



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101171300 B

(45) 授权公告日 2011.05.18

(21) 申请号 200680015074.6

COOL 77/12 (2006.01)

(22) 申请日 2006.04.28

COOL 33/08 (2006.01)

COOL 33/10 (2006.01)

(30) 优先权数据

60/676,836 2005.05.02 US

11/120,056 2005.05.02 US

11/215,407 2005.08.30 US

(56) 对比文件

CN 1481406 A, 2004.03.10, 全文.

US 6590065 B1, 2003.07.08, 全文.

US 20040115450 A1, 2004.06.17, 全文.

US 4275180 A, 1981.06.23, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.11.02

审查员 薛海蛟

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/016339 2006.04.28

(87) PCT申请的公布数据

W02006/119059 EN 2006.11.09

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 H·B·森卡拉 H·V·本德勒

H·C·吴 C·S·黄

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 段晓玲 范赤

(51) Int. Cl.

COOL 67/02 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

热塑性弹性体共混物、其制造和使用方法

(57) 摘要

本发明涉及可固化、可熔融加工的热塑性弹性体共混物、其制造及其在成型或模制橡胶制品中的应用。

1. 可固化的热塑性弹性体组合物,其包含:

(a) 聚亚丙基醚酯弹性体,所述聚亚丙基醚酯弹性体通过提供 (a) 聚亚丙基醚二醇、(b) 包含 1,4- 丁二醇、1,3- 丙二醇和乙二醇中的成员的二醇,和 (c) 对苯二甲酸、酯、酰基卤或酸酐并使它们反应来制备;

(b) 可交联的聚(甲基)丙烯酸酯橡胶;和

(c) 使该橡胶交联的交联体系。

2. 权利要求 1 的可固化的热塑性弹性体组合物,其特征在于该组合物包含 15 至 75 重量%弹性体和 25 至 85 重量%聚(甲基)丙烯酸酯橡胶。

3. 权利要求 1-2 任一项的可固化的热塑性弹性体组合物,其特征在于可交联的聚(甲基)丙烯酸酯橡胶选自聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶、乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物橡胶和聚全氟烷基丙烯酸酯橡胶。

4. 权利要求 1-2 任一项的可固化的热塑性弹性体组合物,其特征在于交联体系包含与有机多烯烃助剂结合的过氧化物自由基引发剂。

5. 由权利要求 1-4 任一项的可固化的热塑性弹性体组合物获得的可熔融加工的热塑性弹性体组合物,其包含:

(a) 包含聚亚丙基醚酯弹性体的连续相,所述聚亚丙基醚酯弹性体通过提供 (a) 聚亚丙基醚二醇、(b) 包含 1,4- 丁二醇、1,3- 丙二醇和乙二醇中的成员的二醇,和 (c) 对苯二甲酸、酯、酰基卤或酸酐并使它们反应来制备;和

(b) 交联的聚(甲基)丙烯酸酯橡胶分散相。

热塑性弹性体共混物、其制造和使用方法

发明领域

[0001] 本发明涉及可熔融加工的热塑性弹性体共混物、其制造及其在成型或模制橡胶制品中的应用。

[0002] 发明背景

[0003] 对于石油和汽车工业中的许多应用而言,需要在升高的温度下具有良好耐油性的弹性体材料。特别需要具有良好的抗热和压缩变定性的挠曲且柔软(低硬度)的材料。

[0004] 本领域中公知的是,使用可固化聚丙烯酸酯弹性体制造具有优异的耐润滑油和油脂性的高性能橡胶部件,其因此可用于所选汽车应用和类似应用中。纯橡胶料硫化产品是由丙烯酸酯单体(例如丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸甲氧基乙酯,并可以包括一些乙酸乙烯酯)的共聚生成的聚丙烯酸酯弹性体、由乙烯单体和丙烯酸酯单体(例如,乙烯和丙烯酸甲酯,并可以包括其它共聚单体和分支,参见例如,美国专利公开 No. 2002/0004568 A1,经此引用并入本文)的共聚生成的聚乙烯/聚丙烯酸酯弹性体、或由氟化丙烯酸酯单体(例如 1,1 二氢全氟-正丁基丙烯酸酯)的聚合生成的聚全氟烷基丙烯酸酯弹性体。聚丙烯酸酯弹性体也可以通过掺入相对少量的附加共聚单体,例如丙烯酸缩水甘油酯、马来酸或具有反应性基团(包括酸、羟基、环氧基、异氰酸酯、胺、噁唑啉、氯乙酸酯或二烯)的其它共聚单体来官能化。这些官能化的聚丙烯酸酯弹性体随后可以使用含有共价键合到聚丙烯酸酯弹性体的官能化反应性位点上的官能团的固化助剂固化。

[0005] 与现有技术的可固化聚丙烯酸酯弹性体有关的一个问题是其固化或部分固化状态的高粘度和低熔体流动的固有流变限制。因此,为了实现可接受的性能,通常必须物理共混随后压缩模塑和随后固化,而非直接挤塑或注塑成最终部件(如上所述)。但是,在 EP0337976B1 和 US4981908 中,公开了热塑性弹性体组合物,其包含聚酯树脂(包括可以以商标 HYTREL® (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE (“DuPont”) 购得的嵌段聚醚酯弹性体)和动态硫化的、共价交联的丙烯酸酯橡胶(包括含有大约 1 摩尔%含羧酸的共聚单体的乙烯/丙烯酸甲酯三元共聚物,可以以商标 VAMAC® (DuPont) 购得)的共混物。通过与反应性双官能交联剂结合使用官能化聚丙烯酸酯弹性体,实现这些公开中的共价交联。但是,几乎所有这些双官能交联剂也可以与聚邻苯二甲酸亚烷基酯中的酯单元反应(即胺、羟基或羧酸根将与酯基团交换(exchange),且环氧基或酸根添加到羟基端基上),这引起高粘度和再现性的欠缺。

