

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 8/04 (2006.01)  
C08L 23/26 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880018437.0

[43] 公开日 2010年3月24日

[11] 公开号 CN 101679545A

[22] 申请日 2008.4.15

[21] 申请号 200880018437.0

[30] 优先权

[32] 2007.6.1 [33] US [31] 11/809,573

[86] 国际申请 PCT/US2008/060298 2008.4.15

[87] 国际公布 WO2008/150580 英 2008.12.11

[85] 进入国家阶段日期 2009.12.1

[71] 申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 L·S·鲍 E·贝卢切

[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 夏正东

权利要求书7页 说明书37页

### [54] 发明名称

共沉淀的氢化乙烯 - 二环戊二烯和弹性体聚合物的共混物以提供冲击改性的结构聚烯烃

### [57] 摘要

公开了组合物的制备方法，所述组合物是某一类型的氢化乙烯 - 二环戊二烯 (E/DCPD) 共聚物结合弹性体聚合物的共混物。E/DCPD 共聚物和弹性体聚合物共溶解在常见的液体反应介质内，然后将其置于氢化条件下。这些氢化条件起到原位氢化 E/DCPD 共聚物组分中至少一部分残留双键的作用且还可能消除可能存在于弹性体聚合物内的任何残留的不饱和度。共沉淀原位氢化的这一材料的结合物，形成可模塑成具有改进的结构、热和机械性能并具有所需的抗冲击性的聚烯烃材料的聚合物组合物。

1. 适合于模塑成结构聚烯烃产品的聚合物组合物的制备方法，所述方法包括：

A) 在液体反应介质内溶解乙烯-二环戊二烯共聚物组分，该组分具有：

i) 25mol%至 65mol%的二环戊二烯衍生的共聚单体含量，且至少 5% 二环戊二烯衍生的共聚单体在其内具有残留双键部分；

ii) 重均分子量  $M_w$  为 50,000-1,000,000g/mol，和

iii) 玻璃化转变温度  $T_g$  为 85°C-190°C；

B) 在该液体反应介质内共溶解乙烯-二环戊二烯共聚物组分与玻璃化转变温度  $T_g$  范围是 -80°C 到 0°C 的弹性体聚合物组分；

C) 将含乙烯-二环戊二烯共聚物组分与弹性体聚合物组分的液体反应介质置于有效地至少部分氢化乙烯-二环戊二烯共聚物组分内残留双键部分的氢化条件下；和

D) 从液体反应介质中共沉淀所得至少部分氢化的乙烯-二环戊二烯共聚物组分和弹性体聚合物组分作为共沉淀的聚合物组合物。

2. 权利要求 1 的方法，其中乙烯-二环戊二烯共聚物组分进一步包括基于降冰片烯的第三共聚单体，于是使得该乙烯-二环戊二烯共聚物组分为三元共聚物。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中在至少部分氢化乙烯-二环戊二烯共聚物组分之前，官能化二环戊二烯衍生的共聚单体内的 0.1%-95% 残留双键。

4. 权利要求 1、2 或 3 的方法，其中弹性体聚合物组分选自：

(A) 含乙烯组分、环烯烃组分和具有 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃组分的柔性环烯烃无规共聚物；

(B) 含选自乙烯组分、丙烯组分和具有 4-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃组分中的至少两种组分的无定形或低结晶的柔性烯属共聚物；

(C) 含非共轭二烯烃组分和选自乙烯组分、丙烯组分与具有 4-20 个

碳原子的 $\alpha$ -烯烃组分中的至少两种组分的柔性烯烃/非共轭二烯烃共聚物;

(D)选自无规共聚物和嵌段共聚物中的柔性二烯烃/芳族乙烯基共聚物,其中每一种共聚物包括共轭二烯烃组分和芳族乙烯基炔组分,和二烯烃/芳族乙烯基共聚物的氢化产物;和

(E)选自基本上无规立构的聚丙烯、聚丁二烯和聚异戊二烯中的柔性均聚物,和聚丁二烯与聚异戊二烯的氢化产物。

5. 权利要求1、2、3或4的方法,其中弹性体聚合物组分选自:

(a)含乙烯组分,选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯及其混合物中的 $\alpha$ -烯烃组分,和选自双环[2,2,1]庚-2-烯;5,10-二甲基四环[4,4,0,1<sup>2.5</sup>,1<sup>7.10</sup>]-3-十二碳烯;六环[6,6,1,1<sup>3.6</sup>,1<sup>10.13</sup>,0<sup>2.7</sup>,0<sup>9.14</sup>]-4-十七碳烯;五环[6,5,1,1<sup>3.6</sup>,0<sup>2.7</sup>,0<sup>9.13</sup>]-4-十五碳烯;五环[6,5,1,1<sup>3.6</sup>,0<sup>2.7</sup>,0<sup>9.13</sup>]-4-十六碳烯;三环[4,3,0,1<sup>2.5</sup>]-3-癸烯及其取代衍生物中的环烯烃组分的柔性环烯烃无规共聚物;

(b)丙烯均聚物橡胶;

(c)乙烯-丙烯共聚物橡胶;

(d)乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物橡胶和丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物橡胶,其中在该共聚物橡胶内的 $\alpha$ -烯烃选自1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯和1-癸烯;

(e)上述(b)、(c)和(d)的橡胶,其中用不饱和羧酸基接枝共聚单体接枝共聚或官能化该均聚物或共聚物橡胶,其中所述不饱和羧酸基接枝共聚单体选自丙烯酸、马来酸、富马酸、四氢邻苯二甲酸、衣康酸、柠康酸、巴豆酸、异巴豆酸和4-降冰片烯-1,2-二羧酸(内-顺式-双环[2,2,1]庚-5-烯-2,3-二羧酸),其酰卤、酰胺、酰亚胺、酸酐和酯衍生物;

(f)聚丁二烯、聚异戊二烯及其氢化衍生物;

(g)乙烯-丙烯-二烯烃共聚物橡胶、乙烯- $\alpha$ -烯烃-二烯烃共聚物橡胶、和丙烯- $\alpha$ -烯烃-二烯烃共聚物橡胶,其中在橡胶内的 $\alpha$ -烯烃组分

如果存在的话，则选自 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯和 1-癸烯，和其中在橡胶内的二烯烃组分选自 1,4-己二烯、1,6-辛二烯、2-甲基-1,5-己二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、1,4-环己二烯、二环戊二烯、4-乙烯基-1-环己烯、甲基四氢茛、5-乙烯基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-亚异丙基-2-降冰片烯、6-氯甲基-5-异丙烯基-2-降冰片烯、2,3-二亚异丙基-5-降冰片烯、2-亚乙基-3-亚异丙基-5-降冰片烯和 2-丙烯基-2,2-降冰片二烯；

(h) 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物橡胶、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶、氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶、及其接枝改性衍生物；

(i) 苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物橡胶、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶、氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶、及其接枝改性衍生物。

6. 权利要求 1、2、3、4 或 5 的方法，其中在液体反应介质内共溶解的乙烯/二环戊二烯共聚物组分与弹性体聚合物组分的重量比范围为 99:1-50:50。

7. 权利要求 1、2、3、4、5 或 6 的方法，其中液体反应介质包括选自苯、甲苯、二甲苯、氯苯、邻二氯苯、1,2,4-三氯苯、环己烷、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯乙烷、氯仿、四氯化碳、四氢呋喃及其混合物中的有机溶剂；

其中乙烯/二环戊二烯共聚物组分和弹性体聚合物组分溶解在反应介质内，这两种聚合物组分的总浓度范围为 0.1wt/vol%至 20.0wt/vol%；和

其中在氢化之后，通过添加选自甲醇、异丙醇、丙酮、己烷、及其混合物，和任何这些试剂与水、含水无机酸和/或有机酸的混合物中的液体沉淀诱导剂，从液体反应介质中获得共沉淀的聚合物组合物。

8. 权利要求 1、2、3、4、5、6 或 7 的方法，其中氢化条件除了至少部分氢化液体反应介质内的乙烯-二环戊二烯共聚物组分内的残留双

键部分以外,还起到至少部分氢化弹性体聚合物组分内的任何残留双键部分的作用。

9. 权利要求 1、2、3、4、5、6、7 或 8 的方法,其中氢化条件包括使用选自  $\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_3/\text{Bu}_3\text{Al}$ 、镍二氧化硅氧化铝、镍/钨的硫化物、辛酸钴/ $\text{Et}_3\text{Al}$ 、钯/铂、 $\text{Pd}/\text{C}$ 、 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$  及其结合物中的氢化催化剂;和在液体反应介质上方 200psig(1379.0 kPa)-1600 psig(11031.6 kPa)的氢气压力;和 45°C-180°C 的液体反应介质温度。

10. 适合于模塑成结构聚烯烃材料的聚合物组合物,所述组合物包括:

A) 至少部分氢化的乙烯-二环戊二烯共聚物组分,该组分具有:

i) 25mol%至 65mol%的二环戊二烯衍生的共聚单体含量,且在氢化之前至少 5% 二环戊二烯衍生的共聚单体在其内具有残留双键部分;

ii) 重均分子量  $M_w$  为 50,000-1,000,000g/mol, 和

iii) 玻璃化转变温度  $T_g$  为 85°C-190°C;

B) 玻璃化转变温度  $T_g$  范围是 -80°C 到 0°C 的弹性体聚合物组分;

其中至少部分氢化的乙烯/二环戊二烯共聚物组分和弹性体聚合物组分共溶解在液体反应介质中,随后从中共沉淀,和其中在至少部分氢化的乙烯/二环戊二烯共聚物组分和弹性体聚合物组分从液体反应介质中共沉淀之前,部分氢化的乙烯/二环戊二烯共聚物组分衍生于在液体反应介质内原位氢化的乙烯/二环戊二烯共聚物。

11. 权利要求 10 的组合物,其中至少部分氢化的乙烯/二环戊二烯共聚物组分进一步包括基于降冰片烯的第三共聚单体,于是使得至少部分氢化的乙烯-二环戊二烯共聚物组分为三元共聚物。

12. 权利要求 10 或 11 的组合物,其中在氢化至少部分氢化的乙烯-二环戊二烯共聚物组分之前,官能化二环戊二烯衍生的共聚单体内的 0.1%-95% 残留双键。

13. 权利要求 10、11、或 12 的组合物,其中弹性体聚合物组分选自:

(A) 含乙烯组分、环烯烃组分和具有 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃组分的柔性环烯烃无规共聚物;

(B)含选自乙烯组分、丙烯组分和具有 4-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃组分中的至少两种组分的无定形或低结晶的柔性烯属共聚物;

(C)含非共轭二烯烃组分和选自乙烯组分、丙烯组分与具有 4-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃组分中的至少两种组分的柔性烯烃/非共轭二烯烃共聚物;

(D)选自无规共聚物和嵌段共聚物中的柔性二烯烃/芳族乙烯基共聚物,其中每一种共聚物包括共轭二烯烃组分和芳族乙烯基组分,和二烯烃/芳族乙烯基共聚物的氢化产物;和

(E)选自基本上无规立构的聚丙烯、聚丁二烯和聚异戊二烯中的柔性均聚物,和聚丁二烯与聚异戊二烯的氢化产物。

14. 权利要求 10、11、12 或 13 的组合物,其中弹性体聚合物组分选自:

(a)含乙烯组分,选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯及其混合物中的  $\alpha$ -烯烃组分,和选自双环[2, 2, 1]庚-2-烯; 5, 10-二甲基四环[4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>]-3-十二碳烯; 六环[6, 6, 1, 1<sup>3,6</sup>, 1<sup>10,13</sup>, 0<sup>2,7</sup>, 0<sup>9,14</sup>]-4-十七碳烯; 五环[6, 5, 1, 1<sup>3,6</sup>, 0<sup>2,7</sup>, 0<sup>9,13</sup>]-4-十五碳烯; 五环[6, 5, 1, 1<sup>3,6</sup>, 0<sup>2,7</sup>, 0<sup>9,13</sup>]-4-十六碳烯; 三环[4, 3, 0, 1<sup>2,5</sup>]-3-癸烯及其取代衍生物中的环烯烃组分的柔性环烯烃无规共聚物;

(b)丙烯均聚物橡胶;

(c)乙烯-丙烯共聚物橡胶;

(d)乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物橡胶和丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物橡胶,其中在该共聚物橡胶内的  $\alpha$ -烯烃选自 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯和 1-癸烯;

(e)上述(b)、(c)和(d)的橡胶,其中用不饱和羧酸基接枝共聚单体对该均聚物或共聚物橡胶进行接枝共聚或官能化,其中所述不饱和羧酸基接枝共聚单体选自丙烯酸、马来酸、富马酸、四氢邻苯二甲酸、衣康酸、柠康酸、巴豆酸、异巴豆酸和 4-降冰片烯-1, 2-二羧酸(内-顺式-双环[2, 2, 1]庚-5-烯-2, 3-二羧酸), 其酰卤、酰胺、酰亚胺、酸酐和

酯衍生物；

(f) 聚丁二烯、聚异戊二烯及其氢化衍生物；

(g) 乙烯-丙烯-二烯烃共聚物橡胶，乙烯- $\alpha$ -烯烃-二烯烃共聚物橡胶，和丙烯- $\alpha$ -烯烃-二烯烃共聚物橡胶，其中在橡胶内的 $\alpha$ -烯烃组分如果存在的话，则选自1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯和1-癸烯，和其中在橡胶内的二烯烃组分选自1,4-己二烯、1,6-辛二烯、2-甲基-1,5-己二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、1,4-环己二烯、二环戊二烯、4-乙烯基-1-环己烯、甲基四氢茛、5-乙烯基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-亚异丙基-2-降冰片烯、6-氯甲基-5-异丙烯基-2-降冰片烯、2,3-二亚异丙基-5-降冰片烯、2-亚乙基-3-亚异丙基-5-降冰片烯和2-丙烯基-2,2-降冰片二烯；

(h) 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物橡胶、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶、氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶、及其接枝改性衍生物；

