



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101429305 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 26

(21) 申请号 200810167953. 1

(22) 申请日 2006. 09. 12

(30) 优先权数据

60/716, 266 2005. 09. 12 US

(62) 分案原申请数据

200680039389. 4 2006. 09. 12

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州米德兰陶氏中心 2040 号

(72) 发明人 L·B·沃韦 R·P·赖格哈德

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

C08L 23/08 (2006. 01)

C08L 75/04 (2006. 01)

B32B 27/40 (2006. 01)

B32B 27/08 (2006. 01)

B32B 27/32 (2006. 01)

A43B 1/14 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1462293 A, 2003. 12. 17, 说明书第 3 页第

1 段至第 4 页第 3 段.

WO 2005/056670 A1, 2005. 06. 23, 权利要求 1, 4-5, 7-8, 12-13, 19-27, 29-31, 36, 42, 说明书第 3 页第 5 段, 第 6 页第 1 段, 第 14 页第 2 段.

CN 1275998 A, 2000. 12. 06, 权利要求 1-14.

CN 1249776 A, 2000. 04. 05, 说明书第 1 页倒数第 1 段至第 6 页第 5 段.

CN 1244878 A, 2000. 02. 16, 说明书第 2 页第 1、3 段, 第 3 页第 4 段.

审查员 严艳

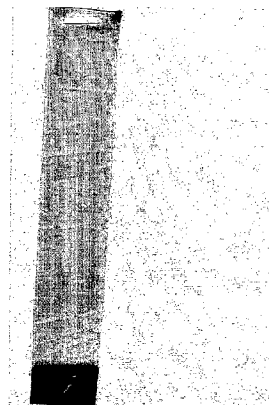
权利要求书 2 页 说明书 29 页 附图 8 页

(54) 发明名称

乙烯/ α -烯烃组合物制备的汽车部件

(57) 摘要

本发明涉及汽车部件, 其包括至少一种由乙烯/ α -烯烃组合物形成的组分, 该乙烯/ α -烯烃组合物包含至少一种乙烯/ α -烯烃无规共聚体和至少一种聚二烯二醇基聚氨酯, 其中至少一种乙烯/ α -烯烃共聚体具有 -6 至 75 的 PRR 和小于或等于 0. 93g/cc 的密度。



1. 一种组合物,其包括至少一种无规乙烯/ α -烯烃共聚体和至少一种聚二烯二醇基聚氨酯,其中所述至少一种乙烯/ α -烯烃共聚体具有-6至75的PRR和小于或等于0.93g/cc的密度,且其中该聚二烯二醇基聚氨酯是由包括下列组分的组合物形成的:15重量%至40重量%的二异氰酸酯、50重量%至75重量%的聚二烯二醇和5重量%至15重量%的增链剂,以组合物的重量计。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其进一步包括选自聚丙烯均聚物或丙烯/ α -烯烃共聚体的至少一种丙烯基聚合物。

3. 根据权利要求2所述的组合物,其中所述至少一种丙烯基聚合物具有大于125℃的熔点。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述乙烯/ α -烯烃共聚体的PRR为1.8至50。

5. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述乙烯/ α -烯烃共聚体的PRR小于3。

6. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述 α -烯烃包含3至20个碳原子。

7. 根据权利要求6所述的组合物,其中所述 α -烯烃包含3至10个碳原子。

8. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述聚二烯二醇基聚氨酯由氢化的聚二烯二醇形成。

9. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述乙烯/ α -烯烃共聚体由至少一种约束几何催化剂聚合而成。

10. 根据权利要求1所述的组合物,其进一步包括至少一种包含支化剂的弹性体。

11. 根据权利要求1所述的组合物,其进一步包括至少一种选自脱模剂、抗静电剂、发泡剂、颜料/色料、加工助剂、紫外稳定剂或交联剂的添加剂。

12. 一种制品,其中所述制品的至少一个组分由权利要求1所述的组合物形成,且其中所述制品由挤出法、注塑法、压延法、热成型法或吹塑法制得。

13. 根据权利要求12所述的制品,其中所述制品是网膜。

14. 根据权利要求12所述的制品,其中所述制品是供汽车应用的层压板材。

15. 根据权利要求12所述的制品,其中所述制品是鞋类组件。

16. 一种薄膜,其包括至少一层或一片,其中所述至少一层或一片由权利要求1所述的组合物形成。

17. 一种薄膜,其包括至少两层或两片,其中至少一层或一片由权利要求1所述的组合物形成。

18. 根据权利要求17所述的薄膜,其中所述薄膜由共挤出形成。

19. 一种制品,其中所述制品的至少一个组分包括权利要求16所述的薄膜。

20. 一种制品,其中所述制品的至少一个组分包括权利要求17所述的薄膜。

21. 根据权利要求20所述的制品,其中所述制品是鞋类组件。

22. 一种制备权利要求18所述薄膜的方法,所述方法包括在挤出过程中添加至少一种乙烯/ α -烯烃无规共聚体和至少一种聚二烯二醇基聚氨酯。

23. 一种制备权利要求12所述制品的方法,所述方法包括在挤出过程中添加至少一种乙烯/ α -烯烃无规共聚体和至少一种聚二烯二醇基聚氨酯。

24. 一种薄膜,其包括权利要求1所述的组合物,其中乙烯/ α -烯烃无规共聚体在聚二烯二醇基聚氨酯的连续相或基体中以非连续相或分散区域存在。

25. 根据权利要求 24 所述的薄膜,其中所述分散的乙烯/ α -烯烃区域的长度为 0.2 微米至 40 微米。

26. 一种薄膜,其包括权利要求 1 所述的组合物,其中乙烯/ α -烯烃无规共聚体以共连续相与聚二烯二醇基聚氨酯一起存在。

27. 一种制品,其中所述制品的至少一个组分由权利要求 24 所述的薄膜形成。

28. 一种薄膜,其包括至少两层或两片,其中至少一层或一片由权利要求 1 所述的组合物形成,且其中所述薄膜由共挤出或压延形成。

29. 一种鞋类组件,其包括薄膜,所述薄膜包括至少两层或两片,其中至少一层或一片由权利要求 1 所述的组合物形成。

30. 一种薄膜,其包括至少两层,其中至少一层由权利要求 1 所述的组合物形成,和其中至少一个其它的层是由流变学改性的、基本上无凝胶的热塑性弹性体组合物形成的,所述弹性体组合物包括乙烯/ α -烯烃聚合物、或乙烯/ α -烯烃聚合物的掺合物,和至少一种选自聚丙烯均聚物或丙烯/乙烯共聚物的聚合物,并且

其中该弹性体组合物具有下列四个特性的至少三个的组合:

至少 20 的剪切稀化指数,

至少是没有进行流变学改性的组合物 1.5 倍的熔体强度,

比未进行流变学改性的组合物高至少 10°C 的固化温度,和

比未进行流变学改性的组合物高至少 10°C 的上限工作温度。

31. 一种制品,其中所述制品的至少一个组分由权利要求 30 的薄膜形成。

32. 一种薄膜,其包括至少两层,其中至少一层由权利要求 1 所述的组合物形成,和其中至少一个其他的层由包括熔体强度大于或等于 5cN 的乙烯/ α -烯烃无规共聚体的组合物形成。

33. 一种制品,其中所述制品的至少一个组分由权利要求 32 所述的薄膜形成。

34. 根据权利要求 1 所述的组合物,其进一步包括至少一种聚醚/多元醇基尿烷和/或至少一种聚酯/多元醇基尿烷。

35. 根据权利要求 34 所述的组合物,其中所述至少一种聚醚/多元醇基尿烷和/或至少一种聚酯/多元醇基尿烷不含不饱和。

36. 根据权利要求 34 所述的组合物,其进一步包括至少一种聚烯烃和/或至少一种聚烯烃弹性体。

乙烯 / α - 烯烃组合物制备的汽车部件

[0001] 本申请是申请号为 200680039389.4, 申请日为 2006 年 9 月 12 日, 发明名称为 ‘乙烯 / α - 烯烃组合物制备的汽车部件’ 的中国专利申请的分案申请。

[0002] 参考在先申请

[0003] 本申请要求于 2005 年 9 月 12 日提交的临时申请 No. 60/716, 266 的权利。

技术领域

[0004] 本发明涉及汽车部件, 该汽车部件包括至少一种由乙烯 / α - 烯烃组合物形成的组分。该组合物包括乙烯 / α - 烯烃无规共聚体和聚二烯二醇基聚氨酯。

背景技术

[0005] 在北美洲, 大约 2500 万磅的柔性聚氯乙烯 (f-PVC) 用于汽车应用的热成型片材, 如仪器和门板。所述片材是粒状的并且是与其它内部组分相匹配的颜色。用于汽车应用的片材必须满足若干最终应用的要求。主要的最终应用的要求包括低的光泽值、高的耐表面划痕 / 擦伤性、高耐热性和良好的低温抗冲击性。另外, 该片材必须对任何中间的聚氨酯 (PU) 泡沫塑料层具有良好的粘合, 例如用于给汽车板提供软化或缓冲作用的泡沫层。

[0006] 该聚合片材或外壳尤其必须具有低的光泽或低的眩光, 如果将该片材置于窗口之下, 如, 在仪表板 (IP) 中, 在汽车的前窗口之下。此外, 在车辆寿命期间必须使该材料保持低的光泽。该材料的光泽一般通过在规定角度下测量反射光来测量, 一般的试验测量是在 60 度进行的。将该反射测定法转变为光泽值, 对于汽车应用来说, 这些值一般小于或等于 2。柔性或塑化聚氯乙烯一般具有高的光泽值。为了使柔性聚氯乙烯的光泽减少到汽车应用可接受的程度, 一般涂敷液体聚氨酯面涂层。

[0007] 热塑性聚烯烃 (TPO) 片材还可以用于汽车应用。热塑性聚烯烃片材或外壳与柔性聚氯乙烯相比通常具有较低的光泽值, 但是这些片材或表层也具有聚氨酯面涂层以主要提高表面划痕 / 擦伤特性, 并且具有降低光泽值的附属效益。出现了新的表面颗粒技术 (例如, 在挤出过程中从粗糙辊表面赋予挤出片材的微颗粒), 然而, 这必须考虑到在多种颗粒图案范围内的一致光泽的控制。能预测, 这些新的技术可以消除对聚烯烃 PU 面涂层的需要, 该面涂层具有符合应用要求的耐划痕 / 擦伤性的需要量。在美国专利 5, 902, 854 中描述了所述新技术的实例, 在此引入作为参考。

[0008] 另一个最终应用的要求是该片材 (f-PVC 或 TPO) 需要承受在汽车内部经历的较高的维修温度, 特别是在夏季的高温下。现在的标准是片材承受 120°C 的温度, 而没有熔融、变形、成为胶粘的或显示出其它的物理改变。与这个要求同时必需的是该片材在低的温度如在 -40°C 下提供良好的冲击性能。当所述片材用来形成无缝的安全气囊 (在冬季中安全气囊展开期间乘坐者的安全是头等重要的; 没有飞起碎片是标准) 时, 这个性质是特别重要的。聚氯乙烯的玻璃化转变温度 (T_g) 一般是 -20°C 至 -30°C, 因此, 该聚合物在比它的 T_g 温度低的温度下具有减少的低温冲击性能。然而, 热塑性聚烯烃与聚氯乙烯相比一般具有低的玻璃化转变温度, 因此具有较好的低温冲击性能。热塑性聚烯烃一般是精选的用于无缝

安全气袋和其它安全装置的材料,这些装置一般在车辆冲击期间、尤其在寒冷气候中使用。

[0009] 热塑性聚烯烃与柔性聚氯乙烯相比还具有较好的长期耐久性,如在 TPO 中在 120℃ 下热老化时流变学和 / 或机械性能的少量改变所示的。在 120℃,聚氯乙烯一般没有增塑剂,因此没有伸长(弹性),从而变成脆性的并且易于断裂。

[0010] 热塑性烯烃(TPO)片材越来越多地用于软盖的仪表板和门板。一般的装配工艺需要在模塑工艺中通过在两层之间形成聚氨酯泡沫塑料将热成型的柔性热塑性聚烯烃外壳与硬表面底物结合在一起。该硬表面底物一般是由热塑性聚烯烃、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯/聚碳酸酯(ABS/PC)掺合物组成。在仪表板应用中,用硬的 TPO 替代 ABS 和 ABS/PC 底物,该硬的 TPO 通常用填料增强。在 TPO 外壳和硬表面之间注射聚氨酯母体混合物(液体异氰酸酯,液体多元醇和催化剂),然后反应形成起泡的中间层。

[0011] 由于它们的非极性特性,热塑性聚烯烃通常对极性材料如聚氨酯缺乏粘合。因此,柔性热塑性烯烃片材通常是用底漆溶液处理表面的,该底漆溶液包含一或多种极性化合物以增加对聚氨酯表面的粘合。一般的底漆溶液包含氯化马来酸化的聚烯烃。所述表面处理需要一个能通过凹版印刷应用处理片材的大通风区域;底漆应用涂敷机构如浸渍槽;和闪蒸出水和其它溶剂载体的干燥装置。另外,该柔性热塑性烯烃外壳必须粘附到聚氨酯泡沫塑料,而没有空隙和其它的外观疵点。该聚氨酯泡沫塑料应该粘附到热塑性聚烯烃表面,而没有在界面产生剥离(或脱胶)。底漆溶液的间断涂敷可能引起在热塑性烯烃外壳和聚氨酯泡沫塑料之间在没有底漆的区域中形成空隙。表面空隙对于汽车部件厂商来说是代价昂贵的问题,因为具有表面空隙的部件不能用于汽车组件,并且反而是擦伤的。

[0012] 中国专利文献 CN1954005 公开了共聚物,特别是多嵌段共聚物,其中包含两个或两个以上的化学或物理性质不同的链段或嵌段,且通过聚合丙烯、4-甲基-1-戊烯、或其它 C₄-C₈ α -烯烃和一种或多种可共聚的共聚单体来制备,特别是在包括混合物或下述结合的反应产物的组合物存在下的乙烯:(A)第一金属配合物烯烃聚合催化剂,(B)第二金属配合物烯烃聚合催化剂,其能在同样聚合条件下制备不同于催化剂(A)制备的聚合物的化学或物理性质的聚合物,和(C)链梭移剂。

[0013] 中国专利文献 CN101277987 公开了聚合物掺合物,其包括:1)至少一种乙烯/ α -烯烃共聚体,和 2)至少一种聚烯烃,或至少一种苯乙烯嵌段共聚物,或其组合。所述聚烯烃包括,但不限于,高熔体强度、高密度聚乙烯和高熔体强度聚丙烯。该乙烯/ α -烯烃共聚体是无规嵌段共聚物,其包括至少硬嵌段和至少软嵌段。聚烯烃可以是均聚物或共聚体。可使用得到的聚合物掺合物来制备柔性模制品。

[0014] 美国专利 6,156,842 涉及了具有成型/再成型行为(和其制备方法)的结构和制品,其包括:

[0015] (A)约 1 重量%至 100 重量%(以组分 A 和 B 的总重量计)的至少一种基本上无规共聚体,其具有 0.1 至约 1,000g/10min 的 I₂ 和约 1.5 至约 20 的 Mw/Mn,并包括:

[0016] (1)约 38 摩尔%至约 65 摩尔%的衍生自下述单体的聚合物单元:

