



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101356228 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 31

(21) 申请号 200680046409. 0

(22) 申请日 2006. 10. 04

(30) 优先权数据

11/297, 936 2005. 12. 09 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 06. 10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/038786 2006. 10. 04

(87) PCT申请的公布数据

W02007/067244 EN 2007. 06. 14

(73) 专利权人 高级弹性体系统两合公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 J·克拉夫顿 胡卫国

J·L·约翰逊

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 宁家成

(51) Int. Cl.

C08L 23/16 (2006. 01)

C08L 51/06 (2006. 01)

C08L 23/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1331724 A, 2002. 01. 16, 全文.

US 2005197442 A1, 2005. 09. 08, 全文.

CN 1089291 A, 1994. 07. 13, 全文.

US 3929737 A, 1975. 12. 30, 全文.

EP 0481789 A2, 1992. 04. 22, 第2页-第3页
第6行, 第4页第49-53行.

EP 1295926 A1, 2003. 03. 26, 全文.

李西忠等. 马来酸酐接枝 C5 石油树脂研
究. 《精细石油化工》. 1997, 第7-9页.

陈均志. 石油树脂改性作为热熔胶增粘树脂
的研究. 《化学世界》. 2004, 第126-129页.

审查员 王进锋

权利要求书 1 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

热塑性硫化橡胶粘合剂组合物

(57) 摘要

热塑性硫化橡胶, 它包含动态硫化的橡胶, 官
能化的热塑性聚合物, 和官能化的烃树脂。

1. 热塑性硫化橡胶,它包含:

动态硫化的橡胶,其中所述橡胶包含由乙烯、丙烯和二烯单体聚合得到的烯属弹性体共聚物;

5至40重量%的非官能化的、基于丙烯的热塑性聚合物,其特征在于结晶度超过2%但小于25%,按照ASTM D-790A在23℃测定的弯曲模量小于200MPa,熔融温度为至少100℃并小于250℃,和按照ASTMD-1238在230℃和2.16kg负荷下测定的熔体流动速率是0.2至1000dg/min;

5至60重量%的官能化的热塑性聚合物,该官能化的热塑性聚合物是马来酸化的聚丙烯聚合物,它按照ASTM D-1238在230℃和2.1kg负荷下测定具有20至2,000dg/min的熔体流动速率,并且具有至少0.2wt%的官能化度;和

基于橡胶和热塑性聚合物的总重量计0.5至20重量%的官能化的增粘剂树脂,它包含马来酸化的烃树脂。

2. 权利要求1的热塑性硫化橡胶,其中通过使用含硅催化剂动态硫化所述橡胶。

3. 权利要求1的热塑性硫化橡胶,其中所述官能化的增粘剂树脂得自增粘剂树脂与接枝单体的混合、接触或反应。

4. 权利要求1的热塑性硫化橡胶,其中通过将接枝单体与烃树脂以0.1:1至1:1的摩尔比混合而得到所述接枝的增粘剂树脂。

5. 一种商业制品,其包含权利要求1-4中任一项所述的热塑性硫化橡胶,其中将所述热塑性硫化橡胶粘合在一种极性基材上。

热塑性硫化橡胶粘合剂组合物

[0001] 发明领域

[0002] 本发明的一个或多个实施方案涉及热塑性硫化橡胶粘合剂组合物,包括含有官能化的增粘剂树脂的那些。

[0003] 发明背景

[0004] 热塑性弹性体是已知的。它们具有热固性弹性体的很多性能,但是它们可作为热塑性塑料加工。一种热塑性弹性体是热塑性的硫化橡胶,它的特征可以在于分散在塑料基质中的细分割的橡胶颗粒。这些橡胶颗粒被交联以促进弹性。

[0005] 一些热塑性的硫化橡胶可以有利地用作粘合剂。由于这些组合物是可熔体加工的,这些组合物可以有利地作为热熔性粘合剂施用。虽然已经证明这些粘合剂在技术上是有益的,但是很多热塑性硫化橡胶组合物的富含烯烃的性质可能导致对极性表面如金属表面的粘合问题。

[0006] 为了改善对极性表面的粘合性,已经将官能化的聚合物包括在热塑性硫化橡胶组合物中。例如,美国专利号 4,957,968 教导了往热塑性硫化橡胶组合物中添加马来酸化的聚丙烯以便改善对金属表面的粘合性。

[0007] 虽然包括这些官能化的聚合物可以改善热塑性硫化橡胶的粘合性能,已发现包括软塑料可以提高粘合性。例如,美国专利号 6,503,984 教导了热塑性硫化橡胶组合物,它们包括官能化的聚烯烃和特征在于低弯曲模量和低结晶度的非官能化的聚烯烃。

[0008] 随着粘合到极性表面的软热塑性硫化橡胶的潜在应用增加,对这些组合物的需求同样也增加。例如,经常使用热塑性硫化橡胶粘合剂组合物来给很多家用工具和器具提供合意的表面。例如,很多厨房用具包括从热塑性硫化橡胶制备的柔软的、可抓握(grippable)的表面。考虑到这些用途,热塑性硫化橡胶与极性表面的粘合性(尤其在水老化后)是特别重要的。还有,虽然当将粘合剂组合物压塑到基材上时可实现良好的粘结强度(该有利的粘合性可能来自较长的停留润湿时间),压塑技术通常不如注塑技术有效。注塑时实现好的粘结强度的能力不是很小的,但是它可能来自通常经历的更短的停留润湿时间。因此,还需要在注塑后显示好的粘结强度的热熔性粘合剂。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明的一个或多个实施方案提供了热塑性硫化橡胶,它包含动态硫化的橡胶、官能化的热塑性聚合物和官能化的烃树脂。

[0011] 本发明的一个或多个实施方案还提供了将热塑性硫化橡胶重叠模塑(overmolding)到极性基材上的方法,该方法包括将热塑性硫化橡胶重叠模塑到极性基材上,其中所述热塑性硫化橡胶包括动态硫化的橡胶、官能化的热塑性聚合物和官能化的烃树脂。

[0012] 本发明的一个或多个实施方案还提供了商业制品,它包含:a) 极性基材,和 b) 由动态硫化的橡胶、官能化的热塑性聚合物和官能化的烃树脂组成的热塑性硫化橡胶,其中所述热塑性硫化橡胶被粘合在所述极性基材上。

[0013] 对示例性实施方案的详细描述

[0014] 本发明的一个或多个实施方案的热塑性硫化橡胶包括官能化的热塑性聚合物和官能化的增粘剂树脂。一些实施方案的热塑性硫化橡胶在初始分析和水老化后都显示了对极性表面的有利的粘合性。还有,当重叠模塑到极性表面时,一些实施方案的热塑性硫化橡胶已显示了对那些表面的有利的粘合性。

[0015] 一个或多个实施方案的热塑性硫化橡胶包括动态硫化的橡胶、官能化的热塑性聚合物和官能化的增粘剂树脂。在一个或多个实施方案中,所述热塑性硫化橡胶可以任选地包括非官能化的热塑性聚合物,以及常用于热塑性硫化橡胶中的其它组分或成分。所述非官能化的热塑性聚合物可以包括晶态或半晶态的热塑性聚合物、低结晶度的热塑性聚合物或它们的混合物。本发明的热塑性硫化橡胶还可以包括可常规地用于热塑性硫化橡胶制造的其它组分。

[0016] 可以使用能被动态硫化的任何橡胶或其混合物。当提及橡胶时,其可以包括一种以上的橡胶的混合物。有用的橡胶的非限制性实例包括:烯属弹性体共聚物、丁基橡胶、天然橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、丁二烯橡胶、丙烯腈橡胶、丁苯吡橡胶、聚氨酯橡胶、聚异戊二烯橡胶、表氯醇三元共聚物橡胶、聚氯丁二烯及它们的混合物。

[0017] 术语“烯属弹性体共聚物”是指从乙烯、至少一种 α -烯烃单体和任选地至少一种二烯单体聚合的橡胶状共聚物。所述 α -烯烃可以包括但不限于:丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯或它们的组合。在一个实施方案中,所述 α -烯烃包括丙烯、1-己烯、1-辛烯或它们的组合。所述二烯单体可以包括但不限于:5-亚乙基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、二乙烯基苯、1,4-己二烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、1,6-辛二烯、5-甲基-1,4-己二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯、1,3-环戊二烯、1,4-环己二烯、二聚环戊二烯或它们的组合。如果所述共聚物由乙烯、 α -烯烃和二烯单体制备,该共聚物可以被称为三元共聚物,或者如果使用多种 α -烯烃或二烯,该共聚物甚至可以被称为四元共聚物。

