

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L 23/16

C08L 23/10 C08L 9/02

C08L 13/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01800703.1

[43]公开日 2002 年 8 月 21 日

[11]公开号 CN 1365376A

[22]申请日 2001.3.19 [21]申请号 01800703.1
[30]优先权
[32]2000.3.28 [33]IT [31]MI2000A000646
[86]国际申请 PCT/EP01/03111 2001.3.19
[87]国际公布 WO01/72893 英 2001.10.4
[85]进入国家阶段日期 2001.11.28
[71]申请人 巴塞尔特克美国有限公司
地址 美国特拉华州
[72]发明人 V·布拉加 V·利塔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 庞立志 王其灏

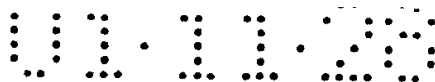
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 热塑性弹性体和极性聚合物的混合物

[57]摘要

肖氏 A 硬度小于 92 点的弹塑性离聚物的组合物,包含极性弹性体(10-45 重量%)如聚丙烯酸酯和丁腈橡胶、非极性结晶聚烯烃(15-40 重量%)和弹塑性聚烯烃(25-75 重量%)。这些组合物用于制造可通过 射频焊接方法粘结的单层和多层的层状产品以及具有抗静电性能的制品。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 具有肖氏 A 硬度低于 92 点、优选等于或低于 89 点(根据 ASTM D 2240 方法)的热塑性和弹性离聚物的组合物,其中聚合物部分包括如下的组份(重量百分数):

5 (I) 10-45%、优选 10-40%、更优选 12-25%的选自聚丙烯酸酯橡胶(ACM)和丁腈橡胶的弹性极性聚合物;

(II) 15-40%、优选 20-40%的非极性结晶烯烃聚合物;和

(III) 25-75%、优选 35-55%的包括聚烯烃弹性体的热塑性弹性聚合物。

10 2. 权利要求 1 的组合物,其中聚烯烃弹性体是乙烯-丙烯无规共聚物(EPM)或乙烯-丙烯-二烯的非共轭无规共聚物(EPDM)。

3. 权利要求 2 的组合物,其中乙烯-丙烯无规共聚物(EPM)或非共轭乙烯-丙烯-二烯无规共聚物(EPDM)的含量是 50~99%,基于热塑性弹性聚合物的总量。

15 4. 权利要求 2 或 3 的组合物,其另外包含聚烯烃弹性体,该弹性体选自乙烯与 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -烯烃的共聚物,其中 R 是 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基,其含有至少 20 重量%、优选 20~70 重量%的 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ α -烯烃(根据 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析)并且 Mw/Mn 比值低于 4,优选低于 3。

5. 权利要求 2 或 3 的组合物,其另外包含选自以下的弹性体:

20 - 热塑性弹性苯乙烯聚合物,例如苯乙烯的线型或支化的嵌段共聚物,例如含有选自丁二烯、异戊二烯的至少一种共聚单体的不饱和共聚物,以及饱和共聚物如苯乙烯-乙烯-丁烯和苯乙烯-乙烯-丙烯;

- 聚乙烯-丙烯酸甲酯(EMA)和聚乙烯-丙烯酸丁酯(EBA),含有不低于 35 重量%的丙烯酸类共聚单体;

25 - 聚乙烯-醋酸乙烯酯 EVA 和乙烯-醋酸乙烯酯橡胶(EVM),含有不少于 35 重量%的丙烯酸类共聚单体。

6. 权利要求 1 的组合物,其包含多相组合物,该多相组合物包含(重量百分数):

30 (A) 5-50%、优选 10-40%的丙烯结晶均聚物,它在室温下在二甲苯中的溶解度大于 80%、优选 85~99%,或者丙烯与选自乙烯和 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -烯烃的共聚单体的结晶无规共聚物,其中 R 是 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 烷基;所述的共聚物含有超过 85%衍生自丙烯的重复单元并且在室温下在二甲苯中的溶

解度大于 80%;

(B) 0-20%、优选 0-15%的乙烯与选自乙烯和 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -烯烃的共聚单体的结晶共聚物，其中 R 是 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 烷基；所述的共聚物在室温下在二甲苯中不可溶；和

(C) 40-95%、优选 50-75%的乙烯与选自乙烯和 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -烯烃以及任选的少量二烯的共聚单体的弹性共聚物，其中 R 是 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 烷基；所述共聚物含有少于 40%、优选 20~38%衍生自乙烯的重复单元并且在室温下在二甲苯中可溶。

7. 权利要求 5 的组合物, 其另外包含聚烯烃弹性体, 该弹性体选自:

- 乙烯与 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -烯烃的共聚物, 其中 R 是 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基, 其含有至少 20 重量%、优选 20~70 重量%的 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ α -烯烃 (根据 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析) 并且 Mw/Mn 比值低于 4, 优选低于 3;