[0017] (a)至少一种乙烯基或亚乙烯基芳族单体,或

[0018] (b)至少一种受阻的脂肪族或脂环族乙烯基或亚乙烯基单体,或

[0019] (c)至少一种芳族乙烯基或亚乙烯基单体与至少一种受阻的脂肪族或脂环族乙烯

基或亚乙烯基单体的组合,和

[0020] (2) 约 35 摩尔%至约 62 摩尔%的衍生自乙烯和 / 或至少一种 C3-C20 α -烯烃的聚合物单元 ;和

[0021] (B)0 至约 99 重量% (以组分 A 和 B 的总重量计) 的除组分 A 以外的至少一种聚合物 ;和

[0022] (C)0 至约 50 重量% (以组分 A、B、C 和 D 的总重量计的至少一种增粘剂 ;和

[0023] (D)0 至约 80 重量% (以组分 A、B、C 和 D 的总重量计) 的至少一种填料。

[0024] 需要研制适合的热塑性聚烯烃组合物,其可以形成不需要用于光泽或划痕控制的聚氨酯面涂层的片材,并且对聚氨酯泡沫塑料具有良好的粘合。另外,优选由所述组合物形成的片材具有粘合剂底层,其允许该热成型片材粘附到中间的聚氨酯(热固性)泡沫塑料层上,该泡沫层由可以在片材和热塑性底物之间注射和反应的反应物母体形成,并且没有问题。还需要研制耐候的、低光泽和 / 或良好耐划痕擦伤性的顶层,该顶层是由组合物形成的,其可以与柔性热塑性烯烃组合物共挤出形成包含至少两层的薄膜或片材。所述共挤出片材会降低与底漆溶液相关的昂贵的制造步骤和环境问题,并且提供具有改善表面性质的热塑性烯烃外壳。下述本发明已经满足了至少一些需要和它的需要。

发明内容

[0025] 本发明提供一种汽车部件,其包括至少一种由组合物形成的组分,该组合物包括至少一种乙烯 / α -烯烃无规共聚体和至少一种聚二烯二醇基聚氨酯,其中至少一种乙烯 / α -烯烃共聚体具有 -6 至 75 的 PRR 和小于或等于 0.93g/cc 的密度。

附图说明

[0026] 图 1 显示了由在包含挤出片材的泡沫样品上进行的泡沫剥离试验产生的表面,该挤出片材是由包含乙烯 / 丁烯 -1 无规共聚物和聚丁二烯二醇 - 基聚氨酯的组合物制备的,其粘附到聚氨酯泡沫塑料上。

[0027] 图 2 显示了由包含挤压模塑片材的泡沫样品上进行的泡沫剥离试验产生的表面,该片材是由包含乙烯 / 丁烯 -1 无规共聚物和聚丁二烯二醇 - 基聚氨酯的组合物制备的,其粘附到聚氨酯泡沫塑料上。

[0028] 图 3 和 4 描绘了 50/50 乙烯 / 丁烯 -1 无规共聚物 / 聚丁二烯二醇 - 基聚氨酯组合物的挤出掺合物的透射电子显微镜照片。

[0029] 图 5 和 6 描绘了 75/25 乙烯 / 丁烯 -1 无规共聚物 / 聚丁二烯二醇 - 基聚氨酯组合物的挤出掺合物的透射电子显微镜照片。

[0030] 图 7 和 8 描绘了 25/75 乙烯 / 丁烯 -1 无规共聚物 / 聚丁二烯二醇 - 基聚氨酯组合物的挤出掺合物的透射电子显微镜照片。

具体实施方式

[0031] 本发明提供一种汽车部件,其包括至少一种由组合物形成的组分,该组合物包括至少一种乙烯 / α -烯烃无规共聚体和至少一种聚二烯二醇基聚氨酯。本发明的组合物尤其适合于制造汽车热成型部件,如仪表板和门板。本发明的组合物还适合于供汽车应用的

层压板材。

[0032] 尤其是,该组合物包含至少一种乙烯/ α -烯烃无规共聚体和至少一种聚二烯二醇基聚氨酯,其中至少一种乙烯/ α -烯烃无规共聚体具有-6至75、优选-6至70的PRR和小于或等于0.93g/cc的密度。在本文中公开和包括了所有从-6至75的单独PRR值和子范围。该组合物可以进一步包含至少一种丙烯基聚合物,该聚合物选自聚丙烯均聚物或丙烯/ α -烯烃共聚体。

[0033] 在一个实施方案中,至少一种聚二烯二醇基聚氨酯是由非氢化的聚二烯二醇形成的。在另一个实施方案中,至少一种聚二烯二醇基聚氨酯是由氢化的聚二烯二醇形成的。在另一个实施方案中,至少一种聚二烯二醇基聚氨酯是由部分氢化的聚二烯二醇形成的。在另一个实施方案中,该至少一种聚二烯二醇基聚氨酯由部分氢化的聚二烯二醇形成。

[0034] 在另一个实施方案中,组合物进一步包括至少一种包含支化剂的弹性体。在另一个实施方案中,该组合物进一步包括至少一种选自脱模剂、抗静电剂、发泡剂、颜料/色料、加工助剂、紫外稳定剂或交联剂的添加剂。

[0035] 在一个实施方案中,该乙烯/ α -烯烃无规共聚物以连续的或共连续相的形式与该聚二烯二醇基聚氨酯一起存在。

[0036] 在另一个实施方案中,该乙烯/ α -烯烃无规共聚物在该聚二烯二醇基聚氨酯内以分散相存在。

[0037] 在另一个实施方案中,在该聚二烯二醇基聚氨酯的连续相或基体内该乙烯/ α -烯烃无规共聚物以不连续相或分散晶域存在。在一个实施方案中,该分散的乙烯/ α -烯烃晶域的长度范围为从0.2微米至大于18微米。在另一个实施方案中,该分散的乙烯/ α -烯烃晶域的长度范围为从0.5微米至大于18微米。在另一个实施方案中,该分散的乙烯/ α -烯烃晶域的长度范围为从0.2微米至40微米。在另一个实施方案中,该分散的乙烯/ α -烯烃晶域的长度范围为从0.5微米至20微米。在又一个实施方案中,该分散的乙烯/ α -烯烃晶域的宽度范围为从0.01微米至20微米,优选从0.1微米至10微米、和更优选从0.5微米至7微米。

[0038] 在另一个实施方案中,该乙烯/ α -烯烃无规共聚物在该聚二烯二醇基聚氨酯的连续相或基体内以非定向的不连续相或分散晶域存在。在一个实施方案中,该分散的乙烯/ α -烯烃晶域的长度范围为从0.2微米至大于10微米。在另一个实施方案中,该分散的乙烯/ α -烯烃晶域的长度范围为从0.2微米至20微米、和优选从0.5微米至10微米。在另一个实施方案中,该分散的乙烯/ α -烯烃晶域的宽度范围为从0.01微米至20微米、优选0.05微米至10微米、和更优选从0.1微米至7微米。

[0039] 在另一个实施方案中,该聚二烯二醇基聚氨酯在该乙烯/ α -烯烃无规共聚物的连续相或基体内以定向的不连续相或分散晶域存在。在一个实施方案中,该分散的聚氨酯晶域的长度范围为从0.2微米至大于29微米。在另一个实施方案中,该分散的聚氨酯晶域的长度范围为从0.5微米至大于29微米。在另一个实施方案中,该分散的聚氨酯晶域的宽度范围为从0.001微米至5微米、优选从0.01微米至2微米、和更优选从0.05微米至1微米。

[0040] 在一个实施方案中,该组合物用作粘合剂底层或连接层,用于连接不相容的树脂;例如,用于连接聚烯烃层如热成型的TPO片材和聚氨酯层。

[0041] 在另一个实施方案中,本发明的组合物是在不需要并且由此不包含增容剂的情况下制备的,包括但不限于,马来酐接枝的聚烯烃(弹性体或聚丙烯);其它的官能化聚合物,和它们的反应产物,如在美国专利 6,414,081 中所描写的;和包含单亚烷基芳烃和氢化或非氢化的共轭二烯嵌段的嵌段共聚物,如在美国专利 5,623,019 中所描写的。一般在常规聚烯烃/聚氨酯组合物中需要所述增容剂。在另一个实施方案中,本发明的组合物是在不需要油的情况下和尤其是在不需要(由此不包含)非极性的填充油的情况下制备的,如在美国专利 6,251,982 中所描写的。在另一个实施方案中,该组合物不包含分散剂,包括但不限于,包含极性官能团如羟基、氨基、羧酸、及其它极性官能团的小分子和低聚物,如美国专利 5,364,908 中所描写的。

[0042] 在另一个实施方案中,可以将该聚二烯二醇基聚氨酯氢化以增加该组合物的紫外线(UV)稳定性,并且由此可以在多层片材中用作外层或顶层。

[0043] 本发明还提供其它的实施方案,如本文所描述的,和两个或多个实施方案的组合。

[0044] 正如以上的讨论,本发明提供包括至少一种组分的制品,该组分是由如本文所述的本发明的组合物所制备的。所述制品包括,但是不局限于,汽车部件如仪表板、门板、保险杆饰带、车身侧壁模制品和内外装饰。所述制品可以用一或多个相应的工序来制备,包括但不限于,挤出、热成型、吹塑、注射成型、起泡和压延工艺。

[0045] 在本发明的另一个实施方案中,提供了一种汽车制品,其包含本发明的薄膜和聚氨酯泡沫塑料,其中所述薄膜粘附到聚氨酯泡沫塑料的表面。所述制品可以是仪表板。在另外的实施方案中,在本发明薄膜和聚氨酯泡沫塑料之间的粘合强于在泡沫和另一个薄膜之间的粘合,所述的另一个薄膜是由包括本发明薄膜相同组分但除了聚二烯二醇基聚氨酯之外的组合物制备的。

[0046] 在另一个实施方案中,提供一种薄膜,其包含至少由如本文描述的本发明组合物形成的一层。在本发明的另一个实施方案中,提供一种薄膜,其包含至少两层或两片,其中至少一层或一片是由如本文描述的本发明的组合物形成的。在本发明的另一个方面,所述薄膜是通过共挤出或层压法形成的。所述薄膜可以包含一或多个如本文描述的形态特征。还提供一种汽车制品,其包含至少一种组分、包含所述薄膜、或由所述薄膜形成的。所述制品包括,但是不局限于,汽车内部部件、面板外壳、保险杆饰带,车身侧壁模制品和内外装饰。所述制品可以由本文论述的相应过程来制备。

[0047] 在本发明的另一个实施方案中,提供一种薄膜,其包含至少三层或三片,其中至少一层或一片是由如本文描述的本发明的组合物形成的。在本发明的另一个方面,所述薄膜是通过共挤出或层压法形成的。所述薄膜可以包含一或多个如本文描述的形态特征。还提供一种制品,其包含至少一种组分、包含所述薄膜、或由所述薄膜形成的。所述制品包括,但是不局限于,汽车内部部件、面板外壳、保险杆饰带,车身侧壁模制品和内外装饰。所述制品可以由本文论述的相应过程来制备。

[0048] 在本发明的又一个实施方案中,提供一种薄膜,其包含至少两层,其中至少一层是由本发明的组合物形成的,并且其中至少一个其它的层是由流变学改性的、基本上无凝胶的热塑性弹性体组合物形成的,所述弹性体组合物包括乙烯/ α -烯烃聚合物、或乙烯/ α -烯烃聚合物的掺合物,和至少一种选自聚丙烯均聚物和丙烯/乙烯共聚物的聚合物,并且

[0049] 其中该弹性体组合物具有下列四个特性的至少三个组合：

[0050] 至少 20 的剪切稀化指数，

[0051] 至少是没有进行流变学改性的组合物 1.5 倍的熔体强度，

[0052] 比未进行流变学改性的组合物高至少 10℃ 的固化温度，和

[0053] 比未进行流变学改性的组合物高至少 10℃ 的上限工作温度。在一个实施方案中通过一或多个自由基形成的化合物、辐射、加热、或其组合来改性流变学。在另一个实施方案中，该热塑性弹性体组合物具有小于 10%、优选小于 5%、更加优选小于 2%、和甚至更优选小于 0.5%、和最优选小于当使用二甲苯作为溶剂检测到的极限值的不溶解的凝胶量。本发明进一步提供一种包括所述薄膜、或由所述薄膜形成的汽车制品。

[0054] 在另一个实施方案中，本发明提供一种薄膜，其包含至少两层，其中至少一层是由本发明的组合物形成的，和

[0055] 其中至少一种其它层是由包括熔体强度大于或等于 5cN 的乙烯 / α -烯烃无规共聚体的组合物形成的。本发明进一步提供一种包括所述薄膜、或由所述薄膜形成的汽车制品。

[0056] 尤其是，本发明提供一种汽车内部部件，其包括至少一种由本发明组合物形成的组分。在进一步的实施方案中，该汽车部件是内部汽车部件。在进一步的实施方案中，所述部件是仪表板外壳或门板。在另一个实施方案中，所述部件是层压泡沫材料的片材。

[0057] 在另一个实施方案中，本发明提供一种汽车内部部件，其包括薄膜，所述薄膜包括至少两层或两片，其中至少一层或一片是由本发明的组合物形成的。

[0058] 在另一个实施方案中，本发明提供一种仪表板，其包括薄膜，所述薄膜包括至少两层或两片，其中至少一层或一片是由本发明的组合物形成的。

[0059] 在另一个实施方案中，本发明提供一种门板，其包括薄膜，所述薄膜包括至少两层或两片，其中至少一层或一片是由本发明的组合物形成的。

[0060] 在另一个实施方案中，本发明提供一种内部汽车部件，该内部汽车部件包括至少一种由下列形成的组分：(a) 包括至少两层或两片的薄膜，其中至少一层或一片是由本发明的组合物形成的，和 (b) 聚氨酯泡沫塑料。在另外的实施方案中，将所述薄膜粘附到聚氨酯泡沫塑料的表面上。在又一个另外的实施方案中，本发明提供一种包括部件的仪表板，所述部件包括粘附到聚氨酯泡沫塑料上的薄膜。在另一个实施方案中，在所述薄膜和聚氨酯泡沫塑料之间的粘合强于在泡沫和另一个由与所述薄膜组分相同但除聚二烯二醇基聚氨酯之外的组合物形成的薄膜之间的粘合。

[0061] 本发明还提供制备该组合物和本文描述的制品的方法。本发明还提供本文描述的组合物、制品和方法的各个实施方案、和两个或多个实施方案的组合。

[0062] 本发明的组合物

[0063] 本发明的组合物包含至少一种乙烯 / α -烯烃无规共聚体和至少一种聚二烯二醇基聚氨酯。在一个实施方案中，该乙烯 / α -烯烃共聚体以大于或等于 50 重量%的量存在，该聚二烯二醇基聚氨酯以小于或等于 50 重量%的量存在，其中这两个百分数是以乙烯 / α -烯烃无规共聚体和聚二烯二醇基聚氨酯的总重量计。该数量优选是 50 重量%至 90 重量%的乙烯 / α -烯烃无规共聚体，和 50 重量%至 10 重量%的聚二烯二醇基聚氨酯，和更优选 50 重量%至 85 重量%的乙烯 / α -烯烃无规共聚体，和 50 重量%至 15 重量%的聚

二烯二醇基聚氨酯。在另一个实施方案中,该组合物包括 55 重量%至 80 重量%的乙烯/ α -烯烃无规共聚体,和 45 重量%至 20 重量%的聚二烯二醇基聚氨酯。选择它们的数量以达到合计 100 重量%。在本文中包括和公开了从 50 重量%至 90 重量%的乙烯/ α -烯烃无规共聚体的所有个值和子范围。在本文中包括和公开了从 50 重量%至 10 重量%的聚二烯二醇基聚氨酯的所有个值和子范围。

[0064] 优选的本发明组合物包括 50 重量%或更多,和优选 60 重量%或更多的乙烯/ α -烯烃,和 50 重量%或更少的和优选 40 重量%或更少的聚二烯二醇基聚氨酯。在一个实施方案中,该组合物包括 50 重量%至 80 重量%、和优选 55 重量%至 77 重量%的乙烯/ α -烯烃;和 20 重量%至 50 重量%、和优选 23 重量%至 45 重量%的聚二烯二醇基聚氨酯;和其中这两个百分数是以乙烯/ α -烯烃无规共聚体和聚二烯二醇基聚氨酯的总重量计。

[0065] 在另一个实施方案中,本发明的组合物包括大于 85 重量%、优选大于 90 重量%、和更优选大于 95 重量%的乙烯/ α -烯烃无规共聚体和聚二烯二醇基聚氨酯的总重量,以组合物的总重量计。

