



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104812783 B

(45) 授权公告日 2021.07.16

(21) 申请号 201380061981.4

(22) 申请日 2013.03.15

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104812783 A

(43) 申请公布日 2015.07.29

(30) 优先权数据
61/731891 2012.11.30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2015.05.27

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/032480 2013.03.15

(87) PCT国际申请的公布数据
W02014/084893 EN 2014.06.05

(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

(72) 发明人 C·里皮山 T·E·克莱菲尔德
S·M·德拉特

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
代理人 封新琴

(51) Int.Cl.
C08F 210/18 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101472952 A, 2009.07.01
WO 2010033601 A1, 2010.03.25
WO 2012027448 A1, 2012.03.01

审查员 徐锐

权利要求书1页 说明书20页 附图1页

(54) 发明名称

乙烯/ α -烯烃/多烯基组合物

(57) 摘要

本发明提供了一种组合物,其包含第一组合物,所述第一组合物包含至少一种乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物;并且其中所述第一组合物的门尼粘度(ML1+4,125℃)大于或等于10,并且其中所述第一组合物的“¹³C NMR峰值面积%”如通过¹³C NMR测定大于3.5%,所述¹³C NMR峰值面积%是{[(21.3ppm到21.8ppm的¹³C NMR峰值面积)除以(19.5ppm到22.0ppm的总积分面积)]×100}。

1. 一种组合物,其包含第一组合物,所述第一组合物包含至少一种乙烯/丙烯/5-亚乙基-2-降冰片烯互聚物;并且

其中所述第一组合物在ML1+4,125°C测定的门尼粘度大于或等于10,

其中所述第一组合物的“¹³C NMR峰值面积%”如通过¹³C NMR测定大于或等于16.4%,所述¹³C NMR峰值面积%是 $\{[(21.3 \text{ ppm到} 21.8 \text{ ppm的}^{13}\text{C NMR峰值面积}) \text{除以} (19.5 \text{ ppm到} 22.0 \text{ ppm的总积分面积})] \times 100\}$,并且

其中所述第一组合物的在190°C下测定的流变比V0.1/V100为20至40;

其中所述第一组合物包含以互聚物的重量计47.6到52.8重量%乙烯和5.0到8.7重量% 5-亚乙基-2-降冰片烯;

其中第一组合物进一步包括第二乙烯/丙烯/5-亚乙基-2-降冰片烯互聚物;并且

其中所述第一组合物中的所述乙烯/丙烯/5-亚乙基-2-降冰片烯互聚物的MWD小于或等于2.5。

2. 根据前述权利要求1所述的组合物,其中所述第一组合物满足以下关系:¹³C NMR峰值面积% $\geq -0.40 \text{ (C2)} + 33\%$;

其中所述“¹³C NMR峰值面积%”是 $\{[(21.3 \text{ ppm到} 21.8 \text{ ppm的}^{13}\text{C NMR峰值面积}) \text{除以} (19.5 \text{ ppm到} 22.0 \text{ ppm的总积分面积})] \times 100\}$,如通过¹³C NMR测定;并且

所述“C2”是以所述第一组合物的重量计所述第一组合物中聚合乙烯的重量百分比。

3. 根据前述权利要求1-2中任一权利要求所述的组合物,其中所述第一组合物包含以第一组合物的重量计5.0到7.0重量%所述5-亚乙基-2-降冰片烯。

4. 根据前述权利要求1-2中任一权利要求所述的组合物,其中所述第一组合物在0.1 rad/sec、190°C下的粘度大于或等于40,000 Pa • s。

5. 根据前述权利要求1-2中任一权利要求所述的组合物,其中所述第一组合物在ML 1+4,125°C测定的门尼粘度大于或等于20。

6. 根据前述权利要求1-2中任一权利要求所述的组合物,其中所述组合物进一步包含交联剂。

7. 一种交联组合物,其由根据前述权利要求1-6中任一权利要求所述的组合物形成。

8. 一种物品,其包含至少一种由根据前述权利要求1-6中任一权利要求所述的组合物形成的组分。

9. 根据权利要求8所述的物品,其中所述物品是型材。

10. 根据权利要求8所述的物品,其中所述物品是射出模制部件。

11. 根据权利要求8所述的物品,其中所述物品是垫圈。

12. 根据权利要求8所述的物品,其中所述物品是汽车部件。

13. 根据权利要求8所述的物品,其中所述物品是建筑和结构材料。

14. 根据权利要求8所述的物品,其中所述物品是鞋组件。

15. 根据权利要求8所述的物品,其中所述物品是管子。

乙烯/ α -烯烃/多烯基组合物

[0001] 相关申请案的参考

[0002] 本申请案要求2012年11月30日申请的美国申请案第61/731,891号的权益。

背景技术

[0003] 对含有乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的新组合物存在需求,所述新组合物可用于硫化橡胶组合物,且提供改进的混合和可加工性、改进的机械特性以及改进的产品一致性。

[0004] WO 2007/136494公开了由包含多价芳氧基醚的锆络合物的催化剂组合物制备的乙烯/ α -烯烃/二烯聚合物。WO 2006/009976公开了在全氟化碳或氢氟碳存在下用活化的、非金属茂、金属中心的杂芳基配体催化剂制备聚烯烃的方法。

[0005] 橡胶组合物还公开于以下各者中:W02011/008837、W02012/092491、US20060183631、W02011/163176、EP1433812A1、W02011/041230、W02006/009976、W02000/26268、US8178031、EP751182A1、EP718324A1、W02011/0065877、JP04132672B2(摘要)、JP2004035813(摘要)、EP1433812A1。

[0006] 然而,如上文所论述,对含有乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的新聚合物组合物存在需求,所述新聚合物组合物可用于硫化橡胶组合物,且提供改进的混合和可加工性以及改进的机械特性以及改进的产品一致性。

发明内容

[0007] 本发明提供了一种组合物,其包含第一组合物,所述第一组合物包含至少一种乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物;并且

[0008] 其中所述第一组合物的门尼粘度(Mooney Viscosity;ML1+4,125°C)大于或等于10,并且

[0009] 其中所述第一组合物的“ ^{13}C NMR峰值面积%”如通过 ^{13}C NMR测定大于3.5%,所述 ^{13}C NMR峰值面积%是 $\{[(21.3\text{ppm到}21.8\text{ppm的}^{13}\text{C NMR峰值面积})\text{除以}(19.5\text{ppm到}22.0\text{ppm的总积分面积})]\times 100\}$ 。

附图说明

[0010] 图1描绘数种本发明(第一组合物)和比较组合物的“ ^{13}C NMR峰值面积%”相较于“重量% C2(^{13}C NMR)”的曲线图。

具体实施方式

[0011] 如上文所论述,本发明提供了一种组合物,其包含第一组合物,所述第一组合物包含至少一种乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物;并且

[0012] 其中所述第一组合物的门尼粘度(ML1+4,125°C)大于、等于10,并且

[0013] 其中所述第一组合物的“ ^{13}C NMR峰值面积%”如通过 ^{13}C NMR测定大于3.5%,所

述¹³C NMR峰值面积%是{[(21.3ppm到21.8ppm的¹³C NMR峰值面积)除以(19.5ppm到22.0ppm的总积分面积)]×100}。

[0014] 本发明组合物可包含本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0015] 第一组合物可包含本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0016] 乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物可包含本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0017] 在一个实施例中,第一组合物的“¹³C NMR峰值面积%”(其是{[(21.3ppm到21.8ppm的¹³C NMR峰值面积)除以(19.5ppm到22.0ppm的总积分面积)]×100})如通过¹³CNMR测定大于或等于4.0%,进一步大于或等于5.0%。

[0018] 在一个实施例中,第一组合物的“¹³C NMR峰值面积%”(其是{[(21.3ppm到21.8ppm的¹³C NMR峰值面积)除以(19.5ppm到22.0ppm的总积分面积)]×100})如通过¹³CNMR测定大于或等于6.0%,进一步大于或等于7.0%。

[0019] 在一个实施例中,第一组合物的“¹³C NMR峰值面积%”(其是{[(21.3ppm到21.8ppm的¹³C NMR峰值面积)除以(19.5ppm到22.0ppm的总积分面积)]×100})如通过¹³CNMR测定大于或等于8.0%,进一步大于或等于9.0%,进一步大于或等于10.0%。

