

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103209666 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 17

(21) 申请号 201180054640. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 11. 10

A61F 13/56(2006. 01)

(30) 优先权数据

A61L 15/24(2006. 01)

61/412, 852 2010. 11. 12 US

A61F 13/494(2006. 01)

A61F 13/511(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 05. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/060077 2011. 11. 10

(87) PCT申请的公布数据

W02012/064908 EN 2012. 05. 18

(71) 申请人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 D·H·梅利克 S·D·史密斯

R·J·麦凯恩

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公  
司 31100

代理人 陈文青

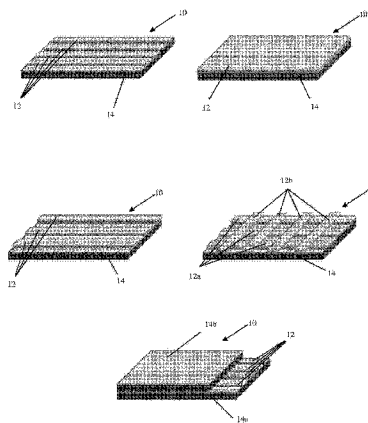
权利要求书1页 说明书44页 附图7页

(54) 发明名称

抗力损失的弹性体组合物

(57) 摘要

本公开的实施例可提供与氢化嵌段共聚物组合的缓慢恢复聚合物、膜和层压体的各种特性,其具有 (1) 大于约 135°C 的有序-无序转变温度, (2) 大于约 60°C 的硬质相玻璃化转变温度, (3) 保持或提高至少一种氢化嵌段共聚物等效硬嵌段聚合物玻璃化转变温度的一种或多种硬嵌段缩合成分的组合, (4) 大于约 2 的力保持因子, (5) 对软嵌段和 / 或硬嵌段的芳族取代, (6) 具有大于约 9.1(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> 溶解度参数的硬嵌段, 和 (7) 在室温下接触棕榈酸异丙酯 30 小时后保持可延伸至至少 50% 工程应变的组合物。



1. 一种吸收制品,包括:

- a) 顶片;
- b) 与所述顶片接合的底片;
- c) 置于所述顶片和底片之间的吸收芯;和
- d) 制品元件;

其中所述制品元件包括缓慢恢复拉伸层压体,所述层压体表现出在 37°C 下约 0.16N/(g/m) 或更大的卸载力,和在 22°C 下恢复 15 秒后约 10% 或更大的初始应变百分比;

其中所述缓慢恢复拉伸层压体包含弹性构件,所述弹性构件包含氢化嵌段共聚物弹性体,所述弹性体包含至少一个软嵌段和至少两个硬嵌段;

其中所述弹性构件表现出大于约 135°C 的有序-无序温度 (ODT);并且

其中所述弹性构件包含下列之一或二者:

- (a) 具有大于约 60°C 玻璃化转变温度的硬质相;
- (b) 一种或多种硬嵌段缔合成分,当其与所述氢化嵌段共聚物中所述至少两个硬嵌段等效的硬嵌段聚合物组合时,保持或提高所述等效硬嵌段聚合物的玻璃化转变温度。

2. 根据权利要求 1 所述的吸收制品,其中所述 ODT 大于约 150°C。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的吸收制品,其中所述硬质相的玻璃化转变温度大于约 80°C。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的吸收制品,其中所述缓慢恢复拉伸层压体表现出在 22°C 下恢复 15 秒后约 20% 或更大的初始应变百分比。

5. 根据权利要求 1 所述的吸收制品,其中所述缓慢恢复拉伸层压体表现出在 37°C 下恢复 15 秒后的初始应变百分比,其中在 22°C 下恢复 15 秒后的所述初始应变百分比与在 37°C 下恢复 15 秒后的所述初始应变百分比的差值大于约 5%。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的吸收制品,其中所述弹性构件或所述缓慢恢复拉伸层压体中的至少一种包含:

- a) 约 20% 至约 100% 的至少一种氢化嵌段共聚物弹性体,所述弹性体包含至少一个软嵌段和至少两个基本上为聚苯乙烯的硬嵌段;
- b) 任选地,约 0.01% 至约 60% 的至少一种改性树脂;和
- c) 任选地,约 0.01% 至约 60% 的至少一种添加剂。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的吸收制品,其中所述氢化嵌段共聚物弹性体中大于约 90 摩尔% 软嵌段的被氢化。

8. 根据权利要求 6 所述的吸收制品,其中所述改性树脂选自未氢化的 C5 烃树脂或 C9 烃树脂、部分和完全氢化的 C5 烃树脂或 C9 烃树脂;脂环族树脂;萜烯树脂;聚苯乙烯和苯乙烯低聚物;聚(叔丁基苯乙烯)或其低聚物;松香和松香衍生物;苯并呋喃茛;聚环戊二烯及其低聚物;聚甲基苯乙烯或其低聚物;酚醛树脂;茛聚合物、低聚物和共聚物;丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯低聚物、聚合物、或共聚物;它们的衍生物;以及它们的组合。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的吸收制品,其中所述吸收制品选自尿布、训练裤、套穿衣服、可重复扣紧的短裤、成人失禁产品或女性护理产品。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的吸收制品,其中所述弹性构件为选自下列的形式:膜、股线、带、交叉影线排列、泡沫、以及它们的组合。

## 抗力损失的弹性体组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包括缓慢恢复拉伸层压体的吸收制品,如尿布、训练裤、成人失禁制品、妇女卫生制品等。

### 背景技术

[0002] 可能期望构造具有拉伸层压体的吸收装置,如具有扣件的一次性尿布、套穿尿布、训练裤、卫生巾、短裤护垫、失禁贴身短内裤等,以改善运动的舒适性并且保持持续的贴合性。此外,拉伸层压体使得尿布能够适应不同体格大小的穿着者。尿布可在其多个制品元件中具有拉伸层压体,包括腰带、腿箍、侧片、弹性化顶片、底片、耳片、外覆盖件和扣紧系统。

[0003] 如美国专利 7,717,893 和美国专利公布 US2005-0273071 中所公开的,需要包含拉伸层压体的吸收产品,所述产品在从拉伸状态释放时缓慢回缩,从而有利于将产品正确地应用并且固定在穿着者身上。美国专利 7,717,893 和美国专利公布 US2005-0273071 还公开了满足所述需求的目的以及满足各种其它需求和期望目的的缓慢恢复型聚合物、膜和/或层压体的各种实施例。

[0004] 满足缓慢恢复拉伸层压体的需要而存在的一个问题是,制造并且包装包含缓慢恢复拉伸层压体的吸收制品可能导致当吸收制品储存在其分配包装中时缓慢恢复拉伸层压体保持在拉紧状态下。即,缓慢恢复拉伸层压体在储存期间可能不处于其完全松弛状态。该应变锁定可能导致产品老化时性能损失,例如缓慢恢复拉伸层压体在 37°C 下的卸载力降低,这可能导致贴合性不佳。根据一种或多种缓慢恢复拉伸层压体在吸收制品内的位置并且根据具体的吸收制品,较差的贴合性可能导致例如使用期间尿液或粪便渗漏增加,使用期间吸收制品松垂或下垂,或穿着吸收制品的不适感增加。卸载力下降的程度可取决于应变锁定程度(老化应变)、老化时间、以及老化期间缓慢恢复拉伸层压体的受热历程。

[0005] 本公开的目的是提供各种实施例,所述实施例给所述问题提供解决方案,同时仍满足使用如美国专利 7,717,893 和美国专利公布 2005-0273071、2006-0155255、2006-0167434 和 2009-0134049 中公开的缓慢恢复聚合物膜和/或层压体的要求和期望。

[0006] 此外,本公开的目的是提供缓慢恢复的包含氢化嵌段共聚物的弹性体、膜和层压体的各种实施例,所述实施例可用于克服前面段落中表述的问题。此外,本公开的目的还在于提供缓慢恢复聚合物、膜和层压体的各种特性,所述缓慢恢复聚合物、膜和层压体与氢化嵌段共聚物组合,可用于克服前面段落中表述的问题,所述特性包括 (1) 大于约 135°C 的有序-无序转变温度,(2) 大于约 60°C 的硬质相玻璃化转变温度,(3) 一种或多种硬嵌段缩合成分的组合,所述组合保持或提高至少一种氢化嵌段共聚物等效硬嵌段聚合物的玻璃化转变温度,以及 (4) 它们的某些组合。

### 发明内容

[0007] 响应以上指出的问题,本公开提供了吸收制品实施例,所述吸收制品包括顶片、与顶片接合的底片、置于顶片和底片之间的吸收芯、和制品元件。所述制品元件可包括缓慢

恢复拉伸层压体,所述拉伸层压体在 37°C 下表现出约 0.16N/(g/m) 或更大的卸载力,以及 22°C 下恢复 15 秒后约 10% 或更大的初始应变百分比。此外,缓慢恢复拉伸层压体可包含弹性构件,所述弹性构件包含氢化嵌段共聚物,所述聚合物包含至少一个软嵌段和至少两个硬嵌段。此外,所述弹性构件可表现出大于约 135°C 的有序-无序温度,并且可包含下列之一或两者:(a) 具有大于约 60°C 玻璃化转变温度的硬质相;(b) 一种或多种硬嵌段缔合成分,当与所述氢化嵌段共聚物中所述至少两个硬嵌段等效的硬嵌段聚合物组合时,保持或提高所述等效硬嵌段聚合物的玻璃化转变温度。

### 附图说明

[0008] 图 1A-E 是缓慢恢复拉伸层压体实施例的透视图。

[0009] 图 2 示出本公开弹性构件实施例的代表性剪切储能模量 ( $G'$ )、剪切损耗模量 ( $G''$ ) 和损耗正切。

[0010] 图 3 示出拉伸层压体实施例的代表性力-工程应变曲线,并且示出了用于测定最大层压体应变的方法。

[0011] 图 4a-c 示出弹性体和层压体老化方法测试样品的代表性例证。

[0012] 图 5a 示出四甲基双酚 A 聚碳酸酯 (TMBAPC) 的代表性结构。

[0013] 图 5b 示出具有苄基端基的 TMBAPC 的代表性结构。

[0014] 图 6a 示出具有异戊二烯软嵌段的聚苯乙烯嵌段共聚物的代表性结构。

[0015] 图 6b 示出具有乙烯/丙烯软嵌段的聚苯乙烯嵌段共聚物的代表性结构。

[0016] 图 6c 示出具有乙烯/丙烯软嵌段和硝化硬嵌段的聚苯乙烯嵌段共聚物的代表性结构,其中所述硝化度为 100%。

[0017] 图 7a 示出具有无规苯乙烯-异戊二烯软嵌段的聚苯乙烯嵌段共聚物的代表性结构。

[0018] 图 7b 示出具有无规苯乙烯-乙烯/丙烯软嵌段的聚苯乙烯嵌段共聚物的代表性结构。

[0019] 图 7c 示出具有无规硝化苯乙烯-乙烯/丙烯软嵌段和硝化硬嵌段的聚苯乙烯嵌段共聚物的代表性结构,其中所述硝化度为 100%。

[0020] 图 8a 示出具有无规叔丁基苯乙烯-异戊二烯软嵌段的聚苯乙烯嵌段共聚物的代表性结构。

[0021] 图 8b 示出具有无规叔丁基苯乙烯-乙烯/丙烯软嵌段的聚苯乙烯嵌段共聚物的代表性结构。

[0022] 图 8c 示出具有无规叔丁基苯乙烯-乙烯/丙烯软嵌段和硝化硬嵌段的聚苯乙烯嵌段共聚物的代表性结构,其中所述硝化度为 100%。

### 具体实施方式

[0023] 本文所用术语“吸收制品”是指吸收和/或容纳液体的可应用装置,更具体地讲是指与穿着者的身体紧贴或邻近放置以吸收和容纳由身体排放的各种渗出物的装置。合适的例子包括尿布、训练裤、套穿衣服、成人失禁产品和诸如卫生巾的女性护理产品。此外,“吸收制品”包括在不超过十次使用后旨在丢弃或不经洗涤或换句话讲不再保存的(尽管某些

组件可回收、再使用或堆肥处理)“一次性吸收制品”。

[0024] 本文所用术语“拉伸层压体”通常是指连接到至少一种材料如聚合物膜、非织造材料、机织物或稀松布上的弹性体。所述弹性体可通过本领域技术人员已知的许多粘结方法中的任何一种连结到材料上,所述粘结方法包括粘合剂粘结、热粘结、压力粘结、超声波粘结等、或它们的任何组合。

[0025] 如本文所用,术语“层压体”是指包括两个或更多个层的材料。该术语包括拉伸层压体和非拉伸层压体。

[0026] 本文所用术语“尿布”是指通常由婴儿和失禁者围绕下体穿着的吸收制品。

[0027] 如本文所用,术语“基底”是指层压到弹性构件上以形成拉伸层压体的材料。合适的基底包括非织造纤维网、机织纤维网、针织物、膜、膜层压材料、开孔膜、非织造层压材料、海绵、泡沫、稀松布、以及它们的任何组合。合适的基底可包括天然材料、合成材料、或它们的任何组合。

[0028] 如本文所用,术语“纵向”一般是指与制品的纵向轴线平行的方向,并且包括纵向45°范围内的方向。

[0029] 如本文所用,术语制品或其组件的“长度”通常是指制品或其部件的最大线性尺寸的大小/距离,或纵向轴线的大小/距离。

[0030] 本文所用术语“侧向”或“横向”是指通常正交于纵向且平行于横向轴线的方向。

[0031] 如本文所用,术语制品或其组件的“宽度”是指正交于制品或其组件的纵向(例如正交于制品或其组件的长度)的尺寸的大小/距离,并且可指平行于制品或组件的横向轴线的尺寸的距离/大小。

[0032] 本文所用术语“附连”包括通过将元件直接附着到其它元件上而将该元件直接固定到另一个元件上的构型。

[0033] 本文所用术语“接合”或“连接”包括其中通过将第一元件直接粘贴到第二元件上而使第一元件直接固定到第二元件上的构型,以及通过将第一元件粘贴到中间元件上,中间元件继而粘贴到第二元件上而使第一元件间接固定到第二元件上的构型。“接合”或“连接”元件可连续或间歇附连。

[0034] 本文所用“松弛”或“松弛状态”是指没有力施加到制品上(除了天然存在的力,如重力)的状态。

[0035] 如本文所用,术语“可延伸性”和“可延展的”(例如弹性体的可延伸性)是指处于松弛位置的元件宽度和长度可延伸或增加。

[0036] 本文所用“弹性化的”或“可弹性化的”是指组件包括由弹性材料制成的至少一部分。

[0037] 本文所用术语“弹性的”、“弹性体”和“弹性体的”是指通常能够延伸至至少50%的应变而不会断裂或破裂,并且能够在变形力移除后基本恢复至其最初尺寸的材料。

[0038] 本文所用术语“医用产品”是指手术服和手术单、面罩、头套、鞋套、伤口敷料、绷带和消毒包裹物,如美国专利5,540,976中所公开。

[0039] 本文所用术语“共聚物”是指从两个或多个具有不同化学结构的单体合成的聚合物。

[0040] 本文所用术语“温度响应”和“温度响应性”是指缓慢恢复拉伸层压体经过指定的

时间段后在较高温度下比在较低温度下显示较少的伸长后应变。

[0041] 本文所用术语“常规拉伸层压体”是指如伸长后恢复测试所测得的、于 22℃ 在恢复 15 秒后显示最小的初始应变百分比的拉伸层压体。如伸长后恢复测试所测得，常规的拉伸层压体于 22℃ 恢复 15 秒后显示小于 10% 的初始应变百分比。

[0042] 如本文所用，术语“保留的初始应变百分比”是指如伸长后恢复测试所测得的、由初始应变释放后的一段时间后保留的初始应变百分比。“保留的初始应变百分比”通过用由初始应变释放后给定时间时的百分比应变除以初始百分比应变计算；将商乘以 100 得到百分比。

[0043] 如本文所用，术语“应力”、“工程应力”和“标称应力”是指载荷除以变形力作用于其上的样品的初始未变形横截面积。

[0044] 如本文所用，术语“应变”和“工程应变”是指样品长度的改变除以变形力作用于其上的样品的初始未变形长度，通常表示为百分比。

[0045] 如本文所用，术语“屈服点”是指工程应力对应变曲线上的点，超过该点变形则不可完全恢复；术语“屈服应力”是指屈服点处的工程应力值；并且术语“屈服应变”是指通常表示为百分比应变的屈服点处的应变程度。某些材料还表现出“屈服降”，即工程应力随着应变增加而减小。

[0046] 如本文所用，术语“断裂应变”、“破坏应变”、和“极限应变”是指材料在断裂之前可承受的最大拉伸应变，并且经常表示为百分比应变。

[0047] 如本文所用，术语“硬嵌段”是指具有高于使用温度的玻璃化转变温度（如果嵌段是可结晶的，则为熔融温度）的嵌段共聚物中的一个或多个嵌段。

[0048] 如本文所用，术语“硬质相”是指嵌段共聚物组合物中的一个或多个相，所述组合物在化学组成和物理状态上是一致的，并且具有高于使用温度的玻璃化转变温度（如果嵌段是可结晶的，则为熔融温度）。硬质相可包含嵌段共聚物中的多个硬嵌段和任何硬嵌段缔合成分，包括但不限于加工油和改性树脂。

[0049] 如本文所用，术语“软嵌段”是指具有低于使用温度的玻璃化转变温度（如果嵌段是可结晶的，则为熔融温度）的嵌段共聚物中的一个或多个嵌段。

[0050] 如本文所用，术语“软质相”是指嵌段共聚物组合物中的一个或多个相，所述组合物在化学组成和物理状态上是一致的，并且具有低于使用温度的玻璃化转变温度（如果嵌段是可结晶的，则为熔融温度）。软质相可包含嵌段共聚物中的多个软嵌段和任何软嵌段缔合成分，包括但不限于加工油和改性树脂。

[0051] 如本文所用，术语“嵌段共聚物组合物”是指包含嵌段共聚物的共混聚合物。

[0052] 如本文所用，术语“力保持因子”是根据弹性体和层压体老化方法老化的弹性体或层压体保持的卸载力的量度。弹性体的卸载力根据弹性体样品的两循环滞后测试测定，而层压体的卸载力根据层压体样品的两循环滞后测试测定。每种保持应变下的力保持因子根据下式之一计算：

[0053]

$$a) \quad \text{力保持因子} = \frac{\text{(未老化的卸载力)}}{\text{[(未老化的卸载力) - (老化的卸载力)]}}$$

[0054] 对于小于或等于未老化卸载力的老化卸载力；或

[0055] b) 力保持因子 =10,

[0056] 对于大于未老化卸载力的老化卸载力。

[0057] 给定保持应变下较大的力保持因子对应于老化后卸载力相对降低显示较小的材料。在本公开的某些实施例中,最大四个保持应变中至少两个的力保持因子数值可大于约 2,或最大四个保持应变中至少两个的力保持因子数值可大于约 2.5,或最大四个保持应变中至少两个的力保持因子数值可大于约 3,或最大四个保持应变中至少两个的力保持因子数值可大于约 5,或最大四个保持应变中至少两个的力保持因子数值可大于约 10。

[0058] 如本文所用,术语“形态”是指物质如聚合物、共混聚合物、复合材料和晶体中相域的形状、外观或形式。形态描述了观测的(包括显微镜或散射技术)物质中存在的不同相域的结构和形状。例如,就嵌段共聚物和嵌段共聚物组合物而言,常见的形态包括球形和圆柱形,如“Thermoplastic Elastomers”第 2 版第 34、11 和 12 章(G. Holden 等人(编辑), Hanser Publishers, New York(1996))中所述。

[0059] 如本文所用,术语“相域”或“相”是指化学组成和物理状态一致的物质区域。在多相材料中,每一相可形成大小、化学组成或物理状态与其它相不同的域。例如,嵌段共聚物组合物可包含各相区域内化学组成和物理状态一致的软质相和硬质相区域,但是硬质和软质相在大小、化学组成和物理状态上一般彼此不同。此外,例如,半结晶均聚物如聚丙烯可包含仅大小和物理状态不同的结晶相和非晶相。

[0060] 如本文所用,术语“滞后”是指循环过程中的能量耗散。例如,在拉伸滞后实验中,其中当负载循环中应变增至小于断裂应变的目标应变,接着在卸载循环中降低应变时将应力对应应变作图,两条曲线不相符,而是形成滞后回线,其中在给定应变下,与负载循环相比,卸载循环具有较低的应力。

[0061] 如本文所用,术语“有序-无序温度”(ODT)是指形态从低于 ODT 的温度下的有序态转变至高于 ODT 的温度下的无序态的温度。嵌段共聚物、嵌段共聚物组合物、半结晶聚合物或半结晶聚合物组合物的有序-无序转变可在一定温度范围内发生。就本公开而言,根据有序-无序温度方法测定嵌段共聚物和嵌段共聚物组合物的有序-无序温度。

[0062] 如本文所用,术语“弹性拉伸模量”或“杨氏模量”是材料硬度的量度。就薄材料而言(厚度小于约 1.0 毫米),可根据 ASTM D882 测定弹性拉伸模量;而就厚材料而言(厚度大于约 1.0 毫米并且小于约 14 毫米),可根据 ASTM D638 测定弹性拉伸模量。

[0063] 如本文所用,术语“EHB 聚合物”或“等效硬嵌段聚合物”是指与嵌段共聚物组合物中的硬嵌段具有基本相同的重复单元组成和组成分布的聚合物。例如,就包含苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯(SEPS)嵌段共聚物的嵌段共聚物组合物而言,等效硬嵌段聚合物为聚苯乙烯。此外,嵌段共聚物组合物的特征可在于多于一种等效硬嵌段聚合物。例如,就包含 SEPS 嵌段共聚物和  $\alpha$ -甲基苯乙烯-乙烯/丙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯嵌段共聚物的嵌段共聚物组合物而言,该组合物的 EHB 聚合物将为聚苯乙烯和聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯)。在本公开的某些实施例中,每种 EHB 聚合物数均分子量与嵌段共聚物组合物中其相应硬嵌段数均分子量的比率可在约 0.5 至约 100 范围内,或可在约 1 至约 50 范围内,或可在约 1 至约 20 范围内。

[0064] 如本文所用,术语“ESB 聚合物”或“等效软嵌段聚合物”是指与嵌段共聚物组合物的软嵌段具有基本相同的重复单元组成和组成分布的聚合物。例如,就包含苯乙烯-乙烯

/ 丙烯 - 苯乙烯 (SEPS) 嵌段共聚物的嵌段共聚物组合物而言, 等效软嵌段聚合物为聚(乙烯 / 丙烯)。此外, 嵌段共聚物组合物的特征可在于多于一种等效软嵌段聚合物。例如, 就包含 SEPS 嵌段共聚物和苯乙烯 - 乙烯 / 丁烯 - 苯乙烯 (SEBS) 嵌段共聚物的嵌段共聚物组合物而言, 该组合物的 ESB 聚合物将为聚(乙烯 / 丙烯) 和聚(乙烯 / 丁烯)。在本公开的某些实施例中, 每种 ESB 聚合物的数均分子量可在约 0.3 至约 150 千道尔顿范围内。

[0065] 如本文所用, 术语“硬嵌段缔合”或“硬质相缔合”是指与嵌段共聚物的硬嵌段相混合的嵌段共聚物组合物成分。一般来讲, 硬嵌段或硬质相缔合成分具有与硬嵌段溶解度参数相似的溶解度参数。在本公开的某些实施例中, 硬嵌段或硬质相缔合成分的溶解度参数可在硬嵌段溶解度参数的约  $0.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  内。此外, 在本公开的某些实施例中, 硬嵌段或硬质相缔合成分可使硬质相玻璃化转变温度自其纯嵌段共聚物下的值上升或下降。硬嵌段缔合成分的例子包括但不限于改性树脂、加工油、和硬质相调节剂。

[0066] 如本文所用, 术语“表皮层”是指在膜生产和随后的加工期间用作膜外表面的共挤出多层膜的外层。

[0067] 本公开吸收制品的实施例可包括缓慢恢复拉伸层压体 (SRSL)。SRSL 可用于其中需要弹性性能的吸收制品中。SRSL 可包括接合到基底上的弹性构件。SRSL 可离散形成并与吸收制品接合。相反, SRSL 可与吸收制品整合 (例如弹性构件接合到吸收制品中的现有基底如顶片上以形成拉伸层压体)。弹性构件可由包括一种弹性体聚合物、任选的至少一种改性树脂以及任选的一种或多种添加剂的组合物制成。由下述两循环滞后测试测得, SRSL 在  $37^\circ\text{C}$  下可表现出至少约  $0.16\text{N}/(\text{g}/\text{m})$  的归一化卸载力。由下述伸长后恢复测试测得, SRSL 在  $22^\circ\text{C}$  下恢复 15 秒后可表现出约 10% 或更大的初始应变百分比。

[0068] 在本公开的另一个实施例中, SRSL 可被掺入到医用产品如手术服、面罩、头套、鞋套、伤口敷料、绷带、或消毒包裹物中。SRSL 可用于需要弹性特性位置的医用产品中。

