



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110621739 B

(45) 授权公告日 2022.12.27

(21) 申请号 201880032116.X

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代

(22) 申请日 2018.03.12

理事务所 12201

(65) 同一申请的已公布的文献号

专利代理人 曹玉平

申请公布号 CN 110621739 A

(51) Int.CI.

(43) 申请公布日 2019.12.27

C08L 53/02 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08F 297/04 (2006.01)

17161349.0 2017.03.16 EP

C08K 5/01 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08K 5/103 (2006.01)

2019.11.14

C08K 5/12 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

A61J 1/10 (2006.01)

PCT/EP2018/056045 2018.03.12

A61M 39/00 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

(56) 对比文件

W02018/166958 EN 2018.09.20

US 6673857 B1, 2004.01.06

(73) 专利权人 英力士苯领集团股份公司

US 2014011929 A1, 2014.01.09

地址 德国法兰克福市

CN 1345343 A, 2002.04.17

(72) 发明人 M·沃斯万微尔 N·尼斯内

CN 103221441 A, 2013.07.24

E·扬克 D·瓦格纳 K·克诺尔

CN 101475673 A, 2009.07.08

审查员 陈琳

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

高柔軟性、不粘和透明的苯乙烯热塑性弹性体组合物

(57) 摘要

可用于医疗应用的热塑性弹性体组合物，其包括：a) 90.9至69.0重量%的星形嵌段共聚物 [S<sub>1</sub>- (S/B)<sub>k</sub>- (S/B)<sub>1</sub>- (S/B)<sub>m</sub>- S<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-X，其中S<sub>1</sub>和S<sub>2</sub>为乙烯基芳族硬聚合物，S/B为无规乙烯基芳族/二烯软共聚物嵌段；X是耦合中心；和b1) 矿物油B1和环己烷1,2-二羧酸C8-C10二烷基酯B2的混合物；或者b2) 矿物油B1和植物油B3的混合物。

1. 一种热塑性弹性体组合物, 包含组分a), b) 和c) :

a) 90.9至69.0重量%的至少一种星形嵌段共聚物A, 其结构为 $[S_1 - (S/B)_k - (S/B)_1 - (S/B)_m - S_2]_n - X$  (I),

其中 $S_1$ 和 $S_2$ 是乙烯基芳族单体制得的聚合物嵌段,  $S/B$ 是作为软相由至少一种乙烯基芳族单体和至少一种共轭二烯制得的无规共聚物嵌段;  $X$ 是衍生自多官能偶联剂的偶联中心;

b) 9.1至31.0重量%的增塑剂B; 和

c) 0至2.0重量%的其他添加剂C;

其中组分a), b) 和c) 的总和为100重量%;

各臂 $S_1 - (S/B)_k - (S/B)_1 - (S/B)_m - S_2$ 均相同;

基于全部嵌段共聚物A, 形成硬相的S1和S2的占比为24至40重量%;

所有嵌段(S/B)中乙烯基芳族单体/共轭二烯即S/B重量比为1/0.45至1/2.5;

嵌段(S/B)<sub>k</sub>, (S/B)<sub>1</sub>和(S/B)<sub>m</sub>的S/B比彼此不相同; 嵌段(S/B)<sub>k</sub>和(S/B)<sub>m</sub>的S/B比低于嵌段(S/B)<sub>1</sub>的S/B比, 其中所述S/B比为重量比;

嵌段 $S_2/S_1$ 的重量比为0.1至0.8; 和

嵌段共聚物A的重均摩尔质量 $M_w$ , 根据ISO 16014-3:2012由GPC测定, 为200,000至450,000g/mol; n是3到8的自然数; k, m为1; 1是至少为1的自然数; 且增塑剂B是

b1) 由矿物油B1和至少一种环己烷1,2-二羧酸C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>二烷基酯B2组成的混合物; 或

b2) 由矿物油B1和至少一种碘值, 以g/100g为单位, 不大于130的植物油B3组成的混合物,

其中在增塑剂混合物b1) 或b2) 中的所述增塑剂中, 组分B1与组分B2或者B1与B3的重量比为80:20至40:60。

2. 根据权利要求1的热塑性弹性体组合物, 其中所述增塑剂B是混合物b2)。

3. 根据权利要求1或2的热塑性弹性体组合物, 其中所述植物油B3选自: 菜籽油, 向日葵油, 葡萄籽油, 棕榈油, 橄榄油, 椰子油, 棕榈仁油, 可可黄油, 霍霍巴油, 棉籽油, 玉米油, 小麦胚芽油, 大豆油, 花生油, 萝卜油, 芝麻油和米脑油。

4. 根据权利要求1或2的热塑性弹性体组合物, 其中植物油B3是菜籽油。

5. 根据权利要求1或2的热塑性弹性体组合物, 其熔体质量流动指数, 根据ISO 1133-1: 2011在200°C和5kg载荷下用聚合物熔体测量, 在8至16cm<sup>3</sup>/10分钟。

6. 根据权利要求1或2的热塑性弹性体组合物, 其包含9.1-20.0重量%的增塑剂B, 并且星形嵌段共聚物A的 $M_w$ 为250000-320000g/mol。

7. 根据权利要求1或2的热塑性弹性体组合物, 其包含超过20重量%的增塑剂B), 并且星形嵌段共聚物A的 $M_w$ 为325000-410000g/mol。

8. 根据权利要求1或2的热塑性弹性体组合物, 其中n是3至5的自然数。

9. 根据权利要求1或2的热塑性弹性体组合物, 其中

$X$ 是偶联中心, 衍生于环氧化亚麻籽油或环氧化大豆油。

10. 根据权利要求1或2的热塑性弹性体组合物, 其中聚合物嵌段 $S_1$ 的 $M_w$ 为22900至54000g/mol, 且聚合物嵌段 $S_2$ 的 $M_w$ 为5000至12000g/mol。

11. 根据权利要求1或2的热塑性弹性体组合物, 其中星形嵌段共聚物A的嵌段 $S_2/S_1$ 的重量比为0.1至0.6。

12. 根据权利要求1或2的热塑性弹性体组合物，其中共聚物嵌段(S/B)<sub>k</sub>的S/B比为0.5至1.0；共聚物嵌段(S/B)<sub>l</sub>的S/B比为0.5至1.2，且共聚物嵌段(S/B)<sub>m</sub>的S/B比为0.3至0.8。

13. 根据权利要求1或2的热塑性弹性体组合物，其中，所述共聚物嵌段(S/B)<sub>k</sub>，(S/B)<sub>l</sub>和(S/B)<sub>m</sub>的重均摩尔质量M<sub>w</sub>互不相同，(S/B)<sub>k</sub>的M<sub>w</sub>为16500至40000g/mol；(S/B)<sub>l</sub>的M<sub>w</sub>为25800至60800g/mol；(S/B)<sub>m</sub>的M<sub>w</sub>为14300至33800g/mol。

14. 一种制备根据权利要求1或2的热塑性弹性体组合物的方法，其中将组分a)连续地引入挤出机中，然后计量加入组分b)和任选地另外的组分c)。

15. 一种制备根据权利要求1的热塑性弹性体组合物的方法，其中将组分b)和任选的组分c)直接或以溶液形式加入到星形嵌段共聚物A的溶液中，然后使液体均化，再将溶剂从产品中除去。

16. 一种由权利要求1的热塑性弹性体组合物生产的成型制品。

17. 一种权利要求1的热塑性弹性体组合物在制备医疗材料中的用途。

18. 一种根据权利要求1的星形嵌段共聚物A。

19. 一种制备根据权利要求1式(I)的星形嵌段共聚物A的方法，其特征在于，

i) 单次引发，

ii) 首次添加并聚合乙烯基芳族单体，

iii) 至少进行3次乙烯基芳族单体和共轭二烯混合物的添加和聚合反应，

iv) 第二次添加并聚合乙烯基芳族单体，和

v) 偶联步骤，其在添加和聚合乙烯基芳族单体以形成最后的聚合物嵌段后进行。

## 高柔軟性、不粘和透明的苯乙烯热塑性弹性体组合物

[0001] 发明描述

[0002] 本发明涉及苯乙烯类热塑性弹性体(S-TPE),涉及含所述S-TPE的柔软热塑性弹性体组合物,涉及柔性或弹性模制品的生产,并进一步涉及所述模制品的用途,特别是用于医疗方面的应用。

