



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105111694 B

(45)授权公告日 2018.09.14

(21)申请号 201510557995.6

(22)申请日 2009.03.02

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105111694 A

(43)申请公布日 2015.12.02

(30)优先权数据

102008012516.4 2008.03.04 DE

(62)分案原申请数据

200910126034.4 2009.03.02

(73)专利权人 阿朗新科德国有限责任公司

地址 德国多尔马根

(72)发明人 凯·瓦恩霍恩 约尔格·梅廷卡特

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 沈敬亭 李海霞

(51)Int.Cl.

C08L 67/00(2006.01)

C08L 31/04(2006.01)

C08K 5/14(2006.01)

C08J 3/24(2006.01)

C09J 167/00(2006.01)

C09J 131/04(2006.01)

H01B 3/42(2006.01)

H01B 3/44(2006.01)

审查员 吴莹莹

权利要求书3页 说明书14页

(54)发明名称

可交联组合物、由其可获得的热塑性弹性体以及它们的用途

(57)摘要

本发明涉及可交联组合物、由其可获得的热塑性弹性体以及它们的用途。本发明提供基于作为热塑性弹性体的至少一种共聚多酯和基于具有按重量计 $\geq 40\%$ 的乙酸乙烯酯含量的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物的可交联组合物,其中该组合物包含作为交联引发剂的一种过氧化物。本发明进一步涉及本发明的可交联组合物的制备、涉及本发明的可交联组合物用于生产热塑性弹性体的用途、涉及用于本发明的组合物发生交联以获得本发明的一种热塑性弹性体的一种方法、以及还涉及本发明的热塑性弹性体本身以及它们用于生产模制品的用途。

1. 用于制备热塑性弹性体的方法,所述方法通过在高于组分A的最高熔点或软化点的温度下混合包括以下各项的组合物而进行:

a) 按重量计从5%至90%的至少一种作为热塑性弹性体的共聚多酯,作为组分A;

b) 按重量计从10%至95%的至少一种具有按重量计 $\geq 40\%$ 的乙酸乙烯酯含量的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物,作为组分B;

c) 按重量计从0至30%的添加物,作为组分C;

其中组分A、B和C的整体按重量计为100%,

以及

d) 每100重量份的该 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物中从0.1至15重量份(phr)的至少一种作为自由基交联引发剂的过氧化物,作为组分D,

其中在混合组分的过程中使分散弹性体相交联,

其中所述高于组分A的最高熔点或软化点的温度为从200°C至300°C。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述添加物是填料和/或添加剂。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述添加物是增塑剂。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述至少一种作为热塑性弹性体的共聚多酯的量为按重量计从8%至85%。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述至少一种作为热塑性弹性体的共聚多酯的量为按重量计从10%至80%。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述至少一种作为热塑性弹性体的共聚多酯的量为按重量计从10%至40%。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述至少一种作为热塑性弹性体的共聚多酯的量为按重量计从10%至 $< 30\%$ 。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物的量为按重量计从14.5%至91.5%。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物的量为按重量计从19.5%至89.5%。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物的量为按重量计从40%至89.5%。

11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物的量为按重量计从 $> 55\%$ 至85%。

12. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物具有按重量计 $\geq 50\%$ 的乙酸乙烯酯含量。

13. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述添加物的量为按重量计从0.5%至28%。

14. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述添加物的量为按重量计从0.5%至25%。

15. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述添加物的量为按重量计从0.5%至20%。

16. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述添加物的量为按重量计从5%至15%。

17. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于所述至少一种作为自由基交联引发剂的过氧化物的量为从0.2至10phr。

18. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于所述至少一种作为自由基交联引发剂的过氧化物的量为从0.5至7phr。

19. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于所述共聚多酯在聚合物的主链中具有多个单体单元, 这些单体单元具有通过酯基团 ($-C(=O)-O-$) 的连接。

20. 根据权利要求1-19中任一项所述的方法, 其特征在于所述共聚多酯是一种由连接于软嵌段 (Y) 的硬嵌段 (X) 构成的多嵌段共聚多酯, 其中所述硬嵌段 (X) 基于脂肪族二醇和芳香族二羧酸, 而所述软嵌段 (Y) 基于

(i) 至少一种聚(环氧烷) 二醇, 和/或

(ii) 脂肪族二醇和脂肪族二羧酸; 和/或

(iii) 包含一个未氢化或氢化的聚二烯烃嵌段和两个聚环氧烷嵌段的一种三嵌段共聚物; 和/或

(iv) 一种脂肪族碳酸酯; 或一种内酯,

其中这些嵌段 (X) 和 (Y) 的连接通过二官能的化合物形成。

21. 根据权利要求1-19中任一项所述的方法, 其特征在于所述共聚多酯是一种由连接于软嵌段 (Y) 的硬嵌段 (X) 构成的多嵌段共聚多酯, 其中所述硬嵌段 (X) 基于脂肪族二醇和芳香族二羧酸, 而所述软嵌段 (Y) 基于

(i) 至少一种聚(环氧烷) 二醇, 和/或

(ii) 脂肪族二醇和脂肪族二羧酸; 和/或

(iii) 包含一个未氢化或氢化的聚二烯烃嵌段和两个聚环氧烷嵌段的一种三嵌段共聚物; 和/或

(iv) 一种脂肪族碳酸酯和一种脂肪族二醇以及一种脂肪族羧酸; 或一种内酯,

其中这些嵌段 (X) 和 (Y) 的连接通过二官能的化合物形成。

22. 根据权利要求1-19中任一项所述的方法, 其特征在于所述共聚多酯是由硬嵌段 (X) 和软嵌段 (Y) 构成的一种多嵌段共聚多酯, 其中所述硬嵌段 (X) 基于选自由乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、丁二醇和环己烷二甲醇组成的组中的脂肪族二醇, 以及基于选自由邻苯二甲酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸组成的组中的芳香族二羧酸; 而所述软嵌段 (Y) 基于至少一种聚(环氧烷) 二醇, 其中所述聚(环氧烷) 二醇由 C_2-C_{10} 聚(环氧烷) 二醇构成, 或者基于上述环氧烷的共聚物。

23. 根据权利要求22所述的方法, 其特征在于所述软嵌段 (Y) 基于由环氧乙烷和环氧丙烷构成的共聚物。

24. 根据权利要求22所述的方法, 其特征在于所述聚(环氧烷) 二醇由聚(环氧乙烷) 二醇、聚(环氧丙烷) 二醇、聚(环氧丁烷) 二醇、聚(环氧己烷) 二醇构成。

25. 根据权利要求1-19中任一项所述的方法, 其特征在于所述 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物是一种乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

26. 根据权利要求1-19中任一项所述的方法, 其特征在于所述组合物还包含至少一种共交联剂作为组分E。

27. 根据权利要求26所述的方法, 其特征在于所述共交联剂选自下组: 异氰尿酸三烯丙

酯、N,N'-间亚苯基二马来酰亚胺、氰尿酸三烯丙酯、液体聚丁二烯、三羟甲基丙烷-N,N'-间亚苯基马来酰亚胺、N-甲基-N,N'-间亚苯基二马来酰亚胺、二乙烯基苯、多官能的甲基丙烯酸酯单体以及多官能的乙烯基单体。

