



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110662776 A

(43)申请公布日 2020.01.07

(21)申请号 201880034708.5

(22)申请日 2018.02.06

(30)优先权数据

62/485,649 2017.04.14 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.11.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/016992 2018.02.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/190940 EN 2018.10.18

(71)申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72)发明人 N·德哈马拉杰 R·沃克尔

S·H·洛伊德

(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 11038

代理人 杨立芳

(51)Int.Cl.

C08F 210/16(2006.01)

C08F 4/6592(2006.01)

C08L 23/16(2006.01)

B62D 55/24(2006.01)

B65G 15/00(2006.01)

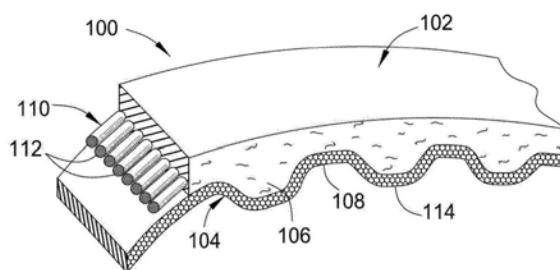
权利要求书2页 说明书27页 附图11页

(54)发明名称

包含EPDM和EPR的弹性体组合物

(57)摘要

在一些实施方案中,本公开内容提供组合物,其包含5phr-30phr的具有1-10wt%二烯、13-40wt%乙烯和15-85wt%丙烯的PEDM三元共聚物,基于所述PEDM三元共聚物的重量。所述组合物还包含70phr-95phr的包含不同于所述第一聚合物的乙烯含量、C₃-C₁₂ α-烯烃和非必要地一种或多种二烯的基于乙烯的共聚物。



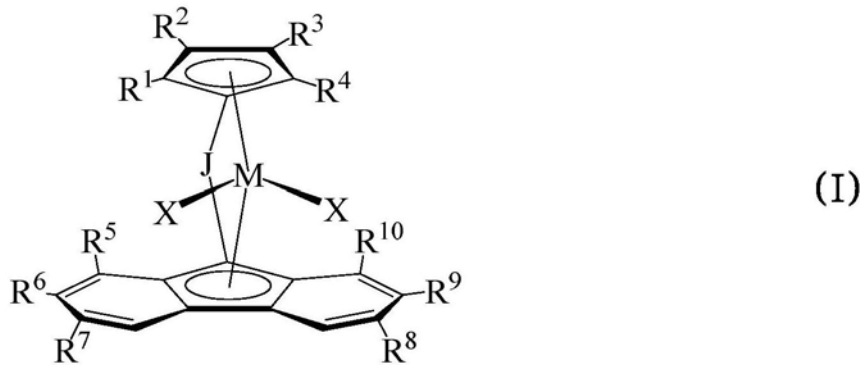
1. 组合物, 包含:

5-30重量份/100重量份橡胶 (phr) 的丙烯- α -烯烃-二烯 (PEDM) 三元共聚物, 其包含1-10wt%二烯、13-40wt% α -烯烃和15-85wt%丙烯, 所述wt%基于所述PEDM三元共聚物的重量; 和

70-95phr的基于乙烯的共聚物, 其包含乙烯、一种或多种 C_3 - C_{12} α -烯烃和非必要的一种或多种二烯; 其中所述基于乙烯的共聚物的乙烯含量的数量 (按wt%, 基于所述基于乙烯的共聚物的总重量) 不同于所述PEDM三元共聚物的 α -烯烃含量的数量 (按wt%, 基于所述PEDM三元共聚物的总重量)。

2. 权利要求1的组合物, 其中所述PEDM如下形成: 在已经通过活化剂活化的桥联苧基-环戊二烯基第4族催化剂存在下使丙烯、一种或多种 α -烯烃和一种或多种二烯聚合;

其中所述催化剂由以下式 (I) 表示:



其中J是二价桥联基;

M是第4族过渡金属;

每个X独立地是一价阴离子配体, 或两个X接合在一起与M形成金属环化物环, 或两个X接合以形成螯合配体、二烯配体或烷叉基配体;

每个 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 独立地是氢、 C_1 - C_{50} 取代或未取代的烷基, 条件是 R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^5 和 R^6 、 R^6 和 R^7 、 R^8 和 R^9 、和 R^9 和 R^{10} 配对中任一对或多对可以非必要地键接在一起以形成饱和或部分饱和的环状或稠合的环结构; 和

所述活化剂是非配位阴离子活化剂。

3. 权利要求2的组合物, 其中所述桥联苧基-环戊二烯基第4族催化剂是二甲基·1,1'-双(4-三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基-苧-9-基)合铪。

4. 权利要求2或权利要求3的组合物, 其中所述活化剂是四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵。

5. 上述权利要求中任一项的组合物, 其中所述PEDM三元共聚物具有小于1J/g的 H_f 。

6. 上述权利要求中任一项的组合物, 其中所述PEDM三元共聚物具有0.1%-5%的通过差示扫描量热法测定的结晶度。

7. 权利要求1-5中任一项的组合物, 其中所述PEDM三元共聚物具有无规立构丙烯序列。

8. 上述权利要求中任一项的组合物, 其中所述PEDM三元共聚物具有是乙烯的 α -烯烃和30wt%-40wt%的乙烯含量。

9. 上述权利要求中任一项的组合物, 其中所述PEDM三元共聚物的二烯是以下物质中的一种或多种: 5-乙叉基-2-降冰片烯、双环戊二烯、5-乙叉基-2-降冰片烯、1,4-己二烯、烷基

双环戊二烯、1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,4-庚二烯、2-甲基-1,5-己二烯、环辛二烯、1,4-辛二烯、1,7-辛二烯、5-正丙叉基-2-降冰片烯、5-(2-甲基-2-丁烯基)-2-降冰片烯和降冰片二烯。

10. 根据权利要求9的组合物,其中所述PEDM三元共聚物的二烯是5-乙叉基-2-降冰片烯。

11. 上述权利要求中任一项的组合物,其中所述PEDM三元共聚物具有2wt%-4wt%的二烯含量。

12. 上述权利要求中任一项的组合物,其中所述基于乙烯的共聚物包含40-95wt%乙烯、0-10wt%的一种或多种二烯和C₃-C₁₂ α -烯烃,所述wt%基于所述基于乙烯的共聚物的总重量。

13. 上述权利要求中任一项的组合物,其中所述基于乙烯的共聚物的C₃-C₁₂ α -烯烃是丙烯或1-丁烯。

14. 上述权利要求中任一项的组合物,其中所述基于乙烯的共聚物的C₃-C₁₂ α -烯烃是丙烯。

15. 至少部分交联的弹性体组合物,其是以下物质的反应产物:

根据权利要求1-14中任一项的组合物;

一种或多种硫化活化剂;和

一种或多种硫化剂。

16. 权利要求15的组合物,还包含一种或多种含碳黑和/或加工油中的至少一种的添加剂。

17. 权利要求16的组合物,其中所述组合物包含1phr-150phr的烷属加工油,所述烷属加工油具有80-600CSt的40℃粘度。

18. 权利要求16或17的组合物,还包含矿物填料。

19. 权利要求15-18中任一项的组合物,其中所述组合物具有大约4,000Pa或更大的粘性和大约1.7MPa或更大的生胶强度25%模量。

20. 权利要求15-19中任一项的组合物,其中所述组合物具有21.4MPa或更大的断裂拉伸强度。

21. 权利要求15-20中任一项的组合物,其中所述组合物具有至少大约3.4kPa的粘性。

22. 权利要求21的组合物,其中所述组合物具有至少大约5.5kPa的粘性。

23. 传动带,包含:

根据权利要求1-22中任一项的组合物。

24. 权利要求23的传动带,还包含填料、增塑剂或稳定剂中的至少一种。

包含EPDM和EPR的弹性体组合物

[0001] 发明人:Narayanaswami DHARMARAJAN、Ron WALKER和Scott H.LOYD

[0002] 优先权声明

[0003] 本申请要求于2017年4月14日提交的美国专利申请序列号62/485,649的优先权和利益,所述文献全文通过参考引入。

技术领域

[0004] 本公开内容涉及包含丙烯- α -烯烃-二烯三元共聚物,例如丙烯-乙烯-二烯(PEDM)三元共聚物的聚合物组合物和包含此种三元共聚物的传动带及其它制品。

背景技术

[0005] 动力传送带包括V形带、平带、带齿或同步带和多肋带。带构造典型地包括弹性体带体、嵌入所述带体螺旋的或成螺旋形卷绕的张力索或其它织物承拉构件和通常嵌入所述带体或覆盖所述带表面中一个或多个的其它织物加强件。

[0006] 弹性体带体可以包括一种或多种硫化橡胶组合物,或弹性体组合物,例如热塑性弹性体组合物。所使用的弹性体组合物包括乙烯-丙烯-(非必要的二烯)聚合物,称为EP(D)M聚合物或EP(D)M橡胶。基于EP(D)M聚合物的弹性体组合物需要在硫化和未硫化状态下均具有可加工性和物理性能的组合以满足制造和终端用途应用要求。

[0007] 用于传动带应用的组合物的硫化EP(D)M组合物目前缺乏的两种值得注意的性能是粘性(tack)和生胶强度(green strength)的平衡。粘性是将两个相同的组合物样品(例如,橡胶试样)分离所要求的最大力,而生胶强度是在组合物样品(例如,橡胶试样)的25%或更高的延伸下测量的拉伸模量。

[0008] 从制造观点出发,对于未硫化的EP(D)M组合物,从压延机辊来的未固化弹性体片应具有足够粘性以容许个体片材接合而形成宽度上比压延片大数倍的片材。未硫化的弹性体应该还具有足够的生胶强度以辊压到型芯上而不会熔垂。EP(D)M聚合物对于用作(和用于制造)传动带具有不足够的粘性和生胶强度。

[0009] 粘性和生胶强度受聚合物结晶度的影响。结晶度越低导致粘性越大。例如,EP(D)M组合物的粘性可以通过降低EP(D)M聚合物的乙烯含量并从而降低结晶度来改变。然而,较低的结晶度降低生胶强度。另外,较低的结晶度对性能例如耐磨性不利,而耐磨性也是传动带的重要性能。实际上,设计具有这些迥异的聚合物特征以符合粘性和生胶强度要求的单一聚合物(或聚合物组合物)是合成的挑战。

[0010] 烃增粘剂已经用作EP(D)M组合物中的添加剂以增强粘性。然而,未氢化增粘剂与EP(D)M共硫化,但是不显示长期耐热性,原因在于它们的不饱和性。氢化增粘剂显示更好的热稳定性;然而,它们是更加昂贵的。此外,增粘性树脂当作为添加剂引入而不是替换EP(D)M聚合物组分时方向性地增加EP(D)M配混物成本。

[0011] 一些潜在相应的背景参考文献包括:WIPO公开号W0 2016/053541、W0 2016/053542、W0 2016/114914;美国专利号5,654,370;5,571,868;7,199,189;7,390,866;7,

605,217;7,867,433;7,928,165;8,013,093;8,765,832和8,841,383;美国专利公开号2013/050488;以及J.R.Beatty,Rubber Chem.&Tech.,42,1041(1969)和G.R.Hamed,Rubber Chem.&Tech.,54,578(1981)。

[0012] 仍需要具有足够粘性和生胶强度以便用于传动带的聚合物和聚合物组合物。

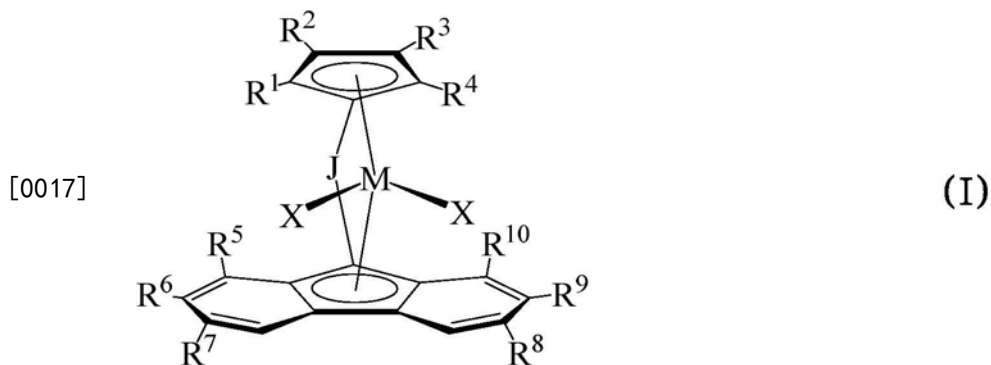
发明内容

[0013] 发明概述

[0014] 本公开内容实施方案包括组合物,其包含次要量(例如,占此种组合物的5phr-30phr)的是丙烯- α -烯炔-二烯三元共聚物,例如丙烯-乙烯-二烯三元共聚物的第一聚合物(此种三元共聚物可以在本文简称为“PEDM”,即使考虑代替或补充乙烯的其它 α -烯炔作为与丙烯和二烯的共聚单体,并且相似地,其它多烯可以代替或补充二烯使用,除非当特别指出相反)。各种实施方案的组合物还包括主要量(例如,占组合物的70phr-95phr)的是基于乙烯的共聚物,例如乙烯- α -烯炔和非必要的二烯的共聚物的第二聚合物(例如,EP(D)M聚合物,或乙烯-丁烯-非必要的-二烯(EB(D)M聚合物)。已经发现,本公开内容的组合物提供改进的粘性和/或生胶强度。改进的粘性和/或生胶强度使得所述组合物理想用于例如传动带,并尤其提供传动带的改进的性能和/或优异制造方法。

[0015] 在一些实施方案中,本公开内容提供包含5phr-30phr的PEDM三元共聚物的组合物,所述三元共聚物具有1wt%-10wt%多烯(例如,二烯,尤其是非共轭二烯)、13wt%-40wt% α -烯炔(例如乙烯)和15wt%-85wt%丙烯,基于所述PEDM三元共聚物的重量。所述组合物还包含70phr-95phr的基于乙烯的共聚物,所述基于乙烯的共聚物包含:不同于所述第一聚合物的 α -烯炔含量的乙烯含量; C_3 - C_{12} α -烯炔;和非必要地,一种或多种多烯(优选一种或多种二烯)。

[0016] 在其它实施方案中,本公开内容提供包含5phr-30phr的第一聚合物的组合物,所述第一聚合物通过使丙烯、乙烯和二烯在已经被活化剂活化的桥联茈基-环戊二烯基第4族催化剂存在下聚合而形成。所述催化剂由以下式(I)表示:



[0018] J是二价桥联基。M是第4族过渡金属。每个X独立地是一价阴离子配体,或两个X接合在一起与M形成金属环化物环(a metallocycle ring),或两个X接合以形成螯合配体、二烯配体或烷叉基配体。每个 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 独立地是氢、 C_1 - C_{50} 取代或未取代的烷基,条件是 R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^5 和 R^6 、 R^6 和 R^7 、 R^8 和 R^9 和 R^9 和 R^{10} 配对中任一对或多对可以非必要地键接在一起以形成饱和或部分饱和的环状或稠合的环结构。所述活化剂是非配位阴离子活化剂。所述组合物还包含75phr-95phr的基于乙烯的共聚物。

[0019] 附图简述

[0020] 图1是根据本公开内容的一些实施方案的传动带的片段透视图。

[0021] 图2是根据本公开内容的另一个实施方案的传动带的片段透视图。

[0022] 图3是根据本公开内容的又一个实施方案的传动带的片段透视图。

[0023] 图4是显示根据本公开内容的各种实施方案的固化状态对PEDM乙烯含量的图解。

[0024] 图5是显示根据本公开内容的各种实施方案的固化速率对PEDM乙烯含量的图解。

[0025] 图6是显示根据本公开内容的各种实施方案的断裂拉伸强度对PEDM乙烯含量的图解。

[0026] 图7是显示根据本公开内容的各种实施方案的断裂伸长率(%)对PEDM乙烯含量的图解。

[0027] 图8是显示根据本公开内容的各种实施方案的Tel-Tak峰值力对PEDM乙烯含量的图解。

[0028] 图9是显示根据本公开内容的各种实施方案的生胶强度25%模量对PEDM乙烯含量的图解。

[0029] 图10A是显示根据本公开内容的各种实施方案的按5phr和10phr包含PEDM A的组合物的相角($\tan\delta$)对频率的图解。

[0030] 图10B是显示根据本公开内容的各种实施方案的按5phr和10phr包含PEDM B的组合物的相角($\tan\delta$)对频率的图解。

[0031] 图10C是显示根据本公开内容的各种实施方案的按5phr和10phr包含PEDM C的组合物的相角($\tan\delta$)对频率的图解。

[0032] 图11A是显示根据本公开内容的各种实施方案的按5phr和10phr包含PEDM A的组合物的弹性模量(G')对频率的图解。

[0033] 图11B是显示根据本公开内容的各种实施方案的按5phr和10phr包含PEDM B的组合物的弹性模量(G')对频率的图解。

[0034] 图11C是显示根据本公开内容的各种实施方案的按5phr和10phr包含PEDM C的组合物的弹性模量(G')对频率的图解。

[0035] 图12是显示根据本公开内容的各种实施方案的Tel-Tak峰值力对PEDM乙烯含量的图解。

[0036] 图13是显示根据本公开内容的各种实施方案的生胶强度100%模量对PEDM乙烯含量的图解。

[0037] 图14是显示根据本公开内容的各种实施方案的橡胶与橡胶粘结力对温度的图解。

[0038] 图15是显示根据本公开内容各种实施方案的组合物的模量(MPa)的图解。

[0039] 图16是显示根据本公开内容各种实施方案的组合物的断裂应力(MPa)的图解。

[0040] 图17是显示根据本公开内容各种实施方案的组合物的断裂伸长率(%)的图解。

[0041] 发明详述

[0042] 本公开内容的实施方案包括组合物,其包含次要量(例如,占组合物的5phr-30phr)的是PEDM三元共聚物的第一聚合物和主要量(例如,占组合物的70phr-95phr)的是基于乙烯的共聚物的第二聚合物。已经发现,本公开内容的组合物提供改进的粘性和/或生胶强度以便用于传动带。这些改进的性能提供以下传动带:具有改进的性能以便传动带的

