

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 23/02

C08F 8/00 C08C 19/30



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97196328.2

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1137193C

[22] 申请日 1997. 7. 10 [21] 申请号 97196328. 2

[30] 优先权

[32] 1996. 7. 12 [33] US [31] 08/678,909

[32] 1996. 7. 12 [33] US [31] 08/678,941

[86] 国际申请 PCT/US97/12249 1997. 7. 10

[87] 国际公布 WO98/02489 英 1998. 1. 22

[85] 进入国家阶段日期 1999. 1. 11

[71] 专利权人 陶氏化学公司

地址 美国密执安州

[72] 发明人 T·H·霍 R·T·约翰斯顿

M·M·修斯 J·D·艾伦

审查员 张美静

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

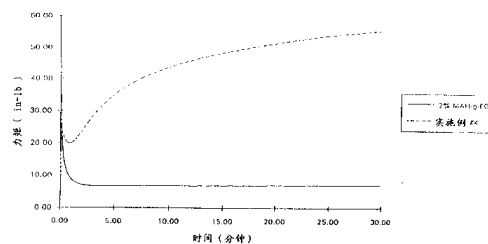
代理人 程伟

权利要求书 5 页 说明书 27 页 附图 1 页

[54] 发明名称 弹性体、它们的制备方法以及由这些弹性体所制造的制品

[57] 摘要

本发明描述了制备至少部分交联的弹性体和含有这种弹性体的可熔融加工的热塑性组合物的方法，以及通过这种方法所得到的弹性体、组合物和橡胶制品。这些弹性体可以通过将含有反应性取代基的弹性聚合物与数均分子量小于约 2000、含有两个或多个与弹性聚合物所含有的反应性取代基不同的反应性取代基的交联剂至少部分地发生交联反应而制备，每种反应性取代基选自羧酸、酸酐、羧酸盐、酰卤、羟基、环氧基和异氰酸酯基，使弹性体的反应性取代基将与交联剂的反应性取代基反应以至少部分地交联弹性体。所公开的可熔融加工的热塑性组合物可以通过将这些弹性体与热塑性聚合物进行混合而得到，例如在热塑性聚合物的存在下将这些弹性体进行动态硫化。



1. 一种制备至少部分交联的弹性体的方法，其特征在于该方法包括将下列组分进行接触反应的步骤：

(1) 包含含有反应性取代基的乙烯/ α -烯烃共聚体的官能化弹性聚合物，其中所述共聚体是指由两种或更多种单体所形成的聚合物；
和

(2) 交联剂

(a) 含有两个或多个与官能化弹性聚合物所含有的反应性取代基不同的反应性取代基， 和

(b) 数均分子量小于 2000，
每种反应性取代基的选择应使

(i) 所述官能化弹性聚合物的反应性取代基与交联剂的反应性取代基能发生反应以至少部分交联所述官能化弹性聚合物， 和

(ii) 所述反应性取代基选自羧酸、酸酐、羧酸盐、羟基、环氧基和异氰酸酯基，

前提条件是所述乙烯/ α -烯烃共聚体的反应性取代基选自羧酸、酸酐、羧酸盐、羟基和环氧基。

2. 一种制备可熔融加工的热塑性组合物的方法，该方法包括将下列组分进行动态硫化的步骤：

(A) 包含含有反应性取代基的乙烯/ α -烯烃共聚体的官能化弹性聚合物，其中所述共聚体是指两种或更多种单体所形成的聚合物；

(B) 含有两个或多个反应性取代基的交联剂， 在

(C) 热塑性聚合物的存在下进行所述动态硫化，

其中

(1) 官能化弹性聚合物含有两个或多个与交联剂所含有的反应性取代基不同的反应性取代基， 和

(2) 交联剂的数均分子量小于 2000，
每种反应性取代基的选择应使

(i)所述官能化弹性聚合物的反应性取代基与交联剂的反应性取代基能发生反应以至少部分交联所述官能化弹性聚合物, 和

(ii)所述反应性取代基选自羧酸、酸酐、羧酸盐、酸卤、羟基、环氧基和异氰酸酯基。

3. 一种制备可熔融加工的热塑性组合物的方法, 该方法包括将下列组分进行共混的步骤:

(A) 至少部分交联的弹性体, 和

(B) 热塑性聚合物

其中, 所述至少部分交联的弹性体是权利要求1所述的方法制备的。

4. 权利要求1至3中任一项所述的方法, 其中, 当所述官能化弹性聚合物是具有反应性取代基的乙烯/ α -烯烃/二烯烃三元共聚物时, 官能化弹性聚合物的 α -烯烃单元具有4-10个碳原子。

5. 权利要求1至3中任一项所述的方法, 其中所述官能化弹性聚合物是密度小于0.9克/厘米³的乙烯/ α -烯烃共聚体。

6. 权利要求1至5中任一项所述的方法, 其中所述官能化弹性聚合物是具有反应性取代基的乙烯/ α -烯烃共聚物, 所述共聚物是指由两种单体形成的聚合物。

7. 权利要求6所述的方法, 其中所述 α -烯烃是丙烯。

8. 权利要求1至6中任一项所述的方法, 其中所述官能化弹性聚合物的 α -烯烃单元具有4-10个碳原子。

9. 权利要求8所述的方法, 其中所述官能化弹性聚合物含有长支链。

10. 权利要求8或9所述的方法, 其中所述 α -烯烃是1-辛烯。

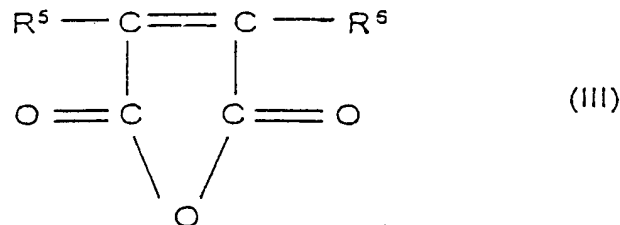
11. 权利要求1至10中任一项所述的方法, 其中所述官能化弹性聚合物含有由下式所示化合物衍生而来的官能团:



其中 R^3 代表 H 或主要由碳氢组成的烃基, R^4 代表主要由碳氢组成的亚烃基, 每个 X 可以相同或不同, 代表选自羧酸、酸酐、羧酸盐、

羟基和环氧基的反应性基团, y 为 0 至 4 的整数, z 为 0 至 4 的整数, 并且 $y+z>0$, 或

含有由下式所示化合物衍生而来的官能团:



其中 R^5 和 R^6 各自独立地为 H 或 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基, 或 R^5 和 R^6 相互之间连接起来构成脂环结构。

12. 权利要求 11 所述的方法, 其中所述官能化弹性聚合物包括衍生自马来酸酐的官能团。

13. 权利要求 1 至 12 中任一项所述的方法, 其中所述交联剂是下式所示的化合物:



其中: R^2 各自独立地为主要由碳氢组成的(亚)烃基, 每个 X' 各自独立地是选自羧酸、酸酐、羧酸盐、羟基、环氧基和异氰酸酯基的反应性基团, p 为大于或等于 1 的整数, 和 q 为大于或等于 2 的整数。

14. 权利要求 1 至 13 中任一项所述的方法, 其中所述交联剂具有 2 个或更多个选自环氧基和异氰酸酯基的反应性取代基。

15. 权利要求 1 至 11 中任一项所述的方法, 其中所述交联剂含有两个或多个环氧基取代基。

16. 权利要求 1 至 15 中任一项所述的方法, 其中所述官能化弹性聚合物的结晶度小于 15%。

17. 权利要求 1 至 11 和 13 中任一项所述的方法, 其中所述官能化弹性聚合物含有 2 个或更多个环氧基取代基作为反应性取代基。

18. 权利要求 15 所述的方法, 其中所述官能化弹性聚合物为含有马来酸酐取代基的乙烯/1-辛烯共聚物, 并且式 (VII) 中的每个 X 为环氧基。

19. 权利要求 1 和 4 至 18 中任一项所述的方法, 其中该方法为静态硫化法。

20. 权利要求 2 或 3 所述的方法, 其中所述热塑性聚合物 (i) 具有至少 25% 的结晶度, (ii) 数均分子量至少为 7,000, 和 (iii) 选自聚烯烃、聚酯、聚苯硫醚、聚苯醚和聚氯乙烯。

21. 权利要求 20 所述的方法, 其中所述热塑性聚合物选自高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-苯乙烯共聚物、聚异丁烯、乙烯-丙烯-二烯烃单体三元共聚物、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物, 以及乙烯和一氧化碳的聚合物。

22. 权利要求 20 所述的方法, 其中所述热塑性聚合物为聚丙烯。

23. 权利要求 2 或 3 所述的方法, 其中该方法的产物包含 (A) 60 至 25% (重量) 的热塑性聚合物和 (B) 40 至 75% (重量) 的至少部分交联的弹性体的共混物。

