



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107001734 B

(45) 授权公告日 2021.02.05

(21) 申请号 201580063876.3

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

(22) 申请日 2015.11.23

地址 美国密歇根州

(65) 同一申请的已公布的文献号

(72) 发明人 胡玉山 K·L·沃尔顿

申请公布号 CN 107001734 A

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

(43) 申请公布日 2017.08.01

代理人 吴培善

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

62/086354 2014.12.02 US

C08L 23/08 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08L 23/12 (2006.01)

2017.05.24

C08L 53/00 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/US2015/062093 2015.11.23

US 5721314 A, 1998.02.24

(87) PCT国际申请的公布数据

审查员 翟晓晓

W02016/089647 EN 2016.06.09

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

掺混组合物的动态硫化、其制造方法和包含其的制品

(57) 摘要

本文中揭露了一种组合物，其包含丙烯类聚合物；聚合性乙烯离聚物；硫化剂，所述硫化剂是交联剂且与所述聚合性乙烯离聚物具有反应性；以及相容剂，所述相容剂是结晶嵌段复合物，所述结晶嵌段复合物包括：(1)结晶乙烯类聚合物、(2)衍生自C<sub>3-10</sub> α - 烯烃的结晶 α - 烯烃类聚合物，和(3)嵌段共聚物，所述嵌段共聚物包含10到90wt %的含有至少85wt %乙烯衍生单元的结晶乙丙嵌段和10到90wt %的含有至少90wt %C<sub>3-10</sub> α - 烯烃衍生单元的结晶 α - 烯烃嵌段。

1.一种组合物,其包含:

丙烯类聚合物;

聚合性乙烯离聚物;其中所述丙烯类聚合物的存在量小于所述聚合性乙烯离聚物的存在量;

硫化剂,其是交联剂且与所述聚合性乙烯离聚物具有反应性;以及

相容剂,其是包括以下的结晶嵌段复合物:

(1) 结晶乙烯类聚合物,

(2) 衍生自C<sub>3-10</sub>α-烯烃的结晶α-烯烃类聚合物,以及

(3) 嵌段共聚物,其包含10到90wt%的含有至少85wt%乙烯衍生单元的结晶乙烯嵌段和10到90wt%的含有至少90wt%C<sub>3-10</sub>α-烯烃衍生单元的结晶α-烯烃嵌段。

2.根据权利要求1所述的组合物,其中所述丙烯类聚合物选自均聚物聚丙烯、无规共聚物聚丙烯、抗冲击共聚物聚丙烯、高度抗冲击聚丙烯、高熔体强度聚丙烯、等规聚丙烯、间规聚丙烯,或包含前述聚丙烯中的至少一种的组合,且其中所述丙烯类聚合物的存在量按所述组合物的总重量计是20到90wt%。

3.根据权利要求1所述的组合物,其中所述聚合性乙烯离聚物包含经金属盐中和的丙烯酸乙烯共聚物且其中所述聚合性乙烯离聚物的存在量按所述组合物的总重量计是20到90wt%。

4.根据权利要求1所述的组合物,其中所述结晶嵌段共聚物复合物的存在量按所述组合物的总重量计是1到20wt%。

5.根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物进一步包含弹性体;且其中所述弹性体是均匀分支链乙烯-α-烯烃共聚物、丙烯-α-烯烃共聚物,或包含前述弹性体中的至少一种的组合,且其中所述弹性体的存在量按所述组合物的总重量计是1到50wt%。

6.根据权利要求1所述的组合物,其中所述硫化剂选自由以下组成的群组:a) 含有环氧乙烷的化合物;b) 双酚A环氧树脂或环脂肪族环氧树脂;c) 含有环氧乙烷单元的单体和烯烃单体的共聚物;d) 甲基丙烯酸缩水甘油酯-烯烃共聚物;e) 胺化合物;f) 脯和己二胺氨基甲酸酯的掺混物;g) 三亚乙基四胺;h) 亚甲基二苯胺以及g) 其组合。

7.根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物在粉碎期间、在大于170℃的温度下发生硫化且其中所述硫化组合物呈现了2到15in\*1bf的韧度、35,000到55,000磅/平方英寸的2%正割模量以及55到63的肖氏D硬度。

8.一种由根据权利要求1或权利要求7所述的组合物制成的制品。

9.一种方法,其包含:

粉碎组合物,所述组合物包含聚丙烯、聚合性乙烯离聚物、使所述聚丙烯与所述离聚物相容的相容剂以及硫化剂,所述相容剂是包括以下的结晶嵌段复合物:

(1) 结晶乙烯类聚合物,

(2) 衍生自C<sub>3-10</sub>α-烯烃的结晶α-烯烃类聚合物,以及

(3) 嵌段共聚物,其包含10到90wt%的含有至少85wt%乙烯衍生单元的结晶乙烯嵌段和10到90wt%的含有至少90wt%C<sub>3-10</sub>α-烯烃衍生单元的结晶α-烯烃嵌段;并且其中所述丙烯类聚合物的存在量小于所述聚合性乙烯离聚物的存在量;

使所述离聚物在粉碎期间发生硫化;以及

使所述组合物成型。

## 掺混组合物的动态硫化、其制造方法和包含其的制品

### 背景技术

[0001] 本发明涉及掺混组合物的动态硫化、其制造方法和包含其的制品。

[0002] 聚丙烯(PP)通常以用于包装食物和非食物产品的薄膜和容器形式用于包装工业中。聚丙烯包装提供高硬度、良好透明度和高温性能的优点。聚丙烯或热塑性聚烯烃(TPO)还频繁地在汽车工业中用于外部和内部车身面板。此类板件和部件提供低重量、灵活定型和较低成本的益处。然而,这些板件存在局限性,包括不佳的可印刷性、不佳的可涂布性以及不佳的抗刮擦性和抗损性。

[0003] 因此,期望研发出提供低重量、灵活定型、所期望粘结强度和较低成本益处、同时提供适合的可印刷性、可涂布性和/或改善的抗刮擦性品质的聚丙烯产品。

### 发明内容

[0004] 本文中揭露了一种组合物,其包含丙烯类聚合物;聚合性乙烯离聚物;硫化剂,所述硫化剂是交联剂且与所述聚合性乙烯离聚物具有反应性;以及相容剂,所述相容剂是结晶嵌段复合物,所述结晶嵌段复合物包括:(1)结晶乙烯类聚合物、(2)衍生自C<sub>3-10</sub>α-烯烃的结晶α-烯烃类聚合物,和(3)嵌段共聚物,所述嵌段共聚物包含10到90wt%的含有至少85wt%乙烯衍生单元的结晶乙烯嵌段和10到90wt%的含有至少90wt%C<sub>3-10</sub>α-烯烃衍生单元的结晶α-烯烃嵌段。

[0005] 本文中还揭露了一种方法,其包含:将包含以下的组合物粉碎:聚丙烯、聚合性乙烯离聚物、使所述聚丙烯与所述离聚物相容的相容剂,以及硫化剂,所述相容剂是包括以下的结晶嵌段复合物:(1)结晶乙烯类聚合物、(2)衍生自C<sub>3-10</sub>α-烯烃的结晶α-烯烃类聚合物,和(3)嵌段共聚物,所述嵌段共聚物包含10到90wt%的含有至少85wt%乙烯衍生单元的结晶乙烯嵌段和10到90wt%的含有至少90wt%C<sub>3-10</sub>α-烯烃衍生单元的结晶α-烯烃嵌段;在粉碎期间使所述离聚物发生硫化;以及使所述组合物成型。

### 具体实施方式

[0006] 本文中揭露了一种组合物,其包含聚丙烯、聚合性离聚物、使聚丙烯与离聚物相容的相容剂,和硫化剂。硫化剂促进了离聚物交联。组合物发生动态硫化且所得硫化组合物具有优良的抗刮擦性/抗损性、良好的拉伸韧性和良好的聚丙烯衬底粘附性。另外,本文中揭露了一种方法,其包含在有效促进组合物中的离聚物发生硫化的温度下掺混前述组合物。不受这种理论限制,人们相信离聚物的硫化在组合物中产生了相转化,从而产生聚丙烯,聚丙烯存在于组合物中的量通常小于组合物中呈连续相(即,基质)的离聚物。然后使组合物成型以形成所期望的制品。

#### 丙烯类聚合物

[0008] 如上文所提及,组合物包含可以称为聚丙烯的丙烯类聚合物。丙烯类聚合物可以选自均聚物聚丙烯、无规共聚物聚丙烯(rPP)、抗冲击共聚物聚丙烯(hPP+至少一种弹性体抗冲击改质剂)(ICPP)或高度耐冲击聚丙烯(HIPP)、高熔体强度聚丙烯(HMS-PP)、等规聚丙

