

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680008369.0

C09K 3/10 (2006.01)  
C08F 297/08 (2006.01)  
B65D 53/06 (2006.01)  
C08F 295/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009年5月6日

[11] 公开号 CN 101426880A

[22] 申请日 2006.3.15

[21] 申请号 200680008369.0

[30] 优先权

[32] 2005.3.17 [33] US [31] PCT/US2005/008917

[32] 2005.9.16 [33] US [31] 60/717,824

[86] 国际申请 PCT/US2006/009501 2006.3.15

[87] 国际公布 WO2006/113000 英 2006.10.26

[85] 进入国家阶段日期 2007.9.14

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 R·P·马克维希

D·M·艾利 - 布里斯多

M·A·普瑞多 R·P·巴利

F·玛蒂内兹 D·J·法拉

J·H·J·戴门

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司  
代理人 程伟

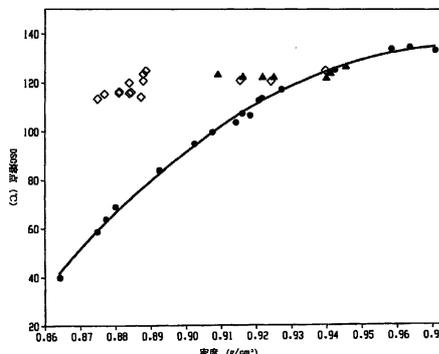
权利要求书 12 页 说明书 103 页 附图 7 页  
按照条约第 19 条的修改 12 页

## [54] 发明名称

多嵌段聚合物制备的盖衬垫、闭合件及垫片

## [57] 摘要

本发明公开一种聚合物组合物，所述聚合物组合物包含至少一种乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体，及至少一种其它聚合物。该其它聚合物可选自第二乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体、弹性体、聚烯烃、极性聚合物，及乙烯/羧酸共聚体，或其离子交联聚合物。乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体是具有至少一硬嵌段及至少一软嵌段的嵌段共聚物。软嵌段包含比硬嵌段更高含量的共聚单体。嵌段共聚体具有本文揭露的数种独特特性。本发明也提供垫片、瓶盖衬垫，及闭合件，其包括或得自包含至少一种乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体及至少一种聚烯烃的组合物。垫片能压缩密封各种容器，且不会污染内容物。液体容器自使用本文揭露的新颖垫片材料而特别地获利。



1. 一种垫片, 包含或可得自一种组合物, 该组合物包含:

(A) 以组份(A)、(B)及(C)的总重量计, 约80至约97.5重量%的至少一种乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体, 其中, 该乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体:

(a)具有约1.7至约3.5的 $M_w/M_n$ , 至少一个以 $^{\circ}\text{C}$ 表示的熔点 $T_m$ , 及以克/立方厘米表示的密度 $d$ , 其中,  $T_m$ 及 $d$ 的数值对应于下列关系式:

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2, \text{ 或}$$

(b)具有约1.7至约3.5的 $M_w/M_n$ , 其特征在于以 $\text{J/g}$ 表示的熔化热 $\Delta H$ , 及以最高DSC峰及最高CRYSTAF峰间的温度差而定义的, 以 $^{\circ}\text{C}$ 表示的 $\Delta T$ , 其中,  $\Delta T$ 与 $\Delta H$ 的数值具有下列关系式:

$$\text{当}\Delta H\text{大于}0\text{且最高达}130\text{ J/g时, } \Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81,$$

$$\text{当}\Delta H\text{大于}130\text{ J/g时, } \Delta T \geq 48^{\circ}\text{C},$$

其中, CRYSTAF峰是使用至少5%的累积聚合物确定, 且若小于5%的聚合物具有可辨别的CRYSTAF峰, 则CRYSTAF温度为 $30^{\circ}\text{C}$ ; 或

(c)其特征在于以乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的压模成型膜测量的, 于300%应变及1个周期以%表示的弹性回复 $\text{Re}$ , 且具有以克/立方厘米表示的密度 $d$ , 其中, 当乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体基本无交联相时,  $\text{Re}$ 及 $d$ 的数值满足下列关系式:

$$\text{Re} > 1481 - 1629(d); \text{ 或}$$

(d)具有使用TREF分级时, 于 $40^{\circ}\text{C}$ 与 $130^{\circ}\text{C}$ 之间洗脱的分子级分, 其特征在于该级分具有比于相同温度间洗脱的可相比拟的无规乙烯共聚体级分高至少5%的摩尔共聚单体含量, 其中, 可相比拟的无规乙烯共聚体具有相同共聚单体, 且具有乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的10%以内的熔体指数、密度及以整个聚合物计的摩尔共聚单体含量; 或

(e)具有 $25^{\circ}\text{C}$ 时的以 $G'(25^{\circ}\text{C})$ 表示的储能模量, 及 $100^{\circ}\text{C}$ 时的以 $G'(100^{\circ}\text{C})$ 表示的储能模量, 其中,  $G'(25^{\circ}\text{C})$ 对 $G'(100^{\circ}\text{C})$ 的比例约1:1至约9:1;

(B) 以组份(A)、(B)及(C)的总重量计的约2至约15重量%的至少一种乙烯/羧酸共聚体或其离子交联聚合物; 及

(C)至少一滑爽剂。

2. 根据权利要求1所述的垫片, 其中, (A)的该乙烯共聚体包含乙烯/ $C_3$ - $C_{20}$   $\alpha$ -烯烃共聚体。

3. 根据权利要求2所述的垫片, 其中, (A)的该乙烯共聚体具有:

(i)约 $0.85\text{g/cm}^3$ 至约 $0.96\text{g/cm}^3$ 的密度,

(ii)约1.8至约2.8的分子量分布,

(iii)约0.15克/10分钟至约100克/10分钟的熔体指数, 及

(iv)使用差示扫描量热法测量的单一熔融峰。

4. 根据权利要求1或3所述的垫片, 其中, (A)的该乙烯共聚体进一步与非均质分枝的乙烯聚合物掺合。

5. 根据权利要求1或3所述的垫片, 其中, (A)的该乙烯共聚体进一步与具有下述的非均质分枝的乙烯共聚体掺合,

(i)约 $0.86\text{g/cm}^3$ 至约 $0.92\text{g/cm}^3$ 的密度,

(ii)约0.15克/10分钟至约100克/10分钟的熔体指数。

6. 根据权利要求1或3所述的垫片, 其中, 该乙烯共聚体占该总组合物的约85重量%至组份(A)、(B)及(C)总重量的约97.5重量%。

7. 根据权利要求1或3所述的垫片, 其中, 该乙烯/羧酸共聚体或其离子交联聚合物占总组合物的约4重量%至组份(A)、(B)及(C)总重量的约12重量%。

8. 根据权利要求1或3所述的垫片, 其中, 该乙烯/羧酸共聚体具有该共聚体的约3重量%至该共聚体的约50重量%的酸含量。

9. 根据权利要求1或3所述的垫片, 其中, 该乙烯/羧酸共聚体具有约0.15克/10分钟至约400克/10分钟的熔体指数。

10. 根据权利要求1或3所述的垫片, 其中, 该滑爽剂占该总组合

物的约0.05重量%至该总组合物的约5重量%。

11. 根据权利要求1或3所述的垫片，其中，该滑爽剂包含第一酰胺试剂及第二酰胺试剂，其共同占该总组合物的约0.05重量%至该组合物的约5重量%。

12. 根据权利要求11所述的垫片，其中，该第一酰胺试剂以该第二酰胺试剂的至少二倍的量存在。

13. 根据权利要求1或3所述的垫片，其中，权利要求1所述的组份(A)、(B)，及(C)一起占该垫片的约80重量%至该垫片的100重量%。

14. 根据权利要求1或3所述的垫片，其中，该垫片为发泡垫片。

15. 根据权利要求14所述的垫片，其中，该发泡剂选自物理发泡剂、气体发泡剂，或者化学发泡剂。

16. 根据权利要求14所述的垫片，其中，该发泡剂为选自碳酸氢钠、二亚硝基五甲撑基四胺、磺酰基酰肼、偶氮二碳酰胺、对-甲苯磺酰基氨基脒、5-苯基四唑、二异丙基亚胍基二羧酸酯、5-苯基-3,6-二氢-1,3,4-噁二嗪-2-酮，或者硼氢化钠的化学发泡剂。

17. 根据权利要求14所述的垫片，其中，该发泡剂为选自二氧化碳或氮的气体发泡剂。

18. 根据权利要求14所述的垫片，其中，该发泡剂选自戊烷、己烷、庚烷、苯、甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷、三氯乙烯、四氯甲烷、1,2-二氯乙烷、三氯一氟甲烷、1,1,2-三氯三氟乙烷、甲醇、乙醇、2-丙醇、乙基醚、异丙基醚、丙酮、甲基乙基酮，及二氯甲烷、异丁烷及正丁烷、1,1-二氟乙烷的物理发泡剂。

19. 根据权利要求3所述的垫片，其中，该乙烯/羧酸共聚体具有该

共聚体的约3重量%至该共聚体的约50重量%的酸含量，及约0.15克/10分钟至约400克/10分钟的熔体指数，且该滑爽剂(C)包含第一酰胺试剂及第二酰胺试剂，该第一及第二酰胺试剂一起占该总组合物的约0.05重量%至该总组合物的约5重量%。

20. 根据权利要求19所述的垫片，其中，该第一酰胺试剂以该第二酰胺试剂的至少二倍的量存在。

21. 一种制造具有至少部分以不透气聚合物涂覆的用于液体容器的合成软木塞的方法，包括提供合成软木塞，及以不透气聚合物涂覆其至少一部分，其中，该合成软木塞包含含有下述的组合物：

(A) 以组份(A)、(B)及(C)的总重量计，约80至约97.5重量%的至少一种乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体，其中，该乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体：

(a)具有约1.7至约3.5的 $M_w/M_n$ ，至少一个以 $^{\circ}\text{C}$ 表示的熔点 $T_m$ ，及以克/立方厘米表示的密度 $d$ ，其中， $T_m$ 及 $d$ 的数值对应于下列关系式：

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2, \text{ 或}$$

(b)具有约1.7至约3.5的 $M_w/M_n$ ，其特征在于以 $\text{J/g}$ 表示的熔化热 $\Delta H$ ，及以最高DSC峰及最高CRYSTAF峰间的温度差而定义的，以 $^{\circ}\text{C}$ 表示的 $\Delta T$ ，其中， $\Delta T$ 与 $\Delta H$ 的数值具有下列关系式：

$$\text{当}\Delta H\text{大于}0\text{且最高达}130\text{ J/g时, } \Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81,$$

$$\text{当}\Delta H\text{大于}130\text{ J/g时, } \Delta T \geq 48^{\circ}\text{C},$$

其中，CRYSTAF峰是使用至少5%的累积聚合物确定，且若小于5%的聚合物具有可辨别的CRYSTAF峰，则CRYSTAF温度为 $30^{\circ}\text{C}$ ；或

(c)其特征在于以乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的压模成型膜测量的，于300%应变及1个周期以%表示的弹性回复 $\text{Re}$ ，且具有以克/立方厘米表示的密度 $d$ ，其中，当乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体基本无交联相时， $\text{Re}$ 及 $d$ 的数值满足下列关系式：

$$\text{Re} > 1481 - 1629(d); \text{ 或}$$

(d)具有使用TREF分级时，于 $40^{\circ}\text{C}$ 与 $130^{\circ}\text{C}$ 之间洗脱的分子级分，其特征在于该级分具有比于相同温度间洗脱的可相比拟的无规乙烯共聚体级分高至少5%的摩尔共聚单体含量，其中，可相比拟的无规乙烯

共聚体具有相同共聚单体，且具有乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的10%以内的熔体指数、密度及以整个聚合物计的摩尔共聚单体含量；或

(e)具有25°C时的以 $G'(25^\circ\text{C})$ 表示的储能模量，及100°C时的以 $G'(100^\circ\text{C})$ 表示的储能模量，其中， $G'(25^\circ\text{C})$ 对 $G'(100^\circ\text{C})$ 的比例约1:1至约9:1；

(B)以组份(A)、(B)及(C)的总重量计的约2至约15重量%的至少一种乙烯/羧酸共聚体或其离子交联聚合物；及

(C)至少一滑爽剂。

22. 根据权利要求21所述的方法，其中，该不透气聚合物为偏氯乙烯聚合物。

23. 根据权利要求22所述的方法，其中，该不透气聚合物为偏氯乙烯聚合物，其为(1)(a)约80至约93摩尔%的偏氯乙烯及(b)约20至约7摩尔%的至少一种可与其共聚合的单烯键式不饱和单体的共聚物，或(2)(a)约65至约75摩尔%的偏氯乙烯，及(b)约35至约25摩尔%的至少一种可与其共聚合的单烯键式不饱和单体的共聚物。

24. 一种聚合物掺合物，包含：

(A)至少一种乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体，及(B)至少一种其它聚合物，其中，该乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体：

(a)具有约1.7至约3.5的 $M_w/M_n$ ，至少以°C表示的熔点 $T_m$ ，及以克/立方厘米表示的密度 $d$ ，其中， $T_m$ 及 $d$ 的数值对应于下列关系式：

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2, \text{ 或}$$

(b)具有约1.7至约3.5的 $M_w/M_n$ ，其特征在于以J/g表示的熔化热 $\Delta H$ ，以及以最高DSC峰及最高CRYSTAF峰之间的温度差而确定的，以°C表示的 $\Delta T$ ，其中， $\Delta T$ 与 $\Delta H$ 的数值具有下列关系式：

$$\text{当}\Delta H\text{大于}0\text{且最高达}130\text{ J/g时, } \Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81,$$

$$\text{当}\Delta H\text{大于}130\text{ J/g时, } \Delta T \geq 48^\circ\text{C},$$

其中，CRYSTAF峰使用至少5%的累积聚合物确定，且若小于5%的聚合物具有可辨别的CRYSTAF峰，则CRYSTAF温度为30°C；或

(c)其特征在于以乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的压模成型膜测量的于300%应变及1个周期的，以百分数表示的弹性回复 $Re$ ，且具有以克/立方厘米表示的密度 $d$ ，其中，当乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体基本无交联相时， $Re$ 及 $d$ 的数值满足下列关系式：

$Re > 1481 - 1629(d)$ ；或

(d)具有使用TREF分级时，于40°C与130°C之间洗脱的分子级分，其特征在于该级分具有比于相同温度间洗脱的，可相比拟的无规乙烯共聚体级分高至少5%的摩尔共聚单体含量，其中，可相比拟的无规乙烯共聚体具有相同共聚单体，且具有乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的10%以内的熔体指数、密度及以整个聚合物计的摩尔共聚单体含量；或

(e)具有25°C时的以 $G'(25^\circ\text{C})$ 表示的储能模量，及100°C时的以表示 $G'(100^\circ\text{C})$ 的储能模量，其中， $G'(25^\circ\text{C})$ 对 $G'(100^\circ\text{C})$ 的比例约1:1至约9:1；或

(f)至少一种在使用TREF分级时，于40°C与130°C之间洗脱的分子级分，其特征在于该级分具有至少0.5且最高达约1的嵌段指数，及大于约1.3的分子量分布， $M_w/M_n$ ；或

(g)大于0且最高达约1.0的平均嵌段指数，及大于约1.3的分子量分布， $M_w/M_n$ 。

25. 根据权利要求24所述的组合物，其中，该其它聚合物选自第二乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体、弹性体、聚烯烃、极性聚合物，及乙烯/羧酸共聚体，或其离子交联聚合物，

该第二乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体不同于该第一乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体，且该第二乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体：

(a)具有约1.7至约3.5的 $M_w/M_n$ ，至少以°C表示的熔点 $T_m$ ，及以克/立方厘米表示的密度 $d$ ，其中， $T_m$ 及 $d$ 的数值对应于下列关系式：

$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$ ，或

(b)具有约1.7至约3.5的 $M_w/M_n$ ，其特征在于以J/g表示的熔化热 $\Delta H$ ，及以最高DSC峰及最高CRYSTAF峰之间的温度差而定义的，以°C表示的 $\Delta T$ ，其中， $\Delta T$ 与 $\Delta H$ 的数值具有下列关系式：

当 $\Delta H$ 大于0且最高达130 J/g时， $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ ，

当 $\Delta H$ 大于130 J/g时,  $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ ,

其中, CRYSTAF峰使用至少5%的累积聚合物确定, 且若小于5%的聚合物具有可辨别的CRYSTAF峰, 则CRYSTAF温度为 $30^\circ\text{C}$ ; 或

(c)其特征在于以乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的压模成型膜测量的于300%应变及1个周期的以百分数表示的弹性回复 $R_e$ , 且具有以克/立方厘米表示的密度 $d$ , 其中, 当乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体基本无交联相时,  $R_e$ 及 $d$ 的数值满足下列关系式:

$R_e > 1481 - 1629(d)$ ; 或

(d)具有使用TREF分级时, 于 $40^\circ\text{C}$ 与 $130^\circ\text{C}$ 之间洗脱的分子级分, 其特征在于该级分具有比于相同温度间洗脱的可相比拟的无规乙烯共聚体级分高至少5%的摩尔共聚单体含量, 其中, 可相比拟的无规乙烯共聚体具有相同共聚单体, 且具有乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的10%内的熔体指数、密度及以整个聚合物计的摩尔共聚单体含量; 或

(e)具有以 $G'(25^\circ\text{C})$ 表示的 $25^\circ\text{C}$ 时的储能模量, 及以 $G'(100^\circ\text{C})$ 表示的 $100^\circ\text{C}$ 时的储能模量, 其中,  $G'(25^\circ\text{C})$ 对 $G'(100^\circ\text{C})$ 的比例为约1:1至约9:1; 或

(f)至少一种在使用TREF分级时, 于 $40^\circ\text{C}$ 与 $130^\circ\text{C}$ 之间洗脱的分子级分, 其特征在于该级分具有至少0.5且最高达约1的嵌段指数, 及大于约1.3的分子量分布,  $M_w/M_n$ ; 或

(g)大于0且最高达约1.0的平均嵌段指数, 及大于约1.3的分子量分布,  $M_w/M_n$ 。

26. 根据权利要求24或25所述的组合物, 其中, 该第一乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体以范围为约9%至99.5%的量存在, 且该第二乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体以范围为该组合物总重量的约9重量%至99.5重量%的量存在。

27. 根据权利要求24或25所述的组合物, 其中, 该其它聚合物为选自热塑性硫化物、苯乙烯嵌段共聚物、氯丁橡胶、官能化弹性体、聚丁二烯橡胶、丁基橡胶, 或其混合物的弹性体。

28. 根据权利要求24或25所述的组合物, 其中, 该其它聚合物为

选自LDPE、LLDPE、HDPE、EVA、EAA、EMA、或者它们的离子交联聚合物、茂金属LLDPE、冲击等级的丙烯聚合物、无规等级的丙烯聚合物、聚丙烯，或者它们的混合物的聚烯烃。

29. 根据权利要求24或25所述的组合物，其中，该其它聚合物为选自尼龙、聚酰胺、乙烯乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(ABS)共聚物，芳香族聚碳酸酯、乙烯/羧酸共聚物、聚丙烯系物，或者它们的混合物的极性聚合物。

30. 根据权利要求24或25所述的组合物，其中，该其它聚合物为选自乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-衣康酸共聚物、乙烯-甲基氢马来酸酯共聚物、乙烯-马来酸共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸-乙基丙烯酸酯共聚物、乙烯-衣康酸-甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯-衣康酸-甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯-甲基氢马来酸酯-乙基丙烯酸酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸-乙烯基醇共聚物、乙烯-丙烯酸-一氧化碳共聚物、乙烯-丙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸-丙烯腈共聚物、乙烯-福马酸-乙烯基甲基醚共聚物、乙烯-氯乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-偏氯乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-偏氯乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-氟乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-一氯三氟乙烯-甲基丙烯酸共聚物，或它们的混合物的烯烃/羧酸共聚体。

31. 根据权利要求24或25所述的组合物，进一步包含选自滑爽剂、防粘剂、增塑剂、抗氧化剂、紫外线稳定剂、着色剂、填料、润滑剂、防雾剂、流动性助剂、偶联剂、交联剂、成核剂、表面活性剂、溶剂、阻燃剂、抗静电剂、增充剂、气味吸收剂、阻透树脂，或它们的混合物的添加剂。

32. 根据权利要求31所述的组合物，其中，该滑爽剂为聚甲基硅氧烷、芥酰胺、油酰胺，或其它它们的混合物。

33. 根据权利要求31的所述组合物, 其中, 该气味吸收剂为碳酸钙、活化木炭, 或它们的混合物。

34. 根据权利要求31所述的组合物, 其中, 该阻透树脂为乙烯乙烯基醇(EVOH)共聚物或聚偏氯乙烯(PVDC)。

35. 根据权利要求31的组合物, 其中, 该增充剂为矿物油、聚丁烯、硅氧烷, 或它们的混合物。

36. 一种含有如权利要求24至35中任一项所述的组合物的垫片。

37. 根据权利要求36所述的垫片, 其中, 该乙烯/羧酸共聚体或其离子交联聚合物占总组合物的约4重量%至约12重量%。

38. 根据权利要求37所述的垫片, 其中, 该乙烯/羧酸共聚体具有该共聚体的约3重量%至该共聚体的约50重量%的酸含量。

39. 根据权利要求36所述的垫片, 其中, 该滑爽剂包含第一酰胺试剂及第二酰胺试剂, 其两试剂一起占该总组合物的约0.05重量%至该总组合物的约5重量%。

40. 根据权利要求39所述的垫片, 其中, 该第一酰胺试剂以该第二酰胺试剂的至少二倍的量存在。

41. 根据权利要求36所述的垫片, 其中, 该滑爽剂包含硅烷化合物。

42. 根据权利要求36所述的垫片, 其中, 使用发泡剂发泡该垫片。

43. 根据权利要求42所述的垫片, 其中, 该发泡剂选自物理发泡剂、气体发泡剂, 或者化学发泡剂。

44. 根据权利要求42所述的垫片, 其中, 发泡剂是选自碳酸氢钠、二亚硝基五甲撑基四胺、磺酰基酰肼、偶氮二碳酰胺、对-甲苯磺酰基氨基脒、5-苯基四唑、二异丙基亚胍基二羧酸酯、5-苯基-3,6-二氢-1,3,4-噁二嗪-2-酮, 或者硼氢化钠的化学发泡剂。

45. 根据权利要求42所述的垫片, 其中, 该发泡剂为选自二氧化碳或氮的气体发泡剂。

46. 根据权利要求43所述的垫片, 其中, 该发泡剂为选自戊烷、己烷、庚烷、苯、甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷、三氯乙烯、四氯甲烷、1,2-二氯乙烷、三氯一氟甲烷、1,1,2-三氯三氟乙烷、甲醇、乙醇、2-丙醇、乙基醚、异丙基醚、丙酮、甲基乙基酮, 及二氯甲烷、异丁烷及正丁烷、1,1-二氟乙烷的物理发泡剂。

47. 根据权利要求36所述的垫片, 其中, 该乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体占该组合物的约25至约35重量%, 该其它聚合物占该组合物的约55至约65重量%, 且该滑爽剂占该组合物的约1至约3重量%。

48. 根据权利要求36所述的垫片, 其中, 该组合物的静磨擦系数或动磨擦系数小于约1, 或二者都小于约1。

49. 根据权利要求36所述的垫片, 其中, 该组合物的静磨擦系数或动磨擦系数为约0.6或更少, 或二者都为约0.6或更少。

50. 根据权利要求36所述的垫片, 其中, 该组合物具有大于或等于约5克/10分钟的熔体指数, 及小于70%的70°C压缩变定, 且23°C至70°C之间的压缩变定的变化小于55%。

51. 根据权利要求31所述的组合物, 其中, 由该组合物制成的垫片无气味。

52. 根据权利要求31所述的组合物, 其中, 该增充剂为具有约100

至约1,000的熔体指数 $I_2$ 的基本上线性的乙烯聚合物。

53. 根据权利要求27所述的组合物, 其中, 该苯乙烯嵌段共聚物为具有小于0.1的熔体指数的SEBS嵌段共聚物。

54. 一种制造具有至少一部分以不透气聚合物涂覆的用于液体容器的合成软木塞的方法, 包含提供合成软木塞, 及以不透气聚合物涂覆合成软木塞的至少一部分, 其中, 该合成软木塞包括含有下述的组合物:

(A) 以组份(A)、(B)及(C)的总重量计的, 约80至约97.5重量%的至少一种乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体, 其中, 该乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体:

(a)具有约1.7至约3.5的 $M_w/M_n$ , 至少以 $^{\circ}\text{C}$ 表示的熔点 $T_m$ , 及以克/立方厘米表示的密度 $d$ , 其中,  $T_m$ 及 $d$ 的数值对应于下列关系式:

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2, \text{ 或}$$

(b)具有约1.7至约3.5的 $M_w/M_n$ , 其特征在于以 $\text{J/g}$ 表示的熔化热 $\Delta H$ , 及以最高DSC峰及最高CRYSTAF峰之间的温度差而定义的, 以 $^{\circ}\text{C}$ 表示的 $\Delta T$ , 其中,  $\Delta T$ 与 $\Delta H$ 的数值具有下列关系式:

$$\text{当}\Delta H\text{大于}0\text{且最高达}130\text{ J/g时, } \Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81,$$

$$\text{当}\Delta H\text{大于}130\text{ J/g时, } \Delta T \geq 48^{\circ}\text{C},$$

其中, CRYSTAF峰使用至少5%的累积聚合物确定, 且若小于5%的聚合物具有可辨别的CRYSTAF峰, 则CRYSTAF温度为 $30^{\circ}\text{C}$ ; 或

(c)其特征在于以乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的压模成型膜测量的于300%应变及1个周期以百分数表示的弹性回复 $Re$ , 且具有以克/立方厘米表示的密度 $d$ , 其中, 当乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体基本无交联相时,  $Re$ 及 $d$ 的数值满足下列关系式:

$$Re > 1481 - 1629(d); \text{ 或}$$

(d)具有在使用TREF分级时于 $40^{\circ}\text{C}$ 与 $130^{\circ}\text{C}$ 之间洗脱的分子级分, 其特征在于该级分具有比于相同温度间洗脱的可相比拟的无规乙烯共聚体级分高至少5%的摩尔共聚单体含量, 其中, 可相比拟的无规乙烯共聚体具有相同共聚单体, 且具有乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的10%内的熔体指数、密度及以整个聚合物计的摩尔共聚单体含量; 或

(e)具有以 $G'(25^{\circ}\text{C})$ 表示的 $25^{\circ}\text{C}$ 时的储能模量，及以 $G'(100^{\circ}\text{C})$ 表示的 $100^{\circ}\text{C}$ 时的储能模量，其中， $G'(25^{\circ}\text{C})$ 对 $G'(100^{\circ}\text{C})$ 的比例约1:1至约9:1；或

(f)至少一种在使用TREF分级时于 $40^{\circ}\text{C}$ 与 $130^{\circ}\text{C}$ 之间洗脱的分子级分，其特征在于该级分具有至少0.5且最高达约1的嵌段指数，及大于约1.3的分子量分布， $M_w/M_n$ ；或

(g)大于0且最高达约1.0的平均嵌段指数，及大于约1.3的分子量分布， $M_w/M_n$ 。

## 多嵌段聚合物制备的盖衬垫、闭合件及垫片

### 发明领域

本发明涉及包含至少一种乙烯/ $\alpha$ -烯烃聚合物及一种与乙烯/ $\alpha$ -烯烃聚合物不同的第二聚合物的聚合物掺合物。特别地，本发明涉及包含该掺合物或可自该掺合物获得的垫片、软木闭合件及瓶盖衬垫。

### 发明背景

垫片已由各种结构材料制成，包含例如乙烯/乙酸乙烯酯(EVA)及聚氯乙烯(PVC)的聚合物。例如，美国专利第4,984,703号案揭示塑料闭合件，其具有包含乙烯/乙酸乙烯酯及热塑性弹性体组合物的掺合物的密封衬垫。

依使用环境而定，垫片可具有不同程度的性质。例如，在腐蚀性服务条件下，垫片需对研讨材料不能渗透，但仍具足够弹性而能形成密封件。用于食品及饮料领域的垫片具有相似要求，但不能污染食品。例如，当垫片作为瓶盖闭合件衬垫且闭合件被应用及移除(及/或再次密封)时，所需地使垫片维持其整体性且不会碎裂或撕裂(在产业上称为"引长成丝"或"擦痕")而使其碎片会污染食品。此外，垫片或闭合件衬垫不应变形而使其丧失其密封整体性。依食品及/或液体内容物类型而定，填充温度可比室温更低或更高，因而对垫片需更大需求。

虽然已有许多不同垫片材料，但仍持续存有用于制造垫片材料的烯烃聚合物及烯烃聚合物组合物的需求，且在食品的情况下，对于产品的味道及/或气味无不利作用。

### 发明概要

前述需求通过本发明的各种具体实施方案而符合。在某些具体实施方案中，聚合物掺合物包含：

(A)至少一种乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体，及(B)至少一种其它聚合物，其不同于乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的组份，其中，乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体：

(a)具有约1.7至约3.5的 $M_w/M_n$ ，至少一个以 $^{\circ}\text{C}$ 表示的熔点 $T_m$ 及以克/立方厘米表示的密度 $d$ ，其中， $T_m$ 及 $d$ 的数值对应于下列关系式：

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2, \text{ 或}$$

(b)具有约1.7至约3.5的 $M_w/M_n$ ，且特征在于以 $\text{J/g}$ 表示的熔化热 $\Delta H$ ，及以最高DSC峰及最高CRYSTAF峰间的温度差而定义的，以 $^{\circ}\text{C}$ 表示的 $\Delta T$ ，其中， $\Delta T$ 与 $\Delta H$ 的数值具有下列关系式：

对于 $\Delta H$ 大于0且最高达 $130 \text{ J/g}$ 时， $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ ，

对于 $\Delta H$ 大于 $130 \text{ J/g}$ 时， $\Delta T \geq 48^{\circ}\text{C}$ ，

其中，CRYSTAF峰是使用至少5%的累积聚合物决定，且若小于5%的聚合物具有可鉴别的CRYSTAF峰，则CRYSTAF温度为 $30^{\circ}\text{C}$ ；或

(c)其特征在于以乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的压模成型膜测量的，于300%应变及1个周期以%表示的弹性回复 $Re$ ，且具有以克/立方厘米表示的密度 $d$ ，其中，当乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体基本上无交联相时， $Re$ 及 $d$ 的数值满足下列关系式：

$$Re > 1481 - 1629(d); \text{ 或}$$

(d)具有使用TREF分级时，于 $40^{\circ}\text{C}$ 与 $130^{\circ}\text{C}$ 之间洗脱的分子级分，其特征在于该级分具有比于相同温度间洗脱的可相比拟的无规乙烯共聚体级分高至少5%的摩尔共聚单体含量，其中，可相比拟的无规乙烯共聚体具有相同共聚单体，且具有乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的10%以内的熔体指数、密度及以整个聚合物计的摩尔共聚单体含量；或

(e)具有 $25^{\circ}\text{C}$ 时的以 $G'(25^{\circ}\text{C})$ 表示的储能模量，及 $100^{\circ}\text{C}$ 时的以 $G'(100^{\circ}\text{C})$ 表示的储能模量，其中， $G'(25^{\circ}\text{C})$ 对 $G'(100^{\circ}\text{C})$ 的比例约1:1至约9:1；或

(f)至少一在使用TREF分级时，于 $40^{\circ}\text{C}$ 与 $130^{\circ}\text{C}$ 之间洗脱的分

子级分，其特征在于该级分具有至少0.5且最高达约1的嵌段指数，及大于约1.3的分子量分布， $M_w/M_n$ ；或

(g)大于0且最高达约1.0的平均嵌段指数，及大于约1.3的分子量分布， $M_w/M_n$ 。

在聚合物组合物中，其它的聚合物选自第二乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体、弹性体、聚烯烃、极性聚合物，及乙烯/羧酸共聚体或其离子交联聚合物。当其它的聚合物是第二乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体时，聚合物掺合组合物中的第二乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体在共聚单体含量、分子量、结构等上不同。此外，该第二乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体在熔体指数及/或整体密度上可不同。

在某些具体实施方案中，聚合物掺合组合物中的第一乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体是以范围为组合物总重量的约1%至约99.5%，5%至约99.5%，9%至99.5%，20%至约80%，或10%至约70%的量存在，且其它聚合物是以范围为约1%至约99.5%，5%至约99.5%，9%至99.5%，20%至约80%，或10%至约70%的量存在。

用于聚合物掺合组合物的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体具有相似于高分枝低密度聚乙烯(LDPE)的加工处理性，但具有线性低密度聚乙烯(LLDPE)的强度及韧性。但是，乙烯/ $\alpha$ -烯烃聚合物与传统的齐格勒聚合化非均质聚合物(例如，LLDPE)明确地不同，且也与传统的自由基/高压聚合化高分枝LDPE不同，且不同于茂金属或单一位置催化的聚合物。该差异被认为是由共聚体主链的嵌段性质而引起。即，几乎每一共聚体分子具有与高度短链分枝乙烯/ $\alpha$ -烯烃的链段(例如，由 $\alpha$ -烯烃共聚单体的较高并纳)呈交替的基本上线性单体的链段(例如，具有极少或无由共聚单体并纳造成的短链分枝的高密度聚乙烯)。主链的此嵌段性质导致共聚体具有惊人的性质，特别是有关于对于这些有利性质(例如，耐磨性)的高温性能，且共聚体具有比相同或相似密度的传统聚乙烯及乙烯/ $\alpha$ -烯烃无规共聚体更高的熔点。例如，本发明具体实施方案中使用的具有约 $0.9 \text{ g/cm}^3$ 整体密度的嵌段共聚体具有约 $120^\circ\text{C}$ 的熔点，而具有约相同密度的齐格勒-纳塔聚合化乙烯聚合物(传统标示为LLDPE)具有约 $122^\circ\text{C}$ 的熔点，且具有约相同密度

的无规乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体(例如,使用茂金属或单一位置催化剂制得的那些)具有约90°C的熔点。

在某些具体实施方案中,其它聚合物选自热塑性硫化物、嵌段共聚物、氯丁橡胶、官能化弹性体、聚丁二烯橡胶、丁基橡胶,或其混合物的弹性体。在某些具体实施方案中,其它聚合物选自LDPE、LLDPE、HDPE、EVA、EAA、EMA、其离子交联聚合物、茂金属LLDPE、冲击等级的丙烯聚合物、无规等级的丙烯聚合物、聚丙烯,或其混合物的聚烯烃。在某些具体实施方案中,其它聚合物选自尼龙、聚酰胺、乙烯乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(ABS)共聚物,芳香族聚碳酸酯、乙烯/羧酸共聚物、丙烯系物,及其混合物的极性聚合物。在其它具体实施方案中,其它聚合物选自乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-衣康酸共聚物、乙烯-甲基氢马来酸酯共聚物、乙烯-马来酸共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸-乙基丙烯酸酯共聚物、乙烯-衣康酸-甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯-衣康酸-甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯-甲基氢马来酸酯-乙基丙烯酸酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸-乙醇共聚物、乙烯-丙烯酸-一氧化碳共聚物、乙烯-丙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸-丙烯腈共聚物、乙烯-福马酸-乙基甲基醚共聚物、乙烯-氯乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-偏氯乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-偏氯乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-氟氯乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-一氯三氟乙烯-甲基丙烯酸共聚物,或其混合物的烯烃/羧酸共聚体。

聚合物组合物可进一步包含选自滑爽剂、防粘剂、增塑剂、抗氧化剂、紫外线稳定剂、着色剂、颜料、填料、润滑剂、防雾剂、流动性助剂、偶联剂、交联剂、成核剂、表面活性剂、溶剂、阻燃剂、抗静电剂、油增剂、气味吸收剂、阻透树脂的添加剂。滑爽剂可选自聚甲基硅氧烷、芥酰胺、油酰胺,或其混合物。增剂可为矿物油、聚丁烯、硅氧烷,或其混合物。气味吸收剂可为碳酸钙、活化木炭,或其混合物。本文使用的

阻透树脂可选自EVOH、PVDC，或其混合物。

也提供包含该聚合物组合物的制品。一例示的制品是包含本文提供的组合物的垫片。组合物中的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体具有不寻常的性质组合，使其特别适用于包含该组合物的垫片材料。优选地，乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体是乙烯/ $C_3$ - $C_{20}$  $\alpha$ -烯烃共聚体。在某些具体实施方案中，垫片中的其它聚合物包含含量为总组合物的约4重量%至约12重量%的乙烯/羧酸共聚体或其离子交联聚合物。乙烯/羧酸共聚体可具有共聚体的约3重量%至共聚体的约50重量%的酸含量。

在某些具体实施方案中，垫片包含含有第一酰胺试剂及第二酰胺试剂的滑爽剂，其一起包含总组合物的约0.05重量%至总组合物的约5重量%。第一酰胺试剂可以第二酰胺试剂的至少二倍的量存在。在某些具体实施方案中，滑爽剂包含硅烷化合物。

在其它具体实施方案中，垫片使用发泡剂(例如，物理发泡剂、气体发泡剂及化学发泡剂)发泡。化学发泡剂不受限地包含碳酸氢钠、二亚硝基五甲撑基四胺、磺酰基酰肼、偶氮二碳酸胺、对-甲苯磺酰基半咪唑、5-苯基四唑、二异丙基酰肼基二羧酸酯、5-苯基-3,6-二氢-1,3,4-噁二嗪-2-酮，及硼氢化钠。

在另外具体实施方案中，发泡剂选自二氧化碳或氮的气体发泡剂。在另外具体实施方案中，发泡剂选自戊烷、己烷、庚烷、苯、甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷、三氯乙烯、四氯甲烷、1,2-二氯乙烷、三氯一氟甲烷、1,1,2-三氯三氟乙烷、甲醇、乙醇、2-丙醇、乙基醚、异丙基醚、丙酮、甲基乙基酮，及二氯甲烷、异丁烷及正丁烷、1,1-二氟乙烷的物理发泡剂。