24. 一种可熔融加工的热塑性组合物, 它含有

(A) 5 至 95wt% 的热塑性聚合物, 和

(B) 95 至 5wt% 的由权利要求 1 所述的方法制得的至少部分交联的弹性体的共混物。

25. 权利要求 24 所述的组合物, 其中所述热塑性聚合物 (i) 具有至少 25% 的结晶度, (ii) 数均分子量至少为 7,000, 和 (iii) 选自聚烯烃、聚酯、聚苯硫醚、聚苯醚和聚氯乙烯。

26. 权利要求 25 所述的组合物, 其中所述热塑性聚合物选自高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-苯乙烯共聚物、聚异丁烯、乙烯-丙烯-二烯烃单体三元共聚物、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物以及乙烯和一氧化碳的聚合物。

27. 权利要求 25 所述的组合物, 其中所述热塑性聚合物为聚丙烯。

28. 权利要求 24 至 27 中任一项所述的组合物，它含有 (A) 60 至 25% (重量) 的热塑性聚合物，和 (B) 40 至 75% (重量) 的至少部分交联的弹性体的共混物。

29. 可由权利要求 1 所述的方法制得的至少部分交联的弹性体制得的含有交联的弹性体的制品。

30. 含有权利要求 24 至 28 中任一项所述的组合物的制品。

31. 将可由权利要求 2、3 和 20 至 23 中任一项所述的方法制得的组合物进行热成型而制备的制品。

弹性体、它们的制备方法 以及由这些弹性体所制造的制品

本发明涉及弹性体、它们的制备方法和由弹性体所制造的产品。一方面，本发明涉及交联官能化的弹性体。另一方面，本发明涉及采用非硫或非过氧化物的化合物进行交联的弹性体。第三，本发明涉及能够制备弹性产品的可熔融加工的热塑性硫化组合物的制备方法，弹性产品的制备方法和由这些方法所制造的产品。

弹性体传统上可采用(i)通过辐射或过氧化物引发的自由基固化体系或(ii)硫来进行交联(亦称为硫化)，但所得的产物往往在一种或多种性能上不能令人满意。例如，自由基固化体系经常生成低分子量的副产物(这对交联弹性体的物理性能会有负面影响)，而采用硫进行交联的弹性体会产生气味和颜色方面的问题，而且由于在聚合物链中存在不饱和键和/或弱的硫键，弹性体的热老化稳定性和耐候性都达不到要求。现已提出有其它一些交联体系，例如 US-A-4,801,647 公开了采用二胺交联剂来交联接枝有马来酸酐的乙烯-丙烯-二烯烃弹性体，但开发其它的弹性体交联体系仍是许多弹性体最终使用商的兴趣所在。

热塑性硫化橡胶(TPV's)为人们所熟知，例如 Santoprene[®]热塑性橡胶，它是由 Advanced Elastomer Systems 所制造的在结晶性聚丙烯基质中的交联 EPDM 颗粒的混合物。这些材料在以往硫化橡胶的许多应用中例如胶管、垫圈等中都有使用价值。TPV's 在保持硫化橡胶优异的拉伸和压缩变定性能的同时还具有热塑性材料的可加工性，因而倍受人们的关注。

现有的 TPV's 基于硫化橡胶，其中是在热塑性基质中采用酚醛树脂或硫固化体系通过动态硫化即边混合(通常为剧烈混合)边交联的方式将二烯烃(或通常为多烯)共聚物橡胶进行硫化，即交联。这些方法优于过氧化物自由基固化体系，这是因为如果热塑性基质是聚丙烯，则过

氧化物会使聚丙烯发生降解；如果热塑性基质是聚乙烯，则过氧化物在交联橡胶的同时还使聚乙烯交联，这样反而影响了橡胶的交联度，而且也使整个混合体系不再具有热塑性。

根据本发明，本发明提供一种至少部分交联的弹性体，它含有(i)带有反应性取代基的弹性聚合物和(ii)带有两个或多个与弹性聚合物的反应性取代基不同的反应性取代基(特点 a)和数均分子量不超过约 2000(特点 b)的交联剂的反应产物，反应性取代基的选取应使弹性体的取代基能够与交联剂的取代基反应以生成部分交联的弹性体，所述反应性取代基选自羧基、酸酐基、羧酸盐、酰卤、羟基、环氧基和异氰酸酯基。

另一方面，本发明提供一种方法，它包括在至少一种热塑性聚合物的存在下将(i)带有反应性取代基的至少一种弹性聚合物和(ii)带有两个或多个反应性取代基的至少一种交联剂进行动态硫化的步骤，并且本发明还提供由这种方法所得到的可熔融加工的热塑性组合物。本发明的可熔融加工的热塑性组合物也可以通过包含将至少一种部分交联的弹性体与至少一种热塑性聚合物进行共混的步骤的方法而得到。

本发明还有一个方面是一种可熔融加工的热塑性组合物，该组合物含有：

- (A) 5 至 95 % (重量) 至少一种热塑性聚合物，和
- (B) 95 至 5 % (重量) 至少一种上述的部分硫化(即部分交联)的弹性体。

本发明还提供包含至少一种本发明的至少部分交联的弹性体或可熔融加工组合物的制品，以及这些制品的成型方法，优选在熔融加工的成型方法。

图 1 是在 Rheomix 600 混合机上在 100 °C 和 60 转/分条件下混合两种不同的聚合物熔融组合物得到的 Monsanto ODR 扭力矩对时间的关系图。实线代表含有接枝有 2 % (重量) 马来酸酐 (MAH) 的乙烯 1 - 辛烯弹性聚合物和 IrganoxTM B900 抗氧剂的熔融组合物，虚线代表本发明实施例 4 所描述的含有 6.4% (重量) 环氧当量为 176 - 183 的双酚 A 缩水甘油醚 (DER 383, The Dow Chemical Co.公司出品) 的熔融组合物。

“聚合物”是由大量的单体重复单元所构成的大分子。“均聚物”是指由一种单体所形成的聚合物。“共聚体”是指由两种或多种单体所形成的聚合物，包括由两种单体所形成的“共聚物”和由三种单体所形成的“三元共聚物”等等。

“弹性聚合物”是指在应力作用下能够被拉伸至其原有长度的至少两倍，并且在取消应力后又有回复至约原有的尺寸和形状的聚合物。采用 ASTM D - 412 的方法进行测试，弹性聚合物在硫化之前的弹性回复一般至少为 40%，优选至少为 60%，特别是至少为 80%。

适用于本发明的弹性聚合物包括乙烯/ α -烯烃共聚体，异戊二烯橡胶例如聚异戊二烯（包括天然橡胶）和异丁烯/异戊二烯橡胶（丁基橡胶），聚氯丁二烯，丁二烯橡胶例如聚丁二烯、苯乙烯/丁二烯橡胶和丙烯腈/丁二烯橡胶，以及嵌段共聚物橡胶例如苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯三嵌段共聚物，和氢化的苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物，例如苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯嵌段共聚物。“ α -烯烃”是指烃类分子或取代的烃类分子（即含有一个或多个例如卤素、氧、氮等的非碳和氢的原子的烃类分子），该烃类分子包含(i)仅有一个烯属不饱和键，该不饱和键位于第一和第二碳原子之间，和(ii)至少 3 个碳原子，优选为 3 至 20 个碳原子，在某些情况下优选为 4 至 10 个碳原子，而在其它一些情况下优选为 4 至 8 个碳原子。用于制备本发明弹性体的优选的 α -烯烃的例子包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯以及两种或多种这些单体的混合物。

在适用于本发明的弹性聚合物中，优选乙烯/ α -烯烃共聚体，特别是密度小于约 0.9 克/厘米³的共聚体。优选的乙烯共聚体包括：乙烯/ α -烯烃共聚物；乙烯/ α -烯烃/二烯烃三元共聚物；和乙烯与一种或多种其它的可与乙烯共聚的单体，例如烯属不饱和酸（一元或二元酸）和它们相应的酯和酸酐，如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯酯（如乙酸乙烯酯）和马来酸酐，和含有乙烯基的芳香族单体如苯乙烯的共聚体。这些聚合物包括(i)采用齐格勒-纳塔催化剂经淤浆法、气相法、溶液法或高压法，例如 US-A-4,076,698 所描述的的多相线性低密度乙烯共聚体（多相 LLDPE），和(ii)均相线性乙烯聚合物，例如(a) US-A-3,645,992 所描述

的那些聚合物和(b)如 US-A-5,026,798 和 US-A-5,055,438 所描述的在相对较高烯烃浓度下的间歇式反应器中采用所谓的单活性位点催化剂而制备的那些聚合物。这些聚合物可以购买得到。代表性的商品化均相线性乙烯聚合物有 Mitsui Petrochemical Industries, Ltd 生产的 TAFMER™ 和 Exxon Chemical Co.生产的 EXACT™。