(i) 苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物橡胶、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶、氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶、及其接枝改性衍生物。

15. 权利要求 10、11、12、13 或 14 的组合物，其中在液体反应介质内共溶解的至少部分氢化的乙烯/二环戊二烯共聚物组分与弹性体聚合物组分的重量比范围为 99:1-50:50。

16. 权利要求 10、11、12、13、14 或 15 的组合物，其中在液体反应介质内容解的至少部分氢化的乙烯/二环戊二烯共聚物组分内的残留双键基本上完全氢化。

17. 权利要求 10、11、12、13、14、15 或 16 的组合物，其中在液体反应介质内容解的弹性体聚合物组分内的任何残留双键也基本上完全氢化。

18. 权利要求 10、11、12、13、14、15 或 16 的组合物，其中在至少部分氢化的乙烯/二环戊二烯共聚物组分和弹性体聚合物组分从液体

反应介质中共沉淀之前，在液体反应介质内，弹性体聚合物组分内的任何残留双键也至少部分氢化，优选基本上完全氢化，优选原位氢化。

19. 权利要求10、11、12、13、14、15、16、17或18的组合，其中在至少部分氢化的乙烯-二环戊二烯共聚物组分在液体反应介质内溶解和氢化之前，通过环氧化，官能化二环戊二烯衍生的共聚单体。



## 共沉淀的氢化乙烯-二环戊二烯和弹性体聚合物的共混物以提供冲击改性的结构聚烯烃

### 优先权要求

本申请要求 2007 年 6 月 1 日提交的 USSN 11/809573 的优先权。

### 发明领域

[0001]本发明公开了含氢化乙烯-二环戊二烯共聚物与弹性体聚合物改性剂的共沉淀共混物的聚合物组合物的制备方法。可将这一组合物成形为具有所需的热、结构和抗冲击性能的结构聚烯烃材料。

### 发明背景

[0002]可使用各种聚合催化剂，共聚  $\alpha$ -烯烃与刚性的环烯烃，例如降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯和二环戊二烯。当这些共聚物含有大于 30wt%环烯烃时，它们典型地为无定形且透明(>90%的透光率)且玻璃化转变温度( $T_g$ )高于室温(>50°C)。在掺入较高含量环烯烃的情况下，它们具有特别高的模量(>2900 MPa)，热变形温度(在 66psi 下，>130°C)和洛氏硬度(>100)。然而，它们具有非常差的缺口伊佐德冲击性能(在室温下<0.5ft-lb/in)，且在室温和以下的仪器冲击试验中具有脆性破坏。(脆性破坏是在聚合物没有塑性变形的情况下扩散的裂纹)。

[0003]因此，在没有改性的情况下，环烯烃共聚物(COC)具有太脆的抗冲击性，以致于无法在大多数结构应用，例如机动车组件中使用。对于机动车和其他结构应用来说，理想的材料是具有良好的冲击性能和良好的热变形温度，同时维持尽可能高的弯曲、拉伸和杨氏模量。

[0004]为了改进抗冲击性，环烯烃共聚物因此通常与各种弹性体共混。这些类型材料的许多共混物是本领域已知的。美国专利 No. 4918133，例如公开了环烯烃类无规共聚物组合物，据称它显示出优良的耐热性、耐化学性、刚度和抗冲击性，且是数类共聚物材料的

共混物。'133 专利中的共聚物组合物包括(A)含乙烯组分和环烯烃组分且具有一定的特性粘度特征和不低于 70℃的软化温度(TMA)的无规共聚物,和(B)一种或更多种非硬质共聚物。通过溶液共混和共沉淀两种共混物组分,通过干混,或者通过熔体混合,制备该共混物。

[0005]在'133 专利中,这种组合物内的共聚物(A)中的环烯烃组分可以是任何较大数量的具有单一双键的 1 到 4 元环的桥连环烯烃,尤其例如双环[2, 2, 1]庚-2-烯(降冰片烯)和三环[4, 3, 0, 1<sup>2,5</sup>]-3-癸烯。非硬质共聚物(B)可选自:(i)含乙烯组分,至少一种其他 $\alpha$ -烯烃组分和环烯烃组分且具有一定特性粘度特征和低于 70℃的软化温度(TMA)的无规共聚物;(ii)由至少两种 $\alpha$ -烯烃形成的非晶到低结晶的 $\alpha$ -烯烃类型的弹性体共聚物,(iii)由至少两种 $\alpha$ -烯烃和至少一种非共轭二烯烃形成的 $\alpha$ -烯烃-二烯烃类型的弹性体共聚物,和/或(iv)芳族乙烯基类型的烃共轭的二烯烃共聚物或其氢化产物。

[0006]类似地,美国专利 No. 4992511 还公开了环烯烃无规共聚物组合物,据称它显示出优良的耐热性、耐热老化性。耐化学性、耐候性、耐溶剂性、介电性能、刚性、冲击强度和可模塑性,且包括数类共聚物材料的共混物。这些组合物包括(A)与'133 专利所公开的类型类似的环烯烃无规共聚物,所述共聚物含有乙烯组分和环烯烃组分(它可以是环状二烯烃);(B)玻璃化转变温度( $T_g$ )不大于 0℃的至少一种柔性聚合物;和(C)有机过氧化物,以促进聚合物组分的交联。可通过溶液共混和共沉淀这两种共混物组分或者熔体混合,制备该共混物。

[0007]'511 组合物中的柔性聚合物组分可以选自(a)含乙烯组分、环烯烃组分(它可以包括环状二烯烃)和具有 3-20 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃组分的柔性环烯烃无规共聚物;(b)含选自乙烯组分和具有 3-20 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃组分中的至少两种组分的无定形或低结晶的柔性烯属共聚物;(c)含非共轭二烯烃组分和选自乙烯组分与具有 3-20 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃组分中的至少两种组分的柔性烯烃/非共轭二烯烃共聚物,和(d)选自无规共聚物和嵌段共聚物中的柔性芳族乙烯基共聚物,其中各自包括芳族乙烯基烃组分和共轭二烯烃组分,和这些共聚

物的氢化产物。没有公开氢化在环烯烃无规共聚物或弹性体共聚物组合物中的侧挂烯属单元作为共混物制备工艺的一部分。

[0008] 欧洲专利申请 No. 0726291 A1 公开了环烯烃树脂组合物，它包括乙烯/环烯烃无规共聚物和芳族乙烯基/共轭二烯烃嵌段共聚物或其氢化产物。可通过溶液共混，接着溶剂蒸发或共沉淀这两种共混物组分，或者通过熔体捏合，制备这些组合物。没有公开氢化在环烯烃无规共聚物或弹性体共聚物组合物中的侧挂烯属单元作为共混物制备工艺的一部分。

[0009] 牵涉 COC/弹性体共混物的感兴趣的额外的参考文献包括：EP 0 566 988 B1；EP 0 597 119 B1；EP 0 608 903 B1；EP 0 647 676 B1；US 5,087,677；US 5,359,001；US 5,574,100；US 5,753,755；US 5,854,349；US 5,863,986；US 6,090,888；US 6,225,407；US 6,255,396；US 6,342,549；US 6,590,033；US 6,596,810；US 6,696,524；US 2003/0096898；US 2003/0125464；US 2004/0236024；US 2005/0014898；JP 05320267；JP 05320268；JP 07247386；JP 07292181；JP 10095881；JP 03255145；JP 01318054；JP 03079611；JP 04170453；JP 04170454；JP 05009351 和 JP 2004/156048。

[0010] 正如代表性现有技术的前述讨论所述，牵涉环烯烃共聚物组合物的许多在先的工作集中在降冰片烯和具有单一双键的其他环烯烃共聚单体的共聚物上。也使用环二烯烃，例如二环戊二烯(DCPD)。DCPD 是尤其感兴趣的环烯烃共聚单体，因为它的成本低且可容易获得。环烯烃 DCPD 包括两个双键。因此，DCPD 与乙烯或其他  $\alpha$ -烯烃的共聚物(所述共聚物可包括 DCPD 与乙烯和其他  $\alpha$ -烯烃和/或其他环烯烃三元共聚单体(termonomer)的三元共聚物(此处统一包括在术语“DCPD 基共聚物”内))在共聚之后，在环烯烃部分内保留残留的双键。

[0011] 在 DCPD 基共聚物内存在残留的不饱和度可使得这种共聚物相对不稳定。例如，在乙烯-二环戊二烯(E/DCPD)共聚物内的残留双键使得这些材料在加工和使用过程中对交联、氧化和其他不想要的副反应敏感。若在这种共聚物内为了改性其冲击性能，与 E/DCPD 结合使

用的弹性体还含有任何残留的不饱和度，则可产生类似的问题，这是其内所使用的共聚单体的性质导致的。因此，若经济上吸引人的 DCPD-基材料用作结构聚烯烃制备的基础材料，则需要通过部分或完全氢化这种共聚物结构内的残留双键或者其他衍生化，消除或者降低在这种共聚物内的残留的不饱和度。

[0012]制备用于结构应用的稳定 DCPD 基环烯烃共聚物的一种方法牵涉使用部分氢化的 DCPD 替代 DCPD 本身作为共聚用的共聚单体。在部分氢化的 DCPD(下文称为 HDCPD)中，DCPD 环戊烯基烯烃(在规整 DCPD 内，在共聚之后，它变为侧挂的侧链烯烃)被选择饱和，而 DCPD 降冰片烯基烯烃(共聚单元)得以保留。这一策略是非所需的，因为由额外的制备步骤产生相对较高的 HDCPD 成本，难以选择氢化(例如分离 HDCPD 与 DCPD，完全饱和 DCPD 和异构体)且需要再纯化 HDCPD 单体到茂金属聚合工艺可接受的水平。因此，有利的是通过共聚 DCPD 本身与乙烯和/或  $\alpha$ -烯烃或三元共聚单体(termonomer)，随后氢化产物聚合物内的残留烯烃，从而消除在 DCPD 基环烯烃共聚物中的残留烯烃。这也增加额外(但不那么昂贵)的步骤制备环烯烃共聚物。因此另外理想的是，寻找最小化这一氢化步骤成本和难度的方式，例如通过结合氢化步骤与制备含至少部分氢化的 DCPD 基环烯烃的最终材料所使用的其他工艺步骤。

[0013]制备基于与抗冲击性提高的弹性体结合的含 DCPD 的共聚物的结构聚烯烃材料的另一潜在的障碍牵涉当共混两类材料时可能出现的问题。通常通过熔体混合这两类聚合物，接着挤出，实现环烯烃基，例如 DCPD 基共聚物与弹性体的共混。然而，DCPD 基环烯烃共聚物基础材料的高  $T_g$ (最多  $160^\circ\text{C}$ )可要求在高温( $>230^\circ\text{C}$ )下进行熔体混合和挤出。因此，为了避免作为冲击改性剂使用的基础共聚物和弹性体二者降解，需要最小化熔体混合的时间和温度二者，同时仍然提供确保基础材料和弹性体之间良好混合的条件。

[0014]考虑到前述问题，继续感兴趣的是，使用可制成兼有所需的热和结构性能特征，其中包括抗冲击性的结构聚烯烃材料的经济上

吸引人的组分，聚合物混合物，开发生产工序。这一工序牵涉使得所得聚合物混合物部分和或甚至完全不含例如不饱和部分的那些步骤，所述不饱和度在其制备过程中或者在其最终使用过程中可负面影响这种材料的化学稳定性。这一制备工序也还是避免或最小化例如对熔体混合之类技术要求的那些步骤，所述熔体混合必须在可能降解待加工的聚合物的温度条件下进行，和此外最小化与聚合和共混有关的复杂度和成本的那些步骤。于是可保持这种聚合物混合物的有利性能。

#### 发明概述

[0015]在一个方面中，本发明的公开内容提供制备适合于模塑成结构聚烯烃材料的聚合物组合物的方法。这一方法包括：A)在液体反应介质内溶解一些类型的乙烯-二环戊二烯(E/DCPD)共聚物组分；B)在该液体反应介质内共溶解一些类型的弹性体聚合物组分；C)将含该聚合物组分的液体反应介质置于有效地至少部分氢化乙烯-二环戊二烯共聚物组分内残留双键部分的氢化条件下；和D)从液体反应介质中共沉淀所得至少部分氢化的乙烯-二环戊二烯共聚物组分和弹性体聚合物组分作为共沉淀的聚合物组合物。

[0016]在液体反应介质内溶解的乙烯-二环戊二烯共聚物组分是二环戊二烯衍生的共聚单体含量为25mol%至65mol%的那些，且这些二环戊二烯衍生的共聚单体的组分具有至少5%在其内的残留双键。乙烯-二环戊二烯共聚物组分的重均分子量 $M_w$ 也可以是50,000-1,000,000g/mol，和玻璃化转变温度 $T_g$ 为85°C-190°C。在液体反应介质内共溶解的弹性体聚合物组分是玻璃化转变温度 $T_g$ 范围可以是-80°C到0°C的组分。

[0017]在另一方面中，本发明的公开内容涉及适合于模塑成结构聚烯烃产品的聚合物组合物。这种组合物包括一些类型的至少部分氢化的E/DCPD共聚物组分(它可包括为三元共聚物和/或含有官能化DCPD衍生单元的共聚物)和一些类型的弹性体聚合物组分。在此处的聚合物组合物中，这两种聚合物组分类型共溶解在液体反应介质内，随后从中共沉淀。

[0018]此处的组合物中至少部分氢化的 E/DCPD 共聚物组分可具有 25mol%至 65mol%的二环戊二烯衍生的共聚单体含量,且在氢化之前这些二环戊二烯衍生的共聚单体的组分具有至少 5%在其内的残留双键。这种至少部分氢化的乙烯-二环戊二烯共聚物组分的重均分子量  $M_w$  也可以是 50,000-1,000,000g/mol, 和玻璃化转变温度  $T_g$  为 85℃-190℃。此处的组合物中的弹性体聚合物组分的玻璃化转变温度  $T_g$  为 -80℃到 0℃。

