

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08J 5/18

B29D 7/01

C08L 23/08

//B29K9: 06,23: 00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94191357.0

[45]授权公告日 2001 年 5 月 23 日

[11]授权公告号 CN 1066165C

[22]申请日 1994.2.3 [24]颁证日 2001.2.3

[21]申请号 94191357.0

[30]优先权

[32]1993.2.3 [33]US [31]08/013,518

[86]国际申请 PCT/US94/01376 1994.2.3

[87]国际公布 WO94/18263 英 1994.8.18

[85]进入国家阶段日期 1995.9.4

[73]专利权人 埃克森化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72]发明人 T·C·埃德利 J·H·马凯

R·H·纳拉莫尔

审查员 李茂家

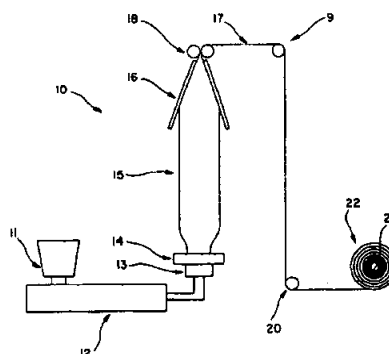
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 陈季壮

权利要求书 3 页 说明书 35 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 “热塑性弹性体共聚物薄膜”

[57]摘要

公开了(1)一种由弹性体芳烯—二烯嵌段共聚物、特别是具有低乙烯结晶度的 α -烯烃共聚物构成的热塑性弹性体薄膜以及(2)及其制膜方法。公开的薄膜具有优异的强度和弹性特性,可特别用于服装和保健用品如方便尿布。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种热塑性弹性体薄膜,它包括:
 - a. 一种20—70 wt%单链烯基芳烯—二烯弹性体嵌段共聚物;以及
 - b. 一种乙烯和至少一种共聚单体的共聚物, 其密度为 0.86—0.900g/cm³, MWD 2—3.5, 熔融指数 0.2dg/分钟—100dg/分钟, 以及乙烯结晶度低于 35%.
2. 权利要求1的薄膜,其中乙烯共聚物的共聚单体包括 C₃—C₂₀ 烯属不饱和烯烃。
3. 权利要求2的薄膜,其中该共聚单体包括丙烯、丁烯—1、己烯—1、辛烯—1、4—甲基—1—戊烯和苯乙烯中的一种或多种。
4. 权利要求1的薄膜,其中共聚物的密度为 0.86—0.90 g/cm³。
5. 权利要求1的薄膜,其中共聚物 MWD 为 2.0—3.5.
6. 权利要求1的薄膜,其中聚乙烯共聚物的 CDBI 高于 45%。
7. 权利要求1的薄膜,其中弹性体嵌段共聚物是苯乙烯含量占嵌段共聚物 8—55%的苯乙烯—丁二烯共聚物。
8. 权利要求1的薄膜,其中弹性体嵌段共聚物的含量为 45%—65% 重量。
9. 权利要求1的薄膜,其中乙烯共聚物的含量为 20%—60% 重量。

10. 权利要求 1 的薄膜,其中弹性体嵌段共聚物的含量为 45%—65% 重量,乙烯共聚物的含量为 25%—50% 重量。

11. 权利要求 1 的薄膜,其中弹性体嵌段共聚物是苯乙烯—异戊二烯共聚物。

12. 权利要求 1 的薄膜,其中在机器方向或横向 150%伸长的 1 次循环后,拉伸变形低于 30%。

13. 权利要求 1 的薄膜,其中在机器方向或横向 150%伸长的 1 次循环后,拉伸变形为 5%—15%。

14. 权利要求 1 的薄膜,其中在机器方向或横向 300%伸长的 1 次循环后,拉伸变形为低于 40%。

15. 权利要求 19 的薄膜,其中拉伸变形低于 20%。

16. 权利要求 1 的薄膜,其中在机器方向或横向 200%伸长的 1 次循环后,拉伸变形为 5%—15%。

17. 权利要求 1 的薄膜,具有:

(a)在机器方向或横向 150%伸长的一次循环后,拉伸变形低于 20%;

(b)在机器方向或横向 200%伸长的一次循环后,拉伸变形低于 25%,以及

(c)在机器方向或横向 300%伸长的一次循环后,拉伸变形低于 40%。

18. 一种生产弹性体薄膜的方法,所述方法包括以下步骤:

(a)提供权利要求 1 的 LLDPE 弹性体苯乙烯嵌段共聚物/弹性体薄膜混合物,

(b)通过狭缝—模挤出、注模挤出,浇铸/浮雕挤出加工的制膜

法或熔吹所述塑性体,使所述塑性体/弹性体嵌段共聚物混合物转化成薄膜。

19. 权利要求 18 的方法,其中薄膜转化是一种模铸法,包括:

(a)通过间隙高于 0.127 和低于 0.508mm 的模具来挤出共混物组合物;

(b)使挤出的薄膜膨胀到厚 0.0127 - 0.381mm; 以及

(c)迅速冷却膨胀的薄膜。

20. 权利要求 18 的方法,其中所述薄膜通过吹塑薄膜或浇铸薄膜模具取向或总拉伸比 2: 1 - 100: 1.

说明书

“热塑性弹性体共聚物薄膜”

本申请是美国申请编号 08/013,518(1993 年 2 月 3 日申请)的部分继续申请。

本发明涉及弹性嵌段共聚物和某些烯烃共聚物的热塑性弹性体混合物,尤其涉及由具有高拉伸强度和弹性的混合物制成的薄膜。

热塑性弹性体很容易买到,容易制成象一次性尿布、套裤、腰带和手套这些产品中的弹性膜。一般地,这些弹性膜是由弹性嵌段共聚物、弹性嵌段共聚物和液体丁二烯的混合物、弹性嵌段共聚物和乙烯乙酸乙烯酯共聚物的混合物、热塑性聚氨酯、乙丙橡胶(EP 或 EPR)(包括乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)、天然橡胶以及聚酯共聚物和乙烯乙酸乙烯酯共聚物的混合物)制成的。这些原料的每一种都有弹性膜的适宜性质,如低拉伸变形、低模量和高延伸率,但每一种也有公认的缺陷。例如,由于这些原材料成本高,故含有热塑性聚氨酯、共聚酯和/或乙烯乙酸乙烯酯共聚物的弹性膜价格昂贵。由这些公知的高弹体制成的膜的拉伸变形和模量适用于许多用途。但从具有更低的拉伸变形和更低的模量的弹性原料制成的膜可达到更大的优势。

以不同比例混合热塑性聚合物和热塑性橡胶是众所周知的。用热塑性橡胶混合热塑性聚合物如聚丙烯(指全同立构的或晶状的聚

丙烯)、聚苯乙烯、聚乙烯、乙烯乙酸乙烯酯共聚物和聚氨基甲酸乙酯,以产生具有不同热塑性和/或弹性特性的混合物。

本发明涉及由弹性嵌段共聚物和聚乙烯/ α -烯烃共聚物制成的热塑性高弹体膜。有关的已有技术包括如下:

A) 美国专利 4,476,180 描述了由大约 40%至 80%的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(S-B-S)的热塑性嵌段共聚物和大约 20%至 60%的乙烯乙酸乙烯酯共聚物(EVA)组成的弹性膜,由此制成的膜显示出良好的拉伸强度和弹性。虽然这些膜在多数弹性膜的应用中显示出适宜的性质,但它们的缺点是(1)与纯弹性 S-B-S 共聚物的弹性性质相比,该专利的混合物的弹性大为降低;(2)混合物的加工困难;(3)S-B-S 弹性共聚物通常过度结块。在美国专利 4,977,014 中,试图向专利 180 的混合组分中加入聚苯乙烯以消除这些缺点。

B) 日本专利申请号 554-120646(1979 年 9 月 19 日公开)揭示了丁苯弹性共聚物和乙烯/ α -烯烃共聚物的混合物,单独使用这种混合物对成膜是无效的。当高苯乙烯化的丁苯共聚物作为第三组分使用时,这种混合物才能制成膜。乙烯/ α -烯烃共聚物的密度为 0.87 至 0.90,具有低结晶度。

尽管引用的弹性混合物膜技术显示出某些与加工性能、或物理性质如软度、拉伸强度或弹性有关的优势,它们都没能认识或理解使用本发明所述的弹性嵌段共聚物和线性低密度聚乙烯("LLDPE")的混合物。因此,已有技术的弹性体/聚烯烃混合物保留着某些与制造衣服或保健用品有关的缺陷。

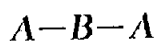
当服装或保健用品被使用时,其中所用的弹性聚合物必须具有足够的弹性力以很好地把它们固定住。相反地,未使用的衣服或产

品必须具有高度的弹性回复性以便不使用时其中所用的弹性聚合物基本上恢复原形。另外,由于服装产品经长期使用会磨损,所以所用的弹性膜也必须具有高度的反复性。这些条件和限制要求已有技术的那些弹性混合物(它们可被制成服装或穿着用产品)具有适应性。

象上面指出的那样,应用于服装或保健用品的典型弹性材料包括美国专利 4,476,180 的热塑性弹性膜,它是由单链烯基芳烃(苯乙烯)和共轭二烯(丁二烯)的弹性嵌段共聚物构成。这些膜通常具有良好的强度和弹性性能,但也有不希望过度粘着。粘着是膜粘合在一起的趋势。当由单链烯基芳烃和共轭二烯的嵌段共聚物制成的膜置于辊上或堆放贮藏时,膜层变得难以展开或解开。当从辊上展开膜或解开膜时,粘着倾向会引起膜的撕裂。为避免这种粘着,通常有必要向膜混合物中加入大量滑脱剂和防粘剂。加入这些原料是人们不希望的,因为这种原料会在制膜设备,特别是辊上积累,这种积累导致机械清洗的停机时间增长。

现已发现,向单链烯基芳烃和共轭二烯的弹性嵌段共聚物中加入某些 LLDPE 共聚物会产生粘着倾向大为降低而具有适宜弹性性质的膜。

本发明是一种热塑性弹性膜,它含有(a)大约 20%至 70%的弹性嵌段共聚物,它具有一般构型:



其中,聚合嵌段 A 含有单链烯基芳烃聚合物端基嵌段,嵌段 B 含有弹性共聚二烯聚合中间嵌段,嵌段 A 包含 8 至 55%(重量)的嵌段共聚物,熔体指数大约低于 100; (b) 20%至 70%的乙烯结晶度低于 35%的 LLDPE 塑性体(如下面所说明的)共聚物。本混合物中

所用的特殊 LLDPE 塑性体共聚物包括线性低密度乙烯/ α -烯烃共聚物,其密度为 0.86 至 0.90g/cm³,分子量分布小于 6,熔体指数在 0.2—1000g/cm³ 之间。

根据本发明使用的 LLDPE 塑性体共聚物具有非常低的乙烯结晶度。由这些低结晶乙烯共聚物和弹性共聚物制成的膜具有高弹性和低粘着倾向的特点。这些优点的产生是由于膜混合物包含低结晶度的塑性乙烯共聚物,这种共聚物具有分子量分布 (M_w/M_n) (MWD)、熔体指数 (MI),密度和结晶度的某些特点。

本发明的膜改进了已有技术中膜的弹性回复,并在低模量和优良的弹性回复都必要的情况下,象一次性尿布的弹性成分的情形,提供了优势和用途。该膜具有低粘着倾向,可比其它在加工混合物中需大量滑脱剂和防添剂的弹性膜更有效地生产,价格更低廉。

本发明的膜是厚度为 0.0127 至 0.381mm 的膜,可用公知的膜加工方法生产,象 J. H. Briston 和 L. L. Katan 在《塑料薄膜》(John Wiley & Sons 出版,纽约,第 2 版,1983 年)中讲述的方法,该文献在此结合入本文作参考。可用于本发明的公知的膜生产方法包括吹塑、浇铸(挤压和溶剂),压延和挤出法,如吹塑挤出或缝模挤出和浇铸浮雕。

简言之,本发明针对一种膜,它含有 20%至 70%的单链烯基芳烃弹性嵌段共聚物和 30 至 80%的线性低密度弹性聚乙烯(LLDPE)共聚物,密度在 0.86 至 0.90 范围内,熔体指数自 0.2dg/min 至 1000dg/min, MWD 在低于 6 的范围内, $CDBI$ 高于 45°C。

生产本发明的弹性膜的方法包括的步骤有(a)提供(1)嵌段共聚

物弹性体和(2) LLDPE(密度 从 0.86 至 0.900g/cm³, MWD 在 2 至大约 3.5 的范围内, 熔体指数低于 1000kg/min, 乙烯结晶度低于 35% 的热塑性弹性膜混合物; (b) 通过间隙大于 0.127mm 小于约 3.048mm 的模具挤出混合组分; (c) 通过采用气体施加的不同压力将挤出膜扩张成厚度在 0.0127mm 至大约 0.381mm 之间的膜; (d) 快速冷却扩张的挤出膜。

附图 1 是本发明的示意图, 表示出本发明的膜是由吹塑薄膜设备和方法制成的, 其中熔化的热塑性弹性体混合物被吹入管中, 并空气冷却成膜。

本发明的热塑性弹性膜含有至少两种共聚物的混合物。一种共聚物是含有单链烯基芳烃共聚物和共轭二烯聚合物的嵌段的弹性嵌段共聚物。第二种组分是选自一组高度非晶形的热塑性乙烯共聚物, 具有低结晶度和低密度的基本特征。也可包含在本发明的聚合混合物中的任选组分包括少量常用的防粘剂和滑脱剂。

附图 1 表示出吹塑薄膜挤压装置 10 以及制备该膜的方法。热塑性弹性粒料被加入挤压机 12 的进料斗 11, 弹性粒料在此被加热至其熔点以上。然后, 加热并挤压的材料通过一个环形模具 13, 制成套筒状或管状膜(未示出)。这样形成的管或套筒再经环形垫 14 吹出并用空气冷却以形成吹塑薄的泡 15。泡 15 进一步冷却然后汇合于框架结构 16 而瘪缩, 再通过压料辊 18 卷入扁管 17。再通过拉紧辊 21, 经空滚子 19 和 20 卷上扁平膜 17, 构成薄膜辊 22。纵断器(未示出)是一个可选工序, 需要时可将膜 17 切成两片。

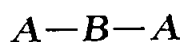
热塑性弹性体膜混合物被配成能在如附图 1 或挤铸薄膜方法的常规的热塑性膜制造设备上加工的配料。用该混合物生产的热塑性

弹性膜的厚度为约 0.0127 至 0.381mm, 优选厚度从约 0.0254 至 0.0762mm.

