



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104114621 B

(45)授权公告日 2018.01.26

(21)申请号 201380008920.1

(22)申请日 2013.01.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104114621 A

(43)申请公布日 2014.10.22

(30)优先权数据

13/370943 2012.02.10 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.08.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2013/050732 2013.01.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/118022 EN 2013.08.15

(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 N·T·肖勒

T·伊比

(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 5/18(2006.01)

C08L 67/04(2006.01)

C08K 3/00(2006.01)

B29D 7/01(2006.01)

C08L 23/02(2006.01)

(56)对比文件

WO 02085969 A2, 2002.10.31,

JP 2010280921 A, 2010.12.16,

CN 101506278 A, 2012.09.26,

审查员 王雪艳

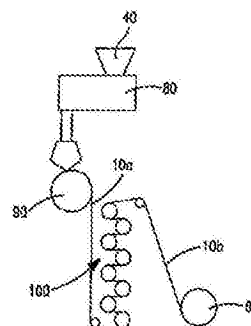
权利要求书2页 说明书22页 附图2页

(54)发明名称

由可再生聚酯形成的透气膜

(57)摘要

本发明提供了由热塑性组合物形成的透气膜,该热塑性组合物含有刚性可再生聚酯并具有空隙化结构。为了获得这样的结构,将含有可再生聚酯和聚合物增韧添加剂的热塑性组合物挤出至表面上,以形成前体膜,其中增韧添加剂可以作为离散的物理区域被分散于可再生聚酯的连续基质内。随后,将前体膜在聚酯的玻璃化转变温度以下的温度下拉伸或者拉拔(即,“冷拉拔”)。不希望受限于理论,本发明人相信,在可再生聚酯基体中,在那些位于离散区域邻近处的区域处,拉拔工艺的变形力和伸长应变导致剥离发生。这产生了位于离散区域邻近处的空隙网络。



1. 一种透气膜,其具有 $500\text{g}/\text{m}^2/24$ 小时或更高的水蒸气透过率,所述膜包含热塑性组合物,所述热塑性组合物包含:

至少一种玻璃化转变温度为 0°C 或更高的刚性可再生聚酯;和

至少一种包含聚烯烃的聚合物增韧添加剂;

至少一种界面改性剂;和

至少一种聚环氧化物改性剂;

其中所述热塑性组合物具有这样的形态,其中多个离散的主区域和空隙分散于连续相内,所述区域含有所述聚合物增韧添加剂,并且所述连续相含有所述可再生聚酯,

其中由所述空隙占据的组合物的平均体积百分率为20%至80%每立方厘米,

其中根据INDA测试方法IST-70.4-99确定所述水蒸气透过率。

2. 根据权利要求1所述的透气膜,其中所述热塑性组合物不含无机填料颗粒。

3. 根据权利要求1或2所述的透气膜,其中所述空隙的长径比为0.1至1。

4. 根据权利要求3所述的透气膜,其中所述空隙具有2微米或更小的纵向尺寸和2微米至5微米的横向尺寸。

5. 根据权利要求1或2所述的透气膜,其中所述热塑性组合物具有1.4克每立方厘米或更小的密度。

6. 根据权利要求1或2所述的透气膜,其中所述可再生聚酯为聚乳酸。

7. 根据权利要求1或2所述的透气膜,其中所述可再生聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯。

8. 根据权利要求1或2所述的透气膜,其中所述可再生聚酯的溶解度参数与所述聚合物增韧添加剂的溶解度参数之比为0.5至1.5,所述可再生聚酯的熔体流动速率与所述聚合物增韧添加剂的熔体流动速率之比为0.2至8,并且所述可再生聚酯的杨氏弹性模量与所述聚合物增韧添加剂的杨氏弹性模量之比为2至500。

9. 根据权利要求1所述的透气膜,其中所述聚烯烃包括丙烯均聚物、丙烯/ α -烯烃共聚物、乙烯/ α -烯烃共聚物或其组合。

10. 根据权利要求1所述的透气膜,其中所述界面改性剂的运动粘度在 40°C 的温度下测定为0.7至200厘沱。

11. 根据权利要求1所述的透气膜,其中所述界面改性剂是疏水的。

12. 根据权利要求1所述的透气膜,其中所述界面改性剂为硅氧烷、硅氧烷-聚醚共聚物、脂族聚酯、芳香族聚酯、亚烷基二醇、链烷二醇、氧化胺、脂肪酸酯或者其组合。

13. 根据权利要求1所述的透气膜,其中所述聚合物增韧添加剂基于所述可再生聚酯的重量占1wt.%至30wt.%,所述界面改性剂基于所述可再生聚酯的重量占0.1wt.%至20wt.%。

14. 权利要求1或2所述的透气膜,其中所述聚环氧化物改性剂包括环氧官能的(甲基)丙烯酸单体组分。

15. 根据权利要求1或2所述的透气膜,其中所述可再生聚酯占所述热塑性组合物的70wt.%或更多。

16. 根据权利要求1或2所述的膜,其中所述膜是含有基层和至少一个附加层的多层膜,其中所述基层含有所述热塑性组合物。

17. 根据权利要求1或2所述的透气膜,其中由所述空隙占据的组合物的平均体积百分

率为40%至60%每立方厘米。

18. 根据权利要求1或2所述的透气膜,其中所述膜具有500MPa至2500MPa的弹性模量。

19. 根据权利要求1或2所述的透气膜,其中所述膜具有 $2,000\text{g/m}^2/24$ 小时或更高的水蒸气透过率。

20. 一种吸收性制品,其包含前述权利要求中任一项所述的膜。

21. 根据权利要求20所述的吸收性制品,其进一步包括放置于所述液体不可渗透的膜与液体可渗透层之间的吸收芯。

22. 根据权利要求20所述的吸收性制品,其中所述膜连接至无纺纤网材料。

23. 一种形成透气膜的方法,所述方法包括:

形成共混物,所述共混物含有玻璃化转变温度为 0°C 或更高的刚性可再生聚酯,包括聚烯烃的聚合物增韧添加剂,至少一种界面改性剂和至少一种聚环氧化物改性剂;

挤出所述共混物至表面上,以形成前体膜材料;和

在低于所述可再生聚酯的玻璃化转变温度的温度下,将所述前体膜材料拉伸,以形成含有多个空隙的透气膜。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中所述刚性可再生聚酯为聚乳酸。

25. 根据权利要求23所述的方法,其中所述拉伸步骤在所述可再生聚酯的玻璃化转变温度以下至少 10°C 的温度下进行。

由可再生聚酯形成的透气膜

[0001] 发明背景

[0002] 在使用过程中,一次性吸收性产品(如,尿布、女性卫生产品、失禁产品等)要经受一次或多次液体侵入,如水、尿、月经、或血的侵入。许多市售的尿布允许水蒸气穿过尿布并进入环境,以便减少贴着皮肤保留的水分的量和降低因皮肤过度水合而造成的皮肤刺激和皮疹的机会。为了在保留液体的同时允许蒸汽穿过尿布并进入环境,通常采用由层压至膜的无纺纤网形成的“透气”外罩(outer cover)。常规的膜采用当拉伸时导致在该膜中形成一系列微孔的填料颗粒。这样的填料颗粒的实例包括无机颗粒,如碳酸钙、粘土、二氧化钛、硅藻土及其它类似颗粒。为了获得所期望的透气性,这样的膜通常会含有约45%至约65%的填料颗粒。由填料颗粒产生的微孔形成了通常被称为穿过膜的“弯曲路径”。接触膜一侧的液体不具有穿过膜的直接通路。相反,膜中的微孔通道网络防止液体通过,但允许气体和水蒸气通过。

[0003] 这样的微孔膜的一个缺点在于,它们通常由不可再生的聚烯烃(例如,LLDPE)形成。不幸的是,可再生聚合物在这样的膜中的应用由于对这样的聚合物热加工涉及的困难而是有问题的。例如,可再生聚酯具有相对高的玻璃化转变温度并通常展示出很高的刚度和拉伸模量,而具有低的延展性/断裂伸长率。作为实例,聚乳酸具有约59℃的玻璃化转变温度和约2GPa或更高的拉伸模量。不过,PLA材料的拉伸伸长率(在断裂时)仅为约5%。这样的高模量和低伸长率显著限制了这样的聚合物在膜中的应用,在所述膜中要求在材料刚度和伸长率之间的良好平衡。除了这些问题以外,例如聚乳酸对于无声柔性膜应用而言还是太硬,并倾向于在使用期间出现性能问题,例如给成年女性产品造成嘈杂的沙沙声。

[0004] 因此,目前对于可以由可再生聚酯组合物形成但是仍然能够展示良好的机械性能的透气膜存在需求。

[0005] 发明概述

[0006] 根据本发明的一个实施方案,公开了透气膜,其具有约500g/m²/24小时或更高的水蒸气透过率。所述膜包含热塑性组合物,所述组合物包含至少一种玻璃化转变温度为约0℃或更高的刚性可再生聚酯和至少一种聚合物增韧添加剂。热塑性组合物具有这样的形态,其中多个离散的主区域和空隙分散于连续相内,所述区域含有聚合物增韧添加剂,所述连续相含有可再生聚酯。由空隙占据的组合物的平均体积百分率为约20%至约80%每立方厘米。

[0007] 根据本发明的另一个实施方案,公开了吸收性制品,其包含一般地液体不可渗透的透气膜,所述透气膜包含如本文中所描述的热塑性组合物。

[0008] 根据本发明的再一个实施方案,公开了形成透气膜的方法。该方法包括形成含有刚性可再生聚酯和聚合物增韧添加剂的共混物,其中刚性可再生聚酯的玻璃化转变温度为约0℃或更高;挤出所述共混物至表面上,以形成前体膜材料;和在低于可再生聚酯的玻璃化转变温度的温度下将前体膜材料拉伸,以形成含有多个空隙的透气膜。

