

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 23/16

C08J 9/04



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97103311.0

[45] 授权公告日 2003 年 8 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1119376C

[22] 申请日 1997.3.4 [21] 申请号 97103311.0

[30] 优先权

[32] 1996. 3. 4 [33] JP [31] 46265/1996

[71] 专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 冈田圭司 山冈宗康 内山晃

[56] 参考文献

JP2255738A 1990.10.16 C08J9/06

审查员 殷朝晖

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 2 页

[54] 发明名称 可发泡烯烃热塑性弹性体组合物及其发泡产品

[57] 摘要

本发明揭示了一种可发泡烯烃热塑性弹性体组合物，它包括部分交联热塑性弹性体组合物(A)、含长支链聚丙烯(B)和发泡剂(C)。通过在有机过氧化物存在下加热过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a)和过氧化物-分解型烯烃塑料(b)的混合物获得(A)。还揭示了通过加热这一组合物获得的发泡产品。发泡产品具有至少2倍的膨胀率，没有由于消泡引起的表面粗糙，手感柔软，显示优良的耐热性、耐候性。

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

1.一种可发泡烯烃热塑性弹性体组合物，其特征在于它包括：

5 [I]83-99 重量份的部分交联热塑性弹性体组合物(A)，(A)可在有机过氧化物存在下由动态热处理一种混合物获得，所述混合物包括：

60-95 重量份的过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a)，(a)是一种包含乙烯、含 3-4 碳原子的 α -烯烃和任选的一种非共轭二烯的乙烯/ α -烯烃共聚物橡胶，其中乙烯/ α -烯烃的摩尔比为 90/10—50/50；及

10 5-40 重量份过氧化物-分解型烯烃塑料(b)，所述过氧化物-分解型烯烃塑料(b)是一种含有 50-100 摩尔%含 3-20 个碳原子的 α -烯烃的均聚物或共聚物，它选自：(1) 丙烯均聚物、(2) 丙烯和不超过 10 摩尔%的其它 α -烯烃的无规共聚物、(3) 丙烯和不超过 30 摩尔%的其它 α -烯烃的嵌段共聚物、(4) 1-丁烯均聚物、(5) 1-丁烯和不超过 10 摩尔%的其它 α -烯烃的无规共聚物、(6) 4-甲基-1-戊烯均聚物，和 (7) 4-甲基-1-戊烯和不超过 20 摩尔%
15 的其它 α -烯烃的无规共聚物，其熔体流速为 5-80 克/10 分钟，测定条件为 ASTM D 1238-65T, 230°C, 2.16 公斤负荷，

上述组分(a)和(b)的总量为 100 重量份，

20 [II] 1-17 重量份的含长支链的聚丙烯(B)，所述含长支链的聚丙烯(B)选自：(1) 丙烯均聚物、(2) 丙烯和不超过 10 摩尔%的其它 α -烯烃的无规共聚物、(3) 丙烯和不超过 30 摩尔%的其它 α -烯烃的嵌段共聚物，所述 α -烯烃具有 2-8 个碳原子，和

[III]发泡剂(C)，

上述组分(A)和(B)的总量为 100 重量份。

25 2.如权利要求 1 所述的可发泡烯烃热塑性弹性体组合物，其特征还在于含长支链的聚丙烯(B)的 Z 均分子量(M_z)至少为 1.0×10^6 ，它含有一种长链支链化聚合物，分子量分布(M_z/M_w)至少为 3.0。

3.如权利要求 1 所述的可发泡烯烃热塑性弹性体组合物，其特征还在于构成乙烯/ α -烯烃共聚物橡胶(a)的 α -烯烃是丙烯或 1-丁烯。

4.如权利要求 1 所述的可发泡烯烃热塑性弹性体组合物，其特征还在于过

氧化物-分解型烯烃塑料(b)是等规聚丙烯或丙烯/ α -烯烃共聚物。

5.如权利要求1所述的可发泡烯烃热塑性弹性体组合物,其特征还在于热塑性弹性体组合物(A)是在有机过氧化物和二乙烯苯存在下动态热处理以达到部分交联的组合物。

5 6.如权利要求1所述的可发泡烯烃热塑性弹性体组合物,其特征还在于发泡剂(C)是一种有机或无机的热分解型发泡剂。

7.如权利要求1所述的可发泡烯烃热塑性弹性体组合物,其特征还在于以热塑性弹性体组合物(A)和含长支链的聚丙烯(B)的总量为100重量份为基准,发泡剂(C)的含量为0.5-20重量份。

10 8.通过加热权利要求1-7中任一权利要求所述的可发泡烯烃热塑性弹性体组合物 所获得的烯烃热塑性弹性体发泡产品。

9.如权利要求8所述的烯烃热塑性弹性体发泡产品,其特征还在于所述发泡产品的膨胀率不小于2倍。

可发泡烯烃热塑性弹性体组合物及其发泡产品

5 本发明涉及能提供发泡产品的可发泡烯烃热塑性弹性体组合物，发泡产品手感柔软，并具有优良的耐热性。本发明还涉及该组合物的发泡产品。

已知制备弹性体(硫化橡胶)发泡产品的方法包括下列步骤，将天然或合成橡胶与硫化剂和发泡剂捏合，将捏合物成型和加热成型的产品使其发泡。

10 根据这种方法，如果采用连续挤塑方法将橡胶成型，则必须在连续挤塑前，将橡胶与混合组分分批捏合以获得捏合物。而且，为了便于将捏合物送入挤塑机，必须在连续挤塑前将捏合物制成带状。因此，上述方法的工序复杂，而且硫化-发泡步骤需要相当长的时间，不利于工业化生产。

为了解决这些问题，已有使用软的烯烃塑料如热塑性树脂，如乙烯/乙酸乙酯共聚物和低密度聚乙烯的方法。根据使用软烯烃塑料的方法，上述步骤可以省略。

然而，软烯烃塑料其固有的耐热性较橡胶差，所以极大限制了其发泡产品的用途。

20 同时，已知包含了烯烃共聚物橡胶和烯烃塑料的部分交联组合物的性能处于软烯烃塑料和硫化橡胶之间，可用作热塑性弹性体，如在日本专利公开 26838/1973 和 112967/1979 所描述的。

然而，当在过氧化物存在下动态热处理时，在上面公开中提到的热塑性弹性体的烯烃塑料组分会分解，使得该弹性体在熔融阶段张力很差。结果，这些热塑性弹性体在发泡成型阶段容易消泡。即使获得发泡产品，其最大膨胀率仅约为 1.5 倍，并由于消泡而引起显著的表面粗糙。

25 因此，需要开发一种可发泡烯烃热塑性弹性体组合物，用此组合物由简化步骤以高产率制备具有至少 2 倍的膨胀率，没有由于消泡引起的表面粗糙，手感柔软，具有优良的耐热性的发泡产品。还需要开发一种可发泡烯烃热塑性弹性体组合物的发泡产品。