[0020] 在一个实施例中,第一组合物的“¹³C NMR峰值面积%”(其是{[(21.3ppm到21.8ppm的¹³C NMR峰值面积)除以(19.5ppm到22.0ppm的总积分面积)]×100})如通过¹³CNMR测定大于或等于12.0%,进一步大于或等于14.0%,进一步大于或等于16.0%。

[0021] 在一个实施例中,第一组合物包含以第一组合物的重量计大于或等于90重量%、进一步大于或等于95重量%、进一步大于或等于98重量%的乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物。

[0022] 在一个实施例中,第一组合物包含以第一组合物的重量计大于或等于30重量%、进一步大于或等于40重量%、进一步大于或等于50重量%的乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物。

[0023] 在一个实施例中,第一组合物进一步包含第二乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物。在另一实施例中,第一组合物包含以第一组合物的重量计大于或等于90重量%、进一步大于或等于95重量%、进一步大于或等于98重量%的第二乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物与乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的总重量。

[0024] 在一个实施例中,第一组合物进一步包含第二乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物。在另一实施例中,第一组合物包含以第一组合物的重量计大于或等于30重量%、进一步大于或等于40重量%、进一步大于或等于50重量%的第二乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物与乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的总重量。

[0025] 在一个实施例中,第一组合物满足以下关系: $^{13}\text{C NMR峰值面积}\% \geq -0.40(\text{C}2) + 33\%$;其中“¹³C NMR峰值面积%”是{[(21.3ppm到21.8ppm的¹³C NMR峰值面积)除以(19.5ppm到22.0ppm的总积分面积)]×100},如通过¹³C NMR测定;并且“C2”是以第一组合物的重量计第一组合物中聚合乙烯的重量百分比。

[0026] 在一个实施例中,第一组合物包含以第一组合物的重量计40到80重量%乙烯,进一步为45到75重量%乙烯。

[0027] 在一个实施例中,第一组合物包含以第一组合物的重量计0.5到15重量%、进一步0.5到12重量%、进一步0.5到10重量%、进一步0.5到8重量%、进一步0.5到6重量%多烯。

在另一实施例中,多烯是二烯,并且进一步是ENB。

[0028] 在一个实施例中,第一组合物在0.1rad/sec、190℃下的粘度大于或等于40,000Pa.s,进一步大于或等于45,000Pa.s,进一步大于或等于50,000Pa.s。

[0029] 在一个实施例中,第一组合物的门尼粘度大于或等于15,进一步大于或等于20 (ML1+4,125℃)。

[0030] 在一个实施例中,第一组合物的门尼粘度大于或等于30,进一步大于或等于40 (ML1+4,125℃)。

[0031] 在一个实施例中,第一组合物的门尼粘度大于或等于50,进一步大于或等于60,进一步大于或等于70 (ML 1+4,125℃)。

[0032] 在一个实施例中,第一组合物的门尼粘度为15到100,进一步为20到80 (ML 1+4,125℃)。

[0033] 在一个实施例中,第一组合物的MWD小于或等于4.0,进一步小于或等于3.5,进一步小于或等于3.0。

[0034] 在一个实施例中,第一组合物的MWD大于或等于2.0,进一步大于或等于2.1。

[0035] 在一个实施例中,第一组合物的流变比 (V0.1/V100在190℃下) 大于或等于20,进一步大于或等于23,并且进一步大于或等于25。

[0036] 在一个实施例中,第一组合物的流变比 (V0.1/V100在190℃下) 为20到50,进一步为22到45,进一步为25到40。

[0037] 在一个实施例中,第一组合物在0.1rad/sec、190℃下的粘度为30,000到130,000Pa.s,进一步为35,000到125,000Pa.s,进一步为40,000到120,000Pa.s。

[0038] 在一个实施例中,第一组合物的重均分子量 (Mw) 小于或等于350,000克/摩尔,进一步小于或等于300,000克/摩尔,进一步小于或等于250,000克/摩尔。

[0039] 在一个实施例中,第一组合物的重均分子量 (Mw) 为50,000到350,000克/摩尔,进一步为60,000到300,000克/摩尔,进一步为70,000到250,000克/摩尔。

[0040] 在一个实施例中,第一组合物的 $\tan\delta$ (0.1rad/sec,190℃) 为0.70到1.90,进一步为0.75到1.80,进一步为0.77到1.70。

[0041] 在一个实施例中,第一组合物的 $\tan\delta$ (0.1rad/sec,190℃) 为1.00到1.90,进一步为1.10到1.80。

[0042] 在一个实施例中,第一组合物包含以第一组合物的重量计40到90重量%乙烯,进一步50到90重量%乙烯,进一步55到85重量%乙烯,并且进一步60到80重量%乙烯。

[0043] 在一个实施例中,第一组合物以按组合物的重量计大于或等于20重量%、进一步大于或等于30重量%、并且进一步大于或等于40重量%的量存在。

[0044] 第一组合物可包含本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0045] 乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物可包含本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0046] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物是乙烯/ α -烯烃/二烯互聚物(EAODM)。在另一实施例中,互聚物是乙烯/丙烯/二烯三元共聚物(EPDM)。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。

[0047] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的流变比 (V0.1/V100在190℃下) 大于或等于20,进一步大于或等于30,进一步大于或等于40,并且进一步大于或等于50。

在另一实施例中,互聚物是EAODM,并且进一步是乙烯/丙烯/二烯 (EPDM) 三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)。

[0048] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的流变比 (V0.1/V100在190℃下) 为20到80,进一步为30到70,进一步为40到60。在另一实施例中,互聚物是EAODM,并且进一步是乙烯/丙烯/二烯 (EPDM) 三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)。

[0049] 乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的流变比 (V0.1/V100在190℃下) 是无溶剂聚合物(无油、无填充剂)的流变比。聚合物可用“ppm量”的一或多种抗氧化剂和/或其它稳定剂稳定。

[0050] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯在0.1rad/sec、190℃下的粘度为120,000到200,000Pa.s,进一步为130,000到190,000Pa.s,进一步为140,000到180,000Pa.s。在另一实施例中,互聚物是EAODM,并且进一步是乙烯/丙烯/二烯 (EPDM) 三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)。

[0051] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物包含以互聚物的重量计3.0到12.0重量%多烯,进一步4.0到10.0重量%多烯,并且进一步5.0到7.0重量%多烯。在另一实施例中,多烯是二烯。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)。

[0052] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的门尼粘度大于或等于30,进一步大于或等于35,进一步大于或等于40 (ML 1+4, 125℃)。门尼粘度是无溶剂聚合物(无油、无填充剂)的门尼粘度。聚合物可用“ppm量”的一或多种抗氧化剂和/或其它稳定剂稳定。在另一实施例中,互聚物是EAODM,并且进一步是乙烯/丙烯/二烯 (EPDM) 三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)。

[0053] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的MWD小于或等于3.5,进一步小于或等于3.0,进一步小于或等于2.5。在另一实施例中,互聚物是EAODM,进一步是乙烯/丙烯/二烯 (EPDM) 三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)。

[0054] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的MWD大于或等于1.2,进一步大于或等于1.5,进一步大于或等于1.8。在另一实施例中,互聚物是EAODM,进一步是乙烯/丙烯/二烯 (EPDM) 三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)。

[0055] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的MWD大于或等于1.7,进一步大于或等于2.0,进一步大于或等于2.2。在另一实施例中,互聚物是EAODM,进一步是乙烯/丙烯/二烯 (EPDM) 三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)。

[0056] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的重均分子量 (M_w) 小于或等于400,000克/摩尔,进一步小于或等于300,000克/摩尔,进一步小于或等于200,000克/摩尔。在另一实施例中,互聚物是EAODM,并且进一步是乙烯/丙烯/二烯 (EPDM) 三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)。

[0057] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的重均分子量 (M_w) 是80,000到300,000克/摩尔,进一步是100,000到200,000克/摩尔。在另一实施例中,互聚物是EAODM,并且进一步是乙烯/丙烯/二烯 (EPDM) 三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)。

[0058] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物包含以互聚物的重量计40到90

重量%乙烯,进一步50到90重量%乙烯,进一步55到85重量%乙烯,并且进一步60到80重量%乙烯。在另一实施例中,互聚物是EAODM,并且进一步是乙烯/丙烯/二烯(EPDM)三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。

[0059] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物以按组合物的重量计大于或等于20重量%、进一步大于或等于30重量%、并且进一步大于或等于40重量%的量存在。在另一实施例中,互聚物是EAODM,进一步是乙烯/丙烯/二烯(EPDM)三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。