[0009] 本发明的其它特征和方面将在下面更加详细地讨论。

[0010] 附图简述

[0011] 针对本领域普通技术人员,参照附图于本说明书的剩余部分中更加具体地描述本发明的完整和能够实施的公开内容,包括其最佳实施方式,其中:

[0012] 图1是形成本发明的膜的一个实施方案的示意图;

[0013] 图2是在冷拉拔前实施例2的样品的SEM显微照片;和

[0014] 图3是在冷拉拔后实施例2的样品的SEM显微照片。

[0015] 在本说明书和附图中参考标记的重复使用旨在表示本发明相同或相似的特征或要素。

[0016] 代表性实施方案的详述

[0017] 现在将详细参照本发明的各实施方案,在下文阐述各实施方案的一个或多个实施例。每个实施例均是以解释本发明而非限制本发明的方式来提供的。事实上,对于本领域技术人员而言将显而易见的是,在不背离本发明的范围或精神的情况下,可以在本发明中作出各种修改和变化。例如,作为一个实施方案的部分来说明或描述的特征可以在另一个实施方案中使用,以得到还进一步的实施方案。因此,本发明旨在涵盖落入所附权利要求及其等同方式的范围内的修改和变化。

[0018] 一般而言,本发明涉及由热塑性组合物形成的透气膜,该热塑性组合物含有刚性可再生聚酯并具有空隙化结构。为了获得这样的结构,将含有可再生聚酯和聚合物增韧添加剂的热塑性组合物挤出至表面上,以形成前体膜,在前体膜中增韧添加剂作为离散的物理区域被分散于可再生聚酯的连续基质内。随后,将前体膜在低于聚酯的玻璃化转变温度的温度下拉伸或者拉拔(即,“冷拉拔”)。不希望受限于理论,本发明人相信在可再生聚酯基质中,在那些位于离散区域邻近处的区域处,拉拔工艺的变形力和伸长应变导致剥离发生。这产生了位于离散区域邻近处的空隙网络。

[0019] 在给定单位体积的热塑性组合物内,由空隙占据的平均体积百分率相对高,例如为约20%至约80%每立方厘米所述组合物,在一些实施方案中为约30%至约70%,和在一些实施方案中为约40%至约60%每立方厘米所述组合物。这样高的空隙体积可以显著提高所述膜的水蒸气透过率(“WVTR”),即如以克每平方米每24小时($\text{g}/\text{m}^2/24\text{hrs}$)为单位测量的水蒸气透过材料的速率。例如,所述膜展示出的WVTR可以为约500克/ m^2 -24小时或更高,在一些实施方案中约为1,000克/ m^2 -24小时或更高,在一些实施方案中约为2,000克/ m^2 -24小时或更高,在一些实施方案中约为3,000至约15,000克/ m^2 -24小时。高空隙体积还可以降低所述膜的密度。例如,所述膜的密度可以为约1.4克每立方厘米(g/cm^3)或更小,在一些实施方案中约1.1 g/cm^3 或更小,在一些实施方案中约0.4 g/cm^3 至约1.0 g/cm^3 ,和在一些实施方案中约0.5 g/cm^3 至约0.95 g/cm^3 。

[0020] 现在将更详细地描述本发明的各实施方案。

[0021] I. 热塑性组合物

[0022] A. 可再生聚酯

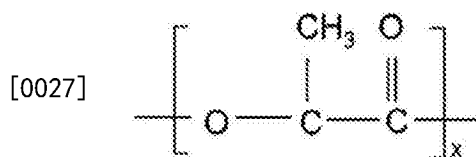
[0023] 可再生聚酯通常占热塑性组合物的约70wt.%至约99wt.%,在一些实施方案中占热塑性组合物的约75wt.%至约98wt.%,和在一些实施方案中占热塑性组合物的约80wt.%至约95wt.%。多种可再生聚酯中的任一种通常都可以在热塑性组合物中采用,例如脂族聚酯,如聚己酸内酯、聚酰胺酯、聚乳酸(PLA)及其共聚物、聚乙醇酸、聚碳酸亚烷基酯(例如,聚碳酸亚乙酯)、聚-3-羟基丁酸酯(PHB)、聚-3-羟基戊酸酯(PHV)、3-羟基丁酸酯

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-羟基癸酸酯的共聚物、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,聚己二酸对苯二酸亚丁酯、聚己二酸对苯二酸亚乙酯、聚己二酸间苯二酸亚乙酯、聚己二酸间苯二酸亚丁酯等);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。

[0024] 通常地,热塑性组合物含有至少一种性质上为刚性并因此具有相对高的玻璃化转变温度的可再生聚酯。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℃。可再生聚酯的熔融温度也可约为约140℃至约260℃,在一些实施方案中为约150℃至约250℃,和在一些实施方案中为约160℃至约220℃。熔融温度可以根据ASTM D-3417采用差示扫描量热法(“DSC”)来测定。玻璃化转变温度可以根据ASTM E1640-09通过动态机械分析来测定。

[0025] 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。

[0026] 在一个特别的实施方案中,聚乳酸具有以下通式结构:



[0028] 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,出于所有目的将其全部内容引入本文作为参考。

[0029] 聚乳酸通常具有约40,000至约160,000克每摩尔,在一些实施方案中为约50,000至约140,000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200,000克每摩尔,在一些实施方案中为约100,000至约180,000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。

[0030] 如在190℃的温度和1000秒⁻¹的剪切速率下测定的,聚乳酸也可以具有约50至约600帕秒(Pa·s),在一些实施方案中约100至约500Pa·s,和在一些实施方案中约200至约400Pa·s的表观粘度。如在2160克的负载和在190℃下测定的,聚乳酸的熔体流动速率(以干基计)也可以为约0.1至约40克每10分钟,在一些实施方案中为约0.5至约20克每10分钟,和在一些实施方案中为约5至约15克每10分钟。

[0031] 一些类型的净聚酯(例如,聚乳酸)可以从周围环境中吸收水,以至于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,希望可再生聚酯在与增韧添加剂共混之前具有约每百万分之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。

[0032] B. 聚合物增韧添加剂

[0033] 如上文所示,本发明的热塑性组合物还含有聚合物增韧添加剂。由于其聚合物性质,增韧添加剂拥有相对高的分子量,这可以有助于改善热塑性组合物的熔体强度和稳定性。虽然不要求,但聚合物增韧添加剂一般不可与可再生聚酯相混。以该方式,增韧添加剂可以作为离散的相区域在可再生聚酯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总的韧性和强度。所述区域可以具有多种不同形状,如椭圆形、球形、圆柱形等。在一个实施方案中,例如,所述区域具有基本上椭圆形的形状。单独的区域物理尺寸通常足够小以使当施加外部应力时穿过所述聚合物材料的裂纹传播减至最低限度,但是足够大以引发微观塑性变形并且使颗粒包含物处和周围出现剪切区。

[0034] 虽然所述聚合物可以是不相混的,不过增韧添加剂可以选成具有与可再生聚酯的溶解度参数相对类似的溶解度参数。这可以改善离散和连续相的边界的界面相容性和物理相互作用,并从而降低所述组合物断裂的可能性。就这一点而言,可再生聚酯的溶解度参数与增韧添加剂的溶解度参数之比通常为约0.5至约1.5,和在一些实施方案中为约0.8至约1.2。例如,聚合物增韧添加剂可以具有约15至约30兆焦耳^{1/2}/m^{3/2},和在一些实施方案中约18至约22兆焦耳^{1/2}/m^{3/2}的溶解度参数,而聚乳酸可具有约20.5兆焦耳^{1/2}/m^{3/2}的溶解度参数。如本文中所用的术语“溶解度参数”是指“Hildebrand溶解度参数”,其为内聚能密度的平方根并按照以下方程计算:

$$[0035] \quad \delta = \sqrt{((\Delta H_v - RT)/V_m)}$$

[0036] 其中:

[0037] ΔH_v = 蒸发热

[0038] R = 理想气体常数

[0039] T = 温度

[0040] V_m = 分子体积

[0041] 许多聚合物的Hildebrand溶解度参数也可得自Wyeych的Solubility Handbook of Plastics (2004), 将其引入本文作为参考。

[0042] 聚合物增韧添加剂也可以具有某种熔体流动速率(或者粘度)来确保离散区域和所产生的空隙可被适当地维持。例如,如果增韧添加剂的熔体流动速率过高,则其倾向于不可控地流动并分散通过连续相。这导致难以维持并还可能过早断裂的薄片状或者板状区域。相反地,如果增韧添加剂的熔体流动速率过低,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。这可能导致增韧添加剂在整个连续相中的不均匀分布。就这一点而言,本发明人已经发现,增韧添加剂的熔体流动速率与可再生聚酯的熔体流动速率之比通常为约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克的负载下和在190℃下测定时,聚合物增韧添加剂可以例如具有约0.1至约250克每10分钟,在一些实施方案中为约0.5至约200克每10分钟,和在一些实施方案中为约5至约150克每10分钟的熔体流动速率。

[0043] 除了以上所述的性能以外,也可选择聚合物增韧添加剂的机械特性,以实现所期望的韧性提高。例如,当可再生聚酯和增韧添加剂的共混物被施加外力时,可以在离散相区域处和周围产生剪切和/或塑性屈服区,这是因为由增韧添加剂和可再生聚酯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中更加集中的局域化塑性流动,这使得所述区域当被赋予应力时能够变得明显伸长。这些伸长的区域使得所述组合物能够展示出比另外的刚性聚酯树脂更加柔韧和柔软的行为。为了增强所述应力集中,将增韧添加剂选成具有与可再生聚酯比较相对低的杨氏弹性模量。例如,可再生聚酯的弹性模量与增韧添加剂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。增韧添加剂的弹性模量例如可以为约2至约500兆帕(MPa),在一些实施方案中为约5至约300MPa,和在一些实施方案中为约10至约200MPa。相反,聚乳酸的弹性模量通常为约800MPa至约2000MPa。

