

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01814142.0

[51] Int. Cl.

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08J 9/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年3月22日

[11] 授权公告号 CN 1246377C

[22] 申请日 2001.8.7 [21] 申请号 01814142.0

[30] 优先权

[32] 2000.8.14 [33] JP [31] 245642/00

[32] 2001.3.15 [33] JP [31] 73897/01

[86] 国际申请 PCT/JP2001/006781 2001.8.7

[87] 国际公布 WO2002/014423 日 2002.2.21

[85] 进入国家阶段日期 2003.2.14

[71] 专利权人 株式会社可乐丽

地址 日本冈山县

[72] 发明人 北野一 和田功一 宇野将成

审查员 顾笑璐

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 樊卫民 杨青

权利要求书 2 页 说明书 32 页

[54] 发明名称

聚合物组合物

[57] 摘要

可通过可交联的聚合物组合物的动态交联获得的聚合物组合物。可交联的聚合物组合物含有：

(a) 嵌段共聚物，其含有两种或多种乙烯基芳香族化合物的聚合物嵌段和一个或多个(加氢的)共轭二烯的聚合物嵌段；(b) 得自乙烯和含有 4-12 个碳原子的 α -烯烃的共聚的烯烃共聚物，其密度为 0.88-0.92g/cm³；(c) 软化剂；和(d) 有机过氧化物，各自的量满足以下关系①至③： $0.66 \leq W_b/W_a \leq 4$ ① $0 \leq W_c/(W_a + W_b + W_c) \leq 0.25$ ② $0.001 \leq W_d/(W_a + W_b + W_c) \leq 0.01$ ③ 其中 W_a , W_b , W_c 和 W_d 分别为嵌段共聚物(a)，烯烃共聚物(b)，软化剂(c)和有机过氧化物(d)在动态交联前的聚合物组合物中的含量(质量比)。本发明的聚合物组合物基于热塑性弹性体，其具有多种改进的性质，包括成型性，耐磨性，防划痕性，耐水解性，柔软

性，橡胶弹性，抓着性，减震性，耐油性，轻量性和机械强度，且各性质良好地平衡。

1. 一种聚合物组合物，可通过将可交联的聚合物组合物进行动态交联而得到，该可交联的聚合物组合物含有：

5 (a) 嵌段共聚物，含有两种或多种乙烯基芳香族化合物的聚合物嵌段 A 和一个或多个共轭二烯的氢化或未氢化的聚合物嵌段 B；

(b) 密度为 $0.88-0.92\text{g/cm}^3$ 的烯烃共聚物，其通过乙烯和具有 4 至 12 个碳原子的 α -烯烃的共聚而得到；

(c) 软化剂；和

10 (d) 有机过氧化物；

各自的量满足以下关系式①至③：

$$0.66 \leq W_b/W_a \leq 4 \quad \text{①}$$

$$0 \leq W_c/(W_a+W_b+W_c) \leq 0.25 \quad \text{②}$$

$$0.001 \leq W_d/(W_a+W_b+W_c) \leq 0.01 \quad \text{③}$$

15 其中 W_a , W_b , W_c 和 W_d 分别为嵌段共聚物(a)，烯烃共聚物(b)，软化剂(c)和有机过氧化物(d)在动态交联前的聚合物组合物中的质量含量；

其中排除含有聚丙烯或主要由丙烯构成的共聚物的组合物。

20 2. 根据权利要求 1 所述的聚合物组合物，其具有海岛型相结构，其中嵌段共聚物 (a) 的粒子分散在由烯烃共聚物(b)构成的基质相中。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚合物组合物，其还含有橡胶补强剂 (e)，其量满足以下关系式④：

25
$$W_e/(W_a+W_b+W_c) \leq 0.3 \quad \text{④}$$

其中 W_a , W_b , W_c 和 W_e 分别为嵌段共聚物(a)，烯烃共聚物(b)，软化剂(c)和橡胶补强剂(e)在动态交联前的聚合物组合物中的质量含量。

30 4. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚合物组合物，其还含有发泡剂(f)。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚合物组合物，其还含有润滑剂(g)，其量满足关系式⑤：

$$Wg/(Wa+Wb+Wc)\leq 0.3 \quad \text{⑤}$$

5 其中 Wa, Wb, Wc 和 Wg 分别为嵌段共聚物(a)，烯烃共聚物(b)，软化剂(c)和润滑剂(g)在动态交联前的聚合物组合物中的质量含量。

6. 权利要求 1 或 2 所述的聚合物组合物在鞋袜底中的应用。

10 7. 一种鞋袜底，其含有根据权利要求 1-4 的任一项所述的聚合物组合物。

聚合物组合物

5 技术领域

本发明涉及由热塑性弹性体构成的聚合物组合物，及使用这样的聚合物组合物的鞋袜底。本发明的聚合物组合物具有多种改进的性质，包括成型性，耐磨性，防划痕性，耐水解性，柔软性，橡胶弹性，抓着性（grip），减震性，耐油性，轻量性和机械强度，并因此可有效地用于各种用途。其中，特别是改进的耐磨性，防划痕性，耐水解性，抓着性，减震性和耐油性使本发明的组合物特别适用于鞋底和其他鞋袜底。

背景技术

15 已知热塑性弹性体在室温下表现出橡胶弹性，并且通过加热可容易地被塑化、熔融和成型加工。另外，热塑性弹性体可以重复利用。由于这些原因，近来热塑性弹性体被广泛用于各种领域，包括汽车部件，家用电器，玩具，运动器械，及日用品。

20 在热塑性弹性体中，尤其是苯乙烯热塑性弹性体，如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯（SBS）嵌段共聚物，苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯（SIS）嵌段共聚物及它们的加氢产物被特别广泛地应用，这是因为这些弹性体价格较低且柔软性优良。同样得到广泛应用的是热塑性聚氨酯弹性体（TPU），其具有高的耐磨性且机械强度优良。

25

迄今已提出许多改良苯乙烯热塑性弹性体物理性能的建议。例如，已知有一种改良的热塑性弹性体组合物，其含有苯乙烯热塑性弹性体，乙烯- α -烯烃共聚物和烃油（如，日本专利公开平 8-231817，平 9-316287，平 10-53688 和平 11-21415 号公报）。尽管在这些公报中

30 所述的热塑性弹性体组合物具有高的成型性且由这些组合物制造的成

型品显示出高的柔软性，橡胶弹性，机械强度，以及在某些场合下，高的透明性，但没有一个能表现出足够的防划痕性和/或耐磨性。有些组合物甚至缺乏所需的耐油性。出于这些原因，热塑性弹性体组合物不一定适合那些需要高防划痕性，耐磨性和耐油性的应用，特别是在鞋袜底中的应用。这样的缺点需要解决。

已知另一类热塑性弹性体组合物，其主要用于中空模塑且由苯乙烯热塑性弹性体，两种不同类型的乙烯- α -烯烃共聚物和聚丙烯树脂组合物组成（如，日本专利公开平 10-279738 号公报）。但是该热塑性弹性体组合物缺乏足够的柔性和橡胶弹性，因而不一定适用于弹性体的特殊性质（弹性）特别重要的应用中。

还有一种已知的聚合物组合物，其制备过程是向特定的热塑性弹性体中加入有机过氧化物，而后熔融混炼该混合物。该热塑性弹性体组合物含有苯乙烯热塑性弹性体，橡胶软化剂，通过单中心催化剂聚合的聚乙烯或乙烯共聚物，和丙烯聚合物（日本专利公开 平 10-251480 和 2000-17141 号公报）。但是，上述公报中所述的聚合物组合物缺乏足够的柔软性或橡胶弹性并因此不一定适用于弹性体的特殊性质（弹性）特别重要的应用中。该聚合物组合物还需要进行改良，因为由该聚合物组合物所得的成型品的表面有粘滑感且该聚合物组合物缺乏足够的机械强度。

对于由热塑性弹性体制成的鞋底，迄今已提出许多建议以得到适合于鞋底的物理性质。例如，开发出一种用于鞋底的热塑性树脂组合物，目的在于提高其耐候性，耐热性和耐油性。该热塑性树脂组合物的制备过程是：首先通过在特定的苯乙烯热塑性弹性体中加入橡胶软化剂，特定的聚丙烯聚合物和，如果需要，聚乙烯得到一组合物，然后用有机过氧化物将该组合物交联（日本专利公开 平 2000-139503 号公报）。另一种用于鞋底或其他应用的热塑性弹性体组合物含有环氧化的二烯嵌段共聚物和聚氨酯弹性体（日本专利公开 平 2000-186197