[0066] 在一个实施方案中,本发明的组合物具有 0.01g/10min 至 100g/10min、优选 0.1g/10min 至 50g/10min、和更优选 1g/10min 至 40g/10min 的熔体指数 (I_2),如使用 ASTM D-1238(190°C, 2.16kg 负载)测定的。在本文包括和公开了从 0.01g/10min 至 100g/10min 的所有个值和子范围。在另一个实施方案中,该组合物具有大于或等于 0.01g/10min、优选大于或等于 1g/10min、和更优选大于或等于 5g/10min 的熔体指数 (I_2)。在另一个实施方案中,该组合物具有小于或等于 100g/10min、优选小于或等于 50g/10min、和更优选小于或等于 20g/10min 的熔体指数 (I_2)。

[0067] 在另一个实施方案中,该组合物具有小于或等于 50%、优选小于或等于 30%、和更优选小于或等于 20%的结晶度百分数,如使用 DSC 测量的。优选,这些聚合物具有从 2%至 50%的结晶度百分数,包括从 2%至 50%的所有个值和子范围。在本文中包括和公开了所述个值和子范围。

[0068] 在另一个实施方案中,该组合物具有大于或等于 0.855g/cm³、优选大于或等于 0.86g/cm³、和更优选大于或等于 0.87g/cm³ 的密度;和小于或等于 0.97g/cm³、优选小于或等于 0.96g/cm³、和更优选小于或等于 0.95g/cm³ 的密度。在一个实施方案中,该密度是 0.855g/cm³ 至 0.97g/cm³、和优选 0.86g/cm³ 至 0.95g/cm³、和更优选 0.865g/cm³ 至 0.93g/cm³ 的密度。在本文中包括和公开了从 0.855g/cm³ 至 0.97g/cm³ 的所有个值和子范围。

[0069] 在另一个实施方案中,在制造的形态中该组合物具有 5 至 40MPa、优选 8 至 30MPa、和甚至更优选 9 至 20MPa 的拉伸强度。在本文中包括和公开了从 5 至 40MPa 的所有个值和子范围。

[0070] 在另一个实施方案中,在制造的形态中该组合物具有从 50%至 600%、或从 50%至 500%、和更优选从 50%至 300%、和甚至更优选从 50%至 200%的纵向或横向伸长。在本文中包括和公开了从 50%至 500%的所有个值和子范围。

[0071] 在另一个实施方案中,该组合物具有从 0.5 至 50cN、和更优选从 0.5 至 20cN、和甚至更优选从 0.5 至 10cN 的熔体强度。在本文中包括和公开了所有从 0.5 至 50cN 的个值和子范围。

[0072] 在另一个实施方案中,该组合物具有从 10 至 100 达因/厘米、和更优选 20 至 70

达因 / 厘米、和甚至更优选从 30 至 50 达因 / 厘米的表面张力（室温或 23℃）。在本文中包括和公开了所有从 10 至 100 达因 / 厘米的个值和子范围。

[0073] 在另一个实施方案中，该组合物具有大于或等于 30 达因 / 厘米、更优选大于或等于 35 达因 / 厘米、和甚至更优选大于或等于 40 达因 / 厘米的表面张力（在室温下或 23℃）。在另一个实施方案中，该组合物具有大于或等于 30 达因 / 厘米的表面张力（在室温下或 23℃）。

[0074] 在一个实施方案中，该乙烯 / α -烯烃无规共聚物与聚二烯二醇基聚氨酯以连续或共连续相存在。

[0075] 在另一个实施方案中，该乙烯 / α -烯烃无规共聚物在聚二烯二醇基聚氨酯内以分散相存在。

[0076] 在另一个实施方案中，该组合物以形态的形式存在，其中在聚二烯二醇基聚氨酯的连续相或基体内该乙烯 / α -烯烃无规共聚物以不连续相或分散晶域的形式存在。在另一个实施方案中，该分散的乙烯 / α -烯烃晶域的长度范围为从 0.2 微米至大于 18 微米。在另一个实施方案中，该分散的乙烯 / α -烯烃晶域的长度范围为从 0.5 微米至大于 18 微米。在另一个实施方案中，该分散的乙烯 / α -烯烃晶域的长度范围为从 0.2 微米至 40 微米。在另一个实施方案中，该分散的乙烯 / α -烯烃晶域的长度范围为从 0.5 微米至 20 微米。在又一个实施方案中，该分散的乙烯 / α -烯烃晶域的宽度范围为从 0.01 微米至 20 微米，优选从 0.1 微米至 10 微米、和更优选从 0.5 微米至 7 微米。对于该分散晶域的宽度，在本文包括和公开了所有从 0.01 微米至 20 微米的个值和子范围。

[0077] 在另一个实施方案中，该组合物以形态的形式存在，其中在聚二烯二醇基聚氨酯的连续相或基体内该乙烯 / α -烯烃无规共聚物以非定向的不连续相或分散晶域的形式存在。在另一个实施方案中，该分散的乙烯 / α -烯烃晶域的长度范围为从 0.2 微米至大于 10 微米。在另一个实施方案中，该分散的乙烯 / α -烯烃晶域的长度范围为从 0.2 微米至 20 微米、和优选从 0.5 微米至 10 微米。在另一个实施方案中，该分散的乙烯 / α -烯烃晶域的宽度范围为从 0.01 微米至 20 微米、优选 0.05 微米至 10 微米、和更优选从 0.1 微米至 7 微米。对于该分散晶域的宽度，在本文包括和公开了所有从 0.01 微米至 20 微米的个值和子范围。

[0078] 在另一个实施方案中，该组合物以形态的形式存在，其中该聚二烯二醇基聚氨酯在乙烯 / α -烯烃无规共聚物的连续相或基体内以定向的不连续相或分散晶域存在。在一个实施方案中，该分散的聚氨酯晶域的长度范围为从 0.2 微米至大于 29 微米。在另一个实施方案中，该分散的聚氨酯晶域的长度范围为从 0.5 微米至大于 29 微米。在另一个实施方案中，该分散的聚氨酯晶域的宽度范围为从 0.005 微米至 5 微米、优选从 0.01 微米至 2 微米、和更优选从 0.05 微米至 1 微米。对于该分散晶域的宽度，在本文包括和公开了所有从 0.005 微米至 5 微米的个值和子范围。

[0079] 本发明的组合物可以通过使一或多种乙烯 / α -烯烃共聚体与一或多种聚二烯二醇基聚氨酯结合来制备。一般地，本发明的组合物是通过补充反应器掺合 (post-reactor blending) 聚合物组分（无规乙烯 / α -烯烃共聚体和聚二烯二醇基聚氨酯）来制备。补充反应器掺合的举例说明是挤出，其中将两种或多种固态聚合物进料至挤压机，物理上混合成基本上均质的组合物。本发明的组合物可以交联和 / 或起泡。在优选实施方案中，本发

明的组合物是通过在熔融过程中使无规乙烯 / α - 烯烃共聚体和聚二烯二醇基聚氨酯掺合来制备的。在另外的实施方案中,该熔融过程是熔体挤出过程。

[0080] 除了乙烯 / α - 烯烃共聚体和聚二烯二醇基聚氨酯之外,本发明的组合物可以进一步包含至少一种添加剂,包括但不限于,抗氧化剂、表面张力改性剂、发泡剂、起泡剂、抗静电剂、脱模剂、交联剂和防粘连剂。受阻酚抗氧化剂的实例是 **Irganox® 1076** 抗氧化剂,购自 Ciba-Geigy 公司。该组合物还可以包含至少一种含支化剂的弹性体。

[0081] 在另一个实施方案中,该组合物进一步包含聚丙烯聚合物组分,如丙烯的均聚物、丙烯与乙烯或至少一种 α - 烯烃的共聚物、或均聚物和共聚物的掺合物、成核的均聚物、成核的共聚物、或均聚物和共聚物的成核掺合物。在丙烯共聚物中, α - 烯烃可以是 1- 丁烯、1- 戊烯、1- 己烯、1- 庚烯、1- 辛烯或 4- 甲基-1- 戊烯。乙烯是优选的共聚单体。该共聚物可以是无规共聚物或嵌段共聚物或无规共聚物和嵌段共聚物的掺合物。该聚合物还可以是支化的。因而,该组分优选选自聚丙烯均聚物或丙烯 / 乙烯共聚物、或其混合物。该组分可以具有 0.1g/10min 至 150g/10min、优选从 0.3g/10min 至 60g/10min、更优选从 0.8g/10min 至 40g/10min、和最优选从 0.8g/10min 至 25g/10min 的熔体流动速率 (MFR) (230°C 和 2.16kg 重量)。在本文中包括和公开了所有从 0.1 至 150g/10min 的个值和子范围。该组分还可以具有 0.84g/cc 至 0.92g/cc、更优选从 0.85g/cc 至 0.91g/cc、和最优选从 0.86g/cc 至 0.90g/cc 的密度。在本文中包括和公开了所有从 0.84g/cc 至 0.92g/cc 的个值和子范围。该组分可具有大于 125°C 的熔点。

[0082] 如本文使用的,“成核的”是指已经通过添加成核剂进行改性的聚合物,成核剂如 **Millad®**,购自 Milliken 的二苄基山梨醇。也可以使用其它常规的成核剂。

[0083] 在本发明的组合物中可以使用下列聚丙烯聚合物。PROFAX SR-256M,具有密度为 0.90g/cc 和 MFR 为 2g/10min 的澄清的聚丙烯共聚物树脂,购自 Basell (Elkton, MD)。PROFAX 8623,具有密度为 0.90g/cc 和 MFR 为 1.5g/10min 的冲击聚丙烯共聚物树脂,也购自 Basell (Elkton, MD)。购自陶氏化学公司 (The Dow Chemical Company) 的 VERSIFY 塑料和弹性体,可以具有密度范围为 0.86g/cc 至 0.89g/cc 和 MFR 为 2g/10min 至 25g/10min 的丙烯 / 乙烯共聚物获得。

[0084] 在一个优选的实施方案中,与另一种聚烯烃共挤出本发明的组合物以形成包括至少两层或两片的薄膜。在另一个实施方案中,与一或多种聚烯烃共挤出本发明的组合物以形成包括至少三层或三片的薄膜。用于共挤出的适合的聚烯烃包括高熔体强度 (≥ 5 cN) 的乙烯 / α - 烯烃共聚体,和流变学改性的、基本上无凝胶的热塑性弹性体组合物,如在美国专利 6,506,842 中所描写的,在此全文并入作为参考。包括由所述薄膜形成的组分的制品也包括在本发明的范围内。

[0085] 将包括乙烯 / α - 烯烃无规共聚体和聚二烯二醇基聚氨酯的组合物与一或多种其它类型的热塑性聚氨酯 (如聚醚 / 多元醇基尿烷和 / 或聚酯 / 多元醇基尿烷) 结合,这也属于本发明的范围内。在所述组合物中,每种聚氨酯可以包含或不包含一或多个不饱和的基团。并且,所述组合物也可以包含一或多种另外的聚烯烃和 / 或一或多种聚烯烃弹性体。

[0086] 适合的聚醚多醇包括,但是不局限于,那些通过适合的起始分子与环氧烷 (如环氧乙烷,环氧丙烷,环氧丁烷或其混合物) 烷氧基化获得的。

[0087] 适合的聚酯/多元醇包括,但是不局限于,聚(链烷二酸酯)二醇(相对于链烷双酸,其是使用过量摩尔的脂肪族乙二醇通过常规的酯化作用制备的)。在本文描述了适合的异氰酸酯和,如果需要,增链剂和止链剂(参见第 23-25 页)。

[0088] 本发明的组合物可以包含本文描述的两个或多个实施方案的组合。

[0089] 乙烯/ α -烯烃无规共聚体组分

[0090] 本发明的组合物包括至少一种乙烯/ α -烯烃(EAO)无规共聚体。如本文使用的,术语“共聚体”是指在其中聚合了至少两种单体的聚合物。该术语包括,例如,共聚物、三元共聚物和四元共聚物。乙烯/ α -烯烃共聚体是通过使乙烯与至少一种共聚单体、一般具有 3 至 20 个碳原子(C3-C20)的 α -烯烃、或二烯烃(如 1,4-丁二烯或 1,4-己二烯)聚合来制备的。在本文中包括和公开了从 3 至 20 个碳原子的所有个值和子范围。

[0091] α -烯烃的例子包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、和苯乙烯。希望该 α -烯烃是 C3-C10 的 α -烯烃。优选该 α -烯烃是丙烯、1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯。示例的共聚体包括乙烯/丙烯(EP)共聚物、乙烯/丁烯(EB)共聚物、乙烯/己烯(EH)共聚物、乙烯/辛烯(E0)共聚物、乙烯/ α -烯烃/二烯烃改性的(EAODM)共聚体如乙烯/丙烯/二烯烃改性(EPDM)的共聚体和乙烯/丙烯/辛烯三元共聚物。优选的共聚物包括 EP、EB、EH 和 E0 聚合物。

[0092] 在另一个实施方案中,乙烯/ α -烯烃共聚体具有大于 5 重量%、优选大于 10 重量%的引入最终聚合物中的共聚单体,以可聚合单体的总重量计。共聚单体的引入数值可以大于 15 重量%、和甚至可以大于 20 或 25 重量%,以可聚合单体的总重量计。

[0093] 与现在市场上可买到的线型(短链支化或没有支化)EAO 共聚体相比,本发明的 EAO 共聚体是长链支化的共聚体。通常,“长链支化”或“LCB”是指链长度超过由 α -烯烃引入 EAO 聚合物主链产生的短链的长度。在另一个实施方案中,该 EAO 共聚体是由至少一种可以在共聚体主链内形成长链支化的催化剂来制备的。

[0094] 在若干专利中已经论述了将长链支化(LCB)引入聚合物主链的能方。例如,在美国专利 3,821,143 中,1,4-己二烯用作支化单体以制备具有 LCB 的乙烯/丙烯/二烯烃(EPDM)聚合物。有时将所述支化剂称为“H 支化剂”。美国专利 6,300,451 和 6,372,847 也使用各种 H 类支化剂来制备具有 LCB 的聚合物。人们发现,约束几何催化剂(CGC)具有能够将长链支化如例如乙烯基终止的大分子单体引入聚合物主链以形成 LCB 聚合物(参见 U. S. 5,278,272(在下文的‘272 专利)和 U. S. 5,272,236)的能力。所述支化称为“T 类支化”。在此引入所有这些专利的全部内容作为参考。

[0095] ‘272 专利教导了在聚合物主链之内引入长链支化的能力方面,所述 CGC 是独特的。可以用这些 CGC 引入的 LCB 数值是从“0.01LCB/1000 碳原子”至“3LCB/1000 碳原子”。碳原子的数目包括主链碳和支化碳。存在可用于定义分子中 LCB 程度的各种其它的方法。在 US 6,372,847 中教导了一个所述的方法。该方法使用门尼应力松弛数据来计算 MLRA/ML 比值。MLRA 是门尼松弛面积和 ML 是聚合物的门尼粘度。另一个方法是 PRR,其使用共聚体粘度来计算在聚合物中的 LCB 的含量。

[0096] 便利地在 0.1-100 弧度/秒(rad/sec)的剪切速率和 190°C 下在氮气氛下使用由 0.1 至 100 弧度/秒组成的动态吹扫下的动态力学频谱计(如购自 Rheometrics 的 RMS-800 或 ARES)以泊(达因-秒/平方厘米(d-sec/cm²))为单位测量的共聚体粘度。在 0.1 弧度

/ 秒和 100 弧度 / 秒的粘度可以分别表示为 $V_{0.1}$ 和 V_{100} 。这两个比值称为 RR 并表示为 $V_{0.1}/V_{100}$ 。

[0097] 该 PRR 值可以用下列通式计算：

[0098] $PRR = RR + [3.82 - \text{共聚体门尼粘度 (在 } 125^{\circ}\text{C 的 } ML_{1+4}) \times 0.3]$ 。在美国专利 6,680,361 中描述了 PRR 测定,在此全文并入作为参考。