28. 根据权利要求1-19中任一项所述的方法,其特征在於所述组合物还包含至少一种增容剂作为组分F。

29. 根据权利要求28所述的方法,其特征在於所述增容剂是基于一种 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物作为聚合物主链的一种共聚物,它用羧基、羰基、卤素原子、氨基、羟基或噁唑啉基团进行官能化。

30. 根据权利要求28所述的方法,其特征在於所述增容剂通过将 α , β -烯键地不饱和单羧酸和/或二羧酸或它们的衍生物接枝到由一种 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物提供的一个主链上而获得。

31. 根据权利要求28所述的方法,其特征在於组分B首先与组分D在低于组分A的最高熔点或软化点的温度下进行混合,然后将所得混合物与组分A的一种混合物混合,所述组分A的一种混合物已被加热至高于组分A的最高熔点或软化点的温度。

32. 根据权利要求28所述的方法,其特征在於组分B首先与组分D以及E在低于组分A的最高熔点或软化点的温度下进行混合,然后将所得混合物与组分A的一种混合物混合,所述组分A的一种混合物已被加热至高于组分A的最高熔点或软化点的温度。

33. 根据权利要求31所述的方法,其特征在於所述组分A的一种混合物包含组分C和/或组分F。

34. 根据权利要求1-19中任一项所述的方法,其特征在於在高于组分A的最高熔点或软化点的温度下在持续混合组分的过程中使分散弹性体相交联。

35. 通过根据权利要求1至34中任一项所述的方法可获得的热塑性弹性体。

36. 共聚多酯热塑性弹性体、具有按重量计 $\geq 40\%$ 的乙酸乙烯酯含量的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物、或它们的混合物用于权利要求1至34中任一项所述的方法或者用于制备权利要求35所述的弹性体的用途。

37. 根据权利要求36所述的用途,其特征在於所述 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物具有按重量计 $\geq 50\%$ 的乙酸乙烯酯含量。

38. 根据权利要求35所述的热塑性弹性体的用途,用于生产模制品,或者用于塑料-橡胶共挤出,或者用于共注塑模制。

39. 根据权利要求35所述的热塑性弹性体的用途,用于生产传动皮带、垫圈、套管、软管、膜、减振器、型材、电缆护套、热熔性粘合剂、或箔片。

40. 模制品、电缆护套、热熔性粘合剂或箔片,包含根据权利要求35所述的热塑性弹性体。

可交联组合物、由其可获得的热塑性弹性体以及它们的用途

[0001] 本申请是申请日为2009年3月2日的题为“可交联组合物、由其可获得的热塑性弹性体以及它们的用途”的中国专利申请No.200910126034.4的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及基于作为热塑性弹性体的共聚多酯和基于具有按重量计 $\geq 40\%$ 的乙酸乙烯酯含量的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物的可交联组合物,其中该组合物包含作为交联引发剂的一种过氧化物。本发明进一步涉及本发明的可交联组合物的制备、涉及本发明的可交联组合物用于生产热塑性弹性体的用途、涉及用于本发明的组合物发生交联以获得本发明的一种热塑性弹性体的一种方法、以及还涉及本发明的热塑性弹性体本身以及它们用于生产模制品的用途。

背景技术

[0003] 在塑料技术中,传统上在三个大类的材料,即热塑性塑料、弹性体和热固性塑料之间形成一种区分。在近几年中,一个另一类的材料,热塑性弹性体,不断发现具有新的应用。热塑性弹性体组合了热塑性塑料的加工性能与弹性体的使用性能。本领域技术人员注意到这些热塑性弹性体的不同种类。在两个主要类,即嵌段共聚物(也是多嵌段共聚物)和弹性体合金之间形成一种区分。

[0004] 嵌段共聚物由硬相和软相弹性相构成。软相主要形成基质而硬相提供一个分散相,其起到类似一种交联/增强填充剂的作用。交联区经由硬段之间的实体键(physical bonds)形成。在它们的使用温度范围内,嵌段共聚物具有类似交联的弹性体的行为,只要这些硬段的转变温度显著高于使用温度,而软段的转变温度显著低于使用温度,并且该混合物中的各个成分彼此具有正确比例。

[0005] 弹性体合金是聚合物共混物,它们包含热塑性成分和弹性体成分。它们经由起始组分的剧烈混合(混炼)而产生,并且在这里可加入交联剂。如果软相(在一定程度上)发生交联,则使用的术语是热塑性固化胶(thermoplastic vulcanisate)(TPE-V)。如果软相没有发生交联,则使用的术语是TPE-O。

[0006] 本发明涉及TPE-V类型的热塑性弹性体。这里使用的热塑性塑料包含作为热塑性弹性体的至少一种共聚多酯。

[0007] 具有共聚多酯的TPE-V在现有技术中是已知的。

[0008] EP 1 767 577 A1涉及热塑性弹性体组合物,该组合物具有按重量计从20%至95%的一种熔体流动速率为从4g/10min至<20g/10min的聚酯(A),以及按重量计从80%至5%的选自丙烯酸酯橡胶(B1)、氢化丁腈橡胶(B2)和聚醚橡胶(B3)的至少一种橡胶(B),其中橡胶(B)已动态地发生交联。根据EP 1 767 577 A1的热塑性弹性体根据EP 1 767 577A1旨在表现良好拉伸强度性能、低压缩变形和优异抗疲劳性能的特征。根据实例,很明显,尤其是聚酯(A)的熔体流动速率对于获得具有有利性能、由根据EP 1 767 577 A1的组分组成的热塑性弹性体是必需的。EP 1 767 577 A1没有披露包含作为橡胶组分的其中按重量计

≥40%的乙酸乙烯酯含量的特定 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物的热塑性弹性体。

[0009] EP 0 327 010 A2涉及热塑性组合物,该组合物包含20至90重量份的一种熔点高于100℃的热塑性多嵌段共聚多酯弹性体,以及1至80重量份的一种聚丙烯酸酯弹性体。根据EP 0 327 010 A2的组合物旨在是柔软、弹性、热塑性材料,它在油中具有低的溶胀度和低的压缩变形。EP 0 327 010 A2没有披露包含具有按重量计≥40%的乙酸乙烯酯含量的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物的热塑性弹性体。

[0010] DE 44 25 944 A1涉及热塑性弹性体组合物,包含(I)按重量计从5%至60%的一种或多种选自由聚碳酸酯、聚苯乙烯-丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲醛、聚对苯二甲酸亚丁酯、聚酰胺和聚氯乙烯组成的组中的热塑性塑料,以及(II)按重量计40%至95%的一种交联的乙烯-乙烯基酯共聚物,经由乙烯和乙烯基酯单体与多烯键地(polyethylenically)不饱和共聚单体的乳液聚合,以及如果合适,随后的接枝共聚可获得。根据DE 44 25 944 A1的热塑性弹性体组合物的优点,根据DE 44 25 944 A1的披露内容,在于提供了热塑性弹性体,它们经由热机械混合而产生,无需任何另外的交联步骤,和/或粉碎步骤,并且这些在相对较高温度下具有热机械稳定、良好限定的弹性体相结构,以及具有改进的弹性性能的良好机械性能。DE 44 25 944 A1没有提到其中 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物在使用的热塑性塑料存在下动态交联的热塑性弹性体。根据DE 44 25 944 A1,动态交联旨在特别地避免。

