

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480022267.5

[51] Int. Cl.

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08L 25/08 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 9 月 13 日

[11] 公开号 CN 1832992A

[22] 申请日 2004.7.28

[21] 申请号 200480022267.5

[30] 优先权

[32] 2003.7.30 [33] US [31] 60/491,147

[86] 国际申请 PCT/US2004/024336 2004.7.28

[87] 国际公布 WO2005/012410 英 2005.2.10

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.5

[71] 申请人 普立万公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 A·M·艾杜

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 张宜红

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

核化热塑性弹性体组合物和相关方法

[57] 摘要

本发明揭示了将成核剂用于丙烯基热塑性弹性体,优选的是丙烯基热塑性硫化橡胶。该成核剂促进了热塑性相晶体生长的成核点的形成。通过使用成核剂能够减小热塑性弹性体或硫化橡胶的热塑性相的晶体尺寸,还能够提高对热塑性弹性体组合物以及由该组合物制成的制品进行熔融加工的生产率。

1. 一种组合物，其包含：

至少一种包含至少一个弹性体相和至少一个热塑性相的热塑性弹性体，所述至少一个热塑性相包含至少一种丙烯基聚合物，所述至少一种弹性体相包含至少一个苯乙烯类共聚物橡胶相或至少一个部分交联的三元乙丙二烯橡胶相；以及

至少一种用来在热塑性弹性体的热塑性相内形成使晶体生长的成核点的成核剂。

2. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述至少一种成核剂分散在至少一个热塑性相内。

3. 如权利要求1或2所述的组合物，其特征在于，所述热塑性弹性体包含至少两个化学上性质不同的热塑性相。

4. 如权利要求1-3中任一项所述的组合物，

其特征在于，所述热塑性相包含连续相，所述弹性体相包含分散在连续的热塑性弹性体相中的不连续相；

其中所述成核剂包括成核滑石、磷酸钛、玻璃粉、铝的无机化合物、苯甲酸或其铝盐或钠盐、二元或一元酸式盐、酯环酸盐、聚丙烯酸衍生物、磷酸酯和山梨醇衍生物或它们的组合。

5. 如权利要求4所述的组合物，其特征在于，所述成核剂包括苯甲酸钠、山梨醇衍生物、有机磷酸酯盐、丙烯酸接枝聚丙烯、成核滑石或它们的组合，以热塑性弹性体中热塑性相的总重量为基准计，该组合物包含约0.005-5重量%的成核剂。

6. 如权利要求4或5所述的组合物，其特征在于，所述热塑性弹性体包含至少一个聚丙烯的热塑性相；所述热塑性弹性体包括苯乙烯-丁二烯(SB)橡胶、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)橡胶、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯(SEPS)橡胶、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)橡胶、苯乙烯-乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯(SEEPS)橡胶、苯乙烯-丙烯-苯乙烯(SPS)橡胶、上述橡胶的氢化形式、或它们的组合。

7. 如权利要求6所述的组合物，其特征在于，已将所述热塑性弹性体熔融加工成制品，在热塑性弹性体的冷却过程中，成核剂提高了热塑性弹性体的热塑性相中晶体形成的速率，与不含成核剂的热塑性弹性体的熔融加工相比，含有成核剂的热

塑性弹性体熔融加工能够以更短的时间得到固态晶体结构。

8. 如权利要求6所述的组合物，其特征在于，所述制品与不含成核剂的组合物制成的制品相比，其透明度获得了提高。

9. 一种制品，包含如权利要求1-6中任一项所述的组合物。

10. 一种制备如权利要求1-6中任一项所述组合物的方法，该方法包括：

将至少一种成核剂与热塑性弹性体的至少一种组分混合，形成可以转化为热塑性弹性体的组合物；

通过使热塑性弹性体的至少一个热塑性相熔融，从而使至少一种成核剂基本上分散在热塑性弹性体的至少一个热塑性相中，来形成其中分散有至少一种成核剂的热塑性弹性体。

11. 使用成核剂提高热塑性弹性体中的固态晶体结构形成速率的方法，包括以下步骤：

向热塑性弹性体的热塑性相加入成核剂，从而形成如权利要求1-6中任一项所述的热塑性弹性体组合物；

对所述热塑性弹性体组合物进行熔融加工；

使所述热塑性弹性体组合物冷却，其中成核剂促进热塑性弹性体组合物的热塑性相中的固态晶体结构以比不含成核剂的更快的速率形成。

核化热塑性弹性体组合和相关方法

优先权要求

本申请要求2003年7月30日提交的代理号为12003009的美国临时申请第60/491,147的优先权。

发明领域

本发明涉及在丙烯基热塑性弹性体中使用成核剂。

发明背景

在过去的几十年中，聚合物的应用改变了世界。聚合物科学迅猛发展，在聚合物物理学的交叉学科内制造了数以千计不同的热塑性和热固性产物：热塑性塑料、热塑性弹性体、热固性塑料和热固性弹性体。在这四种产物中，热塑性弹性体(也称为“TPE”)同时具有有价值的弹性体性能性质和有价值的热塑性加工性质。