[0006] 在 US2004/0115450 A1 中,公开了可固化热塑性弹性体共混物,其包含聚邻苯二甲酸亚烷基酯聚酯聚合物或共聚物和可交联的聚(甲基)丙烯酸酯或乙烯/(甲基)丙烯酸酯共聚物硫化橡胶,并结合过氧化物自由基引发剂和有机多烯烃助剂以便在共混物的挤塑或注塑过程中使橡胶交联。其中教导,该共聚物中的聚酯硬链段应该具有高熔融温度以获得可用于高温应用的弹性体共混物。但是,一般发现,硬链段高熔融温度提高了聚合物硬度并降低了挠性。

[0007] 嵌段聚醚酯酰胺弹性体是公知的,在 US5387651 和 US6590065 中公开了适合注塑和熔纺纤维的嵌段聚醚酯酰胺弹性体的制造方法。但是,由聚醚酯酰胺弹性体制成的可熔

融加工的热塑性弹性体共混物是未知的。

[0008] 本发明的目的是提供挠性热塑性弹性体共混物,其提供优异的抗热老化性和良好的耐化学性,制造这类弹性体共混物的方法和由这类共混物制成的成型或模制品。

[0009] 发明概述

[0010] 现在已经发现,可以使用指定弹性体、可交联聚(甲基)丙烯酸酯橡胶和使该橡胶交联的交联体系制造可固化的热塑性弹性体组合物。可固化的热塑性组合物可经受原料组分的挤塑或注塑过程中的动态交联,产生具有交联聚(甲基)丙烯酸酯橡胶作为分散相和指定弹性体作为连续相的可熔融加工的热塑性弹性体组合物。

[0011] 因此,在一个实施方案中,本发明是可固化的热塑性弹性体组合物,其包含:

[0012] (a) 选自聚亚丙基(polytrimethylene)醚酯弹性体和聚亚烷基醚酯酰胺弹性体的弹性体;

[0013] (b) 可交联的聚(甲基)丙烯酸酯橡胶;和

[0014] (c) 使该橡胶交联的交联体系。

[0015] 本发明还提供了可熔融加工的热塑性弹性体组合物,其包含:

[0016] (a) 包含选自聚亚丙基醚酯弹性体和聚亚烷基醚酯酰胺弹性体的弹性体的连续相;和

[0017] (b) 交联的聚(甲基)丙烯酸酯橡胶分散相。

[0018] 本发明还提供了制造可熔融加工的热塑性弹性体组合物的方法,包括下列步骤:

[0019] (a) 提供可交联的聚(甲基)丙烯酸酯橡胶;

[0020] (b) 提供有效地使聚(甲基)丙烯酸酯橡胶交联的量的交联体系;

[0021] (c) 提供选自聚亚丙基醚酯弹性体和聚亚烷基醚酯酰胺弹性体的弹性体;

[0022] (d) 形成可交联的聚(甲基)丙烯酸酯橡胶、弹性体和交联体系的混合物;

[0023] (e) 使用交联体系使混合物中可交联的聚(甲基)丙烯酸酯橡胶交联;和

[0024] (f) 回收包含弹性体作为连续相和交联的聚(甲基)丙烯酸酯橡胶作为分散相的可熔融加工的热塑性弹性体组合物。

[0025] 优选地,交联在可熔融加工的热塑性弹性体组合物的挤塑或注塑过程中进行。

[0026] 优选地,混合在大约 80 至大约 130℃ 的温度下进行。优选地,交联在大约 180 至大约 275℃ 的温度下进行。

[0027] 在再一实施方案中,本发明还提供了由可熔融加工的热塑性弹性体组合物制成的成型制品(例如,挤出或模制品),该组合物包含:

[0028] (a) 包含选自聚亚丙基醚酯弹性体和聚亚烷基醚酯酰胺弹性体的弹性体的连续相;和

[0029] (b) 包含交联的聚(甲基)丙烯酸酯橡胶的分散相。

[0030] 优选地,成型制品选自软管、垫圈、薄膜、带材、电缆护套、密封装置、齿轮和轴承。

[0031] 本发明还涉及制备成型制品的方法,包括:(a) 提供可熔融加工的热塑性弹性体组合物,其包含:(i) 选自聚亚丙基醚酯弹性体和聚亚烷基醚酯酰胺弹性体的弹性体;(ii) 可交联的聚(甲基)丙烯酸酯橡胶;和(iii) 使该橡胶交联的交联体系;和(b) 通过挤出或模制可熔融加工的热塑性弹性体组合物而形成成型制品。

[0032] 优选地,通过可熔融加工的热塑性弹性体组合物的挤塑或注塑形成成型制品。

[0033] 本发明的可固化的热塑性弹性体组合物、可熔融加工的热塑性弹性体组合物和成型制品及其制造和使用方法具有优于在先组合物、制品和方法的许多优点。例如，本发明提供了挠性热塑性弹性体组合物、可熔融加工的热塑性弹性体组合物和成型制品，它们提供了优异的抗热老化性和良好的耐化学性。

[0034] 发明详述

[0035] 申请人在本公开中明确并入所有引用的参考文献的完整内容。除非另行指明，所有百分比、份数、比率等均按重量计。商标以大写体表示。此外，在量、浓度或其它值或参数作为一定的范围、优选范围或优选上限值和优选下限值的列举给出时，这被理解为明确公开了由任何上限范围或优选值和任何下限范围或优选值的任何配对构成的所有范围，无论是否单独公开这些范围。当本文中列举数值范围时，除非另行指明，该范围旨在包括其端点，和该范围内的所有整数和分数。本发明的范围不限于指定该范围时列举的具体值。

