



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104837925 B

(45)授权公告日 2018.04.27

(21)申请号 201380063235.9

(22)申请日 2013.12.04

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104837925 A

(43)申请公布日 2015.08.12

(30)优先权数据

61/733086 2012.12.04 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.06.03

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/072960 2013.12.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/089139 EN 2014.06.12

(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72)发明人 S.R.奥里亚尼

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

(51)Int.Cl.

C08L 77/00(2006.01)

C08L 23/08(2006.01)

审查员 李细珍

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

耐热烃类弹性体组合物

(57)摘要

本文公开了可固化组合物,其包含乙烯共聚物弹性体、相对小量的聚酰胺以及任选地增容剂,其中可固化组合物表现出改善的热老化性能而无拉伸强度损失。还公开了制备此类可固化乙烯共聚物弹性体的方法。

1. 可固化弹性体组合物,所述组合物包含:

(a) 乙烯共聚物弹性体;

(b) 聚酰胺,其具有通过ASTM D3418-08测定的160℃或高于160℃的熔融峰温度,其中所述聚酰胺至少以改善热空气老化的有效量存在,但不超过5phr;

(c) 固化剂;以及

(d) 任选地,增容剂;

其中所述乙烯共聚物弹性体包含(i) 乙烯与 α -烯烃的共聚单元,其中乙烯含量为75重量%或低于75重量%。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述聚酰胺以0.1phr至5phr的含量存在。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述聚酰胺以0.5phr至4phr聚酰胺的含量存在。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述聚酰胺以1phr至3phr聚酰胺的含量存在。

5. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述聚酰胺选自尼龙6、尼龙6/6、和具有低于270℃的熔融峰温度的第IV组聚酰胺,所述第IV组聚酰胺包含50至95摩尔%的半芳族重复单元,所述半芳族重复单元来自选自具有8至20个碳原子的芳族二羧酸以及具有4至20个碳原子的脂族二胺的一种或多种单体;以及5至50摩尔%的脂族重复单元,其来自选自具有6至20个碳原子的脂族二羧酸以及所述具有4至20个碳原子的脂族二胺的一种或多种的单体;以及具有4至20个碳原子的内酰胺和/或氨基羧酸。

6. 根据权利要求5所述的组合物,其中所述聚酰胺选自尼龙6、尼龙6/6。

7. 根据权利要求1所述的组合物,其中存在增容剂。

8. 根据权利要求7所述的组合物,其中所述增容剂(i) 是包含乙烯和胺或酸反应性部分的聚合物。

9. 根据权利要求7所述的组合物,其中所述增容剂是马来酸酐接枝的乙烯 α -烯烃。

10. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述固化剂是过氧化物固化剂。

11. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物具有根据ASTM D5289-07a使用0.5°弧和180℃的测试条件持续10分钟测定的至少2.5dN-m的固化响应MH-ML。

12. 用于制备根据权利要求1所述的可固化组合物的方法,所述方法包括:

(i) 通过在高于所述聚酰胺的熔融峰温度的温度下混合将所述聚酰胺分散于乙烯共聚物弹性体树胶中,用以提供共混物;

(ii) 任选地,加入增容剂;

(iii) 将所述共混物冷却至低于所述聚酰胺的结晶峰温度,使得所述共混物具有低于200的门尼粘度,ML 1+4,125℃;

(iv) 任选地根据需要将相同或不同的乙烯共聚物弹性体树胶混合到来自(iii)的所述共混物中以产生聚酰胺与乙烯共聚物的共混物,所述共混物包含5phr或更少的聚酰胺;以及

(v) 在低于所述聚酰胺的熔融峰温度的温度下将固化剂加入所述包含5phr或更少的聚酰胺的共混物中。

13. 根据权利要求12所述的方法,所述方法还包括在低于所述聚酰胺的熔融峰温度的温度下将所述共混物与添加剂混合的步骤,所述添加剂选自附加的填料、抗氧化剂、增塑剂、蜡、释放助剂、酸清除剂和着色剂。

14. 根据权利要求12所述的方法,所述方法还包括在低于所述聚酰胺的熔融峰温度的温度下将所述共混物与添加剂混合的步骤,所述添加剂选自加工助剂。

15. 根据权利要求12所述的方法,其中所述固化剂是过氧化物固化剂。

16. 根据权利要求12所述的方法,所述方法还包括将所述可固化组合物成形为期望的制品并使所述组合物固化。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述成形制品选自线护套、模塑或挤塑的管材、或模塑靴座、带、索环和密封件。

18. 根据权利要求16所述的方法,其中所述成形制品选自电缆护套、模塑或挤塑的软管、和垫圈。

耐热烃类弹性体组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及具备增强的热老化性能的可固化烃类弹性体组合物,以及通过所述方法产生的热固性制品。

背景技术

[0002] 乙烯共聚物弹性体通过乙烯与 α -烯烃(诸如丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯或类似物)进行聚合。所述共聚单体破坏了乙烯在室温下的结晶度,否则其可产生刚性并且非弹性的聚合物。通常乙烯共聚物弹性体包含低于约75重量%的乙烯,从而在热固性应用中获得低模量和良好的弹性回复率。

[0003] 对于需要对超过约70℃的温度的抗性的弹性体应用,必须交联所述乙烯共聚物弹性体。可通过将所述弹性体与过氧化物进行复合或将制品暴露于诸如电子束这样的高能辐射来实现自由基交联。可通过将不饱和固化位点单体与乙烯和 α -烯烃进行共聚来获得针对自由基固化的改善的反应性。所述不饱和固化位点单体还允许了通过硫、酚醛树脂或硅氢化反应对乙烯共聚物弹性体的固化。

[0004] 乙烯共聚物弹性体包含乙烯和 α -烯烃,其具有或不具有非共轭二烯固化位点单体。包含乙烯、丙烯和非共轭二烯单体(诸如亚乙基降冰片烯)的乙烯共聚物弹性体是广泛可获得的并且称为EPDM橡胶。在未交联的状态下,这些聚合物统称为乙烯共聚物弹性体树胶或乙烯共聚物弹性体生胶。可商购获得的可交联乙烯共聚物弹性体树胶包括 Engage[®]和 Nordel[®](来自The Dow Chemical Company, Midland Michigan, USA)以及 Vistalon[®]和 Exact[®](来自Exxon-Mobil Corp, Irving, TX, USA)。所得的交联制品具有良好的耐热和耐水性,以及理想的电气性能,使其适用于线缆护套以及广泛的汽车应用,包括软管、点火电缆护套和靴座、减振器、挡风雨条和密封件。

