



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103435905 A

(43) 申请公布日 2013.12.11

(21) 申请号 201310298756.4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2006.05.10

*C08L 23/10* (2006.01)

(30) 优先权数据

*C08L 23/16* (2006.01)

60/693,030 2005.06.22 US

*C08L 23/14* (2006.01)

11/295,930 2005.12.07 US

*C08L 23/08* (2006.01)

11/296,842 2005.12.07 US

*C08J 3/24* (2006.01)

11/295,927 2005.12.07 US

(62) 分案原申请数据

200680022153.X 2006.05.10

(71) 申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 S·雅各布 江培军 A·K·梅达

P·P·舍罗德卡尔

A·H·德科梅奇安 翁卫青

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 夏正东

权利要求书2页 说明书35页 附图6页

(54) 发明名称

多相聚合物共混物及其制备方法

(57) 摘要

多相聚合物共混物,其包括连续相和分散相,该连续相包含结晶度为至少30%的热塑性第一聚合物;该分散相包含分散在所述连续相中的不同于所述第一聚合物的第二聚合物的颗粒,所述颗粒具有小于5微米的平均颗粒尺寸。该第二聚合物具有小于20%的结晶度并且是至少部分交联的,使得在23°C下该第二聚合物的不大于大约50wt%在环己烷中是可萃取的。

1. 多相聚合物共混物的制备方法,该多相聚合物共混物包括:(a)包含半结晶的热塑性第一聚合物的连续相;和(b)包含分散在所述连续相中的不同于该第一聚合物的第二聚合物的颗粒的分散相,所述第二聚合物具有小于所述第一聚合物的结晶度的结晶度并且是至少部分交联的;该方法包括:

(i)将至少一种第一单体聚合以制备半结晶的热塑性第一聚合物,其中在(i)中制备的第一聚合物具有至少0.01%的末端不饱和度;

(ii)使所述第一聚合物的至少一部分与至少一种第二单体和至少一种多烯在以下条件下接触,该条件足以使所述第二单体聚合以产生并同时交联作为分散在所述热塑性第一聚合物中的颗粒的所述第二聚合物,所述多烯选自丁二烯、1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,6-庚二烯、1,7-辛二烯、1,8-壬二烯、1,9-癸二烯、1,10-十一碳二烯、1,11-十二碳二烯、1,12-十三碳二烯、1,13-十四碳二烯、四氢化茛、降冰片二烯、双环戊二烯、双环-(2.2.1)-庚-2,5-二烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、3,7-二甲基-1,7-辛二烯、1,4-环己二烯、1,5-环辛二烯、1,7-环十二碳二烯和乙烯基环己烯;和

(iii)对(ii)中制备的产物实施固化步骤以增加不溶于二甲苯的所述第二聚合物的量。

2. 权利要求1的方法,其中所述热塑性第一聚合物具有至少30%的结晶度。

3. 权利要求1或权利要求2的方法,其中所述第二聚合物具有小于5微米的平均颗粒尺寸和小于20%的结晶度。

4. 上述任一权利要求的方法,其中所述固化(iii)之后,该第二聚合物的不大于50wt%、优选不大于30wt%、更优选不大于20wt%在23°C下在环己烷中可萃取的。

5. 上述任一权利要求的方法,其中所述固化步骤在选自酚醛树脂、过氧化物和含硅固化剂的固化剂的存在下进行。

6. 上述任一权利要求的方法,其中所述热塑性第一聚合物是C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烯烃的均聚物。

7. 上述任一权利要求的方法,其中所述热塑性第一聚合物是C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烯烃与小于15wt%至少一种共聚单体的共聚物。

8. 上述任一权利要求的方法,其中所述热塑性第一聚合物包括丙烯的聚合物。

9. 上述任一权利要求的方法,其中所述第二聚合物由包括至少一种C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>烯烃和至少一种多烯的许多共聚单体制备。

10. 权利要求9的方法,其中所述许多共聚单体包括丙烯和乙烯。

11. 上述任一权利要求的方法,其中所述至少一种多烯具有至少两个可聚合不饱和基团。

12. 上述任一权利要求的方法,其中所述第二聚合物的颗粒的平均颗粒尺寸为大约50纳米至小于5微米。

13. 上述任一权利要求的方法,其中所述第二聚合物占全部多相聚合物共混物的大于50wt%。

14. 上述任一权利要求的方法,其中所述聚合(i)在催化剂存在下进行,所述接触(ii)在相同的催化剂存在下进行。

15. 权利要求1-13任一项的方法,其中所述聚合(i)在第一催化剂存在下进行,所述接触(ii)在不同于该第一催化剂的第二催化剂存在下进行。

16. 上述任一权利要求的方法,其中所述固化步骤包括动态硫化。

## 多相聚合物共混物及其制备方法

[0001] 发明人 :Sunny Jacob

[0002] Peijun Jiang

[0003] Aspy Mehta

[0004] Pradeep Shirodkar

[0005] Armenag H. Dekmezian

[0006] 相关申请的交叉引用

[0007] 本申请是中国专利申请 200680022153.X 的分案申请。本申请要求于 2005 年 12 月 7 日提交的美国专利申请号 11/296,842、美国专利申请号 11/295,927 和美国专利申请号 11/295,930 的优先权,其中两篇文献要求于 2005 年 6 月 22 日提交的美国临时专利申请号 60/693,030 的权益。

[0008] 领域

[0009] 本发明涉及包含第一聚合物的连续相和分散在所述第一聚合物中的交联第二聚合物的离散颗粒的多相聚合物共混物,以及此种聚合物共混物的制备方法。

[0010] 背景

[0011] 包含分散在第一聚合物的基体中的第二聚合物的多相聚合物共混物是公知的,并且根据第一和第二聚合物的性能和相对量,可以制备各种这样的聚合物共混物。具有特殊价值的是也称为热塑性弹性体的聚合物共混物,其中第一聚合物是热塑性材料(如聚丙烯),和第二聚合物是弹性体材料(如乙烯-丙烯弹性体或乙烯-丙烯-二烯(EPDM)橡胶)。此类热塑性弹性体的实例包括聚丙烯抗冲共聚物、热塑性烯烃和热塑性硫化橡胶。

[0012] 与常规硫化橡胶不同,热塑性弹性体像热塑性材料那样可以加工和再循环,但在使用温度下仍具有与硫化橡胶相似的性能和特性。因此,热塑性弹性体可用于制备各种制品如耐候密封件、管子、带子、垫片、模制品、接受器(boot)、弹力纤维和类似的制品。它们还尤其可用于通过吹塑、挤出、注射模塑、热成型、弹性焊接和压缩模塑技术制造制品。此外,热塑性弹性体通常用于制造车辆部件,例如但不限于耐候密封件、制动部件,包括但不限于杯形物、连接盘、膜片杯形物,接受器如等速万向节和齿条齿轮万向节,软管,密封垫,液压或气动设备的部件, O 形环,活塞,阀门,阀座和气门导管。

[0013] 上述聚合物共混物的一种制备方法是通过在两种不同的聚合物已经聚合后将它们混合以获得一组目标性能。然而,这种方法较昂贵,使得通过直接聚合制造共混物更加合乎需要。通过直接聚合的共混在现有技术中是公知的并且通常使用串联的多个反应器,其中将得自一个反应器的产物供给具有不同聚合环境的第二反应器,获得为两种不同产物的均匀混合物的最终产物。在串联反应器操作中采用钒催化剂制备不同类型的 EPDM 组合物的此类方法的实例在美国专利号 3,629,212、4,016,342 和 4,306,041 中进行了公开。

[0014] 美国专利号 6,245,856 公开了一种热塑性烯烃组合物,其包含聚丙烯、乙烯- $\alpha$ -烯烃弹性体和增容剂,该增容剂包括丙烯含量大于 80wt% 的乙烯-丙烯共聚物。根据这一专利,可以单独地制造该组合物的各组分并将它们在机械混合器中机械地共混在一起,或者可以使用一系列反应器作为反应器共混物制备两种或更多种组分,其中在独立的

反应器中制备每种组分,然后将该反应物转移至其中制备第二种组分的另一反应器中。在没有增容剂的情况下,弹性体相据说是均匀的,具有尺寸 > 5 微米的颗粒,然而添加增容剂被认为改进了分散以致该弹性体相具有大约 1 微米的颗粒尺寸。这种聚合物共混物的弹性体相不是交联的。

[0015] 美国专利号 6, 207, 756 描述了具有连续相和不连续相的共混物的制备方法,该连续相为半结晶塑料如聚丙烯,该不连续相为无定形弹性体如乙烯、 $C_3-C_{20}$   $\alpha$ -烯烃和非共轭二烯的三元共聚物。该共混物在串联反应器中如下制备:在第一反应器中制备第一聚合物组分,将该排出物导向第二反应器并在第二反应器中在第一聚合物组分存在下在溶液中制备第二聚合物组分。美国专利号 6, 319, 998 也公开了使用串联溶液聚合制备乙烯共聚物的共混物。美国专利号 6, 770, 714 公开了使用并联聚合制备不同的聚合物组分,然后经由挤出或使用其它常规混合设备将所述不同聚合物组分共混。一种聚合物组分是丙烯均聚物或共聚物,而第二聚合物组分是乙烯共聚物。

[0016] 热塑性弹性体的一种尤其有用的形式是热塑性硫化橡胶(“TPV”),它包含热塑性树脂基体(如聚丙烯),在该基体内分散了固化弹性体材料(如 EPDM 橡胶)的颗粒。TPV 通常由“动态硫化”的方法制备,该方法是在高剪切下和大于热塑性塑料的熔点的温度下在与该热塑性树脂连同增塑剂(例如加工油)、填料、稳定剂和交联体系均匀熔体混合过程中将该弹性体组分硫化或交联的方法。通常在双螺杆挤出机中进行混合,以产生该弹性体材料在该热塑性树脂内的细分散体,同时使该弹性体材料固化。可以调节热塑性树脂和增塑剂(油)的含量以制备具有不同硬度、流变性和机械性能分布的等级,但是一般难以通过动态硫化制备其中弹性体相含量大于总聚合物共混物的 50wt% 的 TPV。动态硫化的实例在美国专利号 4, 130, 535 和 4, 311, 628 中进行了描述。

[0017] 然而,虽然动态硫化在制备具有独特性能分布的 TPV 方面是有效的,但是它是昂贵的并且具有许多缺点。因此,质量产物的制备是技术上的挑战并且需要专用设备。此外,该方法涉及许多步骤,每个步骤对最终产物的最终质量是决定性的。形成聚合物共混物通常涉及:单独地粉碎弹性体聚合物的胶包(这通常是商业上如何分布 EPDM 橡胶的方法),在适合的高剪切混合设备中机械地将它与热塑性树脂连同加工油、固化剂和其它成分混合以将该橡胶颗粒粉碎和将它们固化以产生嵌入连续热塑性树脂基体中的固化橡胶颗粒。最终产物中的固化橡胶颗粒具有 1-10 微米的平均颗粒尺寸。加工油的小心注入帮助控制流体在反应性挤出机中的流变特性(以使压力增加减到最少)以及产物性能如硬度。对交联的弹性体颗粒的尺寸和分布加以精确控制是关键,因为它影响性能如弹性回复(经由压缩形变测量)。虽然采用现有技术制备的产物具有许多合乎需要的性能,但是在总体性能分布方面存在差距。这些中的一些是对更高的使用温度、改进的弹性回复、更软的产物、更高的拉伸强度、更容易的可加工性、无油组合物和无色产物的需要。

[0018] 制备 TPV 的一种改进的方法在美国专利号 6, 388, 016 中进行了公开,该文献在此全文引入,其中采用金属茂催化剂通过在串联反应器中的溶液聚合制备聚合物共混物并对所得共混物进行动态硫化处理。具体来说,该方法包括:将选自乙烯和更高级  $\alpha$ -烯烃的第一组单体以及溶剂供给第一连续流动搅拌釜反应器,以添加到所有反应器中的催化剂总量的 50-100wt% 的量将金属茂催化剂添加到该第一反应器中;操作该第一反应器以使单体聚合而产生含第一聚合物的排出物,将该来自第一反应器的排出物供给第二连续流动搅拌釜

反应器 ;将选自乙烯、更高级  $\alpha$ - 烯烃和非共轭二烯的第二组单体,以及非必要的附加溶剂供给第二反应器 ;操作该第二反应器以使第二单体聚合而产生含二烯的第二聚合物 ;回收所得的第一和第二聚合物并且将它们与固化剂在如下条件下共混 :足以引起该共混物流动和至少部分地使该含二烯的聚合物交联以及足以形成固化的含二烯颗粒在第一聚合物的基体中的分散体的加热和剪切的条件。然而,可以看出,这种改进的方法仍然依靠动态硫化来固化弹性体组分。结果,该固化的含二烯颗粒具有 1-10 微米的平均颗粒尺寸。

[0019] 交联聚合物共混物(如 TPV)的反应器内制备方法在我们于 2005 年 6 月 22 日提交的共同未决美国专利申请序列号(代理人案卷号 2005B067)中进行了公开。在这一方法中,将至少一种第一单体聚合以制备热塑性第一聚合物 ;然后使所述第一聚合物的至少一部分与至少一种第二单体和至少一种多烯在如下条件下接触,该条件足以产生和同时交联作为在所述第一聚合物连续相内的分散相的第二聚合物。在所得聚合物共混物中,热塑性第一聚合物具有至少 30% 的结晶度并且该分散相包含第二聚合物的平均尺寸小于 1 微米的颗粒,其中该第二聚合物具有小于 20% 的结晶度并且是至少部分交联的。这样,避免了对使第二聚合物交联的独立的动态硫化步骤的需要。然而,对于某些应用,提高第二聚合物的固化水平以超过反应器内交联达到的水平是合乎需要的。因此,本发明设法提供具有提高的固化水平的聚合物共混物,和它的制备方法。

[0020] 概述

[0021] 在一个方面中,本发明涉及多相聚合物共混物,包括 :

[0022] (a) 包含结晶度为至少 30% 的热塑性第一聚合物的连续相 ;和

[0023] (b) 包含分散在所述连续相中的不同于该第一聚合物的第二聚合物的颗粒的分散相,所述颗粒具有小于 5 微米的平均颗粒尺寸,所述第二聚合物具有小于 20% 的结晶度并且是至少部分交联的,使得在 23°C 下该第二聚合物的不大于大约 15wt% 在环己烷中是可萃取的。

[0024] 优选地,在 23°C 下该第二聚合物的不大于大约 10wt%,更优选不大于 5wt% 在环己烷中是可萃取的。

[0025] 在另一个方面中,本发明涉及多相聚合物共混物,包括 :

[0026] (a) 包含至少部分结晶的热塑性第一聚合物的连续相 ;和

[0027] (b) 包含分散在所述连续相中的不同于该第一聚合物的第二聚合物的颗粒的分散相,所述颗粒具有小于 5 微米的平均颗粒尺寸,其中所述分散相至少包含不溶于二甲苯并且包含固化剂的级分。

[0028] 优选地,所述热塑性第一聚合物是  $C_2$ - $C_{20}$  烯烃的均聚物或  $C_2$ - $C_{20}$  烯烃与小于 15wt% 的至少一种共聚单体的共聚物。

[0029] 优选地,所述第二聚合物由包括至少一种  $C_3$ - $C_{20}$  烯烃和至少一种多烯的许多共聚单体制备。适宜地,该多烯具有至少两个可聚合不饱和基团并且优选是二烯。

[0030] 优选地,所述第二聚合物的颗粒的平均颗粒尺寸在大约 50 纳米和小于 5 微米之间,例如在大约 100 纳米和大约 1 微米之间。

[0031] 适宜地,所述分散相占全部多相聚合物共混物的大于 50wt%,如大于 60wt%,例如大于 70wt%。

[0032] 适宜地,所述不溶于二甲苯的级分占所述分散相的至少 50%,例如至少 70%,例如

至少 80%，例如至少 90%，例如至少 98%。

[0033] 适宜地，所述固化剂选自酚醛树脂、过氧化物和含硅固化剂。

[0034] 在又一个方面中，本发明涉及多相聚合物共混物的制备方法，该多相聚合物共混物包括：(a) 包含半结晶的热塑性第一聚合物的连续相；和 (b) 包含分散在所述连续相中的不同于该第一聚合物的第二聚合物的颗粒的分散相，该第二聚合物具有比该第一聚合物的结晶度小的结晶度并且是至少部分交联的，该方法包括：

[0035] (i) 将至少一种第一单体聚合以制备半结晶的热塑性第一聚合物；

[0036] (ii) 使所述第一聚合物的至少一部分与至少一种第二单体和至少一种多烯在如下条件下接触，该条件足以使所述第二单体聚合以产生并同时交联作为分散在所述热塑性第一聚合物中的颗粒的所述第二聚合物；和

[0037] (iii) 对 (ii) 中制备的产物实施固化步骤以增加不溶于二甲苯的所述第二聚合物的量。

[0038] 在又一个方面中，本发明涉及多相聚合物共混物的制备方法，该方法包括：

[0039] (a) 选择催化剂，该催化剂能够使  $C_2-C_{20}$  烯烃聚合以产生具有至少 30% 结晶度的第一聚合物；

[0040] (b) 在至少 50°C 的温度下让所述催化剂与一种或多种  $C_2-C_{20}$  烯烃接触以产生具有至少 30% 结晶度的第一聚合物；

[0041] (c) 让所述第一聚合物和所述催化剂与至少一种  $C_3-C_{20}$  烯烃和至少一种多烯接触，且在足以使所述至少一种  $C_3-C_{20}$  烯烃聚合以产生第二聚合物和同时使所述第二聚合物交联的条件下接触，其中所述接触 (c) 的产物是多相聚合物共混物，该多相聚合物共混物包含具有至少 30% 结晶度的第一聚合物的连续相和平均颗粒尺寸小于 3 微米的所述第二聚合物的颗粒的不连续相，所述第二聚合物是至少部分交联的并且包含至少 15wt% 的所述  $C_3-C_{20}$  烯烃和至少 0.0001wt% 的所述多烯；和

