

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C08F 8/44 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580046893.2

[43] 公开日 2008年1月9日

[11] 公开号 CN 101103052A

[22] 申请日 2005.11.21

[21] 申请号 200580046893.2

[30] 优先权

[32] 2004.11.22 [33] JP [31] 336964/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/021353 2005.11.21

[87] 国际公布 WO2006/054741 日 2006.5.26

[85] 进入国家阶段日期 2007.7.19

[71] 申请人 JSR 株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 鼎健太郎 田中实

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 吴娟 李炳爱

权利要求书 2 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

离子交联聚合物、其制备方法以及成型品

[57] 摘要

本发明提供平均粒径为 0.1  $\mu\text{m}$  或以下的金属化合物颗粒与具有来自不饱和二羧酸酐的结构单元的聚合物反应得到的离子交联聚合物。本发明提供具有与以往的烯羟基热塑性弹性体同样的柔软性和成型加工性，并且机械特性、耐油性和耐磨损性良好，特别是断裂拉伸强度和耐划伤性优异的离子交联聚合物、其制备方法、及其成型品。

1. 离子交联聚合物，该离子交联聚合物是使平均粒径为 0.1  $\mu\text{m}$  或以下的金属化合物颗粒与具有来自不饱和二羧酸酐的结构单元的聚合物反应得到的。

2. 权利要求 1 的离子交联聚合物，其中，相对于 100 质量份上述具有来自不饱和二羧酸酐的结构单元的聚合物，上述金属化合物颗粒的比例为 0.01-10 质量份。

3. 权利要求 1 或 2 的离子交联聚合物，其中，上述来自不饱和二羧酸酐的结构单元是选自来自马来酸酐的结构单元、来自衣康酸酐的结构单元、来自乌头酸酐的结构单元、以及来自柠康酸酐的结构单元的至少一种结构单元。

4. 权利要求 1-3 中任一项的离子交联聚合物，其中，上述金属化合物颗粒中的金属成分是选自钠、镁、钙、锆、锌和铝的至少一种金属。

5. 权利要求 1-3 中任一项的离子交联聚合物，其中，构成上述金属化合物颗粒的金属化合物为氧化锌。

6. 权利要求 1-5 中任一项的离子交联聚合物，其中，上述具有来自不饱和二羧酸酐的结构单元的聚合物还具有来自乙烯的结构单元、来自碳原子数为 3-10 的  $\alpha$ -烯烃的结构单元、以及根据需要的来自非共轭二烯的结构单元。

7. 权利要求 1-6 中任一项的离子交联聚合物，其中，上述具有来自不饱和二羧酸酐的结构单元的聚合物是在乙烯、碳原子数为 3-10 的  $\alpha$ -烯烃、以及根据需要的非共轭二烯共聚而成的烯烃基无规共聚物中加成不饱和二羧酸酐而成的加合物。

8. 权利要求 1-7 中任一项的离子交联聚合物，其中，在以上述具有来自不饱和二羧酸酐的结构单元的聚合物总量为 100 质量份时，上述具有来自不饱和二羧酸酐的结构单元的聚合物具有 35-94.99 质

量份来自乙烯的结构单元、5-45 质量份来自碳原子数为 3-10 的  $\alpha$ -烯烃的结构单元、0-10 质量份根据需要的来自非共轭二烯的结构单元、以及 0.01-10 质量份来自不饱和二羧酸酐的结构单元。

9. 权利要求 7 或 8 的离子交联聚合物，其中，上述具有来自不饱和二羧酸酐的结构单元的聚合物是上述不饱和二羧酸酐通过与上述烯烃基无规共聚物的接枝反应形成的加合物。

10. 离子交联聚合物的制备方法，该方法具有以下步骤：在平均粒径为 0.1  $\mu\text{m}$  或以下的金属化合物颗粒存在下，将具有来自不饱和二羧酸酐的结构单元的聚合物进行热处理或动态热处理。

11. 成型品，该成型品是含有权利要求 1-9 中任一项的离子交联聚合物的成型材料通过选自注塑、挤塑、真空成型、粉料搪塑、压延、压铸、溶剂流铸和压机成型的方法成型得到的。

## 离子交联聚合物、其制备方法以及成型品

### 技术领域

本发明涉及橡胶弹性、柔软性、断裂拉伸强度等机械特性、耐划伤性、耐磨损性、成型加工性、耐热性、耐候性优异，适合作为热塑性弹性体的离子交联聚合物、其制备方法以及成型品。

### 背景技术

已知的烯烃基热塑性弹性体组合物例如有将烯烃基树脂和烯烃基共聚物橡胶混合而成的，和将烯烃基树脂和烯烃基共聚物橡胶通过交联剂部分交联而成的。这样的烯烃基热塑性弹性体组合物的耐热性、耐候性、耐低温性和成型加工性优异，并且是成本比较低的材料，因此特别是在汽车部件等领域中，作为以轻量化为主要目的的金属部件的代替材料、以提高部件寿命和降低成本为主要目的的RIM 聚氨酯部件的代替材料、以简化加工步骤和可重复使用以及降低成本为主要目的的硫化橡胶的代替材料、或者以提高部件寿命和保护地球环境为主要目的的软质聚氯乙烯的代替材料等受到人们的关注，该烯烃基热塑性弹性体组合物的需求逐年增加。

然而，以往的烯烃基热塑性弹性体组合物的表面耐划伤性(耐划伤性)低，因此不适合用作要求耐划伤性的成型品、例如内板、控制台盒等的表面材料。

因此，最近有人提出了一种含有烯烃基热塑性弹性体、聚有机硅氧烷和脂肪酸酰胺的耐划伤性优异的烯烃基热塑性弹性体，它是滑动磨损性和耐划伤性优异的表面材料用组合物(例如参照专利文献1)。但是，上述烯烃基热塑性弹性体的耐划伤性和耐磨损性仍不足，并且存在聚有机硅氧烷和脂肪酸酰胺渗漏的缺陷，在外观方面欠缺。

