(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 112770984 B
(45)授权公告日 2023.05.09

(21)申请号 201880098198.8
(22)申请日 2018.08.31
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112770984 A
(43)申请公布日 2021.05.07
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.03.29
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2018/103479 2018.08.31
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/042139 EN 2020.03.05
(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州
(72)发明人 S·乌奇 胡玉山 J·J·I·梵顿
明明
(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
专利代理师 封新琴
(51)Int.Cl.
B65D 65/40(2006.01)
D04H 3/16(2006.01)
B32B 27/32(2006.01)
B32B 27/12(2006.01)
B32B 25/10(2006.01)
审查员 李明晗

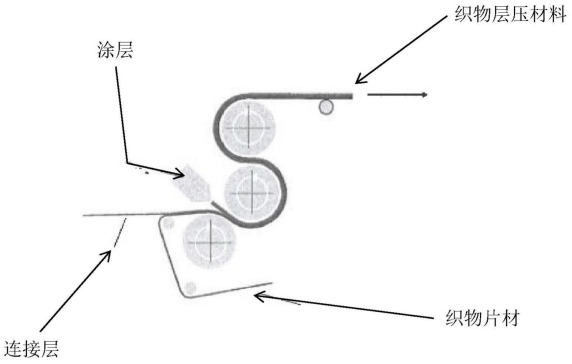
权利要求书1页 说明书21页 附图1页

(54)发明名称

聚丙烯层压片材

(57)摘要

本公开提供一种织物层压材料。在一实施例中,所述织物层压材料包括织物片材、涂层和连接层。所述织物片材由丙烯基聚合物纤维构成。所述涂层由一种或多种乙烯基聚合物构成。所述连接层位于所述织物片材与所述涂层之间。所述连接层由至少50wt%的结晶嵌段复合物(CBC)和任选的掺合物组分构成。所述CBC包括(i)等规结晶丙烯均聚物(iPP);(ii)乙烯/丙烯共聚物;和(iii)具有式(EP)-(iPP)的二嵌段。所述CBC的嵌段复合物指数(CBCI)为0.1到1.0。所述织物层压材料的剥离力为20N/15mm到40N/15mm。



CN 112770984 B

1.一种织物层压材料,其包含:

织物片材,由丙烯基聚合物纤维构成;

涂层,由一种或多种乙烯基聚合物构成;

连接层,位于所述织物片材与所述涂层之间,所述连接层由以下构成

至少50wt%的结晶嵌段复合物(CBC)和任选的掺合物组分,所述CBC包含

(i)等规结晶丙烯均聚物(iPP);

(ii)结晶乙烯/丙烯共聚物(CEP);和

(iii)嵌段共聚物,其包含等规结晶丙烯均聚物(iPP)嵌段和结晶乙烯/丙烯共聚物(CEP)嵌段;

所述CBC的嵌段复合物指数(CBCI)为0.1到1.0,

其中所述织物层压材料的织物片材与涂层之间的剥离力为20N/15mm到40N/15mm。

2.根据权利要求1所述的织物层压材料,其中连接层与织物片材直接接触,且连接层与涂层直接接触。

3.根据权利要求2所述的织物层压材料,其中

涂层是由乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物和乙烯/α-烯烃共聚物的掺合物构成;且

连接层由CBC组成。

4.根据权利要求2所述的织物层压材料,其中涂层是由乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物和乙烯/α-烯烃共聚物的掺合物构成;

所述连接层包含70wt%到90wt%的CBC和30wt%到10wt%的掺合物组分,所述掺合物组分为乙烯/α-烯烃共聚物;且

所述织物层压材料的剥离力为大于20N/15mm到40N/15mm。

5.根据权利要求2所述的织物层压材料,其中

涂层由乙烯/α-烯烃嵌段共聚物组成;且

连接层由CBC组成。

6.根据权利要求2所述的织物层压材料,其中

涂层由乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物组成;

连接层包含70wt%到90wt%的CBC和30wt%到10wt%的掺合物组分,所述掺合物组分为乙烯/α-烯烃共聚物;且

所述织物层压材料的所述剥离力为大于20N/15mm到40N/15mm。

聚丙烯层压片材

背景技术

[0001] 已知用于无数商业和工业应用中的织物片材，例如稀松布和防水油布。由聚丙烯制成的织物片材-且具体地说，由聚丙烯制成的织物片材-由于聚丙烯的高模量、高机械强度和暴露于恶劣天气条件时的弹性而广泛用于户外工业环境中。

[0002] 另外已知的是将聚乙烯层层压到聚丙烯织物片材上。然而，聚丙烯和聚乙烯彼此不兼容。随着时间的推移，聚乙烯层从聚丙烯织物上剥离，从而留下经降解且无效的织物片材。

[0003] 因此，本领域认识到需要能够在多层织物片材中的聚丙烯层与聚乙烯层之间赋予更大粘合性的结构和组合物。需要一种织物片材，其在聚丙烯织物片材与聚乙烯层之间具有改进的粘合性。

发明内容

[0004] 本公开提供了一种制品。所述制品为织物层压材料。在一实施例中，织物层压材料包括织物片材、涂层和连接层。织物片材由丙烯基聚合物纤维构成。涂层由一种或多种乙烯基聚合物构成。连接层位于织物片材与涂层之间。连接层由至少50wt％的结晶嵌段复合物(CBC)和任选的掺合物组分构成。CBC包括(i)等规结晶丙烯均聚物(iPP)；(ii)乙烯/丙烯共聚物；和(iii)具有式(EP)-(iPP)的二嵌段。CBC的嵌段复合物指数(CBCI)为0.1到1.0。织物层压材料的剥离力为20N/15mm到40N/15mm(峰值负荷)。

附图说明

[0005] 图1是根据本公开的一实施例的制造织物层压材料的示意图。

具体实施方式

[0006] 定义

[0007] 对元素周期表的任何参考为由CRC出版公司，1990-1991所出版的元素周期表。对此表中的元素族的参考是通过对族进行编号的新符号来进行。

[0008] 出于美国专利实务的目的，任何所参考的专利、专利申请或公开的内容均以全文引用的方式并入(或其等效US版本如此以引用的方式并入)，尤其在所属领域中的定义(在与本公开中特定提供的任何定义没有不一致的程度上)和常识的公开方面。

[0009] 本文公开的数值范围包括来自下限值和上限值的所有值，且包括下限值和上限值。对于含有确切值(例如，1或2，或3到5，或6，或7)的范围，包括任何两个确切值之间的任何子范围(例如，以上范围1到7包括子范围1到2；2到6；5到7；3到7；5到6；等)。

[0010] 除非相反陈述、从上下文暗示或所属领域中惯用，否则所有份数和百分比均以重量计，且所有测试方法均为截至本公开的申请日为止的现行方法。

[0011] 术语“组合物”是指包含组合物的材料的混合物以及由组合物的材料形成的反应产物和分解产物。

[0012] 术语“包含”、“包括”、“具有”和其衍生词并不旨在排除任何额外组分、步骤或程序的存在，无论其是否特定地公开。为避免任何疑问，除非相反陈述，否则经由使用术语“包含”所主张的所有组合物均可包括任何额外添加剂、佐剂或化合物，无论是聚合的或以其它方式。相比之下，术语“基本上由……组成”从任何随后列举的范围中排除了任何其它组分、步骤或程序，除了对可操作性来说并非必不可少的那些之外。术语“由……组成”排除了未特定叙述或列出的任何组分、步骤或程序。除非另外说明，否则术语“或”是指单独地以及以任何组合形式列出的成员。单数的使用包括使用复数，且反之亦然。

[0013] 术语“嵌段共聚物”或“链段共聚物”是指包含以直链方式连接的两个或大于两个化学上相异的区域或链段(称为“嵌段”)的聚合物，即，包含关于聚合官能性端对端连接(共价键结)而非以侧接或接枝方式连接的化学上有区别的单元的聚合物。在一实施例中，嵌段在以下方面有所不同：并入其中的共聚单体的量或类型、密度、结晶度的量、结晶度的类型(例如，聚乙烯对比聚丙烯)、可归因于这类组合物的聚合物的微晶尺寸、立体异构性(等规或间规)的类型或程度、区位规则度或区位不规则度、支化量(包括长链支化或超支化)、均质性或任何其它化学或物理特性。嵌段共聚物的特征在于两种聚合物多分散性(PDI或Mw/Mn)的独特分布和嵌段长度分布，其归因于其制备中所使用的穿梭剂(shuttling agent)与催化剂组合的作用。

[0014] “乙烯基聚合物”为含有大于50重量％(wt％)聚合乙烯单体(以可聚合单体的总量计)且任选地可含有至少一种共聚单体的聚合物。乙烯基聚合物包括乙烯均聚物和乙烯共聚物(意谓衍生自乙烯和一种或多种共聚单体的单元)。术语“乙烯基聚合物”与“聚乙烯”可互换使用。乙烯基聚合物(聚乙烯)的非限制性实例包括低密度聚乙烯(LDPE)和线性聚乙烯。线性聚乙烯的非限制性实例包括线性低密度聚乙烯(LLDPE)、超低密度聚乙烯(ULDPE)、极低密度聚乙烯(VLDPE)、多组分乙烯基共聚物(EPE)、乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物(又称为烯烃嵌段共聚物(OBC))、大体上线性或线性塑性体/弹性体和高密度聚乙烯(HDPE)。一般来说，可在气相流体化床反应器、液相浆液法反应器或液相溶液法反应器中使用非均相催化剂系统(例如齐格勒-纳塔催化剂(Ziegler-Natta catalyst))、均相催化剂系统来生产聚乙烯，所述均相催化剂系统包含第4族过渡金属和配体结构，例如茂金属、非茂金属金属中心、杂芳基、杂价芳氧基醚、膦亚胺和其它。非均相和/或均相催化剂的组合也可用于单反应器或双反应器配置中。

[0015] “乙烯塑性体/弹性体”为大体上线性或线性乙烯/α-烯烃共聚物，其含有均质的短链分支分布，包含衍生自乙烯的单元和衍生自至少一种C_3-C_{10}α-烯烃共聚单体的单元。乙烯塑性体/弹性体具有0.870g/cc到0.917g/cc的密度。乙烯塑性体/弹性体的的非限制性实例包括AFFINITY™塑性体和弹性体(可购自陶氏化学公司(The Dow Chemical Company))、EXACT™塑性体(可购自埃克森美孚化学(ExxonMobil Chemical))、Tafmer™(可购自三井集团(Mitsui))、Nexlene™(可购自SK化学公司(SK Chemicals Co.))和Lucene™(可购自LG化学有限公司(LG Chem Ltd.))。