[0069] 如图 1A-E 中所示, SRSL10 可包括接合到基底 14 上的弹性构件 12。弹性构件 12 与基底 14 的接合可通过多种粘结方法进行, 如热粘合、压力粘合、超声波粘结、机械粘合、粘合剂粘合、或任何其它适宜的连接方法或这些连接方法的组合。在某些实施例中, 弹性构件 12 可显示足够的粘着性以接合弹性构件 12 和基底 14。

[0070] 具有多种形式的弹性构件 12 可用于 SRSL10。用于弹性构件 12 的合适形式包括但不限于膜、带、股线、单根纤维、稀松布、交叉影线排列、或它们的组合。

[0071] 图 1A-E 描述了 SRSL10 的几种适当的实施例。图 1A 描述了 SRSL10, 其具有一个或多个与基底 14 接合的带或缎带形式的弹性构件 12。图 1B 描述了 SRSL10, 其具有与片状基底 14 接合的片状弹性构件 12。弹性构件 12 与基底 14 显示为连接的; 然而, 任一层可具有不同于另一层的尺寸。图 1C 描述了 SRSL10, 其具有一个或多个与基底 14 接合的股线形式的弹性构件 12。

[0072] 图 1D 描述了 SRSL10, 其具有一个或多个与片状基底 14 接合的交叉影线排列形式的弹性构件。交叉影线排列可通过将多个弹性构件 12a 平行接合到基底 14 上而形成在一个实例中。第二多个弹性构件 12b 可平行接合到基底上。第二多个 12b 可以非平行构型接合到第一个 12a 上。交叉影线排列也可通过弹性体膜的热针刺法形成。交叉影线排列也可形成于多孔的宏观膨胀的三维弹性体纤维网, 如美国专利申请公布 2004/0013852 中所描述。该公布描述了如何通过多孔的成形结构上形成膜并沿着膜的厚度施加流体压差而



实现交叉影线排列。流体压差使得膜适形于支撑结构并破裂,从而产生交叉影线排列。图 1E 描述了 SRSL10,其具有一个或多个与两个或多个基底接合的弹性构件 12;第一基底 14a 和第二基底 14b。SRSL10 层的具体顺序可不同;然而,在所述实施例中,弹性构件 12 设置在第一基底 14a 与第二基底 14b 之间,并且可粘结到基底之一或两个基底上。第一基底和第二基底 14a、14b 可包括相同的材料或者可截然不同。

[0073] SRSL10 的其它适宜实施例包括使用拉伸区域,如 2005 年 6 月 3 日以 McKiernan 等人的名义提交的共同未决的美国专利申请 11/145,353 中所述公开的,所述专利申请要求 2005 年 1 月 10 日提交的美国临时专利申请 60/643,920 的权益。

[0074] 如美国专利 7,717,893 和美国专利公布 2005-0273071、2006-0155255、2006-0167434 和 2009-0134049 中公开的形成拉伸层压体的工艺可用于形成本公开的 SRSL10。一种通常称为“拉伸粘接”的用于形成拉伸层压体的技术涉及在弹性构件处于拉伸构型时将弹性构件如弹性股线、带、缎带、膜等接合到基底上。弹性构件可被拉伸至其松弛长度的至少 25%。接合后,弹性构件可以松弛,从而聚集基底并形成拉伸层压体。

[0075] 通常称为“颈缩粘接”的用于形成拉伸层压体的另一个技术涉及在基底延伸并拉细时将弹性构件粘结到基底上。在某些实施例中,基底可为非弹性基底。颈缩粘接的层压体的例子描述于美国专利 5,226,992;4,981,747;4,965,122;和 5,336,545 中。“颈缩粘接”的变体为“颈拉伸粘接”。颈拉伸粘接是指在基底延伸并拉细且弹性构件延伸时将弹性构件粘结到基底上。颈拉伸粘接层压法的例子描述于美国专利 5,114,781 和 5,116,662 中。

[0076] 在形成拉伸层压体的另一个技术中,弹性构件可以松弛构型或部分拉伸构型连接到基底上。可通过使层压材料经受伸长方法而使所得层压材料可拉伸(或者在部分拉伸股线或膜情况下更易拉伸)。所述伸长方法永久性地延长基底,但只能临时延长弹性构件。这种方法在本领域已知为“零应变”拉伸层压体形成法,并且这种层压材料的伸长可用合适的部件如辊子、啮合齿等实现。零应变活化方法与所得拉伸层压材料形成的例子描述于美国专利 5,167,897 和 5,156,793 中。

[0077] 用于形成拉伸层压体的另一种工艺公开于美国专利申请公布 2003/0088228A1、2003/0091807A1、和 2004/0222553A1 中。公开于这些公布中的技术涉及如下形成弹性构件:将一个或多个热塑性弹性体热熔融涂敷到基底上,随后逐渐增加基底的拉伸使得弹性体的拉伸特性赋予给基底。合适的涂敷方法包括例如直接凹版印刷、橡皮版印刷和柔性版印刷。这些方法中的每一个使得一定量的弹性体以任何形状和方向沉积,从而在拉伸层压体显示的拉伸特性中提供基本柔韧性。用于拉伸层压体形成的其它常规方法也在本说明书的范围内。

[0078] 此外,为了生产可靠的 SRSL,重要的是在整个拉伸区域内实现相对均匀的应变特征。表现出屈服降的材料可在拉伸期间具有稳定性问题例如厚度的改变,从而一般会得到具有高度性能改变的层压体。增加拉伸温度、降低应变速率、和/或预拉伸弹性构件可使得屈服降较不明显,从而改善用来实现更均匀应变特征的机会。如此导致更可靠的拉伸层压体的制造。SRSL 的制备可见于美国专利公布 2005-0273071 中。

[0079] 弹性构件 12 可包括弹性体聚合物、任选的至少一种改性树脂和任选的一种或多种添加剂。许多弹性体聚合物可单独或组合用于制备弹性构件 12。弹性体聚合物包括但不限于均聚物(例如交联聚(异戊二烯))、嵌段共聚物、无规共聚物、交替共聚物、和接枝共聚

物。适合的弹性体聚合物包括苯乙烯嵌段共聚物、天然及合成橡胶、聚异戊二烯、氯丁二烯橡胶、聚氨酯、硅氧烷橡胶、烃弹性体、离聚物等。其它适宜的嵌段共聚物包括但不限于基于聚烯烃的嵌段共聚物，如“Thermoplastic Elastomers”第 2 版第 5 章 (G. Holden 等人 (编辑), Hanser Publishers, New York(1996)) 中所述。

[0080] 在一个实施例中，弹性体聚合物可为嵌段共聚物。可利用许多包括多嵌段共聚物、递变嵌段共聚物和星形嵌段共聚物的嵌段共聚物。适用于本公开实施例中的嵌段共聚物可同时显示弹性体和热塑性特性。在这些嵌段共聚物中，硬嵌段（或片段）可具有大于约 25°C 的玻璃化转变温度 ( $T_g$ )，或者为具有高于约 25°C 熔融温度 ( $T_m$ ) 的结晶性或半结晶性。硬嵌段可具有大于约 35°C 的  $T_g$ ，或为具有高于约 35°C 的  $T_m$  的结晶或半结晶。硬嵌段部分可衍生自乙烯基单体（包括乙烯基芳烃如苯乙烯和  $\alpha$ -甲基苯乙烯）、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、聚烯烃（包括聚丙烯和聚乙烯）、或它们的组合。就基本上由聚苯乙烯构成的硬嵌段而言，硬嵌段分子量可在约 4 至约 20 千道尔顿范围内，或可在约 6 至约 16 千道尔顿范围内，或可在约 7 至约 14 千道尔顿范围内，或可在约 8 至约 12 千道尔顿范围内。纯嵌段共聚物中硬嵌段的重量百分比可在约 10 至约 40 重量 % 范围内，或可在约 20 至约 40 重量 % 范围内，或可在约 25 至约 35 重量 % 范围内。此外，本公开的缓慢恢复拉伸层压体实施例可包括包含至少两个硬嵌段的嵌段共聚物。有可能仅包含一个硬嵌段的嵌段共聚物可致使嵌段共聚物组合物表现更类似粘稠液体而不是弹性体。此外，有可能包含至少两个硬嵌段的嵌段共聚物可致使嵌段共聚物组合物表现类似弹性体。

[0081] 除非另外指明，本文涉及的玻璃化转变温度由拉伸动态力学分析测得，所述分析采用如 ASTM D5026 中所述的温度斜坡方法，以 1Hz 的频率在材料的线性弹性区域中进行。具有约 0.3mm 均匀厚度的膜样品可适宜地用于约 1°C/min 或更慢的升温速率。采用损耗模量峰值温度作为具体材料或相的  $T_g$ 。

[0082] 本文中提到的结晶熔融温度利用 10°C/min 的温度斜升速率通过差示扫描量热法测定。采用第二次加热的熔融吸热峰值温度作为具体结晶区域的  $T_m$ ，如 ASTM D3418 中所述。

[0083] 嵌段共聚物可包括软嵌段（或片段）。软嵌段可表现出足够低的玻璃化转变温度和 / 或熔融温度，从而不会在共聚物的使用温度下形成玻璃态区或结晶区。在一个实施例中，使用温度可在约室温（约 22°C）和约体温（约 37°C）之间。然而，其它使用温度也是可行的并且属于本发明的范围。此类软嵌段通常物理地与硬嵌段不相容而形成分离的区、结构域或相。本公开的缓慢恢复拉伸层压体实施例可包括包含至少一个软嵌段的嵌段共聚物。有可能包含至少一个软嵌段的嵌段共聚物可致使嵌段共聚物组合物表现类似弹性体。

[0084] 软嵌段部分可为衍生自共轭脂族双烯单体的聚合物。用于合成软嵌段的单体可包含少于约 6 个碳原子。适合双烯单体包括丁二烯、异戊二烯及类似单体。此外，据设想软嵌段可被改性以定制软嵌段的  $T_g$ 。例如，可使用苯乙烯和二烯的无规共聚物，其中软嵌段的  $T_g$  可通过苯乙烯与二烯的比率来控制。此外，例如，可使用已知具有高玻璃化转变温度的高 1,2-二烯聚合物，或可使用苯乙烯在聚（异戊二烯）上的接枝。在此类情形中，可使用较低量的改性用树脂。此外，可将此类定制的软嵌段氢化。此外，在本公开的某些实施例中，软嵌段部分可为衍生自下列的聚合物：丙烯酸酯、硅氧烷、聚酯和聚醚，包括但不限于聚（亚乙基己二酸酯）二醇、聚（亚丁基 1,4-己二酸酯）二醇、聚（亚乙基亚丁基 1,4-己二

酸酯) 二醇、聚(六亚甲基-2, 2-二甲基亚丙基己二酸酯) 二醇、聚己内酯二醇、聚(己二酸二甘醇酯) 二醇、聚(碳酸 1, 6-己二醇酯) 二醇、聚(氧丙烯) 二醇、和聚(氧丁烯) 二醇。

[0085] 适用于本公开实施例的嵌段共聚物可包含至少两个硬嵌段(A) 和至少一个软嵌段(B)。嵌段共聚物可具有多个嵌段。在一个实施例中, 嵌段共聚物可为 A-B-A 三嵌段共聚物、A-B-A-B 四嵌段共聚物、或 A-B-A-B-A 五嵌段共聚物。而且, 用于本文的是具有硬嵌段 A 和 A' 的三嵌段共聚物, 其中 A 和 A' 可衍生自不同的乙烯基化合物。而且, 可用于本公开实施例中的是具有多于一个硬嵌段和 / 或多于一个软嵌段的嵌段共聚物, 其中每个硬嵌段可衍生自相同或不同的单体, 并且每个软嵌段可衍生自相同或不同的单体。应注意到, 在共聚物包含残余烯属双键时, 可根据需要使共聚物部分或完全地氢化。饱和可对共聚物的弹性体性质产生有益效果。

[0086] 适宜的星形嵌段共聚物可包含在中心处连接的多个臂, 并且其臂包含至少一个软嵌段和至少一个硬嵌段, 其中硬嵌段选自 a) 单烯基芳族烃嵌段或 b) 玻璃化转变温度高于 20°C 的单烯基芳族烃与共轭二烯单体的无规共聚物嵌段, 并且软嵌段选自 c) 玻璃化转变温度低于 10°C 的单烯基芳族烃与共轭二烯单体的无规共聚物嵌段, 或 d) 共轭二烯嵌段。这些星形嵌段聚合物可基于 a-c 嵌段、b-c 嵌段、a-d 嵌段或 b-d 嵌段。在本公开的某些实施例中, 臂数目可为 100 或更少, 或臂数目可为 50 或更少, 或臂数目可为 10 或更少, 或臂数目可为 5 或更少。

[0087] 弹性构件 12 可包含含量为约 20 重量% 至约 100 重量% 的弹性体聚合物。在其它适宜实施例中, 弹性构件 12 可包含含量为约 20% 至约 80% 的弹性体聚合物, 或可包含含量为约 30% 至约 65% 的弹性体聚合物, 或可包含含量为约 40% 至约 60% 的弹性体聚合物。作为另外一种选择, 弹性构件 12 可包含含量为约 45% 至约 60% 的弹性体聚合物。

[0088] 在某些实施例中, 弹性体聚合物包括苯乙烯-烯炔-苯乙烯三嵌段共聚物如苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯(S-EB-S)、苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯(S-EP-S)、苯乙烯-乙烯-乙炔/丙烯-苯乙烯(S-EEP-S)、以及它们的混合物。嵌段共聚物可单独使用或以嵌段共聚物的共混物形式使用, 并且可以是部分氢化的或完全氢化的。

[0089] 在特定实施例中, 弹性体聚合物包括苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯(S-EB-S)、苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯(S-EP-S)、苯乙烯-乙烯-乙炔/丙烯-苯乙烯(S-EEP-S)、和氢化苯乙烯-异戊二烯/乙烯基异戊二烯-苯乙烯。此类直链嵌段共聚物可以商品名 Kraton 从 Kraton Polymers (Houston, TX) 商购获得, 并且可以商品名 Septon™ 和 Hybrar™ 从 Kuraray America, Inc. (Pasadena, TX) 商购获得。

[0090] 弹性构件 12 可包括一种或多种改性树脂。适宜的改性树脂可与弹性体聚合物的软嵌段缔合或混合。改性树脂可具有足够高的平均分子量, 使得软质相的玻璃化转变温度升高, 致使 22°C 下恢复 15 秒后的伸长后应变增加。不受该理论的束缚, 据信改性树脂使软质相的 T<sub>g</sub> 升高到分子在应用温度下松弛减缓时的点。相对高的后伸长应变就是对此的证明。在本公开的某些实施例中, 软质相的玻璃化转变温度可在约 -50°C 至约 35°C 范围内。在本公开的其它实施例中, 软质相的玻璃化转变温度可在约 -40°C 至约 25°C 范围内, 而在其它实施例中, 软质相的玻璃化转变温度可在约 -30°C 至约 20°C 范围内。此外, 在本公开的其它实施例中, 软质相的玻璃化转变温度可在约 -20°C 至约 15°C 范围内, 而在其它实施例中,

软质相的玻璃化转变温度在约  $-10^{\circ}\text{C}$  至约  $10^{\circ}\text{C}$  范围内。软质相的玻璃化转变温度影响  $22^{\circ}\text{C}$  下恢复 15 秒后的初始应变百分比、温度响应性水平、和  $37^{\circ}\text{C}$  下的卸载力。

[0091] 弹性构件 12 可包括按重量计约 0% 至约 60% 含量的改性树脂。在其它实施例中，弹性构件 12 可包含含量为约 10% 至约 55% 的改性树脂，或可包含含量为约 20% 至约 55% 的改性树脂，或可包含含量为约 30% 至约 50% 的改性树脂。在某些实施例中，弹性构件 12 可包含含量为约 40% 至约 50% 的改性树脂。

[0092] 适用于本文的改性树脂可具有约  $60^{\circ}\text{C}$  至约  $180^{\circ}\text{C}$ ，约  $70^{\circ}\text{C}$  至约  $150^{\circ}\text{C}$ ，和约  $90^{\circ}\text{C}$  至约  $130^{\circ}\text{C}$  范围内的玻璃化转变温度。

[0093] 合适的改性树脂可与软嵌段结合。溶解度参数可用于确定改性用树脂是否将与嵌段共聚物的软嵌段相混合。通常，改性用树脂是经过选择的以使改性用树脂的溶解度参数与软嵌段相的溶解度参数类似。例如在软嵌段相的溶解度参数约  $8(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  的情况下，改性树脂的溶解度参数可为约  $7.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  至约  $8.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。改性用树脂的溶解度参数也可接近硬嵌段的溶解度。然而，只要改性树脂与软嵌段相混合，则硬嵌段相混合不应受到限制。用于常见聚合物或树脂的溶解度参数列表，以及用于测定或估计溶解度参数的方法可见于“Polymer Handbook”第三版；Wiley Interscience；第 VII 部分第 519-559 页中。

[0094] 用于本文的改性树脂包括但不限于未氢化的 C5 烃树脂或 C9 烃树脂、部分或完全氢化的 C5 烃树脂或 C9 烃树脂；脂环族树脂；萜烯树脂；聚苯乙烯和苯乙烯低聚物；聚（叔丁基苯乙烯）或其低聚物；松香和松香衍生物；苯并呋喃茛；聚环戊二烯及其低聚物；聚甲基苯乙烯或其低聚物；酚醛树脂；茛聚合物、低聚物和共聚物；丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯低聚物、聚合物、或共聚物；它们的衍生物；以及它们的组合。树脂可选自由下列组成的组：衍生自叔丁基苯乙烯、环戊二烯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸异丁酯、茛、苯并呋喃、乙烯基环己烷、甲基苯乙烯以及甲基丙烯酸 3, 3, 5- 甲基环己酯。改性树脂也可包括脂环族萜烯、烃类树脂、脂环族树脂、聚- $\beta$ -蒎烯、萜烯酚醛树脂、以及它们的组合。“C5 烃树脂”与“C9 烃树脂”公开于美国专利 6, 310, 154 中。

[0095] 弹性构件 12 可包括多种添加剂。适宜的添加剂，包括例如稳定剂、抗氧化剂和抑菌剂，可用于防止弹性构件 12 热降解、氧化降解和生物化学降解。添加剂可占弹性构件 12 总重量的约 0.01% 至约 60%。在其它实施例中，所述组合物包含约 0.01% 至约 25%。在其它适宜实施例中，所述组合物包含约 0.01 重量% 至约 10 重量% 的添加剂。

[0096] 各种稳定剂和抗氧化剂在本领域是熟知的，并包括高分子量的受阻酚（即，具有类似羟基的空间大基团的苯酚化合物）、多官能团苯酚（即，具有含硫和含磷基团的苯酚化合物）、磷酸盐，如三-(p-壬基苯基)亚磷酸盐、阻胺以及它们的组合。专有商用稳定剂和/或抗氧化剂可以包括多种 Wingstay<sup>®</sup>、Tinuvin<sup>®</sup> 和 Irganox<sup>®</sup> 产品的若干商品名购得。

[0097] 弹性构件 12 可包含本领域已知的各种抑菌剂。合适的抑菌剂的例子包括：苯甲酸盐、酚、醛、包含化合物的卤素、氮化合物、以及含金属化合物例如汞剂、锌化合物和锡化合物。代表性例子以商品命名 Irganon PA 购自 Ciba Specialty Chemical Corporation (Tarrytown, NY)。

[0098] 其它任选的添加剂包括优选与嵌段共聚物的硬嵌段或片段缔合的热塑性聚合物或热塑性聚合物组合物。这些热塑性聚合物可能掺入到硬质相的缠绕三维网络结构中。此

缠结的网络结构可提供弹性体组合物的改善的张力性能、弹性性能和应力弛豫性能。当弹性体聚合物包括苯乙烯嵌段共聚物时,在本公开实施例中可使用热塑性聚合物添加剂,如聚苯醚和衍生自单体的芳乙烯聚合物,所述单体包括苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、其它烷基苯乙烯衍生物、乙烯基甲苯、以及它们的混合物,这是由于它们通常被认为与嵌段共聚物的苯乙烯硬嵌段化学相容。

[0099] 弹性构件 12 可包括粘度调节剂、加工助剂、增滑剂或防结块剂。加工助剂包括本领域熟知的加工油,包括合成油和天然油、环烷油、石蜡油、烯烃低聚物和低分子量聚合物、植物油、动物油、以及包括氢化型式的这些油的衍生物。加工油也可引入这些油的组合。矿物油可用作加工油。粘度调节剂也是本领域熟知的。例如,在热处理中可用石油衍生蜡来减小缓慢恢复的弹性体的粘度。适宜的蜡包括低数均分子量(例如 0.6-6.0 千道尔顿)聚乙烯;石油蜡诸如石蜡和微晶蜡;无规立构聚丙烯;通过聚合物一氧化碳和氢制成的合成蜡诸如费托蜡;以及聚烯烃蜡。

[0100] 多种着色剂和添加剂为本领域所知并且可作为添加剂被包括在形成弹性构件 12 的组合物内。染色剂可包括染料和颜料例如二氧化钛。填充剂可包括例如滑石和粘土之类的材料。其它添加剂可包括染料、紫外线吸收剂、气味控制剂、香料、填充剂、干燥剂等。

[0101] 在本公开的某些实施例中,弹性体组合物可被微相分离,并且可能期望软质相是基本上连续的,同时包含具体的锚定点,所述锚定点包括但不限于下列之一或二者:(1) 化学交联,和(2) 物理交联,包括但不限于下列之一或二者:结晶域、相分离的嵌段、和离子基团。保持软质相基本上连续的可能确保 37°C 下较高的卸载力,以及 22°C 下恢复 15 秒后较高的伸长后应变。

[0102] 在本公开的某些实施例中,已发现,37°C 下缓慢恢复拉伸层压体的卸载力在中等应变水平下保持长时间后(尤其是在高温下)可能显著降低。本领域专业人员将会知道,在其中吸收制品的缓慢恢复拉伸层压体组件在其分配包装中储存时保持在应变下的那些情况下,该表现可造成产品性能不佳。根据一种或多种缓慢恢复拉伸层压体在吸收制品内的位置并且根据具体的吸收制品,37°C 下卸载力的显著降低可导致例如使用期间尿液或粪便渗漏增加,使用期间吸收制品松垂或下垂,或穿着吸收制品的不适感增加。

[0103] 就具有包含嵌段共聚物组合物的弹性构件的缓慢恢复拉伸层压体而言,37°C 下长时间保持在中等应变水平下的卸载力下降可能是硬嵌段脱离硬质相域,缩回一定程度,然后重新整合为不同硬质相的结果。据信,该表现造成物理交联(硬质相)重建,即“记忆”丧失,由于本领域那些技术人员可表征该过程,从而表征永久变形的增加,并且正是永久变形的增加造成 37°C 下卸载力的降低。此外,就具有包含嵌段共聚物组合物的弹性构件的缓慢恢复拉伸层压体而言,强化物理交联或引入化学交联可能代表减少或最大程度降低 37°C 下卸载力任何下降的方法,所述卸载力下降可在长时间保持在中等应变水平后出现。就具有包含嵌段共聚物组合物的弹性构件的缓慢恢复拉伸层压体而言:

[0104] (1) 嵌段共聚物的软嵌段可以是氢化的。在本公开的某些实施例中,氢化度可大于约 70 摩尔%的软嵌段,或氢化度可大于约 80 摩尔%的软嵌段,或氢化度可大于约 90 摩尔%的软嵌段,或氢化度可大于约 95 摩尔%的软嵌段,或氢化度可大于约 99 摩尔%的软嵌段。软嵌段的氢化可能造成从硬嵌段的硬质相域中脱离而需克服的硬嵌段能垒更高。该表现的量为嵌段共聚物的有序-无序温度(ODT),所述温度一般随着氢化而上升(在一些

实施例中大于 50°C)。氢化嵌段共聚物的 ODT 可通过硝化进一步上升(在一些实施例中大于 50°C)。此外,就具有包含聚苯乙烯的硬嵌段的氢化嵌段共聚物而言,当优先硝化硬嵌段时,硝化可能是最有益的。在本公开的某些实施例中,硝化度可大于约 10% 且小于约 100%,或硝化度可大于约 20% 且小于约 70%,或硝化度可大于约 30% 且小于约 60%,其中 50% 的硝化度是指氢化嵌段共聚物中每两个芳环具有平均 1 个硝基,100% 的硝化度是指每个芳环具有平均 1 个硝基,200% 的硝化度是指每个芳环具有平均 2 个硝基,并且 300% 的硝化度是指每个芳环具有平均 3 个硝基。此外,为最大程度减少硝化期间软嵌段内的断链,软嵌段主链的氢化度可大于约 70 摩尔% 软嵌段主链,或氢化度可大于约 80 摩尔% 软嵌段主链,或氢化度可大于约 90 摩尔% 的软嵌段主链,或氢化度可大于约 95 摩尔% 的软嵌段主链,或氢化度可大于约 99 摩尔% 的软嵌段主链。此外,就具有包含聚苯乙烯的硬嵌段的氢化嵌段共聚物而言,有可能通过用 (1) 氯、溴或腈基, (2) 具有各种结构的酮基(包括甲基、乙基、丙基和丁基酮), (3) 具有各种结构的酯基(包括甲酯、乙酯、丙酯、丁酯、戊酯和己酯), (4) 具有各种结构的单取代和二取代酰胺基(包括甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、和苄基酰胺), 或 (5) 它们的组合(包括与硝基的组合) 芳基取代,提高 ODT,其中硬嵌段取代以及取代度和软嵌段氢化度的优选性可与上述硝化类似。