[0042] (d) 对所述接触 (c) 的产物实施固化步骤以增加所述第二聚合物的交联度。

[0043] 适宜地，所述多烯具有至少两个可聚合不饱和基团。

[0044] 适宜地，(a) 中选择的所述催化剂是包含至少一种催化剂组分 (通常是金属茂)，和至少一种活化剂的单位点催化剂。

[0045] 在又一个方面中，本发明涉及多相聚合物共混物的制备方法，该方法包括：

[0046] (a) 选择催化剂，该催化剂能够使  $C_2-C_{20}$  烯烃聚合以产生具有至少 30% 结晶度的第一聚合物；

[0047] (b) 在至少 50°C 的温度下让所述催化剂与一种或多种  $C_2-C_{20}$  烯烃接触以产生具有至少 30% 结晶度的第一聚合物；

[0048] (c) 让所述第一聚合物连同至少一种  $C_3-C_{20}$  烯烃和至少一种多烯与能够使庞大单体聚合的催化剂接触，且在足以使所述至少一种  $C_3-C_{20}$  烯烃聚合以产生第二聚合物和同时使所述第二聚合物交联的条件下接触，其中所述接触 (c) 的产物是多相聚合物共混物，该多相聚合物共混物包含具有至少 30% 结晶度的第一聚合物的连续相和平均颗粒尺寸小于 3 微米的所述第二聚合物的颗粒的不连续相，所述第二聚合物是至少部分交联的并且包含至少 15wt% 的所述  $C_3-C_{20}$  烯烃和至少 0.0001wt% 的所述多烯；和

[0049] (d) 对所述接触 (c) 的产物实施固化步骤以增加所述第二聚合物的交联度。

[0050] 适宜地,接触(c)中采用的所述催化剂能够产生  $M_w$  为 20,000 或更高且结晶度小于 20% 的聚合物。

[0051] 在一个实施方案中,接触(c)中采用的催化剂与用于接触(b)中的催化剂相同。

[0052] 在另一个实施方案中,用于接触(c)中的催化剂不同于用于接触(b)中的催化剂并且在接触(b)和接触(c)之间实施催化剂猝灭。

[0053] 附图描述

[0054] 图 1A 和 1B 分别是实施例 1C 中制备的聚合物共混物和配制剂 16 中的后聚合固化组合物的原子力显微照片(AFM)。

[0055] 图 2A 和 2B 分别是实施例 3A 中制备的聚合物共混物和配制剂 34 中的后聚合固化组合物的原子力显微照片(AFM)。

[0056] 图 3A 和 3B 分别是实施例 4B 中制备的聚合物共混物和配制剂 45 中的后聚合固化组合物的原子力显微照片(AFM)。

[0057] 详细描述

[0058] 对于本发明和所附权利要求书来说,当提到聚合物或低聚物包含烯烃时,存在于该聚合物或低聚物中的烯烃分别是烯烃的聚合或低聚形式。同样,术语聚合物的使用意欲包括均聚物和共聚物。另外,术语共聚物包括具有 2 种或更多种单体的任何聚合物。因此,这里使用的术语“聚丙烯”是指由至少 50% 的丙烯单元,优选至少 70% 的丙烯单元,更优选至少 80% 的丙烯单元,甚至更优选至少 90% 的丙烯单元,甚至更优选至少 95% 的丙烯单元或 100% 的丙烯单元组成的聚合物。

[0059] 本文所使用的术语“固化剂”是指通常添加到聚合物共混物中以在聚合后动态硫化步骤期间引起该共混物的一种或多种组分固化的任何添加剂。已知的固化剂的实例包括硫、硫供体、金属氧化物、树脂体系如酚醛树脂、过氧化物基体系、采用铂或过氧化物的硅氢化等,都有和没有促进剂以及活性助剂。

[0060] 术语“动态硫化”是指用于包含在具有热塑性树脂的共混物中的橡胶的硫化或固化方法,其中所述橡胶在高剪切条件下在大于所述热塑性树脂的熔点的温度下交联或硫化。动态硫化可以在加工油存在下进行,或者可以在动态硫化之后添加所述油(即,后添加),或者两种情形都有(即,一些可以在动态硫化之前添加,一些可以在动态硫化之后添加)。

[0061] 本文所使用的术语“庞大单体”是指不是线性  $C_2-C_{20}$   $\alpha$ -烯烃的烯烃单体。庞大单体包括环状烯烃单体,如 5-乙叉基-2-降冰片二烯(ENB)、5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB)和环戊二烯;支化烯烃单体,如 3,5,5-三甲基己烯-1;和大分子单体,如末端不饱和的低聚物或末端不饱和的聚合物。

[0062] 本文所使用的术语“末端不饱和”被定义为是指在聚合物链末端的乙烯基不饱和、亚乙烯基不饱和或乙烯叉基不饱和,其中乙烯基不饱和是优选的。

[0063] 本文所使用的术语“多相共混物”是指具有两个或更多个处于相同状态下的形态相的组合物。例如,其中一种聚合物形成分散在另一种聚合物的基体中的离散小包的两种聚合物的共混物被认为在固态下是多相的。此外,多相共混物还被定义为包括共连续共混物,其中共混物组分单独可见,但是分不清哪一个是连续相哪一个是不连续相。此种形态使用扫描电子显微术(SEM)或原子力显微术(AFM)进行测定,如果 SEM 和 AFM 提供不同的数



据,则使用 AFM 数据。所谓的连续相是指多相共混物中的基体相。所谓的不连续相是指多相共混物中的分散相。

[0064] 相反,“均相共混物”是指基本上具有一个处于相同状态下的形态相的组合物。例如,其中一种聚合物与另一种聚合物混容的两种聚合物的共混物在固态下被认为是均相的。此种形态使用扫描电子显微术进行测定。所谓的混容是指两种或更多种聚合物的共混物显示玻璃化转变温度的单相行为,例如  $T_g$  将作为一个突变的温度存在于  $\tan \delta$  (即,损耗模量对储能模量的比率) 对温度的动力学机械热分析仪(DMTA)迹线上。相反,对于不混容的共混物来说,将观察到两个独立的转变温度,其通常对应于共混物单独组分中的每一种的温度。因此,当在 DMTA 迹线上显示一个  $T_g$  时,聚合物共混物是混容的。混容的共混物是均相的,而不混容的共混物是多相的。

[0065] 本发明的多相聚合物共混物包含“至少部分交联的第二聚合物”的颗粒,其中通过多烯和第二聚合物之间的就地反应接着进行后聚合固化步骤产生交联。此类部分交联聚合物在共混物中的存在和量可以通过多步溶剂萃取法测定。在这种方法中,让后聚合固化步骤的产物首先与环己烷在 25°C 下接触 48 小时以溶解该共混物的未固化的和轻度交联的弹性体组分,然后在二甲苯的沸腾温度下将残存固体用二甲苯回流 24 小时以离析出该“至少部分交联的聚合物”。该“至少部分交联的聚合物”在此还称为“二甲苯不溶物”。溶剂萃取程序的细节在实施例中给出。

[0066] 本文涉及的熔化温度( $T_m$ )和结晶温度( $T_c$ )使用差示扫描量热法(DSC)根据 ASTM E794-85 测量。DSC 试验的细节在实施例中给出。根据 ASTM D3417-99 测量熔化热( $\Delta H_f$ ),并且使用熔化热如下所述计算百分率结晶度。

[0067] 本发明涉及多相聚合物共混物,包括:构成连续相的半结晶(至少 30% 结晶)热塑性第一聚合物和分散在该连续相内的与该第一聚合物不同且比其更少结晶的第二聚合物的颗粒。所述分散颗粒通常具有小于 5 微米,例如大约 50 纳米-小于 0.5 微米的平均尺寸。优选地,所述分散颗粒具有小于 3 微米,例如小于 2 微米,例如小于或等于 1 微米,例如大约 100 纳米-大约 1 微米的平均尺寸。第二聚合物的离散颗粒如下制备:起初进行与第二聚合物的合成并行地就地交联化学过程,然后进行后续的易地动态硫化步骤。

[0068] 本发明还涉及上述聚合物共混物的制备方法。在一个反应器中,在第一聚合步骤中制备半结晶的第一聚合物。在第二个聚合步骤中,在该半结晶聚合物相存在下合成弹性体聚合物。该弹性体呈在该半结晶相中的细颗粒尺寸分散体形式。通过使用多官能化单体(尤其是含至少两个可聚合不饱和基团的多烯)将该弹性体交联,其中通过在聚合过程中的反应环境控制交联度。

[0069] 所得多相聚合物共混物包含杂化聚合物。虽然不希望受到理论的束缚,应该相信,第一聚合步骤中产生的反应性中间体参加第二聚合步骤中进行的聚合过程,从而产生杂化聚合物(亦称为分支-嵌段共聚物),该杂化聚合物结合了在第一和第二反应器区中形成的聚合物的特性,如第一聚合物的熔化温度和第二聚合物的较低的玻璃化转变温度。

[0070] 所述两个聚合步骤之后,产物组合物可以经历动态硫化步骤以提高弹性体相的交联度。

[0071] 第一聚合物

[0072] 本发明多相聚合物共混物的基体可以是任何结晶或半结晶热塑性聚合物或其混

合物。有用的热塑性聚合物具有由差示扫描量热法(DSC)测定的至少 30%,更优选至少 40%的结晶度。第一聚合物提供具有所要求的拉伸强度和耐温性的组合物。因此,具有由 DSC 测量的大于 100°C,优选大于 120°C,优选大于 140°C 的熔化温度的半结晶聚合物是所需的。通常,第一聚合物具有大约 20- 大约 120°C,例如大约 70- 大约 110°C 的结晶温度(T<sub>c</sub>)。也可接受具有高玻璃化转变温度以提供耐高温性的聚合物作为热塑性基体。

[0073] 示例性的热塑性聚合物包括以下系列的聚合物:聚烯烃树脂、聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯)、聚酰胺(例如尼龙)、聚碳酸酯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚苯乙烯、聚苯乙烯衍生物、聚苯醚、聚甲醛和含氟热塑性塑料。优选的热塑性树脂是可结晶聚烯烃,它们是通过将 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 烯烃,例如但不限于乙烯、丙烯和 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> α- 烯烃聚合形成的;该 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> α- 烯烃例如 1- 丁烯、1- 己烯、1- 辛烯、2- 甲基-1- 丙烯、3- 甲基-1- 戊烯、4- 甲基-1- 戊烯、5- 甲基-1- 己烯以及它们的混合物。还可以使用乙烯和丙烯或乙烯或丙烯与另一种 α- 烯烃的共聚物,该 α- 烯烃例如丁烯-1;戊烯-1;2- 甲基戊烯-1;3- 甲基丁烯-1;己烯-1;3- 甲基戊烯-1;4- 甲基戊烯-1;3,3- 二甲基丁烯-1;庚烯-1;己烯-1;甲基己烯-1;二甲基戊烯-1;三甲基丁烯-1;乙基戊烯-1;辛烯-1;甲基戊烯-1;二甲基己烯-1;三甲基戊烯-1;乙基己烯-1;甲基乙基戊烯-1;二乙基丁烯-1;丙基戊烷-1;癸烯-1;甲基壬烯-1;壬烯-1;二甲基辛烯-1;三甲基庚烯-1;乙基辛烯-1;甲基乙基丁烯-1;二乙基己烯-1 和十二碳烯-1。

[0074] 在一个实施方案中,热塑性聚合物包括丙烯均聚物、丙烯共聚物、或丙烯均聚物和共聚物的混合物。通常,丙烯聚合物主要是结晶的,即它具有一般大于 110°C,或者大于 115°C,优选大于 130°C 的熔点。本文所使用的术语“结晶”表征呈固态的具有高的分子间和分子内有序化程度的那些聚合物。由 DSC 分析测定的大于 60J/g,或者至少 70J/g,或者至少 80J/g 的熔化热(结晶度的量度)是优选的。该熔化热取决于聚丙烯的组成。丙烯均聚物将具有比共聚物或均聚物和共聚物的共混物更高的熔化热。

[0075] 当热塑性聚合物基体是聚丙烯时,该基体的组成可以广泛地变化。例如,可以使用基本上全同立构的聚丙烯均聚物或含 10wt% 或更少共聚单体的丙烯共聚物(即,至少 90wt% 丙烯)。此外,聚丙烯链段可以是具有大于 110°C,或者大于 115°C,或者大于 130°C 的明显熔点(有规立构丙烯序列的特征)的接枝或嵌段共聚物的一部分。连续相基体可以是本文描述的均聚聚丙烯,和/或无规,和/或嵌段共聚物的结合物。当该基体是无规共聚物时,该共聚物中共聚合的 α- 烯烃的百分率一般至多 9wt%,或者 0.5wt%-8wt%,或者 2wt%-6wt%。优选的 α- 烯烃含有 2 个或 4-12 个碳原子。一种、两种或更多种 α- 烯烃可以与丙烯共聚合。

#### [0076] 第二聚合物

[0077] 本发明的多相聚合物共混物的分散的第二聚合物相一般是弹性体共聚物并且在第一聚合物存在下进行聚合以及也进行交联。第二聚合物一般是无定形的或低结晶度(具有小于 20% 的结晶度)的聚合物并且尤其可以包括能够在聚合过程中形成交联体系的任何弹性体或其混合物。这些弹性体的一些非限制性实例包括烯烃共聚物、丁基橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、丁二烯橡胶、丙烯腈橡胶、卤化橡胶如溴化和氯化异丁烯-异戊二烯共聚物橡胶、丁二烯-苯乙烯-乙烯基吡啶橡胶、聚氨酯橡胶、聚异戊二烯橡胶、表氯醇三元共聚物橡胶和聚氯丁二烯。本发明的多相聚合物共混物的第二聚合物也可以包括无规立构聚合物如无规立构聚丙烯。优选的第二聚合物是弹性体烯烃共聚物。

[0078] 用于本发明的适合的弹性体共聚物是通过将两种或更多种  $\alpha$ -烯烃与至少一种多烯(通常是二烯)共聚合制备的橡胶状共聚物。更通常地,该弹性体组分是乙烯与至少一种  $\alpha$ -烯烃单体和至少一种二烯单体的共聚物。 $\alpha$ -烯烃可以包括但不限于  $C_3$ - $C_{20}$   $\alpha$ -烯烃,如丙烯、丁烯-1、己烯-1、4-甲基-1-戊烯、辛烯-1、癸烯-1 或它们的组合。优选的  $\alpha$ -烯烃是丙烯、己烯-1、辛烯-1 或它们的组合。因此,例如,第二聚合物可以是乙烯-丙烯-二烯(通常称作“EPDM”)。通常,第二聚合物包含至少 15wt% 的  $C_3$ - $C_{20}$  烯烃和至少 0.0001wt% 的二烯。

[0079] 用于本发明的另一种适合的弹性体聚合物包括无定形聚丙烯。

[0080] 在一个实施方案中,多烯具有至少两个可以容易引入到聚合物中以形成交联聚合物的不饱和键。这些多烯的实例包括  $\alpha, \omega$ -二烯(如丁二烯、1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,6-庚二烯、1,7-辛二烯、1,8-壬二烯、1,9-癸二烯、1,10-十一碳二烯、1,11-十二碳二烯、1,12-十三碳二烯和 1,13-十四碳二烯)以及某些多环脂环族稠合和桥连的环二烯(如四氢化茛;降冰片二烯;甲基四氢化茛;双环戊二烯;双环-(2.2.1)-庚-2,5-二烯;和链烯基-、烷叉基-、环烯基-和环烷叉基降冰片烯[包括,例如 5-亚甲基-2-降冰片烯、5-乙叉基-2-降冰片烯、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-异丙叉基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯、5-环己叉基-2-降冰片烯和 5-乙烯基-2-降冰片烯])。

[0081] 在另一个实施方案中,多烯具有至少两个不饱和键,其中一个不饱和键容易地引入到聚合物中。第二个键可以部分地参与聚合以形成交联聚合物但是通常在聚合物产物中提供至少一些适合于聚合后过程中的后续官能化(如用马来酸或马来酸酐官能化)、固化或硫化的不饱和键。根据所述另一个实施方案的多烯的实例包括、但不限于丁二烯、戊二烯、己二烯、庚二烯、辛二烯、壬二烯、癸二烯、十一碳二烯、十二碳二烯、十三碳二烯、十四碳二烯、十五碳二烯、十六碳二烯、十七碳二烯、十八碳二烯、十九碳二烯、二十碳二烯、二十一碳二烯、二十二碳二烯、二十三碳二烯、二十四碳二烯、二十五碳二烯、二十六碳二烯、二十七碳二烯、二十八碳二烯、二十九碳二烯、三十碳二烯以及分子量( $M_w$ )小于 1000g/mol 的聚丁二烯。直链无环二烯的实例包括但不限于 1,4-己二烯和 1,6-辛二烯。支链无环二烯的实例包括但不限于 5-甲基-1,4-己二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯和 3,7-二甲基-1,7-辛二烯。单环脂环族二烯的实例包括但不限于 1,4-环己二烯、1,5-环辛二烯和 1,7-环十二碳二烯。多环脂环族稠合和桥连环二烯的实例包括但不限于四氢化茛;降冰片二烯;甲基四氢化茛;双环戊二烯;双环-(2.2.1)-庚-2,5-二烯;和链烯基-、烷叉基-、环烯基-和环烷叉基降冰片烯[包括,例如 5-亚甲基-2-降冰片烯、5-乙叉基-2-降冰片烯、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-异丙叉基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯、5-环己叉基-2-降冰片烯和 5-乙烯基-2-降冰片烯]。环烯基取代的烯烃的实例包括但不限于乙烯基环己烯、烯丙基环己烯、乙烯基环辛烯、4-乙烯基环己烯、烯丙基环癸烯、乙烯基环十二碳烯和四环(A-11,12)-5,8-十二碳烯。