号公报)。还已知一种由异丁烯聚合物嵌段和乙烯基芳香族化合物的聚合物嵌段构成的嵌段共聚物制得的鞋底(日本专利公开 平 2000-290331 号公报)。

5 但是, 已知上述用于鞋底的已知组合物中没有一种或由这样的组合物制成的鞋底没有一种可同时拥有所有鞋袜底, 如鞋底所需的必须性能, 特别是如高耐磨性, 耐水解性, 抓着性, 减震性, 耐油性, 机械强度, 柔软性和轻量性这样的性能。因此, 这些组合物远远不能满足用于鞋底的要求。

10

由此, 本发明的一个目的是提供一种热塑性弹性体组合物, 其同时具有良好的成型性、耐磨性、防划痕性、耐水解性、柔软性、橡胶弹性、抓着性、减震性、耐油性和轻量性, 因此可有效用于各种用途。

15

本发明的另一个目的是提供一种用于鞋袜底的热塑性弹性体组合物, 其同时具有鞋袜底所需的必要特性, 即高耐磨性、防划痕性、耐水解性、抓着性、减震性、耐油性、机械强度、柔软性和轻量性; 并提供鞋袜底。

20

发明的公开

25 本发明人为达到上述目的进行了反复研究, 结果发现, 一种具有特定的海岛型相结构(形态)的聚合物组合物, 其中苯乙烯热塑性弹性体的微粒子分散于整个连续相(基质)中, 可通过下面的方法得到: 使用具有特定密度的烯烃共聚物作为在所述本发明人申请的日本专利公开平 9-316287 和平 10-53688 号公报中所述的热塑性聚合物组合物中的烯烃共聚物; 选择处于特定范围内的苯乙烯热塑性弹性体与烯烃共聚物的比例; 并通过向聚合物组合物中加入预定量的有机过氧化物进行动态交联, 从而使烯烃共聚物形成连续相。

30

通过对具有这种特定相结构的聚合物组合物, 及由这样的聚合物

5 组合物制成的成型品的物理性能进行深入细致的研究，本发明人进一步发现，该聚合物组合物，及由这样的聚合物组合物制成的成型品显示出改进的诸性质，包括成型性，耐磨性，防划痕性，耐水解性，柔软性，橡胶弹性，抓着性，减震性，耐油性和轻量性，且这些性质良好地平衡，因此其可有效地用于不同的应用，包括鞋袜底。这样，本发明得以完成。

因此，本发明提供了：

10 (1) 一种聚合物组合物，可通过将可交联的聚合物组合物进行动态交联而得到，该可交联的聚合物组合物含有：

(a) 嵌段共聚物，含有两种或多种乙烯基芳香族化合物的聚合物嵌段 A 和一个或多个共轭二烯的氢化或未氢化的聚合物嵌段 B；

(b) 密度为 0.88 至 0.92g/cm² 的烯烃共聚物，其通过乙烯和具有 4 至 12 个碳原子的 α -烯烃的共聚而得到；

15 (c) 软化剂；和

(d) 有机过氧化物，

各自的量满足以下关系式①至③：

$$0.66 \leq W_b/W_a \leq 4 \quad \text{①}$$

$$0 \leq W_c/(W_a+W_b+W_c) \leq 0.25 \quad \text{②}$$

20 $0.001 \leq W_d/(W_a+W_b+W_c) \leq 0.01 \quad \text{③}$

其中 W_a , W_b , W_c 和 W_d 分别为嵌段共聚物(a)，烯烃共聚物(b)，软化剂(c)和有机过氧化物(d)在动态交联前的聚合物组合物中的含量（质量比）。

25 另外，本发明的具体实施方案为：

(2) 如上 (1) 所述的聚合物组合物，其具有海岛型相结构，其中嵌段共聚物 (a) 的粒子分散在由烯烃共聚物(b)构成的基质相中；

(3) 如上 (1) 或 (2) 所述的聚合物组合物，还含有橡胶补强剂 (e)，其量满足以下关系式 ④：

30 $W_e/(W_a+W_b+W_c) \leq 0.3 \quad \text{④}$

其中 W_a , W_b , W_c 和 W_e 分别为嵌段共聚物(a), 烯烃共聚物(b), 软化剂(c)和橡胶补强剂(e)在动态交联前的聚合物组合物中的含量 (质量比);

5 (4) 如上述 (1) 至 (3) 任一项所述的聚合物组合物, 还含有发泡剂 (f)。

(5) 如上述 (1) 至 (4) 任一项所述的聚合物组合物, 还含有润滑剂 (g), 其量满足关系式⑤:

$$W_g/(W_a+W_b+W_c) \leq 0.3 \quad \text{⑤}$$

10 其中 W_a , W_b , W_c 和 W_g 分别为嵌段共聚物(a), 烯烃共聚物(b), 软化剂(c)和润滑剂(g)在动态交联前的聚合物组合物中的含量 (质量比); 及

(6) 如上述 (1) 至 (4) 任一项所述的聚合物组合物, 其用于鞋袜底。

15 根据本发明:

(7) 还提供一种鞋袜底, 其含有如上述 (1) 至 (4) 及 (6) 任一项的聚合物组合物。

实施本发明的最佳方式

20 在本发明的聚合物组合物中使用的嵌段共聚物 (a) 中, 构成聚合物嵌段 A 的乙烯基芳香族化合物的实例包括苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 邻甲基苯乙烯, 间甲基苯乙烯, 对甲基苯乙烯, 对叔丁基苯乙烯, 2,4-二甲基苯乙烯, 2,4,6-三甲基苯乙烯, 乙烯基萘和乙烯基蒽。聚合物嵌段 A 可含有一种或多种这样的乙烯基芳香族化合物。其中, 聚合物
25 嵌段 A 优选由苯乙烯, 对甲基苯乙烯和/或 α -甲基苯乙烯形成。

如果需要, 聚合物嵌段 A 还可含有少量 (优选, 聚合物嵌段 A 的 10 质量%或更少) 的一种或两种或多种结构单元, 其衍生自乙烯基芳香族化合物以外的不饱和单体 (如, 1-丁烯, 戊烯, 己烯, 丁二烯,
30 异戊二烯, 甲基乙烯基醚, 甲基丙烯酸甲酯, 和乙酸乙烯酯), 前提

是该结构单元不妨碍本发明的目的及其预期的效果。

5 嵌段共聚物(a)中构成聚合物嵌段 B 的共轭二烯的实例包括丁二烯，异戊二烯，2,3-二甲基-1,3-丁二烯，1,3-戊二烯和 1,3-己二烯。聚合物嵌段 B 可含有一种或两种或多种这样的共轭二烯。其中，聚合物嵌段 B 优选由丁二烯和异戊二烯中的一者或二者形成。

10 聚合物嵌段 B 中的共轭二烯可具有任何微结构。例如，丁二烯分子可进行 1,2-加成和/或 1,4-加成而形成聚合物嵌段 B。对于异戊二烯，该分子可进行 1,2-加成，3,4-加成和/或 1,4-加成而形成聚合物嵌段 B。共轭二烯可为上述任何微结构。若聚合物嵌段 B 由丁二烯单独形成，优选聚合物嵌段 B 的 20-70 摩尔%由 1,2-加成形成，而聚合物嵌段 B 的 30-80 摩尔%由 1,4-加成形成。若聚合物嵌段 B 由异戊二烯单独或同时由异戊二烯与丁二烯二者形成，优选 3,4-加成与 1,2-加成合计占
15 聚合物嵌段 B 的 5-70 摩尔%。

若聚合物嵌段 B 由两种或更多种不同的共轭二烯形成（如丁二烯和异戊二烯），分子互相键合，从而使不同类型的二烯分子的排列方式为完全交替方式、随机方式、逐渐减少的方式、分子形成部分嵌段的方式、或上述两种或多种方式的任何组合。
20

尽管聚合物嵌段 B 中来自共轭二烯的碳碳双键既可以部分或全部被氢化，也可以没有氢化，但考虑到耐热性与耐候性，优选来自共轭二烯的碳碳双键的 70 摩尔%或更多，更优选 90 摩尔%或更多被氢化。
25

