(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103781839 A
(43)申请公布日 2014.05.07

(21)申请号 201280043652.2
(22)申请日 2012.09.04
(30)优先权数据
61/531,640 2011.09.07 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.03.07
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/053624 2012.09.04
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/039739 EN 2013.03.21
(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州
(72)发明人 S. 尤尔奇
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 吴培善
(51)Int.Cl.
C08L 23/08(2006.01)
C08L 23/16(2006.01)

权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54)发明名称

聚合物组合物以及由其制备的制品

(57)摘要

本发明提供组合物，该组合物包括以下组分：A)乙烯/α-烯烃/二烯互聚物；B)基于A和B的总重量40至70wt%的乙烯/α-烯烃共聚物；和C)含硫的化合物。

CN 103781839 A

1. 组合物，其包含以下组分：

A) 乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物；

B) 基于 A 和 B 的总重量为 40 至 70wt% 的乙烯 / α - 烯烃共聚物；和

C) 含硫的化合物。

2. 权利要求 1 的组合物，其中组分 B 的乙烯 / α - 烯烃共聚物的存在量为 40 至 60wt%，基于 A 和 B 的总重量。

3. 权利要求 1 或权利要求 2 的组合物，其中组分 A 的乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物的门尼粘度 [ML1+4，125℃] 为 10 至 50。

4. 前述权利要求任一项的组合物，其中组分 B 的乙烯 / α - 烯烃共聚物的熔体指数 (I2) 为 4 至 40。

5. 前述权利要求任一项的组合物，其进一步包含阻燃剂，该阻燃剂选自无卤素阻燃剂、或溴化阻燃剂。

6. 权利要求 4 的组合物，其中所述阻燃剂的存在量为 30 至 50wt%，基于所述组合物的重量。

7. 前述权利要求任一项的组合物，其中组分 A 和 B 占所述组合物的重量的至少 50wt%。

8. 前述权利要求任一项的组合物，其中组分 A 的存在量大于 30wt%，基于所述组合物的重量。

9. 前述权利要求任一项的组合物，其中所述乙烯 / α - 烯烃共聚物是均匀支化的线性乙烯 / α - 烯烃共聚物或均匀支化的基本线性乙烯 / α - 烯烃共聚物。

10. 权利要求 9 的组合物，其中所述乙烯 / α - 烯烃共聚物是均匀支化的基本线性乙烯 / α - 烯烃共聚物。

11. 由前述权利要求任一项的组合物形成的交联的组合物。

12. 包括至少一个由前述权利要求任一项的组合物形成的部件的制品。

13. 权利要求 12 的制品，其中所述制品是防水隔膜。

聚合物组合物以及由其制备的制品

[0001] 相关申请的引用

[0002] 本申请要求 2011 年 9 月 7 日提交的美国临时申请 61/531,640 的优先权，通过参考并入本申请。

背景技术

[0003] 固化的 EPDM 的复杂接合或密封是 EPDM 在众多应用中例如屋顶和防水应用中的主要缺点，因为 EPDM 难以焊接，因此安装起来复杂且昂贵。

[0004] 需要具有良好热塑性热封特性的 EPDM 组合物。这样的组合物应该可在本领域工艺和设备的现有状态加工和成型；例如，使用常规混配、挤出、注塑、压延、和层压设备和方法加工和成型。

[0005] 国际公开 WO2010/009024 公开了交联的聚合物膜、层压物、隔膜或其它聚合物制品，它们在高于聚合物熔点的温度显示出类似于橡胶的耐热性（热固性）和尺寸稳定性，同时保持的热封性质。例如，该发明提供了包括至少一个由组合物形成的层的膜，所述组合物包含以下组分：A) 至少一种选自以下的聚合物：i) 基于乙烯的聚合物，ii) 乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物，和 ii) 基于 C4-C10 烯烃的聚合物；B) 至少一种选自以下的聚合物：丙烯 / 乙烯互聚物和丙烯 / α - 烯烃互聚物；其中膜使用辐射和 / 或化学品交联。

[0006] 国际公开 WO2011/079207 公开了一种组合物，其包含乙烯 / α - 烯烃 / 丙烯互聚物，乙烯 / α - 烯烃共聚物，填料，交联剂，和发泡剂。这些组合物可以用于形成交联的泡沫体和制品，例如汽车部件。

[0007] 国际公开 WO2011/163176 公开了通过热处理组合物形成的交联的组合物，该组合物包含至少以下组分：A) 基于乙烯的聚合物，其密度小于或等于 0.910g/cc；B) 基于烯烃的聚合物，其在 350° F 的熔体粘度小于或等于 20,000cP；和 C) 交联剂。

[0008] 仍需要具有热塑性聚乙烯 EPDM 组合物的优点的交联的 EPDM，该优点是良好的热塑性热封特性。进一步需要可以在本领域工艺和设备的现有状态加工和成型的这些组合物。这些需要和其它需要已经由以下叙述的本发明满足。

发明内容

[0009] 本发明提供包含以下组分的组合物：

[0010] A) 乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物；

[0011] B) 基于 A 和 B 的总重量为 40 至 70wt% 的乙烯 / α - 烯烃共聚物；和

[0012] C) 含硫的化合物。

附图说明

[0013] 图 1 是描述用于焊接试验的测试样品的示意图。

[0014] 图 2 是对从焊接测试样品切割的样品条的示意性描述。

[0015] 图 3 是对在焊接接缝外失效（“密封处断裂 (break at seal)”）的样品的示意性

描述。

[0016] 图 4 是对在焊接接缝内失效（“接缝中剥离 (peal in the seam)”）的样品的示意性描述。

具体实施方式

[0017] 已经发现，使用乙烯 / α - 烯烃共聚物、乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物、与硫固化剂的组合可得到具有优越热焊接性质和足够交联性质的组合物。也已经发现，这样的组合物具有优越的冷温性能。而且，这样的组合物可以混入大量填料，并且可以用在标准 EPDM 加工设备上，而无需对设备或工艺进行改变。