30 本发明试图解决上述有关的问题，本发明的目的是提供一种可发泡烯烃热塑性弹性体组合物，用此组合物由简化步骤高产率制备具有至少 2 倍的膨胀率，没有由于消泡引起的表面粗糙，手感柔软，具有优良的耐热性的发泡产品。本发明的另一个目的是提供这种组合物的发泡产品。

本发明的可发泡烯烃热塑性弹性体组合物包括：

35 [1]83-99 重量份的部分交联热塑性弹性体组合物(A)，在有机过氧化物存在下由动态热处理一种混合物可获得组合物(A)，上述的混合物包括：

60-95 重量份的过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a), (a)是一种包含乙烯、
3-20 碳原子的 α -烯烃和任选的一种非共轭二烯的乙烯/ α -烯烃共聚物橡胶, 和
5-40 重量份过氧化物-分解型烯烃塑料(b), (b)是一种含有 50-100 摩尔% 含
3-20 碳原子的 α -烯烃的 α -烯烃均聚物或共聚物, 它具有 5-80 克/10 分钟熔体流
速(ASTM D 1238-65T, 230 °C, 2.16 公斤负荷),

上述组分(a)和(b)的总量为 100 重量份,

[II]1-17 重量份的含长支链的聚丙烯(B), 和

[III]发泡剂(C),

上述组分(A)和(B)的总量为 100 重量份。

组成乙烯/ α -烯烃共聚物橡胶即过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a)的 α -烯
烃最好是丙烯或 1-丁烯。

过氧化物-分解型烯烃塑料(b)最好是一种等规聚丙烯或丙烯/ α -烯烃共聚
物。

热塑性弹性体组合物(A)最好是一种在有机过氧化物和二乙烯苯存在下经
动态热处理以达到部分交联的热塑性弹性体组合物。

含长支链的聚丙烯(B)的 Z 均分子量(M_z)至少为 1.0×10^6 , 含有一种长链
支链化聚合物, 分子量分布(M_z/M_w)至少为 3.0。

可发泡烯烃热塑性弹性体组合物中发泡剂(C)的含量, 以 100 重量份热塑性
弹性体组合物(A)和含长支链聚丙烯(B)的总量为基准, 一般为 0.5-20 重量份。

本发明的烯烃热塑性弹性体发泡产品是一种通过加热本发明的可发泡烯烃
热塑性弹性体组合物获得的发泡产品。

烯烃热塑性弹性体发泡产品最好有不小于 2 倍的膨胀率。

图 1 说明在应变速率下具有长支链聚丙烯树脂或无长支链聚丙烯树脂的伸
长粘度与时间的关系。

图 2 说明本发明实施例 1 和 2 中所用的有长支链聚丙烯或在比较实施例 1-
3 中所用的无长支链聚丙烯的熔体流速与膨胀率的关系。

下面详细描述本发明的可发泡烯烃热塑性弹性体组合物和这种组合物的发
泡产品。

首先描述可发泡烯烃热塑性弹性体组合物。

本发明可发泡烯烃热塑性弹性体组合物包括特定的部分交联的热塑性弹性
体组合物(A), 特定的含长支链的聚丙烯(B)和一种发泡剂(C)。

热塑性弹性体组合物(A)

本发明所使用的热塑性弹性体组合物(A)是一种部分交联的热塑性弹性体
组合物, 通过动态热处理含有一定比例的过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a)
和过氧化物-分解型烯烃塑料(b)的混合物可获得组合物(A)。

部分交联热塑性弹性体组合物指一种热塑性弹性体组合物，其中共存两种组分，一种是由在分解反应和交联反应的竞争反应中交联反应占优势而使聚合物分子量增加获得的组分，当烯烃热塑性弹性体与过氧化物在加热条件下反应时发生上述竞争反应，另一种组分是由在这样的竞争反应中分解反应占优势而使聚合物分子量减小获得的。

过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a)

本发明中所用的过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a)是一种由乙烯和含 3-20 碳原子的 α -烯烃组成的无定形的、无规的弹性共聚物或一种由乙烯、含 3-20 碳原子的 α -烯烃和非共轭二烯组成的无定形的、无规的弹性共聚物，是在加热条件下捏合时会交联从而降低流动性或没有流动性的那种烯烃共聚物橡胶。

过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶中乙烯含量不小于 50 摩尔%，这样的例子包括：

- (1) 乙烯/ α -烯烃共聚物橡胶[乙烯/ α -烯烃(摩尔)=约 90/10-50/50]，和
- (2) 乙烯/ α -烯烃/非共轭二烯共聚物橡胶[乙烯/ α -烯烃(摩尔)=约 90/10-50/50]。

非共轭二烯的例子包括二环戊二烯、1,4-己二烯、环辛二烯、亚甲基降冰片烯和亚乙基降冰片烯。上述共聚物橡胶中，较好为乙烯/丙烯共聚物橡胶、乙烯/丙烯/非共轭二烯共聚物橡胶和乙烯/1-丁烯/非共轭二烯共聚物橡胶。其中，优选乙烯/丙烯/非共轭二烯共聚物橡胶。特别好的是乙烯/丙烯/亚乙基降冰片烯共聚物橡胶，因为用这种共聚物橡胶可获得中等交联结构的热塑性弹性体发泡产品。

过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a)的门尼粘度[$ML_{1+4}(100\text{ }^\circ\text{C})$]较好的为 10-250，最好为 30-150。

烯烃共聚物橡胶(a)的碘值较好的应不大于 25。当烯烃共聚物橡胶(a)的碘值在这一范围时，可获得具有良好平衡的部分交联的热塑性弹性体组合物(A)。

过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a)的使用量，以过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a)和过氧化物-分解型烯烃塑料(b)总量为 100 重量份为基准，为 60-95 重量份，较好为 70-90 重量份。

在不损害本发明的目的的限度内，在本发明中过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a)可与其他橡胶组合使用。其他橡胶的例子包括二烯橡胶，如苯乙烯/丁二烯橡胶(SBR)，丁腈橡胶(NBR)和天然橡胶(NR)，和有机硅橡胶。

过氧化物-分解型烯烃塑料(b)

本发明所用的过氧化物-分解型烯烃塑料(b)是一种含有 50-100 摩尔% 含 3-20 碳原子的 α -烯烃的均聚物或共聚物，它具有在加热条件下与过氧化物混合和

