

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 23/10

C08L101/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98811796.7

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1168772C

[22] 申请日 1998.12.2 [21] 申请号 98811796.7

[30] 优先权

[32] 1997.12.4 [33] EP [31] 97121288.1

[86] 国际申请 PCT/EP1998/007818 1998.12.2

[87] 国际公布 WO1999/029777 英 1999.6.17

[85] 进入国家阶段日期 2000.6.2

[71] 专利权人 高级弹性体系统两合公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 T·奥哈迪

审查员 张美静

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 3 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 非极性热塑性弹性体和极性热塑性
聚合物的相容共混物

[57] 摘要

本发明涉及相容共混物，包括一种非极性热塑性弹性体，一种选自热塑性聚氨酯(TPU)、含氯聚合物、含氟聚合物、聚酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物、聚缩醛、聚碳酸酯、聚苯醚的极性热塑性聚合物，和合适的相容剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种相容共混物, 包括:

- 一种非极性热塑性弹性体, 包括热塑性聚烯烃均聚物或共聚物和部分交联或完全交联或非交联的烯烃橡胶;

- 一种极性热塑性聚合物, 选自热塑性聚氨酯(TPU)、含氟聚合物、含氟聚合物、聚酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物、聚缩醛、聚碳酸酯、聚苯醚, 和

- 一种相容剂, 选自(i) 10至90wt%官能聚合物与90至10wt%聚酰胺, 按官能聚合物和聚酰胺总重量计的缩聚共聚物, (ii) 官能聚合物与聚酰胺按(i)中定义的量的共混物或(iii)、(i)和(ii)的混合物。

2. 权利要求1的共混物, 其中非极性热塑性弹性体选自:

(A) (a) 热塑性聚烯烃均聚物或共聚物, 和

(b) 完全交联、部分交联或非交联的烯烃橡胶, 和非必要的

(c) 惯用添加剂;

(B) (a) 苯乙烯/共轭二烯烃/苯乙烯的嵌段共聚物和/或其完全或部分氢化的衍生物, 非必要地掺混

(b) 热塑性聚烯烃均聚物或共聚物和/或

(c) 惯用添加剂

和

(C) (A)和(B)的任意共混物。

3. 权利要求1或2的共混物, 其中相容剂选自:

(i) 一种可通过如下组分缩聚反应获得的共聚物,

- 约10至约90 wt%官能聚合物和

- 约90至约10 wt%聚酰胺, 按官能聚合物和聚酰胺的总重量计,

或

(ii) 官能聚合物与聚酰胺按(i)中定义的量的共混物, 或

(iii) (i)和(ii)的混合物,

条件是该官能聚合物含不低于约0.3 wt%的至少一种含官能团的共聚单

体，按官能聚合物的总重量计。

4. 权利要求 1 或 2 的共混物，其中每 100 重量份包括非极性热塑性弹性体和极性热塑性聚合物的共混物加入至少 1 重量份相容剂。

5. 权利要求 2 的共混物，其中聚烯烃选自 C_{2-7} 单体的均聚物或共聚物，或其与(甲基)丙烯酸酯和/或乙酸乙烯酯的共聚物。

6. 权利要求 5 的共混物，其中共聚物为乙烯与(甲基)丙烯酸酯和/或乙酸乙烯酯的共聚物。

7. 权利要求 2 的共混物，其中橡胶选自 EPDM 橡胶、EPM 橡胶、丁基橡胶、卤化丁基橡胶、异单烯烃与对烷基苯乙烯或其卤化衍生物的共聚物、天然或合成橡胶、聚异戊二烯聚丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、丁腈橡胶、聚氯丁橡胶和其混合物。

8. 权利要求 2 的共混物，其中苯乙烯/共轭二烯烃/苯乙烯的嵌段共聚物含约 10 至约 50 wt% 苯乙烯和约 90 至约 50 wt% 共轭二烯烃。

9. 权利要求 8 的共混物，其中共轭二烯烃选自丁二烯、异戊二烯或其混合物。

10. 权利要求 8 或 9 的共混物，其中嵌段共聚物的共轭二烯烃为部分或完全氢化的。

11. 权利要求 2 或 8 的共混物，其中将嵌段共聚物与至多约 60 wt% 热塑性聚烯烃或常规添加剂或其混合物掺混，按嵌段共聚物、聚烯烃和/或添加剂的总重量计。

12. 权利要求 2 的共混物，其中包括(A)和(B)的共混物(C)含有约 5 至约 95 wt% 的(A)，按(A)+(B)的总重量计。

13. 权利要求 3 的共混物，其特征在于官能聚合物选自官能聚烯烃、苯乙烯/共轭二烯烃/苯乙烯的官能嵌段共聚物，其中共轭二烯烃可为氢化的、非氢化的或部分氢化的。

14. 权利要求 13 的共混物，其中官能聚合物通过将选自羧酸、二羧酸、或其衍生物、含噁唑啉基的单体、含环氧基团的单体，含氨基-或羟基的单体的接枝单体接枝到聚烯烃或苯乙烯/共轭二烯烃/苯乙烯的嵌段共聚物上获得。