[0019]所公开的方法和组合物中的前述和其他特征与特性牵涉此处公开的聚合物材料及其有利的应用和/或用途,这根据随后的详细说明将变得显而易见。在这一详细说明和在以上的概述和以下提供的权利要求中,所有数值应当理解为用术语“约”改性。

#### 发明详述

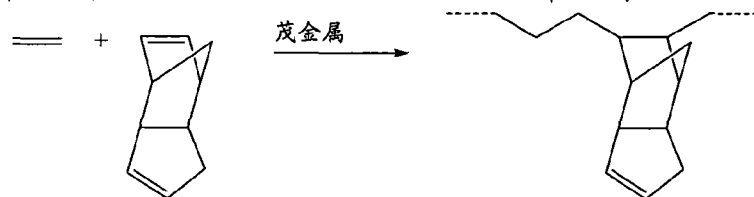
[0020]如本发明所公开的,所制备和使用的聚合物材料是含至少一种  $\alpha$ -烯烃共聚单体(通常乙烯)和至少一种其他不同类型的单烯烃或二烯烃共聚单体(通常环状)的均聚物或共聚物。对于此处的目的来说,“共聚物”或“共聚物组分”通常是通过共聚至少两种不同的共聚单体类型,其中包括通常存在的特定共聚单体而制备的任何材料。

[0021]含三种不同类型共聚单体的聚合物材料如同本发明公开内容中的一些聚合物材料一样,包括在通用术语“共聚物”或“共聚物组分”内,但此处也可具体地称为“三元共聚物”。对于本发明公开内容的目的来说,由此处所述的三类共聚单体制备的聚合物仍然称为“三元共聚物”,即使这种三元共聚物可包括微量的第四种或者甚至额外的共聚单体类型。对于此处的目的来说,这种材料也仍然是“三元共聚物”,即使相同的通用类型的一些共聚单体不可能全部存在于聚合物链内或者与相同的化学结构(例如取代降冰片烯)、微结构(例如,立构规整度)或立体化学结构一起存在。

[0022]如前所述,在此处公开的方法中使用两类不同的聚合物组分制备此处公开的聚合物组合物。以下详细地描述这两类聚合物组分,以及制备方法和使用它们的聚合物组合物。

### A) 乙烯-二环戊二烯共聚物组分

[0023] 此处的方法中所使用的形成此处的聚合物组合物的一种组分包括乙烯-二环戊二烯共聚物。这种材料是由衍生于乙烯(E)和二烯烃类的二环戊二烯(DCPD)二者的单体单元制备的聚烯烃。在形成这种E/DCPD共聚物中, 根据下述反应流程1, 通过在非常通用形式的DCPD结构内降冰片烯环的链接(enchainment), 选择性聚合DCPD:



流程 1: 使用茂金属催化剂合成由乙烯和二环戊二烯组成的共聚物

[0024] 根据前述反应流程可看出, 此处所使用的乙烯-二环戊二烯共聚物是加成共聚物且不是开环的易位聚合物(即, 不是 ROMP 聚合物)。通过乙烯基加成(非开环)聚合环烯烃共聚单体, 形成这些共聚物材料。

[0025] 两种共聚单体乙烯和二环戊二烯是可容易获得的原料。在石化工业中, 通过蒸汽裂解或者催化裂解烃, 生产乙烯。也可使用分子筛催化剂, 通过催化转化含氧化物原料, 生产乙烯。二环戊二烯,  $C_{10}H_{12}$  是在油田内发现的烃。室温下, 它是透明无色的液体。在石脑油和瓦斯油蒸汽裂解成乙烯中大量地共生产二环戊二烯。

[0026] 在该方法中和最终在氢化最后, 在此处的聚合物组合物中所使用的乙烯-二环戊二烯组分通常可含有 25mol% 至 65mol% DCPD 衍生的单体单元。或者这些 E/DCPD 共聚物组分可包括 27.5mol% 至 60mol% DCPD 衍生的单元。或者, 此处所使用的 E/DCPD 共聚物组分中的 DCPD 含量范围可以是 30mol% 至 55mol%。

[0027] 此处所使用的 E/DCPD 共聚物包括在 DCPD 衍生的共聚单体单元内含侧挂的多环部分的聚合物主链, 如以上列出的共聚反应流程 1 所示。这些侧挂的多环部分在共聚物内含有一个残留的双键, 和正是这一残留的双键使得所得 E/DCPD 共聚物相对不稳定。例如, 不饱和

度可使得这些材料对加工和使用过程中的交联、非故意的氧化和其他不需要的副反应敏感。

[0028]然而，在侧挂的多环部分内存在残留的双键还提供此处的E/DCPD共聚物组分中的共聚物反应性“钩(hook)”，其中借助和通过所述反应性“钩”，它们可容易地衍生，例如根据此处所述的方法至少部分氢化，或者在此处所述的方法之前，部分官能化，正如以下所述。氢化导致在E/DCPD共聚物组分内的共聚物中的含侧挂的多环双键的单元转化成饱和脂族多环单元。这种至少部分氢化的共聚物组分比不饱和或不那么饱和的E/DCPD共聚物组分相对更加稳定，和因此具有使得含它们的聚合物组合物特别适合于用作工程热塑性塑料或其前体的性能。

[0029]在共聚乙烯和DCPD共聚单体之后，所得共聚物材料在100%DCPD衍生的共聚单体单元和这种E/DCPD共聚物内存在残留的双键。与根据此处公开的方法至少部分氢化不同，在DCPD衍生的共聚单体内这些残留双键中的一些可通过下文更加充分地描述的其他反应官能化。若在此处的方法中使用E/DCPD共聚物组分之前，进行任何这种官能化反应，则在E/DCPD共聚物组分内小于100%DCPD衍生的共聚单体单元含有可供氢化的双键。

[0030]根据此处公开的方法，在E/DCPD共聚物组分内至少5%DCPD衍生的共聚单体单元具有可供氢化的在其内的残留双键。或者，在E/DCPD共聚物组分内7.5%-100%，或者甚至10%-100%DCPD衍生的共聚单体单元具有可供氢化的在其内的残留双键。

[0031]根据此处的方法，降低在氢化之前E/DCPD共聚物组分内的残留双键可使用的一类官能化反应包括氧化反应，所述氧化反应将环氧化或羟化E/DCPD共聚物组分。例如，可进行氧化，将DCPD衍生的单体单元内最多95%双键转化成环氧乙烷基和/或二羟基(二醇)基。可在有或没有使用或存在氧化催化剂的情况下，和在希望任何类型的氧化官能化及其程度的合适的氧化反应条件下，通过在合适的反应混合物内，接触此处的E/DCPD共聚物组分与过氧化物或过酸，进行环氧



化和/或羟化。

[0032]可利用使用例如过氧化物或过酸氧化剂，例如过氧化氢、过甲酸或过氯苯甲酸的常规 E/DCPD 共聚物氧化技术。在例如 Marathe 等人, *Macromolecules* 1994, 27, 1083; Sarazin 等人, *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26, 83; Song 等人, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 2002, 40, 1484; Shigenobu 等人, 日本专利申请公布 No. JP2001/031716A; Suzuki 等人, *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 72, 103; 和 Li 等人, *Macromolecules* 2005, 38, 6767 中公开了这种常规的氧化技术。

[0033]典型地, 根据此处的方法, 在氢化一些或所有剩余的残留双键之前, 或者甚至之后, 可官能化此处的 E/DCPD 共聚物组分, 视需要转化 DCPD 衍生的共聚单体单元中 0.1% - 95% 的残留双键成环氧乙烷和/或二醇和/或其他含氧或氮的官能团。或者 DCPD 衍生的共聚单体单元中 2.5% - 92.5% 的残留双键可转化成官能团。或者可转化 5.0% - 95.0% 的残留双键。在一个合适的实施方案中, 在氢化 E/DCPD 共聚物之前, 可环氧化 E/DCPD 共聚物组分到转化 5.0% - 90.0% 其内的残留双键成环氧乙烷部分的程度。

[0034]不管此处的方法和组合物中所使用的 E/DCPD 共聚物组分官能化与否, 在氢化之前或之后, E/DCPD 共聚物组分的重均分子量  $M_w$  通常可以是 50,000 - 1,000,000 g/mol, 这通过凝胶渗透色谱法分析, 相对于聚苯乙烯来测量。或者, 此处的 E/DCPD 共聚物组分的  $M_w$  可以是 75,000 至 900,000 g/mol, 或者甚至 100,000 至 800,000 g/mol。正如所述的, 可使用凝胶渗透色谱法, 例如下文的试验方法部分所述的凝胶渗透色谱法, 以标准方式测定这些 E/DCPD 共聚物材料的重均分子量。

[0035]在此处的方法和组合物中所使用的 E/DCPD 共聚物组分最佳地包括高度无定形的材料。此处所使用的无定形聚合物定义为基本上不具有结晶组分的聚合物材料, 这通过在其二次加热差示扫描量热 (DSC) 谱图中观察不到熔融温度 ( $T_m$ ) 来证明, 或者是具有显示出二次加

热 DSC  $T_m$  且熔化热 ( $\Delta H_f$ ) 小于 0.50J/g 的聚合物材料。

[0036] 在具有 E/DCPD 共聚物组分的共聚物链内, 此处有用的高度无定形的 E/DCPD 共聚物组分通常不具有或者具有仅仅非常小量的可结晶的聚乙烯长链段。此外, 这种高度无定形的材料同样不含显著量的与该共聚物混合的聚乙烯均聚物。

[0037] 如前所述, 可在测试可用于此处的各种共聚物材料的热转变温度中, 使用标准的差示扫描量热 (DSC) 技术 (正如下文的试验方法部分所述), 测定这两类含聚乙烯的材料的存在与否。对于本发明公开内容的目的来说, 测定到不存在显著量可结晶的聚乙烯聚合物长链段和聚乙烯均聚物是在二次加热 DSC 分析测试过程中共聚物组合物没有显示出可检测的结晶熔点 ( $T_m$ ) 或者具有显示出二次加热 DSC  $T_m$  且熔化热 ( $\Delta H_f$ ) 小于 0.50J/g 的结晶组分的时候。也可通过标准的结晶分析分级 (CRYSTAF) 测试, 测定这些非所需, 并进而常常被排除的聚乙烯基部分的存在与否。有利的是, 此处有用的 E/DCPD 共聚物的 CRYSTAF 测试证明在完成 CRYSTAF 测量之后, 至少 90%, 或至少 92% 或甚至至少 94% 的溶解度读数。

[0038] 此处所使用的 E/DCPD 共聚物组分是显示出一定的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 特征的材料。聚合物材料的玻璃化转变温度的简单概述是低于在其内的分子具有非常小的迁移率时的温度。在较大的规模上, 低于其玻璃化转变温度时, 聚合物是硬质且发脆的, 且高于它时, 可经历塑性变形。 $T_g$  通常可应用到无定形相, 例如此处所述的一些 E/DCPD 共聚物组分上。

[0039] 可通过在 H. S. Kaufman 和 J. Falcetta 的 Introduction to Polymer Science and Technology: An SPE Textbook, John Wiley & Sons, 1977, 和在 Polymer Handbook, 第 3 版, J. Brandup 和 E. H. Immergut, Eds., John Wiley & Sons, 1989 中所述的各种技术, 测量在此处的方法和聚合物组合物中有用的各类聚合物组分的玻璃化转变温度。结合本发明公开内容所使用的 DSC 技术是本领域众所周知的, 且正如下文的试验方法部分中所述。

[0040]在氢化之前或之后,此处所使用的 E/DCPD 共聚物组分通常可显示出 85°C-190°C 的玻璃化转变温度  $T_g$ 。在这一  $T_g$  值处,这些材料可合适地用作工程热塑性产品或者在其内使用。或者,此处有用的 E/DCPD 共聚物组分的  $T_g$  范围可以是 95°C-180°C,或者甚至 105°C-170°C。

[0041]将环烯烃,和尤其稠合环烯烃引入到具有饱和聚烯烃主链的聚合物内倾向于增加聚合物的玻璃化转变温度  $T_g$ 。这些变化来自于引入在饱和聚烯烃主链上侧挂的碳原子的链接(catenate)链。因此,一般地,含有较大量 DCPD 衍生的共聚单体的 E/DCPD 共聚物组分具有较高的  $T_g$ 。这种 E/DCPD 共聚物材料当然还含有较高量 DCPD 衍生的共聚单体引入其内的较高量的残留不饱和度。

[0042]在没有引入额外的不饱和度的情况下,改变,例如提高此处有用的 E/DCPD 共聚物组分的  $T_g$  的一种方式牵涉掺入环状共聚单体到共聚物内,所述掺入不会在共聚物结构内产生任何残留双键,但还起到增加  $T_g$  的作用。一类这样的环状共聚单体包括环状单烯烃,例如降冰片烯及其衍生物。因此,在一个实施方案中,此处的 E/DCPD 共聚物组分除了包括由乙烯和 DCPD 衍生的那些共聚单体以外,还可包括含例如降冰片烯基共聚单体的如同三元共聚物材料。

[0043]降冰片烯  $C_7H_{10}$  如同 DCPD 是桥连的环烯。它的分子由在对位用亚甲基桥连的环己烯环组成。可通过环戊二烯和乙烯的 Diels-Alder 反应,制备降冰片烯。

[0044]降冰片烯(NB)通常在未与亚甲基桥有关的两个碳原子之间的环己烯环内具有其烯属双键。因此,这一材料通常被称为 2-降冰片烯,以表示这一双键的位置。

[0045]2-降冰片烯分子也可在环己烯环的各位置处被取代。典型的取代降冰片烯包括 5-甲基-2-降冰片烯、5-乙基-2-降冰片烯、5-丙基-2-降冰片烯、7-甲基-2-降冰片烯、5-异丁基-2-降冰片烯、5,6-二甲基-2-降冰片烯和 5,5,6-三甲基-2-降冰片烯。也可使用取代降冰片烯,例如这些取代降冰片烯,形成可在此处可用的 E/DCPD 共聚物组