在某些具体实施方案中，本文提供的垫片中的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体包含组合物的约25至约35重量%，其它聚合物包含组合物的约55至约65重量%，且滑爽剂包含组合物的约1至约3重量%。

在其它具体实施方案中，垫片包含本文提供的聚合物组合物，其具有小于约1或约0.6或更少的静磨擦系数或动磨擦系数，或二者。

在某些具体实施方案中，组合物具有大于或等于约5克/10

分钟的熔体指数，及小于70%的70°C压缩变定，且23°C与70°C之间的压缩变定变化小于55%。

在其它具体实施方案中，本文提供的垫片包含含有组合物总重量的约80至约97.5重量%的至少一种乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体；约2至约15重量%的至少一种乙烯/羧酸共聚体或其离子交联聚合物及至少一滑爽剂的聚合物组合物，其中，二共聚体的重量百分比以组合物总重量计。

本发明的另外方面及本发明各具体实施方案的特性及性质通过下列说明而变明显。

#### 附图说明

图1显示本发明聚合物(以菱形表示)与传统无规共聚物(以圆形表示)及齐格勒-纳塔共聚物(以三角形表示)的熔点/密度关系。

图2显示各种聚合物的为DSC熔融焓的函数的 $\Delta$ DSC-CRYSTAF的作图。菱形表示无规乙烯/辛烯共聚物；矩形表示聚合物实施例1-4；三角形表示聚合物实施例5-9；且圆形表示聚合物实施例10-19。符号“X”表示聚合物例子A\*-F\*。

图3显示密度对包含本发明共聚体(以矩形及圆形表示)及传统共聚物(以三角形表示，其是Dow AFFINITY<sup>®</sup>聚合物)的非取向膜的弹性回复的作用。矩形表示本发明的乙烯/丁烯共聚物；且圆形表示本发明的乙烯/辛烯共聚物。

第4图是实施例5聚合物(以圆形表示)及比较例E\*及F\*聚合物(以符号“X”表示)的以TREF分级的乙烯/1-辛烯共聚物级分的辛烯含量对该级分的TREF洗脱温度的作图。菱形表示传统无规乙烯/辛烯共聚物。

图5是实施例5(曲线1)及比较例F\*(曲线2)的聚合物的以TREF分级的乙烯/1-辛烯共聚物级分的辛烯含量对该级分的TREF洗脱温度的作图。矩形表示比较例F\*，且三角形表示实施例5。

图6是比较的乙烯/1-辛烯共聚物(曲线2)及乙烯/丙烯-共聚

物(曲线3)及以不同量的链往复剂制得的本发明的二乙烯/1-辛烯嵌段共聚物(曲线1)的为温度的函数的储能模量的对数的作图。

图7显示某些本发明聚合物(以菱形表示)与某些已知聚合物比较时的TMA(1mm)对挠曲模量的作图。三角形表示各种Dow VERSIFY<sup>®</sup>聚合物;圆形表示各种无规乙烯/苯乙烯共聚物;且矩形表示各种Dow AFFINITY<sup>®</sup>聚合物。

## 具体实施方式

### 一般定义

“聚合物”意指通过使单体(相同或不同类型)聚合制得的聚合化合物。一般的“聚合物”术语包含“均聚物”、“共聚物”、“三元共聚物”与“共聚体”等术语。

“共聚体”意指通过聚合至少两种不同单体而制造的聚合物。“共聚体”一般术语包含“共聚物”术语(其一般用以指由两种不同单体制造的聚合物)与“三元共聚物”术语(其一般用以指由三种不同单体制造的聚合物)。其也包含通过聚合四或更多种单体而制造的聚合物。

“乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体”术语是指具有乙烯为整个聚合物的主要摩尔分数的聚合物。优选地,乙烯包含整个聚合物的至少50摩尔%。更优选为至少60摩尔%,至少70摩尔%,或至少80摩尔%,且整个聚合物的剩余物包含至少一其它共聚单体。对于乙烯/辛烯共聚物,优选的组合物包含大于约80摩尔%的乙烯含量,且辛烯含量等于或小于约20摩尔%。在某些具体实施方案中,乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体不包含以低产量或以微量或以化学方法的副产物制造的那些。虽然乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体可与一或多种聚合物掺合,如此制造的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体基本上是纯的,且构成聚合反应方法的主要组份。

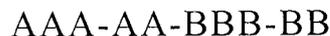
乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体包含呈聚合类型的乙烯及一或多种可共聚合的 $\alpha$ -烯烃共聚单体,其特征在于数个(即,两个或两个以上)在化学或物理性质上不同的两种或两种以上的聚合化单体单元的多嵌段或链段(嵌段共聚体),优选是多嵌段共聚物。在某些具

体实施方案中，多嵌段共聚物可以下列化学式表示：



其中， $n$ 至少为1，优选为大于1的整数，例如，2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100，或更高。“A”表示一硬嵌段或链段，且“B”表示一软嵌段或链段。优选地，A及B以线性方式连接，而非分枝或星状的方式。“硬”链段是指其间乙烯以大于95重量%且优选大于98重量%的量存在的聚合化单元的嵌段。换言之，硬链段内的共聚单体含量小于5重量%，且优选小于2重量%。在某些具体实施方案中，硬链段包含所有或基本上所有乙烯。另一方面，“软”链段是指其间共聚单体含量大于5重量%，优选大于8重量%，大于10重量%，或大于15重量%的聚合化单元的嵌段。在某些具体实施方案中，软链段的共聚单体含量可大于20重量%，大于25重量%，大于30重量%，大于35重量%，大于40重量%，大于45重量%，大于50重量%，或大于60重量%。

在某些具体实施方案中，A嵌段及B嵌段沿聚合物链无规地分布。换言之，嵌段共聚物不具有如下的结构。



在其它具体实施方案中，嵌段共聚物不具有第三种嵌段。在其它具体实施方案中，A嵌段及B嵌段的每一个具有在嵌段内无规地分布的单体或共聚单体。换言之，A嵌段或B嵌段皆不包含两个或两个以上的不同组成的链段(或次嵌段)，例如，尖部链段，其具有与其余嵌段不同的组成。

“结晶”术语被使用时是指拥有第一级转移或结晶熔点( $T_m$ )(其是通过差式扫描量热法(DSC)或等化技术测定)的聚合物。此术语可与术语“半结晶”交换使用。“非结晶性”术语是指缺乏通过差式扫描量热法(DSC)或等化技术测定的结晶熔点的聚合物。

“多嵌段共聚物”或“链段共聚物”等术语是指含有两个或两个以上优选以线性方式连接的化学上不同的区域或链段(称为“嵌段”)的聚合物，即，具有化学上不同的单元且对于聚合化乙

烯官能度以尾对尾连接(而非侧向或接枝方式)的聚合物。在一个优选具体实施方案中,嵌段在并纳于内的共聚单体的量或类型、密度、结晶量、由此组合物的聚合物引起的结晶尺寸、立构规整度(全同立构或间同立构)的类型或程度、区域规则性或区域不规则性、分枝量(包含长链分枝或超分枝)、均质性,或任何其它化学或物理性质上不同。多嵌段共聚物特征在于由于制造共聚物的独特方法造成的二多分散性指数(PDI或 $M_w/M_n$ )的独特分布、嵌段长度分布,及/或嵌段数分布。更特别地,当以连续方法制造时,聚合物所需地拥有1.7至2.9的PDI,优选是1.8至2.5,更优选是1.8至2.2,且最优选是1.8至2.1。当以批式或半批式方法制造时,聚合物拥有1.0至2.9的PDI,优选是1.3至2.5,更优选是1.4至2.0,且最优选是1.4至1.8。

“极性聚合物”或“极性共聚体”术语是指包含至少一极性单体的聚合物。极性单体是载负具有约1.4至约4.4Debye单元范围的基矩(其通过 Smyth, C.P.的介电行为及结构(Dielectric Behavior and Structure), McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1955)决定)的极性基团的可聚合烯键式不饱和化合物。例示的极性基团包含-CN、-NO<sub>2</sub>、-OH、-Br、-Cl、-NH<sub>2</sub>、-C(O)OR,及-OC(O)R,其中,R是烷基或芳基。优选地,极性单体是烯键式不饱和腈,例如,丙烯腈、甲基丙烯腈,及反丁烯二腈,及 $\alpha,\beta$ -烯键式不饱和酸的烷基酯,例如,烷基丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯,丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯,及甲基丙烯酸甲酯,且最优选丙烯腈及甲基丙烯酸甲酯。

在下列描述中,无论“约”或“大约”等字是否与其一起使用,本文揭露的所有数值是大约值。其可以1%、2%、5%,或有时,10至20%变化。当具有下限 $R^L$ 及上限 $R^U$ 的数值范围被揭示时,落于此范围内的任何数值被特别揭露。特别地,在此范围的下列数值被特别揭露: $R=R^L+k*(R^U-R^L)$ ,其中,k是1%至100%范围的变量,且以1%为增量,即,k是1%、2%、3%、4%、5%...50%、51%、52%...95%、96%、97%、98%、99%,或100%。此外,以如上定义的二R值界定的任何数值范围也被特别揭露。

本发明具体实施方案提供各种聚合物掺合物及其制成的垫片、瓶盖衬垫，及闭合件。聚合物组合物包含至少一种乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体及至少一种不同于该乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的其它聚合物。其它聚合物可为第二乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体、弹性体、聚烯烃、极性聚合物，及乙烯/羧酸共聚体，或其离子交联聚合物。当其它聚合物是第二乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体时，聚合物掺合物中的该两种乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体不同。聚合物掺合物拥有适于制造用于各种不同应用的模塑制品的独特物理及机械性质。优选地，乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体是包含至少一软嵌段及至少一硬嵌段的多嵌段共聚物。在某些具体实施方案中，掺合物具有相对较低的模量，同时维持相对较高的耐热性。这些性质的平衡使掺合物适于制造可挠性模塑制品。模塑制品需具有至少40°C，至少50°C，至少60°C，至少80°C，或至少90°C的上使用或使用温度。

"不同"术语当指二聚合物时，意指此二聚合物在组成(单体或共聚单体类型、单体或共聚单体含量等)、结构、性质，或其组合上不同。若它们具有不同分子量时，二聚合物也被认为不同，即使它们具有相同结构及组成。相反地，若它们具有不同结构时，此二聚合物被认为不同，即使它们具有相同组成及分子量。例如，通过茂金属催化剂制成的均质乙烯/辛烯共聚物不同于通过齐格勒-纳塔催化剂制得的非均质乙烯/辛烯共聚物，即使它们具有相同的共聚单体含量及分子量。此外，二乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的熔体指数及/或整体密度可不同。

某些垫片需抵抗比室温更高(约25°C)的温度持续短暂时间，特别应用是"热填充"应用时。例如，进行巴斯德氏杀菌的产物需具有具大于100°C熔点的垫片。因为如下所述的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体具有独特的熔点-密度关系，因此具有广范围密度的这些共聚体可用以制造垫片。与均质分枝的线性或均质分枝的基本上线性烯烃聚合物(其在密度降低时具有较低熔点)相比，用于本发明具体实施方案的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体具有基本上与密度无关的熔点。

用于本发明具体实施方案的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的密度依据 ASTM D-792 测量, 且一般是约  $0.85 \text{ g/cm}^3$  至约  $0.96 \text{ g/cm}^3$ , 优选是约  $0.87 \text{ g/cm}^3$  至约  $0.92 \text{ g/cm}^3$ , 且特别是约  $0.89 \text{ g/cm}^3$  至约  $0.915 \text{ g/cm}^3$ 。

食品及药物管理局(FDA)现在限制用于与食品接触的聚乙烯可萃取出的己烷不能大于 5.5%。此方法描述于 FDA 法规 21 CFR Ch. 1 (1994 年 4 月 1 日版本) §177.1520, 252-253 页。即使分子量分布影响己烷可萃取物, 更大量的共聚单体(特别是对于非均质聚乙烯共聚物)造成更高量的己烷可萃取物。例如, 具有约  $0.9017$  至约  $0.91 \text{ g/cm}^3$  密度的非均质乙烯/1-辛烯线性聚乙烯一般具有大于 5% 的己烷可萃取物。相反地, 具有至少低达约  $0.8976 \text{ g/cm}^3$  的密度的如下所述的乙烯/1-辛烯共聚物具有小于 5%, 优选小于约 4%, 且特别是小于约 2% 的己烷可萃取物。

### 乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体

用于本发明具体实施方案的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体(也称为“本发明共聚体”或“本发明聚合物”)包含呈聚合化类型的乙烯及一或多种可共聚合的  $\alpha$ -烯烃共聚单体, 其特征在于化学或物理性质不同的数个具两种或两种以上聚合化单体单元的多嵌段或链段(嵌段共聚体), 优选是多嵌段共聚物。乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体特征在于一或多种的如下所述的方面。

一方面, 在本发明具体实施方案中使用的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体具有约 1.7 至约 3.5 的  $M_w/M_n$ , 及至少一以  $^{\circ}\text{C}$  表示的熔点  $T_m$ , 及以克/立方厘米表示的密度  $d$ , 其中, 这些变量的数值对应于下列关系式:

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2, \text{ 且优选地}$$

$$T_m \geq -6288.1 + 13141(d) - 6720.3(d)^2, \text{ 且更优选地}$$

$$T_m \geq 858.91 - 1825.3(d) + 1112.8(d)^2。$$

这些熔点/密度的关系例示于图 1。不同于传统的乙烯/ $\alpha$ -烯烃的无规共聚物(其熔点随减少的密度而减少), 本发明共聚体(以菱形表示)展现基本上与密度无关的熔点, 特别是当密度是在约  $0.87 \text{ g/cc}$  至约  $0.95 \text{ g/cc}$  之间。例如, 当密度范围为  $0.875 \text{ g/cc}$

至约0.945 g/cc时，这些聚合物的熔点是在约110°C至约130°C的范围。在某些具体实施方案中，当密度范围是0.875 g/cc至约0.945 g/cc时，这些聚合物的熔点是约115°C至约125°C的范围。

另一方面，乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体包含聚合化类型的乙烯及一或多种的 $\alpha$ -烯烃，且特征在于以最高差式扫描量热法(“DSC”)峰的温度减去最高结晶化分析分级(“CRYSTAF”)峰的温度而定义的以°C表示的 $\Delta T$ ，及以J/g表示的熔化热 $\Delta H$ ，且 $\Delta T$ 及 $\Delta H$ 满足下列关系式：

对于 $\Delta H$ 最高达130 J/g时，

$$\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81, \text{ 且优选地}$$

$$\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 64.38, \text{ 且更优选地}$$

$$\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 65.95。$$

此外，对于 $\Delta H$ 大于130 J/g时 $\Delta T$ 等于或大于48°C。CRYSTAF峰是使用至少5%的累积聚合物决定(即，峰需表示至少5%的累积聚合物)，且若小于5%的聚合物具有可鉴别的CRYSTAF峰，则CRYSTAF温度是30°C，且 $\Delta H$ 是以J/g表示熔化热的数值。更优选地，最高的CRYSTAF峰含有至少10%的累积聚合物。图2显示本发明聚合物及比较例的图式数据。积分峰面积及峰温度是以仪器制造商提供的计算机化绘图程序计算。对于无规乙烯辛烯比较聚合物而显示的斜线相对应于方程式 $\Delta T = -0.1299(\Delta H) + 62.81$ 。

另一方面，当使用温度上升洗脱分级(“TREF”)分级时，乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体具有于40°C与130°C间洗脱的分子级分，其特征在于该级分具有比于相同温度间洗脱的可相比拟无规乙烯共聚体级分更高，优选高至少5%，更优选高至少10%的摩尔共聚单体含量，其中，可相比拟的无规乙烯共聚体含有相同共聚单体，且具有在嵌段共聚体的10%以内的熔体指数、密度，及摩尔共聚单体含量(以整个聚合物计)。优选地，可相比拟的共聚体的 $M_w/M_n$ 也在嵌段共聚体的10%以内，及/或可相比拟的共聚体具有嵌段共聚体的10重量%以内的总共聚单体含量。

另一方面，乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体特征在于对乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚

体的压模成型膜测量的于300%应变及1周期以%表示的弹性回复 $Re$ ，且具有以克/立方厘米表示的密度 $d$ ，其中，当乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体基本上无交联相时， $Re$ 及 $d$ 的数值满足下列关系式：

$Re > 1481 - 1629(d)$ ；且优选地

$Re \geq 1491 - 1629(d)$ ；且更优选地

$Re \geq 1501 - 1629(d)$ ；且甚至更优选地

$Re \geq 1511 - 1629(d)$ 。

图3显示密度对由某些本发明共聚体及传统无规共聚物制得的非取向膜的弹性回复的作用。对于相同密度，本发明共聚体具有基本上较高的弹性回复。

在某些具体实施方案中，乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体具有高于10 MPa的拉伸强度，优选 $\geq 11$  MPa的拉伸强度，更优选 $\geq 13$  MPa的拉伸强度，及/或于11厘米/分钟的十字头分离速率时至少600%的断裂伸长，更优选至少700%，高度优选至少800%，且最高度优选至少900%。

在其它具体实施方案中，乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体具有(1)1至50的储能模量比例， $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$ ，优选是1至20，更优选是1至10；及/或(2)小于80%的70°C压缩变定，优选小于70%，特别是小于60%，小于50%，或小于40%，至降至0%的压缩变定。

在另外具体实施方案中，乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体具有小于80%，小于70%，小于60%，或小于50%的70°C压缩变定。优选地，共聚体的70°C压缩变定小于40%，小于30%，小于20%，且可下降至约0%。

在某些具体实施方案中，乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体具有小于85 J/g的熔化热，及/或等于或小于100磅/英尺<sup>2</sup>(4800 Pa)的丸粒粘着强度，优选等于或小于50磅/英尺<sup>2</sup>(2400 Pa)，特别是等于或小于5磅/英尺<sup>2</sup>(240 Pa)，及低至0磅/英尺<sup>2</sup>(0 Pa)。

在其它具体实施方案中，乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体包含呈聚合化类型的至少50摩尔%的乙烯，且具有小于80%(优选小于70%或小于60%，最优选小于40%至50%，及降至接近0%)的70°C压缩变定。

在某些具体实施方案中，多嵌段共聚物拥有拟合Schultz-Flory分布(而非Poisson分布)的PDI。共聚物进一步特征在于具有多分散嵌段分布及多分散的嵌段尺寸分布，且拥有最可能的嵌段长度分布。优选的多嵌段共聚物是含有4或更多的嵌段或链段(包含终端嵌段)的那些。更优选地，共聚物包含至少5、10或20的嵌段或链段(包含终端嵌段)。

共聚单体含量可使用任何适合技术测量，且优选以核磁共振(“NMR”)光谱术为主的技术。此外，对于具有相对较宽TREF曲线的聚合物或聚合物掺合物，聚合物所需地先使用TREF分级成数个级分，每一个具有10°C或更少的洗脱温度范围。即，每一洗脱级分具有10°C或更少的收集温度窗。使用此技术，该嵌段共聚体具有至少一具有比可相比拟共聚体的相对应级分更高摩尔共聚单体含量的此级分。

另一方面，本发明聚合物是一种烯烃共聚体，优选包含呈聚合化类型的乙烯及一或多种可共聚合的共聚单体，其特征在于化学或物理性质不同的具两种或两种以上的聚合化单体单元的多嵌段(即，至少二嵌段)或链段(嵌段共聚体)，最优选是多嵌段共聚物，该嵌段共聚体具有于40°C与130°C间洗脱的峰(但非仅分子级分)(但未收集及/或隔离个别级分)，特征在于该峰具有当使用全宽度/半最大值(FWHM)面积计算展开时通过红外线光谱术估算的共聚单体含量，具有比于相同洗脱温度及使用全宽度/半最大值(FWHM)面积计算展开时的可相比拟无规乙烯共聚体峰更高，优选高至少5%，更优选高至少10%的平均摩尔共聚单体含量，其中，该可相比拟的无规乙烯共聚体具有相同共聚单体，且具有嵌段共聚体的10%以内的熔体指数、密度，及摩尔共聚单体含量(以整个聚合物计)。优选地，可相比拟的共聚体的Mw/Mn也是在嵌段共聚体的10%以内，及/或可相比拟的共聚体具有嵌段共聚体的10重量%以内的总共聚单体含量。全宽度/半最大值(FWHM)计算是以ATREF红外线检测器的甲基对甲撑基响应面积[CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>]的比例为基础，其中，最高峰自基线鉴别，然后，FWHM面积被决定。由使用ATREF峰测得的分布，FWHM

面积被定义为 $T_1$ 及 $T_2$ 间的曲线下的面积，其中， $T_1$ 及 $T_2$ 是于ATREF峰的左右，通过使峰高度除以2，然后绘一与基线呈水平的线与ATREF曲线的左右部分相交而决定的点。共聚单体含量的校正曲线是使用无规乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物，由NMR对TREF峰的FWHM面积比例计算共聚单体含量而得到。对于此红外线方法，校正曲线是对感兴趣的相同共聚单体类型产生。本发明聚合物的TREF峰的共聚单体含量可通过参考校正曲线使用TREF峰的其FWHM甲基：甲撑基面积比例 $[CH_3/CH_2]$ 而决定。

共聚单体含量可使用任何适合技术测量，且优选以核磁共振(NMR)光谱术为主的技术。使用此技术，该嵌段共聚体具有比相对应可比拟共聚体更高的摩尔共聚单体含量。

优选地，对于乙烯及1-辛烯的共聚体，嵌段共聚体具有的于40与130°C间洗脱的TREF级分的共聚单体含量大于或等于 $(-0.2013)T+20.07$ 量，更优选大于或等于 $(-0.2013)T+21.07$ 量，其中， $T$ 是被比较的TREF级分的峰洗脱温度的数值，以°C测量。

图4是以图说明乙烯及1-辛烯的嵌段共聚体的具体实施方案，其中，数种相比拟的乙烯/1-辛烯共聚体(无规共聚物)的共聚单体含量对TREF洗脱温度的作图被与代表 $(-0.2013)T+20.07$ 的线(实线)拟合。方程式 $(-0.2013)T+21.07$ 的线以虚线描述。也描述本发明的数种嵌段乙烯/1-辛烯共聚体(多嵌段共聚物)的级分的共聚单体含量。所有嵌段共聚体级分具有比于相等洗脱温度的任一线明显更高的1-辛烯含量。此结果是本发明共聚体的特征，且被认为是由于聚合物链内不同嵌段存在的结果，其具有结晶及非结晶性质。

图5是图示如下探讨的实施例5及比较例F\*的聚合物级分的TREF曲线及共聚单体含量。二聚合物的40至130°C(优选60至95°C)洗脱的峰被分级成三部分，每一部分在小于10°C的温度范围洗脱。实施例5的实际数据以三角形表示。本领域技术人员会了解适合的校正曲线可对含有不同共聚单体的共聚体建构，且作比较的线与自相同单体使用茂金属或其它均质催化剂组合物制得的共聚体(优选无规共聚物)获得的TREF值拟合。本发明的

共聚体特征在于比自校正曲线于相同TREF洗脱温度决定的值更大的摩尔共聚单体含量，优选大至少5%，更优选大至少10%。

除本文所述的如上各方面及性质外，本发明聚合物特征可在于一或多种额外特性。一方面，本发明聚合物是一种烯烃共聚体，优选地包含呈聚合化类型的乙烯及一或多种可共聚合的共聚单体，特征在于化学或物理性质不同的具两种或两种以上聚合化单体单元的多嵌段或链段(嵌段共聚体)，最优选是多嵌段共聚物，当使用TREF增量分馏时，该嵌段共聚体具有于40℃与130℃间洗脱的分子级分，其特征在于该级分具比于相同温度间洗脱的可相比拟无规乙烯共聚体级分更高，优选高至少5%，更优选高至少10、15、20或25%的摩尔共聚单体含量，其中，该可相比拟的无规乙烯共聚体包含相同共聚单体，优选地，其是相同共聚单体，及嵌段共聚体的10%以内的熔体指数、密度，及摩尔共聚单体含量(以整个聚合物计)。优选地，可相比拟共聚体的Mw/Mn也在嵌段共聚体的10%以内，及/或可相比拟的共聚体具有嵌段共聚体的10重量%以内的总共聚单体含量。

优选地，上述共聚体是乙烯及至少一种 $\alpha$ -烯烃的共聚体，特别是具有约0.855至约0.935克/厘米<sup>3</sup>的整体聚合物密度的共聚体，且更特别是具有大于约1摩尔%共聚单体的聚合物，嵌段共聚体具有的于40及130℃间洗脱的TREF级分的共聚单体含量大于或等于 $(-0.1356)T+13.89$ 量，更优选大于或等于 $(-0.1356)T+14.93$ 量，且最优选大于或等于 $(-0.2013)T+21.07$ 量，其中，T是被比较的TREF级分的峰ATREF洗脱温度数值，以℃测量。

优选地，对于上述的乙烯及至少一种 $\alpha$ -烯烃的共聚体，特别是具有约0.855至约0.935克/厘米<sup>3</sup>的整体聚合物密度的共聚体，且更特别是具有大于约1摩尔%共聚单体的聚合物，嵌段共聚体具有的于40及130℃间洗脱的TREF级分的共聚单体含量大于或等于 $(-0.2013)T+20.07$ 量，更优选大于或等于 $(-0.2013)T+21.07$ 量，其中，T是被比较的TREF级分的峰ATREF洗脱温度数值，以℃测量。

另一方面，本发明聚合物是一种烯烃共聚体，优选地包含呈聚合化类型的乙烯及一或多种可共聚合的共聚单体，特征在于化学或物理性质不同的具两种或两种以上聚合化单体单元的多嵌段或链段(嵌段共聚体)，最优选是多嵌段共聚物，当使用TREF增量分馏时，该嵌段共聚体具有于40℃与130℃间洗脱的分子级分，特征在于每一级分具有至少约6摩尔%的共聚单体含量，具有大于约100℃的熔点。对于具有约3摩尔%至约6摩尔%的共聚单体含量的这些级分，每一级分具有约110℃或更高的DSC熔点。更优选地，具有至少1摩尔%共聚单体的所述聚合物级分具有相对应于如下方程式的DSC熔点：

$$T_m \cong (-5.5926)(\text{级分内的摩尔\%共聚单体}) + 135.90。$$

另一方面，本发明聚合物是一种烯烃共聚体，优选地包含呈聚合化类型的乙烯及一或多种可共聚合的共聚单体，特征在于化学或物理性质不同的具两种或两种以上聚合化单体单元的多嵌段或链段(嵌段共聚体)，最优选是多嵌段共聚物，当使用TREF增量分馏时，该嵌段共聚体具有于40℃与130℃间洗脱的分子级分，特征在于每一级分具有大于或等于约76℃的ATREF洗脱温度，具有相对应于下列方程式的通过DSC测量的熔融焓(熔化热)：

$$\text{熔化热(J/gm)} \cong (3.1718)(\text{ATREF洗脱温度, } ^\circ\text{C}) - 136.58。$$

本发明嵌段共聚体具有当使用TREF增量分馏时于40℃及130℃间洗脱的分子级分，特征在于具有于40℃且小于约76℃间的ATREF洗脱温度的每一级分具有相对应于下列方程式的通过DSC测量的熔融焓(熔化热)：

$$\text{熔化热(J/gm)} \cong (1.1312)(\text{ATREF洗脱温度, } ^\circ\text{C}) + 22.97。$$

**通过红外线检测器测量ATREF峰共聚单体组成**

TREF峰的共聚单体组成可使用可得自Polymer Char, Valencia, Spain(<http://www.polymerchar.com/>)的IR4红外线检测器测量。

检测器的“组成模式”装设测量感应器(CH<sub>2</sub>)及组成感应器(CH<sub>3</sub>)，其是2800-3000厘米<sup>-1</sup>区域的固定式窄谱带红外线过滤器。

测量感应器检测聚合物上甲撑基( $\text{CH}_2$ )的碳 (其与溶液内的聚合物浓度直接相关), 而组成感应器检测聚合物的甲基( $\text{CH}_3$ )。组成讯号( $\text{CH}_3$ )除以测量讯号( $\text{CH}_2$ )的数学比例对溶液内测量的聚合物的共聚单体含量具敏感性, 且其响应是以已知乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物标准物校正。

检测器当与ATREF仪器使用时提供TREF方法期间洗脱聚合物的浓度( $\text{CH}_2$ )及组成( $\text{CH}_3$ )讯号响应。聚合物特定校正可通过具已知共聚单体含量的聚合物的 $\text{CH}_3$ 对 $\text{CH}_2$ 的面积比例而产生(优选以NMR测量)。聚合物的ATREF峰的共聚单体含量可通过应用个别 $\text{CH}_3$ 及 $\text{CH}_2$ 响应的面积比例的参考校正而估算(即,  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ 面积比例对共聚单体含量)。

峰的面积可在应用适当基线后使用全宽度/半最大值(FWHM)计算来积分TREF色谱的个别讯号响应而计算。全宽度/半最大值的计算是以ATREF红外线检测器的甲基对甲撑基响应面积比例 $[\text{CH}_3/\text{CH}_2]$ 为基础, 其中, 最高峰自基线鉴别, 然后, FWHM面积被决定。对于使用ATREF峰测量的分布, FWHM面积定义为T1与T2间曲线下的面积, 其中, T1及T2是于ATREF峰的左右, 通过使峰高度除以2, 然后绘一与基线呈水平的线与ATREF曲线的左右部分相交而决定的点。

在此ATREF红外线方法中应用红外线光谱术测量聚合物的共聚单体含量原则上相似于下列参考文献中所述的GPC/FTIR系统: Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley; "Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of ethylene-based polyolefin copolymers" ("用于描述以乙烯为主的聚烯烃共聚物的凝胶渗透色谱术-傅立叶转换红外线光谱术的发展"), Polymer Materials Science and Engineering (1991), 65, 98-100.; 及 Deslauriers, P.J.; Rohlfing, D.C.; Shieh, E.T.; "Quantifying short chain branching microstructures in ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR)", ("使

用尺寸排除色谱术及傅立叶转换红外线光谱术(SEC-FTIR)量化乙烯-1-烯炔共聚物内的短链分枝微结构”), Polymer (2002), 43, 59-170, 二者在此皆被全部并入以供参考。

在其它具体实施方案中, 本发明的乙烯/ $\alpha$ -烯炔共聚体特征在于大于0且最高达约1.0的平均嵌段指数(ABI), 及大于约1.3的分子量分布( $M_w/M_n$ )。平均嵌段指数(ABI)是于20°C至110°C(5°C增量)的制备TREF获得的每一聚合物级分嵌段指数(“BI”)的重量平均:

$$ABI = \Sigma(w_i BI_i)$$

其中,  $BI_i$ 是于制备TREF获得的本发明乙烯/ $\alpha$ -烯炔共聚体的第 $w_i$ 级分的嵌段指数。

对于每一聚合物级分, BI是以下列二方程式(二者皆产生相同BI值)之一定义:

$$BI = \frac{1/T_x - 1/T_{x0}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \text{ 或 } BI = -\frac{\ln P_x - \ln P_{x0}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

其中,  $T_x$ 是第*i*级分的制备ATREF洗脱温度(优选以°K(Kelvin)表示),  $P_x$ 是第*i*级分的乙烯摩尔分数, 其可通过如上所述的NMR或IR测量。 $P_{AB}$ 是整个乙烯/ $\alpha$ -烯炔共聚体(分级前)的乙烯摩尔分数, 其也可通过NMR或IR测量。 $T_A$ 及 $P_A$ 是纯“硬链段”(其是指共聚体的结晶链段)的ATREF洗脱温度及乙烯摩尔分数。以第一级近似法, 若“硬链段”的实际值不可获得时,  $T_A$ 及 $P_A$ 值设定为高密度聚乙烯均聚物的那些。对于本文实施的计算,  $T_A$ 是372°K,  $P_A$ 是1。

$T_{AB}$ 是相同组成且具有 $P_{AB}$ 乙烯摩尔分数的无规共聚物的ATREF温度。 $T_{AB}$ 可自下列方程式计算:

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

其中,  $\alpha$ 及 $\beta$ 是可通过使用数种已知无规乙烯共聚物校正而决定。需注意 $\alpha$ 及 $\beta$ 可随仪器而改变。此外, 需以感兴趣的聚合物组成且也在作为分子级分的相似分子重量范围产生其本身的校正曲线。具有些微分子量作用。若校正曲线是自相似分子量范围获得, 此作用基本上被忽略。在某些具体实施方案中, 无

规乙烯共聚物满足下列关系式：

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

$T_{XO}$ 是相同组成且具有 $P_X$ 乙烯摩尔分数的无规共聚物的ATREF温度。 $T_{XO}$ 可自 $\ln P_X = \alpha/T_{XO} + \beta$ 计算。相反地， $P_{XO}$ 是相同组成且具有 $T_X$ 的ATREF温度的无规共聚物的乙烯摩尔分数，其可自 $\ln P_{XO} = \alpha/T_X + \beta$ 计算。

一旦获得每一制备TREF级分的嵌段指数(BI)，整个聚合物的重均嵌段指数(ABI)可被计算。在某些具体实施方案中，ABI是大于0但小于约0.3，或约0.1至约0.3。在其它具体实施方案中，ABI是大于约0.3且最高达约1.0。优选地，ABI应为约0.4至约0.7，约0.5至约0.7，或约0.6至约0.9的范围。在某些具体实施方案中，ABI是于约0.3至约0.9，约0.3至约0.8，或约0.3至约0.7，约0.3至约0.6，约0.3至约0.5，或约0.3至约0.4的范围。在其它具体实施方案中，ABI是约0.4至约1.0，约0.5至约1.0，或约0.6至约1.0，约0.7至约1.0，约0.8至约1.0，或约0.9至约1.0的范围。

本发明乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的另一特征是本发明乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体包含至少一可通过制备TREF获得的聚合物级分，其中，此级分具有大于约0.1且最高达约1.0的嵌段指数，及大于约1.3的分子量分布( $M_w/M_n$ )。在某些具体实施方案中，该聚合物级分具有大于约0.6且最高达约1.0，大于约0.7且最高达约1.0，大于约0.8且最高达约1.0，或大于约0.9且最高达约1.0的嵌段指数。在其它具体实施方案中，该聚合物级分具有大于约0.1且最高达约1.0，大于约0.2且最高达约1.0，大于约0.3且最高达约1.0，大于约0.4且最高达约1.0，或大于约0.4且最高达约1.0的嵌段指数。在其它具体实施方案中，该聚合物级分具有大于约0.1且最高达约0.5，大于约0.2且最高达约0.5，大于约0.3且最高达约0.5，或大于约0.4且最高达约0.5的嵌段指数。在其它具体实施方案中，该聚合物级分具有大于约0.2且最高达约0.9，大于约0.3且最高达约0.8，大于约0.4且最高达约0.7，或大于约0.5且最高达约0.6嵌段指数。

对于乙烯及 $\alpha$ -烯烃的共聚物，本发明聚合物优选地拥有(1)

至少1.3(更优选至少1.5, 至少1.7, 或至少2.0, 且最优选至少2.6), 最高达5.0的最大值(更优选最高达3.5的最大值, 特别是最高达2.7的最大值)的PDI; (2)80 J/g或更少的熔化热; (3)至少50重量%的乙烯含量; (4)小于-25℃(更优选小于-30℃)的玻璃化转变温度( $T_g$ ); 及/或(5)仅一个 $T_m$ 。

此外, 本发明聚合物可, 单独或与本文所揭露的任何其它性质结合地, 具有于100℃的储能模量( $G'$ ), 使 $\log(G')$ 大于或等于400 kPa, 优选大于或等于1.0 MPa。此外, 本发明聚合物拥有在0至100℃范围为温度的函数的相对较平直的储能模量(图6所示), 此是嵌段共聚物的特征, 且是烯烃共聚物(特别是乙烯及一或多种 $C_{3-8}$ 脂族 $\alpha$ -烯烃的共聚物)所未知。(此内容中的“相对较平直”术语是意指在50与100℃间(优选0与100℃间) $\log G'$ (帕斯卡)是以小于一数量级的量减少。

本发明共聚体进一步特征在于在至少90℃的温度时的1mm热机械分析透入深度, 及3 kpsi(20 MPa)至13 kpsi(90 MPa)的挠曲模量。可选择地, 本发明共聚体可具有在至少104℃的温度时的1mm热机械分析透入深度, 及至少3 kpsi(20 MPa)的挠曲模量。其特征可在于具有小于90 mm<sup>3</sup>的耐磨性(或体积损失)。图7显示本发明聚合物与其它已知聚合物相比较的TMA(1 mm)对挠曲模量。本发明聚合物具有比其它聚合物显著较好的可挠性-耐热性平衡。

另外, 乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体可具有0.01至2000克/10分钟, 优选是0.01至1000克/10分钟, 更优选是0.01至500克/10分钟, 且特别是0.01至100克/10分钟的熔体指数( $I_2$ )。在某些具体实施方案中, 乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体具有0.01至10克/10分钟, 0.5至50克/10分钟, 1至30克/10分钟, 1至6克/10分钟, 或0.3至10克/10分钟的熔体指数( $I_2$ )。在某些具体实施方案中, 乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的熔体指数是1克/10分钟, 3克/10分钟, 或5克/10分钟。

聚合物可具有1,000克/摩尔至5,000,000克/摩尔, 优选是1000克/摩尔至1,000,000克/摩尔, 更优选是10,000克/摩尔至500,000克/摩尔, 且特别是10,000克/摩尔至300,000克/摩尔的分子量