[0016] “高密度聚乙烯”(或“HDPE”)为乙烯均聚物或具有至少一种C_4-C_{10}α-烯烃共聚单体或C_4-C_8α-烯烃共聚单体的乙烯/α-烯烃共聚物，其密度为0.940g/cc，或0.945g/cc，或0.950g/cc，0.953g/cc到0.955g/cc，或0.960g/cc，或0.965g/cc，或0.970g/cc，或0.975g/cc或0.980g/cc。HDPE可为单模态共聚物或多模态共聚物。“单模态乙烯共聚物”为在显示分

子量分布的凝胶渗透色谱法(GPC)中具有一个相异峰的乙烯/C_4-C_{10}α-烯烃共聚物。“多模态乙烯共聚物”为在显示分子量分布的GPC中具有至少两个相异峰的乙烯/C_4-C_{10}α-烯烃共聚物。多模态包括具有两个峰(双峰)的共聚物以及具有多于两个峰的共聚物。HDPE的非限制性实例包括DOW™高密度聚乙烯(HDPE)树脂(可购自陶氏化学公司)、ELITE™增强型聚乙烯树脂(可购自陶氏化学公司)、CONTINUUM™双模态聚乙烯树脂(可购自陶氏化学公司)、LUPOLEN™(可购自莱昂德巴塞尔(LyondellBasell))以及来自Borealis、Ineos和埃克森美孚(ExxonMobil)的HDPE产品。

[0017] “互聚物”为通过使至少两种不同单体聚合制备的聚合物。此通用术语包括共聚物,其通常用以指代由两种不同单体制备的聚合物,和由多于两种不同单体制备的聚合物,例如三元共聚物、四元共聚物等。

[0018] “低密度聚乙烯”(或“LDPE”)由乙烯均聚物或乙烯/α-烯烃共聚物组成,所述乙烯/α-烯烃共聚物包含至少一种具有0.915g/cc到小于0.940g/cc的密度且含有具有宽MWD的长链支化的C_3-C_{10}α-烯烃。LDPE通常借助于高压自由基聚合(具有自由基引发剂的管状反应器或高压釜)来生产。LDPE的非限制性实例包括MarFlex™(Chevron Phillips)、LUPOLEN™(莱昂德巴塞尔)、以及来自Borealis、Ineos、埃克森美孚的LDPE产品,和其它。

[0019] “线性低密度聚乙烯”(或“LLDPE”)为含有非均相短链支化分布的线性乙烯/α-烯烃共聚物,其包含衍生自乙烯的单元和衍生自至少一种C_3-C_{10}α-烯烃共聚单体的单元。相比于常规LDPE,LLDPE的特征在于极少的(如果存在)长链支化。LLDPE具有0.910g/cc到小于0.940g/cc的密度。LLDPE的非限制性实例包括TUFLIN™线性低密度聚乙烯树脂(可购自陶氏化学公司)、DOWLEX™聚乙烯树脂(可购自陶氏化学公司)和MARLEX™聚乙烯(可购自Chevron Phillips)。

[0020] “多组分乙烯基共聚物”(或“EPE”)包含衍生自乙烯的单元和衍生自至少一种C_3-C_{10}α-烯烃的单元,例如专利参考文献USP 6,111,023;USP 5,677,383;和USP 6,984,695中所描述。EPE树脂具有0.905g/cc到0.962g/cc的密度。EPE树脂的非限制性实例包括ELITE™增强型聚乙烯(可购自陶氏化学公司)、ELITE AT™先进技术树脂(可购自陶氏化学公司)、SURPASS™聚乙烯(PE)树脂(可购自诺瓦化学公司(Nova Chemicals)),和SMART™(可购自SK化学公司(SK Chemicals Co))。

[0021] “织物”为由个别纤维或纱线形成的编织结构或非编织结构。

[0022] “纤维”和类似术语是指具有大体上圆形横截面和大于10的长度比直径比率的细长材料的单连续股束。

[0023] “互聚物”为通过使至少两种不同类型的单体聚合制备的聚合物。通用术语互聚物因此包括共聚物(用以指代由仅两种不同类型的单体制备的聚合物)、三元共聚物(用以指代由三种不同类型的单体制备的聚合物)和由多于三种不同类型的单体制备的聚合物。

[0024] “烯烃基聚合物”或“聚烯烃”为含有大部分量或大于50wt%的聚合烯烃单体,例如乙烯或丙烯(以聚合物的总重量计)并且任选地可含有至少一种共聚单体的聚合物。烯烃基聚合物的非限制性实例为乙烯基聚合物。

[0025] “聚合物”为通过使具有相同或不同类型的单体聚合所制备的聚合化合物。因此,通用术语聚合物涵盖术语“均聚物”(用以指代仅由一种类型的单体制备的聚合物,应理解痕量的杂质可并入聚合物结构中)和术语“互聚物”。痕量的杂质,例如催化剂残余物可并入

到聚合物中和/或聚合物内。其也涵盖共聚物的所有形式，例如随机、嵌段等。术语“乙烯/α-烯烃聚合物”和“丙烯/α-烯烃聚合物”指示由分别使乙烯或丙烯与一种或多种额外可聚合α-烯烃单体聚合而制备的如上文所描述的共聚物。应注意，尽管聚合物常常被称为“由一种或多种特定单体制成”、“基于”特定单体或单体类型、“含有”特定单体含量或其类似物，但在此情形下，术语“单体”应理解为指代特定单体的聚合残留物，且不指代未聚合物种。一般来说，本文中的聚合物是指基于作为对应单体的聚合形式的“单元”。

[0026] 术语“丙烯基聚合物”为含有超过50重量百分比的聚合丙烯单体(以可聚合单体的总量计)且任选地可含有至少一种共聚单体的聚合物。术语“丙烯基聚合物”与“聚丙烯”可互换使用。

[0027] 除非明确具有规定的厚度，否则“片材”包括任何薄的扁平热塑性结构，其具有大于“薄膜”的基本一致且均匀的厚度，并且厚度大于0.254毫米且厚度高达约7.5毫米(295密耳)。如本文所使用的片材不同于薄膜且不包含薄膜。“薄膜”包括在较厚制品中提及“薄膜层”时，除非明确具有指定的厚度，否则包括具有高达约0.254毫米(10密耳)的基本一致且均匀厚度的任何薄的扁平挤压或浇铸的热塑性制品。

[0028] “超低密度聚乙烯”(或“ULDPE”)和“极低密度聚乙烯”(或“VLDPE”)各自为直链乙烯/α-烯烃共聚物，其含有非均相短链支化分布，包含衍生自乙烯的单元和衍生自至少一种C_3-C_{10}α-烯烃共聚单体的单元。ULDPE和VLDPE各自具有0.885g/cc到0.915g/cc的密度。ULDPE和VLDPE的非限制性实例包括ATTANE™超低密度聚乙烯树脂(可购自陶氏化学公司)和FLEXOMER™极低密度聚乙烯树脂(可购自陶氏化学公司)。

[0029] “纱线”为可用于制造机织织物的连续长度的加捻或以其它方式缠结的纤维或长丝。

[0030] 测试方法

[0031] 术语“丹尼尔(denier)”为纤维的线性质量密度。丹尼尔定义为每9000米纤维长度的纤维克数。

[0032] 密度是根据ASTM D792方法B来测量。结果以克(g)/立方厘米(g/cc或g/cm^3)为单位记录。

[0033] 熔体流动速率(MFR)是根据ASTM D-1238(230℃;2.16kg)来测量。结果以克/10分钟为单位报告。熔融指数(MI)是根据ASTM D-1238(190℃;2.16kg)来测量。结果以克/10分钟为单位报告。

[0034] 差示扫描量热法(DSC)

[0035] 差示扫描量热法(DSC)可用于测量聚合物大范围温度内的熔化、结晶和玻璃转变行为。举例来说，使用配备有冷冻冷却系统(refrigerated cooling system;RCS)及自动采样器的TA Instruments Q1000 DSC以进行此分析。在测试期间，使用50ml/min的氮气吹扫气流。将各样品在190℃下熔融挤压成薄膜;接着将熔融样品空气冷却到室温(25℃)。从冷却聚合物中取出3-10mg 6mm直径试样，称重，放置于轻质铝盘(50mg)中，并进行卷曲闭合。随后执行分析以测定试样的热特性。

[0036] 通过缓慢升高及降低样品温度以建立热流量对比温度的分布曲线来确定样品的热行为。首先，样品快速加热到180℃且保持等温3分钟，以便去除其热历程。随后，使样品以10℃/分钟冷却速率冷却到-80℃，且在-80℃下保持等温3分钟。接着以10℃/分钟加热速率

将样品加热到180℃(这是“第二加热”斜线)。记录冷却和第二加热曲线。所测定的值为外推熔融起始点T_m和外推结晶起始点T_c。聚乙烯样品的熔化热(H_f)(以焦耳/克为单位)和所计算的结晶度%使用以下等式:结晶度%=((H_f)/292J/g)×100。

[0037] 由第二加热曲线报告熔化热(H_f)(也称为熔融焓)和峰值熔融温度。

[0038] 熔点T_m是根据DSC加热曲线通过在熔融转变开始与结束之间第一次绘制基线来确定。随后绘制针对熔融峰的低温侧上的数据的切线。此线与基线相交的处为外推的熔融起始点(T_m)。所述熔融起点如Bernhard Wunderlich,《聚合材料的热特征化中的热分析基础(The Basis of Thermal Analysis,in Thermal Characterization of Polymeric Materials)》92,277-278(Edith A.Turi编,第2版,1997)中所描述。熔点为峰值温度。

[0039] 从一半样品已获得液体热容量的DSC加热曲线中确定玻璃转变温度T_g,如Bernhard Wunderlich,《聚合材料的热特征化中的热分析基础》92,278-279(Edith A.Turi编,第2版.1997)中所描述。基线从低于及高于玻璃转变区域开始绘制且经由T_g区域外推。样品热容量在这些基线之间一半时的温度为T_g。

[0040] 织物重量为织物的每单位面积的质量,且根据ASTM D3776来测量,以克/平方厘米,gsm为单位报告结果。

[0041] 用于分子量的凝胶渗透色谱法(GPC)

