

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F 8/04
C08L 53/02



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00808811.X

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1171913C

[22] 申请日 2000.5.19 [21] 申请号 00808811.X
[30] 优先权
[32] 1999. 6. 11 [33] US [31] 60/139,074
[32] 1999. 7. 28 [33] US [31] 60/146,008
[32] 2000. 3. 30 [33] US [31] 60/193,313
[86] 国际申请 PCT/US2000/013900 2000.5.19
[87] 国际公布 WO2000/077095 英 2000.12.21
[85] 进入国家阶段日期 2001.12.11
[71] 专利权人 陶氏环球技术公司
地址 美国密执安州
[72] 发明人 R·J·唐纳德
J·L·哈恩菲尔德
G·D·帕森斯 S·F·哈恩
R·M·派特尔

C·P·艾斯尼奥特
L·M·菲普斯 J·E·佩特
审查员 寿建宏
[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 5 页 说明书 43 页

[54] 发明名称 包括氢化嵌段共聚物的组合物及其最终用途

[57] 摘要

包括氢化嵌段共聚物的组合物可成功地用于各种领域，包括薄膜、型材、片材、拉挤成型制品、纤维、涂布制品、注射制品和吹塑或滚塑制品。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种由包括氢化嵌段共聚物的组合物生产的单层或多层制品，其中氢化嵌段共聚物包括至少两个不同的氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段和至少一个氢化的共轭二烯烃聚合物嵌段，其中该共聚物的进一步特征在于：
- 5 a) 氢化共轭二烯烃聚合物嵌段与氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段的重量比为 40:60 或更低；
- b) 总数均分子量为 30,000 至 150,000，其中各氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段(A)具有 Mn_a 6,000 至 60,000，各氢化共轭二烯烃聚合物嵌段(B)
- 10 具有 Mn_b 3,000 至 30,000；和
- c) 氢化程度应使各氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段具有氢化程度大于 90% 和各氢化共轭二烯烃聚合物嵌段具有氢化程度大于 95%。
2. 权利要求 1 的制品，其中氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段选自氢化
- 15 聚苯乙烯、氢化 α -甲基苯乙烯聚合物、氢化乙烯基甲苯、苯乙烯与 α -甲基苯乙烯的氢化共聚物和苯乙烯与乙烯基甲苯的氢化共聚物；和氢化共轭二烯烃聚合物嵌段选自氢化聚丁二烯、氢化聚异戊二烯和丁二烯与异戊二烯的氢化共聚物。
3. 权利要求 1 的制品，其中该组合物还包括至少一种另外的聚合物。
- 20 4. 权利要求 3 的制品，其中其它聚合物选自氢化乙烯基芳烃均聚物、其它氢化乙烯基芳烃 / 共轭二烯烃嵌段共聚物、热塑性聚氨酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚醚、聚氯乙烯聚合物、聚偏二氯乙烯聚合物、聚酯、含乳酸残基的聚合物、部分或非氢化乙烯基芳烃 / 共轭二烯烃嵌段聚合物、苯乙烯聚合物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物，苯乙烯-丙烯腈共聚物、ABS / PC 组合物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、环氧树脂、乙烯乙烯醇共聚物、乙烯丙烯酸共聚物、聚烯烃一氧化碳共聚体、氯
- 25 化聚乙烯、环烯烃共聚物及烯烃均聚物和共聚物。
- 30

5. 权利要求 4 的制品, 其中另外的聚合物选自聚烯烃、乙烯 / 苯
乙烯共聚体、部分或非氢化乙烯基芳烃 / 共轭二烯烃嵌段共聚物、苯
乙烯聚合物、氢化聚苯乙烯、其它氢化乙烯基芳烃 / 共轭二烯烃嵌段
5 共聚物和衍生自如下单体的环烯烃(共)聚合物, 所述单体为取代和未取
代的降冰片烯、二环戊二烯、二氢二环戊二烯、环戊二烯三聚体、四
环十二碳烯、六环十七碳烯、亚乙基降冰片烯和乙烯基降冰片烯。

6. 权利要求 1 的制品, 其中氢化嵌段共聚物的存在量为 0.5 至
10 99.5wt%, 按组合物的总重量计。

7. 权利要求 1 的制品, 其中该组合物还包括相容剂。

8. 权利要求 1 的制品, 该制品选自薄膜或片材、纤维、挤出型材、
15 涂布制品、注塑制品、吹塑制品、滚塑制品和拉挤成型制品。

9. 权利要求 8 的制品, 其为电容器膜、膜开关、起泡包装物、UV
保护膜、双轴取向膜、单轴取向膜、耐候性膜或片材、标签、剥离衬
里、信封或盒窗口膜、药品包装膜、托盘、液晶显示板、用于聚烯烃
20 片材的覆盖层、键盘衬垫、平板显示器、光学显示板、百叶窗、百叶
窗棍、管道、管、结构旁轨、屋顶产品、窗饰、玻璃窗、天花板、太
阳能收集器、平板显示器、热成型容器、风挡、昆虫挡板、防晒顶、
篮球篮板、用于聚烯烃片材的覆盖层、光电纤维、玻璃纤维、纤维增
强、过滤介质、纺织品、非织造织物、纱线、电冰箱搁板、冷藏抽屉、
25 镜片、可再用的扁平餐具、平底玻璃杯、瓶状体、牙刷或发刷柄、工
具柄、医用实验室器具、注射器、瓶、玩具、注射吹塑制品、容器、
轻质球、贮罐、家具、漩涡管、船、露营顶篷、广告显示信号、行李
架、服装模特、复合管、安全路障、结构束或增强元件。

30 10. 一种组合物, 包括

I) 至少一种包括至少两个不同的氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段和
至少一个氢化的共轭二烯烃聚合物嵌段的氢化嵌段共聚物, 其中该共

聚物的进一步特征在于：

a) 氢化共轭二烯烃聚合物嵌段与氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段的重量比为 40:60 或更低；

b) 总数均分子量为 30,000 至 150,000，其中各氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段(A)具有 Mn_a 6,000 至 60,000，各氢化共轭二烯烃聚合物嵌段(B)具有 Mn_b 3,000 至 30,000；和

c) 氢化程度应使各氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段具有氢化程度大于 90%和各氢化共轭二烯烃聚合物嵌段具有氢化程度大于 95%，和

II) 至少一种另外的聚合物。

10

11. 权利要求 10 的组合物，其中另外的聚合物选自氢化乙烯基芳烃均聚物、其它氢化乙烯基芳烃 / 共轭二烯烃嵌段共聚物、热塑性聚氨酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚醚、聚氯乙烯聚合物、聚偏二氯乙烯聚合物、聚酯、含乳酸残基的聚合物、部分或非氢化乙烯基芳烃 / 共轭二烯烃嵌段共聚物、苯乙烯聚合物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物，苯乙烯-丙烯腈共聚物、ABS / PC 组合物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、环氧树脂、乙烯乙烯醇共聚物、乙烯丙烯酸共聚物、聚烯烃一氧化碳共聚体、氯化聚乙烯、环烯烃共聚物及烯烃均聚物和共聚物。

12. 权利要求 11 的组合物，其中另外的聚合物选自聚烯烃、乙烯 / 苯乙烯共聚体、部分或非氢化乙烯基芳烃 / 共轭二烯烃嵌段共聚物、苯乙烯聚合物、氢化聚苯乙烯、其它氢化乙烯基芳烃 / 共轭二烯烃嵌段共聚物和衍生自如下单体的环烯烃(共)聚合物，所述单体为取代和未取代的降冰片烯、二环戊二烯、二氢二环戊二烯、环戊二烯三聚体、四环十二碳烯、六环十七碳烯、亚乙基降冰片烯和乙烯基降冰片烯。

13. 权利要求 10 的组合物，其中氢化嵌段共聚物的存在量为 0.5 至 99.5 wt%，按组合物的总重量计。

14. 权利要求 10 的组合物，其中该组合物还包括相容剂。

15. 一种组合物，包括

I') 一种分散聚合物相，它包括至少一种含至少两个不同的氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段和至少一个氢化的共轭二烯烃聚合物嵌段的氢化嵌段共聚物，其中该共聚物的进一步特征在于：

5 a) 氢化共轭二烯烃聚合物嵌段与氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段的重量比为 40:60 或更低；

b) 总数均分子量为 30,000 至 150,000，其中各氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段(A)具有 Mn_a 6,000 至 60,000，各氢化共轭二烯烃聚合物嵌段(B)具有 Mn_b 3,000 至 30,000；和

10 c) 氢化程度应使各氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段具有氢化程度大于 90% 和各氢化共轭二烯烃聚合物嵌段具有氢化程度大于 95%，和

II') 一种表面活性剂，和

III') 一种与聚合物相不混溶的连续相。

15 16. 权利要求 15 的组合物，其中氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段选自氢化聚苯乙烯、氢化 α -甲基苯乙烯聚合物、氢化乙烯基甲苯聚合物、苯乙烯与 α -甲基苯乙烯的氢化共聚物和苯乙烯与乙烯基甲苯的氢化共聚物、和氢化共轭二烯烃聚合物嵌段选自氢化聚丁二烯、氢化聚异戊二烯和丁二烯与异戊二烯的氢化共聚物。

20

17. 权利要求 15 的组合物，还包括选自如下的一种聚合物：氢化乙烯基芳烃均聚物、其它氢化乙烯基芳烃 / 共轭二烯烃嵌段共聚物、热塑性聚氨酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚醚、聚氯乙烯聚合物、聚偏二氯乙烯聚合物、聚酯、含乳酸残基的聚合物、部分或非氢化乙烯基芳烃 / 共轭二烯烃嵌段聚合物、苯乙烯聚合物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物，苯乙烯-丙烯腈共聚物、ABS / PC 组合物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、环氧树脂、乙烯乙烯醇共聚物、乙烯丙烯酸共聚物、聚烯烃一氧化碳共聚体、氯化聚乙烯、环烯烃共聚物及烯烃均聚物和共聚物。

25

30 18. 权利要求 17 的组合物，其中另外的聚合物选自聚烯烃、部分或非氢化乙烯基芳烃 / 共轭二烯烃嵌段共聚物、苯乙烯聚合物、氢化

聚苯乙烯、其它氢化乙烯基芳烃 / 共轭二烯烃嵌段共聚物和衍生自如下单体的环烯烃(共)聚合物, 所述单体为取代和未取代的降冰片烯、二环戊二烯、二氢二环戊二烯、环戊二烯三聚体、四环十二碳烯、六环十七碳烯、亚乙基降冰片烯和乙烯基降冰片烯。

5

19. 权利要求 17 的组合物, 其中该组合物还包括相容剂。

20. 权利要求 15 的组合物, 其中稳定剂为碱金属或胺脂肪酸盐或硬脂酸盐, 聚氧亚乙基非离子稳定剂, 碱金属月桂基硫酸盐、季铵表面活性剂, 碱金属烷基苯磺酸盐或碱金属皂。

10

21. 一种由权利要求 15 的组合物生产的制品。

包括氢化嵌段共聚物的组合物及其最终用途

本发明涉及氢化嵌段共聚物组合物。

乙烯基芳烃和共轭二烯烃的部分氢化嵌段共聚物如氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物是本领域公知的。US-A-3,333,024、US-A-3,431,323、US-A-3,598,886、US-A-5,352,744、US-A-3,644,588和EP-505,110公开了各种氢化嵌段共聚物。部分氢化是指嵌段共聚物的二烯烃部分氢化，而不存在芳烃氢化或芳烃氢化90%或更低。尽管这些部分氢化共聚物已在各种应用中试验，但它们存在一种或多种缺点，包括低耐热性、不良物理性能、不良可加工性能、低耐热性和不良光稳定性。已尝试通过增加嵌段共聚物芳环的氢化改善这些缺点。然而，聚合物科学家们争论的是，完全氢化的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物在升高温度，甚至轻微升高温度下就不具有可用的性能。热塑性弹性体 (Thermoplastic Elastomers)，第二版，1996，p 304，8-12行指出“因此，聚苯乙烯仍然选择任何无定形烃嵌段共聚物。后一事实对于完全氢化 VCH-EB-VCH 聚合物得到明确证实。此相互作用参数因氢化严重降低，以至于仅在轻微升高温度下，该聚合物完全丧失强度且在通常熔化温度下出现均匀混合。”

具体地，氢化二嵌段共聚物趋于具有低粘度和熔化强度，使其难以加工。二嵌段因其不良拉伸性能还具有其它缺点。由于相同原因，它们不能用于制备软质材料，同时由二嵌段制备的硬质材料趋于变脆。

部分氢化嵌段共聚物与其它聚合物的共混物也是已知的。例如，已尝试环烯烃(共)聚合物的共混物，如EP-0726291中公开的，其中将环烯烃(共)聚合物与乙烯基芳烃/共轭二烯烃嵌段共聚物或其氢化衍生物共混。已知环烯烃(共)聚合物(COC's)具有优良的热变形温度、UV稳定性和可加工性。然而，这些共聚物存在不良耐冲击性。COC's与部分氢化嵌段共聚物的共混物因在嵌段共聚物内不存在芳烃氢化，因此

仍具有不平衡的物理性能。

因此，仍然需要具有足够的粘度和熔体强度以便于加工、可用于弹性体领域并具有合适的平衡物理性能的完全或基本上氢化的嵌段共聚物组合物。

此外，显然就用途而言，仍然需要乙烯基芳烃和共轭二烯烃单体的基本上或完全氢化嵌段共聚物，和其聚合物共混物，其中这些共聚物可通过常规制造技术加工且在标准和高温下具有合适的物理性能。