“卸荷能力”是弹性强度的技术测量,也是服装或其它贴身用弹性膜的一个重要弹性拉伸性能。例如,在用于尿布时,弹性产品的卸荷能力给出了收缩力的指标,这种收缩力使弹性产品如导水板束紧婴儿的身体。在所有的弹性材料中,卸荷能力都比负荷能力(拉伸膜所需的力)低。这种差别表现为滞后(拉伸力和固定力的差别),合成弹性体比天然橡胶的情形滞后更大。

“残余变形”是指在一定时间内一定循环次数下,弹性材料拉伸至某一长度前后在长度上的变化。例如,经过 2.5 个循环,把膜拉伸至原长的 150%, 200% 和 300%, 用长度变化的百分数来测定“残余变形”。每一个循环包括,拉伸膜至超过原长,保持拉伸一定时间,消除拉伸力和使膜回复一段时间。

这里准备采用的弹性嵌段共聚物是已知的含有单链烯基芳烃聚合物嵌段和共轭二烯聚合物嵌段的原料。聚合嵌段具有一般构型:



并排列成至少有两个单链烯基芳烃聚合物端基嵌段 A 以及至少一个弹性共轭二烯中间嵌段 B。单链烯基芳烃共聚物嵌段包含 8% 至约 55%(重量)的嵌段共聚物。嵌段共聚物的分子量使其熔体指数低于 100,用 ASTM 方法 D1238“用挤压式塑性计测定热塑塑料流量的标准方法”的条件 E 确定。

术语“单链烯基芳烃”包括那些特殊的苯系化合物象苯乙烯及其类似物和同系物,包括邻-甲基苯乙烯和对-甲基苯乙烯,对-叔丁基苯乙烯,1,3-二甲基苯乙烯,其它环烷基化的苯乙烯中的对-

甲基苯乙烯,特别是环甲基化苯乙烯,以及其它单烷基多环芳族化合物,象乙烯基萘、乙烯基亚蒎和类似物。对本发明,优选的单链烯基芳烃是单乙烯基,单环芳烃象苯乙烯和对-甲基苯乙烯,特别优选苯乙烯。

单链烯基芳烃的量不超过 55%,或不低于共聚物的 8%(重量),这对本发明是至关重要的。嵌段共聚物中单链烯基芳烃的量优选从 25%至 35%。可选择单链烯基芳烃的量为 30%。如果使用单链烯基芳烃超过 55 重量百分比,这种嵌段共聚物对混合物来说太硬了。弹性嵌段共聚物是“油增塑的”,加入炔油使加工性能改善,膜更柔软。向商用弹性共聚物中加入 10%至 40%的油。

嵌段 B 包括共轭二烯单体的均聚物,两种或多种共轭二烯的共聚物以及一种或多种含有单链烯基芳烃的二烯的共聚物(只要嵌段 B 主要是共轭二烯单元)。这里使用的共轭二烯优选含有 4 至 8 个碳原子。这种优选的共轭二烯单体的实例包括:1,3-丁二烯(丁二烯);2-甲基-1,3-丁二烯;异戊二烯;2,3-二甲基-1,3-丁二烯;1,3-戊二烯(戊间二烯);1,3-己二烯以及类似物。

对该膜,优选的单链烯基芳烃聚合物是聚苯乙烯;优选的共轭二烯聚合物是聚丁二烯和聚异戊二烯,特别优选聚丁二烯。优选的弹性嵌段共聚物是商业上可得的,如购自 *the Shell Chemical Company, Polymers Division, Houston, Texas*, 商标为 KRATON 和购自 *Dexco Polymer of Houston, Texas*, 商标为 VECTOR 的三嵌段共聚物(A-B-A)。特别优选的是含有聚苯乙烯端基嵌段和聚丁二烯中间嵌段的线性三嵌段共聚物(S-B-S)。商业上最优选的是油增塑聚合物,象熔体指数约为 7(用 ASTM 方法 D1238,条件 E 测定

的)KRATON D2104 和熔体指数均为 8 的 VECTOR 7400D。

本发明的热塑性弹性膜可以含有约 20% 至约 70% (重量) 的弹性嵌段共聚物; 优选约 45% 至约 65%; 特别优选约 50% 至 65%。这里的百分数是根据弹性膜成分的总重量来计算的。象指出的那样, 工业级的弹性嵌段共聚物可以是油增塑的, 这里, 油不作百分数的一部分来计算。

如上所述, 本发明的热塑性弹性膜混合物是用非晶形的线性低密度的乙烯 / α -烯烃共聚物混合的弹性嵌段共聚物。该混合物的 LLDPE 共聚物被称为“塑性体”。这里所用的“塑性体”一词通常是指一类以乙烯为基础的聚合物, 在重均平均分子量 (M_w), M_w , 高于 20,000 下, 密度低于约 0.90g/cm^3 至 0.86g/cm^3 。

本发明所用的塑性体的熔体指数应使塑性体可挤压成所需的终产品。在优选的实施例中, MI 必须使塑性体具有所需的足够的压延性能。通常, 熔体指数在约 0.2dg/min 至约 1000dg/min 的范围之内, 优选 MI 至少约为 0.5dg/min , 更优选至少约为 1dg/min , 优选最大 MI 约为 20dg/min , 更优选约 5dg/min 。在另一实施例中, MI 在约 0.5dg/min 至约 50dg/min 的范围之内, 更优选在约 1dg/min 至 5dg/min 的范围内。象这里测定的 MI 是按照 ASTM D-1238 (190/2.16) 确定的。这些线性低密度乙烯/ α -烯烃共聚物的乙烯结晶度为 5 至 35%, 优选 5 至 15%。密度是用 ASTM D-1505 的方法测定的, 所不同的是, 有附加条件, 即在测定密度之前, 在室温 (23°C) 下保持树脂 48 小时。

本发明的弹性组分中所用的塑性体选自 C_3 至 C_{20} α -烯烃与乙烯共聚组成的一类聚合物。该共聚单体包括丙烯、丁烯-1、己烯-1、辛烯-1、4-甲基-1-戊烯和苯乙烯中的一种或多种。为此塑性体而选择的共聚用单体

的类型取决于制膜的直接用途的类型。该膜混合物的高弹体聚乙烯共聚物中优选的共聚用单体的 α -烯烃是 C_3 至 C_8 的 α -烯烃,最优选的线性低密度聚乙烯共聚物是乙烯/丙烯,乙烯/丁烯,和乙烯/己烯共聚物。

