(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118591586 A
(43)申请公布日 2024.09.03

(21)申请号 202280088850.4
(22)申请日 2022.12.16
(30)优先权数据
63/265635 2021.12.17 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.07.15
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2022/081850 2022.12.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/115026 EN 2023.06.22
(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州
(72)发明人 吴晓松 李光明 吴高翔
(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280
专利代理师 徐舒
(51)Int.Cl.
C08K 5/14(2006.01)
C08K 3/013(2006.01)
C08K 5/01(2006.01)
C08J 3/24(2006.01)
C08L 23/08(2006.01)

权利要求书2页 说明书27页

(54)发明名称

可交联的烯烃/硅烷互聚物组合物

(57)摘要

一种形成交联组合物的方法,该方法包括热处理包含以下组分的组合物:a)包含至少一个Si-H基团的至少一种烯烃/硅烷互聚物,b)至少一种过氧化物,c)至少一种交联助剂,和d)包含填料和增塑剂的添加剂组分。一种组合物,该组合物包含以下组分:a)包含至少一个Si-H基团的至少一种烯烃/硅烷互聚物,b)至少一种过氧化物,c)至少一种交联助剂,和d)包含填料和增塑剂的添加剂组分。

CN 118591586 A

1.一种形成交联组合物的方法,所述方法包括热处理包含以下组分的组合物:

a)包含至少一个Si-H基团的至少一种烯烃/硅烷互聚物,

b)至少一种过氧化物,

c)至少一种交联助剂,和

d)包含填料和增塑剂的添加剂组分。

2.根据权利要求1所述的方法,其中组分a的所述互聚物是乙烯/α-烯烃/硅烷互聚物。

3.根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中基于所述互聚物的重量计,组分a的所述互聚物包含≥0.10重量%至≤40重量%的呈聚合形式的所述硅烷。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中所述组合物具有≥1.0至≤3.0的组分a与组分d的重量比。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述填料是炭黑并且所述增塑剂是石蜡油。

6.一种交联组合物,所述交联组合物通过根据权利要求1至5中任一项所述的方法形成。

7.一种组合物,所述组合物包含以下组分:

a)包含至少一个Si-H基团的至少一种烯烃/硅烷互聚物,

b)至少一种过氧化物,

c)至少一种交联助剂,

d)包含填料和增塑剂的添加剂组分。

8.根据权利要求7所述的组合物,其中组分a的所述烯烃/硅烷互聚物是乙烯/α-烯烃/硅烷互聚物。

9.根据权利要求7或权利要求8所述的组合物,其中所述硅烷衍生自选自式1的硅烷单体:

$A-(SiBC-O)_x-Si-EFH$(式1),

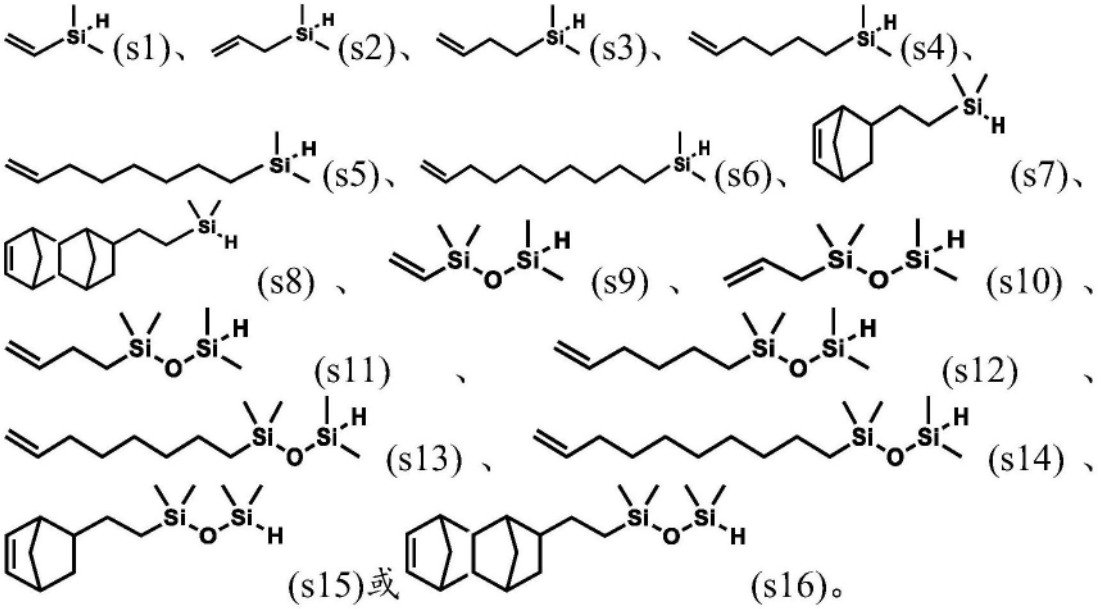
其中A是烯基基团;

B是烃基基团或氢,C是烃基基团或氢,并且其中B和C能够是相同或不同的;

H是氢,并且x≥0;

E是烃基基团或氢,F是烃基基团或氢,并且其中E和F能够是相同或不同的。

10.根据权利要求7至9中任一项所述的组合物,其中式1选自以下化合物s1)至s16):



11.根据权利要求7至10中任一项所述的组合物,其中基于所述互聚物的重量计,组分a的所述互聚物包含≥0.10重量%至≤40重量%的呈聚合形式的所述硅烷。

12.根据权利要求7至11中任一项所述的组合物,其中所述组合物具有≥1.0且≤3.0的组分a与组分d的重量比。

13.根据权利要求7至12中任一项所述的组合物,其中所述填料是炭黑并且所述增塑剂是石蜡油。

14.根据权利要求7至13中任一项所述的组合物,其中所述组合物还包含乙烯/α-烯烃互聚物。

15.一种制品,所述制品包括由根据权利要求7至14中任一项所述的组合物形成的至少一个部件。

可交联的烯烃/硅烷互聚物组合物

[0001] 相关申请的参考

[0002] 本申请要求2021年12月17日提交的美国临时申请63/265,635号的优先权。

背景技术

[0003] 过氧化物引发的交联、官能化和流变改性广泛用于基于烯烃的聚合物应用中。反应特征(例如,效率、固化速度和反应选择性)是可以在很大程度上影响聚合物配方、部件加工和部件性能的关键因素。例如,具有提高的交联速率和有效性的基于烯烃的聚合物可帮助客户缩短部件制造的循环时间并且/或者最大程度减少配方中昂贵的固化添加剂的使用。需要能够以提高的(更快的)交联速率和提高的交联效率(更高的交联度)交联的基于烯烃的聚合物组合物。具体地,仍然需要新的基于烯烃的聚合物组合物及其交联方法,其导致高交联速率和效率并且还为交联组合物和部件提供良好的机械特性。这些需要已经通过以下本发明得到满足。

