

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480038987.0

[51] Int. Cl.

*C08L 101/00 (2006.01)*

*C08K 5/3435 (2006.01)*

*C08K 5/34 (2006.01)*

*C08L 23/10 (2006.01)*

[43] 公开日 2007年1月17日

[11] 公开号 CN 1898339A

[22] 申请日 2004.12.24

[21] 申请号 200480038987.0

[30] 优先权

[32] 2003.12.24 [33] US [31] 60/532,491

[86] 国际申请 PCT/US2004/043346 2004.12.24

[87] 国际公布 WO2005/063896 英 2005.7.14

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.26

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 B·I·乔杜里 Y·W·张

R·M·昆塔拉 M·埃塞格希尔

J·克利尔

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司  
代理人 程伟

权利要求书7页 说明书23页 附图3页

[54] 发明名称

自由基引发的聚合物交联

[57] 摘要

本发明提供一种自由基碳 - FRTS - 碳可交联的聚合组合物。所得到的碳 - FRTS - 碳已交联聚合物是由至少一个在形成自由基时优先降解或碳 - 碳交联的聚合物制备的。本发明使得优先的反应受到抑制并同时使得聚合物通过自由基捕获因素被碳 - FRTS - 碳交联。抑制不希望的降解或碳 - 碳交联反应以及使得希望的碳 - FRTS - 碳交联反应产生了独特的交联聚合物。

1. 一种自由基碳- FRTS -碳可交联的聚合组合物，包括：
  - (a) 自由基可降解聚合物，
  - 5 (b) 自由基诱发因素，和
  - (c) 具有至少两个捕获位置的自由基捕获因素，其中
  - (A1) 自由基捕获因素 (i) 基本上抑制了在自由基诱发因素的存在下聚合物的降解和 (ii) 在捕获位置，在聚合物形成自由基之后它接
  - 10 枝在聚合物上，和
  - (A2) 自由基碳- FRTS -碳可交联的组合物产生了自由基碳- FRTS -碳已交联聚合物。
2. 根据权利要求 1 所述的自由基碳- FRTS -碳可交联的聚合组合物，
- 15 其中所述降解通过断链发生。
3. 根据权利要求 1 所述的自由基碳- FRTS -碳可交联的聚合组合物，其中所述聚合物是卤化的，并且所述降解通过脱去卤化氢发生。
- 20 4. 根据权利要求 1 所述的自由基碳- FRTS -碳可交联的聚合组合物，其中所得到的自由基碳- FRTS -碳已交联聚合物具有大于约 10 重量%的凝胶量，所述凝胶量是通过二甲苯萃取 (ASTM 2765) 测量的。
5. 根据权利要求 1 所述的自由基碳- FRTS -碳可交联的聚合组合物，
- 25 其中所得到的自由基碳- FRTS -碳聚合物具有比基础聚合物凝胶量大至少约绝对 10 重量%的凝胶量，所述凝胶量是通过二甲苯萃取 (ASTM 2765) 测量的。
6. 根据权利要求 1 所述的自由基碳- FRTS -碳可交联的聚合组合物，
- 30 其中所述聚合物选自异丁橡胶、聚丙烯酸酯橡胶、聚异丁烯、丙烯均聚物、丙烯共聚物、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯/乙烯/

丁二烯/苯乙烯共聚物、乙烯基芳族单体的聚合物、氯乙烯聚合物和其混合物。

7. 根据权利要求 1 所述的自由基碳- FRTS -碳可交联的聚合组合物，  
5 其中所述自由基诱发因素是有机过氧化物、偶氮自由基引发剂、二枯烯、氧和空气。

8. 根据权利要求 1 所述的自由基碳- FRTS -碳可交联的聚合组合物，  
其中所述自由基捕获因素是受阻胺衍生的自由基捕获因素。

10

9. 根据权利要求 8 所述的自由基碳- FRTS -碳可交联的聚合组合物，  
其中所述受阻胺衍生的自由基捕获因素选自具有至少两个官能团的  
2,2,6,6 -四甲基哌啶基氧基的多功能团分子或其衍生物。

15 10. 根据权利要求 9 所述的自由基碳- FRTS -碳可交联的聚合组合物，  
其中所述受阻胺衍生的自由基捕获因素具有至少两个硝酰基的多功能  
团分子，所述硝酰基源于氧代-TEMPO、羟基- TEMPO、羟基-TEMPO  
的酯、聚合物-键合的 TEMPO、PROXYL、DOXYL、二叔丁基 N 氧  
基、二甲基联苯基吡咯烷- 1 -氧基、4 磷酰氧基 TEMPO、或具有 TEMPO  
20 的金属络合物。

11. 一种自由基碳- FRTS -碳可交联的聚合组合物，包括：

(a) 当受到剪切能量、加热或辐射时能够形成自由基的自由基可  
降解聚合物和

25 (b) 具有至少两个捕获位置的自由基捕获因素，

其中所述自由基捕获因素 (i) 当所述聚合物受到剪切能量、加热  
或辐射时基本上抑制了聚合物的降解和 (ii) 在捕获位置，在聚合物形  
成自由基之后它接枝到聚合物上。

30 12. 一种自由基碳- FRTS -碳可交联的聚合组合物，包括：

(a) 自由基可降解聚合物，和

(b) 自由基诱发因素，和

(c) 通过自由基-引发的碳-FRTS -碳偶联键可接枝到聚合物上的  
自由基捕获因素，

其中所得到的流变学改性的聚合物具有

最大转矩 $> 1.30 * \text{最小转矩}$ ，

5 所述转矩是通过活模流变仪在聚合物的交联温度、100 转每分的频率和  
0.5 度的弧的条件下测量的。

13. 一种自由基碳- FRTS -碳可交联的聚合组合物，包括：

(a) 自由基碳-碳可交联的聚合物，

10 (b) 自由基诱发因素，和

(c) 具有至少两个捕获位置的自由基捕获因素，

其中

(A1) 自由基捕获因素 (i) 基本上抑制了在自由基诱发因素的存在下聚合物的碳-碳交联和 (ii) 在捕获位置，在聚合物形成自由基之后它接枝在聚合物上，和

(A2) 自由基碳- FRTS -碳可交联的组合物产生了自由基碳- FRTS -碳已交联聚合物。

14. 根据权利要求 13 所述的自由基碳- FRTS -碳可交联的聚合组合物，  
20 其中所得到的碳- FRTS -碳交联聚合物具有大于约 10 重量%的凝胶量，  
所述凝胶量是通过二甲苯萃取 (ASTM 2765) 测量的。

15. 根据权利要求 13 所述的自由基碳- FRTS -碳可交联的聚合组合物，  
其中所得到的碳- FRTS -碳已交联聚合物具有比基础聚合物的凝胶量  
25 大至少约绝对 10 重量%的凝胶量，所述凝胶量是通过二甲苯萃取  
(ASTM 2765) 测量的。

16. 根据权利要求 13 所述的自由基碳- FRTS -碳可交联的聚合组合物，  
其中所述碳-碳可交联的聚合物选自丙烯腈丁苯橡胶、氯丁橡胶、氯磺  
30 化聚乙烯橡胶、乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物、乙烯/二烯烃共聚物、乙烯均聚物、  
乙烯/丙烯/二烯单体、乙烯/丙烯橡胶、乙烯/苯乙烯互聚物、乙烯/不饱

和酯共聚物、氟化高聚物、卤化聚乙烯、氢化腈基丁二烯橡胶、天然橡胶、丁腈橡胶、聚丁二烯橡胶、硅橡胶、苯乙烯/丁二烯橡胶、苯乙烯/丁二烯/嵌段共聚物、苯乙烯/乙烯/丁二烯/苯乙烯共聚物、或其混合物。

5

17. 一种自由基碳- FRTS -碳可交联的聚合组合物，包括：

(a) 当受到剪切能量、加热或辐射时能够形成自由基的自由基碳-碳可交联的聚合物和

(b) 具有至少两个捕获位置的自由基捕获因素，

10 其中所述自由基捕获因素 (i) 当所述聚合物受到剪切能量、加热或辐射时基本上抑制了聚合物的碳-碳交联和 (ii) 在捕获位置，在聚合物形成自由基之后它接枝到聚合物上。

