



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114514280 B

(45) 授权公告日 2024. 09. 06

(21) 申请号 202080066736.2
 (22) 申请日 2020.09.21
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 114514280 A
 (43) 申请公布日 2022.05.17
 (30) 优先权数据
 62/905016 2019.09.24 US
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2022.03.24
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2020/051874 2020.09.21
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02021/061580 EN 2021.04.01
 (73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
 地址 美国密歇根州

(72) 发明人 吴晓松 V·塔库
 (74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
 专利代理师 封新琴
 (51) Int. Cl.
 C08L 23/16 (2006.01)
 C08F 210/18 (2006.01)
 C08F 210/06 (2006.01)
 C08F 236/20 (2006.01)
 C08F 4/6592 (2006.01)
 C08F 4/659 (2006.01)
 C08F 2/14 (2006.01)
 C08F 2/06 (2006.01)
 C08F 2/00 (2006.01)
 (56) 对比文件
 CN 109476784 A, 2019.03.15
 审查员 蔡腾腾

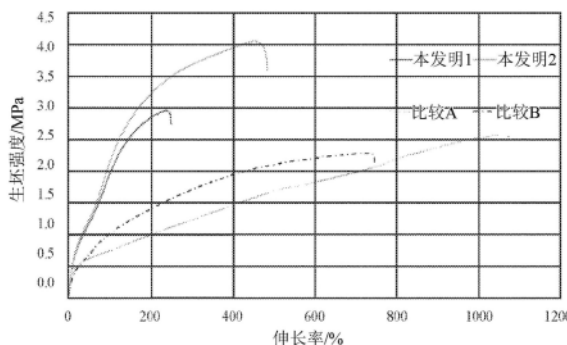
权利要求书1页 说明书24页 附图1页

(54) 发明名称

用于挤出型材的聚合物组合物

(57) 摘要

本发明提供一种组合物,其包含互聚物组合物,并且其中所述互聚物组合物包含第一乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物;和第二乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物;并且其中所述互聚物组合物的门尼粘度(ML(1+4), 125°C) < 50, 并且流变参数((RR/Mn) × 1000) ≥ 0.60。



1. 一种组合物,其包含互聚物组合物,并且
 其中所述互聚物组合物包含第一乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物;和第二乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物;并且
 其中所述互聚物组合物在125℃的门尼粘度ML (1+4) <50且 ≥ 26 ,并且流变参数 $((RR/Mn) \times 1000) \geq 0.60$;
 其中所述互聚物组合物的流变参数 $((RR/Mn) \times 1000) \leq 2.00$;
 其中所述互聚物组合物的比 $\{[(RR/Mn) \times 1000]_{\text{互聚物组合物}} / [(RR/Mn) \times 1000]_{\text{第一互聚物}}\} \geq 2.00$;
 其中所述互聚物组合物的RR/MWD比 ≥ 4.40 且 ≤ 5.70 ,结晶度% $\geq 16.0\%$ 且 $\leq 22.0\%$,
 T_m 值 $\geq 50.0^\circ\text{C}$ 且 $\leq 85.0^\circ\text{C}$, T_g 值 $\geq -50.0^\circ\text{C}$ 且 $\leq -20.0^\circ\text{C}$, T_c 值 $\geq 40.0^\circ\text{C}$ 且 $\leq 70.0^\circ\text{C}$ 。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述互聚物组合物在125℃的门尼粘度ML (1+4)
 ≥ 10 。
3. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其中所述互聚物组合物的分子量分布
 $MWD \geq 3.60$ 。
4. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其中所述互聚物组合物的分子量比 $M_z / M_n \leq 30.0$ 。
5. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其中所述互聚物组合物的比 $\{[RR/MWD]_{\text{第一互聚物}} / [RR/MWD]_{\text{互聚物组合物}}\} \geq 2.50$ 。
6. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其中所述互聚物组合物的比 $\{[Mn]_{\text{第一互聚物}} / [Mn]_{\text{互聚物组合物}}\} \geq 3.00$ 。
7. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其中所述第一互聚物为第一EPDM,并且
 所述第二互聚物为第二EPDM;并且其中所述第二EPDM与所述第一EPDM的不同之处在于选自
 以下的至少一个特性: M_n 、 M_w 、 M_z 、 MWD 、门尼粘度、 $V_{0.1}$ 、 V_{100} 、RR或其任何组合;其中 $V_{0.1}$ 是
 在 0.1rad/s 和 190°C 测量的粘度, V_{100} 是在 100rad/s 和 190°C 测量的粘度,RR是流变比 $V_{0.1} / V_{100}$ 。
8. 根据权利要求1至2中任一项所述的组合物,其中所述第一互聚物的所述非共轭多烯
 为ENB;并且所述第二互聚物的所述非共轭多烯为ENB。
9. 根据权利要求8所述的组合物,其中以所述第一互聚物和所述第二互聚物的总重量
 计,所述第一互聚物的所述ENB和所述第二互聚物的所述ENB的平均值 $\geq 5.2\text{wt}\%$ 。
10. 一种交联组合物,其由根据权利要求1至9中任一项所述的组合物形成。
11. 一种制品,其包含至少一个由根据权利要求1至9中任一项所述的组合物形成的组
 件。
12. 根据权利要求11所述的制品,其中所述制品为挤出制品、注射模制品或热成型制
 品。

用于挤出型材的聚合物组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2019年9月24日提交的美国申请第62/905,016号的优先权,所述申请以全文引用的方式并入本文中。

背景技术

[0003] 乙烯-丙烯-二烯 (EPDM) 弹性体广泛用于汽车挡风雨条的橡胶配制物中,如门、窗、天窗、后备箱和引擎盖型材。基于EPDM的配制物可提供良好的机械强度和模量、优异的低温柔韧性、良好的耐候性和良好的挤出性能。这些特性是挡风雨条制造商的关键技术要求。弹性体的分子特征将影响型材的最终物理特性,这些型材通常通过挤出工艺形成。型材可含有玻璃升降滑道 (Glass-Run Channel, GRC) 和腰线密封 (Belt Line Seal, BLS), 它们中的每一个都由硬质结构部分组成,以加强和支撑型材。这些型材特征还要求弹性体组合物具有高硬度、高模量、高填料接受度和快速固化速率,同时保持其它机械特性的极好平衡。需要可满足支撑型材的当前需求的新的和改进的弹性体组合物。

[0004] 一些常规的弹性体组合物在以下专利参考文献中描述。国际公开W02014/084893公开两种乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物,和含有其的组合物。组合物用于形成硫化橡胶,并提供改进的混合、可加工性和机械特性。国际公开W02013/096573公开乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的溶液聚合,所述互聚物的流变比大于或等于20。这些互聚物可在更高的温度下生产,并且因此可以在较低的粘度下生产。还参见国际公开W02007/136494(乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的加成聚合)。国际公开W02011/008837公开含有两种乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的组合物。这些组合物可用于形成具有优异机械特性和高一致性程度的挡风雨条。

[0005] 然而,仍然需要具有高硬度、高模量、高填料负载和快速固化速率并且可用于形成满足对挡风雨条的日益增长的结构要求的挤出型材的弹性体组合物。这些需要已经通过以下本发明得到满足。

发明内容

[0006] 一种组合物,其包含互聚物组合物,并且

[0007] 其中互聚物组合物包含第一乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物;和第二乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物;并且

[0008] 其中互聚物组合物的门尼粘度 (ML (1+4), 125°C) < 50, 并且流变参数 ((RR/Mn) × 1000) ≥ 0.60。

附图说明

[0009] 图1描绘本发明和比较组合物的生坯强度曲线(拉伸强度对伸长率)。在200%伸长率下从最高到最低生坯强度的曲线顺序:本发明2、本发明1、比较B、比较A。

具体实施方式

[0010] 已发现聚合物组合物提供优异的硬度、高机械强度、高填料负载和分散以及快速固化速率。如上文所讨论,每种组合物包含互聚物组合物,并且

[0011] 其中互聚物组合物包含第一乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物;和第二乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物;并且

[0012] 其中互聚物组合物的门尼粘度(ML(1+4), 125°C) < 50, 并且流变参数((RR/Mn) × 1000) ≥ 0.60。本发明组合物可包含两个或更多个实施例的组合,每个实施例在本文中描述。

[0013] 如本文所用,流变参数((RR/Mn) × 1000)为互聚物组合物的组成特性(例如分子量、MWD、长链分支)的指示,所述互聚物组合物提供组合物的机械特性和可加工性的良好平衡。

[0014] 关于互聚物组合物,第二乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物与第一乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的不同之处在于选自以下的至少一个特性:Mn、Mw、Mz、MWD、门尼粘度、V0.1、V100、RR或其任何组合,并且进一步Mn、Mw、Mz、MWD或其任何组合。

[0015] 在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,互聚物组合物的流变参数((RR/Mn) × 1000) ≥ 0.62, 或 ≥ 0.64, 或 ≥ 0.66, 或 ≥ 0.68, 或 ≥ 0.70。在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,互聚物组合物的流变参数(RR/Mn) × 1000 ≤ 2.00, 或 ≤ 1.90, 或 ≤ 1.80, 或 ≤ 1.70, 或 ≤ 1.60。

[0016] 在一个实施例,或两个或更多个实施例的组合中,每个本文中描述,互聚物组合物的门尼粘度(ML(1+4), 125°C) ≤ 48, 或 ≤ 46, 或 ≤ 44, 或 ≤ 42, 或 ≤ 40, 或 ≤ 38, 或 ≤ 36, 或 ≤ 34, 或 ≤ 32。在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,互聚物组合物的门尼粘度(ML(1+4), 125°C) ≥ 10, 或 ≥ 12, 或 ≥ 14, 或 ≥ 16, 或 ≥ 18, 或 ≥ 20, 或 ≥ 22, 或 ≥ 24, 或 ≥ 26, 或 ≥ 28。

[0017] 在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,互聚物组合物的RR/MWD比 ≥ 4.40, 或 ≥ 4.60, 或 ≥ 4.80, 或 ≥ 5.00, 或 ≥ 5.10, 或 ≥ 5.20, 或 ≥ 5.30。。在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,互聚物组合物的RR/MWD比 ≤ 6.60, 或 ≤ 6.40, 或 ≤ 6.20, 或 ≤ 6.00, 或 ≤ 5.90, 或 ≤ 5.80, 或 ≤ 5.70。

[0018] 在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,互聚物组合物的分子量分布MWD ≥ 3.60, 或 ≥ 3.80, 或 ≥ 4.00, 或 ≥ 4.20, 或 ≥ 4.40, 或 ≥ 4.50。在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,互聚物组合物的分子量分布MWD ≤ 8.00, 或 ≤ 7.80, 或 ≤ 7.60, 或 ≤ 7.40, 或 ≤ 7.20, 或 ≤ 7.00。

[0019] 在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,互聚物组合物的比 $\left\{ \frac{[(RR/Mn) \times 1000]_{\text{互聚物组合物}}}{[(RR/Mn) \times 1000]_{\text{第一互聚物}}} \right\} \geq 2.00$, 或 ≥ 2.10, 或 ≥ 2.20, 或 ≥ 2.30, 或 ≥ 2.40, 或 ≥ 2.50。在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,互聚物组合物的比 $\left\{ \frac{[(RR/Mn) \times 1000]_{\text{互聚物组合物}}}{[(RR/Mn) \times 1000]_{\text{第一互聚物}}} \right\} \leq 4.00$, 或 ≤ 3.90, 或 ≤ 3.80, 或 ≤ 3.70。

[0020] 在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,互聚物组合物的比 $\left\{ \frac{[RR/MWD]_{\text{第一互聚物}}}{[RR/MWD]_{\text{互聚物组合物}}} \right\} \geq 2.50$, 或 ≥ 2.60, 或 ≥ 2.70, 或 ≥ 2.80, 或 ≥ 2.90, 或 ≥ 3.00。在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,互聚物组合物的

比 $\{[\text{RR}/\text{MWD}]_{\text{第一互聚物}}/[\text{RR}/\text{MWD}]_{\text{互聚物组合物}}\} \leq 6.00$, 或 ≤ 5.90 , 或 ≤ 5.80 , 或 ≤ 5.70 , 或 ≤ 5.60 , 或 ≤ 5.50 , 或 ≤ 5.40 , 或 ≤ 5.30 , 或 ≤ 5.20 , 或 ≤ 5.10 。

[0021] 在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,互聚物组合物的比 $\{[\text{MWD}]_{\text{互聚物组合物}}/[\text{MWD}]_{\text{第一互聚物}}\} \geq 1.50$, 或 ≥ 1.60 , 或 ≥ 1.70 , 或 ≥ 1.80 , 或 ≥ 1.90 , 或 ≥ 2.00 。在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,互聚物组合物的比 $\{[\text{MWD}]_{\text{互聚物组合物}}/[\text{MWD}]_{\text{第一互聚物}}\} \leq 3.50$, 或 ≤ 3.40 , 或 ≤ 3.30 , 或 ≤ 3.20 , 或 ≤ 3.10 。