烯(iPP)、间规聚丙烯(sPP)，或包含前述丙烯类聚合物中的至少一种的组合。

[0009] 聚丙烯可以呈均聚物聚丙烯的等规形式，但也可以使用聚丙烯的其它形式(例如间规或无规形式)。然而，本文中揭露的组合物中也可以使用聚丙烯抗冲击共聚物(例如，其中采用使乙烯与丙烯反应的二次共聚步骤的那些共聚物)和无规共聚物(也经反应剂改性且通常含有1.5-7wt%的与丙烯共聚的乙烯)。各种聚丙烯聚合物的完整论述包含于《现代塑料百科全书(Modern Plastics Encyclopedia)》/89,1988年10月中旬发行，第65卷，第11期，第86-92页中，其整个揭露内容并入本文中供参考。用于本发明中的聚丙烯的分子量和因此熔体流动速率根据应用而变。本文中适用的聚丙烯的熔体流动速率一般是约0.1克/10分钟(g/10min,根据ASTM D1238在230°C和2.16kg下测量)到约100g/10min,优选0.5g/10min到约80g/10min且更优选4g/10min到约70g/10min。举例来说，熔体流动速率可以是20g/10min到50g/10min、20g/10min到40g/10min,和/或30g/10min到40g/10min。

[0010] 以组合物的总重量计，期望丙烯类聚合物存在于组合物中的量是20到90重量%(wt%)，优选30到70wt%。相对于聚合性离聚物，丙烯类聚合物可以相同的量或更小的量存在。举例来说，丙烯类聚合物可以占组合物总重量的小于50wt%(例如组合物总重量的至少15wt%和/或至少31wt%)。举例来说，范围可以是31wt%到50wt%和/或31wt%到45wt%。

[0011] 在一个实施例中，聚丙烯类聚合物可以作为两种不同聚丙烯(具有两种不同分子量的第一聚丙烯和第二聚丙烯)的掺混物使用。第一聚丙烯当根据ASTM D1238在230°C下测量时具有0.1到15、优选1到5克/10分钟(g/10min)的熔体流动速率，而第二聚丙烯当根据ASTM D 1238在230°C和2.16kg下测量时具有20到50、优选25到40克/10分钟(g/10min)的熔体流动速率。

[0012] 丙烯类聚合物可以是聚丙烯均聚物，或其可以是无规共聚物或甚至抗冲击共聚物(其已含有橡胶相)。此类丙烯聚合物的实例包括VISTAMAXX™(可购自埃克森美孚化学公司(ExxonMobil Chemical Company))、VERSIFY™(可购自陶氏化学公司(The Dow Chemical Company))、可以各种商标名和/或商标购自布拉斯科(Braskem)的丙烯聚合物，以及PROFAX®(可购自利安德巴塞尔(Lyondell Basell))。

[0013] 聚合性离聚物

[0014] 组合物包含聚合性离聚物，如含有乙烯的离聚物，也称为聚合性乙烯离聚物。举例来说，乙烯离聚物包含用金属盐中和(例如通过使用阳离子)的丙烯酸乙烯共聚物。离聚物的存在可以促进由组合物制成的制品形成抗刮擦性。

[0015] 丙烯酸乙烯共聚物是一种聚合物，其可以包含按乙烯共聚物的总重量计5到50wt%、优选10到20wt%且更优选12到15wt%极性单体(如丙烯酸、烷基丙烯酸，或丙烯酸烷酯(其它实例提供于下文)或其组合)的量的重复单元。烷基可以包含1到20个碳原子。共聚物的其余部分是乙烯聚合物。丙烯酸乙烯共聚物或乙烯离聚物(下文详述)中可以使用包括乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物(如上文所定义)的乙烯聚合物。丙烯酸乙烯共聚物是无规或嵌段共聚物且优选无规共聚物。

[0016] 这类极性单体的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸辛酯、丙烯酸十一烷酯、甲基丙烯酸十

一烷酯、丙烯酸十八烷酯、甲基丙烯酸十八烷酯、丙烯酸十二烷酯、甲基丙烯酸十二烷酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸异冰片烷酯、甲基丙烯酸异冰片烷酯、丙烯酸十二烷酯、甲基丙烯酸十二烷酯、丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、聚(乙二醇)丙烯酸酯、聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯、聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯、聚(乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸酯、聚(乙二醇)二十二烷基醚丙烯酸酯、聚(乙二醇)二十二烷基醚甲基丙烯酸酯、聚(乙二醇)4-壬基苯基醚丙烯酸酯、聚(乙二醇)4-壬基苯基醚甲基丙烯酸酯、聚(乙二醇)苯基醚丙烯酸酯、聚(乙二醇)苯基醚甲基丙烯酸酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸二乙酯、顺丁烯二酸二丁酯、反丁烯二酸二甲酯、反丁烯二酸二乙酯、反丁烯二酸二丁酯、反丁烯二酸二甲酯、乙烯基乙酸、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯或其组合。

[0017] 乙烯共聚物可以包含高达35wt%的任选共聚单体，如一氧化碳、二氧化硫、丙烯腈、顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸二酯、(甲基)丙烯酸、顺丁烯二酸、顺丁烯二酸单酯、衣康酸(itaconic acid)、反丁烯二酸、反丁烯二酸单酯、这些酸的盐、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯，以及缩水甘油基乙稀醚，或其组合。

[0018] 在一个实施例中，用阳离子中和乙烯共聚物的酸部分以产生离聚物。按总羧酸含量计，金属离子可以中和例如0.1到100wt%，优选10到90wt%，优选20到80wt%且更优选20到约40wt%。金属离子可以为单价、二价、三价、多价或其中两者或更多者的组合。实例包括Li、Na、K、Ag、Hg、Cu、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Cd、Sn、Pb、Fe、Co、Zn、Ni、Al、Sc、Hf、Ti、Zr、Ce或其组合。如果金属离子是多价的，那么可以包括络合剂，如硬脂酸盐、油酸盐、水杨酸盐和酚盐基团。示例性金属离子是Na、Ca或Zn。

[0019] 离聚物还可以是中和度大于20%的离聚物和例如乙烯(甲基)丙烯酸共聚物的掺混物以实现所期望的中和度。

[0020] 被中和而产生离聚物的乙烯共聚物的实例包括乙烯/丙烯酸甲酯(EMA)、乙烯/丙烯酸乙酯(EEA)、丙烯酸乙酯(EA)、乙烯/丙烯酸丁酯(EBA)、乙烯/丙烯酸异丁酯/甲基丙烯酸、乙烯/丙烯酸甲酯/顺丁烯二酸酐、乙烯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯(EBAGMA)以及乙烯/丙烯酸丁酯/一氧化碳(EBACO)，以及丙烯酸丁酯(BA)。可市购的乙烯离聚物的实例包括E.I.du Pont de Nemours and Company(杜邦(DuPont))(Wilmington, Del.)以SURLYN®市售的乙烯离聚物；以及陶氏化学公司以AMPLIFY™IO市售的乙烯离聚物。

[0021] 乙烯聚合性离聚物的存在量按组合物的总重量计是20到90wt%，优选30到70wt%，更优选40到65wt%。在一个实施例中，乙烯离聚物存在于组合物中的量大于丙烯类聚合物。

[0022] 相容剂

[0023] 组合物还包含使聚丙烯与离聚物相容的相容剂。在一个优选实施例中，相容剂包含结晶嵌段共聚物复合物(CBC)。术语“结晶嵌段复合物”(CBC)是指具有三种组分的聚合物：结晶乙烯类聚合物(CEP)(在本文中也称为软聚合物)、结晶 $\alpha$ -烯烃类聚合物(CAOP)(在本文中也称为硬聚合物)，以及包含结晶乙烯嵌段(CEB)和结晶 $\alpha$ -烯烃嵌段(CAOB)的嵌段共聚物，其中嵌段共聚物的CEB与嵌段复合物中的CEP的组成相同并且嵌段共聚物的CAOB与嵌段复合物的CAOP的组成相同。CAOP和CAOB衍生自C<sub>3-10</sub> $\alpha$ -烯烃，如选自C<sub>3-10</sub> $\alpha$ -烯烃群组中的至少一种。CAOP与CAOB中均存在相同的 $\alpha$ -烯烃。另外，CEP与CAOP的量之间的组成性分歧基本

上与嵌段共聚物中的相应嵌段之间的组成性分岐相同。

[0024] 当以连续方法制得时,结晶嵌段复合物的多分散指数(PDI或Mw/Mn)宜为1.7至15,优选1.8至10,优选1.8至5,更优选1.8至3.5。此类结晶嵌段复合物描述于例如美国专利申请公开第2011/0313106号、第2011/0313108号和第2011/0313108号中,这些美国专利申请公开皆在2011年12月22日公开,关于结晶嵌段复合物、其制备方法以及其分析方法的描述并入本文中供参考。

[0025] CAOB是指所聚合 $\alpha$ -烯烃单元的高度结晶嵌段,其中单体的存在量大于90摩尔%(mol%),优选大于93摩尔%,更优选大于95摩尔%,且优选大于96摩尔%。换句话说,CAOB中的共聚单体含量小于10摩尔%,且优选小于7摩尔%,且更优选小于5摩尔%,且最优选小于4摩尔%。举例来说,CAOB可以包括至少90wt%的一种C<sub>3-10</sub> $\alpha$ -烯烃(例如90.0wt%到99.9wt%、95.0wt%到99.9wt%,和/或98.0wt%到99.9wt%)。具有结晶聚丙烯的CAOB具有80°C和更高,优选100°C和更高,更优选115°C和更高且最优选120°C和更高的相应熔点。在一些实施例中,CAOB包含所有或基本上所有的丙烯单元。

