



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107531834 B

(45)授权公告日 2020.03.24

(21)申请号 201680024448.4

(22)申请日 2016.03.29

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107531834 A

(43)申请公布日 2018.01.02

(30)优先权数据  
2014548 2015.03.30 NL

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.10.27

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2016/024677 2016.03.29

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02016/160785 EN 2016.10.06

(73)专利权人 科腾聚合物美国有限责任公司  
地址 美国得克萨斯

(72)发明人 A·范德瓦尔 M·J·格雷格

(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.  
C08F 36/00(2006.01)  
C08F 10/00(2006.01)

审查员 肖刚

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

硫化的透明橡胶制品及其制造方法

(57)摘要

本公开提供了用于制备硫化的、包含合成异戊二烯聚合物、透明聚合物、硫化剂和添加剂的透明橡胶组合物的方法。所述方法包括在50℃至130℃范围内的温度下混合各组分,用过氧化物硫化所述配混物和允许所述配混物熟化。所述熟化的配混物被进料至注模机中。使用本文中描述的方法制备的所述硫化的透明橡胶组合物具有小于30%的雾度和大于80%的总透光率。本公开还提供了包括所述硫化的透明橡胶组合物的制品,该制品特别适合医学应用和人造奶嘴。

1. 一种用于制备硫化的橡胶组合物的方法,该方法包括:

(a) 由固体可硫化的橡胶组合物制备配混物,该配混物包含以下组分:

• 组分(a):24至85wt%的在23°C下折射率在1.500至1.525之间的一种或多种合成异戊二烯聚合物;

• 组分(b):14至75wt%的一种或多种不同于异戊二烯聚合物的透明聚合物,其中组分(a)和组分(b)的折射率间的差为0.100或更小,和其中组分(b)选自下组中的一种或多种:丁二烯聚合物、由C<sub>4</sub>至C<sub>20</sub>烯烃制备的聚合物、热塑性弹性体(TPE)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、乙丙橡胶(EPM)、三元乙丙橡胶(EPDM)、聚氨酯橡胶;

• 组分(c)和(d):0.05至8.0wt%的硫化剂和任选的活性助剂,和

• 组分(e):0.01至20wt%的不影响透明性的添加剂,

其中所述可硫化的橡胶组合物不含炭黑和作为软化剂的油;和

(b) 硫化所述配混物,

其中

• 所述配混物通过在50°C至130°C范围内的温度下均匀地捏合组分(a)-(e)的混合物来制备;

• 所述硫化剂为过氧化物;

• 所述配混物被熟化,和

• 所述熟化的配混物被进料至注模机中,该注模机任选地配有连接至机筒的送料机,所述机筒具有连接至具有空腔的模具的同轴螺杆,其中进料区温度在30°C至60°C范围内,过渡区温度和计量区温度各自在45°C至80°C范围内,螺杆速度在80至130RPM范围内,且具有空腔的模具的温度在130°C至190°C范围内;

其中所述硫化的橡胶组合物具有

小于30%的雾度和大于80%的总透光率,均按照ASTM D1003-13测量;和10N/mm至50N/mm的撕裂强度,使用2mm厚片材按照ASTM D624测量。

2. 权利要求1所述的方法,其中组分(a)为异戊二烯的均聚物。

3. 权利要求1所述的方法,其中组分(a)为通过阴离子聚合制备的异戊二烯均聚物。

4. 权利要求1所述的方法,其中组分(a)以45至84wt%的量存在。

5. 权利要求1所述的方法,其中组分(a)和组分(b)的折射率间的差为0.050或更小。

6. 权利要求1所述的方法,其中组分(b)是间规1,2-聚丁二烯橡胶。

7. 权利要求1所述的方法,其中组分(b)以14至70wt%的量存在。

8. 权利要求1所述的方法,其中组分(c)为过氧化物。

9. 权利要求1所述的方法,其中组分(c)为2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、1,1-二(叔丁基过氧)环己烷或2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷。

10. 权利要求8或9所述的方法,其中以1:2-10的(c)与(d)重量比使用活性助剂(d)。

11. 权利要求8或9所述的方法,其中以1:3-7的(c)与(d)重量比使用活性助剂(d)。

12. 权利要求1所述的方法,其中使所述配混物熟化至少12小时。

13. 权利要求1所述的方法,其中将所述熟化的配混物进料至注模机中,该注模机配有连接至机筒的料斗,所述机筒具有连接至具有空腔的模具的同轴螺杆,其中进料区温度在35°C至55°C范围内,过渡区温度和计量区温度各自在50°C至78°C范围内,螺杆速度在90至