[0011] DE 100 17 149 A1涉及热塑性弹性体组合物,包括(i)从30至90重量份的一种热塑性树脂材料,它包含至少一种类型的热塑性共聚多酯弹性体;以及(ii)从10至70重量份的一种橡胶材料,它包含一种含一种乙烯组分的橡胶。该热塑性聚酯弹性体具有一个硬段和一个软段,并且硬段中的一个多羟基部分(moiety)与软段中的一个多羟基部分的摩尔比为1:1.5至小于4.0。根据DE 100 17 149 A1的热塑性弹性体组合物旨在适用于连接套筒,具有改进的柔韧性、改进的压缩变形和改进的低温性能,而对热塑性弹性体组合物的优异机械性能、耐热性和耐油性没有损害。该热塑性弹性体组合物可以包含作为含乙烯组分的橡胶的一种乙烯-丙烯共聚物橡胶、乙烯-丙烯-二烯共聚物橡胶、乙烯-丙烯酸酯共聚物橡胶、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物橡胶、氯代磺化聚乙烯、氯化聚乙烯或一种乙烯-乙酸乙烯酯共聚物橡胶(EVA)。根据DE 100 17 149 A1,该橡胶材料可以是未交联的或至少部分交联的材料。DE 100 17 149 A1给出了一种热塑性弹性体组合物的实例,其包含作为橡胶混合物的EVA和一种热塑性共聚多酯弹性体,由对苯二甲酸二甲酯、1,4-丁二醇和聚丁二醇构成。该混合物包含40重量份的橡胶混合物部分和60重量份的热塑性共聚多酯弹性体部分。橡胶混合物使用0.5重量份(基于100重量份的橡胶混合物)的硫磺粉进行交联。DE 100 17 149 A1没有披露这样的组合物,它除了一种共聚多酯外,包含其中按重量计≥40%的乙酸乙烯酯含量的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物,其中另外地至少一种过氧化物作为自由基交联引发剂存在并且共聚多酯(热塑性聚合物)的比例按重量计为从5%至50%。

发明内容

[0012] 依据现有技术已知的热塑性弹性体,本发明的一个目的是提供特征为一种类似橡胶的特性分布轮廓(property profile)的热塑性弹性体。这意味着意图是提供热塑性弹性体,以及用于生产热塑性弹性体的组合物,其中这些具有非常良好的回复性能、良好的拉伸变形、良好的压缩变形、非常良好的耐热值和耐溶剂值、以及一个低的硬度范围(肖氏硬度

A)。该热塑性弹性体计划是能够经由任何希望的加工技术如挤出、注塑模制以及吹气模制进行加工。

[0013] 没有一种迄今已知的热塑性弹性体可实现包括低硬度、良好弹性性能和快速回复以及耐溶剂性和耐热性的性能组合。迄今已知的热塑性弹性体可实现良好弹性性能或良好耐热值,但是不具有令人满意的耐溶剂值(尤其是长期的耐溶剂值),或者可实现良好耐溶剂值,但具有令人不满意的耐热值。具有高耐热值和良好耐溶剂值的热塑性弹性体如TPE-A(聚醚酰胺)、TPE-E(聚醚酯)和TPE-U(TPU,聚氨酯)仅可供用于在(高)肖氏D硬度范围内、在高价格部门(price segment)中的应用,并且具有中等弹性特性。在迄今已知的热塑性弹性体(热塑性固化橡胶)(TPE-V)中,没有一种材料迄今已经能够符合上述要求的特性(profile)。

[0014] 所述目的经由提供可交联组合物而实现,该组合物包含:

[0015] a) 按重量计从5%至90%,优选按重量计从8%至85%,特别优选按重量计从10%至80%,非常特别优选按重量计10%至40%,其中非常特别优选按重量计从10%至<30%的至少一种共聚多酯作为热塑性弹性体,作为组分A;

[0016] b) 按重量计从10%至95%,优选按重量计从14.5%至91.5%,特别优选按重量计从19.5%至89.5%,非常特别优选按重量计从40%至89.5%,其中非常特别优选按重量计从>55%至85%的至少一种具有一种按重量计 $\geq 40\%$,优选按重量计 $\geq 50\%$ 的乙酸乙烯酯含量的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物,作为组分B;

[0017] c) 按重量计从0至30%,优选按重量计从0.5%至28%,特别优选按重量计从0.5%至25%,非常特别优选按重量计从0.5%至20%,其中非常特别优选按重量计从5%至15%的填料、增塑剂、添加剂和/或添加物,作为组分C;

[0018] 其中组分A、B和C的整体按重量计为100%,

[0019] 以及

[0020] d) 每100重量份的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物,从0.1至15重量份(phr),优选从0.2至10phr,特别优选从0.5至7phr的至少一种过氧化物作为自由基交联引发剂,作为组分D。

[0021] 本发明的组合物适用于生产热塑性弹性体,该热塑性弹性体特征在于不仅具有优异耐热性和优异耐溶剂性,还尤其具有非常良好的弹性性能,具有一个宽的硬度范围。

[0022] 特别合适的本发明组合物具有例如在机油中储存24h后的<15%的溶胀,在150℃热空气中储存168h后拉伸应变性能没有变化,以及一个从60至90的ShA硬度范围(肖氏A硬度)(合适试验方法在以下实施例中述及)。

[0023] 这些组合物尤其实现该目的在于,具有按重量计 $\geq 40\%$,优选按重量计 $\geq 50\%$ 的一个高乙酸乙烯酯含量的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物用作组分B,并通过过氧化物作为交联引发剂而动态交联。

[0024] 由本发明组合物生产的热塑性弹性体可通过挤出、或注塑模制、或通过吹气模制进行加工。

具体实施方式

[0025] 组分A:至少一种共聚多酯作为热塑性弹性体

[0026] 在本发明的可交联组合物中,基于组分A和B(至少一种 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚

物)和C(填料、增塑剂、添加剂和/或添加物)的整体,使用的热塑性弹性体的量为按重量计从5%至90%,优选按重量计从8%至85%,特别优选按重量计从10%至80%,非常特别优选按重量计从10%至40%,其中特别优选按重量计从10%至<30%。

[0027] 适合作为组分A的共聚多酯对于本领域技术人员是已知的。合适的共聚多酯通常是共聚物形式的共聚多酯,它在该聚合物的主链中具有通过酯基(-C(=O)-O-)链接的单体单元。

