



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101426829 B

(45) 授权公告日 2012.04.25

(21) 申请号 200780014126.2

卡特琳·让娜·索朗热·马扬内

(22) 申请日 2007.04.20

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司 11287

(30) 优先权数据

代理人 孟锐

06112872.4 2006.04.21 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2008.10.20

C08F 297/04 (2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

C08L 53/02 (2006.01)

PCT/EP2007/003727 2007.04.20

(56) 对比文件

(87) PCT申请的公布数据

US 20050154144 A1, 2005.07.14, 说明书全文.

W02007/122014 EN 2007.11.01

US 6534593 B1, 2003.03.18, 说明书全文.

(73) 专利权人 科腾聚合物美国有限责任公司

US 20030225210 A1, 2003.12.04, 说明书全文.

地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 格扎维埃·丹尼尔·多米尼

审查员 高志纯

克·让·穆伊尔德尔曼斯

埃马努埃莱·夸努

权利要求书 2 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

高分子量偶联嵌段共聚物组合物

(57) 摘要

本发明提供一种高分子量偶联嵌段共聚物组合物,其包含:(a) 线性二嵌段共聚物(I),其由通式(A-B)表示,具有200,000至300,000的峰值表观分子量,(b) 线性二臂嵌段共聚物(II),其由通式(A-B)₂X表示,(c) 三臂嵌段共聚物(III),其由通式(A-B)₃X表示,(d) 多于三臂的嵌段共聚物(IV),其由通式(A-B)_{n>3}X表示,(e) 副聚合结构(SPS),其具有小于所述线性二嵌段共聚物(I)的峰值表观分子量,其中A表示主要为聚(单乙烯基芳香族烃)的嵌段且其中所述聚(单乙烯基芳香族烃)的含量在20重量%至35重量%的范围内;其中B表示主要为聚(共轭二烯)的嵌段;其中X为三官能和/或四官能偶联剂的残基;其中所述嵌段共聚物组合物具有在450,000至800,000的范围内的重均分子量M_w;且其中相对于总嵌段共聚物组合物的重量,嵌段共聚物的相对量分别相当于:I为5重量%至15重量%;II与III一起为70重量%至90重量%,其中III大于10重量%;IV小于10重量%且SPS小于10重量%,其中所述个别组分合计达100%。

1. 一种高分子量偶联嵌段共聚物组合物,其包含:

(a) 线性二嵌段共聚物 I,其由通式 (A-B) 表示,具有 230,000 至 275,000 的峰值表观分子量,

(b) 线性二臂嵌段共聚物 II,其由通式 (A-B)₂X 表示,

(c) 三臂嵌段共聚物 III,其由通式 (A-B)₃X 表示,

(d) 多于三臂的嵌段共聚物 IV,其由通式 (A-B)_{n>3}X 表示,

(e) 副聚合结构 SPS,其具有小于所述线性二嵌段共聚物 (I) 的峰值表观分子量,

其中 A 表示主要为聚(单乙烯基芳香族烃)的嵌段且其中所述聚(单乙烯基芳香族烃)的含量在 20 重量%至 35 重量%的范围内;其中 B 表示主要为聚(共轭二烯)的嵌段;其中 X 为三官能和 / 或四官能偶联剂的残基;其中所述嵌段共聚物组合物具有在 450,000 至 800,000 的范围内的重均分子量 Mw;且其中相对于总嵌段共聚物组合物的重量,嵌段共聚物的相对量分别相当于:I 为 5 重量%至 15 重量%;II 与 III 一起为 70 重量%至 90 重量%,其中 III 大于 10 重量%;IV 小于 10 重量%且 SPS 小于 10 重量%,其中 I、II、III、IV 和 SPS 合计达 100%。

2. 根据权利要求 1 所述的高分子量偶联嵌段共聚物组合物,其具有在 450,000 至 600,000 的范围内的重均分子量,而所述聚(单乙烯基芳香族烃)的含量在 28 重量%至 32 重量%的范围内。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的高分子量偶联嵌段共聚物组合物,其包含:(a) 线性二嵌段共聚物 I,其由通式 (A-B) 表示,具有 230,000 至 275,000 的峰值表观分子量,且其中 II、III 和 IV 分别具有 (A-B) 的所述峰值表观分子量的两倍、三倍、三倍以上的峰值表观分子量。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的高分子量偶联嵌段共聚物组合物,其中所述单乙烯基芳香族烃为纯苯乙烯,且所述共轭二烯为丁二烯、异戊二烯或其混合物。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的高分子量偶联嵌段共聚物组合物,其中所述聚(共轭二烯)嵌段已被氢化至高达初始烯系不饱和性的至少 80%的程度。

6. 根据权利要求 5 所述的高分子量偶联嵌段共聚物组合物,其中所述聚(共轭二烯)嵌段已被氢化至高达至少 95%的程度。

7. 根据权利要求 5 所述的高分子量偶联嵌段共聚物组合物,其中,基于所述聚(共轭二烯)嵌段计,所述氢化聚(共轭二烯)嵌段的乙烯含量在 50 重量%至 65 重量%的范围内。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的高分子量偶联嵌段共聚物组合物,其中所述聚合物嵌段 A 具有在 30,000 至 70,000 的范围内的真实分子量。

