

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 23/28

C08K 5/17

C08F 8/32



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01817191.5

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1214075C

[22] 申请日 2001.10.9 [21] 申请号 01817191.5

[30] 优先权

[32] 2000.10.11 [33] US [31] 09/686,215

[32] 2001. 6. 7 [33] US [31] 60/296,698

[86] 国际申请 PCT/US2001/031522 2001.10.9

[87] 国际公布 WO2002/031049 英 2002.4.18

[85] 进入国家阶段日期 2003.4.10

[71] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 王宪章 A·H·楚

I·杜夫德瓦尼 M·K·莱昂

审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 黄淑辉

权利要求书 2 页 说明书 21 页

[54] 发明名称 具有增强的粘度的卤化弹性体组合物

[57] 摘要

本发明提供了增强包含卤代甲基苯乙烯衍生单元的 C₄ - C₇ 异烯烃共聚物的粘度的方法，即通过将该共聚物与具有结构 R₁R₂R₃N 或 R₁R₂R₃P 的位阻胺或膦共混，其中 R₁，R₂ 和 R₃ 优选是低级和高级烷基。所获得的离子缔合的氨基或膦改性弹性体用于制备热塑性弹性体共混组合物，包括含有可导致组合物有改进的机械性能的更精细分散的弹性体的动态硫化组合物。

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

1.组合物，它包括：至少一种含有卤代甲基苯乙烯衍生单元的异烯烃共聚物与一起混合的至少一种具有各自结构 $R_1R_2R_3N$ 或 $R_1R_2R_3P$ 的位阻胺或膦化合物，其中 R_1 是H或 C_1 到 C_6 烷基， R_2 是 C_1 到 C_{30} 烷基和 R_3 是 C_4 到 C_{30} 烷基并且其中 R_3 是比 R_1 更高级的烷基，所述混合是在高于所述位阻胺或膦化合物的熔点的温度下进行的；并且组合物在 220°C 和 100 1/s 剪切速率下的粘度大于 $1300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，或在 220°C 和 1000 1/s 剪切速率下的粘度大于 $200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，该值由ASTM D1646方法测定。

2.权利要求1的组合物，其中 R_3 是 $C_{10} - C_{20}$ 烷基。

3.权利要求1的组合物，其中位阻化合物是叔胺和其中 R_3 是 $C_{10} - C_{20}$ 烷基。

4.权利要求3的组合物，其中 R_1 和 R_2 各自是甲基。

5.权利要求1的组合物，含有 $0.05 - 2\text{mol}$ 的胺或膦/mol卤素。

6.权利要求1的组合物，其中该异烯烃共聚物是卤化聚(异丁烯-co-对甲基苯乙烯)。

7.权利要求1的组合物，其中在混合异烯烃共聚物和胺或膦时基本上不存在溶剂。

8.权利要求7的组合物，其中所述位阻化合物是位阻胺，其中 R_3 为 C_{10} 至 C_{20} 烷基， R_1 和 R_2 各为甲基。

9.权利要求1的组合物，其中胺或膦/共聚物组合物在 220°C 和 1000 1/s 剪切速率下的粘度值是大于 $200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，该值由ASTM D1646方法测定。

10.权利要求7的组合物，其中组合物含有 $0.05 - 2\text{mol}$ 的胺或膦/mol卤素。

11.提高包含卤代甲基苯乙烯衍生单元的至少一种异烯烃共聚物的粘度的方法，包括将该至少一种共聚物与至少一种具有各自结构 $R_1R_2R_3N$ 或 $R_1R_2R_3P$ 的位阻胺或膦化合物混合，其中 R_1 是H或 $C_1 - C_6$ 烷基， R_2 是 $C_1 - C_{30}$ 烷基，和 R_3 是 C_4 到 C_{30} 烷基并且其中 R_3 是比 R_1 更高

级的烷基，以形成胺或膦/共聚物组合物，其中该混合是在高于所述位阻胺或膦化合物的熔点下进行的；回收该具有提高的粘度的组合物，该组合物具有在220℃和100 1/s剪切速率下大于1300Pa·s的粘度，或在220℃和1000 1/s剪切速率下大于200 Pa·s的粘度，该值由ASTM D1646方法测定。

12.权利要求11的方法，其中R₃是C₁₀ - C₂₀烷基。

13.权利要求11的方法，其中位阻化合物是叔胺。

14.权利要求11的方法，其中R₁和R₂各自是甲基。

15.权利要求11的方法，其中组合物含有0.05 - 2mol的胺或膦/mol卤素。

16.权利要求11的方法，其中基本上不存在溶剂。

17.权利要求11的方法，其中该异烯烃共聚物是卤化聚(异丁烯-co-对甲基苯乙烯)。

具有增强的粘度的卤化弹性体组合物

本发明的领域

本发明涉及具有增强粘度的卤化弹性体。这些粘度增强的组合物包括含有至少卤代甲基苯乙烯衍生单元的异烯烃共聚物和至少一种胺或膦的共混物。

背景

热塑性弹性体通常被定义为能够按照与普通热塑性材料同样方式加工和再循环利用的，还具有在使用温度下与硫化橡胶的性质和性能类似的性质和性能的聚合物或这些聚合物的共混物。塑料和弹性橡胶的共混物或合金在高性能热塑性弹性体的生产中，尤其代替在各种应用中热固性橡胶上，变得越来越重要。

同时结合了热塑性和弹性的聚合物共混物一般可通过将热塑性聚合物与弹性体组合物掺混来获得，掺混的方式使得弹性体紧密地和均匀地作为离散的颗粒相被分散在热塑性塑料的连续相中。有关硫化组合物的早期工作见于US3,037,954，它公开了静态硫化技术以及动态硫化的技术，其中可硫化的弹性体被分散到树脂状热塑性聚合物中和将弹性体固化，同时继续混合和剪切该聚合物共混物。所获得的组合物是固化弹性体如丁基橡胶，氯化丁基橡胶，聚丁二烯或聚异戊二烯在热塑性聚合物如聚丙烯的未固化基质中的微凝胶分散体。