[0082] 根据本发明的一个方面,在制备弹性体相的第二聚合步骤期间,应该相信,形成了主要由第一热塑性聚合物接枝到第二弹性体聚合物上引起的交叉产物(cross-product)的分布。当得自第一聚合步骤的反应性中间体交叉(cross-over)进入第二聚合步骤并且参与该第二聚合物的聚合时,形成了这些杂化交叉产物,亦称为支化-嵌段共聚物。支化-嵌段共聚物的存在被认为影响了在聚合过程中发生的现象以及产物性能。影响程度取决于支

化-嵌段共聚物部分的总体分布。

[0083] 第二聚合物相对于第一聚合物的量可以广泛地变化,这取决于聚合物的性质和最终聚合物共混物的预计用途。具体来说,然而,本发明方法的一个优点是能够制备多相聚合物共混物的能力,在该多相聚合物共混物中,第二聚合物的离散颗粒占全部多相聚合物共混物的大于 50wt%,如大于 60wt%,例如大于 70wt%。对于 TPV 应用而言,第二聚合物与第一聚合物的重量比一般为大约 90:10- 大约 50:50,大约 80:20- 大约 60:40,最优选大约 75:25- 大约 65:35。对于 TPO 或抗冲共聚物应用而言,第二聚合物与第一聚合物的重量比一般为大约 49:51- 大约 10:90,更优选 35:65- 大约 15:85。

#### [0084] 聚合物共混物的制备

[0085] 通过两步聚合过程,接着是后固化步骤制备聚合物共混物。在第一个步骤中,通过在一个或多个聚合区段中使至少一种第一单体聚合制备结晶热塑性聚合物。然后将第一个步骤的排出物供入第二个聚合步骤,其中在第一个步骤制备的聚合物存在下制备弹性体。在第二个聚合区段中至少部分地将该弹性体就地交联。交联的弹性体形成嵌入结晶的热塑性基体内的细分散的微凝胶颗粒。

[0086] 在另一个实施方案中,用添加预先制备的结晶热塑性聚合物替代聚合的第一步骤。该预先制备的聚合物可以在一个独立的系统中制备或可以是可商购的产品。可以将该结晶的热塑性聚合物溶于溶剂然后添加到反应介质中用于第二聚合步骤。还可以将该结晶的热塑性聚合物研成细粉末然后添加到反应介质中用于第二聚合步骤。

[0087] 任何已知的聚合方法可用来制备所述热塑性聚合物。例如,该聚合物可以通过在单级或多级反应器中将丙烯均聚获得的丙烯均聚物。共聚物可以通过在单级或多级反应器中将丙烯和含 2 或 4-20 个碳原子的  $\alpha$ - 烯烃共聚来获得。聚合方法包括使用传统的齐格勒-纳塔催化剂或单位点金属茂催化剂体系或其组合(包括双金属(即, Z/N 和 / 或金属茂)催化剂)的高压、淤浆、气相、本体、悬浮、超临界或溶液相方法或其组合。优选的催化剂是能够将  $C_2-C_{20}$  烯烃聚合以产生具有至少 30% 的结晶度和至少 0.01% 的末端不饱和度的第一聚合物的那些。催化剂可以呈均匀溶液的形式、担载的形式或其组合的形式。聚合可以通过连续、半连续或间歇方法进行并且可以包括使用链转移剂、清除剂或其它认为适用的此类添加剂。所谓的“连续”是指在没有间断或停止的情况下操作(或用来操作)的系统。例如,制备聚合物的连续方法可以是其中将反应物连续地引入一个或多个反应器并且连续地取出聚合物产物的方法。

[0088] 当热塑性基体包括聚烯烃(如丙烯聚合物或共聚物)时,该聚烯烃通常将在单位点催化剂(优选金属茂催化剂)与活化剂和任意的清除剂存在下进行制备。优选的金属茂催化剂是能够将  $C_2-C_{20}$  烯烃聚合以产生具有至少 30% 的结晶度的第一聚合物的那些。

[0089] 对可用于制备本发明方法中的热塑性第一聚合物的优选的金属茂催化剂不加以严格地限定,但是通常发现最适合的是桥连取代的双(环戊二烯基)金属茂的一般类型,特别是已知用来制备高分子量、高熔点、高度全同立构丙烯聚合物的桥连取代的双(茚基)金属茂。尤其适合的催化剂是在每个茚基环上的 2 和 4 位中的一个或两个上有取代基的桥连双茚基金属茂催化剂或在每个茚基环上的 2,4 和 7 位上有取代基的那些。一般而言,美国专利号 5,770,753(全文在此引入作为参考)中公开的一般类型的那些应该是适合的,然而,已经发现所获得的确切聚合物尤其取决于金属茂的具体取代型式。有用的催化剂化合物的

具体列举可在 W02004/026921 第 29 页 [00100] 段 - 第 66 页第 4 行中找到。在另一个实施方案中, W02004/026921 第 66 页第 [00103] 段 - 第 70 页第 3 行描述的催化剂化合物也可以用于本发明的实践。

[0090] 尤其优选的是外消旋金属茂, 如外消旋 - 二氯 · 二甲基硅烷二基 (2- 异丙基, 4- 苯基茛基)<sub>2</sub> 合锆; 外消旋 - 二氯 · 二甲基硅烷二基 (2- 异丙基, 4-[1- 萘基] 茛基)<sub>2</sub> 合锆; 外消旋 - 二氯 · 二甲基硅烷二基 (2- 异丙基, 4-[3, 5- 二甲基苯基] 茛基)<sub>2</sub> 合锆; 外消旋 - 二氯 · 二甲基硅烷二基 (2- 异丙基, 4-[邻甲基苯基] 茛基)<sub>2</sub> 合锆; 外消旋 - 二氯 · 二甲基甲硅烷基双 (2- 甲基, 4- 苯基茛基) 合锆; 外消旋 - 二氯 · 二甲基硅烷二基双 (2- 甲基, 4- 萘基茛基) 合锆, 外消旋 - 二氯 · 二甲基硅烷二基 (2- 异丙基, 4-[3, 5- 二叔丁基苯基] 茛基)<sub>2</sub> 合锆; 外消旋 - 二氯 · 二甲基硅烷二基 (2- 异丙基, 4-[邻苯基 - 苯基] 茛基)<sub>2</sub> 合锆, 外消旋 - 二氯 · 二苯基硅烷二基 (2- 甲基 - 4-[1- 萘基] 茛基)<sub>2</sub> 合锆和外消旋 - 二氯 · 联苯基硅烷二基 (2- 异丙基, 4-[3, 5- 二叔丁基苯基] 茛基)<sub>2</sub> 合锆。这些金属茂的烷基化的变体 (例如二甲基代替二氯) 也是有用的, 尤其是当与非配位阴离子型活化剂相结合时。这些和其它金属茂组合在美国专利号 6, 376, 407、6, 376, 408、6, 376, 409、6, 376, 410、6, 376, 411、6, 376, 412、6, 376, 413、6, 376, 627、6, 380, 120、6, 380, 121、6, 380, 122、6, 380, 123、6, 380, 124、6, 380, 330、6, 380, 331、6, 380, 334、6, 399, 723 和 6, 825, 372 中进行了详细地描述。

[0091] 第一聚合步骤中使用的催化剂的活化方式可以有不同。可以使用铝氧烷, 优选甲基铝氧烷 (MAO)。按 EP277004、EP426637 中描述的任何方法可以获得非配位或弱配位阴离子活化剂 (NCA)。活化一般认为涉及夺取阴离子基团如甲基以形成金属茂阳离子, 但是根据一些文献可能产生两性离子。NCA 前体可以是其中当活化时前体阳离子按某种方式排除的硼酸根或铝酸根的离子对, 例如四 (五氟苯基) 硼的三苯甲基或铵衍生物 (参见 EP277004)。NCA 前体可以是中性化合物如硼烷, 其通过从金属茂夺取的阴离子基团的夺取和结合形成阳离子 (参见 EP426638)。

[0092] 可以按提供 1:1-20, 000:1 或更高的铝与金属茂摩尔比的量使用铝氧烷活化剂。可以按提供 10:1-1:1 的金属茂化合物与非配位阴离子的摩尔比的量使用非配位相容性阴离子活化剂。

[0093] 尤其有用的活化剂包括四 (五氟苯基) 硼酸二甲基苯铵和四 (七氟 -2- 萘基) 硼酸二甲基苯铵。对于有用的活化剂的更详细描述, 请参见 W02004/026921 第 72 页第 [00119] 段 - 第 81 页第 [00151] 段。可用于本发明实践的一系列尤其有用的活化剂可以在 W02004/046214 的第 72 页第 [00177] 段 - 第 74 页第 [00178] 段找到。

[0094] 优选地, 在连续搅拌釜反应器中进行第一聚合步骤。也可以使用配备有按分阶段方式引入原料、催化剂和交联剂的硬件的管式反应器。通常地, 搅拌 (搅动) 聚合反应器以减小或避免浓度梯度。反应环境包括其中单体充当稀释剂或溶剂的情形以及其中液态烃用作稀释剂或溶剂的情形。优选的烃液体既包括脂族又包括芳族流体如脱硫轻质直馏石脑油和烷烃, 如丙烷、异丁烷、混合丁烷、己烷、戊烷、异戊烷、环己烷、异辛烷和辛烷。在一个可选的实施方案中, 全氟化碳或氢氟烷用作溶剂或稀释剂。

[0095] 用于第一聚合步骤的适合的条件包括大约 50- 大约 250°C, 优选大约 50- 大约 150°C, 更优选大约 70- 大约 150°C 的温度和 0.1MPa 或更高, 优选 2MPa 或更高的压力。对上

限压力没有严格限制,但是通常为 200MPa 或更低,优选 120MPa 或更低,除了当在超临界相中进行操作时,此时压力和温度大于讨论的所述反应介质的临界点(通常对于丙烯聚合大于 95°C 和 4.6MPa)。对于有关进行超临界聚合的更多信息,参见 W02004/026921。反应器中的温度控制通常如下获得:用经由反应器夹套或冷却盘管、自动致冷、预冷冻的原料、液体介质(稀释剂、单体或溶剂)的蒸发或所有三种的组合的反应器冷却来平衡聚合热。也可以使用具有预冷冻的原料的绝热反应器。

[0096] 在第二聚合步骤中,让第一聚合步骤中形成的第一聚合物的一些或全部与至少一种第二单体(通常是乙烯和 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 烯烃)和至少一种交联剂(通常是二烯)接触,且在足以使该第二单体聚合以产生第二聚合物以及使所述第二聚合物交联的条件下进行接触。由于发生在第二聚合步骤的交联,第二聚合步骤的产物至少包含不溶于二甲苯的级分。优选地,第二聚合物的所述二甲苯不溶性级分的量(本文还称作第二聚合物的交联度)按重量计为至少 4%,如至少 10%,如至少 20%,如至少 40%,如至少 50%。

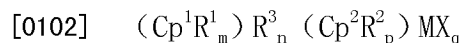
[0097] 任何已知的聚合方法,包括溶液、悬浮、淤浆、超临界和气相聚合方法,和任何已知的聚合催化剂可以用来制备该第二聚合物组分。通常地,用来制备第二聚合物组分的催化剂应该能够将庞大的单体聚合以及还能够产生 Mw 为 20,000 或更高和结晶度小于 20% 的聚合物。

[0098] 在一个实施方案中,用来制备第二聚合物组分的催化剂与用来制备所述热塑性基体的催化剂相同或相容。在这种情况下,第一和第二聚合区段可以在一个多区段反应器中,或是独立、串联连接的反应器,其中来自第一聚合区段的全部排出物(包括任何活性催化剂)被转移至第二聚合区段。根据需要,然后将附加的催化剂添加到第二聚合区段中。在一个尤其优选的实施方案中,在两个或更多个串联连接的连续流动搅拌釜式或管式反应器中使用金属茂催化剂进行本发明的方法。

[0099] 在另一个实施方案中,在两个聚合区段之间实施催化剂猝灭并将单独的催化剂引入第二反应区中以制备弹性体组分。可以就在反应器出口后将催化剂猝灭剂(如空气或醇)引入来自第一聚合区段的排出物中以钝化用于第一聚合的催化剂。清除剂可能是有用的并且可以将其供入催化剂猝灭剂注入点下游的排出物中或第二聚合区段中。

[0100] 当使用单独的催化剂制备弹性体第二聚合物时,它适宜地是以下任一或两种类型的金属茂化合物的一种或混合物:

[0101] 1) 具有用于配体的两个 Cp 环体系的环戊二烯基(Cp)配合物。该 Cp 配体与金属形成了夹心配合物,并且能够自由旋转(非桥连)或通过桥基被锁定为刚性构型。该 Cp 环配体能够是相同或不同的,未取代的,取代的,或它们的衍生物,比如可以被取代的杂环体系,以及取代基能够稠合以形成其它饱和或不饱和环体系,比如四氢茛基、茛基或茛基环体系。这些环戊二烯基配合物具有以下通式:



[0103] 其中:配体(Cp<sup>1</sup>R<sup>1</sup><sub>m</sub>)的 Cp<sup>1</sup> 和配体(Cp<sup>2</sup>R<sup>2</sup><sub>p</sub>)的 Cp<sup>2</sup> 是相同或不同的环戊二烯基环; R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 各自独立是卤素或含有至多大约 20 个碳原子的烃基,卤碳基(halocarbyl),烃基取代的有机准金属或卤碳基取代的有机准金属基团;m 是 0、1、2、3、4 或 5;p 是 0、1、2、3、4 或 5;且在与之相伴的环戊二烯基环的相邻碳原子上的两个 R<sup>1</sup> 和 / 或 R<sup>2</sup> 取代基能够连接在一起,形成含有 4 到大约 20 个碳原子的环;R<sup>3</sup> 是桥基;n 是在两个配体之间的直接链中的原子

的数目,是 0、1、2、3、4、5、6、7 或 8,优选 0、1、2 或 3;M 是具有 3、4、5 或 6 的化合价的过渡金属,优选元素周期表的 4、5 或 6 族的金属,并且优选处于其最高氧化态;各 X 是非环戊二烯基配体且独立地是卤素或含有至多大约 20 个碳原子的烃基,烃氧基,卤碳基,烃基取代的有机准金属,烃氧基取代的有机准金属或卤碳基取代的有机准金属基团;q 等于 M 的化合价减 2。

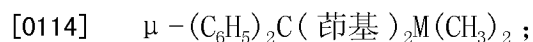
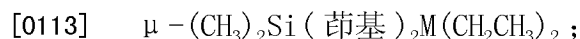
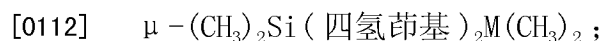
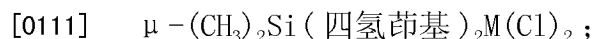
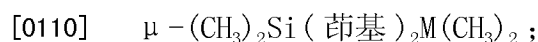
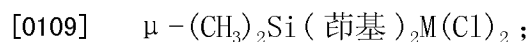
[0104] 2)仅具有一个 Cp 环体系作为配体的单环戊二烯基配合物。Cp 配体与金属形成了半夹心配合物,并且能够自由旋转(非桥连)或通过连接到含杂原子的配体的桥基被锁定为刚性构型。该 Cp 环配体能够是未取代的、取代的或它们的衍生物,比如可以被取代的杂环体系,以及取代基能够稠合以形成其它饱和或不饱和环体系,比如四氢茛基、茛基或茛基环体系。含杂原子的配体键接于金属和任选通过桥基键接于 Cp 配体。杂原子本身是元素周期表的 15 族或 16 族的具有 3 的配位数的原子。这些单环戊二烯基配合物具有以下通式:



[0106] 其中:各 R<sup>1</sup> 各自独立是卤素或含有至多大约 20 个碳原子的烃基,卤碳基,烃基取代的有机准金属或卤碳基取代的有机准金属基团;m 是 0、1、2、3、4 或 5;且在与之相伴的环戊二烯基环的相邻碳原子上的两个 R<sup>1</sup> 取代基能够连接在一起,形成含有 4 到大约 20 个碳原子的环;R<sup>3</sup> 是桥基;n 是 0 或 1;M 是具有 3、4、5 或 6 的化合价的过渡金属,优选元素周期表的 4、5 或 6 族的金属,并且优选处于其最高氧化态;Y 是含杂原子的基团,其中该杂原子是 15 族的具有 3 的配位数或 16 族的具有 2 的配位数的元素,优选氮、磷、氧或硫;R<sup>2</sup> 为独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烃基,取代 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烃基中的基团,其中一个或多个氢原子被卤素原子置换,并且当 Y 是三配位和未桥连的时候,在 Y 上可具有两个 R<sup>2</sup> 基团,其各自独立是选自 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烃基,取代 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烃基中的基团,其中一个或多个氢原子被卤素原子置换,各 X 是非环戊二烯基配体并且独立是卤素或含有至多大约 20 个碳原子的烃基,烃氧基,卤碳基,烃基取代的有机准金属,烃氧基取代的有机准金属或卤碳基取代的有机准金属基团;s 等于 M 的化合价减 2;Cp<sup>1</sup> 是 Cp 环。