9. 一种制造根据权利要求 1 至 8 中任一权利要求所述的高分子量偶联嵌段共聚物组合物的方法,所述方法包含制备具有 230,000 至 275,000 的峰值表观分子量的线性二嵌段共聚物 I 和将活性二嵌段共聚物与四官能和 / 或三官能硅烷偶联剂偶联,且其中所述偶联剂以 2:1 至 1:1 范围内的 Si:Li 当量比使用,其中所述偶联剂表示欲偶联的初始嵌段共聚物中的活性末端。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中所应用的偶联剂为甲基三(甲氧基)硅烷。

11. 一种成形物品,其是自根据权利要求 1 至 8 中任一权利要求所述的高分子量偶联嵌段共聚物组合物与增量油、聚(烯烃)、聚(单乙烯基芳香族)树脂、烃溶剂或其混合物混合

而获得。

12. 一种凝胶,其是自根据权利要求1至8中任一权利要求所述的高分子量偶联嵌段共聚物组合物与增量油、聚(烯烃)、聚(单乙烯基芳香族)树脂、烃溶剂或其混合物混合而获得。

高分子量偶联嵌段共聚物组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子量偶联嵌段共聚物组合物。更特别地,本发明涉及嵌段共聚物组合物,其包含具有至少一个聚(单乙烯基芳香族烃)嵌段和至少一个视情况氢化的聚(共轭二烯)嵌段的嵌段共聚物。本发明还涉及制备所述组合物的方法和所述组合物用于制备成形物品和油凝胶的用途。

背景技术

[0002] 自(例如)公开申请案 JP-2000-103934(三菱化学公司(Mitsubishi Chemicals Corp.))获知高分子量嵌段共聚物。所述文件实际揭示包含三种组分(i)、(ii)和(iii)的热塑性弹性体组合物,其中:(i)为嵌段共聚物的氢化产物,其具有 200,000g/mol 至 450,000g/mol 的重均分子量(下文称为“Mw”),且嵌段共聚物中具有 400,000g/mol 或更大的 Mw 的聚合物含量为 5 重量%或更大,嵌段共聚物中具有 200,000 或更小的 Mw 的聚合物含量为 20 重量%或更小,而嵌段共聚物由通式(1)或(2)表示:

[0003] (1) A-(B-A)_n 或

[0004] (2) (A-B)_n

[0005] 其中 A 为包含单乙烯基芳香族烃的聚合物嵌段, B 为包含共轭二烯单元的聚合物嵌段且 n 为 1 至 5 的整数;(ii)为橡胶软化剂;且(iii)为烯烃聚合物,

[0006] 其中(i)/(ii)的重量比为 20/80 至 80/20,且(iii)的量以总共 100 重量份(i)与(ii)计为 1 至 300 重量份。

[0007] 优选的是,Mw 为 400,000 或更大的嵌段共聚物的含量为 10 重量%或更大,且 Mw 为 200,000 或更小的嵌段共聚物的含量为 15 重量%。然而,实际并未揭示展示出最大 Mw 高于 450,000 的嵌段共聚物组分。嵌段共聚物中 B 嵌段的氢化程度为初始烯系不饱和性的 80% 或更大。

[0008] 自 US2005/0154144A1 获知嵌段共聚物组合物,其是通过将包含聚(乙烯基芳香族)嵌段和聚(共轭二烯)嵌段的初始制备的活性二嵌段共聚物 PLi 与含硅偶联剂偶联而制备得到,使用的硅/锂比率为 0.35 摩尔/摩尔至 0.7 摩尔/摩尔。所述嵌段共聚物组合物最终包含末端未偶联起始嵌段 P(I)、二臂偶联嵌段共聚物 (P)₂X、三臂偶联嵌段共聚物 (P)₃X 和四臂偶联嵌段共聚物 (P)₄X,其中 X 表示含硅偶联剂的残基,且其中二臂嵌段共聚物 (P)₂X 的比例相对较高。然而,所有实际所制备的嵌段共聚物组合物是衍生自起始嵌段 P-Li,其表观分子量高达 200,000,且更特别地根据实例在 35,000 至 140,000 的范围内。此外,可自第 [0010] 段中所指定的个别偶联嵌段共聚物组分的分子量范围了解,起始嵌段 P 的分子量至多为 200,000。因此,所述 US 2005/0154144A1 实际并未以任何方式教示展示出增加的重均分子量的偶联嵌段共聚物组合物的制造。

[0009] 应了解,具有相对较高 Mw 的聚合物组合物由于其高温性能和其吸收大量油的性质而非常具有吸引力。另一方面,自 JP2000-103934 还了解到, Mw 大于 450,000 的聚合物组合物非常难以加工。此外,存在一显著问题:由于嵌段共聚物在溶液状态下的高粘度,因

此 M_w 大于 450,000 的聚合物组合物非常难以制造。另一显著问题在于,由于在聚合期间所述组合物逐渐消失,因此其缺乏产品一致性。

[0010] 本发明的目的在于提供一种优于以上所提及参考文献的嵌段共聚物组合物的嵌段共聚物组合物,从而当将其用于混配物和油凝胶和其类似物中时提供有吸引力的温度和吸油性质以及其它产品性质,所述嵌段共聚物组合物既不具有加工性能缺点,也不具有以上所提及的制造缺点。

