



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103589046 B

(45)授权公告日 2017.06.23

(21)申请号 201310516600.9

C09D 123/08(2006.01)

(22)申请日 2006.12.04

C09D 123/14(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C09J 123/08(2006.01)

申请公布号 CN 103589046 A

C09J 123/14(2006.01)

(43)申请公布日 2014.02.19

(30)优先权数据

11/300,807 2005.12.15 US

(62)分案原申请数据

200680047465.6 2006.12.04

(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 R·韦威尔斯 J·G·肯尼迪

A·M·布罗斯基 B·M·蒙克拉

W·梁

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
31100

代理人 崔志毅

(51)Int.Cl.

C08L 23/08(2006.01)

C08L 23/14(2006.01)

(56)对比文件

US 2005/0100754 A1, 2005.05.12, 权利要求53-54, 说明书第【0006】-【0010】、【0013】-【0021】、【0027】-【0036】、【0041】-【0044】、【0077】-【0087】、【0090】-【0095】段.

CN 1251146 A, 2000.04.19, 权利要求1-14, 说明书第18页第5段、第21页第4段至第28页第4段.

US 2005/0100754 A1, 2005.05.12, 权利要求53-54, 说明书第【0006】-【0010】、【0013】-【0021】、【0027】-【0036】、【0041】-【0044】、【0077】-【0087】、【0090】-【0095】段.

CN 1251146 A, 2000.04.19, 权利要求1-14, 说明书第18页第5段、第21页第4段至第28页第4段.

审查员 梁振方

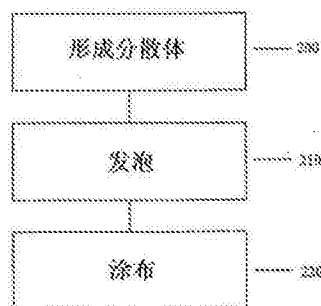
权利要求书3页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

组合物及水分散体

(57)摘要

本发明涉及组合物及水分散体,该水分散体包括:(A)至少一种选自乙烯基共聚物或丙烯酸共聚物的原料聚合物;(B)至少一种聚合稳定剂;和至少一种填料;其中聚合稳定剂与至少一种原料聚合物不同,且与至少一种原料聚合物和至少一种填料相容,且其中分散体具有在大于0至大约600份每百份的至少一种原料聚合物和聚合稳定剂的结合量的范围内的填料。



1. 一种复合物,包括:

水分散体,分散体包含:

A) 至少一种选自乙烯基共聚物和丙烯基共聚物的原料聚合物;和

B) 至少一种聚合稳定剂;和

C) 水;

其中分散体未包含填料的固体含量为30重量%至50重量%之间的至少一种原料聚合物和至少一种聚合稳定剂;和至少200至400重量份每百份的至少一种原料聚合物和聚合稳定剂的结合量的填料;其中水分散体具有从0.3至3.0微米的平均粒度,并且其中由分散体形成的薄膜包括连续的原料聚合物相和分散于所述连续的原料聚合物相中的不连续的稳定剂相。

2. 根据权利要求1所述的复合物,其中稳定剂包括至少一种中和过的极性聚合物。

3. 根据权利要求2所述的复合物,其中极性聚合物包括至少一种选自具有如共聚单体的极性基团的聚烯烃和具有如接枝单体的极性基团的聚烯烃。

4. 根据权利要求1所述的复合物,其中复合物具有从6至14的pH。

5. 根据权利要求1所述的复合物,进一步包括选自润湿剂、表面活性剂、抗静电剂、中和剂、起沫剂、增稠剂、流变改性剂、杀虫剂和杀菌剂的至少一种。

6. 一种将复合物涂布于基质的方法,包括:

形成复合物,该复合物包括

水分散体,该水分散体包含:

A) 至少一种选自乙烯基共聚物和丙烯基共聚物的原料聚合物;和

B) 至少一种聚合稳定剂;和

C) 水;

其中分散体未包含填料的固体含量为30重量%至50重量%之间的至少一种原料聚合物和至少一种聚合稳定剂;和至少200至400重量份每百份的至少一种原料聚合物和聚合稳定剂的结合量的填料;其中水分散体具有从0.3至3.0微米的平均粒度,并且其中由分散体形成的薄膜包括连续的原料聚合物相和分散于所述连续的原料聚合物相中的不连续的稳定剂相;

用气体发泡复合物;和

将泡沫复合物涂布于基质。

7. 根据权利要求6所述的将复合物涂布于基质的方法,其中基质包括地毯。

8. 根据权利要求6所述的将复合物涂布于基质的方法,进一步包括通过将基质暴露于高温下去除至少一部分水。

9. 根据权利要求8所述的将复合物涂布于基质的方法,其中温度为65-125℃。

10. 一种将复合物涂布于基质的方法,包括:

形成复合物,该复合物包括

水分散体,该水分散体包含:

A) 至少一种选自乙烯基共聚物和丙烯基共聚物的原料聚合物;和

B) 至少一种聚合稳定剂;和

C) 水;

其中分散体未包含填料的固体含量为30重量%至50重量%之间的至少一种原料聚合物和至少一种聚合稳定剂;和至少200至400重量份每百份的至少一种原料聚合物和聚合稳定剂的结合量的填料;其中水分散体具有从0.3至3.0微米的平均粒度,并且其中由分散体形成的薄膜包括连续的原料聚合物相和分散于所述连续的原料聚合物相中的不连续的稳定剂相;并且

将复合物涂布于基质。

11.根据权利要求10所述的将复合物涂布于基质的方法,其中基质包括织造的或非织造的织物。

12.根据权利要求10所述的将复合物涂布于基质的方法,进一步包括通过将基质暴露于高温下去除至少一部分水。

13.根据权利要求12所述的将复合物涂布于基质的方法,其中温度为65-125℃。

14.一种形成组合物的方法,包括:

在水和中和剂的存在下,熔融捏合如下组分以形成水分散体:

A)至少一种选自乙烯基共聚物和丙烯基共聚物的原料聚合物;和

B)至少一种聚合稳定剂;

其中水分散体未包含填料的固体含量为30重量%至50重量%之间的至少一种原料聚合物和至少一种聚合稳定剂;和其中水分散体具有从0.3至3.0微米的平均粒度;然后加入至少200至400重量份每百份的至少一种原料聚合物和聚合稳定剂的结合量的填料,并且其中由分散体形成的薄膜包括连续的原料聚合物相和分散于所述连续的原料聚合物相中的不连续的稳定剂相。

15.一种地毯构造的方法,包括:

将复合物作为粘合层涂布于地毯上,该复合物包括水分散体,该水分散体包含:

A)至少一种选自乙烯基共聚物和丙烯基共聚物的原料聚合物;和

B)至少一种聚合稳定剂;和

C)水;

其中分散体未包含填料的固体含量为30重量%至50重量%之间的至少一种原料聚合物和至少一种聚合稳定剂;和至少200至400重量份每百份的至少一种原料聚合物和聚合稳定剂的结合量的填料;其中水分散体具有从0.3至3.0微米的平均粒度,并且其中由分散体形成的薄膜包括连续的原料聚合物相和分散于所述连续的原料聚合物相中的不连续的稳定剂相。

16.根据权利要求15所述的地毯构造的方法,其中地毯包括织造地毯。

17.根据权利要求15所述的地毯构造的方法,其中地毯包括针刺地毯。

18.根据权利要求15所述的地毯构造的方法,其中地毯包括簇绒地毯。

19.根据权利要求15所述的地毯构造的方法,其中地毯包括人造草皮。

20.一种包括第一基质和第二基质的制品,其中第一基质和第二基质通过权利要求1的复合物粘合在一起。

21.一种包括沉附在织物上的权利要求1的复合物的制品。

22.一种地毯,包括:

基质;和

膜,该膜包含:

连续的原料聚合物相,其中所述原料聚合物选自乙烯基热塑性聚合物、丙烯基热塑性聚合物及其混合物;和

分散于所述连续原料聚合物相中的不连续稳定剂相。

23. 根据权利要求22所述的地毯,其中所述膜源自水分散体,该水分散体包含:

A) 至少一种选自所述乙烯基共聚物和所述丙烯基共聚物的原料聚合物;和

B) 至少一种聚合稳定剂;

C) 至少一种填料;和

D) 水。

24. 根据权利要求23所述的地毯,其中聚合稳定剂与至少一种所述原料聚合物不同,且与至少一种原料聚合物和至少一种填料相容,且其中分散体具有在大于0至600份每百份的至少一种原料聚合物和聚合稳定剂的结合量的填料。

25. 根据权利要求23所述的地毯,其中至少一种原料聚合物构成水分散体体积的35%至55%。

26. 根据权利要求23所述的地毯,其中稳定剂包括至少一种中和过的极性聚合物。

27. 根据权利要求26所述的地毯,其中极性聚合物包括至少一种选自具有如共聚单体的极性基团的聚烯烃和具有如接枝单体的极性基团的聚烯烃。

28. 根据权利要求27所述的地毯,其中至少一种原料聚合物和聚合稳定剂的结合量构成水分散体的1至74体积%。

29. 根据权利要求23所述的地毯,其中水分散体具有从6至14的pH。

30. 根据权利要求23所述的地毯,其中水分散体具有从0.3至3.0微米的平均粒度。

31. 根据权利要求23所述的地毯,其中所述水分散体进一步包括至少一种润湿剂、表面活性剂、抗静电剂、中和剂、起沫剂、增稠剂、流变改性剂、杀虫剂或杀菌剂。

组合物及水分散体

[0001] 本申请是申请号为200680047465.6,申请日为2006年12月4日,发明名称为“组合物及水分散体”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明主要涉及包括填料的水分散体。更特定地,本发明涉及实用于地毯工业的分散体。

[0003] 相关申请的交叉引用

[0004] 本申请是非临时申请,要求了2005年12月15日提交的题为“组合物及水分散体”的美国专利申请序列No.11/300,807的权益,其教导经此引用并入本文,就如全文复制一样列于下文。

背景技术

[0005] 本领域已熟知用于地毯结构的方法和技术。存在多种类型的地毯,包括簇绒和非簇绒地毯。簇绒地毯为包括纱线(已知为纤维束)、具有正面和背面的主衬底材料、粘性衬底材料和任选的第二衬底材料的复合结构。

[0006] 通常,为形成簇绒地毯的正面,将纱线簇生穿过主衬底材料以使各簇绒毛圈(stitch)的较长段伸展穿过主衬底材料的正面。通常,主衬底材料由织造的或非织造的材料组成,例如热塑性聚合物,最通常为聚丙烯。

[0007] 簇绒地毯的正面通常使用三种方法中之一制造。第一种,对毛圈绒头地毯,在簇生过程中形成的纱线毛圈完整保留。第二种,对割绒地毯,在簇生过程中或之后割去纱线毛圈以生产纱线端绒头代替毛圈绒头。第三种,某些地毯类型包括毛圈和割绒。该混合种的一种变体称为剪头绒头地毯,其中簇生不同长度的毛圈并随后通过在一定高度剪切地毯以生产未切割、部分切割和完全切割的毛圈的混合。可选地,可设计簇绒机以仅切割某些毛圈,从而留下切割及未切割毛圈的图案。无论毛圈、切割或混合种,主衬底材料的背面上的纱线通常包括紧凑的未伸展毛圈。

[0008] 地毯工业中,没有涂布粘性衬底材料或第二衬底材料的簇生纱线和主衬底材料的结合称为原簇生地毯或原织物。将粘性衬底材料和可选的第二衬底材料涂布于主衬底材料的背面后,原织物成为簇绒地毯成品。簇绒地毯成品可制备成通常为6或12英尺(~2或~4米)宽的卷形阔幅地毯。可选地,地毯可制备成通常为18英寸(50cm)的方形至4英尺(1.3m)的方形的组合地毯。

[0009] 粘性衬底材料通常涂布于主衬底材料的背面以将纱线固定于主衬底材料上。在一个方法中,粘性衬底材料通过使用辊筒、辊筒或床上的辊筒或者辊筒或床上的刀(也已知为刮刀)的槽式涂布机(pan applicator)涂布。当适当涂布时,粘性衬底材料不会穿过主衬底材料。

[0010] 粘性衬底材料可作为单个涂层或层或作为多层进行涂布。纱线固定的程度或韧度称作“簇绒锁紧”或簇绒粘合强度。具有足够簇绒锁紧的地毯表现良好的耐磨性并同样地具

有更长的使用寿命。为具有良好的性能特性,粘性衬底材料应基本穿透暴露于主衬底材料的背面上的纱线(纤维束),并应基本固结纱线内的单束纤维。良好的纱线的穿透和纤维的固结产生良好的抗磨性。此外,在良好的簇绒粘合强度和抗磨性之外,粘性材料优选向地毯提供或使地毯具有良好的柔韧性以方便地毯的安装。

[0011] 第二衬底材料通常为由织造的或未织造的材料(例如热塑性聚合物,最通常为聚丙烯)制成的轻质稀洋纱。任选将第二衬底材料涂布于地毯的背面、粘性衬底材料之上,主要向地毯结构提供提升的尺寸稳定性并提供更多的用于直接向下胶合的粘合剂的表面积。

[0012] 可选的衬底材料可包括泡沫缓冲材料(例如泡沫聚氨酯)和压敏性地板粘合剂。可选的衬底材料也可,例如作为具有提升表面的带状织物,促进直接向下胶合的粘合剂的安装(例如,与商业化地毯料、汽车地毯和飞机地毯接触,其中缓冲需求经常是最小限度的)。也可任选涂布可选的衬底材料以提升关于水分、昆虫和食品的阻隔性保护,并提供或提升地毯的灭火、隔热和消噪性质。

[0013] 已知的粘性衬底材料包括可固化胶乳、聚氨酯或乙烯基体系,其中胶乳体系最常用。常规乳胶体系为低粘度、水性组合物,可在高地毯生产率下涂布并提供良好的纤维对衬底的粘合力、簇绒粘合强度和适当的柔韧性。通常,分离出多余的水并通过穿过干燥烘箱固化胶乳。苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)为最常用于胶乳粘性衬底材料的聚合物。通常,胶乳衬底体系填充有大量的无机填料,例如碳酸钙或氢氧化铝,并包括其它的组分,例如抗氧化剂、杀菌剂、阻燃剂、消烟剂、润湿剂和泡沫助剂。

[0014] 常规的胶乳粘性衬底体系可有某些缺陷。作为一个重要的缺陷,典型的胶乳粘性衬底体系不提供水分阻隔。另一种可能的缺陷(特别是具有聚丙烯纱线和聚丙烯主和第二衬底材料的地毯)是胶乳体系的相异的聚合物与无机填料一起可降低地毯的回收性能。此外,胶乳体系的高分子量可显著降低回收性能。

[0015] 考虑到这些缺陷,地毯工业中的某些人已开始寻求适用于常规胶乳粘性衬底体系的替代物。一种可选项是使用聚氨酯粘性衬底系统。在提供适当的粘合力以固结地毯之外,聚氨酯衬底通常表现出良好的柔韧性和阻隔性质,并且当发泡时可不需分离地毯衬的衬垫(即,可构成直接向下胶合的整体衬底体系)。然而,聚氨酯衬底体系也具有重要的缺陷,包括它们相对高的成本和必需在比胶乳体系低的地毯生产率下应用的苛刻的固化要求。

[0016] 也已建议例如乙烯乙酸乙烯酯(EVA)共聚物和低密度聚乙烯(LDPE)的热塑性聚烯烃作为粘性衬底材料,部分归因于它们的低成本、良好的水分稳定性和无固化的要求。有多种方法可用于涂布聚烯烃衬底材料,包括粉末涂布、热熔体涂布和挤出膜或片状层压。然而,使用聚烯烃以替代胶乳粘性衬底也可存在难度。例如,美国专利5,240,530,栏10的表A指出对地毯结构中的用途,普通的聚烯烃树脂具有不适当的粘合力。此外,相对胶乳和其它固化体系,普通聚烯烃具有相对高的涂布粘度和相对高的热要求。即,普通热塑性聚烯烃通过相比胶乳和其它固化(热固性)体系的典型的水性粘度和固化温度要求特性相对高的熔体粘度和高回收性能或凝固温度表征。

