

[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 200580031854.5

[51] Int. Cl.

C08J 9/12 (2006.01)
A61L 15/24 (2006.01)
C08F 8/44 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 8 月 22 日

[11] 公开号 CN 101023125A

[22] 申请日 2005.9.21

[21] 申请号 200580031854.5

[30] 优先权

[32] 2004.9.21 [33] US [31] 60/611,770

[86] 国际申请 PCT/US2005/033915 2005.9.21

[87] 国际公布 WO2006/034382 英 2006.3.30

[85] 进入国家阶段日期 2007.3.21

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 D·M·迪恩

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘 健 李炳爱

权利要求书 3 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

阳离子中和的离聚物及其泡沫

[57] 摘要

提供用三价阳离子中和的离聚物组合物。与含有相同基础树脂并只用单价或二价阳离子中和的离聚物组合物相比,其熔融强度和熔融粘度更高,且熔融粘度对温度的敏感度更低。该组合物适用于制备用在多层结构和制品如尿布、成人失禁垫和卫生巾中的充分开孔泡沫。

1. 一种离聚物组合物，其包含至少一种乙烯、具有 3 到 8 个碳原子的 α,β -烯键不饱和羧酸和软化共聚单体的直链或接枝共聚物，该软化共聚单体选自其中酸具有 2 到 10 个碳原子的脂肪族羧酸的乙烯基酯、其中烷基含有 1 到 10 个碳原子的烷基乙烯醚和其中烷基含有 1 到 10 个碳原子的烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；其中不饱和羧酸含量在约 1-约 25 重量%，软化共聚单体含量在 0 到大约 60 重量%；剩余物是乙烯以使乙烯含量大于约 30 重量%；另外其中约 3-约 50%的衍生自 α,β -烯键不饱和羧酸的酸基被三价阳离子中和，并且有限量高达约 70%的酸基被单价或二价阳离子中和。

2. 如权利要求 1 的离聚物组合物，其中熔融强度和熔融粘度高于包含含有同样的共聚物但只用单价或二价阳离子中和的离聚物的组合物，并且在小于约 100s^{-1} 的剪切速率熔融粘度对温度的敏感度低于包含含有同样的共聚物但只用单价或二价阳离子中和的离聚物的组合物。

3. 如权利要求 1 的离聚物组合物，其具有小于大约 15,000psi 的挠曲模量。

4. 一种聚合物混合物，其具有权利要求 1 的离聚物组合物和至少一种选自聚乙烯、聚丙烯及其共聚物、聚丁烯-1、聚(4-甲基戊烯-1)、聚苯乙烯及其共聚物的热塑性聚合物。

5. 如权利要求 4 的聚合物混合物，其包含聚乙烯。

6. 如权利要求 5 的聚合物混合物，其包含线性、低密度聚乙烯。

7. 如权利要求 4 的聚合物混合物，其包含至少一种选自选自苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丁二烯嵌段共聚物、乙烯-丙烯橡胶和乙烯-丙烯-二烯单体橡胶的弹性体。

8. 一种发泡组合物，其具有大约 10 到大约 200kg/m^3 的密度并包含权利要求 1 到 3 任一项的离聚物组合物或权利要求 4 到 7 任一项的聚合物混合物。

9. 一种发泡组合物，其具有大约 10 到大约 200kg/m^3 的密度并包含至少一种乙烯、具有 3 到 8 个碳原子的 α,β -烯键不饱和羧酸和软化共聚单体的直链或接枝共聚物，该软化共聚单体选自其中酸具有 2

到 10 个碳原子的脂肪族羧酸的乙烯基酯、其中烷基含有 1 到 10 个碳原子的烷基乙烯醚和其中烷基含有 1 到 10 个碳原子的烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；其中不饱和羧酸含量在约 1-约 25 重量%，软化共聚单体含量在 0 到约 60 重量%；剩余物是乙烯以使乙烯含量大于约 30 重量%；另外其中约 3-约 50%的衍生自 α,β -烯键不饱和羧酸的酸基被三价阳离子中和，0 到约 70%的酸基被单价或二价阳离子中和。