通常根据弹性体的种类、依照Holden等人在1996年编纂的《热塑性弹性体》对热塑性弹性体进行鉴别和分类。“热塑性弹性体”(TPE)通常是能够通过加工或回收常规热塑性材料相同的方法进行加工和回收的聚合物或聚合物的混合物，而且热塑性弹性体在其使用的工作温度下具有与弹性体或橡胶类似的特征和性能。值得注意的是，塑料和弹性体橡胶的混合物(或合金)在热塑性弹性体的生产中、特别是用于在各种用途中代替热固性橡胶或挠性聚氯乙烯(PVC)的应用变得越来越重要。

“热塑性硫化橡胶”(TPV)是一类热塑性弹性体，其弹性体相发生部分或完全的交联、硫化或固化，从而可以用与处理常规热塑性材料相同的方法对TPV进行加工和回收，同时还能够使TPV在使用时的工作温度下保持其类似于硫化弹性体或橡胶的性质和性能。TPV在高性能热塑性弹性体的制造中、特别是在各种用途中代替热固性橡胶的应用中变得越来越重要。

任何一种聚合物的大规模生产都不能够停留在目前的加工条件上。成本的降

低、生产率的提高、更好操作性的提供、更廉价的产品都在推动着聚合物科学工业的进步。对于TPE也是如此。

发明简述

本领域需要能够提高热塑性弹性体(TPE)中晶体生长的引发和增长的方法,作为减少生产时间、降低劳动强度和提高生产率的方法。本领域还需要能够提高TPE的透明度、同时能够对包含TPE的组合物进行有效加工的方法。

本发明通过向TPE中引入成核剂设备(facility),从而增加了TPE的热塑性相中晶体生长的成核点的数量,从而解决了本领域中的问题。通过增加在TPE的热塑性相中形成晶体的数量,TPE组合物的晶体结构在冷却时能够更快地变成固态。

在加工TPE制品时,从经济角度讲,宜使TPE尽可能快地固化,而形成的制品不发生翘曲。例如,在用TPE注塑部件时,一旦在TPE的热塑性相内形成晶体结构,便可将制品从模具中取出。因此每小时可以制造更多的部件——减少生产周期的时间,从而提高生产率和降低加工成本。

发现在TPE中引入成核剂不仅能够提高TPE组合物的生产率以及由该组合物制造的制品的生产率,而且还能够促进透明TPE组合物的形成,尤其当使用TPE形成较薄的制品时更是如此。在本发明的某些实施方式中,由于加入了更多晶体生长的成核点,所以加工制品中的晶体尺寸倾向于小于不加入这种成核点的制品的晶体尺寸。根据对制品的其它加工(例如,如果将制品加工成较薄的厚度),这种现象提高了制品的透明度。

本发明的TPE组合物是常规TPE与一种或多种成核剂的组合。出乎意料的是,尽管已知可以将成核剂用于聚丙烯之类的非自成核聚合树脂,但是还没有人像本发明这样认为适宜将成核剂用于TPE的热塑性部分。

出乎意料的是,可以使生产周期至少减少25%,这是由于本发明熔融加工的热塑性弹性体化合物的热塑性相中晶体生长的引发和增长的速率增加了类似的百分数。因此,使用该熔融加工的TPE组合物制造最终部件或制品的生产者可以加快冷却速率和之后加工步骤的完成速率,同时不会由于将材料冷却至低于热塑性相的熔融温度或软化温度后发生对晶体生长的影响而带来麻烦。

尽管这些功效对用于各种用途的TPE组合物的加工很有益,但是当使用将TPE

组合物加热至高于热塑性相的熔融温度或软化温度的加工技术将TPE组合物制成最终制品的时候,这些功效特别显著。例如,注塑和热成形是两种这样的加工方法。在这些类型的加工方法中,限制生产率步骤通常是冷却步骤,在冷却步骤中使加工过的材料从液态或熔融态转化为固态。由于缩短了本发明TPE组合物的热塑性相的晶化时间、从而缩短了其固化时间,该材料能够更快地冷却。这有益地提高了总体生产效率。