[0022] 在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,互聚物组合物的比 $\{[\text{Mn}]_{\text{第一互聚物}}/[\text{Mn}]_{\text{互聚物组合物}}\} \geq 3.00$, 或 ≥ 3.10 , 或 ≥ 3.20 , 或 ≥ 3.30 , 或 ≥ 3.40 , 或 ≥ 3.50 , 或 ≥ 3.60 , 或 ≥ 3.70 。在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,互聚物组合物的比 $\{[\text{Mn}]_{\text{第一互聚物}}/[\text{Mn}]_{\text{互聚物组合物}}\} \leq 7.00$, 或 ≤ 6.90 , 或 ≤ 6.80 , 或 ≤ 6.70 , 或 ≤ 6.60 , 或 ≤ 6.50 , 或 ≤ 6.40 , 或 ≤ 6.30 , 或 ≤ 6.20 , 或 ≤ 6.10 。

[0023] 在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,第一乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物(第一互聚物)为第一EPDM,并且第二乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物(第二互聚物)为第二EPDM;并且其中第二EPDM与第一EPDM的不同之处在于选自以下的至少一个特性:Mn、Mw、Mz、MWD、门尼粘度、V0.1、V100、RR或其任何组合,并且进一步Mn、Mw、Mz、MWD或其任何组合。在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,第一互聚物的非共轭多烯为ENB;并且第二互聚物的非共轭多烯为ENB。在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,第一互聚物的ENB含量和第二互聚物的ENB含量的平均值 $\geq 5.2\text{wt}\%$, 或 $\geq 5.4\text{wt}\%$, 或 $\geq 5.6\text{wt}\%$, 或 $\geq 5.8\text{wt}\%$, 或 $\geq 6.0\text{wt}\%$, 或 $\geq 6.2\text{wt}\%$, 或 $\geq 6.4\text{wt}\%$, 或 $\geq 6.5\text{wt}\%$ 。在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,第一互聚物的ENB含量和第二互聚物的ENB含量的平均值 $\leq 7.2\text{wt}\%$, 或 $\leq 7.1\text{wt}\%$, 或 $\leq 7.0\text{wt}\%$, 或 $\leq 6.9\text{wt}\%$, 或 $\leq 6.8\text{wt}\%$, 或 $\leq 6.7\text{wt}\%$ 。注意,“第一互聚物的ENB含量和第二互聚物的ENB含量的平均值”为以第一互聚物和第二互聚物的总重量计的wt%;并且“第一互聚物的ENB含量”为以第一互聚物的重量计的wt%。应理解,ENB含量呈聚合形式。

[0024] 在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,以互聚物组合物的重量计,互聚物组合物包含 $\geq 90.0\text{wt}\%$, 或 $\geq 92.0\text{wt}\%$, 或 $\geq 94.0\text{wt}\%$, 或 $\geq 96.0\text{wt}\%$, 或 $\geq 98.0\text{wt}\%$, 或 $\geq 99.0\text{wt}\%$, 或 $\geq 99.5\text{wt}\%$ 的第一互聚物和第二互聚物。在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,以互聚物组合物的重量计,互聚物组合物包含 $\leq 100.0\text{wt}\%$, 或 $\leq 99.9\text{wt}\%$, 或 $\leq 99.8\text{wt}\%$ 的第一互聚物和第二互聚物。

[0025] 在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,以相应互聚物的重量计,第一乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物和/或第二第一乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物各自独立地包含50wt%或大部分量的聚合乙烯。在另外的实施例中,每种互聚物独立地为EPDM。在另外的实施例中,每种二烯为ENB。

[0026] 在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,第一乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物(第一互聚物)的流变参数 $((\text{RR}/\text{Mn}) \times 1000) \geq 0.10$, 或 ≥ 0.15 , 或 ≥ 0.20 , 或 ≥ 0.25 , 或 ≥ 0.30 。在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,第一互聚物的流变参数 $((\text{RR}/\text{Mn}) \times 1000) \leq 0.60$, 或 ≤ 0.55 , 或 ≤ 0.50 , 或 ≤ 0.45 。

[0027] 在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,组合物还包含由包含高岭石的填料组合物形成的煅烧填料。在另外的实施例中,填料组合物还包含二氧化

硅。

[0028] 在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,组合物另外包含交联剂。

[0029] 本发明还提供一种交联组合物,其由本文各自描述的任一个实施例或两个或更多个实施例的组合物形成。

[0030] 在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,组合物的肖氏A硬度 ≥ 70 ,或 ≥ 71 ,或 ≥ 72 ,或 ≥ 73 ;在另外的实施例中,肖氏A硬度 ≤ 95 。在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,组合物的最大拉伸强度 $\geq 4\text{MPa}$,或 $\geq 5\text{MPa}$,或 $\geq 6\text{MPa}$;在另外的实施例中,最大拉伸强度 $\leq 16\text{MPa}$ 。

[0031] 本发明还提供一种制品,其包含至少一个由本文描述的任一个实施例或两个或更多个实施例的组合物形成的组件。在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,制品为汽车部件。在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,制品为挤出制品(例如挤出型材)、注射模制品或热成型制品。在另外的实施例中,制品为挤出制品(例如挤出型材)。

[0032] 在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,制品选自挡风雨条、软管(例如,汽车软管)、皮带(例如,汽车皮带)、建筑材料、屋顶膜、电线或电缆护套、地板材料、计算机部件、垫圈或轮胎。

[0033] 本发明组合物可包含在本文各自描述的两个或更多个实施例的组合。互聚物组合物可包含在本文各自描述的两个或更多个实施例的组合。第一乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物(第一互聚物)可包含在本文各自描述的两个或更多个实施例的组合。第二乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物(第二互聚物)可包含在本文各自描述的两个或更多个实施例的组合。

[0034] 乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物

[0035] 各自如本文所描述的第一乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物和第二乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物独立地包含呈聚合形式的乙烯、 α -烯烃和非共轭多烯。 α -烯烃可为脂肪族或芳香族化合物。 α -烯烃优选地为C3-C20脂肪族化合物,优选地为C3-C16脂肪族化合物,并且更优选地为C3-C10脂肪族化合物。优选的C3-C10脂肪族 α -烯烃包括丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯和1-癸烯,并且更优选地丙烯。在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,每种互聚物独立地为乙烯/丙烯/非共轭二烯(EPDM)三元共聚物。在另外的实施例中,每种二烯为5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。

[0036] 非共轭多烯的合适的实例包括C4-C40非共轭二烯。说明性非共轭多烯包括直链非环状二烯,如1,4-己二烯和1,5-庚二烯;支链非环状二烯,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,如1,4-环己二烯、1,5-环辛二烯和1,5-环十二碳二烯;多环脂环族稠合和桥环二烯,如四氢茚、甲基四氢茚;烯基、亚烷基、环烯基和亚环烷基降冰片烯,如5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)、5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB)、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-亚异丙基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯和5-亚环己基-2-降冰片烯。多烯优选地为选自由以下组成的组的非共轭二烯:ENB、VNB、二环戊二烯、1,4-己二烯、7-甲

基-1,6-辛二烯,并且优选地,ENB、VNB、二环戊二烯和1,4-己二烯,更优选地ENB、VNB和二环戊二烯,并且甚至更优选地ENB。

[0037] 在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,以互聚物的重量计,每种乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物独立地包含50wt%或大部分量的聚合乙烯。在另外的实施例中,每种乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物独立地为乙烯/ α -烯烃/非共轭烯烃互聚物。在另外的实施例中,每种互聚物独立地为EPDM。在另外的实施例中,二烯为ENB。

[0038] 乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物可包含如本文中所描述的两个或更多个实施例的组合。乙烯/ α -烯烃/非共轭二烯互聚物可包含本文所述描的两个或更多个实施例的组合。EPDM三元共聚物可以包含如本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0039] 交联剂、油和其它添加剂

[0040] 交联剂包括但不限于含硫化合物,如元素硫、4,4'-二硫代二吗啉、二硫化秋兰姆(thiuram)和多硫化秋兰姆、二硫化烷基苯酚和2-吗啉基-二硫代苯并噻唑;过氧化物,如过氧化二叔丁基、过氧化叔丁基枯基、过氧化二枯基、2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧基)己烷、二-(叔丁基过氧基异丙基)苯、过氧化苯甲酸叔丁酯和1,1-二-(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷。硫可以是结晶元素硫或非晶形元素硫,并且任一类型可呈纯形式或负载在惰性载体上。负载硫的实例为来自莱茵化学(Rhein Chemie)的Rhenogran S-80(80%S和20%惰性载体)。含硫化合物为优选的交联剂。

[0041] 油包括但不限于石蜡油、环烷油和多烷基苯油。在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,油选自自由以下组成的组:非芳族油、石蜡油、环烷油和其组合。合适的油包括但不限于SUNPAR 2280、PARALUX 6001、HYDROBRITE 550和CALSOL 5550,并且优选地为SUNPAR 2280。

[0042] 本发明组合物可包含一种或多种额外的添加剂。合适的添加剂包括但不限于填料、稳定剂(例如抗氧化剂、抗臭氧剂、UV稳定剂)、阻燃剂、着色剂或颜料和其组合。填料包括但不限于煅烧填料、炭黑(例如SPHERON 6000A、SPHERON 5000A、SPHERON 6400A和THERMAXN-990)、硅酸铝、硅酸镁、硅酸钙、硅酸钠、硅酸钾和其混合物;碳酸钙、碳酸镁和其混合物;氧化硅、氧化钙、氧化锌、氧化铁、氧化钛和氧化铝;硫酸钙、硫酸钡和硫酸铅;三水合氧化铝;氢氧化镁;天然纤维、合成纤维等。本发明的组合物优选地包含至少一种煅烧填料和炭黑。一些稳定剂包括但不限于受阻酚、双酚和硫代双酚以及被取代的氢醌。典型地,将“ppm”量的一种或多种稳定剂添加到聚合物或聚合物组合物中。

[0043] 在本文各自描述的一个实施例或两个或更多个实施例的组合中,本发明组合物还包含热塑性聚合物,其与第一互聚物和第二互聚物中的每一种的不同之处独立地在于以下一个或多个特征,如单体类型和/或量、Mn、Mw、Mz、MWD、门尼粘度、V0.1、V100、RR或其任何组合。聚合物包括但不限于基于乙烯类聚合物、丙烯类聚合物和烯烃多嵌段互聚物。。合适的乙烯类聚合物包括但不限于高密度聚乙烯(HDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、极低密度聚乙烯(VLDPE)、超低密度聚乙烯(ULDPE)、均匀支化的线性乙烯聚合物,和均匀支化的基本上线性乙烯聚合物(即,均匀支化的长链支化的乙烯聚合物)。合适的丙烯类聚合物包括但不限于聚丙烯均聚物和丙烯/乙烯共聚物。

[0044] 定义

[0045] 除非有相反陈述、上下文暗示或本领域惯用,否则所有份数和百分比都以重量计,

且所有测试方法为截至本公开的提交日的现行方法。

[0046] 如本文所使用的术语“组合物”包括材料的混合物,所述材料的混合物包含组合物以及由组合物材料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。

[0047] 如本文所使用的,术语“聚合物”是指通过使相同或不同类型的单体聚合而制备的聚合化合物。因此,通用术语聚合物包括如下文定义的术语均聚物(用于指仅由一种类型的单体制备的聚合物,并且应理解,痕量的杂质可并入聚合物结构中)和术语互聚物。痕量杂质(如催化剂残余物)可并入到聚合物中和/或聚合物内。

[0048] 如本文所用,术语“互聚物”是指通过至少两种不同类型的单体的聚合而制备的聚合物。术语互聚物因此包括术语共聚物(用于指由两种不同类型的单体制备的聚合物)和由超过两种不同类型的单体制备的聚合物。

[0049] 如本文所用,术语“丙烯类聚合物”是指以聚合形式包含大部分重量百分比的丙烯(以聚合物的重量计)并且任选地可包含一种或多种共聚单体的聚合物。

[0050] 如本文所用,术语“乙烯类聚合物”是指包含呈聚合形式的50wt%或大部分重量百分比的乙烯(以聚合物的重量计),并且任选地可包含一种或多种共聚单体的聚合物。

[0051] 如本文所用,术语“乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物”是指包含呈聚合形式的乙烯、 α -烯烃和非共轭多烯的互聚物。在一个实施例中,“乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物”包含50wt%或大部分重量百分比的乙烯(以互聚物的重量计)。

[0052] 如本文所用,术语“乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物”是指包含呈聚合形式的乙烯、 α -烯烃和非共轭二烯的互聚物。在一个实施例中,“乙烯/ α -烯烃/非共轭二烯互聚物”包含50wt%或大部分重量百分比的乙烯(以互聚物的重量计)。

[0053] 如本文所用,术语“乙烯/ α -烯烃共聚物”是指包含呈聚合形式的50wt%或大部分量的乙烯单体(以共聚物的重量计)和 α -烯烃作为仅有的两种单体类型的共聚物。

[0054] 如本文所用,关于填料的术语“煅烧”是指热处理填料,其处理在温度 $\geq 600^{\circ}\text{C}$,并且典型地至多温度 $\leq 1050^{\circ}\text{C}$ 下进行。这类热处理可在炉中进行。可加热填料以氧化、去除水分和/或还原成松散状态(生石灰),但不熔化。典型地,煅烧过程去除含水材料的结晶水和结晶度。

[0055] 术语“包含(comprising)”、“包括(including)”、“具有(having)”和其衍生词不旨在排除存在任何额外组分、步骤或程序,不论所述组分、步骤或程序是否具体地公开。为了避免任何疑问,除非相反地陈述,否则通过使用术语“包含”要求保护的所有组合物可以包括任何额外的添加剂、佐剂或化合物,无论是聚合形式还是其它形式。与之形成对比,术语“基本上由...组成”从任何后续叙述的范围中排除任何其它组分、步骤或程序,对可操作性不是必需的那些除外。术语“由...组成”排除没有具体叙述或列出的任何组分、步骤或程序。