专利文献 1：日本特开 2000-26668 号公报

发明内容

本发明针对上述情况而进行，其目的在于提供一种离子交联聚合物、其制备方法及其成型品，所述离子交联聚合物具有与以往的烯烃基热塑性弹性体组合物同样的柔软性和成型加工性，并且机械特性、耐油性和耐磨损性良好，特别是断裂拉伸强度和耐划伤性优异。

[1] 离子交联聚合物，该离子交联聚合物是使平均粒径为 0.1  $\mu\text{m}$  或以下的金属化合物颗粒与具有来自不饱和二羧酸酐的结构单元的聚合物反应得到的。

[2] [1]的离子交联聚合物，其中，相对于 100 质量份上述具有来自不饱和二羧酸酐的结构单元的聚合物，上述金属化合物颗粒的比例为 0.01-10 质量份。

[3] [1]或[2]的离子交联聚合物，其中，上述来自不饱和二羧酸酐的结构单元是选自来自马来酸酐的结构单元、来自衣康酸酐的结构单元、来自乌头酸酐的结构单元、以及来自柠康酸酐的结构单元的至少一种结构单元。

[4] [1]-[3]中任一项的离子交联聚合物，其中，上述金属化合物颗粒中的金属成分是选自钠、镁、钙、锆、锌和铝的至少一种金属。

[5] [1]-[3]中任一项的离子交联聚合物，其中，构成上述金属化合物颗粒的金属化合物为氧化锌。

[6] [1]-[5]中任一项的离子交联聚合物，其中，上述具有来自不饱和二羧酸酐的结构单元的聚合物还具有来自乙烯的结构单元、来自碳原子数为 3-10 的  $\alpha$ -烯烃的结构单元、以及根据需要的来自非共轭二烯的结构单元。

[7] [1]-[6]中任一项的离子交联聚合物，其中，上述具有来自不饱和二羧酸酐的结构单元的聚合物是在乙烯、碳原子数为 3-10 的  $\alpha$ -

烯烃、以及根据需要的非共轭二烯共聚而成的烯烷基无规共聚物中加成不饱和二羧酸酐而成的加成物。

[8][1]-[7]中任一项的离子交联聚合物，其中，在以上述具有来自不饱和二羧酸酐的结构单元的聚合物总量为 100 质量份时，上述具有来自不饱和二羧酸酐的结构单元的聚合物具有 35-94.99 质量份来自乙烯的结构单元、5-45 质量份来自碳原子数为 3-10 的  $\alpha$ -烯烃的结构单元、0-10 质量份根据需要的来自非共轭二烯的结构单元、以及 0.01-10 质量份来自不饱和二羧酸酐的结构单元。

[9] [7]或[8]的离子交联聚合物，其中，上述具有来自不饱和二羧酸酐的结构单元的聚合物是上述不饱和二羧酸酐通过与上述烯烷基无规共聚物的接枝反应形成的加合物。

[10] 离子交联聚合物的制备方法，该方法具有以下步骤：在平均粒径为 0.1  $\mu\text{m}$  或以下的金属化合物颗粒存在下，将具有来自不饱和二羧酸酐的结构单元的聚合物进行热处理或动态热处理。

[11] 成型品，该成型品是含有[1]-[9]中任一项的离子交联聚合物的成型材料通过选自注塑、挤塑、真空成型、粉料搪塑、压延、压铸、溶剂流铸和压机成型的方法成型得到的。

本发明的离子交联聚合物具有与以往的烯烷基热塑性弹性体组合物同样的柔软性和成型加工性，并且机械特性和耐磨损性良好，特别是断裂拉伸强度和耐划伤性优异，容易通过注塑、挤塑、真空成型、粉料搪塑、压延、压铸、溶剂流铸、压机成型等进行加工，作为热塑性弹性体是优异的。由本发明的离子交联聚合物，可以获得具有良好的柔软性、耐油性和机械特性，特别是断裂拉伸强度和耐划伤性优异的成型品。另外，本发明的成型品可以与通常的烯烷基硫化橡胶成型品或烯烷基热塑性弹性体组合物成型品接合或层合使用。由本发明的离子交联聚合物的制备方法，可以有利地制备上述离子交联聚合物。

## 实施发明的最佳方式

以下对本发明的实施方式进行详细说明。本发明的离子交联聚合物是平均粒径为 0.1  $\mu\text{m}$  或以下的金属化合物颗粒(以下可称为“特定的金属化合物颗粒”)与具有来自不饱和二羧酸酐的结构单元的聚合物(以下可称为“含不饱和二羧酸酐单元的共聚物”)反应获得。这里,上述平均粒径是指由使用透射式电子显微镜拍摄的照片求出的一次粒径的算术平均值。“含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物”中的“不饱和二羧酸酐单元”是指“来自不饱和二羧酸酐的结构单元”。含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物优选使用具有来自乙烯的结构单元、来自碳原子数为 3-10 的  $\alpha$ -烯烃的结构单元、根据需要的来自非共轭二烯的结构单元、以及来自不饱和二羧酸酐的结构单元的共聚物。进一步优选含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物是在由乙烯、碳原子数 3-10 的  $\alpha$ -烯烃和根据需要的非共轭二烯共聚而成的烯烃基无规共聚物中加成不饱和二羧酸酐而得到的加合物。

### [含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物]

含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物优选具有来自乙烯的结构单元。在以含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物总量为 100 质量份时,来自乙烯的结构单元的含量优选 35-94.99 质量份,进一步优选 40-89.99 质量份,特别优选 45-84.99 质量份。来自乙烯的结构单元含量低于 35 质量份时,机械强度低。而来自乙烯的结构单元含量超过 94.99 质量份时,很难获得热塑性弹性体所必须的橡胶弹性。