( $M_w$ )。本发明聚合物的密度可为0.80至0.99克/厘米<sup>3</sup>，且对于含乙烯的聚合物优选是0.85克/厘米<sup>3</sup>至0.97克/厘米<sup>3</sup>。在某些具体实施方案中，乙烯/ $\alpha$ -烯烃聚合物的密度范围是0.860至0.925克/厘米<sup>3</sup>，或0.867至0.910克/厘米<sup>3</sup>。

制造这些聚合物的方法已描述于下列专利发明：美国临时发明第60/553,906号案，2004年3月17日申请；美国临时发明第60/662,937号案，2005年3月17日申请；美国临时发明第60/662,939号案，2005年3月17日申请；美国临时发明第60/5662938号案，2005年3月17日申请；PCT申请案第PCT/US2005/008916号案，2005年3月17日申请；PCT申请案第PCT/US2005/008915号案，2005年3月17日申请；及PCT申请案第PCT/US2005/008917号案，2005年3月17日申请，这些全部在此被完全并入以供参考。例如，一此种方法包含使乙烯及选择性的一或多种非乙烯的可加成聚合的单体在加成聚合反应条件下与包含下述的催化剂组合物接触：

自混合下述而形成的混合物或反应产物：

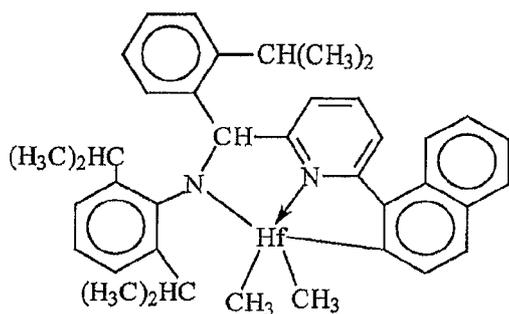
(A)具有高共聚单体并纳指数的第一烯烃聚合反应催化剂，

(B)具有催化剂(A)的共聚单体并纳指数的小于90%，优选小于50%，最优选小于5%的共聚单体并纳指数的第二烯烃聚合反应催化剂，及

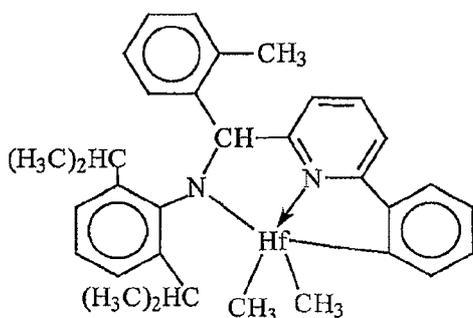
(C)链往复剂。

代表性的催化剂及往复剂如下。

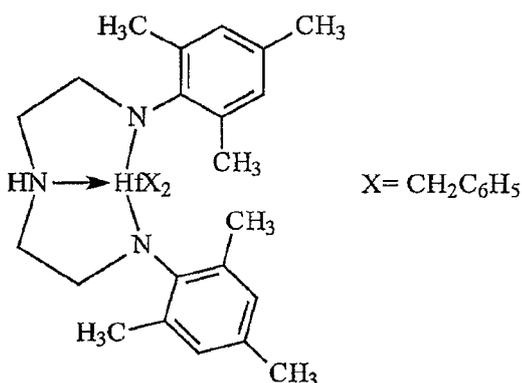
催化剂(A1)是[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基](2-异丙基苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]钪二甲基，其依据WO 03/40195、2003US0204017、USSN 10/429,024(2003年5月2日申请)及WO 04/24740的教示制造。



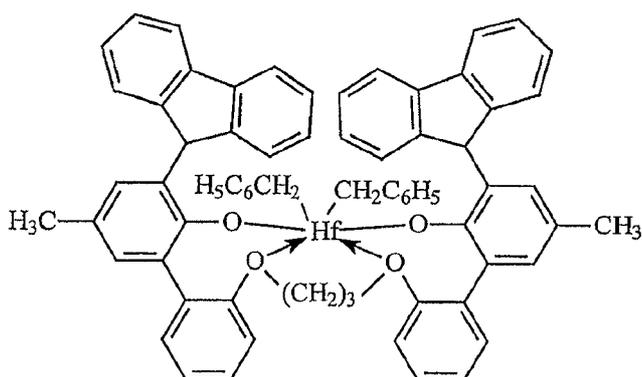
催化剂(A2)是[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基](2-甲基苯基)(1,2-苯撑基-(6-吡啶-2-二基)甲烷)铪二甲基, 其依据WO 03/40195、2003US0204017、USSN 10/429,024(2003年5月2日申请)及WO 04/24740的教示制造。



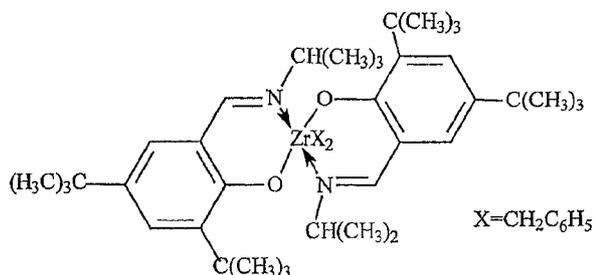
催化剂(A3)是双[N,N''-(2,4,6-三(甲基苯基)酰胺基)乙二胺]铪二苯甲基。



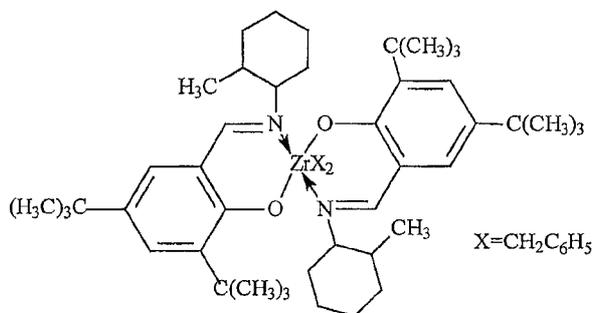
催化剂(A4)是双(2-酰氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)环己烷-1,2-二基铪(IV)二苯甲基, 其基本上依据US-A-2004/0010103的教示制备。



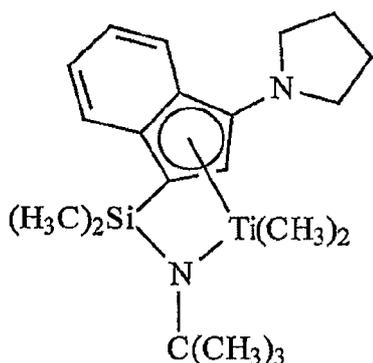
催化剂(B1)是1,2-双-(3,5-二-叔丁基苯撑基)(1-(N-(1-甲基乙基)亚胺基)甲基)(2-酰氧基)锆二苯甲基



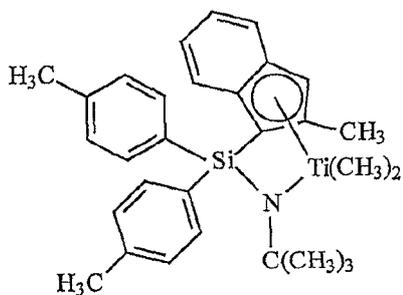
催化剂(B2)是1,2-双-(3,5-二-叔丁基苯撑基)(1-(N-(2-甲基环己基)-亚胺基)甲基)(2-酰氧基)锆二苯甲基



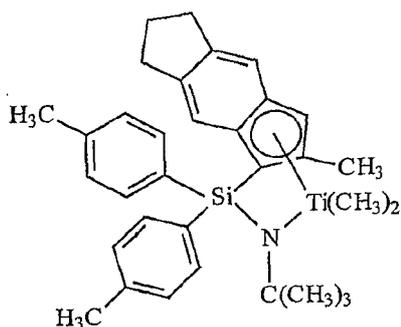
催化剂(C1)是(叔丁基酰胺基)二甲基(3-N-吡咯基-1,2,3,3a,7a-η-茛-1-基)硅烷钛二甲基,其基本上依据USP 6,268,444号案的技术制造。



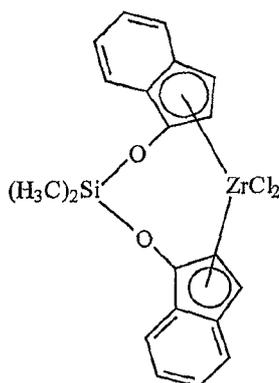
催化剂(C2)是(叔丁基酰胺基)二(4-甲基苯基)(2-甲基-1,2,3,3a,7a-η-茚-1-基)硅烷钛二甲基,其基本上依据US-A-2003/004286的教示制造。



催化剂(C3)是(叔丁基酰胺基)二(4-甲基苯基)(2-甲基-1,2,3,3a,8a-η-s-茚满-1-基)硅烷钛二甲基,其基本上依据US-A-2003/004286的教示制造



催化剂(D1)是双(二甲基二硅氧烷)(茚-1-基)锆二氯化物,可得自Sigma-Aldrich:



往复剂 使用的往复剂包含二乙基锌、二(异丁基)锌、二(正己基)锌、三乙基铝、三辛基铝、三乙基镓、异-丁基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧烷)、异丁基铝双(二(三甲基硅烷基)酰胺)、正辛基铝二(吡啶-2-甲氧化物)、双(正十八烷基)异丁基铝、异丁基铝双(二(正戊基)酰胺)、正辛基铝双(2,6-二-叔丁基苯氧化物)、正辛基铝二(乙基(1-萘基)酰胺)、乙基铝双(叔丁基二甲基硅氧化物)、乙基铝双(双(三甲基硅烷基)酰胺)、乙基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷酰胺)、正辛基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷酰胺)、正辛基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧化物)、乙基铝(2,6-二苯基苯氧化物), 及乙基铝(叔丁氧化物)。

优选地, 前述方法采用连续溶液方法, 使用不能相互转化的数种催化剂形成嵌段共聚物, 特别是多嵌段共聚物, 优选两种或两种以上单体(特别是乙烯及 $C_{3-20}$ 烯烃或环烯烃, 且最特别是乙烯及 $C_{4-20}\alpha$ -烯烃)的线性多嵌段共聚物。即, 催化剂在化学上不同。在连续溶液聚合反应条件下, 此方法理想上适于以高单体转化率聚合单体混合物。在这些聚合反应条件下, 与链增长相比, 自链往复剂至催化剂的往复变得有利, 且多嵌段共聚物(特别是线性多嵌段共聚物)以高效率形成。

本发明共聚体可与通过依序的单体添加、流动性催化剂、阴离子活性或阳离子活性聚合反应技术制造的传统无规共聚物、聚合物的物理掺合物, 及嵌段共聚物不同。特别地, 与于相等结晶性或模量的相同单体及单体含量的无规共聚物相比, 本发明共聚体具有较好(较高)的耐热性(以熔点测量)、较高TMA透入温度、较高的高温拉伸强度, 及/或较高的高温扭矩储能模

量(通过动态机械分析决定)。与含有相同单体及单体含量的无规共聚物相比,本发明共聚体具有较低的压缩变定(特别是在高温时)、较低的应力松弛、较高的耐蠕变性、较高的撕裂强度、较高的耐粘着性、由于较高结晶化(固化)温度造成的较快变定、较高回复性(特别是在高温时)、较好的耐磨性、较高的回缩力,及较好的油及填料接受性。

本发明共聚体也展现独特的结晶化及分枝分布的关系。即,本发明共聚体在使用CRYSTAF及DSC测量的最高峰温度(其是熔化热的函数)之间具有相对较大的差异,特别是与于相等整体密度的含有相同单体及单体含量的无规共聚物或聚合物的物理掺合物(例如,高密度聚合物及较低密度共聚物的掺合物)相比时。认为本发明共聚体的独特特征是由于聚合物主链内嵌段中的共聚单体的独特分布。特别地,本发明共聚体可包含交错的具有不同共聚单体含量的嵌段(包含均聚物嵌段)。本发明共聚体也可包含具有不同密度或共聚单体含量的聚合物嵌段的数量及/或嵌段尺寸的分布,其是Schultz-Flory型分布。此外,本发明共聚体也具有独特的峰熔点及结晶温度分布,其基本上与聚合物密度、模量及形态无关。在一优选具体实施方案中,聚合物的微结晶顺序证明了可与无规或嵌段共聚物区别的特性球晶及薄片,即使在小于1.7或甚至小于1.5,降至小于1.3的PDI值时。

此外,本发明共聚体可使用影响嵌段程度或量的技术制造。即,每一聚合物嵌段或链段的共聚单体量及长度可通过控制催化剂及往复剂的比例及类型与聚合反应温度及其它聚合反应变量而改变。此现象的一惊人益处是发现当嵌段度增加时,形成聚合物的光学性质、撕裂强度,及高温回复性质被改良。特别地,当聚合物的平均嵌段数增加时,浊度减少,而清晰度、撕裂强度及高温回复性质增加。通过选择具有所需链转移能力(高往复速率具低链终结度)的往复剂及催化剂的组合,其它类型的聚合物终结可有效地被抑制。因此,依据本发明具体实施方案的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚单体混合物的聚合反应中极少观察到(若有的话)的 $\beta$ -氢化物去除,且形成的结晶嵌段是高度(或基本上完全)

的线性，拥有极少或无长链分枝。

具有高结晶链端部的聚合物可依据本发明具体实施方案选择性地制造。在弹性体的应用中，降低以非结晶性嵌段终结的聚合物相对量会降低结晶区域上的分子间稀释作用。此结果可通过选择对氢或其它链终结剂具有适当响应的链往复剂及催化剂而获得。特别地，若产生高结晶性聚合物的催化剂比产生较低结晶性聚合物链段(例如，通过较高共聚单体并纳，区域性错误，或无规立构聚合物的形成)的聚合物更易链终结(例如，通过使用氢)，高度结晶的聚合物链段会优先位于聚合物的终端部分。不仅形成的端基是结晶，而且在终结时，形成高结晶性聚合物的催化剂位置再次可用于重新引发聚合物形成。因此，起始形成的聚合物是另一高结晶性的聚合物链段。因此，形成的多嵌段共聚物的二端优先地是高结晶性。

用于本发明具体实施方案的乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚体优选是乙烯与至少一种 $C_3$ - $C_{20}$  $\alpha$ -烯烃的共聚体。特别优选乙烯与 $C_3$ - $C_{20}$  $\alpha$ -烯烃的共聚物。共聚体可进一步包含 $C_4$ - $C_{18}$ 二烯烃及/或烯基苯。用于与乙烯进行聚合反应的适当不饱和共聚单体包含，例如，烯键式不饱和单体、共轭或非共轭的二烯、聚烯、烯基苯等。这些共聚单体的例子包含 $C_3$ - $C_{20}$  $\alpha$ -烯烃，例如，丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯等。特别优选1-丁烯及1-辛烯。其它适合的单体包含苯乙烯、以卤基或烷基取代的苯乙烯、乙烯基苯并环丁烷、1,4-己二烯、1,7-辛二烯，及环烷(例如，环戊烯、环己烯，及环辛烯)。

虽然乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体是优选聚合物，但其它的乙烯/烯烃聚合物也可被使用。本文使用的烯烃是指具有至少一碳-碳双键的以不饱和烃为主的化合物家族。依催化剂选择而定，任何烯烃可用于本发明具体实施方案。优选地，适当的烯烃是含有乙烯基不饱和的 $C_3$ - $C_{20}$ 脂族及芳香族化合物，与环状化合物，例如，环丁烯、环戊烯、二环戊二烯，及降冰片烯，不受限地包含在5及6位置以 $C_1$ - $C_{20}$ 烃基或环烃基取代的降冰片烯。也包含这些烯

烃的混合物，与这些烯烃与C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>二烯烃化合物的混合物。

烯烃单体的例子不受限地包含丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯，及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、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4,6-二甲基-1-庚烯、4-乙烯基环己烯、乙烯基环己烷、降冰片二烯、亚乙基降冰片烯、环戊烯、环己烯、二环戊二烯、环辛烯、C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>二烯，不受限地包含1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯，其它C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>α-烯烃等。在某些具体实施方案中，α-烯烃是丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯，或其混合物。虽然任何含有乙烯基的烃可能可用于本发明具体实施方案，但实际上的问题(例如，单体可获得性、成本，及使未反应单体轻易自形成聚合物移除的能力)在单体的分子量变太高时会变得更有问题。

本文所述的聚合反应方法适于制造包含单偏乙烯基芳香族单体(包含苯乙烯、邻-甲基苯乙烯基、对-甲基苯乙烯基、叔丁基苯乙烯等)的烯烃聚合物。特别地，包含乙烯及苯乙烯的共聚体可依循本文的教示制造。选择性地，具有改良性质的包含乙烯、苯乙烯及C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>α-烯烃，选择性地包含C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>二烯的共聚物可被制造。

适合的非共轭二烯单体可为具有6至15个碳原子的直链、分枝或环状的烃二烯。适合的非共轭二烯的例子不受限地包含直链非环状二烯，例如，1,4-己二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯，分枝链非环状二烯，例如，5-甲基-1,4-己二烯；3,7-二甲基-1,6-辛二烯；3,7-二甲基-1,7-辛二烯，及二氢杨梅烯及二氢萹烯的混合异构物，单环脂环二烯，例如，1,3-环戊二烯；1,4-环己二烯；1,5-环辛二烯，及1,5-环十二碳二烯，多环脂环稠合及桥接的环二烯，例如，四氢茛、甲基四氢茛、二环戊二烯、二环-(2,2,1)-庚-2,5-二烯；烯基、亚烷基、环烯基及环亚烷基的降冰片烯，例如，5-甲撑基-2-降冰片烯(MNB)；5-丙烯基-2-降冰片烯、5-异亚丙基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯、

5-环亚己基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯，及降冰片二烯。典型上用以制造EPDM的二烯中，特别优选的二烯是1,4-己二烯(HD)、5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、5-偏乙烯基-2-降冰片烯(VNB)、5-甲撑基-2-降冰片烯(MNB)，及二环戊二烯(DCPD)。特别优选的二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)，及1,4-己二烯(HD)。

一类可依据本发明具体实施方案制造的所需聚合物是乙烯、 $C_3$ - $C_{20}$  $\alpha$ -烯炔(特别是丙烯)及任选地一或多种二烯单体的弹性体共聚体。用于本发明具体实施方案的优选 $\alpha$ -烯炔是以化学式 $CH_2=CHR^*$ 指示，其中， $R^*$ 是1至12个碳原子的线性或分枝的烷基。适合的 $\alpha$ -烯炔的例子不受限地包含丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯，及1-辛烯。特别优选的 $\alpha$ -烯炔是丙烯。以丙烯为主的聚合物在本领域一般是称为EP或EPDM聚合物。用于制造这些聚合物(特别是多嵌段EPDM型聚合物)的适合二烯包含含有4至20个碳原子的共轭或非共轭的直链或分枝链状、环状，或多环状的二烯。优选的二烯包含1,4-戊二烯、1,4-己二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、二环戊二烯、环己二烯，及5-亚丁基-2-降冰片烯。特别优选的二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯。

因为含有二烯的聚合物包含交替式的含有较大或较小量的二烯(包含无)及 $\alpha$ -烯炔(包含无)的链段或嵌段，二烯及 $\alpha$ -烯炔的总量可在未损失其后聚合物性质而被降低。即，因为二烯及 $\alpha$ -烯炔单体优先被并纳于聚合物的一类型嵌段内，而非均匀或随机地并纳于整个聚合物内，因此，可被更有效率地利用，且其后，聚合物的交联密度可被较好地控制。这些可交联弹性体及固化产物具有有利性质，包含较高的拉伸强度及较好的弹性回复。

在某些具体实施方案中，以二催化剂制造的并纳不同共聚单体量的本发明共聚体具有95:5至5:95的由此形成的嵌段重量比例。弹性体聚合物所需地具有20至90%的乙烯含量，0.1至10%的二烯含量，及10至80%的 $\alpha$ -烯炔含量，其是以聚合物总重量计。进一步优选地，多嵌段弹性体聚合物具有60至90%的乙烯含量，

0.1至10%的二烯含量，及10至40%的 $\alpha$ -烯烃含量，其是以聚合物总重量计。优选的聚合物是高分子量聚合物，其具有10,000至约2,500,000，优选是20,000至500,000，更优选是20,000至350,000的重均分子量(Mw)，及小于3.5，更优选小于3.0的多分散性，及1至250的门尼(Mooney)粘度(ML (1+4) 125°C)。更优选地，这些聚合物具有65至75%的乙烯含量，0至6%的二烯含量，及20至35%的 $\alpha$ -烯烃含量。

乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体可通过在其聚合物结构内并纳至少一官能团而官能化。例示的官能团可不受限地包含例如烯键式不饱和单及二官能性的羧酸、烯键式不饱和单及二官能性羧酸酐、其盐及其酯。这些官能团可接枝至乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体，或可与乙烯及任选的额外共聚单体共聚合形成乙烯、官能性共聚单体及任选的其它共聚单体的共聚体。用于使官能团接枝至聚乙烯上的手段描述于，例如，美国专利第4,762,890、4,927,888及4,950,541号案，这些专利案的揭示内容在此被全部并入以供参考。一特别有用的官能团是马来酸酐。

存在于官能性共聚体内的官能团的量可改变。官能团典型上可以至少约1.0重量%，优选至少约5重量%，且更优选至少约7重量%的量存在于共聚物型的官能化共聚体。官能团典型上是以小于约40重量%，优选小于约30重量%，且更优选小于约25重量%的量存在于共聚物类型的官能化共聚体。

本文揭露的聚合物掺合物内的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的量可为聚合物掺合物总重量的约5至约99.5重量%，约9至约99.5重量%，约10至约90重量%，约20至约80重量%，约30至约70重量%，约10至约50重量%，约50至约90重量%，约60至约90重量%，或约70至约90重量%。

### 第二聚合物

如上所探讨，本文提供的聚合物掺合物包含第二聚合物组份。该第二聚合物组份不同于作为第一聚合物组份的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体。第二聚合物可为不同的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体、聚烯烃、极性聚合物、弹性体等。当第二乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体被使用时，

掺合物中的此二乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体具有不同的熔体指数、共聚单体类型、共聚单体含量，及/或整体密度。本文揭露的聚合物掺合物内的第二乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的量可为聚合物掺合物总重量的约5至约99.5重量%，约9%至约99.5%，约10至约90重量%，约20至约80重量%，约30至约70重量%，约10至约50重量%，约50至约90重量%，约60至约90重量%，或约70至约90重量%。

相较于相同熔体指数的单一分布的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体，二乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的双峰物理或反应器内的掺合物提供改良的性质组合(例如，压缩变定)及加工处理性。

### 聚烯烃

聚合物掺合物可包含至少一可改良或改性乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的性质的聚烯烃。聚烯烃是由一种或多种以上的烯烃衍生的聚合物。烯烃(即，烯)是含有至少一碳-碳双键的烃。烯烃的某些非限制性例子包含具有2至约20个碳原子的线性或分枝、环状或非环状的烯。在某些具体实施方案中，烯具有2至约10个的碳原子。在其它具体实施方案中，烯含有至少两个碳-碳双键，例如，丁二烯及1,5-己二烯。在进一步的具体实施方案中，烯的至少一个氢原子是以烷基或芳基取代。在特别具体实施方案中，烯是乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、4-甲基-1-戊烯、降冰片烯、1-癸烯、丁二烯、1,5-己二烯、苯乙烯，或其混合物。

本领域技术人员所知的任何聚烯烃可用于制造本文揭露的聚合物掺合物。聚烯烃的非限制性例子包含聚乙烯(例如，超低、低、线性低、中等、高及超高密度的聚乙烯)；聚丙烯(例如，低及高密度的聚丙烯)；聚丁烯(例如，聚丁烯-1)；聚戊烯-1；聚己烯-1；聚辛烯-1；聚癸烯-1；聚-3-甲基丁烯-1；聚-4-甲基戊烯-1；聚异戊二烯；聚丁二烯；聚-1,5-己二烯；自烯烃衍生的共聚体；自烯烃及其它聚合物(例如，聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚氨酯等)衍生的共聚体；及其混合物。在某些具体实施方案中，聚烯烃是均聚物，例如，聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚戊烯-1、聚-3-甲基丁烯-1、聚-4-甲基戊烯-1、聚异戊二烯、聚丁二烯、聚-1,5-

己二烯、聚己烯-1、聚辛烯-1，及聚癸烯-1。在其它具体实施方案中，聚烯烃是聚丙烯或高密度聚乙烯(HDPE)。

在某些具体实施方案中，聚烯烃选自LDPE、LLDPE、HDPE、EVA、EAA、EMA、其离子交联聚合物、茂金属LLDPE、冲击等级的丙烯聚合物、无规等级的丙烯聚合物、聚丙烯，及其混合物。

聚合物掺合物内的聚烯烃含量可为聚合物掺合物总重量的约5至约95重量%，约10至约90重量%，约20至约80重量%，约30至约70重量%，约10至约50重量%，约50至约80重量%，约60至约90重量%，或约10至约30重量%。

### 弹性体

在某些方面，本文提供的聚合物掺合物包含至少一热塑性硫化物(TPV)、苯乙烯嵌段共聚物(例如，SBS、SEBS、SEEPS等)、氯丁橡胶、ENGAGE®、AFFINITY®、Flexomer™、VERSIFY®、VISTAMAXX™、Exact™、Exceed™、官能化弹性体(MAHg、硅烷改性、迭氮化物改性)聚丁二烯橡胶、丁基橡胶，或其混合物。弹性体可以范围为组合物总重量的约1%至约95%，约5%至约91%，约10%至约80%，或约20%至约50%的量存在。

热塑性弹性体是橡胶状的材料，其不同于传统的硫化橡胶，而是可如热塑性材料般加工处理及循环回收。当热塑性弹性体含有硫化橡胶时，其也可称为热塑性硫化物(TPV)。TPV是通过动态硫化作用制造的具有化学交联橡胶相的热塑性弹性体。此橡胶状行为的一种测量是于室温拉伸至其原始长度两倍且在释放前维持1分钟后，此材料在1分钟后回缩至小于其原始长度的1.5倍(ASTM D1566)。另一种测量是在ASTM D412中发现，其是用于决定拉伸变定。这些材料的特征也在于高弹性回复，其是指变形后的回复比率，且可以压缩后的回复百分数量化。优选弹性材料具有100%的回复，而优选塑料材料不具有弹性回复。另一测量是在ASTM D395中发现，其是用于决定压缩变定。

含有作为橡胶相的丁基或卤化丁基橡胶及作为塑料或树脂相的热塑性聚烯烃的热塑性硫化物在本领域是已知的。一方面，

适合的热塑性硫化物(TPV)是以聚氨酯及氯磺化聚乙烯, 或氯磺化聚乙烯及氯化聚乙烯的混合物通过动态硫化反应制造, 其中, 硫化物含有约30至70%的聚氨酯及约70至30%的氯磺化聚乙烯, 或氯磺化聚乙烯及氯化聚乙烯的混合物, 其中, 氯磺化聚乙烯对氯化聚乙烯的比例约3:1至1:3。热塑性硫化物的例子包含分布于结晶聚丙烯基质的乙烯-丙烯单体橡胶及乙烯-丙烯-二烯单体橡胶热固性材料。

可购得的TPV的一例子是Satoprene®热塑性橡胶, 其由Advanced Elastomer Systems制造且是在结晶聚丙烯基质内的交联EPDM颗粒的混合物。另一例子是VYRAM, 其是由聚丙烯及天然橡胶的混合物所组成, 其是由Advanced Elastomer Systems上市。其它适合弹性体包含KRATON(其是一种由Shell上市的苯乙烯嵌段共聚物(SBC)), 及DYNAFLEX G 6725 (商品名)(其是由GLS Corporation上市的热塑性弹性体, 且是以KRATON(商品名)聚合物制成)。

#### 苯乙烯系嵌段共聚物

在某些具体实施方案中, 本文提供的聚合物组合物包含至少一嵌段共聚物。嵌段共聚物包含含有至少一苯乙烯系嵌段共聚物的嵌段共聚物。聚合物掺合物内的苯乙烯系嵌段共聚物的量可为聚合物掺合物总重量的约0.5至约99重量%, 约1至约95重量%, 约10至约90重量%, 约20至约80重量%, 约30至约70重量%, 约5至约50重量%, 约50至约95重量%, 约10至约50重量%, 约10至约30重量%, 或约50至约90重量%。在某些具体实施方案中, 聚合物掺合物内的苯乙烯系嵌段共聚物的量可为聚合物掺合物总重量的约1至约25重量%, 约5至约15重量%, 约7.5至约12.5重量%, 或约10重量%。

一般而言, 苯乙烯系嵌段共聚物含有至少二单烯基芳烯嵌段, 优选是二聚苯乙烯嵌段, 其是以饱和共轭二烯(优选饱和聚丁二烯嵌段)分隔。优选的苯乙烯系嵌段共聚物具有线性结构, 即使分枝或辐射状的聚合物或官能化的嵌段共聚物为有用的化合物。若共聚物具有线性结构, 苯乙烯系嵌段共聚物的总数均

分子量优选是30,000至约250,000。此嵌段共聚物可具有10重量%至40重量%的平均聚苯乙烯含量。

适合的不饱和嵌段共聚物不受限地包含以下列化学式表示的那些：



或



其中，每一A是包含乙烯基芳香族单体(优选系苯乙烯)的聚合物嵌段，且每一B是含有共轭二烯(优选是异戊二烯或丁二烯)及任选的乙烯基芳香族单体(优选是苯乙烯)的聚合物嵌段；R是多官能性偶联剂的剩余物(若R存在，嵌段共聚物可为星状或分枝状的嵌段共聚物)；n是1至5的整数；x是0或1；且y是0至4的实数。

制备这些嵌段共聚物的方法在本领域是已知的。例如，见美国专利第5,418,290号案。用于制造具有不饱和橡胶单体单元的有用嵌段共聚物的适合催化剂包含以锂为主的催化剂，且特别是烷基锂。美国专利第3,595,942号案描述用于氢化具有不饱和和橡胶单体单元的嵌段共聚物形成具有饱和橡胶单体单元的嵌段共聚物的适合方法。聚合物的结构通过其聚合反应方法决定。例如，线性聚合物通过在使用例如烷基锂或二锂茈等的引发剂时通过依序引入所需橡胶单体至反应容器内，或通过使二链段嵌段共聚物与二官能性偶联剂偶合而形成。另一方面，分枝结构可通过使用对于具有三或更多不饱和橡胶单体单元的嵌段共聚物具有官能性的适合偶联剂而获得。偶合可以多官能性偶联剂(例如，二卤烷或烯及二乙烯基苯)与某些极性化合物(例如，卤化硅、硅氧烷或单羟基醇与羧酸的酯)而产生。聚合物中的任何偶合残质的存在为了嵌段共聚物的适当描述被忽略。

具有不饱和橡胶单体单元的适合嵌段共聚物不受限地包含苯乙烯-丁二烯(SB)、苯乙烯-乙烯/丁二烯(SEB)、苯乙烯-异戊二烯(SI)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)、 $\alpha$ -甲基苯乙烯-丁二烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯，及 $\alpha$ -甲基苯乙烯-

异戊二烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯。

嵌段共聚物的苯乙烯部分优选是苯乙烯的聚合物或共聚体，及其包含 $\alpha$ -甲基苯乙烯及环取代的苯乙烯(特别是环甲基化苯乙烯)的相似物及同系物。优选的苯乙烯系物是苯乙烯及 $\alpha$ -甲基苯乙烯，且特别优选是苯乙烯。

具有不饱和橡胶单体单元的嵌段共聚物可包含丁二烯或异戊二烯的均聚物，或其可包含此二烯烃的一或二者及少量苯乙烯系单体的共聚物。在某些具体实施方案中，嵌段共聚物是衍生自(i)以烷基或芳基取代的 $C_{3-20}$ 烯烃(例如，4-甲基-1-戊烯，及苯乙烯)，及(ii)二烯(例如，丁二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯，及1,9-癸二烯)。这些烯烃共聚物的非限制性例子包含苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)嵌段共聚物。

优选的具有饱和橡胶单体单元的嵌段共聚物包含至少一苯乙烯单元链段，及至少一乙烯-丁烯或乙烯-丙烯共聚物的链段。这些具有饱和橡胶单体单元的嵌段共聚物的优选例子包含苯乙烯/乙烯-丁烯共聚物、苯乙烯/乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯(SEBS)共聚物、苯乙烯/乙烯-丙烯/苯乙烯(SEPS)共聚物。

具有不饱和橡胶单体单元的嵌段共聚物的氢化反应优选是通过使用包含烷基铝化合物与镍或钴的羧酸盐或烷氧化物的反应产物的催化剂，在基本上完全氢化至少80%的脂族双键且氢化不大于25%的苯乙烯系芳香族双键的条件下产生。优选的嵌段共聚物是其间至少99%的脂族双键被氢化，且小于5%的芳香族双键被氢化。

苯乙烯系嵌段的比例一般是嵌段共聚物总重量的8与65重量%之间。优选地，嵌段共聚物含有10至35重量%的苯乙烯系嵌段链段，及90至65重量%的橡胶单体嵌段链段，其是以嵌段共聚物总重量计。

个别嵌段的平均分子量可在特定极限内变化。在大部分的例子中，苯乙烯系嵌段链段具有5,000至125,000(优选是7,000至60,000)范围的数均分子量，而橡胶单体嵌段链段具有10,000至

300,000(优选是30,000至150,000)范围的数均分子量。嵌段共聚物的总平均分子量典型上是25,000至250,000(优选是35,000至200,000)的范围。

此外,适用于本发明具体实施方案的各种嵌段共聚物可通过以任何本领域所知的方法接枝并纳微小量的官能团(例如,马来酸酐)而改性。

适合的嵌段共聚物不受限地包含可购得的那些,例如, KRATON™(由KRATON Polymers LLC, Houston, Texas提供)及 VECTOR™(由Dexco Polymers, L.P., Houston, Texas提供)。

### 极性聚合物

在某些具体实施方案中,本文提供的聚合物组合物包含至少一极性聚合物。极性聚合物是用以表示自通过聚加成或聚缩合的聚合反应形成的具有永久二极矩或换言之在其分子内含有二极性基团的热塑性、弹性体及可热固化的聚合物。这些极性聚合物的举例,可被描述为卤化聚合物,例如,氯乙烯、偏氯乙烯,及溴乙烯聚合物(均聚物及共聚物),含有腈官能团的聚合物,例如,聚丙烯腈及丙烯腈/苯乙烯共聚物,或丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(ABS)共聚物,以纤维素为主的聚合物、聚酮、脂族及芳香族的聚酯,例如,聚甲基或聚乙基的丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯,及聚对苯二甲酸乙二酯、乙烯基醇/乙烯共聚物(即,其中至少90%的乙酸酯基已通过水解或醇解转化成羟基的乙酸乙烯酯/乙烯共聚物)、芳香族聚碳酸酯、聚酰胺或尼龙,及聚氨酯,此外这些都是已知聚合物。在某些具体实施方案中,极性聚合物是尼龙、聚酰胺、乙烯乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(ABS)共聚物、芳香族聚碳酸酯、乙烯/羧酸共聚物或丙烯系物。极性聚合物可以为掺合物总重量的约0.25%至约90%,1%至约80%,10%至约50%,或10%至约40%的范围存在。

在某些具体实施方案中,聚合物掺合物中的极性聚合物是烯炔/羧酸共聚体。适合的羧酸单体包含每分子具有3至8个碳原子的烯键式不饱和羧酸单体,包含酐、烷基酯、半酯等。烯键式不饱和羧酸的例子不受限地包含丙烯酸、甲基丙烯酸、

马来酸及酐、衣康酸、福马酸、巴豆酸、柠康酸及酐、甲基氢马来酸酯、乙基氢马来酸酯等。此外，非完全为烃的其它烯键式不饱和单体也可用以制造共聚体。这些单体的例子不受限地包含烯键式不饱和羧酸的酯，例如，丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸异丁酯，及福马酸甲酯。其也可包含不可聚合羧酸的不饱和酯，例如，乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯，及卤乙烯，例如，乙烷基及偏氯乙烯的氯化物、乙烷基酯、烯键式不饱和酰胺及腈，例如，丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈，及福马腈。

烯炔单体需以约60重量%至约90重量%的量存在于共聚体。烯键式不饱和羧酸单体需以约5重量%至约25重量%存在于共聚体。另一种烯键式不饱和羧酸单体可以0至约20重量%存在于共聚体。前述共聚体可通过如美国专利第3,436,363号案；美国专利第3,520,861号案；美国专利第4,599,392号案；及美国专利第4,988,781号案所述的方法及程序制造。这些专利案的揭示内容在此被全部并入以供参考。本领域技术人员认知这些聚合物的特性可通过调整聚合反应方法或程序的各种参数(例如，反应时间、温度及压力)而修整。可被调整以控制聚合物的熔体指数的一参数是氢浓度。较高的氢浓度易产生具有较高熔体指数的聚合物，即使关系式无需为线性。

适合的共聚体也可自预形成的非酸性聚合物通过在其上进行的其后化学反应而制成。例如，羧酸基可通过使例如丙烯酸或马来酸的单体接枝于例如乙烯的聚合物基材上而提供。另外，含有羧酸酐、酯、酰胺、酰基卤化物及腈基的共聚体可被水解成羧酸基。

此外，共聚体可通过美国专利第5,384,373号案所述的方法进一步改性，其在此被全部并入以供参考。形成的改性共聚体也可用于本发明具体实施方案。 $\alpha$ -甲基苯乙烯、甲苯、叔丁基苯乙烯等。适合的烯键式不饱和羧酸单体优选是系每分子具有3至8个碳原子，包含酐、烷基酯、半酯等。烯键式不饱和羧酸的例子不受限地包含丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸及酐、衣康酸、

福马酸、巴豆酸、柠康酸及酐、甲基氢马来酸酯、乙基氢马来酸酯等。此外，其它非完全氢的烯键式不饱和单体也可用于制造共聚体。这些单体的例子不受限地包含烯键式不饱和羧酸的酯，例如，丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸异丁酯，及福马酸甲酯。它们也可包含不可聚合羧酸的不饱和酯，例如，乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯，及卤乙烯，例如，乙烯基及偏乙烯基的氯化物，乙烯基酯、烯键式不饱和酰胺及腈，例如，丙烯酰胺、丙烯腈，及福马腈。