[0044] 为了使韧性得到所期望的提高,聚合物增韧添加剂也可以展示出大于可再生聚酯的断裂伸长率(即,所述聚合物在其屈服点处的伸长百分率)。例如,本发明的聚合物增韧添加剂可以展示出约50%或者更高,在一些实施方案中为约100%或者更高,在一些实施方案中为约100%至约2000%,和在一些实施方案中为约250%至约1500%的断裂伸长率。

[0045] 虽然可以采用具有以上所示性能的很多种聚合物添加剂,但是这样的聚合物的特别适合的实例可以包括例如,聚烯烃(例如,聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等);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);聚四氟乙烯;聚酯(例如,再循环聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯等);聚醋酸乙烯酯(例如,聚(乙烯醋酸乙烯酯)、聚醋酸氯乙烯-酯等);聚乙烯醇(例如,聚乙烯醇、聚(乙烯乙二醇)等);聚乙烯醇缩丁醛;丙烯酸树脂(例如,聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯等);聚酰胺(例如,尼龙);聚氯乙烯;聚偏二氯乙烯(polyvinylidene chloride);聚苯乙烯;聚氨酯;等。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。

[0046] 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160℃至约170℃的熔点。

[0047] 在又一个实施方案中,聚烯烃可以是乙烯或丙烯与另一种 α -烯烃,如 C_3 - C_{20} α -烯烃或者 C_3 - C_{12} 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%。

[0048] 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,出于所有目的将其全部内容引入本文作为参考。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,出于所有目的将其全部内容引入本文作为参考。

[0049] 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,烯烃聚合物可以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,出于所有目的将其全部内容引入本文作为参考。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)氯化钪、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、二氯二茂钨、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。

[0050] 无论采用何种材料,可以选择热塑性组合物中的聚合物增韧添加剂的相对百分率,以获得所期望的性能,而没有显著影响所产生的组合物的可再生性。例如,基于热塑性组合物中使用的可再生聚酯的重量,增韧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.%。整个热塑性组合物中的增韧添加剂浓度同样可以占约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.%。

[0051] C. 界面改性剂

[0052] 热塑性组合物中也可以采用界面改性剂(interphase modifier)来减少增韧添加剂与可再生聚酯之间的摩擦度和连接性,从而增强剥离的程度和均匀性。以该方式,空隙可以在整个组合物中以基本上均匀的方式来分布。在室温(例如,25℃)下,所述改性剂一般是液态或者半固态形式,以便其拥有相对低的粘度,使其能够被更加容易地被加入热塑性组合物中并能够容易地迁移至所述聚合物表面。就此而言,在40℃下测定时,界面改性剂的运动粘度通常为约0.7至约200厘沱("cs"),在一些实施方案中为约1至约100cs,和在一些实施方案中为约1.5至约80cs。此外,界面改性剂还通常是疏水的,使得其具有对聚合物增韧添加剂的亲合力,这导致在可再生聚酯和增韧添加剂之间的界面张力的变化。所相信的是,通过降低聚酯和增韧添加剂之间的界面处的物理力,改性剂的低粘度、疏水性质可有助于促进在降低的外部应力下从聚酯基质的剥离。如本文中所使用的,术语“疏水的”通常是指在空气中具有约40°或者更大,在一些情况下为约60°或者更大的水接触角的材料。与此相反,术语“亲水的”通常是指在空气中具有小于约40°的水接触角的材料。一种适合于测量接触角的测试为ASTM D5725-99 (2008)。

[0053] 适合的疏水、低粘度界面改性剂例如可以包括硅氧烷、硅氧烷-聚醚共聚物、脂族聚酯、芳香族聚酯、亚烷基二醇(alkylene glycol)(例如,乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等)、链烷二醇(例如,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(例如,辛基二甲基氧化胺)、脂肪酸酯等。一种特别适合的界面改性剂是聚醚多元醇,如可以以商品名称**PLURIOL®**WI商购自BASF Corp的。另一种适合的改性剂是部分可再生的酯,如可以以商品名称**HALLGREEN®**IM商购自Hallstar的。

[0054] 虽然实际的量可以变化,但是基于组合物中使用的可再生聚酯的重量,界面改性剂的用量通常是热塑性组合物的约0.1wt.%至约20wt.%,在一些实施方案中约0.5wt.%至约15wt.%,和在一些实施方案中约1wt.%至约10wt.%。整个热塑性组合物中的界面改性剂浓度同样可以占约0.05wt.%至约20wt.%,在一些实施方案中占约0.1wt.%至约15wt.%,和在一些实施方案中占约0.5wt.%至约10wt.%。

[0055] 当以上述的量来使用时,界面改性剂具有使其能够容易地迁移至聚合物的界面表

面并不扰乱热塑性组合物的总的熔体性能的情况下促进剥离的特性。例如,界面改性剂通常不具有通过降低聚合物玻璃化转变温度来对聚合物增塑的作用。完全相反,本发明人已发现,热塑性组合物的玻璃化转变温度可以基本上与初始可再生聚酯相同。就这一点而言,所述组合物的玻璃化温度与聚酯的玻璃化温度之比通常为约0.7至约1.3,在一些实施方案中为约0.8至约1.2,和在一些实施方案中为约0.9至约1.1。热塑性组合物例如可以具有约35℃至约80℃,在一些实施方案中为约40℃至约80℃,和在一些实施方案中为约50℃至约65℃的玻璃化转变温度。热塑性组合物的熔体流动速率也可以类似于可再生聚酯的熔体流动速率。例如,在2160克的负载下和在190℃下测定时,所述组合物的熔体流动速率(以干基计)可以为约0.1至约70克每10分钟,在一些实施方案中为约0.5至约50克每10分钟,和在一些实施方案中为约5至约25克每10分钟。

[0056] D. 增容剂

[0057] 如上文所示,一般地选择聚合物增韧添加剂,以使其溶解度参数相对地接近于可再生聚酯的溶解度参数。这尤其可以增强所述相的相容性并改善分散区域在连续相内的整体分布。然而,在某些实施方案中,任选地可以采用增容剂来进一步增强可再生聚酯和聚合物增韧添加剂之间的相容性。这当聚合物增韧添加剂具有极性部分,如聚氨酯、丙烯酸树脂等时是特别希望的。当使用时,增容剂通常占热塑性组合物的约0.5wt.%至约20wt.%,在一些实施方案中为约1wt.%至约15wt.%,和在一些实施方案中为约1.5wt.%至约10wt.%。适合的增容剂的一个实例是官能化的聚烯烃。极性组分例如可以由一个或多个官能团提供,非极性组分可以由烯烃提供。增容剂的烯烃组分通常可以由任意的线性或支化的 α -烯烃单体、低聚物或者源自烯烃单体的聚合物(包括共聚物),例如以上所述的形成。

[0058] 增容剂的官能团可以是给分子提供极性片段的任意基团。特别适合的官能团是马来酸酐、马来酸、富马酸、马来酰亚胺、马来酸酐、马来酸酐与二元胺的反应产物、甲基纳迪克酸酐(methylnadic anhydride)、二氯马来酸酐、马来酸酐胺等。马来酸酐改性的聚烯烃特别适合于本发明中的应用。这样的改性聚烯烃通常是通过将马来酸酐接枝到聚合物骨架材料上来形成的。这样的马来酸化的聚烯烃可以以名称Fusabond®得自E. I. du Pont de Nemours and Company,例如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(化学改性的乙烯醋酸乙烯酯)、A系列(化学改性的丙烯酸乙烯酯共聚物或者三元共聚物)或者N系列(化学改性的乙烯-丙烯、乙烯-丙烯二烯单体("EPDM")或者乙烯-辛烯)。供选择地,马来酸化的聚烯烃也可以以名称Polybond®得自Chemtura Corp.和以名称Eastman G系列得自Eastman Chemical Company。

[0059] 在某些实施方案中,增容剂也可以是反应性的。这样的反应性增容剂的一个实例是每分子平均含有至少两个环氧乙烷环(oxirane ring)的聚环氧化物改性剂。不希望受限于理论,所相信的是,这样的聚环氧化物分子在某些条件下可以引发可再生聚酯的反应,由此改善其熔体强度而不显著降低玻璃化转变温度。所述反应可以涉及扩链、侧链支化、接枝、共聚物形成等。例如可以经由多种不同反应途径来发生扩链。例如,改性剂可经由可再生聚酯的末端羧基基团(酯化)或者经由羟基基团(醚化)来实现亲核开环反应。噁唑啉副反应同样可以发生,从而形成酯酰胺部分。经过这样的反应,可以升高可再生聚酯的分子量,以抵消在熔融加工期间通常观察到的降解。虽然引发如上所述的与可再生聚酯的反应是有利的,但是本发明人已发现,反应过多可导致聚酯骨架之间的交联。如果允许这样的交联进

行至很大程度,那么所产生的聚合物共混物可变脆并且难以成型为具有所期望的强度和伸长性能的膜。

[0060] 就这一点而言,本发明人已发现,具有相对低的环氧官能度的聚环氧化物改性剂是特别有效的,其可以通过它的“环氧当量”量化。环氧当量反映了含有一分子环氧基基团的树脂的量,并且其可以用改性剂的数均分子量除以所述分子中的环氧基基团的数量来计算。本发明的聚环氧化物改性剂通常具有约7,500至约250,000克每摩尔,在一些实施方案中为约15,000至约150,000克每摩尔,和在一些实施方案中为约20,000至100,000克每摩尔的数均分子量,而多分散性指数通常为2.5至7。聚环氧化物改性剂可含有少于50个,在一些实施方案中为5至45个,和在一些实施方案中为15至40个环氧基基团。相应地,环氧当量可以低于约15,000克每摩尔,在一些实施方案中为约200至约10,000克每摩尔,和在一些实施方案中为约500至约7,000克每摩尔。