[0018] 如上讨论，本发明提供包含以下组分的组合物 ：

[0019] A) 乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物 ；

[0020] B) 基于 A 和 B 的总重量为 40 至 70wt% 的乙烯 / α - 烯烃共聚物 ；和

[0021] C) 含硫的化合物。

[0022] 在一种实施方式中，组分 B 的乙烯 / α - 烯烃共聚物的存在量为 40 至 65wt%，基于 A 和 B 的总重量。

[0023] 在一种实施方式中，组分 B 的乙烯 / α - 烯烃共聚物的存在量为 40 至 60wt%，基于 A 和 B 的总重量。

[0024] 在一种实施方式中，组分 B 的乙烯 / α - 烯烃共聚物的存在量为 45 至 60wt%，基于 A 和 B 的总重量。

[0025] 在一种实施方式中，组分 B 的乙烯 / α - 烯烃共聚物的存在量为 50 至 60wt%，基于 A 和 B 的总重量。

[0026] 在一种实施方式中，组分 A 的乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物的门尼粘度 [ML1+4, 125℃] 为 10 至 50。

[0027] 在一种实施方式中，组分 A 的乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物的门尼粘度 [ML1+4, 125℃] 为 20 至 30。

[0028] 在一种实施方式中，组分 B 的乙烯 / α - 烯烃共聚物的熔体指数 (I_2) 为 2 至 40g/10min。

[0029] 在一种实施方式中，组分 B 的乙烯 / α - 烯烃共聚物的熔体指数 (I_2) 为 2 至 20g/10min。

[0030] 在一种实施方式中，组分 B 的乙烯 / α - 烯烃共聚物的熔体指数 (I_2) 为 4 至 20g/10min。

[0031] 在一种实施方式中，组合物进一步包含选自以下的阻燃剂 ：无卤素阻燃剂 ；溴化阻燃剂。在进一步的实施方式中，阻燃剂的存在量为 30 至 50wt%，基于所述组合物的重量。

[0032] 在一种实施方式中，组合物进一步包含选自以下的阻燃剂 ：无卤素阻燃剂，例如，三水合铝和氢氧化镁。在进一步的实施方式中，阻燃剂的存在量为 30 至 50wt%，基于所述组合物的重量。

[0033] 在一种实施方式中，组分 A 和 B 占至少 50wt%，基于所述组合物的重量。

[0034] 在一种实施方式中，组分 A 和 B 占至少 70wt%，基于所述组合物的重量。

[0035] 在一种实施方式中，组分 A 和 B 占至少 90wt%，基于所述组合物的重量。

[0036] 在一种实施方式中，组分 A 的乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物的存在量大于 30wt%，基于所述组合物的重量。

[0037] 在一种实施方式中，组分 A 的乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物的存在量为 30 至 60wt%，基于所述组合物的重量。

[0038] 在一种实施方式中，组分 B 的乙烯 / α - 烯烃共聚物是均匀支化的线型乙烯 / α - 烯烃共聚物或均匀支化的基本线型乙烯 / α - 烯烃共聚物。在进一步的实施方式中，乙烯 / α - 烯烃共聚物是均匀支化的基本线型乙烯 / α - 烯烃共聚物。

[0039] 本发明也提供由本发明组合物形成的交联的组合物。

[0040] 在优选的实施方式中，交联的组合物包括以下物质的两相结构 ：硫交联的乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物基质，和未交联的热塑性乙烯 / α - 烯烃共聚物分散相。

[0041] 本发明也提供制品，该制品包括至少一个由本发明组合物或交联的组合物形成的部件。在进一步的实施方式中，制品是屋顶材料。

[0042] 本发明组合物可以包括两种或更多种本申请描述的实施方式。

[0043] 本发明交联的组合物可以包括两种或更多种本申请描述的实施方式。

[0044] 本发明制品可以包括两种或更多种本申请描述的实施方式。

[0045] 在一种实施方式中，组分 A 和 B 占至少 80wt%，优选占至少 90wt%，更优选占至少 95wt%，基于组合物的所有聚合物组分（有机聚合物组分）的重量。

[0046] 在一种实施方式中，组分 A 和 B 占小于或等于 100wt%，优选为小于或等于 99.5wt%，更优选为小于或等于 99wt%，基于组合物的所有聚合物组分的重量。

[0047] 在一种实施方式中，“组分 A/ 组分 B”的重量比为 3/2 至 3/7 或为 3/2 至 2/3。

[0048] 在一种实施方式中，组合物包含至少一种填料。在进一步的实施方式中，填料选自氧化锌，炭黑，$CaCO_3$，二氧化硅，及其组合。

[0049] 本发明组合物的乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物（组分 A）和乙烯 / α - 烯烃共聚物（组分 B）不用一种或多种官能团改性。例如，这些聚合物不是硅烷接枝的聚合物、不是马来酸酐接枝的聚合物、也不是 TEMPO 接枝的聚合物。应理解，在本发明组合物经历交联反应之后一些官能团可以结合到组分 A 中（优选不结合到组分 B 中）。

[0050] 本发明组合物可以包括两种或更多种本申请描述的实施方式。

[0051] 本发明制品可以包括两种或更多种本申请描述的实施方式。

[0052] 本发明交联的组合物可以包括两种或更多种本申请描述的实施方式。

[0053] 乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物

[0054] 乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物包含聚合形式的乙烯、α - 烯烃、和二烯。二烯可以是共轭的或非共轭的，并且优选为非共轭的。α - 烯烃的适宜的实例包括 C3-C10 α - 烯烃，优选为丙烯。非共轭二烯的适宜实例包括 C4-C40 非共轭二烯。