[0028] 共聚物形式的共聚多酯优选是多嵌段共聚多酯,由硬嵌段(X)和软嵌段(Y)构成。用于构建多嵌段共聚多酯中的硬嵌段(X)和软嵌段(Y)的合适单体组分对于本领域技术人员是已知的并在Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol.12, page 75ff. (1988)以及其中的参考文献中通过实例进行披露。在一种优选实施方式中,该多嵌段共聚多酯的硬嵌段(X)基于脂肪族二醇和基于芳香族二羧酸。合适的脂肪族二醇和芳香族二羧酸对于本领域技术人员是已知的,并且优选的脂肪族二醇和芳香族二羧酸在下文提及。

[0029] 软嵌段(Y)优选基于

[0030] (i) 至少一种聚(环氧烷)二醇,和/或

[0031] (ii) 脂肪族二醇和脂肪族二羧酸;和/或

[0032] (iii) 包含一个未氢化或氢化的聚二烯烃嵌段和两个聚环氧烷嵌段的三嵌段共聚物;和/或

[0033] (iv) 一种脂肪族碳酸酯和如果合适的一种脂肪族二醇以及一种脂肪族羧酸;或一种内酯。

[0034] 嵌段(X)和(Y)通常具有根据本领域技术人员已知的方法的二官能的化合物的连接。作为上述二羧酸的一种替换,或以与它的混合物,可以使用相应的二羧酸酯。

[0035] 适用于制备根据本发明使用的共聚多酯的二醇的实例包括乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、丁二醇、丙撑二醇(trimethylene glycol)和环己烷二甲醇。

[0036] 合适的芳香族二羧酸或二羧酸酯的实例是邻苯二甲酸、对苯二甲酸或间苯二甲酸,以及它们对应的酯。

[0037] 合适的脂肪族二羧酸或它们的酯是富马酸、己二酸或相应的酯。

[0038] 在根据(i)的软嵌段(Y)中使用的聚(环氧烷)二醇的实例是C₂-C₁₀聚(环氧烷)二醇,优选聚(环氧丁烷)二醇、聚(环氧己烷)二醇、或上述环氧烷的共聚物,例如由环氧乙烷和环氧丙烷构成的共聚物。

[0039] 用作根据(iii)的软段(Y)的三嵌段共聚物的实例是在WO 01/04174中披露的三嵌段共聚物。

[0040] 根据(iv)的合适的软嵌段(Y)是在US 5,914,386中提到的软嵌段。

[0041] 使用的软嵌段(Y)优选为基于至少一种聚(环氧烷)二醇的软嵌段。因此,在一种优选实施方式中,聚酯是由硬嵌段(X)和软嵌段(Y)构成的多嵌段共聚多酯,其中硬嵌段(X)基于选自自由乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、丁二醇、丙撑二醇和环己烷二甲醇组成的组中的脂肪族二醇,优选丁二醇,并且基于芳香族二羧酸或它们的酯,选自自由邻苯二甲酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸组成的组,优选对苯二甲酸;而软嵌段(Y)基于至少一种聚(环氧烷)二醇,其中该聚(环氧烷)二醇由C₂-C₁₀聚(环氧烷)二醇,优选聚(环氧乙烷)二醇、聚(环氧丙

烷) 二醇、聚(环氧丁烷) 二醇、聚(环氧己烷) 二醇构成, 或者基于上述环氧烷的共聚物, 例如基于由环氧乙烷和由环氧丙烷构成的共聚物。

[0042] 根据本发明优选使用的共聚多酯的熔点或软化点通常为从160℃至300℃, 优选为从165℃至270℃, 特别优选为从170℃至220℃。

[0043] 在本发明的可交联组合物中, 组分A可包含一种单一热塑性弹性体或者可包含不同热塑性弹性体的一种混合物。这里可以考虑到的是, 通过实例方式, 使用不同的共聚多酯。然而, 也可以考虑到的是, 例如, 一种共聚多酯与其他热塑性弹性体混合。

[0044] 适合作为本发明组合物中的组分A的共聚多酯可通过本领域技术人员已知的方法进行制备, 或者可商购获得。合适商购获得的共聚多酯的实例是来自Royal DSM的 **Arnitel®** 级或来自DuPont的 **Hytrel®** 级。

[0045] 组分B(α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物)

[0046] 在本发明的可交联组合物中, 基于组分A、B和C的整体, 使用的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物(组分B) 的量按重量计为从10%至95%, 优选为按重量计从14.5%至91.5%, 特别优选为按重量计从19.5%至89.5%, 非常特别优选按重量计从40%至89.5%, 其中特别优选为按重量计从>55%至85%。

[0047] 用作组分B的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物通常具有按重量计从20%至98%的乙酸乙烯酯含量。

[0048] 根据本发明优选使用的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物特征在于, 基于 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物的总重量, 具有按重量计 $\geq 40\%$ 的高的乙酸乙烯酯含量, 优选按重量计 $\geq 50\%$ 的高的乙酸乙烯酯含量, 在每一种情况下均基于 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物的总重量。通常根据本发明使用的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物的乙酸乙烯酯含量为按重量计从 $\geq 40\%$ 至按重量计98%, 优选按重量计为从 $\geq 50\%$ 至按重量计98%, 并且 α -烯烃含量为按重量计从2%至 $\leq$ 按重量计60%, 优选为按重量计从2%至按重量计 $\leq 50\%$, 其中乙酸乙烯酯和 α -烯烃的总量按重量计为100%。

[0049] 根据本发明使用的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物不仅可以包含基于 α -烯烃和基于乙酸乙烯酯的单体单元, 而且可以包含一个或多个其他共聚单体单元(例如三元共聚物), 例如基于乙烯基酯和/或基于(甲基) 丙烯酸酯的单体单元。基于 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物的总重量, 其他共聚单体单元(如果在 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物中实际存在其他共聚单体单元) 的比例按重量计高达10%, 其中基于 α -烯烃的单体单元的比例相应地降低。因此, 通过举例方式, 有可能使用由按重量计从 $\geq 40\%$ 至按重量计98%的乙酸乙烯酯、按重量计从2%至按重量计 $\leq 60\%$ 的 α -烯烃、以及按重量计从0至10%的至少一种其他共聚单体构成的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物, 其中乙酸乙烯酯、 α -烯烃和其他共聚单体的总量按重量计为100%。

[0050] 可在根据本发明使用的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物中使用的 α -烯烃是已知的 α -烯烃中的任一种。优选 α -烯烃选自乙烯、丙烯、丁烯、尤其是正丁烯和异丁烯、戊烯、己烯、尤其是1-己烯、庚烯、尤其是1-庚烯, 以及辛烯、尤其是1-辛烯。还有可能使用上述 α -烯烃的更高级的同系物作为根据本发明使用的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物中的 α -烯烃。此外, α -烯烃可带有取代基, 尤其是C₁-C₅-烷基部分。然而, 优选 α -烯烃不带有其他取代基。此外, 可以在根据本发明使用的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物中使用两种或更多种不同 α -烯烃的混合物。然

而,优选不使用不同 α -烯烃的混合物。优选的 α -烯烃是乙烯和丙烯,并且这里特别优选使用乙烯作为根据本发明使用的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物中的 α -烯烃。因此,在本发明的可交联组合物中优选使用的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物包含一种乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