[0061] 聚环氧化物可以是线性或者支化的均聚物或者共聚物(例如无规、接枝、嵌段等),其含有末端环氧基基团、骨架环氧乙烷单元和/或侧环氧基基团(pendent epoxy groups)。用来形成这样的聚环氧化物的单体可以是不同的。在一个特定的实施方案中,例如,聚环氧化物改性剂含有至少一个环氧官能的(甲基)丙烯酸单体组分。如本文中使用的,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,如丙烯酸盐(或酯)单体和甲基丙烯酸盐(或酯)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(glycidyl ethacrylate)和衣康酸缩水甘油酯(glycidyl itaconate)。

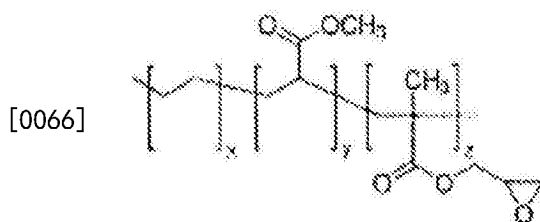
[0062] 如上所示,聚环氧化物通常具有相对高的分子量,以使它不仅可以导致可再生聚酯的扩链,而且有助于实现所期望的共混物形态。因此,在2160克的负载和在190℃的温度下测定时,由此所得到的该聚合物的熔体流动速率通常为约10至约200克每10分钟,在一些实施方案中为约40至约150克每10分钟,和在一些实施方案中为约60至约120克每10分钟。

[0063] 如果需要,另外的单体也可以用于聚环氧化物中,以有助于实现所期望的分子量。这样的单体可以变化并且包括,例如,酯单体、(甲基)丙烯酸单体、烯烃单体、酰胺单体等。在一个特别的实施方案中,例如,聚环氧化物改性剂包括至少一种线性或者支化的 α -烯烃单体,如具有2至20个碳原子,优选地2至8个碳原子的那些。具体的实例包括乙烯、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、甲基或者二甲基取代的1-癸烯;1-十二碳烯;和苯乙烯。特别希望的 α -烯烃共聚单体是乙烯和丙烯。

[0064] 另外的适合单体可以包括不是环氧官能的(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(s-butyl acrylate)、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-羟基乙酯、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,及其组合。

[0065] 在本发明的一个特别有利的实施方案中,聚环氧化物改性剂是由环氧官能的(甲基)丙烯酸的单体组分、 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,聚环氧化物改性剂可以是乙烯与甲基丙烯酸酯与甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物,其具有以下结构:



[0067] 其中,x、y和z是1或更大。

[0068] 可以采用多种已知技术使环氧官能的单体形成聚合物。例如,含有极性官能团的单体可以被接枝至聚合物骨架上,以形成接枝共聚物。这样的接枝技术是本领域中熟知的,并且例如描述于第5,179,164号美国专利,出于所有目的将其全部内容引入本文作为参考。在其它实施方案中,含有环氧官能团的单体可以采用已知的自由基聚合技术,如高压反应、Ziegler-Natta催化剂反应体系、单中心催化剂(例如茂金属)反应体系等来与单体共聚合,以形成嵌段或无规共聚物。

[0069] 可以选择单体组分(多种单体组分)的相对比例,以实现在环氧反应性和熔体流动速率之间的平衡。更特别地,高的环氧单体含量可以导致与可再生聚酯的优良反应性,但是含量太高可能使熔体流动速率降低至聚环氧化物改性剂不利地影响聚合物共混物的熔体强度的程度。因此,在大多数实施方案中,环氧官能的(甲基)丙烯酸单体(多种环氧官能的(甲基)丙烯酸单体)占共聚物的约1wt.%至约25wt.%,在一些实施方案中为约2wt.%至约20wt.%,和在一些实施方案中为约4wt.%至约15wt.%。 α -烯烃单体(或多种 α -烯烃单体)同样可以占共聚物的约55wt.%至约95wt.%,在一些实施方案中为约60wt.%至约90wt.%,和在一些实施方案中为约65wt.%至约85wt.%。当使用时,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.%,在一些实施方案中为约8wt.%至约30wt.%,和在一些实施方案中为约10wt.%至约25wt.%。可用于本发明的适合的聚环氧化物改性剂的一个具体实例可商购自Arkema,名称为LOTADER® AX8950或AX8900。例如,LOTADER® AX8950具有70至100g/10min的熔体流动速率并具有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。

[0070] 除了控制用来形成聚环氧化物改性剂的单体的类型和相对含量以外,也可以控制总的重量百分率来实现所期望的益处。例如,如果改性水平太低,则可能不能实现所期望的熔体强度和机械性能的提高。然而,本发明人也已发现,如果改性水平太高,则形成膜的能力可以因为环氧官能团的强的分子相互作用(例如,交联)和物理网络形成而受限。因此,基于所述组合物中所采用的可再生聚酯的重量,聚环氧化物改性剂通常的用量是约

0.05wt.%至约10wt.%,在一些实施方案中为约0.1wt.%至约8wt.%,在一些实施方案中为约0.5wt.%至约5wt.%,和在一些实施方案中为约1wt.%至约3wt.%.基于所述组合物总重量,聚环氧化物改性剂也可以占约0.05wt.%至约10wt.%,在一些实施方案中为约0.05wt.%至约8wt.%,在一些实施方案中为约0.1wt.%至约5wt.%,和在一些实施方案中约0.5wt.%至约3wt.%。

[0071] 除了聚环氧化物以外,其它反应性增容剂也可以在本发明中采用,如噁唑啉官能化的聚合物、氰化物官能化的聚合物等。当使用时,使用的这样的反应性增容剂可以在以上针对聚环氧化物改性剂所述的浓度范围内。在一个具体的实施方案中,可以使用噁唑啉接枝的聚烯烃,即用含有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-乙烷基-2-噁唑啉(例如,2-异丙烷基-2-噁唑啉)、2-脂族烷基-2-噁唑啉(例如,可得自油酸、亚油酸、棕榈油酸(*palmitoleic acid*)、顺(式)9-二十碳烯酸(*gadoleic acid*)、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,噁唑啉例如可选自蓖麻酸噁唑啉马来酸酯(*ricinoloxazoline maleinate*)、十一烷基-2-噁唑啉、大豆-2-噁唑啉、蓖麻-2-噁唑啉及其组合。在再一个实施方案中,噁唑啉选自2-异丙烷基-2-噁唑啉、2-异丙烷基-4,4-二甲基-2-噁唑啉及其组合。

[0072] E. 其它组分

[0073] 本发明的一个独特的方面在于,可以在无需对于形成微孔膜常规所要求的填料颗粒(例如上述的)的情况下,形成具有相对高的空隙容积和透气性的膜。这可以提供多种益处,包括潜在地降低成本和生产的复杂性。事实上,热塑性组合物和/或所述膜的一个或多个层(例如,基层)一般可以不含填料颗粒(例如,无机填料颗粒)。例如,填料颗粒可以存在的量不多于热塑性组合物的约10wt.%,在一些实施方案中不多于约5wt.%,和在一些实施方案中不多于约1wt.%.然而,在某些实施方案中,如果需要时,热塑性组合物中可以采用更高的填料颗粒量。

[0074] 除了能够在没有常规填料颗粒的情况下实现高的透气程度以外,本发明人也已发现,也可以在无需各种常规添加剂,如增塑剂(例如,固态或者半固态聚乙二醇)的情况下提供优良的机械性能。事实上,热塑性组合物可以一般地不含增塑剂。例如,增塑剂可以存在的量不多于热塑性组合物的约1wt.%,在一些实施方案中不多于约0.5wt.%,和在一些实施方案中为约0.001wt.%至约0.2wt.%.当然,各种各样的成分可以为了多种不同原因而在所述组合物中应用。例如,可以使用的材料包括但不限于,催化剂、抗氧化剂、稳定剂、表面活性剂、蜡、固体溶剂、填料、成核剂(如碳酸钙等)、微粒和为增强热塑性组合物的可加工性而添加的其它材料。

[0075] II. 共混

[0076] 原料(例如,可再生聚酯、增韧添加剂和其它任选组分)可以采用多种已知技术中的任一种来共混。在一个实施方案中,例如,原料可以分开或者组合供应。例如,原料可以首先干混在一起以形成基本上均质的干混合物。同样,原料可以同时地或者依次地供应至分散式共混所述材料的熔融加工装置。可以采用分批和/或连续的熔融加工技术。例如,可以利用混合机/捏合机、密炼机(*Banbury mixer*)、Farrel连续混合机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、辊磨机(*roll mill*)等来共混并熔融加工所述材料。特别适合的熔融加工装置可以是共旋转的双螺杆挤出机(例如可获得自New Jersey的Ramsey的Werner&Pfleiderer

Corporation的ZSK-30挤出机或者可获得自英国的Stone的Thermo Electron Corp.的Thermo Prism™ USALAB16挤出机)。这样的挤出机可以包括进料口和通风口并且提供高强度的分布式和分散式混合。例如,原料可以被供入双螺杆挤出机的相同或不同的进料口并且熔融共混至形成基本上均质的熔融混合物。必要时,也可以将其它添加剂注入聚合物熔体和/或分别地在沿着挤出机长度的不同位点处供入挤出机。供选择地,可将所述添加剂与可再生聚酯和/或增韧添加剂预共混。