含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物优选具有来自碳原子数 3-10 的  $\alpha$ -烯烃(以下可称为“特定的  $\alpha$ -烯烃”)的结构单元。来自特定的  $\alpha$ -烯烃的结构单元的具体例子有:来自丙烯的结构单元、来自 1-丁烯的结构单元、来自 1-戊烯的结构单元、来自 4-甲基-戊烯-1,1-己烯的结构单元、来自 1-庚烯的结构单元、来自 1-辛烯的结构单元和来自 1-癸烯的结构单元等。其中,优选来自丙烯的结构单元、来自 1-丁烯

的结构单元、来自 1-己烯的结构单元和来自 1-辛烯的结构单元，进一步优选来自丙烯的结构单元和来自 1-丁烯的结构单元，特别优选来自丙烯的结构单元。这些来自各单体的结构单元可以单独使用或者将两种以上组合使用。

在以含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物总量为 100 质量份时，来自特定的  $\alpha$ -烯烃的结构单元的含量优选 5-45 质量份，进一步优选 10-43 质量份，特别优选 15-40 质量份。来自特定的  $\alpha$ -烯烃的结构单元含量低于 5 质量份时，很难获得热塑性弹性体所必须的橡胶弹性。而来自特定的  $\alpha$ -烯烃的结构单元含量超过 45 质量份时，所得弹性体的耐久性降低。

含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物具有来自不饱和二羧酸酐的结构单元。优选来自不饱和二羧酸酐的结构单元为选自来自马来酸酐的结构单元、来自衣康酸酐的结构单元、来自乌头酸酐的结构单元和来自柠康酸酐的结构单元的至少一种结构单元。以含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物总量为 100 质量份时，来自不饱和二羧酸酐的结构单元的含量优选 0.01-10 质量份，进一步优选 0.05-8 质量份，特别优选 0.1-5 质量份。来自不饱和二羧酸酐的结构单元含量低于 0.01 质量份时，所得离子交联聚合物的交联密度低、机械特性和耐划伤性低，不优选。而来自不饱和二羧酸酐的结构单元含量超过 10 质量份时，则所得离子交联聚合物的交联密度过高、硬度过高、变脆，不优选。

含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物除上述来自各单体的结构单元之外，还可以具有来自非共轭二烯的结构单元作为任选的来自单体的结构单元。该来自非共轭二烯的结构单元的具体例子有：来自 1,4-己二烯的结构单元、来自 1,6-己二烯的结构单元、来自 1,5-己二烯的结构单元等来自直链非环状二烯的结构单元，来自 5-甲基-1,4-己二烯的结构单元、来自 3,7-二甲基-1,6-辛二烯的结构单元、来自 5,7-二甲基辛-1,6-二烯的结构单元、来自 3,7-二甲基-1,7-辛二烯的结构单



元、来自 7-甲基辛-1,6-二烯的结构单元、来自二氢月桂烯的结构单元等来自支链非环状二烯的结构单元，来自四氢化茛的结构单元、来自甲基四氢化茛的结构单元、来自二环戊二烯的结构单元、来自二环[2.2.1]-庚-2,5-二烯的结构单元、来自 5-亚甲基-2-降冰片烯的结构单元、来自 5-亚乙基-2-降冰片烯的结构单元、来自 5-丙烯基-2-降冰片烯的结构单元、来自 5-异亚丙基-2-降冰片烯的结构单元、来自 5-亚环己基-2-降冰片烯的结构单元、来自 5-乙烯基-2-降冰片烯的结构单元等来自脂环式二烯的结构单元。这些来自各单体的结构单元可以单独或两种以上组合使用。另外，上述来自非共轭二烯的结构单元中，优选来自 1,4-己二烯的结构单元、来自二环戊二烯的结构单元、来自 5-亚乙基-2-降冰片烯的结构单元等。

在以含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物总量为 100 质量份时，来自非共轭二烯的结构单元的含量优选 0-10 质量份。来自非共轭二烯的结构单元含量超过 10 质量份时，所得离子交联聚合物的耐久性降低。

本发明中使用的含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物中，用凝胶渗透色谱(GPC)测定的、经聚苯乙烯换算的重均分子量  $M_w$  优选为 1000-3000000，进一步优选 3000-1000000，特别优选 5000-700000。含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物在温度 230℃、载荷 98 N 的条件下测定的熔体流动速率(MFR)优选为 0.01-100 g/10 分钟，进一步优选 0.1-80 g/10 分钟。含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物的玻璃化转变温度优选为 -90℃至 50℃，进一步优选 -70℃至 40℃。含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物可以是在聚合时添加软化剂得到的油充聚合物。

含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物优选是在由乙烯、碳原子数 3-10 的  $\alpha$ -烯烃、以及根据需要的非共轭二烯共聚得到的烯烃基无规共聚物中加成不饱和二羧酸酐获得的加合物。由此，首先得到具有来自乙烯的结构单元、来自碳原子数 3-10 的  $\alpha$ -烯烃的结构单元和根据需要的来自非共轭二烯的结构单元的烯烃基无规共聚物，在所得

烯烃基无规共聚物中加成不饱和二羧酸酐，可以得到具有来自乙烯的结构单元、来自碳原子数 3-10 的  $\alpha$ -烯烃的结构单元、根据需要的来自非共轭二烯的结构单元、以及来自不饱和二羧酸酐的结构单元的含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物。

为了获得含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物，优选作为原料的各单体(乙烯、碳原子数 3-10 的  $\alpha$ -烯烃、非共轭二烯和不饱和二羧酸酐)的种类和使用量与由上述原料(各单体)得到的、含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物中的各“来自各单体的结构单元”对应上述各“单体”的种类和含有比例相同。即，例如碳原子数 3-10 的  $\alpha$ -烯烃的优选例子优选与上述来自碳原子数 3-10 的  $\alpha$ -烯烃的结构单元的优选例子对应的单体。再例如，作为原料的乙烯的使用量的优选范围优选与构成含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物的来自乙烯的结构单元的含有比例的优选范围相同。