[0060] 乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物(进一步是EAODM,并且进一步是EPDM)可包含如本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0061] 在一个实施例中,组合物进一步包含交联剂。

[0062] 在一个实施例中,组合物进一步包含油。

[0063] 在一个实施例中,本发明组合物进一步包含填充剂。适合的填充剂包括(但不限于)粘土、 CaCO_3 、滑石、碳黑和矿物质纤维。

[0064] 在一个实施例中,填充剂以按组合物的重量计5到30重量%的量存在。

[0065] 在一个实施例中,本发明组合物进一步包含至少一种稳定剂。适合的稳定剂包括(但不限于)A0和UV稳定剂。

[0066] 本发明组合物可包含本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0067] 本发明还提供了一种交联组合物,其由本文所述的一或多个实施例的本发明组合物形成。

[0068] 本发明还提供了一种物品,其包含至少一种由本文所述的一或多个实施例的本发明组合物形成的组分。在另一实施例中,所述物品选自由以下组成的群组:型材、射出模制部件、垫圈、汽车部件、建筑和结构材料、鞋组件和管子。

[0069] 在一个实施例中,所述物品是汽车部件。

[0070] 本发明还提供了一种物品,其包含至少一种由本文所述的一或多个实施例的交联组合物形成的组分。在另一实施例中,所述物品选自由以下组成的群组:型材、射出模制部件、垫圈、汽车部件、建筑和结构材料、鞋组件和管子。

[0071] 本发明组合物可包含本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0072] 本发明物品可包含本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0073] 乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物

[0074] 本文所述的本发明组合物的乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物(包括第二乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物)包含呈聚合形式的乙烯、 α -烯烃和非共轭多烯。 α -烯烃的适合的实例包括C3-C20 α -烯烃,进一步为C3-C10 α -烯烃,并且优选地为丙烯。非共轭多烯的适合的实例包括C4-C40非共轭二烯。

[0075] α -烯烃可为脂肪族或芳香族化合物。 α -烯烃优选地是C3-C20脂肪族化合物,优选地是C3-C16脂肪族化合物,并且更优选地是C3-C10脂肪族化合物。优选的C3-C10脂肪族 α -烯烃选自由以下组成的群组:丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯,并且更优选地是丙烯。在另一实施例中,互聚物是乙烯/丙烯/-二烯(EPDM)三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。

[0076] 说明性非共轭多烯包括直链非环状二烯,如1,4-己二烯和1,5-庚二烯;支链非环

状二烯,如5-甲基-1,4-己二烯、2-甲基-1,5-己二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯、3,7-二甲基-1,7-辛二烯、5,7-二甲基-1,7-辛二烯、1,9-癸二烯以及二氢月桂烯的混合异构体;单环脂环族二烯,如1,4-环己二烯、1,5-环辛二烯和1,5-环十二二烯;多环脂环族稠合和桥联环二烯,如四氢茚、甲基四氢茚;烯基、亚烷基、环烯基和亚环烷基降冰片烯,如5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)、5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、5-乙炔基-2-降冰片烯、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-亚异丙基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯和5-亚环己基-2-降冰片烯。多烯优选地是非共轭二烯,其选自以下各者组成的群组:ENB、二环戊二烯、1,4-己二烯、7-甲基-1,6-辛二烯,且优选地是ENB、二环戊二烯和1,4-己二烯,更优选地是ENB和二环戊二烯,且甚至更优选地是ENB。

[0077] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物包含以互聚物的重量计大多数量的聚合乙烯。在另一实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物是乙烯/ α -烯烃/二烯互聚物。在另一实施例中,互聚物是EPDM。在另一实施例中,二烯是ENB。

[0078] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的分子量分布(M_w/M_n)为1.7到5.0,进一步为1.8到4.0,进一步为2.0到3.5,进一步为2.0到3.0。在另一实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物是乙烯/ α -烯烃/二烯互聚物(EAODM)。在另一实施例中,互聚物是EPDM。在另一实施例中,二烯是ENB。

[0079] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的门尼粘度(ML(1+4)在125°C下)大于或等于20,进一步大于或等于30,进一步大于或等于35。在另一实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物是乙烯/ α -烯烃/二烯互聚物。在另一实施例中,互聚物是EPDM。在另一实施例中,二烯是ENB。

[0080] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的门尼粘度(ML(1+4)在125°C下)小于100,或小于或等于80,或小于或等于60。在另一实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物是乙烯/ α -烯烃/二烯互聚物。在另一实施例中,互聚物是EPDM。在另一实施例中,二烯是ENB。

[0081] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的门尼粘度(ML(1+4)在125°C下)为20到100,或30到80,或35到60。在另一实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物是乙烯/ α -烯烃/二烯互聚物。在另一实施例中,互聚物是EPDM。在另一实施例中,二烯是ENB。

[0082] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的门尼粘度(ML(1+4)在125°C下)为10到100,或15到90,或20到85。在另一实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物是乙烯/ α -烯烃/二烯互聚物。在另一实施例中,互聚物是EPDM。在另一实施例中,二烯是ENB。

[0083] 门尼粘度是无溶剂互聚物的门尼粘度(或含有填充剂(如碳黑和/或油)的聚合物的无溶剂聚合物的计算粘度)。无溶剂聚合物是指没有填充剂且没有油的聚合物。

[0084] 乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物可包含如本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0085] 乙烯/ α -烯烃/二烯互聚物可包含如本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0086] EPDM三元共聚物可包含如本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0087] 交联剂

[0088] 硫化剂包括(但不限于)含硫化合物,如元素硫、4,4'-二硫代二吗啉、秋兰姆(thiuram)二硫化物和多硫化物、烷基酚二硫化物和2-吗啉基-二硫代苯并噻唑;过氧化物,

如过氧化二叔丁基、过氧化叔丁基枯基、过氧化二枯基、2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧基)己烷、二-(叔丁基过氧基异丙基)苯、过氧基苯甲酸叔丁酯和1,1-二-(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷;金属氧化物,如氧化锌、氧化镁和氧化铅;二亚硝基化合物,如对醌-二肟和对,对'-二苯甲酰基苯醌-二肟;和含有羟甲基或卤甲基官能团的苯酚-甲醛树脂。如混配领域的技术人员所熟知,用于本发明的这些硫化剂中的任一者的适合性将基本上由聚合物的选择决定。硫可以是结晶元素硫或非晶形元素硫,且任一类型可呈纯形式或负载在惰性载剂上。负载硫的一个实例是来自莱茵化学(Rhein Chemie)的Rhenogran S-80(80%S和20%惰性载剂)。

[0089] 在本发明的一个实施例中,含硫化合物和过氧化物是优选的硫化剂,且含硫化合物是最优选的。应理解,可使用这些硫化剂的混合物,不过这通常并非优选的。硫化剂的量以组合物中聚合物的100份计可在约1到10重量份范围内。

[0090] 所用硫化温度和时间是典型的。可使用在约250°F至约440°F范围内的温度和在约一分钟到约120分钟范围内的时间。

[0091] 另外的交联剂包括(但不限于)酚类树脂、叠氮化物、醛-胺反应产物、乙烯基硅烷、硅氢化、经取代脲、经取代胍;经取代黄原酸酯;经取代二硫代氨基甲酸酯;和其组合。参见《化学技术百科全书》(Encyclopedia of Chemical Technology),第17卷,第2版,国际科学出版社(Interscience Publishers),1968;还有《有机过氧化物》(Organic Peroxides),丹尼尔希恩(Daniel Seern),第1卷,威利国际科学(Wiley-Interscience),1970),所述参考文献以其全文引用的方式并入本文中。

[0092] 交联剂可为酚类固化剂或过氧化物固化剂与任选的辅剂,或硅氢化交联剂与硅氢化催化剂,或二月桂酸二丁锡("DBTDL")与任选的辅剂三水合氧化铝("ATH")用于硅烷接枝共聚物。酚系树脂和 SnCl_2 用于EPDM固化(过氧化物、或硫或硅氢化固化系统也可使用)。

[0093] 适合的过氧化物包括(但不限于)芳香族dactyl过氧化物;脂肪族dactyl过氧化物;二元酸过氧化物;乙烯酮过氧化物;烷基过氧化酯;烷基氢过氧化物(例如二乙酰基过氧化物;二苯甲酰基过氧化物;双-2,4-二氯苯甲酰基过氧化物;二-叔丁基过氧化物;二枯基过氧化物;叔丁基过苯甲酸酯;叔丁基枯基过氧化物;2,5-双(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷;2,5-双(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己炔-3;4,4,4',4'-四-(叔丁基过氧基)-2,2-二环己基丙烷;1,4-双-(叔丁基过氧基异丙基)-苯;1,1-双-(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷;过氧化月桂酰、过氧化琥珀酸;过氧化环己酮;过乙酸叔丁酯;丁基过氧化氢物;等。

