

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780004677.0

[51] Int. Cl.
C08F 297/04 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

[43] 公开日 2009年3月4日

[11] 公开号 CN 101379103A

[22] 申请日 2007.1.25

[21] 申请号 200780004677.0

[30] 优先权

[32] 2006.1.26 [33] US [31] 11/340,122

[86] 国际申请 PCT/US2007/061057 2007.1.25

[87] 国际公布 WO2007/087604 英 2007.8.2

[85] 进入国家阶段日期 2008.8.6

[71] 申请人 切弗朗菲利浦化学公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 J·M·布朗 C·E·斯托费尔

J·D·威尔基

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 赵蓉民 路小龙

权利要求书4页 说明书10页

[54] 发明名称

用于可收缩膜的单乙烯基芳烃共轭二烯嵌段共聚物组分

[57] 摘要

本申请一般性地涉及适于可收缩膜应用的单乙烯基芳烃-共轭二烯嵌段共聚物。在一个实施方式中,提供了嵌段共聚物,其中在100℃或更低温度下被定向的该嵌段共聚物的2密耳定向膜在70℃下表现出10%以下的收缩,并且在100℃下表现出至少70%的收缩。

1. 嵌段共聚物，其包括单乙烯基芳撑和共轭二烯，其中在80°C或更低温度下被定向的所述嵌段共聚物的2密耳膜表现出下列性质：

在80°C有至少50%的收缩。

2. 权利要求1所述的嵌段共聚物，其中在80°C或更低温度下被定向的所述嵌段共聚物的2密耳膜具有不大于5%的雾度。

3. 权利要求1所述的嵌段共聚物，其中在80°C或更低温度下被定向的所述嵌段共聚物的2密耳膜具有不大于5%的自然收缩。

4. 权利要求1所述的嵌段共聚物，其中在80°C或更低温度下被定向的所述嵌段共聚物的2密耳膜在100°C下具有至少70%的收缩。

5. 权利要求1所述的嵌段共聚物，其中在80°C或更低温度下被定向的所述嵌段共聚物的2密耳膜在100°C下具有至少75%的收缩。

6. 权利要求1所述的嵌段共聚物，其中所述嵌段共聚物在75°C或更低的温度下被定向。

7. 权利要求1所述的嵌段共聚物，其中所述嵌段共聚物在70°C或更低的温度下被定向。

8. 权利要求1所述的嵌段共聚物，其中所述单乙烯基芳撑是苯乙烯并且所述共轭二烯是1,3-丁二烯。

9. 权利要求1所述的嵌段共聚物，其中所述嵌段共聚物包括为所述嵌段共聚物的15-30 wt%的初始单乙烯基芳撑嵌段；

其中所述嵌段共聚物包括单乙烯基芳撑和共轭二烯的无规混合嵌段，其中所述混合嵌段包括的单乙烯基芳撑是共轭二烯的4-9倍；

其中所述嵌段共聚物包括20-30 wt%的共轭二烯；并且

其中所述嵌段共聚物被偶联。

10. 权利要求1所述的嵌段共聚物，其中所述嵌段共聚物通过进料顺序i-A-B-C-CA形成，其中：

“i”是聚合引发剂进料；

“A”是单乙烯基芳撑进料；

“B”是共轭二烯进料；

“C”是单乙烯基芳撑和共轭二烯的无规混合嵌段；和

“CA”是偶联剂。

11. 权利要求1所述的嵌段共聚物，其中所述嵌段共聚物通过进料顺序i-A-C-B-CA形成，其中：

“i”是聚合引发剂进料；

“A”是单乙烯基芳撑进料；

“B”是共轭二烯进料；

“C”是单乙烯基芳撑和共轭二烯的无规混合嵌段；和

“CA”是偶联剂。

12. 权利要求1所述的嵌段共聚物，其中所述嵌段共聚物通过进料顺序i-A-i-C-B-CA形成，其中：

“i”是聚合引发剂进料；

“A”是单乙烯基芳撑进料；