典型地,这些线性低密度塑性体一般包含范围为约65摩尔百分比至约93摩尔百分比的乙烯(以单体的总摩尔量计)。优选这些很低密度的共聚塑性体中乙烯的量为从约68至91摩尔百分比。为实现热塑性弹性膜混合物中的效果,优选乙烯/ α -烯烃共聚塑性体的乙烯结晶度低于35%,或低于15%。另外,这些弹性共聚物的密度范围是 0.860g/cm^3 至约 0.90g/cm^3 , 优选适宜的密度是 0.860g/cm^3 至 0.875g/cm^3 。

这些塑性体的熔体指数(MI)使塑性体能被挤压或吹制成所需的膜产品。另外,MI必须使塑性体具有所需的足够的压延性能。一般,熔体指数范围是约 0.2dg/min 至 20dg/min , 优选1至10,最优选2至 6dg/min 。

本发明中所用塑性体的分子量分布应使塑性体具有所需的压延性能并能加工成所需的膜终产品。 M_w/M_n 之比(多分散性)通常在约2至约6的范围内,最优选在约2至约3.5的范围内。

本发明的弹性膜中所用LLDPE塑性体的主要特点是它们的组成分布。象所属领域技术人员所公知的那样,共聚物的组成分布与共聚物分子中共聚用单体分布的均一性有关。已知,金属茂催化剂能使共聚用单体非常均匀地分布于产生的聚合物分子之中。因此,自只含单一金属茂成分的催化体系产生的共聚物具有非常窄的组成分布—大多数共聚物分子具有大致相同的共聚用单体含量,在每一

种分子中共聚用单体是随机分布的。除了某些例外,齐格勒-纳塔型催化剂通常产生具有相当宽的组成分布的共聚物,因而,共聚用单体夹杂物在聚合物分子中将有很大不同。

为达到上述分子量分布比,必须从能达到此处所需的窄分子量分布的催化剂制备弹性混合物组分中所用的塑性体。象已指出的那样,金属茂催化剂具有高度的适应性,通过控制催化剂组成和反应条件,它们可以达到和控制共聚物的分子量分布,以达到非常窄的分子量分布或多分散性(M_w/M_n)(约为2),或宽的分布(象多分散性约为8)。为塑性体的乙烯和 α -烯烃共聚反应而开发的金属茂催化剂的实例有美国专利4,937,299(Ewen 等人);4,808,561(Welborn 等人);4,814,310(Chang 等人),所有这些发明都并入本文作参考。所有这些出版物都描述了使用单位点金属茂催化剂(ssc)进行聚合反应的方法。

可达到同样效果的另一类催化剂是含有卤化钒和卤氧化物(例如, VCl_4 , $VOCl_3$, VBr_4)的齐格勒型催化剂;这些化合物中金属至少有一价被结合于有机基团上的杂原子(特别是氧和氮)所饱和,象三苯甲酰丙酮酸钒,二乙酰丙酮化氧钒和卤代乙酰丙酮酸,三醇化氧钒和卤代醇化物,四氢呋喃酯,醚合物,三氟和四氟化钒和三氟化氧钒的胺化产物,三氟和四氟化钒和三氟化氧钒的吡啶盐和喹啉盐。在制备催化剂中也可以使用不溶于烃的钒化合物,特别是有机盐,例如,三乙酸钒,三苯甲酸钒和三硬脂酸钒。

美国专利4,871,705(Hoel 等人)中描述了制造乙烯/ α -烯烃共聚物塑性体的特定方法,该专利并入此处作参考。使用所引已有技术的单位点金属茂催化剂,按照任何适宜的聚合方法,包括淤浆

聚合法,气相聚合法和高压聚合法,可生产本弹性组分中有用的塑性体。

CDBI 是组成分布的测定。CDBI 定义为含有共聚用单体成分的共聚物分子的重量百分比。采用公知的技术,分离共聚物的个别样品,可容易地测定 CDBI。一种这样的技术是如 Wild 等人在 *J. Poly. Sci Poly Phys Ed.* (Vol. 20, P. 441, 1982) 中所述的 *Temperature Rising Elution Fraction (TREF)* 法,并入此处的参考文献。

为确定 CDBI, 先制做共聚物的溶解度分布曲线。用来自上述 TREF 技术的数据可制做此曲线。溶解度分布曲线是溶解的共聚物的重量分数作为温度的函数的曲线。它可转化成重量分数对组成分布的曲线。为简化组成与洗脱温度的相关性,低于 15,000 的重量分数被忽略。这些低重量分数一般代表本发明的塑性体的不重要部分。本说明书以下部分和所附权利要求书保留了忽略 CDBI 测定中低于 15,000 的重量分数的规定。

通过确定样品多大的重量百分数具有每侧中等共聚用单体成分的 25% 以内的共聚用单体含量,从重量分数对组成分布的曲线确定 CDBI。确定共聚物的 CDBI 的进一步细节是所属领域的技术人员公知的,例如,参见 1993 年 2 月 18 日发布的 PCT 专利申请 WO 93/03093。

本发明所用塑性体组分分布宽度指数(CDBI)通常约为 45% 或更高,优选 CDBI 约为 50% 或更高,更优选 CDBI 约为 60% 或更高,最优选约为 70% 或更高。

已经发现,由单位点金属茂催化剂产生的线性低密乙烯共聚物可大大降低含有它们的弹性膜的粘着倾向。采用含有这些塑性体和

Dexon Polymers 出售的 VECTOR 7400D 系列的苯乙烯—丁二烯—苯乙烯共聚物的弹性膜,可达到适宜的粘着特性。优点是采用低滑脱的浓度,因而通过降低层压过程中的滑脱淀积和降低将膜压层到更一物质上所要求的粘合剂的量可以降低成本,改善最终转化率。另外,与已有技术所述的组分相比,用金属茂产生的塑性体和本发明的弹性膜组分,可达到弹性可复性并大大降低拉伸形变。

象上面指出的那样,美国专利 4,476,180 的 EVA/弹性共聚物混合物代表了热塑性弹性膜混合原料的技术水平并被普遍认为是目前可得到的最令人满意的制膜组分。现已发现,本发明的塑性体/弹性聚合物组分在回收可混性上比美国专利 4,476,180 所述的乙基乙烷基乙酸酯/弹性共聚物组分提高 60%。

上面所指的线性低密度乙烯/ α -烯烃共聚物具有密度低和乙烯结晶度低(给它们以非晶形晶体结构和熔体粘度相对较高的物理性质)的特性。这使这些共聚物通常与弹性嵌段共聚物可溶混(这些共聚物与嵌段共聚物结合形成这里的膜混合物)。不能作为局限,假设这里揭示的乙烯/ α -烯烃共聚物具有非常小的乙烯结晶度,以致当这些分子拉伸时只有很小的永久变形,因而当与弹性嵌段共聚物一同形成本发明的高弹性膜时,会有滞后的优点。

本弹性膜中塑性体的量占整个膜组合物重的 20 至 60%,优选 25 至 50%(重量)。本混合物的塑性体成分的范围保证了这些塑性体/弹性嵌段共聚物膜混合物的必要的加工性能和弹性性能。