[0107] 用于本发明的上面 1 组中所述类型的适合的双环戊二烯基金属茂的实例在美国专利号 5,324,800;5,198,401;5,278,119;5,387,568;5,120,867;5,017,714;4,871,705;4,542,199;4,752,597;5,132,262;5,391,629;5,243,001;5,278,264;5,296,434 和 5,304,614 中进行了公开,所有文献在此引入作为参考。

[0108] 用于本发明的在上面组 1 中所述类型的优选双环戊二烯基金属茂的示例性、但非限制性的实例是下列化合物的外消旋异构体:



[0115] 其中 M 选自 Zr 和 Hf。

[0116] 用于本发明的在上面组 1 中所述类型的适合的非对称环戊二烯基金属茂的实例公开在美国专利号 4,892,851;5,334,677;5,416,228;和 5,449,651 中;以及描述在出版

物 J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 6255 中,所有文献在此引入作为参考。

[0117] 用于本发明的在上面组 1 中所述类型的优选不对称双环戊二烯基金属茂的示例性、但非限制性的实例是：

[0118]  $\mu - (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{环戊二烯基})(\text{苄基})\text{M}(\text{R})_2$ ；

[0119]  $\mu - (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(3\text{-甲基环戊二烯基})(\text{苄基})\text{M}(\text{R})_2$ ；

[0120]  $\mu - (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{环戊二烯基})(\text{苄基})\text{M}(\text{R})_2$ ；

[0121]  $\mu - (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{环戊二烯基})(2\text{-甲基茛基})\text{M}(\text{CH}_3)_2$ ；

[0122]  $\mu - (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(3\text{-甲基环戊二烯基})(2\text{-甲基茛基})\text{M}(\text{R})_2$ ；

[0123]  $\mu - (\text{对-三乙基甲硅烷基苯基})_2\text{C}(\text{环戊二烯基})(3,8\text{-二叔丁基苄基})\text{M}(\text{R})_2$ ；

[0124]  $\mu - (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{环戊二烯基})(2,7\text{-二甲基苄基})\text{M}(\text{R})_2$ ；

[0125]  $\mu - (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{环戊二烯基})(2,7\text{-二甲基苄基})\text{M}(\text{R})_2$ ；

[0126] 其中 M 选自 Zr 和 Hf, 以及 R 选自 Cl 和  $\text{CH}_3$ 。

[0127] 用于本发明的在上面组 2 中所述类型的适合的单环戊二烯基金属茂的实例公开在美国专利号 5,026,798 ;5,057,475 ;5,350,723 ;5,264,405 ;5,055,438 中 ;以及描述在国际公开 W096/002244 中,所有文献在此引入作为参考。

[0128] 用于本发明的在上面组 2 中所述类型的优选单环戊二烯基金属茂的示例性、但非限制性的实例是：

[0129]  $\mu - (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{环戊二烯基})(1\text{-金刚烷氨基})\text{M}(\text{R})_2$ ；

[0130]  $\mu - (\text{CH}_3)_2\text{Si}(3\text{-叔丁基环戊二烯基})(1\text{-金刚烷氨基})\text{M}(\text{R})_2$ ；

[0131]  $\mu - (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{四甲基环戊二烯基})(1\text{-金刚烷氨基})\text{M}(\text{R})_2$ ；

[0132]  $\mu - (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{四甲基环戊二烯基})(1\text{-金刚烷氨基})\text{M}(\text{R})_2$ ；

[0133]  $\mu - (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{四甲基环戊二烯基})(1\text{-叔丁基氨基})\text{M}(\text{R})_2$ ；

[0134]  $\mu - (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{苄基})(1\text{-叔丁基氨基})\text{M}(\text{R})_2$ ；

[0135]  $\mu - (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{四甲基环戊二烯基})(1\text{-环十二烷基氨基})\text{M}(\text{R})_2$ ；

[0136]  $\mu - (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{四甲基环戊二烯基})(1\text{-环十二烷基氨基})\text{M}(\text{R})_2$ ；

[0137] 其中 M 选自 Ti、Zr 和 Hf, 和其中 R 选自 Cl 和  $\text{CH}_3$ 。

[0138] 可用于制备第二聚合物组分的催化剂的另一类有机金属配合物是具有二亚氨基配体体系的那些,例如转让给 Du Pont 的 W096/23010 中描述的那些。这些催化聚合化合物在此引入供参考。

[0139] 在一个优选的处理模式中,第二聚合区段中的条件经设置不但使弹性体单体与双官能化单体如二烯共聚合,而且引起所得弹性体的至少部分交联。第二聚合区段中的典型条件包括大约  $10^\circ\text{C}$  - 大约  $250^\circ\text{C}$  的温度和大约 0.1MPa- 大约 200MPa 的压力。

[0140] 在烯烃和二烯的共聚反应中至少部分交联的第二聚合物可以在其中催化剂位点保持较不溶解和 / 或稳定以致聚合物链在它们的形成之后迅速固定的条件下通过烯烃和二烯的溶液、悬浮或淤浆聚合制备。此种固定例如如下进行:(1)使用固体、不溶性催化剂,(2)将聚合维持在第一步骤中制备的热塑性聚合物的晶体熔点以下进行,以及(3)使用低溶解力溶剂如氟化烃。

[0141] 在溶液方法中,未交联的第二聚合物溶于(或可溶于)聚合介质中。第二聚合物然后与反应介质相分离以当该聚合物交联时形成微颗粒。这种就地交联和相分离促进制备高



分子量聚合物的过程。

[0142] 通过选择催化剂,聚合反应条件和/或通过引入二烯改性剂,第一聚合物和第二聚合物的一些分子可以连接在一起以产生支化-嵌段结构。不希望受到理论的束缚,该支化-嵌段共聚物被认为包含无定形骨架,该骨架具有源于第一聚合物的结晶侧链。

[0143] 为了有效地将第一聚合物的聚合物链引入到第二聚合物的正在生长的链中,优选第一聚合步骤产生具有反应性末端如乙烯基端基的大分子单体。所谓的具有反应性末端的大分子单体是指具有 12 个或更多个碳原子(优选 20 或更多,更优选 30 或更多,更优选 12-8000 个碳原子)并具有可以聚合进入正在生长的聚合物链中的乙烯基、乙烯叉基、亚乙烯基或其它端基的聚合物。所谓的能够使具有反应性末端的大分子单体聚合是指可以将具有反应性末端的大分子单体引入正在生长的聚合物链中的催化剂组分。乙烯基封端的链通常比亚乙烯基或乙烯叉基封端的链更具反应性。通常地,希望第一聚合步骤产生具有至少 0.01% 的末端不饱和度的第一聚合物。

[0144] 任选地,热塑性第一聚合物是一种或多种  $\alpha$ -烯烃和一种或多种具有至少两个烯属不饱和键的单体的共聚物。这些不饱和键中的两个适合于并且容易通过独立地使用第一或第二催化剂体系的配位聚合引入到正在生长的聚合物链中,以致一个双键引入到第一聚合物链段中而另一个双键引入到第二弹性体聚合物链段中以形成支化嵌段共聚物。在一个优选的实施方案中,具有至少两个烯属不饱和键的这些单体是二烯烃,优选二乙烯基单体。

[0145] 可以如下从第一聚合步骤或第二聚合步骤的排出物中回收聚合物:使用常规的分段手段将聚合物与排出物的其它成分分离。例如,聚合物可以通过与非溶剂如异丙醇、丙酮或正丁醇凝结而从排出物中回收,或者聚合物可以通过用热或蒸汽汽提溶剂或其它介质而回收。在回收程序期间可以将一种或多种常规添加剂如抗氧化剂引入聚合物中。可能的抗氧化剂包括苯基- $\beta$ -萘胺;二叔丁基氢醌、磷酸三苯酯、庚基化二苯胺、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基)苯酚和 2,2,4-三甲基-6-苯基-1,2-二氢化喹啉。也可以考虑其它回收方法如通过使用下临界溶解温度(LCST)接着脱挥发分。作为分离程序的一部分,可以将催化剂钝化以减少或消除聚合物回收过程下游的其它不受控制的聚合。钝化可以通过与适合的极性物质如水混合进行,所述极性物质在再循环之后的残余效应可以被适合的分子筛(sieve)或清除体系抵消。

[0146] 在聚合后动态硫化固化之前反应器内交联聚合物共混物的性能

[0147] 由于在其制备中使用的新型聚合方法,按合成原样(as-synthesized)的多相聚合物共混物不但包含分散在第一热塑性聚合物的基体内的第二聚合物的颗粒而且所述分散相的至少一部分是交联的并且包含在二甲苯中的不溶性级分的所述第一和第二聚合物的杂化物,其具有该第一和第二聚合物的特性如熔化温度(优选至少 100°C)。此外,据发现,第二聚合物的颗粒与通过常规反应性挤出技术获得的产物相比趋向于更加均匀的分布且显著地更小,通常具有小于 1 微米的平均直径。

[0148] 此外,因为分散相的至少一些交联在第二聚合步骤期间进行,而不是所有交联在后续的动态挤出步骤中进行,所以按合成原样的多相聚合物共混物的分散相至少包含不溶于二甲苯且基本上不含固化剂的级分,所述固化剂通常添加到聚合物共混物中以在聚合后动态挤出过程中引起交联。所谓的基本上不含是指分散相包含小于 1,000ppm,如小于 100ppm,如小于 10ppm 的固化剂。

[0149] 具有分子量和组成的双峰分布的聚合物可以通过本发明的聚合方法制备,例如通过控制第一和第二聚合区段中的聚合条件以及选择用于第一和第二聚合的催化剂,例如通过在每个聚合区段中使用多重催化剂进行制备。第一聚合区段中制备的一些聚合物链在第二聚合区段中仍是活性的。在第二聚合区段中如此制备的聚合物链包含结晶聚合物链段和无定形聚合物链段并形成嵌段结构。这种嵌段组成同时具有第一和第二聚合物的特性。

[0150] 通常地,烯烃以大约 95- 大约 99.99wt% 的水平存在于本发明的多相聚合物共混物的弹性体分散相中,而该弹性体共聚物的二烯含量为大约 0.01wt%- 大约 5wt%。但是具体的实施方案可以具有各种二烯含量。一些实施方案在弹性体组分中具有两种或更多种不同的烯烃单元,其中至少一种单体选自乙烯、丙烯和  $C_4-C_{20}$   $\alpha$ - 烯烃。通常,所述至少一种单体单元包含乙烯并且另一种单体选自丙烯和  $C_4-C_{12}$   $\alpha$ - 烯烃,尤其是丙烯。这些实施方案通常具有一种以该共聚物的 12-88wt%, 例如 30-70wt% 的量存在的烯烃,而另一种烯烃以该共聚物的 88-12wt%, 例如 70-30wt% 的量存在。

[0151] 更令人希望地,所述共聚物包括:占该共聚物的 12-88wt% 的乙烯单元;88-12wt% 的丙烯或其它  $\alpha$ - 烯烃单元,令人希望地,30-70wt% 的乙烯单元和 70-30wt% 的丙烯或其它  $\alpha$ - 烯烃单元;更令人希望地,40-60wt% 的乙烯单元和 60-40wt% 的丙烯或其它  $\alpha$ - 烯烃单元。

[0152] 本发明的多相聚合物共混物的各组分可以容易地通过溶剂萃取分离。在适合的溶剂萃取方式中,让没有经历任何附加处理步骤的共混物在 25°C 下与环己烷接触 48 小时以溶解该共混物的未固化的和支化的弹性体组分,并且然后在二甲苯的沸腾温度下将残存的固体用二甲苯回流 24 小时以溶解热塑性连续相材料。残存的二甲苯不溶物包含第一和第二聚合物的交联的杂化共聚物。这些杂化共聚物通常显示超过 100°C 的熔化温度。

#### [0153] 聚合后动态硫化固化

[0154] 虽然本发明聚合物共混物在第二聚合步骤期间经历了部分交联,但是反应器内产物的弹性体相固有地包含未反应的侧挂双键。根据本发明,因此对该反应器内产物进行后加工操作(finishing operation),其中未反应的双键经历聚合后固化以提高橡胶相的固化密度。提高的固化密度致使不溶于二甲苯的橡胶相的级分的增加和可溶于环己烷的级分的减少。优选地,聚合后固化之后,不溶于二甲苯的分散橡胶相的比例占所述分散相的至少 50%, 例如至少 70%, 例如至少 80%, 例如至少 85%, 例如至少 95%。此外,优选地,在 23°C 下第二聚合物的不大于大约 50wt%, 和更优选不大于大约 30wt%, 和最优选不大于 20wt% 在环己烷中是可萃取的。

[0155] 在一个或多个实施方案中,在后加工步骤期间,可以将固化剂注入聚合物后加工设备的排出物料流中以通过动态硫化增加分散橡胶相的固化密度。

[0156] 在一个实施方案中,可以如下达到固化增强:在升高的温度下在常规混合设备如开炼机、稳定器、Banbury 混合器、Brabender 混合器、连续混合机、混合挤出机,聚合物后加工设备如液体分离或蒸发容器、真空提取器、带式蒸发器(strand evaporator)、双螺杆挤出机、脱挥发 LIST 装置等中将反应器内制备的组合物混合。热塑性硫化橡胶的制备方法在美国专利号 4,311,628 和 4,594,390 中进行了描述,这些文献全部在此引入供美国专利实践目的参考,但是也可以使用采用低剪切速率的方法。也可以采用多步骤方法,由此可以在动态硫化已经完成之后添加如塑料、油和清除剂的成分,如国际公开号 PCT/US04/30517 中

公开的那样,该文献在此引入供美国专利实践目的参考。

[0157] 本领域中普通技术人员将明白进行橡胶的硫化所要求的固化体系的合适量、类型以及硫化条件。为了获得所需的最佳交联,可以通过使用变化量的固化剂、变化的固化温度和变化的固化时间将橡胶硫化。然而,一般而言,采用的固化剂的量满足在聚合后固化之后多相共混物的分散相包含至少 0.1wt% 的固化剂,如大约 0.5%- 大约 5% 的固化剂。

[0158] 示例性的固化剂包括酚醛树脂固化体系,过氧化物固化体系和含硅固化体系。

[0159] 在一个或多个实施方案中,酚醛树脂包括美国专利号 2,972,600、3,287,440、5,952,425 和 6,437,030,和国际申请号 PCT/US04/30518 中公开的那些,这些文献在此引入供美国专利实践目的参考。

[0160] 酚醛树脂固化剂可以称为甲阶酚醛树脂,并且包括通过使烷基取代的苯酚或未取代的苯酚与醛如甲醛在碱性介质中缩合或通过使双官能苯酚二醇缩合制备的那些树脂。烷基取代的苯酚的烷基取代基可以包含 1- 大约 10 个碳原子。对位被含 1- 大约 10 个碳原子的烷基取代的二羟甲基苯酚或酚醛树脂是优选的。在一个实施方案中,采用辛基苯酚和壬基苯酚-甲醛树脂的共混物。该共混物可以包括大约 25- 大约 40wt% 的辛基苯酚和大约 75- 大约 60wt% 的壬基苯酚(任选地,大约 30- 大约 35wt% 的辛基苯酚和大约 70- 大约 65wt% 的壬基苯酚)。在一个实施方案中,该共混物包括大约 33wt% 的辛基苯酚-甲醛和大约 67wt% 的壬基苯酚-甲醛树脂,其中辛基苯酚和壬基苯酚中的每一种包括羟甲基。可以按大约 30% 固体将这一共混物溶于链烷油中。

[0161] 有用的酚醛树脂可以以商品名 SP-1044、SP-1045 (Schenectady International; Schenectady, N. Y.) 获得,它们被称为烷基苯酚-甲醛树脂。SP-1045 被认为是含羟甲基的辛基苯酚-甲醛树脂。SP-1044 和 SP-1045 树脂被认为基本上不含卤素取代基或残余卤素化合物。所谓的基本上不含卤素取代基是指树脂的合成提供了非卤化树脂,该非卤化树脂仅可以含痕量的含卤化合物。

[0162] 在一个或多个实施方案中,酚醛树脂可以与卤素源物质(如氯化亚锡)和金属氧化物或还原性化合物如氧化锌结合使用。当采用酚醛树脂固化剂时,固化剂的硫化量优选为大约 1- 大约 20 重量份,更优选大约 3- 大约 16 重量份,甚至更优选大约 4- 大约 12 重量份酚醛树脂/100 重量份橡胶。

[0163] 有用的过氧化物固化剂包括但不限于过氧化二叔丁基;过氧化异丙苯;过氧化叔丁基异丙苯; $\alpha, \alpha$ -双(叔丁基过氧)二异丙苯;2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷(DBPH);1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷;正丁基-4,4-双(叔丁基过氧)戊酸酯;过氧化苯甲酰;过氧化月桂酰;过氧化二月桂酰;2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷-3 以及它们的混合物。还可以使用过氧化二芳基,过氧化酮,过氧化二碳酸盐(酯),过氧化酯,过氧化二烷基,氢过氧化物,过氧缩酮以及它们的混合物。用于热塑性硫化橡胶的动态硫化的有用的过氧化物和它们的方法在美国专利号 5,656,693 中进行了公开。