- 热塑性弹性苯乙烯聚合物，例如苯乙烯的线型或支化的嵌段共聚物，例如含有选自丁二烯、异戊二烯的至少一种共聚单体的不饱和共聚物，以及饱和共聚物如苯乙烯-乙烯-丁烯和苯乙烯-乙烯-丙烯；

- 聚乙烯-丙烯酸甲酯 (EMA) 和聚乙烯-丙烯酸丁酯 (EBA), 含有不低于 35 重量%的丙烯酸类共聚单体;

- 聚乙烯-醋酸乙烯酯 EVA 和乙烯-醋酸乙烯酯橡胶 (EVM), 含有不少于 35 重量%的丙烯酸类共聚单体。

8. 权利要求 5 的组合物, 其中乙烯-丙烯无规共聚物 (EPM) 或乙烯-丙烯-二烯的非共轭无规共聚物 (EPDM) 是 50 ~ 99%, 基于热塑性弹性聚合物的总量。

9. 制备权利要求 1 组合物的方法, 其包含如下几个阶段:

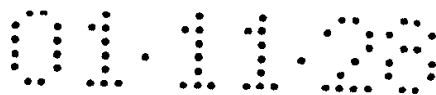
1) 在官能化不饱和单体和自由基引发剂的存在下混合熔融状态的组份(I)-(III); 和

2) 将上一阶段中获得的产品与金属化合物混合。

10. 单层或多层片材和薄膜, 具有至少一个使用权利要求 1-7 的组合物制造的层。

11. 权利要求 9 的多层片材和薄膜, 其中其它层由烯烃聚合物构成。

12. 使用权利要求 1-7 的组合物制造的发泡制品。



说明书

热塑性弹性体和极性聚合物的混合物

5 本发明涉及包括极性聚合物的热塑性和弹性聚合物的离聚物组合物。本发明也涉及制备这些组合物的方法以及从其可获得的制品。

从性能的角度而言，本发明的目的具有广泛的用途。

所述组合物的一个重要用途是制造可通过射频焊接方法粘结的层状产品，即片材和薄膜。

10 用于可通过射频焊接方法粘结的层状制品的聚烯烃组合物是已知的。比如，欧洲专利申请 EP-A-688 821 描述了聚烯烃组合物，包含：

- 85-97 重量%的多相组合物，包含结晶聚烯烃和丙烯与 α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的弹性共聚物，其中 R 是 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 烷基；在这些共聚物中，乙烯的量小于 40 重量%；所述的烯烃聚合物可任选被少量的极性单体改性；和

15 - 3-15 重量%的一种或多种聚合物，其损耗因子大于或等于 0.01。

利用这些组合物，可能制造出不具备足够柔软度的层状制品或片材。因此，前述组合物的肖氏 D 硬度等于 32 点（相当于肖氏 A 硬度 92 点）（根据 ASTM D 2240 方法）。

20 本申请人目前已发现可获得比前述欧洲专利申请中所描述的更柔软的聚合物组合物，其同样可以用于制造层状和非层状制品，具有良好的射频可焊接性。

如所述，本发明的聚合物组合物制造的制品具有良好的可焊接性，其等于或甚至好于现有技术中已知的所述组合物制造的制品的性能。

25 本发明的组合物典型地在机械性能、物理-化学性能和电性能上取得了良好的综合平衡。

所述组合物，被赋予了良好的机械性能，尤其是在高达 100℃ 时还具有良好的弹性回复率。

30 除此之外，本发明的很多组合物都具有比前述专利申请中所描述那些组合物更好的抗静电性能。分散静电荷能力强说明这些组合物可用于制造着重于所述性能的制品，比如剧院和/或医院用导电性鞋底、鞋袜，卫生制品和仪器（手推车轮子和导电性涂层）。

作为另一个有利的特性，本发明的组合物具有减低的油质物质吸

收作用。

作为进一步的有利特性，本发明的组合物显示出改善的导电性，使其具有改善的静电设备可涂饰性。

因此，本发明提供了热塑性和弹性离聚物的组合物，其肖氏 A 硬度小于 92 点，优选等于或小于 89 点（根据 ASTM D 2240 方法）。所述组合物的聚合物部分包括以下组份（重量百分数）：

(I) 10-45%、优选 10-40%、更优选 12-25% 的选自聚丙烯酸酯橡胶（ACM）和丁腈橡胶的极性弹性聚合物；

(II) 15-40%、优选 20-40% 的非极性结晶烯烃聚合物；和

10 (III) 25-75%、优选 30-55% 的包含聚烯烃弹性体的热塑性弹性聚合物。

15 优选所述组合物具有至少一种以下性能：70℃ 拉伸永久变形小于 40%；断裂伸长率至少 750%；油质物质吸收率（23℃ 进行 7 天）为 45% 或更低；体积电阻率低于 6.5×10^4 欧姆·厘米以及剥离强度等于或大于 3 千克/厘米³。