[0051] 特别优选的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的乙酸乙烯酯含量为按重量计从 $\geq 40\%$ 至按重量计 98% ,优选为按重量计从 $\geq 50\%$ 至按重量计 98% ,并且乙烯含量为按重量计从 2% 至按重量计 $\leq 60\%$,优选为按重量计从 2% 至按重量计 $\leq 50\%$,其中乙酸乙烯酯和乙烯的整体按重量计为 100% 。

[0052] 根据本发明使用的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物,优选的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,在从 100bar 至 700bar 的压力下,优选在 100bar 至 400bar 的压力下通过一种溶液聚合方法进行制备。该溶液聚合方法优选在从 50°C 至 150°C 的温度下实施,通常使用自由基引发剂。

[0053] 根据本发明优选使用的且具有高的乙酸乙烯酯含量的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物通常称为EVM共聚物,其中该名称中的“M”表示EVM的饱和亚甲基主链。

[0054] 用于根据本发明使用的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物的合适制备方法在EP-A-0 341 499、EP-A 0 510 478和DE-A 38 25 450中通过实例方式提到。

[0055] 根据本发明优选使用且具有高的乙酸乙烯酯含量,以及在从 100bar 至 700bar 压力下通过溶液聚合方法制备的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物,尤其特征在于,低支化度和低粘度。此外,根据本发明使用的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物具有它们的单元(α -烯烃和乙酸乙烯酯)的一种均匀随机分布。

[0056] 根据ISO 1133,使用 21.1N 的一个负载在 190°C 下测量的根据本发明使用的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物(优选乙烯-乙酸乙烯酯共聚物)的MFI值($\text{g}/10\text{min}$)通常为从1至40,优选为从1至10,特别优选为从2至6。

[0057] 根据DIN 53 523 ML 1+4在 100°C 下的门尼粘度通常为从3至50,优选为从4至35门尼单位。

[0058] 特别优选的是,根据本发明的可交联组合物使用乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,其中这些能够以例如商标 **Levapren®**或 **Levamelt®**从Lanxess Deutschland GmbH而获得。

[0059] 特别优选使用的 α -烯烃共聚物是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 **Levamelt® 400**、**Levamelt® 450**、**Levamelt® 452**、**Levamelt® 456**、**Levamelt® 500**、**Levamelt® 600**、**Levamelt® 700**、**Levamelt® 800**和 **Levamelt® 900**,分别具有按重量计 $60 \pm 1.5\%$ 的乙酸乙烯酯、按重量计 $70 \pm 1.5\%$ 的乙酸乙烯酯、按重量计 $80 \pm 2\%$ 的乙酸乙烯酯、和按重量计 $90 \pm 2\%$ 的乙酸乙烯酯,以及相应的 **Levapren®**级。

[0060] 在本发明的可交联组合物中使用的组分B可以包含一种 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物,但是同样有可能使用由两种或更多种 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物构成的混合物。

[0061] 组分C(填料、增塑剂、添加剂和/或添加物)

[0062] 基于组分A、B和C的整体,本发明的可交联组合物可以包含按重量计从0至 40% ,优选按重量计从 0.5% 至 30% ,特别优选按重量计从 5% 至 20% 的填料、增塑剂、添加剂和/或添加物,作为组分C。

[0063] 原则上,本领域技术人员知晓合适的填料、增塑剂、添加剂和/或添加物。合适填料、增塑剂、添加剂和/或添加物的实例如下所述:

[0064] 填料(填充剂)

[0065] 合适填料的实例是炭黑、白垩(碳酸钙)、高岭土、硅藻土、滑石(硅酸镁)、氧化铝水合物、硅酸铝、碳酸钙、碳酸镁、硅酸钙、硅酸镁、硫酸钡、碳酸锌、煅烧高岭土(例如 **Polestar®** 200P)、氧化钙、氧化镁、氧化钛、氧化铝、氧化锌、硅烷化高岭土、硅烷化硅酸盐、涂覆过的白垩(coated chalk)、处理过的高岭土(treated kaolin)、热解硅石、疏水化的热解硅石(例如 **Aerosil®** 972),合成的、无定形沉淀硅石、工业炭黑、石墨、纳米级填料,如碳纳米原纤、层状纳米颗粒、或纳米级二氧化硅水合物和矿物。

[0066] 增塑剂

[0067] 合适的增塑剂的实例是酯类增塑剂,例如邻苯二甲酸酯,如邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二壬酯、邻苯二甲酸二异癸酯;脂族酯,如己二酸二辛酯、癸二酸二辛酯;磷酸酯如磷酸三甲苯酯、磷酸二苯基甲基苯基酯(diphenyl cresyl esters)、磷酸三辛酯;聚酯,如聚邻苯二甲酸酯、聚己二酸酯、聚酯醚(例如,ADK Cizer RZ-700、ADK Cizer RZ-750)和偏苯三酸酯(例如,**BISOFLEX®**T810T)。

[0068] 添加剂和添加物

[0069] 合适添加剂和添加物的实例是加工助剂、金属皂、脂肪酸和脂肪酸衍生物、油膏(factice)(例如通过用硫磺或氯化硫磺处理干性油而获得的橡胶态物质;用作橡胶增充剂负载)、老化稳定剂、UV稳定剂或臭氧稳定剂,如臭氧稳定剂蜡、抗氧化剂,例如聚碳二亚胺(例如 **Rhenogran®** PCD-50)、取代酚、取代双酚、二氢化氮杂萘(二氢喹啉)、二苯胺、苯基萘胺、对苯二胺、苯并咪唑、石蜡、微晶蜡、颜料和染料,如二氧化钛、锌钡白、氧化锌、氧化铁、群青蓝、氧化铬、硫化锑;其他稳定剂,例如热稳定剂、耐候稳定剂;氧化稳定剂,例如对二枯基二苯胺(例如 **Naugard®** 445)、苯乙烯化二苯胺(例如, **Vulcanox®** DAA)、甲基巯基苯并咪唑的锌盐(例如, **Vulcanox®** ZMB2)、聚合1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉(例如, **Vulcanox®** HS)、双(3,5-二叔丁基-4-羟基)氢化肉桂酸硫代二亚乙酯、双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基)丙酸]硫代二亚乙酯(例如 **Irganox®** 1035),润滑剂、脱模剂、阻燃剂、增粘附剂、标记物、矿物(mineral)、以及结晶促进剂和结晶延迟剂。

[0070] 组分D(自由基交联引发剂)

[0071] 此外,本发明的可交联组合物,每100重量份的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物(组分B),含从0.2至10重量份(phr),优选从1至6phr,特别优选从1.5至6phr的至少一种过氧化物作为自由基交联引发剂,作为组分D。

[0072] 对于提供从本发明组合物可获得的热塑性弹性体的希望的弹性性能的自由基交联,优选已在一定程度或完全发生交联的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。因此,具有特别良好的弹性性能的本发明的热塑性弹性体在上述量的过氧化物用作自由基交联引发剂时获得。