[0105] 就具有由包含氢化嵌段共聚物的嵌段共聚物组合物构成的弹性构件的缓慢恢复拉伸层压体而言,嵌段共聚物组合物的 ODT 可大于约 135°C,或嵌段共聚物组合物的 ODT 可大于约 150°C,或嵌段共聚物组合物的 ODT 可大于约 170°C。本领域那些接受人员将认识到,由于可能出现的处理难题,嵌段共聚物组合物的 ODT 可存在适宜的上限,所述处理难题包括但不限于流变学因素例如粘度过高,或稳定性问题。嵌段共聚物组合物在高工艺温度下开始降解并非罕见。当在或高于其 ODT 下处理包含氢化嵌段共聚物的嵌段共聚物组合物时,ODT 上限可为约 300°C,或 ODT 上限可为约 275°C,或 ODT 上限可为约 250°C。此外,当在低于其 ODT 下处理包含氢化嵌段共聚物的嵌段共聚物组合物时,加工温度上限可为约 300°C,或加工温度上限可为约 275°C,或加工温度上限可为约 250°C。此外,本领域那些技术人员将认识到,采用粘合剂粘结接合弹性构件和基底的缓慢恢复拉伸层压体可造成一者的化学物质迁移到另一者,例如粘合剂可包含油和改性树脂,它们可迁移到弹性构件中,尤其是在粘合剂组合物中的含量高于在弹性构件中时。此外,化学物质的这种迁移可改变缓慢恢复拉伸层压体从它被制成时至它以产品形式被消费者使用时的特性,例如 37°C 下的卸载力和 22°C 下 15 秒后的初始应变百分比,以及改变弹性构件特性,包括有序-无序温度。因此,当由包含嵌段共聚物组合物的消费品测定弹性构件的 ODT 时,本领域那些技术人员将认识到,该 ODT 可能是不同的,并且可能低于所制得弹性构件的 ODT。

[0106] (2) 硬质相的玻璃化转变温度可大于约 60°C,或可大于约 80°C,或可大于约 100°C,或可大于约 120°C。玻璃化转变温度是硬质相强度的量度,其中在给定的硬嵌段化学类型例如聚苯乙烯内,较高的 T<sub>g</sub> 一般对应于较高的强度。本领域那些技术人员将会知道,嵌段共聚物组合物中的某些成分例如改性树脂和加工油可与硬嵌段缔合,并且可使硬质相的玻璃化转变温度低于其在纯嵌段共聚物中的值。因此,可选择嵌段共聚物组合物的成分,以使硬质相玻璃化转变温度的任何降低最小化。在本公开的某些实施例中,可选择成分和加入百分比的任何组合,只要由等效硬嵌段 (EHB) 聚合物和添加成分构成的共混聚合物的玻璃化转变温度大于或约等于纯 EHB 聚合物的玻璃化转变温度,如硬嵌段玻璃化转变方法

中所述。

[0107] 提高嵌段共聚物组合物内硬质相玻璃化转变温度的可行方法包括但不限于下列一种或多种：

[0108] (i) 向嵌段共聚物组合物中加入高玻璃化转变温度的硬质相调节剂或高玻璃化转变温度的硬质相调节剂的组合。例如，就基本上由聚苯乙烯构成的硬嵌段而言，为聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基氧化物)或四甲基双酚A聚碳酸酯(TMBAPC)。硬质相调节剂的玻璃化转变温度可大于约80°C，或可大于约100°C，或可大于约120°C，或可大于约140°C。此外，在本公开的某些实施例中，高玻璃化转变温度硬质相调节剂和加入百分比的任何组合可适于本公开的实施例，只要由EHB聚合物和硬质相调节剂组成的共混聚合物的玻璃化转变温度大于纯EHB聚合物的T<sub>g</sub>，如硬嵌段玻璃化转变温度方法中所述。在本公开的某些实施例中，用苄基端基改性的TMBAPC(mTMBAPC)可提供与基本上为聚苯乙烯的硬嵌段更大的混溶性，并且在相同的加入重量百分比下，mTMBAPC可提供比TMBAPC更高的硬质相玻璃化转变温度提升。

[0109] (ii) 使用特定的合成加工油替代天然加工油例如矿物油或与其组合。在本公开的某些实施例中，适宜的合成加工油可以是美国专利7,468,411中公开的那些。

[0110] (iii) 硝化硬嵌段。就具有包含聚苯乙烯的硬嵌段的氢化嵌段共聚物而言，硝化度可大于约10%且小于约100%，或硝化度可大于约20%且小于约70%，或硝化度可大于约30%且小于约60%。此外，为最大程度减少硝化期间软嵌段内的断链，软嵌段主链的氢化度可大于约70摩尔%软嵌段主链，或氢化度可大于约80摩尔%软嵌段主链，或氢化度可大于约90摩尔%的软嵌段主链，或氢化度可大于约95摩尔%的软嵌段主链，或氢化度可大于约99摩尔%的软嵌段主链。此外，就具有包含聚苯乙烯的硬嵌段的氢化嵌段共聚物而言，有可能通过用(1)氯、溴或腈基，(2)具有各种结构的酮基(包括甲基、乙基、丙基和丁基酮)，(3)具有各种结构的酯基(包括甲酯、乙酯、丙酯、丁酯、戊酯和己酯)，(4)具有各种结构的单取代和二取代酰胺基(包括甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、和苄基酰胺)，或(5)它们的组合(包括与硝基的组合)芳基取代，提高T<sub>g</sub>，其中取代度和软嵌段氢化度可与上述硝化类似。

[0111] 硬质相的玻璃化转变温度可取决于包含嵌段共聚物组合物的硬嵌段的化学性质和分子量，并且取决于嵌段共聚物组合物硬质相缩合成分的类型和量，包括但不限于改性树脂、加工油、和硬质相调节剂。在本公开的某些实施例中，嵌段共聚物组合物的特征在于一种EHB聚合物，并且在该情况下硬质相缩合成分和加入百分比的任何组合可共混于嵌段共聚物组合物中，只要由EHB聚合物和硬质相缩合成分构成的共混聚合物的玻璃化转变温度大于或约等于纯EHB聚合物的玻璃化转变温度，如硬嵌段玻璃化转变方法中所述。此外，在本公开的某些实施例中，嵌段共聚物组合物的特征在于多于一种EHB聚合物。在那些情况下，每种EHB聚合物具有玻璃化转变温度，并且由一种EHB聚合物和嵌段共聚物组合物硬质相缩合成分构成的每种共混聚合物具有玻璃化转变温度。此外，在该情况下，至少一个共混物玻璃化转变温度可大于或约等于对应的纯EHB聚合物的玻璃化转变温度。

[0112] (3) 嵌段共聚物组合物可包含等效硬嵌段(EHB)聚合物。例如，对应基本上由聚苯乙烯硬嵌段构成的嵌段共聚物，加入均聚物聚苯乙烯。加入EHB聚合物有可能向嵌段共聚物组合物提供强化有益效果。此外，嵌段共聚物硬嵌段与EHB聚合物之间的相互作用度可能取决于每种物质的分子量。EHB聚合物数均分子量与嵌段共聚物硬嵌段数均分子量的

比率可在约 0.5 至约 100 范围内,或可在约 1 至约 100 范围内,或可在约 1 至约 50 范围内,或可在约 1 至约 20 范围内。此外,强化有益效果可能致使强度增加并且力松弛降低。在本公开的某些实施例中,与无 EHB 聚合物的嵌段共聚物组合物相比,包含 EHB 聚合物的嵌段共聚物组合物可致使拉伸强度增加大于约 5%,或大于约 10%,或大于约 20%,或大于约 30%。就薄材料(厚度小于约 1.0 毫米)而言,可根据 ASTM D882 测定拉伸强度;而就厚材料而言(厚度大于约 1.0 毫米并且小于约 14 毫米),可根据 ASTM D638 测定拉伸强度。此外,与无 EHB 聚合物的嵌段共聚物组合物相比,包含 EHB 聚合物的嵌段共聚物组合物可致使力松弛降低。在本公开的某些实施例中,包含 EHB 聚合物的嵌段共聚物组合物在 37°C 和 50% 工程应变下 1 小时松弛后的拉伸模式力损失百分比可比无 EHB 聚合物的嵌段共聚物组合物小约 0.99 倍,或可小约 0.95 倍,或可小约 0.9 倍,或可小约 0.8 倍,其中力损失百分比可根据 ASTM D6048 测定。

[0113] 就包含嵌段共聚物组合物的本公开某些实施例而言,可能期望使硬质相形成可使滞后最小化的球形形态。适于本公开的许多可商购获得的嵌段共聚物可包含约 20 重量%至约 40 重量%的硬嵌段,并且可具有圆柱形或层状形态。为获得球形形态,在软质相缔合成分中共混可能是有利的,所述成分通过例如降低嵌段共聚物组合物中硬质相的重量百分比调节组合物,获得球形形态。除了可提高软质相  $T_g$  的改性树脂和可降低软质相  $T_g$  的加工油以外,另一类软质相调节剂是等效软嵌段(ESB)聚合物。例如,对于包含乙烯/丙烯软嵌段的嵌段共聚物如 SEPS 而言加入聚(乙烯/丙烯),或向包含无规苯乙烯-异戊二烯软嵌段的聚苯乙烯嵌段共聚物组合物中加入具有类似重复单元组成的聚(苯乙烯-异戊二烯)无规共聚物。加入 ESB 聚合物可能向嵌段共聚物组合物提供硬质相稀释有益效果,例如使得硬质相具有球形形态,并且与其它软嵌段缔合成分如可降低有序-无序温度的改性树脂和加工油相比,可提供保持或提高有序-无序温度的有益效果。此外,等效软嵌段聚合物的分子量可能影响 ESB 聚合物的流变性,并且可影响嵌段共聚物组合物的流变性。在本公开的某些实施例中,ESB 聚合物的数均分子量可在约 0.3 至约 150 千道尔顿范围内。此外,在本公开的某些实施例中,可选择软质相缔合成分和百分比的任何组合,只要(1)缓慢恢复拉伸层压体在 22°C 下恢复 15 秒后表现出约 10% 或更大的初始应变百分比,和 37°C 下约 0.16N/(g/m) 或更大的卸载力,并且包含呈现球形形态的硬质相,或(2)缓慢恢复弹性体在 22°C 下恢复 15 秒后表现出约 10% 或更大的初始应变百分比,和 37°C 与 60% 保持应变下大于约 0.07N 的归一化卸载力,并且包含呈现球形形态的硬质相。

[0114] 适用于 SRSL10 的基底 14(示于图 1A-E 中)包括非织造纤维网、机织纤维网、针织物、膜、膜层压体、开孔膜、非织造层压体、海绵、泡沫、稀松布、以及它们的任何组合。合适的基底可包括天然材料、合成材料、或它们的任何组合。为了用于吸收制品并尤其用于尿布等产品,基底 14 通常为柔顺的、感觉柔软的并且对穿着者的皮肤无刺激。在某些实施例中,基底 14 可包括非织造纤维网如纺粘纤维网、熔喷纤维网、梳理纤维网以及它们的组合(例如,纺粘-熔喷复合物及变体)。

[0115] 基底 14 的尺寸一般仅受 SRSL10 必需的最终用途的限制。

[0116] 本公开的 SRSL10 实施例可表现出独特的弹性和恢复特性。由两循环滞后测试测得,SRSL10 在 37°C 下可表现出大于约 0.16N/(g/m) 的归一化卸载力。37°C 下小于约 0.12N/(g/m) 的归一化卸载力不足以用作吸收制品内的弹性体。具有 37°C 下小于 0.12N/(g/m) 的



归一化卸载力的层压体不能够保持吸收制品温暖紧密地接触穿着者的皮肤。在某些实施例中,SRSL10 在 37°C 下可表现出大于约 0.24N/(g/m) 的归一化卸载力,或在 37°C 下可表现出大于约 0.36N/(g/m) 的归一化卸载力,或在 37°C 下可表现出大于约 0.48N/(g/m) 的归一化卸载力,或在 37°C 下可表现出大于约 0.60N/(g/m) 的归一化卸载力。

[0117] 常规的拉伸层压体(即例如一般存在于吸收制品(包括尿布)中的那些)在 22°C 下恢复 15 秒后可表现出最小的伸长后应变。定性地,常规拉伸层压体表现出“快速回缩”(即在由拉伸状态释放后较快回缩)。作为对比,由伸长后恢复测试测得,本发明的 SRSL10 在 22°C 下恢复 15 秒后可表现出约 10% 或更大的初始应变百分比。在其它实施例中,SRSL10 在 22°C 下恢复 15 秒后可表现出约 20% 或更大的初始应变百分比。在其它适宜实施例中,SRSL10 在 22°C 下恢复 15 秒后可表现出约 30% 或更大的初始应变百分比。在其它适宜实施例中,SRSL10 在 22°C 下恢复 15 秒后可表现出约 40% 或更大的初始应变百分比。

[0118] 此外,本公开的 SRSL10 实施例在 22°C 下恢复 30 秒、60 秒或三分钟后可表现出特定的初始应变百分比。在某些实施例中,SRSL10 在 22°C 下恢复 30 秒后可表现出约 10% 或更大的初始应变百分比。在其它实施例中,SRSL10 在 22°C 下恢复 30 秒后可表现出约 15% 或更大的初始应变百分比。在其它实施例中,SRSL10 在 22°C 下恢复 60 秒后可表现出约 10% 或更大的初始应变百分比。

[0119] SRSL10 可显示温度响应性。在某些实施例中,SRSL10 在 37°C 下指定量的恢复时间后表现出的初始应变百分比小于 22°C 下相同恢复时间后表现出的初始应变百分比。在一个实施例中,与 22°C 下 15 秒钟后表现出的初始应变百分比相比,温度响应 SRSL10 可表现出 37°C 下 15 秒后初始应变百分比的降低(即 [22°C 下恢复 15 秒后的初始应变百分比] - [37°C 下恢复 15 秒后的初始应变百分比])。在一些实施例中,差值等于或大于 5%。在其它实施例中,SRSL10 可表现出等于或大于 10%、20%、30%、或 40% 的与 37°C 下 15 秒后相比的 22°C 下 15 秒后初始应变百分比差值。据信,表现出温度响应性的 SRSL10 还可有利于尿布的穿用。当尿布在约室温(即大约 22°C)下穿用时,SRSL10 可在规定时间段表现出较高的初始应变百分比,所述时间使得护理人员或穿着者能够应用尿布。在应用尿布时,SRSL10 的温度将由于其紧密接触穿着者的皮肤而升高。随着 SRSL10 的温度增加并且接近体温(即大约 37°C),初始应变百分比减小。温度响应性容许尿布在无“很快恢复”的情况下应用,同时提供增加的应用后恢复。

[0120] SRSL10 可在多种消费品或商业产品中利用。然而,SRSL10 在吸收制品,尤其是诸如尿布等的一次性吸收制品中具有特殊的有益效果。SRSL10 可用于多个区域中或者用于多种制品元件中以向吸收制品提供弹性特性。可能期望将本公开的 SRSL10 实施例掺入到美国专利公布 2005-0273071、2005-0171499、2007-0191806、2004-0162538、和 2005-0095942 中公开的吸收制品中。

[0121] 本公开的另一个实施例涉及穿用如上所公开的任何吸收制品的方法。吸收制品可提供给护理人员用于应用到穿着者身上。吸收制品可为紧凑状态,使得包括 SRSL 的拉伸层压体处于松弛、基本未拉紧的状态。护理人员可拉伸吸收制品,从而展开并拉紧所述拉伸层压体。制品通常被拉伸以准备用于应用。吸收制品可维持功能化细长的状态达有效的一段时间。在一个实施例中,制品可在护理人员将该制品应用到穿着者身上所必需的足够时间内维持细长状态。就常规尿布(不包括 SRSL)而言,尿布在拉伸后释放时,该尿布通常在其

可成功地穿用到穿着者身上之前回缩和 / 或折叠。在一个实施例中,SRSL 在 22°C 下恢复 15 秒后可表现出大于或等于 10% 的初始应变百分比。应用后,制品可继续回缩以便提供舒适理想的贴合性。

[0122] 在另一个实施例中,如上所公开的多个吸收制品可包装在套件中。通常,套件在方便同时将大量吸收制品提供给消费者并且方便消费者购买,而同时节省空间并且简化运输和存储。套件可能需要开启,使得制品变得可取用(例如封盖的开启、面板的去除等)。在一个实施例中,套件被包装一起的很多吸收制品限定为一个整体,并且用热塑性膜外包装包裹,如美国专利 5,934,470 中所公开的。热塑性膜覆盖件可包含开启部件以允许移除热塑性膜覆盖件的一部分从而取用制品。开启部件可包括基本上连续的弱线,包括热塑性膜覆盖件中的穿孔。可使用的开启部件示于美国专利 5,036,978 中。

[0123] 尽管上文描述了一个套件实施例,套件的其它变型是可清楚地预见的。外包装可包括多种材料,包括,但不限于热塑性膜、非织造材料、织造材料、箔、织物、纸张、纸板、弹性部件、绳索、带,以及它们的组合。外包装物可完全地或部分地结合和 / 或覆盖多个吸收制品。其它可用的包装和包装方法公开于美国专利 5,050,742 和 5,054,619 中。而且,套件可包含多重外包装物。例如,本公开的多个吸收制品可用热塑性膜外包装物包裹,然后多件膜包裹的套穿衣服被外包装在纸板盒内或第二热塑性膜外包装物内。而且,套件可不包含专用开启部件。例如,没有穿孔的热塑性膜外包装物可简单地通过撕开膜而打开。

#### [0124] 测试方法

##### [0125] 后伸长恢复

[0126] 该方法用于测定作为温度与时间的函数的拉伸层压体的伸长后应变,并且采用下述某些变型来测定作为温度与时间的函数的弹性体的伸长后应变。测量在 22°C (72°F) 时或在 37°C (99°F) 时进行。22°C (72°F) 下的测量设计成模拟拉伸层压体(或弹性体)在室温下的恢复,而 37°C (99°F) 下的测量设计成测量拉伸层压体(或弹性体)在接近体温下的恢复。其它测试温度在该方法的范畴内,包括但不限于拉伸层压体(或弹性体)在接近皮肤温度(32°C)下的恢复。对样品进行两步骤分析,即拉伸和恢复。该方法采用动态机械分析仪。本文使用购自 TA Instruments, Inc. (New Castle, Delaware) 的 TA Instruments DMA Q800(下文称为“DMA Q800”);其配备膜夹具、用于数据采集的 Thermal Advantage/Thermal Solutions 软件、和用于数据分析的 Universal Analysis2000 软件。其它类型的 DMA 装置很多,并且动态机械分析的使用为聚合物和共聚物特性测试领域的技术人员所熟知。

[0127] 操作、校正和指导使用 DMA Q800 的方法可见于 2007 年 7 月公布的“TA Instruments DMA Q800 Getting Started Guide”、2004 年 2 月公布的“Thermal Advantage Q Series™ Getting Started Guide”、和 2004 年 5 月公布的“Universal Analysis2000 guide”。对熟悉使用 DMA Q800 的技术人员而言,以下操作运行条件应足以重复样品的拉伸和恢复。

[0128] DMA Q800 被构形成能在具有膜夹具的控制力模式下操作。将膜夹具安装到 DMA Q800 上,并根据用户参考指南进行校准。将待测拉伸层压体(或弹性体)切割成基本均匀尺寸样品。就 DMA Q800 而言,适宜的样品尺寸为约 20mm×6.4mm×1.0mm(长度×宽度×厚度)。拉伸层压体的样品厚度取决于拉伸层压体的材质和结构,并且取决于用于测量厚度

的围压。TA Instruments 建议当安全地安装在膜夹具内时样品厚度应小于或等于约 2.0mm。调节 DMA 的下膜夹具 Q800 并将其锁定在提供夹紧面之间的大约 10mm 距离的位置。将样品安装在膜夹具内,并使下夹具上移以测定膜夹具之间的标距。应当理解,该方法中参考的样品为其中 SRSL 必须由上夹具下移到下夹具中的一种。记录样品 ID 和尺寸。将膜夹具锁定在适当位置并关闭炉子。

[0129] 拉伸方法:就上述样品尺寸而言,DMA Q800 被设定如下:施加到夹具中样品上的预载力(0.01N);在测试开始时自动零位移(开);炉子(关)、夹具位置(锁定)、在拉伸方法结束时温度保持在  $T_1$ (22°C 或 37°C)。将数据采集速率设定在 0.5Hz(1 个点/2 秒)。将拉伸程序加载到 DMA Q800 上。程序段为(1)初始温度  $T_1$ (22°C 或 37°C), (2) 在  $T_1$  平衡, (3) 数据存储开启(ON),及(4)斜升力 5.0N/min 至 18.0N。

[0130] 测试开始时,温度升至指定的  $T_1$ (22°C 或 37°C)[方法步骤 1],并且使温度保持在该  $T_1$  下[方法步骤 2]。 $T_1$  下最少 15 分钟后,操作者开始对样品拉伸并且同时进行数据采集[方法步骤 3 和 4]。用每毫米初始样品宽度 0.8N/min 施加的渐增力(例如,对于上述样品尺寸,施加的渐增力为 5N/min)将样品拉伸至约 30mm 长度。力的逐渐增加更逼真地模拟制品的穿用并且防止样品破损。将样品锁定在约 30mm 拉伸长度的位置,并保持在  $T_1$ 。由仪器上的数字读出器手工记录将层压材料拉伸至大约 30mm 的长度所需的力以及在该长度下层压材料的百分比应变。通过用标距减去拉伸长度,然后将该结果除以标距并乘以 100 而计算百分比应变。用下式描述初始百分比应变:

[0131] 初始百分比应变 = % 应变  $\epsilon_i = 100 * [(L_s - L_g) / L_g]$

[0132] 其中  $L_g$  为拉伸步骤开始时介于膜夹具之间的松弛拉伸层压体(或弹性体)的收聚长度,而  $L_s$  为分析的拉伸步骤结束时介于膜夹具之间的拉伸层压体(或弹性体)的长度(~30mm)。% 应变  $\epsilon_i$  为在恢复方法开始时(即在该方法的拉伸步骤完成后)拉伸层压体(或弹性体)的百分比应变。由 10mm 的标距拉伸至 30mm 长度的样品导致 200% 的百分比应变。

[0133] 拉伸层压体可能不能够表现出 200% 应变的延展性而不导致不可逆的变形、分层、撕裂、或显著变形百分比(即大于约 10% 的变形)。对于由市售产品如尿布的侧片、腿箍和腰带获得的拉伸层压体尤其如此。例如,当施加较小的力(<4N)时,拉伸层压体(~6.4mm 宽)可容易拉伸至 100% 应变或 150% 应变。然而,如果施加的力继续增加至达到 200% 应变,则拉伸层压体的百分比应变达到稳定,并且进一步的延伸可能变得困难和/或可能导致拉伸层压体的不可逆变形、分层、撕裂、或显著变形百分比(即大于 5% 的变形)。就拉伸层压体而言,初始百分比应变(% 应变  $\epsilon_i$ )取为根据最大层压体应变测试确定的平均最大百分比应变的 70%,如果取整至最接近的百分比时数值没有致使目标应变可被五除尽,则取整至最接近的 5 的倍数。例如,如果平均最大百分比应变的 70% 等于 187.1%,则取整至最接近的百分比(187%)时该值不可被 5 除尽,因此初始百分比应变将取为 190%。此外,例如,如果平均最大百分比应变的 70% 等于 180.1%,则取整至最接近的百分比(180%)时该值可被 5 除尽,因此峰值应变将取为 180%。就平均最大百分比应变大于 536% 的层压体而言,采用 375% 的初始百分比应变。就弹性体或弹性体膜(或拉伸膜)而言,初始百分比应变为 400%。可采用上文初始百分比应变公式,由上文确定的初始百分比应变准确地估算拉伸步骤开始时介于膜夹具之间的松弛拉伸层压体(或弹性体)所需的收聚长度。

[0134] 就具有不同尺寸的样品而言,调整拉伸样品所施加的力以实现以每毫米初始样品宽度 0.8N/min 增加的施加力。例如,将以 2.5N/min 增加的力施加到具有 3.2mm 初始宽度的样品上。

[0135] 恢复方法:将恢复方法加载到仪器上并且在拉伸方法中达到所需的初始百分比应变 (% 应变<sub>i</sub>) 后开始大约 15 秒。恢复方法的四步为 (1) 数据存储开启, (2) 施加 0.01N 的力, (3) 升至 T<sub>i</sub>, (4) 等温 3.0 分钟。自拉伸方法改变以下 DMA Q800 参数设置:自动零位移改变到关闭 (OFF)。在规定温度 (T<sub>i</sub>=22°C 或 37°C) 下超过 3 分钟时间后,用恢复方法测量样品的长度。记录样品长度、应变百分比、以及测试温度作为恢复时间的函数。将伸长后应变记录为不同的恢复时间 (15 秒、30 秒、60 秒和 3 分钟) 后初始百分比应变的百分数。例如,如果初始百分比应变为 400% 并且 22°C 下恢复 15 秒后的百分比应变为 50%,则 22°C 下恢复 15 秒后的初始应变百分比报导为 12.5% (=100×50%/400%)。