[0036] 在描述和 / 或要求保护本发明时，术语“共聚物”用于指含有两种或更多种单体的聚合物。术语“三元共聚物”和 / 或“三聚物 (termonomer)”的使用是指该共聚物具有至少三种不同的共聚单体。术语“(甲基)丙烯酸”是指甲基丙烯酸和 / 或丙烯酸。同样，术语“(甲基)丙烯酸酯”和“(甲基)丙烯酸烷基酯”在本文中互换使用并且是指甲基丙烯酸酯和 / 或丙烯酸酯。“聚(甲基)丙烯酸酯”是指由这两种相应类型的单体之一或其混合物聚合而成的聚合物。本文所用的术语“硫化产品”和术语“硫化橡胶”统一地指固化或部分固化的、交联或可交联的橡胶，以及交联橡胶的可固化前体，并因此包括弹性体、纯胶胶料和本领域中公认的所谓的软硫化产品。术语“有机多烯烃助剂”的使用是指含有两个或更多烯属双键的有机助剂。本文所用的术语“橡胶相”和“热塑性相”是指和意味着所得热塑性弹性体共混物中存在的聚合形态相根据本发明的方法由可交联(甲基)丙烯酸酯橡胶和弹性体原材料的混合和动态交联制成。同样，术语“弹性体”在本文中不仅用于描述基本无定形的材料，还用于描述通常被称作塑性体的软的部分结晶材料，其在乙烯共聚物的情况下可以含有少至 6.5 摩尔%的共聚单体。

[0037] 本发明的可固化热塑性弹性体共混物涉及弹性体和聚(甲基)丙烯酸酯橡胶在交联体系存在下的混合。将弹性体与可交联的聚(甲基)丙烯酸酯或乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物橡胶混合。可固化的热塑性弹性体共混物还含有交联体系。更具体地，交联体系优选包括自由基引发剂和有机多烯烃助剂的结合。自由基引发剂和多烯烃助剂的使用产生可以在熔体混合和 / 或熔体加工过程中动态交联的可固化的热塑性共混物。因此，将该可固化的热塑性弹性体共混物挤出、注塑等等，且自由基引发剂和多烯烃助剂充当固化剂 / 体系，从而使橡胶在共混物中原位交联。

[0038] 优选地，本发明的组合物包含大约 15 至大约 75 重量%弹性体和大约 25 至大约 85 重量%聚(甲基)丙烯酸酯橡胶。

[0039] 本发明的所得动态交联产物本身是可熔融加工的热塑性弹性体组合物。由此，交联产物可热成型和可再循环。通常，所得可熔融加工的热塑性弹性体比不存在弹性体相的其组分橡胶相更具热塑性并比不存在橡胶相的弹性体相更具弹性。此外，所得可熔融加工的热塑性弹性体组合物包括作为连续相存在的弹性体，同时聚(甲基)丙烯酸酯或乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物交联橡胶作为分散相存在。

[0040] 本发明的组合物含有使该橡胶交联的交联体系。交联体系(及其组分)以有效地

使该橡胶交联的量存在。优选地,选择交联体系并以足以实现缓慢反应速率和在最大 G' 速率下相应合意的高时间(对于优选实施方案,可以确定为在最高 G' 速率下等于或大于 3.9 分钟的时间)的量使用。在经此引用并入本文的 US2004/0115450 A1 中描述了 G' 速率。

[0041] 优选地,交联体系包含与有机多烯烃助剂结合的过氧化物自由基引发剂。优选地,交联体系包含橡胶的大约 0.1 至大约 5 重量%,优选大约 1 至大约 5 重量%,最优选大约 1.5 至大约 3 重量%的过氧化物自由基引发剂重量百分比。优选地,助剂以橡胶的大约 0.5 至大约 8 重量%,优选大约 2 至大约 6 重量%的量使用。

[0042] 用在本发明中的优选自由基引发剂在动态交联温度下迅速分解但是在组分混合的熔融温度下不分解。这些包括,例如,2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧基)己炔-3、过苯甲酸叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷、过氧化二枯基、 α , α -双(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷和类似物。最优选的自由基引发剂是 2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧基)己炔-3;2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧基)己烷;和过苯甲酸叔丁酯。

[0043] 有机多烯烃助剂优选为有机二烯。助剂可以是,例如,二丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、N,N'-间苯二马来酰亚胺、三烯丙基异氰脲酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、四烯丙氧基乙烷、氰脲酸三烯丙酯、二丙烯酸四亚甲酯、二甲基丙烯酸多乙二醇酯、和类似物。优选地,助剂是二丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、N,N'-间苯二马来酰亚胺、和三烯丙基异氰脲酸酯。

[0044] 本发明中可用的可交联聚合橡胶是丙烯酸酯型橡胶。通常,这类橡胶是通过一种以上丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或其混合物的共聚生成,或通过乙烯与一种或多种丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或其混合物的共聚生成的线型共聚物。当丙烯酸酯橡胶含有主要量的乙烯时,丙烯酸酯可以低至 6.5 摩尔%,但是对于最佳的低压缩变定,丙烯酸酯应该高于 20 摩尔%。

[0045] 优选地,可交联聚(甲基)丙烯酸酯橡胶选自聚(甲基)丙烯酸烷基酯橡胶、乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物橡胶和聚全氟烷基丙烯酸酯橡胶,最优选为烷基具有 1 至 4 个碳原子的乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物橡胶。

[0046] 对于本发明,这类聚(甲基)丙烯酸酯和乙烯/(甲基)丙烯酸酯共聚物不要求存在官能化三聚物(termonomer)。但是,对于具体最终用途性能,仅仅存在少量有意添加的官能化共聚单体也在本发明的范围内,只要这类官能性不会有害地影响自由基引发的动态交联的过程中实现的固化速率。此外,预计到,对于本发明,基于诸如 1,1-二氢全氟-正丁基丙烯酸酯之类的单体的某些聚全氟烷基丙烯酸酯(FPA)型聚合物和由偏二氟乙烯和六氟丙烯生成的氟化共聚物应该被视为与丙烯酸酯型橡胶等效。更具体地,可交联的丙烯酸酯橡胶是乙烯与一种或多种丙烯酸、甲基丙烯酸或其混合物的烷基酯的共聚物,其中与丙烯酸酯(即丙烯酸烷基酯)共聚的乙烯的相对量小于 80 重量%且丙烯酸烷基酯构成共聚物的大于 20 重量%。