[0055] α - 烯烃可以是脂族化合物或芳族化合物。α - 烯烃优选为 C3-C20 脂族化合物，优选为 C3-C16 脂族化合物，更优选为 C3-C10 脂族化合物。优选的 C3-C10 脂族 α - 烯烃选自丙烯，1- 丁烯，1- 己烯和 1- 辛烯，更优选为丙烯。在优选的实施方式中，互聚物是乙烯 / 丙烯 / 二烯 (EPDM) 三元共聚物。在进一步的实施方式中，二烯是 5- 乙叉 -2- 降冰片烯 (ENB)。

[0056] 在一种实施方式中，二烯是非共轭二烯。说明性的非共轭二烯包括直链无环二

烯，例如 1,4- 己二烯和 1,5- 庚二烯；支链无环二烯，例如 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，例如 1,4- 环己二烯，1,5- 环辛二烯和 1,5- 环十二烷二烯；多环脂环族稠合和桥环的二烯，例如四氢化茚，甲基四氢化茚；链烯基降冰片烯，烷叉降冰片烯，环烯基降冰片烯和环烷叉降冰片烯例如 5- 亚甲基 -2- 降冰片烯 (MNB)，5- 乙叉 -2- 降冰片烯 (ENB)，5- 乙烯基 -2- 降冰片烯，5- 丙烯基 -2- 降冰片烯，5- 异丙叉 -2- 降冰片烯，5-(4- 环戊烯基)-2- 降冰片烯，和 5- 环己叉 -2- 降冰片烯。二烯优选为非共轭二烯，其选自 ENB，二环戊二烯，1,4- 己二烯，7- 甲基 -1,6- 辛二烯，优选为 ENB，二环戊二烯和 1,4- 己二烯，更优选为 ENB 和二环戊二烯，甚至更优选为 ENB。

[0057] 在一种实施方式中，乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物在单中心催化剂的存在下制备，所述催化剂例如为几何限定催化剂 (CGC)，例如，单环戊二烯基钛络合物；或其它单中心催化剂。几何限定催化剂的一些实例描述于美国专利 5,272,236 和 5,278,272。其它单中心催化剂的一些实例描述于美国公开 2005/0164872，国际公开 WO2007/136494，和国际公开 WO2011/002998。

[0058] 在一种实施方式中，乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物包括主要量的聚合的乙烯，基于互聚物的重量。

[0059] 在一种实施方式中，乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物的分子量分布 (Mw/Mn) 为 1.5 至 5，优选为 2 至 4.5，更优选为 2 至 4。本申请包括并公开了 1.5 至 5 的所有单个数值和子范围。在进一步的实施方式中，互聚物是 EPDM。在进一步的实施方式中，二烯是 (ENB)。

[0060] 在一种实施方式中，乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物的门尼粘度，即在 125℃的 ML(1+4)，大于或等于 10，或大于或等于 15，或大于或等于 20。在进一步的实施方式中，互聚物是 EPDM。在进一步的实施方式中，二烯是 (ENB)。

[0061] 在一种实施方式中，乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物的门尼粘度，即在 125℃的 ML(1+4)，小于 150，或小于或等于 100，或小于或等于 50。在进一步的实施方式中，互聚物是 EPDM。在进一步的实施方式中，二烯是 (ENB)。

[0062] 门尼粘度是纯互聚物的门尼粘度（或对于包含填料例如炭黑、和 / 或油的聚合物，纯聚合物的计算粘度）。纯聚合物是指不含填料和不含油的聚合物。

[0063] 乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物可以包括两种或更多种本申请描述的实施方式。

[0064] EPDM 三元共聚物可以包括两种或更多种本申请描述的实施方式。

[0065] 乙烯 / α - 烯烃共聚物

[0066] 适宜的乙烯 / α - 烯烃共聚物包括均匀线型乙烯 / α - 烯烃共聚物，均匀支化的线型乙烯 / α - 烯烃共聚物，和均匀支化的基本线型乙烯 / α - 烯烃共聚物；优选为均匀支化的线型乙烯 / α - 烯烃共聚物，和均匀支化的基本线型乙烯 / α - 烯烃共聚物；更优选为均匀支化的基本线型乙烯 / α - 烯烃共聚物。每种聚合物可以使用 Ziegler-Natta 催化剂、茂金属催化剂或基于钒的单中心催化剂、或几何限定单中心催化剂、或其它单中心催化剂制备。其它单中心催化剂描述于美国公开 2005/0164872，国际公开 WO2007/136494，和国际公开 WO2011/002998。

[0067] 优选的 α - 烯烃具有 3 至 18 个碳原子，更优选为 4 至 8 个碳原子，并且包括丙烯、

1- 丁烯、4- 甲基 -1- 戊烯、1- 己烯、和 1- 辛烯，优选为丙烯、1- 丁烯、1- 己烯和 1- 辛烯，更优选为 1- 丁烯、1- 己烯和 1- 辛烯，更优选为 1- 丁烯和 1- 辛烯。

[0068] 在一种实施方式中，乙烯 / α - 烯烃共聚物的熔体指数 (I_2) 小于或等于 80g/10min，或小于或等于 60g/10min，或小于或等于 40g/10min，或小于或等于 20g/10min，使用 ASTM D-1238-10(190℃，2.16kg 载荷）确定。在进一步的实施方式中，α - 烯烃选自丙烯、1- 丁烯、1- 己烯或 1- 辛烯，或选自丙烯、1- 丁烯、1- 己烯或 1- 辛烯，或选自 1- 辛烯或 1- 丁烯。

[0069] 在一种实施方式中，乙烯 / α - 烯烃共聚物的熔体指数 (I_2) 大于或等于 2g/10min，或大于或等于 5g/10min，或大于或等于 10g/10min，使用 ASTMD-1238-04(190℃，2.16kg 载荷）确定。在进一步的实施方式中，α - 烯烃选自丙烯、1- 丁烯、1- 己烯或 1- 辛烯，或选自丙烯、1- 丁烯、1- 己烯或 1- 辛烯，或选自 1- 辛烯或 1- 丁烯。

