



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105263994 B

(45)授权公告日 2019.04.23

(21)申请号 201480029215.4

(22)申请日 2014.06.06

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105263994 A

(43)申请公布日 2016.01.20

(30)优先权数据
61/833980 2013.06.12 US
61/907572 2013.11.22 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.11.20

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2014/062015 2014.06.06

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/199268 EN 2014.12.18

(73)专利权人 金伯利-克拉克环球有限公司
地址 美国威斯康星州

(72)发明人 V·A·托波尔卡雷夫
R·J·麦克尼尼 A·J·卡里洛

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理
有限公司 11280

代理人 郭广迅

(51)Int.Cl.

C08J 5/22(2006.01)

C08J 9/00(2006.01)

C08L 23/00(2006.01)

C08K 3/00(2018.01)

B29C 55/00(2006.01)

B01D 67/00(2006.01)

B01D 71/26(2006.01)

(56)对比文件

CN 102119178 A,2011.07.06,说明书第[0135]-[0141]、[0185]-[0195]、[0206]段,表10、11、13、20、21、23.

CN 102119178 A,2011.07.06,说明书第[0135]-[0141]、[0185]-[0195]、[0206]段,表10、11、13、20、21、23.

W0 02/085969 A2,2002.10.31,说明书第4页第26-27行,第6页第24-25行,第7页第1-4行、第9-10行,第17页第26-27行.

CN 101316708 A,2008.12.03,全文.

CN 102782027 A,2012.11.14,全文.

审查员 王雪艳

权利要求书4页 说明书28页 附图16页

(54)发明名称

具有低密度的聚烯烃材料

(57)摘要

提供了一种通过固态拉伸热塑性组合物形成的聚烯烃材料,所述热塑性组合物含有包含聚烯烃基体聚合物的连续相和纳米包含物添加剂。纳米包含物添加剂作为离散的纳米级相区域分散在连续相中。当拉伸时,纳米级相区域能够以独特的方式与基体相互作用,以形成纳米孔的网络。

1. 一种通过拉伸热塑性组合物形成的聚烯烃材料,其中,所述热塑性组合物含有包含聚烯烃基体聚合物的连续相和以离散区域的形式分散在所述连续相中的纳米包含物添加剂,其中在所述组合物中限定出包括多个纳米孔的多孔网络,所述纳米孔的平均横截面尺寸为800纳米或更小,所述组合物的密度为 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小,其中,基于所述连续相的重量,所述纳米包含物添加剂占所述组合物的0.05wt.%至20wt.%。

2. 根据权利要求1所述的聚烯烃材料,其中,所述纳米孔的平均横截面尺寸为5至700纳米。

3. 根据权利要求2所述的聚烯烃材料,其中,所述纳米孔的平均横截面尺寸为10至500纳米。

4. 根据权利要求1所述的聚烯烃材料,其中,所述纳米孔的平均轴向尺寸为100至5000纳米。

5. 根据权利要求4所述的聚烯烃材料,其中,所述纳米孔的平均轴向尺寸为50至2000纳米。

6. 根据权利要求5所述的聚烯烃材料,其中,所述纳米孔的平均轴向尺寸为100至1000纳米。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的聚烯烃材料,其中,根据ASTM D1238在2160克的载荷和在 230°C 下测定,所述聚烯烃基体聚合物的熔体流动速率为0.5至80克/10分钟。

8. 根据权利要求7所述的聚烯烃材料,其中,所述聚烯烃基体聚合物的熔体流动速率为1至40克/10分钟。

9. 根据权利要求8所述的聚烯烃材料,其中,所述聚烯烃基体聚合物的熔体流动速率为5至20克/10分钟。

10. 根据权利要求1至6中任一项所述的聚烯烃材料,其中,所述聚烯烃基体聚合物为丙烯均聚物、丙烯/ α -烯烃共聚物、乙烯/ α -烯烃共聚物或其组合。

11. 根据权利要求1至6中任一项所述的聚烯烃材料,其中,所述聚烯烃基体聚合物为全同立构的聚丙烯均聚物或含有按重量计至少90%丙烯的共聚物。

12. 根据权利要求1至6中任一项所述的聚烯烃材料,其中,所述连续相占所述热塑性组合物的60wt.%至99wt.%。

13. 根据权利要求1至6中任一项所述的聚烯烃材料,其中,所述纳米包含物添加剂在室温下是液体或者半固体。

14. 根据权利要求1至6中任一项所述的聚烯烃材料,其中,所述纳米包含物添加剂是具有非极性组分的聚合物。

15. 根据权利要求14所述的聚烯烃材料,其中,所述聚合物是微晶聚烯烃蜡。

16. 根据权利要求14所述的聚烯烃材料,其中,所述聚合物还含有极性组分。

17. 根据权利要求16所述的聚烯烃材料,其中,所述聚合物是官能化的聚烯烃。

18. 根据权利要求17所述的聚烯烃材料,其中,所述官能化的聚烯烃是聚环氧化物。

19. 根据权利要求14所述的聚烯烃材料,其中,根据ASTM D1238在2160克的载荷和在熔融温度以上至少 40°C 的温度下测定,所述纳米包含物添加剂的熔体流动速率为0.1至100克/10分钟。

20. 根据权利要求19所述的聚烯烃材料,其中,测定温度为 190°C 。

21. 根据权利要求19或20所述的聚烯烃材料,其中,所述纳米包含物添加剂的熔体流动速率为0.5至50克/10分钟。

22. 根据权利要求21所述的聚烯烃材料,其中,所述纳米包含物添加剂的熔体流动速率为5至15克/10分钟。

23. 根据权利要求14所述的聚烯烃材料,其中,所述聚烯烃的熔体流动速率与所述纳米包含物添加剂的熔体流动速率的比值为0.2至8。

24. 根据权利要求23所述的聚烯烃材料,其中,所述聚烯烃的熔体流动速率与所述纳米包含物添加剂的熔体流动速率的比值为0.5至6。

25. 根据权利要求24所述的聚烯烃材料,其中,所述聚烯烃的熔体流动速率与所述纳米包含物添加剂的熔体流动速率的比值为1至5。

26. 根据权利要求1至6中任一项所述的聚烯烃材料,其中,所述纳米包含物添加剂是纳米级区域的形式,其中纳米级区域的平均横截面尺寸为1纳米至1000纳米。

27. 根据权利要求1至6中任一项所述的聚烯烃材料,其中,基于所述连续相的重量,所述纳米包含物添加剂占所述组合物的0.1wt.%至10wt.%。

28. 根据权利要求1至6中任一项所述的聚烯烃材料,其中,所述组合物还包括以离散区域的形式分散在所述连续相内的微米包含物添加剂。

29. 根据权利要求28所述的聚烯烃材料,其中,所述微米包含物添加剂是聚合物。

30. 根据权利要求29所述的聚烯烃材料,其中,所述微米包含物添加剂的聚合物是苯乙烯共聚物、含氟聚合物、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯或聚酯。

31. 根据权利要求29所述的聚烯烃材料,其中,所述微米包含物添加剂的聚合物是聚乳酸。

32. 根据权利要求29所述的聚烯烃材料,其中,所述微米包含物添加剂的聚合物的玻璃化转变温度为0℃或更高。

33. 根据权利要求32所述的聚烯烃材料,其中,所述微米包含物添加剂的聚合物的玻璃化转变温度为5℃至100℃。

34. 根据权利要求33所述的聚烯烃材料,其中,所述微米包含物添加剂的聚合物的玻璃化转变温度为30℃至80℃。

35. 根据权利要求34所述的聚烯烃材料,其中,所述微米包含物添加剂的聚合物的玻璃化转变温度为50℃至75℃。

36. 根据权利要求29所述的聚烯烃材料,其中,在2160克的载荷和在210℃下测定,所述微米包含物添加剂的熔体流动速率为5至200克/10分钟。

37. 根据权利要求36所述的聚烯烃材料,其中,所述微米包含物添加剂的熔体流动速率为20至150克/10分钟。

38. 根据权利要求37所述的聚烯烃材料,其中,所述微米包含物添加剂的熔体流动速率为40至100克/10分钟。

39. 根据权利要求29所述的聚烯烃材料,其中,微米包含物添加剂的熔体流动速率与聚烯烃基体聚合物的熔体流动速率的比值为0.5至10。

40. 根据权利要求39所述的聚烯烃材料,其中,所述微米包含物添加剂的熔体流动速率与聚烯烃基体聚合物的熔体流动速率的比值为1至8。

41. 根据权利要求40所述的聚烯烃材料,其中,所述微米包含物添加剂的熔体流动速率与聚烯烃基体聚合物的熔体流动速率的比值为2至6。

42. 根据权利要求28所述的聚烯烃材料,其中,聚烯烃基体聚合物的杨氏弹性模量与微米包含物添加剂的杨氏弹性模量的比值为1至250。

43. 根据权利要求42所述的聚烯烃材料,其中,聚烯烃基体聚合物的杨氏弹性模量与微米包含物添加剂的杨氏弹性模量的比值为2至100。

44. 根据权利要求43所述的聚烯烃材料,其中,聚烯烃基体聚合物的杨氏弹性模量与微米包含物添加剂的杨氏弹性模量的比值为2至50。

45. 根据权利要求28所述的聚烯烃材料,其中,所述微米包含物添加剂是微米级区域的形式,所述微米级区域的平均轴向尺寸为1微米至400微米。

46. 根据权利要求28所述的聚烯烃材料,其中,基于所述连续相的重量,所述微米包含物添加剂占所述组合物的1wt.%至30wt.%。

47. 根据权利要求1至6中任一项所述的聚烯烃材料,其中,所述热塑性组合物还包含界面改性剂。

48. 根据权利要求1至6中任一项所述的聚烯烃材料,其中,所述多孔网络还包括微米孔。

49. 根据权利要求1至6中任一项所述的聚烯烃材料,其中,所述多孔网络以均匀的方式分布在整个所述组合物中。

50. 根据权利要求1至6中任一项所述的聚烯烃材料,其中,所述纳米孔以平行的列分布。

51. 根据权利要求1至6中任一项所述的聚烯烃材料,其中,所述聚烯烃材料的总孔体积为15%至80%/立方厘米。

52. 根据权利要求1至6中任一项所述的聚烯烃材料,其中,所述纳米孔占所述聚烯烃材料的总孔体积的20vol.%或更多。

53. 根据权利要求1至6中任一项所述的聚烯烃材料,其中,所述热塑性组合物的密度为0.85g/cm³或更低。

54. 根据权利要求53所述的聚烯烃材料,其中,所述热塑性组合物的密度为0.80g/cm³或更低。

55. 根据权利要求54所述的聚烯烃材料,其中,所述热塑性组合物的密度为0.10g/cm³至0.75g/cm³。

56. 根据权利要求55所述的聚烯烃材料,其中,所述热塑性组合物的密度为0.20g/cm³至0.70g/cm³。

57. 根据权利要求1至6中任一项所述的聚烯烃材料,其中,所述热塑性组合物不含发泡剂。

58. 根据权利要求1至6中任一项所述的聚烯烃材料,其中,所述热塑性组合物不含引发孔的无机氧化物填料。

59. 一种包含权利要求1至58中任一项所述的聚烯烃材料的吸收性制品,其中所述吸收性制品包括液体不可渗透的层、液体可渗透的层和吸收芯。

60. 根据权利要求59所述的吸收性制品,其中所述液体不可渗透的层包括聚烯烃材料。

61. 根据权利要求60所述的吸收性制品, 其中所述液体不可渗透的层包括层压成膜的无纺纤网材料, 其中所述膜包括聚烯烃材料。

62. 一种用于形成权利要求1至58中任一项所述的聚烯烃材料的方法, 所述方法包括:
形成含有聚烯烃基体聚合物和纳米包含物添加剂的热塑性组合物; 和
固态拉伸所述热塑性组合物。

63. 根据权利要求62所述的方法, 其中, 所述热塑性组合物被拉伸至1.1至3.0的拉伸比。

具有低密度的聚烯烃材料

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求于2013年6月12日提交的序列号为61/833,980的美国临时申请和于2013年11月22日提交的序列号为61/907,572的美国临时申请的优先权,将其全部内容引入本文作为参考。

[0003] 发明背景

[0004] 已付出巨大努力来制备低密度聚烯烃材料,以改进自然资源的使用和成品中碳足迹的降低。制备低密度聚烯烃材料的典型方法是通过使用物理或化学发泡剂使聚合物发泡,所述物理或化学发泡剂在整个体积中产生气孔。化学发泡剂是经历化学反应释放气体的化合物,所述气体在聚合物的整个体积中产生多孔状结构。物理发泡剂通常是分散在聚合物中并且膨胀产生孔的压缩气体。无论如何,由于孔的形成是发生在聚合物处于熔融状态时,因此典型的发泡工艺诱导低分子取向。这阻止聚合物应变硬化,所述应变硬化通常在远远高于聚合物的熔融温度或玻璃化转变温度的温度下发生,生成具有低机械强度的产物。此外,典型的发泡过程产生大的孔尺寸,例如大于100 μm 。这降低了熔体强度,从而导致在高速生产过程中断裂,并具有高变形率(例如,纤维纺丝、膜形成、模塑等)。

[0005] 因此,目前存在对改进的形成低密度聚烯烃材料的技术的需求。

发明内容

[0006] 根据本发明的一个实施方案,公开了通过拉伸热塑性组合物形成的聚烯烃材料,所述热塑性组合物含有包括聚烯烃基体聚合物的连续相,其中纳米包含物添加剂以离散区域的形式分散在所述连续相中。在所述组合物中限定包括多个纳米孔的多孔网络,所述纳米孔的平均横截面尺寸为约800纳米或更小。所述组合物的密度为约0.90g/cm³或更低。

[0007] 本发明的其它特征和方面在以下更加详细地讨论。

[0008] 附图的简要说明

[0009] 参照附图,在说明书的其余部分中更具体地阐述针对本领域普通技术人员而言本发明的完整且能够实现的公开内容,包括其最佳方式,其中:

[0010] 图1是实施例1的未拉伸的注射模塑样品(聚丙烯和烷氧基化醇)在液氮中冷冻断裂后的SEM显微照片;

[0011] 图2是实施例1的拉伸的注射模塑样品(聚丙烯和烷氧基化醇)在液氮中冷冻断裂后的SEM显微照片;

[0012] 图3是实施例2的未拉伸的拉伸的注射模塑样品(聚丙烯和聚乳酸)在液氮中冷冻断裂后的SEM显微照片;

[0013] 图4是实施例2的拉伸的拉伸的注射模塑样品(聚丙烯和聚乳酸)在液氮中冷冻断裂后的SEM显微照片;

[0014] 图5是实施例2的拉伸的样品的应力-应变曲线;

[0015] 图6是实施例3的未拉伸的注射模塑样品(聚丙烯、聚乳酸和聚环氧化物)在液氮中冷冻断裂后的SEM显微照片;

[0016] 图7是实施例3的拉伸的注射模塑样品(聚丙烯、聚乳酸和聚环氧化物)在液氮中冷冻断裂后的SEM显微照片;

[0017] 图8是实施例3的拉伸的样品的应力-应变曲线;

[0018] 图9是实施例4的纤维(聚丙烯、聚乳酸和聚环氧化物)在液氮中冷冻断裂后的SEM显微照片(1,000X);

[0019] 图10是实施例4的纤维(聚丙烯、聚乳酸和聚环氧化物)在液氮中冷冻断裂后的SEM显微照片(5,000X);

[0020] 图11是实施例4的纤维表面(聚丙烯、聚乳酸和聚环氧化物)的SEM显微照片(10,000X);

[0021] 图12是实施例5的注射模塑棒的(用氯仿抛光和蚀刻的)横截面的SEM显微照片(5,000X);

[0022] 图13是实施例5的注射模塑棒的(用氯仿抛光和蚀刻的)横截面的SEM显微照片(10,000X);

[0023] 图14是实施例5的拉伸的注射模塑棒的沿轴向的冷冻断裂的颈缩区域的SEM显微照片(5,000X);

[0024] 图15是实施例5的拉伸的注射模塑棒的沿轴向的冷冻断裂的颈缩区域的SEM显微照片(20,000X);

[0025] 图16是实施例6的未拉伸的模塑棒的冷冻断裂的横截面的SEM显微照片(10,000X);

[0026] 图17是实施例6的拉伸的模塑棒的沿轴向的冷冻断裂的横截面的SEM显微照片(5,000X);

[0027] 图18是在放大率为14,243X下拍摄的实施例10的膜表面的SEM显微照片;

[0028] 图19是在放大率为5,382X下拍摄的实施例10的膜(在机器方向平面切割)的SEM显微照片;

[0029] 图20是实施例16的纤维在液氮中冷冻断裂后的SEM显微照片(4,270X);

[0030] 图21是实施例16的纤维在液氮中冷冻断裂后的SEM显微照片(9,170X);

[0031] 图22-23是实施例17的纤维在液氮中冷冻断裂后的SEM显微照片;

[0032] 图24是实施例18的纤维在液氮中冷冻断裂后的SEM显微照片;和

[0033] 图25是实施例18的粘合纤网的SEM显微照片。

[0034] 代表性实施方案的详细描述

[0035] 现在将详细参照本发明的各种实施方案,其一个或多个实例在以下阐述。每个实施例以解释本发明而不是限制本发明的方式提供。事实上,对本领域技术人员显而易见的是,在不背离本发明的范围或精神的情况下,可以在本发明中做出各种修改和变化。例如,作为一个实施方案的部分说明或描述的特征,可以用于另一个实施方案以产生又一个实施方案。因此,本发明旨在覆盖落入所附权利要求及其等价方案的范围内的这样的修改和变化。

[0036] 一般来说,本发明涉及聚烯烃材料(例如,膜、纤维材料、模塑制品等),所述聚烯烃材料通过拉伸热塑性组合物而形成(例如固态拉伸),所述热塑性组合物含有包括聚烯烃基体聚合物的连续相。所述组合物还含有纳米包含物添加剂,所述纳米包含物添加剂与所述

聚烯烃基体聚合物至少部分不相容,从而使其作为离散的纳米级相区域分散在连续相中。在拉伸过程中,当所述组合物经受变形和拉伸应变时,本发明人已经发现,这些纳米级相区域能够以独特的方式相互作用以产生多孔网络。也就是说,认为由于由材料不相容性引起的应力集中,拉伸应变可以在离散的相区域附近引起集中的局部剪切区和/或应力密集区(例如正应力)。这些剪切区和/或应力密集区引起在邻近区域的聚烯烃基体中的一些初始剥离。一旦形成初始孔,位于区域之间的基体可以塑性变形以产生局部狭窄(或颈缩)和应变-硬化的内部拉伸的区域。这个过程允许在整个的组合物体积中形成孔,所述孔在拉伸方向上生长,从而当分子取向引起增强机械强度的应变-硬化时,导致形成多孔网络。

[0037] 通过上述技术,可以在聚烯烃材料中形成独特的多孔网络,以使孔在材料的给定单位体积内占据的平均体积百分比可以为约15%至约80%每立方厘米,在一些实施方案中约20%至约70%,和在一些实施方案中约30%至约60%每立方厘米材料。在这样的孔体积的情况下,组合物可以具有相对低的密度,如约0.90克每立方厘米(g/cm^3)或更低,在一些实施方案中约0.85 g/cm^3 或更低,在一些实施方案中约0.80 g/cm^3 或更低,在一些实施方案中约0.10 g/cm^3 至约0.75 g/cm^3 ,和在一些实施方案中约0.20 g/cm^3 至约0.70 g/cm^3 。多孔网络中的大部分的孔还具有“纳米级”尺寸(“纳米孔”),如平均横截面尺寸为约800纳米或更小,在一些实施方案中为约5至约700纳米,和在一些实施方案中为约10至约500纳米的那些。术语“横截面尺寸”一般是指孔的特征尺寸(例如,宽度或直径),其基本上正交于其主轴(例如,长度)并且还通常基本上正交于在拉伸过程中施加的应力的方向。纳米孔也可以具有约100至约5000纳米,在一些实施方案中约50至约2000纳米,和在一些实施方案中,约100至约1000纳米的平均轴向尺寸。“轴向尺寸”为在主轴(例如,长度)方向上的尺寸,所述主轴通常沿拉伸方向。这样的纳米孔可以例如,占聚烯烃材料中的总孔体积的约15vol.%或更多,在一些实施方案中约20vol.%或更多,在一些实施方案中约30vol.%至100vol.%,和在一些实施方案中约40vol.%至约90vol.%。

[0038] 除了降低的密度,纳米多孔结构还可以向产生的聚烯烃材料提供多种另外不同的益处。例如,这样的结构可以帮助限制流体通过材料的流动,并且一般是流体(例如,液态水)不可渗透的,从而允许材料表面不被水渗透。在这方面,如根据ATTCC 127-2008所测定的,聚烯烃材料可以具有约50厘米(“cm”)或更高,在一些实施方案中约100cm或更高,在一些实施方案中约150cm或更高和在一些实施方案中约200cm至约1000cm的相对高的静水压值。还可以实现其它有益特性。例如,产生的聚烯烃材料可以一般地是水蒸气可渗透的。材料对水蒸气的渗透性可以通过其相对高的水蒸气透过率(“WVTR”)来表征,所述水蒸气透过率是测量的水蒸气渗透通过材料的速率,以克每平方米每24小时($\text{g/m}^2/24\text{hr}$)的单位计。例如,如根据ASTM E96/96M-12,程序B或INDA测试程序IST-70.4 (01)所测定的,聚烯烃材料可以显示约300 g/m^2 -24小时或更高,在一些实施方案中约500 g/m^2 -24小时或更多,在一些实施方案中约1,000 g/m^2 -24小时或更高,以及在一些实施方案中约3,000至约15,000 g/m^2 -24小时的WVTR。聚烯烃材料还可以充当热屏障,其显示相对低的导热性,如约0.40瓦特每米-开尔文(“W/m-K”)或更低,在一些实施方案中约0.20W/m-K或更低,在一些实施方案中约0.15W/m-K或更低,在一些实施方案中约0.01至约0.12W/m-K,和在一些实施方案中约0.02至约0.10W/m-K。显著地,材料能够在相对低的厚度下实现这样的低导热性值,其可以允许材料具有更高层次的柔性和顺应性,以及降低其在制品中占据的空间。出于这种原因,聚烯