[0011] 本发明的另一目的是由用于制备所述嵌段共聚物组合物的特定制造方法形成。

[0012] 本发明的又一目的是由具有改良物理性质且由所述嵌段共聚物所制造的最终产品形成。

发明内容

[0013] 由于广泛的研究和实验,现已惊喜地发现所需要的所述嵌段共聚物。

[0014] 因此,本发明涉及嵌段共聚物组合物,其包含:

[0015] (a) 线性二嵌段共聚物 (I),其由通式 (A-B) 表示,具有 200,000 至 300,000 的峰值表观分子量,

[0016] (b) 线性二臂嵌段共聚物 (II),其由通式 (A-B)₂X 表示,

[0017] (c) 三臂嵌段共聚物 (III),其由通式 (A-B)₃X 表示,

[0018] (d) 多于三臂的嵌段共聚物 (IV),其由通式 (A-B)_{n>3}X 表示,

[0019] (e) 副聚合结构 (side polymeric structure, SPS),其具有小于线性二嵌段共聚物 (I) 的峰值表观分子量,

[0020] 其中 A 表示主要为聚(单乙烯基芳香族烃)的嵌段且其中聚(单乙烯基芳香族烃)的含量在 20 重量%至 35 重量%的范围内;其中 B 表示主要为聚(共轭二烯)的嵌段;其中 X 为三官能和/或四官能偶联剂的残基;其中嵌段共聚物组合物具有在 450,000 至 800,000 的范围内的重均分子量 M_w ;且其中相对于总嵌段共聚物组合物的重量,嵌段共聚物的相对量分别相当于:I 为 5 重量%至 15 重量%;II 与 III 一起为 70 重量%至 90 重量%,其中 III 大于 10 重量%;IV 小于 10 重量%且 SPS 小于 10 重量%,其中 I、II、III、IV 和 SPS 合计达 100%。

[0021] 应了解,本发明还涉及一种制造上文所定义的嵌段共聚物组合物的方法,且涉及衍生自所述嵌段共聚物组合物的最终产品。

附图说明

[0022] 无

具体实施方式

[0023] 本说明书全文中,除非另有陈述,否则所有分子量皆以克/摩尔 (g/mole) 表示。分子量表示为表观分子量,且是根据 ASTM D-5926-97 借助于液相高效尺寸排除色谱法 (LHSEC) 测定。表述“表观”表明分子量是使用聚苯乙烯标准来测定。如本文所使用的表述 M_n 、 M_w 和 M_z 为使用以下标准等式所计算的平均表观分子量(单位为 g/mol):

[0024] $M_n = \sum (w_i) / \sum (w_i/M_i)$

[0025] $M_w = \sum (w_i * M_i) / \sum (w_i)$

[0026] $M_z = \sum (w_i * M_i * M_i) / \sum (w_i * M_i)$ 。

[0027] 如“主要为聚(单乙烯基芳香族烃)”和“主要为聚(共轭二烯)”中所使用的术语“主要为”意谓起始主要单体可与少量(< 10 重量%)的结构上不同的单体混合。

[0028] 单乙烯基芳香族烃可选自苯乙烯和具有至多 20 个碳原子的结构上相关的单体(例如 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、二甲基苯乙烯和乙烯基萘)。苯乙烯优选为单乙烯基芳香族烃原子。

[0029] 共轭二烯可选自丁二烯和/或异戊二烯或具有至多 8 个碳原子的结构上相关的单体。优选共轭二烯为丁二烯、异戊二烯和丁二烯与异戊二烯的混合物。

[0030] 本发明的优选嵌段共聚物组合物包含上文所述的重量比为 8 重量%至 13 重量%、75 重量%至 85 重量%和 3 重量%至 8 重量%的嵌段共聚物组分 I、II+III 和 IV。嵌段共聚物组合物更优选具有在 450,000 至 600,000 的范围内的重均分子量,而聚(单乙烯基芳香族烃)含量在 28 重量%至 32 重量%的范围内。

[0031] 更优选的高分子量偶联嵌段共聚物组合物包含:(a) 由通式(A-B)表示的线性二嵌段共聚物(I),其具有 200,000 至 275,000 的峰值表观分子量,且其中(II)、(III)和(IV)分别具有此优选范围的两倍、三倍、三倍以上的峰值表观分子量。线性二嵌段共聚物(A-B)更优选具有 230,000 至 275,000 的峰值表观分子量。

[0032] 本发明的更优选的高分子量偶联嵌段共聚物组合物展示介于 475,000 与 550,000 之间的 M_w 和介于 500,000 与 600,000 之间的 M_z ,且展示约 -55°C 的橡胶 T_g 。

[0033] 在前文所述的组合物中的优选嵌段共聚物组分具有聚(共轭二烯)嵌段,其已被选择性氢化至高达初始烯系不饱和性的至少 80%的程度,更优选为高达至少 95%的程度。

[0034] 氢化聚(共轭二烯)嵌段(其为 1,4-加成的氢化结果)的乙烯含量优选在 30 重量%至 65 重量%、优选 50 重量%至 65 重量%(以氢化聚(共轭二烯)嵌段计)的范围内。