[0042] 使用高温凝胶渗透色谱(GPC)系统,例如来自安捷伦技术公司(Agilent Technology)和PolymerChar(瓦伦西亚,西班牙)的单元。浓度检测器是来自Polymer Char公司的红外检测器(IR-5)。使用GPCOne(PolymerChar)进行数据收集。载体溶剂为1,2,4-三氯苯(TCB)。所述系统配备有来自安捷伦的在线溶剂脱气装置。在150℃下操作管柱隔室。所述管柱为四个混合型A LS 30cm,20微米管柱。溶剂为含有约200ppm 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)的氮气吹扫的TCB。流动速率为1.0mL/min,且注射体积为200μl。“2mg/mL”样品浓度是通过将样品溶解在N2吹扫且预热的TCB(含有200ppm BHT)中,在160℃下温和搅拌2.5小时来制备。

[0043] 通过运行二十种窄分子量分布聚苯乙烯标准物来校准GPC管柱设置。标准物的分子量(MW)是在580g/mol到8,400,000g/mol范围内,且标准物包括于六种“混合液(cocktail)”混合物中。每种标准物混合物在个别分子量之间具有至少十倍间距。通过使用以下等式计算每种PS标准物的等效聚丙烯分子量,报告了聚丙烯(Th.G.Scholte,N.L.J.Meijerink,H.M.Schoffeleers和A.M.G.Brands,《应用聚合物科学杂志(J.Appl.Polym.Sci.)》,29,3763-3782(1984))和聚苯乙烯(E.P.Otocka,R.J.Roe,N.Y.Hellman和P.M.Muglia,《巨分子(Macromolecules)》,4,507(1971))的马克-霍温克系数(Mark-Houwink coefficient)。

[0044] 热密封强度

[0045] 在商业拉伸测试机上根据ASTM F-88(技术A)来进行对层压片材的热密封测量。在切割之前,根据ASTM D-618(程序A)使片材在23℃(±2℃)和50%(±5%)相对湿度下适应最少40小时。随后将片材沿加工方向切割成大致11英寸的长度和大致8.5英寸的宽度。在Kopp热密封机上,在150℃下,在以下条件下将片材沿加工方向进行热密封(薄膜侧密封到薄膜侧):

[0046] • 密封压力:0.275N/mm^2

[0047] • 密封停留时间:4秒

[0048] 在切割成一英寸宽条带之前,使密封片材在23℃(±2℃)和50%相对湿度(±5%)下适应最少3小时。随后在测试之前,使这些条带在23℃(±2℃)和50%相对湿度(±5%)下进一步适应最少24小时。为进行测试,将条带装载于拉伸测试机的初始间距为2英寸的夹具中,且在23℃(±2℃)和50%相对湿度(±5%)下以10英寸/分钟的夹具分离速率拉伸。条带测试不受支持。进行六次重复测试,且峰值负荷的平均值以牛顿/15毫米(N/15mm)为单位报告。

[0049] 高温液相色谱法(HTLC)

[0050] 高温液相色谱(HTLC)实验方法仪器是根据D.Lee等人的《色谱法杂志A(J.Chromatogr.A)》,2011,1218,7173(具有较小修改)执行。两种岛津(Shimadzu)(美国马里兰州的哥伦比亚(Columbia))LC-20AD泵分别用于递送癸烷和三氯苯(TCB)。将每个泵连接到10:1固定分流器(零件号:620-PO20-HS,分析科学仪器有限公司(Analytical Scientific Instruments Inc.),美国加利福利亚州)。根据制造商,分流器在0.1mL/min H2O下的压降为1500psi(10.34MPa)。两个泵的流速设定为0.115mL/min。在分流之后,通过称重收集的溶剂超过30分钟测定,癸烷和TCB两种的次流为0.01mL/min。根据室温下溶剂的质量和密度测定收集的洗脱份的体积。将次流递送到HTLC管柱进行分离。将主流送回到溶剂储集器。将50-μL混合器(岛津)连接在分离器之后以混合来自岛津泵的溶剂。随后将混合溶剂输送到沃特世(Waters)(美国马萨诸塞州米尔福德)GPCV2000的烘箱中的注射器。将Hypercarb™管柱(2.1×100mm,5μm粒径)连接在注射器与10-port VICI阀(美国德克萨斯州休斯顿,)之间。所述阀配有两个60-μL样品环。使用所述阀以将洗脱液从第一维(D1)HTLC管柱连续采样到第二维(D2)SEC管柱。将沃特世GPCV2000的泵和PLgel Rapid™-M管柱(10×100mm,5μm粒径)连接到VICI阀,用于D2尺寸排阻色谱(SEC)。使用对称的配置进行连接,如文献(Y.Brun和P.Foster,《分离科学杂志(J.Sep.Sci.)》2010,33,3501)中所述。将双角度光散射检测器(PD2040,安捷伦,圣塔克拉拉大学(Santa Clara),美国加利福尼亚州)和IR5推断吸收检测器连接在SEC管柱之后以便测量浓度、组成和分子量。

[0051] 对于HTLC的分离:通过在160℃下轻轻摇动小瓶2小时,将约30mg溶解在8-mL癸烷中。癸烷含有400ppm BHT(2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚)作为自由基清除剂。随后将样品瓶转移到GPCV2000的自动采样器中以用于注射。在整个分离过程中,自动采样器、注射器、Hypercarb和PLgel管柱、10-portVICI阀以及LS和IR5检测器的温度均保持在140℃。

[0052] 注射之前的初始条件如下:HTLC管柱的流速为0.01mL/min;D1 Hypercarb管柱中的溶剂组成为100%癸烷;SEC管柱的流速在室温下为2.51mL/min;D2PLgel管柱中的溶剂组成为100%TCB;D2 SEC管柱中的溶剂组成在整个分离过程中没有改变。

[0053] 将样品溶液的311-μL等分试样注射到HTLC管柱中。注射引发了以下所描述的梯度:

[0054] 从0到10分钟,100%癸烷/0%TCB;

[0055] 从10到651分钟,TCB从0%TCB线性增加到80%TCB。

[0056] 注射还触发使用EZChrom™色谱数据系统(安捷伦)收集15°角光散射信号(LS15)和来自IR5检测器的“测量”和“甲基”信号(Irmeasure和IRmethyl)。来自检测器的模拟信号经由SS420X模拟数字转换器转换为数字信号。收集频率为10Hz。注射还触发了10-port VICI

阀的开关。阀门的开关由SS420X转换器的继电信号控制。每隔3分钟切换一次阀门。收集从0到651分钟的色谱图。每个色谱图由651/3＝217个SEC色谱图组成。

[0057] 梯度分离之后，使用0.2mL TCB和0.3mL癸烷清洗且重新平衡HTLC管柱以用于下一次分离。此步骤的流速为0.2mL/min，由连接到混合器的岛津LC-20AB泵输送。

[0058] ^{13}C核磁共振(NMR)

[0059] 样品制备：通过将四氯乙烷-d2/邻二氯苯(0.025M)于乙酰丙酮铬(松弛剂)中的约2.6g 50/50混合物添加到10mm NMR试管中的0.21g样品中来制备样品。通过将试管和其内容物加热到135℃至140℃而使样品溶解且均质化。

[0060] 数据获取参数：使用配备有Bruker Dual DUL high-temperature CryoProbe的Bruker 400MHz光谱仪收集数据。使用每个数据文档320个瞬态、7.3秒脉冲重复延迟(6秒延迟+1.3秒获取时间)、90度翻转角和反向闸控去耦(样品温度为120℃)获取数据。所有测量均在锁定模式下对非旋转样品进行。将样品插入加热的(125℃)NMR样品转换器之前立即进行均质化，并且在数据获取之前在探针中热平衡7分钟。使用25,000Hz的光谱宽度和65K数据点的文档大小来进行获取。使用NMR测定整个聚合物的乙烯的总重量百分比，二甲苯可溶性级分中乙烯的重量百分比，例如，关于下文所讨论的结晶嵌段复合物指数或嵌段复合物指数。熔融指数(MI)(I2)是根据ASTM D1238，条件190℃/2.16千克(kg)重量来测量，并且以每10分钟洗脱的克数(g/10min)为单位来报告。

[0061] 剥离力

[0062] 薄膜与织物之间的剥离力(粘合性测量)是根据ASTM F904来获得。在测试之前，将薄膜在23℃(±2℃)和50％(±10％)相对湿度下调节最少40小时。随后将层压片材沿机器方向切成1英寸宽的条带。手动分离各层以得到可在拉伸试验机中夹紧的约1英寸长的『耳朵』。对于难以形成1英寸耳朵的强粘合样品，可用遮蔽胶带粘贴小的『耳朵』，且将每个耳朵夹在拉伸试验机的夹钳中，随后以1in/min缓慢拉伸，直到足够的材料已经分层以重新夹紧。随后以10in/min测试最新重连接的样品。测试五个试样并且报告峰值负荷的平均值。

[0063] 薄膜与织物之间的一些粘合力测量是根据ISO 11339使用15mm宽的条带来进行。从密封区域切下15mm宽×100mm长的条带。沿机器方向测量粘合力。通过小心地打开密封开始分层。将试样以100mm min-1剥离。测试五个试样，并且以牛顿/15毫米(N/15mm)为单位报告峰值负荷的平均值。

[0064] 热梯度相互作用色谱法(TGIC)

[0065] 使用商购的结晶洗脱分级仪器(CEF)(Polymer Char，西班牙)进行热梯度相互作用色谱(TGIC)测量(Cong，等人，《巨分子》，2011，44(8)，3062-3072)。使用单个Hypercarb管柱(100×4.6mm，5微米颗粒，赛默飞世尔科技公司(Thermo Scientific))进行分离。实验参数为：顶部烘箱/输送管线/针温度为160℃，溶解温度为160℃，溶解搅拌设置为2，泵稳定时间为15秒，清洗管柱的泵流速为0.500mL/m，管柱装载的泵流速为0.300ml/min，稳定温度为160℃，稳定时间(pre，装载到管柱之前)为1.0min，稳定时间(post，装载到管柱之后)为1.0min，SF(可溶性分级分离)时间为8.0min，从160℃到90℃的冷却速率为5.0℃/min，冷却过程中流速为0.01ml/min，等温保持在90℃持续10分钟，在洗脱期间从90℃到160℃的加热速率为5.0℃/min，在150℃下的等温时间为10min，洗脱流速为0.500mL/min且注射环尺寸为140微升。利用PolymerChar自动采样器在160℃下制备样品120分钟，在ODCB(1,2-二氯