烃材料还可以显示相对低的“热导纳”，其等于材料的导热性除以其厚度，并以瓦特每平方米-开尔文（“W/m²K”）的单位提供。例如，材料可以显示约1000W/m²K或更低，在一些实施方案中约10至约800W/m²K，在一些实施方案中约20至约500W/m²K，和在一些实施方案中约40至约200W/m²K的热导纳。聚烯烃材料的实际厚度可以取决于其具体形式，但通常为约5微米至约100毫米，在一些实施方案中约10微米至约50毫米，在一些实施方案中约200微米至约25毫米。

[0039] 现在将更详细地描述本发明的各种实施方案。

[0040] I. 热塑性组合物

[0041] A. 聚烯烃基体

[0042] 聚烯烃通常占热塑性组合物的约60wt.%至约99wt.%，在一些实施方案中占热塑性组合物的约60wt.%至约98wt.%，和在一些实施方案中占热塑性组合物的约80wt.%至约95wt.%。聚烯烃可以具有为约100℃至约220℃，在一些实施方案中约120℃至约200℃，和在一些实施方案中约140℃至约180℃的熔融温度。熔融温度可以根据ASTM D-3417采用差示扫描量热法（“DSC”）来测定。适合的聚烯烃例如可以包括乙烯聚合物（例如，低密度聚乙烯（“LDPE”）、高密度聚乙烯（“HDPE”）、线性低密度聚乙烯（“LLDPE”）等）、丙烯均聚物（例如，间同立构、无规立构、全同立构等）、丙烯共聚物等等。在一个特定的实施方案中，所述聚合物为丙烯聚合物，如均聚丙烯或者丙烯共聚物。丙烯聚合物例如可以由基本上全同立构的聚丙烯均聚物或者含有等于或低于约10wt.%的其它单体（即按重量计至少约90%的丙烯）的共聚物形成。这样的均聚物可以具有约140℃至约170℃的熔点。

[0043] 当然，在本发明的组合物中也可以使用其它聚烯烃。在一个实施方案中，例如，聚烯烃可以是乙烯或丙烯与另一种 α -烯烃，如C₃-C₂₀ α -烯烃或者C₃-C₁₂ α -烯烃的共聚物。适合的 α -烯烃的具体实例包括1-丁烯；3-甲基-1-丁烯；3,3-二甲基-1-丁烯；1-戊烯；具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-戊烯；具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-己烯；具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-庚烯；具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-辛烯；具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-壬烯；乙基、甲基或二甲基取代的1-癸烯；1-十二碳烯；以及苯乙烯。特别希望的 α -烯烃共聚单体是1-丁烯、1-己烯和1-辛烯。这样的共聚物的乙烯或丙烯含量可以为约60摩尔%至约99摩尔%，在一些实施方案中为约80摩尔%至约98.5摩尔%，和在一些实施方案中为约87摩尔%至约97.5摩尔%。 α -烯烃的含量同样可为约1摩尔%至约40摩尔%，在一些实施方案中为约1.5摩尔%至约15摩尔%，和在一些实施方案中为约2.5摩尔%至约13摩尔%。

[0044] 用于本发明的示例性烯烃共聚物包括可以以名称EXACT™获自Texas的Houston的ExxonMobil Chemical Company的基于乙烯的共聚物。其它适合的乙烯共聚物可以以名称ENGAGE™、AFFINITY™、DOWLEX™ (LLDPE) 和ATTANE™ (ULDPE) 获自Michigan的Midland的Dow Chemical Company。其它适合的乙烯聚合物描述于Ewen等人的第4,937,299号美国专利；Tsutsui等人的第5,218,071号美国专利；Lai等人的第5,272,236号美国专利；和Lai等人的第5,278,272号美国专利。适合的丙烯共聚物也可以商购自Texas的Houston的ExxonMobil Chemical Co.，名称为VISTAMAXX™；Belgium的Feluy的Atofina Chemicals，名称为FINA™（例如，8573）；可得自Mitsui Petrochemical Industries的TAFMER™；以及可得自Michigan的Midland的Dow Chemical Co.的VERSIFY™。适合的聚丙烯均聚物可以包括Exxon Mobil

3155聚丙烯、Exxon Mobil Achieve™树脂,和Total M3661PP树脂。适合的丙烯聚合物的其它实例描述于Datta等人的第6,500,563号美国专利;Yang等人的第5,539,056号美国专利;Resconi等人的第5,596,052号美国专利。

[0045] 多种已知技术中的任一种通常都可以用于形成烯烃共聚物。例如,烯烃聚合物可以采用自由基或者配位催化剂(例如,Ziegler-Natta)来形成。优选地,烯烃聚合物由单中心配位催化剂,如茂金属催化剂来形成。这样的催化剂体系制备了这样的乙烯共聚物,其中共聚单体是在分子链内无规分布的并且在不同分子量的组分中都是均匀分布的。茂金属催化的聚烯烃例如描述于McAlpin等人的第5,571,619号美国专利;Davis等人的第5,322,728号美国专利;Obijeski等人的第5,472,775号美国专利;Lai等人的第5,272,236号美国专利;和Wheat等人的第6,090,325号美国专利。茂金属催化剂的实例包括双(正丁基环戊二烯基)二氯化钛、双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆、双(环戊二烯基)氯化铪、双(茚基)二氯化锆、双(甲基环戊二烯基)二氯化钛、双(甲基环戊二烯基)二氯化锆、二茂钴、环戊二烯基三氯化钛、二茂铁、二氯二茂钪、异丙基(环戊二烯基-1-苄基(flourenyl))二氯化锆、二氯二茂钼、二茂镍、二氯二茂铌、二茂钨、二氯二茂钛、氢氯二茂锆、二氯二茂锆等。用茂金属催化剂制得的聚合物通常具有窄的分子量范围。例如茂金属催化的聚合物可以具有4以下的多分散性数值(M_w/M_n)、受控的短链支化分布、以及受控的全同立构规整度。

[0046] B. 纳米包含物添加剂

[0047] 如本文所使用,术语“纳米包含物添加剂”通常是指能够以纳米级尺寸的离散区域的形式分散在聚合物基体内的材料。例如,在拉伸之前,区域可以具有约1至约1000纳米,在一些实施方案中约5至约800纳米,在一些实施方案中约10至约500纳米,和在一些实施方案中约20至约200纳米的平均横截面尺寸。区域可以具有多种不同的形状,例如椭圆形、球形、圆柱形、板状、管状等。在一个实施方案中,例如,区域具有大致椭圆形形状。纳米包含物添加剂通常使用的量基于连续相聚烯烃基体的重量为热塑性组合物的约0.05wt.%至约20wt.%,在一些实施方案中约0.1wt.%至约10wt.%,和在一些实施方案中约0.5wt.%至约5wt.%。纳米包含物添加剂在整个热塑性组合物中的浓度同样地可以是热塑性组合物的约0.01wt.%至约15wt.%,在一些实施方案中约0.05wt.%至约10wt.%,和在一些实施方案中约0.3wt.%至约6wt.%。

[0048] 纳米包含物添加剂与聚烯烃在这样的情况下是部分不相容的,即在它可以基本上均匀地分布在聚烯烃基体中,但是呈离散区域的形式。这种部分不相容性可以以多种方式实现。在某些实施方案中,例如,纳米包含物添加剂可以具有与聚烯烃基体相容的非极性组分(例如,烯烃),并允许其均匀地分散在其中。然而,添加剂也可以包括与聚烯烃基体不相容的极性组分,从而允许其合并或隔离在离散区域中。这样的组分可以包括低或高分子量极性分子片段或嵌段、离子基团、带电的或不带电的极性区域,和/或极性分子基团。供选择地,添加剂可以是性质上完全非极性的,但是具有某些仍然允许离散区域形成的物理性质。例如,在某些实施方案中,纳米包含物添加剂可以是在一定温度以上与聚烯烃相容或能混溶的,但是在低于临界共溶温度的温度下相分离。以这种方式,纳米包含物添加剂可以与熔融相的聚烯烃形成稳定的共混物,但是随着温度的降低,连续相结晶和隔离,使得纳米包含物添加剂可以相分离、合并并形成独立的纳米级区域。

[0049] 只要可以形成期望的区域,则纳米包含物添加剂的具体状态或形式不是关键的。

例如,在一些实施方案中,纳米包含物添加剂在室温下(例如,25℃)可以是液体或半固体形式。这样的液体可以容易地分散在基体中以形成亚稳态的分散物,然后通过降低共混物的温度急冷以保持区域尺寸。这样的液体或半固体材料在40℃下测定的运动粘度通常为约0.7至约200厘沱(“cs”),在一些实施方案中约1至约100cs,和在一些实施方案中,约1.5至约80cs。适合的液体或半固体可以包括,例如硅酮、硅酮-聚醚共聚物、脂肪族聚酯、芳香族聚酯、亚烷基二醇(乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等)、链烷二醇(如1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇等)、氧化胺(如辛基二甲基氧化胺)、脂肪酸酯、脂肪酸酰胺(如油酸酰胺、芥酸酰胺、硬脂酰胺、乙撑双(硬脂酰胺)等)、矿物质和植物油等。一个特别适合的液体或半固体是聚醚多元醇,如可以商品名**Pluriol®** WI商购自BASF Corp.。

[0050] 在又一个实施方案中,纳米包含物添加剂是固体形式,其可以是无定形的、结晶或半结晶的。例如,纳米包含物添加剂的性质可以是聚合的,并且具有相对高的分子量以帮助改进热塑性组合物的熔体强度和稳定性。如以上所指出的,纳米包含物添加剂是与聚烯烃基体部分不相容的。这样的添加剂的一个实例是微晶聚烯烃蜡,其通常源自乙烯和/或C₃-C₁₀-1-烯烃,如源自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯和1-癸烯。微晶蜡通常具有相对低的熔融温度,例如约30℃至约150℃,在一些实施方案中约50℃至约140℃,和在一些实施方案中,约80℃至约130℃。在这样低的熔融温度下,当在熔融相下时,蜡可以与聚烯烃形成能混溶的共混物,但随着温度降低及聚合物结晶或固化,蜡将分离并合并形成独立的纳米级区域。

[0051] 聚合物纳米包含物添加剂的另一个实例是含有极性和非极性组分的官能化的聚烯烃。极性组分可以例如由一个或多个官能团提供,并且非极性组分可以由烯烃提供。纳米包含物添加剂的烯烃组分可以一般地由任意直链或支链 α -烯烃单体、源自烯烃单体的低聚物或聚合物(包括共聚物)形成,如以上所述的。纳米包含物添加剂的官能团可以是任何基团、分子链段和/或嵌段,其向分子提供极性组分并且与聚烯烃基体聚合物是不相容的。与聚烯烃不相容的分子链段和/或嵌段的实例可以包括丙烯酸酯、苯乙烯、聚酯、聚酰胺等。官能团可以具有离子性质并包括带电的金属离子。特别适合的官能团是马来酸酐、马来酸、富马酸、马来酰亚胺、马来酰肼、马来酸酐和二胺的反应产物、甲基纳迪克酸酐、二氯马来酸酐、马来酸酰胺等。马来酸酐改性的聚烯烃特别适用于本发明。这样的改性的聚烯烃通常通过将马来酸酐接枝到聚合物主链材料上形成。这样的马来酸化的聚烯烃以名称**Fusabond®**可得自E.I. du Pont de Nemours and Company,如P系列(化学改性的聚丙烯)、E系列(化学改性的聚乙烯)、C系列(化学改性的乙酸乙烯酯)、A系列(化学改性的丙烯酸酯共聚物或三元共聚物)或N系列(化学改性的乙烯-丙烯、乙烯-丙烯二烯单体(“EPDM”)或乙烯-辛烯)。供选择地,马来酸化的聚烯烃也可以名称**Polybond®**得自Chemtura Corp.,可以名称Eastman G系列得自Eastman Chemical Company,以及可以名称**Orevac®**得自Arkema。

[0052] 在某些实施方案中,聚合物纳米包含物添加剂还可以是反应性的。这样的反应性纳米包含物添加剂的一个实例是聚环氧化物,其平均含有至少两个环氧乙烷环每分子。不

希望受理论限制,认为这样的聚环氧化物分子可以经历与组合物的某些组分的反应(例如,链扩展、侧链支化、接枝、共聚物形成等),以在不显著降低玻璃化转变温度的情况下改善熔体强度。反应性添加剂还可以提供在聚烯烃和其它更大极性添加剂例如微米包含物添加剂之间的增容作用,并且可以改善分散的均匀性并减小微米包含物添加剂的尺寸。例如,如将在下文中更详细描述,本发明的某些实施方案可以使用聚酯作为微米包含物添加剂。在这样的实施方案中,反应性纳米包含物添加剂能够通过聚酯的羧基末端基团实现亲核开环反应(酯化)或通过羟基实现亲核开环反应(醚化)。可以同样发生噁唑啉副反应以形成酯酰胺部分。通过这样的反应,可以增加聚酯微米包含物添加剂的分子量以抵消在熔融过程中通常观察到的降解。本发明人已发现太多反应可以导致聚合物主链之间的交联。如果允许这样的交联进行到显著程度,所产生的聚合物共混物可以变脆并难以加工成具有期望强度和拉伸特性的材料。

[0053] 在这方面,本发明人已经发现具有相对低环氧官能的聚环氧化物可以是特别有效的,其可以通过其“环氧当量”定量。环氧当量反映含有一分子环氧基团的树脂量,并且其可以通过将改性剂的数均分子量除以分子中环氧基团的数量来计算。本发明的聚环氧化物通常具有约7,500至约250,000克每摩尔,在一些实施方案中约15,000至约150,000克每摩尔,和在一些实施方案中约20,000至100,000克每摩尔的数均分子量,多分散指数通常为2.5至7。聚环氧化物可以含有小于50,在一些实施方案中5至45,和在一些实施方案中15至40个环氧基团。反过来,环氧当量可以小于约15,000克每摩尔,在一些实施方案中约200至约10,000克每摩尔,和在一些实施方案中约500至约7,000克每摩尔。

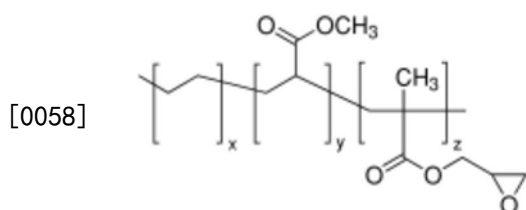
[0054] 聚环氧化物可以是直链或支链的均聚物或共聚物(例如,无规、接枝、嵌段等),其包含末端环氧基团、骨架环氧乙烷单元和/或环氧侧基。用于形成这样的聚环氧化物的单体可以有所不同。在一个具体的实施方案中,例如,聚环氧化物含有至少一种环氧官能的(甲基)丙烯酸单体组分。如本文所使用,术语“(甲基)丙烯酸”包括丙烯酸和甲基丙烯酸单体,以及其盐或酯,如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体。例如,适合的环氧官能的(甲基)丙烯酸单体可以包括但不限于含有1,2-环氧基团的那些,如丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。其它适合的环氧官能的单体包括烯丙基缩水甘油醚、乙基丙烯酸缩水甘油酯和衣康酸缩水甘油酯(glycidyl itaconate)。

[0055] 如上所述,聚环氧化物通常具有相对高的分子量,以使其不仅可以导致链扩展,还可以帮助实现期望的共混物形态。因此在2160克的载荷和190℃的温度下测定的产生的聚合物的熔体流动速率通常为约10至约200克/10分钟,在一些实施方案中约40至约150克/10分钟,和在一些实施方案中约60至约120克/10分钟。

[0056] 聚环氧化物通常还包括至少一种直链或支链 α -烯烃单体,如具有2至20个碳原子和优选地2至8个碳原子的那些。具体实例包括乙烯、丙烯、1-丁烯;3-甲基-1-丁烯;3,3-二甲基-1-丁烯;1-戊烯;具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-戊烯;具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-己烯;具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-庚烯;具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-辛烯;具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-壬烯;乙基、甲基或二甲基取代的1-癸烯;1-十二烯;和苯乙烯。特别期望的 α -烯烃共聚单体是乙烯和丙烯。另一种适合的单体可以包括非环氧官能的(甲基)丙烯酸单体。这样的(甲基)丙烯酸单体的实例可以包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙

酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸-2-乙基丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸甲基环己酯、丙烯酸环戊酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸-2-羟乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基丁酯、甲基丙烯酸甲基环己酯、甲基丙烯酸肉桂酯、甲基丙烯酸巴豆酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环戊酯、甲基丙烯酸-2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯等,以及其组合。

[0057] 在本发明的一个具体的期望的实施方案中,所述聚环氧化物是由环氧官能的(甲基)丙烯酸单体组分、 α -烯烃单体组分和非环氧官能的(甲基)丙烯酸单体组分形成的三元共聚物。例如,聚环氧化物可以是乙烯-甲基丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物,其具有以下结构:



[0059] 其中x、y和z为1或更大。

[0060] 环氧官能的单体可以使用多种已知技术形成聚合物。例如,含有极性官能团的单体可以接枝到聚合物主链上以形成接枝共聚物。这样的接枝技术在本领域是熟知的并描述于例如第5,179,164号美国专利中。在其它实施方案中,可以使用已知的自由基聚合技术,如高压反应、齐格勒-纳塔催化剂反应体系、单位点催化剂(例如,金属茂)反应体系等使含有环氧官能团的单体与单体共聚以形成嵌段或无规共聚物。

[0061] 可以选择一种或多种单体组分的相对部分以实现环氧反应性和熔体流动速率之间的平衡。更具体地,高环氧单体含量可以导致良好的反应性,但是太高的含量可以使熔体流动速率降低到这样的程度,使得聚环氧化物不利地影响聚合物共混物的熔体强度。因此,在大多数实施方案中,环氧官能的(甲基)丙烯酸单体(或多种单体)占共聚物的约1wt.%至约25wt.%,在一些实施方案中约2wt.%至约20wt.%,和在一些实施方案中约4wt.%至约15wt.%。一种或多种 α -烯烃单体可以同样地占共聚物的约55wt.%至约95wt.%,在一些实施方案中约60wt.%至约90wt.%,和在一些实施方案中约65wt.%至约85wt.%。当采用时,其它单体组分(例如,非环氧官能的(甲基)丙烯酸单体)可以占共聚物的约5wt.%至约35wt.%,在一些实施方案中约8wt.%至约30wt.%,和在一些实施方案中约10wt.%至约25wt.%。可以用于本发明的适合的聚环氧化物的一个具体实例以名称 **LOTADER®** AX8950或AX8900商购自Arkema。例如,**LOTADER®** AX8950具有70至100g/10min的熔体流动速率且具有7wt.%至11wt.%的甲基丙烯酸缩水甘油酯单体含量、13wt.%至17wt.%的丙烯酸甲酯单体含量和72wt.%至80wt.%的乙烯单体含量。另一种适合的聚环氧化物以名称 **ELVALOY®** PTW商购自DuPont,其为乙烯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的三元共聚物,并且具有12g/10min的熔体流动速率。

[0062] 除了控制用于形成聚环氧化物的单体的类型和相对含量以外,还控制总重量百分比以实现期望的益处。例如,如果改性水平太低,可能不能实现熔体强度和机械特性的期望的提高。然而,本发明人还发现如果改性水平太高,处理可以由于强的分子相互作用(例如,交联)和环氧官能团引起的物理网络形成而受限。因此,基于组合物中采用的聚烯烃的重量,聚环氧化物通常采用的量为约0.05wt.%至约10wt.%,在一些实施方案中约0.1wt.%至约8wt.%,在一些实施方案中约0.5wt.%至约5wt.%,和在一些实施方案中约1wt.%至约3wt.。基于组合物的总重量,聚环氧化物还可以占约0.05wt.%至约10wt.%,在一些实施方案中约0.05wt.%至约8wt.%,在一些实施方案中约0.1wt.%至约5wt.%,和在一些实施方案中约0.5wt.%至约3wt.。

[0063] 还可以在本发明中采用其它反应性纳米包含物添加剂,如噁唑啉官能化的聚合物、氰化物官能化的聚合物等。当采用时,这样的反应性纳米包含物添加剂可以在上述针对聚环氧化物的浓度内采用。在一个具体实施方案中,可以采用噁唑啉接枝的聚烯烃,其为使用含噁唑啉环的单体接枝的聚烯烃。噁唑啉可以包括2-噁唑啉,如2-乙基-2-噁唑啉(例如,2-异丙基-2-噁唑啉)、2-脂肪烷基-2-噁唑啉(例如,可获得自油酸、亚油酸、棕榈油酸、鳕油酸、芥酸和/或花生四烯酸的乙醇酰胺)及其组合。在另一个实施方案中,例如,噁唑啉可以选自蓖麻油酸噁唑啉马来酸酯、十一基-2-噁唑啉、大豆-2-噁唑啉、蓖麻-2-噁唑啉及其组合。在又一个实施方案中,噁唑啉选自2-异丙基-2-噁唑啉、2-异丙基-4,4-二甲基-2-噁唑啉及其组合。

[0064] 在本发明的某些实施方案中,多种纳米包含物添加剂可以组合使用。例如,第一纳米包含物添加剂(例如,聚环氧化物)可以区域的形式分散,所述区域具有的平均横截面尺寸为约50至约500纳米,在一些实施方案中为约60至约400纳米,和在一些实施方案中为约80至约300纳米。第二纳米包含物添加剂还可以比第一纳米包含物添加剂更小的区域的形式分散,如平均横截面尺寸为约1至约50纳米,在一些实施方案中约2至约45纳米,和在一些实施方案中约5至约40纳米的那些。当采用时,第一和/或第二纳米包含物添加剂通常基于连续相(基体聚合物)的重量占热塑性组合物的约0.05wt.%至约20wt.%,在一些实施方案中约0.1wt.%至约10wt.%,和在一些实施方案中约0.5wt.%至约5wt.。第一和/或第二纳米包含物添加剂在整个热塑性组合物中的浓度可以同样地为热塑性组合物的约0.01wt.%至约15wt.%,在一些实施方案中为约0.05wt.%至约10wt.%,和在一些实施方案中为约0.1wt.%至约8wt.。