更好应用和改进的制造。

[0043] 定义

[0044] 本文所使用的术语“共聚物”旨在包括具有两种或更多种单体的聚合物。本文所使用的术语“聚合物”包括,但不限于,均聚物、共聚物、三元共聚物等和它们的共混胶(alloy)和共混物。本文所使用的术语“聚合物”还包括抗冲、嵌段、接枝、无规和交替共聚物。术语“聚合物”应该还包括所有可能的几何形状的构型,除非另外特别说明。此种构型可以包括全同立构、间同立构和无规(即,无规立构)对称的。

[0045] 本文所使用的术语“共混物”是指两种或更多种聚合物的混合物。

[0046] 本文所使用的术语“单体”或“共聚单体”可以是指用来形成聚合物的单体,即呈聚合之前的形式的未反应的化学化合物,并且还可以是指已经结合到聚合物中的单体(本文也称作“[单体]-衍生的单元”)。本文论述了不同单体,包括丙烯单体、乙烯单体和二烯单体。

[0047] 本文所使用的术语“基于乙烯的共聚物”包括衍生自乙烯、含3个或更多碳原子,例如3-12个碳原子,例如6-10个碳原子的 α -烯烃和非必要地二烯的共聚物。在优选的实施方案中,基于乙烯的共聚物是乙烯-丙烯共聚物或乙烯-丙烯-二烯聚合物。

[0048] 本文所使用的“乙烯-丙烯-二烯聚合物”(EP(D)M)定义为具有乙烯含量(衍生自乙烯单体)和丙烯含量(衍生自丙烯单体),和非必要地二烯含量(衍生自二烯单体,优选非共轭二烯单体)的共聚物,其中所述乙烯含量为40wt%-95wt%(例如41wt%-95wt%,例如45wt%-90wt%,例如50wt%-80wt%),所述二烯含量为0wt%-15wt%,其余部分(即,所述聚合物的其余wt%)主要是(例如,允许少许杂质)或完全地是丙烯含量,基于所述聚合物的重量。EP(D)M可以具有15-100的门尼粘度,(ML,1+4@125°C)(根据ASTM D1646测量)。术语“EP(D)M”和“EPDM”可互换地使用并具有相同意义,除非上下文另有规定(例如,当聚合物称为明确包含二烯单体(一种或多种)时)。

[0049] 本文所使用的术语“丙烯- α -烯烃-二烯三元共聚物”包括衍生自丙烯、 α -烯烃(优选乙烯)和二烯单体的聚合物。如此前指出那样,丙烯- α -烯烃-二烯三元共聚物可以简称为PEDM,即使考虑代替或补充乙烯的其它 α -烯烃作为此种三元共聚物中的共聚单体,和/或考虑代替或补充二烯的多烯。优选地,PEDM三元共聚物包含丙烯含量(衍生自丙烯单体)、乙烯含量(衍生自乙烯单体)和二烯含量(衍生自二烯单体)。PEDM具有8wt%-45wt%,例如12wt%-40wt%的乙烯含量,基于所述聚合物的重量。

[0050] 本文所使用的“phr”是指份/100份橡胶,其中“橡胶”是组合物的总橡胶含量。在本文,PEDM和基于乙烯的共聚物(例如,EP(D)M)都被认为贡献于总橡胶含量,以致在其中存在这两者的组合物中,“总橡胶”是PEDM和基于乙烯的共聚物的总重量。因此,例如,具有30重量份PEDM和70重量份基于乙烯的共聚物的组合物可以称为具有30phr PEDM和70phr基于乙烯的共聚物。添加到组合物中的其它组分基于phr计算-即,添加50phr油是指,例如,对于每100g总的PEDM和基于乙烯的共聚物,50g油存在于所述组合物中。除非另外规定,phr应该作为按重量计的phr。

[0051] 本文所使用的“拉伸强度”是指施加于样品上以使样品断裂的应力的数量。它可以按帕斯卡或磅/平方英寸(PSI)表示。ASTM D412-16可以用于测定聚合物的拉伸强度。

[0052] 本文所使用的“门尼粘度”是聚合物或聚合物组合物的门尼粘度。测定门尼粘度所

分析的聚合物组合物应该基本上不含溶剂。例如,可以将样品放置在罩子中的沸水蒸汽台上以使大部分溶剂和未反应的单体蒸发,然后在试验之前根据实验室分析技术在真空烘箱中干燥过夜(12小时,90°C),或可以从脱挥发的聚合物(即,工业规模方法中的脱挥发后的聚合物)取得试验用样品。除非另有说明,使用门尼粘度计根据ASTM D-1646测量门尼粘度,但是对所述程序作出以下修改/澄清。首先,在试验之前在压塑压机的两个热板之间压制样品聚合物。平板温度是125°C+/-10°C而不是ASTM D-1646中推荐的50+/-5°C,因为50°C不能引起足够的密集化(massing)。另外,虽然ASTM D-1646允许对于模头保护的一些选项,但是如果任何两个选项提供抵触结果,则应该使用PET 36微米作为模头保护。另外,ASTM D-1646没有在第8段中指示样品重量;因此,在一定程度上结果可能基于样品重量改变,所以在ASTM D-1646第8段程序中使用21.5+/-2.7g的样品重量测定的门尼粘度将作为标准。最后,D1646第8段中给出的在试验之前的其余程序是在空气中23+/-3°C保持30min;本文报道的门尼值是在空气中在24+/-3°C静置30min后测定的。根据ASTM D-1646试验方法将样品置于转子的任一侧上;通过测定门尼粘度的传感器测量使粘度计转子以2rpm转动所要求的扭矩。结果作为门尼单位(ML,1+4@125°C)报道,其中M是门尼粘度数值,L表示大转子(ASTM D1646-99中定义为ML),1是预热时间(以分钟为单位),4是电机启动后的样品运转时间(以分钟为单位),125°C是试验温度。因此,通过上述方法测定的为90的门尼粘度将报道为90MU (ML,1+4@125°C)的门尼粘度。备选地,门尼粘度可以报道为90MU;在此种情况,除非另作说明,应该认为使用刚才描述的方法测定此种粘度。在有些情况下,可以使用较低的试验温度(例如,100°C),在这种情况下,门尼报道为门尼粘度(ML,1+4@100°C),或@T°C,其中T是试验温度。

[0053] 本文所使用的数值范围包括所述范围中列举的数值。例如,“1wt%-10wt%”的数值范围包括在所列举范围内的1wt%和10wt%。

[0054] 组合物

[0055] 本公开内容的组合物包含次要量(例如,占组合物的5phr-30phr)的是无规PEDM三元共聚物的第一聚合物和主要量(例如,占组合物的70phr-95phr)的是无规基于乙烯的共聚物的第二聚合物。本公开内容的组合物可以按1phr-50phr,例如2phr-40phr,例如3phr-30phr,例如4phr-20phr,例如5phr-18phr,例如5phr-30phr,例如5phr-10phr的量包含是PEDM三元共聚物的第一聚合物,基于所述组合物的聚合物含量的总量。

[0056] 第一聚合物:PEDM三元共聚物

[0057] 本公开内容的PEDM三元共聚物具有1-10wt%多烯(优选二烯)含量,15-40wt%C₂或C₄-C₁₂ α -烯烃(优选乙烯)含量和15-85wt%丙烯含量,所述wt%基于所述PEDM三元共聚物的重量。

[0058] 本公开内容的PEDM三元共聚物可以具有小于1J/g的熔化热H_f。在至少一个实施方案中,PEDM三元共聚物是无定形的。另外或备选地,PEDM三元共聚物可以具有无规立构丙烯序列。在至少一个实施方案中,PEDM三元共聚物具有-40°C至-2°C,例如-35°C至-30°C的玻璃化转变温度(T_g)。

[0059] 本公开内容的PEDM三元共聚物包含8wt%-40wt%C₂或C₄-C₁₂ α -烯烃共聚单体(优选乙烯),基于所述PEDM三元共聚物的重量。 α -烯烃(例如乙烯)含量的其它优选范围包括12wt%-40wt%,例如25wt%-40wt%,例如27wt%-40wt%,例如30wt%-40wt%,例如

30wt%-38wt%，例如30wt%-34wt%，例如32wt%-38wt%，例如34wt%-38wt%，例如大约35wt%，基于PEDM三元共聚物的重量。在还有的其它实施方案中， α -烯烃(优选乙烯)含量可以在12-30wt%，例如13-25wt%或甚至13-20wt%的较低范围内，基于PEDM三元共聚物的重量。

[0060] 如所指出的那样，多烯优选是(但不必要是)二烯。适合的二烯可以是共轭或非共轭的。优选地，二烯是非共轭的。二烯包括5-乙叉基-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；乙烯基降冰片烯(VNB)；双环戊二烯(DCPD)和它们的组合。优选地，二烯是ENB或VNB。

[0061] 优选地，PEDM三元共聚物包含0.2wt%-10wt%，例如0.5wt%-8wt%，例如0.8wt%-6wt%，例如1wt%-5wt%，例如2wt%-4wt%，例如大约3wt%的二烯含量，基于所述三元共聚物的重量。其它优选的范围可以包括0.2wt%-5wt%，例如0.2wt%-4wt%，例如0.2wt%-3.5wt%，例如0.2wt%-3.0wt%，例如0.2wt%-2.5wt%，基于聚合物的重量。在至少一个实施方案中，二烯是按0.5wt%-10wt%，例如0.5wt%-4wt%，例如1wt%-3.5wt%，例如0.5wt%-3.0wt%，例如大约3wt%的量的5-乙叉基-2-降冰片烯含量，基于聚合物的重量。

[0062] 本公开内容的PEDM三元共聚物可以具有5,000,000或更低的重均分子量(Mw)，3,000,000或更低的数均分子量(Mn)，10,000,000或更低的z-均分子量(Mz)。

[0063] 使用配备有在线差示折光指数(DRI)、光散射(LS)和粘度计(VIS)检测器的Polymer Laboratories Model 220高温凝胶渗透色谱尺寸排阻色谱(GPC-SEC)测定分子量(数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)和z-均分子量(Mz))。使用三个Polymer Laboratories PLgel 10m Mixed-B柱分离，其中使用0.54ml/min的流量和300 μ L标称注射体积。检测器和柱容纳在维持于135 $^{\circ}$ C的烘箱中。将从SEC柱排出的料流引导到miniDAWN(Wyatt Technology, Inc.)光流槽中，然后引导到DRI检测器中。粘度计在SEC烘箱内，布置在DRI检测器后。这些检测器的详述以及它们的校准已经由例如，T.Sun、P.Brant、R.R.Chance和W.W.Graessley描述在Macromolecules, 第34卷, 第19期, 第6812-6820页(2001)中。

[0064] 用于SEC实验的溶剂是通过将作为抗氧化剂的6克丁基化羟基甲苯(BHT)溶解在4-升的Aldrich试剂级1,2,4-三氯苯(TCB)中制备的。然后让所述TCB混合物滤过0.7微米玻璃预过滤器，随后滤过0.1微米Teflon过滤器。然后在进入SEC中之前用在线脱气器使TCB脱气。通过将干燥聚合物放入玻璃容器中，添加所需量的上述BHT稳定化的TCB，然后在连续搅拌下将混合物在160 $^{\circ}$ C加热约2小时来制备聚合物溶液。以重量分析法测量所有的量。用于以质量/体积单位表示聚合物浓度的TCB密度是在22 $^{\circ}$ C下1.463g/ml和在135 $^{\circ}$ C下1.324g/ml。注射浓度是1.0-2.0mg/ml, 较低的浓度用于较高分子量的样品。在试验每个样品之前，吹扫DRI检测器和注射器。然后将设备中的流量提高到0.5ml/分钟，并在注射第一个样品之前允许DRI稳定化8-9小时。色谱图中各点的浓度(c)用以下方程式由减去基线的DRI信号(I_{DRI})计算：

$$[0065] \quad c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc)$$

[0066] 其中 K_{DRI} 是用分子量为600-10M的一系列的单分散的聚苯乙烯标准样品校正DRI所确定的常数，(dn/dc)是系统的折光指数增值。在145 $^{\circ}$ C和 $\lambda = 690$ nm, TCB的折光指数 $n =$

1.500。对于本发明及所附权利要求书而言，乙烯-丙烯共聚物的 $(dn/dc) = 0.1048$ ，包含ENB作为二烯的EPDM的 $(dn/dc) = 0.01048 - 0.0016ENB$ ，其中ENB是所述乙烯-丙烯-二烯三元共聚物中的ENB含量wt%。在使用其它非共轭多烯代替ENB(或者除了ENB之外还使用其它非共轭多烯)的情况下，ENB取值为总非共轭多烯的重量百分率。其它聚合物和共聚物(包括PEDM三元共聚物)的值 (dn/dc) 则取值为0.1。此SEC法的整个描述中使用的参数的单位满足：浓度用 g/cm^3 表示，分子量用 g/mol 表示，特性粘度用 dL/g 表示。

[0067] 光散射(LS)检测器是高温miniDAWN(Wyatt Technology, Inc.)。主组件是光流槽，30mW, 690nm激光二极管光源，和按 45° 、 90° 和 135° 的收集角放置的三个光控二极管的阵列。在色谱图的每一点上的分子量M通过使用静态光散射的Zimm模型分析LS输出值来测定(M.B.Huglin, Light Scattering from Polymer Solutions(聚合物溶液的光散射)，Academic出版社, 1971)：

$$[0068] \quad \frac{K_o c}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c$$

[0069] 在此， $\Delta R(\theta)$ 是在散射角 θ 处所测量的过量的瑞利散射强度， c 是从DRI分析所确定的聚合物浓度， A_2 是第二维里系数(对于本发明的目的而言，乙烯均聚物的 $A_2 = 0.0015$ ，乙烯-丙烯共聚物的 $A_2 = 0.0015 - 0.00001EE$ ，其中EE是乙烯-丙烯共聚物中的乙烯含量(重量百分率)。P(θ)是单分散无规线团的形状因子， K_o 是系统的光学常数：

$$[0070] \quad K_o = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A}$$

[0071] 其中 N_A 是阿佛加德罗常数， (dn/dc) 是系统的折光指数增值。在 $145^\circ C$ 和 $\lambda = 690nm$ ，TCB的折光指数 $n = 1.500$ 。

[0072] 本公开内容的PEDM三元共聚物可以具有 $5,000g/mol - 5,000,000g/mol$ ，例如 $10,000g/mol - 1,000,000g/mol$ ，例如 $20,000g/mol - 500,000g/mol$ ，例如 $50,000g/mol - 400,000g/mol$ 的 M_w 。所述PEDM三元共聚物可以具有 $2,500g/mol - 2,500,000g/mol$ ，例如 $5,000g/mol - 500,000g/mol$ ，例如 $10,000g/mol - 250,000g/mol$ ，例如 $25,000g/mol - 200,000g/mol$ 的 M_n 。所述PEDM三元共聚物可以具有 $10,000g/mol - 7,000,000g/mol$ ，例如 $50,000g/mol - 1,000,000g/mol$ ，例如 $80,000g/mol - 700,000g/mol$ ，例如 $100,000g/mol - 500,000g/mol$ 的 M_z 。对于本申请的目的而言，在DRI和LS测量矛盾的情况下，LS测量应当用于 M_w 和 M_z ，而DRI测量应当用于 M_n 。

[0073] 本公开内容的PEDM三元共聚物的分子量分布指数($MWD = (M_w/M_n)$)可以为1.5-40。例如，PEDM三元共聚物可以具有1.5-40，例如1.8-20，例如2.0-10，例如2.0-5，例如3-4.5的MWD。在一个或多个实施方案中，PEDM三元共聚物的MWD是1.8-5，例如1.8-3。另外，虽然MWD(多分散度)取为 M_w/M_n ，但是在DRI和LS测量矛盾的情况下，MWD应当测定为 M_w (通过LS测量)/ M_n (通过DRI测量)，或 M_{wLS}/M_{nDRI} 。

[0074] 本公开内容的PEDM三元共聚物可以具有 $0.85g/cm^3 - 0.92g/cm^3$ ，或 $0.87g/cm^3 - 0.90g/cm^3$ ，或 $0.88g/cm^3 - 0.89g/cm^3$ 的在室温下根据ASTM D-1505试验方法测量的密度。

[0075] 本公开内容的PEDM三元共聚物可以具有等于或大于 $0.2g/10min$ 的根据ASTM D-1238测量的熔体流动速率(MFR, 2.16kg重量, $230^\circ C$)。在至少一个方面中，MFR(2.16kg, $230^\circ C$)

℃)为0.5g/10min-200g/10min,例如1g/10min-100g/10min,例如2g/10min-30g/10min,例如5g/10min-30g/10min,例如10g/10min-30g/10min,例如10g/10min-25g/10min。在至少一个方面中,MFR(2.16kg,230℃)是大约7.5g/10min。

[0076] 本公开内容的PEDM三元共聚物可以具有小于100,例如小于75,例如小于60,例如小于30,例如小于20,例如小于15,例如大约14MU的门尼粘度(ML,1+4@125℃)。例如,在根据一些实施方案的PEDM中,门尼粘度可以在5、10或12MU至20、25或30MU的范围内。