[0005] 在用于某些线缆护套应用的橡胶零件以及用于汽车机罩下的众多零件(例如,软管、垫圈和密封件)中,耐热老化性是尤为可贵的性能。因为这类零件可暴露于超过150℃的温度下一段时间(包括经常性地长达数小时),所以可通过氧化性脆化而发生物理性能的劣化。在乙烯共聚物弹性体中,经常导致所述交联制品强度和延展性的降低。此类效应公开于,例如,出版演示文稿“A New Grade of EPDM with Improved Processing Characteristics for Automotive Hose”,其由M. Welker等人于2011年10月在ACS Rubber Division技术会议上提交报告。增强交联的乙烯共聚物弹性体化合物的耐热老化性的方法涉及提高所述化合物中的乙烯含量以及降低化合物中的炭黑含量以维持恒定的硬度,但是高乙烯含量提高了聚合物的结晶度并且劣化了弹性性能。更有效的抗氧化剂亦在探寻之中。然而,对于改善来自乙烯共聚物弹性体化合物的交联制品的高温耐性仍有需求。

[0006] 乙烯共聚物弹性体化合物通常包含强化填料和增塑剂。强化填料提高经固化的化合物的硬度和强度,而增塑剂降低了所述化合物的粘度以及该固化制品的硬度和强度。在可固化乙烯弹性体化合物中调整填料和增塑剂含量使得经固化的制品满足多种应用需要,

但是通过这些工艺仅能轻度调节热空气老化。

[0007] 现已发现,通过使用相对所述组合物中其它组分而言小量的分散于乙烯共聚物弹性体树胶中的聚酰胺来产生具有优异的热空气耐热老化性的固化乙烯弹性体组合物是可能的。该聚酰胺含量低至足以使该聚酰胺化合物硬度、强度、弹性和其它性能诸如可加工性作为包含入该聚酰胺的后果而基本不变。

[0008] 美国专利3,965,055公开了通过橡胶与2%至10%的成晶体纤维热塑性塑料的共混物来制备的硫化橡胶,其中所述热塑性塑料散布于微粒的橡胶组分中,所述微粒横截面不超过0.5微米,长度直径比高于2。所述纤维热塑性塑料提高了所述化合物的生坯强度,由此而降低了在低压制固化期间海绵化的趋势。所述橡胶可以是EPDM,并且所述热塑性塑料可以是聚酰胺。

[0009] 美国专利4,966,940公开了包含乙烯 α -烯烃共聚物橡胶的硫化橡胶组合物、包含不饱和羧酸或其衍生物的乙烯 α -烯烃共聚物橡胶,以及5至100phr的聚酰胺树脂。

[0010] 美国专利6,133,375公开了官能化橡胶与热塑性塑料的共混物,其中所述热塑性塑料组分分散于橡胶相内。在将固化剂加入所述橡胶之后,交联所述组合物以产生硫化制品。公开的官能化橡胶的示例包括丙烯酸橡胶,诸如丁腈橡胶、氢化丁腈橡胶、表氯醇橡胶以及在其上已经对反应性基团进行了接枝的橡胶,例如羧基化丁腈橡胶。非官能化橡胶包括EPDM,并且这些橡胶可以在存在官能化橡胶的前提下使用。所公开的热塑性塑料包括聚醚酯嵌段共聚物、聚氨酯、聚酰胺、聚酰胺醚或酯的嵌段共聚物,以及聚酰胺和聚烯烃的混合物。所述热塑性塑料组分以一定量存在,相对于缺乏该热塑性塑料组分的化合物该量足以提高小延伸下的模量并且在所硫化的制品中使破坏应力降低不超过10%。

[0011] 美国专利8,142,316公开了动力传动带,其包含弹性/热塑性材料以用于所述带的绝缘部分。所述热塑性塑料可以是聚酰胺并且所述弹性体可以是EPDM橡胶。所述热塑性塑料以10至50phr的量存在,并且所述橡胶以50至90phr的量存在。弹性体/热塑性材料还包含15至75phr的炭黑。

[0012] 美国专利7,608,216和美国专利申请公布2006/0100368公开了通过将未固化的弹性体与热塑性聚合物或另一种未固化的(树胶)弹性体进行掺混而制备的组合物。公开了诸如分级固化、部分动态硫化或高性能强化填料的使用这样的工艺,以用于提高所述非固化或部分固化化合物的生坯强度。所述掺混的组合物可随后与所述弹性体组分的固化剂进行交联。

[0013] 包含聚酰胺和乙烯共聚物的热塑性弹性体也是已知的。通常称为热塑性硫化橡胶或TPV的这类组合物是通过将弹性体在与熔融的热塑性塑料进行同步混合的时候加以交联而产生的。称为动态硫化的这一方法使所述热塑性塑料变成该共混物的连续相。EP922732公开了包含热塑性塑料的TPV,所述热塑性塑料可以是聚酰胺、羧酸、环氧化物、羟基、酸酐或胺基官能化的橡胶乙烯以及对烷基苯乙烯和具有4至7个碳原子的单异构烯烃的卤代橡胶。

[0014] Polymer 43 (2002) 937-945公开了EPDM和聚酰胺的共混物,其通过马来酸酐、甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝的EPDM或氯化聚乙烯(CPE)进行了增容。所述聚酰胺具有150℃或更低的熔融峰温度。经固化的组合物包含46至50phr的N220炭黑。所述聚酰胺以纤维的形式以高含量存在(至少10重量%)。

[0015] Polymers&Polymer Composites 11 (2003) 179-188公开了EPDM和至少10phr或更多的低熔融峰温度聚酰胺(150℃)的增容共混物。将所述共混物在160℃(高于聚酰胺的熔融峰温度)固化,并且其表现出微弱的固化响应(2dN-m或更低的MDR扭矩提高)。本作者注意到,共混具有高熔融峰温度的聚酰胺(诸如PA6或6/6)的EPDM是困难的。

[0016] 目前令人吃惊地发现,在将具有高熔融峰温度的低含量的聚酰胺颗粒分散于乙烯共聚物弹性体化合物中时,所得的固化组合物对热老化期间物理性能损失表现出增强的耐受性。所述聚酰胺含量低至足以不干扰常规乙烯共聚物弹性体组合物特有的拉伸强度、模量和硬度或弹性性能。

发明内容

[0017] 本文公开了可固化弹性体组合物,所述组合物包含:(a) 乙烯共聚物弹性体;(b) 聚酰胺,其具有通过ASTM D3418-08测定的约160℃或高于160℃的熔融峰温度,其中所述聚酰胺以至少改善热空气老化的有效量存在,但不超过5phr;(c) 固化剂;和(d) 任选地,增容剂。