[0099] 在一个实施方案中,EA0 共聚体具有从 1 至 70、优选 8 至 70、更优选 12 至 60、甚至更优选 15 至 55、和最优选 18 至 50 的 PRR。现在市售的、具有正常水平 LCB 的 EA0 树脂一般具有小于 3 的 PRR 值。在另一个实施方案中,EA0 共聚体具有小于 3,和优选小于 2 的 PRR。在另一个实施方案中,该 EA0 共聚体具有 -1 至 3、优选 0.5 至 3、和更优选 1 至 3 的 PRR。在本文中包括和公开了 -1 至 70 的所有单个 PRR 值和子范围。具有 70 的 PRR 值等于 7.6 的 MLRA/MV 值。

[0100] T 型支化一般是通过使乙烯、或其它的 α -烯烃与链端不饱和的大分子单体在茂金属催化剂的存在下在合适的反应器条件下共聚而获得的,如那些在 WO 00/26268 (和 U. S. 6,680,361) 中所描述的,在此将其全文并入作为参考。如果期望非常高含量的 LCB, H 型支化是优选的方法,因为 T 型支化具有 LCB 程度的实用上限。如在 WO 00/26268 中所论述的,当 T 型支化的含量增加时,制造工艺的效率或生产量显著减少,直到达到无法实现经济性生产的点。T 型 LCB 聚合物可以用茂金属催化剂生产,而不存在可测量的凝胶,但是具有非常高含量的 T 型 LCB。因为引入增长聚合物链的大分子单体仅仅具有一个活性不饱和位置,所得的聚合物仅仅包含变换长度和沿着聚合物主链具有不同间隔的侧链。

[0101] H 型支化一般是通过使乙烯或其它的 α -烯烃与具有两个双键的二烯烃共聚而获得的,其中在聚合过程中这两个双键与非茂金属类催化剂具有活性。顾名思义,该二烯烃通过二烯烃桥接将一个聚合物分子附着到另一个聚合物分子,所得的聚合物分子类似“H”,与长链支化相比较,其可以更多描述为交联。当期望非常高含量的支化时,一般使用 H 型支化。如果使用太多的二烯烃,该聚合物分子可以形成过高的支化或交联,从而导致聚合物分子不溶于反应溶剂(在溶液法)中,由此导致该聚合物分子脱离溶液,导致胶块在聚合物中的形成。

[0102] 另外,H 型支化剂的使用可以钝化茂金属催化剂并且降低催化剂效率。因此,当使用 H 型支化剂时,使用的催化剂一般不是茂金属催化剂。US 6,372,847 中用于制备 H 型支化聚合物的催化剂是钒类催化剂。

[0103] 在美国专利 5,272,236 中公开了 T 型 LCB 聚合物,其中 LCB 度是从 0.01LCB/1000 碳原子到 3LCB/1000 碳原子,其中该催化剂是约束几何催化剂(茂金属催化剂)。根据 P. Doerpinghaus 和 D. Baird 在 *The Journal of Rheology*, 47(3) 第 717-736 页,2003 年 5 月/6 月 中的“Separating the Effects of Sparse Long-Chain Branching on Rheology from Those Due to Molecular Weight in Polyethylenes”,自由基方法,如那些用于制备低密度聚乙烯(LDPE)的自由基方法生产具有极高含量 LCB 的聚合物。例如,在 Doerpinghaus 和 Baird 的表 I 中的树脂 NA952 是通过自由基方法制备的 LDPE,并且根据表 II、包含 3.9LCB/1000 碳原子。乙烯 α -烯烃(乙烯-辛烯共聚物)购自陶氏化学公司(Midland, Michigan, USA),认为它们具有平均水平的 LCB,分别包括表 I 和 II 中的树脂 Affinity PL1880 和 Affinity PL1840,并且包含 0.018 和 0.057LCB/1000 碳原子。

[0104] 在本发明的一个实施方案中,EA0 组分具有大大超过现在市售的 EA0 的 T 型 LCB 含量,但是具有的 LCB 含量低于使用 H 型和自由基支化剂获得的那些。表 1 列出了可用于本发明的各种型式的乙烯/ α -烯烃共聚体的 LCB 含量。

[0105] 优选地,本发明的 EA0 共聚体具有 1.5 至 4.5、更优选 1.8 至 3.8 和最优选 2.0 至 3.4 的分子量分布 (MWD)。在本文中包括和公开了从 1.5 至 5 的所有个值和子范围。该 EOA 共聚体具有小于或等于 0.93g/cc、优选小于或等于 0.92g/cc、和更优选小于或等于 0.91g/cc 的密度。在另一个实施方案中,该 EOA 共聚体具有大于或等于 0.86g/cc、优选大于或等于 0.87g/cc、和更优选大于或等于 0.88g/cc 的密度。在另一个实施方案中,该 EA0 共聚体具有 0.86g/cc 至 0.93g/cc 的密度,在本文中包括和公开所有从 0.86g/cc 至 0.93g/cc 的个值和子范围。

[0106] 在一个实施方案中,该 EA0 共聚体具有大于或等于 0.1g/10min,优选大于或等于 0.5g/10min 和更优选大于或等于 1.0g/10min 的熔体指数 I2。在另一个实施方案中,该 EA0 共聚体具有小于或等于 30g/10min、优选小于或等于 25g/10min、和更优选小于或等于 20g/10min 的熔体指数 I2。

[0107] 在另一个实施方案,该 EA0 共聚体具有 0.1g/10min 至 30g/10min、优选 0.1g/10min 至 20g/10min、和更优选 0.1g/10min 至 15g/10min 的熔体指数 I2。在本文中包括和公开了所有从 0.1g/10min 至 30g/10min 的个值和子范围。

[0108] 适合于本发明的 EA0 共聚体可以使用在 W0 00/26268 中描述的方法来生产。使用在 W0 00/26268 中描述的工序、使用在美国专利 6,369,176 中描述的混合催化剂体系来制备 EA0-1、EA0-2-1,EA0-8 和 EA0-9。EA0-7-1 是使用在 W0 00/26268 中描述的工序在双反应器中制备的。EA0-E-A 是根据在美国专利 5,272,236 和 5,278,272 中描述的方法制备的。在此引入美国专利 5,272,236、5,278,272 和 6,369,176 的全部内容作为参考。

[0109] 表 1 : 乙烯/ α -烯烃无规共聚体

[0110]

EAO	门尼粘度	MLRA/MV	PRR	共聚单体	wt% 乙烯	密度 g/cc
T-支化(低含量)						
EAO-A	26.2	0.3	-2.9	丁烯		
EAO-B	48.6	1.2	-5.5	丁烯		
T-支化(低至正常市售含量)						
EAO-C	21.5	0.8	0.6	辛烯		
EAO-D	34.4	1.2	-0.8	辛烯		
EAO-E	34.1	1.2	-0.5	辛烯		
EAO-E-A	32		0	辛烯	58	0.86
EAO-F	18.3	0.6	-0.5	丁烯		
T-支化(高含量)						
EAO-1	40.1	3.8	29	丁烯	87	0.90
EAO-2	27	2.8	22	丁烯		
EAO-2-1	26		19	丁烯	87	0.90
EAO-3	36.8	2.4	15	丁烯		
EAO-4	17.8	2.3	12	丁烯		
EAO-5	15.7	2.0	10	丁烯		
EAO-6	37.1	7.6	70	丙烯		
EAO-7	17.4	3.4	26	69.5wt %乙烯 /30wt%丙 烯/0.5% ENB	69.5	
EAO-7-1	20		21	丙烯/二烯	69.5	0.87
EAO-8	26		45	丙烯	70	0.87
EAO-9	30		17	辛烯	70	0.88

[0111]

H-支化						
EA0-G	24.5	10.9		76.8wt% 乙烯 /22.3wt% 丙烯 /0.9% ENB		
EA0-H	27	7.1	72	72wt%乙 烯/22wt% 丙烯/6% 己二烯		
EA0-I	50.4	7.1		71wt%乙 烯/23wt% 丙烯/6% 己二烯		
EA0-J	62.6	8.1	55	71wt%乙 烯/23wt% 丙烯/6% 己二烯		

[0112] 门尼粘度 :在 125℃下的 ML_{1+4}

[0113] 适合的商业 EAO 的实例包括 **Engage®**, ENR, ENX, **Nordel®**和 **Nordel®** IP 产品, 购自陶氏化学公司, 和 Vistalon, 购自 ExxonMobil 化学公司。

[0114] 在本发明的另一个实施方案中, EAO 共聚体具有大于 100,000 泊、优选大于 200,000 泊、更优选大于 300,000 泊、和最优选大于 400,000 泊的 0.1 弧度 / 秒剪切粘度 (本文也称为低剪切粘度)。所述粘度是通过在 0.1 弧度 / 秒 (rad/sec) 的剪切速率在 190℃ 和在氮气氛下使用动态力学频谱计测量的, 如购自 Rheometrics 的 RMS-800 或 ARES。

[0115] 低剪切粘度受聚合物分子量 (MW) 和 LCB 度的影响。分子量间接地通过聚合物的熔体强度来测量。通常, 聚合物的分子量越大, 熔体强度越好。然而, 当分子量太大时, 不能加工该聚合物。在聚合物主链内引入 LCB 能够改善高 MW 聚合物的加工性能。因此, 低剪切粘度 (0.1 弧度 / 秒) 相当 MW 与聚合物中 LCB 的平衡的测量。

[0116] 在本发明的另一个实施方案中, 该乙烯 / α -烯烃无规共聚体具有 5cN 或更大的、优选 6cN 或更大的、和更优选 7cN 或更大的熔体强度。如本文使用的, 熔体强度 (MS) 是最大的张力, 其是在聚合物熔体的熔融长丝上以厘牛 (cN) 测量的, 该聚合物熔体在 33 倒秒 (sec^{-1}) 的恒定剪切速率下由毛细管流变仪模具挤出的, 同时该长丝由一对轧辊拉伸, 该轧辊以 0.24 厘米 / 秒 (cm/sec) 的速率从 1cm/sec 的初速加速拉伸该长丝。该熔融长丝优选是通过以下方式产生的: 将挤入英斯特朗毛细管流变仪筒体的 10 克 (g) 聚合物加热, 在

190℃平衡该聚合物五分钟 (min)、然后通过直径为 0.21cm 和长度为 4.19cm 的毛细管模具以 2.54cm/min 的活塞速度挤出该聚合物。优选 Goettfert Rheotens 测量张力,设置该 Goettfert Rheotens 以便使该轧辊直接低于长丝脱离毛细管模具的位置 10cm。

[0117] 在一个实施方案中,该乙烯/ α -烯烃聚合物(或共聚体)基本上是线型的、均质支化的,其中该 α -烯烃共聚单体是随机地分布于产生的聚合物分子中,和基本上所有该聚合物分子具有相同的乙烯与共聚单体比。在美国专利 Nos. 5,272,236、5,278,272、6,054,544、6,335,410 和 6,723,810 中描述了用于本发明的基本上线型乙烯共聚体;在此将其各自全文并入作为参考。基本上线型乙烯共聚体是具有长链支化的均质支化的乙烯聚合物。该长链支化具有与聚合物主链相同的共聚单体分布,并且可以具有约与聚合物主链长度相同的长度。

[0118] “基本上线型”一般是指平均每 1000 总碳数(包括主链和支链碳)具有 0.01 长链分支至每 1000 总碳数具有 3 长链分支取代的聚合物,如在‘272 专利中所论述的。一些聚合物可以用每 1000 总碳数具有 0.01 长链分支至每 1000 总碳数具有 1 长链分支取代。基本上线型的聚合物的商业实例包括 ENGAGE™ 聚合物(购自 DuPont Dow Elastomers L.L.C.), 和 AFFINITY™ 聚合物(购自陶氏化学公司)。

[0119] 该基本上线型的乙烯共聚体形成独特类别的均质支化乙烯聚合物。他们基本上不同于众所周知的、由 Elston 在美国专利 3,645,992 中所描述常规类别的均质支化线型乙烯共聚体,此外,它们与常规的异质齐格勒-纳塔催化剂聚合的线型乙烯聚合物(例如,如使用 Anderson 等人在美国专利 4,076,698 中所公开的技术生产的超低密度聚乙烯(ULDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)或高密度聚乙烯(HDPE))不属于相同的类别;与高压自由基引发的高度支化的聚乙烯(例如,低密度聚乙烯(LDPE)、乙烯-丙烯酸(EAA)共聚物和乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)共聚物)也不属于相同的类别。

[0120] 可用于本发明的均质支化、基本上线型乙烯共聚体具有优良的加工性能,虽然它们具有相对窄的分子量分布。令人吃惊地,根据 ASTM D 1238,该基本上线型的乙烯共聚体的熔体流动比率(I10/I2)可以广泛地变化,并且基本上独立于分子量分布(Mw/Mn 或 MWD)。这个令人惊讶的性能完全与常规的均质支化线型乙烯共聚体(如由 Elston 在美国专利 3,645,992 中所描述的那些)和异质支化常规的齐格勒-纳塔聚合的线型聚乙烯共聚体(如由 Anderson 等人在美国专利 4,076,698 中所描述的那些)相反。不同于基本上线型的乙烯共聚体,线型乙烯共聚体(不论均质或异质支化)具有流变性质,以致当分子量分布增加时,该 I10/I2 值也增加。

[0121] 该本发明组合物的无规乙烯/ α -烯烃组分可以包含两个或多个如本文描述的实施方案的组合。

[0122] 聚氨酯组分

[0123] 本发明的聚氨酯各自独立地是由官能聚二烯制备的,该官能聚二烯的特征在于具有不饱和烃主链和至少一个(优选约 2 个)附着在该分子端部或下垂附着在分子内的异氰酸酯反应基。该官能度可以是任何与异氰酸酯反应形成共价键的基团。该官能度优选包含“活性氢原子”,典型的实例是羟基、伯氨基、仲氨基、巯基和其混合物。术语“活性氢原子”是指由于它们在分子中的位置从而显示活性的氢原子,该活性是根据如 Kohler 在 J. Am. Chemical Soc., 49, 31-81 (1927) 中描述的 Zerewitinoff 试验测试的,在此引入作为参考。

在聚氨酯中的不饱和链段的含量是 1 重量%至 95 重量%、和优选 10 重量%至 50 重量%。在优选方案中,由聚二烯二醇制备该聚氨酯组分。在本发明的实施方案中,用官能化的聚二烯制备该聚氨酯组分,该官能化的聚二烯包含除羟基以外的异氰酸酯反应基。该聚氨酯进一步与本文描述的无规乙烯/ α -烯烃掺合。

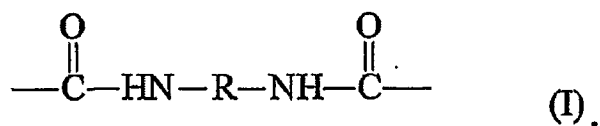
[0124] 用于制备所述官能聚二烯的一个方法是两步法,其中通过阴离子聚合从双官能引发剂的两头生长共轭二烯。通过共轭二烯与引发剂的摩尔比来控制该聚二烯的分子量。在第二步骤中,然后用环氧烷(如环氧乙烷或环氧丙烷)封端末端以产生不饱和的二醇。在 Kamienski (US4, 039, 593, 此处引入作为参考) 中描述了这个具体的方法。在所述方法中,有可能添加过量的环氧烷和在聚二烯的端部形成短的聚(环氧烷)链。所述材料在本发明的范围之内。

[0125] 用于制备该官能聚二烯的共轭二烯一般包含 4 至 24 个碳、和优选 4 至 8 个碳。典型的二烯烃包括丁二烯和异戊二烯,典型的官能聚二烯是在每一端用环氧乙烷封端的聚丁二烯和聚异戊二烯。这些聚二烯每一分子具有至少一个官能团,并且一般具有 500 至 10,000 克/摩尔的数均分子量。该官能团优选是羟基。

[0126] 本发明的聚氨酯是通过使官能聚二烯与异氰酸酯和任选的增链剂反应来制备的。在该“预聚物”方法中,一般使一或多种官能聚二烯与一或多种异氰酸酯反应形成预聚物。该预聚物进一步与一或多种增链剂反应。替换地,该聚氨酯可以通过所有反应物的一步法反应来制备。典型的聚氨酯具有 5,000 至 1,000,000 克/摩尔、和更优选 20,000 至 100,000 克/摩尔的数均分子量。