[0077] 本公开内容的PEDM三元共聚物优选具有无规立构聚丙烯序列。此外或作为替代,它们优选是无定形的,是指它们当经历差示扫描量热法(DSC)试验时将显示没有熔融峰。或者,根据一些实施方案的PEDM可以显示微小熔融峰,使得它们可以被观察到具有根据本文所述DSC方法的 $H_f < 1\text{J/g}$ 。另外,当PEDM显示任何熔融峰时,此种峰可以是单一峰,或PEDM可以显示与主峰相邻的副熔融峰。对于本文目的而言,这些副熔融峰一起被看作单一熔点,其中这些峰中的最高峰(相对于本文所述基线)认为是PEDM三元共聚物的熔点。

[0078] 根据又一个实施方案,PEDM三元共聚物的结晶度可以根据结晶度的百分率(即,%结晶度)表示,根据本文所述DSC程序测定。虽然根据某些实施方案的PEDM是无定形的(并且可以因此说成具有0%结晶度),但是如果根据各种其它实施方案的PEDM显示任何结晶度,则它优选具有0.1%-5%,优选0.1%-3%的%结晶度。(结晶度通过用(i)所测得的熔化热除以(ii)100%结晶聚乙烯的熔化热测定,所述100%结晶聚乙烯具有293J/g的值(B.Wunderlich,Thermal Analysis,Academic Press,1990,pp.417-431))。

[0079] 测定PEDM三元共聚物的熔点(T_m)和/或熔化热(H_f)(或没有它)的DSC程序包括以下。在热压机中在200℃-230℃的温度下压制聚合物,并在环境条件下(20-23.5℃),在空气中悬挂所得的聚合物片材以冷却。用冲模移除6-10mg聚合物片材。在室温下(22℃)将这6-10mg样品退火80-100小时。在此阶段结束时,将样品放置于DSC(Perkin Elmer Pyris One Thermal Analysis System)中并以大约10℃/min的速率冷却至-30℃至-50℃并在-50℃下保持10分钟。以10℃/min加热所述样品以达到200℃的最终温度。在200℃下保持所述样品5分钟。然后,使用上述相同条件进行第二冷却-加热循环。分别记录来自这两个循环:“第一次熔融”和“第二次熔融”的事件。放热量记录为样品熔融峰下面的面积,其通常存在于0℃和200℃之间。其以焦耳测量并且是聚合物的 H_f 的量度。本文提及的熔点温度和 H_f 是指第一次熔融。

[0080] 另外,如上所述,当样品显示没有熔融峰时,如在不定形聚合物场合下那样,它可以说成没有 H_f 。然而,例如,甚至一些不定形或接近不定形的PEDM样品可能显示微小熔融峰,以致第一次熔融上的 H_f 可以观察到为 $< 1\text{J/g}$ 。因此,对于本申请目的来说,当PEDM具有 $H_f < 1\text{J/g}$,或者当它显示没有可辨别的熔融峰时,PEDM可以认为是无定形的,这两个观察结果取自上述DSC程序中的第一次熔融。

[0081] 一些实施方案的PEDM三元共聚物可以具有通过本文所述DSC程序测定的-45℃至-2℃,例如-40℃至-25℃,-40℃至-20℃,-35℃至-25℃,-40℃至-15℃,或-35℃至-15℃;或者-20℃至-2℃,例如-15℃至-2℃,例如-10℃至-2℃,例如-5℃至-2℃的玻璃化转变温度(T_g)。

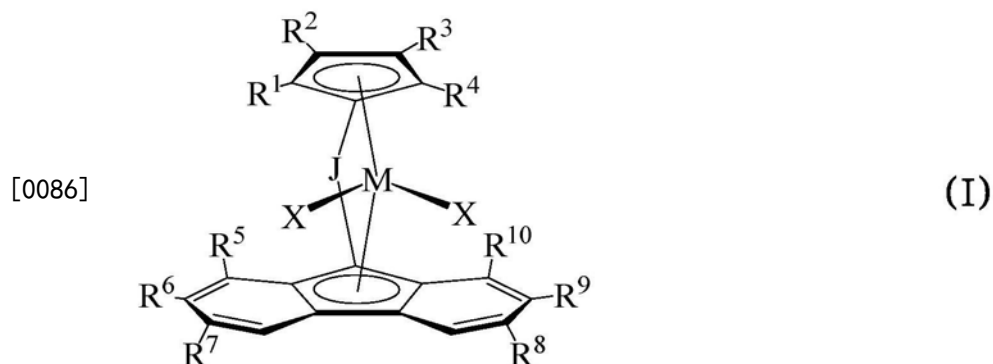
[0082] 催化剂体系:

[0083] 本公开内容的PEDM三元共聚物可以使用包含至少一种催化剂和至少一种活化剂

的催化剂体系合成。

[0084] 催化剂:本公开内容的PEDM三元共聚物可以使用任何适合的金属茂催化剂体系合成,但是优选所述催化剂体系使得所述PEDM三元共聚物具有无规立构聚丙烯序列和/或几乎没有或没有结晶度。适合的金属茂催化剂体系包括是桥联茱萸-环戊二烯基第4族催化剂(和/或Cp-茱萸变体)、单-Cp氨基(amido)第4族催化剂(和/或单-Cp氨基变体)、联苯基苯酚(BPP)过渡金属催化剂、吡啶基氨基过渡金属催化剂和/或吡啶基二氨基过渡金属催化剂。

[0085] 根据一些实施方案的尤其优选的金属茂催化剂包括由以下式(I)表示的茱萸-环戊二烯基第4族催化剂:



[0087] 其中:J是二价桥联基(优选包含C、Si或这两者);

[0088] M是第4族过渡金属(在某些实施方案中,Hf是优选的);

[0089] 每个X独立地是一价阴离子配体,或两个X接合在一起与M形成金属环化物环(metallocycle ring),或两个X接合以形成螯合配体、二烯配体或烷叉基配体;和

[0090] 每个R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰独立地是氢、C₁-C₅₀取代或未取代的烷基(优选未取代的C₁-C₁₀烷基,更优选C₁-C₅烷基),条件是R¹和R²、R³和R⁴、R⁵和R⁶、R⁶和R⁷、R⁸和R⁹、和R⁹和R¹⁰配对中任一对或多对可以非必要地键接在一起以形成饱和或部分饱和的环状或稠合的环结构。由以下式(I)表示的化合物的活化和未活化(前体)形式由以下式(I)涵盖。

[0091] 在至少一个实施方案中,J是包含碳和/或硅原子的桥联基,例如二烷基甲硅烷基;优选J选自-CH₂-、-CH₂CH₂-、-C(CH₃)₂-、-SiMe₂-、-SiEt₂-、-SiPh₂-、-Si(Me)(C₆H₅)-、-C(Ph)₂-、-C(p-(Et)₃SiPh)₂-、-C(Si(Et)₃)₂-、(CH₂)₃Si=、(CH₂)₄Si=和(CH₂)₅Si=,其中Me是甲基,Et是乙基,Ph是苯基,和进一步其中每个(CH₂)_xSi=指示在环状基中具有x个碳和硅原子的环状亚甲硅烷基结构部分,例如其中x在此种化合物中是4,J是环四亚甲基亚甲硅烷基。

[0092] 在至少一个实施方案中,R⁶和R⁹各自是C₁-C₄烷基,优选C₄烷基例如叔丁基;R¹-R⁴、R⁵、R⁷、R⁸和R¹⁰各自独立地是甲基、乙基或H(优选,各自是H);J选自上述基团中的任一个(优选J是(p-(Et)₃SiPh)₂C);M是Hf;每个X独立地是C₁-C₃烷基或卤基(优选每个X是甲基)。

[0093] 根据一些实施方案的尤其优选的茱萸-环戊二烯基第4族催化剂是二甲基·1,1'-双(4-三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基-(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基-茱萸-9-基)合铪。

[0094] 活化剂:术语“助催化剂”和“活化剂”在这里可互换使用,并且包括可以通过将中性催化剂化合物(“未活化”)转化成催化活性催化剂化合物阳离子(“活化”)而可以活化上述催化剂化合物(包括所述第一和第二金属茂催化剂化合物中任一种或两种)中任一种的任何化合物。适合的活化剂描述在WIPO公开号WO 2016/114914A1的[0110]-[0115]段中,所

述描述内容通过参考引入本文；和/或描述在美国专利公开号2015/0025209的[0110]-[0133]段中，所述描述内容通过参考引入本文。

[0095] 在本公开内容的一些实施方案中尤其有用的活化剂包括非配位阴离子(NCA)活化剂，例如美国专利公开号2015/0025209的[0124]段中的那些，此外还有美国专利号8,658,556的第7和20-21栏中的那些，所述描述内容通过参考引入。适合的NCA活化剂的特定实例包括：四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵、四(全氟萘基)硼酸N,N-二甲基苯铵、四(全氟联苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵、四(全氟萘基)硼酸三苯基碳铵、四(全氟萘基)硼酸双(C₄-C₂₀烷基)甲基铵、四(五氟苯基)硼酸Me₃NH⁺、四(七氟-2-萘基)硼酸Me₃NH⁺和四(五氟苯基)硼酸双(氢化牛脂烷基)甲基铵。尤其优选的NCA活化剂是四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵。

[0096] 本公开内容的催化剂可以在催化剂进料管线或聚合反应器中在线活化。另外，活化剂与催化剂摩尔比为0.1:1-1000:1，例如0.5:1-100:1，例如2:1-50:1。优选的摩尔比是1:1。

[0097] 在一些实施方案中，使活化剂(一种和/或多种)与催化剂化合物接触以形成包含活化催化剂和活化剂和/或其它电荷平衡结构部分的催化剂体系，然后使所述催化剂体系与一种和/或多种单体接触以形成PEDM三元共聚物。在其它实施方案中，可以将活化剂与一种或多种单体一起共进料到其中具有催化剂的反应器。优选地，使催化剂与活化剂接触，然后进料到反应器的聚合反应区。

[0098] 第二聚合物

[0099] 本公开内容的组合物包含不同于上述PEDM三元共聚物的第二聚合物。所述第二聚合物优选是基于乙烯的共聚物。在至少一个实施方案中，组合物包含PEDM三元共聚物一种或多种基于乙烯的共聚物(一种或多种)的共混物。

[0100] 本公开内容的组合物可以按大约50phr-大约99phr，例如大约60phr-大约99phr，例如大约70phr-大约98phr，例如大约70phr-大约95phr，例如大约75phr-大约95phr，例如大约85phr-大约95phr的量包含一种或多种第二聚合物(基于乙烯的共聚物)，其中100份橡胶的基础取为组合物中的第一聚合物(例如，PEDM)和第二聚合物(例如，基于乙烯的共聚物)的总重量。

[0101] 本公开内容的基于乙烯的共聚物包含不同于第一聚合物的乙烯含量的乙烯含量。在至少一个实施方案中，基于乙烯的共聚物具有至少40wt%乙烯含量，优选至少50、55、60、65、70或75wt%乙烯含量，和在各种实施方案中，至多99wt%乙烯含量，例如至多95、90、85、80、75或70wt%(同样基于所述基于乙烯的共聚物的重量)。本公开内容的基于乙烯的共聚物进一步包含C₃-C₁₂ α -烯烃含量和，非必要地，包含一种或多种多烯(优选一种或多种二烯)的多烯(优选二烯)含量。C₃-C₁₂ α -烯烃包括丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一碳烯、十二碳烯和它们的支化异构体。丙烯根据一些实施方案是尤其优选的(例如，使得基于乙烯的共聚物可以是EP(D)M共聚物)，而丁烯(1-丁烯)在还有的其它实施方案中是优选的(例如，使得基于乙烯的共聚物可以是EB(D)M共聚物)。

[0102] 至于所述多烯，PEDM中适合的任何多烯适合于包含在基于乙烯的共聚物中，其中优选VNB或ENB，尤其是ENB。根据还有的其它实施方案，适合的多烯可以包括共轭二烯。共轭二烯包括1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2,3-二(C₁-C₅烷基)-1,3-丁二烯，例如2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2,3-二乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-3-乙基-1,3-丁二烯或2-甲基-3-异丙

基-1,3-丁二烯,芳基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯或2,4-己二烯。二烯还包括乙烯基芳族化合物:苯乙烯,邻-、间-或对-甲基苯乙烯,“乙烯基甲苯”商业混合物,对(叔丁基)苯乙烯,甲氧基苯乙烯,氯苯乙烯,乙烯基均三甲苯,二乙烯基苯或乙烯基萘。各种实施方案的基于乙烯的共聚物优选具有0-20wt%多烯含量,例如0-15wt%,优选1-10wt%,2-9wt%,或3-7wt%,任何上述下限至任何上述上限的范围在各种实施方案中也被考虑。

[0103] 另外,在某些实施方案中,本公开内容的基于乙烯的共聚物可以具有全同立构聚丙烯含量。

[0104] 根据一些实施方案,基于乙烯的共聚物显示比PEDM更高的结晶度;例如,它可以具有 $H_f > 1 \text{ J/g}$ 。根据还有的其它实施方案,本公开内容的基于乙烯的共聚物的结晶度可以根据结晶度的百分率(即,%结晶度)表示,根据本文所述DSC程序测定。基于乙烯的共聚物可以具有5%-80%,例如10%-60%,例如20%-40%的%结晶度。(结晶度通过用所测得的熔化热除以100%结晶聚乙烯的熔化热测定,所述100%结晶聚乙烯具有 293 J/g 的值(B. Wunderlich, Thermal Analysis, Academic出版社,1990, pp. 417-431))。

[0105] 基于乙烯的共聚物可以是乙烯-丙烯共聚物和尤其是EP(D)M三元共聚物(例如Vistalon™ 706、Tafmer™或Versify™)或EB(D)M三元共聚物。本公开内容的基于乙烯的共聚物可以具有 $10,000 \text{ g/mol}$ - $400,000 \text{ g/mol}$,例如 $100,000 \text{ g/mol}$ - $200,000$ 的重均分子量(M_w)。它们可以还或作为替代具有小于 110°C ,例如小于 100°C 的熔点(DSC)。

[0106] 本文描述的组合物可以包含单一基于乙烯的共聚物或数种基于乙烯的共聚物的混合物,所述基于乙烯的共聚物可以与除基于乙烯的共聚物以外的任何类型的合成弹性体,甚至与除弹性体以外的聚合物,例如热塑性聚合物结合使用。

[0107] 在至少一个实施方案中,第二聚合物(基于乙烯的共聚物)是聚乙烯-聚丁二烯嵌段共聚物,其中所述聚乙烯-聚丁二烯嵌段共聚物是具有通式:PE-XL-fPB的嵌段共聚物,其中“PE”是具有 $1,000$ - $150,000 \text{ g/mol}$ 的重均分子量的聚乙烯嵌段,“fPB”是具有 500 g/mol - $30,000 \text{ g/mol}$ 的重均分子量的官能化极性聚丁二烯嵌段,和“XL”是将所述PE和fPB嵌段共价连接的交联性结构部分;和其中不混容聚烯烃结构域的最大能量损耗(Tangent δ)是 -30°C 至 10°C 内的温度。

[0108] 在至少一个实施方案中,本公开内容的组合物包含15wt%-60wt%的苯乙烯类共聚物;1wt%-60wt%的聚丁二烯聚合物;1wt%-60wt%的天然橡胶或合成聚异戊二烯;15wt%-60wt%的官能化苯乙烯类共聚物;1wt%-60wt%的官能化极性聚丁二烯聚合物;或1wt%-60wt%的天然橡胶或官能化合成聚异戊二烯。

[0109] 聚合物共混

[0110] 本公开内容的组合物可以通过使用聚合物加工领域中已知的任何适合的方法将第一聚合物(PEDM)和第二聚合物(基于乙烯的共聚物)结合而形成。例如,组合物可以如下制备:将第一聚合物和第二聚合物在溶液中共混并总体上移除所述共混物。这种聚合物组合物具有预定量的第一聚合物和第二聚合物,并可以通过第一和第二弹性体聚合物组分的独立聚合制备。此种单独的聚合可以在串联或并联聚合反应器中或在具有至少两种不同聚合催化剂的单一聚合反应器中进行。此种预定组合物的回收程序描述在美国专利号4,722,971中,所述文献通过参考引入本文。本公开内容包括传统的齐格勒-纳塔催化剂体系,然而,金属茂催化剂体系也被本公开内容考虑。

[0111] 在至少一个实施方案中,第一聚合物(PEDM)和第二聚合物(基于乙烯的共聚物)的组合物的制备方法包括使第一金属茂催化剂与乙烯、丙烯和二烯在第一反应器中接触以形成第一聚合物。所述第一聚合物包含1wt%-10wt%二烯含量,例如2wt%-4wt%,基于所述聚合物的总重量;8wt%-45wt%乙烯含量,例如12wt%-40wt%(例如,30-40wt%,或12-25wt%),基于所述聚合物的总重量;和50wt%-91wt%,例如55-85wt%无规立构丙烯含量。所述方法还包括使第二金属茂催化剂与乙烯和丙烯和非必要地二烯在第二反应器(或第一反应器)中接触以形成第二聚合物例如EP共聚物或EP(D)M三元共聚物。方法可以包括将第一聚合物转移到第二反应器中或将第二聚合物转移到第一反应器中,并分别从第二反应器或第一反应器回收包含1phr-20phr,例如大约5phr-30phr,例如大约5phr-大约15phr的第一聚合物和70phr-99phr的第二聚合物的组合物。然后可以使回收的聚合物组合物交联,例如,如下面更详细描述那样。

[0112] 或者,在至少一个实施方案中,第一聚合物和第二聚合物的共混物可以如下制备:将来自第一反应器的第一聚合物和来自第二反应器的第二聚合物结合并例如,在生产挤出机,例如注射模塑机上的或连续挤出生产线上的挤出机中混合。