苯,无水级或HPLC级)中浓度为4.0mg/ml。根据参考文献(Cerk和Cong,US9,688,795)进行TGIC管柱温度校准。

[0066] 色谱图由两个峰组成。第一峰定义为游离iPP峰,其定义为在90℃下ODCB中剩余的材料,根据第一峰的面积/色谱图的总面积乘以100%来计算游离iPP峰的百分比。用"GPCOne"软件(PolymerChar,西班牙)求色谱图的积分。当第二峰在高洗脱温度下降到平坦基线,和检测器信号在第一峰的低温侧上的最小或平坦区域时,相对于可见差异绘制直线基线。当第二峰下降到平坦基线区域(大约170℃)时,基于可见差异确定温度积分上限。基于基线与包括第一峰的色谱图的交点,确定第一峰的温度积分上限。第一峰的温度积分下限是基于基线与第一峰之前的色谱图的交点。

[0067] 二甲苯可溶性(XS)分级分离分析(ASTM D5492-17)

[0068] 将称量的树脂(2.0000±0.1000,g)在回流条件下溶解于200ml邻二甲苯中。随后将溶液在控制温度的水浴中冷却到25℃持续60分钟,以使二甲苯不可溶(XI)级分结晶。在溶液冷却且从溶液中沉淀出不可溶性级分之后,经由滤纸过滤来分离二甲苯可溶(XS)级分与二甲苯不可溶性级分(XI)。将剩余的含邻二甲苯的二甲苯溶液从滤液中蒸发,根据ASTM D5492-17脱水。通过使用本文指定的^{13}C NMR方法来测量脱水的二甲苯可溶性级分中的乙烯含量(二甲苯可溶的wt%C2)。

[0069] 具体实施方式

[0070] 本公开提供一种织物层压材料。织物层压材料包括织物片材、涂层和位于织物片材与涂层之间的连接层。织物片材由丙烯基聚合物纤维构成。涂层由一种或多种乙烯基聚合物构成。连接层由至少50wt%的结晶嵌段复合物(CBC)和任选的掺合物组分构成。CBC具有0.1到1.0的结晶嵌段复合物指数(CBCI)。织物层压材料的剥离力为20N/15mm到40N/15mm(峰值负荷)。

[0071] 本公开涉及一种织物层压材料。如本文所使用,"织物层压材料"为其中一层或多层与织物结构接触的多组分结构。

[0072] A.织物片材

[0073] 本发明的织物层压材料包括织物结构,例如织物片材。如本文所使用,"织物片材"为由烯烃基聚合物构成的单根纤维(或纱线)形成的编织织物结构或非编织织物结构,所述纤维的密度为500丹尼尔到1600丹尼尔,织物片材的厚度为0.5mm到2.0mm。

[0074] 织物片材可为编织织物或非编织织物。"编织织物"为交织纤维(或纱线)的组合件。通过编织两组相异的纤维-经编纤维(或"经纱")和纬编纤维(或"纬纱")来制造编织织物。经纱为在引入纬纱之前处于织机中适当位置的一组纤维。纬纱为编织期间所引入的一组纤维。纵向或轴向经编纤维在框架或织机上保持静态拉伸,而将横向纬编纤维牵拉通过经纱且插入经纱上方和下方。经纱与纬纱以直角交织以形成织物。交织编织织物结构的非限制性实例包括锁缝针织物(lock-stitch knitted fabric)。

[0075] "非编制织物"为纤维(或纱线)例如通过机械互锁、加热法、化学法、压力法或通过熔化至少一部分纤维以形成粘性织物类材料以随机网络结合在一起的组合件。制造非编织织物的非限制技术包括纺粘工艺、梳绵网工艺、气流成网工艺、热压延工艺、附着粘合工艺、热空气粘合工艺、针刺棉工艺、水力针刺工艺、静电纺丝工艺和其组合。

[0076] 在一实施例中,织物片材为具有由丙烯基聚合物构成的纤维的编织织物。丙烯基

聚合物可为丙烯均聚物、丙烯/α-烯烃共聚物和其组合。丙烯/α烯烃共聚物的非限制性实例包括丙烯与C_2α烯烃共聚单体(即,丙烯/乙烯共聚物)或丙烯与至少一种C_4-C_{10}α烯烃共聚单体的共聚物。

[0077] 在一实施例中,织物片材为具有由丙烯均聚物构成的纤维的编织织物。织物片材具有以下特性中的一个、一些或全部:

[0078] (i)纤维密度为500丹尼尔,或750丹尼尔到1000丹尼尔,或1200丹尼尔;和/或

[0079] (ii)织物重量为250gsm,或300gsm,或320gsm,或340gsm,或350gsm到360gsm,或380gsm,或400gsm,或420gsm;和/或

[0080] (iii)片材厚度为0.3mm,或0.5mm,或1.0mm,或1.25mm到1.5mm,或1.75mm,或2.0mm。

[0081] B.涂层

[0082] 本发明的织物层压材料包括涂层。涂层是由一种或多种乙烯基聚合物构成。乙烯基聚合物可为乙烯均聚物或乙烯/α-烯烃共聚物。合适的乙烯/α烯烃共聚物的非限制性实例包括乙烯/C_3-C_{12}α烯烃共聚物。合适的乙烯基聚合物的非限制性实例包括LDPE、LLDPE、ULDPE、VLDPE、EPE、乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物、大体上线性或线性的塑性体/弹性体、HDPE和其组合。

[0083] 在一实施例中,乙烯基聚合物为乙烯/C_3-C_{12}α-烯烃共聚物。乙烯/C_3-C_{12}α烯烃共聚物可为HDPE、LLDPE、LDPE、ULDPE、VLDPE、乙烯/α-烯烃嵌段共聚物,和其任意组合。

[0084] 在一实施例中,乙烯基聚合物为乙烯/C_3-C_8α烯烃共聚物,其是一种均匀支化的乙烯/C_3-C_8α烯烃共聚物。均匀支化的乙烯/C_3-C_8α烯烃共聚物可使用例如金属茂催化剂或限定几何构型催化剂的单一位点催化剂来制成,且典型地具有75℃、或80℃、或85℃到90℃、或100℃、或105℃的熔点。

[0085] 说明性均匀支化的乙烯/C_3-C_8α烯烃共聚物包括乙烯/丙烯、乙烯/丁烯、乙烯/1-己烯和乙烯/1-辛烯。

[0086] 可商购均匀支化的乙烯/C_3-C_8α烯烃共聚物的非限制性实例包括均匀支化的线性乙烯-α烯烃共聚物(例如,三井石化有限公司(Mitsui Petrochemicals Company Limited)的TAFMER®和埃克森化学公司(Exxon Chemical Company)的EXACT®),和均匀支化的大体上线性的乙烯-α-烯烃聚合物(例如,可购自陶氏化学公司的AFFINITY和ENGAGE聚乙烯)。示范性互聚物为可商购自陶氏化学公司的ENAGE 8480。

[0087] 在一实施例中,涂层包括乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物,术语“乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物”是指由乙烯和一种可共聚C_4-C_8α-烯烃共聚单体以聚合形式(和任选的添加剂)组成的乙烯/C_4-C_8α-烯烃多嵌段共聚物,所述聚合物的特征为化学或物理特性不同的两种聚合单体单元的多个嵌段或链段,所述嵌段以线性方式接合(或共价键结),即包含相对于聚合烯系官能团端对端接合的化学上有区别的单元的聚合物。乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物包括具有两个嵌段(二嵌段)和多于两个嵌段(多嵌段)的嵌段共聚物。C_4-C_8α-烯烃是选自丁烯、己烯和辛烯。乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物不含或另外不包括苯乙烯(即无苯乙烯)和/或乙烯基芳香族单体和/或共轭二烯。当提及共聚物中的“乙烯”或“共聚单体”的量时,应理解这是指其聚合单元。在一些实施例中,乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物可由下式表示:(AB)n;其中n为至少1,优选地大于1的整数,例如2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100或更大,“A”

表示硬嵌段或链段，且“B”表示软嵌段或链段。A和B以大体上线性的方式或以与大体上分支或大体上星形的方式相对的线性方式连接或共价键结。在其它实施例中，A嵌段和B嵌段沿聚合物链随机分布。换句话说，嵌段共聚物通常不具有如下结构：AAA-AA-BBB-BB。在一实施例中，乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物不具有包含不同共聚单体的第三类型的嵌段。在另一实施例中，嵌段A和嵌段B中的每一个具有大体上随机分布于嵌段内的单体或共聚单体。换句话说，嵌段A和嵌段B均不包含两个或多于两个具有独特组成的子链段(或子嵌段)，例如具有与嵌段的其余部分大体上不同组成的端部链段。

[0088] 优选地，乙烯构成整个乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物的大部分重量分数，即，乙烯构成整个乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物的至少50wt％。更优选地，乙烯构成至少60wt％、或至少70wt％或至少80wt％，其中整个乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物的大体剩余部分包含C_4-C_8α-烯烃共聚单体。在一实施例中，乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物含有50wt％、或60wt％、或65wt％到80wt％、或85wt％、或90wt％的乙烯。对于许多乙烯/辛烯多嵌段共聚物，组成包含大于整个乙烯/辛烯多嵌段共聚物的80wt％的乙烯含量和为整个多嵌段共聚物的10wt％到15wt％、或15wt％到20wt％的辛烯含量。

[0089] 乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物包括不同量的“硬”链段和“软”链段。“硬”链段为其中乙烯以聚合物的重量计大于90wt％、或95wt％、或大于95wt％、或大于98wt％、高达100wt％的量存在的聚合单元嵌段。换句话说，硬链段中的共聚单体含量(除乙烯以外的单体的含量)以聚合物的重量计小于10wt％、或5wt％、或小于5wt％、或小于2wt％，且可低至零。在一些实施例中，硬链段包括所有或大体上所有衍生自乙烯的单元。“软”链段为其中共聚单体含量(除乙烯以外的单体的含量)以聚合物的重量计大于5wt％、或大于8wt％、大于10wt％、或大于15wt％的聚合单元嵌段。在一实施例中，软链段中的共聚单体含量大于20wt％、或大于25wt％、或大于30wt％、或大于35wt％、或大于40wt％、或大于45wt％、或大于50wt％、或大于60wt％，且可高达100wt％。

