

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08K 3/00 (2006.01)

B29C 55/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880016040.8

[43] 公开日 2010年3月24日

[11] 公开号 CN 101679670A

[22] 申请日 2008.5.1

[21] 申请号 200880016040.8

[30] 优先权

[32] 2007.5.14 [33] US [31] 60/930,145

[86] 国际申请 PCT/US2008/062133 2008.5.1

[87] 国际公布 WO2008/144183 英 2008.11.27

[85] 进入国家阶段日期 2009.11.13

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根

[72] 发明人 凯文·L·尼科尔斯

布雷特·M·伯彻梅尔

伊恩·M·沃德 菲利普·D·科茨

菲尔·卡顿-罗斯

格伦·P·汤普森 维贾伊·瓦尼

拉金·M·帕特尔

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公  
司

代理人 陈 平

权利要求书 2 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

含惰性无机填料的低密度取向聚合物组合物

[57] 摘要

一种取向聚合物组合物，所述取向聚合物组合物包含 30-95 重量%惰性无机填料，以及至少一种可取向聚合物的连续相，所述取向聚合物组合物包含由于气穴现象的所致的空隙空间，并且具有低于 0.8 克/立方厘米的密度、1.4 千兆帕斯卡以上的挠曲模量、均大于 1.5 毫米的横截面尺寸、44.5 牛顿 (10 磅力) 以上的层离力值，并且很少或不含起泡剂。

1. 一种取向聚合物组合物，所述取向聚合物组合物包含：基于取向聚合物组合物重量计 30 重量%以上并且 95 重量%以下的惰性无机填料，以及至少一种可取向聚合物的连续相，其中所述取向聚合物组合物具有：

- (a) 根据 ASTM 方法 792-00，小于 0.8 克/立方厘米的密度；
- (b) 根据 ASTM 方法 D-790-03，1.4 千兆帕斯卡 (200,000 磅/平方英寸)以上的挠曲模量；
- (c) 均大于 1.5 毫米的横截面尺寸；
- (d) 大于 44.5 牛顿(10 磅力)的层离力值；

并且其中所述取向聚合物组合物包含基于取向聚合物组合物重量计小于 3 重量%的起泡剂。

2. 权利要求 1 所述的取向聚合物组合物，其中所述填料选自由滑石、碳酸钙、粘土和飞尘构成的组中。

3. 权利要求 1 所述的取向聚合物组合物，其中所述可取向聚合物是一种或多于一种的半结晶聚合物。

4. 权利要求 1 所述的取向聚合物组合物，其中所述可取向聚合物选自聚丙烯-基聚合物、聚乙烯-基聚合物、聚氯乙烯、聚酯和聚酯-基聚合物。

5. 权利要求 1 所述的取向聚合物组合物，其中所述取向聚合物组合物不含起泡剂。

6. 一种用于固态拉伸聚合物组合物的方法，所述方法包括如下步骤：

(a) 提供一种聚合物组合物，所述聚合物组合物包含：基于取向聚合物组合物重量计 30 重量%以上并且 95 重量%以下的惰性无机填料，以及至少一种可取向聚合物的连续相，所述聚合物组合物具有熔融温度；

(b) 将所述聚合物组合物的温度调节至拉伸温度，所述拉伸温度低于聚合物组合物的软化温度 10 摄氏度以上；

(c) 以至少 0.25 米/分钟的拉伸速率，拉伸所述聚合物组合物通过拉伸模具；以及

(d) 任选地，在所述聚合物组合物离开所述拉伸模具之后，将其冷却；其中所述聚合物组合物包含基于聚合物组合物重量计小于 3 重量%的

起泡剂。

7. 权利要求 6 所述的方法，其中在步骤(c)中的拉伸实现了 10 以下的线性拉伸比。

8. 权利要求 6 所述的方法，其中所述可取向聚合物是一种或多于一种的半结晶聚合物。

9. 权利要求 6 所述的方法，其中所述可取向聚合物选自聚丙烯-基聚合物、聚乙烯-基聚合物、聚氯乙烯和聚酯-基聚合物。

10. 权利要求 6 所述的方法，其中所述拉伸速率为 0.5 米/分钟或更快。

11. 权利要求 6 所述的方法，其中所述拉伸速率为 1 米/分钟或更快。

12. 权利要求 6 所述的方法，其中所述拉伸温度低于所述聚合物组合物的软化温度至少 15 摄氏度。

13. 权利要求 6 所述的方法，其中所述拉伸温度低于所述聚合物组合物的软化温度至少 20 摄氏度。

14. 权利要求 6 所述的方法，其中所述拉伸温度低于所述聚合物组合物的软化温度至少 40 摄氏度。

15. 权利要求 6 所述的方法，其中所述填料选自滑石、粘土、碳酸钙和飞尘。

16. 权利要求 6 所述的方法，其中所述填料以相对于拉伸之前的聚合物组合物重量为 40 重量%以上的浓度存在。

17. 权利要求 6 所述的方法，其中所述聚合物组合物经历了 1.25 以上并且小于 5 的额定拉伸比。

18. 权利要求 6 所述的方法，其中所述拉伸是通过促使所述聚合物组合物的成比例拉伸的拉伸模具进行的。

19. 权利要求 6 所述的方法，其中所述聚合物组合物不含起泡剂。

## 含惰性无机填料的低密度取向聚合物组合物

本申请要求在 2007 年 5 月 14 日提交的美国临时申请 60/930,145 的权益。

### 技术领域

本发明涉及固态拉伸法以及由固态拉伸法制备的取向聚合物组合物。

### 背景技术

取向聚合物组合物相对于非-取向聚合物组合物,理想地具有更高的强度和刚性。历史上,聚合物膜和纤维已经享受了通过拉伸工艺所带来的取向的益处。然而,当聚合物横截面变得大于膜或纤维的横截面时,拉伸至可控并且一致的形状变得更复杂,并且需要新的拉伸工艺。

英国(GB)专利 1311885 公开了一种固态模拉伸法,用于解决对更大横截面聚合物组合物的取向的挑战,该专利自称所述更大横截面聚合物组合物具有 0.01 平方英寸 (6.45 平方毫米)以上的横截面积,或具有的所有横截面尺寸均大于 0.05 英寸(1.27 毫米)。固态模拉伸法需要在低于聚合物组合物熔融温度( $T_m$ )的温度,将聚合物组合物坯料以聚合物组合物固相的方式拉伸通过润滑的拉伸模。拉伸模强迫聚合物组合物朝规定形状会聚,因而引起聚合物链的排列。根据 GB1311885,使用大横截面坯料的挑战之一是在拉伸之前使整个横截面具有均匀的温度,以允许控制坯料到拉伸模中的挤出速率。小横截面制品比如膜和纤维并不存在这样的挑战。

填充聚合物组合物的取向是特别令人感兴趣的。填料提供很多益处,可能最公认的是降低了聚合物组合物的原料成本。木材纤维填料在取向聚合物组合物中的使用对于制备用作木材装饰材料的替代物(即,复合材料装饰)的取向聚合物组合物是特别令人感兴趣的。然而,有机填料碰到了阻碍,包括暴露于太阳光时的褪色,以及当暴露于湿气时,即使在聚合物组合物内也经历了分解、霉菌(mold)和发霉。无机填料是有吸引力的,因为它们