本发明一方面涉及一种包括完全或基本上氢化的嵌段共聚物组合物和其各种最终用途。该氢化嵌段共聚物为硬质氢化嵌段共聚物，它包括至少两个不同的氢化的聚合乙烯基芳烃单体嵌段（这里称为氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段），和至少一个氢化的聚合共轭二烯烃单体嵌段（这里称为氢化共轭二烯烃聚合物嵌段），其中该氢化共聚物的进一步特征在于：

a) 氢化共轭二烯烃聚合物嵌段与氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段的重量比为 40:60 或更低；

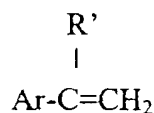
b) 总数均分子量(M_{nt}) 为 30,000 至 150,000, 其中各氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段(A)具有 M_{na} 6,000 至 60,000, 各氢化共轭二烯烃聚合物嵌段(B)具有 M_{nb} 3,000 至 30,000; 和

c) 氢化程度应使各氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段具有氢化程度大于 90% 和各氢化共轭二烯烃聚合物嵌段具有氢化程度大于 95%。

具有这些 M_n 和氢化特性的氢化嵌段共聚物对可见波长的光透明并且非常适合各种应用，同时在标准温度和高温下都具有优良的性能。这种透明性、高玻璃转化温度、低吸水性、良好强度、韧性、耐候性和优良的熔体加工性的组合，使得这些材料和其共混物是包括加工制品、热成型制品、挤出制品、注塑制品和薄膜的很多应用的理想候选物。

本发明一方面涉及硬质氢化嵌段共聚物的用途和其最终应用领域。这些氢化嵌段共聚物通过将由乙烯基芳烃单体和共轭二烯烃单体生产的嵌段共聚物氢化而制备。

乙烯基芳烃单体通常为如下通式的单体：



其中 R' 为氢或烷基，Ar 为苯基、卤代苯基、烷基苯基、烷卤苯基、萘基、吡啶基或蒽基，其中任一烷基含 1 至 6 个碳原子，它可被官能基团如卤素、硝基、氨基、羟基、氰基、羰基和羧基单取代或多取代。Ar 更优选为苯基或烷基苯基，其中最优选苯基。典型的乙烯基芳烃单体包括苯乙烯， α -甲基苯乙烯，乙烯基甲苯的所有异构体，特别是对乙烯基甲苯，乙基苯乙烯的所有异构体，丙基苯乙烯，丁基苯乙烯，乙烯基联苯，乙烯基萘，乙烯基蒽，和其混合物。该嵌段共聚物可含有一种以上的特定聚合乙烯基芳烃单体。换言之，该嵌段共聚物可含有聚苯乙烯嵌段和聚 α -甲基苯乙烯嵌段。该氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段还可为共聚物，其中氢化乙烯基芳烃组分至少为共聚物的 50wt %。

共轭二烯烃单体可为具有 2 个共轭双键的任何单体。这些单体包括例如 1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、异戊二烯和类似化合物，及其混合物。该嵌段共聚物可含有一种以上特定聚合的共轭二烯烃单体。换言之，该嵌段共聚物可含有聚丁二烯嵌段和聚异戊二烯嵌段。

该共轭二烯烃聚合物嵌段可由在氢化工艺后保持无定形的材料，或在氢化后能够结晶的材料制备。氢化聚异戊二烯嵌段保持无定形，而氢化聚丁二烯嵌段可为无定形或可结晶的，取决于其结构。聚丁二烯可含有氢化后得到 1-丁烯重复单元等同物的 1,2-构型，或氢化后得到乙烯重复单元等同物的 1,4-构型。按聚丁二烯嵌段计具有至少约 40 wt % 1,2-丁二烯含量的聚丁二烯嵌段经氢化提供具有低玻璃转化温度的基本上无定形嵌段。按聚丁二烯嵌段计具有低于约 40 wt % 1,2-丁二烯含量的聚丁二烯嵌段经氢化后提供结晶嵌段。根据聚合物的最终

应用，可合适地引入结晶嵌段（以改进耐溶剂性）或更合适的无定形嵌段。在某些应用中，该嵌段共聚物可含有一种以上的共轭二烯烃聚合物嵌段，如聚丁二烯嵌段和聚异戊二烯嵌段。该共轭二烯烃聚合物嵌段还可为共轭二烯烃的共聚物，其中共聚物的共轭二烯烃部分为共聚物的至少 50 wt %。该共轭二烯烃聚合物嵌段还可作为一种以上共轭二烯烃的共聚物，如丁二烯与异戊二烯的共聚物。

在本发明的氢化嵌段共聚物中还可包括其它聚合物嵌段。

这里将嵌段定义为共聚物的一个聚合物链段，该链段显示与共聚物的结构或组成不同的聚合物链段分离的微观相。微观相分离出现的原因在于嵌段共聚物内的聚合物链段不相容。微观相分离和嵌段共聚物广泛描述于“Block copolymers- Designer Soft Materials” PHYSICS TODAY, February, 1999, p 32-38 中。

硬质氢化嵌段共聚物定义为具有氢化共轭二烯烃聚合物嵌段与氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段重量比为 40:60 或更低，通常 40:60 至 5:95，优选 35:65 至 10:90，更优选 30:70 至 15:85，按氢化共轭二烯烃聚合物嵌段和氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段的总重量计。氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段和氢化共轭二烯烃聚合物嵌段的总重量通常为氢化共聚物的至少 80 wt %，优选至少 90，更优选至少 95 wt %。

用于本发明的硬质氢化嵌段共聚物通过氢化包括三嵌段、多嵌段、递变嵌段和星型嵌段共聚物如 SBS、SBSBS、SIS、SISIS 和 SISBS（其中 S 为聚苯乙烯，B 为聚丁二烯和 I 为聚异戊二烯）的嵌段共聚物生产。该嵌段共聚物在各末端上含至少一个由乙烯基芳烃聚合物嵌段构成的三嵌段链段。然而，该嵌段共聚物可含有任何数量的另一些嵌段，其中这些嵌段可在任何点与三嵌段聚合物主链连接。因此，线性嵌段将包括例如 SBS、SBSB、SBSBS 和 SBSBSB。该共聚物还可支化，其中聚合物链在沿共聚物主链的任何点连接。这里，应注意的是，在生产嵌段共聚物中还希望生成少量残余二嵌段共聚物。

用于本发明的硬质氢化嵌段共聚物的总数均分子量 (M_n) 通常为 24,000，优选 30,000，更优选 45,000，最优选 50,000 至 150,000，

通常至 135,000, 一般至 115,000, 优选至 100,000, 更优选至 90,000, 最优选至 85,000。在整个说明书中提及的 M_n 通过凝胶渗透色谱 (GPC) 测定。获得的硬质氢化嵌段共聚物的分子量和性能取决于各氢化聚合物嵌段的分子量。

应注意, 在氢化乙烯基芳烃聚合物分子量低于氢化乙烯基芳烃聚合物的缠结分子量下可获得良好性能。聚合物的缠结分子量与给定聚合物所需的链长相关 (因链缠结显示熔体粘度显著增加)。很多常规聚合物的缠结分子量已测量并记载于 “高分子 (Macromolecules)”, 1994, Vol. 27, p4639 中。对于玻璃态聚合物, 通常注意到在约 10 倍缠结分子量下获得最大强度和韧性值 (例如, 参见 “聚合物科学和工程百科全书 (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)”, 第 2 版, Vol. 16, p 62-71, 1989 中的 “苯乙烯聚合物 (Styrene Polymers)”)。缠结分子量对氢化聚苯乙烯 (聚乙烯基环己烷) 而言为约 38000。我们已确定, 在氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段分子量 (M_n) 为氢化乙烯基芳烃聚合物缠结分子量 0.2 至 1.2 倍时可获得性能与可加工性的最佳平衡。

硬质氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段的 M_n 通常为 6,000, 优选 10,000, 更优选 15,000 和最优选 20,000 至 60,000, 优选至 50,000, 更优选至 45,000, 最优选至 40,000。该氢化二烯烃聚合物嵌段 M_n 通常为 4,000, 优选 8,000, 更优选 10,000 和最优选 12,000 至 30,000, 优选至 28,000, 更优选至 25,000, 最优选至 22,000。

重要的是, 注意到本发明硬质氢化嵌段共聚物的各个嵌段可具有其本身独特的数均分子量 M_n 。换言之, 例如在氢化嵌段共聚物内的两个氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段各自可具有不同的 M_n 。

制备嵌段共聚物的方法是本领域公知的。通常, 嵌段共聚物可通过阴离子聚合制备, 其例子参见 “阴离子聚合: 原理和实验应用 (Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications)”, H. L. Hsieh and R. P. Quirk, Marcel Dekker, New York, 1996。在一个实施方案中, 嵌段共聚物通过将单体顺序加入碳

阴离子引发剂如仲丁基锂或正丁基锂中制备。在另一实施方案中,该共聚物通过将三嵌段物质用二价偶联剂如 1,2-二溴乙烷、二氯二甲基硅烷或苯甲酸苯基酯偶联制备。在该实施方案中,共轭二烯烃聚合物短链(低于 10 个单体重复单元)可与乙烯基芳烃聚合物偶联末端反应,以有助于偶联反应。乙烯基芳烃聚合物嵌段通常难以偶联,因此,该工艺通常用于实现乙烯基芳烃聚合物末端偶联。该二烯烃聚合物短链不构成独特的嵌段,因为不会出现微观相分离。已证明可用于各种阴离子聚合的偶联剂和工艺描述于 Hsieh and Quirk, Chapter 12, pgs 307-331 中。在另一实施方案中,将双官能阴离子引发剂用于自嵌段体系中心引发聚合,其中后面加入的单体同等加成到正在生长的聚合物链的两个末端上。这种双官能引发剂的一个例子是用有机锂化合物处理的 1,3-双(1-苯基乙烯基)苯,如 US-A-4, 200,718 和 US-A-4,196,154 中描述的。

制备嵌段共聚物后,将该共聚物氢化以除去共聚物的共轭二烯烃聚合物嵌段和乙烯基芳烃聚合物嵌段链段中的不饱和位。可使用任一氢化方法,这些方法通常包括使用载在无机基体上的金属催化剂,如载在 BaSO_4 上的 Pd (US-A-5, 352,744) 和载在硅藻土上的 Ni (US-A-3, 333,024)。此外,均相催化剂,如由 2-乙基己酸的过渡金属盐和烷基锂的组合制备的那些催化剂,可用于使嵌段共聚物完全饱和,如描述于 *Die Makromolekulare Chemie*, Vol. 160, pp. 291, 1972 中的。该嵌段共聚物氢化还可使用氢气和非均相催化剂实现,如 US-A-5, 352,744、US-A-5, 612,422 和 US-A-5, 645,253 中描述的。这里描述的催化剂为由载在多孔二氧化硅基体上的金属微晶构成的非均相催化剂。特别适用于聚合物氢化的承载催化剂的二氧化硅的一个例子是具有表面积至少 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 的二氧化硅,该二氧化硅按使其含直径 3000 至 6000 埃的微孔的方式合成。然后将该二氧化硅用能够催化氢化聚合物的金属如镍、钴、铈、钕、钐、钨或其它 VIII 族金属、其混合物或合金浸渍。还可使用具有直径 500 至 $3,000 \text{ \AA}$ 的其它非均相催化剂。

此外，氢化可在特征在于包括至少两种组分的混合物的混合氢化催化剂存在下进行。第一种组分包括可提高氢化速率的任一金属，包括镍、钴、铈、钕、钐、铂或其它 VIII 族金属、或其混合物。优选使用铈和/或铂。用于混合氢化催化剂的第二种组分包括抑制 VIII 族金属暴露于极性材料中时减活化的促进剂，这里称为耐减活化组分。这些组分优选包括铈、钐、钨、钼或铌或其混合物。

耐减活化组分在混合催化剂中的量为至少显著抑制 VIII 族金属组分暴露于聚合物组合物中的极性不纯物下时减活化的量，这里称为减活化抑制量。VIII 族金属组分的减活化可通过氢化反应速率明显降低证实。例如可对比在相同条件下在极性不纯物存在下的混合氢化催化剂与仅含 VIII 族金属组分的催化剂，其中仅含 VIII 族金属组分的催化剂显示氢化速度比混合氢化催化剂达到的速率低 75%。

减活化抑制组分的量应使 VIII 族金属组分与减活化抑制组分的比例为 0.5:1 至 10:1，更优选 1:1 至 7:1，最优选 1:1 至 5:1。

混合催化剂可仅由这些组分构成，但优选该催化剂还包括其上沉积这些组分的载体。在一个实施方案中，将金属沉积到载体如二氧化硅、氧化铝或碳上。在一个更具体的实施方案中，使用具有窄孔尺寸分布和表面积大于 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 的二氧化硅载体。

载体的孔尺寸分布、孔体积和平均孔径可通过汞孔隙率测量法按照 ASTM D-4284-83 获得。

孔尺寸分布通常用汞孔隙率测量法测定。然而，该方法仅足够测量大于 60 埃的孔。因此，必须用另一方法测量低于 60 埃的孔。其中一种方法为根据 ASTM D-4641-87 的用于测量低于约 600 埃的孔径的氮气吸附法。因此，窄孔尺寸分布定义为要求孔体积的至少 98% 由具有孔径大于 300 埃的孔确定，并且通过用于测量孔低于 300 埃的氮气吸附法测量的孔体积低于由汞孔隙率测量法测定的总孔体积的 2%。