“B”是共轭二烯进料；

“C”是单乙烯基芳撑和共轭二烯的无规混合嵌段；和

“CA”是偶联剂。

13. 嵌段共聚物，其包括单乙烯基芳撑和共轭二烯，其中在100℃或更低温度下被定向的所述嵌段共聚物的2密耳定向膜表现出下列性质：

在70℃有10%以下的收缩；和

在100℃有至少70%的收缩。

14. 权利要求13所述的嵌段共聚物，其中在100℃或更低温度下被定向的所述嵌段共聚物的2密耳膜具有不大于5%的雾度。

15. 权利要求13所述的嵌段共聚物，其中在100℃或更低温度下被定向的所述嵌段共聚物的2密耳膜具有不大于5%的自然收缩。

16. 权利要求13所述的嵌段共聚物，其中所述嵌段共聚物在70℃或更低的温度下被定向。

17. 权利要求13所述的嵌段共聚物，其中所述单乙烯基芳撑是苯乙烯并且所述共轭二烯是1,3-丁二烯。

18. 权利要求13所述的嵌段共聚物，其中所述嵌段共聚物包括为所述嵌段共聚物的15-30 wt%的初始单乙烯基芳撑嵌段；

其中所述嵌段共聚物包括单乙烯基芳撑和共轭二烯的无规混合嵌段，其中所述混合嵌段包括的单乙烯基芳撑是共轭二烯的4-9倍；

其中所述嵌段共聚物包括20-30 wt%的共轭二烯；并且
其中所述嵌段共聚物被偶联。

19. 权利要求13所述的收缩膜，其中所述嵌段共聚物通过进料顺序i-A-C-B-CA形成，其中：

“i”是聚合引发剂进料；

“A”是单乙烯基芳撑进料；

“B”是共轭二烯进料；

“C”是单乙烯基芳撑和共轭二烯的无规混合嵌段；和

“CA”是偶联剂。

20. 权利要求13所述的收缩膜，其中所述嵌段共聚物通过进料顺序i-A-i-C-B-CA形成，其中：

“i”是聚合引发剂进料；

“A”是单乙烯基芳撑进料；

“B”是共轭二烯进料；

“C”是单乙烯基芳撑和共轭二烯的无规混合嵌段；和

“CA”是偶联剂。

21. 嵌段共聚物，其包括单乙烯基芳撑和共轭二烯；

其中所述嵌段共聚物包括为所述嵌段共聚物的15-30 wt%的初始单乙烯基芳撑嵌段；

其中所述嵌段共聚物包括单乙烯基芳撑和共轭二烯的无规混合嵌段，其中所述混合嵌段包括的单乙烯基芳撑是共轭二烯的4-9倍；

其中所述嵌段共聚物包括20-30 wt%的共轭二烯；

其中所述嵌段共聚物被偶联；

其中在至少80°C的温度下被定向的所述嵌段共聚物的2密耳膜表现出下列性质：

在70°C有17%以下的收缩；

在80°C有至少42%的收缩；和

在100°C有至少73%的收缩。

用于可收缩膜的单乙烯基芳烃共轭二烯嵌段共聚物组分

技术领域

[0001] 本申请一般性地涉及适于可收缩膜应用的单乙烯基芳烃-共轭二烯嵌段共聚物。

背景技术

[0002] 单乙烯基芳烃-共轭二烯嵌段共聚物越来越多地应用在可收缩膜应用中。一般地，膜在“定向”温度下被“定向”，即被拉伸，所述温度足够高以便使其可伸展为所需厚度的膜而不断裂。一个例子是，定向温度一般在100℃以下，并且厚度为2密耳的膜是常见的。

[0003] 膜一般应当在环境温度下保持其拉伸定向，从而避免贮存期间的“自然收缩”。对自然收缩的一般描述是，膜在40℃下贮存7天时不应当收缩5%以上。在收缩膜的上下文中，收缩百分比是指定向膜相比于其定向形状的尺寸改变。在应用时，膜可以在升高的“激活”温度下在物体周围收缩，所述“激活”温度的一个例子可以是100℃左右。

[0004] 一般期望收缩膜基本上透明。在这种情况下，一般的描述是，膜的雾度应当是5%以下(BYK Gardner Haze-Gard Plus, 根据ASTM D-1003 (1992), 应用2密耳厚的测试样品)。

[0005] 对涉及实现包括前述的目标——特别是以成本有效的方式实现——的组分和方法存在持续需求。

发明内容

[0006] 提供了适于可收缩膜应用的单乙烯基芳烃-共轭二烯嵌段共聚物。一般地，对于本发明中的嵌段共聚物的性能，将2密耳的定向膜作为参照点。本领域技术人员将知道，来自本发明嵌段共聚物的其它膜结构也是可能的。