并没有碰到这些障碍。然而，无机填料趋向于比有机填料具有更高的密度。另外，反应性无机填料比如波特兰水泥和石膏与水反应(参见例如 PCT 公布 WO 2004/009334)，这样可能导致在潮湿环境中不稳定的聚合物组合物的密度。

在填充的取向聚合物组合物中空隙体积的引入降低了组合物的密度。美国专利 5,474,722 ('722)公开了使用具有有机和云母填料的起泡剂(参见，'722 中的实施例 3 和 9)，以降低取向聚合物组合物的密度。起泡剂膨胀使得聚合物组合物发泡，以形成空隙体积。发泡的组合物包含起泡剂。发泡需要发泡步骤和在工艺中对发泡剂的控制。

气穴现象是在不使用起泡剂的情况下用于降低取向聚合物组合物密度的理想替代物。在拉伸含有填料粒子的聚合物组合物时，气穴现象导致了邻近填料粒子的空隙体积。例如，欧洲专利 1242220B1 提供了一种填充有木材填料的聚丙烯组合物(约 1 克/立方厘米( $\text{g}/\text{cm}^3$ )的组合物密度)的实例，该组合物以每分钟 48 英寸(122 厘米)的拉伸速率拉伸，获得密度为  $0.59 \text{ g}/\text{cm}^3$  的取向聚合物组合物。将聚丙烯中包含至多 22 重量%的云母填料的组合物拉伸，也显示了由气穴现象所致的空隙体积至多为 28.5%，并且密度降低至  $0.76 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。(W.R. Newson 和 F.R. Maine, ORIENTED POLYPROPYLENE COMPOSITIONS MADE WITH MICA, 在威斯康星州麦迪逊关于木材纤维-塑料组合材料的第 8 次国际会议的刊物, 2005 年 5 月 23-25 日)。

PCT 公布 WO 2004/009334 ('334)公开了填充有反应性无机填料比如波特兰水泥的聚合物的取向过程中的气穴现象。'334 公开了模拉伸和自由拉伸这两种工艺。'334 揭示了用于模拉伸取向聚合物组合物的最低密度是  $0.82 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。据报道，使用线性拉伸比大于 11 的情况下，自由拉伸组合物的密度更低。然而，具有这种大的线性拉伸比(大于 11)的自由拉伸取向组合物趋向于遭受低的层离力(delamination force)。即，它们与具有更低的线性拉伸比的自由拉伸组合物相比以及与模拉伸组合物相比，更容易沿着拉伸方向分层或形成纤维。而且，与模拉伸工艺相比，自由拉伸工艺对于最终拉伸制品的尺寸提供很少的控制。

在取向聚合物组合物中使用填料对于降低聚合物成本是理想的，并且

还对于促进气穴现象是理想的。这些特征均对于制备可以被用作结构应用中的木材的替代物比如复合材料装饰的取向聚合物组合物是有吸引力的，而在复合材料装饰中成本和重量均很重要。理想地，在这种结构应用中的取向聚合物组合物没有与下列各项相关的阻碍：有机填料、在反应性无机填料遭遇的水分的存在下密度和组合物的不稳定性、与无机填料相同的高密度和使用高的线性拉伸比的情况下的低层离力。

理想的是，含有大量(基于聚合物组合物重量为 30 重量%以上)的惰性无机填料的取向聚合物组合物具有与木材相当或更低的密度(即，小于  $0.8 \text{ g/cm}^3$ )以及具有足以满足结构应用中使用的建筑条例的强度和刚性。进一步令人感兴趣的是基本上没有或完全没有起泡剂的这种取向聚合物组合物。对于这种取向聚合物组合物，还更理想的是具有至少 44.5 牛顿(10 磅力)的层离力以抵抗使用过程中的层离和纤维化。

根据美国测试和材料协会(ASTM)方法 D-792-00，测定聚合物组合物的密度。

## 发明内容

产生本发明的实验令人惊奇地揭示了，固态拉伸含有 30 重量%以上(基于聚合物组合物重量计)的惰性无机填料的聚合物组合物可以在该聚合物组合物内产生气穴现象，足以在不需要起泡剂或 11 的线性拉伸比的情况下实现具有与木材的密度相当或更小的密度(即，小于  $0.8 \text{ 克/立方厘米}$ )并且具有足以满足建筑条例的模量的取向聚合物组合物。结果，本发明的制品令人惊奇地享受到了高填料浓度(30 重量%以上，基于聚合物重量)、低密度(小于  $0.8 \text{ g/cm}^3$ )、高挠曲模量 ( $1.4 \text{ 千兆帕斯卡}$ 以上)和高层离力值(44.5 牛顿(N)以上; 10 磅力以上)的组合益处，而这些益处典型地是线性拉伸比大于 11 同时几乎、甚至完全没有起泡剂的组合物所没有。

在第一方面，本发明是一种取向聚合物组合物，该取向聚合物组合物包含基于取向聚合物组合物重量计为 30 重量%以上并且 95 重量%以下的惰性无机填料，并且包含至少一种可取向聚合物的连续相，其中所述取向聚合物组合物具有：(a)小于  $0.8 \text{ 克/立方厘米}$ 的根据美国测试和材料协会(ASTM)方法 792-00 的密度；(b)  $1.4 \text{ 千兆帕斯卡}$  ( $200,000 \text{ 磅/平方英寸}$ )

以上的根据 ASTM 方法 D-790-03 的挠曲模量；(c)均大于 1.5 毫米的横截面尺寸；(d)大于 44.5 牛顿(10 磅力)的层离力值；并且其中所述取向聚合物组合物包含基于取向聚合物组合物重量为小于 3 重量%的起泡剂。

第一方面的优选实施方案包含下面特征中的任何一项或多于一项的组合：填料选自滑石(包括通常被称为或可用作“滑石”的材料和材料级中任一个或组合)、碳酸钙、粘土和飞尘组成的组中；可取向聚合物是聚烯烃；并且可取向聚合物选自聚丙烯-基聚合物、聚乙烯-基聚合物和聚氯乙烯；取向聚合物组合物不含起泡剂。

在第二方面，本发明是一种固态拉伸聚合物组合物的方法，所述方法包括：(a)提供一种聚合物组合物，该聚合物组合物包含基于聚合物组合物重量为 30 重量%以上并且 95 重量%以下的惰性无机填料，以及含有至少一种可取向聚合物的连续相，所述聚合物组合物具有软化温度；(b)将所述聚合物组合物的温度调节至低于聚合物组合物的软化温度 10℃ 以上的拉伸温度；(c)以至少 0.25 米/分钟的拉伸速率拉伸所述聚合物组合物通过拉伸模，以实现 10 以下的线性拉伸比；以及(d)，任选地冷却离开拉伸模之后的聚合物组合物；其中所述聚合物组合物包含基于聚合物组合物重量计少于 3 重量%的起泡剂。