[0065] 对于第二纳米包含物添加剂可选地可以使用纳米填料,其实例可以包括碳黑、碳纳米管、碳纳米纤维、纳米粘土、金属纳米颗粒、纳米二氧化硅、纳米氧化铝等。纳米粘土是特别适合的。术语“纳米粘土”一般是指粘土材料的纳米颗粒(天然存在的矿物质、有机改性的矿物质或合成纳米材料),其通常具有薄片结构。纳米粘土的实例包括,例如,蒙脱石(2:1层状蒙皂石粘土结构)、膨润土(主要由蒙脱石形成的层状硅酸铝)、高岭土(具有板状结构和经验式 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 的1:1铝硅酸盐)、埃洛石(具有管状结构和经验式 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 的1:1铝硅酸盐)等。适合的纳米粘土的实例是Cloisite®,其为蒙脱石纳米粘土并可商购自Southern Clay Products, Inc.。合成纳米粘土的其它实例包括但不限于混合金属氢氧化物纳米粘土、层状双氢氧化物纳米粘土(例如,海泡石(sepiocite))、锂皂石、水辉石、皂石、indonite等。

[0066] 如果期望,纳米粘土可以包含表面处理以帮助改进与基体聚合物(例如,聚酯)的相容性。表面处理可以是有机或无机的。在一个实施方案中,采用通过有机阳离子与粘土的反应获得的有机表面处理。适合的有机阳离子可以包括,例如,能够与粘土交换阳离子的有机季铵化合物,如二甲基双[氢化牛脂]氯化铵(2M2HT)、甲基苄基双[氢化牛脂]氯化铵(MB2HT)、氯化甲基三[氢化牛脂烷基](M3HT)等。市售有机纳米粘土的实例可以包括,例如,**Dellite® 43B**(Laviosa Chimica of Livorno,Italy),其为用二甲基苄基氢化牛脂铵盐改性的蒙脱石粘土。其它实例包括**Cloisite® 25A**和**Cloisite® 30B**(Southern Clay Products)和**Nanofil 919**(Süd Chemie)。如果期望,纳米填料可以与载体树脂共混以形成色母粒,其提高添加剂与组合物中的其它聚合物的相容性。特别适合的载体树脂包括,例如,聚酯(例如,聚乳酸、聚对苯二甲酸乙二醇酯等);聚烯烃(例如,乙烯聚合物、丙烯聚合物等);等等,如以上更详细地描述的。

[0067] 不管使用何种材料,通常选择纳米包含物添加剂具有一定的粘度(或熔体流动速率)以确保离散区域和所产生的孔可以被充分地保持。例如,如果纳米包含物添加剂的粘度太低(或熔体流动速率太高),则其倾向于不受控地流动和分散通过连续相。这导致难以维持并且还可能过早断裂的薄片状的、板状的区域或共连续相结构。相反地,如果粘度太高(或熔体流动速率太低),则其倾向于聚集在一起并形成非常大的椭圆形区域,其在共混期间是难以分散的。这可能导致纳米包含物添加剂在整个连续相中的不均匀分布。例如,聚烯烃的熔体流动速率与聚合物纳米包含物添加剂的熔体流动速率之比例如,可以为约0.2至约8,在一些实施方案中为约0.5至约6,和在一些实施方案中为约1至约5。在2160克的载荷和在熔融温度以上至少约40°C的温度(例如,在190°C)下根据ASTM D1238测定时,纳米包含物添加剂可以例如具有约0.1至约100克/10分钟,在一些实施方案中为约0.5至约50克/10分钟,和在一些实施方案中为约5至约15克/10分钟的熔体流动速率(以干基计)。在2160克的载荷和在熔融温度以上至少约40°C的温度(例如,在230°C)下根据ASTM D1238测定时,聚烯烃也可以具有约0.5至约80克/10分钟,在一些实施方案中为约1至约40克/10分钟,和在一些实施方案中为约5至约20克/10分钟的熔体流动速率(以干基计)。

[0068] C.微米包含物添加剂

[0069] 尽管不是必需的,但是本发明的组合物也可以使用微米包含物添加剂。如在本文中所用,术语“微米包含物添加剂”通常是指能够以微米级尺寸的离散区域的形式分散在聚合物基体内的任何材料。例如,在拉伸前,所述区域可具有约0.1 μm 至约25 μm 、在一些实施方案中约0.5 μm 至约20 μm ,和在一些实施方案中约1 μm 至约10 μm 的平均横截面尺寸。当使用时,本发明人发现当经受变形和拉伸应变(例如,拉伸)时,微米级和纳米级相区域能够以独特的方式相关作用以产生多孔网络。也就是说,认为由于由材料的不相容引起的应力集中,拉伸应变可以在微米级离散的相区域附近引起集中的局部剪切区和/或应力密集区(例如正应力)。这些剪切和/或应力密集区引起在邻近微米级区域的聚烯烃基体中的一些初始剥离。然而,显著地,在纳米级离散的相区域附近产生的局部剪切区和/或应力密集区可以与微米级区重叠以引起在聚合物基体中发生甚至进一步的剥离,从而在纳米级区域和/或微米级区域附近产生大量的纳米孔。

[0070] 微米包含物添加剂的具体性质不是关键的,并且可以包括液体、半固体或固体(例

如,无定形的、结晶的或半结晶的)。在某些实施方案中,微米包含物添加剂在性质上是聚合的并具有相对高的分子量,以帮助改善热塑性组合物的熔体强度和稳定性。通常,所述微米包含物添加剂聚合物一般不可与基体聚合物相容。以这种方式,添加剂可以作为离散的相区域在基体聚合物的连续相内更好地分散。离散区域能够吸收由外力产生的能量,这增加了所得到的材料的整体韧度和强度。所述区域可具有多种不同形状,如椭圆形、球形、圆柱形、板状、管状等。在一个实施方案中,例如,所述区域具有大致椭圆形的形状。各区域的物理尺寸通常足够小以使当施加外部应力时穿过聚合物材料的裂纹传播最小化,但是足够大以引发微观塑性变形并且允许在颗粒包含物处和周围出现剪切区。

[0071] 微米包含物添加剂可以具有一定的熔体流动速率(或粘度)以确保离散区域和所产生的孔可以被充分地维持。例如,如果添加剂的熔体流动速率太高,则其倾向于不受控地流动和分散通过连续相。这导致难以维持并且还可能过早断裂的薄片状的、板状的区域或共连续相结构。相反地,如果添加剂的熔体流动速率太低,则其倾向于聚集在一起并形成非常大的椭圆形区域,其在共混期间是难以分散的。这可能导致添加剂在整个连续相中的不均匀分布。就这一点而言,本发明人已发现微米包含物添加剂的熔体流动速率与基体聚合物的熔体流动速率之比通常为约0.5至约10,在一些实施方案中为约1至约8,和在一些实施方案中为约2至约6。在2160克的载荷和在熔融温度以上至少约40℃的温度(例如,在210℃)下测定时,微米包含物添加剂可以例如具有约5至约200克/10分钟,在一些实施方案中为约20至约150克/10分钟,和在一些实施方案中为约40至约100克/10分钟的熔体流动速率。

[0072] 除了以上所述的性能以外,也可选择微米包含物添加剂的机械特性,以实现所期望的多孔网络。例如,施加外力,可以在离散相区域处和周围产生应力集中(例如包括正应力或剪切应力)和剪切和/或塑性屈服区,这是因为由添加剂和基体聚合物的弹性模量的差异所引起的应力集中。较大的应力集中促进了在区域处更加集中的局部塑性流动,这使得当给予应力时所述区域能够变得明显伸长。这些伸长的区域可以允许所述组合物呈现出更加柔韧和柔软的特征。为了增强所述应力集中,可将微米包含物添加剂选成具有与聚烯烃基体比较相对高的杨氏弹性模量。例如,添加剂的弹性模量与聚烯烃基体的弹性模量之比通常为约1至约250,在一些实施方案中为约2至约100,和在一些实施方案中为约2至约50。微米包含物添加剂的弹性模量例如可以为约200至约3,500兆帕(MPa),在一些实施方案中为约300至约2,000MPa,和在一些实施方案中为约400至约1,500MPa。相反地,聚烯烃的弹性模量例如可以为约100至约1,500MPa,和在一些实施方案中为约200至约1000MPa。供选择地,微米包含物添加剂的弹性模量可以低于聚烯烃基体的弹性模量。弹性模量可以例如为约10至约100MPa,以及可选地为约20MPa至约80MPa。

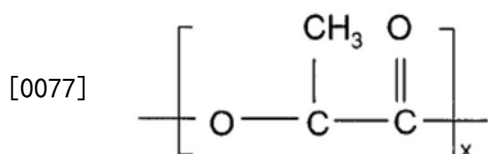
[0073] 虽然可以采用具有以上所示性能的很多种微米包含物添加剂,但是这样的添加剂的特别适合的实例可以包括苯乙烯共聚物(例如,苯乙烯-丁二烯-苯乙烯、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯等);含氟聚合物,如聚氯乙烯(PVC)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚三氟氯乙烯(PCTFE)等;聚乙烯醇;聚乙酸乙烯酯、聚酯,如脂肪族聚酯,如聚己酸内酯、聚酰胺酯、聚乳酸(PLA)及其共聚物、聚乙醇酸、聚碳酸亚烷基酯(例如,聚碳酸亚乙酯)、聚-3-羟基丁酸酯(PHB)、聚-3-羟基戊酸酯(PHV)、3-羟基丁酸酯与4-羟基丁酸酯的共聚物、3-羟基丁酸酯与3-羟基戊酸酯的共聚物(PHBV)、3-羟基丁酸酯与3-羟基己酸酯的共聚物、3-羟基丁酸酯与3-羟基辛酸酯的共聚物、3-羟基丁酸酯与

3-羟癸基酸酯的共聚物、3-羟基丁酸酯与3-羟基十八烷酸酯的共聚物和基于琥珀酸酯的脂族聚合物(例如,聚琥珀酸亚丁酯、聚琥珀酸己二酸亚丁酯、聚琥珀酸亚乙酯等);脂族-芳香族共聚酯(例如,聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯、聚己二酸对苯二甲酸乙二醇酯、聚己二酸间苯二甲酸乙二醇酯、聚己二酸间苯二甲酸丁二醇酯等);芳香族聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等);等等。

[0074] 特别合适的是通常性质为刚性以达到其具有相对高的玻璃化转变温度的程度的微米包含物添加剂。例如,玻璃化转变温度(“ T_g ”)可为约0℃或更高,在一些实施方案中为约5℃至约100℃,在一些实施方案中为约30℃至约80℃,在一些实施方案中为约50℃至约75℃。玻璃化转变温度可以根据ASTM E1640-09通过动态力学分析来测定。

[0075] 一种特别适合的刚性聚酯是聚乳酸,其通常可源自乳酸的任意同分异构体的单体单元,如左旋乳酸(“L-乳酸”)、右旋乳酸(“D-乳酸”)、内消旋乳酸(meso-lactic acid)或其混合物。单体单元也可以由乳酸的任意同分异构体的酸酐,包括左旋丙交酯、右旋丙交酯、内消旋丙交酯(meso-lactide)或其混合物形成。这样的乳酸和/或丙交酯的环状二聚体也可以被采用。任意已知的聚合方法,如缩聚或开环聚合,均可以用来聚合乳酸。少量的扩链剂(例如,二异氰酸酯化合物、环氧化合物或者酸酐)可以被采用。聚乳酸可以是均聚物或者共聚物,如含有源自L-乳酸的单体单元和源自D-乳酸的单体单元的。虽然不要求,源自L-乳酸的单体单元和源自D-乳酸的单体单元中之一的含量比率优选为约85摩尔%或者更高,在一些实施方案中为约90摩尔%或者更高,和在一些实施方案中为约95摩尔%或者更高。多种聚乳酸可以以任意百分比共混,其中每种均具有不同的源自L-乳酸的单体单元与源自D-乳酸的单体单元之比。当然,聚乳酸也可以与其它类型的聚合物(例如,聚烯烃、聚酯等)共混。

[0076] 在一个特别的实施方案中,聚乳酸具有以下通式结构:



[0078] 本发明中可使用的适合的聚乳酸聚合物的一个具体实例可商购自德国Krailling的Biomer, Inc., 名称为BIOMER™ L9000。其它适合的聚乳酸聚合物可商购自Minnesota的Minnetonka的Natureworks LLC, (NATUREWORKS®) 或者Mitsui Chemical (LACEA™)。还有其它适合的聚乳酸被描述于第4,797,468号、第5,470,944号、第5,770,682号、第5,821,327号、第5,880,254号和第6,326,458号美国专利中,在此出于所有目的将其全部引入本文作为参考。

[0079] 聚乳酸通常具有约40,000至约180,000克每摩尔,在一些实施方案中为约50,000至约160,000克每摩尔,和在一些实施方案中为约80,000至约120,000克每摩尔的数均分子量(“ M_n ”)。同样,所述聚合物还通常具有约80,000至约250,000克每摩尔,在一些实施方案中为约100,000至约200,000克每摩尔,和在一些实施方案中为约110,000至约160,000克每摩尔的重均分子量(“ M_w ”)。重均分子量与数均分子量之比(“ M_w/M_n ”),即“多分散性指数”也是相对低的。例如,多分散性指数通常为约1.0至约3.0,在一些实施方案中为约1.1至约2.0,和在一些实施方案中为约1.2至约1.8。重均和数均分子量可以通过本领域技术人员已

知的方法测定。

[0080] 一些类型的净聚酯(例如,聚乳酸)可以从周围环境中吸收水,使得其具有以起始聚乳酸的干重计约每百万分之500至600份(“ppm”),或者甚至更高的水分含量。水分含量可以用本领域已知的多种方式测定,如根据ASTM D 7191-05,例如下面所描述的。因为在熔融加工期间水的存在可以使聚酯经水解降解并降低其分子量,所以有时候在共混之前希望干燥聚酯。在大多数的实施方案中,例如,希望在与微米包含物添加剂共混之前,可再生的聚酯具有约每百万分之300份(“ppm”)或更低,在一些实施方案中为约200ppm或者更低,在一些实施方案中为约1至约100ppm的水分含量。聚酯的干燥可以例如在约50℃至约100℃,和在一些实施方案中为约70℃至约80℃的温度下发生。

[0081] 无论采用何种材料,选择热塑性组合物中的微米包含物添加剂的相对百分率,以在不显著影响所产生的组合物的情况下获得所期望的性能。例如,基于在组合物中所使用的聚烯烃基体的重量,微米包含物添加剂通常的用量为热塑性组合物的约1wt.%至约30wt.%,在一些实施方案中为约2wt.%至约25wt.%,和在一些实施方案中为约5wt.%至约20wt.%.在整个热塑性组合物中的微米包含物添加剂的浓度同样可以占约0.1wt.%至约30wt.%,在一些实施方案中占约0.5wt.%至约25wt.%,和在一些实施方案中占约1wt.%至约20wt.%。

[0082] D. 其它组分

[0083] 为各种原因,可在组合物中使用多种不同的成分。例如,在一个具体的实施方案中,可在热塑性组合物中使用界面改性剂以帮助降低纳米包含物添加剂和/或微米包含物添加剂与聚烯烃基体之间的摩擦和连通程度,并因此增强剥离的程度和均匀性。以这种方式,孔可以更加均匀的方式分布在整個组合物中。改性剂可以在室温(例如25℃)下呈液体或半固体形式,以使得该改性剂具有相对低的粘度,以允许其更容易被结合到热塑性组合物中并容易转移至聚合物表面。通过降低聚烯烃基体和添加剂的界面处的物理力,认为改性剂的低粘度、疏水性质可帮助促进剥离。如本文中所使用的,术语“疏水的”通常是指具有约40°或更大,且在一些情况下约60°或更大的空气中水的接触角的材料。相反,术语“亲水的”通常是指具有小于约40°的空气中水的接触角的材料。用于测量接触角的一种适合的测试是ASTM D5725-99(2008)。

[0084] 尽管不是必需的,但是界面改性剂可以特别适用于使用了微米包含物添加剂且纳米包含物添加剂是固体(例如,聚合物材料)的实施方案。适合的疏水性、低粘度的界面改性剂可以包括,例如以上提及的液体和/或半固体。一种特别适合的界面改性剂是聚醚多元醇,例如可以以商品名**PLURIOL®** WI商购自BASF Corp。另一种适合的改性剂是部分可再生酯,例如可以以商品名**HALLGREEN®** IM商购自Hallstar。

[0085] 当使用时,界面改性剂基于连续相聚烯烃基体的重量可占热塑性组合物的约0.1wt.%至约20wt.%,在一些实施方案中约0.5wt.%至约15wt.%,以及在一些实施方案中约1wt.%至约10wt.%.同样地,界面改性剂在整个热塑性组合物中的浓度可以占约0.05wt.%至约20wt.%,在一些实施方案中占约0.1wt.%至约15wt.%,以及在一些实施方案中占约0.5wt.%至约10wt.%.当按照上述量时,界面改性剂具有这样的特性,即该特性能够使其容易转移至聚合物的界面表面并且在不扰乱热塑性组合物的整体熔融特性的情况下促进剥离。例如,热塑性组合物的熔体流动速率也可以与聚烯烃基体的熔体流动速率

相似。例如,在2160克的载荷和190℃下根据ASTM D1238测得的组合物的熔体流动速率(以干基计)可以为约0.1至约250克/10分钟,在一些实施方案中为约0.5至约200克/10分钟,和在一些实施方案中为约5至约150克/10分钟。

[0086] 也可使用增容剂以改善区域与基体之间的界面黏附并降低区域与基体之间的界面张力,从而允许在混合过程中形成较小的区域。合适的增容剂的实例例如可以包括用环氧基树脂或顺丁烯二酸酐化学根官能化的共聚物。顺丁烯二酸酐增容剂的实例是马来酸酐接枝聚丙烯,其可以以商品名Orevac™18750和Orevac™ CA 100商购自Arkema。当被使用时,基于连续相聚烯烃基体的重量,增容剂可占热塑性组合物的约0.05wt.%至约10wt.%,在一些实施方案中约0.1wt.%至约8wt.%,以及在一些实施方案中约0.5wt.%至约5wt.%。

[0087] 也可在热塑性组合物中使用的其它适合的材料,如催化剂、抗氧化剂、稳定剂、表面活性剂、蜡、固体溶剂、成核剂、微粒、纳米填料和加入以增强热塑性组合物的加工性能和机械性能的材料。然而,本发明的一个有益方面是可在不需要各种传统添加剂如发泡剂(例如含氯氟烃、氢氯氟烃、烃、二氧化碳、超临界二氧化碳、氮气等)和引发孔的无机氧化物填料(例如碳酸钙)的情况下提供出良好的性能。事实上,热塑性组合物通常可以是不含发泡剂和/或引发孔的无机氧化物填料的。例如,这样的发泡剂和/或填料在热塑性组合物中存在的量可以为不多于约1wt.%,在一些实施方案中为不多于约0.5wt.%,以及在一些实施方案中为约0.001wt.%至约0.2wt.。进一步地,由于最终组合物的如在下文中更详细描述地应力发白性能,所述最终组合物可以在无需传统颜料如二氧化钛的情况下获得不透明颜色(例如白色)。例如,在某些实施方案中,颜料可以以热塑性组合物的不多于约1wt.%,在一些实施方案中不多于约0.5wt.%,以及在一些实施方案中为约0.001wt.%至约0.2wt.%的量存在。

[0088] II. 聚烯烃材料

[0089] 本发明的聚烯烃材料通常可以由拉伸热塑性组合物形成。为了形成初始热塑性组合物,通常采用多种已知技术中的任意一种将组分共混在一起。例如,在一个实施方案中,组分可以被单独提供或组合提供。例如,组分可首先被干混在一起以形成基本均匀的干燥混合物,并且它们也可被同时或陆续供给至分散混合材料的熔融加工装置内。可使用分批次的和/或连续的熔融加工技术。例如,可利用混合机/捏合机、班布里混合机、法劳连续混合机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、滚碎机等来共混和熔融处理这些材料。特别适合的熔融加工装置可以是共旋转双螺杆挤出机(例如可从新泽西州拉姆齐城的Werner & Pfleiderer公司获得的ZSK-30挤出机或从英国Stone的Thermo Electron公司获得的Thermo Prism™ USALAB 16挤出机)。这样的挤出机可包括进料口和通风口并提供高强度分布和分散的混合。例如,组分可被供给至该双螺杆挤出机的相同或不同的进料口并熔融混合以形成基本均匀的熔融混合物。如果需要,其它添加剂也可被注入到该聚合物熔体中和/或在沿挤出机长度的不同位置处被单独供给至该挤出机中。

[0090] 无论选用何种具体加工技术,所产生的熔融共混组合物通常包含纳米包含物添加剂的纳米级区域且可选地包含微米包含物添加剂的微米级区域。可控制剪变/压力程度和热量来确保充分分散,但不会高到不利地降低区域尺寸以使得它们不能实现期望性能的程度。例如,共混通常在约180℃至约300℃,在一些实施方案中为约185℃至约250℃,在一些

实施方案中为约190℃至约240℃的温度下进行。同样,在熔融加工过程中的表观剪切速率的范围为从约10秒⁻¹至约3000秒⁻¹,在一些实施方案中为50秒⁻¹至约2000秒⁻¹,以及在一些实施方案中为100秒⁻¹至约1200秒⁻¹。表观剪切速率可以等于 $4Q/\pi R^3$,其中,Q是聚合物熔体的体积流动速率(“m³/s”),且R为熔融聚合物所流动经过的毛细管(例如挤出机冲模)的半径(“m”)。当然,也可控制其它变量,如与生产速率成反比的在熔融加工过程中的停留时间,以获得期望程度的均质性。