[0113] 在至少一个实施方案中,将聚合物共混的方法可以是在间歇式混合器,例如Banbury™或Brabender™混合器中将聚合物熔体共混。共混可以包括在挤出机,例如单螺杆挤出机或双螺杆挤出机中将第一聚合物和第二聚合物熔体共混。聚合物共混物的挤出技术是本领域中众所周知的,并更详细地描述在,例如,PLASTICS EXTRUSION TECHNOLOGY, F.Hensen,Ed.(Hanser,1988),pp.26-37,和POLYPROPYLENE HANDBOOK,E.P.Moore,Jr.Ed.(Hanser,1996),pp.304-348中。

[0114] 还可以通过方法的组合将第一聚合物和第二聚合物共混,例如干共混接着在挤出机中熔体共混,或一些组分的间歇混合接着在挤出机中与其它组分的熔体共混。也可以使用双锥共混器、带型共混器或其它适合的共混器,或在Farrel连续混合器(FCM™)中将第一聚合物和第二聚合物共混。

[0115] 组合物

[0116] 本公开内容的组合物包括和/或是上述第一聚合物和第二聚合物(作为聚合物共混物或其它形式)的反应产物(并呈任何形式:粒料、捆束或其它形式)。本公开内容的组合物还可以包括和/或可以是任一种或多种添加剂的反应产物。添加剂包括固化剂、交联剂、填料、加工油、增塑剂、增容剂、交联剂等。

[0117] 在其中固化剂,例如交联剂或硫化剂存在于组合物中的实施方案中,组合物的聚合物可以呈至少部分交联的形式存在(即,聚合物链的至少一部分是彼此交联的,例如,由于对EP(D)M橡胶典型的固化过程)。相应地,特定的实施方案提供通过混合包含以下组分的组合物制得的至少部分交联的弹性体组合物:(a)第一聚合物(PEDM)和第二聚合物(基于乙烯的共聚物)(它们可以根据对于聚合物共混物的任何上述方法混合);(b)一种或多种硫化活化剂;(c)一种或多种硫化剂;和/或(d)一种或多种另外的添加剂。

[0118] 适合的硫化活化剂包括氧化锌、硬脂酸等。这些活化剂可以按0.1phr-20phr的量混合。可以按不同的量存在不同硫化活化剂。例如,当硫化活化剂包括氧化锌时,氧化锌可以按1phr-20phr,例如2.5phr-10phr(例如,大约5phr)的量存在,而可以优选0.1phr-5phr,例如0.1phr-2phr(例如,大约1.5phr)的量采用硬脂酸。

[0119] 可以使用本领域中已知的任何适合的硫化剂。特别值得注意的是美国专利号7,915,354的第19栏第35行至第20栏第30行中描述的固化剂,所述描述内容据此通过参考引入(例如,硫、基于过氧化物的固化剂(可以从Arkema of Colombes,France获得的Vulcup 40KE)、树脂固化剂、硅烷和氢化硅烷固化剂)。其它实例包括酚醛树脂固化剂(例如,描述在美国专利号5,750,625中,也通过参考引入本文)。也可以包括固化助剂(例如,二甲基丙烯酸锌(Dymalink 708)或美国专利号7,915,354的已经引入的描述中描述的那些)。

[0120] 另外添加剂可以选自可用于EPDM组合物的任何已知的添加剂,并尤其包括以下物质中一种或多种:

[0121] • 加工油,例如烷属和/或异烷属加工油(实例包括SunparTM 2280(可以从HollyFrontier Refining&Marketing LLC,Tulsa,Oklahoma获得);以及FlexonTM 876、CORETM 600基料油、FlexonTM 815和CORETM 2500基料油,可以从ExxonMobil Chemical Company,Baytown,Texas获得。特别是在其中最终产品的颜色可能重要的实施方案中,白油(例如,API第II组或第III组基础油)可以用作加工油。实例包括具有低(低于1wt%,优选低于0.1wt%)芳族和杂原子含量的烷属和/或异烷属油。本公开内容的组合物可以包含1phr-150phr,例如50phr-100phr,例如60phr-80phr的加工油,或,对于海绵等级,50phr-200phr,例如70phr-150phr,例如80phr-100phr的加工油,并且优选的加工油具有80CSt-600CSt的40°C粘度;

[0122] • 硫化促进剂,本公开内容的组合物可以包含0.1phr-15phr,例如1phr-5phr,或2phr-4phr,其中实例包括噻唑例如2-巯基苯并噻唑或二硫化硫醇基苯并噻唑(MBTS);胍例如二苯胍;亚磺酰胺例如N-环己基苯并噻唑亚磺酰胺;二硫代氨基甲酸盐例如二甲基二硫氨基甲酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌、二苄基二硫代氨基甲酸锌(ZBEC);和二丁基二硫代氨基甲酸锌,硫脲例如1,3-二乙基硫脲,硫代磷酸盐等等;

[0123] • 加工助剂(例如,聚乙二醇或锌皂);

[0124] • 碳黑(例如,具有20nm-600nm的粒度并且结构具有通过ASTM D2414中描述的DBP方法测量的0-150的DBPA(邻苯二甲酸二丁酯吸收数)。本公开内容的组合物可以包含1phr-500phr,优选1phr-200phr,例如50phr-150phr的碳黑;

[0125] • 矿物填料(滑石、碳酸钙、粘土、二氧化硅、三水合铝等),可以按1-200phr,优选20-100phr,例如30-60phr存在于组合物中;

[0126] • 当发泡可能期望时,海绵或发泡等级添加剂,例如发泡剂或发泡剂,尤其是在非常高门尼粘度的实施方案中,例如适合于海绵等级的那些。此类试剂的实例包括:偶氮二甲酰胺(ADC)、邻苯并磺酰基酰肼(OBSH)、对甲苯磺酰基酰肼(TSH)、5-苯基四唑(5-PT)和在柠檬酸中的碳酸氢钠。微胶囊也可以或作为替代用于此种发泡应用。这些可以包括热可膨胀微球体,其包含其中含推进剂的聚合物壳。实例是本领域中已知的并描述在例如,美国专利号6,582,633和3,615,972、WIPO公开号WO 99/46320和WO 99/43758中,并且这些文献的内容据此通过参考引入。此类热可膨胀微球体的实例包括可从Akzo Nobel N.V.商购的EXPANCELTM产品和可以从Sekisui获得的ADVANCELLTM产品。在其它实施方案中,海绵或发泡可以如下达到:通过在挤出机中将气体和/或液体(例如,水、CO₂、N₂)直接注射到橡胶中,以便在让组合物经过模头后发泡;和

[0127] • 还可以包括各种其它添加剂,例如抗氧化剂(例如,1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹

啉)、稳定剂、防腐剂、UV吸收剂、抗静电剂、滑动剂、水分吸收剂(例如氧化钙)、颜料、染料及其它着色剂。

[0128] 本公开内容的至少部分交联的聚合物组合物如下形成:按上面聚合物共混部分中描述的任何适合的方式,例如Banbury混合器混合上述组分。这些实施方案中的混合可以包括用于EP(D)M组合物的任一种或多种典型的混合方法,例如开炼机混合、使用密炼机或捏合机的混合,和挤出(例如,经由双螺杆挤出机)。

[0129] 另外,在一些实施方案中,可以将添加剂直接地或作为母料(即含待按预定比例一次添加的数种添加剂的添加剂包装料)的一部分引入聚合物共混物中。母料可以按任何适合的量添加。例如,包含添加剂的母料可以按大约0.1-大约10wt%,或大约0.25-大约7.5wt%,或大约0.5-大约5wt%,或大约1-大约5wt%,或大约2-大约4wt%的量使用,基于所述聚合物共混物和母料的总重量。这是聚合物加工中的常用实践,通常用于将颜料、添加剂和填料添加到最终组合物中。母料的分散(或“调稀”)可以作为用来制造制品的工艺步骤的一部分进行,例如在注射模塑机或连续挤出生产线上的挤出机中,或在独立的配混步骤期间进行。

[0130] 传动带

[0131] 本公开内容的组合物可以用作传动带的一个或多个组件。

[0132] 图1是根据本公开内容的一些实施方案的传动带的片段透视图。如图1所示,同步带100包括弹性体主体部102和沿着主体部102的内缘布置的滑轮接触部104。主体部102包含本公开内容的包括一种或多种PEDM的组合物。滑轮接触部104配置用来形成交替的横向凸起106和槽沟108,它们配置用来与横向槽轮或链轮耦合。拉伸层110布置在主体部102内以便为带子100提供支撑和强度。拉伸层110包括沿着主体部112的长度纵向布置的多根拉伸索112。索112包含任何适合的材料,例如棉、人造丝、聚酰胺、聚酯、芳族聚酰胺、钢、玻璃、碳、聚酮、玄武岩(basalt),硼或为低负荷容量而取向的非连续纤维中的一种或多种。增强织物114布置在凸起106和槽沟108上并形成滑轮接触部。增强织物114可以具有任何适合的构型例如由呈某一角度的经纬线构成的常规纺织物,或可以包括通过空间拾取线结合在一起的经线,或针织或编织构型,或无纺织物。适合的织物包括棉花、聚酯、聚酰胺、丙烯酸系树脂、芳族聚酰胺、聚酮、麻、黄麻或玻璃纤维中的一种或多种。

[0133] 图2是根据本公开内容的其它实施方案的传动带的片段透视图。如图2所示,齿型V带200包括弹性体部202和包含索206的拉伸层204。主体部202包含本公开内容的一种或多种组合物(含PEDM的组合物)。索206包含任何适合的材料,例如棉、人造丝、聚酰胺、聚酯、芳族聚酰胺、钢、玻璃、碳、聚酮、玄武岩,硼或为低负荷容量而取向的非连续纤维中的一种或多种。V形带200包括滑轮接触部208,其具有所述带子的两个并列侧面,设计用来塞入V形滑轮。V形带200包括槽沟210和凸起212。包括在V形带类别中的是设计用于无级变速器(“CVT”)应用的那些V形带,它们通常显示比带厚度相对更宽的带体。

[0134] 图3是根据本公开内容的一个实施方案的传动带的片段透视图。如图3所示,多V形肋带300包括主体部302以及包含索306的拉伸增强构件304。主体部302包含本公开内容的一种或多种组合物(含PEDM的组合物)。纵向沟槽滑轮接触部308包含与许多槽沟312交替的多个凸起310,它们一起界定带子300的驱动面314。在图1、图2和图3的这些实例中的每一个中,相应的滑轮接触部与相应的主体部可耦合/耦合并可以由相同材料形成或与不同材料

分层。

[0135] 在图1、图2和3所示的三个示例性的带子实施方案中的每一个中,形成带主体部的本公开内容组合物(含PEDM组合物)可以进一步包含任何适合的聚合物。适合的附加聚合物包括聚氨酯弹性体(同样包括聚氨酯/脲弹性体和所谓的磨碎胶)(PU)、聚氯丁二烯橡胶(CR)、丙烯腈丁二烯橡胶(NBR)、氢化NBR(HNBR)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、烷基化氯磺化聚乙烯(ACSM)、聚环氧氯丙烷、聚丁二烯橡胶(BR)、天然橡胶(NR)和乙烯 α -烯炔弹性体例如乙烯丙烯共聚物(EPM)、乙烯丙烯二烯三元共聚物(EPDM)、乙烯辛烯共聚物(EOM)、乙烯丁烯共聚物(EBM)、乙烯辛烯三元共聚物(EODM);乙烯丁烯三元共聚物(EBDM);乙烯乙酸乙烯酯弹性体(EVM);乙烯丙烯酸甲基酯(EAM);和硅氧烷橡胶。

[0136] 为了形成根据本公开内容至少一个实施方案的传动带的弹性体带体部,所述聚合物可以根据已知的混合方法共混并如上所述与通用橡胶配混成分,包括但不限于填料、增塑剂、稳定剂、硫化剂/固化剂、助剂和促进剂按常规采用的量共混。

实施例

[0137] 使用配备有在线差示折光指数(DRI)、光散射(LS)和粘度计(VIS)检测器的Polymer Laboratories Model 220高温GPC-SEC测定分子量(数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)和Z-均分子量(Mz))。它使用三个Polymer Laboratories PLgel 10m Mixed-B柱用于分离,使用0.54ml/min的流速和300 μ l标称注射体积。检测器和柱容纳在维持于135 $^{\circ}$ C的烘箱中。将从SEC柱排出的料流引导到miniDAWN(Wyatt Technology, Inc.)光流槽中,然后引导到DRI检测器中。DRI检测器是Polymer Laboratories SEC的集成部分。粘度计在SEC烘箱内,布置在DRI检测器后。这些检测器的详述以及它们的校准已经由例如,T. Sun、P. Brant、R. R. Chance和W. W. Graessley描述在Macromolecules,第34卷,第19期,第6812-6820页(2001)中。

[0138] 聚合物形成:

[0139] 第二聚合物(基于乙烯的共聚物)从商业源购买。第一聚合物(PEDM)如下合成:反应器是0.15升反应器。反应器是配备有搅拌器、水冷却/蒸汽加热元件(具有温度控制器)和压力控制器的由Autoclave Engineers, Erie PA制得的不锈钢高压釜反应器。所述反应器设计用来分别在2000巴(30kpsi)和225 $^{\circ}$ C的最高压力和温度下操作,但是对于当前实验,标称反应器压力较低,从1600到1700psig。标称反应器容器体积是150mL。压力传感器测量反应器中的压力。使用K型热电偶测量反应器温度。位于反应器那侧上的齐平安装的防爆膜提供对灾难性压力失效的保护。将所有产物生产线加热到 \sim 120 $^{\circ}$ C以阻止结垢。反应器体具有通过可编程逻辑控制设备(PLC)控制的电加热带。除对环境的热损失之外,反应器不具有冷却(接近于绝热操作)。

[0140] 首先通过穿过三柱纯化系统将溶剂(异己烷)和共聚单体(丙烯、乙烯和ENB)纯化。所述纯化系统由Oxiclear柱(得自Labclear的型号#RGP-R1-500)接着5埃和3埃分子筛柱组成。只要有聚合活性降低的证据就定期将纯化柱再生。3埃和5埃分子筛柱都在氮气氛围下分别在260 $^{\circ}$ C和315 $^{\circ}$ C的设定温度下内部再生。分子筛材料是从Aldrich购买的。将乙烯作为溶解在冷冻溶剂/单体混合物中的气体输送。然后在经由歧管进料到反应器之前通过穿过冷却器将纯化的溶剂和单体冷却至-15 $^{\circ}$ C。在所述歧管中混合溶剂和单体并经由单根管子

进料到反应器。催化剂和单体之间的接触在反应器中进行。使用质量流量控制器测量所有液体流量。

[0141] 将所有催化剂溶液保持在惰性气氛中并使用ISCO注射泵进料到反应器。将三-正辛基铝(TNOAL)溶液(可以从Sigma Aldrich, Milwaukee, WI获得)进一步稀释在异己烷中并用作清除剂。调节清除剂进料速率以使催化剂效率最大化。所述催化剂是二甲基·1,1'-双(4-三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基-(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基-芴-9-基)合铪。也可以使用具有好的二烯引入和MW容量的其它Cs对称金属茂前体例如本文描述的那些。所述活化剂是四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵。也可以使用其它非配位阴离子型活化剂或甲基铝氧烷(MAO)。

[0142] 首先如下准备反应器:在最大允许的温度下连续地N₂吹扫,然后将异己烷和清除剂溶液经过反应器系统泵送至少一小时。然后将单体和催化剂溶液进料到反应器以便聚合。一旦建立活性并且系统达到稳态,就在已建立条件下连续操作系统达到平均停留时间至少5倍的时间段,然后收集样品,然后停用所述反应器。通过同时取样进料和排出物的在线气相色谱仪(GC)监测反应器中的转化率。所述GC分析使用存在于丙烯进料中的丙烷杂质作为内标物。通过调节反应器加热器输出量(表层温度)和催化剂进料速率维持沿着反应器壁的反应器温度和温度差恒定。

[0143] 将主要含有溶剂、聚合物和未反应的单体的所得混合物收集在收集盒中。用二甲苯洗涤收集的样品(PEDM A、PEDM B和PEDM C)以除去未反应的大分子单体,然后在罩中风干以蒸发大部分溶剂,接着在90°C的温度下在真空烘箱中干燥12小时。称重所述真空烘箱干燥的样品,以获得产物。所有反应在2.4MPa的表压下进行。

[0144] PEDM A、PEDM B和PEDM C样品的表征提供在下表1中。所有三个样品是无定形的,具有大约零结晶度。

[0145] 聚合物:

[0146] 表1示出了实施例EP(D)M和PEDM聚合物的聚合物特性。参考聚合物Vistalon™ 706是具有42MU的门尼粘度(ML,1+4@125°C)和65wt%的乙烯含量的乙烯-丙烯共聚物。Vistalon™ 9301是具有比Vistalon™ 706更高的门尼粘度(特别是,67MU(ML,1+4@125°C))和具有ENB作为二烯的EP(D)M三元共聚物。表1的PEDM聚合物(A、B和C)具有35wt%(PEDM A)-15wt%(PEDM C)的乙烯含量,3wt%的ENB含量和7.5g/10min(230°C,2.16kg)的MFR,使用Dynisco Kayeness Polymer Test Systems系列4003设备遵循ASTM D1238方法测定。使用差示扫描量热法(DSC)根据此前描述的程序测量PEDM三元共聚物的玻璃化转变温度(Tg)。PEDM样品的Tg随乙烯含量增加而降低。使用金属茂催化剂:二甲基·1,1'-双(4-三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基-(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基-芴-9-基)合铪和活化剂:四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵合成PEDM聚合物。

[0147] 表1

聚合物	门尼粘度 (1+4) 125℃ (MU)	乙烯含量 (wt %)	ENB 含量 (wt %)	熔体流动速率 (g/10min)	Tg (°C)
[0148] Vistalon™ 706	42	65	0	—	—
Vistalon™ 9301	67	67	2.8	—	—
PEDM A	—	35	2.8	7.5	-33.9
PEDM B	—	21	3.1	7.5	-27.2
PEDM C	—	15	2.9	7.2	-20.5