另外,本发明的TPE组合物不容易产生众所周知的过冷现象。由于使TPE组合物中的过冷现象变得最小,制品的晶体结构和所得的性质能够比常规TPE(即不含成核剂)形成的制品更快地稳定,因此用本发明TPE组合物制成的制品能够更快地通过例如生产过程的质量控制步骤。在本发明的优选实施方式中,质量控制可以在不超过2小时内、甚至在制品形成的几分钟内可靠地进行。相反,要使使用常规TPE的制品稳定至能够可靠地对其进行质量控制分析、而且该制品可用于其预期用途的程度,需要大约24小时或甚至72小时。

将本领域TPE熔融加工的改进适用于TPE组合物的生产者和TPE组合物的使用者。更重要的是,对所述TPE组合物进行再熔加工的使用者可以直接收益于本发明组合物带来的生产效率。最终使用者看到的优点是使用者可能不需要在已经是耗时而复杂的方法上引入其它加工设备或步骤了。

向本发明的TPE组合物中引入成核剂并不复杂,可以采用以下几种方法中的一种:(1)在TPE自身形成的过程中加入,(2)在TPE自身形成之后、但是在将TPE运输给别的熔融加工者(即将TPE组合物转化为所需制品的最终用户)之前,作为后加工步骤加入,或(3)在将TPE最终加工成部件或制品的过程中加入。考虑到这一点,第二方法选择与最终熔融加工者能够在第三方法中自己做的类似,但是事实是如果在该阶段介入成核剂,在没有熔融混合步骤或混合步骤时,成核剂通常无法均匀分布,另外,最终熔融加工者通常希望使其制造步骤合理化。

发明实施方式

本发明的热塑性弹性体(TPE)组合物包含至少一种TPE和至少一种成核剂。该组合物通常在熔融加工之前和之后同时包含这些组分,这是由于成核剂在加工过程中通常不会与TPE发生化学反应,也不会降解。

本发明的成核剂可用于制备包括至少一个弹性体相和至少一个热塑性相的独特的TPE组合物。在本发明其它实施方式中，TPE组合物包括至少两个化学上性质不同的（chemically distinct）热塑性相。在其它实施方式中，TPE组合物包括至少两个化学上性质不同的弹性体相。在其它实施方式中，TPE组合物还包括任选的加工油、其它添加剂、或它们的组合，这是本领域技术人员众所周知的。

热塑性弹性体(TPE)

可将许多种TPE与本发明的成核剂一起有益地使用。在TPE中至少有一个热塑性聚合物相和至少一个弹性体相，这两个相中的一个连续的“基质”相，另一个相分散在该基体相中。优选的是，热塑性聚合物作为连续基体相，在其中分散有至少一个不连续的弹性体相。本领域普通技术人员可以理解，哪个相是连续相取决于热塑性相与弹性体相之比，以及包含这两相的材料的粘度比。TPE中热塑性组分与弹性体组分之比根据所需的用途而变化。对这些组分的种类和用量的选择是本领域技术人员可以理解的。

优选的是所选TPE的热塑性组分和弹性体组分是总体相容的。“总体相容的”表示其中一相(例如TPE的弹性体相)对另一种组分(例如TPE的热塑性相)具有良好的粘合性，能够良好地分散在另一种组分的连续相中。总体相容体系中的平均弹性体粒径可以为从物理上尽可能小到大约100微米，但是本发明并不限于此。在特别优选的相容性TPE体系中，希望弹性体颗粒的粒径约为0.1微米至5微米，优选为0.05-2微米。

热塑性材料通常是能够在高于其软化温度或熔融温度的温度下进行模塑或用其它方法成形和再加工的材料。聚烯烃是优选的热塑性材料。同样的，特别优选的TPE是热塑性烯烃弹性体(TPOE)。TPOE包含至少一种热塑性聚烯烃和至少一种弹性体。

由于聚烯烃基于石油化学生产的低成本、大吨位生产，它是聚合物科学和工程学中的基本组成部分。可用作本发明热塑性烯烃的聚烯烃的例子包括、但不限于以下低级 α -烯烃的均聚物和共聚物：1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、2-甲基-1-丙烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯和5-甲基-1-己烯，以及乙烯、丁烯和丙烯，优选丙烯的均聚物和共聚物。最优选丙烯的均聚物——聚丙烯。

当把成核剂渗入包含丙烯基热塑性相的TPE时,很容易观察到本发明的有益的影响。聚丙烯之类的丙烯基材料不会“自成核”。也即是说,需要通过外部刺激为晶体生长提供成核点。因此,强烈需要避免非自成核的材料经常发生的过冷现象,从而促进其中的结晶结构快速固化,以提高加工效率。