120RPM范围内,且具有空腔的模具的温度在140℃至170℃范围内。

14.通过权利要求1所述的方法制备的硫化的橡胶组合物制品。

15.权利要求14所述的制品,其中所述制品选自下组:管、医用胶塞、医用导管、牙用橡皮障、鞋类产品、轮胎、衣服和内衣、面具、雨具、眼镜、玩具、阻尼材料、建筑组件、用于电线的涂料材料、包装材料、计算机保护元件、计算机周边设备、避孕器具、性玩具、人造奶嘴、一次性纸尿布、文具、容器、食品盘、运动用球、球椅、保护膜、密封件和钥匙套。

## 硫化的透明橡胶制品及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本公开涉及硫化的透明橡胶制品及该硫化的组合物的制造方法。

### 背景技术

[0002] W02014132718中已经描述了优异的可硫化的透明橡胶组合物。尽管在该申请案中已经发现了橡胶性能间改善的平衡,例如硬度和强度与透明性间改善的平衡,仍需要进一步的改善。此外,该参考文献未提及用于制备硫化的透明橡胶制品的方法。

[0003] JP2005002225提供了一种橡胶组合物,其包含100重量份的橡胶样聚合物和基于100重量份橡胶样聚合物计5至150重量份的湿二氧化硅。所述橡胶样聚合物由5至80wt%的在23℃下的折射率为1.535至1.600的橡胶样聚合物(A)组分和20至95wt%的在23℃下的折射率为1.400至1.530的橡胶样聚合物(B)组分组成。使用所述组合物的方式未被公开。

[0004] JPH05140379提供了一种以指定比率包含特定的顺丁烯二酰亚胺共聚物和弹性体的组合物,该组合物在耐热性、刚性和机械特性方面是优异的,且可用于汽车透镜。所述组合物包含(A)0.5至99.5重量份的顺丁烯二酰亚胺共聚物和(B)99.5至0.5重量份的弹性体如天然橡胶,在589nm波长下所述组分A的折射率和所述弹性体的折射率间的差 $\leq 0.01$ ,优选 $\leq 0.005$ 。各种模制方法被公开。该文件未提供有关使用过氧化物硫化剂的信息。透明性和雾度仍有改善的空间。

[0005] 橡胶制品可以通过多种模制方法制备。模制方法的类型包括吹塑模制、压缩模制、挤出模制、注射模制、旋转模制、热成形等。例如,注射模制是通过将材料注射至模具腔中且所述材料在模具腔中冷却并硬化成所述腔的构型来生产部件的制造方法。对于热固性聚合物,考虑到在注模机的螺杆中化学交联的风险,注射模制不是第一选择。

[0006] 本发明人已经着手形成具有改善的机械特性,特别是改善的撕裂强度的硫化的透明橡胶制品。令人惊讶地,已发现在特定条件下形成制品的特定方法胜过替代性的生产方法。鞋底和类似应用感兴趣的、引人注目的性能如透明性(即大于80%的总透光率、小于30%的雾度,二者均按照ASTM D1003-13测量)、耐磨损性(小于200mm<sup>3</sup>,按照ISO4649方法A测量)得到保持。

[0007] 因此,现已发现一种新方法,该方法允许生产具有改善的机械性能的硫化的透明橡胶制品。

### [0008] 发明概述

[0009] 因此,本发明提供了一种用于制备硫化的透明橡胶组合物的方法,按照ASTM D1003-13测量,所述硫化的透明橡胶组合物具有小于30%的雾度和大于80%的总透光率,该方法包括:

[0010] (a)由固体可硫化的橡胶组合物制备配混物,该配混物包含以下组分:

[0011] ●组分(a):24至90wt%的在23℃下折射率在1.500至1.525之间的一种或多种合成异戊二烯聚合物;

[0012] ●组分(b):9至75wt%的一种或多种不同于异戊二烯聚合物的透明聚合物,其中

组分(a)和组分(b)的折射率间的差为0.100或更小;

[0013] ●组分(c)和(d):0.05至8.0wt%的硫化剂和任选的活性助剂,和

[0014] ●组分(e):0.01至20wt%的不影响透明性的添加剂,

[0015] (b)硫化所述配混物,

[0016] 其中

[0017] ●所述配混物通过在50°C至130°C范围内的温度下均匀地捏合组分(a)-(e)的混合物来制备;

[0018] ●所述硫化剂为过氧化物;

[0019] ●所述配混物被熟化,

[0020] ●所述熟化的配混物被进料至注模机中,该注模机任性地配有连接至机筒的送料机,所述机筒具有连接至具有空腔的模具的同轴螺杆,其中进料区温度在30°C至60°C范围内,过渡区温度和计量区温度各自在45°C至80°C范围内,螺杆速度在80至130RPM范围内,且具有空腔的模具的温度在130°C至190°C范围内。