更具体地说，烯烃基无规共聚物优选含 35-94.99 质量份乙烯、5-45 质量份碳原子数 3-10 的  $\alpha$ -烯烃、以及 0-10 质量份根据需要的非共轭二烯的共聚物(以烯烃基无规共聚物的总量为 100 质量份)。优选向该烯烃基无规共聚物中加成不饱和二羧酸酐，得到含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物。相对于 100 质量份含不饱和二羧酸酐单元的共聚物，不饱和二羧酸酐优选加入 0.01-10 质量份，进一步优选 0.05-8 质量份，特别优选 0.1-5 质量份。

这样，含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物优选用不饱和二羧酸酐改性烯烃基无规共聚物获得，这种情况下，不饱和二羧酸酐是向(在)烯烃基无规共聚物的支链或末端导入(含有)，不向(在)其主链导入(含有)。也就是说，含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物例如是由马来酸酐的烯属不饱和键部分与烯烃基无规共聚物反应获得，也可以说是在支链上具有环状酸酐基的烯烃基无规共聚物。

上述含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物可如下制备：通过公知的适当的聚合方法制备烯烃基无规共聚物，再根据公知的适当的方

法，通过接枝反应在该烯烃基无规共聚物上加成不饱和二羧酸酐。具体的制备含不饱和二羧酸酐单元的共聚物的方法没有特别限定，可以适当利用日本特开 2001-247629 号公报所述方法。烯烃基无规共聚物可通过利用中或低压的聚合方法获得，例如在由含有齐格勒-纳塔催化剂、可溶性钒化合物和有机铝化合物的溶剂组成的催化剂存在下，根据需要供给氢作为分子量调节剂，同时将乙烯、 $\alpha$ -烯烃和非共轭二烯进行聚合的方法。该聚合可通过气相法(流化床或搅拌床)或液相法(浆液法或溶液法)进行。上述可溶性钒化合物优选例如  $\text{VOCl}_3$  和  $\text{VCl}_4$  的任一种与醇的反应产物。醇可以使用甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正己醇、正辛醇、2-乙基己醇、正癸醇和正十二烷醇等，其中优选使用碳原子数 3-8 的醇。上述有机铝化合物例如有三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、二乙基一氯化铝、二异丁基一氯化铝、乙基倍半氯化铝、丁基倍半氯化铝、乙基二氯化铝、丁基二氯化铝和三甲基铝与水的反应产物一甲基铝氧烷。其中，特别优选使用乙基倍半氯化铝、丁基倍半氯化铝、乙基倍半氯化铝和三异丁基铝的混合物、三异丁基铝和丁基倍半氯化铝的混合物。上述溶剂优选使用烃，其中，特别优选使用正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、异辛烷和环己烷。它们可以单独或将两种以上结合使用。

向烯烃基无规共聚物中加成不饱和二羧酸酐的方法有：将过氧化物和不饱和二羧酸酐与烯烃基无规共聚物混合，加热所得混合物的方法。

过氧化物没有特别限定，可以是例如 1,1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环己烷、过氧化二叔丁基、过氧化二枯基、过氧化叔丁基枯基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷和 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3, 1,3-双(叔丁基过氧基异丙基)苯等有机过氧化物类。这些过氧化物可以单独或将两种以上组合使用。相对于 1 质量份不饱和二羧酸酐，过氧化物的使用比例优选 0.001-3 质量份，进一步优

选 0.01-1 质量份。

将烯烃基无规共聚物和不饱和二羧酸酐混合并加热的方法没有特别限定，可以是开放式辊炼机、密闭式班伯里混炼机、捏合机等间歇式熔融混炼装置，单螺杆挤出机、同向旋转式连续双螺杆挤出机、反向旋转式连续双螺杆挤出机等连续式熔融混炼装置。加热温度优选 100-300℃，进一步优选 150-250℃，加热时间优选为 10-900 秒，进一步优选 30-600 秒。

由上述方法得到的含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物中，不饱和二羧酸酐的反应比可通过红外分光光度法(FT-IR)测定。例如将加成马来酸酐作为不饱和二羧酸酐的含有马来酸酐单元的共聚物进行冷冻粉碎，然后进行 8 小时索克斯累特萃取，除去残留未反应的马来酸酐，干燥。将所得干燥物用热二甲苯溶解，通过热压将溶液成型为厚度约 0.1 mm 的膜，然后通过 FT-IR 测定。将 1785  $\text{cm}^{-1}$  下的马来酸酐的“C=O”吸收的吸光度与 840 $\text{cm}^{-1}$  下的烯烃基无规共聚物中“C-H”吸收的吸光度进行比较，计算反应比。

#### [特定的金属化合物颗粒]

本发明中使用的特定的金属化合物颗粒使其金属成分与含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物中的官能团(羧基)通过离子键结合，在该含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物的分子间形成交联结构。该特定的金属化合物颗粒的平均粒径为 0.1  $\mu\text{m}$  或以下，优选 0.08  $\mu\text{m}$  或以下，进一步优选 0.005-0.08  $\mu\text{m}$ ，特别优选 0.008-0.05  $\mu\text{m}$ 。使用平均粒径过大的金属化合物颗粒时，往往得到机械特性和耐划伤性低的离子交联聚合物。

构成特定的金属化合物颗粒的金属化合物可以使用金属氧化物、金属氢氧化物、金属盐和金属络合物等。上述金属化合物中的金属成分的具体例子有锂、钾、钠、铝、镓、镁、钙、钡、铯、锶、铷、钛、锌、铜、铁、锡、铅等元素周期表第 I-VIII 族的金属。其中