[0003] 用于医疗应用的普通热塑性弹性体,例如增塑PVC,有几个缺点。PVC是一种极性较高的聚合物,因此需要一种极性较高的增塑剂(例如邻苯二甲酸酯)。当将由PVC制成的医用软管与由硬质苯乙烯聚合物制成的零件连接在一起时,经常会发生增塑剂从PVC部件到苯乙烯部件的迁移。这种迁移破坏了塑性,降低抗环境应力开裂性。因此,对于医疗应用,有必要避免使用典型的PVC增塑剂。特别是对于接触皮肤的医疗应用,需要改进的热塑性弹性体材料,其可以采用食品级的增塑剂,从而不影响人体激素调节。

[0004] 专利US 6,031,053和US 6,197,889公开了弹性体线性和星形SBC嵌段共聚物,具通式Y-[ (A-B/A)<sub>n</sub>-A]<sub>m+1</sub>和Y-[ (B/A-A)<sub>n</sub>]<sub>m+1</sub>,其中A是乙烯基芳族嵌段形成的硬相,B/A是无规二烯/乙烯基-芳族共聚物嵌段形成软相,Y为偶联剂的基团,m和n为1至10。其示例显示偶联的星形嵌段共聚物,结构为Y-[ (B/A) - (B/A) - (B/A) - A] ,分子量Mw为175000g/mol或145000g/mol。

[0005] WO 2012/055919描述了具有至少两个不同的臂的星形弹性体SBC嵌段共聚物及其混合物。优选的是具有3个或4个臂的偶联嵌段共聚物,具有硬-软-硬-软-硬五嵌段特征,通式为[A1-B/A-A2-]<sub>m</sub>[A2-]<sub>1</sub>Y,其中A1和A2为乙烯基芳族硬嵌段(A1大于A2),B/A是乙烯基芳族/二烯共聚物软嵌段。对于许多应用,上述弹性体SBC嵌段共聚物太硬。为了降低硬度,已经有提议使用极性比医用白油更高但低于常见的PVC增塑剂的增塑剂油。

[0006] US 6,673,857公开了一种热塑性弹性体组合物,其包含5至99重量%的SBC嵌段共聚物和1至95重量%,优选4至49重量%的基于植物油或其与白油的混合物的增塑剂。SBC嵌段共聚物是对称的三嵌段共聚物或星形嵌段共聚物,含外嵌段S和中间的无规软嵌段B/S(无实例)。具有线性S-B/S-S嵌段共聚物(Mw 163000g/mol)和5或10重量%的白油/葵花油混合物(40/60),肖氏A硬度为68或63,熔体流动性高,180°C时为16.9或27.8(5kg,10min<sup>-1</sup>)。

[0007] 这些热塑性弹性体组合物就其可加工性而言,仍然有些需要改进的地方。此外,需要改善它们的柔軟性,而又不会渗出增塑剂油。

[0008] WO 2012/084914描述了热塑性弹性体组合物,其包含a)5%至99重量%的由乙烯基芳族单体的硬嵌段A和一个或多个二烯/乙烯基芳族共聚物的无规软嵌段B合成的嵌段共聚物,和b)1%-95重量%的增塑剂,特别是二异壬基环己烷-1,2-二羧酸酯(DINCH)与白油的混合物。所述嵌段共聚物优选的是含外部嵌段A和内部嵌段B的对称三嵌段共聚物。利用所述增塑剂组合,可以将所述三嵌段共聚物的吸油量增加至50重量%并且改善了柔軟度,但是这种材料的机械性能对于许多应用而言并不令人满意。

[0009] 因此,需要一种改进的材料,该材料适用于医学应用并且没有上述缺点。

[0010] 发明内容本发明的一个目的是提供一种透明的S-TPE,与现有技术的S-TPE相比,

其具有令人满意的吸油率,但是对机械性能没有负面影响。因此,本发明的一个目的是提供一种非常柔软的S-TPE组合物,其没有或至少减少了增塑剂的渗出,同时保持了良好的机械性能(例如E模量,断裂应力和断裂应变)。本发明的另一个目的是提供具有上述性质的S-TPE,其可以高时空产率生产。本发明的另一个目的是提供一种S-TPE组合物,当含有增加量的增塑剂时,该组合物保持良好的加工性能,表现为cm<sup>3</sup>/10min或更低的熔体体积流速(MFI<sub>200/5</sub>)。

[0011] 本发明的主题是包含(或由其组成)组分a), b) 和c) 的热塑性弹性体组合物:

[0012] a) 90.9至69.0重量%的至少一种星形嵌段共聚物A,其结构为[S<sub>1</sub>- (S/B)<sub>k</sub>- (S/B)<sub>1</sub>- (S/B)<sub>m</sub>- S<sub>2</sub>]<sub>n</sub>- X (I),

[0013] 其中S<sub>1</sub>和S<sub>2</sub>是由至少一种乙烯基芳族单体制成的聚合物嵌段,S/B是由至少一种乙烯基芳族单体和至少一种二烯制成的软相无规共聚物嵌段;X是衍生自多官能(双或多功能)偶联剂的偶联中心;

[0014] b) 9.1至31.0重量%的增塑剂B;和

[0015] c) 0至2.0重量%的其他添加剂C;

[0016] 其中组分a), b) 和c) 的总和为100重量%;

[0017] 各臂S<sub>1</sub>- (S/B)<sub>k</sub>- (S/B)<sub>1</sub>- (S/B)<sub>m</sub>- S<sub>2</sub>均相同;

[0018] 基于整个嵌段共聚物A,嵌段S<sub>1</sub>和S<sub>2</sub>(形成硬相)的比例为24至40重量%。

[0019] 所有嵌段(S/B)中乙烯基芳族单体/二烯的比为1/0.45至1/2.5;

[0020] (S/B)<sub>k</sub>, (S/B)<sub>1</sub>和(S/B)<sub>m</sub>的嵌段的S/B比彼此不同;(S/B)<sub>k</sub>和(S/B)<sub>m</sub>的S/B比低于S/B<sub>1</sub>的S/B比;

[0021] 嵌段S<sub>2</sub>/S<sub>1</sub>的重量比为0.1至0.8;和

[0022] 嵌段共聚物A的重均摩尔质量M<sub>w</sub>(根据ISO 16014-3:2012由GPC测定)为220,000至450,000g/mol;n是1到8的自然数;k,m为1;1是至少为1的自然数;且增塑剂B是

[0023] b1)由矿物油B1和至少一种环己烷1,2-二羧酸C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>二烷基酯B2组成的混合物;

[0024] 或

[0025] b2)由矿物油B1和至少一种碘值(g/100g)不大于130的植物油B3组成的混合物本发明的热塑性弹性体组合物的熔体体积流速(即MFI,根据ISO 1133-1:2011在200℃和5kg载荷下用聚合物熔体测量)一般为8至16cm<sup>3</sup>/10分钟,优选9至15 cm<sup>3</sup>/10分钟,更优选10至12cm<sup>3</sup>/10分钟。

[0026] 本发明的热塑性弹性体组合物的肖氏A硬度(Shore A hardness),根据ASTM D2240(15秒后测量)测定,最高为70,优选为35至65,更优选为40至60。

[0027] 高时空产率是指从添加第一单体到添加终止剂之间的时间为3.5小时或更短。

[0028] 在本发明的上下文中,平均摩尔质量M<sub>w</sub>由GPC根据ISO 16014-3:2012(采用相对于THF中的聚苯乙烯标准品的相对校准方法,低T<60℃尺寸排阻)确定。

[0029] 重量%是指重量百分比。

[0030] 在本发明的上下文中,“二烯”是指共轭二烯。丁二烯是指1,3-丁二烯。

[0031] 如果在本发明的热塑性弹性体组合物中存在任选的组分(c),则其最小比例通常为0.01重量%。

[0032] 热塑性弹性体组合物包含(或由其组成)以下含量的组分a), b) 和c):