[0047] 乙烯与丙烯酸酯的共聚物是公知的。它们可以使用两种高压自由基法制造:管式(tubular)法或高压釜法。在例如“High Flexibility EMAMade From High Pressure Tubular Process”Annual Technical Conference-Society of Plastics Engineers(2002),60th(卷 2),1832-1836 中描述了由这两种方法制成的乙烯/丙烯酸酯共

聚物的差异。

[0048] 要注意的是乙烯与丙烯酸甲酯的共聚物和乙烯与丙烯酸丁酯的共聚物。特别要注意的是含有大约 25 重量%至大约 40 重量%丙烯酸甲酯的乙烯与丙烯酸甲酯的共聚物。同样特别要注意的是含有大约 25 重量%至大约 40 重量%丙烯酸丁酯的乙烯与丙烯酸丁酯的共聚物。尤其值得注意的是通过管式法制成的这类共聚物。管式法乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物可以以商品名 ELVALOY[®] AC 购自 DuPont。

[0049] 还要注意的乙烯、丙烯酸甲酯和第二种丙烯酸仲烷基酯（例如丙烯酸丁酯）的共聚物（三元共聚物）。一个特定的具体实施方案提供了由乙烯、丙烯酸甲酯共聚单体和丙烯酸正丁酯共聚单体的共聚生成的共聚物，其中丙烯酸甲酯共聚单体在共聚物中存在的下限为大约 5 重量%，上限从存在大约 41 重量%丙烯酸正丁酯时的大约 45 重量%到存在大约 15 重量%丙烯酸正丁酯时的大约 47.5 重量%线性变化，且其中丙烯酸正丁酯在所述共聚物中从存在大约 23 至 47.5 重量%丙烯酸甲酯时大约 15 重量%的下限，从存在大约 5 重量%丙烯酸甲酯时大约 57 重量%的下限和从在大约 5 重量%丙烯酸甲酯时的下限到大约 23 重量%丙烯酸甲酯时的下限之间线性变化的下限，到存在大约 45 重量%丙烯酸甲酯时大约 41 重量%的上限，到存在大约 5 重量%丙烯酸甲酯时大约 80 重量%的上限，和到在大约 45 至 5 重量%丙烯酸甲酯之间线性变化的上限存在，余量为乙烯。

[0050] 类似地，在另一实施方案中，丙烯酸甲酯在共聚物中以大约 10 至 40 重量%存在，且丙烯酸正丁酯在共聚物中从存在大约 23 至 40 重量%丙烯酸甲酯时大约 15 重量%的下限，以及从存在大约 10 重量%丙烯酸甲酯时大约 47 重量%的下限和从在大约 10 重量%丙烯酸甲酯时的下限到大约 23 重量%丙烯酸甲酯时的下限之间线性变化的下限，到存在大约 40 重量%丙烯酸甲酯时大约 35 重量%的上限，到存在大约 10 重量%丙烯酸甲酯时大约 65 重量%的上限，和到在大约 40 至 10 重量%丙烯酸甲酯之间线性变化的上限存在。

[0051] 尤其值得注意的是如下三元共聚物，其中丙烯酸甲酯在三元共聚物中以大约 15 至 30 重量%存在，且丙烯酸正丁酯在共聚物中从当存在大约 27 至 30 重量%丙烯酸甲酯时大约 20 重量%的下限，从当存在大约 15 重量%丙烯酸甲酯时大约 45 重量%的下限和从在大约 15 重量%丙烯酸甲酯时的下限到大约 25 重量%丙烯酸甲酯时的下限之间线性变化的下限，到存在大约 30 重量%丙烯酸甲酯时大约 45 重量%的上限，到存在大约 15 重量%丙烯酸甲酯时大约 60 重量%的上限，和到在大约 30 至 15 重量%丙烯酸甲酯之间线性变化的上限存在。在 US2005/0020775 A1 中更详细描述这些三元共聚物，其公开的内容出于所有目的就像充分阐述了一样经此引用并入本文。

[0052] 或者，可交联的丙烯酸酯橡胶可以包含两种或更多不同乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物的混合物。两种或更多乙烯 / 丙烯酸烷基酯的混合物在本发明中可以代替单种共聚物使用，只要共聚单体含量的平均值在上述范围内。当在本发明的共混物中使用两种适当选择的乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物时，可以获得特别有用的性质。例如，可交联的丙烯酸酯橡胶可以包含乙烯 / 丙烯酸甲酯共聚物与乙烯 / 不同丙烯酸烷基酯（例如丙烯酸丁酯）共聚物的混合物。不同的聚乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物可以都使用高压釜法制备，可以都使用管式法制备，或一种使用高压釜法制备，另一种使用管式法制备。

[0053] 本发明中所用的聚亚丙基醚酯弹性体优选为嵌段共聚物，优选由聚邻苯二甲酸亚烷基酯等同物（equivalent）的硬链段和基于长链聚亚丙基醚二醇的聚醚酯软链段构成。

高熔点硬链段可以在有用的工作温度下结晶以提供弹性体中的物理交联,而软嵌段的低玻璃化转变温度和低熔点提供了弹性体特性。根据使用下文实施例所述的方法测定的主熔融峰,聚醚酯弹性体(在共混之前)的硬链段(T_m)的熔点优选为 200°C 或更高。使用本发明,已经确定, T_m 越高,工作温度越高。 T_m 可以为 250°C 或更高。

[0054] 聚亚丙基醚酯弹性体优选包含(占聚亚丙基醚酯弹性体重量)大约 10 至大约 90 重量%,更优选大约 30 至大约 90 重量%,再更优选大约 30 至大约 70 重量%的聚(亚丙基醚)对苯二甲酸酯软链段和大约 90 至大约 10 重量%,更优选大约 90 至大约 30 重量%,更优选大约 70 至大约 30 重量%聚邻苯二甲酸亚烷基酯硬链段。在 US 6599625、US 6590065 和 US 2005/0282966 A1 中描述了该组合物的聚亚丙基醚酯弹性体及其制备方法,它们均经此引用并入本文。