优选钠、镁、钙、锆、锌和铝。

构成特定的金属化合物颗粒的金属氧化物的具体例子有： $\text{CuO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等。其中优选  $\text{ZnO}$  (氧化锌)。构成特定的金属化合物颗粒的金属氢氧化物的具体例子有  $\text{LiOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}_2\text{O}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等。这些金属化合物可以单独或者将两种以上组合使用。为了提高颗粒在含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物中的分散性，由这些金属化合物组成的金属化合物颗粒可以用硅烷偶联剂或高级脂肪酸进行处理。

相对于 100 质量份含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物，特定的金属化合物颗粒的使用比例优选 0.01-10 质量份，进一步优选 0.05-8 质量份，特别优选 0.1-5 质量份。该比例低于 0.01 质量份，所得离子交联聚合物的交联密度低，机械特性和耐划伤性容易降低。而该比例超过 10 质量份时，所得离子交联聚合物的交联密度过高，硬度过高，易于变脆，不优选。

本发明中，为了提高特定的金属化合物颗粒与含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物的溶混性和所得离子交联聚合物的耐热性，除特定的金属化合物颗粒之外，还可以使用羧酸的金属盐作为活化剂。羧酸的金属盐优选使用一价羧酸的金属盐，优选该羧酸为碳原子数 3-23 的羧酸。所述羧酸的具体例子有丙酸、丙烯酸、丁酸、甲基丙烯酸、戊酸、己酸、辛酸、2-乙基己酸、癸酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、月桂酸、硬脂酸、油酸、山萘酸、环烷酸和苯甲酸等。作为活化剂使用的金属盐中的金属成分可以从上述作为特定的金属化合物颗粒中的金属成分而列举的金属中适当选择，优选金属盐的金属成分与特定的金属化合物颗粒中的金属成分相同。

相对于 100 质量份含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物，作为活化剂使用的金属盐的使用比例优选为 0.3-20 质量份，进一步优选 1-15 质量份。该比例低于 0.3 质量份时，不能充分发挥使用活化剂的效果，

而该比例超过 20 质量份时，所得离子交联聚合物的耐油性和机械特性显著降低。

### [离子交联聚合物]

本发明的离子交联聚合物是在特定的金属化合物颗粒以及根据需要使用的活化剂的存在下，使含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物经热处理或动态热处理、优选动态热处理获得的。这里，“动态热处理”是指进行施加剪切力的处理和施加热的处理两者的处理。所述动态热处理例如可以使用在树脂或弹性体的制备或加工时通常使用的熔融混炼装置进行。该熔融混炼装置可以是间歇式也可以是连续式。熔融混炼装置的具体例子有开放式辊炼机、密闭式班伯里混炼机、捏合机等间歇式熔融混炼装置，单螺杆挤出机、同向旋转式连续双螺杆挤出机、反向旋转式连续双螺杆挤出机等连续式熔融混炼装置。

为了制备本发明的离子交联聚合物而采用的动态热处理优选对包含含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物、特定的金属化合物颗粒以及根据需要使用的活化剂的预混合物进行，进行动态热处理的具体方法有下述(1)和(2)的方法。

(1) 对于含有含不饱和二羧酸酐单元的共聚物、特定的金属化合物颗粒和根据需要使用的活化剂的混合物，通过用双螺杆挤出机连续剪切发热，实施动态热处理的方法。

(2) 对于含有含不饱和二羧酸酐单元的共聚物、特定的金属化合物颗粒和根据需要使用的活化剂的混合物，通过用间歇式捏合机进行剪切发热，实施动态热处理的方法。

动态热处理的处理条件根据所使用的含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物的熔点、特定的金属化合物颗粒的种类、熔融混炼装置的种类等而不同，处理温度为 80-350℃、优选 100-300℃，处理时间为 20 秒-320 分钟、优选 30 秒-25 分钟。施加到混合物的剪切力的剪切速率为 10-2000  $s^{-1}$ ，优选 100-1000  $s^{-1}$ 。

本发明中，为获得离子交联聚合物而实施的热处理除动态热处理之外，还可以利用在适当的溶剂中、在特定的金属化合物颗粒和根据需要使用的活化剂存在下，将含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物进行热处理的方法，具体方法有下述(3)的方法。

(3) 加热下，将含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物溶解于适当的溶剂中所得的溶液、特定的金属化合物颗粒以及根据需要使用的活化剂溶解或分散于适当的溶剂中所得的溶液或分散液混合，然后由所得混合液中除去溶剂的方法。

上述(3)的方法中使用的溶剂没有特别限定，从含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物容易溶解的角度考虑，例如优选使用脂族烃类、脂环式烃类、芳族烃类和它们的卤化物，其具体例子有：丁烷、戊烷、己烷、庚烷、2-丁烯、2-甲基-2-丁烯、环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、异辛烷、苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯甲烷和二氯乙烷等。

所使用的特定金属化合物颗粒和活化剂在上述溶剂中的溶解度低时，可以将特定的金属化合物颗粒和活化剂以悬浮状态分散于溶剂中，制备分散液，或者可以加入其它溶剂和/或添加剂以溶解特定的金属化合物颗粒和活化剂。

溶液中含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物的比例优选为 0.1-60% 质量，进一步优选 0.2-50% 质量。

溶液或分散液中特定的金属化合物颗粒和活化剂两者的比例合计优选 0.01-60% 质量，进一步优选 0.05-50% 质量。

溶液或分散液的混合可通过通常使用的溶液搅拌装置进行，混合时的温度优选为 20℃ 或以上，进一步优选 30℃ 或以上。将溶液或分散液混合时，为促进金属交联反应，可以添加适当的催化剂。

通过加热、减压、水蒸气蒸馏等周知的方法，由上述得到的混合液中除去溶剂，由此得到本发明的离子交联聚合物。或者，将该混合液在适当的基板上流延，然后除去溶剂，由此可以以薄膜的形式得到本发明的离子交联聚合物。