取决于最终应用，此类热塑性弹性体(TPE)组合物可以包括热塑性材料如丙烯均聚物和丙烯共聚物和类似热塑性材料中的一种或多种的混合物与相结合使用的固化或非固化弹性体如乙烯/丙烯橡胶，EPDM橡胶，二烯橡胶，丁基橡胶或类似弹性体中的一种或多种的混合物。还可以制备TPE组合物，其中所使用的热塑性材料是具有良好的高温性能的工程树脂，如聚酰胺或聚酯，与固化或非固化弹性体相结合使用。此类TPE组合物和加工此类组合物的方法(包括动态硫化方法)

的例子能够见于US4,130,534, 4,130,535, 4,594,390, 5,021,500, 5,177,147和5,290,886, 以及W092/02582中。

可用于制备TPE组合物的特别优选的弹性聚合物是包括至少卤代甲基苯乙烯衍生单元的卤化无规异烯烃共聚物。这一类型的卤化弹性体共聚物(称为BIMS聚合物)和它们的制备方法公开在US5,162,445中。含有这些共聚物的可固化TPE组合物已尤其描述在US5,013,793和5,051,477中。

TPE组合物正常通过将热塑性组分和弹性体组分在超过150℃的温度下和在高剪切混合条件(剪切速率大于1001/sec或 sec^{-1})下熔融混合或熔融加工以获得一种聚合物体系在另一种聚合物体系的基质中的精细分散体来制备。该分散体越细, TPE产物的机械性能越好。

由于此类BIMS聚合物固有的流动活化和剪切变稀特性, 这些聚合物在混合过程中所遇到的提高的温度和剪切速率下的粘度值的下降将会比共混了BIMS聚合物的热塑性组分的粘度下降更显著。然而, 在混合和/或加工过程中在BIMS和热塑性组分之间粘度差异的最小化是提供均匀混合和精细共混形态所必不可少的, 而该形态对于良好的共混物机械性能来说是关键的。

本发明的概述

本发明提供了包括卤化弹性体和粘度增强剂如位阻胺或膦的一种组合物, 优选热塑性组合物。在本发明的一个实施方案中, 该卤化弹性体是包括卤代甲基苯乙烯衍生单元的 $\text{C}_4 - \text{C}_7$ 异单烯烃共聚物。该共聚物与具有各自结构 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3)\text{N}$ 或 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3)\text{P}$ 的至少一种位阻胺或膦化合物混合, 其中 R_1 是H或 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基, R_2 是 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烷基和 R_3 是 $\text{C}_4 - \text{C}_{30}$ 烷基和此外其中 R_3 是比 R_1 更高级的烷基, 该混合是在高于位阻胺或膦化合物的熔点的温度下完成的。该混合优选是按照可以产生均匀的共混物的这样一种方式进行。

本发明进一步提供包括将共聚物与位阻胺或膦化合物混合以提高 $\text{C}_4 - \text{C}_7$ 异单烯烃共聚物的粘度的方法。

按照一个更具体的实施方案, 本发明提供了一种组合物, 它包

括：至少一种含有卤代甲基苯乙烯衍生单元的异烯烃共聚物与一起混合的至少一种具有各自结构 $R_1R_2R_3N$ 或 $R_1R_2R_3P$ 的位阻胺或膦化合物，其中 R_1 是H或 C_1 到 C_6 烷基， R_2 是 C_1 到 C_{30} 烷基和 R_3 是 C_4 到 C_{30} 烷基并且其中 R_3 是比 R_1 更高级的烷基，所述混合是在高于所述位阻胺或膦化合物的熔点的温度下进行的；并且组合物在 220°C 和 100 1/s 剪切速率下的粘度大于 $1300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，或在 220°C 和 1000 1/s 剪切速率下的粘度大于 $200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，该值由ASTM D1646方法测定。

按照另一个更具体的实施方案，本发明提供了一种提高包含卤代甲基苯乙烯衍生单元的至少一种异烯烃共聚物的粘度的方法，包括将该至少一种共聚物与至少一种具有各自结构 $R_1R_2R_3N$ 或 $R_1R_2R_3P$ 的位阻胺或膦化合物混合，其中 R_1 是H或 $C_1 - C_6$ 烷基， R_2 是 $C_1 - C_{30}$ 烷基，和 R_3 是 C_4 到 C_{30} 烷基并且其中 R_3 是比 R_1 更高级的烷基，以形成胺或膦/共聚物组合物，其中该混合是在高于所述位阻胺或膦化合物的熔点下进行的；回收该具有提高的粘度的组合物，该组合物具有在 220°C 和 100 1/s 剪切速率下大于 $1300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 的粘度，或在 220°C 和 1000 1/s 剪切速率下大于 $200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 的粘度，该值由ASTM D1646方法测定。

本发明提供针对BIMS共聚物的粘度改进的一种新途径，以使得在

高速剪切热混合过程中它们的粘度与它们所共混的热塑性材料的粘度更接近或匹配，从而有利于一种聚合物体系在其它基质聚合物体系中的更均匀混合和精细分散体的形成。

详细叙述

这里使用的术语“动态硫化”是指含在热塑性弹性体组合物中的橡胶的硫化或固化过程，其中在高于热塑性组分的熔点的温度下在高速剪切条件下橡胶被硫化。该橡胶因此同时发生交联和作为微粒分散于热塑性基质中，虽然正如所指出的那样还存在其它形态。

这里使用的术语“硫化”是指需要硫化的橡胶组分已经固化到一种状态，在该状态下交联橡胶的弹性性能类似于橡胶在其通常硫化状态下的那些性能，除该热塑性弹性体组合物外。固化度能够按照凝胶含量或相反地，可抽提的组分来表述。另外地该固化度可以用交联密度来表达。所有这些说明是本领域中为大家所熟知的，例如在US5,100,947和5,157,081中。

这里使用的术语“组合物”包括 C_4-C_7 异单烯烃如异丁烯和烷基苯乙烯共聚用单体的无规共聚物的卤化产物与用于影响粘度的试剂如胺或磷的共混物。该组合物也可包括其它组分。

这里使用的，对于元素周期表“族”，元素周期表各个族的新编号方案与在HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY 852(第13版，1997年)中同样使用。