10. 如权利要求 8 或 9 的发泡组合物，其中至少 50%的泡沫孔是开孔。

11. 一种多层结构，其包含至少一层与至少一层超吸收聚合物接触的权利要求 8 或 9 或 10 的发泡组合物。

12. 一种制品，其包含权利要求 1 到 3 任一项的离聚物组合物或权利要求 4 到 7 任一项的聚合物混合物或权利要求 8 或 9 或 10 的发泡组合物或权利要求 11 的多层结构。

13. 如权利要求 12 的制品，其选自尿布、成人失禁垫和卫生巾。

14. 一种离聚物组合物和热塑性树脂或弹性体的可熔融加工混合物的制备方法，其包括以下步骤：

(A) 在大约 150℃到大约 300℃混合以下组分：

- a. 约 15-约 100 重量%的乙烯、具有 3 到 8 个碳原子的 α,β -烯键不饱和羧酸和软化共聚单体的直链或接枝共聚物，该软化共聚单体选自其中酸具有 2 到 10 个碳原子的脂肪族羧酸的乙烯基酯、其中烷基含有 1 到 10 个碳原子的烷基乙烯醚和其中烷基含有 1 到 10 个碳原子的烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，其中共聚物的乙烯含量大于约 30 重量%，羧酸含量在约 1-约 25 重量%，并且软化共聚单体含量在 0 到约 60 重量%，和
- b. 有限量高达约 85 重量%的至少一种热塑性树脂或热塑性弹性体，其选自聚酰胺、聚酯、聚酯醚、芳香族取代的烯键不饱和单体和二烯烃的嵌段共聚物和所述共聚物的氯化衍生物、聚氨酯和热塑性树脂或热塑性弹性体不与铝离子源反应的聚烯烃树脂，和

(B) 在所述混合之后或同时用三价离子源中和约 3-约 50%的羧酸基团并用单价或二价离子源中和有限量高达约 70%的酸

基。

15. 如权利要求 14 的方法，其中三价离子是铝离子。

16. 如权利要求 14 或 15 的方法，所述方法还包括发泡可熔融加工混合物的步骤。

17. 由权利要求 14、15 或 16 任一项的方法获得的产品。

阳离子中和的离聚物及其泡沫

发明领域

本发明涉及三价阳离子中和的离聚物，该离聚物具有适于制备挤出开孔泡沫的熔融强度和粘度性质。

发明背景

开孔聚合物泡沫对在吸收制品如一次性尿布、成人失禁垫和内裤以及卫生巾中的商业用途已产生了重大的影响。例如，美国专利 5,650,222、5,741,581 和 5,744,506 描述了通过聚合高内相乳液制成的低密度吸收泡沫，上述乳液中水相对油相的体积对重量比值在大约 55:1 到大约 100:1 的范围内。基于聚烯烃的开孔泡沫由于它们的耐化学性和再生性而特别用在这些应用中。

聚烯烃开孔泡沫通常轻微交联以便控制和稳定泡沫孔。泡沫可通过若干方法交联，包括，例如，辐照和自由基催化，如用过氧化物。离聚物还用作开孔泡沫的成分，该离聚物为具有至少部分中和（离子化）以产生羧酸盐的可离子化共聚单体的共聚物。基于乙烯-酸共聚物的离聚物一般通过乙烯和不饱和羧酸共聚，接着中和一部分酸基来制备。离子化基团可以充当可熔融交联键。例如，美国专利 4,102,829 描述了由混合大约 5-65% 聚烯烃和大约 35-95% 离聚物制备的低密度挤出泡沫，该离聚物是锌盐。

美国专利 4,091,136 描述了通过挤出棒状的聚烯烃和发泡剂以及乙烯/甲基丙烯酸共聚物基离子键树脂的可发泡混合物生产的微细闭孔泡沫。

在美国专利 4,102,829 中描述了通过在升高的温度和压力下挤出与挥发的发泡剂的混合物生产的离聚物和聚烯烃聚合物的泡沫热塑性混合物。所述的该泡沫具有良好的性质平衡，并且被指出用作空调管道上的绝缘套。