[0149] 组合物:

[0150] 在410cc **Banbury®**混合器中制备包含EP (D) M聚合物、碳黑、油和固化剂的组合物。表2示出了代表性的组合物。采用混合以使用70%的填充系数配混。在混合一开始时,采用处于50rpm的转速导入聚合物、碳黑和添加剂。在混合循环期间将活塞(ram)提高三次。继续混合5分钟,此时排放批料。排出的批料的温度平均为大约250°F。离析大约5克配混物母料用于流变学测量。

[0151] 表2

实施例	C1	2	3	4	5	6	7
Vistalon™ 706	100	95	90	95	90	95	90
PEDM A		5	10				
PEDM B				5	10		
PEDM C						5	10
组分	密度			Phr			
第一遍 (First Pass)							
聚合物	0.864			100			
Black 330	1.800			60			
Dymalink 708 (ZDMA)	1.500			15			
Sunpar 2280	0.899			10			
氧化锌	5.610			5.0			
硬脂酸锌	1.100			2.0			
Agerite 树脂 D	1.060			1.0			
研磨添加 (整个批料)							
Vulcup 40 KE	1.500			5.0			
Dymalink 719	1.050			0.3			
比重				1.117			
总 phr 母料				193.0			
总 phr				198.3			
批料系数 (Batch Factor)				1.62			
批料 Wt.				320.7			
填充系数 (%)				70			
混合器体积 (cc)				410			
第一遍母料 50 rpm							
0 - 添加聚合物、炭黑、油等							
扫描 @140 °F							
扫描 @ 200 °F							
扫描 @240 °F							
活塞 60 psi							
卸料温度 (°F)				251			
卸料重量 (gm)				329			

[0153] 将固化剂添加到在两辊磨机上的母料(329gm)中。让所述批料穿过所述研磨若干次以确保固化剂的均匀分散。然后在电热压机中使所述含固化剂的批料固化并试验各种物理和机械性能。

[0154] 在表2中，“聚合物”指示包括在组合物中的Vistalon™ 706聚合物(加上PEDM聚合物，如在实施例2-7中那样)的相应量；Black 330是炭黑(粒料形式)；Sunpar 2280是烷属加工油；硬脂酸锌和ZnO(氧化锌)是硫化活化剂；Agerite树脂D抗氧化剂1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉；Dymalink 708(ZDMA)(二甲基丙烯酸锌)和Dymalink 719各自是硫化活化剂；和Vulcup 40KE是有机过氧化物硫化/交联剂。所述组合物认为是EP(D)M化合物的有用的组合

物,并因此取为可用于试验实施例2-7与对比实施例C1相比的可加工性。

[0155] 根据以下程序混合组合物,以形成弹性体组合物。分别在0' 00"和0' 30"将表2“第一遍”部分中的聚合物和其它组分添加到410cc Banbury型切向密炼机(可以从Farrel Corporation获得)中,并如下表3对于“第一遍”参数所示进行混合器的操作3分钟(特别地,在90RPM,70℃下操作)。然后提升活塞,再继续混合15秒,并将所述“第一遍”组分卸料并在2-辊磨机中研磨。允许混合和研磨的“第一遍”组分冷却。然后,将冷却的“第一遍”组分和表2的“研磨添加”组分添加到混合器中,并采用表3中的“研磨添加”参数(70RPM,30℃)再进行混合器的操作1分钟。在1分钟第二遍后,将混合的配混物卸料,研磨并允许冷却,然后收集用于进一步分析/流变学试验(未固化),然后在180℃下压制固化以形成至少部分固化的组合物(其适合于评价,例如,粘性和生胶性能)。

[0156] 表3

[0157] 实施例C1和2-7配混物形成的混合器操作

颠倒-2 遍 Farrel 混合器-NCV 1600cc-Banbury 类型 装载量: 70 % NCV 活塞压力: 2 kg 转速: 90 RPM(第一遍)/70 RPM(第二遍) 混合器开始温度: ± 70℃(第一遍)/30℃(第二遍) 混合时间: 3' 15"(第一遍)/1' (第二遍)											
[0158]	<table border="1"> <thead> <tr> <th style="text-align: center;">时间:</th> <th style="text-align: center;">动作:</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">0' 00"</td> <td style="text-align: center;">添加聚合物, 活塞落下</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0' 30"</td> <td style="text-align: center;">添加其余“第一遍”组分 在 90℃扫描 在 105℃扫描</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">3' 00"</td> <td style="text-align: center;">活塞升起</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">3' 15"</td> <td style="text-align: center;">卸料</td> </tr> </tbody> </table>	时间:	动作:	0' 00"	添加聚合物, 活塞落下	0' 30"	添加其余“第一遍”组分 在 90℃扫描 在 105℃扫描	3' 00"	活塞升起	3' 15"	卸料
时间:	动作:										
0' 00"	添加聚合物, 活塞落下										
0' 30"	添加其余“第一遍”组分 在 90℃扫描 在 105℃扫描										
3' 00"	活塞升起										
3' 15"	卸料										

[0159] 基于Vistalon™ 706的制剂的固化性能:

[0160] 图4是显示固化状态对PEDM乙烯含量的图解。固化状态定义为在固化期间在移动模头流变仪中在180℃与0.5度弧下提示的最高扭矩值(MH)和最低扭矩值(ML)之间的差值。如图4所示,标记为“无PEDM”的制剂是用Vistalon™ 706共聚物配制的对照配混物。曲线对应于PEDM的水平(分别处于5phr和10phr,作为组合物中EP共聚物的代替物)。

[0161] 图5是显示固化速率对PEDM乙烯含量的图解。固化速率测定为 $[(MH-ML) * 0.9 - 2] / (T_{c90} - T_{s2})$,其中固化状态是MH和ML之间的差值, T_{c90} 是达到最大MH的90%的时间,和 T_{s2} 是至2个扭矩单位增加的固化时间。如图5所示,标记为“无PEDM”的制剂是用Vistalon™ 706共

聚物配制的对照配混物。曲线对应于PEDM的水平(分别处于5phr和10phr,作为组合物中EP共聚物Vistalon™ 706的一部分的代替物)。

[0162] 分别如图4和图5所示,固化状态和固化速率相对于Vistalon™706对照样品增加直至PEDM的20wt%乙烯含量,超过这一点它低于对照配混物。在更高的PEDM乙烯含量下,含10phr PEDM的制剂显示固化性能方面的更大降低。

[0163] 图6是显示断裂拉伸强度(ASTM D638)对PEDM乙烯含量的图解。如图6所示,在所有实施例中,拉伸强度与没有PEDM的对照组合物相比更高。图7是显示断裂伸长率(%)对PEDM乙烯含量(也根据ASTM D638测定)的图解。如图7所示,在添加PEDM的情况下断裂伸长率减小,尤其是在更高的10phr水平下和随PEDM聚合物的乙烯含量增加的情况下。

[0164] 基于Vistalon™ 706的制剂的配混物性能:

[0165] 使用Tel-Tak设备(Monsanto Company, TT-1型号)测量未硫化(生胶)橡胶配混物的粘性。这种试验的描述可以参见出版物J.R.Beatty, Rubber Chem and Tech., 42, 1041 (1969)。所述试验测量将试样与金属表面(抛光不锈钢)分离的力。将试样切割成用织物衬里增强的0.31"×1"条形物。将它们以与金属条呈直角置于仪器中,从而界定接触面积。接触时间是30秒并且接触压力是16盎司。当停留时间间隔完成时,小型齿轮电动机自动地提供下压板的1英寸/分钟移动。通过测力计测量将这两个表面分离的力,所述测力计具有保持指针处于最大读数的内置挡块。粘性报道为将两个相同的橡胶试样分离所要求的最大力。

[0166] 在Instron™拉伸试验设备(使用根据ASTM D412模头C切割的哑铃体)中根据ASTM D6746对未固化母料组合物测量制剂的生胶强度和生胶撕裂。

[0167] 根据ASTM D1646测量门尼焦烧。表5中给出的门尼焦烧实质上是橡胶配混物在门尼试验中将固化或变定(set up)的速率下的测量值。例如,t₁暗示配混物粘度从最小值增加1个门尼单位所花费的时间;t₅暗示增加5个MU所花费的时间,依此类推。配混物固化越快,其门尼焦烧时间越低。

[0168] 表4示出了参考组合物实施例C1和分别用具有不同乙烯含量和在组合物中的phr水平的PEDM配制的实施例2至7的本发明组合物的组合物性能。表4示出了分别按5phr和10phr水平含有PEDM聚合物的组合物的粘性对PEDM乙烯含量的依赖性。与参考组合物(具有100phr Vistalon™ 706)相比,所有制剂中的粘性更高。对于按5phr水平含15wt%乙烯PEDM的组合物,粘性从3.3kPa增加到5.5kPa(增加67%)。在按10phr水平在配混物中的含21wt%乙烯的PEDM中看到相似的增加。

[0169] 表4进一步示出了实施例2-7中的固化组合物的100%模量和300%模量与对照组合物C1相比更高。根据ISO 37在23℃下通过使用Instron试验机按50mm/分钟测定模量(100%和300%)、应力@断裂和应变@断裂(极限伸长率)。使用振荡圆盘流变仪(ODR)和移动模头流变仪(MDR)绘制在恒温下扭矩vs.时间的图解以显示固化如何进行。这些结果可以用于测定固化时间(例如,t₉₀),其计算为扭矩达到最大可以达到扭矩的90%的时间。

[0170] 表4

[0171]

实施例		C1	2	3	4	5	6	7
Vistalon™ 706 PEDM A PEDM B PEDM C		100	95 5	90 10	95 5	90 10	95 5	90 10
配混物粘度 ML (1+4) 100℃	MU	115	111	115	117	116	111	119
在 125℃ 下门尼焦烧 最小粘度	MU	37	39	40	42	40	39	42
t1	min	22.0	19.3	23.4	22.0	25.5	21.5	24.8
t5	min	46.5	34.8	49.3	49.4	57.5	46.3	54.0
MDR 180℃, 0.5 deg								
ts1	min	0.43	0.54	0.48	0.42	0.38	0.42	0.43
ts2	min	0.49	0.61	0.56	0.47	0.42	0.47	0.48
t25	min	0.75	0.86	0.82	0.71	0.67	0.72	0.73
t50	min	1.36	1.53	1.55	1.25	1.23	1.30	1.32
t75	min	2.59	2.88	2.97	2.39	2.42	2.51	2.53
t90	min	4.35	4.79	4.92	4.13	4.20	4.29	4.29
t95	min	5.64	6.18	6.35	5.41	5.50	5.60	5.59
峰值速率	dN.m/min	20	18	13	28	25	22	22
MH-ML	dN.m	28	26	20	35	32	30	30
ODR 180℃ +/-3 度 弧 (Arc) 6min								
ML	dN.m	17	15	16	16	15	16	17
MH	dN.m	111	125	141	140	127	122	110
ts2	min	0.98	1.05	0.93	0.93	0.95	1.04	0.99
t25	min	1.45	1.53	1.43	1.42	1.39	1.53	1.46
t50	min	2.03	2.08	2.03	1.97	2.01	2.15	2.09
t90	min	4.36	4.37	4.31	4.12	4.28	4.44	4.40
峰值速率	dN.m/min	63	78	84	89	74	68	59
MH-ML	dN.m	94	110	125	124	111	106	93
压制固化, 在 180℃ 下 15 min								
硬度	肖尔 A	80	81	81	81	81	79	81
100% 模量	MPa	5.2	6.2	6.3	6.0	6.3	5.7	6.2
300% 模量	MPa	17.8	21.3	16.5	20.3	19.7	19.9	21.5
应力@断裂	MPa	21.3	22.7	21.7	21.7	21.5	23.0	22.8

实施例		C1	2	3	4	5	6	7
应变@断裂	%	407	336	285	313	317	364	328
撕裂模头 C(峰值)	N/mm	55.2	53.4	46.9	49.3	50.1	51.3	49.5
Te1 Tak 试验								
峰值力	Pa	3375	3985	4469	4757	5356	5443	4703
配混物生胶强度 25% 模量	MPa	1.8	1.8	1.8	1.7	1.7	1.7	1.7
生胶撕裂模头 C(峰值)	N/mm	19.2	19.4	18.6	17.1	16.3	19.3	18.2

[0172] 图8是显示Te1-Tak峰值力对PEDM乙烯含量的图解。如图8所示,与对比组合物C1相比,具有PEDM A、PEDM B和PEDM C的每种组合物的Te1-Tak峰值力更高。图9是显示生胶强度25%模量对PEDM乙烯含量的图解。如图9所示,具有PEDM A和PEDM B的组合物具有比对比组合物C1更低的生胶强度25%模量。据预期,粘性增加通常伴随生胶强度的相应减小,这是对具有PEDM A和PEDM B的组合物观察到的。然而,对于具有PEDM A (35wt% 乙烯含量)的组合物,粘性和生胶强度都比不含PEDM组分的组合物(组合物C1)更高。

[0174] 组物流变学:小角度振动式剪切:

[0175] 使用得自Alpha Technologies的**ATD**®1000橡胶加工分析仪进行小角度振动式剪切(SAOS)测量。将大约4.5gm重量的样品安装在所述**ATD**®1000的平行板之间。试验温度是66°C,施加的应变是6.95%并且频率为0.21rad/s-210rad/s。在每种频率下测量弹性模量(G')和相角(δ)。

[0176] 图10A、图10B和图10C是显示分别按5phr和10phr包含PEDM A、PEDM B和PEDM C的组合物的相角正切($\tan\delta$)对频率的图解。如图10A、图10B和图10C所示,可以从频率范围内的 $\tan\delta$ 响应推断组合物的动态性能。为了对比,将参考Vistalon™ 706组合物(C1)的 $\tan\delta$ 响应示于图10A、图10B和图10C中的每一个中。参考组合物(C1)的 $\tan\delta$ 曲线分别与按10phr的PEDM A(图10A)、按5phr的PEDM B(图10B)和按5phr的PEDM C(图10B)相匹配。

[0177] 图11A、图11B和图11C是显示按5phr和10phr分别包含PEDM A、PEDM B和PEDM C的组合物的弹性模量(G')对频率的图解。如图11A、图11B和图11C所示,为了对比显示参考Vistalon™ 706组合物(C1)的弹性模量。在一些情形下,在低频(0.207rad/s)下,含PEDM的组合物的弹性模量稍微低于参考(C1)组合物。粘性与弹性模量的相关性描述在G.R.Hamed的论文Rubber Chem.And Tech.,54,578(1981)中,其中在低频下更低的弹性模量与更高的粘性性能相联系。

[0178] 基于Vistalon™ 706和PEDM C的弹性体制剂:

[0179] 还形成具有20phr PEDM C和80phr Vistalon™ 706的组合物。在4300cc Farrel 00C**Banbury**®混合器中将含EP(D)M聚合物(Vistalon™ 706)、碳黑、油和固化剂的弹性体制剂混合。表5示出了代表性的EP(D)M制剂。采用常规混合以使用70%的填充系数配混。在混合一开始时,采用处于50rpm的转速导入聚合物、碳黑和添加剂。在混合循环期间升起活塞三次以完成3个扫描以确保没有材料残留在所述活塞的上面。继续第一遍批料或母料的混合直到温度达到300°F(~148.9°C)并排出批料。在最后那遍或第二遍中,用处于50rpm

的混合器速度在时间0预先添加母料、固化剂和阻滞剂。升起活塞2次,以便进行2个扫描以检查残留在活塞上的任何材料。在大约210°F (~98.9°C) 排出每个批料。橡胶的所探查温度是大约250°F (~121.1°C)。

[0180] 表5

		C8	9
		Vistalon™ 706	Vistalon™ 706: PEDM C (80 phr: 20 phr)
组分	密度	Phr	phr
第一遍			
Vistalon™ 706	0.86	100	80
PEDM C	0.86	-	20
N330 炭黑	1.80	60	60
石蜡油 (Sunpar 2280)	0.89	10	10
氧化锌	5.61	5.0	5.0
硬脂酸锌	1.10	1.0	1.0
Agerite Resin D	1.06	1.0	1.0
Dymalink 708	1.49	15	15
研磨添加(整个批料)			
Vulcup 40 KE	1.50	5.0	5.0
Dymalink 719	1.03	0.3	0.3
比重		1.11	1.11
总 phr 母料		192.0	192.0
总 phr		197.3	197.3
批料系数(最终)		16.6	16.6
批料重量(最终)		3284	3284
填充系数(%) (最终)		69	69
混合器体积 (cc)		4300	4300
第一遍母料 50 rpm 0-添加聚合物、炭黑、油等 扫描 @140 °F 扫描 @ 200 °F 扫描 @240 °F 活塞压力 60 psi			
卸料温度 (°F)		300	
卸料重量 (gm)		3284	
第二遍最终 50 rpm 0-添加母料、固化剂和阻滞剂 扫描 @180 °F 扫描 @ 200 °F 活塞压力 60 psi			
卸料温度 (°F)		210	
卸料重量 (gm)		3284	

[0182] 基于Vistalon™ 706和PEDM C的制剂的配混物性能:

[0183] 仍需要改进没有添加增粘树脂的EP (D) M配混物的构造粘性,特别是在室温和可行的制造温度范围中。在至少一个方面中,本公开内容的组合物通过在所述组合物内包含PEDM C在室温下具有比Vistalon™706对照样品更高的橡胶与橡胶粘性。聚氯乙烯和天然