某些例示的烯烃/羧酸共聚体包含乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-衣康酸共聚物、乙烯-甲基氢马来酸酯共聚物、乙烯-马来酸共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸-乙基丙烯酸酯共聚物、乙烯-衣康酸-甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯-衣康酸-甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯-甲基氢马来酸酯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸-乙基醇共聚物、乙烯-丙烯酸-一氧化碳共聚物、乙烯-丙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸-丙烯腈共聚物、乙烯-福马酸-乙烯基甲基醚共聚物、乙烯-氯乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-偏氯乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-偏氯乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-氟乙烯-甲基丙烯酸共聚物，及乙烯-一氯三氟乙烯-甲基丙烯酸共聚物。

烯烃/羧酸共聚体的离子交联聚合物是离子交联的热塑性物，其一般是通过以可离子化的金属化合物(例如，元素周期表的I、II、IV-A及VIIB族的单价、二价及/或三价金属的化合物)中和含有侧酸基(例如，羧酸基)而获得。

优选离子交联聚合物树脂族群是衍生自至少一种 $\alpha$ -烯烃及至少一种烯键式不饱和羧酸及/或酐的共聚物。适合的 $\alpha$ -烯烃包含乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、3-甲基丁烯、异丁烯、丁二烯、异戊二烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、甲苯、叔丁基苯乙烯，及苯乙烯等。适合的羧酸及酐包含丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、马来酸、福马酸、马来酸酐等。前述共聚物一般

含有约0.2至约20摩尔%，且优选是约0.5至约10摩尔%的羧酸基。

优选的离子交联聚合物是通过使前述共聚物与足够量的金属离子反应以中和至少某部分的酸基(优选是存在酸基的至少约5重量%，且优选是约20至约100重量%)而获得。适合的金属离子包含 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Hg}^+$ 、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Be}^{+2}$ 、 $\text{Mg}^{+2}$ 、 $\text{Ca}^{+2}$ 、 $\text{Sr}^{+2}$ 、 $\text{Cu}^{+2}$ 、 $\text{Cd}^{+2}$ 、 $\text{Hg}^{+2}$ 、 $\text{Sn}^{+2}$ 、 $\text{Pb}^{+2}$ 、 $\text{Fe}^{+2}$ 、 $\text{Co}^{+2}$ 、 $\text{Ni}^{+2}$ 、 $\text{Zn}^{+2}$ 、 $\text{Al}^{+3}$ 及 $\text{Y}^{+3}$ 。用于中和本文使用的共聚物的优选金属是碱金属，特别是阳离子，例如，钠、锂及钾，及碱土金属，特别是阳离子，例如，钙、镁及锌。一或多种的离子交联聚合物可存在于本发明。优选的离子交联聚合物包含Surlyn<sup>TM</sup> 1702(其是乙烯及甲基丙烯酸共聚物的锌盐)及Surlyn<sup>TM</sup> 8660(其是乙烯及甲基丙烯酸共聚物的钠盐)。Surlyn<sup>TM</sup> 1702及Surlyn<sup>TM</sup> 8660二者皆得自E. I. Dupont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware。

乙烯/羧酸共聚体或离子交联聚合物可以此三组份组合物的约2重量%至约15重量%的范围在垫片组合物中发现。优选地，乙烯/羧酸共聚体或离子交联聚合物可以约4%至约12%，约2重量%至约12重量%，约2%至约10%的范围在垫片组合物中发现。最优选地，乙烯/羧酸共聚体或离子交联聚合物可以约4%至约10%的量在垫片组合物中发现。乙烯及丙烯酸的共聚体的熔体指数是约0.15至约400克/10分钟。优选地，熔体指数是约1至约100克/10分钟，且最优选是约1至约30克/10分钟。

在本发明的另一具体实施方案中，垫片组合物可包含用于本发明的乙烯/ $\alpha$ -烯烃聚合物，与乙烯及丙烯酸的共聚体。丙烯酸可以共聚体的约3重量%至约50重量%的范围在共聚体中发现。优选地，丙烯酸可以约5%至18%且最优选是约6.5%至约15%的范围发现。

适合的乙烯及丙烯酸的共聚体的例子是Primacor<sup>TM</sup> 5980(具有约20%的丙烯酸及约300克/10分钟的熔体指数( $I_2$ ))，其可购自The Dow Chemical Company。其它适合的乙烯及丙烯酸的共聚体的例子可于美国专利第4,500,664, 4,988,781及4,599,392号案发现，其揭示内容在此被并入以供参考。

## 添加剂

任选地，本文揭露的聚合物掺合物可包含至少一用于改良及/或控制聚合物掺合物的加工处理性、外观、物理、化学及/或机械性质的添加剂。在某些具体实施方案中，聚合物掺合物不包含添加剂。本领域技术人员所知的任何塑料添加剂可用于本文揭露的聚合物掺合物。适合添加剂的非限制性例子包含滑爽剂、防粘联剂、增塑剂、抗氧化剂、紫外线稳定剂、着色剂或颜料、填料、润滑剂、抗雾剂、流动性助剂、偶联剂、交联剂、成核剂、表面活性剂、溶剂、阻燃剂、抗静电剂、油或增充剂、气味吸收剂，或其混合物。添加剂总量范围可为聚合物掺合物总重量的约大于0至约80%，约0.001 %至约70%，约0.01 %至约60%，约0.1 %至约50%，约1 %至约40%，或约10 %至约50%。某些聚合物添加剂已描述于Zweifel Hans等人的“*塑料添加剂手册(Plastics Additives Handbook)*”，Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 第5版(2001)，其在此被全部并入以供参考。

## 滑爽剂

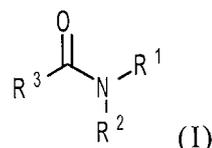
在某些具体实施方案中，本文揭露的聚合物掺合物包含滑爽剂。在其它具体实施方案中，本文揭露的聚合物掺合物不包含滑爽剂。滑动是膜表面彼此或在某些其它基材上的滑动。膜的滑动性能可通过ASTM D 1894, *塑料膜及片材的静态及动态摩擦系数(Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting)*，在此被并入以供参考)测量。一般，滑爽剂可通过改性膜的表面性质；及降低膜层间及与其接触的其它表面间的摩擦而传递滑动性质。在某些具体实施方案中，滑爽剂包含本领域技术人员所知的适合的促进耐磨性的添加剂。

本领域技术人员所知的任何滑爽剂可添加至本文揭露的聚合物掺合物。在某些具体实施方案中，滑爽剂是具有一或多个选自氢氧化物、芳基及经取代的芳基、卤素、烷氧基、羧酸酯、酯、碳不饱和、丙烯酸酯、氧、氮、羧基、硫酸盐及磷酸盐的官能团的烃。在某些具体实施方案中，滑爽剂是选自芳香族及脂族的烃油的酯、酰胺、醇及酸。在其它具体实施方案中，滑

爽剂是巴西棕榈蜡、微结晶蜡，或聚烯烃蜡，或任何其它传统蜡。蜡含量范围是约2至约15重量%，其是以组合物总重量计。可考虑用于热塑性膜的任何传统蜡。在某些具体实施方案中，滑爽剂是含氟聚合物。在某些具体实施方案中，滑爽剂是氢化聚乙烯。

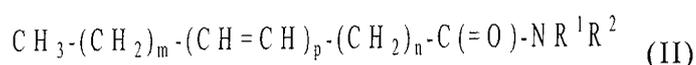
在某些具体实施方案中，滑爽剂是以硅为主的材料，例如，高分子量聚二烷基硅氧烷，例如，聚二甲基硅氧烷、硅酮油，或胶添加剂；使表面亮丽的蜡材料，例如，芥酰胺，及含有具表面活性剂的硬韧塑料(例如，尼龙)的某些特别的材料。在某些具体实施方案中，聚二烷基硅氧烷的量是当膜可被形成时或当其在包装机器操作时足以降低磨擦。

在特别具体实施方案中，用于本文揭露的聚合物掺合物的滑爽剂是以下列化学式(I)表示的酰胺：



其中， $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^2$ 的每一个独立地是H、烷基、环烷基、烯基、环烯基，或芳基；且 $\text{R}^3$ 是烷基或烯基，每一个具有约11至约39个碳原子，约13至约37个碳原子，约15至约35个碳原子，约17至约33个碳原子，或约19至约33个碳原子。在某些具体实施方案中， $\text{R}^3$ 是烷基或烯基，每一个具有至少19至约39个碳原子。在其它具体实施方案中， $\text{R}^3$ 是十五烷基、十七烷基、十九烷基、二十一烷基、二十三烷基、二十五烷基、二十七烷基、二十九烷基、三十一烷基、三十三烷基、三十九烷基，或其混合物。在进一步的具体实施方案中， $\text{R}^3$ 是十五碳烯基、十七碳烯基、十九碳烯基、二十一碳烯基、二十三碳烯基、二十五碳烯基、二十七碳烯基、二十九碳烯基、三十一碳烯基、三十三碳烯基、三十九碳烯基，或其混合物。

在进一步的具体实施方案中，用于本文揭露的聚合物掺合物的滑爽剂是以如下化学式(II)表示的酰胺：



其中， $m$ 及 $n$ 的每一个独立地是约1与约37之间的整数； $p$ 是0与3之间的整数， $R^1$ 及 $R^2$ 的每一个独立地是H、烷基、环烷基、烯基、环烯基，或芳基；且 $m$ 、 $n$ 及 $p$ 的总和是至少为8。在某些具体实施方案中，化学式(I)及(II)的 $R^1$ 及 $R^2$ 的每一个是含有1与约40个碳原子之间的烷基，或含有2及约40个碳原子之间的烯基。在进一步的实施方案中，化学式(I)及(II)的 $R^1$ 及 $R^2$ 的每一个是H。在某些具体实施方案中， $m$ 、 $n$ 及 $p$ 的总和是至少18。

化学式(I)或(II)的酰胺可通过化学式 $H-NR^1R^2$ 的胺(其中， $R^1$ 及 $R^2$ 的每一个独立地是H、烷基、环烷基、烯基、环烯基，或芳基)与化学式 $R^3-CO_2H$ 或 $CH_3-(CH_2)_m-(CH=CH)_p-(CH_2)_n-CO_2H$ 的羧酸(其中， $R^3$ 是烷基或烯基，每一个具有至少19至约39个碳原子； $m$ 及 $n$ 的每一个独立地是约1及约37之间的整数；且 $p$ 是0或1)反应而制备。化学式 $H-NR^1R^2$ 的胺可为氨(即， $R^1$ 及 $R^2$ 每一个是H)、伯胺(即， $R^1$ 是烷基、环烷基、烯基、环烯基，或芳基，且 $R^2$ 是H)，或仲胺(即， $R^1$ 及 $R^2$ 的每一个独立地是烷基、环烷基、烯基、环烯基，或芳基)。伯胺的某些非限制性例子包含甲基胺、乙基胺、十八烷基胺、山嵛基胺、二十四烷基胺、二十六烷基胺、二十八烷基胺、三十烷基胺、三十二烷基胺、三十四烷基胺、二十四烷基胺、环己基胺，及其混合物。仲胺的某些非限制性例子包含二甲基胺、二乙基胺、二(十六烷基)胺、二(十八烷基)胺、二(二十烷基)胺、二(二十二烷基)胺、二(十六烷基)胺、二硬脂基胺、二(二十烷基)胺、二山嵛基胺、二氢化牛脂胺，及其混合物。伯胺及仲胺可通过本领域技术人员所知的方法制备，或自商业供应者获得，例如，Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI; ICC Chemical Corporation, New York, NY; Chemos GmbH, Regenstauf, Germany; ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Germany;及Acros Organics, Geel, Belgium。

伯胺或仲胺可通过还原胺化反应制备。还原胺化是通过使氨或伯胺以醛或酮缩合形成相对应亚胺，其之后被还原成胺的方法。其后的亚胺还原成胺可通过使亚胺与氢及适合的氢化催化剂(例如，Raney镍或氧化铂、铝-汞的汞合金，或氢化物，例

如, 氢化锂铝、氰基硼氢化钠, 及硼氢化钠)反应而完成。还原胺化描述于美国专利第3,187,047号案; 及Haskelberg于“酮的胺还原(Aminative Reduction of Ketones)”文献, J. Am. Chem. Soc., 70 (1948) 2811-2; Mastagli等人的“某些酮及醛的胺解研究(Study of the Aminolysis of Some Ketones and Aldehydes)”, Bull. soc. chim. France (1950) 1045-8; B. J.Hazzard, 有机化学实用手册(Practical Handbook of Organic Chemistry), Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 458-9及686页(1973);及Alexander等人的“用于使酮转化成伯胺的低压还原烷基化方法(A Low Pressure Reductive Alkylation Method for the Conversion of Ketones to Primary Amines)”, J. Am. Chem. Soc., 70, 1315-6 (1948)。上述美国专利号案及文献在此被并入以供参考。

羧酸的非限制性例子包含直链饱和脂族酸, 例如, 十四碳酸、十五碳酸、十六碳酸、十七碳酸、十八碳酸、十九碳酸、二十碳酸、二十一碳酸、二十二碳酸、二十三碳酸、二十四碳酸、二十五碳酸、二十六碳酸、二十七碳酸、二十八碳酸、二十九碳酸、三十碳酸、三十一碳酸、三十二碳酸、三十四碳酸、三十六碳酸、三十八碳酸, 及四十碳酸; 分枝链饱和脂肪酸, 例如, 16-甲基十七碳酸、3-甲基-2-辛基壬酸、2,3-二甲基十八碳酸、2-甲基二十四碳酸、11-甲基二十四碳酸、2-十五烷基-十七碳酸; 不饱和脂肪酸, 例如, 反-3-十八碳烯酸、反-11-二十碳烯酸、2-甲基-2-二十碳烯酸、2-甲基-2-二十六碳烯酸、 $\beta$ -桐酸、 $\alpha$ -枳椇酸、9-十九碳烯酸, 及22-二十三碳烯酸、油酸, 及芥酸。羧酸可通过本领域技术人员所知的方法制备, 或自商业供应者获得, 例如, Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI; ICC Chemical Corporation, New York, NY; Chemos GmbH, Regenstauf, Germany; ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Germany;及Acros Organics, Geel, Belgium。一些已知的制备羧酸的方法包含使相对应的伯醇与氧化剂(例如, 金属铬酸盐、金属重铬酸盐, 及锰酸钾)的氧化反应。醇氧化成羧酸描述于, Carey等人的“高等有机化学, B部分: 反应及合成(Advance Organic Chemistry, Part B:

Reactions and Synthesis)”, Plenum Press, New York, 第2版, 481-491页(1983), 其在此被并入以供参考。

酰胺化反应可在对羧酸不具反应性的溶剂中发生。适合溶剂的非限制性例子包含醚(即, 二乙基醚, 及四氢呋喃)、酮(例如, 丙酮, 及甲基乙基酮)、丙烯腈、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺等。酰胺化反应可通过碱性催化剂促进。碱性催化剂的非限制性例子包含无机碱, 例如, 氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、乙酸钠、乙酸铵等, 金属烷氧化物, 例如, 甲氧化钠、乙氧化钠等, 胺, 例如, 三乙基胺、二异丙基乙基胺等。在某些具体实施方案中, 催化剂是胺或金属烷氧化物。

在某些具体实施方案中, 滑爽剂是具有具约12至约40个碳原子或约18至约40个碳原子的饱和脂族基的伯酰胺(例如, 硬脂酰胺, 及山嵛酰胺)。在其它具体实施方案中, 滑爽剂是具有含至少一碳-碳双键及18至约40个碳原子的不饱和脂族基的伯酰胺(例如, 芥酰胺, 及油酰胺)。在进一步的具体实施方案中, 滑爽剂是具有至少20个碳原子的伯酰胺。在某些具体实施方案中, 滑爽剂是具有约18至约80个碳原子的仲酰胺(例如, 硬脂基芥酰胺、山嵛基芥酰胺、甲基芥酰胺, 及乙基芥酰胺); 具有约18至约80个碳原子的仲双酰胺(例如, 乙烯-双-硬脂酰胺及乙烯-双-油酰胺); 及其混合物。在进一步具体实施方案中, 滑爽剂是芥酰胺、油酰胺、硬脂酰胺、山嵛酰胺、乙烯-双-硬脂酰胺、乙烯-双-油酰胺、硬脂基芥酰胺、山嵛基芥酰胺、芥基芥酰胺、油基帕立米酰胺(palimitamide)、硬脂基硬脂酰胺、芥基硬脂酰胺、乙烯双酰胺, 例如, N,N-乙烯双硬脂酰胺、N,N-乙烯双油酰胺等, 13-顺-二十二烯酰胺, 或其混合物。在特别具体实施方案中, 滑爽剂是芥酰胺。在进一步具体实施方案中, 滑爽剂是可购得的具有商品名的那些, 例如, ATMER<sup>TM</sup> SA, 其得自Uniqema, Everberg, Belgium; ARMOSLIP<sup>®</sup>, 其得自Akzo Nobel Polymer Chemicals, Chicago, IL; KEMAMIDE<sup>®</sup>, 其得自Witco, Greenwich, CT; 及CRODAMIDE<sup>®</sup>, 其得自Croda, Edison, NJ。若被使用时, 聚合物掺合物中的滑爽剂量可为聚合物掺合物总重量的约大于

0至约10重量%，约大于0至约8重量%，约大于0至约3重量%，约0.0001至约2重量%，约0.001至约1重量%，约0.001至约0.5重量%，或约0.05至约0.25重量%。某些滑爽剂已描述于Zweifel Hans等人的“塑料添加剂手册(*Plastics Additives Handbook*)”，Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 第5版，第8章，601-608页(2001)，其在此被并入以供参考。

### 防粘联剂

任选地，本文揭露的聚合物掺合物可包含防粘联剂。在某些具体实施方案中，本文揭露的聚合物掺合物不包含防粘联剂。防粘联剂可用以避免自聚合物掺合物制得的制品的接触层间的非所需的粘着，特别是在贮存、制造或使用期间的中等压力及热下。本领域技术人员所知的任何防粘联剂可添加至本文揭露的聚合物掺合物。防粘联剂的非限制性例子包含矿物(例如，粘土、白垩，及碳酸钙)、合成硅石凝胶(例如，SYLOBLOC<sup>®</sup>，其得自Grace Davison, Columbia, MD)、天然硅石(例如，SUPER FLOSS<sup>®</sup>，其得自Celite Corporation, Santa Barbara, CA)、滑石(例如，OPTIBLOC<sup>®</sup>，其得自Luzenac, Centennial, CO)、沸石(例如，SIPERNAT<sup>®</sup>，其得自Degussa, Parsippany, NJ)、铝硅酸盐(例如，SILTON<sup>®</sup>，其得自Mizusawa Industrial Chemicals, Tokyo, Japan)、石灰石(例如，CARBOREX<sup>®</sup>，其得自Omya, Atlanta, GA)、球形聚合物颗粒(例如，EPOSTAR<sup>®</sup>，聚(甲基丙烯酸甲酯)颗粒，其得自Nippon Shokubai, Tokyo, Japan，及TOSPEARL<sup>®</sup>，硅酮颗粒，其得自GE Silicones, Wilton, CT)、蜡、酰胺(例如，芥酰胺、油酰胺、硬脂酰胺、山嵛酰胺、乙烯-双-硬脂酰胺、乙烯-双-油酰胺、硬脂基芥酰胺，及其它滑爽剂)、分子筛，及其混合物。矿物颗粒可通过在制品间产物物理间隙而降低粘着，而有机防粘联剂可迁移至表面以限制表面粘着。

被使用时，聚合物掺合物内的防粘联剂的量可为聚合物掺合物总重量的约大于0至约3重量%，约0.0001至约2重量%，约0.001至约1重量%，或约0.001至约0.5重量%。某些防粘联剂已描述于Zweifel Hans等人的“塑料粘加剂手册(*Plastics Additives*

*Handbook*)”， Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 第5版，第7章，585-600页(2001)，在此被并入以供参考。

### 增塑剂

任选地，本文揭露的聚合物掺合物可包含增塑剂或塑化油或增充剂油。一般，增塑剂是可增加可挠性且降低聚合物的玻璃转移温度的化学品。本领域技术人员所知的任何增塑剂可添加至本文揭露的聚合物掺合物。增塑剂的非限制性例子包含松香酸酯、己二酸酯、烷基磺酸酯、壬二酸酯、苯甲酸酯、氯化石蜡、柠檬酸酯、环氧化物、二醇醚及其酯、戊二酸酯、炔油、异丁酸酯、油酸酯、季戊四醇衍生物、磷酸酯、酞酸酯、酯、聚丁烯、蓖麻酸酯、癸二酸酯、磺酰胺、三-及均苯四甲酸酯、联苯衍生物、硬脂酸酯、二呋喃二酯、含氟增塑剂、羟基苯甲酸酯、异氰酸酯加成物、多环芳香族化合物、天然产物衍生物、腈、以硅氧烷为主的增塑剂、以柏油为主的产物、硫酯，及其混合物。

在进一步具体实施方案中，增塑剂包含烯烃低聚物、低分子量聚烯烃(例如，液体聚丁烯)、酞酸酯、矿物油(例如，环烷、链烷或氢化(白)油(例如，Kaydol油))、蔬菜及动物油及其衍生物、石油衍生物油，及其混合物。在某些具体实施方案中，增塑剂包含具有约350与约10,000的平均分子量的聚丙烯、聚丁烯、氢化聚异戊二烯、氢化聚丁二烯、聚戊间二烯，及戊间二烯及异戊二烯的共聚物等。在其它具体实施方案中，增塑剂包含一般脂肪酸的缩水甘油酯，及其聚合反应产物。

在某些具体实施方案中，适合的不可溶性增塑剂可选自二丙甘醇二苯甲酸酯、季戊四醇四苯甲酸酯；聚乙二醇400-二-2-乙基己酸酯；2-乙基己基二苯基磷酸酯；丁基苯甲基酞酸酯、二丁基酞酸酯、二辛基酞酸酯、各种经取代的柠檬酸酯，或甘油酸酯。适合的二丙甘醇二苯甲酸酯及季戊四醇四苯甲酸酯可购自Velsicol Chemical Company of Chicago, Ill的商品名个别为“Benzoflex 9-88及S-552”。此外，适合的聚乙二醇400-二-2-乙基己酸酯可购自C.P. Hall Company of Chicago, Ill的商品名为

"Tegmer 809"。适合的2-乙基己基二苯基磷酸酯，及丁基苯甲基酞酸酯可购自Monsanto Industrial Chemical Company of St. Louis, Mo.的商品名个别为"Santicizer 141及160"。在某些具体实施方案中，AFFINITY® GA高流动聚合物，例如，AFFINITY® GA 1950 POP及AFFINITY® GA 1900 POP 作为增充剂改良加工处理性且不会显著地降低主要性能性质。

一些增塑剂已描述于George Wypych的“增塑剂手册 (*Handbook of Plasticizers*)”， ChemTec Publishing, Toronto-Scarborough, Ontario (2004)，在此被并入以供参考。若被使用，聚合物掺合物中的增塑剂含量可为聚合物掺合物总重量的大于0至约65重量%，大于0至约50重量%，大于0至约25重量%，大于0至约15重量%，约0.5至约10重量%，或约1至约5重量%。

### 稠化剂

在某些具体实施方案中，本文揭露的组合物可包含稠化剂或稠化树脂或稠化剂树脂。稠化剂可改性组合物的性质，例如，粘弹性质(例如， $\tan \delta$ )、流变性质(例如，粘度)、粘性(即，粘着能力)、压敏性，及湿润性质。在某些具体实施方案中，增粘剂用以改良组合物的粘性。在其它具体实施方案中，增粘剂用以降低组合物的粘度。在进一步具体实施方案中，增粘剂用以使组合物呈压敏性粘着剂。在特别具体实施方案中，增粘剂用以湿化粘着表面及/或改良与粘着表面的粘着性。

本领域技术人员所知的任何增粘剂可用于本文揭露的粘着组合物。适于本文揭露的组合物增粘剂在室温可为固体、半固体，或液体。增粘剂的非限制性例子包含(1)天然及改性的松脂(例如，胶松脂、木松脂、托尔油松脂、蒸馏松脂、氢化松脂、二聚化松脂，及聚合化松脂)；(2)天然及改性松脂的甘油及季戊四醇酯(例如，淡木松脂的甘油酯、氢化松脂的甘油酯、聚合化松脂的甘油酯、氢化松脂的季戊四醇酯，及松脂的酚醛改性季戊四醇酯)；(3)天然萜烯的共聚物及三元共聚物(例如，苯乙烯/萜烯及 $\alpha$ 甲基苯乙烯/萜烯)；(4)聚萜烯树脂及氢化聚萜烯树脂；

(5)酚醛改性萜烯树脂及其氢化衍生物(例如, 自于酸性介质中的双环萜烯及酚的缩合反应形成的树脂产物); (6)脂族或环脂族烃树脂, 及其氢化衍生物(例如, 自主要由烯烃及二烯烃组成的单体的聚合反应形成的树脂); (7)芳香族氢树脂, 及其氢化衍生物; (8)芳香族改性的脂族或环脂族烃树脂, 及其氢化衍生物; 及其混合物。组合物中的增粘剂含量可为组合物总重量的约5至约70重量%, 约10至约65重量%, 或约15至约60重量%。

在其它具体实施方案中, 增粘剂包含以松脂为主的增粘剂(例如, Arizona Chemical, Jacksonville, FL 的AQUATAC® 9027, AQUATAC® 4188, SYLVALITE®, SYLVATAC®及SYLVAGUM®松脂酯)。在其它具体实施方案中, 增粘剂包含聚萜烯或萜烯树脂(例如, Arizona Chemical, Jacksonville, FL的SYLVARES®萜烯树脂)。在其它具体实施方案中, 增粘剂包含脂族烃树脂, 例如, 自由烯烃及二烯烃组成的单体的聚合反应形成的树脂(例如, ExxonMobil Chemical Company, Houston, Tex. 的ESCOREZ® 1310LC, ESCOREZ® 2596), 及其氢化衍生物; 脂环石油烃树脂, 及其氢化衍生物(例如, ExxonMobil Chemical Company 的ESCOREZ® 5300及5400系列; Eastman Chemical, Kingsport, Tenn.的EASTOTAC®树脂)。在进一步具体实施方案中, 增粘剂是以包含芳香族化合物(例如, ExxonMobil Chemical Company 的ESCOREZ® 2596)及低软化点树脂(例如, Arizona Chemical, Jacksonville, FL的AQUATAC 5527)的增粘剂改性剂改性。在某些具体实施方案中, 增粘剂是具有至少5个碳原子的脂族烃树脂。在其它具体实施方案中, 增粘剂具有等于或大于80°C的环与球(Ring and Ball(R&B))软化点。此环与球(R&B)软化点可通过ASTM E28所述方法测量。

在某些具体实施方案中, 本文揭露的组合物的增粘剂的性能特性可与其与乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的兼容性直接相关。优选地, 具有所需粘着性质的组合物可以可与共聚体兼容的增粘剂获得。例如, 当可兼容的增粘剂以正确浓度添加至共聚体时, 所需粘性可被产生。虽然, 不可兼容的增粘剂不会产生所需粘性,

但其可用以冲击其它所需性质。例如，组合物的性质可通过添加具有有限兼容性的增粘剂微调而降低粘着度及/或增加粘着强度特性。

### 抗氧化剂

在某些具体实施方案中，本文揭露的聚合物掺合物任选地包含抗氧化剂，其可避免聚合物掺合物中的聚合物组份及有机添加剂氧化。本领域技术人员所知的任何抗氧化剂可添加至本文揭露的聚合物掺合物。适合抗氧化剂的非限制性例子包含芳香族或位阻胺，例如，烷基二苯基胺、苯基- $\alpha$ -萘基胺、以烷基或芳烷基取代的苯基- $\alpha$ -萘基胺、烷基化的对-苯二胺、四甲基-二胺基二苯基胺等；酚，例如，2,6-二-叔丁基-4-甲基酚；1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯甲基)苯；四[(甲撑基(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢肉桂酸酯))甲烷(例如，IRGANOX<sup>TM</sup> 1010，得自Ciba Geigy, New York)；丙烯酰基改性的酚；十八烷基-3,5-二-叔丁基-4-羟基肉桂酸酯(例如，IRGANOX<sup>TM</sup> 1076，其可购自Ciba Geigy)；亚磷酸酯及亚膦酸酯；羟基胺；苯并呋喃酮衍生物；及其混合物。若被使用，聚合物掺合物中的抗氧化剂量可为聚合物掺合物总重量的约大于0至约5重量%，约0.0001至约2.5重量%，约0.001至约1重量%，或约0.001至约0.5重量%。某些抗氧化剂已描述于Zweifel Hans等人的“*塑料添加剂手册 (Plastics Additives Handbook)*”，Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio，第5版，第1章，1-140页(2001)，其在此被并入以供参考。

### 紫外线稳定剂

在其它具体实施方案中，本文揭露的聚合物掺合物包含紫外线稳定剂，其可避免或降低聚合物掺合物受紫外线辐射而降解。本领域技术人员所知的任何紫外线稳定剂可添加至本文揭露的聚合物掺合物。适合的紫外线稳定剂的非限制性例子包含二苯酮、苯并三唑、芳基酯、N,N'-草酰二苯胺、丙烯酸酯、甲脒、炭黑、位阻胺、镍猝灭剂、位阻胺、酚醛抗氧化剂、金属盐、锌化合物，及其混合物。使用时，聚合物掺合物内的紫外线稳

定剂的量可为聚合物掺合物总重量的约大于0至约5重量%，约0.01至约3重量%，约0.1至约2重量%，或约0.1至约1重量%。某些紫外线稳定剂系描述于Zweifel Hans等人的“*塑料添加剂手册(Plastics Additives Handbook)*”，Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 第5版，第2章，141-426页(2001)，在此被并入以供参考。

### 阻透树脂

阻透树脂是防护污染物渗入，味道、颜色、气味等渗出与由本文提供的聚合物掺合物制成的制品的内容物的保存的所有类型的树脂。例示的阻透树脂不受限地包含EVOH、PVDC、尼龙、PET、PP、PCTFE、COC、LCP、腈(AN-MA)共聚物、热塑性聚酯、连结层树脂，及蒸气可渗透的树脂，及其混合物。聚合物掺合物内的阻透树脂含量范围可为组合物总重量的大于0%至约10%，约0.001%至约10%，约0.1%至约8%或约1%至约5%。

### 颜料

在进一步的具体实施方案中，本文揭露的聚合物掺合物任选地含有着色剂或颜料，其可改变聚合物掺合物对人类眼睛的外观。本领域技术人员所知的任何着色剂或颜料可添加至本文揭露的聚合物掺合物。适合的着色剂或颜料的非限制性例子包含无机颜料，例如，金属氧化物，例如，氧化铁、氧化锌，及二氧化钛，混合的金属氧化物、碳黑，有机颜料，例如，葱醌、二苯并[cd,jk]芘-5,10-二酮、偶氮及单偶氮化合物、芳基酰胺、苯并咪唑酮、BONA色淀、二酮吡咯并吡咯、二噁嗪、二偶氮化合物、二芳基化物、黄烷土酮、阴丹酮、异二氢吲哚酮、异二氢吲哚、金属配合物、单偶氮盐、萘酚、b-萘酚、萘酚AS、萘酚色淀、芘、紫环酮、酞菁、皮葱酮、喹吖啶酮，及喹吖啶酮，及其混合物。若使用时，聚合物掺合物中的着色剂或颜料的量可为聚合物掺合物总重量的约大于0至约10重量%，约0.1至约5重量%，或约0.25至约2重量%。某些着色剂描述于Zweifel Hans等人的“*塑料添加剂手册(Plastics Additives Handbook)*”，Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 第5版，第15章，813-882

页(2001), 在此被并入以供参考。

### 填料

任选地, 本文揭露的聚合物掺合物可包含填料, 其可用以调整体积、重量、费用及/或技术性能等。本领域技术人员所知的任何填料可添加至本文揭露的聚合物掺合物。适合填料的非限制性例子包含滑石、碳酸钙、白垩、硫酸钙、粘土、高岭土、硅石、玻璃、烟熏硅石、云母、硅灰石、长石、硅酸铝、硅酸钙、氧化铝、水合氧化铝(例如, 氧化铝三水合物)、玻璃微球、陶瓷微球、热塑物微球、重晶石、木粉、玻璃纤维、碳纤维、大理石粉、水泥粉、氧化镁、氢氧化镁、氧化铈、氧化锌、硫酸钡、二氧化钛、钛酸盐, 及其混合物。在某些具体实施方案中, 填料是硫酸钡、滑石、碳酸钙、硅石、玻璃、玻璃纤维、氧化铝、二氧化钛, 或其混合物。在其它具体实施方案中, 填料是滑石、碳酸钙、硫酸钡、玻璃纤维, 或其混合物。

在某些具体实施方案中, 包含吸收性无机添加剂已发现改良本文提供的发泡产品的气味性质。包含范围约0.1至约3重量%, 或约0.5至约2重量%(以总组合物计)的气味吸收剂添加剂(例如, 木炭、碳酸钙, 或氧化镁)有效地去除气味。

若使用, 聚合物掺合物中的填料含量可为聚合物掺合物总重量的约大于0至约80重量%, 约0.1至约60重量%, 约0.5至约40重量%, 约1至约30重量%, 或约10至约40重量%。某些填料已揭示于美国专利第6,103,803号案及Zweifel Hans等人的“*塑料添加剂手册 (Plastics Additives Handbook)*”, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 第5版, 第17章, 901-948页(2001), 二者在此被并入以供参考。

### 润滑剂

任选地, 本文揭露的聚合物掺合物可包含润滑剂。一般, 润滑剂可用以改性熔融聚合物掺合物的流变性, 改良模塑制品的表面光洁度, 及/或促进填料或颜料的分散等。本领域技术人员所知的任何润滑剂可添加至本文揭露的聚合物掺合物。适合润滑剂的非限制性例子包含脂肪醇及其二羧酸酯、短链醇的脂

肪酸酯、脂肪酸、脂肪酸酰胺、金属皂、低聚脂肪酸酯、长链醇的脂肪酸酯、褐煤蜡、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、天然及合成的石蜡、氟聚合物，及其混合物。在某些具体实施方案中，滑润剂包含有机聚硅氧烷。在某些具体实施方案中，有机聚硅氧烷可具有不小于 40,000 的平均分子量，及至少 50.000 cst 的粘度。

使用时，聚合物掺合物内的滑润剂量可为聚合物掺合物总重量的约大于0至约5重量%，约0.1至约4重量%，或约0.1至约3重量%。某些适合的滑润剂已揭示于Zweifel Hans等人的“*塑料添加剂手册 (Plastics Additives Handbook)*”，Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 第5版，第5章，511-552页(2001)，在此被并入以供参考。

#### 抗静电剂

任选地，本文揭露的聚合物掺合物可包含抗静电剂。一般，抗静电剂可增加聚合物掺合物的导电性及避免静电荷累积。本领域技术人员所知的任何抗静电剂可添加至本文揭露的聚合物掺合物。适合的抗静电剂的非限制性例子包含导电性填料(例如，碳黑、金属颗粒，及其它导电性颗粒)、脂肪酸酯(例如，丙三醇单硬脂酸酯)、乙氧基化烷基胺、二乙醇酰胺、乙氧基化醇、烷基磺酸盐、烷基磷酸盐、季铵盐、烷基甜菜碱，及其混合物。使用时，聚合物掺合物中的抗静电剂量可为聚合物掺合物总重量的约大于0至约5重量%，约0.01至约3重量%，或约0.1至约2重量%。一些适合的抗静电剂已揭示于Zweifel Hans等人的“*塑料添加剂手册 (Plastics Additives Handbook)*”，Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 第5版，第10章，627-646页(2001)，在此被并入以供参考。

#### 交联剂

在进一步具体实施方案中，本文揭露的聚合物掺合物任选地包含可用以增加聚合物掺合物的交联密度的交联剂。本领域技术人员所知的任何交联剂可添加至本文揭露的聚合物掺合物。适合交联剂的非限制性例子包含有机过氧化物(例如，烷基过氧化物、芳基过氧化物、过氧酯、过氧碳酸酯、二酰基过氧

化物、过氧缩酮，及环状过氧化物)，及硅烷(例如，乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷，及3-甲基丙烯酰基氧丙基三甲氧基硅烷)。使用时，聚合物掺合物中的交联剂含量可为聚合物掺合物总重量的约大于0至约20重量%，约0.1至约15重量%，或约1至约10重量%。一些适合的交联剂已揭示于 Zweifel Hans 等人的“*塑料添加剂手册(Plastics Additives Handbook)*”，Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 第5版，第14章，725-812页 (2001)，在此被并入以供参考。

聚合物掺合物的交联作用也可通过本领域所知的任何辐射手段起始，不受限地包含电子束照射、 $\beta$ 照射、 $\gamma$ 照射、电晕照射，及紫外线辐射，其可具有或不具有交联催化剂。美国发明专利第10/086,057号案(以US2002/0132923 A1公告)及美国发明专利第6,803,014号案揭示可用于本发明具体实施方案的电子束照射方法。

照射可通过使用高能量、离子化电子、紫外射线、X-射线、 $\gamma$ 射线、 $\beta$ 粒子等，及其组合。优选地，电子可以最高达70兆拉德剂量使用。照射源可为于约150千伏特至约6兆伏特范围操作及具有能提供所需剂量的动力输出的的任何电子束产生器。电压可调整至适当量，可为，例如，100,000、300,000、1,000,000，或2,000,000或3,000,000或6,000,000，或更高或更低。用于照射聚合物材料的许多其它装置在本领域是已知的。照射一般是以约3兆拉德至约35兆拉德的剂量进行，优选是约8至约20兆拉德。此外，照射可于室温方便地进行，即使更高或更低的温度(例如，0° C至约60° C)也可被使用。优选地，照射可于制品成型或制造后进行。此外，在一优选具体实施方案中，被并纳前辐射(pro-rad)添加剂的乙烯共聚体是以约8至约20兆拉德的电子束辐射照射。