[0164] 在一个或多个实施方案中,过氧化物固化剂与活性助剂同时使用。活性助剂的实例包括三烯丙基氰脲酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯、三烯丙基磷酸酯、硫、N-苯基双马来酰胺、二丙烯酸锌、二甲基丙烯酸锌、二乙烯基苯、1,2-聚丁二烯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二丙烯酸丁二醇酯、三官能化丙烯酸酯、五丙烯酸二季戊四醇酯、多官能化丙烯酸酯、受阻环己烷二甲醇二丙烯酸酯、多官能化甲基丙烯酸酯、丙烯酸和甲基丙烯酸金属盐、肪

(oximer) 例如醌二肟。为了使过氧化物 / 活性助剂的效能最大化, 优选在氮气气氛中进行混合和动态硫化。

[0165] 当采用过氧化物固化剂时, 固化剂的硫化量优选为大约  $1 \times 10^{-4}$  摩尔 - 大约  $2 \times 10^{-2}$  摩尔, 更优选大约  $2 \times 10^{-4}$  摩尔 - 大约  $2 \times 10^{-3}$  摩尔, 甚至更优选大约  $7 \times 10^{-4}$  摩尔 - 大约  $1.5 \times 10^{-3}$  摩尔 / 100 重量份橡胶。

[0166] 有用的含硅固化体系包括含至少两个 SiH 基团的氢化硅化合物。应该相信这些化合物在硅氢化催化剂存在下与不饱和聚合物的碳 - 碳双键反应。可用于本发明实践的氢化硅化合物包括但不限于甲基氢聚硅氧烷, 甲基氢二甲基硅氧烷共聚物, 烷基甲基聚硅氧烷, 双(二甲基甲硅烷基) 烷烃, 双(二甲基甲硅烷基) 苯以及它们的混合物。

[0167] 有用的硅氢化催化剂包括但不限于过氧化物催化剂和包括第 VIII 族过渡金属的催化剂。这些金属包括但不限于钨、铑和铂, 以及这些金属的配合物。使用用于固化热塑性硫化橡胶的硅氢化的其它论述, 可以参考美国专利号 5, 936, 028。在一个或多个实施方案中, 可以采用含硅固化剂来固化弹性体共聚物, 该共聚物包括衍生自 5- 乙烯基 -2- 降冰片烯的单元。

[0168] 当采用含硅固化剂时, 固化剂的硫化量优选包括 0. 1- 大约 10 摩尔当量, 优选大约 0. 5- 大约 5 摩尔当量 SiH/ 碳 - 碳双键。

[0169] 在一个或多个实施方案中, 可用于固化橡胶的固化剂包括美国专利号 5, 013, 793、5, 100, 947、5, 021, 500、4, 978, 714 和 4, 810, 752 中描述的那些。

[0170] 在一个实施方案中, 本文描述的固化聚合物共混物具有 0. 5MPa 或更高, 或者 2MPa 或更高, 或者 3MPa 或更高, 或者 4MPa 或更高的断裂拉伸强度(通过 ISO37 在 23°C 下测量)。

[0171] 在另一个实施方案中, 本文描述的固化聚合物共混物具有 2A-90D, 优选 10A-50D 的肖氏硬度(通过 ISO868 测量)。

[0172] 在另一个实施方案中, 本文描述的固化聚合物共混物具有 20% 或更高, 优选 100% 或更高, 更优选 200% 或更高的极限伸长率(通过 ISO37 测量)。

[0173] 在另一个实施方案中, 本文描述的固化聚合物共混物具有 90% 或更低, 优选 70% 或更低, 最优选 50% 或更低, 最优选 30% 或更低的压缩形变(通过 ISO815A 测量)。

[0174] 在另一个实施方案中, 本文描述的固化聚合物共混物具有 100% 或更低, 优选 80% 或更低, 最优选 50% 或更低, 最优选 20% 或更低的拉伸形变(通过 ISO2285 测量)。

[0175] 在另一个实施方案中, 本文描述的固化聚合物共混物具有 500% 或更低, 优选 300% 或更低, 最优选 200% 或更低, 最优选 100% 或更低的油溶胀(通过 ASTM D471 测量)。

#### [0176] 添加剂

[0177] 根据本发明的多相聚合物共混物可以任选地包含增强和非增强填料, 增塑剂, 抗氧化剂, 稳定剂, 橡胶加工油, 增量油, 润滑剂, 防粘连剂, 抗静电剂, 蜡, 发泡剂, 颜料, 阻燃剂和橡胶配混技术中已知的其它加工助剂。这些添加剂可以占全部组合物的至多大约 70wt%, 更优选至多大约 65wt%。可以使用的填料和增量剂包括常规无机物如碳酸钙、粘土、二氧化硅、滑石、二氧化钛、炭黑等。橡胶加工油通常是衍生自石油馏分的链烷、环烷或芳族油。这些油选自通常与组合物中存在的特定橡胶或橡胶组分结合使用的那些。

[0178] 可以在第一聚合区段或第二聚合区段中在聚合期间将添加剂如填料和油引入多相聚合物共混物中。也可以将添加剂添加到第二聚合区段的排出物中并且优选在除去溶剂

或稀释剂之后或在反应器后硫化之后经由熔融共混将添加剂添加到所述聚合物共混物中。

[0179] 也可以添加附加的聚合物以形成共混物。在一个或多个实施方案中,所述附加的聚合物包括热塑性树脂。示例性热塑性树脂包括结晶和可结晶聚烯烃。此外,适合的热塑性树脂可以包括聚烯烃与苯乙烯的共聚物,如苯乙烯-乙烯共聚物。在一个或多个实施方案中,热塑性树脂是通过将乙烯或 $\alpha$ -烯烃如丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、2-甲基-1-丙烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、5-甲基-1-己烯以及它们的混合物聚合形成的。乙烯和丙烯的共聚物以及乙烯和丙烯与另一种 $\alpha$ -烯烃如1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、2-甲基-1-丙烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、5-甲基-1-己烯或它们的混合物的共聚物也被考虑。也适合的是均聚聚丙烯,以及丙烯与乙烯或上述更高级 $\alpha$ -烯烃、或与 $C_{10}$ - $C_{20}$ 二烯烃的抗冲共聚物和无规共聚物。优选地,该均聚聚丙烯具有至少130°C,例如至少140°C且优选小于或等于170°C的熔点,至少75J/g,或者至少80J/g的熔化热(由DSC分析测定),和至少100,000,或者至少500,000的重均分子量(Mw)。这些丙烯共聚物的共聚单体含量将通常为聚合物的1-大约30wt%,例如,参见美国专利号6,268,438、6,288,171和6,245,856。特别包括可按商品名VISTAMAX™(ExxonMobil)获得的共聚物。根据本发明,如本文描述的两种或更多种聚烯烃热塑性塑料或与其它聚合改性剂的共混物或混合物也是适合的。这些均聚物和共聚物可以通过使用本领域中已知的合适聚合技术,例如但不限于常规齐格勒-纳塔型聚合,以及采用单位点有机金属催化剂(包括但不限于金属茂催化剂)的催化作用合成。

#### [0180] 聚合物共混物的用途

[0181] 可以通过本领域中已知的任何合适的方法将本文描述的多相聚合物共混物成型为合乎需要的最终用途制品。它们尤其可用于通过吹塑、挤出、注射模塑、热成型、气体发泡、弹性焊接和压缩模塑技术制造制品。

[0182] 热成型是将至少一种柔韧的塑料片材成型为所需形状的方法。这里描述了热成型程序的一个实施方案,然而这不应被认为是限制本发明组合物所能使用的热成型方法。首先,将本发明组合物的挤出薄膜(和任何其它层或材料)置于穿梭架上,以在加热过程中支撑它。将该穿梭架转位到烘箱内,该烘箱在成型之前预热薄膜。一旦薄膜被加热,就将该穿梭架转位回到成型模具中。然后通过抽真空将该薄膜吸引到成型模具上,以使其处于适当位置并关闭该成型模具。该成型模具可以是“阳”或“阴”型模具。使该模具保持关闭,以冷却薄膜,然后打开该模具。然后从该模具中取出成型的层压件。

[0183] 一旦片材材料达到热成型温度,通常140-185°C或更高时,通过真空、正气压、模塞助压真空成型或它们的组合和变型来完成热成型。使用预拉伸膜泡步骤(尤其对于大型部件),以改进材料分布。在一个实施方案中,绞接架将加热的层压件向成型阳模提升,通过从成型阳模中的孔口施加真空来助推。一旦该层压件在成型阳模内牢固地成型,然后冷却该热成型的层压件(通常用鼓风机)。模塞助压成型通常用于小的深拉部件。模塞材料、设计和计时对于该工艺的优化可能是关键的。由绝缘泡沫制备的模塞避免了塑料的过早骤冷。模塞形状通常类似于模腔,但更小并没有部件细节。圆的模塞底部通常促进了均匀的材料分布和均匀的侧壁厚度。

[0184] 然后在模具内冷却成型的层压件。保持30-65°C的模具温度的足够冷却是合乎需要的。在一个实施方案中,在顶出之前,部件温度低于90-100°C。为了获得良好的热成型

行为,最低熔体流动速率的聚合物是合乎需要的。然后从该成型的层压件上修剪掉过量的层压材料。

[0185] 吹塑是另一种适合的成型方式,它包括注坯吹塑,多层吹塑,挤坯吹塑和拉坯吹塑,并且尤其适合于基本上封闭或中空的物品,例如气罐和其它流体容器。吹塑例如在 CONCISE ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING90-92 (Jacqueline I. Kroschwitz 编辑, John Wiley&Sons1990) 中进行了更详细地描述。

[0186] 在成形和成型方法的另一个实施方案中,可以使用型材共挤出。型材共挤出工艺参数如以上对于吹塑方法所述,只是模头温度(双区顶部和底部)是 150 — 235℃,供料头为 90 — 250℃,而水冷罐温度为 10 — 40℃。

[0187] 注射模塑方法的一个实施方案如下所述。将成型的层压件放入到注塑模具内。关闭模具并将基材注入到该模具内。该基材具有 200 — 300℃,例如 215 — 250℃的熔化温度,并且以 2 — 10 秒的注射速度注入到模具内。在注射后,将所述材料在预定时间和压力下保压或保持,以使该部件具有适当的尺寸和美观性。典型的时间是 5 — 25 秒,压力是 1,380kPa — 10,400kPa。模具在 10 — 70℃下冷却,以冷却该基材。所述温度将取决于所需的光泽和外观。取决于部件的厚度,典型的冷却时间为 10 — 30 秒。最后,打开模具,顶出成型的复合制品。

[0188] 同样,模制品可以通过将熔融聚合物注射到模具内来制备,该模具将熔融聚合物成型和固化为所需几何形状和厚度的模制品。片材可以通过由模头挤出基本上平整的型材到骤冷辊上,或者可供选择地通过压延来制备。片材一般被认为具有 10 — 100 密尔(254 — 2540 μm)的厚度,但是片材可以比这厚很多。可以通过型材挤出获得用于医疗、饮用水、土地排水应用等的软管或管道。型材挤出方法包括通过模头挤出熔融聚合物。然后用冷却水或冷却空气将该挤出的软管或管道固化为连续的挤出制品。软管的外径通常为 0.31 — 2.54cm,壁厚为 254cm 到 0.5cm。管道的外径通常为 2.54 — 254cm,壁厚为 0.5 — 15cm。由本发明的一个变型的实施方案的产物制备的片材可以用来形成容器。这种容器可以通过热成型、固相压力成型、冲压和其它成型技术来形成。还可以将片材成型,用于覆盖地面或墙壁或其它表面。

[0189] 在热成型方法的一个实施方案中,烘箱温度是 160 — 195℃,在烘箱中的时间为 10 — 20 秒,模头温度(通常阳模)为 10 — 71℃。冷却(室温)成型的层压件的最终厚度在一个实施方案中为 10 — 6000 μm,在另一个实施方案中为 200 — 6000 μm,在又一个实施方案中为 250 — 3000 μm,在还一个实施方案中为 500 — 1550 μm,合乎需要的范围是任何上限厚度与任何下限厚度的任意组合。

[0190] 在注射模塑方法的一个实施方案中,其中基材被注塑到包括成型的层压件的模具内,基材的熔化温度在一个实施方案中是 230 — 255℃,在另一个实施方案中是 235 — 250℃,填充时间在一个实施方案中为 2 — 10 秒,在另一个实施方案中为 2 — 8 秒,模具温度在一个实施方案中为 25 — 65℃,在另一个实施方案中为 27 — 60℃。在一个理想的实施方案中,基材处于热到足以熔融任何粘结层材料或背衬层的温度下,以达到层间粘附。

[0191] 在本发明的又一个实施方案中,本发明的组合物可以使用吹塑操作固定于基材上。吹塑尤其可用于制备密闭的制品例如燃料罐和其它流体容器,运动场设备,室外家具和小的封闭结构的这类应用。在该方法的一个实施方案中,本发明的组合物通过多层模头挤

出,随后将未冷却的层压件放入到模具的型坯内。然后关闭具有阳型或阴型内部的模具,将空气吹入到模具内以形成部件。

[0192] 本领域技术人员应理解,取决于所需的结果,以上列举的步骤可以改变。例如,本发明的组合物的挤出片材可以直接热成型或吹塑而不用冷却,因此省去了冷却步骤。其它参数也可以改变,以便获得具有所需特征的最终复合制品。

[0193] 本发明的热塑性弹性体共混物可用于制备各种制品如耐候密封件、管子、带子、垫片、模制品、接受器、弹力纤维和类似的制品。还考虑发泡的终端用品。更具体地说,本发明的共混物尤其可用于制造车辆部件,例如但不限于耐候密封件,制动部件包括但不限于杯形件(cup)、连接盘、膜片杯形件(diaphragm cup),接受器例如等速万向节和齿条齿轮万向节,软管,密封垫,液压或气动设备的部件,0形环,活塞,阀门,阀座,气门导管以及本领域普通技术人员已知的其它弹性体聚合物基部件或与其它材料例如金属、塑料结合材料相结合的弹性体聚合物。还预期的是传动带,包括V形带,具有平截肋的齿形带(该平截肋包含面向V形的织物),绒织物底布(ground)短纤维增强的V形带或具有短纤维植绒V形带的模塑胶。这些带子的横截面和它们的肋数目可以随带子的最终应用、市场类型和传动功率变化。它们还可以是具有擦胶外表面的由织物增强材料制成的平板。其中这些部件将应用于的被预期的车辆包括但是不限于乘用车、摩托车、卡车、船和其它车辆运输工具。

[0194] 在附加的实施方案中,本发明进一步涉及:

[0195] 1. 多相聚合物共混物,包括:

[0196] (a) 包含结晶度为至少30%的热塑性第一聚合物的连续相;和

[0197] (b) 包含分散在所述连续相中的不同于该第一聚合物的第二聚合物的颗粒的分散相,所述颗粒具有小于5微米的平均颗粒尺寸,所述第二聚合物具有小于20%的结晶度并且是至少部分交联的,使得在23°C下该第二聚合物的不大于50wt%在环己烷中是可萃取的。

[0198] 2. 段落1的聚合物共混物,其中在23°C下第二聚合物的不大于30wt%,优选不大于20wt%在环己烷中是可萃取的。

[0199] 3. 多相聚合物共混物,包括:

[0200] (a) 包含至少部分结晶的热塑性第一聚合物的连续相;和

[0201] (b) 包含分散在所述连续相中的不同于该第一聚合物的第二聚合物的颗粒的分散相,所述颗粒具有小于5微米的平均颗粒尺寸,其中所述分散相至少包含不溶于二甲苯并且包含固化剂的级分。

[0202] 4. 段落3的聚合物共混物,其中所述不溶于二甲苯的级分至少占所述分散相的至少50%,优选至少70%。

[0203] 5. 段落3或段落4的聚合物共混物,其中所述固化剂选自酚醛树脂、过氧化物和含硅固化剂。

[0204] 6. 上述段落1-5中任一段的聚合物共混物,其中所述热塑性第一聚合物是C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烯烃的均聚物。

[0205] 7. 上述段落1-6中任一段的聚合物共混物,其中所述热塑性第一聚合物是C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烯烃与小于15wt%至少一种共聚单体的共聚物。

[0206] 8. 上述段落1-7中任一段的聚合物共混物,其中所述热塑性第一聚合物包括丙烯的聚合物。

[0207] 9. 上述段落 1-8 中任一段的聚合物共混物,其中所述第二聚合物由包括至少一种  $C_3$ - $C_{20}$  烯烃和至少一种多烯的许多共聚单体制备。

[0208] 10. 段落 9 的聚合物共混物,其中所述至少一种多烯具有至少两个可聚合不饱和基团。

[0209] 11. 段落 9 或段落 10 的聚合物共混物,其中所述许多共聚单体包括丙烯和乙烯。

[0210] 12. 上述段落 1-11 中任一段的聚合物共混物,其中所述第二聚合物的颗粒的平均颗粒尺寸为大约 50 纳米至小于 5 微米。

[0211] 13. 上述段落 1-12 中任一段的聚合物共混物,其中所述分散相占全部多相聚合物共混物的大于 50wt%。

[0212] 14. 上述段落 1-13 中任一段的聚合物共混物,还包括一种或多种选自填料、增量剂、增塑剂、抗氧化剂、稳定剂、油、润滑剂和附加聚合物的添加剂。

[0213] 15. 上述段落 1-14 中任一段的多相聚合物共混物的制备方法,该方法包括:

[0214] (i) 将至少一种第一单体聚合以制备半结晶的热塑性第一聚合物;