橡胶体系已知具有室温粘性。图14是显示根据本公开内容的一个实施方案的橡胶与橡胶粘结力对温度的图解。如图14所示,Vistalon™ 706对照组合物在室温下缺乏粘性。Vistalon™ 706:PEDM C (80phr:20phr) 样品在室温下(23°C (72°F)) 产生67g力/英寸宽度的平均橡胶与橡胶粘性。Vistalon™ 706:PEDM C (80phr:20phr) 组合物的粘性与Vistalon™ 706对照样品相比从23°C到60°C显著地增加。基于修改的ASTM D3330方法F进行橡胶与橡胶粘性试验。特别地,使用对ASTM方法的以下修改:(1) 代替根据ASTM方法的2 μ 面漆不锈钢基材,使用未固化的橡胶成片基材;(2) 对于调理,代替ASTM方法中的在23°C下24小时,在试验温度下调理样品1分钟;和(3) 试验温度在40°C-60°C的范围内,而不是根据ASTM方法的23°C。这种方法提供更大试验范围和更长停留时间的利益,从而提供样品对Tel-Tak方法的更大规模试验。图15是显示本发明组合物的模量(MPa)的图解。图15示出了表5所示的制剂的相应生胶强度(在10%、25%和100%伸长下的拉伸应力)性能。如上所述,据预期粘性增加通常伴随生胶强度的稍微减小。然而,Vistalon™ 706:PEDM C (80phr:20phr) 组合物的生胶强度没有由于20phr PEDM C的存在而降低。

[0184] 表6示出了仅具有Vistalon™ 706的对照制剂和具有20phr浓度的PEDM C的本发明制剂的配混物性能。Vistalon™ 706:PEDM C (80phr:20phr) 组合物中的固化制剂在150°C下7天的老化拉伸强度和伸长率显示与100phr Vistalon™ 706组合物相比受到更少影响,分别如图16和图17所示那样。

[0185] 表6

实施例		C8	9
Vistalon™ 706 PEDM C		100	80 20
配混物粘度 ML (1+4) 100℃	MU	74	64
在 125℃ 下门尼焦烧 最小粘度	MU	39	33
t1	min	14.8	15.6
t5	min	39.7	51.9
MDR 180℃, 0.5 deg			
ts2	min	0.46	0.49
t50	min	1.22	1.29
t90	min	4.08	4.35
峰值速率	dN.m/min	24.81	20.82
MH-ML	dN.m	29.49	26.42
压制固化, 在 180℃ 下 15 min			
100% 模量	MPa	4.5	4.5
200% 模量	MPa	11.2	11.2
300% 模量	MPa	19.0	18.6
应力@断裂	MPa	23.9	21.6
应变@断裂	%	382	357
烘箱老化, 在 150℃ 下 7 天			
100% 模量	MPa	5.8	5.9
200% 模量	MPa	13.2	13.1
300% 模量	MPa	19.8	14.0
应力@断裂	MPa	20.0	19.1
应变@断裂	%	310	294
配混物生胶强度			
10% 模量	MPa	0.92	0.93
25% 模量	MPa	1.19	1.19
100% 模量	MPa	1.20	1.15

[0186]

[0187] 基于Vistalon™ 9301的制剂的配混物性能:

[0188] 图12是显示根据本公开内容的一个实施方案的Tel-Tak峰值力对PEDM乙烯含量的图解。如图12所示,组合物粘性依赖于分别按5phr和10phr水平含PEDM聚合物的制剂的PEDM乙烯含量。与含Vistalon™ 9301但没有PEDM的参考配混物相比,所有制剂中的粘性更高。对于按10phr水平含15wt%乙烯PEDM的制剂,粘性从3.3kPa增加到5.0kPa。

[0189] 图13是显示根据本公开内容的一个实施方案的生胶强度100%模量对PEDM乙烯含量的图解。据预期,粘性增加通常伴随生胶强度的稍微减小,这确实是含PEDM聚合物的制剂的情况。

[0190] 表7示出了参考制剂实施例C2和分别用具有不同乙烯含量和在配混物中的phr水平的PEDM配制的实施例8至14的本发明制剂的配混物性能。本发明实施例中的固化制剂与对照制剂C2相比拉伸强度和伸长率更高。

[0191] 表7

实施例		C2	8	9	10	11	12	13	14
Vistalon™ 9301		100	100	95	90	95	90	95	90
PEDM A				5	10				
PEDM B						5	10		
PEDM C								5	10
配混物粘度 ML (1+4) 100℃	MU	121	136	121	126	125	122	121	122
在 125℃ 下门尼焦烧 最小粘度	MU	49	51	45	47	47	45	45	45
t1	min	18.8	17.8	18.3	19.8	18.3	22.3	21.3	22.3
t5	min	44.3	44.8	43.3	43.3	42.8	49.0	50.0	50.3
ODR 180℃ +/-3 度 弧 6min									
ML	dN.m	22.9	24.2	20.2	21.9	21.2	21.1	21.2	21.0
MH	dN.m	173.8	177.9	162.4	164.7	169.4	155.9	157.8	154.3
ts2	min	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	1.0	0.9
t25	min	1.3	1.3	1.3	1.3	1.4	1.3	1.5	1.4
t50	min	1.8	1.8	1.9	1.8	2.0	1.9	2.0	2.0
t90	min	4.1	4.0	4.1	4.0	4.2	4.1	4.3	4.1
峰值速率	dN.m/min	108.4	114.9	99.5	93.0	104.8	90.9	96.2	92.1
MH-ML	dN.m	151.0	153.9	142.2	142.8	148.3	134.7	136.7	133.2
压制固化, 在 180℃ 下 15 min									
硬度	肖尔 A								
100%模量	MPa	8.3	8.7	7.3	7.4	8.4	6.8	7.0	7.7
300%模量	MPa		无	无	无	无	无	无	无
应力@断裂	MPa	26.6	29.8	25.8	26.7	28.7	25.8	24.1	26.1
应变@断裂	%	241	257	263	261	262	273	245	251
撕裂模头 C(平均峰 值)	N/mm	46.4	45.8	45.0	46.1	45.0	46.6	46.9	44.6
Te1 Tak 试验									
峰值力	Pa	3056	2969	4701	4531	3623	4224	3448	5027
配混物生胶强度									
100%模量	MPa	2.4	2.5	2.2	2.3	2.4	2.2	2.1	2.2
300%模量	MPa	4.5	4.6	4.1	4.2	4.4	3.9	3.9	4.2
应力@断裂	MPa	6.2	6.7	5.7	7.2	8.0	6.9	5.7	8.4
应变@断裂	%	412	448	411	508	512	488	428	518

[0192] 总体上,本公开内容的组合物包含5phr-30phr的含1-10wt%二烯、15-40wt%乙烯和13-85wt%丙烯的PEDM三元共聚物,所述wt%基于所述PEDM三元共聚物的重量;和70phr-

95phr的基于乙烯的共聚物,所述基于乙烯的共聚物包含不同于所述第一聚合物的乙烯含量(基于所述基于乙烯的共聚物的重量)、 $C_3-C_{12}\alpha$ -烯烃和,非必要地一种或多种二烯。本公开内容的组合物可以具有大约1.7MPa或更大的生胶强度25%模量。本公开内容的组合物可以具有21.4MPa或更大的断裂拉伸强度。本公开内容的组合物可以具有至少大约3.4kPa,例如至少大约5.5kPa的粘性。本公开内容的传动带包含本公开内容的一种或多种具有本文描述的一种或多种有利性能的组合物以提供新型和改进的传动带以及新型和改进的传动带形成。

[0194] 本文描述的所有文献,包括任何优先权文献和/或试验程序都在与本发明不矛盾的所有权限下引入供参考。从上述概述和特定实施方案显而易见的是,虽然已经说明和描述了一些实施方案,但是在不脱离本公开的精神和范围的情况下可以作出各种修改。因此,不希望本公开内容受此限制。同样地,术语“包含(comprising)”认为与术语“包括(including)”同义。同样,每当组合物、元素或元素组在过渡性术语“包含”前面时,应该理解的是还考虑具有过渡性术语“基本上由.....组成”、“由.....组成”、“选自”或“是”在列举的组合物、元素或各元素前面的相同组合物或元素组,反之亦然。