[0073] 本领域技术人员知晓适于作为自由基交联引发剂的过氧化物。实例是有机过氧化物,例如烷基和芳基过氧化物、烷基过酸酯、芳基过酸酯、过氧化二酰、多价过氧化物,如2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己-3-炔,(例如 **Trigonox®** 145-E85、**Trigonox®** 145-45B)、二叔丁基过氧化物(例如 **Trigonox®** B)、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔,

(例如 **Trigonox®** 101)、叔丁基枯基过氧化物(例如 **Trigonox®** T)、二(叔丁基过氧化异丙基)苯, (例如 **Perkadox®** 14-40)、二枯基过氧化物(例如 **Perkadox®** BC 40)、过氧化苯甲酰、2,2'-双(叔丁基过氧化)二异丙基苯(例如 **Vulcup®** 40AE)、2,3,5-(三)甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧化)己烷和2,5-双(叔丁基过氧化)-2,5-二甲基己烷、3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧杂环庚烷(trioxepane)(例如 **Trigonox®** 311)。

[0074] 自由基交联引发剂,尤其是交联用过氧化物的一种重要性能是产生自由基,这种性能通常经由半衰期($t_{1/2}$)进行描述。半衰期是在某个温度下一种自由基交联引发剂当前的浓度变为初始浓度的50%的时间。

[0075] 半衰期通过固化曲线来确定。半衰期随着温度升高而变短。优选使用在高于组分A的熔点或软化点下半衰期足够长的过氧化物,以使它们保持均相(homogeneous)整合到聚合物熔融体中的能力。优选使用半衰期短于在相应混合装置中的停留时间的过氧化物,以便产生的所有自由基可以用于交联反应。

[0076] 因为根据本发明使用的作为组分A的聚酰胺的高熔点或软化点,所以用于生产可从本发明组合物获得的热塑性弹性体的弹性体相的交联在一种适当的热熔体中进行。这在一种优选实施方式中要求使用具有足够长半衰期的自由基交联引发剂,优选过氧化物。在低温下具有短半衰期的自由基交联引发剂,优选过氧化物在第一次与聚合物熔体接触时便分解,而不会均匀地掺混,并获得弹性体相的不充分或不均匀地交联。因此,根据本发明特别优选使用在 $\geq 175^{\circ}\text{C}$,特别优选 $\geq 180^{\circ}\text{C}$,非常特别优选 $\geq 185^{\circ}\text{C}$,其中特别优选 $\geq 190^{\circ}\text{C}$ 并且更特别优选 $\geq 200^{\circ}\text{C}$ 下具有足够长的半衰期的自由基交联引发剂,优选过氧化物。在本发明的可交联组合物中,特别优选3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧杂环庚烷,例如可以商品名 **Trigonox®** 311商购获得的。

[0077] 组分E(共交联剂)

[0078] 在一种优选实施方式中,本发明的组合物另外还包含至少一种共交联剂作为组分E。在本发明组合物中使用的共交联剂的量,每100重量份的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物(phr),通常为从0至10重量份,优选从1至6phr。

[0079] 出人意料地,已经发现从本发明的可交联组合物生产的热塑性弹性体的弹性性能,尤其是压缩变形可经由在该可交联组合物中加入一种共交联剂而得到改进,同时不损害上述弹性性能和耐热性以及耐溶剂值。尤其是压缩变形经由在本发明的可交联组合物中加入一种共交联剂(在工业相关范围内)而可得到充分改进。现有技术没有给出以下启示:在根据本发明的可交联组合物中使用共交联剂可以实现弹性性能,尤其是压缩变形的一个改进。此外,相比于通常使用的交联剂的量,一种共交联剂的加入可以减少交联剂的量,同时对获得的产品的性能外形没有任何损害。

[0080] 合适共交联剂的实例是选自下组中的那些,其构成为异氰尿酸三烯丙酯(TAIC)(例如购自DuPont的DIAK7)、N,N'-间亚苯基二马来酰亚胺(例如,购自DuPont Dow的**HVA-2®**)、氰尿酸三烯丙酯(TAC)、液体聚丁二烯(例如购自Ricon Resins的**Ricon®** D153)、三羟甲基丙烷-N,N'-间亚苯基马来酰亚胺、N-甲基-N,N'-间亚苯基二马来酰亚胺、二乙烯基苯、多官能的甲基丙烯酸酯单体,如二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二

醇酯、聚二乙二醇甲基丙烯酸酯、三甲基丙烯酸三羟甲基丙酯和甲基丙烯酸烯丙酯,以及多官能的乙烯基单体,如丁酸乙烯酯和硬脂酸乙烯酯。

[0081] 优选使用的共交联剂是选自异氰尿酸三烯丙酯 (TAIC)、N,N'-间亚苯基二马来酰亚胺、氰尿酸三烯丙酯 (TAC) 和液体聚丁二烯组成的组中的那些。特别优选使用异氰尿酸三烯丙酯 (TAIC) 作为共交联剂。

[0082] 在本发明的可交联组合物中,可以使用一种共交联剂或者一起使用两种或更多种共交联剂。

[0083] 组分F (增容剂)

[0084] 除了上述组分A至E (其中的一部分是可选的),本发明的可交联组合物也可以包含至少一种增容剂作为组分F。增容剂通常改进 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物 (组分B) 与热塑性聚合物 (组分A) 的偶联。本领域技术人员原则上知晓合适的增容剂。通过实例的方式,官能化聚烯烃及烯烃共聚物分别是合适的增容剂。官能化聚烯烃或聚烯烃共聚物的合适官能团是羧基、羰基、卤素原子、氨基、羟基或噁唑啉基团。优选的是,聚烯烃是已用羧基进行官能化的聚烯烃共聚物。用羧基官能化的合适聚烯烃的生产方法在DE 41 23 963及其中提到的参考文献中通过实例方式披露。

[0085] 优选的是,根据本发明的组合物中的增容剂是基于一种 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物作为聚合物主链的一种共聚物,它用羧基、羰基、卤素原子、氨基、羟基或噁唑啉基团,优选用羧基官能化。本发明的组合物特别优选使用通过将 α , β -烯烃不饱和单-和/或二羧酸或它们的衍生物接枝到由一种 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物提供的一个聚合物主链上而获得的一种增容剂。用于制备特别优选的增容剂的合适方法对于本领域技术人员是已知的并且在EP 1 801 162 A1中通过举例方式提及。当接枝具有高的乙酸乙烯酯含量 (通常按重量计 $\geq 60\%$) 的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物,尤其是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,特别优选EVM时,本发明的组合物具有特别良好的油-溶胀行为。

[0086] 在本发明的可交联组合物中如果实际上存在,则基于组分A、B和C的整体,上述增容剂的使用量按重量计为从0至50%,优选为按重量计从3%至40%,特别优选为按重量计从5%至30%。

[0087] 本发明的可交联组合物的制备以及交联以获得热塑性弹性体 (TPE-V)

[0088] 本发明的可交联组合物经由混合组分A、B、C、D、E和F (直至在组合物中存在的程度) 进行制备。这里的混合工艺可使用橡胶技术中已知的混合系统,实例是密炼机,例如具有啮合或切向转子几何结构的密炼机,或连续混合系统,如混合挤出机,例如具有2~4个螺杆的混合挤出机。