[0215] (ii) 使所述第一聚合物的至少一部分与至少一种第二单体和至少一种多烯在以下条件下接触,该条件足以使所述第二单体聚合以产生并同时交联作为分散在所述热塑性第一聚合物中的颗粒的所述第二聚合物;和

[0216] (iii) 对(ii)中制备的产物实施固化步骤以增加不溶于二甲苯的所述第二聚合物的量。

[0217] 16. 段落 15 的方法,其中所述聚合(i)在催化剂存在下进行,所述接触(ii)在相同的催化剂存在下进行。

[0218] 17. 段落 15 的方法,其中所述聚合(i)在第一催化剂存在下进行,并且所述接触(ii)在不同于该第一催化剂的第二催化剂存在下进行。

[0219] 18. 段落 15-17 中任一段的方法,其中在(i)中制备的第一聚合物具有至少 0.01% 的末端不饱和度。

[0220] 19. 段落 15-18 中任一段的方法,其中所述固化步骤包括动态硫化。

[0221] 现将参照实施例和附图更具体地描述本发明。

[0222] 在实施例中,分子量(数均分子量( $M_n$ ))、重均分子量( $M_w$ )和 Z 均分子量( $M_z$ ))使用 Waters150 尺寸排阻色谱仪(SEC)来测定,该色谱仪安装了差示折射指数检测器(DRI)、在线低角度光散射(LALLS)检测器和粘度计(VIS)。这些检测器的详述以及它们的校准例如在 T. Sun, P. Brant, R. R. Chance 和 W. W. Graessley, *Macromolecules*, 第 34 卷, 第 19 期, 6812-6820 (2001) 中进行了描述,该文献在此引入作为参考。用于 SEC 实验的溶剂通过将 6g 丁基化羟基甲苯(BHT)作为抗氧化剂溶解于 4 升 1, 2, 4- 三氯苯(TCB)(Aldrich 试剂级)的瓶子中并等待该 BHT 溶解来制备。该 TCB 混合物然后用 0.7 微米玻璃预滤器过滤,随后用 0.1 微米特氟隆过滤器过滤。在高压泵和 SEC 柱之间存在附加的在线 0.7 微米玻璃预滤器/0.22 微米特氟隆过滤器组件。然后在进入 SEC 之前将 TCB 用在线脱气器(Phenomenex, Model DG-4000)脱气。聚合物溶液通过将干燥聚合物投入到玻璃容器内,添加所需量的 TCB,然后在连续搅拌下将该混合物在 160°C 下加热大约 2 小时来制备。所有量按重量测量。用于表示聚合物浓度的 TCB 密度(质量/单位体积)在室温下是 1.463g/ml,在 135°C 下是 1.324g/ml。注射浓度是 1.0 - 2.0mg/ml,其中较低浓度用于较高分子量样品。



[0223] 实施例中的支化指数使用具有在线粘度计的 SEC (SEC-VIS) 测量并且在 SEC 迹线中的每个分子量处报道为  $g'$ 。支化指数  $g'$  定义为：

$$[0224] \quad g' = \frac{\eta_b}{\eta_l}$$

[0225] 其中  $\eta_b$  是支化聚合物的特性粘度,  $\eta_l$  是与该支化聚合物具有相同粘均分子量 ( $M_v$ ) 的线性聚合物的特性粘度。  $\eta_l = KM_v^\alpha$ ,  $K$  和  $\alpha$  是线性聚合物的测量值并且应该在与用于支化指数测量的相同 SEC-DRI-LS-VIS 仪器上获得。对于本发明给出的聚丙烯样品, 使用  $K=0.0002288$ ,  $\alpha=0.705$ 。SEC-DRI-LS-VIS 方法避免了对多分散度进行校正的需要, 因为在各个洗脱体积下测量特性粘度和分子量, 其可论证地包含窄分散的聚合物。作为对比的标准样品而选择的线性聚合物应该具有相同的粘均分子量、单体含量和组成分布。含  $C_2$ - $C_{10}$  单体的聚合物的线性性质通过碳-13NMR 使用 Randall 方法 (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 第 285-297 页) 进行证实。 $C_{11}$  和  $C_{11}$  以上的单体的线性性质通过 GPC 分析使用 MALLS 检测器进行证实。例如, 对于丙烯的共聚物, NMR 不应该显示大于共聚单体的分支的支化 (即如果该共聚单体是丁烯, 则不应该存在大于两个碳的分支)。对于丙烯的均聚物来说, GPC 不应该显示大于一个碳原子的分支。当需要其中共聚单体是  $C_9$  或更高的聚合物的线性标准样品时, 可以参见 T. Sun, P. Brant, R. R. Chance, and W. W. Graessley, *Macromolecules*, 第 34 卷, 第 19 期, 6812-6820 (2001) 的与测定那些聚合物的标准样品有关的规程。在间规立构聚合物的情况下, 该标准样品应该具有类似数量的由碳-13NMR 测量的间规立构规整度。使用以下公式计算粘均  $g'$ ：

$$[0226] \quad g'_{vis} = \frac{\sum C_i [\eta_i]_b}{\sum C_i KM_i^\alpha}$$

[0227] 其中  $C_i$  是聚合物峰的部分 (slice)  $i$  中的聚合物浓度,  $[\eta_i]_b$  是聚合物峰的部分  $i$  中支化聚合物的粘度,  $M_i$  是通过光散射测量的聚合物峰的部分  $i$  中的重均分子量,  $K$  和  $\alpha$  如上面所限定。

[0228] 使用以下程序根据 ASTM E794-85 测定峰熔点 ( $T_m$ ) 和峰结晶温度 ( $T_c$ )。使用熔化热计算结晶度, 该熔化热使用 ASTM D3417-99 测定。使用 TA Instruments Q100 型设备或 Perkin-Elmer DSC-7 获得差示扫描量热 (DSC) 数据。将重量为大约 5-10mg 的样品封入铝样品盘中。通过首先将它从室温以  $10^\circ\text{C}$  / 分钟的速度加热到  $200^\circ\text{C}$  (第一次熔融) 来记录 DSC 数据。然后在  $200^\circ\text{C}$  下保持样品 5 分钟, 然后以  $10^\circ\text{C}$  / 分钟等变到  $-100^\circ\text{C}$ , 接着在  $-100^\circ\text{C}$  下等温保持 5 分钟, 然后以  $10^\circ\text{C}$  / 分钟的速度加热到  $200^\circ\text{C}$  (第二次熔融)。记录第一和第二循环热结果。实例中报道的峰熔化温度和熔化热从第二次熔融获得。测量熔化曲线下面的面积并将该面积用来测定熔化热和结晶度。百分率结晶度使用以下公式计算, [ 曲线下面的面积 (焦耳 / 克) / B (焦耳 / 克) ]  $\times 100$ , 其中 B 是主单体组分的均聚物的熔化热。B 的这些值从由 John Wiley 和 Sons 出版的“Polymer Handbook”, 第四版 (New York 1999) 中获得。189J/g 的值 (B) 用作 100% 结晶聚丙烯的熔化热。290J/g 的值用于 100% 结晶聚乙烯的熔化热。对于显示了多个冷却和熔融峰的聚合物, 报道所有峰结晶温度和峰熔化温度。对每个熔融峰的熔化热进行单独的计算。

[0229] 玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 通过 ASTM E1356 使用 TA Instruments Q100 型设备测量。

[0230] 使用原子力显微镜 (AFM) 获得割胶相 (tapping phase) 中的形态数据。在低温表面化之后 8 小时内分析所有试样以防试样松弛。在低温表面化期间, 将试样冷却到  $-130^{\circ}\text{C}$  并用 Reichert 低温切片机中的金刚石刀切割。然后将它们储存在流动干氮气下的解剖器中以回暖到环境温度而没有形成凝聚。最后, 将该饰面的试样装在微型钢夹具上用于 AFM 分析。在空气中在使用矩形 225mm Si 悬臂的 NanoScope Dimension3000 扫描探针显微镜 (Digital Instrument) 上进行 AFM 测量。在  $\sim 70\text{kHz}$  的共振频率下该悬臂的刚度为  $\sim 4\text{N/m}$ 。在 3.8 伏特的 RMS 设置下, 自由振动振幅是高的, 为 80nm-100nm。当维持设定点比率在等于或低于 0.5 的值时, 例行调节接触设定点以确保在正相偏移下的排斥接触。在其共振频率或稍低于其共振频率下运行该悬臂。

[0231] 将所有试样的 AFM 相位图像转化成 TIFF 形式并使用 PHOTOSHOP (Adobe Systems, Inc.) 处理。将图像处理工具包 (Reindeer Games, Inc.) 用于图像测量。将图像测量的结果写成文本文件用于后续使用 EXCEL (Microsoft) 或 MATLAB (MathWorks, Inc.) 的数据处理, 以便计算分散相的尺寸 / 形状, 共连续相的共连续性因子或最接近颗粒间距离。

[0232] 将透射电子显微术 (TEM) 用来研究乙烯 / 丙烯 / 二烯橡胶和半结晶聚丙烯相之间界面的细节。使用的仪器是 JEOL2000FX 显微镜。采用重金属染色技术来提供对照以描绘样品形态的细节。四氧化钨在无定形和结晶区之间提供优异的对照并被使用。较低密度且无定形的聚合物与较高密度且更高结晶的组分相比吸收更多染色剂。因此, 重度染色的组分在 TEM 振幅反差图像中显得更暗, 而较不重度染色的材料显得更淡。使用的 TEM 分析法涉及:

[0233] - 设置分析平面的取向。通常, MD-ND (纵向 / 法线方向) 平面对于可以按纵向取向的样品来说是优选的。

[0234] - 使用低温切片机经由块体聚合物样品产生无变形面。

[0235] - 采用四氧化钨蒸气染色大约 8 小时。

[0236] - 使用超微切片机从染色面切割和收集超薄 (大约 100nm) 切片。使用金刚石刀进行切割。将切片浮到 TEM 网格上。

[0237] - 在合适的加速电压 (通常 160-200kV) 下将切片装入 TEM 用于检测。

[0238] - 检测该切片以确定需要的取样水平。

[0239] - 使用合适的出售软件取得数字图像。

[0240] 根据以下技术使用 FTIR 测定乙烯 / 丙烯共聚物的乙烯含量。将在大约  $150^{\circ}\text{C}$  的温度下压制的聚合物均匀薄膜安装在 Perkin Elmer Spectrum2000 红外光谱仪上。记录样品从  $600\text{cm}^{-1}$ - $4000\text{cm}^{-1}$  的完全光谱并且计算在光谱中于  $\sim 1165\text{cm}^{-1}$  处的丙烯谱带下的面积和于  $\sim 732\text{cm}^{-1}$  处乙烯谱带的面积。亚甲基摆动谱带的基线积分范围名义上从  $695\text{cm}^{-1}$  到  $745$  和  $775\text{cm}^{-1}$  之间的最低点。对于聚丙烯谱带, 基线和积分范围名义上从  $1195$ - $1126\text{cm}^{-1}$ 。乙烯含量 (wt%) 根据以下公式计算:

[0241] 乙烯含量 (wt%) =  $72.698 - 86.495X + 13.696X^2$

[0242] 其中  $X = \text{AR} / (\text{AR} + 1)$ , AR 是在  $\sim 1165\text{cm}^{-1}$  处的峰面积与在  $\sim 732\text{cm}^{-1}$  处的峰面积的比率。

[0243] 溶剂萃取用来离析反应器内聚合物共混物的不同聚合物物质。当聚合物共混物不含任何油时, 按两步连续溶剂萃取进行分级: 一个步骤包括环己烷萃取, 另一个步骤包括二

甲苯索格利特萃取。在环己烷溶剂萃取中,将大约 0.3 克聚合物置于大约 60ml 环己烷中以将聚合物共混物的未固化且轻微支化的弹性体组分离析。在室温下连续地搅拌该混合物大约 48 小时。在真空下使用过滤将可溶性级分(称作环己烷可溶物)与不溶性材料(称作环己烷不溶物)分离。然后对该不溶性材料进行二甲苯索格利特萃取程序。在这一步骤中,首先采用二甲苯萃取得自室温环己烷萃取的不溶性材料大约 24 小时。通过过滤回收该二甲苯不溶性部分(称作二甲苯不溶物),其是含至少部分交联的第二聚合物的萃取物。将残存部分冷却至室温并在玻璃容器中保持 24 小时以便沉淀。经由过滤回收沉淀的组分(称作二甲苯沉淀物)并通过蒸发二甲苯溶剂回收可溶性组分(称作二甲苯可溶物)。二甲苯沉淀物级分是热塑性结晶组分存在的地方。在含链烷油增塑剂等的共混物的情况下,对样品进行另一个索格利特溶剂萃取步骤 24 小时以从该共混物中离析该油,然后进行环己烷萃取和二甲苯索格利特萃取(其使用丙酮和环己烷按 2:1 的体积比的共沸物)。

[0244] 为了测量聚合物共混物的物理性能,首先在具有~45mL 混和头的 Brabender 熔融混合器中将样品混合。在 Brabender 中的混合过程中用抗氧化剂使聚合物稳定。在 100rpm 和 180°C 的温度下操作该 Brabender。在该温度下混合 5-10 分钟,之后从该混合室中排出样品。在 Carver 液压机上在压缩下将该均化的样品模塑成薄膜用于分析。在衬有 Teflon™ 涂覆的铝箔的黄铜压板之间将大约 7 克均化的聚合物模塑。使用具有 4 英寸 × 4 英寸 (10.2 × 10.2cm) 方孔的 0.033 英寸 (0.08cm) 厚模套来控制样品厚度。在最低压力下,在 170°C 或 180°C 下预热一分钟之后,逐渐地将液压载荷增加到 10,000-15,000lbs,在该载荷下保持三分钟。随后在该压力机的水冷压板之间在 10,000-15,000lbs 载荷下将该样品和模板冷却三分钟。在物理性能测试之前使板材在室温下平衡至少 24 小时。

[0245] 损耗模量( $E''$ )、储能模量( $E'$ )和  $\beta$  松弛通过动态力学热分析(DMTA)测量。使用的仪器是得自 TA Instruments, New Castle, DE 的 RSA II, Rheometrics Solid Analyzer II。在张力模式下操作该仪器并使用经模塑的矩形样品。样品条件是:0.1% 应变,1Hz 频率,和 2°C / 分钟加热速率,覆盖 -135°C 至样品熔点的温度范围。在大约 200°C 下模塑样品。典型的样品尺寸是 23mm 的长度 × 6.4mm 的宽度 × 0.25mm-0.7mm 的厚度,这取决于样品。 $\tan \delta$  是  $E''/E'$  的比率。这些 DMTA 实验的输出是储能模量( $E'$ )和损耗模量( $E''$ )。储能模量量度弹性响应或材料储存能量的能力,而损耗模量量度粘性响应或材料耗散能量的能力。 $E''/E'$  ( $=\tan \delta$ ) 的比率提供了材料的阻尼能力的衡量标准。能量耗散机理(即松弛模式)显示为  $\tan \delta$  中的峰,并且与作为温度的函数的  $E'$  的降低有关。与  $E'$  的报道值有关的误差预计约为  $\pm 10\%$ ,这归因于模塑方法引入的差异度。

[0246] 在 23°C 使用硬度计根据 IS0868 测定肖氏硬度。

[0247] 通过使用 Instron 试验机根据 IS037 在 23°C 下对 2mm 厚压缩模塑板测量应力-应变性能如极限拉伸强度、极限伸长率和 100% 模量。

[0248] 根据 IS0815A 测量压缩形变。

[0249] 根据 IS02285 测量拉伸形变。

[0250] 根据 ASTM D471, 将从压缩模塑板上模切的样品在 125°C 下浸泡在 IRM No. 3 流体中 24 小时之后测定油溶胀(油增量)。

[0251] 根据 ASTM D3835-02 使用实验室毛细管流变仪测量 LCR 粘度,使用在 30:1 的 L/D (长度 / 直径)比、12001/s 的剪切速率和 204°C 的温度下的 Dynisco 毛细管流变仪。该实验

室毛细管流变仪的入口角是  $180^\circ$ ，机筒直径是 9.55mm。吸热时间是 6 分钟。

[0252] 实施例 1A 至 1C

[0253] 在二阶段聚合反应中如下制备聚合物共混物：在第一阶段中使丙烯聚合以制备均聚物，并在第二阶段中在第一阶段制备的均聚物存在下使丙烯和乙烯以及二烯交联剂共聚合。在 2 升高压釜反应器中进行该聚合，该高压釜反应器配备有：搅拌器，用于温度控制的外部水 / 蒸汽夹套，干燥氮气、乙烯和丙烯的调节供给源，和用于引入其它溶剂、催化剂和清除剂溶液的隔膜入口。首先使用热甲苯洗涤该反应器然后在使用之前进行彻底地干燥和脱气。在输送到反应器中之前，让所有溶剂和单体通过穿过在  $600^\circ\text{C}$  下活化的 1 升碱性氧化铝柱，接着穿过在  $600^\circ\text{C}$  下活化的分子筛柱或 Selexsorb CD 柱来加以纯化。