日本的拟公开专利申请 H10-279724/1998 描述了由 0-50 重量份的聚烯烃树脂和 100-50 份的离子键树脂制备的泡沫。然而，当进行这种混合物的泡沫挤出以制备开孔泡沫时，挤出压力较高，导致在模头严重发热。这使获得具有高膨胀率和高厚度的良好的开孔挤出泡沫变得

非常困难。另外，因为在挤出发泡期间发泡温度必须调控在小范围内以便获得开孔接触泡沫，所以稳定的制造是困难的。

PCT 国际公开 WO02/27905 教导以树脂的大约 1-40 重量%水平存在于聚乙烯树脂中的离聚物生产出优良的连续挤出泡沫板产品，该产品接近由化学发泡剂制备的泡沫的孔隙尺寸和弹性。

PCT 国际公开 WO0218482 描述了一种挤出聚烯烃开孔泡沫，其呈现出均匀的物理性质、高膨胀率和均匀的孔径。基础树脂主要由由 4.5-75 重量份成分 A、0.5-30 重量份成分 B 和 20-95 重量份成分 C（其中成分 A+成分 B+成分 C=100 重量份）组成的混合聚合物构成，成分 A 由乙烯离子键树脂组成，成分 B 由具有大于 120℃ 的熔融点的聚烯烃树脂组成，成分 C 由选自乙烯-丙烯橡胶、苯乙烯弹性体和具有 120℃ 或更低熔融点的聚乙烯树脂的一种或两种或更多种聚合物组成。

日本专利公开 56-55442 描述了一种树脂组合物，该树脂组合物包含乙烯和 α,β -烯键不饱和羧酸的共聚物、任选的部分或完全被离子离子化交联的 α,β -不饱和酯和具有不超过 160℃ 的熔融点的聚酰胺树脂。描述了 10% 或更多的 α,β -不饱和羧酸成分被 Na^+ 、 Mg^{+2} 、 Zn^{+2} 、 Al^{+3} 等中和。实施例只描述用镁、锌和钠离子中和离聚物。

美国专利 4,766,174 描述了乙烯/ α,β -烯键不饱和羧酸共聚物的铝离聚物和热塑性树脂或弹性体的可熔融加工混合物。用铝离子中和大约 1-100% 的乙烯共聚物的羧酸基团。

用在开孔泡沫制备技术中的离聚物一般包含二价离子如钙或锌。如上述引用文献中所指出的，在单独使用钙或锌离聚物或使用这些离聚物和聚烯烃树脂的混合物的稳定加工中，制造呈现出高膨胀率和高开孔发泡率的开孔挤出泡沫是非常困难的。因此，在该技术中需要具有改进的流变性质，特别是，高熔融强度、高粘度和粘度对温度最小敏感度的离聚物基开孔泡沫组合物以便获得最佳的可加工性和挤出泡沫性质。

发明概述

本发明涉及一种离聚物组合物，该离聚物组合物包含至少一种乙烯、具有 3 到 8 个碳原子的 α,β -烯键不饱和羧酸和软化共聚单体的直链或接枝共聚物，该软化共聚单体选自其中酸具有 2 到 10 个碳原子的脂肪族羧酸的乙烯基酯、其中烷基含有 1 到 10 个碳原子的烷基乙

烯醚和其中烷基含有 1 到 10 个碳原子的烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；其中不饱和羧酸含量在大约 1-25 重量%、软化共聚单体含量在 0 到大约 60 重量%；剩余物是乙烯以使乙烯含量大于约 30 重量%；另外其中大约 3-50%的衍生自 α,β -烯键不饱和羧酸的酸基被三价阳离子中和，0 到大约 70%被单价或二价阳离子中和。该离聚物组合物可以是发泡组合物。