[0035] 聚合物嵌段 A 更优选具有在 30,000 至 70,000 且更优选 40,000 至 50,000 的范围内的真实分子量。

[0036] 一般说来,适用于本发明的聚合物可通过在 -150°C 至 300°C 范围内的温度下、优选在 0°C 至 100°C 范围内的温度下,将所述单体在适合溶剂中与有机碱金属化合物接触而制备。尤其有效的聚合引发剂为具有通式 RLi 的有机锂化合物,其中 R 为具有 1 至 20 个碳原子的脂肪族、环脂族、经烷基取代的环脂族、芳香族或经烷基取代的芳香族烃基团,其中仲丁基是优选的。

[0037] 适合溶剂包括适用于聚合物的溶液聚合的溶剂,且包括脂肪族、环脂族、经烷基取代的环脂族、芳香族和经烷基取代的芳香族烃、醚和其混合物。此外,适合溶剂包括脂肪族烃(诸如丁烷、戊烷、己烷和庚烷)、环脂族烃(诸如环戊烷、环己烷和环庚烷)、经烷基取代的环脂族烃(诸如甲基环己烷和甲基环庚烷)、芳香族烃(诸如苯和经烷基取代的烃,诸如甲苯和二甲苯)和醚(诸如四氢呋喃、乙醚和正丁醚)。优选溶剂为环戊烷或环己烷。

[0038] 共轭二烯的阴离子聚合通常由结构修饰剂(诸如乙醚或乙二醇二乙醚(1,2-二乙氧基乙烷))控制以得到所需量的 1,2-加成。如 Re 27, 145(其以引用的方式并入本文中)中所描述,丁二烯聚合物或共聚物的 1,2-加成的程度可在氢化之后极大影响弹性体性质。

[0039] 本发明的嵌段共聚物组合物是通过以下方法制备,所述方法包含使初始由阴离子聚合所制备的活性二嵌段共聚物进行偶联。欲使用的偶联剂为多官能偶联剂,优选为三官能和 / 或四官能偶联剂。通过选择适当的偶联剂和条件,上文所述的嵌段共聚物 $(A-B)_4X$ 、 $(A-B)_3X$ 、 $(A-B)_2X$ 和 $(A-B)$ 可以本文所指定的重量比制成。

[0040] 所述偶联反应步骤原则上是自 (例如) 美国专利第 3, 231, 635 号、第 3, 251, 905 号、第 3, 390, 207 号、第 3, 598, 887 号和第 4, 219, 627 号和欧洲专利申请案第 413294 号、第 387671 号、第 636654 号和 WO 94/22931 获知。另一方面,所述参考文献中并未揭示或建议可能获得具有本发明优势的嵌段共聚物组合物。

[0041] 偶联剂可选自各种三官能和 / 或四官能含硅偶联剂,诸如四 (烷氧基) 硅烷和 / 或烷基三 (烷氧基) 硅烷,其中所述烷氧基含有 1 至 6 个碳原子。可使用类似的含有苯氧基或经烷基取代的苯氧基的偶联剂。所述适合偶联剂的实例包括 (例如) 四 (甲氧基) 硅烷、甲基三 (甲氧基) 硅烷和其类似物。烷基三 (卤基) 硅烷和 / 或四 (卤基) 硅烷 (诸如甲基三 (氯) 硅烷、甲基三 (溴) 硅烷、四 (氯) 硅烷或四 (溴) 硅烷) 也适合。另一类适合偶联剂包括多官能偶联剂,例如 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷。欲用于制备本发明的组合物的优选偶联剂为不含卤素的偶联剂。优选偶联剂为甲基三 (甲氧基) 硅烷和 / 或四 (甲氧基) 硅烷,且最优选为甲基 (三甲氧基) 硅烷。

[0042] 根据更优选实施例,当使用以硅烷为主的偶联剂时,以当量 (其中偶联剂的当量值为 3 或 4,且活性嵌段共聚物的当量值为 1) 计的比率在 2 : 1 至 1 : 1、优选 1.6 : 1 至 1.3 : 1 且最优选约 1.5 : 1 的范围内。偶联期间的温度优选在 20°C 至 60°C 的范围内。

[0043] 偶联嵌段共聚物组合物优选在氢化之前与醇接触且尤其与甲醇、乙醇或 2-乙基己醇接触,作为优选溶剂的 (例如) 2-乙基己醇与 Li 的摩尔比在 0.05 摩尔至 0.5 摩尔 2-乙基己醇 / 1 摩尔 Li 的范围内。

[0044] 如上文所指示,优选嵌段共聚物组合物包含氢化嵌段共聚物。应了解,在最终应用的嵌段共聚物组合物中的氢化 B 嵌段 (当共轭二烯为丁二烯时,所述 B 嵌段实际上可视为聚 (乙烯 / 丁烯) 嵌段 (EB 嵌段)) 优选已被选择性氢化至至少 95% 的程度,而聚 (苯乙烯) 嵌段未被氢化或仅氢化至至多 5% 的程度。