发明内容

[0004] 一种形成交联组合物的方法,该方法包括热处理包含以下组分的组合物:

[0005] a)包含至少一个Si-H基团的至少一种烯烃/硅烷互聚物,

[0006] b)至少一种过氧化物,

[0007] c)至少一种交联助剂,和

[0008] d)包含填料和增塑剂的添加剂组分。

[0009] 一种组合物,该组合物包含以下组分:

[0010] a)包含至少一个Si-H基团的至少一种烯烃/硅烷互聚物,

[0011] b)至少一种过氧化物,

[0012] c)至少一种交联助剂,和

[0013] d)包含填料和增塑剂的添加剂组分。

具体实施方式

[0014] 已发现含有烯烃/硅烷互聚物的组合物提供以下独特特征和相关有益效果:a)在低过氧化物载量下提高的固化有效性,这允许降低过氧化物载量以节约成本并减少过氧化物副反应;b)提高的固化速率,这允许循环时间缩短、制造部件的生产量增加和设备的可变成本下降;c)选择性形成与氢化硅(Si-H)官能团的化学键合,这允许设计具有定制特性的独特聚合物网络微结构;以及d)所得交联组合物和部件的良好机械特性。

[0015] 还已发现有效固化这些组合物的方法。并且,已发现四氢化硅官能团可容易地与过氧化物反应以形成充分交联的互聚物,而不需要附加的固化催化剂。还发现,与使用常规交联方法的基于乙烯的聚合物的交联相比,即使掺入小部分(例如,≤5.0重量%)的硅烷共聚单体也极大地提高了组合物的交联有效性。

[0016] 如所讨论的,在第一方面,提供了一种形成交联组合物的方法,该方法包括热处理

包含以下组分的组合物：

[0017] a)包含至少一个Si-H基团的至少一种烯烃/硅烷互聚物，

[0018] b)至少一种过氧化物，

[0019] c)至少一种交联助剂，和

[0020] d)包含填料和增塑剂的添加剂组分。

[0021] 上述方法可包括如本文所述的两个或更多个实施方案的组合。每种组分a、组分b、组分c和组分d可包括如本文所述的两个或更多个实施方案的组合。

[0022] 在第二方面，还提供了一种包含以下组分的组合物：

[0023] a)包含至少一个Si-H基团的至少一种烯烃/硅烷互聚物，

[0024] b)至少一种过氧化物，

[0025] c)至少一种交联助剂，和

[0026] d)包含填料和增塑剂的添加剂组分。

[0027] 上述组合物可包括如本文所述的两个或更多个实施方案的组合。每种组分a、组分b、组分c和组分d可包括如本文所述的两个或更多个实施方案的组合。

[0028] 除非另行指出，否则以下实施方案适用于本发明的第一方面和第二方面两者。

[0029] 在一个实施方案或各自描述于本文中的两个或更多个实施方案的组合中，组分a的烯烃/硅烷互聚物是乙烯/硅烷共聚物、乙烯/α-烯烃/硅烷互聚物或乙烯/α-烯烃/硅烷三元共聚物。在一个实施方案或各自描述于本文中的两个或更多个实施方案的组合中，组分a的烯烃/硅烷互聚物是在存在双-联苯-苯氧基金属络合物的情况下形成的烯烃/硅烷互聚物。

[0030] 在一个实施方案或各自描述于本文中的两个或更多个实施方案的组合中，组合物包含用于组分a的仅一种烯烃/硅烷互聚物，或仅一种乙烯/α-烯烃/硅烷互聚物，或仅一种乙烯/α-烯烃/硅烷三元共聚物。在一个实施方案或各自描述于本文中的两个或更多个实施方案的组合中，组合物包含用于组分a的两种或更多种烯烃/硅烷互聚物，或两种或更多种乙烯/α-烯烃/硅烷互聚物，或两种或更多种乙烯/α-烯烃/硅烷三元共聚物。

[0031] 在一个实施方案或各自描述于本文中的两个或更多个实施方案的组合中，基于互聚物的重量计，组分a的互聚物包含≥0.10重量％、或≥0.20重量％、或≥0.30重量％、或≥0.40重量％、或≥0.50重量％、或≥0.60重量％、或≥0.70重量％、或≥0.80重量％、或≥0.90重量％、或≥1.0重量％、或≥1.5重量％、或≥2.0重量％的呈聚合形式的硅烷。在一个实施方案或各自描述于本文中的两个或更多个实施方案的组合中，基于互聚物的重量计，组分a的互聚物包含≤40重量％、或≤30重量％、或≤20重量％、或≤10重量％、或≤8.0重量％、或≤6.0重量％、或≤5.0重量％、或≤4.0重量％的呈聚合形式的硅烷。

[0032] 在一个实施方案或各自描述于本文中的两个或更多个实施方案的组合中，组分a的互聚物具有≥1.5、或≥1.6、或≥1.7、或≥1.8、或≥1.9的分子量分布(MWD，定义为聚合物的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)的比率，Mw/Mn)。在一个实施方案或各自描述于本文中的两个或更多个实施方案的组合中，组分a的互聚物具有≤5.0、或≤4.5、或≤4.0、或≤3.5、或≤3.0、或≤2.9、或≤2.8、或≤2.7、或≤2.6、或≤2.5、或≤2.4、或≤2.3的分子量分布MWD。