尤为优选的乙烯/ α -烯烃共聚体是使用可限形状的单活性位点催化剂制备的乙烯/1-辛烯、乙烯/1-己烯、乙烯/1-丁烯和乙烯/丙烯共聚物。制备这种共聚物的一种方法在 US-A-5,272,236 和 US-A-5,278,272 中有描述。这种乙烯共聚体优选为具有长支链的基本线性烯烃聚合物。基本线性烯烃聚合物可以采用气相法、溶液法、高压法或淤浆法的聚合方法而制备。这些聚合物优选通过溶液聚合而制备。基本线性乙烯聚合物 (SLEP's) 可以购买得到, 例如 The Dow Chemical Co. 出品的 AFFINITY 和 DuPont Dow Elastome L. L. C 出品的 ENGAGE。

“基本线性聚合物”是指聚合物主链含有长支链, 并且每 1000 个主链碳原子平均含有至多 3 个长支链。优选的基本线性聚合物为每 1000 个主链碳原子含有约 0.01 至 3 个长支链, 特别是每 1000 个主链碳原子含有约 0.01 至 1 个长支链, 尤其特别是每 1000 个主链碳原子含有约 0.3 至 1 个长支链的聚合物。这些基本线性聚合物具有以下特征:

a) 熔体流动比率 $I_{10}/I_2 \geq 5.63$,

b) 分子量分布 M_w/M_n 由下式确定:

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63, \text{ 和}$$

c) 在总体熔体破坏时的临界剪切应力大于约 4×10^6 达因/厘米²。

“长支链”是指链长至少为 6 个碳原子的侧基碳链, 该长度之上的碳链侧基在 ¹³C 核磁共振谱中不能辨别。长支链可以长至约为它所连结的聚合物主链的长度。

乙烯均聚物中所存在的长支链可以通过 ¹³C 核磁共振 (NMR) 法进行检测, 并采用 Randall 的方法加以定量 (参见《大分子化学物理综述 (Rev. Macromol. Chem. Phys.)》, C29(2 & 3), p. 285-298)。但实际上, 现有的 ¹³C 核磁共振仪无法检测长度超过 6 个碳原子的长支链。对于乙烯/ α -烯烃共聚物, 其长支链要长于由向聚合物主链中掺入 α -烯烃而生

成的短支链。例如，基本线性乙烯/1-辛烯共聚物的短支链含有6个碳原子，而长支链则至少含有7个碳原子。

SLEP's 优选含有约 95 至 50 wt.% (重量) 乙烯和约 5 至 50 % (重量) 至少一种 α -烯烃共聚单体，特别是 10 至 35 % (重量) 至少一种 α -烯烃共聚单体。共聚单体的含量采用红外光谱按照 ASTM D - 2238 方法 B 进行测定。SLEP's 通常为乙烯和含有 3 至约 20 个碳原子的 α -烯烃 (如丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、苯乙烯等)，优选 3 至约 10 个碳原子的共聚物，这些聚合物特别优选为乙烯与 1-辛烯的共聚物。这些基本线性乙烯聚合物的密度按照 ASTM D - 792 的方法测定优选为约 0.85 至约 0.9、特别是约 0.85 至约 0.88 克/厘米³。按照 ASTM D - 1238 的方法，在 190 °C/10 千克和 190 °C/2.16 千克 (以前分别称为“条件(N)和(E)”，亦分别称为 I₁₀ 和 I₂) 的条件下所测定的熔体流动比率以 I₁₀/I₂ 表示大于或等于 5.63，优选为约 6.5 至 15，特别是约 7 至 10。采用凝胶渗透色谱 (GPC) 法测定的分子量分布 (Mw/Mn) 优选为约 1.5 至 2.5。对于基本线性乙烯聚合物，I₁₀/I₂ 之比表示长链支化的程度，即 I₁₀/I₂ 之比越大，聚合物中含有越多的长支链。

均相支化的基本线性乙烯聚合物的一个独有的特征是其出人意料的流动性能，聚合物的 I₁₀/I₂ 的比值与聚合物的多分散度因子 (即 Mw/Mn) 无关。这与通常的线性均相支化的和线性多相支化的聚乙烯树脂不同，后者的流变性能是要提高 I₁₀/I₂ 比值，则必须提高多分散度因子。

基本线性烯烃聚合物在表面熔体破坏之时的临界剪切速率比具有大约相同的 I₂、Mw/Mn 和密度的线性烯烃聚合物在表面熔体破坏之时的临界剪切速率至少高 50 %。“大约相同”是指每个数值与相对值比较相差在 10 % 以内。

以 I₂ 表示的熔体指数 (按照 ASTM D - 1238，条件 190/2.16 (以前称条件 E) 进行测定) 优选为约 0.1 克/10 分钟至 200 克/10 分钟，特别是 0.1 至 20 克/10 分钟。本发明所采用的优选的 SLEP's 通常为均相支化的和不含有任何可测量的高密度级分，即 US-A-5,089,321 所描述的按温度升高淋洗分级法所测量的短链支化分布的聚合物。换句话说，这些

聚合物不含有任何支化度小于或等于每 1000 个碳原子含 2 个甲基的支化度的聚合物级分。这些优选的 SLEP's 在 10 °C/分的扫描速度下的第二次升温过程中, 在 - 30 °C 至 150 °C 之间具有唯一的差示扫描量热 (DSC) 熔融峰。

本发明也可采用乙烯/ α -烯烃/二烯烃三元共聚物。适用的 α -烯烃包括上述适于制备乙烯/ α -烯烃共聚物的那些 α -烯烃。适用于制备这种三元共聚物的二烯烃单体可以是共轭或非共轭, 通常为非共轭的含有 6 至 15 个碳原子的二烯烃。可用于制备三元共聚物的适用的非共轭二烯烃的代表性例子包括:

a) 直链非环二烯烃, 例如 1, 4 - 己二烯、1, 5 - 庚二烯、1, 3 - 戊二烯和 1, 6 - 辛二烯;

b) 支链非环二烯烃, 例如 5 - 甲基 - 1, 4 - 己二烯、3, 7 - 二甲基 - 1, 6 - 辛二烯和 3, 7 - 二甲基 - 1, 7 - 辛二烯;

c) 单环环状二烯烃, 例如 4 - 乙烯基环己烯、1 - 烯丙烯 - 4 - 异亚丙基环己烷、3 - 烯丙基环戊烯、4 - 烯丙基环己烯和 1 - 异丙烯基 - 4 - 丁烯基环己烷;

d) 多环环状稠合或桥联的环二烯烃, 例如双环戊二烯, 链烯基、亚烷基、环烯基和环亚烷基降冰片烯如 5 - 亚甲基 - 2 - 降冰片烯、5 - 亚甲基 - 6 - 甲基 - 2 - 降冰片烯、5 - 亚甲基 - 6, 6 - 二甲基 - 2 - 降冰片烯、5 - 丙烯基 - 2 - 降冰片烯、5 - (3 - 环戊烯基 \times - 2 - 降冰片烯、5 - 亚乙基 - 2 - 降冰片烯和 5 - 亚环己基 - 2 - 降冰片烯; 等等。

优选的二烯烃选自 1, 4 - 己二烯、双环戊二烯、5 - 亚乙基 - 2 - 降冰片烯、5 - 亚甲基 - 2 - 降冰片烯、7 - 甲基 - 1, 6 - 辛二烯、1, 3 - 戊二烯、4 - 乙烯基环己烯等。

用于本发明的优选的三元共聚物为乙烯、丙烯和非共轭二烯烃的三元共聚物 (EPDM)。这类三元共聚物现已或即将商品化, 例如可从 Dupont Dow Elastomers L.L.C. 购买到。

三元共聚物中二烯烃单体的总含量为约 0.1 至约 15 % (重量), 优选为约 0.5 - 约 12 % (重量), 特别是约 1.0 至约 6.0 % (重量)。

乙烯共聚物和乙烯三元共聚物中都含有约 20 至 90 % (重量), 优选为约 30 至 85 % (重量) 的乙烯和余量的其它共聚单体。乙烯共聚物和乙烯三元共聚物优选其重均分子量 (M_w) 至少为约 10,000, 特别是至少为约 15,000, M_w 至多可为约 1,000,000 或更高, 优选至多可为约 500,000。

弹性聚合物优选基本上为无定形的聚合物, “基本上为无定形”是指聚合物的结晶度小于约 25 %。弹性聚合物尤为优选其结晶度小于约 15 %。

弹性聚物可以是单一聚合反应的产物或也可以是由不同的聚合反应所得到的聚合物经物理共混而得到的聚合物共混物和/或采用混合的聚合催化剂而得到的聚合物共混物。

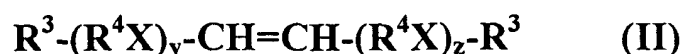
“官能化的弹性聚合物”是指含有至少一个可与交联剂的反应性取代基发生反应以生成至少部分硫化弹性体的反应性取代基的弹性聚合物或弹性聚合物共混物, 优选的弹性体的反应性取代基选自羧基、酸酐、羧酸盐、酰卤、羟基、环氧基。