捏合时被热分解从而降低分子量，因而改善树脂流动性的性质。

过氧化物-分解型烯烃塑料(b)的例子包括均聚物和共聚物，如：

- (1)丙烯共聚物，
- (2)丙烯和不超过 10 摩尔 % 的其他 α -烯烃的无规共聚物，
- 5 (3)丙烯和不超过 30 摩尔 % 的其他 α -烯烃的嵌段共聚物，
- (4)1-丁烯均聚物，
- (5)1-丁烯和不超过 10 摩尔 % 的其他 α -烯烃的无规共聚物，
- (6)4-甲基-1-戊烯均聚物，和
- (7)4-甲基-1-戊烯和不超过 20 摩尔 % 的其他 α -烯烃的无规共聚物。

10 α -烯烃的例子包括乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和1-辛烯。上面的烯烃塑料(b)中，较好的是丙烯均聚物和丙烯含量不小于 50 摩尔 % 的丙烯/ α -烯烃共聚物。所有这些当中，优选等规聚丙烯和丙烯/ α -烯烃共聚物，如丙烯/乙烯共聚物、丙烯/1-丁烯共聚物、丙烯/1-己烯共聚物和丙烯/4-甲基-1-戊烯共聚物。

15 过氧化物-分解型烯烃塑料(b)的熔体流速(ASTM D 1238-65T, 230 °C, 2.16 公斤负荷)较好的为 5-80 克/10 分钟，最好为 5-20 克/分钟。

本发明中，过氧化物-分解型烯烃塑料(b)具有改善产生的组合物的流动性和耐热性的功能。

20 过氧化物-分解型烯烃塑料(b)的使用量，以过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a)和过氧化物-分解型烯烃塑料(b)总量为 100 重量份为基准，为 5-40 重量份，较好为 10-30 重量份。当使用这一量的过氧化物-分解型烯烃塑料(b)时，可获得具有优良流动性、能提供优良弹性的发泡产品的可发泡热塑性弹性体组合物。

其他组分

25 本发明中所用的热塑性弹性体组合物(A)除过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a)和过氧化物-分解型烯烃塑料(b)外还含有一种氧化物-非交联型橡胶类材料(c)。

30 过氧化物-非交联型橡胶类材料(c)是一种甚至在加热条件下与过氧化物混合和捏合时，不交联和不降低流动性的烃类橡胶类材料。这种材料的例子包括聚异丁烯、丁基橡胶(IIR)和丙烯含量不小于 70 摩尔 % 的丙烯/乙烯共聚物橡胶和丙烯/1-丁烯共聚物橡胶。从其性能和加工性质考虑，优选聚异丁烯和丁基橡胶。特别是门尼粘度[ML₁₊₄(100 °C)]不大于 60 的聚异丁烯和丁基橡胶，因为它们能改善产生的组合物的流动性。

35 本发明中，术语“交联”指当聚合物在加热条件下与过氧化物反应时，在分解反应和交联反应的竞争反应中，交联反应占优势而使聚合物表观分子量增高的现象。术语“分解”指当分解反应占优势而使聚合物表观分子量降低的现

象。

可任意使用过氧化物-非交联型橡胶类材料(c), 其量为, 以过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a)和过氧化物-分解型烯烃塑料(b)总量为 100 重量份为基准, 为 5-100 重量份, 较好为 5-30 重量份。

5 本发明所用的热塑性弹性体组合物(A)除过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a)、过氧化物-分解型烯烃塑料(b)和过氧化物-非交联型橡胶类材料(c)外, 还含有一种矿物油类软化剂(d)。

10 矿物油类软化剂(d)的例子包括高沸点石油馏份, 软化剂一般用于降低在橡胶辊压处理中的分子间力, 而有利于辊压, 有助于碳黑或白碳的分散, 或降低硫化橡胶的硬度以增加弹性。石油馏份可分类为石蜡类、环烷类、芳烃类等。

矿物油类软化剂(d)的具体例子包括工艺用油、石蜡、液体石蜡、白油、凡士林、石油磺酸盐、石油沥青、天然沥青、矿物橡胶和石油树脂。

15 矿物油类软化剂(d)的使用量, 以过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a)和过氧化物-分解型烯烃塑料(b)总量为 100 重量份为基准, 为 5-100 重量份, 较好为 5-80 重量份, 更好为 20-40 重量份。当使用这一量的矿物油类软化剂时, 可有效地改进可发泡热塑性弹性体组合物的流动性, 而不会降低该组合物的发泡产品的耐热性和拉伸性能。

20 在不损害本发明的目的的限度内, 本发明中还可任意选择使用矿物油类软化剂(d)以外的其他软化剂。矿物油类软化剂(d)以外的一般用于橡胶的软化剂都是适用的。合适的软化剂例子包括:

煤焦油类, 如煤焦油和煤焦油沥青;

脂油类, 如蓖麻油、亚麻子油、菜子油、豆油和椰子油;

蜡类, 如妥尔油、蜂蜡、巴西棕榈蜡和羊毛脂;

25 脂肪酸类, 如蓖麻油酸、棕榈酸、硬脂酸、12-羟基硬脂酸、褐煤酸、油酸和芥酸、或这些酸的金属盐;

酯类增塑剂, 如邻苯二甲酸二辛酯、己二酸二辛酯和癸二酸二辛酯; 和

其他软化剂, 如微晶蜡、液体聚丁二烯或其改性或加氢产品和液体聚硫橡胶。

30 在不损害本发明的目的的限度内, 本发明所用的部分交联热塑性弹性体组合物(A)中还可选择加入各种已知的添加剂, 如热稳定剂、耐候稳定剂、抗老化剂、抗静电剂、填料、着色剂和润滑剂。

制备部分交联热塑性弹性体组合物(A)的方法

35 本发明所用的部分交联热塑性弹性体组合物(A)的制备方法为, 在有机过氧化物存在下, 动态热处理过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a)、过氧化物-分解型烯烃塑料(b)的混合物, 如果需要混合物中还有过氧化物-非交联型橡胶类材料

(c)、矿物油类润滑剂(d)等。

有机过氧化物的例子包括过氧化二枯基、过氧化二叔丁基、2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧)己炔-3、1,3-二(叔丁基过氧异丙基)苯、1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、戊酸正丁基-4,4-二(叔丁基过氧)酯、过氧化苯甲酰、过氧化对氯苯甲酰、过氧化2,4-二氯苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、碳酸叔丁基过氧异丙酯、过氧化二乙酰、过氧化月桂酰和过氧化叔丁枯基。

从气味和焦烧稳定性考虑，其中较好的是2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧)己炔-3、1,3-二-(叔丁基过氧异丙基)苯、1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷和戊酸正丁基-4,4-二(叔丁基过氧)酯。最好的是1,3-二(叔丁基过氧异丙基)苯。

有机过氧化物的使用量，以过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a)和过氧化物-分解型烯烃塑料(b)总量为100重量%为基准，为0.05-3重量%，较好为0.1-2重量%。