[0018] 在一个或多个实施方案中,所述烯属弹性体共聚物包括 12 至 85wt%,或 20 至 80wt%,或 40 至 70wt%,或 60 至 66wt%的衍生自乙烯单体的乙烯单元,和 0.1 至 15wt%,或 0.5 至 12wt%,或 1 至 10wt%,或 2 至 8wt%的衍生自二烯单体的二烯单元,余量包括衍生自 α -烯烃单体的 α -烯烃单元(例如丙烯)。以摩尔百分数表示,一个实施方案的三元共聚物包括 0.1 至 5 摩尔%,或 0.5 至 4 摩尔%,或 1 至 2.5 摩尔%的衍生自二烯单体的二烯单元。在一个或多个实施方案中,如果所述二烯包括 5-亚乙基-2-降冰片烯,所述烯属弹性体共聚物可以包括至少 6wt%,在其它实施方案中至少 8wt%,和在其它实施方案中至少 10wt%的衍生自 5-亚乙基-2-降冰片烯的单元。

[0019] 在一个或多个实施方案中,烯属弹性体共聚物具有大于 50,000 的重均分子量 (M_w),在其它实施方案中具有大于 100,000 的重均分子量 (M_w),在其它实施方案中具有大于 200,000 的重均分子量 (M_w),和在其它实施方案中具有大于 300,000 的重均分子量 (M_w);并且一个实施方案的优选的烯属弹性体共聚物的重均分子量小于 1,200,000,在其它实施方案中小于 1,000,000,在其它实施方案中小于 900,000,和在其它实施方案中小于 800,000。在一个或多个实施方案中,有用的烯属弹性体共聚物的数均分子量 (M_n) 大于 20,000,在其它实施方案中大于 60,000,在其它实施方案中大于 100,000,和在其它实施方案中大于 150,000;并且一个或多个实施方案的烯属弹性体共聚物的数均分子量小于 500,000,在其

它实施方案中小于 400,000,在其它实施方案中小于 300,000,和在其它实施方案中小于 250,000。

[0020] 在一个或多个实施方案中,烯属弹性体共聚物的特征还可以在于,按照 ASTM D 1646 测定的门尼粘度(在 125℃的 $ML_{(1+4)}$)为 25 至 500,或 50 至 450。如果将较高分子量的烯属弹性体共聚物用于本发明的热塑性硫化橡胶中,可以以充油的形式获得这些高分子量的聚合物。这些充油的共聚物通常包括 15 至 100 重量份石蜡油/100 重量份橡胶。这些充油的共聚物的门尼粘度可以为 35 至 80,或 45 至 70。

[0021] 在一个或多个实施方案中,烯属弹性体共聚物的特征可以在于具有 2 至 8dl/g,或 3 至 7dl/g,或 4 至 6.5dl/g 的特性粘度,在 135℃的十氢萘中测定。

[0022] 烯属弹性体共聚物可以使用多种技术生产或合成。例如,这些共聚物可以利用溶液聚合、淤浆聚合或气相聚合技术合成,所述聚合技术使用多种催化剂体系,包括:齐格勒-纳塔体系,包括钒催化剂和 IV-VI 族金属茂在内的单中心催化剂,和 Brookhart 催化剂。弹性体共聚物可以在下列商品名下商购:Vistalon™(ExxonMobil Chemical Co.; Houston, Texas),Keltan™(DSM Copolymers; Baton Rouge, Louisiana),Nordel™ IP (DuPont Dow Elastomers; Wilmington, Delaware),NORDEL MG™(DuPont Dow Elastomers),Royalene™(Crompton) 和 Buna™(Bayer Corp.; Germany)。

[0023] 在一个或多个实施方案中,所述橡胶可以被高度硫化。在一个实施方案中,所述橡胶有利地被完全或充分硫化。硫化程度可以通过测定可以使用环己烷或沸腾二甲苯作为萃取剂从热塑性硫化橡胶中萃取的橡胶的量来测定。该方法公开于美国专利号 4,311,628 中。在一个实施方案中,所述橡胶具有这样的硫化程度,其中不大于 10wt%,在其它实施方案中不大于 6wt%,在其它实施方案中不大于 5wt%,和在其它实施方案中不大于 3wt%的物质可以如美国专利号 5,100,947 和 5,157,081 中所述被 23℃的环己烷萃取。或者,在一个或多个实施方案中,所述橡胶的硫化程度使得交联密度优选为至少 4×10^{-5} 摩尔/毫升橡胶,在其它实施方案中为至少 7×10^{-5} 摩尔/毫升橡胶,和在其它实施方案中为至少 10×10^{-5} 摩尔/毫升橡胶。还参见“Crosslink Densities and Phase Morphologies in Dynamically Vulcanized TPEs(动态硫化的 TPE 中的交联密度和相态)”,Ellul et al., RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY(橡胶化学和技术),Vol. 68, pp. 573-584(1995)。

[0024] 所述官能化的热塑性聚合物包括至少一个官能团。也可以被称作官能取代基或官能部分的所述官能团包括杂原子。在一个或多个实施方案中,所述官能团包括极性基团。极性基团的实例包括羟基、羰基、醚、卤素、胺、亚胺、腈或异氰酸酯基团。含羰基部分的示例性基团包括羧酸、酸酐、酮、酰卤、酯、酰胺或酰亚胺基团,及它们的衍生物。在一个实施方案中,所述官能团包括琥珀酸酐基团或相应的酸(它可来自与马来酸酐的反应(例如聚合或接枝反应)),或者 β -烷基取代的丙酸基团或其衍生物。在一个或多个实施方案中,所述官能团是所述烃聚合物主链的侧基。

[0025] 在一个或多个实施方案中,所述官能化的热塑性聚合物可以通过将接枝单体接枝到热塑性聚合物而制备。接枝的方法可以包括使热塑性聚合物与接枝单体混合、接触或反应。这些官能化的热塑性聚合物包括美国专利号 4,957,968、5,624,999 和 6,503,984 中描述的那些。

[0026] 能够用接枝单体接枝的热塑性聚合物可以包括固态的、通常高分子量的塑料材

料。这些塑料包括晶态和半晶态的聚合物。在一个或多个实施方案中,这些热塑性聚合物的特征可以在于结晶度至少是 20%,在其它实施方案中至少是 25%,和在其它实施方案中至少是 30%。结晶度可以通过将样品的熔化热除以 100%结晶性聚合物的熔化热(对于聚丙烯来说假定该值是 209 焦耳/克,或者对于聚乙烯来说假定该值是 350 焦耳/克)来确定。熔化热可以通过差示扫描量热法测定。在这些或其它实施方案中,将要被官能化的热塑性聚合物的特征可以在于具有至少 40J/g 的熔化热,在其它实施方案中具有大于 50J/g 的熔化热,在其它实施方案中具有大于 75J/g 的熔化热,在其它实施方案中具有大于 95J/g 的熔化热,和在其它实施方案中具有大于 100J/g 的熔化热。

[0027] 在一个或多个实施方案中,在接枝前,所述热塑性聚合物的特征可以在于,重均分子量 (M_w) 是 100kg/mol 至 2,000kg/mol,和在其它实施方案中是 300kg/mol 至 600kg/mol。它们的特征还可以在于,数均分子量 (M_n) 为 80kg/mol 至 800kg/mol,和在其它实施方案中为 90kg/mol 至 200kg/mol。分子量可以通过尺寸排阻色谱法 (SEC),通过使用装有示差折光率检测器并且使用聚苯乙烯标准物校正的 Waters 150 凝胶渗透色谱仪测定。

[0028] 在一个或多个实施方案中,在接枝前,这些热塑性聚合物的特征可以在于,熔体流动速率是 0.3 至 2,000dg/min,在其它实施方案中是 0.5 至 1,000dg/min,和在其它实施方案中是 1 至 1,000dg/min,按照 ASTM D-1238 在 230℃和 2.16kg 负荷下测定。