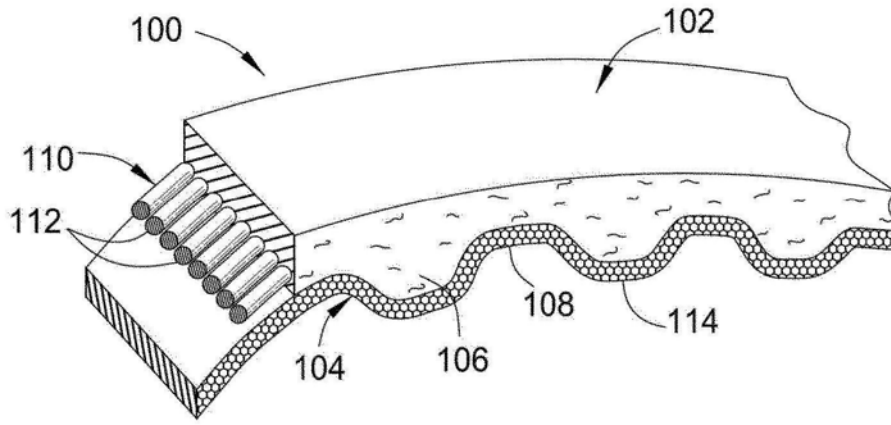


图1

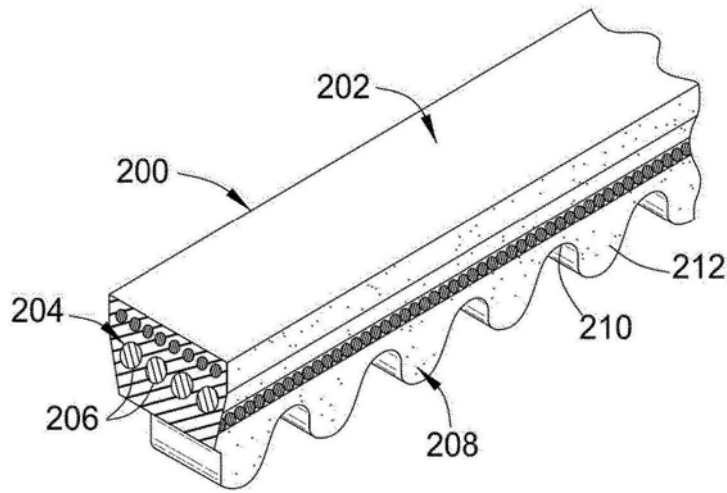


图2

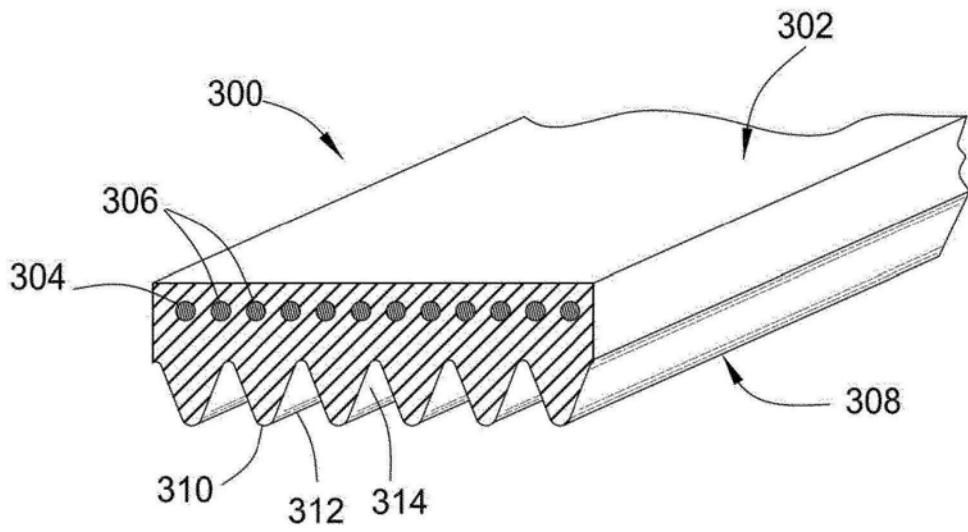


图3

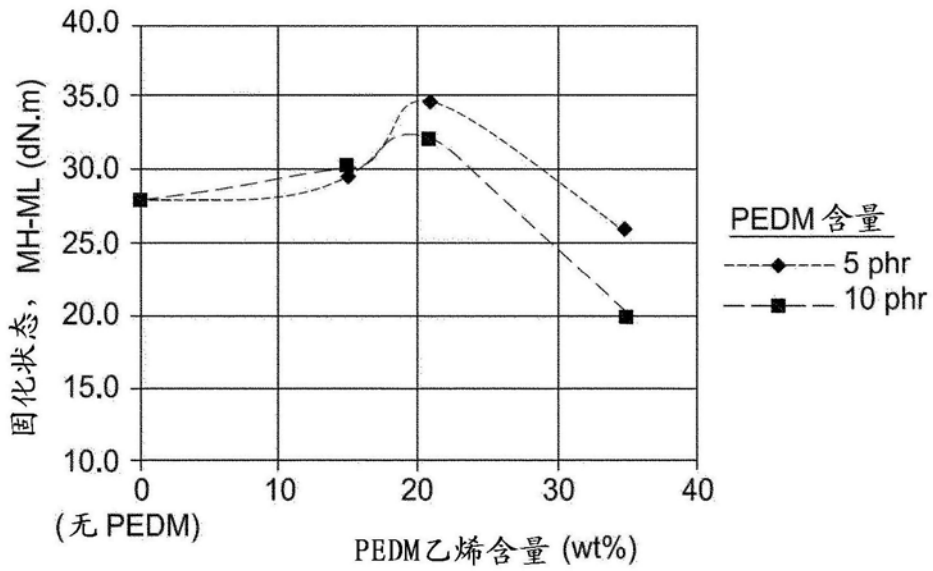


图4

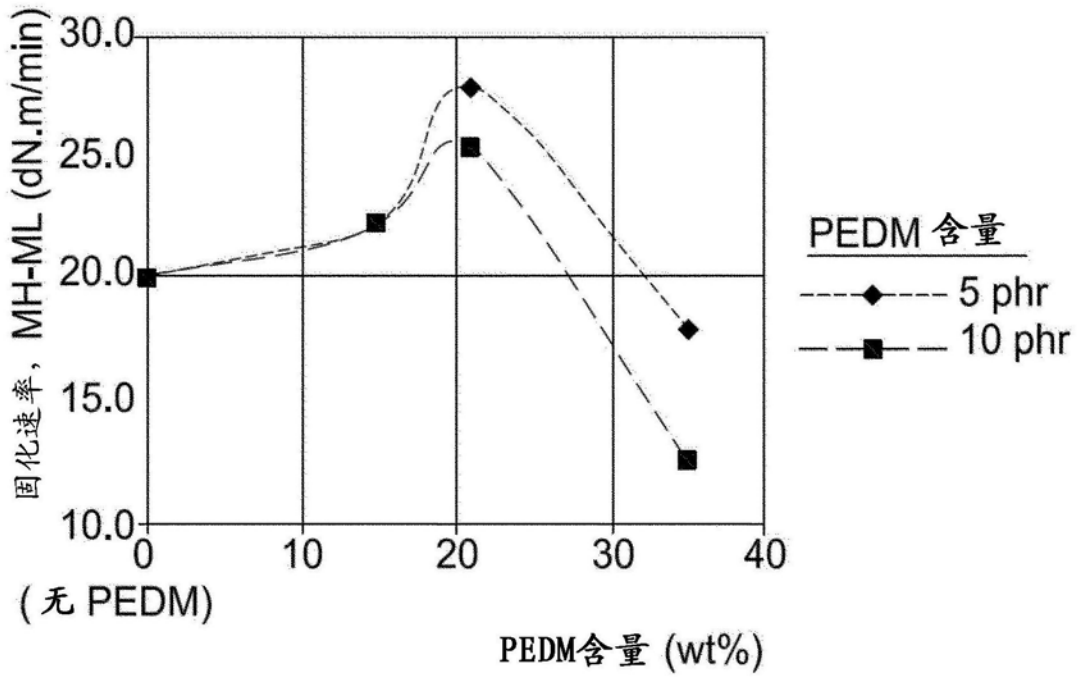


图5

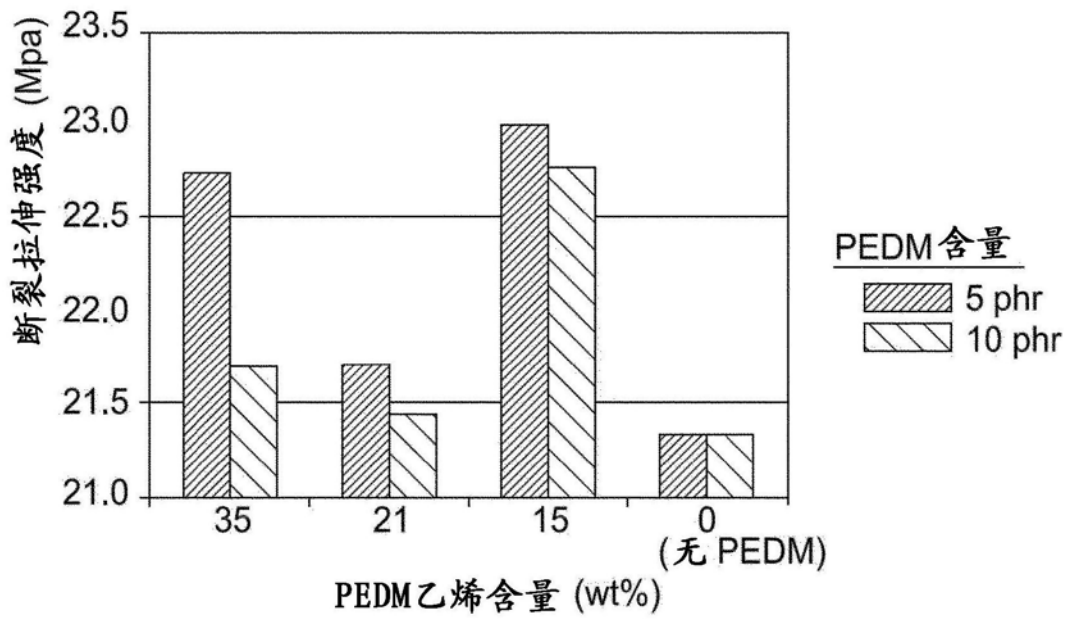


图6

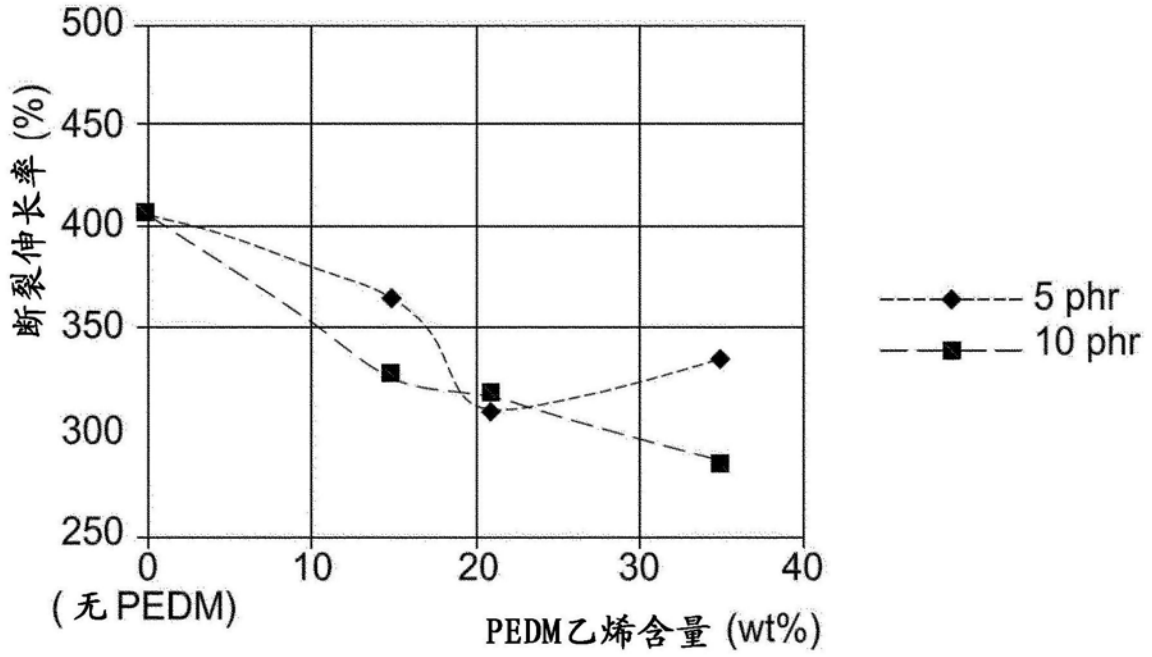


图7

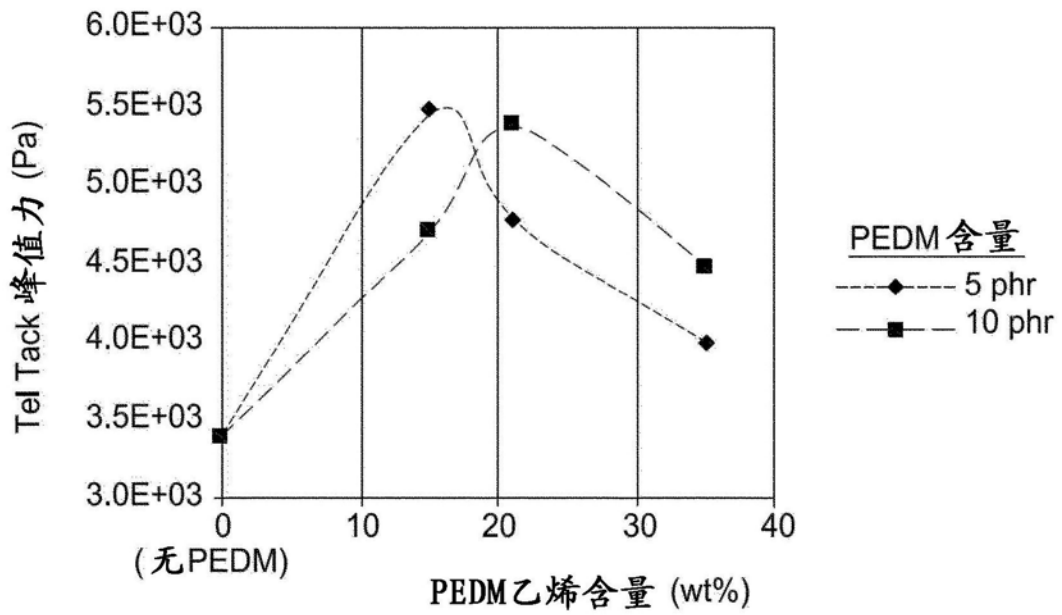


图8

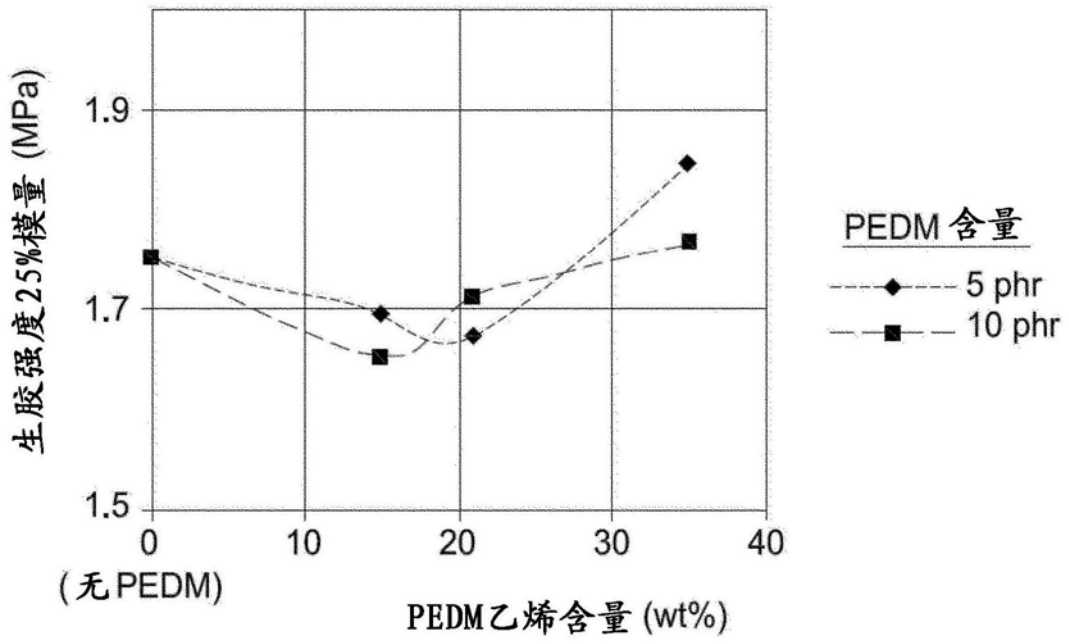


图9

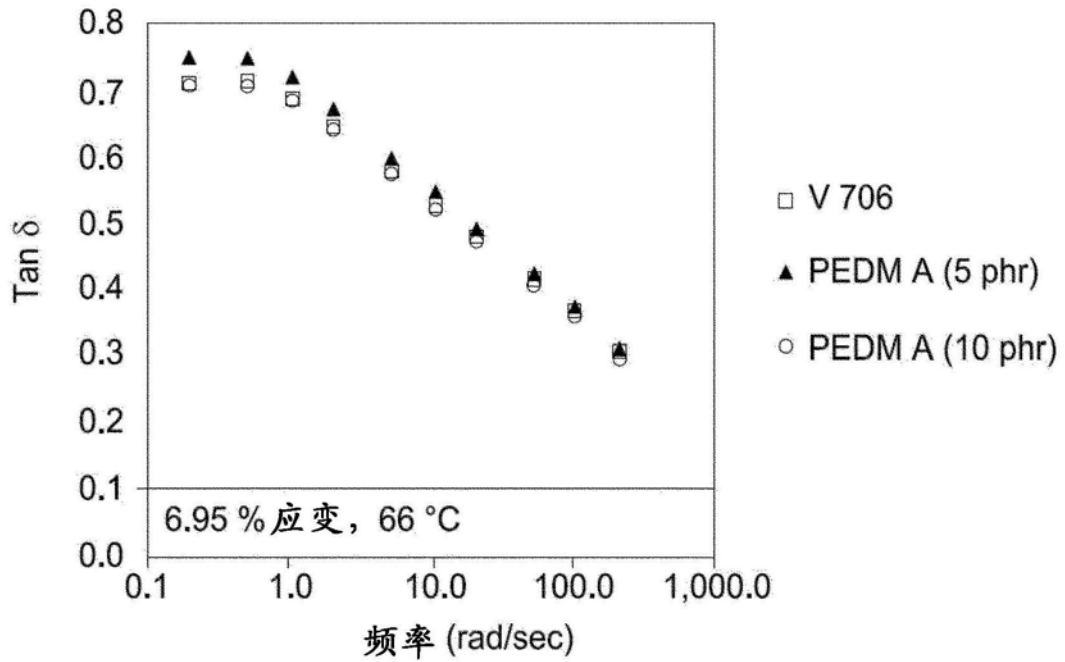


图10A

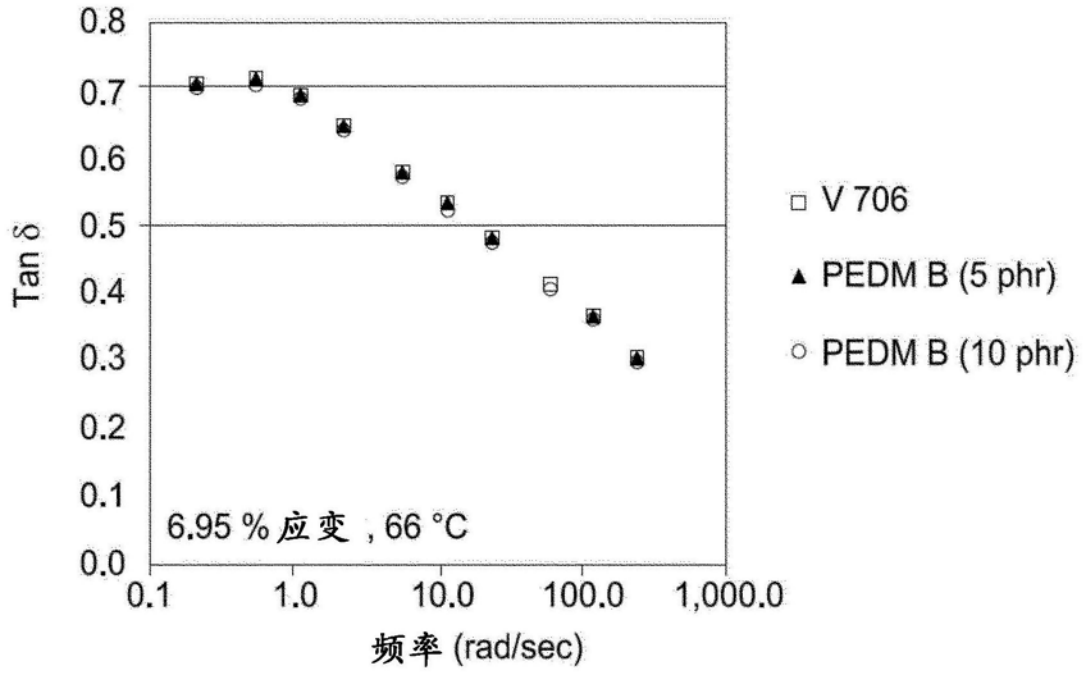