本发明还涉及一种多层结构，该多层结构包含至少一层与至少一层超吸收聚合物接触的发泡组合物。

还提供一种包含本发明的离聚物组合物的制品，包含本发明的多层结构的制品以及本发明的离聚物组合物的制备方法。

发明详述

除非在特殊情况中另外限制，以下定义适用于本说明书通篇所用的术语。

除非另外声明，所有的百分数、份、比值等都是以重量计。另外，当以任一范围、优选范围或一系列上限优选值和下限优选值给出量、浓度或其它值或参数时，不管范围是否被分开描述，应当理解为特定公开了由任何一对任何范围上限或优选值和任何范围下限或优选值形成的所有范围。除非另外声明，在本文所述的数值范围中，该范围包括该范围的端点和在该范围内的所有实数。当成分被指作以从 0 开始的范围存在时，该成分是任选的成分（即，它可以存在或不存在）。

本文所用的术语“(甲基)丙烯酸的”，单独或组合形式，如“(甲基)丙烯酸酯”，是指丙烯酸的和/或甲基丙烯酸的，例如，丙烯酸和/或甲基丙烯酸，或烷基丙烯酸酯和/或烷基甲基丙烯酸酯。

本文所用的术语“有限量”和“有限值”是指不等于 0 的量。

本文所用的术语“大约”指的是量、尺寸、配方、参数和其它数量和特征是不精确或不需要精确的，但可以随意地近似和/或较大或较小，反映公差、换算因数、舍入、测量误差等以及本领域技术人员已知的其它因素。通常，量、尺寸、配方、参数或其它数量或特征无论是否特别表明都是“大约”或“近似”。

如上所述，本发明的离聚物组合物包含至少一种乙烯、 α,β -烯键不饱和丙烯酸和任选的软化共聚单体的直链或接枝共聚物，该软化共聚单体选自乙烯基酯、烷基乙烯醚和烷基（甲基）丙烯酸酯。这些共

聚物及其制备方法已描述在, 例如, 美国专利 3,264,272 和 4,766,174 中。

离聚物的 α,β -不饱和丙烯酸包含大约 3 到大约 8 个碳原子。优选 α,β -烯键不饱和丙烯酸选自(甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸和马来酸、富马酸和衣康酸的半酯。更优选 α,β -烯键不饱和丙烯酸是(甲基)丙烯酸, 还更优选该酸是甲基丙烯酸。

任选的软化共聚单体在存在时选自乙烯基酯、烷基乙烯醚和烷基(甲基)丙烯酸酯。因此, 适宜的软化单体是, 例如, 醋酸乙烯酯、丁基乙烯醚、甲基乙烯醚、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯和(甲基)丙烯酸丁酯。优选该软化共聚单体是烷基(甲基)丙烯酸酯或烷基乙烯醚, 更优选该软化共聚单体是丙烯酸丁酯。

乙烯/酸共聚物的乙烯含量优选大于约 50 重量%, 更优选大于约 60 重量%。

乙烯/酸共聚物优选包含 0 到大约 40 重量%的软化共聚单体。更优选该共聚物包含约 5-约 15 重量%的不饱和羧酸和 0 到大约 30 重量%的软化单体; 剩余物是乙烯以使乙烯含量大于约 60 重量%。

在本发明的离聚物中, 大约 3-约 50%的羧酸基团被三价阳离子中和。在该公开的上下文中, 用每个阳离子将与根据其离子电荷计算的最大数量的羧酸基团反应的设想给出百分数中和数据。也就是说, 设想, 例如, Al^{+3} 将与三个羧酸基团反应, Mg^{+2} 和 Zn^{+2} 将与两个羧酸基团反应, Na^{+} 将与一个羧酸基团反应。

三价阳离子可以是任何能够与三个羧酸基团反应的正电荷离子。优选该三价阳离子选自三价镧系金属阳离子、铝阳离子、铬阳离子和铁阳离子。最优选的三价阳离子是铝阳离子。三价阳离子源可以是任何适宜的衍生物如羧酸盐、醇盐、螯合化合物和氢氧化物。在铝阳离子的情况下, 优选的源是醋酸铝、异丙醇铝和乙酰丙酮铝。