在用有机过氧化物进行部分交联处理中，可添加选择的组分，如过氧化物交联助剂如硫、对醌二肟、p,p'-二苯甲酰醌二肟、N-甲基-N-4-二亚硝基苯胺、亚硝基苯、二苯基胍、和三羟甲基丙烷-N,N'-间亚苯基二马来酰亚胺；二乙烯苯；氰尿酸三烯丙酯；多官能甲基丙烯酸酯单体，如乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯；和多官能乙烯单体，如丁酸乙烯酯和硬脂酸乙烯酯。

通过使用上面的选择组分，可达到预期的均匀、和缓的交联反应。在上面列举作为选择组分的化合物中，最好的是二乙烯苯(DVB)。二乙烯苯易于加工，能与过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a)和过氧化物-分解型烯烃塑料(b)相容，这些是达到交联处理目的的主要组分。而且，二乙烯苯能溶解有机过氧化物，可作为有机过氧化物的分散剂。因此，能获得加热时发挥均匀交联效应并能很好平衡流动性与其他性能的部分交联热塑性弹性体组合物(A)。

本发明中，上面的选择组分如交联助剂或多官能乙烯单体，其较好使用量，以过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a)和过氧化物-分解型烯烃塑料(b)的总量为100重量%为基准，为0.1-3重量%，最好为0.3-2重量%。当按此比例使用选择组分，如交联助剂或多官能乙烯单体时，在产生的部分交联热塑性弹性体组合物(A)中不残留未反应的单体。因此，在成型阶段，不会因加热过程引起组合物性能变化，组合物显示优良的流动性。

术语“动态热处理”指组分在熔融状态下捏合。

可以用各种捏合设备如敞式混炼机、班伯里混炼机、捏合机、单螺杆或双螺杆挤塑机和密封式连续混炼机进行动态热处理，但最好使用密封式捏合设备进行处理。动态热处理最好在如氮或二氧化碳的惰性气氛中进行。

要求捏合在过氧化物半衰期小于 1 分钟的温度下进行。捏合温度一般是 150-280 °C，最好是 170-240 °C，捏合时间一般为 1-20 分钟，最好为 1-5 分钟。一般以 $10 \cdot 10^4$ /秒的剪切速率确定捏合阶段使用的剪力。

5 本发明中，要求按下面方式混合和捏合上述的组分。即，将过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a)、过氧化物-分解型烯烃塑料(b)和任选的过氧化物-非交联性橡胶类材料(c)、矿物油软化剂(d)等先混合，再均匀捏合和切粒。随后，用捏合机如滚桶布拉本得、V-布拉本得或汉歇尔混合机将颗粒、有机过氧化物的二乙烯苯溶液和任选的一种交联助剂、硫化加速剂等在不高于 50 °C 的温度下均匀混合。然后，在上述条件下捏合混合物。

10 通过上面的方法，可获得其中过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a)部分交联了的热塑性弹性体组合物(A)。

术语“部分交联热塑性弹性体组合物”指含有一定量凝胶的组合物，由下面描述的方法测定凝胶含量，组合物的凝胶含量一般不小于 10 重量%，较好为 20-97 重量%，最好为 30-97 重量%。

15

凝胶含量的测定

将 100 克热塑性弹性体组合物样品切成很细的碎片(0.5 × 0.5 × 0.5 毫米)。在一个密封容器中，在 23 °C 将样品浸在 30 毫升环己烷中 48 小时。

20 取出样品，放在一张滤纸上，在室温干燥 72 小时以上，直到恒重。干燥的滤渣重量减去除聚合物组分外的所有不溶于环己烷组分(如纤维质填料、填料、颜料)的重量。所得的值作为“校正的最后重量(Y)”。

另一方面，样品重量减去除聚合物组分外的可溶于环己烷的组分(如软化剂)的重量和不溶于环己烷的组分(如纤维质填料、填料、颜料)的重量。所得的值作为“校正的最初重量(X)”。

25 由下面等式计算凝胶含量(不溶于环己烷的组分含量)。

$$\text{凝胶含量[重量\%]} = [\text{校正的最后重量(Y)}/\text{校正最初重量(X)}] \times 100$$

30 本发明中，热塑性弹性体组合物(A)的使用量，以热塑性弹性体组合物(A)和含长支链聚丙烯(B)的总量为 100 重量份为基准，为 83-99 重量份，最好为 91-99 重量份。当使用这一量的热塑性弹性体组合物(A)时，由热塑性弹性体组合物可制备具有优良柔性的发泡产品，并获得高膨胀率。

含长支链聚丙烯(B)

本发明所用的含长支链聚丙烯(B)是一种丙烯均聚物或丙烯与含 2-20 碳原子的 α -烯烃的共聚物。含长支链聚丙烯(B)例子包括：

35

(1)丙烯均聚物，

(2)丙烯与不超过 10 摩尔%其他 α -烯烃的无规共聚物，和

(3)丙烯与不超过 30 摩尔% 其他 α -烯烃的嵌段共聚物。

α -烯烃的例子包括乙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和1-辛烯。

这些含长支链聚丙烯(B)可以单独使用也可以组合使用。

5 本发明的含长支链聚丙烯(B)，其Z均分子量(Mz)至少为 1.0×10^6 ，含有长链支链化的聚合物，分子量分布(Mz/Mw)至少为 3.0。本发明最好使用至少有一个低分子量分布区和至少一个高分子量分布区如双峰态分子量分布的多峰态分子量分布，在分子量区有一个长链的支链化聚合物的聚丙烯。最好的聚丙烯，其Z均分子量(Mz)至少为 2.0×10^6 。

10 本发明的含长支链聚丙烯(B)的制备为，如美国专利 4,916,198 中所述的方法。聚丙烯(B)的一个例子是 Himont 公司销售的含长支链聚丙烯。

按下面的方式确定聚丙烯树脂是否含有长支链。

用聚丙烯树脂制备一个试样，用延伸流度测定仪(如 Rheometrics 公司的 RER-9000 延伸流变仪)测定后，以图表示在应变速率(秒^{-1})下样品伸长粘度(泊)与时间(秒)的关系。在这一图中，由伸长粘度曲线随时间变化的斜率，可区别有
15 长支链的聚丙烯树脂和没有长支链的聚丙烯树脂。有长支链的聚丙烯其伸长粘度曲线随时间变化的斜率较大，而没有长支链的聚丙烯其伸长粘度曲线随时间变化的斜率较小。图 1 为使用 Rheometrics 公司的 RER-9000 延伸流度仪测定的结果图，图 1 表明了
20 在应变速率下有长支链聚丙烯或没有长支链聚丙烯的伸长粘度与时间的关系。图 1 中，曲线 A 代表有长支链的树脂，由曲线 B 代表没有长支链的树脂。由图可以确定有长支链的聚丙烯显示出伸长粘度曲线有一个较大的随时间变化的斜率，而没有长支链的聚丙烯则显示其伸长粘度曲线有一个较小的随时间变化的斜率。测定的样品和测定的条件如下。