[0127] 适合用于制备本发明聚氨酯硬链段的二异氰酸酯包括芳族、脂肪族的、和脂环族的二异氰酸酯和其组合。源于二异氰酸酯 (OCN-R-NCO) 的结构单元的实例由下列通式 (I) 来表示:

[0128]



[0129] 其中 R 是亚烷基、环亚烷基、或亚芳基。在美国专利 4,385,133、4,522,975 和 5,167,899 中可以得到这些二异氰酸酯的典型实例,在此完全引入它们的教导作为参考。优选的二异氰酸酯包括,但是不局限于,4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、对苯撑二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)-环己烷、1,4-二异氰酸根合环己烷、二异氰酸环己酯、1,5-萘二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二苯基二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷、和 2,4-甲苯二异氰酸酯。更优选的是 4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷和 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷。最优选的是 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷。

[0130] 聚二烯二醇和对应的聚氨酯的一些实例描述于 Pytela 等人的 Novel Polybutadiene Diols for Thermoplastic Polyurethanes, International Polyurethane Conference, PULat. Am. 2001; 和 Pytela 等人的 Novel Thermoplastic Polyurethanes for Adhesives and Sealants, Adhesives & Sealant Industry, 2003 年 6 月, 第 45-51 页, 在此将其每个并入作为参考。一些氢化聚二烯二醇和对应聚氨酯的一些实例描述于国际公开 No. WO 99/02603, 和相应的欧洲专利 EP 0 994 919 B1 中, 在此将其每个并入作为参考。如

最后二个参考文献所论述的,氢化过程可以通过各种确定的方法来进行,包括在催化剂的存在下进行氢化,如拉尼镍、贵金属如铂、可溶解的过渡金属催化剂和钛催化剂,如在美国专利 5,039,755 中描述的,在此将其并入作为参考。此外,该聚合物可以具有不同的二烯嵌段,并且可以有选择地氢化这些二烯嵌段,如在美国专利 5,229,464 中所描述的,在此将其并入作为参考。

[0131] 二异氰酸酯还包括脂肪族的和脂环族的异氰酸酯化合物,如 1,6-环己烷-二异氰酸酯;亚乙基二异氰酸酯;1-异氰酸根合-3,5,5-三甲基-1-3-异氰酸根合甲基环己烷;2,4-和 2,6-六氢甲苯二异氰酸酯、及其相应的异构混合物;4,4'-、2,2'-和 2,4'-双环己基-甲烷二异氰酸酯、及其相应的异构混合物。此外,1,3-四亚甲基二甲苯二异氰酸酯可用于本发明。该异氰酸酯可以选自有机异氰酸酯、改性的异氰酸酯、异氰酸酯基预聚物、和其混合物。

[0132] 正如以上的讨论,该聚氨酯可以在“一步”法中通过在基本上同时混合所有的组分来制备,或者可以通过在“预聚物方法”中逐步添加组分来制备,其中该方法可以在添加或不添加任选的添加剂的情况下进行。该聚氨酯形成反应可以本体或在溶液中、在添加或不添加促进异氰酸酯与羟基或其它官能度反应的适合的催化剂的存在下进行。Masse 已经描述了典型的制备这些聚氨酯的实例(参见美国专利 5,864,001,在此全文并入作为参考)。

[0133] 本发明聚氨酯硬链段的其它主要成分是至少一种增链剂,它是本领域所熟知的。已知当该增链剂是二醇时,所得的产物是 TPU。当该增链剂是二胺或者氨基醇时,所得的产物学术上是 TPUU。

[0134] 可用于本发明的增链剂的特征在于两个或多个、优选两个官能团,每个官能团包含“活性氢原子”。这些官能团优选是羟基、伯氨基、仲氨基、和其混合物的形式。术语“活性氢原子”是指由于它们在分子中的位置从而显示活性的氢原子,该活性是根据如 Kohler 在 J. Am. Chemical Soc., 49, 31-81 (1927) 描述的 Zerewitinoff 试验测试的。

[0135] 该增链剂可以是脂肪族的、脂环族的、或芳族的,并且例子是二醇、二胺、和氨基醇。双官能增链剂的例子是乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇和其它的戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-乙基-1,6-己二醇、和其它的 2-乙基-己二醇、1,6-己二醇和其它的己二醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇、癸二醇、十二烷二醇、双酚 A、氢化双酚 A、1,4-环己二醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、1,4-双(2-羟乙氧基)-环己烷、1,4-双(2-羟乙氧基)苯、酯二醇 204(Esterdiol 204)、N-甲基乙醇胺、N-甲基异-丙胺、4-氨基环己醇、1,2-二氨基乙烷、1,3-二氨基丙烷、二乙三胺、甲苯-2,4-二胺、和甲苯-1,6-二胺。含 2 至 8 个碳原子的脂肪族化合物是优选的。如果要生产热塑性或可溶解的聚氨酯,该增链剂本质上是双官能的。胺增链剂包括,但不限于,乙二胺、单甲醇胺、和丙二胺。

[0136] 通常使用的线型增链剂一般特征在于具有分子量不超过 400 道尔顿(或克/摩尔)的二醇、二胺或氨基醇化合物。在本文中,术语“线型”是指不包括来自叔碳的支化。适合的增链剂的实例由下述通式表示: $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ 、和 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$,其中 n 一般是 1 至 50 的数字。

[0137] 首要常用的增链剂是 1,4-丁二醇(“丁二醇”或“BDO”),由下述通式表示: $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 。

[0138] 其它适合的增链剂包括乙二醇；二乙二醇；1,3-丙二醇；1,6-己二醇；1,5-庚二醇；三乙二醇；或其组合。

[0139] 此外适合的环状增链剂通常是特征在于具有分子量不超过 400 道尔顿（或克/摩尔）的二醇、二胺或氨基醇化合物。在本文中，“环状”是指环状结构，典型的环状结构包括，但是不局限于，具有羟基-烷基支化的 5 至 8 个元素的环状结构。环状增链剂的实例由下述通式表示： HO-R-(环)-R'-OH 和 $\text{HO-R-O-(环)-O-R'-OH}$ ，其中 R 和 R' 是 1 至 5 个碳的烷基链，每个环具有 5 至 8 个元素，优选均为碳。在这些实例中，一个或两个末端 -OH 可以用 $-\text{NH}_2$ 取代。适合的环状增链剂包括环己烷二甲醇（“CHDM”）、氢醌双-2-羟乙基醚（HQEE）。

[0140] 环己烷二甲醇（CHDM）的结构单元，优选的环状增链剂，由下述通式表示： $\text{HO-CH}_2\text{-(环己烷环)-CH}_2\text{-OH}$ 。

[0141] 该增链剂以一定的量并入聚氨酯，该量是通过选择的具体反应物组分、硬和柔性链段的希望量和足以提供良好机械性能如模数和撕裂强度的指数来确定的。

[0142] 本发明的聚氨酯组合物可以包含 2 重量%至 25 重量%、优选 3 重量%至 20 重量%、更优选 4 重量%至 18 重量%的增链剂组分。

[0143] 如果需要，任选地，可以使用少量的单羟基官能或单氨基官能化合物来控制分子量，它们往往称为“止链剂”。所述止链剂的例子是丙醇、丁醇、戊醇和己醇。当使用时，止链剂一般以从生产聚氨酯组合物的全部反应混合物的 0.1 重量%至 2 重量%的少量存在。

[0144] 正如本领域技术人员所熟知的，异氰酸酯与全部官能团的比值确定该聚合物的数均分子量 (M_n)。在一些情况中所希望的是使用非常轻微过量的异氰酸酯。

[0145] 对于线型高分子量 (M_n) 聚合物，每个链具有 2 个官能团的原料是所希望的。然而，提供具有一定范围官能度的原料是可能的。例如，具有一个官能端的聚二烯可用于封端聚氨酯的两端，其中中间部分由重复的异氰酸酯-增链剂部分组成。具有两个以上官能团的聚二烯会形成支化聚合物。如果官能度太高，尽管交联和凝胶可能是个问题，但这通常可以通过工艺条件来控制。所述支化聚合物会显示出一些在某些情况中所希望的流变特性，如高熔体强度。

[0146] 任选地，促进或便于形成尿烷基团的催化剂可用于该配方。有效的催化剂的例子是二价锡的辛酸盐、二月桂酸二丁锡、二价锡的油酸盐、四丁基锡钛酸盐、三丁基氯化锡、环烷酸钴、二丁基锡氧化物、氧化钾、氯化锡，N,N,N,N'-四甲基-1,3-丁二胺、双[2-(N,N-二甲基氨基)乙基]醚、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷；锆螯合物，铝螯合物和碳酸铋。当使用时，一般以催化量使用这些催化剂，它们的范围可以从 0.001 重量%，至较低的 2 重量%，和更高的，以聚氨酯形成组分的总量计。

[0147] 另外，添加剂可用来改性本发明聚氨酯的性质。可以本领域和文献中已知的常规量包括添加剂。通常添加剂用来给聚氨酯提供特定所需的性质，如各种抗氧化剂、紫外线抑制剂、蜡、增稠剂和填料。当使用填料时，它们可以是有机或无机填料，但是通常是无机填料如粘土、滑石、碳酸钙、二氧化硅。此外，可以添加纤维状添加剂如玻璃或碳纤维来赋予某些性质。

[0148] 在本发明优选的实施方案中，该聚氨酯是由聚二烯二醇、异氰酸酯和增链剂形成的，优选脂肪族的增链剂。在另一个实施方案中，该聚二烯二醇基聚氨酯是氢化的。

[0149] 在另外的实施方案中，该聚二烯二醇是由具有 4 至 24 个碳、和优选具有 4 至 8 个碳

的共轭二烯形成的。正如以上的讨论,典型的二烯烃包括丁二烯和异戊二烯,和典型的聚二烯包括聚丁二烯和聚异戊二烯、和氢化聚丁二烯和氢化聚异戊二烯。在优选的实施方案中,这些聚二烯在分子中具有至少一个、和更优选至少两个羟基,并且一般具有 500 至 10,000 克 / 摩尔、和更优选 1,000 至 5,000 克 / 摩尔、和甚至更优选 1,500 至 3,000 克 / 摩尔的数均分子量。优选地,该聚二烯二醇是聚丁二烯二醇或聚异戊二烯二醇,和更优选聚丁二烯二醇。

[0150] 在另一个实施方案中,该聚二烯二醇基聚氨酯是由包括下列组分的组合物形成的:15 重量%至 40 重量%的二异氰酸酯、50 重量%至 75 重量%的聚二烯二醇、和 5 重量%至 15 重量%的增链剂。在另外的实施方案中,该聚二烯二醇是聚丁二烯二醇或聚异戊二烯二醇,优选是聚丁二烯二醇。在另外的实施方案中,该二异氰酸酯是芳族二异氰酸酯、和更优选 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。在又一个另外的实施方案中,该增链剂是脂肪族的二醇。在另一个实施方案中,该聚二烯二醇具有 500 至 10,000 克 / 摩尔、和更优选 1,000 至 5,000 克 / 摩尔、和甚至更优选 1,500 至 3,000 克 / 摩尔的数均分子量。在另一个实施方案中,该聚二烯二醇是非氢化的。在另一个实施方案中,该聚二烯二醇是氢化的。在另一个实施方案中,该聚二烯二醇是部分氢化的。

[0151] 本发明组合物的聚氨酯组分可以包含如本文描述的两个或多个实施方案的组合。

[0152] 应用

[0153] 可以使用任何挤出、热成型、压延、吹塑、起泡或注射成型方法将本发明的组合物制造成部件、片材或其它的制品。可以将该组合物的组分进料至该工艺中或将它们预混合,或者,在优选的实施方案中,可以将这些组分直接进料至加工设备如改造的挤压机以便在挤出、热成型、压延、吹塑、起泡或注射成型方法中形成该组合物。也可以在制造制品之前将该组合物与另一种聚合物掺合。可以通过任何各种传统方法来进行所述掺合,其中一种是将热塑性聚烯烃组合物的球粒与另一种聚合物的球粒干掺合。

[0154] 可以由本发明组合物制造的部分,但绝非详尽的制品目录包括汽车车身部件如仪表板、仪表板外壳、仪表板泡沫、保险杠饰带、车身侧壁模制品、内柱、外部装饰、内部装饰、挡风雨条、空气阻尼、空气管、和轮罩;以及非汽车应用,如聚合物膜、聚合物片材、泡沫、管、纤维、涂层、垃圾罐、储藏或包装容器、草坪设备窄条或网膜、割草机、灌溉橡皮管、和其它园艺器械部件、冰箱垫圈、娱乐车部件、高尔夫手推车部件、实用大车部件、玩具和水艇部件。该组合物还可以用于屋顶应用如屋顶膜。该组合物可以另外用于制造鞋的部件,如用于长靴的轴尤其工业操作长靴、和内部和外部鞋底部件。熟练的技工可以迅速地增加这个目录,而无需过多的试验。

[0155] 对于片材挤出应用,本发明的组合物可以具有小于或等于 2g/10min(190°C /2.16kg) 的熔体指数 I_2 、小于 1.0g/cc 的密度,并且包含 25 重量%至 75 重量%的乙烯 / α -烯烃共聚体,以该组合物的总重量计。此外,优选该聚二烯二醇基聚氨酯具有 0.90 至 1.10、优选 0.95 至 1.05、和更优选 0.98 至 1.03 的 NCO/OH 比值。

[0156] 对于注射成型应用,本发明的组合物可以具有 2 至 30g/10min(190°C /2.16kg) 的熔体指数 I_2 、小于 0.91g/cc 的密度,并且包含 25 重量%至 75 重量%的乙烯 / α -烯烃共聚体,以该组合物的总重量计。此外,优选该聚二烯二醇基聚氨酯具有 0.90 至 1.10、优选 0.95 至 1.05、和更优选 0.98 至 1.03 的 NCO/OH 比值。

[0157] 对于吹塑应用,本发明的组合物可以具有小于或等于 2g/10min(190℃ /2.16kg) 的熔体指数 I_2 、小于 1.0g/cc 的密度,并且包含 25 重量%至 75 重量%的乙烯 / α -烯烃共聚体,以该组合物的总重量计。此外,优选该聚二烯二醇基聚氨酯具有 0.90 至 1.10、优选 0.95 至 1.05、和更优选 0.98 至 1.03 的 NCO/OH 比值。

[0158] 对于交联发泡的应用,本发明的组合物可以具有 1 至 5g/10min(190℃ /2.16kg) 的熔体指数 I_2 、小于 0.89g/cc 的密度,并且包含 25 重量%至 75 重量%的乙烯 / α -烯烃共聚体,以该组合物的总重量计。此外,优选该聚二烯二醇基聚氨酯具有 0.90 至 1.10、优选 0.95 至 1.05、和更优选 0.98 至 1.03 的 NCO/OH 比值。

[0159] 汽车制品可以使用各种方法制备。可以将它们注射成型、吹塑、挤压模塑、低压注射成型、挤出然后通过阳或阴性真空热成型、或制备混杂如其中将静止熔体成分的覆盖层靠在外壳泡沫复合材料背后、然后在低压之下挤压成形外壳并将它粘合到硬 TPO 底物的低压模塑。由本发明组合物形成的挤出片材可以热成型成商业汽车的形式,如表板形式,仪表板和门板。

[0160] 热成型通常涉及在模板之上挤压或压榨片状的柔韧塑料形成最终的形状。在该模板上使用压力和加热形成该片材。可以通过浇铸、压延、滚压、挤出、压塑或其它的技术由本发明组合物的树脂球粒或粉末来制备可热成型的片材。在该热成型方法中,一般在模具(模板)中加热、然后拉伸由本发明组合物形成的片材。然后在模具表面上冷却拉伸的片材,从未包括在模具内的过量片材修剪所得的部件。本发明的组合物尤其适合于热成型应用,并且在适合的热成型温度和循环次数下给汽车部件提供了良好的清晰度。适合的热成型温度可以从 120℃ 至 220℃。根据研究中的模具(模板),本领域技术人员能够确定合适的热成型条件。