[0029] 在一个或多个实施方案中,在接枝前,这些热塑性树脂可以具有 110℃至 250℃的熔融温度 (T_m),在其它实施方案中具有 120 至 170℃的熔融温度,和在其它实施方案中具有 130℃至 165℃的熔融温度。在一个或多个实施方案中,它们可以具有任选至少 75℃的结晶温度 (T_c),在其它实施方案中具有至少 95℃的结晶温度,在其它实施方案中具有至少 100℃的结晶温度,和在其它实施方案中具有至少 105℃的结晶温度。在一个实施方案中,结晶温度在 105℃至 115℃的范围内。

[0030] 可以被接枝的示例性的热塑性聚合物包括:聚烯烃、聚烯烃共聚物和非烯烃热塑性聚合物。聚烯烃可以包括通过聚合乙烯或 α -烯烃如丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、2-甲基-1-丙烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、5-甲基-1-己烯和它们的混合物形成的那些热塑性聚合物。乙烯与丙烯的共聚物以及乙烯和/或丙烯与另一种 α -烯烃如 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、2-甲基-1-丙烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、5-甲基-1-己烯或它们的混合物的共聚物也是可以想到的。其它聚烯烃共聚物可以包括烯烃与苯乙烯的共聚物,例如苯乙烯-乙烯共聚物,或者烯烃与 α , β -不饱和酸、 α , β -不饱和酯的聚合物,例如乙烯-丙烯酸酯共聚物。非烯烃热塑性聚合物可以包括苯乙烯、 α , β -不饱和酸、 α , β -不饱和酯及它们的混合物的聚合物和共聚物。例如,聚苯乙烯、聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯可以被官能化。

[0031] 这些均聚物和共聚物可以使用本领域已知的合适的聚合技术来合成。这些技术可以包括:常规的齐格勒-纳塔型聚合,使用单中心有机金属催化剂(包括但不限于金属茂催化剂)的催化,和高压自由基聚合。

[0032] 所述官能化的热塑性聚合物的官能化度可以以基于官能化聚合物总重量计的侧官能部分的重量百分数来表示。在一个或多个实施方案中,所述官能化的热塑性聚合物可以包括至少 0.2wt%,在其它实施方案中至少 0.4wt%,在其它实施方案中至少 0.6wt%,和在其它实施方案中至少 1.0wt%的官能化度。在这些或其它实施方案中,所述官能化的热

塑性聚合物可以包括小于 5wt%，在其它实施方案中小于 3wt%，和在其它实施方案中小于 2wt% 官能化度。

[0033] 在其中所述官能化的热塑性聚合物是官能化的基于丙烯的聚合物的一个或多个实施方案中，它的特征可以在于熔体流动速率是 20 至 2,000dg/min，在其它实施方案中是 100 至 1,500dg/min，和在其它实施方案中是 150 至 750dg/min，按照 ASTM D-1238 在 230℃ 和 2.16kg 负荷下测定。在其中所述官能化的热塑性聚合物是官能化的基于乙烯的聚合物的一个或多个实施方案中，它的特征可以在于熔体流动指数是 0.2 至 2,000dg/min，在其它实施方案中是 1 至 1,000dg/min，和在其它实施方案中是 5 至 100dg/min，按照 ASTM D-1238 在 190℃ 和 2.16kg 负荷下测定。

[0034] 官能化的热塑性聚合物是可商购的。例如，马来酸化的基于丙烯的聚合物可以在下列商品名下获得：FUSABOND™ (DuPont)、POLYBOND™ (Crompton) 和 EXXELOR™ (ExxonMobil)。

[0035] 所述官能化的增粘剂树脂（它还可以被称作官能化的烃树脂）包括至少一个官能团。也可以被称为官能取代基或官能部分的所述官能团包括杂原子。在一个或多个实施方案中，所述官能团包括极性基团。极性基团的实例包括羟基、羰基、醚、卤素、胺、亚胺、腈或异氰酸酯基团。含羰基部分的示例性基团包括羧酸、酸酐、酮、酰卤、酯、酰胺或酰亚胺基团，及它们的衍生物。在一个实施方案中，所述官能团包括琥珀酸酐基团或相应的酸（它可以来自与马来酸酐的反应（例如聚合或接枝反应）），或者 β -烷基取代的丙酸基团或其衍生物。在一个或多个实施方案中，所述官能团是烃树脂主链的侧基。

[0036] 在一个或多个实施方案中，所述官能化的增粘剂树脂包括美国专利公布号 2004/0260021 A1 和 2004/0266947 A1 中所公开的接枝的烃树脂。接枝的烃树脂（其也可以被称为接枝的增粘剂树脂）可以包括接枝的合成树脂、接枝的合成低聚物和 / 或接枝的天然树脂，或它们的组合。接枝的烃树脂可以得自接枝方法，该方法包括将烃树脂与接枝单体混合、接触或反应。

[0037] 可以被接枝的烃树脂可以包括天然树脂、合成树脂和低分子量的聚合物或低聚物。可以被聚合以合成所述合成树脂或者低分子量的聚合物或低聚物的单体可以包括由含有各种不饱和物质的混合物的炼油厂物流或者纯单体进料得到的那些。所述单体可以包括脂族单体、脂环族单体、芳族单体或它们的混合物。脂族单体可以包括 C_4 、 C_5 和 C_6 烷烃、烯烃和共轭二烯烃。脂族单体或脂环族单体的实例包括丁二烯、异丁烯、1,3-戊二烯（戊间二烯）和 1,4-戊二烯、环戊烷、1-戊烯、2-戊烯、2-甲基-1-戊烯、2-甲基-2-丁烯、2-甲基-2-戊烯、异戊二烯、环己烷、1,3-己二烯、1,4-己二烯、环戊二烯和二聚环戊二烯。芳族单体可以包括 C_8 、 C_9 和 C_{10} 芳族单体。芳族单体的实例包括苯乙烯、茚、苯乙烯的衍生物、茚的衍生物及它们的组合。

[0038] 这些树脂的实例包括脂族烃树脂、至少部分氢化的脂族烃树脂、脂族 / 芳族烃树脂、至少部分氢化的脂族 / 芳族烃树脂、脂环族烃树脂、至少部分氢化的脂环族烃树脂、脂环族 / 芳族烃树脂、至少部分氢化的脂环族 / 芳族烃树脂、至少部分氢化的芳烃树脂、多萜树脂、萜酚树脂 (terpene-phenol resins)、松香酯，及它们的两种或更多种的混合物。

[0039] 可被接枝的合成脂族或芳族烃树脂的特征可以在于，数均分子量 (M_n) 为 400g/mol 至 3,000g/mol，在其它实施方案中为 500g/mol 至 2,000g/mol。这些烃树脂的特征还可以在

于,重均分子量 (M_w) 为 500g/mol 至 6,000g/mol,在其它实施方案中为 700g/mol 至 5,000g/mol。进一步地,这些烃树脂的特征可以在于,Z 均分子量为 700g/mol 至 15,000g/mol,在其它实施方案中为 8,000g/mol 至 12,000g/mol。分子量可通过尺寸排阻色谱法 (SEC),使用装有示差折光率检测器并且使用聚苯乙烯标准物校正的 Waters 150 凝胶渗透色谱仪测定。

[0040] 在一些实施方案中,所述烃树脂包括通过二聚环戊二烯 (DCPD) 或取代的 DCPD 的热聚合生产的那些,它们可以进一步包括脂族或芳族单体。在一个实施方案中,将 DCPD 或取代的 DCPD 与芳族单体共聚合,而且终产物包含小于 10% 的芳族含量。在另一个实施方案中,所述烃树脂来自脂族单体和芳族单体的共聚合。

[0041] 接枝的合成低聚物可以包括石油馏出物单体的二聚体、三聚体、四聚体、五聚体、六聚体、七聚体和八聚体。在一个或多个实施方案中,该石油馏出物单体可以具有 30℃ 至 210℃ 的沸点。所述低聚物可以包括树脂聚合 (包括热聚合和催化聚合) 的副产物。例如,低聚物可以来自其中将 DCPD、脂族单体和 / 或芳族单体低聚并然后接枝的方法。