表面积可按照 ASTM D-3663-84 测量。该表面积通常为 10 至 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ，优选 15 至 $90 \text{ m}^2/\text{g}$ ，最优选 50 至 $85 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

用于混合催化剂的载体的合适平均孔径取决于要氢化的聚合物和

其分子量(Mn)。对于氢化具有较高分子量的聚合物优选使用较大平均孔径的载体以获得要求的氢化量。对于高分子量聚合物(例如 $M_n > 200,000$)，典型的合适表面积可为 15 至 25 m^2/g ，合适的平均孔径为 3,000 至 4000 埃。对于较低分子量的聚合物(例如 $M_n < 100,000$)，典型的合适表面积可为 45 至 85 m^2/g ，合适的平均孔径为 300 至 700 埃。

二氧化硅载体是优选的，可通过将硅酸钾与胶凝剂如甲酰胺在水中结合、聚合并浸提制备，例如参见 US-A-4,112,032。然后将二氧化硅例如按照 Iler, R. K., “二氧化硅化学(The Chemistry of Silica)”, John Wiley and Sons, 1979, pp. 539-544 中所述进行热水煅烧，该热水煅烧通常由加热二氧化硅构成，同时将用水饱和的气体在温度 600 $^{\circ}\text{C}$ 至 850 $^{\circ}\text{C}$ 下通过二氧化硅约 2 小时或更长。热水煅烧导致孔径分布变窄和平均孔直径增大。此外，该载体可通过 Iler, R. K., The Chemistry of Silica, John Wiley and Sons, 1979, pp. 510-581 中公开的方法制备。

载在二氧化硅上的催化剂可用 US-A-5,110,779 中描述的方法制备。可将合适的金属、金属组分、含金属的化合物或其混合物通过气相沉积、水或非水浸渍接着煅烧，升华或任何其它常规方法，如在表面科学和催化方法研究(Studies in Surface Science and Catalysis), “催化剂的成功设计(Successful Design of Catalysts)” V. 44, pg. 146-158, 1989 and Applied Heterogeneous Catalysis, pg 75-123, Institute Francais du Petrole Publications, 1987 中列举的那些方法，沉积到载体上。在浸渍方法中，含合适金属的化合物可为含如上所述的金属的任何化合物，该化合物可生产耐减活化的可用氢化催化剂。这些化合物可为盐、配位配合物、有机金属化合物或共价配合物。

通常，混合载体催化剂的总金属组分为 0.1 至 10 wt. %，按载在二氧化硅上的催化剂的总重量计。该量优选为 2 至 8 wt %，更优选 0.5 至 5 wt %，按催化剂的总重量计。

促进剂如含碱金属、碱土金属或镧系金属的化合物也可用于促进将金属组分分散到二氧化硅载体上或在反应期间稳定化，尽管使用它们不是优选的。

用于氢化方法的混合载体催化剂的量因其氢化催化剂的高活性，因此比常规不饱和聚合物氢化反应中所需的量小得多。通常，每克不饱和聚合物使用低于 1 g，优选低于 0.1 g，更优选低于 0.05 g 的载体催化剂。使用的载体催化剂量取决于方法的类型（无论该方法是否为连续、半连续或是间歇法），和方法条件如温度、压力和反应时间，其中典型的反应时间可为 5 分钟至 5 小时。连续操作通常相对于 200,000 或更多份不饱和聚合物可含有 1 重量份载体催化剂，因为该载体催化剂在连续操作中可反复使用多次。典型的间歇方法对于 5000 份不饱和聚合物可使用 1 重量份载体催化剂。较高的温度和压力还可使用更少量的载体催化剂。

氢化反应可在无溶剂下进行，优选在可溶解该聚合物并且不阻碍该氢化反应的烃溶剂中进行。溶剂优选为饱和溶剂如环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷、环辛烷、环庚烷、十二烷、二噁烷、二甘醇二甲基醚、四氢呋喃、异戊烷、十氢萘或其混合物，其中最优选环己烷。

典型的氢化温度为 40℃，优选 100℃，更优选 110℃，最优选 120℃ 至 250℃，优选至 200℃，更优选至 180℃，最优选至 170℃。

氢化反应的压力并不重要，尽管氢化速率随压力升高而加快。典型的压力为大气压至 70 MPa，优选 0.7 至 10.3 MPa。

将反应容器用惰性气体纯化，以从反应区除去氧气。惰性气体包括但不限于氮气、氩和氦气，其中氮气是优选的。

氢化试剂可为有效氢化不饱和聚合物的产生氢气的化合物。氢化试剂包括但不限于氢气、肼和硼氢化钠。在优选的实施方案中，氢化试剂为氢气。

用于本发明的氢化硬质嵌段共聚物也可定义为基本上或完全氢化的（即该嵌段共聚物芳环的至少 90% 被氢化），并可称为基本上氢化的硬质嵌段共聚物。氢化程度优选大于 95% 的共轭二烯烃聚合物嵌段

且大于 90 % 的乙烯基芳烃聚合物嵌段链段, 更优选大于 99 % 的共轭二烯烃聚合物嵌段且大于 95 % 的乙烯基芳烃聚合物嵌段链段, 进一步更优选大于 99.5 % 的共轭二烯烃聚合物嵌段且大于 98 % 的乙烯基芳烃聚合物嵌段链段, 最优选大于 99.9 % 的共轭二烯烃聚合物嵌段且大于 99.5 % 的乙烯基芳烃聚合物嵌段链段。术语“氢化程度”是指氢化后变饱和的原不饱和键的百分比。氢化乙烯基芳烃聚合物中的氢化程度用 UV-VIS 光谱测定, 而氢化二烯烃聚合物中的氢化程度用质子 NMR 测定。

阴离子聚合的嵌段共聚物通常在微观相上分离为非常确定的形态, 其中形态尺寸通常为 5 至 50 纳米。典型的形态包括具有非常确定的球形的氢化聚合物的连续基体相, 分散在该基体中的很少的氢化聚合物嵌段相的圆柱体或螺旋体, 和层状连续相, 其中两个氢化聚合物嵌段呈连续相互穿。这些不同的形态带来不同的物理性能。其中氢化共轭二烯烃聚合物嵌段为连续相的氢化嵌段共聚物通常为弹性的高回弹材料。相反其中氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段链段为连续相的材料通常为硬质的柔韧塑料。其中氢化聚合物嵌段都为连续相的氢化嵌段共聚物趋于具有中间性能。

在一个实施方案中, 该组合物包括按氢化嵌段共聚物总重量计含低于 80 wt % 的氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段的氢化嵌段共聚物, 并具有芳烃氢化量大于 90 %。

在另一实施方案中, 该组合物包括乙烯基芳烃和共轭二烯烃的氢化嵌段共聚物, 其中该嵌段共聚物为包括 3 个氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段和两个共轭二烯烃聚合物嵌段的五嵌段共聚物。该氢化五嵌段共聚物包括按氢化嵌段共聚物总重量计低于 80 wt % 的氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段, 并具有芳烃氢化量大于 90 %。

本发明另一方面涉及氢化硬质嵌段共聚物的聚合物共混物。

包括氢化硬质嵌段共聚物(或基本上氢化硬质嵌段共聚物)的组合物还可包括至少一种其它天然或合成聚合物。合适的聚合物材料包括但不限于氢化乙烯基芳烃均聚物, 其它氢化嵌段共聚物, 包括氢化

苯乙烯/丁二烯或苯乙烯/异戊二烯嵌段共聚物, 热塑性聚氨酯, 聚碳酸酯(PC), 聚酰胺, 聚醚, 聚氯乙烯聚合物, 聚偏二氯乙烯聚合物, 聚酯, 含乳酸残基的聚合物, 部分或非氢化嵌段共聚物, 热塑性塑料如苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物, 聚苯乙烯(包括高冲击聚苯乙烯), 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物, 苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN), ABS/PC组合物, 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 环氧树脂, 乙烯乙醇共聚物, 乙烯丙烯酸共聚物, 聚烯烃一氧化碳共聚体, 氯化聚乙烯, 环烯烃共聚物(COC's), 烯烃共聚物(特别是聚乙烯共聚物如乙烯-苯乙烯共聚物)和均聚物(例如, 用常规非均相催化剂制备的那些)。例子包括通过US-A-4, 076, 698的方法制备的聚合物。

在一个实施方案中, 该组合物还包括聚烯烃弹性体或塑性体, 特别是用单点催化剂体系制备的聚烯烃弹性体或塑性体(例如均相支化的乙烯聚合物, 如基本上线性乙烯共聚体或均相支化线性乙烯共聚体)。

通常, 合适的聚烯烃包括例如聚乙烯(乙烯均聚物)、乙烯/ α -烯烃共聚物, α -烯烃均聚物, 如聚丙烯(丙烯均聚物), α -烯烃共聚体, 如聚丙烯与具有至少4个碳原子的 α -烯烃的共聚体。

代表性的聚烯烃包括但不限于例如基本上线性乙烯聚合物, 均相支化线性乙烯聚合物、非均相支化线性乙烯(包括线性低密度聚乙烯(LLDPE)、超或极低密度聚乙烯(ULDPE或VLDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)和高密度聚乙烯(HDPE)), 高压低密度聚乙烯(LDPE), 乙烯/丙烯酸(EAA)共聚物, 乙烯/甲基丙烯酸(EMAA)共聚物, 乙烯/丙烯酸(EAA)离聚体, 乙烯/甲基丙烯酸(EMAA)离聚体, 乙烯/乙酸乙烯酯(EVA)共聚物, 乙烯/乙醇(EVOH)共聚物, 聚丙烯均聚物和共聚物, 乙烯/丙烯聚合物, 乙烯/苯乙烯共聚体, 接枝改性聚合物(例如, 马来酸酐接枝聚乙烯如LLDPE g-MAH), 乙烯丙烯酸酯共聚物(例如乙烯/丙烯酸乙酯(EEA)共聚物、乙烯/丙烯酸甲酯(EMA)共聚物和乙烯/甲基丙烯酸甲酯(EMMA)共聚物), 聚丁烯(PB), 乙烯一氧化碳共聚体(例如乙烯/一氧化碳(ECO)共聚物, 乙烯/丙烯酸/一氧化碳(EAACO)三元聚合物, 乙烯/甲基丙烯

酸/一氧化碳(EMAACO)三元聚合物, 乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳(EVACO)三元聚合物, 和苯乙烯/一氧化碳(SCO)三元聚合物), 氯化聚乙烯和其混合物。

乙烯/苯乙烯共聚体通过聚合 i) 乙烯或一种或多种 α -烯烃单体和 ii) 一种或多种乙烯基或亚乙烯基芳烃单体和/或一种或多种空间位阻脂族或环脂族乙烯基或亚乙烯基单体, 和非必要的 iii) 其它可聚合烯属不饱和单体制备。

乙烯/苯乙烯共聚体可为基本上无规的、假无规的、无规、交替、二单元组、三单元组、四单元组或其任何组合。换言之, 该共聚体产品可为可变引入的和非必要可变序列化的。优选的乙烯/苯乙烯共聚体为基本上无规乙烯/苯乙烯共聚体。

这里使用的术语“可变引入”是指使用至少两种催化剂体系制备的乙烯/苯乙烯共聚体, 其中在共聚合期间这两种催化剂体系以不同的引入或反应速率操作。例如, 具有总苯乙烯含量 36 wt% 的共聚体产品是可变引入的, 其中一种催化剂体系引入 22 wt% 的苯乙烯, 另一催化剂体系引入 48 wt% 的苯乙烯, 且在这两种催化剂体系之间产生的分离点为 47/53 wt%。

“假无规”乙烯/苯乙烯共聚体描述于 US-A-5,703,187 中。

“无规”共聚体是这样一些共聚体, 即其中单体单元引入其中可存在各种顺序组合的链中, 该顺序组合包括其中脂族 α -烯烃单体(A)或受阻亚乙烯基单体(B)或该两种单体可相互相邻重复的链段。

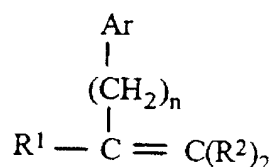
“交替”乙烯/苯乙烯共聚体是这样一些共聚体, 即其中脂族 α -烯烃单体(A)和受阻亚乙烯基单体(B)以重复交替顺序出现在聚合物链上, 该聚合物链呈无规立构或立体有规结构(如全同立构或间同立构)或通式(AB)_n的组合形式, 其中n为1至4000的整数。这里针对乙烯/苯乙烯共聚体使用的术语“基本上无规”是指共聚体单体的分布可用 Bernoulli统计模型, 或用一级或二级Markovian统计模型来描述, 如由J.C. Randall在聚合物序列确定, 碳13NMR方法 (POLYMER SEQUENCE DETERMINATION, Carbon 13 NMR Method), 高等学院出版社(Academic

Press) 纽约, 1977, 71-78页中所公开的。基本无规共聚体在多于3个单元的乙烯基或亚乙烯基芳族单体中不含总量超过15摩尔%的乙烯基或亚乙烯基芳族单体。

优选该基本上无规共聚体不具有高等规或间规度(大于50 mol%)特征。这意味着在基本无规共聚体的 C^{13} -NMR谱中, 相应于代表内消旋二单元组序列或外消旋二单元组序列的主链上的亚甲基和次甲基碳原子的峰面积, 不应超过主链上亚甲基和次甲基碳原子峰的总面积的75%。下面使用的术语“基本上无规共聚体”是指由上述单体生产的基本上无规共聚体。