[0018] 用于制备前文提及的可固化弹性体组合物的方法,所述方法包括(i) 通过在高于该聚酰胺的熔融峰温度的温度下混合将所述聚酰胺分散于乙烯共聚物弹性体树胶中以提供共混物;(ii) 任选地,加入增容剂;(iii) 将所述共混物冷却至低于所述聚酰胺的结晶峰温度,使得所述共混物具有低于约200的门尼粘度(ML 1+4,125℃);(iv) 任选地,根据需要将相同或不同的乙烯共聚物弹性体树胶混合到来自(iii)的共混物中以产生聚酰胺与乙烯共聚物的共混物,所述共混物包含约5phr或更少的聚酰胺;以及(v) 在低于所述聚酰胺的熔融峰温度的温度下将固化剂加入包含约5phr或更少的聚酰胺的共混物中。

具体实施方式

[0019] 本发明涉及可固化组合物,其包含乙烯共聚物弹性体树胶,其中分散有少量低于5phr的聚酰胺颗粒。已发现,当将包含低含量的聚酰胺颗粒的乙烯共聚物弹性体树胶与成分混合来产生可固化乙烯弹性体组合物时,经固化的组合物在物理性能上表现出令人吃惊的改善。即,通常称为交联或硫化的固化过程将包含分散的聚酰胺颗粒的乙烯共聚物弹性体树胶转化成为乙烯弹性体组合物,其与缺乏聚酰胺颗粒的乙烯弹性体组合物相比较表现出增强的热老化耐受性。术语“树胶”是指基本处于未交联态的乙烯共聚物弹性体,即,具有200或更低的门尼粘度(ML 1+4,125℃)的乙烯共聚物弹性体。

[0020] 如本文所用,术语“共聚物”是指包含由两种或更多种共聚单体进行共聚作用所生成的共聚单元的聚合物。就这一点而言,共聚物可在本文就其组分共聚单体或其组分共聚单体的量进行描述,例如,“包含乙烯、丙烯和3重量%的亚乙基降冰片烯的共聚物”,或类似的描述。这一描述可被认为是非正式的,因为其并未将所述共聚单体作为共聚单元来提及;因为其并未包括共聚物的常规命名,例如国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)命名法;因为其并未使用方法限定物品的术语标准;或出于另一原因。但是,如本文所用,以其组分共聚单体或其组分共聚单体的量对共聚物的描述意指所述共聚物包含所述的共聚单体的共聚单元(在言及时,以明确的量)。此后的推论是,共聚物并非包含特定量的所述共聚单体单元的反应混合物的产物,除非在限定的环境下明确申明如此。

[0021] 如本文所使用,缩写“phr”维持了“每百份橡胶的份数”的常规含义。任选地,本文

公开的可固化组合物中可存在增容剂以改善聚酰胺在所述乙烯共聚物弹性体树胶中的分散以及经固化的化合物的物理性能,但其并非必需。当化合物中存在增容剂的时候,份/百份(phr)聚酰胺是基于增容剂和乙烯共聚物弹性体树胶的总和计算的。

[0022] 用于制备本发明的乙烯弹性体组合物的乙烯共聚物弹性体树胶是可固化树胶,即,它们基本上是未固化的橡胶,并且维持了针对交联的反应性,所述交联一般通过硫基固化剂、酚醛树脂固化剂或自由基发生物诸如过氧化物或在与聚酰胺共混后的电子束暴露。基本上未固化是指所述未经共混的橡胶具有足够低的粘度以通过模塑或挤出以成型为成品。优选地,所述乙烯共聚物弹性体树胶的门尼粘度(在125℃下ASTM D1646,ML1+4)低于200,更优选地低于150并且最优选地低于100。

[0023] 维持针对交联的反应性是指,当在模动式流变仪(MDR 2000或等同物,来自Alpha Technologies,其在180℃下以0.5度弧运行10分钟)中测试时,用于产生模塑或挤出制品(即,包括乙烯共聚物弹性体树胶、聚酰胺、固化剂以及任选地常规填料的组合物)的硫、酚醛树脂或过氧化物可固化组合物表现出至少2.5dN-m的扭矩(MH-ML,其中ML是指测得的最小扭矩值,并且MH是指在ML测量后维持的最大扭矩值)提高,更优选地至少4dN-m,并且最优选地超过5.5dN-m。维持针对电子束可固化组合物的交联的反应性是指交联是因为电子束暴露而形成的。对乙烯弹性体的电子束固化和交联物之间的分子量分析描述于“Electron Beam Curing of EMV and HNBR for Cable Compounds”,M La Rossa,C.Wrana和D.Achten,Proceedings of the 55th International Wire and Cable,2005。

[0024] 更具体地,可用于本文公开的组合物的乙烯共聚物弹性体树胶包含乙烯与 α -烯烃(诸如丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯等等)的共聚单元。可使用这些单体的混合物。这些共聚单体没有具体限制水平,前提是所述乙烯含量为该共聚物的约75重量%或低于约75重量%。当该乙烯含量超过约75重量%时,所述乙烯共聚物在室温下变得结晶,其足以损害固化后的所需弹性体性能。因此,如本文使用的术语“乙烯共聚物弹性体”代表了包含低于约75重量%的乙烯的乙烯共聚物。任选地,除所述 α -烯烃外,还将乙烯与非共轭二烯固化位点单体进行了共聚,例如降冰片烯衍生物,诸如亚乙基降冰片烯、二环戊二烯、2-甲基-5-降冰片烯或2-丁烯-2-基降冰片5-烯;直链的非共轭二烯,诸如1,4-己二烯或2-甲基-1,4-戊二烯;单环二烯,诸如1,4-环庚二烯或1,5-环辛二烯;二环二烯,诸如4,7,8,9-四氢茚或双环[3,2,0]-2,6-庚二烯;以及聚烯基环烷,诸如1,2-二烯环丁烷。优选的固化位点单体是亚乙基降冰片烯、1,4-己二烯和二环戊二烯。对于实施本文所述的组合物,固化位点单体并无具体限制水平。

[0025] 可用于实施本发明的乙烯共聚物弹性体树胶是可固化的,例如可交联的。缺乏固化位点单体的弹性体是可通过自由基方法固化的,例如通过过氧化物的分解或暴露于高能辐射,诸如电子束。

[0026] 可以根据,例如,美国专利2,933,480中描述的方法来制备这一类型的乙烯共聚物弹性体树胶。

[0027] 用于制备本文所述的可固化组合物的共混物组合物包含乙烯共聚物弹性体树胶,其中已经分散有少量的聚酰胺。所述聚酰胺具有通过ASTM D3418测定的大于160℃的熔融峰温度。优选地所述聚酰胺在所述乙烯共聚物弹性体的固化温度下是固体,这意味着该固化温度低于所述聚酰胺的熔融峰温度。不受理论的束缚,当所述聚酰胺在该固化温度下并