优选的对弹性聚合物的取代基赋予官能度的化合物具有使其或以接枝或以共聚单体的形式在保持完整的官能度情况下结合到弹性聚合物中的烯属不饱和键。优选的化合物可以用下式表示:



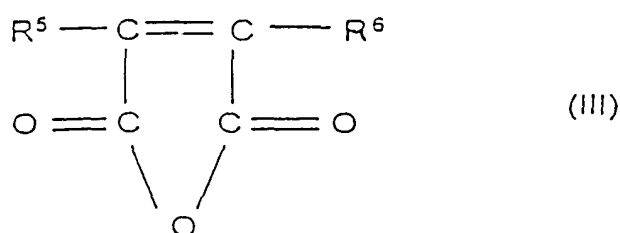
其中 R^1 代表烯属不饱和的主要由碳氢组成的烃基 (或亚烃基) (以下称为(亚)烃基), 每个 X 可以相同或不同, 代表选自羧基、酸酐、羧酸盐、酰卤、羟基、环氧基的反应性基团, R^2 代表主要由碳氢组成的烃基, m 为大于或等于 1 的整数, 和 n 为大于或等于 0 的整数。 m 优选为 1 至 4, 特别是为 1 或 2, n 优选为 0。当接枝到弹性聚合物上时, 该化合物优选每分子仅含有一个烯属不饱和键。

优选的含不饱和的主要由碳氢组成的烃基的化合物可以用下式来表示:



其中 R^3 代表 H 或主要由碳氢组成的烃基, R^4 代表主要由碳氢组成的亚烃基, X 的定义同上, y 为 0 至 4 的整数, z 为 0 至 4 的整数,

$y+z>0$ 、优先 ≤ 2 ，或可以用下式表示：



基中 R^5 和 R^6 各自独立地为 H 或 C_1 - C_{20} 烷基，并且相互之间可以连接起来构成脂环结构。

主要由碳氢组成的(亚)烃基的基团是优选含有 2 至约 30 个碳原子、特别是含有 2 至约 12 个碳原子，并含有不超过 50% (摩尔)、优选不超过 20% (摩尔)、更优选不超过 1% (摩尔) 杂原子 (不包括构成反应性取代基的杂原子) 的烃基或亚烃基。主要由碳氢组成的 (亚) 烃基可以是：直链或支链的脂肪族碳链，其中可选择性地含有一个或多个杂原子，优选为烷基或亚烷基，其中优选含有 2 至 20、特别是 2 至 12 个碳原子；芳香族基团，其中可选择性地含有 1 个或多个构成环的杂原子，优选为六元环，特别是苯基或亚苯基；环脂基，其中可选择性地含有一个或多个构成环的杂原子，优选为 5 至 10 元环；含有一个或多个前述芳香环和/或脂环的稠合多环体系，以及将两种或多种前述的脂肪基、芳香基、环脂基和稠合多环基结合起来的化合物。

优选的含烯属不饱和键的主要由碳氢组成的 (亚) 烃基的化合物的例子包括乙烯基和亚乙烯基、特别是顺式亚乙烯基化合物，和含有这些基团的主要由碳氢组成的烃基的化合物，例如 α -烯烃、降冰片烯、烯丙基化合物、苯乙烯、二烯烃等。适用的 α -烯烃包括上述适用于制备乙烯/ α -烯烃共聚物的 α -烯烃。适用的二烯烃包括那些上述的制备三元共聚物的合适的二烯烃单体。

含有至少一个反应性基团的不饱和的主要由碳氢组成的 (亚) 烃基的化合物包括含有至少一个羧酸类官能团的不饱和化合物，包括羧酸、酸酐和羧酸盐。羧酸盐的阳离子可以是任意的金属或非金属阳离子，但优选是第 71 版《CRC 化学物理手册 (CRC Handbook of Chemistry and

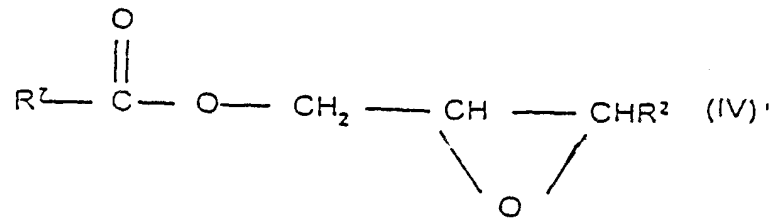
Physics)》第 1 到 10 页 (1990 - 1991) 中元素周期表的第 IA 或 IIA 族的金属离子, 例如钠、钾、钙等。这些不饱和的主要由碳氢组成的烃基的化合物优选含有一个或两个羧酸类官能团。含有羧酸类官能团的不饱和的主要由碳氢组成的烃基的化合物的代表性例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丁烯酸、 α -甲基丁烯酸、柠康酸、丁二酸、苯二甲酸、四氢苯二甲酸和肉桂酸, 以及它们的酸酐、酯和盐衍生物, 如果存在的话。这些化合物可以购买得到, 或可将购买得到的化合物通过专业人员熟知的方法衍生得到。

优选含有酸酐基的不饱和化合物。含有酸酐基的不饱和化合物的代表性例子包括马来酸酐、衣康酸酐、氯代马来酸酐、柠康酸酐、丁烯基丁二酸酐、四氢邻苯二甲酸酐等。特别优选马来酸酐。

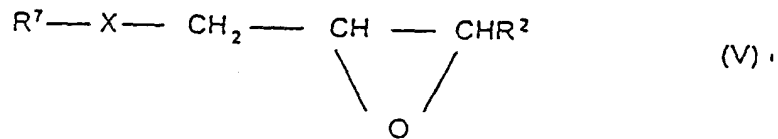
含有至少一个反应性基团的不饱和化合物也包括含有至少一个酰卤官能团的不饱和化合物, 它们有时也被称为傅氏 (Friedel-Crafts) 酰化试剂, 其中卤素可以是氟、氯、溴或碘, 优选为氯。这些化合物包括含有至少一个乙烯基不饱和键和含有一个或多个酰卤取代基的主要由碳氢组成的烃基的酰卤化合物。这些化合物可以购买得到或也可由上述相应的主要由碳氢组成的烃基的羧酸通过本专业人员所熟知的方法衍生得到。含有酰卤的不饱和化合物的代表性例子包括丙烯酰卤、甲基丙烯酰卤、马来酰卤、衣康酰卤、柠康酰卤、四氢苯二甲酰卤和肉桂酰卤。优选丙烯酰氯、甲基丙烯酰氯和马来酰氯。

含有羟基的不饱和化合物是可以与烯属不饱和化合物进行共聚的含有羟基和不饱和键的化合物。含有羟基的化合物的例子有 3-羟基-1-丙烯、4-羟基-1-丁烯、6-羟基-1-己烯和 8-羟基-1-辛烯。

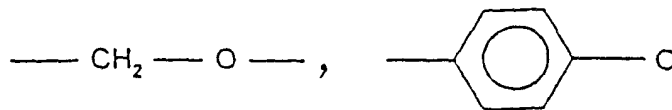
含有环氧基的不饱和化合物是可以与烯烃或烯属不饱和化合物进行共聚的含有环氧基和不饱和键的化合物。含有环氧基的不饱和化合物的例子包括不饱和缩水甘油酯、不饱和缩水甘油醚、环氧基烯烃化合物、对缩水甘油基苯乙烯等。这些化合物可以用下面的分子式 (IV)、(V) 和 (VI) 来表示:



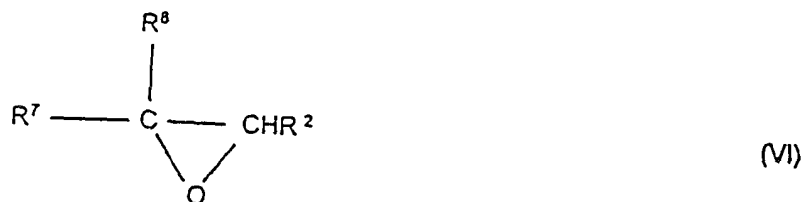
基中 R^7 为含有烯属不饱和键的 $C_2 - 18$ 烷基:



基中 R^7 的定义同上, X 为:



和



其中 R^7 和 R^2 的定义同上, R^8 为氢原子或甲基。

含有环氧基的不饱和化合物的具体例子包括丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、衣康酸缩水甘油酯、丁烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、2-甲基烯丙基缩水甘油醚、苯乙烯对缩水甘油醚、3,4-环氧丁烯、3,4-环氧-3-甲基-1-丁烯、3,4-环氧-1-戊烯、3,4-环氧-3-甲基戊烯、5,6-环氧-1-己烯、乙烯基环己烯单氧化物、对缩水甘油基苯乙烯等。