通过以下的机械性质和物理性质可以很好地说明聚丙烯(PP)的热塑性质:模量约为1 Gpa、屈服应力约为35 Mpa、伸长率约为10%至1000%的刚性半结晶聚合物。根据熔体流动指数或熔体流动速率(MFI或MFR)性质对工业生产商提供的聚烯烃进行选择。在230℃、2.16千克的载荷下,MFI可约为0.05-1400克/10分钟,优选约为0.5-70克/10分钟。对于聚丙烯,在230℃、2.16千克的载荷下,MFI应约为0.5-70克/10分钟,优选约为1-35克/10分钟。可用于本发明的聚丙烯的非限制性例子是可以从Dow Chemicals、Basell Polyolefins、BP Amoco、Huntsman等跨国供应商购得的聚烯烃。

任何合适的弹性体均可形成本发明TPE的弹性体相。优选的是该弹性体具有基本饱和的烃主链,使共聚物对臭氧的破坏和氧化降解较为惰性,但是该弹性体还具有有利于固化的侧链不饱和性。例如,可用于本发明弹性体的例子包括、但不限于天然橡胶、聚异戊二烯橡胶、苯乙烯类共聚物弹性体(即得自苯乙烯和至少一种其它单体的弹性体、包括以下橡胶的弹性体:苯乙烯-丁二烯(SB)橡胶、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)橡胶、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯(SEPS)橡胶、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)橡胶、苯乙烯-乙烯-乙炔-丙烯-苯乙烯(SEEPS)橡胶、苯乙烯丙烯-苯乙烯(SPS)橡胶和其它橡胶,所有的橡胶均可被任选地氢化)、聚丁二烯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、三元乙丙二烯橡胶(EPDM)、乙烯-辛烯共聚物和其它弹性体。

特别优选的是苯乙烯类共聚物弹性体和烯烃类弹性体,特别是EPDM,所述EPDM可以是部分交联或完全交联的。在TPOE中,烯烃类弹性体是特别有用的,这是由于它们要达到所需的性质所需的成本比较适当。在这些弹性体中,由于EPDM成本低、大吨位,是聚合物科学和工程学中的基本结构单元,因此优选EPDM,EPDM是基于石油化学生产的产品化合成橡胶。EPDM包含乙烯、丙烯和至少一种非共轭二烯的共聚物。当EPDM包括TPE的弹性体相时,EPDM最优选是交联的,从而使TPE为热塑性硫化橡胶(TPV)。可以用以下的机械性质和物理性质很好地说明使用EPDM的优点:低的压缩变定、充油(extended oil)到宽硬度范围

的能力和良好的热稳定性。

根据门尼粘度性质对得自工业制造商的烯烃类弹性体进行选择。烯烃类弹性体在100℃的门尼粘度可约1-1,000, 优选约为20-150ML 1+4@100℃。当对弹性体进行充油时, 对于EPDM, 在100℃的门尼粘度应当约为1-200, 优选约为20-70ML 1+4@100℃。可用于本发明的EPDM的非限制性的例子是可以从Bayer Polymers、DuPont Dow Elastomers、Uniroyal Chemicals (目前是Crompton公司的分公司)、ExxonMobil Chemicals等跨国公司购得的EPDM。

弹性体本身可以以各种形式提供。例如, 提供的弹性体可以是液体形式、粉末形式、打包形式、碎片形式或丸粒形式。弹性体的提供形式对形成TPE所需的加工设备种类和参数有影响。本领域普通技术人员很容易熟悉对各种形式的弹性体的加工, 能够通过适当的选择达到本发明的TPE组成。

如上所述, 除非与附加的权利要求书相抵触, 包含至少一种成核剂的TPE组合物的形成不一定限于那些基于任何特定TPE的组合物, 许多种TPE都是可以在市场上购得的。例如, PolyOne公司、Bayer、Crompton公司、DuPont Dow Elastomers、Teknor Apex、AES、Multibase、SoFTeR、Sumitomo、Asahi Kasei、Kraton、GLS、ExxonMobil公司、Uniroyal Chemical以及许多其他跨国公司向市场提供各种商品名称的工业用TPE。这些公司和许多其他公司提供了许多种能够用于本发明的TPE。

成核剂

本发明的“成核剂”是能够在聚合物熔体中形成核的添加剂, 这种核在TPE的至少一个热塑性相中引发和促进晶体生长。也即是说, 成核剂提供核化TPE。应当注意术语“成核剂”有时通常用于泡沫法。应当理解, 无法在聚合物熔体中形成用来引发晶体生长和增加晶体生长的成核点的成核剂, 并不包括在本发明成核剂的定义之内。

本发明的成核剂有益地增加了能够使晶体开始生长的位点的数量, 从而减小了材料中晶体的总体尺寸。如果晶体的尺寸减小到小于光的波长, 该材料变得更加透明。在该实施方式中, 有时将成核剂称为“澄清剂”。使用成核剂增加TPE的热塑性相中的成核点数量的另一个优点是能够减少在TPE中获得固态晶体结构所需的时间, 从而可以在更高的温度下加工该材料, 而且促进加工速度