优选大约 20%到大约 80%的离聚物羧酸基团被三价阳离子(大约 3-50%), 和, 如果存在, 单价和/或二价阳离子中和。通常通过在大约 150℃到大约 300℃的温度下熔融混合进行离子源和含聚合物羧酸的反应。

除了用三价阳离子中和之外, 一些离聚物的羧酸基团可以任意地用单价或二价阳离子中和。优选单价阳离子如果存在选自钠、钾和锂,

二价阳离子如果存在选自锌、镁和钙。更优选该单价阳离子是钠，二价阳离子是锌。单价和二价离子源一般是甲酸盐、醋酸盐、氢氧化物、硝酸盐、碳酸盐和碳酸氢盐。

优选，有限量高达约 70% 的羧酸基团用单价或二价阳离子中和。更优选，存在于共聚物中的大约 1% 到最大大约 70% 的羧酸基团用单价或二价阳离子中和。更优选最大值为大约 60% 和最优选最大值为大约 55%。

本发明的含三价阳离子离聚物呈现出惊人的性质。例如，与含有相同基础树脂而且只用单价或二价阳离子中和的离聚物组合物相比，熔融强度和熔融粘度更高，熔融粘度对温度的敏感度更低。此外，含铝离聚物的特征在于在固态、非发泡状态具有小于大约 15,000psi 的挠曲模量。另外，当含铝离聚物与其它热塑性聚合物混合时，期望这些同样改进的熔融强度和熔融粘度性质。也就是说，期望该熔融强度和熔融粘度高于基于相同离聚物共聚物但只用单价或二价阳离子中和的相同混合物的熔融强度和熔融粘度而且熔融粘度对温度的敏感度低于基于相同离聚物共聚物但只用单价或二价阳离子中和的相同混合物的熔融粘度对温度的敏感度。

热塑性聚合物与本发明的离聚物组合物的混合物特别用于制备挤出泡沫。用于与本发明的离聚物混合的优选的热塑性聚合物是聚乙烯、聚丙烯及其共聚物、聚丁烯-1、聚(4-甲基戊烯-1)、聚苯乙烯及其共聚物。更优选的混合聚合物是聚乙烯，还更优选的混合聚合物是线性、低密度聚乙烯。

包含至少一种热塑性聚合物的聚合物混合物还可以包含至少一种选自苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丁二烯嵌段共聚物、乙烯-丙烯橡胶和乙烯-丙烯-二烯单体橡胶(EPDM)的弹性体。

优选的混合物包含上述优选的离聚物组合物。

优选，用在与含三价阳离子离聚物的混合物中的热塑性聚合物的量为 0 到大约 85 重量%，更优选 0 到大约 75 重量%，还更优选大约 0 到大约 65 重量%。

含三价阳离子离聚物和热塑性聚合物的混合物可以通过在大约 150℃ 到大约 300℃，优选大约 180℃ 到大约 295℃，最优选大约 200

℃到大约 290℃的温度下混合该离聚物和聚合物来制备。可选择地是，该热塑性聚合物可以与乙烯/ α,β -烯键不饱和羧酸共聚物混合，然后用中和离子源处理得到的混合物。在另一个可选择的工序中，该聚合物的混合和中和可以同时进行。

不受任何特殊理论的限制，相信当与只含有单价和二价中和离子的中和的离聚物相比时，至少部分中和的含三价阳离子离聚物，尤其是含铝离聚物惊人改进的流变性导致了实质上改进的用于制备挤出泡沫的加工条件。

可以通过采用上述的基础组合物，例如，至少部分中和的离聚物或至少部分中和的离聚物和热塑性聚合物，以及用于控制泡沫性质的任何添加剂，将这些物质供给到挤出机，在加热和捏合下使这些材料熔融，然后供给发泡剂和形成发泡熔融树脂混合物，然后调节加工参数如挤出温度、挤压模头内部压力、排放体积等，和将该混合物从模头挤出至低压区并引起发泡获得本发明的发泡组合物。对于混合成分，可以采用本领域已知的方法，如干燥混合混合物成分或使用螺旋进料机等从原料供给口引入每个混合物成分并在挤出机内部混合它们。通过根据所需泡沫的形状选择连接在挤出机顶端的模头，可以制造各种形状的挤出泡沫。