[0094] 硫化弹性体可在低水平过氧化物存在下经由独立的反应性挤出工艺接枝到乙烯基硅烷单体上。适合的乙烯基硅烷包括(但不限于)乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷。接枝的弹性体可接着与水反应以在如二丁基锡二月桂酸酯的催化剂存在下在动态硫化工艺期间固化聚合物。适合的水源包括(但不限于)蒸汽、水/乙二醇混合物、三水合铝和氢氧化镁。乙烯- α -烯烃共聚物或乙烯- α -烯烃-多烯三元共聚物是适用于此固化系统的硫化弹性体。

[0095] 分子中具有至少两个SiH基团的氢化硅可与不饱和橡胶组分的碳-碳多键在硅氢化催化剂存在下反应以在动态硫化期间形成适用的交联。适合的氢化硅化合物包括(但不限于)甲基氢聚硅氧烷、甲基氢二甲基-硅氧烷共聚物、甲基氢烷基甲基聚硅氧烷、双(二甲基硅烷基)烷烃和双(二甲基硅烷基)苯。适用于组合物方法的氢化硅化合物的量可在橡胶

中每碳-碳双键约0.1到约10.0摩尔当量SiH范围内,并且优选地在热塑性弹性体的橡胶组分中每碳-碳双键约0.5到约5.0摩尔当量SiH范围内。适用于硅氢化硫化反应的催化剂包括第VIII族的过渡金属,如钯、铑、铂等,包括这些金属的络合物。使用硅氢化交联来动态硫化EPDM以产生TPV公开于美国专利第6,251,998号(梅兹克(Medsker)等人,2001年6月26日)中,所述专利以全文引用的方式并入本文中。

[0096] 交联剂可包含如本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0097] 油

[0098] 油包括(但不限于)石油,如芳香族和环烷烃油;聚烷基苯油;有机酸单酯,如烷基和烷氧基烷基油酸酯和硬脂酸酯;有机酸二酯,如二烷基、二烷氧基烷基和烷基芳基邻苯二甲酸酯、对苯二甲酸酯、癸二酸酯、己二酸酯和戊二酸盐;二醇二酯,如三-、四-和聚乙二醇二烷酸酯;偏苯三酸三烷酯;三烷基、三烷氧基烷基、烷基二芳基和三芳基磷酸酯;氯化石蜡;薰草酮-茛树脂;松焦油;植物油,如蓖麻、妥尔、菜籽和大豆油和酯和其环氧化衍生物;等。

[0099] 在一个实施例中,以组合物的重量计,油以5到70重量%、进一步5到60重量%、进一步5到50重量%的量存在。

[0100] 在一个实施例中,油选自非芳香族油、石蜡油、环烷烃油和其组合组成的群组。适合的油包括(但不限于)SUNPAR 2280、PARALUX 6001、HYDROBRITE 550和CALSOL 5550。

[0101] 油可包含如本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0102] 添加剂

[0103] 本发明组合物可包含一或多种其它添加剂。适合的添加剂包括(但不限于)填充剂、抗氧化剂和抗臭氧剂、UV稳定剂、阻燃剂、着色剂或颜料和其组合。

[0104] 填充剂包括(但不限于)碳黑;硅酸铝、硅酸镁、硅酸钙、硅酸钠、硅酸钾和其混合物;碳酸钙、碳酸镁和其混合物;氧化硅、氧化钙、氧化锌、氧化铁、氧化钛和氧化铝;硫酸钙、硫酸钡和硫酸铅;三水合氧化铝;氢氧化镁;天然纤维、合成纤维等。

[0105] 一些抗氧化剂和抗臭氧剂包括(但不限于)受阻苯酚、双酚和硫代双酚;和经取代氢醌。发泡剂(如偶氮二甲酰胺)可用于制造发泡体结构。

[0106] 在一个实施例中,本发明组合物进一步包含热塑性聚合物。聚合物包括(但不限于)丙烯基聚合物、乙烯基聚合物和烯烃多嵌段互聚物。适合的乙烯基聚合物包括(但不限于)高密度聚乙烯(HDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、极低密度聚乙烯(VLDPE)、超低密度聚乙烯(ULDPE)、均质支链线形乙烯聚合物和均质支链实质上线形乙烯聚合物(即,均质支链长链支链乙烯聚合物)。

[0107] 应用

[0108] 本发明的组合物可用于制备多种物品或产品或其组成部件或部分。本发明组合物可通过许多常规方法和设备中的任一者转化成已加工制品。说明性方法包括(但不限于)挤出、压延、压缩模制和其它典型热固性材料形成方法。

[0109] 物品包括(但不限于)片材、发泡体、模制商品和挤出部件。其它物品包括汽车部件、挡风雨条、带、软管、建筑型材、电线和电缆护套、铺地材料、垫圈、轮胎和轮胎组分、电脑部件、建筑材料和鞋类组件。熟练的业内人士可易于在无过度实验的情况下扩增这一清单。

[0110] 定义

[0111] 除非相反地陈述,从上下文暗示或本领域惯用的,否则所有份数和百分比都以重量计,并且所有测试方法都是到本发明的申请日为止的现行方法。

[0112] 如本文中所用,术语“组合物”包括包含所述组合物的材料,以及由所述组合物的材料形成的反应产物和分解产物。任何反应产物或分解产物均通常以痕量或残余量存在。

[0113] 如本文所用的术语“聚合物”是指通过聚合不论相同或不同类型的单体制备的聚合化合物。因此,通用术语聚合物涵盖术语均聚物(用于指仅由一种类型单体制备的聚合物,理解为痕量杂质可以并入聚合物结构中)和如下文中所定义的术语互聚物。痕量杂质(如催化剂残余物)可以并入聚合物内。

[0114] 如本文中所用,术语“互聚物”是指通过聚合至少两种不同类型的单体而制备的聚合物。因此,术语互聚物包括术语共聚物(用于指由两种不同类型的单体制备的聚合物)和由两种以上不同类型的单体制备的聚合物。

[0115] 如本文所用的术语“乙烯基聚合物”是指包含呈聚合形式的大多数重量百分比的乙烯(以聚合物的重量计)并且任选地可包含一或多种共聚单体的聚合物。

[0116] 如本文所用的术语“乙烯基互聚物”是指包含呈聚合形式的大多数重量百分比的乙烯(以互聚物的重量计)和至少一种共聚单体的聚合物。

[0117] 如本文中所用的术语“乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物”是指包含呈聚合形式的乙烯、 α -烯烃和非共轭多烯的聚合物。在一个实施例中,“乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物”包含大多数重量百分比的乙烯(以互聚物的重量计)。

[0118] 如本文中所用的术语“乙烯/ α -烯烃/二烯互聚物”是指包含呈聚合形式的乙烯、 α -烯烃和二烯的聚合物。在一个实施例中,“乙烯/ α -烯烃/二烯互聚物”包含大多数重量百分比的乙烯(以互聚物的重量计)。

[0119] 如本文中所用,术语“乙烯/ α -烯烃共聚物”是指包含呈聚合形式的大多数量的乙烯单体(以共聚物的重量计)和 α -烯烃作为唯一两种单体类型的共聚物。

[0120] 如本文所用的术语“丙烯基聚合物”是指包含呈聚合形式的大多数量的丙烯单体(以聚合物的重量计)并且任选地可包含一或多种共聚单体的聚合物。

[0121] 如本文中所用,术语“丙烯/ α -烯烃共聚物”是指包含呈聚合形式的大多数量的丙烯单体(以共聚物的重量计)和 α -烯烃作为唯一两种单体类型的共聚物。

[0122] 如本文中所用,术语“丙烯/乙烯共聚物”是指包含呈聚合形式的大多数量的丙烯单体(以共聚物的重量计)和乙烯作为唯一两种单体类型的共聚物。

[0123] 术语“包含”、“包括”、“具有”以及其衍生词并不打算排除任何额外组分、步骤或程序的存在,无论是否具体地将其公开出来。为了避免任何疑问,除非相反地说明,否则通过使用术语“包含”主张的所有组合物可包括无论聚合或以其它方式的任何额外添加剂、佐剂或化合物。相反,术语“主要由……组成”从任何随后列举的范围排除任何其它组分、步骤或程序,除了对可操作性来说不是必不可少的那些之外。术语“由……组成”排除没有具体描述或列出的任何组分、步骤或程序。