的加快。

所述成核剂可以是无机或有机的。合适的成核剂包括例如成核滑石、磷酸钛、玻璃粉、铝的无机化合物、苯甲酸及其铝盐或钠盐(例如苯甲酸钠)、二元或一元酸式盐、酯环酸盐、聚丙烯酸衍生物(例如丙烯酸接枝的聚丙烯)、磷酸酯和山梨醇衍生物(例如亚苄基山梨醇)。

可在市场上购得的成核剂的非限制性例子包括 Milliken Chemicals (Spartanburg, SC)生产的商品名为“Millad”的成核剂。例如, Millad™级3903、3905、3988、3940、3899和3908是Milliken Chemical销售的山梨醇衍生物, 适合用作本发明的成核剂。另一种合适的成核剂是购自Milliken Chemical的 Hyperform™ HPN-68, 这种成核剂是作为新型的超成核剂特别销售的, 据称这种超成核剂能够在提高所制造制品的模量的同时在聚丙烯中提供最快的已知结晶速度。一些能够用作澄清剂的成核剂由Roquette(法国)生产, 由Ciba Specialty Chemical在美国销售, 其商品名为IrgaClear™ (例如DM-LO)。同样的, Mitsui Toatsu Chemical在日本生产一种澄清剂, 该澄清剂在美国由Mitsui Chemical销售, 其商品名为NC-4。

其它可在市场上购得的成核剂包括Crompton公司– Uniroyal Chemical (Middlebury, CT)销售的商品名为“Polybond”的聚丙烯酸-接枝聚丙烯。例如, Polybond™ 1001是Crompton公司销售的丙烯酸-接枝聚丙烯, 它适合用作本发明的成核剂。其它可在市场上购得的成核剂包括Amfine Chemical公司(Allendale, NJ)销售的有机磷酸酯盐, 例如使用商品名“ADKstab NA-11”和“ADKstab NA-21”的有机磷酸酯盐。

已知能够用于热塑性聚合物的其它成核剂和澄清剂也同样是适用于本发明的成核剂。例如, 其他合适的澄清剂和成核剂总结于以下网页– www.plasticstechnology.com/articles/200207fa1.html。

其他任选的添加剂

如果需要的话, 本发明的TPE组合物可任选地包含添加剂或与基料TPE中所含添加剂不同的其它添加剂。所用添加剂的种类和含量与基料TPE中所含的添加剂及其量有关, 在很大程度上取决于TPE的来源。所用添加剂的种类和用

量也与最终使用者用TPE组合物制造的制品所需的用途有关。

在任意情况下，可将任意合适的添加剂以所需的量包含在本发明的TPE组合物中。可以将以下组分有益地用于某些用途，例如：加工油、相容剂、填料(例如煅烧粘土、高岭土、纳米粘土、滑石、硅酸盐和碳酸盐)、颜料和色料(例如炭黑)、阻燃剂、抗氧化剂、导电颗粒、UV-抑制剂、稳定剂、偶联剂(例如硅烷和钛酸酯)、增塑剂、润滑剂、防结块剂、抗静电剂、蜡、发泡剂、以及它们的组合。本领域普通技术人员能够很容易地了解这些添加剂的选择和应用。

例如，使用加工油影响弹性体的充油是本领域众所周知的。例如，在制备TPE时，经常需要对组合物的弹性体部分(extend)。充油使其具有较低的硬度，同时使达到相同的TPE吨位所需的弹性体成本降低。

根据TPE的来源，油可以是TPE组合物中的单独组分，或者是基料弹性体本身的一部分。适合任选地用于本发明的油的非限制性例子包括芳香类、链烷类和环烷类矿物油。根据特定的最终用途和选用于配制TPE的弹性体的种类，可以使用完全饱和的油和部分饱和的油。TPE组合物中油的浓度通常约为0-200phr，优选约为0-100phr，但是可以在此范围以外变化，这是本领域普通技术人员能够理解的。

另外，使用增容剂来促进例如TPE中分散的弹性体相在连续的热塑性相中的整合(或反之亦然)是众所周知的。例如，在制备TPE时，经常需要并且有益地使用增容剂，从而提高两种性质不同的组分——热塑性组分和弹性体——的协同整合，以便提供某种与任一种组分单独表现出的性质不同的改进的性能性质。

热塑性弹性体(TPE)组合物的制备

组分的选择

在本申请中，短语“热塑性弹性体组合物”表示包含至少一种TPE和至少一种成核剂的组合物。该TPE组合物可任选地包含其它添加剂，例如上述的添加剂。

以一定的用量使用成核剂，从而提高晶体生长的速度和所需的晶体尺寸。优选的是，成核剂还提高生产率、同时提供其它益处。例如，当TPE组合物的透明度很重要的时候，使制得的晶体具有最小的尺寸是特别有益的。