[0021] 本公开还提供了基于上文所提及的可硫化组合物的透明的、硫化的橡胶组合物。

[0022] 发明的描述

[0023] 注射模制是将熔融或低粘性材料(在这里为配混物)注射至模具中并形成部件的技术。模制机的主要组件是容纳起始材料的送料机,例如料斗或主动进料系统。任选的送料机将材料进料至含有螺杆的机筒中。送料机可以不是必须的,直接进料至机筒中也是一个选项。在机筒中材料的粘度降低且在螺杆(活塞)的帮助下注射至模具中。在热固性材料或含有热固性物质的材料的情况下,则在模具中允许所述材料硫化。然后打开模具并将部件(在这里为硫化的产物)从模具中取出。

[0024] 术语“雾度”是指使用2mm厚的测试材料片材测量的透明材料中的混浊程度,按照ASTM D1003-13测量。雾度值被确定为通过前向散射而从入射光偏离0.044弧度或更大的角度的传输光的百分比。

[0025] 代表“总透光率”的术语“TT”是指通过透明材料的光束的比例,按照ASTM D1003-13测量。总透光率的值被确定为总传输光通量相对于投射在测试制品上的平行入射光通量的比。

[0026] 术语“A型硬度计硬度”或“Hs”是指按照ASTM D2240测量的橡胶组合物的硬度。在本说明书中,Hs的值由以下程序测定:将活塞持续地推压到测试制品上,并在推压0秒或30秒后测量所述推压的活塞在所述制品中的深度。

[0027] 术语“撕裂强度”是指按照ASTM D624测量的橡胶组合物的撕裂强度。在本说明书中,撕裂强度的值通过使用测试材料的2mm厚片材测定,并且换算成N/mm单位。

[0028] 术语“乙烯基含量”是指通过1,2-加成(在丁二烯的情况下,在异戊二烯的情况下应是3,4-加成)聚合的共轭二烯的量。尽管纯“乙烯基”基团仅在1,3-丁二烯的1,2-加成聚合的情况下形成,异戊二烯的3,4-加成聚合(和其它共轭二烯的类似加成)对嵌段共聚物的最终性能的影响将是类似的。作为上述加成的结果,将产生在聚合物主链上的侧挂乙烯基基团。聚合物中的乙烯基含量可以使用本领域中的常规技术如质子NMR测量。

[0029] 通过改变分布剂的相对量来有效地控制乙烯基含量。如可以理解的,所述分布剂服务于两个目的—它产生单链烯基芳烃和共轭二烯的控制的分布,并且还控制所述共轭二

烯的微观结构。美国专利再颁布号27,145(其公开内容通过引用结合到本文中)中公开和教导了分布剂与锂的合适比。

[0030] 术语“增塑剂油”、“增塑剂”和“软化剂”是指本领域中已知是用于改变材料性能的添加剂的油基化合物。增塑剂可以包括但不限于石蜡油、矿物油、酯油、烃基合成润滑油、环烷油和植物油。

[0031] 除非另外指明,本文中使用的术语“分子量”是指聚合物或者共聚物的嵌段的真实分子量,以g/mol为单位。在本说明书和权利要求书中提及的分子量可以采用使用聚苯乙烯校准标准物的凝胶渗透色谱法(GPC)测定,如按照ASTM 3536所做的那样。GPC是众所周知的方法,其中聚合物被按照分子大小分离,最大的分子首先洗脱。使用市售的聚苯乙烯分子量标准物校准色谱仪。使用如此校准的GPC测量的聚合物分子量是苯乙烯等量分子量,也被称为表观分子量。当聚合物的苯乙烯含量和二烯链段的乙烯基含量是已知的时,所述苯乙烯等量分子量可以被换算成真实分子量。所使用的检测器优选是紫外检测器和折射率检测器的组合。在本文中表示的分子量是在GPC曲线的峰处测量的,被换算成真实分子量,并且通常被称为“峰值分子量”。当被表示为表观分子量时,它们被类似地测定,但是不考虑嵌段共聚物组成和随后不用换算成真实分子量。

[0032] 在本说明书中,除非另外指明,措辞“包含”、“包括”和“含有”是指制品或组分包含或具有一种或多种要素。所述措辞的精神可以涵盖内部和外部增加(internal and external additions)。

[0033] 在本说明书中,在数值前有措辞“约”或“大约”的情况下,所述数值可以包括至少±10%的公差。

[0034] 组分(a)