交联作用可以交联催化剂促进，且可使用会提供此功能的任何催化剂。适合的催化剂一般包含有机碱、羧酸，及有机金属化合物(包含有机钛酸盐)，及铅、钴、铁、镍、锌及锡的配合物或羧酸盐，二丁基锡二月桂酸盐、二辛基锡马来酸盐、二丁

基锡二乙酸盐、二丁基锡二辛酸盐、乙酸亚锡、辛酸亚锡、环烷酸铅、辛酸锌、环烷酸钴等。羧酸锡(特别是二丁基锡二月桂酸盐及二辛基锡马来酸盐)对于本发明特别有效。催化剂(或催化剂混合物)是以催化量存在, 典型为约0.015与约0.035 phr之间。

代表性的前辐射添加剂不受限地包含偶氮化合物、有机过氧化物, 及多官能性的乙烯基或烯丙基化合物, 例如, 氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、戊二醛、乙二醇二甲基丙烯酸酯、马来酸二烯丙酯、马来酸二炔丙酯、二炔丙基单烯丙基氰尿酸酯、二枯基过氧化物、二-叔丁基过氧化物、过苯甲酸叔丁酯、过氧化苯甲酰、枯烯过氧化氢、过辛酸叔丁酯、甲基乙基酮过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、月桂基过氧化物、过乙酸叔丁酯、偶氮双异丁基腈等, 及其混合物。用于本发明的优选前辐射添加剂是具有多官能性(即, 至少二)部分(例如, C=C、C=N或C=O)的化合物。

至少一前辐射添加剂可通过本领域所知的任何方法引至乙烯共聚体。但是, 优选地, 前辐射添加剂是通过包含与乙烯共聚体相同或相异的基本树脂的母料浓缩物引入。优选地, 用于母料的前辐射添加剂的浓度相对较高, 例如, 约25重量%(以浓缩物总重量计)。

此至少一前辐射添加剂是以有效量引至乙烯聚合物。优选地, 此至少一前辐射添加剂的引入量是约0.001至约5重量%, 更优选是约0.005至约2.5重量%, 且最优选是约0.015至约1重量%(其是以乙烯共聚体总重量计)。

除电子束照射外, 交联作用也可通过紫外线照射产生。美国专利第6,709,742号案揭示一种通过紫外线照射的交联方法, 其可用于本发明的具体实施方案中。此方法包含在纤维形成之前、期间或之后使具有或不具有光交联剂的光引发剂与聚合物混合, 然后, 使具有光引发剂的纤维曝光至足够的紫外线辐射, 以使聚合物交联至所需程度。用于实施本发明的光引发剂是芳香族酮, 例如, 二苯酮, 或1,2-二酮的单乙缩醛。单乙缩醛的主要光反应是 $\alpha$ -键的均裂解而产生酰基及二烷氧基烷基。此类型

的 $\alpha$ -裂解被称为Norrish I型反应，其是于W. Horspool及D. Armesto, *Organic Photochemistry: A Comprehensive Treatment*, Ellis Horwood Limited, Chichester, England, 1992; J. Kopecky, *Organic Photochemistry: A Visual Approach*, VCH Publishers, Inc., New York, NY 1992; N.J. Turro等人, *Acc. Chem. Res.*, 1972, 5, 92;及J.T. Banks等人, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 2473更完整地描述。芳香族1,2-二酮(Ar-CO-C(OR)<sub>2</sub>-Ar')的单乙缩醛合成是描述于USP 4,190,602及Ger. Offen. 2,337,813。此类的优选化合物是2,2-二甲氧基-2-苯基乙酰苯(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CO-C(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)，其可购自Ciba-Geigy的Irgacure 651。可用于实施本发明作为光引发剂的其它芳香族酮的例子是Irgacure 184, 369, 819, 907及2959，皆可得自Ciba-Geigy。

在本发明的某些具体实施方案中，光引发剂是与光交联剂混合使用。在产生自由基时使两个或两个以上的聚烯烃主链通过与主链形成共价键而连接在一起的任何光交联剂可用于本发明。优选地，这些光交联剂是多官能性，即，其包含两个或两个以上在活化时会与共聚物主链上的位置形成共价键的位置。代表性的光交联剂不受限地包含多官能性的乙烯基或烯丙基化合物，例如，氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、马来酸二烯丙酯、马来酸二炔丙酯、二炔丙基单烯丙基氰尿酸酯等。用于本发明的优选光交联剂系具多官能性(即，至少二)部分的化合物。特别优选的光交联剂是氰尿酸三烯丙酯(TAC)及异氰尿酸三烯丙酯(TAIC)。

某些化合物在本发明的实施中是作为光引发剂及光交联剂。这些化合物特征在于在曝光于紫外线时产生两种或两种以上的反应性物种(例如，自由基、碳烯、氮烯等)且其后与二聚合物链共价键结的能力。可实施此两种功能的任何化合物可用于本发明的实施。且代表性的化合物包含美国专利第6,211,302及6,284,842号案中揭示的磺酰基迭氮化物。

在本发明的另一具体实施方案中，共聚物受到第二交联作

用，即，非光交联及除此之外的交联作用。在此具体实施方案中，光引发剂是与非光交联剂(例如，硅烷)混合使用，或共聚物受到第二交联程序(例如，曝光于电子束辐射)。硅烷交联剂的代表性例子描述于美国专利第5,824,718号案，且通过曝光于电子束辐射的交联作用描述于美国专利第5,525,257及5,324,576号案。在此具体实施方案中任选使用光引发剂。

至少一光添加剂(即，光引发剂及任选的光交联剂)可通过本领域所知的任何方法引至共聚物。但是，优选地，光添加剂是通过包含与共聚物相同或相异的基本树脂的母料浓缩物引入。优选地，母料的光添加剂浓度相对较高，例如，约25重量%(以浓缩物总重量计)。

此至少一光添加剂是以任何有效量引至共聚物。优选地，此至少一光添加剂的引入量是约0.001至约5(更优选是约0.005至约2.5，且最优选是0.015至约1)重量%(其是以共聚物总重量计)。

光引发剂及任选的光交联剂可在纤维或膜制造方法期间的不同阶段期间添加。若光添加剂可耐挤塑温度，聚烯烃树脂可在供应至挤塑机(例如，通过母料添加)前与添加剂混合。另外，添加剂可在槽缝模具前引至挤塑机内，但在此情况下，挤塑前各组份的有效混合是重要的。另一方式，聚烯烃纤维可在无光添加剂时被拉伸，且光引发剂及/或光交联剂可通过轻触辊、喷洒、浸渍于具有添加剂的溶液内或通过使用其它产业上用于后处理的方法而涂敷至挤塑纤维。然后，形成的具光添加剂的纤维通过连续或批式方法的电磁辐射而固化。光添加剂可使用传统的化合设备(包含单及双螺杆的挤塑机)与聚烯烃掺合。

选择电磁辐射功率及照射时间以产生有效交联且无聚合物降解及/或尺寸缺失。优选方法描述于EP 0 490 854 B1。具有足够热稳定性的光添加剂与聚烯烃树脂预混合，挤塑成纤维，及以连续方法使用一能源或数个呈串联式连接的数个单元照射。使收集于卷线筒上的针织织物的纤维或片材固化，与批式方法相比，使用连续方法具有数个优点。

照射可通过使用紫外线辐射完成。优选地，紫外线辐射可

以最高达 $100 \text{ J/cm}^2$ 的强度使用。照射源可为于约50瓦至约25000瓦的范围操作且具有能提供所需剂量的功率输出的任何紫外线产生器。瓦数可被调整至适当量，其可为，例如，1000瓦或4800瓦或6000瓦，或更高或更低。用于紫外线照射聚合物材料的许多其它装置在本领域是已知的。照射一般以约 $3 \text{ J/cm}^2$ 至约 $500 \text{ J/cm}^2$ 间的剂量进行，优选是约 $5 \text{ J/cm}^2$ 至约 $100 \text{ J/cm}^2$ 之间。此外，照射可于室温方便地进行，即使更高或更低的温度(例如， $0^\circ\text{C}$ 至约 $60^\circ\text{C}$ )也可被使用。光交联方法在较高温度时较快。优选地，照射是在制品成型或制造之后进行。在一优选具体实施方案中，已并纳光添加剂的共聚物是以约 $10 \text{ J/cm}^2$ 至约 $50 \text{ J/cm}^2$ 的紫外线辐射照射。

### 发泡剂

适用于本文揭露的垫片的发泡剂包含物理发泡剂，其通过经过物理状态改变而作为气体源。挥发性液体通过从液态变成气态而产生气体，而压缩气体在压力下溶于熔融聚合物。化学发泡剂通过化学反应(通过热分解或通过二组份间的反应)产生气体。

适合的物理发泡剂包含戊烷(例如，正戊烷、2-甲基丁烷、2,2-二甲基丙烷、1-戊烷，及环戊烷)、己烷(例如，正己烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,3-二甲基丁烷、2,2-二甲基丁烷、1-己烷、环己烷)、庚烷(例如，正庚烷、2-甲基己烷、2,2-二甲基戊烷、2,3-二甲基戊烷、2,4-二甲基戊烷、3,3-二甲基戊烷、3-乙基戊烷、2,2,3-三甲基丁烷、1-庚烯)、苯、甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷、三氯乙烯、四氯甲烷、1,2-二氯乙烷、三氯一氟甲烷、1,1,2-三氯三氟乙烷、甲醇、乙醇、2-丙醇。乙基醚、异丙基醚、丙酮、甲基乙基酮，及二氯甲烷。适合的气体发泡剂包含二氧化碳及氮。

适合的化学发泡剂包含碳酸氢钠、二亚硝基五甲撑基四胺、磺酰基酰肼、偶氮二碳酰胺(例如Uniroyal Chemical制造的Celogen<sup>TM</sup> AZNP 130)、对-甲苯磺酰基半吡啶、5-苯基四唑、二异丙基酰肼基二羧酸酯、5-苯基-3,6-二氢-1,3,4-噁二嗪-2-酮，及

硼氢化钠。

发泡剂的量是依所需密度降低而定。可通过知道在特定温度时每克发泡剂产生的气体体积及所需应用的所需密度降低(或目标密度)计算所需的发泡剂量。对于化学发泡剂,范围是0.1至4重量%,且更优选是0.25至2重量%。此范围也可通过添加活化剂(有时称为共同试剂),例如,(氧化锌、硬脂酸锌)而调整。

用于制造本文请求的垫片的发泡剂可以美国专利第5,288,762号案、美国专利第5,340,840号案、美国专利第5,369,136号案、美国专利第5,387,620号案,及美国专利第5,407,965号案所描述制造,每一案的揭示内容在此被全部并入以供参考。

#### 聚合物掺合物的制造

聚合物掺合物的成份(即,乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体、至少一其它聚合物组份,例如,弹性体、聚烯烃或极性聚合物,及任选的添加剂)可使用本领域技术人员所知的方法混合或掺合,优选是能在乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体内提供聚烯烃及/或添加剂的基本上均匀分布的方法。适合掺合方法的非限制性例子包含熔融掺合、溶剂掺合、挤塑等。

在某些具体实施方案中,聚合物掺合物的成份是通过Guerin等人于美国专利第4,152,189号案所述的方法熔融掺合。首先,所有溶剂(若有)通过在约5托耳(667 Pa)至约10托耳(1333 Pa)的压力时加热至约100°C至约200°C或约150°C至约175°C的适当高温,而自这些成份移除。其次,这些成份以所需比例称重于容器内,且聚合物掺合物是通过使容器的内容物在搅拌时加热至熔融态而形成。

在其它具体实施方案中,使用溶剂掺合处理聚合物掺合物的成份。首先,所需聚合物掺合物的成份溶于适当溶剂,然后,混合物被混合或掺合。其次,溶剂被移除而提供此聚合物掺合物。

在进一步具体实施方案中,提供分散混合、分布混合,或分散及分布混合的组合的物理掺合装置可用于制造均质掺合物。批式及连续式的物理性掺合方法皆可被使用。批式方法的

非限制性例子包含使用BRABENDER®混合设备(例如, BRABENDER PREP CENTER®, 可得自C. W. Brabender Instruments, Inc., South Hackensack, N.J.)或BANBURY®内部混合及轧式研磨(可得自Farrel Company, Ansonia, Conn.)设备的方法。连续方法的非限制性例子包含单螺杆挤塑、双螺杆挤塑、碟式挤塑、往复式单螺杆挤塑, 及带针套简单螺杆挤塑的方法。在某些具体实施方案中, 添加剂可在乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体、聚烯烃或聚合物掺合物挤塑期间通过供料斗或供料喉添加至挤塑机。通过挤塑而混合或掺合聚合物已描述于C. Rauwendaal, “*聚合物挤塑(Polymer Extrusion)*”, Hanser Publishers, New York, NY, 322-334页(1986), 其在此被并入以供参考。

当聚合物掺合物需要一或多种添加剂时, 添加剂的所需量可以一注料或数个注料添加至乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体、聚烯烃, 或聚合物掺合物。此外, 添加可以任何顺序发生。在某些具体实施方案中, 先添加添加剂且与乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体混合或掺合, 然后, 含添加剂的共聚体与聚烯烃掺合。在其它具体实施方案中, 添加剂先被添加及与聚烯烃混合或掺合, 然后, 含添加剂的聚烯烃与乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体掺合。在进一步的具体实施方案中, 乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体先与聚烯烃掺合, 然后, 添加剂与聚合物掺合物掺合。

另外, 可使用含有高浓度添加剂的母料批式物。一般, 母料批式物是通过使乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体、聚烯烃或聚合物掺合物与高浓度的添加剂掺合而制备。母料批式物可具有聚合物掺合物总重量的约1至约50重量%, 约1至约40重量%, 约1至约30重量%, 或约1至约20重量%的添加剂浓度。然后, 母料批式物可以在最终产物中提供所需添加剂浓度而决定的量添加至聚合物掺合物。在某些具体实施方案中, 母料批式物含有滑爽剂、防粘联剂、增塑剂、抗氧化剂、紫外线稳定剂、着色剂或颜料、填料、润滑剂、抗雾剂、流动性助剂、偶联剂、交联剂、成核剂、表面活性剂、溶剂、阻燃剂、抗静电剂, 或其混合物。在其它具体实施方案中, 母料批式物含有滑爽剂、防粘联剂, 或

其混合物。在其它具体实施方案中，母料批式物含有滑爽剂。

### 聚合物掺合物的应用

本文揭露的聚合物掺合物可用以制造用于汽车、建筑结构、医药、食品及饮料、电、器具、商务机器及消费市场的耐用制品。在某些具体实施方案中，聚合物掺合物可用以制造选自玩具、握把、软触把手、保险杆磨擦条、地板、汽车地板垫、车轮、脚轮、家具及器具的脚、附属物、密封件、垫片(静态及动态的垫片)、汽车车门、保险杆带材、烤架组件、摇椅板、软管、衬里、办公室补给品、密封件、衬材、隔膜、管件、盖子、栓塞、柱塞梢、递送系统、厨房制品、鞋子、鞋子气囊，及鞋底的可挠性耐用零件或制品。在其它具体实施方案中，聚合物掺合物可用以制造需要高拉伸强度及低压缩变形的耐用性零件或制品。在进一步的具体实施方案中，聚合物掺合物可用以制造需要高的使用温度及低模量的耐用性零件或制品。

### 垫片结构

垫片可具有许多不同类型，包含"o-型环"及平密封件(例如，具有与所需用途同大厚度的"膜状"垫片)。

适合的最终用途包含用于金属及塑料闭封件的垫片，与其它的应用。这些应用包含饮料盖衬垫、热填充汁盖衬垫、聚丙烯盖衬垫、钢或铝盖衬垫、高密度聚乙烯盖衬垫、窗玻璃垫片、密封容器、闭合件盖、用于医药装置的垫片、过滤组件、压力出口垫片、热熔融垫片、易扭转盖、电化学电池垫片、冰箱垫片、镀锌电池垫片、防漏电池垫片、防水片材、可重复使用的垫片、合成的软木状材料、薄电池电膜隔板、磁性橡胶材料、用于酒精饮料瓶盖的碟状垫片、抗冻密封环、用于塑料铸造物的垫片、伸缩装置及止水片、耐腐蚀导管连接器、可挠性磁性塑料、管线连接密封件、一体式防火塑料盖，及用于电出口的铰链、磁力发泡物件、罐吊环、可挠性垫片、玻璃密封件、打夯机的大密封衬垫、施压器、混合式瓶盖及吸管结构、大的调味品瓶子衬垫、用于苹果酱或沙拉罐的金属盖、家用罐头罐、"冠状盖"等。

自基本上线性或均质线性乙烯聚合物制成的垫片具有数种优点，特别是当用于食品应用时。这些包含优于内曲聚合物（incumbent polymer）垫片（例如，乙烯/乙酸乙烯酯）的改良味道及气味；用于低扭矩移除闭合件/盖的对极性基材（例如，聚对苯二甲酸乙二酯、玻璃）的低粘着性；低可萃取物（例如，小于约5.5重量%）（也用于食品，特别是有关于依从法规）；与非极性基材（例如，聚丙烯及高密度聚乙烯（线性均聚物聚乙烯或线性非均质高密度聚乙烯））的良好粘着性；盖子或冠状盖的良好粘着性可描述为与基材具足够粘着。垫片是在其仅可于内聚破坏模式下移除时展现此类型的粘着。与金属（例如，啤酒冠状盖）的粘着需要可与聚合物系统兼容且与金属结合的漆。提供良好粘着的一种例子是由Watson Standard提供的改性聚酯（#40-207）。改性环氧漆也具有经证实的良好粘着。另外益处包含适当的气体及水阻透性质；相较于内曲聚合物（例如，乙烯/乙酸乙烯酯）的较高熔点；良好的耐应力破裂；良好的耐化学性；可变的硬度（用于可能需要多多少少的垫片硬度的特殊包装，其依用以使容器密封所需的扭矩程度及容器内部压力而定）。

在某些具体实施方案中，用于本发明的乙烯/ $\alpha$ -烯烃聚合物是以范围为三组份组合物总重量的约80%至约97.5%的量存在于用于垫片的三组份组合物。优选地，用于本发明的乙烯/ $\alpha$ -烯烃聚合物可以范围为约85%至约97.5%在三组份垫片组合物中发现。更优选地，用于本发明的乙烯/ $\alpha$ -烯烃聚合物可以范围为约90%至约97.5%在此垫片组合物中发现。此三组份组合物可与其它材料（例如，苯乙烯/丁二烯/苯乙烯段聚合物（"SBS"））混合。优选地，此三组份组合物包含以垫片重量计为垫片的约50%（特别是约80%）至100%。

包含用于本发明的乙烯/ $\alpha$ -烯烃聚合物的垫片需足够硬以抵抗压缩，但仍需足够软以使适当的密封件形成。因此，聚合物的硬度能依使用改变欲被制成的垫片。硬度在此是以"肖氏A"硬度测量（其是使用ASTM D-2240决定）。对于用于本发明（包含垫片）的乙烯/ $\alpha$ -烯烃聚合物，肖氏A硬度范围是约50至约100，甚至

未使用普遍被包含以降低聚合物及形成垫片的硬度的石油。

在某些具体实施方案中，本文提供的垫片包含添加剂，例如，抗氧化剂(例如，位阻酚醛(例如，由Ciba Geigy Corp.制成的Irganox.RTM. 1010)、亚磷酸盐(例如，由Ciba Geigy Corp.制成的Irgafos.RTM. 168))、粘结添加剂(例如，聚异丁烯(PIB))、滑动添加剂(例如，芥酰胺)、防粘添加剂、颜料等可被包含于垫片组合物内，至其不会干扰本文所述改良性质的程度。

各种垫片制造技术包含于美国专利第5,215,587号案(McConnellogue等人)；美国专利第4,085,186号案(Rainer)；美国专利第4,619,848号案(Knight等人)；美国专利第5,104,710号案(Knight)；美国专利第4,981,231号案(Knight)；美国专利第4,717,034号案(Mumford)；美国专利第3,786,954号案(Shull)；美国专利第3,779,965号案(Lefforge等人)；美国专利第3,493,453号案(Ceresa等人)；美国专利第3,183,144号案(Caviglia)；美国专利第3,300,072号案(Caviglia)；美国专利第4,984,703号案(Burzynski)；美国专利第3,414,938号案(Caviglia)；美国专利第4,939,859号案(Bayer)；美国专利第5,137,164号案(Bayer)；及美国专利第5,000,992号案(Kelch)所揭示的那些。前述每一个美国专利案的揭示内容在此被全部并入以供参考。优选地，垫片是以单一步骤方法通过使一部分的用于本发明的发泡乙烯/ $\alpha$ -烯烃聚合物挤塑，然后使此部分立即压缩成型成垫片而制成，特别是当垫片与例如酚醛、环氧或聚酯漆的基材粘着时。

本文请求的垫片不同于通过挤塑片材或膜而以例如吹制、铸制或挤塑涂覆膜及其后自片材或膜冲压或切割此垫片的传统技术制成的垫片，因为大量废料可被避免且在一步骤方法更能控制垫片尺寸；一步骤方法的另一优点是达成较低的垫片厚度(例如，约5密耳至约50密耳)。

优选地，用于形成具有约40至约95的肖氏A硬度的垫片的一步骤方法包含下列步骤：

(a)使至少一种具有本文特定性质的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体、至少一种乙烯/羧酸共聚体或其离子交联聚合物、至少一种滑爽剂

与至少一种发泡剂混合形成混合物，

(b)使混合物挤塑成丸粒，

(c)使挤塑混合物切成丸粒，

(d)使切割的挤塑混合物置于闭合件内，及

(e)使闭合件内的置放混合物压缩成型。更优选地，对于具有28 mm直径的闭合件，切割丸粒重量是约120 mg至约300 mg。

多层膜结构也适于制成本文揭露的垫片，但附带条件是至少一层(优选是位于邻近此产品的内层)包含均质分枝的线性或均质分枝的基本上线性的乙烯共聚体。包含此均质分枝的线性或均质分枝的基本上线性的乙烯共聚体泡沫体多层垫片也可用于本发明。

在某些具体实施方案中，本文揭露的聚合物掺合物可用于制造具有改良味道及气味的垫片的物理性质的对温度(例如，在低于40 °F至158 °F的范围)的较少敏感性。乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体在低于40 °F至158 °F的温度范围显示在性质上对其它聚合物系统的降低改变。关键的聚合物性质在此关键的主要操作温度范围内对温度较不具敏感性。

本发明的密封垫片也可包含本领域技术人员所知的各种其它组份。可被包含于垫片组合物内的其它材料的例子润滑剂及着色剂。适合润滑剂的例子不受限地包含硬脂酸酯及脂肪酰胺，例如，Kemamide-E<sup>TM</sup>(也称为芥酰胺)，其可自Witco Corporation获得。适合着色剂的例子不受限地包含thaloblue(其可自Quantum Chemical Corporation获得)。

对于用于更极端条件的闭合件衬垫应用，添加30%或更少的具有小于0.1的熔体指数的极高分子量的弹性体(例如，SEBS聚合物)聚合物至乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体会造成具有类似于极高分子量的弹性体的物理性质的组合物。此掺合组合物提供优于极高分子量的弹性体的优点，包含：改良的加工处理性及降低的成本。此极高分子量的弹性体本身具有高粘度而不能在用以生产闭合件衬垫的生产设备中加工处理。

乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体提供未经改性的弹性体未拥有的独特有利的加工处理性及物理性质的组合。特别地，例如SEBS的弹性体需具有极高分子量以展现用于闭合件衬垫应用所需的物理性质，但在这些分子量时，弹性体完全不能在标准闭合件衬垫设备内加工处理。典型上，这些聚合物需以增充剂及其它聚合物改性以获得足够的加工处理性。

具有聚烯烃聚合物(例如，LLDPE、SEBS等)的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体掺合物在压缩变定上显示协同作用。

### 制品的制造

聚合物掺合物可以已知的聚合物方法制造这些耐用性零件或制品，例如，挤塑(例如，片材挤塑及型材挤塑)、射出成型、模塑、旋转成型，及吹制成型。一般，挤塑是一种聚合物沿着螺杆通过高温及压力的区域(在其间被熔融及密实化)连续螺旋且最后迫使经过模具的方法。挤塑机可为单螺杆挤塑机、多螺杆挤塑机、碟式挤塑机，或锤体挤塑机。模具可为膜材模具、吹制膜模具、片材模具、管模具、管件模具或型材挤塑模具。聚合物的挤塑已描述于C. Rauwendaal, “*聚合物挤塑(Polymer Extrusion)*”, Hanser Publishers, New York, NY(1986); 及M.J. Stevens, “*挤塑原理及操作(Extruder Principals and Operation)*”, Ellsevier Applied Science Publishers, New York, NY (1985), 二者在此被全部并入以供参考。

射出成型也广泛用于制造用于各种应用的各种塑料零件。一般，射出成型是一种通过聚合物在高压熔融及注射于与所需形状相反的模具内而形成所需形状及尺寸的零件的方法。模具可由金属(例如，钢及铝)制造。聚合物的射出成型描述于Beaumont等人的“*成功的射出成型：方法、设计及模拟(Successful Injection Molding: Process, Design, and Simulation)*”, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio (2002), 其在此被全部并入以供参考。

模塑一般是一种通过聚合物被熔融且导致与所需形状相反的模具内形成所需形状及尺寸的零件的方法。模塑可为未加压

或加压辅助。聚合物的模塑描述于Hans-Georg Elias的“*塑料导论 (An Introduction to Plastics)*”，Wiley-VCH, Weinhei, Germany, 161-165页(2003)，在此被并入以供参考。

旋转成型是一种一般用于制造中空塑料产物的方法。通过使用另外的后模塑操作，配合的组件可如其它模塑及挤塑技术般有效地生产。旋转成型不同于其它加工处理方法，因为加热、熔融、成形，及冷却阶段皆在聚合物被置于模具内之后发生，因此，在成型期间未施加外部压力。聚合物的旋转成型描述于Glenn Beall的“*旋转成型：设计、材料及加工处理 (Rotational Molding : Design, Materials & Processing)*”，Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio (1998)，在此被全部并入以供参考。

吹制成型可用于制造中空塑料容器。此方法包含使软化聚合物置于模具中央，以吹针使聚合物膨胀抵顶模具壁，及通过冷却而固化产物。一般具有三种吹制成型：挤塑吹制成型、注射吹制成型，及拉伸吹制成型。注射吹制成型可用以处理不能被挤塑的聚合物。拉伸吹制成型可用于难以吹制的结晶及可结晶的聚合物(例如，聚丙烯)。聚合物的吹制成型已描述于Norman C. Lee的“*了解吹制成型 (Understanding Blow Molding)*”，Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio (2000)，其在此被全部并入以供参考。

下列实施例被呈现以例示本发明具体实施方案。所有数值是大约值。当示以数值范围时，需了解所述范围外的具体实施方案可仍落于本发明范围内。每一实施例所述的特别细节可在需要时解释为本发明的特征。

## 实施例

### 测试方法

在下列实施例中，使用下列分析技术：

#### 用于样品1-4及A-C的GPC方法

装设设定为160°C的加热针的自动化处理液体的机械臂被用以添加足够的以300 ppm Ionol稳定化的1,2,4-三氯苯至每一干燥的聚合物样品，产生30毫克/毫升的最后浓度。小的玻璃搅拌

棒被置入每一管内，且样品在以250 rpm旋转的加热轨道摇动器上加热至160℃持续2小时。然后，浓缩的聚合物溶液使用自动化处理液体的机械臂及设定为160℃的加热针稀释至1毫克/毫升。

Symyx Rapid GPC系统被用以决定每一样品的分子量数据。设定为2.0毫升/分钟流速的Gilson 350泵被用以通过呈串联式置放且加热至160℃的三个Plgel 10微米( $\mu\text{m}$ )混合式B 300mm x 7.5mm管柱，泵取作为移动相的以300 ppm Ionol稳定化以氦吹扫的1,2-二氯苯。Polymer Labs ELS 1000检测器与设定为250℃的蒸发器、设定为165℃的喷雾器，及于60-80 psi (400-600 kPa)压力设定为1.8 SLM的氦流速使用。聚合物样品加热至160℃，且每一样品使用处理液体的机械臂及加热针注射至250 $\mu\text{l}$ 回路内。使用二切换式回路及重迭注射的一系列分析聚合物样品被使用。样品数据被收集且使用Symyx Epoch™软件分析。峰以手工积分且分子量信息以对聚苯乙烯标准物校正曲线未经校正地报导。

### 标准CRYSTAF方法

分枝分布是通过结晶化分析分级(CRYSTAF)使用可购得PolymerChar, Valencia, Spain的CRYSTAF 200单元决定。样品溶于160℃的1,2,4三氯苯(0.66毫克/毫升)持续1小时，且于95℃稳定化45分钟。以0.2℃/分钟的冷却速率，取样温度范围是95至30℃。红外线检测器用于测量聚合物溶液浓度。累积的可溶性浓度是在温度下降聚合物结晶时测量。累积分布的分析衍化反映聚合物的短链分布。

CRYSTAF峰温度及面积通过包含于CRYSTAF软件(2001.b.版, PolymerChar, Valencia, Spain)的峰分析模块鉴别。CRYSTAF峰寻址线路是以dW/dT曲线的最大值及衍化曲线的鉴别峰的任一侧上的最大正弯曲间的面积而鉴别峰温度。为了计算CRYSTAF曲线，优选的处理参数是以70℃的温度极限及高于0.1温度极限且低于0.3温度极限的平滑参数。

### DSC标准方法(排除样品1-4及A-C)

差式扫描量热法结果是使用装设RCS冷却附件及自动取样器的TAI Q1000型DSC决定。50毫升/分钟的氮吹扫气体流被使用。样品在压制机内于约175℃压成薄膜并熔融，然后，以空气冷却至室温(25℃)。然后，3-10毫克的材料切成6mm直径的碟状物，准确地称重，置于轻铝锅内(约50毫克)，然后，卷曲关闭。样品的热行为以下列温度分布研究。样品快速加热至180℃，且维持等温3分钟以移除任何先前的热历史。然后，样品以10℃/分钟的冷却速率冷却至-40℃，且于-40℃维持3分钟。然后，样品以10℃/分钟加热速率加热至150℃。冷却及第二次加热曲线被记录。

DSC熔融峰是以相对于-30℃与熔融终结之间绘出的线性基线的热流速(W/g)最大值测量。熔化热使用线性基线以-30℃及熔融终结之间的熔融曲线下的面积测量。

#### **GPC方法(排除样品1-4及A-C)**

凝胶渗透色谱系统是由Polymer Laboratories PL-210型或Polymer Laboratories PL-220型仪器的任一所组成。管柱及旋转格室于140℃操作。使用三个Polymer Laboratories 10-微米混合式-B管柱。溶剂是1,2,4-三氯苯。样品在50毫升的含有200ppm丁基化羟基甲苯(BHT)的溶剂内以0.1克聚合物的浓度制备。样品通过于160℃轻微搅拌2小时而制备。所用的注射体积是100微升，且流速是1.0毫升/分钟。

GPC管柱组的校正是以21个窄分子量分布的聚苯乙烯标准物(分子量范围是580至8,400,000，且以6个“鸡尾酒式”混合物配置，且个别分子量间具有至少10个分隔)实施。标准物购自Polymer Laboratories (Shropshire, UK)。聚苯乙烯标准物对于等于或大于1,000,000的分子量是在50毫升溶剂内以0.025克制备，且对于小于1,000,000分子量是在50毫升溶剂内以0.05克制备。聚苯乙烯标准物是在80℃溶解，并温和搅拌30分钟。窄标准物混合物先操作，且为了减少最高分子量组份以使降解达到最小。聚苯乙烯标准物的峰分子量使用下列方程式(如Williams及Ward, J. Polym. Sci. Polym. Lett., 6, 621 (1968)所述)转化成聚乙

烯分子量：

$$M_{\text{聚乙烯}}=0.431(M_{\text{聚苯乙烯}})$$

聚乙烯等化分子量计算使用Viscotek TriSEC软件3.0版实施。

#### 压缩变定

压缩变定依据ASTM D 395测量。样品通过堆栈3.2mm、2.0mm及0.25mm厚的25.4mm直径的圆碟形物至达成12.7mm总厚度为止而制备。碟形物由以在下列条件下以热压机模塑的12.7厘米 x 12.7厘米的压模成型板材切割：于190℃以0压力持续3分钟，其后于190℃以86 MPa持续2分钟，其后以86 MPa的冷流水冷却压制机内部。

#### 密度

用于测量密度的样品依据ASTM D 1928制备。测量使用ASTM D792，方法B在1小时的样品压制内进行。

#### 挠曲/割线模量/储能模量

样品使用ASTM D 1928压模成型。挠曲及2%割线模量依据ASTM D-790测量。储能模量依据ASTM D 5026-01或等化技术测量。

#### 光学性质

0.4mm厚的膜使用热压机(Carver #4095-4PR1001R型)压模成型。丸粒被置于聚四氟乙烯片材之间，在55 psi(380 kPa)于190℃加热3分钟，其后在1.3 MPa进行3分钟，然后，在2.6MPa进行3分钟。然后，膜在压制机内以1.3 MPa的流动冷水冷却1分钟。经压模成型的膜被用于光学测量、拉伸行为、回复，及应力松弛。

透明度使用ASTM D 1746指定的BYK Gardner Haze-gard测量。

45°光泽使用ASTM D-2457指定的BYK Gardner Glossmeter Microgloss 45°测量。

内部浊度使用以ASTM D 1003程序A为基础的BYK Gardner Haze-gard测量。矿物油被施用于膜表面以移除表面刮痕。

### 机械性质-拉伸，滞后现象，撕裂

单轴张力的应力-应变行为使用ASTM D 1708微拉伸样本而测量。样品以Instron于21℃以500%分钟<sup>-1</sup>拉伸。拉伸强度及断裂伸长以5个样品的平均报导。

100%及300%的滞后现象使用ASTM D 1708微拉伸样品以Instron™仪器由周期性载荷至100%及300%应变而决定。样品是于21℃时以267%分钟<sup>-1</sup>载荷及卸荷3周期。使用环境室进行在300%及80℃的周期性实验。在80℃实验中，在测试前，样品于测试温度平衡45分钟。在21℃，300%应变的周期性实验中，第一次卸荷周期的150%应变的收缩应力被记录。所有实验的回复百分数由第一次卸荷周期使用载荷回至基线时的应变计算。回复百分数定义为：

$$\text{回复}\% = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_s}{\varepsilon_f} \times 100$$

其中， $\varepsilon_f$ 是周期性载荷取得的应变，且 $\varepsilon_s$ 是第一次卸荷周期期间载荷回至基线时的应变。

应力松弛使用装设环境室的Instron™仪器在50%应变及37℃测量12小时。计量几何是76 mm x 25 mm x 0.4 mm。在环境室内于37℃平衡45分钟后，样品以333%分钟<sup>-1</sup>拉伸至50%应变。应力以时间的函数记录12小时。12小时后的应力松弛百分数使用下列方程式计算：

$$\text{应力松弛}\% = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

其中， $L_0$ 是时间为0时50%应变的载荷，且 $L_{12}$ 是在12小时后50%应变的载荷。

拉伸切口撕裂实验是在具有0.88 g/cc或更少的密度的样品上使用Instron™仪器进行。几何是由76 mm x 13 mm x 0.4 mm的计量段组成，且在样品长度一半处具有切入样品内的2mm切口。样品于21℃以508 mm分钟<sup>-1</sup>拉伸至断裂。撕裂能量以应力-拉伸曲线最高达最大载荷时的应变下的面积计算。至少3个样品的平

均被报导。

### **TMA**

热机械分析(透入温度)是在30mm直径 x 3.3mm厚的压模成型碟状物(于180℃及10 MPa模塑压力进行5分钟, 然后以空气骤冷而形成)上进行。所用仪器是TMA 7, 其是Perkin-Elmer的品牌。在此测试中, 具1.5mm半径尖部的探针(P/N N519-0416)是以1N力量施用至样品碟形物表面。温度是以5℃/分钟自25℃上升。探针透入距离是以温度的函数测量。实验在探针已透入样品内1mm时结束。

### **DMA**

动态机械分析(DMA)是在压模成型的碟状物(其是在热压制机内以180℃及10MPa压力进行5分钟, 然后, 在压制机内以90℃/分钟的水冷却而形成)上测量。测试使用装设用于扭力测试的双悬臂梁设备的ARES控制式应变流变计(TA Instruments)进行。

1.5mm的板材被压制并切成32 x 12mm尺寸的条材。样品二端部夹置于间隔10mm(夹持间隔 $\Delta L$ )的装置间, 且接受-100℃至200℃的连续温度阶段(每阶段是5℃)。在每一温度下, 扭力模量 $G'$ 以10拉德/秒(rad/s)的角度频率测量, 应变振幅维持在0.1%与4%之间, 以确保扭矩足够且测量维持于线性系统。

10克的起始静态力被维持(自动张力模式)以避免在热膨胀发生时样品内松弛。因此, 夹持间隔 $\Delta L$ 随温度而增加, 特别是高于聚合物样品的熔点或软化点时。测试在最大温度时或当装置间的间隙达65mm时停止。

### **熔体指数**

熔体指数, 或 $I_2$ , 其依据ASTM D 1238, 条件190℃/2.16千克测量。熔体指数, 或 $I_{10}$ , 也依据ASTM D 1238, 条件190℃/10千克测量。

