_n)小于约 3.5, 或小于约 3.0, 或小于约 2.8, 或小于约 2.5, 或小于约 2.3。在本发明的多层方面, 通常所需是对给定的剪切速率和温度, 各个层的粘度大约相同。

凝胶渗透色谱

使用凝胶渗透色谱(GPC)在装有 4 个线型混合床柱 (Polymer Laboratories (20-微米粒度))的 Polymer Laboratories PL-GPC-220 高温色谱单元上测定聚合物的分子量和分子量分布。炉温为 160°C, 自动进样器热区为 160°C, 温区为 145 °C。溶剂为含 200 ppm 2,6-二-叔丁基-4-甲酚的 1,2,4-三氯苯。流动速率为 1.0 毫升/分钟, 注射量为 100 微升。通过在 160°C、轻柔搅拌下将样品溶解在含 200 ppm 2,6-二-叔丁基-4-甲酚的氮气净化的 1,2,4-三氯苯中 2.5 小时, 制备约 0.2 重量%注射用样品溶液。

分子量测定通过使用 10 个窄分子量分布聚苯乙烯标准样品(购自 Polymer Laboratories, EasiCal PSI 在 580 - 7,500,000 克/摩尔范围内)与其流出体积一起推出。通过对于聚丙烯(由 Th.G. Scholte、N.L.J. Meijerink、H.M. Schoffeleers、和 A.M.G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763 - 3782 (1984) 描述)和聚苯乙烯 (由 E. P. Otocka, R. J. Roe, N. Y. Hellman, P. M. Muglia, Macromolecules, 4, 507 (1971) 描述)使用适当的 Mark-Houwink 系数, 在 Mark- Houwink 方程中测定等价聚丙烯分子量:

$$\{N\} = KM^a$$

其中 $K_{pp}=1.90E-04$, $a_{pp} = 0.725$ 和 $K_{ps} = 1.26E-04$, $a_{ps} = 0.702$ 。

用于本发明的 PBE 理想地具有 0.1 至 600 g/10min 的 MFR。根据 ASTM D-1238, 条件 L (2.16 kg, 230 °C) 测得丙烯和乙烯和/或一种或多种 C₄-C₂₀ α-烯烃共聚物的 MFR。

对铸塑膜, 优选至少一层的熔体流动速率为至少约 2 g/10 min 和更优选约 5 至 50 g/10 min。对吹塑膜, 优选至少一层具有小于约 9 g/10 min 和更优选小于约 6 g/10 in 的熔体流动速率。

制品

本发明的一个具体实施方式包括包含低结晶度层和高结晶度层的制品, 高结晶度层可在伸长时经历塑性形变。"伸长"是单轴或双轴拉伸制品至足以引起高结晶度层塑性形变的程度。塑性形变的程度和使制品塑性形变所需的伸长量可通过测定表面粗糙度的量和/或浊度值的增大来测定。

制品中低和高结晶聚合物的总量可方便改变, 但通常制品大部分(大于 50 重量%)由两种聚合物组成。在一个具体实施方式中, 制品包括至少约 75 重量%, 而在另一具体实施方式中, 其包括至少约 90 重量%。在本发明的某种具体实施方式中, 制品包括, 除多种低含量的添加剂外, 基本 100 重量%的两种聚合物。相对于高和低结晶聚合物的合并重量, 制品中通常以小于约 20 重量%, 优选小于约 10 重量%, 更优选小于约 6 重量%和低达约 2 重量%的量含有高结晶聚合物。相对于高和低结晶聚合物的合并重量, 制品中通常以至少约 45 重量%, 优选至少约 60 重量%, 更优选至少约 80 重量%和高达约 98 重量%的量含有高结晶聚合物。

由于高结晶度层的影响, 预拉伸前的制品具有差的弹性和滞后特性。然而, 在拉伸制品超出高结晶度层的塑性形变点时, 弹性和滞后性质提高, 例如, 预拉伸膜超过 50%应变导致后续较低的永久变形(见图 1-3)。

可通过本领域的一种通用技术, 使用空间轮廓(表面粗糙度)和浊度值的增加来测定制品是否塑性变形。根据 ASTM D 1003 使用购自 Melville 的 BYK Gardner, New York 的 HazeGard PLUS 浊度计(使用光源 CIE Illuminant C)测得浊度。根据本发明的塑性形变的制品可具

有大于约 70%，或大于约 80%，或大于约 90%的浊度值。塑性形变的制品与伸长之前的制品相比具有增加的浊度值。虽然不受理论限制，认为浊度的变化(增大)是源自表面粗糙度的增大。认为表面粗糙度是源自形变后的不同回复行为。形变时，认为高和低结晶度层伸展类似，但松弛时，较高、较低结晶度层之间具有不同回复行为。认为较高结晶度层的较低回复(较高形变)和较低结晶度层的收缩力产生机械不稳定和导致可描述为起皱的、微-波动的、微-网纹的，或锯齿状的结构。

制品的表面粗糙度可由许多可精确测量表面粗糙度的仪器测得。一种该仪器是 Tokyo Seimitsu 公司制造的 Surfcom 110B。该 Surfcom 仪器含有钻石触针，其移动过样品表面。样品硬度可在金属至塑料至橡胶之间变化。仪器记录触针经过的长度的表面不规则。使用三个因素的结合定量表面粗糙度， R_a (pm) -代表挤出物表面轮廓偏离平均线的算术平均； R_y (m) -最高峰的高度离平均线和最深谷的深度离平均线的和；和 R_z (um) -两种平均值的和，该平均值为 5 个最高峰离平均线的平均高度和五个最低谷离平均线的平均深度。 R_a 、 R_y 和 R_z 值的结合表征膜的表面轮廓。通过比较非-拉伸膜的值和塑性形变的膜的值，可测定膜表面粗糙度的增大，和因此的取向方法的效力。

在某些具体实施方式中，将制品在至少一个方向上拉伸至其原始长度或宽度的至少约 100%，或至少约 150%。通常，在低于低结晶度聚合物或高结晶度聚合物的熔化温度的温度下拉伸制品。通过任意本领域公知的方法完成该"预拉伸"步骤，然而尤其，它们特别适合 MD(纵向)和/或 CD(横向)取向活化方法，包括环轧、MD 取向(MDO)和拉伸-粘合的层压方法。在该上下文中该拉伸为"预拉伸"，膜将再次很可能在其最终的用途（例如，包装或装运或卫生保健应用）中被拉伸。这个步骤可以在单独的本发明的制品上或层压材料形式的本发明的制品上进行。本方法也可用在弹性非织造布上。

通常使用任意制造方法，如挤压贴胶或铸塑膜方法形成制品，从该方法分离或回收，然后预拉伸。优选在制品固化(更优选，但不必须，结晶)后预拉伸制品。本发明不利于在或高于较低结晶度层的熔点下操作，因为其为典型的，例如，在双泡征(double bubble)取向 (Pahlke)方

法中，和因为通常其将不产生所需的结构。优选地，在预拉伸步骤之前较低结晶度层已达到其最大结晶度。

本发明尤其有用于膜转换器，其必须在组装为层压材料结构之前在轧辊上储藏弹性膜。对常规弹性膜特别的挑战为粘连。本发明用作克服该问题。本发明在运输、切割、组装和其他步骤中减小摩擦系数和增大膜刚度的转化过程中也有用。其他应用包括在隔离服、板等等中的弹性尿布背板、女性卫生膜、弹性条、弹性层压材料。

在一个特别的具体实施方式中，通过在伸长前共挤出低结晶度层和高结晶度层形成制品。可使用常规设备和方法任选地在纵向(MD)或横向(TD)或两个方向上(双轴地)取向制品。可在下述伸长步骤前在单独的步骤中进行取向。因此，可制备作为中间产物的取向制品，然后在单独的步骤中拉伸该制品。在该具体实施方式中，优选进行取向使得高结晶度层发生最小塑性形变。可选择地，可在单个步骤中进行塑性形变的取向和伸长。

在某些具体实施方式中，低结晶度层与高结晶度层接触或密切接触。术语"接触"意味着提供了足够的界面粘合，例如，相容的结晶度，以使得邻近的聚合物层不分层，即使是在取向和/或伸长后。术语"密切接触"意味着基本上一层的一个完整的平面表面与其他层的平面表面为粘合关系。通常，两个平面表面互相共末端。在某些具体实施方式中，低结晶度层通过使用常规材料，如粘合剂，粘合至高结晶度层。

通常参考图 4-6 描述本发明的某些具体实施方式。这些图的目的仅为解释说明某些具体实施方式，而并非限制本发明的范围。在图中一样的数字用于指明一样的部分。

图 4 为三层膜 10 的示意图，其包括第一皮层或外层 11，其底或第二表面与芯或内层 12 的顶或第一平面表面密切接触。芯层 12 的底或第二平面表面，其与芯层 12 的顶平面表面相对，与第二皮或外层 13 的顶或第一平面表面密切接触。

"平面表面"用于区别"边缘表面"。如果形状或构型为矩形，膜将包括由四个边缘表面(两个相对的边缘表面对，每对与其他对在直角相交)连接的两个相对的平面表面。使第一皮层的底平面表面连接或粘合到芯层的顶平面表面，使第二皮层的顶平面表面连接或粘合到芯层的底

平面表面。在实践中，第一和第二皮层通常具有相同的组成，因而可以互换。同样地，皮和芯层的顶和底平面表面在功能上基本相同，因而每层可被“翻转”，即，顶平面表面可作为底平面表面，反之亦然。膜可为任意大小和形状，因而平面和边缘表面也可如此，例如，薄或厚，多边形的或圆形的，等等。通常，膜为伸展的带状。

图 5 说明了为五层形式的本发明的膜。在该具体实施方式中，芯层 12 和皮层 11 和 13 仍具有如图 4 说明的相同关系，除了皮层 11 的顶平面表面与第一外皮层 14 的底平面表面密切接触，皮层 13 的底平面表面与第二外皮层 15 的顶平面表面密切接触。