第二方面的优选实施方案包含下列特征中的任何一项或多于一项的组合：可取向聚合物是聚烯烃；可取向聚合物选自聚丙烯-基聚合物、聚乙烯-基聚合物和聚氯乙烯；拉伸速率是 0.5 米/分钟或更快；拉伸速率是 1 米/分钟或更快；拉伸温度低于聚合物组合物的软化温度至少 15℃；拉伸温度低于聚合物组合物的软化温度至少 20℃；拉伸温度低于聚合物组合物的软化温度至少 40℃；填料选自滑石、碳酸钙和飞尘；填料以相对于拉伸之前的聚合物组合物重量为 40 重量%以上的浓度存在；聚合物组合物经历了 1.25 以上并且小于 5 的额定拉伸比；拉伸通过拉伸模进行，拉伸模促使聚合物组合物的成比例拉伸；以及聚合物组合物不含起泡剂。

## 具体实施方式

### 术语

“固态”是指低于聚合物(或聚合物组合物)的软化温度的聚合物(或聚合

物组合物)。因此，“固态拉伸”是指拉伸低于聚合物(或聚合物组合物)的软化温度的聚合物或聚合物组合物。

“聚合物组合物”包含至少一种聚合物组分，并且可以包含-非聚合组分。

具有一种或多于一种半结晶聚合物作为聚合物组分的聚合物或聚合物组合物的“软化温度”( $T_s$ )是该聚合物组合物的熔融温度。

半结晶聚合物的“熔融温度”( $T_m$ )是在以规定的加热速率加热结晶聚合物时，由示差扫描量热法(DSC)测定的从结晶至熔融相变的一半历程的温度。根据 ASTM 方法 E794-06 中的 DSC 程序测量半结晶聚合物的  $T_m$ 。聚合物的组合和填充的聚合物组合物的  $T_m$  也是通过 DSC 在 ASTM 方法 E794-06 中的相同测试条件下测量。如果聚合物的组合或填充的聚合物组合物仅包含可混聚合物并且在 DSC 曲线中显示仅一种结晶至熔融相变，则聚合物组合或填充聚合物组合物的  $T_m$  是通过相变的一半历程的温度。如果由于存在不可混聚合物而在 DSC 曲线中显示多个结晶至熔融相变，则聚合物组合物或填充的聚合物组合物的  $T_m$  是连续相聚合物的  $T_m$ 。如果多于一种聚合物是连续的并且它们是不可混的，则聚合物组合或填充的聚合物组合物的  $T_m$  是连续相聚合物的最高  $T_m$ 。

具有仅一种或多于一种的非晶态聚合物作为聚合物组分的聚合物或聚合物组合物的“软化温度”( $T_s$ )是该聚合物组合物的玻璃化转变温度。

聚合物或聚合物组合物的“玻璃化转变温度”( $T_g$ )是根据 ASTM 方法 D3418-03 中的程序，由 DSC 测定的经历玻璃化转变相变的一半历程的温度。聚合物的组合以及填充的聚合物组合物的  $T_g$  也通过 DSC 在 D3418-03 中相同的测试条件下测定。如果聚合物的组合或填充的聚合物组合物仅包含可混聚合物并且在 DSC 曲线中表现为仅有一种玻璃化转变相变，则聚合物组合或填充的聚合物组合物的  $T_g$  是经历相变的一半历程的温度。如果由于不可混非晶态聚合物的存在而导致在 DSC 曲线中表现出多个玻璃化相变，则聚合物组合或填充的聚合物组合物的  $T_g$  是连续相聚合物的  $T_g$ 。如果多于一种的非晶态聚合物是连续的并且它们是不可混的，则聚合物组合物或填充的聚合物组合物的  $T_g$  是连续相聚合物的最高  $T_g$ 。

如果聚合物组合物包含半结晶和非晶态聚合物的组合，则聚合物组合



物的软化温度是连续相聚合物或聚合物组合物的软化温度。

模的“拉伸轴”是在聚合物组合物的质量中心(质心)随着聚合物组合物被拉伸而移动的方向上延伸的直线。

本文中的“横截面”垂直于拉伸轴，除非提及另外制出的横截面。横截面具有质心并且具有限定横截面形状的周界。

“横截面尺寸”是连接横截面周界上的两个点并且延伸通过横截面质心的直线的长度。例如，直线四边的聚合物组合物的横截面尺寸可以是聚合物组合物的高度或宽度。

技术人员应理解，聚合物组合物典型地具有在处理过程中通过其横截面(即，沿着组合物的横截面尺寸)的温度的变化。因此，提及的聚合物组合物的温度是指沿着聚合物组合物的横截面尺寸的最高和最低温度的平均值。在沿着聚合物横截面尺寸的两个不同点处的温度与沿着横截面尺寸的最高和最低温度的平均温度的差理想地为 10%以下，优选 5%以下，更优选为 1%以下，最优选为 0%。通过将热电偶插入到沿着横截面尺寸的不同点，以测量沿着横截面尺寸的以摄氏度(°C)表示的温度。

“拉伸温度”是指当聚合物组合物开始在固态拉伸模中进行拉伸时的温度。

“线性拉伸比”是聚合物组合物在拉伸工艺过程中在拉伸方向(组合物被拉伸的方向)上延伸多少的量度。通过在聚合物组合物上标记两个点，在加工的同时测定线性拉伸比，这两个点隔开预先取向的组合物间隔。在拉伸之后，测量这两个点隔开多远以得到取向组合物的间隔。最终间隔与开始间隔的比率确定为线性拉伸比。

“额定拉伸比”是聚合物组合物进入拉伸模之前的横截面表面积除以其离开拉伸模时的聚合物横截面积。

“层离力”是使聚合物组合物的一部分沿着组合物挤出方向分层所需要的力的量度。聚合物组合物的层离力的测量通过对取自该聚合物组合物的“测试样品”进行的层离测试进行。

“测试样品”是取自聚合物组合物的中心的一部分聚合物组合物(即，测试样品的任何横截面的质心对应于聚合物组合物的包含测试样品横截面的横截面的质心)。测试样品的长度(拉伸尺寸取向)为 2 厘米 (cm)至 10

cm, 宽度(垂直于长度的尺寸)在 8 mm 至 12 mm 的范围内, 并且均匀厚度(相互垂直于长度和宽度的尺寸)在 1.25 mm 至 4 mm 的范围内。使用锋利剃刀在包括长度和厚度尺寸在内的平面内切出尽可能窄的缺口, 该缺口的中心在宽度方向并且延伸到在样品的长度方向中 5 至 12 mm 的缺口长度。在缺口的任一侧上有两个短小突出部(tab), 短小突出部在长度方向延伸并且具有在缺口的任一侧上的取向聚合物组合物的相等宽度。