[0124] 测试方法

[0125] 凝胶渗透色谱法

[0126] 色谱系统由聚合物实验室(Polymer Laboratories)型号PL-210或聚合物实验室型号PL-220组成。柱和转盘区室在140°C下操作。柱是三根聚合物实验室10-微米混合-B柱。

所用溶剂是1,2,4三氯苯。样品以“50毫升溶剂中0.1克聚合物”的浓度制备。用于制备样品的溶剂含有“200ppm丁基化羟基甲苯(BHT)”。通过在160℃下轻轻搅拌两小时来制备样品。注入体积为100微升,并且流速为1.0毫升/分钟。

[0127] GPC柱集的校准用21种“窄分子量分布聚苯乙烯标准物”执行,其分子量在580到8,400,000克/摩尔范围内,以六种“鸡尾酒式”混合物形式安排,且个别分子量之间的间隔至少十倍。标准物购自聚合物实验室(英国什罗普郡(Shropshire,UK))。聚苯乙烯标准物针对等于或大于1,000kg/mol的分子量以“50毫升溶剂中0.025克”制备,且针对小于1,000kg/mol的分子量以“50毫升溶剂中0.05克”制备。聚苯乙烯标准物在摄氏80度下在轻轻搅拌的情况下溶解30分钟。首先运行窄标准物混合物,并且遵循“最高分子量”组分递减的次序以使降解减到最少。聚苯乙烯标准物峰值分子量使用以下方程式转换成聚乙烯分子量: $M_{\text{聚乙烯}} = A \times (M_{\text{聚苯乙烯}})^B$,其中M是分子量,A的值为0.431且B等于1.0(如威廉姆斯(Williams)和沃德(Ward),《聚合物科学杂志聚合物快报》(J.Polym.Sc.,Polym.Let.),6,621(1968)中所述)。使用VISCOTEK TriSEC软件3.0版执行聚乙烯等效分子量计算。

[0128] EPDM组成分析的FTIR方法

[0129] 含有乙烯、丙烯和5-亚乙基-2-降冰片烯的三元共聚物使用ASTM D3900分析其乙烯含量,且使用ASTM D6047分析其亚乙基-降冰片烯或二环戊二烯含量。

[0130] EPDM组成分析的¹³C NMR方法

[0131] 样品通过添加约“2.6g”的“50/50四氯乙烷-d₂/邻二氯苯混合物”(即,“0.025M”)于乙酰基丙酮酸铬(弛豫剂)中到10mm NMR管的“0.2g样品”中来制备。通过将管和其内含物加热到150℃来将样品溶解并均质化。使用配备有Bruker Dual DUL高温低温探针(CryoProbe)的Bruker 400MHz光谱仪收集数据。使用“每个数据文件160次扫描”、六秒脉冲重复延缓、在120℃的样品温度下获取数据。使用25,000Hz的光谱宽度和32K数据点的文件大小进行获取。

[0132] 实例的每一组成的NMR光谱分析使用以下分析方法进行。EPDM中存在的单体定量可以使用以下方程式(1到9)计算。

[0133] 摩尔乙烯的计算将55.0到5.0ppm的光谱范围归一化成1000积分单元。归一化积分面积下贡献仅解释ENB碳中的7个。因担心双键可在高温下反应而将在111和147ppm下的ENB二烯峰值从计算中排除。

$$[0134] \quad \text{方程式1 摩尔乙烯} = \frac{(1000 - 3 * \text{摩尔P} - 7 * \text{摩尔ENB})}{2}$$

$$[0135] \quad \text{方程式2 摩尔ENB} = \text{CH}_3 (13.6 - 14.7 \text{ ppm})$$

$$[0136] \quad \text{方程式3 摩尔P} = \text{CH}_3 (19.5 - 22.0 \text{ ppm})$$

$$[0137] \quad \text{方程式4 摩尔\%乙烯} = \frac{100 * \text{摩尔E}}{\text{摩尔E} + \text{摩尔P} + \text{摩尔ENB}}$$

$$[0138] \quad \text{方程式5 摩尔\%丙烯} = \frac{100 * \text{摩尔P}}{\text{摩尔E} + \text{摩尔P} + \text{摩尔ENB}}$$

$$[0139] \quad \text{方程式6 摩尔\%ENB} = \frac{100 * \text{摩尔ENB}}{\text{摩尔E} + \text{摩尔P} + \text{摩尔ENB}}$$

[0140] 方程式7 重量%乙烯 =
$$\frac{100 * \text{摩尔}\%E * 28}{\text{摩尔}\%E * 28 + \text{摩尔}\%P * 42 + \text{摩尔}\%ENB * 120}$$

[0141] 方程式8 重量%丙烯 =
$$\frac{100 * \text{摩尔}\%P * 42}{\text{摩尔}\%E * 28 + \text{摩尔}\%P * 42 + \text{摩尔}\%ENB * 120}$$

[0142] 方程式9 重量%ENB =
$$\frac{100 * \text{摩尔}\%ENB * 120}{\text{摩尔}\%E * 28 + \text{摩尔}\%P * 42 + \text{摩尔}\%ENB * 120}$$

[0143] 本发明EPDM的进一步NMR光谱分析展示大于3.5%的19.5到22.0ppm的总积分面积的21.3-21.8ppm的峰面积。比较EPDM的类似光谱分析展示小于3.5%的19.5到22.0ppm的总积分面积。光谱数据参考在30ppm下的EEE主链。这一区域中的峰值响应通常与已并入EPDM中的丙烯立体异构性的差异(mm%)有关。可对另一类型的乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物进行类似分析。

[0144] 动态机械光谱法(DMS)

[0145] 在氮气吹扫下使用装备有“25mm平行板”的TA仪器(TA Instruments)ARES执行小角度振荡剪切(熔融DMS)。将所有样品的样品加载与测试开始之间的时间设定为五分钟。实验在190℃下在0.1到100rad/s的频率范围内执行。基于1到3%的样品响应,调节应变振幅。关于振幅和相位分析应力响应,由其计算储能模量(G')、损耗模量(G'')、动态粘度 η^* 和 $\tan \delta$ 。动态机械光谱法的样本是“25mm直径×3.3mm厚”压缩模制圆盘,其在180℃和10MPa模制压力下形成五分钟,并且接着在冷却的压板(15-20℃)之间骤冷两分钟。记录流变比($V_{0.1}/V_{100}$ 在190℃下;也称为“RR”)。线形分子(无可检测的长链支化)的RR通常为8或更小。

[0146] 压缩形变

[0147] 压缩形变根据ASTM D395在23℃和100℃下测量。由如压缩模制部分下所述制备的压缩模制薄片冲压直径29mm(±0.5mm)且厚度12.7mm(±0.5mm)的圆盘。检测每一按钮样品的凹槽、不均匀厚度和不均匀性,并测试所选按钮(不具有那些缺陷)。在规定温度下对每一样品的两个样本执行压缩形变,并且报导两个样本的平均结果。将按钮样品置放于具有两个金属板的压缩装置中,所述两个金属板可以被按压在一起,并且锁定到按钮样品原始高度75%的位置。接着将带有压缩样品的压缩装置放置于烘箱中,并且在适当温度下平衡规定时间(对于23℃或100℃为22小时)。在这一测试中,在测试温度下释放应力,并且在室温下在30分钟平衡阶段之后测量样品的厚度。压缩形变是样品在压缩之后回复程度的量度,并且根据方程式 $CS = (H_0 - H_2) / (H_0 - H_1)$ 计算;其中 H_0 是样品的原始厚度, H_1 是所用间隔棒的厚度,并且 H_2 是在移除压缩力之后样品的最终厚度。

[0148] 抗张应力-应变特性

[0149] 抗张特性使用具有ASTM D-1708中所述尺寸的使用小“犬骨”状微抗张模具模切的样本测量。从如压缩模制部分下所述制备的压缩模制薄片切割模切样本。抗张特性(抗张强度和伸长率)在室温下遵循方法ASTM D-412在由英斯初-麦特(INSTRU-MET)制造的INSTRON型号1122的加工方向上测量。

[0150] 肖氏A硬度(Shore A Hardness)

[0151] 从如压缩模制部分中所述制备的压缩模制薄片切割样品样本。肖氏A硬度按照ASTM D2240在具有硬度计支架型号902的由英斯特朗(INSTRON)制造的肖氏A硬度计型号