以基料TPE的总重为基准计，成核剂的量优选约为0.01-5.0重量%，更优选约0.1-1.0重量%，但是本发明并不限于此。当然，该用量可根据TPE的性质以及其中

热塑性相和弹性体相之比而改变。当描述基料TPE中热塑塑料的量的时候,以TPE中热塑性相的总重为基准计,成核剂的用量优选约为0.005-5重量%、更优选约0.1-1.0重量%。

对TPE组合物的加工设备和加工方法的选择

如上所述,向本发明的TPE组合物中引入成核剂并不复杂,可以采用以下几种方法中的任意一种:(1)在TPE自身形成的过程中加入,(2)在TPE自身形成之后、但是在将TPE运输给别的熔融加工者(即将TPE组合物转化为所需制品的最终用户)之前,作为后加工步骤加入,或(3)在将TPE最终加工成部件或制品的过程中加入。通常不优选第三方法,这不仅是由于最终使用者通常希望有最高的加工效率,而且还因为成核剂可能会无法在TPE中充分分散,导致产生不均一的无法预期的后果。

在TPE的形成过程中加入成核剂的第一方法提供了原位形成的本发明TPE组合物。根据该方法,提供至少一种TPE的热塑性和弹性体组分。然后使至少一种成核剂与TPE的组分结合。然后任选地在一种或多种任选添加剂的存在下将这些组分混合。尽管不是必须,但是也可以在另外实施方式中对这些组分进行加热,使TPE的热塑性相熔融。在所述另外的实施方式中,成核剂能够在TPE自身形成的过程中充分分散在TPE的至少一个热塑性相中。在所述第一方法中用于形成TPE所需的步骤是本领域普通技术人员所熟知的。

制备TPE组合物的第二方法将至少一种成核剂渗合入至少一种已经生成的基料TPE中。根据该方法,提供至少一种基料TPE。然后将至少一种成核剂与TPE结合。然后任选地在任选的一种或多种添加剂的存在下将这些组分混合。尽管不是必须,但是也可以在另外的实施方式中对这些组分进行加热,使TPE的热塑性相熔融。在所述另外的实施方式中,成核剂能够充分分散在TPE的至少一个热塑性相中。

对于这些方法中的任意一个,可通过间歇法或连续法对TPE组合物进行加工。可以使用间歇法或连续法对TPE组合物的组分进行混合和加热,从而在单个段(piece)的设备或多个段的设备中将成核剂分散在TPE的热塑性相中。从大规模生产的经济效益上来讲,优选采用连续法。当其它步骤连续进行时,还可进一步获得大规模生产的经济效益。例如,一种特别有效的方法是在制备TPE组合物同时,连续地将其制成所需的形状和尺寸。

在一个间歇法的实施方式中，可通过在第一段设备中混合组分制备TPE组合物。Banbury型混合器、Brabender型混合器、辊炼机、Buss捏合机、干式涡轮混合器等之类的机械混合器均适用于该目的。

在一实施方式中，可以将TPE组合物的所有基料组分(即TPE或其组分、成核剂和其它任选的添加剂(如果使用的话))加入混合器中。混合以任意合适的速率进行，优选的是使组分充分混和。例如，在本发明一些实施方式中，混合在大约10-100rpm(转/分)、优选约为75-85rpm的转速下进行大约1-5分钟，优选进行约2-4分钟。

如果需要成核剂分散在TPE的热塑性相中，可以在混合步骤中进行加热。在进行加热的时候，加热的温度要能达到所需的效果。优选的是，将这些组分加热到足以使TPE的热塑性组分熔融或软化的温度。例如，当TPE的热塑性相包含丙烯基聚合物时，通常将这些组分加热至大约170°C至210°C，优选大约185°C至195°C。然而，成核剂不一定在此熔融混合步骤中发生熔融。

在一间歇法中，将TPE组合物输送到其它段设备中形成所需的形状和尺寸。通常是使最终使用者能够将TPE组合物熔融加工成所需制品的形状和尺寸。例如，可以从混合器中取出TPE组合物的塞材(plug)，并在大约170°C至230°C、优选大约195°C-215°C的温度下将其压缩模制成例如7.6厘米×15.2厘米×0.31厘米(3英寸×6英寸×0.125英寸)的板状模制品。可以将塞材在0压力下静置30秒，然后在约3分钟内将压力升高至1,100kN作用力。在对其施加了4分钟的1,100kN作用力的压力之后，可在保持该压力的条件下将样品冷却至室温。