氢化度可通过在加氢前后通过碘值、IR 光谱或 NMR 测定聚合物嵌段 B 中来自共轭二烯的碳碳双键的含量，并对比结果而求得。

30 如果需要，聚合物嵌段 B 还可含有少量（优选，聚合物嵌段 B

的 10 质量%或更少)的一种或两种或多种衍生自共轭二烯以外的不饱
和单体的结构单元(如, 1-丁烯, 1-戊烯, 1-己烯, 甲基乙烯基醚,
苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯), 前提是该结构单元不妨碍本发明的目的
及其预期的效果。

5

聚合物嵌段 A 和聚合物嵌段 B 可在嵌段共聚物(a)中以任何键合
方式互相键合, 使所得嵌段共聚物(a)为直链, 侧链, 或放射状, 或上
述两种或多种形状的组合, 条件是嵌段共聚物(a)含有互相键合的两种
或多种聚合物嵌段 A 和一个或多个聚合物嵌段 B。对于可能的键合方
10 式, 聚合物嵌段 A 和聚合物嵌段 B 优选彼此键合形成直链。例如, 假
设 'A' 为单一聚合物嵌段 A, 'B' 为单一聚合物嵌段 B, 嵌段共聚
物可为以下形式: A-B-A 结构的三嵌段共聚物, A-B-A-B 结构的四嵌
段共聚物, 或 A-B-A-B-A 结构的五嵌段共聚物。其中, 考虑到嵌段共
聚物生产的简易性与嵌段共聚物的柔软性, 三嵌段共聚物(A-B-A)
15 是优选的。应予以注意的是可使用两种或多种不同类型的嵌段共聚物,
各自具有不同的加氢度, 一同形成嵌段共聚物(a)。

考虑到聚合物组合物及其所形成的成型品的橡胶弹性, 柔软性,
抓着性和减震性, 嵌段共聚物(a)中衍生自乙烯基芳香族化合物的结构
20 单元的量优选为 5-45 质量%。嵌段共聚物(a)中衍生自乙烯基芳香族
化合物的结构单元的量可由 ¹H-NMR 光谱测定。

从聚合物组合物的成型性, 及聚合物组合物及其形成的成型品的
橡胶弹性和机械强度的角度, 优选嵌段共聚物(a)的数均分子量范围为
25 50,000-300,000。从使得到的成型品表面光滑、具有光泽的角度, 更优
选嵌段共聚物数的均分子量范围为 50,000-200,000。

此处所用的术语“数均分子量”表示通过凝胶渗透色谱(GPC)
测定的相对于聚苯乙烯标准的分子量。

30

如果需要，嵌段共聚物(a)可在其分子链中和/或未端含有一个或两种或多种官能团，包括羧基，羟基，酸酐基，氨基和环氧基，前提是本发明的优势未受影响。有官能团的嵌段共聚物(a)与无官能团的嵌段共聚物(a)的混合物可用作嵌段共聚物(a)。

5

嵌段共聚物(a)可由任意已知方法制备。例如，其可通过离子聚合制备，如阴离子聚合及阳离子聚合，或自由基聚合。若使用阴离子聚合，可使用例如烷基锂化合物作为聚合引发剂，乙烯基芳香族化合物和共轭二烯可在对聚合反应具惰性的有机溶剂，如正己烷己烷和环己烷己烷中顺序聚合，制备嵌段共聚物。如果需要（优选），使用已知技术，在惰性有机溶剂中在加氢催化剂存在下，对所得嵌段共聚物进行加氢处理。

用于本发明的聚合物组合物中的烯烃共聚物(b)是密度为 0.88-0.92g/cm³ 的烯烃共聚物，通过乙烯和具有 4 至 12 个碳原子的 α -烯烃的共聚而得到。

用于形成烯烃共聚物(b)的具有 4 至 12 个碳原子的 α -烯烃实例包括 1-丁烯，2-甲基-1-丁烯，3-甲基-1-丁烯，1-戊烯，4-甲基-1-戊烯，1-己烯，1-辛烯，1-癸烯和 1-十二烯。这些 α -烯烃可单独使用或两种或多种结合使用以提供烯烃共聚物(b)的结构单元。

在本发明中，需要使烯烃共聚物(b)的密度范围为 0.88-0.92g/cm³，以使聚合物组合物及其形成的成型品的防划痕性，耐磨性，柔软性，橡胶弹性，减震性及耐油性保持在适合的范围内。密度小于 0.88g/cm³ 的烯烃共聚物(b)无法为聚合物组合物及其形成的成型品提供足够的防划痕性，耐磨性，机械强度和耐油性，而烯烃共聚物(b) 的密度大于 0.92g/cm³ 导致聚合物组合物及其形成的成型品的柔软性，橡胶弹性和减震性降低。

30

5 烯烃共聚物(b)可为任何已知材料。例如, 密度为 $0.88-0.92\text{g/cm}^3$ 者选自以下产品: DU PONT DOW ELASTOMERS L.L.C.生产的 ENGAGE 系列(商品名), EXXON CHEMICAL Co., Ltd.生产的 EXACT 系列(商品名), 及 SUMITOMO CHEMICAL INDUSTRY Co., Ltd 生产的 ESPREN SPO 的 N 系列(商品名)。

如果需要, 本发明的聚合物组合物可含有软化剂(c)以提高成型性并得到适合的柔软性(硬度)和橡胶弹性, 前提是软化剂的添加不影响聚合物组合物的防划痕性和耐磨性。

10

软化剂(c)可为任何已知的软化剂, 例如烃石蜡基, 环烷基和芳香族基油和液体石蜡等烃油; 花生油和松脂油等植物油; 磷酸盐; 低分子量聚合物如氯化石蜡, 低分子量聚乙二醇, 低分子量聚乙烯, 液态聚丁烯, 液态聚异戊二烯及其氢化物, 和液态聚丁二烯及其氢化物。
15 这些软化剂可单独使用或两种或多种结合使用。在这些软化剂中, 石蜡基烃油适合用作本发明的软化剂(c)。

本发明的聚合物组合物得自可交联的聚合物组合物(其在以下可称作“交联前的聚合物组合物”)的动态聚合, 所述的可交联的聚合物组合物含有有机过氧化物(d), 连同嵌段共聚物(a)及烯烃共聚物(b),
20 或连同嵌段共聚物(a), 烯烃共聚物(b)及软化剂(c)。

用于本发明的有机过氧化物(d)可为可在动态条件下交联嵌段共聚物(a)和/或烯烃共聚物(b)的任何有机过氧化物。有机过氧化物(d)的例子包括 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷, 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3, 2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧基)己烷, 过氧化苯甲酸叔丁酯, 过氧化二异丙苯, 过氧化氢二异丙苯
(diisopropylbenzohydroperoxide), 1,3-二(叔丁基过氧化异丙基)苯和过氧化苯甲酰。这些有机过氧化物可单独使用或两种或多种结合
30 使用。

此处所用术语“动态交联”指这样的过程，其中软化的或融熔的含有有机过氧化物的可交联聚合物组合物通过施加剪切力（例如，通过捏和，混合，搅拌，或分散）被迫进行交联。

5

虽然动态交联的温度可根据聚合物组合物的成分，即，嵌段共聚物(a)，烯烃共聚物(b)和有机过氧化物(d)的类型及数量进行调节，但该过程优选在 150-280℃，更优选在 180-240℃ 的温度下进行。

10

而且，本发明的聚合物组合物须满足以下条件：烯烃共聚物(b)的量与嵌段共聚物(a)的量的比（质量比）必须满足以下关系式①；软化剂(c)的量与嵌段共聚物(a)，烯烃共聚物(b)和软化剂(c)的总量的比（质量比）必须满足以下关系式②；以及有机过氧化物(d)的量必须满足以下关系式③。所述关系式为：

15

$$0.66 \leq W_b/W_a \leq 4 \quad \text{①}$$

$$0 \leq W_c/(W_a+W_b+W_c) \leq 0.25 \quad \text{②}$$

$$0.001 \leq W_d/(W_a+W_b+W_c) \leq 0.01 \quad \text{③}$$

20

其中 W_a , W_b , W_c 和 W_d 分别为嵌段共聚物(a)，烯烃共聚物(b)，软化剂(c)和有机过氧化物(d)各自在交联前的聚合物组合物中的含量（质量比）。