[0070] 在一种实施方式中，乙烯 / α - 烯烃共聚物在 350° F 的熔体粘度大于或等于 50,000cP，进一步大于或等于 70,000cP，进一步大于或等于 90,000cP。

[0071] 在一种实施方式中，乙烯 / α - 烯烃共聚物的密度小于或等于 0.930g/cm^3，或小于或等于 0.920g/cm^3，或小于或等于 0.910g/cm^3，或小于或等于 0.890g/cm^3。在进一步的实施方式中，α - 烯烃选自丙烯、1- 丁烯、1- 己烯或 1- 辛烯，或选自丙烯、1- 丁烯、1- 己烯或 1- 辛烯，或选自 1- 辛烯或 1- 丁烯。

[0072] 在一种实施方式中，乙烯 / α - 烯烃共聚物的密度大于或等于 0.850g/cm^3，或大于或等于 0.855g/cm^3，或大于或等于 0.860g/cm^3，或大于或等于 0.865g/cm^3。在进一步的实施方式中，α - 烯烃选自丙烯、1- 丁烯、1- 己烯或 1- 辛烯，或选自丙烯、1- 丁烯、1- 己烯或 1- 辛烯，或选自 1- 辛烯或 1- 丁烯。

[0073] 在一种实施方式中，乙烯 / α - 烯烃共聚物是非均匀线型乙烯 / α - 烯烃共聚物。非均匀线型乙烯 / α - 烯烃共聚物包括线型低密度聚乙烯 (LLDPE)，超低密度聚乙烯 (ULDPE)，和极低密度聚乙烯 (VLDPE)。在进一步的实施方式中，α - 烯烃选自丙烯、1- 丁烯、1- 己烯或 1- 辛烯，或选自丙烯、1- 丁烯、1- 己烯或 1- 辛烯，或选自 1- 辛烯或 1- 丁烯。

[0074] 在一种实施方式中，乙烯 / α - 烯烃共聚物是均匀支化的线型乙烯 / α - 烯烃共聚物或均匀支化的基本线型乙烯 / α - 烯烃共聚物。在进一步的实施方式中，α - 烯烃选自丙烯、1- 丁烯、1- 己烯或 1- 辛烯，或选自丙烯、1- 丁烯、1- 己烯或 1- 辛烯，或选自 1- 辛烯或 1- 丁烯。

[0075] 在一种实施方式中，乙烯 / α - 烯烃共聚物是均匀支化的线型乙烯 / α - 烯烃共聚物。在进一步的实施方式中，α - 烯烃选自丙烯、1- 丁烯、1- 己烯或 1- 辛烯，或选自丙烯、1- 丁烯、1- 己烯或 1- 辛烯，或选自 1- 辛烯或 1- 丁烯。

[0076] 在一种实施方式中，乙烯 / α - 烯烃共聚物是均匀支化的基本线型乙烯 / α - 烯烃共聚物。在进一步的实施方式中，α - 烯烃选自丙烯、1- 丁烯、1- 己烯或 1- 辛烯，或选自丙烯、1- 丁烯、1- 己烯或 1- 辛烯，或选自 1- 辛烯或 1- 丁烯。

[0077] 术语“均匀的”和“均匀支化的”用于说明乙烯 / α - 烯烃互聚物，其中 α - 烯烃共聚单体在所给聚合物分子中无规分布，并且所有的聚合物分子具有相同或基本相同的共聚单体 / 乙烯的比率。均匀支化的乙烯 / α - 烯烃共聚物包括均匀支化的线型乙烯 / α - 烯烃共聚物，和均匀支化的基本线型乙烯 / α - 烯烃共聚物。

[0078] 均匀支化的线型乙烯/α-烯烃共聚物包括乙烯共聚物，其缺少长链支化（或可测量量的长链支化）但是具有短链分支（得自共聚单体聚合到共聚物中），并且共聚单体在相同的聚合物链内以及在不同的聚合物链之间都是均匀分布的。即，均匀支化的线型乙烯/α-烯烃共聚物缺少长链支化，正如线型低密度乙烯/α-烯烃共聚物一样，其可以使用“均匀支化分布”聚合法制备，例如，由Elston描述于美国专利3,645,992。均匀支化的线型乙烯/α-烯烃共聚物的商业实例包括：由Mitsui Chemical Company提供的TAFMER聚合物，和由ExxonMobil Chemical Company提供的EXACT聚合物。

[0079] 如上讨论，均匀支化的线型乙烯/α-烯烃共聚物例如由Elston描述于美国专利3,645,992，并且后来已经开发了使用茂金属催化剂制备这样的聚合物的方法，例如，在以下文献中所示：EP0129368，EP0260999，美国专利4,701,432；美国专利4,937,301；美国专利4,935,397；美国专利5,055,438；和WO90/07526；各自通过参考并入本申请。

[0080] 均匀支化的基本线型乙烯/α-烯烃共聚物描述于，例如，美国专利5,272,236；5,278,272；6,054,544；6,335,410和6,723,810；各自通过参考并入本申请。基本线型乙烯/α-烯烃共聚物是其中共聚单体在所给聚合物分子内无规分布的那些，并且所有的聚合物分子具有相同或基本相同的共聚单体/乙烯比率。而且，基本线型乙烯/α-烯烃共聚物具有长链支化（链分支具有比通过将一个共聚单体结合到聚合物主链形成的分支多的碳原子数）。长链分支具有与聚合主链相同的共聚单体分布，并且可以具有与聚合物主链长度大约相同的长度。“基本线型的”典型地涉及聚合物，其平均每1000个总碳原子由0.01个长链分支至3个长链分支取代。聚合物包括购自The Dow Chemical Company的ENGAGE聚烯烃弹性体。与均匀支化的基本线型乙烯/α-烯烃共聚物相反，均匀支化的线型乙烯/α-烯烃共聚物缺少可测量或可论证的长链分支。