在本发明泡沫的制造中使用的发泡剂可以是物理发泡剂或分解型化学发泡剂，但优选使用物理发泡剂以便获得挤出开孔泡沫。对于物理发泡剂，可采用低沸点烃如丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、环己烷等，氯代烃如氯代甲烷和氯代乙烷，碳氟化合物如 1,1,1,2-四氟乙烷和 1,1-二氟乙烷和其它材料如二氧化碳、氮和水。对于分解型发泡剂，可使用偶氮甲酰胺等。可以以两种或更多种的混合物的形式使用发泡剂，分解型发泡剂可以和物理型发泡剂一起使用并由此用来调整孔径。

挤出温度优选大约 100℃到大约 250℃而且更优选在大约 150℃到大约 230℃。当挤出温度低于大约 100℃时，聚合物成分的弹性力会过强，因而不可能获得具有高膨胀率的泡沫。另一方面，当温度超过大约 250℃时，泡沫可能趋向于收缩或者产生巨大的孔。然而，在本发明的情况下，在三价阳离子中和的离聚物方面，粘度对温度的相对不敏感性会将温度对发泡过程和性质的影响降至最低。

本发明的泡沫可以是开孔泡沫或闭孔泡沫或它们的混合物，它们具有大约 10 到大约 200kg/m^3 的密度，更优选大约 20 到大约 150kg/m^3 。在发泡组合物中优选大约 50% 的泡沫孔是开孔。上下文中的术语“开孔”指的是泡沫的单个孔是不完全封闭的，提供与至少一个邻接孔通畅的联系。换句话说，开孔泡沫结构中的孔具有至少一个大到足够允许流体在泡沫结构内从一个孔传输到另一个孔的孔间开口或“窗口”。优选，本发明的泡沫包含大比例的开孔。

实质上在用于一次性产品应用的制品中要求开孔泡沫，如尿布、成人失禁垫、卫生巾等。当用在上述制品中时，开孔泡沫通常与超吸收聚合物协同使用，该超吸收聚合物存在于上述产品中与开孔泡沫接触。该超吸收聚合物可存在于泡沫孔壁的表面。

因此，本发明还提供一种多层结构，该结构包含至少一层与至少一层超吸收聚合物接触的泡沫组合物。优选，在多层结构中的泡沫组合物中，至少 50% 的泡沫孔是开孔。该多层结构在挤出开孔泡沫的层之间可包含一层或多层超吸收聚合物。超吸收聚合物的例子是基于聚（丙烯酸）的钠盐的那些超吸收聚合物，如从 Sumitomo Seiko Chemicals Co., Ltd., of Osaka, Japan 获得的 AQUAKEEP J550。优选多层结构包含上述优选的组合物。

本发明还提供包含上述组合物，尤其是发泡组合物的制品。这些制品包括一次性产品应用如尿布、成人失禁垫、卫生巾等。优选的制品包括上述优选的组合物。在优选的实施方案中，离聚物组合物是具有大约 10 到大约 200kg/m^3 密度的发泡组合物。优选，在泡沫组合物中，至少 50% 的泡沫孔是开孔。

值得注意的是制品包含一种多层结构，该多层结构包含至少一层与至少一层超吸收聚合物接触的泡沫组合物。在所述制品中的多层结构在两层挤出开孔泡沫之间可包含一层超吸收聚合物。

给出的以下实施例更全面地证明和进一步阐明了本发明的各个方面和特征。同样地，该陈述意指进一步阐明本发明的区别和优点而不意味着以任何方式限制本发明。

实施例

在以下实施例中，离聚物 A 是乙烯、9 重量% 甲基丙烯酸和 23.5

重量%丙烯酸正丁酯的共聚物,具有 0.6 的测量熔融指数(190℃/2.16kg 重量),该丙烯酸正丁酯具有 51% 的用 Zn^{+2} 阳离子中和的甲基丙烯酸基团。离聚物 B 是乙烯和 10.5 重量%甲基丙烯酸的共聚物,具有 1.1 的测量熔融指数(190℃/2.16kg 重量),该甲基丙烯酸具有 68% 的用 Zn^{+2} 阳离子中和的甲基丙烯酸基团。所述离聚物用美国专利 3,264,272 所披露的工序制备。将铝阳离子引入到离聚物如乙酰丙酮铝。下文表中的对于用 Al^{+3} 中和的离聚物的百分比酸的计算值假定所有来自于三价盐的铝离子和离聚物羧酸基团一致。