18. 一种自由基碳- FRTS -碳可交联的聚合组合物，包括：

15 (a) 自由基碳-碳可交联的聚合物，和

(b) 自由基诱发因素，和

(c) 通过自由基引发的碳-FRTS -碳偶联键可接枝到聚合物上的自由基捕获因素，

其中所得到的流变学改性的聚合物具有

20 最大转矩 $\geq 1.30$  \*最小转矩，

所述转矩是通过活模流变仪在聚合物的交联温度、100 转每分的频率和 0.5 度的弧的条件下测量的。

19. 一种自由基碳- FRTS-碳可交联的聚合组合物，包括：

25 (a) 聚合物，它选自自由基可降解聚合物和自由基碳-碳可交联的聚合物，和

(b) 侧稳定自由基。

20. 一种自由基碳- FRTS-碳已交联聚合物，包括偶联到侧稳定自由基的自由基可降解聚合物。

30

21. 一种自由基碳- FRTS-碳已交联聚合物, 包括:
- (a) 自由基可降解聚合物, 和
  - (b) 通过自由基引发的碳-FRTS-碳偶联键接枝到所述聚合物上的自由基捕获因素。
- 5
22. 一种自由基碳- FRTS-碳已交联聚合物, 包括偶联到侧稳定自由基的自由基碳-碳可交联的聚合物。
23. 一种自由基碳- FRTS-碳已交联聚合物, 包括:
- (a) 自由基碳-碳可交联的聚合物, 和
  - (b) 通过自由基引发的碳-FRTS-碳偶联键接枝到所述聚合物上的自由基捕获因素。
- 10
24. 一种制备自由基碳- FRTS -碳已交联聚合物的方法, 包括下列步骤:
- (a) 通过混合下列组分来制备聚合物-基体混合物:
    - (1) 自由基可降解聚合物,
    - (2) 自由基诱发因素, 和
    - (3) 具有至少两个捕获位置的自由基捕获因素,其中所述自由基捕获因素 (i) 基本上抑制了聚合物的降解反应和(ii)在捕获位置, 在聚合物形成自由基之后它接枝在聚合物上, 和
  - (b) 将自由基捕获因素接枝在聚合物上以形成自由基碳- FRTS -碳交联聚合物。
- 15
25. 一种制备自由基碳- FRTS -碳已交联聚合物的方法, 包括下列步骤:
- (a) 通过混合下列组分来制备聚合物-基体混合物:
    - (1) 自由基可降解聚合物, 和
    - (2) 具有至少两个捕获位置的自由基捕获因素,其中所述自由基捕获因素 (i) 基本上抑制了聚合物的降解反应和(ii)在捕获位置, 在聚合物形成自由基之后它接枝在聚合物上,
- 20
- 30

(b) 在足以控制自由基捕获因素接枝在所述聚合物上和所得到的自由基碳- FRTS -碳交联聚合物的分子结构的速度下混合自由基诱发因素, 和

5 (c) 在聚合物形成自由基之后将自由基捕获因素接枝在聚合物上。

26. 一种制备自由基碳- FRTS -碳已交联聚合物的方法, 包括下列步骤:

(a) 通过混合下列组分来制备聚合物-基体混合物:

- 10 (1) 自由基碳-碳可交联的聚合物,  
(2) 自由基诱发因素, 和  
(3) 具有至少两个捕获位置的自由基捕获因素,  
其中所述自由基捕获因素 (i) 基本上抑制了聚合物的碳-碳交联和(ii)在捕获位置, 在聚合物形成自由基之后它接枝在聚合物上, 和

15 (b) 将自由基捕获因素接枝在聚合物上以形成自由基碳- FRTS -碳交联聚合物。

27. 一种制备自由基碳- FRTS -碳已交联聚合物的方法, 包括下列步骤:

(a) 通过混合下列组分来制备聚合物-基体混合物:

- 20 (1) 自由基碳-碳可交联的聚合物, 和  
(2) 具有至少两个捕获位置的自由基捕获因素,  
其中所述自由基捕获因素 (i) 基本上抑制了聚合物的碳-碳交联和(ii)在捕获位置, 在聚合物形成自由基之后它接枝在聚合物上,

25 (b) 在足以控制自由基捕获因素接枝在所述聚合物上和所得到的自由基碳- FRTS -碳交联聚合物的分子结构的速度下混合自由基诱发因素, 和

(c) 在聚合物形成自由基之后将自由基捕获因素接枝在聚合物上。

30

28. 一种由权利要求 24-27 任一项权利要求所述的方法制备的制品。

29. 一种由权利要求 24-27 任一项权利要求所述的方法制备的制品，所制备的制品选自导线-和-电缆绝缘层、导线和-电缆导电制品、导线-和-电缆涂层和护套、电缆配件、鞋底、多组分的鞋底、挡风雨条、垫圈、型材、耐用品、硬质超拉伸带、防爆轮胎插入物、构造嵌板、纤维增强塑料、管、泡沫体、吹塑薄膜或纤维。
- 5



## 自由基引发的聚合物交联

### 5 技术领域

本发明涉及进行自由基反应的聚合物体系，在其中引入独特的自由基引发的交联是所希望的。

### 背景技术

10 许多聚合物可以进行自由基反应。那些反应中的一些是不利的，如降解或碳-碳交联。有一种需要是促进有益的自由基引发的交联反应而同时最小化不利反应的影响。

聚烯烃往往经历非选择性的自由基化学作用。例如，在高温下自由基化学作用可以降解分子量、特别是包含叔氢的聚合物如聚丙烯和聚苯乙烯。另外，自由基化学作用可以促进碳-碳交联，导致具有有限物理性能

15 物理性能

对于聚丙烯，聚合物的自由基降解可以描述为断链、降低聚合物的分子量和增加它的熔体流动速率。因为断链不是均一的，当形成本领域称为“峰尾”的低分子量聚合物链时分子量分布增加。

20 对于聚乙烯，自由基碳-碳交联产生具有有限物理性能

所希望的是制备一种自由基交联聚合物，而没有断链或碳-碳交联发生于该聚合物。如果该聚合物被卤化，还希望该聚合物不进行脱卤化氢反应。

25 化氢反应

此外所希望的是当它进行交联反应时控制聚合物的分子结构。

### 发明内容

30 本发明提供一种自由基碳- FRTS -碳可交联的聚合组合物。所得到的碳- FRTS -碳已交联聚合物是由至少一个在形成自由基时优先降解或碳-碳交联的聚合物制备的。本发明使得所述优先的反应得到抑制而

同时使得该聚合物通过自由基捕获 (trapping) 因素 (species) 而被碳-FRTS -碳交联。抑制不希望的降解或碳-碳交联反应以及使得发生希望的碳-FRTS -碳交联反应产生了独特的交联聚合物。

5 本发明可用于导线-和-电缆、鞋、膜(例如温室、收缩的、和弹性的)、工程热塑性的、高度填充的、阻燃剂、反应性化合、热塑性弹性体、热塑性硫化橡胶、汽车、硫化橡胶替换件、建筑、汽车、家具、泡沫体、润湿、粘合剂、适于绘画的基材、可染色的聚烯烃、潮湿 (moisture) -固化、纳米复合材料、相容剂 (compatibilizing)、蜡、压延片材、医疗、分散体系、共挤压、加强物、食品包装、非织物、  
10 纸改性、多层容器、运动物品、定向结构、和表面处理的应用。

#### 附图说明

图 1 显示了自由基引发的可交联聚合组合物在 182°C 下的转矩-时间曲线, 所述聚合组合物含有或不含有多官能的自由基捕获因素。

15 图 2 显示了具有多官能捕获因素的自由基引发的可交联聚合组合物在 182°C 下的转矩-时间曲线。

图 3 显示了自由基引发的可交联聚合组合物在 182°C 下的转矩-时间曲线, 所述聚合组合物含有或不含有多官能的自由基捕获因素。

#### 20 具体实施方式

如此处所使用的, “碳-FRTS-碳偶联键”是指在聚合物分子的碳、自由基捕获因素、和另一个聚合物分子的碳之间形成的共价键。在形成碳-FRTS -碳偶联键 (交联) 之前, 该自由基捕获因素具有至少两个捕获位置。在这两个捕获位置, 该自由基捕获因素被接枝到聚合物分子上。  
25

优选, 所得到的碳-FRTS -碳已交联聚合物将具有大于约 10 重量%、更优选大于约 30 重量%、更加优选大于约 50 重量%、和最优选大于约 70 重量%的凝胶量, 它是由二甲苯萃取 (ASTM 2765) 测量的。该碳-FRTS -碳已交联聚合物的凝胶量至少比其基础聚合物凝胶量 (未交联的聚合物) 的大绝对 10 重量%。  
30

或者, 该碳-FRTS -碳已交联聚合物的交联密度取决于该聚合物的

模数。碳-FRTS-碳已交联聚合物的最大转矩优选至少是最小转矩的约1.30倍，所述两项转矩是在聚合物的交联温度、100转（cycle）每分的频率、和0.5度的弧下通过活模流变仪测量的。

$$M_H \geq 1.30 \times M_L$$

- 5 更优选，当该聚合物的最大转矩还与其在交联温度下的最终转矩几乎相同时，获得最终的交联密度。

如此处所使用的，“约束几何催化剂催化的聚合物”、“CGC-催化的聚合物”或类似的术语，是指在约束几何催化剂的存在下生产的任何聚合物。如此处所使用的“约束几何催化剂”或“CGC”具有与定义和描述于  
10 美国专利 Nos. 5,272, 236 和 5,278, 272 中的这个术语相同的含义。

如此处使用的，“茂金属”是指含有金属的化合物，该化合物具有至少一个取代的或未被取代的与该金属结合的茂基。“茂金属催化的聚合物”或类似的术语是指在茂金属催化剂的存在下制备的任何聚合物。

如此处所使用的，“聚合物”是指由相同或不同类型的单体聚合而  
15 制备的高分子化合物。“聚合物”包括均聚物、共聚物、三元共聚物、互聚物等等。术语“互聚物”是指由至少两种单体或共聚单体的聚合反应制备的聚合物。它包括，但是不局限于，共聚物(它通常是指由两种不同类型的单体或共聚单体制备的聚合物，尽管它往往与提到的由三种或更多不同类型的单体或共聚单体制成的“互聚物”可互换地使用)、  
20 三元共聚物(它通常指由三种不同类型的单体或共聚单体制备的聚合物)、四元共聚物(它通常指由四种不同类型的单体或共聚单体制备的聚合物)等等。术语“单体”或“共聚单体”可互换地使用，它们是指为生产聚合物而添加到反应器中的具有可聚合部分的任何化合物。在其中将聚合物描述为包括一种或多种单体的那些情况中，例如，聚合物包括  
25 丙烯和乙烯，显然地，该聚合物包括源自这些单体的单元，例如 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-，而不是该单体本身，例如 CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>。