[0081] 均匀支化的基本线型乙烯/α-烯烃共聚物形成独特的一类均匀支化的乙烯聚合物。它们显著不同于熟知类别的常规均匀支化的线型乙烯/α-烯烃共聚物（由Elston在美国专利3,645,992中描述），而且，它们与常规非均匀“Ziegler-Natta催化剂聚合的”线性乙烯/α-烯烃共聚物（例如，LLDPE，ULDPE和VLDPE，例如使用由Anderson等人在美国专利4,076,698中公开的技术制备）也不是相同的种类；并且它们与高压、自由基引发的高支化聚乙烯（例如，低密度聚乙烯(LDPE)、乙烯-丙烯酸(EAA)共聚物和乙烯乙酸乙烯基酯(EVA)共聚物）也不是相同的种类。

[0082] 均匀支化的基本线型乙烯/α-烯烃共聚物具有优越的加工性，即使它们具有相对窄的分子量分布。出乎意料地，基本线型乙烯/α-烯烃共聚物的根据ASTM D1238-10的熔体流动比率(I_{10}/I_2)可以广泛变化，并且基本上与分子量分布(M_w/M_n或MWD)无关。这种出乎意料的性质与下述物质的性质完全相反：常规均匀支化的线型乙烯/α-烯烃共聚物，例如由Elston在U.S.3,645,992中描述的那些，和非均匀支化的“常规Ziegler-Natta聚合的”线型乙烯/α-烯烃共聚物，例如由Anderson等人在U.S.4,076,698中描述的那些。不同于基本线型乙烯/α-烯烃共聚物，线型乙烯/α-烯烃共聚物（不管是均匀支化的还是非均匀支化的）具有的流变学性质使得当分子量分布增加时，I_{10}/I_2值也增加。

[0083] “长链支化(LCB)”可以通过工业上已知的常规技术（如^{13}C核磁共振(^{13}C NMR)波谱法），使用例如Randall的方法(Rev.Micromole.Chem.Phys.，C29(2&3)，1989，pp.285-297)确定。两种其它方法是：与小角度激光散射检测器联用的凝胶渗透色谱

(GPC-LALLS)，和与差示粘度计检测器联用的凝胶渗透色谱 (GPC-DV)。这些用于长链支化检测的技术的使用和以下的原理已经在文献中充分论证过了。参见，例如，Zimm，B.H.and Stockmayer，W.H.，J.Chem.Phys.，17，1301(1949)and Rudin，A.，Modern Methods of Polymer Characterization，John Wiley&Sons，New York(1991)pp.103-112。

[0084] 均匀支化的乙烯/α-烯烃共聚物优选具有单熔融峰（使用差示扫描量热法(DSC)测量），这与具有两个或更多个熔融峰的非均匀支化的乙烯/α-烯烃共聚物相反，因为非均匀支化的聚合物具有宽的短链支化分布。

[0085] 在一种实施方式中，乙烯/α-烯烃共聚物的分子量分布 (M_w/M_n) 小于或等于 5，优选为小于或等于 4，更优选为小于或等于 3。在另一种实施方式中，乙烯/α-烯烃共聚物的分子量分布 (M_w/M_n) 大于或等于 1.1，优选为大于或等于 1.2，更优选为大于或等于 1.5。在进一步的实施方式中，α-烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯，或选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯，或选自 1-辛烯或 1-丁烯。

[0086] 乙烯/α-烯烃共聚物可以包括两种或更多种本申请描述的实施方式。

[0087] 添加剂

[0088] 本发明组合物可以包含一种或多种添加剂。适宜的添加剂包括但不限于，填料，抗氧化剂，UV 稳定剂，阻燃剂，着色剂，及其组合。

[0089] 在一种实施方式中，组合物进一步包含至少一种添加剂。在进一步的实施方式中，至少一种添加剂选自填料，阻燃剂，着色剂，稳定剂，加工助剂，及其组合。

[0090] 在一种实施方式中，组合物进一步包含填料。在进一步的实施方式中，填料选自碳酸钙，三水合铝，氢氧化镁，硫酸钡，滑石或二氧化硅。

[0091] 交联剂包括，含硫的化合物（组分 C），例如单质硫，4，4'-二硫代二吗啉，秋兰姆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；硫可以是结晶单质硫或无定形单质硫，任一种类型可以是纯的形式或担载在惰性载体上的形式。担载的硫的实例是得自 Rhein Chemie 的 RHENOGRAN S-80(80% 硫含量）。

[0092] 在一种实施方式中，交联剂的量为约 0.5 至 10 重量份，基于 100 份组合物中的聚合物。使用的交联温度和时间是典型的。可以使用约 250° F 至约 440° F 的温度，和约 1 分钟至约 120 分钟的时间。

[0093] 应用

[0094] 本发明的组合物可以用于制备多种制品或产品，或者它们的组成部件或部分。本发明组合物特别适用于屋顶和防水应用。本发明组合物可以通过多种常规方法和设备转化为最终的制造制品。说明性的方法包括但不限于，挤出，压延，压塑，和其它典型的热固性材料成型方法。例如，制品可以如下制备：挤出，挤出然后进行另外的热处理，低压模塑，压塑等。