通过将测试样品调节至 23°C 和 50%相对湿度之后, 在测试样品的宽度方向(垂直于缺口平面)上以 0.2 英寸/分钟的速率拉开短小突出部, 进行层离测试。夹紧每一个与测试样品的末端相邻的短小突出部, 使得从夹紧处的中心到测试样品内部的缺口末端的距离限定缺口长度。测量施加给短小突出部的力, 直到短小突出部被彼此分离成不同的片。在分离短小突出部之前测量的最大力为“峰值力”。根据下面的方程确定测试样品的层离力 (DF):

$$DF = (\text{峰值力})(\text{缺口长度})/(\text{测试样品厚度})$$

使短小突出物完全分层所需的力越大, 则层离力值越大, 并且聚合物组合物的结构完整越大。

根据美国测试和材料协会 (ASTM)方法 D-792-00 测量聚合物组合物的密度。

#### 取向聚合物组合物

在一个方面, 本发明是取向聚合物组合物。取向聚合物组合物包含比从混合器中挤出的聚合物组合物具有更大程度的分子取向的聚合物分子。典型地, 取向聚合物组合物需要被设计用于使聚合物组合物取向的特定加工步骤(例如, 固态拉伸或经过会聚模具的柱塞挤出), 以将聚合物组合物转化为取向聚合物组合物。

本发明的取向聚合物组合物包含一种以上的可取向聚合物的连续相。典型地, 在聚合物组合物中的 90 重量百分比(重量%)以上, 更典型地 95 重量%以上的聚合物是可取向聚合物。在聚合物组合物的聚合物可以全部

是可取向的。基于取向聚合物组合物中的全部聚合物重量测量重量%。在取向聚合物组合物中所有的聚合物都可以是可取向聚合物。

可取向聚合物是可以经历聚合物排列的聚合物。可取向聚合物可以是非晶态或半结晶的。本文中，“半-结晶”和“结晶”聚合物可互换地指具有熔融温度( $T_m$ )的聚合物。理想地，可取向聚合物是一种或多于一种的半结晶聚合物，特别是聚烯烃聚合物(聚烯烃类)。聚烯烃与填料粒子组合时趋向于容易经历气穴现象，大概是因为聚烯烃是相对非极性的，因而对填料粒子的粘附较不容易。线型聚合物(即，其中 1,000 个单体单元中少于 1 个发生链支化的聚合物，比如线型低密度聚乙烯)是还更理想的。

合适的可取向聚合物包括基于如下各项的聚合物和共聚物：聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚丙烯、聚乙烯(例如，高密度、极高密度和超高密度聚乙烯)、聚氯乙烯、聚甲基戊烷、聚四氟乙烯、聚酰胺、聚酯(例如，聚对苯二甲酸乙二醇酯)和聚酯-基聚合物，聚碳酸酯、聚环氧乙烷、聚甲醛、聚偏二氟乙烯和液晶聚合物，以及它们的组合。如果第一聚合物包含第二聚合物，则第一聚合物是“基于”第二聚合物。例如，嵌段共聚物基于包含嵌段的聚合物。特别理想的可取向聚合物包括基于聚乙烯、聚丙烯和聚酯的聚合物。更特别理想的可取向聚合物包括  $M_w$  为 50,000 至 3,000,000 g/mol; 特别地为 100,000 至 1,500,000 g/mol、甚至为 750,000 至 1,500,000 g/mol 的直链聚乙烯。

优选类别的聚酯(以及聚酯-基聚合物)是衍生自至少一种多元醇与至少一种多元酸的反应的那些，所述至少一种多元醇合适地为直链多元醇，优选二醇比如直链  $C_2$  至  $C_6$  二醇，所述至少一种多元酸合适地为多元羧酸。合适聚酯的实例包括聚 2,6-萘二甲酸乙二醇酯、聚 1,5-萘二甲酸乙二醇酯、聚 1,2-二羟基苯甲酸 1,4-丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和共聚酯，尤其是对苯二甲酸乙二醇酯的共聚酯。

聚丙烯(PP)-基聚合物(即，基于 PP 的聚合物)是用于本发明中的理想可取向聚合物的一个实例。PP-基聚合物通常具有低于其它可取向聚烯烃聚合物的密度。因此，PP-基聚合物与其它可取向聚烯烃聚合物相比，有利于更轻的制品。PP-基聚合物相比于其它可取向聚烯烃聚合物，还提供更大的热稳定性。因此，PP-基聚合物还可以形成与其它聚烯烃聚合物的取

向制品相比具有更高热稳定性的取向制品。

合适的 PP-基聚合物包括齐格勒纳塔、茂金属和后-茂金属的聚丙烯 (polypropylenes)。合适的 PP-基聚合物包括 PP 均聚物；PP 无规共聚物(乙烯或其它 $\alpha$ -烯烃以单体重量的 0.1 至 15%存在)；PP 抗冲共聚物，其具有基于抗冲共聚物重量计的 50 至 97 重量百分比(重量%)的 PP 均聚物或 PP 无规共聚物基质，以及具有在反应器中制备出的以基于抗冲共聚物重量计的 3 至 50 重量%存在的乙烯丙烯共聚物橡胶，或通过将两种以上的在反应器中制备出的 $\alpha$ -烯烃共聚合而制备出的抗冲改性剂或无规共聚物橡胶；PP 抗冲共聚物，其具有占抗冲共聚物重量的 50 至 97 重量%的 PP 均聚物或 PP 无规共聚物基质，以及具有经由混合而添加的占抗冲共聚物重量的 3 至 50 重量%存在的乙烯-丙烯共聚物橡胶，或通过将两种以上的 $\alpha$ 烯烃(比如乙烯-辛烯)经由齐格勒-纳塔、茂金属或单部位催化剂的共聚合而制备出的其它橡胶(抗冲改性剂)，其经由混合而添加，比如但不限于双螺杆挤出工艺。理想地，使用具有 0.8 至 8、优选 2 至 4、更优选为 2 至 3 的熔体流动速率的 PP-基聚合物。还理想地使用具有 55 至 70%、优选 55 至 65%结晶度的 PP-基聚合物。

PP 可以是紫外线(UV)稳定的，并且理想地还可以是抗冲击改性的。特别理想的 PP 是采用有机稳定剂稳定化。PP 可以是不含二氧化钛颜料而实现 UV 稳定化，因而允许使用较少的颜料以实现任何全光谱的颜色。低分子量和高分子量受阻胺-类型的光稳定剂(HALS)的组合是赋予 PP 紫外稳定作用的理想添加剂。商购稳定剂的合适实例包括 IRGASTAB™ FS 811, IRGASTAB™ FS 812 (IRGASTAB 是 Ciba Specialty Chemicals Corporation 的一个商标)。特别理想的稳定剂体系包含 IRGASTAB™ FS 301, TINUVIN™ 123 和 CHIMASSORB™ 119 的组合。(TINUVIN 和 CHIMASSORB 是 Ciba Specialty Chemicals Corporation 的商标)。

取向聚合物组合物还包含惰性无机填料。无机材料没有遭遇有机填料的所有阻碍。有机填料包括纤维素材料比如木材纤维、木材粉末和木粉，并且当暴露于太阳光时，即使在聚合物组合物内也是易受颜色漂泊的影响，以及当暴露于湿气时，即使在聚合物组合物内也是易受分解、霉菌和发霉的影响。然而，无机填料通常比有机填料更密实。例如，在本发明中