分的三元共聚物实施方案中使用的降冰片烯衍生的共聚单体。对于本发明公开内容的目的来说，术语“降冰片烯”和符号“NB”包括2-降冰片烯本身及其取代衍生物。

[0046]在其中 E/DCPD 共聚物组分包括含降冰片烯的三元共聚物的本发明方法和聚合物组合物的实施方案中，这种 E/DCPD 共聚物组分通常可含有 0.5mol%至 64.5mol%的 NB 衍生的单体单元。或者，这些含 E/DCPD 共聚物组分的三元共聚物可包括 1.0mol%至 64.0mol%的 NB 衍生的共聚单体单元。或者，它们可包括 1.5mol%至 63.5mol%的 NB 衍生的单元。

[0047]可通过聚合反应，生产此处的 E/DCPD 共聚物组分，所述聚合反应通过接触乙烯与含 DCPD 和任何任选的共聚单体的聚合混合物而发生。通常通过选择催化剂或催化剂体系加速该聚合反应，且该聚合反应可在选择的一组聚合反应条件下发生。

[0048]在共聚单体和催化剂或催化剂体系添加完之后，通常稀释剂或溶剂可构成余量的聚合混合物。脂族和芳族烃，例如己烷、戊烷、异戊烷、环己烷、辛烷、甲苯、二甲苯和类似物可合适地用作聚合混合物用稀释剂或溶剂。在其内进行的聚合反应的过程中，该聚合混合物通常可以是液体或混合的液体/固体形式。

[0049]可使用任何常规类型的聚合工艺，生产此处的 E/DCPD 共聚物组分。聚合方法包括高压、淤浆、本体、悬浮、超临界或溶液相，或者其结合。理想的是可使用溶液相或本体相聚合工艺。

[0050]通常可使用单位点茂金属催化剂或催化剂体系，有利地下文所述的那些，进行聚合。催化剂可以是均匀的溶液、负载形式或其结合。可通过连续、半连续或间歇工艺进行聚合，且可包括使用链转移剂、清除剂或被视为可以采用的其他这种添加剂。连续是指在没有任何干扰或中止的情况下操作(或拟操作)的体系。例如，生产聚合物的连续工艺是其中反应物连续引入到一个或多个反应器内且聚合物产物连续引出的工艺。

[0051]宽泛的各种过渡金属化合物，例如茂金属是已知的，当用

合适的活化剂活化时，它们将使烯属单体选择性聚合，以生产结晶共聚物，或者在此处的方法和组合物中使用的无定形共聚物。在例如2004年6月3日公布的PCT专利申请No. WO2004/046214中公开了典型的茂金属化合物，其全部内容在此通过参考引入。

[0052]在生产此处公开的E/DCPD共聚物组分中有利地使用的催化剂包括桥连的茂金属材料，当活化时，它可选择性聚合此处规定类型的共聚单体，一般生产具有所需DCPD和任选的共聚单体含量， $T_g$ 值和分子量的无定形共聚物。一类这样合适的茂金属催化剂包括桥连、取代或未取代的环戊二烯基-茈基(Cp-茈基)过渡金属化合物的那些催化剂。

[0053]关于在进行聚合生产此处有用的E/DCPD共聚物组分中所使用的装置，可在连续的搅拌罐反应器、间歇反应器或活塞流反应器或在串联或平行地操作的大于一个反应器内进行聚合工艺。这些反应器可具有或者可以不具有内部冷却或加热，和单体原料可以加热或制冷或者可以没有。

[0054]可通过任何合适的常规分离方式，从中回收在聚合混合物内形成的E/DCPD共聚物材料，于是实现此处的E/DCPD共聚物组分。例如，可使用合适的试剂，例如甲醇，从聚合反应混合物中沉淀所形成的共聚物材料，之后通过过滤回收。然后可进一步洗涤回收的材料，再过滤和干燥，提供可在此处的方法中使用的所需共聚物组分形式。

#### B) 弹性体聚合物组分

[0055]此处的方法中所使用的形成此处的聚合物组合物的第二组分是含弹性体聚合物材料的组分。这一材料通常是由可衍生于宽泛的各种来源的单体单元制成的无定形聚烯烃或聚二烯烃。这些弹性体材料起到赋予它们包括在其内的聚合物组合物有利的抗冲击性的作用。

[0056]在此处的方法和聚合物组合物中所使用的弹性(或替代的术语“柔性”)聚合物的玻璃化转变温度 $T_g$ 可所需地为 $-80^{\circ}\text{C}$ 到 $0^{\circ}\text{C}$ 。或者，此处所使用的弹性体聚合物组分的 $T_g$ 范围可以是 $-75^{\circ}\text{C}$ 到 $-2.5^{\circ}\text{C}$ ，或者甚至 $-70^{\circ}\text{C}$ 到 $-5.0^{\circ}\text{C}$ 。对于本发明公开内容的目的来说，此处

所使用的弹性体聚合物材料事实上定义为“柔性”或“弹性”，如果它们显示出落在前面针对这些材料规定范围内的玻璃化转变温度( $T_g$ )的话。

[0057]在此处的方法和聚合物组合物中作为组分的弹性体聚合物材料可以是宽泛的各种烯属单体的加工(fashioned)形式。它们可以例如由衍生于 $\alpha$ -烯烃的单体单元；其他直链或非直链、脂环族、脂族或芳族单烯烃；环状或多环单烯烃；共轭或非共轭的直链或非直链的脂环族、环状或多环二烯烃；或这些单体类型的结合物组成。这些弹性体材料可以是均聚物或无规或嵌段共聚物，且也可接枝到其他类型的有机部分上。在美国专利 No. 4918133 中详细地公开了此处有用的许多这类弹性体聚合物材料，在此通过参考引入。

[0058]此处可使用的一组有用的弹性体聚合物用含乙烯组分、环烯烃组分和具有 3-20 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃组分的柔性环烯烃无规共聚物为代表。在这种无规共聚物内乙烯衍生的单元可占共聚物的 40mol% 至 99mol%。

[0059]形成这种共聚物所使用的环烯烃可以例如选自双环[2, 2, 1]庚-2-烯；5, 10-二甲基四环[4, 4, 0, 1<sup>2.5</sup>, 1<sup>7.10</sup>]-3-十二碳烯；六环[6, 6, 1, 1<sup>3.6</sup>, 1<sup>10.13</sup>, 0<sup>2.7</sup>, 0<sup>9.14</sup>]-4-十七碳烯；五环[6, 5, 1, 1<sup>3.6</sup>, 0<sup>2.7</sup>, 0<sup>9.13</sup>]-4-十五碳烯；五环[6, 5, 1, 1<sup>3.6</sup>, 0<sup>2.7</sup>, 0<sup>9.13</sup>]-4-十六碳烯；三环[4, 3, 0, 1<sup>2.5</sup>]-3-癸烯；和这些环烯烃的取代衍生物。由这些环烯烃材料衍生的无规重复单元可占这类弹性体聚合物组分的 1 mol%至 40 mol%。

[0060]形成这种共聚物所使用的 $C_3$ - $C_{20}$   $\alpha$ -烯烃可以是例如选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯及其混合物。由这些 $C_3$ - $C_{20}$   $\alpha$ -烯烃材料衍生的无规重复单元可占这类弹性体聚合物组分的 1 mol%至 45 mol%。

[0061]可在此处的方法和组合物中使用的另一组有用的弹性体聚合物以含选自乙烯组分、丙烯组分和具有 4-20 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃组

分中的至少两种组分的无定形或低结晶柔性的烯属共聚物为代表。一般地,这种共聚物是乙烯-丙烯共聚物橡胶(EPR)、乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物橡胶和丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物橡胶。在这种共聚物橡胶内的 $\alpha$ -烯烃可例如选自1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯和1-癸烯。

[0062]在乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物橡胶内的乙烯与 $\alpha$ -烯烃的摩尔比可随 $\alpha$ -烯烃的类型而变化,但通常范围可以是30/70-95/5,或者甚至50/50-95/5。当 $\alpha$ -烯烃是丙烯时,这一摩尔比范围可以是50/50-90/10,而当 $\alpha$ -烯烃是大于或等于4个碳原子的那些时,这一摩尔比范围可以是80/20-95/5。

[0063]在丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物橡胶内的丙烯与 $\alpha$ -烯烃的摩尔比也可随 $\alpha$ -烯烃的类型而变化,但通常范围可以是50/50-95/5。当 $\alpha$ -烯烃是1-丁烯时,这一摩尔比范围可以是50/50-90/10,而当 $\alpha$ -烯烃是大于或等于5个碳原子的那些时,这一摩尔比范围可以是80/20-95/5。

[0064]前面所述的乙烯、丙烯和 $\alpha$ -烯烃共聚物橡胶也可按照常规方式例如采用0.01wt%至5wt%,或甚至0.1wt%至4wt%选自不饱和羧酸或其衍生物中的接枝单体接枝改性。改性此处的乙烯-丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物橡胶可使用的不饱和羧酸及其衍生物的实例可包括这种不饱和羧酸,例如丙烯酸、马来酸、富马酸、四氢邻苯二甲酸、衣康酸、柠康酸、巴豆酸、异巴豆酸和4-降冰片烯-1,2-二羧酸<sup>®</sup>(内-顺式-双环[2,2,1]庚-5-烯-2,3-二羧酸)及其衍生物,例如酰卤、酰胺、酰亚胺、酸酐和酯。这些酸衍生物的具体实例包括马来酰氯、马来酰亚胺、马来酸酐、柠康酸酐、马来酸单甲酯、马来酸二甲酯和马来酸缩水甘油酯。在这些材料当中,不饱和二羧酸及其衍生物,例如其酸酐是特别有用的。马来酸、4-降冰片烯-1,2-二羧酸<sup>®</sup>及其酸酐是这类酸材料的具体实例。

[0065]可在此处的方法和聚合物组合物中使用的另一组有用的弹性体聚合物以含非共轭二烯烃组分和选自乙烯组分、丙烯组分和具有

4-20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃中的至少两种组分的柔性烯烃/非共轭二烯烃共聚物为代表。这种共聚物一般地是乙烯-丙烯-二烯烃单体(EPDM)的共聚物橡胶、乙烯- $\alpha$ -烯烃-二烯烃共聚物橡胶和丙烯- $\alpha$ -烯烃-二烯烃共聚物橡胶。可在这些烯烃-二烯烃共聚物中使用的 $\alpha$ -烯烃的实例包括前面针对乙烯和丙烯共聚物橡胶中列出的相同的材料。

[0066] 乙烯-丙烯-二烯烃共聚物橡胶、乙烯- $\alpha$ -烯烃-二烯烃共聚物橡胶或丙烯- $\alpha$ -烯烃-二烯烃共聚物橡胶用的二烯烃组分的实例包括脂环族直链或支链的非共轭二烯烃例如1,4-己二烯、1,6-辛二烯、2-甲基-1,5-己二烯、6-甲基-1,5-庚二烯和7-甲基-1,6-辛二烯;和环状非共轭二烯烃例如1,4-环己二烯、二环戊二烯、4-乙烯基-1-环己烯、甲基四氢茛、5-乙烯基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-亚异丙基-2-降冰片烯、6-氯甲基-5-异丙烯基-2-降冰片烯、2,3-二亚异丙基-5-降冰片烯、2-亚乙基-3-亚异丙基-5-降冰片烯和2-丙烯基-2,2-降冰片二烯。在这些材料当中,7-甲基-1,6-辛二烯、1,4-己二烯、1,6-辛二烯,和环状非共轭二烯烃例如5-亚乙基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯和4-乙烯基-1-环己烯是特别有用的。

[0067] 在乙烯- $\alpha$ -烯烃-二烯烃共聚物橡胶内乙烯与 $\alpha$ -烯烃的摩尔比可随 $\alpha$ -烯烃的类型而变化,但通常范围可以是50/50-95/5。当 $\alpha$ -烯烃是丙烯时,这一摩尔比范围可以是50/50-90/10。当 $\alpha$ -烯烃是大于或等于4个碳原子的那些时,这一摩尔比范围可以是80/20-95/5。在乙烯-丙烯-二烯烃或乙烯- $\alpha$ -烯烃-二烯烃共聚物橡胶内的二烯烃组分的含量范围可以是0.5-10mol%,或甚至0.5-5mol%。

[0068] 在丙烯- $\alpha$ -烯烃-二烯烃共聚物橡胶内丙烯与 $\alpha$ -烯烃的摩尔比可随 $\alpha$ -烯烃的类型而变化,但通常范围可以是50/50-95/5。当 $\alpha$ -烯烃是1-丁烯时,这一摩尔比范围可以是50/50-90/10。当 $\alpha$ -烯烃是大于或等于5个碳原子的那些时,这一摩尔比范围可以是80/20-95/5。在丙烯- $\alpha$ -烯烃-二烯烃共聚物橡胶内的二烯烃组分含量可以是0.5-10mol%,或甚至0.5-5mol%。



[0069]可在此处的方法和聚合物组合物中使用的另一组有用的弹性体聚合物以选自无规共聚物和嵌段共聚物中的柔性二烯烃/芳族乙烯基共聚物为代表，其中每一种所述的共聚物包括共轭二烯烃组分和芳族乙烯基组分，以及这些共聚物的氢化产物。这种共聚物最常见地以苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物橡胶，(d) 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶，(e) 苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物橡胶，(f) 苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶，(g) 氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶，(h) 氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶，和(i) 这些共聚物橡胶的马来酸化或其他官能化和/或接枝的衍生物。

[0070]在苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物橡胶内的苯乙烯与丁二烯的摩尔比范围通常可以是 1/99-60/40。在苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶内的苯乙烯与丁二烯的摩尔比范围通常可以是 1/99-60/40。在每一嵌段内苯乙烯的聚合度范围通常可以是 10-5000，和在每一嵌段内丁二烯的聚合度范围通常可以是 10-20,000。