非固体时,固化剂易于扩散进入所述聚酰胺,使得该共混物难以固化。优选地,所述聚酰胺的熔融峰温度高于180℃,最优选地高于200℃。

[0028] 聚酰胺树脂在本领域中为人们所熟知并且涵盖具有至少5,000的重均分子量的半结晶的树脂,并且包括通常称为尼龙的聚酰胺组合物。因此,可用于实施本发明的聚酰胺组分包括聚酰胺和聚酰胺树脂,诸如尼龙6、尼龙7、尼龙6/6、尼龙6/10、尼龙6/12、尼龙11、尼龙12、包含芳香单体的聚酰胺以及聚(酰胺6-b-环氧乙烷)。所述树脂可以以任何物理形式供应和使用,诸如球剂和任何形状或大小的颗粒,包括纳米颗粒。

[0029] 所述聚酰胺树脂的粘度的特征在于特性粘度,并且其可在满足本发明目标的情况下广泛变动。具有高特性粘度聚酰胺在针对热空气老化而稳定所述乙烯共聚物弹性体中更为有效,并且因此而是优选的。优选地,根据ASTM D2857-95使用96重量%的硫酸作为溶剂于25℃的测试温度下所测量,所述聚酰胺具有大于0.88dL/g的特性粘度,更优选地大于1.0dL/g,并且最优选地大于1.2dL/g。

[0030] 所述聚酰胺树脂可通过等摩尔量的包含4至12个碳原子的饱和二元羧酸与二胺进行的缩合聚合来产生,其中所述二胺包含4至14个碳原子。聚酰胺的示例包括聚己二酰己二胺(尼龙66)、聚(壬二酰己二胺)(尼龙69)、聚癸二酰己二胺(尼龙610)以及聚(十二酰己二胺)(尼龙612)、通过内酰胺开环产生的聚酰胺,即聚己内酰胺、聚十二内酰胺、聚-11-氨基十一酸以及双(对氨基环己基)甲烷十二胺。还有可能使用通过上文聚合物中的两种进行共聚或上述聚合物或其组分进行三元共聚来制备的聚酰胺,例如己二酸、间苯二甲酸1,6-己二胺共聚物。

[0031] 聚酰胺通常为一种或多种二羧酸与一种或多种二胺和/或一种或多种氨基酸的缩合产物,和/或一种或多种环状内酰胺的开环聚合产物。聚酰胺可为全脂族或半芳族的。

[0032] 可用于实施本发明的全脂族聚酰胺是通过脂族和脂环族单体来形成的,诸如二胺、二羧酸、内酰胺和氨基酸以及它们的反应性等同物。合适的氨基酸为11-氨基十二烷酸。合适的内酰胺为己内酰胺和月桂内酰胺。在本发明的上下文中,术语“全脂族聚酰胺”也指来源于两种或更多种此类单体的共聚物以及两种或更多种全脂族聚酰胺的共混物。可使用直链、支化和环状的单体。

[0033] 所述全脂族聚酰胺中包含的羧酸单体包括但不限于脂族羧酸诸如例如己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸以及十五烷二酸。二胺可以选自具有四个或更多个碳原子的二胺,包括但不限于丁二胺、己二胺、辛二胺、癸二胺、十二二胺、2-甲基戊二胺、2-乙基丁二胺、2-甲基辛二胺、三甲基六亚甲基二胺、间苯二甲基二胺、和/或它们的混合物。

[0034] 半芳族聚酰胺也适用于本发明。这类聚酰胺为通过包含芳香基团的单体而形成的均聚物、二聚物、三元共聚物或更高次的聚合物。一种或多种芳族羧酸可为对苯二甲酸或对苯二甲酸与一种或多种其它羧酸(诸如间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2-甲基对苯二甲酸和萘二甲酸)的混合物。此外,一种或多种芳族羧酸可与一种或多种脂族二羧酸混合。另选地,可用芳族二胺诸如间苯二甲基二胺形成半芳族聚酰胺,其例子为包含间苯二甲基二胺和己二酸的均聚物。

[0035] 优选聚酰胺为均聚物或共聚物,其中术语共聚物是指具有两种或更多种酰胺和/或二酰胺分子重复单元的聚酰胺。

[0036] 所述聚酰胺组分可包含选自以下的一种或多种聚酰胺,组I,具有高于160℃但是低于210℃熔融峰温度的聚酰胺,并且其包含脂族或半芳族聚酰胺,例如聚(癸二酰戊二胺)、聚(十二烷二酰戊二胺)、聚(ϵ -己内酰胺/己二酰己二胺)、聚(ϵ -己内酰胺/癸二酰己二胺)、聚(12-氨基十二烷酰胺)、聚(12-氨基十二烷酰胺/对苯二甲酰丁二胺)以及聚(十二烷二酰十二碳二胺);组(II),具有至少210℃的熔融峰温度的聚酰胺,并且其包含选自以下的脂族聚酰胺,聚(己二酰丁二胺)、聚(ϵ -己内酰胺)、聚(己二酰己二胺)、聚(十二烷二酰己二胺)以及聚(十四烷二酰己二胺);组(III),具有至少210℃的熔融峰温度的聚酰胺,并且其包含20至约35摩尔%的半芳族重复单元,其来自选自以下的一种或多种的单体,(i)具有8至20个碳原子的芳族二羧酸以及具有4至20个碳原子的脂族二胺;以及约65至约80摩尔%的脂族重复单元,其来自选自以下的一种或多种的单体,具有6至20个碳原子的脂族二羧酸以及具有4至20个碳原子的所述脂族二胺;以及具有4至20个碳原子的内酰胺和/或氨基酸;组(IV),包含约50至约95摩尔%的半芳族重复单元的聚酰胺,去垢性聚所述重复单元来自选自以下的一种或多种单体,具有8至20个碳原子的芳族二羧酸以及具有4至20个碳原子的脂族二胺;以及约5至约50摩尔%的脂族重复单元,其来自选自以下的一种或多种的单体,具有6至20个碳原子的脂族二羧酸以及具有4至20个碳原子的所述脂族二胺;以及具有4至20个碳原子的内酰胺和/或氨基酸;组(V),具有至少260℃的熔融峰温度的聚酰胺,其包含超过95摩尔%的半芳族重复单元,其来自选自以下的一种或多种的单体,具有8至20个碳原子的芳族二羧酸以及具有4至20个碳原子的脂族二胺;以及低于5摩尔%的脂族重复单元,其来自选自以下的一种或多种的单体,具有6至20个碳原子的脂族二羧酸以及具有4至20个碳原子所述脂族二胺;具有4至20个碳原子的内酰胺和/或氨基酸;所述聚酰胺还可以是两种或更多种聚酰胺的共混物。