这里使用的术语“弹性体”是指与ASTMD1566定义一致的任何聚合物或这些聚合物的组合物。该术语“弹性体”可以与这里使用的术语“橡胶”互换地使用。

包括卤代甲基苯乙烯衍生单元的异烯烃共聚物

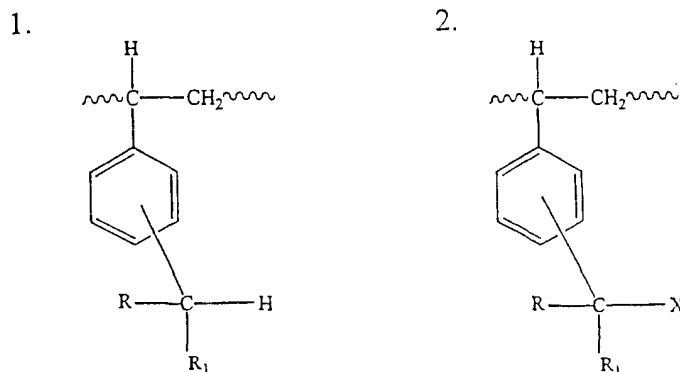
本发明的组合物包括至少一种卤化弹性体。在本发明的一个实施方案中的卤化弹性体是包括至少 C_4-C_7 异烯烃衍生单元，如异丁烯衍生单元，和卤代甲基苯乙烯衍生单元的无规共聚物。该卤代甲基苯乙烯单元可以是邻-，间-，或对-烷基-取代的苯乙烯单元。在一个实施方案中，该卤代甲基苯乙烯衍生单元是含有至少80%，更优选至少

90wt%的对位异构体的对-卤代甲基苯乙烯。该“卤素”基团能够是任何卤素，理想为氯或溴。该卤化弹性体也可包括官能化互聚物，其中在苯乙烯单体单元中存在的烷基取代基中的至少一些含有苄基位卤素或下面进一步描述的一些其它官能团。这些互聚物在这里被称为“包括卤代甲基苯乙烯衍生单元的异烯烃共聚物”或简单地“异烯烃共聚物”。

该异烯烃共聚物也可包括其它单体衍生单元。共聚物的异烯烃可以是 $C_4 - C_{12}$ 化合物，它的非限制性例子是诸如异丁烯 (isobutylene)，异丁烯 (isobutene)，2-甲基-1-丁烯，3-甲基-1-丁烯，2-甲基-2-丁烯，1-丁烯，2-丁烯，甲基乙烯基醚，茚，乙烯基三甲基硅烷，己烯，和4-甲基-1-戊烯之类的化合物。该共聚物可进一步包括多烯烃衍生单元。该多烯烃是 $C_4 - C_{14}$ 多烯烃，如异戊二烯，丁二烯，2,3-二甲基-1,3-丁二烯，月桂烯，6,6-二甲基-富烯，己二烯，环戊二烯，和间戊二烯，和公开在EP0279456和US5,506,316和5,162,425中的其它单体。构成该共聚物的所需苯乙烯属单体衍生单元包括苯乙烯，甲基苯乙烯，氯代苯乙烯，甲氧基苯乙烯，茚和茚衍生物，和它们的混合物。

在本发明的另一个实施方案中，该互聚物是乙烯衍生单元或 $C_3 - C_6$ α -烯烃衍生单元和卤代甲基苯乙烯衍生单元，优选含有至少80wt%、更优选至少90wt%的对位异构体的对-卤代甲基苯乙烯，的无规弹性体共聚物并还包括官能化互聚物，其中在苯乙烯单体单元中存在的烷基取代基中的至少一些含有苄基位卤素或一些其它官能团。

优选的异烯烃共聚物可以表征为含有沿着聚合物链无规间隔的下列单体单元的互聚物：



其中R和R¹独立地是氢，低级烷基，优选C₁-C₇烷基，以及伯或仲烷基卤化物和X是官能团如卤素。所需的卤素是氯，溴或它们的结合物。优选R和R¹各自是氢。该-CRR₁H和-CRR₁X基团能够在苯乙烯环上在邻，间，或对位上，优选在对位上被取代。存在于互聚物结构中的对-取代苯乙烯当中的至多60mol%可以在一个实施方案中是以上官能化结构(2)，和在另一个实施方案中是0.1-5mol%。在再另一个实施方案中，官能化结构(2)的量是0.4-1mol%。

该官能团X可以是卤素或通过苄基位卤素被其它基团的亲核取代所引入的一些其它官能团，该其它基团例如有羧酸；羧基盐；羧基酯类，酰胺和酰亚胺；羟基；炔氧基；酚盐；硫醇盐；硫醚；黄原酸盐(酯)；氰化物基；氰酸盐(酯)；氨基和它们的混合物。这些官能化异单烯烃共聚物，它们的制备方法，官能化方法，和固化更具体地公开在US5,162,445中。

最有用的此类官能化材料是含有0.5-20mol%的对甲基苯乙烯的由异丁烯和对甲基苯乙烯组成的弹性无规互聚物，其中在苄基环上存在的甲基取代基当中的至多60mol%含有溴或氯原子，优选溴原子(对-溴甲基苯乙烯)，以及它们的酸或酯官能化变型，其中卤素原子已经被马来酸酐或被丙烯酸或甲基丙烯酸官能团置换。这些互聚物被称作“卤化聚(异丁烯-co-对甲基苯乙烯)”或“溴化聚(异丁烯-co-对甲基苯乙烯)”，并以商品名 EXXPRO™Elastomers(ExxonMobil, Chemical Company, HoustonTX)商购。可以理解，术语“卤化”或

“溴化了”的使用不限于共聚物的卤化方法，但仅仅是包括该异丁烯衍生单元、对-甲基苯乙烯衍生单元和对-卤代甲基苯乙烯衍生单元的共聚物的说明。

这些官能化聚合物优选具有大体上均匀的组成分布以使得聚合物的至少95wt%具有在聚合物的平均对-烷基苯乙烯含量的10%以内的对-烷基苯乙烯。更优选的聚合物也体现特征为低于5，更优选低于2.5的窄分子量分布(M_w/M_n)，在200,000至2,000,000范围内的优选的粘均分子量和在25,000到750,000范围内的优选的数均分子量，根据凝胶渗透色谱法所测得。