[0077] 无论选择何种具体的加工技术,所述原料是在充分的剪切/压力和加热下共混的,以确保充分的分散,但是所述剪切/压力和加热没有高到不利地降低离散区域的尺寸,以致它们不能实现所希望的韧性和伸长。例如,共混通常在约180℃至约260℃,在一些实施方案中为约185℃至约250℃,和在一些实施方案中为约190℃至约240℃的温度下发生。同样,在熔融加工期间的表观剪切速率可以为约10秒⁻¹至约3000秒⁻¹,在一些实施方案中为约50秒⁻¹至约2000秒⁻¹,和在一些实施方案中为约100秒⁻¹至约1200秒⁻¹。表观剪切速率等于 $4Q/\pi R^3$,其中Q为聚合物熔体的体积流动速率("m³/s"),R为熔融聚合物流过的毛细管(例如,挤出机模头(die))的半径("m")。当然,也可以控制其它变量,如与吞吐率成反比的在熔融加工期间的停留时间,以实现所希望的均质度。

[0078] 为了实现所希望的剪切条件(例如,速率、停留时间、剪切速率、熔融加工温度等),可以在某个范围内选择挤出机螺杆(或多个螺杆)的速度。一般地,在提高螺杆速度的情况下,由于额外的对所述体系的机械能量输入,所以观察到了产品温度升高。例如,螺杆速度可为约50至约500转每分钟("rpm"),在一些实施方案中为约70至约300rpm,和在一些实施方案中为约100至约200rpm。这可能导致这样的温度,该温度足够高以分散增韧添加剂,而不会不利地影响所产生的区域的尺寸。也可以通过在挤出机的混合段内使用一种或多种分布式和/或分散式混合元件来提高熔体剪切速率,并相应地提高聚合物被分散的程度。适合于单螺杆挤出机的分布式混合机例如可以包括Saxon、Dulmage、Cavity Transfer混合机等。同样,适合的分散式混合机可以包括Blister ring、Leroy/Maddock、CRD混合机等。如本领域中众所周知的,所述混合也可以通过采用滚筒(barrel)中的销(pin)来进一步改进,所述销造成了聚合物熔体的折叠和再取向,例如在Buss Kneader挤出机、Cavity Transfer混合机和Vortex Intermeshing Pin(VIP)混合机中使用的那些。

[0079] III.膜的构建

[0080] 如上所示,本发明的膜一般是通过冷拉拔含有刚性可再生聚酯、聚合物增韧添加剂以及其它任选组分的前体膜材料来形成的。任何已知技术可以用来从共混的组合物形成前体膜,包括吹塑、铸塑、平模挤出等。在一个具体的实施方案中,所述膜可以通过吹塑工艺形成,其中使用气体(如空气)来膨胀经由环形模头挤出的聚合物共混物的气泡。该气泡随后塌陷并且以平膜形式收集。用于制备吹塑膜的工艺描述于例如Raley的第3,354,506号美国专利;Schippers的第3,650,649号美国专利;Schrenk等人的第3,801,429号美国专利、以及McCormack.等人的第2005/0245162号美国专利申请公开和Boggs等人的第2003/0068951号美国专利。然而,在再一个实施方案中,所述膜是采用铸塑技术形成的。

[0081] 例如,参照图1,用于形成铸塑膜的方法的一个实施方案被示出。在该实施方案中,将原料(未示出)供至挤出机80并且随后浇铸至铸造辊90上以形成单层的前体膜10a。如果要制备的是多层膜,则多个层是一起共挤出至铸造辊90上的。铸造辊90可以任选地设有压

花元件,以便赋予所述膜图案。通常地,铸造辊90被保持在这样的温度下,当片10a形成时,该温度足以使片10a凝固和终止(quench),例如为约20至60℃。如果需要,真空盒可以放置于邻近铸造辊90处,从而有助于保持前体膜10a靠近辊90的表面。此外,当前体膜10a围绕旋转辊移动时,气刀或者静电钉机(electrostatic pinner)可有助于迫使前体膜10a靠着铸造辊90的表面。气刀是本领域中已知的装置,其将使空气气流以很高的流动速率集中,以便钉住所述膜的边缘。

[0082] 无论前体材料的具体性质如何,通过在可再生聚酯的玻璃化转变温度以下的温度下拉伸所述材料,均引入了空隙化网络结构。拉伸可以在纵向(例如,机器方向)、横向(例如,机器横向(cross-machine direction))或其组合上发生。本发明中通常选择拉伸的程度,以确保获得所希望的空隙化网络,但又不到不利地影响所产生的材料的机械性能的程度。就这一点而言,前体材料通常被拉伸(例如,在机器方向上)至约1.1至约3.0,在一些实施方案中为约1.2至约2.0,和在一些实施方案中为约1.3至约1.8的拉伸比(draw ratio)。”拉伸比”是通过将经拉伸材料的长度除以其拉伸前的长度来确定的。为了有助于获得所希望的性能,拉伸率(draw rate)也可以变化,例如在约5%至约1000%每分钟变形,在一些实施方案中为约20%至约500%每分钟变形,和在一些实施方案中为约25%至约200%每分钟变形的范围内变化。在拉伸期间,一般地将前体材料保持在可再生聚酯的玻璃化温度以下的温度下。这尤其有助于确保聚酯链不会改变至空隙化网络变得不稳定的程度。通常地,前体材料可以在玻璃化转变温度以下至少约10℃,在一些实施方案中为至少约20℃,和在一些实施方案中为至少约30℃的温度下拉伸。例如,前体材料可以在约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。如果需要,前体材料可以在不施加外部加热(例如,经加热的辊)的情况下拉伸。

[0083] 虽然不要求,但是前体材料可以是在线拉伸的,而不必为了分别加工而将它移开。多种拉伸技术可以被采用,例如拉伸框架拉拔(tensile frame drawing)、双轴向拉拔、多轴向拉拔、型材拉拔(profile drawing)、冷空气拉拔、真空拉拔等。例如,前体膜材料可以用以不同的旋转速度旋转的辊来拉拔,以便将所述片在纵向(机器方向)上拉伸至所希望的拉伸比。单轴向取向的膜也可以在机器横向上取向,以形成“双轴向取向”的膜。例如,所述膜可以用链夹在其侧边(lateral edge)处夹紧并且输送入张布架炉(tenter oven)。在该张布架炉中,可以将所述膜再加热并通过链夹在机器横向上拉拔至所希望的拉伸比,所述链夹在其向前行进中分开。

[0084] 再次参考图1,例如,一种用于形成单轴向拉伸膜的特别方法被示出。如图所示,将前体膜10a导引至膜取向单元100或者机器方向取向器(“MDO”),如可商购自Rhode Island的Providence的Marshall and Williams,Co.的。所述MDO具有多个张力辊(stretching rolls)(如5至8个),其将所述膜在机器方向上逐步地拉伸并变薄,机器方向是膜通过如图1中所示的加工的行进方向。虽然MDO 100是以8个辊来说明的,但是应当理解,根据所希望的拉伸水平和在每个辊之间的拉伸程度,辊数可以更多或更少。所述膜可以在单个或者多个不连续的拉伸操作中被拉伸。应当注明的是,在MDO设备中,一些辊可以不以逐步更高的速度来运行。在MDO中相邻辊逐步增快的速度起着拉伸所述膜10a的作用。拉伸辊旋转的速率决定了所述膜中的拉伸量和最终的膜重。对于以上述方式“冷拉拔”所述膜,通常希望的是MDO 100的辊是不加热的。然而,如果需要,将一个或者多个辊轻微程度加热,以便促进拉伸

工艺,只要所述膜的温度保持低于上述的范围。一经形成,所产生的膜10b可以随后在卷起辊(take-up roll)60上缠绕和储存。虽然这里未示出,但是本领域中已知的多种附加的潜在加工和/或完成步骤,如切割、处理、打孔、印制图案或者所述膜与其它层(例如,无纺纤维网材料)的层压,可以在不背离本发明的精神和范围的情况下进行。

[0085] 以如上所述的方式的冷拉拔通常导致形成在拉伸方向(如,纵向或者机器方向)上的具有相对小的轴向尺寸的空隙。例如,在一个实施方案中,空隙的轴向尺寸可以为约5微米或更小,在一些实施方案中为约2微米或更小,和在一些实施方案中为约25纳米至约1微米。在某些情况下,空隙的至少一个尺寸具有约1微米或更大的尺寸,在这个意义上,所述空隙可以是“微空隙”。例如,这样的微空隙可以在正交于轴向尺寸的方向(即,横向或者机器横向)上具有约1微米或者更大,在一些实施方案中为约1.5微米或者更大,和在一些实施方案中为约2微米至约5微米的尺寸。这可能导致微空隙的长径比(轴向尺寸与正交于轴向尺寸的尺寸之比)为约0.1至约1,在一些实施方案中为约0.2至约0.9,和在一些实施方案中为约0.3至约0.8。同样,“纳米空隙”也可以单独地或者与微空隙结合地存在。纳米空隙的每个尺寸通常均小于约1微米,和在一些实施方案中为约25至约500纳米。

[0086] 除了形成上述空隙化网络以外,拉拔也可以显著提高主区域的轴向尺寸,以使它们具有一般为线性的、细长的形状。例如,在拉拔之前,细长的区域可以具有比区域的轴向尺寸大约10%或者更多,在一些实施方案中为约20%至约500%,和在一些实施方案中为约50%至约250%的轴向尺寸。拉拔后的轴向尺寸例如可以为约1微米至约400微米,在一些实施方案中为约5微米至约200微米,并且在一些实施方案中为约10微米至约150微米。区域也可以是相对薄的并且因此在正交于轴向尺寸的方向上具有小的尺寸(即,横截面尺寸)。例如,横截面尺寸在长度上可为约0.02至约75微米,在一些实施方案中为约0.1至约40微米,和在一些实施方案中为0.4至约20微米。这可能导致区域的长径比(轴向尺寸与正交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。