[0071]在苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物橡胶内的苯乙烯与异戊二烯的摩尔比范围通常可以是 1/99-60/40。在苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶内的苯乙烯与异戊二烯的摩尔比范围通常可以是 1/99-60/40。在每一嵌段内苯乙烯的聚合度范围通常可以是 1-5000，和在每一嵌段内异戊二烯的聚合度范围通常可以是 10-20,000。

[0072]氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶是其中在苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶内残留的双键被部分氢化且苯乙烯与丁二烯衍生的组分的重量比范围通常可以是 1/99-50/50 的共聚物橡胶。氢化的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶是其中在苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶内残留的双键被部分氢化且苯乙烯与异戊二烯衍生的组分的重量比范围通常可以是 1/99-50/50 的共聚物橡胶。

[0073]此处有用的芳族乙烯基-共轭二烯烃嵌段共聚物的重均分子量  $M_w$  (通过 GPC 测量) 范围可以是 500g/mol-2,000,000g/mol，或甚至 10,000g/mol-1,000,000g/mol。这些嵌段共聚物的密度范围可以

是  $0.80-1.10\text{g/cm}^3$ ，或甚至  $0.88-0.96\text{g/cm}^3$ 。

[0074]可在此处的方法和聚合物组合物中使用的另一组有用的弹性体聚合物以无定形或低结晶的均聚物以及这些均聚物的氢化产物为代表。这种均聚物和氢化均聚物可包括例如基本上无规立构的聚丙烯、聚丁二烯、聚异戊二烯、氢化聚丁二烯和氢化聚异戊二烯。此处有用的这些均聚物和氢化均聚物的重均分子量  $M_w$  (通过 GPC 测量) 范围可以是  $500\text{g/mol}-2,000,000\text{g/mol}$ ，或甚至  $10,000\text{g/mol}-1,000,000\text{g/mol}$ 。

[0075]前面所述的芳族乙烯基/非共轭二烯烃共聚物和弹性体均聚物，例如乙烯、丙烯和  $\alpha$ -烯烃共聚物橡胶，也可按照常规的方式采用例如  $0.01\text{wt}\%$  至  $5\text{wt}\%$  或甚至  $0.1\text{wt}\%$  至  $4\text{wt}\%$  选自不饱和羧酸或其衍生物中的接枝单体接枝改性。这种接枝改性用的合适的酸和酸衍生物与前面针对乙烯、丙烯和  $\alpha$ -烯烃共聚物橡胶改性所述的那些相同。

[0076]在此处的方法和聚合物组合物中有用的前面所述的各种弹性体聚合物全部是已知的材料。它们可按照常规方式通过使用标准聚合技术，聚合合适类型和用量的其成分共聚单体来制备。许多这些弹性体材料可商购并因此可容易地获得用于此处的方法和组合物。此处尤其有用的弹性体例如以商品名 Vistalon<sup>®</sup> (乙烯/丙烯/5-亚乙基-2-降冰片烯三元共聚物)、Vector<sup>®</sup> (苯乙烯-丁二烯三嵌段共聚物)、Kraton<sup>®</sup> (苯乙烯-氢化丁二烯嵌段共聚物) 和 Exxelor<sup>®</sup> (马来酸化乙烯-丙烯共聚物) 市售。

### C) 液体反应介质

[0077]为了进行此处制备所需的聚合物组合物方法，可将前面所述的至少一种乙烯-二环戊二烯共聚物组分和至少一种弹性体聚合物组分一起放置在常见的液体反应介质内。这种液体反应介质一般是在其内通常在一种或更多种合适的氢化催化剂存在下，这两种聚合物组分通过与氢气接触易于氢化的那些。正如下文更加充分地描述的，氢气和氢化催化剂二者通常加入到常见的液体反应介质中或者与其接触。因此，常见的液体反应介质通常包括其中反应物和其他助剂，例如催化剂材料可在其内溶解、悬浮或分散的合适的稀释剂 (例如，反应

溶剂)。 (对于此处的目的来说, 不作为反应物参与反应且形成常见的液体反应介质的液体在此处被称为“稀释剂”或“反应溶剂”, 即使在反应介质内的并非所有材料必然完全溶解在这一液体内或者与其混溶)。

[0078]合适稀释剂或反应溶剂包括对反应混合物呈惰性的有机液体。此处结合稀释剂或反应溶剂所使用的“惰性”是指相对于其不存在时, 稀释剂或溶剂没有有害地影响氢化反应且没有增加非氢化反应产物的形成。

[0079]这种合适的惰性有机溶剂可包括芳烃, 例如苯、甲苯、二甲苯、苜腈、氯苯、邻二氯苯、1, 2, 4-三氯苯、硝基苯、茴香醚和苯基壬烷; 具有约 6-约 20 个碳原子的饱和脂族烃, 例如环己烷、卤代烃, 例如二氯甲烷、1, 2-二氯乙烷、四氯乙烷、氯仿和四氯化碳; 和尤其在牵涉官能 E/DCPD 共聚物衍生物的情况下, 脂族醚, 例如四氢呋喃。此处也可使用稀释剂或溶剂的混合物或共混物, 形成常见的液体反应介质。此处使用的特别理想的有机溶剂包括邻二氯苯、甲苯、环己烷、四氯乙烷、氯苯及其混合物。

#### D) 聚合物组合物的制备方法

[0080]此处公开的方法是其中可由前面所述的两类烯属聚合物组分制备此处所需的聚合物组合物的方法。作为这一方法的第一步, E/DCPD 共聚物组分和弹性体聚合物组分二者共溶解在前面所述的常见的液体反应介质内。然后将在其内溶解了这两种聚合物组分的这一液体反应介质置于氢化条件下, 以氢化反应介质内的一些或所有的不饱和材料。一旦完成氢化步骤, 则可从液体反应介质中以此处所需的聚合物组合物形式共沉淀所得氢化聚合物材料。

[0081]根据此处的方法, 在常见的液体反应介质内添加 E/DCPD 共聚物组分和弹性体聚合物组分, 其中相对于彼此, 其用量取决于最终从液体反应介质中共沉淀出来的氢化聚合物组合物所需的性能和打算的用途。对于作为冲击改性的结构聚烯烃或在其内有用的氢化共沉淀聚合物的结合物来说, 在常见的液体反应介质内 E/DCPD 共聚物组分

与弹性体聚合物组分的重量比范围通常可以是 99:1-50:50。或者，在常见的液体反应介质内 E/DCPD 共聚物组分与弹性体聚合物组分的重量比范围可以是 95:5-60:40。

[0082]相对于常见的液体反应介质，例如有机反应稀释剂或溶剂的总量，原位氢化的 E/DCPD 和弹性体聚合物材料的总量可以宽泛地变化。通常使用充足的有机反应溶剂，以便在液体反应介质内完全溶解或均匀悬浮或分散聚合物组分。待官能化的 E/DCPD 和弹性体聚合物组分通常占全部常见液体反应介质的 0.1wt/vol%至 20.0wt/vol%。或者，原位氢化的 E/DCPD 和弹性体聚合物组分可占全部常见液体反应介质的 0.25wt/vol%至 15.0wt/vol%。或者，它们可占全部常见液体反应介质的 0.50wt/vol%至 10.0wt/vol%。

[0083]一旦这两种聚合物组分溶解在常见的液体反应介质内，则根据此处的方法，将该介质置于足以至少部分氢化 E/DCPD 共聚物组分内的残留双键部分的氢化条件下。或者，将在其内溶解了两类聚合物组分的液体反应介质置于足以完全氢化 E/DCPD 共聚物组分内的残留双键部分的氢化条件下。

[0084]典型地，E/DCPD 共聚物的部分氢化牵涉氢化至少 5%，或至少 25%，或至少 75% 该共聚物内的 DCPD 衍生的共聚单体(共聚单体单元)，其中所述共聚物在氢化之前，在其内具有残留双键。当然，完全氢化 E/DCPD 共聚物牵涉氢化所有，即 100% 该共聚物内的 DCPD 衍生的共聚单体单元，其中所述共聚物在氢化之前，在其内具有残留双键。

[0085]在此处的方法的另一实施方案中，在液体反应介质内的弹性体组分还含有残留双键。例如，柔性烯烃/二烯烃类的弹性体共聚物，例如乙烯/丙烯/5-亚乙基-2-降冰片烯三元共聚物(例如，Vistalon<sup>®</sup>7001)或乙烯/1-辛烯/4-乙基-1-环己烯弹性体通常与 E/DCPD 共聚物组分一样含有残留的不饱和度。在这一情况下，该弹性体组分也可部分或者甚至完全氢化(除了氢化 E/DCPD 共聚物部分或完全消除其残留不饱和度以外)。

[0086]一旦两种基本的组分溶解在常见的液体反应介质内，则可将介质置于氢化条件下，所述氢化条件起到引起反应介质内聚合物组分所需类型和程度的氢化的作用。所使用的氢化条件通常牵涉在合适的氢化催化剂或化学计量的氢化试剂存在下，在合适的氢化温度和氢化压力条件下，使反应介质内的聚合物组分与氢气接触。

[0087]可在氢化工序中使用任何常规的氢化催化剂或化学计量的试剂。这种催化剂可包括例如  $\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_3/\text{Bu}_3\text{Al}$ 、镍二氧化硅氧化铝、镍/钨的硫化物、辛酸钴/ $\text{Et}_3\text{Al}$ 、钯/铂、 $\text{Pd}/\text{C}$ 、 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$  和类似物。(在这些化学式中，Ph 是苯基，acac 是乙酰丙酮，Bu 是丁基和 Et 是乙基)。这种氢化催化剂可以是均相或非均相(例如承载在硅酸盐或氧化铝上)形式。在美国专利 Nos. 6191243 和 6476153 中详细地公开了合适的氢化催化剂、催化剂体系和催化剂载体，在此通过参考将其引入。这种化学计量的氢化试剂可包括例如对甲苯磺酰肼，正如 Naga 等人在 *Polymer* 2006, 47, 520 中所述，在此通过参考将其引入。

[0088]氢化条件也可包括常规的氢化反应温度和氢化压力。氢化温度范围可以是例如  $45^\circ\text{C}$ - $180^\circ\text{C}$ ，或者  $80^\circ\text{C}$ - $140^\circ\text{C}$ 。也可使用 200 psig (1379.0 kPa) 至 1600 psig (11,031.6 kPa)，或 600 psig (4136.9 kPa) 至 1000 psig (6894.8 kPa) 的氢化压力。在反应介质内的两类聚合物组分的氢化程度可以完全 (100%) 或部分 (例如，至少 5% 或 5%-99.9%) 氢化在氢化步骤之前在这两类聚合物材料内存在的残留双键。

[0089]一旦进行氢化到所需程度，则可通过从反应介质中共沉淀，以单一聚合物组合物形式回收在液体反应介质内的两类聚合物组分。可通过结合反应介质与沉淀诱导剂，引起这种氢化后的共沉淀，其中所述沉淀诱导剂使得这两种聚合物组分在所得液体/试剂结合物内不溶。合适的共沉淀诱导剂可包括有机液体，例如甲醇、异丙醇、丙酮、己烷或其混合物。也可进一步添加水和/或含水无机酸或有机酸到共沉淀诱导剂或反应介质中，以诱导所需的聚合物结合物共沉淀。然后可进一步洗涤、再沉淀、再过滤和干燥共沉淀的回收材料，提供有用形

式的所需聚合物组合物。

[0090]在此处制备 DCPD 基共聚物与弹性体聚合物的共混物的简化方法中，有利地在氢化 E/DCPD 共聚物之前，在溶剂内共溶解前体 E/DCPD 材料和所需的弹性体。然后在弹性体(或与弹性体内存在的一些或所有任何烯属单元一起)存在下，氢化 E/DCPD 共聚物，并以与溶液共混类似的方式有效地共沉淀这两种材料。对于溶液共混工艺来说，除了氢化工艺的那些步骤以外，不要求外加的溶解或沉淀步骤。相反，常规的溶液共混方案牵涉氢化 E/DCPD 共聚物和溶液共混所得氢化的 E/DCPD(H-E/DCPD)共聚物与弹性体聚合物的单独的步骤。

#### E) 原位形成的聚合物组合物

[0091]在其组合物方面，本发明的公开内容还涉及聚合物组合物例如混合物，它们是(a)至少部分氢化的乙烯-二环戊二烯共聚物组分和(b)弹性体聚合物组分的结合物。这种聚合物组合物是通过在常见的液体反应介质内溶解前述所有变体形式的这两类聚合物组分或其前体，之后从反应介质中共沉淀这两种材料实现此处所需的氢化聚合物组合物而形成的那些。

[0092]一般地，可在液体反应介质内原位形成至少部分氢化的乙烯-二环戊二烯共聚物组分。这可通过将含在其内具有残留双键的不饱和 E/DCPD 共聚物组分置于氢化条件下来实现，所述氢化条件起到所需地进行至少部分氢化 E/DCPD 材料的作用。在进一步的组合物实施方案中，当弹性体聚合物组分溶解在反应介质内时，这一弹性体聚合物组分也还在液体反应介质内原位部分氢化，以消除所存在的不饱和度。所使用此处所述的级联(tandem)的氢化/溶液共混方法制备的聚合物共混物是可显示出由部分或完全氢化弹性体组分内存在的任何烯属单元得到的形态、稳定性和性能的新型组合物。

[0093]具有此处合适的 E/DCPD 共聚物组分与弹性体聚合物组分之比的组合物适合于模塑成有用的材料，例如具有所需的耐热性和抗冲击性的结构聚烯烃材料。这种聚合物混合物通常显示出两种不同的玻璃化转变温度。例如，这一组合物可具有范围为-80℃到 0℃的第一

$T_g$ 和范围可以是 85°C-190°C 的第二  $T_g$ 。应当注意, 在一些情况下, 这些单独的  $T_g$  不可能通过实验, 通过 DSC 技术观察到, 因为比较弱。在这一组合物内, E/DCPD 共聚物组分与弹性体聚合物组分的重量比范围通常可以是 99:1-50:50。或者, 在聚合物组合物内的这两种组分的重量比范围可以是 95:5-60:40。