[0042] 可被接枝的烃树脂可以包括那些烃树脂,其特征在于芳烃含量为 1 至 60,在其它实施方案中为 2 至 40,和在其它实施方案中为 5 至 10。还有,可被接枝的烃树脂可以是至少部分氢化的。例如,在接枝前所述烃树脂可以含有小于 90,在其它实施方案中小于 50,在其它实施方案中小于 25,在其它实施方案中小于 10,在其它实施方案中小于 2,在其它实施方案中小于 1,在其它实施方案中小于 0.5,和在其它实施方案中小于 0.05 的烯属质子。芳烃含量和烯烃含量可通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定,如直接从得自场强大于 300MHz,在其它实施方案中大于 400MHz (频率当量) 的分光计的 $^1\text{H-NMR}$ 谱测定。芳烃含量包括芳族质子的积分对质子总数。烯烃质子或烯属质子含量包括烯属质子的积分对质子总数。

[0043] 在一个或多个实施方案中,可被接枝到烃树脂的接枝单体可以包括不饱和和有机化合物,它们包含至少一个烯键和至少一个极性基团。在一些实施方案中,所述有机化合物可以含有与羰基共轭的烯型不饱和结构。接枝单体的实例包括酸、醇、酸酐、酰亚胺、酰胺及其衍生物,包括羧酸、酰卤或酸酐,醇类 (酚、一元醇、二元醇和多元醇),及其衍生物。代表性的酸和酸衍生物包括羧酸、酸酐、酰卤、酯、酰胺、酰亚胺和它们的金属和非金属盐。实例包括马来酸、富马酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、乌头酸、柠康酸、双环庚烯二甲酸 (himic acid)、四氢化邻苯二甲酸、巴豆酸、 α -甲基巴豆酸和肉桂酸。特别的实例包括马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、马来酸单乙酯、马来酸二乙酯、马来酸二丁酯、富马酸单甲酯、富马酸二甲酯、衣康酸单甲酯、衣康酸二乙酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、马来酸单酰胺、马来酸二酰胺、马来酸-N-单乙基酰胺、马来酸-N,N-二乙基酰胺、马来酸-N-单丁基酰胺、马来酸-N,N-二丁基酰胺、富马酸单酰胺、富马酸二酰胺、富马酸-N-单丁基酰胺、富马酸-N,N-二丁基酰胺、马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、丙烯酸钠、甲基丙烯酸钠、丙烯酸钾和甲基丙烯酸钾。

[0044] 接枝单体对烃树脂的接枝可在自由基引发剂存在下利用合适的条件进行。这些方法描述于美国专利申请号 2004/0260021 A1 和 2004/0266947 A1 中。

[0045] 在一个或多个实施方案中,与烃树脂结合的接枝单体的量以接枝单体与树脂的摩尔比表示可为 0.1 : 1 至 1 : 1,在其它实施方案中为 0.2 : 1 至 0.9 : 1,和在其它实施方案中为 0.3 : 1 至 0.8 : 1。如果接枝单体被接枝到低聚物上,与低聚物结合的接枝单体的

量以接枝单体与低聚物的摩尔比表示可为 0.2 : 1 至 5 : 1, 在其它实施方案中为 0.5 : 1 至 3 : 1, 和在其它实施方案中为 0.8 : 1 至 1.5 : 1。

[0046] 所得到的接枝的烃树脂的特征可以在于, 软化点为 15°C 至 210°C, 在其它实施方案中为 65°C 至 170°C, 和在其它实施方案中为 90°C 至 140°C。软化点可按照 ASTM E-28 (1996 修订版) 来测定。在这些或其它实施方案中, 所得到的接枝的烃树脂的特征可以在于, 玻璃化转变温度小于 120°C, 在其它实施方案中小于 110°C, 和在其它实施方案中为 60°C 至 80°C。玻璃化转变温度可按照 ASTM D 341-88, 利用差示扫描量热法来测定。在这些或其它实施方案中, 所得到的接枝的烃树脂的特征可以在于, 皂化值 (mg KOH/g 树脂物质) 大于 10, 在其它实施方案中大于 15, 和在其它实施方案中大于 19。在这些或其它实施方案中, 所得到的接枝的烃树脂的特征可以在于, 酸值大于 10, 在其它实施方案中大于 15, 和在其它实施方案中大于 20, 和在其它实施方案中大于 25。

[0047] 可用于生产热塑性硫化橡胶的任何热塑性树脂都可用来生产本发明的热塑性硫化橡胶。适用的热塑性树脂可以包括固态的、通常高分子量的塑性树脂。

[0048] 这些树脂可以包括晶态和半晶态的聚合物。在一个或多个实施方案中, 这些树脂的特征可以在于, 结晶度是至少 25wt%, 在其它实施方案中是至少 30wt%, 和在其它实施方案中是至少 35wt%。结晶度可通过将样品的熔化热除以 100% 结晶性聚合物的熔化热 (对于聚丙烯来说假定该值是 209 焦耳/克, 或者对于聚乙烯来说假定该值是 350 焦耳/克) 来确定。熔化热可通过差示扫描量热法测定。如果一个或多个实施方案的热塑性树脂是基于丙烯的, 所述树脂的特征可以在于, 熔化热是至少 50J/g, 在其它实施方案中大于 75J/g, 和在其它实施方案中大于 100J/g。如果一个或多个实施方案的热塑性树脂是基于聚乙烯的, 它们的特征可以在于, 熔化热是至少 85J/g, 在其它实施方案中是至少 100J/g, 和在其它实施方案中是至少 130J/g。

[0049] 所述非官能化的热塑性聚合物的特征可以在于高的弯曲模量。弯曲模量可按照 ASTM-D 790A 在 23°C 下测定。在一个或多个实施方案中, 非官能化的热塑性聚合物可以具有大于 200MPa 的弯曲模量, 在其它实施方案中具有大于 500MPa 的弯曲模量, 和在其它实施方案中具有大于 2,000MPa 的弯曲模量。

[0050] 在一个或多个实施方案中, 适用的热塑性树脂的特征可以在于, M_w 为 50 至 2,000kg/mol, 和在其它实施方案中为 100 至 600kg/mol。它们的特征还在于, M_n 为 25 至 1,000kg/mol, 和在其它实施方案中为 50 至 300kg/mol, 通过采用聚苯乙烯标准物的 GPC 测定。

[0051] 在一个或多个实施方案中, 按照 ASTM D-1238 在 230°C 和 2.16kg 负荷下测定, 这些热塑性树脂的熔体流动速率可以是 0.5 至 1,000dg/min, 在其它实施方案中可以是 5 至 500dg/min, 和在其它实施方案中可以是 10 至 100dg/min。

[0052] 在一个或多个实施方案中, 这些热塑性树脂可以具有 110°C 至 250°C 的熔融温度 (T_m), 在其它实施方案中可以具有 155 至 170°C 的熔融温度, 和在其它实施方案中可以具有 160°C 至 165°C 的熔融温度。它们可以具有 -10 至 10°C 的玻璃化转变温度 (T_g), 在其它实施方案中可以具有 -3 至 5°C 的玻璃化转变温度, 和在其它实施方案中可以具有 0 至 2°C 的玻璃化转变温度。在一个或多个实施方案中, 它们可以具有任选地至少 75°C 的结晶温度 (T_c), 在其它实施方案中可以具有至少 95°C 的结晶温度, 在其它实施方案中可以具有至少 100°C

的结晶温度,和在其它实施方案中可以具有至少 105℃的结晶温度,在一个实施方案中具有在 105℃至 115℃范围内的结晶温度。

[0053] 示例性的热塑性聚合物包括晶态和半晶态的聚烯烃、烯烃共聚物和非烯烃树脂。所述热塑性树脂可通过聚合乙烯或 α -烯烃如丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、2-甲基-1-丙烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、5-甲基-1-己烯及它们的混合物而形成。乙烯和丙烯的共聚物以及乙烯和 / 或丙烯与另一种 α -烯烃如 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、2-甲基-1-丙烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、5-甲基-1-己烯或它们的混合物的共聚物也被想到。其它聚烯烃共聚物可以包括:烯烃与苯乙烯的共聚物,例如苯乙烯-乙烯共聚物,或者烯烃与 α , β -不饱和酸、 α , β -不饱和酯的聚合物,例如乙烯-丙烯酸酯共聚物。非烯烃热塑性聚合物可以包括苯乙烯、 α , β -不饱和酸、 α , β -不饱和酯及它们的混合物的聚合物和共聚物。例如,可使用聚苯乙烯、聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯。两种或更多种聚烯烃热塑性塑料(如本文所描述的)的共混物或混合物或者与其它聚合物改性剂的共混物或混合物也适合本发明。适用的热塑性聚合物还可以包括抗冲共聚物和反应器共聚物。