所述聚丙烯酸酯橡胶的实例是衍生自丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、乙基丙烯酸甲氧基酯、乙基丙烯酸乙氧基酯等的橡胶。单体如氯代醋酸乙烯酯、 β -氯代乙基乙烯基醚和烷基缩水甘油醚的存在可实现交联反应。

20 前述丁腈橡胶（丙烯腈-丁二烯共聚物）在链上具有不饱和键；但是，也可采用相应的氢化（HNBR）和改性的氢化形式。

前述极性聚合物 (I) 也可以以任何比例共混在一起采用。

结晶聚烯烃表示在室温、即约 25℃ 下（根据下述方法）在二甲苯中不溶的聚合物等于或大于 80 重量%、更优选 90%。

25 结晶聚合物优选选自全同立构和间同立构聚丙烯，更特别地选自丙烯均聚物和它与乙烯和/或 α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的无规共聚物，其中 R 是 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 烷基。

所述 α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ，其中 R 是 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 烷基，它的实例是 1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和 1-辛烯。1-丁烯是特别优选的。

30 组份 (III) 的弹性聚烯烃聚合物优选乙烯-丙烯无规共聚物（EPM）或非共轭的乙烯-丙烯-二烯无规共聚物（EPDM），二者都是现有技术中已知的。这些弹性共聚物一般含有最高 75 重量% 的乙烯。乙烯的最低

量优选 20 重量%。乙烯的最高量优选小于 40 重量%，和更优选等于或小于 38 重量%。

可以采用的其它聚烯烃弹性体是，例如，乙烯与 α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的共聚物，其中 R 是 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基，它含有至少 20 重量%，优选 20-70%的 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ α -烯烃（根据 ^{13}C -NMR 分析）并且 Mw/Mn 比值小于 4，优选小于 3。

前述乙烯/ $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -烯烃共聚物的优选实例是乙烯与选自 1-丁烯和 1-辛烯的共聚单体的共聚物。在后者中，共聚单体的含量优选 20~45 重量%。优选所述共聚物的密度低于 0.89 克/毫升。

10 前述的弹性聚烯烃聚合物可以与不同于组份 (I) 弹性体的其它弹性体混合。这些其它弹性体的优选实例是：

- 热塑性弹性苯乙烯聚合物，例如苯乙烯的线型或支化的嵌段共聚物，例如不饱和共聚物，它含有选自丁二烯、异戊二烯的至少一种共聚单体，以及饱和共聚物如苯乙烯-乙烯-丁烯和苯乙烯-乙烯-丙烯；

15 - 聚(乙烯-甲基丙烯酸酯) (EMA) 和聚(乙烯-丙烯酸丁酯) (EBA)，含有不低于 35 重量%的丙烯酸类共聚单体；

- 聚(乙烯-醋酸乙烯酯) (EVA) 和乙烯-醋酸乙烯酯橡胶 (EVM)，含有不少于 35 重量%的丙烯酸类共聚单体。

20 如所述，前述的弹性聚烯烃聚合物也可以一起共混使用或与其它弹性体以任何比例共混使用。含有 50~99 重量%、更优选 65~99 重量%的所述 EPM 或 EPDM 橡胶的共混物是优选的；将所述共混物补足 100 所需要的聚合物由上述的弹性聚合物组成。

25 为了达到本发明的目的，由公开的欧洲专利申请 No. 472946 所描述的前述组份 (II) 和 (III) 构成的热塑性和弹性聚合物组合物特别适宜与组份 (I) 一起使用。这些组合物，以下称为多相组合物，包含（重量百分数）；

30 (A) 5-50%，优选 10-40%的丙烯结晶均聚物，它在室温下在二甲苯中的溶解度大于 80%，优选 85~99%，或者丙烯与在乙烯和 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -烯烃之中选择的共聚单体的结晶无规共聚物，其中 R 是 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 烷基；所述的共聚物含有超过 85%衍生自丙烯的重复单元并且室温下在二甲苯中具有溶解度大于 80%；

(B) 0-20%，优选 0-15%的乙烯与选自乙烯和 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ α -烯烃的

共聚单体的结晶共聚物，其中 R 是 C_2-C_8 烷基；所述的共聚物在室温下不溶于二甲苯；和

(C) 40-95%，优选 50-75% 的乙烯与选自乙烯和 $CH_2=CHR\alpha$ -烯烃以及任选的少量二烯的共聚单体的弹性共聚物，其中 R 是 C_2-C_8 烷基；所述共聚物含有少于 40%，优选 20~38% 衍生自乙烯的重复单元并且室温下在二甲苯中可溶。

多相组合物中乙烯的总量一般是 15~35 重量%。而且，共聚物 (C) 的特性粘度一般是 1.5~4 分升/克。

在组份 (B) 的乙烯-丙烯共聚物或乙烯-丙烯- C_4-C_{10} α -烯烃共聚物中，乙烯的量或乙烯与 C_4-C_{10} α -烯烃的组合量典型地大于 55 重量%，优选 75~98 重量%，更优选 80~95 重量%，基于组份 (B) 的总重量。在乙烯-丙烯- C_4-C_{10} α -烯烃共聚物中， C_4-C_{10} α -烯烃的含量优选 1~10 重量%。