该共聚物可以通过以下方法制备，即单体混合物使用路易斯酸催化剂的淤浆聚合反应，随后在卤素和自由基引发剂如热和/或光和/或化学引发剂存在下在溶液中被卤化，优选被溴化，以及任选地，随后让溴被不同的官能衍生单元进行亲电取代。

优选的卤化聚(异丁烯-co-对-甲基苯乙烯)是溴化聚合物，它通常含有0.1-5wt%的溴甲基基团。在另一实施方案中，溴甲基的量是0.2-2.5wt%。以另一种方式表达，优选的共聚物含有0.05至2.5mol%的溴，基于聚合物的重量，更优选0.1到1.25mol%的溴，并且基本上不含环中卤素或在聚合物骨架链中卤素。在本发明的一个实施方案中，该互聚物是 C_4 - C_7 异单烯烃衍生单元，对-甲基苯乙烯衍生单元和对-卤代甲基苯乙烯衍生单元的共聚物，其中对-卤代甲基苯乙烯单元是以基于互聚物的0.4-1mol%的量存在于互聚物中。在另一个实施方案中，对-卤代甲基苯乙烯是对-溴甲基苯乙烯。该门尼粘度(1+8, 125°C, ASTM D1646, 改进版)是30-60MU。

胺/膦组分

BIMS共聚物的粘度增强是通过如下来实现：将BIMS共聚物与合适的位阻胺或膦化合物(“粘度增强剂”)在剪切条件下和在高于胺或膦的熔点的温度下混合一段足以让胺或膦均匀地分散在BIMS材料中的时间，通常1到10分钟和在100-180°C范围内的优选温度下。

可以使用的合适的优选的粘度增强剂包括由通式 $(R_1R_2R_3)Q$ 表述的

那些，其中Q是15族元素，优选氮或磷，和其中R₃是C₁₀到C₂₀烷基和R₁和R₂是相同的或不同的低级烷基，更优选C₁到C₆烷基。优选的是位阻胺/膦化合物，可以使用的包括具有以上通式(R₁R₂R₃)N的那些叔胺。尤其优选的胺类是癸基二甲基胺，十六烷基二甲基胺，氢化牛油烷基二甲基胺，二氢化牛油烷基甲基胺和类似化合物。

通式(R₁R₂R₃)P的优选的位阻膦化合物也是其中R₃是C₁₀到C₂₀烷基及R₁和R₂是相同的或不同的低级烷基，更优选C₁到C₆烷基的那些。这些膦类似于以上列出的胺类。

被引入到BIMS共聚物中的胺或膦的量应该足以使得组合物的粘度得到增强(在给定的剪切速率和温度下提高)。所获得的组合物可以不同地称作“胺或膦/共聚物”组合物，或“粘度增强剂/共聚物”组合物，或“胺或膦/BIMS”组合物。在一个实施方案中，粘度增强剂/BIMS组合物的粘度值是在220℃和1001/s剪切速率下大于1300Pa. s，和在另一个实施方案中该值是在220℃和1001/s剪切速率下为1300到6000Pa. s，和在另一个实施方案中在220℃和1001/s剪切速率下为1400到5000Pa. s。在另一个实施方案中，粘度增强剂/BIMS组合物的粘度值是在220℃和10001/s剪切速率下大于200Pa. s，和在另一个实施方案中该值是在220℃和10001/s剪切速率下为200到600Pa. s，和在另一个实施方案中在220℃和10001/s剪切速率下为220到550Pa. s。通常，0.05到2摩尔当量，更优选0.1到1摩尔当量，的胺或膦/每当量属于BIMS的卤素是足够的。

本发明的粘度增强剂/BIMS组合物，在一个实施方案中为胺/BIMS，基本上是在没有溶剂的情况下生产的。更具体地说，该胺和BIMS组分是利用本领域中那些技术人员已知的技术，在不添加有机溶剂的情况下进行共混。溶剂，尤其有机溶剂，基本上不存在于组合物中，或在组分的共混过程中不存在。“基本上不存在”是指，有低于5wt%的溶剂存在，基于整个组合物的重量，和在另一个实施方案中低于2wt%。

本发明的改性BIMS聚合物不同于在US5,162,445或W09410214中公

开的离聚物。在这些参考文献中生产的材料牵涉到在有机溶剂中进行的亲核取代反应，其中在BIMS聚合物中存在的苄基位卤素可通过用离子胺或磷官能团将聚合物转化成离聚物而被置换。根据本发明所生产的物质被认为是在聚合物链中没有卤素置换的离子缔合的聚合物链。这一离子缔合提供了具有提高粘度的改性聚合物，与起始BIMS聚合物相比。

热塑性聚合物

本发明的增强粘度异烯烃共聚物用于与热塑性材料共混。适合用于本发明中的热塑性聚合物包括无定形的，部分结晶的或基本上完全结晶的聚合物，它选自聚烯烃，聚酰胺，聚酰亚胺，聚酯，聚碳酸酯，聚砜，聚内酯，聚缩醛，丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物树脂，聚苯醚，乙烯-一氧化碳共聚物，聚苯硫醚，聚苯乙烯，苯乙烯/丙烯腈共聚物树脂，苯乙烯/马来酸酐共聚物树脂，芳族聚酮和它们的混合物。这些和其它热塑性树料公开在例如US6,013,727中。

适合用于本发明的组合物中的聚烯烃类包括热塑性材料，至少部分结晶的聚烯烃均聚物和共聚物，其中包括使用Ziegler/Natta型催化剂或单位点催化剂如金属茂催化剂所制备的聚合物。它们理想地是从具有2到6个碳原子的单烯烃单体如乙烯，丙烯，1-丁烯，异丁烯，1-戊烯制备，含有这些单体的共聚物，等等，其中丙烯是优选的单体。正如在说明书和权利要求中所使用的，该术语聚丙烯包括丙烯的均聚物以及丙烯的反应器共聚物，后者含有1-20wt%的乙烯或具有4-16个碳原子的 α -烯烃共聚用单体或它们的混合物。该聚丙烯能够是高度结晶全同立构的或间规聚丙烯，通常具有窄范围的玻璃化转变温度(Tg)。市场上可买到的聚烯烃类可以用于实施本发明。