图 6 说明了可选的本发明的五层膜。在该具体实施方式中，芯层 12 和 13 被内皮层 13 分开，而芯层 12 的顶平面表面与外皮层 11 的底平面表面密切接触，芯层 16 的底平面表面与外皮层 17 的顶平面表面密切接触。

其他膜构造，例如，4-，6-，7-层和更大(均不展示)，是可能的，并包括在本发明的范围内。在本发明的每个膜构造中，通过皮层将每个芯层束缚在其平面表面上。

可通过任意常规方法制备本发明的膜，通常通过使用常规挤出设备单独挤出各个层，然后用常规方法和设备互相连接或层压各个层的各个平面表面形成，例如，通过一系列夹紧辊以协调方式 (aligned fashion) 将各个层进料在一起。

皮层通常包括小于 30 重量%(wt%)，优选小于 20 重量%和更优选小于 10 重量%的三层膜，该三层膜由一个芯层和两个皮层组成。虽然一个皮层可与其他皮层在一个或两个测量中不同，每个皮层通常与其他皮层厚度和重量相同。

在另一具体实施方式中，制品为膜，其中高结晶度层形成皮层。在另一不同的具体实施方式中，高结晶度层在低结晶度层和其他类型皮层(如任意常规聚合物层)中间。在另一具体实施方式中，高结晶度层出现在低结晶度层的两边。在该具体实施方式中，两个高结晶度层在组成上可相同或不同，在厚度上可相同或不同。在另一具体实施方式中，制品顺次包括，高结晶度层、低结晶度层、和其他低结晶度

层。在该具体实施方式中，两个低结晶度层在组成上可相同或不同，在厚度上可相同或不同。制品可包括所需的多个层。

高结晶度层或一种或多种低结晶度层也可形成皮层和使其通过熔化粘合到基材上。也可使非高结晶度和低结晶度层的皮层熔体粘合到基材上。

可加入到一种或多种层中的非-聚合物添加剂包括操作油、流动改进剂、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、增粘树脂等等。这些化合物可包括填料和/或增强材料。其包括炭黑，粘土，滑石，碳酸钙，云母，二氧化硅，硅酸盐，和两种或多种这些材料的结合。可用于提高性质的其他添加剂包括防结块和着色剂。也可使用润滑剂、脱模剂、成核剂、增强剂、和填料(包括颗粒状，纤维状，或粉末状)。成核剂和填料可改进制品的刚度。上述提供的示例的名单并非可用于本发明的多种类添加剂的穷举。

未特别限制制品的总厚度，但其通常小于 20 密耳，经常小于 10 密耳。任意单个层的厚度可广泛变化，通常由方法、用途和经济考虑决定。

在一个特定的具体实施方式中，高结晶度层包括中或高密度聚乙烯，低结晶度层包括塑性体。在另一特定的具体实施方式中，高结晶度层和低结晶度层包括具有相对高和低结晶度的间同立构共聚物。在另一特定的具体实施方式中，高结晶度层包括全同立构聚丙烯，低结晶度层包括具有相对低水平全同立构结晶度的聚丙烯弹性体。

低结晶度层

低结晶度层具有可通过差示扫描量热法(DSC)检测的结晶度水平，但其具有弹性性质。该低结晶度层弹性足够，可允许高结晶度层伸长至和超出塑性形变点而基本不损失其弹性性质。低结晶度层包括低结晶度聚合物和任选地包括至少一种其他聚合物。在某些具体实施方式中，可将低结晶层拉伸至其预拉伸长度或宽度的 50%，100%，150%，300%和多达 500%或更大。

低结晶度聚合物

由于立构规整的丙烯序列，本发明的低结晶度聚合物为具有中等结晶度水平的软、弹性聚合物。低结晶度聚合物可为：(A)丙烯均聚物，其中立构规整性以某种方式（如通过区域-反转（regio-inversion））中断，(B)无规丙烯共聚物，其中丙烯立构规整性被共聚单体至少部分中断；或(C)，(A)和(B)的结合。

在特定的具体实施方式中，低结晶度聚合物为丙烯和一种或多种共聚单体的共聚物，所述共聚单体选自乙烯、 C_4 - C_{12} α -烯烃、和两种或多种该共聚单体的结合。在该具体实施方式的一个特定方面，低结晶度聚合物包括衍生自一种或多种共聚单体的单元，该共聚单体的量为下限约 2 重量%、5 重量%、6 重量%、8 重量%、或 10 重量%，至上限约 28 重量%、25 重量%、或 20 重量%。该具体实施方式也将包括丙烯-衍生的单元，其含量为下限约 72 重量%、75 重量%、或 80 重量%，至上限约 98 重量%、95 重量%、94 重量%、92 重量%、或 90 重量%。这些重量百分数均以丙烯-衍生的和共聚单体-衍生的单元的总重量计，即，以丙烯-衍生的单元的重量%和共聚单体-衍生的单元的重量%的和等于 100%计。

本发明的具体实施方式包括 DSC 测定的熔化热为下限约 1 焦耳/克 (J/g)、或 3 J/g、或 5 J/g、或 10 J/g、或 15 J/g、或 20 J/g，至上限约 125 J/g、或 100 J/g、或 75 J/g、或 57 J/g、或 50 J/g、或 47 J/g、或 37 J/g、或 30 J/g 的低结晶度聚合物。使用 DSC 测得"熔化热"，其可使用下述方法测得。

不受理论的束缚，据信本发明的低结晶聚合物的具体实施方式具有通常全同立构的可结晶丙烯序列，和据信上述熔化热是由于这些结晶链段熔化。

低结晶度聚合物的结晶度也可表达为术语结晶度%。测得聚丙烯的最高有序的热能为 165 J/g。亦即，测得 100% 结晶度等于 165 J/g。这样，上述讨论的熔化热表明低结晶度聚合物具有在上限为约 35%、或 26%、或 22%、或 17.5%和下限为约 2.6%、或 4.4%、或 6.1%、或 7%范围内的聚丙烯结晶度。

结晶度水平可反映在熔点上。通过 DSC 如上述讨论测定"熔点"。根据本发明的具体实施方式，低结晶度聚合物具有一个或多个熔点。

通常聚丙烯共聚物样品将表现出邻近主峰的多个熔融峰，将其一起考虑为单个熔点。认为这些峰的最高热流速率是熔点。低结晶度聚合物可具有 DSC 测定的在上限为约 130°C、或 105°C、或 90°C、或 80°C、或 70°C；至下限为约 20°C、或 25°C、或 30°C、或 35°C、或 40°C 或 45°C 范围内的熔点。

低结晶度聚合物可具有约 10,000 至约 5,000,000 克/摩尔，或约 20,000 至约 1,000,000 克/摩尔，或约 80,000 至约 500,000 克/摩尔的重均分子量(Mw)，和在下限为约 1.5 或 1.8 至上限为约 40 或 20 或 10 或 5 或 3 范围内的分子量分布 Mw/Mn (MWD) (有时称为"多分散性指数" (PDI))。可通过包括在 Cozewith 等人的 USP 4,540,753 和 Cozewith 等人引用的文献中的多种方法，或在 Verstrate 等人的 *Macromolecules*, 卷 21, 第 3360 页(1988)中发现的那些方法测定 Mw 和 MWD。

在本发明的某些具体实施方式中，低结晶度聚合物具有约 100 或更小，或 75 或更小，或更小，或 30 或更小的门尼粘度 ML(1+4)125°C。除非另行指明，根据 ASTM D1646 测得门尼粘度为 ML(1+4)125°C。

在本发明的一个优选的具体实施方式中，该基于丙烯的弹性体或塑性体的进一步特征在于具有下述性质中的至少一个：(i) 在约 14.6 和约 15.7 ppm 对应于区域-错误的 ¹³C NMR 峰，该峰约等强度，(ii)随着共聚单体的量，即，在共聚物中衍生自乙烯和/或不饱和共聚单体的单元增多，具有基本上保持不变的 T_{me} 和降低的 T_{max} 的 DSC 曲线，(iii)当共聚单体含量，即，衍生自非丙烯的共聚单体的单元，为至少约 3 重量%时，根据 Koenig 法(如下述)测量大于约 1.03 的 B-值，和(iv)大于约-1.20 的偏度指数 S_{ix}。通常，该具体实施方式的共聚物的特征在于至少 2 个，优选 3 个，和更优选全部 4 个这些性质。在本发明的另一具体实施方式中，这些共聚物的特征进一步在于也具有(v)当将样品缓慢冷却时的 X 射线衍射图案，与用齐格勒-纳塔(Z-N)催化剂制备的比较共聚物相比，其表现出更多的 γ-型晶体。这些性质中的每个及其各个测量均在 USP 6,943,215 中详细描述，虽然为了本发明的目的，B-值和 ¹³C NMR 如下所述。

B-值

"高 B-值"和类似术语意味着丙烯和乙烯的共聚物或丙烯、乙烯和至少一种不饱和共聚单体的共聚物的乙烯单元在整个聚合物链中以非无规的方式分布。B-值在 0 至 2 之间。B-值越高，共聚物中越多交替共聚单体分布。B-值越低，共聚物中越多嵌段或簇生的共聚单体分布。使用非金属茂、金属中心、杂芳基配体催化剂制造的聚合物的高 B-值，如美国专利 No. 6,960,635 中描述的，通常根据 Koenig 方法测定至少为约 1.03 (Spectroscopy of Polymers American Chemical Society, Washington, DC, 1992)，优选至少约 1.04，更优选至少约 1.05 和在某些情况下至少约 1.06。这与通常用金属茂催化剂制造的基于丙烯的共聚物（该共聚物通常表现出小于 1.00，通常小于 0.95 的 B-值）很不同。有多种计算 B-值的方法；下述方法利用 Koenig, J.L.的方法，其中指定共聚单体单元的完美无规分布的 B-值为 1。Koenig 描述的 B-值如下述计算：