如此处所使用的，“P/E \*共聚物”和类似的术语是指丙烯/不饱和共聚单体共聚物，其特征是具有至少一个下列特性：(i) 相应于区域-误差的在约 14.6 和约 15.7 ppm 处的 <sup>13</sup>C NMR 峰值，这些峰值具有约相  
30 等的强度和 (ii) 具有保持基本上相同的 T<sub>mc</sub> 和随共聚物中共聚单体即源于乙烯和/或不饱和共聚单体的单元的数值的增加而减少的 T<sub>峰值</sub> 的差

示扫描量热法(DSC)曲线。“ $T_{me}$ ”是指在熔化结束时的温度。“ $T_{峰值}$ ”是指最高的熔化温度。一般地,这个实施方案的共聚物的特征在于这两个特性。这些特性中的每一个以及它们各自的测量法详细地描写于2002年5月5日提交的美国专利申请系列 No.10/139,786 (W02003040442),在此将它引入作为参考。

这些共聚物可以进一步地表征为还具有大于约-1.20的倾斜度指数  $S_{ix}$ 。该倾斜度指数是从温度-上升洗提分级(TREF)中获得的数据计算的。该数据可以表示为重量分数作为洗提温度函数的标准化图表。全同立构的丙烯单元的摩尔含量主要决定该洗提温度。

与在较高的洗提温度下的曲线的锐度或陡度相比,该曲线形状的主要特性是在较低洗提温度下的峰尾。反映这类不对称的统计量是倾斜度。

公式 1 数学地显示了倾斜度指数  $S_{ix}$  作为这些不对称的量度。

$$S_{ix} = \frac{\sqrt[3]{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^3}}{\sqrt{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^2}}$$

值  $T_{max}$  定义为 TREF 曲线中在 50°C 和 90°C 之间洗脱的最大重量级分的温度。 $T_i$  和  $w_i$  分别是 TREF 分布中任意的、第  $i$  级分的洗脱温度和重量分数。根据在高于 30°C 洗脱的曲线的总面积来标准化该分布( $w_i$  的总和等于 100%)。因此,该指数仅仅反映结晶聚合物的形状。任何未结晶的聚合物(在 30°C 或低于 30°C 下仍然处于溶液中的聚合物)从公式 1 中所示的计算中省略掉。

用于 P/E \* 共聚物的不饱和共聚单体包括  $C_{4-20}\alpha$ -烯烃,尤其是  $C_{4-12}\alpha$ -烯烃如 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯等等;  $C_{4-20}$  二烯烃,优选 1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、降冰片二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)和二聚环戊二烯;  $C_{8-40}$  的乙烯基芳族化合物,包括苯乙烯、邻-、间-和对-甲基苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基联苯、乙烯基萘; 和卤素取代的  $C_{8-40}$  乙烯基芳族化合物如氯代苯乙烯和氟代苯乙烯。乙烯和  $C_{4-12}\alpha$ -烯烃是优选的共聚单体,并且乙烯是尤其优选的共聚单体。

P/E \* 共聚物是 P/E 共聚物独特的子集。P/E 共聚物包括丙烯与不饱

和共聚单体的所有共聚物，而不仅仅是 P/E \*共聚物。P/E 共聚物除了 P/E \*共聚物以外还包括茂金属-催化的共聚物、约束几何催化剂催化的共聚物、和 Z- N-（齐格勒-纳塔）催化的共聚物。对本发明来说，P/E 共聚物包括 50 重量%或更多的丙烯，而 EP (乙烯-丙烯)共聚物包括 51 重量%或更多的乙烯。如此处所使用的，“包括……丙烯”、“包括……乙烯”和类似的术语是指聚合物包括来源于丙烯、乙烯或同类的单元而不是这些化合物本身。

“丙烯均聚物”和类似的术语是指唯一地或基本上由源于丙烯的所有单元组成。“聚丙烯共聚物”和类似的术语是指包括源于丙烯和乙烯和/或一种或多种不饱和共聚单体的单元的聚合物。

“齐格勒-纳塔-催化的聚合物”、“Z - N -催化的聚合物”或类似的术语是指任何在齐格勒-纳塔催化剂的存在下制备的聚合物。

在一个实施方案中，本发明提供一种自由基碳- FRTS -碳可交联的聚合组合物，它包括自由基可降解聚合物、自由基诱发因素、和具有至少两个捕获位置的自由基捕获因素。当由自由基诱发因素诱发时，该聚合物能够形成自由基。

在没有自由基捕获因素的存在下并且当用自由基诱发因素诱发时，该聚合物在自由基诱发因素的存在下进行降解反应。该降解反应可以是断链或脱去卤化氢。自由基捕获因素基本上抑制了该降解反应。

在捕获位置，自由基捕获因素在聚合物形成自由基后接枝到该聚合物上。产生了自由基碳- FRTS -碳已交联聚合物。优选地，该自由基碳- FRTS -碳已交联聚合物是基本上均匀交联的。

各种自由基可降解的聚合物可用于本发明作为聚合物。自由基可降解的聚合物可以是烃基的。合适的自由基可降解的烃基聚合物包括异丁橡胶、聚丙烯酸酯橡胶、聚异丁烯、丙烯均聚物、丙烯共聚物、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯/乙烯/丁二烯/苯乙烯共聚物、乙烯基芳族单体的聚合物、氯乙烯聚合物或其混合物。

优选地，所述自由基可降解的烃基聚合物选自异丁烯、丙烯或苯乙烯聚合物。

优选地，本发明的异丁橡胶是异丁烯和异戊二烯的共聚物。该异戊二烯一般以约 1.0 重量%至约 3.0 重量%的量使用。

可用于本发明的丙烯聚合物的实例包括丙烯均聚物和 P/E 共聚物。尤其，这些丙烯聚合物包括聚丙烯弹性体。丙烯聚合物可以使用任何方法生产并且可以通过齐格勒-纳塔、CGC、茂金属、和非茂金属、金属-中心的、杂芳基配位体催化作用生产。

5 适用的丙烯共聚物包括无规、嵌段和接枝共聚物。典型的丙烯共聚物包括 Exxon - Mobil VISTAMAX、Mitsui TAFMER、和由 Dow Chemical Company 生产的 VERSIFY™。这些共聚物的密度一般是至少约 0.850、优选至少约 0.860、并且更优选至少约 0.865 克/立方厘米 (g/cm<sup>3</sup>)。

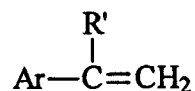
10 一般地，这些丙烯共聚物的最大密度是约 0.915、优选最大值是约 0.900 和更优选该最大值是约 0.890g/cm<sup>3</sup>。这些丙烯共聚物的重均分子量(Mw)可以广泛地变化，但是一般它是约 10,000 到 1,000,000。这些共聚物的聚合分散度一般是约 2 至约 4。

15 这些丙烯共聚物一般具有至少约 0.01、优选至少约 0.05、和更优选至少约 0.1 的熔体流动速率(MFR)。最大的 MFR 一般不超过约 2,000、优选它不超过约 1000、更优选它不超过约 500、进一步更优选它不超过约 80 和最优选它不超过约 50。丙烯和乙烯和/或一个或多个 C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub>α-烯烃的共聚物的 MFR 是根据 ASTM D - 1238 在条件 L (2.16 kg, 230°C) 下测量的。

20 可用于本发明的苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物是相分散体系。苯乙烯/乙烯/丁二烯/苯乙烯共聚物也可用于本发明。

乙烯基芳族单体的聚合物可用于本发明。合适的乙烯基芳族单体包括，但是不局限于，已知在聚合过程中使用的那些乙烯基芳族单体，如在美国专利 Nos. 4,666, 987; 4,572, 819 和 4,585, 825 中所描述的。

25 优选，该单体具有如下化学式：



其中 R' 是氢或包含三个或更少碳的烷基；Ar 是具有 1 到 3 个芳环的芳环结构，所述芳环带有或不带有烷基、卤素、或卤代烷基取代基，其中任何烷基包含 1 到 6 个碳原子并且卤代烷基是指卤素取代的烷基。

30

优选地，Ar 是苯基或烷基苯基，其中烷基苯基是指烷基取代的苯基，而苯基是最优选的。一般可以使用的乙烯基芳族单体包括：苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯的所有异构体尤其是对乙烯基甲苯、乙基苯乙烯的所有异构体、丙基苯乙烯、乙烯基联苯、乙烯基萘、乙烯基蒽等等、及其混合物。

乙烯基芳族单体还可以与其它的可共聚单体结合。此类单体的实例包括但是不局限于丙烯酸单体如丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、和丙烯酸甲酯；马来酰亚胺、苯基马来酰亚胺、和马来酞。另外，该聚合反应可以在预溶解的弹性体的存在下进行以制备冲击改性的、或包含接枝橡胶的产品，它们的实例描述于美国专利 Nos.3,123,655,3、346,520、3,639,522 和 4,409,369 中。

本发明还可适用于橡胶-改性的单亚乙烯基芳族聚合物组合物的硬质、基体或连续相聚合物。

有效的自由基诱发因素包括有机过氧化物、偶氮自由基引发剂、和二枯烯（bicumene）。优选，该自由基诱发因素是有机过氧化物。此外，富氧环境是优选用于引发有效自由基的。优选的有机过氧化物包括过氧化异丙苯、Vulcup R、和二烷基过氧化物。更优选地，所述有机过氧化物是选自 2,5 -双(叔丁基过氧化) - 2,5 -二甲基己烷和 2,5 -双(叔丁基过氧化) - 2,5 -二甲基- 3 -己炔的二烷基过氧化物。最优选，该有机过氧化物是 2,5-双(叔丁基过氧化) - 2,5 -二甲基- 3 -己炔。