可用于制备基本上无规乙烯/苯乙烯共聚体的合适 α -烯烃单体例如包括含2~20、优选为2~12、更优选2~8个碳原子的 α -烯烃单体。优选的此类单体包括乙烯, 丙烯, 丁烯-1, 4-甲基-1-戊烯, 己烯-1和辛烯-1。乙烯或乙烯与 C_3 - C_8 α -烯烃的组合是最优选的。这些 α -烯烃不含芳族部分。

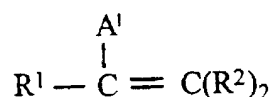
可用于制备基本上无规乙烯/苯乙烯共聚体的适合的乙烯基或亚乙烯基芳香族单体包括, 例如由下式所代表的那些单体:



其中 R^1 选自氢和含有1至4个碳原子的烷基, 优选为氢或甲基; 每个 R^2 各自独立地选自氢和含有1至4个碳原子的烷基, 优选为氢或甲基; Ar 为苯基或带有1至5个选自卤素、 C_{1-4} 烷基和 C_{1-4} 卤代烷基的取代基的苯基; 和 n 的值为0至4, 优选为0至2, 最优选0。特别适用的这类单体包括苯乙烯和它的低级烷基或卤素取代的衍生物。示例性的单乙烯基或单亚乙烯基芳族单体包括苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯或氯苯乙烯, 包括这些化合物的所有异构体。优选的单体包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和低级烷基(C_1 - C_4)或苯基环上取代的苯乙烯衍生物, 例如邻、间和对甲基苯乙烯、环被卤

化的苯乙烯、对乙烯基甲苯或它们的混合物。更优选的芳香族单乙烯基单体为苯乙烯。

术语“立体位阻脂族或环脂族乙烯基或亚乙烯基单体”有关基本无规乙烯/苯乙烯共聚体，其意指由下式所表示的可加成聚合的乙烯基或亚乙烯基单体：



其中 A^1 为含有至多 20 个碳原子的空间位阻大的脂族或环脂族取代基， R^1 选自 H 和含有 1 至 4 个碳原子的烷基，优选为氢或甲基；每个 R^2 各自独立地选自氢和含有 1 至 4 个碳原子的烷基，优选为氢或甲基；或 R^1 和 A^1 也可以一起构成环体系。

这里使用的术语“空间位阻大”有关基本无规乙烯/苯乙烯共聚体，是指带有该取代基的单体在标准的齐格勒-纳塔聚合催化剂下进行加成聚合的速度一般要比乙烯聚合的速度小得多。

含 2 至 20 个碳原子并具有线性脂族结构的 α -烯烃单体如乙烯、丙烯、丁烯-1、己烯-1 和辛烯-1 认为不是立体位阻脂族单体。对于基本上无规乙烯/苯乙烯共聚体，优选的空间位阻脂族或环脂族乙烯基或亚乙烯基化合物为那些其中一个带有烯属不饱和的碳原子是叔或季取代的单体。这类取代基的例子包括环脂基如环己基、环己烯基、环辛烯基、或它们的环上烷基或芳基取代的衍生基团、叔丁基或降冰片基。最优选的空间位阻脂族或环脂族乙烯基或亚乙烯基化合物为环上被乙烯基取代的环己烯的各种异构衍生物、取代的环己烯和 5-亚乙基-2-降冰片烯，特别适宜的是 1-、3- 和 4- 乙烯基环己烯。

基本上无规乙烯/苯乙烯共聚体通常含有 5 至 65，优选 5 至 55，更优选 10 至 50 mol% 的至少一种乙烯基或亚乙烯基芳族单体；或空间位阻脂族或环脂族乙烯基或亚乙烯基单体；或此两种单体；和 35 至 95，优选 45 至 95，更优选 50 至 90 mol% 的具有 2 至 20 个碳原子的至少一种脂族 α -烯烃。

用于基本上无规乙烯/苯乙烯共聚体的其它非必要可聚合烯属不饱和单体包括束缚环烯烃如降冰片烯和 C_1-C_{10} -烷基或 C_6-C_{10} 芳基取代降冰片烯, 其中示例性的基本上无规共聚体为乙烯/苯乙烯/降冰片烯。

用于与硬质氢化嵌段共聚物掺混的优选聚合物材料为特征在于具有 DSC 结晶度低于 45 wt%, 优选低于 30 wt%, 更优选低于或等于 20 wt%, 最优选低于或等于 16 wt% 的聚烯烃弹性体或塑性体。

该聚烯烃弹性体或塑性体通常其特征在于具有熔体指数低于 1000 g/10 min., 优选低于 500 g/10 min., 最优选低于或等于 50 g/10 min., 按照 ASTM D-1238, 条件 190℃/2.16kg 测定。然而, 在某些实施方案中, 使用超低分子量聚烯烃弹性体或塑性体是合适的。特别地, 发现例如 US-A-6, 054, 544 中公开的那些超低分子量乙烯聚合物可用于实施本发明。

可用于实施本发明的超低分子量乙烯聚合物其特征在于具有在 350 °F 时熔体粘度低于 8200, 优选低于 6000, 其中容易达到在 350 °F 时熔体粘度低于 600 厘泊。该熔体粘度将根据所需的结果选取。特别地, 超低分子量乙烯聚合物的熔体粘度越低, 越趋于降低本发明组合物的总体粘度。

熔体粘度用 Brookfield Laboratories DVII+粘度计在一次性铝样品室中按照如下工艺测定, 使用的转子为适合测量在 10 至 100,000 厘泊范围内的粘度的 SC-31 热熔体转子。用切割桨叶将样品切割为足以适合 1 英寸宽、5 英寸长的样品室的小片。将该样品放入室中, 然后插入 Brookfield Thermosel 中并用一弯曲针头钳锁入其中。在该样品室底上具有安装 Brookfield Thermosel 的缺口, 以确保当插入转子和旋转时该室不转动。将样品加热至 350 °F, 同时加入另外的样品直至熔化的样品低于样品室顶部约 1 英寸。将粘度计降低并将转子浸入样品室中。继续降低直至粘度计上的支架排列到 Thermosel 上为止。将粘度计打开, 并设定导致转矩读数 30 至 60% 的剪切速率。每分钟记录读数, 并记录约 15 分钟, 或直至数值稳定为止, 记录最终的读数。

当使用超低分子量乙烯聚合物时, 它通常具有密度 0.850 至 0.970

g/cm^3 。所用的密度是预定的最终用途的函数。例如，当将超低分子量乙烯聚合物用作蜡取代物时，密度大于 0.910 ，优选大于 $0.920 \text{ g}/\text{cm}^3$ 是合适的。相反，当将该聚合物用于赋予组合物一些弹性特征时，密度低于 0.900 ，优选低于 $0.895 \text{ g}/\text{cm}^3$ 是合适的。当该超低分子量乙烯聚合物为乙烯与芳族共聚单体如苯乙烯的共聚体时，该共聚体的密度低于 $1.10 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

此外，用于与硬质氢化嵌段共聚物掺混的聚合物材料特征在于具有在 23°C 时的永久形变低于 75 ，优选在 23°C 时的永久形变低于或等于 60 ，更优选在 23°C 时的永久形变低于或等于 30 ，最优选在在 23°C 和 38°C 时的永久形变低于或等于 15 （用 Instron 拉伸测量仪在 2 mil 厚下测量 200% 应变），或优选在 23°C 时的伸长百分比低于或等于 25 ，更优选 20 ，最优选 15 （ 100% 应变）。

这里使用的术语“聚合物”是指通过聚合相同或不同类型的单体制备的聚合材料。因此这里使用的通用术语“聚合物”包括术语“均聚物”、“共聚物”、“三元聚合物”和“共聚体”。

这里使用的术语“共聚体”是指通过聚合至少两种不同类型的单体制备的聚合物。因此这里使用的通用术语“共聚体”包括术语“共聚物”（通常用于指通过聚合两种不同类型的单体制备的聚合物和术语“三元聚合物”（通常用于指通过聚合三种不同类型的单体制备的聚合物）。

术语“均相支化乙烯聚合物”是指通常意义上的乙烯共聚体，其中共聚单体无规分布于给定聚合物分子中，且其中基本上所有聚合物分子具有相同的乙烯与共聚单体的摩尔比。该术语是指用现有技术中已知的所谓均相或单点催化剂体系如 Ziegler 钒、钨和锆催化剂体系及金属茂催化剂体系（如将在下面描述的可限形状催化剂体系）制备的乙烯共聚体。

用于本发明的均相支化乙烯聚合物可描述为具有低于 $15 \text{ wt}\%$ ，优选低于 $10 \text{ wt}\%$ ，更优选低于 $5 \text{ wt}\%$ ，最优选 $0 \text{ wt}\%$ 的具有短链支化度低于或等于 10 个甲基/ 1000 个碳原子的聚合物。换言之，该聚合

物不含可测量的高密度聚合物成份（例如，无密度等于或大于 0.94 g/cm^3 的成份），例如用温升洗脱分级(TREF)技术和红外或 ^{13}C 核磁共振(NMR)分析测定。

该均相支化乙烯聚合物优选其特征在于具有窄的基本上单一熔化 TREF 图形/曲线且基本上无可测量的高密度聚合物部分，例如用温升洗脱分级(简称为 TREF)技术测定。

乙烯共聚体的组成分布可由 TREF 测定，如描述于 Wild 等人 聚合物科学期刊，聚合物物理分册，Vol. 20, p. 441 (1982)，或 US-A-4, 798, 081; US - A - 5, 008, 204; 或 L. D. Cady, “共聚单体类型和分布对 LLDPE 产品性能的影响”，SPE Regional Technology Conference, Quaker Squaker Hilton, Akron, Ohio, 10 月 1-2 日, pp. 107-119 (1985) 中。

共聚体的组成(单体)分布还可按照描述于 US-A-5, 292, 845、US-A-4, 798, 081、US-A-5, 089, 321 和 J. C. Randall, 高分子化学物理综述，C29, pp. 201-317 (1989) 中描述的技术用 ^{13}C NMR 分析测定。

在分析温升洗脱分级分析（如 US-A-4, 798, 081 中描述的，以下简称“ATREF”）中，将要分析的薄膜或组合物溶于合适的热溶剂（如三氯苯）中并使其在含惰性载体（不锈钢料）的柱子中通过慢慢降低温度结晶。该柱子装有折射率检测器和微分粘度计(DV)检测器。然后在慢慢升高洗脱溶剂（三氯苯）温度下通过自柱子洗脱结晶聚合物样品生成 ATREF-DV 色谱曲线。该 ATREF 曲线通常称为短链支化分布(SCBD)或组成分布(CD)曲线，因为它显示共聚单体（例如辛烯）是如何在整个样品中均匀分布的，即随着洗脱温度降低，共聚单体含量升高。折射率检测器提供短链分布信息，微分粘度计检测器提供粘均分子量评估值。组成分布和其它组成信息还可利用结晶分析分级如购自 PolymerChar, Valencia, Spain 的 CRYSTAF 分级分析包测定。

优选的均匀支化乙烯聚合物（例如，但不限于基本上线性乙烯聚合物）具有在 -30 至 150°C 之间的一个熔化单峰（用差示扫描量热法

(DSC)测量), 这与具有两个或多个熔点的惯用齐格勒聚合非均相支化乙烯聚合物(例如 LLDPE 和 ULDPE 或 VLDPE)相反。

该单一熔化峰用通过铜和去离子水标准化的差示扫描量热法测定。该方法涉及约 5-7 mg 样品规模, “第一次热”至约 180℃(在此温度下保持 4 分钟), 以 10℃/min 冷却至 30℃(在此温度下保持 3 分钟), 并以 10℃/min 加热至 150℃以提供“第二次热”热流-温度曲线, 由该曲线获得熔化峰。由曲线下的面积计算聚合物的总熔化热。

用于本发明的均相支化乙烯聚合物可为基本上线性乙烯聚合物或均相支化线性乙烯聚合物。

这里使用的术语“线性”是指乙烯聚合物无长链支化。换言之, 包括本体线性乙烯聚合物的聚合物链无长链支化, 如用齐格勒聚合方法制备的常规线性低密度聚乙烯聚合物或线性高密度聚乙烯聚合物的情况(例如 US-A-4, 076, 698 (Anderson 等人)), 某些时候称为非均相聚合物。术语“线性”不涉及本领域熟练技术人员已知的具有多个长支链的本体高压支化聚乙烯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物, 或乙烯/乙醇共聚物。

术语“均相支化线性乙烯聚合物”涉及具有窄短链支化分布和无长链支化的聚合物。这种“线性”均匀支化或均相聚合物包括例如 US-A-3, 645, 992 (Elston) 中描述的那些和用所谓单点催化剂在间歇反应器中制备的并具有相当高乙烯浓度的那些(如 US-A-5, 026, 798 (Canich) 或 US-A-5, 055, 438 (Canich) 中描述的)), 或用可限形状催化剂在间歇反应器中制备的同样具有相当高烯烃浓度的那些(如 US-A-5, 064, 802 (Stevens 等人) 或 EP 0 416 815 A2 (Stevens 等人) 中描述的)那些。

通常, 均相支化线性乙烯聚合物为乙烯/ α -烯烃共聚体, 其中 α -烯烃为至少一种 C_3 - C_{20} α -烯烃(例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和 1-辛烯), 至少一种 C_3 - C_{20} α -烯烃优选为 1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯。乙烯/ α -烯烃共聚体最优选为乙烯与 C_3 - C_{20} α -烯烃的共聚物, 特别是乙烯/ C_4 - C_8 α -烯烃共聚物如乙烯/1-辛烯共聚物、

乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/1-戊烯共聚物或乙烯/1-己烯共聚物。

用于本发明的合适均相支化线性乙烯聚合物由 Mitsui Chemical Corporation 以牌号 TAFMER™ 和由 Exxon Chemical Company 以牌号 EXACT™ 和 EXCEED™ 树脂出售。

这里所用的术语“基本上线性的乙烯聚合物”是指本体乙烯聚合物平均被 0.01 个-3 个长支链/1000 个总碳原子取代(其中“总碳原子”包括主链和支链碳原子)。优选的聚合物被 0.01 个长支链/1000 个总碳原子至 1 个长支链/1000 个总碳原子,更优选 0.05 个长支链/1000 个总碳原子至 1 个长支链/1000 个总碳原子,特别优选 0.3 个长支链/1000 个总碳原子至 1 个长支链/1000 个总碳原子取代。

这里使用的术语“主链”是指分离的分子,而术语“聚合物”或“本体聚合物”是指通常意义的例如在反应器中形成的聚合物。对于作为“基本上线性乙烯聚合物”的聚合物,该聚合物必须具有至少足够的带有这样的长链支化的分子,即本体聚合物中的平均长链支化为平均 0.01 至 3 个长支链/1000 个总碳原子。

这里使用的术语“本体聚合物”是指由聚合工艺获得的聚合物(为聚合物分子的混合物),并且对于基本上线性乙烯聚合物,包括无长链支化和具有长链支化的分子。因此“本体聚合物”包括在聚合期间形成的所有分子。已注意到,对于基本上线性聚合物,并非所有分子都具有长链支化,但其足够的量应使本体聚合物的平均长链支化含量有利于熔体流变性(即剪切粘度和熔体破裂性能),如下面以及文献中描述的。

长链支化(LCB)这里定义为链长度比共聚单体中的碳原子数少至少一个碳原子,而短链支化(SCB)这里定义为与引入聚合物分子主链后的共聚单体残基中的碳原子数相同的链长度。例如基本上线性乙烯/1-辛烯聚合物的主链具有长度至少 7 个碳原子的长支链,但还具有仅长度 6 个碳原子的短支链。

可用 ^{13}C 核磁共振谱(NMR)区别长链支化与短链支化,并且在有限程度上,例如对于乙烯均聚物,可用 Randall 的方法(高分子化学物

理综述, C29, (2&3), P. 285-297(1989))定量。然而, 实际上, 目前的 ^{13}C 核磁共振谱不能测定超过约 6 个碳原子的长支链的链长度。因此该分析技术不能区别 7 个碳支链与 70 个碳支链。长支链可与聚合物主链的长度一样长。

尽管常规 ^{13}C 核磁共振谱不能测定超过 6 个碳原子的长支链长度, 然而, 存在用于定性或测定乙烯聚合物(包括乙烯/1-辛烯共聚体)中存在的长支链的其它已知方法。例如, US-A-4, 500, 648 教导, 长链支化频率(LCB)可通过方程 $\text{LCB} = b/M_w$ 表示, 其中 b 为每个分子的长支链的重均数值, M_w 为重均分子量。重均分子量和长链支化特征分别由凝胶渗透色谱和特性粘度方法测定。

用于定量或测定乙烯聚合物(包括乙烯/1-辛烯共聚体)中存在的长支链的两种其它可用方法是凝胶渗透色谱与小角度激光散射检测器连用(GPC-LALLS)和凝胶渗透色谱与微分粘度检测器连用(GPC-DV)。这些技术在长支链检测中的应用和依据的理论已详细描述于文献中。例如, 参见 Zimm, G. H. 和 Stockmayer, W. H., 化学物理期刊, 17, 1301 (1949) 和 Rudin, A., 聚合物现代表征方法, John Wiley & Sons, New York (1991) pp. 103-112 中。

陶氏化学公司的 A. Willem deGroot 和 P. Steve Chum 在 1994 年 10 月 4 日于 St. Louis, Missouri 举行的联邦分析化学和光谱学会(FACSS)会议上, 给出的数据证明 GPC-DV 是定量分析基本上线性乙烯聚合物中存在长支链的适用技术。特别是, deGroot 和 Chum 发现, 在基本上线性乙烯均聚物样品中用 Zimm-Stockmayer 方程测量的长支链量与用 ^{13}C -NMR 测量的长支链量非常吻合。

此外, deGroot 和 Chum 发现存在的辛烯不改变聚乙烯样品在溶液中的流体动力学体积, 因此, 可通过已知样品中的辛烯 mol% 计算归属于辛烯短支链导致的分子量增加。deGroot 和 Chum 发现, 通过扣除属于 1-辛烯短支链的分子量增加, GPC-DV 可用于定量基本上线性乙烯/辛烯共聚物中的长支链量。

DeGroot 和 Chum 还证明作为 $\text{Log}(\text{GPC 重均分子量})$ 函数的 $\text{Log}(I_2,$

熔体指数)图(通过 GPC-DV 测定)描述了基本上线性乙烯聚合物的长链支化情况(但不是长链支化程度)与高压、高支化低密度聚乙烯(LDPE)相当,且明显区别于用 Ziegler 型催化剂如钛配合物和普通均相催化剂如钨和钒配合物生产的乙烯聚合物。

对于基本上线性乙烯聚合物,存在长链支化的经验效果通过由气体挤出流变(GER)结果和/或熔体流动 I_{10}/I_2 定量和表示的增强流变性能提高予以证明。

用于本发明的基本上线性乙烯聚合物为在 US-A-5,272,236、US-A-5,278,272 和 US-A-5,665,800 进一步定义的独特化合物类型。

基本上线性乙烯聚合物与如上所述的和例如 Elston 在 US-A-3,645,992 中描述的通常称为均相支化线性乙烯聚合物的这类聚合物明显不同。一个重要的区别是,基本上线性乙烯聚合物不具有常规意义上的术语“线性”(如均相支化线性乙烯聚合物的情况)的线性聚合物主链。

基本上线性乙烯聚合物也与通常称为非均相支化惯用 Ziegler 聚合线性乙烯共聚体(如超低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯或高密度聚乙烯,例如用 Anderson 等人在 US-A-4,076,698 中公开的技术制备)的聚合物明显不同,原因在于基本上线性乙烯共聚体为均相支化聚合物。此外,基本上线性乙烯聚合物与非均相支化乙烯聚合物类不同,原因在于基本上线性乙烯聚合物其特征在于基本上无可测量的高密度或结晶聚合物成份(通过用温升洗脱分级技术测定)。

用于本发明的基本上线性乙烯弹性体和塑性体可具有如下特征:

- (a) 熔体流动比率 $I_{10}/I_2 \geq 5.63$,
- (b) 通过凝胶渗透色谱测定的分子量分布 M_w/M_n 由如下方程定义:

$$(M_w/M_n) \leq (I_{10}/I_2) - 4.63,$$

- (c) 使基本上线性乙烯聚合物表面熔体破裂开始时的临界剪切速率比线性乙烯聚合物表面熔体破裂开始时的临界剪切速率大至少 50 % 的气体挤出流变性能,优选其中基本上线性乙烯聚合物和线性乙烯

聚合物包括相同的共聚单体, 线性乙烯聚合物具有的 I_2 和 M_w/M_n 值与基本上线性乙烯聚合物的相差不超过 10%, 和其中基本上线性乙烯聚合物和线性乙烯聚合物的相应临界剪切速率在相同的熔体温度下使用气体挤出流变仪测定,

(d) 优选在 -30 至 150°C 之间的单个差示扫描量热 (DSC) 熔化峰, 和

(e) 密度低于或等于 0.865g/cm^3 。

涉及熔体破裂的临界剪切速率和临界剪切应力以及其它流变性能如“流变加工指数”(PI)的测定用气体挤出流变仪(GER)进行。气体挤出流变仪由 M. Shida, R.N. Shroff 和 L.V. Cancio 描述于聚合物工程科学, Vol. 17, No. 11, p.770 (1977)中, 并由 John Dealy, 描述于“熔融塑料流变仪”(Van Nostrand Reinhold Co 出版, (1982)) pp. 97-99 中。

加工指数(PI)在温度 190°C、氮气压力 2500 psig (17.2 MPa)下用具有入口角 180°的直径 0.0296 英寸(752 微米)(对于例如 I_2 熔体指数 50-100 或更大的高流动聚合物, 优选 0.0143 英寸直径模头)、L/D 20:1 模头进行。GER 加工指数由如下方程计算(单位: 毫泊):

$$PI = 2.15 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2 (1000 \times \text{剪切速率}),$$

其中 $2.15 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ 为在 2500 psi (17.2 MPa) 下测量的剪切速率, 剪切速率为在壁处的剪切速率, 由如下方程表示:

$$32 Q' / (60 \text{ sec/min}) (0.745) (\text{直径} \times 2.54 \text{ cm/in})^3, \text{ 其中:}$$

Q' 为挤出速率 (gm/min),

0.745 是聚乙烯熔体密度 (g/cm^3), 和

直径为毛细管的出口直径 (英寸)。

PI 为在表观剪切应力为 $2.15 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ 下测量的材料的表观粘度。

对于基本上线性乙烯聚合物, PI 低于或等于常规线性乙烯聚合物 PI 的 70%, 该常规线性乙烯聚合物具有 I_2 、 M_w/M_n 和密度各自与该基本上线性乙烯聚合物的相差 10% 之内。

表观剪切应力与表观剪切速率图用于确认在氮气压力 5250 至 500 psig (36 至 3.4 MPa) 使用上述模头或 GER 测试仪测定的熔体破裂现象。根据 Ramamurthy 在 *Journal of Rheology*, 30 (2), 337-357, 1986 中的描述, 在高于某一临界流动速率时, 观察到的挤出物不规则性可大致分为两种类型: 表面熔体破裂和总体熔体破裂。

表面熔体破裂在表观稳定流动条件下出现, 其范围从镜面薄膜光泽损失至更严重的“鲨鱼皮”形式。在此公开中, 表面熔体破裂开始用挤出物光泽开始降低表征, 其中挤出物的表面粗糙度仅可在 40 倍放大下检测。基本上线性乙烯聚合物的表面熔体破裂开始时的临界剪切速率比具有基本上相同的 I_2 和 M_w/M_n 的线性乙烯聚合物表面熔体破裂开始时的大至少 50%。优选本发明基本上线性乙烯聚合物的表面熔体破裂开始时的临界剪切速率大于 2.8×10^6 dyne/cm²。

总体熔体破裂在不稳定流动条件下出现, 其范围从规则 (交替粗糙和光滑、螺旋面等) 至无规变形。为在工业上可接受, (例如在吹膜产品中), 表面缺陷 (若存在) 应最小。这里使用的表面熔体破裂开始 (OSMF) 时和总体熔体破裂开始 (OGMF) 时的临界剪切速率基于由 GER 挤出的挤出物的表面粗糙度和构型变化。对于用于本发明的基本上线性乙烯聚合物, 在总体熔体破裂开始时的临界剪切应力优选大于 4×10^6 dyn/cm²。

对于加工指数测定和 GER 熔体破裂测定, 基本上线性乙烯聚合物在无无机填料下测定并且具有的铝催化剂残基不大于 20 ppm。然而, 对于加工指数和熔体破裂测定, 基本上线性乙烯聚合物含抗氧化剂如苯酚、受阻酚、亚磷酸酯或膦酸酯, 优选苯酚或受阻酚与亚磷酸酯或膦酸酯的混合物。

分子量和分子量分布通过凝胶渗透色谱 (GPC) 测定。合适的装置为装有示差折光仪和三个混合多孔柱的 Waters 150℃ 高温色谱装置, 其中色谱柱由 Polymer Laboratories 出售, 通常按颗粒尺寸 10^3 、 10^4 、 10^5 和 10^6 埃填充。对于乙烯聚合物, 装置操作温度为 140℃, 溶剂为 1, 2, 4-三氯苯, 由该溶剂制备用于注射的聚合物试样的 0.3 wt % 溶液。

相反,对于硬质氢化嵌段共聚物,装置操作温度为 25℃,用四氢呋喃作为溶剂。合适的流速为约 1.0 ml/min,注射量通常为 100 μl。

对于用于本发明的乙烯聚合物,相对于聚合物主链的分子量测定通过用窄分子量分布聚苯乙烯标准物(购自 Polymer Laboratories)和其洗脱体积推导。当量聚乙烯分子量用聚乙烯和聚苯乙烯的合适 Mark-Houwink 系数(如 Williams 和 Ward 在聚合物科学期刊, 聚合物通讯, Vol. 6, p. 621 (1968)中描述的)导出的如下方程测定:

$$M_{\text{聚乙烯}} = a * (M_{\text{聚苯乙烯}})^b$$

在该方程中, $a=0.4316$, $b = 1.0$ 。重均分子量 M_w 按照常规方式通过公式 $M_j = (\sum w_i (M_i^j))^j$ 计算, 其中 w_i 为洗脱自 GPC 柱的第 i 个级分的具有分子量 M_i 的分子的重量分数, 当计算 M_w 时, $j=1$, 计算 M_n 时, $j=-1$ 。

对于用于本发明的均相支化乙烯聚合物, M_w/M_n 优选低于 3.5, 更优选低于 3.0, 最优选低于 2.5, 特别是 1.5 至 2.5, 尤其是 1.8 至 2.3。