[0056] 一些组合物特征的列表

[0057] a) 一种组合物,其包含互聚物组合物,和

[0058] 其中互聚物组合物包含第一乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物(第一互聚物);和第二乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物(第二互聚物);并且

[0059] 其中互聚物组合物的门尼粘度(ML(1+4), 125°C) < 50 , 并且流变参数((RR/Mn) \times

1000) ≥ 0.60 。

[0060] b) 根据上述a)的所述组合物,其中互聚物组合物的流变参数((RR/Mn) $\times 1000$) ≥ 0.62 ,或 ≥ 0.64 ,或 ≥ 0.66 ,或 ≥ 0.68 ,或 ≥ 0.70 。

[0061] c) 根据上述a)或b)所述的组合物,其中所述互聚物组合物的流变参数((RR/Mn) $\times 1000$) ≤ 2.00 ,或 ≤ 1.90 ,或 ≤ 1.80 ,或 ≤ 1.70 ,或 ≤ 1.60 。

[0062] d) 上述a) -c) [a)到c)]中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的门尼粘度(ML (1+4), 125°C) ≤ 48 ,或 ≤ 46 ,或 ≤ 44 ,或 ≤ 42 ,或 ≤ 40 ,或 ≤ 38 ,或 ≤ 36 ,或 ≤ 34 ,或 ≤ 32 。

[0063] e) 根据上述a) -d)中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的门尼粘度(ML (1+4), 125°C) ≥ 10 ,或 ≥ 12 ,或 ≥ 14 ,或 ≥ 16 ,或 ≥ 18 ,或 ≥ 20 ,或 ≥ 22 ,或 ≥ 24 ,或 ≥ 26 ,或 ≥ 28 。

[0064] f) 根据上述a) -e)中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的RR/MWD比 ≥ 4.40 ,或 ≥ 4.60 ,或 ≥ 4.80 ,或 ≥ 5.00 ,或 ≥ 5.10 ,或 ≥ 5.20 ,或 ≥ 5.30 。

[0065] g) 根据上述a) -f)中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的RR/MWD比 ≤ 6.60 ,或 ≤ 6.40 ,或 ≤ 6.20 ,或 ≤ 6.00 ,或 ≤ 5.90 ,或 ≤ 5.80 ,或 ≤ 5.70 。

[0066] h) 根据上述a) -g)中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的分子量分布MWD ≥ 3.60 ,或 ≥ 3.80 ,或 ≥ 4.00 ,或 ≥ 4.20 ,或 ≥ 4.40 ,或 ≥ 4.50 。

[0067] i) 根据上述a) -h)中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的分子量分布MWD ≤ 8.00 ,或 ≤ 7.80 ,或 ≤ 7.60 ,或 ≤ 7.40 ,或 ≤ 7.20 ,或 ≤ 7.00 。

[0068] j) 根据上述a) -i)中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的数均分子量Mn $\geq 10,000\text{g/mol}$,或 $\geq 12,000\text{g/mol}$,或 $\geq 14,000\text{g/mol}$,或 $\geq 16,000\text{g/mol}$,或 $\geq 18,000\text{g/mol}$,或 $\geq 20,000\text{g/mol}$ 。

[0069] k) 根据上述a) -j)中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的数均分子量Mn $\leq 50,000\text{g/mol}$,或 $\leq 45,000\text{g/mol}$,或 $\leq 40,000\text{g/mol}$,或 $\leq 35,000\text{g/mol}$,或 $\leq 30,000\text{g/mol}$ 。

[0070] l) 根据上述a) -k)中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的重均分子量Mw $\geq 90,000\text{g/mol}$,或 $\geq 100,000\text{g/mol}$,或 $\geq 110,000\text{g/mol}$,或 $\geq 120,000\text{g/mol}$,或 $\geq 130,000\text{g/mol}$ 。

[0071] m) 根据上述a) -l)中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的重均分子量Mw $\leq 300,000\text{g/mol}$,或 $\leq 280,000\text{g/mol}$,或 $\leq 260,000\text{g/mol}$,或 $\leq 240,000\text{g/mol}$,或 $\leq 220,000\text{g/mol}$,或 $\leq 200,000\text{g/mol}$,或 $\leq 180,000\text{g/mol}$ 。

[0072] n) 根据上述a) -m)中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的z均分子量Mz $\geq 350,000\text{g/mol}$,或 $\geq 360,000\text{g/mol}$,或 $\geq 370,000\text{g/mol}$,或 $\geq 380,000\text{g/mol}$,或 $\geq 390,000\text{g/mol}$ 。

[0073] o) 根据上述a) -n)中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的z均分子量Mz $\leq 600,000\text{g/mol}$,或 $\leq 595,000\text{g/mol}$,或 $\leq 590,000\text{g/mol}$,或 $\leq 585,000\text{g/mol}$,或 $\leq 580,000\text{g/mol}$,或 $\leq 575,000\text{g/mol}$ 。

[0074] p) 根据上述a) -o)中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的分子量比Mz/Mn ≥ 10.0 ,或 ≥ 11.0 ,或 ≥ 12.0 ,或 ≥ 13.0 。

[0075] q) 根据上述a) -p)中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的分子量比Mz/Mn ≤ 30.0 ,或 ≤ 29.0 ,或 ≤ 28.0 ,或 ≤ 27.0 ,或 ≤ 26.0 ,或 ≤ 25.0 。

[0076] r) 根据上述a) -q)中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的分子量比Mz/Mw \geq

2.70,或 ≥ 2.75 ,或 ≥ 2.80 ,或 ≥ 2.85 ,或 ≥ 2.90 ,或 ≥ 2.95 。

[0077] s) 根据上述a) -r) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的分子量比 $M_z/M_w \leq 4.00$,或 ≤ 3.95 ,或 ≤ 3.90 ,或 ≤ 3.85 ,或 ≤ 3.80 ,或 ≤ 3.75 ,或 ≤ 3.70 。

[0078] t) 根据上述a) -s) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的比 $\left\{ \frac{[(RR/Mn) \times 1000]_{\text{互聚物组合物}}}{[(RR/Mn) \times 1000]_{\text{第一互聚物}}} \right\} \geq 2.00$,或 ≥ 2.10 ,或 ≥ 2.20 ,或 ≥ 2.30 ,或 ≥ 2.40 ,或 ≥ 2.50 。

[0079] u) 根据上述a) -t) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的比 $\left\{ \frac{[(RR/Mn) \times 1000]_{\text{互聚物组合物}}}{[(RR/Mn) \times 1000]_{\text{第一互聚物}}} \right\} \leq 4.00$,或 ≤ 3.90 ,或 ≤ 3.80 ,或 ≤ 3.70 。

[0080] v) 根据上述a) -u) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的比 $\left\{ \frac{[RR/MWD]_{\text{第一互聚物}}}{[RR/MWD]_{\text{互聚物组合物}}} \right\} \geq 2.50$,或 ≥ 2.60 ,或 ≥ 2.70 ,或 ≥ 2.80 ,或 ≥ 2.90 ,或 ≥ 3.00 。

[0081] w) 根据上述a) -v) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的比 $\left\{ \frac{[RR/MWD]_{\text{第一互聚物}}}{[RR/MWD]_{\text{互聚物组合物}}} \right\} \leq 6.00$,或 ≤ 5.90 ,或 ≤ 5.80 ,或 ≤ 5.70 ,或 ≤ 5.60 ,或 ≤ 5.50 ,或 ≤ 5.40 ,或 ≤ 5.30 ,或 ≤ 5.20 ,或 ≤ 5.10 。

[0082] x) 根据上述a) -w) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的比 $\left\{ \frac{[MWD]_{\text{互聚物组合物}}}{[MWD]_{\text{第一互聚物}}} \right\} \geq 1.50$,或 ≥ 1.60 ,或 ≥ 1.70 ,或 ≥ 1.80 ,或 ≥ 1.90 ,或 ≥ 2.00 。

[0083] y) 根据上述a) -x) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的比 $\left\{ \frac{[MWD]_{\text{互聚物组合物}}}{[MWD]_{\text{第一互聚物}}} \right\} \leq 3.50$,或 ≤ 3.40 ,或 ≤ 3.30 ,或 ≤ 3.20 ,或 ≤ 3.10 。

[0084] z) 根据上述a) -y) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的比 $\left\{ \frac{[Mn]_{\text{第一互聚物}}}{[Mn]_{\text{互聚物组合物}}} \right\} \geq 3.00$,或 ≥ 3.10 ,或 ≥ 3.20 ,或 ≥ 3.30 ,或 ≥ 3.40 ,或 ≥ 3.50 ,或 ≥ 3.60 ,或 ≥ 3.70 。

[0085] aa) 根据上述a) -z) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的比 $\left\{ \frac{[Mn]_{\text{第一互聚物}}}{[Mn]_{\text{互聚物组合物}}} \right\} \leq 7.00$,或 ≤ 6.90 ,或 ≤ 6.80 ,或 ≤ 6.70 ,或 ≤ 6.60 ,或 ≤ 6.50 ,或 ≤ 6.40 ,或 ≤ 6.30 ,或 ≤ 6.20 ,或 ≤ 6.10 。

[0086] bb) 根据上述a) -aa) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的比 $\left\{ \frac{[Mw]_{\text{第一互聚物}}}{[Mw]_{\text{互聚物组合物}}} \right\} \geq 1.50$,或 ≥ 1.60 ,或 ≥ 1.70 ,或 ≥ 1.80 。

[0087] cc) 根据上述a) -bb) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的比 $\left\{ \frac{[Mw]_{\text{第一互聚物}}}{[Mw]_{\text{互聚物组合物}}} \right\} \leq 2.30$,或 ≤ 2.20 ,或 ≤ 2.10 ,或 ≤ 2.00 。

[0088] dd) 根据上述a) -cc) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的比 $\left\{ \frac{[Mz]_{\text{第一互聚物}}}{[Mz]_{\text{互聚物组合物}}} \right\} \geq 0.90$,或 ≥ 0.95 ,或 ≥ 1.00 ,或 ≥ 1.05 ,或 ≥ 1.10 。

[0089] ee) 根据上述a) -dd) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的比 $\left\{ \frac{[Mz]_{\text{第一互聚物}}}{[Mz]_{\text{互聚物组合物}}} \right\} \leq 1.40$,或 ≤ 1.35 ,或 ≤ 1.30 ,或 ≤ 1.25 ,或 ≤ 1.20 。

[0090] ff) 根据上述a) -ee) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的 $V_{0.1}(0.1\text{rad/s}, 190^\circ\text{C}) \geq 34,000\text{Pa} \cdot \text{s}$,或 $\geq 36,000\text{Pa} \cdot \text{s}$,或 $\geq 38,000\text{Pa} \cdot \text{s}$,或 $\geq 40,000\text{Pa} \cdot \text{s}$,或 $\geq 42,000\text{Pa} \cdot \text{s}$,或 $\geq 44,000\text{Pa} \cdot \text{s}$,或 $\geq 46,000\text{Pa} \cdot \text{s}$,或 $\geq 48,000\text{Pa} \cdot \text{s}$,或 $\geq 50,000\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0091] gg) 根据上述a) -ff) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的 $V_{0.1}(0.1\text{rad/s}, 190^\circ\text{C}) \leq 86,000\text{Pa} \cdot \text{s}$,或 $\leq 84,000\text{Pa} \cdot \text{s}$,或 $\leq 82,000\text{Pa} \cdot \text{s}$,或 $\leq 80,000\text{Pa} \cdot \text{s}$,或 $\leq 78,000\text{Pa} \cdot \text{s}$,或 $\leq 76,000\text{Pa} \cdot \text{s}$,或 $\leq 74,000\text{Pa} \cdot \text{s}$,或 $\leq 72,000\text{Pa} \cdot \text{s}$,或 $\leq 70,000\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0092] hh) 根据上述a) -gg) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的 $V_{100}(100\text{rad/s}, 190^\circ\text{C}) \geq 1,400\text{Pa} \cdot \text{s}$,或 $\geq 1,500\text{Pa} \cdot \text{s}$,或 $\geq 1,600\text{Pa} \cdot \text{s}$,或 $\geq 1,700\text{Pa} \cdot \text{s}$,或 $\geq 1,$

800Pa · s。

[0093] ii) 根据上述a) -hh) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的V100 (100rad/s, 190°C) $\leq 2,500\text{Pa} \cdot \text{s}$, 或 $\leq 2,400\text{Pa} \cdot \text{s}$, 或 $\leq 2,300\text{Pa} \cdot \text{s}$, 或 $\leq 2,200\text{Pa} \cdot \text{s}$, 或 $\leq 2,100\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0094] jj) 根据上述a) -ii) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的流变比(RR) ≥ 20.0 , 或 ≥ 21.0 , 或 ≥ 22.0 , 或 ≥ 23.0 , 或 ≥ 24.0 , 或 ≥ 25.0 。

[0095] kk) 根据上述a) -jj) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的流变比(RR) ≤ 50.0 , 或 ≤ 45.0 , 或 ≤ 40.0 , 或 ≤ 39.0 , 或 ≤ 38.0 , 或 ≤ 37.0 。

[0096] ll) 根据上述a) -kk) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的 $\tan\delta \geq 0.9$, 或 ≥ 1.0 , 或 ≥ 1.1 , 或 ≥ 1.2 , 或 ≥ 1.3 。