[0035] 合成异戊二烯聚合物是已知的。此定义包括异戊二烯的均聚物和共聚物,其中至少50摩尔%的聚合物主链基于异戊二烯。均聚物经常被称为异戊二烯橡胶或IR。异戊二烯聚合物可以是以阴离子方式生产的IR,通过齐格勒-纳塔催化或用钨催化剂生产的IR。天然橡胶(NR)同样是异戊二烯的均聚物。然而,NR并不适合。NR不是合成异戊二烯聚合物。通常,其不具有足够的透明性且典型地太黄或甚至是棕色的。共聚物包括在聚合物主链中包含异戊二烯和另一共轭二烯和/或烯属不饱和单体的聚合物。实施例包括丁二烯和异戊二烯的共聚物或异戊二烯和苯乙烯的共聚物等。共聚物可以是无规共聚物、递变共聚物、嵌段共聚物或其它结构的共聚物。异戊二烯聚合物可以是线性或支化的。此外,它们可以被官能化。

[0036] 为了实现更好的撕裂强度,异戊二烯聚合物优选具有大于250,000,更优选大于500,000的分子量。此外,就异戊二烯均聚物而言,它们优选具有大于80%的顺式含量。据信高的顺式含量对于组合物的挠性来说是有益的。而且,顺式含量不是影响挠性的唯一因素,且具有低于80%的挠性的异戊二烯均聚物可能仍是有用的。

[0037] 重要的是,用作组分(a)的所述一种异戊二烯聚合物或异戊二烯聚合物的混合物在23℃具有在1.500至1.525之间的折射率。采用以阴离子方式生产的IR如Cariflex® IR0307和Cariflex IR0310(由Kraton Polymers制造)已经实现了最好的结果。因此以阴离子方式生产的IR是优选的。就透明性/雾度和黄度指数而言,采用用钨催化剂生产的IR实现了次好的结果,而采用通过齐格勒-纳塔催化生产的IR实现了再次好的结果。

[0038] 组分(a)优选以24至84wt%的量存在,更优选以45至84wt%的量存在。

[0039] 组分 (b)

[0040] 用作组分 (b) 的一种或多种聚合物具有与组分 (a) 的折射率非常类似的折射率。因此,组分 (a) 和 (b) 的折射率间的差为0.100或更小,优选为0.050或更小,更优选为0.020或更小。

[0041] 因为组分 (b) 被与组分 (a) 一起加工,其混合加工温度应相对较低。混合加工温度高于150°C的聚合物一般不适合,因为这将需要升高的温度,该升高的温度可能在较长的混合程序期间不利地影响组分 (a) (变色和降解)。优选地,组分 (b) 的混合加工温度为至多135°C,更优选为至多130°C。

[0042] 组分 (b) 优选为丁二烯聚合物,更优选为聚丁二烯。可以使用其它聚合物代替丁二烯聚合物或与丁二烯聚合物组合,前提是其为透明的且满足有关折射率和混合加工温度的要求。这样的聚合物包括由C<sub>4</sub>至C<sub>20</sub>烯烃制成的聚合物、热塑性弹性体 (TPE)、苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR)、乙丙橡胶 (EPM)、三元乙丙橡胶 (EPDM)、聚氨酯橡胶和在现有技术中被称为橡胶的任何其它聚合物。组分 (b) 优选是透明的。

[0043] 特别合适的是由JSR提供的间规1,2-聚丁二烯,例如牌号RB810、RB820、RB830或RB840。

[0044] 或者,组分 (b) 可以是嵌段共聚物。优选在本公开的组合物中用作组分 (b) 的嵌段共聚物优选具有简单结构A-B-Y-(B-A)<sub>n</sub>,

[0045] 其中

[0046] -每个A独立地为包含至少90摩尔%的链烯基芳族烃的聚合物嵌段;

[0047] -以该聚合物 (PSC) 的总重量计,A的含量以重量计在8至13%的范围内;

[0048] -Y为官能度大于2的偶联剂的残基;

[0049] -支化度 (DoB) 为n+1,其中n为2至5的整数,优选为2至4的整数;

[0050] -每个B独立地为包含至少90摩尔%的一种或多种共轭二烯的聚合物嵌段;

[0051] -该苯乙烯属嵌段共聚物具有至少90%的偶联效率 (CE);

[0052] -每个A嵌段独立地具有在9,000至15,000的范围内的重均分子量 (MW A),和

[0053] -每个B嵌段独立地具有在75,000至150,000的范围内的重均分子量 (MW B)。

[0054] 星形苯乙烯属嵌段共聚物可以包含少量未偶联的嵌段共聚物。未偶联的聚合物具有AB结构。如所指出的,A嵌段为主要由聚合的链烯基芳族烃组成的嵌段且B嵌段为主要由一种或多种聚合的共轭二烯组成的嵌段。就本公开而言,该表述主要指明可以存在不大于10摩尔%,优选小于5摩尔%的可共聚单体。