[0017] 甚至是普通弹性聚烯烃,即具有低结晶度的聚烯烃,通常具有相对高的粘度和相对高的再结晶温度。高再结晶温度导致在加工过程中相对短的熔化时间,并当与高熔体粘度结合时,可使难于获得纱线的适当穿透,特别是在常规粘性衬底涂布速率下。

[0018] 克服普通聚烯烃的粘度和再结晶缺陷的一种方法是将聚乙烯树脂配制成热熔体

粘合剂。这种方法通常涉及将低分子量聚烯烃与蜡、增粘剂、多种流动改性剂和/或其它弹性材料进行配制。例如,也已提议将已用于配制热熔体粘性衬底组合物和其它聚烯烃组合物的乙烯/乙酸乙烯酯(EVA)共聚物用于热熔体衬底组合物。例如,美国专利No.3,982,051中,Taft等人公开了含乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、无规立构聚丙烯和硫化橡胶的组合物实用作热熔体地毯衬底粘合剂。

[0019] 不幸地,通常不考虑将热熔体粘合剂体系用作常规胶乳粘性衬底的完全替代物。EVA和其它的乙烯与未饱和共聚单体的共聚物的典型热熔体体系配制时可需要相当大的努力,且经常产生不恰当的簇绒粘合强度。此外,因为它们不能在可用胶乳的系统上运行,因为它们需要购买新的资产。然而,典型热熔体体系的最显著的缺陷是它们的熔体强度通常太低以至于不能通过直接挤出涂布技术进行涂布。同样地,聚烯烃热熔体体系通常通过相对低的、较低有效的技术,例如通过使用加热刮刀或旋转熔体输送辊筒,涂布于主衬底。

[0020] 虽然未配置高压低密度聚乙烯(LDPE)可通过常规挤出涂布技术进行涂布,但LDPE树脂通常具有不佳的柔韧性,这可产生大量的地毯刚度。在另一方面,那些具有改进的柔韧性的聚烯烃,例如超低密度聚乙烯(ULDPE)和乙烯/丙烯共聚体,仍然不具有足够的柔韧性,具有大量的低熔体强度,和/或易于在挤出涂布过程中产生共振。为克服挤出涂布困难,具有足够柔韧性的普通聚烯烃可通过层压技术进行涂布以确保适当的纱线对衬底的粘合力;然而,测压技术通常昂贵且可产生相比直接挤出涂布技术降低的生产率。

[0021] 美国专利No.3,390,035、3,583,936、3,745,054和3,914,489中公开了已知的柔性聚烯烃衬底材料的示例。总体来说,这些公开描述了基于例如乙烯/乙酸乙烯酯(EVA)的乙烯共聚物和蜡的热熔体粘性衬底组合物。如例如美国专利No.3,551,231中描述了已知的用于提升纱线中热熔体粘性衬底组合物的穿透的技术包括当原织物与旋转熔体输送辊筒接触时施加压力。

[0022] 另一种已知的用于提升热熔体体系的效率的技术涉及使用预-涂布体系。例如,美国专利No.3,684,600、3,583,936和3,745,054描述了在热熔体粘性组合物涂布前,应用低粘度水性预-涂布主衬底材料的背面。这些专利中描述的热熔体粘性衬底体系由基于功能性乙烯聚合物,例如乙烯/丙烯酸乙酯(EAA)和乙烯/乙酸乙烯酯(EVA)的共聚物,的多组分配方产生。

[0023] PCT公布No.98/38376中公开了另一种用于制造地毯的在先技术方法,其公开了使用均匀支化线性乙烯聚合物作为衬底材料的挤出涂布技术。此申请公开了使用18至22微米范围内的粒度和在水浆内配制颗粒。

[0024] 虽然在地毯衬底领域内已知有多种体系,仍然存在对提供适当的簇绒粘合强度、良好的抗磨性和良好的柔韧性的热塑性聚烯烃地毯衬底体系的需求以替代固化胶乳衬底体系。也仍然存在对可在获得所需的良好的簇绒粘合强度、抗磨性、阻隔性质和柔韧性的特性的同时实现高地毯生产率的涂布方法的需求。最后,对具有纤维和可轻易回收的衬底材料且不需要大量处理和分离地毯组分材料的地毯结构也存在需求。

发明内容

[0025] 在一个方面,本发明涉及包含以下组分的复合物:(A)至少一种选自乙烯基共聚物或丙烯基共聚物的原料聚合物;(B)至少一种聚合稳定剂;和至少一种填料;其中聚合稳定

剂与至少一种原料聚合物不同,且与至少一种原料聚合物和至少一种填料相容,且其中分散体具有在大于0至大约600份每百份的至少一种原料聚合物和聚合稳定剂的结合量的范围内的填料。

[0026] 在一个方面,本发明涉及将复合物涂布于基质的方法,该方法包括:形成水分散体,该水分散体包括:(A)至少一种选自乙烯基共聚物或丙烯基共聚物的原料聚合物,(B)至少一种聚合稳定剂,和至少一种填料,其中聚合稳定剂与至少一种原料聚合物不同,且与至少一种原料聚合物和至少一种填料相容,且其中分散体具有在大于0至大约600份每百份的至少一种原料聚合物和聚合稳定剂的结合量的范围内的填料;用气体发泡混合物;和将泡沫混合物涂布于基质。

[0027] 从下面的说明书和附加的权利要求,显而易见本发明的其它方面和优势。

附图说明

[0028] 图1显示了可用于根据本发明的具体实施方式配置分散体中的挤出机。

[0029] 图2显示了说明根据本发明的具体实施方式的方法的流程图。

[0030] 图3显示了本发明的具体实施方式与在先技术组合物的比较。

具体实施方式

[0031] 本发明的具体实施方式涉及包括原料聚合物、稳定剂和填料的组合物。由此形成的组合物特别实用于地毯工业。关于地毯工业,本发明的具体实施方式实用于针刺法、织造和/或簇绒地毯,包括人造草皮。此外,所用的与地毯工业有关的特定术语根据Dictionary of Fibers and Textile Technology、Product/Technical Communications Services IZ 503、Hoescht Celanese Corporation,Charlotte,North Carolina 1990解释含义。

[0032] 简言之,如本文所用,术语针刺法指在针刺机上将散纤维的毛层或网转化成粘附在一起的非织造织物的方法。织造指交缠两股纱线从而使它们相互交叉以生产织造织物的程序或方法。经纱线,或经线,在织物中按纵向延伸,填充线(纬纱线)或纬纱,从一边延伸至另一边。最后,如本文所用,簇生指通过用针将绒头纱线编织穿过主衬底布以形成多排簇绒制造地毯织物的方法。

[0033] 原料聚合物

[0034] 本发明的具体实施方式使用聚乙烯基聚合物、聚丙烯基聚合物和丙烯-乙烯共聚物作为组合物的一种组分。

[0035] 在选定具体实施方式中,一种组分由乙烯- α 烯烃共聚物或丙烯- α 烯烃共聚物形成。特别地,在优选的具体实施方式中,原料聚合物包括一种或多种非极性聚烯烃。

[0036] 在特定具体实施方式中,可使用聚烯烃,例如聚丙烯、聚乙烯及其共聚物和其掺合物,以及乙烯-丙烯-二烯三元共聚物。在某些具体实施方式中,优选的烯类聚合物包括如发给Elston的美国专利No.3,645,992中描述的均匀聚合物;如发给Anderson的美国专利No.4,076,698中描述的高密度聚乙烯(HDPE);不均匀支化线性低密度聚乙烯(LLDPE);不均匀支化超低线性密度聚乙烯(ULDPE);均匀支化、线性乙烯/ α -烯烃共聚物;可通过例如美国专利No.5,272,236和5,278,272(其公开以引用的方式并入本文)中公开的方法制备的均匀支化、基本线性乙烯/ α -烯烃共聚物;和高压、自由基聚合乙烯聚合物和共聚物,例如低密度