25

如果 W_b/W_a 的值，即交联前的聚合物组合物中烯烃共聚物(b)的量与嵌段共聚物(a)的量的比低于 0.66，则聚合物组合物及其所形成的成型品的防划痕性，耐磨性，耐油性和机械强度不够。另一方面，如果 W_b/W_a 的值高于 4.0，则聚合物组合物及其所形成的成型品的橡胶弹性，柔软性，抓着性和减震性降低。

30

而且，如果 $W_c/(W_a+W_b+W_c)$ 的值，即软化剂(c)的量与嵌段共聚物(a)，烯烃共聚物(b)和软化剂(c)的总量的比（质量比）超过 0.25，则聚合物组合物及其所形成的成型品的防划痕性，耐磨性和机械强度

降低。因此，优选 $W_c/(W_a+W_b+W_c)$ 的值为 0.2 或更低。

5 如果 $W_d/(W_a+W_b+W_c)$ 的值，即有机过氧化物(d) 的量与嵌段共聚物(a)，烯烃共聚物(b)和软化剂(c)的总量的比（质量比）小于 0.001，则聚合物组合物及其所形成的成型品的防划痕性，耐磨性和耐油性不够。另一方面，如果 $W_d/(W_a+W_b+W_c)$ 的值超过 0.01，则聚合物组合物及其所形成的成型品的橡胶弹性，柔软性，抓着性，减震性，机械强度和成型性降低。

10 如果需要，可在动态交联过程中将交联助剂与有机过氧化物(d)一同使用。交联助剂的例子包括丙烯酸系单体如二甲基丙烯酸乙二醇酯，三烯丙基异氰脲酸酯，二乙烯基苯和液态聚丁二烯。这些交联助剂可单独使用或两种或多种结合使用。

15 虽然交联助剂用量可为任意量，但对于每 1 摩尔有机过氧化物(d)，优选其用量为 0.1 至 5 摩尔，更优选为 0.5 至 3 摩尔。

20 本发明的通过有机过氧化物(d)进行动态交联而得的聚合物组合物具有海岛型相结构，其中嵌段共聚物(a)基本上是以微粒子的形式分散在整个基质相（连续相）中，后者基本上由烯烃共聚物(b)形成。具有基本上由烯烃共聚物(b)形成的基质相的这样的相结构，使得本发明的聚合物组合物有效地表现出高防划痕性和耐磨性。另外，由嵌段共聚物(a)形成的分散的微粒相具有高柔软性，橡胶弹性，抓着性和减震性，且与单独的烯烃共聚物(b)相比，聚合物组合物的同样的性质显著
25 改进。

30 本发明的聚合物组合物的海岛型相结构可通过使用如，扫描电子显微镜观察到。例如，聚合物组合物通过注塑成型为 2mm 厚的片。该片浸入液氮中进行冷却然后迅速将其破碎为碎片。室温下，试片碎片浸入环己烷中 5 分钟以腐蚀破碎试片时所暴露出来的试片表面，从

而使嵌段共聚物(a)溶解并从表面除去而不造成任何物理损伤。干燥后，对试片碎片进行离子溅射。用扫描电子显微镜观察表面，显示存在分散的空穴（孔洞），其不与相邻的空穴相连。这表明基本上由嵌段共聚物(a)形成的粒子岛状分散于整个基本上由烯烃共聚物(b)形成的基质相（连续相）中，形成聚合物组合物的海岛型相结构。

虽然基本由嵌段共聚物(a)形成并分散于本发明的聚合物组合物中的粒子可具有任何粒径，但优选粒子的粒径使上述系列步骤，即注塑成 2mm 厚的片，在液氮中冷却继之以破碎，用环己烷腐蚀，离子溅射，和用扫描电子显微镜观察，所形成的 1000 个空穴的平均主轴长度（Ls）为 10 μ m 或更低，更优选 5 μ m 或更低。平均主轴长（Ls）可由下式得到： $Ls = (\sum n \cdot L) / \sum n$ （其中 L 代表各孔主轴长度（ μ m），n 代表孔的数目）。

如果需要，本发明的聚合物组合物还可含有橡胶补强剂(e)。添加橡胶添加剂(e)时，聚合物组合物形成的成型品的表面的机械强度，防划痕性和耐磨性提高。

橡胶补强剂(e)可为任何已知种类，实例包括炭黑如 HAF，HAF-HS，SAF 和 ISAF；碳纤维；和有机纤维物质如聚乙烯醇（poval）基原纤纤维，尼龙纤维和聚酯纤维。这些橡胶补强剂可单独使用或两种或多种结合使用。其中，优选炭黑，碳纤维和/或有机纤维材料，因为由这些材料可容易地制得柔软、轻量的成型品。

优选，在加入本发明的聚合物组合物中时，橡胶补强剂(e)的量满足以下关系式 ④：

$$W_e / (W_a + W_b + W_c) \leq 0.3 \quad \text{④}$$

其中 W_a 、 W_b 和 W_c 的定义同上， W_e 代表橡胶补强剂(e)在交联前的聚合物组合物中的含量（质量比）。

如果 $W_e/(W_a+W_b+W_c)$ 的值，即，橡胶补强剂(e)的量与嵌段共聚物(a)，烯烃共聚物(b)，软化剂(c)的总量之比（质量比）大于 0.3，则聚合物组合物及其所形成的成型品的柔软性，橡胶弹性，减震性和成型性降低。特别优选 $W_e/(W_a+W_b+W_c)$ 的值为 0.25 或更低。

5

本发明的聚合物组合物还可含有发泡剂(f)以生产轻量，廉价的产品。发泡剂(f)可为任何已知的无机和/或有机发泡剂。其实例包括碳酸盐如碳酸氢钠和碳酸氢铵；有机酸如柠檬酸和草酸；偶氮化合物如偶氮二碳酸胺，偶氮二甲酸钡和偶氮二异丁腈；亚硝基化合物如二亚硝基五亚甲基四胺和二亚硝基对苯二甲酰胺；磺酰肼如甲苯磺酰肼。这些发泡剂可单独使用也可两种或多种结合使用。其中，优选偶氮二碳酸胺和/或磺酰肼。

10

已知的发泡助剂如脲和脲的衍生物也可以与发泡剂(f)一同使用。

15

如果发泡剂(f)具有这样的性质，即分解温度低于动态交联或捏合以得到组合物时对组合物的加热温度，则发泡剂应在动态交联和/或捏合后加入。在这点上，该试剂的加入应在交联的聚合物组合物送至成型装置之前或其可直接加入成型装置中。相反，如果发泡剂(f)的分解温度高于动态交联或捏合过程中对组合物的加热温度，则其可在动态交联或捏合过程之前，之中，或之后加入。发泡剂(f)的加入可以母炼胶方式加入。

20

发泡剂(f)的加入量可根据聚合物组合物的用途进行调整。当本发明的聚合物组合物拟用于鞋袜底如鞋底时，优选发泡剂(f)的加入量为嵌段共聚物(a)，烯烃共聚物(b)和软化剂(c)的总质量的 0.1-10 质量%。换言之，从鞋袜底的物理性质和外观的角度，优选发泡剂的量（质量， W_f ）应使 $W_f/(W_a+W_b+W_c)$ 在 0.001-0.1 范围内。

25

如果需要，本发明的聚合物组合物还可含有润滑剂(g)。润滑剂(g)

30

的加入降低了聚合物组合物所形成的成型品表面的磨擦阻力，进而提高了其防划痕性和耐磨性。

5 若本发明的聚合物组合物拟用于例如鞋袜底，其中需要稳固的夹持力，则优选应避免使用润滑剂(g)，因为磨擦力的降低会引起夹持力的降低，使鞋袜底变滑。鞋底夹持力的降低会使其穿着者滑倒。

10 润滑剂(g)可为任何已知润滑剂。其实例包括硅酮化合物如硅酮油和硅酮聚合物微粉（硅酮/丙烯酸聚合物构成的嵌段共聚物粉末）；氟化化合物如氟化烃油和聚四氟乙烯，聚环氧烷如聚环氧乙烷和聚环氧丙烷；酯油；和超高分子量聚乙烯微粉。这些润滑剂可单独使用也可两种或多种结合使用。