[0095] 制品包括但不限于，泡沫体，片材，纤维，模塑品，和挤出部件。另外的制品包括屋顶材料，建筑材料，汽车部件，挡风雨条，带子，软管，线材和缆线护套，地板材料，垫圈，轮胎和轮胎组件，计算机部件，建筑材料，家用器具，供电外壳，垃圾桶，储存或包装容器，割草机部件和其它花园用具部件，音响设备，公用车辆部件 (utility cart parts)，书桌边饰 (desk edging)，玩具和船舶部件 (water craft parts)。组合物非常适用于屋顶应用，例如屋顶隔膜。组合物可以进一步用于制造鞋类组件，这包括但不限于，靴子的靴筒 (shaft)，特

别是产业工作靴。组合物也可用于制造汽车部件。本领域技术人员无需过多实验即可容易地增加该列举单。

[0096] 定义

[0097] 术语“组合物”，如本申请所使用，包括构成组合物的物质的混合物、以及由组合物的各物质形成的反应产物和分解产物。任何反应产物或分解产物通常以痕量或残留量存在。

[0098] 本申请所使用的术语“聚合物”是指通过使相同或不同类型的单体聚合制备的高分子化合物。一般性术语聚合物因此包括术语均聚物（用于表示仅由一种类型的单体制备的聚合物，且应理解痕量的杂质可以混入聚合物结构中）和如下文限定的术语互聚物。

[0099] 术语“互聚物”，如本申请所使用，表示通过至少两种不同类型单体的聚合制备的聚合物。一般性术语互聚物因此包括共聚物（其用来指由两种不同类型的单体制备的聚合物）、和由多于两种不同类型的单体制备的聚合物。

[0100] 术语“基于乙烯的聚合物”，如本申请所使用，表示聚合物，其包括呈聚合形式的 50 重量 % 以上的乙烯（基于互聚物的重量），并且任选地可以包括一种或多种共聚单体。

[0101] 术语“基于乙烯的互聚物”，如本申请所使用，表示聚合物，其包括呈聚合形式的 50 重量 % 以上的乙烯（基于互聚物的重量）和至少一种共聚单体。

[0102] 术语“乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物”，如本申请所使用，表示聚合物，其包括呈聚合形式的乙烯、α - 烯烃、和二烯。在一种实施方式中，“乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物”包括 50 重量 % 以上的乙烯（基于互聚物的重量）。

[0103] 术语“乙烯 / α - 烯烃共聚物”，如本申请所使用，表示聚合物，其包括呈聚合形式的 50 重量 % 以上的乙烯（基于共聚物的重量）、α - 烯烃作为仅有的两种单体类型。

[0104] 术语“phr”，如本申请所使用，是指相对于“一百份”乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物和乙烯 / α - 烯烃共聚物的组成组分的重量。

[0105] 术语“含硫的化合物，如本申请所使用，是指包含至少一个硫原子 (S) 的化学分子。

[0106] 术语“包含”、“包括”、“具有”以及它们的派生词不意图排除任何另外的组分、步骤或过程的存在，而不管本申请是否特别披露过它们。为消除任何疑问，除非说明，否则所有本申请要求的使用术语“包括”的组合物可以包括任何附加的添加剂、辅料、或化合物（不管是否为聚合的）。相反，除了对于操作性能不必要的那些，术语“基本上由…组成”将任何其它组分、步骤或过程排除在任何以下叙述的范围之外。术语“由…组成”不包括未特别描述或列出的组分、步骤或过程。

[0107] 测试方法

[0108] 门尼粘度

[0109] 互聚物 MV(ML1+4，在 100℃）根据 ASTM1646-04 测量，其中有 1 分钟的预热时间和 4 分钟的转子操作时间。仪器是 Alpha Technologies 流变仪 MDR2000。

[0110] 互聚物 MV(ML1+4，在 125℃）根据 ASTM1646-04 测量，其中有 1 分钟的预热时间和 4 分钟的转子操作时间。仪器是 Alpha Technologies 流变仪 MDR2000。

[0111] 基于乙烯的聚合物的熔体指数 (I_2) 根据 ASTM D-1238-04，条件 190℃ /2.16kg 测量。基于乙烯的聚合物的熔体指数 (I_5) 根据 ASTM D-1238-10，条件 190℃ /5.0kg 测量。基

于乙烯的聚合物的熔体指数（I_{10}）根据 ASTM D-1238-10，条件 190℃ /10.0kg 测量。基于乙烯的聚合物的高载荷熔体指数（I_{21}）根据 ASTM D-1238-10，条件 190℃ /21.0kg 测量。

[0112] 聚合物密度根据 ASTM D-792-08 测量。

[0113] 熔体粘度

[0114] 熔体粘度根据 ASTM D3236(350° F) 使用 Brookfield 数字粘度计（型号 DV-II+，版本 3）和可拆卸的铝样品室测量。使用的心轴通常为 SC-31 热熔性心轴，其适用于测量 10 至 100,000 厘泊的粘度。将样品倒入室中，然后将该室插入到 Brookfield Thermosel 中，并锁住固定。样品室在底部具有契合 Brookfield Thermosel 的底部的凹口，从而确保当将心轴插入并旋转时该室不会转动。将样品（约 8-10 克树脂）加热到所需温度，直到熔融的样品在样品室顶部下方约一英寸的地方。降低粘度计设备，将心轴浸没在样品室中。继续降低，直到粘度计上的托架与 Thermosel 对齐。打开粘度计，并设置成在得到总扭矩容量的 40 至 60% 的扭矩读数的剪切速率操作，基于粘度计的 RPM 输出量。每分钟读取一次读数，进行约 15 分钟，或者进行到数值稳定，在该点记录最终读数。

[0115] 实施例

[0116] NORDEL IP4725P 烃橡胶（下文称为 NORDEL IP4725P）是乙烯 / 丙烯 / 二烯 (ENB)，其门尼粘度为 21 至 29（对于 ML1+4 在 125℃，ASTM D1646 计算），并且包含 50 重量 % 以上的乙烯（聚合的）。