聚乙烯 (LDPE)。

[0037] 美国专利No.6,538,070、6,566,446、5,869,575、6,448,341、5,677,383、6,316,549、6,111,023或5,844,045 (各自的全文以引用的方式并入本文) 中描述的聚合物组合物,也适用于某些具体实施方式中。当然,也可使用聚合物的掺合物。在某些具体实施方式中,掺合物包括两种不同的齐格勒-纳塔聚合物。在其它的具体实施方式中,掺合物可包括齐格勒-纳塔和茂金属聚合物的掺合物。在仍然其它的具体实施方式中,本文所用的聚合物是两种不同茂金属聚合物的掺合物。在其他具体实施方式中,可使用单位点催化剂。

[0038] 在某些特定的具体实施方式中,聚合物是丙烯基共聚物或共聚体。在某些具体实施方式中,丙烯/乙烯共聚物或共聚体表征为具有基本全同立构丙烯序列。术语“基本全同立构丙烯序列”和相似的术语表示序列具有通过 ^{13}C NMR (核磁共振) 测量大于大约0.85、优选大于大约0.90、更优选大于大约0.92且最优选大于大约0.93的全同立构三单元组 (mm)。全同立构三单元组为本领域所熟知,且在例如美国专利No.5,504,172和WO 00/01745中进行了描述,其指通过 ^{13}C NMR谱测定的共聚物分子链中根据三单元组单元的全同立构序列。

[0039] 在其他的特定具体实施方式中,原料聚合物可为乙烯乙酸乙烯酯 (EVA) 基聚合物。

[0040] 在其他选定的具体实施方式中,烯烃嵌段共聚物,例如乙烯多嵌段共聚物,例如那些如在国际公布No.WO 2005/090427和美国专利申请序列号No.11/376,835中描述的烯烃嵌段共聚物可用作原料聚合物。该烯烃嵌段共聚物可为乙烯/ α -烯烃共聚体:

[0041] (a) 具有大约1.7至大约3.5的 M_w/M_n ,至少一个以摄氏度表示的熔点 T_m ,和以克/立方厘米表示的密度 d ,其中 T_m 和 d 的数值对应关系:

[0042] $T_m > -2002.9 + 4538.5 (d) - 2422.2 (d)^2$; 或

[0043] (b) 具有大约1.7至大约3.5的 M_w/M_n ,并由以J/g表示的熔化热 ΔH 和定义为最高DSC峰和最高CRYSTAF峰的温度差的以摄氏度表示的 Δ 量 ΔT 表征,其中 ΔT 和 ΔH 的数值具有下列关系:

[0044] 对 ΔH 大于0且多至130J/g, $\Delta T > -0.1299 (\Delta H) + 62.81$,

[0045] 对 ΔH 大于130J/g, $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$,

[0046] 其中,CRYSTAF峰使用至少5%的累计聚合物测定,且如果小于5%的聚合物具有可识别CRYSTAF峰,则CRYSTAF温度为 30°C ;或

[0047] (c) 由以使用乙烯/ α -烯烃共聚体的压塑膜在300%应变和1周期测量的%表示的弹性恢复 R_e 表征,并具有以克/立方厘米表示的密度 d ,其中当乙烯/ α -烯烃共聚体基本没有交联相时, R_e 和 d 的数值满足下列关系:

[0048] $R_e > 1481 - 1629 (d)$; 或

[0049] (d) 具有当使用TREF (升温淋洗分级) 进行分级时在 40°C 和 130°C 之间洗脱的分子级分,特征在于该级分具有至少比在相同温度之间洗脱的可比无规乙烯共聚体的级分高5%的共聚单体摩尔含量,其中所述可比无规乙烯共聚体具有相同的共聚单体并且具有在乙烯/ α -烯烃共聚体的熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量10%以内的熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量 (以全部聚合物计);或

[0050] (e) 具有在 25°C 时的储能模量 G' (25°C) 和在 100°C 的储能模量 G' (100°C),其中 G' (25°C) 对 G' (100°C) 的比在大约1:1至大约9:1的范围内。

[0051] 乙烯/ α -烯烃共聚体也可:

[0052] (a) 具有当使用TREF进行分级时在40℃和130℃之间洗脱的分子级分,特征在于该级分具有至少0.5且多至大约1的嵌段指数和大于大约1.3的分子量分布 M_w/M_n ;或

[0053] (b) 具有大于0且多至大约1.0的平均嵌段指数和大于大约1.3的分子量分布 M_w/M_n 。

[0054] 本领域中那些普通技术人员将认识到上述列表是适合的聚合物的非全面列表。需领会仅通过权利要求限定本发明的范围。

[0055] 稳定剂

[0056] 本发明的具体实施方式使用稳定剂。在选定的具体实施方式中,稳定剂可为表面活性剂、具有如共聚单体或接枝单体或其混合物的极性基团的聚合物(不同于上面详述的原料聚合物)。在优选的具体实施方式中,稳定剂包含一种或多种极性聚烯烃。典型的聚合物包括乙烯-丙烯酸(EAA)和乙烯-甲基丙烯酸的共聚物,例如那些在美国专利No.4,599,392、4,988,781和5,938,437(各自的全文经此应用并入本文)中描述的商标名为PRIMACOR™、Nucrel™和Escor™的可购得共聚物。其它聚合物包括乙烯丙烯酸乙酯(EEA)共聚物、乙烯甲基丙烯酸甲酯(EMMA)和乙烯丙烯酸丁酯(EBA)。本领域那些普通技术人员将认识到也可使用许多其它实用的聚合物。

[0057] 如果聚合物的极性基团本质上为酸性或碱性的,则可用中和剂部分或全部中和稳定聚合物以形成对应的盐。例如,对EAA,中和剂为碱,例如以氢氧化铵或氢氧化钾为例。在另一种可选项中,中和剂可为例如任一胺,例如一乙醇胺或2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)。本领域那些普通技术人员将领会到适合的中和剂的选取取决于配制的特定组合物,并且该选择在本领域那些普通技术人员的知识范围之内。

[0058] 另外的可在本发明的实践中实用的表面活性剂包括阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂。阴离子表面活性剂包括磺酸盐、羧酸盐和磷酸盐。阳离子表面活性剂包括季胺。非离子表面活性剂的示例包括含环氧乙烷的嵌段共聚物和硅氧烷表面活性剂。本发明的实践中实用的表面活性剂可为外部的表面活性剂或内部的表面活性剂。外部的表面活性剂为不在分散制备过程中发生化学反应进入聚合物中的表面活性剂。本文实用的外部的表面活性的示例包括十二烷基苯磺酸的盐和月桂基磺酸盐。内部的表面活性剂为在分散制备过程中发生化学反应进入聚合物中的表面活性剂。本文实用的内部的表面活性剂的示例包括2,2-二羟甲基丙酸及其盐。

[0059] 填料

[0060] 本发明的具体实施方式使用填料作为组合物的一部分。在本发明的实践中,聚烯烃分散体中适合的填料装填可为大约0至大约600份填料每百分聚烯烃。填充材料可包括常规填料,例如磨碎玻璃、碳酸钙、氢氧化铝、滑石、膨润土、三氧化二锑、高岭土、飘尘或其它已知的填料。

[0061] 配方

[0062] 在优选的配方中,因此,根据本发明的复合物可包括原料聚合物,其中该原料聚合物包括一种或多种非极性聚烯烃、包括一种或多种极性聚烯烃的稳定剂和填料。关于原料聚合物和稳定剂,在优选的具体实施方式中,一种或多种非极性聚烯烃可包含以组合物中原料聚合物和稳定剂的总重量计大约30%至99%之间。更优选地,一种或多种非极性聚烯烃包含大约50%至大约80%之间。仍然更优选地,一种或多种非极性聚烯烃包含大约70%。