[0033] 在一个实施方案或各自描述于本文中的两个或更多个实施方案的组合中，硅烷衍

生自选自式1的硅烷单体：

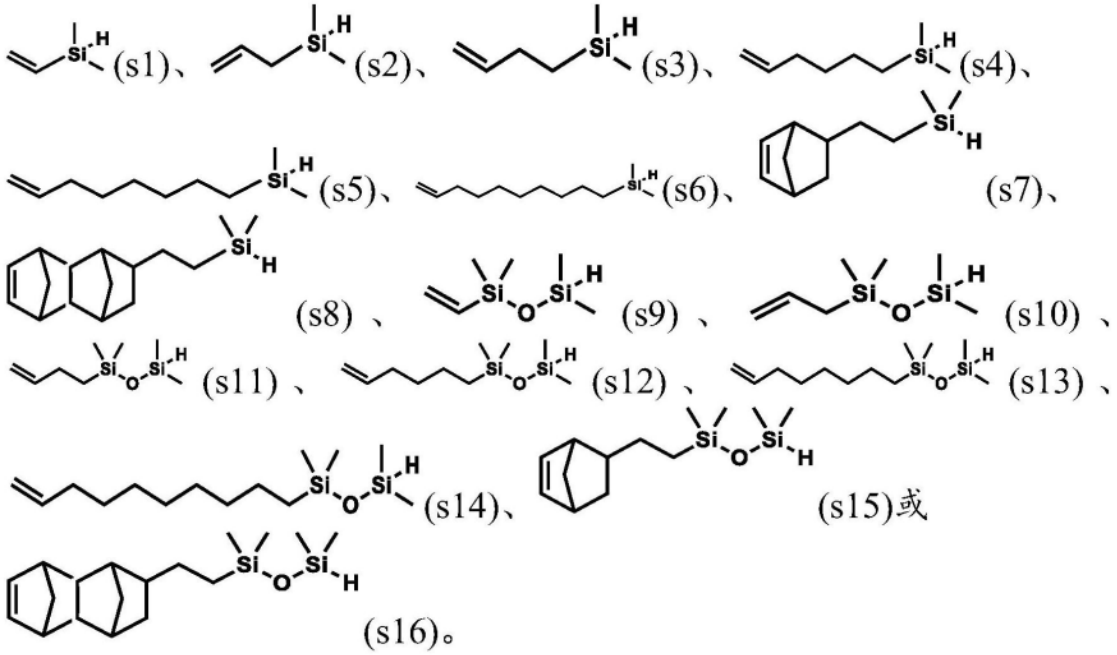
[0034] A-(SiBC-O)$_x$-Si-EFH(式1)，

[0035] 其中A是烯基基团，B是烃基基团或氢，C是烃基基团或氢，并且其中B和C可以是相同或不同的；

[0036] H是氢，并且x≥0；

[0037] E是烃基基团或氢，F是烃基基团或氢，并且其中E和F可以是相同或不同的。

[0038] 在一个实施方案或各自描述于本文中的两个或更多个实施方案的组合中，式1选自以下化合物s1)至s16)：

[0039] 

[0040] 在一个实施方案或各自描述于本文中的两个或更多个实施方案的组合中，组合物具有≥0.5、或≥0.7、或≥1.0、或≥1.5、或≥2.0、或≥2.5、或≥3.0、或≥3.5、或≥4.0的“组分b中的活性氧原子”与组分a的摩尔比。在一个实施方案或各自描述于本文中的两个或更多个实施方案的组合中，组合物具有≤30、或≤25、或≤20、或≤15、或≤12、或≤10、或≤7.5、或≤5.5的“组分b中的活性氧原子”与组分a的摩尔比。

[0041] 在一个实施方案或各自描述于本文中的两个或更多个实施方案的组合中，组合物具有≥0、或≥0.01、或≥0.05、或≥0.10、或≥0.15、或≥0.20的组分c与“组分b中的活性氧原子”的摩尔比。在一个实施方案或各自描述于本文中的两个或更多个实施方案的组合中，组合物具有≤10.00、或≤7.50、或≤5.00、或≤2.50、或≤1.00、或≤0.75、或≤0.50的组分c与“组分b中的活性氧原子”的摩尔比。

[0042] 在一个实施方案或各自描述于本文中的两个或更多个实施方案的组合中，组合物还包含乙烯/α-烯烃互聚物或乙烯/α-烯烃共聚物。

[0043] 在一个实施方案或各自描述于本文中的两个或更多个实施方案的组合中，组合物包含用于组分b的仅一种过氧化物。在一个实施方案或各自描述于本文中的两个或更多个实施方案的组合中，组合物包含用于组分b的两种或更多种过氧化物。在一个实施方案或各自描述于本文中的两个或更多个实施方案的组合中，组合物包含用于组分c的两种或更多种交联助剂。

[0044] 在一个实施方案或各自描述于本文中的两个或更多个实施方案的组合中,在≥120℃、或≥130℃、或≥140℃、或≥150℃的温度下热处理组合物。在一个实施方案或各自描述于本文中的两个或更多个实施方案的组合中,在≤200℃、或≤195℃、或≤190℃、或≤185℃、或≤180℃的温度下热处理组合物。

[0045] 还提供了通过本文所述的本发明方法或由本文所述的本发明组合物形成的交联组合物。

[0046] 本发明还提供了一种制品,该制品包括由任一个实施方案或各自描述于本文中的两个或更多个实施方案的组合的组合物形成的至少一个部件。在一个实施方案或两个或更多个实施方案(在本文中描述了每个实施方案)的组合中,该制品为膜。在一个实施方案或各自描述于本文中的两个或更多个实施方案的组合中,制品是太阳能电池模块、密封剂膜、电缆、鞋类部件、汽车部件、门窗型材、轮胎、挡风雨条、管、皮带、软管或屋顶膜。

[0047] 硅烷单体

[0048] 如本文所用,硅烷单体包含至少一个Si-H基团。在一个实施方案中,硅烷单体选自如上所讨论的式1。

[0049] 硅烷单体的一些示例包括己烯基硅烷、烯丙基硅烷、乙烯基硅烷、辛烯基硅烷、己烯基二甲基硅烷、辛烯基二甲基硅烷、乙烯基二甲基硅烷、乙烯基二乙基硅烷、乙烯基二(正丁基)硅烷、乙烯基甲基十八烷基硅烷、乙烯基二苯基硅烷、乙烯基二苄基硅烷、烯丙基二甲基硅烷、烯丙基二乙基硅烷、烯丙基二(正丁基)硅烷、烯丙基甲基十八烷基硅烷、烯丙基二苯基硅烷、双己烯基硅烷和烯丙基二苄基硅烷。也可以使用上述烯基硅烷的混合物。

[0050] 硅烷单体的更具体示例包括以下物质:5-己烯基-二甲基硅烷(HDMS)、7-辛烯基二甲基硅烷(ODMS)、烯丙基二甲基硅烷(ADMS)、3-丁烯基二甲基硅烷、1-(丁-3-烯-1-基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(BuMMH)、1-(己-5-烯-1-基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(HexMMH)、(2-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙基)-二甲基硅烷(NorDMS)和1-(2-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(NorMMH)。也可以使用上述烯基硅烷的混合物。

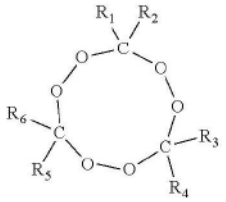
[0051] 过氧化物

[0052] 如上所述,组合物包含过氧化物。如本文所用,过氧化物含有至少一个氧-氧键(O-O)。过氧化物包括但不限于具有相同或不同的相应烷基、芳基、烷芳基和芳烷基部分的二烷基、二芳基、二烷芳基和二芳烷基过氧化物,和具有相同的相应烷基、芳基、烷芳基或芳烷基部分的二烷基、二芳基、二烷芳基和二芳烷基过氧化物。