#### F) 热塑性聚烯烃产品和用途

[0094] 此处共沉淀的聚合物组合物可以用作适合于结构应用的热塑性聚烯烃产品或在其内使用。这种聚合物组合物可以是在这种热塑性聚烯烃产品内的唯一组分。

[0095] 或者, 可在这种聚烯烃产品内结合此处的聚合物组合物与其他组分。其他这种产品组分可包括例如其他类型的聚烯烃, 例如  $\alpha$ -烯烃均聚物、 $\alpha$ -烯烃共聚物, 和  $\alpha$ -烯烃与环烯烃的其他共聚物。这种其他聚烯烃产品组分也可包括可充当冲击改性剂或者可起到替代并改进热塑性聚烯烃产品其他性能的宽泛的各种聚合物材料, 以便提高它们作为结构或其他应用的合适性。这些聚烯烃产品也可任选地包括宽泛的各种填料, 例如滑石、玻璃纤维或其他无机材料; 相容聚合物; 低聚物或小分子化合物; 着色剂; 炭黑; 和为配制共混物和填充的共混物而使用的其他额外组分。

[0096] 一般地, 此处共沉淀的聚合物组合物可包括至少 40wt% 这种热塑性聚烯烃产品。或者, 这些聚合物组合物可包括至少 50wt% 和或甚至至少 60wt% 这种热塑性聚烯烃产品。

#### 试验方法和分析工序

[0097] 可使用常规或公知的分析或测试技术、工序和装置, 测定表征此处所述的聚合物材料所使用的各种参数和性能。为了针对本发明公开的聚合物材料测定参数和特征值的目的, 使用下述方法和工序。

[0098] 在配有 5mm 宽带探针的 JEOL Delta 400 光谱仪或配有 5mm 可转换探针的 Varian UnityPlus 500 MHz 仪器上收集聚合物溶液的  $^1\text{H}$  核磁共振 (NMR) 光谱。在 120°C 下, 在  $d_2$ -四氯乙烷 ( $d_2$ -TCE) 或  $d_4$ -邻二氯苯 ( $d_4$ -ODCB) 中收集光谱。通过积分烯烃共振 (5.6 和 5.5 ppm, 全

部 2 H) 和任选地烯丙基桥头共振 (3.1 ppm, 1 H), 非烯丙基桥头共振 (2.5 ppm, 1 H) 和环戊烯基 CH<sub>2</sub> 与链状 CH 共振 (2.2-1.9 ppm, 全部 4 H, 当拆分时), 进行 E/DCPD 共聚物的组成分析。在收集 DCPD 的其余脂族区域之后, 其余脂族积分归一化为乙烯 (E)。通过积分氢化 DCPD 单元 (HDCPD) 的桥头次甲基共振 (2.4 ppm, 全部 2 H), 进行氢化 E/DCPD (H-E/DCPD) 共聚物的组成分析。在收集 HDCPD 的脂族区域之后, 其余脂族积分归一化为乙烯。类似地使用 5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB) 的亚乙基共振 (在 5.25 和 5.03 ppm 处两个 d, 三取代的烯烃 CH, 1H), 和丙烯 (P) 的 CH<sub>3</sub> 共振 (0.9 ppm, tr, 3H), 进行聚(乙烯-共-丙烯-共-5-亚乙基-2-降冰片烯) (E/P/ENB) 共聚物的组成分析, 并报道 <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C NMR 数值的平均。类似地使用乙烯基-1-环己烯 (VCH) 烯烃共振 (5.8-5.6 ppm, br s, 2 H) 和 1-辛烯 (O) 的 CH<sub>3</sub> 共振 (1.0-0.8 ppm, tr, 3 H), 进行聚(乙烯-共-1-辛烯-共-4-乙烯基-1-环己烯) 共聚物的组成分析; 并报道 <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C NMR 数值的平均。

[0099] 在配有 10mm 宽带探针的 Varian Inova 300 MHz 或 Varian UnityPlus 500 MHz 光谱仪上, 在 d<sub>2</sub>-TCE 或 d<sub>4</sub>-ODCB 内, 在 120°C 下收集聚合物溶液的 <sup>13</sup>C NMR 光谱。Cr(acac)<sub>3</sub> (~15 mg/mL) 用作松弛剂。类似地使用 5-亚乙基-2-降冰片烯的亚乙基共振 (在 148 和 112 ppm 处 2 个 d; 2C; 和在 15 ppm 处的 s, CH<sub>3</sub>, 1 C) 和丙烯的 CH<sub>3</sub> 共振 (20.5 ppm, s, 1 C), 进行聚(乙烯-共-丙烯-共-5-亚乙基-2-降冰片烯) 的组成分析; 报道 <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C NMR 数值的平均。类似地使用乙烯基-1-环己烯的乙烯共振 (128 ppm, 2 个峰, 2 C) 和 1-辛烯的 CH<sub>3</sub> 共振 (14 ppm, s, 1 C), 进行聚(乙烯-共-1-辛烯-共-4-乙烯基-1-环己烯) 的组成分析; 报道 <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C NMR 数值的平均。

[00100] 使用或者 (1) 具有三个 Polymer Laboratories 混合床高孔隙率的 Type LS B 柱子 (10 微米的粒度, 7.8mm 的内径, 300mm 的长度)、内部 Waters DRI 检测仪和 Wyatt MiniDawn EOS 3-角 LS 检测仪 (流速 0.54 ml/min; 典型的样品浓度 2 mg/ml; 在注射环管 (loop) 内 300 微升) 的 Waters Associates 2000 GPC, 在 135°C 下; 或者 (2) 配有三



个 Polymer Laboratories 混合床高孔隙率的 Type B 柱子(类似尺寸)和内部 DRI 检测仪(流速 0.5 或 1.0ml/min;典型的样品浓度 1-2mg/ml)的 Waters Associates 150C 高温 GPC, 在 145℃下, 在 1,2,4-三氯苯内,相对于聚苯乙烯(PS)或聚乙烯(PE)报道所有共聚物的 GPC 分子量。聚苯乙烯(PS)标准物(总计 17)用于仪器校正, 和若合适的话, 通过万用校正软件程序,使用 PS 和 PE 的 Mark-Houwink 系数,生成聚乙烯(PE)校正曲线(Sun, T 等人, *Macromolecules*, 2001, 34, 6812)。在一些情况下, 使用下述关系式: 聚苯乙烯基分子量(kg/mol)=[(基于聚乙烯的分子量(kg/mol))- (3.1692kg/mol)]/(0.3914kg/mol), 相对于 PE 最初报道的数据转化为 PS 校正值以供比较。E/DCPD 材料显示出与 PE 相反的信号极性。

[00101]使用配有三个 Polymer Laboratories 混合床 Type B 柱子(10 微米的粒度, 7.8mm 的内径, 300mm 的长度)、内部 Waters 示差折光检测仪(DRI)、717 WISP 自动取样器、Waters 410 外部折射指数检测仪、Viscotek 150R+粘度计和 Precision Detectors 90°光散射检测仪的 Waters Associates 150C 凝胶渗透色谱, 测定共聚物的凝胶渗透色谱-3-维光散射(GPC-3DLS)分子量。移动相是在 30℃下外加 2v/v%乙酸酐(AA)的四氢呋喃(流速 0.49ml/min, 典型的样品浓度 3mg/ml, 100ml 注射环管)。采用已知的聚苯乙烯标准物(American Standards “105,000”), 接着使用 Trisec 3.0 软件生成并分析参数, 校正该仪器。

[00102]在 TA Instruments 型号 2920 热量计上, 使用 10℃/min 的扫描速度, 从室温或低温(-125 到 25℃)到 160-250℃(确切的温度范围取决于聚合物的性质), 获得 DSC 数据。从第二个加热循环中获取玻璃化转变温度( $T_g$ )的终点和熔融转变( $T_m$ )最大值。使用在空气中在 25-600℃下以 10℃/min 扫描的 TA Instruments 2950 High-Res TGA, 获取热重分析(TGA)数据; 外推分解开始值。

[00103]使用型号 200 PolymerChar S. A. 结晶分析分极(CRYSTAF)仪器, 测量化学组成分布(CCD)分析。在 160℃下将聚合物样品

(20-30mg)经 60 分钟溶解在 30ml ODCB(它用 0.125g/L 的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚稳定)内,并在 100℃下平衡 45 分钟,接着在 0.2K/min 下冷却到 30℃(分析时间~9 小时)。在结晶过程中,使用双波长红外检测仪,测量聚合物浓度(3.5 $\mu\text{m}$ , 2853  $\text{cm}^{-1}$  对称拉伸),并在分析过程中补偿基线的漂移(3.6  $\mu\text{m}$ )。在一定的时间间隔处监控溶液聚合物的浓度,从而得到累积的浓度曲线。这一曲线相对于温度的导数代表在每一温度下结晶的聚合物的重量分数(“%通过 CRYSTAF 可溶”)。

### 实施例

[00104]在没有限制本发明范围的情况下,下述实施例阐述了目前公开的聚合物组合物和制备方法的实施方案和由此提供的优点。

对比例 C1-合成含 38.8mol% 氢化 DCPD (HDCPD) 的氢化聚(乙烯-共-二环戊二烯) (H-E/DCPD) 共聚物

[00105]在室温下,在 300ml Parr 反应器的玻璃套管内,将 10g 通过  $^1\text{H}$  NMR 测定含 40.0mol% DCPD 的 E/DCPD 共聚物部分(57.4mmol DCPD 单元;表 1 中给出了进一步的表征特征)在 140ml 无水邻二氯苯(ODCB)内溶解过夜。独立地将  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$  (Wilkinson 催化剂, 95 mg, 0.103 mmol, 560:1 二烯烃:Rh) 和  $\text{PPh}_3$  (928 mg, 3.54 mmol, 34.5:1 P:Rh) 各自溶解在 5mL ODCB 内,并加入到聚合物溶液中。快速组装反应器,引入 800 psig (5515.8 kPa)  $\text{H}_2$ ,并在搅拌下,经 22 小时加热到 105℃。随后,放空反应器,冷却并朝大气打开。将套管的内容物加入到过量甲醇中,沉淀聚合物。采用 5 种额外的 10g 一部分的 E/DCPD 共聚物,这一氢化工序反复 5 次,在四氯乙烷(TCE, ODCB 的起始体积的约 3/5)内,在 80-85℃下再溶解结合的材料,过滤,除去分解的催化剂颗粒,并在温热的甲醇内再沉淀,接着在 Waring 共混器内搅拌沉淀的聚合物/甲醇混合物。通过  $^1\text{H}$  NMR,没有观察到残留的 DCPD 烯烃共振。在真空烘箱内,在 60℃下干燥白色的氢化聚合物 60 小时(58.3 g, 96%)。表 1 给出了 E/DCPD 前体和氢化的 H-E/DCPD 产品的全面表征。

表 1

对比例 C1 中前体 E/DCPD 和产品 H-E/DCPD 聚合物的全面表征

材料	Mol. 共聚 单体 (%) <sup>a</sup>	$T_g$ (°C )	$T_m$ (°C )	TGA 检 测开始 (°C) <sup>b</sup>	GPC $M_w$ ; $M_n$ (vs PE, g/mol)	GPC $M_w$ ; $M_n$ (vs PS, g/mol)	GPC-3DLS $M_w$ ; $M_n$ (g/m ol)
E/DCPD D	40.0 DCPD	121. 2	~135°	NA	66,060; 29,420	160,680; 67,070	173,000; 91,600
H-E/D CPD	38.1 HDCPD <sup>d</sup>	134. 8	124. 0°	415.7 <sup>f</sup>	61,080; 36, 970	140,260; 8 3,040	---

NA 或 --- = 对于给定的性能或在给定的条件下没有分析。<sup>a</sup>NMR 如试验方法和分析工序中所描述的。<sup>b</sup>在空气中, 所报道的数值是主要的(主)分解开始点(参见脚注 f)。<sup>c</sup>来自微量均聚乙烯; 非常小; 以在  $T_g$  转变的上端处的轻微偏离形式观察; 样品为通过 CRYSTAF 93.2 % 可溶。<sup>d</sup>认为含有残留的 TCE。<sup>e</sup>来自微量均聚乙烯, 小;  $\Delta H_f \sim 0.21$  kJ/mol。<sup>f</sup>还观察到早期微小的重量损失(4.2%), 始于 269°C。

对比例 C2. 使用预氢化的 H-E/DCPD 共聚物, 通过熔体混合制备 H-E/DCPD/弹性体共混物

[00106] 通过添加 0.1 wt% Irganox<sup>®</sup>XP60 和 0.1 wt% Irgafos<sup>®</sup>168(粉末形式, 接着轨道振动器搅拌这两种固体, 混合聚合物与稳定剂), 从而稳定对比例 C1 制备的 H-E/DCPD。然后以 80:20 的重量比混合该聚合物与 Vector<sup>®</sup>8508 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)三嵌段(表 2 中给出了表征特征)。使用配有 DSM 5 cc Micro Extruder 的 DSM Research B.V. 型号 2002-16-16 注塑机(100rpm 喂料/2 分钟混合; 挤出机温度 260-265°C; 转移温度 220-224°C; 模具温度 61°C), 将这一混合物注塑成尺寸为 63 x 12 x 3 mm 的矩形冲击棒材。该棒材为棕色且不透明; 按照下述分析, 一些棒材在内部显示出孔隙。类似地制备纯的 H-E/DCPD 棒材作为对比。棒材为灰色且不透明; 按照下述分析, 在棒材内部检测到一些小的孔隙。在 270°C 的挤出机温度下模塑的纯 H-E/DCPD 的额外棒材显示出显著的孔隙(和下降的重量), 这是因为在模塑过程中残留的溶剂脱气所致。单独称重所有棒材, 提供质量的额外相对表征(较大的质量=较少的孔隙)。