优选的本发明的热塑性弹性膜可含有 0 至约 40% 的工业抗粘着物质,优选约 2% 至约 3.5%。本发明的膜中优选的抗粘着物质包括 Quantum Chemical Company 出售的 CM19002 硅基母炼胶。

通过向膜表面加入细小粉末颗粒如滑石、白垩、粘土、硅石和类似原料，也可使本发明的膜的粘着性降低。当把粉状聚合原料象聚四氟乙烯加到本发明的膜的表面时，也可降低粘着性。这种膜处理过程可单独使用或与这里描述的或已有技术已知的其它抗粘着方法结合使用，以降低粘着性。通常加入膜表面的粉状抗粘着物质的用量是约 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 至约 $5\text{g}/\text{m}^2$ 。

也可把抗静电剂引入本发明的膜中；这些抗静电剂的例子包括含有长度为 12 至 18 个碳原子的有机成分的乙氧化胺和季胺盐。这类抗静电剂缓慢地扩散到膜的表面，由于其离子特性，在膜表面层形成导电层。使用时，抗静电剂通常占膜重量的约 1% 至 5%。

当抗粘着性成为本膜混合物的重量特点时，向本发明的膜中加入少量滑脱剂，以进一步减小辊和成型设备上的阻力。这些滑脱剂的例子是那些通常来自含 12 至 22 个碳原子的酰胺脂肪酸的物质。它们可以增强本发明的膜的优良抗粘着性能。使用时，滑脱剂通常以膜重的约 0.05% 至约 3% 的重量加入膜中。再有，本膜混合物抗粘着性能优良因而减少了对滑脱剂的需要，粘着倾向的降低使膜的生产更有效，价格更低。

为使本发明的膜在挤压或其它技术加工过程中的老化降至最低程度，可向聚合物配料中加入热稳定剂和抗老化剂。可用的热稳定剂的例子是有机亚磷酸盐化合物和其它有机物质象三羟基苯丁酮。使用时，热稳定剂和抗老化剂是以约 0.1% 至约 2.5% 的(重量)的量加入聚合配料的。

本发明的膜暴露于紫外线中发生的老化可通过加入耐光剂而减缓。这样的耐光剂的例子是已有技术中已知的，包括苯酮的衍生

物。使用时,耐光剂通常是以约 0.1%至约 3%的量加入聚合配料。

也可向聚合配料中加入颜料,以使制成的膜具有特定的颜色。颜料通常是以浓缩的形式加入树脂混合物,使用时调配成约 0.5%至约 4%以改进颜料的分散性。

这里或上面所述的可任选成分可在本膜混合物中单独使用,或与任一或所有其它可选成分结合使用。

本发明提供了一种提高弹性材料卸荷能力和残余变形的制膜方法。根据 ASTM 关于橡胶的定义,弹性材料被认为是那些在微小应力引起较大变形后能迅速恢复到大致原来尺寸和形状并消除应力的材料。在优选的实施例中,发明的弹性材料被认为是这样的材料,即当在室温(18℃至 29℃)下被拉伸至原长的一半倍至两倍(1.5—2x)并在(1.5—2x)保持一分钟,形变力消失后能在一分钟之内缩回小于 1.0x。

本发明公开了一种生产弹性体薄膜的方法,所述方法包括以下步骤:

(a)提供 LLDPE 弹性体苯乙烯嵌段共聚物/弹性体薄膜混合物,

(b)通过狭缝一模挤出、注模挤出,浇铸/浮雕挤出加工的制膜法或熔吹所述塑性体,使所述塑性体/弹性体嵌段共聚物混合物转化成薄膜。

本发明意在通过吹塑、浇铸或浮雕挤压方法制造的具有改善的空载能力和残余变形的弹性膜。用技术领域中公知的适宜方法将膜成型,或一旦成型,将膜进行后取向和/或退火以引起其卸荷能力变化。在前面引用的 J. H. Briston 和 L. L. Katan 在 *Plastic Films* (2nd ed. 1983) 中和美国专利号 4,436,520 和 5,066,526 中讨论了

制膜方法,这些资料并入此处作参考。公知的制膜方法包括浇铸型(挤压和溶剂),压延和挤出法,如吹塑,狭缝挤压或铸模挤压,或浇铸浮雕挤压。制备该组分的优选方法是附图 1 的吹塑薄膜法。

另一实施例中,发明适合于改善薄弹性材料的卸荷能力。那样的薄弹性材料是公知的如导板、胶带、薄膜、长条、薄片、诸如此类。这些特定术语的区别一般在尺寸上的。例如,通常认为胶带比薄膜更

窄。为本发明申请的目的，“导板”、“胶带”、“薄膜”、“薄片”、“长条”这些词一般是可以互换的。

不管是否先制膜，只要膜一制出就可原样使用，或被进一步加工以改进膜的卸荷能力。通过取向和/或退火膜的结合可完成膜的进一步加工。在一实施例中，在介于膜软化点和熔点的温度下进行退火。本技术中已知，对非弹性膜象聚丙烯、聚苯乙烯、尼龙和聚对苯二甲酸乙二醇酯进行取向，可以改进透明度，冲击强度，特别对聚丙烯的情形，可改进其防护性能。在进行膜的取向和退火时，采用常规设备和方法，可以同时或先后在机器方向(MD)或横向(TD)单独进行，或在两个方向(双轴)上进行，接着将膜冷却。

吹塑薄膜最好以机器方向或双向拉伸。浇铸薄膜最好以机器方向拉伸。一般来说，对于机器方向取向，薄膜围绕以不同表面速率驱动的两个辊子行进，最终到卷紧辊上。最接近卷紧辊的第二驱动辊比第一驱动辊快。因此，薄膜在驱动辊之间拉伸。也可以使用本领域已知的传统的“导丝”架。

在另一实施方案中，也可以在拉幅装置中以机器方向或不以机器方向进行薄膜取向，以使薄膜横向取向。薄膜由刀口压紧，通过抗幅装置进行加工。对于多数最终应用，薄膜以机器方向单独取向。

本弹性体/塑性体薄膜的形态可视为嵌入了晶体的无定形材料基体。对于取向来说，将薄膜加热到其软化点和其熔点之间一般是必须的。为了进行拉伸或取向制成薄膜，这种加热是必须的。由于温度介于薄膜软化点和熔点之间，则更小的不完整的细晶体将熔化，而较大的弹性体的更完整的细晶体将保留，无定形基体中的分子根据拉伸比和其它材料以及加工参数而被取向或拉伸。

在一个实施方案中,本发明的薄膜在介于薄膜软化点和熔点之间的一个温度被退火。为使取向步骤保存下来的细晶体退火或完善以及松弛应力,该退火步骤是必须的。这种退火有助于取向步骤造成的取向或伸长。退火温度最好低于取向温度。一般来说,薄膜一旦离开退火步骤,室温冷却便足够了。在多数情况下,来自退火步骤的薄膜再在缠绕装置中成卷。