15 优选，在加入本发明的聚合物组合物中时，润滑剂(g)的加入量满足下列关系式 ⑤：

$$Wg/(Wa+Wb+Wc)\leq 0.3 \quad \text{⑤}$$

其中 W_a , W_b , W_c 的定义同上文， W_g 为润滑剂(g)在交联前的聚合物组合物中的含量（质量比）。

20 如果 $Wg/(Wa+Wb+Wc)$ 的值，即润滑剂(g)的量与嵌段共聚物(a)，烯烃共聚物(b)和软化剂(c)的总量之比（质量比）大于 0.3，则聚合物组合物及其所形成的成型品的机械强度降低。因此特别优选 $Wg/(Wa+Wb+Wc)$ 的值为 0.1 或更低。

25 如果需要，本发明的聚合物组合物可含有嵌段共聚物(a)或烯烃共聚物(b)以外的其他热塑性聚合物，以及橡胶补强剂(e)以外的其他填充剂，前提是本发明的优势不受影响。

30 另外的热塑性聚合物的实例包括聚苯乙烯，聚（ α -甲基苯乙烯）和苯乙烯-丙烯腈共聚物；不同于嵌段共聚物(a)的苯乙烯嵌段共聚物

(如苯乙烯双嵌段共聚物)，和聚苯醚树脂。这些热塑性聚合物可单独使用或两种或多种结合使用。

5 橡胶补强剂(e)以外的其他填充剂的实例包括无机填充剂如碳酸钙，云母，氧化硅和硅藻土；及有机填充剂如橡胶粉和木粉。这些填充剂可单独使用或两种或多种结合使用。

如果需要，本发明的聚合物组合物还可含有热稳定剂，抗氧化剂，光稳定剂，阻燃剂，抗静电剂，颜料和其他添加剂。

10

本发明的动态交联的聚合物组合物可通过制备热塑性聚合物组合物的传统技术制备。如用过氧化物(d)交联组合物时可使用单螺杆挤出机，双螺杆挤出机，班伯里(Banbury)搅拌器，brabender，开口辊，或捏合机将组合物捏合。通过这一方式得到本发明的动态交联的聚合物组合物。聚合物组合物的捏合优选在 150-280°C，更优选在 180-240°C 的温度下进行。

15

捏合过程可通过以下任何一种方法进行：

[1] 将聚合物组合物的所有成分捏合，包括有机过氧化物(d)，
20 以使动态交联与组合物的捏合同时进行；

[2] 先将除有机过氧化物(d)之外的所有成分捏合，然后加入有机过氧化物(d)。再捏合混合物以进行动态交联；

[3] 捏合嵌段共聚物(a)，烯烃共聚物(b) 和有机过氧化物(d)这三个成分，并同时进行动态交联。继而加入其他成分（如软化剂(c)，
25 橡胶补强剂(e)，发泡剂(f)，和润滑剂(g)）并进一步捏合混合物；
和

[4] 先将除烯烃共聚物(b)和有机过氧化物(d)之外的所有成分捏合，然后加入烯烃共聚物(b)和有机过氧化物(d)。进一步捏合该混合物。

30 在 [1] 至 [4] 的各方法中，优选被捏合的组合物成分在送至捏

合器前使用如 Henschel 混合器和滚筒的混合器彼此干混，而不是直接将各成分独自送至捏合器。

5 本发明的聚合物组合物可使用已知技术如挤塑，注塑，吹塑，压塑和压延成型为不同形状，如片，膜，管，吹塑产品，成型品和其他成型制品。本发明的聚合物组合物可通过使用双色模塑技术用于与其他材料（例如，聚合物材料如聚乙烯，聚丙烯，聚酰胺和 ABS 树脂，金属，木材，和布料）一同形成复合材料。

10 本发明的聚合物组合物具有各种改进的性质，如成型性，耐磨性，防划痕性，耐水解性，柔软性，橡胶弹性，抓着性，减震性，耐油性，轻量性和机械强度，并因此有效地用于各种应用。具体的例子包括各种鞋袜（如鞋，凉鞋，拖鞋和日式凉鞋）的底部和主体，日用品的包装材料，工业材料的包装材料，膜，片，垫，软管，管，电线包层，
15 盖，带，塑料盘，家用电器的绝缘垫圈，家用电器的部件如吸尘器管嘴，滚筒，角轮，橡胶座和冰箱的衬垫，办公设备的部件如复印机等的送纸辊和卷取辊，家具如沙发和椅子面，地板材料和建筑材料如涂层钢板和涂层夹板，密封门和窗框的填料，汽车的内部或外部部件如缓冲器部件和开口饰板密封（opening trim seals），各种用具和工具（如，
20 剪刀，螺丝刀，牙刷，滑雪杖和钢笔）的持握材料，运动器械如潜水镜和水下呼吸管，医疗器械如注射器垫圈和导管，休闲设备，文具和玩具。

25 增强的耐磨性，防划痕性，耐水解性，抓着性，减震性和耐油性使得本发明的聚合物组合物特别适合于不同鞋袜底的应用，如鞋，凉鞋，日式凉鞋和拖鞋，特别是鞋底的材料。

30 由于各种改进的性质，由本发明的聚合物组合物制成的鞋袜底不易受到穿着，刮擦，及暴露于雨或油的侵蚀等的影响且明显地不易打滑。而且，改进的减震性和缓冲性显著降低了对脚（腿）和腰的损伤。

由本发明的聚合物组合物制成的鞋袜底可由传统的用于生产鞋袜底的方法生产。例如，鞋袜底可由本发明的聚合物组合物的注塑形成，同时鞋袜的主体，或鞋袜的除底之外的其他部分放置在注塑的模中以使底部在注塑时与主体连接。或者，单独由本发明的聚合物组合物形成鞋袜底，继而使用粘结剂等将其粘至鞋袜主体的底部。另外，整个鞋袜可通过注塑或其他类似技术由本发明的聚合物组合物整体成型。

实施例

以下以实施例作为参考详细描述本发明，其仅仅是描述而不在任何方面限制本发明的范围。

在以下实施例中，聚合物组合物中分散的粒子的尺寸，聚合物组合物的成型性，防划痕性，耐磨性，橡胶弹性（永久变形），柔软性（硬度），拉伸强度，撕裂强度，耐水解性，抓着性，减震性，耐油性，轻量性和发泡倍率根据以下方法进行测定及评价。

(i) 聚合物组合物中分散的粒子的尺寸

将以下实施例所得的各聚合物组合物注塑为 2mm 厚的片，将该片在液氮中冷却然后破碎为碎片。破碎样片时所暴露出来的表面用环己烷腐蚀 5 分钟，干燥，并进行离子溅射。使用扫描电子显微镜（JSM-T100，由 JEOL DATUM Co., Ltd.生产），观察表面，确认嵌段共聚物相的粒子分散在烯烃共聚物相的基质中。进一步进行腐蚀操作以溶解并除去嵌段共聚物。然后测定所产生的 1000 个空穴的主轴长度，将其平均值作为分散粒子的尺寸。

(ii) 成型性

作为聚合物组合物的成型性的指标，测定以下实施例所得的各聚合物组合物的熔体流动速率（MFR），其根据 JIS K 7210 在 230℃施加 5Kg 负荷的条件下测定。

(iii) 防划痕性（使用棉布进行往复滑动试验）

5 将以下实施例所得的各聚合物组合物注塑为片状试片，尺寸为 50mm×100mm×2mm。用一片棉布磨擦各试片的表面，方法为将棉布往复滑动，距离为 140mm/循环，同时施加负荷。磨擦持续 10 分钟（每秒往复运动一次）。通过改变负荷，测试持续至表面出现划痕。测定造成划痕的负荷作为防划痕性的指标。划痕负荷越高，防划痕性越高。

(iv) 耐磨性（磨损量）

10 将实施例 1-18 及比较例 1-7 所得的各聚合物组合物注塑为 2mm 厚的圆盘状试片。作为耐磨性的指数，根据 JIS K 6264 测定各试片的 Taber 磨损量。测定中，使用相当于日本工业标准（JIS）规定的 H22 的磨轮。

15 另一方面，将实施例 19-22 及比较例 8-10 的各聚合物组合物注塑为环状试片，各自直径为 63.5mm，厚度为 12.7mm，中心孔直径为 12.7mm。作为耐磨性的指标，根据 JIS K 6264 测定各试片的 Akron 磨损量。测定中，使用相当于日本工业标准（JIS）规定的 40P 的磨轮。