[0087] 本发明人也已发现,所述空隙可以以基本上均匀的方式在整个组合物中分布。例如,所述空隙可以以列的方式分布,所述列是以与施加应力的方向通常垂直的方向来取向的。这些列一般地可以横跨所述组合物的宽度彼此平行。不希望受限于理论,所相信的是,这样均匀分布的空隙化网络的存在可导致在负载下显著的能量消散和显著增强的拉伸伸长率。

[0088] 本发明的膜可以是单层或者多层的。多层膜可以通过共挤出所述层、挤出涂覆、或者通过任意常规的制层工艺来制备。例如,所述膜可以含有两(2)个至十五(15)个层,和在一些实施方案中为三(3)个至十二(12)个层。这样的多层膜通常含有至少一个基层和至少一个另外的层(例如,皮层(skin layer)),但是可以含有所希望的任意数目的层。例如,多层膜可以由基层和一个或多个皮层构成,其中基层是由本发明的热塑性组合物形成的。在大多数的实施方案中,皮层(或者多个皮层)是由如以上所述的热塑性组合物形成的。然而,应当理解,其它聚合物也可以用于皮层(或者多个皮层),如聚烯烃聚合物(例如,线性低密度聚乙烯(LLDPE)或者聚丙烯)。

[0089] 本发明的膜的厚度可以相对小以增加柔性。例如,所述膜可以具有约1至约200微米,在一些实施方案中为约2至约150微米,在一些实施方案中为约5至约100微米,和在一些

实施方案中为约10至约60微米的厚度。尽管具有这样的小的厚度,但是本发明的膜却能够在使用期间保持优良的机械性能。例如,所述膜是相对易延展的。表明膜的延展性的一个参数是膜在其断裂点时的伸长百分率,如通过应力应变曲线确定的,所述曲线例如是根据ASTM标准D638-10在23℃下获得的。例如,在机器方向(“MD”)上,所述膜的断裂伸长百分率可以为约10%或者更高,在一些实施方案中为约50%或者更高,在一些实施方案中为约80%或者更高,和在一些实施方案中为约100%至约600%。同样,在机器横向(“CD”)上,所述膜的断裂伸长百分率可以为约15%或者更高,在一些实施方案中为约40%或者更高,在一些实施方案中为约70%或者更高,在一些实施方案中为约100%至约400%。表明延展性的另一个参数是所述膜的拉伸模量,其等于拉伸应力与拉伸应变之比,并且是由应力-应变曲线的斜率来确定的。例如,所述膜通常展示出约2500兆帕(“MPa”)或更小,在一些实施方案中为约2200MPa或更小,和在一些实施方案中为约500MPa至约2000MPa的MD和/或CD拉伸模量。拉伸模量可以根据ASTM D638-10在23℃下测定。

[0090] 虽然所述膜是可延展的。但是它仍然可以是相对强的。表明所述膜的相对强度的一个参数是极限拉伸强度,其等于在压力-应变曲线中所获得的峰值应力,如根据ASTM标准D638-10所获得的。例如,本发明的膜可以展示出约5至约65MPa,在一些实施方案中为约10MPa至约60MPa,和在一些实施方案中为约20MPa至约55MPa的MD和/或CD峰值应力。所述膜也可以展示出约5MPa至约60MPa,在一些实施方案中为约10MPa至约50MPa,和在一些实施方案中为约20MPa至约45MPa的MD和/或CD断裂应力。峰值应力和断裂应力可以根据ASTM D638-10在23℃下测定。

[0091] 如果需要,本发明的膜在冷拉拔之前和/或之后,可以经受一个或者多个额外的加工步骤。这样的工艺的实例例如包括凹槽辊拉伸、穿孔、压花、涂覆等。所述膜也可以采用多种已知技术中的任一种进行表面处理,以改善其性能。例如,高能束(例如,等离子体、X射线、电子束等)可以用来去除或者减少在所述膜上形成的任何皮层,以改变表面极性、孔隙率、形貌等。如果需要,这样的表面处理可以供选择地在膜的冷拉拔之前和/或之后使用。

[0092] 所述膜也可以被层压至一个或者多个无纺纤网贴面(facings),以降低摩擦系数并增强复合材料表面的布样的感觉。用于形成无纺纤网贴面的示例性聚合物例如可以包括:聚烯烃,例如,聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等;聚四氟乙烯;聚酯,例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯等;聚醋酸乙烯酯;聚醋酸氯乙酯;聚乙烯醇缩丁醛;丙烯酸树脂,例如,聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯等;聚酰胺,例如,尼龙;聚氯乙烯;聚偏二氯乙烯;聚苯乙烯;聚乙烯醇;聚氨酯;聚乳酸;其共聚物;等。如果需要,也可以使用可再生聚合物,如以上描述的那些。合成或者天然的纤维素聚合物也可以使用,包括但不限于,纤维素酯;纤维素醚;硝酸纤维素;醋酸纤维素;醋酸丁酸纤维素;乙基纤维素;再生纤维素,如粘胶(viscose)、人造纤维等。应当注明的是,所述聚合物(或者多种聚合物)也可以含有其它添加剂,如用于赋予所述纤维所希望性能的加工助剂或者处理组合物、残留量的溶剂、颜料或者着色剂等。

[0093] 单组分和/或多组分纤维可以用来形成无纺纤网贴面。单组分纤维通常由从单挤出机挤出的聚合物或者聚合物的共混物形成。多组分纤维通常由从分开的挤出机挤出的两种或者更多种聚合物(例如,双组分纤维)形成。所述聚合物可以被设置于横跨纤维的横截面的位置基本上不变的不同区域中。所述组分可以以任意所希望的构型来设置,如皮-芯

型、并排型、饼型、海中岛型 (island-in-the-sea)、三岛型 (three island)、牛眼型或者本领域中已知的各种其它配置。也可以形成具有各种不规则形状的多组分纤维。

[0094] 可以使用任意所希望长度的纤维,如短纤维、连续纤维等。在一个具体的实施方案中,例如,可以使用纤维长度为约1至约150毫米,在一些实施方案中为约5至约50毫米,在一些实施方案中为约10至约40毫米,和在一些实施方案中为约10至约25毫米的短纤维。虽然不要求,但是如本领域中熟知的,可以采用梳理技术用短纤维形成纤维层。例如,通过将纤维捆放入分离纤维的拣选机,可以使纤维形成梳理纤网。接下来,将纤维送过精梳 (combing) 或者梳理单元,其进一步将纤维分开并在机器方向上排列,从而形成机器方向取向的纤维无纺纤网。梳理纤维可以随后使用已知技术来粘合,以形成粘合梳理无纺纤网。

[0095] 如果需要,用于形成无纺复合材料的无纺纤网贴面可以具有多层结构。适合的多层材料可以包括,例如,纺粘/熔喷/纺粘 (SMS) 层压材料和纺粘/熔喷 (SM) 层压材料。多层结构的另一个实例是在多个旋转储库机 (multiple spin bank machine) 上制备的纺粘纤网,其中旋转储库将纤维沉积在由先前的旋转储库沉积的纤维层之上。这样的单个纺粘无纺纤网也可以认为是多层结构。在该情况下,无纺纤网中各沉积纤维层可以是相同的,或者它们可以在基重上和/或在所制得的纤维的组成、类型、尺寸、卷曲水平和/或形状方面是不同的。作为另一个实例,单个的无纺纤网可以作为两个或者更多个单独制备的纺粘纤网、梳理纤网等的层 (它们已经被粘合在一起以形成无纺纤网) 来提供。这些单独制备的层可以在制备方法、基重、组成、和如以上所讨论的纤维方面有差异。无纺纤网贴面也可以含有额外的纤维组分,以使它被认为是复合材料。例如,采用本领域中已知的多种缠绕技术 (例如,水力、空气、机械等) 中任一种可以将无纺纤网与另一种纤维组分缠绕在一起。在一个实施方案中,采用水力缠绕,将无纺纤网整体地与纤维素纤维缠绕在一起。通常的水力缠绕工艺利用水的高压射流来缠绕纤维,以形成高度缠绕的加固的纤维结构,如无纺纤网。复合材料的纤维组分可以含有任意所希望的量的所产生的基材。

[0096] 无纺纤网贴面的基重一般地可以变化,如从约5克每平方米 ("gsm") 变成120gsm,在一些实施方案中从约8gsm变成约70gsm,和在一些实施方案中从约10gsm变成约35gsm。当使用多个无纺纤网贴面时,这样的材料可以具有相同或者不同的基重。

[0097] IV. 应用

[0098] 本发明的膜可以在各种各样的应用中使用:如包装膜,如用于处置各种制品如食品、纸制品 (例如,薄纸 (tissue)、揩巾、纸巾 (paper towels) 等)、吸收性制品的单独的包装纸 (individual wrap)、包装小袋 (pouch) 或袋;阻挡膜;过滤介质;纳米孔膜等。用于吸收性制品的各种适合的小袋、包装纸、或者袋的构型例如披露于Sorebo等人的第6,716,203号美国专利、Moder等人的第6,380,445号美国专利以及Sorebo等人的第2003/0116462号美国专利申请公开。

[0099] 所述膜也可以在其它应用中使用。例如,所述膜可以用于吸收性制品。“吸收性制品”一般是指能够吸收水或其它流体的任何制品。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 (例如,卫生巾、护垫等)、游泳衣、婴儿揩巾等;医用吸收性制品,例如服装、开窗术材料 (fenestration materials)、衬垫 (underpads)、床衬垫 (bedpads)、绷带、吸收性挂帘以及医用揩巾;餐饮服务揩巾;服装制品;等等。这样的吸收性制品的几个实例被描述于DiPalma等人的第5,649,