上述得到的本发明的离子交联聚合物在温度 230℃、载荷 98 N 的条件下测定的熔体流动速率(MFR)优选为 0.1 g/10 分钟或以上, 进一步优选 0.5 g/10 分钟或以上; 拉伸形变优选为 20%或以下, 进一步优选 15%或以下, 因此具有与以往的离子交联聚合物同样的橡胶弹性和成型加工性, 同时, 后述实施例表明, 其具有良好的柔软性、机械性质和耐磨损性, 特别是断裂拉伸强度高, 耐划伤性优异。

### [离子交联聚合物组合物]

本发明的离子交联聚合物通过混合选自上述含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物以外的热塑性树脂和橡胶的高分子化合物(以下称为“其它高分子化合物”)和软化剂等, 可以以离子交联聚合物组合物的形式使用。构成离子交联聚合物组合物的其它高分子化合物只要是上述含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物之外的化合物即可, 没有特别限定, 可以使用各种高分子化合物, 其具体例子有: 聚乙烯、聚异丁烯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、丙烯酸亚乙酯、乙烯/丙烯酸共聚物、聚丙烯、聚异丁烯、氯化聚丙烯、4-甲基戊烯-1 树脂、聚苯乙烯、ABS 树脂、AS 树脂、丙烯酸类树脂、甲基丙烯酸类树脂、氯乙烯树脂、偏氯乙烯树脂、聚酰胺树脂、聚碳酸酯、乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物橡胶、乙烯/ $\alpha$ -烯烃/非共轭二烯共聚物橡胶、苯乙烯/丁二烯橡胶及其氢化物、苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物及其氢化物、丁二烯的嵌段共聚物及其氢化物、丁二烯橡胶及其氢化物、异戊二烯橡胶及其氢化物、苯乙烯/异戊二烯橡胶及其氢化物、丁腈橡胶及其氢化物、丙烯酸类橡胶、硅橡胶、氟橡胶、丁基橡胶和天然橡胶, 特别优选聚乙烯和聚丙烯。这些高分子化合物可以单独或将两种以上组合使用。相对于 100 质量份构成离子交联聚合物的含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物, 其它高分子化合物的使用比例优选 300 质量份或以下, 进一步优选 1-200 质量份。

构成离子交联聚合物组合物的软化剂可以添加在用于获得烯烃



基无规共聚物的单体溶液中，也可以在制备离子交联聚合物时或制备后添加。

构成离子交联聚合物组合物的软化剂只要是通常使用的橡胶用软化剂即可，没有特别限定，例如有链烷属、环烷属、芳属的矿物油基烃，以及聚丁烯系、聚丁二烯系等低分子量的烃等。其中优选重均分子量为 300-2,000、特别是 500-1,500 的矿物油基烃。

由矿物油基烃组成的橡胶用软化剂通常是芳烃、环烷烃和链烷烃的混合物，链烷烃的碳原子数占总碳原子数的 50%或以上的分类为石蜡油、环烷烃的碳原子数占总碳原子数的 30-45%的称为环烷油，芳烃的碳原子数占总碳原子数的 30%或以上的称为芳族油。本发明中，优选石蜡油，特别优选氢化石蜡油。优选矿物油基烃在 40℃下的运动粘度为 20-800 cSt，特别优选 50-600 cSt，流动点优选为-40 至 0℃，特别优选-30 至 0℃。相对于 100 质量份构成离子交联聚合物的含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物，软化剂的使用比例优选 100 质量份或以下，进一步优选 1-67 质量份。

本发明的离子交联聚合物组合物可通过将其它高分子化合物和/或上述软化剂混合到上述离子交联聚合物中来制备，优选的制备方法有下述(4)和(5)的方法。

(4) 将含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物、特定的金属化合物颗粒、根据需要使用的活化剂、其它高分子化合物和/或软化剂混合，对所得混合物实施动态热处理的方法。

该方法中的动态热处理的条件与制备上述离子交联聚合物时的动态热处理的处理条件相同。

(5) 加热下，将含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物溶解于适当的溶剂中所得的溶液、特定金属化合物颗粒以及根据需要使用的活化剂溶解或分散于适当的溶剂中所得的溶液或分散液、高分子化合物和/或软化剂的溶液或分散液混合，然后由所得混合溶液中除去溶剂的方法。

该方法中使用的溶剂没有特别限定，优选与在上述制备离子交联聚合物时的热处理方法(3)中使用的溶剂相同。

所使用的特定金属化合物颗粒和活化剂在上述溶剂中的溶解度低时，可以将特定的金属化合物颗粒和活化剂以悬浮状态分散于溶剂中，制备分散液，或者可以加入其它溶剂和/或添加剂以溶解特定的金属化合物颗粒和活化剂。

高分子化合物和软化剂在上述溶剂中的溶解度低时，它们可以以悬浮状态分散于溶剂中，也可以加入其它溶剂和/或添加剂以溶解高分子化合物和软化剂，或者可在除去溶剂后添加高分子化合物和软化剂，对所得混合物实施动态热处理。

不同溶液之间或不同溶液与不同分散液之间的混合可由通常使用的溶液搅拌装置进行，混合时的温度优选 20℃或以上，进一步优选 30℃或以上。混合时，为了促进金属交联反应，可以加入适当的催化剂。

通过加热、减压、水蒸气蒸馏等周知的方法，由上述所得混合液中除去溶剂，由此得到离子交联聚合物组合物。或者，将该混合液在适当的基板上流延，然后除去溶剂，可以以薄膜的形式得到离子交联聚合物组合物。