可以借助于直接注射法添加所述有机过氧化物。优选，自由基诱发因素以约 0.5 重量%至约 20.0 重量%、更优选约 1.0 重量%至约 15.0 重量%、和最优选约 1.5 重量%至约 10.0 重量%的量存在。

除了自由基诱发因素之外或作为自由基诱发因素的替换物，当聚合物受到剪切（shear）能量、加热、或辐射时，它可以形成自由基。因此，剪切能量、加热、或辐射可以作为自由基诱发因素。此外，在由剪切能量、加热、或辐射产生的自由基的存在下，自由基捕获因素可以与在用早先描述的自由基诱发因素产生的自由基的存在下自由基捕获因素起的作用一样起作用。

人们相信，当用有机过氧化物、氧、空气、剪切能量、加热、或辐射产生自由基时，自由基捕获因素和自由基的来源的结合对聚合物

的碳- FRTS -碳交联是需要的。这个结合的控制决定该交联聚合物的分子结构。自由基捕获因素的顺序添加随后自由基的逐渐引发提供了对控制该分子结构的崭新程度。

此外还相信，可以在聚合物上引发接枝位置并用自由基捕获因素封端所述接枝位置来形成侧稳定自由基。随后，该侧稳定自由基可以与随后形成的自由基进行碳- FRTS -碳交联，赋予所得的碳- FRTS -碳交联聚合物希望的均匀程度。

可用于本发明的自由基捕获因素的实例包括受阻胺-衍生的稳定的有机自由基。优选，当该自由基捕获因素是受阻胺衍生的稳定的有机自由基时，它选自具有至少两个 2,2,6,6,-四甲基哌啶基氧基(TEMPO)官能团的多功能团分子和其衍生物。更优选，该稳定的有机自由基是双- TEMPO。双- TEMPO 的实例是双(1-氧基 - 2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯。此外，更加优选，该稳定的有机自由基是具有至少两个硝酰基的多功能团分子，所述硝酰基源于氧代-TEMPO、羟基- TEMPO、羟基-TEMPO 的酯、聚合物-键合的 TEMPO、PROXYL、DOXYL、二叔丁基 N 氧基、二甲基联苯基吡咯烷- 1-氧基、4 磷酰氧基 TEMPO、或具有 TEMPO 的金属络合物。

优选，该自由基捕获因素以约 0.5 重量%至约 20.0 重量%、更优选约 1.0 重量%至约 15.0 重量%、最优选约 1.5 重量%至约 10.0 重量%的量存在。

优选，自由基诱发因素与自由基捕获因素的比值和自由基捕获因素的浓度促进聚合物的碳-FRTS-碳交联。更优选，自由基诱发因素与自由基捕获因素的比值大于约 1、更优选约 20:1 到约 1:1。

自由基捕获因素和自由基诱发因素可以与聚合物以各种方式结合，包括直接混料、直接渗透、和直接注射。

在一个变换的实施方案中，本发明提供一种自由基碳- FRTS -碳可交联的聚合组合物，它包括自由基碳-碳可交联的聚合物、自由基诱发因素、和具有至少两个捕获位置的自由基捕获因素。当用自由基诱发因素时该聚合物能够形成自由基。

在没有自由基捕获因素存在下并且当用自由基诱发因素诱发时，聚合物进行碳-碳交联反应。所述的自由基捕获因素基本上抑制了碳-



碳交联反应。

在捕获位置处，在聚合物形成自由基之后自由基捕获因素接枝在聚合物上。产生了自由基碳- FRTS -碳已交联聚合物。优选，该自由基碳- FRTS -碳已交联聚合物将是基本上均匀交联的。

5 各种自由基碳-碳可交联的聚合物可用于本发明作为聚合物。该自由基碳-碳可交联的聚合物可以是烃基的。合适的自由基碳-碳可交联的烃基聚合物包括丙烯腈丁苯橡胶、氯丁二烯橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物、乙烯/二烯烃共聚物、乙烯均聚物、乙烯/丙烯/二烯单体、乙烯/丙烯橡胶、乙烯/苯乙烯互聚物、乙烯/不饱和酯共聚物、  
10 氟聚合物、卤化聚乙烯、氢化腈基丁二烯橡胶、天然橡胶、丁腈橡胶、聚丁二烯橡胶、硅树脂橡胶、苯乙烯/丁二烯橡胶、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯/乙烯/丁二烯/苯乙烯共聚物、和其混合物。

对本发明来说，氯丁二烯橡胶通常是 2-氯-1,3 -丁二烯的聚合物。优选，该橡胶是通过乳液聚合法生产的。另外，该聚合反应可以在硫  
15 的存在下发生以在聚合物中引入交联。

优选地，该自由基碳-碳可交联的烃-基聚合物是乙烯聚合物。

关于合适的乙烯聚合物，该聚合物通常分成四个主要的分类：（1）高度-支化；（2）非均匀线性；（2）均匀支化线性；和（4）均匀支化基本上线性。这些聚合物可以用齐格勒-纳塔催化剂、茂金属或钒-基单  
20 中心催化剂、或约束几何单中心催化剂制备。

高度支化的乙烯聚合物包括低密度聚乙烯(LDPE)。这些聚合物可以用自由基引发剂在高温和高压下制备。或者，它们可以用配位催化剂在高温和相对低压下制备。这些聚合物具有约 0.910 克/立方厘米至约 0.940 克/立方厘米的密度，所述密度是通过 ASTM D - 792 测量的。

25 非均匀线性乙烯聚合物包括线性低密度聚乙烯(LLDPE)、超低密度聚乙烯(ULDPE)、极低密度聚乙烯(VLDPE)、和高密度聚乙烯(HDPE)。线性低密度乙烯聚合物具有约 0.850 克/立方厘米至约 0.940 克/立方厘米的密度和在条件 I 下根据 ASTM 1238 测量的约 0.01 至约 100 克/10 分钟的熔融指数。优选，该熔融指数为约 0.1 到约 50 克/10  
30 分钟。此外，优选，该 LLDPE 是乙烯与一种或多种具有 3 到 18 个碳原子、更优选 3 到 8 个碳原子的其它  $\alpha$ -烯烃的互聚物。优选的共聚单

体包括 1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和 1-辛烯。

超低密度聚乙烯和极低密度聚乙烯是公知可互换的。这些聚合物具有约 0.870 克每立方厘米至约 0.910 克每立方厘米的密度。高密度乙烯聚合物通常是具有约 0.941 克每立方厘米至约 0.965 克每立方厘米的密度的均聚物。

均匀支化线性乙烯聚合物包括均匀 LLDPE。该均一支化的/均匀的聚合物是那些共聚单体随机地分布在产生的互聚物分子中的聚合物，并且其中该互聚物分子在此互聚物内具有类似的乙烯/共聚单体比值。

均匀-支化的基本上线性乙烯聚合物包括 (a)  $C_2$ - $C_{20}$  烯烃的均聚物，如乙烯、丙烯、和 4-甲基-1-戊烯的均聚物；(b) 乙烯与至少一种  $C_3$ - $C_{20\alpha}$ -烯烃、 $C_2$ - $C_{20}$  炔属不饱和单体、 $C_4$ - $C_{18}$  二烯烃、或这些单体的混合物的互聚物，和 (c) 乙烯和至少一个  $C_3$ - $C_{20\alpha}$ -烯烃、二烯烃、或炔属不饱和单体及其它不饱和单体结合的互聚物。这些聚合物通常具有约 0.850 克每立方厘米至约 0.970 克每立方厘米的密度。优选，密度是约 0.85 克每立方厘米至约 0.955 克每立方厘米、更优选是约 0.850 克每立方厘米至 0.920 克每立方厘米。

可用于本发明的乙烯/苯乙烯互聚物包括由烯烃单体（即，乙烯、丙烯、或  $\alpha$ -烯烃单体）与亚乙烯基芳族单体、受阻脂族亚乙烯基单体、或脂环族亚乙烯基单体聚合而制备的基本上无规互聚物。合适的烯烃单体包含 2 到 20、优选 2 到 12、更优选 2 到 8 个碳原子。优选的上述单体包括乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯，1-己烯、和 1-辛烯。最优选的是乙烯，以及乙烯与丙烯或  $C_{4-8\alpha}$ -烯烃的结合。任选，该乙烯/苯乙烯互聚物聚合反应的组分还可以包括烯属不饱和单体如张紧（strained）的环烯烃。张紧的环烯烃的实例包括降冰片烯和  $C_{1-10}$  烷基-或  $C_{6-10}$  芳基-取代的降冰片烯。

可用于本发明的乙烯/不饱和酯共聚物可以使用常规的高压方法制备。该不饱和酯可以是烷基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烷基酯、或羧酸乙烯酯。所述烷基可以具有 1 到 8 个碳原子并优选具有 1 到 4 个碳原子。所述羧酸酯基可以具有 2 到 8 个碳原子并优选具有 2 到 5 个碳原子。共聚物种酯共聚单体的部分可占该共聚物重量的约 5 到约 50 重量%的范围之内，和优选在约 15 到约 40 重量%的范围内。丙烯酸酯和甲基

丙烯酸酯的实例是丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、和丙烯酸 2-乙基己基酯。羧酸乙烯酯的实例是乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、和丁酸乙烯酯。该乙烯/不饱和酯共聚物的熔融指数可以在约 0.5 到约 50 克/10 分钟的范围之内。