[0053] 示例性的有机过氧化物包括过氧化二枯基(“DCP”)、过氧化苯甲酸叔丁酯、二叔戊基过氧化物(“DTAP”)、双(叔丁基过氧异丙基)苯(“BIPB”)、异丙基枯基叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、二叔丁基过氧化物;2,5-双(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷、2,5-双(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己炔-3,1,1-双(叔丁基过氧基)3,3,5-三甲基环己烷、异丙基枯基枯基过氧化物、4,4-二(叔丁基过氧基)戊酸丁酯、二(异丙基枯基)过氧化物、1,1-二-(叔丁基过氧基)环己烷(“Luperox 331”)、1,1-二-(叔戊基过氧基)环己烷(“Luperox 531”);过氧化乙酸叔丁酯(“TBPA”)、过氧化乙酸叔戊酯(“TAPA”)、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷(“Luperox 101”)、碳酸叔丁基过氧-2-乙基己酯(“TBEC”)以及它们中的两种或更多种的混合物。

[0054] 在一个或多个实施方案中,过氧化物可以是环状过氧化物。环状过氧化物的示例

由下式2表示：

[0055]  （式2），

[0056] 其中R1-R6各自独立地是氢或经惰性取代或未经取代的C1-C20烷基、C3-C20环烷基、C6-C20芳基、C7-C20芳烷基或C7-C20烷芳基。R1-R6中包含的惰性取代基的代表性惰性取代基是羟基、C1-C20烷氧基、直链或支链C1-C20烷基、C6-C20芳氧基、卤素、酯、羧基、腈和酰氨基。在一个或多个实施方案中,R1-R6各自独立地是低级烷基,包括例如,C1-C10烷基或C1-C4烷基。

[0057] 许多环状过氧化物可例如以商品名TRIGONOX诸如3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷商购获得。环状过氧化物的示例包括衍生自丙酮、甲戊基酮、甲庚基酮、甲己基酮、甲丙基酮、甲丁基酮、二乙基酮、甲乙基酮、甲辛基酮、甲壬基酮、甲癸基酮、甲基十一烷基酮以及它们的组合等等的环状过氧化物。环状过氧化物可单独使用或彼此组合使用。过氧化物可以是液体、固体或糊剂。

[0058] 交联助剂

[0059] 如本文所用,“交联助剂”是促进交联的化合物;例如,通过帮助建立更高浓度的反应性位点和/或帮助降低有害自由基副反应的机率。交联助剂包括但不限于三聚氰酸三烯丙酯(TAC)、磷酸三烯丙酯(TAP)、异氰脲酸三烯丙酯(TAIC)、1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷(乙烯基D4)、2,4,6-三甲基-2,4,6-三乙烯基-1,3,5,2,4,6-环三硅氧烷(乙烯基D3)、2,4,6,8,10-五甲基-2,4,6,8,10-五乙烯基-1,3,5,7,9,2,4,6,8,10-环五硅氧烷(乙烯基D5)、五丙烯酸二戊赤藓醇酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、偏苯三酸三烯丙基酯、N,N,N′,N′,N″,N″-六烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺、原甲酸三烯丙酯、季戊四醇三烯丙基醚、柠檬酸三烯丙酯;乌头酸三烯丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯、丙氧基化甘油三丙烯酸酯、具有至少50重量%的1,2-乙烯基含量的聚丁二烯、三乙烯基环己烷、某些二羰基物质,例如1,3-二乙酰基苯(DAB),以及它们中的任何两种或更多种的混合物。

[0060] 添加剂

[0061] 本发明组合物还可包含添加剂。添加剂包括但不限于:UV稳定剂、抗氧化剂、填料、防焦剂、增粘剂、蜡、增容剂、增粘剂、增塑剂(例如,油)、阻断剂、抗粘连剂、抗静电剂、脱模剂、防粘添加剂、着色剂、染料、颜料以及它们的组合。

[0062] 定义

[0063] 除非相反地陈述、由上下文暗示或在本领域中是惯常的,否则所有份数和百分比都基于重量,并且截至本公开的提交日期,所有测试方法都是现行方法。

[0064] 如本文所用,术语“组合物”包括材料的混合物,该材料的混合物包含组合物以及由组合物材料形成的反应产物和分解产物。任何反应产物或分解产物通常以痕量或残余量存在。

[0065] 如本文所用的术语“聚合物”是指通过聚合相同或不同类型的单体来制备的聚合物化合物。因此,通用术语聚合物包括如下文定义的术语均聚物(用于指仅由一种类型的单体制备的聚合物,应理解,痕量杂质可以并入到聚合物结构中)和术语互聚物。痕量杂质(如催化剂残余物)可并入到聚合物中和/或聚合物内。通常,聚合物用非常低量(“ppm”量)的一种或多种稳定剂稳定。

[0066] 如本文所用,术语“互聚物”是指通过使至少两种不同类型的单体聚合而制备的聚合物。术语互聚物因此包括术语共聚物(用于指由两种不同类型的单体制备的聚合物)和由超过两种不同类型的单体制备的聚合物。

[0067] 如本文所用,术语“基于烯烃的聚合物”是指包含至少50重量%或大部分重量百分比的呈聚合形式的烯烃,诸如乙烯或丙烯(基于聚合物的重量)并且任选地可包含一种或多种共聚单体的聚合物。

[0068] 如本文所用,术语“基于丙烯的聚合物”是指包含至少50重量%或大部分重量百分比的呈聚合形式的丙烯(基于聚合物的重量计)并且任选地可包含一种或多种共聚单体的聚合物。

[0069] 如本文所用,术语“基于乙烯的聚合物”是指包含至少50重量%或大部分重量百分比的呈聚合形式的乙烯(基于聚合物的重量计)并且任选地可包含一种或多种共聚单体的聚合物。

[0070] 如本文所用,术语“乙烯/α-烯烃互聚物”是指包含至少50重量%或大部分重量百分比的呈聚合形式的乙烯(基于互聚物的重量计)和α-烯烃的无规互聚物。

[0071] 如本文所用,术语“乙烯/α-烯烃共聚物”是指包含至少50重量%或大部分重量百分比的呈聚合形式的乙烯(基于共聚物的重量计)和α-烯烃作为仅有的两种单体类型的无规共聚物。

[0072] 如本文所用,术语“烯烃/硅烷互聚物”是指包含至少50重量%或大部分重量百分比的呈聚合形式的烯烃(基于互聚物的重量计)和硅烷单体的无规互聚物。如本文所用,互聚物包含至少一个Si-H基团,并且短语“至少一个Si-H基团”是指“Si-H”基团的类型。应当理解,在本领域互聚物将含有多种这些基团。烯烃/硅烷互聚物通过至少烯烃和硅烷单体的共聚(例如,使用双-联苯-苯氧基金属络合物)形成。如上所述,在式1中描绘了硅烷单体的示例。

[0073] 如本文所用,术语“乙烯/硅烷互聚物”是指包含至少50重量%或大部分重量百分比的呈聚合形式的乙烯(基于互聚物的重量计)和硅烷单体的无规互聚物。如本文所用,互聚物包含至少一个Si-H基团,并且短语“至少一个Si-H基团”,如上文所讨论。乙烯/硅烷互聚物通过至少乙烯和硅烷单体的共聚形成。