[0037] 优选的聚酰胺包括尼龙6,6/6,以及具有低于约270℃的熔融峰温度的第IV组聚酰胺。这些聚酰胺具有高至足以不限制本发明材料的应用范围的熔融峰温度,但是并未高到所述共混物的产生导致所述乙烯共聚物弹性体树胶的显著劣化。

[0038] 适用于本文所公开的可固化组合物的聚酰胺可广泛地商购获得,例如Zytel[®]树脂,其可获自E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USA, Durethan[®]树脂,其可购自Lanxess, Germany, 以及Ulramid[®]树脂,其可购自BASF, USA。

[0039] 包含乙烯共聚物弹性体树胶和聚酰胺分散物的本发明的共混物还可包含作为增容剂发挥功能的聚合物,用于所述乙烯共聚物弹性体树胶和所述聚酰胺。所述增容性聚合物包含乙烯和胺或酸反应性部分,诸如酸酐、酸酐的半酯、羧酸、酰基卤离子或环氧基团。当熔融聚酰胺以有效地发挥功能时,所述混合物中必须存在增容性聚合物。在一些情况下,所述增容剂和乙烯弹性体可以来自相同的乙烯弹性体,例如,马来酸酐接枝的EPDM。合适的增容剂包含Fusabond[®]树脂和Elvaloy[®]树脂,两者均可购自E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE, USA。所述增容剂可辅助聚酰胺-乙烯共聚物母料的产生,即乙烯共聚物弹性体树胶与高含量的聚酰胺的共混物(5至100phr或更多),其随后以附加的乙烯共聚物弹性体树胶进行稀释。使用乙烯共聚物弹性体树胶稀释至低于5phr聚酰胺可在任何适当的温度下进行,或在所述聚酰胺熔融或固化时进行。

[0040] 本文公开的乙烯弹性体可固化组合物包含100phr的所述乙烯共聚物弹性体树胶

和任选的增容剂,以及至少有效量的用于改善热空气老化的聚酰胺,其为约5phr或更低。优选地,所述可固化组合物包含0.1phr至5phr的聚酰胺,更优选地0.5phr至4phr的聚酰胺,以及最优选地1phr至3phr的聚酰胺。在相对较小的量下,聚酰胺的存在改善了经固化的乙烯弹性体化合物的热空气老化而不减低其它性能,诸如拉伸强度,或不显著地改变成品的肖氏硬度A。

[0041] 可通过将所述聚酰胺组分在高于该聚酰胺的熔融峰温度的温度下,在不产生所述乙烯共聚物弹性体树胶的动态固化的条件下,混合进入所述乙烯共聚物弹性体树胶以及任选的增容剂,随后冷却所述共混物,来形成包含聚酰胺在乙烯共聚物弹性体树胶中的分散物的共混物。一般来讲,这一共混组合物可包含广泛的共混物形态,范围从分散于乙烯共聚物弹性体树胶基质内的离散的聚酰胺颗粒到高长径的聚酰胺“线”、到共连续性的结构、到聚酰胺连续相内的离散的乙烯共聚物区。当将5phr或更少的聚酰胺熔融混以所述乙烯共聚物弹性体树胶的时候,所述聚酰胺占如此的低体积分数从而使该聚酰胺在该共混物中成分散相,并且所述乙烯共聚物弹性体树胶成连续相。优选地,所述聚酰胺以近似球形液滴分散于乙烯共聚物弹性体树胶的连续相内。所述颗粒的大小相对不重要,因为所述聚酰胺在成品固化组合物中以如此低含量存在从而使其对于热空气老化前的物理性能几乎无影响。聚合物共混领域的技术人员可通过调整所述共混物中的聚酰胺特性粘度和浓度、增容剂的存在与量以及混合和冷却条件而轻易地获得近似球形聚酰胺液滴的分散物。

[0042] 可在超过5phr聚酰胺的聚酰胺浓度下产生所述乙烯共聚物弹性体树胶和聚酰胺的共混物,前提是所述共混物通过混合附加的相同或不同乙烯弹性体共聚物树胶进行稀释,从而使如本文所公开的可固化组合物包含约5phr或更少的聚酰胺。当这一稀释在低于所述聚酰胺的熔融峰温度的温度下进行,所述高浓度的聚酰胺共混物表现出低于约200的门尼粘度(ML1+4,125℃)是优选的。当所述门尼粘度由于所述共混物不能形成门尼试样或该试样在门尼测试期间粉碎时,或当门尼粘度超过约200时,则所述高浓度共混物应难于匀质地稀释成约5phr或更低的聚酰胺。当聚酰胺与乙烯共聚物弹性体树胶的高浓度共混物表现出低于约200的门尼粘度时,在低于所述聚酰胺的熔融峰温度的温度下可轻易地以乙烯共聚物弹性体树胶进一步地稀释以形成5phr或更低的聚酰胺在所述乙烯共聚物弹性体树胶中的分散物。

[0043] 为形成聚酰胺和乙烯共聚物弹性体树胶的共混物,所述混合步骤可在加热的双辊橡胶磨上进行,但是由于所使用的高温,优选地在用于处理热塑性化合物或制剂的内混设备中进行。这类设备包括 Banbury[®] 密炼机、Haake Rheocord[®] 混炼机、Brabender Plastographs[®] 单螺杆或双螺杆挤出机以及 Buss[®] Kneaders。所述混合步骤提供了聚合物共混组合物,其在冷却时包含宏观上均匀的混合物,具有乙烯共聚物弹性体树胶作为连续相以及聚酰胺离散相。当所述乙烯共聚物弹性体树胶、聚酰胺和任选的增容剂在超过所述聚酰胺的熔融峰温度的温度下混合足以将熔融的聚酰胺分散入乙烯共聚物弹性体树胶的连续相内的时长之后,将所述混合物冷却至低于所述聚酰胺的结晶峰温度的温度。所述共混和增容过程通常将所述聚酰胺的结晶峰温度降低至低于纯聚酰胺结晶峰温度的温度。在一些情况下,所述聚酰胺和乙烯共聚物弹性体树胶的共混物表现出多重聚酰胺结晶峰温度,即使纯聚酰胺表现出单一结晶事件。在这些情况下,应将所述共混物冷却至低于最低的

结晶峰温度的温度,或在所述结晶峰温度未知的情况下冷却至40℃。所述聚酰胺和乙烯共聚物弹性体树胶的共混物可包含任意含量的聚酰胺,前提是门尼粘度(ML 1+4,125℃)可经测定为约200或更低。