15. 权利要求 14 的共混物，其中二羧酸单体衍生物选自其酸酐。
16. 权利要求 3 的共混物，其中聚酰胺选自 ϵ -己内酰胺、氨基己酸、庚内酰胺、7-氨基-庚酸、11-氨基癸酸的聚合物，通过二胺与二羧酸缩聚获得的聚合物，其共聚物或其共混物。
17. 前述任何一项权利要求的共混物，其中热塑性聚氨酯通过至少一种有机二异氰酸酯、至少一种聚合二醇和至少一种双官能扩链剂反应获得。
18. 一种使包括如下组分：
- 一种非极性热塑性弹性体，包括热塑性聚烯烃均聚物或共聚物和部分交联或完全交联或非交联的烯烃橡胶；
 - 一种极性热塑性聚合物，选自热塑性聚氨酯(TPU)、含氟聚合物、含氟聚合物、聚酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物、聚缩醛、聚碳酸酯、聚苯醚，
 - 的共混物相容的方法，通过将该共混物与选自如下组分：
 - (i) 一种可通过如下组分缩聚反应获得的共聚物，
 - 约 10 至约 90 wt% 官能聚合物和
 - 约 90 至约 10 wt% 聚酰胺，按官能聚合物和聚酰胺的总重量计，
 - 或
 - (ii) 官能聚合物与聚酰胺按(i)中定义的量的共混物，或
 - (iii) (i)和(ii)的混合物，
- 的相容剂掺混，
- 条件是该官能聚合物含不低于约 0.3 wt% 的至少一种含官能团的共聚单体，按官能聚合物的总重量计。
19. 一种成型制品，包括权利要求 1 至 18 任何一项定义的相容共混物。

非极性热塑性弹性体和极性热塑性聚合物的相容共混物

发明领域

本发明涉及已通过合适的相容剂增容的非极性聚烯烃热塑性弹性体和极性热塑性聚合物的相容共混物。此外，本发明涉及由所述相容共混物组成的成型制品。

在聚合物共混物中使用相容剂作为界面试剂的概念几乎与聚合物本身一样悠久。对于详细的背景信息，可参见：“聚合物共混物(Polymer Blends)”，D. R. Paul 和 S. Newman 编著，第 1, 2 卷，Academic Press, Inc., 1978。

根据文献中广泛描述，不同性能的显著平衡通过不同聚合物的共混物获得，条件是在共混物的不同聚合物组分之间达到合适的形态平衡。

本发明目的在于提供特定聚合物的共混物，这些特定聚合物在通常条件下相互不相容，因此它们的共混物显示不良物理性能，或在很多情况下它们不能或几乎不能掺混、混合或加工。具体地，本发明的一个目的是提供非极性热塑性弹性体与极性热塑性聚合物的相容共混物，由此获得最终产品共混物的改进性能，该性能类似于共混物中两种组分的性能。

例如，聚偏二氟乙烯(PVDF)为已知具有良好的耐化学品和流体性和耐磨性能的情性柔韧热塑性聚合物。此外，PVDF 具有高使用温度和低表面摩擦系数。热塑性聚合物的另一例子是已知与不同极性基材如 ABS、PVC 等粘结、可涂漆、耐磨和光泽的热塑性聚氨酯(TPU)。PVDF 和 TPU 与非极性热塑性弹性体都不相容，即它们既不能形成均匀共混物，也不能令人满意地加工。该不相容共混物的综合物理性能差。

当试图将极性聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚氯乙烯(PVC)或聚酯与非极性热塑性弹性体共混时，遇到了相同的问题。

本发明的目的已通过将合适的相容剂加入包括非极性热塑性弹性体和极性热塑性聚合物的共混物中令人意外地得到解决。

本发明的另一目的是提供一种显示良好的与极性基材,特别是与极性聚合物基材的良好粘结性的非极性热塑性弹性体与极性热塑性聚合物的相容共混物。

本发明详细描述

本发明具体涉及一种相容共混物,包括:

- 一种非极性热塑性弹性体,
- 一种极性热塑性聚合物,选自热塑性聚氨酯(TPU)、含氟聚合物、含氟聚合物、聚酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物、聚缩醛、聚碳酸酯、聚苯醚,和
- 一种相容剂。

本发明的相容共混物包括:

- 50至98 wt%,优选60至95 wt%,最优选70至90 wt%的非极性热塑性弹性体,
- 50至2 wt%,优选40至5 wt%,最优选30至10 wt%的极性热塑性聚合物,

按非极性热塑性弹性体与极性热塑性聚合物的总量计。

在本发明术语中,术语“非极性热塑性弹性体”是指热塑性组分为包括非必要的添加剂的聚烯烃聚合物。同样术语“极性热塑性聚合物”是指在其分子结构中除碳和氢外还含有至少一个选自氮、氧和卤素的原子的热塑性聚合物。

术语“非极性热塑性弹性体”还包括不同的但相容的非极性热塑性弹性体的共混物。同样,本说明书和权利要求中使用的术语“极性热塑性聚合物”也包括不同但相容极性热塑性聚合物的共混物。

当然,相容共混物可含有非必要添加剂,这些添加剂可以是共混物本身的添加剂或其组分的添加剂。

优选实施方案的详细描述

1. 非极性热塑性弹性体

术语“热塑性弹性体”(TPE)通常定义为聚烯烃和橡胶的共混物,在该共混物中橡胶相未硫化,即所谓的热塑性烯烃(TPO);聚烯烃与橡胶的共混物,在该共混物中橡胶相已通过硫化方法部分或完全硫化以形成热塑性硫化体(TPV),或未硫化的嵌段共聚物或其共混物。

根据本发明,非极性热塑性弹性体选自:

- (A) (a) 热塑性聚烯烃均聚物或共聚物, 和
 - (b) 完全交联、部分交联或非交联的烯烃橡胶, 和非必要的
 - (c) 惯用添加剂;
 - (B) (a) 苯乙烯/共轭二烯烃/苯乙烯的嵌段共聚物和/或其完全或部分氢化的衍生物, 非必要地掺混
 - (b) 热塑性聚烯烃均聚物或共聚物和/或
 - (c) 惯用添加剂
- 和
- (C) (A)和(B)的任意共混物。