[0055] 聚亚丙基醚酯弹性体优选具有大约 50 或更小,优选大约 45 或更小的肖氏 D 硬度。肖氏 D 硬度可以低至大约 20。熔融加工的产物(例如注塑产物)优选具有大约 30 至大约 90 的肖氏 A 硬度。

[0056] 术语“聚亚丙基醚酯软链段”和“软链段”在本文中用于指聚醚二醇与形成酯连接的二羧酸等同物的反应产物,其中用于形成软链段的聚醚二醇的至少 40 重量%是聚亚丙基醚二醇。优选地,用于形成软链段的聚醚二醇的至少 45 重量%,更优选至少 50 重量%,再更优选至少 85 重量%,最优选大约 95-100 重量%是聚亚丙基醚二醇。

[0057] 最多 50 重量%的软链段,优选不超过 10 重量%,可以包含聚亚丙基醚二醇以外的聚合醚二醇。优选的是选自聚乙烯醚二醇、聚丙烯醚二醇、聚四亚甲基醚二醇、聚六亚甲基醚二醇、和四氢呋喃与 3-烷基四氢呋喃的共聚物的那些。这些其它聚合醚二醇优选具有至少大约 1000,更优选至少大约 1500,和优选最高大约 5000,更优选最高大约 3500 的数均分子量。

[0058] 可以使用多种分子量的聚亚丙基醚二醇。优选地,聚亚丙基醚二醇具有至少大约 1000,更优选至少大约 1500,最优选至少大约 2000 的数均分子量(M_n)。 M_n 优选低于大约 5000,更优选低于大约 4000,最优选低于大约 3500。在经此引用并入本文的 US 2002/0007043 A1 和 US 2002/0010374 A1 中描述了本发明可用的聚亚丙基醚二醇。

[0059] 在 US2520733、US3326985、US6720459、US2002/0007043 A1、US2004/0225162 A1、US2004/0225163 A1、US2004/0225107 A1、US2004/0152925 A1、US2005/0020805 A1 和 US2005-0283028 A1 中公开了用于制备本发明的聚醚酯的聚亚丙基醚二醇的制备方法,所有这些均经此引用并入本文。

[0060] 用于制备聚醚酯弹性体的软链段的二羧酸等同物包括二羧酸、二羧酸的二酯、和二酯形成的衍生物,例如酰基卤(例如酰基氯)和酐。尤其优选的是选自二羧酸和二羧酸二酯的二羧酸等同物。更优选的是二羧酸二甲酯。

[0061] 优选的是芳族二羧酸或二酯本身,或连同少量的脂族或脂环族二羧酸或二酯。最优选的是芳族二羧酸二甲酯。

[0062] 本发明中可用的代表性芳族二羧酸包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、联苯甲酸、萘二甲酸、具有苯核的取代二羧酸化合物,例如双(对羧基苯基)甲烷、1,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、4,4'-磺酰基二苯甲酸等,以及 C_1-C_{10} 烷基和其它环上取代衍生物,例如卤素、烷氧基或芳基衍生物。假如也存在芳族二羧酸,也可以使用诸如对-(羟基乙氧

基)苯甲酸之类的羧基酸。本发明中可用的代表性脂族和脂环族二羧酸是癸二酸、1,3-或1,4-环己二酸、己二酸、十二烷二酸、戊二酸、琥珀酸、草酸、壬二酸、二乙基丙二酸、富马酸、柠康酸、烯丙基丙二酸、4-环己烯-1,2-二羧酸酯酸(dicarboxylate acid)、庚二酸、辛二酸、2,5-二乙基己二酸、2-乙基辛二酸、2,2,3,3-四甲基琥珀酸、环戊二酸、十氢-1,5-(或2,6-)萘二甲酸、4,4'-二环己基二羧酸、4,4'-亚甲基双(环己基羧酸)、3,4-呋喃二羧酸酯、和1,1-环丁烷二羧酸酯。前述脂族二羧酸的二酯、酰基卤和酐形式的二羧酸等同物也可用于提供本发明的聚醚酯。代表性的芳族二酯包括对苯二甲酸二甲酯、联苯甲酸酯、间苯二甲酸酯、邻苯二甲酸酯和萘二甲酸酯。

[0063] 在上文中,优选的是对苯二甲酸、联苯甲酸、间苯二甲酸和萘二甲酸;对苯二甲酸二甲酯、联苯甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯、萘二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸二甲酯;及其混合物。特别优选的二羧酸等同物是苯二羧酸(苯二甲酸)的等同物,尤其是选自对苯二甲酸和间苯二甲酸及其二酯,尤其是二甲酯、对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯的那些。此外,可以使用两种或更多种二羧酸等同物。例如,对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯可以与少量其它二羧酸等同物一起使用。

[0064] 在一个优选实施方案中,至少50摩尔%(更优选至少70摩尔%,再更优选至少85摩尔%,最优选大约95-100摩尔%)二羧酸、酯、酰基氯或酸酐选自对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯。

[0065] 聚醚酯弹性体的硬链段包含作为上述苯二甲酸等同物与乙二醇、1,3-丙二醇或1,4-丁二醇中至少一种的反应产物的聚酯。苯二甲酸的例子是邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。对苯二甲酸或其等同物是优选的,且聚苯二甲酸亚烷基酯硬链段选自聚(对苯二甲酸亚乙酯)、聚(对苯二甲酸亚丙酯)、聚(对苯二甲酸亚丁酯)和它们的共聚物和混合物。