[0063] 关于填料,通常使用大于大约0至大约1000份每百份聚合物(此处聚合物表示非极性聚烯烃与稳定剂的结合)。在选定的具体实施方式中,使用大约50至250份每百份之间。在选定的具体实施方式中,使用大约10至500份每百份之间。在仍然其它的具体实施方式中,使用从大约20至400份每百份之间。

[0064] 这些固态材料优选分散于液态介质中,液态介质在优选的具体实施方式中为水。在优选的具体实施方式中,加入足够的碱以中和所得分散体以获得在大约6至大约14之间的pH范围。在优选的具体实施方式中,加入足够的碱以维持在大约9至大约12之间的pH。优选控制分散体的水含量以使固体含量为大约1%至大约74%(以体积计)之间。在另一种具体实施方式中,固体含量为大约25%至大约74%(以体积计)之间。在特别优选的具体实施方式中,固体范围为大约30%至大约50%(未包含填料,以重量计)之间。

[0065] 根据本发明的具体实施方式形成的分散体特征在于具有大约0.3至大约3.0微米之间的平均粒度。在其它的具体实施方式中,分散体具有从大约0.8 μm 至大约1.2 μm 之间的平均粒度。关于“平均粒度”,本发明表示体积平均粒度。为测量粒度,可使用例如激光-衍射技术。本说明书中粒度指分散体中聚合物的直径。对非球形聚合物颗粒,颗粒的直径是颗粒的长和短轴的平均数。可在Beckman-Coulter LS230激光-衍射粒度分析器或其它适合的设备上测量粒度。

[0066] 例如,本发明的配方可包括表面活性剂、起沫剂、分散剂、增稠剂、阻燃剂、颜料、抗静电剂、增强纤维、抗氧化剂、中和剂、流变改性剂、保存剂、杀虫剂、酸清除剂、润湿剂及类似的物质。虽然用于发明的目的是可选的,但其它组分可非常有利于制造过程中和之后的产物稳定性。

[0067] 此外,本发明的具体实施方式任选包括填料润湿剂。填料润湿剂通常可帮助使填料和聚烯烃分散体更相容。实用的润湿剂包括磷酸盐,例如六偏磷酸钠。填料润湿剂可以至少大约0.5份每100份填料(以重量计)的浓度包括在本发明的组合物中。

[0068] 此外,本发明的具体实施方式可任选包括增稠剂。增稠剂在本发明中可实用于提升低粘度分散体的粘度。适合在本发明的实践中使用的增稠剂可为任一本领域中已知的增稠剂,例如以聚丙烯酸酯型或关联的非离子增稠剂(例如改性纤维素醚)为例。例如,适合的增稠剂包括ALCOGUMTM VEP-II (Alco Chemical Corporation的商标名),RheovisTM和ViscalexTM (Ciba Ceigy的商标名),UCAR[®]增稠剂146,或EthocellTM或MethocellTM (Dow Chemical Company的商标名)和PARAGUMTM 241 (Para-Chem Southern, Inc.的商标名),或BermacolTM (Akzo Nobel的商标名)或AqualonTM (商标,Hercules)或ACUSOL[®] (商标,Rohm and Haas)。增稠剂可使用任一需要的量以制备具有所需粘度的复合物。

[0069] 因此,分散体的最终粘度是可控的。可用常规方法完成增稠剂对包括填料的量的分散体的添加,以产生用于地毯涂布所需的粘度。由此的复合物的粘度可达到+3000cP(布鲁克菲尔德心轴4,20rpm)和适当的增稠剂定量给料(多至4%,优选低于3%,以100phr的聚合物分散体计)。如所述的起始聚合物分散体具有与填料和添加剂配制前介于20和1000cP之间的初始粘度(用在50rpm的心轴rv3在室温下测量布鲁克菲尔德粘度)。仍然更优选地,分散体的起始粘度可为大约100至大约600cP之间。

[0070] 同样,当将填料加入聚合物/分散剂中时,本发明的具体实施方式通过它们的稳定性表征。在本文中,稳定性指所得水性聚烯烃分散体的粘度的稳定性。为测试稳定性,经过

一个时段测量粘度。优选地,当在室温下储存时,经过24小时的时段,在20℃下测量的粘度应保持原始粘度的 $\pm 10\%$ 。

[0071] 在特定的具体实施方式中,在挤出机中将原料聚合物、稳定剂和填料与水中和剂(例如氨、氢氧化钾或两者的结合)一起熔融捏合以形成分散体复合物。本领域中那些普通技术人员将认识到可使用多种其它的中和剂。在某些具体实施方式中,可在掺合原料聚合物和稳定剂之后加入填料。

[0072] 可使用本领域中任一已知的熔融捏合方法。在某些具体实施方式中,使用捏合机、班伯里密炼机、单螺杆挤出机或多螺杆挤出机。生产根据本发明的分散体的方法不是特别限定的。一种优选的方法,例如,是包括根据美国专利No.5,756,659和美国专利公开No.20010011118熔融粘合上述组分的方法。

[0073] 图1图解说明了可用于本发明具体实施方式中的挤出装置。挤出机20,在特定的具体实施方式中为双螺杆挤出机,连接于回压调节阀、熔体泵或齿轮泵30。具体实施方式也提供储碱器40和初始储水器50,两者都包括泵(未显示)。从储碱器40和初始储水器50分别提供所需量的碱和初始水。可使用任一适合的泵,但在某些具体实施方式中,使用在240巴提供大约150立方厘米/分钟的流量的泵以将碱和初始水供至挤出机20。在其它的具体实施方式中,液体注射泵在200巴下提供300立方厘米/分钟或在133巴下提供600立方厘米/分钟的流量。在某些具体实施方式中,在预热器中预热碱和初始水。

[0074] 有利地,通过在特定具体实施方式中使用挤出器,可在单步过程中掺合原料聚合物和稳定剂以形成分散体。同样有利地,通过使用一种或多种上面所列的稳定剂,分散体关于填料和其它添加剂是稳定的。之前的涉及聚烯烃原料聚合物的配方关于填料是不稳定的。

[0075] 有利地,根据本文公开的具体实施方式形成的聚烯烃分散体可涂布于地毯试样并获得良好的簇绒锁紧、可粘合至主和第二衬底并保持柔性的层压材料。在特定的具体实施方式中,发明人也发现本文公开的复合物具有良好的对极性基质(例如用于正面纤维的聚酰胺)的粘合力。

[0076] 在特定的具体实施方式中,使用那些本领域技术人员已知的任一涂布方法将聚烯烃分散体涂布于地毯。例如,在一个具体实施方式中,在制备根据本发明的聚合物衬底地毯中,聚烯烃分散体作为优选均匀厚度的层涂布于适当制备的地毯基质的非绒头面上。聚烯烃预涂层、层压材料涂层和泡沫涂层可通过那些在制备这些衬底的领域中的普通技术人员已知的方法制备。在P.L.Fitzgerald,“Integral Dispersion Foam Carpet Cushioning”,J.Coat.Fab.1977,Vol.7(pp.107-120)和R.P.Brentin,“Dispersion Coating Systems for Carpet Backing”,J.Coat.Fab.1982,Vol.12(pp.82-91)中描述了由分散体制备预涂层、层压材料涂层和泡沫涂层。

[0077] 在制备泡沫时,通常优选对分散体发泡。本发明的实践中优选使用气体作为起沫剂。适合的起沫剂的示例包括:气体和/或气体的混合物,例如,空气,二氧化碳,氮气,氩气、氦气及类似的气体。特别优选使用空气作为起沫剂。起沫剂通常通过将气体机械进气加入液体加入,以形成泡沫。此技术已知为机械发泡。在制备泡沫聚烯烃衬底中,优选混合所有组分并随后使用例如OAKES、MONDO或FIRESTONE发泡机的设备将空气或气体掺入混合物。