该术语“聚丙烯”包括丙烯的均聚物和聚丙烯的反应器共聚物，它能够含有1-20wt%乙烯衍生单元或其它4-6个碳 α -烯烃共聚用单体衍生单元。该聚丙烯能够是高度结晶的全同立构或间同立构聚丙烯。该反应器共聚物能够是无规或嵌段共聚物。其它合适的热塑性聚烯烃树脂包括高密度聚乙烯(HDPE)，低密度聚乙烯(LDPE)，线性低密

度聚乙烯(LLDPE), 极低密度聚乙烯(VLDPE), 乙烯共聚物树脂, 乙烯和1-烯烃的plastomeric共聚物, 聚丁烯, 和它们的混合物。

合适的热塑性聚酰胺(尼龙)包括晶体或树脂状的高分子量固体聚合物, 包括在聚合物链内具有重复酰胺单元的共聚物和三元共聚物。聚酰胺可以通过一种或多种 ϵ -内酰胺如己内酰胺, 吡咯烷酮, 月桂内酰胺, 和氨基癸酸内酰胺或氨基酸的聚合反应, 或通过二元酸和二胺类的缩合来制备。成纤级和模塑级的尼龙都是合适的。此类聚酰胺的例子是聚己内酰胺(尼龙-6), 聚月桂内酰胺(尼龙-12), 聚己二酰己二胺(尼龙-6,6), 聚壬二酰己二胺(尼龙-6,9), 聚癸二酰己二胺(尼龙-6,10), 聚间苯二甲酰己二胺(尼龙-6,IP), 和11-氨基-十一烷酸的缩合产物(尼龙-11)。市场上可买到的热塑性聚酰胺可以有利地用于本发明的实施, 其中软化点或熔点在160℃-230℃之间的线性结晶聚酰胺是优选的。

可以使用的合适的热塑性聚酯包括脂族或芳族多羧酸酯或酸酐的一种或多种的混合物与二醇的一种或多种的混合物的聚合反应产物。令人满意的聚酯的例子包括聚(反式-1,4-亚环己基二醇), 聚(C_2-C_6 链烷烃双羧酸酯), 如聚(琥珀酸反式-1,4-亚环己基二醇酯)和聚(己二酸反式-1,4-亚环己基酯); 聚链烷二羧酸(顺式-或反式-1,4-环己烷二亚甲基二醇)酯, 如聚乙二酸(顺式-1,4-环己烷-二-亚甲基二醇)酯和聚琥珀酸(顺式-1,4-环己烷-二-亚甲基二醇)酯, 聚(对苯二甲酸 C_2-C_4 亚烷基二醇酯)如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯, 聚(间苯二甲酸 C_2-C_4 亚烷基二醇酯)如聚间苯二甲酸乙二醇酯和聚间苯二甲酸丁二醇酯和类似原料。优选的聚酯是从芳族二羧酸如萘二羧酸或苯二羧酸类(phthalmic acid)和 C_2-C_4 二醇类衍生的, 如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯。优选的聚酯将具有在160℃至260℃之间的熔点。

根据本发明使用的聚(亚苯基醚)(PPE)热塑性工程树脂是通过烷基取代的酚类的氧化偶合聚合生产的一种公知的、可商购的材料。它们通常是具有在190℃至235℃之间的玻璃化转变温度的线性聚合物。

优选的PPE聚合物的例子包括聚(2,6-二烷基-1,4-亚苯基醚类)如聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚), 聚(2-甲基-6-乙基-1,4-亚苯基醚), 聚(2,6-二丙基-1,4-亚苯基醚)和聚(2-乙基-6-丙基-1,4-亚苯基醚)。这些聚合物, 它们的制备方法和与聚苯乙烯的共混物进一步被描述在US3,383,435中。

可以使用的其它热塑性树脂包括以上所述聚酯如链段化聚(醚-co-邻苯二甲酸酯)的聚碳酸酯类似物; 聚己酸内酯聚合物; 苯乙烯树脂如苯乙烯与低于50mol%的丙烯腈的共聚物(SAN)和苯乙烯、丙烯腈和丁二烯的树脂共聚物(ABS); 砜聚合物如聚苯砜和现有技术中已知的类似工程树脂。

添加剂

本发明的组合物可包括增塑剂, 固化剂以及还可以包括增强性和非增强性填料, 抗氧化剂, 稳定剂, 橡胶加工用油, 增塑剂, 增量油, 润滑剂, 防粘连剂, 抗静电剂, 蜡, 起泡剂, 颜料, 阻燃剂和橡胶配混技术中已知的其它加工助剂。这样的添加剂能够占总组合物的至多50wt%。能够使用的填料和增量剂包括普通的无机材料, 如碳酸钙, 粘土, 硅石, 滑石, 二氧化钛, 炭黑等等。该橡胶加工用油通常是从石油馏分获得的链烷烃族, 环烷烃族或芳族油, 但优选是链烷烃族。该类型将是通常与在组合物中存在的特定一种橡胶或多种橡胶相结合使用的那种, 基于总橡胶含量的用量是从零到1-200重量份/每百份橡胶(phr)。增塑剂如偏苯三羧酸酯类也可存在于该组合物中。

而且, 现有技术和文献中已知的各种酚醛树脂都能够使用, 以及在 “ The Chemistry of Phenol-Formaldehyde Resin Vulcanization of EPDM:PartI.Evidence for Methylene Crosslinks ”, *Martin Van Duin* 和 *Aniko Souphanthong*, 68 RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY 717-727(1995)中列出的各种苯酚-甲醛树脂。

本发明的固化剂可以包括任何数目的组分, 如金属或金属配位体配合物, 促进剂, 树脂或在现有技术中已知的、影响弹性体的固化的

其它组分。在本发明最宽的实施方案中，该固化剂是至少2-14族金属氧化物或金属配位体配合物，其中至少一种配位体能够经历被诱导化合物引起的取代反应。在一个实施方案中，该至少一种固化剂是金属氧化物，它包括氧化锌，熟石灰，氧化镁，碱金属碳酸盐，和氢氧化物。尤其，下列金属基固化剂是在本发明中起作用的通用固化剂：ZnO, CaO, MgO, Al₂O₃, CrO₃, FeO, Fe₂O₃和NiO, 和/或这些金属的羧酸盐。这些金属氧化物能够与相应的金属羧酸盐配合物或与羧酸盐配位体，和硫化物或烷基过氧化物化合物相结合使用。（也参见，*Formulation Design and Curing Characteristics of NBR Mixes for Seals*, RUBBER WORLD 25-30(1993)。