[0033] a) 87.0至69重量%;

[0034] b) 13.0至31.0重量%;

[0035] c) 0至2.0重量%。

[0036] 根据一个优选的实施方案,特别是对于需要柔软性(且没有增塑剂渗出),高断裂应力和良好断裂应变的应用,根据本发明的热塑性弹性体组合物包含9.1至20.0重量%,更优选13.0至20.0重量%的增塑剂B(组分b)),特别是混合物b2),并且嵌段共聚物A的M<sub>w</sub>为250000至320000g/mol。

[0037] 根据另一个优选的实施方案,特别是对于需要极高的柔软性(且没有增塑剂渗出),良好的断裂应力和较高的断裂应变的应用,根据本发明的热塑性弹性体组合物包含超过20重量%,尤其是21至31.0重量%的增塑剂B(组分b)),特别是混合物b2),并且嵌段共聚物A的M<sub>w</sub>为325000至410000g/mol。

[0038] 根据本发明的热塑性弹性体组合物优选包含一种星形嵌段共聚物A作为组分a)。

[0039] 本发明的另一个主题是作为组分a)用于本发明热塑性弹性体组合物中的新型星形嵌段共聚物A。

[0040] 组分a)

[0041] 星形嵌段共聚物A,其结构如下:

[0042] 结构为[S<sub>1</sub>-(S/B)<sub>k</sub>-(S/B)<sub>1</sub>-(S/B)<sub>m</sub>-S<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-X (I),

[0043] 其中S<sub>1</sub>和S<sub>2</sub>是由至少一种,优选一种,乙烯基芳族单体制成的聚合物嵌段,

[0044] 而S/B是由至少一种(优选一种)乙烯基芳族单体和至少一种(优选一种)二烯制成的无规共聚物嵌段(其形成软相),X是衍生自多官能偶联剂的偶联中心;

[0045] 其中各个臂S<sub>1</sub>-(S/B)<sub>k</sub>-(S/B)<sub>1</sub>-(S/B)<sub>m</sub>-S<sub>2</sub>都是相同的;

[0046] 基于整个嵌段共聚物A,嵌段S<sub>1</sub>和S<sub>2</sub>(形成硬相)的比例为24至40重量%。

[0047] 所有嵌段(S/B)的乙烯基芳族单体/二烯(即S/B比)的重量比为1/0.45至1/2.5,优选为1/0.50至1/1.2;

[0048] (S/B)<sub>k</sub>,(S/B)<sub>1</sub>和(S/B)<sub>m</sub>嵌段的S/B比彼此不同;(S/B)<sub>k</sub>和(S/B)<sub>m</sub>的S/B比低于(S/B)<sub>1</sub>的S/B比;

[0049] 嵌段S2/S1的重量比为0.1至0.8。优选0.1至0.6,更优选0.15至0.40,最优选0.15至0.3;且嵌段共聚物A的重均分子量M<sub>w</sub>为200000至450000g/mol,n为自然数1至8,k,m为1;1是至少为1的自然数,优选为1=1至10,更优选为1=1、2或3,最优选为1=1。

[0050] 就本发明而言,星形结构是包含1至8个,优选2至5个,更优选3至5个,最优选3至4个分支的结构,其中每个分支的序列相同,通过连接剂偶联在一起,且每个分支均具有如上所述的嵌段共聚物的结构。在上述结构(I)中,n优选为2至5,更优选3至5,最优选3或4。

[0051] 另外,本发明的星形结构嵌段共聚物是一种嵌段共聚物,它是通过顺序聚合形成共聚物的支链,然后通过加入合适的偶联剂使支链偶联而得到的。合适的偶联剂为多官能(双或多功能)偶联剂。合适的偶联剂是本领域技术人员已知的并且将在后面描述。下面将描述制备本发明的嵌段共聚物的方法。如本领域技术人员所知,一些活性聚合物链可能被封端而不与偶联剂反应。

[0052] 就本发明而言,具有星形结构的嵌段共聚物也可以是包含星形结构聚合物和封端的单链的产物混合物。

[0053] 优选地，基于整个嵌段共聚物A，嵌段S<sub>1</sub>和S<sub>2</sub>的比例为25至39重量%，更优选为26至35重量%，特别是26至33重量%；特别优选为26至33重量%。

[0054] 嵌段共聚物A的重均分子量M<sub>w</sub>优选为250000至420000g/mol，更优选260000至400000g/mol。

[0055] 根据本发明的嵌段共聚物A的熔体流动指数(MFI)优选低于3.5cm cm<sup>3</sup>/10

[0056] min(200°C和5kg)。

[0057] 所有嵌段(S/B)的乙烯基芳族单体/二烯(即S/B)的比优选为0.5至1.0，更优选0.55至0.95。

[0058] 共聚物嵌段(S/B)<sub>k</sub>的乙烯基芳族单体/二烯(即S/B)重量比优选为0.5至1，更优选0.65至0.85。

[0059] 优选地，共聚物嵌段(S/B)<sub>1</sub>的乙烯基芳族单体/二烯(即S/B)重量比为0.5至1.2，更优选0.7至1.1。

[0060] 可以将软嵌段(S/B)<sub>1</sub>细分为两个或更多个在上述范围内不同分子量和/或不同单体组成的无规软嵌段。

[0061] 共聚物嵌段(S/B)<sub>m</sub>的乙烯基芳族单体/二烯(即S/B)比优选为0.3至0.8，更优选为0.40至0.70。

[0062] 优选地，嵌段(S/B)<sub>k</sub>，(S/B)<sub>1</sub>和(S/B)<sub>m</sub>的重均摩尔质量M<sub>w</sub>(根据ISO 16014-3:2012,由GPC确定)彼此不同。更优选地，嵌段(S/B)<sub>1</sub>的M<sub>w</sub>高于嵌段(S/B)<sub>k</sub>的M<sub>w</sub>，并且嵌段(S/B)<sub>k</sub>的M<sub>w</sub>高于嵌段(S/B)<sub>m</sub>的M<sub>w</sub>。

[0063] 共聚物嵌段(S/B)<sub>k</sub>的重均分子量M<sub>w</sub>优选为16500-40000g/mol，更优选为18500-31200g/mol。

[0064] 优选地，共聚物嵌段(S/B)<sub>1</sub>的重均分子量M<sub>w</sub>为25800-60800g/mol，更优选为28800-48000g/mol。

[0065] 共聚物嵌段(S/B)<sub>m</sub>的重均分子量M<sub>w</sub>优选为14300-33800g/mol，更优选为16000-26700g/mol。

[0066] 优选地，聚合物嵌段S<sub>1</sub>的重均分子量M<sub>w</sub>为22900-54000/mol，更优选为25600-42660g/mol。优选地，聚合物嵌段S<sub>2</sub>的重均分子量M<sub>w</sub>在5000-12000g/mol的范围内，更优选在5700-9500g/mol的范围内。

[0067] 乙烯基芳族单体优选选自苯乙烯，α-甲基苯乙烯和/或乙烯基甲苯，特别是苯乙烯。二烯优选选自异戊二烯和/或丁二烯。特别优选丁二烯。

[0068] 无规共聚物嵌段S/B优选由一种乙烯基芳族单体和一种二烯，特别是由苯乙烯和丁二烯制成。

[0069] 偶联中心X是通过活性阴离子聚合物链端(经嵌段S<sub>2</sub>连接)与多官能偶联剂反应形成，所述偶联剂通常可以是任何合适的多官能的偶联剂。优选选自环氧化的植物油，特别是环氧化的亚麻籽油或环氧化的大豆油。

[0070] 由聚合的乙烯基芳族单体和二烯组成的共聚物嵌段B/S具有无规分布。可以通过在无规化剂例如四氢呋喃或钾盐存在下，使用烷基锂化合物通过阴离子聚合来获得。

[0071] 优选使用钾盐，其中阴离子引发剂与钾盐的摩尔比为25:1至60:1，特别优选30:1至40:1。该方法可以同时实现低比例的丁二烯单元的1,2键。合适的钾盐特别是醇钾，特别