使用的惰性无机填料典型地具有至少 2 克/立方厘米的密度。因此,含有无机填料的聚合物组合物必需包含比含有相同体积的有机填料的聚合物组合物更多的空隙体积,以达到相同的聚合物组合物密度。惊奇地,在模拉伸过程中可以发生足够的气穴现象,因而即使当聚合物组合物包含 30 重量%以上的无机填料时,也实现具有小于 0.8 克/立方厘米的密度的取向聚合物组合物。

无机填料是反应性或惰性的。反应性填料比如波特兰水泥和石膏在水的存在下进行化学反应。惰性填料在水的存在下并不经历这种化学反应。惰性填料与反应性填料相比,对于实现稳定的聚合物组合物密度更理想,因为反应性填料吸引水并且与水反应,从而导致聚合物组合物密度的变化。合适的惰性无机填料包括滑石、粘土(例如,高岭土)、氢氧化镁、氢氧化铝、白云石、玻璃珠、二氧化硅、云母、金属填料、长石、硅灰石、玻璃纤维、金属纤维、硼纤维、炭黑、纳米填料、碳酸钙和飞尘。特别理想的惰性无机填料包括滑石、碳酸钙、粘土和飞尘。无机填料可以是一种或多于一种无机填料的组合。更特别地,惰性无机填料可以是任一种惰性无机填料或多于一种惰性无机填料的任何组合。

本发明的目的是在含有惰性无机填料的聚合物组合物中,主要(如果不是唯一地)通过气穴现象,而不是通过发泡剂,来实现空隙体积。气穴现象是一种在拉伸工艺过程中随着聚合物被拉离填料粒子,而在填料粒子附近形成空隙体积的一种方法。气穴现象是向取向聚合物组合物中引入空隙体积,而不必使用起泡剂的一种手段。本发明的取向聚合物组合物包含少于 3 重量%、优选小于 2 重量%,更优选为少于 1 重量%、还更优选少于 0.5 重量% 的起泡剂,并且可以不含起泡剂。本文中,“起泡剂”包括化学起泡剂,以及由其产生的分解产物。测量起泡剂相对于总的取向聚合物组合物重量的重量%。

通常地,气穴现象的程度(即,由于气穴现象引入的空隙体积的量)与填料的浓度成正比。无机填料浓度的提高使得聚合物组合物的密度增加,但是还趋向于增加由气穴现象所产生的空隙体积的量。本发明的取向聚合物组合物的特别理想的实施方案具有基于总的聚合物组合物体积为 30 体积百分比(体积%)以上、优选 40 体积%以上,更优选为 50 体积%以上的空

隙体积。最理想地，空隙体积如果不是唯一地则主要地由气穴现象引起。起泡剂的不存在意味着空隙体积是由于气穴现象所致的。

典型地，本发明的取向聚合物组合物包含 30 重量%以上、优选 40 重量%以上并且更优选 45 重量%以上的填料。填料可以存在的量为 60 重量%以上、甚至 70 重量%以上。通常地，为了实现结构的整体性，填料的量为 95 重量%以下。确定填料基于总的取向聚合物组合物重量的重量%。

本发明的取向聚合物组合物的密度低于  $0.8 \text{ g/cm}^3$ 、优选  $0.75 \text{ g/cm}^3$  以下，更优选为  $0.7 \text{ g/cm}^3$  以下。根据美国测试和材料协会 (ASTM) 方法 792-00，测量取向聚合物组合物密度。低于  $0.8 \text{ g/cm}^3$  的密度对于实现类似于或低于木材密度的密度是理想的，所述木材是在可使用本发明的取向聚合物组合物的市场中通常使用的。具有类似于或低于木材密度的密度对于在运输和使用过程中的处理容易性是理想的。在这一点上，更低密度的组合物比更高密度的组合物更理想，条件是更低密度组合物具有足够的刚性。

本发明的令人惊奇的发现之一是，当使用模拉伸工艺时，足够的气穴现象可以使用惰性无机填料产生，从而实现密度低于  $0.8 \text{ g/cm}^3$  的取向聚合物组合物，尽管其具有较高浓度的高密度惰性无机填料，而且还具有 10 以下，甚至 8 以下、甚至 5 以下的线性拉伸比。提高线性拉伸比导致在拉伸维度上更高取向的聚合物组合物以及更大的气穴现象(因此，增加空隙体积)。然而，增加线性拉伸比还降低了取向制品中的结构整体性，这由拉伸维度上的层离力的降低而表明。当取向变得过度并且层离力太低时，可能发生取向组合物成纤化为在拉伸方向(拉伸维度)延伸的线材。本发明提供享受来自高气穴现象的空隙体积的益处，而不遭受由于线性拉伸比为 11 以上所导致的低层离强度的阻碍的取向聚合物组合物。本发明的填充的取向聚合物组合物具有大于 44.5 牛顿(N) (10 磅力)的层离力值。层离力理想地为 50 N (11.2 磅力)或更大、优选 75 N (16.8 磅力)或更大、更优选为 100 N (22.5 磅力)或更大，并且还更优选 150 N (33.7 磅力)或更大。

聚合物组合物的刚性对于满足本发明的取向聚合物组合物的某些终端用途的建筑条例也是重要的。根据 ASTM 方法 D-790-03 测量作为挠曲模量(弹性的模量)的刚性。本发明的取向聚合物组合物在结合具有小于 0.8

$\text{g/cm}^3$  的密度的情况下, 具有 1.4 千兆帕斯卡 (GPa) (200,000 磅/平方英寸 (psi)) 或更大、优选 2.1 GPa (300,000 psi) 或更大, 更优选为 2.8 GPa (400,000 psi) 或更大的挠曲模量。1.4 GPa 以上的挠曲模量对于满足装饰板条例 (deck board code) 需求是理想的, 所述装饰板条例要求板的刚性足够以使得板在 16 英寸的范围上均匀分布的每平方英尺为 100 磅重量的情况下表现出小于 0.09 英寸变形。(参见, 例如 *International Code Council – Evaluation Services (ICC-ES) requirement AC174 entitled: Acceptance Criteria for Deck Board Ratings and Guardrail Systems*)。提高的挠曲模量对于实现比条例所要求的甚至更大的板刚性以安全地支撑更大的重量是理想的。

本发明的取向聚合物组合物的所有横截面尺寸大于 1.5 毫米 (mm), 典型地为 3 mm 或更大, 更典型地为 5 mm 或更大。这样的聚合物组合物具有相对大的横截面积, 这使它们区别于膜和纤维。拉伸具有较大横截面尺寸 (即, 大横截面积) 的聚合物组合物的挑战是膜拉伸工艺不具有的, 因为加工范围不同。例如, 可以在比大横截面制品低得多的温度进行膜拉伸。对于拉伸膜所必需的模应力比大横截面制品的所必需的模应力低得多。结果, 拉伸工艺更可能超过与膜相比更大横截面制品的断裂应力。而且, 随着聚合物组合物的横截面尺寸的增加, 实现足够的拉伸应力以引起足够的气穴现象, 从而实现小于  $0.8 \text{ g/cm}^3$  的密度的挑战更大。但是, 对于使用超过膜的尺寸的聚合物组合物以制备本发明的取向聚合物组合物的情况, 本发明的工艺 (下面描述的) 克服了这些挑战中的每一个。