对丙烯/乙烯共聚物定义 B 为：

$$B = \frac{f(EP + PE)}{2 \cdot F_E \cdot F_P}$$

其中 $f(EP + PE)$ = EP 和 PE 二元组分数的和； F_E 和 F_P = 在共聚物中分别的乙烯和丙烯摩尔分数。二元组部分可衍生自三元组数据，根据： $f(EP + PE) = [EPE] + [EPP+PPE]/2 + [PEP] + [EEP+PEE]/2$ 。对其他共聚物可以类似方法通过各个共聚物二元组的排列计算 B-值。例如，对丙烯/1-辛烯共聚物 B-值计算使用下述方程：

$$B = \frac{f(OP + PO)}{2 \cdot F_O \cdot F_P}$$

对用金属茂催化剂制造的丙烯聚合物，B-值通常在 0.8 和 0.95 之间。相反，用活化的非金属茂、金属中心、杂芳基配体催化剂(如下述)制造的丙烯聚合物的 B-值，高于约 1.03，通常在约 1.04 和约 1.08 之间。反过来，这意味着对任意用该非金属茂金属中心、杂芳基催化剂制造的丙烯-乙烯共聚物，不仅对给定的乙烯百分数丙烯嵌段长度相对较短，而且在共聚物中存在很少（如果有）3 或多个顺序的乙烯插入长序列，除非聚合物的乙烯含量非常高。在下表中的数据是示例性的。下表 A 的数据为在类似于 Kao 等人的美国专利 No. 5,977,251 描述的溶液回路聚合方法中，使用如通常在美国专利 No. 6,960,635 中描述的活化的非

金属茂、金属中心、杂芳基配体催化剂得到的。有趣地，甚至对具有相对大量（例如，>30 摩尔%）乙烯的聚合物，用非金属茂、金属中心、杂芳基配体催化剂制造的丙烯聚合物的 B-值保持较高。

¹³C NMR

适用于本发明的丙烯乙烯共聚物通常具有基本全同立构的丙烯序列。"基本全同立构的丙烯序列"和类似术语意味着序列具有由 ¹³C NMR 测得的大于约 0.85，优选大于约 0.90，更优选大于约 0.92 和最优选大于约 0.93 的全同立构三元组(mm)。全同立构三元组是本领域公知的，在例如 USP 5,504,172 和 WO 00/01745 中有所描述，其指在共聚物分子链中由 ¹³C NMR 波谱测定的三元组单元方面的全同立构序列。如下测定 ¹³C NMR 波谱。

¹³C NMR 波谱是本领域公知的测量共聚单体结合入聚合物的许多方法之一。对测定乙烯/ α -烯烃共聚物的共聚单体含量，在 Randall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 & 3), 201 - 317 (1989))中描述了该方法的一个例子。测定烯烃共聚体的共聚单体含量的基本步骤涉及在其中对应于样品中的不同碳的峰强度与样品中贡献的核总数成正比的条件下得到 ¹³C NMR 波谱。保证该正比的方法是本领域公知的，和涉及在脉冲后允许足够的松弛时间、使用门控去耦方法、弛豫剂等等。在实践中从其计算机生成的积分得到峰或峰组的相对强度。在得到波谱和积分峰之后，指定出与共聚单体相关的那些峰。可参考已知波谱或文献，或通过综合和分析模型化合物，或通过使用同位素标记的共聚单体进行这种指定。可通过共聚体中对应于共聚单体的摩尔数的积分与对应于所有单体摩尔数的积分的比测定共聚单体的摩尔%，如 Randall 所述。

使用 Varian UNITY Plus 400MHz NMR 谱仪收集数据，对应于 100.4 MHz 的 ¹³C 共振频率。选择采集参数以保证在弛豫剂存在下定量的 ¹³C 数据采集。使用门控 ¹H 去耦采集数据，每个数据文件 4000 瞬态，7sec 脉冲重复延迟，24,200Hz 的波谱宽度和 32K 数据点的文件大小，探头加热至 130°C。通过向在 10mm NMR 试管中的 0.4g 样品加入大约 3mL 50/50 的四氯化碳-d₂/邻二氯苯混合物（其为 0.025M，在乙酰

丙酮铬(弛豫剂)中)制备样品。试管的顶部空间通过用纯氮气替换氧气净化。溶解样品并通过用空气加热枪引发的周期性回流加热试管及其内容物至 150°C 匀化。

数据采集后,化学位移内参比(internally referenced to)在 21.90 ppm 处的 mmmm 五元组。由代表 mm 三元组(22.5 至 21.28 ppm)、mr 三元组(21.28-20.40 ppm),和 rr 三元组(20.67-19.4 ppm)的甲基积分测定在三元组水平(mm)的全同立构规整度。mm 立构规整度的百分数通过用 mm 三元组的强度除以 mm, mr,和 rr 三元组的和测定。对用催化剂体系,如非金属茂、金属中心、杂芳基配体催化剂(如上述)制造的丙烯-乙烯共聚物,通过从 PPQ 和 PPE 减去该贡献,对乙烯和区域-错误修正 mr 区域。对丙烯-乙烯共聚物,通过从 PQE 和 EPE 减去该贡献,对乙烯和区域-错误修正 mr 区域。对与其他在 mm、mr 和 rr 区域产生峰的单体的共聚物,一旦确定峰,这些区域的积分近似地通过使用标准样品 NMR 方法减去干扰峰来修正。这可以通过例如分析一系列不同单体加入水平的共聚物,通过文献认定,通过同位素标记,或其他本领域公知的方法完成。

对使用非金属茂、金属中心、杂芳基配体催化剂制造的共聚物,如美国专利 No. 6,960,635 中所描述的,认为在约 14.6 和约 15.7 ppm 处对应于区域-错误的 ^{13}C NMR 峰是丙烯单元进入增长的聚合物链的立构选择性 2,1-插入错误的结果。通常,对给定的共聚单体含量,较高水平的区域-错误导致聚合物熔点和模量降低,而较低水平导致聚合物的较高熔点和较高模量。

根据 Koenig, J.L.所述用矩阵法计算 B-值

对丙烯/乙烯共聚物,可使用下述步骤测定共聚单体组成和序列分布。由 ^{13}C NMR 波谱测定积分面积,并输入矩阵法计算来测定每个三元组序列的摩尔分数。然后使用带有积分的矩阵配置来得到每个三元组的摩尔分数。矩阵计算为改进以包括其他峰和序列(对 2,1 区域-错误)的 Randall 线性最小二乘实现 (Journal of Macromolecular Chemistry and Physics, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2&3), 201-317, 1989)方法。表 A 表明用于该分配矩阵的积分区域和三元组标识。与每个碳相关的数目显示出其将共振在波谱的哪个区域。

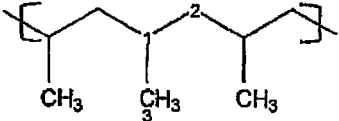
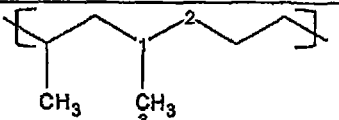
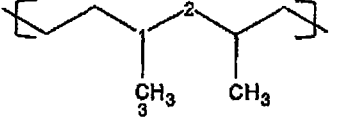
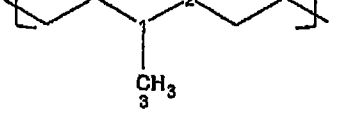
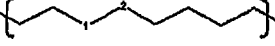
数学上该矩阵法为矢量方程 $s=fM$ ，其中 M 为分配矩阵， s 为波谱行矢量，和 f 为摩尔分数组成矢量。矩阵法成功实现要求定义 M 、 f 和 s 以使得所得方程为判别方程或超定方程（与变量相同或更多的独立方程），方程的解含计算所需的结构信息必须的分子信息。矩阵法中的第一步为测定组成矢量 f 中的要素。该矢量的要素应为选择以提供关于研究的体系的结构信息的分子参数。对共聚物，合理的参数设定为任意奇数 n -ad 分布。通常各个三元组的峰相当好解析并容易指定，因此三元组分布最常用于该组成矢量 f 。对 E/P 共聚物三元组为 EEE, EEP, PEE, PEP, PPP, PPE, EPP, 和 EPE。对相当高分子量 ($\geq 10,000$ 克/摩尔) 的聚合物链， ^{13}C NMR 实验不能区分 EEP 与 PEE 或 PPE 与 EPP。因为所有 Markovian E/P 共聚物具有彼此相同的 PEE 和 EPP 摩尔分数，也为实现选择同等限制。对 PPE 和 EPP 进行相同处理。上述两种同等限制将 8 个三元组减少为 6 个独立的变量。为了清楚起见，组成矢量 f 仍由所有 8 个三元组代表。解矩阵时，完成同等限制作为内在限制。在矩阵法中第二步为定义波谱矢量 s 。通常该矢量要素将为波谱中定义的积分区域。为保证测定的体系，积分的数量需要与独立变量的数量一样大。第三步是测定赋值矩阵 M 。该矩阵通过发现构造每个三元组(列)中中心单体单元的碳对每个积分区域(行)的贡献。当决定那个碳属于中心单元时，对聚合物增长方向需要一致。该赋值矩阵的有用的性质是每行的和应该等于三元组的中央单元碳（其为该行的贡献者）的数目。这种相等可容易地检验，并因此防止某些公共数据项错误。


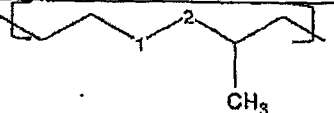
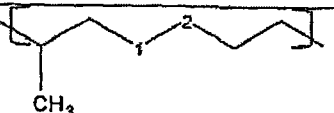
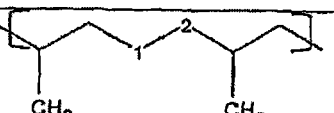
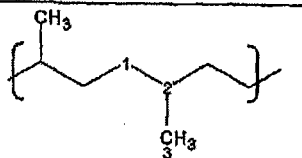
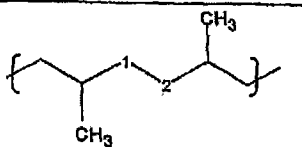
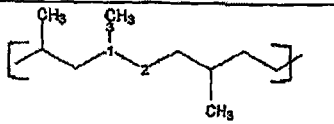
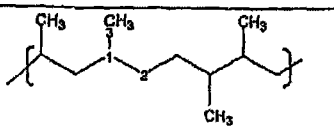
在构建分配矩阵后，需要进行冗余检验。亦即，线性独立列的数目需要大于或等于产物矢量中独立变量的数目。如果矩阵冗余试验失败，则需要回到第二步和重新分配积分区域，然后重新定义赋值矩阵直至通过冗余检验。