[0161] 本发明的组合物还具有良好的模压加工性并且可用于形成具有良好机械性能的注射成型汽车部件。适合的注射成型温度为 120℃ 至 220℃。根据所研究的模具(模板),本领域技术人员能够确定合适的注射成型条件。可以使用注射成型设备制备本发明的汽车部件,使用为常规 PC 和 ABS 树脂而设计的设备来形成注射成型部件也属于本发明的范围。

[0162] 可以通过这些方法生产的另外的汽车制品包括、但是不局限于,仪表板挡圈、拔顶装置、布帘面板(挡风玻璃闭合-断开面)、仪表板荧光屏、中央操纵台荧光屏、手套箱内部和外部、柱和杆、A、B 和 C 柱、所有分类的存储区和罩、以及在下方的防护罩部件如风扇罩。

[0163] 定义

[0164] 任何本文叙述的数值范围,包括从下限值到上限值的以一个单位增值的所有值,条件是在任何下限值和任何上限值之间存在至少两个单位的间距。例如,如果提到组合的、物理的或其它的性质,如例如分子量、粘度、熔体指数,是 100 至 1,000。这是指所有的个值,如 100、101、102 等等,和子范围,如 100 至 144、155 至 170、197 至 200,等等,清楚地罗列在该说明书中。对于包含小于 1、或包含大于 1(例如 1.1、1.5 等等)分数值的范围,视情况而定,认为一个单位是 0.0001、0.001、0.01 或 0.1。对于包含小于十的一位数字(例如 1 至 5)的范围,认为一个单位一般是 0.1。这些仅仅是明确指定的实例,认为是本申请中清楚地陈述了在罗列的下限值和上限值之间的所有可能的数值组合。如本文论述的,已经叙述了与熔体指数、分子量分布(M_w/M_n)、结晶度百分数、共聚单体百分数、在共聚单体中碳原子数、和其它性质有关的数值范围。

[0165] 如本文使用的,术语“无规乙烯/ α -烯烃共聚体”定义为在本领域中使用的与聚合物相关的,其是指乙烯基共聚体,其中共聚单体是沿着聚合物链随机地分布于其中的。如本文使用的,术语“乙烯共聚体”或“乙烯/ α -烯烃共聚体”是指主要(大于50摩尔%)由乙烯单体单元形成的聚合物。摩尔百分数是以可聚合单体的总摩尔计。

[0166] 如本文使用的,术语“聚二烯二醇基聚氨酯”是指部分从聚二烯二醇形成的聚氨酯聚合物。

[0167] 如本文使用的,术语“氢化”是本领域公知的,是指在聚二烯二醇内双键的氢化(氢与烯基基团的反应),并且是与最终的(氢化)产物有关的。如本文使用的,术语“氢化”是指在聚二烯二醇内所有双键的完全氢化,或双键接近完全氢化(大约大于95摩尔%)。如本文使用的,术语“部分氢化”是指氢化反应,并且最终产物,其中在该聚二烯二醇内明显量(大约大于5摩尔%)的双键没有氢化。

[0168] 如本文使用的,术语“组合物”包括材料的混合物,其包括组合物以及由该组合物材料形成的反应产物和分解产物。

[0169] 如本文使用的,术语“聚合物”是指由无论相同或不同类型的聚合单体制备的聚合物。因此通用术语聚合物包含术语均聚物(通常用于指由仅仅一种单体制备的聚合物)和如在下文定义的术语共聚体。

[0170] 如本文使用的,术语“共聚体”是指由至少两种不同类型单体聚合制备的聚合物。通用术语共聚体因此包括共聚物(通常用于指由两种不同类型单体制备的聚合物)和由两种以上不同类型单体制备的聚合物。

[0171] 如本文使用的,术语“掺合物”或“聚合物掺合物”是指两种或多种聚合物的掺合物。所述掺合物可以是或可以不是可混溶的。所述掺合物可以是或可以不是相分离的。所述掺合物可以包含或不包含一或多个晶域结构,如由传输电子能谱、光散射、X射线散射、和本领域公知的其它方法所测定。

[0172] 测试方法

[0173] 密度是根据 ASTM D792-00,方法 B 来测定的。

[0174] 光泽是根据 ASTM D 2457-03 测定的。多角度 268 反射仪用来测量 60 度光泽。将灯以 60 度指引在挤出片材的粒状表面上,并且该反射光是光电子计量的。

[0175] 熔体指数 I_2 是使用 ASTM D-1238-04(版本 C) 在条件 190°C /2.16kg 下以 g/10min 为单位测量的。符号“ I_{10} ”是指使用 ASTM D-1238-04 在条件 190°C /10.0kg 下以 g/10min 为单位测量的,符号“ I_{21} ”是指使用 ASTM D-1238-04 在条件 190°C /21.6kg 下以 g/10min 为单位测量的。

[0176] 以未调整的模式使用差示扫描量热计(DSC)-A TA 仪器 2920 调整的 DSC 仪器来确定结晶度的相对百分数和监测每种聚合物或化合物的 T_c 、 T_g 和 T_m 特性。使用氮气吹洗对 9-10 毫克的样品进行加热-冷却-加热的方法。

[0177] 用下列温度分布线研究样品的热性能。将样品迅速地加热到 180°C 并且为了除去任何以前的热过程将其保持恒温 3 分钟。然后将样品以 10°C /min 的冷却速率冷却到 -40°C,并且在 -40°C 保持 3 分钟。然后将样品以 10°C /min 的加热速率加热到 150°C。记录冷却和第二次加热曲线。

[0178] 根据 ASTM D-638-03 测量屈服极限拉伸强度和断裂伸长。在 23°C 下对缺口 D638

型 IV 试样进行这两个测量。

[0179] 根据 DIN 53364(1986) 测量表面张力。使用 Arcotec 测试油墨,其是限定表面张力的液体,并且在 28 至 56mN/m 的范围内是可获得的。

[0180] 根据 ASTM D2240-05 测量片材的硬度性质。根据标准试验方法 ASTM D638-03 测定拉伸性能。

[0181] 在 Gottfert Rheotens 上以 190°C 的温度对选择的聚合物样品测量熔体张力。该 Rheotens 是由两个反方向旋转的轮子组成的,这个轮子牵引从毛细管模具以恒速挤出的熔融束。该轮子具有天平以便测量当轮子加速时熔融的应力响应。使该轮子加速直到束破裂,取该束断裂的力作为熔体张力,以厘牛 (cN) 计。

[0182] 通过使用熔体流变学技术在 Rheometric Scientific, Inc, ARES (高级流变扩展系统) 动态力学频谱计 (DMS) 上测验样品来测定 $RR(V_{0.1}/V_{100})$ 。在 190°C 下使用动态频率模式和具有 2 毫米缺口的 25 毫米 (mm) 直径平行板夹具来测试样品。在 8% 的应变率和从 0.1 逐渐增加到 100 弧度 / 秒的振荡速率下,对每十个分析的频率取五个数据点。在 20,000psi (137.9 兆帕 (MPa)) 压力下 1 分钟在 180°C 下将每个样品 (球粒或者捆包) 挤压模塑成 3 英寸 (1.18 厘米 (cm)) 板 1/8 英寸 (0.049cm) 厚。骤冷该板并且在 1 分钟的时期内将其冷却到室温。从较大的板上切下 25 毫米的板。然后将这些 25 毫米直径的等分试样插入 190°C 的 ARES 中,并在开始测试之前使其平衡五分钟。在整个分析过程中,将样品保持在氮气氛围中,以使氧化降解最小化。用基于 ARES2/A5 ;RSIOrchestrator Windows 95 的软件包完成数据整理和处理。RR 测量粘度与剪切速率比值的曲线。

[0183] 根据美国测试和材料学会试验 D 1646-94 (ASTM D1646-94) 测量共聚体门尼粘度 MV (在 125°C 的 ML₁₊₄)。根据等式 $PRR = RR + [(3.82 - \text{共聚体门尼粘度 (在 125°C 的 ML}_{1+4})] \times 0.3$ 由 MV 和 RR 计算 PRR。ML 是指门尼大转子。还可以根据当前的测试法 ASTM D 1646-04 测量该门尼粘度。该粘度计是 Monsanto MV2000 仪器。

[0184] 正如以上的讨论,关于流变学改性的、基本上无凝胶的热塑性弹性体组合物,应用下列定义和测试方法。

[0185] 如本文使用的,剪切稀化指数 (STI) 是在指定的低剪切速率下的聚合物粘度除以在指定的高剪切速率下的聚合物粘度的比值。对于乙烯 / α -烯烃 (EAO) 聚合物,常规的 STI 测试温度是 190°C。在 0.1 弧度 / 秒 (rad/sec) 至 100 弧度 / 秒范围内的剪切速率下在 190°C 和氮气氛下使用动态力学频谱计如购自 Rheometrics 的 RMS-800 或 ARES 来便利地以泊 (达因 - 秒 / 平方厘米 (cm²)) 为单位测量聚合物粘度。剪切稀化指数是“在 0.1 弧度 / 秒下的聚合物粘度”与“在 100 弧度 / 秒下的聚合物粘度”的比值。

[0186] 如本文使用的,熔体强度 (MS) 是最大的张力,其是在聚合物熔体的熔融长丝上以厘牛 (cN) 测量的,该聚合物熔体是从毛细管流变仪模具以 33 倒秒 (sec⁻¹) 的恒定剪切速率下挤出的,同时用一对轧辊将该长丝拉伸,该轧辊以 0.24 厘米 / 秒² (cm/sec²) 的速率从 1cm/sec 的初速加速拉伸该长丝。该熔融长丝优选是通过以下方式产生的:将挤入英斯特朗毛细管流变仪筒体的 10 克 (g) 聚合物加热,在 190°C 平衡该聚合物五分钟 (min),然后通过直径为 0.21cm 和长度为 4.19cm 毛细管模具以 2.54cm/min 的活塞速度挤出该聚合物。优选 Goettfert Rheotens 测量张力,设置该 Goettfert Rheotens 以便使该轧辊直接低于长丝脱离毛细管模具位置的 10cm。

[0187] 如本文使用的,固化温度(ST)是最高温度峰吸热的温度,其是当将该聚合物首先以 10°C/min 的速率从环境温度加热到 200°C 的温度,然后以 10°C/min 的速率冷却到 30°C 温度,然后一般以 10°C/min 的速率再加热到 200°C 时在冷却期间用差示扫描量热计(DSC)测量的(以°C计),如那些由 TA Instruments, Inc. 出售的。

[0188] 如本文使用的,上限操作温度(UST)是热力学分析仪(TMA)穿透探针穿透具有 2 至 3 毫米(mm)厚和 900 微米(μm)深度的试样的温度(°C)。适合的 TMA 是由 TA Instruments, Inc. 生产的。当将其放在该试样的表面上时,其中该试样放置在温度以 5°C/min 的速率匀变的室内,对该穿透探针施加 1 牛顿(N)的力。

[0189] 下列实施例说明本发明,但是它们并不是明确地或含蓄地限制本发明。

[0190] 测试的实施例

[0191] 组合物

[0192] 测试的组合物列在表 2 中。

[0193] ENR86(或者 EA0-2)是无规乙烯/丁烯-1 共聚物,在表 1 中描述(见 EA0-2)。

[0194] TPU35 是一种密度小于 1.0g/cc, Tg 为 -35°C 和软化点为 90°C 的聚丁二烯二羟基聚氨酯。TPU 35 具有 35 重量%的硬链段,17g/10min 的熔体指数 I2 (ASTM D-1238, 190°C /2.16kg)。

[0195] 与组合物 3(75wt%的 TPU)和组合物 4(100%的 ENR86)相比,组合物 1 和 2 表现出优良的光泽值,这表明这两个组分的临界水平需要减少光泽。这些组合物不包含增容剂。

[0196] 表 2:组合物和性能(数值均为重量百分数)

[0197]

组合物	1	2	3	4
ENR86	75%	50%	25%	100%
TPU35(17MI)	25%	50%	75%	0
拉伸, MPa, 纵向	17	13	17	34.9
拉伸, MPa 横向	14.9	11.2	11	32.3
伸长 纵向	125	100	145	750
伸长 横向	130	105	130	760
模具 C 撕裂, ibf/inch	80	67.3	58	77.8
%光泽, 60°	3.1	6.4	61.4	104
表面张力, dynes/cm	44	46	41	28
DSC, Tc	79.85	79.75	79.26	78.3
DSC, Tm	92.73	93.15	92.73	93
DSC, %结晶度	14.09	11.87	7.551	29
密度, g/cc	0.9185	0.9415	0.9649	0.901
I ₂ (190°C/2.16hg)	0.89	4.481	11.509	<0.5
I ₁₀ (190°C/10.0kg)	11.01	33.65	78.68	3.9

[0198] 典型的掺合和片材的挤出

[0199] 将 TPU35(17MI) 在 80°C 下经过整夜的干燥, 然后翻滚与 ENR86 掺合。然后将翻滚掺合的混合物在 WP-zsk-25 挤压机上混合(使熔体均质化), 使用的条件见下表 3。挤压机条件如下: 段 1 = 90, 段 2 = 120, 段 3 = 130, 段 4 = 130, 段 5 = 130, 段 6 = 130, 段 7 = 130, 模具(段 8) = 140(均为°C)。

[0200] 表 3: 混合条件

[0201]

	#1 (75/25ENR 86/TPU35)	#2 (50/50ENR 86/TPU35)	#3 (25/75ENR 86/TPU35)
挤压机, RPM	400	550	250
%扭矩	67	73	85
模具压力, psi	224	500	900
熔体温度, °C	213	194	166

[0202] 在混合步骤之后的几个星期挤压成片材。因此,在掺合物挤压成 0.010-0.015 英寸厚的片材之前,混合的掺合物先于挤压在 80°C 下经过整夜干燥以除去湿气(这种湿气在片材生产过程中会引起水泡)。片材挤压条件如下:3 辊叠压,Kilion 挤压机,段 1 = 140,段 2 = 166,段 3 = 177,段 4 = 182,模具 = 175(均为°C);生产 20 密耳厚的片材。

[0203] 观察到挤出片材比传统的 TP0 片材(在一些要求低光泽的情况中是有优势的)具有更低的光泽,该片材相比传统的 TP0 片材具有更好的耐划痕/擦伤性。此外,50/50 组合物对聚氨酯泡沫塑料具有优良的粘合,如下所述。

[0204] 另外的组合物

[0205] 另外的组合物提供在下表 4 中。这些组合物是在表 5 中所列的条件下通过将组分供料到双螺杆挤压机而制备的。

[0206] 表 4:另外的组合物

[0207]

组合物	5	6	7
ENR86(wt%)	75%	63%	50%
TPU35(1 MI)(wt%)	25%	37%	50%
拉伸, MPa, 纵向	15.8	11.0	7.9
拉伸, MPa, 横向	14.7	7.9	5.4
伸长% 纵向	390	500	240
伸长% 横向	602	500	300
模具 C 撕裂, MD, N/mm	68.4	57	52
模具 C 撕裂, CD, N/mm	27.5	30.5	15.1
肖氏 A 硬度	77	78	54
表面张力, dynes/cm	44	46	41
DIN 磨损, mm ³ 损伤	78	218	441
%60 光泽 (纹理面)	4.3	4.6	4.6
%60 光泽 (光滑面)	4.7	5.0	5.7
表面张力-光滑面	42	48	38

[0208] 表 5 : 工艺条件

[0209]

样品	5-7
挤压机	W-P ZSK 25
段 1℃	140
段 2℃	170
段 3℃	175
段 4℃	180
段 5℃	180

段 6℃	180
------	-----

[0210]