[0054] 所述非官能化的热塑性聚合物可以通过使用本领域已知的适当聚合技术来合成,所述聚合技术是例如但不限于常规的齐格勒-纳塔型聚合和使用单中心有机金属催化剂的催化法,所述单中心有机金属催化剂包括但不限于金属茂催化剂。

[0055] 在一个实施方案中,所述热塑性树脂包括高结晶度的全同立构或间同立构聚丙烯。该聚丙烯可以具有 0.85 至 0.91g/cc 的密度,其中很大程度上全同立构的聚丙烯具有 0.90 至 0.91g/cc 的密度。还有,可使用具有小数的熔体流动速率的高分子量和超高分子量聚丙烯。这些聚丙烯树脂的特征在于小于或等于 10dg/min,任选地小于或等于 1.0dg/min,和任选地小于或等于 0.5dg/min 的熔体流动速率,按照 ASTM D-1238 在 2.16kg 负荷下测定。

[0056] 非官能化的低结晶度的热塑性聚合物可以包括那些热塑性聚合物,它们的特征可以在于小于 25%,在其它实施方案中小于 23%,和在其它实施方案中小于 20%的结晶度;在这些或其它实施方案中,所述低结晶度的热塑性聚合物的特征可以在于大于 2%,在其它实施方案中大于 3%,和在其它实施方案中大于 5%的结晶度。结晶度可以通过将样品的熔化热除以 100%结晶性的聚合物的熔化热(对于聚丙烯来说假定该值是 209 焦耳/克,或者对于聚乙烯来说假定该值是 350 焦耳/克)来确定。熔化热可通过差示扫描量热法测定。在其中低结晶度的热塑性聚合物是基于丙烯的一个或多个实施方案中,该聚合物的特征可以在于,熔化热小于 50J/g,在其它实施方案中小于 40J/g,和在其它实施方案中小于 30J/g。如果低结晶度的热塑性聚合物是基于乙烯的,该聚合物的特征可以在于,熔化热小于 160J/g,在其它实施方案中小于 140J/g,和在其它实施方案中小于 120J/g。

[0057] 所述低结晶度的热塑性聚合物的特征可以在于低的弯曲模量。弯曲模量可按照 ASTM-D 790A 在 23℃下测定。在一个或多个实施方案中,低结晶度的热塑性聚合物可以具有小于 200MPa 的弯曲模量,在其它实施方案中具有小于 150MPa 的弯曲模量,在其它实施方案中具有小于 138MPa 的弯曲模量,在其它实施方案中具有小于 130MPa 的弯曲模量,和在某些实施方案中具有 120 至 110MPa 的弯曲模量。鉴于前述特征,所述低结晶度的热塑性聚合物还可以被称为低弯曲模量的热塑性聚合物。

[0058] 在一个或多个实施方案中,这些低结晶度的热塑性聚合物的特征可以在于,熔融

温度 (T_m) 是至少 100°C, 在其它实施方案中是至少 110°C, 在其它实施方案中是至少 120°C, 和在其它实施方案中是至少 130°C; 在这些或其它实施方案中, 熔融温度可以小于 250°C, 和在其它实施方案中小于 200°C。熔融温度可通过差示扫描量热法测定。

[0059] 在一个或多个实施方案中, 这些低结晶度的热塑性聚合物的特征可以在于, 熔体流动速率是 0.2 至 1,000 dg/min, 在其它实施方案中是 0.5 至 100 dg/min, 和在其它实施方案中是 1 至 10 dg/min, 按照 ASTM D-1238 在 230°C 和 2.16 kg 负荷下测定。

[0060] 示例性的低结晶度的热塑性聚合物包括反应器共混聚烯烃、抗冲共聚物及它们的混合物。这些低结晶度的热塑性聚合物可通过将乙烯和 / 或 α -烯烃共聚来制备。该聚合可以包括序列聚合或原位聚合。

[0061] 低结晶度的热塑性聚合物是可商购的, 例如, 结晶度小于 25 wt % 的抗冲共聚物可以以商品名 ADFLEX™ KS359P (Bastel) 获得。包括 84 wt % 乙丙橡胶、5 wt % 乙烯丙烯共聚物和 11 wt % 无规聚丙烯的共混物 (整个共混物的结晶度为 5 至 15 %) 可以以商品名 SOFTELL™ CA02A (Bastel) 获得。

[0062] 在一些实施方案中, 所述热塑性硫化橡胶可以包括聚合物加工添加剂。加工添加剂可以是很具有熔体流动指数的聚合物树脂。这些聚合物树脂包括熔体流动速率大于 500 dg/min, 优选大于 750 dg/min, 更优选大于 1000 dg/min, 进一步优选大于 1200 dg/min, 更进一步优选大于 1500 dg/min 的线性和支化聚合物。可使用不同支化聚合物加工添加剂或不同线性聚合物加工添加剂的混合物以及线性和支化聚合物加工添加剂的混合物。除非另外说明, 当提及聚合物加工添加剂时, 其可以包括线性添加剂和支化添加剂二者。线性聚合物加工添加剂包括聚丙烯均聚物, 支化聚合物加工添加剂包括二烯改性的聚丙烯聚合物。包括类似的加工添加剂的热塑性硫化橡胶公开于美国专利号 6,451,915 中。

[0063] 在一个或多个实施方案中, 热塑性硫化橡胶可以包括矿物油、合成油或它们的组合。这些油还可以被称为增塑剂或增充剂。矿物油可以包括芳族油、环烷油、石蜡油和异链烷烃油。在一个或多个实施方案中, 所述矿物油可以是被处理过或未被处理过的。适用的矿物油可以以商品名 SUNPAR™ (Sun Chemicals) 获得。其它的可以以商品名 PARALUX™ (Chevron) 获得。

[0064] 在一个或多个实施方案中, 合成油包括各种丁烯 (包括异丁烯、1-丁烯、2-丁烯、丁二烯和它们的混合物) 的聚合物和低聚物。在一个或多个实施方案中, 这些低聚物的特征可以在于, 数均分子量 (M_n) 为 300 至 9,000 g/mol, 和在其它实施方案中为 700 至 1,300 g/mol。在一个或多个实施方案中, 这些低聚物包括异丁烯基链节单元。示例性的合成油包括: 聚异丁烯、异丁烯-丁烯共聚物、聚丁二烯、丁二烯-丁烯共聚物及它们的混合物。在一个或多个实施方案中, 合成油可以包括聚线性 α -烯烃、聚支化 α -烯烃、氢化的聚 α -烯烃及它们的混合物。

[0065] 在一个或多个实施方案中, 合成油包括合成聚合物或共聚物, 其具有大于 20 cp 的粘度, 在其它实施方案中具有大于 100 cp 的粘度, 和在其它实施方案中具有大于 190 cp 的粘度, 其中所述粘度按照 ASTM D-4402 通过布鲁克菲尔德粘度计在 38°C 下测定; 在这些或其它实施方案中, 这些油的粘度可以小于 4,000 cp, 和在其它实施方案中小于 1,000 cp。

[0066] 适用的合成油可以以商品名 Polybutene™ (Soltex; Houston, Texas)、Indopol™ (BP; Great Britain) 和 Parapol™ (ExxonMobil) 商购得到。衍生自丁二烯及其共

聚单体的低聚共聚物可以以商品名 Ricon ResinTM (Ricon Resins, Inc ;Grand Junction, Colorado) 商购得到。白合成油可以以商品名 SPECTRASYNTM (ExxonMobil) 得到, 以前以商品名 SHF Fluids (Mobil) 得到。

[0067] 在一个或多个实施方案中, 增剂油可以包括有机酯、烷基醚或它们的组合, 包括美国专利号 5, 290, 866 和 5, 397, 832 中公开的那些。在一个或多个实施方案中, 所述有机酯和烷基醚酯的分子量通常小于 10, 000。在一个或多个实施方案中, 合适的酯包括单体物质和低聚物质, 所述低聚物质的平均分子量低于 2, 000, 在其它实施方案中低于 600。在一个或多个实施方案中, 所述酯可以是与所述组合物的聚 α - 烯烃和橡胶组分相容的或可混溶的; 即, 它们可以与其它组分混合而形成单一相。在一个或多个实施方案中, 所述酯包括脂族单或二酯, 或者低聚脂族酯或烷基醚酯。在一个或多个实施方案中, 所述热塑性硫化橡胶不含聚合的脂族酯和芳族酯以及磷酸酯。