在连续法中，可以首先在合适的混合器中将组分混合。Banbury型混合器、Brabender型混合器、辊炼机、Buss捏合机、干式涡轮混合器等之类的机械混合器均适用于该目的。在这些混合器中进行充分地加热，将成核剂熔融混合入TPE组合物中。在所述实施方式中，然后将混合的组分连续输送到另一个段的设备中，在该设备中对混合物加热，从而形成TPE组合物。然后在连续法的过程中，在不需要将大量所含的物质(bulk content)输送到另一个段设备中的情况下将TPE组合物制成所需的形状和尺寸，此过程是连续进行的。如果需要的话，甚至可以通过连续法将TPE制成最终应用制品。

形成TPE组合物的连续法的一个例子包括使用反应性(reactive)挤出设备。

可将许多种反应性挤出设备用于该方法。优选的是长-径(L/D)比约为38-60, 优选约为40-52的双螺杆共旋转挤出机。

反应性挤出能够对TPE的弹性体相进行动态硫化, 在制备热塑性硫化橡胶(TPV)时优选进行该操作。当在本发明中使用动态硫化时, 可以进一步有益地减少加工时间和提高生产率。然而, 可以采用除了动态硫化以外的方法制备本发明的TPE组合物。例如, TPE的弹性体组分可以在没有热塑性组分的条件下发生固化, 制成粉末, 然后在高于TPE的热塑性组分的熔点和软化点的温度下与热塑性组分混合, 从而形成TPE。

可任选对TPE进行完全或部分的交联。如上所述, 在本发明一些实施方式中, 优选TPE组合物是TPV。为了完成反应, 因此使TPE发生交联(也称为“固化”), 以使其形成TPV, 通常将混合物加热至基本等于或高于TPE的任何热塑性组分的软化温度或熔融温度的温度, 并加热足够的时间, 以制得具有所需均一性和弹性体相的交联的组合物。例如, 优选的聚丙烯(PP)/EPDM反应性挤出的挤出形状(extrusion profile)可以是扁平的(在190°C温度和500rpm转速下挤出)。可以用例如25毫米双螺杆挤出机以27千克/小时(60磅/小时)的进料速率将反应组分加入反应性挤出机。

可以依照任意合适的顺序、将任意合适量的TPE组合物的组分加入加工设备中。如上所述, 可以在形成基料TPE之前或之后加入成核剂。总之本领域普通技术人员能够很容易地对TPE组合物中组分的用量和加入顺序进行改变。

发明的实用性

本领域普通技术人员很容易理解, 可以将本发明的TPE组合物制成各种制品。例如, 可以对TPE组合物进行再加工, 例如通过压制、压缩模制、注射塑模、压延、热成形、吹塑或挤出将其制成最终制品。在对本发明的TPE组合物进行再加工时, 通常至少将组合物加热至TPE组合物的热塑性组分软化点或熔点的温度, 以助于进一步形成具有各种形状和尺寸的所需制品。TPE组合物的最终使用者将受益于本文所述的加工优点。另外, 本发明促进了最终使用者提高由TPE组合物制成的某些制品的透明度的能力。

在以下的非限制性实施例中描述本发明的其它实施方式。

实施例

普通试验材料实施例

除非另外说明，将下列材料用于下文所述的实施例。

表 1		
商品名或缩写	描述	来源
ADKstab NA-11	澄清剂	Amfine Chemical 公司, Allendale, NJ (www.amfine.com)
Forprene™ 6EK5 01 A65	高性能热塑性弹性体, 天 然的, UV-稳定的	PolyOne 公司; Avon Lake, OH (www.polyone.com)
Forprene™ 6M0 901 A70	热塑性弹性体	PolyOne 公司; Avon Lake, OH (www.polyone.com)
Forprene™ 6M0 901 A75	热塑性弹性体	PolyOne 公司; Avon Lake, OH (www.polyone.com)
Forprene™ 6M0 901 A85	热塑性弹性体	PolyOne 公司; Avon Lake, OH (www.polyone.com)
Millad™ 3905	山梨醇衍生物 澄清剂	Milliken Chemical; Spartanburg, SC
Hyperform™ HPN-68	降苈烷羧酸盐	Milliken Chemical, Spartanburg, SC
Millad™ 3908	山梨醇衍生物 澄清剂	Milliken Chemical, Spartanburg, SC
Polybond™ 1001	丙烯酸接枝聚丙烯	Crompton 公司 – Uniroyal Chemical, Middlebury, CT (www.cromptoncorp.com)
Santoprene™ 101-73	热塑性弹性体	高级弹性体体系, L P , Akron, OH (www.santoprene.com)
Santoprene™ 101-87	热塑性弹性体	高级弹性体体系, L P ; Akron, OH (www.santoprene.com)
苯甲酸钠	苯甲酸钠	Velsicol Chemical 公司 (Rosemont, IL) 或其它供应商