[0089] 在实施本发明的工艺中,重要的是确保混合温度足够高,以使组分A转化为塑性状态同时没有受损。如果所选温度高于组分A的最高熔点或软化点,则这可被确保。特别优选的是,组分A、B、C、D、E和F (直至在组合物中存在的程度) 在通常为从150℃至350℃,优选从150℃至280℃的范围内的一个温度下进行混合。

[0090] 各种变体大体上有可能用于混合各种组分。

[0091] 在一种第一变体中,组分A和B以及如果恰当的组分C和F (直至它们在本发明组合物中存在的程度) 用作首次加料并在高于组分A的最高熔点或软化点的温度下均质混合。然后加入组分D和E (直至组分E在本发明组合物中存在的程度),其中继续混合工艺并保持上

述混合温度。

[0092] 在本发明方法的一种第二实施方式中,组分B用作首次加料并加热至达到刚好低于组分A的熔点或软化点的一个温度。然后加入组分A,并将温度升高至高于组分A的最高熔点或软化点的一个温度,并且仅在组分B和A,如果恰当,以及组分C和F(如果这些组分存在)均质混合后,加入组分D和如果恰当的话E(如果组分E存在),其中继续混合工艺,并且保持混合温度高于组分A的最高熔点或软化点。

[0093] 在一种第三变体中,组分A用作首次加料并加热至高于组分A的最高熔点或软化点的一个温度,然后加入组分B并将组分A和B完全混合,如果恰当,以及与组分C和F(如果这些组分存在)进行混合。然后加入组分D以及如果恰当的E(如果组分E存在),同时继续混合工艺并且同时保持混合温度高于组分A的最高熔点或软化点。

[0094] 在一种第四变体中,所有组分A、B、C、D、E以及如果合适的F(直至这些组分在组合物中存在的程度)可在高于热塑性聚合物(或多种聚合物)的最高熔点或软化点的一个温度下同时用作首次加料,然后可以进行完全混合。

[0095] 弹性体组分B在热塑性组分A中特别良好的分布在根据一种第五(特别优选)变体实施所述工艺时得以实现。在这种变体中,组分B首先与组分D以及如果恰当的E(直至组分E存在的程度)在低于组分A的最高熔点或软化点的一个温度下进行混合。低于组分A的最高熔点或软化点的温度取决于所使用的组分A。优选的是,低于组分A的最高熔点或软化点的温度为从30℃至180℃,特别优选为从50℃至150℃。然后将获得的混合物加入到组分A与组分C以及F(直至组分C和F在本发明组合物中存在的程度)的一种混合物中,其中这些已被加热至高于组分A的最高熔点或软化点的一个温度。

[0096] 所有组分然后在高于组分A的最高熔点或软化点的一个温度下完全混合。

[0097] 所述工艺的上述变体,尤其是该工艺的第5变体,使组分A和组分B在弹性体相交联之前的分布细度和均匀性最大化。在交联工艺之前,弹性体颗粒的一个典型粒径为<5μm。

[0098] 上述和下文提到的温度,高于组分A的最高熔点或软化点,取决于所使用的组分A。高于组分A的最高熔点或软化点的温度优选为从150℃至350℃,特别优选为从200℃至300℃。

[0099] 此外,组分D和E的添加时间和温度、形式以及用量的选择应是能够确保组分D以及如果恰当的E在弹性体相中的良好分布,并且弹性体相和热塑性塑料相以上述状态存在,并且弹性体相的交联仅在之后发生,以便发生一个相转化,或者弹性体和热塑性塑料相的一种共连续相结构产生,和/或弹性体以分散形式以<5μm的颗粒存在于热塑性塑料相中。

[0100] 本发明的可交联组合物具有优异的适用性,用于向热塑性弹性体提供平衡性能,尤其是非常良好的耐热值和耐溶剂值,同时提供非常良好的弹性性能、并提供宽的硬度范围。

[0101] 因此,本发明还提供了一种用于生产热塑性弹性体的方法,包括使本发明的组合物、或根据本发明的方法制备的组合物交联。为此,本发明的可交联组合物在高于所使用的组分A的最高熔点或软化点的一个温度下进行一种连续混合工序。高于组分A的最高熔点或软化点的优选温度在上文已经述及。

[0102] 根据本发明,发生了动态交联。因此,在组分A至F(直至它们在混合物中存在的程度)进行混合的过程中发生分散弹性体相的交联。这开始于在高于组分A的熔点或软化点的

一个温度下在组分D以及(如果恰当的话)E的存在下继续进行生产本发明的可交联组合物的本发明的方法(尤其是根据第1至5中的方法变体的一种方法)的时候,特别优选在第5种方法变体的过程中。

[0103] 在用于生产本发明的可交联组合物的用于组分A、B、C、D、E和F(直至这些组分存在的程度)的混合工序中,达到方法中的一个点,在该点时混合组件中的能量消耗认为是一个恒定值。用于生产该可交联组合物的混合工序在该接合点(juncture)处结束(concluded),并且存在可交联组合物。如果需要,则该混合工序可以在这里终止,并且可以通过急冷,即通过降低温度而获得可交联组合物,并且如果期望可以分离可交联组合物。如果在所述中断时立即或在中断之后继续混合工序,则交联工艺经由组分D以及E(如果恰当)发生,并且这在混合组件的能量消耗的增大中可以看出。这里涉及弹性组分B的动态交联。

[0104] 在相转化或一种共连续相形成之后,获得的交联产物,即热塑性弹性体通常被冷却至低于热塑性聚合物(多种聚合物)的熔点或软化点的一个温度。

[0105] 本发明还提供经由本发明的可交联组合物的交联而可获得的热塑性弹性体。用于生产本发明的弹性体的合适交联方法,以及合适的可交联组合物在上文已述及。

[0106] 本发明进一步提供热塑性弹性体,包含

[0107] a) 按重量计从5%至90%,优选按重量计从8%至85%,特别优选按重量计从10%至80%,非常特别优选按重量计从10%至40%,其中非常特别优选按重量计从10%至<30%的至少一种共聚多酯作为热塑性弹性体,作为组分A' ;

[0108] b) 按重量计从10%至95%,优选按重量计从14.5%至91.5%,特别优选按重量计从19.5%至89.5%,非常特别优选按重量计从40%至89.5%,其中非常特别优选按重量计从>55%至85%的至少一种具有按重量计 $\geq 40\%$,优选按重量计 $\geq 50\%$ 的一种乙酸乙烯酯含量的 α -烯烃-乙酸乙烯酯共聚物(已经由至少一种作为自由基交联引发剂的过氧化物发生交联)作为组分B' ;

[0109] c) 按重量计从0至30%,优选按重量计从0.5%至28%,特别优选按重量计从0.5%至25%,非常特别优选按重量计从0.5%至20%,其中非常特别优选按重量计从5%至15%的填料、增塑剂、添加剂和/或添加物作为组分C;