本发明的取向聚合物组合物理想地在由气穴现象所产生的空隙空间之间具有低程度的连通性。连通性在空隙空间之间提供了流体连通, 并且可以促使流体 (例如, 湿气) 在组合物内的累积。转而, 可以引起取向聚合物组合物密度的不适宜增加, 或密度根据湿度而波动。理想地, 由于气穴现象所致的空隙体积的少于 75%、优选少于 50%、更优选少于 25%、还更优选少于 10% 可被水到达。最理想地, 少于 5%、甚至少于 1% 的空隙体积可被水达到。通过将聚合物组合物浸渍在水中并且记录其密度随时间的变化来测量水的可达性。吸收到空隙空间中 (表示相互连通性) 的水由在水中浸渍之后密度增加来显示。在特别理想的实施方案中, 同样的可达性值在将取向聚合物组合物放入高压锅之后适用。

本发明的取向聚合物组合物可以具有任何可能的横截面形状，包括圆形或非圆形的椭圆、卵形、三角形、正方形、矩形、五角形、六角形、锁眼、弓形门口(arched doorway)、或任何其它可用作木材装饰或用作装饰部件(例如，栏杆、板材、心轴)的形貌。

### 固态拉伸工艺

本发明的第二方面是用于制备第一方面的取向聚合物组合物的固态拉伸法。固态拉伸法涉及：在足够力的作用下，拉拔(即，拉伸)包含可取向聚合物的聚合物组合物，以促使聚合物分子在聚合物组合物中的排列。聚合物分子的排列(即，聚合物取向或“取向作用”)对于提高聚合物组合物的强度和模量(刚性)是理想的。拉伸工艺还可以在填充的聚合物组合物中引起气穴现象，从而降低聚合物组合物的密度。

本发明的固态拉伸法包括：对包含惰性无机填料和一种以上的可取向聚合物的连续相的聚合物组合物进行拉伸。所述聚合物组合物与上述的取向聚合物组合物相同。在本发明的方法中，聚合物化合物的取向和气穴现象在拉伸聚合物组合物的同时发生。

在拉伸之前，将包含惰性无机填料和可取向聚合物的聚合物组合物调节至拉伸温度( $T_d$ )。

拉伸温度低于聚合物组合物的  $T_g$  超过 10 摄氏度 ( $^{\circ}\text{C}$ )。拉伸温度可以是低于聚合物组合物  $T_g$  15 $^{\circ}\text{C}$  以上、20  $^{\circ}\text{C}$  以上、30 $^{\circ}\text{C}$  以上、甚至 40 $^{\circ}\text{C}$  以上。如果拉伸温度高于可取向聚合物组合物的  $T_g$ ，则气穴现象发生的程度不明显。本发明的方法需要在低于  $T_g$  超过 10 $^{\circ}\text{C}$  的温度进行拉伸以实现足够的气穴现象，从而使取向聚合物组合物达到 0.8 克/立方厘米( $\text{g}/\text{cm}^3$ )的最终密度。

通常地，拉伸温度低于聚合物组合物的  $T_g$  40 $^{\circ}\text{C}$  以下。在低于其  $T_g$  超过 40 $^{\circ}\text{C}$  的拉伸温度下拉伸聚合物组合物需要比经济上理想的速率更低的拉伸速率，以避免断裂。

理想地，聚合物组合物中 50 重量百分比(重量%)以上、更理想地 90 重量%以上的聚合物具有  $T_m$ 。更理想地，聚合物组合物中所有的聚合物都具有  $T_m$ 。



本发明方法是模拉伸法。这意味着在拉伸温度通过固态拉伸模具进行拉伸。模拉伸法与自由拉伸法相反。在自由拉伸法中，聚合物组合物颈部(neck)远离任何物理约束。除了控制拉伸之前的聚合物组合物形状之外，自由拉伸对拉伸之后的最终聚合物组合物尺寸和形状提供很少的控制。典型地，自由拉伸的聚合物组合物的横截面形状与其拉伸之前的横截面形状成比例。本发明方法使用了拉伸模具，以实现更好的控制，并且能够拉伸使得拉伸之后的聚合物组合物的横截面形状与拉伸之前的聚合物组合物的横截面形状不同。模拉伸法可以是间歇(例如，拉伸不连续的聚合物坯料)或连续的(例如，拉伸来自挤出机中的连续进料的聚合物组合物)。

拉伸模具提供物理约束，这样的物理约束通过在拉伸过程中引导聚合物的运动而有助于限定聚合物组合物的大小和形状。通过将聚合物组合物调节至拉伸温度，然后拉拔聚合物组合物通过拉伸模具中的成形沟道，以进行模拉伸。成形沟道在至少一维上约束聚合物组合物，使聚合物组合物拉伸至总的横截面形状。有利地，模拉伸法提供比自由拉伸法可获得的在拉伸过程中聚合物组合物成形的控制更大的控制。

本发明方法并不限于特定的拉伸模具。然而，本发明有利地使用基本上成比例的拉伸模具。基本上成比例的拉伸模具以使得取向聚合物组合物的横截面形状与进入成比例拉伸模具的聚合物组合物的横截面形状成比例的这种方式，引导聚合物组合物的拉伸。这样的模具平衡了引导朝向聚合物横截面质心的聚合物力，使得聚合物组合物或加工条件的变化并不影响最终取向聚合物组合物的形状。因此，这样的拉伸模具有利地提供对最终聚合物组合物形状的可预知控制，尽管聚合物组合物或拉伸工艺条件有变化。

以规定的拉伸速率拉伸聚合物组合物通过拉伸模具。拉伸速率是确定所得取向聚合物组合物的密度和模量的手段。更快的拉伸速率可以有利地导致更多的气穴现象(因此，产生更低密度的产品)，产生更大程度的取向(更高的模量)，并且通常提供经济上更有效率的方法。拉伸速率是聚合物组合物在拉伸方向上离开拉伸模具的线性速率。

本发明的令人惊奇的发现的一部分在于，为了通过气穴线性实现低于  $0.8 \text{ g/cm}^3$  的密度，以及  $1.4 \text{ GPa}$  ( $200,000 \text{ psi}$ ) 的模量，本方法必需使用  $0.25$

米/分钟(m/min)或更快的拉伸速率,理想地,拉伸速率为 0.5 m/min 或更快,优选 1 m/min 或更快,并且更优选为 2 m/min 或更快。拉伸速率的上限主要由实现规定的拉伸速率所需要的拉伸力限制。拉伸力应当小于聚合物组合物在拉伸温度下的拉伸强度,以避免聚合物组合物的断裂。典型地,拉伸速率为 30.5 米/分钟或更慢,更典型地为 9 米/分钟或更慢。

本发明发现的另一部分在于,使用 10 以下、甚至 8 以下、甚至 5 以下的线性拉伸比,可以实现充分的气穴现象,从而提供具有小于  $0.8 \text{ g/cm}^3$  的密度和 1.4 GPa 或更大的挠曲模量的聚合物组合物。WO2004/009334 公开了含有反应性无机填料的取向聚合物组合物,并且它们的实施例说明了仅当使用实施大于 11 的线性拉伸比的自由拉伸工艺时具有低于  $0.8 \text{ g/cm}^3$  的密度的取向聚合物组合物。具有这种高的线性拉伸比的样品具有不适宜的低层离力(参见例如下面的比较例 M-P)。