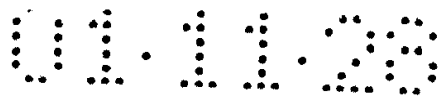
如果存在的话，前述二烯在弹性聚合物中的含量优选 1-10 重量%。优选的实例是丁二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯和亚乙基-1-降冰片烯。

所述的多相组合物可以通过混合流体状态的组份 (A)、(B) 和 (C)，即超过其软化点或熔点，或通过在高度有规立构的齐格勒-纳塔催化剂的存在下分两步或多步阶段进行序列聚合来制备。序列聚合反应方法的实例描述在所述公开的欧洲专利申请 No. 472946 中。当多相共聚物 (I) 通过序列聚合反应制备时，组份 (B) 的存在量大于或等于 1 重量%。当所述的组份 (B) 存在时，优选重量比 (B)/(C) 应低于 0.4。而且，优选组份 (C) 的重量百分数或组份 (B) 和 (C) 总的重量百分数基于多相共聚物 (I) 应该是 50~90%，和特别是 65~80%。

一般地，所述的多相组合物具有弯曲模量低于 150 兆帕并且可在 -40℃ 承受悬臂梁式冲击。除此之外，优选拥有以下性能：屈服强度 3~20 兆帕；断裂拉伸强度和断裂伸长率分别是 10~20 兆帕和大于 300%；伸长率为 75% 时的拉伸永久变形是 20~50%；和肖氏 D 硬度为 30~40 点。

一般地，聚合物 (I) 优选以分散粒子的形式存在于前述的组合物中，经电子显微镜测定粒子的直径为 0.05~0.7 微米。这些粒子的形状通常是球状的。

除了前述的组份以外，本发明的组合物可以含有聚合物领域常用



的添加剂，比如稳定剂、颜料和填料。

根据本发明的组合物可通过对组份(I)-(III)的混合物使用现有技术中已知的用于制备离聚物的方法而获得。

因此，根据本发明的组合物比如可通过将组份(I)-(III)和采用的
5 任选的其它组份在官能化不饱和单体和自由基引发剂的存在下进行混合而获得；混合得到的产品然后进一步与金属化合物混合。

根据已知技术中的任何一种技术，聚合物在熔融状态下混合，优选在惰性气体如氮气气氛下进行操作。

前述的混合操作可以采用密炼机（比如 Banbury）或单螺杆（比如
10 Buss）或双螺杆（比如 Werner）挤出机来进行。熔融状态的聚合物的混合温度优选 170~250℃。

本发明组合物的聚合物的离聚物形式是通过聚合物中存在的极性官能团与一般属于元素周期表 I 族或 II 族金属的离子的成盐作用而获得。

15 在本发明的组合物中，用极性基团官能化的聚合物是接枝共聚物，其中组份(I)-(III)的聚合物和任何任选添加的聚合物构成接枝共聚物的主链，而接枝共聚物的侧链则衍生自含有至少一种选自羧基化合物及其衍生物如酸酐和酯的极性官能团的单体。带有一个或两个或多个官能团的前述单体的实例是乙烯基单体的酸，其中优选的是丙烯酸和
20 甲基丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸和柠康酸、马来酸和富马酸，以及相应的酸酐和酯。

本发明中所用的接枝共聚物可以根据已知的方法进行制备。

如所述，一种进行接枝反应的方法的要点是，比如在自由基引发剂的存在下将前述官能化单体接枝在聚合物上。适当选择被结合到待
25 改性的聚合物上的带官能团的前述单体的量，可获得用官能化单体改性并具有上述组成的聚合物。当采用了适量的自由基引发剂（比如过氧化物如过氧化二枯基和 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷）时，会发生这种改性作用。接枝反应优选在惰性气氛中进行，比如在氮气中。

30 制备接枝共聚物的替代方法包括先制备由聚合物基体、带官能团的单体和自由基引发剂构成的添加剂。然后所述添加剂与聚合物混合物和任何任选使用的其它有机物质混合，如前操作，直到发生接枝反

应。

优选前述的聚合物基体由与待被接枝的聚合物相同的聚合物构成。

5 前述获得的接枝共聚物然后与所述金属化合物混合。所述化合物中的金属优选选自钠、锂、钾、锌、镁和钙；该所列的物质中后三种最优选。

制备离聚物的方法中所用的金属化合物比如是氧化物、氢氧化物或盐如碳酸盐或优选有机盐如醋酸盐或乙酰丙酮化物，或所述化合物的混合物。

10 接枝在聚合物上的官能团的量以及金属离子的量提供了所需的交联度。

本发明的组合物中，前述的官能化不饱和单体优选存在量为 0.1~25 重量%、更优选 0.2~10 重量%，基于聚合物本体的重量。所述的极性基团被所述金属的离子中和至 1~100%。