上述离子交联聚合物组合物中可以根据需要含有各种添加剂，例如润滑剂、稳定剂(如抗老化剂、热稳定剂、耐候剂、金属减活剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、铜害抑制剂)，抗菌和防霉剂、分散剂、增塑剂、结晶成核剂、阻燃剂、增粘剂、发泡助剂、着色剂(如氧化钛和碳黑)、金属(如铁素体)粉末、无机纤维(如玻璃纤维和金属纤维)、有机纤维(如碳纤维和聚芳基酰胺纤维)、复合纤维、无机晶须(如钛酸钾晶须)、填充剂(如玻璃珠、玻璃球、玻璃片、石棉、云母、碳酸钙、滑石粉、二氧化硅、硅酸钙、水滑石、高岭土、硅藻土、石墨、浮石、胶木粉、棉绒、软木粉、硫酸钡、氟树脂和聚合物珠)和它们的混合物、填充剂(如聚烯烃蜡、纤维素粉末、橡胶粉末和木粉末)和

低分子量聚合物。

### [成型品]

本发明的离子交联聚合物或离子交联聚合物组合物可通过注塑、挤塑、真空成型、粉料搪塑、压延、压铸、溶剂流铸和压机成型等成型法容易地进行加工，可获得橡胶弹性好、柔软性和机械特性优异，特别是断裂拉伸强度和耐划伤性优异的成型品。所述成型品也可以与通常的烯烃基硫化橡胶成型品或离子交联聚合物成型品接合或层合使用。

本发明的成型品具有优异的橡胶弹性、柔软性、成型加工性、耐划伤性和耐磨损性，因此可用于汽车应用(如缓冲器、外部装饰用mall、车窗密封衬垫、车门密封衬垫、行李箱密封衬垫、车顶纵梁、车标、内板、门内护衬、内外装饰裱面材料(如控制台盒)，(车身门窗)密封条等；耐划伤的皮革片材；飞机和船舶应用(如密封材料、以及内外装饰裱面材料等)；土木和建筑应用(如密封材料、内外装饰裱面材料、防水片材等)；一般机械和设备应用(如密封材料等)；弱电设备应用(如封装、表皮、外壳等)；信息机器用的辊和清洁刮板；电子部件用的膜；密封材料；图像(如照片)的保护膜；建材用的装饰膜；医疗仪器部件；电线；一般加工品(如日用杂货、体育用品等)；半导体抛光用的CMP垫；电子部件用的各种膜(如保护膜、冲击吸收膜、偏光膜、特定波长吸收膜等)；半导体装置和液晶显示装置等的平板显示器(FPD)制备步骤中使用的保护膜。

### 实施例

以下，对本发明的具体实施例进行说明，但本发明并不限于此。以下的记载中，如无特别规定，“份”和“%”均表示质量份和%质量。

### [含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物]

含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物(A)：

用有机过氧化物向来自乙烯的结构单元的含量为 72.6 质量份、来自丙烯的结构单元的含量为 26.9 质量份的乙烯- $\alpha$ -烯烃基共聚物中导入(接枝) 0.5 质量份马来酸酐, 得到门尼粘度( $ML_{1+4}(100^{\circ}\text{C})$ )为 82 的含有马来酸酐单元的共聚物(JSR 制备、商品名“T7741”)。将其作为(A)。

[特定的金属化合物颗粒]

(1) 金属化合物颗粒(B-1):

平均粒径为 0.01  $\mu\text{m}$  的氧化锌颗粒(Sakai Chemical Industry Co.制备、商品名 Nanofine )。

(2) 金属化合物颗粒(B-2):

平均粒径为 0.6  $\mu\text{m}$  的氧化锌颗粒(Sakai Chemical Industry Co.制备、商品名 Active Zinc)。

(3) 金属化合物颗粒(B-3):

平均粒径为 1.0  $\mu\text{m}$  的氢氧化镁颗粒(Kyowa Chemical Co.制备、商品名 Kisuma 5N)。

[其它高分子化合物]

高分子化合物(C-1):

MFR (温度  $230^{\circ}\text{C}$ 、载荷 21 N)为 30 g/10 分钟的氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(JSR 制备、商品名 Dynaron 8903)。

高分子化合物(C-2):

MFR (温度  $230^{\circ}\text{C}$ 、载荷 21 N)为 20 g/10 分钟的聚丙烯(Chisso Corporation 制备、商品名 XF9520)。

[其它添加剂]

活化剂(D-1):

硬脂酸锌(Sakai Chemical Industry Co.制备、商品名 Zinc Stearate Z-2000)。

活化剂(D-2):

硬脂酸镁(Sakai Chemical Industry Co.制备、商品名 Magnesium Stearate)。

抗氧化剂(E):

酚类抗氧化剂(Chiba Specialty Chemicals Co.制备、商品名 Irganox 1010)。

(实施例 1)

将 100 质量份含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物(A)、0.7 质量份金属化合物颗粒(B-1)、2.4 质量份活化剂(D-1)、0.2 质量份抗氧化剂(E)分别加入到加热至 230℃的 10 L 双臂式加压捏合机中(Moriyama Co.制造), 在 40 rpm 下混炼 20 分钟(剪切速率 200 s<sup>-1</sup>)。然后, 用设定为 180℃、40 rpm 的 Feeder Ruder(Moriyama Co.制造)将所得的熔融状态的块状混炼物制成颗粒的离子交联聚合物。所得离子交联聚合物的颗粒通过电热压机成型机(Kansai Roll Co.制造)、模具温度 180℃、加压加热时间 10 分钟、加压冷却时间 5 分钟的条件压机成型, 得到 12cm×12cm×0.2cm 的成型片。

[离子交联聚合物的评价]

对于所得离子交联聚合物, 测定温度 230℃、载荷 98N 条件下的熔体流动速率(MFR), 以此作为流动性的指标。结果如下表 1 所示。

另外, 使用所得离子交联聚合物的成型片, 通过下述方法分别测定作为柔软性指标的硬度计 A 硬度、作为橡胶弹性指标的拉伸形变、作为机械特性的断裂拉伸强度和断裂拉伸伸长、以及耐磨损性, 同时进行下述耐划伤性实验 1 和耐划伤性实验 2、以及耐油实验, 结果如表 1 所示。