[0136] 就具有不同尺寸的样品而言,调整恢复 (上文第 2 步) 期间施加到样品上的力以实现每毫米初始样品宽度 0.0016N 的施加力 (6.4mm 宽度样品 0.01N)。例如,将 0.005N 的力施加到 3.2mm 宽度的样品上。

#### [0137] 有序 - 无序温度

[0138] 采用平行板流变仪测定振荡剪切模式下为温度函数的剪切储能模量 (G')、剪切损耗模量 (G'') 和损耗正切 (G''/G'), 测定有序 - 无序温度 (ODT)。在例子中,在配备环境试验室 (ETC) 的 TA instruments (New Castle, DE) AR-G2 应力受控流变仪上,并且采用受控应变模式的“动态温度斜坡测试”,测定材料。其它流变仪,包括应变受控和应力受控流变仪,是符合要求的,只要 (i) 在线性粘弹性区域中分析材料, (ii) 如果仪器是应力受控的并且以受控应变模式运行,则电子反馈速率相对于升温速率而言足够快,并且 (iii) 依照例如 AR-G2 的标准方法和测试流变仪的设置,这些包括在每次测试阶段的开始时 (至少每日) 校正仪器惯量、轴承摩擦校正和几何惯量以及几何作图 (以精确作图模式进行重复 3 次)。基本环境和测试条件如下: (i) 氮气氛, (ii) 25 毫米直径平行板 (优选钢材), (iii) 1.0 弧度每秒的角频率, (iv) 40°C 起始温度, 和 (v) 3°C 每分钟的升温速率。其它测试条件在该方法的范畴内。

[0139] 样品加载。在根据制造商手册设置流变仪后,将 25mm 平行板放在一起,并且在 40°C 平衡温度下调零。将板的温度升至 100°C, 打开 ETC, 并且升高上板以使样品盘放置在下板上, 然后降低上板, 直至它以少许法向力 (3-5 牛顿) 接触样品, 最后关闭 ETC。样品起始厚度为约 1.0-1.5 毫米, 并且起始直径为约 27 毫米, 其中使用直径为 1-1/16 英寸的圆孔拱形穿孔机从压模样品上切割样品盘 (模制样品可根据实例 1 中给出的膜制备方法得)。约 1 分钟后, 打开 ETC, 剪切样品以去除延伸超出平行板边缘的任何多余材料, 然后关闭 ETC。如果需要, 在关闭 ETC 之前, 将间隙缩窄以确保样品稍稍膨胀超出板缘。将样品温度降回至 40°C, 利用自动张力 (保持) 功能以在降低温度时确保板与样品之间恒定接触 (0.5 牛顿法向力通常是足够的)。一些材料在 100°C 下不足够软而不能剪切样品。在这些情况下, 建议以 10°C 增量升温, 直至样品软的足以修剪。修剪后, 接着根据上述方法将温度降至 40°C。

[0140] 确定动态温度斜坡测试的测试应变。样品加载后, 并且在温度于 40°C 下平衡后, 以 1.0 弧度每秒的角频率实施振荡应变 (或应力) 扫描, 以确定约 2000 帕斯卡振荡应力

下达到的百分比应变。如果在这些测试条件下该百分比应变在线性粘弹性区域内,则这是在动态温度斜坡测试中用于确定该样品 ODT 的测试应变。如果在这些测试条件下,该应变在线性粘弹性区域之外,则使用线性区域内的最高应变作为动态温度斜坡测试中的测试应变。就本公开的某些实施例而言,约 2000 帕斯卡的振荡应力可能不足以避免系统响应中不可接受的噪音,例如由振荡应力接近和超过 2000 帕斯卡时剪切储能或剪切损耗模量分散大所证实。在那些情况下,可能需要更高的振荡应力,并且只要样品保留在线性粘弹性范围内,较高的施加应力就在该方法范畴内。

[0141] 由动态斜坡测试确定有序-无序温度。使用与测定应变测试中所用相同的加载样品,在 40°C 下开始动态温度斜坡测试,并且以 3°C 每分钟速率升温,直至储能模量降低低于约 20 帕斯卡或测试温度超过 250°C。测试温度应限于 250°C 最大值,因为基于嵌段共聚物的材料在该温度附近开始降解(即使在氮气氛下)。约每 3°C 进行测量,同时上板以正弦方式以 1.0 弧度每秒的角频率旋转,并且将施用于材料的变形度(应变)设定为上述振荡应变(应力)扫描测定的百分比应变。相对于温度的测试结果为剪切储能模量( $G'$ )、剪切损耗模量( $G''$ )和损耗正切( $G''/G'$  或  $\tan \delta$ , 其中  $\delta$  为机械损耗角)。本发明材料的例子(膜样品 F3, 表 2) 示于图 2 中。在本公开中,取 ODT 为损耗正切等于 2.0 时的温度,这采用该实验方法中描述的测试条件和方法测得。作为对 ODT 的复查,该温度下的储能模量可小于  $10^4$  帕斯卡,并且可为约数千帕斯卡。就不表现出小于或等于 250°C 的 ODT 的材料而言,ODT 标示为“大于 250°C”(>250°C)。对每种材料最少两个样品进行其 ODT 的测定,并且报导算术平均作为 ODT。

#### [0142] 硬嵌段玻璃化转变温度

[0143] 差示扫描量热法(DSC)是熟知用于热测量的方法。该方法能够测定材料相变发生时的温度范围,例如玻璃化转变温度或晶体熔融温度。本文中,例如,玻璃化转变温度( $T_g$ )可用于(i)选择可提高嵌段共聚物组合物硬质相玻璃化转变温度的硬质相调节剂,(ii)确定成分如改性树脂和加工油是否可降低硬质相玻璃化转变温度,或(iii)确定硬质相缩合成分如改性树脂、加工油和硬质相调节剂的净效应是否可造成硬质相玻璃化转变温度升高、降低或不变。硬嵌段、硬质相、软嵌段和软质相的玻璃化转变温度在该方法的范畴内。

[0144] 使用得自 Mettler (Columbus, OH) 的 822 型 DSC 或得自 Perkin-Elmer (Shelton, CT) 的 System7DSC 或等效仪器进行测定。将该仪器与计算机连接,所述计算机用于控制加热/冷却速度和其它测试参数,以及用于收集、计算和报告数据。测试方法一般依照 ASTM D3418 方法。步骤如下:

[0145] (1) 根据制造商的手册校正仪器;

[0146] (2) 就单独材料例如等效硬嵌段(EHB)聚合物如具有约 35 千道尔顿重均分子量和窄分子量分布的聚苯乙烯均聚物(例如作为聚苯乙烯分子量标准物得自 Sigma-Aldrich, Inc. (St. Louis, MO) 或得自 Polysciences, Inc. (Warrington, PA)) 而言,将样品材料(约 15mg) 根据制造商的说明放入到干净的铝盘中,包封、卷曲并放入到仪器中。

[0147] (3) 就共混聚合物例如 EHB 聚合物和硬质相调节剂的共混物而言,将 EHB 聚合物例如上述聚苯乙烯均聚物与硬质相调节剂例如四甲基双酚 A 聚碳酸酯(TMBAPC) 共混,在嵌段共聚物组合物中 EHB 聚合物与硬质相调节剂的重量比等于硬嵌段与硬质相调节剂的重量比。共混可由本领域已知的任何标准方法实现,包括但不限于熔融共混如实例部分实例 1

中所述的,或使用适于溶解 EHB 聚合物和硬质相调节剂的溶剂的溶液共混如实例部分实例 15 中所述的。将共混材料的样品(约 15mg)根据制造商指示放入到干净的铝盘中,包封、卷曲并放入到仪器中。

[0148] (3) 如果测试新材料或共混物例如新 EHB 聚合物、硬质相调节剂、或其它硬质相或软质相缔合成分,则可能需要实施一次或多次扫描以确定适于测量的温度范围,所述温度范围应在观测的转变之前和之后提供充足的基线;温度扫描可在比所测样品最高相变温度高  $-50^{\circ}\text{C}$  至约  $50^{\circ}\text{C}$  的范围内;就本公开的硬质相缔合成分而言,DSC 扫描可在  $-50^{\circ}\text{C}$  至  $250^{\circ}\text{C}$  范围内。

[0149] (4) 如下设定仪器程序:样品温度设定为期望测试范围的下限;将温度在下限保持 5 分钟,然后以  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  速率升高,直至达到上限;将温度在上限保持 5 分钟,然后以  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  速率将样品冷却至下限;将温度在下限保持 5 分钟,然后以  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  速率将样品加热至第二加热扫描的上限;

[0150] (5) 开始测试并且同时收集数据;

[0151] 采用 ASTM D3418 中描述的方法“Standard Test for Transition Temperatures of Polymers by Differential Scanning Calorimetry”分析结果。汇报得自第二加热循环的结果。根据 ASTM D3418 方法测定玻璃化转变中值温度,并且作为玻璃化转变温度。

[0152] 其它共混聚合物在该方法范畴内,包括但不限于 EHB 聚合物与成分如改性树脂和加工油的共混物,和 EHB 聚合物与硬质相调节剂、改性树脂和加工油的共混物。此外,不是聚苯乙烯的 EHB 聚合物和不是 TMBAPC 的硬质相调节剂也在该方法范畴内。此外,就该方法而言,EHB 聚合物的数均分子量在嵌段共聚物组合物相应硬嵌段数均分子量的约 0.5 倍至约 5 倍范围内。

[0153] 最大层压体应变

[0154] 最大层压体应变是在其以上拉伸层压体可能持续不可逆变形、分层、撕裂、或显著变形百分比(即大于 5% 的变形)的应变。在如 ASTM D882 中所述的拉伸测试中,最大层压体应变可能与张力随着拉伸应变增加而相对急剧上升相关联(不包括非常低应变(通常小于约 15% 工程应变)下发生的初始增加)。

[0155] 拉伸测试在室温(约  $22^{\circ}\text{C}$ )下进行。将待测拉伸层压体切割成基本直线尺寸的样品。选择样品尺寸以使用适于装置的力实现所需的应变。适于该测试的仪器包括得自 MTS Systems Corp. (Eden Prairie, Minn) 的张力检验器。(例如 Alliance RT/1 或 Sintech1/S) 或者得自 Instron Engineering Corp. (Canton, Mass) 的张力检验器。就上文列举的 Alliance RT/1 或 Sintech1/S 仪器而言,适宜的样品尺寸为约 16 毫米宽乘约 75 毫米长。

[0156] 以下规程说明当使用以上样品尺寸和 Alliance RT/1 或 Sintech1/S 时的测量过程。将该仪器与计算机相连。TestWorks4™ 软件控制测试参数,进行数据采集和计算,并且提供图表和数据报告。

[0157] 用于测试的夹头宽度大于或等于样品宽度。可使用 1 英寸(2.54cm)宽的夹头。该夹头为设计成能将整个夹持力沿垂直于测试应力方向的单线集中的气动夹头,所述夹头具有一个平整表面和相对的凸出成半圆(半径 = 6mm)的面用以最大程度地减少样品的滑移。

[0158] 选择测力传感器以使被测力将介于测力传感器的容量或所用的负载范围的 10% 和 90% 之间。25 牛顿的负荷传感器可能是适宜的。安装夹具和夹头。依照制造商的使用

说明校准仪器。夹持力的线之间的距离（隔距）为 1.0 英寸（25.4 毫米），这用置于夹头旁边的钢尺测量。将仪器上的负载读数置零以排除夹具和夹头的质量。测试前将样品在约 22°C 下平衡最少 1 小时。将样品以一定方式安装到夹具中，使得没有松弛并且所测载荷介于 0.00 牛顿至 0.02 牛顿之间。将仪器放置于温控室中，以在约 22°C 和 20 英寸每分钟的夹头速度下进行测量。开始测试，并且以 20in/min 速率延展样品直至它断裂。就至多约 40% 工程应变的应变而言，数据采集速率为 200 赫兹；而就高于约 40% 工程应变的应变而言，数据采集速率为 50 赫兹。

[0159] 拉伸测试结果包括样品应变（工程应变）和相应的张力，其中本发明材料的例子（层压体样品 L2，表 5）示于图 3 中。在低应变下存在小幅度上升 120，之后是对应于层压体主要拉伸区域的较平坦的平台区域 121，接着在拉伸区域后是所测力随着样品应变增加而急剧上升 122。最大层压体应变取作在张力 - 应变曲线上划出的两条直线的交叉点 123：(i) 平台区域 124，和 (ii) 急剧上升区域 125。就表现出屈服降的样品而言（如图 3 中所示），线 124 为力 - 应变曲线的初始上升 120 与急剧上升 122 区域之间最高应变值 128 处的切线，此时力 - 应变曲线的比降等于零。就不表现出屈服降的样品而言，线 124 为力 - 应变曲线的初始上升 120 与急剧上升 122 区域之间应变值处的切线，此时力 - 应变曲线的比降达到其最小值。线 125 为应变点 127 处的切线，其中力 - 应变曲线的比降达到急剧上升区域 122 内其第一峰值，例如，此时力 - 应变曲线的二阶导数等于零。就上述夹头速度和数据采集速率而言，取每个应变点处的切线作为线性回归线通过下列七个力 - 应变数据点的比降 - (i) 比应变处的力 - 应变值，(ii) 比应变前三个应变点处的力 - 应变值，和 (iii) 比应变后三个应变点处的力 - 应变值。选择经回归线的数据点数目，使得在回归线的数据点数目以增量 2 增加和减少时交叉点 123 处的应变值变化小于 5%，例如数据点数目从经回归线的七个点增至经回归线的九个点，其中在所有情况下，创建回归，使得包括在线性回归分析中的比应变之前和之后的数据点数目相等。对每种拉伸层压体的最少五个样品进行其最大层压体应变的测定，并且报导算术平均作为最大层压体应变。

#### [0160] 弹性体和层压体老化方法

[0161] 在该方法中，在 40°C ± 2°C 下将弹性膜或层压体在拉伸条件下保持 1 周，以模拟长期产品储存。相对湿度可为 20-80% 范围内的任何值，但是在整个老化测试中应保持在相同的相对湿度（±5%）下。施加于弹性体膜的老化应变为 300% 工程预应变后 100% 的工程应变，而施加于拉伸层压体的老化应变为无预应变下 50% 的工程应变（因为拉伸层压体的弹性体组件在层压体制造期间一般被预拉伸，如实例 3 的层压体制备部分中所述）。在例子中，所测膜具有约 20 毫米的初始宽度和约 2.5 英寸的初始隔距 133（图 4A），而测试层压体具有约 16 毫米的初始宽度和约 2.5 英寸的初始隔距。此外，所测膜和层压体的总长度为约 4.5 英寸以有助于将样品保持在拉伸状态下并且有助于在性能测试期间抓持样品（例如两循环滞后），其中测量区域外约 1.0 英寸的样品区域覆盖遮蔽胶带 131，以有助于保持这些区域在装配和老化过程期间不拉伸。此外，在膜或层压体样品上沿着胶带 131 和拉伸 130 区域之间的界面划出参照线 132。推荐圆珠签字笔来标记，但是其它类型的记号笔是可接受的，只要它们不与样品相互作用而造成过早破坏或其它不利的反应。其它测试形式包括但不限于弹性体纤维、股线和非织造材料，并且其它测试定形尺寸在该方法的范畴内。

[0162] 在例子中，使用覆盖双面硅氧烷防粘纸的木板将样品保持在拉伸状态下，并且使

木板尺寸合适以保持至多十个约 1.0 英寸间距并列的样品。室温下拉伸样品并且安装在木板上。就膜而言,将测试样品有胶带的一端钉在板上,然后将有胶带的另一端拉伸至一定长度,在无胶带的拉伸区域内获得 300% 的工程应变(例如基于 2.5 英寸隔距,拉伸 7.5 英寸),保持 10 秒,并且在无胶带的拉伸区域内获得 100% 工程应变的距离处钉在板上(例如基于 2.5 英寸隔距,拉伸至 5.0 英寸)。就层压体而言,将测试样品有胶带的一端钉在板上,将有胶带的另一端拉伸至一定长度,在无胶带的拉伸区域内获得 50% 的工程应变(例如基于 2.5 英寸隔距,拉伸 3.75 英寸),然后钉在板上。而且就膜而言,可施用滑石或粒状淀粉薄涂层,以有助于保持膜样品不自身胶粘或与防粘纸胶粘。

[0163] 持续该过程,直至待老化的所有样品均固定在板上。然后,在有胶带的每一端,将约 1.0 英寸宽且 0.25 英寸厚的钢条放置在有胶带区域上,确保不接触任何任何裸露的膜或层压体。将约 1.0 英寸宽且约 0.7 毫米厚的钢垫片放置在木板下方,使上方的钢条水平,然后使用 C 夹具将三件(钢条+木板+垫片)夹在一起。每面共使用 3 个 C 夹具。钢条有助于样品张力分布在比钉书钉更大的区域上,并且有助于使老化期间对样品的损伤最小化。然后将具有拉伸样品的木板在恒温恒湿室中放置 1.0 周( $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ,  $75\% \pm 5\%$  相对湿度)。每种材料测定最少五个样品。

[0164] 老化过程完成后,将样品从木板上取下,并且垂直悬挂,使其在室温(约  $22^{\circ}\text{C}$ )下立即恢复 10 分钟,接着  $40^{\circ}\text{C}$  下再在防粘纸上平放 10 分钟。然后测定拉伸区域 134(图 4B)的长度,以确定永久变形百分比。在本公开的某些实施例中,一条或两条参照线 132 的位置可能在老化过程期间移动,例如由于将材料从遮蔽胶带 131 下拉出(图 4C)。在该情况下,取拉伸区域 135 的长度作为新定位参照线 132 之间的距离(图 4C)。此外,新定位参照线 132 可能不与胶带/样品界面平行(如图 4C 所示)。在该情况下,取拉伸区域 135 的长度作为新定位参照线 132 之间的平均距离。然后将样品放置于  $30^{\circ}\text{C}$  烘箱中并且约每 12 小时测定拉伸区域的长度,使其完全恢复。如果 12 小时期间内长度变化小于 5%,则认为完全恢复。完全恢复后,测试前,将样品在室温下妥善储存至少 12 小时。

[0165] 就经由弹性体两循环滞后测试或层压体两循环滞后测试评定样品而言,抓持力线之间的距离即两循环滞后测试隔距等于老化前样品的初始隔距 133。将样品安装到夹头中,使得抓持力线中心位于参照线 132 上,而无论参照线 132 是保持在胶带/样品界面上(图 4B)还是在老化过程期间发生了移动(图 4C)。此外,就上述老化和恢复方案后持续任何永久变形的弹性体或层压体样品而言,安装的样品可能存在一定的松弛。在这些情况下,在第一负载循环期间观测到可持续有限力之前,张力检验器夹头可能必须移动一定距离。该方法旨在模拟完整的产品在其压缩包装中储存期间可能发生的永久变形和所得力损失。

[0166] 就弹性体膜而言,根据上述方法,将相应的未老化对照样品预应变至 300% 工程应变,然后使其恢复。就层压体而言,相应的未老化对照样品一般为“原接受状态的”层压体例如得自商业产品的层压体,或“制成状态的”层压体例如根据实例 3 中所述的层压体制备方法制得的层压体。

[0167] 弹性体的两循环滞后测试

[0168] 该方法用于确定缓慢恢复弹性体(包括平膜形式)的特性以及其被穿用后的产品贴合和表现程度,所述特性可能与包含弹性体组合物的产品穿用期间消费者经受的力相关。包括但不限于纤维、股线和非织造材料的其它样品形式在该方法范畴内。



[0169] 两循环滞后测试方法在室温 (22°C /70 °F) 下或在体温 (37°C /99 °F) 下进行。将待测试材料切割为基本直线形状。样品尺寸应当经过选择在适合于仪器的力的作用下达到所要求的应变。适于该测试的仪器包括得自 MTS Systems Corp. (Eden Prairie, Minn) 的张力检验器。(例如 Alliance RT/1 或 Sintech1/S) 或者得自 Instron Engineering Corp. (Canton, Mass) 的张力检验器。对于上列的或者 Alliance RT/1 或者 Sintech1/S 仪器,合适的样品尺寸为大约 0.13mm 厚、大约 20mm 宽乘大约 100mm 长。

[0170] 以下规程说明当使用以上样品尺寸和 Alliance RT/1 或 Sintech1/S 时的测量过程。将该仪器与计算机相连。TestWorks4™ 软件控制测试参数,进行数据采集和计算,并且提供图表和数据报告。

[0171] 用于测试的夹头宽于样品。可使用 1 英寸 (2.54cm) 宽的夹头。该夹头为设计成能将整个夹持力沿垂直于测试应力方向的单线集中的气动夹头,所述夹头具有一个平整表面和相对的凸出成半圆 (半径 =6mm) 的面用以最大程度地减少样品的滑移。

[0172] 选择测力传感器以使被测力将介于测力传感器的容量或所用的负载范围的 10% 和 90% 之间。可使用 25 牛顿的负荷传感器。安装夹具和夹头。依照制造商的使用说明校准仪器。除非另外指明,抓持力线之间的距离 (标距) 为 2.50 英寸 (63.5mm),其用置于夹头旁边的钢尺测量。将仪器上的负载读数置零以排除夹具和夹头的质量。测试前,测定样品的质量、厚度和基重。除非另外指明,将样品以一定方式安装到夹具中,使得没有松弛并且所测载荷介于 0.00 牛顿和 0.02 牛顿之间。将仪器放置于温控室中以在 22°C 下进行测量。使用适宜的环境舱以使进行测定的测试温度保持在 37°C ;将样品安装到夹具中,并且在开始测试前在 37°C 下平衡 5 分钟。

[0173] 就已经根据弹性体和层压体老化方法老化的弹性体样品而言,抓持力线之间的距离即两循环滞后测试隔距等于老化前样品的初始隔距 133 (图 4A)。如弹性体和层压体老化方法中所述,将样品安装到夹头中,使得抓持力线中心位于参照线 132 上,而无论参照线 132 是保持在胶带 / 样品界面上 (图 4B) 还是在老化过程期间移动 (图 4C)。此外,就老化和恢复方案后持续任何永久变形的弹性体样品而言,安装的样品可能存在一定的松弛。在这些情况下,在第一负载循环期间观测到可持续有限力之前,张力检验器夹头可能必须移动一定距离。该方法旨在模拟完整的产品在其压缩包装中储存期间可能发生的永久变形和所得力损失。

[0174] 膜样品的两循环滞后测试方法涉及下列步骤 (所有应变均为工程应变) :

[0175] (1) 以 20 英寸每分钟 (50.8cm/min) 的恒定夹头速度无停顿使样品应变至 375%。

[0176] (2) 以 3 英寸每分钟 (7.62cm/min) 的恒定夹头速度无停顿使应变降至 0% 应变 (即使夹头返回至 2.50 英寸的原隔距)。

[0177] (3) 以 20 英寸每分钟 (50.8cm/min) 的恒定夹头速度无停顿使样品应变至 375%。

[0178] (4) 以 3 英寸每分钟 (7.62cm/min) 的恒定夹头速度使应变降至 200% 应变。

[0179] (5) 在 200% 应变下保持 2 分钟。

[0180] (6) 以 3 英寸每分钟 (7.62cm/min) 的恒定夹头速度使应变降至 150% 应变。

[0181] (7) 在 150% 应变下保持 2 分钟。

[0182] (8) 以 3 英寸每分钟 (7.62cm/min) 的恒定夹头速度使应变降至 100% 应变。

[0183] (9) 在 100% 应变下保持 2 分钟。

[0184] (10) 以 3 英寸每分钟 (7.62cm/min) 的恒定夹头速度使应变降至 60% 应变。

[0185] (11) 在 60% 应变下保持 5 分钟。

[0186] (12) 以 3 英寸每分钟 (7.62cm/min) 的恒定夹头速度达到 0% 应变。

[0187] 所测卸载力为 (i) 步骤 5 中保持 2 分钟后的 200% 应变下的力, (ii) 步骤 7 中保持 2 分钟后的 150% 应变下的力, (iii) 步骤 9 中保持 2 分钟后的 100% 应变下的力, 和 (iv) 步骤 11 中保持 5 分钟后的 60% 应变下的力。就具有矩形或正方形横截面的测试样品而言, 如下将卸载力归一化为牛顿每 20 毫米宽每 100 克每平方米基重: 归一化卸载力 = [测得的卸载力  $\times$  20mm  $\times$  100 克每平方米]  $\div$  [以 mm 为单位的初始样品宽度  $\times$  以克每平方米为单位的初始基重], 其中在拉伸样品前测定初始宽度和初始基重。每种材料测定最少五个样品, 并且报导每个保持应变下归一化卸载力的算术平均。