1.1 非极性热塑性弹性体(A):

1.1.1 热塑性聚烯烃:

适用于本发明组合物(A)、(B)和(C)的聚烯烃包括热塑性结晶聚烯烃均聚物和共聚物。它们合适地由具有2至7个碳原子的单烯烃单体如乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、5-甲基-1-己烯,其混合物制备,并为这些单体与(甲基)丙烯酸酯和/或乙酸乙烯酯的共聚物。然而,优选的是具有3至6个碳原子的单体,其中丙烯是优选的。本说明书和权利要求中使用的术语聚丙烯包括丙烯均聚物,以及可含约1至约30 wt% 乙烯和/或4至16个碳原子的 α -烯烃共聚单体的聚丙烯的反应器和/或无规共聚物,及其混合物。聚丙烯可为高结晶全同立构或间同立构聚丙烯。市购的聚烯烃可用于实施本发明。可用于本发明的另一些聚烯烃为高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、极低密度聚乙烯和乙烯与(甲基)丙烯酸酯和/或乙酸

乙烯酯的共聚物。

上述聚烯烃可由常规齐格勒/纳塔催化剂体系或通过单点催化剂体系制备。

已发现提供合适组合物(A)的聚烯烃的量通常为约8至约90 wt%，条件是聚烯烃(a)和橡胶(b)的总量为至少约35 wt%（按聚烯烃(a)、橡胶(b)和非必要的添加剂(c)的总重量计）。该聚烯烃的含量优选为约10至约60 wt%。

1.1.2 烯烃橡胶：

合适的单烯烃共聚物橡胶包括两种或多种 α -单烯烃优选与至少一种多烯烃（通常为二烯烃）共聚的非极性橡胶态共聚物。可使用饱和单烯烃共聚物橡胶，如乙烯-丙烯共聚物橡胶(EPM)。然而，不饱和单烯烃橡胶如EPDM橡胶更合适。EPDM为乙烯、丙烯和非共轭二烯烃的三元聚合物。满意的非共轭二烯烃包括5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、1,4-己二烯、5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)、1,6-辛二烯、5-甲基-1,4-己二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯、1,3-环戊二烯、1,4-环己二烯、二环戊二烯(DCPD)和乙烯基降冰片烯(VNB)。

丁基橡胶可用于本发明组合物中。本说明书和权利要求中使用的术语“丁基橡胶”包括异烯烃与共轭单烯烃的共聚物，异烯烃与或不与共轭单烯烃、二乙烯基芳族单体的三元聚合物，和这些共聚物和三元聚合物的卤化衍生物。

合适的丁基橡胶共聚物包括主要部分的异烯烃和少量（通常低于约30 wt%）的共轭多烯烃。优选的共聚物包括约85-99.5 wt%的 C_{4-7} 异烯烃如异丁烯，和约15-0.5 wt%的4-14个碳原子的多烯烃，如异戊二烯、丁二烯、二甲基丁二烯和戊间二烯。可用于本发明的市购丁基橡胶、氯化丁基橡胶、溴丁基橡胶为异丁烯与少量异戊二烯的共聚物（对于卤化丁基衍生物具有低于约3%的卤素）。其它丁基共聚物或三元聚合物橡胶描述于US-A-4 916 180中，其公开的内容这里作为参考引入。

适合本发明烯烃橡胶范围的另一合适共聚物为 C_{4-7} 异单烯烃与对烷基

苯乙烯的共聚物，优选其卤素衍生物。卤素在共聚物中（主要是在对烷基苯乙烯中）的量为约 0.1 至 10 wt%。优选的例子是异丁烯与对甲基苯乙烯的溴化共聚物。这些共聚物更详细地描述于 US -A-5 162 445 中。其公开的内容这里作为参考引入。

适合本发明的另一烯烃橡胶为天然橡胶。天然橡胶的主要组分为线性聚合物顺-1,4-聚异戊二烯。它通常以烟片和皱片形式市购。还可使用合成聚异戊二烯。还可使用另一些聚丁二烯橡胶和苯乙烯-丁二烯-共聚物橡胶。

除单一烯烃橡胶外，还可使用上述烯烃橡胶的任意共混物。

另一些合适的橡胶是腈橡胶。含腈基的橡胶的例子包括含烯属不饱和腈化合物和共轭二烯烃的共聚物橡胶。此外，共聚物橡胶可为其中共聚物橡胶的共轭二烯烃单元被氢化的共聚物橡胶。烯属不饱和腈化合物的具体例子包括丙烯腈、 α -氯丙烯腈、 α -氟丙烯腈和甲基丙烯腈。其中，丙烯腈是优选的。

共轭二烯烃的例子包括 1,3-丁二烯、2-氯丁二烯和 2-甲基-1,3-丁二烯（异戊二烯）。其中，丁二烯是特别优选的。特别优选的腈橡胶包括 1,3-丁二烯与约 10 至约 50% 丙烯腈的共聚物。

本发明中其它合适的橡胶基于聚氯化丁二烯如聚氯丁二烯橡胶。这些橡胶可以商品名 Neoprene® 和 Bayprene® 市购。

在制备本发明组合物中，组合物(A)中的橡胶的量通常为约 70 至约 10 wt%，条件是聚烯烃(a)和橡胶(b)的总量为至少约 35 wt%（按聚烯烃(a)、橡胶(b)和非必要的添加剂(c)的总重量计）。烯烃橡胶的含量优选为约 50 至约 10 wt%。