(1) 硬度计 A 硬度: 按照 JIS-K6253 测定。

(2) 拉伸形变: 按照 JIS-K6262 测定。

- (3) 断裂拉伸强度和断裂拉伸伸长：按照 JIS-K6251 测定。
- (4) 耐磨损性：按照 JIS-K6264 进行 DIN 磨损实验，测定磨损体积。
- (5) 耐划伤性实验 1：使用 Toyoseiki Seisakusho Co.制作的圆锥划痕测试仪，将悬挂有 10 g 载荷的金属爪在成型片表面上扫过。一边依次增加 10 g 载荷，一边将该操作反复进行，直至成型片的表面产生划痕，记录该成型片表面产生划痕时的载荷值。该实验中，记录的载荷值越大则耐划伤性越优异。
- (6) 耐划伤性实验 2：用拇指指甲刮擦成型片的表面，目视观察该成型片的表面，没有划痕的评价为○，有划痕则评价为×。
- (7) 耐油实验：按照 JIS-K6258，使用 IRM-903 实验油，求出成型片 23℃下浸泡 24 小时产生的体积变化率( $\Delta V$ )。

#### (实施例 2)

使含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物(A)的含量为 50 质量份，并且使高分子化合物(C-1)为 50 质量份，除此之外与实施例 1 同样地得到离子交联聚合物组合物。再与实施例 1 同样地，制备所得的离子交联聚合物组合物的成型片，对其进行评价。结果如表 1 所示。表 1 中，“比例”以质量份表示各成分的比例。

#### (实施例 3)

使含有不饱和二羧酸酐单元的共聚物(A)的含量为 50 质量份，再使用 45 质量份高分子化合物(C-1)、5 质量份高分子化合物(C-2)，除此之外与实施例 1 同样地得到离子交联聚合物组合物。再与实施例 1 同样地制备所得离子交联聚合物组合物的成型片，对其进行评价。结果如表 1 所示。

#### (比较例 1)

不使用金属化合物颗粒(B-1)和活化剂(D-2)，除此之外与实施例 1 同样，制备熔融状态的块状混炼物，与实施例 1 同样地制成颗粒。

与实施例 1 同样，将制成颗粒的混炼物进行压机成型，制备成型片，对其进行评价。结果如表 1 所示。

(比较例 2)

使用金属化合物颗粒(氧化锌颗粒) (B-2)代替金属化合物颗粒(氧化锌颗粒) (B-1)，除此之外与实施例 1 同样地得到离子交联聚合物。再与实施例 1 同样地制备所得离子交联聚合物的成型片，对其进行评价。结果如表 1 所示。

(比较例 3)

使用 1 质量份金属化合物颗粒(氢氧化镁颗粒) (B-3)代替金属化合物颗粒(氧化锌颗粒) (B-1)，再使用 4.5 质量份活化剂(D-2)代替活化剂(D-1)，除此之外与实施例 1 同样地得到离子交联聚合物组合物。再与实施例 1 同样地制备所得离子交联聚合物的成型片，对其进行评价。结果如表 1 所示。

[表 1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	比较例 3
含有马来酸酐单元的共聚物(A)	100	50	50	100	100	100
(B-1)氧化锌颗粒(0.01 μm)	0.7	0.7	0.7			
(B-2)氧化锌颗粒(0.6 μm)					0.7	
(B-3)氢氧化镁颗粒(1.0 μm)						1
高分子化合物(C-1)		50	45			
高分子化合物(C-2)			5			
活化剂(D-1)	2.4	2.4	2.4		2.4	
活化剂(D-2)						4.5
抗氧化剂(E)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
MFR(230°C、98 N) [g/10 分钟]	21	17	17	9	不流动, 无法测定	不流动, 无法测定
断裂拉伸强度[MPa]	12.4	13.7	12.3	2.9		
断裂拉伸伸长[%]	770	760	750	890		
硬度(硬度计 A)	61	57	60	59		
拉伸形变[%]	5	4	4	10		
磨损体积[cm <sup>3</sup> ]	0.078	0.040	0.047	0.157	无法成型	无法成型
耐划伤性实验 1	100	280	150	30		
耐划伤性实验 2	○	○	○	×		
耐油实验[%]	40.4	46.7	43.3	101.2		



由表 1 的结果可知，实施例 1-3 中的各离子交联聚合物或其组合物的机械特性、耐划伤性、耐油性和耐磨损性均优异。而与此相对，在比较例 1 中，是未经金属离子交联的共聚物，因此机械特性、耐划伤性、耐油性和耐磨损性低。比较例 2 和 3 中，所使用的金属化合物颗粒的平均粒径大于 0.1  $\mu\text{m}$ ，因此交联过度，没有流动性，无法成型加工。

### 产业实用性

本发明的离子交联聚合物具有优异的橡胶弹性、柔软性、成型加工性、耐划伤性和耐磨损性，因此可广泛应用于汽车应用(如缓冲器、外部装饰用 mall、车窗密封衬垫、车门密封衬垫、行李箱密封衬垫、车顶纵梁、车标、内板、门内护衬、内外装饰裱面材料(如控制台盒)，(车身门窗)密封条等；耐划伤的皮革片材；飞机和船舶应用(如密封材料、以及内外装饰裱面材料等)；土木和建筑应用(如密封材料、内外装饰裱面材料、防水片材等)；一般机械和设备应用(如密封材料等)；弱电设备应用(如封装、表皮、外壳等)；信息机器用的辊和清洁刮板；电子部件用的膜；密封材料；图像(如照片)的保护膜；建材用的装饰膜；医疗仪器部件；电线；一般加工品(如日用杂货、体育用品等)；半导体抛光用的 CMP 垫；电子部件用的各种膜(如保护膜、冲击吸收膜、偏光膜、特定波长吸收膜等)；半导体装置和液晶显示装置等的平板显示器(FPD)制备步骤中使用的保护膜。