[0091] 为了获得期望的剪切条件(例如速率、停留时间、剪切率、熔融加工温度等),挤出机螺杆的速率可在一定范围内选择。通常,由于额外的机械能输入该系统中,随着螺杆速率的增加,可观察到产品温度的增加。例如,螺杆速率可以是约50至约600转每分钟(“rpm”),在一些实施方案中为约70至约500rpm,以及在一些实施方案中为约100至约300rpm。这可在不负面影响最终区域尺寸的情况下产生分散纳米包含物添加剂的足够高的温度。熔体剪切速率,以及还有添加剂被分散的程度也可通过在挤出机的混合部中应用一个或多个分布式和/或分散式混合元件来得到增加。用于单螺杆挤出机的适合的分布式混合机例如可包括Saxon混合机、Dulmage混合机、Cavity Transfer混合机等。同样,适合的分散式混合机可包括Blister ring混合机、Leroy/Maddock混合机、CRD混合机等。如在本领域内公知的那样,可通过在料筒中使用导致聚合物熔体弯曲和再取向的销钉来进一步改善所述混合,例如在Buss Kneader挤出机、Cavity Transfer混合机和Vortex Intermeshing Pin (VIP) 混合机中所使用的那些。

[0092] 不考虑组合物形成的具体方式,可以在纵向(例如,机器方向)、横向(例如,机器方向横向)等,以及其组合上拉伸所述组合物,以形成多孔网络。如果需要,可以在组合物形成时同轴拉伸所述组合物以形成膜、纤维等。供选择地,可以在组合物形成膜、纤维等之后,在层压至任意可选的材料之前和/或之后将组合物在其固态下拉伸。所谓“固态”拉伸,通常是指组合物被保持在聚烯烃基体聚合物的熔融温度以下的温度。尤其地,这有助于确保聚合物链不改变到多孔网络变得不稳定的程度。例如,组合物可以在温度为约-50℃至约150℃,在一些实施方案中为约-40℃至约140℃,在一些实施方案中为约-20℃至约100℃,和在一些实施方案中约0℃至约50℃的温度下拉伸。在某些情况下,拉伸温度可以可选地为在具有最高的玻璃化转变温度的组分(例如,微米包含物添加剂)的玻璃化转变温度以下至少约10℃,在一些实施方案中,以下至少约20℃,和在一些实施方案中,以下至少约30℃。在这样的实施方案中,可以在约0℃至约50℃,在一些实施方案中为约15℃至约40℃,和在一些实施方案中为约20℃至约30℃的温度下拉伸所述组合物。

[0093] 为了进行期望的拉伸,热塑性组合物可以形成前体形状,拉伸,之后转化成期望的材料(例如,膜、纤维、模塑制品等)。在一个实施方案中,前体形状可以是厚度为约1至约5000微米,在一些实施方案中约2至约4000微米,在一些实施方案中约5至约2500微米,和在一些实施方案中约10至约500微米的膜。作为形成前体形状的供选择的方案,热塑性组合物还可以当其成形为聚烯烃材料的期望的形式时被原位拉伸。在一个实施方案中,例如,热塑性组合物可以当其形成膜或纤维时被拉伸。

[0094] 无论如何,可以使用各种拉伸技术,例如抽吸(如,纤维拉伸单元)、拉伸架拉伸、双轴拉伸、多轴拉伸、轮廓拉伸(profile drawing)、真空拉伸等。在一个实施方案中,例如,组合物用机器方向定向器(“MDO”)拉伸,如可以商购自Rhode Island的Providence的

Marshall and Willams, Co.。MDO单元通常具有多个拉伸辊(例如,5至8个),其在机器方向上渐进地拉伸和使膜变薄。组合物可以在单个或多个独立的拉伸操作中拉伸。应注意,MDO装置中的一些辊可以不以逐渐更高的速度运行。为了以上述方式拉伸组合物,通常期望MDO的辊是未经加热的。然而,如果期望,一根或多根辊可以加热至轻微的程度以促进拉伸过程,只要组合物的温度保持在上述范围以下即可。

[0095] 拉伸的程度部分取决于被拉伸的材料(例如,纤维、膜等)的性质。组合物通常(例如,在机器方向上)被拉伸到约1.1至约3.5,在一些实施方案中约1.2至约3.0,和在一些实施方案中约1.3至约2.5的拉伸比。拉伸比可以通过用拉伸的材料的长度除以其在拉伸之前的长度来测定。拉伸速率也可以不同以帮助实现期望的特性,如约5%至约1500%每分钟变形,在一些实施方案中约20%至约1000%每分钟变形,和在一些实施方案中约25%至约850%每分钟变形。尽管组合物通常在不施加外部热(例如,加热的辊)的情况下被拉伸,但是可选地可以使用这样的热以改善加工性能、降低拉力、提高拉伸速率并改善纤维均匀性。

[0096] 采用上述方式的机械拉伸可以导致具有“纳米级”横截面尺寸的孔(纳米孔)的形成,如约800纳米或更小,在一些实施方案中约5至约700纳米,和在一些实施方案中约10至约500纳米。纳米孔还可以具有约100至约5000纳米,在一些实施方案中约50至约2000纳米,和在一些实施方案中约100至约1000纳米的平均轴向尺寸(例如,长度)。在拉伸过程中还可以形成微米孔,所述微米孔具有约0.2微米或更大,在一些实施方案中约0.5微米或更大,和在一些实施方案中约0.5微米至约5微米的平均横截面尺寸。在某些情况下,微米孔和/或纳米孔的轴向尺寸可以比横截面尺寸更大,以使长径比(轴向尺寸与横截面尺寸之比)为约1至约30,在一些实施方案中约1.1至约15,和在一些实施方案中约1.2至约5。例如,微米孔的轴向尺寸可以为1微米或更大,在一些实施方案中约1.5微米或更大,和在一些实施方案中约2至约30微米。

[0097] 不考虑孔的具体尺寸,本发明人已经发现孔(例如,纳米孔、微米孔、或二者)可以基本均质的方式在整个材料中分布。例如,孔可以分布在列中,所述列在通常与施加应力的方向垂直的方向上定向。这些列可以一般地在横过材料的宽度上彼此平行。不旨在被理论限制,认为这样的均质分布的多孔网络的存在可以导致高耐热性以及良好的机械特性(例如,在载荷和冲击强度下的能量消散)。这与用于产生孔的常规技术完全相反,所述常规技术涉及发泡剂的使用,其倾向于产生不受控的孔分布和差的机械特性。

[0098] 除了形成多孔网络以外,拉伸还可以显著增加某些离散区域的轴向尺寸,以使其具有一般地线性的、细长的形状。例如,细长的微米级区域可以具有比拉伸前的区域的轴向尺寸大约10%或更多,在一些实施方案中约20%至约500%和在一些实施方案中约50%至约250%的平均轴向尺寸。拉伸后的轴向尺寸(例如,长度)例如可以为约1 μ m至约400 μ m,在一些实施方案中为约5 μ m至约200 μ m,和在一些实施方案中为约10 μ m至约150 μ m。所述微米级区域也可以相对薄并因此具有小的横截面尺寸,例如,约0.02至约20微米,在一些实施方案中为约0.1至约10微米,和在一些实施方案中为0.4至约5微米。这可以导致区域的长径比(轴向尺寸与垂直于轴向尺寸的尺寸之比)为约2至约150,在一些实施方案中为约3至约100,和在一些实施方案中为约4至约50。由于纳米级区域的小的尺寸,其通常不是以与微米级区域相同的方式伸长。因此,纳米级区域可以保持平均轴向尺寸(例如长度)为约1至约1000纳米,在一些实施方案中约5至约800纳米,在一些实施方案中约10至约500纳米,和在

一些实施方案中约20至约200纳米。

[0099] III. 制品

[0100] 由于其独特和有益的特性,所产生的本发明的聚烯烃材料很好地适用于多种不同类型的制品中,如吸收性制品、包装膜、屏障膜、医疗产品(例如,手术衣、手术单、面罩、盖头、手术帽、鞋套、灭菌包、保温毯、电热垫等)等等。例如,聚烯烃材料可以加入能够吸收水或其它流体的“吸收性制品”中。一些吸收性制品的实例包括但不限于,个人护理吸收性制品,如尿布、训练裤、吸收性内裤、失禁制品、女性卫生产品(如卫生巾)、泳衣、婴儿揩巾、手套揩巾等等;医用吸收性制品,如手术衣、开窗术材料、衬垫、床垫、绷带、吸收性帘和医用揩巾;食品用揩巾;服装制品;小袋等等。适用于形成这样的制品的材料和方法对于本领域技术人员而言是熟知的。吸收性制品例如通常包括基本上液体不可渗透层(如外罩)、液体可渗透层(如身体侧内衬、涌流层等)和吸收芯。在一个实施方案中,例如,聚烯烃材料可以是纤维材料的形式(例如,无纺纤网)并用来形成吸收性制品的外罩。如果期望,可将无纺纤网层压至或者蒸汽可渗透或者蒸汽不可渗透的液体不可渗透膜。聚烯烃材料可以同样地为用于吸收性制品的膜的形式,如外罩的液体不可渗透膜,其或者是蒸汽可渗透的,或者是蒸汽不可渗透的。

[0101] 就这一点而言,现将更详细地描述可以使用本发明的聚烯烃材料的吸收性制品的一个具体实施方案。例如,吸收性制品可以包括主体部分,所述主体部分含有顶片、外罩或底片、位于底片和顶片之间的吸收芯和从主体部分的每个纵向侧延伸出的一对翼片。顶片限定了吸收性制品面向身体的表面。吸收芯是从吸收性制品的外周向内放置的,并且包括邻近顶片放置的面向身体的侧面和邻近底片放置的面向服装的表面。在本发明的一个具体的实施方案中,底片是由本发明的聚烯烃材料形成的膜,并且通常是液体不可渗透的并且可选地为蒸汽可渗透的。用于形成底片的膜也可以被层压至一个或多个如本文以上所描述的无纺纤网面衬。

[0102] 顶片一般被设计成接触使用者的身体并且是液体可渗透的。顶片可以如此地包住该吸收芯,以使其完全包住吸收性制品。供选择地,顶片和底片可以延伸越过吸收芯并且是采用已知技术完全地或者部分地在外周上连接在一起。通常,顶片和底片是通过粘合剂粘合、超声粘合或者本领域中已知的任意其它适合的连接方法连接的。顶片是卫生的、外观洁净的并且有些不透明,以便隐藏所收集在吸收芯内并由吸收芯吸收的身体排泄物。顶片进一步显示出优良的透过和再润湿特性,这使身体排泄物能够迅速地穿透顶片至吸收芯,但不允许体液经顶片流回穿戴者的皮肤。例如,可用于顶片的一些适合的材料包括无纺材料、穿孔热塑性膜或其组合。可以使用由聚酯、聚乙烯、聚丙烯、双组分纤维、尼龙、人造丝等纤维制备的无纺织物。例如,白色均匀纺粘材料是特别期望的,因为该颜色显示了好的隐藏通过它的月经的掩蔽特性。授予Datta等人的第4,801,494号美国专利,和授予Sukiennik等人的第4,908,026号美国专利教导了可用在本发明中的各种不同的其它覆盖材料。

[0103] 顶片也可以含有穿透而成的多个开孔,以使体液更容易穿过以进入吸收芯。开孔可以在整个顶片上随机地或均匀地设置的,或者它们可以仅位于沿吸收性制品的纵轴线设置的窄的纵向带或条中。开孔允许体液迅速向下渗入吸收芯。可以改变开孔的尺寸、形状、直径和数目以符合人的具体的需求。

[0104] 吸收性制品还可包括位于顶片和底片之间的吸收芯。吸收芯可以由单个吸收性构

件或者含有独立的吸收性构件的复合材料形成。然而,应当理解,本发明中可以使用任何数目的吸收性构件。例如,在一个实施方案中,吸收芯可以包括位于顶片和转移延迟件之间的瞬吸导流件。瞬吸导流件可以由能够在z向上迅速转移被传送至顶片的体液的材料制成。瞬吸导流件一般可以具有所期望的任意形状和/或尺寸。在一个实施方案中,瞬吸导流件具有矩形形状,其长度等于或者小于吸收性制品的总长度,且宽度小于吸收性制品的宽度。例如,可以采用约150mm至约300mm的长度和约10mm至约60mm的宽度。

[0105] 各种不同的材料中的任意一种都可以用于瞬吸导流件,以实现上述功能。所述材料可以是合成材料、纤维素材料或者合成材料和纤维素材料的组合。例如,气流成网纤维素薄纸可适合在瞬吸导流件中使用。气流成网纤维素薄纸可具有约10克每平方米(gsm)至约300gsm,以及在一些实施方案中约100gsm至约250gsm的基重。在一个实施方案中,气流成网纤维素薄纸的基重为约200gsm。气流成网薄纸可以由硬木和/或软木纤维形成。气流成网薄纸具有细的孔结构并提供了优异的芯吸能力,特别是对于月经。

[0106] 如果希望,转移延迟件可以竖直放置于瞬吸导流件下方。转移延迟件可以含有与其它吸收性构件相比较不亲水的材料,并且一般可以表征为基本上疏水的。例如,转移延迟件可以由相对疏水的材料,如聚丙烯、聚乙烯、聚酯等构成的,并且也可以是由这些材料的共混物构成的无纺纤维纤网。适用于转移延迟件的材料的一个实例是由聚丙烯、多叶形纤维构成的纺粘纤网。适合的转移延迟件材料的其它实例包括由聚丙烯纤维构成的纺粘纤网,所述聚丙烯纤维的横截面形状可以是圆形、三叶形或者多叶形并且结构可以是中空或者实心的。通常地,纤网在约3%至约30%的纤网面积上是例如通过热粘合被粘合的。可以用于转移延迟件的适合材料的其它实例描述于Meyer等人的第4,798,603号美国专利和Serbiak等人的第5,248,309号美国专利中。为了调节本发明的性能,转移延迟件也可以用选择量的表面活性剂处理,以增加其初始润湿性。

[0107] 转移延迟件一般可以具有任意尺寸,如约150mm至约300mm的长度。通常地,转移延迟件的长度约等于吸收性制品的长度。转移延迟件在宽度上也可以等于瞬吸导流件,但是通常更宽。例如,转移延迟件的宽度可以为约50mm至约75mm,特别是约48mm。转移延迟件的基重通常小于其它吸收性构件的基重。例如,转移延迟件的基重通常小于约150克每平方米(gsm),以及在一些实施方案中为约10gsm至约100gsm。在一个具体实施方案中,转移延迟件由基重为约30gsm的纺粘纤网形成。

[0108] 除以上提及的构件以外,吸收芯还可以包括复合吸收性构件,如同成形材料。在这种情形下,流体可以从转移延迟件被芯吸入复合吸收性构件。复合吸收性构件可以与瞬吸导流件和/或转移延迟件分开形成或者可以与它们同时形成。在一个实施方案中,例如,复合吸收性构件可以在转移延迟件或者瞬吸导流件上形成,转移延迟件或者瞬吸导流件在以上描述的同成形工艺期间充当载体。

[0109] 聚烯烃材料还可以用于多种其它类型的制品。非限定性实例包括例如,用于制冷装置的保温材料(例如,冰箱、冷冻机、自动贩卖机等);汽车部件(例如,前座和后座、头靠、扶手、车门、后窗台板/杂物箱、方向盘和内部装饰、仪表盘等);建筑面板和型材(例如,屋顶、墙洞、地板等);服装(例如,外套、衬衫、裤子、手套、围裙、工作服、鞋、靴子、头饰、鞋垫等);家具和寝具(例如,睡袋、被子等);流体储存/转移系统(例如,用于液体/气体烃、液氮、氧、氢或原油的管子或油轮);极端环境(例如,水下或太空中);餐饮产品(例如,杯子、杯架、

盘子等);容器和瓶子;等等。聚烯烃材料还可以用于“服装”,其通常旨在包括成型以贴合身体的部分的任何制品。这样的制品的实例包括但不限于,服装(例如,衬衫、裤子、牛仔褲、休闲褲、裙子、外套、运动服、运动装、有氧运动装和运动服装、泳装、自行车服或短褲、泳衣/游泳衣、赛车服、潜水服、紧身衣等)、鞋袜(例如,鞋、袜子、靴子等)、防护服(例如,消防衣)、服装配件(例如,皮带、文胸带、侧幅、手套、针织品、裹腿、矫形架)、内衣(例如,内裤、T恤等)、紧身服装、垂褶服装(例如,短裙缠腰布、宽外袍、斗篷、宽大外衣、披肩等)等等。

[0110] 聚烯烃材料可以在任何特定应用中用于多种制品。例如,当考虑汽车应用时,聚烯烃材料可以用于纤维制品或用作固体模型。以举例的方式,聚烯烃材料的纤维可以有益地用于这样的制品中,所述制品可以提高车辆的舒适度和/或美感(例如,遮阳板的覆盖物和/或衬套(padding),扬声器外壳和覆盖物,座套,密封滑动助剂和座套的背衬,地毯和地毯加固,包括地毯底布、汽车脚垫和汽车脚垫的背衬,安全带的覆盖物和安全带锚座,行李箱地板覆盖物和衬垫,行李架隔板,顶蓬贴面和背衬,装潢背衬、一般装饰织物等),可以提供一般的隔温和/或隔音的材料(例如,柱填充、门饰板垫、引擎盖衬垫、一般的隔音和保温材料、消声器包裹物、车身零件、窗户、大厅屋顶和天窗、轮胎加固件等),和过滤/发动机材料(例如,燃料滤清器、机油滤清器、电池隔板、空调滤清器、隧道传输材料、燃料罐等)。

[0111] 固体模型包括可以用于加强汽车安全部件的聚烯烃材料。例如,聚烯烃材料可以包括在被动安全部件中,如车辆后部、前部和/或侧面上的撞击缓冲区;包括在汽车的安全元件内,作为气囊或方向盘的部件(例如,可拆卸的驾驶杆);作为货物栅栏;或作为行人安全系统的部件(例如,作为保险杆、引擎盖、窗框等的部件)。

[0112] 聚烯烃材料的低密度可以在汽车应用中提供轻量化益处。例如,聚烯烃材料可以汽车的结构的部件,包括但不限于,引擎盖、保险杆和/或保险杆支架、行李箱盖和/或隔室以及车辆的车身底座。

[0113] 聚烯烃材料的这样的广泛应用适用于各种领域,并且不旨在以任何方式限于汽车工业。例如,聚烯烃材料可以在任意适合的应用中用于运输业,包括但不限于,航空航天应用(例如,飞机、直升机、空间运输、军事航天设备等),海上应用(船艇、舰船、休闲车),火车,等等。聚烯烃材料可以任何期望的方式用于运输应用中,例如,用于纤维制品或固体模型、美学应用、隔热/隔音、过滤和/或发动机部件、安全部件等中。

[0114] 参照以下实施例可以更好地理解本发明。

[0115] 试验方法

[0116] 熔体流动速率:

[0117] 熔体流动速率(“MFR”)是指,当通常在190°C、210°C或230°C下经受10分钟的2160克的载荷时,聚合物被迫使通过挤出流变仪孔(直径为0.0825-英寸)的重量(以克计)。除非另有说明,熔体流动速率是用Tinius Olsen挤压式塑性计根据ASTM测试方法D1238测量的。

[0118] 热性能:

[0119] 玻璃化转变温度(T_g)是根据ASTM E1640-09通过动态力学分析(DMA)测定的。可以使用得自TA Instruments的Q800仪器。实验运转可以在3°C/min的加热速率下用-120°C至150°C的温度扫描模式以拉力/拉力几何图形来实施。应变幅度频率在测试期间可以保持恒定(2Hz)。可以测试三(3)个独立的样品,以获得用 $\tan\delta$ 曲线的峰值来定义的平均玻璃化转变温度,其中 $\tan\delta$ 被定义为损耗模量与储能模量之比($\tan\delta=E''/E'$)。

[0120] 熔融温度可以通过差示扫描量热法 (DSC) 来测定。差示扫描量热仪可以是DSC Q100差示扫描量热仪,其配备有液氮冷却附件和UNIVERSAL ANALYSIS 2000 (4.6.6版) 分析软件程序,二者均可以获得自T.A.Instruments Inc.of New Castle,Delaware。为了避免直接操作样品,使用镊子或者其它工具。将样品放入铝盘并在分析天平上称重至0.01毫克的精确度。在材料样品之上,将盖子盖至所述盘。通常地,树脂颗粒是直接放置在称重盘上的。

[0121] 如在差示扫描量热仪的操作手册中所述的,差示扫描量热仪采用铟金属标准来校准,并且进行基线校正。将材料样品放入差示扫描量热仪的测试室中来测试,并且使用空盘作为参比物。所有测试均在测试室中在每分钟55立方厘米的氮气(工业级)灌注(purge)下运行。对于树脂颗粒样品而言,加热和冷却程序为2-循环测试,该测试首先是平衡所述室至-30℃,随后是以每分钟10℃的加热速率加热到200℃的温度的第一加热段,随后将样品在200℃下平衡3分钟,随后是以每分钟10℃的冷却速率冷却到-30℃的温度的第一冷却段,随后将样品在-30℃下平衡3分钟,并且随后是以每分钟10℃的加热速率加热到200℃的温度的第二加热段。所有测试均可以在测试室中在55立方厘米每分钟的氮气(工业级)灌注下运行。

[0122] 利用UNIVERSAL ANALYSIS 2000分析软件程序来评价结果,该软件程序识别并量化拐点(inflexion)的玻璃化转变温度(T_g)、吸热峰和放热峰,以及DSC图上的峰下面积。玻璃化转变温度被确定为图线上斜率发生明显变化的区域,而熔融温度是使用自动拐点计算来确定的。

[0123] 模塑制品拉伸性能:

[0124] 可以根据ASTM D638-10中所描述的利用MTS 810液压拉伸架拉伸注射模塑的I型狗啃骨(以50mm/min或87.7%min变形的速率拉伸样品)来测试模量。拉伸架夹具可以是在115mm的标称标距长度下。可以根据ASTM D638-10中描述的使用MTS Synergie 200拉伸架拉伸注射模塑的V型狗啃骨(可以以8.4mm/min或87.7%min变形的速率拉伸样品)来测定峰值应力、断裂应力、断裂伸长率和每体积断裂能。拉伸架夹具可以是在25.4mm的标称标距长度下。在每个测试中,样品可以在23℃±2℃和50%±10%的相对湿度下适应不少于40小时。测试条件可以为23℃±2℃和50%±10%的相对湿度。对于每种组合物可以测试五(5)个样品。在测试过程中可以使用计算机程序(例如,TestWorks 4)来采集数据并生成应力-应变曲线,从所述曲线可以测定平均模量、峰值应力、断裂应力、断裂伸长率和每体积断裂能。

[0125] 膜拉伸性能:

[0126] 可以在MTS Synergie 200拉伸架上测试膜的拉伸性能(峰值应力、模量、断裂应变和每体积断裂能)。测试可以根据ASTM D638-10(在约23℃下)进行。膜样品可以切割成狗骨形,在测试前中心宽度为3.0mm。狗骨膜样品可以使用标距长度为18.0mm的MTS Synergie 200装置上的夹具固定就位。膜样品可以在5.0英寸/分钟的十字头速度下拉伸,直到发生断裂。在机器方向(MD)和交叉机器方向(CD)上均针对每种膜测试五个样品。在测试过程中可以使用计算机程序(例如,TestWorks 4)来收集数据并生成应力-应变曲线,从所述曲线中可以测定许多性能,包括模量、峰值应力、伸长率和断裂能。

[0127] 纤维拉伸性能:

[0128] 纤维拉伸性能可以在23℃下按照ASTM 638-10来测定。例如,可以首先将单个纤维样品缩短(如,用剪刀剪切)至长度为38毫米,并分开地放在黑色天鹅绒布上。以该方式收集10至15个纤维样品。然后将纤维样品在基本上笔直的条件安装在外尺寸为51毫米x 51毫米且内部尺寸为25毫米x 25毫米的矩形纸框架上。每根纤维样品的端部可以通过小心地将纤维端部用胶带固定至框架的侧面来有效地贴附至框架。可以采用常规的实验室显微镜来测量每个纤维样品的外部、相对较短的横向纤维尺寸,该显微镜可以适度地校准并设置成40X的放大率。该横向纤维尺寸可以记录为单个纤维样品的直径。所述框架有助于以避免过度损害纤维样品的方式,将样品纤维样品的端部固定在恒速延伸型拉伸测试机的上部和下部夹具中。

[0129] 恒速延伸型拉伸测试机和适当的载荷单元可以用于所述测试。载荷单元可以这样选择(如,10N),以便测试值落入全刻度载荷的10-90%内。拉伸测试机(即,MTS SYNERGY 200)和载荷单元可以获得自MTS Systems Corporation of Eden Prairie,Michigan。框架组装中的纤维样品随后可以固定在拉伸测试机的夹具之间,使得纤维的端部可以被拉伸测试机的夹具有效地固定。随后,平行于纤维长度延伸的纸框架侧部可以切割或分开,使得拉伸测试机仅将测试力施加至纤维。纤维可以经受以12英寸每分钟的拉动速率和夹具速度的拉力测试。所产生的数据可以按以下测试设置采用MTS Corporation的TESTWORKS 4软件程序来分析:

[0130]

| 计算输入 | | 测试输入 | |
|---------------------------|-------------------|------------------------|------------------------|
| 断裂标记下降(break mark drop) | 50% | 断裂敏感度 | 90% |
| 断裂标记伸长 | 0.1 英寸 | 断裂阈值 | 10 gr |
| 标称长度(nominal gage length) | 1 英寸 | 数据获得速率(Data acq. rate) | 10 Hz |
| 松弛预载荷(slack pre-load) | 1 lb _f | 旦尼尔长度 | 9000 m |
| 斜率段长度 | 20% | 密度 | 1.25 g/cm ³ |
| 屈服补偿(yield offset) | 0.20% | 初始速度 | 12 英寸/分钟 |
| 屈服段长度 | 2% | 二次速度 | 2 英寸/分钟 |

[0131] 韧度值可以按照克力每旦尼尔来表达。峰值伸长率(%断裂应变)和峰值应力也可以测得。

[0132] 纤网的峰值载荷可以使用沿长度(MD)和宽度方向(CD)切割的2"x6"条来测定。可以在配备有两个1"x3"橡胶涂覆的夹具的万能拉伸试验机中进行测试。标距长度可以为76±1mm(3±0.04")。

[0133] 密度和空隙体积百分率

[0134] 为测定密度和空隙体积百分率,在拉伸前,可初始测量样品的宽度(W_i)和厚度(T_i)。拉伸前的长度(L_i)也可以是通过测量样品表面上的两个标记之间的距离来测定的。然后,可将样品拉伸,以引发孔形成。然后,可利用Digimatic Caliper(Mitutoyo Corporation)测量样品的宽度(W_f)、厚度(T_f)和长度(L_f)至最接近的0.01mm。拉伸前的体积

(V_i) 可通过 $W_i \times T_i \times L_i = V_i$ 计算。拉伸后的体积 (V_f) 也可通过 $W_f \times T_f \times L_f = V_f$ 计算。密度 (P_f) 可以通过 $P_f = P_i / \Phi$ 计算, 其中 P_i 为前体材料的密度; 以及空隙体积百分率 ($\%V_v$) 通过 $\%V_v = (1 - 1/\Phi) \times 100$ 计算。

[0135] 静水压测试 (“静水压”):

[0136] 静水压测试是在静压力下材料抵抗液体水渗透的测试, 并且是根据 AATCC 测试方法 127-2008 进行的。可对各样品的结果进行平均并以厘米 (cm) 记录。较高的值代表较大的抗水渗透性。

[0137] 水蒸汽透过率 (“WVTR”)

[0138] 用来测定材料的 WVTR 的测试可以基于材料的性质来变化。一种测量 WVTR 值的技术是 ASTM E96/96M-12, 程序 B。另一种方法涉及使用 INDA 试验程序 IST-70.4 (01)。INDA 试验程序总结如下。用永久防护膜和待测试样品材料将干燥室与已知温度和湿度的潮湿室分开。防护膜的用途是限定一个有限的空气隙, 并在表征该空气隙的同时使该空气隙中的空气不动或静止。干燥室、防护膜和潮湿室形成了该测试膜密封在其中的扩散单元。样品夹持器是 Minnesota 的 Minneapolis 的 Mocon/Modem Controls, Inc. 制造的 Permatran-W Model 100K。第一个测试是由在产生 100% 相对湿度的蒸发器组件之间的防护膜和空气隙的 WVTR 组成。水蒸气扩散通过空气隙和防护膜, 然后与正比于水蒸汽浓度的干燥气流相混合。将电信号传输至计算机来处理。计算机计算出空气隙和防护膜的透过率, 并存储该值以备进一步使用。

[0139] 防护膜和空气隙的透过率作为 Calc 存储于计算机中。然后将样品材料密封于测试单元中。再次地, 水蒸气扩散通过空气隙至防护膜和测试材料, 然后与吹扫测试材料的干燥气流相混合。同样, 再次将该混合物携带至蒸汽传感器。随后, 计算机计算出空气隙、防护膜和测试材料的组合的透过率。随后, 使用该信息根据以下方程来计算水分透过测试材料的透过率:

[0140] $TR_{\text{测试材料}}^{-1} = TR_{\text{测试材料, 防护膜, 空气隙}}^{-1} - TR_{\text{防护膜, 空气隙}}^{-1}$

[0141] 然后, 水蒸汽透过率 (“WVTR”) 是如下计算的:

$$[0142] \quad WVTR = \frac{F \rho_{\text{sat}}(T) RH}{A P_{\text{sat}}(T) (1 - RH)}$$

[0143] 其中,

[0144] F = 水蒸气流量 (cm^3/min);

[0145] $\rho_{\text{sat}}(T)$ = 温度 T 下饱和空气中水的密度;

[0146] RH = 所述单元中特定位置处的相对湿度;

[0147] A = 所述单元的横截面积; 和

[0148] $P_{\text{sat}}(T)$ = 温度 T 下的水蒸气的饱和蒸汽压

[0149] 传导性能:

[0150] 导热率 (W/mK) 和热阻 ($\text{m}^2\text{K/W}$) 可以根据 ASTM E-1530-11 (“用保护的热流计技术的材料抵抗热传输性”) 使用 Anter Unitherm Model 2022 测试仪测定。目标测试温度可以是 25°C 且所施加的载荷可以是 0.17MPa 。在测试之前, 所述样品可以在 $23^\circ\text{C} (\pm 2^\circ\text{C})$ 的温度和 $50\% (\pm 10\%)$ 的相对湿度下适应 40+ 小时。热导纳 ($\text{W/m}^2\text{K}$) 也可通过 1 除以热阻来计算。

[0151] 弗雷泽孔隙率(Frazier Porosity):

[0152] 在Frazier®低压差透气性测试仪(FAP-LP)中如此地测量弗雷泽孔隙率,即通过切割8"样品条(沿机器方向测量)并按风琴褶的形状折叠样品(在横向上)以得到六个层。

[0153] 实施例1

[0154] 制备含有95wt.%的全同立构丙烯均聚物(M3661,在230℃下的熔体流动速率为14g/10和熔融温度为150℃,Total Petrochemicals)与5wt.%的烷氧基化醇(Pluriol® WI 285,BASF)组合的前体共混物。组分在共旋转双螺杆挤出机(Werner and Pfleiderer ZSK-30,直径为30mm,和L/D=44)中混合。挤出机具有七个加热区。挤出机中的温度为180℃至220℃。按重量将聚合物以15磅每小时进料至挤出机的料斗,并使用蠕动泵将液体注入桶中。以200转每分钟(RPM)操作挤出机。在桶的最后一段(前面),使用直径为6mm的3孔模头形成挤出物。在传送带中将挤出物空气冷却,并使用Conair制粒机制粒。注射模塑样品(ASTM D638Type 1)由前体共混物使用具有三个加热段的Boy 22D注射模塑机制备。加热段中的温度为185℃至220℃。注射保持压力的时间为14s至24s,冷却时间为12至23s,循环时间为22s至43s,和模塑温度设定为约21℃。

[0155] 一旦形成,就将模塑样品在810材料测试系统拉伸测试仪中以25mm/min的十字头速度在25℃下拉伸。为了分析材料的形态,将未拉伸的和拉伸的注射模塑棒均在液氮中冷冻断裂。断裂的表面用金-钼合金溅射涂覆,并通过扫描电子显微镜Jeol 6490LV在高真空度下分析。结果显示在图1中。如图1所示,Pluriol® WI 285可以在宽度为约50至500纳米的聚丙烯基体中初始形成液体纳米级区域。图2显示垂直于颈缩区域的长轴线观察的含有液体区域的拉伸的模塑棒的冷冻断裂表面的一个实例。如所示的,在聚丙烯基体中形成含有纳米孔的多孔网络,所述纳米孔的宽度为100至500纳米和长度为2至5微米。

[0156] 实施例2

[0157] 以实施例1描述的方式由92.5wt.%聚丙烯(M3661,Total Petrochemicals)和7.5wt.%聚乳酸(PLA 6252,在210℃下的熔体流动速率为70至85g/10min,Natureworks®)形成前体共混物。同样按照实施例1中描述的在拉伸之前和之后形成并测试注射模塑样品。结果显示在图3-4中。如图3中所表明的,共混物显示相对大的区域尺寸。经拉伸,如图4中所显示的,区域尺寸较大的共混物倾向于形成相对长和宽的孔。还对拉伸的样品产生应力-应变曲线,并显示在图5中。如所示出的,共混物显示过早的和随机的失效。

[0158] 实施例3

[0159] 以实施例1描述的方式由约91.8wt.%聚丙烯(M3661,Total Petrochemicals),7.4wt.%PLA 6252和0.7wt.%的聚环氧化物形成前体共混物。所述聚环氧化物为乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(LOTADER® AX8900,Arkema),其熔体流动速率为6g/10min(190℃/2160g),甲基丙烯酸缩水甘油酯含量为8wt.%,丙烯酸甲酯含量为24wt.%,以及乙烯含量为68wt.%。同样按照实施例1中描述的在拉伸之前和之后形成并测试注射模塑样品。结果显示在图6-7中。如图6中所表明的,共混物显示相对小的区域尺寸。经拉伸,如图7中所显示的,区域尺寸较小的共混物倾向于形成相对小的孔。还对拉伸的样品产生应力-应变曲线,并显示在图8中。如所示出的,共混物显示良好的与纯聚丙烯类似的

机械性能。同样地,切割拉伸的模塑棒的颈缩区域中的一段,然后浸没在己烷(密度为0.65g/cc)中。观察到了拉伸的模塑棒的颈缩区域在己烷中漂浮,这表明密度低于0.65g/cc。

[0160] 实施例4

[0161] 使用配备有0.75英寸单螺杆挤出机和直径为0.6mm的16孔喷丝头的Davis标准纤维纺丝生产线,由实施例3的前体共混物制备纤维。以不同的拉细比收集纤维。拉紧速度为1至1000m/min。挤出机的温度为175℃至220℃。25℃下在拉伸测试机器中以300mm/min拉伸纤维至高达400%的伸长率。为了分析材料形态,在液氮中冷冻断裂纤维并通过扫描电子显微镜Jeol16490LV在高真空下分析该纤维。结果显示在图9-11中。如所显示的,形成在拉伸方向上极细长的类球形孔。纳米孔(宽度~50纳米,长度~500纳米)和微米孔(宽度~0.5微米,长度~4微米)均形成。

[0162] 实施例5

[0163] 93wt.%聚丙烯(Total M3661)和7wt.% **Lotader®** AX8900)的共混物在共旋转双螺杆挤出机(Werner and Pfleiderer ZSK-30,直径为30mm和L/D=44)中混合。挤出机具有七个加热区。挤出机中的温度为180℃至220℃。按重量将聚合物以15磅每小时进料至挤出机的料斗。以200转每分钟(RPM)操作挤出机。在桶的最后一段(前面),使用直径为6mm的3孔模头形成挤出物。在传送带中将挤出物空气冷却,并使用Conair制粒机制粒。在具有三个加热段的Boy 22D注射模塑机中获得注射模塑样品(ASTM D638Type 1)。加热段中的温度为185至220℃。为了分析材料的形态,用刀片切割未拉伸的模塑棒,并使用尺寸为1至0.05微米的氧化铝抛光盘抛光横截面。为了提取**Lotader®** AX8900,将抛光的样品浸透在氯仿中12小时。

[0164] 结果显示在图12-15中。图12-13显示了PPM3661/**Lotader®** AX8900共混物的抛光的表面。在抛光的表面中观察到的腔相当于被**Lotader®**区域占据的空间。同样在液氮中冷冻断裂拉伸的注射模塑棒的颈缩区域。表面用金-钼合金溅射涂覆,并通过扫描电子显微镜Jeol 16490LV在高真空度下分析。图14-15显示沿拉伸的注射模塑棒的轴向冷冻断裂的颈缩区域。

[0165] 实施例6

[0166] 在实施例5描述的挤出机中和条件下混合91.1wt.%聚丙烯(Total M3661), 7.4wt.%聚乳酸(NatureWorks 6251)和1.5% **Lotader®** AX8900)的共混物。在这种情况下,然后使用蠕动泵将5%的**Pluriol®** WI 285注射到桶中。按照以上所描述的制备注射模塑棒。在液氮中冷冻断裂未拉伸的棒和拉伸的棒的颈缩区域。断裂的表面用金-钼合金溅射涂覆,并通过扫描电子显微镜Jeol 16490LV在高真空度下分析。结果显示在图16-17中。

[0167] 实施例7

[0168] 形成含有91.5wt.%聚丙烯(Total Petrochemicals M-3661)、7.5wt.%聚乳酸(Natureworks Ingeo 6251D)和1.0wt.%聚环氧化物改性剂(Arkema Lotader AX8900)的材料共混物。然后将这个混合物经由双螺杆挤出机在220℃下熔融共混以形成均质的聚合物共混物。将熔融的聚合物共混物通过多丝模头挤出,用水急冷,并由水下造粒系统如可以得自Eagle Rock, Virginia的Gala Industries的那些切割成粒。然后将混合的粒大批进

料至具有铸塑薄膜模头的单螺杆挤出机(长度与直径比为24:1)。在温度为220℃下熔融材料,并通过薄膜模头在25℃的温度下挤出在铸辊上。向熔融的膜施加熔体拉力以将厚度减少至大约177至203微米。

[0169] 实施例8

[0170] 按照实施例7中描述的形成膜,除了厚度为254至279微米之外。

[0171] 实施例9

[0172] 在拉伸架(例如可得自MTS系统的Sintech 1/S架)中以速率为50微米每分钟固态拉伸实施例7的膜至应变为300%。拉伸后,测得膜的长度在机器方向上增加为5.2倍,并且膜的宽度减少了20%。

[0173] 实施例10

[0174] 在拉伸架(例如可得自MTS系统的Sintech 1/S架)中以速率为50微米每分钟固态拉伸实施例8的膜至应变为300%。拉伸后,测得膜的长度在机器方向上增加为5.6倍,并且膜的宽度减少了20%。膜的SEM显微照片显示在图18-19中。

[0175] 测试了实施例9和10的拉伸的膜的各种机械性能。结果列于下表中。

[0176]

| 实施例9 | 厚度(μm) | 模量(MPa) | 断裂应力(MPa) | 断裂应变(%) |
|-------|--------|---------|-----------|---------|
| MD | 64 | 3,480 | 156.9 | 19.2 |
| CD | 84 | 808 | 13.1 | 154.6 |
| 实施例10 | | | | |
| MD | 84 | 3,452 | 160.3 | 15.9 |
| CD | 103 | 665 | 14.2 | 172.8 |

[0177] 实施例11

[0178] 按照实施例7中所描述的形成膜,除了厚度为48至55微米之外。

[0179] 实施例12

[0180] 形成含有78wt.%聚丙烯(Total Petrochemicals M-3661)、15wt.%聚乳酸(Natureworks Ingeo 6251D)和7.0wt.%聚环氧化物改性剂(Arkema Lotader AX8900)的材料共混物。然后将这个混合物经由双螺杆挤出机在220℃下熔融共混以形成均质的聚合物共混物。将熔融的聚合物共混物通过多丝模头挤出,用水急冷,并经由水下造粒系统例如可以得自Eagle Rock, Virginia的Gala Industries的那些切割成粒。然后将混合的粒大批进料至具有铸塑薄膜模头的单螺杆挤出机(长度与直径之比为24:1)。在温度为220℃下熔融材料,并通过薄膜模头在25℃的温度下挤出在铸辊上。向熔融的膜施加熔体拉力以将厚度减少至大约48至55微米。

[0181] 实施例13

[0182] 按照实施例12中所描述的形成膜,除了厚度为70至80微米之外。

[0183] 实施例14

[0184] 按照实施例12中所描述的形成膜,除了厚度为120至132微米之外。

[0185] 实施例15

[0186] 制备含有91.8wt%的全同立构聚丙烯(M3661,在230℃下的熔体流动速率为14g/10min,熔融温度为150℃,Total Petrochemicals)、7.45%的聚乳酸(PLA)(Ingeo 6251D,

在210℃下的熔体流动速率为70–85g/10, Natureworks®) 和0.75%的聚环氧化物增容剂 (Arkema Lotader® AX8900) 的前体聚合物共混物。所述聚环氧化物增容剂是乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物 (Lotader® AX8900, Arkema), 其熔体流动速率为5–6g/10min (190℃/2160g), 甲基丙烯酸缩水甘油酯含量为7至11wt.%, 丙烯酸甲酯含量为13至17wt.% 和乙烯含量为72至80wt.%. 组分在共旋转双螺杆挤出机 (Werner and Pfleiderer ZSK-30, 直径为30mm, 且L/D=44) 中混合。挤出机具有七个加热区。挤出机中温度为180℃至220℃。按重量将聚合物以6.8千克每小时 (15磅每小时) 进料至挤出机的料斗。以200转每分钟 (RPM) 操作挤出机。在桶的最后一段 (前面), 使用直径为6mm的3孔模头形成挤出物。在传送带中将挤出物空气冷却, 并使用Conair制粒机制粒。

[0187] 实施例16

[0188] 在装配有两个单螺杆挤出机 (直径为1.25英寸) 的双组分纤维生产线中生产双组分纤维。所述双组分纤维具有30/70的皮/芯型构型, 其中皮由100wt.%的聚丙烯 (M3661, Total Petrochemicals) 形成, 而芯由实施例15的共混物形成。挤出机将皮和芯聚合物组合物进料到直径为0.5mm且4:1的长度/直径比 (L/D) 的288个毛细管的喷丝头。在8kg/hr的速率下、以660米每分钟的纺丝速度纺成纤维, 并在线轴中收集纤维, 用于后续拉伸工艺。用于皮和芯两者的挤出温度分布如下: 区1=220℃、区2=225℃、区3=230℃、区4=240℃和纺丝箱=240℃。然后以1200米每分钟的速率、在两个导丝辊之间 (一步拉伸) 将熔融纺丝纤维在室温下 (25℃) 拉伸至200%。然后, 使纤维起皱 (19个起皱每英寸), 并切割成38mm的长度。然后在液氮中用刀片切割纤维, 并通过扫描电子显微镜分析所述纤维。在Denton Vacuum Desk V溅射系统中使用15mA, 以金-钼溅射涂覆断裂的表面75秒, 并在Field Emission Quanta 650中通过SEM分析。结果列于图20–21。

[0189] 还测试了如下表中提供的纤维的各种性质。

[0190]

| | |
|-----------------------------|-------|
| 直径 (μm) | 19.4 |
| 韧度 (克/旦尼尔) | 5.5 |
| 峰值应力 (MPa) | 443.9 |
| 断裂应变 (%) | 85.28 |
| 每体积断裂能 (J/cm ³) | 269.4 |