2000上测量。这一方法允许基于初始凹痕或特定时间段后的凹痕或两者的硬度测量。如本文所用,凹痕在十秒的规定时间下测量。

[0152] 压缩模制薄片

[0153] 由在压缩模具中固化的薄片测量调配物的物理特性(用于抗张、压缩形变测试、C-撕裂、温度回缩)。根据ASTM D3182使用PHI (100吨压力机) 压缩模制样品。

[0154] 将所需模具(6英寸×6英寸或压缩按钮)置于压板上。将样品(未固化毯状层)切割成略小于个别模具腔的尺寸。标记轧制方向,并且标记样品。用硅酮稀溶液喷涂刷模具。样品在预加热模具中,注意以针对轧制方向恰当地置放。将压板闭合。“正常”操作压力是100吨,或如规格上所示为200,000磅。在固化时间结束时,底部压板自动打开。将样品移出,并且立即置放于水中以停止固化。使样品在室温下适应24小时,随后测试。为了硫化样品,针对薄片使用t₉₅数据加上三分钟,并且针对压缩形变按钮使用t₉₅数据加上15分钟,使样品在160℃下适应。

[0155] 门尼粘度

[0156] 门尼粘度(ML1+4在125℃下)根据ASTM 1646用一分钟预热时间和四分钟转子操作时间测量。仪器是阿尔法技术(Alpha Technologies)门尼粘度计2000。

[0157] 每一调配的组合物的粘度使用未固化毯状层(参见实验部分)测量,使得可检查未固化组合物的粘度。使样品在室温下适应24小时,随后测试。

[0158] 门尼焦烧

[0159] 每一组合物的焦烧特性根据ASTM D-1646使用阿尔法技术门尼粘度计2000测量。门尼粘度计设定在125℃下。报导小转子的门尼焦烧值并且展现升高“x个门尼单位”超过最低粘度的时间(例如t₅是粘度提高“五个门尼单位”)。总测试时间是30分钟,且预热时间是1分钟。组合物的粘度由未固化毯状层测量,其在粘度计中固化,使得可检查焦烧特性。使样品在室温下适应24小时,随后测试。

[0160] MDR分析

[0161] 每一调配物的MDR固化特性根据ASTM D-3182使用阿尔法技术流变仪MDR 2000测量。MDR测试在160℃下经30分钟时间进行。每一调配组合物的流变学由未固化毯状层样品测量,其接着在MDR分析期间固化。使样品在室温下适应24小时,随后测试。在固化周期期间测量粘弹性特性,如门尼低、门尼高、tanδ低、tanδ高和达到某一百分比固化状态的时间(例如t₉₅对应于达到95%固化状态的时间(分钟))。

[0162] 温度回缩

[0163] 固化样本的温度回缩特性根据ASTM D-1329测量。使用型号TR-6(奔自材料(BENZMaterials))在较低温度下回缩。这一测试方法描述用于快速评估结晶作用和用于比较橡胶和橡胶样材料在低温下的粘弹性特性的温度回缩程序。初始样本的尺寸为“48mm×120mm×2mm”,并且根据ASTM D-1329中所述形状模切。这一测试方法通过以下方式进行:将样本拉长到150%,将样本锁定在拉长的状态,将样本冷冻到弹性降低的状态(-45℃),将样本平衡十分钟,释放冷冻样本,并且允许样本自由回缩,同时以1℃/min升高温度,测量样本在其回缩时在规律温度间隔下的长度,并且从获得的数据计算在这些温度下的回缩百分比。实际上,对应于10%和70%回缩的温度尤其重要,并且分别被称为TR10和TR70。

[0164] C-撕裂测试

[0165] C-撕裂特性使用具有ASTM D-624中所述尺寸的使用模具模切的样本测量。从如压缩模制部分下所述制备的固化且压缩模制的薄片切割模切样本。使样本在ASTM条件 (23+/-2℃和50%RH) 下适应至少16小时,随后将其模切并测试。撕裂特性在室温下根据方法ASTM D-624测量,并且使用由英斯初-麦特制造的INSTRON型号1122在加工方向上测量。将夹具之间的标距设定为50.8mm,并且测试速度以508mm/min进行。平均C撕裂强度以N/mm为单位报导。

[0166] 实验

[0167] I. 实验性EPDM的代表性合成

[0168] 连续聚合

[0169] 聚合物产品在溶液聚合工艺中使用一系列连续混合反应器制造;环路或连续搅拌槽式反应器以单一或双重反应器配置形式配置。关于反应器和相关设备和聚合条件也参见美国专利5,977,251和6,545,088和其中参考文献。

[0170] 将乙烯引入ISOPAR E溶剂(C8-C10饱和烃的混合物,可购自埃克森美孚(ExxonMobil))、丙烯和5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)的混合物,形成反应器进料液流。催化剂单独地分别进料到每一反应器,并且使用助催化剂1和助催化剂2原位活化。每一反应器的出口因此是聚合物、溶剂和降低水平的初始单体液流的混合物;第一反应器的出口直接进料到第二反应器(除非以其它方式取样)。聚合物的分子量可通过调节每一反应器的温度、单体转化率和/或添加如氢气的链终止剂来控制。聚合反应在稳定状态条件下执行,即,恒定的反应物浓度以及连续的溶剂、单体和催化剂的输入以及未反应单体、溶剂和聚合物的抽出。将反应器系统冷却并且加压以防止气相形成。

[0171] 在聚合之后,将少量水引入到反应器出口液流中作为催化剂杀灭,并且将反应器出口液流引入到闪蒸器中,其中固体浓度增加至少100%。接着收集一部分未反应单体(即,ENB、乙烯和丙烯)和未使用的稀释剂,并且按需要将其回收回反应器进料。

[0172] 表1A和1B概述用于制造一些本发明实例的反应条件。EPDM01使用两个连续环流反应器(第一反应器:环路;第二(最终)反应器:环路)制备。EPDM02和EPDM03各自使用环流反应器继而连续搅拌槽式反应器(第一反应器:环路;第二(最终)反应器:CSTR)制备。命名为“R1”的实例是从第一反应器取样的材料实例并且代表进料到第二反应器的聚合物组合物。聚合物特性展示在表2中。比较树脂展示在表3中。

[0173] 表1A:实验性EPDM的反应条件

[0174]	实例	H2 摩尔%	C2浓度 [g/L]	催化剂效率 [磅 聚合物/磅 金属×10E6]	催化剂 流速* [磅/小时]	催化剂溶 液浓度 (ppm)	助催化剂 1** 流速[磅/小时]	助催化剂 1溶液浓度 ppm	助催化剂 2***流速 [磅/小时]	助催化剂 2溶液浓度 [ppm]	产生速率 [磅/小时]
	EPDM01-R1	0.25	2.58	0.49	5.8	36,500	14.6	20,800	47	16,000	12,220
	EPDM01	1.15	1.90	0.71	5.7	36,500	14.6	20,800	47	16,000	18,480
	EPDM02-R1	0.34	19.68	0.27	1.06	99.98	1.23	1099.6	0.92	498.0	20.1
	EPDM02	1.61	12.61	0.35	0.56	99.98	0.67	1099.6	0.50	498.0	19.4
	EPDM03-R1	0.47	19.68	0.21	1.09	99.98	1.32	1078.7	0.99	480.7	22.9
	EPDM03	0.69	12.40	0.39	0.62	99.98	0.75	1099.6	0.63	498.0	23.9

[0175] *催化剂是[[2',2''-[1,3-丙烷二基双(氧基-k0)]双[3-[3,6-双(1,1-二甲基乙基)-9H-咔唑-9-基]-5'-氟-5-(1,1,3,3-四甲基丁基)[1,1'-联苯]-2-羟连-k0]](2-)]-铅二甲基。

[0176] **助催化剂-1是四(五氟苯基)硼酸盐的甲基二(C14-18烷基)铵盐(通过长链三烷基胺(ARMEEN M2HT,可购自阿克苏-诺贝尔公司(Akzo-Nobel, Inc.))的反应制备)、HCl和Li[B(C6F5)4]的混合物,实质上如USP 5,919,988(实例2)中所公开。助催化剂-1购自博尔德科学(Boulder Scientific),并且不经进一步纯化即使用。