本发明的热塑性弹性体薄膜可用于薄的弹性材料会使用的多种应用。这种薄膜可特别用作处理穿着用的低成本弹性组成部分,如尿布、训练罩、汇集的层压外衣、妇女卫生装置、医用长外衣、无纺头带、运动衣、绷带和保护性服饰。

实施例

以下实施例说明了与不使用弹性烯烃共聚物的类似组合物相比本发明的优选实施方案,旨在举例本发明的热塑性弹性薄膜共混物。所有试验是采用表中所示材料,所有实施例使用 Shell's KRA-TON D 2104 和 Dexco's VECTOR 7400 D 的工业形式的苯乙烯-丁二烯弹性嵌段共聚物,它与本发明的烯烃共聚物共混。

A. 组成

实施例中所用的弹性体和 LLDPE 共聚物树脂的特性和工业来源列于下表

表 1

树脂	树脂类型	MI (DG/MIN)	密度 (G/CM ³)	共聚单体	厂商
KRATON D-2104	SBC	4.25	.930	SBS	SHELL
VECTOR 7400D	SBC	8.0	.930	SBS	DEXCO
LD-767	EVA	3.2	-	28% VA	EXXON
XS-12.04	EMA	3.0	-	28% MA	EXXON
TAFMER P0480	MITSUMI	1.0	.867	EP	MITSUMI
TAFMER P0280	MITSUMI	3.0	.867	EP	MITSUMI
TAFMER P0480	MITSUMI	8.0	.867	EP	MITSUMI
EXACT WS-9905	EXXPOL	4.1	.874	EB	EXXON
EXACT 4049	EXXPOL	4.5	.873	EB	EXXON
MBX-6	MB	8.6	1.176	SLIP = 3%	EXXON
				A/B = 35%	
				A/O = 0.2%	
				CARRIER =	
				LDPE	

以下实施例中使用的组合物含有 0.2% IRGANOX 1076 稳定剂 (Ciba — Geigy Corporation 售)、0.3% Eucaramide Slip Crodamide ER (Humko Chemical 售) 和 3.5% Superfloss Silica 防粘着剂 [Manville Corporation 售] 的添加剂包装。对于热熔混合物配方, 以 50/50 (LDPE/防粘着剂) 母炼胶 (CM19002) (Quantum Chemical 公司售) 的形式引入防粘着剂。薄膜组合物或组分的熔融指数按照 ASTM 方法 D 1238 所示的条件 E 测定。

B. 化合

表 III 所示的所有配方, 实施例 6—11, 是在不超过 350°F 的熔温下, 在 57mm 双螺杆 ZSK 挤出机 (Werner Pfleiderer 产) 上热熔化合。挤出机的长径比 (L/D) 为 24:1。进料速率为 500—300 磅/小时且水温为 78—55°F。表 II 的混合物采用干混。

C. 制膜

在 24:1 L/D 和 76.2mm 模的 38.1mm Egan 吹塑薄膜挤出机上生产薄膜。薄膜混合物的熔温约 320°F。Bur 为 2:1, 得到约 0.0508mm 厚的薄膜。

吹塑薄膜的吹胀比以吹塑薄膜的总的铺部分与薄膜染料 (dye) 的内圆周长之比计算。

在 Egan Line 挤出工艺中, 用于分别进行 200% 和 150% 伸长的两组样品的吹塑薄膜条件列于表 II 和 III。

在 114.3mm 工业制膜系统 (Exxon Chemical 公司, Lake Zurich, Illinois) 上制备两个薄膜例, 表 VI 给出了数据。

表 II

样品进行 200% 伸长的吹塑薄膜的挤出条件

样品说明	BUR	模具间距 (mm)	YAG (mm)	出口速率 (RPM)	出口载荷 (AMPS)	出口模压 (PSI)	FLH (IN)	熔温 (°F)	SCREEN PACK
001 (CONTROL) KRATON D2104, SBC 28% EVA	2.1	0.889	0.0520	30	20	1450	9.5	320	40/120/40
002 KRATON D2104, SBC 28% EMA	2.1	0.889	0.0601	30	22	1150	9.5	358	40/120/40
003 KRATON D2104, SBC 28% TAFMER P0480	2.1	0.889	0.0609	30	28	2100	10	410	40/120/40
004 KRATON D2104, SBC 28% TAFMER P0280	2.1	0.889	0.0589	30	25.5	1600	10	410	40/120/40
005 KRATON D2104, SBC 28% TAFMER P0180	2.1	0.889	0.0556	30	26	1650	9.5	378	40/120/40

注: 所有混合物 配方与滑的防粘着母炼胶 (MBX-6) 干混。制膜是在 38.1mm

24:1 L/D 薄膜挤出机上进行。

表 III

样品进行 150% 伸长的吹塑薄膜的挤出条件

样品说明	BUR	模具间距 (mm)	YAG (mm)	出口速率 (RPM)	出口载荷 (AMPS)	出口模压 (PSI)	FLH (IN)	熔温 (°F)	筛选封装
006 (CONTROL) KRATON D2104, SBC 28% EVA	2.1	0.889	0.0556	30	23	1770	9	320	20/40/80/20
007 (CONTROL) KRATON D2104, SBC 28% EVA	2.1	1.27	0.0734	30	22	1090	9.5	325	20/40/20
008 KRATON D2104, SBC 28% EXXPOL	2.1	0.889	0.0586	30	29	2460	10	320	20/40/80/20
009 KRATON D2104, SBC 46% EXXPOL	2.1	0.889	0.0571	30	32	2660	10	320	20/40/80/20
0010 VECTOR 7400D, SBC 28% EXXPOL	2.2	1.27	0.0680	30	29	1630	12.5	327	20/40/20
0011 VECTOR 7400D, SBC 46% EXXPOL	2.2	1.27	0.0668	30	29	1580	12.5	327	20/40/20

注: 所有混合物配方在双螺杆挤出机上与滑的防粘着母炼胶热熔化合, 制膜是在

38.1mm、24: 1 L/D 薄膜挤出机上进行。

D. 滞后

按照 ASTM D—882—81 的方法, 使用 INSTRON 模型 1122 试验机测定极限抗拉强度和延伸率。在薄膜的挤出方向(机器方向, MD)和与挤出方向垂直的方向(横穿机器方向, CD 或横向(TD))测定薄膜的拉伸性能。沿薄膜的挤出方向(MD)和沿横向以宽 25.4mm、长 152.4mm 部分切试样。

滞后试验是由 DuPont 在其小册子中对其聚醚聚氨酯弹性体产物(T-722A)介绍的方法的 Exxon 变种。在 Exxon 变种中, 25.4mm × 152.4mm 条受到 150% 或 200% 或 300% 的应变率, 夹具间隔分离 50.8mm, 十字头速率 508mm/分钟。在记录纸上绘制滞后应力/应变曲线, 也是 508mm/分钟。伸长和回缩十字头速率(508mm/分钟)是相同的, 并在 Instron 模型 1123 上进行。薄膜于最大伸长保持 60 秒, 然后回缩, 在下次循环之前松弛 30 秒。该工序重复 2.5 遍。由这些应力/应变曲线选出的重要信息是各次循环的最大力(模量)、残余变形和永久变形(变形度由应力点除以总的应变/循环测定)和由不同的延伸率下最后一次回缩循环测得的卸荷力或收缩力。一般来说, 对各样品测定 5 个试样, 获得这些样品的平均值。