[0074] 如本文所用,术语“乙烯/α-烯烃/硅烷互聚物”是指包含至少50重量%或大部分重量百分比的呈聚合形式的乙烯(基于互聚物的重量计)、α-烯烃和硅烷单体的无规互聚物。如本文所用,这些互聚物包含至少一个Si-H基团,如上文所论述。乙烯/硅烷互聚物通过至少乙烯、α-烯烃和硅烷单体的共聚形成。

[0075] 如本文所用,术语“乙烯/α-烯烃/硅烷三元共聚物”是指包含至少50重量%或大部分重量百分比的呈聚合形式的乙烯(基于三元共聚物的重量计)、α-烯烃和硅烷单体作为仅有的三种单体类型的无规三元共聚物。如本文所用,三元共聚物包含至少一个Si-H基团,如

上文所论述。乙烯/硅烷三元共聚物通过乙烯、α-烯烃和硅烷单体的共聚形成。

[0076] 如本文关于聚合物(或互聚物或三元共聚物或共聚物)所用的短语“大部分重量百分比”是指在聚合物中以最大量存在的单体的量。

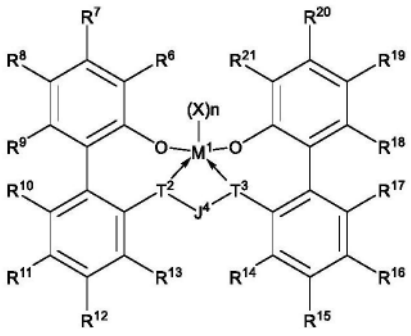
[0077] 如本文所用,术语“烃基团”、“烃基基团”和类似术语是指仅含有碳和氢原子的化学基团。

[0078] 如本文所用,术语“交联组合物”是指由于在聚合物链之间形成化学键而具有网络结构的组合物。该网络结构形成的程度由本文所讨论的“MH-ML”值的增加来表示。

[0079] 如本文所用,关于包含烯烃/硅烷互聚物的组合物的术语“热处理”和类似术语是指向组合物施加热量。可通过电装置(例如加热线圈)和/或通过辐射和/或通过热油和/或通过机械剪切施加热量。注意,进行热处理的温度是指组合物的温度(例如,组合物的熔融温度)。

[0080] 如本文所用,术语“双-联苯-苯氧基金属络合物”是指如WO2012/027448中公开的那些络合物。此类络合物的示例包括但不限于如以下实验部分中所见的“PE CAT 1”和“PE CAT 2”。具体地,如本文所用,术语“双-联苯-苯氧基金属络合物”是指包含键合和/或配位到一个或多个,优选两个联苯-苯氧基配体上的金属或金属离子的化学结构。在一个实施方案中,该化学结构包含经由每个相应的联苯-苯氧基配体的氧原子与两个联苯-苯氧基配体键合的金属。通常通过使用一种或多种助催化剂使金属络合物具有催化活性。

[0081] 例如,参见下式D1:

[0082] 

(式D1),

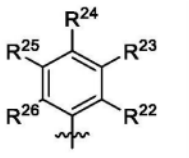
[0083] 其中M1是选自锆(Zr)或铪(Hf)或钛(Ti)的金属,并且进一步Zr或Hf;并且其中该金属处于+2、+3或+4的形式氧化态;

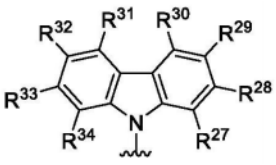
[0084] 每个X独立地选自取代或未取代的(C1-C30)烃基、取代或未取代的(C1-C30)杂烃基和-H;并且其中每个X独立地是单齿配体或双齿配体;

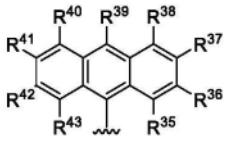
[0085] n是0、1或2,并且任选地当n是1时,X可以是双齿配体;

[0086] -T2-和-T3-中的每一者独立地选自-O-、-S-、-N(RN)-和-P(RP)-;

[0087] R6和R21各自独立地选自由以下项组成的组:-H、取代或未取代的(C1-C40)烃基、取代或未取代的(C1-C40)杂烃基、-Si(RC)$_3$、-Ge(RC)$_3$、-P(RP)$_2$、-N(RN)$_2$、-ORC、-SRC、-NO$_2$、-CN、-CF$_3$、RCS(O)-、RCS(O)$_2$-、(RC)$_2$C=N-、RCC(O)O-、RCOC(O)-、RCC(O)N(R)-、(RC)$_2$NC(O)-、卤素、具有式(I)的基团、具有式(II)的基团和具有式(III)的基团:

[0088] 

I), 

II), 

III),

[0089] 其中R22-26、R27-34和R35-43中的每一者独立地选自取代或未取代的(C1-C40)烃基、取代或未取代的(C1C40)杂烃基、-Si(RC)$_3$、-Ge(RC)$_3$、-P(RP)$_2$、-N(RN)$_2$、-N=CHRC、-ORC、-SRC、-NO2、-CN、-CF_3、RCS(O)-、RCS(O)$_2$-、(RC)$_2$C=N-、RCC(O)O-、RCOC(O)-、RCC(O)N(RN)-、(RC)$_2$NC(O)-、卤素和-H;

[0090] R7-R20中的每一者独立地选自取代或未取代的(C1-C40)烃基、取代或未取代的(C1-C40)杂烃基、-Si(RC)$_3$、-Ge(RC)$_3$、-P(RP)$_2$、-N(RN)$_2$、-N=CHRC、-ORC、-SRC、-NO_2、-CN、-CF_3、RCS(O)-、RCS(O)$_2$-、(RC)$_2$C=N-、RCC(O)O-、RCOC(O)-、RCC(O)N(RN)-、(RC)2NC(O)-、卤素和-H;

[0091] J4是取代或未取代的(C1-C40)亚烃基或者取代或未取代的(C1-C40)杂亚烃基,其中该取代或未取代的(C1-C40)亚烃基具有包含1-碳原子至10-碳原子接头主链的部分,该部分连接式D1中的基团T2和T3(J4与其键合);或者该取代或未取代的(C1-C40)杂亚烃基具有包含1-原子至10-原子接头主链的部分,该部分连接式D1中的基团T2和T3,其中该1-原子至10-原子接头主链的1个至10个原子中的每一者独立地是碳原子或杂原子基团的杂原子,其中每个杂原子基团独立地是O、S、S(O)、S(O)$_2$、Si(RC)$_2$、Ge(RC)$_2$、P(RC)或N(RC),其中每个RC独立地是取代或未取代的(C1-C30)烃基或者取代或未取代的(C1-C30)杂烃基;并且