15 发现本发明的离聚物是部分交联的。定义“部分交联的”指的是交联度一般等于或小于 20%、优选不小于 5%。交联度表达为相对于交联之后在热二甲苯（135℃）中可溶的聚合物重量的凝胶含量。凝胶相当于由于交联而变得不可溶的聚合物部分。

20 本发明的组合物适于制备通过各种已知方法如挤出、压延、热成型、注塑、压塑和吹塑制造的制品。

如所述，这些组合物容易加工成层状产品，即片材和薄膜。片材是厚度等于或大于 100 微米的产品而薄膜是厚度小于 100 微米的产品。片材和薄膜二者都可以是单层或多层的。单层层状产品的单层或多层层状产品的至少一层基本上由本发明组合物构成。在多层片材或薄膜的情况下，不由本发明组合物构成的层可以由烯烃聚合物如乙烯或丙烯的均聚物或共聚物，特别是无规聚合物构成。

一般地，前述的层状产品可通过已知技术如挤出和压延进行制备。

为了在所述层状制品的射频焊接中取得最佳效果，优选将电极预热到温度 40~75℃。

30 本发明的组合物也可以适于制造发泡制品。这些制品根据已知技术进行制造，比如国际专利申请 W0 99/15584 中所描述的。

为了说明本发明给出下列实施例，但并不仅限于此。

对本发明组合物进行试验，以评价其特性和性能；这些试验的操作方法描述如下。

- 乙烯的重量百分数：红外光谱。

- 特性粘度：135℃在四氢化萘中测定。

5 - 在二甲苯中可溶解的分数：测定为在二甲苯中 25℃下可溶的残留物的百分数，按以下方法：在二甲苯中制备浓度为 1 重量%的样品溶液，在二甲苯中 135℃下搅拌样品 1 小时。继续搅拌，使其冷却到 95℃，然后将溶液倒入 25℃恒温浴中并在没有搅拌下放置 20 分钟，接着再搅拌 10 分钟。然后过滤溶液并且向滤液的等分部分中添加丙酮，以
10 沉淀溶解的聚合物。对由此获得的聚合物进行回收、洗涤、干燥和最后称重，以测定在二甲苯中可溶的百分数。

- 熔融指数：根据 ASTM D 1238 方法的 L 条件 (MIL) 测定。

- 肖氏 A 或肖氏 D 硬度：根据 ASTM D 2240 方法测定。

- 断裂伸长率：根据 ASTM D 412 方法测定。

15 - 断裂拉伸强度：根据 ASTM D 412 方法测定。

- 拉伸永久变形：采用根据 ASTM D 1329 方法的试样按照 ASTM D 412 方法测定 (10 分钟拉伸接着 10 分钟回复，然后读取标度上的拉伸永久变形值)。

- 在 ASTM 3 号油中的吸收率：根据 ASTM D 471-79 方法测定。

20 - 可焊接性：采用挤出薄膜或模塑板作为测试试样进行测试。薄膜的尺寸是：宽 20 厘米；厚 0.5 毫米。薄膜是通过在螺杆长径比为 25 的单螺杆布拉本达 (Brabender) 挤出机上在 200℃挤出而获得的。该挤出机配有扁平头。通过压塑而获得 120×120 毫米和 0.5 毫米厚的板。

25 采用操作在 27.12 兆赫并配有微米级限位夹送辊和可加热电极的高频焊接设备对测试试样进行自体焊接。

焊接条件如下：

可加热电极的温度：75℃，

电极尺寸：0.25×11 厘米 (除非另有说明)，

电流强度：0.1-2.2kVA (千伏·安)，

30 辊压力：6 巴 (除非另有说明)，

加压下的冷却时间：2 秒。

将所用的电位计调到电位计标度 (标度从 1 到 10) 的位置 6，除

非另有说明。

- 剥离强度: 根据 ASTM 1876 方法在 23℃ 下测定, 剥离速度是 200 毫米/分钟。

实施例中所用的组合物和聚合物

5 - 极性聚合物: 美国专利 5380785 中所描述的丙烯酸酯三元共聚物。以粉末的形式以商品名 Sunigum® P7395 为固特异公司所市售。

 - 极性聚合物: 美国专利 5380785 中所描述的丙烯酸酯三元共聚物。固特异公司以商品名 Sunigum® G7687 市售, 是颗粒(粒料)的形式, 其含有所述的三元共聚物(85 重量%)、乙烯-甲基丙烯酸酯-甲基
10 丙烯酸缩水甘油酯(EMA-GMA)(10 重量%)和结晶聚丙烯均聚物(5 重量%)。