表 2: 对比例 C2 的 H-E/DCPD 和 SBS 橡胶聚合物的全面表征特征

材料	Mol. 共聚单体 (%) <sup>a</sup>	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)	TGA 分解开始 (°C) <sup>b</sup>	GPC M <sub>n</sub> ; M <sub>w</sub> (vs PE, g/mol)	GPC M <sub>n</sub> ; M <sub>w</sub> (vs PS, g/mol)	GPC-3DLS M <sub>n</sub> ; M <sub>w</sub> (g/mol)
H-E/DCPD	与表 1 相同						
Vector <sup>®</sup> 8508 SBS	29% S, <1% 二嵌段 <sup>c</sup>	-93.8	无	407.7	---	---	71,700; 71,200

--- = 没有分析。<sup>a</sup>通过试验方法和分析工序中所述的 NMR 测量。

<sup>b</sup>在空气中；所报道的数值是主要的(主)分解开始值。<sup>c</sup>由供应商提供的组合物(没有规定 wt 或 mol%)。

对比例 C3. 通过熔体混合制备的 H-E/DCPD/SBS 橡胶共混物和纯 H-E/DCPD 的注塑样品之间的性能比较

[00107]使用 Instron Series IX 测试仪(4500 Series 界面, System 1.15, 200 lbs 或 1125 lbs, 1% 正割应变, 10.000 pts/s 样品速度, 0.0500 in/min 十字头速度), 对对比例 C2 制备的样品棒材进行三点弯曲模量测试(室温, 50% 湿度)。使用 Tinius Olsen 型号 TI/0.2H 塑料冲击测试仪(0-25 英寸-1b 容量)和人工的 1-10 读数标度和 Standard Environmental Systems 低温配件, 进行缺口伊佐德冲击试验(单位 ft-lb)。使用 TMI Izod Impact Tester (ASTM D256; 45° 缺口; 2.028 ft-lb 摆锤), 进行缺口伊佐德冲击试验(单位 ft-lb/in)。当冲击时, 所有棒材显示出完全断裂。表 3 中概述了结果。

[00108]表 3 所示的数据证明按照一般的方式, 可通过熔体混合的标准技术, 使用弹性体, 改进 H-E/DCPD 共聚物的冲击性能。该数据表明与纯 H-E/DCPD 相比, H-E/DCPD/SBS 橡胶共混物的室温伊佐德冲击(以 ft-lb/in 为单位测量)得到提高(1.158 ft-lb/in 对 ≤ 0.243 ft-lb/in)。当 H-E/DCPD 橡胶增韧时, 在弯曲模量测试过程中出现故障时, 它不再断裂。尽管根据人工冲击测试仪获取的数据(单位 ft-lb) (1-10 的刻度数据) 不如 ASTM D256 ft-lb/in 测量结果正确(尤其在极端标度下), 但它们表明橡胶改性的 H-E/DCPD 的室温和 -29°C 伊佐德冲击大于纯 H-E/DCPD (当在所有试样上取平均时)。

表 3: 通过熔体混合制备的 H-E/DCPD/SBS 橡胶共混物和纯

## H-E/DCPD 的注塑样品的弯曲模量和缺口伊佐德冲击性能

材料	RT 弯曲模量, Kpsi, 和破坏模式 <sup>a</sup>	RT Izod, 1-10 标度 (英寸-lb) <sup>a</sup>	RT Izod (ft-lb/in) <sup>a</sup>	-29°C Izod, 1-10 标度 (ft-lb)
纯 H-E/DCPD	339 ± 14 (2) 断裂	9.5 (棒材 1) 7.5 (棒材 2) <sup>b</sup>	0.243 (1) <sup>d</sup> 0.197 ± 0.040 (3) <sup>b-d</sup>	1.50 (棒材 1) <sup>c,e</sup> 0.50 (棒材 2) <sup>b,c,e</sup>
80:20 H-E/DCPD/Vector <sup>®</sup> 8508	261 (1) 没有断裂, 应力 wht.	9.5 (棒材 1) 9.0 (棒材 2) 应力 wht.	1.158 ± 0.011 (2) <sup>f</sup>	1.50 (棒材 1) 0.75 (棒材 2) <sup>b</sup>

<sup>a</sup>RT = 室温, 应力 wht. = 观察到的应力变白; 括号内的数值 = 测试的棒材数量。<sup>b</sup>第二棒材的数据明显不如第一棒材。<sup>c</sup>怀疑具有较大数量孔隙的棒材。<sup>d</sup>作为棒材重量的函数的数值 (较大的重量暗含较少的孔隙): 0.167 (1.85 g), 0.182 (2.13 g), 0.243 (2.10 g)。<sup>e</sup>作为棒材重量的函数的数值 (较大的重量暗示较少的孔隙): 1.50 (2.47 g); 0.50 (2.37 g); <sup>f</sup>棒材具有一些孔隙。

实施例 1. 小规模原位级联溶液共混/氢化 E/DCPD 共聚物与乙烯/丙烯/5-亚乙基-2-降冰片烯三元共聚物橡胶

[00109] 这一实施例证明可在乙烯/丙烯/5-亚乙基-降冰片烯弹性体存在下, 成功地氢化在 E/DCPD 共聚物内的烯属基团, 且在弹性体内的烯属基团也同时被氢化。

[00110] 向 300 cc Hasteloy C Parr 反应器的玻璃套管内引入 35ml ODCB、搅拌棒、2.4g 对比例 C1 中所述的 E/DCPD 共聚物 (13.77 mmol DCPD 单元) 和 0.6 g E/P/ENB 弹性体 (0.211 mmol ENB 单元) (表 4 中给出了全部表征特征)。在室温下搅拌该溶液过夜, 进行聚合物的溶解。然后取出搅拌棒, 并将套管插入到 Parr 反应器内。独立地将 23mg (Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhCl (0.0249 mmol, 561:1 全部烯烃:Rh) 和 227 mg Ph<sub>3</sub>P (0.865 mmol, 34.7:1 P:Rh) 各自溶解在 5 mL ODCB 内。将这两种溶液都加入到聚合物溶液中 (最终聚合物浓度为 6.67 wt/vol %), 并组装该反应器。在开始机械搅拌之后, 给反应器加压到 200 psig (1379.0 kPa) H<sub>2</sub> 并放空三次, 接着再加压到 800 psig (5515.8

kPa) H<sub>2</sub>(单次引入)。升温到 105℃并在 105℃下搅拌反应器内容物过夜 (20-22h)。冷却反应器并放空,和在 200ml 甲醇内沉淀其内容物。在将大的固体人工切割成小片之后,在 Waring 共混器内搅拌全部聚合物溶液(沉淀+溶剂)。通过过滤收集粉碎的聚合物,用甲醇漂洗,然后在室温下再溶解在 133ml TCE(2.25 wt/vol %聚合物)内,在 470ml 甲醇内再沉淀,和在 Waring 共混器内再粉碎。在通过过滤收集之后,在 60℃下干燥白色、柔性的粘附团块过夜(3.043g;两种组分的理论产量 3.030g;定量)。

[00111]产物的 <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C NMR 分析均表明存在这两种共混物组分(通过亚甲基的 CH<sub>3</sub>共振),从而表明成功地共沉淀,和 DCPD 与 5-亚乙基-2-降冰片烯中的烯烃单元均完全氢化,产生了 H-E/DCPD(类似于与对比例 C1 类似地生产的 H-E/DCPD)和乙烯/丙烯/5-乙基-2-降冰片烯共聚物的共混物。DSC 分析表明在第二次加热中的下述特征: T<sub>g</sub> 136.3℃ (H-E/DCPD); T<sub>m</sub> 43.3℃, br(氢化 E/P/ENB); T<sub>m</sub> 122.1℃, 小(ΔH<sub>f</sub> 0.27J/g;在 E/DCPD 内存在微量均聚丙烯)。没有观察到在 ~-40℃下氢化 E/P/ENB 的预期 T<sub>g</sub>,这可能是由于转变较弱。在 245℃下,使用 PHI Company QL-433-6-M2 挤压机,在两个铝涂布的板之间挤压该共混物的薄膜 3 分钟,然后在挤压机的冷却部分内在 7℃下挤压 3 分钟。由这一未优化的工序获得的膜不均匀,但显示出柔性。

表 4: 实施例 1 的 E/DCPD、H-E/DCPD 和乙烯/丙烯/5-亚乙基-2-降冰片烯(E/P/ENB)橡胶共聚物的全部表征特征

材料	Mol. 共聚单体 (%) <sup>a</sup>	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	TGA 分解开始(°C) <sup>b</sup>	GPC M <sub>w</sub> ; M <sub>n</sub> (vs PE, g/mol)
E/DCPD	与表 1 相同				
H-E/DCPD	与表 1 相同				
E/P/ENB <sup>c</sup>	1.1 ENB, 15.4 P, 83.5 E	-41.8	40.9 <sup>d</sup>	411.7 <sup>e</sup>	169,800; 83,870 <sup>f</sup>

NA 或 --- = 对于给定性能或在给定条件下没有分析。<sup>a</sup>通过试验方法和分析工序中所述的 NMR 测定。<sup>b</sup>在空气中;所报道的数值是主要的(主)分解开始值(参见脚注 e)。<sup>c</sup>Vistalon® 7001。<sup>d</sup>非常宽。<sup>e</sup>还观察到早期微小的重量损失,在约 ≥ 255℃下开始(5.7wt%)。<sup>f</sup>使用 PE 参

数，通过光散射分析。

实施例 2. 小规模原位级联溶液共混/氢化 E/DCPD 共聚物与乙烯/1-辛烯/4-乙烯基-1-环己烯 (E/O/VCH) 三元共聚物橡胶

[00112] 这一实施例证明在 E/DCPD 共聚物内的烯属基团可在乙烯/1-辛烯/4-乙烯基-1-环己烯弹性体存在下成功地氢化，和在弹性体内的烯属基团也同时被氢化。

[00113] 向 300 cc Hasteloy C Parr 反应器的玻璃套管内引入 35ml ODCB、搅拌棒、2.4g 对比例 C1 中所述的 E/DCPD 共聚物 (13.77 mmol DCPD 单元) 和 0.6 g 组成为 12.2mol%4-乙烯基-1-环己烯、22.7mol%1-辛烯和 65.1mol%乙烯的 E/O/VCH 三元共聚物 (1.29mmol VCH 单元；没有进一步表征)。在室温下搅拌该溶液过夜，进行聚合物的溶解。然后取出搅拌棒，并将套管插入到 Parr 反应器内。独立地将 25mg  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$  (0.027mmol, 558:1 全部烯烃:Rh) 和 245 mg  $\text{Ph}_3\text{P}$  (0.934mmol, 34.6:1 P:Rh) 各自溶解在 5 mL ODCB 内。将这两种溶液都加入到聚合物溶液中 (最终聚合物浓度为 6.67 wt/vol %), 并组装该反应器。在开始机械搅拌之后，给反应器加压到 200 psig (1379.0 kPa)  $\text{H}_2$  并放空三次，接着再加压到 800 psig (5515.8 kPa)  $\text{H}_2$  (单次引入)。升温到 105°C 并在 105°C 下搅拌反应器内容物过夜 (20-22h)。冷却反应器并放空，和在 200ml 甲醇内沉淀其内容物。在将大的固体人工切割成小片之后，在 Waring 共混器内搅拌全部聚合物溶液 (沉淀+溶剂)。通过过滤收集粉碎的聚合物，用甲醇漂洗，然后在室温下再溶解在 133ml TCE (2.25 wt/vol % 聚合物) 内，在 470ml 甲醇内再沉淀，和在 Waring 共混器内再粉碎。在通过过滤收集之后，在 60°C 下干燥白色、柔性的粘附团块过夜 (3.047g; 两种组分的理论产量 3.031g; 定量)。

[00114] 产物的  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  NMR 分析均表明存在这两种共混物组分 (通过 1-辛烯的  $\text{CH}_3$  共振)，从而表明成功地共沉淀，和 DCPD 与 4-乙烯基-1-环己烯中的烯烃单元均完全氢化，产生了 H-E/DCPD (类似于与对比例 C1 类似地生产的 H-E/DCPD) 和乙烯/丙烯/乙烯基环己烷共聚物

的共混物。DSC 分析表明在第二次加热中的下述特征： $T_g$   $-40.4^\circ\text{C}$  (氢化 E/O/VCH)； $T_m$   $137.6^\circ\text{C}$  (H-E/DCPD)； $T_m$   $124.5^\circ\text{C}$ ；小 ( $\Delta H_f$   $0.25\text{ J/g}$ ；在 E/DCPD 内存在微量均聚乙烯)。以与实施例 1 所述的方式在  $245^\circ\text{C}$  下挤压共混物的薄膜 3 分钟。由这一未优化的工序获得的膜不均匀且容易撕裂，但显示出一些柔性(其程度低于实施例 1 制备的膜)。

对比例 C4. 合成含 43.8mol% 氢化 DCPD (HDCPD) 的氢化聚(乙烯-共-二环戊二烯) (H-E/DCPD) 共聚物

[00115] 在 2L 无套管的 Parr 反应器内，使用与对比例 C1 类似的工序，氢化 100g 通过  $^1\text{H}$  NMR 测定含 39.4mol% DCPD 的 E/DCPD 共聚物部分 (570.3mmol DCPD 单元；表 5 中给出了进一步的表征特征)。所使用的试剂的用量为 1300ml ODCB (以溶解该共聚物)，在 100 mL ODCB 内的 942 mg (1.02 mmol)  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ ，和在 100 mL ODCB 内的 9.22 g (35.13 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}$  (最终聚合物浓度 6.7 wt/vol %；最终的二烯烃:Rh 560:1)。在起始收集粗的聚合物和从 TCE 中两次再沉淀和干燥之后，获得 90.8 g (理论产量 101.2 g, 90 %) 白色固体，所述白色固体通过  $^1\text{H}$  NMR 表明存在残留的 TCE。将 50g 的这一部分材料溶解在 500ml 甲苯内，在回流下加热 30 分钟的时间段，通过添加大过量的沸腾甲醇沉淀，并收集和在真空下在  $80^\circ\text{C}$  下干燥。为了除去残留的甲苯，然后在室温下将这一材料溶解在环己烷 (2.0L) 内并在丙酮 (7.0L) 内再沉淀，接着在 Waring 共混器内搅拌沉淀的混合物。获得微细的白色粉末 (在收集和干燥之后为 44g)。通过  $^1\text{H}$  NMR 没有观察到残留的 DCPD 烯烃共振。表 5 中给出了 E/DCPD 前体和氢化 H-E/DCPD 产品的全面表征特征。