[0007] 作为一个例子，本发明提供了嵌段共聚物，其适于形成在80°C或更低温度下被定向、在80°C下表现出至少50%收缩的2密耳膜。作为另一例子，本发明提供了嵌段共聚物，其适于形成在100°C或更低温度下被定向、在70°C下表现出10%以下的收缩和在100°C下表现出至少70%收缩的2密耳膜。作为另一例子，本发明提供了嵌段共聚物，其适于形成在80°C或更高温度下被定向、在70°C下表现出17%以下的收缩、在80°C表现出至少42%的收缩和在100°C表现出至少73%的收缩的2密耳膜。

[0008] 一些实施方式可以提供较低的定向温度，例如，75°C或更低、或甚至70°C或更低。一些实施方式可以具有低雾度，例如不超过5%。一些实施方式可以具有低的自然收缩，例如不大于5%。一些实施方式可以在100°C下提供高收缩，例如至少70%或至少75%。

[0009] 除了通过性能特性限定外，本发明中嵌段共聚物的一些实施方式可以包括多种组成性质。在一些实施方式中，嵌段共聚物包括为嵌段共聚物的15-30 wt%的初始单乙烯基芳撑嵌段。在一些实施方式中，嵌段共聚物包括20-30 wt%的共轭二烯。在一些实施方式中，嵌段共聚物是偶联的。在一些实施方式中，嵌段共聚物包括单乙烯基芳撑和共轭二烯的无规混合嵌段。在一些实施方式中，该无规混合嵌段包括的单乙烯基芳撑为共轭二烯的4-9倍。

[0010] 本发明中嵌段共聚物的一些实施方式也可以包括多种结构特征。作为例子，在一些实施方式中，合适的嵌段共聚物可以通过下列任何进料顺序形成：i-A-B-C-CA；i-A-B-C-A-CA；i-A-C-B-CA和i-A-i-C-B-CA，其中“i”是聚合引发剂进料；“A”是单乙烯基芳撑进料；“B”是共轭二烯进料；“C”是单乙烯基芳撑和共轭二烯的无规混合嵌段；并且“CA”是偶联剂。针对进料顺序的这种结构限定旨在作为帮助性说明。应该理解，可以通过其它方式得到相似或相同结构，包括改变反应物添加和聚合条件，并且这种嵌段共聚物也是本发明的一部分。

[0011] 本发明的优势和其它特征从下列描述和权利要求书中将变得显而易见。

具体实施方式

[0012] 用于制备单乙烯基芳烃-共轭二烯嵌段共聚物的基础原材料和聚合条件公开于例如美国专利号4,091,053; 4,584,346; 4,704,434; 4,704,435; 5,130,377; 5,227,419; 6,265,484; 6,265,485; 6,420,486; 和6,444,755, 它们并入本文作为参考。其中教导的技术一般用于制备下文论述的单乙烯基芳烃-共轭二烯橡胶。

[0013] 本文所用的“单乙烯基芳烃”是指含有单个碳碳双键、至少一个芳香部分和总共8至18个碳原子如8至12个碳原子的有机化合物。示范性单乙烯基芳烃包括但不限于: 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-乙基苯乙烯、3-乙基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、4-正丙基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、4-环己基苯乙烯、4-癸基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、4-(4-苯基-正丁基)苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘和它们的混合物。在一个实施方式中, 单乙烯基芳烃是苯乙烯。聚合物单元——其中该单元来自单乙烯基芳烃单体的聚合, 是“单乙烯基芳烃单元”。

[0014] 本文所用的“共轭二烯”是指含有共轭碳碳双键和总共4至12个碳原子如4至8个碳原子的有机化合物。示范性共轭二烯包括但不限于: 1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、3-丁基-1,3-辛二烯、和它们的混合物。在一个实施方式中, 共轭二烯可以是1,3-丁二烯或异戊二烯。聚合物单元——其中该单元来自共轭二烯单体的聚合, 是“共轭二烯单元”。

[0015] “单乙烯基芳烃-共轭二烯嵌段共聚物”是包括单乙烯基芳烃单元和共轭二烯单元的共聚物。该共聚物包括一个或多个嵌段, 其中每一嵌段包括单乙烯基芳烃单元或共轭二烯单元。任何具体的嵌段可以包括单乙烯基芳烃单元或共轭二烯单元中的任一个或二者。如果其仅包括一类单元, 其可以被称为“单嵌段”。如果其包括两者, 其可以是无规嵌段、递变嵌段、分段嵌段或任何其它类型的嵌段。