本发明理想地使用了 1.25 以上的额定拉伸比,并且可以使用 1.5 以上、2 以上、3 以上、4 以上、5 以上、甚至 6 以上的额定拉伸比。越高的额定拉伸比对于实现更高的聚合物取向是理想的。增加聚合物取向提高了聚合物组合物的强度和刚性。然而,增加额定拉伸比也提高了线性拉伸比。因此,理想地,使用 8 以下、优选 6 以下,更优选为 5 以下、还更优选 4 以下的额定拉伸比,以使取向聚合物组合物的结构整体性最大化。额定拉伸比可以为 3 以下,甚至为 2 以下。

## 实施例

下面实施例用于进一步解释本发明的实施方案。

### 聚合物组合物的制备

表 1. 初始的聚合物组合物

组合物	聚合物组合物 T <sub>s</sub> (°C)	聚合物	填料
(a)	163	成核的聚丙烯-乙烯无规共聚物,其含有 0.5 重量%的乙烯组分,并且熔体流动速率为 3 (例如, INSPIRE™ D404.01, INSPIRE 是陶氏化学公司的一个商标)	46 重量%的滑石组合物,基于总的组合物重量计。滑石组合物是 50-60 重量%的滑石和 40-50 重量%的中值直径为 16.4 微米的碳酸镁。(例如,来自 Luzenac 的 TC-100)
(b)	163	[同(a)]	46 重量%的平均粒度为 1.1 微米的碳酸钙,其中重量%基于总的组合物重量(例如,来自 Imersys 的 Supercoat)
(c)	148	聚丙烯-乙烯无规共聚物,具有 3.2 重量%乙烯,以及 1.9 的熔体流动速率(例如,来自陶氏化学公司的 6D83K).	46 重量%的从 Headwaters Resources 获得的灰尘,(例如,来自 Headwaters Resources 的 Class F)
(d)	148	[同(c)]	[同(a)]
(e)	160	聚丙烯均聚物,熔体流动速率为 2.8 (例如,来自陶氏化学公司的 5D37)。	[同 (a)]
(f)	163	[同 (a)]	50 重量%波特兰水泥
(g)	163	[同 (a)]	40 重量%波特兰水泥

通过下列步骤制备聚合物组合物“a”至“g”(描述于表 1 中): 使用合

适的混合挤出机例如 Farrell Continuous Mixer (FCM)或共旋转的双螺杆挤出机将聚合物和填料混合。通过标准重量损失的进料器将聚合物和填料以规定的重量比进料。在混合挤出机中将聚合物熔融，并且将填料混合到聚合物基质中以形成聚合物/填料的混合物。将聚合物/填料的混合物从混合挤出机中进料到合适的泵送装置(例如，单螺杆挤出机或齿轮泵)中，然后通过多-孔线材模具，制备聚合物/填料的混合物的多根线材。将线材在水下冷却，并且将它们切割成粒料。

对于组合物(a)-(e)，将粒料再挤出成聚合物组合物坯料。备选地，可以将聚合物/填料的混合物直接从泵送装置泵送穿过型材模具(profile die)，然后冷却以产生聚合物组合物坯料，而不用形成粒料和再挤出。作为再另一个备选方案，可以将聚合物/填料的混合物直接从泵送装置泵送穿过型材模具，冷却至拉伸温度，然后拉伸至取向聚合物组合物。

对于组合物(f)和(g)，将所述组合物注塑成 ASTM D-790 类型 1 的拉伸条，以在比较例 M-P 中使用。

### 拉伸过程

#### 实施例-较小尺度的组合物

将对应于所需实施例的聚合物组合物的坯料辗轧成具有与具体实施例的额定拉伸比相匹配的横截面尺寸。表 2 提供了用于对应额定拉伸比的坯料的尺寸。将每一个坯料的末端上的初始短小突出部进行辗轧，所述短小突出部的尺寸比在成形沟道中的任何点更小并且比模具的长度更长。短小突出部延伸通过模具，以连接传动装置，从而拉拔坯料的其余部分通过模具。

表 2: 辗轧的坯料尺寸

额定拉伸比	辗轧的坯料宽度 cm (英寸)	辗轧的坯料高度 cm (英寸)
2	1.80 (0.707)	0.450(0.177)
4	2.54 (1.0)	0.635(0.25)

使用模具出口的开口为 1.27 cm (0.5") x 0.3175 cm (0.125")并且具有矩形成形沟道的成比例模具拉伸实施例 1(a)-1(f), 所述矩形的成形沟道具有基本上彼此成比例的横截面尺寸。跨越沟道的高度的壁以 15°角汇聚以降低宽度, 而跨越宽度尺寸的壁以 3.83°角汇聚以降低高度。这种模具在系列号为 60/858,122 并且名称为 SUBSTANTIALLY PROPORTIONAL DRAWING DIE FOR POLYMER COMPOSITIONS 的美国专利申请中有进一步的描述和说明(参见, 实施例中的成比例模具的描述, 其通过引用结合在此)。模具沟道的开口的横截面比进入模具沟道的坯料的横截面更大并且成比例, 模具出口的开口也一样)。

在通过拉伸模具拉伸之前, 将每一个坯料调节至拉伸温度。通过如下步骤经由拉伸模具拉伸坯料: 使初始的短小突出部延伸通过拉伸模具, 用制动器抓紧该短小突出部, 然后使用 MTS 水压试验机, 型号 205, 将坯料拉拔通过拉伸模具。将坯料定位在模具的成形沟道的中心。首先缓慢地拉伸坯料以使前缘(leading edge)取向, 然后达到规定拉伸速率, 同时将模具保持在拉伸温度。已拉伸的聚合物组合物表示实施例或比较例。

比较例 A-I 和实施例 1(a)-1(f)中的每一个都具有宽度为 9-10 mm 并且高度为 2.1-2.6 mm 的矩形横截面, 并且在水浸渍试验中, 每一个的水可达到的空隙体积都少于 5%。

表 3.