表 1 中所示的配方用 30mmBUSS-KNEADER 挤出机混合。从进料到模头的挤出机区域的温度分别设定在 130℃、140℃、145℃和 150℃。十字头和模头的温度设定在 165℃。所述材料以 5 磅/小时和 150RPM 混合。在聚乙烯袋中通过转鼓混合配料来预混所述成分,然后将其喂入到 BUSS-KNEADER 挤出机中。

排出挤出机的熔体流的温度用手动热电偶测量,该温度在 180 到 200℃的范围内。计算百分比的甲基丙烯酸用表 1 给出的铝阳离子中和。

表 1

材料	对比例 1	对比例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
离聚物 A(重量%)	100	0	99.32	98.64	97.99
离聚物 B(重量%)	0	100	0.00	0.00	0.00
乙酰丙酮铝(重量%)	0	0	0.68	1.36	2.01
用 Al^{+3} 中和的离聚物的 计算%酸	--	--	6%	12%	18%

用 KAYENESS GALAXY 5 CAPILLARY RHEOMETER 获得粘度数据。圆柱形毛细模头具有长 30mm 和直径 1mm(L/D=30)的尺寸。在开始粘度检测之前采用 5 分钟的预热停留时间。通过 ASTM D3835, 在 50℃干燥所述材料 18 小时后获得在各个温度下的样品表观粘度,并记录在表 2 和表 3 中。在较高剪切速率下,某些化合物过压流变仪且不能获得粘度数据。这些点在下表中标记为 ND(无数据)。

表 2
作为在 220℃ 剪切速率的函数的表观粘度 (帕斯卡秒)

表观剪切速率(s^{-1})	对比例 1	对比例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
316.20	398.4	518	769.7	1020.6	1249
7.3	3109	2869.6	3937.8	6361	7429.2
12.2	2478	2534.8	3759.2	4438.4	5366.2
24.3	1492	1587.9	2635.3	3328.8	4022.3
36.5	1043	1307.3	2263.8	2796.3	3395.7
73.0	757.3	964.5	2059.8	2027.9	2448.8
97.3	666	847.7	1480.3	1825.8	2249.1
145.9	562	713.4	1197.3	1512.9	1878
316.2	396.2	509.2	825.6	1057.4	1307.5
681.0	274.7	346.7	557.9	716.4	867.2
1447.2	184.6	230.9	362	475.9	541.2
1994.5	156.5	194.1	301.7	390.1	ND
3089.0	ND	152.3	229.2	ND	ND

表 2 的数据证明当乙烯-甲基丙烯酸离聚物的酸共聚单体用铝阳离子进一步中和时, 粘度快速增加。例如, 在 $24.3s^{-1}$ 的剪切速率和 220℃ 下, 相对于原离聚物材料 (对比例 1) 通过中和另外 18% 的酸共聚单体 (实施例 5) 达到的粘度增加为 170%。

表 3 给出作为温度的函数的由对比例 1 和实施例 5 获得的粘度数据。当比较给出的剪切速率的低温数据(200℃)和高温数据(230℃)时, 可以看出通过引入铝成分产生了益处。除了显著地增加粘度外, 三价铝的引入使材料具有在较低剪切速率下对温度变化较少敏感的熔融粘度。例如, 通过在 $24.3s^{-1}$ 的剪切速率从 230℃ 降温至 200℃, 对比例 1 有 82% ($2501.4/1377.4$) 的粘度变化; 然而, 实施例 3 在这两个温度端值($4443.2/3218.8$)之间只显示 38% 的粘度变化。

表 3
作为剪切速率&温度函数的表观粘度 (帕斯卡秒)