[0092] 其中式D1中的每个RP、RN和RC独立地是取代或未取代的(C1-C30)烃基、取代或未取代的(C1-C30)杂烃基或-H;并且其中该金属络合物总体上是电中性的。

[0093] 关于如本文所用的术语“比率”,X的值应被理解为X:1(或X比1)。例如,至少2.0的比率被理解为2.0:1.0(或2.0比1.0)。

[0094] 如本文所用,术语“烯基基团”是指含有至少一个碳-碳双键(C=C)的有机化学基团。在一个优选的实施方案中,烯基基团是含有至少一个碳-碳双键或含有仅一个碳-碳双键的烃基团。

[0095] 如本文所用,术语“活性氧原子”是指作为有机过氧化物中的两个共价键合的氧原子中的一个氧原子存在的氧原子。例如,单官能过氧化物具有两个活性氧原子。不认为有机过氧化物中存在的不与另一个氧原子共价键合的氧原子是活性氧原子。如本文所用,“单官能过氧化物”表示具有单对共价键合的氧原子的过氧化物(例如,具有结构R-O-O-R)。如本文所用,“双官能过氧化物”表示具有两对共价键合的氧原子的过氧化物(例如,具有结构R-O-O-R-O-O-R)。在一个实施方案中,有机过氧化物是单官能过氧化物。

[0096] 根据以下等式计算活性氧原子与聚合物的摩尔比。基于聚合物的Mn计算聚合物的摩尔量。

[0097] $$\frac{(过氧化物的摩尔量)(每过氧化物的活性氧原子数)}{(聚合物的摩尔量)}$$

[0098] 术语“包含(comprising)”、“包括(including)”、“具有(having)”和其衍生词不旨在排除存在任何额外组分、步骤或程序,不论所述组分、步骤或程序是否具体地公开。为了避免任何疑问,除非相反地陈述,否则通过使用术语“包含”要求保护的所有组合物可以包括任何额外的添加剂、佐剂或化合物,无论是聚合形式还是其他形式。相比之下,术语“基本上由……组成”自任何后续列举的范围中排除任何其他组分、步骤或程序,除了对可操作性来说并非必不可少的那些之外。术语“由……组成”排除没有具体叙述或列出的任何组分、

步骤或程序。

[0099] 一些方法和组合物的列表

[0100] A]一种形成交联组合物的方法,该方法包括热处理包含以下组分的组合物:

[0101] a)包含至少一种(类型)Si-H基团的至少一种烯烃/硅烷互聚物,

[0102] b)至少一种过氧化物,

[0103] c)至少一种交联助剂,和

[0104] d)包含填料和增塑剂的添加剂组分。

[0105] B]根据上述A]所述的方法,其中组分a的烯烃/硅烷互聚物是乙烯/α-烯烃/硅烷互聚物或乙烯/α-烯烃/硅烷三元共聚物。

[0106] C]根据上述B]所述的方法,其中乙烯/α-烯烃/硅烷互聚物或三元共聚物的α-烯烃是C3-C20α-烯烃、或C3-C10α-烯烃、或C3-C8α-烯烃,或丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯中的一者,或丙烯、1-丁烯或1-辛烯中的一者,或1-丁烯或1-辛烯中的一者,或1-辛烯。

[0107] D]根据上述A]-C](A]至C])中任一项所述的方法,其中基于该互聚物的重量计,组分a的互聚物包含≥0.10重量%、或≥0.20重量%、或≥0.30重量%、或≥0.40重量%、或≥0.50重量%、或≥0.60重量%、或≥0.70重量%、或≥0.80重量%、或≥0.90重量%、或≥1.0重量%、或≥1.5重量%、或≥2.0重量%的呈聚合形式的硅烷。

[0108] E]根据上述A]-D]中任一项所述的方法,其中基于该互聚物的重量计,组分a的互聚物包含≤40重量%、或≤30重量%、或≤20重量%、或≤10重量%、或≤8.0重量%、或≤6.0重量%、或≤4.0重量%的呈聚合形式的硅烷。

[0109] F]根据上述A]-E]中任一项所述的方法,其中基于该互聚物的重量计,组分a的互聚物包含≤5.0重量%、或≤4.5重量%、或≤4.0重量%、或≤3.8重量%、或≤3.6重量%、或≤3.4重量%、或≤3.2重量%、或≤3.0重量%的呈聚合形式的硅烷。

[0110] G]根据上述A]-F]中任一项所述的方法,其中组分a的互聚物具有≥1.5、或≥1.6、或≥1.7、或≥1.8、或≥1.9的分子量分布(MWD=Mw/Mn)。

[0111] H]根据上述A]-G]中任一项所述的方法,其中组分a的互聚物具有≤5.0、或≤4.5、或≤4.0、或≤3.5、或≤3.0、或≤2.9、或≤2.8、或≤2.7、或≤2.6、或≤2.5、或≤2.4、或≤2.3的分子量分布MWD。

[0112] I]根据上述A]-H]中任一项所述的方法,其中组分a的互聚物具有≥10,000g/mol、或≥12,000g/mol、或≥14,000g/mol、或≥16,000g/mol、或≥18,000g/mol、或≥20,000g/mol、或≥22,000g/mol、或≥24,000g/mol、或≥26,000g/mol、或≥28,000g/mol、或≥30,000g/mol、或≥32,000g/mol、或≥40,000g/mol的数均分子量(Mn)。

[0113] J]根据上述A]-I]中任一项所述的方法,其中组分a的互聚物具有≤100,000g/mol、或≤95,000g/mol、或≤90,000g/mol、或≤85,000g/mol、或≤80,000g/mol、或≤75,000g/mol、或≤70,000g/mol、或≤68,000g/mol、或≤66,000g/mol、或≤64,000g/mol、或≤62,000g/mol、或≤60,000g/mol的数均分子量(Mn)。

[0114] K]根据上述A]-J]中任一项所述的方法,其中组分a的互聚物具有≥20,000g/mol、或≥25,000g/mol、或≥30,000g/mol、或≥35,000g/mol、或≥40,000g/mol、或≥45,000g/mol、或≥50,000g/mol、或≥52,000g/mol、或≥54,000g/mol、或≥56,000g/mol、或≥58,000g/mol、或≥60,000g/mol、或≥62,000g/mol、或≥70,000g/mol、或≥80,000g/mol、或≥

90,000g/mol的重均分子量(Mw)。

[0115] L]根据上述A]-K]中任一项所述的方法,其中组分a的互聚物具有≤300,000g/mol、或≤250,000g/mol、或≤200,000g/mol、或≤190,000g/mol、或≤180,000g/mol、或≤170,000g/mol、或≤160,000g/mol、或≤150,000g/mol、或≤148,000g/mol、或≤146,000g/mol、或≤144,000g/mol、或≤142,000g/mol、或≤140,000g/mol、或≤138,000g/mol、或≤120,000g/mol的重均分子量(Mw)。