[0016] 当(a)嵌段第一部分中的共轭二烯单元的摩尔分数高于嵌段第二部分中的共轭二烯单元的摩尔分数, 其中嵌段第二部分与嵌段指定端更接近, 并且(b)条件(a)对于基本上所有嵌段部分均真实时, 嵌段是“递变的”。(取决于被考虑部分的大小, 条件(a)可能不是对所有部分都真实, 但是如果这样, 其将是在不高于大约偶然预期的水平下不真实)。

[0017] 当嵌段的一部分中的共轭二烯单元和单乙烯基芳烃单元的摩尔分数与整个嵌段中的共轭二烯单元和单乙烯基芳烃单元的摩尔分数基本上相同时,嵌段是“无规的”。这不排除嵌段的部分有规律的可能性(即表现出非无规),但这种规律的部分一般会以不高于大约偶然预期的水平而存在。

[0018] 聚合过程可以在大约-100°C至大约150°C范围的任何合适温度下如在大约0°C至大约150°C范围,并在足以维持反应混合物基本处于液相的压力下,在烃稀释剂中进行。在一个实施方式中,烃稀释剂可以是线性或环状链烷烃,或它们的混合物。示范性线性或环状链烷烃包括但不限于:戊烷、己烷、辛烷、环戊烷、环己烷和它们的混合物等。

[0019] 一般期望聚合过程在基本上不存在氧和水的情况下进行,如在惰性气体气氛中。

[0020] 聚合过程可以在存在引发剂的情况下进行。已知多种有机单碱金属化合物用作引发剂。作为一个例子,引发剂可以具有式RM,其中R是含有4至8个碳原子的烷基、环烷基或芳基,如正丁基,并且M是碱金属如锂。在一个具体实施方式中,引发剂是正丁基锂。其它引发剂也可以应用,包括但不限于仲丁基锂和叔丁基锂。

[0021] 如本领域已知和容易确定的,所应用的引发剂的量可以取决于所需的聚合物或嵌段分子量,使得应当允许在进料流中有痕量的反应毒物。在本发明的上下文中,如果没有另外指明,分子量采用平均峰值分子量,如凝胶渗透层析(GPC)所测定。

[0022] 聚合过程可以进一步包括包含小量的无规化剂(randomizer)。在一个实施方式中,无规化剂可以是极性有机化合物,如醚、硫醚或叔胺。在另一实施方式中,无规化剂可以是醇的钾盐或钠盐。无规化剂可以包含在烃稀释剂中以便提高引发剂的效果、无规化混合单体进料中的至少部分单乙烯基芳烃单体、或产生上述两种作用。在形成本聚合物的无规或递变单乙烯基芳烃-共轭二烯嵌段时,无规化剂的包含可以具有价值。

[0023] 示范性无规化剂包括但不限于:二甲醚、二乙醚、乙基·甲基醚、乙基·丙基醚、二正丙醚、二正辛醚、苯甲醚、二噁烷、1,2-二甲氧基乙

烷、1,2-二乙氧基丙烷、二苄基醚、二苯基醚、1,2-二甲氧基苯、四氢呋喃、叔戊醇钾(potassium tert-amylate)、甲硫醚、乙硫醚(diethyl sulfide)、正丙硫醚(di-n-propyl sulfide)、正丁硫醚(di-n-butyl sulfide)、甲基·乙基硫醚、二甲基乙胺、三正乙胺(tri-n-ethylamine)、三正丙胺、三正丁胺、三甲胺(trimethylamine)、三乙胺、四甲基乙二胺、四乙基乙二胺、N,N-二甲基苯胺、N-甲基-N-乙基苯胺、N-甲基吗啉和它们的混合物等。

[0024] 一般地，一些无规化剂如醚在聚合混合物中倾向于具有较低和更可控制的无规化效应，并且因而它们在目标是得到递变混合嵌段时常常被应用。另一方面，一些无规化剂如钾盐一般具有更快和较难控制的无规化效应，因而它们在目标是得到无规混合嵌段时常常被应用。应当指出，这些无规化剂的功能和作用不限于前述。包括聚合步骤和条件的其它因素也可以被操控以便获得所需的聚合物组成和结构。