[0044] 除所述乙烯共聚物弹性体树胶和聚酰胺之外,用于将该聚酰胺分散于所述乙烯共聚物弹性体的共混步骤还可并入加工助剂和配料成分,其在该混合温度下是化学上稳定的,即,超过160℃。一般来讲,这不应包括交联或固化剂、加速剂或防焦剂。这类组分一般在160℃或更高的温度下以相同程度反应或分解。最常见的情况下,诸如常规强化填料、着色剂、抗氧化剂、加工助剂、增塑剂等等这样的成份应在低温混合过程中加入,例如在加入固化剂的步骤期间。这些添加剂可以为任何物理形式,包括为纳米颗粒的形式。

[0045] 在冷却后,聚酰胺和乙烯共聚物弹性体树胶的共混物可在常规橡胶加工设备中混以固化剂、加速剂、助剂、填料、附加的乙烯共聚物弹性体、抗氧化剂、加工助剂、增塑剂、蜡、释放助剂、酸清除剂、着色剂等等,前提是所述共混物的门尼粘度(ML 1+4,125℃)为约200或更低,由此而提供了本发明的可固化组合物。

[0046] 可固化组合物可随后成型为制品并且通过在一个或多个随后的加工步骤中诱导交联反应。

[0047] 本发明的组合物可包含任何类型或量的填料,尽管当该化合物中的填料总表面积最小的时候获得最佳的热空气耐老化性。本发明的组合物中可包括的填料的示例为炭黑、水化铝氧、碳酸钙、硫酸钡、二氧化钛、二氧化硅以及硅酸盐矿物质,诸如硅酸镁、高岭土和蒙脱土。所述填料可以以本领域中人们熟知的形式存在,包括以所谓的纳米材料形式,其中所述颗粒的至少一个维度小于100nm。

[0048] 优选地,应通过在高能辐射(例如,通过电子束固化)存在的情况下加入过氧化物来硫化本发明的可固化乙烯弹性体化合物。合适的过氧化物固化剂(亦称为过氧化物固化体系)包含过氧化物并任选地包含助剂。可通过常规橡胶混合工艺将所述过氧化物固化体系加至所述聚酰胺和乙烯共聚物弹性体树胶的共混物。过氧化物和助剂的示例包括如本领域中所公知的固化剂体系,包括本文所述的那些,其在硫化期间所使用的温度下具有可操作性。例如,可用的有机过氧化物是在150℃至250℃的温度范围内快速分解的有机过氧化物。这些包括,例如过氧化二异丙苯、2,5-双(叔丁过氧基)-2,5-二甲基己烷以及 α' , α' -双(叔丁过氧基)-二异丙苯(可以以商品名Vul-cup[®]获自Arkema Inc.)。在典型的硫化橡胶组合物中,所述过氧化物以约0.5至5份phr的量存在。所述过氧化物可以吸附于惰性载体上,诸如碳酸钙、炭黑或硅藻土;然而,所述载体的重量不包括于上述范围之内。一般来讲,应当存在任选的助剂来增加成品部件的固化状态。所述助剂可以是,例如N,N'-(亚苯基)二马来酰二胺、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、四烯丙氧基乙烷、氰尿酸三烯丙酯、二丙烯酸-1,4-丁二酯或聚氧化亚乙基乙二醇二甲基丙烯酸酯。优选的助剂是氰尿酸三烯丙酯,可以以SR507A购自Sartomer Corp.。所使用的助剂的量一般为约0至5重量份每100份乙烯共聚物弹性体(phr),优选地约1至5份phr。所述助剂通常包含多不饱和基团,诸如烯丙基或丙烯酸酯。尽管它们的作用模式并未确知,据认为它们与所述聚合物主链上形成的初始自由基反应以形成更稳定的自由基,其进行了比断链反应更易发生的偶联反应以形成交联。

[0049] 对于电子束固化,加入助剂强烈地有利于改善交联效率。用于电子束固化的优选助剂是三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。

[0050] 固化剂向所述乙烯共聚物弹性体树胶和聚酰胺的共混物中的添加应理想地在低于所述固化剂的分解温度和低于所述聚酰胺的熔融峰温度的温度下进行。一般来讲,所述添加应在低于140℃的温度下进行,优选地在不高于120℃的温度下进行。所述固化剂的添加可以与任选的加工成份的添加同时进行,诸如着色剂、炭黑或无机强化剂、抗氧化剂、加工助剂和增塑剂,或其可是与其它成份的添加相分开的操作。所述添加可在双辊橡胶磨上或通过使用适用于复合天然橡胶组合物的密炼机上进行,所述密炼机包括Banbury[®]密炼机、Haake Rheocord[®]混炼机、Brabender Plastograph[®]混炼机、Farrel Continuous混炼机或单螺杆和双螺杆挤出机。

[0051] 包含聚酰胺分散物的可固化乙烯弹性体组合物的固化或交联(亦称为硫化)可通过已知用于固化乙烯共聚物弹性体的方法来实现,并且其通常涉及将所述可固化组合物暴露于升高的温度和升高的压力足以交联所述共聚物的时间。这类操作一般通过将所述可固化组合物置于模具内而进行,所述模具在压机内受到加热(通常称为压制固化)。挤出的部件通常在加压高压釜内固化。在所述压制固化或高压釜循环完成后,这一初始固化后可在常压下进行任选的固化后加热循环来进一步固化所述乙烯共聚物弹性体。例如,所述硫化橡胶可以在约160℃至约200℃下使用约2至60分钟的常规压制固化工序来成形和固化。固化后加热可在约160℃至约200℃下进行一至数小时。一旦进行交联,本文所述的组合物不再是热塑性的,而是热固性的。合适的固化条件应取决于具体的配方并且是本领域的技术人员所知的。

[0052] 为获得最佳的耐热老化性,理想地在固化前向所述化合物加入抗氧化剂。可用的抗氧化剂包括但不限于,芳基胺类、酚类、咪唑以及亚磷酸盐。因此,在一些实施例中,所述抗氧化剂应为磷酸酯抗氧化剂、受阻酚抗氧化剂、胺类抗氧化剂或两种或更多种这些化合物的混合物。组合物中抗氧化剂化合物的比例通常为0.1至5phr,优选地约0.5至2.5phr。在该混合物中的酚类或胺类抗氧化剂与磷化合物的重量比为约0.5至3,并且优选地所述比率为约1。