[0097] mm) 根据上述a) -ll) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的 $\tan\delta \leq 2.2$, 或 ≤ 2.1 , 或 ≤ 2.0 , 或 ≤ 1.9 , 或 ≤ 1.8 , 或 ≤ 1.7 。

[0098] nn) 根据上述a) -mm) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的 $\Delta\delta \geq 16.0$, 或 ≥ 18.0 , 或 ≥ 20.0 , 或 ≥ 22.0 。

[0099] oo) 根据上述a) -nn) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的 $\Delta\delta \leq 30.0$, 或 ≤ 28.0 , 或 ≤ 26.0 , 或 ≤ 24.0 。

[0100] pp) 根据上述a) -oo) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的比 $\left\{ \frac{[V0.1]_{\text{第一互聚物}}}{[V0.1]_{\text{互聚物组合物}}} \right\} \geq 5.80$, 或 ≥ 5.85 , 或 ≥ 5.90 , 或 ≥ 5.95 , 或 ≥ 6.00 , 或 ≥ 6.05 。

[0101] qq) 根据上述a) -pp) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的比 $\left\{ \frac{[V0.1]_{\text{第一互聚物}}}{[V0.1]_{\text{互聚物组合物}}} \right\} \leq 8.50$, 或 ≤ 8.45 , 或 ≤ 8.40 , 或 ≤ 8.35 , 或 ≤ 8.30 , 或 ≤ 8.25 。

[0102] rr) 根据上述a) -qq) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的比 $\left\{ \frac{[V100]_{\text{第一互聚物}}}{[V100]_{\text{互聚物组合物}}} \right\} \geq 3.80$, 或 ≥ 3.85 , 或 ≥ 3.90 , 或 ≥ 3.95 , 或 ≥ 4.00 , 或 ≥ 4.05 , 或 ≥ 4.10 。

[0103] ss) 根据上述a) -rr) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的比 $\left\{ \frac{[V100]_{\text{第一互聚物}}}{[V100]_{\text{互聚物组合物}}} \right\} \leq 5.30$, 或 ≤ 5.25 , 或 ≤ 5.20 , 或 ≤ 5.15 , 或 ≤ 5.10 , 或 ≤ 5.05 。

[0104] tt) 根据上述a) -ss) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的比 $\left\{ \frac{[RR]_{\text{第一互聚物}}}{[RR]_{\text{互聚物组合物}}} \right\} \geq 1.20$, 或 ≥ 1.25 , 或 ≥ 1.30 , 或 ≥ 1.35 , 或 ≥ 1.40 , 或 ≥ 1.45 。

[0105] uu) 根据上述a) -tt) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的比 $\left\{ \frac{[RR]_{\text{第一互聚物}}}{[RR]_{\text{互聚物组合物}}} \right\} \leq 1.80$, 或 ≤ 1.75 , 或 ≤ 1.70 , 或 ≤ 1.65 , 或 ≤ 1.60 , 或 ≤ 1.55 。

[0106] vv) 根据上述a) -uu) 中任一项所述的组合物,其中第一乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物(第一互聚物)为第一EPDM,并且第二乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物(第二互聚物)为第二EPDM;并且其中第二EPDM与第一EPDM的不同之处在于选自以下的至少一个特性:Mn、Mw、Mz、MWD、门尼粘度、V0.1、V100、RR或其任何组合,并且进一步Mn、Mw、Mz、MWD或其任何组合。

[0107] ww) 根据上述a) -vv) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的非共轭多烯为ENB;并且第二互聚物的非共轭多烯为ENB。

[0108] xx) 根据上述ww)所述的组合物,其中以第一和第二互聚物的总重量计,第一互聚物的ENB含量和第二互聚物的ENB含量的平均值 $\geq 5.4\text{wt}\%$,或 $\geq 5.6\text{wt}\%$,或 $\geq 5.8\text{wt}\%$,或 $\geq 6.0\text{wt}\%$,或 $\geq 6.2\text{wt}\%$,或 $\geq 6.4\text{wt}\%$,或 $\geq 6.5\text{wt}\%$ 。

[0109] yy) 根据上述ww)或xx)所述的组合物,其中以第一和第二互聚物的总重量计,第一互聚物的ENB含量和第二互聚物的ENB含量的平均值 $\leq 7.2\text{wt}\%$,或 $\leq 7.1\text{wt}\%$,或 $\leq 7.0\text{wt}\%$,或 $\leq 6.9\text{wt}\%$,或 $\leq 6.8\text{wt}\%$,或 $\leq 6.7\text{wt}\%$ 。

[0110] zz) 根据上述ww) -yy)中任一项所述的组合物,其中比[(第一互聚物的ENB含量和第二互聚物的ENB含量的平均值)/(第一互聚物的ENB含量)] ≥ 0.90 ,或 ≥ 0.95 ,或 ≥ 1.00 。

[0111] a3) 根据上述ww) -zz)中任一项所述的组合物,其中比[(第一互聚物的ENB含量和第二互聚物的ENB含量的平均值)/(第一互聚物的ENB含量)] ≤ 1.20 ,或 ≤ 1.15 ,或 ≤ 1.10 ,或 ≤ 1.05 。注意,“第一互聚物的ENB含量和第二互聚物的ENB含量的平均值”为以第一互聚物和第二互聚物的总重量计的wt%;并且“第一互聚物的ENB含量”为以第一互聚物的重量计的wt%。应理解,ENB含量呈聚合形式。

[0112] b3) 根据上述a) -a3)中任一项所述的组合物,其中以第一互聚物和第二互聚物的总重量计,第一互聚物的C2(乙烯)含量和第二互聚物的C2(乙烯)含量的平均值 $\geq 60.0\text{wt}\%$,或 $\geq 62.0\text{wt}\%$,或 $\geq 64.0\text{wt}\%$,或 $\geq 66.0\text{wt}\%$,或 $\geq 68.0\text{wt}\%$,或 $\geq 70.0\text{wt}\%$ 。

[0113] c3) 根据上述a) -b3)中任一项所述的组合物,其中以第一互聚物和第二互聚物的总重量计,第一互聚物的C2(乙烯)含量和第二互聚物的C2(乙烯)含量的平均值 $\leq 84.0\text{wt}\%$,或 $\leq 82.0\text{wt}\%$,或 $\leq 80.0\text{wt}\%$,或 $\leq 78.0\text{wt}\%$,或 $\leq 76.0\text{wt}\%$,或 $\leq 74.0\text{wt}\%$ 。应理解,C2(乙烯)含量呈聚合形式。

[0114] d3) 根据上述a) -c3)中任一项所述的组合物,其中以互聚物组合物的重量计,互聚物组合物包含 $\geq 90.0\text{wt}\%$,或 $\geq 92.0\text{wt}\%$,或 $\geq 94.0\text{wt}\%$,或 $\geq 96.0\text{wt}\%$,或 $\geq 98.0\text{wt}\%$,或 $\geq 99.0\text{wt}\%$,或 $\geq 99.5\text{wt}\%$ 的第一互聚物和第二互聚物。

[0115] e3) 根据上述a) -d3)中任一项所述的组合物,其中以互聚物组合物的重量计,互聚物组合物包含 $\leq 100.0\text{wt}\%$,或 $\leq 99.9\text{wt}\%$,或 $\leq 99.8\text{wt}\%$ 的第一互聚物和第二互聚物。

[0116] f3) 根据上述a) -e3)中任一项所述的组合物,其中如通过 ^{13}C NMR测定,互聚物组合物的“ ^{13}C NMR峰值面积%”([(21.3ppm至22.0ppm的 ^{13}C NMR峰面积)除以(19.5ppm至22.0ppm的总积分面积)] $\times 100$) $\geq 4.0\%$,或 $\geq 5.0\%$,或 $\geq 6.0\%$,或 $\geq 7.0\%$,或 $\geq 8.0\%$,或 $\geq 9.0\%$,或 $\geq 10.0\%$,或 $\geq 11.0\%$,或 $\geq 12.0\%$ 。

[0117] g3) 根据上述a) -f3)中任一项所述的组合物,其中如通过 ^{13}C NMR测定,互聚物组合物的“ ^{13}C NMR峰值面积%” $\leq 30.0\%$,或 $\leq 25.0\%$,或 $\leq 20.0\%$ 。

[0118] h3) 根据上述a) -g3)中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的 T_m 值 $\geq 50.0^\circ\text{C}$,或 $\geq 55.0^\circ\text{C}$,或 $\geq 60.0^\circ\text{C}$,或 $\geq 62.0^\circ\text{C}$,或 $\geq 64.0^\circ\text{C}$,或 $\geq 66.0^\circ\text{C}$ 。

[0119] i3) 根据上述a) -h3)中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的 T_m 值 $\leq 85.0^\circ\text{C}$,或 $\leq 80.0^\circ\text{C}$,或 $\leq 78.0^\circ\text{C}$,或 $\leq 76.0^\circ\text{C}$,或 $\leq 74.0^\circ\text{C}$,或 $\leq 72.0^\circ\text{C}$,或 $\leq 70.0^\circ\text{C}$ 。

[0120] j3) 根据上述a) -i3)中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的 T_g 值 $\geq -50.0^\circ\text{C}$,或 $\geq -48.0^\circ\text{C}$,或 $\geq -46.0^\circ\text{C}$,或 $\geq -44.0^\circ\text{C}$,或 $\geq -42.0^\circ\text{C}$,或 $\geq -40.0^\circ\text{C}$ 。

[0121] k3) 根据上述a) -j3)中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的 T_g 值 $\leq -20.0^\circ\text{C}$,或 $\leq -22.0^\circ\text{C}$,或 $\leq -24.0^\circ\text{C}$,或 $\leq -26.0^\circ\text{C}$,或 $\leq -28.0^\circ\text{C}$,或 $\leq -30.0^\circ\text{C}$ 。

[0122] 13) 根据上述a) -k3) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的Tc值 $\geq 40.0^{\circ}\text{C}$,或 $\geq 42.0^{\circ}\text{C}$,或 $\geq 46.0^{\circ}\text{C}$,或 $\geq 48.0^{\circ}\text{C}$,或 $\geq 50.0^{\circ}\text{C}$,或 $\geq 52.0^{\circ}\text{C}$ 。

[0123] m3) 根据上述a) -13) 中任一项所述的组合物,其中互聚物组合物的Tc值 $\leq 70.0^{\circ}\text{C}$,或 $\leq 68.0^{\circ}\text{C}$,或 $\leq 66.0^{\circ}\text{C}$,或 $\leq 64.0^{\circ}\text{C}$,或 $\leq 62.0^{\circ}\text{C}$,或 $\leq 60.0^{\circ}\text{C}$ 。

[0124] n3) 根据上述a) -m3) 中任一项的组合物,其中互聚物组合物的结晶度% $\geq 8.0\%$,或 $\geq 10.0\%$,或 $\geq 12.0\%$,或 $\geq 14.0\%$,或 $\geq 16.0\%$ 。

[0125] o3) 根据上述a) -n3) 中任一项的组合物,其中互聚物组合物的结晶度% $\leq 30.0\%$,或 $\leq 28.0\%$,或 $\leq 26.0\%$,或 $\leq 24.0\%$,或 $\leq 22.0\%$,或 $\leq 20.0\%$ 。

[0126] p3) 根据上述a) -o3) 中任一项所述的组合物,其中以相应互聚物的重量计,第一乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物和/或第二第一乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物各自独立地包含50wt%或大部分量的聚合乙烯。在另外的实施例中,两种互聚物独立地包含50wt%或大部分量的聚合乙烯。

[0127] q3) 根据上述p3) 所述的组合物,其中每种互聚物独立地为EPDM。在另外的实施例中,每种二烯为ENB。

[0128] r3) 根据上述a) -q3) 中任一项所述的组合物,其中第一乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物(第一互聚物)的流变参数($(\text{RR}/\text{Mn}) \times 1000$) ≥ 0.10 ,或 ≥ 0.15 ,或 ≥ 0.20 ,或 ≥ 0.25 ,或 ≥ 0.30 。

[0129] s3) 根据上述a) -r3) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的流变参数($(\text{RR}/\text{Mn}) \times 1000$) ≤ 0.60 ,或 ≤ 0.55 ,或 ≤ 0.50 ,或 ≤ 0.45 。

[0130] t3) 根据上述a) -s3) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的RR/MWD比 ≥ 10.0 ,或 ≥ 11.0 ,或 ≥ 12.0 ,或 ≥ 13.0 ,或 ≥ 14.0 ,或 ≥ 15.0 ,或 ≥ 16.0 。

[0131] u3) 根据上述a) -t3) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的RR/MWD比 ≤ 36.0 ,或 ≤ 34.0 ,或 ≤ 32.0 ,或 ≤ 30.0 ,或 ≤ 28.0 ,或 ≤ 27.0 。

[0132] v3) 根据上述a) -u3) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的分子量分布MWD ≥ 1.80 ,或 ≥ 1.90 ,或 ≥ 2.00 ,或 ≥ 2.10 ,或 ≥ 2.20 。

[0133] w3) 根据上述a) -v3) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的分子量分布MWD ≤ 3.00 ,或 ≤ 2.90 ,或 ≤ 2.80 ,或 ≤ 2.70 ,或 ≤ 2.50 ,或 ≤ 2.40 ,或 ≤ 2.30 。