[0045] 这些聚合物的氢化可通过各种沿用已久的方法进行,包括在存在诸如阮尼 (Raney) 镍、贵金属 (诸如铂和钯) 和可溶性过渡金属催化剂等催化剂的情况下进行氢化。可使用的适合氢化方法为如下方法:其中将含二烯的聚合物或共聚物溶解于惰性烃稀释剂 (诸如环己烷) 中且通过在存在可溶性氢化催化剂的情况下与氢反应而氢化。所述方法揭示于美国专利第 3, 113, 986 号、第 4, 226, 952 号和再公告专利 27, 145 中,其揭示内容以引用的方式并入本文中。以特定方式使聚合物氢化以便产生在聚二烯嵌段中的残余不饱和性含量小于氢化之前其初始不饱和性含量的 5 重量%、优选小于 1 重量%且更优选尽可能接近 0 重量%的氢化聚合物。还可在氢化方法中使用诸如美国专利第 5, 039, 755 号 (其以引用的方式并入本文中) 中所揭示的钛催化剂。

[0046] 尽管本发明的嵌段共聚物组合物具有高分子量,但已发现,当将其溶解于工业溶剂 (诸如甲苯、环己烷和环戊烷或其混合物) 中时,所述嵌段共聚物组合物展示出格外低的粘度,从而可在嵌段共聚物工厂中实现有利的大产出量。

[0047] 应了解,这表示一个极具吸引力的优势,其无疑不可由所属领域技术人员根据

JP-2000-103934 的较早教示预期到。

[0048] 本发明的嵌段共聚物组合物可与增量油且优选矿物石蜡油或植物油或动物油、聚（烯烃）、聚（单乙烯基芳香族）树脂或其混合物或与烃溶剂（诸如煤油、柴油，石脑油和其类似物）进一步有效地混配以形成强稀释的油凝胶。

[0049] 当本发明的嵌段共聚物组合物与油和 / 或聚烯烃和 / 或聚（单乙烯基芳香族）树脂组合时，较之于背景技术的高分子量嵌段共聚物，已发现最终掺合物展示出格外具有吸引力的物理性质，诸如耐油性、压缩变形、耐高温性、抗张强度、硬度、低滞后性、高温下的低应力松弛和低处理粘度。

[0050] 应了解，打算用于制造成形物品（且尤其是欲应用于汽车、密封和建筑工业的成形物品，且更特定地是应用于医疗设备的成形物品）且包含本发明的嵌段共聚物组合物、聚（烯烃）、聚（单乙烯基芳香族）树脂、增量油和其类似物的弹性体组合物可另外含有填充剂和助剂，诸如抗氧化剂、染料等。

[0051] 通过以下实例进一步说明本发明，然而并非将本发明范围限定于这些特定实施例。

[0052] 实例

[0053] 材料描述

[0054] HSBC 聚合物描述

[0055] 表述“HSBC”是用于经选择性氢化的嵌段共聚物的组合物。此部分中所描述的所有 HSBC 都是包含嵌段共聚物的组合物，所述嵌段共聚物大部分由经由完全氢化的聚（共轭二烯）嵌段连接在一起的外部非氢化聚苯乙烯（“PS”）嵌段构成。所述组合物可包含某些少量的形式为纯 PS 的副材料（下文将所述副材料总称为 SPS）。

[0056] 实例中所利用的 5 种 HSBC 列于下表 1 中。其按表观重均分子量增加而进行排序。所有 HSBC 都展现 29 重量%至 32 重量%范围内的全级聚苯乙烯当量含量（PSC）和在 57 重量%与 63 重量%之间的橡胶链中的乙烯当量含量。

[0057] 表 1

[0058]

	HSBC 分子量	HSBC 化学组成	
HSBC 名称	重均分子量 (Mw)	PS 含量 (PSC)	橡胶段中的乙烯含量
	kg/mol	重量%	橡胶的重量%
HSBC1	270	32	60
HSBC2	400	30	58
HSBC3	435	30	62
HSBC4	490	30	62
HSBC5	490	30	62

[0059] HSBC1 为由科腾聚合物公司 (Kraton Polymers) 所出售的商业产品科腾 (**Kraton®**) G1651。HSBC2 为包含线性氢化嵌段共聚物的实验产物。HSBC3 和 HSBC5 为由可乐丽公司 (Kuraray) 所出售的商业产品赛腾 (Septon™) 4077 和 4099 且包含线性氢化嵌段共聚物。这些组合物是用于比较目的。

[0060] 出于一致性的原因，将 HSBC4 制造两次 (HSBC4a 和 HSBC4b)。这些组合物是使用甲基三甲氧基硅烷作为偶联剂以 1.35 : 1 的 Si : Li 当量比（即，Si : Li 的摩尔比为

0.45 : 1) 而制备。如表 2 和表 3 中所表明, 这些组合物几乎相同。这些组合物在下文中共同称为 HSBC4。表 4 中呈现所有等级的概述。

[0061] 表 2, HSBC4a

[0062]

	峰值分子量	聚合物份额	
	g/mol	重量%	全级 M_n 、 M_w 、 M_z :
SPS*	150000	4	$M_n = 360807$ g/mol
线性二嵌段	242100	9	$M_w = 496112$ g/mol
线性二臂分子	471700	63	$M_z = 555204$ g/mol
三臂分子	673400	19	
多于三臂的分子	945200	5	

[0063] * 包括峰值分子量为 45,060g/mol 的 PS

[0064] 表 3, HSBC4b

[0065]

	峰值分子量	聚合物份额	
	g/mol	重量%	全级 M_n 、 M_w 、 M_z :
SPS*	152300	5	$M_n = 323650$ g/mol
线性二嵌段	246300	11	$M_w = 484542$ g/mol
线性二臂分子	488300	63	$M_z = 543666$ g/mol
三臂分子	685400	17	
多于三臂的分子	917300	3	