20 (v) 橡胶弹性（永久变形）

将以下实施例所得的各聚合物组合物注塑为 2mm 厚的片状试片。由片冲切出哑铃状的 1# 试片。将各试片拉伸 100%并根据 JIS K 6262 测定各试片的永久变形作为橡胶弹性的指标。永久变形越低，橡胶弹性越高。

25

(vi) 柔软性（硬度）

将以下实施例所得的各聚合物组合物注塑为片状试片，尺寸为 110mm×110mm×2mm。根据 JIS K 6235，使用 A 形硬度计测定各试片的硬度作为其柔软性的指标。

30

(vii) 拉伸强度

将以下实施例所得的各聚合物组合物注塑为 2mm 厚的片。由片冲切出哑铃状的 5# 试片。对各试片进行拉伸试验,其中根据 JIS K 6251 测定各试片的断裂强度作为拉伸强度的指标。

5

(viii) 撕裂强度

将以下实施例所得的各聚合物组合物注塑为 2mm 厚的片。由片冲切出不带缺口的角状试片。对各试片进行撕裂试验,其中根据 JIS K 6252 测定各试片的撕裂强度。

10

(xi) 耐水解性

将以下实施例所得的各聚合物组合物注塑为 2mm 厚的片。由片冲切出哑铃状的 5# 试片。在温度 70℃、湿度为 95%RH 的条件下对各试片进行耐湿热试验 6 星期。测定耐湿热试验后试片的断裂强度相对于耐湿热试验前试片的断裂强度的保持率作为耐水解性的指标。

15

(x) 抓着性

将以下实施例所得的各聚合物组合物注塑为 2mm 厚的片。使用磨擦试验机(由 SHINTO SCIENTIFIC Co., Ltd.生产的 TRIBOGEAR 140R),在 50g 负荷及拉伸速度 75mm/分钟 的条件下测定各试片的动磨擦系数。动磨擦系数为 0.80 或更高的试片评为“好”,表示其改进的抓着性(标识为○),而动磨擦系数低于 0.80 的试片评为“差”,表示抓着性不足(标识为×)。

20

(xi) 减震性

将以下实施例所得的各聚合物组合物注塑为圆盘状试片,厚 2mm,直径 50mm。一个 1g 的钢球从 10cm 高处坠落到各试片中心。若钢球从试片表面弹起的高度低于 2cm,试片被评为“好”,表示其改进的减震性(标识为○)。相反,若钢球从试片表面弹起的高度为 2cm 或更高,试片被评为“差”,表示其减震性不足(标识为×)。

30

(xii) 耐油性

5 将以下实施例所得的各聚合物组合物注塑为 2mm 厚的片。由片冲切出哑铃状的 5# 试片。各试片根据 JIS K 6258 在 25℃ 保持 7 天，使用 JIS #3 油测定其耐油性。测定各试片在测试前后的体积并用百分比表示体积的变化率。体积变化率小于 20% 的试片评为“好”，表示其改进的耐油性（标识为○），同时体积变化为 20% 或更高的试片评为“差”，表示耐油性不足（标识为×）。

10 (xiii) 轻量化

将以下实施例所得的各聚合物组合物注塑为片状试片，尺寸为 30mm×30mm×2mm。根据 JIS K 7112 用水中置换法测定各试片的比重。比重小于 1.0 的试片评为“好”，表示改进的轻量化（标识为○），而比重为 1.0 或更高的试片评为“差”，表示轻量化不足（标识为×）。

15

(xiv) 发泡倍率

将以下实施例所得的各聚合物组合物注塑为试片（泡沫体），尺寸为 30mm×30mm×2mm。通过将各试片的比重除以发泡前聚合物组合物的比重得到各试片的气泡倍率。

20

用于以下各实施例的成分及其各自的简称如下：

嵌段共聚物：

25 a-1：SEPTON 4055（商品名）（由 KURARAY Co., Ltd. 生产）[包括聚苯乙烯-聚（丁二烯/异戊二烯）-聚苯乙烯（SEEPS）的三嵌段共聚物的加氢产品]

a-2：SEPTON 4033（商品名）（由 KURARAY CO., Ltd 生产）[包括聚苯乙烯-聚（丁二烯/异戊二烯）-聚苯乙烯（SEEPS）的三嵌段共聚物的加氢产品]

烯烃共聚物

30 b-1：ENGAGE 8402（商品名）（由 DU PONT DOW ELASTOMERS

L.L.C.生产) (密度为 0.90g/cm³)

b-2: ENGAGE 8401(商品名)(由 DU PONT DOW ELASTOMERS L.L.C.生产) (密度为 0.89g/cm³)

5 b-3: ENGAGE 8400(商品名)(由 DU PONT DOW ELASTOMERS L.L.C.生产) (密度为 0.87g/cm³)

b-4: ENGAGE 8480(商品名)(由 DU PONT DOW ELASTOMERS L.L.C.生产) (密度为 0.90g/cm³)

b-5: AFFINITY HF1030(由 DU PONT DOW ELASTOMERS L.L.C.生产) (密度为 0.94g/cm³)

10 软化剂:

c-1: DIANA PROCESS OIL PW-380(商品名)(由 IDEMITSU PETROCHEMICAL Co., Ltd.生产) (石蜡基操作油)

有机过氧化物:

15 d-1: PERHEXYNE 25B-40(商品名)(由 NIPPON Oil and Fat Corporation 生产)

橡胶补强剂:

e-1: SHOWBLACK N330(商品名)(由 SHOWA CABOT Co., Ltd.生产) (HFA 碳)

发泡剂:

20 f-1: FINEBLOW BX-037(商品名)(由 MITSUBISHI CHEMICAL Corporation 生产) (含偶氮二碳酰胺的母炼胶)

润滑剂:

g-1: KF-96-300CS(由 SHIN-ETSU CHEMICAL Co., Ltd.生产) (硅酮油)

25

实施例 1-18 和比较例 1-7

(1) 将各组合物的成分根据下列表 1-6 的配方进行混合。在搅拌器中完全混合后, 所得各混合物送至双螺杆挤出机(由 TOSHIBA MACHINE Co., Ltd.生产的 TEM-35B)并在 230℃捏合约 5 分钟。而后, 各混合物挤出形成股状(strand), 然后将其切断, 形成丸状的

30

聚合物组合物。实施例 1-18 及比较例 1-3 和 5 的各聚合物组合物，其含有有机过氧化物，在捏合的同时进行动态交联。

5 用如上所述方法测定了所得的各聚合物组合物的成型性（MFR）示于以下表 1-6。

10 (2) 使用注塑机（IS-55EPN，由 TOSHIBA MACHINE Co., Ltd. 生产），在筒温 230℃ 及模具温度 50℃ 的条件下，将（1）中所得的丸状聚合物组合物粒制作成预定形状的成型品。使用硅酮基脱模剂帮助从成模具中取出成型品。根据上述方法，所得成型品用于测定并评价分散粒子的尺寸，防划痕性，耐磨性，橡胶弹性（永久变形），柔软性（硬度），拉伸强度和撕裂强度。结果示于下表 1-6。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
[聚合物组合物 (质量)]				
· 嵌段共聚物:	25			25
a-1				
a-2		25	25	
· 烯烃共聚物:				
b-1(密度 0.90g/cm ³)	65	65		
b-3(密度 0.87g/cm ³)				
b-4(密度 0.90g/cm ³)			65	65
· 软化剂 (c-1)	10	10	10	10
· 有机过氧化物(d-1)	0.3	0.3	0.3	0.3
· 交联助剂 ¹⁾	0.2	0.2	0.2	0.2
[结构和性质]				
分散粒子的尺寸 (μm)	0.3	0.7	2.2	0.3
成型性 (MFR) (g/10 分钟)	12	40	7.3	1.2
防划痕性 (负荷) (MPa)	0.098	0.098	0.049	0.098
耐磨性 (磨损量) (cm ³)	0.035	0.048	0.013	0.007
橡胶弹性 (永久变形) (%)	14	12	10	17
柔软性 (硬度)	81	81	80	82
拉伸强度 (Mpa)	31.9	28.2	27.1	30.5
撕裂强度(N/mm)	54.7	50.9	57.4	57.7