图10B

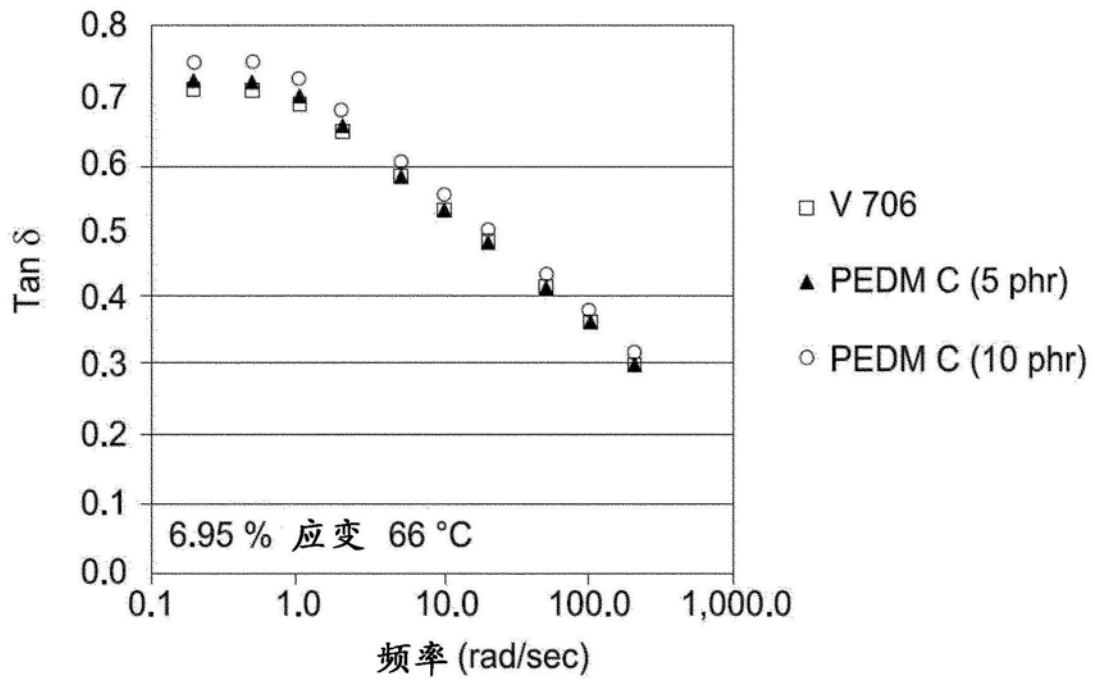


图10C

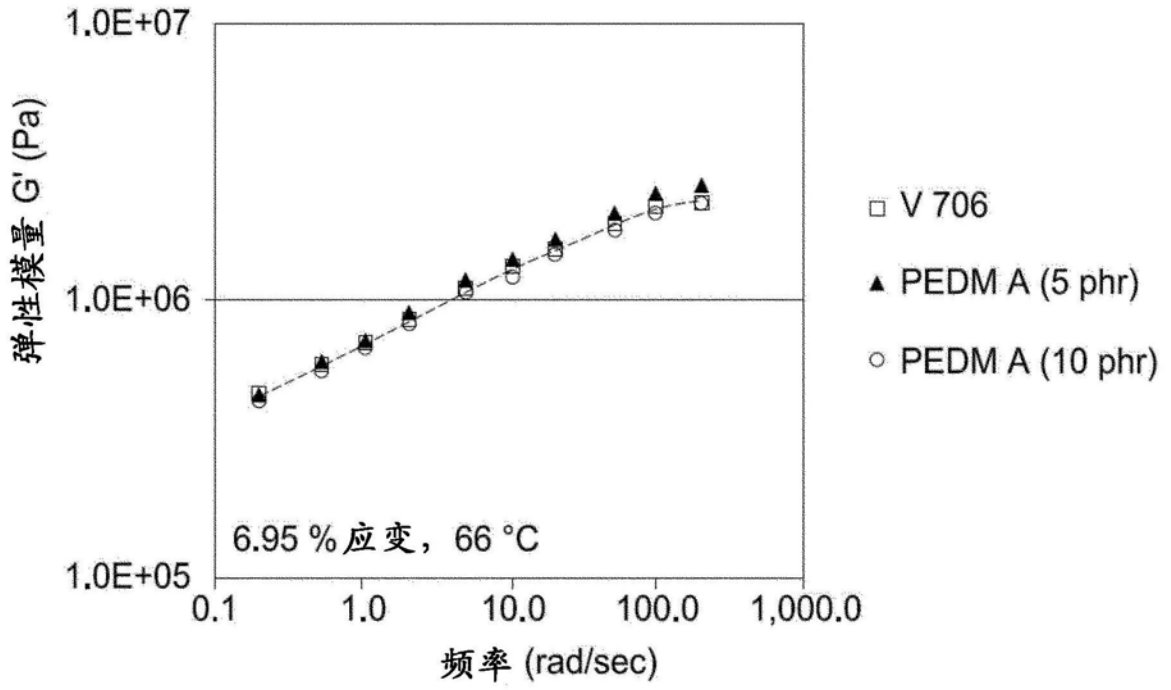


图11A

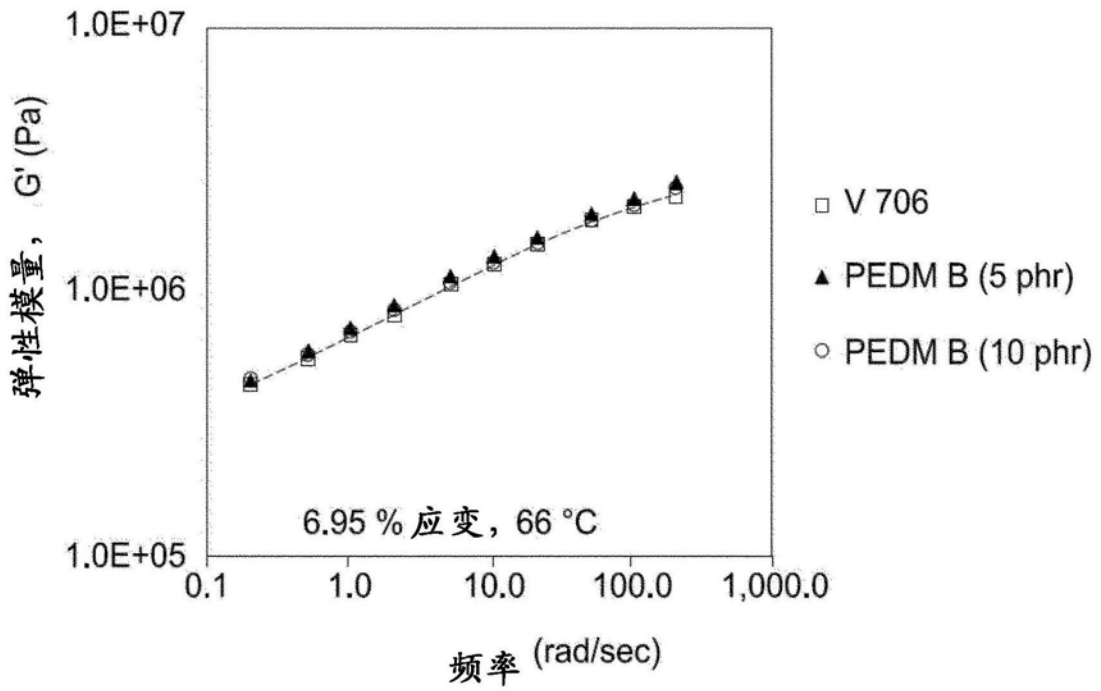


图11B

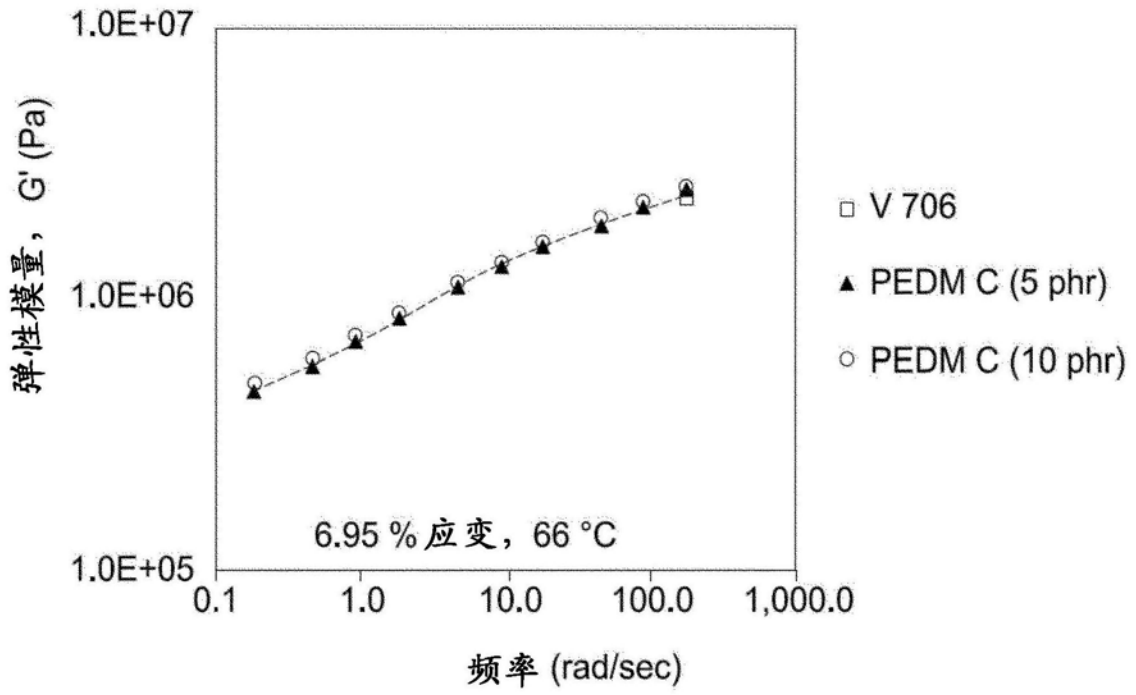


图11C

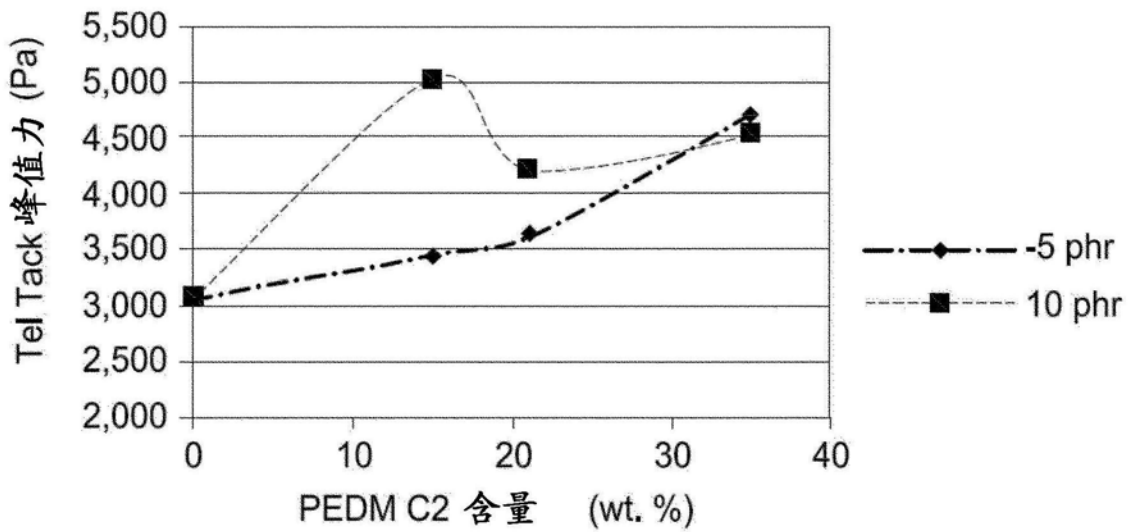


图12

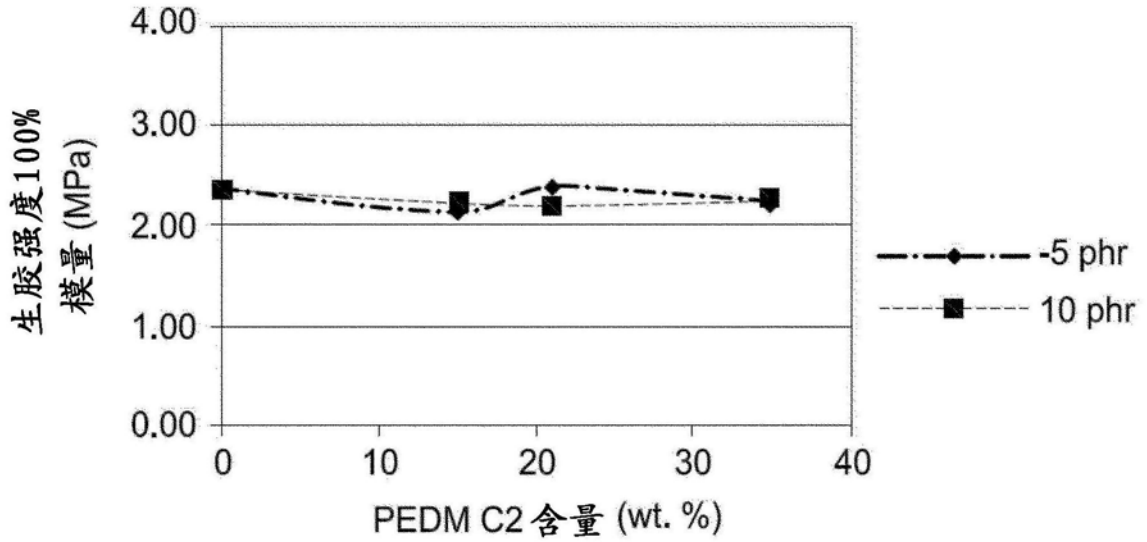


图13

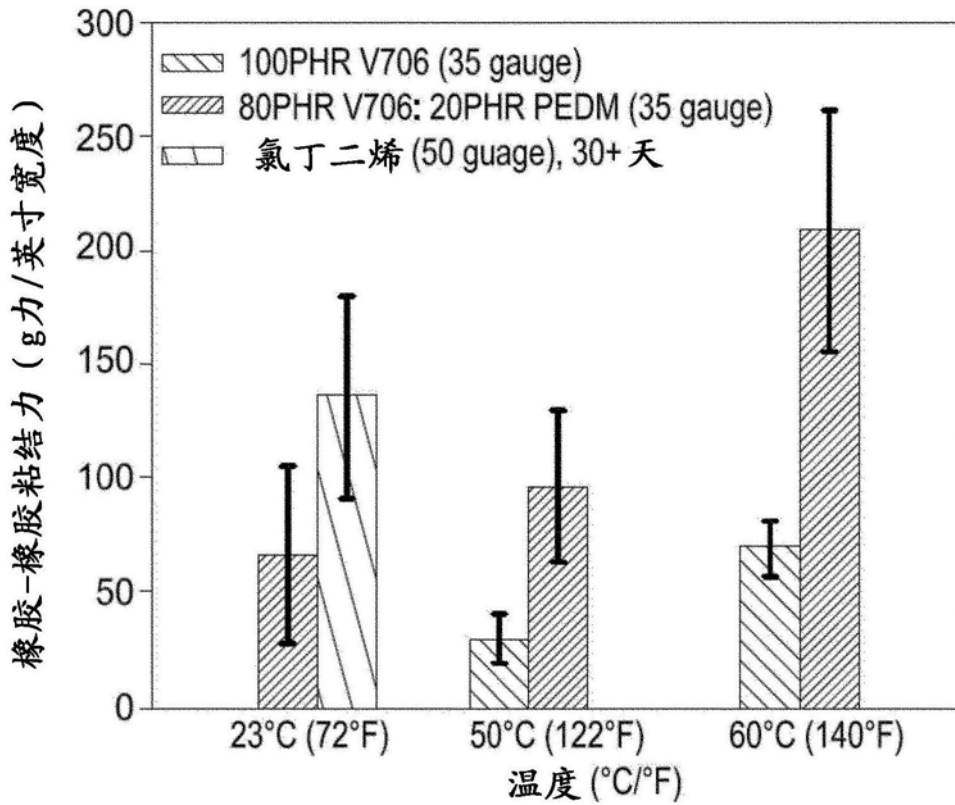


图14

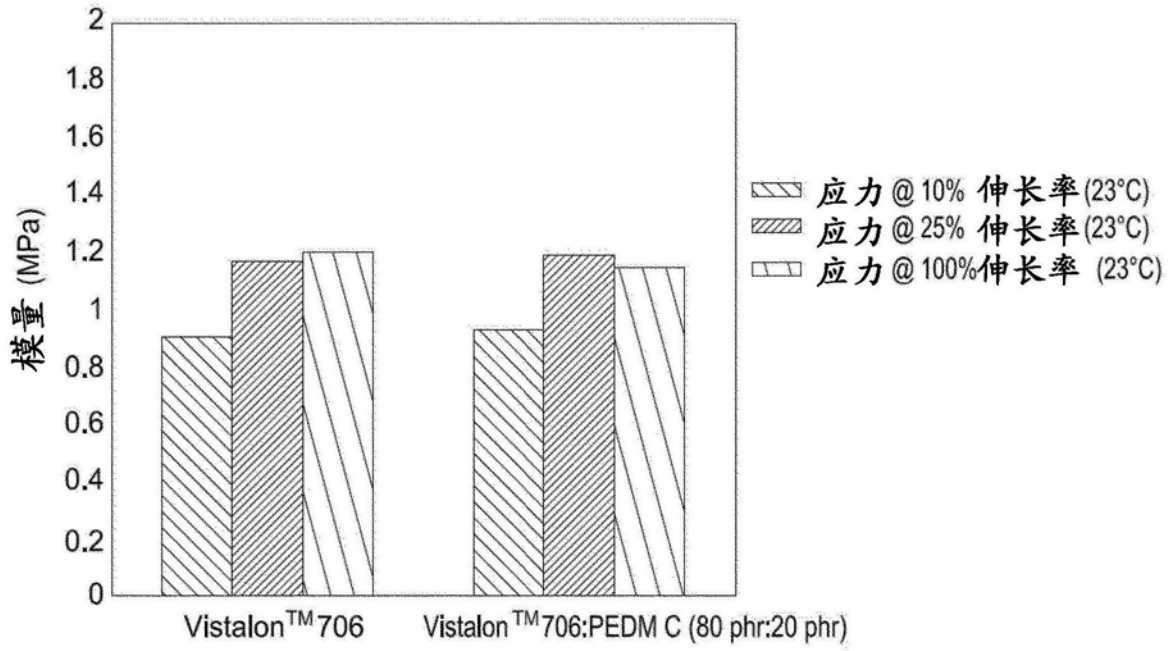


图15

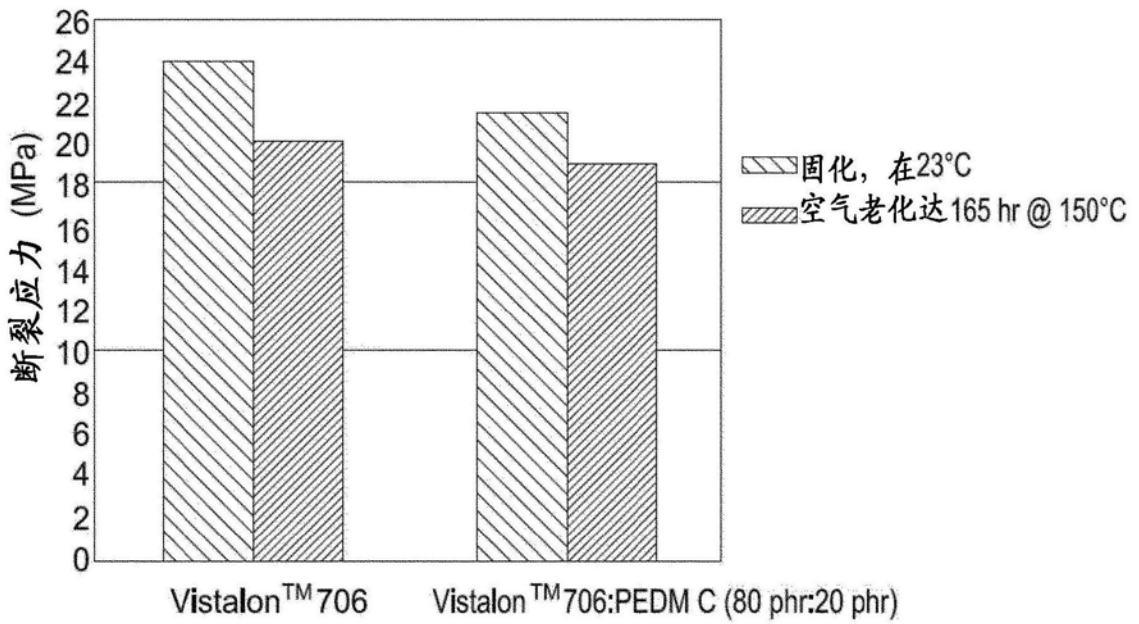


图16

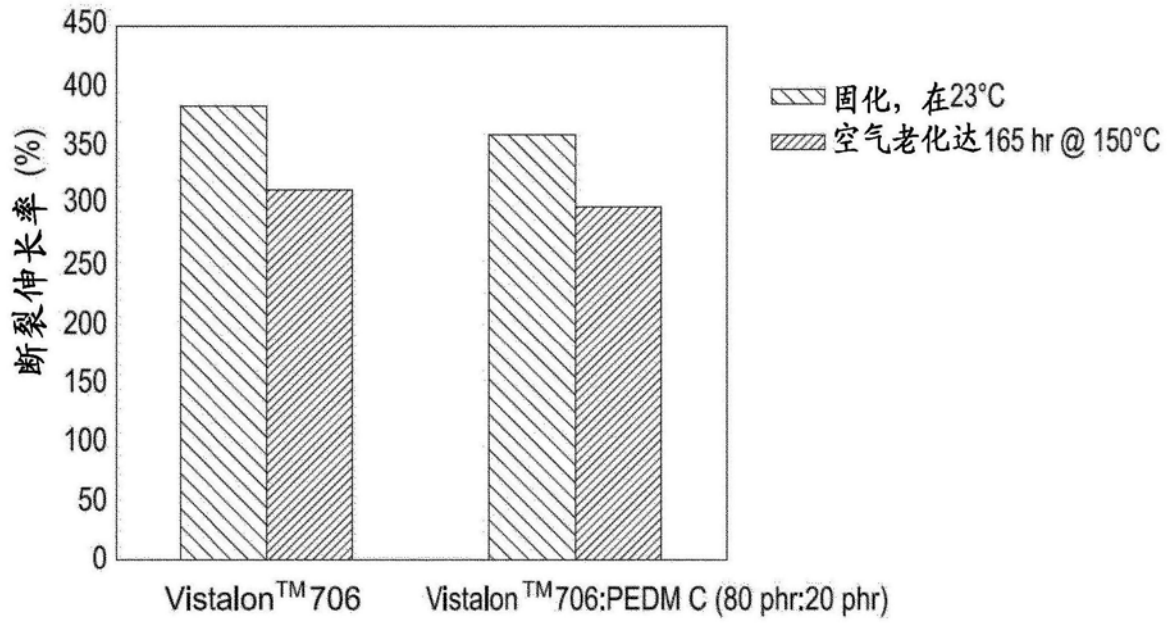


图17