可用于本发明的卤代乙烯聚合物包括氟代、氯代、和溴代的烯烃聚合物。该基础烯烃聚合物可以是具有 2 到 18 个碳原子的烯烃的均聚物或互聚物。优选，该烯烃聚合物是乙烯与丙烯或具有 4 到 8 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃单体的互聚物。优选的  $\alpha$ -烯烃共聚单体包括 1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、和 1-辛烯。优选，该卤代烯烃聚合物是聚氯乙烯。

适合于本发明的天然橡胶包括异戊二烯的高分子量聚合物。优选，该天然橡胶具有约 5000 的数均聚合度和宽的分子量分布。

优选，本发明的丁腈橡胶是丁二烯与丙烯腈的无规共聚物。

可用于本发明的聚丁二烯橡胶优选是 1,4-丁二烯的均聚物。

有用的苯乙烯/丁二烯橡胶包括苯乙烯与丁二烯的无规共聚物。一般地，这些橡胶是通过自由基聚合法生产的。本发明的苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物是相分散体系。苯乙烯/乙烯/丁二烯/苯乙烯共聚物也可用于本发明。

可用的自由基诱发因素包括有机过氧化物、偶氮自由基引发剂和二枯烯。优选，该自由基诱发因素是有机过氧化物。此外，富氧环境优选用于引发可用的自由基。优选的有机过氧化物包括过氧化异丙苯、Vulcup R、和二烷基过氧化物。更优选，所述有机过氧化物是选自 2,5-双(叔丁基过氧化)-2,5-二甲基己烷和 2,5-双(叔丁基过氧化)-2,5-二甲基-3-己炔的二烷基过氧化物。最优选，该有机过氧化物是 2,5-双(叔丁基过氧化)-2,5-二甲基-3-己炔。

可以借助于直接注射法添加该有机过氧化物。优选，自由基诱发因素以约 0.5 重量%至约 20.0 重量%、更优选约 1.0 重量%至约 15.0 重量%、最优选约 1.5 重量%至约 10.0 重量%的量存在。

除了自由基诱发因素之外或作为自由基诱发因素的替换物，当聚合物受到剪切能量、加热、或辐射时，它可以形成自由基。因此，剪切能量、加热、或辐射可以作为自由基诱发因素。此外，在由剪切能

量、加热、或辐射产生的自由基的存在下，自由基捕获因素可以与在用  
5 用早先描述的自由基诱发因素产生的自由基的存在下自由基捕获因素  
起的作用一样起作用。

人们相信，当用有机过氧化物、氧、空气、剪切能量、加热、或  
5 辐射产生自由基时，自由基捕获因素和自由基的来源的结合对聚合物的  
碳- FRTS -碳交联是需要的。这个结合的控制决定碳- FRTS -碳已交  
联聚合物的分子结构。自由基捕获因素的顺序添加随后自由基的逐渐  
15 引发提供了对控制该分子结构的崭新程度。

此外还相信，可以在聚合物上引发接枝位置并用自由基捕获因素  
10 封端所述接枝位置来形成侧稳定自由基。随后，该侧稳定自由基可以  
与随后形成的自由基进行碳- FRTS -碳交联，赋予所得的碳- FRTS -碳  
交联聚合物希望的均匀程度。

在又一个实施方案中，本发明提供一种自由基碳- FRTS -碳可交联  
的聚合组合物，该聚合组合物包括：（1）选自自由基可降解的聚合物  
15 和自由基碳-碳可交联聚合物的聚合物和（2）侧稳定自由基。

侧稳定自由基源自于自由基捕获因素在聚合物上的接枝。在形成  
侧稳定自由基之前，自由基捕获因素具有至少两个捕获位置。在它形  
成之后，该侧稳定自由基具有至少一个捕获位置。

当用自由基诱发因素诱发时，聚合物能够形成自由基。在没有侧  
20 稳定自由基的存在下并且当用自由基诱发因素诱发时，聚合物能够形  
成自由基并优先进行不希望的反应。所述不希望的反应是降解反应或  
碳-碳交联反应。

在自由基碳- FRTS -碳可交联的聚合组合物中，基本上抑制了所述  
不希望的反应。

25 在捕获位置，在聚合物形成自由基后所述侧稳定自由基接枝在聚  
合物上。产生了自由基碳- FRTS -碳已交联聚合物。该碳- FRTS -碳已  
交联聚合物包括交联到侧稳定自由基的聚合物。优选，所述自由基-  
FRTS -碳交联聚合物是基本上均匀偶联的。

自由基捕获因素和自由基诱发因素可以以各种方式与聚合物结  
30 合，包括直接混料、直接渗透和直接注射。

在一个变换的实施方案中，本发明提供一种制备自由基碳- FRTS -

碳可交联聚合物的方法。该方法的第一步是通过混合各个组分来制备  
聚合物-基体混合物。所述各个组分包括自由基可降解聚合物、自由基  
诱发因素、和具有至少两个捕获位置的自由基捕获因素。所述自由基  
捕获因素基本上抑制了降解反应。在第二步骤中，聚合物通过自由基  
5 捕获因素接枝。

在这个实施方案中，控制所得到的自由基碳- FRTS -碳交联聚合物的  
分子结构是可能的。为了这样做，应该（1）控制第一步骤中自由基  
诱发因素的添加速度和（2）在添加自由基捕获因素之后或同时添加自  
由基诱发因素。优选在添加自由基捕获因素之后添加自由基诱发因素  
10 （也就是说，在第二步骤中并且接枝将发生在第三步骤）。

取代自由基捕获因素的侧稳定自由基是可能的。为此，该自由基  
捕获因素可以分别地接枝在聚合物上以在惰性气氛中形成侧稳定自由  
基。然后所述聚合基体包括聚合物、侧稳定自由基、和自由基诱发因  
素。

15 在一个变换的实施方案中，本发明提供一种制备自由基碳- FRTS -  
碳可交联聚合物的方法。该方法的第一步是通过混合各个组分来制备  
聚合物基体混合物。所述组分包括自由基碳-碳可交联的聚合物、自由  
基诱发因素、和具有至少两个捕获位置的自由基捕获因素。所述自由  
基捕获因素基本上抑制了碳-碳交联反应。在第二步骤中，通过自由  
基捕获因素接枝该聚合物。  
20

在这个实施方案，控制所得到的自由基碳- FRTS -碳交联聚合物的  
分子结构是可能的。为此，应该（1）控制第一步骤中自由基诱发因素  
的添加速度和（2）在添加自由基捕获因素之后或同时添加自由基诱发  
因素。优选在添加自由基捕获因素之后添加所述自由基诱发因素（也  
25 就是说，在第二步骤中并且接枝将发生在第三步骤）。

取代自由基捕获因素的侧稳定自由基是可能的。为此，自由基捕  
获因素可以分别地接枝在聚合物上以在惰性气氛中形成侧稳定自由  
基。然后所述聚合基体包括聚合物、侧稳定自由基、和自由基诱发因  
素。

30 在一个优选的实施方案中，本发明提供一种由自由基碳- FRTS -  
碳可交联聚合物组合物制备的制品。可以使用许多方法来制备该制品。

具体地说有效的方法包括注塑、挤压、压塑、旋转模制、热成型、吹塑、粉末涂敷、班布里 (Banbury) 间歇混炼器、纤维纺丝和压延。

合适的制品包括导线-和-电缆绝缘层、导线和-电缆半导体制品、导线-和-电缆涂层和护套、电缆配件、鞋底、多组分的鞋底 (包括不同的密度和类型的聚合物)、挡风雨条、垫圈、型材、耐用品、硬质超拉伸带、防爆轮胎插入物、构造嵌板、纤维增强塑料(例如, 木材纤维增强塑料)、管、泡沫体、吹塑薄膜、和纤维(包括粘合纤维和弹力纤维)。

### 实施例

10 下列非限制实例说明本发明。

#### 比较例 1-3 和实施例 4-5

本发明的三个比较例和两个实施例是用聚丙烯弹性体制备的, 所述聚丙烯弹性体具有 15 重量%的乙烯含量、2 克/10 分钟的熔体流动速率、和 0.858 克每立方厘米的密度。该熔体流动速率是在 230°C 下根据  
15 ASTM D - 1238 测量的。

过氧化物除外, 在 110°C 下在 Brabender 混炼机中将显示于表 I 中的每一配方物制备 3 分钟以生产 40 克样本。随后添加所述过氧化物。将组合物混合另外的 4 分钟。

PROSTAB™ 5415 双(1-氧基- 2,2,6,6 -四甲基哌啶- 4 - 基)癸二酸  
20 酯(双-TEMPO)购自 Ciba Specialty Chemicals, Inc.。Luperox™ 130 2,5 -双(叔丁基过氧化) - 2,5 -二甲基- 3 -己炔有机过氧化物购自 Atofina。

使用活模流变仪 (MDR) 在 182°C 下研究反应动力学。在 0.03 英寸 (30mil) 厚度的板上测量拉伸强度和热蠕变, 所述板是通过在 110°C 下压塑 10 分钟、随后在 180°C 压塑 70 分钟制备的。拉伸强度(在最大  
25 负荷的应力)是在室温下根据 ASTM D638 - 00 (在 2 英寸/分钟的驱替 (displacement) 速率) 测定的。热蠕变特性是在三个不同温度 (50、100 和 150°C) 下根据 ICEA 出版物 T - 28 - 562 - 1995 (Insulated Cable Engineers Association, Inc 于 1995 年三月发表的"用于聚合绝缘体热蠕变测量的测试法 (Test Method for Measurement of Hot Creep of  
30 Polymeric Insulations) "测定的。当该试样没有断裂而获得热蠕变试验设备的最高限制时, 记录该结果作为最大值。结果记录于表 I 中。