15 1)TAIC M-60 (商品名) (NIPPON KASEI Co., Ltd.) (三烯丙基异氰脲酸酯)

表 2

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
[聚合物组合物 (质量)]				
• 嵌段共聚物:	60	30	25	25
a-1				
a-2				
• 烯烃共聚物:				
b-1(密度 0.90g/cm ³)	30	40		65
b-3(密度 0.87g/cm ³)			65	
b-4(密度 0.90g/cm ³)				
• 软化剂 (c-1)	10	30	10	10
• 有机过氧化物(d-1)	0.3	0.3	0.3	-
• 交联助剂 ¹⁾	0.2	0.2	0.2	-
[结构和性质]				
分散粒子的尺寸 (μm)	35	27	1.5	1.1
成型性 (MFR) (g/10 分钟)	0.0	15	28	17
防划痕性 (负荷) (MPa)	0.025	0.010	0.010	0.049
耐磨性 (磨损量) (cm ³)	0.205	0.203	0.250	0.097
橡胶弹性 (永久变形) (%)	7	5	10	12
柔软性 (硬度)	63	60	69	81
拉伸强度 (Mpa)	17.1	11.7	13.4	32.6
撕裂强度(N/mm)	35.3	29.8	30.1	62.0

1)TAIC M-60 (商品名) (NIPPON KASEI Co., Ltd.) (三烯丙基异氰脲酸酯)

表 3

	实施例 5	比较例 5	比较例 6
[聚合物组合物(质量)]			
• 嵌段共聚物:	40	40	40
a-1			
a-2			
• 烯烃共聚物:			
b-1(密度 0.90g/cm ³)	45		45
b-2(密度 0.89g/cm ³)			
b-5(密度 0.94g/cm ³)		45	
• 软化剂(c-1)	15	15	15
• 有机过氧化物(d-1)	0.3	0.3	-
• 交联助剂 ¹⁾	0.2	0.2	-
[结构和性质]			
分散粒子的尺寸(μm)	1.6	0.8	5.7
成型性(MFR)(g/10分钟)	4.8	0.4	5.2
防划痕性(负荷)(MPa)	0.049	0.049	0.025
耐磨性(磨损量)(cm ³)	0.069	0.062	0.105
橡胶弹性(永久变形)(%)	10	30	6
柔软性(硬度)	70	94	71
拉伸强度(MPa)	24.5	28.9	24.1
撕裂强度(N/mm)	52.1	58.8	57.6

1)TAIC M-60(商品名)(NIPPON KASEI Co., Ltd.)(三烯丙基异氰脲酸酯)

表 4

	实施例 6	比较例 7	实施例 7	实施例 8
[聚合物组合物(质量)]				
• 嵌段共聚物:	40	40	35	
a-1				
a-2				40
• 烯烃共聚物:				
b-1(密度 0.90g/cm ³)	35	35		60
b-2(密度 0.89g/cm ³)			50	
b-5(密度 0.94g/cm ³)				
• 软化剂 (c-1)	25	25	15	
• 有机过氧化物(d-1)	0.3	-	0.3	0.3
• 交联助剂 ¹⁾	0.2	-	0.2	0.2
[结构和性质]				
分散粒子的尺寸(μm)	4.3	4.1	1.2	1.5
成型性(MFR)(g/10分钟)	6.1	8.2	8.2	0.1
防划痕性(负荷)(MPa)	0.025	0.025	0.049	0.098
耐磨性(磨损量)(cm ³)	0.080	0.172	0.059	0.003
橡胶弹性(永久变形)(%)	6	5	11	15
柔软性(硬度)	60	60	63	83
拉伸强度(MPa)	20.3	22.2	28.5	29.3
撕裂强度(N/mm)	32.9	35.7	47.5	55.0

1)TAIC M-60(商品名)(NIPPON KASEI Co., Ltd.)(三烯丙基异氰脲酸酯)

表 5

	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13
[聚合物组合物 (质量)]					
• 嵌段共聚物: a-1	25	25	25	40	40
• 烯烃共聚物: b-1(密度 0.90g/cm ³)	65	65	65	45	35
• 软化剂 (c-1)	10	10	10	15	25
• 有机过氧化物(d-1)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
• 交联助剂 ¹⁾	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
• 润滑剂(g-1)	0.5	1	2	1	1
[结构和性质]					
分散粒子的尺寸 (μm)	0.3	0.5	0.5	1.8	3.9
成型性 (MFR) (g/10 分钟)	14	15	15	7.1	7.5
防划痕性 (负荷) (MPa)	>0.098 ²⁾	>0.098 ²⁾	>0.098 ²⁾	0.098	0.025
耐磨性 (磨损量) (cm ³)	0.025	0.013	0.005	0.029	0.038
橡胶弹性 (永久变形) (%)	15	14	13	9	6
柔软性 (硬度)	81	80	79	70	60
拉伸强度 (MPa)	32.7	32.2	16.8	21.6	20.5
撕裂强度(N/mm)	54.5	52.7	31.9	46.6	34.4

1) TAIC M-60 (商品名) (NIPPON KASEI Co., Ltd.) (三烯丙基异氰脲酸酯)

2) 施加 0.098Mpa 负荷时未观察到划痕。

表 6

	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
[聚合物组合物(质量)]					
• 嵌段共聚物: a-1	25	25	25	40	40
• 烯烃共聚物: b-1(密度 0.90g/cm ³)	65	65	65	45	35
• 软化剂(c-1)	10	10	10	15	25
• 有机过氧化物(d-1)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
• 交联助剂 ¹⁾	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
• 橡胶补强剂(e-1)	10	20	30	20	30
[结构和性质]					
成型性(MFR)(g/10分钟)	4.5	3.2	0.02	0.8	1.3
防划痕性(负荷)(Mpa)	0.098	0.098	>0.098 ²⁾	0.049	0.025
耐磨性(磨损量)(cm ³)	0.033	0.015	0.005	0.039	0.098
橡胶弹性(永久变形)(%)	14	16	17	11	11
柔软性(硬度)	83	87	91	74	65
拉伸强度(Mpa)	32.0	30.4	34.3	28.8	20.9
撕裂强度(N/mm)	55.6	60.8	63.1	59.1	44.9

1) TAIC M-60(商品名)(NIPPON KASEI Co., Ltd.)(三烯丙基异氰脲酸酯)

2) 施加 0.098MPa 负荷时未观察到划痕。

5

实施例 1-18 的各聚合物组合物得自聚合物组合物通过有机过氧化物(d-1)(其量满足关系式③)进行的动态交联,其含有嵌段共聚物(a-1或a-2)及密度为 0.88-0.92g/cm³的烯烃共聚物(b-1,b-2或b-4),其各自的量满足关系式①,且如果需要,还含有软化剂(c-1),橡胶补强剂(e-1)和润滑剂(g-1),其各自的量满足关系式②,④和⑤。如表 1 至 6 结果所示,实施例 1-18 的聚合物组合物及由各组合物形成的成型品具有改进的成型性,防划痕性和耐磨性。还可看出实施例 1-18 的聚合物组合物及由各组合物形成的成型品的橡胶弹性,柔软性和机械强度表现出良好的平衡性。

10
15

与此相反,比较例 1 的聚合物组合物,其中烯烃共聚物(b-1)

的量与嵌段共聚物 (a-1) 的量的比值 (质量比) 为 0.5, 因此不满足关系式 ①, 其 MFR 值低 (即, 0) 并因此不能提供足够的成型性, 也不能提供足够的防划痕性和耐磨性。

5 同样的, 比较例 2 的聚合物组合物, 其中软化剂(c-1)的量不满足关系式 ② (即, 过量), 及比较例 3 的聚合物组合物, 其中烯烃共聚物 (b-3) 的密度为 0.87g/cm^3 因而不符合本发明的要求, 二者均不能提供足够的防划痕性, 耐磨性和机械强度。

10 比较例 4 的聚合物组合物不含有机过氧化物因而未进行动态交联, 无法提供足够的防划痕性和耐磨性。

比较例 5 的聚合物组合物中烯烃共聚物 (b-5) 的密度为 0.94g/cm^3 因而不符合本发明的要求, 显示出极大的永久变形因而无法提供足够的柔软性和橡胶弹性。