[0134] x3) 根据上述a) -w3) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的数均分子量Mn $\geq 80,000\text{g/mol}$,或 $\geq 85,000\text{g/mol}$,或 $\geq 90,000\text{g/mol}$,或 $\geq 95,000\text{g/mol}$,或 $\geq 100,000\text{g/mol}$,或 $\geq 105,000\text{g/mol}$ 。

[0135] y3) 根据上述a) -x3) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的数均分子量Mn $\leq 180,000\text{g/mol}$,或 $\leq 170,000\text{g/mol}$,或 $\leq 160,000\text{g/mol}$,或 $\leq 155,000\text{g/mol}$,或 $\leq 150,000\text{g/mol}$,或 $\leq 145,000\text{g/mol}$ 。

[0136] z3) 根据上述a) -y3) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的重均分子量Mw $\geq 200,000\text{g/mol}$,或 $\geq 210,000\text{g/mol}$,或 $\geq 220,000\text{g/mol}$,或 $\geq 230,000\text{g/mol}$,或 $\geq 240,000\text{g/mol}$ 。

[0137] a4) 根据上述a) -z3) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的重均分子量Mw $\leq 360,000\text{g/mol}$,或 $\leq 350,000\text{g/mol}$,或 $\leq 340,000\text{g/mol}$,或 $\leq 330,000\text{g/mol}$,或 $\leq 320,000\text{g/mol}$ 。

[0138] b4) 根据上述a) -a4) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的 z 均分子量 $M_z \geq 400,000\text{g/mol}$,或 $\geq 410,000\text{g/mol}$,或 $\geq 420,000\text{g/mol}$,或 $\geq 430,000\text{g/mol}$,或 $\geq 440,000\text{g/mol}$,或 $\geq 450,000\text{g/mol}$,或 $\geq 460,000\text{g/mol}$ 。

[0139] c4) 根据上述a) -b4) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的 z 均分子量 $M_z \leq 700,000\text{g/mol}$,或 $\leq 690,000\text{g/mol}$,或 $\leq 680,000\text{g/mol}$,或 $\leq 670,000\text{g/mol}$,或 $\leq 660,000\text{g/mol}$,或 $\leq 650,000\text{g/mol}$,或 $\leq 640,000\text{g/mol}$ 。

[0140] d4) 根据上述a) -c4) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的分子量比 $M_z/M_n \geq 4.00$,或 ≥ 4.05 ,或 ≥ 4.10 ,或 ≥ 4.15 ,或 ≥ 4.20 。

[0141] e4) 根据上述a) -d4) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的分子量比 $M_z/M_n \leq 5.00$,或 ≤ 4.90 ,或 ≤ 4.80 ,或 ≤ 4.70 ,或 ≤ 4.60 。

[0142] f4) 根据上述a) -e4) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的分子量比 $M_z/M_w \geq 1.60$,或 ≥ 1.65 ,或 ≥ 1.70 ,或 ≥ 1.75 ,或 ≥ 1.80 ,或 ≥ 1.85 ,或 ≥ 1.90 。

[0143] g4) 根据上述a) -f4) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的分子量比 $M_z/M_w \leq 2.35$,或 ≤ 2.30 ,或 ≤ 2.25 ,或 ≤ 2.20 ,或 ≤ 2.15 ,或 ≤ 2.10 ,或 ≤ 2.05 。

[0144] h4) 根据上述a) -g4) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的 $V_{0.1}(0.1\text{rad/s}, 190^\circ\text{C}) \geq 280,000\text{Pa}\cdot\text{s}$,或 $\geq 285,000\text{Pa}\cdot\text{s}$,或 $\geq 290,000\text{Pa}\cdot\text{s}$,或 $\geq 295,000\text{Pa}\cdot\text{s}$,或 $\geq 300,000\text{Pa}\cdot\text{s}$,或 $\geq 305,000\text{Pa}\cdot\text{s}$,或 $\geq 310,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0145] i4) 根据上述a) -h4) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的 $V_{0.1}(0.1\text{rad/s}, 190^\circ\text{C}) \leq 600,000\text{Pa}\cdot\text{s}$,或 $\leq 595,000\text{Pa}\cdot\text{s}$,或 $\leq 590,000\text{Pa}\cdot\text{s}$,或 $\leq 585,000\text{Pa}\cdot\text{s}$,或 $\leq 580,000\text{Pa}\cdot\text{s}$,或 $\leq 575,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0146] j4) 根据上述a) -i4) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的 $V_{100}(100\text{rad/s}, 190^\circ\text{C}) \geq 6,000\text{Pa}\cdot\text{s}$,或 $\geq 6,500\text{Pa}\cdot\text{s}$,或 $\geq 7,000\text{Pa}\cdot\text{s}$,或 $\geq 7,500\text{Pa}\cdot\text{s}$,或 $\geq 8,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0147] k4) 根据上述a) -j4) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的 $V_{100}(100\text{rad/s}, 190^\circ\text{C}) \leq 12,000\text{Pa}\cdot\text{s}$,或 $\leq 11,500\text{Pa}\cdot\text{s}$,或 $\leq 11,000\text{Pa}\cdot\text{s}$,或 $\leq 10,500\text{Pa}\cdot\text{s}$,或 $\leq 10,000\text{Pa}\cdot\text{s}$,或 $\leq 9,500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0148] l4) 根据上述a) -k4) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的流变比(RR) ≥ 20.0 ,或 ≥ 22.0 ,或 ≥ 24.0 ,或 ≥ 26.0 ,或 ≥ 28.0 ,或 ≥ 30.0 ,或 ≥ 32.0 ,或 ≥ 34.0 ,或 ≥ 36.0 。

[0149] m4) 根据上述a) -l4) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的流变比(RR) ≤ 80.0 ,或 ≤ 75.0 ,或 ≤ 70.0 ,或 ≤ 68.0 ,或 ≤ 66.0 ,或 ≤ 64.0 ,或 ≤ 62.0 。

[0150] n4) 根据上述a) -m4) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的 $\tan\delta \geq 0.80$,或 ≥ 0.85 ,或 ≥ 0.90 ,或 ≥ 0.95 ,或 ≥ 1.00 ,或 ≥ 1.05 。

[0151] o4) 根据上述a) -n4) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的 $\tan\delta \leq 1.50$,或 ≤ 1.45 ,或 ≤ 1.40 ,或 ≤ 1.35 ,或 ≤ 1.30 ,或 ≤ 1.25 ,或 ≤ 1.20 。

[0152] p4) 根据上述a) -o4) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的 $\Delta\delta \geq 20.0$,或 ≥ 22.0 ,或 ≥ 24.0 ,或 ≥ 26.0 。

[0153] q4) 根据上述a) -p4) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的 $\delta \leq 50.0$,或 ≤ 45.0 ,或 ≤ 40.0 ,或 ≤ 38.0 ,或 ≤ 36.0 ,或 ≤ 34.0 ,或 ≤ 32.0 ,或 ≤ 30.0 。

[0154] r4) 根据上述a) -q4) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物为EPDM。

[0155] s4) 根据上述a) -r4) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的非共轭多烯为ENB。

[0156] t4) 根据上述s4) 所述的组合物,其中以第一互聚物的重量计,第一互聚物包含呈聚合形式的 $\geq 5.00\text{wt}\%$,或 $\geq 5.50\text{wt}\%$,或 $\geq 6.00\text{wt}\%$,或 $\geq 6.05\text{wt}\%$,或 $\geq 6.10\text{wt}\%$,或 $\geq 6.15\text{wt}\%$,或 $\geq 6.20\text{wt}\%$,或 $\geq 6.25\text{wt}\%$ 的ENB。

[0157] u4) 根据上述s4) 或t4) 所述的组合物,其中以第一互聚物的重量计,第一互聚物包含呈聚合形式的 $\leq 7.00\text{wt}\%$,或 $\leq 6.90\text{wt}\%$,或 $\leq 6.80\text{wt}\%$,或 $\leq 6.75\text{wt}\%$,或 $\leq 6.70\text{wt}\%$,或 $\leq 6.65\text{wt}\%$,或 $\leq 6.60\text{wt}\%$ 的ENB。

[0158] v4) 根据上述a) -u4) 中任一项所述的组合物,其中以第一互聚物的重量计,第一互聚物包含呈聚合形式的 $\geq 60.0\text{wt}\%$,或 $\geq 62.0\text{wt}\%$,或 $\geq 64.0\text{wt}\%$,或 $\geq 66.0\text{wt}\%$,或 $\geq 68.0\text{wt}\%$,或 $\geq 70.0\text{wt}\%$ 的C2(乙烯)。

[0159] w4) 根据上述a) -v4) 中任一项所述的组合物,其中以第一互聚物的重量计,第一互聚物包含呈聚合形式的 $\leq 84.0\text{wt}\%$,或 $\leq 82.0\text{wt}\%$,或 $\leq 80.0\text{wt}\%$,或 $\leq 78.0\text{wt}\%$,或 $\leq 76.0\text{wt}\%$,或 $\leq 74.0\text{wt}\%$ 的C2(乙烯)。

[0160] x4) 根据上述a) -w4) 中任一项所述的组合物,其中如通过 ^{13}C NMR测定,第一互聚物的“ ^{13}C NMR峰值面积%”($\{[(21.3\text{ppm至}22.0\text{ppm的}^{13}\text{C}$ NMR峰面积)除以(19.5ppm至22.0ppm的总积分面积)] $\times 100\}$) $\geq 4.0\%$,或 $\geq 5.0\%$,或 $\geq 6.0\%$,或 $\geq 7.0\%$,或 $\geq 8.0\%$,或 $\geq 9.0\%$,或 $\geq 10.0\%$,或 $\geq 11.0\%$,或 $\geq 12.0\%$ 。

[0161] y4) 根据上述a) -x4) 中任一项所述的组合物,其中如通过 ^{13}C NMR测定,第一互聚物的“ ^{13}C NMR峰值面积%” $\leq 30.0\%$,或 $\leq 25.0\%$,或 $\leq 20.0\%$ 。

[0162] z4) 根据上述a) -y4) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的 T_m 值 $\geq 50.0^\circ\text{C}$,或 $\geq 55.0^\circ\text{C}$,或 $\geq 60.0^\circ\text{C}$,或 $\geq 62.0^\circ\text{C}$,或 $\geq 64.0^\circ\text{C}$,或 $\geq 66.0^\circ\text{C}$,或 $\geq 68.0^\circ\text{C}$ 。

[0163] a5) 根据上述a) -z4) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的 T_m 值 $\leq 90.0^\circ\text{C}$,或 85.0°C ,或 $\leq 80.0^\circ\text{C}$,或 $\leq 78.0^\circ\text{C}$,或 $\leq 76.0^\circ\text{C}$,或 $\leq 74.0^\circ\text{C}$ 。

[0164] b5) 根据上述a) -a5) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的 T_g 值 $\geq -40.0^\circ\text{C}$,或 $\geq -38.0^\circ\text{C}$,或 $\geq -36.0^\circ\text{C}$,或 $\geq -34.0^\circ\text{C}$,或 $\geq -32.0^\circ\text{C}$,或 $\geq -30.0^\circ\text{C}$ 。

[0165] c5) 根据上述a) -b5) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的 T_g 值 $\leq -20.0^\circ\text{C}$,或 $\leq -22.0^\circ\text{C}$,或 $\leq -24.0^\circ\text{C}$ 。

[0166] d5) 根据上述a) -c5) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的 T_c 值 $\geq 40.0^\circ\text{C}$,或 $\geq 42.0^\circ\text{C}$,或 $\geq 44.0^\circ\text{C}$,或 $\geq 46.0^\circ\text{C}$,或 $\geq 48.0^\circ\text{C}$,或 $\geq 50.0^\circ\text{C}$ 。

[0167] e5) 根据上述a) -d5) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的 T_c 值 $\leq 70.0^\circ\text{C}$,或 $\leq 68.0^\circ\text{C}$,或 $\leq 66.0^\circ\text{C}$,或 $\leq 64.0^\circ\text{C}$,或 $\leq 62.0^\circ\text{C}$,或 $\leq 60.0^\circ\text{C}$ 。

[0168] f5) 根据上述a) -e5) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的结晶度% $\geq 10.0\%$,或 $\geq 12.0\%$,或 $\geq 14.0\%$,或 $\geq 16.0\%$,或 $\geq 18.0\%$,或 $\geq 20.0\%$ 。

[0169] g5) 根据上述a) -f5) 中任一项所述的组合物,其中第一互聚物的结晶度% $\leq 36.0\%$,或 $\leq 34.0\%$,或 $\leq 32.0\%$,或 $\leq 30.0\%$,或 $\leq 28.0\%$,或 $\leq 26.0\%$ 。

[0170] h5) 根据上述a) -g5) 中任一项所述的组合物,其中以组合物的重量计,组合物包含 $\geq 18.0\text{wt}\%$,或 $\geq 20.0\text{wt}\%$,或 $\geq 22.0\text{wt}\%$,或 $\geq 24.0\text{wt}\%$,或 $\geq 26.0\text{wt}\%$ 的互聚物组合物。

[0171] i5) 根据上述a) -h5) 中任一项所述的组合物,其中以组合物的重量计,组合物包含

≤40.0wt%，或≤38.0wt%，或≤36.0wt%，或≤34.0wt%，或≤32.0wt%，或≤30.0wt%的互聚物组合物。

[0172] j5) 根据上述a) - i5) 中任一项所述的组合物，其中组合物还包含由包含高岭石的填料组合物形成的煅烧填料。

[0173] k5) 根据上述j5) 所述的组合物，其中填料组合物还包含二氧化硅。

[0174] l5) 根据上述j5) 或k5) 所述的组合物，其中煅烧填料与互聚物组合物的重量比≥0.80，或≥0.85，或≥0.90，或≥0.95，或≥1.00，或≥1.05。