表观剪切速率 (s ⁻¹)	对比例 1				实施例 5			
	200℃	210℃	220℃	230℃	200℃	210℃	220℃	230℃
316.2	718.5	694.6	398.4	404.7	1640.1	1545.6	1249	1005.1
7.3	4958.1	3401.7	3109	2518.9	6839.3	8959.6	7429.2	5850.9
12.2	3692.3	2601.8	2478	1913.1	5988	6820.2	5366.2	4447.9
24.3	2501.4	1903.5	1492	1377.4	4443.2	5079.3	4022.3	3218.8
36.5	2005.6	1626.1	1043	1122.3	3854.9	4071.7	3395.7	2652.8
73	1446	1120.8	757.3	795.5	2957.3	3073.7	2448.8	1948.2
97.3	1274.6	968.5	666	695.9	2762	2826.6	2249.1	1772
145.9	1060.2	809.9	562	576.3	2530.1	2349.9	1878	1465.1
316.2	734.3	555.9	396.2	413.9	1793.2	1573.1	1307.5	1016.5
681	481.7	369.1	274.7	297	1202.3	1010.9	867.2	685.6
1447.2	303	215.7	184.6	193.2	686.6	642.2	541.2	433.5
1994.5	247.5	179.2	156.5	164.9	493	495.6	ND	362
3089	185.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	255.7

表 4 给出了从对比例 1 和 2 和实施例 5 获得的熔融张力和挠曲模量。所述材料的挠曲模量根据 ASTM D790 在 1/8 英寸厚的棒上测量，所述棒从通过在 200℃ 压缩模塑球团形成的固体板上冲切，所述球团产生在 BUSS-KNEADER 操作中。

用与上述 KAYENESS GALAXY 5 CAPILLARY RHEOMETER 相连的 GOFFERT RHEOTENS 获得熔融张力。对于熔融张力检测，所述材料还在 50℃ 干燥 18 小时。然后通过 220℃ 经由 30L/D 毛细模头挤出熔体流检测它们的熔融强度。当 RHEOTERNS 装置卷取速度从 0 到 120cm/s 变化时，采用 6.35mm/min 的毛细管流变仪定头速度 (contant head speed) 经由模头挤出该熔体流。

记录平均熔融张力 (熔融强度的测量值) 数据作为中断熔融聚合物流所需的最大强力。在破损点记录该熔融聚合物流的最大拉伸比定义为卷取速率对熔融聚合物流挤出速率的比值。

表 4
挠曲模量、熔融张力和熔融物拉伸性质

	对比例 1	对比例 2	实施例 5
在 23℃ 的挠曲模量(ASTM D790)(psi)	4000	38000	5000
在 220℃ 的熔融物的平均熔融张力(cN)	10.3	13.5	125.3
在 220℃ 的熔融物的最大拉伸(%)	162.3	83.7	22.8

除了增加粘度外，铝阳离子的混入大大增加了熔融材料的熔融张力。表 4 中的数据显示实施例 5 的材料具有超过对比例 1 对照材料 10 倍的熔融强度（125.3cN 对 10.3cN）。此外，通过将铝阳离子混入所述材料提供的粘度和熔融强度增加只对室温挠曲模量有有限影响。这使聚合物材料具有改进的熔融性质，对制造可挤出泡沫具有重要性，同时保持高度的柔软度和挠曲度。对比例 2 显示当通过去除丙烯酸酯共聚单体、增加甲基丙烯酸水平和引入额外的 Zn^{+2} 阳离子稍许增加熔融强度时，以显著增加挠曲模量的代价获得这一增加。对比例 2 相对于对比例 1 有 31% 的熔融强度增加（13.5 对 10.3cN），但所述材料还有几乎 10 倍的硬化（38,000psi 挠曲模量对 4,000psi）。

以阐明和描述的目的给出上述披露的本发明实施方案。并不意味着是详尽的或将本发明限制到所述的精确形式。根据披露内容，本文所述的实施方案的一些变化和改动对本领域普通技术人员来说是显而易见的。