### **ATREF**

分析温度上升洗脱分级(ATREF)分析依据美国专利第4,798,081号案及Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobeloch, D.C.; Peat, I.R.; 聚乙烯及乙烯共聚物内的分枝分布的测定(Determination of

*Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers*), J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982)(其在此被全部并入以供参考)所述的方法进行。欲被分析的组合物溶于三氯苯,且在含有惰性载体(不锈钢丸粒)的管柱内通过以0.1°C/分钟的冷却速率使温度缓慢降至20°C而结晶。管柱装设红外线检测器。然后, ATREF色谱曲线通过使洗脱溶剂(三氯苯)的温度以1.5°C/分钟的速率从20°C缓慢增加至120°C使结晶的聚合物样品自管柱洗脱出而产生。

### <sup>13</sup>C NMR分析

样品通过使约3克的四氯化碳-d<sup>2</sup>/邻二氯苯的50/50混合物添加至于10mm NMR管件内的0.4克样品而制备。样品通过使管件及其内容物加热至150°C而溶解及均质化。数据使用JEOL Eclipse™ 400MHz光谱计或Varian Unity Plus™ 400MHz光谱计(相对应于100.5 MHz的<sup>13</sup>C共振频率)收集。数据使用每一数据文件4000个瞬变且具有6秒脉冲重复延迟而获得。为达成用于量化分析的最小信噪比, 数个数据文件被一起添加。光谱宽度是25,000 Hz, 且最小文件大小是32 K数据点。样品于130°C以10mm宽谱带探针分析。共聚单体并纳是使用Randall三单元组方法(Randall, J.C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989), 在此被全部并入以供参考)决定。

### 通过TREF的聚合物分级

大尺度的TREF分级通过于160°C搅拌4小时使15-20克的聚合物溶于2升1,2,4-三氯苯(TCB)而进行。聚合物溶液通过15 psig(100 kPa)氮气而迫使其进至以30-40筛目(600-425μm)球状技术质量的玻璃珠(可得自Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801)及不锈钢, 0.028”(0.7mm)直径的切线丸粒(可得自Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120)的60:40(v:v)混合物充填的3英寸x4英尺(7.6厘米x12厘米)钢管柱。管柱浸渍在起始设定为160°C的热控制油套管内。管柱先弹道式冷却至125°C, 然后, 以0.04°C/分钟缓慢冷却至20°C, 且维持1小时。新的TCB以约65毫升/分钟引入, 同时温度

以0.167°C/分钟增加。

来自制备TREF管柱的约2000毫升的多份洗脱物收集于16个站(热级分收集器)内。聚合物在每一级分内使用旋转式蒸发器浓缩至约50至100毫升的聚合物溶液留下为止。浓缩的溶液在添加过量甲醇、过滤及冲洗(约300-500毫升的甲醇, 包含最终冲洗)前静置隔夜。过滤步骤是在3位置真空辅助过滤站使用5.0 $\mu\text{m}$ 聚四氟乙烯涂覆的滤纸(可得自Osmonics Inc., Cat# Z50WP04750)而实施。经过滤的级分在60°C真空炉内干燥隔夜, 且在进一步测试前在分析天平上称重。

### 熔体强度

熔体强度(MS)通过使用装设具约45度入口角度的2.1mm直径的20:1模具的毛细流变计测量。样品于190°C平衡10分钟后, 活塞以1英寸/分钟(2.54厘米/分钟)的速度操作。标准测试温度是190°C。样品以2.4 mm/秒<sup>2</sup>的加速度单轴向地拉伸至位于模具下100mm的一组加速夹。所需的拉伸力以夹辊的导出速度的函数而记录。测试期间达到的最大拉伸力以熔体强度定义。在展现拉伸共振的聚合物熔融物的情况中, 拉伸共振开始前的拉伸力被取得作为熔体强度。熔体强度以厘牛顿("cN")记录。

### 催化剂

“隔夜”术语被使用时是指约16-18小时的时间, “室温”术语是指20-25°C的温度, 且“混合烷”术语是指可自ExxonMobil Chemical Company的商品名为Isopar E<sup>®</sup>的可购得的C<sub>6-9</sub>脂族烃的混合物。在此情况中, 本文的化合物名称不与其结构代表式相合, 将以结构代表式为准。所有金属配合物的合成及所有筛选实验的制备是在干燥氮氛围内使用干燥箱技术进行。使用的所有溶剂是HPLC等级, 且在使用前干燥。

**MMAO**是指经改性的甲基铝恶烷, 可购自Akzo-Noble Corporation的以三异丁基铝改性的甲基铝恶烷。

催化剂(B1)的制备以如下进行。

a) 制备(1-甲基乙基)(2-羟基-3,5-二(叔丁基)苯基)甲基亚胺  
3,5-二-叔丁基水杨醛(3.00克)添加至10毫升的异丙基胺。溶

液快速变成亮黄色。在环境温度搅拌3小时后，挥发性物质在真空下移除，产生亮黄色结晶固体(97%产率)。

b)制备1,2-双(3,5-二-叔丁基苯撑基)(1-(N-(1-甲基乙基)亚胺基)甲基)(2-酰氧基)锆二苯甲基

在5毫升甲苯内的(1-甲基乙基)(2-羟基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺(605毫克, 2.2毫摩尔)的溶液缓慢添加至在50毫升甲苯内的 $Zr(CH_2Ph)_4$ (500毫克, 1.1毫摩尔)的溶液。形成的暗黄色溶液搅拌30分钟。溶液在减压下移除，产生呈红棕色固体的所需产物。

催化剂(B2)的制备以如下进行。

a)制备(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-酰氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺

2-甲基环己基胺(8.44毫升, 64.0毫摩尔)溶于甲醇(90毫升)，且添加二-叔丁基水杨醛(10.00克, 42.67毫摩尔)。反应混合物搅拌3小时，然后，冷却至 $-25^{\circ}C$ 持续12小时。形成的黄色固体沉淀物通过过滤收集，且以冷甲醇(2 x 15毫升)清洗，然后，在减压下干燥，产量是11.17克的黄色固体。 $^1H$  NMR与呈异构物混合物的所需产物一致。

b)制备双-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-酰氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺基)锆二苯甲基

在200毫升甲苯内的(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-酰氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺(7.63克, 23.2毫摩尔)的溶液缓慢添加至在600毫升甲苯内的 $Zr(CH_2Ph)_4$ (5.28克, 11.6毫摩尔)的溶液。形成的暗黄色溶液在 $25^{\circ}C$ 搅拌1小时。溶液以680毫升甲苯进一步稀释，产生具有0.00783M浓度的溶液。

共催化剂1 四(五氟苯基)硼酸盐的甲基二( $C_{14-18}$ 烷基)铵盐(其后称为脂肪族伯胺硼酸盐)的混合物，其基本上如美国专利第5,919,9883号案的实施例2所揭示，通过长链三烷基胺(Armeen™M2HT, 可得自Akzo-Nobel, Inc.)、HCl及 $Li[B(C_6F_5)_4]$ 反应而制备。

共催化剂2 双(三(五氟苯基)-铝烷)-2-十一烷基咪唑烷的混合 $C_{14-18}$ 烷基二甲基铝盐，依据美国专利第6,395,671号案的实施

例16制备。

往复剂 所用的往复剂包含二乙基锌(DEZ, SA1)、二(异丁基)锌(SA2)、二(正己基)锌(SA3)、三乙基铝(TEA, SA4)、三辛基铝(SA5)、三乙基镓(SA6)、异丁基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧烷)(SA7)、异丁基铝双(二(三甲基甲硅烷基)酰胺)(SA8)、正辛基铝二(吡啶-2-甲氧化物)(SA9)、双(正十八烷基)异丁基铝(SA10)、异丁基铝双(二(正戊基)酰胺)(SA11)、正辛基铝双(2,6-二-叔丁基苯氧化物)(SA12)、正辛基铝二(乙基(1-萘基)酰胺)(SA13)、乙基铝双(叔丁基二甲基硅氧化物)(SA14)、乙基铝二(双(三甲基甲硅烷基)酰胺)(SA15)、乙基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷酰胺)(SA16)、正辛基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷酰胺)(SA17)、正辛基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧化物)(SA18)、乙基锌(2,6-二苯基苯氧化物)(SA19), 及乙基锌(叔丁氧化物)(SA20)。

#### 实施例1-4, 比较例A\*-C\*

一般的高物料通过量的平行聚合反应条件

聚合反应使用可得自Symyx technologies, Inc.的高物料通过量的平行聚合反应反应器(PPR)进行, 且基本上依据美国专利第6,248,540、6,030,917、6,362,309、6,306,658, 及6,316,663号案而操作。乙烯共聚合反应在130°C且在200 psi(1.4 MPa)以依需要的乙烯且使用1.2当量的共催化剂1(以所用的总催化剂计)(当MMAO存在时是1.1当量)进行。一系列的聚合反应在含有48个呈6 x 8数组的个别反应器单元(其装设预先称重的玻璃管)的平行压力反应器(PPR)内进行。每一反应器单元内的操作体积是6000 $\mu$ L。每一单元控制温度及压力, 且通过个别搅拌桨提供搅拌。单体气体及骤灭气体直接以管线送入PPR单元内, 且通过自动阀控制。液体试剂以机械臂通过注射器添加至每一反应器单元, 且贮存器溶剂是混合烷。添加顺序是混合烷溶剂(4毫升)、乙烯、1-辛烯共聚单体(1毫升)、共催化剂1或共催化剂1/MMAO混合物、往复剂, 及催化剂或催化剂混合物。当共催化剂1及MMAO的混合物或二催化剂的混合物被使用时, 试剂在添加至反应器前立即在小玻璃瓶内预混合。当试剂在实验中省略时,

上述添加顺序其它被维持。聚合反应进行约1-2分钟，至预定的乙烯消耗达成为止。以CO骤灭后，反应器被冷却，且玻璃管被拆卸。管件被转移至离心/真空干燥单元，且在60°C干燥12小时。称重含有干燥聚合物的管件，且此重量与容器重量间的差产生聚合物净产量。结果包含于表1。在表1及此发明的其它处，比较化合物以星号(\*)表示。

实施例1-4证明通过本发明合成线性嵌段共聚物，其由形成极窄的MWD证实，当DEZ存在时基本上是单峰共聚物，且缺乏DEZ时是双峰宽分子量分布的产物(个别制备的聚合物的混合物)。由于催化剂(A1)已知并纳比催化剂(B1)更多的辛烯，本发明的形成共聚物的不同嵌段或链段可以分枝或密度为基础而区别。

表1

实施例	催化剂 (A1) ( $\mu\text{mol}$ )	催化剂 (B1) ( $\mu\text{mol}$ )	共催 化剂 ( $\mu\text{mol}$ )	MMAO ( $\mu\text{mol}$ )	往 复 剂 ( $\mu\text{mol}$ )	产量 (克)	Mn	Mw/ Mn	己基 <sup>1</sup>
A*	0.06	-	0.066	0.3	-	0.1363	300502	3.32	-
B*	-	0.1	0.110	0.5	-	0.1581	36957	1.22	2.5
C*	0.06	0.1	0.176	0.8	-	0.2038	45526	5.30 <sup>2</sup>	5.5
1	0.06	0.1	0.192	-	DEZ(8.0)	0.1974	28715	1.19	4.8
2	0.06	0.1	0.192	-	DEZ(80.0)	0.1468	2161	1.12	14.4
3	0.06	0.1	0.192	-	TEA(8.0)	0.208	22675	1.71	4.6
4	0.06	0.1	0.192	-	TEA(80.0)	0.1879	3338	1.54	9.4

<sup>1</sup> 每1000个碳的C<sub>6</sub>或更高链的含量

<sup>2</sup> 双峰分子量分布

发现相较于以缺乏往复剂而制得的聚合物，依据本发明制造的聚合物具有相对较窄的多分散性(Mw/Mn)，及较大的嵌段共聚物含量(三聚物、四聚物，或更大)。

表1的聚合物的进一步特性数据参考附图决定。更特别地，DSC及ATREF结果如下所述：

实施例1的聚合物的DSC曲线显示115.7°C的熔点(T<sub>m</sub>)，且具有158.1J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线于34.5°C显示最高峰，且具有52.9%的峰面积。DSC T<sub>m</sub>与T<sub>crystaf</sub>间的差是81.2°C。

实施例2的聚合物的DSC曲线显示具109.7°C熔点(T<sub>m</sub>)的峰，

且具214.0 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线于46.2°C显示最高峰，且具有57.0%的峰面积。DSC T<sub>m</sub>与T<sub>crystaf</sub>间的差是63.5°C。

实施例3的聚合物的DSC曲线显示具120.7°C熔点(T<sub>m</sub>)的峰，且具160.1 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线于66.1°C显示最高峰，且具有71.8%的峰面积。DSC T<sub>m</sub>与T<sub>crystaf</sub>间的差是54.6°C。

实施例4的聚合物的DSC曲线显示具104.5°C熔点(T<sub>m</sub>)的峰，且具170.7 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线于30°C显示最高峰，且具有18.2%的峰面积。DSC T<sub>m</sub>与T<sub>crystaf</sub>间的差是74.5°C。

比较例A的DSC曲线显示90.0°C的熔点(T<sub>m</sub>)，且具86.7 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线于48.5°C显示最高峰，且具有29.4%的峰面积。这些数值皆与低密度的树脂一致。DSC T<sub>m</sub>与T<sub>crystaf</sub>间的差是41.8°C。

比较例B\*的DSC曲线显示129.8°C的熔点(T<sub>m</sub>)，且具237.0 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线于82.4°C显示最高峰，且具有83.7%的峰面积。这些数值皆与高密度的树脂一致。DSC T<sub>m</sub>与T<sub>crystaf</sub>间的差是47.4°C。

比较例C\*的DSC曲线显示125.3°C的熔点(T<sub>m</sub>)，且具143.0 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线于81.8°C显示最高峰，且具有34.7%的峰面积，且在52.4°C具有较低结晶峰。此二峰间的间隔是与高结晶及低结晶聚合物的存在一致。DSC T<sub>m</sub>与T<sub>crystaf</sub>间的差是43.5°C。

实施例5-19，比较例D\*-F\*，连续溶液聚合反应，催化剂A1/B2+DEZ

连续溶液聚合反应在装设内部搅拌器的计算机控制的高压釜反应器进行。纯化的混合烷溶液(Isopar™ E，可得自ExxonMobil Chemical Company)、2.70磅/小时(1.22千克/小时)的乙烯、1-辛烯及氢(若使用)供应至装设用于温度控制的套管及内部热偶的3.8升反应器。反应器的溶剂供料通过质流控制器测量。

变速隔膜泵控制至反应器的溶剂流速及压力。在泵排放时，侧流被取得以提供用于催化剂及共催化剂1注射管线及反应器搅拌器的冲洗流。这些流动通过Micro-Motion质流量计测量，且通过控制阀或通过手工调整针阀而测量。剩余溶剂与1-辛烯、乙烯，及氢(若被使用)混合，且供应至反应器。在需要使用质流控制器将氢输送至反应器。在进入反应器前，溶剂/单体溶液的温度通过使用热交换器控制。此液流进入反应器底部。催化剂组份溶液使用泵及质流量计计量，且与催化剂冲洗溶剂混合并引入反应器底部。反应器于500 psig(3.45 MPa)以全液体操作，并剧烈搅拌。产品通过反应器顶部的出口管线移除。反应器的所有出口管线以水蒸气示踪且被隔绝。聚合反应通过与任何稳定剂或其它添加剂一起添加少量的水至出口管线且使混合物通过静式混合器而停止。然后，产物流在脱挥发前通过热交换器而加热。聚合物产物通过使用脱挥发挤塑器及水冷式粒化器挤塑而回收。方法细节及结果包含于表2。选择的聚合物性质在表3提供。

表2 制备示例聚合物的详细方法

实施例	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> kg/hr	溶剂 kg/hr	H <sub>2</sub> sccm <sup>1</sup>	T °C	催化剂 A1 <sup>2</sup> ppm	催化剂 流速 kg/hr	催化剂 A1 流速 kg/hr	B2 <sup>3</sup> ppm	B2 流速 kg/hr	DEZ 浓度 %	DEZ 流速 kg/hr	共催化剂 浓度 ppm	共催化剂 流速 kg/hr	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]/ [DEZ] <sup>4</sup>	聚合速率 <sup>5</sup> kg/hr	转化率 <sup>5</sup> %	固体 %	效率 <sup>7</sup>
D*	1.63	12.7	29.90	120	142.2	0.14	-	-	-	0.19	0.32	820	0.17	536	1.81	88.8	11.2	95.2
E*	"	9.5	5.00	"	"	"	109	0.10	0.10	0.19	"	1743	0.40	485	1.47	89.9	11.3	126.8
F*	"	11.3	251.6	"	71.7	0.06	30.8	0.06	0.06	"	"	"	0.11	"	1.55	88.5	10.3	257.7
5	"	"	"	"	"	0.14	30.8	0.13	0.13	0.17	0.43	"	0.26	419	1.64	89.6	11.1	118.3
6	"	"	4.92	"	"	0.10	30.4	0.08	0.08	0.17	0.32	"	0.18	570	1.65	89.3	11.1	172.7
7	"	"	21.70	"	"	0.07	30.8	0.06	0.06	0.17	0.25	"	0.13	718	1.60	89.2	10.6	244.1
8	"	"	36.90	"	"	0.06	"	"	"	"	0.10	"	0.12	1778	1.62	90.0	10.8	261.1
9	"	"	78.43	"	"	"	"	"	"	"	0.04	"	"	4596	1.63	90.2	10.8	267.9
10	"	"	0.00	123	71.1	0.12	30.3	0.14	0.14	0.34	0.19	1743	0.08	415	1.67	90.31	11.1	131.1
11	"	"	"	120	71.1	0.16	"	0.17	0.17	0.80	0.15	1743	0.10	249	1.68	89.56	11.1	100.6
12	"	"	"	121	71.1	0.15	"	0.07	0.07	"	0.09	1743	0.07	396	1.70	90.02	11.3	137.0
13	"	"	"	122	71.1	0.12	"	0.06	0.06	"	0.05	1743	0.05	653	1.69	89.64	11.2	161.9
14	"	"	"	120	71.1	0.05	"	0.29	0.29	"	0.10	1743	0.10	395	1.41	89.42	9.3	114.1
15	2.45	"	"	"	71.1	0.14	"	0.17	0.17	"	0.14	1743	0.09	282	1.80	89.33	11.3	121.3
16	"	"	"	122	71.1	0.10	"	0.13	0.13	"	0.07	1743	0.07	485	1.78	90.11	11.2	159.7
17	"	"	"	121	71.1	0.10	"	0.14	0.14	"	0.08	1743	"	506	1.75	89.08	11.0	155.6
18	0.69	"	"	121	71.1	"	"	0.22	0.22	"	0.11	1743	0.10	331	1.25	89.93	8.8	90.2
19	0.32	"	"	122	71.1	0.06	"	"	"	"	0.09	1743	0.08	367	1.16	90.74	8.4	106.0

\* 比较例, 非本发明实施例

1. 标准 cm<sup>3</sup>/min
2. [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基](2-异丙基苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]钨二甲苯基
3. 双(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-酰氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺基)锆二甲苯基
4. 在反应器中的摩尔比
5. 聚合物生产率
6. 在反应器中的乙烯百分转化率
7. 效率, kg 聚合物/g M, 其中 g M=g Hf+g Zr

表3 示例聚合物的性质

实施 例	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	I <sub>2</sub>	I <sub>10</sub>	I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	熔化热 (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>CRYSTAF</sub> (°C)	T <sub>m</sub> - T <sub>CRYSTAF</sub> (°C)	CRYSTAF 峰面积 (%)
D*	0.8627	1.5	10.0	6.5	110,000	55,800	2.0	32	37	45	30	7	99
E*	0.9378	7.0	39.0	5.6	65,000	33,300	2.0	183	124	113	79	45	95
F*	0.8895	0.9	12.5	13.4	137,300	9,980	13.8	90	125	111	78	47	20
5	0.8786	1.5	9.8	6.7	104,600	53,200	2.0	55	120	101	48	72	60
6	0.8785	1.1	7.5	6.5	109,600	53,300	2.1	55	115	94	44	71	63
7	0.8825	1.0	7.2	7.1	118,500	53,100	2.2	69	121	103	49	72	29
8	0.8828	0.9	6.8	7.7	129,000	40,100	3.2	68	124	106	80	43	13
9	0.8836	1.1	9.7	9.1	129,600	28,700	4.5	74	125	109	81	44	16
10	0.8784	1.2	7.5	6.5	113,100	58,200	1.9	54	116	92	41	75	52
11	0.8818	9.1	59.2	6.5	66,200	36,500	1.8	63	114	93	40	74	25
12	0.8700	2.1	13.2	6.4	101,500	55,100	1.8	40	113	80	30	83	91
13	0.8718	0.7	4.4	6.5	132,100	63,600	2.1	42	114	80	30	81	8
14	0.9116	2.6	15.6	6.0	81,900	43,600	1.9	123	121	106	73	48	92
15	0.8719	6.0	41.6	6.9	79,900	40,100	2.0	33	114	91	32	82	10
16	0.8758	0.5	3.4	7.1	148,500	74,900	2.0	43	117	96	48	69	65
17	0.8757	1.7	11.3	6.8	107,500	54,000	2.0	43	116	96	43	73	57
18	0.9192	4.1	24.9	6.1	72,000	37,900	1.9	136	120	106	70	50	94
19	0.9344	3.4	20.3	6.0	76,800	39,400	1.9	169	125	112	80	45	88

形成的聚合物如先前实施例般以DSC及ATREF测试。结果如下：

实施例5的聚合物的DSC曲线显示具有119.6℃熔点( $T_m$ )的峰，且具有60.0 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线于47.6℃显示最高峰，且具有59.5%的峰面积。DSC  $T_m$ 与 $T_{crystaf}$ 间的差是72.0℃。

实施例6的聚合物的DSC曲线显示具有115.2℃熔点( $T_m$ )的峰，且具有60.4 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线于44.2℃显示最高峰，且具有62.7%的峰面积。DSC  $T_m$ 与 $T_{crystaf}$ 间的差是71.0℃。

实施例7的聚合物的DSC曲线显示具有121.3℃熔点( $T_m$ )的峰，且具有69.1 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线于49.2℃显示最高峰，且具有29.4%的峰面积。DSC  $T_m$ 与 $T_{crystaf}$ 间的差是72.1℃。

实施例8的聚合物的DSC曲线显示具有123.5℃熔点( $T_m$ )的峰，且具有67.9 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线于80.1℃显示最高峰，且具有12.7%的峰面积。DSC  $T_m$ 与 $T_{crystaf}$ 间的差是43.4℃。

实施例9的聚合物的DSC曲线显示具有124.6℃熔点( $T_m$ )的峰，且具有73.5 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线于80.8℃显示最高峰，且具有16.0%的峰面积。DSC  $T_m$ 与 $T_{crystaf}$ 间的差是43.8℃。

实施例10的聚合物的DSC曲线显示具有115.6℃熔点( $T_m$ )的峰，且具有60.7 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线于40.9℃显示最高峰，且具有52.4%的峰面积。DSC  $T_m$ 与 $T_{crystaf}$ 间的差是74.7℃。

实施例11的聚合物的DSC曲线显示具有113.6℃熔点( $T_m$ )的峰，且具有70.4 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线于39.6℃显示最高峰，且具有25.2%的峰面积。DSC  $T_m$ 与 $T_{crystaf}$ 间的差是74.1℃。

实施例12的聚合物的DSC曲线显示具有113.2℃熔点( $T_m$ )的

峰，且具有48.9 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线显示无等于或高于30°C的峰。(用于进一步计算目的的Tcrystaf因此设定为30°C)。DSC Tm与Tcrystaf间的差是83.2°C。

实施例13的聚合物的DSC曲线显示具有114.4°C熔点(Tm)的峰，且具有49.4 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线于33.8°C显示最高峰，且具有7.7%的峰面积。DSC Tm与Tcrystaf间的差是84.4°C。

实施例14的聚合物的DSC曲线显示具有120.8°C熔点(Tm)的峰，且具有127.9 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线于72.9°C显示最高峰，且具有92.2%的峰面积。DSC Tm与Tcrystaf间的差是47.9°C。

实施例15的聚合物的DSC曲线显示具有114.3°C熔点(Tm)的峰，且具有36.2 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线于32.3°C显示最高峰，且具有9.8%的峰面积。DSC Tm与Tcrystaf间的差是82.0°C。

实施例16的聚合物的DSC曲线显示具有116.6°C熔点(Tm)的峰，且具有44.9 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线于48.0°C显示最高峰，且具有65.0%的峰面积。DSC Tm与Tcrystaf间的差是68.6°C。

实施例17的聚合物的DSC曲线显示具有116.0°C熔点(Tm)的峰，且具有47.0 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线于43.1°C显示最高峰，且具有56.8%的峰面积。DSC Tm与Tcrystaf间的差是72.9°C。

实施例18的聚合物的DSC曲线显示具有120.5°C熔点(Tm)的峰，且具有141.8 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线于70.0°C显示最高峰，且具有94.0%的峰面积。DSC Tm与Tcrystaf间的差是50.5°C。

实施例19的聚合物的DSC曲线显示具有124.8°C熔点(Tm)的峰，且具有174.8 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线于79.9°C显示最高峰，且具有87.9%的峰面积。DSC Tm与Tcrystaf间的差是45.0°C。

比较例D\*的聚合物的DSC曲线显示具有37.3°C熔点( $T_m$ )的峰, 且具有31.6 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线显示无等于或高于30°C的峰。这些数值皆与低密度的树脂一致。DSC  $T_m$ 与 $T_{crystaf}$ 间的差是7.3°C。

比较例E\*的聚合物的DSC曲线显示具有124.0°C熔点( $T_m$ )的峰, 且具有179.3 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线于79.3°C显示最高峰, 且具有94.6%峰面积。这些数值皆与高密度的树脂一致。DSC  $T_m$ 与 $T_{crystaf}$ 间的差是44.6°C。

比较例F\*的聚合物的DSC曲线显示124.8°C的熔点( $T_m$ ), 且具有90.4 J/g的熔化热。相对应的CRYSTAF曲线于77.6°C显示最高峰, 且具有19.5%的峰面积。此二峰间的间隔与高结晶及低结晶聚合物的存在一致。DSC  $T_m$ 与 $T_{crystaf}$ 间的差是47.2°C。

#### 物理性质测试

聚合物样品被评估例如耐高温性质(以TMA温度测试证实)、丸粒粘着强度、高温回复性、高温压缩变定及储能模量比例( $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$ )的物理性质。数种可购得的聚合物被包含于此测试: 比较例G\*是基本上线性的乙烯/1-辛烯共聚物(AFFINITY®, 可得自陶氏化学公司), 比较例H\*是弹性体的基本上线性的乙烯/1-辛烯共聚物(AFFINITY®EG8100, 可得自陶氏化学公司), 比较例I\*是基本上线性的乙烯/1-辛烯共聚物(AFFINITY®PL1840, 可得自陶氏化学公司), 比较例J\*是氢化的苯乙烯/丁二烯/苯乙烯的三嵌段共聚物(KRATON™G1652, 可得自KRATON Polymers), 比较例K\*是热塑性硫化物(TPV, 含有分散于其内的聚烯烃掺合物的交联弹性体)。结果呈现于表4。

表4 高温机械性质

实施例	TMA-1mm 透入(°C)	丸粒粘着强度 磅/英尺 <sup>2</sup> (kPa)	G'(25°C)/ G'(100°C)	300 % 应 变回复 (80°C)(%)	压缩变定 (70°C)(%)
D*	51	-	9	失败	-
E*	130	-	18	-	-
F*	70	141(6.8)	9	失败	100
5	104	0(0)	6	81	49
6	110	-	5	-	52
7	113	-	4	84	43
8	111	-	4	失败	41
9	97	-	4	-	66
10	108	-	5	81	55
11	100	-	8	-	68
12	88	-	8	-	79
13	95	-	6	84	71
14	125	-	7	-	-
15	96	-	5	-	58
16	113	-	4	-	42
17	108	0(0)	4	82	47
18	125	-	10	-	-
19	133	-	9	-	-
G*	75	463(22.2)	89	失败	100
H*	70	213(10.2)	29	失败	100
I*	111	-	11	-	-
J*	107	-	5	失败	100
K*	152	-	3	-	40

在表4中，比较例F\*(其是自使用催化剂A1及B1的同时聚合反应形成的二聚合物的物理掺合物)具有约70°C的1mm透入温度，而实施例5-9具有100°C或更高的1mm透入温度。此外，实施例10-19皆具有大于85°C的1mm透入温度，且大部分具有大于90°C或甚至大于100°C的1mm TMA温度。此表明相较于物理掺合物，新颖聚合物具有在较高温度时的较好尺寸稳定性。比较例J\*(商用SEBS)具有约107°C的良好1mm TMA温度，但其具有约

100%的极差(高温70°C)压缩变定,且在高温(80°C)的300%应变回复也无法回复(样品破坏)。因此,此例示的聚合物具有甚至在某些可购得的高性能热塑性弹性体中也不可获得的独特的性质组合。

相似地,表4对于本发明聚合物显示6或更少的低(良好)的储能模量比例, $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$ ,而物理掺合物(比较例F\*)具有9的储能模量比例,相似密度的无规乙烯/辛烯共聚物(比较例G\*)具有大于(89)数值等级的储能模量比例。所需地,聚合物的储能模量比例应尽可能接近1。这些聚合物相对较不受温度影响,且由这些聚合物制得的制造制品可在广温度范围有用地使用。此低储能模量比例及与温度无关的特征在弹性体应用中特别有用,例如,在压敏性粘着制剂中。

表4的数据也证明本发明聚合物拥有改良的丸粒粘着强度。特别地,实施例5具有0 MPa的丸粒粘着强度,意指与显示相当大粘着的比较例F\*及G\*相比,其在测试条件下自由流动。粘着强度是重要的,因为具有大粘着强度的聚合物的大量运送可造成产品在贮存或运送时结块或粘结在一起,造成差的处理性质。

本发明聚合物的高温(70°C)压缩变定一般良好,意指一般小于约80%,优选小于约70%,且特别是小于约60%。相反地,比较例F\*、G\*、H\*及J\*皆具有100%的70°C压缩变定(最大可能值,表示无回复)。良好的高温压缩变定(低数值)对于例如垫片、窗框、O-型环等的应用特别需要。

表5 环境温度的机械性质

实施 例	挠曲 模量 (MPa)	拉伸模量 (MPa)	拉伸强度 (MPa) <sup>1</sup>	断裂伸长 (%)	断裂伸长 <sup>1</sup> (%)	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长 (%)	磨损： 体积损失 (mm <sup>3</sup> )	拉伸切口 撕裂强度 (mJ)	100%应变 回复 21°C (%)	300%应变 回复 21°C (%)	在150%应变 力 下的回缩应 力 (kPa)	压缩变形 21°C (%)	在50%应变下 的应力松弛 <sup>2</sup>
D*	12	5	-	-	-	10	1074	-	-	91	83	760	-	-
E*	895	589	-	-	-	31	1029	-	-	-	-	-	-	-
F*	57	46	-	-	-	12	824	93	339	78	65	400	42	-
5	30	24	14	951	-	16	1116	48	-	87	74	790	14	33
6	33	29	-	-	-	14	938	-	-	-	75	861	13	-
7	44	37	15	846	-	14	854	39	-	82	73	810	20	-
8	41	35	13	785	-	14	810	45	461	82	74	760	22	-
9	43	38	-	-	-	12	823	-	-	-	-	-	25	-
10	23	23	-	-	-	14	902	-	-	86	75	860	12	-
11	30	26	-	-	-	16	1090	-	976	89	66	510	14	30
12	20	17	12	961	-	13	931	-	1247	91	75	700	17	-
13	16	14	-	-	-	13	814	-	691	91	-	-	21	-
14	212	160	-	-	-	29	857	-	-	-	-	-	-	-
15	18	14	12	1127	-	10	1573	-	2074	89	83	770	14	-
16	23	20	-	-	-	12	968	-	-	88	83	1040	13	-
17	20	18	-	-	-	13	1252	-	1274	13	83	920	4	-
18	323	239	-	-	-	30	808	-	-	-	-	-	-	-
19	706	483	-	-	-	36	871	-	-	-	-	-	-	-
G*	15	15	-	-	-	17	1000	-	746	86	53	110	27	50
H*	16	15	-	-	-	15	829	-	569	87	60	380	23	-
I*	210	147	-	-	-	29	697	-	-	-	-	-	-	-
J*	-	-	-	-	-	32	609	-	-	93	96	1900	25	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-

1. 在51cm/min下试验
2. 在38°C下测试12小时

表5显示新颖聚合物与各种比较聚合物在环境温度时的机械性质结果。可看出本发明聚合物在依据ISO 4649测试时具有良好耐磨性，一般显示小于约90 mm<sup>3</sup>，优选小于约80mm<sup>3</sup>，且特别是小于约50mm<sup>3</sup>的体积损失。在此测试中，较高数值表示较高体积损失，且因而是较低耐磨性。

本发明聚合物的通过拉伸切口撕裂强度测量的撕裂强度一般是1000mJ或更高，如表5所示。本发明聚合物的撕裂强度可高达3000mJ，或甚至高达5000mJ。比较聚合物一般具有不高于750mJ的撕裂强度。

表5也显示本发明聚合物具有比某些比较样品更好的于150%应变时的回缩应力(由更高的回缩应力值证明)。比较例F\*、G\*及H\*具有400 kPa或更少的于150%应变时的回缩应力值，而本发明聚合物具有500 kPa(实施例11)至高达约1100 kPa(实施例17)的于150%应变时的回缩应力值。具有高于150%回缩应力值的聚合物在弹性应用中相当有用，例如，弹性纤维及织物，特别是非织造织物。其它应用包含尿片、卫生用品及医疗用衣物的束腰带应用，例如，垂悬带及弹性带。

表5也显示，例如，与比较例G\*相比较，本发明聚合物的应力松弛(于50%应变)也被改良(更少)。较低的应力松弛意指在体温下需要长时间维持弹性时聚合物在例如尿片及其它衣物的应用中较好地维持其弹力。

### 光学测试

表6 聚合物光学性质

实施例	内部浊度(%)	清晰度(%)	45°光泽(%)
F*	84	22	49
G*	5	73	56
5	13	72	60
6	33	69	53
7	28	57	59
8	20	65	62

9	61	38	49
10	15	73	67
11	13	69	67
12	8	75	72
13	7	74	69
14	59	15	62
15	11	74	66
16	39	70	65
17	29	73	66
18	61	22	60
19	74	11	52
G*	5	73	56
H*	12	76	59
I*	20	75	59

表6中报导的光学性质是以基本上缺乏取向的压模成型膜为基础。聚合物的光学性质由于自聚合反应中使用的链往复剂量变化而造成的结晶尺寸变化而可在广范围内变化。

#### 多嵌段共聚物的萃取

实施例5、7及比较例E\*的聚合物的萃取研究被进行。在实验中，聚合物样品被称重于多孔玻璃萃取套管内，且装配于Kumagawa型萃取器内。具有样品的萃取器以氮气吹扫，且500毫升圆底烧瓶被注以350毫升的二乙基醚。然后，烧瓶装配至萃取器。在搅拌时加热醚。在醚开始冷凝于套管内时记录时间，且萃取在氮气下进行24小时。此时，停止加热，且使溶液冷却。留在萃取器内的任何醚回到烧瓶。烧瓶内的醚在环境温度时于真空下蒸发，且形成的固体以氮气吹干。任何残质使用己烷连续清洗而转移至经称重的瓶内。然后，混合的己烷清洗物以另外的氮气吹扫而蒸发，且残质在40℃的真空下干燥隔夜。萃取器内的任何剩余醚以氮气吹干。

然后，注以350毫升己烷的第二个干净圆底烧瓶与萃取器连接。己烷被加热至回流并搅拌，且在己烷第一次被注意到冷凝至套管内后回流维持24小时。然后，停止加热，并使烧瓶冷却。

萃取器内剩余的任何己烷转移回到烧瓶。己烷通过在环境温度时于真空下蒸发而移除，且烧瓶内剩余的任何残质使用连续的己烷清洗而转移至经称重的瓶内。烧瓶内的己烷通过氮气吹扫而蒸发，且残质在40℃时真空干燥隔夜。

萃取后留于套管内的聚合物样品自套管转移至经称重的瓶内，且在40℃真空干燥隔夜。结果包含于表7。

表7

样品	重量 (克)	醚可溶 物 (克)	醚可溶 物 (%)	C <sub>8</sub> 摩尔% <sup>1</sup>	己烷可 溶 物 (克)	己烷可 溶 物 (%)	C <sub>8</sub> 摩尔 % <sup>1</sup>	残余 C <sub>8</sub> 摩尔% <sup>1</sup>
比较例F*	1.097	0.063	5.69	12.2	0.245	22.35	13.6	6.5
实施例5	1.006	0.041	4.08	-	0.040	3.98	14.2	11.6
实施例7	1.092	0.017	1.59	13.3	0.012	1.10	11.7	9.9

<sup>1</sup> 通过<sup>13</sup>C NMR决定

### 另外的聚合物实施例19 A-F，连续溶液聚合反应，催化剂A1/B2+DEZ

连续溶液聚合反应在计算机控制的充份混合反应器内进行。纯化的混合烷溶剂(Isopar™E，可得自ExxonMobil Chemical Company)、乙烯、1-辛烯，及氢(若被使用)被混合且供应至27加仑的反应器。反应器的供料通过质流控制器测量。进入反应器前，供料流的温度通过使用以乙二醇冷却的热交换器控制。催化剂组份溶液使用泵及质流计计量。反应器在约550 psig压力以全液体进行。离开反应器时，水及添加剂注射至聚合物溶液内。水使催化剂水解，并终结聚合反应。然后，后反应器溶液在二阶段脱挥发的制备中加热。溶剂及未反应的单体在脱挥发处理期间移除。聚合物熔体被泵取至用于水下丸粒切割的模具。