含有至少一个反应性基团的不饱和化合物可以包括同时含有不同的反应性基团的化合物，只要这些基团相互之间在聚合物熔融加工条件下不发生反应，否则它们将无法与交联剂化合物的反应性取代基发生反应。适用的组合包括两种或多种羧酸类官能团的任意组合，例如羧酸和酸酐的组合，或羧酸与羟基的组合。

上述含有反应性基团的不饱和化合物可以单独使用，也可以两种或多种组合使用。

用于将弹性聚合物进行官能化的含有反应性官能团的不饱和化合物的用量优选为足以对每一条弹性聚合物链提供至少两个官能团，或使官能化的弹性聚合物具有足够的官能度在足够的交联剂存在下在凝胶点之外能够发生交联，特别是足以使聚合物获得具有应用价值的压缩变定和橡胶的其它性能。不饱和化合物的用量通常至少为占弹性聚合物总重的 0.01%（重量），优选至少为 0.1%（重量），特别是至少为 1%（重量）。不饱和化合物的最大用量根据不同的需要而有所不同，优选至多为 20%（重量），特别是至多为 10%（重量）。这些不饱和化合物例如可以 US-A-4, 839, 425 所描述的那样在弹性聚合物的制备过程中以共聚单体的形式将它们掺入弹性聚合物中，或通过聚合反应后接枝到弹性聚合物中。优选采用聚合反应后接枝的方法。

不饱和有机化合物可以采用任何已知的技术接枝到弹性聚合物中，例如 US-A-3, 236, 917 和 US-A-5, 194, 509 所描述的那些方法中的一种。例如在 US-A-3, 236, 917 中聚合物被加入到双辊混合机中并在 60℃ 下进行混合。然后将不饱和有机化合物与自由基引发剂例如过氧化苯甲酰共同加入，并在 30℃ 下将各组分混合直至接枝反应完成。在 US-A-5, 194, 509 中采取的步骤与此类似，只是反应温度较高，例如 210℃ 至 300℃，并

且在较低的浓度下进行，不采用自由基引发剂。

另一种可选择的同时也是优选的接枝方法在 US-A-4,950,541 中有描述，它是采用双螺杆去挥发分挤出机作为混合设备。例如，在反应物呈熔融态的温度条件下和在自由基引发剂的存在下，将弹性聚合物和赋予官能度的不饱和有机化合物在挤出机中进行混合和反应。赋予官能度的不饱和有机化合物优选在挤出机中被注射入维持在一定压力下的区段中。

US-A-4,134,927 也描述了通过将官能团接枝到乙烯/丙烯共聚物弹性体中而制备官能化的弹性聚合物的方法。

官能化的弹性聚合物在自然状态下优选为软的弹性体（例如，具有低的拉伸屈服值，优选低于 400 磅/平方英寸）。

官能化的弹性聚合物不仅可以是单一组成的橡胶，也可以是一种或多种官能化的弹性聚合物的共混物。它也可以含有非弹性的聚合物来作为杂质或增强剂，其含量对于每 100 份官能化的弹性聚合物来说至多可达 100 份。

交联剂含有至少两个（2 个）反应性取代基，选择的标准是这些交联取代基能够与弹性体的那些反应性取代基发生反应以至少部分地硫化弹性体。当弹性聚合物的反应性取代基为环氧基时，那么交联剂则选自羧酸、酸酐、羧酸盐、酰卤、羟基化合物或异氰酸酯。当弹性聚合物的反应性取代基为酸酐时，则交联剂选自含羟基、环氧基和异氰酸酯基的化合物。

尤为优选下面分子式所表示的交联剂：



其中 R^2 代表前面已定义的主要由碳氢组成的(亚)烷基， X 代表前面已定义的反应性官能团， p 为大于等于 0 的整数、优选大于等于 1、特别是 1，和 q 为大于等于 2 的整数、优选为 2 至 4、特别是 2。这些交联剂可以用下式表示：



其中 R^2 的定义同上，优选为含有 1 至 12 个碳原子的脂肪基、特别是亚烷基，芳香基、优选为苯基，或脂肪基取代的芳香基如甲苯基或亚甲基

二苯基。X的定义同上。

含有至少一个反应性基团的交联剂的代表性例子包括：二羧酸官能团的化合物，例如草酸、丙二酸、丁二酸、己二酸、辛二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、甲苯甲酸、1,2,4,5-苯四酸等，如果存在的话，还包括它们的酯、盐和酸酐，例如邻苯二甲酸酐、1,2,4,5-苯四酸酐、六氢邻苯二甲酸酐和丁二酸酐；前述的含二羧酸官能团化合物的酰卤；脂肪族二异氰酸酯例如甲基二异氰酸酯、乙基二异氰酸酯、丙基二异氰酸酯等；芳香族二异氰酸酯如苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯等；二元醇或多元醇化合物，例如甘油、季戊四醇、含两个端羟基的聚乙二醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、葡萄糖、蔗糖、1,4-苯二甲醇等；环氧化合物，例如环氧化豆油；醚类化合物，例如双酚A二缩水甘油醚、脂肪族多元醇的缩水甘油醚、硅缩水甘油基树脂、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、多环酚的缩水甘油醚和三（对羟基苯基）甲烷的缩水甘油醚等；以及异氰酸酯化合物，例如甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、己基二异氰酸酯等。

交联剂可以是小分子或聚合物。优选它们的数均分子量小于2000，更优选小于1500，特别是小于800。

浓度和反应条件一般取决于所选择的官能化的弹性聚合物/交联剂的反应活性。优选交联剂活性点的浓度与官能化弹性聚合物活性点的浓度具有大约相同的化学计量当量。允许低反应活性的组分的用量稍微过量，但太过量的交联剂导致在交联过程中网状结构生成的效率太低。

在交联反应中可以选择性地加入催化剂来促进交联反应。适用的催化剂为本领域技术人员所熟知。对于优选的用缩水甘油醚（环氧）来交联马来酸酐接枝的橡胶的组合物来说，适用的催化剂是胺化合物，例如2-甲基咪唑。

在本发明的可熔融加工的热性性组合物中以及在制备和使用这些组合物的方法中所采用的热塑性聚合物是在其已熔融加工并挤出成一定形状制品之后可以重新熔融的任何聚合物，它可以是基本上为结晶性的聚合物，例如聚丙烯或HDPE，或基本上为非结晶性的聚合物，例如上述弹性聚合物。热塑性聚合物优选为基本上为结晶性的聚合物。

“基本上为结晶性”是指聚合物具有至少 25 % 的结晶度。热塑性聚合物更优选具有至少 50 % 的结晶度，热塑性聚合物特别是具有至少 75 % 的结晶度。如果希望采用本发明的热塑性硫化橡胶而得到高柔性的最终产品，则热塑性聚合物优选具有小于 20 % 的结晶度。

热塑性聚合物优选为聚烯烃，但只要热塑性聚合物不与交联剂和/或官能化的弹性聚合物交联至它（即热塑性聚合物）的加工性和/或它的热塑性性质在熔融加工（如上所述）过程中被基本上破坏的程度，或换句话说，热塑性聚合物不交联至在用于交联官能化弹性聚合物的交联剂的作用下失去了它的可压塑成光滑片材或在轧制机上制成连续片材的能力的程度，就也可以选用其它的聚合物，例如聚酯、聚碳酸酯、聚苯硫醚、聚苯醚、聚氯乙烯等。

热塑性聚合物可以是单一聚合过程的产物，或也可以是例如干态共混或熔融共混（即物理共混）所得到的聚合物共混物和/或在单一反应器中采用混合催化剂以同时制备两种或多种不同聚合物所得到的聚合物共混物。在热塑性聚合物中可以含有官能团，它们可以在聚合物的聚合过程中通过共聚单体或通过那些如前所述的用来制备官能化的弹性聚合物的聚合后接枝反应而加入到热塑性聚合物中，但应注意的是，如果在官能化的弹性聚合物发生硫化之前将官能化的弹性聚合物和交联剂加入到热塑性聚合物当中，则在热塑性聚合物中所含有的官能团的量则不足以使上述的热塑性聚合物基本上发生交联。

这种聚合物的例子包括高密度聚乙烯（HDPE）、低密度聚乙烯（LDPE）、线性低密度聚乙烯（LLDPE）、超低密度聚乙烯（ULDPE）、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-苯乙烯共聚物、聚异丁烯、乙烯-丙烯-二烯烃三元共聚物（在那些刚性是本发明组合物制备的制品的重要性能的应用中，丙烯的含量通常大于 50 % (重量)）、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯（EVA）共聚物、乙烯和一氧化碳的聚合物（ECO，包括 U. S. No. 4,916,208 所描述的那些 ECO），或乙烯、丙烯和一氧化碳（EPCO）的聚合物等等。