[0026] CEB是指所聚合乙烯单元的嵌段。CEB中的共聚单体(例如C<sub>3-10</sub> $\alpha$ -烯烃之一)含量可以是10mol%或更少,优选在1mol%与10mol%之间,更优选在2mol%与7mol%之间且最优选在2mol%与5mol%之间。举例来说,CEB可以包括至少85wt%(例如85.0wt%到99.0wt%、87.0wt%到95.0wt%,和/或89.0wt%到93.0wt%)的乙烯衍生单元。其余部分可以是至少一种C<sub>3-10</sub> $\alpha$ -烯烃,如当CAOB包括丙烯(C3)时,CEB中的其余部分也是丙烯。此类CEB的相应熔点优选75°C和更高,更优选90°C,和100°C和更高。

[0027] 在一个实施例中,结晶嵌段复合物聚合物包含丙烯、1-丁烯或4-甲基-1-戊烯和一或多种共聚单体。优选的是,嵌段复合物包含呈聚合形式的丙烯和乙烯和/或一或多种C<sub>4-10</sub> $\alpha$ -烯烃共聚单体,和/或一或多种其它可共聚的共聚单体,或其包含4-甲基-1-戊烯和乙烯和/或一或多种C<sub>4-10</sub> $\alpha$ -烯烃共聚单体,或其包含1-丁烯和乙烯、丙烯和/或一或多种C<sub>5-C10</sub> $\alpha$ -烯烃共聚单体和/或一或多种其它可共聚的共聚单体。其它的适合共聚单体选自二烯烃、环烯烃和环状二烯烃、卤代乙烯基化合物和亚乙烯基芳香族化合物。优选的是,单体是丙烯且共聚单体是乙烯。举例来说,嵌段共聚物可以包括结晶等规聚丙烯嵌段和结晶乙烯-丙烯嵌段(即,iPP-EP嵌段共聚物)。

[0028] 结晶嵌段复合物聚合物中的共聚单体含量可以使用任何适合技术测量,其中优选基于核磁共振(NMR)光谱分析的技术。

[0029] 嵌段复合物和结晶嵌段复合物的熔点T<sub>m</sub>大于85°C,优选大于120°C,且更优选大于125°C。在一个实施例中,T<sub>m</sub>是在100°C到170°C、更优选120°C到160°C的范围内。优选的是,嵌段复合物和结晶嵌段复合物的熔体流动比率(MFR)是0.1到1000dg/10min,更优选0.1到100dg/10min且更优选3到60dg/10min。举例来说,MFR可以是2到10g/10min和/或2到5g/10min。在230°C和2.16kg下,根据ASTM D 1238测量MFR。

[0030] 在一个实施例中,嵌段复合物和结晶嵌段复合物具有10,000到2,500,000克/摩尔(g/mol)、优选35000到1,000,000g/mol且更优选50,000到300,000g/mol、优选50,000到200,000g/mol的重量平均分子量(Mw)。

[0031] 结晶嵌段复合物聚合物包含0.5到95wt%软共聚物(即,CEP)、0.5到95wt%硬聚合物(即,CAOP),和5到99wt%嵌段共聚物。更优选的是,结晶嵌段复合物聚合物包含0.5到

79wt%软共聚物、0.5到79wt%硬聚合物和20到99wt%嵌段共聚物，且更优选0.5到49wt%软共聚物、0.5到49wt%硬聚合物和50到99wt%嵌段共聚物。重量百分比是按结晶嵌段复合物的总重量计。软共聚物、硬聚合物以及嵌段共聚物的重量百分比的总和等于100%。在一个实施例中，结晶嵌段复合物中的嵌段共聚物包含5到95重量%的结晶乙烯嵌段(CEB)和95到5wt%的结晶 $\alpha$ -烯烃嵌段(CAOB)。其可以包含10wt%到90wt%的CEB和90wt%到10wt%的CAOB。更优选的是，嵌段共聚物包含25到75wt%CEB和75到25wt%CAOB，且甚至更优选地包含30到70wt%CEB和70到30wt%CAOB。在一个例示性实施例中，CEB与CAOB的重量比是0.9:1.1到1.1:0.9。

[0032] 在一些实施例中，结晶嵌段复合物的结晶嵌段复合指数(CBCI)大于0，但小于1.0和/或0.9(例如0.1到0.8)。在其它实施例中，CBCI大于0.4且小于1.0。在一些实施例中，CBCI是0.1至0.9、约0.1到约0.8、约0.1到约0.7或约0.1到约0.6。另外，CBCI可以在约0.4到约0.8、约0.5到约0.8或约0.6到约0.9的范围内。在一些实施例中，CBCI的范围是0.3至0.9、约0.3到约0.8，或约0.5到约0.8。在其它实施例中，CBCI的范围是约0.4到小于约1.0、约0.5到小于约1.0，或约0.6到小于约1.0、约0.7到小于约1.0、约0.8到小于约1.0，或约0.9到小于约1.0。

[0033] 结晶嵌段复合物的存在量按组合物的总重量计可以是1到20wt%，优选2到15wt%且更优选3到10wt%。

[0034] 除结晶嵌段复合物(CBC)之外，组合物还可以包含含有聚丙烯或聚乙烯的任选弹性体。任选的弹性体可以是乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物或聚丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物(不同于CBC)或其类似物，或包含至少一种前述弹性体的组合。举例来说，组合物还可以含有使组合物具有韧性的弹性体。

[0035] 组合物中所用的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物可以使用单位点催化剂(如茂金属催化剂或限定几何构型催化剂)制备，且典型地具有小于105、优选小于90、更优选小于85、甚至更优选小于80且再更优选小于75°C的熔点。熔点通过如例如USP 5,783,638中所述的差示扫描热量测定法(DSC)测量。 $\alpha$ -烯烃优选直链、分支或环状C<sub>3</sub>-20 $\alpha$ -烯烃。C<sub>3</sub>-20 $\alpha$ -烯烃的实例包括丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯以及1-十八碳烯。 $\alpha$ -烯烃还可以含有环状结构，如环己烷或环戊烷，从而产生如3-环己基-1-丙烯(丙丙基环己烷)和乙烯基环己烷的 $\alpha$ -烯烃。

[0036] 说明性均匀分支链乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物包括乙烯/丙烯、乙烯/丁烯、乙烯/1-己烯、乙烯/1-辛烯、乙烯/苯乙烯以及其类似物。说明性三元共聚物包括乙烯/丙烯/1-辛烯、乙烯/丙烯/丁烯、乙烯/丁烯/1-辛烯以及乙烯/丁烯/苯乙烯。共聚物可以是无规共聚物或嵌段共聚物。

[0037] 适用于组合物中的可市购均匀分支链乙烯- $\alpha$ -烯烃互聚物的实例包括均匀分支链、直链乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物(例如三井石化有限公司(Mitsui Petrochemicals Company Limited)的TAFMER®和埃克森美孚化学公司的Exact™)，以及均匀分支链、基本上直链乙烯- $\alpha$ -烯烃聚合物(例如可获自陶氏化学公司的AFFINITY™和ENGAGE™聚乙烯)。组合物中还可以使用这些互聚物中的任一种的掺混物。示例性掺混物是可购自陶氏化学公司的AFFINITY™PL1880G。

[0038] 聚丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物可以包含无规或嵌段丙烯类聚合物。无规聚丙烯弹性体典

型地包含90摩尔%或更多的丙烯衍生单元。丙烯共聚物中的其余单元衍生自至少一种 $\alpha$ -烯烃的单元。

[0039] 丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物中的 $\alpha$ -烯烃组分优选乙烯(出于本发明的目的,考虑 $\alpha$ -烯烃)或直链、分支链或环状C<sub>4</sub>-20 $\alpha$ -烯烃。C<sub>4</sub>-20 $\alpha$ -烯烃的实例包括1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯和1-十八碳烯。 $\alpha$ -烯烃还可以含有环状结构,如环己烷或环戊烷,从而产生 $\alpha$ -烯烃,如3-环己基-1-丙烯(烯丙基环己烷)和乙烯基环己烷。虽然就术语的经典含义来说并非 $\alpha$ -烯烃,但某些环状烯烃(如降冰片烯和相关烯烃,具体地说,5-亚乙基-2-降冰片烯)是 $\alpha$ -烯烃且可以用于替换一些或全部上述 $\alpha$ -烯烃。类似地,出于本发明的目的,苯乙烯和其相关烯烃(例如 $\alpha$ -甲基苯乙烯以及其类似物)是 $\alpha$ -烯烃。

[0040] 说明性无规丙烯共聚物包括(但不限于)丙烯/乙烯、丙烯/1-丁烯、丙烯/1-己烯、丙烯/1-辛烯以及其类似物。说明性三元共聚物包括乙烯/丙烯/1-辛烯、乙烯/丙烯/1-丁烯以及乙烯/丙烯/二烯单体(EPDM)。