[0066] * 包括峰值分子量为 45,090g/mol 的 PS

[0067] 表 4

[0068]

	PS 嵌段/含量		LHPSEC 值 (PS 标准)				
HSBC	PS 嵌段 MW kg/mol	PSC %	M_w	M_z	主 要 峰 值 M_m kg/mol	第二主要峰值 (如果大于 10 重量%) kg/mol	大 于 400 kg/mol 的聚 合物份额 重量%
	kg/mol	重量%	kg/mol	kg/mol	kg/mol	kg/mol	重量%
HSBC1	28	32	270	280	270	/	< 10
HSBC2	44	30	400	427	444	/	> 40

[0069]

	PS 嵌段/含量		LHPSEC 值 (PS 标准)				
HSBC3	43	30	435	443	436	/	> 85
HSBC4	45	30	490	550	480	680	> 70
HSBC5	48	30	490	542	563	/	87 左右

[0070] 实例中所使用的其它材料列于表 5 中。

[0071] 表 5

[0072]

油-1	白色矿物石蜡油：来自埃克森美孚（ExxonMobil）的普力莫（Primol™）352
油-2	矿物石蜡油：来自日本出光兴产株式会社（Idemitsu）的 PW90
PP-1	来自蒙特尔公司（Montell）的均聚丙烯 PM6100；MFR（230℃/2.16kg）=5.5g/600s；维卡软化温度（Vicat Softening T）（9.8N）=153℃
PP-2	来自巴塞尔公司（Basell）的均聚丙烯 HP501L；MFR（230℃/2.16kg）=6g/600s；维卡软化温度（9.8N）=154℃
PP-3	均聚丙烯异分同晶体 PM600A；MFR（230℃/2.16kg）=7.5g/600s
PP-4	来自巴塞尔公司（Basell）的均聚丙烯莫普梭（Moplen™）HP648S；MFR（230℃/2.16kg）=35g/600s；维卡软化温度（9.8N）=154℃
PP-5	来自巴塞尔公司（Basell）的均聚丙烯阿兹福（Adstif™）HA722J；MFR（230℃/2.16kg）=3.5g/600s；维卡软化温度（9.8N）=159℃
TPE-E-1	来自杜邦公司（DuPont）的共聚酯 TPE 海曲（Hytrel™）4056；MFR（190℃/2.16kg）=5.3g/600s；维卡软化温度（9.8N）=108℃；熔点=150℃
PE-1	来自 BP 苏威公司（BP Solvay）的里基德（Rigidex™）HD5226EA，MFR（190℃/2.16kg）=26g/600s；维卡软化温度（9.8N）=123℃
离聚物	来自杜邦公司（DuPont）的瑟林（Surlyn™）PC100；MFR（190℃/2.16kg）=0.9g/600s；熔点=88℃
填充剂-1	来自欧米亚公司（Omya）的德卡（Durcal™）5
填充剂-2	来自日本日东工器（Nitto Funka）的平均粒度为 0.3 微米的 CaCO ₃
DCP	有机过氧化物：来自阿科玛公司（Arkema）的过氧化二异丙苯鲁培罗（Luperox™）F
TAC	共固化剂：来自阿德里奇公司（Aldrich）的 2,4,6-三烯丙氧基-1,3,5-三嗪
树脂-1	来自瀚森公司（Hexion）的埃彭（Epon™）1004
AO-1	来自斯巴公司（Ciba）的依格诺（Irganox™）1010（酚系抗氧化剂）
AO-2	来自斯巴公司（Ciba）的依格福（Irgafos™）168（辅助抗氧化剂）
AO-3	来自斯巴公司（Ciba）的依格诺（Irganox）1076（酚系抗氧化剂）
AO-4	来自斯巴公司（Ciba）的依格诺（Irganox）PS800（辅助抗氧化剂）

[0073] 实例 1，较简易的 HSBC 制造：溶液粘度低于其它高分子量 HSBC。

[0074] 如表 6 中所表明，令人惊喜的是，在展现大于 400kg/mol 的 Mw 的高分子量 HSBC 之间，展现最低溶液粘度的是最高 Mw 的 HSBC4。由于聚合和氢化步骤皆在溶剂中执行，所以在所述 HSBC 的制造期间，这是一显著优势。

[0075] 表 6

[0076]

	Mw	在溶剂中的粘度	
HSBC	HSBC 重均分子量	25℃下的溶液粘度； 甲苯中，5 重量%	30℃下的溶液粘度； 甲苯中，5 重量%
	kg/mol	mPa.s	mPa.s
HSBC1	270	50	n.m.
HSBC3	430	550	420
HSBC4	490	475	385
HSBC5	490	930	700

[0077] 实例 2，作为油凝胶的应用

[0078] 高分子量 HSBC 用于制备具有各种类型的液态烃（例如石蜡油）的凝胶。所述‘HSBC 凝胶’应展现 200℃下的高流动性与室温以及较高温度下的凝胶外观等性质之间的平衡（滴点表示凝胶在高于此点时开始变为液体的温度）。欲成为商业上有效的溶液，所述凝