对每个评估的组合物来说，MDR 产生了转矩对时间的数据。除了 182°C 的设定温度之外，还将 MDR 设定为 100 转(cycles)每分的频率和 0.5 度的弧。称重试样约 5 克并且将它置于 Mylar™ 片材之间，然后进入 MDR 以进行评估。设定温度和评估时间的设定取决于最终使用的应用和组合物。

图 1 显示了比较例 3 和实施例 5 在 182°C 下的转矩-时间曲线。图 2 显示了实施例 4 和 5 在 182°C 下的转矩-时间曲线。

表 I

组分	比较例 1	比较例 2	比较例 3	实施例 4	实施例 5
聚丙烯	100.0	98.75	98.0	95.75	95.0
双-TEMPO				3.0	3.0
Luperox 130		1.25	2.0	1.25	2.0
拉伸强度 (磅/平方英寸 (psi))					
室温	1316	997		1267	1086
增加的热蠕变 (20N/cm <sup>2</sup> , 15 分钟)					
50°C	119.16	最大值		50.92	37.80
100°C	破裂	破裂		最大值	279.27
150°C	破裂	破裂		最大值	264.17

10

#### 比较例 6-8 和实施例 9-12

三个比较例和四个实施例是用聚丙烯弹性体制备的，所述聚丙烯弹性体具有 15 重量%的乙烯含量、2 克/10 分钟的熔体流动速率、和 0.858 克每立方厘米的密度。该熔体流动速率是在 230°C 下根据 ASTM D - 1238 测量的。

15

除过氧化物外，在 110°C 下在 Brabender 混炼机中将显示于表 II 中的每一配方制备 3 分钟以生产 40 克样本。随后添加所述过氧化物。将组合物混合另外的 4 分钟。

PROSTAB™ 5415 双-TEMPO 购自 Ciba Specialty Corporation。  
Dicpu R™ 有机过氧化物购自 Geo Specialty Chemicals，而 Luperox™ 130 有机过氧化物购自 Atofina。

20

使用活模流变仪 (MDR) 在 182°C 下研究反应动力学。结果记录于表 II 中。

对每个评估的组合物来说, MDR 产生了转矩对时间的数据。除了 182°C 的设定温度之外, 还将 MDR 设定为 100 转每分的频率和 0.5 度的弧。称重试样约 5 克并且将它置于 Mylar™ 片材之间, 然后进入 MDR 以进行评估。设定温度和评估时间的设定取决于最终使用的应用和组合物。

表 II

组分	比较例 6	比较例 7	比较例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
聚丙烯	98.0	98.0	96.75	95.0	95.0	95.75	96.25
双-TEMPO			3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Dicup R	2.0			2.0			
Luperox 130		2.0	0.25		2.0	1.25	0.75
MDR: 182°C							
时间 (分钟)	12	12	120	12	60	60	60
最小转矩, M <sub>L</sub> (lb-in)	0.01	0.02	0.29	0.36	0.34	0.33	0.30
最大转矩, M <sub>H</sub> (lb-in)	0.03	0.03	0.35	0.87	3.31	2.60	0.63
最终转矩, M <sub>F</sub> (lb-in)	0.02	0.03	0.33	0.83	2.72	2.45	0.56
转矩增加的 开始 (min)	N/A	N/A	4.00	0.85	1.00	1.25	4.00

10

#### 比较例 13 和实施例 14-17

一个比较例和四个实施例是用聚丙烯弹性体制备的, 所述聚丙烯弹性体具有 12 重量%的乙烯含量、8 克/10 分钟的熔体流动速率、和 0.866 克每立方厘米的密度。该熔体流动速率是在 230°C 下根据 ASTM D

15



- 1238 测量的。

过氧化物除外，在预热的 300 cc Haake 碗 (bowl) 中在 100°C 下将显示于表 III 中的每一配方物进行制备并让它熔化。用碗锤体密封该碗，然后在 40 rpm 下搅拌各组分。

- 5 当由回复的 (recovering) 温度和稳定的转矩显示出该聚合物熔化时，抬起所述锤体。通过进料口在碗中引入氮气吹洗。添加过氧化物。然后，使所述锤体降入到进料口里以密封反应容器。停止氮的流动。

10 当熔融聚合物组合物的温度达到要求的反应温度时，运转该碗三分钟。然后，停止转子，并除去聚合物混合物，将其压成扁平的小面饼并让它冷却到室温。

通过压塑制备试样。将所述组合物在 100°C 下熔化 3 分钟。然后，将它们在 5.5 MPa 下挤压模制 2 分钟。最后，将该模制的材料在平衡的压机中在室温下淬火。

然后，在 180°C 下在挤压模塑压机中将试样固化 20 分钟。

- 15 根据 ASTM 1708 在 5 英寸/分钟的驱替速率下在室温下测量拉伸强度(在最大负载下的应力)和拉伸伸长(在破裂时的张力)。用二甲苯萃取 (ASTM 2765) 测定凝胶程度。结果记录到表 III。

PROSTAB™ 5415 双-TEMPO 购自 Ciba Specialty Corporation。  
Luperox™ 130 有机过氧化物购自 Atofina

20

表 III

组分	比较例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17
聚丙烯	100.0	97.2	95.4	94.4	90.8
双-TEMPO		1.8	3.6	3.6	7.2
Luperox 130		1.0	1.0	2.0	2.0
凝胶含量(%)		79	85	70	77
拉伸强度 (Mpa)	19	16	16	15	15
拉伸伸长(%)	1015	1001	903	910	881

比较例 18 和实施例 19-20

一个比较例和两个实施例是用丙烯均聚物制备的，所述丙烯均聚物具有 9 克/10 分钟的熔体流动速率、和 0.900 克每立方厘米的密度。该熔体流动速率是在 230°C 下根据 ASTM D - 1238 测量的。

5 过氧化物除外，在预热的 300 cc Haake 碗中在 170°C 下对显示于表 IV 中的每一配方物进行制备并让它熔化。用碗锤体密封该碗，然后在 40 rpm 下搅拌各组分。

当由回复的温度和稳定的转矩显示出该聚合物熔化时，抬起所述锤体。通过进料口在碗中引入氮气吹洗。添加过氧化物。然后，使所述锤体降入到进料口里以密封反应容器。停止氮的流动。

10 当熔融聚合物组合物的温度达到要求的反应温度时，运转该碗三分钟。然后，停止转子，并除去聚合物混合物，将其压成扁平的小面饼并让它冷却到室温。

15 通过压塑制备试样。将该组合物在 170°C 下熔化 3 分钟。然后，将它们 在 5.5 MPa 下挤压模制 2 分钟。最后，将模制的材料在平衡的压机中在室温下淬火。

然后，在 180°C 下在挤压模塑压机中将试样固化 20 分钟。

根据 ASTM1708 在 5 英寸/分钟的驱替速率下在室温下测量拉伸强度(在最大负载下的应力)和拉伸伸长(在破裂时的张力)。用二甲苯萃取 (ASTM 2765) 测定凝胶程度。结果记录到表 IV。

20 PROSTAB™ 5415 双-TEMPO 购自 Ciba Specialty Corporation。  
Luperox™ 130 有机过氧化物购自 Atofina。

表 IV

组分	比较例 18	实施例 19	实施例 20
聚丙烯	100.0	97.2	94.4
双-TEMPO		1.8	3.6
Luperox 130		1.0	2.0
凝胶含量 (%)		57	89
拉伸强度 (MPa)	39	35	32
拉伸伸长 (%)	39	127	246

比较例 21 和实施例 22

本发明的一个比较例和一个实施例是用聚丙烯弹性体制备的，所述聚丙烯弹性体具有 12 重量%的乙烯含量、8 克/10 分钟的熔体流动速率、和 0.866 克每立方厘米的密度。该熔体流动速率是在 230°C 下根据 ASTM D - 1238 测量的。

5 除过氧化物外，在预热的 300 cc Haake 碗中在 100°C 下对显示于表 V 中的每一配方物进行制备并让它熔化。用碗锤体密封该碗，然后在 40 rpm 下搅拌该组分。

当由回复的 (recovering) 温度和稳定的转矩显示出该聚合物熔化时，抬起所述锤体。通过进料口在碗中引入氮气吹洗。添加过氧化物。  
10 然后，使所述锤体降入到进料口里以密封反应容器。停止氮的流动。

当熔融聚合物组合物的温度达到要求的反应温度时，运转该碗三分钟。然后，停止转子，并除去聚合物混合物，将其压成扁平的小面饼并让它冷却到室温。

然后使用 e-电子束交联方法在氮气氛下以 3.2mRad/次穿过交联该  
15 试样。在连续的 e-电子束穿过之间让该试样冷却到室温。穿过的数目记录于表 V 中。

用二甲苯萃取 (ASTM 2765) 测定凝胶程度。结果记录到表 III (表 V) 中。

PROSTAB™ 5415 双-TEMPO 购自 Ciba Specialty Corporation。

20

表 V

组分	比较例 21	实施例 22
聚丙烯	100.0	99.4
双-TEMPO		0.6
穿过的次数	9	6
凝胶含量 (%)	34	65

#### 比较例 23-28 和实施例 29-31

本发明的六个比较例和三个实施例是用混合的异丁橡胶制备的。

除了过氧化物之外，在 Brabender 混炼机中在特定温度下将显示于  
25 表 VI 中的每一配方物制备 3 分钟。(该温度或者是 95°C 或者是 124°C。选择的温度以免自由基捕获因素的漏失。自由基捕获因素较高的浓度