热塑性聚乙烯（PE）包括乙烯均聚物和共聚体，例如采用可限形

状催化剂技术所制备的基本线性乙烯/ α -烯烃共聚体、线性低密度聚乙烯 (LLDPE)、高压低密度聚乙烯 (LDPE)、高密度聚乙烯 (HDPE) 和其它现有工艺中已知的乙烯聚合物。也包括乙烯与极性单体例如乙酸乙烯酯的共聚物等等。但注意事项与前面的注意事项相同。

热塑性高级聚烯烃和它们的共聚物也适用。例如,聚丙烯 (PP)、聚4-甲基-1-戊烯、聚丁烯,以及共聚物如乙烯-丙烯橡胶或乙烯-丙烯-二烯烃橡胶也适用。二烯烃橡胶可以用作热塑性聚合物,但注意事项与前面的注意事项相同。

非聚烯烃型热塑性聚合物,例如聚碳酸酯、聚苯乙烯、间同聚苯乙烯、聚酰胺、聚酯、聚氯乙烯 (PVC)、聚氨酯等也可以被采用,只要在上述的熔融加工过程中基本上不发生交联即可。热塑性聚合物可以是单一的聚合物,也可以是一种或多种热塑性聚合物的共混物。

如果在官能化的弹性聚合物的硫化过程中有热塑性聚合物存在,则热塑性聚合物优选基本上与所选用的交联剂不发生反应,这样在橡胶的硫化过程中热塑性聚合物保持其热塑性。如果采用在分散到热塑性聚合物中之前将橡胶进行硫化并粉碎至细微的颗粒的多步方法,则热塑性聚合物可以含有反应性取代基(实际上甚至可以是与官能化的弹性聚合物相同的聚合物)。

优选的热塑性聚合物的种类取决于预期的用途。为了获得最大的柔性,优选低模量的聚合物(即高共聚单体含量),例如乙烯/1-辛烯、乙烯/1-己烯、乙烯/1-丁烯或乙烯/丙烯共聚物,特别是采用可限形状的金属茂催化剂通过溶液聚合方法而制备的乙烯/1-辛烯共聚物。为了获得较高的高温下性能的保持率,优选以丙烯为主要单体的聚合物,例如结晶性聚丙烯或高丙烯含量的乙烯/丙烯共聚物。对于大多数的油增塑应用场合,为获得预期的物理性能,优选结晶性热塑性基体树脂例如HDPE或结晶性PP。

热塑性聚合物的分子量根据不同的应用而各不相同。低分子量的热塑性聚合物较易加工并可生成具有光滑表面的制品。高分子量的热塑性聚合物可用于制备较高强度的组合物。数均分子量(M_n)约为7,000至约1,000,000或更高,优选为约10,000至约500,000。

现已有许多不同的助剂和/或添加剂可用来改善弹性体的成本和/或性能，这些助剂和/或添加剂在本发明中也可以被采用。非限定性的例子包括填料如各种碳黑、粘土、硅石、氧化铝、碳酸钙，增塑油如芳香油、石蜡油或包括脂肪性或环烷性的环烷油或聚酯油，颜料如二氧化钛，加工助剂如润滑剂和蜡（例如硬脂酸），酚类、硫酯或亚磷酸酯类抗氧剂如 Irganox 1010TM (Ciba-Geigy 公司出品)或 Weston 619TM (General Electric 公司出品)，酸中和剂如 MgO、硬脂酸钙、二氢滑石 (dihydrotalcite)、硫醇锡和焦磷酸钠，以及增塑剂如邻苯二甲酸二烷基酯、苯三甲酸三烷基酯和己二酸二烷基酯。根据助剂本身的性质和它与所选用的交联原理的相互作用，助剂可以在硫化之前或之后加入。优选助剂在动态硫化之后加入。优选加入加工助剂油和/或增塑剂以及无机填料以提高组合物的加工性能，其具体用量至少部分地取决于组合物中其它成分的量 and 组合物所预期的性能。通常可加入占聚合物总重的约 5 至 50 份（重量）的填料，并可加入占聚合物总重的约 10 至 100 份（重量）的配混成分如加工助剂油和增塑剂。

本发明所采用的一种硫化方法是静态硫化法，例如(i)低温混合硫化剂和官能化的弹性聚合物，(ii)模塑或成型加工所得的混合物，和(iii)加热模塑或成型的混合物以便混合物发生至少部分的交联。“低温混合”是指硫化剂和官能化的弹性聚合物相互之间共混，在混合的温度和时间的综合条件下，如果有硫化发生，也只是很低的程度。模塑或成型的完成也是在温度和时间条件下，如果有硫化发生，也只是很低的程度。模塑的或成型的混合物通常仅加热到能有效地进行硫化所需的温度（这样就避免了硫化剂或官能化聚合物（或还可能存在的任何助剂）的任何不必要的降解）。硫化过程可以在溶剂中实施，即将官能化的弹性体与交联剂混合或溶解，随后挥发溶剂并在高温上固化混合物。

本发明有许多可信的制备热塑性硫化橡胶的方法。动态硫化法可以包括文献中所有的方法，但不采用通常的硫固化、过氧化物交联或酚醛树脂固化的硫化方法，而是利用硫化剂与官能化的弹性聚合物上的反应性取代基的作用进行硫化反应。适用的方法在 US-A-4,130,535 中有描述。非限定性的例子包括：

- 1、动态硫化热塑性聚合物和官能化的弹性聚合物的共混物。
- 2、官能化的弹性聚合物的硫化，随后与热塑性聚合物一起研磨和共混。
- 3、在反应器中将聚合过程中的两种聚合物共混，在溶液中进行官能化的弹性聚合物的硫化，优选动态混合溶液并随后除去挥发分。
- 4、在动态混合的溶液（例如低分子量溶剂）中交联官能化的弹性聚合物，随后除去挥发分，并将这些交联颗粒与热塑性聚合物共混。
- 5、在反应器中将聚合过程的两种聚合物共混，随后除去挥发分并在熔融态进行动态交联。
- 6、用反应性取代基将弹性体进行官能化，然后在一步法中加入热塑性聚合物并进行动态硫化，例如采用多区段双螺杆挤出机。

动态硫化可以在如布拉本德(Brabender)或班伯里(Banbury)混合机的分批式混合机，或法瑞尔(Farrel)连续混合机或挤出机上进行，优选在含有精密混合螺杆装置的双螺杆挤出机上进行。在混合和剪切过程中实施交联以动态交联官能化的弹性聚合物。在足够长的时间内进行混合和剪切以便能够动态交联官能化的弹性聚合物和粉碎交联的弹性体以使弹性体完全分散在结晶性聚烯烃树脂当中。用活塞流变计法观察组合物的可加工性以确定混合是否充分。

在动态硫化中，在起始反应混合物中和在所得的热塑性硫化橡胶中的热塑性聚合物相与弹性聚合物相的重量比优选为 95：5 至 5：95，尤为优选 60：40 至 5：95，特别是 60：40 至 25：75。

共混或动态硫化过程所需的温度根据热塑性聚合物、官能化的弹性聚合物和其它成分的熔点的不同而不同。温度优选降低至在加工中引起最低程度的降解和获得最大力学效果的温度。如果加工需要，可以提高温度。对于大多数官能化的弹性聚合物和热塑性聚合物，80 - 350 ℃是合适的加工温度范围，优选 150 - 275 ℃。由于羟基、环氧基和异氰酸酯基与酸酐特别是在有催化剂时的良好反应活性，交联甚至可以在适中的温度如小于 200 ℃下容易地进行。为了在恰当的反应时间内获得均匀交联的橡胶颗粒，可能要求分散时间和固化时间之间的最佳平衡，但这种最佳条件并不是使性能基本上得以提高的必要条件。

动态硫化可以在一步或多步过程中实施，增塑油、填料等也要在这一步或多步过程中加入。因此，例如可以将增塑油和聚合物一起共混然后加入交联剂，或可以把如前所得到的热塑性硫化橡胶（TPV）与其它橡胶进行动态硫化。

“一步法”也可用于制备如下的热塑性硫化橡胶，其中弹性聚合物被反应性取代基官能化，然后加入热塑性聚合物并进行动态硫化，所有这些都是在一部中进行的，不需要分离官能化的弹性聚合物。这例如可以在多区段双螺杆挤出机上来进行。

经过上述介绍之后，本发明的硫化弹性体颗粒在热塑性聚合物中的分散体的其它制备方法对本专业技术人员来说将是显而易见的。

本发明的热塑性硫化橡胶可以采用通常的塑料加工设备进行加工。由本发明的热塑性组合物所得到的模塑制品表现出通常只有硫化橡胶才具有的性能。例如，本发明的热塑性组合物具有的拉伸强度值通常为约9至25兆帕，断裂伸长率约为150至700%。