[0025] 当形成具体嵌段时，每一单体进料或单体混合物进料可以在溶液聚合条件下聚合，以便形成该具体嵌段的每一单体进料或单体混合物进料的聚合在下一进料加料之前基本完成。本文所用的“加料”是指向反应区如反应器内部引入化合物。

[0026] 虽然不局限于理论，但如果进料中包含引发剂，则嵌段一般会从头形成或通过添加到未终止的、之前形成的嵌段末端而形成。进一步，不局限于理论，如果进料中不包含引发剂，则嵌段一般只通过添加到未终止的、之前形成的嵌段末端而形成。

[0027] 偶联剂可以在聚合完成后加入。合适的偶联剂包括但不限于：二乙烯基芳烃化合物或多乙烯基芳烃化合物；二环氧化物或多环氧化物；二异氰酸酯或多异氰酸酯；二烷氧基硅烷或多烷氧基硅烷；二亚胺或多亚胺；二醛或多醛；二酮或多酮；烷氧基锡化合物；二卤化物或多卤化物，如卤化硅和卤代硅烷；单酐、二酐或多酐；二酯或多酯如单醇与聚羧酸的酯；二酯，其为一元醇和二羧酸的酯；二酯，其为一元酸和多元醇如甘油的酯；和两种或更多种这样的化合物的混合物等。

[0028] 有用的多官能偶联剂包括但不限于：环氧化植物油如环氧化大豆油、环氧化亚麻油和它们的混合物等。在一个实施方式中，偶联剂

是环氧化大豆油。环氧化植物油可以以商品名Vikoflex™ 从Arkema Chemicals经商业途径得到。

[0029] 如果要进行偶联，可以应用任何有效量的偶联剂。在一个实施方式中，相对于活性聚合物碱金属的化学计量量的偶联剂倾向于促进最大的偶联。然而，当具体产品需要时，多于或少于化学计量量可以用于改变偶联效应。

[0030] 完成偶联反应后，如果需要，聚合反应混合物可以应用终止剂如水、二氧化碳、醇、酚或线性饱和脂族单羧酸或二羧酸处理，以便从嵌段共聚物去除碱金属或用于颜色控制。

[0031] 终止后，如果存在，聚合物胶结物(cement)(聚合物在聚合溶剂中)常常含有大约10至40重量百分比的固体，更通常为20至35重量百分比的固体。聚合物胶结物可以被闪蒸以便蒸发部分溶剂，从而将固体含量增加为大约50至大约99重量百分比固体的浓度，随后通过真空炉或脱气挤出机干燥去除残留的溶剂。

[0032] 嵌段共聚物可以被回收和处理为所需形状，如通过研磨、挤出或注塑。嵌段共聚物也可以含有添加剂如抗氧化剂、防结块剂、隔离剂、填料、增量剂、染料等。

[0033] 通过加入多个引发剂进料形成的共聚物一般被称为多峰。在分析上，这通过一群嵌段共聚物分子证实，在该群的分子量分布柱状图中有两个或更多个峰。在实际中，聚合引发剂的每一次注入或加料引起额外的模式。例如，双峰嵌段共聚物通过注入至少两次聚合引发剂进料而形成，等等。作为另一例子，将了解，多峰共聚物可以通过混合单峰共聚物而制备。可选地，多峰共聚物可以通过在聚合期间的各个阶段不完全终止生长中的单峰共聚物而制备。

[0034] 在本发明中，单乙烯基芳烃-共轭二烯嵌段共聚物具有至少一个无规混合嵌段。在本文提供的结构进料符号中，这被描述为要素“C”。应该理解，在此符号中，单个的要素“C”可以指代串联的一个或多个无规混合嵌段。例如，由于聚合的放热性质，可能期望，在一系列步骤中形成无规嵌段，以便聚合产生的热能够被控制。在多个相同的无规混合嵌段相继形成的情况下，得到的节段可以是相同的，如同已形成单个大的无规混合嵌段一样。在其它情况下，不同组成的无规嵌段可