需要在较低温度下混合。) 随后添加过氧化物。将该组合物混合另外的 4 分钟。

G & E 混合的异丁橡胶( CAS Number 9010-85-9)购自 Goldsmith & Eggleton, Inc.。PROSTAB™ 5415 双- TEMPO 购自 Ciba Specialty  
5 Chemicals, Inc.。Luperox™ 130 2,5 -双(叔丁基过氧) - 2, 5 -二甲基- 3 -  
己炔有机过氧化物购自 Atofina。

使用活模流变仪 (MDR) 在 160°C、182°C 和 200°C 下研究反应动力学。结果记录于表 VI 中。

对每个评估的组合物来说, MDR 产生了转矩对时间的数据。除了  
10 设定温度之外, 将 MDR 设定为 100 转每分的频率和 0.5 度的弧。称重  
试样约 5 克并且将它置于 Mylar™ 片材之间, 然后进入评估的 MDR。  
规定温度和评估时间的设定取决于最终使用的应用和组合物。

所有的材料保持了良好的柔韧性。也就是说, 当处理时, 它们不是易断的。

表 VI

组分	比较例 23	比较例 24	比较例 25	比较例 26	比较例 27	比较例 28	实施例 29	实施例 30	实施例 31
异丁橡胶	99.25	98.75	98.0	96.25	95.75	95.0	90.0	87.0	85.0
双-TEMPO				3.0	3.0	3.0	6.0	9.0	9.0
Luperox 130	0.75	1.25	2.0	0.75	1.25	2.0	4.0	4.0	6.0
混合温度 (°C)	124	124	124	124	124	124	95	95	95
MDR: 160°C, 240 分钟									
最小转矩, M <sub>L</sub> (lb-in)			0.00	0.63	0.73	0.68	0.55	0.34	0.49
最大转矩, M <sub>H</sub> (lb-in)			0.00	0.63	0.82	0.90	0.88	0.69	0.71
最终转矩 M <sub>F</sub> (lb-in)			0.00	0.63	0.76	0.75	0.55	0.67	0.62
M <sub>H</sub> -M <sub>L</sub> (lb-in)			0.00	0.00	0.09	0.22	0.33	0.35	0.22
M <sub>F</sub> -M <sub>L</sub> (lb-in)			0.00	0.00	0.03	0.07	0.00	0.33	0.13
转矩增加的开始(min)							27.0	53.0	38.0
MDR: 182°C, 60 分钟									
最小转矩, M <sub>L</sub> (lb-in)	0.00			0.50	0.50	0.49	0.34	0.4	0.34
最大转矩, M <sub>H</sub> (lb-in)	0.00			0.55	0.68	0.82	0.95	1.04	0.73
最终转矩 M <sub>F</sub> (lb-in)	0.00			0.49	0.60	0.07	0.03	0.95	0.71
M <sub>H</sub> -M <sub>L</sub> (lb-in)	0.00			0.05	0.18	0.33	0.61	0.70	0.39
M <sub>F</sub> -M <sub>L</sub> (lb-in)	0.00			-0.01	0.10	-0.42	-0.31	0.61	0.37
转矩增加的开始(min)							1.5	2.0	2.5
MDR: 200°C, 12 分钟									
最小转矩, M <sub>L</sub> (lb-in)	0.00	0.00	0.00	0.43	0.42	0.41	0.30	0.26	0.26
最大转矩, M <sub>H</sub> (lb-in)	0.00	0.01	0.00	0.49	0.60	0.61	0.67	0.80	0.69
最终转矩 M <sub>F</sub> (lb-in)	0.00	0.01	0.00	0.48	0.47	0.02	0.01	0.43	0.34
M <sub>H</sub> -M <sub>L</sub> (lb-in)	0.00	0.01	0.00	0.06	0.18	0.20	0.37	0.54	0.43
M <sub>F</sub> -M <sub>L</sub> (lb-in)	0.00	0.01	0.00	0.05	0.05	-0.39	-0.29	0.17	0.08
转矩增加的开始(min)							0.7	0.8	1.0

### 比较例 32 和实施例 33

本发明的一个比较例和一个实施例是用氯乙烯/乙酸乙烯酯/丙烯酸羟基烷基酯三元共聚物制备的，所述三元共聚物具有 81% 的氯乙烯  
5 含量和 4% 的乙酸乙烯酯含量。

除了过氧化物之外，在 Brabender 混炼机中在 125°C 下将每一个配方物制备 3 分钟以生产 40g 样本。随后添加过氧化物。将该组合物混合另外的 4 分钟。

比较例 32 的配方包含 98 重量%的三元共聚物和 2 重量%的  
10 Luperox™ 130 有机过氧化物。实施例 33 的配方包含 95 重量%的三元共聚物、2 重量%的 Luperox™ 130 有机过氧化物和 3 重量%的 PROSTAB™ 5415 双-TEMPO。

该三元共聚物作为 UCAR™ VAGC 氯乙烯/乙酸乙烯酯/丙烯酸羟基烷基酯三元共聚物购自 Dow Chemical Company。PROSTAB™ 5415  
15 双-TEMPO 购自 Ciba Specialty Chemicals, Inc.。Luperox™ 130 有机过氧化物购自 Atofina。

使用活模流变仪 (MDR) 研究反应动力学。图 3 显示了在 182°C 下的比较例 32 和实施例 33 的转矩-时间曲线。

### 20 比较例 34-36 和实施例 37-38

本发明的三个比较例和两个实施例是用低密度聚乙烯制备的，所述低密度聚乙烯具有 2.4 g / 10 分钟的熔化指数、52 的 I21/I2、0.9200 克每立方厘米的密度、3.54 的聚合分散度 (Mw / Mn) 和 110.2°C 的熔点。  
除了过氧化物之外，在 Brabender 混炼机中在 125°C 下对显示于表 IV  
25 中的每一个配方物制备 3 分钟。随后添加过氧化物。将该组合物混合另外的 4 分钟。

低密度聚乙烯购自 The Dow Chemical Company。PROSTAB™ 5415 双-TEMPO 购自 Ciba Specialty Corporation。Luperox™ 130 有机过氧化物购自 Atofina。

30 使用 MDR 在 200°C 下研究反应动力学。在 0.05 英寸 (50mil) 厚度的板上测量拉伸强度和拉伸伸长，所述板是通过在 120°C 下压塑 10

分钟、随后在 180°C 压塑 70 分钟制备的。拉伸强度(在最大负荷的应力)和拉伸伸长(在破裂时的张力)是在室温下根据 ASTM D638 - 00 (在 2 英寸/分钟的驱替速率)测定的。结果记录于表 VII 中。

5

表 VII

组分	比较例 34	比较例 35	比较例 36	实施例 37	实施例 38
LDPE	100	99.5	99.0	96.0	95.5
双-TEMPO				3.0	3.0
Luperox 130		0.5	1.0	1.0	1.5
MDR:200°C					
时间(分钟)		10	20	20	20
最小转矩, M <sub>L</sub> (lb-in)		0.13	0.15	0.09	0.09
最大转矩, M <sub>H</sub> (lb-in)		1.4	2.75	0.99	3.33
最终转矩, M <sub>F</sub> (lb-in)		1.4	2.74	0.82	2.82
M <sub>H</sub> -M <sub>L</sub> (lb-in)		1.27	2.60	0.90	3.24
M <sub>F</sub> -M <sub>L</sub> (lb-in)		1.27	2.59	0.73	2.73
转矩增加的 开始 (min)		0.50	0.60	1.00	0.80
拉伸强度(磅/平方英寸 (psi))					
室温	1856		3322	3117	2919
拉伸伸长(%)					
室温	531		435	534	457