[0175] m5) 根据上述j5) - l5) 所述的组合物，其中煅烧填料与互聚物组合物的重量比≤1.30，或≤1.25，或≤1.20，或≤1.15，或≤1.10。

[0176] n5) 根据上述j5) - m5) 所述的组合物，其中煅烧填料用包含巯基硅烷、烷基硅烷、乙烯基硅烷、环氧树脂或氨基硅烷的组合物进行表面处理。

[0177] o5) 根据上述a) - n5) 所述的组合物，其中组合物还包含炭黑。

[0178] p5) 根据上述o5) 所述的组合物，其中炭黑与互聚物组合物的重量比≥0.40，或≥0.45，或≥0.50，或≥0.55，或≥0.60，或≥0.65，或≥0.70，或≥0.75。

[0179] q5) 根据上述o5) 或p5) 所述的组合物，其中炭黑与互聚物组合物的重量比≤1.10，或≤1.05，或≤1.00，或≤0.95，或≤0.90，或≤0.85，或≤0.80。

[0180] r5) 根据上述o5) - q5) 中任一项所述的组合物，其中炭黑与煅烧填料的重量比≥0.50，或≥0.55，或≥0.60，或≥0.65。

[0181] s5) 根据上述o5) - r5) 中任一项所述的组合物，其中炭黑与煅烧填料的重量比≤0.90，或≤0.85，或≤0.80，或≤0.75，或≤0.70。

[0182] t5) 根据上述a) - s5) 中任一项所述的组合物，其中组合物还包含油。

[0183] u5) 根据上述t5) 所述的组合物，其中油与互聚物组合物的重量比≥0.55，或≥0.60，或≥0.65，或≥0.70。

[0184] v5) 根据上述t5) 或u5) 所述的组合物，其中油与互聚物组合物的重量比≤0.90，或≤0.85，或≤0.80，或≤0.75。

[0185] w5) 根据上述a) - v5) 中任一项所述的组合物，其中组合物的门尼粘度(在100℃下的ML(1+4)) ≥10，或≥12，或≥14，或≥16，或≥18，或≥20。

[0186] x5) 根据上述a) - w5) 中任一项所述的组合物，其中组合物的门尼粘度(在100℃下的ML(1+4)) ≤40，或≤38，或≤36，或≤34，或≤32，或≤30。

[0187] y5) 根据上述a) - x5) 中任一项所述的组合物，其中组合物还包含交联剂。

[0188] z5) 根据上述y5) 所述的组合物，其中交联剂包含硫、一种或多种活化剂和/或一种或多种促进剂，并且进一步包含硫。

[0189] a6) 根据上述z5) 所述的组合物，其中以100份的互聚物组合物计，交联剂的存在量为0.5phr至18phr，或5.0phr至18phr，或12phr至18phr。

[0190] b6) 一种交联组合物，其由根据上述a) - a6) 中任一项所述的组合物形成。

[0191] c6) 根据上述a) - b6) 中任一项所述的组合物，其中组合物的肖氏A硬度≥70，或≥71，或≥72，或≥73。

[0192] d6) 根据上述a) - c6) 中任一项所述的组合物，其中组合物的最大拉伸强度(100%) ≥4MPa，或≥5MPa，或≥6MPa。

[0193] e6) 根据上述a) - d6) 中任一项所述的组合物,其中组合物的撕裂强度 $\geq 15.0\text{N/m}$,或 $\geq 15.2\text{N/m}$,或 $\geq 15.4\text{N/m}$ 。

[0194] f6) 根据上述a) - e6) 中任一项所述的组合物,其中组合物的模量(100%) $\geq 2.10\text{MPa}$,或 $\geq 2.20\text{MPa}$,或 $\geq 2.30\text{MPa}$,或 $\geq 2.40\text{MPa}$ 。

[0195] g6) 一种交联组合物,其由根据上述a) - f6) 中任一项所述的组合物形成。

[0196] h6) 一种制品,其包含至少一个由根据上述a) - g6) 中任一项所述的组合物形成的组件。

[0197] i6) 根据上述h6) 所述的制品,其中制品为汽车部件。

[0198] j6) 根据上述h6) 或i6) 所述的制品,其中制品为挤出制品(例如挤出型材)、注射模制品或热成型制品,并且进一步为挤出制品(例如挤出型材)。

[0199] k6) 根据上述h6) - j6) 中任一项所述的制品,其中制品选自挡风雨条、软管(例如,汽车软管)、皮带(例如,汽车皮带)、建筑材料、屋顶膜、电线和电缆护套、地板材料、计算机部件、垫圈或轮胎。

[0200] 测试方法

[0201] 凝胶渗透色谱

[0202] 色谱系统由配备有内部IR5红外检测器(IR5)的PolymerChar GPC-IR(西班牙,巴伦西亚(Valencia, Spain))高温GPC色谱仪组成。自动取样器烘箱隔室设定在 160°C 下并且柱隔室设定在 150°C 下。柱为四个安捷伦(Agilent)“Mixed A”30cm 20微米线性混合床柱和20微米前置柱。色谱溶剂为1,2,4-三氯苯,其含有“200ppm的丁基化羟基甲苯(BHT)”。溶剂源用氮气鼓泡。注射体积为200微升,并且流动速率为1.0毫升/分钟。

[0203] 用“21种窄分子量分布聚苯乙烯标准物”进行GPC柱组的校准,其分子量在580至8,400,000g/mol的范围内,并且以六种“混合液”混合物形式排列,并且单独的分子量之间间隔至少十倍。标准物购自安捷伦科技(Agilent Technologies)。对于等于或大于1,000,000g/mol的分子量,聚苯乙烯标准物以“0.025克于50毫升溶剂中”制备,并且对于小于1,000,000g/mol的分子量,以“0.05克于50毫升溶剂中”制备。在80摄氏度下轻轻搅动30分钟溶解聚苯乙烯标准物。使用方程1将聚苯乙烯标准物峰值分子量转化为聚乙烯分子量(如Williams和Ward,《聚合物科学杂志(J. Polym. Sci.)》,《聚合物快报Sci., Polym. Let.》,6,621(1968)中所描述的):

$$[0204] \quad M_{\text{聚乙烯}} = A \times (M_{\text{聚苯乙烯}})^B \quad (\text{方程1}),$$

[0205] 其中M为分子量,A具有0.4315的值并且B等于1.0。

[0206] 五阶多项式用于拟合对应聚乙烯等效校准点。对A进行小的调整(大约0.375到0.445)以校正柱分辨率和带增宽效应,使得在120,000Mw下获得线性均聚物聚乙烯标准物。

[0207] 用癸烷(以“0.04g于50毫升TCB中”制备,并且在轻轻搅动下溶解20分钟)执行GPC柱组的总平板计数。根据以下方程以“200微升注射量”测量平板计数(方程2)和对称性(方程3):

$$[0208] \quad \text{平板计数} = 5.54 * \left(\frac{(\text{RV}_{\text{峰最大值}})}{\text{在}\frac{1}{2}\text{高度处的峰宽}} \right)^2 \quad (\text{方程2}),$$

[0209] 其中RV为以毫升为单位的保留体积,峰宽以毫升为单位,峰最大值为峰的最大高

度,并且1/2高度为峰最大值的1/2高度。

$$[0210] \quad \text{对称性} = \frac{\left(\text{后} RV_{\text{十分之一高}} - RV_{\text{峰最大值}} \right)}{\left(RV_{\text{峰最大值}} - \text{前} RV_{\text{十分之一高}} \right)} \quad (\text{方程 3}),$$

[0211] 其中RV为以毫升为单位的保留体积,峰宽以毫升为单位,峰值最大值为最大峰值位置,十分之一高度为峰最大值的1/10高度,并且其中后峰指代与峰最大值相比在稍后的保留体积下的峰尾部,并且其中前峰指代与峰最大值相比在稍早的保留体积下的峰前部。色谱系统的平板计数应大于18,000,并且对称性应在0.98与1.22之间。

[0212] 用PolymerChar“Instrument Control”软件以半自动方式制备样品,其中样品以“2mg/ml”的重量为目标,并且经由PolymerChar高温自动进样器将溶剂(含有200ppm BHT)添加到预氮气鼓泡的隔片盖住的小瓶中。将样品在“低速”振荡下于160°C下溶解两小时。Mn(GPC)、Mw(GPC)和Mz(GPC)的计算基于GPC结果,使用PolymerChar GPC-IR色谱仪的内部IR5检测器(测量通道),根据方程4至6,并且使用PolymerChar GPCOne™软件,在每个等间隔数据收集点(i)处减去基线的IR色谱图,和从方程1的点(i)的窄标准校准曲线获得的聚乙烯当量分子量。

$$[0213] \quad Mn_{(GPC)} = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left(\frac{IR_i}{M_{\text{聚乙烯}_i}} \right)} \quad (\text{方程 4}), \quad Mw_{(GPC)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{聚乙烯}_i})}{\sum_i IR_i} \quad (\text{方程 5}),$$

$$[0214] \quad Mz_{(GPC)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{聚乙烯}_i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{\text{聚乙烯}_i})} \quad (\text{方程 6})。$$

[0215] 为了监测随时间变化的偏差,经由用PolymerChar GPC-IR系统控制的微型泵将流动速率标记物(癸烷)引入到各样品中。此流动速率标记物(FM)用于通过将样品内的相应癸烷峰的RV(RV(FM样品))与窄标准物校准内的烷峰的RV(RV(经FM校准的))比对来线性校正每个样品的泵流动速率(流动速率(标称))。然后假定在癸烷标记物峰值期间的任何改变与整个运行的流率(流率(有效))的线性位移有关。为了促进流动标记物峰的RV测量的最高准确性,使用最小二乘拟合程序将流动标记物浓度色谱图的峰值拟合成二次方程。随后使用二次方程的一阶导数来求解真实峰位置。在基于流动标记物峰校准系统之后,有效流动速率(相对于窄标准物校准)按方程7计算。通过PolymerChar GPCOne™软件完成流动标记物峰的处理。可接受的流动速率校正使得有效流动速率应在标称流动速率的+/-1%内:流动速率(有效) = 流动速率(标称) * (RV(经FM校准的)/RV(FM样品)) (方程7)。

[0216] 动态力学光谱分析(DMS)

[0217] 在氮气吹扫下,使用配备有“25mm平行板”的TA Instruments ARES执行小角度振荡剪切。对于所有样品,将样品加载与测试开始之间的时间设置为五分钟。实验在190°C下在0.1至100rad/s的频率范围内进行。基于样品的响应,将应变幅从1%调节至3%。根据振幅和相位分析应力响应,由此计算储能模量(G')、损耗模量(G'')、动态粘度 η^* 和 $\tan\delta$ 。动态力学波谱的样本是“25mm直径×3.3mm厚”压缩模制圆盘,其在180°C和10MPa模制压力下环

境气氛形成五分钟,并且随后在冷却的压板(15℃-20℃)之间骤冷两分钟。

[0218] 记录粘度(V0.1、V100)和流变比(V0.1/V100或RR),均在190℃下。

[0219] 聚合物组合物的门尼粘度

[0220] 用阿尔法科技(Alpha Technologies)MV2000E粘度计根据ASTM D1646在100℃(大转子)下记录每种聚合物组合物的门尼粘度(ML1+4)和应力松弛(ML1+4+3分钟)。预热时间为一分钟。使用约25克的未固化片材(参见实验部分)测量每种配制的组合物的粘度。

[0221] 聚合物的门尼粘度

[0222] 在预热时间为一分钟并且转子操作时间为“四分钟”的情况下,根据ASTM1646测量每种聚合物(和互聚物组合物)的门尼粘度(在125℃下的ML1+4)。仪器为阿尔法科技门尼粘度计2000。样品大小约为25克。

[0223] 固化动力学-MDR

[0224] 根据ASTM D5289,使用阿尔法科技动模流变仪(MDR)2000E在180℃下并且以0.5度弧度测量固化特性。测试时间段为30分钟。将每个样品(6-8克)从相应的未固化片材上切下(见实验部分)。报道值为 t_{s2} (扭矩从ML升高达到“2个单位”的时间)、 t_{90} (达到最大固化的90%的时间)、MH(最大粘度或最大固化)和ML(最小粘度),和固化速率指数。

[0225] 门尼焦烧根据ASTM D-1646使用阿尔法科技门尼粘度计2000测量。门尼粘度计设定在125℃下,门尼焦烧值为针对小转子报告的,并且表示将“x个门尼单位(或扭矩单位)”增加到最小粘度(扭矩)以上的时间(例如, t_3 为增加粘度“三个扭矩单位”所需的时间)。总测试时间是30分钟,其中预热时间是一分钟。由在粘度计中固化的相应未固化片材测量每种组合物的粘度,使得可检查焦烧特性。在测试之前,将样品在室温下调节24小时。根据ASTM D1646报告 t_3 、 t_{18} 和固化指数。

[0226] 拉伸强度

[0227] 拉伸特性根据ASTM D412使用Zwick Roell Z010装置测量。每个哑铃样品(5A型)从压缩模制(固化)薄片($t_{90}+3$ 分钟,180℃,100巴,环境气氛,2mm厚的薄片)上切下-参见实验部分。此处“ t_{90} ”为样品达到其如由MDR测定的最大固化值的90%的时间。在室温下按照方法ASTM D-412在加工方向上(500mm/分钟)测量拉伸特性(拉伸强度、模量和伸长率)。