[0066] 由这些二醇之一或混合物和对苯二甲酸或其等同物制成的聚酯硬链段具有至少大约200°C的优选熔点。

[0067] 硬链段还可以用最多50摩尔%(优选最多25摩尔%,更优选最多15摩尔%)的除乙二醇、1,3-丙二醇或1,4-丁二醇外的二醇制备。这些二醇优选具有小于大约400的分子量。它们优选是脂族二醇并可以是无环或环状的。优选的是具有5-15个碳原子的二醇,例如戊二醇、2,2-二甲基亚丙基二醇、2-甲基亚丙基二醇、1,6-己二醇和1,10-癸二醇、二羟基环己烷、环己烷二甲醇、氢醌双(2-羟乙基)醚。尤其优选的是含有5-8个碳原子的脂族二醇。

[0068] 在一个优选的实施方案中,通过提供(a)聚亚丙基醚二醇、(b)包含1,4-丁二醇、1,3-丙二醇和乙二醇中的一员的二醇,和(c)对苯二甲酸、酯、酰基卤或酸酐并使它们反应,制备聚亚丙基醚酯弹性体。

[0069] 在一个优选的实施方案中,通过包含50至100重量%,优选75至100重量%,再更优选98至100重量%(例如100重量%)的1,3-丙二醇和50至0重量%,优选25至0重量%,再更优选2至0重量%(例如0重量%)具有2至12个碳原子的其它二醇的二醇的缩聚,制备聚亚丙基醚酯弹性体。优选地,其它二醇选自1,4-丁二醇和乙二醇。

[0070] 在一个优选实施方案中,聚亚丙基醚酯弹性体是聚(亚丙基醚)对苯二甲酸酯软链段和聚(对苯二甲酸丁二酯)硬链段的嵌段共聚物。在另一优选实施方案中,聚醚酯弹

性体是聚(亚丙基醚)对苯二甲酸酯软链段和聚(对苯二甲酸乙二酯)硬链段的嵌段共聚物。在再一优选实施方案中,聚醚酯弹性体是聚(亚丙基醚)对苯二甲酸酯软链段和聚(对苯二甲酸三亚甲酯)硬链段的嵌段共聚物。

[0071] 优选的聚亚烷基醚酯酰胺弹性体是用聚 C₂ 至 C₁₂ 亚甲基醚二醇制成的那些,包括其共聚物和共混物。优选的是用聚乙烯醚二醇、聚丙烯醚二醇、聚亚丙基醚二醇、聚亚丁基醚二醇、聚(1,2-亚丁基氧)二醇、聚亚戊基醚二醇、聚亚己基醚二醇、聚亚庚基醚二醇、聚亚辛基醚二醇、聚亚壬基醚二醇、和聚亚癸基醚二醇制成的那些。最优选的是聚亚丙基醚酯酰胺弹性体。

[0072] 在经此引用并入本文的 US6590065 和 US5387651 中描述了本发明中可用的聚亚丙基醚酯酰胺。

[0073] 聚酰胺链段优选具有至少大约 300,更优选至少大约 400 的平均摩尔质量。其平均摩尔质量优选为最多大约 5000,更优选最多大约 4000,最优选最多大约 3000。

[0074] 聚亚丙基醚链段具有至少大约 800,更优选至少大约 1000,更优选至少大约 1500 的平均摩尔质量。其平均摩尔质量优选最多大约 5000,更优选最多大约 4000,最优选最多大约 3500。

[0075] 聚亚丙基醚酯酰胺优选包含 1 至平均最多大约 60 个聚亚烷基醚酯酰胺重复单元。优选地,平均为至少大约 5,更优选至少大约 6 个聚亚烷基醚酯酰胺重复单元。优选地,平均为最多大约 30,更优选最多大约 25 个聚亚烷基醚酯酰胺重复单元。

[0076] 至少 40 重量%的聚亚烷基醚重复单元是聚亚丙基醚重复单元。优选地,至少 50 重量%,更优选至少大约 75 重量%,最优选大约 85 至 100 重量%的用于形成软链段的聚醚二醇是聚亚丙基醚二醇。

[0077] 聚酰胺链段,有时也称作硬链段的重量百分比优选为至少大约 10 重量%,最优选至少大约 15 重量%,且优选最多大约 60 重量%,更优选最多大约 40 重量%,最优选最多大约 30 重量%。聚亚丙基醚链段,有时也称作软链段的重量百分比优选为最多大约 90 重量%,更优选最多大约 85 重量%,且优选至少大约 40 重量%,更优选至少大约 60 重量%,最优选至少大约 70 重量%。

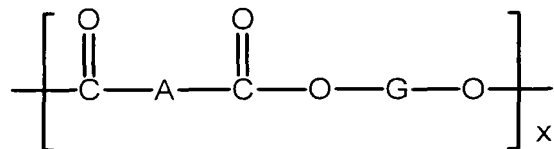
[0078] 聚亚丙基醚酯酰胺弹性体包含通过酯键连接到聚亚丙基醚软链段上的聚酰胺硬链段,并通过使羧基封端聚酰胺或二酐、二酰基氯或其二酯酸等同物和聚醚二醇在形成酯键的条件下反应来制备。优选地,其通过使羧基封端聚酰胺和包含至少 50 重量%,更优选至少 75 重量%,最优选大约 85 至 100 重量%聚亚丙基醚二醇的聚醚二醇反应来制备。

[0079] 在一个优选实施方案中,羧基封端聚酰胺是内酰胺、氨基酸或其组合与二羧酸的缩聚产物。优选地,羧基封端聚酰胺是 C₄-C₁₄ 内酰胺与 C₄-C₁₄ 二羧酸的缩聚产物。更优选地,羧基封端聚酰胺是选自十二碳内酰胺、己内酰胺和十一碳内酰胺及其混合物的内酰胺与选自丁二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸及其混合物的二羧酸的缩聚产物。或者,羧基封端聚酰胺是氨基酸与二羧酸,优选 C₄-C₁₄ 氨基酸与优选 C₄-C₁₄ 二羧酸的缩聚产物。更优选地,羧基封端聚酰胺是选自 11-氨基-十一烷酸和 1,2-氨基十二烷酸及其混合物的氨基酸与选自丁二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸及其混合物的二羧酸的缩聚产物。