交联剂和/或催化剂可以以浓缩物（例如加入到弹性体或热塑性聚合物中）或纯净物或在适当溶剂中的溶液的形式加入。液体可以直接被掺入官能化的弹性聚合物或热塑性聚合物中，并直接以这种方式进入到混合机或挤出机中。

交联的弹性体可以有許多用途，例如作为电线和电缆的包皮、屋顶的覆膜、地板面膜、垫圈、软管、胶制长统靴、汽车部件、挡风雨条以及其它已知的要求弹性材料的部件。特别适合于热塑性弹性体组合物的各种用途包括电线的绝缘皮和包皮、密封材料和垫圈、软管、屋顶覆膜、地板面膜、胶制长统靴、汽车部件和内部装饰件、片材的衬里及包装膜。本发明的可熔融加工的热塑性组合物例如能够制造成实验室、医疗和工业上所用的管状制品。这种管状制品也可以用作增强软管的内管，其中挤出管上用螺旋状、编织结构或辫状的金属线或织物的粗带覆盖，在增强管材上还可能含有一聚合物层。热塑性弹性体组合物也可用作具有相同或不同组成的增强管材的保护性覆盖层。

下面的实施例对本发明进行说明。本发明不应看作受这些实施例的任何限制。除非特别指出，所有的份数、百分数和比例均是以重量计。

实施例

原料:

GFR1 — 一种马来酸酐 (MAH) 官能化的乙烯/1 - 辛烯共聚物橡胶, 用于制备接枝橡胶的乙烯/1 - 辛烯共聚物是采用可限形状的单活性位点催化剂经溶液聚合法而得到的共聚物。最后的接枝共聚物橡胶的熔体指数大约为 0.5 克/10 分钟, 密度为 0.87 克/厘米³, MAH 含量为 1 % (重量)。

GFR2 — 含有 MAH 官能团的与用于制备 GFR1 相同的乙烯/1 - 辛烯共聚物橡胶, MAH 含量为 1.9 % (重量) (密度为 0.87 克/厘米³)。

HD1 — 一种高密度结晶性热塑性聚乙烯树脂 (The Dow Chemical Co. 出品), HDPE 10062, 熔体指数 (MI) 10, 密度 0.962 克/厘米³。

PP1 — Himont Profax™ 6723, 一种结晶性热塑性聚丙烯树脂。

EO — 乙烯/1 - 辛烯共聚物 (EO), 由单活性位点催化剂制备, 密度 0.8687 克/厘米³, 熔体指数 (MI) 0.94 克/10 分钟。

EP — 乙烯/丙烯共聚物 (EP), Vistalon™ 707 (Exxon 公司出品), 密度 0.872 克/厘米³, MI 为 0.48 克/10 分钟。

EPDM — 乙烯/丙烯/1, 4 - 己二烯三元共聚物 (EPDM), Nordel™ 2722 (DuPont Dow Elastomers LLC 公司出品), 密度 0.878 克/厘米³, MI 为 0.1 克/分钟。

XLA1 — 一种双官能团交联剂, DER 383 (The Dow Chemical Co. 公司出品), 是一种环氧当量为 176 - 183 的双酚 A 缩水甘油醚。

XLA2 — 一种三官能团交联剂。TACTIX™ 743 (The Dow Chemical Co. 公司出品), 是一种环氧当量为 165 的三 (对羟基苯基) 甲烷的缩水甘油醚。

XLA3 — 甘油。

XLA4 — PEG 400, The Dow Chemical Co. 出品的一种含端羟基的聚环氧乙烷, 数均分子量 (Mn) 为 400。

CXLA1 — 三亚乙基四胺 (TETA), Aldrich Chemical Co. 公司出品。

CXLA2—N, N'-二甲基-1,6-己二胺 (DMHDA), 纯度 98%, Aldrich Chemical Co.公司出品。

CAT1—2-甲基咪唑。

SUNPAR 2288—脂肪族增塑油 (Sun Oil Co.公司出品)。

IRGANOX™ B225—一种酚类和亚磷酸酯类抗氧化剂的抗氧化剂混合物 (Ciba-Geigy 公司出品)。

Irganox™ B900 (B900)是一种酚类和亚磷酸酯类抗氧化剂的抗氧化剂混合物 (Ciba-Geigy 公司出品)。

2-甲基咪唑 (2-MI) 为 Aldrich Chemical Co.公司出品。

Di-Cup™ R 为 Hercules 公司出品的二枯基过氧化物, 用于过氧化物固化样品。

步骤 1、热固性弹性体

在下面的实施例 1 至 4 中, 混合和共混是在一 60 转/分 (rpm) 的 Rheomix™ 600 混合机上进行的。按照实施例 1 至 4 所制备的产物在 130 °C 和 4 分钟的条件压塑成一片材 (1/16 英寸 × 4 英寸 × 4 英寸), 然后在 190 °C 下固化 23 分钟。样品的固化速度在振动盘式流变计 (ODR) 上测定。

测试方法:

弹性体的硫化特性按照 ASTM D2084 的方法在 Monsanto ODR 上测定。拉伸性能在英斯特朗系列 IX 自动测试系统 1.04 上测定。仪器参数为: 样品速率 18.21 pts/秒, 横梁速度: 5.08 厘米/分 (2.00 英寸/分), 满量程负载范围: 4.536 千克 (10.00 磅), 湿度: 50%, 温度: 23 °C (73°F)。

实施例 1:

在 110 °C 下将 GFR1 (46.6 克) 和 B900 抗氧化剂 (0.144 克) 熔融混合 5 分钟。聚合物熔融之后, 在约 3 分钟内缓慢向其中加入环氧化合物 (1.5 克, XLA1)。然后将混合物继续混合 4 分钟。

实施例 2

按实施例 1 所述的方法将 GFR1 (39.6 克) 和油 (7.2 克, SUNPAR 2280) 熔融混合 5 分钟。在 3 分钟内缓慢加入环氧化合物 (1.3 克,

XLA1)，然后加入催化剂（0.005克，2 - MI）。将混合物继续混合4分钟。

实施例 3

按实施例 1 的方法将 GFR1（46.6克）熔融混合5分钟。在3分钟内缓慢加入环氧化合物（1.5克，XLA1），然后加入催化剂（0.005克，2 - MI）。

实施例 4

在130℃下将 GFR2（46.6克）和 B900 抗氧化剂（0.144克）熔融混合5分钟。当聚合物熔融之后，将温度降至110℃。然后在约超过3分钟的时间里缓慢加入环氧化合物（3克，XLA1）。将混合物继续混合4分钟。

对比例 1 至 3

对比例 1 至 3 分别为 EO、EP 和 EPDM 样品，采用过氧化物按下面步骤进行固化。在配有 Rheomix 600 混合机的 Haake 扭矩流变计上将每种聚合物进行熔融共混。扭矩流变计在120℃下等温操作，混合速度为20转/分，在整个20分钟的混合时间内用加热的氮气清洗密封的混合机。在由每种基体树脂模塑制成的小包中称量加入4PHR（每100份树脂中的重量份数）的 Di-Cup R 二枯基过氧化物。在每个实施操作开始之时将这种带有过氧化物的小包加入到聚合物熔体中。将熔融的聚合物从混合机上取出，在138℃1分钟的条件压塑制成15.2厘米×15.2厘米×1.27毫米（6英寸×6英寸×50密耳）的片材，然后立刻用室温水冰镇的压板进行冷却。将每个片材切成4个7.6厘米×7.6厘米×1.27毫米（3英寸×3英寸×50密耳）的片材。在138℃和82.76兆帕（12,000磅/平方英寸）压力下将这些较小的片材压塑2分钟，制成15.2厘米×15.2厘米×0.51毫米（6英寸×6英寸×20密耳）的片材，然后用上面的方法进行冷却。进行第二次模塑以除去气泡。在182℃的热压机上将每个15.2厘米×15.2厘米×0.51毫米（6英寸×6英寸×20密耳）的片材固化10分钟。

结果：

实施例 1 至 3 和对比例的结果列于下面的表中。结果表明按照本发

明制备的热固性弹性体具有优异的拉伸性能。为进行比较也对两种用二枯基过氧化物固化的商品化橡胶的拉伸性能进行了测定。实施例 1 至 3 的拉伸性能优于商品化样品的性能。与过氧化物固化体系比较,本发 明的交联的弹性体的气味大大降低。催化剂可以加速固化过程。增塑油能够提高可加工性,降低成本和提高柔韧性。