[0090] 在一实施例中，软链段可以乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物的总重量的1wt％、或5wt％、或10wt％、或15wt％、或20wt％、或25wt％、或30wt％、或35wt％、或40wt％、或45wt％、或55wt％、或60wt％、或65wt％、或70wt％、或75wt％、或80wt％、或85wt％、或90wt％、或95wt％、或99wt％存在于乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物中。相反地，硬链段可以类似范围存在。软链段重量％和硬链段重量％可基于从DSC或NMR获得的数据来计算。此类方法和计算公开于例如USP7,608,668中，其公开内容以全文引用的方式并入本文。确切地说，硬链段和软链段重量百分比以及共聚单体含量可如USP 7,608,668的第57列到第63列所描述来测定。

[0091] 乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物包含两个或多于两个以线性方式接合(或共价键结)的化学上不同的区域或链段(称为“嵌段”)，即，其含有相对于聚合烯系官能团端对端、而非以侧接或接枝方式接合的化学上有区别的单元。在一实施例中，所述嵌段在以下方面不同：所并入的共聚单体的量或类型、密度、结晶度、可归因于此组成的聚合物的微晶尺寸、立体异构性(等规或间规)的类型或程度、区域规则性或区域不规则性、支化量(包括长链支化或超支化)、均质性或任何其它化学或物理特性。相比于现有技术的嵌段互聚物(包括通过连续单体加成、流变催化剂或阴离子聚合技术产生的互聚物)，本发明乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物的特征为两种聚合物多分散性(PDI或Mw/Mn或MWD)的独特分布、多分散嵌段长度分布和/

或多分散嵌段数目分布,其在一实施例中归因于其制备中所使用的穿梭剂与多种催化剂组合的作用。

[0092] 在一实施例中,乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物是在连续工艺中产生且具有1.7到3.5、或1.8到3、或1.8到2.5、或1.8到2.2的多分散指数(Mw/Mn)。当在分批或半分批工艺中产生时,乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物具有1.0到3.5、或1.3到3、或1.4到2.5、或1.4到2的Mw/Mn。

[0093] 另外,乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物具有拟合舒尔茨-弗洛里分布(Schultz-Flory distribution)而非泊松分布(Poisson distribution)的PDI(或Mw/Mn)。本发明乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物具有多分散嵌段分布以及多分散嵌段尺寸分布两者。这导致形成具有改进且可识别的物理特性的聚合物产物。多分散嵌段分布的理论益处先前已在Potemkin,《物理评论E(Physical Review E)》(1998)57(6),第6902-6912页和Dobrynin,《化学物理学杂志(J.Chem.Phvs.)》(1997)107(21),第9234-9238页中进行模型化且论述。

[0094] 在一实施例中,本发明乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物具有最大可能的嵌段长度分布。

[0095] 合适的乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物的非限制性实例公开于美国专利第7,608,668号中,其全部内容以引用的方式并入本文中。

[0096] 在一实施例中,乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物具有硬链段和软链段,不含苯乙烯,仅由(i)乙烯和(ii)C_4-C_8α-烯烃(和任选的添加剂)组成,且定义为具有1.7到3.5的Mw/Mn,以摄氏度为单位的至少一个熔点Tm和以克/立方厘米为单位的密度d,其中Tm和d的数值对应于以下关系式:

[0097] $Tm>-2002.9+4538.5(d)-2422.2(d)^2$,

[0098] 其中密度d为0.850g/cc、或0.860g/cc、或0.870g/cc到0.875g/cc、或0.877g/cc、或0.880g/cc、或0.890g/cc;且熔点Tm为110℃、或115℃、或120℃到122℃、或125℃、或130℃、或135℃。

[0099] 在一实施例中,乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物为乙烯/1-辛烯多嵌段共聚物(仅由乙烯和辛烯共聚单体组成)且具有以下特性中的一个、一些或全部:

[0100] (i)Mw/Mn为1.7、或1.8到2.2、或2.5、或3.5;和/或

[0101] (ii)密度为0.850g/cc、或0.860g/cc、或0.865g/cc、或0.870g/cc到0.877g/cc、或0.880g/cc、或0.900g/cc;和/或

[0102] (iii)熔点Tm为115℃、或118℃、或119℃到120℃、或122℃、或125℃;和/或

[0103] (iv)熔融指数(MI)为0.1g/10min、或0.5g/10min到1.0g/10min、或2.0g/10min、或5g/10min、或10g/10min、或50g/10min;和/或

[0104] (v)50wt%到85wt%的软链段和40wt%到15wt%硬链段;和/或

[0105] (vi)软链段中含10mol%、或13mol%、或14mol%、或15mol%到16mol%、或17mol%、或18mol%、或19mol%、或20mol%的C_4-C_{12}α-烯烃;和/或

[0106] (vii)硬链段中含0.5mol%、或1.0mol%、或2.0mol%、或3.0mol%到4.0mol%、或5.0mol%、或6.0mol%、或7.0mol%、或9.0mol%辛烯;和/或

[0107] (viii)如根据ASTM D 1708所测量,在300%min^{-1}变形速率下在21℃下,弹性恢复(Re)为50%、或60%到70%、或80%、或90%;和/或

[0108] (ix)多分散嵌段分布和多分散嵌段尺寸分布。

[0109] 在一实施例中,乙烯/α-烯烃多嵌段共聚物为乙烯/辛烯多嵌段共聚物。乙烯/辛烯

多嵌段共聚物以商品名INFUSE™出售，可从美国密歇根州米德兰(Midland,Michigan,USA)的陶氏化学公司购得。

[0110] C.连接层

[0111] 本发明的织物层压材料包括连接层。连接层安置在织物片材与涂层之间，或另外位于织物片材与涂层之间。换句话说，织物片材安置在连接层的第一表面上，并且涂层安置在连接层的相对第二表面上。

[0112] 连接层含有至少50wt％的CBC和任选的掺合物组分。术语“结晶嵌段复合物”(“CBC”)是指含有三种组分的聚合物：

[0113] (i)结晶乙烯基聚合物(CEP)(在本文中也称为软聚合物)；

[0114] (ii)结晶α-烯烃基聚合物(CAOP)(在本文中也称为硬聚合物)；和

[0115] (iii)嵌段共聚物，其包含结晶乙烯嵌段(CEB)和结晶α-烯烃嵌段(CAOB)；

[0116] 其中嵌段共聚物的CEB与嵌段复合物的组分(i)的CEP具有相同组成，并且嵌段共聚物的CAOB与嵌段复合物的组分(ii)的CAOP具有相同组成。另外，CEP与CAOP的量之间的组成分配将基本上与嵌段共聚物中的相应嵌段之间的组成分配相同。当以连续工艺生产时，CBC具有1.7、或1.8到3.5、或5、或10，或15的多分散指数(PDI)。这类CBC描述于例如2011年12月22日公开的美国专利申请公开第2011/0313106号、第2011/0313108号和第2011/0313108号以及2014年3月20日公开的PCT公开第WO2014/043522A1号中，关于CBC的描述、制备CBC的工艺和分析CBC的方法，其每一个以引用的方式并入本文。

[0117] 结晶乙烯基聚合物(CEP)含有至少90mol％聚合乙烯单元，其中任何共聚单体含量为10mol％或更低、或0mol％到5mol％、或7mol％、或10mol％。结晶乙烯基聚合物具有相应的熔点，其为75℃及更高、或90℃及更高、或100℃及更高。

[0118] 结晶α-烯烃基聚合物(CAOP)是含有聚合α-烯烃单元的高度结晶聚合物，其中单体(例如丙烯)以结晶α-烯烃基聚合物(丙烯)的总重量计大于90mol％、或大于93mol％、或大于95mol％、或大于98mol％的量存在。在一实施例中，聚合α-烯烃单元为聚丙烯。CAOP中的共聚单体(例如，乙烯)含量小于10mol％、或小于7mol％、或小于5mol％、或小于2mol％。具有丙烯结晶度的CAOP具有相应的熔点，其为80℃及更高、或100℃及更高、或115℃及更高、或120℃及更高。在一实施例中，CAOP包含全部或大体上全部的丙烯单元。

[0119] 可用于CAOP中的其它合适的α-烯烃单元(除丙烯外)的非限制性实例为含有4到10个碳原子的那些单元，例如1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和1-辛烯。合适的二烯烃的非限制性实例包括异戊二烯、丁二烯、1,4-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、二环戊二烯、亚甲基-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯等，以及含有前述α-烯烃单元中的至少一个的组合。

[0120] CBC的嵌段共聚物含有乙烯嵌段(例如，结晶乙烯嵌段(CEB))和结晶α-烯烃嵌段(CAOB)。在结晶乙烯嵌段(CEB)中，乙烯单体以CEB的摩尔总量计大于90mol％，或大于93mol％，或大于95mol％，或大于90mol％的量存在。在一实施例中，结晶乙烯嵌段(CEB)聚合物为聚乙烯。聚乙烯以CEB的摩尔总量计大于90mol％，或大于93mol％，或大于95mol％的量存在。如果CEB中存在任何共聚单体，那么其以CEB的摩尔总量计小于10mol％，或小于5mol％的量存在。

[0121] CAOB包括与含有4到10个碳原子的其它α-烯烃单元共聚的聚丙烯嵌段。上文提供

了合适的α-烯烃的非限制性实例。聚丙烯以CAOB的摩尔总量计大于或等于90mol％，或大于93mol％，或大于95mol％的量存在于CAOB中。CAOB中的共聚单体含量以CAOB的摩尔总量计小于10mol％，或小于7mol％，或小于5mol％。具有丙烯结晶度的CAOB具有相应的熔点，其为80℃及更高，或100℃及更高，或115℃及更高，或120℃及更高。在一实施例中，CAOB包含全部或大体上全部的丙烯单元。

[0122] 在一实施例中，CBC含有丙烯、1-丁烯或4-甲基-1-戊烯和一种或多种共聚单体。在另一实施例中，CBC含有呈聚合形式的丙烯和乙烯和/或一种或多种C_{4-20}α烯烃共聚单体，和/或一种或多种另外的可共聚合共聚单体，或CBC含有4-甲基-1戊烯和乙烯和/或一种或多种C_{4-20}α烯烃共聚单体，或CBC含有1-丁烯和乙烯、丙烯和/或一种或多种C_5-C_{20}α烯烃共聚单体和/或一种或多种另外的可共聚合共聚单体。另外合适的共聚单体是选自二烯烃、环状烯烃和环状二烯烃、卤化乙烯基化合物和亚乙烯基芳香族化合物。在一实施例中，单体为丙烯且共聚单体为乙烯。