通常，当列的数目加上其他限制或约束的数目大于矩阵 M 中行的数目，体系为超定的。这种差别越大，体系越超定。体系越超定，矩阵法越可以修正或确定矛盾的数据，这种矛盾可能源自低信噪(S/N)比数据的积分，或某些共振的部分饱和。

最后步骤是解该矩阵。这可容易地在 Microsoft Excel 中使用 Solver 函数完成。该 Solver 通过首先猜测溶液矢量(不同三元组之间的摩尔比), 然后迭代猜测以使计算的产物矢量和投入产物矢量 s 之间差异的和最小化进行。该 Solver 也使得人们直接输入限制或约束。

每个三元组的中心单元上的每个碳对不同积分区域的贡献如下表所示, 其中 P=丙烯, E=乙烯, Q=2,1 插入的丙烯。

| 三元组名 | 结构 | 对 1 的区域 | 对 2 的区域 | 对 3 的区域 |
|------|---|---------|---------|---------|
| PPP |  | L | A | O |
| PPE |  | J | C | O |
| EPP |  | J | A | O |
| EPE |  | H | C | O |
| EEEE |  | K | K | |

| 三元组名 | 结构 | 对 1 的区域 | 对 2 的区域 | 对 3 的区域 |
|-------|---|---------|---------|---------|
| EEEP |  | K | J | |
| EEP |  | M | C | |
| PEE |  | M | J | |
| PEP |  | N | C | |
| PQE |  | F | G | O |
| QEP |  | F | F | |
| XPPQE |  | J | F | O |
| XPPQP |  | J | E | O |

| 三元组名 | 结构 | 对 1 的区域 | 对 2 的区域 | 对 3 的区域 |
|-------|----|---------|---------|---------|
| PPQPX | | I | D | Q |
| PQPPX | | F | B | P |

化学位移范围

A B C D E F G H I

48.00 43.80 39.00 37.25 35.80 35.00 34.00 33.60 32.90

45.60 43.40 37.30 36.95 35.40 34.50 33.60 33.00 32.50

J K L M N O P Q

31.30 30.20 29.30 27.60 25.00 22.00 16.00 15.00

30.30 29.80 28.20 27.10 24.50 19.50 15.00 14.00

通过对所有立构规整的丙烯中心的三元组序列摩尔分数求和计算 1,2 插入的丙烯组成。通过对所有 Q 中心的三元组序列摩尔分数求和计算 2,1 插入的丙烯组成(Q)。通过将摩尔分数乘以 100 计算摩尔%。通过从 100 减去 P 和 Q 摩尔百分数值测定 C2 组成。

从升温洗脱分级(TREF)得到的数据计算偏度指数。将该数据表达为重量分数的归一化图, 该重量分数为洗脱温度的函数。分离机理类似于乙烯共聚物的分离机理, 这样可结晶组分(乙烯)的摩尔含量是决定洗脱温度的主要因素。在丙烯共聚物的情况下, 是由全同立构丙烯单元的摩尔含量主要决定洗脱温度。

金属茂曲线的形状源于共聚单体的固有的无规加入。该曲线形状的显著特征为, 与在较高洗脱温度下曲线的锐度或陡度相比, 在较低

洗脱温度下的拖尾。反映这种类型的不对称的统计量是偏度。方程 1 数学上代表了偏度指数, S_{ix} , 作为这种不对称的量度。

$$S_{ix} = \frac{\sqrt[3]{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^3}}{\sqrt{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^2}} \quad \text{方程 1}$$

将值 T_{max} 定义为在 TREF 曲线中的 50 和 90°C 之间最大重量分数洗脱时的温度。 T_i 和 w_i 分别为在 TREF 分布中任意 i^{th} 部分的洗脱温度和重量分数。已对 30°C 以上洗脱的曲线的总面积, 将该分布归一化(w_i 的和等于 100%)。因此, 指数仅反映结晶聚合物的形状。已从方程 1 所示的计算忽略任意未结晶聚合物(在 30°C 或低于 30°C 下仍然在溶液中的聚合物)。

本发明的某些共聚物的特征在于, 随着共聚物中不饱和共聚单体的量增大, 具有基本上保持不变的 T_{mc} 和降低的 T_{max} 的 DSC 曲线。 T_{mc} 意味着熔化结束的温度。 T_{max} 意味着峰熔化温度。

在一个具体实施方式中, 低结晶度聚合物进一步包括非共轭二烯单体以在聚合物掺合组合物的硫化和其他化学改性中提供辅助。在该具体实施方式的一个特殊方面, 二烯的量可小于约 10 重量%(wt%), 或小于约 5 重量%。二烯可为通常用于乙烯/丙烯橡胶硫化的任意非共轭二烯, 包括但不限于, 亚乙基降冰片烯, 乙烯基降冰片烯, 或二环戊二烯。

可通过提供所需的聚合物性质的任意方法, 在载体上的非均相聚合(如淤浆或气相聚合)中, 或在包括大部分单体的介质中的本体聚合中, 或在溶剂作为单体稀释剂的溶液中的均相条件下生产低结晶度聚合物。对工业用途, 优选连续聚合方法。对均相聚合物, 聚合方法优选在良好混合的连续进料聚合反应器中进行的单级稳态聚合。聚合可在溶液中进行, 虽然也期待其他满足单级聚合和连续进料反应器要求的聚合过程如气相或淤浆聚合。

在 WO 02/34795 中描述连续溶液聚合可制备低结晶度聚合物, 任选地在单一反应器中和通过从烷烃溶剂的液相分离回收。

也可在手性金属茂催化剂与活化剂和任选的清除剂存在下生产本发明的低结晶度聚合物。单活性中心催化剂的使用可用于提高低结晶

度聚合物的均匀性。因为仅需要有限的立构规整度，可使用单活性中心催化剂的多种不同形式。可用的单活性中心催化剂为金属茂，如 USP 5,026,798 中所述的那些，其具有单个环戊二烯基环，该环任选地被取代和/或形成部分的多环结构，和杂原子（通常为氮原子，但也可能为磷原子或苯氧基基团）连接到 4 族过渡金属，如钛、锆、或钪。进一步的例子是用 $B(CF_3)_3$ 活化的 $MeSCpTiMe_3$ ，其用于生产 Mn 为最多 4 百万的弹性聚丙烯。见 Sassmannshausen, Bochmann, Rosch, Lilge, *J. Organomet Chem.* (1997), vol 548, pp. 23-28。

其他可能的单活性中心催化剂为金属茂，其为含有某族过渡金属（如钪或锆）的双环戊二烯基衍生物。该金属茂可如 USP 4,522,982 或 5,747,621 中所述为非桥接的。可使金属茂适用于生产主要包括丙烯衍生的单元的低结晶度聚合物，如 USP 5,969,070 中使用非桥接的双(2-苯基茛基)锆二氯化物来生产熔点高于 79°C 的均相聚合物。环戊二烯基环可被取代和/或部分的多环体系，如在上述专利中所述。

其他可能的金属茂包括其中两个环戊二烯基通过桥（通常为单个原子桥，如硅或碳原子，其中选择基团来占据两个剩余的化合价）连接的那些。在 USP 6,048,950(其公开了双(茛基)双(二甲基甲硅烷基)锆二氯化物和甲基铝氧烷 (MAO)); WO 98/27154（其公开了二甲基甲硅烷基桥接的双茛基钪二甲基与非-配位阴离子活化剂）；EP 1070087（其公开了桥接的双环戊二烯基催化剂，该催化剂具有两种环戊二烯基配体之间的不对称要素以为聚合物提供弹性性质）中描述了该金属茂，在 USP 6,448,358 和 6,265,212 中描述了该金属茂。

在使用单活性中心催化剂的具体实施方式中，单活性中心催化剂的活化方式可方便变化。可使用铝氧烷，如甲基铝氧烷。使用在任意在公开专利文件如 EP 277 004, EP 426 637 和许多其他专利中充分描述的方法中衍生和产生的非-或弱配位阴离子活化剂(NCA)可得到较高分子量。据信活化通常涉及夺取阴离子基团，如甲基基团，以形成金属茂阳离子，虽然根据某些文献可能生产出两性离子。NCA 前体可为硼酸盐或铝酸盐离子对，其中以某种方式在活化时除去前体阳离子，例如四(五氟苯基)硼的三苯甲基或铵衍生物(见 EP 277004)。NCA 前体可

为中性化合物如硼烷，其通过夺取和加入提取自金属茂的阴离子基团形成为阳离子(见 EP 426 638)。

在特定的具体实施方式中，在 WO 00/69963、WO 00/01766、WO 99/07788、WO 02/083753 中详细描述了作为"第二聚合物组分(SPC)"的低结晶度聚合物，并在 WO 00/01745 中进一步描述为"丙烯-烯烃共聚物"。

傅里叶变换红外光谱(FTIR)可测量不连续的分子量范围与 GPC 采集的样品的共聚单体含量。在 Wheeler 和 Willis, *Applied Spectroscopy*, (1993), vol. 47, pp. 1128- 1130 中描述了一种这样的方法。本领域技术人员公知为了本发明的目的，不同但相近的方法有相同功能。聚合物的共聚单体含量和序列分布可通过 ^{13}C NMR 测得。

在某些具体实施方式中，以制品的总重量计，低结晶度聚合物在制品中的含量为从下限为约 5 重量%、或 10 重量%、或 20 重量%、或 30 重量%或 60 重量%或 70 重量%或 75 重量%至上限为约 98 重量%、或 90 重量%、或 85 重量%、或 80 重量%。制品中的余量包括高结晶度聚合物，任选的其他聚合物和多种添加剂（如上述）。

其他聚合物

在某些具体实施方式中，低结晶度层任选地包括一种或多种其他聚合物。任选的其他聚合物可与高结晶度层的高结晶度聚合物相同或不同。在特定的具体实施方式中，其他聚合物具有在低结晶度聚合物和高结晶度聚合物的结晶度之间的结晶度。