对于本发明的薄膜, 获得的优选滞后性能如下:

永久变形(%) (采用 ASTM D—1682 改型获得, 其中循环拉伸而不是持续到薄膜断裂)(150% 伸长, 1 次循环, MD): 优选低于 40, 更优选约 5—约 25, 最佳低于 10—20; 和/或

永久变形(%) (150% 伸长, 1 次循环, TD): 优选低于 40%, 更优选约 5—约 25, 最佳低于 10—20%; 和/或;

永久变形(%)(200%伸长,1次循环,MD):优选低于 45%,更优选约 5—约 25%,最佳 5—15%;和/或

永久变形(%)(200%伸长,1次循环,TD):优选低于 45%,更优选约 5—约 25%,最佳 5—15%;和/或

永久变形(%)(300%伸长,1次循环,MD):优选低于 50%,更优选约 20—约 40%,最佳 15—30%;和/或

永久变形(%)(300%伸长,1次循环,TD):优选低于 50%,更优选约 20—约 40%,最佳 15—30%;和/或

表 4 列出了以下实施例 1—5 的比较数据,其中实施例 1 是对照,采用标准混合物配方。这些实施例是采用干混,然后在 38.1mm Egan 吹塑薄膜试验系统(*lab line*)上挤出。在流水线上测定熔长、薄膜外观和操作性。优选在 200%伸长进行滞后试验,以便比较弹性回复性的改进作用。

实施例 1

混合物配方:

组分	百分数
KRATON D 2104	63%
LD 767.36	27%
MBX=6	10%

这种材料能满意地挤出,由观察的起泡稳定性表明,具有良好的熔融强度。剥离破裂的薄膜不粘或熔合,从而定性为“操作性”良好,并定为“A”级(基于 A,B,C,D 四级,“A”为良好,“D”为差)。薄膜外观等级(FAR)为轻度粒状,并定为“B”级,这是根据满足“A”级为完全透明的薄膜,而不透明薄膜为“D”级。这种薄膜是对照,用作以下

比较例。

实施例 2

混合物组分	百分数
KRATON D2104	63%
XS 12.04	27%
甲基丙烯酸乙酯("EMA")	
MBX-6	10%

制得的薄膜具有较低的粒状外观,定为“B”级 FAR。操作性稍低于实施例 1,定为“B-C”。弹性回复性稍优于对照。MD 拉伸变形为 20%(相对 22.6%)(13%改进),而 TD 具有 17%改进(18%,相对 21.2%)。

实施例 3

组分	百分数
KRATON D 2104	63%
TAFMER P O480	27%
MBX-6	10

这种材料加工性良好,观察到优良的起泡稳定性,为“A”级 FAR。操作性比对照稍低(“B”),但拉伸变形有很大改进。MD 变形为 14.1%(相对 22.6%)(60%改进),而 TD 变形显示出 35%改进(15.7%,相对 21.2%)。

实施例 4

组分	百分数
KRATON D 2104	63%
TAFMER P O280	27%

MBX-6

10%

挤出性良好,具有优良的“A”级 FAR,与对照具有可比操作性,从而定为“A”级。再有,与对照相比,拉伸变形性有很大改进。MD 永久变形改进 50%(15.1%,相对于 22.6%),而 TD 改进 39%(15.3%,相对于 21.2%)。

实施例 5

组分	百分数
KRATON D 2104	63%
TAFMER P O180	27%
MBX-6	10%

这种材料非常易开裂,在 TD 伸长时破裂。FAR 定为“C”,操作性定为“B”。在 TD 中不能测定拉伸变形,但 MD 与对照相比有 53%改进(14.8%,相对于 22.6%)。

表 IV 中提供了头 5 个实施例的结果。实施例 2 用 EMA 作弹性体共混物的聚烯烃组分以说明经常提到的但不是工业上优选的另一已知组分用于弹性体共混物的用途。由实施例 3—5 中的本发明具体实施方案总体推论,通过用 LLDPE 塑性体共聚物,如日本 Mitsui Corporation 的 TAFMER PO 480 和 PO 280 共聚物置换现有技术美国专利 4,476,180 叙述的标准工业共混物的 EVA 组分,可以实现对拉伸变形(弹性回复性)的较大改进。与对照相比,对于拉伸变形(回复性),已证明有高达 60%的改进,同时保持了可比模量和在制备薄膜中的挤出工艺性,见表 IV 的数据。注意,使用 EMA 的实施例 2 的薄膜的回复性表明,拉伸变形与 EVA 对照相比稍得到改进,但不如使用本发明 LLDPE 的实施例 3—5 给人以深刻印

象。

于 200 % 伸长时的滞后结果

表 IV

SAMPLE ID	模具间距		YAG (mm)	模量		% 拉伸变形		卸荷力(g)	
	BUR	mm		(1) (G)	(2) (G)	(1) (%)	(2) (%)	50%	200%
001 (CONTROL) KRATON D2104, SBC MD 28% EVA TD	2.1	0.889	0.0520	313 216	270 193	18.7 17.4	22.6 21.2	21.2 17.9	227 164
002 (CONTROL) KRATON D2104, SBC MD 28% EMA TD	2.1	0.889	0.0601	361 215	311 196	17.7 15.3	20.0 18.1	29.7 17.7	262 162
003 KRATON D2104, SBC MD 28% TAFMER P0480 TD	2.1	0.889	0.0609	308 215	257 193	12.1 13.8	14.1 15.7	49.3 33.3	228 169
004 KRATON D2104, SBC MD 28% TAFMER P0280 TD	2.1	0.889	0.0589	256 166	214 145	13.1 12.5	15.1 15.3	36.7 26.8	189 122
005 KRATON D2104, SBC MD 28% TAFMER P0480 TD	2.1	0.889	0.0556	203	164	12.5	14.8	28.7	147
				破裂	破裂	破裂	破裂	破裂	破裂

下表 V 给出了在 150% 伸长时实施例 6—11 的对比滞后数据。所有样品在前面介绍的 57mm Zsk 嗓螺杆挤出机上热熔化合。之后, 在使用 0.762 和 1.27mm 两种模具间距的 38.1mmEgan 吹塑薄膜系统上通过化合物。在系统上定性测定薄膜外观、操作性和起泡稳定性。根据前述方法, 在 150% 伸长时进行滞后试验, 以比较弹性回复性的改进作用以及对该方法的任何改进作用。

用可比模具间距做比较。因此, 与使用等量 *LLDPE* 的实施例 6 的对照相比(28%), 实施例 8 的拉伸变形改进 22%。实施例 9 说明了与使用高用量 *LLDPE* 的实施例 6 的对照相比(48%) 的可比模量和拉伸变形。当使实施例 7 与实施例 10 和 11 进行比较时得到类似结果。