固化剂的量将根据所使用的类型和尤其所期望的固化度来变化，这是现有技术中充分认识到的。例如，硫的量通常是1-5，和优选2-3重量份/每100重量份的该组合物。过氧化物固化剂的量一般是0.1-2.0重量份，酚醛类固化型树脂的量一般是2-10重量份，和位阻胺的量是0.1-2重量份，全部以100重量份的该组合物为基础计。

这些金属氧化物能够与另一种化合物如脂肪酸联合使用，和固化剂在这里不限于单独的金属氧化物或金属配位体配合物。能够用于本发明中的有机或脂肪酸的例子是硬脂酸，油酸，月桂酸，棕榈酸，肉豆蔻酸，和它们的混合物，和从棕榈油，蓖麻油，鱼，和亚麻子油获得的氢化油。这些固化剂的使用已在RUBBER TECHNOLOGY 20-58(Maurice Mortin等，Chapman & Hall 1995)中，和在*Rubber World Magazine's BLUE BOOK* 2001 109-137(DonR. Smith, ed., Lippincott & Peto, Inc. 2001); 和US5,332,787中进行了讨论。

在本发明的一个实施方案中，固化剂可以占组合物的0.5-20phr，和在另一个实施方案中1-10phr。在另一个实施方案中，在组合物中基本上不存在固化剂。“基本上不存在”是指传统的固化剂如酚醛树脂，硫，过氧化物，金属和金属氧化物，以及金属-配位体配合物不存在于该组合物中。

加工

热塑性弹性体的BIMS组分通常作为小的，即微米级尺寸的，颗粒存在于连续的塑料基质中，虽然取决于橡胶相对于塑料的量，和橡胶的固化体系或固化度，共连续(co-continuous)形态或相转变也是可能的。该橡胶在最终的硫化热塑性组合物中令人想望地是至少部分交联的，和优选是完全地或充分地交联的。该部分或完全的交联能够通过将合适的橡胶固化剂添加到热塑性聚合物和橡胶的共混物中和在通常的硫化条件下将橡胶硫化到所需程度来实现。然而，优选该橡胶通过动态硫化的工艺过程来交联。

动态硫化是通过在普通的混合设备如辊炼机，Banbury™混合器，Brabender™混合器，连续混合机，混合挤出机等中，在升高的温度下混合热塑性弹性体组分来进行。动态固化的组合物的独特特性是，虽然橡胶组分部分地或充分固化的事实存在，但是该组合物能够通过普通的塑料加工技术如挤出，注塑，吹塑和压缩模塑来加工和再加工。碎片或毛边能够再利用和再加工。

本领域中的那些普通技术人员会知道为了进行BIMS橡胶的硫化所需要的固化体系的合适量，类型和硫化条件。该橡胶能够通过使用各种量的固化剂，不同的温度和不同的固化时间来硫化，以便获得所希望的最佳交联。橡胶用的任何已知的硫化体系都能够使用，只要在使用该特定BIMS橡胶和有热塑性塑料组分的硫化条件下它是合适的。这些固化剂包括硫，硫给体，金属氧化物，树脂体系，过氧化物型体系，硅氢化固化剂，含有铂或过氧化物催化剂，等等，有和没有促进剂和辅助剂。此类固化体系是在弹性体硫化的现有技术领域和文献中为大家所熟知的。

取决于所需的应用，在组合物中存在的橡胶的量可以是组合物的总聚合物含量的10 - 90wt%。在大多数应用和特别当橡胶组分进行动态硫化时，该橡胶组分将占组合物的总聚合物含量的低于70wt%，更优选低于50wt%，和最优选10 - 40wt%。

TPE组合物的熔体加工温度一般是从高于在TPE组合物中存在的最高熔点聚合物的熔点到不超过300℃。优选的加工温度将是140℃到

260℃，在另一个实施方案中是150℃到240℃，和在再另一个实施方案中是170℃到220℃。

该位阻胺或膦化合物可以与BIMS橡胶组分在任何混合阶段中相混合，即当BIMS和热塑性聚合物最初混合时或在为了制备动态硫化的组合物而混合固化剂或其它添加剂时。然而，在优选的实施方案中，该位阻胺或膦材料首先在至多300℃的温度下与BIMS聚合物配混而提供提高粘度的改性BIMS聚合物，这一改性聚合物然后与热塑性树脂和在TPE组合物中存在的任何其它添加剂掺混。

本发明的热塑性塑料组合物是从胺或膦，该异烯烃共聚物，和该热塑性塑料按任何顺序的混合获得的。在一个实施方案中，该共聚物首先与胺或膦混合而形成胺或膦/共聚物组合物，随后与热塑性材料混合。在另一个实施方案中，该三种组分同时进行混合。此外，在本发明的一个实施方案中基本上在没有溶剂存在下生产热塑性组合物。更具体地说，该胺和BIMS组分是利用本领域中那些技术人员已知的技术，在不添加有机溶剂的情况下进行共混。此外，如此形成的胺或膦/共聚物组合物在没有溶剂存在下与热塑性材料混合。溶剂，尤其有机溶剂如己烷，二氯甲烷和已知可溶解聚烯烃类、尼龙类和卤化弹性体的其它溶剂基本上不存在于组合物中，或在组分的掺混过程中不存在。“基本上不存在”是指，有低于5wt%的溶剂存在，基于整个组合物的重量。

本发明的热塑性组合物可以包括10 - 90wt%热塑性材料和90 - 10wt%的异烯烃共聚物。在另一个实施方案中，本发明的热塑性组合物可以包括20 - 80wt%热塑性材料和80 - 20wt%的异烯烃共聚物。在另一个实施方案中，本发明的热塑性组合物包括40 - 60wt%热塑性材料和60 - 40wt%的异烯烃共聚物。硫化的热塑性组合物具有在一个实施方案中大于1000psi，和在另一个实施方案中大于2000psi的拉伸韧性(ASTMD1708，见下文)。硫化的热塑性组合物具有在一个实施方案中大于200%，和在另一个实施方案中大于300%的断裂应变值(ASTMD1708，见下文)。