[0041] 在一个实施例中,无规聚丙烯共聚物具有大于120°C的T<sub>m</sub>和/或大于70J/g的熔化热(均通过DSC测量),且优选(但不一定)通过齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化制得。

[0042] 在另一个实施例中,聚烯烃弹性体是丙烯- $\alpha$ -烯烃互聚物且特征是具有基本上等规的丙烯序列。丙烯- $\alpha$ -烯烃互聚物包括丙烯类弹性体(PBE)。“基本上等规丙烯序列”意指通过<sup>13</sup>C NMR测量,所述序列具有大于0.85;在替代例中,大于0.90;在另一个替代例中,大于0.92;且在另一个替代例中,大于0.93的等规三单元组(mm)。等规三单元组在所属领域中已众所周知且描述于例如USP 5,504,172和国际公开案第WO 00/01745号中,其是指通过<sup>13</sup>C NMR光谱所测定,就共聚物分子链中的三单元组单元来说是等规的序列。

[0043] 丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物包含衍生自丙烯的单元和衍生自一或多种 $\alpha$ -烯烃共聚单体的聚合单元。用于制造丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的示例性共聚单体是C2和C4到C10 $\alpha$ -烯烃;例如C2、C4、C6和C8 $\alpha$ -烯烃。

[0044] 丙烯- $\alpha$ -烯烃互聚物包含1到40重量%的一或多种 $\alpha$ -烯烃共聚单体。本文中包括且本文中揭露了1至40重量%的所有个别值和子范围。根据ASTM D-1238(230°C/2.16Kg)测量,丙烯- $\alpha$ -烯烃互聚物可以具有0.1到500克/10分钟(g/10min)范围内的熔体流动速率。丙烯- $\alpha$ -烯烃互聚物的结晶度在至少1重量%(至少2焦耳/克(J/g)的熔化热(H<sub>f</sub>))到30重量%(小于50J/g的H<sub>f</sub>)范围内。丙烯- $\alpha$ -烯烃互聚物的密度典型地小于0.895g/cm<sup>3</sup>。丙烯- $\alpha$ -烯烃互聚物具有小于120°C的熔化温度(T<sub>m</sub>)和小于70焦耳/克(J/g)的熔化热(H<sub>f</sub>),如通过USP 7,199,203中所述的差示扫描热量测定法(DSC)所测量。丙烯- $\alpha$ -烯烃互聚物具有3.5或更小;或3.0或更小;或1.8到3.0的分子量分布(MWD),所述分子量分布(MWD)定义为重量平均分子量除以数目平均分子量(Mw/Mn)。

[0045] 此类丙烯- $\alpha$ -烯烃互聚物进一步描述于美国专利第USP 6,960,635和6,525,157号中,其完整内容并入本文中供参考。此类丙烯- $\alpha$ -烯烃互聚物可以商标名VERSIFY<sup>TM</sup>购自陶氏化学公司,或以商标名Vistamaxx<sup>TM</sup>购自埃克森美孚化学公司。

[0046] 组合物中可以使用含量按组合物的总重量计为1到50wt%、优选2到30wt%的任选弹性体。

[0047] 硫化剂

[0048] 组合物进一步包含用于使组合物发生交联的硫化剂。硫化剂是能够与含羧酸树脂发生反应的任何多官能试剂。实例包括含有多官能羟基的化合物(如乙二醇)、多官能胺(如三亚乙基四胺)和多官能环氧化物(如双酚A环氧树脂)。商业上受到最大关注的是多官能胺和环氧化物。胺硫化剂的示例性实例包括三亚乙基四胺、亚甲基二苯胺,以及胍与己二胺氨基甲酸酯的掺混物。胺实施例优选胍与己二胺氨基甲酸酯的掺混物。胺类硫化化合物的商业实例是Diak<sup>TM</sup>#1, 获自E.I.du Pont de Nemours and Company。环氧基硫化剂的示例性实例包括双酚A环氧树脂、甲基-3,4-环氧基环己基甲酸3,4-环氧基环己基酯,以及含有环氧乙烷基团的烯烃共聚物。优选含有环氧乙烷基团的烯烃共聚物。能够与烯烃共聚合的含有环氧乙烷的不饱和单体的实例是丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯以及其类似物,或其组合。丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯可以在高压管和/或高压釜自由基工艺中与烯烃共聚,或接枝到烯烃类共聚物接枝化合物上。一或多种(优选一种)接枝化合物接枝到烯烃聚合物上。共聚物可以是三元共聚物且除聚烯烃之外,还可以含有不饱和羧酸以及不饱和羧酸的衍生物。

[0049] 接枝化合物在硫化剂中的含量按硫化剂(即,接枝烯烃共聚物)的总重量计是2到20wt%,优选3到15wt%。

[0050] 接枝方法可以通过分解引发剂以形成自由基(尤其包括含偶氮基化合物、羧酸过氧酸以及过氧化酯、烷基氢过氧化物以及二烷基和二酰基过氧化物)来启动。已经描述了这些化合物中的多种和其特性(参考文献:J.Branderup,E.Immergut,E.Grulke编《聚合物手册(Polymer Handbook)》,第4版,Wiley,New York,1999,第II部分,第1-76页)。使选自上文所提供的清单的含有环氧乙烷的烯烃聚合物发生共聚。术语“烯烃聚合物”意指乙烯聚合物、丙烯聚合物、不同乙烯聚合物的掺混物、不同丙烯聚合物的掺混物,或至少一种乙烯聚合物和至少一种丙烯聚合物的掺混物。烯烃聚合物的结晶度优选5到75重量%,更优选10到30重量%。

[0051] 烯烃聚合物可以是乙烯或丙烯均聚物,或丙烯和至少一种C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>α-烯烃和/或C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>二烯烃的互聚物。优选的是,乙烯聚合物是乙烯和至少一种C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>α-烯烃和/或C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>二烯烃的互聚物。最优选的是,乙烯聚合物是乙烯和C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>α-烯烃的互聚物,其密度高达0.902g/cm<sup>3</sup>。如本文所用,术语“互聚物”是指通过至少两种不同单体聚合所制备的聚合物。通用术语互聚物因此涵盖共聚物(通常用于指由两种不同单体制备的聚合物)和由超过两种不同单体制备的聚合物。互聚物可以是无规或嵌段互聚物。

[0052] 优选α-烯烃含有4到10个碳原子,其中最优选1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和1-辛烯。优选的二烯烃是异戊二烯、丁二烯、1,4-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、二环戊二烯、亚甲基-降冰片烯以及5-亚乙基-2-降冰片烯。互聚物可以含有其它共聚单体,如C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>炔系不饱和单体。

[0053] 在190°C和2.16kg下,根据ASTM D 1238测量时,硫化剂的熔体流动指数(I<sub>2</sub>)是0.5到25g/10min,优选1到15克/10分钟。举例来说,I<sub>2</sub>是1到10克/10分钟和/或3到7克/10分钟。

[0054] 按组合物的总重量计,硫化剂的量是1到20wt%,优选3到15wt%且更优选4到10wt%。相容剂和硫化剂可以按0.8:1.2到1.2:0.8和/或0.9:1.1到1.1:0.9的比率存在于组合物中。

[0055] 组合物

[0056] 组合物可以进一步包含其它添加剂,如脱模剂、抗氧化剂、抗臭氧剂、着色剂、热稳定剂、紫外稳定剂、助滑剂、补强填充剂、导电填充剂、纤维、表面活性剂或其类似物。

[0057] 在一个实施例中,在一种制造组合物的方法中,将各成分在使其经受剪切、延伸和/或拉伸力的装置中熔融掺混或溶解掺混。优选熔融掺混。熔融掺混可以在装置中进行,其中借助于(诉诸于)单螺杆、多螺杆、互相啮合型共转或反转螺杆、非互相啮合型共转或反转螺杆、往复式螺杆、销式螺杆、销式机筒、辊、夯锤、螺旋形转子或包含前述中的至少一种的组合来向组合物施加前述力。

[0058] 涉及前述力的掺混可以在如以下的机器中进行:单螺杆或多螺杆挤出机、Buss捏合机、Henschel、螺旋形混合机、Ross混合机、Banbury、辊轧机、成型机(如注塑成型机、真空成形机、吹塑成型机),或然后其类似物,或包含前述机器中的至少一种的组合。掺混优选在Banbury中或在Haake Rheomix中进行且然后对组合物进行注塑或压缩成型。

[0059] 如上文所提及,在掺混期间,将组合物升高到发生硫化的温度。在粉碎组合物期间,发生短时间的硫化(固化)。用于掺混的时间段还足以产生具有适当特性的硫化橡胶。在一个实施例中,将组合物加热到大于150°C、优选大于170°C且更优选大于190°C的温度,随后开始掺混组合物。掺混的量取决于掺混装置中所含的材料的质量且进行的时间段大于5分钟,优选大于10分钟且优选大于15分钟。还可以对组合物进行掺混后的热处理。