1.1.3 硫化：

若硫化，使用动态硫化聚烯烃基体中的橡胶的方法。动态硫化聚烯烃基体中的橡胶的方法是本领域公知的。在 US-A-3,037,954 中找到的早期工作公开了动态硫化技术，其中可硫化的弹性体分散于树脂热塑性聚合物中，该弹性体在硫化剂存在下在该聚合物共混物进行连续混合和剪切

下硫化。所得组合物[动态硫化合金，或热塑性硫化体(TPV)]为在未硫化热塑性聚合物基体中的硫化弹性体的微凝胶分散体。从那时以来该技术已取得了显著进步。进一步的背景信息可参见EP-A-0 473 703、EP-A-0 657 504、WO-A-95/25380和申请人的其它专利申请，这些专利公开的内容这里作为参考引入。

TPV的弹性体(橡胶)组分可为未硫化的、部分或完全硫化(交联)的。本领域普通技术人员知晓进行橡胶硫化所需的硫化剂的合适量、硫化体系类型和硫化条件。该弹性体可用不同量的硫化剂、不同的硫化温度和时间硫化，以获得所需的最佳交联。可使用任何已知的硫化体系，只要它在使用的弹性体或弹性体混合物的硫化条件下是合适的且可与TPV的热塑性聚烯烃组分相容即可。这些硫化剂包括硫、硫给体、金属氧化物、酚醛树脂体系、马来酰亚胺、过氧化物基体系、高能辐射等，以及含有或不含促进剂和助剂。可使用的另一硫化体系为氢甲硅烷基化体系，该体系由使用的用铂或铑衍生物催化的氢化硅硫化剂组成。这些体系公开于例如EP-A-0776937中。酚醛树脂硫化剂对于制备本发明的TPV组合物是优选的，该硫化体系是硫化弹性体领域和文献上公知的。其在TPV组合物中的应用详细描述于US-A4, 311, 628中，其公开的内容这里作为参考引入。通常对于每100重量份要硫化的橡胶，使用5至20重量份硫化剂或硫化剂体系。

1.2 热塑性弹性体(B)

另一热塑性弹性体(B)是苯乙烯/共轭二烯/苯乙烯嵌段共聚物，或其混合物，其中共轭二烯非必要地被完全或部分氢化。通常该嵌段共聚物可含有约10至约50 wt%，更优选约25至约35 wt%的苯乙烯，和约90至约50 wt%，更优选约75至约35 wt%的共轭二烯，按所述嵌段共聚物计。然而，含约30 wt%苯乙烯和约70 wt%共轭二烯的嵌段共聚物是最优选的。共轭二烯选自丁二烯、异戊二烯或其混合物。具体的苯乙烯/共轭二烯/苯乙烯类嵌段共聚物为SBS、SIS、SIBS、SEBS和SEPS嵌段共聚物。这些嵌段共聚物是本领域公知的并可市购。

非必要地,该嵌段共聚物可进一步与聚烯烃或惯用添加剂或其混合物配混。因此,热塑性弹性体(B)非必要地包括至多约 60 wt%的(b)热塑性聚烯烃均聚物或共聚物或添加剂或其混合物,按嵌段共聚物(a)和(b)的总重量计。热塑性弹性体(B)优选包括至少 10 wt%的热塑性聚烯烃。该热塑性聚烯烃选自上述热塑性弹性体(A)部分中给出的那些。

1.3 热塑性弹性体(C)

可用下面给出的改性剂改性的其它热塑性弹性体为包括聚烯烃、橡胶和非必要的添加剂的热塑性弹性体(A)与包括嵌段共聚物、非必要的聚烯烃和/或添加剂的共混物。

优选的共混物(C)含约 5 至约 95 wt%的(A)和约 95 至约 5 wt%的(B),按(A)和(B)的总重量计。这些共混物可通过本领域已知的常规掺混方法制备。

2. 极性热塑性聚合物

根据本发明,极性热塑性聚合物选自热塑性聚氨酯(TPU),含氯聚合物,如聚偏二氯乙烯(PDVC)、聚氯乙烯(PVC)、氯化聚乙烯(CPE),含氟聚合物如聚偏二氟乙烯(PVDF),聚酯,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)、苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)、聚缩醛、聚碳酸酯、聚苯醚。

2.1 热塑性聚氨酯(TPU):

聚氨酯组分对于其配方并无限制,只要它具有热塑性即可,换言之,该聚氨酯是由基本上双官能组分,如有机二异氰酸酯和对于含活性氢的基团为基本上双官能的组分制备。然而,通常可使用少量官能度大于 2 的组分。当使用扩链剂如甘油、三羟甲基丙烷等时这是特别合适的。这些热塑性聚氨酯组合物通常称为 TPU 材料。因此,本领域已知的任何 TPU 材料都可用于本发明中。对于制备 TPU 材料的代表性教导,参见聚氨酯:化学和技术(Polyurethane: Chemistry and technology),第 II 部分,

Saunders 和 Frisch, 1964, pp767 至 769, Interscience Publishers, New York, N. Y., 和聚氨酯手册(Polyurethane Handbook), G. Oertel 编著, 1985, pp405-417, Hanser Publications (分销于 U. S. A), Macmillan Publishing Co., Inc., New York, N. Y.. 关于各种 TPU 材料和其制备方法的具体教导, 可参见 US-A-2, 929, 800、2, 948, 691、3, 493, 634、3, 620, 905、3, 642, 964、3, 963, 679、4, 131, 604、4, 169, 196、Re 31, 671、4, 245, 081、4, 371, 684、4, 379, 904、4, 447, 590、4, 523, 005、4, 621, 113、4, 631, 329 和 4, 883, 837, 其公开的内容这里作为参考引入。