916号美国专利;Kielapikowski等人的第6,110,158号美国专利;Blaney等人的第6,663,611号美国专利。还有其它适合的制品被描述于Fell等人的第2004/0060112 A1号美国专利申请公开;以及Damico等人的第4,886,512号美国专利;Sherrod等人的第5,558,659号美国专利;Fell等人的第6,888,044号美国专利;Freiburger等人的第6,511,465号美国专利。适合于形成这样的吸收性制品的材料和方法对于本领域技术人员是熟知的。

[0100] 就这一点而言,现将更加详细地描述可使用本发明的膜的吸收性制品的一个特定的实施方案。例如,吸收性制品可以包括主体部分以及从主体部分的每个纵向侧面延伸的一对翼片(flaps),主体部分含有顶片、外罩或者底片、放置于底片和顶片之间的吸收芯。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。在本发明的一个特定的实施方案中,底片是由本发明的热塑性组合物形成的膜,并且通常是液体不可渗透的和任选地是蒸汽可渗透的。用来形成底片的膜也可以被层压至例如上文所述的一个或多个无纺纤维网贴面。

[0101] 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。顶片可以围绕吸收芯,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或者完全地或者部分地在外周上连接在一起。通常地,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。顶片进一步展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透过顶片至吸收芯,但不允许体液回流经过顶片至穿戴者的皮肤。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、尼龙、人造纤维或类似纤维制成的无纺织物。例如,白色均匀纺粘材料是特别希望的,原因是该颜色展示出优良的遮盖性能,以便隐藏已经通过其的月经。Datta等人的第4,801,494号美国专利和Sukiennik等人的第4,908,026号美国专利教导了多种其它的可用于本发明的外罩材料。

[0102] 顶片也可以含有穿透而成的多个开孔,以使体液更容易进入吸收芯。开孔可以是贯穿顶片无规或者均匀设置的,或者它们可以仅位于沿着吸收性制品的纵轴设置的窄的纵向带或者条中。开孔使体液迅速向下渗入吸收芯。开孔的尺寸、形状、直径和数目可以变化,以符合人的具体的需求。

[0103] 吸收性制品也可以含有放置于顶片与底片之间的吸收芯。吸收芯可以由单个吸收性构件或者含有分开的且不同的吸收性构件的复合材料形成。然而,应当理解,任何数目的吸收性构件均可以用于本发明。例如,在一个实施方案中,吸收芯可以含有放置于顶片与转移延迟构件之间的吸入构件。吸入构件可以由能够在z方向上迅速转移被传送至顶片的体液的材料制成。吸入构件通常可以具有所希望的任意形状和/或尺寸。在一个实施方案中,吸入构件具有矩形形状,而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。

[0104] 多种不同的材料中的任一种都可以用于吸入构件,以实现以上提及的功能。所述材料可以是合成材料、纤维素材料或者合成和纤维素材料的组合。例如,气流法纤维素薄纸可适合用于吸入构件。气流法纤维素薄纸可具有约10克每平方米(gsm)至约300gsm,和在一些实施方案中为约100gsm至约250gsm的基重。在一个实施方案中,气流法纤维素薄纸具有

约200gsm的基重。气流法薄纸可以由硬木和/或软木纤维形成。气流法薄纸具有微细的孔结构并提供了优异的芯吸能力(wicking capacity),特别是对于月经。

[0105] 如果需要,转移延迟构件可以垂直放置于吸入构件以下。转移延迟构件可以含有与其它吸收性构件相比较不亲水的材料,并且通常可以具有基本上疏水的特征。例如,转移延迟构件可以是由相对疏水的材料,如聚丙烯、聚乙烯、聚酯或者类似物构成的无纺纤维纤网,并且也可以由这样材料的共混物构成。适合用于转移延迟构件的材料的一个实例是由聚丙烯、多叶(multilobal)纤维构成的纺粘纤网。适合的转移延迟构件材料的进一步实例包括由聚丙烯纤维构成的纺粘纤网,该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,纤网的约3%至约30%的纤网面积是粘合的,如通过热粘合。可以用于转移延迟构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。为了调节本发明的性能,转移延迟构件也可以用所选量的表面活性剂处理,以增加其初始润湿性。

[0106] 转移延迟构件通常可以具有任意尺寸,如约150mm至约300mm的长度。通常地,转移延迟构件的长度大致等于吸收性制品的长度。转移延迟构件的宽度也可以等于吸入构件,但是通常更宽。例如,转移延迟构件的宽度可以为约50mm至约75mm,特别是约48mm。转移延迟构件的基重通常小于其它吸收性构件的基重。例如,转移延迟构件的基重通常小于约150克每平方米(gsm),和在一些实施方案中为约10gsm至约100gsm。在一个特定的实施方案中,转移延迟构件是由基重为约30gsm的纺粘纤网形成的。

[0107] 除以上提及的构件以外,吸收芯也可以包括复合吸收性构件,如共成型材料。在该情形下,流体可以从转移延迟构件被芯吸入复合吸收性构件。复合吸收性构件可以与吸入构件和/或转移延迟构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构件或者吸入构件上形成,转移延迟构件或者吸入构件在如上所述的共成型工艺期间充当载体。

[0108] 虽然以上已描述了吸收性制品的各种构型,但是应当理解的是,其它构型也包括在本发明的范围中。进一步地,本发明决不限于底片,并且本发明的膜可以被加入吸收性制品的多种不同组件中。例如,吸收性制品的释放衬里(release liner)可以包括本发明的膜。

[0109] 参考以下实施例可以更好地理解本发明。

[0110] 测试方法

[0111] 熔体流动速率:

[0112] 熔体流动速率("MFR")是指,通常在190℃或230℃下,当经受10分钟的2160克的负载时,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D1239测量的。

[0113] 热性能:

[0114] 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。可以在3℃/min的加热速率下用-120℃至150℃的温度扫描模式以拉力/拉力几何图形来实施实验操作。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($\tan\delta=E''/E'$)。

[0115] 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Delaware的New Castle的T.A.Instruments Inc.。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,将盖子压在所述盘上。通常地,树脂颗粒是直接放置在称重盘中的。

[0116] 如在差示扫描量热仪的操作手册中所述的,差示扫描量热仪是采用铟金属标准来校准的,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)吹扫(purge)下进行。对于树脂颗粒样品而言,加热和冷却程序为2个循环的测试,该2个循环的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℃的温度的第一加热期,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℃的温度的第一冷却期,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℃的温度的第二加热期。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)吹扫下进行。

[0117] 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(inflection)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。

[0118] 拉伸性能

[0119] 在MTS Synergie 200拉伸架上测试膜的拉伸性能(峰应力、模量、断裂应变、和断裂时单位体积能)。所述测试根据ASTM D638-10(在约23℃下)进行。在测试前,将膜样品切割成中间宽度为3.0 mm的狗骨形状。采用夹具将狗骨形状膜样品适当地固定在标距长度为18.0 mm的MTS Synergie 200装置上。以5.0英寸/min的十字头速度拉伸所述膜样品,直到发生断裂。对每种膜,在机器方向(MD)和机器横向(CD)上均测试5个样品。在测试期间,称为TestWorks 4的计算机程序被用来收集数据并且生成应力-应变曲线,由该曲线可以确定多种性能,包括模量、峰值应力、伸长率、和断裂能。

[0120] 膨胀比、密度和空隙体积百分率

[0121] 为测定膨胀比(expansion ratio)、密度、和空隙体积百分率,在冷拉拔前,初始测量样品的宽度(W_i)和厚度(T_i)。拉拔前的长度(L_i)也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,将样品冷拉拔,以引发空隙形成。然后,利用Digimatic Caliper (Mitutoyo Corporation)测量样品的宽度(W_f)、厚度(T_f)和长度(L_f),精确至0.01mm。冷拉拔前的体积(V_i)是通过 $W_i \times T_i \times L_i = V_i$ 计算的。冷拉拔后的体积(V_f)也是通过 $W_f \times T_f \times L_f = V_f$ 计算的。膨胀比(Φ)是通过 $\Phi = V_f/V_i$ 计算的;密度(P_f)是如下计算的: $P_f = P_i/\Phi$,其中 P_i 为前体材料的密度;以及空隙体积百分率(% V_v)是如下计算的:% $V_v = (1-1/\Phi) \times 100$ 。

[0122] 水分含量

[0123] 水分含量可以基本上按照ASTM D 7191-05使用Arizona Instruments Computrac Vapor Pro水分分析仪(型号3100)来测定,出于所有目的将该标准全部引入本文作为参考。测试温度(§X2.1.2)可以为130℃,样品尺寸(§X2.1.1)可以为2至4克,小瓶净化时间(§

X2.1.4) 可以为30秒。进一步地,结束标准 (§X2.1.3) 可以定义为“预测”模式,其是指当满足内置程序化标准(其以数学方法计算终点水分含量)时该测试结束。

[0124] 水蒸汽透过率(“WVTR”)

[0125] 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值的技术涉及采用由INDA(无纺布物工业协会, Association of the Nonwoven Fabrics Industry) 标准化的编号为IST-70.4-99的测试流程,其标题为“STANDARD TEST METHOD FOR WATER VAPOR TRANSMISSION RATE THROUGH NONWOVEN AND PLASTIC FILM USING A GUARD FILM AND VAPOR PRESSURE SENSOR”,将其全部内容引入本文作为参考。INDA测试流程总结如下。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。

[0126] 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:

[0127] $TR_{\text{测试材料}} = TR_{\text{测试材料, 防护膜, 空气隙}} - TR_{\text{防护膜, 空气隙}}^{-1}$

[0128] 然后,水蒸汽透过率(“WVTR”)是如下计算的:

$$[0129] \quad WVTR = \frac{F p_{\text{sat}}(T) RH}{A p_{\text{sat}}(T) (1 - RH)}$$

[0130] 其中,

[0131] F = 水蒸气流量 ($\text{cm}^3/\text{分钟}$);

[0132] $p_{\text{sat}}(T)$ = 温度 T 下饱和和空气中水的密度;