对比例C1和实施例1-3

在190℃的温度和60rpm的转速下将表2所列的Forprene™ 6EK5 01 A65在Brabender型混合器内混合。本领域技术人员能够理解，当Forprene™ 6EK5 01 A65开始熔融（flux）时，将表2所列的剩余物料加入混合器中。混合持续30秒。然后使用压塑成形机在205℃(400°F)将物料压成板。

表2				
物料	重量份数(%)			
	对比例C1	实施例1	实施例2	实施例3
Forprene™ 6EK5 01 A65	100.00	99.90	99.90	99.90
苯甲酸钠	-	0.10	-	-
Millad™ 3908	-	-	0.10	-
ADKstab NA-11	-	-	-	0.10

不含成核剂的组合物(对比例C1)具有第二熔体结晶温度109°C, 该温度大大低于本发明组合物的熔体结晶温度。本发明组合物(实施例1-3)的第二熔体结晶温度分别为121°C、123°C和124°C。因此, 当使用本发明的组合物时, 由于在冷却时能够更快地获得固态晶体结构, 从而提高了加工效率。

对比例C2和实施例4-9

在190°C和60rpm的转速下, 将表3所列的Forprene™ 6M0 901 A75在Brabender型混合器内混合。本领域技术人员能够理解, 当Forprene™ 6M0 901 A75开始熔融时, 将表3所列的剩下的物料加入混合器中。混合持续30秒。然后使用压塑成形机在205°C(400°F)将物料压成板。

表3							
物料	重量份数(%)						
	对比例C2	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9
Forprene™ 6M0 901 A75	100.00	99.75	99.75	99.75	99.75	99.90	99.65
苯甲酸钠	-	0.25	-	-	-	-	0.10
Millad™ 3908	-	-	0.25	-	-	-	0.10
ADKstab NA-11	-	-	-	0.25	-	-	-
Polybond™ 1001	-	-	-	-	0.25	0.10	0.15

如上实施例所述, 包含成核剂的组合物(实施例4-9)的第二熔体结晶温度高于不含成核剂的组合物(对比例C2), 这与本发明的组合物能够提高加工效率是一致的。

实施例10-11和对比例C3-C5

根据本发明对两种可在市场上购得的TPV进行改性, 用于两种不同的用途。对于每种用途形成一个部件, 部件的种类和厚度列于下表4。表4还显示根据实施例

10-11进行改性的可在市场上购得的TPV。

与具有相同硬度值的未改性的市售TPV相比，制得的改性TPV(即包含成核剂的TPV)能够较快地模制(在本文中命名为"快速模制级")。未改性的市售TPV及其生产周期时间列于下表5。

以基料TPV的总重为基准计，实施例10和11的快速模制级使用0.1%苯甲酸钠、0.1%ADKstab NA-11、0.2%成核滑石和0.15%作为成核剂的Hyperform™ HPN-68的组合制成。

表 4			
实施例编号	用途/相关尺寸	改性制成快速模制级的TPV	快速模制级的生产周期时间(秒)
10	溢流冒口部件(壁厚=0.3175厘米(0.125英寸))	Forprene™ 6M0 901 A75	24
11	夹具(壁厚=0.9525厘米(0.375英寸))	Forprene™ 6M0 901 A85	71

表 5				
对比例编号	用途/相关尺寸	未改性TPV级	未改性TPV级的生产周期时间(秒)	生产周期时间的减少%
C3	溢流冒口部件(壁厚=0.3175厘米(0.125英寸))	Santoprene™ 101-73	31	22.6 (实施例10)
C4	溢流冒口部件(壁厚=0.3175厘米(0.125英寸))	Forprene™ 6M0 901 A70	31	22.6 (实施例10)
C5	夹具(壁厚=0.9525厘米(0.375英寸))	Santoprene™ 101-87	91	22.0 (实施例11)

对比表4和表5可以发现，在所有的情况下当将本发明的新的快速模制级用于注塑生产线时，与具有相同硬度、相同应用、可比较的未改性市售TPV相比(即将实施例10的快速模制级与对比例C3和C4相比，将实施例11的快速模制级与对比例C5相比)，本发明的快速模制级的生产周期时间更短。因此，与具有相同硬度值的可比较的市售TPV相比，使用快速模制级有益地获得了更高的生产率。每次比较所得的生产周期时间的减少的总百分数列于表5。

对本领域技术人员显而易见的是，可以在不背离附加权利要求书所定义的本发明精神和范围的基础上，对本发明进行各种修改和改变。应当注意下面任意方法权利要求中所述的步骤不一定按照其所列的顺序进行。本领域的普通技术人员能够理解，可以对这些步骤的执行顺序进行改变。