[0055] 所述嵌段A优选具有在约10,000和约12,000之间的平均分子量。所述嵌段B优选具有在约80,000和约120,000之间的平均分子量。链烯基芳族烃聚合物末端嵌段的平均分子量通过凝胶渗透色谱法测定,而所述嵌段共聚物的链烯基芳族烃聚合物含量通过最终嵌段聚合物的红外光谱法测量。最终嵌段聚合物中A嵌段的重量百分比应在8wt%和13wt%之间,优选在10wt%和12wt%之间。

[0056] 组分 (b) 优选以14至70wt%的量存在。

[0057] 组分 (c) 和 (d)

[0058] 考虑到低污染和因此最终产物中的较高透明性,硫化剂 (c) 优选是过氧化物。采用选自下组的过氧化物已经实现了优异的结果:2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷,二枯

基过氧化物,过氧化苯甲酰,1,1-二(叔丁基过氧)-3,5,5-三甲基环己烷,二异丁酰过氧化物,过新癸酸枯基酯,过氧二碳酸二正丙酯,过氧二碳酸二异丙酯,过氧二碳酸二仲丁酯,过新癸酸1,1,3,3-四甲基丁基酯,过氧二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯,过氧二碳酸二(2-乙基己基)酯,过新癸酸叔己酯,过新癸酸叔丁酯,过新庚酸叔丁酯,过新戊酸叔己酯,过新戊酸叔丁酯,二(3,5,5-三甲基己酰基)过氧化物,二月桂酰基过氧化物,过-2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁基酯,二琥珀酸过氧化物,2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧)己烷,过-2-乙基己酸叔己酯,二(4-甲基-苯甲酰基)过氧化物,过-2-乙基己酸叔丁酯,二(3-甲基-苯甲酰基)过氧化物,苯甲酰基(3-甲基-苯甲酰基)过氧化物,二苯甲酰基过氧化物,1,1-二(叔丁基过氧)-2-甲基-环己烷,1,1-二(叔己基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷,1,1-二(叔己基过氧)环己烷,1,1-二(叔丁基过氧)环己烷,2,2-二(4,4-二(叔丁基过氧)环己基)丙烷,过氧异丙基单碳酸叔己酯,过马来酸叔丁酯,过-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯,过月桂酸叔丁酯,过氧异丙基单碳酸叔丁酯,过氧-2-乙基己基单碳酸叔丁酯,过苯甲酸叔己酯,2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧)己烷,过乙酸叔丁酯,2,2-二(叔丁基过氧)丁烷,过苯甲酸叔丁酯,4,4-二(叔丁基过氧)戊酸正丁酯,二(2-叔丁基过氧异丙基)苯,二叔己基过氧化物,叔丁基枯基过氧化物,二叔丁基过氧化物,萘氢过氧化物,2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3,二异丙基苯氢过氧化物,1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物,枯烯氢过氧化物,和叔丁基氢过氧化物。

[0059] 为了抑制臭味和残余物量,更优选地,过氧化物是2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷(例如得自AKZO的**Trigonox**<sup>®</sup> 101或由NOF Corporation制造的**Perhexa**<sup>®</sup> 25B),或1,1-二(叔丁基过氧)环己烷(例如,由NOF Corporation制造的**Perhexa**<sup>®</sup> C、得自Arkema的**Luperox**<sup>®</sup> 331M80或得自AKZO的Trigonox 22)。考虑到其稳定性和易用性,2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3(例如得自AKZO的Trigonox 145)也是合适的。

[0060] 硫化剂(c)的量也可以以每百份可硫化组分(在这里为组分(a)、(b)和(d))的份数表示。优选地,硫化剂(c)的量为0.05-1.5phr,更优选为0.1-1.0phr。

[0061] 作为活性助剂(d),可以使用选自下组中的任何一种或多种:乙二醇甲基丙烯酸酯(EGDMA)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、异氰尿酸三烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、二乙二醇二丙烯酸酯和新戊二醇二丙烯酸酯。

[0062] 活性助剂(d)是任选的。因此下限为零。另外,当与0.05wt%的硫化剂一起使用时,其量将不大于7.95wt%。采用小量的硫化剂如0.05至0.1wt%的硫化剂时,活性助剂的相对量可以较高。例如,在上述将7.95wt%活性助剂与0.05wt%硫化剂一起使用的实施例中,(c)与(d)的重量比为1:159。因此,所述重量比可以为100:1至1:100。采用小量的硫化剂如0.01至0.09wt%的硫化剂时,所述重量比最高可达1:88。采用少量的硫化剂如0.1至0.15wt%的硫化剂时,所述重量比最高可达1:53。在较高量的硫化剂下,硫化剂和活性助剂优选以1:2-10,更优选1:3-7的(c)与(d)重量比使用。特别优选的组合是2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、1,1-二(叔丁基过氧)环己烷或2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3作为组分(c)与EGDMA或TMPTA作为组分(d)的组合。