[0110] 其中组分A、B和C的整体按重量计为100%。

[0111] 根据本发明的热塑性弹性体的一个特征在于,弹性体组分B以精细分散形式存在于热塑性组分A中。根据本发明的热塑性弹性体的特征在于,具有非常良好的耐热性和非常良好的耐溶剂性,同时在一个低硬度范围(肖氏硬度A)中具有非常良好的弹性性能。它们在显著高于150℃的高温下还具有优异的物理和动态性能,例如优异的压缩变形,这些温度是在汽车建造中所尤其要求的温度。一旦热塑性塑料相熔化,则整个体系变为热塑性可加工的,从而符合对于一种热塑性弹性体所必需的先决条件。

[0112] 因此,本发明进一步提供了本发明的组合物用于生产热塑性弹性体的用途,以及还有本发明的热塑性弹性体用于生产模制品,优选传动皮带、垫圈、套管、软管、膜、减振器、型材(profile)、或电缆护套、热熔性粘合剂、或箔片、或用于塑料-橡胶共挤出、或用于共注塑模制的用途。

[0113] 本发明进一步提供包含本发明热塑性弹性体的模制品、电缆护套、热熔性粘合剂或箔片。

[0114] 本发明的可交联组合物以及本发明的热塑性弹性体的合适组分在上文已述及,以及还有用于制备本发明的可交联组合物的合适制备方法,以及用于生产本发明的热塑性弹性体的生产方法。

[0115] 获得的模制品的特征在于,具有优异的物理性能,尤其是在一个宽的硬度范围内,尤其是在一个低硬度范围内的优异弹性值,特征还在于耐高温性和耐溶剂性,尤其是耐油性。这些性能尤其对于软管、传动皮带、膜、垫圈、波纹管(bellow)、电缆护套、热熔性粘合剂、箔片和套管很重要,例如用于汽车应用和其他工业应用。所述模制品例如可以按一步法(single stage process)以一种简单方式生产。

[0116] 以下的实施例提供本发明的附加解释说明。

[0117] 实例

[0118] 用于生产热塑性弹性体的通用工艺说明

[0119] 将购自Werner and Pfleiderer的具有1.5L的混合体积的一种密炼机预加热至180℃的一个室温。橡胶(乙烯-乙酸乙烯酯共聚物)和所有添加剂,包括共交联剂(直至使用的一种共交联剂的程度),但排除了交联体系(过氧化物),用作首次加料并在该密炼机中以100rpm的转速下混合1min。现在将根据以下实例使用的具有从210℃至220℃内的熔点的热塑性塑料加料至该密炼机中。以从130至150rpm的转速,密闭混合工艺中的温度在2min时间内升高至从230℃至250℃的温度。该温度是高于所述热塑性塑料的熔点的温度。热塑性塑料完全熔融。通过进一步在该温度下混合3min而将橡胶和热塑性塑料组分在熔融体中完全混合。在混合工艺的这个阶段实现了期望的<5μm的粒径、两种组分的均匀分散、以及一种共连续相形态。一旦3分钟结束,则加入交联体系。在具有高交联温度的合适过氧化物的条件下,这可直接或可替代地在一种预混材料中发生,其中在加入到密炼机中之前将过氧化物在少量橡胶中在辊上进行预混合。在150rpm转速下、在从230℃至250℃的一个温度下,在3分钟的混合时间期间内在密炼机中发生橡胶相的动态交联。排放密炼机的内容物并且在仍然热的同时,尽可能快地在辊上进行辊压以获得一种轧制板。然后从该轧制板切割试验板并在250℃的温度下(高于该TPE的熔点220℃)压制10min。试验板的厚度为2mm或6mm,取决于后续试验。所有的后续试验在这些板上完成。拉伸应变和应力在2mm板上测试而压缩变形在6mm板上测试。

[0120] 下表列出了实例中所使用的组分:热塑性塑料、橡胶、添加剂和共交联剂。使用的量在下表中以重量份(除非另外提及)列出。

[0121] 表1比较了本发明的五种热塑性弹性体的物理性能:

[0122] 表1

[0123]

配方(wt. %)		实例 1	实例 2	实例 3	实例 4	实例 5
EVM 橡胶	Levapren 600 ¹⁾	100	100	100	90	90
增容剂	MAH_g_Lev 600 ²⁾				10	10
COPE 1 ³⁾	Arnitel® C ³⁾				40 (27% 按重量计)	40 (27% 按重量计)
COPE 2 ⁴⁾	Arnitel® EM 550 ⁴⁾	40 (27% 按重量计)	50 (32% 按重量计)	50 (32% 按重量计)		
过氧化物	Trigonox® 311 ⁵⁾	2	2	2	1	1
共交联剂	TAIC ⁶⁾			1		0.5
添加剂	Maglite® DE ⁷⁾	2	2	2	2	2
	Rhenogran® PCD 50 ⁸⁾	3	3	3	3	3
性能	拉伸应变 (%) (ISO 37)	638	692	370	473	398
	应力 (MPa) (ISO 37)	4	4	3.7	3.3	5
	肖氏 A 硬度 (DIN 53505, ISO 868)	57	66	64	61	64
	压缩变形 (125°C, 24 h, 25%) (ISO 815)	77	81	66	75	60
	压缩变形 (150°C, 24 h, 25%) (ISO 815)	72	84	71	82	68

[0124] ¹⁾ Levapren® 600: 购自Lanxess Deutschland GmbH的具有按重量计60±1.5%的乙酸乙烯酯的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物

[0125] ²⁾ MAH_g_Lev 600: Levapren® 600, 用马来酸酐接枝; 制备类似于实施例1 (EP 1 801 162 A1中的工艺步骤1)

[0126] ³⁾ COPE 1: 共聚多酯1, Arnitel® C; 购自Royal DSM的TPE-E

[0127] ⁴⁾ COPE 2: 共聚多酯2, Arnitel® EM 550; 购自Royal DSM的TPE-E

[0128] ⁵⁾ Trigonox® 311: 购自Akzo Nobel Chemicals的3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧杂环庚烷

[0129] ⁶⁾ TAIC: 购自DuPont的DIAK 7异氰尿酸三烯丙酯

[0130] ⁷⁾ Maglite® DE: 购自CP Hall Co的氧化镁

[0131] ⁸⁾ Rhenogran PCD 50: 购自Rhein Chemie Rheinau GmbH的聚碳二亚胺

[0132] 根据表1所示的结果, 很明显, 本发明的所有热塑性弹性体符合希望的性能外形。

本发明的实例1和2的比较表明,在根据实例1的本发明的热塑性弹性体(其中共聚多酯的比例按重量计低于30%)中压缩变形和硬度(肖氏A)比在根据实例2的热塑性弹性体中更低。

[0133] 本发明的实例2和3的比较、以及还有本发明的实例4和5的比较表明,压缩变形可以通过加入一种共交联剂(TAIC)而被减小。

[0134] 在上述实例中提到的添加剂在热塑性弹性体中不是必需的,并且用来改善它们的加工性能。它们对以上表1中提到的物理性能没有任何实质性影响。