表 V

于 150% 伸长时的滞后结果

SAMPLE ID		模头间距		模量		% 拉伸变形		卸荷力		MI (DG/MIN)	密度 (g/cm ³)
		BUR (mm)	YAG (mm)	(1) (G)	(2) (G)	(1) (%)	(2) (%)	25%	50%		
006 (CONTROL)											
KRATON D2104, SBC	MD	2.1	0.889	304	262	--	11.1	--	--	4.4	.949
28% EVA	TD			286	265	--	10.3	--	--		
007 (CONTROL)											
KRATON D2104, SBC	MD	2.1	1.27	554	479	11.2	13.2	37	109	4.1	.941
28% EVA	TD			289	265	12.5	14.4	21	67		
008											
KRATON D2104, SBC	MD	2.1	0.889	292	267	--	9.13	--	--	--	--
28% EXXPOL	TD			362	330	--	8.57	--	--		
009											
KRATON D2104, SBC	MD	2.1	0.889	309	278	--	12.9	--	--	3.1	.926
48% EXXPOL	TD			342	317	--	12.6	--	--		
0010											
VECTOR 7400D, SBC	MD	2.2	1.27	480	412	8.5	10.5	74	145	2.8	.920
28% EXXPOL	TD			244	224	11.1	13.1	39	82		
0011											
VECTOR 7400D, SBC	MD	2.2	1.27	451	398	11.1	13.1	36	109	2.7	.916
48% EXXPOL	TD			368	330	12.5	14.4	18	85		

实施例 6 和 7(对照)

组分	百分数
<i>KRATON D 2104</i>	63.7%
<i>LD 767.36</i>	28.8%
<i>Spectrathene</i>	
(<i>CM 19002</i>)	7.0%
<i>Euracamide</i>	0.3%
<i>IR 1076</i>	0.2%

实施例 6 使用 0.889mm 模头间距而实施例 7 使用 1.27mm 间距进行表 V 中 150%滞后试验的对照生产。二者均具有良好的起泡稳定性, *FAR* 为“A”。与实施例 1 的干混合物相比, 薄膜外观得到改进。操作性良好, 但的确显示了一些粘着性(“B”级)。使用 0.889mm 模头间距的实施例 6 相对于 1.27mm 间距的实施例 7, 永久变形多少好些。还有, 实施例 7 比实施例 6 的 *MD* 模量要高, 但 *TD* 模量可比。

实施例 8

组分	百分数
<i>KRATON D 2104</i>	63.7%
<i>EXXPOL WS-9905</i>	28.8%
<i>Spectrathene</i>	
(<i>CM 19002</i>)	7.0%
<i>Euracamide</i>	0.3%
<i>IR 1076</i>	0.2%

薄膜外观(*FAR*“A”)和起泡稳定性优良。薄膜操作性基本上优

于对照,为“A+”,但动力载荷和压力较高。与对照实施例 6 相比,MD 拉伸变形改进了 22%(9.13%,相对于 11.1%)。出人意料的发现是使用 EXXPOL 聚合物作为工业上接受的 EVA 的替换物改进了操作性。用 EXXPOL LLDPE 替代标准 EVA 不仅改进了加工性,还降低了滑动水平,从而节省了添加剂成本和因滑动造成的下游转换器的停车检修时间。

实施例 9

组分	百分数
KRATON D2104	46.25%
LD767.36	46.25%
Spectrathene	
(CM 19002)	7.0%
Euracamide	0.3%
IR1076	0.2%

起泡性和 FAR 仍优良(“A”FAR”),与对照相比,操作性显著改进,为“A++”。拉伸变形和模量与 0.889mm 模具间距的实施例 6 的对照可比。优于实施例 6 对照的是滑脱剂和 SBC 组分用量低,因此降低了制膜成本。

实施例 10

组分	百分数
VECTOR 7400D	63.7%
EXXPOL W5-9905	28.8%
Spectrathene	
(CM 19002)	7.0%

<i>Euracamide</i>	0.3%
IR 1076	0.2%

将该化合物与使用 50 密耳模具间距的实施例 7 对照相比。起
泡稳定性和 FAR 优良(“A”)。当 EXXPOL SSC 和 VECTOR SBC
(Dexco 公司产)一起化合时,薄膜操作性显著优于所有其它的混合
物,定级为 A+++。而且,这种特殊混合物的模量和拉伸变形比对照
有很大改进(分别为 16%和 26%),同时卸荷力(收缩力)与工业上
满意的对照可比。出人意料的发现是与使同相同的添加剂包装的对
照相比,VECTOR SBC EXXPOL 混合物的操作性得到改进。

实施例 11

组分	百分数
VECTOR 7400D	46.25%
EXXPOL WS-9905	46.25%
Spectrathene(CM19902)	7.0%
<i>Euracamide</i>	0.3%
IR 1076	0.2%

薄膜的加工性与对照(实施例 7)可比,但载荷和压力稍高。操作
性与实施例 10 可比,基本上优于 EVA/KRATON 混合物。模量和
拉伸变形也与对照对可比,这表明实现了与对照的可比性,但 SBC
和滑脱添加剂含量减低,这大大降低了成本和节约了使用本发明实
施方案的转化器的停车检修时间。

实施例 12

组分	百分数
VECTOR 7400 D	60%

<i>LD767.36</i>	32.1%
<i>CM19902</i>	7.0%
<i>Euracamide</i>	0.7%
<i>IR 1076</i>	0.2%
实施例 13	
组分	百分数
<i>VECTOR 7400D</i>	60%
<i>EXACT4049</i>	32.6%
<i>CM 19002</i>	7%
<i>Euracamide</i>	0.2%
<i>IR 1070</i>	0.2%

在实施例 12 和 13 中, 在工业吹塑薄膜系统上生产样品。以 300% 伸长横向试验样品。

在表 VI 中, 给出了对比滞后的结果。如该表所示, 与实施例 12 的样品 (EVA) 相比, 实施例 13 (Exxpol 塑性剂) 的拉伸变形为 22%, 这表明 SBS/Exxpol 塑性剂薄膜的拉伸变形改进了 72%。

表 4

于 300%伸长(TD)时的滞后结果

SAMPLE ID	YAG mm	模量(g)	拉伸变形 (%)
012 Vector 7400D EVA	0.0676	545	38
013 Vector 7400D Exact 4049	0.0673	323	22

这些本发明的具体实施例方案的总体结论是：通过用 SCC EXXPOL 塑性剂置换 EVA 取得了操作性的改进作用。而且，通过用 VECTOR 7400 D SBC(Dexco 产)置换 KRATON SBC(Shell 产)实现了拉伸变形(弹性回复性)的很大改进。理想的是，结合使用 EXXPOL 和 Dexco VECTOR SBC 提供了全面改进作用，不仅改进了拉伸变形，而且改进了加工性。这些混合物提供的改进的操作性不仅降低了成本〔因不需要添加剂(滑脱剂)〕，而且降低了 SBC 组分的用量。这种具体实施方案证明对使用由本发明制得的薄膜的改装者来说是有益的，即降低滑动水平就等于延长运行时间，因为降低