是那些可溶于聚合溶剂的那些,例如具有至少五个碳原子的叔醇盐,如叔戊醇盐或三乙基碳酸酯,或其他富含碳原子的叔醇盐。

[0072] 基于1,2,1,4-顺式和1,4-反式键的总和,丁二烯单元的1,2键的比例优选在8%至15%的范围内。

[0073] 对于以阴离子方式制备的聚合物,分子量是通过单体量与引发剂的量之比来控制的。分子量通常通过凝胶渗透色谱法(GPC)确定,以聚四氟乙烯为标准,以THF为溶剂。

[0074] 本发明的星形嵌段共聚物A通常在非极性溶剂中通过阴离子聚合反应制备,其中引发过程通常使用有机金属化合物作为引发剂。本发明的生产方法通常在聚合反应结束时使用至少一种偶联剂,其中在聚合反应开始时添加至少一种引发剂。

[0075] 该方法可以生产本发明的嵌段共聚物A,其特别具有相同星形臂(分支)的星形分子结构。

[0076] 阴离子聚合反应中合适的引发剂是有机金属化合物,优选碱金属化合物,特别优选锂。引发剂的实例是甲基锂,乙基锂,丙基锂,正丁基锂,仲丁基锂和叔丁基锂。其通常溶解在化学惰性烃中以溶液的形式添加。所添加的量原则上取决于聚合物的所需摩尔质量,但通常为0.002至5mol% (基于单体量)。优选使用的溶剂是脂族烃,例如环己烷或甲基环己烷。

[0077] 阴离子聚合反应通常也添加极性共溶剂(cosolvent)作为无规化剂。一般认为相对于引发剂的金属阳离子,共溶剂充当路易斯碱。

[0078] 优选的路易斯碱是极性非质子化合物,例如醚和叔胺。特别有效的醚的实例是四氢呋喃和脂族聚醚,例如乙二醇二甲醚和二甘醇二甲醚。叔胺的实例是三乙胺,三丁胺和吡啶。添加到非极性溶剂中的极性共溶剂的量,例如,为0.5至5体积%。特别优选的是0.1至0.6体积%的四氢呋喃。在许多情况下,非常特别优选的量是0.2至0.4体积%。

[0079] 路易斯碱的添加量和结构决定共聚参数和二烯单元的1,2-和1,4-键的比例。基于所有二烯单元,该方法所得的嵌段共聚物通常具有20至80%的1,2-键和80至20%的1,4-键。

[0080] 优选地,添加可溶性钾盐(作为无规剂,代替共溶剂),特别是醇钾。一般认为,钾盐通过金属交换与锂-碳阴离子离子对相互作用,从而形成钾-碳阴离子化合物,其优先与乙烯基芳族单体,优选苯乙烯形成加合物,而锂-碳阴离子化合物优先与二烯,特别优选丁二烯形成加合物。由于钾碳双键化合物具有更高的反应性,因此即使是很小的一部分,即1/10至1/50,也足以与主要成分锂碳双键化合物一起使乙烯基芳族单体(优选苯乙烯)与二烯(特别优选丁二烯)的平均引入概率相似。优选使用钾盐,其中阴离子引发剂与钾盐的摩尔比为25:1至60:1,优选30:1至40:1。为了获得乙烯基芳族单体(优选为苯乙烯)和二烯(优选丁二烯)近似的引入概率,特别优选选择锂/钾的摩尔比为33至39。

[0081] 此外,一般认为在聚合过程中,在活性链彼此之间以及在活性链和溶解的盐之间经常发生金属交换,并且同一条链有时优选与乙烯基芳族单体(优选苯乙烯)形成加合物,而有时又优选与二烯(特别优选丁二烯)形成加合物。这样,对于乙烯基芳族单体和二烯,所得的共聚参数大致相同。特别地,合适的钾盐是醇钾,特别是可溶于聚合溶剂中的那些,例如具有至少五个碳原子的叔醇盐,例如叔戊醇盐或三乙基碳酸酯,或其他富含碳原子的叔醇盐。

[0082] 典型的相应醇的实例是3-乙基-3-戊醇和2,3-二甲基-3-戊醇。四氢芳樟醇(3,7-二甲基-3-辛醇)和2-甲基-2-丁醇(叔戊醇)被证明是特别合适的。原则上,和醇钾一样,对烷基金属化合物呈惰性的其他化合物的钾盐也合适。可以提及的例子是二烷基钾酰胺,烷基化的二芳基钾酰胺,烷基硫醇盐和烷基化的芳基硫醇盐。

[0083] 聚合温度通常为0至100°C,优选为30至90°C,特别优选为45至90°C。聚合反应通常在多个阶段中进行,其中在聚合开始时使用单一引发方法添加引发剂。举例来说,该过程开始于生产硬嵌段S<sub>1</sub>。一部分的单体添加到反应器中作为初始进料,并且通过添加引发剂引发聚合反应。为了获得可以根据单体和引发剂的添加量计算出的确定的链结构,在第二次单体添加之前,最好使反应过程实现高转化率(99%以上),但是,这不是必需的。

[0084] 单体添加的顺序取决于所选的嵌段结构。在分批聚合的情况下,优选首先使用全部或部分溶剂(例如环己烷)作为初始进料,初始进料还包括一定量的引发剂(例如仲丁基锂),所述的一定量由所需的摩尔质量决定,再另加上所谓的滴定量(即用以破坏溶剂和罐中的痕量杂质的量)。然后,将钾盐(例如叔戊醇钾,优选溶于环己烷中),或络合溶剂(例如THF)添加到反应器中,然后添加第一量的乙烯基芳族单体,以产生块S<sub>1</sub>。然后,优选同时加入用于制备嵌段(S/B)<sub>k</sub>的二烯和乙烯基芳族单体。

[0085] 所述添加可分数批进行,并可任选地与另外的溶剂一同加入,如用于改善散热,并取决于所需的构造。嵌段S/B的无规结构和构成决定于二烯相对于乙烯基芳族化合物的定量比例,钾盐的浓度(如果使用钾盐的话),易斯碱(如果使用易斯碱作为共溶剂的话)的浓度和化学结构,以及温度。

[0086] 然后,通过添加二烯和乙烯基芳族单体,将嵌段(S/B)<sub>1</sub>(或子段(S/B)<sub>11</sub>,(S/B)<sub>12</sub>等)聚合到生长的聚合物链上。优选仅将一个嵌段(S/B)<sub>1</sub>聚合到正在生长的聚合物链上。然后,添加二烯和乙烯基芳族单体,以在正在生长的聚合物链上聚合嵌段(S/B)<sub>m</sub>。最后加入乙烯基芳族单体以生产嵌段S<sub>2</sub>。

[0087] 根据本发明的方法,在最后添加乙烯基芳族单体之后,进行偶联剂的偶联,使多个聚合物嵌段S<sub>2</sub>彼此键合,便形成本发明的具有星形分子的嵌段共聚物A结构体系。

[0088] 通常可以使用任何多官能化合物作为偶联剂。优选的是,偶联剂选自环氧化植物油(例如环氧化亚麻籽油或环氧化大豆油),硅烷(例如烷氧基硅烷,如e.g. Si(OMe)<sub>4</sub>),氯硅烷(例如SiCl<sub>4</sub>,Si(烷基)Cl<sub>3</sub>,其中烷基是C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基团,优选甲基),脂族烃的卤化物(例如四氯化锡)。优选的偶合试剂是环氧化植物油,例如环氧化亚麻籽油或环氧化大豆油。

[0089] 偶联剂形成偶联中心X,其通过活性阴离子链末端与上述偶联剂之一反应形成。

[0090] 根据偶联剂的官能度和所用引发剂的量来计算偶联剂的量。优选添加与所有活性链反应所需的偶联剂的量,其对应于活性引发剂的量(引发剂的总量减去滴定量)。对于酯基,必须考虑到它们形成两个活性链的事实,而相比之下,环氧基,卤代烷烃和-硅烷每个官能团形成一个活性链。举例来说,环氧化大豆油包含以甘油三酸酯形式酯化的脂肪酸,该甘油酯具有一个或两个环氧基,可与三个或四个聚合物链形成键,从而释放出甘油的金属醇化物,因为羧基也与另外两个链形成键。