表 1: 环氧化物固化的 MAH - g - EO 的拉伸性能

体系	应力		伸长率 (%)	韧性	
	Mpa	(psi)		cm·kg/cm ³	(in·lb/in ³)
实施例 1	11.03	(1600)	760	478.1	(6800)
实施例 2	7.59	(1100)	620	267.1	(3800)
实施例 3	9.66	(1400)	550	330.4	(4700)
对比例 1 EO	8.97	(1300)	800	393.6	(5600)
对比例 2 EPDM	2.90	(420)	420	140.6	(2000)
对比例 3 EP	4.76	(690)	630	189.8	(2700)

图 1 的结果表示的是按照本发明固化的热固性弹性体在 175 °C 下的 Monsanto ODR 固化速率。结果表明,环氧固化剂与接枝官能化的弹性聚合物的酸酐基发生了反应,生成了交联的弹性体,其扭力矩随固化时间的延长而增加。在没有环氧-接枝聚合物的作用时,聚合物在熔融之后其扭力矩没有增加。

步骤 2: 热塑性弹性体

在 600 或 3000 E 型,容积分别为约 40 克和 190 克的 HaakeBuchler Rheomix 混合机上制备样品。该 HaakeBuchler Rheomix 混合机上具有辊式刮刀,连于 HaakeBuchler Rhecord 扭力矩流变计上。在共混物或热塑性硫化橡胶制备之后从混合机上取出的样品被模压成厚度约为 60 密耳的片材,然后切割成小拉伸样条以在英斯特朗拉伸试验机上测试肖氏硬度,并切割成环片以测定压缩变定。

测试方法:

拉伸性能是按照 ASTM D - 1708 - 79 的方法用小拉伸样条在 13 厘米/分钟 (5 英寸/分钟) 横梁速度和在室温及 70 °C (在一个封闭室中) 下进行测定的。

压缩变定是按照 ASTM D - 395 的方法用 1.3 厘米 (0.5 英寸) 厚多层堆积的钮扣状测试样品在 70 °C 和 22 小时的条件下进行测定的。

耐油性是按照 ASTM D - 471 的方法在 121 °C (250°F) 和 70 小时的条件下进行测定的。

热老化稳定性是按照 ASTM D - 573 的方法在 121 °C (250°F) 和 7 天的条件下进行测定的。

实施例 5 - 8 和对比例 4 和 5

将聚丙烯 PP1 和接枝官能化的橡胶 GFR1 在 190 °C 下和 60 - 70 转/分的 Rheomix 3000E 混合机上进行熔融混合。当存在增塑油时，在聚合物熔融之后将其加入。在聚合物熔融或增塑油加入之后，将聚合物继续混合大约 6 分钟。然后在本发明的实施例 5 至 8 中加入环氧交联剂 XLA1 或 XLA2，随后加入催化剂 CAT1，并且在扭力矩达到峰值后 (大约 2 分钟) 加入 Irganox™ B225。在对比例 4 和 5 中，没有交联剂或催化剂的加入。在硫化剂加入 3 至 6 分钟后，混合完成。取出热塑性硫化橡胶 (TPV) 样品并在辊炼机上压成片状，然后压塑制成 1.5 毫米 (60 密耳) 厚的片材。每种片材的组成列于下面的表 2 中。

表 2

组分	每 100 份中的量					
	对比例 4	对比例 5	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
PP1	50	50	50	50	50	50
GFR1	100	100	100	100	100	100
Sunpar 2280	0	27	27	27	0	27
Irganox B225	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
XLA2	0	0	2.0	0	0	0
XLA1	0	0	0	2.0	2.0	4.0
CAT1	0	0	0.05	0.05	0.05	0.05

测定这些片材的物理性能。结果列于下面的表 3 中。

表 3

特性性能	对比数据							
	对比例 4	对比例 5	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 7	实施例 8
比重	0.84	0.83	0.83	0.83	0.83	0.84	0.83	0.84
肖氏硬度, A	87	84	90	84	86	80	86	80
100%模量, MPa(psi)	6.32(917)	4.96(588)	5.39(781)	5.59(810)	8.30(1204)	6.03(875)	8.30(1204)	6.03(875)
200%模量, MPa(psi)	7.20(1044)	4.47(648)	6.69(970)	7.06(1024)	10.02(1454)	8.07(1170)	10.02(1454)	8.07(1170)
拉伸, MPa(psi)(@21 °C)	8.60(1247)	5.37(799)	7.15(1037)	8.50(1233)	12.48(1810)	9.55(1385)	12.48(1810)	9.55(1385)
伸长率, %(@21 °C)	465	474	246	320	356	286	356	286
拉伸, MPa(psi)(@70 °C)	0.59(86)	0.38(55)	2.14(310)	2.73(396)	2.53(367)	2.68(389)	2.53(367)	2.68(389)
伸长率, %(@70 °C)	55	88	173	191	135	176	135	176
压缩变定(21 °C/22hr)	48	40	35	38	50	38	50	38
压缩变定(70 °C/22hr)	100	99	70	67	73	52	73	52
压缩变定(21 °C/70hr)	101	101	80	84	87	74	87	74

与对比例 4 (对照样品) 相比较, 实施例 7 表明不含增塑油的 TPV's 具有较高的模量和拉伸强度, 特别是在 70 °C 下, 以及在 70 °C 或 100 °C 下具有较好的压缩变定性能。

与对比例 5 (含增塑油的对照样品) 相比较, 实施例 5、6 和 8 表明 XLA1 和 XLA2 都有效地提高了拉伸强度和压缩变定。比较实施例 6 和 8 可以看到增加交联剂的浓度可以提高拉伸性能和降低伸长率, 以及改进压缩变定性能。

在这些实施例中所采用的官能化的弹性聚合物仅含有 1 % 的 MAH。因此交联的程度都不高。较高的 MAH 含量一般会带来较高的交联密度, 因此可进一步改进拉伸性能和压缩变定性能。但这些结果是通过举例来说明在本发明中用接枝的取代基来交联弹性聚合物的。

实施例 9 - 11

TPV's 的制备是在 190 °C 的 Rheomix 600 混合机上将 26.6 克 GFR1 和 13.4 克 PP1 混合 3 分钟而实现的。随后加入 1.3 克 XLA3 或 1.4 克 XLA1, 并在 10 分钟的总操作时间内继续混合 6 至 7 分钟, 均得到可热塑加工的熔体为最终产品。所得的扭力矩曲线表明在每个实施例中扭力矩均快速上升, 大约 3 分钟时的扭力矩的提高是由于在加入硫化剂时发生了硫化反应。XLA3 产生的扭力矩的提高大约为 1100 米·克。XLA1 产生的扭力矩的提高大约为 700 米·克。所有的扭力矩的提高都是快速实现的, 在加入交联剂之后的大约 1 分钟内均达到最大的扭力矩。

实施例 12

按照实施例 9 至 11 的方法将 20 克 HD1 和 20 克 GFR1 混合。在混合大约 5 分钟时加入 0.49 克 XLA1 和 0.0136 克 CAT1, 并继续搅拌以使总操作时间达到 10 分钟。扭力矩快速上升, 大约提高到 800 米·克。所得的产物为热塑性熔体。

实施例 13 - 15 和对比例 6 和 7

按照与本发明制备实施例 5 - 7 所采用的相同的方法来制备实施例 13 - 15 和对比例 6 和 7, 但采用列于下面的表 4 中的配方。

表 4

组分	每 100 份中的量				
	对比例 6	对比例 7	实施例 13	实施例 14	实施例 15
PP1	100	100	100	100	100
GFR2	50	50	50	50	50
Sunpar 2280	28	28	28	28	29
Irganox B225	1	1	1	1	1
XLA1	0	0	6.6	0	0
XLA3	0	0	0	0	1.76
XLA4	0	0	0	7.7	0
CXLA1	5.7	0	0	0	0
CXLA2	0	5.6	0	0	0

表 5

物理性能	数据				
	对比例 6	对比例 7	实施例 13	实施例 14	实施例 15
100%模量, MPa(psi)	6.35(920)	5.72(830)	9.66(1400)	5.45(790)	6.35(920)
200%模量, MPa(psi)	19.45(370)	7.66(1110)	--	7.52(1090)	9.17(1330)
拉伸, MPa(psi) (@21 °C)	14.72 (2135)	16.48 (2390)	11.45 (1660)	10.31 (1495)	13.62 (1975)
伸长率, %(@21 °C)	350	514	143	317	333
压缩变定(70 °C /22hr)	50	52	45	57	48
黄度指数 (ASTM D1250)	245	175	120	111	110

从表 5 可以看出, 本发明的实施例 13 至 15 比对比例 6 和 7 具有明显较小的黄度指数。按 ASTM YI D1250 的方法所测定的黄度指数是工业上已接受的标准恒量聚合物变黄(变色)程度的参数。

比较对比例 6 和 7 的黄度指数和实施例 13 至 15 的黄度指数可以看出, 采用胺交联的产物比采用环氧基或羟基进行交联的产物具有更深的

颜色。

图1