[0116] M]根据上述A]-L]中任一项所述的方法,其中组分a的互聚物具有≥0.855g/cc、或≥0.856g/cc、或≥0.857g/cc、或≥0.858g/cc、或≥0.859g/cc、或≥0.860g/cc、或≥0.861g/cc、或≥0.862g/cc、或≥0.863g/cc、或≥0.864g/cc、或≥0.865g/cc、或≥0.866g/cc、或≥0.867g/cc(1cc=1cm^3)的密度。

[0117] N]根据上述A]-M]中任一项所述的方法,其中组分a的互聚物具有≤0.950g/cc、或≤0.920g/cc、或≤0.900g/cc、或≤0.890g/cc、或≤0.888g/cc、或≤0.886g/cc、或≤0.884g/cc、或≤0.882g/cc、或≤0.880g/cc、或≤0.878g/cc、或≤0.876g/cc、或≤0.874g/cc的密度。O]根据上述A]-N]中任一项所述的方法,其中组分a的互聚物具有≥0.5dg/min、或≥1.0dg/min、或≥2.0dg/min、或≥5.0dg/min、或≥10dg/min的熔体指数(I2)。

[0118] P]根据上述A]-O]中任一项所述的方法,其中组分a的互聚物具有≤1,000dg/min、或≤500dg/min、或≤250dg/min、或≤100dg/min、或≤50dg/min、或≤20dg/min、或≤15dg/min、或≤10dg/min的熔体指数(I2)。

[0119] Q]根据上述A]-P]中任一项所述的方法,其中组分a的互聚物具有≥6.0、或≥7.0、或≥8.0、或≥9.0、或≥10的I10/I2比率。

[0120] R]根据上述A]-Q]中任一项所述的方法,其中组分a的互聚物具有≤30、或≤25、或≤20、或≤15、或≤12的I10/I2比率。

[0121] S]根据上述A]-R]中任一项所述的方法,其中该硅烷衍生自选自如上所述的式1的硅烷单体。

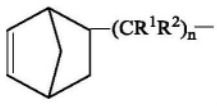
[0122] T]根据上述S]所述的方法,其中对于式1,x是0至10、或0至8、或0至6、或0至4、或0至2、或0或1、或0。

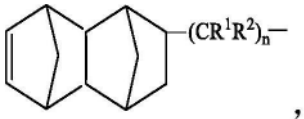
[0123] U]根据上述S]或T]所述的方法,其中对于式1,A是C2-C50烯基基团、或C2-C40烯基基团、或C2-C30烯基基团、或C2-C20烯基基团。

[0124] V]根据上述S]-U]中任一项所述的方法,其中对于式1,A选自以下结构i)-iv):

[0125] i)$R^1R^2C=CR^3-$,其中R^1、R^2中的每一者独立地是氢或烷基基团,并且R^3是氢,并且其中R^1和R^2可以是相同或不同的;

[0126] ii)$R^1R^2C=CR^3-(CR^4R^5)_n-$,其中$R^1$、$R^2$、$R^4$、$R^5$中的每一者独立地是氢或烷基基团,并且$R^3$是氢,并且其中来自$R^1$、$R^2$、$R^4$、$R^5$中的两者或多者可以是相同或不同的,并且n是1至10、或1至8、或1至6、或1至4、或1至2、或1;

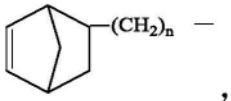
[0127] iii)  ,其中R^1和R^2中的每一者独立地是氢或烷基基团,并且其中R^1和R^2可以是相同或不同的,并且n是1至10、或1至8、或1至6、或1至4、或1至2、或1;或

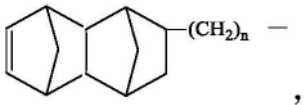
[0128] iv)  其中R^1和R^2中的每一者独立地是氢或烷基基团,并且其中R^1和R^2可以是相同或不同的,并且n是1至10、或1至8、或1至6、或1至4、或1至2、或1。

[0129] W]根据上述S]-V]中任一项所述的方法,其中对于式1,A选自以下结构i)-iv):

[0130] i)$H_2C=_{CH}-$;

[0131] ii)$H_2C=_{CH}-(CH_2)_n-$,其中n是1至10、或1至8、或1至6、或1至4、或1至2、或1;

[0132] iii)  其中n是1至10、或1至8、或1至6、或1至4、或1至2、或1;或

[0133] iv)  其中n是1至10、或1至8、或1至6、或1至4、或1至2、或1。

[0134] X]根据上述S]-W]中任一项所述的方法,其中对于式1,B是烷基、或C1-C5烷基、或C1-C4烷基、或C1-C3烷基、或C1-C2烷基、或甲基。

[0135] Y]根据上述S]-X]中任一项所述的方法,其中对于式1,C是烷基、或C1-C5烷基、或C1-C4烷基、或C1-C3烷基、或C1-C2烷基、或甲基。

[0136] Z]根据上述S]-Y]中任一项所述的方法,其中对于式1,E是烷基、或C1-C5烷基、或C1-C4烷基、或C1-C3烷基、或C1-C2烷基、或甲基。

[0137] A2]根据上述S]-Z]中任一项所述的方法,其中对于式1,F是烷基、或C1-C5烷基、或C1-C4烷基、或C1-C3烷基、或C1-C2烷基、或甲基。

[0138] B2]根据上述S]-A2]中任一项所述的方法,其中式1选自如上所述的化合物s1)至s16)。

[0139] C2]根据上述S]-B2]中任一项所述的方法,其中式1选自如上所述的结构s1)至s8)。

[0140] D2]根据上述S]-B2]中任一项所述的方法,其中式1选自如上所述的结构s9)至s16)。

[0141] E2]根据上述A]-D2]中任一项所述的方法,其中该硅烷衍生自选自以下化合物的硅烷单体:5-己烯基-二甲基硅烷(HDMS)、7-辛烯基二甲基硅烷(ODMS)、烯丙基二甲基硅烷、3-丁烯基二甲基硅烷、1-(丁-3-烯-1-基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(BuMMH)、1-(己-5-烯-1-基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(HexMMH)、(2-二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙基)二甲基硅烷(NorDMS)、1-(2-二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(NorMMH)和它们的任何组合。

[0142] F2]根据上述A]-E2]中任一项所述的方法,其中该组合物具有≥10、或≥15、或≥20、或≥22的组分a与组分b的重量比。

[0143] G2]根据上述A]-F2]中任一项所述的方法,其中该组合物具有≤100、或≤90、或≤80、或≤70、或≤60、或≤50、或≤40、或≤30、或≤25的组分a与组分b的重量比。

[0144] H2]根据上述A]-G2]中任一项所述的方法,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≥10重量%、或≥15重量%、或≥20重量%、或≥25重量%、或≥30重量%、或≥32重量%的组分d。