优选的 TPU 为由包括至少一种有机二异氰酸酯、至少一种聚合二醇和至少一种双官能扩链剂的混合物制备的聚合物。TPU 可按照上面引用的参考文献中描述的方法由预聚物、准预聚物或一步法制备。

可使用前面用于 TPU 制备的任何有机二异氰酸酯, 包括嵌段或非嵌段芳族、脂族和环脂族二异氰酸酯, 和其混合物。

其说明性但非限制性例子为亚甲基双(苯基异氰酸酯), 包括 4, 4'-异构体、2, 4'-异构体和其混合物, 间-和对-亚苯基二异氰酸酯, 氯亚苯基二异氰酸酯, α, α' -苯二亚甲基二异氰酸酯, 2, 4-和 2, 6-甲苯二异氰酸酯, 和这后两种异构体的混合物(可市购), 联甲苯胺二异氰酸酯, 亚己基二异氰酸酯、1, 5-亚萘基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等; 环脂族二异氰酸酯, 如亚甲基双(环己基异氰酸酯)包括 4, 4'-异构体、2, 4'-异构体和其混合物, 和所有其几何异构体, 包括反/反、顺/反、顺/顺和其混合物, 亚环己基二异氰酸酯(1, 2-、1, 3-或 1, 4-), 1-甲基-2, 5-亚环己基二异氰酸酯, 1-甲基-2, 4-亚环己基二异氰酸酯, 1-甲基-2, 6-亚环己基二异氰酸酯, 4, 4'-亚异丙基双(环己基异氰酸酯)、二环己基 4, 4'-二异氰酸酯, 和其所有几何异构体及其混合物等。还包括亚甲基双(苯基异氰酸酯)的改进形式。后者是指已进行处理使其在室温(约 20°C 下)为稳定液体的那些亚甲基双(苯基异氰酸酯)形式。这些产品包括已用少量(每当量多异氰酸酯至多约 0.2 当量)的脂族二醇或脂族二醇的混合物处理的那些, 如描述于 US-A3, 394, 164、3, 644, 457、3, 883, 571、

4, 031, 026、4, 115, 429、4, 118, 411 和 4, 299, 347 中的改性亚甲基双(苯基异氰酸酯), 这些专利公开的内容这里作为参考引入。改性亚甲基双(苯基异氰酸酯)还包括已进行如下处理的那些: 使小部分二异氰酸酯转化为相应的碳化二亚胺, 然后该碳化二亚胺进一步与二异氰酸酯反应形成氨基甲酸酯-亚胺基团, 所得产品在室温下为稳定的液体, 如 US-A-3, 384, 653 中描述的那些。若需要, 还可使用上述多异氰酸酯的任何混合物。

优选类型的有机二异氰酸酯包括芳族和环脂族二异氰酸酯。在这些类型中的优选物质为亚甲基双(苯基异氰酸酯), 包括 4, 4'-异构体, 2, 4'-异构体和其混合物, 以及亚甲基双(环己基异氰酸酯)(包括上述异构体)。

可使用的聚合二醇为本领域通常用于制备 TPU 弹性体的那些。聚合二醇表示在所得聚合物中形成软链段, 并有利的具有分子量(数均) 400 至 4000, 优选 500 至 3000。不经常但在某些情况下可有利地使用一种以上聚合二醇。二醇的例子是聚醚二醇、聚酯二醇、羟基封端聚碳酸酯、羟基封端聚丁二烯、羟基封端聚丁二烯-丙烯腈共聚物、二烷基硅氧烷和氧化烯如环氧乙烷、环氧丙烷等的羟基封端共聚物, 和其中使用上述任一多醇作为主组分(大于 50% w/w) 与氨基封端聚醚和氨基封端聚丁二烯-丙烯腈共聚物的混合物。

聚醚多醇的说明性例子为已非必要地被环氧乙烷残基封端的聚氧化亚乙基二醇, 聚氧化亚丙基二醇, 环氧乙烷与环氧丙烷的无规和嵌段共聚物; 聚丁二醇, 四氢呋喃与环氧乙烷和/或环氧丙烷的无规和嵌段共聚物, 和衍生自与双官能羧酸或衍生自所述羧酸的酯进行上述反应的产品, 其中在后一情况下出现酯交换且酯化基团被聚醚二醇基团取代。优选的聚醚多醇为官能度约 2.0 的环氧乙烷与环氧丙烷的无规和嵌段共聚物, 和官能度约 2.0 的聚丁二醇聚合物。

聚酯多醇的说明性例子为那些通过用引发剂如乙二醇、乙醇胺等聚合 ϵ -己内酯制备的那些; 通过多羧酸如邻苯二甲酸、对苯二甲酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸等与多元醇如乙二醇、丁二醇、环己烷二甲醇等的酯化制备的那些。

氨基封端聚醚的说明性例子为在结构上衍生自聚氧丙二醇的脂族伯二胺。这类聚醚二胺可以商标 JEFFAMINE®购自 Jefferson Chemical Company。

含羟基的聚碳酸酯的说明性例子为通过二醇如丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇、1,9-壬烷二醇、2-甲基辛烷-1,8-二醇、二甘醇、三甘醇、二丙二醇等与二芳基碳酸酯如二苯基碳酸酯或与光气反应制备的那些。

含硅聚醚的说明性例子为氧化烯与二烷基硅氧烷如二甲基硅氧烷的共聚物，等等；例如参见上面引用的 US-A-4,057,595 或 US-A-4,631,329。

羟基封端的聚丁二烯共聚物的说明性例子为以商品名 Poly BD 液体树脂市购的化合物。羟基-和胺封端的丁二烯/丙烯腈共聚物的说明性例子为分别以商品名 HYCAR®羟基封端 (HT) 液体聚合物和胺封端 (AT) 液体聚合物市购的物质。优选的二醇为上面给出的聚醚和聚酯二醇。