[0123] CBC中的共聚单体含量可使用任何合适的技术来测量，例如基于核磁共振(NMR)光谱的技术。

[0124] 在一实施例中，CBC具有大于100℃、或大于120℃、或大于125℃的熔点Tm。在一实施例中，Tm在100℃、或120℃、或125℃到220℃、或250℃的范围内。在一实施例中，CBC具有0.1g/10min到30g/10min，或50g/10min、或1000g/10min的熔体流动速率(MFR)。

[0125] 在一实施例中，CBC具有10,000g/mol、或35,000g/mol、或50,000g/mol到200,000g/mol、或300,000g/mol、或1,000,000g/mol、或2,500,000g/mol的重量平均分子量(Mw)。

[0126] 在一实施例中，CBC具有大于零、或0.1、或0.2、或0.3到0.4、或0.5、或0.6、或0.7、或0.8、或0.9、或1.0的结晶嵌段复合物指数(CBCI)。在另一实施例中，CBC具有0.4、或0.5到0.6、或0.7、或0.8的CBCI。

[0127] 在一实施例中，以结晶嵌段复合物的总重量计，CBC含有(i)0.5wt％到79wt％、或95wt％CEP；(ii)0.5wt％到79wt％、或95wt％CAOP；和(iii)5wt％、或50wt％到99wt％的嵌段共聚物。

[0128] CEP、CAOP和嵌段共聚物的重量百分比的总和等于100％。

[0129] 在一实施例中，CBC的嵌段共聚物含有5wt％、或10wt％、或25wt％、或30wt％到70wt％、或75wt％、或90wt％、或95wt％的结晶乙烯嵌段(CEB)；和95wt％、或90wt％、或75wt％、或70wt％到30wt％、或25wt％、或10wt％、或5wt％的结晶α-烯烃嵌段。

[0130] 在一实施例中，CBC含有(i)CEP，即结晶乙烯/丙烯共聚物(CEP)；(ii)CAOP，即等规结晶丙烯均聚物(iPP)；和(iii)含有iPP嵌段(CAOB)和EP嵌段(CEB)的嵌段共聚物；其中嵌段共聚物包括具有式(2)的二嵌段：(CEP)-(iPP)式(2)。

[0131] 在一实施例中，以CBC的总重量计，CBC含有：

[0132] (i)0.5wt％、或10wt％、或20wt％，或30wt％到40wt％、或50wt％、或60wt％、或70wt％、或79wt％、或95wt％的CEP；

[0133] (ii)0.5wt％、或10wt％、或20wt％、或30wt％到40wt％、或50wt％、或60wt％、或70wt％、或79wt％、或95wt％的iPP；和

[0134] (iii)5wt％、或10wt％、或25wt％、或30wt％、或50wt％到70wt％、或80wt％、或

90wt％、或95wt％、或99wt％的嵌段共聚物;且

[0135] 结晶嵌段复合物具有以下特性中的一个、一些或全部:

[0136] (a)以CEP的总重量计,CEP含有85wt％、或89wt％到92wt％、或95wt％、或99wt％的乙烯和互余量的丙烯,或1wt％、或5wt％、或8wt％到11wt％、或15wt％的丙烯;和/或

[0137] (b)以iPP的总重量计,iPP含有100wt％、或99.5wt％、或99wt％到95wt％、或90wt％、或85wt％、或80wt％、或75wt％、或70wt％、或65wt％、或60wt％、或55wt％的丙烯;和互余量的乙烯,或0wt％、或0.5wt％到1wt％、或5wt％、或10wt％、或15wt％、或20wt％、或25wt％、或30wt％、或35wt％、或40wt％、或45wt％的乙烯;和/或

[0138] (c)以嵌段共聚物的总重量计,嵌段共聚物含有5wt％、或10wt％、或25wt％、或30wt％到50wt％、或70wt％、或75wt％、或90wt％、或95wt％的EB和互余量或95wt％、或90wt％、或75wt％、或70wt％、或50wt％到30wt％、或25wt％、或10wt％、或5wt％的iPP嵌段,和/或;

[0139] (d)CBCI为0.4、或0.5到0.6、或0.7、或0.8;和/或

[0140] (e)熔体流动速率(MFR)为0.1g/10min、或5g/10min、或10g/10min、或15g/10min、或20g/10min、或23g/10min到40g/10min、或50g/10min、或1000g/10min;和/或

[0141] (f)重量平均分子量(Mw)为50,000g/mol、或70,000g/mol、或80,000g/mol、或100,000g/mol到130,000g/mol、或150,000g/mol、或200,000g/mol、或300,000g/mol、或500,000g/mol、或1,000,000g/mol;和/或

[0142] (g)Mw/Mn为1.0、或1.5、或2.0、或2.5、或3.0、或3.5、或3.7、或3.8、或4.0到4.3、或4.5、或5.0;和/或

[0143] (h)熔化热(或熔化焓)为20J/g、或25J/g、或30J/g、或35J/g、或50J/g、或60J/g、或70J/g、或75J/g、或80J/g、或85J/g、或90J/g、或92J/g到100J/g、或110J/g、或115J/g、或125J/g;和/或

[0144] (i)结晶温度Tc为70℃、或75℃、或80℃、或85℃、或90℃到95℃、或100℃;和/或

[0145] (j)第一峰值Tm为100℃、或110℃、或120℃、或130℃到136℃、或140℃、或145℃、或150℃;和/或

[0146] (k)第二峰值Tm为90℃、或95℃、或100℃、或103℃到105℃、或110℃、或115℃、或120℃、或125℃、或130℃、或140℃、或150℃;和/或

[0147] (l)以CBC的总重量计,总乙烯含量为20wt％、或25wt％、或28wt％到47wt％、或50wt％、或55wt％、或60wt％、或70wt％。

[0148] 应理解,每一种复合物组分中且本文所公开的包括前述复合物组分的掺合物中的各组分的总和为100wt％。

[0149] 应理解,本文所公开的每一种聚合物(包括前述聚合物)中的各组分的总和为100mol％。

[0150] D.任选的添加剂

[0151] 织物片材和/或涂层和/或连接层可包括一种或多种任选的添加剂。合适添加剂的非限制性实例包括塑化剂、油、稳定剂、抗氧化剂、颜料、染料、防粘连添加剂、聚合物添加剂、消泡剂、防腐剂、增稠剂、流变改质剂、保湿剂、阻燃剂、填料、溶剂、成核剂、表面活性剂、螯合剂、胶凝剂、加工助剂、中和剂、阻燃剂、荧光剂、增容剂、抗微生物剂、水和其组合。

[0152] E.织物层压材料

[0153] 本发明的织物层压材料包括由丙烯基聚合物织物构成的织物片材、由一种或多种乙烯基聚合物构成的涂层，和安置在织物片材与涂层之间的连接层。织物层压材料的剥离力为20N/15mm到40N/15mm(峰值负荷)。织物层压材料的总厚度为1.25mm、或1.7mm、或1.9mm到2.0mm、或2.3mm、或2.5mm。

[0154] 在一实施例中，织物层压材料包括由丙烯均聚物织物构成的织物片材。涂层为由(i)乙烯/C_4-C_8α烯烃多嵌段共聚物和乙烯/C_4-C_8α烯烃共聚物(即非嵌段共聚物)构成的掺合物。连接层为由(i)至少50wt％的CBC(以连接层的总重量计)和(ii)乙烯/C_4-C_8α烯烃共聚物(即非嵌段共聚物)构成的掺合物。CBC的CBCI为0.4、或0.5到0.6、或0.7、或0.8。织物层压材料具有20N/15mm、或25N/15mm、或30N/15mm到35N/15mm、或40N/15mm的剥离力(峰值负荷)。

[0155] 在一实施例中，织物层压材料包括由丙烯均聚物织物构成的织物片材。涂层为由(i)乙烯/C_4-C_8α烯烃多嵌段共聚物和乙烯/C_4-C_8α烯烃共聚物(即非嵌段共聚物)构成的掺合物。连接层为仅由CBC构成的掺合物。CBC的CBCI为0.4、或0.5到0.6、或0.7、或0.8。织物层压材料具有20N/15mm、或25N/15mm、或30N/15mm到35N/15mm、或40N/15mm的剥离力(峰值负荷)。

[0156] 在一实施例中，织物层压材料包括由丙烯均聚物织物构成的织物片材。涂层为仅由乙烯/C_4-C_8α烯烃多嵌段共聚物构成的掺合物。连接层为由(i)至少50wt％的CBC(以连接层的总重量计)和(ii)乙烯/C_4-C_8α烯烃共聚物(即非嵌段共聚物)构成的掺合物。CBC的CBCI为0.4、或0.5到0.6、或0.7，或0.8。织物层压材料具有20N/15mm、或25N/15mm、或30N/15mm到35N/15mm、或40N/15mm的剥离力(峰值负荷)。

[0157] 在一实施例中，织物层压材料包括由丙烯均聚物织物构成的织物片材。涂层为仅由乙烯/C4-C_8α烯烃多嵌段共聚物构成的掺合物。连接层仅由CB构成。CBC的CBCI为0.4、或0.5到0.6、或0.7、或0.8。织物层压材料具有20N/15mm、或25N/15mm、或30N/15mm到35N/15mm、或40N/15mm的剥离力(峰值负荷)。

[0158] 在一实施例中，织物层压材料包括由丙烯均聚物织物构成的织物片材。涂层为仅由乙烯/C_4-C_8α烯烃共聚物(即非嵌段共聚物)构成。连接层为由(i)至少50wt％的CBC(以连接层的总重量计)和(ii)乙烯/C_4-C_8α烯烃共聚物(即非嵌段共聚物)构成的掺合物。CBC的CBCI为0.4、或0.5到0.6、或0.7、或0.8。织物层压材料具有20N/15mm、或25N/15mm、或30N/15mm到35N/15mm、或40N/15mm的剥离力(峰值负荷)。

[0159] 在一实施例中，织物层压材料包括由丙烯均聚物织物构成的织物片材。涂层为仅由乙烯/C_4-C_8α烯烃共聚物(即非嵌段共聚物)构成。连接层仅由CBC构成。CBC的CBCI为0.4、或0.5到0.6、或0.7、或0.8。织物层压材料具有20N/15mm、或25N/15mm、或30N/15mm到35N/15mm、或40N/15mm的剥离力(峰值负荷)。