[0060] 在一个实施例中,使经历掺混后的组合物成型为所期望形状的制品。然后对成型制品进行掺混后热处理以进一步进行硫化。这种热处理可以使用传导、对流或辐射进行。可以在制品上安置油漆涂层之后进行热处理。优选涉及辐射与对流组合的热处理。辐射可以包括微波和/或射频辐射。

[0061] 在一个实施例中,组合物可以用作层合物的一部分。可以使包含组合物的第一层成型。安置于第一层的对置表面上的第二层和/或第三层可以分别成型或挤出。然后在第一层的对置表面上安置第二层和/或第三层以形成层合物。在一个实施例中,层合物可以通过共挤出来产生。

[0062] 在一个示例性实施例中,在制备层合物时,将用于每一个相应层的组合物馈送到单独挤出机中。将来自相应挤出机的组合物馈送到单一模具中且共挤出以形成多层膜。然后对共挤出的膜进行吹塑或成型,以由多层膜形成制品(具有所期望的厚度)。在一个实施例中,将共挤出后的多层膜在具有两个或更多个辊的辊轧机中进行层压。

[0063] 本文中揭露的组合物的优点在于,由组合物制成的制品具有抗损性和抗刮擦性。其呈现了适用于汽车应用中的良好机械特性和韧性。

[0064] 本文中所揭露的组合物和由组合物制造制品的方法举例说明于以下非限制性实例中。

[0065] 实例

[0066] 结晶嵌段复合物的制备

[0067] 使用串联的两个连续搅拌槽反应器(CSTR)制备结晶嵌段复合物(CBC)。第一反应器的容积是约12加仑(gallon),而第二反应器是约26加仑。每个反应器都充满液体且设定成在稳态条件下操作。根据表1中概述的工艺条件,使单体、溶剂、催化剂、共催化剂-1、共催化剂-2和CSA-1流到第一反应器中。然后,使如下表1中所述的第一反应器内含物流到串联的第二反应器中。将额外催化剂、共催化剂-1和共催化剂-2添加到第二反应器中。下表2表

明了CBC的分析特征。

[0068] 具体地说,催化剂-1([ [rel-2',2"']-[ (1R,2R)-1,2-环己烷二基双(亚甲基氨基- $\kappa$ 0) ] 双[3-(9H-咔唑-9-基)-5-甲基[1,1'-联苯]-2-醇根基- $\kappa$ 0] ] (2-) ]二甲基-铪)和共催化剂-1(四(五氟苯基)硼酸盐的甲基二(C<sub>14-18</sub>烷基)铵盐(通过长链三烷基胺(Armeen<sup>TM</sup>M2HT, 获自Akzo-Nobel, Inc.)、HC1和Li[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] 的反应制备,基本上如USP 5,919,983实例2中所揭露)的混合物)购自Boulder Scientific且不经进一步提纯即使用。

[0069] CSA-1(二乙基锌或DEZ)和共催化剂-2(改性甲基铝氧烷(MMAO))购自Akzo Nobel且不经进一步提纯即使用。

[0070] 用于聚合反应的溶剂是获自埃克森美孚化学公司的烃混合物(ISOPAR<sup>®</sup>E)且通过13-X分子筛床提纯后使用。

[0071] 参看表1,展示了用于制备CBC的工艺条件。

[0072] 表1

| 条件     |                   | 第一反应器 | 第二反应器 |
|--------|-------------------|-------|-------|
| [0073] | 反应器控制温度 (°C)      | 118   | 110   |
|        | 溶剂进料 (lb/hr)      | 145   | 145   |
|        | 丙烯进料 (lb/hr)      | 2.3   | 31    |
|        | 乙烯进料 (lb/hr)      | 27.8  | 0     |
|        | 反应器丙烯浓度 (g/L)     | 1.04  | 2.03  |
| [0074] | 催化剂流量 (lb/hr)     | 1.16  | 0.95  |
|        | 催化剂浓度 (ppm)       | 5     | 200   |
|        | 共催化剂-1 流量 (lb/hr) | 1.50  | 0.93  |
|        | 共催化剂-2 流量 (lb/hr) | 0.91  | 0     |
|        | DEZ 流量 (lb/hr)    | 1.10  | 0     |
| [0075] | 生产速率 (lb/hr)      | 29    | 31    |

[0075] 参看下表2,所得CBC具有以下特性。

[0076] 表2

|        | MFR (230 °C/2.16 kg) | HTLC 分离所得的 Wt% PP | Mw Kg/mol | Mw/ Mn | 总 Wt% C <sub>2</sub> | T <sub>m</sub> (°C)<br>峰 1<br>(峰 2) | T <sub>c</sub> (°C) | 熔融焓 (J/g) | T <sub>g</sub> (°C) |     |
|--------|----------------------|-------------------|-----------|--------|----------------------|-------------------------------------|---------------------|-----------|---------------------|-----|
| [0077] | CBC                  | 3.6               | 13.2      | 146    | 2.76                 | 46.7                                | 130<br>(114)        | 97        | 126                 | -11 |

[0078] 聚合物表征方法(所用方法的论述)还可以见于例如美国专利第8,785,554号中。

[0079] 根据ASTM D-1238(230°C; 2.16kg)测量熔体流动速率(MFR)。结果用克数/10分钟报告。

[0080] 使用凝胶渗透色谱法(GPC)测量分子量分布(MWD)。具体地说,使用常规GPC测量法来测定聚合物的重量平均分子量(Mw)和数目平均分子量(Mn)以及测定MWD(其按Mw/Mn计算)。使用高温GPC仪器(聚合物实验室有限公司(Polymer Laboratories, Inc.),型号PL220)分析样品。所述方法使用众所周知的基于流体动力学体积概念的通用校准方法,且使用窄聚苯乙烯(PS)标准物以及在140°C系统温度下操作的四个Mixed A 20μm柱(来自安捷伦(Agilent)(前身是聚合物实验室有限公司)的PLgel Mixed A)进行校准。在1,2,4-三

氯苯溶剂中以“2mg/mL”浓度制备样品。流速是1.0mL/min,且注射规模是100微升。

[0081] 如所论述,分子量测定值是通过使用窄分子量分布聚苯乙烯标准物(得自聚合物实验室),结合其洗脱体积来推导。等效聚乙烯分子量是通过针对聚乙烯和聚苯乙烯使用适当马克-霍温克系数(Mark-Houwink coefficients)(如Williams和Ward在《聚合物科学杂志(Journal of Polymer Science)》,《聚合物快报(Polymer Letters)》第6卷(621)1968中所述)按以下方程式推导来确定:

[0082]  $M_{\text{聚乙烯}} = a * (M_{\text{聚苯乙烯}})^b$ 。

[0083] 在这个方程式中,a=0.4316且b=1.0(如Williams和Ward,《聚合物科学杂志(J.Polym.Sc.)》,《聚合物快报(Polym.Let.)》6,621(1968)中所述)。使用VISCOTEK TriSEC软件3.0版执行聚乙烯等效分子量计算。

[0084] 使用差示扫描热量测定法(DSC)测量聚合物的结晶度。称取约5到8mg聚合物样品且放入DSC盘中。将盖子在盘上卷边以确保封闭的氛围。将样品盘放入DSC槽中且然后以约10°C/min的速率加热,对于PE来说,加热到180°C的温度(对于聚丙烯或“PP”来说加热到230°C)。使样品在此温度下保持三分钟。然后以10°C/min的速率冷却样品,对于PE来说冷却到-60°C(对于PP来说冷却到-40°C),且在那种温度下等温保持三分钟。接着以10°C/min的速率加热样品,直到完全熔融为止(第二次加热)。结晶度百分比如下计算:将根据第二次加热曲线所测定的熔化热( $H_f$ )除以理论熔化热292J/g(对于PE)(对于PP来说是165J/g)且将此量乘以100(例如结晶度% =  $(H_f / 292\text{J/g}) \times 100$ (对于PE))。除非另外陈述,否则每种聚合物的熔点( $T_m$ )是根据第二次加热曲线(峰值 $T_m$ )来测定,且结晶温度( $T_c$ )是根据第一次冷却曲线(峰值 $T_c$ )来测定。

[0085] 使用如下制备的样品执行<sup>13</sup>C核磁共振(NMR):在10mm NMR试管中,向0.21g样品中添加约2.7g在乙酰基丙酮酸铬(弛豫剂)中为0.025M的四氯乙烷-d2/邻二氯苯50/50混合物。通过将试管和其内含物加热到150°C而使样品溶解且均质化。使用配备有Bruker Dual DUL高温CryoProbe的Bruker 400MHz光谱仪收集数据。使用每个数据文件320个瞬态、7.3秒脉冲重复延时(6秒延时+1.3秒获取时间)、90度翻转角和反门控去耦以及125°C的样品温度来获得数据。所有测量都是在锁定模式下对非离心样品进行。将样品均质化,随即插入加热的(130°C)NMR换样器中,且在获取数据前允许其在探针中热平衡15分钟。结晶嵌段复合物聚合物中的共聚单体含量可使用这种技术测量。