[0188] 就横截面既不是矩形也不是正方形的测试样品而言, 使用等效初始样品宽度  $w_e$  和等效初始基重  $BW_e$  将卸载力归一化。等效宽度  $w_e$  是具有与样品横截面相同面积的矩形的宽度, 同时所述宽度保持等效矩形长宽比 ( $=w_e/h_e$ ) 等于限制样品横截面的外接矩形长宽比, 其中  $h_e$  为  $w_e \geq h_e$  的矩形的等效高度, 并且其中外接矩形是可围绕样品横截面画出的最小 (按面积计) 矩形。例如, 如果样品横截面为具有直径 D 的圆形, 则等效矩形面积 ( $=w_e h_e$ ) 等于  $\pi D^2/4$ , 外接矩形具有等于  $D^2$  的面积和为 1 ( $=w_e/h_e$ ) 的长宽比, 并且等效宽度由  $w_e = \pi^{1/2} D/2 = 0.89D$  给出。此外, 例如, 如果样品横截面是长轴等于 2a 并且短轴等于 2b 的椭圆形, 则等效矩形面积等于  $\pi ab$ , 外接矩形具有等于 4ab 的面积和为 a/b 的长宽比, 并且等效宽度由  $w_e = \pi^{1/2} a = 1.77a$  给出。对应的等效基重由测试样品的等效宽度与测得的每单位长度的质量  $m_l$  确定, 即  $BW_e = m_l/w_e$ 。如下将所测卸载力归一化成牛顿每 20 毫米宽度每 100 克每平方米基重: 归一化卸载力 = [所测卸载力  $\times$  20mm  $\times$  100 克每平方米]  $\div$  [以 mm 为单位的初始等效样品宽度  $w_e \times$  以克每平方米为单位的初始等效基重  $BW_e$ ], 其中等效初始宽度和等效初始基重在拉伸样品前测定。每种材料测定最少五个样品, 并且报导每个保持应变下归一化卸载力的算术平均。

[0189] 对于不同的样品尺寸, 调节夹头速度而为测试的每个部分保持适当的应变速率。例如, 在步骤 1 和 3 中, 就 1.25 英寸 (31.7mm) 样品隔距而言, 使用 10 英寸每分钟 (25.4cm/min) 的夹头速度。就无法不破裂地应变至 375% 的膜样品而言, 用于步骤 1 和 3 中的荷载应变应取为标准拉伸测试测得的算术平均断裂应变的 70%, 所述标准拉伸测试如 ASTM D882 中所述, 采用 20 英寸每分钟的夹头速度、2.5 英寸隔距和 1 英寸样品宽度。平均断裂应变应由每种材料最少五个样品测得。此外, 如果步骤 5、7、9 和 11 中的任何保持应变高于步骤 1 和 3 中的荷载应变, 则略过保持步骤和前面的应变降低步骤。

#### [0190] 层压体的两循环滞后测试

[0191] 该方法用于测定在包含缓慢恢复拉伸层压材料的产品应用期间可能与消费者所受的力有关的层压体性质, 以及一旦产品应用后其如何贴合与工作。

[0192] 两循环滞后测试方法在室温 (约 22°C) 以及体温 (37°C) 下进行。将待测拉伸层压体切割成基本直线尺寸的样品。选择样品尺寸以使用适于装置的力实现所需的应变。适于该测试的仪器包括得自 MTS Systems Corp. (Eden Prairie, Minn) 的张力检验器。(例如 Alliance RT/1 或 Sintech1/S) 或者得自 Instron Engineering Corp. (Canton, Mass) 的张力检验器。就上文列举的 Alliance RT/1 或 Sintech1/S 仪器而言, 适宜的样品尺寸为约 16

毫米宽乘约 75 毫米长。样品厚度取决于拉伸层压体的材料和结构,并且取决于用于测量厚度的围压。用 0.2 磅每平方英寸围压测得,样品的厚度可为 0.5 毫米至 5 毫米厚。然而,用具有不同厚度(例如小于 0.5 毫米或大于 5 毫米)的拉伸层压体测试在该方法的范畴内。

[0193] 以下规程说明当使用以上样品尺寸和 Alliance RT/1 或 Sintech1/S 时的测量过程。将该仪器与计算机相连。TestWorks4™ 软件控制测试参数,进行数据采集和计算,并且提供图表和数据报告。

[0194] 用于测试的夹头宽度大于或等于样品宽度。可使用 1 英寸(25.4 毫米)宽的夹头。该夹头为设计成能将整个夹持力沿垂直于测试应力方向的单线集中的气动夹头,所述夹头具有一个平整表面和相对的凸出成半圆(半径=6mm)的面用以最大程度地减少样品的滑移。

[0195] 选择测力传感器以使被测力将介于测力传感器的容量或所用的负载范围的 10% 和 90% 之间。可使用 25 牛顿的负荷传感器。安装夹具和夹头。依照制造商的使用说明校准仪器。除非另外指明,抓持力线之间的距离(标距)为 2.50 英寸(63.5 毫米),其用置于夹头旁边的钢尺测量。将仪器上的负载读数置零以排除夹具和夹头的质量。测试前将样品在 22℃ 下平衡最少 1 小时。除非另外指明,将样品以一定方式安装到夹具中,使得没有松弛并且所测载荷介于 0.00 牛顿和 0.02 牛顿之间。将仪器放置于温控室中,以在 22℃ 下进行测量。使用适宜的环境舱以使进行测定的测试温度保持在 37℃;将样品安装到夹具中,并且在开始测试前,在 37℃ 下平衡 5 分钟。

[0196] 来自不同来源的拉伸层压体可具有不同的应变,高于所述应变开始发生不可逆的变形、分层、撕裂、或显著变形百分比(即大于约 5% 的变形)。这对于得自可商购获得的产品拉伸层压体如尿布侧片、腿箍和腰带而言,并且对于本发明内制得的拉伸层压体例如根据实例中公开的层压体制备方法制得的拉伸层压体而言是真实的。为进行层压体样品的两循环滞后测试,峰值测试应变(%应变<sub>峰值</sub>)取为根据最大层压体应变测试确定的平均最大百分比应变的 70%,如果取整至最接近的百分比时数值没有致使目标应变可被五除尽,则取整至最接近的 5 的倍数。例如,如果平均最大百分比应变的 70% 等于 187.1%,则取整至最接近的百分比(187%)时该值不可被 5 除尽,因此峰值应变将取为 190%。此外,例如,如果平均最大百分比应变的 70% 等于 180.1%,则取整至最接近的百分比(180%)时该值可被 5 除尽,因此峰值应变将取为 180%。就平均最大百分比应变大于 536% 的层压体而言,采用 375% 的峰值应变。

[0197] 就已经根据弹性体和层压体老化方法老化的层压体而言,峰值应变由没有根据弹性体和层压体老化方法老化的一系列等效层压体样品确定。例如,根据实例 3 中层压体制备方法制得的层压体,在线制得的拉伸层压体,或得自可商购获得的产品除了它们在生产 and 典型的储存和运输条件(例如应变、压力、温度)下经历的历程以外未经历任何附加老化的那些。其目的在于对老化过程前后的滞后曲线进行比较,因此除非明确实施弹性体和层压体老化方法,应小心不使初始层压体样品经历任何其它老化。

[0198] 此外,就已经根据弹性体和层压体老化方法老化的层压体样品而言,抓持力线之间的距离即两循环滞后测试隔距等于老化前样品的初始隔距 133(图 4A)。将层压体安装到夹头中,使得抓持力线中心位于参照线 132 上,而无论参照线 132 是保持在胶带/样品界面上(图 4B)还是在老化过程期间移动(图 4C)。此外,就老化和恢复方案后持续任何永久变

形的层压体样品而言,安装的样品可能存在一定的松弛。在这些情况下,在第一负载循环期间观测到可持续有限力之前,张力检验器夹头可能必须移动一定距离。该方法旨在模拟完整的产品在其压缩包装中储存期间可能发生的永久变形和所得力损失。

[0199] 层压体样品的两循环滞后测试方法涉及下列步骤(所有应变均为工程应变):

[0200] (1) 以 20 英寸每分钟 (50.8cm/min) 的恒定夹头速度无停顿使样品应变至指定的峰值百分比应变 (% 应变<sub>峰值</sub>)。

[0201] (2) 以 3 英寸每分钟 (7.62cm/min) 的恒定夹头速度无停顿使应变降至 0% 应变 (即使夹头返回至 2.50 英寸的原隔距)。

[0202] (3) 以 20 英寸每分钟 (50.8cm/min) 的恒定夹头速度无停顿使样品应变至 % 应变<sub>峰值</sub>。

[0203] (4) 以 3 英寸每分钟 (7.62cm/min) 的恒定夹头速度无停顿使应变降至表 1 指定 % 应变<sub>峰值</sub>中所列的第一保持应变。

[0204] (5) 使样品在步骤 (4) 中的应变处保持表 1 指定 % 应变<sub>峰值</sub>中所列的第一保持时间。

[0205] (6) 以 3 英寸每分钟 (7.62cm/min) 的恒定夹头速度无停顿使应变降至表 1 指定 % 应变<sub>峰值</sub>中所列的第二保持应变。

[0206] (7) 使样品在步骤 (6) 中的应变处保持表 1 指定 % 应变<sub>峰值</sub>中所列的第二保持时间。

[0207] (8) 以 3 英寸每分钟 (7.62cm/min) 的恒定夹头速度无停顿使应变降至表 1 指定 % 应变<sub>峰值</sub>中所列的第三保持应变。

[0208] (9) 使样品在步骤 (8) 中的应变处保持表 1 指定 % 应变<sub>峰值</sub>中所列的第三保持时间。

[0209] (10) 以 3 英寸每分钟 (7.62cm/min) 的恒定夹头速度无停顿使应变降至表 1 指定 % 应变<sub>峰值</sub>中所列的第四保持应变。

[0210] (11) 使样品在步骤 (10) 中的应变处保持表 1 指定 % 应变<sub>峰值</sub>中所列的第四保持时间。

[0211] (12) 以 3 英寸每分钟 (7.62cm/min) 的恒定夹头速度达到 0% 应变。

[0212] 就其中测试 % 应变<sub>峰值</sub> 大于或等于 60% 并且其中步骤 (5)、(7)、(9) 或 (11) 中的保持应变有一个等于 60% 的层压体而言,报导的卸载力为保持时间后 60% 下的拉伸层压体 (SL) 所测卸载力,归一化成牛顿每米 SL 宽度每克每平方米 SL 中弹性体加粘合剂 (E+A) 基重,  $N/(m \cdot \text{gsm}) = N/(g/m)$ , 如下式中所示。SL 中弹性体与粘合剂的基重通过用 SL 中弹性体加粘合剂的克数除以完全展开的 SL 面积来计算。完全伸开的拉伸层压体的面积 ( $A_{\text{FESL}}$ ) 定义为在不存在弹性体与粘合剂情况下拉伸层压体中基底的面积。归一化卸载力的单位为  $N/(m \cdot \text{gsm}) = N/(g/m) =$

[0213]

测得的卸载力,以牛顿为单位

$$\left\{ \left[ \frac{\text{SL 的宽度, 以米为单位}}{\left[ (E+A) \text{ 的克数} \right] \div \left( A_{\text{FESL}}, \text{ 以平方米为单位} \right)} \right] \right\}$$

[0214] 每种材料测定最少五个样品,并且报导 60% 应变下归一化卸载力的算术平均。

[0215] 就其中测试 % 应变<sub>峰值</sub> 大于或等于 60% 并且其中步骤 (5)、(7)、(9) 或 (11) 中的保持应变无一等于 60% 的层压体而言,报导的卸载力为 60% 应变下拉伸层压体的内插卸载力,其通过在邻近应变下的卸载力之间线性内插,然后根据上式归一化获得。例如,如果 % 应变

峰值=180%，则根据表 1，步骤 (5)、(7)、(9) 和 (11) 的保持应变分别为 100%、75%、50% 和 30%，并且通过采用例如下列关系，在步骤 (7) 和 (9) 保持时间后获得的卸载力之间线性内插，确定 60% 下的卸载力：

$$[0216] \quad UL_{60} = UL_{60+} - (UL_{60+} - UL_{60-}) \left[ \frac{HS_{60+} - 60\%}{HS_{60+} - HS_{60-}} \right]$$

[0217] 其中  $UL_{60}$  为保持时间后 60% 应变下的卸载力， $UL_{60+}$  和  $UL_{60-}$  分别为保持时间后恰好高于和恰好低于 60% 应变的保持应变下的卸载力，并且  $HS_{60+}$  和  $HS_{60-}$  分别为恰好高于和恰好低于 60% 应变的保持应变。因此，就上文例子而言，如果步骤 (7) 75% 应变下保持后的卸载力为 1.04 牛顿并且步骤 (9) 50% 应变下保持后的卸载力为 0.78 牛顿，则 60% 应变下保持时间后的内插卸载力为 0.88 牛顿：

$$[0218] \quad UL_{60} = 1.04N - (1.04N - 0.78N) \left[ \frac{75\% - 60\%}{75\% - 50\%} \right] = 0.88N$$

[0219] 然后根据上式将内插卸载力归一化。每种材料测定最少五个样品，并且报导 60% 应变下归一化内插卸载力的算术平均。

[0220] 就其中测试 % 应变<sub>峰值</sub> 小于 60% 的层压体而言，报导的卸载力为步骤 (5) 保持时间后根据上述归一化的拉伸层压体所测卸载力。每种材料测定最少五个样品，并且报导步骤 (5) 保持时间后归一化卸载力的算术平均。

[0221] 对于不同的样品尺寸，调节夹头速度而为测试的每个部分保持适当的应变速率。例如，就 1.25 英寸 (31.7 毫米) 的样品标距而言，在步骤 1 和 3 中使用 10 英寸每分钟 (25.4cm/min) 的夹头速度，而在步骤 4、6、8、10 和 12 中使用 1.5 英寸每分钟 (3.81cm/min) 的夹头速度。

[0222] 表 1：层压体样品两循环滞后测试的保持应变和时间

[0223]

峰值百分比应变	第一保持百分比应变(步骤 4 和 5)	第一保持时间(分钟)(步骤 5)	第二保持百分比应变(步骤 6 和 7)	第二保持时间(分钟)(步骤 7)	第三保持百分比应变(步骤 8 和 9)	第三保持时间(分钟)(步骤 9)	第四保持百分比应变(步骤 10 和 11)	第四保持时间(分钟)(步骤 11)
375%	200%	2.0	150%	2.0	100%	2.0	60%	5.0
370%	200%	2.0	150%	2.0	100%	2.0	60%	5.0
365%	195%	2.0	150%	2.0	100%	2.0	60%	5.0
360%	195%	2.0	145%	2.0	100%	2.0	60%	5.0
355%	190%	2.0	145%	2.0	95%	2.0	60%	5.0
350%	190%	2.0	140%	2.0	95%	2.0	60%	5.0
345%	185%	2.0	140%	2.0	95%	2.0	60%	5.0
340%	185%	2.0	140%	2.0	95%	2.0	55%	5.0
335%	180%	2.0	135%	2.0	90%	2.0	55%	5.0

[0224]

330%	180%	2.0	135%	2.0	90%	2.0	55%	5.0
325%	175%	2.0	130%	2.0	90%	2.0	55%	5.0
320%	175%	2.0	130%	2.0	90%	2.0	55%	5.0
315%	170%	2.0	130%	2.0	85%	2.0	55%	5.0
310%	170%	2.0	125%	2.0	85%	2.0	50%	5.0
305%	165%	2.0	125%	2.0	85%	2.0	50%	5.0
300%	160%	2.0	120%	2.0	80%	2.0	50%	5.0
295%	160%	2.0	120%	2.0	80%	2.0	50%	5.0
290%	155%	2.0	120%	2.0	80%	2.0	50%	5.0
285%	155%	2.0	115%	2.0	80%	2.0	50%	5.0
280%	150%	2.0	115%	2.0	75%	2.0	45%	5.0
275%	150%	2.0	110%	2.0	75%	2.0	45%	5.0
270%	145%	2.0	110%	2.0	75%	2.0	45%	5.0
265%	145%	2.0	110%	2.0	75%	2.0	45%	5.0
260%	140%	2.0	105%	2.0	70%	2.0	45%	5.0
255%	140%	2.0	105%	2.0	70%	2.0	45%	5.0
250%	135%	2.0	100%	2.0	70%	2.0	40%	5.0
245%	135%	2.0	100%	2.0	70%	2.0	40%	5.0
240%	130%	2.0	100%	2.0	65%	2.0	40%	5.0
235%	130%	2.0	95%	2.0	65%	2.0	40%	5.0
230%	125%	2.0	95%	2.0	65%	2.0	40%	5.0
225%	120%	2.0	90%	2.0	60%	2.0	40%	5.0
220%	120%	2.0	90%	2.0	60%	2.0	40%	5.0
215%	115%	2.0	90%	2.0	60%	2.0	35%	5.0
210%	115%	2.0	85%	2.0	60%	2.0	35%	5.0
205%	110%	2.0	85%	2.0	55%	2.0	35%	5.0
200%	110%	2.0	80%	2.0	55%	2.0	35%	5.0
195%	105%	2.0	80%	2.0	55%	2.0	35%	5.0
190%	105%	2.0	80%	2.0	55%	2.0	35%	5.0
185%	100%	2.0	75%	2.0	50%	2.0	30%	5.0
180%	100%	2.0	75%	2.0	50%	2.0	30%	5.0
175%	95%	2.0	70%	2.0	50%	2.0	30%	5.0
170%	95%	2.0	70%	2.0	50%	2.0	30%	5.0
165%	90%	2.0	70%	2.0	45%	5.0	30%	5.0
160%	90%	2.0	65%	2.0	45%	5.0	30%	5.0
155%	85%	2.0	65%	2.0	45%	5.0	25%	5.0
150%	80%	2.0	60%	2.0	40%	5.0	25%	5.0
145%	80%	2.0	60%	2.0	40%	5.0	25%	5.0
140%	75%	2.0	60%	2.0	40%	5.0	25%	5.0
135%	75%	2.0	55%	2.0	40%	5.0	25%	5.0
130%	70%	2.0	55%	2.0	35%	5.0	25%	5.0
125%	70%	2.0	50%	2.0	35%	5.0	20%	5.0
120%	65%	2.0	50%	2.0	35%	5.0	20%	5.0
115%	65%	2.0	50%	2.0	35%	5.0	20%	5.0
110%	60%	2.0	45%	5.0	30%	5.0	20%	5.0
105%	60%	2.0	45%	5.0	30%	5.0	20%	5.0

[0225]

100%	60%	2.0	45%	5.0	30%	5.0	20%	5.0
95%	60%	2.0	45%	5.0	30%	5.0	20%	5.0
90%	60%	2.0	45%	5.0	30%	5.0	20%	5.0
85%	60%	2.0	45%	5.0	30%	5.0	20%	5.0
80%	60%	2.0	45%	5.0	30%	5.0	20%	5.0
75%	60%	2.0	45%	5.0	30%	5.0	20%	5.0
70%	60%	2.0	45%	5.0	30%	5.0	20%	5.0
65%	60%	2.0	45%	5.0	30%	5.0	20%	5.0
60%	60%	2.0	45%	5.0	30%	5.0	20%	5.0
55%	55%	2.0	45%	5.0	30%	5.0	15%	5.0
50%	50%	2.0	40%	5.0	25%	5.0	15%	5.0
45%	45%	5.0	35%	5.0	25%	5.0	10%	5.0
40%	40%	5.0	30%	5.0	20%	5.0	10%	5.0
35%	35%	5.0	30%	5.0	20%	5.0	10%	5.0
30%	30%	5.0	25%	5.0	15%	5.0	5%	5.0
25%	25%	5.0	20%	5.0	15%	5.0	5%	5.0
20%	20%	5.0	15%	5.0	10%	5.0	5%	5.0
15%	15%	5.0	10%	5.0	5%	5.0	略	略
10%	10%	5.0	5%	5.0	略	略	略	略
5%	5%	5.0	略	略	略	略	略	略

## [0226] 实例 1

[0227] 使用如表 2 中所示的不同量的弹性体聚合物、改性树脂和矿物油制备缓慢恢复拉伸膜。通过挤出共混物（样品膜 F1a、F1b 和 F2）或通过小批量熔融混合并且在加热的 Carver 压机上压塑成膜（样品膜 F3-F6），实现共混。样品膜 F1a 和 F1b 包含未氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯（SIS）三嵌段共聚物，其可以商品名 **Vector**<sup>®</sup> 4211 从 Dex Polymers L. P. (Houston, TX) 商购获得。样品膜 F2 和 F3 包含氢化苯乙烯-乙烯-丙烯/丙烯-苯乙烯（SEEPS）三嵌段共聚物，其可以商品名 Septon<sup>™</sup>4033 从 Kuraray America Inc. (Pasadena, TX) 商购获得。样品膜 F4-F6 包含 SEEPS 三嵌段共聚物的组合，其可以商品名 Septon<sup>™</sup>4033 和 Septon<sup>™</sup>4044 均从 Kuraray America Inc. (Pasadena, TX) 商购获得，并且其中 Septon<sup>™</sup>4044 为 Septon<sup>™</sup>4033 的更高分子量类型。样品膜 F1a 和 F1b 包含脂环族烃树脂形式的改性树脂，其可以商品名 Arkon P140 从 Arakawa Chemical Inc. (Chicago, IL) 获得。样品膜 F2-F6 包含氢化脂族烃树脂形式的改性树脂，其可以商品名 Eastotac<sup>™</sup>H-142R 从 Eastman Chemical Company (Kingsport, TN) 获得。样品膜 F1-F6 包含白色矿物油，其可以商品名 **Britol**<sup>®</sup> 50T 从 Crompton Corporation (Petrolia, PA) 商购获得。样品膜 F2-F6 代表本公开的弹性体膜，而样品膜 F1a 和 F1b 代表对照弹性体膜。

## [0228] 表 2：缓慢恢复弹性体组合物（重量百分比）

[0229]

膜组分*	样品膜编号**						
	F1a	F1b	F2	F3	F4	F5	F6
Vector 4211 (SIS, 29 重量%苯乙烯)	48.5%	48.5%					
Septon 4033 (SEEPS, 30 重量%苯乙烯)			44.6%	44.6%	39.0%	33.5%	22.3%
Septon 4044 (SEEPS, 32 重量%苯乙烯)					5.6%	11.2%	22.3%
Arkon P140	48.5%	48.5%					
Eastotac H-142R			53.5%	53.5%	53.5%	53.5%	53.5%
矿物油(White Britol 50T)	3.0%	3.0%	1.9%	1.9%	1.9%	1.9%	1.9%
膜特性							
膜类型(E=挤出的, CM=压模的)	E	E	E	CM	CM	CM	CM
算术平均膜基重(克每平方米)	131	140	88	157	151	173	167

[0230] \* 重量百分比苯乙烯为基于制造商技术数据表的标称值。组分百分比为重量百分比。

[0231] \*\* 样品 F1a 和 F1b 为比较例, 样品 F2-F6 为本发明的实施例。

[0232] 使用以商品名 ZE25 由 Berstorff (KraussMaffei Corporation (Florence, KY) 的分部) 制造的高转矩同步旋转双螺杆挤出机制备挤出的膜。该挤出机具有 25 毫米的螺杆直径, 为 32 的长度与直径比率, 以及除了冷却给料区域以外沿着其长度方向的六个加热 / 冷却圆筒区域。将弹性体、油和改性树脂的干混物翻混以获得较均匀的混合物, 并且将干混物经由振动自流式供料装置加入到挤出机中。第一加热 / 冷却区域 (圆筒区域 2) 保持在足够高的温度下, 以开始软化弹性体后改性树脂, 并且包括用于将材料向前传递的传送元件。第二至第四加热 / 冷却区域 (圆筒区域 3-5) 各自配备高剪切前进式捏合元件和前进式传送元件, 而第四加热 / 冷却区域 (圆筒区域 5) 还配备高剪切后退式捏合元件, 并且第五加热 / 冷却区域 (圆筒区域 6) 配备分散元件和反向传送密封元件, 这些均有利于提高低分子量和高分子量组分的压力、剪切和混合。第六和最后的加热 / 冷却区域 (圆筒区域 7) 配备前进式传送元件, 旨在在流延膜模头后积聚足够的压力, 并且有利于挤出通过模头。就样品膜 F1a 和 F1b 而言, 设定的温度特征 (圆筒区域 2-7、输送管、模头) 为约 280 °F、315 °F、345 °F、365 °F、365 °F、360 °F、325 °F、325 °F, 其中螺杆以约 60 转每分钟速率旋转。就样品膜 F2 而言, 设定的温度特征 (圆筒区域 2-7、输送管、模头) 为约 200 °F、275 °F、300 °F、315 °F、325 °F、325 °F、340 °F、340 °F, 其中螺杆以约 50 转每分钟速率旋转。使用 10 英寸宽的衣架形流延膜模头使混合的弹性体混合物形成薄膜形状, 并且放置膜接取单元以接收挤出物, 所述挤出物被收集在双面硅氧烷涂覆的防粘纸上, 并且卷绕在硬纸板辊上。通过改变接取单元的线速度调节膜的基重, 并且将膜在室温 (约 22°C) 下储存至少 2 天, 之后评定膜的特性或之后由所述膜制备层压体。从 10 英寸流延膜模头收集到的膜的宽度为约 7.5 英寸, 并且采用中间 5 英寸进行特性测试或层压体制备。此外, 就任何指定的特性测试或层压体制备而言, 从收集的膜上切割最少五个样品并且测试, 并且每个切割且测试膜样品之间的生产纵向间距为约 80 英寸。该间距旨在获得收集膜的代表性取样。

[0233] 使用配备双桨叶的 Haake Rheomix600 密炼机 (Thermo Scientific, Newington, NH) 和具有 9 英寸乘 9 英寸加热压盘的压塑成形机 (Carver, Inc.