使用的二官能扩链剂可为上面公开的 TPU 领域已知的那些。通常，扩链剂可为在链中包括 2 至 10 个碳原子的脂族直链和支链二醇。这些二醇的说明性例子为乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇等；1,4-环己二甲醇；氢醌双-(羟乙基)醚、环己二醇(1,4-、1,3-和 1,2-异构体)、亚异丙基双(环己醇)；二甘醇、二丙二醇、乙醇胺、N-甲基二乙醇胺等；和上述任何物质的混合物。如上所述，在某些情况下可用三官能扩链剂取代少量(低于约 20 当量%)二官能扩链剂，而不损害所得 TPU 的热塑性；这些扩链剂的说明性例子为甘油、三羟甲基丙烷等。

尽管可单独或混合使用上面描述的并作为例子给出的二醇扩链剂，但优选单独使用 1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,4-环己二甲醇、乙二醇和二甘醇，或其相互的掺混物，或与上述一种或多种脂族二醇的混合物。特别优选的二醇为 1,4-丁二醇、1,6-己二醇和 1,4-环己二甲醇。

聚合物二醇与上述扩链剂的当量比例可根据 TPU 产品所需的硬度而变化。概而言之，该比例为约 1:1 至约 1:20，优选约 1:2 至约 1:10。同

时，异氰酸酯的当量与含活泼氢的物质的当量的总比例为 0.90:1 至 1.10:1，优选 0.95:1 至 1.05:1。

TPU 可通过本领域熟练技术人员，例如从 US-A-4,883,837 和其中引用的参考文献中已知的常规方法制备。

2.2 含氯的聚合物：

含氯聚合物选自聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯共聚物、氯化聚氯乙烯、氯化聚乙烯等。

2.3 含氟聚合物：

含氟聚合物选自聚偏二氯乙烯、偏二氯乙烯-六氟丙烯共聚物等。

2.4 聚酯：

在本发明中，可使用任何市购热塑性聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、饱和或不饱和脂族聚酯等。

3. 相容剂：

根据本发明，相容剂选自：

(i) 一种可通过如下组分缩聚反应获得的共聚物，

- 约 10 至约 90 wt% 官能聚合物和

- 约 90 至约 10 wt% 聚酰胺，按官能聚合物和聚酰胺的总重量计，

或

(ii) 官能聚合物与聚酰胺按 (i) 中定义的量的共混物，或

(iii) (i) 和 (ii) 的混合物，

条件是，该官能聚合物含不低于约 0.3 wt% 的至少一种含官能团共聚单体，按官能聚合物的总重量计。

加入非极性热塑性弹性体和极性热塑性聚合物中的相容剂的量，为至少 1 重量份，优选 3 至 40 重量份，最优选 5 至 20 重量份，按 100 重量份包括非极性热塑性弹性体和极性热塑性聚合物的共混物计。

根据本发明，用于相容剂中的官能聚合物选自官能聚烯烃和苯乙烯/共轭二烯烃/苯乙烯官能嵌段共聚物。在苯乙烯/共轭二烯烃/苯乙烯的官能嵌段共聚物中，共轭二烯烃可为氢化的、非氢化的或部分氢化的。

在热塑性弹性体中存在的官能聚合物和聚酰胺的共聚物显著改进非极性热塑性弹性体与极性热塑性聚合物的相容性。官能聚合物和聚酰胺的共聚物通过官能聚合物与聚酰胺的缩合反应制备。这类反应是本领域已知的 (F. Ide 和 A. Hasegawa, 应用聚合物科学期刊 (J. Appl. Polym. Sci.), 18 (1974) 963; S. Hosoda, K. Kojima, Y. Kanda 和 M. Aoyagi, 聚合物网状共混物 (Polym. Networks Blends), 1 (1991) 51; S. J. Park, B. K. Kim 和 H. M. Heong, 欧洲聚合物期刊 (Eur. Polym. J.), 26 (1990) 131)。这些参考文献中描述的反应可容易转移至下述其它官能聚合物。

官能聚烯烃的聚烯烃包括热塑性结晶聚烯烃均聚物和共聚物。它们合适地由具有 2 至 7 个碳原子的 α -单烯烃如乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、5-甲基-1-己烯及其混合物制备，以及其与(甲基)丙烯酸酯和/或乙酸乙烯酯的共聚物。然而，优选的是具有 3 至 6 个碳原子的单烯烃。其中丙烯是优选的。本说明书和权利要求中使用的术语聚丙烯包括丙烯均聚物，以及可含约 1 至约 20 wt% 乙烯或 4 至 16 个碳原子的 α -烯烃共聚单体的聚丙烯的反应器共聚物及其混合物。聚丙烯可为高结晶全同立构或间同立构聚丙烯。市购的聚烯烃可用于实施本发明。聚烯烃中进一步优选的是低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、中密度和高密度聚乙烯、聚丙烯、和丙烯-乙烯无规或嵌段共聚物，以及乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)、乙烯-丙烯酸共聚物 (EAA) 和其离聚物衍生物，如含 Zn-和 Na-的盐，和乙烯-(甲基)丙烯酸酯的共聚物，如 EMA。