[0053] 可能是有用的抗氧化剂的芳基胺类的示例包括4,4'-双(α,α -二甲苯甲基)二苯胺、二苯胺和烷基化的二苯胺,以及N-苯基-N'(对甲苯磺酰基)-对苯二胺。酚类抗氧化剂的示例包括4,4'-丁烯双(6-叔丁基-间甲酚)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯和4,4'-硫代双-(3-甲基-6-叔丁基酚)。亚磷酸盐抗氧化剂的示例包括亚磷酸三苯酯、双(2,4-二叔丁基苄基)季戊四醇二亚磷酸酯以及三(2,4-二叔丁基苄基)亚磷酸。咪唑抗氧化剂的示例包括2-巯基甲基苯并咪唑和2-巯基苯并咪唑。一般可以以0.5至5phr的含量使用抗氧化剂的组合,其基于所述化合物中100份的乙烯共聚物弹性体橡胶计。

[0054] 合适的受阻酚抗氧化剂可以是,例如4,4'-亚丁基二(6-叔丁基-间甲酚)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、2,6-二叔丁基- α -二甲氨基对甲酚和4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基酚)。

[0055] 优选的抗氧化剂组合物包含三(混合单与双壬基苄基)磷酸酯,其混以4,4'-亚丁基二(6-叔丁基-间甲酚)或4,4'-双(α,α -二甲苯甲基)二苯胺。优选的抗氧化剂组合物包括4,4'-双(α,α -二甲苯甲基)二苯胺(可以以 Naugard[®] 445商购获自Chemtura Corp.)。可以在所述乙烯共聚物弹性体树胶与所述聚酰胺熔融混合的时候或在该共混物冷却后加入抗

氧化剂。

[0056] 通过包含聚酰胺分散物的可固化乙烯弹性体组合物制备的硫化橡胶在热老化期间对于脆化表现出异常良好的耐受性,其由在175℃下进行一周的热空气老化后拉伸断裂伸长率下降量的减低所证实。例如,在175℃下进行一周的热空气老化后固化的乙烯共聚物弹性体趋于损失超过其80%的延展性。包括了分散于所述化合物中低于3phr的聚酰胺可将损失降至50%或更低。这一程度的改善是不寻常的。

[0057] 根据本文的教导内容制备的包含聚酰胺的分散物的乙烯弹性体组合物的硫化橡胶可用于广泛的工业应用,用于生产包括线缆护套、火花塞靴座、模塑或挤塑的管材或软管,或模塑靴座、软管、带、索环、密封件和垫圈。软管应用包括散热器软管、空调软管、风管、燃油管面以及通风软管。

[0058] 密封件的示例包括冷却系统和制动系统中的O形环和垫圈,以及带盖密封件。

[0059] 汽车管材应用包括轴通气管、PCV管材和其它排放控制零件。所述硫化橡胶还用于制造机轴扭力阻尼器,其中在高压压缩和剪切应变下需要在广泛温度范围内的高阻尼。所述硫化橡胶还可用于制备噪音控制零件,诸如索环。

[0060] 本发明还通过以下实例进一步说明,其中全部的份数是基于重量的,除非另外指明。

[0061] 实例

[0062] 材料

[0063] ECP1 **Nordel**[®] 3720P,组成为69重量%乙烯、30.5重量%丙烯以及0.5重量%亚乙基降冰片烯的乙烯共聚物弹性体。门尼粘度(ML1+4,125℃)为20,可购自The Dow Chemical Company。

[0064] ECP2 **Nordel**[®] 4520,组成为50重量%乙烯、45重量%丙烯以及5重量%亚乙基降冰片烯的乙烯共聚物弹性体。门尼粘度(ML 1+4,125℃)为20,可购自The Dow Chemical Company。

[0065] PA1聚酰胺6,特性粘度为1.450dL/g,熔融峰温度为220℃,可以以**Ultramid**[®] B40购自BASF Corp。

[0066] PA2聚酰胺6/6,具有260℃的熔融峰温度并且特性粘度为1.002dL/g。

[0067] PA3聚酰胺6/10,具有约225℃的熔融峰温度,并且特性粘度为1.167dL/g。

[0068] PA4聚酰胺11,具有180℃的熔融峰温度,可以以**Rilsan**[®] BESN0获自Arkema Chemicals Inc.。

[0069] C1酸酐改性的乙烯共聚物,可以以**Fusabond**[®] N493获自DuPont。

[0070] 过氧化物: α,α' -双(叔丁基过氧)-二异丙苯的对位和间位异构体混合物,40%的过氧化物活性成份,处于高岭土粘土载体上,**Vul-cup**[®] 40KE,可获自Arkema Inc。

[0071] 助剂:氰尿酸三烯丙酯,可以以SR507A获自Sartomer Corp.。

[0072] 炭黑:N550级别,**Sterling**[®] S0炭黑,可获自Cabot Corp.。

[0073] 抗氧化剂(AO):**Naugard**[®] 445,可获自Chemtura Corp.。

[0074] 氧化锌:可以以**Kadox**[®] 911获自Hallstar Corp.。

[0075] 测试方法

[0076] 门尼粘度: ASTM D1646, ML 1+4, 125°C

[0077] 固化响应: 根据ASTM D5289-07a使用来自Alpha Technologies的MDR 2000在0.5°弧下运行来测量。测试条件为180°C下持续10分钟。ML是指在该测试期间测量的最小扭矩值, 而MH是指ML后获得的最大扭矩值。

[0078] ISO压缩形变: ISO 815-1:2008, 25%压缩, 70小时/175°C测试, 使用B类模塑剂, 其使用175°C持续15分钟的压制固化条件制备。所报道的数据为3组样品的中值。

[0079] 拉伸特性: ASTM D412-06, 模具C。样品切割自2.0mm厚的板材, 其在175°C下进行15分钟的压制固化。所报道的数据为3组样品的中值。伸长模量为50%、100%和200%分别以M50、M100和M200列出。拉伸强度和伸长的断裂性能以Tb和Eb标出(分别为断裂拉伸和断裂伸长率)。

[0080] 肖氏硬度A: ASTM D2240-05, 一秒钟读值。

[0081] 热老化: 如上文描述制备的张力样品在175°C下在热空气箱内悬挂一周。在测量拉伸特性之前, 将所述样品在23°C和50%RH的环境条件下进一步调理至少24小时。

[0082] 聚酰胺的特性粘度: 根据D2857-95测量, 使用96重量%的硫酸作为溶剂在25°C的测试温度下进行。在测试前将样品在80°C下在真空箱内干燥12小时。