(Wabash, IN), 型号 3853-0/3925), 制备小批量混合膜。就样品膜 F3 和 F5 而言, 混合器的金属温度设至约 185°C (约 365 °F), 就样品膜 F4 而言设至约 195°C (约 383 °F), 而就样品膜 F6 而言设至约 220°C (约 428 °F)。金属温度平衡后, 桨叶开始以约 25 转每分钟的速率旋转, 并且将约 50 克弹性体、油与改性树脂的干混物加入到密炼机中, 并且关闭进料槽。然后将桨叶的旋转速度以约 10 转每分钟间隔阶升至约 85 转每分钟, 在每步允许速度平衡约 5 秒, 之后转至下一个更高的速度。在以 85 转每分钟混合约 5 分钟后, 打开进料槽检查混合物均匀性。如果样品没有呈现完全共混, 则提高混合温度、时间和 / 或搅拌速度, 小心不使样品过热 (一般由样品变色或焦化示出)。否则, 将旋转速度降至约 40 转每分钟, 并且金属设定温度降至约 120°C。约 5 分钟后, 将旋转速度进一步降至约 20 转每分钟。又 5 分钟后, 停止桨叶旋转, 并且将共混物从密炼机中取出, 并且使其冷却至室温 (约 22°C)。

[0234] 压塑成形机与定制模一起使用以由熔融混合的组合物制备膜样品。模具是两块金属板 (宽约 9 英寸并且长约 12 英寸)、两片 **Teflon**<sup>®</sup> 膜 (宽约 6 英寸, 长约 12 英寸, 并且厚约 0.010 英寸) 和两个金属垫片 (宽约 1 英寸, 长约 12 英寸, 并且厚约 0.027 英寸) 的组合件。组合件形成深约 0.007 英寸的模具。压塑成形机上的金属压盘设定至基于熔融混合组合物有序 - 无序温度的温度, 并且通过将金属板堆叠在下压盘上来预热。在压盘和金属板温度已达到设定温度后, 将约 3 克熔融混合组合物放置在一片 **Teflon**<sup>®</sup> 薄片上, 然后将其放置在一块预热金属板上方。将垫片放置在金属板外边缘上, 位于 **Teflon**<sup>®</sup> 薄片的外面。然后将第二片 **Teflon**<sup>®</sup> 薄片和第二块预热金属板放置在顶部以完成模具组合件。将整个模具组合件放置于压塑成形机中, 并且保持在设定温度和模具上约 2500 磅每平方英寸压力下。约 30 秒后, 将施加在模具上的压力增至约 10,000 磅每平方英寸, 并且保持约 30 秒。将保留在 **Teflon**<sup>®</sup> 薄片之间的压制膜从模具中取出并且冷却至室温 (约 22°C)。将膜从 **Teflon**<sup>®</sup> 薄片之间取出, 折叠并且根据上文所述方法再次压制, 不同的是当向模具施加 10,000 磅每平方英寸时, 将其保持约 60 秒而不是约 30 秒。第二次压制后将膜从模具中取出, 保留在 **Teflon**<sup>®</sup> 薄片之间, 并且冷却至室温 (约 22°C)。将膜从 **Teflon**<sup>®</sup> 薄片之间取出, 并且室温下在双面防粘纸之间保存约 2 天, 之后评定膜的特性。就任何给定的特性测试而言, 对至少两种不同压模的膜切割最少五个随机样品并且测试, 并且压模的膜数目之间的测试样品数目分配相对平均。例如, 如果制备两种压模的膜样品, 从一种模塑膜取 3 个无规测试样品, 并且从另一种模塑膜取 2 个无规测试样品。

[0235] 根据上述方法制备用于有序 - 无序温度 (ODT) 分析的压模样品, 不同之处在于下列这些: (i) 在模具的所有四面使用约 1.5 毫米厚的垫片, (ii) 跳过其中向模具施加约 2500 磅每平方英寸压力的步骤, 并且 (iii) 当向模具施加约 10,000 磅每平方英寸压力时, 将其在该压力下保持约 3 分钟。当将膜从 **Teflon**<sup>®</sup> 薄片间取出时, 对它进行气泡检查。如果在至少 27 毫米直径区域内没有可观察到的气泡, 则所述膜适于测定 ODT。如果没有无可见气泡的约 27 毫米直径的区域, 则将样品折叠并且再次压制。重复该制程, 直至观测到没有气泡的至少 27 毫米的区域, 小心不要对给定样品过多重复该制程 (一般由样品变色或颜色略微棕黄示出)。如果需要, 用新的一片熔融混合组合物进行压制制程。此外, 如果挤出弹性体膜, 则将多个膜样品堆叠来制备用于 ODT 分析的样品可能是可行的。在该情况下, 推

荐室温下在压塑成形机中进一步压制堆叠物,并且确保在任何膜层之间几乎无夹带空气。

[0236] 根据上文测试方法部分中所述的有序-无序温度和伸长后恢复方法,测定表 2 中弹性体组合物 F1a 和 F2-F6 的膜。有序-无序温度 (ODT) 以及 22°C (72°F) 和 37°C (99°F) 下恢复 15 秒后的初始应变百分比示于表 3 中。此外,根据上文测试方法部分中所述的弹性体和层压体老化方法,将表 2 中弹性体组合物 F1a 和 F2-F6 的膜老化。根据上文测试方法部分中所述的弹性体和层压体老化方法,将表 2 中弹性体组合物 F1a 和 F2-F6 的对应未老化对照膜预应变至 300% 工程应变,并且使其恢复。根据上文测试方法部分中所述的弹性体两循环滞后测试方法,测得老化和未老化弹性体膜的卸载力。37°C (99°F) 下的归一化卸载力和 60%、100%、150% 和 200% 工程应变下的保持应变以及每个保持应变下对应的力保持因子示于表 3 中。表 3 示出包含氢化弹性体的缓慢恢复弹性体的优点,以及包含氢化弹性体的给定化学类型中较高 ODT 的优点。

[0237] 表 3:弹性体有序-无序温度和老化

[0238]

膜特性	膜是否老化?*	样品膜编号					
		F1a	F2	F3	F4	F5	F6
有序-无序温度(ODT)	否	156°C	151°C	157°C	180°C	200°C	223°C
在 22°C(72°F)下恢复 15 秒后的初始应变百分比	否	34.9%	52.9%	39.5%	45.7%	44.3%	42.3%
在 37°C(99°F)下恢复 15 秒后的初始应变百分比	否	11.6%	8.4%	3.0%	3.4%	3.0%	4.0%
在 37°C(99°F)和 200%保持应变下的归一化卸载力(牛顿)	否	0.51	1.28	1.16	1.10	1.06	0.81
	是	0.20	0.92	1.00	0.96	0.96	0.76
力保持因子**		1.65	3.56	7.25	7.86	10.6	16.2
在 37°C(99°F)和 150%保持应变下的归一化卸载力(牛顿)	否	0.41	1.06	0.98	0.93	0.89	0.68
	是	0.14	0.75	0.83	0.80	0.81	0.63
力保持因子**		1.52	3.42	6.53	7.15	11.1	13.6
在 37°C(99°F)和 100%保持应变下的归一化卸载力(牛顿)	否	0.31	0.84	0.79	0.75	0.72	0.54
	是	0.05	0.54	0.63	0.61	0.63	0.48
力保持因子**		1.19	2.80	4.94	5.36	8.00	9.00
在 37°C(99°F)和 60%保持应变下的归一化卸载力(牛顿)	否	0.22	0.64	0.59	0.56	0.53	0.39
	是	0.01	0.31	0.40	0.39	0.42	0.32
力保持因子**		1.05	1.94	3.11	3.29	4.82	5.57

[0239]

[0240] \*根据弹性体和层压体老化方法而老化的膜在 40°C 和 100% 工程应变下老化 1 周, 根据弹性体和层压体老化方法中所述的方法将用于两循环滞后测试的未老化膜预应变至 300% 工程应变, 然后使其恢复。

[0241] \*\*力保持因子 = (未老化膜的力) / (未老化膜的力 - 老化膜的力)

[0242] 实例 2

[0243] 用表 2 中公开的挤出膜 (样品膜 F1b 和 F2) 制备缓慢恢复拉伸层压体。就样品膜 F1b 而言, 将弹性体膜样品切成约 40 毫米宽乘约 117 毫米长, 或就样品膜 F2 而言, 切成约 40 毫米宽乘约 147 毫米长。称量每个弹性体膜的质量, 精确至 0.1 毫克。通过将膜重量 (以克为单位) 除以膜面积 (长度乘以宽度, 以平方米为单位), 计算每种膜的基重 (克每平方米, “gsm”)。表 4 中的缓慢恢复拉伸层压体粘结多层层压体结构, 所述结构包括间夹弹性体膜的两个非织造材料。购自 First Quality Nonwovens (Great Neck, NY) 的非织造材料是具有约 22gsm 基重的纺粘-熔喷-纺粘聚丙烯热粘结非织造材料。使用以螺旋图案施用的 18.6gsm 量的单层粘合剂, 将一种非织造材料粘合至弹性体膜的第一表面。使用以螺旋图案施用的 18.6gsm 量的单层粘合剂, 将第二非织造材料粘合至弹性体膜的第二表面。适宜的粘合剂为购自 Bostik, Inc. (Wauwatosa, WI) 的 142861。

[0244] 拉伸层压体制备、样品膜 F1b 拉伸至 450% 工程应变或样品膜 F2 拉伸至 280% 工程应变涉及下列步骤:

[0245] (1) 测量待用于拉伸层压体中的弹性体膜的宽度、长度和重量。将双面胶带 (约 40 毫米宽乘约 1 英寸长) 粘到膜的每一端, 使得就样品膜 F1b 而言胶带间的膜长度为约 66.5 毫米, 或就样品膜 F2 而言为约 96.3 毫米。

[0246] (2) 将非织造材料样品 (约 2 英寸宽乘 455 毫米长) 放置在板上, 并且将每一端用胶带粘贴以将层压体平坦保持在板上。胶带间非织造材料的长度为约 415 毫米长。

[0247] (3) 将胶条 (即将 18.6gsm 的粘合剂以螺旋图案施用到 40 毫米宽乘 445 毫米长的防粘纸薄片的一面上) 居中放置非织造材料表面上, 胶面面向非织造材料。使用 4.5 磅罗拉 (ChemInstruments (Fairfield, OH), 型号 HR-100) 以 4 个完整冲程施压以将粘合剂粘合到非织造材料上, 其中一个冲程为在非织造材料上自一边至另一边的单程。移除防粘纸。

[0248] (4) 使用双面胶带, 将弹性体膜一端 (就样品膜 F1b 而言, 胶带之间未拉伸 40 毫米宽乘 66.5 毫米长, 或就样品膜 F2 而言, 胶带之间未拉伸 40 毫米宽乘 96.3 毫米长) 与胶/非织造材料组合件一端粘接。将弹性体膜自由端拉伸至 366 毫米长度, 并且将它居中放置在胶/非织造材料组合件表面上。以此方式, 就样品膜 F1b 而言, 缓慢恢复弹性体被拉伸至约 450% 工程应变 (665 毫米至 366 毫米), 或就样品膜 F2 而言, 被拉伸至约 280% 工程应变 (96.3 毫米至 366 毫米)。

[0249] (5) 将与步骤 (3) 中所述类似的胶条居中放置在拉伸弹性体膜表面上, 并且胶面面向弹性体膜。施压以粘结 (HR-100, 4 个全冲程), 然后移除防粘纸。

[0250] (6) 将第二个非织造材料 (胶带间 2 英寸宽乘 455 毫米长) 居中放置在层压体表面上。用罗拉 (HR-100, 20 个全冲程) 施加压力以粘结层压体。

[0251] (7) 剪去层压体侧边并且保留中间约 16 毫米, 确保在层压体全长上, 弹性体膜在 16 毫米宽度上完全伸展。随后完全伸展的缓慢恢复拉伸层压体 ( $A_{FESL}$ ) 的面积为约 0.00586 平方米 (胶带间 366 毫米长乘 16 毫米宽), 并且拥有步骤 3 和 5 中的两条螺旋形胶将约 0.22

克粘合剂加在拉伸层压体上 (18.6 克每平方米粘合剂每面  $\times 2$  面  $\times 0.00586$  平方米)。就步骤 (4) 中将弹性体膜拉伸至 366 毫米后窄于 16 毫米的膜样品而言, 相应减少修剪过的层压体宽度, 并且计算相应的伸展面积  $A_{FESL}$  和粘合剂加载量。

[0252] (8) 从板上取下层压体结构, 并且使其在室温下 (约 22°C) 垂直悬挂恢复 10 分钟, 接着平放在防粘纸上在约 40°C 下再恢复 10 分钟。在无拉伸下测量胶带间聚集层压体的长度。然后通过将样品放置于 30°C 烘箱中并且约每 12 小时测定聚集层压体的长度, 使其完全恢复。12 小时期间内长度变化小于 5%, 认为完全恢复。完全恢复后, 测试前, 将层压体在室温下妥善储存至少 12 小时。

[0253] 由表 2 中相应的挤压弹性体膜组合物制备表 4 中的拉伸层压体 L1b 和 L2 (就层压体 L1b 而言为膜 F1b, 而就层压体 L2 而言为膜 F2), 其中由每个样品膜制得五个层压体, 并且其中用于层压体制备的每个弹性体膜样品之间的生产纵向间距为约 80 英寸。层压体 L2 代表本公开的拉伸层压体, 而层压体 L1b 代表对照拉伸层压体。

[0254] 平均最大层压体应变 (根据最大层压体应变方法测得)、伸长后恢复测试中的初始百分比应变、和层压体两循环滞后测试中的峰值测试应变示于表 4 中。伸长后恢复测试中的初始百分比应变和层压体两循环滞后测试中的峰值应变取为根据最大层压体应变测试确定的平均最大百分比应变的 70%, 如果取整至最接近的百分比时数值没有致使目标应变可被五除尽, 则取整至最接近的五的倍数。根据上文测试方法部分中所述的层压体两循环滞后测试和伸长后恢复方法, 测定拉伸层压体 L1b 和 L2。37°C 下的归一化卸载力以及 22°C (72 °F) 和 37°C (99 °F) 下恢复 15 秒后的初始应变百分比示于表 4 中。此外, 根据上文测试方法部分中所述的弹性体和层压体老化方法, 老化拉伸层压体 L1b 和 L2。根据上文测试方法部分中所述的层压体两循环滞后测试方法, 测定老化和对应的未老化拉伸层压体 L1b 和 L2 的卸载力。37°C (99 °F) 下所测保持应变处的归一化卸载力与每个保持应变处的相应力保持因子示于表 4 中。表 4 示出了包含氢化弹性体的缓慢恢复拉伸层压体的优点。

[0255] 表 4: 弹性体组合物 (重量百分比) 和有序 - 无序温度

[0256]

层压体特性	层压体是	样品层压体号	
	否老化?*	L1b	L2

[0257]

层压体制备期间弹性膜的工程应变	否	450%	280%
最大层压体应变(工程应变)	否	286%	253%
两循环滞后测试的峰值测试应变和伸长后恢复测试的初始应变(工程应变)	否	200%	180%
37°C(99°F)和 60%应变下的归一化卸载力[N/(g/m)]	否	0.64	0.92
22°C(72°F)下恢复 15 秒后的初始应变百分比	否	21.4%	35.6%
37°C(99°F)下恢复 15 秒后的初始应变百分比	否	6.2%	7.4%
<b>两-循环滞后-层压体 L1a**</b>			
37°C(99°F)和 110%I 保持应变下的卸载力(牛顿每英寸)	否	1.64	
	是	0.88	
力保持因子***		2.16	
<b>两-循环滞后-层压体 L1b**</b>			
37°C(99°F)和 80%保持应变下的卸载力(牛顿每英寸)	否	1.28	
	是	0.61	
力保持因子***		1.91	
<b>两-循环滞后-层压体 L1c**</b>			
37°C(99°F)和 55%保持应变下的卸载力(牛顿每英寸)	否	0.96	
	是	0.33	
力保持因子***		1.52	
<b>两-循环滞后-层压体 L1d**</b>			
37°C(99°F)和 35%保持应变下的卸载力(牛顿每英寸)卸载力	否	0.68	
	是	0.05	
力保持因子***		1.08	
<b>两-循环滞后-层压体 L2**</b>			
37°C(99°F)和 100%I 保持应变下的卸载力(牛顿每英寸)	否		1.26
	是		0.79
力保持因子***			2.68
<b>两-循环滞后-层压体 L2a**</b>			
37°C(99°F)和 75%保持应变下的卸载力(牛顿每英寸)	否		1.04
	是		0.59
力保持因子***			2.31
<b>两-循环滞后-层压体 L2b**</b>			
37°C(99°F)和 50%保持应变下的卸载力(牛顿每英寸)	否		0.78
	是		0.34
力保持因子***			1.77

[0258]

37°C(99°F)和 30%保持应变下的卸载力(牛顿每英寸)	否	0.53
	是	0.08
力保持因子***		1.18

[0259] \* 根据膜和层压体老化方法老化的层压体 -40°C 和 50% 工程应变下一周

[0260] \*\* 层压体卸载力归一化至一英寸层压体宽度

[0261] \*\*\* 力保持因子 = (未老化力) / (未老化力 - 老化力)

[0262] 实例 3: 聚合物分子量测定

[0263] 聚合物数均分子量和分子量分布由 GPC SEC/MALS 测定。GPC 使用 Waters Alliance2695HPLC 自动注射器。它包含三个 Styragel HR 柱 (HR3、HR4 和 HR5)。柱加热器设定至 30°C。流量为 1.0mL/min, 并且移动相为 HPLC 级四氢呋喃, 购自 Sigma-Aldrich Inc. (St. Louis, MO)。检测器为用甲苯校准的 Wyatt Dawn EOS 光散射检测器, 并且在移动相中使用 100 千道尔顿聚苯乙烯 (分子量标准物, 购自 Polysciences, Inc. (Warrington, PA)) 和 Waters2414 折射率检测器在 30°C 下归一化。在 2mg/mL 已知浓度下制备用于分析的样品。使用 0.45 μm 尼龙膜过滤器过滤样品。注射体积为 100 μL。使用 ASTRA5.3.2.15 收集数据并且分析。假定 100% 质量回收, 由折射率迹线计算 dn/dc 的值。

[0264] 实例 4: 低分子量四甲基双酚 A 聚碳酸酯 (TMBAPC)

[0265] 向干燥的 1L 三颈烧瓶中加入 74mL 20% 光气的甲苯溶液 (购自 Sigma-Aldrich) 和 88mL THF (购自 Sigma-Aldrich)。在第二烧瓶中, 将 40.63 克四甲基双酚 A (购自 Sigma-Aldrich) 与 50mL 无水 THF、8.55 克 4-二甲基氨基吡啶 (购自 Sigma-Aldrich) 和 49mL 二异丙基乙胺 (购自 Sigma-Aldrich) 混合。将该溶液经由分液漏斗在 1 小时期间内加入到光气溶液中, 保持温度介于 6-13°C 之间。将混合物搅拌 48H。48 小时后, 蒸去 THF。将产物重新溶于 500mL 二氯甲烷 (购自 Sigma-Aldrich) 中, 将其用 250mL 水和 250mL 10% 柠檬酸洗涤。然后蒸去溶剂。过滤提供 8.0 克白色固体。

[0266] 经由实例 3 方法的凝胶渗透色谱 (GPC) 分析示出, 数均分子量  $M_n = 2.0$  千道尔顿, 并且分子量分布  $M_w/M_n = 1.2$ , 其中  $M_w$  为重均分子量。通过由测试方法部分中所述的硬嵌段玻璃化转变方法, 玻璃化转变温度测量示出玻璃化转变温度为 142°C。

[0267] 实例 5: 中等分子量 TMBAPC

[0268] 向干燥的 1L 三颈烧瓶中加入 74mL 20% 光气的甲苯溶液 (购自 Sigma-Aldrich) 和 88mL THF (购自 Sigma-Aldrich)。在第二烧瓶中, 将 40.63 克四甲基双酚 A (购自 Sigma-Aldrich) 与 50mL 无水 THF、8.55 克 4-二甲基氨基吡啶 (购自 Sigma-Aldrich) 和 49mL 二异丙基乙胺 (购自 Sigma-Aldrich) 混合。将该溶液经由分液漏斗在 1 小时期间内加入到光气溶液中, 保持温度介于 6-13°C 之间。将混合物搅拌 48H。48 小时后, 蒸去 THF。将产物重新溶于 500mL 二氯甲烷 (购自 Sigma-Aldrich) 中, 将其用 250mL 水和 250mL 10% 柠檬酸洗涤。然后蒸去溶剂。过滤提供 11.25 克白色固体。

[0269] 经由实例 3 方法的凝胶渗透色谱 (GPC) 分析示出, 数均分子量  $M_n = 5.65$  千道尔顿, 并且分子量分布  $M_w/M_n = 1.23$ 。通过由测试方法部分中所述的硬嵌段玻璃化转变方法, 玻璃化转变温度测量示出玻璃化转变温度为 180°C。

[0270] 实例 6: 高分子量 TMBAPC

[0271] 向干燥的 1L 三颈烧瓶中加入 74mL(140mmole)20% 光气的甲苯溶液 (购自 Sigma-Aldrich) 和 88mL THF(购自 Sigma-Aldrich)。在第二烧瓶中,将 40.63 克四甲基双酚 A(购自 Sigma-Aldrich) 与 50mL 无水 THF、8.55 克 4-二甲基氨基吡啶 (购自 Sigma-Aldrich) 和 49mL 二异丙基乙胺 (购自 Sigma-Aldrich) 混合。将该溶液经由分液漏斗在 1 小时期间内加入到光气溶液中,保持温度低于 10°C。将溶液在 5°C 下搅拌 5 小时,然后在室温 (23°C) 下搅拌 72 小时。蒸去 THF,并且将产物重新溶于 250mL 二氯甲烷 (购自 Sigma-Aldrich) 中,然后将溶液滴加到 1.4L 异丙醇中。形成沉淀,并且收集提供 12.2 克白色固体。

[0272] 经由实例 3 的方法的 GPC 分析示出,数均分子量  $M_n=9.59$  千道尔顿,并且分子量分布  $M_w/M_n=1.20$ 。通过由测试方法部分中所述的硬嵌段玻璃化转变方法,玻璃化转变温度测量示出玻璃化转变温度为 192°C。

#### [0273] 实例 7:具有苄基端基的高分子量 TMBAPC

[0274] 将五克得自实例 6 的产物溶于 50mL 二氯甲烷 (购自 Sigma-Aldrich) 中,向所述二氯甲烷中加入 0.41mL 三乙胺 (购自 Sigma-Aldrich)、0.01 克 4-二甲基氨基吡啶 (购自 Sigma-Aldrich)、和 0.438mL 氯甲酸苄酯 (购自 Sigma-Aldrich)。将其在 23°C 下搅拌 16 小时。等分试样分析显示 50% 转化。每小时加入额外一部分的 0.41mL 三乙胺和 0.438mL 氯甲酸苄酯,再加料两小时。然后用 200mL 二氯甲烷稀释反应,并且用水洗涤,然后用 1N 盐酸洗涤,接着用饱和氯化钠溶液洗涤。然后蒸去溶剂,并且将产物真空干燥。

[0275] 经由实例 3 的方法的 GPC 分析示出,数均分子量  $M_n=9.97$  千道尔顿,并且分子量分布  $M_w/M_n=1.28$ 。通过由测试方法部分中所述的硬嵌段玻璃化转变方法,玻璃化转变温度测量示出玻璃化转变温度为 180°C。NMR 分析示出存在约 100% 取代的末端苄基。

#### [0276] 实例 8:苯乙烯单体纯化

[0277] 通过使苯乙烯 (购自 Sigma-Aldrich) 在氮气气氛下通过活性氧化铝 (购自 Sigma-Aldrich) 柱以移除抑制剂,然后将苯乙烯加入到氮气填充并且配备橡胶塞的干净的干燥圆底烧瓶中,纯化苯乙烯。

#### [0278] 实例 9:聚苯乙烯的合成

[0279] 60°C 下向反应器中加入 500 毫升环己烷 (杀虫剂残余物分析 (PRA) 级,得自 Sigma-Aldrich) 和 50 克苯乙烯 (按实例 8 中纯化)。用 s-丁基锂 (购自 Sigma-Aldrich) 将其滴定至不变的黄色,然后加入 1.0mL 丁基锂。20 分钟后,加入 1mL 甲醇 (购自 Sigma-Aldrich),然后将聚合物溶液析出于 3 升甲醇中,以分离出产物。