 - 极性聚合物: 氢化的丙烯腈-丁二烯共聚物(HNBR)。Nippon Zeon 公司以商品名 Zetpol® 2000L 市售。

 - 极性聚合物: 以甲基丙烯酸锌改性的氢化丙烯腈-丁二烯共聚
15 物。Nippon Zeon 公司以商品名 Zeoforte® ZSC 2095 市售。

 - 弹性共聚物, 含有 72 重量%乙烯和 28 重量% 1-辛烯(根据 DOW 化学公司所提供的红外分析结果); 具有肖氏 A 硬度 66 点和密度 0.863 克/毫升。DOW 化学公司以商品名 Engage® 8180 市售。

 - 弹性乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVM), 含有 45 重量%醋酸乙烯
20 酯。拜耳公司以商品名 Levapren® 450 市售。

 - 多相组合物(1), 具有 MIL 值 0.6 克/10 分钟; 由以下构成(重量%):

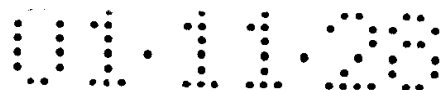
 (a) 33%的无规共聚物, 它是丙烯与 4.3%乙烯的无规共聚物; 该
25 共聚物具有特性粘度 $[\eta]$ 为 1.5 分升/克并且它有约 9%在室温(约 25℃)下可溶于二甲苯中;

 (b) 6%的乙烯-丙烯共聚物, 其在 25℃不可溶于二甲苯中, 含有 6%的丙烯; 和

 (c) 61%的无定形乙烯-丙烯共聚物, 其含有 27%乙烯; 该共聚物在 25℃可溶于二甲苯中并且具有特性粘度 $[\eta]$ 为 3.2 分升/克。

30 组合物是通过在高收率的、 $MgCl_2$ 承载的、高度有规立构的齐格勒-纳塔催化剂的存在下进行序列聚合反应而获得的。

 - 多相组合物(2): 与多相组合物(1)在 MIL 值上不同, 其 MIL 是



8 克/10 分钟。

— 添加剂：马来酸酐（MA）和过氧化物被分散在多相组合物（1）的聚合物中。MA 的重量百分数相对于聚合物的总重量是 5%。过氧化物的重量百分数相对于聚合物的总重量是 1%。

5 — 氧化锌母料：由 80 重量份数的 ZnO 和 20 重量份数的乙烯-丙烯弹性体构成。市售为商品名 Rhenogran® ZnO-80。

实施例 1

表 1 中所列的组份按所示的量，除氧化锌母料外，操作条件为 60rpm 和温度 190℃ 下在布拉本达（Brabender）密炼机中进行混合。在混合
10 开始 4 分钟之后再加入氧化锌母料。再继续混合 3 分钟。

在如此获得的混合物中，聚合物部分由 16 重量%的（I）型极性聚合物、30 重量%的结晶聚烯烃和 54 重量%的（III）型弹性聚合物构成。

得到的混合物的熔融指数是 1.2 克/10 分钟。

混合物的性能见表 2。

15 比较例 1c

采用了通过 97 重量份数的多相组合物（1）与 3 重量份数的添加剂进行反应而获得的改性多相组合物。前述混合物在氮气气氛中 200℃ 下在单螺杆布拉本达（Brabender）挤出机中混合。

20 添加剂由 94 重量份数的所述多相组合物（1）、5 重量份数的马来酸酐和 1 重量份数的 2,5-二甲基-2,5-双（叔丁基过氧）己烷构成。

90 重量份数的所述多相组合物与 10 重量份数的 Ternyl B27 聚酰胺在单螺杆布拉本达（Brabender）挤出机中混合。混合是在温度 240℃ 下氮气气氛中进行的。

混合物的性能见表 2。

25 比较例 2c

重复实施例 1，只是添加剂和氧化锌母料都没有被使用。所用的组份及其各自的量见表 1。

在如此获得的混合物中，聚合物部分由约 15 重量%的（I）型极性聚合物、31 重量%的结晶聚烯烃和 54 重量%的（III）型弹性聚合物构成。

30 混合物的性能见表 2。

实施例 2

重复实施例 1，只是改变聚合物的量，见表 1。

在如此获得的混合物中，聚合物部分由约 20.5 重量%的 (I) 型极性聚合物、26.5 重量%的结晶聚烯烃和 53 重量%的 (III) 型弹性聚合物构成。

混合物的性能见表 2。

5 实施例 3

重复实施例 1，只是采用的是在 190℃ 和 200rpm 操作条件下的 Buss 70 混合机。各个组份的量见表 1。

在如此获得的混合物中，聚合物部分由约 40 重量%的 (I) 型极性聚合物、23 重量%的结晶聚烯烃和 37 重量%的 (III) 型弹性聚合物构成。

10 混合物的性能见表 2。

实施例 4

表 1 所示的组份在 100rpm 和温度 200℃ 操作条件下的单螺杆布拉本达 (Brabender) 挤出机中混合。

15 在如此获得的混合物中，聚合物部分由约 21 重量%的 (I) 型极性聚合物、约 30 重量%的结晶聚烯烃和约 49 重量%的 (III) 型弹性聚合物构成。