[0254] 在第一阶段的聚合中，将 3ml 三正辛基铝(TNOA) (25wt%，在己烷中，Sigma Aldrich) 溶液添加到反应器中，接着，将溶剂(稀释剂)和丙烯添加到反应器中。所有这些在室温下进行。然后搅拌该混合物并加热到为第一阶段的聚合所需的温度。然后使用附加的丙烯用导管将催化剂溶液导入反应器中。当产生所需量的聚丙烯时，结束第一阶段的聚合。之后，将反应器加热到第二聚合阶段所需的温度。将大约 6 ~ 12ml 空气与大约 100ml 附加的溶剂注入反应器以部分地钝化第一阶段的聚合使用的催化剂。在适当混合下将反应介质保持大约 8 分钟以允许在第二聚合阶段之前具有良好的催化剂 - 空气接触。然后用乙烯将反应器加压到大约 400psig。然后，连续地将二烯、附加的清除剂(TNOA 或 TEAL) 和第二催化剂溶液添加到反应器中。将附加的乙烯供入反应器，根据需要添加乙烯以在第二聚合反应过程中维持相对固定的反应器压力。当产生所需量的橡胶时，终止第二聚合反应。之后，冷却该反应器并将未反应的单体和溶剂(稀释剂)排出到大气中。在收集箱中收集主要含有溶剂、聚合物和未反应单体的所得混合物，并首先在通风橱中风干以蒸发大多数溶剂，然后在真空烘箱中在大约  $90^\circ\text{C}$  的温度下干燥大约 12 小时。

[0255] 在第二聚合阶段中使用 1,9- 癸二烯作为二烯交联剂。从 Sigma-Aldrich 获得该 1,9- 癸二烯并通过让其首先在氮气下穿过在高温下活化的氧化铝柱，接着在氮气下穿过在高温下活化的分子筛而加以纯化。

[0256] 在第一阶段中使用外消旋 - 二甲基 · 二甲基甲硅烷基双(2- 甲基 -4- 苯基茛基)合锆催化剂(催化剂A)以制备聚丙烯，和在第二阶段中使用二甲基 · [二(对 - 三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基] (环戊二烯基) (3,8- 二叔丁基茛基)合铪催化剂(催化剂B) (从 Albemarle 获得)以制备乙烯丙烯二烯橡胶。通过在甲苯中以 1:1 的摩尔比用四(七氟 -2- 萘基)硼酸二甲基苯铵预活化这两种催化剂。实验条件、采用的催化剂和所得聚合物共混物的性能的详细数据列于下表 1A 中。

[0257]

表 1A			
实施例#	1A	1B	1C
阶段 1 中的聚合			
反应温度 (°C)	75	75	75
催化剂 A 的量 (mg)	0.6	0.5	0.5
丙烯#1 (ml)	700	700	700
甲苯 (ml)	500	500	500
TNOA (25wt%) (ml)	3	3	3
反应时间 1 (min)	11	7	7
阶段 2 中的聚合			
反应温度 (°C)	75	75	80
催化剂 B 的量 (mg)	1.2	1	1.1
TNOA (25wt%) (ml)	5	5	5
乙烯压头 (psi)	230	250	250
1,9 癸二烯 (ml)	47	50	50
甲苯 (ml)	300	300	300
反应时间 2 (min)	22	8	19
产量 (g)	57.3	53.1	119.0
Tm (°C)	157.8	155.3	150.6
Tc (°C)	109.3	111.4	102.4
熔化热 (J/g)	50.6	40.0	22.8
Tg (°C)	-46.4	-48.1	-44.0
乙烯含量 (wt%)			22.4
二甲苯沉淀物 (wt%)	45.0	45.0	22.7
二甲苯不溶物 (wt%)	23.1	29.7	60.1
二甲苯可溶物 (wt%)	22.4	18.4	11.2
环己烷可溶物 (wt%)	9.4	6.9	6.0
交联度 (%)	42.1	54.1	77.8

[0258] 交联度定义为：

[0259]  $\text{交联度} = \frac{\text{二甲苯不溶物的百分率}}{(100 - \text{二甲苯沉淀物的百分率})} \times 100$

[0260] 上表中所示的 Tg 值涉及反应器制备的共混物实施例中的弹性体组分。该值提供弹性体组分的无定形性质的指标。聚丙烯组分(主要是位于二甲苯沉淀物级分中)的 Tg 通常为大约 0°C, 即半结晶丙烯均聚物的典型 Tg。

[0261] 将实施例 1A-1C 中制备的聚合物共混物在 Brabender 混合器中熔融混合并在压缩条件下模塑成板材, 并进行热塑性弹性体应用测试。还通过动态硫化进一步固化实施例 1A-1C 中制备的聚合物共混物。在 Brabender 混合器内连同表 1B 中列出的其它添加成分一起通过常规技术进行硫化。氢化硅 DC25804 (1.97%) 从 Dow Corning 获得。该氢化硅是具有氢化硅官能团的聚硅氧烷。铂催化剂混合物(PC085) (2.63%) 从 United Chemical Technologies Inc. 获得。该催化剂混合物包括 0.0055 重量份铂催化剂和 2.49 重量份矿物油。氧化锌从 Zinc Corporation of America 获得, 链烷油 Paralux6001R 从 Chevron Oil Corporation 获得。将根据上述程序获得的性能数据列于表 1B 中。

[0262]

配制剂#	11	12	13	14	15	16
聚合物	1A	1B	1C	1A	1B	1C
聚合物 (wt%)	100	100	100	65.79	65.79	65.79
Paralux 6001R (wt%)	0	0	0	28.29	28.29	28.29
DC25804 (wt%)	0	0	0	1.97	1.97	1.97
PC 085 (wt%)	0	0	0	2.63	2.63	2.63
氧化锌 (wt%)	0	0	0	1.32	1.32	1.32
硬度 (肖氏 A)	88	91	75	83	84	60
极限拉伸强度 (psi)	2037	2330	1255	1568	1890	557.6
极限伸长率 (%)	286	364	125	227	259	137.6
100%模量 (psi)	1517	1704	1138	956	998	441.2
LCR 粘度 1200 1/s (Pa-s)	NA	NA	NA	120.4	119	133.2
拉伸形变 (%)	36.5	39.2	15	17	20	NA
压缩形变, 70°C/22 小时 (%)	55.1	56.9	29.4	35.3	37	24.4
重量增加, 121°C/24 小时 (%)	171.3	186.1	254.9	79	79	149

[0263] 动态固化的聚合物共混物的改进由弹性性能如压缩形变和重量增加的提高表现出来。

[0264] 对实施例 1A-1C 中制备的三种聚合物共混物进行溶剂萃取。每种级分的量列于表 1A 中。实施例 1C 的二甲苯沉淀物级分具有由 DSC 获得的 155°C 的峰熔化温度, 117°C 的峰结晶温度和 114J/g 的熔化热。二甲苯不溶性级分具有 27.7wt% 的乙烯含量。

[0265] 使用 AFM 根据上述程序检测实施例 1C 中制备的共混物和实施例 1C(参见表 1B 中的配制剂 16) 中的动态聚合后固化的聚合物共混物的形态并在图 1A 和 1B 中示出结果。

[0266] 实施例 2A 和 2B

[0267] 遵循与实施例 1A-1C 中使用的相同程序在 2 升高压釜反应器中制备这两种样品, 不同之处在于使用 VNB 作为第二聚合阶段中的交联剂。VNB 从 Sigma-Aldrich 获得并通过让其首先在氮气下穿过在高温下活化的氧化铝柱, 接着在氮气下穿过在高温下活化的分子筛而加以纯化。详细的反应条件和聚合物性能列于表 2A 中。

表 2A		
实施例#	2A	2B
阶段 1 中的聚合		
反应温度 (°C)	75	75
催化剂 A 的量 (mg)	0.5	0.5
丙烯#1 (ml)	600	600
甲苯 (ml)	500	500
TNOA (25wt%) (ml)	3	3
反应时间 1 (min)	5.5	3
阶段 2 中的聚合		
反应温度 (°C)	75	75
催化剂 B 的量 (mg)	1.6	2
TNOA (25wt%) (ml)	10	10
丙烯 2 (ml)	100	100
乙烯压头 (psi)	230	230
VNB (ml)	20	40
甲苯 (ml)	300	300
反应时间 2 (min)	37	20
产量 (g)	101	104
T <sub>m</sub> (°C)	158.6	157.7
T <sub>c</sub> (°C)	111.0	111.1
熔化热 (J/g)	35.5	49.0
T <sub>g</sub> (°C)	-51.2	-51.5
乙烯含量 (wt%)		

[0268]

[0269] 将实施例 2A 和 2B 中制备的聚合物共混物在 Brabender 混合器中熔融混合并在压缩条件下模塑成板材, 并进行热塑性弹性体应用测试。还通过动态硫化固化实施例 2A 和 2B 中制备的聚合物共混物。在 Brabender 混合器内在表 2B 中列出的其它添加成分存在下通过常规技术进行硫化。使用上述程序获得的性能数据列于表 2B 中。动态固化的聚合物共混物的改进由弹性性能如压缩形变和重量增加的提高表现出来。

[0270]

表2B				
配制剂#	21	22	23	24
聚合物	2A	2A	2B	2B
聚合物(wt%)	100	91.74	100	91.74
SiH (DC 2-5084) (wt%)	0	2.75	0	2.75
Pt (PC085) (wt%)	0	3.67	0	3.67
氧化锌(wt%)	0	1.83	0	1.83
硬度	87A	87A	94A	90A
极限拉伸强度 (psi)	1616	1435	2544	3760
极限伸长率 (%)	403	99	468	269
100%模量 (psi)	1274	1564	1682	2222
拉伸形变 (%)	31.75	断裂	37.25	29.75
压缩形变, 70°C/22小时 (%)	60.58	36.66	55.5	40.92
重量增加, 121°C/24小时 (%)	354.92	150.69	200.39	109.08
二甲苯沉淀物(wt%)	45.2	31.4	51.1	42.4
二甲苯不溶物(wt%)	18.9	61.5	27.3	52.1
二甲苯可溶物(wt%)	28.4	3.0	17.1	2.4
环己烷可溶物(wt%)	7.6	4.3	4.4	3.3
交联度 (%)	34.5	89.5	55.8	90.3

[0271] 对实施例 2A 和 2B 中制备的两种聚合物共混物以及聚合后固化组合物(表 2B 中的配制剂 22 和 24)实施溶剂萃取。将每种级分的量列于表 2B 中。在聚合后固化之后实施例 2A 和 2B 中的环己烷可溶性级分的量低于 5%,说明这些共混物中橡胶相的高的固化程度。

[0272] 实施例 3A 和 3B

[0273] 遵循与实施例 1A-1C 中使用的相同程序在 2 升高压釜反应器中制备这两种样品,不同之处在于:(1)在第一阶段聚合结束时不向反应器中注入空气;(2)在第一阶段聚合中使用担载催化剂(催化剂 C)以制备聚丙烯和(3)使用三乙基铝(TEAL)(1M,在己烷中,Sigma Aldrich)作为清除剂。催化剂体系包括在氟化(“F”)二氧化硅载体上的金属茂催化剂,和非配位阴离子(“NCA”)活化剂,如 US6,143,686 中所述。如 US6,143,686 所述制备催化剂体系:将在甲苯中的三全氟苯基硼(Albemarle Corporation, Baton Rouge, LA)与 N,N-二乙基苯胺结合然后将该结合物与氟化二氧化硅一起混合。然后添加外消旋-二甲基·二甲基硅烷基-双(2-甲基-4-苯基茛基)合锆。

[0274] 所述氟化二氧化硅在国际专利公开号 W0/12565 中进行了描述。通常地,为了制备氟化二氧化硅,将由 Grace Davison (W. R. Grace Co., Conn. 的子公司)作为 Sylopol<sup>®</sup> 952 (“952 硅胶”)供应的 SiO<sub>2</sub> 与 0.5-3 克由 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI 供应的六氟硅酸铵干混合,该 Sylopol<sup>®</sup> 952 具有 1.63cc/gm 的 N<sub>2</sub> 孔隙体积和 312m<sup>2</sup>/gm 的表面积。添加的六氟硅酸铵的量对应于 1.05 毫摩尔 F/克硅胶。将该混合物转移至炉子中并让 N<sub>2</sub> 流穿过炉栅以使该二氧化硅床流化。根据以下程序加热该炉子:

[0275] 在 5 小时内将温度从 25°C 提高到 150°C;

[0276] 在 150°C 下保持该温度 4 小时;



[0277] 在 2 小时内将温度从 150°C 提高到 500°C；

[0278] 在 500°C 下保持该温度 4 小时；

[0279] 停止加热并且允许在 N<sub>2</sub> 下冷却；

[0280] 当冷却时，在 N<sub>2</sub> 下储存该氟化二氧化硅。

[0281] 将所述催化剂体系悬浮在油浆中以便添加到反应器中。使用 Drakeol™ 矿物油 (Penreco, Dickinson, TX)。详细反应条件和聚合物性能列于表 3A 中。

[0282]

表 3A		
样品#	3A	3B
阶段 1 中的聚合		
反应温度 (°C)	50	50
催化剂 C 的量 (mg)	138	140
丙烯 #1 (ml)	800	800
TEAL (1M, 在己烷中) (ml)	2	2
H <sub>2</sub> (mmol)	8.3	12.5
反应时间 1 (min)	180	240
阶段 2 中的聚合		
反应温度 (°C)	59	55
催化剂 B 的量 (mg)	2	0.8
TEAL (1M, 在己烷中) (ml)		
乙烯压头 (psi)	220	210
1,9 癸二烯 (ml)	6	8
己烷 (ml)	600	600
反应时间 2 (min)	23	30
产量 (g)	301	360
T <sub>m</sub> (°C)	152.3	150.0
T <sub>c</sub> (°C)	103.6	97.8
熔化热 (J/g)	40.1	36.7
T <sub>g</sub> (°C)		
乙烯含量 (wt%)	23.5	25.0
二甲苯沉淀物 (wt%)	35.3	32.9
二甲苯不溶物 (wt%)	35.1	43.4
二甲苯可溶物 (wt%)	11.7	7.8
环己烷可溶物 (wt%)	17.9	15.7
交联度 (%)	54.3	64.7

[0283] 将实施例 3A 和 3B 中制备的聚合物共混物在 Brabender 混合器中熔融混合并在压缩条件下模塑成板材，并进行热塑性弹性体应用测试。还通过动态硫化固化实施例 3A 和 3B

中制备的聚合物共混物。在 Brabender 混合器内连同表 3B 和 3C 中列出的其它添加成分一起通过常规技术进行硫化。SP1045 是从 Schenectady International (Schenectady, New York) 获得的酚醛树脂。Sunpar150M 是从 Sunoco, Inc., Philadelphia, PA 获得的加工油。在结构上, Sunpar150M 具有占优势的饱和环和长链烷侧链。无水氯化亚锡从 Mason Corp., U. S. Route 41, Schererville, IN 获得。PP 是从 Equistar 以商品名 EquistarF008F 获得的均聚聚丙烯。使用上述程序获得的性能数据列于表 3B 和 3C 中。动态固化的聚合物共混物的改进由弹性性能如压缩形变和重量增加的提高表现出来。

[0284]

表3B				
配制剂#	31	32	33	34
聚合物	3A	3A	3A	3A
聚合物 (wt%)	100	64.93	58.5	65.89
油		Paralux 6001R	Paralux 6001R	Sunpar 150M
油 (wt%)	0	29.22	26.32	28.34
PP (wt%)	0		9.94	0
固化剂		SiH- DC25804	SiH- DC25804	SP1045
固化剂 (wt%)	0	1.95	1.75	3.62
PC 085 (wt%)	0	2.6	2.3	0
氧化锌 (wt%)	0	1.3	1.19	1.32
氯化亚锡 (wt%)	0	0	0	0.83
硬度 (肖氏A)	81	65	76	63
极限拉伸强度 (psi)	887	845	965	583
极限伸长率 (%)	246	271	243	319
100%模量 (psi)	716	444	638	343
LCR粘度1200 1/s (Pas)	232.4	103	105	121.9
拉伸形变 (%)	31.25	12	19	20
压缩形变, 70°C/22小时 (%)	60.6	28.5	37.7	49.3
重量增加, 121°C/24小时 (%)	337.8	76.0	60.0	119.0

[0285]

配制剂#	35	36	37	38	39
聚合物	3B	3B	3B	3B	3B
聚合物 (wt.%)	100.0	69.9	65.0	58.5	65.9
油		Sunpar 150M	Paralux 6001R	Paralux 6001R	Sunpar 150M
油 (wt.%)	0	30.1	29.2	26.3	28.3
PP (wt.%)	0	0	0	9.94	0
固化剂			SiH- DC25804	SiH- DC25804	SP1045
固化剂 (wt.%)	0	0	1.95	1.75	3.62
Pt催化剂 (PC 085) (wt.%)	0	0	2.6	2.3	0.0
氧化锌 (wt.%)	0	0	1.3	1.2	1.3
氯化亚锡 (wt.%)	0	0	0	0	0.83
硬度 (肖氏A)	77	55	56	75	57
极限拉伸强度 (psi)	575	228	262	587	440
极限伸长率 (%)	131	108	118	145	207
100%模量 (psi)	531	225	245	511	287
LCR粘度1200 1/s (Pas)	131.4	35.3	40.6	49.5	75.4
拉伸形变 (%)	断裂	断裂	NA	16.2	9
压缩形变, 70°C/22小时 (%)	42.1	35.0	36.8	39.2	28.5
重量增加, 121°C/24小时 (%)	270.2	180.2	102.4	70.5	98.9

[0286] 对实施例 3A 和 3B 中制备的两种聚合物共混物进行溶剂萃取。每种级分的量列于表 3A 中。实施例 3A 的聚合物共混物的分级组分的一些物理性能列于表 3D 中。

[0287]

级分	环己烷可溶物	二甲苯不溶物	二甲苯沉淀物	二甲苯可溶物
Tc (°C)			117.3	
Tm (°C)		144.7	151.5	
Tg (°C)				
熔化热 (J/g)		0.2	95.6	
Mn (kg/mol)				
Mw (kg/mol)				
Mz (kg/mol)				
$g'_{vis}$				
乙烯含量 (wt%)	39.6			