实施 例	聚合物 组合物	拉伸温度 °C, 低于 聚合物组 合物 $T_s$	NDR <sup>1</sup>	拉伸速 率  <i>cm/min</i>	LDR <sup>2</sup>	取向 密度  <i>g/cm<sup>3</sup></i>	挠曲模 量  <i>GPa</i>	层离力  <i>N (磅力)</i>
比较 例 A	a	10	4	2.54	5.7	1.09	4.6	NM*
比较 例 B	a	10	4	25.4	7.3	0.95	4.2	NM*
比较 例 C	a	10	4	127	9.9	0.82	3.9	NM*
比较 例 D	a	10	4	254	10.1	0.84	3.7	NM*
比较 例 E	a	10	4	508	9.7	0.85	3.6	NM*
比较 例 F	a	20	4	2.54	7.2	0.89	4.2	49.4 (11.1)
比较 例 G	a	20	4	25.4	9.7	0.82	4.9	54.3 (12.2)
1(a)	a	20	4	50.8	10.3	0.79	5.0	51.6 (11.6)
1(b)	a	20	4	101	11.6	0.75	5.5	99.6 (22.4)
1(c)	a	20	4	127	12.8	0.73	5.3	70.3 (15.8)
比较 例 H	a	30	4	2.54	6.7	0.93	4.0	187 (42)
1(d)	a	30	4	25.4	9.7	0.75	4.5	84.5 (19)
比较 例 I	a	30	4	127	13.6	0.65	6.6	28 (6.3) <sup>3</sup>
1(e)	a	30	4	254	14.4	0.68	NM*	82.7 (18.6)
1(f)	a	30	4	508	13.7	0.69	NM*	73.4 (16.5)

\*“NM”是指“未测量的”

<sup>1</sup> NDR 是“额定的拉伸比”

<sup>2</sup> LDR 是“线性拉伸比”

<sup>3</sup> 预期这种低的层离值是异常值，可能是由于在样品的中心未观察到的一个或多个空隙所致的。在样品 1(d)-1(e)中的趋势表明这个值应当在 84.5 和 82.7 牛顿之间。然而，测量时，这个层离值在申请人所要求的范围之外，因此该实施例作为比较例列出。

比较例 A-H 和实施例 1(a)-1(f)说明了拉伸温度对于类似于组合物“a”的聚合物组合物的取向聚合物组合物密度的影响。实施例 1(a)-(f)不含起泡剂。

#### 实施例 2-7 – 较大尺度的组合物

将对应于所需实施例的聚合物组合物的坯料轧至具有与具体实施例的额定拉伸比相匹配的横截面尺寸。表 4 提供了对应额定拉伸比的坯料的尺寸。轧每一个坯料的末端上的初始短小突出部，使得其尺寸比成形沟道中的任何点更小，并且比模具的长度更长。短小突出部延伸通过模具，用于连接制动器，从而拉拔坯料的剩余部分经过模具。

表 4: 轧的坯料尺寸

额定拉伸比	轧的坯料宽度 cm (英寸)	轧的坯料高度 cm (英寸)
1.8	6.81 (2.68)	3.40 (1.34)
4	10.16 (4.0)	5.08 (2.0)

在通过拉伸模具拉伸之前，将每一个坯料调节至所需的温度。坯料通过如下步骤经由拉伸模具拉伸：将初始的短小突出部延伸通过拉伸模具；用制动器抓紧该短小突出部，然后将坯料拉拔通过拉伸模具。将坯料定位在模具的成形沟道的中心。首先缓慢地拉伸坯料以使前缘取向，然后达到规定拉伸速率。将坯料拉伸通过成比例的模具。

所使用的拉伸模具是比例类似于在实施例 1 中使用的比例的成比例模

具。实施例 2-7 的成比例模具的模具出口开口为 5.08 cm (2") x 2.54 cm (1")，并且具有横截面尺寸基本上彼此成比例的矩形成形沟道。跨越沟道的高度的壁以 15°角朝中心位于它们之间的平面汇聚以降低模具沟道的宽度，同时朝沟道的出口开口前进。跨越宽度尺寸的壁以 3.83°角朝中心位于它们之间的平面汇聚以降低模具沟道的高度，同时朝沟道的出口开口前进。模具沟道入口开口的横截面比进入模具沟道的坯料和模具出口开口这两者的横截面都大，并且与它们成比例。在模具出口处是长度为 1.27 cm (0.5")的平台(land)。

表 5 - 实施例 2-7 的条件和结果

实 施 例	聚 合 物 组 合 物	拉 伸 温 度 (°C 低 于 聚 合 物 组 合 物 T <sub>s</sub> )	NDR	拉 伸 速 率  (m/min)	LDR	取 向 密 度  (g/cm <sup>3</sup> )	挠 曲 模 量  (GPa)	层 离 力  N (磅力)
2	a	20	2	2.4	9.5	0.65	2.8	75.2 (16.9)
3	a	15	2	2.4	8.5	0.80	3.0	127 (28.5)
4	a	18	4	2.4	10.5	0.78	3.3	158 (35.5)
5	a	18	2	2.4	9	0.80	2.8	122 (27.4)
6	e	23	2	2.4	10	0.73	2.4	89 (20)
7	e	18	2	2.4	8.5	0.80	3.0	110 (24.7)

实施例 2-7 中的每一个都具有 29-36 mm 的宽度和 14-18 mm 的高度。实施例 2-7 中的每一个的水可达到的空隙体积都少于 5%。

实施例 2-7 示出了本发明的使用各种聚合物组合物制备的大尺度的取向聚合物组合物，拉伸温度和线性拉伸比。实施例 2-7 不含起泡剂，并且在浸渍试验中，它们的水可达到的空隙体积少于 5%。

#### 比较例 M-P: 自由拉伸使用波特兰水泥的样品

根据表 6 中的参数，自由拉伸组合物(f)和(g)的拉伸棒。在拉伸棒的标准规格区域上标示三条直线。每一条直线与其相邻的垂直于拉伸方向的直



线都隔开 2.54 厘米(1 英寸)。在烘箱中使拉伸棒平衡至规定的拉伸温度之后，拉伸该拉伸棒。使用静态(固定的)自拉紧把手，抓紧拉伸棒的一端。使用可移动的自拉紧把手，抓紧拉伸棒的相对端。使用履带类型的拉拔器，通过以 2.4 米(8 英尺)/分钟的速率拉拔被固定至拉伸棒上的可移动自拉紧把手来拉伸该拉伸棒，拉伸该拉伸棒 0.6-0.9 米(2-3 英尺)。

通过测量拉伸后的在拉伸棒上的标记线之间的距离，并且将该距离除以拉伸之前的 2.54 厘米(1 英寸)的间隔，以确定线性拉伸比。线性拉伸比是对于两根直线间隔所确定的平均比率。

以与其它实施例相同的方式测量密度、挠曲模量和层离力。注意，由于这些比较例是自由拉伸，因此不存在拉伸模具，因而拉伸工艺有效地具有 1 的额定拉伸比。

表 6.

比较例	聚合物组合物	拉伸温度 (°C, 低于聚合物组合物 $T_s$ )	LDR	密度 ( $g/cm^3$ )	挠曲模量 (GPa)	层离力 $N$ (磅力)
M	f	5	9	0.68		21.4 (4.8)
N	f	5	9	0.74		20.9 (4.7)
O	f	10	8.5	0.66		36.9 (8.3)
P	g	10	7.25	0.78		24.0 (5.4)

比较例 M-P 说明，含有 40-50 重量%波特兰水泥的自由拉伸样品遭遇了低于 44.5 牛顿(10 磅力)的层离力。这些聚合物组合物在 LDR 值大于 9 时的自由拉伸比较例的尝试不成功，因为拉伸棒断裂。

基于当前收集并且汇编的数据，预期提高填充的聚合物组合物的线性拉伸比将降低所得取向聚合物组合物的层离力。而且，预期波特兰水泥的量提高至高于聚合物组合物的 50 重量% (例如, 60 重量%) 相对于在相同的拉伸温度和 LDR 进行自由拉伸的具有 40-50 重量%波特兰水泥的组合物，将保持或降低层离力。