[0086] 根据美国专利第8,076,147号和美国专利申请公开第2011/152499号中所揭露的方法执行高温液相色谱(HTLC),这两个专利均并入本文中供参考。通过下述方法分析样品。

[0087] 重新配置Waters GPCV2000高温SEC色谱仪以建立HT-2DLC仪器使用条件。将两个Shimadzu LC-20AD泵通过二元混合器连接到GPCV2000中的注射器阀门。第一尺寸(D1)HPLC柱连接在注射器与10孔开关阀(Valco Inc)之间。将第二尺寸(D2)SEC柱连接在10孔阀与LS(Varian Inc.)、IR(浓度和组成)、RI(折射率)和IV(固有粘度)检测器之间。RI和IV是GPCV2000中的内置检测器。IR5检测器是由PolymerChar(西班牙,巴伦西亚(Valencia, Spain))提供。

[0088] 柱:D1柱是购自赛默科技(Thermo Scientific)的高温Hypercarb石墨柱(2.1×100mm)。D2柱是购自Varian的PLRapid-H柱(10×100mm)。

[0089] 试剂:HPLC级三氯苯(TCB)购自飞世尔科技(Fisher Scientific)。1-癸醇和癸烷

得自奥德里奇 (Aldrich)。2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚 (Ionol) 也购自奥德里奇。

[0090] 样品制备: 将0.01–0.15g聚烯烃样品放入10mL Waters自动取样瓶中。随后向所述瓶中添加7mL含200ppm Ionol的1-癸醇或癸烷。在向样品瓶喷射氦气约1分钟之后, 将样品瓶放置在温度设定在160°C的经加热振荡器上。通过在所述温度下将所述瓶振荡2小时进行溶解。然后将所述瓶转移到自动取样器进行注射。

[0091] HT-2DLC:D1流速是0.01mL/min。操作前10分钟的流动相组成是100%弱洗脱剂(1-癸醇或癸烷)。组成然后在489分钟内增加到60%强洗脱剂(TCB)。收集数据489分钟, 这是原始色谱图的持续时间。10通阀每三分钟切换, 从而产生489/3=163SEC色谱图。在489分钟数据获取时间之后, 使用操作后梯度对柱进行清洁和平衡用于下次操作:

[0092] 清洁步骤:

[0093] 1. 490min: 流动=0.01min; //从0到490min维持0.01mL/min的恒定流速。

[0094] 2. 491min: 流动=0.20min; //将流速增加到0.20mL/min。

[0095] 3. 492min: %B=100; //使流动相组成增加到100%TCB

[0096] 4. 502min: %B=100; //使用2mL TCB洗柱

[0097] 平衡步骤:

[0098] 5. 503min: %B=0; //使流动相组成变为100%的1-癸醇或癸烷

[0099] 6. 513min: %B=0; //使用2mL弱洗脱剂平衡柱

[0100] 7. 514min: 流动=0.2mL/min; //从491到514分钟维持0.2mL/min的恒定流速

[0101] 8. 515min: 流动=0.01mL/min; //将流速降低到0.01mL/min。

[0102] 步骤8之后, 流速和流动相组成与操作梯度的初始条件相同。

[0103] D2流速是2.51mL/min。将两个60μL环安装在10通切换阀上。通过阀门的每次切换, 将来自D1柱的30μL洗脱剂装载到SEC柱上。

[0104] 通过EZChrom, 经由SS420X模拟数字转换盒收集IR、LS15 (15°的光散射信号)、LS90 (90°的光散射信号) 和IV (固有粘度) 信号。以ASCII格式输出色谱图且输入内部编写的MATLAB软件中进行数据简化。利用聚合物组合物的适当校准曲线和聚合物的滞留体积, 分析嵌段复合物中所含硬嵌段和软嵌段的类似性质。校准聚合物的组成(分子量与化学组成)应该是窄的且跨越合理的分子量范围以涵盖在分析期间的所关注的组成。原始数据的分析如下计算: 通过对每个截止的IR信号(得自所述截止的总IR SEC色谱图)相对于洗脱体积作图来重新建构第一尺寸HPLC色谱图。IR对D1洗脱体积通过总IR信号进行归一化, 从而获得重量分率对D1洗脱体积的曲线图。利用重新建构的IR测量和IR甲基色谱图获得IR甲基/测量比率。使用从SEC实验获得的PP wt.% (通过NMR) 对甲基/测量的校准曲线, 将所述比率转换成组成。利用重新建构的IR测量和LS色谱图获得MW。在使用PE标准校准IR和LS检测器之后, 将所述比率转换成MW。

[0105] 计算结晶嵌段复合物的组成, 根据方程式1对来自聚合物中每种组分的丙烯重量%进行求和来产生丙烯和/或乙烯总重量% (整个聚合物)。此质量平衡方程式可以用于定量存在于嵌段共聚物中的PP和PE的量。此质量平衡方程式还可以用于定量二元掺混物中的PP和PE的量或延伸到三元或n组分掺混物。对于结晶嵌段复合物来说, PP或PE的总量包含于存在于嵌段和非结合PP和PE聚合物中的嵌段内。

[0106]  $Wt\% C_3 = w_{PP} (wt\% C_3_{PP}) + w_{PE} (wt\% C_3_{PE})$  方程式1

[0107] 其中

[0108]  $w_{PP}$ =聚合物中的PP重量分率

[0109]  $w_{PE}$ =聚合物中的PE重量分率

[0110] wt% C<sub>3</sub><sub>PP</sub>=PP组分或嵌段中的丙烯重量百分比

[0111] wt% C<sub>3</sub><sub>PE</sub>=PE组分或嵌段中的丙烯重量百分比。

[0112] 应注意,丙烯(C<sub>3</sub>)的总重量%优选根据代表存在于整个聚合物中的C<sub>3</sub>总量的C<sup>13</sup>NMR或一些其它组成测量结果来测量。PE嵌段中的丙烯重量%(wt% C<sub>3</sub><sub>PP</sub>)设定为100或如果以其它方式根据其DSC熔点、NMR测量或其它组成估计而已知,那么可以将那个值放在其位置上。类似地,PE嵌段中的丙烯重量%(wt% C<sub>3</sub><sub>PE</sub>)设定为100或如果以其它方式根据其DSC熔点、NMR测量或其它组成估计而已知,那么可以将那个值放在其位置上。

[0113] 结晶嵌段复合指数(CBCI)是基于下表3中所示的方法测量。具体地说,在二嵌段共聚物内的CEB与CAOB比率与总体结晶嵌段复合物中的结晶乙烯与结晶α-烯烃比率相同的假设下,CBCI对结晶嵌段复合物内的嵌段共聚物的量提供了估计。基于对通过如说明书中所述的链穿梭催化形成二嵌段的个别催化剂动力学和聚合机制的了解,此假设对于这些统计学烯烃嵌段共聚物是有效的。此CBCI分析表明,如果聚合物是丙烯均聚物(在这个实例中,是CAOP)和聚乙烯(在这个实例中,是CEP)的简单掺混物,那么所分离PP的量更小。因此,聚乙烯洗脱份含有大量的丙烯,如果聚合物仅仅是聚丙烯和聚乙烯的掺混物,那么不会存在大量的丙烯。为了解释此“额外丙烯”,可以执行质量平衡计算,以根据聚丙烯和聚乙烯洗脱份的量和通过高温液相色谱(HTLC)所分离的每种洗脱份中存在的丙烯重量百分比来估计CBCI。

[0114] 如表3所示,基于下文来计算CBCI:

[0115] 表3

| 行号 | 变量                | 来源     | CBCI   |
|----|-------------------|--------|--------|
| 1  | 总C3的总wt%          | 测量     | 53.3   |
| 2  | PP嵌段/聚合物中的C3wt%   | 测量     | 99.0   |
| 3  | PE嵌段/聚合物中的C3wt%   | 测量     | 10.0   |
| 4  | (嵌段或聚合物中)PP重量分率   | 下文方程式2 | 0.487  |
| 5  | (嵌段或聚合物中)PE重量分率   | 1-行4   | 0.514  |
|    | HTLC分离的分析         |        |        |
| 6  | 所分离PP的重量分率        | 测量     | 0.132  |
| 7  | PE洗脱份的重量分率        | 测量     | 0.868  |
| 8  | PE洗脱份中的C3wt%      | 下文方程式4 | 46.350 |
| 9  | PE洗脱份中的PP-二嵌段重量分率 | 下文方程式6 | 0.408  |
| 10 | PE洗脱份中的PE重量分率     | 1-行10  | 0.592  |
| 11 | PE洗脱份中的二嵌段重量分率    | 10/行4  | 0.840  |
| 12 | 结晶嵌段复合指数(CBCI)    | 下文方程式7 | 0.729  |

[0117] 参看上文表3,如上文关于计算结晶嵌段复合物组成的方法所论述,根据得到总重量百分比的下文方程式1,通过首先测定来自聚合物中每种组分的丙烯重量百分比的总和来测量结晶嵌段复合指数(CBCI)。具体地说,质量平衡方程式如下:

[0118]  $Wt\%C3_{总} = w_{PP}(wt\%C3_{PP}) + w_{PE}(wt\%C3_{PE})$  方程式1

[0119] 其中

[0120]  $w_{PP}$ =聚合物中的PP重量分率

[0121]  $w_{PE}$ =聚合物中的PE重量分率

[0122]  $wt\%C3_{PP}$ =PP组分或嵌段中的丙烯重量百分比

[0123]  $wt\%C3_{PE}$ =PE组分或嵌段中的丙烯重量百分比

[0124] 为了计算结晶嵌段复合物中的PP与PE比率：

[0125] 基于方程式1, 存在于聚合物中的PP总重量分率可以使用方程式2、根据所测量的聚合物中的总C3的质量平衡来计算。或者, 其也可以根据在聚合期间消耗的单体和共聚单体的质量平衡来估计。总体来说, 此表示存在于聚合物中的PP和PE的量, 不管其存在于非结合组分或二嵌段共聚物中。对于常规掺混物来说, PP的重量分率和PE的重量分率对应于存在的PP和PE聚合物的个别量。对于结晶嵌段复合物来说, 假设PP与PE重量分率的比率也对应于存在于此统计学嵌段共聚物中的PP与PE之间的平均嵌段比率。

[0126]  $w_{PP} = \frac{wt\%C3_{总} - wt\%C3_{PE}}{wt\%C3_{PP} - wt\%C3_{PE}}$  方程式 2

[0127] 其中

[0128]  $w_{PP}$ =存在于整个聚合物中的PP重量分率

[0129]  $wt\%C3_{PP}$ =PP组分或嵌段中的丙烯重量百分比

[0130]  $wt\%C3_{PE}$ =PE组分或嵌段中的丙烯重量百分比

[0131] 为了估计结晶嵌段复合物中的嵌段量, 应用方程式3到5, 且利用通过HTLC分析所测量的PP分离量测定存在于二嵌段共聚物中的聚丙烯量。HTLC分析中首先分离或分离出的量代表‘未结合PP’且其组成代表存在于二嵌段共聚物中的PP硬嵌段。通过将整个聚合物中的C3总重量百分比代入方程式3的左手边, 且将PP(通过HTLC分离)的重量分率和PE(通过HTLC分离)的重量分率代入方程式3的右手边, 可以使用方程式4和5计算出PE洗脱份中的C3重量百分比。PE洗脱份被描述为与未结合PP分离的洗脱份且含有二嵌段和未结合PE。假设所分离PP的组成与如此前所述的iPP嵌段中的丙烯重量百分比相同。

[0132]  $wt\%C3_{总} = w_{所分离PP}(wt\%C3_{PP}) + w_{PE洗脱份}(wt\%C3_{PE洗脱份})$  方程式3

[0133]  $wt\%C3_{PE洗脱份} = \frac{wt\%C3_{总} - w_{所分离PP}(wt\%C3_{PP})}{w_{PE洗脱份}}$  方程式 4

[0134]  $w_{PE洗脱份} = 1 - w_{所分离PP}$  方程式5

[0135] 其中

[0136]  $w_{所分离PP}$ =通过HTLC分离的PP的重量分率

[0137]  $w_{PE洗脱份}$ =通过HTLC分离的含有二嵌段和非结合PE的PE的重量分率

[0138]  $wt\%C3_{PP}$ =PP中的丙烯重量百分比; 其也与存在于PP嵌段和未结合PP中的丙烯的量相同

[0139]  $wt\%C3_{PE洗脱份}$ =通过HTLC分离的PE洗脱份中的丙烯的重量百分比

[0140]  $wt\%C3_{总}$ =整个聚合物中的丙烯总重量百分比

[0141] 得自HTLC的聚乙烯洗脱份中的 $wt\%C3$ 的量表示存在于嵌段共聚物洗脱份中的丙

烯的量高于存在于‘未结合聚乙烯’中的量。为了解释存在于聚乙烯洗脱份中的‘额外’丙烯，使PP存在于此洗脱份中的唯一方式是PP聚合物链连接到PE聚合物链(否则其会与通过HTLC分离的PP洗脱份分离)。因此，PP嵌段仍然与PE嵌段一起被吸附直到PE洗脱份被分离。

[0142] 使用方程式6计算存在于二嵌段中的PP的量。

$$[0143] w_{PP\text{二嵌段}} = \frac{wt\%C3_{PE\text{洗脱份}} - wt\%C3_{PE}}{wt\% C3_{PP} - wt\%C3_{PE}} \quad \text{方程式 6}$$

[0144] 其中

[0145]  $wt\%C3_{PE\text{洗脱份}}$ =通过HTLC分离的PE洗脱份中的丙烯重量百分比(方程式4)

[0146]  $wt\%C3_{PP}$ =PP组分或嵌段中的丙烯重量百分比(此前所定义)

[0147]  $wt\%C3_{PE}$ =PE组分或嵌段中的丙烯重量百分比(此前所定义)

[0148]  $w_{PP\text{二嵌段}}$ =通过HTLC与PE洗脱份分离的二嵌段中的PP重量分率

[0149] 存于此PE洗脱份中的二嵌段的量可以通过假设PP嵌段与PE嵌段的比率与存在于整个聚合物中的PP与PE总比率相同来估计。举例来说，如果整个聚合物中的PP与PE总比率是1:1，那么假设二嵌段中的PP与PE比率也是1:1。因此，存在于PE洗脱份中的二嵌段重量分率将是二嵌段中的PP重量分率( $w_{PP\text{二嵌段}}$ )乘以二。计算其的另一方式是将二嵌段中的PP重量分率( $w_{PP\text{二嵌段}}$ )除以整个聚合物中的PP重量分率(方程式2)。

[0150] 为了进一步估计存在于整个聚合物中的二嵌段的量，将PE洗脱份中的二嵌段的估计量乘以通过HTLC所测量的PE洗脱份的重量分率。为了估计结晶嵌段复合指数，通过方程式7测定二嵌段共聚物的量。为了估计CBCI，将使用方程式6计算出的PE洗脱份中的二嵌段重量分率除以PP总重量分率(如方程式2中计算)，且然后乘以PE洗脱份的重量分率。CBCI的值可以在0到1范围内变化，其中1等于100%二嵌段且零代表如传统掺混物或无规共聚物等材料。

$$[0151] CBCI = \frac{w_{PP\text{二嵌段}}}{w_{PP}} \cdot w_{PE\text{洗脱份}} \quad \text{方程式 7}$$

[0152] 其中

[0153]  $w_{PP\text{二嵌段}}$ =通过HTLC与PE洗脱份分离的二嵌段中的PP重量分率(方程式6)

[0154]  $w_{PP}$ =聚合物中的PP重量分率

[0155]  $w_{PE\text{洗脱份}}$ =通过HTLC分离的含有二嵌段和未结合PE的PE的重量分率(方程式5)

[0156] 举例来说，如果iPP-PE(即，等规聚丙烯嵌段和丙烯-乙烯嵌段)聚合物含有总共53.3wt% C3且在产生具有10wt% C3的PE聚合物和含有99wt% C3的iPP聚合物的条件下制备，那么PP和PE的重量分率分别是0.487到0.514(如使用方程式2所计算)。

[0157] 示例性配方的制备

[0158] 表4详细描述了示例性配方中所用的材料。

[0159] 表4

| 材料  | 描述  |
|-----|---|
| CBC | 上文所论述的 EP/iPP 嵌段共聚物(约 50/50, 90% C2(EP 中), 3.6 MFR) |

|        |                         |  |
|--------|-------------------------|--|
| [0161] | LOTADER® AX8840         | )<br>甲基丙烯酸缩水甘油酯乙烯共聚物, MI* = 5 g/10 min (190°C 和 2.16 kg, ASTM D 1238), 8% GMA, 获自 Arkema |
|        | AMPLIFY™ IO 3801        | 乙烯离聚物, 用钠中和, MI* = 1.3 g/10 min (190°C 和 2.16 kg, ASTM D 1238), 中和之前的丙烯酸含量是 8.8%         |
|        | PP H110-02N (“PP H110”) | 均聚丙烯 (PP), MFR = 2 g/10 min (230°C 和 2.16 kg, ASTM D 1238), 获自 Braskem                   |
|        | PP D221.00 (“PP D221”)  | 均聚 PP, MFR = 35 g/10 min (230°C 和 2.16 kg, ASTM D 1238), 获自 Braskem                      |
|        | Irganox® B225           | 抗氧化剂 (获自巴斯夫 (BASF))  |

[0162] 聚合物组分在以50转/分钟 (rpm) 旋转的Haake Rheomix 3000混合机上进行混配。用于Haake混合的最终扭矩示于下表5中。最终扭矩至少基于配方是否包括 Lotader® 8840 来改变。原材料在添加到混合机中之前进行干燥混合。具体地说, 原材料在添加到混合机中之前进行干燥混合, 总质量是200克。将混合机预热到190°C, 且在夯锤紧固向下之后进行混合5分钟。表5-8中的每种组分的量是按重量份计。