[0160] 本发明织物层压材料的适合应用的非限制性实例包括防水布、散装谷物覆盖物、建筑防水布、顶板、窗帘、槽衬、池塘和水库衬里、粗布、罐衬、防水层、土工膜、地面盖板、(印刷和未印刷的)横幅和其任何组合。

[0161] 现将在以下实例中详细描述本公开的一些实施例。

[0162] 实例

[0163] 用于生产制品的材料提供于下表1中。

[0164] 表1.起始材料。

[0165]

树脂	MFR	密度		来源
CBC1	9.5	0.905	50/50，92% C2 于 EP 中	陶氏化学公司
CBC2	6.6	0.895	40/60，92% C2 于 EP 中，9% C2 于 iPP 中	陶氏化学公司
树脂	MI	密度		
INFUSE 9010	0.5	0.877	烯烃嵌段共聚物	陶氏化学公司
ENGAGE 7467	1.2	0.862	乙烯/丁烯无规共聚物	陶氏化学公司
ENGAGE 8480	1	0.902	乙烯/辛烯无规共聚物	陶氏化学公司
ENGAGE 8100	1	0.870	乙烯/辛烯无规共聚物	陶氏化学公司
PP 织物片材	MI	密度	UV 稳定的丙烯均聚物，密闭网，8.0 × 8.5 纱线/厘米，纱线尺寸 1000 丹尼尔	盖尔太平洋（Gale Pacific）

[0166] 以类似方式生产CBC1和CBC2。在下表2的反应条件下制备CBC2。催化剂为([[rel-2',2"'-[(1R,2R)-1,2-环己烷二基双(亚甲基氧基-O)]双[3-(9H-咔唑-9-基)-5-甲基[1,1'-联苯]-2-醇根基-O]](2-)]二甲基铪)。共催化剂-1为四(五氟苯基)-硼酸的甲基二(C14-18烷基)铵盐的混合物，其通过长链三烷基胺(Armeen™M2HT，可购自阿克苏-诺贝尔公司(Akzo-Nobel,Inc.))、基本上如美国专利第5,919,983号实例2中所公开的购自Boulder Scientific的HCl与Li[B(C6F5)4]的反应来制备且不经进一步纯化即使用。共催化剂-2为改质的甲基铝氧烷(MMAO)，其购自阿克苏诺贝尔并且不经进一步纯化即可使用。"DEZ"是指链穿梭剂二乙基锌。

[0167] 表2

[0168]

材料	CBC2	
反应器	第一反应器	第二反应器
反应器控制温度（℃）	152	130
溶剂进料（lb/hr）	273	141
丙烯进料（lb/hr）	2.67	48.4
乙烯进料（lb/hr）	33.2	4.1
氢进料（SCCM）	0	0
反应器丙烯浓度（g/L）	0.25	2.74
催化剂效率（gPoly/gM）*1.0E6	0.27	0.32
催化剂流速（lb/hr）	0.66	0.79
催化剂浓度（ppm）	200	200
共催化剂-1 流速（lb/hr）	0.94	1.12
共催化剂-1 浓度（ppm）	1400	1400
共催化剂-2 流速（lb/hr）	0.91	0.18
共催化剂-2 浓度（ppm）	1993	1993
DEZ 流速（lb/hr）	1.45	0
DEZ 浓度（ppm）	30000	0

[0169] CBC1和CBC2的特性提供于下表3到4中。

[0170] 表3

[0171]

	MFR (230℃/2.16 kg) (g/10 min)	从 HTLC 分离的 wt% PP	Mw (kg/mol)	Mw/Mn	总重量% C_2 (NMR)	Tm (℃) 峰值 1/ 峰值 2	Tc (℃)	熔融焓 (J/g)
CBC 1	9.5	19.9	104	2.73	47.6	108 (130)	88	95
CBC 2	6.6	21.0 *	119	3.08	42.9	107	87	87

[0172] *通过TGIC测定

[0173] 表4

[0174]

	wt% EP	wt% iPP	EP 中的 wt% C_2	iPP 中的 wt% C_2	CBCI	BCI	EP 中的 mol% C_2	iPP 中的 mol% C_2
CBC 1	50	50	92	0.5	0.549	N/A	94.5	0.7
CBC 2	40	60	92	9.0	0.639	N/A	94.5	12.9

[0175] 1.结晶嵌段复合物指数(CBCI)计算

[0176] 在假设二嵌段中CEB与CAOB的比率与整个CBC中乙烯与α-烯烃的比率相同的情况下,CBCI提供对CBC内嵌段共聚物的量的估计。基于对如说明书中所描述通过链穿梭催化形成二嵌段的个别催化剂动力学和聚合机制的理解,此假设对于这些统计CBC共聚物是有效的。此CBCI分析表明,分离的PP的量小于聚合物为丙烯均聚物(在这些实施例中为CAOP)和聚乙烯(在这些实施例中为CEP)的简单掺合物时的量。因此,如果聚合物仅仅为聚丙烯和聚乙烯的掺合物,那么聚乙烯级分含有可观量的丙烯,否则不存在丙烯。为解释这种“额外的丙烯”,可以进行质量平衡计算以根据通过HTLC分离的聚丙烯和聚乙烯级分的量和每一种级分中存在的wt%丙烯来估计CBCI。CBC1和CBC2的相应CBCI计算提供于表5中。

[0177] 表5

[0178]

生产线	变量	来源	CBC 1	CBC2
1	总的 wt% C3	测量的	52.400	57.100
2	PP 嵌段/聚合物中的 wt% C3	测量的	99.000	91.000
3	PE 嵌段/聚合物中的 wt% C3	测量的	10.500	10.000
4	(嵌段或聚合物中的) PP 重量分数	以下等式 2	0.500	0.581
5	(嵌段或聚合物中的) PE 重量分数	1-生产线 4	0.500	0.419
	对 HTLC 分离的分析			
6	分离 PP 的重量分数	测量的	0.199	0.210
7	PE 级分的重量分数	测量的	0.801	0.790
8	PE-级分中的 wt% C3	以下等式 4	40.823	48.100
9	在 PE 级分中的 PP-二嵌段重量分数	以下等式 6	0.343	0.470
10	PE 级分中的 PE 重量分数	1-生产线 10	0.657	0.530
11	PE 级分中的二嵌段重量分数	10/生产线 4	0.685	0.809
12	CBCI	以下等式 7	0.549	0.639

[0179] 参考以上表3到表5,通过首先根据以下等式1测定聚合物中每一种组分的丙烯重量百分比的总和来测量CBCI,其得到(整个聚合物的)丙烯/C_3的总重量%。此质量平衡等式可用于量化嵌段共聚物中存在的PP和PE的量。此质量平衡等式也可用于量化二元掺合物中PP和PE的量或延伸到三元或n元组分掺合物。对于CBC1和CBC2,PP或PE的总量包括在嵌段共聚物中存在的嵌段和未结合的PP和PE聚合物内。

[0180] $wt\%C_{3总}=w_{PP}(wt\%C_{3PP})+w_{PE}(wt\%C_{3PE})$ 等式1

[0181] 其中w_{PP}为聚合物中PP的重量分数;w_{PE}为聚合物中PE的重量分数;wt%C_{3PP}为PP组分或嵌段中丙烯的重量百分比;且wt%C_{3PE}为PE组分或嵌段中丙烯的重量百分比。

[0182] 应注意,丙烯(C_3)的总重量百分比是由C^{13} NMR或一些其它组成测量法来测量,其表示整个聚合物中存在的C_3的总量。PP嵌段中的丙烯重量百分比(wt%C_{3PP})设定为100(如果适用)或如果以其它方式根据其DSC熔点、NMR测量或其它组成估计得知,则可以将所述值代入其位置。类似地,PE嵌段中的丙烯重量百分比(wt%C_{3PE})设定为100(如果适用)或如果以其它方式根据其DSC熔点、NMR测量或其它组成估计得知知道,则可以将所述值代入其位置。C_3的重量百分比展示于表5中。

[0183] 基于等式1,可以根据聚合物中测量的总C_3的质量平衡使用等式2计算聚合物中存在的PP的总重量分数。替代地,也可以根据聚合期间单体和共聚单体消耗的质量平衡来估计。总之,这表示聚合物中存在的PP和PE的量,无论其是否存在于未结合组分中或存在于嵌段共聚物中。对于常规掺合物,PP的重量分数和PE的重量分数对应于存在的PP和PE聚合物的单独量。对于CBC,假设PP与PE的重量分数的比率也对应于此统计嵌段共聚物中存在的PP与PE之间的平均嵌段比率。

[0184] $$w_{PP}=\frac{wt\%C_{3\,总}-wt\%C_{3\,PE}}{wt\%C_{3\,PP}-wt\%C_{3\,PE}}$$ 等式2

[0185] 其中w_{PP}为聚合物中PP的重量分数;wt%C_{3PP}为PP组分或嵌段中丙烯的重量百分比;且wt%C_{3PE}为PE组分或嵌段中丙烯的重量百分比。

[0186] 为估计CBC中嵌段共聚物(二嵌段)的量,应用等式3到5,并且使用通过HTLC分析测量的分离PP的量来测定二嵌段共聚物中存在的聚丙烯的量。在HTLC分析中首先分离的量表示‘未结合PP’,且其组成代表二嵌段共聚物中存在的PP嵌段。通过将等式3左侧中的整个聚合物的C_3总重量百分比和PP的重量分数(由HTLC分离)和PE的重量分数(由HTLC分离)代入等式3的右侧,可以使用等式4和5来计算PE级分中C_3的重量百分比。PE级分被描述为从未结合PP中分离的级分并且含有二嵌段和未结合PE。假设分离PP的组成与如先前所述的PP嵌段中的丙烯重量百分比相同。

[0187] wt% $C_{3总}$=$w_{经分离PP}$(wt%C_{3PP})+$w_{PE-级分}$(wt%$C_{3PE-级分}$) 等式3

[0188] $$wt\%C_{3\,PE-级分}=\frac{wt\%C_{3\,总}-w_{经分离PP}(wt\%C_{3\,PP})}{w_{PE-fraction级分}}$$ 等式4

[0189] $w_{PE-级分}$=1-$w_{经分离PP}$ 等式5

[0190] 其中$w_{经分离PP}$为来自HTLC的分离PP的重量分数;$w_{PE-级分}$为从HTLC分离的PE的重量分数,含有二嵌段和未结合PE;wt%C_{3PP}为PP中丙烯的wt%;其也为PP嵌段和未结合PP中存在的相同量的丙烯;wt%$C_{3PE-级分}$为由HTLC分离的PE级分中的丙烯的wt%;且wt%$C_{3总}$为整个聚合物中丙烯的总wt%。