在特定的具体实施方式中，低结晶度层为包括包含上述低结晶度聚合物的连续相和包含相对更结晶的其他聚合物的分散相的掺合物。在连续相中可含较少量的其他聚合物。在该具体实施方式的一个特定方面，分散相由各个直径小于 50 微米的区域组成。在某些具体实施方式中，可在加工过程中保持这些分散相的各个区域，甚至不会发生交联。

在一个具体实施方式中，其他聚合物为乙烯、 $\text{C}_4\text{-C}_{20}\alpha$ -烯烃，或其结合的丙烯共聚物，其中在其他聚合物中含有的乙烯和/或 $\text{C}_4\text{-C}_{20}\alpha$ -烯烃的量小于在低结晶度聚合物中含有的乙烯和/或 $\text{C}_4\text{-C}_{20}\alpha$ -烯烃的量。在特定的具体实施方式中，低结晶度聚合物和其他聚合物具有立构规

整度相同的聚丙烯序列。在非限制性例子中，低结晶度聚合物和其他聚合物包括全同立构聚丙烯链段，其中大于 50%的邻近的聚丙烯链段为全同立构。

在一个具体实施方式中，低结晶度层为掺合物，以掺合物的总重量计，包括约 2 重量%至约 95 重量%的其他聚合物，和约 5 重量%至约 98 重量%的低结晶度聚合物，其中其他聚合物比低结晶度聚合物更结晶。在该具体实施方式的一个特定方面，以掺合物的总重量计，其他聚合物在掺合物中的含量为，下限为约 2 重量%或 5 重量%至上限为约 30 重量%或 20 重量%或 15 重量%。在该具体实施方式的另一特定方面，其他聚合物为全同立构聚丙烯并具有大于约 110°C的熔点，低结晶度聚合物为使用手性金属茂催化剂体系，通过共聚丙烯与乙烯或小于 6 个碳原子的 α -烯烃中的至少一种生产的无规共聚物。同样，在该具体实施方式中，低结晶度聚合物具有来自全同立构聚丙烯序列的约 2%至约 50%的结晶度，约 75 重量%至约 90 重量%的丙烯含量，和约 25°C至约 105°C的熔点。

低结晶度层的掺合物与普通可购得的反应器产物不同，其经常由全同立构聚丙烯与丙烯和乙烯的共聚物的掺合物构成，其仅具有单一相，无显著分散相或连续相。本掺合物也与当与第二聚合物结合时具有非均相形态学的手性金属茂催化剂生产的抗冲共聚物、热塑性烯烃和热塑性弹性体不同。

通常，在那些材料中，更结晶的聚合物是连续相而不是分散相的一部分。本掺合物也与其他多相掺合组合物不同，该不同在于无需加入预形成的或原位形成的增容剂来在低结晶度连续相和高结晶度分散相之间获得和保持形态学。

高结晶度层

高结晶度层具有足以在伸长过程中允许屈服和塑性形变的结晶度水平。可仅在纵向、横向(横断向)或斜向方向取向高结晶度层，或在这些方向中的两个或多个上取向，这可以通过显微镜检测。取向可导致后续的高结晶度层的脆性。

高结晶度聚合物

高结晶度层包括高结晶度聚合物。将本发明的高结晶度聚合物定义为聚合物组分，包括掺合物，该掺合物包括均聚物或乙烯或丙烯或具有 12 个或更少碳原子的 α -烯烃与少量烯类单体的共聚物，该烯类单体包括可插入聚合的线型、支化、或含环的 C_3 至 C_{30} 烯烃，或这些烯烃的结合。在一个具体实施方式中，以高结晶度聚合物的总重量计，共聚物中的 α -烯烃量具有为约 9 重量%，或 8 重量%，或 6 重量%的上限，和约 2 重量%的下限。

少量烯类单体的例子包括但不限于， C_2 至 C_{20} 线型或支化 α -烯烃，如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯和 3,5,5-三甲基-1-己烯，和含最多 30 个碳原子的含环的烯类单体，如环戊烯、乙烯基环己烷、乙烯基环己烯、降冰片烯和甲基降冰片烯。

合适的含芳族基团的单体可含有最多 30 个碳原子，和可包括至少一个芳族结构，如苯基，茛基，苄基，或萘基部分。含芳族基团的单体进一步包括至少一个可聚合双键，以使得聚合后，芳族结构将为聚合物主链上的侧基。含芳族基团的单体的可聚合的烯类部分可为线型、支化、含环，或这些结构的混合。当可聚合的烯类部分含有环结构时，该环结构和芳族结构可共享 0、1、或 2 个碳。可聚合的烯类部分和/或芳族基团也可具有一个至所有被含 1 至 4 个碳原子的线型或支化烷基基团取代的氢原子。芳族单体的例子包括但不限于，苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘，烯丙基苯和茛，尤其是苯乙烯和烯丙基苯。

在一个具体实施方式中，高结晶度聚合物为均聚物或聚丙烯与全同立构丙烯序列或这些序列的混合物的共聚物。使用的聚丙烯形式可广泛变化。丙烯组分可为均聚物聚丙烯，和/或无规，和/或嵌段共聚物的结合。在特定的具体实施方式中，高结晶度聚合物为丙烯与一种或多种选自乙烯或 C_4 至 C_{12} α -烯烃的共聚单体的共聚物。在该具体实施方式的一个特定方面，以共聚物的总重量计，共聚物中共聚单体的含量为最多约 9 重量%，或约 2 重量%至约 8 重量%，或约 2 重量%至约 6 重量%。

在另一具体实施方式中，高结晶度聚合物为均聚物或乙烯和一种或多种选自 C_3 至 $C_{20}\alpha$ -烯烃的共聚单体的共聚物。在该具体实施方式的一个特定方面，以共聚物的总重量计，在共聚物中共聚单体的含量为约 2 重量%至约 25 重量%。

在本发明的某些具体实施方式中，高结晶度聚合物具有约 10,000 - 5,000,000 克/摩尔，或约 20,000 - 1,000,000 克/摩尔，或约 80,000 - 500,000 克/摩尔的重均分子量 (Mw)，和下限为约 15 - 1.8 至上限为约 40 或 20 或 10 或 5 或 3 范围内的分子量分布 Mw/Mn(有时称为"多分散性指数" (PDI))。

在一个具体实施方式中，用金属茂催化生产高结晶度聚合物，该聚合物表现出窄分子量分布，意思是重均分子量与数均分子量的比将等于或低于约 4，最通常在约 1.7-4.0，优选约 1.8-2.8 范围内。

在另一具体实施方式中，用单活性中心催化剂(在本具体实施方式的上下文中，术语"单活性中心"包括非-金属茂单活性中心催化剂)生产高结晶度聚合物，该聚合物表现出窄分子量分布，意思是重均分子量与数均分子量的比将等于或低于约 4，最通常在约 1.7-4.0，优选约 1.8-2.8 范围内。

在另一具体实施方式中，使用齐格勒-纳塔或铬催化剂生产高结晶度聚合物，聚合物表现出中等至宽的分子量分布，意思是重均分子量与数均分子量的比将等于或低于约 60，更通常在约 3.5 至 50 范围内，优选在约 3.5 至 20 范围内。

本发明的高结晶度聚合物可任选地含有长链支化。这些可任选地使用一种或多种 α,ω -二烯产生。可选择地，高结晶度聚合物可含有少量的至少一种二烯，和优选二烯中的至少一种为非共轭二烯以在硫化或其他化学改性中提供辅助。二烯的量优选不大于约 10 重量%，更优选不大于约 5 重量%。优选的二烯为用于乙烯/丙烯橡胶的硫化的那些，包括但不限于，亚乙基降冰片烯、乙烯基降冰片烯、二环戊二烯和 1,4-己二烯。

本发明的具体实施方式包括具有由 DSC 测定的下限为约 60 J/g、或 80 J/g 的熔化热的高结晶度聚合物。在一个具体实施方式中，高结晶度聚合物具有高于低结晶度聚合物熔化热的熔化热。

本发明的具体实施方式包括具有下限为约 100°C、或 110°C、或 115°C，或 120°C、或 130°C 的熔点的高结晶度聚合物。

在一个具体实施方式中，高结晶度聚合物具有比低结晶度聚合物更高的结晶度。可基于聚合物组分的熔化热测定结晶度。在一个具体实施方式中，低结晶度聚合物具有比高结晶度聚合物更低的熔点，其他聚合物（如果使用）具有在低结晶度聚合物和高结晶度聚合物的熔点之间的熔点。在另一具体实施方式中，低结晶度聚合物具有比高结晶度聚合物的熔化热低的熔化热，其他聚合物（如果使用），具有在低结晶度聚合物和高结晶度聚合物之间的熔化热。

相容的结晶度

在某些具体实施方式中，低结晶度聚合物和高结晶度聚合物具有相容的结晶度。可通过对高结晶度和低结晶度层使用具有相同结晶性类型（crystallinity type），即基于相同的可结晶序列，如乙烯序列或丙烯序列，或相同立构规整的序列，即，全同立构或间同立构的聚合物得到相容的结晶度。例如，相容的结晶度可通过提供具有足够长的亚甲基序列的两层（其通过加入乙烯衍生的单元达到）达到。

也可通过使用具有立构规整的 α -烯烃序列的聚合物得到相容的结晶度。这可以通过例如在两层中提供间同立构序列或全同立构序列达到。

在一个具体实施方式中，高结晶度聚合物和低结晶度聚合物，包括其中掺合的任意物质，含有基本全同立构的聚丙烯序列。在另一具体实施方式中，高结晶度聚合物和低结晶度聚合物，包括其中掺合的任意物质，含有基本间同立构的聚丙烯序列。

为了本发明的目的，全同立构指这样的聚合物序列，其中大于 50% 的具有不为主链结构的一部分的原子基团的邻近单体全部位于主链原子的上方或下方，此时后者都在一个平面中。

为了本发明的目的，间同立构指这样的聚合物序列，其中大于 50% 的具有不为主链结构的一部分的原子基团的邻近单体以对称方式位于主链原子的上方或下方，此时后者都在一个平面中。