[0078] 适用于制备稳定泡沫的表面活性剂,本文称为泡沫稳定剂。泡沫稳定剂实用于本

发明的实践中。那些该领域中的普通技术人员将认识到可使用多种泡沫稳定剂。泡沫稳定剂可包括例如硫酸盐、琥珀酰胺酸盐和磺基琥珀酰胺酸盐。

[0079] 在本发明的一个具体实施方式中,示于图2中的流程图形式中,形成了聚烯烃分散体(ST 200)。接着,对分散体进行发泡(ST 210),其可例如通过与空气机械混合完成。随后将泡沫分散体涂抹至地毯上(ST 220)。在选定的具体实施方式中,聚烯烃分散体在大约65℃至大约125℃进行涂布。在优选的具体实施方式中,聚烯烃分散体在大约85℃至大约95℃进行涂布。

[0080] 涂布于例如地毯的基质上的分散体可经任一常规干燥方法进行干燥。该常规干燥方法包括但不限于空气干燥、常规烘箱干燥、热空气干燥、微波烘箱干燥和/或红外烘箱干燥。涂布于例如地毯的基质上的分散体可在任一温度下干燥;例如,其可在等于或大于原料聚合物的熔点温度的范围内的温度下进行干燥;或在可选项中,其可在小于原料聚合物的熔点的范围内的温度下进行干燥。涂布于例如地毯的基质上的分散体可在大约60°F (15.5℃)至大约700°F (371℃)的范围内的温度下进行干燥。本文包括并公开了从大约60°F (15.5℃)至大约700°F (371℃)的所有单独数值和子域;例如,涂布于例如地毯的基质上的分散体可在大约60°F (15.5℃)至大约500°F (260℃)的范围内的温度下进行干燥,或在可选项中,涂布于例如地毯的基质上的分散体可在大约60°F (15.5℃)至大约450°F (232.2℃)的范围内的温度下进行干燥。涂布于例如地毯的基质上的分散体的温度可升高至等于或大于原料聚合物的熔点温度的范围内的温度少于大约40分钟的时段。本文包括并公开了从少于大约40分钟的所有单独数值和子域;例如,涂布于例如地毯的基质上的分散体的温度可升高至等于或大于原料聚合物的熔点温度的范围内的温度少于大约20分钟的时段,或在可选项中,涂布于例如地毯的基质上的分散体的温度可升高至等于或大于原料聚合物的熔点温度的范围内的温度少于大约10分钟的时段,或在另一种可选项中,涂布于例如地毯的基质上的分散体的温度可升高至等于或大于原料聚合物的熔点温度的范围内的温度大约0.5至600秒的范围内的时段。在另一种可选项中,涂布于例如地毯的基质上的分散体的温度可升高至小于原料聚合物的熔点温度的范围内的温度少于40分钟的时段。本文包括并公开了从少于大约40分钟的所有单独数值和子域;例如,涂布于例如地毯的基质上的分散体的温度可升高至小于原料聚合物的熔点温度的范围内的温度少于大约20分钟的时段,或在可选项中,涂布于例如地毯的基质上的分散体的温度可升高至小于原料聚合物的熔点温度的范围内的温度少于大约10分钟的时段,或在另一种可选项中,涂布于例如地毯的基质上的分散体的温度可升高至小于原料聚合物的熔点温度的范围内的温度大约0.5至600秒的范围内的时段。

[0081] 在等于或大于原料聚合物的熔点温度的范围内的温度下干燥涂布于例如地毯的基质上的分散体是重要的,因为其促进了具有连续的原料聚合物相和分散于其中的不连续的稳定剂相的膜的形成,连续的原料聚合物相从而改进了耐油性和耐脂膏性并提供对水分和蒸汽透过的阻隔层。

[0082] 实施例

[0083] 使用称作TCR 002的聚烯烃分散体,将预涂层涂布于簇绒地毯的试样上。聚烯烃分散体包括由AFFINITY™ 8200/PRIMACOR™ 5980i(二者都可从Dow Chemical Company (Midland,MI)购得)以70%对30%掺合(以重量计)形成的原料聚合物/稳定剂混合物。簇绒

地毯具有聚丙烯绒头和聚丙烯衬底。热塑性聚合物AFFINITY™ 8200如所交付的,由柔软的、柔韧的珠粒组成。PRIMACOR™ 5980i如所交付的,由坚硬的、球形珠粒组成。

[0084] 制备25重量%的KOH储备溶液以中和表面活性剂。此溶液的最终密度在20℃下为1.25g/ml。下面的表1中显示了该制备:

[0085] 表1:制备25重量%的KOH储备溶液

[0086]

物料	重量 (g)	重量分数
45 重量%的 KOH	555.0	0.555
去离子水	445.0	0.445
	1000.0	1.000

[0087] 聚合物AFFINITY™ 8200通过主固体进料器加入。此进料器由Schenck失重进料器组成,同时PRIMACOR™ 5980i通过第二固体进料器加入。在所需比例设定该第二进料器, Schenck Model 301/304,以传输PRIMACOR™ 5980i。在此设置过程中,AFFINITY™ 8200/PRIMACOR™ 5980i的比例从70/30至85/15(以重量计)变化。Alltech301大头HPLC(高效液相色谱)泵计量所有的水流。通过挺杆型注射剂设计将水或水/KOH混合物泵送入双螺杆挤出机。

[0088] 水流通过由设定在190℃下的DC200硅氧烷油浴回火的24”芯-壳式换热器(20’1/8管芯)预热。此外,预先安装直接位于注射器上游的回压调节阀,并设置为550psi的值。稀释流也使用相同的换热器/浴设置加热至150℃进行预热。第二稀释也用于此实验。使用位于区域7(e-区域)的温度/压力探针测定压力对最终粒度的影响。控制挤出器反压的熔体泵由具有2.92立方厘米/转容量的Zenith系列泵组成。

[0089] 在实验室过程中,IA/进料比从0.467-0.098变化。PRIMACOR™ 5980i浓度从总聚合物的30-15重量%变化。添加的碱也从9.6-4.5ml/min 25重量%的KOH储备溶液(3.000-1.406g KOH/min)变化。摩尔中和从198.9-90.1变化。在这些水/碱/PRIMACOR™ 5980i变化中获得数种试样。在Coulter LS230激光散射颗粒分析器上执行环氧模式,在制备的0.025重量%的KOH溶液中适当稀释后,测量这些试样。

[0090] 粒度

[0091] 在30重量%的PRIMACOR™ 5980i获得的最小粒度为0.67μm,同时在0.321的IA/聚合物比和450rpm的螺杆速度下多分散性为2.20。在15重量%的PRIMACOR™ 5980i,获得的最小粒度为4.18μm,同时在0.240的IA/聚合物比和450rpm的螺杆速度下多分散性为13.30。

[0092] 中和水平

[0093] 在30重量%的PRIMACOR™ 5980i用苛性物在90.1摩尔%的水平进行部分中和。计算的100%中和水平为3.016g/min KOH,相比计量的量为2.719。在15重量%,用苛性物在93.2摩尔%的水平部分中和PRIMACOR™ 5980i。计算的100%中和水平为1.508g/min KOH,相比计量的量为1.406。

[0094] 取样

[0095] 用下面的详细说明获得5加仑试样(在后-稀释和添加保存剂后)。

组分	浓度 (重量%)
AFFINITY™ 8200	32.1
PRIMACOR™ 5980i	13.8
水	54.1
DOWICIL® 200	0.02
[0096] 试样规范	
平均粒度 (μm)	0.75
多分散性 (Dv/Dn)	2.26
固体含量 (重量%)	45.9
pH	10.7
粘度 (cp)	1860*

[0097] *RV3心轴, 22.1℃, 50rpm

[0098] 制造了该分散体的三种变型: 第一种, 将无填料 (即, 未添加填料) 变型沉附于地毯试样之上; 第二种, 使用200份每百份的 (关于原料聚合物和稳定剂) 碳酸钙填料制造试样; 和使用200份每百份 (关于原料聚合物和稳定剂) 的氢氧化铝制造第三种试样。将0.25份每百份的 **Alcopol® O** 润湿剂 (可从Ciba Specialty Chemicals (Basel, Switzerland) 购得) 加入第二种和第三种试样。也生产了多种比较试样并进行了测试。