样品的形状和大小：圆柱形，高 30 毫米，直径 5 毫米。应变速率为 1.0/秒。

25 测定时温度：基本树脂熔点 + 20 °C (基本树脂熔点温度是由示差扫描量热仪以 10 °C/分钟的加热速度，加热 1-5 毫克基本树脂，获得 DSC 曲线吸热峰中最高峰处的温度)

当使用含长支链聚丙烯(B)时，可获得具有改进的熔体张力、能制备出高膨胀率发泡产品的可发泡热塑性弹性体组合物。

30 本发明使用的含长支链聚丙烯(B)一般具有 0.01-40 克/10 分钟的熔体流速 (MFR, ASTM D 1238, 230 °C, 2.16 公斤负荷)，较好为 0.1-40 克/10 分钟，更好为 0.1-30 克/10 分钟。

35 本发明中，含长支链聚丙烯(B)的使用量，以热塑性弹性体组合物(A)和含长支链聚丙烯(B)的总量为 100 重量份为基准，为 1-17 重量份，较好为 1-9 重量份。当使用此量的含长支链聚丙烯(B)时，可获得能由其制备出具有优良柔性和高膨胀率发泡产品的热塑性弹性体组合物。

本发明特征是在制备出部分交联热塑性弹性体组合物(A)后，再加入含长支

链聚丙烯(B)。尽管取决于所使用的烯烃塑料(b)，但如果将含长支链聚丙烯(B)加入到用于形成部分交联弹性体组合物(A)的组分中(如过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a))，在加热条件下与过氧化物混合和捏合，含长支链聚丙烯(B)会热分解，从而降低分子量，因此而不能获得能制备需要的发泡产品的可发泡热塑性弹性体组合物。

发泡剂(C)

可使用的发泡剂(C)有，有机或无机热分解型发泡剂、水、烃类和 flon 类溶剂，气体如氮气、二氧化碳、丙烷和丁烷气体等。其中优选热分解型发泡剂。

热分解型发泡剂的例子包括：

无机发泡剂，如碳酸氢钠、碳酸钠、碳酸氢铵、碳酸铵和亚硝酸铵；

亚硝基化合物，如 N,N'-二甲基-N,N'-二亚硝基对苯二酰胺和 N,N'-二亚硝基五亚甲基四胺；

偶氮化合物，如偶氮二酰胺、偶氮二异丁腈、偶氮环己腈、偶氮二氨基苯和偶氮二羧酸钡；

磺酰肼化合物，如苯磺酰肼、甲苯磺酰肼、p,p'-氧化二(苯磺酰肼)和二苯砷-3,3'-二磺酰肼；和

叠氮化合物，如叠氮钙、4,4'-二苯基二磺酰叠氮和对甲苯磺酰叠氮。

发泡剂(C)的使用量，以部分交联热塑性弹性体组合物(A)和含长支链聚丙烯(B)的总量为 100 重量份为基准，一般为 0.5-20 重量份，较好为 1-10 重量份。

如果需要，会可加入发泡助剂。发泡助剂的例子包括各种金属化合物，如锌、钙、铅、铁和钡的化合物、有机酸，如柠檬酸、水杨酸、对苯二甲酸和硬脂酸和尿素或其衍生物。发泡助剂的作用是降低发泡剂的分解温度，加速发泡剂分解，产生均匀的气泡等。

为了以高膨胀率均匀发泡，可加入能吸附无机气体的无机多孔粉末(如沸石)或对无机气体有高吸附率的树脂(如聚碳酸酯)。在发泡阶段还可加入核化剂。

其它组分

在不损害本发明的目的的限度内，在本发明的可发泡热塑性弹性体组合物中可选择加入各种已知的添加剂，如填料、热稳定剂、抗老化剂、耐候剂、抗静电剂、金属皂、润滑剂(如蜡)、颜料、染料、核化剂、阻燃剂和防粘连剂。

适用于橡胶的那些普通填料都适用。这些填料的例子包括碳酸钙、硅酸钙、粘土、高岭土、滑石、二氧化硅、硅藻土、云母粉末、石棉、硫酸钡、硫酸铝、硫酸钙、碳酸镁、硫酸钼、玻璃纤维、玻璃球、Shirasu 球、石墨和氧化铝。

填料的适用量，以部分交联热塑性弹性体组合物(A)和含长支链聚丙烯(B)的总量为 100 重量份为基准，一般不大于 40 重量份，较好为 1-30 重量份。

选择适用的热稳定剂、抗老化剂和耐候稳定剂例子包括苯酚类、亚硫酸盐类、烷基苯类、亚磷酸盐类和胺类。

烯烃热塑性弹性体发泡产品

5 本发明的烯烃热塑性弹性体发泡产品是通过加热本发明上述的可发泡烯烃热塑性弹性体组合物获得的发泡产品。

10 本发明的烯烃热塑性弹性体发泡产品的制备方法为，首先，在有机过氧化物存在下，动态热处理包括按一定比例混合的过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a)和过氧化物-分解型烯烃塑料(b)的混合物，获得部分交联热塑性弹性体组合物(A)。前面已详细描述就这种组合物的制备方法。

将上面获得的部分交联热塑性弹性体组合物(A)与含长支链聚丙烯(B)和发泡剂(C)按前面所述的比例混合，如果需要，还可加入发泡助剂、润湿剂等，制备可发泡烯烃热塑性弹性体组合物。

15 可分别加入含长重量聚丙烯(B)和发泡剂(C)。例如，首先在部分交联热塑性弹性体组合物(A)中加入含长支链聚丙烯(B)，随后加入发泡剂(C)，或以相反的顺序加入这些组分。

20 如果在制备热塑性弹性体组合物(A)期间加入含长支链聚丙烯(B)和/或发泡剂(C)，就不能获得可发泡烯烃热塑性弹性体组合物。如果在制备热塑性弹性体组合物(A)期间加入含长支链聚丙烯(B)和/或发泡剂(C)，尽管与含长支链聚丙烯(B)的种类有关，但含长支链聚丙烯在动态加热处理中会发生分解或胶凝化。因此，产生的组合物的熔体粘度会完全不同于要获得的发泡产品所需的熔体粘度，或发泡剂(C)可能分解引起脱气。

25 热塑性弹性体组合物(A)、含长支链聚丙烯(B)和发泡剂(C)如可以用滚桶brabender、V-布拉本德、螺条混合器、汉歇尔混合机或此类，例如将热塑性弹性体组合物(A)、含长支链聚丙烯(B)和发泡剂(C)捏合造粒的方法混合，然后，如果需要，用敞式混炼辊或密封式捏合机如班伯里混炼机、挤塑机、捏合机或连续混炼机捏合。