实施例

下面实施例是为了说明本发明。在实施例中使用的材料示于表1中。

实施例1

这一实施例说明了溴化聚(异丁烯-co-对甲基苯乙烯)的粘度破坏(确定为在表1中的BIMS1, 2和3)。

各种橡胶的样品在220℃的温度下通过使用毛细管流变仪经历50 - 5,000s⁻¹的剪切速率。粘度数据随后被校正进口压力和非牛顿流动谱。为了对比,给出了仅仅100, 500, 1000和1500s⁻¹的粘度值。表2示出了对于这些橡胶中每一种而言,粘度的下降与提高的剪切速率的关系。

实施例2

利用在150℃和60rpm下运行的Brabender™混合器将全部的叔胺, DM16D, DMHTD和M2HT混入BIMS2中。胺量是以相对于在BIMS中溴含量的mol当量来添加。如表3中所示,通过添加DM16D,在220℃下在BIMS的全部剪切速率下的粘度值能够提高。

DM16D的叔胺在BIMS中的存在没有导致在表4中说明的BIMS中的任何热降解。在100 - 250℃之间的热循环过程中,添加DM16D的BIMS的粘度值在各温度下保持相对无变化。

在叔胺改性BIMS中粘度值的增强取决于该胺结构。通过将表5中与表3中的数据进行对比,DM16D的十六烷基-二甲基胺提供了在粘度上的更多增强作用,与DMHTD的相比而言,后者是二甲基但主要是C₁₈R₃基团,而DM16D是C₁₆R₃基团。当应用M2HT,它是二氢化牛油烷基-甲基胺和同时具有R₂和R₃基团作为烷基(主要为C₁₈)时(参见表6),与通过添加DM16D所获得的粘度增强相比该粘度增强变得不太显著。

实施例3

包括60wt%的MFR1.5聚丙烯(ExxonMobil PP4292)和40wt%的用0.5mol当量的DM16D改性的BIMS2的共混物是通过使用Brabender™混合器在80rpm和220℃下混合各组分达5分钟的时间来制备的。

制备其它方面等同的对照共混物，只是BIMS2不是胺改性的（对照）。所获得的共混物的形态是通过AFM（原子力显微术），随后通过图像处理，根据数均当量直径测定分散体尺寸来进行考察。全部样品是在冷冻削平（cryofacing）以防止样品松弛之后的8小时内进行分析。在冷冻削平过程中，该样品被冷却到-150℃和在Reichert冷冻切片机中用金刚钻刀切削。它们然后在析像管中在干燥氮气流中贮存，以升温至环境温度，而不形成冷凝。最后，将削平的样品装在小型钢夹中以进行AFM分析。该AFM测量是在NanoScope Dimension 3000扫描探针显微镜（Digital Instrument）上通过使用矩形Si悬臂，在空气中进行的。将全部样品的AFM相位图象转化成TIFF格式和使用PHOTOSHOP™（Adobe Systems, Inc.）进行处理。该图像处理工具箱（Reindeer Games, Inc.）应用于图象测量。图象测量的结果被写成文本文件，以便于使用EXCEL™的后续数据加工。结果示于表7中。这些结果证明，与对照物相比，分散BIMS橡胶在尺寸上有几乎30%减少。

在下面的实施例4中，制备附加的热塑性共混物，或离子地连接的合金（ILA）组合物，它们含有各种量的叔胺而且它们的机械性能是针对不含叔胺添加剂的对照样品来评价的。在这些共混物中使用的热塑性聚合物是聚丙烯（PP）PP4722，一种2.8MFR聚丙烯，从ExxonMobil Chemical Co商购。

实施例4

当加入到热塑性材料和弹性体的共混物中时，该叔胺用链烷烃矿物油稀释。通过在Brabender混合器中在190℃的温度和60rpm的转子转速下混合它们来制备PP/BIMS的共混物。PP粒料首先在合适的稳定剂如Irganox1076存在下熔化。该弹性体，接着该油稀释的Armeen DM16D随后被添加进去。最后，在共混物中添加金属氧化物，例如，MgO，作为酸接收剂。具有40/60的热塑性材料/弹性体掺混比的几种ILA组合物示于表8中（以重量份表示的数）。对于本发明的组合物（b），采用在溴和胺基上的准确化学计量匹配，而在本发明的组合物（a）和（c）中，存在着比溴基团分别更多和更少的胺。

表8的各ILA组合物在190℃下压塑加工15分钟，制造大约0.08英寸厚度的垫片。针对这些模塑的垫片来进行拉伸应力-应变测量(在试验之前在环境条件下贮存48小时)。使用微型哑铃形试样(ASTM D1708)(试验温度25℃；拉伸强度试验机十字头速度2inch/min)。如表8中所示，离子缔合在PP/BIMS/油共混物中的引入(含有10phr油的本发明实施例(a)到(c))可明显提高断裂应变，接近破坏点的最大应力，和拉伸韧性(定义为在应力-应变曲线下的面积)，与对照实施例进行对比。

实施例5

具有30/70的热塑性材料/弹性体掺混比的其它ILA组合物示于表9中(以重量份表示的数)。对于分别具有10phr和20phr油的本发明组合物(d)和(e)，采用在溴和胺基上的准确化学计量匹配。这里，再次注意到，离子缔合在PP/BIMS/油共混物中的引入(10phr或20phr油)会明显提高断裂应变，接近破坏点的最大应力，和拉伸韧性，与对照例对比。

在表10中示出了使用较高的门尼粘度的BIMS的具有30/70的热塑性塑料/弹性体掺混比的ILA组合物。在这一系列中该油量也会改变。对于本发明组合物(f)，(g)和(h)，采用在溴和胺基上的准确化学计量匹配。结果表明，离子缔合在PP/BIMS/油共混物中的引入(10，20或30phr油)可提高接近破坏点的最大应力和拉伸韧性，与对照实施例对比。在高的油用量下，没有离子缔合的共混物的断裂应变高于有离子缔合的相应共混物，也许归因于BIMS2的较高分子量。