[0091] 在使用环氧化植物油如环氧化亚麻籽油或环氧化大豆油作为偶联剂的情况下,所有活性聚合物链中仅约70%偶联至该偶联剂。剩余的30%的活性聚合物链封端而不是与偶联剂反应,并在星形嵌段共聚物A的聚合物基质中保持未偶联状态。

[0092] 聚合物的浓度可以在很大的范围内变化,但是优选以这样的方式选择:各个嵌段在聚合反应结束时的温度不超过100°C,或者如果超过该值,超过该值时间应必须很短,以避免明显的过早热终止。如果用间歇方法(batch process)在搅拌釜中进行,偶联过程之后,典型的聚合物浓度为10至50重量%,优选为12至40重量%,并且特别优选为15至35重量%。

[0093] 原则上也可以使用其他类型的反应器代替搅拌釜。优选与回流冷凝器组合,其中优选降低釜的内部压力并通过溶剂的沸腾和回流来冷却反应溶液,例如,将回路反应釜与冷却段(例如热交换器)结合使用,或将搅拌釜与外部热交换器结合使用。可以用连续方法代替以间歇方法生产本发明的嵌段共聚物A。以串联方式布置的上述各种反应釜的各种组合或管式反应釜(优选具有静态混合器)可用来进行连续方法生产。优选地,反应区的数量等于单体添加数加上一次偶联剂的添加数。

[0094] 在开始时和适当的时候,另外地混合一个引发剂组合,其通常包含引发剂和无规化剂以及任选地其他溶剂的;这里,优选将溶剂添加到单体进料中,使得单体在到达反应器之前为稀释形式。

[0095] 在一个优选的实施方案中,沿着反应器级联,聚合物浓度保持恒定在15至35重量%的范围内。在另一个优选的实施方案中,通过最终的单体添加,聚合物浓度可增加到36至50重量%。

[0096] 因此,本发明制备嵌段共聚物A的方法的特征在于:

[0097] i) 单次引发,

[0098] ii) 首次添加并聚合乙烯基芳族单体,

[0099] iii) 至少进行3次乙烯基芳族单体和二烯混合物的添加和聚合反应,

[0100] iv) 第二次添加并聚合乙烯基芳族单体,和

[0101] v) 偶联步骤,其在添加和聚合乙烯基芳族单体以形成最后的聚合物嵌段后进行。

[0102] 本发明的弹性体嵌段共聚物的进一步后处理通过常规方法进行。此处建议在搅拌釜中操作,并在偶联过程后,可选地使用少量的醇,例如异丙醇,以质子化少量可能残留的碳负离子和在偶联步骤中可能产生与聚合物键合的醇盐,此举可以避免在罐中形成沉淀物和产品的变色,并可降低溶液的粘度。在进一步处理之前,可采用常规方式使用CO<sub>2</sub>/水来酸化产物,使得随后获得的产物为玻璃般透明的,无色泽。

[0103] 可以用自由基清除剂或,优选地,用自由基清除剂与第二种抗氧化剂的组合,来稳定所述聚合物。自由基清除剂的例子有与氧自由基清除剂组合使用的碳自由基清除剂,例如α-生育酚(维生素E),Sumilizer® GM和Sumilizer® GS,其中氧自由基清除剂的例子是Irganox® 565,Irganox® 1010和Irganox® 1076;第二种抗氧化剂的例子有市售产品,优选基于亚磷酸酯的种类,例如三异壬基苯基亚磷酸酯(TNPP)或Irgafos® 168。最后,使用常规方法去除溶剂,将产品挤出、制颗粒。

[0104] 去除溶剂的一种优选方法是分阶段降低溶剂的浓度,其中,如果聚合反应使用间歇方法(batch process),则有利地首先将溶液放入缓冲罐的中间存储器中,然后优选在通过一个泵后依次经一个或多个热交换器加热至比溶剂沸点高100至140°C的温度(对于环己烷,则为180至220°C),然后依次通过保压阀和一短管,以蒸汽速度(优选为100-350m/s)转

移到减压容器中,该减压容器的压力和温度优选调整为使溶剂刚好开始冷凝,表面涂有溶剂膜,即不干燥。对于环己烷作为溶剂,优选选择100至140°C的温度和1.6至4.3巴的压力。

[0105] 溶剂蒸气最好从减压容器中向上排出,冷凝并通过后处理,同时聚合物溶液(浓度现在约为70-95%)在减压容器底部形成薄片状沉淀,其通过例如齿轮泵被继续输送到下一个热交换器中,再加热至,优选地,170°C至230°C。

[0106] 然后通过保压阀进入,优选地,双螺杆挤出机再次减压,在此,溶剂蒸汽在聚合物进料点的上游和下游通过排气孔排出。

[0107] 然后优选在具有相互密封的隔离螺杆部件的挤出机段中进一步降低溶剂的浓度,同时真空持续提高,在挤出机头的上游优选为1至30mbar,并且优选注入少量的水,直至溶剂含量优选<3000ppm,特别优选<2000ppm。

[0108] 在挤出机的末端,熔体可以是线造粒(strand-pelletized),也可以是水下造粒(underwater-pelletized),优选水下造粒。当然,也可以通过其他方法去除溶剂,例如通过称为“Filmtruder”的方法(可选地与挤出机结合使用)或通过蒸汽汽提(steam stripping),这是大多数生产基于苯乙烯的热塑性弹性体所常规采用的方法。在这种情况下,得到的是聚合物薄片。所得的粒料或薄片可以像其他类型的橡胶一样,使用抗粘连剂防止其粘附。所述抗粘连剂如Acrawax®, Besquare®, Aerosil®, 和/或磷酸三钙。在水下造粒的水回路中,可采用油分散体和表面活性剂作为加工助剂,例如Würtz PAT 906/EMC,可帮助降低颗粒在水循环和筒仓中的粘性。

[0109] 本发明方法的一个特别的特征是,本发明的嵌段共聚物A可以以良好的时空产率生产。间歇聚合过程的时空产率(STY),即从第一单体进料与第一引发剂进料的时间点到偶联过程结束为止(即可选地添加醇和抽空反应釜之前的时间点)的时间通常为0.5至3.5小时,优选为1至3小时。

[0110] 本发明的嵌段共聚物A是非粘性和透明的热塑性弹性体。

[0111] 包含嵌段共聚物A的根据本发明的热塑性弹性体组合物可以优选地用于医学应用,例如,用于医用管和触感柔软接触皮肤的应用。

[0112] 组分b)

[0113] 本发明组合物中使用的增塑剂B是

[0114] b1)由矿物油B1和至少一种环己烷1,2-二羧酸C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>二烷基酯(cyclohexane 1,2-dicarboxylic acid C8 to C10 dialkyl ester)B2组成的混合物;或者

[0115] b2)由矿物油B1和至少一种植物油B3组成的混合物。

[0116] 合适的矿物油B1(即组分B1)是诸如低芳族链烷烃油(石蜡油),环烷油或低聚聚丁二烯。所述石蜡油或环烷油尤其包括已纯化至医用级并获得医用批准或根据食品法批准的白油。特别优选白油作为组分B1,其粘度为50至100厘泡(centistokes,在室温下)。

[0117] 适合用作增塑剂组分B2的是环己烷1,2-二羧酸C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>二烷基酯,优选的实例为:

[0118] 二-(2-乙基己基)环己烷-1,2-二羧酸酯,二异辛基环己烷-1,2-二羧酸酯,二异壬基环己烷-1,2-二羧酸酯,二(2-丙基庚基)环己烷-1,2-二羧酸酯或二异癸基环己烷-1,2-二羧酸酯。

[0119] 作为组分B2,也可以使用所述环己烷-1,2-二羧酸二-C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>二烷基酯的混合物或由C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>醇的混合物制备的混合环己烷-1,2-二羧酸酯。

[0120] 优选使用二异壬基环己烷-1,2-二羧酸酯作为组分B2,一个实例是市售产品 Hexamoll<sup>®</sup> DINCH(欧洲和亚洲CAS号:166412-78-8;美国CAS号:474919-59 -0;产自BASF SE)。