[0068] 除了所述橡胶、热塑性树脂和任选的加工添加剂外, 本发明的热塑性硫化橡胶可以任选地包括补强和非补强填料、抗氧化剂、稳定剂、橡胶加工油、润滑剂、抗粘连剂、抗静电剂、蜡、发泡剂、颜料、阻燃剂和橡胶混配领域已知的其它加工助剂。这些添加剂可以占全部组合物的至多 50wt%。可以使用的填料和增剂包括常规的无机物, 例如碳酸钙、粘土、二氧化硅、滑石、二氧化钛、炭黑等。

[0069] 在一个或多个实施方案中, 本发明的热塑性硫化橡胶含有足够量的橡胶以形成橡胶态的物质组合物。技术人员将明白, 橡胶态的物质组合物包括那些组合物, 它们具有大于 100% 的极限伸长, 并且在被拉伸到它们的初始长度的 200% 并保持在它们的初始长度的 200% 达 10 分钟后它们在 10 分钟内迅速缩回到它们的初始长度的 150% 或更短。

[0070] 因此, 在一个或多个实施方案中, 所述热塑性硫化橡胶可以包括至少 25wt%, 在其它实施方案中至少 45wt%, 在其它实施方案中至少 65wt%, 和在其它实施方案中至少 75wt% 的橡胶。在这些或其它实施方案中, 在热塑性硫化橡胶中的橡胶的量可以是 15 至 90wt%, 在其它实施方案中是 45 至 85wt%, 在其它实施方案中是 60 至 80wt%, 基于混合的所述橡胶和热塑性塑料的总重量计。

[0071] 在一个或多个实施方案中, 在热塑性硫化橡胶内的官能化的热塑性聚合物的量可以是 5 至 60wt%, 在其它实施方案中是 10 至 40wt%, 在其它实施方案中是 12 至 30%, 基于混合的所述橡胶和热塑性塑料的总重量计。

[0072] 在一个或多个实施方案中, 在热塑性硫化橡胶内的官能化的烃树脂的量可以是 0.5 至 20wt%, 在其它实施方案中是 1 至 15wt%, 在其它实施方案中是 2 至 10%, 基于混合的所述橡胶和烃的总重量计。

[0073] 在一个或多个实施方案中, 在热塑性硫化橡胶内的非官能化的热塑性聚合物的量可以是 0 至 50wt%, 在其它实施方案中是 5 至 40wt%, 和在其它实施方案中是 15 至 25%, 基于混合的所述橡胶和热塑性塑料的总重量计。

[0074] 在一个或多个实施方案中, 在热塑性硫化橡胶内的低结晶度的聚烯烃的量可以是 0 至 50wt%, 在其它实施方案中是 5 至 40wt%, 和在其它实施方案中是 15 至 25%, 基于混合的所述橡胶和热塑性塑料的总重量计。

[0075] 如果使用的话, 热塑性硫化橡胶可以包括 0 至 5 重量份, 或 0.1 至 3 重量份, 或 0.2 至 2 重量份的聚合物加工添加剂, 基于 100 重量份橡胶计。通常, 每 100 份橡胶可添加 1 至

50 重量份,或 2 至 40 重量份,或 3 至 30 重量份的增充剂油。添加的增充剂油的量取决于所需的性能,上限取决于特定的油和共混物组分的相容性;当发生增充剂油的过量渗出时超过了该限度。增充剂油的量至少部分地取决于橡胶的类型。高粘度橡胶是可更高程度地充油的。

[0076] 可以以 1 至 50 份/100 重量份橡胶的量添加填料,例如炭黑、粘土、滑石或碳酸钙。可以使用的炭黑的量至少部分地取决于炭黑的类型和使用的增充剂油的量。

[0077] 在一个或多个实施方案中,通过动态硫化将所述橡胶硫化或交联。术语“动态硫化”是指一种用于含于具有热塑性树脂的共混物中的橡胶的硫化或固化方法,其中在高于所述热塑性塑料的熔点的温度下在高剪切条件下将所述橡胶交联或硫化。

[0078] 在一个实施方案中,可将所述橡胶同时交联和以细颗粒形式分散在热塑性基质内,尽管也可能存在其它形态。动态硫化可以通过在提高的温度下在常规混合设备如辊炼机、稳定器、班伯里密炼机、布拉本德混合机、连续混合机、混合挤出机等中混合热塑性弹性体组分(任选包括官能化的组分)来进行。制备热塑性硫化橡胶的方法描述于美国专利号 4,311,628、4,594,390、6,503,984 和 6,656,693 中,不过也可以使用采用低剪切速率的方法。还可以使用多步法,由此可以在完成动态硫化后添加诸如塑料、油和清除剂之类的组分,如国际申请号 PCT/US04/30517 中所公开的。例如,在一个实施方案中,可以在下游如在完成橡胶的显著程度的硫化后添加官能化的烃树脂。

[0079] 技术人员将能够容易地确定要使用的硫化剂的足够或有效量而无需过多的计算或试验。

[0080] 可使用能够硫化或交联在制备热塑性硫化橡胶中使用的橡胶的任何硫化体系。例如,如果所述橡胶包括烯属弹性体共聚物,硫化体系可以包括酚醛树脂、自由基硫化剂、含硅硫化剂或常用于制备热固性材料的其它硫化剂。

[0081] 尽管所述橡胶可以是部分或完全硫化的这一事实,本发明的组合物可通过常规塑料加工技术如挤出、注塑、吹塑和压塑来加工和再加工。在这些热塑性弹性体中的橡胶可以呈在连续的热塑性塑料相或基质内的、硫化或固化橡胶的、细分割和良好分散的颗粒的形式。在其它实施方案中,可以实现共连续的形态或转相。在其中硫化橡胶呈在热塑性介质内的、细分割和良好分散的颗粒的形式的那些实施方案中,橡胶颗粒可以具有小于 50 μm , 任选小于 30 μm , 任选小于 10 μm , 任选小于 5 μm , 任选小于 1 μm 的平均直径。在一些实施方案中,至少 50%, 任选至少 60%, 和任选至少 75% 的颗粒具有小于 5 μm , 任选小于 2 μm , 和任选小于 1 μm 的平均直径。

[0082] 适用的酚醛硫化体系公开于美国专利号 2,972,600、3,287,440、5,952,425 和 6,437,030 中。

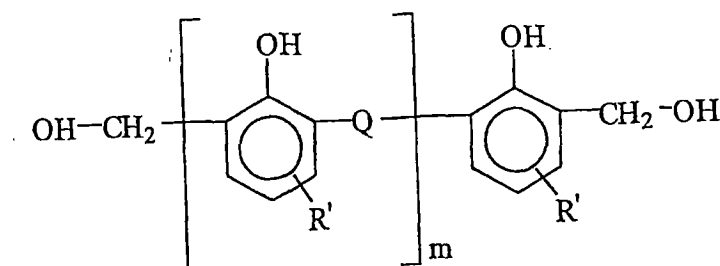
[0083] 在一个或多个实施方案中,酚醛树脂硫化剂包括甲阶酚醛树脂,它们可以通过烷基取代的酚或未取代的酚与醛(优选甲醛)在碱性介质内的缩合或者双官能苯酚二元醇类(phenoldialcohols)的缩合来制备。烷基取代的酚的烷基取代基可以含有 1 至 10 个碳原子。对位被含有 1 至 10 个碳原子的烷基取代的二羟甲基酚或酚醛树脂是优选的。在一个实施方案中,使用辛基酚甲醛树脂和壬基酚甲醛树脂的共混物。该共混物包括 25 至 40wt% 辛基酚和 75 至 60wt% 壬基酚,更优选地,该共混物包括 30 至 35wt% 辛基酚和 70 至 65wt% 壬基酚。在一个实施方案中,所述共混物包括 33wt% 辛基酚甲醛树脂和 67wt% 壬基酚甲醛