比较例 6 的聚合物组合物不含有机过氧化物且未进行动态交联, 其无法提供足够的防划痕性和耐磨性, 比较例 7 的聚合物组合物亦然。

20

实施例 19-21 和比较例 8-10

(1) 将组合物的各成分根据下列表 7 和 8 的配方进行混合。在搅拌器中完全混合后, 所得各混合物送至双螺杆挤出机 (由 TOSHIBA MACHINE Co., Ltd.生产的 TEM-35B) 并在 230°C 捏合约 5 分钟。而后, 将各混合物挤出形成股状, 然后将其切断, 形成丸状的聚合物组合物。实施例 19-21 及比较例 8 和 9 的各聚合物组合物, 其含有有机过氧化物, 在捏合的同时进行动态交联。

用如上所述方法测定了所得的各聚合物组合物的成型性 (MFR), 结果示于以下表 7 和 8。

30

5 (2) 使用注塑机 (IS-55EPN, 由 TOSHIBA MACHINE Co., Ltd. 生产), 在筒温 230℃及模具温度 50℃条件下, 将 (1) 中所得的丸状聚合物组合物粒制作成预定形状的成型品。使用硅酮基脱模剂帮助从模具中取出成型品。根据上述方法, 所得的成型品用于测定并评价分散粒子的尺寸, 耐磨性, 耐水解性, 抓着性, 减震性, 耐油性, 柔软性 (硬度), 机械强度 (拉伸强度) 和柔软性。结果示于下表 7 和 8。

10 实施例 22

(1) 将组合物的除发泡剂 (f-1) 以外的各成分根据下列表 7 的配方进行混合。在搅拌器中完全混合后, 将所得混合物送至双螺杆挤出机 (由 TOSHIBA MACHINE Co., Ltd.生产的 TEM-35B) 并在 230℃捏合约 5 分钟。而后, 将混合物挤出形成股状, 然后将其切断, 形成丸状的聚合物组合物, 即, 聚合物组合物的未发泡形式。实施例 22 的聚合物组合物在捏合的同时进行动态交联。

20 (2) 使用注塑机 (IS-55EPN, 由 TOSHIBA MACHINE Co., Ltd. 生产), 在筒温 200℃及模具温度 50℃条件下, 将 (1) 中所得的丸状聚合物组合物与发泡剂 (f-1) 一起, 制作成预定形状的成型品。根据上述方法, 所得的成型品用于测定并评价分散粒子的耐磨性, 耐水解性和发泡倍率。结果示于表 7。

参考例 1

25 单独将聚氨酯弹性体 (KURAMILON U1190, 由 KURARAY Co., Ltd.生产) 在筒温 200℃及模具温度 50℃条件下制作成预定形状的成型品。根据与实施例 19-21 的 (2) 相同的方法测定并评价该成型品的成型性, 耐磨性, 耐水解性, 抓着性, 减震性, 耐油性, 柔软性 (硬度), 机械强度 (拉伸强度) 和轻量性。结果示于下表 8。

30

表 7

	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22
[聚合物组合物 (质量)]				
• 嵌段共聚物: a-2	25	40	35	25
• 烯烃共聚物: b-1(密度 0.90g/cm ³)	65	45		65
b-2(密度 0.89g/cm ³)			50	
• 软化剂 (c-1)	10	15	15	10
• 有机过氧化物(d-1)	0.3	0.3	0.3	0.3
• 交联助剂 ¹⁾	0.2	0.2	0.2	0.2
• 发泡剂(f-1)	-	-	-	1
[结构和性质]				
发泡倍率 (%)	无	无	无	1.52
分散粒子的尺寸 (μm)	0.3	1.8	1.6	- ²⁾
成型性 (MFR) (g/10 分钟)	12	10	15	- ²⁾
耐磨性 (磨损量) (cm ³)	0.025	0.047	0.055	0.037
耐水解性 (%)	≥97	≥97	≥97	≥97
抓着性	○	○	○	- ²⁾
减震性	○	○	○	- ²⁾
耐油性	○	○	○	- ²⁾
柔软性 (硬度)	81	70	62	- ²⁾
拉伸强度 (MPa)	31.9	22.7	24.2	- ²⁾
轻量性 (比重)	○ (0.90)	○ (0.90)	○ (0.90)	○ (0.59)

1) TAIC M-60 (商品名) (NIPPON KASEI Co., Ltd.) (三烯丙基异氰脲酸酯)

2) 不能提供

表 8

	比较例 8	比较例 9	比较例 10	参考例 1
[聚合物组合物(质量)]				
• 嵌段共聚物: a-2	60	30	25	聚氨酯弹性体
• 烯烃共聚物: b-1(密度 0.90g/cm ³)	30	40	65	
b-2(密度 0.89g/cm ³)				
• 软化剂(c-1)	10	30	10	
• 有机过氧化物(d-1)	0.3	0.3	-	
• 交联助剂 ¹⁾	0.2	0.2	-	
• 发泡剂(f-1)	-	-	-	
[结构和性质]				
发泡倍率(%)	无	无	无	无
分散粒子的尺寸(μm)	35	27	1.1	-
成型性(MFR)(g/10分钟)	1.5	58	18	无法测定
耐磨性(磨损量)(cm ³)	0.133	0.150	0.077	0.017
耐水解性(%)	≥97	≥97	≥97	20
抓着性	○	○	○	○
减震性	○	○	○	○
耐油性	×	×	○	○
柔软性(硬度)	71	60	83	90
拉伸强度(MPa)	15.0	10.6	33.3	51.0
轻量性(比重)	○ (0.91)	○ (0.90)	○ (0.90)	×
				(1.20)

1) TAIC M-60(商品名)(NIPPON KASEI Co., Ltd.)(三烯丙基异氰脲酸酯)

- 5 实施例 19-21 的各聚合物组合物得自聚合物组合物通过在有机过氧化物(d-1)(其量满足关系式③)进行的动态交联,其含有嵌段共聚物(a-2)及密度为 0.88-0.92g/cm³的烯烃共聚物(b-1或b-2),其各自的量满足关系式①,还含有软化剂(c-1),其量满足关系式②。如表
- 10 7 结果所示,实施例 19-21 的聚合物组合物及由各组合物形成的成型品具有改进的成型性,耐磨性,耐水解性,抓着性,减震性,耐油性,机械强度,柔软性和轻量性。

5 实施例 22 的聚合物组合物得自聚合物组合物通过有机过氧化物 (d-1) (其量满足关系式③) 进行的动态交联, 其含有嵌段共聚物 (a-2) 及密度为 $0.88-0.92\text{g/cm}^3$ 的烯烃共聚物 (b-1), 其各自的量满足关系式①, 还含有软化剂(c-1), 其量满足关系式②, 并含有发泡剂。如表 7 结果所示, 由实施例 22 的聚合物组合物制得的泡沫体具有改进的耐磨性和耐水解性。

10 相反, 比较例 8 的聚合物组合物, 其中烯烃共聚物 (b-1) 的量与嵌段共聚物 (a-2) 的量的比值 (质量比) 为 0.5, 因此不满足关系式①, 其不能提供足够的成型性, 也不能提供足够的耐磨性和耐油性。

同样的, 比较例 9 的聚合物组合物, 其中软化剂(c-1)的量不满足关系式② (即, 过量), 不能提供足够的耐磨性和耐油性。

15 比较例 10 的聚合物组合物不含有机过氧化物因而未进行动态交联, 无法提供足够的耐磨性。

工业实用性

20 如前所述, 本发明的聚合物组合物具有改进的诸性质, 包括成型性, 耐磨性, 防划痕性, 耐水解性, 柔软性, 橡胶弹性, 抓着性, 减震性, 耐油性, 轻量性和机械强度, 且这些性质良好地平衡。因此, 本发明的具有许多改进的性质的聚合物组合物可有效地用于各种应用。

25 其中, 改进的耐磨性, 防划痕性, 耐水解性, 抓着性, 减震性和耐油性使本发明的组合物特别适于用作鞋, 凉鞋, 日式凉鞋, 拖鞋和其他鞋袜底, 特别是鞋底的材料。由于各种改进的性质, 由本发明的聚合物组合物制得的鞋袜底不易受到穿着, 刮擦, 及暴露于雨或油的侵蚀等的影响且明显地不易打滑。而且, 改进的减震性和缓冲性显著
30 降低了对脚 (腿) 和腰的损伤。