混合物的性能见表 2。

表 1

20

实施例和比较例	1	2c	2	3	4
多相组合物 (1), 重量%	70	80	60	51	0
多相组合物 (2), 重量%	0	0	0	0	70
Sunigum® P7395, 重量%	15	15	20	40	0
Sunigum® G7687, 重量%	0	0	0	0	20
与45%的VA的共聚物, 重量%	5	5	10	0	0
添加剂, 重量%	5	0	5	4.5	5
Rhenogran® ZnO-80, 重量%	5	0	5	4.5	5

表 2

实施例和比较例	1c	1	2c	2	3	4
二甲苯中不溶的分数 ¹⁾ , %	-	28	29	24	21	28
肖氏 A 硬度 (5"), 点	32 ²⁾	84	85	80	82	89
断裂拉伸强度, 兆帕	12	11.6	13.6	10	8.8	7.3
断裂伸长率, %	600	815	770	780	750	580
70℃ 拉伸永久变形, %	-	34	42	34	-	-
100℃ 拉伸永久变形, %	-	41	42	35	-	42
阳极电流输入, 毫安	240	约 240	约 230	约 240	约 250	230
剥离强度 ³⁾ , 千克/厘米 ³	10 ⁴⁾	3.5±0.22	2.7±0.30	4.9±0.26	5.3±0.50	3.2±0.84

1) 从尚未交联的聚合物部分计算得到的分数。

2) 肖氏 D 硬度 (点)。

3) 辊压力: 4 巴; 焊接时间: 5 秒。

4) 电极尺寸: 1.4×4 厘米; 电位计标度: 8; 焊接时间: 8 秒。

实施例 5

在布拉本达 (Brabender) 挤出机中, 并按实施例 4 的条件操作, 50% 的实施例 3 组合物与 50% 的多相组合物 (1) 混合。混合物的各个组份及其量见表 3。

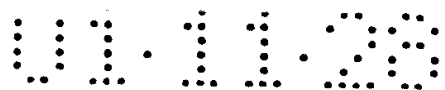
在如此获得的混合物中, 聚合物部分由约 20 重量%的 (I) 型极性聚合物、约 31 重量%的结晶聚烯烃和约 49 重量%的 (III) 型弹性聚合物构成。

混合物的性能见表 4。

实施例 6

重复实施例 5, 只是在布拉本达 (Brabender) 挤出机中添加的多相组合物已经是离聚物的形式, 其是通过 90 重量份数的多相组合物 (1) 与 5 重量份数的添加剂 (94 重量份数的多相组合物 (1) 与 5 重量份数的马来酸酐和 1 重量份数的过氧化物) 和 5 重量份数的 Rhenogran® ZnO-80 进行反应而获得的。最终混合物的各个组份及其量见表 3。

在该混合物中, 聚合物部分由约 20 重量%的 (I) 型极性聚合物、约



31 重量%的结晶聚烯烃和约 49 重量%的 (III) 型弹性聚合物构成。

混合物的性能见表 4。

实施例 7

5 重复实施例 5, 只是在布拉本达 (Brabender) 挤出机中将 10% 多相组合物 (1) 替换为 10% 弹性聚合物 Engage® 8180。最终混合物的各个组份及其量见表 3。

在如此获得的混合物中, 聚合物部分由约 20 重量%的 (I) 型极性聚合物、约 27 重量%的结晶聚烯烃和约 53 重量%的 (III) 型弹性聚合物构成。

10 混合物的性能见表 4。

实施例 8

15 重复实施例 5, 只是在布拉本达 (Brabender) 挤出机中将多相组合物 (1) 替换为 75% 的热塑性弹性离聚物 (通过 50 重量份数的多相组合物 (1)、40 重量份数的弹性聚合物 Engage® 8180、5 重量份添加剂和 5 重量份氧化锌母料的反应而获得)。实施例 5 中采用的粉末形式极性聚合物 (Sunigum® P7395) 替换为以含有 85 重量%极性聚合物的颗粒组合物形式使用的极性聚合物 (Sunigum® G7687)。

20 在如此获得的混合物中, 聚合物部分由约 26 重量%的 (I) 型极性聚合物、约 16 重量%的结晶聚烯烃和约 58 重量%的 (III) 型弹性聚合物构成。

混合物的性能见表 4。

表 3

实施例	5	6	7	8
多相组合物 (1), 重量%	75.5	70.5	65.5	37.5
Sunigum® P7395, 重量%	20.0 ¹⁾	20.0 ¹⁾	20.0 ¹⁾	0
Sunigum® G7687, 重量%	0	0	0	25.0 ²⁾
Engage® 8180, 重量%	0	0	10	30
添加剂, 重量%	2.25	4.75	2.25	3.75
Rhenogran® ZnO-80, 重量%	2.25	4.75	2.25	3.75