已经知道基本上线性乙烯聚合物具有极好的可加工性, 尽管其分子量分布相当窄(即 M_w/M_n 比例通常低于 3.5)。令人吃惊的是, 与均相和非均相支化线性乙烯聚合物不同, 基本上线性乙烯聚合物的熔体流动比例(I_{10}/I_2)可基本上不依赖于其分子量分布 M_w/M_n 而变化。因此, 特别是当需要良好的挤出加工性时, 用于本发明的优选乙烯聚合物为均相支化的基本上线性乙烯共聚体。

用于制造基本上线性乙烯聚合物的合适可限形状催化剂, 包括例如公开于 US 申请 07/545,403(申请日 1990 年 7 月 3 日)、US 申请 07/758,654(申请日 1991 年 9 月 12 日)、US-A-5,132,380、US-A-5,064,802、US-A-5,470,993、US-A-5,453,410、US-A-5,374,696、US-A-5,532,394、US-A-5,494,874 和 US-A-5,189,192 中的可限形状催化剂。

合适的催化剂配合物还可按照 W093/08199 和由其授权的专利制备。此外, 公开于 US-A-5,026,798 中的单环戊二烯基过渡金属烯烃聚合催化剂据信适用于制备本发明聚合物, 只要聚合条件与

US-A-5, 272, 236、US-A-5, 278, 272 和 US-A-5, 665, 800 中公开的那些基本相符合即可，尤其是特别注意到连续聚合的要求。这些聚合方法也公开于 PCT/US92/08812 中。

上述催化剂可进一步描述为包括含元素周期表 3-10 族或镧系的金属和被受限诱导部分取代的离域 π -键合部分的金属配位配合物，所述配合物具有围绕该金属原子的可限形状构型，由此使离域取代的 π -键合部分质心和至少一个剩余取代基的中心之间的金属处的角度比类似的含不具有这种受限诱导取代基的 π -键合部分的类似配合物中的此角度小，并进一步提供：对于包括一个以上离域取代的 π -键合部分的此类配合物，该配合物的各金属原子的仅一个离域取代的 π -键合部分为环状的离域取代的 π -键合部分。该催化剂还包含一活化助催化剂。

这里使用的合适助催化剂包括聚合或低聚铝氧烷，特别是甲基铝氧烷以及惰性相容非配位离子形成化合物。所谓的改性甲基铝氧烷（MMAO）也适合用作助催化剂。用于制备此改性铝氧烷的一种工艺公开于 US-A-5, 041, 584 中。这些铝氧烷还可按照 US-A-5, 218, 071、US-A-5, 086, 024、US-A-5, 041, 585、US-A-5, 041, 583、US-A-5, 015, 749、US-A-4, 960, 878 和 US-A-4, 544, 762 中公开的制备。

铝氧烷，包括改性甲基铝氧烷，当用于聚合时，优选按这样的方式使用，即保留于（最终）聚合物中的催化剂残余物优选为 0 至 20 ppm 铝，尤其是 0 至 10 ppm 铝，更优选 0 至 5 ppm 铝。为测量本体聚合物的性能（例如 PI 或熔体破裂），将 HCl 水溶液用于从聚合物中萃取铝氧烷。然而，优选的助催化剂为惰性非配位硼化合物如 EP 520732 中描述的那些。

基本上线性乙烯通过连续（与间歇相反）控制聚合法用至少一个反应器生产（例如 WO 93/07187、WO93/07188 和 WO93/07189 中公开的），但也可用多个反应器（如用 US-A-3, 914, 342 中描述的多个反应器构型）在足以生产具有所需性能的共聚体的聚合温度和压力下生产。该多个反应器可按串联或平行方式运行，其中在至少一个反应器中使

用至少一种可限形状催化剂。

基本上线性乙烯聚合物可通过例如 EP416, 815-A 中公开的方法, 在可限形状催化剂存在下连续溶液、淤浆、或气相聚合生产。该聚合通常可通过在本领域已知的任何反应器体系 (包括但不限于罐反应器、球形反应器、再循环环管反应器或其组合, 按部分或完全绝热、非绝热或两种组合方式运行的一个或多个反应器) 中进行。优选将连续环路反应器溶液聚合方法用于制备本发明所用的基本上线性乙烯聚合物。

通常, 制备基本上线性乙烯聚合物所需的连续聚合在现有技术公知的用于 Ziegler-Natta 或 Kaminsky-Sinn 型聚合反应的条件 (即温度 0 至 250℃ 和压力从 1 大气压至 1000 大气压 (100 MPa)) 下完成。若需要, 可使用悬浮、溶液、淤浆、气相或其它工艺条件。

一种载体可用于聚合中, 但优选该催化剂以均相 (即可溶) 方式使用。当然, 应理解, 若将其催化剂和助催化剂组分直接加入聚合工艺中且在所述聚合工艺中使用合适的溶剂或稀释剂 (包括缩合单体) 则可在现场形成活化催化剂体系。然而, 优选在将活性催化剂加入聚合混合物之前在分离步骤中在合适的溶剂中形成活性催化剂。

用于本发明的基本上线性乙烯共聚体为乙烯与至少一种 C_3-C_{20} α -烯烃和/或 C_4-C_{18} 二烯烃的共聚体。乙烯与 C_3-C_{20} α -烯烃的共聚物是特别优选的。术语“共聚体”这里用于表示共聚物、或三元聚合物或其类似物, 其中至少一种另外的共聚单体与乙烯或丙烯共聚制备共聚体。

用于与乙烯聚合的合适不饱和共聚单体包括 (例如) 烯属不饱和单体, 共轭或非共轭二烯烃, 多烯烃等。这些共聚单体的例子包括 C_3-C_{20} α -烯烃, 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-壬烯和 1-癸烯。优选的共聚单体包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯和 1-辛烯, 特别优选 1-辛烯。其它合适的单体包括苯乙烯、卤素或烷基取代苯乙烯、乙烯基苯并环丁烷、1,4-己二烯、1,7-辛二烯, 和环烯 (如环戊烯、环己烯和环辛烯)。

在一个实施方案中，用于本发明的组合物包括至少一种硬质氢化嵌段共聚物和至少一种聚丙烯聚合物。用于本发明的合适聚丙烯聚合物（包括无规嵌段丙烯乙烯聚合物）可购自多个制造商如 Montell Polyolefin 和 Exxon Chemical Company。在 Exxon 中，合适的聚丙烯聚合物以牌号 ESCORENE™ 和 ACHIEVE™ 出售。

用于本发明的合适聚乳酸 (PLA) 聚合物是文献中公知的（例如，参见 D.M. Bigg 等人，“Effect of Copolymer Ratio on the Crystallinity and Properties of Polylactic Acid Copolymers”，ANTEC'96, pp. 2028-2039; WO 90/01521; EP 0 515203A; 和 EP 0 748846A2）。合适的聚乳酸聚合物由 Cargill Dow 以牌号 EcoPLA™ 出售。

用于本发明的合适热塑性聚氨酯聚合物以牌号 PELLATHANE™ 购自 The Dow Chemical Company。

合适的聚烯烃一氧化碳共聚体可用公知的高压自由基聚合方法生产。然而，它们还可用惯用的 Ziegler-Natta 催化工艺制备，和甚至使用所谓的均相催化体系如本文前面描述的和作为参考引入的那些制备。

合适的自由基引发高压含羰基乙烯聚合物如乙烯丙烯酸共聚体可通过本领域已知的任何方法（包括 Thomson 和 Waples 在 US-A-3,520,861 和 McKinney 等人在 US-A-4,988,781、US-A-4,599,392 和 US-A-5,384,373 中教导的方法）制备。

用于本发明的合适乙烯乙酸乙烯酯共聚体可购自很多供应商，包括 Exxon Chemical Company 和 E. I. du Pont de Nemours and Company。

合适的乙烯/丙烯酸烷基酯共聚体可购自很多供应商。合适的乙烯/丙烯酸共聚体可以牌号 PRIMACOR™ 购自 The Dow Chemical Company。合适的乙烯/甲基丙烯酸共聚体可以牌号 NUCREL™ 购自 E. I. du Pont de Nemours and Company。

合适的聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物包括购自 The Dow Chemical Company 的 LIGHTER™。

氯化聚乙烯 (CPE), 特别是氯化的基本上线性乙烯聚合物可通过将聚乙烯按照公知技术氯化制备。氯化聚乙烯优选包括等于或大于 30wt % 氯。用于本发明的合适氯化聚乙烯可由 Dupont Dow Elastomers L. L. C. 以牌号 TYRIN® 出售。

合适的聚碳酸酯可购自很多供应商, 包括以牌号 CALIBRE® 购自 The Dow Chemical Company。

合适的聚酰胺, 如尼龙, 可购自各种供应商, 包括购自 DuPont 的 ZYTEL™, 购自 Allied 的 CAPRON™, 和购自 BASF 的 ULTAMID™。

合适的聚醚可购自很多供应商, 包括以牌号 ULTEM™ 购自 GE Plastics

合适的聚氯乙烯可购自很多供应商, 包括购自 Alpha Chemical and Plastics 的 ALPHA DURAL™ AND ALPHA, 购自 Colorite Plastics 的 UNICHEM™, 购自 B. F Goodrich 的 GEON™。

合适的聚偏二氯乙烯聚合物可购自很多供应商, 包括购自 The Dow Chemical Company 的 SARAN™。

合适的聚酯可购自很多供应商, 包括购自 American Cyanamid 的 FIBERCORE™; 购自 Ashland Chemical Company 的 AROPOL™ 和购自 Interplastic 的 COREZYN™。

合适的非氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物可购自很多供应商, 包括以牌号 Vector™ 购自 Dexco。此外, 部分氢化的嵌段共聚物也可以使用并且是本领域公知的。合适的聚合物容易用本领域公知的氢化催化剂制造。部分氢化嵌段共聚物包括具有至多 100 % 二烯烃不饱和度和 0 至低于 90 % 芳烃氢化度的嵌段共聚物。

合适的苯乙烯聚合物包括间规和无规聚苯乙烯及高抗冲聚苯乙烯树脂, 它们可购自很多供应商, 包括购自 The Dow Chemical Company 的 QUESTRA®、STYRON® 和 STYRON-A-TECH®。

合适的 ABS 树脂可购自很多供应商, 包括购自 The Dow Chemical Company 的 MAGNUM®

合适的 ABS/PC 组合物可购自很多供应商, 包括购自 The Dow

Chemical Company 的 PULSE®。

合适的 SAN 共聚物可购自很多供应商, 包括购自 The Dow Chemical Company 的 TYRIL®。

合适的乙烯乙烯醇共聚物可购自很多供应商, 包括购自 DuPont 的 ELVANOL™ 和购自 Eval Company of America 的 EVA 聚合物。

合适的环氧树脂可购自很多供应商, 包括购自 The Dow Chemical Company 的 D. E. R 树脂和 D. E. N 树脂。

合适的环-烯烃聚合物和共聚物为以降冰片烯型聚合物为例的聚合环烯烃单体, 如 US-A-5,115,041、US-A-5,142,007 和 US-A-5,143,979 中描述的。环烯烃部分可为取代或未取代的。合适的环烯烃单体包括取代和未取代的降冰片烯、二环戊二烯、二氢二环戊二烯、环戊二烯三聚体、四环十二碳烯、六环十七碳烯、亚乙基降冰片烯和乙烯基降冰片烯。在环烯烃单体上的取代基包括氢, 烷基链烯基, 和 1 至 20 个碳原子的芳基, 以及可与一个或多个、优选两个环碳原子形成的 3 至 12 个碳原子的饱和和不饱和环基团。在环烯烃单体上的取代基可为不使聚合催化剂中毒或减活化的任何基团。优选的单体例子包括但不限于二环戊二烯, 甲基四环十二碳烯, 2-降冰片烯, 和其它降冰片烯单体如 5-甲基-2-降冰片烯、5,6-二甲基-2-降冰片烯、5-乙基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-丁基-2-降冰片烯、5-己基-2-降冰片烯、5-辛基-2-降冰片烯、5-苯基-2-降冰片烯、5-十二烷基-2-降冰片烯、5-异丁基-2-降冰片烯、5-十八烷基-2-降冰片烯、5-异丙基-2-降冰片烯、5-对甲苯基-2-降冰片烯、5- α -萘基-2-降冰片烯、5-环己基-2-降冰片烯、5-异丙烯基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、5,5-二甲基-2-降冰片烯、三环戊二烯(或环戊二烯三聚体)、四环戊二烯(或环戊二烯四聚体)、二氢二环戊二烯(或环戊烯-环戊二烯共聚二聚体)、甲基环戊二烯二聚体、乙基环戊二烯二聚体、四环十二碳烯 9-甲基-四环[6, 2, 1, 13, 602, 7]十二碳烯-4、(或甲基-四环十二碳烯)、9-乙基-四环[6, 2, 1, 13, 602, 7]十二碳烯-4、(或乙基-四环十二碳烯)、9-己基-四环[6, 2, 1, 13, 602, 7]十二碳烯-4、9-癸

基-四环[6, 2, 1, 13, 602, 7]十二碳烯-4、9-癸基-四环[6, 2, 1, 13, 602, 7]十二碳烯-4、9, 10-二甲基-四环[6, 2, 1, 13, 602, 7]十二碳烯-4、9-甲基-10-乙基-四环[6, 2, 1, 13, 602, 7]十二碳烯-4、9-环己基-四环[6, 2, 1, 13, 602, 7]十二碳烯-4、9-氯-四环[6, 2, 1, 13, 602, 7]十二碳烯-4、9-溴-四环[6, 2, 1, 13, 602, 7]十二碳烯-4、9-氟-四环[6, 2, 1, 13, 602, 7]十二碳烯-4、9-异丁基-四环[6, 2, 1, 13, 602, 7]十二碳烯-4 和 9, 10-二氯-四环[6, 2, 1, 13, 602, 7]十二碳烯-4。