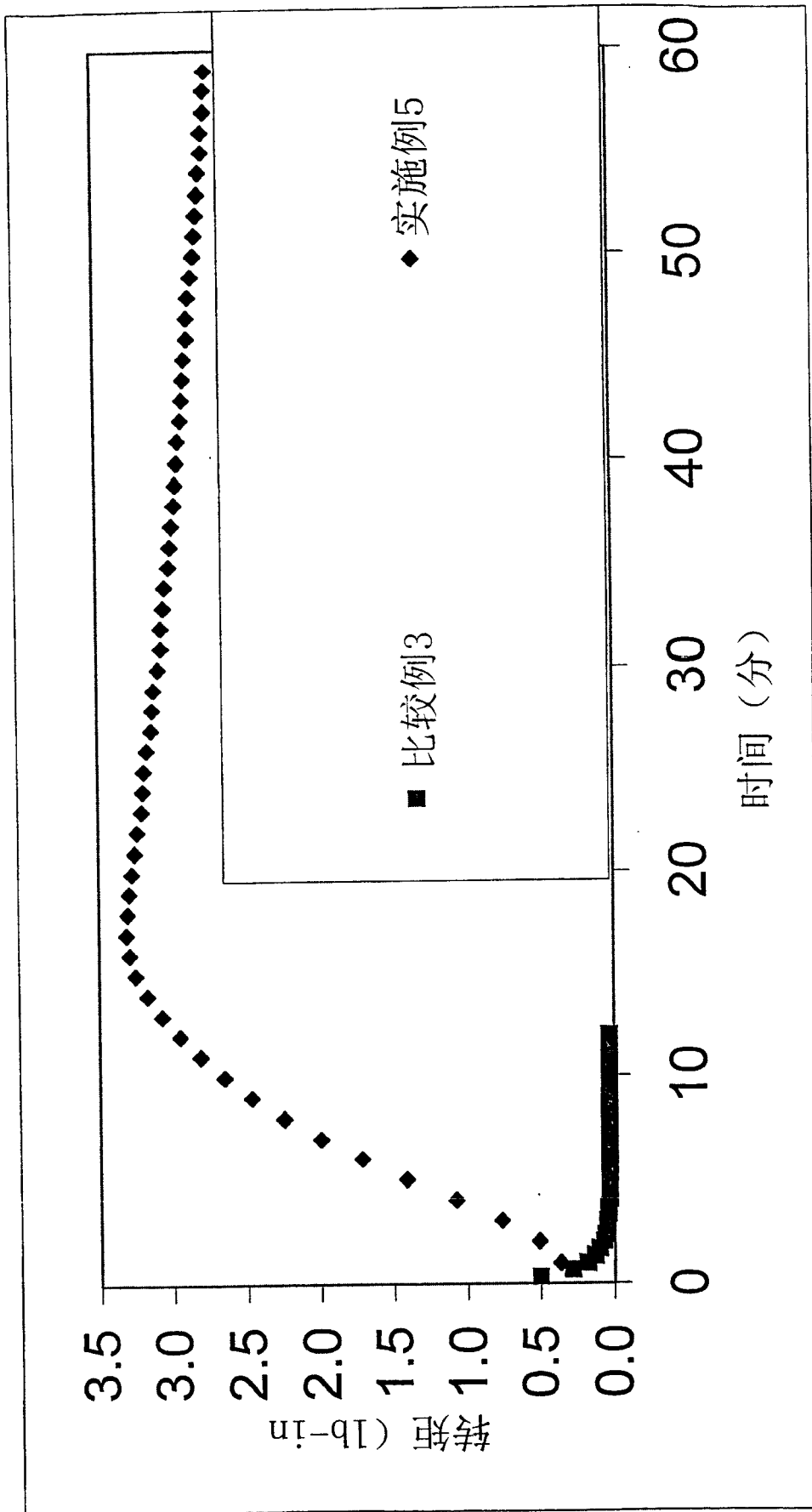


图1



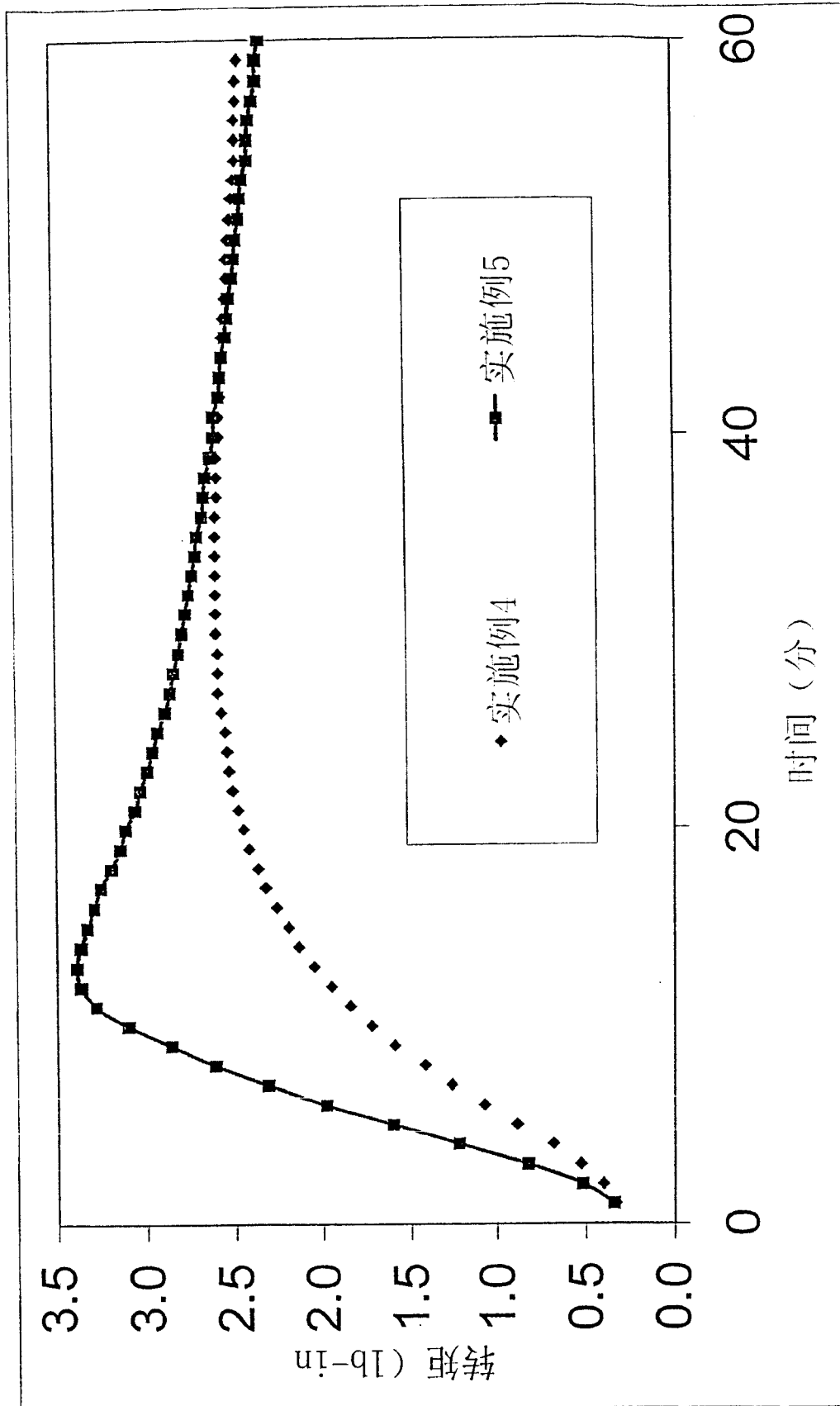


图2

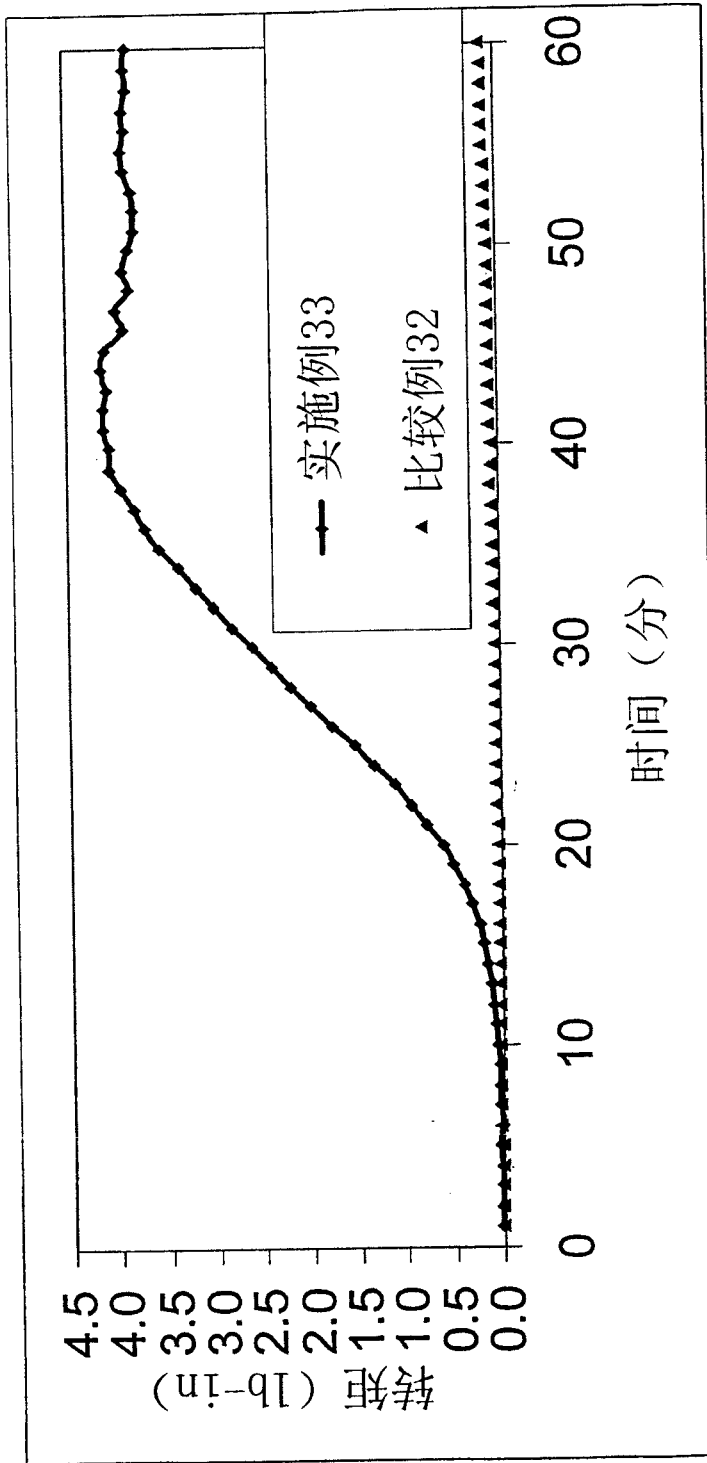


图3