树脂,其中辛基酚和壬基酚各自包括羟甲基。该共混物可以以 30% 的固含量溶于石蜡油中。

[0084] 适用的酚醛树脂可以以商品名 SP-1044、SP-1045 (Schenectady International; Schenectady, N. Y.) 获得,它们可以被称为烷基酚-甲醛树脂。据信 SP-1045 是含羟甲基的辛基酚-甲醛树脂。据信 SP-1044 和 SP-1045 树脂基本上不含卤素取代基或残余的卤素化合物。“基本上不含卤素取代基”是指树脂的合成提供了可以仅含有痕量的含卤素化合物的非卤化树脂。

[0085] 酚醛树脂硫化剂的一个实例包括按照如下通式定义的硫化剂:

[0086]



[0087] 其中 Q 是选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 的二价基; m 是 0 或 1 至 20 的正整数; 并且 R' 是有机基。在一个实施方案中, Q 是二价基 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, m 是 0 或 1 至 10 的正整数, 而且 R' 是具有少于 20 个碳原子的有机基。在其它实施方案中, m 是 0 或 1 至 5 的正整数, 而且 R' 是具有 4 至 12 个碳原子的有机基。

[0088] 氯化亚锡可以以其水合形式 ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 或无水形式 (SnCl_2) 使用。氯化亚锡可以以粉状、粒状或片状形式使用。在一个实施方案中, 金属氧化物或减少酸的化合物包括氧化锌。

[0089] 自由基硫化剂包括过氧化物, 例如有机过氧化物。有机过氧化物的实例包括但不限于: 二叔丁基过氧化物、过氧化二枯基、叔丁基枯基过氧化物、 α , α -二(叔丁基过氧基)二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷 (DBPH)、1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、4,4-二(叔丁基过氧基)戊酸正丁酯、苯甲酰过氧化物、月桂酰过氧化物、二月桂酰过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-3-己烷及它们的混合物。还有, 可使用二芳基过氧化物、酮过氧化物、过氧化二碳酸酯、过氧酯、二烷基过氧化物、氢过氧化物、过氧缩酮及它们的混合物。适用的过氧化物及在热塑性硫化橡胶的动态硫化中使用它们的方法公开于美国专利号 5,656,693 中。

[0090] 所述自由基硫化剂可以与活性助剂结合使用。适用的活性助剂包括: 高乙烯基聚二烯或聚二烯共聚物、氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、磷酸三烯丙酯、硫、N-苯基双马来酰胺、二乙烯基苯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、三官能的丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、多官能的丙烯酸酯、被延迟的环己烷二甲醇二丙烯酸酯、多官能的甲基丙烯酸酯、丙烯酸和甲基丙烯酸的金属盐、多官能的丙烯酸酯、多官能的甲基丙烯酸酯或它们的组合, 或肟 (oximer) 如肟二亚肟。

[0091] 含硅硫化体系可以包括具有至少两个 SiH 基团的硅烷化合物。可用于实施本发明的硅烷化合物包括但不限于甲基氢聚硅氧烷、甲基氢二甲基硅氧烷共聚物、烷基甲基聚硅氧烷、双(二甲基甲硅烷基)烷烃、双(二甲基甲硅烷基)苯及它们的混合物。

[0092] 用于氢化硅烷化反应的适用的催化剂包括但不限于过氧化物催化剂和包括 VIII

族过渡金属的催化剂。这些金属包括但不限于钨、铑和铂,以及这些金属的络合物。适用的含硅硫化剂和硫化体系公开于美国专利号 5,936,028 中。

[0093] 如果在制备热塑性硫化橡胶中使用丁基橡胶,硫化体系可以包括酚醛树脂、含硅硫化体系、氧化锌体系和胺体系。这些硫化体系描述于美国专利号 5,013,793、5,100,947、5,021,500、5,100,947、4,978,714 和 4,810,752 中。

[0094] 本发明的粘合剂热塑性硫化橡胶可用于很多用途。可采取数种技术将所述组合物施用于基材,这些技术包括但不限于注塑,挤出和共挤出,压塑,包括嵌件模塑和二次模塑在内的重叠模塑,吹塑,焊接和热成形。在一个或多个实施方案中,本发明的组合物作为热熔性粘合剂使用。

[0095] 所述组合物可粘合到其上的基材包括各种极性基材。示例性的极性基材包括金属基材如铝、镁、钛和铜。基材还可以包括例如金属合金,如不锈钢、碳钢、触变性镁(例如 Thixomat™)和黄铜。其它极性基材包括例如聚合物极性基材,如尼龙(包括聚酰胺、聚酰亚胺等)和聚碳酸酯。

[0096] 在一个或多个实施方案中,在施用热塑性硫化橡胶以前,可以处理本发明的热塑性硫化橡胶可施用于其上的基材。基材的处理可以包括基材的清洁,例如使用有机溶剂进行的清洁;或者化学处理,例如通过能改变基材的表面性质(例如氧化水平)的底漆或化合物进行的处理。其它形式的处理可以包括物理处理,例如通过电子束或阳极化(annodization)进行处理。在一个或多个实施方案中,本发明的热塑性硫化橡胶可以被有利地施用于基材而不需化学处理或者改变基材的化学性质。在一个或多个实施方案中,本发明的热塑性硫化橡胶可以被施用于极性基材,任选在清洁基材的表面之后,但是没有任何形式的可以改变基材表面的化学性质的化学处理。

[0097] 本发明的热塑性硫化橡胶可以用于形成很多制品或商业装置。例如,可以制备很多种供消费者使用的制品和装置。这可以包括很多消费品(包括例如厨房用具、工具、牙刷、钢笔和铅笔以及体育器材)上的手柄或可抓握的表面。所述热塑性硫化橡胶还可用于很多减振应用,例如在垫圈、缓冲器、机座等的形成中。所述热塑性硫化橡胶还可用于很多工业应用中,所述应用中可能希望将弹性体材料粘合到金属上。这些应用可以包括例如汽车和建筑业中的密封。

[0098] 为了证实本发明的实施,制备和测试了如下实施例。但是,这些实施例不应被视为限制本发明的范围。权利要求书将用于限定本发明。

[0099] 实施例

[0100] 样品 1-9

[0101] 制备了九个热塑性硫化橡胶并且测试了其各种性能,包括在水老化前和水老化后对铝的粘合力。每个所述热塑性硫化橡胶在双螺杆挤出机内制备。使用在挤出机前端附近的失重(loss-in-weight)带式进料机将非官能化的热塑性聚烯烃、低结晶度的聚烯烃、官能化的热塑性树脂和官能化的烃树脂的丸粒与 EPDM、粘土和氧化锌一起引入挤出机。随着熔体混合的进行,添加硅烷,接着添加铂催化剂。所述挤出操作被设定最高达到 180℃至 220℃的熔体温度。利用一个挤出机排气孔作为真空孔,以除去痕量的挥发物和防止挤出的组合物中的孔隙。使用水下造粒机将所述组合物最后加工成球形丸粒。

[0102] 各样品共有的成分包括 100 重量份橡胶、100 重量份油、12 重量份填料、2 重量份

氧化锌、3 重量份含硅硫化剂和 2.5 重量份催化剂体系。所述橡胶是乙烯、丙烯和 5- 乙烯基 -2- 降冰片烯的共聚物,该共聚物以每百份橡胶 100 份油的量充油,并且其特征在于,在 125℃的门尼粘度 ML(1+4) 为 52, 乙烯链节含量为 63wt%, 和乙烯基降冰片烯链节含量为 0.7wt%。所述填料是无水硅酸铝,以商品名 ICECAP™K 获得。所述含硅硫化剂是硅烷,以商品名 2-5084 SIHI™(Dow Corning) 获得。所述催化剂是 0.22wt% 的活性铂催化剂,具有环状乙烯基硅氧烷配体,在 Paralux 6001R 油中,并且以商品名 PC085™ 获得。

[0103] 表 I 列出了各样品中改变的各种成分,以及对各样品进行的各种测试的结果。表 I 和本文所有的表中给出的量都以重量份 /100 重量份橡胶 (phr) 表示。

[0104]