以相继形成，以便得到的共聚物的无规节段不相同，如同整个无规节段在单个步骤中形成一样。

[0035] 类似地，应该理解，结构进料符号中的单嵌段“A”和“B”可以潜在地被分为多次较小的进料，这对形成的共聚物没有影响。

[0036] 这些方法通过下面实施例中提供的论述而被进一步阐述。

实施例

材料：

[0037] 环己烷经活化的氧化铝干燥并在氮气下贮存。正丁基锂引发剂(“Li”)以环己烷中的15wt%而被接收，并且用环己烷稀释为2wt%。四氢呋喃(THF)经活化氧化铝在氮气下贮存。在应用叔戊醇钾(“K”或“KTA”)的情况下，KTA作为环己烷溶液购自BASF，并用环己烷稀释为合适浓度，用于所指示的给料反应器。苯乙烯和丁二烯经活化氧化铝纯化。环氧化大豆油按接收状态应用。

反应器：

[0038] 表1-3中的聚合在2加仑的不锈钢反应器中进行。反应器配备有进行温度控制的夹套、双螺旋叶轮(double auger impeller)和挡板。表4中的聚合在放大为106加仑的类似反应器中进行。

聚合：

[0039] 本研究中制备的共聚物的配方在表1-4中列出，并且被表示为每百个单体(PHM)基础上的份数。含圆括号的条目限定苯乙烯和丁二烯二者的单次同时加料。在表1-3中，典型的聚合应用2000 g单体，除非粘度或撤热限制需要更少的固体。在表4中，典型的聚合应用90,000 g单体，除非粘度或撤热限制需要更少的固体。

[0040] 环己烷首先被加到反应器中，随后加入THF。将温度调节到大约60°C并且加入引发剂，随后首先加入苯乙烯。聚合完成后，将第一聚合嵌段的样品在氮喷射异丙醇中凝结、过滤、干燥并通过凝胶渗透层析分析。通过按需要相继加入单体和/或引发剂，使聚合继续。加入偶联剂并在100°C下反应15分钟。通过溶剂蒸发回收聚合物并应用单螺杆挤出机成粒。

形成样品：

[0041] 在表1-3中，将成粒产品在配备有Killion成片生产线的Davis Standard 150S挤出机上，挤出为8”宽的10密耳片。将12cm x 12cm的片从10密耳的片样品模切出来，用作膜样品。应用Brückner Maschinenbau制造的双轴定向机，使膜在横向于挤出的方向上、在允许5:1伸长的最低拉伸温度下单轴拉伸。片样品以恒定的3cm/sec被拉伸。在表4中，使10密耳的成粒产品片在商业规模的机器上直接定向。

热收缩性：

[0042] 将定向膜浸没在油浴中30秒，其后计算热收缩性。

自然收缩：

[0043] 将定向膜放置在设定为40°C的烘箱中7天，其后计算自然收缩。

表 1：比较组成

实施例	THF	I ₁	S ₁	B ₁	KTA	(B ₂ / S ₂)	(B ₃ / S ₃)	(B ₄ / S ₄)	(B ₅ / S ₅)	S ₆	CA
1	0.04	0.096	20	14	0.0052	1.5 12.5	1.5 12.5	1.5 12.5	1.5 12.5	10	0.21
2	0.04	0.097	30	14	0.0052	1.5 12.5	1.5 12.5	1.5 12.5	1.5 12.5	0	0.21
3	0.04	0.090	20	7.5	0.0052	3.125 12.5	3.125 12.5	3.125 12.5	3.125 12.5	10	0.25

表 2：比较组成

实施例	THF	i ₁	S ₁	KTA	(B ₁ / S ₂)	(B ₂ / S ₃)	(B ₃ / S ₄)	(B ₄ / S ₅)	(B ₅ / S ₆)	B ₆	CA
4	0.04	0.090	20	0.0044	1.5 12	1.5 12	1.5 12	1.5 12.0	1.5 12	12.5	0.23
5	0.04	0.095	20	0.0044	1.5 12	1.5 12	1.5 12	1.5 12.0	1.5 12	12.5	0.23
6	0.04	0.095	20	0.0052	1.7 11.5	1.7 11.5	1.7 11.5	1.7 11.5	1.7 11.5	14.0	0.25
7	0.04	0.095	25	0.0052	1.4 11.0	1.4 11.0	1.4 11.0	1.4 11.0	1.4 11.0	13.0	0.25
8	0.04	0.090	15	0.0052	1.6 13.0	1.6 13.0	1.6 13.0	1.6 13.0	1.6 13.0	12.0	0.24
9	0.04	0.105	15	0.0052	2.1 12.0	2.1 12.0	2.1 12.0	2.1 12.0	2.1 12.0	14.5	0.25
10	0.04	0.112	25	0.0052	1.8 10.0	1.8 10.0	1.8 10.0	1.8 10.0	1.8 10.0	16.0	0.26