[0099] 测试的详细说明/具体关于下列的每个试样

[0100]

试样#	聚合物分散体的详细说明	填料
1	常规乙烯乙酸乙烯酯分散体	无
2	PRIMACOR™ 3460 DMD 分散体， 在+45%固体 KOH 中和	无
3	SBS 嵌段共聚物	无
4	ENGAGE™ 8130	无
5	Techseal (其为 PRIMACOR™ 5980 分散体，KOH 中和 40%固体)	无
6	腈胶乳	无
7	PRIMACOR™ 3460 / DL 552 胶乳	无
8	SBS / DL 552	无
9	ENGAGE™ 8130 / DL 552 胶乳	无
10	Techseal / DL 552	无
11	腈胶乳 / DL 552	无
13	TCR 002	200 份每百份氢氧化铝
14	TCR 002	无
15	TCR 002	200 份每百份碳酸钙

[0101] 图3中显示了测试的结果。如图所示，根据本发明配制的具体实施方式(上述表格中的13和15)显示良好的粘合力 and 簇绒锁紧。

[0102] 有利地，本发明的一种或多种具体实施方式提供组合物、方法和在它们的预期用途中具有良好性能的制品。在一种应用中，例如，本发明的一种或多种具体实施方式可用于汽车工业中的地毯上。

[0103] 标准CRYSTAF方法

[0104] 使用可从PolymerChar, Valencia, Spain购得的CRYSTAF 200装置通过结晶分析分级(CRYSTAF)测定支化分布。将试样在160℃、1小时内溶于1,2,4三氯苯中(0.66mg/mL)并在95℃稳定45分钟。试样温度以0.2℃/分钟的冷却速率在95至30℃的范围内变化。红外检测器用于测量聚合物溶液的浓度。当温度下降时，随着聚合物结晶测量累计可溶浓度。分析的累计分布图的导数反映了聚合物的短链支化分布。

[0105] 通过CRYSTAF软件(Version 2001.b, PolymerChar, Valencia, Spain)中包括的峰分析模块识别CRYSTAF峰值温度和面积。CRYSTAF峰寻找路径识别如 dW/dT 曲线中的最大值的峰值温度，和导数曲线中识别峰的每一边最大正拐点之间的面积。为计算CRYSTAF曲线，优选的处理参数为70℃的温度限值和超过温度限值0.1且低于温度限值0.3的平滑参数。

[0106] 弯曲/割线模量/储能模量

[0107] 用ASTM D 1928压塑试样。根据ASTM D-790测量弯曲和2%割线模量。根据ASTM D 5026-01或等效技术测量储能模量。

[0108] DSC标准方法

[0109] 使用装配有RCS冷却附件和自动进样器的TAI模式Q1000DSC测定示差扫描量热法的结果。使用50ml/min的氮气清洗气流。将试样压缩成薄膜并在大约175℃下在压机内熔化,随后空气冷却至室温(25℃)。随后将3-10mg物料切割成6mm直径圆盘,精确称重,置于轻质铝盘中(约50mg),并随后卷曲关闭(crimped shut)。用下面的温度分布研究试样的热性能。将试样快速加热至180℃并保持等温3分钟以去除任何之前的热经历。随后将试样以10℃/分钟的冷却速率冷却至-40℃并在-40℃保持3分钟。随后将试样以10℃/分钟的加热速率加热至150℃。记录冷却和第二次加热的曲线。

[0110] DSC熔融峰测量为在-30℃和熔化结束之间画出的关于线性基线的热流速率中的最大值。熔化热测量为使用线性基线的、在-30℃和熔化结束之间的熔化曲线之下的面积。

[0111] 如下进行DSC的校准。首先,通过在铝DSC盘中没有任何试样的情况下从-90℃运行DSC获得基线。然后如下分析7毫克的新鲜钢试样:将试样加热至180℃,将试样以10℃/分钟的冷却速率冷却至140℃,然后使试样在140℃保持等温1分钟,随后将试样以10℃/分钟的加热速率从140℃加热至180℃。测定钢试样的熔化热和熔融开始,并核对熔融开始在156.6℃的0.5℃内且熔化热在28.71J/g的0.5J/g内。然后将小滴新鲜试样在DSC盘中以10℃/分钟的冷却速率从25℃冷却至-30℃来分析去离子水。将试样在-30℃保持等温2分钟,并以10℃/分钟的加热速率加热至30℃。测定熔融开始并核对在0℃的0.5℃内。

[0112] GPC方法

[0113] 凝胶渗透色谱系统由Polymer Laboratories Model PL-210或Polymer Laboratories Model PL-220仪器组成。柱和转盘室在140℃下操作。使用了三根Polymer Laboratories 10微米Mixed-B柱。溶剂为1,2,4三氯苯。以0.1克聚合物于50毫升含200ppm丁化羟基甲苯(BHT)的溶剂中的浓度制备试样。通过在160℃下轻微搅拌2小时制备试样。所用的注射体积为100微升,流速为1.0ml/分钟。

[0114] GPC柱设定的校准用21种窄分子量分布的具有在580至8,400,000范围内的分子量的聚苯乙烯标准物进行,按照6种“鸡尾酒”混合物排列,单独分子量之间至少有十个分隔。标准物从Polymer Laboratories (Shropshire,UK) 购得。对分子量等于或大于1,000,000的聚苯乙烯标准物,按0.025克于50毫升溶剂中制备,对分子量小于1,000,000的聚苯乙烯标准物,按0.05克于50毫升溶剂中制备。聚苯乙烯标准物在80℃下用轻度搅拌溶解30分钟。首先运行窄标准物混合物并以渐减的最高分子量组分的顺序以最小化降解。使用下面的公式(如Williams和Ward,J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968) 中所描述): $M_{\text{聚乙烯}} = 0.431 (M_{\text{聚苯乙烯}})^{0.75}$,将聚苯乙烯标准物峰值分子量转换成聚乙烯分子量。

[0115] 聚乙烯当量分子量的计算使用Viscotek TriSEC软件Version 3.0进行。

[0116] 密度

[0117] 根据ASTM D 1928制备用于密度测量的试样。用ASTM D792,方法B压制试样不超过一小时,进行测量。

[0118] ATREF

[0119] 解析升温淋洗分级 (ATREF) 分析根据美国专利No.4,798,081和Wilde,L.;Ryle,T.R.;Knobloch,D.C.;Peat,I.R.;Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers,J.Polym.Sci.,20,441-455 (1982) (它们的全文经此引用并入本文) 中描述的方法进行。将要分析的组合物溶于三氯苯中并在含惰性支撑 (不锈钢喷丸) 的柱中通过以0.1℃/分钟的冷却速率将温度缓慢降至20℃进行结晶。柱装配有红外检测器。随后,通过以1.5℃/分钟的速率从20至120℃缓慢升高洗脱溶剂 (三氯苯) 的温度从柱中洗脱结晶聚合物试样生成ATREF色谱曲线。

[0120] ^{13}C NMR分析

[0121] 通过将近似3g的50/50四氯乙烷- d^2 /邻二氯苯混合物添加至10毫米NMR管中的0.4克试样制备试样。通过加热该管及其内容物至150℃,将试样溶解并均化。使用JEOL Eclipse™ 400MHz波谱仪或Varian Unity Plus™ 400MHz波谱仪,收集对应100.5MHz的 ^{13}C 共振频率的数据。用4000瞬变/数据文件和6秒脉冲重复延迟获取数据。为获得最小的用于定量分析的信噪比,将多个数据文件叠加于一起。谱宽为25,000Hz,最小的文件大小为32K数据点。在130℃下于10mm宽频带探针中分析试样。用Randall的三单元组法 (Randall,J.C.;JMS-Rev.Macromol.Chem.Phys.,C29,201-317 (1989),其全文经此应用并入本文) 测定共聚单体掺入量。