[0228] 裤形撕裂强度(或模头-T撕裂强度)

[0229] 裤形撕裂强度根据ASTM D624类型-T(裤形撕裂样品)在Zwick Roell Z010装置上以100mm米/分钟的移动速度测量。测试样本是从压缩模制(固化)板($t_{90}+3$ 分钟,180℃,100巴,环境气氛,2毫米厚薄片)上切下-参见实验部分。

[0230] 肖氏A硬度

[0231] 肖氏A硬度根据ASTM D2240,使用3层压缩模制薄片($t_{90}+3$ 分钟,180℃,100巴,环境气氛,(10cm×10cm×2mm),薄片三层总厚度为6mm)测量。参见实验部分。肖氏A硬度在具有硬度计支架型号902的由INSTRON制造的肖氏A硬度计型号2000上测量。此方法允许基于初始凹痕或特定时间后的凹痕或两者的硬度测量。此处,凹痕在三秒的指定时间后测量。

[0232] 固化聚合物组合物的密度

[0233] 每种固化组合物的密度根据阿基米德(Archimedean)原理(ASTM B962-17)测定。每个测试样品(大约10克)从压缩模制(固化)薄片($t_{90}+3$ 分钟,180℃,100巴,环境大气,2mm厚的薄片)上切下-参见实验部分。在室温下浸入异丙醇中后,将测试样品干燥并称重。

[0234] 生坯强度

[0235] 根据ASTM D412,使用Zwick Roell Z010装置,以500mm/分钟的测试速度、0.2N的预载荷和23℃的温度测量生坯强度特性。每个哑铃(5A型)样品都是从未固化的片材上切下的,使用双辊磨机(90℃)加工。参见实验部分。

[0236] 差示扫描量热法(DSC)

[0237] 差示扫描量热法(DSC)用于测量乙烯类(PE)样品(包括实验部分中所提到的EPDM)和丙烯类(PP)样品的结晶度。将每个样品(0.5g)在5000psi、190℃下压缩模制成膜两分钟。称取约5到8mg膜样品并将其置放于DSC盘中。将盖子在盘上旋紧以确保封闭气氛。将样品盘放置在DSC室中,并且随后,针对PE将样品以大约10℃/分钟的速率加热到180℃的温度(针对PP,加热到230℃)。将样品在此温度下保持三分钟。然后,针对PE将样品以10℃/分钟的速率冷却至-90℃(针对PP,冷却至-60℃),并且在所述温度下等温保持三分钟。接着以10℃/min的速率加热样品,直到完全熔融(第二次加热)为止。通过由第二加热曲线确定的溶解热(Hf)除以针对PE的292J/g理论溶解热(针对PP,165J/g)并且将此数量乘以100来计算结晶度百分比(例如,结晶度% = (Hf/292J/g) × 100(针对PE))。除非另行说明,否则根据第二加热曲线测定每种聚合物的(一个或多个)熔点(Tm),并且根据第一冷却曲线测定结晶温度(Tc)。

[0238] 记录Tm和Tc的相应峰值温度。

[0239] 熔融指数测量

[0240] 乙烯类聚合物的熔融指数(I2)根据ASTM D-1238,在190℃/2.16kg条件下测量。乙烯类聚合物的熔融指数(I5)根据ASTM D-1238,在190℃/5.0kg条件下测量。乙烯类聚合物的熔融指数(I10)根据ASTM D-1238,在190℃/10.0kg条件下测量。乙烯类聚合物的高负荷熔融指数(I21)根据ASTM D-1238,在190℃/21.0kg条件下测量。丙烯类聚合物的熔体流动速率(MFR)根据ASTM D-1238在230℃/2.16kg的条件下测量。

[0241] 聚合物密度

[0242] 聚合物密度根据ASTM D-297测量。

[0243] 用于EPDM组合物分析的FTIR方法

[0244] 含有乙烯、丙烯和5-亚乙基-2-降冰片烯的EPDM三元共聚物使用ASTM D3900分析乙烯含量,并且使用ASTM D6047分析亚乙基-降冰片烯含量。

[0245] 用于EPDM组合物分析的¹³C NMR方法

[0246] 通过向10mm NMR管中的0.2g样品添加大约2.6g 50/50的四氯化碳-d₂/邻二氯苯混合物(其为“0.025M”于乙酰丙酮铬(弛豫剂)中)来制备样品。通过将管及其内容物加热到150℃将样品溶解并均化。使用配备有Bruker Dual DUL高温CryoProbe的Bruker 400MHz光谱仪来收集数据。在样品温度120℃下使用“每个数据文件160次扫描”、六秒脉冲重复延迟来获取数据。使用25,000Hz的光谱宽度和32K数据点的文件大小进行获取。

[0247] 每个样品组合物的NMR光谱分析使用以下分析方法进行。可以使用以下方程(1到9)计算存在于EPDM中的单体的定量。乙烯摩尔数的计算将55.0到5.0ppm的光谱范围归一化为1000个积分单元。归一化积分面积下贡献仅占ENB碳中的七个。由于担心双键可在高温下反应,因此将在111ppm和147ppm处的ENB二烯峰从计算中排除。

[0248] 方程1E摩尔数 = (1000 - 3*P摩尔数 - 7*ENB摩尔数) / 2;

- [0249] 方程2ENB摩尔数=CH3 (13.6-14.7ppm) ;
- [0250] 方程3P摩尔数=CH3 (19.5-22.0ppm) ;
- [0251] 方程4乙烯摩尔% = (100*E摩尔数) / (E摩尔数+P摩尔数+ENB摩尔数) ;
- [0252] 方程5丙烯摩尔% = (100*P摩尔数) / (E摩尔数+P摩尔数+ENB摩尔数) ;
- [0253] 方程6ENB摩尔% = (100*ENB摩尔数) / (E摩尔数+P摩尔数+ENB摩尔数) ;
- [0254] 方程7乙烯wt% = (100*E摩尔数*28) / (E摩尔数*28+P摩尔数*42+ENB摩尔数*120) ;
- [0255] 方程8丙烯wt% = (100*P摩尔数*42) / (E摩尔数*28+P摩尔数*42+ENB摩尔数*120) ;
- [0256] 方程9ENB wt% = (100*ENB摩尔数*120) / (E摩尔数*28+P摩尔数*42+ENB摩尔数*120) 。
- [0257] EPDM的¹³C NMR光谱分析用于定量立构规整度 (mm%) 的水平。在一个实施例中, 每种EPDM(本发明组合物) 独立地显示21.3-22.0ppm (rmmr, mmmr, mmmm) 的峰面积大于19.5至22.0ppm的总积分面积的3.5% 光谱数据参考在30ppm下的EEE主链。此区域中的峰响应通常与已并入到EPDM中的丙烯立构规整度 (%mm) 的差异有关。可对另一种类型的乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物进行类似分析。
- [0258] 实验
- [0259] 试剂和商购聚合物
- [0260] SPHERON 6000A-炭黑, 增强剂/填料, 购自卡博特 (Cabot) 。
- [0261] SILFIT Z91-白色 (煅烧) 填料, 购自霍夫曼矿物质公司 (Hoffmann Mineral GmbH) 。
- [0262] SILFIT Z91为已处理的二氧化硅 (微粒) 和高岭石 (层状) 的天然组合。
- [0263] SUNPAR 2280-增塑剂/石蜡油, 购自R.E.Carroll公司。
- [0264] RHENOGRAN ZnO-70-固化活化剂购自莱茵化学 (Rhein Chemie) 。
- [0265] 硬脂酸-固化活化剂和加工助剂, 购自Loxiol。
- [0266] RHENOGRAN CaO-80-干燥剂, 购自从莱茵化学。
- [0267] CARBOWAX PEG 4000-加工助剂 (聚乙二醇) 购自陶氏化学公司 (Dow Chemical Company) 。
- [0268] STRUKTOL W33-分散剂, 购自斯特鲁克托尔 (Struktol) 。
- [0269] RHENOGRAN RETARDER E-80-固化延迟剂, 购自莱茵化学。
- [0270] RHENOGRAN MBTS-70-固化促进剂, 购自莱茵化学。
- [0271] RHENOGRAN ZBEC-70-固化促进剂, 购自莱茵化学。
- [0272] RHENOGRAN TP-50-固化促进剂, 购自莱茵化学。
- [0273] RHENOGRAN CBS-80-延迟作用促进剂, 购自莱茵化学。
- [0274] RHENOGRAN CLD-80-硫供体, 购自莱茵化学。
- [0275] RHENOGRAN S-80-固化剂, 购自莱茵化学。
- [0276] NORDEL EPDM 4725P的门尼粘度 (ML1+4, 125°C) 为25, 密度为0.88g/cc, 乙烯的质量百分比为70% (ASTM D3900) 并且ENB质量百分比为4.9% (ASTM D6047) 。可购自陶氏化学公司。

[0277] KEP 510EPDM-门尼粘度 (ML (1+4) 125°C) 或23, 乙烯含量为71%, ENB含量为5.7%, 并且购自Kumho Polychem有限公司。

[0278] 实验EPDM的代表性合成

[0279] 连续聚合

[0280] 聚合反应在稳态条件下进行, 即恒定的反应物浓度和溶剂、单体和催化剂的连续输入以及未反应的单体、溶剂和聚合物的恒定取出。冷却反应器系统并加压以防止形成气相。单体为乙烯 (CAS 74-85-1), 丙烯 (CAS 115-07-1) 和5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB, CAS 16219-75-3)。在溶液聚合过程中使用连续搅拌釜式反应器, 随后用环管反应器来产生聚合物组合物。将乙烯引入到ISOPAR E (购自埃克森美孚 (ExxonMobil)) 的溶剂混合物中。将丙烯和5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB) 各自作为反应器进料流引入反应器。将催化剂单独地进料到每个反应器中, 并且使用助催化剂1和助催化剂2原位活化。

[0281] 因此, 每个反应器的出口是聚合物、溶剂和降低水平的初始单体的混合物。将第一反应器的出料直接进料到第二反应器中 (除非另外取样)。通过调节每个反应器的温度、单体转化率和/或添加如氢气的链终止剂来控制聚合物的分子量。聚合之后, 将少量水作为催化剂杀灭引入反应器出口物流中, 并将反应器出口物流引入闪蒸容器中, 其中固体浓度增加至少百分之100。然后收集每种未反应单体, 即ENB、乙烯和丙烯以及溶剂的一部分, 并按需要再循环回反应器进料。还参见美国专利第5,977,251号和第6,545,088号以及其中的参考文献。单体进料速率、聚合温度以及其它条件列于下表1和表2中。聚合物特性在表3中列出。比较聚合物的特性在表4中列出。

[0282] 表1: 合成EPDM的反应条件

	反应器 温度 [degC]	压力 [psig]	溶剂/ 乙烯进料比 [lb/lb]	丙烯/ 乙烯进料比 [lb/lb]	ENB/ 乙烯进料比 [lb/lb]
[0283] EPDM01-R1 (第一反应器)	130	743	0.0926	0.2800	0.1867
EPDM01 (第二反应器)	165	725	0.0304	0.4326	0.0593
EPDM02-R1 (第一反应器)	127	725	0.0983	0.2697	0.1816
EPDM02 (第二反应器)	170	725	0.0294	0.4783	0.0679

[0284] 表2: 合成EPDM的反应条件

	H2 mol %	C2 浓 度[g/L]	催化剂* 催化剂效率[lb_聚 合物/lb_金属] × 10E6	助催化剂-1** 硼酸盐/催化剂 金属 比[mol/mol]	助催化剂-2*** 铝/催化剂金属 比[mol/mol]
[0285] EPDM01-R1 (第一反应器)	0.11	23.0	12.8	1.9	32.3
EPDM01 (第二反应器)	0.20	10.3	13.8	2.0	5.1
EPDM02-R1 (第一反应器)	0.01	22.2	0.84	2.0	9.9
EPDM02 (第二反应器)	2.17	6.2	0.59	2.0	10.0

[0286] 催化剂为[[2',2''-[1,3-丙二基双(氧基-k0)]双[3-[3,6-双(1,1-二甲基乙基)-9H-咪唑-9-基]-5'-氟-5-(1,1,3,3-四甲基丁基)[1,1'-联苯]-2-羟连-k0]](2-)]-二甲基铅。

[0287] **助催化剂-1为四(五氟苯基)硼酸盐的甲基二(C14-18烷基)铵盐的混合物,其通过长链三烷基胺(ARMEEN M2HT,可从阿克苏诺贝尔公司(Akzo-Nobel, Inc.)购得)、HCl和Li[B(C6F5)4]的反应制备,基本上如USP 5,919,988(实例2)中所公开。助催化剂-1购自博尔德科学公司(Boulder Scientific),且不需要进一步纯化即使用。