制品的应用

本发明的制品可用于多种应用中。在一个具体实施方式中，制品为具有至少两层的膜，其可用于尿布背板和其他能吸收的防护服（如失禁防护服）中。在其他具体实施方式中，制品的形式为织物或纤维。织物可为织造布或非织造布。纤维可为任意大小或形状，可为均相或非均相。如果为非均相，其可为双组分或双成分。

本发明的膜的芯层或层包括低结晶丙烯共聚物。如果本发明的膜包括两个或多个芯层，每个芯层的组成可与其他芯层的组成相同或不同。

本发明的膜的皮层包括高结晶，优选不发粘聚烯烃均聚-或共聚物。"不发粘"和类似术语意味着触觉不发粘。每个皮层的组成可与其他皮层的组成相同或不同。

选择芯和皮层的特定结合以保证芯聚合物的熔点比具有最低熔点的皮聚合物的熔点大不超过约 24°C。

具体实施方式

测量方法

密度方法：

根据 ASTM D4703-00 在 190°C 下压缩模塑 Coupon 样品(1 英寸 x 1 英寸 x 0.125 英寸)，并使用步骤 B 冷却。一旦将样品冷却至 40-50°C，移出样品。一旦样品达到 23°C，使用 Ohaus AP210 天平(Ohaus 公司，Pine Brook NJ)测量其干重和在异丙醇中的重量。如 ASTM D792 步骤 B 的规定计算密度。

DSC 方法：

差示扫描量热法 (DSC)是可用于检测半-结晶聚合物的熔融和结晶的普遍方法。在标准正文(例如，E. A. Turi 编辑，*Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, 1981)中描述了 DSC 测量的普遍原则和应用 DSC 研究半-结晶聚合物。用于本发明的实践中的某些共聚物的特征在于，随着共聚物中不饱和共聚单体的量增大，具有基本上保持不变的 T_{mc} 和降低的 T_{max} 的 DSC 曲线。 T_{mc} 意味着熔化结束的温度。 T_{max} 意味着峰熔化温度。

使用购自 TA 仪器公司的 Q1000 型 DSC 测定差示扫描量热法 (DSC) 分析。如下进行 DSC 的校准。首先, 在铝 DSC 盘中不放任何样品的情况下通过从 -90°C 至 290°C 运行 DSC 得到基线。然后, 通过将样品加热至 180°C , 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率将样品冷却至 140°C , 然后在 140°C 下将样品保持恒温 1 分钟, 然后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率将样品从 140°C 加热至 180°C , 分析 7 毫克新鲜钢样品。测定钢样品的熔化热和熔化起点, 并检验熔化起点偏离 156.6°C 在 0.5°C 范围内, 熔化热偏离 28.71 J/g 在 0.5 J/g 范围内。然后通过 DSC 盘中, 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率将一小滴新制样品从 25°C 冷却至 -30°C 分析去离子水。在 -30°C 下将样品保持恒温 2 分钟, 并以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率加热至 30°C 。测定熔化起点并检验其偏离 0°C 在 0.5°C 范围内。

在 190°C 下将样品压制为薄膜。称出约 5 至 8 mg 样品并放入 DSC 盘。将盖卷压在盘上以保证密闭气氛。将样品盘放入 DSC 池中并在约 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的高速率下加热至高于熔体温度约 60°C 的温度。将样品保持在该温度下约 3 分钟。然后将样品以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 -40°C , 并在该温度下保持恒温 3 分钟。因此以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率加热样品至完全熔化。分析所得焓曲线得到峰熔体温度、起点和峰结晶温度、熔化热和结晶热、 T_{me} 和任意其他感兴趣的 DSC 分析。将不参考基线在熔程内最高热流速率下的温度作为峰熔点。

使用购自 Instron 公司(Norwood, MA)的 Instron (5564 型) 进行力学试验。

在下述发明和比较例中使用的共聚物如表 I 所述。这些聚合物遵照前述优选的具体实施方式的说明。这些共聚物依照美国专利 No. 6,960,635 生产。

表 I
树脂

| 名称 | 说明 | 密度 (g/cc) | 乙烯 (重量 %) | T _m (°C) | MFR (230°C, 2.16 kg) |
|-------|---------|--------------|--------------|------------------------|-------------------------|
| P/E-1 | 丙烯 - 乙烯 | 0.859 | 15 | 131-143 | 2 |
| P/E-2 | 丙烯 - 乙烯 | 0.867 | 12 | 121-138 | 2 |
| P/E-3 | 丙烯 - 乙烯 | 0.888 | 5 | 115 | 2 |

| 名称 | 说明 | 密度 (g/cc) | 熔体指数 (190°C, 2.16 kg) | T _m (°C) |
|-------|---------------------------|--------------|--------------------------|------------------------|
| E/O-1 | 均相 乙烯 - 辛烯 | 0.857 | 1 | 45 |
| E/O-2 | 均相 乙烯 - 辛烯 | 0.870 | 1 | 58 |
| E/O-3 | 齐格勒 - 纳塔 乙烯 - 辛烯 LLDPE | 0.917 | 2.3 | 122 |

| 名称 | 聚苯乙烯含量 | 苯乙烯/橡 胶比 | 二嵌段 (%) |
|------|-----------|-------------|---------|
| SEBS | 12.3-14.3 | 13/87 | 30 |

本文中使用的熔体流动速率(MFR)和熔体指数(MI), 由 ASTM D-1238 分别在 230°C 和 190°C 测得。

低结晶度聚合物和高结晶度聚合物和其他组分的掺合物可通过任意保证组分紧密混合的步骤制备。例如, 可通过在 Carver 压机上将组分熔体压制在一起至厚度为约 0.5 毫米(20 密耳)和温度为约 180°C, 卷起所得平板 (slab), 将两端折在一起并重复压制、轧辊和折叠操作约 10 次来结合组分。密炼机对溶液或熔体掺合特别有用。已发现在约 180-240°C 的温度下在 Brabender 塑性计中掺合约 1-20 分钟是令人满意的。

还有其他可用于掺合 (admixing) 组分的方法, 涉及在 Banbury 密炼机在所有组分的流动温度 (例如, 约 180°C) 之上掺合聚合物约 5 分钟。由低结晶度聚合物和高结晶度聚合物分散体的形态的均匀来显示聚合物组分的彻底混合。也可使用连续混合。这些方法是本领域公知的, 包括单和双螺杆混合挤压机, 用于混合低粘度的熔融聚合物流的静态混合器, 撞击式混合器, 和设计来分散密切接触的低结晶度聚合物和高结晶度聚合物的其他机器和方法。本领域技术人员将能够决

定掺合聚合物的适当步骤以平衡紧密混合组分成分的需要与方法经济的需要。

基于给定应用所需的形态来选择掺合组分。在由掺合形成的膜中，高结晶度聚合物与低结晶度聚合物可为共-连续的，然而，优选在连续低结晶度聚合物相中的分散的高结晶度聚合物相。本领域技术人员可基于组分的粘度比，选择两种组分的体积分数以在连续低结晶度聚合物基体中生产分散的高结晶度聚合物形态(见 S. Wu, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 27, 335 页, 1987)。

用于制备本发明例和对比例的 3 层吹制膜线如下所述。存在三个挤压机 [装有直径 2.5 英寸的高剪切螺杆的 60 马力挤压机 (Davis-Standard Film & Coating Systems, Somerville NJ)、装有直径 2.5 英寸的螺杆的 75 马力挤压机 (Davis-Standard Film & Coating Systems)、和装有直径 2 英寸的单螺纹螺杆的 20 马力 Johnson 挤压机]，其为直径 6 英寸的多层模 (die) 进料 (Macro Engineering and Technology Inc., Mississauga, Ontario)。对本发明例和对比例，使用 70 密耳 (1.778 mm) 的模隙 (die gap)。霜白线高度 (Frost line height) 为约 24-30 英寸。

本发明例和对比例根据表 II 所述的条件挤出。Co1 和 Co2 为对比膜。Ex1 和 Ex2 为发明膜。

表 II
膜吹制条件

| 膜 | | Co1 | Co2 | Ex1 | Ex2 |
|-------|--------------|--------|--------|--------|--------|
| 层 A | | E/O-3 | E/O-3 | P/E-3 | P/E-3 |
| 层 B | | E/O-1 | E/O-2 | P/E-1 | P/E-2 |
| 层 C | | E/O-3 | E/O-3 | P/E-3 | P/E-3 |
| A/B/C | | 5/90/5 | 5/90/5 | 5/90/5 | 5/90/5 |
| A | 实际速率 (lb/hr) | 9.4 | 9.2 | 9.3 | 9.3 |
| | 熔体温度 (°F) | 359 | 353 | 372 | 369 |
| B | 实际速率 (lb/hr) | 159.2 | 156.9 | 156.7 | 156.1 |
| | 熔体温度 (°F) | 458 | 462 | 470 | 479 |
| C | 实际速率 (lb/hr) | 9.4 | 9.4 | 9.3 | 9 |
| | 熔体温度 (°F) | 369 | 365 | 380 | 377 |
| A | 筒 1 (°F) | 375 | 375 | 404 | 400 |
| | 筒 2 (°F) | 425 | 425 | 426 | 425 |
| | 筒 3 (°F) | 385 | 385 | 403 | 400 |
| | 筒 4 (°F) | 385 | 385 | 399 | 400 |
| | 接管 (°F) | 399 | 402 | 406 | 400 |
| B | 筒 1 (°F) | 330 | 330 | 332 | 332 |
| | 筒 2 (°F) | 348 | 350 | 351 | 352 |
| | 筒 3 (°F) | 370 | 369 | 370 | 370 |
| | 筒 4 (°F) | 370 | 368 | 372 | 370 |
| | 接管 (°F) | 401 | 401 | 400 | 398 |

| 膜 | | Co1 | Co2 | Ex1 | Ex2 |
|----------------|----------|-----|-----|-----|-----|
| C | 筒 1 (°F) | 371 | 373 | 412 | 398 |
| | 筒 2 (°F) | 434 | 424 | 428 | 428 |
| | 筒 3 (°F) | 389 | 390 | 403 | 400 |
| | 筒 4 (°F) | 391 | 390 | 408 | 394 |
| | 接管 (°F) | 401 | 400 | 399 | 400 |
| 嵌段 (Block)(°F) | | 436 | 446 | 449 | 450 |
| 下模 (°F) | | 450 | 450 | 450 | 450 |
| 上模 (°F) | | 451 | 450 | 450 | 451 |
| 内模 (°F) | | 450 | 450 | 450 | 450 |
| 吹胀比 | | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| 膜厚 (密耳) | | 2 | 2 | 2 | 2 |