[0121] 在增塑剂混合物b1)中,组分B1与组分B2的重量比优选为80:20至40:60。

[0122] 根据一个优选的实施方案,特别是对于需要适度柔软性的应用,在增塑剂混合物 b1)中,组分B1与组分B2的重量比为80:20至60:40。

[0123] 根据另一个优选的实施方案,特别是对于需要高柔软性的应用,在增塑剂混合物 b1)中,组分B1与组分B2的重量比为60:40至40:60。

[0124] 环己烷1,2-二羧酸C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>二烷基酯B2可以通过氢化相应的邻苯二甲酸酯的芳环来制备,这是比较经济的方式。

[0125] 为此目的,技术人员可以有一系列方法和催化剂实例,如WO 99/032427的环氢化方法,其使用使用过渡金属催化剂在50-250°C,20-300bar的压力下进行邻苯二甲酸酯的环氢化。WO 2012/084914(第13页,第4至14行,第18行)中公开一个有利方法,其通过引用明确地引入本文。

[0126] 合适植物油B3(即组分B3)的碘值(g/100g)不超过130,如可以选自:菜籽油,葵花籽油,葡萄籽油,棕榈油,橄榄油,椰子油,棕榈仁油,可可脂,荷荷巴油,棉籽油,玉米油,小麦胚芽油,大豆油,花生油,蓖麻油,芝麻油和米脑油。优选作为组分B3的是菜籽油(rapeseed oil又称canola oil)。可以使用所述植物油的混合物作为组分B3,但优选仅使用一种植物油。

[0127] 在增塑剂混合物b2中,组分B1与组分B3的重量比优选为80:20至40:60。

[0128] 根据一种优选的实施方式,特别是对于需要适度柔软性的应用,在增塑剂混合物 b1)中,组分B1与组分B3的重量比为80:20至60:40。

[0129] 根据一种优选的实施方式,特别是对于需要高度柔软性的应用,在增塑剂混合物 b1)中,组分B1与组分B3的重量比为60:40至40:60。

[0130] 可以使用天然的植物油B3,但最好使用纯化的植物油B3,其经过除臭,并去除了游离脂肪酸和磷酸盐以及其他易氧化成分。

[0131] 作为增塑剂B优选的是增塑剂混合物b2)。特别优选增塑剂混合物b2)其组分B3为菜籽油。

[0132] 组分c)

[0133] 作为任选的组分c)存在于本发明热塑性弹性体组合物中的其他添加剂C不包括增塑剂。添加剂C特别选地自稳定剂,防粘剂,染料,阻燃剂和紫外线吸收剂。

[0134] 优选使用稳定剂,特别是氧自由基清除剂,例如Irganox<sup>®</sup> 1010(BASF SE), Songnox<sup>®</sup> 1010,Irganox 1076,Irganox 565及其混合物,碳自由基清除剂,例如 Sumilizer<sup>®</sup> GS,Sumilizer GM及其混合物。可同时或替代地使用辅助稳定剂(secondary stabilizer),例如Irgafos<sup>®</sup> 168。所述稳定剂可商购,其用量优选为0.01至0.5重量%,更优选为0.02至0.3重量%。

[0135] 进一步优选的是使用抗粘连剂,例如Acrawax<sup>®</sup>, Besquare<sup>®</sup>, Aerosil<sup>®</sup> 和/或磷酸

三钙。用量优选为0.005至0.5重量%，更优选为0.01至0.3重量%。

[0136] 制备本发明的热塑性弹性体组合物的方法

[0137] 本发明的热塑性弹性体组合物(或模塑组合物)可以通过塑料技术常规的方法将组分a), b) 和(c)(如果存在的话)混合并均质化而获得,组分的添加顺序可以根据实际情况变化。合适的混合设备的实例是连续捏合机或间歇捏合机,班伯里搅拌机(Banbury mixer)或同向旋转或反向旋转的单螺杆或双螺杆挤出机。

[0138] 优选将嵌段共聚物A连续引入挤出机中,然后计量加入增塑剂B和任选的其他组分c)。

[0139] 进一步优选的变换方式是:将组分b)和任选的组分c)(可以原样使用或以溶液形式)计量加入嵌段的聚合物溶液(例如在环己烷中,共聚物A可以以现有的存在形式使用,例如在聚合之后),然后根据需要使用容器中的搅拌器或静态混合器或两者的组合,将液体均质化,随后从产物中除去溶剂。该优选的变换方式称之为浸渍方式(impregnation variant),可以通过在连续搅拌的容器中添加组分a), b) 和c)进行,也可以通过将组分b)和c)加入到含有组分a)溶液、带有静态混合器的处理管(processing pipe)中用静态混合器进行混合。组分b)和c)可以同时添加或在不同的时间或不同的阶段添加(即在相继的时间点添加到同一容器中,或添加在相继的容器中,在每次添加之间使用静态混合器),顺序不限。优选地,在有添加剂C用作组分c)的情况下,所述稳定剂添加剂C在组分b)之前添加。

[0140] 优选地,使用含静态混合器的浸渍方式,其中首先加入稳定剂,然后加静态混合器,接着加入组分b),最后再使用静态混合器。完毕后,按以下所述的方式进行混合物的脱气。

[0141] 取决于嵌段共聚物A是以何种形式产出,采用不同的优选生产方式处理所述混合物。所述产出形式有薄片形式(例如通过有机聚合溶剂的蒸汔汽提),压坯形式(通过上述薄片的挤压),或者是挤出的粒料形式。对于薄片和压坯,优选使其首先与增塑剂B混合,优选在对薄片很少或不产生剪切(shearing)的设备中混合,如转鼓,桨式混合机或运行缓慢的混料机。合适的混料机/混合机是已知的,例如在《塑料手册》中对其有描述(5.1.2.1节,第965至975页,1975年版,慕尼黑汉塞尔出版社)。

[0142] 取决于薄片或压坯的表面性质,增塑剂B以不同的速率迁移到聚合物中。表面积-体积比大,掺入的速度就快。优选地将混合过程进行到所有油都结合为止。混合过程时间可以为1分钟至1天,优选为2分钟至1小时。温度优选在20至200°C之间,优选在25至100°C之间,更优选在30至50°C之间。优选地,将聚合物/油的混合物转移到单螺杆或双螺杆或多螺杆混料机或挤出机(例如ZSK,其为Coperion制造,Coperion的前身是Werner&Pfleiderer),BUSS捏合机(Buss AG公司,瑞士 Pratteln市)或LIST反应器(List AG公司,瑞士Arisdorf市),将设备的温度升高(依靠外在加温或内在剪切温度)至高于100°C,更优选高于140°C。合适的混合机/挤出机描述于《塑料手册》(5.1.3.3节,第1029至1091页,1975年版,慕尼黑汉塞尔出版社)。在不同的时间点可以向混合机中添加其它的添加剂C。

[0143] 如果添加剂是稳定剂,则需要在上述浸渍步骤中将其计量加入(聚合物溶液)。

[0144] 作为组分b)的增塑剂B可以在如前所述一个阶段加入,但也可以在组分a)的生产过程的前期通过浸渍或进料加到搅拌容器,或在聚合反应终止后加到反应器中。当嵌段共聚物A是粒料形式且具有足够的熔体流动速率,它可以在挤出机中单独熔融,然后计量添加

增塑剂B。同样优选的是同时计量加入增塑剂B和粒料以及任何其他添加剂C(除稳定剂外)。

[0145] 然后可以通过水下造粒(热切碎)或海滩造粒(冷切碎)来处理已均质的混合物,或者可以在注塑机中进一步处理所述熔体。

[0146] 合适的连续或不连续混合设备包括轧机,布兰伯里捏合机和类似设备。

[0147] 后处理的第一步优选进行闪蒸多级脱挥发分(devolatilization),在闪蒸前将溶液在热交换器中,在超大气压下,加热至150至250°C,优选至180至220°C。然后在100mbar至5bar,更优选500mbar至2bar的压力下,开放节流阀。此时,阴离子聚合以制备嵌段共聚物A时所用的溶剂(优选环己烷或其他适合的碳氢化合物)在很大程度上被蒸发,优选减少至1至20%的残留量。