[0122] 嵌段指数

[0123] 乙烯/ α -烯烃共聚体通过大于0且多至大约1.0的平均嵌段指数ABI和大于大约1.3的分子量分布 M_w/M_n 表征。平均嵌段指数ABI是在制备型TREF (即,通过升温淋洗分级的聚合物的分级) 从20℃和110℃、以5℃增量 (虽然也可使用其它的温度增量,例如1℃、2℃、10℃) 获得的各聚合物级分的嵌段指数 (“BI”) 的重量平均:

[0124] $ABI = \sum (w_i BI_i)$

[0125] 其中 BI_i 是在制备型TREF中获得的本发明的乙烯/ α -烯烃共聚体的第*i*级分的嵌段指数, w_i 是第*i*级分的重量百分数。相似的,关于平均值的二次矩的平方根,在下文中称为二次矩重量平均嵌段指数,可定义如下。

$$[0126] \quad \text{二次矩重量平均} BI = \sqrt{\frac{\sum (w_i (BI_i - ABI)^2)}{(N-1) \sum w_i}}$$

[0127] 其中N定义为 BI_i 大于0的级分的总数。对每个聚合物级分,BI通过下面两个公式之一定义 (两个公式都给出相同的BI值):

$$[0128] \quad BI = \frac{1/T_X - 1/T_{XO}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \text{ 或 } BI = -\frac{\ln P_X - \ln P_{XO}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

[0129] 其中 T_X 是ATREF (即,解析TREF) 第*i*级分的洗脱温度 (优选以开尔文表示), P_X 是第*i*级分的乙烯摩尔分数,其可通过下面描述的NMR或IR测量。 P_{AB} 是全体乙烯/ α -烯烃共聚体 (分级前) 的摩尔分数,可通过NMR或IR测量。 T_A 和 P_A 是纯 “硬链段” (其指共聚体的结晶链段) ATREF洗脱温度和乙烯摩尔分数。作为用于其中 “硬链段” 组成是未知的聚合物的近似,设定 T_A 和 P_A 的值为高密度聚乙烯均聚物的那些值。

[0130] T_{AB} 是与本发明共聚物相同组成 (具有 P_{AB} 的乙烯摩尔分数) 和分子量的无规共聚物的ATREF洗脱温度。可用下面的公式从乙烯的摩尔分数 (通过NMR测量) 计算 T_{AB} :

[0131] $\ln P_{AB} = \alpha/T_{AB} + \beta$

[0132] 其中 α 和 β 为两个常数,可通过用多个宽组成无规共聚物的表征良好的制备型TREF级分和/或表征良好的窄组成的无规乙烯共聚物的校准测定。应注意,从一个仪器到另一个仪器, α 和 β 可发生变化。此外,需使用对用于建立校准的制备型TREF级分和/或无规共聚物合适的分子量范围和共聚单体类型,建立目标聚合物组成的合适的校准曲线。存在轻微分子量影响。如果校准曲线从相似分子量范围获得,此影响基本可忽略。在某些具体实施方式中,无规乙烯共聚物和/或无规共聚物的制备型TREF级分满足下面的关系:

[0133] $\ln P = -237.83/T_{ATREF} + 0.639$

[0134] 上述校准公式涉及窄组成无规共聚物和/或宽组成无规共聚物的制备型TREF级分的乙烯的摩尔分数 P 和解析TREF洗脱温度 T_{ATREF} 。 T_{X0} 是相同组成(即,相同共聚单体类型和含量)和相同分子量并具有 P_X 的乙烯摩尔分数的无规共聚物的ATREF温度。可由测得的 P_X 摩尔分数从 $\ln P_X = \alpha/T_{X0} + \beta$ 计算 T_{X0} 。相反地, P_{X0} 是相同组成(即,相同共聚单体类型和含量)和相同分子量并具有 T_X 的ATREF温度的无规共聚物的乙烯摩尔分数,其可用测得的 T_X 的值从 $\ln P_{X0} = \alpha/T_X + \beta$ 计算。

[0135] 一旦获得各制备型TREF级分的嵌段指数(BI),可计算整体聚合物的重均嵌段指数ABI。

[0136] 机械性质-拉伸、滞后现象和撕裂

[0137] 用ASTM D 1708微拉伸样品测量单轴拉伸中的应力应变性能。在21℃用Instron以500%/分钟伸展试样。从5个样品的平均值报告在破裂时的拉伸强度和伸长。

[0138] 在Instron™仪器上用ASTM D 1708微拉伸样品从周期负载至100%和300%应变测定100%和300%的滞后现象。在21℃以267%/分钟装载并卸载试样3个周期。用环境室进行在300%和80℃的周期实验。在80℃实验中,测试前,将试样在测试温度下平衡45分钟。在21℃、300%应变周期实验中,记录从第一次卸载周期的在150%应变的收缩应力。用装载回归基线处的应变从第一次卸载周期计算所有实验的%恢复。%恢复定义如下:

[0139] $\% \text{恢复} = \frac{\epsilon_f - \epsilon_s}{\epsilon_f} \times 100$

[0140] 其中 ϵ_f 是用于周期负载的应变, ϵ_s 是在第一次卸载周期过程中装载回归基线处的应变。

[0141] 虽然本发明关于有限数目的具体实施方式进行了描述,那些本领域的技术人员根据本公开的有益内容,将领会到在不偏离如本文所公开的本发明的范围的情况下,可设计其它的具体实施方法。相应地,仅通过所附的权利要求限定本发明的范围。

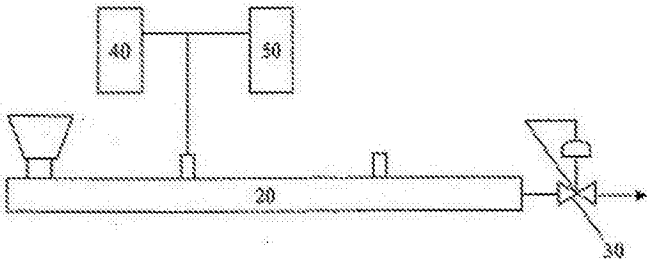


图1

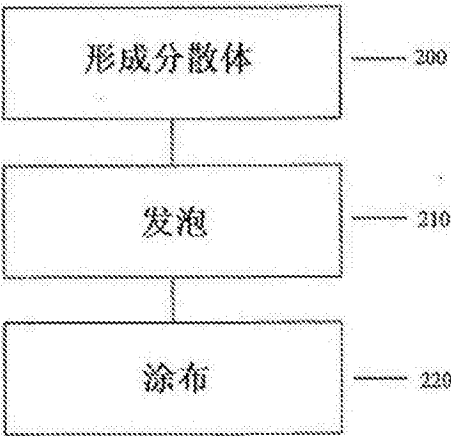


图2

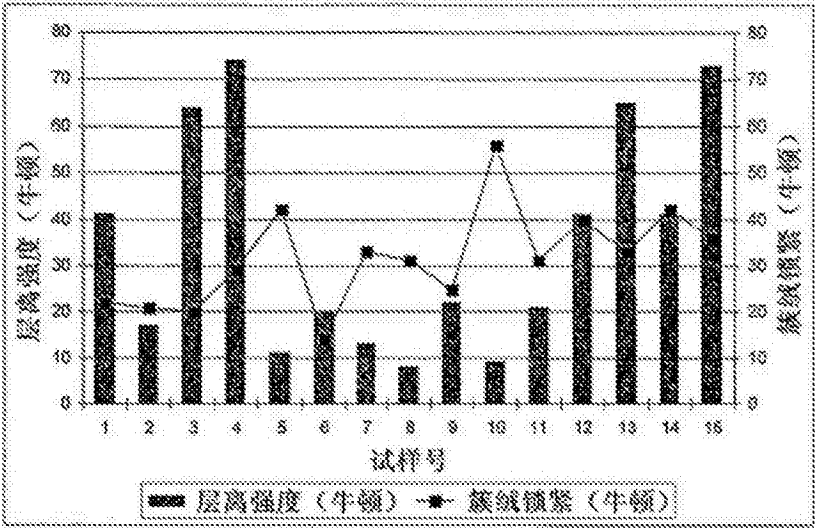


图3