[0080] 在另一优选实施方案中,羧基封端聚酰胺是二羧酸与二胺的缩合产物。优选地,羧基封端聚酰胺是 C_4 - C_{14} 烷基二羧酸与 C_{4-14} 二胺的缩合产物。更优选地,聚酰胺选自尼龙 6-6、6-9、6-10、6-12 和 9-6。

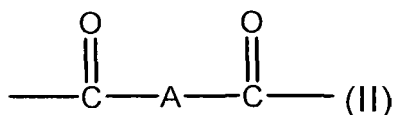
[0081] 优选地,聚亚丙基醚酯酰胺具有下式 (I) 所示的一般结构:

[0082]



[0083] 其中

[0084]



[0085] 代表含有末端羧基或其酸等同物的聚酰胺链段,且

[0086] $-\text{O}-\text{G}-\text{O}-$ (III)

[0087] 是聚醚链段, x 是 1 至平均大约 60, 且其中至少 40 重量%的聚醚链段包含聚亚丙基醚单元。A 和 G 用于描述从聚亚丙基醚酯酰胺和原材料的描述中确定的链段部分。

[0088] 优选地,聚亚丙基醚酯酰胺具有上式 (I) 所示的一般结构,其中 (II) 代表含有末端羧基或其酸等同物的聚酰胺链段, (III) 是聚亚丙基醚链段,且 x 是 1 至平均大约 60。

[0089] 熔融加工的产物(例如注塑产物)优选具有大约 30 至大约 90 的肖氏 A 硬度。

[0090] 优选地,硬链段的 T_m 在共混之前为大约 150 至大约 250°C, 优选至少 200°C。弹性体组分和共混物的硬链段熔融温度 (T_m) 使用 American Society for Testing Materials ASTM D-3418 (1988) 的程序, 使用 DuPont DSC 仪器型号 2100 DuPont, 根据制造商的指示测定。加热和冷却速率为 10°C / 分钟。首先加热聚合物样品, 然后冷却并再加热。 T_m 的报道值是二次加热的值。当聚合物表现出一个以上熔融峰时, 所述 T_m 值是主熔融峰的值。

[0091] 用于制备聚亚丙基醚酯弹性体和聚亚丙基醚酯酰胺弹性体的 1,3-丙二醇可以通过各种化学途径或通过生物化学转化途径获得。在 US5015789、US5276201、US5284979、US5334778、US5364984、US5364987、US5633362、US5686276、US5821092、US5962745、US6140543、US6232511、US6235948、US6277289、US6297408、US6331264、US6342646、US2004/0225161 A1、US2004/0260125 A1 和 US2004/0225162 A1 中描述了优选途径, 所有这些完全经此引用并入本文。最优选的 1,3-丙二醇使用可再生生物源通过发酵法制备。优选地, 用作反应物或用作反应物组分的 1,3-丙二醇具有通过气相色谱分析测得的大于大约 99 重量%的纯度。

[0092] 组分的实际混合和随后的动态交联可以如本领域中一般实践的那样在分批模式或连续模式中使用传统的熔体混合设备进行。优选地, 该方法在熔体挤出机或注塑装置中连续进行。关键考虑因素是进行利用在低温下的缓慢固化速率的优点的步骤, 由此在交联之前实现明显混合和分散。由此随后的更高温度在已经实现更高分散程度后使橡胶相交联。使用这些方法, 可以由本发明的组合物制造多种成型或模制的制品。这些制品的例子包括但不限于, 软管、垫圈、薄膜、带材、电缆护套、密封装置、齿轮和轴承。

[0093] 本发明的动态交联热塑性弹性体组合物可以有利地如本领域公知的那样通过添加各种填料、颜料、热和紫外线稳定剂、抗氧化剂、脱模剂、支化剂和类似物来改性。优选地，可熔融加工的热塑性弹性体组合物如经此引用并入本文的 US3896078 中所述用聚酰胺和抗氧化剂的组合来稳定化。

[0094] 填料的例子包括碳酸钙、硅酸钙、粘土、高岭土、滑石、二氧化硅、硅藻土、云母粉、石棉、氧化铝、硫酸钡、硫酸铝、硫酸钙、碱性碳酸镁、二硫化钼、石墨、炭黑、碳纤维和类似物。优选的填料是炭黑。填料量不应该损害组合物的流度和机械强度。填料的优选量为组合物总量的 0.1 至 10 重量%。

[0095] 实施例

[0096] 列出下列实施例以例证本发明而并不构成限制。除非另行指明，所有百分比、份数等均按重量计。

[0097] 测定聚醚酯弹性体的肖氏 D 硬度，并根据 ASTM D 2240-5 测定可熔融加工的共混物的肖氏 A 硬度。根据 ASTM D395-89，试验方法 B- 在空气中在恒定形变下的压缩变定，测试共混物的压缩变定。

[0098] 聚醚酯弹性体及其共混弹性体的软链段玻璃化转变温度 (T_g)、硬链段熔融温度 (T_m) 和结晶温度 (T_c) 使用 American Society for Testing Materials ASTM D-3418(1988) 的程序，使用 DuPont DSC 仪器型号 2100 DuPont，根据制造商的说明测定。加热和冷却速率为 10°C / 分钟。首先加热所有聚合物样品，然后冷却并再加热。 T_c 的报道值来自初次冷却， T_g 和 T_m 的报道值来自二次加热。当聚合物表现出一个以上熔融峰时，所述 T_m 值是主熔融峰的值。