表 I

样品	1	2	3	4	5	6	7	8	9
对比/发明	对比	对比	对比	对比	对比	发明	发明	发明	发明
高弯曲模量聚烯烃	85.20	20.00	115.87	---	---	---	---	---	---
低弯曲模量聚烯烃 I	63.90	22.81	---	115.87	4.00	117.10	---	---	---
低弯曲模量聚烯烃 II	---	---	---	---	171.87	---	117.10	117.10	117.10
官能化的热塑性聚合物	63.90	22.81	60.00	60.00	60.00	64.00	64.00	64.00	64.00
官能化的增粘剂树脂	---	---	---	---	---	32.00	32.00	32.00	32.00
硬度(肖氏 A)	87	63	82	65	68	70	66	62	65
极限拉伸强度(MPa)	11.8	7.1	7.2	5.4	6.1	6.1	5.0	6.0	6.0
极限伸长(%)	805	494	664	605	684	710	763	860	740
100%模量(MPa)	4.3	2.4	3.6	2.4	2.4	2.5	2.1	2.0	2.1
室温下的初始剥离强度(压塑的)(kN/m)	16.8	7.5	12.8	7.9	12.3	8.4	9.6	11.9	10.9
室温下的初始剥离强度(嵌件模塑的)(kN/m)	4.0	1.1	5.3	1.6	2.6	3.7	3.5	4.0	3.3
在水中老化(室温下 168 小时)(嵌件模塑的)(kN/m)	2.3	0.5	3.9	1.8	2.3	4.4	3.5	4.0	3.5

[0105] 在不同的样品中使用了三种不同的非官能化的聚烯烃树脂。虽然在几个方面不同,但是在表 I 中已指定这些聚烯烃为高弯曲模量的聚烯烃或低弯曲模量的聚烯烃。高

弯曲模量的聚烯烃是含 6.4wt% 乙烯的抗冲共聚物,其特征在于结晶度为 25%,弯曲模量为 345MPa,熔点为 120℃,在 230℃和 2.16kg 负荷下的 MFR 为 5dg/min,并且其以商品名 FINAEOD™ 94-21(Fina) 获得。低弯曲模量的聚烯烃 I 是聚烯烃共混物,它据信包括 27wt% 反应器共聚物和 73wt% 高丙烯抗冲共聚物,而且特征在于弯曲模量为 76MPa,肖氏 D 硬度为 41,熔点为 144,结晶度为 10-20%,在 230℃和 2.16kg 负荷下的 MFR 为 12dg/min,并且以商品名 ADFLEX™ KS359P(Base11) 获得。低弯曲模量的聚烯烃 II 据信是包括具有 4wt% 乙烯的抗冲共聚物的聚烯烃共混物,其特征在于弯曲模量为 20MPa,肖氏 A 硬度为 75,熔点峰在 121℃和 148℃,结晶度为 10-15%,在 230℃和 2.16kg 负荷下的 MFR 为 0.6dg/min,分子量为 280 至 370kg/mol,并且以商品名 SOFTELL™CA02A(Base11) 获得。所述官能化的热塑性聚合物是接枝的反应器共聚物,它包括 1wt% 衍生自马来酸酐的侧链部分,熔融温度为 136℃,在 190℃和 2.16kg 负荷下的熔体指数为 450dg/min,并且以商品名 FUSABOND™ PMD353D 获得。所述官能化的烃树脂是包括 5wt% 马来酸化物 (maleation) 的接枝的烃树脂。

[0106] 硬度是按照 ISO 868 侧定的,极限拉伸强度、极限伸长和 100% 模量是按照 ASTM D-412 侧定的。粘合力是通过使用用于压塑样品和用于嵌件模塑样品的不同方法测定的。具体地说,嵌件模塑样品的粘合力是通过模仿 ISO 813 的剥离试验测定的。主要的改变是在样品制备,因为由于可以在基材界面得到粘合,所述热塑性组合物被直接重叠模塑到金属表面而不使用粘合剂(即,不存在单独的粘合剂层)。为了评价嵌件模塑,将金属试样(此处是铝)用酒精擦拭并且在烘箱中预热到 125 的温度,然后置于嵌件模塑模具内,该模具具有一个温度为 125℃的、直接放在金属后边的加热器。随后将熔化的组合物在 260℃的熔体温度下注塑到金属试样上。然后使用标准的拉力仪通过如下方式测定样品的剥离值:用夹具夹住金属试样的边沿,并且将粘附的热塑性弹性体条的末端放入拉力仪的上夹头。然后将两个夹头以 180° 角度拉开。将剥离力对十字头移动距离(它也是曲线图下方的剥离长度)作图。所述曲线通常达到一个峰值,并且然后下降到一个平台。记录所述平台值作为粘合力,以每米千牛顿 (kN/m) 表示。

[0107] 压塑样品的粘合力是通过模仿 ASTM D-903-98 的剥离试验测定的。与该方法仅有的差别是在样品制备和调理。不使用粘合剂,所述组合物粘合到金属基材上,并且通过将粘合剂组合物在 218℃的温度下压塑到预先切割的 0.25mm 厚的铝条上 5 分钟来制备样品。将样品调理最少 24 小时,而 ASTM D903-98 方法规定 7 天。

[0108] 表 I 中的数据显示,本发明的样品(即样品 6-9)是软的,然而证明在水老化前和水老化后在技术上是有效的粘合剂。对比样品更硬和/或在水老化前后没有表现出可比的粘合力的平衡。

[0109] 样品 10-12

[0110] 制备了三个另外的热塑性硫化橡胶,并且以与前述样品相似的方法对其进行了测试。不同的成分和各试验的结果列于表 II 中。应注意,样品 11 和 12 包括 3 重量份的催化剂体系。

[0111] 表 II

[0112]

样品	10	11	12
对比 / 发明	发明	对比	对比
低弯曲模量的聚烯烃 II	149.00	149.00	149.00
官能化的热塑性树脂	32.00	32.00	---
官能化的烃树脂	32.00	---	32.00
硬度 (肖氏 A)	58	59	46
极限拉伸强度 (MPa)	5.6	5.6	4.8
极限伸长 (%)	803	639	742
100%模量 (MPa)	1.7	2.0	1.2
室温下的初始剥离强度 (嵌件模塑的) (kN/m)	2.8	0.7	< 1.2
在水中老化 (室温下 168 小时) (嵌件模塑的) (kN/m)	3.2	---	---

[0113] 表 II 中的数据表明,当复配物包括官能化的热塑性树脂和官能化的烃树脂二者时实现了有利的结果。如果这些组分中的一种不存在,热塑性硫化橡胶不显示出希望的粘合力。

[0114] 样品 13-17

[0115] 在班伯里密炼机中在 180°C 和 150rpm 下制备了五个另外的热塑性硫化橡胶样品。成分与前述样品中使用的那些相似,除了样品 13 和 14 使用官能化的增粘剂树脂,样品 15 和 16 使用未官能化的增粘剂树脂,和样品 17 不包括增粘剂树脂。样品中使用的增粘剂树脂的量以及粘合试验的结果列于表 III 中。

[0116] 表 III

[0117]

样品	13	14	15	16	17
对比 / 发明	发明	发明	对比	对比	对比
低弯曲模量的聚烯烃 II	149	149	149	149	149
官能化的增粘剂树脂	8.2	34.9	---	---	---
未官能化的增粘剂树脂	---	---	34.9	76.4	---
室温下的初始剥离强度 (嵌件模塑的) (kN/m)	2.45	4.03	2.28	2.28	1.93
在水中老化 (室温下 168hr) (嵌件模塑的) (%)	100	78	92	100	73

[0118] 以与样品 1-9 中使用的方式相似的方式将所述热塑性硫化橡胶样品压塑到金属试样 (即基材) 上, 不同的是使用 304 不锈钢试样, 并且模塑在 204-218℃ 的温度下进行一分钟, 随后水冷却 10 分钟。按照与上述压塑样品所使用的方式相似的方式进行这些样品的分析。应注意, 老化后的剥离值以初始剥离值和老化后剥离值之差的百分数报告。

[0119] 表 III 中的数据显示,官能化的增粘剂树脂的使用提供的粘合效果超过了由未官能化的增粘剂树脂所提供的。特别地,为实现与包括官能化的增粘剂树脂的样品相当的结果,要求更大量的未官能化的增粘剂树脂。考虑到用于制备模塑样品的条件,这是特别重要的。即,本领域技术人员明白,通过压塑可实现更大的粘合强度,并且因此本领域技术人员将预期在压塑的各样品之间有较小的差别。

[0120] 不偏离本发明的范围和精神的各种修饰和更改对本领域技术人员来说将是显而易见的。本发明不应正好局限于本文所述的举例说明性实施方案。