[0148] 优选地,熔体再加热至150°C和250°C之间,优选在500mbar和2bar的压力下,经压力保持阀输到输送设备,优选单螺杆或双螺杆或多螺杆挤出机。通过挤出机的脱挥发穹顶,分数次将压力降低至优选为1至500mbar,优选为5至400mbar,同时熔融的聚合物的温度优选维持在120至280°C,优选160至240°C。然后可以通过例如水下造粒将熔体转变成粒料形式。

[0149] 优选地,在挤出机的末端安置有水下造粒机,又称热切碎机,其可从例如Gala公司购得。水/粒料混合物的停留时间为10秒至60分钟,更优选2至15分钟,以减少粒料粘附的趋势。然后将水/颗粒混合物用筛子分离,水优选通过热交换器循环和冷却。优选地,所述的水上含有抗粘连剂(优选脂肪酸酰胺分散体),用于防止粒料的彼此粘附。随后将过筛的粒料用空气流中吹干并加入粉末形式的防粘剂例如磷酸三钙或二氧化硅。然后可以将其移至料仓中或包装成袋或其他包装方式。

[0150] 本发明的热塑性弹性体组合物,不粘的,非常柔软,可热塑性加工,并且可以通过重熔很容易回收。

[0151] 由于出色的加工性能以及与苯乙烯基热塑性塑料的相容性,例如玻璃透明聚苯乙烯(GPPS),高抗冲聚苯乙烯(HIPS),苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物,如Ineos Styrolution生产的Styrolux®或K-Resin®,苯乙烯-丙烯腈聚合物(SAN),丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物(ABS)或聚苯醚(PPE)或GPPS/PPE混合物,本发明的热塑性弹性体组合物适用于两组分{2C}注射成型,或者仅通过溶剂粘合即可容易地进行连接。

[0152] 此外,上述硬组分和作为软组分的本发明热塑性弹性体组合物之间的边界是透明的。因此,通过2C注塑成型,可以在一个成型过程中同时生产柔性和刚性部件。另外,可以作为硬组分的例子还有聚酯(如聚对苯二甲酸丁二醇酯),其他二醇组分(例如1,3-丙二醇)和含有己二酸,癸二酸,琥珀酸和其他脂族二元酸的组分。所述脂族二元酸包括与芳族二羧酸,聚碳酸酯及其混合物的组合,优选基于双酚A。

[0153] 本发明热塑性组合物适用于各种应用。

[0154] 本发明的另一个主题是本发明的热塑性弹性体组合物用于生产弹性和柔性模制品和成形制品的用途,优选地,该制品是医用制品,特别是用于接触皮肤应用的医用制品,例如牙套和尿布以及静脉内应用如医用袋和医用管。

[0155] 由本发明的透明热塑性弹性体组合物生产的成型制品非常柔软并且具有良好的机械性能(例如,E模量,断裂应力和断裂应变)。

[0156] 下面将用实施例和专利权利要求说明本发明。

**实施例：**

[0157] 增塑剂B:

[0158] B1 Winog<sup>®</sup> 70,一种市售医用白油

[0159] B2 德国 BASF SE 产的 Hexamoll<sup>®</sup> (DINCH)

[0160] B3 Cargill 产的菜籽油 Agri-pure<sup>®</sup> AP-60

[0161] 嵌段共聚物A1

[0162] 星形嵌段共聚物A,其结构为  $[S_1 - (S/B)_k - (S/B)_l - (S/B)_m - S_2]_n - X$ , 的制备通过苯乙烯(单体S1至S5)和丁二烯(单体B1至B3)(参见表1)的连续阴离子聚合,然后使用环氧化大豆油进行偶联。25670mL的环己烷用作初始进料(ic),用1.6mL的仲丁基锂(BuLi ic)滴定至终点,待冷却至45°C,按表2显示的量添加1.4M仲丁基锂溶液作为引发剂,以及表2显示量的0.3304M叔戊醇钾(PTA)溶液作为无规剂。接下来,然后将引发剂混合物混合并冷却至40°C。在下一步中,加入1350克苯乙烯(S1),然后进行聚合反应至单体完全消耗(由反应混合物温度的降低来确定)。在下一步中,将570克丁二烯(B1)和415克苯乙烯(S2)同时添加到聚合反应中,并让聚合反应进行至单体完全消耗(由反应混合物温度的降低来确定)。

[0163] 在下一步中,再次将800克丁二烯(B2)和720克苯乙烯(S3)同时添加到聚合反应中并让聚合反应进行至单体完全消耗(由反应混合物温度的降低来确定)。在下一步中,再次将535克丁二烯(B3)和310克苯乙烯(S4)同时添加到聚合反应中并让聚合反应进行至单体完全消耗(由反应混合物温度的降低来确定)。在下一步中,加入300克苯乙烯(S5)并让聚合反应进行至单体完全消耗(由反应混合物温度的降低来确定)。

[0164] 最后,按表2显示的量,在45至55°C之间的温度下,加入溶于10mL环己烷的 Edenol<sup>®</sup> D82作为偶联剂,使其反应10分钟。最后,加入5mL异丙醇,并将混合物搅拌10分钟。接下来,在搅拌下,将混合物用10mL蒸馏水和5分钟的CO<sub>2</sub>气流(0.1kg/h)酸化。最后,加入0.135重量% phm\*Irganox 1010、0.180重量% phm\* Irgaphos 168和0.135重量% phm\* Sumilizer GS。

[0165] \*phm=‘每100重量份单体’(对于引发剂,偶联剂等,按单体的总质量计算组分的重量%)

[0166] 表1: 嵌段共聚物A(组成和添加顺序)

	第一嵌段 S <sub>1</sub>	第二嵌段 (S/B) <sub>k</sub>		第三嵌段 (S/B) <sub>l</sub>		第四嵌段 (S/B) <sub>m</sub>		第五嵌段 S <sub>2</sub>
	S1	B1	S2	B2	S3	B3	S4	S5
[0167]	重量%	重 量%	重 量%	重 量%	重 量%	重 量%	重量%	重 量%
	27.0	11.4	8.3	16.0	14.4	10.7	6.2	6.0

[0168] 通过使用适当量的BuLi, PTA和Edenol(参见表2), 根据上述制备方法(参见表1), 获得不同重均摩尔质量M<sub>w</sub>的嵌段共聚物A1至A8。

[0169] 表2进一步显示包含嵌段共聚物A1至A8之一和不同量的增塑剂B的S-TPE组合物所测得的肖氏A硬度(增塑剂B中B1/B2或B1/B3比为不出现渗溢的最高量, 参见表 4)。

[0170] 表2

聚合物	BuLi 1.4M	PTA 无 规剂	烯醇	偶联前 M <sub>peak</sub>	偶联后 Mw	增塑剂B*	肖氏A硬 度 Shore A	
	mL	mL	mL	g/mol	g/mol	phm	ASTM D2240 (15 秒)	
[0171]	A1	42.26	5.12	6.53	100240	252950	10	70
	A2	37.72	4.57	5.83	112310	296540	15	64
	A3	34.68	4.20	5.36	122150	290270	20	58
	A4	33.01	4.00	5.10	128310	318020	25	50
	A5	31.20	3.78	4.82	135770	352430	30	45
	A6	28.46	3.45	4.40	148820	390720	35	43
	A7	28.45	3.44	4.40	148870	367850	40	40
	A8	26.78	3.24	4.14	158190	403480	45	38

[0172] 嵌段共聚物C1(比较例化合物)