胶应易于混合且必须含有最少量的 HSBC。凝胶还应保持住尽可能多的油,因此不存在显著的油渗出。

[0079] 在此实例中,通过在热的油-1(180℃)中加入4重量%的三种不同的 HSBC(HSBC1、HSBC2、HSBC4)而制造三种不同的‘油凝胶’。然后将所述系统在180℃下在低剪应力混合器中进一步混合和均质化达2小时。如表7所表明,本发明的 HSBC 得到显著改良的机械性能,尤其在更高温度下与液态烃组合时。

[0080] 表 7

[0081]

油凝胶: 在油中占 4 重量%的 HSBC			
HSBC	在 180℃下进行低剪应力混合	滴点 5℃/min (℃)	在纸上渗出的油
	均质性	℃	目视程度
HSBC 1	+++	154	中
HSBC 2	-	183	低
HSBC 4	+	185	低

[0082] 具有最低 M_w 的 HSBC1 最易于混合,但无法达到所需的高温性能,因为其在154℃时开始流动。此外,此 HSBC1 得到在与纸接触时发生显著渗移的‘油凝胶’。当在180℃下混合时,高分子量的 HSBC2 和 HSBC4 皆达到高温性能(滴点为183℃至185℃),但 HSBC4 呈现好很多的均质性(通过目视检查评估)。

[0083] 实例 3,在混配物中的应用

[0084] 如下文和表9中所展示,本发明的 HSBC 还得到显著改良的机械性能,尤其在较高温度下与液态烃和其它聚合材料组合时。

[0085] 所述五种 HSBC 在此处以含有100份 HSBC、150份油、40份均聚丙烯、60份碳酸钙填充剂和少量添加剂的混合物形式进行比较。所呈现的数据来自三种不同的混配过程,其包括每次为相当但不相同的材料。下表8给出在各混配过程中所使用的确切成分的更多细节:

[0086] 表 8

[0087]

混配过程	油	均聚丙烯	CaCO ₃ 填充剂	添加剂
A	油-2	PP-3	填充剂-2	0.6p 树脂-1 + 0.2p AO-1+0.2p AO-2
B	油-1	PP-2	填充剂-1	0.6p 树脂-1 + 0.2p AO-1+0.2p AO-4
C	油-1	PP-2	填充剂-1	0.6p 树脂-1 + 0.2p AO-1+0.2p AO-4

[0088] 表 9 中呈现所测量的混配物性质。

[0089] 表 9

[0090]

混配物：100 份 HSBC；150 份油；40 份 PP；60 份 CaCO ₃ 添加剂												
HSBC	硬度（3s）			压缩变形（70℃ 下达 72 小时）			压缩变形（100℃下 达 24 小时）			抗张强度（MD 和 PMD 的平均值）		
	肖氏（Shore）A			%			%			MPa		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
HSBC 1		51			41			62			7、6	
HSBC 2	55	51	54	38	38	35	46	50	46	6、9	7、7	8、6
HSBC 3		51			40			53			8、2	
HSBC 4			54			37			46			9、4
HSBC 5	55			40			45			7、6		

[0091] 由于用于制造混配物和所测量样本的成分来源不同以及双螺杆挤压机和注射机不同,因此在大多数所测量的性能中观察到某些小的变动。对于相同比率的类似类型的成分,硬度值(例如)在 51 至 55 的范围内。尽管如此,我们仍可清晰地辨明,HSBC1 的温度性能显著地次于其它 HSBC。我们还可辨明,HSBC4 的压缩变形(100℃下达 24 小时)优于 HSBC3。作为对 2mm 注射片段在模压方向上和垂直于模压方向的方向上所测量的抗张强度的平均值计算断裂抗张强度,所述断裂抗张强度清晰地展示,在所有以 HSBC 为主的混配物中,HSBC4 得到最高抗张强度。

[0092] 实例 4,在存在和不存在动态硫化的情况下在混配物中的应用

[0093] 在此实例中展示,本发明的 HSBC 还得到显著改良的机械性能,尤其在较高温度下与液态烃和其它聚合聚烯烃材料在存在和不存在动态硫化的情况下组合时。

[0094] 以下实例证实,较之于以 HSBC2 为主的混配物,对于以 HSBC4 为主的混配物测量到高温下的优异弹性以及 HSBC4 混配物具有更佳耐溶剂性。以 HSBC4 为主的混配物在不存在额外的繁琐动态固化步骤的情况下达到在复杂的动态固化操作之后对相当混配物所测量的温度性能。应了解,复杂动态固化技术的使用呈现多种消极副作用(例如产生气味、产生发色体、混配物加工性能降低、引入产品不一致性,这是因为难以将固化化学处理与高剪应力混合一起同时精确地控制)。

[0095] 在非固化调配物(100 份 HSBC+100 份油-1+50 份 PP-2+0.4 份 A0-3+0.4 份 A0-2)中和动态硫化混配物(100 份 HSBC+100 份油-1+50 份 PP-2+0.4 份 A0-3+0.4 份 A0-2+5 份 TAC+10 份 DCP 过氧化物)中比较 HSBC-4 与 HSBC-2。参见表 10:

[0096] 表 10

[0097]