[0177] ***助催化剂-2(改性的甲基铝氧烷(MMAO))购自阿克苏诺贝尔,并且不经进一步纯化即使用。

[0178] 表1B:实验性EPDM的反应条件

实例	反应器容积, [加仑]	反应器温度[°C]	压力[psig]	溶剂进料[磅/小时]	乙烯进料[磅/小时]	丙烯进料[磅/小时]	ENB 进料[磅/小时]
EPDM01-R1 (第一反应器)	5200	147.0	650	73,800	10,840	7,930	1,670
EPDM01	5200	175.0	650	53,900	12,640	7,480	1,000
(第二反应器)							
EPDM02-R1 (第一反应器)	26	89.8	610	141.4	14.8	21.0	4.6
EPDM02 (第二反应器)	27	138.4	603	49.3	10.0	15.1	1.4
EPDM03-R1 (第一反应器)	26	89.8	610	159.1	16.7	23.7	5.2
EPDM03 (第二反应器)	27	131.1	605	59.1	11.3	21.5	0.92

[0181] 表2:实验性EPDM组合物的特性

[0182]

第一组合物			EPDM01		EPDM02	EPDM03
			第一反应器	第二反应器 (最终聚合物 组合物)	第二反应器 (最终聚合物 组合物)	第二反应器 (最终聚合物 组合物)
		单位				
	C2%		70.1	71.0	50.2	49.1
	C3%				44.7	46.1
	ENB%		5.1	5.0	5.08	4.8
第一反应器组 分的量	重量%*		40			
门尼	ML (1+4) 125 °C	MU	40.5	21.5	76	73.9
常规 GPC	Mn	g/mol	65660	36870	96405	95573
	Mw	g/mol	144310	99290	205209	201410
	Mz	g/mol	269500	229100	371262	368251
	Mw/Mn		2.20	2.69	2.13	2.11
在 0.1 rad/s 下 的粘度	V (0.1 190°C)	Pa-s	145560	58749	108410	99042
在 100 rad/s 下 的粘度	V (100 190 °C)	Pa-s	2223	1557	3689	3787
流变比	RR (V0.1/V100)		65.5	37.7	29.4	26.2
在 0.1 rad/s 下 的 tan δ	TD (0.1 190 °C)		0.79	1.27	1.45	1.58
在 100 rad/s 下 的 tan δ	TD (100 190 °C)		0.64	0.75	0.48	0.49
13C NMR 峰值 面积% 21.3-21.8 ppm			>3.5	>3.5	18.2	18.8

[0183] *基于第二(最终)反应器产物的重量。

[0184] 表3:比较组合物的特性数据

[0185]

第一组合物		单位	EPDM25		EPDM70
			第一反应器	第二反应器 (最终 聚合物组合物)	第二反应器 (最终 聚合物组合物)
	C2%		71	71	50
	C3%				
	ENB%		4.7	4.7	4.5
第一反应器组分的量	重量%*		40		
聚合物门尼*	ML (1+4) 125℃	MU	98	26	70
常规 GPC	Mn	g/mol	73340	33630	74250
	Mw	g/mol	197330	115040	177060
	Mz	g/mol	392100	304200	339700
	Mw/Mn		2.69	3.4	2.38
在 0.1 rad/s 下的粘度	V (0.1, 190 ℃)	Pa-s	191000	30574	108000
在 100 rad/s 下的粘度	V (100, 190℃)	Pa-s	4927	1911	3805.6
流变比	RR V0.1/V100		38	16.0	28.4
在 0.1 rad/s 下的 tan δ	TD (0.1, 190℃)		1.0	2.0	1.35
在 100 rad/s 下的 tan δ	TD (100, 190℃)		0.51	0.8421	0.55
13C NMR 峰值面积% 21.3 - 21.8 ppm		%	2	2	3.5

[0186] *基于第二 (最终) 反应器产物的重量。

[0187] 含有硫、加速剂、碳黑、氧化锌、油的用于固化的每一调配物如下文表4中所示。

[0188] 表4: 基于第一组合物重量的量 (PHR)

[0189]

第一组合物	100
氧化锌	5
硬脂酸	1
FEF (ASTM-N550) 黑	80
SUNPAR 2280	50
Butyl Zimate (ZnDBC)	2
MBT	1
TMTD	0.5
硫	1.5

[0190] 每一调配物在班伯里混和机 (BANBURY mixer) 中 (从室温开始) 剪切混合, 并且接着使用滚磨机轧制成平坦毯状层。调配物使用Farrel BR班伯里混和机 (1.5L容积) 使用倒置混合法混合。将具有硫和其它无水成分的聚合物称重, 并且在66℃ (150°F) 下以缓慢速度熔化2.5分钟; 加入加速剂, 并且接着将混合物进一步熔化, 并且接着在99℃ (210°F) 下滴落。6"Reliable滚磨机接着用于完成混合并且轧制未固化毯状层。可加入发泡剂以产生海绵状产品。可使用不同和另外的交联剂, 如过氧化物。

[0191] 将来自未固化毯状层的样品在压缩模具中加热并固化 (参见测试方法部分), 并且

对固化样本测试特性。将来自未固化毯状层的样品在流变仪中加热 (参见测试方法部分)，并且检查样品的固化速率。特性展示在表5和6中。

[0192] 表5: 交联后的特性

[0193]

组合物		比较A	比较B	本发明1	本发明2	本发明3
第一组合物		EPDM25	EPDM70	EPDM01	EPDM02	EPDM03
门尼*(ML 1+4, 125C)	Mu	29.9	69.7	27.2	70.1	70.6
肖氏A	ShA	73	65	70	63	62
抗张模量	MPa	4.0	4.0	3.5	4.0	4.0
断裂应力	MPa	15.2	11.18	13.0	9.93	10.22
断裂应变	%	513	312	486	282	293
C-撕裂	N/mm	39.8	31.3	35.75	24.66	24.75
压缩形变, 23°C	%	33	5	28	6	8
压缩形变, 100°C	%	38	19	35	20	20
温度回缩						
TR10	°C		-43.15		-44.75	-43.4
TR70	°C		-32.1		-32.85	-33.35
TR70-TR10	°C		11.04		11.9	10.02

[0194] 表6: 流变学特性

[0195]

组合物			比较A	比较B	本发明1	本发明2	本发明3
第一组合物			EPDM25	EPDM70	EPDM01	EPDM02	EPDM03
MDR			标准				
测试温度	[C]	=	200	200	200	200	200
测试时间	[min]	=	12	12	12	12	12
ML	[dNm]	:	0.74	1.72	0.65	1.85	1.81
MH	[dNm]	:	17.82	19.64	18.49	17.54	18.42
MH-ML	[dNm]	:	17.08	17.92	17.84	15.69	16.61
ts1	[min]	:	1.31	1.09	1.37	1.02	1.05
ts2	[min]	:	1.52	1.27	1.62	1.2	1.23
t10	[min]	:	1.46	1.24	1.57	1.13	1.18
t50	[min]	:	3.74	2.99	4.41	2.78	2.99
t90	[min]	:	14.48	15.81	14.23	15.27	15.47
t95	[min]	:	19.28	20.87	18.61	20.62	20.51

[0196]

TanD@ML			1.162	1.000	1.169	0.908	0.945
TanD@MH			0.139	0.147	0.071	0.146	0.128
门尼焦烧							
Mm (最小值)	[MU]		10.9	25.3	10	26.3	26.4
MH (最大值)	[MU]		29	43.6	28.2	44.5	44.4
MH-Mm	[MU]		18.1	18.3	18.2	18.2	18

t3	[M.m]		11.4	8.6	12.7	7.9	8.4
t5	[M.m]		12.5	9.6	13.9	8.8	9.3
t10	[M.m]		14	11	15.5	10.0	10.6

[0197] 图1描绘数种本发明(第一组合物)和比较组合物的“¹³C NMR峰值面积%”相较于“重量%C2”的曲线图。对于此图,比较组合物列在表7中,并且本发明组合物列在表8中。立体异构性增加是催化剂和方法 and 所制造的特定聚合物的结果。如图1所示,对于本发明组合物,mm%立体异构性随着聚合物中乙烯含量降低而增加。