[0133] RH = 所述单元中特定位置处的相对湿度;

[0134] A = 所述单元的横截面积; 和

[0135] $p_{\text{sat}}(T)$ = 温度 T 下的水蒸气的饱和蒸汽压

[0136] 实施例1

[0137] 由100%聚乳酸(PLA)形成的膜是作为对照,它是通过将PLA 6201D(Natureworks®), 熔体流动速率在190℃下为10g/10分钟)挤出成膜而形成的。将颗粒大批地供入加热至温度为约208℃的L/D比为25:1的Rheomix 252单螺杆挤出机,其中熔融PLA经由Haake 6英寸宽的铸塑膜模头离开,并且经由Haake卷起辊拉拔至41.9微米至48.3微米的膜厚度。

[0138] 实施例2

[0139] 显示了由85.3 wt. %的聚乳酸(PLA 6201D, Natureworks®)、9.5wt. %的增韧添加剂和1.4%的聚环氧化物改性剂以及3.8wt. %的内部界面改性剂(IIM)的共混物形成膜

的能力。增韧添加剂为Vistamaxx™ 2120 (ExxonMobil), 其为具有29 g/10 min的熔体流动速率(190℃, 2160g)和0.866g/cm³的密度的聚烯烃共聚物/弹性体。聚环氧化物改性剂为乙烯与丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物(Lotader®AX8950, Arkema), 其具有70-100g/10min (190℃/2160g)的熔体流动速率、7至11wt. %的甲基丙烯酸缩水甘油酯含量、13至17wt. %的丙烯酸甲酯含量以及72至80wt. %的乙烯含量。所述IIM为得自BASF的PLURIOL®WI285Lubricant Basestock。将所述聚合物供入用于配混的共旋转的双螺杆挤出机(ZSK-30, 直径为30mm, 长度为1328毫米), 其由New Jersey的Ramsey的Werner and Pfleiderer Corporation制造。该挤出机拥有14个区, 从进料斗至模头连续编号为1-14。第一圆筒区#1经由重力送料器以15磅每小时的总吞吐量接收树脂。以0.6磅/小时的进料速率将PLURIOL®WI285经由注射泵加入圆筒区#2。用来挤出树脂的模头具有间隔4毫米的3个模头开口(直径为6毫米)。一经形成, 将所挤出的树脂在风扇冷却输送带上冷却并且用Conair造粒机形成颗粒。挤出机的螺杆速度为200转/分钟("rpm")。随后将颗粒大批地供入L/D比为25:1并被加热至212℃的温度的Rheomix 252单螺杆挤出机, 其中所述熔融共混物经由Haake 6英寸宽的铸塑膜模头离开, 并且经由Haake卷起辊拉拔至39.4微米至50.8微米的膜厚度。在75mm的标距长度下, 经由具有夹具的MTS Synergie 200拉伸架, 以50mm/min的拉伸速率(变形速率为67%/min), 将膜在机器方向上冷拉拔至160%的纵向变形。

[0140] 实施例2在冷拉拔之前和之后拍摄SEM显微照片。结果示于图2-3。如图所示, 实施例2的PLA基质发生剥离, 这导致所述膜中多个空隙的形成。

[0141] 实施例3

[0142] 如实施例2中所述形成膜, 区别在于还在50mm的标距长度下, 用夹具以50mm/min的拉伸速率(变形速率为100%/min), 将所述膜在机器横向上拉伸至100%的变形。

[0143] 实施例1-3的膜的各种性能是如上所述测定的。结果在表1-2中如下列出:

[0144] 表1: 膜的性能

实施例	平均厚度 (μm)	膨胀比 (φ)	空隙体积 百分率 (%V _v)	密度 (g/cm ³)	WVTR (g/m ² ·24 hrs.)
1	41.9	-	n/a	1.19	<500
2	41.4	1.82	45	0.65	5453
3	34.0	2.13	53	0.56	4928

[0146] 表2: 拉伸性能

实施例		平均厚度 (μm)	平均模量 (MPa)	平均屈服 应力 (MPa)	平均断裂 应力 (MPa)	平均 断裂伸长率 (%)	平均断裂单 位体积能 (J/cm ³)
1	MD	44.2	2535	69.5	60.4	6.3	3.3
	CD	46.2	2458	64.7	50.9	10.1	5.1
2	MD	44.5	466	41.4	36.9	54.6	16.8
	CD	40.4	501	15.9	15.9	62.6	9.4
3	MD	37.3	265	26.7	26.3	85.5	15.8
	CD	34.3	386	25.1	25.2	45.8	9.3

[0148] 虽然本发明已经基于其具体实施方案得以详述, 但是将领会的是, 本领域技术人

员一旦获得对前述内容的理解,就可以容易地设想这些实施方案的替代、变型、和等同方案。因此,本发明的范围应被认定为所附权利要求和其任意等同方案的范围。

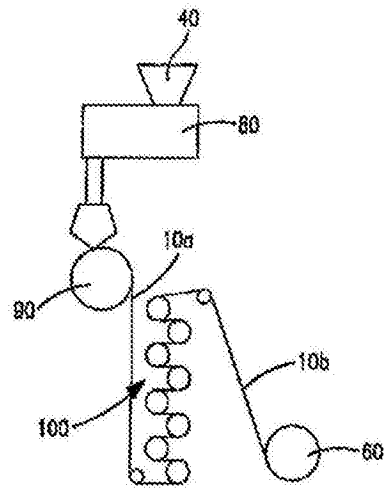


图1

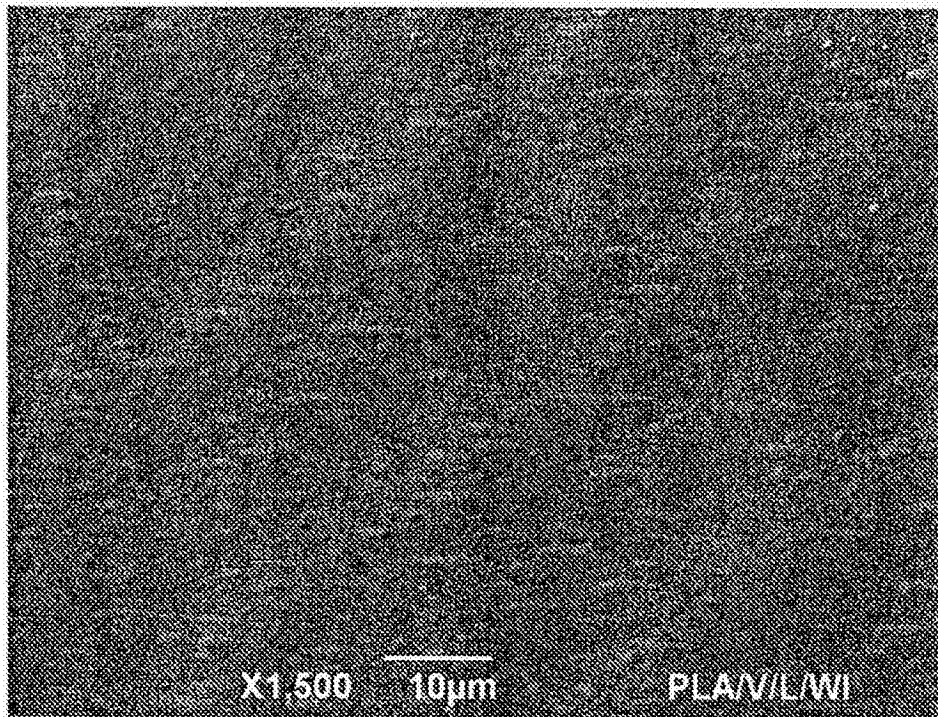


图2

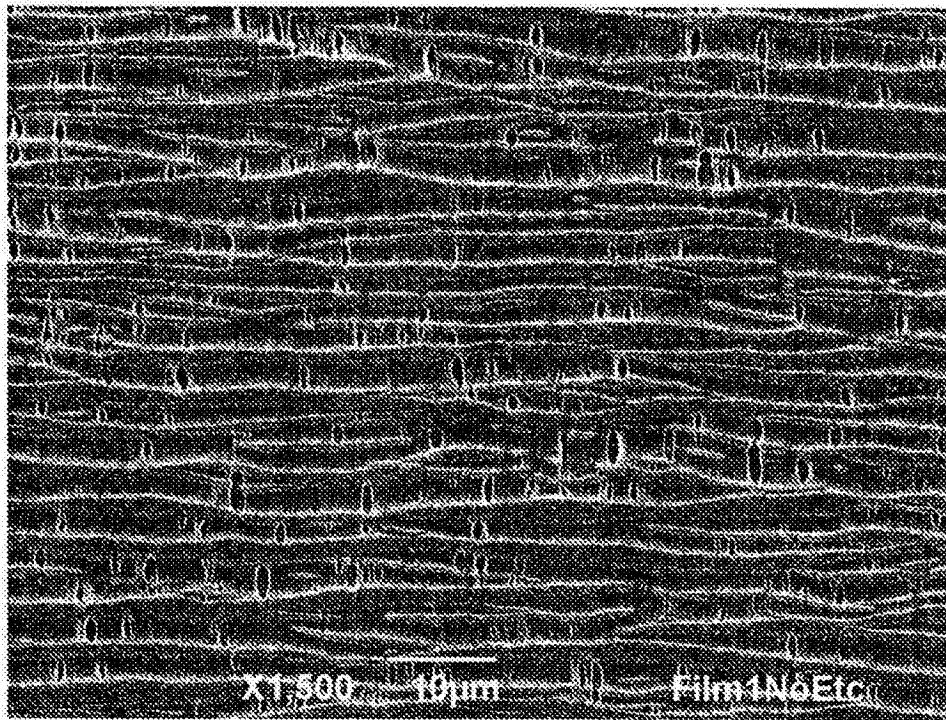


图3