在制造出膜至少 7 天后，从膜中移出所需几何形状的试样，并在装有购自 Instron 公司(Canton, MA) 的 Merlin 软件的 Instron 5564 上评估，以得到机械形变数据。Instron 5564 和相关设备均购自 Instron 公司。以工程应力和应变术语报告所有数据，其中测试了未对样品横断面收缩进行修正的应力值。

预拉伸：

使用模-取向的在膜的纵向获得微-拉伸样品(ASTM D-1708)。得到计量长度为 22.25mm。通过在 Instron 中负载该试样和以 500%/min

(111.25 mm/min)的速率拉伸它们至 0 (对照)或 100 或 300 或 500%应变, 然后以相同的速率使其瞬间回复至 0%应变, 使样品经历预拉伸步骤。在预拉伸步骤之后等待至少 10 分钟后, 测得新的计量长度

50、100、150% 滞后试验:

然后以 500%/min 的速率再次拉伸预拉伸的样品(1st 拉伸步骤) 至相对于该预拉伸的样品的计量长度为 0 或 50 或 100 或 150%的应变, 然后以同样的速率使其瞬间回复到 0%应变。然后以 500%/min 使该样品再次瞬间伸展直至正拉伸力的起点。将对应于正力的起点的应变作为变定应变 (set strain)。对每个预拉伸条件和对应于第一拉伸条件至少测量三个试样。在表 III 中报道了平均变定应变和标准化对应的标准偏差。

表 III
实施例

| 实施例 * | A/B/A | 层 A | 层 B | 层 A | T _{m,A} -T _{m,B} (°C) | 预拉伸 % | 1st 拉伸 % | 平均 变定 % | 标准 偏差 % |
|--------|--------|--------|--------|--------|--|----------|----------------|---------------|---------------|
| Ref-1a | 5/90/5 | P/E-3 | P/E-1 | P/E-3 | <25 | 0 | 50 | 8.7 | 0.6 |
| Ex1-1 | 5/90/5 | P/E-3 | P/E-1 | P/E-3 | <25 | 100 | 50 | 7.4 | 0.6 |
| Ex1-2 | 5/90/5 | P/E-3 | P/E-1 | P/E-3 | <25 | 300 | 50 | 9.7 | 0.5 |
| Ex1-3 | 5/90/5 | P/E-3 | P/E-1 | P/E-3 | <25 | 500 | 50 | 13.0 | 3.3 |
| Ref-1b | 5/90/5 | P/E-3 | P/E-1 | P/E-3 | <25 | 0 | 100 | 16.1 | 0.0 |
| Ex1-4 | 5/90/5 | P/E-3 | P/E-1 | P/E-3 | <25 | 300 | 100 | 18.7 | 0.9 |
| Ex1-5 | 5/90/5 | P/E-3 | P/E-1 | P/E-3 | <25 | 500 | 100 | 25.6 | 0.3 |
| Ref-1c | 5/90/5 | P/E-3 | P/E-1 | P/E-3 | <25 | 0 | 150 | 22.2 | 1.0 |
| Ex1-6 | 5/90/5 | P/E-3 | P/E-1 | P/E-3 | <25 | 500 | 150 | 38.7 | 0.2 |
| Ref-2a | 5/90/5 | P/E-3 | P/E-2 | P/E-3 | <25 | 0 | 50 | 8.0 | 0.0 |
| Ex2-1 | 5/90/5 | P/E-3 | P/E-2 | P/E-3 | <25 | 100 | 50 | 3.5 | 0.5 |
| Ex2-2 | 5/90/5 | P/E-3 | P/E-2 | P/E-3 | <25 | 300 | 50 | 9.5 | 0.3 |
| Ex2-3 | 5/90/5 | P/E-3 | P/E-2 | P/E-3 | <25 | 500 | 50 | 9.7 | 1.0 |
| Ref-2b | 5/90/5 | P/E-3 | P/E-2 | P/E-3 | <25 | 0 | 100 | 15.8 | 0.6 |
| Ex2-4 | 5/90/5 | P/E-3 | P/E-2 | P/E-3 | <25 | 300 | 100 | 10.3 | 0.6 |
| Ex2-5 | 5/90/5 | P/E-3 | P/E-2 | P/E-3 | <25 | 500 | 100 | 11.8 | 0.3 |
| Ref-2c | 5/90/5 | P/E-3 | P/E-2 | P/E-3 | <25 | 0 | 150 | 27.7 | 0.7 |
| Ex2-6 | 5/90/5 | P/E-3 | P/E-2 | P/E-3 | <25 | 500 | 150 | 19.8 | 0.9 |
| Ref-3a | 5/90/5 | E/O-3 | E/O-1 | E/O-3 | >25 | 0 | 50 | 8.0 | - |
| Co1-1 | 5/90/5 | E/O-3 | E/O-1 | E/O-3 | >25 | 100 | 50 | 8.5 | 0.6 |
| Co1-2 | 5/90/5 | E/O-3 | E/O-1 | E/O-3 | >25 | 300 | 50 | 9.1 | 0.5 |
| Co1-3 | 5/90/5 | E/O-3 | E/O-1 | E/O-3 | >25 | 500 | 50 | 10.0 | 0.3 |
| Ref-3b | 5/90/5 | E/O-3 | E/O-1 | E/O-3 | >25 | 0 | 100 | 17.1 | - |
| Co1-4 | 5/90/5 | E/O-3 | E/O-1 | E/O-3 | >25 | 300 | 100 | 11.9 | 0.8 |
| Co1-5 | 5/90/5 | E/O-3 | E/O-1 | E/O-3 | >25 | 500 | 100 | 12.7 | 0.5 |
| Ref-3c | 5/90/5 | E/O-3 | E/O-1 | E/O-3 | >25 | 0 | 150 | 26.2 | - |
| Co1-6 | 5/90/5 | E/O-3 | E/O-1 | E/O-3 | >25 | 500 | 150 | 15.0 | 1.1 |
| Ref-4a | 5/90/5 | E/O-3 | E/O-2 | E/O-3 | >25 | 0 | 50 | 6.0 | - |
| Co2-1 | 5/90/5 | E/O-3 | E/O-2 | E/O-3 | >25 | 100 | 50 | 6.3 | 0.3 |
| Co2-2 | 5/90/5 | E/O-3 | E/O-2 | E/O-3 | >25 | 300 | 50 | 6.2 | 0.8 |
| Co2-3 | 5/90/5 | E/O-3 | E/O-2 | E/O-3 | >25 | 500 | 50 | 6.4 | 0.8 |
| Ref-4b | 5/90/5 | E/O-3 | E/O-2 | E/O-3 | >25 | 0 | 100 | 15.1 | - |
| Co2-4 | 5/90/5 | E/O-3 | E/O-2 | E/O-3 | >25 | 300 | 100 | 13.5 | 0.3 |
| Co2-5 | 5/90/5 | E/O-3 | E/O-2 | E/O-3 | >25 | 500 | 100 | 13.3 | 0.8 |
| Ref-4c | 5/90/5 | E/O-3 | E/O-2 | E/O-3 | >25 | 0 | 150 | 30.0 | - |
| Co2-6 | 5/90/5 | E/O-3 | E/O-2 | E/O-3 | >25 | 500 | 150 | 27.5 | 0.8 |
| Co1-1 | - | - | - | - | - | 0 | 50 | 3 | - |
| Co1-2 | - | - | - | - | - | 0 | 100 | 6 | - |
| Co1-3 | - | - | - | - | - | 0 | 150 | 14 | - |

*Ex 表示发明例。Co 表示对比例(在 190℃ 下压缩模塑)。

Ref 表示未预拉伸的参比

图 1 表示已经经历从 0% (对比对照)至 100%, 至 300%, 至 500% 应变的预拉伸的本发明例和对比例的 50% 滞后试验的瞬间变定行为。数据表明通过预拉伸可显著改进瞬间变定行为。100%和 150% 滞后行为(分别为图 2 和 3)也表现出显著改进。表明预拉伸的发明例的所得瞬间变定行为与 SBC 或基于聚乙烯的树脂相当或更好。SBC 为购自 Kraton Polymers (Houston, TX)的 SEBS。

虽然已特别描述了本发明的示例具体实施方式, 对本领域技术人员而言, 不背离本发明的精神和范围的多种其他改进是显而易见和易于做出的。因此, 下述权利要求的范围不限于实施例和说明书。而是将权利要求解释为包括在本发明中存在是所有专利创新的技术特征, 包括所有本发明从属的可被本领域技术人员当作这些技术特征的等价的技术特征。