[0198] 表7:比较实例的¹³C NMR数据

描述	C2%	ENB%	¹³ C NMR 峰值面积% (21.3 - 21.8 ppm)
NORDEL IP 5565	46.5	7.8	3.0
NORDEL 4725	70.7	4.6	2.0
VISTALON 8800*	50.4	8.6	1.2
KELTAN 7341A*	56.8	5.0	1.1
VISTALON 3666*	67.5	2.7	2.4
KELTAN 4903*	52.0	9.0	0.4
ROYALENE 525*	52.0	7.7	0.9
VISTALON 8600*	76.0	3.3	0.5
mitsui EPT M9090**	44.2	10.4	3.2
VISTALON 7602**	67.6	3.4	1.4
mitsui 3092**	54.0	4.0	0.6
VISTALON 6602**	52.3	7.0	1.4
KELTAN 8270**	51.0	2.6	1.3

[0200] *用钒齐格勒-纳塔 (Vanadium Ziegler-Natta) 制备。

[0201] **用金属茂 (例如双金属茂) 制备。

[0202] 表8:本发明实例的¹³C NMR数据

描述	C2 重量% (NMR)	ENB 重量% (NMR)	¹³ C NMR 峰值面积% (21.3 - 21.8 ppm)
EPDMZ01	48.5	8.7	16.4
EPDMZ02	47.6	7.9	17.0
EPDMZ03	52.8	7.1	16.7
EPDMZ04	52.5	6.6	17.9
EPDMZ05	47.8	8.6	16.6
EPDMZ06	49.6	8.0	18.7

[0204]

EPDMZ07	48.0	7.8	23.2
EPDMZ08	52.0	7.6	17.3
EPDMZ09	51.3	7.1	18.3
EPDMZ10	55.6	7.1	14.6
EPDMZ11	66.3	5.8	8.0
EPDMZ12	66.3	5.8	8.0
EPDMZ13	57.1	3.7	16.0
EPDMZ14	54.4	4.5	16.0
EPDMZ15	58.7	3.8	13.0
EPDMZ16	69.5	3.5	7.0
EPDMZ17	70.6	5.0	7.0
EPDMZ18	69.1	4.7	6.0

[0205] 已发现本发明组合物具有高水平的mm%立体异构性。比较组合物和由其它商业方法和催化剂产生的那些组合物并不展现这一相同特点。人们相信高水平的mm%立体异构性引起聚合物主链内彼此邻接的丙烯的其它顺序。在EPDM的同一水平的结晶度和门尼粘度下,人们相信这一更高立体异构性水平增加橡胶调配物的组分的相容性。与油、填充剂、固化剂和其它聚合物的相容性增加允许调配物组分的分散改进,引起挤出、模制、轧制或压延物品的更光滑表面,和更少的因未分散组分引起的缺陷和疵点。改进的分散允许更短的混合时间;更短的混合时间允许更简单的混合设备,所述混合设备可用于实现典型应用必需的分散程度。

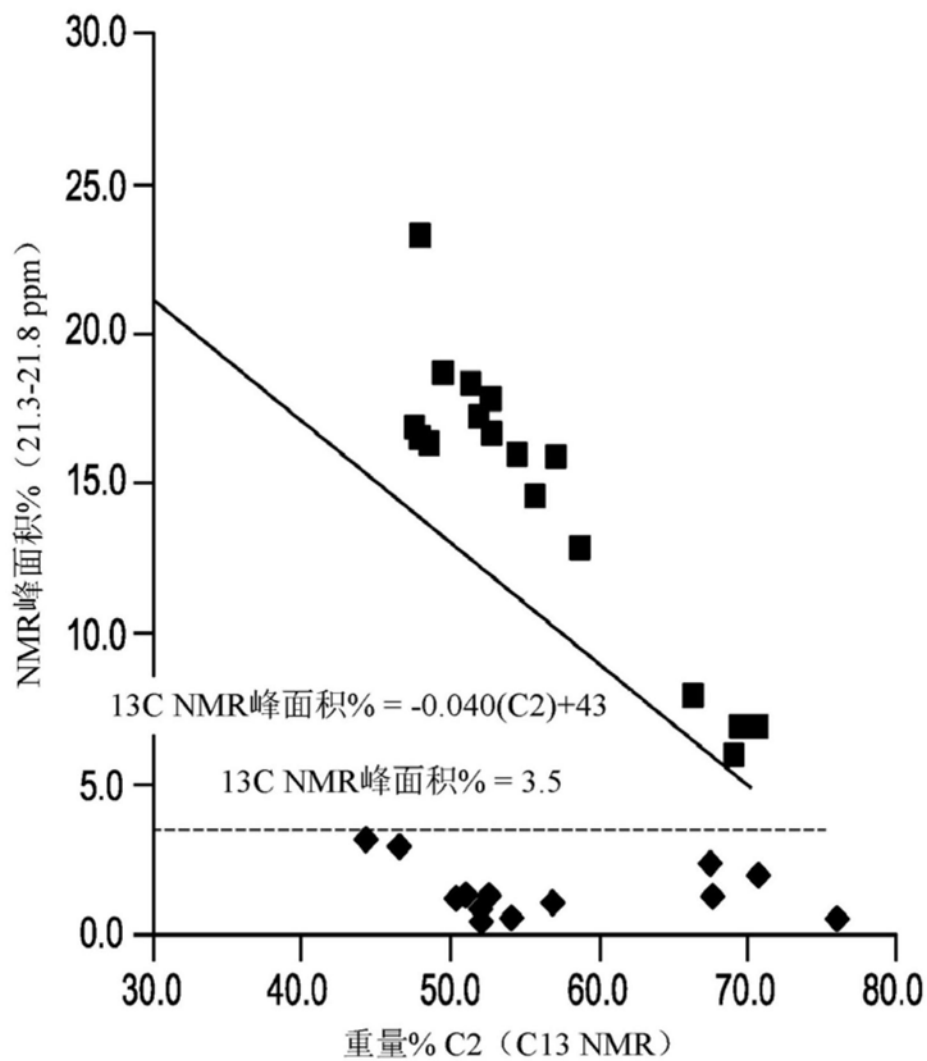
[0206] 实例展示聚合物中这一“mm%立体异构性”的结合不会不利地影响所调配橡胶的特性。在比较组合物含有约70重量%乙烯(C2)时,含有EPDM01的相应本发明组合物具有与含有EPDM25的组合物类似的固化特性和物理特性。此外,在比较组合物含有约50重量%乙烯(C2)时,含有EPDM02和EPDM03的相应本发明组合物具有与含有EPDM70的组合物类似的固化特性和物理特性。

[0207] 聚合物的分散与混合也是聚物流变学的函数,如在0.1 (rad/s) 下的低剪切粘度和流变比 ($V_{0.1}$ (在0.1rad/s下粘度) / V_{100} (在100rad/s下粘度)) 所指示。在一些实施例中,高流变比是优选的,因为随着混合物中剪切条件提高,其引起更低粘度。与EPDM25 (第一反应器) 的第一组合物的第一反应器聚合物相比,观察到EPDM01-R1 (第一反应器) 聚合物具有更高流变比。EPDM25 (第一反应器) 的流变比为38,而EPDM01-R1 (第一反应器) 的流变比为65.5。此外,EPDM25 (最终聚合物组合物) 的流变比为16.0,而EPDM01 (最终聚合物组合物) 的流变比为37.7。

[0208] 在一些实施例中,在0.1rad/s下更低 $\tan\delta$ 是优选的,因为其在低剪切速率下产生更高熔体弹性。在初始混合阶段期间,聚合物的高熔体弹性通过充当有助于维持高粘度的剪切促进剂而可辅助其它组分的散开和分散,直到应力由聚合物的熔融和分散降低。EPDM25在0.1rad/s下的 $\tan\delta$ 为2.0,而EPDM01在0.1rad/s下的 $\tan\delta$ 为1.27。与EPDM25 (第一反应器) 相比,EPDM01-R1 (第一反应器) 在0.1rad/s下的 $\tan\delta$ 更低。来自EPDM25的第一反应器聚合物在0.1rad/s下的 $\tan\delta$ 为1.0,而EPDM01-R1在0.1rad/s下的 $\tan\delta$ 为0.79。

[0209] 粘度和流变学特点以及“mm%立体异构性”提供独特的粘度和组分相容性,其产生容易分散在橡胶化合物中的聚合物组合物。所述特点对于获得加入到橡胶调配物中的组分(如碳黑、油、固化剂、滑石、碳酸钙和其它添加剂)的精细分散来说很重要。在橡胶混合操作

和最终物品 (如挤出型材、射出模制物品、轧制和压延物品) 的处理中预期有益处。



◆ 比较EPDM组合物

■ 本发明EPDM组合物

—— 线性 (13C NMR峰面积% = -0.40(C2)+43)

----- 线性 (13C NMR峰面积% = 3.5)

图1