基本混配物: 100 份 HSBC+100 份油+50 份 PP+添加剂					
非固化/固化		非固化调配物		动态硫化混配物	
HSBC		HSBC4	HSBC2	HSBC2	HSBC4
经萃取的 HSBC	重量%	12、5	35	0*	0*
硬度 (3 秒)	肖氏 (Shore) A	69	68	67	66
CS (100℃, 24 小时)	%	46	55	47	45

[0098] * 动态硫化混配物如果适当地固化则展现良好耐溶剂性

[0099] 在非固化混配物中,以 HSBC4 为主的混配物在 100℃下呈现较佳的弹性恢复(此

处经由较低压缩变形测量进行测量)。此外,以 HSBC4 为主的非固化混配物在甲苯中萃取 HSBC 的程度方面明显胜过 HSBC2 混配物。

[0100] 考虑到动态硫化系统,我们发现固化步骤未改良温度性能,因为两种固化混配物皆达到与对非固化 HSBC4 混配物所测量的数据相同的 CS 数据。观察到繁琐动态化学固化技术仅有的优势似乎为改良的耐甲苯萃取性。

[0101] 实例 5,在混配物中的应用

[0102] 如下文的表 11 中所展示,本发明的 HSBC 甚至得到进一步显著改良的机械性能和耐油性,尤其在更高温度下与液态烃、以丙烯为主的聚合物和其它聚合材料组合时。

[0103] 表 11

[0104]

HSBC		100 份 HSBC1	100 份 HSBC4	100 份 HSBC4
油-1		150 份	150 份	150 份

[0105]

HSBC		100 份 HSBC1	100 份 HSBC4	100 份 HSBC4		
PP		40 份 PP-2	40 份 PP-2	20 份 PP-5		
其它塑胶		/	/	20 份 PE-1	25 份离 聚物	25 份 TPE-E-1
填充剂-1		60 份	60 份	/		
添加剂		0.2 份 AO-1+0.2 份 AO-4				
硬度 0s	肖 氏 (Shore)A	56	59	47	50	42
CS 70℃下达 72 小时	%	41	37	28	43	31
CS 100℃下达 24 小时	%	62	46	35	36	39
CS 125℃下达 24 小时	%	75	59	36	43	52
CS 150℃下达 24 小时	%	n.m.	82	58	67	75
模数 100%平均值	MPa	1.45	1.70	1.25	1.50	1.10
模数 300%平均值	MPa	2.17	2.50	1.90	2.20	1.80
抗张强度平均值	MPa	7.70	9.20	5.60	4.60	5.10
断裂伸长率，平均%	%	912	850	690	730	710
在 70℃下在 ASTM 油#2 中达 24 小时之后的重量增加	%	n.m.	20	25	25	30
在 70℃下在 ASTM 油#2 中达 24 小时之后的 T.S.保持	%	n.m.	76	87	100	87

[0106] 以上实例证实,当将 HSBC4 与聚丙烯和其它塑胶组合时,可达成优异的混配物性能。尤其在 70℃以上时,HSBC1 的 CS 再次明显居次。在 70℃下于 ASTM#2 油中浸没 24 小时之后相对低的重量增加和有效的抗张强度保持为对以 HSBC4 为主的混配物测量到的其它极具吸引力的新特征。

[0107] 实例 6,加工性能的评估

[0108] 在此实例中且如表 12 中所陈述,基于熔体流动速率(即,混配物在典型加工温度

下于低压下流动的程度)对若干混配物的加工性能进行评估。

[0109] 表 12

[0110]

	混配物 1	混配物 2	混配物 3	混配物 4
HSBC	100 份	100 份	100 份	100 份
油	200 份油-1	150 份油-2	150 份油-1	150 份油-1
塑胶	80 份 PP-4	40 份 PP-3	40 份 PP-2	40 份 PP-2
填充剂	/	60 份填充剂-2	60 份填充剂-1	60 份填充剂-1
添加剂	0.2 份 AO-1 + 0.2 份 AO-4	0.6 份树脂-1 + 0.2 份 AO-1 + 0.2 份 AO-2	0.6 份树脂-1 + 0.2 份 AO-1 + 0.2 份 AO-4	

[0111] 我们发现较之于具有类似 Mw 的 HSBC5,以 HSBC4 为主的混配物具有较高 MFR 且因此具有较高流动性,因为 80%至 100%明显高于 63%。

[0112] 尽管 HSBC4 具有较高 Mw,但其在混配物中展现与 HSBC2 和 HSBC3 相当的 MFR,因为 80%至 100%与 100%和 105%并无实质差异。

[0113] 最低 Mw 的 HSBC1 得到明显较高的流动,因为 125%至 310%高于 80%至 100%。相对性能在表 13 中阐明。

[0114] 表 13

[0115]

HSBC 混配物流动					
混配物调配物		混配物 1	混配物 2	混配物 3	混配物 4
MFR 测试条件		180℃; 2.16kg	230℃; 5kg	200℃; 5kg	230℃; 5kg
MFR (HSBC2)	g/600s	23	55	17	21
MFR (HSBC2) / MFR (HSBC2)	%	100	100	100	100
MFR (HSBC1) / MFR (HSBC2)	%	310		125	
MFR (HSBC3) / MFR (HSBC2)	%			105	
MFR (HSBC4) / MFR (HSBC2)	%	100			80
MFR (HSBC5) / MFR (HSBC2)	%		63		