[0063] 添加剂(e)

[0064] 本发明实施方案的组合物可进一步包括附加组分,只要所述组分(在所使用的量

下)不影响雾度和透明性。所述附加组分可以包括但不限于着色剂、改性剂、修饰剂(例如月桂酸锌)、抗氧化剂(例如,单酚、双酚、多酚、硫、磷基化合物,例如由BASF制造的Irganox® 1010,Irgafos® 168,Irganox® 1726,和Irganox PS800),还原剂,氧清除剂,光稳定剂,抗酸剂,pH稳定剂,表面处理剂,热稳定剂,着色剂,填料,表面活性剂,胶凝剂,杀生物剂,UV吸收剂(例如水杨酸,二苯甲酮,苯并三唑,氰基丙烯酸酯,和受阻胺),隔离剂(例如聚烯烃如聚乙烯,二氧化硅,滑石,碳酸钙粉),阻燃剂,和多磷酸。特别地,应避免大量的填料、隔离剂和类似的不透明添加剂,且其优选保持在至多5wt%,优选至多2wt%。优选避免的常见添加剂是炭黑,优选其最大量为1wt%。更高的量将迅速且不利地影响组合物的雾度和透明性。对于无机填料等来说存在类似的上限。

[0065] 优选地,本发明组合物基本上不含油作为软化剂以避免油渗出。

[0066] 可以使用着色剂,使得所述组合物具有透明的或半透明的色调,例如透明蓝、透明红和透明绿。所述着色剂可以包括本领域中使用的任何常规的着色剂,例如有色颜料、体质颜料、抗腐蚀颜料和功能颜料(例如酞菁绿、钛、铁蓝、氧化铁、一元化二铅和硫化锌)。

[0067] 考虑足够的透明性,本发明实施方案的透明组合物可以优选具有低于30%的雾度,更优选具有25%或更小的雾度。如果雾度为35%或更大,则所述组合物的透明性将过低而无法满足市场的实际和美学需要。

[0068] 本发明实施方案的组合物可以优选具有25或更大,更优选30至40的在30秒测量的A型硬度计硬度,这对于医学应用和人造奶嘴等来说是理想的。

[0069] 优选地,本发明组合物具有80%或更大,优选84%或更大的总透光率,根据ASTM D1003-13测量。如果总透光率低于80%,所述组合物将缺乏足够的透明性。

[0070] 优选地,所述组合物具有10N/mm或更大,优选10N/mm至50N/mm,更优选10N/mm至40N/mm的撕裂强度,使用2mm厚片材按照ASTM D624测量(且换算为N/mm单位)。如果撕裂强度小于10N/mm,所述组合物可能缺乏耐久性。

[0071] 配混程序

[0072] 配混方法优选包括以下操作:

[0073] 混合组分(a)、(b)和(e)以获得它们的混合物;

[0074] 任选地向所述混合物中添加活性助剂(d);和最后

[0075] 添加硫化剂(c),

[0076] 均匀地捏合所述混合物和使其熟化。

[0077] 用于混合和用于熟化的条件是本领域技术人员熟知的且取决于所用设备。混合可以例如根据“轧制机程序”进行。这将以使用在常规条件下操作的轧制机粉碎合成聚异戊二烯开始。辊速度一般在每分钟17至20转的范围内,而所述辊维持在约55°C。在步骤1中,将组分(b)、(e)和(a)与粉碎的合成聚异戊二烯组合。可以从组分(b)开始并将其引至轧制机上。轧制机可以在约120°C下操作。然后可以添加组分(a)即所述粉碎的合成橡胶、组分(e)和/或组分(d)。次序不重要,只要产物被充分混合且产物保持透明和基本上无色。由于摩擦,温度可能升高。优选地,所述各组分的混合在130°C或更低温度下进行。可以使用更高的温度,例如允许温度升高至150°C(尽管这对组分(a)的颜色和稳定性具有负面影响),前提是组分(a)经历升高的温度的时间保持较短。一旦混合完成,即从所述轧制机中取出所述混合物(“取出片材(sheet off)”)。

[0078] 在步骤(2)中,轧制机在约75℃操作,且此时添加组分(c)和(d)。优选地,首先添加组分(d),如果使用组分(d)的话。该程序与步骤(1)的程序类似,由此(显然地)将避免可能引起预硫化的升高的温度。再次从所述轧制机中取出产物。混合也可以用密闭式混合机进行。例如,使用以每分钟64转操作的密闭式混合机,建议首先粉碎合成聚异戊二烯。向其中添加组分(b)、(f)和(c)及(d)。优选地,混合物的中心温度低于135℃。在步骤(2)中,将内部混合物设定为约50℃,并且添加第一组分(d)。然后添加组分(c)。为了避免预硫化,混合物的中心温度应优选不超过90℃。