当上述列出数值下限和数值上限时, 包括所有任意下限至任意上限的范围。上述引用的所有公布的美国专利和许可的美国专利申请均并入本文作为参考。

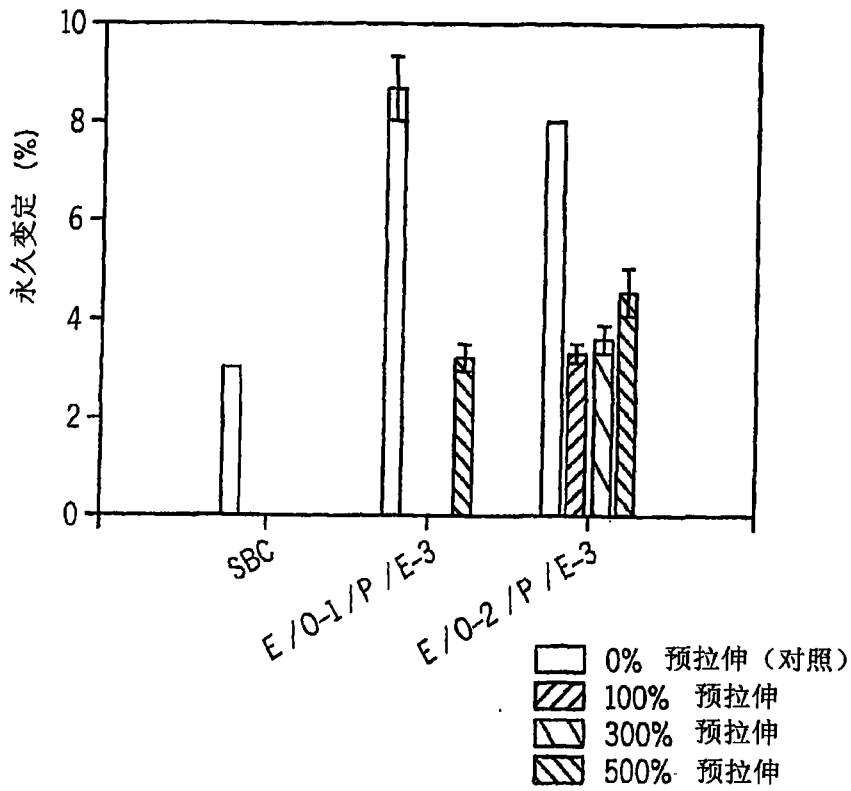


图 1

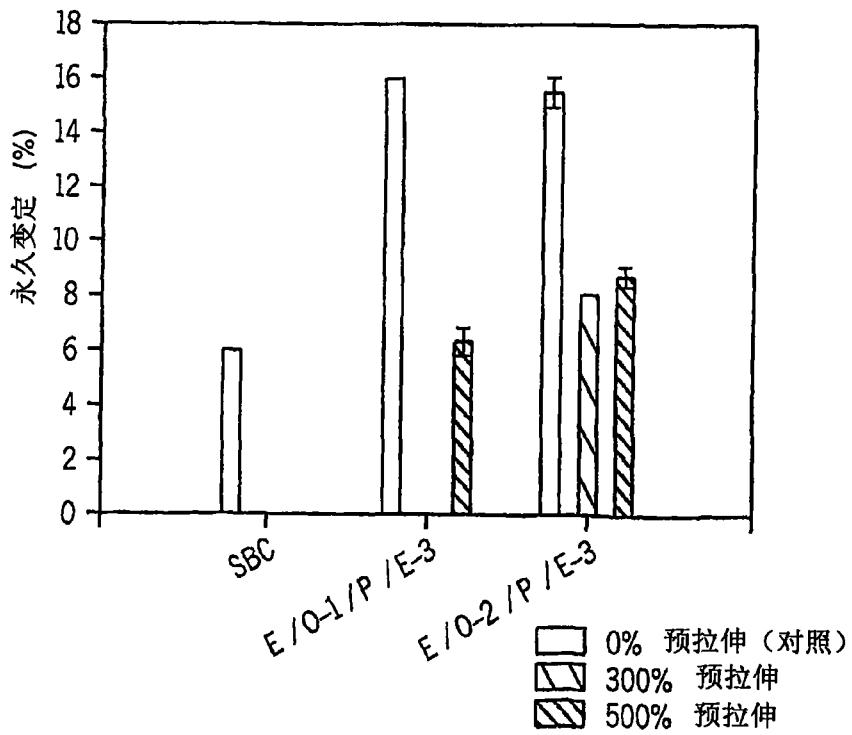


图 2

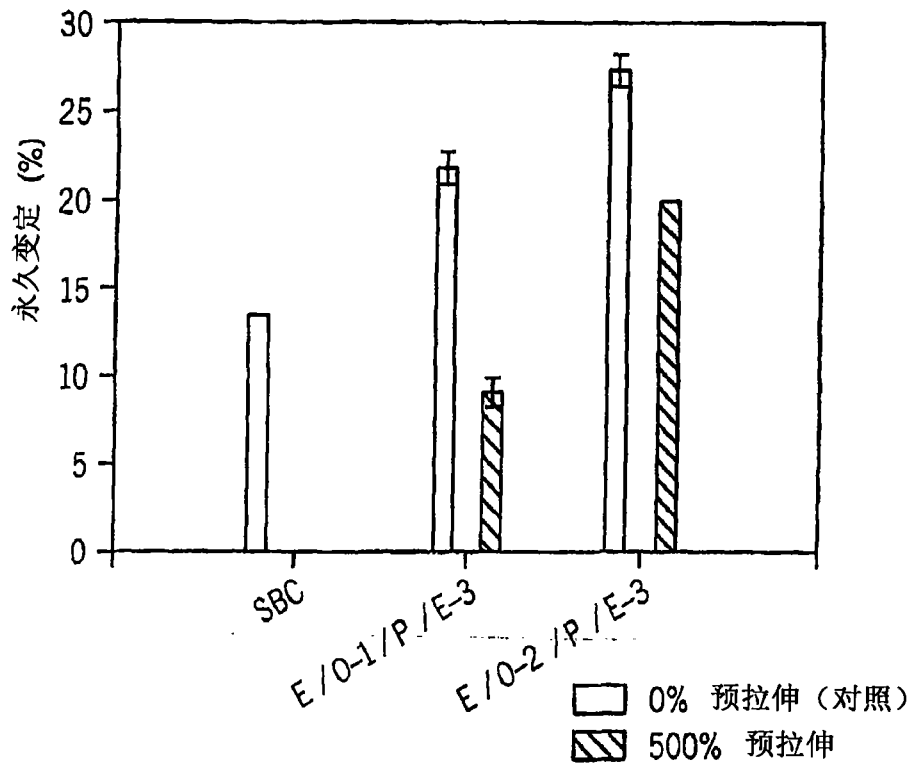


图 3

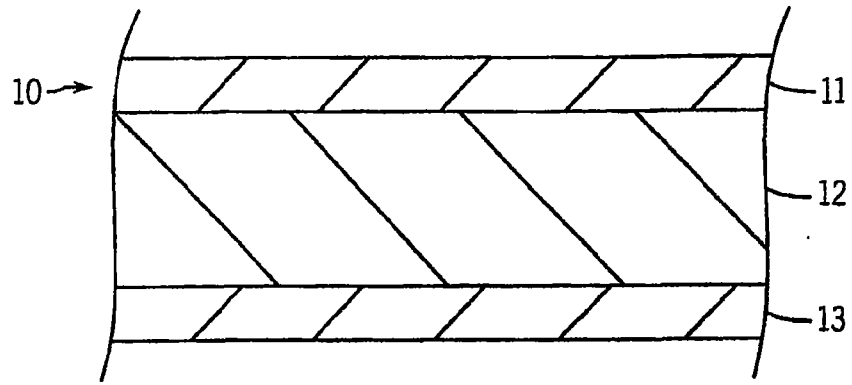


图 4

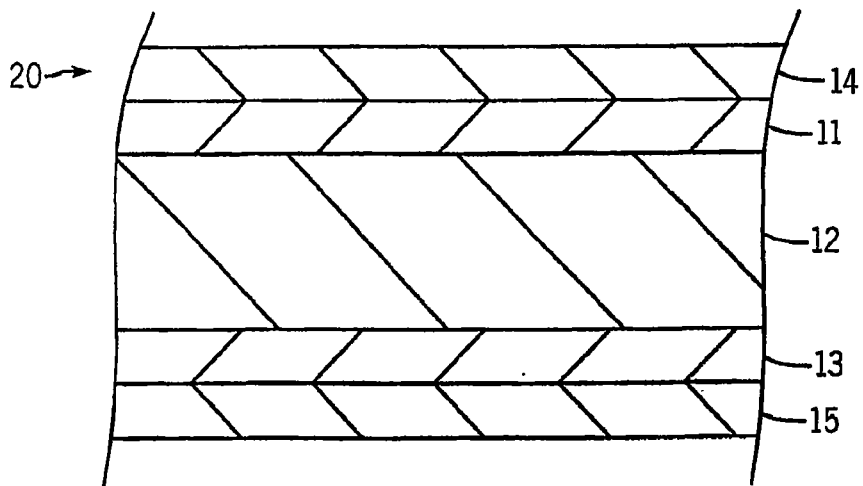


图 5

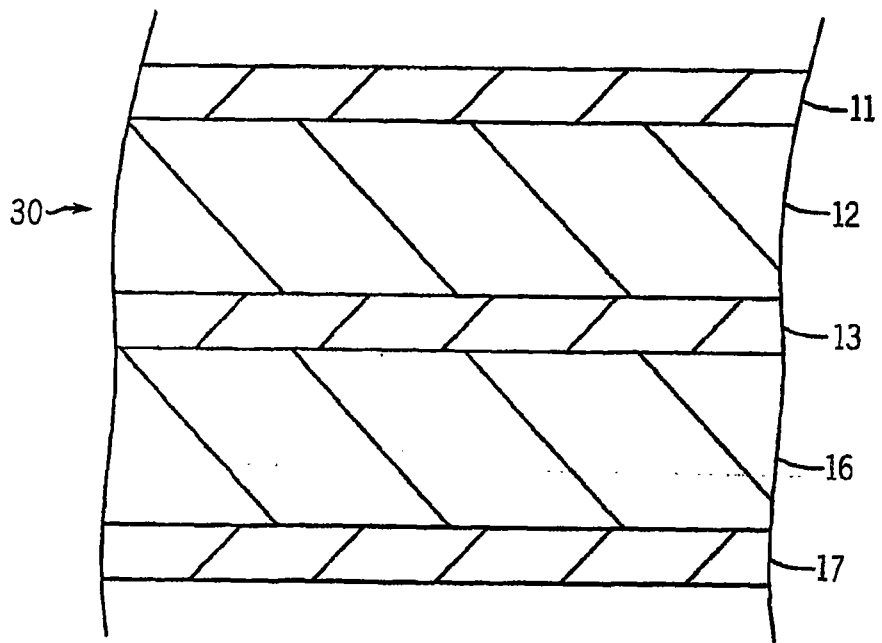


图 6