[00116] 为了精确地模拟实施例 3 和 5 针对级联溶液共混/氢化使用的规模和条件，在无套管的 2L Parr 反应器内，在总计 300ml ODCB 溶剂内氢化第二批次 20.0g E/DCPD 共聚物 (114.06mmol DCPD 单元)。所使用的氢化催化剂组分是 188mg  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$  (0.203mmol；562:1 全部烯烃:Rh) 和 1.85g  $\text{Ph}_3\text{P}$  (7.05mmol, 34.7:1 P:Rh)，将它们以在 33ml ODCB 内的溶液形式各自加入到反应器中 (最终聚合物浓度 6.7wt/vol %)。在氢化之后，将该聚合物溶液加入到 1300ml 甲醇中，沉淀产物共



混物，在 Waring 共混器内搅拌之后通过过滤收集，从 ~900ml TCE 中再沉淀到 ~3.0L 甲醇内，再收集，在真空烘箱内在 60°C 下干燥，和随后再次从 ~800ml 环己烷中再沉淀到 ~2.0L 丙酮内，再收集和再干燥。获得 18.04g H-E/DCPD 共聚物 (89%；理论产量 20.24g)。<sup>1</sup>H NMR 分析表明没有残留的烯烃共振。没有进行进一步的表征。

表 5-对比例 C4 的前体 E/DCPD 和产品 H-E/DCPD 的全面表征特征

材料	Mol. 共聚单体 (%) <sup>a</sup>	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>0</sub> (°C)	TGA 分解开始 (°C) <sup>b</sup>	GPC M <sub>w</sub> ; M <sub>n</sub> (vs PE, g/mol)	GPC M <sub>w</sub> ; M <sub>n</sub> (vs PS, g/mol)	GPC-3DLS M <sub>w</sub> ; M <sub>n</sub> (g/mol)
E/DCPD	39.4 DCPD <sup>c</sup>	149.1	无	NA	74,890; 27,430	183,230; 61,990	193,100; 89,100
H-E/DCPD	43.8 HDCPD <sup>d</sup>	143.1	无	421.4 <sup>e</sup>	NA	170,350; 78,620	---

NA 或 --- = 对于给定性能或在给定条件下没有分析。<sup>a</sup>通过试验方法和分析工序中所述的 NMR 测定。<sup>b</sup>在空气中；所报道的数值是主要的(主)分解开始值(参见脚注 e)。<sup>c</sup>通过 <sup>1</sup>H NMR 分析，含有 0.9mol% 甲苯。<sup>d</sup>通过 <sup>1</sup>H NMR 分析，含有 ≤ 0.08wt% 环己烷。<sup>e</sup>还观察到早期微小的重量损失，在 282°C 下开始 (3.3%)。

实施例 3. 大规模原位级联溶液共混/氢化 E/DCPD 共聚物与乙烯/丙烯/5-亚乙基-2-降冰片烯三元共聚物橡胶

[00117] 在无套管的 2L Parr 反应器内，使用 16.0g 对比例 C4 中所述的 E/DCPD 共聚物 (91.25mmol DCPD 单元) 和 4.0g 实施例 1 中所述的 E/P/ENB 三元共聚物 (1.408mmol ENB 单元)，进行与重复对比例 C4 中给出的氢化工序 (20g 规模) 类似的工序。首先在 200ml ODCB 内溶解聚合物过夜，得到浑浊溶液 (一些凝胶)；随后，将 152mg (Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhCl (0.164mmol；565:1 全部烯烃:Rh) 和 1.494g Ph<sub>3</sub>P (5.69mmol，34.7:1 P:Rh) 各自溶解在 33ml ODCB 内并加入到该聚合物溶液中，稀释到最终体积 300ml (最终聚合物浓度 6.7wt/vol%)。在氢化之后，将该聚合物溶液加入到 1300L 甲醇中，使聚合物共混物沉淀，在 Waring 共混器内搅拌之后，通过过滤收集。从 900ml TCE

中再沉淀到 3.0L 甲醇内，再收集，在真空烘箱内在 60℃ 下干燥 (19.36g)。<sup>1</sup>H NMR 分析表明存在残留的 TCE 溶剂。然后从 800ml 环己烷中再沉淀共混物材料到 2.0l 丙酮内，再收集和再干燥，得到 18.33g 轻质柔性白色团块 (91%，理论产量 20.196g)。以与实施例 1 类似的方式，共混物的 <sup>1</sup>H NMR 光谱表明仅仅痕量的烯烃且表明存在这两种聚合物组分。DSC 分析表明在第二次加热中的下述特征：T<sub>g</sub> 147.5℃ (H-E/DCPD)；T<sub>m</sub> 44.0℃, br (氢化 E/P/ENB)；T<sub>g</sub> -40.3℃ (氢化 E/P/ENB)。

实施例 4. 通过级联溶液共混/氢化的 H-E/DCPD/E/P/ENB 橡胶共混物的压塑样品的制备

[00118] 对于室温和 0℃ 伊佐德冲击试验来说，将实施例 3 的独立的共混物材料压塑成样品。对于样品的制备来说，选择压塑，以便最显而易见地证明在生产冲击改性的材料中，级联溶液共混/氢化技术是成功的 (尽管压塑典型地产生不如注塑满意的样品，注塑必然牵涉预熔体混合步骤)。在 265℃ 下，使用 PHI 公司的配有单独的加热和冷却平台和不锈钢模具的型号 QL-433-6-M2 的液压机，将共混物材料压塑成尺寸为 63 x 12 x 3 mm 的矩形冲击棒材。用 Teflon™ 涂布的铝箔覆盖上部和下部压板，并在挤压之前，在模具和压板上喷洒卤代烃脱模剂 (Miller-Stephenson MS-122DF)。在预热压板到 265℃ 之后，使用下述多步工序：(1) 在该温度和轻微 (2 吨) 的过压下 5 分钟，接着剥离；(2) 在该温度和 10 吨下 60 秒，接着剥离；(3) 在该温度和 20 吨下 60 秒，接着剥离；(4) 在该温度和 30 吨下 60 秒，接着剥离；(5) 在该温度和 30 吨下 4 分钟，接着剥离；(6) 在 7℃ (冷却平台) 和 30 吨下 3 分钟，接着剥离。对于起始 (2 吨/250℃) 和任选地最终 (30 吨/250℃) 的挤压步骤来说，使用 8 分钟的时间段，在 250℃ 下制备第二组棒材。所有棒材不透明且为浅琥珀色，并在表面上出现一些小的孔隙。独立地称重棒材，提供质量的额外的相对表征，但在棒材重量之间没有观察到一致的关系 (较大的重量=较少的孔隙) 和冲击强度。

实施例 5. 大规模原位级联溶液共混/氢化 E/DCPD 共聚物与乙烯/1-辛烯/4-乙烯基-1-环己烯 (E/O/VCH) 三元共聚物橡胶

[00119]在无套管的 2L Parr 反应器内, 使用 16.0g 对比例 C4 中所述的 E/DCPD 共聚物(91.25mmol DCPD 单元)和 4.0g 实施例 2 中所述的 E/O/VCH 三元共聚物(8.572mmol VCH 单元), 进行与实施例 3 类似的工序。所使用的氢化催化剂组分是 166mg  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$  ((0.179 mmol; 558:1 全部烯烃:Rh)和 1.630g  $\text{Ph}_3\text{P}$  (6.21 mmol, 34.7:1 P:Rh)。获得 18.74g 的粗产量; 从环己烷/丙酮中再沉淀, 得到 17.89g 絮状白色颗粒垫料(pad)/团块形式的共混物材料(89%; 理论产量 20.208g)。以与实施例 2 类似的方式,  $^1\text{H}$  NMR 分析该共混物, 表明仅仅痕量的烯烃且表明存在这两种共聚物组分。DSC 分析表明在第二次加热中的下述特征:  $T_g$  145.1 °C (H-E/DCPD)。在第二次加热中没有观察到氢化 E/O/VCH 三元共聚物的  $T_g$ ; 然而, 在第一次加热中在 -41.6 °C 处观察到非常弱的  $T_g$  且归因于氢化 E/O/VCH 三元共聚物。

实施例 6. 通过级联溶液共混/氢化制备的 H-E/DCPD/E/O/VCH 橡胶共混物的压塑样品的制备

[00120]以与实施例 4 所述类似的方式, 在 265 °C 下, 将实施例 5 单独的共混物材料压塑成尺寸为 63 x 12 x 3 mm 的矩形冲击棒材。该棒材不透明且为浅琥珀色, 并具有一些可视的大的内部孔隙 (~1mm 直径)。在 300 °C 下制备第二组棒材; 在一个情况下, 层叠两个棒材并置于第二挤压工序下, 获得较好的融合。这些棒材的颜色略深于在 265 °C 下制备的棒材。两次挤压的棒材的颜色深于在 300 °C 下单次挤压的棒材且具有较少的可视的孔隙。

对比例 C5. 制备纯 H-E/DCPD 的压塑试样

[00121]以与实施例 4 和 6 所述类似的方式, 在 300 °C 下, 将在反复对比例 C4 的 20g 规模的氢化工序中制备的独立的 H-E/DCPD 压塑成尺寸为 63 x 12 x 3 mm 的矩形冲击棒材。所得棒材的颜色为暗棕色, 半透明和发脆, 并显示出许多内部孔隙。挤压这些棒材显著难于挤压实施例 4 和 6 的原位制备的共混物棒材, 并要求较高的温度, 尽管存在使用相同的氢化 E/DCPD 材料(具有相同的  $T_g$ )这一事实。在一个情况下, 层叠棒材并将其置于第二挤压工序下, 获得较好的融合; 这一棒

材的颜色最暗且显示出最少的孔隙。

实施例 7. 纯 H-E/DCPD 和通过溶液共混/级联氢化制备的 H-E/DCPD 与 E/P/ENB 或 E/O/VCH 的共混物的压塑样品之间的性能比较

[00122] 在室温和 0°C 下, 使用 TMI Izod Impact Tester (ASTM D256; 45° 缺口; 2.028 ft-lb 摆锤), 对实施例 4、6 和 C5 制备的样品棒材进行缺口伊佐德冲击试验。0°C 试验所使用的棒材在 0°C 下预调节 1 小时。所有棒材当冲击时显示出完全断裂。表 6 中概述了结果。纯 H-E/DCPD 的试验棒材如此脆, 以致于不可能生成数据 (表 6 中以 0 ft-lb/in 描述)。作为辅助对比, 表 6 中包括了在对比例 C3 中给出的纯 H-E/DCPD 试样 (通过注塑制备和因此质量较高) 的室温冲击数据。

[00123] 表 6 所示的数据表明级联溶液共混/氢化制备的 H-E/DCPD 共聚物与弹性体的共混物显示出改进的冲击性能, 甚至在其中没有发生随后的熔体混合的极端情况下。H-E/DCPD/E/P/ENB 和 H-E/DCPD/E/O/VCH 共混物的压塑样品的室温和 0°C 伊佐德冲击优于纯 H-E/DCPD。事实上, 对于纯 H-E/DCPD 的注塑样品来说, 这些样品的伊佐德冲击值优于室温冲击值。在室温和 0°C 下, E/P/ENB 弹性体均提供冲击强度的较大提高。

表 6

通过溶液共混/级联氢化制备的 H-E/DCPD 和 E/P/ENB 或 E/O/VCH 的压塑共混物和对比的纯 H-E/DCPD 的弯曲模量和缺口伊佐德冲击性能

材料	RT Izod (ft-lb/in) <sup>a</sup>	0°C Izod (ft-lb/in) <sup>a</sup>
纯 H-E/DCPD	0 (1) <sup>b</sup> [0.243] <sup>c</sup>	0 (2) <sup>b</sup> [RT 0.243] <sup>c</sup>
70:30 H-E/DCPD/E/P/ENB	0.900 ± 0.111 (2) 0.538 (1) <sup>c</sup>	1.083 ± 0.152 (2) <sup>f</sup>
70:30 H-E/DCPD/E/O/VCH	0.337 ± 0.062 (2) <sup>g</sup>	0.376 ± 0.101 (2) <sup>h</sup>

<sup>a</sup>RT = 室温; 括号内的数值 = 被测试的棒材数量。<sup>b</sup>无法生成数据, 因为样品极脆。<sup>c</sup>通过注塑制备的纯 H-E/DCPD 样品的最好室温结果 (对

比例 C3)。<sup>d</sup>在 265℃ 下制备的棒材。<sup>e</sup>由在 30 吨下预冷挤压 15 分钟成平坦片材的材料制备的棒材的辅助数据；表明不完全融合。<sup>f</sup>在 250℃ 下制备的棒材；较低 ft-lb/in 的棒材表明微小的不完全融合。<sup>g</sup>在 300℃ 下制备的棒材；通过一起再挤压两个棒材，制备较低 ft-lb/in 的棒材。<sup>h</sup>在 265℃ 下制备的棒材。

[00124]在使得它们与本文非不一致的程度上，此处所述的所有文献在此通过参考引入，其中包括任何优先权文献和/或测试工序。根据前述一般说明和具体的实施方案显而易见的是，尽管阐述并描述了本发明的一些形式，但可在没有脱离本发明的精神和范围的情况下作出各种改性。因此，不打算限制本发明至此。同样，对于澳大利亚的法律来说，术语“包括”被视为与术语“包含”同义。