[0163] 参看表5, 根据以下配方制备实施例1到3和比较实例A到D:

[0164] 表5

| 实例     | PP D221 | PP H110 | AMPLIFY™ IO 3801 | CBC | Lotader® 8840 | Irganox® B225 | 用于 Haake 混合的最终扭矩 (gf) |
|--------|---------|---------|------------------|-----|---------------|---------------|-----------------------|
| 实施例 1  | 26.4    | --      | 61.6             | 6.0 | 6.0           | 0.2           | 3100                  |
| 实施例 2  | 44.0    | --      | 44.0             | 6.0 | 6.0           | 0.2           | 2800                  |
| 实施例 3  | 35.2    | --      | 52.8             | 6.0 | 6.0           | 0.2           | 3200                  |
| 比较实例 A | 30.0    | --      | 70.0             | --  | --            | 0.2           | 2481                  |
| 比较实例 B | 28.2    | --      | 65.8             | 6.0 | --            | 0.2           | 2436                  |
| 比较实例 C | 28.2    | --      | 65.8             | --  | 6.0           | 0.2           | 3200                  |
| 比较实例 D | --      | 55.8    | 30.0             | --  | 6.0           | 0.2           | 3200                  |

[0166] 参看下文表6和7, 评价实施例1到3和比较实例A到E的以下特性:

[0167] 表6

|      | PP D221 | PP H110 | AMPLIFY™ IO 3801 | CBC | Lotader® 8840 | Irganox® B225 | 刮擦/损毁起始 | 硬度 (肖氏 D) | 2% Mod (psi) | 韧度 (in*lbf) | 最终伸长率 (%) |
|------|---------|---------|------------------|-----|---------------|---------------|---------|-----------|--------------|-------------|-----------|
| 实例 1 | 26.4    | --      | 61.6             | 6.0 | 6.0           | 0.2           | E       | 53.4      | 38827        | 2.7         | 19.2      |
| 实例 2 | 44.0    | --      | 44.0             | 6.0 | 6.0           | 0.2           | D       | 60.8      | 56158        | 19.9        | 113       |
| 实例 3 | 35.2    | --      | 52.8             | 6.0 | 6.0           | 0.2           | D       | 59.2      | 52255        | 10.5        | 67        |
| 实例 A | 30.0    | --      | 70.0             | --  | --            | 0.2           | E       | 54.7      | 32679        | 1.3         | 13.6      |
| 实例 B | 28.2    | --      | 65.8             | 6.0 | --            | 0.2           | E       | 53.8      | 35210        | 6.7         | 58.6      |
| 实例 C | 28.2    | --      | 65.8             | --  | 6.0           | 0.2           | E       | 55.0      | 36473        | 0.6         | 6.5       |
| 实例 D | --      | 55.8    | 30.0             | --  | 6.0           | 0.2           | A       | 57.1      | 65149        | 18          | 89        |
| 实例 E | PP D221 |         |                  |     |               |               | A       | 68.8      | 108406       | 2.1         | 8.2       |

[0169] 表7

|        | PP D221 | AMPLIFY™<br>IO 3801 | CBC  | Lotader®<br>8840 | Irganox®<br>B225 | 对 PP D221 衬底的<br>粘附性 |
|--------|---------|---------------------|------|------------------|------------------|----------------------|
| [0170] | 实例 1    | 26.4                | 61.6 | 6.0              | 0.2              | 优良, 未分层              |
|        | 实例 2    | 44.0                | 44.0 | 6.0              | 0.2              | 优良, 未分层              |
|        | 实例 3    | 35.2                | 52.8 | 6.0              | 0.2              | 优良, 未分层              |
|        | 实例 A    | 30.0                | 70.0 | --               | 0.2              | 不佳, 分层               |
|        | 实例 B    | 28.2                | 65.8 | 6.0              | --               | 不佳, 分层               |
|        | 实例 C    | 28.2                | 65.8 | --               | 6.0              | 优良, 未分层              |

[0171] 实施例1、2和3具有以下各种特性的组合:抗刮擦性/抗损性改善、良好拉伸韧度,以及对由PP D221制备的聚丙烯(PP)衬底的粘附性优良。就对PP衬底的粘附性来说,测试证明了所指定层合物的制造和层间粘附性,具体地说,在所揭露配方与PP衬底之间。比较实例A展示了良好的抗刮擦性/抗损性,但是韧度不佳且对PP的粘附性不佳。比较实例B展示了良好的抗刮擦性/抗损性和合理的韧度,但是对PP的粘附性不佳。比较实例C展示了良好的抗刮擦性/抗损性以及对PP的粘附性,但是韧度不佳。比较实例D表明了当减少离聚物的量且增加丙烯的量时,获得不佳的抗刮擦性/抗损性。比较实例E展示了不佳的抗刮擦性/抗损性和不佳的韧度。不受理论限制,假设在实施例1到3中,离聚物组分硫化之后发生的相转化诱导了含有交联离聚物域的连续聚丙烯相,从而提高了与聚丙烯衬底的粘附性。进一步假设CBC可以充当相容剂,所述相容剂通过提供组合物中的离聚物与聚丙烯之间的相容性来提高实施例的拉伸韧度。

[0172] 从表6可以看出,实施例1到3呈现了大于2.2in\*1bf的韧度,这大于不含CBC的比较组合物之一。与不含CBC的比较组合物之一相比,这些组合物还呈现了增大的最终拉伸伸长率和2%正割模量。另外,具有40到65wt %离聚物的组合物具有55到63的肖氏D硬度。另外,从表7可以看出,实施例1到3呈现的与PP衬底的粘附性优于不含Lotader®8840的比较组合物。

[0173] 根据肖氏D硬度(Shore D hardness)方案测定硬度。进行测量的时间段是15秒。

[0174] 通过Ford 5手指刮擦/损毁测试来进行抗刮擦性/抗损性测试,其中使用五个0.5mm球形刮尖进行测试且标准空负荷可以是1.38到11.03牛顿(N)而不等(通过添加重量板)。刮擦速率通过压缩空气泵来控制且是约100mm/s。记录刮痕明显时的负荷。“A”代表最小负荷且“E”是最高负荷。在23℃和50%湿度的可控气氛中调节且测试样品。表8展示了Ford 5手指刮痕/损毁测试中所用的不同负荷。

[0175] 表8

|            |            |
|------------|------------|
| #A—140.8克  | #A—1.38牛顿  |
| #B—278.5克  | #B—2.73牛顿  |
| #C—554.9克  | #C—5.44牛顿  |
| #D—693.3克  | #D—6.78牛顿  |
| #E—1124.3克 | #E—11.03牛顿 |

[0177] 使用ASTM D1708微拉伸试样测量单轴向拉伸的应力-应变行为。样品的标距长度是22毫米且在23℃下用Instron按每分钟554%拉伸样品。拉伸强度和断裂伸长率作为5个试样的平均值报告。微拉伸测试所用的薄片是通过使用Tetrahedron压力机进行压缩成型来制备。使聚合物在5千磅下、在190℃预熔融1分钟且然后在30千磅下压制5分钟且然后在

冰水浴中淬灭。标称薄片厚度是2.9mm。

[0178] 使用面对面粘合的薄片进行T型剥离粘合力测试。这种测试所用的组合物是表7中所示的一些组合物。参看表7,每种组合物均通过将两块压缩成型薄片熔融粘合以形成粘合对而以层合物形式制造,然后进行测试。供熔融粘合用的压缩成型薄片具有1毫米厚度,使用冲模切割剥离试样且拉出用于测试。期望所有剥离试样在粘合区域失效,以便可以测量真实粘合力(例如粘合界面处的粘合力)。还期望试样的弯曲力对粘合力的贡献最小。因此选择1mm厚度,以便所述层在剥离测试期间的拉伸屈服强度最小化(需要试样厚度最大化)与所述层弯曲力最小化(需要试样厚度最小化)之间的折衷达成平衡。

[0179] 样品制备详述如下:

[0180] 第1步:个别薄片在190°C下、在25000磅/平方英寸(psi)压力下进行压缩成型5分钟。

[0181] 第2步:将第1步中成型的一对薄片堆叠且在190°C、在200psi接触压力下再成型10分钟。

[0182] 第3步:所粘合的薄片在剥离测试之前,在ASTM环境中调节48小时。通过NAEF®冲压床将粘合的薄片切成25mm×250mm条带,其中长边约75mm长。

[0183] T型剥离测试方案:所用测试方法是按254毫米/分钟的恒定伸展速率对部分预剥离的膜进行180°剥离强度测量。所有测量均在温控室中在23°C下进行。条带由INSTRU-MET公司制造的1122型INSTRON夹持且剥离。INSTRON用气动夹具操作,以180°分隔两个试样侧边,使粘合区域与各侧边呈90°,以两个夹具之间的初始距离约50mm开始且使用254mm/min的恒定分离速度。每个试样牵拉75mm。记录每对5个独立试样的应力-应变曲线。平均峰值负荷用剥离开始时的标记与最高负荷时的端部之间的平均粘合强度报告且取平均值。结果示于上文表7中。