[0191] 也使用实施例16的纤维 (70wt.%) 和双组分皮/芯型PE/PP纤维 (30wt.%) 的共混物形成了100-gsm的、热风粘合梳理纤网 (TABCW)。该纤网是在装配有Asselin Profile 415-FD crosslaper和Fleissner烤箱 (NC State University) 的Truetzschler High-Speed Card EWK 413中形成的。梳理纤网在260°F下热风粘合, 最终厚度为5.5mm。

[0192] 实施例17

[0193] 如实施例15中所描述的制备前体聚合物共混物, 该前体聚合物共混物含有93wt%的聚丙烯基体 (M3661, Total Petrochemicals) 和7wt.%的 Lotader® AX8900。在装配有两个单螺杆挤出机 (直径为1.25英寸) 的双组分纤维生产线中生产中空的双组分纤维。所述双组分纤维具有50/50的皮/芯型构型, 其中皮由100wt.%的聚丙烯 (Achieve 3854) 形成, 而芯由上述的共混物形成。挤出机将皮和芯聚合物组合物进料到一个4C-段毛细管设计的72

个毛细管的喷丝头。在2kg/hr的速率下、以198米每分钟的纺丝速度纺成纤维,并在线轴中收集纤维用于后续拉伸工艺。用于皮和芯两者的挤出温度分布如下:区1=220℃、区2=225℃、区3=230℃、区4=240℃和纺丝箱=240℃。纤维在位于喷丝头下方35cm处的水浴中急冷。然后以1200米每分钟的速率、在两个导丝辊之间(一步拉伸)将急冷的纤维在室温下(25℃)拉伸至200%。然后在液氮中用刀片切割纤维,并通过扫描电子显微镜分析所述纤维。在Denton Vacuum Desk V溅射系统中使用15mA,以金-钼溅射涂覆断裂的表面75秒,并在Field Emission Quanta650中通过SEM分析。结果列于图22-23中。也测试了如下表中提供的纤维的各种性质。

[0194]

| | |
|-----------|-------|
| 直径(μm) | 31.4 |
| 韧度(克/旦尼尔) | 3.8 |
| 峰值应力(MPa) | 303.8 |

[0195]

| | |
|----------------------------|-------|
| 断裂应变(%) | 90.0 |
| 每体积断裂能(J/cm ³) | 223.1 |

[0196] 实施例18

[0197] 除了使用64mm的共旋转双螺杆挤出机、以270千克每小时(600磅每小时)的生产速率和在220℃温度下生产材料之外,如实施例15中所描述的制备前体共混物。熔融聚合物共混物通过多丝模头挤出,通过水急冷,并通过水下造粒系统例如可得自Eagle Rock, Virginia的Gala Industries的那些切割成粒。在单组分纤维纺丝生产线(FiberVisions)中,以22.5千克每小时的速率由共混物形成单组分纤维,所述单组分纤维纺丝生产线装配有1.25单螺杆挤出机24L/D和两个喷丝板,每个喷丝头具有675圈直径为0.35mm和4:1L/D比的毛细管(共1,350)。喷丝速率为435米每分钟。7个挤出机加热区和纺丝箱温度分布保持在220℃。纺丝生产线装配有单面气流急冷箱且空气温度为21℃。在没有冷拉伸的情况下在5磅线轴中收集熔融拉伸纤维。熔融取向的纤维具有10.7旦尼尔每丝的纤度。

[0198] 在由成三排五个辊(五重组)组成的拉伸装置中以50米每分钟的速率将纤维拉伸至100%。第一个五重组的温度维持在50℃,第二和第三个五重组的温度维持在25℃。将纤维起皱并切割成1.5英寸。在切割装置之前将纺丝成品调整至0.5%。然后在液氮中用刀片切割纤维,并通过扫描电子显微镜分析所述纤维。在Denton Vacuum Desk V溅射系统中使用15mA,以金-钼溅射涂覆断裂的表面75秒,并在Field Emission Quanta 650中通过SEM分析。结果列于图24。还测试了如下表中提供的纤维的各种性质。

[0199]

| | |
|----------------------------|-------|
| 直径(μm) | 29.6 |
| 韧度(克/旦尼尔) | 3.1 |
| 峰值应力(MPa) | 244.3 |
| 断裂应变(%) | 298.8 |
| 每体积断裂能(J/cm ³) | 433.0 |

[0200] 还在梳理线上生产了热粘合梳理纤网(30gsm)。为了热粘合所述纤网,如图25中所示的,使用菱形粘合图案。研光机温度为150℃,梳理速度为250英尺每分钟。还测试了如下

表中提供的纤网的各种性质。

[0201]

| | |
|------------------------------------|------|
| 基重 (gsm) | 30 |
| 机器方向峰值载荷 (lbf) | 6.46 |
| 横向方向峰值载荷 (lbf) | 1.2 |
| Frazier测试6层 (ft ³ /min) | 298 |

[0202] 虽然本发明已经就其具体实施方案进行了详细描述,但是将领会的是,本领域技术人员一旦获得前述内容的理解,就可以容易地设想这些实施方案的替代、变化和等同方案。因此,本发明的范围应被评估为所附权利要求和其任意等同方案的范围。