- 1) 以粉末形式。
- 2) 以含有 85 重量%极性聚合物的颗粒组合物的形式。

表 4

5

实施例	5	6	7	8
二甲苯中不溶的分数 ¹⁾ , %	28.5	29	25	15
肖氏 A 硬度 (5") 点	84	85	83	79
阳极电流输入, 毫安	约 235	约 235	约 235	240
剥离强度, 千克/厘米 ³	5±0.27 ²⁾	5±0.43 ²⁾	4.2±0.45 ²⁾	焊牢 ³⁾
相的分散情况	好	好	好	好
触感性能	光亮如釉	光滑	光亮如釉	又光又滑

- 1) 从尚未交联的聚合物部分计算得到的分数。
- 2) 辊压力: 4 巴; 焊接时间: 5 秒。
- 3) 电极尺寸: 1.4×4 厘米; 电位计标度: 8; 焊接时间: 8 秒。

表 5

实施例	电位计标度	阳极电流 输入, 毫安	焊接时间, 秒	剥离强度, 千克/厘米 ³	标准偏差
1c	9	240	8	10 ¹⁾	-
3	5	-	5	NW ²⁾	-
3	6	240	8	7.34	0.27
3	7	245	8	8.48	0.77
5	8	-	5	NW ²⁾	-
5	8	230	8	5.43	0.87
5	9	240	6	8.54	0.71
5	10	270	6	11.35	0.72
6	8	-	5	NW ²⁾	-
6	8	240	5	9.39	0.82
6	9	250	7	11.15	0.73
6	10	280	8	14.35	0.47
7	8	-	5	NW ²⁾	-
7	8	230	8	6.20	0.63
7	9	240	6	7.64	0.29

5 1) 电极尺寸: 1.4×4 厘米; 电位计标度: 8; 焊接时间: 8 秒。

2) 未焊接

实施例 9

10 重复实施例 1, 只是以 40%的极性弹性聚合物 Zetpol® 2000L 替换
聚合物 Sunigum® P7387。所用的各个组份及其各自的量见表 6。

在如此获得的混合物中, 聚合物部分由约 41 重量%的 (I) 型极性聚
合物、约 22 重量%的结晶聚烯烃和约 37 重量%的 (III) 型弹性聚合物构
成。

混合物的性能见表 6。

15 比较例 3c

重复实施例 9，只是同时省略了添加剂和氧化锌母料。所用的聚合物的量在表 6 中给出。

在如此获得的混合物中，聚合物部分由约 40 重量%的 (I) 型极性聚合物、23.4 重量%的结晶聚烯烃和 36.6 重量%的 (III) 型弹性聚合物构成。

混合物的性能见表 6。

实施例 10

重复实施例 1，只是以橡胶 Zeoforte® ZSC 2095 替换聚合物 Sunigum P7387。所用的各个组份及其各自的量见表 6。

在如此获得的混合物中，聚合物部分由约 37 重量%的 (I) 型极性聚合物、约 24 重量%的结晶聚烯烃和约 39 重量%的 (III) 型弹性聚合物构成。

混合物的性能见表 7。

表 6

实施例和比较例	9	3c	10	3
多相组合物 (1), 重量%	50	60	54.6	51
Zetpol® 2000L, 重量%	40	40	0	0
Zeoforte® ZSC 2095, 重量%	0	0	36.4	0
Sunigum® P7395, 重量%	0	0	0	40
添加剂, 重量%	5	0	4.5	4.5
Rhenogran® ZnO-80, 重量%	5	0	4.5	4.5

表 7

实施例和比较例	9	3c	10	3
MIL, dg/min	1.2	0.6	<0.5	1.1
二甲苯中不溶的分数 ¹⁾ , %	20.6	21.6	22	21
肖氏 A 硬度, 点	74	75	79	82
断裂拉伸强度, 兆帕	7.3	8.3	18.6	8.8
断裂伸长率, %	780	730	850	750
23℃ 拉伸永久变形, %	39	48	38	—
70℃ 拉伸永久变形, %	39	40	30	—
100℃ 拉伸永久变形, %	35	36	23	—
抗静电性能	好	好	好	好
体积电阻率, 欧姆·厘米	3.2 ²⁾	0.11 ²⁾	5.7 ²⁾	5.7 ²⁾
在 23℃ 在油中 7 天的吸收率 ³⁾ , %	43	41	38	38
在 70℃ 在油中 3 天的吸收率 ⁴⁾ , %	139	133	138	135

5

1) 从尚未交联的聚合物部分计算得到的分数。

2) 以 10^{14} 表达的值。

3) 多相组合物 (1) 在 23℃ 在油中 (ASTM 3) 7 天的吸收率为 56%。

4) 多相组合物 (1) 在 70℃ 在油中 (ASTM 3) 3 天的吸收率为 226%。