[0117] ENGAGE8137 聚烯烃弹性体（下文称为 ENGAGE8137）是乙烯 / 辛烯 -1 共聚物，其密度为 0.8610 至 0.8670g/cc(ASTM D792 ;1cc=1cm^3)，和熔体指数（I_2）为 10 至 16(ASTM D1238，190℃，2.16kg)。

[0118] RHENOGRAN S-80（下文称为“S-80”）是 80% 硫和 20% 弹性体粘结剂和分散剂，购自 Rhein Chemie。

[0119] RHENOGRAN MBT-80（下文称为 MBT-80）是 80% 根据说明书的 2- 巯基 - 苯并噻唑和 20% 的弹性体粘结剂和分散剂，购自 Rhein Chemie。

[0120] 氧化锌购自 Silar。

[0121] 硬脂酸购自 Fluka Chemie AG。

[0122] RHENOGRAN TBzTD-70（下文称为 TBzTD）是四苄基 - 秋兰姆二硫化物，购自 Rheinchemie。

[0123] 制备表 1 中所示的未硫化的组合物

[0124] 对于表 1 中所示的各制剂，首先将聚合物组分干燥共混，稍后将添加剂添加到辊轧机上。

[0125] 表 1 :制剂 phr（份每一百份聚合物基质 (NORDEL 和 ENGAGE)）

[0126]

	聚合物		添加剂				
样品#	NORDEL IP 4725 P (EPDM)	ENGAGE 8137 (POE)	TBzTD	MBT-80	S-80	硬脂酸	ZnO)
1	100.0	0.0	1.00	0.80	1.00	1.00	2.5
2	70.0	30.0	1.00	0.80	1.00	1.00	2.5
3	60.0	40.0	1.00	0.80	1.00	1.00	2.5
4	50.0	50.0	1.00	0.80	1.00	1.00	2.5
5	40.0	60.0	1.00	0.80	1.00	1.00	2.5
6	30.0	70.0	1.00	0.80	1.00	1.00	2.5

[0127] 制备硫化的（固化的）测试样品

[0128] 按照以下所述，在第一步中，将组合物在两辊实验室掺和器上混配成厚度为约“3mm”的未硫化片材。将辊轧机温度按下面所示设置。首先，将干燥共混的聚合物添加到辊轧机并混合，直到得到（约 60 秒）均匀的物料堆 (bank)（混合物）。接着，将添加剂添加到物料堆，将混合时间持续另外 4 分钟，将最终的物料堆从辊轧机拉出以形成未硫化的片材。将片材冷却至室温并在环境气氛下保持约 24 小时的时间段。

[0129] Collin 两辊研磨类型 W150MCollin W150M。

[0130]

辊尺寸: 15 cm 直径，30 cm 宽度。

每个试验的材料载荷: 300 g

温度设定值: 前辊=105°C，后辊=100°C

辊速度: 前辊 4 rpm

后辊 5 rpm

辊间隙: 1 mm

总混配时间: 5 分钟

[0131] 然后将未硫化的片材切成约“60mm×60mm× 约 3mm”的碎片。将总共约“150g 未硫化的片材的碎片”放进“2mm 厚度”的“250mm×250mm”金属框架。将框架插入 BÜRKLE 热压机，将 250mm×250mm×2mm 样品片材在 50 巴的固化压力和 180℃的压机温度历时 25 分钟成型和硫化。

[0132] 热固化测试

[0133] 从交联的试验样片切割样品并使其进行热固化测试。热固化测试根据

ISO60811-2-1 进行。样品几何形状和测试条件列于表 2。在热固化烘箱中暴露 5 分钟之后确定热伸长率 (%)。在环境温度暴露 10 分钟之后测定冷伸长率 (%)。

[0134] 表 2- 热固化测试 (ISO60811-2-1)

[0135]

样品厚度	2	mm
样品宽度	4	mm
横截面	8	mm^2
固化温度	200	℃
载荷施用时间	5	min
载重 / 载荷	0.2	MPa
重量 / 载荷	0.2	MPa
或	160	g
标记距离	20	mm

[0136] 焊接性质

[0137] 为评价焊接性质，将两个交联的测试样品 (250mm x125mm x2mm) 从试验样片切割，如上讨论，并将其用 eister Triac-S 热焊接系统热焊接，如以下讨论。放置两个样品，使得存在 80mm x250mm 的重叠面积。

[0138] 将两个交联的测试样品的表面用丙酮预清洁，空气干燥至少 5 分钟，并使用“20mm 宽模头喷嘴”在 390℃的焊接器设定温度将其热焊接，直到得到均匀的焊缝。焊接面积为 250mm x40mm，如图 1 所示 (示意性地显示焊接面积)。

[0139] 将焊接片材在环境条件储存 24 小时。将 10mm(宽度)×40mm×2mm 的测试样品在焊接接缝上以矩形角度切割 (如图 2 所示)。

[0140] 使用钳子手动拉出每个测试样品，(例如，参见图 3)。对于每个样品，总共进行五次拉出测试。样品在焊接处外部失效 (“测试样品的破裂”或“密封处断裂”，参见图 3) 或在焊接处内部失效 (“接缝中剥离”，参见图 4) 或当样品的失效发生在焊接接缝的外部 (“密封处断裂”) 时，样品定级为令人满意，这是建筑和构造应用的常用实践。

[0141] 结果概述

[0142] 热固化和焊接结果显示于表 3。样品 1 是基于 100%EPDM 的硫可固化的制剂，是根据工业中常用实践的参照物。该样品是高度交联的，如通过热固化数据表明，因此不存在可行的焊接。

[0143] 对于样品 2 至 5，系统地用 EPDM 与 POE 的比率为 70/30 至 30/70 的共混物替换样品 1 的 EPDM。其中添加了 30phr POE 的样品 2 显示了高速率的热固化 / 交联，但是焊接性质不是令人满意的。焊接的接缝以粘合模式失效，即，它们在接缝中剥离。