包括两种或多种不同类型的环烯烃单体单元的聚合物也是合适的。例如，甲基四环十二碳烷(MTD)和甲基降冰片烯(MNB)的共聚物也是特别合适的。这些聚合物更优选包括三种或多种不同类型的单体单元，例如包括 MTD、MNB 和二环戊二烯(DCPD)的三元聚合物。

此外，可将氢化乙烯基芳烃均聚物与氢化嵌段共聚物并用。氢化乙烯基芳烃均聚物通常也具有高芳烃氢化量（大于 80，优选大于 90 %）。还可以使用其它氢化乙烯基芳烃/共轭二烯烃嵌段共聚物，条件是它与选自 I) 中的氢化嵌段共聚物不同。

可增强氢化嵌段共聚物的性能或被存在的氢化嵌段共聚物增强的任何聚合物材料可用于本发明使用的组合物中。

相容剂也可非必要地用于本发明组合物中。相容剂通常含有可与氢化嵌段共聚物相容的官能团和可与其它合成或天然聚合物相容的另外的官能团。相容剂是本领域公知的，若需要，本领域熟练技术人员可容易认识适合所需组合物的相容剂类型。例如，氢化硬质嵌段共聚物与苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物或其它合成聚合物的共混物还包括苯乙烯-乙烯丁烯-苯乙烯嵌段共聚物作为相容剂。此外，氢化硬质嵌段共聚物与聚碳酸酯的共混物还可包括聚酰胺-马来酸酐接枝聚乙烯作为相容剂。

用于本发明的聚合物共混物组合物通常包括 0.5，一般 1，优选 3，更优选 5 和最优选 10 至 99.5，一般至 99，优选至 97，更优选至 95 和最优选至 90wt % 的硬质氢化嵌段共聚物，按组合物的总重量计。

在一个实施方案中，另外的聚合物占 5，通常 10，一般 15，优选 25，更优选 30 和最优选 40 至 95，通常至 90，一般至 85，优选至 75，更优选至 70 和最优选至 60wt%，按含氢化硬质嵌段共聚物的组合物的总重量计。

在本发明一个实施方案中，该组合物包括一种以上的氢化嵌段共聚物。该组合物可包括软质氢化嵌段共聚物或另一种硬质氢化嵌段共聚物。软质氢化嵌段共聚物定义为具有至少两个不同的氢化聚合乙烯基芳烃单体嵌段，这里称为氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段，和至少一个氢化聚合共轭二烯烃单体嵌段，这里称为氢化共轭二烯烃聚合物嵌段，并且进一步特征在于：

a) 氢化共轭二烯烃聚合物嵌段与氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段的重量比大于 40:60；

b) 总数均分子量(M_n) 为 30,000 至 150,000，其中各氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段(A)具有 M_n 5,000 至 45,000，各氢化共轭二烯烃聚合物嵌段(B)具有 M_n 12,000 至 110,000；和

c) 氢化程度应使各氢化乙烯基芳烃聚合物嵌段具有氢化程度大于 90% 和各氢化共轭二烯烃聚合物嵌段具有氢化程度大于 95%。

硬质氢化嵌段共聚物与另外的聚合物材料的组合物可通过本领域已知的任何合适方式制备，例如但不限于以粒料形式按合适比例干混，接着在螺杆挤出机、Banbury 混炼机等中熔混。可将干混的粒料通过例如注塑直接熔体加工为最终的固体制品。此外，该组合物可通过溶液混合各聚合物组分制备。

添加剂如抗氧化剂（例如受阻酚（如 Irganox® 1010）、亚磷酸酯（如 Irgafos® 168）），UV 稳定剂、粘性添加剂（如聚异丁烯），抗结块添加剂，滑爽剂，着色剂，颜料，填料，阻燃剂，光和热稳定剂，和增量油也可包括在本发明组合物中，加入量应不干扰本申请人发现的增强性能。在加工添加剂中，例如硬脂酸钙、水和氟聚合物也可用于使残余催化剂减活化或进一步改进可加工性。

在本发明另一方面中，还可将硬质氢化嵌段共聚物或其共混物以水

分散体形式用于涂料和浸涂制品中。这些分散体可包括氢化硬质嵌段共聚物、非必要的共混聚合物、水和表面活性剂。这些分散体可通过用本领域熟练技术人员已知的常规间歇或连续方法如相转化或直接分散技术生产。

此外，例如 US-A-5, 539, 021 中描述的高内相比比例 (HIPR) 乳液可通过如下方法制备：在乳化和稳定量的表面活性剂存在下将具有流速 R_1 的连续相液体流和具有流速 R_2 的分散相液体流在分散器中连续合并，将合并的流体在足够的剪切量和 $R_2:R_1$ 足够恒定下混合，由此形成无内相变为外相的相转化或逐步分布的 HIPR 乳液；其中 $R_2:R_1$ 为其中高内相比乳液的多分散度低于 2 的范围内。

连续相和分散相液体流相互足够不可混溶以能够乳化。一方面， $R_2:R_1$ 由其中 HIPR 乳液颗粒的多分散度低于 2 的范围定义。术语多分散度用于表示颗粒的体积平均直径与数均直径的比例，或 D_v/D_n 。

$R_2:R_1$ 优选应使多分散度低于 1.5，更优选低于 1.2，最优选不高于 1.1。各流体速率的允许值部分取决于分散和连续相的性能，和用于制备 HIPR 乳液的分散器。该值优选不大于 10，更优选不大于 5，最优选低于 1%。HIPR 乳液的平均颗粒尺寸优选低于 2 微米，更优选低于 1 微米。

连续相和分散相为足够不混溶的液体，以在足够量的表面活性剂存在下形成稳定的乳液。该液体可为纯的熔融态，或为溶于溶剂的固体或不可用泵抽的液体。

连续相优选含水，分散相包括氢化硬质嵌段共聚物和非必要的溶剂。合适的溶剂包括例如这里公开的用于生产氢化嵌段共聚物的那些。

合适的表面活性剂包括阴离子、阳离子、非离子表面活性剂，或其组合。通常，较高的表面活性剂浓度导致较小直径的颗粒，但太高的表面活性剂浓度趋于对由该乳液制备的最终产品的性能造成有害影响。通常表面活性剂浓度为 0.1，更优选 0.5，最优选 2，至 15，优选至 8，更优选至 6，最优选至 4 wt%，按分散聚合物的总重量计。可在两相混合前将表面活性剂先加入连续相或分散相中，或作为第三种

流体单独加入混合装置中。优选在两相混合前先将表面活性剂与分散相一起加入。

特别感兴趣表面活性剂类型包括碱金属或胺脂肪酸盐如碱金属油酸盐（如油酸钠）和硬脂酸盐，聚氧亚乙基非离子表面活性剂，碱金属月桂基硫酸盐、季铵表面活性剂，碱金属烷基苯磺酸盐如十二烷基苯磺酸钠，和改性树脂的碱金属皂。

通常生产的分散体含高达 60% 固体的分散相浓度，以获得适合加工的粘度。连续方法（如 US-A-5, 539, 021 中公开的）可产生较高的固含量浓度，但通常在使用前要稀释。

适合形成这些含水分散体的连续方法的例子包括 US-A-4, 123, 403、US-A-5, 539, 021 和 US-A-5, 688, 842。

胶乳由 HIPR 乳液通过将该乳液与合适量的构成连续相液体的液体或与连续相相容但不干扰颗粒完整性的液体混合制备。当水为连续相时，通过将水加入 HIPR 乳液中制备胶乳。该胶乳更优选按连续方式通过将 HIPR 乳液和水直接通入任何合适的稀释单元如离心泵头中而制备。

硬质氢化嵌段共聚物组合物具有很多优点，包括优良的抗冲击性能和耐化学性能。如下最终用途有利地使用这些硬质氢化嵌段共聚物和其共混物。

本发明一方面涉及一种由包括硬质氢化嵌段共聚物的组合物生产的薄膜。该薄膜可为单层或多层薄膜以及单轴、双轴和多轴取向薄膜。该薄膜通常具有厚度低于 20 密耳。这些薄膜包括但不限于流延膜如电容器膜、键盘衬垫(key pad)、单轴取向膜、耐候性膜、标签、剥离衬里、信封窗口膜、箱子/纸盒窗口膜、药品包装膜、薄膜片材、托盘、印刷胶片、膜开关、用于食品和药品的起泡包装物和 UV 保护膜，吹膜如双轴取向膜和溶剂流延膜。

由聚合物材料生产薄膜的方法是本领域公知的并描述于 Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc.，第四版，1976，p156、174、180 和 183 中。

本发明另一方面涉及由包括硬质氢化嵌段共聚物的组合物生产的片材。片材通常具有厚度 20 密耳或更厚。硬质氢化嵌段共聚物片材可用于生产产品，这些产品包括但不限于汽车玻璃窗、建筑物玻璃窗、购买点显示器、机械防护装置、天花板灯面板、太阳能收集器、平板显示器、篮球篮板、风挡、昆虫挡板、防晒顶、signage 和防护片材（如用于冰球溜冰场中的挡板）。此外，可将该片材热成型生产制品，如容器。

由聚合物材料生产片材的方法是本领域公知的，包括挤出和压延，所有这些方法都描述于 Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc.，第四版，1976，p183、348 和 357 中。

薄膜和片材的另一些应用包括耐微波片材和包装物、热成型茶杯/容器、防晒顶、食品容器和托盘、液晶显示器基材、背投 TV 屏幕、饮料机外壳、标签、建筑和温室玻璃窗、昆虫挡板和侧风挡板、微波或器具门、涂层、用于改进表面硬度、耐擦伤或磨损、表面光泽和透明性的薄膜或保护盖层；印刷胶片、激光可读包裹窗膜、索引表、药品包装物、太阳能电池壳、热密封膜、感光膜、耐候性膜或片材、电和电容器膜、透明膜、阻挡膜、窗口膜、蒸汽消毒膜、休闲车辆外部件、船只/舰艇外部件如透明舱口、露营顶篷和室外 signage。

该薄膜和片材可为单层或多层结构。另一些层可为其它聚合物材料，包括但不限于列举的用于与硬质氢化嵌段共聚物掺混的可能聚合物的那些聚合物。

本发明另一方面涉及由包括硬质氢化嵌段共聚物的组合物生产的挤出成型件。这些成型件包括但不限于百叶窗和棒成型件、屋顶产品、外装饰、窗饰、管道、管、棒、荧光灯管、包装物和塑料木材。

由聚合物材料生产成型件的方法是本领域公知的，并描述于 Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc.，第四版，1976，p191 中。

本发明另一方面涉及由包括硬质氢化嵌段共聚物的组合物生产的

纤维。这些纤维包括但不限于电子光纤、纤维玻璃应用、纤维增强、过滤介质、纺织品、非织造织物和纱线。

由聚合物材料生产纤维的方法是本领域公知的，包括例如公开于 US-A-4,340,563 、 US-A-4,663,220 、 US-A-4,668,566 或 US-A-4,322,027 中的纺粘纤维或熔吹纤维，公开于 US-A-4,413,110 中的凝胶纺丝纤维，和由 US-A-3,485,706 中公开的方法生产的织物。

本发明另一方面涉及由包括硬质氢化嵌段共聚物的组合物生产的涂布制品。该涂布制品包括挤出涂布制品和水分散体涂布制品，涂布织物，涂布无机材料如混凝土和玻璃，涂布纸或纸板，涂布木材制品和涂布金属产品。例子包括地毯背衬，遮篷，遮阳织物、室内外遮阳帘，壁纸，食品包装，微孔防水织造织物，帐篷织物，和 caravan extension，花园家具外表，安全和保护织造织物，薄膜，纤维，服装和绷带。此外，该硬质氢化嵌段共聚物还可用于涂料配料中。这些涂布产品还可用于旋涂方法生产，其中将硬质氢化嵌段共聚物旋涂到模具上由此生产制品；如旋涂光学介质盘或旋涂到光学介质盘上。此外，浸涂产品还可用于氢化嵌段共聚物涂料生产。特别是，这些浸涂产品可用氢化嵌段共聚物或其共混物的含水分散体生产。

用聚合物材料涂布的方法是本领域公知的，包括挤出、溶剂流延和从含水分散体/乳液涂布（所有这些方法描述于 Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc., 第四版，1976，p185 中），和公开于 US-A-5,635,114、US-A-5,468,324 和 US-A-5,663,016 中的旋涂法。

本发明另一方面涉及由包括硬质氢化嵌段共聚物的组合物生产的注塑制品。这些注塑制品包括但不限于电冰箱搁板和冷藏抽屉 (crisper drawer)，掺合机，汽车应用中的镜片如前灯和仪表板，可再用的扁平餐具，平底玻璃杯，瓶状体，牙刷和发刷柄，工具柄，家用器具，工业照明透镜如 HID（高强度放电），荧光和白炽灯透镜，医用实验室器皿，注射器，光学器件如工业和眼科精密镜片，光导管，棱镜，镜片，激光打印机透镜，用于室外仪器和计量器的外壳，光学

反射镜, 光学镜片, 衍射镜片, 滤光器、CD 拾取镜片, 激光波导管, 照相机镜片, 接触镜片, 商业/家用/工业镜片, 实验室镜片, 试管, 吸移管, 注射器, 导管, 烧瓶, 烧杯, 消毒容器, 药物包装, 光纤连接器, 汽车内外镜片, 包括中心高安装停车灯、圆顶灯、门控灯镜片和光分配系统。