在上述任何步骤还可加入添加剂，如耐候稳定剂、热稳定剂、抗老化剂和着色剂。

30 然后，从上面获得的可发泡组合物制备发泡产品。可用各种制备已知的发泡产品的方法制备发泡产品，例如，挤出成型、压机成型、注塑和压延。

为由挤出成型获得发泡产品，例如，在挤塑机中将发泡组合物熔化，然后，从模头挤出使发泡组合物发泡；或将已在挤出机中发泡的组合物从模头挤出。挤出过程中树脂的温度最好为110-250℃。

35 为由压机成型获得发泡产品，例如将可发泡组合物注塑入压机的加热模型中，用或不用压力使其熔化，然后发泡。模型的温度最好为110-250℃。

为由注塑成型获得发泡产品，例如，在注塑成型机内加热可发泡组合物使其熔化，然后在注塑梢部将组合物注塑到模型使其发泡。注塑过程中树脂的温度最好为 110-250 °C。

在上述发泡成型获得的发泡产品中，过氧化物-交联型烯烃共聚物橡胶(a)部分交联。因此发泡产品具有优良的耐热性、拉伸性能、柔性、耐候性和如冲击回弹性的弹性、而且，发泡产品较硫化橡胶更适合于回收使用。

本发明的可发泡烯烃热塑性弹性体组合物能提供具有不小于 2 倍膨胀率，没有由于消泡引起的表面粗糙、手感柔软、优良的耐热性和耐候性的发泡产品。而且，用本发明的可发泡烯烃热塑性弹性体组合物，可通过简化步骤高产率制备具有上述良好效果的发泡产品。

由本发明的可发泡烯烃热塑性弹性体组合物制备烯烃热塑性弹性体发泡产品，发泡产品具有不小于 2 倍膨胀率，没有由于消泡引起的表面粗糙、手感柔软、优良的耐热性和耐候性。

本发明的烯烃热塑性弹性体发泡产品可用作汽车部件，如挡风条泡沫材料、车身面板、操向轮和防护侧板；鞋袜，如鞋底和凉鞋；电气元件，如电线包材、接头和插头；民用工程材料，如饮用水供应板和防噪音墙；修闲品，如高尔夫球棒的抓手、棒球棒抓手，游泳鳍和游泳护目镜；和各种物品，如垫圈、防水衣、花园的水管和带子。

20 实施例

下面的实施例将进一步描述本发明，但不构成对本发明的限制。

下面实施例中使用的聚丙烯列于表 1。

表 1

编 号	PP(B-1)	PP(B-2)	PP(B-3)	PP(B-4)	PP(B-5)
长支链丙烯均聚物	存在	存在	不存在	不存在	不存在
(MFR 克/10 分钟)	2.0	4.1	0.7	1.8	4.3
Mn(× 10 ⁶)	0.078	0.071	0.098	0.077	0.063
Mw(× 10 ⁶)	0.612	0.679	0.444	0.345	0.274
Mz(× 10 ⁶)	2.668	2.879	1.154	0.938	0.732
Mw/Mn	7.86	9.52	4.51	4.46	4.33
Mz/Mw	4.37	4.24	2.60	2.72	2.67
分子量分布	双峰	双峰	单峰	单峰	单峰
其他组分	*1	*2			

*1): PF-814 (参考号)，可从 Himont 公司获得。

25 *2): x-10005 (参考号)，可从 Himont 公司获得。

在下面实施例中，按下面所述的方式生产并评价发泡产品的基本性质。

试验方法

(1)挤出成型

5 在下面设备条件下，由挤出成型制备管形和片形发泡产品。

成型机：挤出机直径 40 毫米(可从 Toshiba Kikai K.K.获得)

成型机内最高温度：190 ℃

模头温度：150 ℃

模头：直模头

10 管形发泡产品：模头/中心 = 12.5 毫米/10.0 毫米

片形发泡产品：长/宽 = 2 毫米/15 毫米

导出速度：8 毫米/分钟

(2)基本性质

15 将由上面挤出成型方法(1)获得的管形和片形发泡产品切成样品，按下面方式测定样品的膨胀率。并按下面方式评价样品的外观和手感及泡的均匀性。

(a)膨胀率

用未发泡产品的密度除以发泡产品的表观密度，所得值为膨胀率。

(b)发泡产品的表观(表面纹理)

20 观察发泡产品的表观(由消泡导致的表面凸起和凹陷)，并按下面五个指标划分。

5 级：表面几乎是光滑的。

3 级：在表面上有零星的突出物和凹陷。

1 级：表面由于消泡而明显粗糙。

4 级：表面外观介于 5 和 3 级之间。

25 2 级：表面外观介于 3 和 1 级之间。

(c)手感

用手指触摸管形发泡产品。如果发泡产品有象硫化橡胶海绵样的柔软手感，列为 5 级。如果发泡产品有树脂样的硬手感，列为 1 级。如果发泡产品的手感介于 5 和 1 级之间，根据手感的柔软程度逐次下降而列为 4，3，2 级。

30 (d)泡的均匀性

肉眼观察发泡产品的剖面，根据泡的大小和形状的变化评价发泡产品。

如果发泡产品的泡的大小和形状极其均匀，列为 A 级。如果发泡产品的泡的大小和形状有明显不同，如由一些相连的泡形成的大泡或由于消泡形成的扁平泡，列为 D 级。如果发泡产品的泡的变化介于 A 级与 D 级之间，则列为 B 或 C 级。

35

实施例 1

将乙烯含量为 75 摩尔%、碘值为 12、门尼粘度[ML₁₊₄(100 °C)]为 110 的乙
烯/丙烯/5-亚乙基-2-降冰片烯共聚物橡胶(在此后指为“EPMD(a)”)75 重量份，
熔体流速(ASTM D 1238-65T, 230 °C, 2.16 公斤负荷)为 50 克/10 分钟、密度为
5 0.91 克/厘米³的聚丙烯(在此后指为“PP-10(b)”)25 重量份，不饱和度为 0.5 %、
门尼粘度[ML₁₊₄(100 °C)]为 40 的丁基橡胶(在此后指为“IIR(c)”)30 重量份和 50
重量份环烷基油(在此后指为“油(d)”，Nippon Sun Oil K.K.的商品名为 Sunsen
4240 的产品)，在氮气氛，180 °C 下用班伯里混炼机捏合 5 分钟。随后捏合物通
过片辊，用一个裁片机将产生的片切成粒。

10 接着，用一个滚筒混炼机将 180 重量份的粒和将 0.3 重量份 1,3-二(叔丁基
过氧异丙基)苯溶解在 0.5 重量份二乙烯苯(DVB)中获得的溶液混合，将此溶液
均匀涂布在颗粒上。