在苯乙烯/共轭二烯烃/苯乙烯的嵌段共聚物(通常通过阴离子聚合制备，且其中共轭二烯烃可为氢化的、非氢化的或部分氢化的)中，共轭二烯烃选自丁二烯、异戊二烯或其混合物。具体的苯乙烯/共轭二烯烃/苯乙烯型嵌段共聚物为 SBS、SIS、SIBS、SEBS 和 SEPS 嵌段共聚物。

官能聚合物含通过接枝或共聚引入的一个或多个官能团。用于本发明的官能聚合物为通过在聚合物主链上接枝至少一种含官能团的单体获得的那些，如上所述该聚合物主链选自聚烯烃或嵌段共聚物。然而优选的是使用一种含官能基团的单体。含官能基团的单体选自羧酸、二羧酸、其衍生物如其酸酐，含噁唑啉-或环氧基团的单体，或含氨基-或羟基-的单体。

含一种或两种羧基的单体的例子为每分子具有3至20个碳原子的那些，如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸，或其衍生物。每分子具有4至10个碳原子的不饱和二羧酸单体和其酸酐（如果存在）是优选的接枝单体。这些接枝单体包括例如马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、环己-4-烯-1,2-二羧酸、双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酸、马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、烯丙基丁二酸酐、4-甲基环己-4-烯-1,2-二羧酸酐和双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酸酐等。

含噁唑啉基团的单体的例子为噁唑、蓖麻噁唑啉马来酸酯、乙烯基噁唑啉、2-异丙烯基-2-噁唑啉等。

含环氧基团的单体的例子为含至少6个，优选至少7个碳原子的不饱和羧酸的酯的环氧化物。丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯等是特别优选的。

含氨基的单体的例子为伯和/或仲二胺与上述不饱和羧酸的酸酐的反应产品。

含羟基的单体的例子为伯或仲氨基醇（伯或仲胺）与上述不饱和羧酸的酸酐的反应产品。

当胺或羟基存在于所得官能聚合物中时，为使此官能聚合物与聚酰胺连接，偶联剂如二异氰酸酯是必须的。

各种已知的方法可用于将接枝单体与基础聚合物接枝。例如，这可通过在约150℃至约300℃的高温下在有或无溶剂存在下通过或不通过游离基引发剂加热聚合物和接枝单体实现。在接枝反应期间可使用另一乙烯基单体。可用于该反应的合适溶剂包括苯、甲苯、二甲苯、氯苯和枯烯。可使用的合适游离基引发剂包括叔丁基过氧化氢、二异丙基苯过氧化氢、过氧化二叔丁基、过氧化叔丁基枯基、过氧化乙酰、过氧化苯甲酰、过氧化

异丁酰和过氧化甲乙酮等。

官能化聚合物还可通过含官能基团的单体与上述聚烯烃部分涉及的单体共聚制备。

在如此获得的官能聚合物中，含官能基团的单体的量优选为约 0.3 至约 10%，更优选约 0.3 至约 5%，最优选至少约 1 wt%，按官能聚合物的重量计。

聚酰胺优选选自 ϵ -己内酰胺、氨基己酸、庚内酰胺、7-氨基-庚酸、11-氨基癸酸等的聚合物，或通过二胺（如丁二胺、己二胺、壬二胺、十一烷二胺、十二烷二胺、间甲苯二胺等）与二羧酸（如对苯二甲酸、间苯二甲酸、己二酸、癸二酸、十二碳二酸、戊二酸等）缩聚获得的聚合物，其共聚物或其共混物。具体的例子包括脂族聚酰胺树脂（如聚酰胺 4.6、聚酰胺 6、聚酰胺 6.6、聚酰胺 6.10、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 6.12）和芳族聚酰胺树脂（如聚（己二胺对苯二甲酰胺）、如聚（己二胺间苯二甲酰胺）、含二甲苯基团的聚酰胺和无定形聚酰胺）。其中，聚酰胺 6、聚酰胺 6.6、聚酰胺 12 是优选的。

已注意到，可首先制备官能聚合物与聚酰胺的共聚物（例如在单或双螺杆挤出机中），然后在加工前将其与非极性热塑性弹性体和极性热塑性组合物熔混或干混。此外，可将官能聚合物和聚酰胺与非极性热塑性弹性体和极性热塑性组合物一步熔混。还可将相容剂与非极性热塑性弹性体或与极性热塑性聚合物干混或熔混。最后一种熔混方法可在制造非极性热塑性弹性体期间在下游，或第二步中在班伯里单或双螺杆挤出机中制备。

优选官能聚合物的量为约 20 至约 70 wt% 和聚酰胺的量为约 80 至约 30 wt%。然而，最优选官能聚合物的量为约 30 至约 60 wt%，聚酰胺的量为约 70 至约 40 wt%，所有量都按官能聚合物和聚酰胺的总重量计。

在包括非极性热塑性弹性体和极性热塑性聚合物的共混物中，通过官能聚烯烃与聚酰胺反应获得的共聚物的量和通过官能苯乙烯/共轭二烯烃/苯乙烯嵌段共聚物（氢化、非氢化或部分氢化的）与聚酰胺反应获得的共聚物的量，无论以上述共聚物（已经反应的）或以共混物（未反应的）

形式加入，按每 100 重量份上面定义的非极性热塑性弹性体(A)、(B)或(C)和极性热塑性聚合物的总重量计为至少 3 重量份[(i)、(ii)或(iii)]。

4. 添加剂：

非极性热塑性弹性体、极性热塑性聚合物、相容剂和最终的相容共混物可独立地含有增强和非增强填料、增塑剂、抗氧化剂、稳定剂、橡胶加工油、增量油、润滑剂、抗结块剂、抗静电剂、石蜡、发泡剂、颜料、阻燃剂和橡胶配料领域已知的其它加工助剂。这些添加剂可占相容共混物总量的至多 40 wt%，优选至多约 20 wt%。可使用的填料和增量剂包括常规无机物如碳酸钙、粘土、二氧化硅、滑石、二氧化钛、炭黑等。橡胶加工油通常为衍生自石油馏分的链烷、环烷或芳烃油。此类加工油选自通常与组合物中存在的特定橡胶结合使用的加工油。