[0079] 优选地,在使用之前允许所述混合物熟化。为了熟化,建议将配混物在约环境温度下保持至少2小时或更长时间,优选保持6小时或更长时间,更优选保持10小时或更长时间。

[0080] 注射模制程序

[0081] 用于制备由硫化橡胶组合物制成的产品的各种方法是已知的。例如,医用胶塞、针罩、鞋类产品、阻尼材料、建筑组件、性玩具、人造奶嘴、密封件、厨房用具及许多其它应用常常通过压缩模制、注射模制和传递模塑来制造。采用硫磺化剂的注射模制是已知的,但是这样的产品缺乏透明性。尚未知晓可通过注射模制使用包含过氧化物硫化剂的配混物来制造透明产品。所述产品将甚至胜过通过任何其它方法、特别是压缩模制制造的那些产品同样是未知的且是非常令人惊讶的。在注射模制过程中,过氧化物硫化剂在升高的温度下通常因包括在配混物中的氧的存在而失活。在本公开的方法中,这通过选择适当的机器(其排除气窝的存在并因此排除氧的存在)、选择适当的温度(在这里相对较低)和选择适当的配混物(在这里在进料区、过渡区、计量区和模具腔中在低温下具有相对低的粘度)来避免。因此,现在可以通过注射模制制造出具有改善的机械性能的硫化的透明产品。此外,硫化时间明显缩短。

[0082] 可硫化的橡胶组合物往往是粘的。而且,注射模制装置中的条件似乎将不利地影响产品的透明性。因此,令人惊讶地,现已发现,采用特定的配混物中组分的选择和采用特定的模制条件的选择,注射模制不仅是可能的,而且导致与由相同组合物通过压缩模制制成的产品相比具有改善的性能的产品。

[0083] 用于橡胶注射模制的装置是已知的。已经开发出从垂直注模机到水平注模机的各种设计。为了获得透明性和改善的机械性能,应使用特定的条件。例如借助于具有25mm螺杆及350ccm机筒的DESMAHydro-Balance机来说明所述条件。本公开不限于此机器。而且,其它机器上推荐的硫化时间和温度可略有不同。此外,采用具有适当的进料形式以及适应的螺杆和机筒几何形状—其确保在该方法期间捕捉很少或不捕捉空气(氧)—的机器是重要的。

[0084] 通过注射模制,与压缩模制及其它方法相比需要更短的硫化时间。注射模制时间可以为3至8分钟,且与压缩模制类似制品所需的典型时间相比少约2分钟。同样,注射模制温度在130至180℃的范围内,且与压缩模制所需的典型温度相比低约10℃。

[0085] 可以使用垂直和水平同轴螺杆注模机。为了操作本公开的方法中所使用的略带粘性的配混物条的原因,水平注模机是优选的。

[0086] 注模机可以配备有专用的进料机构。例如,DESMA注模机配备有应用先进先出(FiFo)原理的注射单元。无论如何,所述配混物优选被以各种长度的约40×5mm的小条带或约40×5mm的带状物形式进料。优选地,在工业环境中,使用主动式进料辊,其对于进料配混物,特别是软的、粘的IR配混物是非常有效的。

[0087] 通用注模机具有有三个主要区段的螺杆。一般地,每一区段具有其自己的几何形状和目的。进料区是从进料系统的底部拾取材料且随着配混物被传送开始降低其粘度的螺杆部分。一般地,螺纹深度(进料深度)是恒定的。其后为压缩区(又称过渡区),其中螺纹深度减小,使得所述配混物进一步降低粘度和消除气窝。最后是计量区,其中螺纹深度最小但恒定,以控制被计量加入模具中的低粘度配混物的量。

[0088] 如上所述,可以将熟化过的配混物进料至注模机中,该注模机配有连接至机筒的主动式进料系统,所述机筒具有连接至具有空腔的模具的同轴螺杆,其中进料区温度在30℃至60℃范围内,过渡区温度和计量区温度各自在45℃至80℃范围内,螺杆速度在80至130RPM范围内,且具有空腔的模具的温度在140℃至190℃的范围内。优选地,进料区中的温度在35℃至55℃范围内。过渡区和计量区中的温度优选为50℃至76℃。模具腔中的优选温度在150℃至180℃的范围内。