处理细节及结果包含于8表。选定的聚合物性质在表9及9A表中提供。

表8 聚合条件

实施例	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> lb/hr	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> lb/hr	溶剂 lb/hr	H <sub>2</sub> scm <sup>1</sup>	T °C	催化剂		催化剂A1		催化剂B2		DEZ		共催化 剂1		共催化 剂2		聚合物 中的Zn <sup>1</sup> ppm	聚合 速率 <sup>5</sup> lb/hr	聚合 转化率 <sup>6</sup> wt%	聚合物 效率 <sup>7</sup> wt%
						AI <sup>2</sup> 浓度 ppm	流速 lb/hr	B2 <sup>3</sup> 浓度 ppm	流速 lb/hr	DEZ 浓度 wt%	流速 lb/hr	浓度 ppm	流速 lb/hr	浓度 ppm	流速 lb/hr						
19a	55.29	32.03	323.03	101	120	600	0.25	200	0.42	3.0	0.70	4500	0.65	0.33	248	83.94	88.0	17.28	297		
19b	53.95	28.96	325.3	577	120	600	0.25	200	0.55	3.0	0.24	4500	0.63	0.11	90	80.72	88.1	17.2	295		
19c	55.53	30.97	324.37	550	120	600	0.216	200	0.609	3.0	0.69	4500	0.61	0.33	246	84.13	88.9	17.16	293		
19d	54.83	30.58	326.33	60	120	600	0.22	200	0.63	3.0	1.39	4500	0.66	0.66	491	82.56	88.1	17.07	280		
19e	54.95	31.73	326.75	251	120	600	0.21	200	0.61	3.0	1.04	4500	0.64	0.49	368	84.11	88.4	17.43	288		
19f	50.43	34.80	330.33	124	120	600	0.20	200	0.60	3.0	0.74	4500	0.52	0.35	257	85.31	87.5	17.09	319		
19g	50.25	33.08	325.61	188	120	600	0.19	200	0.59	3.0	0.54	4500	0.51	0.16	194	83.72	87.5	17.34	333		
19h	50.15	34.87	318.17	58	120	600	0.21	200	0.66	3.0	0.70	4500	0.52	0.70	259	83.21	88.0	17.46	312		
19i	55.02	34.02	323.59	53	120	600	0.44	200	0.74	3.0	1.72	4500	0.70	1.65	600	86.63	88.0	17.6	275		
19k	7.46	9.04	50.6	47	120	150	0.22	76.7	0.36	0.5	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

1. 标准 cm<sup>3</sup>/min2. [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(2-异丙基苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]钨二甲基

3. 双(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-酰氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺基)铅二甲苯

4. 通过质量平衡计算的在最终产物中的 ppm

5. 聚合物生产率

6. 在反应器中的乙烯重量百分转化率

7. 效率, kg 聚合物/g M, 其中 g M=g Hf+g Z

表9 聚合物物理性质

聚合物实例编号	密度 (g/cc)	I2	I10	I10/I2	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	熔化热 (J/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	TCRYSTAF (°C)	Tm-TCRYSTAF (°C)	CRYSTAF 峰面积 (wt%)
19g	0.8649	0.9	6.4	7.1	135000	64800	2.1	26	120	92	30	90	90
19h	0.8654	1.0	7.0	7.1	131600	66900	2.0	26	118	88	-	-	-

表9A 示例聚合物的平均嵌段指数<sup>1</sup>

实施例	Zn/C <sub>2</sub> <sup>2</sup>	平均BI
聚合物 F	0	0
聚合物 8	0.56	0.59
聚合物 19a	1.3	0.62
聚合物 5	2.4	0.52
聚合物 19b	0.56	0.54
聚合物 19h	3.15	0.59

1. 关于各种聚合物的嵌段指数计算的其他信息，其在美国专利申请No. \_\_\_\_\_ (知道时补入) 中公开，发明名称“Ethylene/ $\alpha$ -Olefin Block Interpolymers”，2006年3月15日申请，以 Colin L. P. Shan、Lonnie Hazlitt 等人的名，且转让给陶氏环球技术公司 (Dow Global Technologies Inc.)，其揭示内容在此被全部并入以供参考。

2.  $Zn/C_2 * 1000 = (Zn \text{ 供料速率} * Zn \text{ 浓度} / 1000000 / Zn \text{ 的} Mw) / (总 \text{ 乙烯供料速率} * (1 - \text{一级分乙烯转化率速率}) / 乙 \text{ 烯的} Mw) * 1000$ 。  
 请注意，“Zn/C<sub>2</sub> \* 1000”中的“Zn”是指在聚合方法中使用的二乙基锌 (“DEZ”) 中的锌的量，和“C<sub>2</sub>”是指聚合方法中使用的乙烯的量。

### 聚合物实施例20-25及比较例A\*\* - E\*\*

具有不同程度的软链段对硬链段重量比例的各种多嵌段共聚物与相似的软对硬链段比例的茂金属聚合物及齐格勒纳塔制造的聚合物的物理掺合物相比较以显示主链的嵌段结构如何与具相同链段类型的物理掺合物不同地实施。各种物理性质(包含压缩变定、耐磨性)可被改良。维持低肖氏硬度值在形成垫片及闭合件中特别有用。添加羧酸共聚物及/或酰胺滑爽剂促进某些这些性能性质。

表10

聚合物实施例	熔体指数, 克/10分钟	整体密度, 克/厘米 <sup>3</sup>	软链段/硬 链段的比例	聚合物中 的锌 ppm
20	1	0.877	70/30	250
21	1	0.877	70/30	188
22	1	0.877	70/30	88
23	5	0.877	70/30	500
24	1	0.866	85/15	250
25	1	0.893	50/50	> 500
A**	39.2	14.2	70/30	20.9
B**	71.8	17.7	50/50	34.7
C**	13.4	18.2	NA	21.4
D**	11.0	11.7	NA	23.0
E**	51.0	31.2	NA	44.9

NA = 不可应用

\*\* = 比较例

A = ENGAGE®\* 8842 (1熔体指数, 0.857克/厘米<sup>3</sup>, 约8.3的I10/I2, 茂金属)/DOWLEX®\* 2042 (7.7熔体指数, 0.93克/厘米<sup>3</sup>, 齐格勒纳塔)

B = ENGAGE®\*/DOWLEX®\* 2042掺合物

C = AFFINITY®\* 8100 (1熔体指数, 0.87克/厘米<sup>3</sup>, 约2的Mw/Mn, 茂金属)

D = AFFINITY®\* 8200 (5熔体指数, 0.87克/厘米<sup>3</sup>, 茂金属)

E = AFFINITY®\* PF 1140 (1.6熔体指数, 0.8965克/厘米<sup>3</sup>, 茂金属)

\*陶氏化学公司的商标

所有聚合物是乙烯/1-辛烯共聚物

表 11

实施例	挠曲模量 (Mpa)	拉伸弹性体 (Mpa)	裤形撕裂 (N/mm)	压缩安定 (23°C 72 小时)	压缩安定 (70°C 24 小时)	硬度肖氏A 15秒	硬度肖氏D 15秒	磨耗 DIN (mm <sup>3</sup> )	密度 (g/cc)
20	24.3	19.3	28.0	14.4	39.1	77.3	22.7	51.2	0.8785
21	24.6	19.4	28.3	14.0	35.6	76.4	22.8	48.3	0.8786
22	21.2	18.5	24.3	17.6	44.4	74.9	21.8	54.1	0.8775
23	18.7	12.1	27.4	16.9	51.3	72.7	19.2	98.5	0.8768
24	8.4	14.8	19.1	18.5	59.1	56.5	12.7	151.0	0.8653
25	57.8	24.0	40.4	15.0	33.7	89.5	32.5	31.3	0.8915
A**	39.2	14.2	20.9	32.8	76.6	72.9	21.3	213.8	0.879
B**	71.8	17.7	34.7	26.9	60.1	89.0	32.3	102.6	0.8919
C**	13.4	18.2	21.4	39.2	98.1	73.1	21.1	107.5	0.873
D**	11.0	11.7	23.0	39.2	88.9	70.7	18.9	208.8	0.8719
E**	51.0	31.2	44.9	30.4	78.8	91.6	37.8	18.8	0.8955

### 聚合物掺合物组合物的实施例

包含实施例26-28的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体及至少一种其它聚合物的聚合物掺合物被制备，评估及测试性质。实施例26-28的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体依据相似于本文所述的程序制造。这些乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的熔体指数及整体密度如下所提供：

实施例编号	整体密度	I <sub>2</sub>
聚合物实施例26	0.877	1
聚合物实施例27	0.878	5
聚合物实施例28	0.878	15

下列方法被用以决定掺合物的性质：

100%模量 MPa	在100%拉伸时的模量，500mm/分钟的十字头速率，依据ISO 37 1型(1994)以兆帕斯卡测量。
UST, MPa	最终拉伸强度，500 mm/分钟的十字头速率，依据ISO 37 1型(1994)以兆帕斯卡测量。
最终拉伸， %	最终拉伸百分数，500 mm/分钟的十字头速率，依据ISO 37 1型(1994)。
撕裂强度 kN/m	撕裂强度，500 mm/分钟的十字头速率，依据ISO 34方法B(1994)以kN/m测量。
硬度	肖氏A计示硬度，以15秒及于室温(23°C)依据ISO 868 (1985)测量。
压缩变定， %	压缩变定，于125°C，70小时，依据ISO 815 A型，合股样品(1991)以百分数测量。
油膨胀，重量%	油膨胀，于125°C，70小时，使用IRM903油，依据ISO 1817 (1999)以重量百分数测量。
凝胶含量， %	凝胶含量百分数，或交联EPDM，通过于23°C时使~1克的切割( $\leq 1$ mm)丸粒浸渍于~100克环己烷内48小时，且称重干燥残质，然后，减去可溶于环己烷内的组份(橡胶除外，例如，增剂油、抗氧化剂、光稳定剂等)的重量。
剪切粘度	表观粘度是在230°C以15 x 1 mm的毛细管模具依据ASTM D-3835 (1996)于500秒 <sup>-1</sup> 的表观剪切速率测量。

表12及表13提供用于掺合物的各种成份，及掺合物的性质。

表12: 例示聚合物掺合物的聚合物性质

掺合物	压缩安定 22小时-23 C(73F)	压缩安定 22小时 - 70C (158F)	COF (在 金属上) -动态	COF (在金属 上)-静态	密度- 40 小时, 于 B-3833	硬 度 (肖氏 A)	平均拉伸 % (%)
比较树脂							
EVA	25.8	ND	0.63	0.96	0.9312	80.2	619
Septon® 8006	8.2	29.3%	ND	ND	ND	ND	ND
Kraton G 1562	12.7	98.4%	ND	ND	ND	ND	ND
Nexprene® 9055	17.6	26.4%	ND	ND	ND	ND	ND
Engage® 8770	23.9	ND	ND	ND	0.8850	86.0	ND
Engage® 8100	20.1	84.7%	ND	ND	0.8790	62.0	ND
Afinity® SM 1300	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
含有乙烯/α-烯烃共聚体的聚合物掺合物	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
83.33%聚合物实施例 28 / 14.67%聚合物 实施例 26 / 2.00% Kemamide E Ultra	30.5	59.8%	2.00	2.00	0.8786	76.8	1280
27.93%聚合物实施例 26 / 70.70% LLDPE 2517 / 2.00% Kemamide E Ultra	43.4	ND	0.29	0.46	0.9057	85.2	900
98.00% 聚合物 实施例 28 / 2.00% Kemamide E Ultra	28.2	64.2%	2.00	2.00	0.8766	76.6	249
89.00% 聚合物 实施例 28 / 09.00% Elvax® 650Q / 2.00% Kemamide E Ultra	29.4	63.9%	2.00	2.00	0.8829	69.2	1126

掺合物	压缩变化 22小时-23C(73F)	压缩变化 22小时- 70C(158F)	COF(在 金属上) -动态	COF(在金属 上)-静态	密度-40 小时,于 B-3833	硬 度 (肖氏A)	平均拉伸 % (%)
89.00%聚合物实施例 28 / 09.00% Elvax® 750 / 2.00% Kemamide E Ultra	28.6	61.0%	2.00	2.00	0.8827	72.6	1087
83.30%聚合物实施例 28 / 14.70% Versify ™ DE 3300.01 / 2.00% Kemamide E Ultra	28.5	67.3%	2.00	2.00	0.8768	75.4	ND
68.60%聚合物实施例 28 / 29.40% Versify ™ DE 3300.01 / 2.00% Kemamide E Ultra	36.6	72.9%	2.00	2.00	0.8755	71.8	996
83.30%聚合物实施例 28 / 14.70% Versify ™ DE 3300.01 / 2.00% Kemamide E Ultra	28.4	63.4%	1.87	2.00	0.8798	76.2	495
68.60%聚合物实施例 28 / 29.40% Versify ™ DE 3300.01 / 2.00% Kemamide E Ultra	30.5	65.4%	1.59	1.85	0.8817	83.2	366
29.40%聚合物实施例 28 / 68.60% LDPE 722 / 2.00% Kemamide E Ultra	39.6	72.6%	0.29	0.41	0.9066	84.4	698
49.00%聚合物实施例 28 / 49.00% LDPE 722 / 2.00% Kemamide E Ultra	36.6	68.0%	0.56	0.73	0.8982	80.8	788

掺合组合物	压缩安定 22 小时-23 C(73F)	压缩安定 22 小时 - 70C (158F)	COF (在 金属上) -动态	COF (在金属 上)-静态	密度- 40 小时, 于 B-3833	硬 度 (肖氏 A)	平均拉伸 % (%)
68.60% 聚合物实施例 28 / 29.40% LDPE 722 / 2.00% Kemamide E Ultra	34.8	65.0%	1.19	1.51	0.8899	80.0	661
55.76% 聚合物实施例 27 / 42.24% LLDPE 2517 / 2.00% Kemamide E Ultra	37.0	61.5%	0.91	1.30	0.8947	79.0	973
68.60% 聚合物实施例 28 / 29.40% Septon® 4055 / 2.00% Kemamide E Ultra	ND	51.5%	2.00	2.00	0.8864	70.6	828
75.65% 聚合物实施例 28 / 13.35% Versify™3000.01 / 09.00% Elvax® 650Q / 2.00% Kemamide E Ultra	27.3	65.8%	2.00	2.00	0.8849	73.4	522
75.65% 聚合物实施例 28 / 13.35% Versify™3000.01 / 09.00% Elvax® 750 / 2.00% Kemamide E Ultra	25.1	63.9%	2.00	2.00	0.8841	75.4	590
43.80% 聚合物实施例 26 / 29.20% Septon® 4055 / 25.00% Affinity® GA 1950 / 2.00% Kemamide E Ultra	27.9	ND	2.00	2.00	0.8860	70.4	731
43.80% 聚合物实施例 26 / 29.20% Septon® 8006 / 25.00% Affinity® GA 1950 / 2.00% Kemamide E Ultra	27.5	ND	2.00	2.00	0.8894	67.4	ND

68.60% 聚合物实施例 28 / 29.40% DMDA-8007 / 2.00% Kemamide E Ultra	46.8	ND	0.77	1.02	0.8997	82.6	333
68.60% 聚合物实施例 28 / 29.40% hPP H700-12 / 2.00% Kemamide E Ultra	37.0	78.2%	1.17	1.74	0.8846	79.2	158
88.20% 聚合物实施例 28 / 09.80% hPP H700-12 / 2.00% Kemamide E Ultra	28.1	62.3%	1.99	2.00	0.8800	71.6	787
71.52% 聚合物实施例 26 / 26.48% DMDA-8965 / 2.00% Kemamide E Ultra	42.7	ND	0.87	1.33	0.8966	81.6	885
75.65% 聚合物实施例 28 / 13.35% Versify™3000.01 / 2.00% Kemamide E Ultra	25.1	ND	1.90	1.97	0.8834	75.8	518
48.00% 聚合物实施例 28 / 48.00% LDPE 722 / 4.00% MB-50-002	ND	ND	1.63	1.82	ND	ND	ND
98.00% AFFINITY® SM 1300G / 2.00% Kemamide E Ultra	21.4	ND	0.58	0.94	0.9050	77.4	835
98.00% Elvax® 650Q / 2.00% Kemamide E Ultra	25.8	ND	0.63	0.96	0.9312	80.2	619
68.60% 聚合物实施例 26/ 29.40% Septon® 4055 / 2.00% Kemamide E Ultra /	ND	ND	2.00	2.00	0.8865	72.2	689
49.80% 聚合物实施例 26 / 33.20% Septon® 4055 / 15.00% Affinity® GA 1950 / 2.00% Kemamide E Ultra /	ND	ND	2.00	2.00	0.8870	71.4	696

ND=未测定

表13: 示例聚合物掺合物的聚合物性质

掺合物	平均调整 尺寸 Len1 (In)	平均调整 尺寸 Len2 (In)	平均偏屈 服 荷 重 (Lb)	100% 模量	300% 模量	平均厚度 (In)	平均最 终 (Psi)	平均宽 度 (英寸)	平均屈 服 应 变 (%)	平均屈服 强度(Psi)
比较树脂										
EVA	1.00	2.50	17.18	876	296	0.109	1377	0.25	8.56	628
Septon® 8006										
Kraton G 1562										
Nexprene® 9055										
Engage® 8770										
Engage® 8100										
Affinity® SM 1300										
含乙烯 $\alpha$ -烯烃的共聚体的聚合物掺合物										
83.33% 聚合物实施例 28 / 14.67% 聚 合物实施例 26 / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	6.60	1236	529	0.121	569	0.25	8.06	218
27.93% 聚合物实施例 26 / 70.70% LLDPE 2517 / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	22.44	877	282	0.111	1830	0.25	6.72	805
98.00% 聚合物实施例 28 / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	6.42	1226	523	0.117	433	0.25	8.07	219
89.00% 聚合物实施例 28 / 09.00% Elvax® 650Q / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	6.16	387	145	0.111	497	0.25	7.93	221

掺组合物	平均调整 尺寸 Len1 (In)	平均调整 尺寸 Len2 (In)	平均偏屈 服 荷 重 (Lb)	100% 模量	300% 模量	平均厚度 (In)	平均最 终 (Psi)	平均宽 度 (英寸)	平均屈 服应 变 (%)	平均屈服 强度(Psi)
89.00% 聚合物实施例 28 / 09.00% Elvax® 750 / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	5.94	394	145	0.107	488	0.25	6.90	221
83.30% 聚合物实施例 28 / 14.70% Versify™ DE 3300.01 / 2.00% Kemamide E Ultra	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
68.60% 聚合物实施例 28 / 29.40% Versify™ DE 3300.01 / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	6.18	1181	441	0.112	332	0.25	6.99	220
83.30% 聚合物实施例 28 / 14.70% Versify™ DE 3300.01 / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	7.30	1471	635	0.111	401	0.25	8.03	262
68.60% 聚合物实施例 28 / 29.40% Versify™ DE 3300.01 / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	9.02	1805	766	0.11	451	0.25	8.48	328
29.40% 聚合物实施例 28 / 68.60% LDPE 722 / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	21.88	3813	1351	0.109	918	0.25	7.04	802
49.00% 聚合物实施例 28 / 49.00% LDPE 722 / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	16.00	2866	1036	0.111	808	0.25	7.16	574
68.60% 聚合物实施例 28 / 29.40% LDPE 722 / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	10.40	1991	762	0.111	499	0.25	7.41	374

参组合物	平均调整 尺寸 Len1 (In)	平均调整 尺寸 Len2 (In)	平均偏屈 服 荷 重 (Lb)	100% 模量	300% 模量	平均厚度 (In)	平均最 终 (Psi)	平均宽 度 (英寸)	平均屈 服 应 变 (%)	平均屈服 强度(Psi)
55.76% 聚合物实施例 27 / 42.24% LLDPE 2517 / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	13.74	619	206	0.114	1218	0.25	7.60	481
68.60% 聚合物实施例 28 / 29.40% Septon® 4055 / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	4.70	318	137	0.118	1251	0.25	6.02	159
75.65% 聚合物实施例 28 / 13.35% Versify™ 3000.01 / 09.00% Elvax® 650Q / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	8.02	485	168	0.108	384	0.25	8.20	296
75.65% 聚合物实施例 28 / 13.35% Versify™ 3000.01 / 09.00% Elvax® 750 / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	7.84	471	169	0.113	440	0.25	7.15	278
43.80% 聚合物实施例 26 / 29.20% Septon® 4055 / 25.00% Affinity® GA 1950 / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	5.02	302	137	0.121	1364	0.25	5.89	167
43.80% 聚合物实施例 26 / 29.20% Septon® 8006 / 25.00% Affinity® GA 1950 / 2.00% Kemamide E Ultra	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
68.60% 聚合物实施例 28 / 29.40% DMDA-8007 / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	15.08	682	223	0.11	567	0.25	7.02	551
68.60% 聚合物实施例 28 / 29.40% hPP H700-12 / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	10.98	567	0	0.113	460	0.25	7.76	389

掺合物	平均调整 尺寸 Len1 (In)	平均调整 尺寸 Len2 (In)	平均偏屈 服 荷 重 (Lb)	100% 模量	300% 模量	平均厚度 (In)	平均最 终 (Psi)	平均宽 度 (英寸)	平均屈 服 应 变 (%)	平均屈服 强度(Psi)
88.20% 聚合物实施例 28 / 09.80% hPP H700-12 / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	5.76	407	151	0.109	398	0.25	5.77	212
71.52% 聚合物实施例 26 / 26.48% DMDA-8965 / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	14.44	676	257	0.12	1721	0.25	7.36	482
75.65% 聚合物实施例 28 / 13.35% Versify™ 3000.01 / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	7.54	472	169	0.11	463	0.25	7.03	275
48.00% 聚合物实施例 28 / 48.00% LDPE 722 / 4.00% MB-50-002	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
98.00% AFFINITY® SM 1300G / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	18.22	939	295	0.107	1566	0.25	7.65	682
98.00% Elvax® 650Q / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	17.18	876	296	0.109	1377	0.25	8.56	628
68.60% 聚合物实施例 26 / 29.40% Septon® 4055 / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	5.52	337	162	0.124	1615	0.25	7.69	178
49.80% 聚合物实施例 26 / 33.20% Septon® 4055 / 15.00% Affinity® GA 1950 / 2.00% Kemamide E Ultra	1.00	2.50	4.72	316	149	0.12	1435	0.25	6.13	158

ND=未测定

从表12及13所提供的数据可以看出，在包含至少一种乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的聚合物掺合物中，各种物理性质(包含压缩变定、耐磨性)被改良，同时维持低肖氏硬度值。这些性质在形成本文提供的垫片及闭合件中特别有用。

在某些具体实施方案中，添加羧酸共聚物及/或酰胺滑爽剂促进某些性能性质。

另一改良是更能耐穿刺的表面。使用显微镜及金属探针，一系列闭合件衬垫的表面耐穿刺性被观察。闭合件衬垫的表面(含有Surlyn™ 1702)至探针穿入衬垫内约4密耳时才破裂。相反地，在制剂内无任何乙烯/羧酸的闭合件衬垫的表面几乎在穿入时立即破裂。

含有乙烯/羧酸共聚物的衬垫表面对于极化光总是作不同响应，暗示表面更具结晶性及/或更取向化；二者皆会造成更具耐穿刺性的表面。添加这些组份因为促进的滑动性能及更具耐穿刺性的表层而改良衬垫的耐“引长成丝及擦痕”性。

虽然本发明已针对有限数量的具体实施方案作出说明，但一个具体实施方案的特别特征不应被归于本发明的其它具体实施方案。单一具体实施方案并非本发明所有方面的代表。在某些具体实施方案，组合物或方法可包含本文未被述及的多种化合物或步骤。在其它具体实施方案，组合物或方面并不包含，或实质上无，本文未列举出的任何化合物或步骤。存在所述具体实施方案的变化及改良。最后，无论“约”或“大约”等用辞是否被用以描述数值，本文揭露的任何数值应被阐释为意指大约值。所附权利要求书欲涵盖落于本发明范围内的所有这些改良及变化。