[0288] 还对配制剂 32、37 和 39 进行溶剂萃取并将每种级分的量列于表 3E 中。

[0289]

配制剂	32	37	39
二甲苯沉淀物 (wt%)	22.34	21.63	22.05
二甲苯不溶物 (wt%)	41.07	34.98	31.58
二甲苯可溶物 (wt%)	2.66	6.06	8.44
环己烷可溶物 (wt%)	2.15	3.54	4.82
共沸可溶物 (wt%)	31.78	33.79	33.11
固化水平 (%)	89.52	78.47	70.43

[0290] 固化水平定义为：

[0291]  $\text{固化水平}(\%) = \frac{\text{二甲苯不溶物的百分率}}{100 - (\text{二甲苯沉淀物} - \text{共沸可溶物})\text{的百分率}} \times 100$

[0292] 在没有任何油的情况下，反应器内制备的聚合物共混物具有相同的交联度和固化度值。

[0293] 根据上述程序使用 AFM 检测实施例 3A 中制备的聚合物共混物和其聚合后固化组合物的对应物(表 3B 中的配制剂 34) 的形态并将结果示于图 2A 和 2B 中。可以看出，橡胶处于嵌入聚丙烯基体中的离散颗粒相中。还观察到颗粒包颗粒 (particle-in-particle) 或亚包含 (subinclusion) 型形态。

[0294] 实施例 4A 和 4B

[0295] 遵循实施例 3A 和 3B 中使用的相同程序在 2 升高压釜反应器中制备这两种样品，不同之处在于在第一阶段聚合结束时将大约 12ml 空气注入反应器中。

[0296]

表4A		
样品#	4A	4B
阶段1中的聚合		
反应温度 (°C)	50	50
催化剂C的量 (mg)	400	52
丙烯#1 (ml)	700	700
TEAL (1M, 在己烷中) (ml)	2	1
H <sub>2</sub> (mmol)	8.3	4.2
反应时间1 (min)	20	100
阶段2中的聚合		
反应温度 (°C)	75	100
催化剂B的量 (mg)	1	3.2
清除剂	TEAL (1M, 在己烷中)	TNOA (25wt%)
清除剂的量 (ml)	3	10
丙烯2 (ml)	0	100
乙烯压头 (psi)	230	230
1,9癸二烯 (ml)	50	40
甲苯 (ml)	800	800
反应时间2 (min)	15	8
产量 (g)	160	167
T <sub>m</sub> (°C)	155.6	144.2
T <sub>c</sub> (°C)	111.0	100.3
熔化热 (J/g)	37.8	19.1
T <sub>g</sub> (°C)	-48.3	-36.6
乙烯含量 (wt%)	23.6	18.9
二甲苯沉淀物 (wt%)	30.9	21.9
二甲苯不溶物 (wt%)	46.6	64.1
二甲苯可溶物 (wt%)	3.4	8.4
环己烷可溶物 (wt%)	10.9	5.7
交联度 (%)	67.4	82.1

[0297] 将实施例 4A 和 4B 中制备的聚合物共混物在 Brabender 混合器中熔融混合并在压缩条件下模塑成板材,并进行热塑性弹性体应用测试。还通过动态硫化固化实施例 4A 和 4B 中制备的聚合物共混物。在 Brabender 混合器内连同表 4B 中列出的其它添加成分一起通过常规技术进行硫化。使用上述程序获得的性能数据列于表 4B 中。动态固化的聚合物共混物的改进由弹性性能如压缩形变和重量增加的提高表现出来。

[0298] 对实施例 4B 中制备的聚合物共混物和其聚合后固化组合物的对应物(表 4B 中配制剂 45)进行溶剂萃取。二甲苯不溶性级分从反应器内制备的共混物的 64.1% 增加到聚合后固化的共混物的 69.5%,在聚合后固化之后交联度从 82.0% 增加到 88.2%。

[0299]

配制剂#	41	42	43	44	45	46
聚合物	4A	4A	4A	4B	4B	4B
聚合物 (wt%)	100	91.73	65.79	100	91.74	65.79
Paralux 6001R (wt%)	0	0	28.29	0	0	28.29
SiH-DC25804 (wt%)	0	2.75	1.97	0	2.75	1.97
PC085 (wt%)	0	3.67	2.63	0	3.67	2.63
氧化锌 (wt%)	0	1.83	1.32	0	1.83	1.32
硬度	91A	92A	78A	78A	76A	58A
极限拉伸强度 (psi)	1334	1460	692.2	1354	1165	644.3
极限伸长率 (%)	158.8	95.62	81.61	138.3	147.8	146
100%模量 (psi)	1178			1131	836.6	453.4
粘度1200 1/s	192.3	183.8	56.5	超过载荷	256.7	119.8
拉伸形变 (%)	27.75	23.5	断裂	13.75	12	8.5
压缩形变, 70℃/22小时 (%)	56.8	45.3	37.4	31.5	32.4	24.7
重量增加, 121℃/24小时 (%)	189.9	147.1	99.9	339.2	224.1	195.1

[0300] 根据上述程序使用 AFM 检测实施例 4B 中制备的聚合物共混物和其聚合后固化组合物的对应物(表 4B 中的配制剂 45) 的形态并将结果示于图 3A 和 3B 中。可以看出,橡胶处于嵌入聚丙烯基体中的离散颗粒相中。

[0301] 本文描述的所有文献,包括任何优先权文献和 / 或试验程序都在与本文相一致的程度下引入供参考。虽然已经描述了当前认为是本发明优选实施方案的那些实施方案,但本领域技术人员应认识到,在不背离本发明精神的情况下可作出其它和进一步的实施方案,并且旨在包括在本文所附权利要求的真实范围之内所有这些进一步的修改和变化。本文描述的所有文献,包括任何优先权文献和 / 或试验程序都在与本文一致的程度下引入供参考。同样地,术语“包含”对澳大利亚法律来说认为与术语“包括”是同义的。

(图像尺寸=20×20 μm)

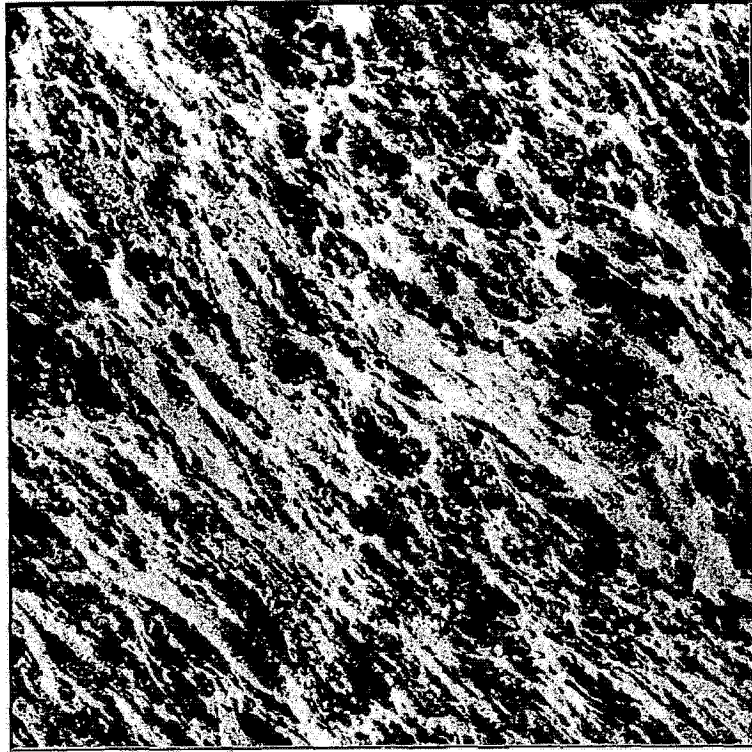


图 1A

(图像尺寸= 20×20 μm)

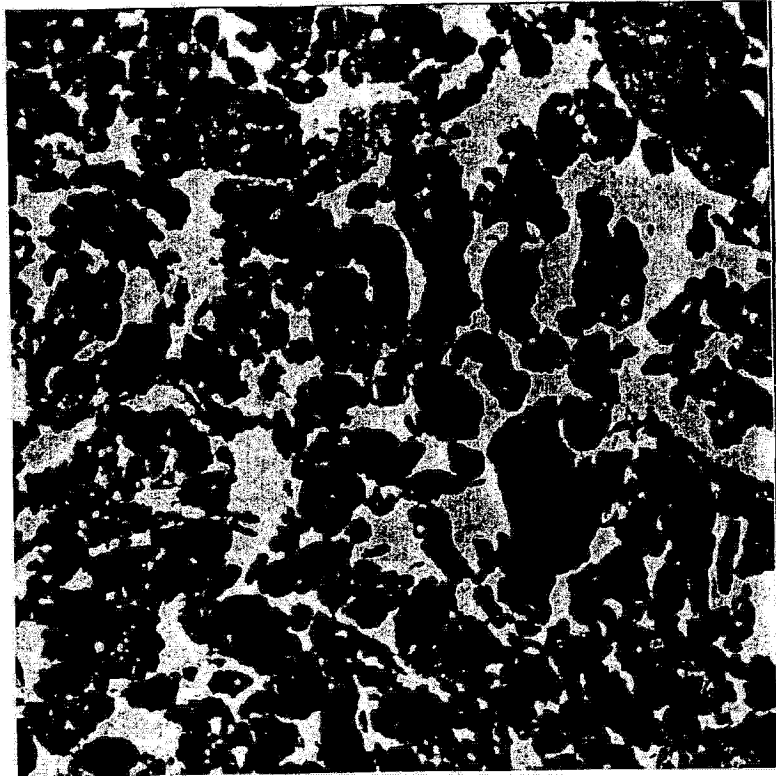


图 1B



(图像尺寸 = 50×50 μm)

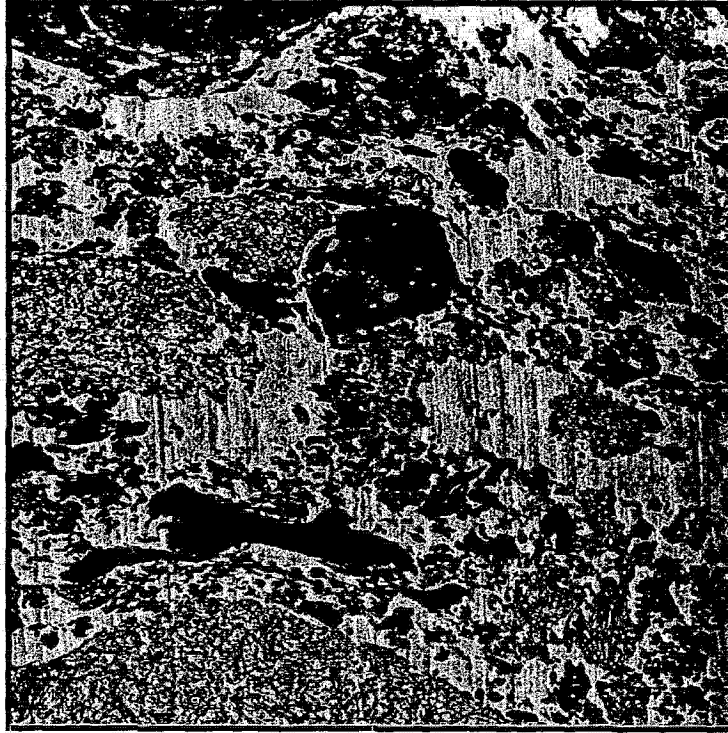


图 2A

(图像尺寸 = 50×50 μm)

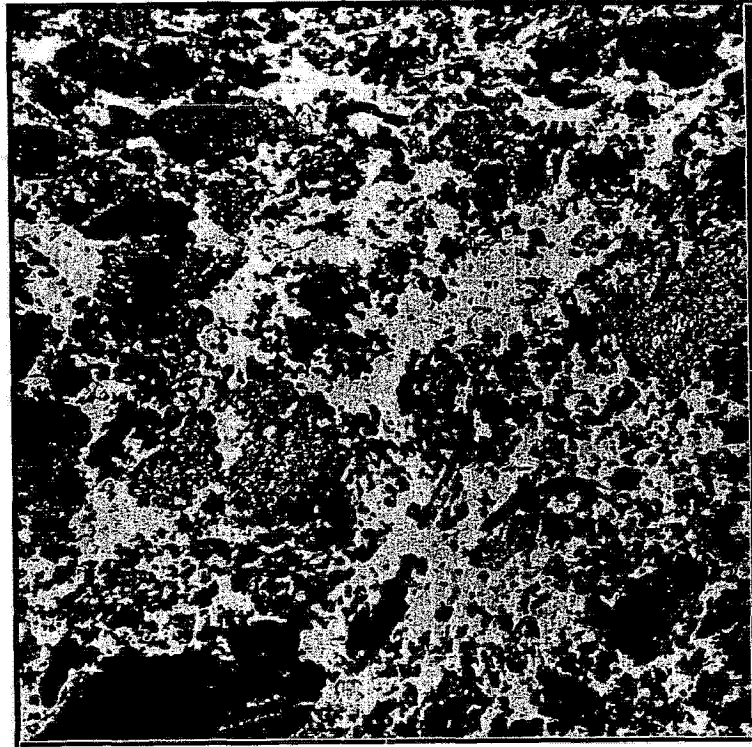


图 2B

(图像尺寸 = 20×20 μm)

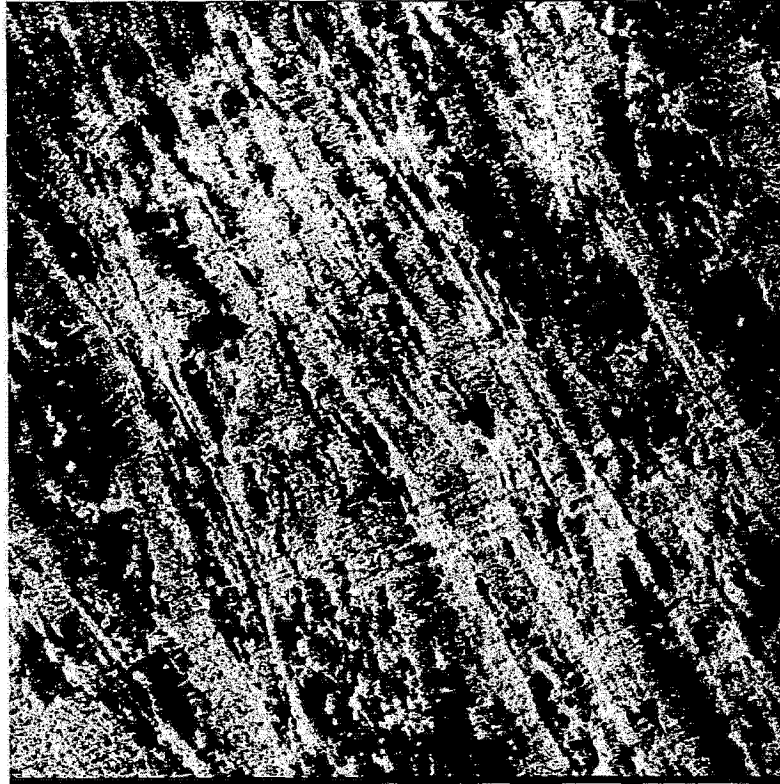


图 3A

(图像尺寸=20×20 μm)

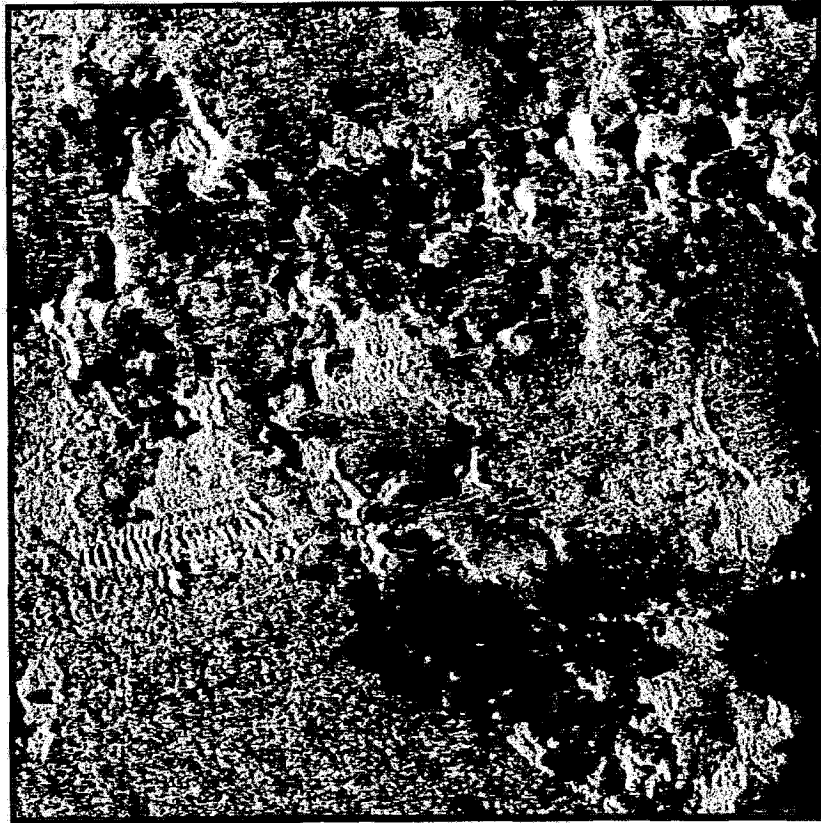


图 3B