[0280] 经由实例 3 的方法的 GPC 分析示出,数均分子量  $M_n=38.0$  千道尔顿,并且分子量分布  $M_w/M_n=1.03$ 。通过由测试方法部分中所述的硬嵌段玻璃化转变方法,玻璃化转变温度测量示出玻璃化转变温度为 85°C。

#### [0281] 实例 10:聚苯乙烯共混物

[0282] 表 5 中所列的共混聚合物 B1-B3 通过溶液共混制得:(1) 将 0.75 克得自实例 9 的聚苯乙烯和 0.25 克 TMBAPC 组分溶于 10mL 氯仿 (购自 Sigma-Aldrich) 中,(2) 将溶液倒入到 Teflon 盘中,并且用表面皿不严实的覆盖,(3) 使溶剂在室温 (22°C) 下缓慢蒸发 16 小时,并且 (4) 将膜在 40°C 下真空干燥 24 小时。通过由测试方法部分中所述的硬嵌段玻璃化转变方法,玻璃化转变温度测量示出列于表 5 中的玻璃化转变温度。

[0283] 表 5:共混组合物(重量百分比)和玻璃化转变温度

[0284]

共混物组分*	共混物或实例编号						
	实例 9	实例 4	B1	实例 6	B2	实例 7	B3
得自实例 4 的低 MW TMBAPC		100%	25%				
得自实例 6 的高 MW TMBAPC				100%	25%		
得自实例 7 的具有苄基端基的高 MW TMBAPC						100%	25%
得自实例 9 的聚苯乙烯均聚物	100%		75%		75%		75%
共混物特性							
玻璃化转变温度(°C)	85°C	142°C	98°C	192°C	89°C	180°C	97°C

[0285] \* 组分百分比为重量百分比

[0286] 实例 11

[0287] 制备表 6 中所列弹性体组合物 F9 和 F10 的压模膜,其中膜 F9 根据实例 1 中所述的膜制备方法制得,搅拌器的金属温度设定至约 205°C,而膜 F10 通过溶液共混制得。该方法包括—(1) 将所有组分溶于适宜溶剂例如氯仿中,其中固体的重量百分比为约 5%,(2) 将所述溶液倒入到培养皿或其它适宜容器中,并且使其在室温下干燥过夜,(3) 在约 120°C 下将所述膜真空干燥约 1 小时,并且(4) 根据实例 1 中所述方法制备压模膜。弹性体膜 F9 中加入的弹性体(Septon4033)与改性树脂(Eastotac H-142R)与矿物油(White Britol150T)的重量比等于弹性体膜 F3 中的重量比,并且弹性体膜 F10 中加入的弹性体 1(Septon4033)与弹性体 2(Septon4044)与改性树脂(Eastotac H-142R)与矿物油(White Britol150T)的重量比等于弹性体膜 F5 中的重量比。

[0288] 根据上文测试方法部分中所述的有序-无序温度和伸长后恢复方法,测定表 6 中弹性体组合物的膜。有序-无序温度(ODT)以及 22°C (72 °F) 和 37°C (99 °F) 下恢复 15 秒后的初始应变百分比示于表 7 中。此外,根据上文测试方法部分中所述的弹性体和层压体老化方法,将表 6 中弹性体组合物 F1a、F3、F5、F9 和 F10 的膜老化。根据上文测试方法部分中所述的弹性体和层压体老化方法,将表 6 中弹性体组合物 F1a、F3、F5、F9 和 F10 的对应未老化对照膜预应变至 300% 工程应变,并且使其恢复。根据上文测试方法部分中所述的弹性体两循环滞后测试方法,测得老化和未老化弹性体膜的卸载力。37°C (99 °F) 下的归一化卸载力和 60%、100%、150% 和 200% 工程应变下的保持应变以及每个保持应变下对应的力保持因子示于表 7 中。表 7 示出将高玻璃化转变温度的硬嵌段调节剂加入到包含氢化弹性体的嵌段共聚物组合物中的优点。

[0289] 表 6 缓慢恢复弹性体组合物(重量百分比)

[0290]



膜组分*	样品膜编号**					
	F1a	F2	F3	F9	F5	F10
Vector 4211(SIS, 29 重量%苯乙烯)	48.5%					
Septon 4033(SEEPS, 30 重量%苯乙烯)		44.6%	44.6%	43.2%	33.5%	32.4%
Septon 4044(SEEPS, 32 重量%苯乙烯)					5.6%	10.8%
Arkon P140	48.5%					
Eastotac H-142R		53.5%	53.5%	51.8%	53.5%	51.8%
矿物油(White Britol 50T)	3.0%	1.9%	1.9%	1.8%	1.9%	1.8%
得自实例 5 的 TMBAPC				3.2%		3.2%
膜特性						
膜类型(E=挤出的, CM=压模的)	E	E	CM	CM	CM	CM
算术平均膜基重(克每平方米)	131	88	157	179	173	276

[0291] \* 重量百分比苯乙烯为基于制造商技术数据表的标称值。组分百分比为重量百分比。

[0292] \*\* 样品 F1a 为比较实例 ;样品 F2、F3、F5、F9 和 F10 为本发明实施例。

[0293] 表 7 弹性体有序 - 无序温度和老化

[0294]

膜特性	膜是否老化?*	样品膜编号					
			F2	F3	F9	F5	F10
有序-无序温度(ODT)	否	156°C	151°C	157°C	166°C	200°C	206°C
22°C(72°F)下恢复 15 秒后的初始应变百分比	否	34.9%	52.9%	39.5%	54.1%	44.3%	49.7%
37°C(99°F)下恢复 15 秒后的初始应变百分比	否	11.6%	8.4%	3.0%	5.9%	3.0%	4.0%

[0295]

37°C(99°F)和 200%保持应变下的 归一化卸载力(牛顿)	否	0.51	1.28	1.16	1.01	1.06	***
	是	0.20	0.92	1.00	0.90	0.96	***
力保持因子**		1.65	3.56	7.25	9.18	10.6	
37°C(99°F)和 150%保持应变下的 归一化卸载力(牛顿)	否	0.41	1.06	0.98	0.82	0.89	0.92
	是	0.14	0.75	0.83	0.74	0.81	0.84
力保持因子**		1.52	3.42	6.53	10.3	11.1	11.5
37°C(99°F)和 100%保持应变下的 归一化卸载力(牛顿)	否	0.31	0.84	0.79	0.65	0.72	***
	是	0.05	0.54	0.63	0.56	0.63	***
力保持因子**		1.19	2.80	4.94	7.22	8.00	
37°C(99°F)和 60%保持应变下的归 一化卸载力(牛顿)	否	0.22	0.64	0.59	0.48	0.53	0.54
	是	0.01	0.31	0.40	0.36	0.42	0.45
力保持因子**		1.05	1.94	3.11	4.00	4.82	6.00

[0296] \* 根据弹性体和层压体老化方法老化的膜 -40°C 和 100% 工程应变下老化 1 周；根据弹性体和层压体老化方法中所述的方法，将用于两循环滞后测试的未老化膜预应变至 300% 工程应变，然后使其恢复。

[0297] \*\* 力保持因子 = (未老化膜的力) / (未老化膜的力 - 老化膜的力)

[0298] \*\*\* 未测定

[0299] 实例 12：无规化催化剂

[0300] 通过使 1 克钾金属（购自 Sigma-Aldrich）与溶于 50mL 环己烷（PRA 级，购自 Sigma-Aldrich）中的 1.16 克 2,3-二甲基-3-戊醇（购自 Sigma-Aldrich）反应，生成无规化催化剂。

[0301] 实例 13：叔丁基苯乙烯的纯化

[0302] 通过使叔丁基苯乙烯（购自 Sigma-Aldrich）在氮气气氛下通过活性氧化铝（购自 Sigma-Aldrich）柱以移除抑制剂，然后将叔丁基苯乙烯加入到填充有氮气并且配备橡胶塞的干净的干燥圆底烧瓶中，纯化叔丁基苯乙烯。

[0303] 实例 14：氢化反应催化剂

[0304] 氢化催化剂如下制得：将 0.345 克（2-乙基己酸）镍（0.001 摩尔）（购自 Sigma-Aldrich）溶于 30mL 环己烷（PRA 级，购自 Sigma-Aldrich）中。向其中加入 3mL 三乙基铝（0.003 摩尔）（1.0M 己烷溶液，购自 Sigma-Aldrich），获得黑色的镍催化剂分散体。

[0305] 实例 15：硝酸乙酰酯的制备

[0306] 如下制备硝酸乙酰酯的溶液。向 600mL 二氯甲烷（购自 Sigma-Aldrich）中加入

320 克乙酸酐 (购自 Sigma-Aldrich), 并且将其冷却至 0°C。向其中缓慢加入 100 克硝酸 (购自 Sigma-Aldrich), 同时将温度保持在 0°C。使其在 0°C 下反应 60 分钟。

**[0307] 实例 16: 合成具有异戊二烯软嵌段的聚苯乙烯嵌段共聚物**

**[0308]** 60°C 下向干净的反应器中加入 3 升环己烷 (杀虫剂残余物分析 (PRA) 级, 得自 Sigma Aldrich) 和 60 克苯乙烯 (按实例 8 中纯化)。用 s-丁基锂 (购自 Sigma-Aldrich) 将其滴定至不变的黄色, 然后加入 5mmole 的 s-丁基锂以获得所期望的分子量。20 分钟后, 取样并将 280 克异戊二烯 (购自 Sigma-Aldrich) 加入到反应器中。使其反应 45 分钟, 保持温度为 60°C。取样分析, 并且加入 60 克苯乙烯 (按实例 8 中纯化)。20 分钟后, 用脱气甲醇终止反应。取样分析, 用 0.1 重量 % Irganox1010 (购自 BASF) 稳定, 并且真空干燥。

**[0309]** 通过将聚合物溶液倒入到大过量的甲醇中, 并且剧烈搅拌, 使聚合物溶液析出。过滤聚合物沉淀, 并且加入 Irganox1010 以稳定聚合物, 然后将其真空干燥。

**[0310]** 由实例 3 的方法进行的 GPC 分析示出, 第 1 嵌段具有数均分子量  $M_n=12.8$  千道尔顿和分子量分布  $M_w/M_n=1.08$ , 最终三嵌段具 80.0 千道尔顿有数据分子量和分子量分布  $M_w/M_n=1.02$ , 并且总体组成为 27 重量 % 苯乙烯和 73 重量 % 异戊二烯。根据测试方法部分中所述的硬嵌段玻璃化转变方法测定的最终三嵌段玻璃化转变温度示出, 软嵌段玻璃化转变温度为 -61°C, 而硬嵌段玻璃化转变温度为 65°C。

**[0311] 实例 17: 氢化具有异戊二烯软嵌段的聚苯乙烯嵌段共聚物**

**[0312]** 将得自实例 16 的 300 克聚合物溶于 2500mL 环己烷 (杀虫剂残余物分析 (PRA) 级, 得自 Sigma-Aldrich) 中。通过将氮气鼓泡通过该溶液两分钟, 将该溶液脱气。将该溶液加入到压力反应器中, 并且加入得自实例 14 的氢化催化剂, 并且保持 50psi 氢气压力, 同时提供剧烈搅拌 (500rpm)。将氢化实施 16 小时, 此时将聚合物溶液从反应器移入到具有 0.5 摩尔 HCl 的 1 升溶液的广口瓶中。将其剧烈搅拌混合, 直至黑色催化剂被氧化, 并且聚合物溶液变澄清。使混合物沉降成两层, 并且弃去水层。向聚合物 / 环己烷溶液中加入 1 升 0.5M 氢氧化钠水溶液 (购自 Sigma-Aldrich)。将其剧烈搅拌 5 分钟, 然后使其沉降成两层。弃去水层, 并且用 0.1 重量 % Irganox1010 (购自 BASF) 稳定聚合物 / 环己烷层, 然后干燥聚合物溶液以分离所述聚合物。干燥聚合物的 NMR 分析示出异戊二烯双键约 100% 氢化。

**[0313] 实例 18: 硝化具有乙烯 / 丙烯软嵌段的聚苯乙烯嵌段共聚物**

**[0314]** 0°C 下将 50 克得自实例 17 的聚合物与 20mL 乙酸酐 (购自 Sigma-Aldrich) 溶于 500mL 二氯甲烷 (购自 Sigma-Aldrich) 中, 向其中加入 129mL 得自实例 15 的硝酸乙酰酯。使该混合物在 0°C 下反应 120 分钟, 并且通过使溶液析出于 3 升甲醇中, 使反应终止。元素分析示出 30% 的硝化度。

**[0315] 实例 19: 合成具有无规苯乙烯 - 异戊二烯软嵌段的聚苯乙烯嵌段共聚物**

**[0316]** 60°C 下向干净的反应器中加入 3 升环己烷 (杀虫剂残余物分析 (PRA) 级, 得自 Sigma-Aldrich) 和 60 克苯乙烯 (按实例 8 中纯化)。用 s-丁基锂 (购自 Sigma-Aldrich) 将其滴定至不变的黄色, 然后加入 5mmole 的 s-丁基锂以获得所期望的分子量。之后加入 0.2mmole (1mL) 得自实例 12 的无规化催化剂。20 分钟后, 取样并且将 95 克异戊二烯 (购自 Sigma-Aldrich) 和 85 克苯乙烯 (按实例 8 中纯化) 加入到反应器中。使其反应 45 分钟, 保持温度为 50°C。取样分析, 并且加入 40 克苯乙烯 (按实例 8 中纯化)。20 分钟后, 用脱气甲醇终止反应。取 20 克样品以供分析和测试, 用 0.1 重量 % Irganox1010 (购自 BASF)

稳定,并且真空干燥。

[0317] 经由实例 3 的方法的最终三嵌段 GPC 分析示出,数均分子量  $M_n=65$  千道尔顿,并且分子量分布  $M_w/M_n=1.03$ 。根据测试方法部分中所述的硬嵌段玻璃化转变方法测定的最终三嵌段玻璃化转变温度示出,硬嵌段玻璃化转变温度为  $51^\circ\text{C}$ 。根据测试方法部分中所述的有序-无序温度方法测定的最终三嵌段有序-无序转变 (ODT) 温度示出,ODT 为  $90^\circ\text{C}$ 。

[0318] 实例 20:氢化具有无规苯乙烯-异戊二烯软嵌段的聚苯乙烯嵌段共聚物

[0319] 将得自实例 19 的 150 克聚合物溶于 2500mL 环己烷(杀虫剂残余物分析 (PRA) 级,得自 Sigma-Aldrich) 中。通过将氮气鼓泡通过该溶液两分钟,将该溶液脱气。将该溶液加入到压力反应器中,并且加入得自实例 14 的氢化催化剂,并且保持 50psi 氢气压力,同时提供剧烈搅拌 (500rpm)。将氢化实施 16 小时,此时将聚合物溶液从反应器移入到具有 0.5 摩尔 HCl 的 1 升溶液的广口瓶中。将其剧烈搅拌混合,直至黑色催化剂被氧化,并且聚合物溶液变澄清。使混合物沉降成两层,并且弃去水层。向聚合物/环己烷溶液中加入 1 升 0.5M 氢氧化钠水溶液。将其剧烈搅拌 5 分钟,然后使其沉降成两层。弃去水层,并且用 0.1 重量 %Irganox1010(购自 BASF) 稳定聚合物/环己烷层,然后干燥聚合物溶液以分离所述聚合物。干燥聚合物的 NMR 分析示出异戊二烯双键约 100% 氢化。

[0320] 根据测试方法部分中所述的硬嵌段玻璃化转变方法测定的玻璃化转变温度示出,软嵌段玻璃化转变温度为  $-12^\circ\text{C}$ ,而硬嵌段玻璃化转变温度为  $81^\circ\text{C}$ 。根据测试方法部分中所述的有序-无序温度方法测定的有序-无序转变 (ODT) 温度示出,ODT 为  $166^\circ\text{C}$ 。

[0321] 实例 21:硝化具有无规苯乙烯-乙烯/丙烯软嵌段的聚苯乙烯嵌段共聚物

[0322]  $0^\circ\text{C}$  下将 50 克得自实例 20 的聚合物溶于 500mL 二氯甲烷(购自 Sigma-Aldrich) 中,向其中加入与 20mL 乙酸酐(购自 Sigma-Aldrich) 和 129mL 得自实例 15 的硝酸乙酰酯。使该混合物在  $0^\circ\text{C}$  下反应 120 分钟,并且通过使溶液析出于 3 升甲醇中,终止反应。用按体积计 50/50 的乙醇/水溶液进一步洗涤沉淀,然后在水中浸泡过夜。然后用乙醇洗涤聚合物并且真空干燥。

[0323] 根据测试方法部分中所述的硬嵌段玻璃化转变方法测定的玻璃化转变温度示出,软嵌段玻璃化转变温度为  $-21^\circ\text{C}$ ,而硬嵌段玻璃化转变温度为  $97^\circ\text{C}$ 。根据测试方法部分中所述的有序-无序温度方法测定的有序-无序转变 (ODT) 温度示出,ODT 大于  $250^\circ\text{C}$ 。

[0324] 实例 22:合成具有无规叔丁基苯乙烯-异戊二烯软嵌段的聚苯乙烯嵌段共聚物

[0325]  $20^\circ\text{C}$  下向干净的反应器中加入 3 升环己烷(杀虫剂残余物分析 (PRA) 级,得自 Sigma-Aldrich)、2ml 四氢呋喃(购自 Sigma-Aldrich) 和 60 克苯乙烯(按实例 8 中纯化)。用 s-丁基锂(购自 Sigma-Aldrich) 将其滴定至不变的黄色,然后加入 5mmole 的 s-丁基锂以获得所期望的分子量。20 分钟后,取样并且将 132 克异戊二烯(购自 Sigma-Aldrich) 和 55 克纯化的叔丁基苯乙烯(按实例 13 中纯化) 加入到反应器中。使其反应 180 分钟,保持温度为  $30^\circ\text{C}$ 。取样分析,并且加入 40 克苯乙烯(按实例 8 中纯化)。20 分钟后,用脱气甲醇终止反应。取 20 克样品以供分析和测试,用 0.1 重量 %Irganox1010(购自 BASF) 稳定,并且真空干燥。

[0326] 经由实例 3 的方法的最终三嵌段 GPC 分析示出,数均分子量  $M_n=80$  千道尔顿,并且分子量分布  $M_w/M_n=1.01$ 。根据测试方法部分中所述的硬嵌段玻璃化转变方法测定的最终三嵌段玻璃化转变温度示出,软嵌段玻璃化转变温度为  $6^\circ\text{C}$ 。根据测试方法部分中所述的有

序 - 无序温度方法测定的最终三嵌段有序 - 无序转变 (ODT) 温度示出, ODT 为 141°C。

[0327] 实例 23: 氢化具有无规叔丁基苯乙烯 - 异戊二烯软嵌段的聚苯乙烯嵌段共聚物

[0328] 将得自实例 22 的 200 克聚合物溶于 2500mL 环己烷 (杀虫剂残余物分析 (PRA) 级, 得自 Sigma-Aldrich) 中。通过将氮气鼓泡通过该溶液两分钟, 将该溶液脱气。将该溶液加入到压力反应器中, 并且加入得自实例 14 的氢化催化剂, 并且保持 50psi 氢气压力, 同时提供剧烈搅拌 (500rpm)。将氢化实施 16 小时, 此时将聚合物溶液从反应器移入到具有 0.5 摩尔 HCl 的 1 升溶液的广口瓶中。将其剧烈搅拌混合, 直至黑色催化剂被氧化, 并且聚合物溶液变澄清。使混合物沉降成两层, 并且弃去水层。向聚合物 / 环己烷溶液中加入 1 升 0.5M 氢氧化钠水溶液。将其剧烈搅拌 5 分钟, 然后使其沉降成两层。弃去水层, 并且用 0.1 重量 % Irganox1010 (购自 BASF) 稳定聚合物 / 环己烷层, 然后干燥聚合物溶液以分离所述聚合物。干燥聚合物的 NMR 分析示出异戊二烯双键约 100% 氢化。

[0329] 根据测试方法部分中所述的硬嵌段玻璃化转变方法测定的玻璃化转变温度示出, 软嵌段玻璃化转变温度为 5°C。根据测试方法部分中所述的有序 - 无序温度方法测定的有序 - 无序转变 (ODT) 温度示出, ODT 为 176°C。

[0330] 实例 24: 硝化具有无规叔丁基苯乙烯 - 乙烯 / 丙烯软嵌段的聚苯乙烯嵌段共聚物

[0331] 0°C 下将 50 克得自实例 23 的聚合物溶于 500mL 二氯甲烷 (购自 Sigma-Aldrich) 中, 向其中加入与 50mL 乙酸酐 (购自 Sigma-Aldrich) 和 138mL 实例 15 中制得的硝酸乙酰酯。使该混合物在 0°C 下反应 120 分钟, 并且通过使溶液析出于 5 升乙醇中, 使反应终止。用乙醇进一步洗涤沉淀, 并且真空干燥过夜。

[0332] 根据测试方法部分中所述的硬嵌段玻璃化转变方法测定的玻璃化转变温度示出, 硬嵌段玻璃化转变温度为 96°C。根据测试方法部分中所述的有序 - 无序温度方法测定的有序 - 无序转变 (ODT) 温度示出, ODT 为 220°C。

[0333] 实例 25: 硝化具有无规乙烯 - 乙烯 / 丙烯软嵌段的聚苯乙烯嵌段共聚物

[0334] 在 0°C 下将 25.4 克 Septon4033 (购自 Kuraray America Inc. (Pasadena, TX)) 溶于 500mL 二氯甲烷 (购自 Sigma-Aldrich) 中。单独将 12.66 克氯气冷凝于 52.75 克二氯甲烷中。将 12.66 克该氯气溶液加入到 Septon 溶液中, 并且使其在室温 (22°C) 下混合。反应两天后, 将 15mL 乙酸酐加入到 Septon 溶液中, 并且使其搅拌一小时。单独制备 100mL 二氯甲烷和 30.24 克乙酸酐的溶液并且冷却至 0°C, 然后缓慢加入 13.1 克硝酸。将该硝酸乙酰酯溶液滴加到冷却至 -10°C 的 Septon 溶液中。整个反应保持避光。-10°C 下两小时后, 使反应升温至 0°C 再进行一小时反应, 然后析出到 3 升甲醇中。将该混合物过滤并且用按体积计 50/50 的乙醇 / 水洗涤, 然后在水中浸泡过夜。第二天将其过滤并且用乙醇洗涤, 然后真空干燥。

[0335] 经由实例 3 的方法的 GPC 分析示出, 数均分子量  $M_n=85$  千道尔顿, 并且分子量分布  $M_w/M_n=1.09$ 。元素分析示出 32% 的硝化度。

[0336] 实例 26:

[0337] 根据实例 11 的溶液共混方法, 使用二氯甲烷 (购自 Sigma-Aldrich) 作为溶剂, 制备包含 45.1 重量 % 得自实例 25 的聚合物、53.0 重量 % Eastotac H-142R 改性树脂 (购自 Eastman Chemical Company (Kingsport, TN))、和 1.9 重量 % Britol<sup>®</sup> 50T 矿物油 (购自 Crompton Corporation (Petrolia, PA)) 的弹性体组合物。根据实例 1 中所述的方法, 由

所述共混聚合物制备压模膜,其中初始将共混物在 180℃和 1000psi 下压制 30 秒,然后在 10,000psi 下压制 30 秒,接着在 225℃和 15,000psi 下压制 45 秒。

[0338] 根据上文测试方法部分中所述的伸长后恢复和有序/无序温度 (ODT) 方法,测定该弹性体组合物的膜。这些分析说明,22℃下恢复 15 秒后的初始应变百分比为 39%,并且 ODT 大于 250℃。此外,根据上文测试方法部分中所述的弹性体和层压体老化方法,老化该弹性体组合物的膜。根据上文测试方法部分中所述的弹性体和层压体老化方法,将该弹性体组合物的对应未老化对照膜预应变至 300% 工程应变,并且使其恢复。根据上文测试方法部分中所述的弹性体两循环滞后测试方法,测得老化和未老化弹性体膜的卸载力。37℃ (99 °F) 下的归一化卸载力和 60%、100%、150% 和 200% 工程应变下的保持应变以及每个保持应变下对应的力保持因子示于表 8 中。

[0339] 表 8:包含硝化嵌段共聚物的嵌段共聚物组合物的老化

[0340]

膜特性	保持应变			
	200%	150%	100%	60%
37℃下未老化膜的归一化卸载力(牛顿)*	1.17	0.98	0.79	0.61
37℃下老化膜的归一化卸载力(牛顿)*	0.81	0.66	0.51	0.37
力保持因子**	3.25	3.06	2.82	2.54

[0341] \* 根据弹性体和层压体老化方法老化的膜 -40℃和 100% 工程应变下老化 1 周;根据弹性体和层压体老化方法中所述的方法,将用于两循环滞后测试的未老化膜预应变至 300% 工程应变,然后使其恢复。

[0342] \*\* 力保持因子=(未老化膜的力)/(未老化膜的力-老化膜的力)