5. 制备相容共混物：

包括相容剂共聚物的非极性热塑性弹性体和极性热塑性聚合物的相容共混物通过如下方法制备：将这些聚合物在相容剂存在下在常规密炼机、单螺杆挤出机、同向或反向旋转的双螺杆挤出机、开炼机或其它合适的且本领域已知的任何设备中熔混。将该混合物加热至足以熔化或软化具有最高熔点或软化点的组合物组分的温度。

可首先将相容剂与非极性热塑性弹性体或与极性热塑性聚合物熔混或桶混，然后与组合物的第二种组分熔混。

6. 相容共混物的用途

本发明非极性热塑性弹性体和极性热塑性聚合物的相容共混物可用于不同领域，如：

i. 例如若要提供具有多层结构的部件时，在本发明相容共混物与极性热塑性聚合物之间获得必须的良好粘接力。这类部件可通过使用惯用加工方法如共注塑和/或逐层(over)注塑、共挤出和/或逐层挤出、共吹塑

和/或逐层吹塑制备。

代表性的极性热塑性聚合物选自上面提及的那些。

在上述所有情况下,本发明的相容共混物还可用作非极性热塑性弹性体与极性热塑性聚合物之间的粘结层。

ii. 改进非极性热塑性弹性体的可涂漆性;

iii. 生产具有非极性热塑性弹性体和极性热塑性聚合物的综合性能的新聚合物材料。

通过参考以下实施例可更好地理解本发明,这些实施例仅用于说明,而不是用于限制本发明。

实施例

如下简称用于实施例中:

S 8211-60: Santoprene®橡胶(聚丙烯与完全硫化的 EPDM 和惯用添加剂的共混物,具有肖氏 A 硬度 60), [Advanced Elastomer Systems, Akron, Ohio, U.S.]

S 691-55: Santoprene®橡胶(聚丙烯与完全硫化的 EPDM 和惯用添加剂的共混物,具有肖氏 A 硬度 55), [Advanced Elastomer Systems, Akron, Ohio, U.S.]

PP-b-PA: 具有 1.1% 接枝马来酸酐的马来酸化聚丙烯与聚酰胺 6 (Ultramid®B3, BASF) 以 40/60 wt% 的反应产品

Solef®11010: 聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物 [Solvay]

Elastollan®C 85A (TPU): 基于聚醚的热塑性聚氨酯 [BASF].

如下测量方法用于测定物理性能:

硬度 (肖氏 A): ISO 868-85

模量: 伸长和拉伸强度: DIN53405

剪切强度: ASTM D-624

典型实施例

1. 制备相容剂(PP-b-PA):

将 40 wt% 含 1.1 wt% 接枝马来酸酐的马来酸化均聚丙烯与 60 wt% 聚酰胺 6 (Ultramid® B3, BASF) 在同向旋转齿合双螺杆挤出机型 Leistritz LSM 33/34 中熔混。

使用如下温度设定值:

第 1 和 2 段 229℃

第 3 和 4 段 230℃

第 5 段 231℃

第 6 至 10 段 232℃

用水下线料切割系统对如此获得的相容剂造粒。

2. 制备非极性热塑性弹性体与极性热塑性聚合物的相容共混物:

首先将 S8211-60、PVDF Solef 11010 和相容剂桶混, 然后加入实验室单螺杆挤出机中。用计量螺杆(带有混合元件的螺杆)在如下设定温度下进行 19/25 D 型挤出:

180℃ (加料段)-190-210-200 (模头)

熔体温度(实际测量温度) = 250℃

RPM = 70

返压 = 20 bar

将最终产品通过水下线料切割系统造粒。

表 1

组成	1	2*
S 8211-60	70	70
PP-b-PA (40/60)	10	--
Solef 11010	20	30
硬度(5 sec.)肖氏 A	87	--

垂直于流动的方向

100% 模量 (MPa)	4.4	--
断裂伸长 (%)	234	--
断裂拉伸 (MPa)	4.9	--

平行于流动的方向

100% 模量 (MPa)	4.6	--
断裂伸长 (%)	274	--
断裂拉伸 (MPa)	5.2	--

撕扯强度 (N/mm)

垂直于流动方向	34	--
平行于流动方向	36	--

*因严重层离，因此产品不可加工。

表 2

组成	3	4
S 691-55	70	80
Elastollan®C 85A (TPU)	30	20
PP-b-PA (40/60)	10	--
硬度 (5 sec.) 肖氏 A	77	65

垂直于流动的方向 (DIN
53505)

100 % 模量 (MPa)	3.8	2.1
断裂伸长 (%)	320	223
拉伸强度 (MPa)	6.4	2.9
平行于流动的方向		
100 % 模量 (MPa)	3.3	2.6
断裂伸长 (%)	260	185
拉伸强度 (MPa)	4.9	3.1
撕扯强度/N/mm) (ASTM D624)		
垂直于流动方向	31.5	19.7
平行于流动方向	29.4	19.2
对注塑板的评述	--	层离

本发明实施例 3 与对比例 4 对比说明, 对比例 4 的最终产品具有不良物理性能, 原因在于非极性热塑性弹性体(S 691-55)与极性热塑性聚合物(Elastollan®)的不相容性造成层离。