[0173] 结构为S<sub>1</sub> - (B<sub>1</sub>/S<sub>2</sub>) - (B<sub>2</sub>/S<sub>3</sub>) - (B<sub>3</sub>/S<sub>4</sub>) - S<sub>5</sub>(参见表3)的线性嵌段共聚物C1是通过苯乙烯(单体S1至S5)和丁二烯(单体B1至B3)的顺序阴离子聚合制备的, 聚合反应用15mL异丙醇终止。除了偶联步骤外, 线性嵌段共聚物C1的制备方式与上述嵌段共聚物A的制备方式相似。进一步地, 使用17970mL环己烷作为溶剂, 在每种情况下, 末端嵌段S由960g苯乙烯制成, 无规软嵌段(B<sub>1</sub>/S<sub>2</sub>)由660g苯乙烯和700g丁二烯的混合物制成, 无规软嵌段(B<sub>2</sub>/S<sub>3</sub>)由852g苯乙烯和904g丁二烯的混合物制成, 且无规软嵌段(B<sub>3</sub>/S<sub>4</sub>)由468g苯乙烯和496g丁二烯的混合物制成。使用37.59mL的1.4M仲丁基锂溶液和4.49mL的0.304M叔戊醇钾(PTA)溶液引发聚合。聚合反应终止后, 将混合物在搅拌下用10mL蒸馏水和5分钟的CO<sub>2</sub>气流(0.1 kg/h)酸化。最后, 添加12g Irganox 1010, 16.2g Irgaphos 168和12g Sumilizer GS。

[0174] 分子量:141930克/摩尔

[0175] 邵氏A(ASTM D2240(15秒)):84

[0176] 表3: 嵌段共聚物C(组成和添加顺序)

	Ini 1	第一嵌段 S1	第二嵌段 (B1/S2)		第三嵌段 (B2/S3)		第四嵌段 (B3/S4)		第五嵌段 S2	
[0177]	SBC	BuLil	S1	B1	S2	B2	S3	B3	S4	S5
	(1.4 M) 重量% (phm*)	重量%	重 量%	重 量%	重 量%	重 量%	重 量%	重 量%	重量%	重量%
C1		16.0	11.7	11.0	15.1	14.2	8.3	7.8	16.0	

[0178] S-TPE组合物的制备

[0179] 在搅拌容器中,加入所得的稳定化嵌段共聚物A1至A8或嵌段共聚物C1之一的环己烷溶液(聚合物含量27.8重量%),再加入0至45phm的增塑剂B(基于100重量份(phm))的合成嵌段共聚物A所需的单体总量)并在60℃下均匀混合。随后将溶液脱气,得到用于进一步测试的S-TPE组合物(参见表2、4和5)。

[0180] 渗溢测试

[0181] 将具有不同增塑剂浓度和增塑剂成分(参见表4)的样品压制成板材,然后切成片(3cmx3cm)。接下来,将样品在5kg负载和35℃下存储在吸收纸(absorption paper)上。一周后,根据以下等级评估增塑剂B渗溢到(bleeding)吸收纸的情况:

[0182] 0=无渗溢(=非粘性)

[0183] 1=吸收纸上有渗溢斑

[0184] 2=吸收纸上有渗溢斑+聚合物样品油腻

[0185] 表4显示,含嵌段共聚物A的本发明S-TPE组合物(参见总增塑剂B浓度为40phm的本发明样品27和28),可以增加无渗溢的吸油量。即使总油浓度为45phm,也可以实现渗溢分数为0。

[0186] 表4

No.	增塑剂 B** (phm)	嵌段共聚物 C	嵌段共聚物 A	级分B1 (重量%), 基于B	级分B3 (重量%) 基于B	级分B2 (重量%) 基于B	嵌段共聚物 C 渗溢得分	嵌段共聚物 A 渗溢得分
1	10	C1	A1	100			1	1
2				80	20		0	0
3				80		20	0	0
4				60	40		0	0
5				60		40	0	0
6				40	60		0	0
7				40		60	0	0
8	20	C1	A4	100			2	2
9				80	20		0	0
10				80		20	2	0
11				60	40		0	0
12				60		40	0	0
13				40	60		0	0
14				40		60	0	0
15	30	C1	A5	100			2	2
16				80	20		2	2
17				80		20	2	2
18				60	40		0	0
19				60		40	0	0

[0187]

[0188]	20	40	C1	A7	40	60		0	0
	21				40		60	0	0
	22				100			2	2
	23				80	20		2	2
	24				80		20	2	2
	25				60	40		2	2
	26				60		40	2	2
	27				40	60		1	0
	28				40		60	1	0
[0189]	29	45	C1	A8	100			2	2
	30				80	20		2	2
	31				80		20	2	2
	32				60	40		2	2
	33				60		40	2	2
	34				40	60		2	1
	35				40		60	2	0

[0189] \*\*基于嵌段共聚物A或C的单体总重量,增塑剂B的总浓度(phm)

[0190] 机械性能

[0191] 将具有不同增塑剂浓度和增塑剂组成的样品在200°C下压制成2mm厚的板材。接下来,根据ISO 527-1A从该压模板材(距边缘>1cm)气动挤压成拉伸测试棒,在 23°C下回火(tempered)24小时。最后,根据ISO 527程序,在Zwick拉伸测试仪 (2.5kN+500N) 上对测试棒进行拉伸测试。

[0192] 表5中显示所测得的E模量,断裂应力和断裂应变。

[0193] 表5

样品	嵌段共聚物 A	增塑剂 B** (phm)	级分 B1 (重量%), 基于 B	级分 B3 (重量%), 基于 B	级分 B2 (重量%), 基于 B	弹性模量 E-modulus (MPa)	断裂 应力 (MPa)	断裂 应变 (%)
A	A3	15	80		20	4.7	12.4	881
B			80	20		5.1	12.2	841
C		20	80		20	3.4	11.9	912
D			80	20		3.2	12.8	918
E			60		40	3.8	11.3	924
F			60	40		3.3	13.1	948
G	A5	30	20		80	2.16	4.75	1100
H			20	80		3.45	9.71	1230
I	A7	40	20		80	1.49	2.29	1000
J			20	80		2.14	8.90	1340
K	A8	45	20		80	2.12	4.02	1280
L			20	80		2.16	8.27	1360

[0195] \*\*基于嵌段共聚物A或C的单体总重量,增塑剂B的总浓度(phm)

[0196] 表5表明,本发明的S-TPE组合物具有显着改善的机械性能,同时有着非常好的柔软性,这如其肖氏A硬度(参见表2)所示,几乎所有值都在60至40之间。

[0197] 用含增塑剂混合物B1/B3的组合物可以获得非常好的总体结果,包括其机械性能。包含15至20phm的增塑剂B,特别是增塑剂b2)(混合物B1/B3)的S-TPE组合物表现出高的断裂应力(大于11MPa)并且非常柔软(肖氏A硬度为64至50)。

[0198] 包含30-45phm的增塑剂B,特别是增塑剂b2)(混合物B1/B3)的组合物显示出良好的断裂应力(通常大于8MPa)和高断裂应变(通常大于1200%),并且非常柔软(肖氏A硬度为45至38)。

[0199] 光学性质和熔体体积流速

[0200] 如上所述制备样品,测试其光学性能。另外,测定这些样品的MFI(200℃,5 kg)。

[0201] 根据ASTM D1003,用BYK Haze-gard I在2mm压缩模制板上测量透明度,雾度(haze)和清晰度(clarity)。所述模制板在200℃,40bar下10分钟内生产。表6显示所得数据。

[0202] 表6

样品	嵌段共聚物 A	增塑剂 B** (phm)	级分 B1 (重量%), 基于 B	级分 B2 (重量 %), 基 于 B	级分 B3 (重量 %), 基 于 B	透明度 (%)	雾度 (%)	清晰度 (%)	MFI (cm <sup>3</sup> / 10 min)	
A	[0203]	A3	15	80		20	91.3	7.8	54.0	11.9
B				80	20		91.0	7.9	80.5	10.7
C		A4	20	80		20	91.8	5.8	77.6	7.4
D				80	20		91.1	8.9	75.0	8.7
E				60		40	91.1	8.9	75.0	8.3
F				60	40		87.3	11.9	83.0	10.2
G		A5	30	20		80	90.6	19.2	77.6	15.4
H				20	80		91.1	12.1	74.6	4.1
I		A7	40	20		80	89.8	29.4	50.8	16
J				20	80		90.7	24.1	67.4	14.9
K		A8	45	20		80	91.8	12.7	77.6	15.8
L				20	80		91.0	14.0	78.1	12.7

[0204] 表6中所示的数据证明本发明的组合物具有高透明度,而且,即使添加了增加量(如40,45phm)的增塑剂,所获得的本发明样品的MFI值也说明有其良好的加工性。