[0144] 样品 3-6 是说明本发明益处的制剂。这些样品具有优越的焊接接缝，每个都由于“密封处断裂”而失效。

[0145] 在样品 3-5 中，EPDM 的硫固化部分提供内聚和充足的交联网络，通过热固化指出。样品 6 显示低交联水平，如热固化（在该测试过程中断裂）所表明，并且代表乙烯 / α - 烯烃含量的上限。样品 3-5 显示较高的交联水平。

[0146]

表 3：以 phr 计的制剂(份每一百份聚合物基质(NORDEL 和 ENGAGE))

样品#	聚合物		添加剂					热固化 ISO 60811-2-1(200 ℃，0.2 Mpa)		焊接(手握式 Leister TRIAC 热空气焊接机，390 ℃，25 mm 喷嘴)
	NORDEL IP 4725 P (EPDM)	ENGAGE 8137 (POE)	TBzTD	MBT-80	S-80	硬脂酸	ZnO	平均热伸长率[%]	平均冷伸长率[%]	焊接接缝品质：失效模式
1	100.0	0.0	1.00	0.80	1.00	1.00	2.5	24	6	没有可行的焊接
2	70.0	30.0	1.00	0.80	1.00	1.00	2.5	57	17	粘着失效，在接缝中的剥离
3	60.0	40.0	1.00	0.80	1.00	1.00	2.5	86	28	样品在焊接接缝外的断裂
4	50.0	50.0	1.00	0.80	1.00	1.00	2.5	153	41	样品在焊接接缝外的断裂
5	40.0	60.0	1.00	0.80	1.00	1.00	2.5	231	67	样品在焊接接缝外的断裂
6	30.0	70.0	1.00	0.80	1.00	1.00	2.5	断裂	断裂	样品在焊接接缝外的断裂

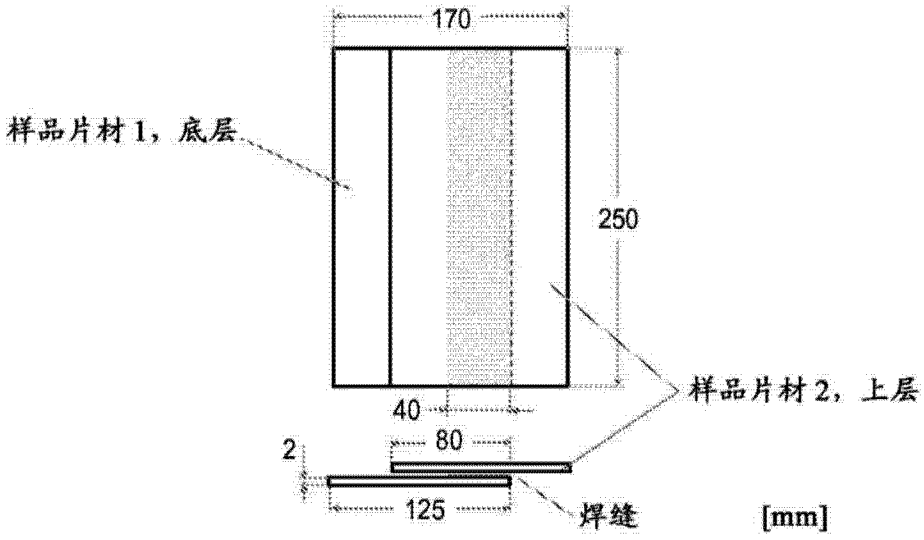
170
样品片材 1，底层
250
样品片材 2，上层
40
80
2
125
焊缝
[mm]

图 1

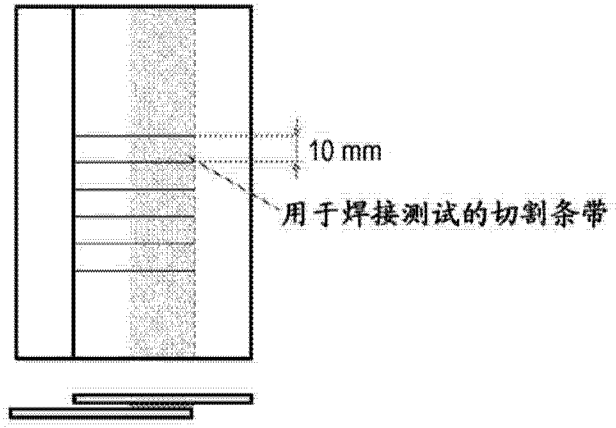
10 mm
用于焊接测试的切割条带

图 2

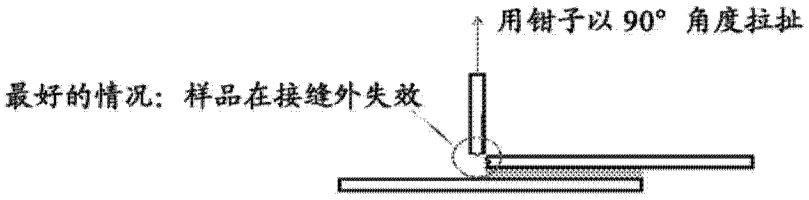
用钳子以 90° 角度拉扯
最好的情况：样品在接缝外失效

图 3

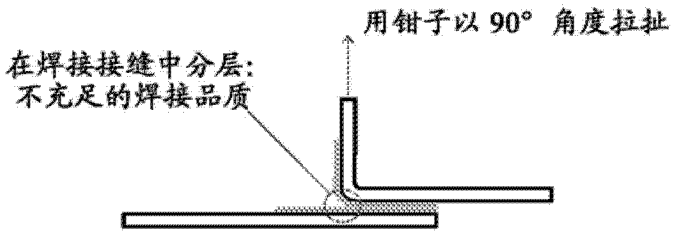

图 4