[0343] 本文所公开的量纲和值不旨在被理解为严格地限于所述的精确值。相反,除非另外指明,每个这样的量纲旨在表示所述值以及围绕该值功能上等同的范围。例如,公开为“40mm”的量纲旨在表示“约 40mm”。

[0344] 具体实施方式中引用的所有文献的相关部分以引用方式并入本文;任何文献的引用都不可解释为是对其作为本公开内容的现有技术的认可。当本文中术语的任何含义或定义与以引用方式并入的文献中相同术语的任何含义或定义冲突时,以本文中术语的含义或定义为准。

[0345] 尽管已用具体实施例来说明和描述了本公开内容,但对于本领域的技术人员显而易见的是,在不背离本发明的实质和范围的情况下可作出许多其它的改变和变型。因此,随附权利要求书中旨在涵盖本发明范围内的所有这些改变和变型。

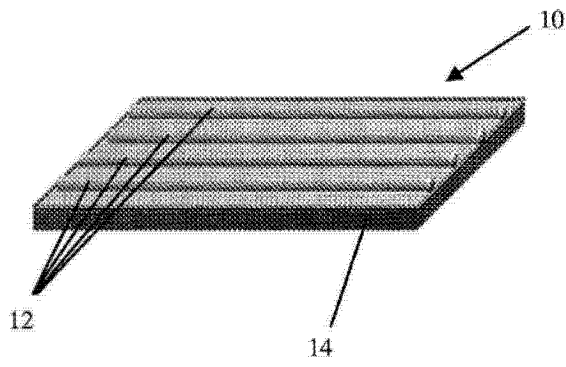


图 1A

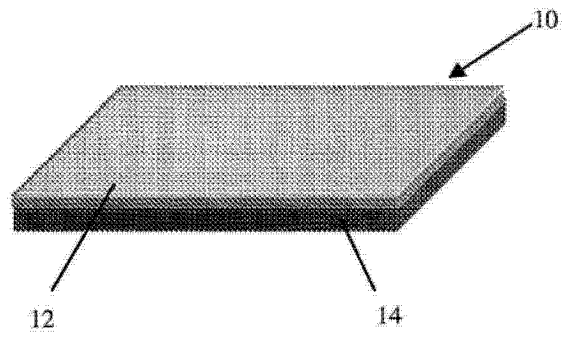


图 1B

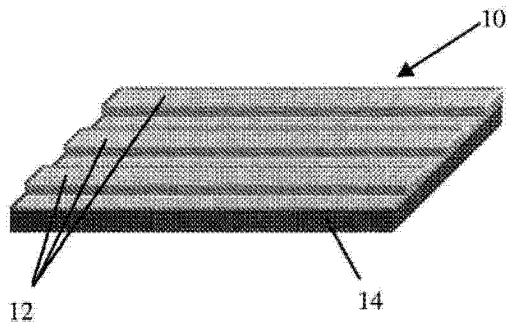


图 1C

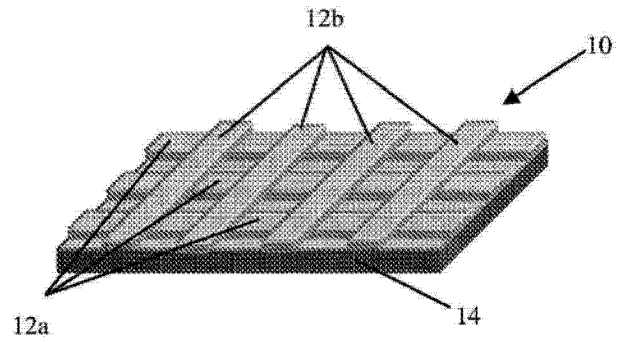


图 1D

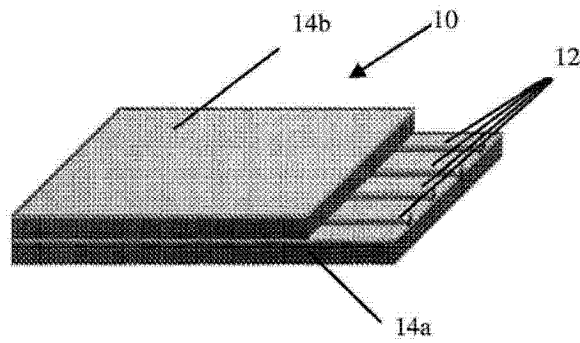


图 1E

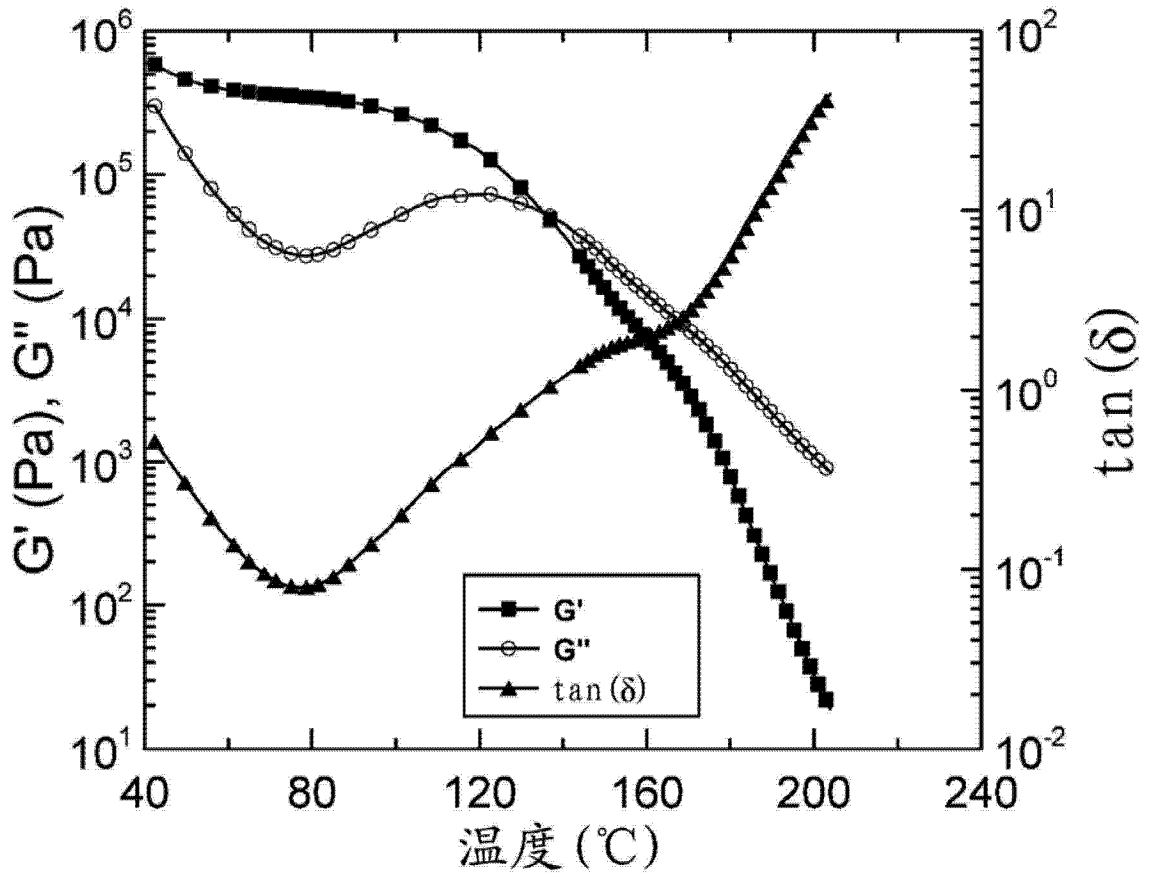


图 2



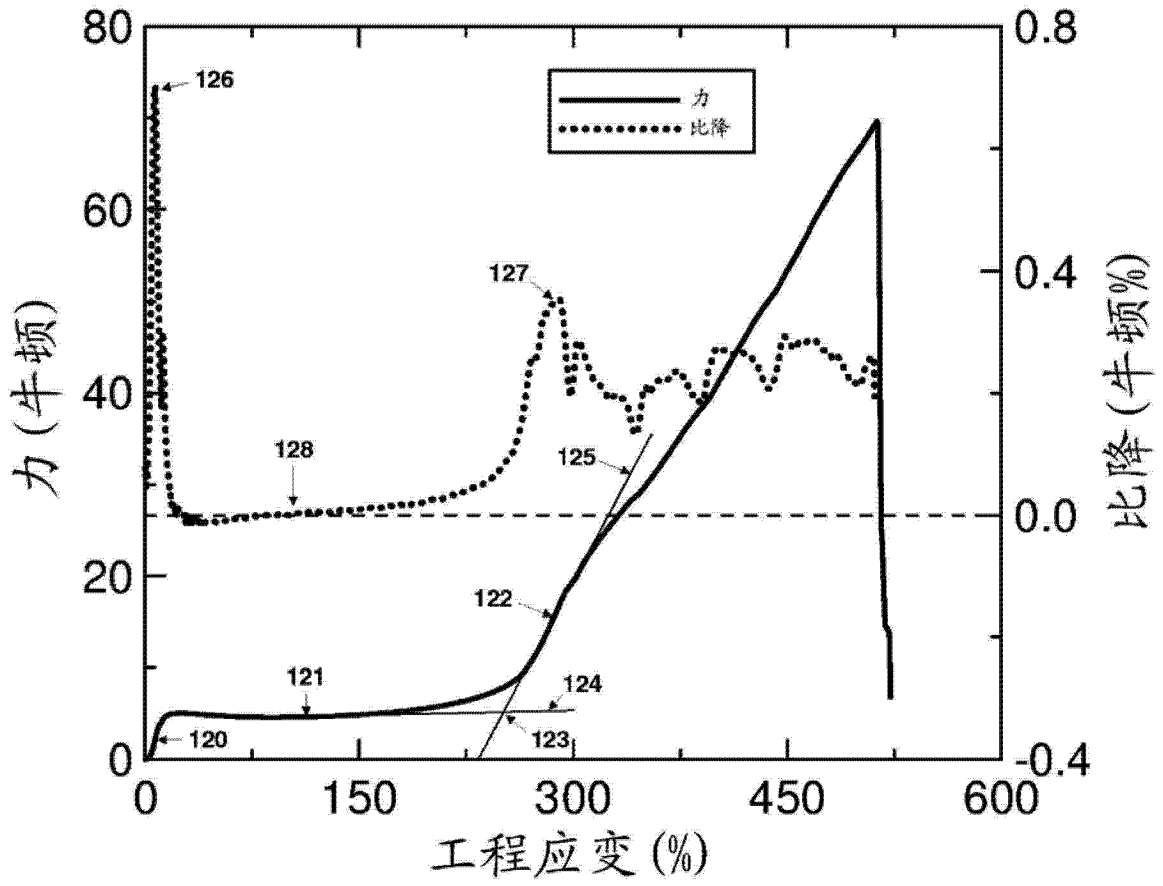


图 3

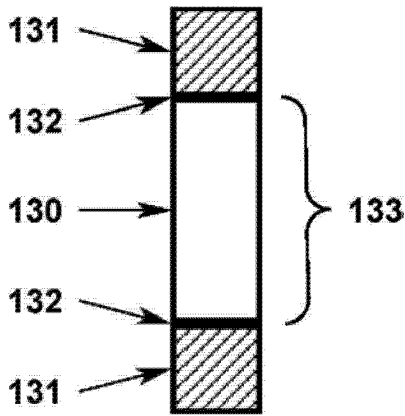


图 4A

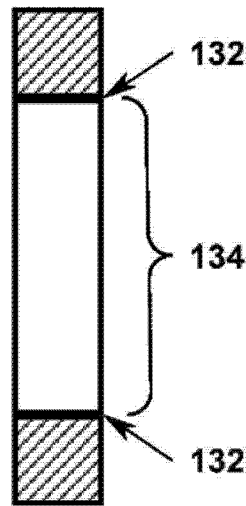


图 4B

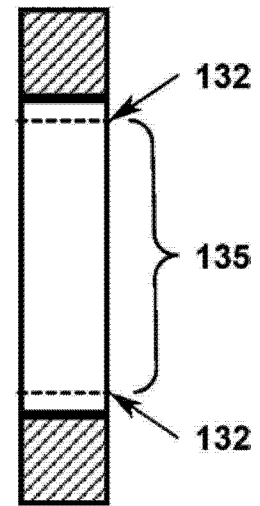


图 4C

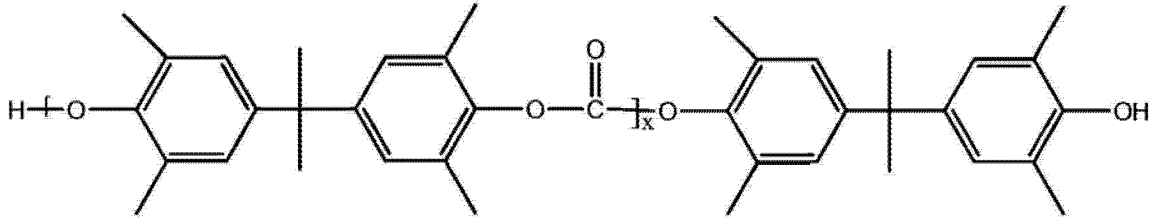


图 5A

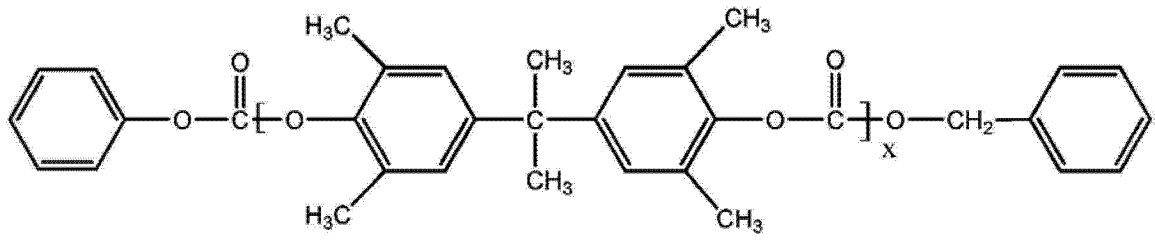


图 5B

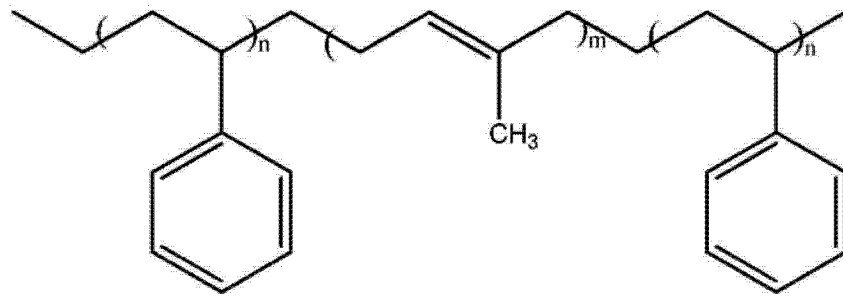


图 6A

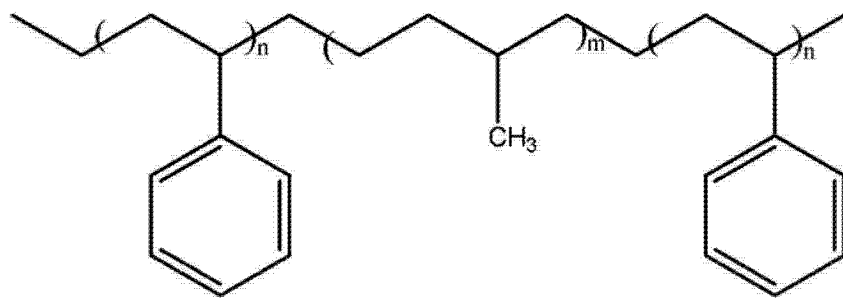


图 6B

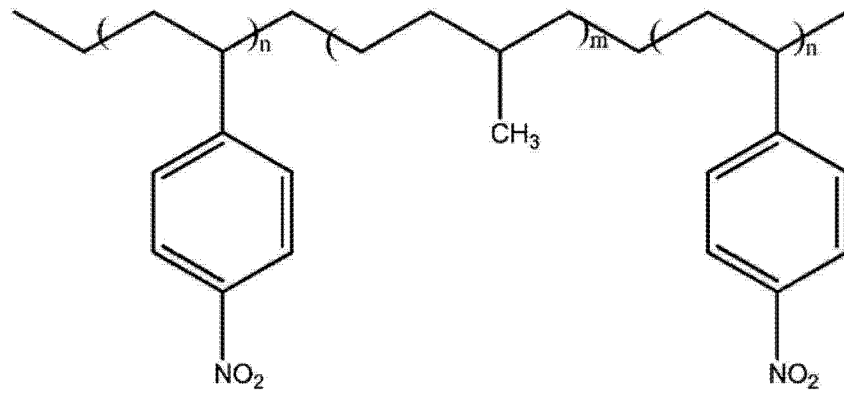


图 6C

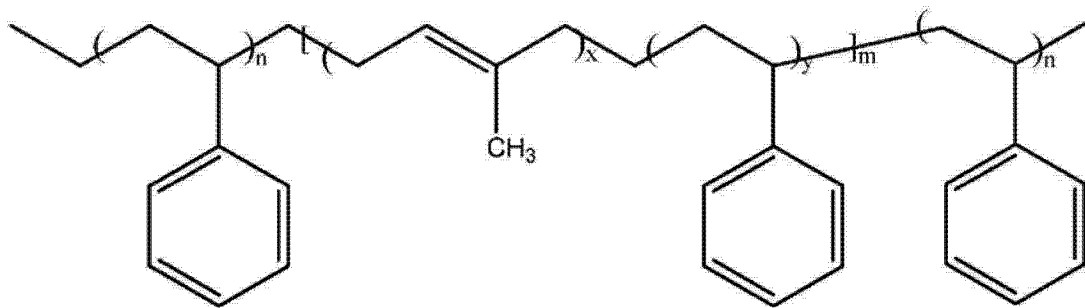


图 7A

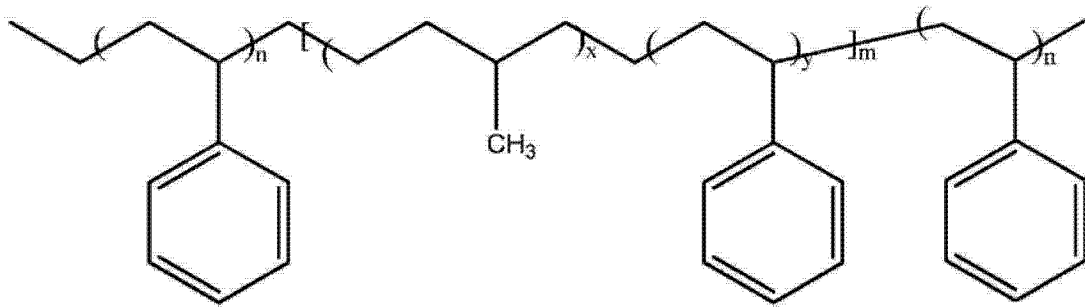


图 7B

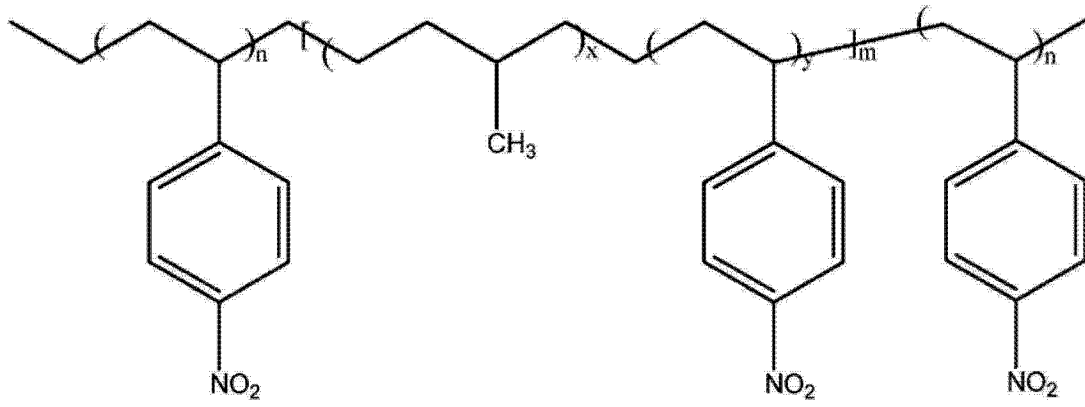


图 7C

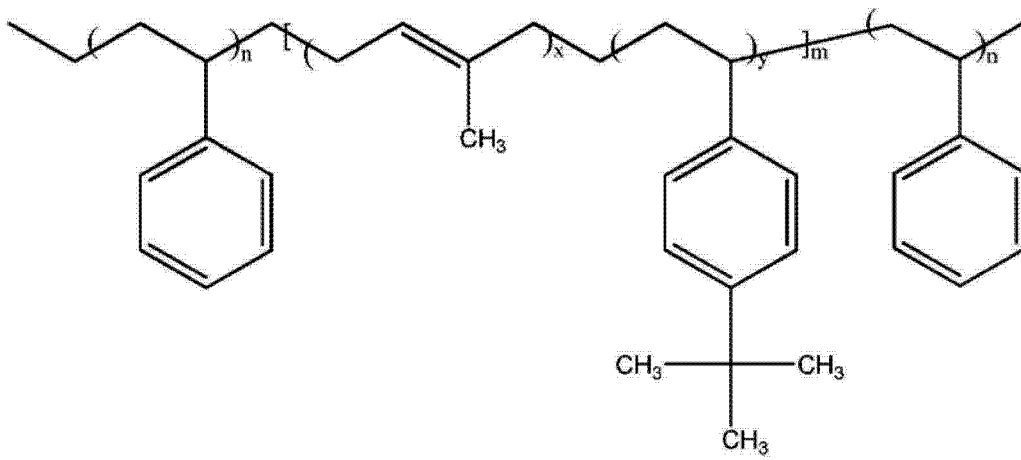


图 8A

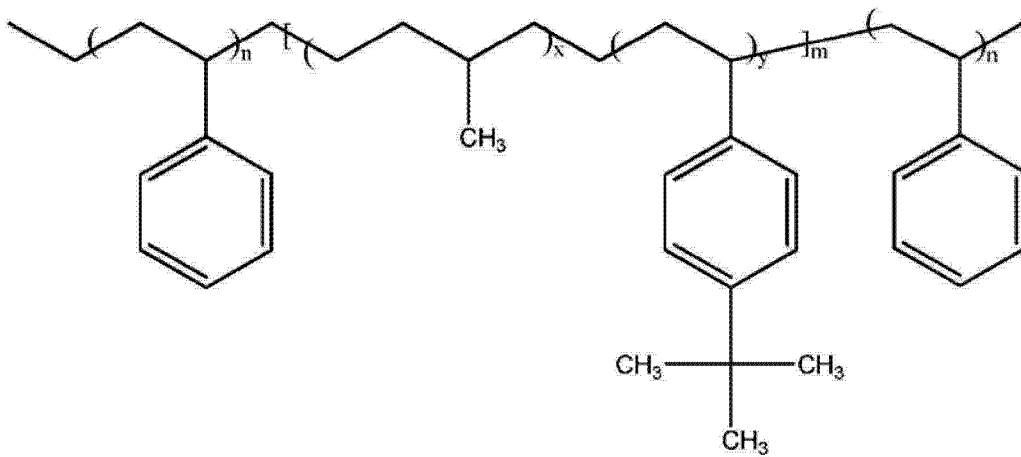


图 8B

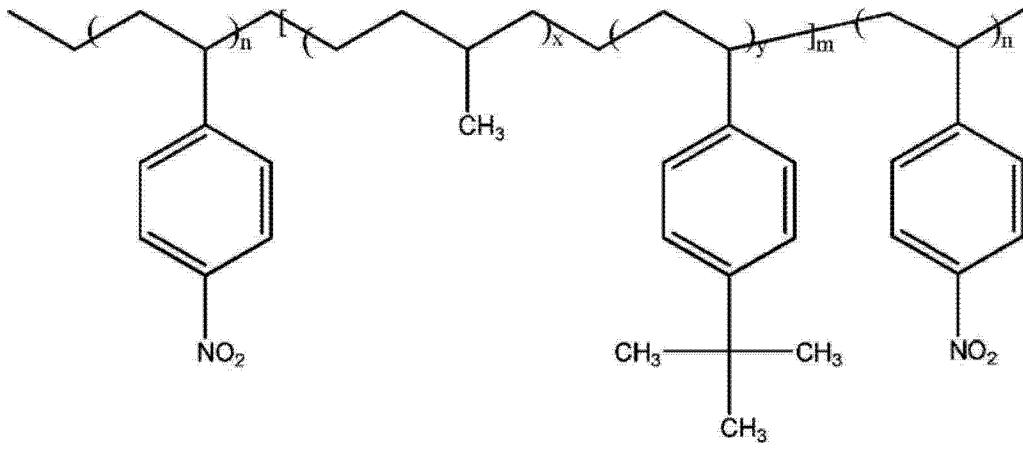


图 8C