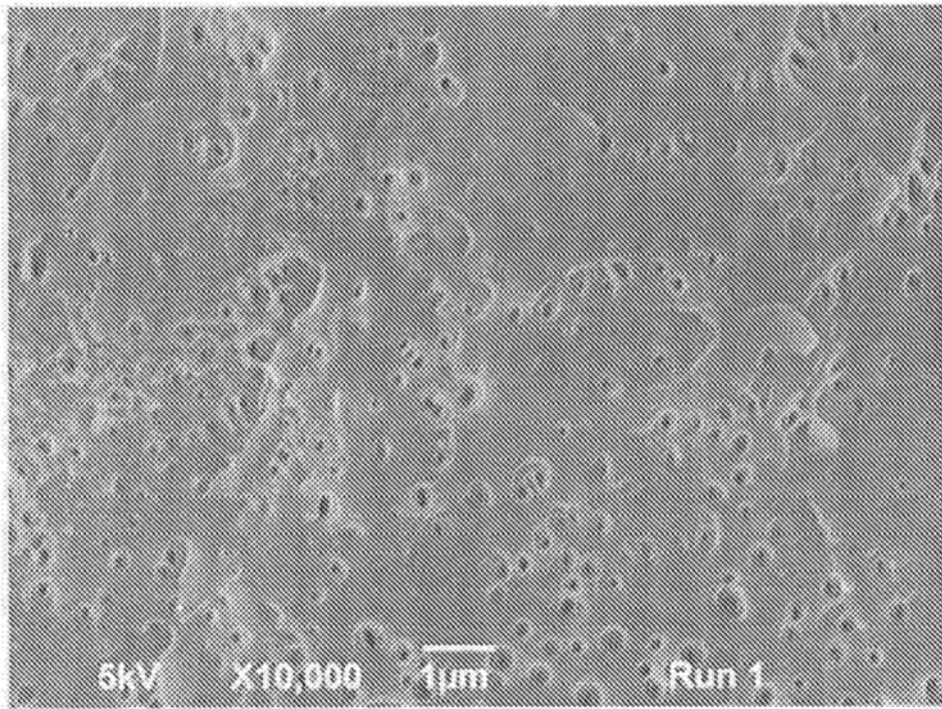


图1

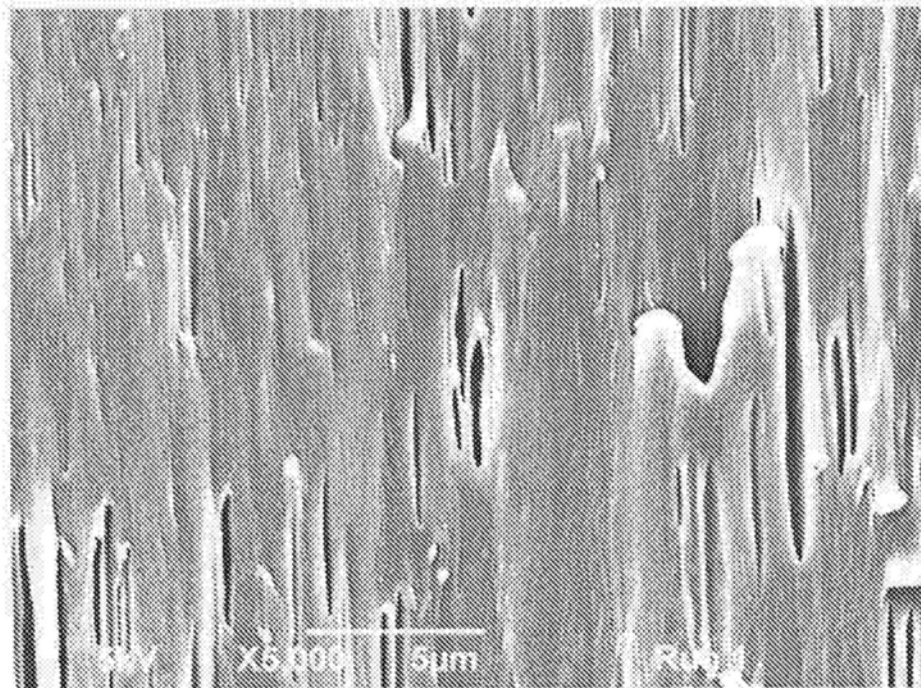


图2

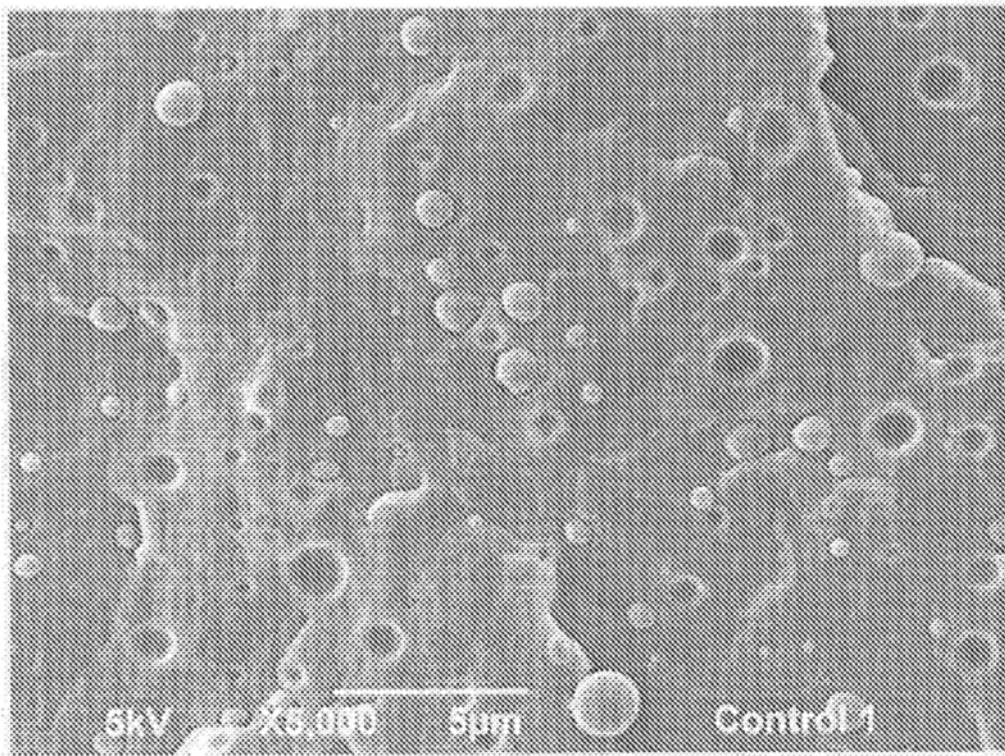


图3

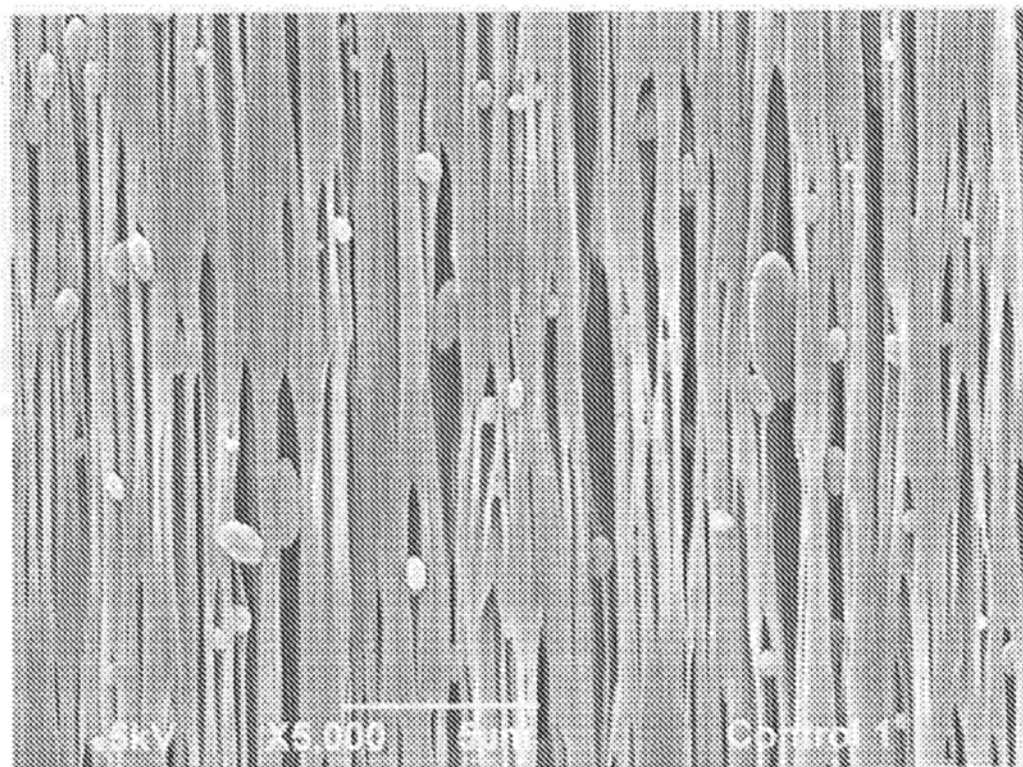


图4

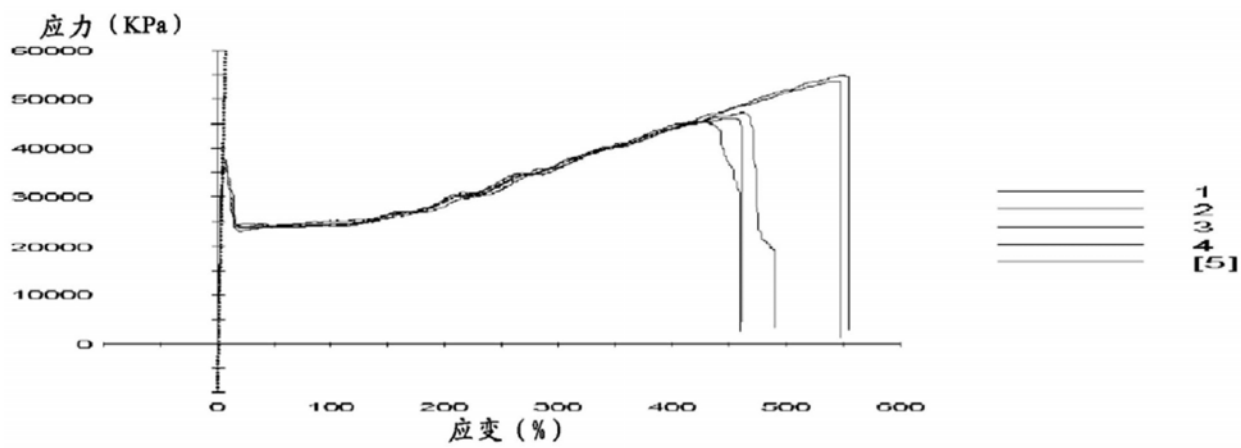


图5

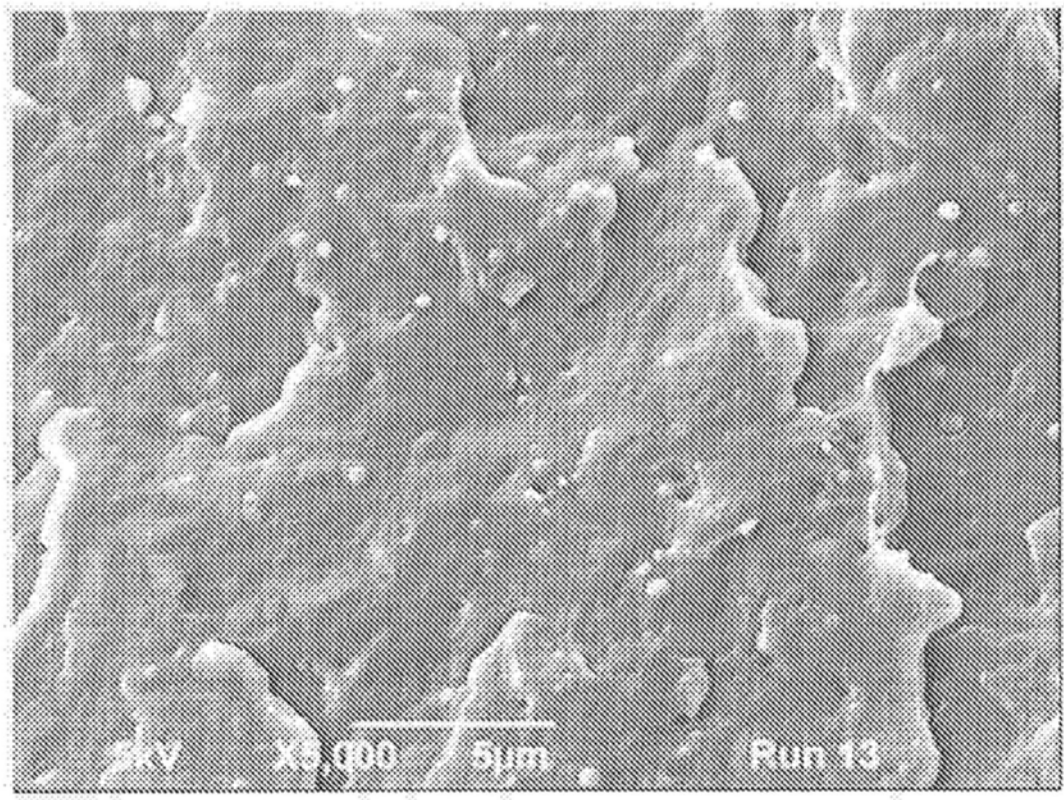


图6

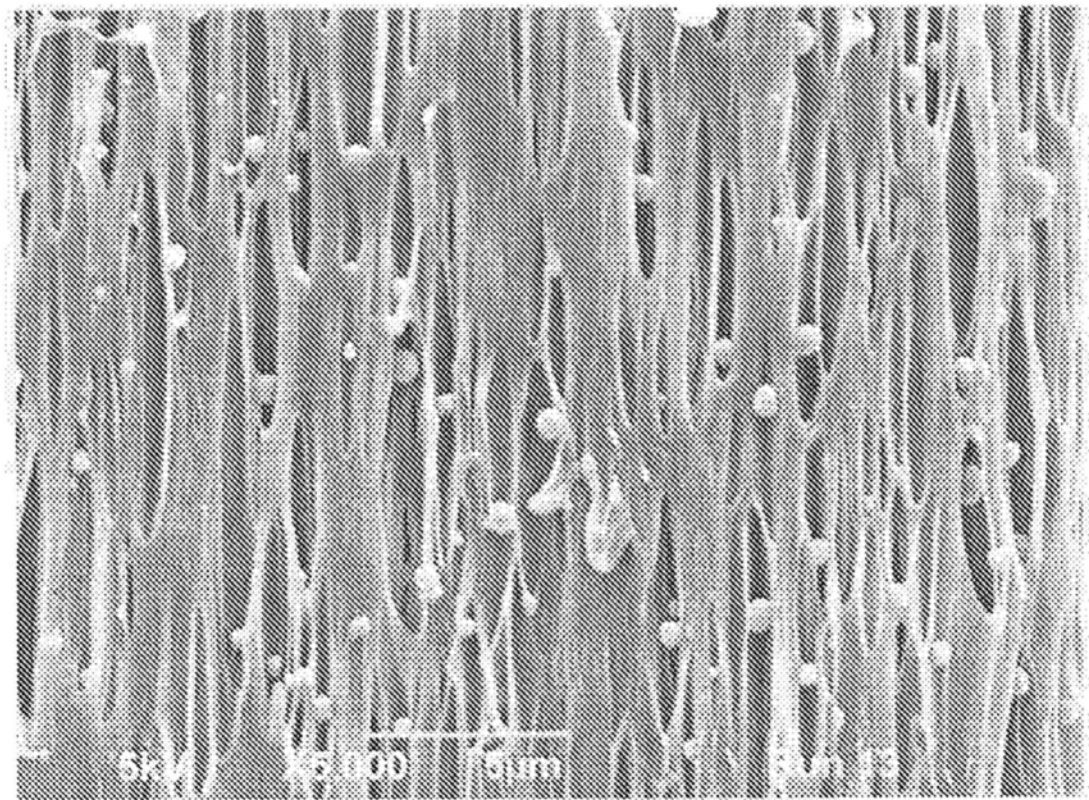


图7

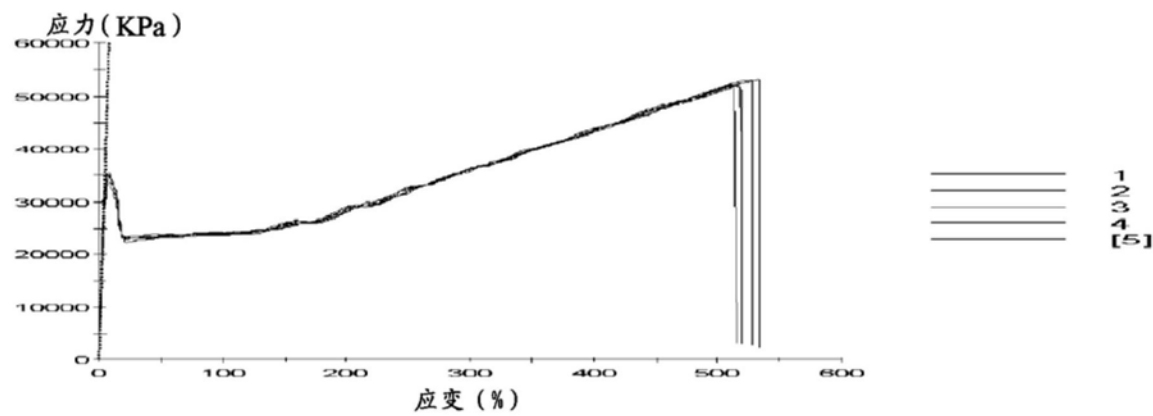


图8

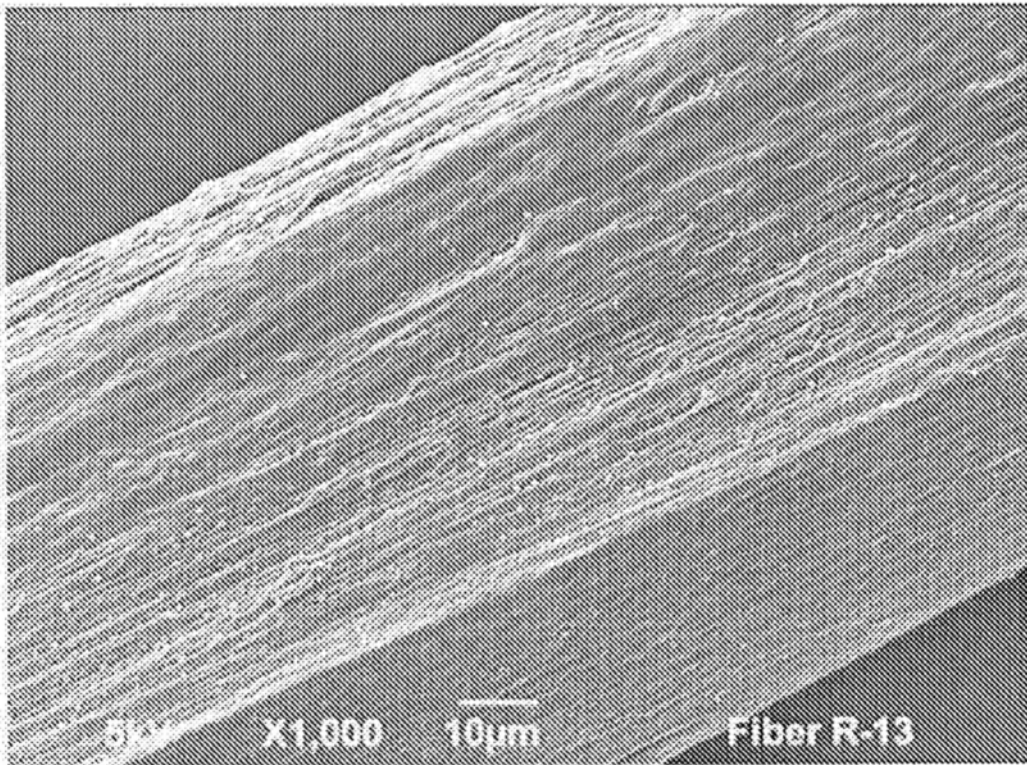


图9

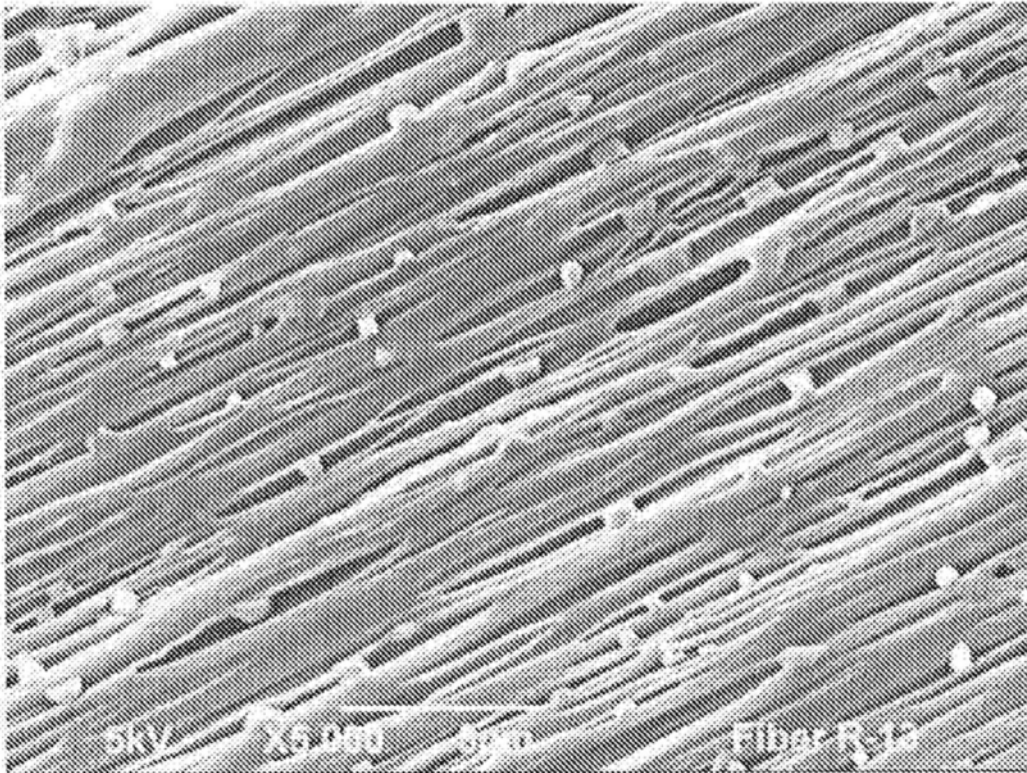


图10

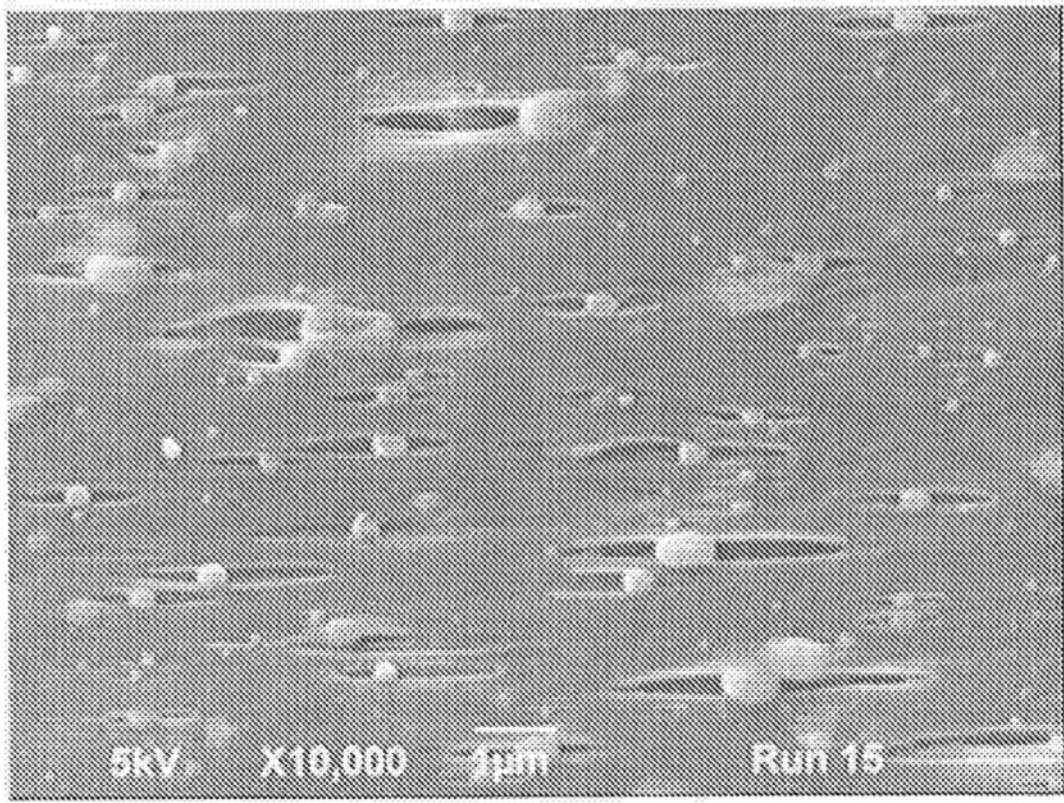


图11

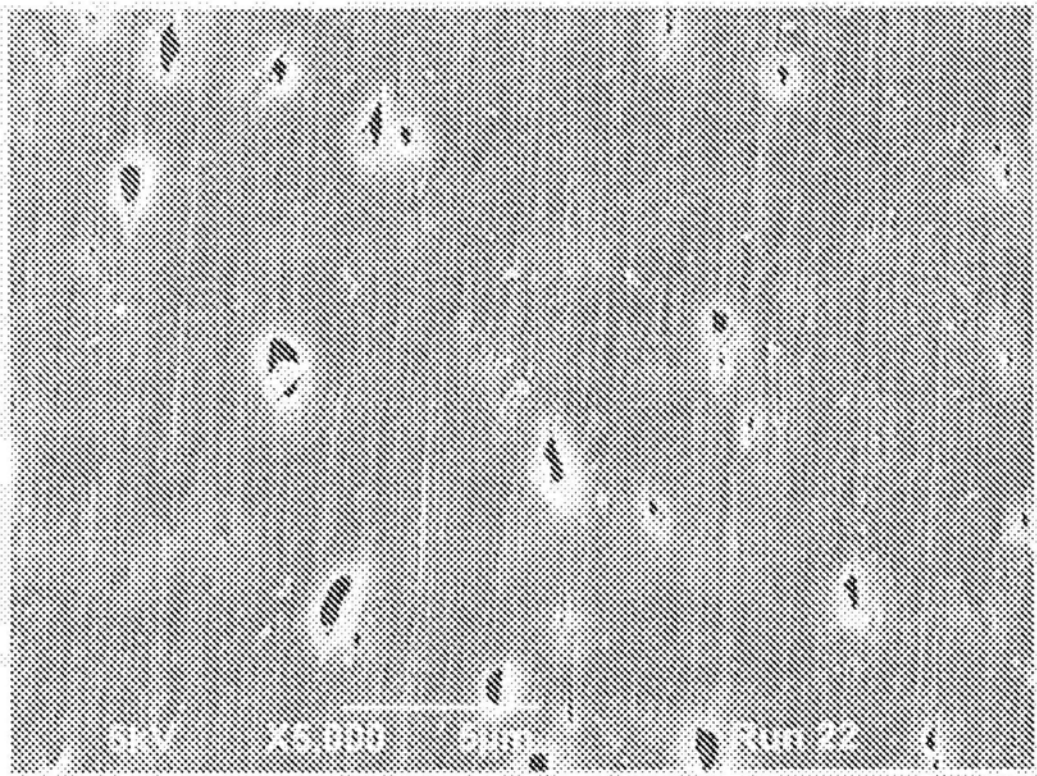


图12

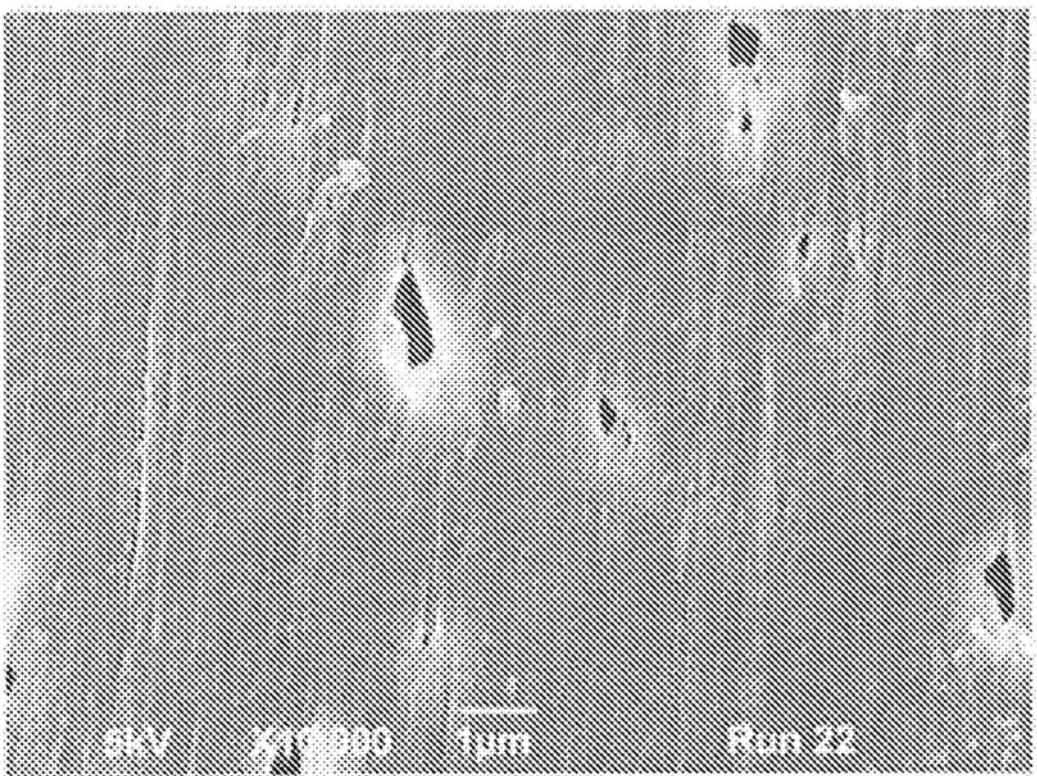