[0288] ***助催化剂-2(改性的甲基铝氧烷(MMAO))购自阿克苏诺贝尔公司(Akzo Nobel),且不需要进一步纯化即使用。

[0289] 表3:本发明互聚物组合物的特性数据

互聚物组合物		单位	EPDM01		EPDM02		
			第一反应器 ^A	第二反应器 (最终聚合物组合物)	第一反应器	第二反应器 (最终聚合物组合物)	
	C2 wt%		72.8**	72.4***	72.81**	71.94***	
	C3 wt%		20.6**	20.9***	20.85**	21.41***	
	ENB wt%		6.6**	6.7***	6.34**	6.65***	
第一反应器组分的量(第一互聚物)	wt%*		33.88		32.08		
聚合物门尼	ML (1+4) 125°C	MU	NM	29.0	NM	31.7	
CONV. GPC	Mn	g/mol	140,563	23,390	108,966	29,452	
	Mw	g/mol	316,096	160,648	241,296	133,153	
	Mz	g/mol	637,513	570,886	460,156	392,715	
	Mw/Mn = MWD		2.25	6.87	2.21	4.52	
	Mz/Mn		4.54	24.4	4.22	13.3	
	Mz/Mw		2.02	3.55	1.91	2.95	
0.1 rad/s 下的粘度	V0.1 (0.1, 190°C)	Pa·s	571,039	69,217	310,398	51,238	
100 rad/s 下的粘度	V100 (100, 190°C)	Pa·s	9,475	1,891	8,344	2,022	
	tanδ		1.08	1.37	1.19	1.60	
	Δδ		29.9	23.7	27.0	24.0	
	流变比	RR = V0.1/V100	60.3	36.6	37.2	25.3	
	流变参数	(RR/Mn) x 1000	mol/g	0.43	1.56	0.34	0.86
	RR/MWD		26.8	5.33	16.8	5.60	
	T _m (DSC)	°C	72.3	68.4	71.7	66.3	
	T _g (DSC)	°C	-26.9	-37.4	-26.9	-37.5	
	T _c (DSC)	°C	57.3	57.7	55.8	53.4	
	结晶度%	(Hf/292 J/g) × 100	21.1	18.6	20.8	16.8	

[0291] A) 第一反应器=第一(EPDM)互聚物。NM=未测量

[0292] *以第二(最终)反应器产物的重量计。**wt%被定义为第一(EPDM)互聚物中所提到单体的wt%,并且以第一互聚物的重量计。***wt%被定义为第一(EPDM)和第二(EPDM)互聚物中所提到的单体的平均wt%,并且以第一和第二互聚物的重量计。

[0293] 表4:比较聚合物的特性数据

		比较 EPDM A	比较 EPDM B
		NORDEL 4725P	KEP 510
C2	%	70	71
ENB	%	4.9	5.7
门尼粘度 (在 125°C下的 ML (1+4))	MU	25	23
[0294] Mn	g/mol	37,439	21,125
Mw	g/mol	119,369	171,456
MWD	g/mol	3.19	8.12
tan δ		2.17	1.27
$\Delta\delta$		23.8	15.4
流变比 (RR)		13	46
RR/Mn*1000	mol/g	0.35	2.18
RR/MWD		4.08	5.67

[0295] 组合物

[0296] 配制的聚合物组合物在下表5中列出。

[0297] 表5: 聚合物组合物 (重量份)

	本发明 1	本发明 2	比较 A	比较 B
互聚物组合物/量	EPDM01 / 100	EPDM02 / 100	NORDEL 4725P / 100	KEP 510 / 100
SPHERON 6000A	75	75	75	75
SILFIT Z91	110	110	110	110
SUNPAR 2280	70	70	70	70
RHENOGRAN ZnO-70	5	5	5	5
硬脂酸	1	1	1	1
RHENOGRAN CaO-80	8	8	8	8
PEG4000	2	2	2	2
STRUKTOL W33	2	2	2	2
RETARDER E-80	0.5	0.5	0.5	0.5
RHENOGRAN MBTS-70	1.5	1.5	1.5	1.5
RHENOGRAN ZBEC-70	2	2	2	2
RHENOGRAN TP-50	2.5	2.5	2.5	2.5
RHENOGRAN CBS-80	0.5	0.5	0.5	0.5
RHENOGRAN CLD-80	1	1	1	1
RHENOGRAN S-80	0.75	0.75	0.75	0.75
总计	381.75	381.75	381.75	381.75

[0298] 每种组合物在配备有啮合转子的HARBURG FREUDENBERGER内部混合器中混合, 使用标准的“倒置”混合程序, 并在添加所有添加剂后最后添加互聚物组合物 (EPDM)。将“1.5L 净室”填充至75%的填充水平。在混合循环期间, 转子速度保持在45RPM下恒定。进料温度为50°C, 并且最终组合物混合240秒或混合直至下降温度达到110°C, 以先到者为准。然后将组合物在双辊磨机 (90°C) 上均化三分钟, 然后压片以形成未固化的片材。每种配制的组合物的流变特性在表6中示出。

[0299] 表6: 每种配制组合物的流变特性

		本发明 1	本发明 2	比较例 A	比较例 B
[0300] 门尼粘度 (在 100°C下的 ML (1+4))	MU	23	29	22	21
流变比 (RR)		82	63	54	66

[0301] 生坯强度特性在表7中示出。也参见图1。通常需要更高的生坯强度, 以便从配制的

组合物中挤出的复杂型材具有优异的尺寸稳定性。通常,在基于EPDM的电阻配制物中,炭黑(CB)的减少和非增强白色填料的增加导致配制组合物的生坯强度较差,因此由这类组合物形成的挤出型材的尺寸稳定性较差。然而,发现与比较组合物相比,本发明的“低门尼”配制组合物提供显著更高的生坯强度。这从较低伸长率(25%、50%和100%)下的模量值也显而易见,对于本发明的组合物来说,模量值显著更高。固化特性和门尼焦烧在表8中示出。

[0302] 表7:根据ASTM D412测试速度为500mm/分钟在23°C下的生坯强度测量

	25%模量	50%模量	100%模量	最大拉伸强度	最大伸长率
	MPa	MPa	MPa	MPa	%
本发明1	0.9	1.2	2.0	3.1	258
本发明2	0.8	1.2	2.1	3.9	486
比较A	0.6	0.7	0.8	2.5	1043
比较B	0.5	0.7	1.0	2.3	729

[0304] 表8:含有EPDM的配制组合物的固化和焦烧特性

	配制物混合		MDR, ASTM D5289, 180°C						门尼焦烧, ASTM D1646, 125°C		
	时间(秒)	最终温度(°C)	ML(dNm)	MH(dNm)	MH-ML(dNm)	ts2(分钟)	t90(分钟)	固化速率指数(s ⁻¹)	t3(分钟)	t18(分钟)	固化指数(分钟)
本发明1	240	89	0.49	6.71	6.22	1.10	2.31	82.6	10.32	15.97	5.7
本发明2	240	91	0.50	9.50	9.00	1.03	2.29	79.4	9.10	14.28	5.2
比较A	240	93	0.32	8.61	8.29	1.34	2.80	68.5	13.55	21.08	7.5
比较B	240	87	0.34	4.51	4.17	1.47	2.43	104.2	11.88	30.08	18.2

[0306] 与比较组合物相比,本发明实例1和2具有更高的“ML”值,这指示本发明组合物的缠结密度更高。与比较组合物相比,两种本发明的组合物明显显示出明显更快的固化,如由较低的ts2、t90、t3和t18值指示。

[0307] Garvey模头挤出-挤出型材

[0308] Garvey模头挤出使用与HAAKE RHEOMEX 104相关联的THERMO HAAKE POLYLAB系统执行。将机筒加热至70°C,并且挤出机以50RPM的转速操作。根据ASTM D2230通过ASTM Extrusion Garvey模头挤出每种配制的聚合物组合物。将模头的温度设定为100°C。挤出型材的评级根据ASTM D2230评级系统A进行。结果在表9中示出。

[0309] 根据ASTM D2230系统A评级(相对于对照样品的目视观察)基于四个独立的特征(膨胀、边缘、表面、拐角),每个评级按从1(差)到4(优秀)的数字排列。“膨胀”的等级是指型材中的膨胀或孔隙率。“边缘”是指30°边缘的锐度和连续性。“表面”是指表面的光滑度。“拐角”是指拐角的锐利度和连续性。与比较组合物A相比,本发明的组合物产生大大改进的Garvey模头评级,并且与比较组合物B相比具有相似的评级。如表9中所见,本发明的组合物形成保持良好“系统A”评级的均匀挤出型材。

[0310] 表9:根据ASTM D2230方案A的Garvey模头挤出型材的评级

[0311]		膨胀	边缘 (30°)	表面	拐角	密度 (g/cc)*
	本发明1	3	3	3	3	1.30
	本发明2	3	4	4	3	1.30
	比较A	3	2	2	2	1.29
	比较B	4	4	4	3	1.29

[0312] *注意,关于密度,1cc=1cm³。

[0313] 压缩模制薄片

[0314] 固化聚合物组合物的机械特性(硬度、拉伸、撕裂)由压缩模制薄片测量。对于每种配制的组合物,根据ASTM D3182,使用PHI (100吨压机)压缩模制未固化片材的样品(参见上文)。期望的模具(10cm×10cm×2mm)放置在压板上。将样品(未固化毯状层)切割成略微小于个别模具腔的尺寸。记录轧机方向,并标记样品。将样品放置在预热模具中,注意以针对轧机方向恰当地放置。闭合压板。模制压力为100巴,并且温度为180°C。指定固化时间,例如t90+3分钟,其中“t90”为样品达到其如由MDR测定的最大固化(MH)的90%的时间。当指定固化时间结束时,底部压板自动打开。将样品取出,并且立即放置在水中以停止固化。在测试之前,将样品在室温下调节24小时。机械特性在表10和表11中示出(在热空气中100°C下加热老化168小时之后)。

[0315] 表10:固化配制组合物的机械特性

[0316]		硬度肖氏 A, ASTM D2240	裤形撕裂强度类 型 T, ASTM D624 N/mm	拉伸强度, ASTM D412		
				100%模量 (MPa)	最大拉伸强度 (MPa)	最大伸长 率 (%)
	本发明 1	74	18.1	2.47	6	704
	本发明 2	73	15.5	2.48	8	673
	比较 A	64	13.8	1.79	7	741
	比较 B	63	12.3	1.70	5	655

[0317] 表11:在100°C下加热老化168小时之后的固化配制组合物的机械特性

[0318]		硬度肖氏 A, ASTM D2240	100%模量 (MPa)	保持率 (%)	拉伸强度, ASTM D412			
					最大拉伸强 度 (MPa)	保持率 (%)	最大伸长 率 (%)	保持率 (%)
	本发明 1	78	3.41	138	6.6	105	530	75
	本发明 2	78	3.33	134	7.2	94	502	75
	比较 A	67	2.58	144	5.7	85	474	64
	比较 B	68	2.54	149	5.8	118	463	71

[0319] 如表10中所见,本发明组合物具有良好的机械特性,以及非常好的肖氏A硬度和撕裂强度。如表11中所见,本发明组合物在100°C (168小时)老化后保持良好的机械特性。

[0320] 还可观察到,对于相同的配制物配方,两个发明实施例都产生几乎高+10个单位的肖氏A硬度。这对于硬度较高的组合物极为重要,其中炭黑负载量的减少导致固化组合物的硬度降低。应注意,某些GRC和BLS型材需要极高硬度(>90肖氏A)。本发明组合物的若干特性(例如,肖氏A硬度和100%模量)在老化后得到改进。

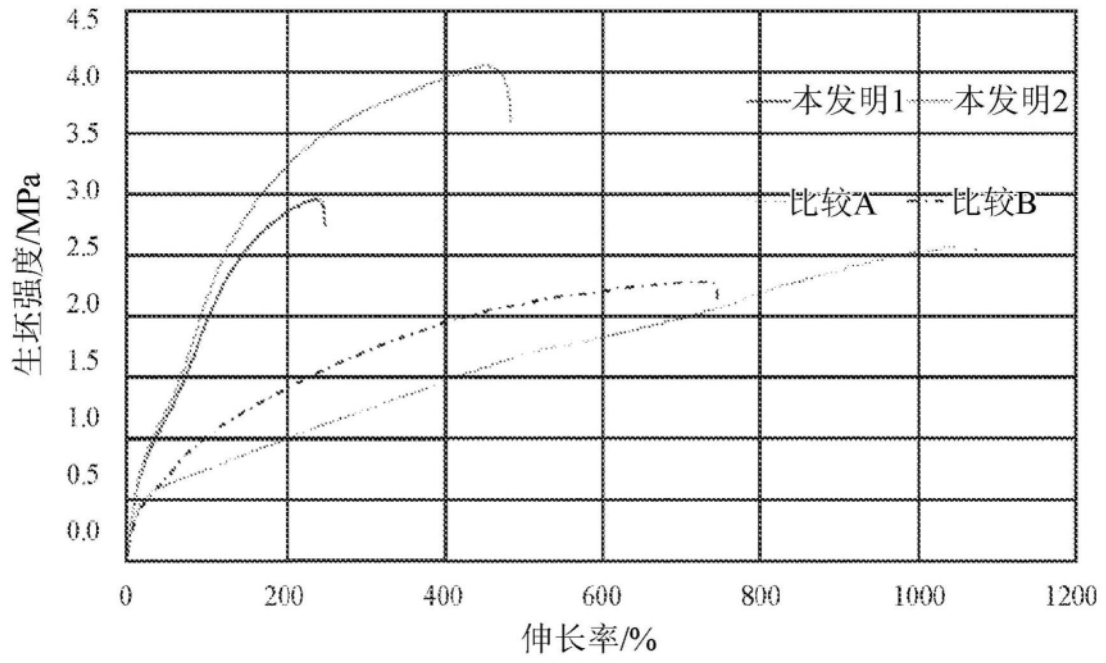


图1