尽管已经参考特定的实施方案来描述和说明了本发明，但是本领域中的那些普通技术人员会认识到，本发明本身可以有許多在这里没有说明的不同变化形式。为此，为了确定本发明的真实范围，应该仅仅参考所附权利要求。

全部的优先权文件充分地引入这里作参考，为了允许这一引入的所有司法权限。此外，这里列举的全部文件，包括测试程序在内，在这里充分地引入作参考，为了允许该引入的所有司法权限。

表1. 所使用的材料

代号	描述	原料
BIMS1	BIMS橡胶, 35单位的门尼粘度*, 0.75mol%Br, 5wt%PMS	EXXPRO™89- 1ExxonMobilChemical
BIMS2	BIMS橡胶, 45单位的门尼粘度*, 0.75mol%Br, 5wt%PMS	EXXPRO™89- 4, ExxonMobilChemical
BIMS3	BIMS橡胶, 65单位的门尼粘度*, 1.1mol%Br, 5wt%PMS	EXXPRO™91- 11, ExxonMobilChemical
DM16D	叔胺, 十六烷基-二甲基胺	ArmeenDM16D, AkzoNobelChemical
DMHTD	叔胺, 氢化牛油烷基二甲基胺**	ArmeenDMTD, AkzoNobelChemical
M2HT	叔胺, 二氢化牛油烷基-甲基胺	ArmeenM2HT, AkzoNobelChemical

*: 在125℃下测量的门尼粘度, ASTM D1646。

**：含有饱和的3.5%C₁₄, 0.5%C₁₅, 31%C₁₆, 1%C₁₇, 61%C₁₈和不饱和的3%C₁₈的氢化牛油基(烷基的2/3是C₁₈)

表2. 具有低和高门尼粘度的BIMS的粘度值。

剪切速率(1/s)	BIMS2的粘度*	BIMS3的粘度
100	1274	1468
500	378	383
1000	200	197
1500	136	133

*: 使用毛细管流变仪在220℃下测量。值是按Pa·s计。

表3. DM16D改性BIMS2在220℃下的粘度值, 按Pa-s计。

剪切速率 (1/s)	BIMS2	具有0.1当 量DM16D的 BIMS	具有0.25当 量DM16D的 BIMS	具有0.5当量 DM16D的BIMS	具有1.0当 量DM16D的 BIMS
100	1274	1673	1649	3304	2910
500	378	426	426	981	916
1000	200	230	239	571	505
1500	136	152	171	416	361

表4. 使用振动流变仪所测量的在 1s^{-1} 剪切速率下DM16D改性BIMS的热稳定性。温度是以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率, 从 100°C 升至 250°C 和降至 100°C 和再回到 250°C 。

温度($^\circ\text{C}$)	具有0.25当量DM16D的 BIMS的粘度*	具有1.0当量DM16D的 BIMS的粘度
250(第一次降)	19770	124000
200(第一次降)	21089	124000
150(第一次降)	26387	117000
100(第一次降)	39526	111000
150(第二次升)	25862	111000
200(第二次升)	21600	125000
250(第二次升)	18909	131000

*: 数值按Pa. s.

表5. DMHTD改性BIMS2在220℃下的粘度值, 按Pa-s.

剪切速率 (1/s)	BIMS2	具有0.1当 量DMHTD的 BIMS	具有0.25 当量DMHTD 的BIMS	具有0.5当 量DMHTD的 BIMS	具有1.0当 量DMHTD的 BIMS
100	1274	1892	1916	3209	...*
500	378	517	594	861	963
1000	200	317	315	472	499
1500	136	...*	211	312	339

*: 没有测量

表6. M2HT改性BIMS2在220℃下的粘度值, Pa-s。

剪切速率 (1/s)	BIMS2	具有0.1当 量M2HT的 BIMS	具有0.25 当量M2HT 的BIMS	具有0.5当 量M2HT的 BIMS	具有1.0当 量M2HT的 BIMS
100	1274	N/C*	1997	2372	2227
500	378	N/C	496	645	679
1000	200	N/C	263	368	388
1500	136	N/C	182	276	275

*:N/C-与纯BIMS2没有变化。

表7. BIMS分散体尺寸

共混物	分散体尺寸(微米)
对照	2.08
改性BIMS	1.42

表8. 与聚丙烯的共聚物共混物

组分/性能(重量份)	对照	(a)	(b)	(c)
PP4772	18	18	18	18
BIMS1	27	27	27	27
ArmeenDM16D	--	1.5	1.0	0.5
油	4.5	4.5	4.5	4.5
Irganox1076	0.09	0.09	0.09	0.09
MgO(Maglite D)	0.135	0.135	0.135	0.135
100%模量, psi	570	950	830	720
200%模量, psi	--	1170	1100	960
断裂应变, %	130	500	470	410
接近破坏点的最大应用, psi	580	1800	1600	1400
拉伸韧性, psi	670	6240	2440	1850

表9. 与聚丙烯的共聚物共混物

组分/性能(重量份)	对照	对照	(d)	(e)
PP4772	13.5	13.5	13.5	13.5
BIMSi	31.5	31.5	31.5	31.5
Armeen DM16D	--	--	1.16	1.16
油	4.5	9.0	4.5	9.0
Irganox1076	0.09	0.09	0.09	0.09
MgO(Maglite D)	0.135	0.135	0.135	0.135
100%模量, psi	100	75	440	280
200%模量, psi	70	24	660	460
断裂应变, %	570	350	640	680
接近破坏点的最大应力, psi	8	3	1380	1100
拉伸韧性, psi	270	120	5470	4430

表10. 与聚丙烯的共聚物共混物

组分/性能(重量份)	对照	对照	对照	(f)	(g)	(c)
PP4772	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
BIMs2	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5
Armeen DM16D	--	--	--	1.16	1.16	1.16
油	4.5	9.0	13.5	4.5	9.0	13.5
Irganox1076	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
MgO(Maglite D)	0.135	0.135	0.135	0.135	0.135	0.135
100%模量, psi	180	130	36	550	320	440
200%模量, psi	160	100	26	830	510	630
断裂应变, %	650	920	1280	710	710	600
接近破坏点的最大应力, psi	35	3	0.2	1900	1230	1200
拉伸韧性, psi	730	450	110	8100	5200	4500