表 3：比较组成

实施例	THF	i ₁	S ₁	i ₂	KTA	(B ₁ / S ₂)	(B ₂ / S ₃)	(B ₃ / S ₄)	(B ₄ / S ₅)	(B ₅ / S ₆)	B ₆	CA
11	0.04	0.043	20	0.052	0.0044	1.5 12	1.5 12	1.5 12	1.5 12.0	1.5 12	12.5	0.24
12	0.04	0.055	20	0.052	0.0052	1.7 11.5	1.7 11.5	1.7 11.5	1.7 11.5	1.7 11.5	14	0.25
13	0.04	0.067	30	0.045	0.0052	2.67 15	2.67 15	2.66 15			17	0.28
14	0.04	0.067	35	0.045	0.0052	3.4 13.4	3.3 13.3	3.3 13.3			15	0.28

表 4: 比较组成

实施例	配方
15	0.0875i, 15S, 0.0052 KTA, (2B/16.25S) ₄ , 12B, 0.23CA
16	0.099i, 15S, 0.0052 KTA, (1.88B/15B) ₄ , 17.5B, 0.25CA
17	0.078i, 20S, 0.0052 KTA, (1.88B/15B) ₄ , 12.5B, 0.23CA
18	0.095i, 30S, 0.0052 KTA, (1.56B/12.5S) ₄ , 13.8B, 0.25CA
19	0.088i, 22.5S, 0.0052 KTA, (2.13B/13.8S) ₄ , 14B, 0.25CA
20	0.103i, 30S, 0.0052 KTA, (2B/11.3S) ₄ , 17B, 0.28CA
21	0.099i, 15S, 0.0052 KTA, (1.88B/15B) ₄ , 17.5B, 0.25CA
22	0.078i, 20S, 0.0052 KTA, (1.88B/15B) ₄ , 12.5B, 0.23CA
23	0.105i, 30S, 0.0052 KTA, (1.38B/11.3S) ₄ , 19.5B, 0.28CA
24	0.0495i, 20S, 0.059i, 0.0052 KTA, (1.7B/13.75S) ₄ , 18.2B, 0.28CA
25	0.085i, 20S, 0.0045 KTA, (1.88B/15B) ₄ , 12.5B, 0.23CA
26	0.088i, 22.5S, 0.0052 KTA, (2.13B/13.8S) ₄ , 14B, 0.25CA

表 5: 比较结果

实施例	拉伸温度℃	收缩% 70℃	收缩% 80℃	收缩% 100℃	雾度	自然收缩%
1	70	22.3	52.7	73.2	*	*
2	70	19.5	51.7	74.2	*	*
3	70	28	58	67	4.6	*
4	75	3	33	73	3.1	1.6
5	85	2	22	67	7.1	1.6
6	75	5	25	73	8.3	*
5	75	5	25	73	3.7	*
8	70	15	50	75	3.0	*
9	75	20	60	75	1.7	*
10	75	15	55	75	4.3	*
11	75	0	20	73	4.3	0.8
12	80	8	37	73	8.9	*
13	70	27	55	70	8.3	*
14	70	25	58	75	6.5	*
15	80	28	60	75	1.8	*
16	80	17	45	75	2.2	9.5
17	80	10	30	73	1.8	4.7
18	90	7	30	73	2.3	*
19	80	17	45	75	2.2	*
20	75	22	52	73	2.2	*
21	85	7	27	74	2.5	3.5

22	90	3	28	73	2.1	2.8
23	90	3	24	69	1.8	6.3
24	90	7	31	73	2.0	5.1
25	90	9.2	36.7	72.5	1.8	4.1
26	90	14.2	45	75	1.8	6.5

* 无数据

[0044] 虽然本发明的组分和方法就具体实施方案已描述，对本领域技术人员显然的是，可以对组分和方法进行改变，并且可以在本文所述方法的步骤中或步骤顺序中进行改变，而不背离本发明的概念、精神和范围。例如，显然的是，化学上有关的一些试剂可以替换本文描述的试剂，而得到相同或类似的结果。对本领域技术人员显而易见的所有这些相似的替换和修改被认为在本发明的精神、范围和概念之内，如所附权利要求书所限定的。