随后，用挤出机在氮气氛，210 °C 下将颗粒挤出，以进行动态热处理。因
此，获得凝胶含量为 35 % 的部分交联热塑性弹性体组合物(A-1)。

15 部分交联热塑性弹性体组合物(A-1)100 重量份，表 1 中的聚丙烯[PP-(B-
1)]5.0 重量份和 50 摩尔%柠檬酸与 50 摩尔%碳酸氢钠的混合物(C-1)3.0 重量
份，用一个滚筒混炼机混合。随后按上述方法(1)将混合物挤出成型，按前面的
方式评价产生的发泡产品。

结果列于表 2。图 2 表示含长支链聚丙烯的熔体流速与膨胀率之间的关系。

20

实施例 2

按实施例 1 的步骤进行，不同之处为用表 1 中的 5.0 重量份的 PP(B-2)代替
PP(B-1)。

结果列于表 2。图 2 表示含长支链聚丙烯的熔体流速与膨胀率之间的关系。

25

比较实施例 1

按实施例 1 的步骤进行，不同之处为用表 1 中的 5.0 重量份的 PP(B-3)代替
PP(B-1)。

30 结果列于表 2。图 2 表示了没有长支链的聚丙烯的熔体流速与膨胀率之间
的关系。

比较实施例 2

按实施例 1 的步骤进行，不同之处为用表 1 中的 5.0 重量份的 PP(B-4)代替
PP(B-1)。

35 结果列于表 2。图 2 表示了没有长支链的聚丙烯的熔体流速与膨胀率之间
的关系。

比较实施例 3

按实施例 1 的步骤进行，不同之处为用表 1 中的 5.0 重量份的 PP(B-5)代替 5 PP(B-1)。

结果列于表 2。图 2 表示了没有长支链的聚丙烯的熔体流速与膨胀率之间的关系。

表 2

	实施例 1	实施例 2	比较 实施例 1	比较 实施例 2	比较 实施例 3
热塑性弹性体组合物配方(重量份)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
EPDM(a)	75	75	75	75	75
PP-10(b)	25	25	25	25	25
IIR(c)	30	30	30	30	30
Oil(d)	50	50	50	50	50
聚丙烯					
PP(B-1)	5	--	--	--	--
PP(B-2)	--	5	--	--	--
PP(B-3)	--	--	5	--	--
PP(B-4)	--	--	--	5	--
PP(B-5)	--	--	--	--	5
发泡剂					
柠檬酸-碳酸氢钠 (C-1)	3	3	3	3	3
评价结果					
膨胀率	3.2	2.5	2.0	1.5	1.3
表面结构	4	4	3	3	3
手感	5	5	4	3	2
泡均匀性	A	A	B	B	B

注：聚丙烯和发泡剂的量以 100 重量份热塑性弹性体组合物为基准。

10

实施例 3

按实施例 1 的步骤进行，不同之处为将 PP(B-1)的量改变成 15 重量份。结果列于表 3。

实施例 4

5 按实施例 1 的步骤进行, 不同之处为将 PP(B-1)的量改变成 1.5 重量份。
结果列于表 3。

实施例 5

10 按实施例 1 的步骤进行, 不同之处为将 EPDM(a)、PP-10(b)和 IIR(c)的量分
别变成 85、15 和 0 重量份。获得的部分交联热塑性弹性体组合物(A-2), 其凝
胶含量为 49 %。
结果列于表 3。

实施例 6

15 按实施例 1 的步骤进行, 不同之处为用乙烯含量为 72 摩尔%、门尼粘度
[ML₁₊₄(100 °C)]为 80 的乙烯/丙烯共聚物橡胶(在此后指为“EPM(a)”)代替
EPDM(a)。获得部分交联热塑性弹性体组合物(A-3), 其凝胶含量为 36 %。
结果列于表 3。

实施例 7

20 按实施例 1 的步骤进行, 不同之处为用偶氮二酰胺(C-2)3.0 重量份代替发泡
剂(C-1)。
结果列于表 3。

比较实施例 4

25 按实施例 1 的步骤进行, 不同之处为不使用 PP(B-1)。
结果列于表 3。

比较实施例 5

30 按实施例 1 的步骤进行, 不同之处为将 PP(B-1)的量改变为 30 重量份。
结果列于表 3。

比较实施例 6

35 按实施例 1 的步骤进行, 不同之处为在动态热处理制备部分交联热塑性弹
性体组合物(A-1)前, 在混合物中加入 5 重量份 PP(B-1), 制备热塑性弹性体组
合物后不加入 PP(B-1)。获得部分交联热塑性弹性体组合物(A-4), 其凝胶含量
为 32 %。

结果列于表3。

表 3(I)

	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
热塑性弹性体组合物 配方(重量份)	(A-1)	(A-1)	(A-2)	(A-3)
EPDM(a)	75	75	85	--
EPM(a)	--	--	--	75
PP-10(b)	25	25	15	25
IIR(c)	30	30	--	30
Oil(d)	50	50	50	50
PP(B-1)	--	--	--	--
聚丙烯 PP(B-1)	1.5	1.5	5	5
发泡剂				
柠檬酸-碳酸氢钠(C-1)	3	3	3	3
偶氮二酰胺(C-2)	--	--	--	--
评价结果				
膨胀率	3.6	2.2	2.3	2.4
表面结构	4	4	4	4
手感	4	4	4	4
泡均匀性	B	A	A	A

注：聚丙烯和发泡剂的量以 100 重量份热塑性弹性体组合物为基准。

表 3(II)

	实施例 7	比较 实施例 4	比较 实施例 5	比较 实施例 6
热塑性弹性体组合物 配方(重量份)	(A-1)	(A-1)	(A-2)	(A-4)
EPDM(a)	75	75	75	75
EPM(a)	--	--	--	--
PP-10(b)	25	25	25	25
IIR(c)	30	30	30	30
Oil(d)	50	50	50	50
PP(B-1)	--	--	--	5
聚丙烯 PP(B-1)	5	--	30	--
发泡剂				
柠檬酸-碳酸氢钠(C-1)	--	3	3	3
偶氮二酰胺(C-2)	3	--	--	--
评价结果				
膨胀率	2.1	1.3	3.2	1.5
表面结构	3	1	3	2
手感	3	5	1	4
泡均匀性	A	C	D	C