[0089] 优选地,注射速度为5至20ccm/s。很明显,这还取决于模具腔及将生产的制品的复杂性。注射压力优选在35至100巴的范围内,但可以为25至120巴。夹持力明显需要超过该范围,且典型地为约250巴或更大。模具中的后压力可以为40至70巴,优选为50至60巴。

[0090] 如前面提到的,当使用来自其它供应商的机器时,可以采用略有不同的条件,也取决于将生产的产品几何形状和所使用的螺杆的几何形状。例如,注模机可以采用单螺杆、双螺杆或甚至多个螺杆。螺杆的间距可以变化,如进料深度和计量深度可以变化那样。

[0091] 应用

[0092] 本发明实施方案的组合物可以被用在可以利用其高透明性以及高的撕裂强度和其它机械性能的任何工业领域。所述工业用途可以包括但不限于管、医用胶塞、医用导管、牙用橡皮障及其它医学应用、鞋类产品、轮胎、衣服和内衣、面具、雨具、保护眼镜和护目镜、玩具、阻尼材料、建筑组件、用于电线的涂料材料、包装材料、计算机保护元件、计算机周边设备、避孕器具、性玩具、人造奶嘴、一次性纸尿裤、文具、容器、食品盘、运动用球、球椅、保护膜、密封件、钥匙套等。

[0093] 本发明实施方案的组合物可以优选被用于制造不能通过压缩模制和类似方法生产的、具有高透明性和撕裂强度的医学应用和人造奶嘴等。

[0094] 应注意,前述应用仅仅是本发明实施方案的实施例。

## 实施例

[0095] 现在将参照以下实施例进一步举例说明本发明的实施方案,但是本发明的范围不限于这些实施方案。

[0096] 表1

成分		1	2	3
[0097]	(a) Cariflex® IR307	47.0	—	84.0
	(a) 钨催化的 IR	—	47.0	—
	(b) JSR RB 810/820	47.0	47.0	14.9
	(c) Trigonox® 101	0.94	0.94	0.44
	(d) EGDMA	4.69	4.69	—
	(e) Irganox® 1726	0.47	0.47	0.5

[0098] 实施例1-3 (配混)

[0099] 在开式辊中在±120℃的温度下均匀地捏合组分(a)、(b)和(e)。在开式辊中在±75℃的温度下添加组分(c)和(d),且再次均匀地捏合所述混合物。将捏合过的橡胶从所述辊上切下成为2mm至3mm厚的片材。使该片材在室温下熟化一天一夜。

[0100] 实施例1-3,压缩模制(C)

[0101] 通过热压机(由Fontijne Grotnes BV制造)使所述熟化的橡胶在150℃的温度和15MPa的压力下固化或硫化6分钟,以获得测试样品,使该测试样品经历以上讨论的测试程序以测量物理和化学性能。实施例2-3(C)是实施例1(C)的重复。这些实施方案的结果列于表2中。

[0102] 实施例1-3,注射模制(I)

[0103] 所述熟化过的橡胶通过进料至具有主动式送料机系统的DESMA注模机中来进行固化或硫化,所述注模机在以下条件下操作:50℃的进料区温度,76℃的过渡区和计量区温度,和140℃的腔温度。螺杆速度为110RPM,注射体积为104.5ccm,注射速度为8ccm/s,注射压力为40至45巴。实施例2-3(I)为实施例1(I)的重复,但是此时以略高的进料区温度(55℃)、略高的螺杆速度(120RPM)及略低的注射速度(7ccm/s)进行。硫化时间在实施例1(I)和2(I)中为3分钟,在实施例3(I)中为7分钟,这显著快于压缩模制的部件的硫化时间。结果同样列于表2中。

[0104] 表2

[0105]

方法	性能	单位	实施例 1 (C)	实施例 1 (I)	实施例2 (C)	实施例 2 (I)	实施例 3 (C)	实施例 3 (I)
ISO 37: 2005	拉伸强度	MPa	9.62	9.11	10.37	7.81	6.17	5.75
ISO 37: 2005	在 100%时之模 数	MPa	4.46	2.99	4.12	2.89	0.49	0.52
ISO 37: 2005	断裂伸长率	%	148	265	167	255	1404	1214
ASTM D624	撕裂强度	kN/m	20.35	26.2	16.9	26.2	11.9	16.1
ASTM D2240	肖氏 A 硬度, 30 秒		65	66	62	65	26	22.4
ISO 4649, 方 法 A	抗磨损性	mm <sup>3</sup>	75	51	141	51	n. a	n. a.
ASTM D1003-13	雾度	%	4	4.3	23	13	4	7.1
ASTM D1003-13	总透光率	%	91	90	87	87	91	89
ASTM E313	黄度指数		0.6	n. a	3.41	5.16	n. a.	1.2