[0191] 来自HTLC的聚乙烯级分中的C_3wt%量表示嵌段共聚物级分中存在的丙烯的量,其高于‘未结合聚乙烯’中存在的量。考虑到聚乙烯级分中存在的‘额外’丙烯,PP存在于此级分中的唯一方式为PP聚合物链必须连接到PE聚合物链(否则其将与由HTLC分离的PP级分分离)。因此,PP嵌段保持与PE嵌段吸附在一起直到分离出PE级分。

[0192] 使用等式6计算二嵌段中存在的PP的量。

[0193] $$w_{PP-二嵌段}=\frac{wt\%C_{3\,PE-级分}-wt\%C_{3\,PE}}{wt\%C_{3\,PP}-wt\%C_{3\,PE}}$$ 等式6

[0194] 其中wt％$C_{3PE-级分}$为通过HTLC分离的PE级分中丙烯的wt％(等式4)；wt％C_{3PP}为PP组分或嵌段(先前定义)中丙烯的wt％；wt％C_{3PE}为PE组分或嵌段(先前定义)中丙烯的wt％；且$w_{PP-二嵌段}$为通过HTLC与PE-级分分离的二嵌段中PP的重量分数。

[0195] 通过假设PP嵌段与PE嵌段的比率与整个聚合物中存在的PP与PE的总比率相同，可估算此PE级分中存在的二嵌段的量。举例来说，如果整个聚合物中PP与PE的总比率为1:1，那么假设二嵌段中PP与PE的比率也为1:1。因此，PE级分中存在的二嵌段的重量分数将为二嵌段中PP的重量分数($w_{PP-二嵌段}$)乘以二。另一种计算方法是将二嵌段中PP的重量分数($w_{PP-二嵌段}$)除以整个聚合物中PP的重量分数(等式2)。

[0196] 为进一步估计整个聚合物中存在的二嵌段的量，将PE级分中二嵌段的估计量乘以由HTLC测量的PE级分的重量分数。为估计结晶嵌段复合物指数，通过等式7来测定二嵌段共聚物的量。为估计CBCI，使用等式6计算的PE级分中的二嵌段的重量分数除以PP的总重量分数(如等式2中所计算)，且随后乘以PE级分的重量分数。

[0197] 3.织物层压材料的生产

[0198] 连接层的铸膜生产：

[0199] 在配备有三个单螺杆挤压机的Dr.Collin共挤压铸造膜生产线上生产2密耳(50μm)厚度的单层铸造膜(连接层)。加工温度设定在约220℃。产量约为6千克/小时。膜获取速率为10m/min。对于由CBC1/ENGAGE 8100(80/20)掺合物制成的膜，在膜挤压之前对材料进行干燥掺合。

[0200] 压延试验在ZE 25双螺杆直接挤压生产线上进行。材料进料概念展示于图1中。

[0201] 如图1所示，将连接层的单层膜与织物片材(来自表1)一起馈入三辊450mm实验室压延机的第一压延机间隙中。在连接层的自由表面上，同时将顶部涂层材料从300mm宽的薄膜模具馈入第一压延机间隙，作为直接挤压的熔体。薄膜模具设置在1mm的模具开口处，通过在间隙中下拉且压延，得到总体结构为0.75mm的最终片材厚度。表6(在下文)列出直接挤压实验的挤压机和压延机设置。

[0202] 材料进料概念展示于图1中。

[0203] 表6提供直接挤压加工条件。

[0204] 表6

[0205]

挤压机																						
温度设置[℃]											挤压条件						压延机				
21	22	23	24	25	26	27	28	轮缘	适配器	模具	熔融温度(℃)	熔体压力[bar]	螺杆速度(rpm)	总产量[kg/h]	机器扭矩[%]	模具间隙(mm)	牵引[m/min]	第1辊温度[℃]	第2辊温度[℃]	第3辊温度[℃]	复合物厚度[μm]
40	180	210	210	210	210	210	210	210	210	210	228	120	250	14	84	1	2	50	50	20	750

[0206] 试验程序和结果列于下表7到表9中。表7展示了使用INFUSE9010/ENGAGE 8480的50/50掺合物作为涂层的涂布膜与PP织物之间的剥离力。无连接层的比较例1具有相对低的剥离力。使用CBC1/ENGAGE 8100(80/20)作为连接层，本发明实例1展现出显著增加的剥离强度。连接层对于涂层和PP织物都具有良好的粘合性，这改进了膜与PP织物之间的粘合性。

使用CBC2作为连接层的本发明实例2展现出甚至更高的剥离强度。这可归因于与CBC1相比较低的CBC2熔融温度。

[0207] 表7

[0208]

	PP 织物涂层在压延中的 INTUNE		
实例	比较例 1	本发明例 1	本发明例 2
涂层	INFUSE 9010 / ENGAGE 8480（50/50）		
连接层膜	无连接层	CBC1 / ENGAGE 8100（80/20）	CBC2
PP 织物	GALE PACIFIC PP 织物		
膜与织物之间的剥离力*			
峰值负荷，N/15mm	16.2	21.3	27.2
标准偏差，N/15mm	1.5	0.6	1.4

[0209] *根据ISO 11339(使用15mm宽的条带)

[0210] 表8(在下文)展示了使用100％INFUSE 9010作为涂层的涂布膜与PP织物之间的剥离力。与表6一致，使用CBC1/ENGAGE 8100掺合物作为连接层(本发明例3)，使用CBC2作为连接层(本发明例4)，且使用CBC1作为连接层(本发明例3)，相比于无连接层的比较样品2，所有都展现出更高的剥离力。与比较样品2相比，本发明实例3到5也展示出更高的密封强度。本发明实例3到5中的连接层对于涂层和PP织物都具有良好的粘合性，这了膜与PP织物之间的粘合性。结果，其也改进了热密封强度。

[0211] 表8

[0212]

实例	本发明例 3	本发明例 4	本发明例 5	比较例 2
涂层	INFUSE 9010			
连接层膜	CBC1 / ENGAGE 8100（80/20）	CBC2	CBC1	无连接层
PP 织物	GALE PACIFIC PP 织物			
膜与织物之间的剥离力*				
峰值负荷，N/15mm	25.9	27.4	29.0	21.0
标准偏差，N/15mm	0.8	1.1	1.5	0.5
热密封强度（热密封条件：150℃，4 秒）				
热密封峰值负荷（N/15mm）	207.2	195.9	224.6	110.6
标准偏差峰值负荷（N/15mm）	4.6	8.0	6.9	9.8

[0213] *根据ASTM F904(使用25.4mm宽的条带)

[0214] 表9(在下文)展示使用100％ENGAGE 8480作为涂层的涂布膜与PP织物之间的剥离力。将表9中的比较样品3与表8中的比较样品2进行比较表明ENGAGE 8480与PP织物之间的剥离力(11.1N/15mm)本质上低于INFUSE 9010与PP织物之间的剥离力(21.0N/15mm)。然而，使用CBC1/ENGAGE 8100掺合物作为连接层(本发明例6)，使用CBC2作为连接层(本发明7例)，且使用CBC1作为连接层(本发明例8)，与比较样品3相比，所有都提供更高的剥离力。其中，作为连接层的CBC2提供最高的剥离力，这同样归因于CBC2的较低熔融温度。本发明实例6到8中的连接层也改进了热密封强度。

[0215] 表9

[0216]

实例	本发明例 6	本发明例 7	本发明例 8	比较例 3
涂层	ENGAGE 8480			
连接层膜	CBC1 / ENGAGE 8100（80/20）	CBC2	CBC1	无连接层
PP 织物	GALE PACIFIC PP 织物			
膜与织物之间的剥离力*				
峰值负荷，N/15mm	21.8	31.3	21.8	11.1
标准偏差，N/15mm	1.0	5.7	4.8	2.2
热密封强度（热密封条件：150℃，4 秒）				
热密封峰值负荷（N/15mm）	131.8	144.1	129.3	104.8
标准偏差峰值负荷（N/15mm）	8.4	18.9	8.9	5.5

[0217] *根据ASTM F904(使用25.4mm宽的条带)

[0218] 特别期望的是，本公开不限于本文中所含有的实施例和说明，但包括那些实施例的修改形式，所述修改形式包括在以下权利要求书的范围内的实施例的部分和不同实施例的要素组合。

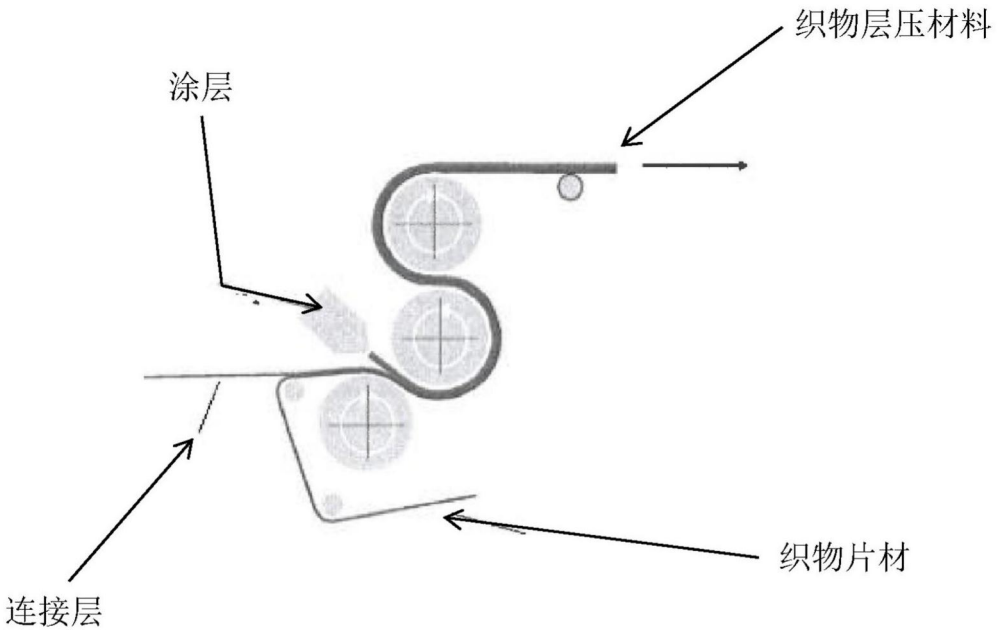


图1