图13

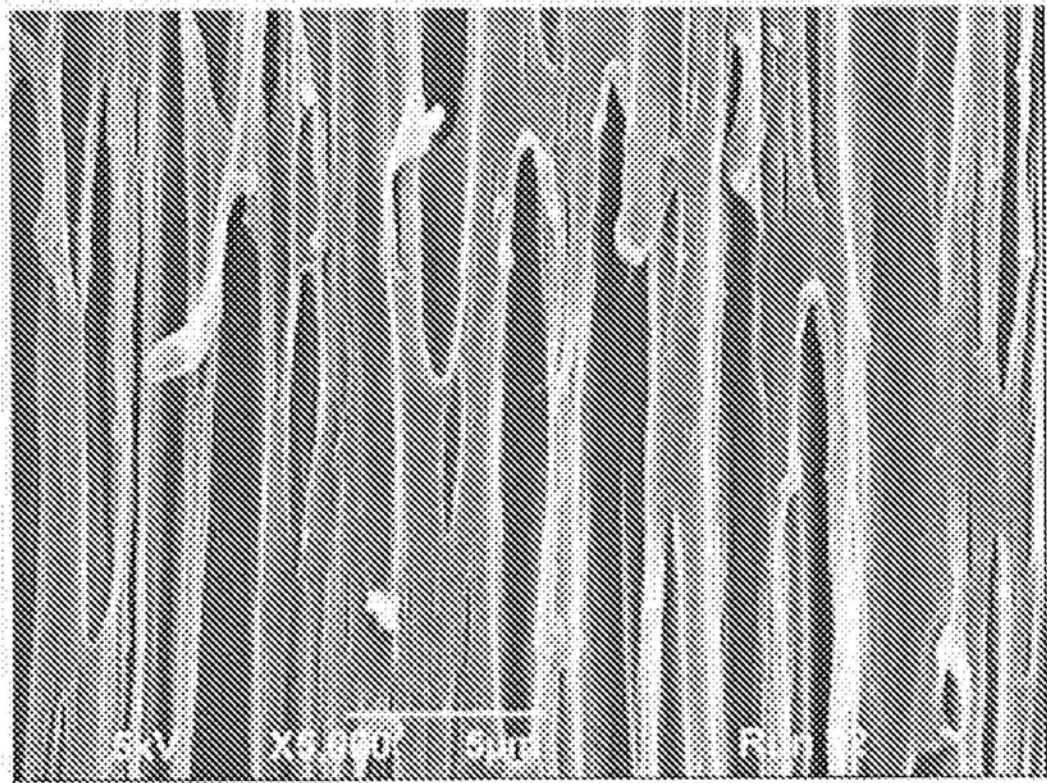


图14

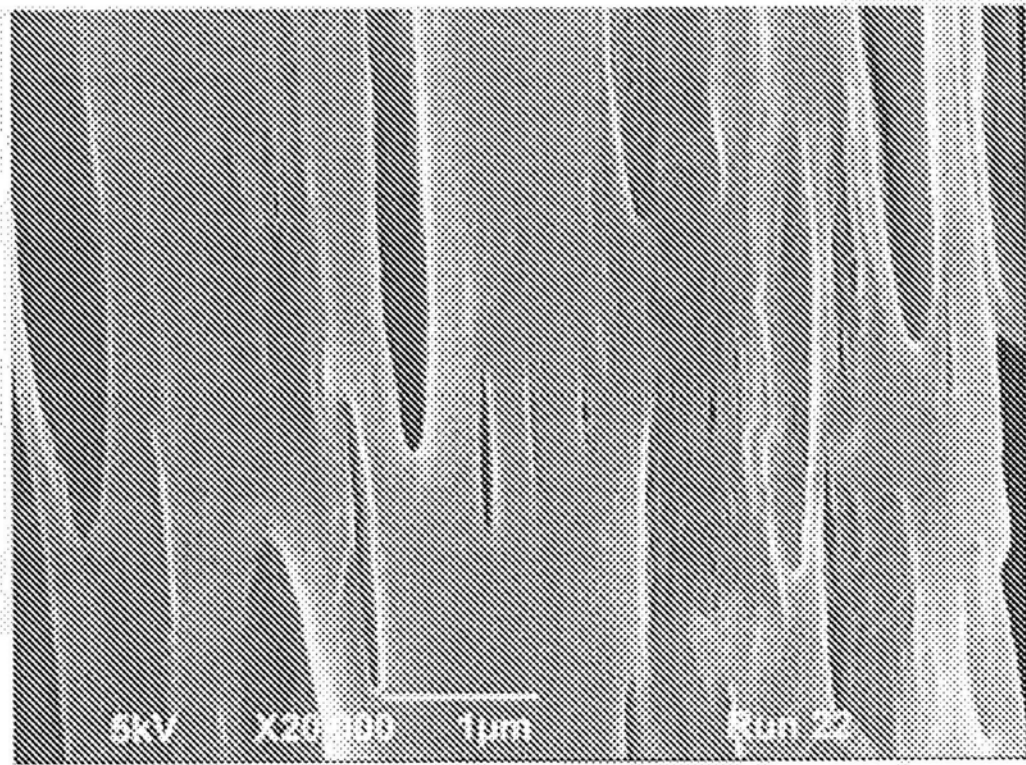


图15

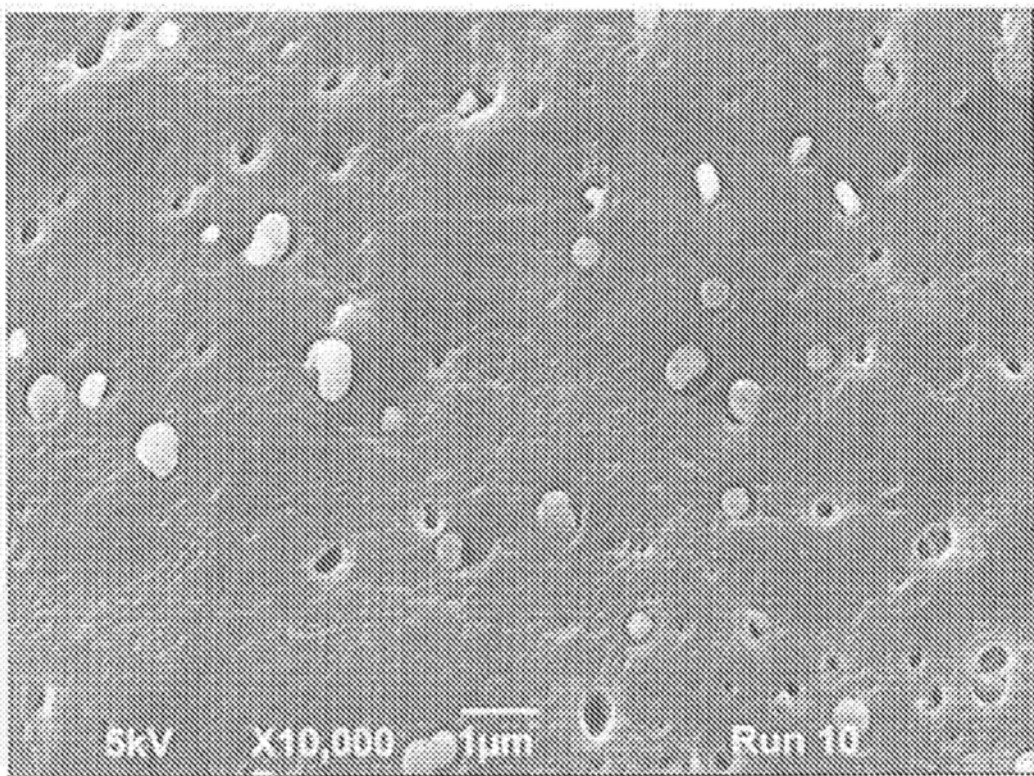


图16

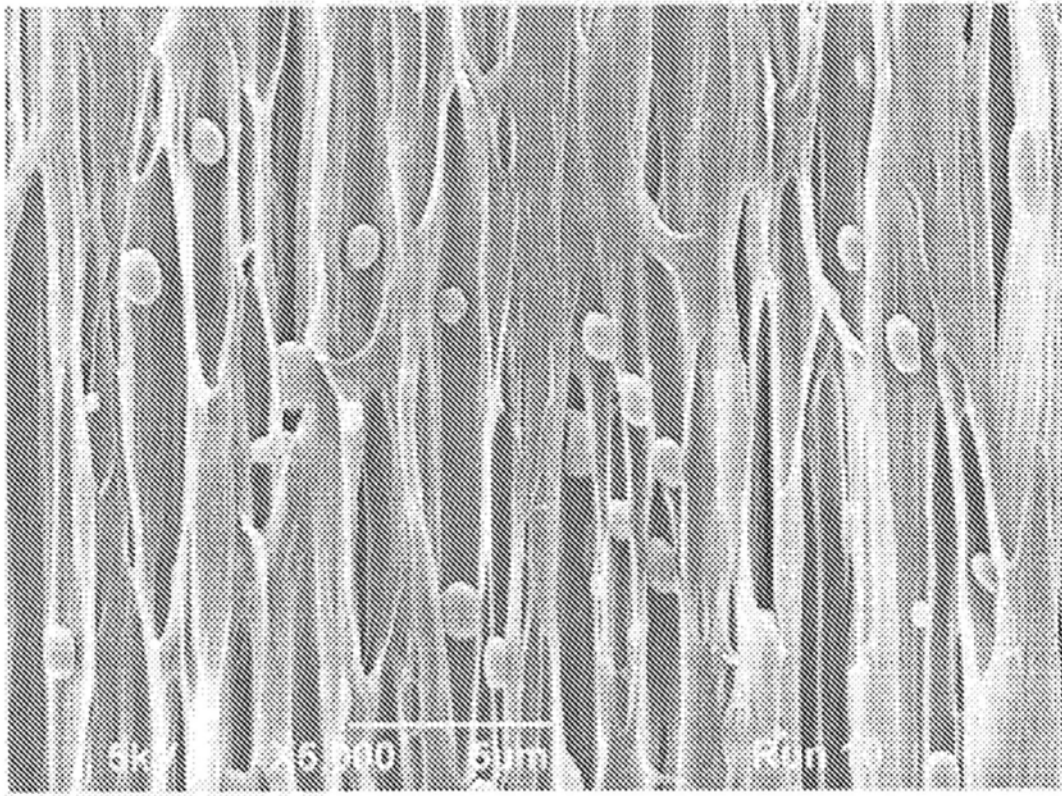


图17

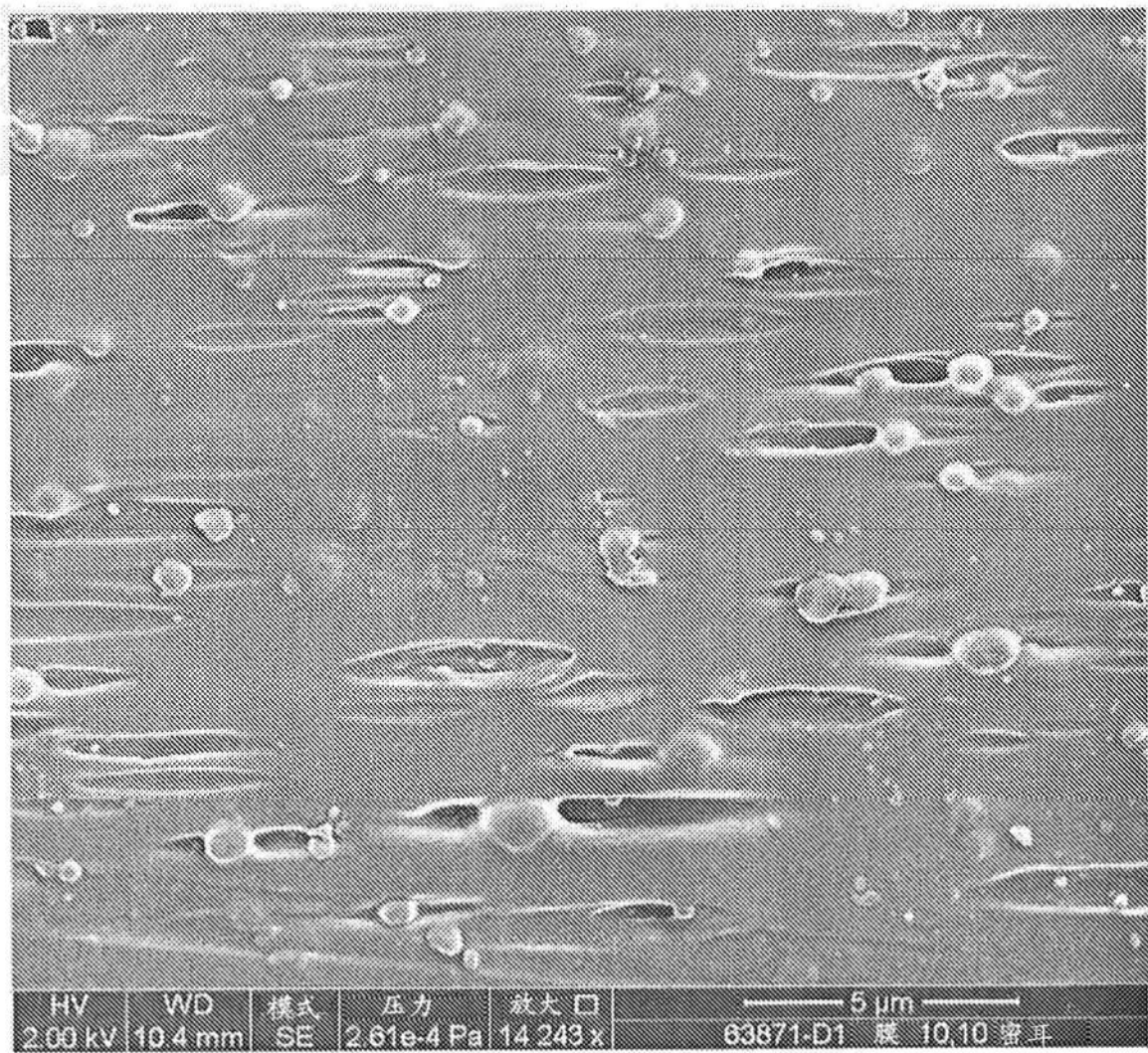


图18

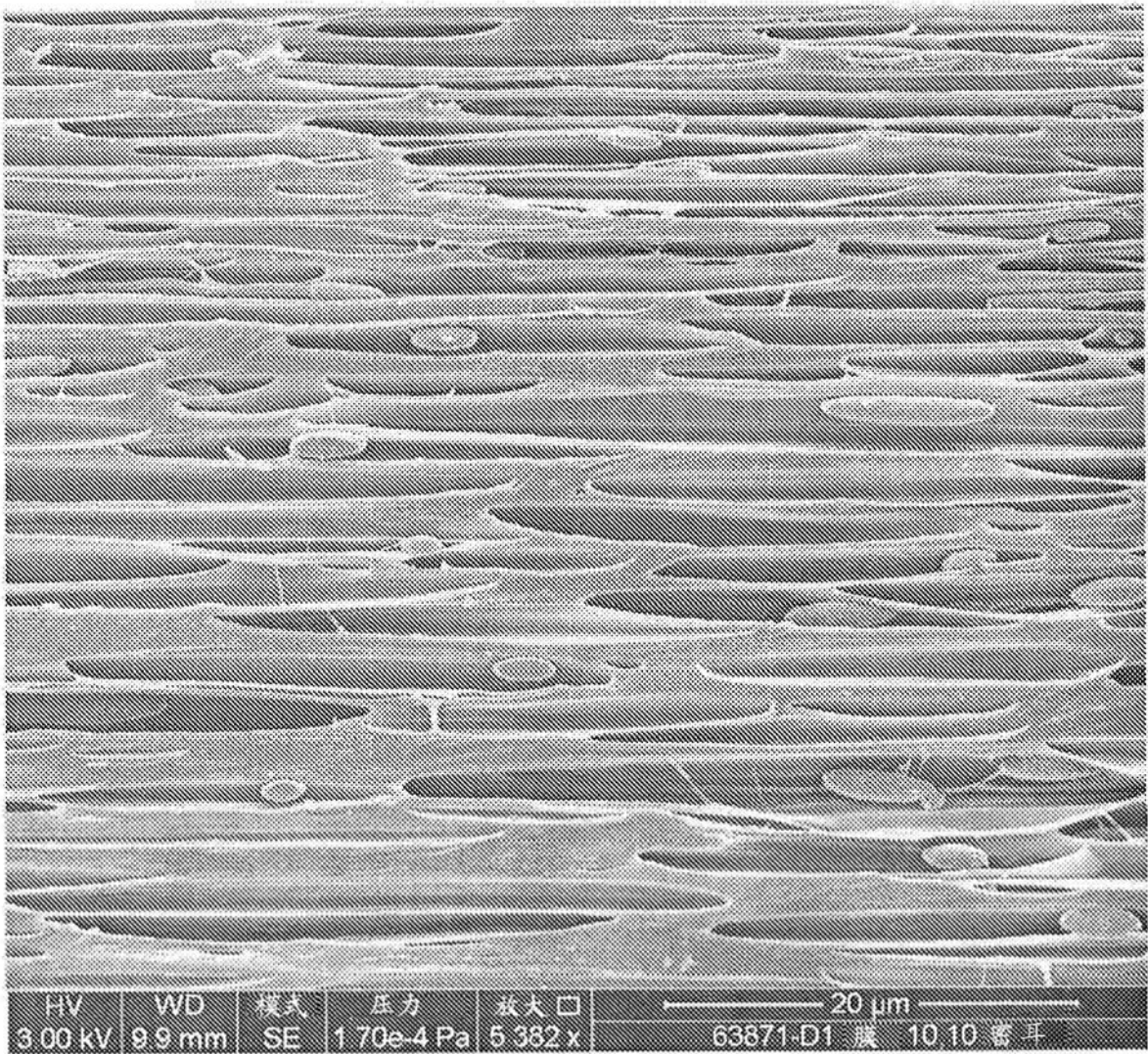


图19

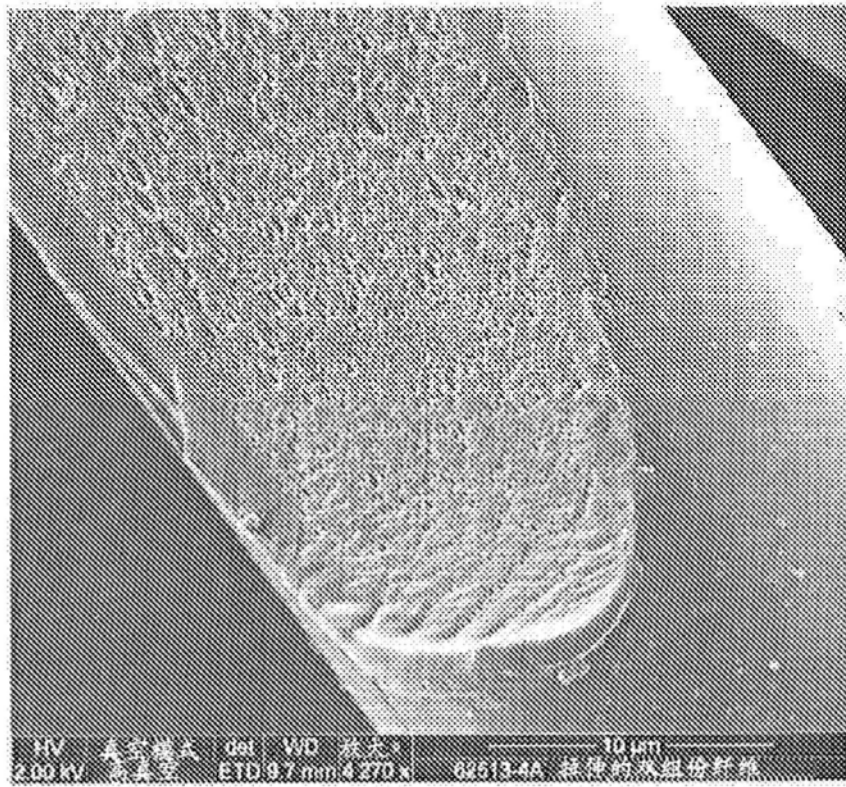


图20

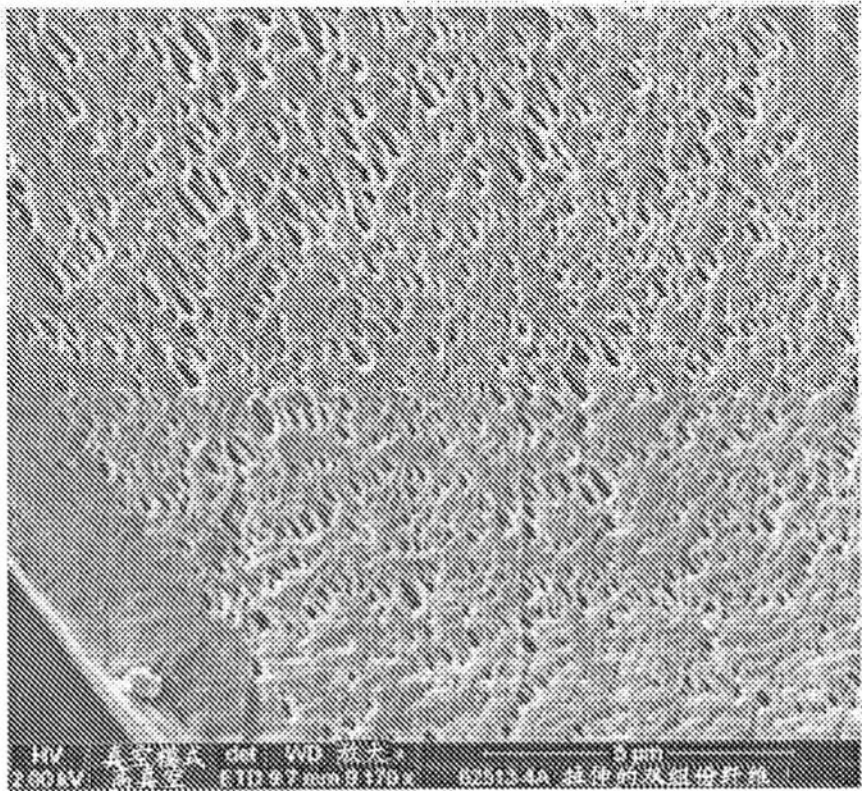


图21

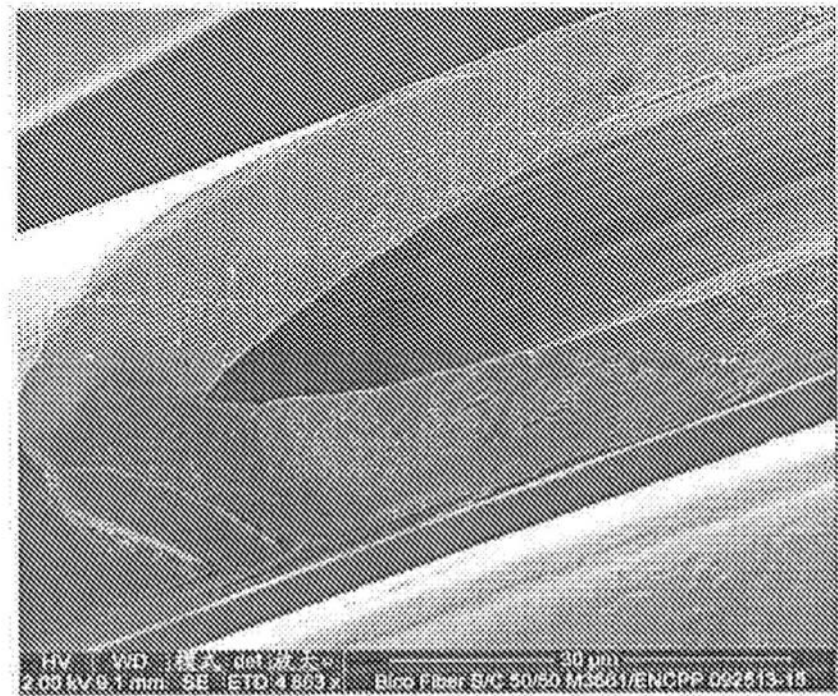


图22

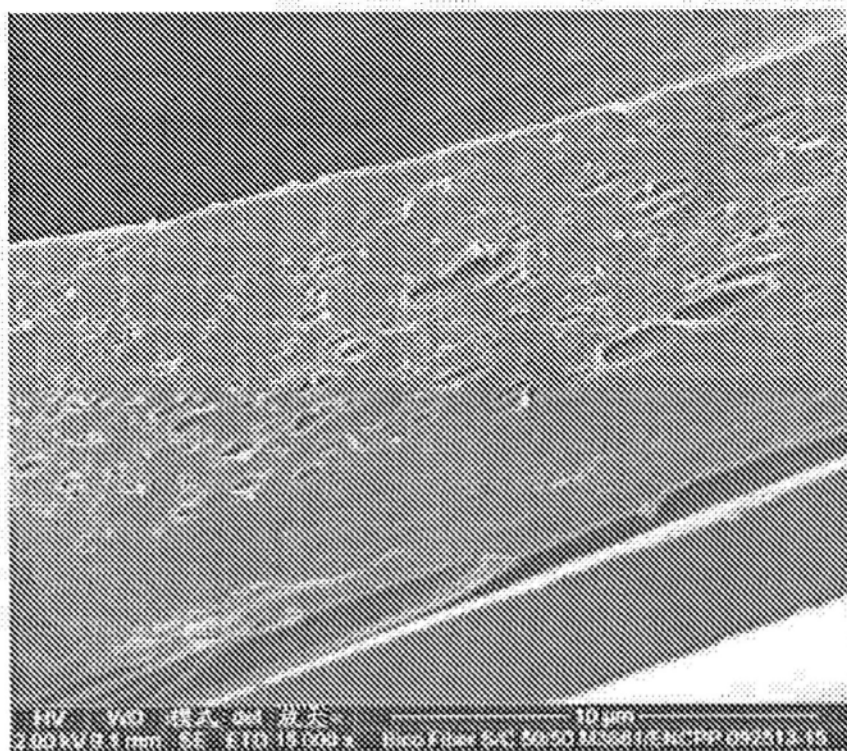


图23

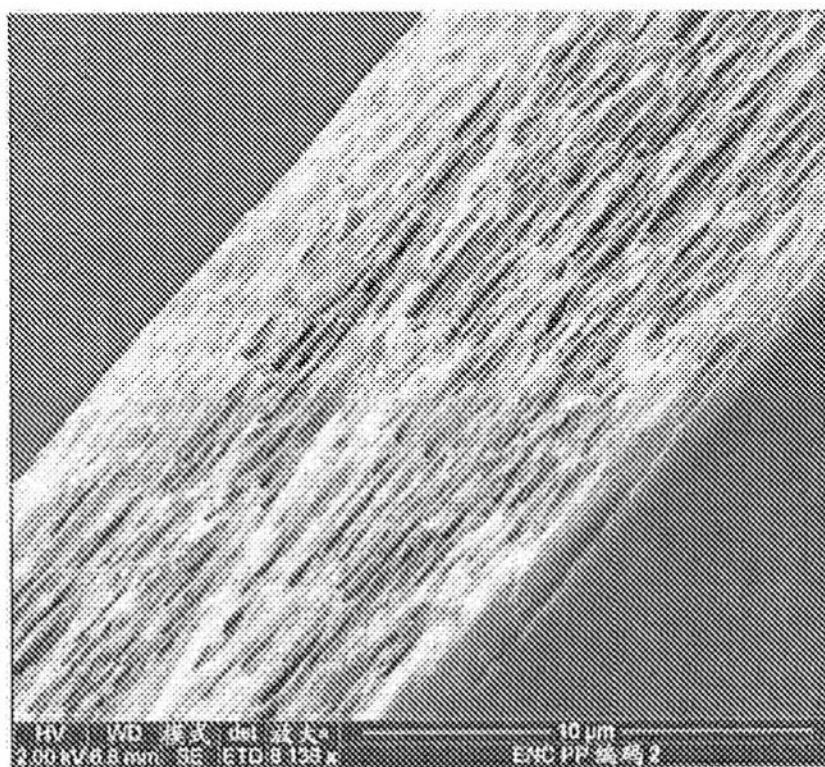


图24

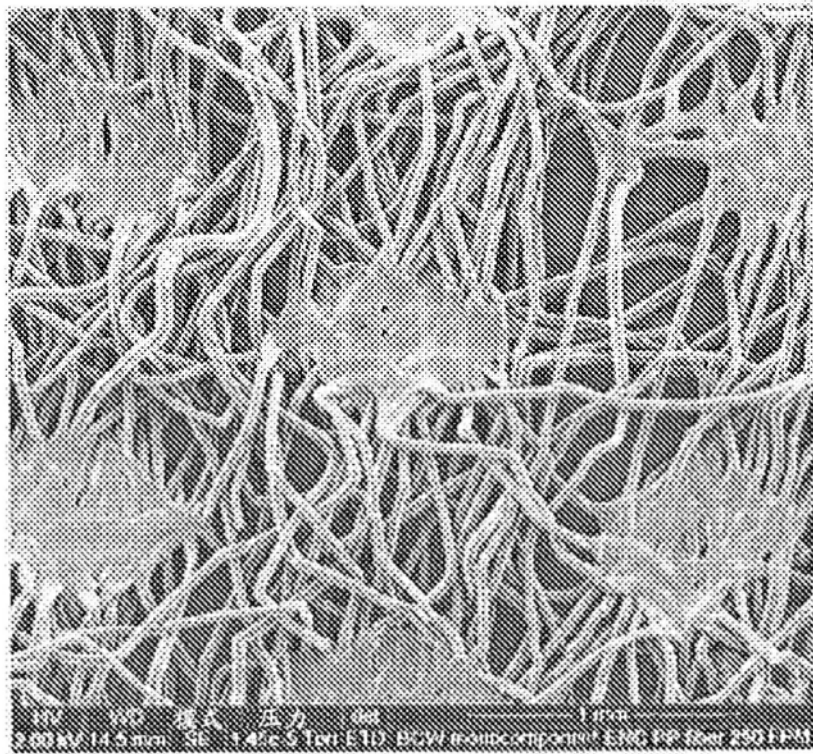


图25