[0083] 热转化: 根据ASTM D3418-08测量, 使用在10°C/分钟的加热和冷却速度下运行的差示扫描量热仪。

[0084] 实例1

[0085] 根据表1中的配方来产生聚酰胺PA1和乙烯共聚物弹性体ECP1的两种共混物。共混物B1包含增容剂C1, 而共混物B2并不包含。所述共混物通过将所述聚合物注入配有直排辊(roller blade)的Haake® Rheocord混合槽来产生, 其在240°C (超过聚酰胺PA1的熔融峰温度20°C)的设定温度和约30rpm的转子速度下运行。一旦所述混合槽完全被注入, 将该转子速度提高至100rpm。监控聚合物共混物熔体温度, 并且当聚合物共混物温度达到220°C (该聚酰胺的熔融峰温度)时, 开启计时器。与此同时, 降低槽温的设定值以匹配该聚酰胺的熔融峰温度, 并且启动该槽的气冷。在三分钟的混合后停止该转子, 在该点所述聚合物共混物的温度处于超过该聚酰胺的熔融峰温度10°C至25°C的范围内。然后在进一步加工前从槽中取出该共混物并冷却至室温(约25°C)。

[0086] 测量了共混物B1和B2的门尼粘度并发现其低于200。

[0087] 表1

共混物	B1	B2
	%	%
ECP1	60	80
C1	10	
PA1	30	20
门尼粘度		
(MU)	37	23

[0089] 使用共混物B1、B2以及未改性的乙烯共聚物弹性体树脂ECP1来产生可固化组合物E1至E8、以及CE1、CE2和CE3。所述可固化组合物包含零至5.5phr的PA1, 并且在约60°C下通

过常规的辊磨机混合来共混如表2中示出的成份。

[0090]

表 2:

可固化组合物	CE1	CE2	E1	E2	E3	E4	CE3	E5	E6	E7	E8
	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr
ECPI	100	87.18	89.49	93.01	96.49	98.82	78.02	81.98	88.01	93.99	97.99
B1		18.32	15.01	9.99	5.01	1.68					
B2							27.48	22.52	14.99	7.51	2.51
过氧化物	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
助剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
氧化锌	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
抗氧化剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
炭黑	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
PAI 含量(phr)	0	5.5	4.5	3	1.5	0.5	5.5	4.5	3	1.5	0.5
固化响应											
ML (dN-m)	1.1	1.3	1.4	1.3	1.3	1.2	1.3	1.3	1.3	1.2	1.2
MH (dN-m)	36.2	39.2	38.9	38.2	37.4	37.5	38.4	38.1	37.6	37.2	37
MH-ML (dN-m)	35.1	37.9	37.5	36.9	36.1	36.3	37.1	36.8	36.3	36	35.8
压制固化后的硬度和拉伸特性											
肖氏硬度 A (pts)	81	84	81	80	80	80	82	80	79	76	77
Tb (MPa)	24	24	25	26	23	23	19	15	14	23	19
Eb (%)	205	200	200	210	200	200	165	145	135	200	180
在 175°C 下压制固化 1 周以上热空气老化后的硬度和拉伸特性											
肖氏硬度 A (pts)	80	83	86	80	81	79	83	80	78	77	83
Tb (MPa)	3	15	15	15	16	11	10	13	14	6	9
Eb (%)	10	150	155	160	145	130	105	135	150	80	100

[0091] 表2中的测试结果显示,全部所述可固化组合物表现出约35dN-m或更高的强固化应答 (MH-ML)。压制固化后的物理性能显示,缺乏聚酰胺的CE1具有81的肖氏硬度A。本发明

的组合物E1至E8具有81或更低的肖氏硬度A,这显示0.5至4.5phr的聚酰胺的存在并不提高经固化的化合物的硬度。然而,CE2和CE3包含5.5phr的聚酰胺,并且所述化合物与CE1相比表现出肖氏硬度A的提高。

[0092] 在175℃下热空气老化一周后,化合物CE1表现出非常不良的拉伸强度和断裂伸长率,分别为3MPa和10%,而包含聚酰胺的比较化合物与发明化合物均表现出至少两倍的拉伸强度和八倍的断裂伸长率。

[0093] 实例2

[0094] 根据表3中的配方使用ECP2和PA2、PA3或PA4制备共混物B3-B5。所述共混物通过将所述聚合物注入配有直排辊(roller blade)的 Haake® Rheocord混合槽来产生,其在超过该共混物中聚酰胺熔融峰温度20℃的设定温度和约30rpm的转子速度下运行。一旦所述混合槽完全注入,将该转子速度提高至100rpm。监控聚合物共混物熔体温度,并且当聚合物共混物温度达到该聚酰胺的熔融峰温度时,开启计时器。与此同时,降低槽温的设定值以匹配该聚酰胺的熔融峰温度,并且启动该槽的气冷。在三分钟的混合后停止该转子,在该点所述聚合物共混物的温度处于超过该聚酰胺的熔融峰温度10℃至25℃的范围内。然后在进一步加工前从槽中取出该共混物并冷却至室温(约25℃)。

[0095] 表3:

共混物	B3	B4	B5
	phr	phr	phr
ECP2	100	100	100
PA2	2.04		
PA3		2.04	
PA4			2.04
门尼粘度			
(MU)	20	22	21

[0097] 根据表4的配方,在约40℃通过常规的辊磨机混合使用ECP2和共混物B3-B4来产生可固化组合物CE4和E9-E11。

[0098] 表4:

[0099]

可固化	CE4	E9	E10	E11
组成	phr	phr	phr	phr
ECP2	100			
B3		102.04		
B4			102.04	
B5				102.04
过氧化物	7	7	7	7
助剂	1	1	1	1
氧化锌	2	2	2	2
抗氧化剂	1	1	1	1
炭黑	50	50	50	50
聚酰胺含量				
(phr)	0	2.04	2.04	2.04
固化响应				
ML (dN-m)	1.1	1.3	1.4	1.3
MH (dN-m)	40.6	40	40.3	38.7
MH-ML (dN-m)	39.5	38.7	38.9	37.4
压制固化后的硬度和拉伸特性				
肖氏硬度 A (pts)	69	69	70	69
Tb (MPa)	14.2	14.2	13.6	15.7
Eb (%)	130	130	115	135
175℃下压制固化1周以上热空气老化后的硬度和拉伸特性				
肖氏硬度 A (pts)	78	74	73	71
Tb (MPa)	2	3.6	3.8	3.4
Eb (%)	5	35	40	30

[0100] 表4中的测试结果显示,在压制固化后全部化合物表现出强固化响应以及类似的肖氏硬度A和拉伸特性。然而,在175℃下一周的热空气老化后,包含2.04phr的聚酰胺的本发明化合物E9-E11表现出超过比较化合物CE4至少五倍的断裂伸长率以及高出70%至90%的拉伸强度。