注：聚丙烯和发泡剂的量以 100 重量份热塑性弹性体组合物为基准。

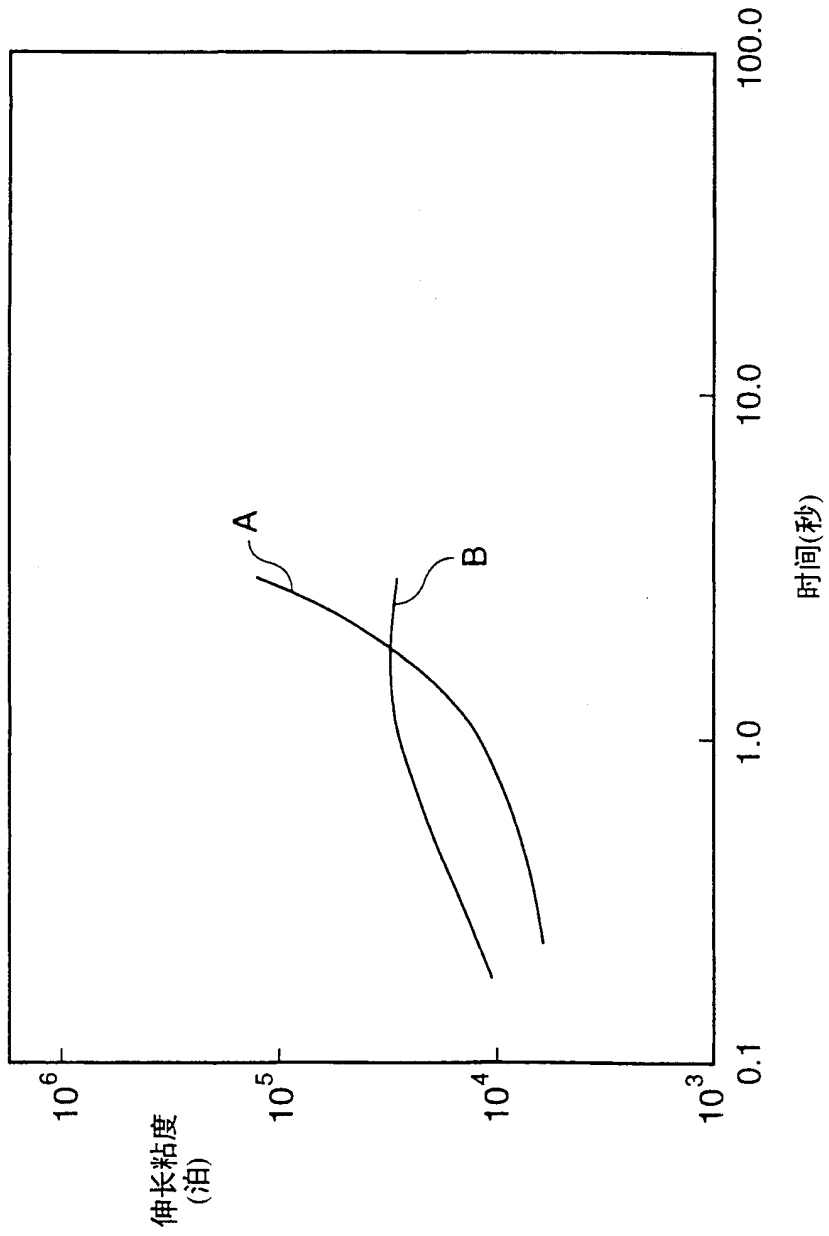


图 1

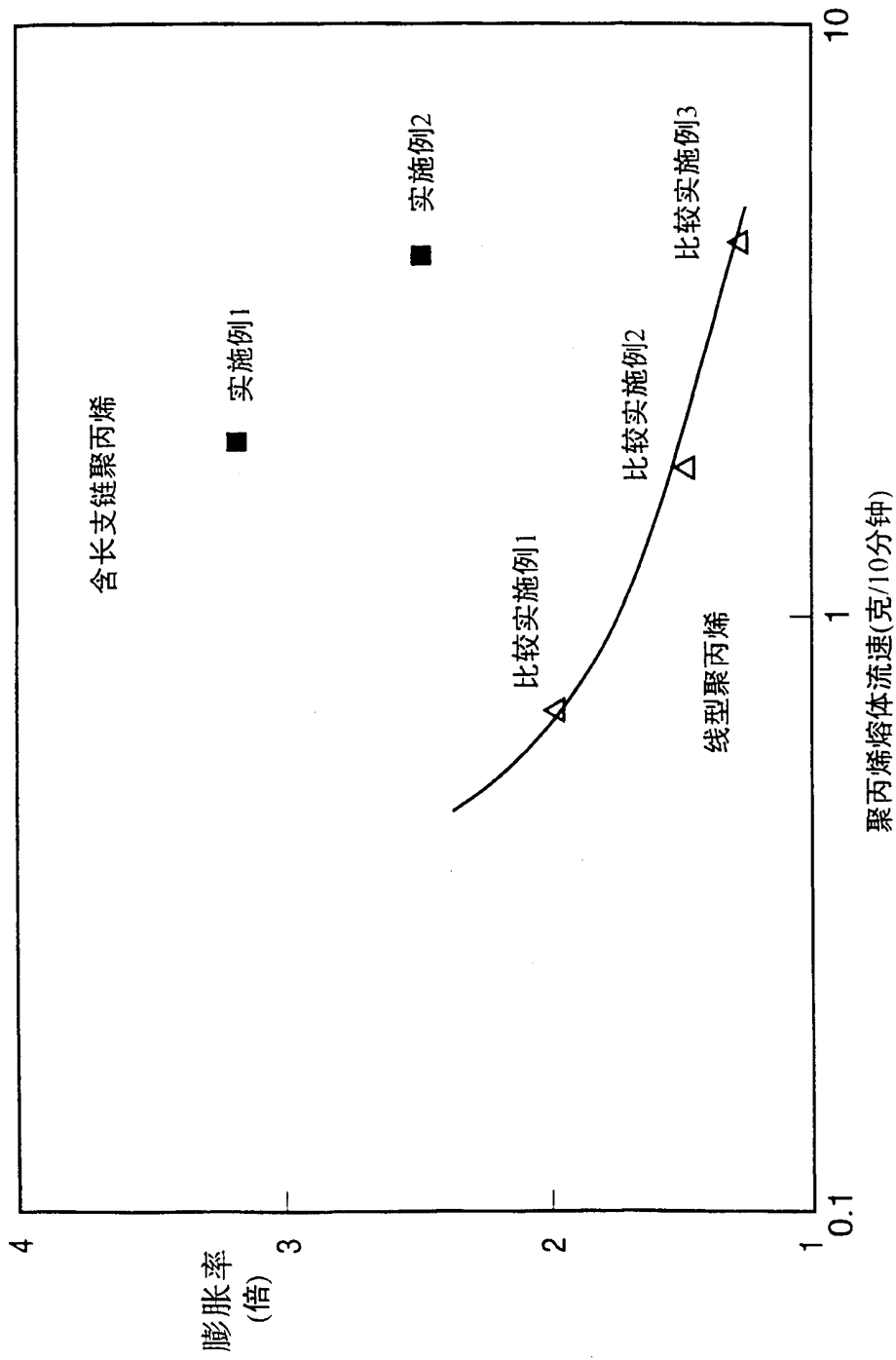


图 2