由聚合物材料注塑的方法是本领域公知的, 并描述于 Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc., 第四版, 1976, p83 中。

本发明另一方面涉及滚塑制品, 包括大制品如玩具(摇动木马、洋娃娃、沙盘、小游泳池和运动球), 容器, 轻质球(light globe), 贮存罐, 家具, 酸坛, 瓶子, 装运容器, 办公和娱乐家具, 花盆, 垃圾容器, 漩渦管, 轻质球, 船, 独木舟, 露营顶篷, 广告显示信号, 行李架和服装模特。

滚塑和滚塑/搪塑方法描述于 Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc., 第四版, 1976, p348 中。

本发明另一方面涉及由包括硬质氢化嵌段共聚物的组合物生产的吹塑制品。这些吹塑制品包括但不限于挤出瓶, 注塑瓶如小型瓶和医用瓶, 水罐, 空气管, 中空工业部件, 座位靠背, 液体贮罐, 体育场座椅和办公设备的结构外壳。

用聚合物材料吹塑的方法是本领域公知的并描述于 Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc., 第四版, 1976, p326 中。

本发明另一方面涉及由包括硬质氢化嵌段共聚物的组合物生产的拉挤成型制品。拉挤成型制品为通过挤出聚合物熔体生产的连续横截面复合挤出型材, 和同时通过相同的型材模头的连续纤维, 结构束, 增强棒, 路障, 复合管, 汽车保险杠模制品, 混凝土增强物, 窗/门 lineals, 木增强物, 和 glulam(层压托梁)。

用聚合物材料拉挤成型的方法是公知的并描述于 Plastics

Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc., 第四版, 1976, p47 中。

所有最终用途可作为单层或多层制品提供, 其中任一层包括如上所述的氢化嵌段共聚物。另一些层可为其它聚合物材料, 这些材料包括但不限于列举的可能用于与硬质氢化嵌段共聚物共混的聚合物的那些聚合物。

已令人吃惊地发现, 这些高氢化共聚物能够制备各种在标准 and 高温下具有优良性能的各种透明(带有着色剂的半透明或不透明)的低着色硬质薄膜, 型材, 片材, 涂布的注塑制品和吹塑制品。该共聚物提供低残余物和可萃取物, 高强度, 良好的耐热、辐射和耐光性能, 耐极性化学物、耐酸和耐碱性能, 及在高温下性能保持性。此外, 这些共聚物可在不干燥下加工, 与其它聚烯烃相容, 并具有低的健康、环境 and 安全要求。

下面的实施例进一步说明和阐明本发明, 但不使本发明限于给出的具体实施方案中。

实施例

将所有氢化嵌段共聚物氢化至至少 95% 的芳烃氢化水平。

实施例 1

用带有 24/1 L/D Barr ET 螺杆、齿轮泵和 8 mm OD 模芯 (6 mm ID) 模头的 1.5" (3.8 cm) Killion 单螺杆挤出机连续挤出硬质管。挤出的材料为具有分子量 65,000 (19,500 聚苯乙烯末端嵌段和 26,000 丁二烯中间嵌段)并在中间嵌段中具有高结晶程度的完全氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物。该管在 220℃ 下挤出, 并为具有高拉伸强度和良好热性能的硬质透明管。

实施例 2

用小真空干燥烘箱和钢板成功生产滚塑原模型。该聚合物材料为

具有分子量 60,000 (17,000 聚苯乙烯末端嵌段和 4,500 丁二烯中间嵌段)的具有结晶中间嵌段的完全氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯-丁二烯-苯乙烯五嵌段共聚物。首先将该聚合物研磨成粉,然后放在金属板上,并插入温度 230℃ 的烘箱中 10 分钟,将该板从烘箱中取出、将其冷却,并取出薄膜。生产的薄膜为具有高拉伸强度和良好热性能的硬质透明薄膜。

实施例 3

用带有 24/1 L/D Barr ET 螺杆、齿轮泵和 12 英寸 (30.5 cm) 片材挤出模头的 1.5" (3.8 cm) Killion 单螺杆挤出机连续挤出硬质片材。挤出的材料为两种完全氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯-丁二烯-苯乙烯五嵌段共聚物,第一种具有分子量 75,000 (20,000 聚苯乙烯末端嵌段和 7,500 丁二烯中间嵌段)。第二种具有分子量 65,000 (13,000 聚苯乙烯末端嵌段和 13,000 丁二烯中间嵌段)。两种材料都具有结晶中间嵌段。该片材在 300℃ 下挤出,并为具有高拉伸强度和良好热性能的硬质透明片材。

实施例 4

制备水分散体

将在环己烷中的 44% 固含量溶液形式的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯氢化嵌段共聚物 (MW 75,000, 80 wt% 苯乙烯) 温热至 65℃。然后将该加热的样品转移并加入已预热的分散器罐 (65℃) 中。该溶液为分散相。将该分散相自罐连续通过一安装在 T 上的 0.5" (1.3 cm) 的臂 (即不锈钢管) 以恒定速率 30 g/min 泵抽。同时,将表面活性剂油酸钠溶液 (43 wt% 2:1 (v/v) 乙醇/水溶液) 通过一安装在 T 上的 0.125" (0.3 cm) 的不锈钢管臂以恒定速率 1.1 ml/min 泵抽。抽出后,将合并流通过 0.5" (1.3 cm) 直径静态混合器混合。将该混合流与水在流动速率 0.8-3.0 mL/min. 下通过安装的第二个 T 混合。将混合的分散相、表面活性剂和水在剪切条件下用在 500-800 rpm 下运行的在线定子转子混

合器 (E. T. Oakes) 混合在一起。将该浓缩乳液用另外的水在第二个在线混合器中稀释, 并用 Coulter LS-230 光散射颗粒尺寸分析仪测量颗粒尺寸和多分散度。将该溶剂通过旋转蒸发从所得分散体中除去, 并再次测量颗粒尺寸和多分散度, 显示基本上相同的结果。将固含量通过真空除水调节至约 51 %。51 % 固体分散体的最终体积平均颗粒尺寸为 $0.364\ \mu\text{m}$ (多分散度, $D_v/D_n = 1.13$)。

实施例 5

用含 85 wt % 氢化苯乙烯的 M_n 60,000 的氢化 SBSBS 五嵌段共聚物作为基体树脂和 58 wt % 的连续玻璃粗纱 (R43S, 购自 Owens Corning) 在 1 至 4 m/min 下生产拉挤成型 12 mm 直径圆棒型材。将聚合物熔体自 Colines 挤出机 (60 mm 直径螺杆) 通过加热的歧管 (280 °C) 直接加到玻璃纤维上。随后将湿的纤维连接并通过一成型和固结段 (280–260 °C) 拉出, 接着通过冷水冷却模头 (10 °C)。将该型材通过手锯切割为片。

生产的连续玻璃增强型材具有带光泽的良好光学外观、良好的强度。断裂后, 无纤维从基体中抽出, 显示聚合物熔体对纤维的良好浸渍。

实施例 6

将具有氢化共轭二烯烃聚合物嵌段与氢化乙烯基芳烃嵌段重量比 25:75 并具有 SBS 嵌段结构和其中总平均分子量 (M_n) 为 55,000 的氢化聚合物与具有氢化共轭二烯烃聚合物嵌段与氢化乙烯基芳烃嵌段重量比 68:32 并具有 SBS 嵌段结构和其中总平均分子量 (M_n) 为 66,000 的氢化聚合物在 Brabender Plasticoder 中在 220 °C 下共混 1 至 2 分钟, 并将所得共混物用平板压机 (Platen Press) 在温度 230 °C 下在不超过 1 分钟内压制为薄膜, 然后冷却。

该平板压制膜的性能在表 1 中给出。

表 1

		拉伸 屈服 (MPa)	极限 拉伸 (MPa)	% 伸长	拉伸 韧性 (MPa)	1% 正割 模量 (MPa)	2% 正割 模量 (MPa)
聚合物 25:75	聚合物 68:32						
100	0	至变脆	至变脆	至变脆	至变脆	至变脆	至变脆
62.5	37.5	20.7	30.0	303	59.9	863.9	787.4
50	50	15.2	24.9	299	50.5	672.3	608.5
37.5	62.5	11.2	25.0	314	46.7	531.0	462.4
25	75	6.5	32.4	411	49.6	439.2	317.2
0	100	2.0	22.5	430.6	23.8	36.3	35.7

该平板压制膜为光学透明的并具有良好的韧性和模量平衡性能。

实施例 7

将具有氢化共轭二烯烃聚合物嵌段与氢化乙烯基芳烃嵌段重量比 20:80 并具有 SBSBS 嵌段结构和其中总平均分子量(M_n)为 75,000 的氢化聚合物与具有氢化共轭二烯烃聚合物嵌段与氢化乙烯基芳烃嵌段重量比 68:32 并具有 SBS 嵌段结构和其中总平均分子量(M_n)为 66,000 的氢化聚合物在 Brabender Plasticoder 中在 220℃ 下共混 1 至 2 分钟, 并将所得共混物用平板压机(Platen Press)在温度 230℃ 下在不超过 1 分钟内压制为薄膜, 然后冷却。

该平板压制膜的性能在表 2 中给出。

表 2

聚合物 20:80	聚合物 68:32	拉伸 屈服 (MPa)	极限 拉伸 (MPa)	% 伸长	拉伸 韧性 (MPa)	1% 正割 模量 (MPa)	2% 正割 模量 (MPa)
100	0	10.8	25.9	4.13	0.54	924.5	868.5
75	25	18.9	26.0	5.436	0.93	866.2	811.1
68.75	31.25	21.4	18.3	8.3	1.43	709.9	689.2
62.5	37.5	22.3	9.8	13.829	2.07	740.0	716.9
50	50	16.6	20.6	291.0	44.7	581.7	555.1
37.5	62.5	11.5	26.8	358.7	50.4	473.8	455.6
31.25	68.75	9.9	32.4	413.5	58.1	475.2	434.4
25	75	8.2	23.0	355.7	40.7	336.4	297.7
0	100	2.0	22.5	430.6	23.8	36.3	35.7

该平板压制膜为光学透明的并具有良好的韧性和模量平衡性能。

实施例 8

将具有氢化共轭二烯烃聚合物嵌段与氢化乙烯基芳烃嵌段重量比 20:80 并具有 SBSBS 嵌段结构和其中总平均分子量(M_n)为 75,000 的氢化聚合物在流延薄膜方法中流延为薄膜,在该流延方法中温度设定为 230℃及流延辊和骤冷辊温度设定为 110℃,和拉伸速率设定为 1 至 20 fpm (30.5 至 610 cm/min)。

该流延膜的性能在表 3 中给出。

表 3

拉伸屈服 (MPa)	29.6	22.1
极限拉伸 (MPa)	35.2	22.1
%伸长	4.6	1.4
拉伸韧性 (MPa)	1.1	0.16
1% 正割模量 (MPa)	1765	1531

所得流延膜为光学透明,并具有高模量。

实施例 9

将具有氢化共轭二烯烃聚合物嵌段与氢化乙烯基芳烃嵌段重量比 20:80 并具有 SBSBS 嵌段结构和其中总平均分子量(M_n)为 75,000 的氢化聚合物与具有氢化共轭二烯烃聚合物嵌段与氢化乙烯基芳烃嵌段 68:32 并具有 SBS 嵌段结构和其中总平均分子量(M_n)为 66,000 的氢化聚合物在 WP ZSK-30 双螺杆挤出机上共混,其中温度设定为 230℃,和其中将所得共混物在流延薄膜方法中流延为薄膜,在该流延方法中温度设定为 230℃及流延辊和骤冷辊温度设定为 110℃,和拉伸速率设定为 1 至 30 fpm (30.5 至 305 cm/min)。

该流延膜的性能在表 4 中给出。

表 4

	50%/50%		60%/40%	
	聚合物 20:80/ 聚合物 68:32		聚合物 20:80/ 聚合物 68:32	
拉伸屈服 (MPa)	17.2	13.8	22.1	17.2
极限拉伸 (MPa)	35.2	34.4	14.5	23.4
%伸长	378	359	107	270
拉伸韧性 (MPa)	70.6	65.9	22.7	48.5
1% 正割模量 (MPa)	786.0	599.8	1006.6	848.0
2% 正割模量 (MPa)	730.8	551.6	930.8	758.4

所得流延膜为光学透明的并具有良好的韧性和模量平衡性能。

实施例 10

将具有氢化共轭二烯烃聚合物嵌段与氢化乙烯基芳烃嵌段重量比 20:80 并具有 SBSBS 嵌段结构和其中总平均分子量(M_n)为 75,000 的氢化聚合物在流延薄膜方法中流延为薄膜,在该流延方法中温度设定为 230℃及流延辊和骤冷辊温度设定为 110℃,和拉伸速率设定为 2 fpm (61 cm/min)。将所得薄膜在 TM Longstretcher 机上双轴取向,其中取向温度为 135 至 150℃,拉伸速率为 0.2 fpm (6.1 cm/min),和拉伸比为 4:1。

该流延膜的性能在表 5 中给出。

表 5

	单		双	
拉伸屈服 (MPa)	29.6	22.1	45.5	45.5
极限拉伸 (MPa)	35.2	22.1	88.9	80.7
%伸长	4.6	1.4	73	102
拉伸韧性 (MPa)	1.1	0.16	39.4	51.8
1% 正割模量 (MPa)	1765	1531	1958	1758
2% 正割模量 (MPa)	-----	-----	1793	1606

所得取向膜为光学透明的并具有良好的韧性和模量。