段 7℃	180
段 8℃	
模具℃	190
RPM	500
%扭矩	65
安培	
模具压力 (psi)	435
熔体温度℃	214
Lbs. /hr.	50

[0211] 正如从表 4 的结果中看到,这些组合物具有优良的机械性能,包括高的伸长值和优良的拉伸强度。这些组合物(片材)也具有低的光泽值。对于包含“63 重量%”和“75 重量%”ENR86 的组合物而言,与包含“50 重量%”ENR86 的组合物相比,其表现出较好的拉伸和伸长性能。

[0212] 粘合试验

[0213] 典型的程序

[0214] 将在上表 2 中描述的 50/50 (ENR86/TPU35 (17MI)) 组合物的挤出片材 (20 厘米 × 20 厘米) 固定到个人汽车的仪表板面板盖外壳的后部。将该外壳插入一个带有刚性注射成型底物的泡沫塑料模具中。将聚氨酯泡沫塑料注入到该外壳和底物之间。测试前使样品固化大约 24 小时。然后,样品进行泡沫剥离试验。

[0215] 依照 ISO2411, Ford Lab 试验方法 (FLTM) BN-151-06 测试样品,使用的实验条件如下:

[0216] a) 室温 23℃

[0217] b) 人工操作试验方法,

[0218] c) 样品厚度 -25 毫米,

[0219] d) 每种材料三个样品,

[0220] e) 度量单位:牛顿/米,

[0221] f) 最低性能:175N,

[0222] g) 材料 #1 :50/50ENR86/TPU35,

[0223] h) 材料 #2 :Renosol 聚氨酯泡沫塑料,10 lb 密度,

[0224] i) 测试仪器:Chatillon 数显手持式测力计,模型 DFIS-50, s/n 25546

[0225] (校准到期日 3/15/05)

[0226] 粘合实验结果显示在表 6 中。

[0227] 表 6 :泡沫粘合结果

[0228]

材料掺合	粘合结果
75% ENR86/25% TPU35 (17MI)	通过 360N
50% ENR86/50% TPU35 (17MI)	通过 334N, 100% 内聚泡沫破坏
25% ENR86/75% TPU35 (17MI)	通过 340N, 100% 内聚泡沫破坏

[0229] 如上表所示,所有的被测样品显现出对泡沫强的粘合。图 1 显示了典型样品 (50/50ENR86/TPU35 (17MI)) 的表面积。如图中表明的,破坏是 100% 的本质内聚力,并且在聚氨酯泡沫塑料内部。结果证明,在由本发明的组合物形成的片材和泡沫之间具有强的粘合。

[0230] 重复这些试验程序,除了使用 50/50 组合物的压缩模塑片材替代挤出片材。在该情况下,在聚氨酯泡沫塑料内部观察到 75% 内聚破坏,在片材 / 泡沫界面上观察到 25% 脱胶。这些结果也证明了在由本发明组合物形成的片材和聚氨酯泡沫塑料之间具有强的粘合。

[0231] 形态

[0232] 从 50/50, 75/25 和 25/75 (ENR86/TPU35 (17MI)) 组合物制备的、如表 2 描述的、挤压片材的形态由透射电子显微镜 (TEM) 检验。显微照片如图 3-8 所示。

[0233] 样品制备、分析和结果

[0234] 在该片材的中心附近切削样品并且在中心处平行于流向进行修剪。在配备有 FCS 低温切割机室的莱卡 UCT 切片机上用金刚石刀将修剪的部件倒角和切片。在 -70℃ 下将该切片切成大约 100 纳米厚。将该切片放置在 400 目的原生铜网上,然后用含水的 0.5% 四氧化钨溶液的汽相后生锈大约 10 分钟。

[0235] TEM- 光亮区 TEM 影像是在 JEOL JEM-1230 透射电子显微镜上在 100kV 加速电压下操作所得的。图像使用 Gatan 791 和 794 数字式摄像机捕捉,使用 Adobe Photoshop 7.0 软件处理。结果如下。

[0236] 图 3 和图 4 对应于 50/50 (ENR86/TPU35 (17MI)) 组合物。图像显示,形态是由连续的 TPU 基体组成,在 TPU 基体内分散有长度范围为 0.5 微米至大于 18 微米的离散 ENR 晶域。在 EO 晶域内部的灰色区域是 TPU 闭塞,以及断面上的最亮区是由二种树脂局部脱胶而形成的洞。

[0237] 图 5 和图 6 对应于 75/25 (ENR86/TPU35 (17MI)) 组合物。图像显示,形态是由连续的 ENR 基体组成的,在 ENR 基体的内部分散有长度范围为 0.5 微米至大于 29 微米的定向 TPU 晶域。最亮区 (箭头所示) 是由两种树脂的部分脱胶产生的洞。

[0238] 图 7 和图 8 对应于 25/75 (ENR86/TPU35 (17MI)) 组合物。图像显示,形态是由连续的 TPU 基体组成,在 TPU 基体的内部分散有长度范围为 0.5 微米至 8.7 微米的非定向 ENR 晶域。最亮区 (箭头所示) 是由两种树脂的部分脱胶产生的洞。

[0239] 在这些样品中,在两个相之间观察到小的界面脱胶或剥离。这是意外的发现,因为

一般巨大数量的界面脱胶,因此在不相容的聚烯烃 / 聚氨酯掺合物中观察到剥离。

[0240] 熔体强度

[0241] 50/50 (ENR86/TPU35 (17MI)) 的熔体强度从接近于零至大约 2cN 变化。这种组合物适用于一种在较高熔体强度的热塑性聚烯烃上的粘合基底。这种粘合基底可以与热塑性聚烯烃共挤出,并且具有 0.001 至 0.005 英寸的厚度。