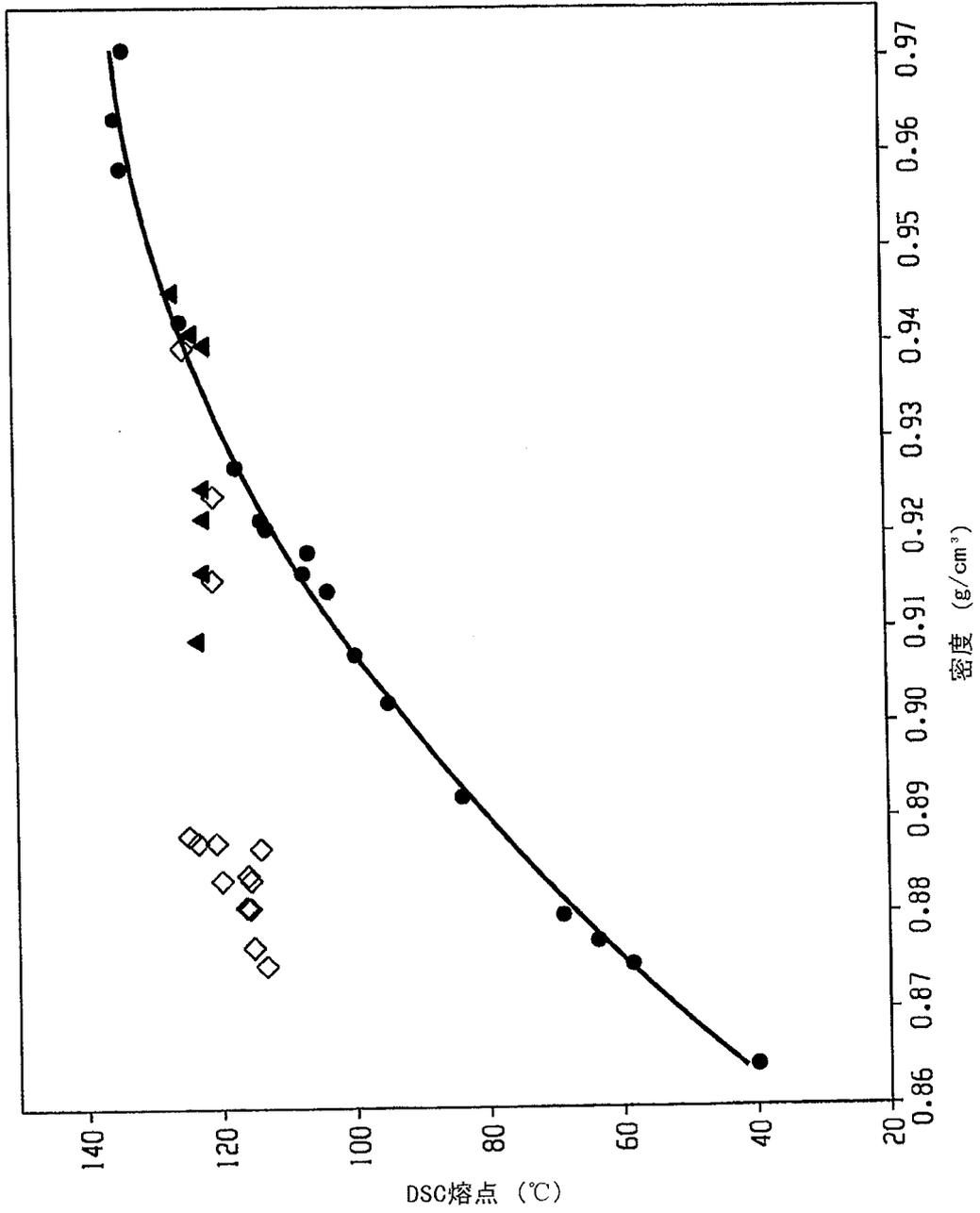


图 1

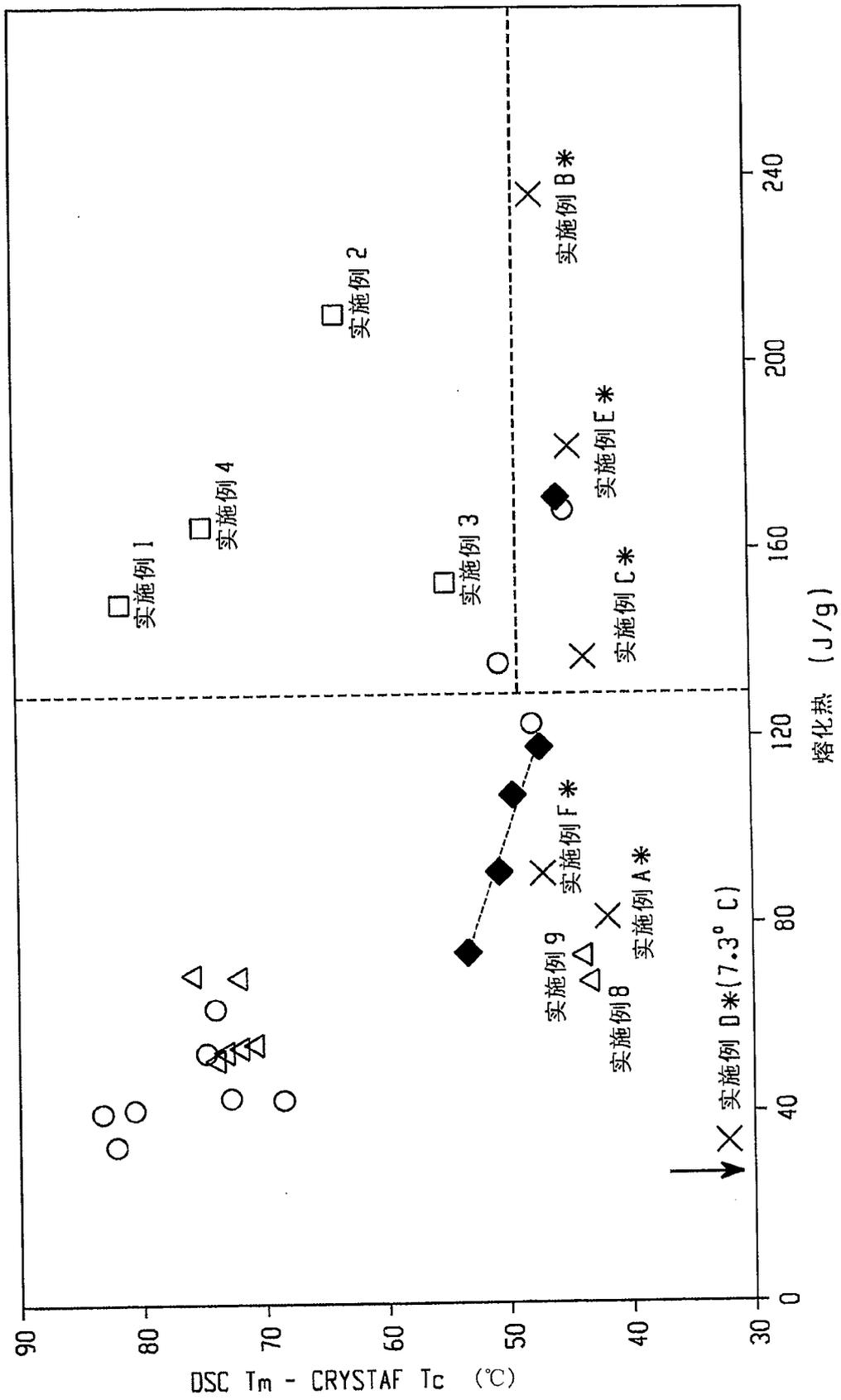


图 2

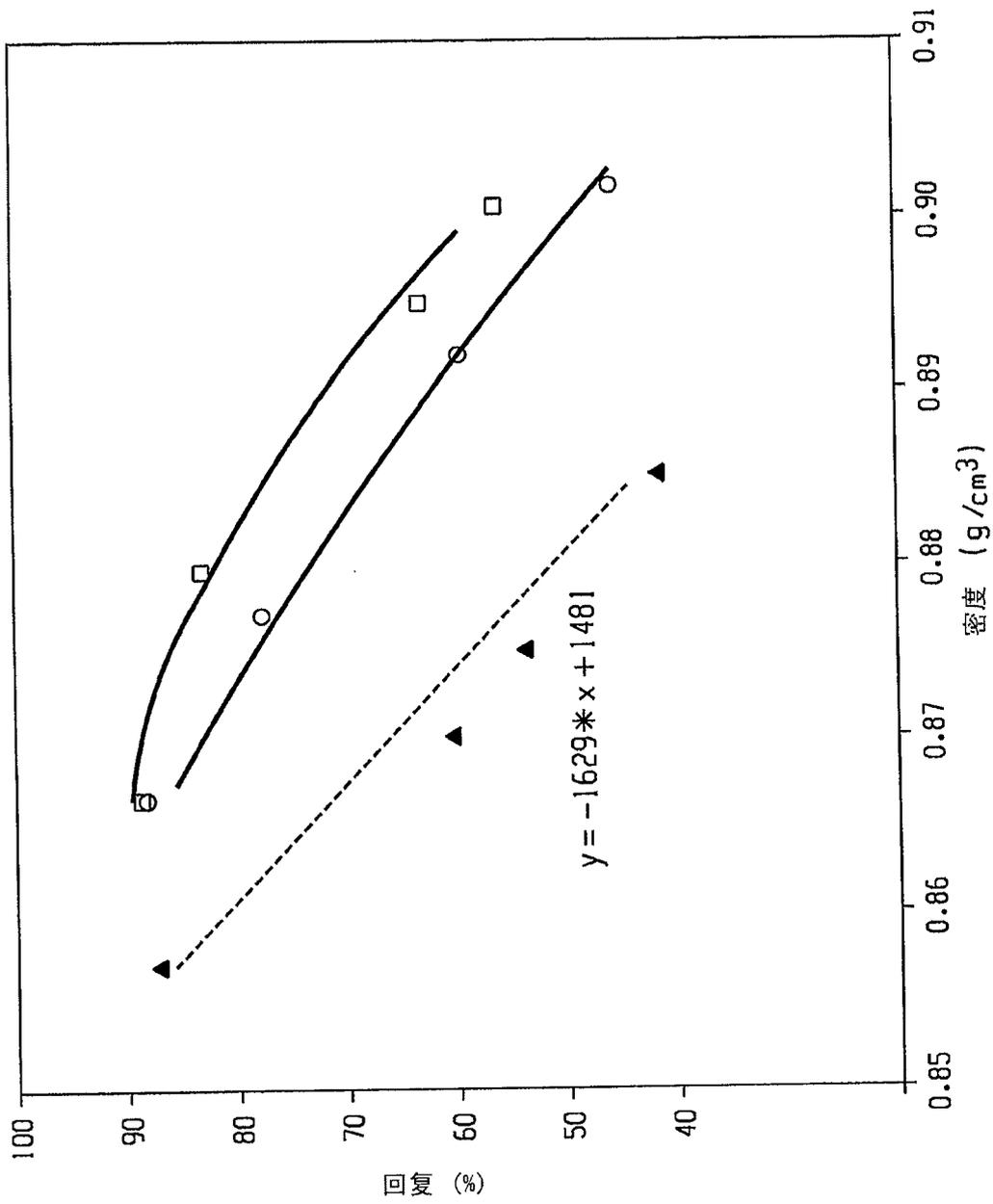


图 3

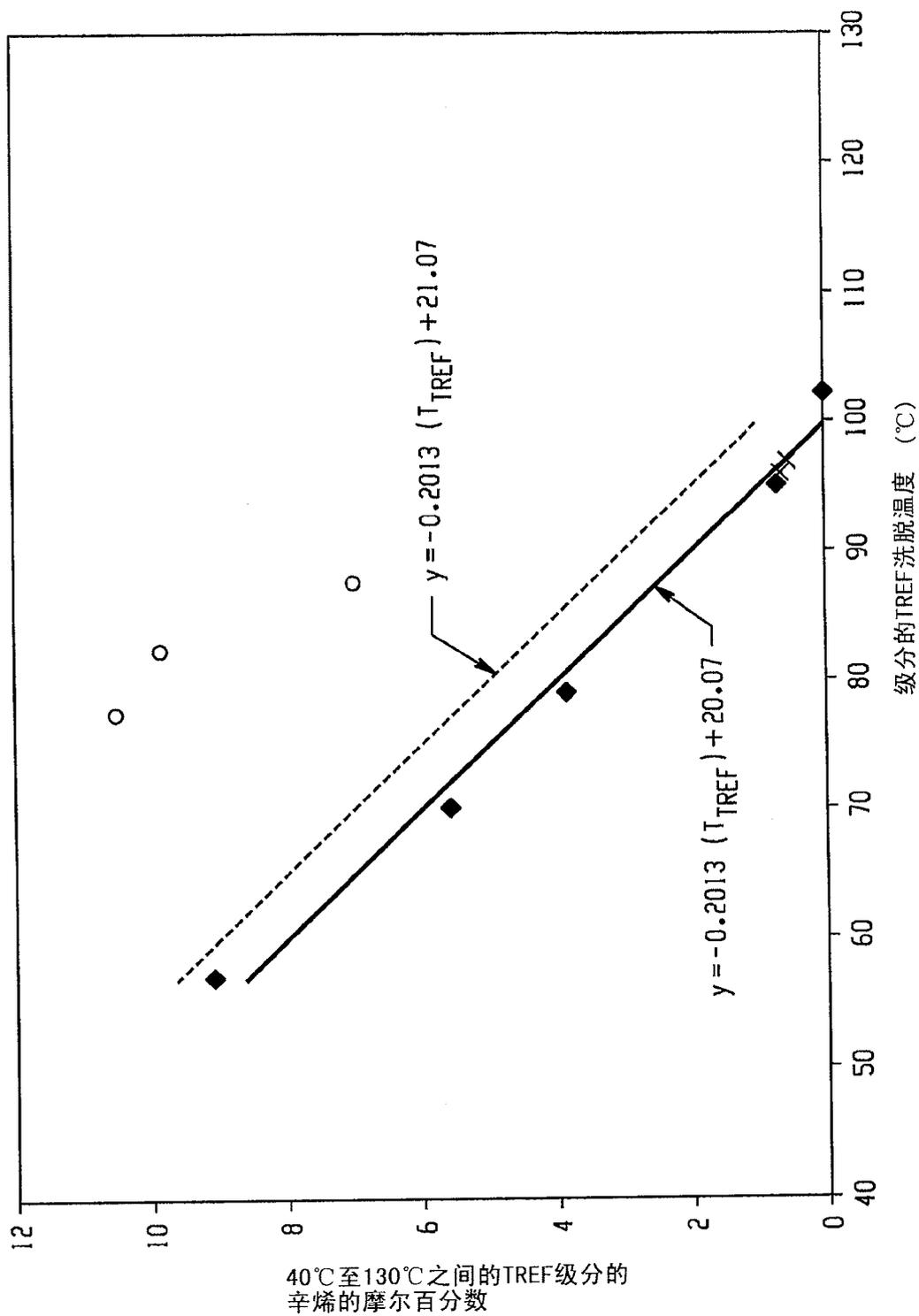


图 4

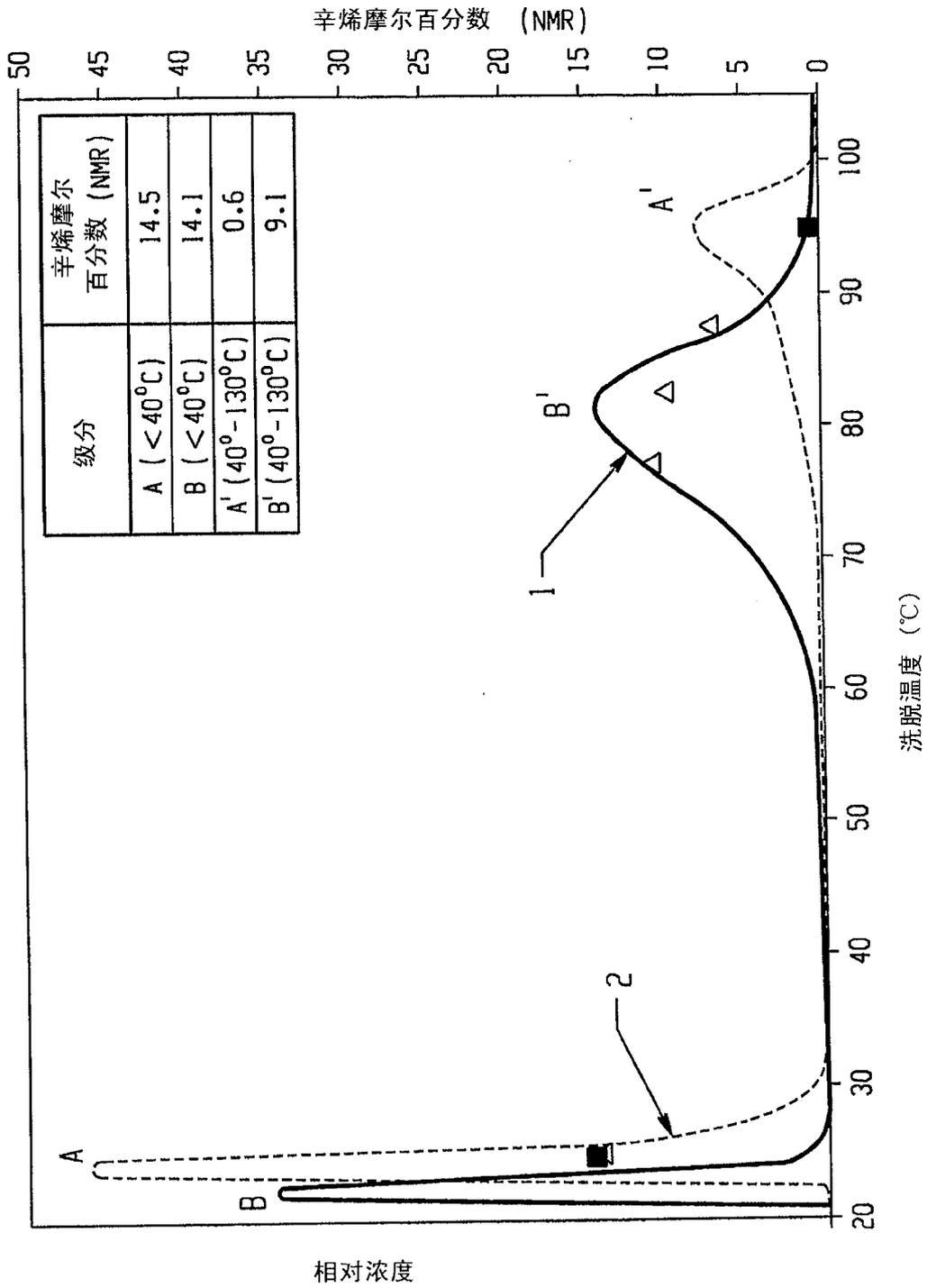


图 5

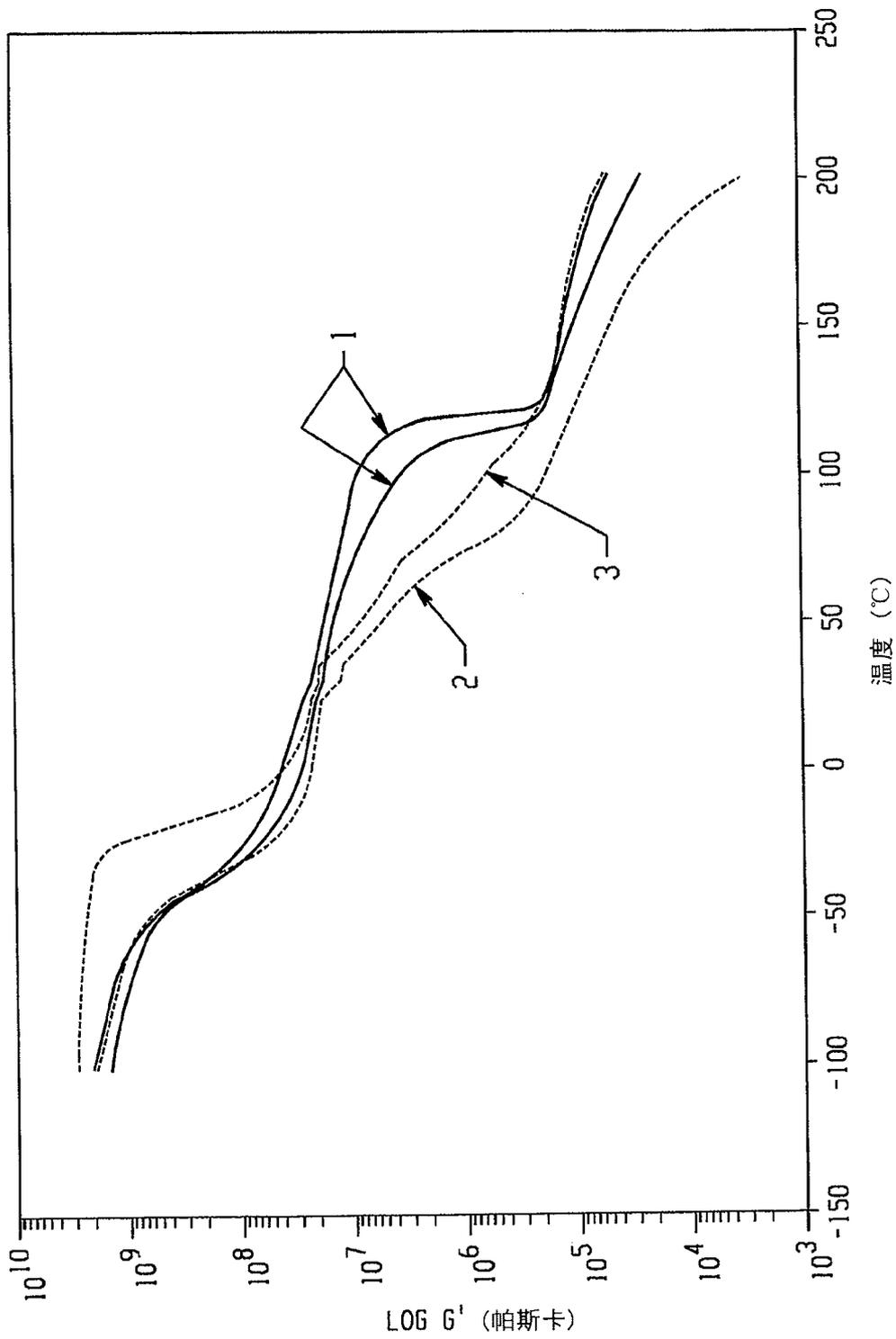
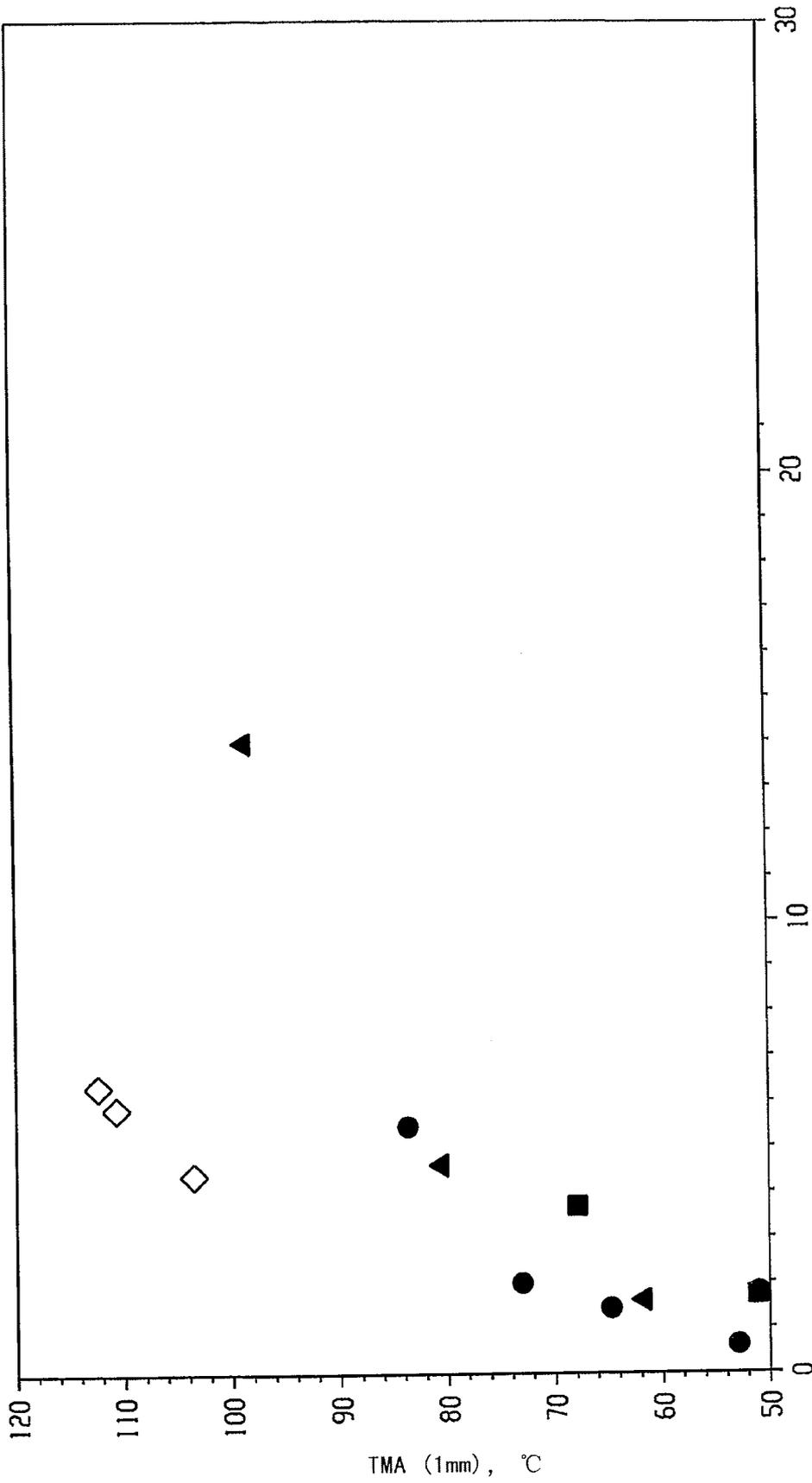


图 6



挠曲模量, KPSI

图 7

1. 一种垫片, 包含或可得自一种组合物, 该组合物包含:

(A) 以组份(A)、(B)及(C)的总重量计, 约80至约97.5重量%的至少一种乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体, 其中, 该乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体是嵌段共聚体和:

(a)具有约1.7至约3.5的 $M_w/M_n$ , 至少一个以 $^{\circ}\text{C}$ 表示的熔点 $T_m$ , 及以克/立方厘米表示的密度 $d$ , 其中,  $T_m$ 及 $d$ 的数值对应于下列关系式:

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2, \text{ 或}$$

(b)具有约1.7至约3.5的 $M_w/M_n$ , 其特征在于以 $\text{J/g}$ 表示的熔化热 $\Delta H$ , 及以最高DSC峰及最高CRYSTAF峰间的温度差而定义的, 以 $^{\circ}\text{C}$ 表示的 $\Delta T$ , 其中,  $\Delta T$ 与 $\Delta H$ 的数值具有下列关系式:

$$\text{当 } \Delta H \text{ 大于 } 0 \text{ 且最高达 } 130 \text{ J/g 时, } \Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81,$$

$$\text{当 } \Delta H \text{ 大于 } 130 \text{ J/g 时, } \Delta T \geq 48^{\circ}\text{C},$$

其中, CRYSTAF峰是使用至少5%的累积聚合物确定, 且若小于5%的聚合物具有可辨别的CRYSTAF峰, 则CRYSTAF温度为 $30^{\circ}\text{C}$ ; 或

(c)其特征在于以乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的压模成型膜测量的, 于300%应变及1个周期以%表示的弹性回复 $Re$ , 且具有以克/立方厘米表示的密度 $d$ , 其中, 当乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体基本无交联相时,  $Re$ 及 $d$ 的数值满足下列关系式:

$$Re > 1481 - 1629(d); \text{ 或}$$

(d)具有使用TREF分级时, 于 $40^{\circ}\text{C}$ 与 $130^{\circ}\text{C}$ 之间洗脱的分子级分, 其特征在于该级分具有比于相同温度间洗脱的可相比拟的无规乙烯共聚体级分高至少5%的摩尔共聚单体含量, 其中, 可相比拟的无规乙烯共聚体具有相同共聚单体, 且具有乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的10%以内的熔体指数、密度及以整个聚合物计的摩尔共聚单体含量; 或

(e)具有 $25^{\circ}\text{C}$ 时的以 $G'(25^{\circ}\text{C})$ 表示的储能模量, 及 $100^{\circ}\text{C}$ 时的以 $G'(100^{\circ}\text{C})$ 表示的储能模量, 其中,  $G'(25^{\circ}\text{C})$ 对 $G'(100^{\circ}\text{C})$ 的比例约1:1至约9:1;

(B) 以组份(A)、(B)及(C)的总重量计的约2至约15重量%的至少一种乙烯/羧酸共聚体或其离子交联聚合物; 及

(C)至少一滑爽剂。

2. 根据权利要求1所述的垫片, 其中, (A)的该乙烯共聚体包含乙烯/ $C_3-C_{20}$   $\alpha$ -烯烃共聚体。

3. 根据权利要求2所述的垫片, 其中, (A)的该乙烯共聚体具有:

(i)约 $0.85\text{g/cm}^3$ 至约 $0.96\text{g/cm}^3$ 的密度,

(ii)约1.8至约2.8的分子量分布,

(iii)约0.15克/10分钟至约100克/10分钟的熔体指数, 及

(iv)使用差示扫描量热法测量的单一熔融峰。

4. 根据权利要求1或3所述的垫片, 其中, (A)的该乙烯共聚体进一步与非均质分枝的乙烯聚合物掺合。

5. 根据权利要求1或3所述的垫片, 其中, (A)的该乙烯共聚体进一步与具有下述的非均质分枝的乙烯共聚体掺合,

(i)约 $0.86\text{g/cm}^3$ 至约 $0.92\text{g/cm}^3$ 的密度,

(ii)约0.15克/10分钟至约100克/10分钟的熔体指数。

6. 根据权利要求1或3所述的垫片, 其中, 该乙烯共聚体占该总组合物的约85重量%至组份(A)、(B)及(C)总重量的约97.5重量%。

7. 根据权利要求1或3所述的垫片, 其中, 该乙烯/羧酸共聚体或其离子交联聚合物占总组合物的约4重量%至组份(A)、(B)及(C)总重量的约12重量%。

8. 根据权利要求1或3所述的垫片, 其中, 该乙烯/羧酸共聚体具有该共聚体的约3重量%至该共聚体的约50重量%的酸含量。

9. 根据权利要求1或3所述的垫片, 其中, 该乙烯/羧酸共聚体具有约0.15克/10分钟至约400克/10分钟的熔体指数。

10. 根据权利要求1或3所述的垫片, 其中, 该滑爽剂占该总组合

物的约0.05重量%至该总组合物的约5重量%。

11. 根据权利要求1或3所述的垫片, 其中, 该滑爽剂包含第一酰胺试剂及第二酰胺试剂, 其共同占该总组合物的约0.05重量%至该组合物的约5重量%。

12. 根据权利要求11所述的垫片, 其中, 该第一酰胺试剂以该第二酰胺试剂的至少二倍的量存在。

13. 根据权利要求1或3所述的垫片, 其中, 权利要求1所述的组份(A)、(B), 及(C)一起占该垫片的约80重量%至该垫片的100重量%。

14. 根据权利要求1或3所述的垫片, 其中, 该垫片为发泡垫片。

15. 根据权利要求14所述的垫片, 其中, 该发泡剂选自物理发泡剂、气体发泡剂, 或者化学发泡剂。

16. 根据权利要求14所述的垫片, 其中, 该发泡剂为选自碳酸氢钠、二亚硝基五甲撑基四胺、磺酰基酰肼、偶氮二碳酰胺、对-甲苯磺酰基氨基脲、5-苯基四唑、二异丙基亚胍基二羧酸酯、5-苯基-3,6-二氢-1,3,4-噁二嗪-2-酮, 或者硼氢化钠的化学发泡剂。

17. 根据权利要求14所述的垫片, 其中, 该发泡剂为选自二氧化碳或氮的气体发泡剂。

18. 根据权利要求14所述的垫片, 其中, 该发泡剂选自戊烷、己烷、庚烷、苯、甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷、三氯乙烯、四氯甲烷、1,2-二氯乙烷、三氯一氟甲烷、1,1,2-三氯三氟乙烷、甲醇、乙醇、2-丙醇、乙基醚、异丙基醚、丙酮、甲基乙基酮, 及二氯甲烷、异丁烷及正丁烷、1,1-二氟乙烷的物理发泡剂。

19. 根据权利要求3所述的垫片, 其中, 该乙烯/羧酸共聚体具有该

共聚体的约3重量%至该共聚体的约50重量%的酸含量, 及约0.15克/10分钟至约400克/10分钟的熔体指数, 且该滑爽剂(C)包含第一酰胺试剂及第二酰胺试剂, 该第一及第二酰胺试剂一起占该总组合物的约0.05重量%至该总组合物的约5重量%。

20. 根据权利要求19所述的垫片, 其中, 该第一酰胺试剂以该第二酰胺试剂的至少二倍的量存在。

21. 一种制造具有至少部分以不透气聚合物涂覆的用于液体容器的合成软木塞的方法, 包括提供合成软木塞, 及以不透气聚合物涂覆其至少一部分, 其中, 该合成软木塞包含含有下述的组合物:

(A) 以组份(A)、(B)及(C)的总重量计, 约80至约97.5重量%的至少一种乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体, 其中, 该乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体是嵌段共聚体和:

(a) 具有约1.7至约3.5的 $M_w/M_n$ , 至少一个以 $^{\circ}\text{C}$ 表示的熔点 $T_m$ , 及以克/立方厘米表示的密度 $d$ , 其中,  $T_m$ 及 $d$ 的数值对应于下列关系式:

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2, \text{ 或}$$

(b) 具有约1.7至约3.5的 $M_w/M_n$ , 其特征在于以 $\text{J/g}$ 表示的熔化热 $\Delta H$ , 及以最高DSC峰及最高CRYSTAF峰间的温度差而定义的, 以 $^{\circ}\text{C}$ 表示的 $\Delta T$ , 其中,  $\Delta T$ 与 $\Delta H$ 的数值具有下列关系式:

$$\text{当}\Delta H\text{大于}0\text{且最高达}130\text{ J/g}\text{时, } \Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81,$$

$$\text{当}\Delta H\text{大于}130\text{ J/g}\text{时, } \Delta T \geq 48^{\circ}\text{C},$$

其中, CRYSTAF峰是使用至少5%的累积聚合物确定, 且若小于5%的聚合物具有可辨别的CRYSTAF峰, 则CRYSTAF温度为 $30^{\circ}\text{C}$ ; 或

(c) 其特征在于以乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的压模成型膜测量的, 于300%应变及1个周期以%表示的弹性回复 $\text{Re}$ , 且具有以克/立方厘米表示的密度 $d$ , 其中, 当乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体基本无交联相时,  $\text{Re}$ 及 $d$ 的数值满足下列关系式:

$$\text{Re} > 1481 - 1629(d); \text{ 或}$$

(d) 具有使用TREF分级时, 于 $40^{\circ}\text{C}$ 与 $130^{\circ}\text{C}$ 之间洗脱的分子级分, 其特征在于该级分具有比于相同温度间洗脱的可相比拟的无规乙烯共聚体级分高至少5%的摩尔共聚单体含量, 其中, 可相比拟的无规乙烯

共聚体具有相同共聚单体, 且具有乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的10%以内的熔体指数、密度及以整个聚合物计的摩尔共聚单体含量; 或

(e)具有25°C时的以 $G'(25^\circ\text{C})$ 表示的储能模量, 及100°C时的以 $G'(100^\circ\text{C})$ 表示的储能模量, 其中,  $G'(25^\circ\text{C})$ 对 $G'(100^\circ\text{C})$ 的比例约1:1至约9:1;

(B)以组份(A)、(B)及(C)的总重量计的约2至约15重量%的至少一种乙烯/羧酸共聚体或其离子交联聚合物; 及

(C)至少一滑爽剂。

22. 根据权利要求21所述的方法, 其中, 该不透气聚合物为偏氯乙烯聚合物。

23. 根据权利要求22所述的方法, 其中, 该不透气聚合物为偏氯乙烯聚合物, 其为(1)(a)约80至约93摩尔%的偏氯乙烯及(b)约20至约7摩尔%的至少一种可与其共聚合的单烯键式不饱和单体的共聚物, 或(2)(a)约65至约75摩尔%的偏氯乙烯, 及(b)约35至约25摩尔%的至少一种可与其共聚合的单烯键式不饱和单体的共聚物。

24. 一种聚合物掺合物, 包含:

(A)至少一种乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体, 及(B)至少一种其它聚合物, 其中, 该乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体是嵌段共聚体和:

(a)具有约1.7至约3.5的 $M_w/M_n$ , 至少以°C表示的熔点 $T_m$ , 及以克/立方厘米表示的密度 $d$ , 其中,  $T_m$ 及 $d$ 的数值对应于下列关系式:

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2, \text{ 或}$$

(b)具有约1.7至约3.5的 $M_w/M_n$ , 其特征在于以J/g表示的熔化热 $\Delta H$ , 以及以最高DSC峰及最高CRYSTAF峰之间的温度差而确定的, 以°C表示的 $\Delta T$ , 其中,  $\Delta T$ 与 $\Delta H$ 的数值具有下列关系式:

$$\text{当 } \Delta H \text{ 大于 } 0 \text{ 且最高达 } 130 \text{ J/g 时, } \Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81,$$

$$\text{当 } \Delta H \text{ 大于 } 130 \text{ J/g 时, } \Delta T \geq 48^\circ\text{C},$$

其中, CRYSTAF峰使用至少5%的累积聚合物确定, 且若小于5%的聚合物具有可辨别的CRYSTAF峰, 则CRYSTAF温度为30°C; 或

(c)其特征以于以乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的压模成型膜测量的于300%应变及1个周期的,以百分数表示的弹性回复 $Re$ ,且具有以克/立方厘米表示的密度 $d$ ,其中,当乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体基本无交联相时, $Re$ 及 $d$ 的数值满足下列关系式:

$Re > 1481 - 1629(d)$ ; 或

(d)具有使用TREF分级时,于40°C与130°C之间洗脱的分子级分,其特征以于该级分具有比于相同温度间洗脱的,可相比拟的无规乙烯共聚体级分高至少5%的摩尔共聚单体含量,其中,可相比拟的无规乙烯共聚体具有相同共聚单体,且具有乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的10%以内的熔体指数、密度及以整个聚合物计的摩尔共聚单体含量; 或

(e)具有25°C时的以 $G'(25^\circ\text{C})$ 表示的储能模量,及100°C时的以表示 $G'(100^\circ\text{C})$ 的储能模量,其中, $G'(25^\circ\text{C})$ 对 $G'(100^\circ\text{C})$ 的比例约1:1至约9:1; 或

(f)至少一种在使用TREF分级时,于40°C与130°C之间洗脱的分子级分,其特征以于该级分具有至少0.5且最高达约1的嵌段指数,及大于约1.3的分子量分布, $M_w/M_n$ ; 或

(g)大于0且最高达约1.0的平均嵌段指数,及大于约1.3的分子量分布, $M_w/M_n$ 。

25. 根据权利要求24所述的组合物,其中,该其它聚合物选自第二乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体、弹性体、聚烯烃、极性聚合物,及乙烯/羧酸共聚体,或其离子交联聚合物,

该第二乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体不同于该第一乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体,且该第二乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体:

(a)具有约1.7至约3.5的 $M_w/M_n$ ,至少以°C表示的熔点 $T_m$ ,及以克/立方厘米表示的密度 $d$ ,其中, $T_m$ 及 $d$ 的数值对应于下列关系式:

$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$ , 或

(b)具有约1.7至约3.5的 $M_w/M_n$ ,其特征以于以J/g表示的熔化热 $\Delta H$ ,及以最高DSC峰及最高CRYSTAF峰之间的温度差而定义的,以°C表示的 $\Delta T$ ,其中, $\Delta T$ 与 $\Delta H$ 的数值具有下列关系式:

当 $\Delta H$ 大于0且最高达130 J/g时,  $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ ,

当 $\Delta H$ 大于130 J/g时,  $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ ,

其中, CRYSTAF峰使用至少5%的累积聚合物确定, 且若小于5%的聚合物具有可辨别的CRYSTAF峰, 则CRYSTAF温度为 $30^\circ\text{C}$ ; 或

(c)其特征在于以乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的压模成型膜测量的于300%应变及1个周期的以百分数表示的弹性回复 $Re$ , 且具有以克/立方厘米表示的密度 $d$ , 其中, 当乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体基本无交联相时,  $Re$ 及 $d$ 的数值满足下列关系式:

$Re > 1481 - 1629(d)$ ; 或

(d)具有使用TREF分级时, 于 $40^\circ\text{C}$ 与 $130^\circ\text{C}$ 之间洗脱的分子级分, 其特征在于该级分具有比于相同温度间洗脱的可相比拟的无规乙烯共聚体级分高至少5%的摩尔共聚单体含量, 其中, 可相比拟的无规乙烯共聚体具有相同共聚单体, 且具有乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的10%内的熔体指数、密度及以整个聚合物计的摩尔共聚单体含量; 或

(e)具有以 $G'(25^\circ\text{C})$ 表示的 $25^\circ\text{C}$ 时的储能模量, 及以 $G'(100^\circ\text{C})$ 表示的 $100^\circ\text{C}$ 时的储能模量, 其中,  $G'(25^\circ\text{C})$ 对 $G'(100^\circ\text{C})$ 的比例为约1:1至约9:1; 或

(f)至少一种在使用TREF分级时, 于 $40^\circ\text{C}$ 与 $130^\circ\text{C}$ 之间洗脱的分子级分, 其特征在于该级分具有至少0.5且最高达约1的嵌段指数, 及大于约1.3的分子量分布,  $M_w/M_n$ ; 或

(g)大于0且最高达约1.0的平均嵌段指数, 及大于约1.3的分子量分布,  $M_w/M_n$ 。

26. 根据权利要求24或25所述的组合物, 其中, 该第一乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体以范围为约9%至99.5%的量存在, 且该第二乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体以范围为该组合物总重量的约9重量%至99.5重量%的量存在。

27. 根据权利要求24或25所述的组合物, 其中, 该其它聚合物为选自热塑性硫化物、苯乙烯嵌段共聚物、氯丁橡胶、官能化弹性体、聚丁二烯橡胶、丁基橡胶, 或其混合物的弹性体。

28. 根据权利要求24或25所述的组合物, 其中, 该其它聚合物为

选自LDPE、LLDPE、HDPE、EVA、EAA、EMA、或者它们的离子交联聚合物、茂金属LLDPE、冲击等级的丙烯聚合物、无规等级的丙烯聚合物、聚丙烯，或者它们的混合物的聚烯烃。

29. 根据权利要求24或25所述的组合物，其中，该其它聚合物为选自尼龙、聚酰胺、乙烯乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(ABS)共聚物，芳香族聚碳酸酯、乙烯/羧酸共聚物、聚丙烯系物，或者它们的混合物的极性聚合物。

30. 根据权利要求24或25所述的组合物，其中，该其它聚合物为选自乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-衣康酸共聚物、乙烯-甲基氢马来酸酯共聚物、乙烯-马来酸共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸-乙基丙烯酸酯共聚物、乙烯-衣康酸-甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯-衣康酸-甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯-甲基氢马来酸酯-乙基丙烯酸酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸-乙醇共聚物、乙烯-丙烯酸-一氧化碳共聚物、乙烯-丙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸-丙烯腈共聚物、乙烯-福马酸-乙基甲基醚共聚物、乙烯-氯乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-偏氯乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-偏氯乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-氟乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-一氯三氟乙烯-甲基丙烯酸共聚物，或它们的混合物的烯烃/羧酸共聚体。

31. 根据权利要求24或25所述的组合物，进一步包含选自滑爽剂、防粘剂、增塑剂、抗氧化剂、紫外线稳定剂、着色剂、填料、润滑剂、防雾剂、流动性助剂、偶联剂、交联剂、成核剂、表面活性剂、溶剂、阻燃剂、抗静电剂、增充剂、气味吸收剂、阻透树脂，或它们的混合物的添加剂。

32. 根据权利要求31所述的组合物，其中，该滑爽剂为聚甲基硅氧烷、芥酰胺、油酰胺，或其它它们的混合物。

33. 根据权利要求31的所述组合物, 其中, 该气味吸收剂为碳酸钙、活化木炭, 或它们的混合物。

34. 根据权利要求31所述的组合物, 其中, 该阻透树脂为乙烯乙醇基醇(EVOH)共聚物或聚偏氯乙烯(PVDC)。

35. 根据权利要求31的组合物, 其中, 该增充剂为矿物油、聚丁烯、硅氧烷, 或它们的混合物。

36. 一种含有如权利要求24至35中任一项所述的组合物的垫片。

37. 根据权利要求36所述的垫片, 其中, 该乙烯/羧酸共聚体或其离子交联聚合物占总组合物的约4重量%至约12重量%。

38. 根据权利要求37所述的垫片, 其中, 该乙烯/羧酸共聚体具有该共聚体的约3重量%至该共聚体的约50重量%的酸含量。

39. 根据权利要求36所述的垫片, 其中, 该滑爽剂包含第一酰胺试剂及第二酰胺试剂, 其两试剂一起占该总组合物的约0.05重量%至该总组合物的约5重量%。

40. 根据权利要求39所述的垫片, 其中, 该第一酰胺试剂以该第二酰胺试剂的至少二倍的量存在。

41. 根据权利要求36所述的垫片, 其中, 该滑爽剂包含硅烷化合物。

42. 根据权利要求36所述的垫片, 其中, 使用发泡剂发泡该垫片。

43. 根据权利要求42所述的垫片, 其中, 该发泡剂选自物理发泡剂、气体发泡剂, 或者化学发泡剂。

44. 根据权利要求42所述的垫片, 其中, 发泡剂是选自碳酸氢钠、二亚硝基五甲撑基四胺、磺酰基酰肼、偶氮二碳酰胺、对-甲苯磺酰基氨基脒、5-苯基四唑、二异丙基亚胍基二羧酸酯、5-苯基-3,6-二氢-1,3,4-噁二嗪-2-酮, 或者硼氢化钠的化学发泡剂。

45. 根据权利要求42所述的垫片, 其中, 该发泡剂为选自二氧化碳或氮的气体发泡剂。

46. 根据权利要求43所述的垫片, 其中, 该发泡剂为选自戊烷、己烷、庚烷、苯、甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷、三氯乙烯、四氯甲烷、1,2-二氯乙烷、三氯一氟甲烷、1,1,2-三氯三氟乙烷、甲醇、乙醇、2-丙醇、乙基醚、异丙基醚、丙酮、甲基乙基酮, 及二氯甲烷、异丁烷及正丁烷、1,1-二氟乙烷的物理发泡剂。

47. 根据权利要求36所述的垫片, 其中, 该乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体占该组合物的约25至约35重量%, 该其它聚合物占该组合物的约55至约65重量%, 且该滑爽剂占该组合物的约1至约3重量%。

48. 根据权利要求36所述的垫片, 其中, 该组合物的静磨擦系数或动磨擦系数小于约1, 或二者都小于约1。

49. 根据权利要求36所述的垫片, 其中, 该组合物的静磨擦系数或动磨擦系数为约0.6或更少, 或二者都为约0.6或更少。

50. 根据权利要求36所述的垫片, 其中, 该组合物具有大于或等于约5克/10分钟的熔体指数, 及小于70%的70°C压缩变定, 且23°C至70°C之间的压缩变定的变化小于55%。

51. 根据权利要求31所述的组合物, 其中, 由该组合物制成的垫片无气味。

52. 根据权利要求31所述的组合物, 其中, 该增充剂为具有约100

至约1,000的熔体指数 $I_2$ 的基本上线性的乙烯聚合物。

53. 根据权利要求27所述的组合物, 其中, 该苯乙烯嵌段共聚物为具有小于0.1的熔体指数的SEBS嵌段共聚物。

54. 一种制造具有至少一部分以不透气聚合物涂覆的用于液体容器的合成软木塞的方法, 包含提供合成软木塞, 及以不透气聚合物涂覆合成软木塞的至少一部分, 其中, 该合成软木塞包括含有下述的组合物:

(A) 以组份(A)、(B)及(C)的总重量计的, 约80至约97.5重量%的至少一种乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体, 其中, 该乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体是嵌段共聚体和:

(a)具有约1.7至约3.5的 $M_w/M_n$ , 至少以 $^{\circ}\text{C}$ 表示的熔点 $T_m$ , 及以克/立方厘米表示的密度 $d$ , 其中,  $T_m$ 及 $d$ 的数值对应于下列关系式:

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2, \text{ 或}$$

(b)具有约1.7至约3.5的 $M_w/M_n$ , 其特征在于以 $\text{J/g}$ 表示的熔化热 $\Delta H$ , 及以最高DSC峰及最高CRYSTAF峰之间的温度差而定义的, 以 $^{\circ}\text{C}$ 表示的 $\Delta T$ , 其中,  $\Delta T$ 与 $\Delta H$ 的数值具有下列关系式:

$$\text{当}\Delta H\text{大于}0\text{且最高达}130\text{ J/g}\text{时, } \Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81,$$

$$\text{当}\Delta H\text{大于}130\text{ J/g}\text{时, } \Delta T \geq 48^{\circ}\text{C},$$

其中, CRYSTAF峰使用至少5%的累积聚合物确定, 且若小于5%的聚合物具有可辨别的CRYSTAF峰, 则CRYSTAF温度为 $30^{\circ}\text{C}$ ; 或

(c)其特征在于以乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的压模成型膜测量的于300%应变及1个周期以百分数表示的弹性回复 $Re$ , 且具有以克/立方厘米表示的密度 $d$ , 其中, 当乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体基本无交联相时,  $Re$ 及 $d$ 的数值满足下列关系式:

$$Re > 1481 - 1629(d); \text{ 或}$$

(d)具有在使用TREF分级时于 $40^{\circ}\text{C}$ 与 $130^{\circ}\text{C}$ 之间洗脱的分子级分, 其特征在于该级分具有比于相同温度间洗脱的可相比拟的无规乙烯共聚体级分高至少5%的摩尔共聚单体含量, 其中, 可相比拟的无规乙烯共聚体具有相同共聚单体, 且具有乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚体的10%内的熔体

指数、密度及以整个聚合物计的摩尔共聚单体含量；或

(e)具有以 $G'(25^{\circ}\text{C})$ 表示的 $25^{\circ}\text{C}$ 时的储能模量，及以 $G'(100^{\circ}\text{C})$ 表示的 $100^{\circ}\text{C}$ 时的储能模量，其中， $G'(25^{\circ}\text{C})$ 对 $G'(100^{\circ}\text{C})$ 的比例约1:1至约9:1；或

(f)至少一种在使用TREF分级时于 $40^{\circ}\text{C}$ 与 $130^{\circ}\text{C}$ 之间洗脱的分子级分，其特征在于该级分具有至少0.5且最高达约1的嵌段指数，及大于约1.3的分子量分布， $M_w/M_n$ ；或

(g)大于0且最高达约1.0的平均嵌段指数，及大于约1.3的分子量分布， $M_w/M_n$ 。