[0099] 实施例 1

[0100] 该实施例显示了聚（亚丙基醚 - 四亚甲基对苯二甲酸酯）弹性体的制备。

[0101] 聚合物使用分批法由对苯二甲酸二甲酯、1,4- 丁二醇和聚亚丙基醚二醇制备。在配有搅拌器、真空喷射器和蒸馏釜的高压釜反应器中装入 14.7 千克 (32.4 磅) 对苯二甲酸二甲酯、17.2 千克 (37.9 磅) 1,4- 丁二醇和 15.0 千克 (33.1 磅) 数均分子量为 2000 的聚亚丙基醚二醇。还在该反应器中装入钛酸四异丙酯聚合催化剂 (50.3 克) 和 ETHANOX 抗氧化剂 (93.8 克)。反应器的温度逐渐升至 210°C ，并回收大约 4.5 千克甲醇馏出物。反应在 250°C 和在减压下进一步持续 3 小时以提高分子量。所得聚合物从反应器中挤出并转化成丸粒。将丸粒在使用之前在减压下在 $80-90^{\circ}\text{C}$ 干燥过夜。该弹性体的性质列在表 1 中。

[0102] 实施例 2

[0103] 如实施例 1 所述制备聚（亚丙基醚四亚甲基对苯二甲酸酯），区别在于所用聚亚丙基醚二醇的数均分子量为 2390。所用成分的量：对苯二甲酸二甲酯，12.52 千克；1,4- 丁二醇，14.90 千克；聚亚丙基醚二醇，13.0 千克；钛酸四异丙酯，43.3 克；和 ETHANOX，80.8 克。弹性体的性质列在表 1 中。

[0104] 为了比较，表 1 还含有两种商业 HYTREL[®] 热塑性聚合物 (DuPont) 的数据。HYTREL[®] 热塑性聚合物是由聚对苯二甲酸丁二酯的硬（结晶）链段和基于长链聚醚二醇的软（无定形）链段构成的嵌段共聚物。

[0105] 表 1- 弹性体的性质

[0106]

实施例	聚醚酯弹性体	肖氏 D 硬度	软链段 T _g (°C)	硬链段 T _m (°C)	硬链段 T _c (°C)
1	聚(亚丙基醚-四亚甲基对苯二甲酸酯)	40	-66.0	204.5	154.2
2	聚(亚丙基醚-四亚甲基对苯二甲酸酯)	42	-69.1	210.9	156.4
C1	HYTREL [®] 4056 热塑性聚合物	40	-55.4	148.0	68.4
C2	HYTREL [®] 5556 热塑性聚合物	55	-50.4	199.6	139.9

[0107] T_g = 玻璃化转变温度

[0108] T_m = 熔融温度

[0109] T_c = 结晶温度

[0110] 弹性体硬链段具有主和次熔融峰，次峰在略高于主峰的温度熔融。

[0111] 如表 1 中所示，聚亚丙基醚酯弹性体据发现具有性质的所需独特组合。它们已经明显降低了硬度，且硬链段具有比商业对照物高的熔融温度。弹性体的硬链段还具有更高的结晶温度，这是对高的工作温度使用而言合意的性质。软链段具有明显较低的玻璃化转变温度并因此提供更好的弹性体特性。

[0112] 实施例 3 和 4

[0113] 下表 2 中所列的硫化产品组合物在双螺杆挤出机上在连续法中制造。将交联化学品与乙烯/丙烯酸甲酯共聚物(37 重量%乙烯/63 重量%丙烯酸甲酯，熔体指数在 190°C ~ 15 克/10 分钟)橡胶在足够低以便不会发生反应的温度(~ 100°C)下共混。然后分散聚醚酯(实施例 1)，且温度通过挤出机中的一系列捏和构件逐渐升至~ 250°C，且聚(乙烯/丙烯酸甲酯)共聚物在混合过程中使用 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)、己炔-3(DYBP)和助剂二甲基丙烯酸二乙二醇酯(DEGDM)固化体系交联(动态硫化)。聚醚酯变成连续相，且聚乙烯/丙烯酸甲酯共聚物变成交联的分散橡胶相。所得产物具有橡胶样性质，但可以像热塑性塑料一样模制和挤出。

[0114] 使用大约 225°C 的机筒温度注塑样品。制造板材(1/8")以用于压缩变定测试，并制造微拉伸条(1/8")以评测拉伸性质。

[0115] 使用市售 HYTREL[®] 5556 热塑性聚合物(可获自 DuPont)和上文实施例 3 和 4 中所述的乙烯/丙烯酸甲酯共聚物，获得对比例 5 和 6 的共混物。

[0116] 表 2- 共混物组合物

[0117]

实施例	聚醚酯弹性体	重量%弹性体	重量%分散相	DEGDM (重量%)	DYBP (重量%)
3	实施例 1 的产物	50	45.5	4.5	2.5
4	实施例 1 的产物	25	71.5	4.5	2.5
C3	HYTREL [®] 5556 热塑性聚合物	50	45.5	4.5	2.5
C4	HYTREL [®] 5556 热塑性聚合物	25	71.5	4.5	2.5

[0118] 表 3- 注塑产物性质

[0119]

实 施 例	肖氏 A 硬度	软链段 T _g (°C)	硬链段 T _m (°C)	硬链段 T _c (°C)	应力@最大载荷 (psi)	应力@100% (psi)	最大应变 (%)	模塑时的压 缩 变定(%)
3	73	-33.1	207.6	174.5	745	595	222	63
4	52	-30.5	209.5	173.1	378	292	235	40
C3	85	-29.9	203.9	172.8	1060	988	168	65
C4	61	-28.2	205	170.0	478	396	196	44

[0120] 表 3 中的数据表明,本发明的共混物(实施例 3 和 4)提供了软得多的弹性体(实施例 3 和 4 肖氏硬度分别为 73 和 52,与对比例 3 和 4 的 85 和 61 相比),以及改进的压缩变定(实施例 3 和 4 分别为 63%和 40%,与对比例 3 和 4 的 65%和 44%相比)。此外,实施例 3 和对比例 4 的产物的比较表明本发明的共混物尽管具有更高的硬度,但仍然具有更优异的弹性(实施例 3 的 222%的最大应变,与对比例 4 的 196%相比)。因此,可以看出,本发明的热塑性弹性体组合物与含有其它软链段的 HYTREL[®]热塑性聚合物相比具有更低硬度(更高软度)、更高弹性的独特和预料不到的组合并可以在较高温度下使用。