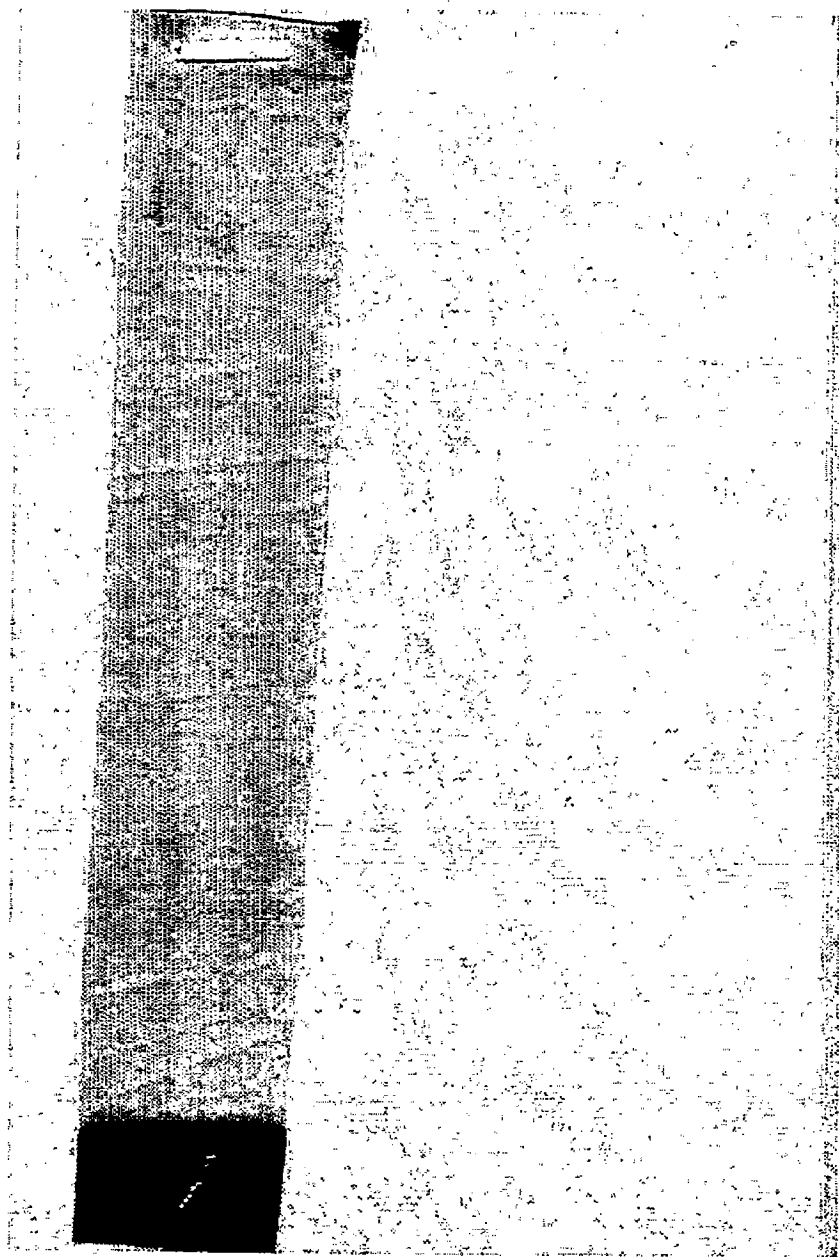


图 1

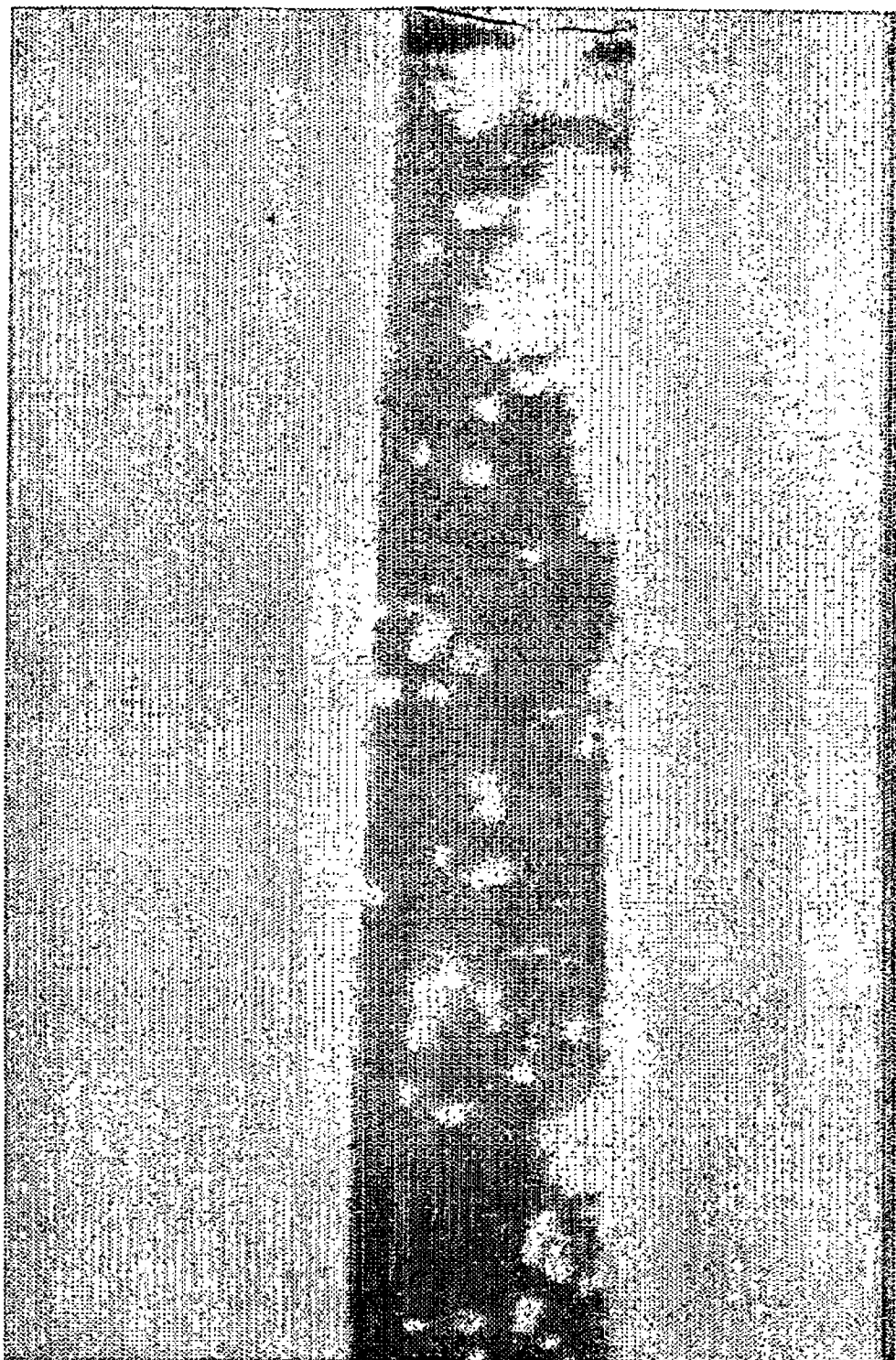


图 2

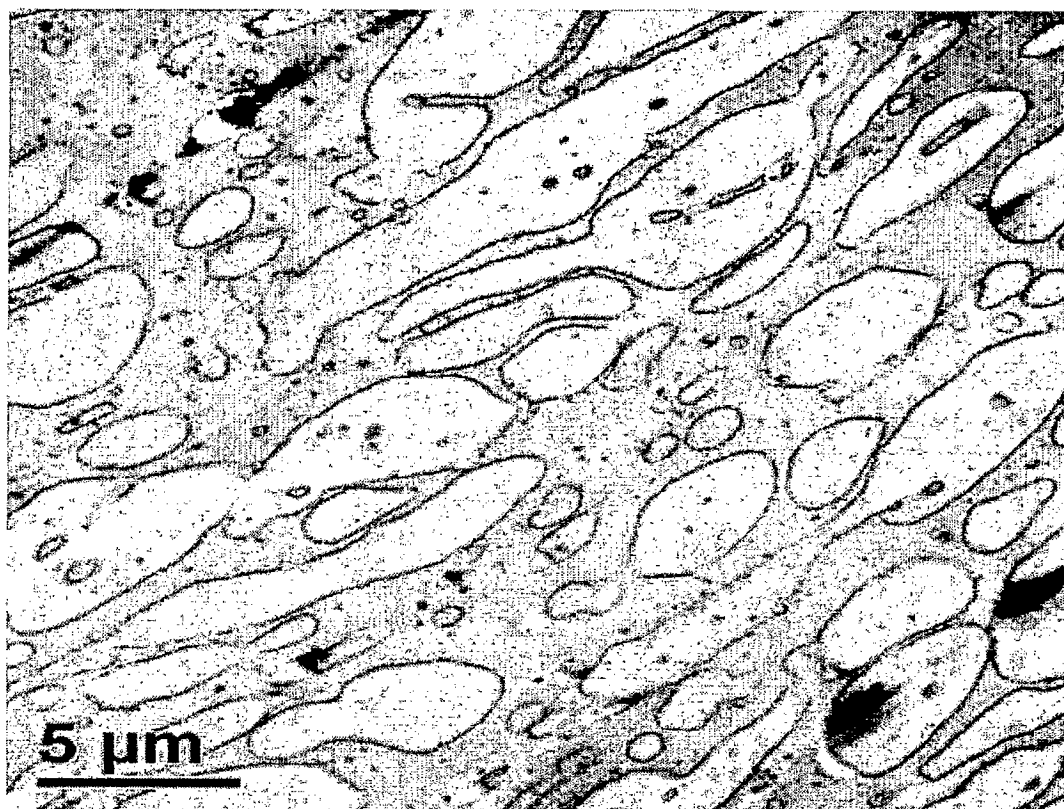


图 3

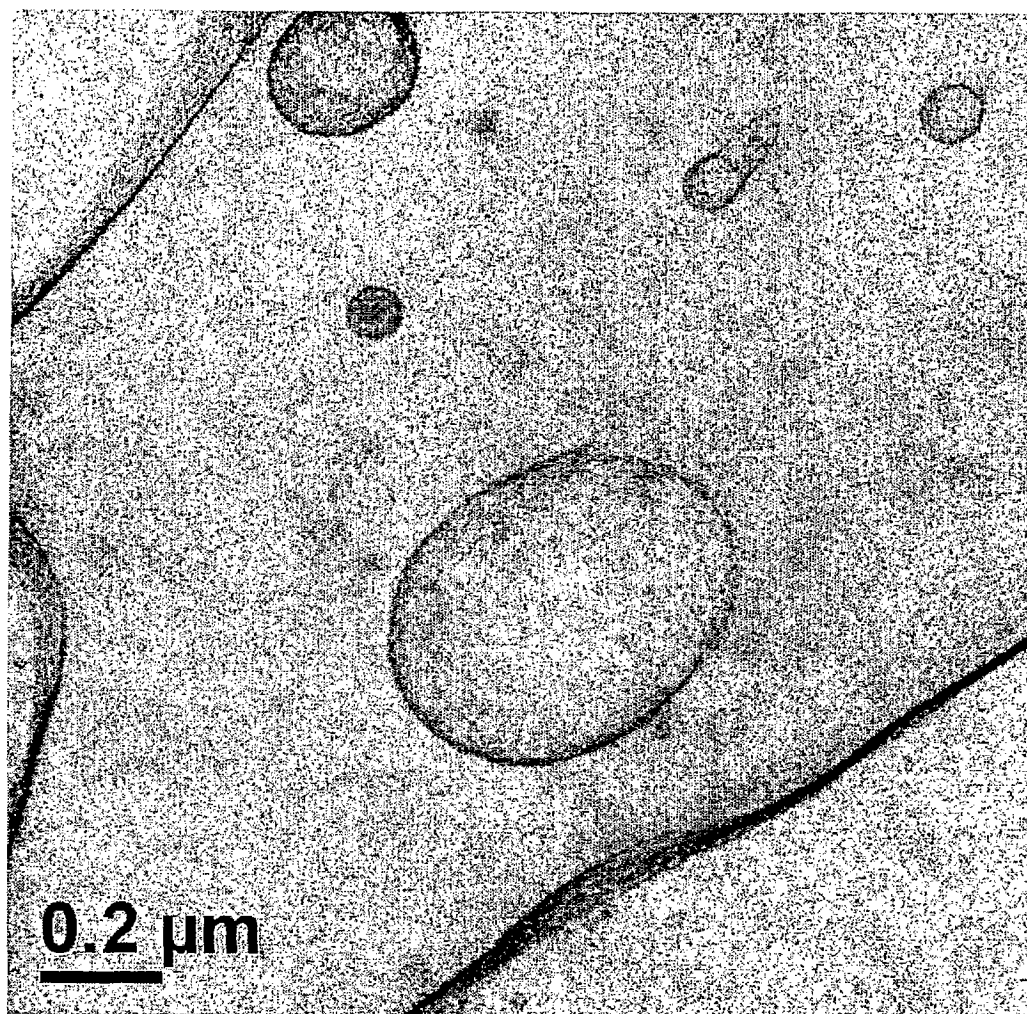


图 4

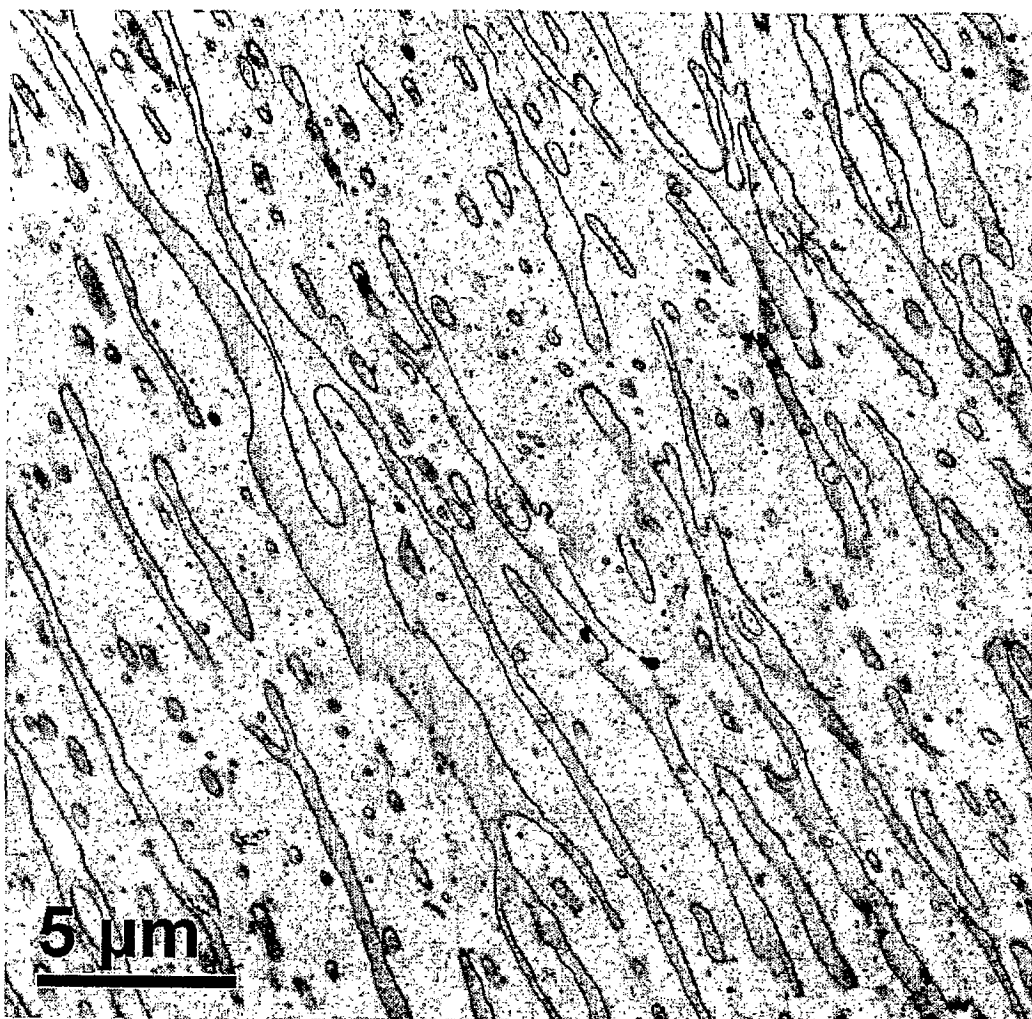


图 5

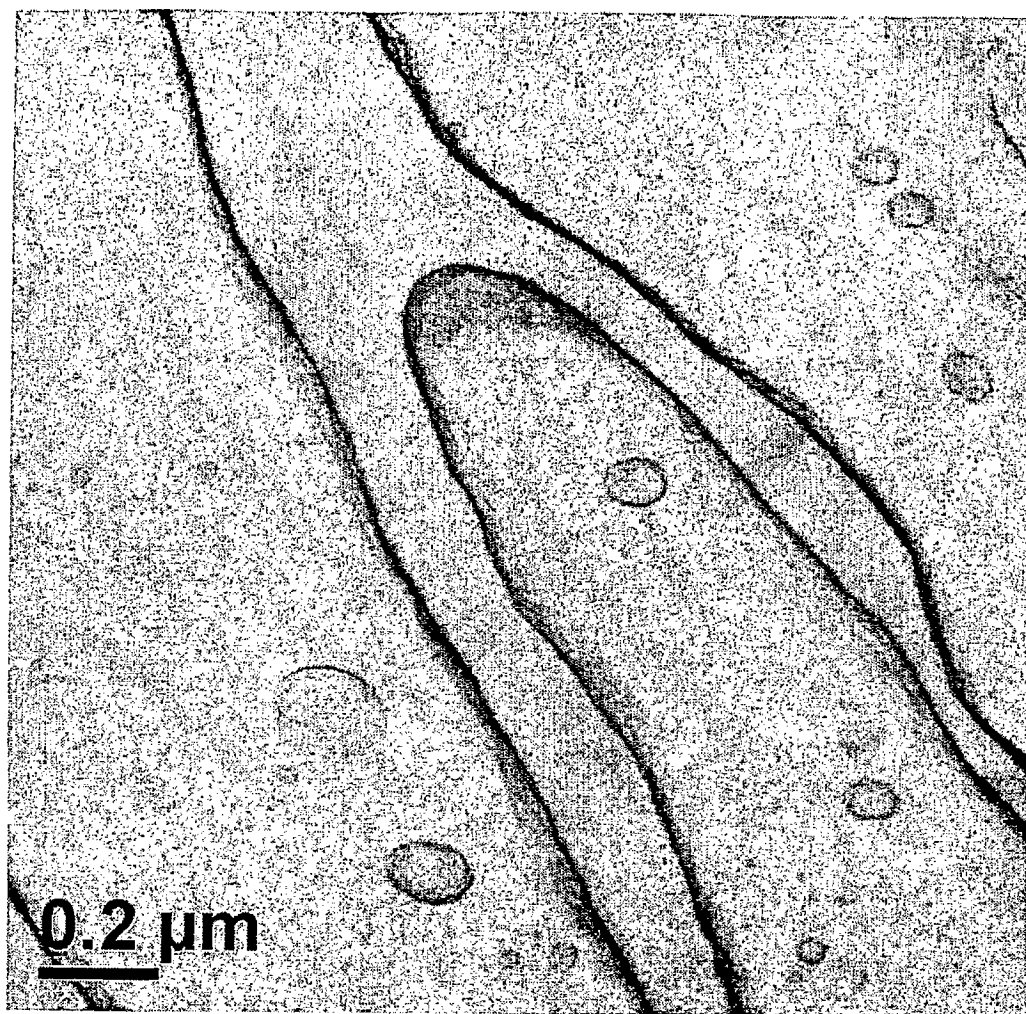


图 6

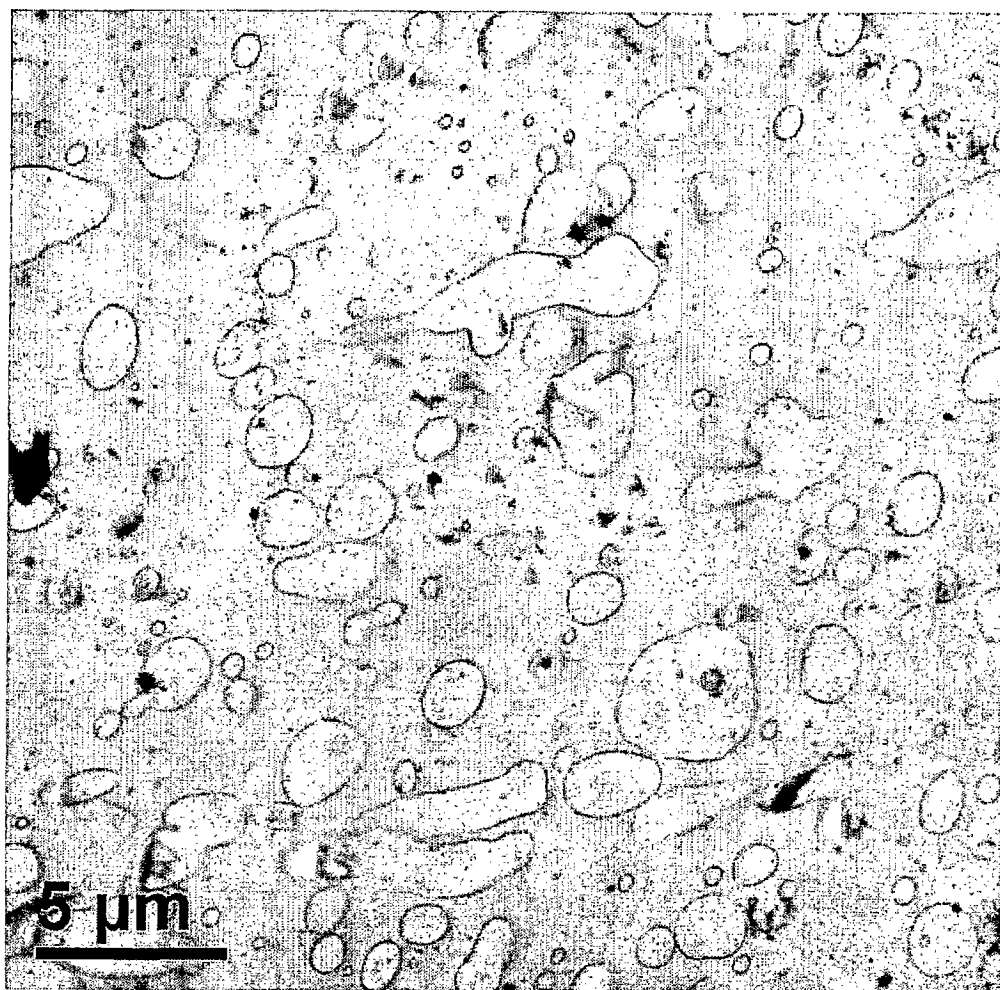


图 7

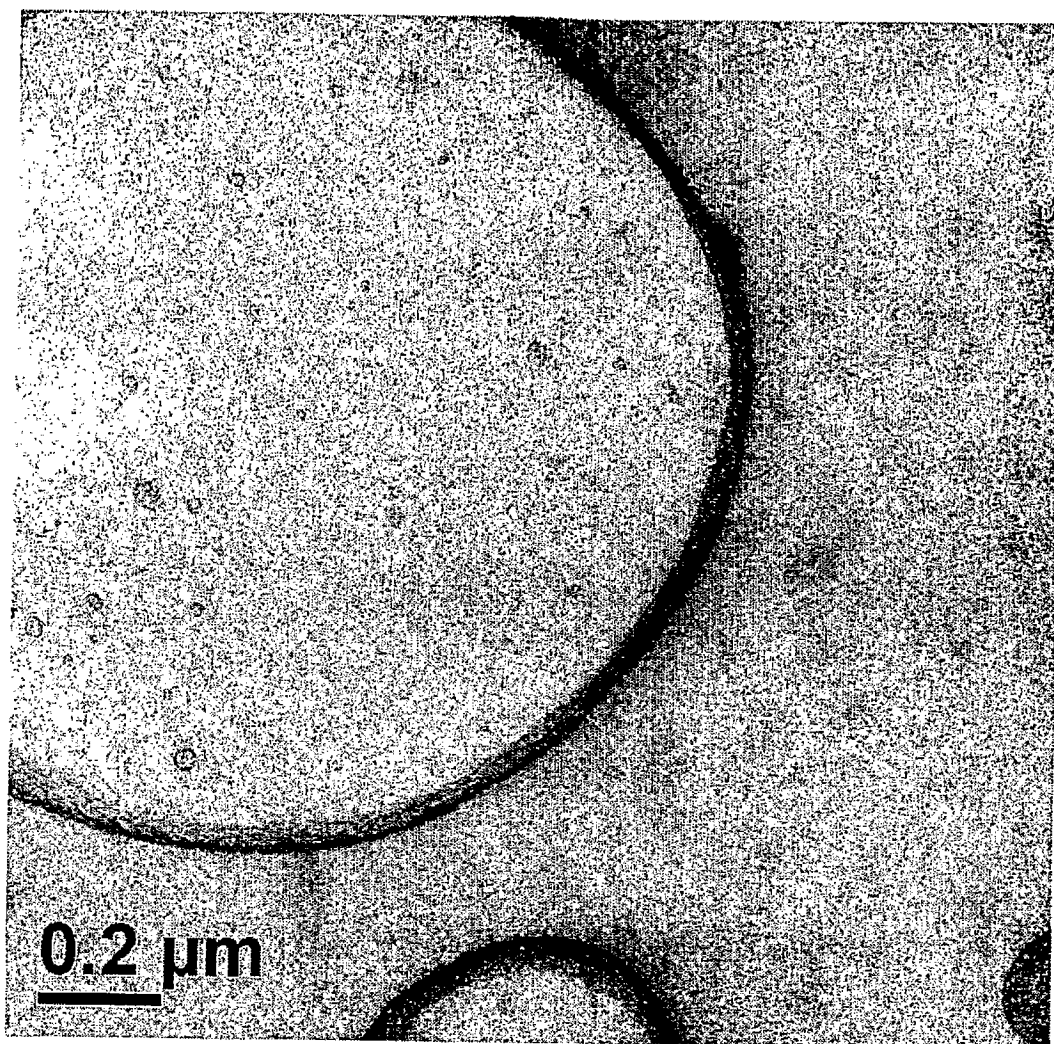


图 8