[0145] I2]根据上述H2]所述的方法,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≤50重量%、或≤45重量%、或≤40重量%、或≤35重量%的组分d。

[0146] J2]根据上述H2]或I2]所述的方法,其中组分d具有≥0.5、或≥1.0、或≥1.5、或≥2.0至≤0.5、或≤1.0、或≤1.5、或≤2.0的填料与增塑剂的重量比。

[0147] K2]根据上述A]-J2]中任一项所述的方法,其中该组合物具有≥1.0、或≥1.5、或≥2.0、或≥2.5、或≥3.0的组分a与组分d的重量比。

[0148] L2]根据上述A]-K2]中任一项所述的方法,其中该组合物具有≤5.0、或≤4.5、或≤4.0、或≤3.5、或≤3.0、或≤2.5、或≤2.0的组分a与组分d的重量比。

[0149] M2]根据上述H2]-L2]中任一项所述的方法,其中组分a的烯烃/硅烷互聚物是在存在双-联苯-苯氧基金属络合物的情况下形成的烯烃/硅烷互聚物。

[0150] N2]根据上述H2]-M2]中任一项所述的方法,其中该填料是炭黑并且该增塑剂是石蜡油。

[0151] O2]根据上述A]-N2]中任一项所述的方法,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≥20.0重量%、或≥30.0重量%、或≥40.0重量%、或≥45.0重量%、或≥50.0重量%、或≥55.0重量%、或≥60.0重量%、或≥65.0重量%、或≥70.0重量%、或≥75.0重量%、或≥80.0重量%、或≥85.0重量%、或≥90.0重量%的组分a。

[0152] P2]根据上述A]-O2]中任一项所述的方法,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≤90.0重量%、或≤85.0重量%、或≤80.0重量%、或≤75.0重量%、或≤70.0重量%的组分a。

[0153] Q2]根据上述A]-P2]中任一项所述的方法,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≥0.50重量%、或≥1.0重量%、或≥1.5重量%、或≥2.0重量%、或≥2.5重量%、或≥2.8重量%、或≥3.0重量%的组分b。

[0154] R2]根据上述A]-Q2]中任一项所述的方法,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≤5.0重量%、或≤4.5重量%、或≤4.0重量%、或≤3.5重量%、或≤3.0重量%的组分b。

[0155] S2]根据上述A]-R2]中任一项所述的方法,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≥0.10重量%、或≥0.20重量%、或≥0.30重量%、或≥0.40重量%、或≥0.50重量%、或≥0.60重量%、或≥0.65重量%、或≥0.70重量%的组分c。

[0156] T2]根据上述A]-S2]中任一项所述的方法,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≤5.00重量%、或≤3.00重量%、或≤2.50重量%、或≤2.00重量%、或≤1.50重量%、或≤1.00重量%、或≤0.90重量%、或≤0.80重量%、或≤0.75重量%、或≤0.70重量%、或≤0.65重量%的组分c。

[0157] U2]根据上述A]-T2]中任一项所述的方法,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≥20.0重量%、或≥30.0重量%、或≥40.0重量%、或≥45.0重量%、或≥50.0重量%、或≥55.0重量%、或≥60.0重量%、或≥65.0重量%、或≥70.0重量%的组分a和组分b的总和。

[0158] V2]根据上述A]-U2]中任一项所述的方法,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≤90.0重量%、或≤85.0重量%、或≤80.0重量%、或≤75.0重量%、或≤70.0重量%的组分a和组分b的总和。

[0159] W2]根据上述A]-V2]中任一项所述的方法,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≥20.0重量%、或≥30.0重量%、或≥40.0重量%、或≥45.0重量%、或≥50.0重量%、或≥55.0重量%、或≥60.0重量%、或≥65.0重量%、或≥70.0重量%的组分a、组分b和组分c的总和。

[0160] X2]根据上述A]-W2]中任一项所述的方法,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≤90.0重量%、或≤85.0重量%、或≤80.0重量%、或≤75.0重量%、或≤70.0重量%的组分a、组分b和组分c的总和。

[0161] Y2]根据上述A]-X2]中任一项所述的方法,其中在≥120℃、或≥125℃、或≥130℃、或≥135℃、或≥140℃、或≥145℃、或≥150℃的温度下热处理该组合物。

[0162] Z2]根据上述A]-Y2]中任一项所述的方法,其中在≤200℃、或≤195℃、或≤190℃、或≤185℃、或≤180℃的温度下热处理该组合物。

[0163] A3]根据上述A]-Z2]中任一项所述的方法,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟后具有≥3.0、或≥3.5、或≥4.0、或≥4.5、或≥5.0、或≥5.5、或≥6.0、或≥6.5、或≥7.0、或≥7.5、或≥8.0、或≥8.5、或≥9.0的“MH-ML”值。单位=dN*m。MH值和ML值通过如本文所述的MDR测定。

[0164] B3]根据上述A]-A3]中任一项所述的方法,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟后具有≤50.0、或≤45.0、或≤40.0、或≤35.0、或≤30.0、或≤25.0、或≤20.0、或≤15.0、或≤10.0、或≤9.5、或≤9.0的“MH-ML”值。单位=dN*m。

[0165] C3]根据上述A]-B3]中任一项所述的方法,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟后具有≥0.60dN*m/min、或≥0.70dN*m/min、或≥0.80dN*m/min、或≥0.90dN*m/min、≥1.00dN*m/min、或≥1.50dN*m/min、或≥1.80dN*m/min、或≥1.90dN*m/min、或≥2.00dN*m/min、或≥3.00dN*m/min的[(MH-ML)/T90]值。MH、ML和T90值通过如本文所述的MDR测定。

[0166] D3]根据上述A]-C3]中任一项所述的方法,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟后具有≤20dN*m/min、或≤15dN*m/min、或≤10dN*m/min、或≤5.0dN*m/min、或≤3.0dN*m/min、或≤2.0dN*m/min的[(MH-ML)/T90]值。

[0167] E3]根据上述A]-D3]中任一项所述的方法,其中该组合物还包含热塑性聚合物,该热塑性聚合物在一个或多个特征,诸如单体类型和/或量、密度、熔体指数(I2)、Mn、Mw、MWD或它们的任何组合方面,并且进一步在一个或多个特征,诸如单体类型和/或量、Mn、Mw、MWD或它们的任何组合方面不同于组分a的互聚物。

[0168] F3]根据上述A]-E3]中任一项所述的方法,其中该组合物还包含乙烯/α-烯烃互聚物或乙烯/α-烯烃共聚物。

[0169] G3]根据上述F3]所述的方法,其中乙烯/α-烯烃互聚物或共聚物的α-烯烃是C3-C20α-烯烃、或C3-C10α-烯烃、或C3-C8α-烯烃,或丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯中的一者,或丙烯、1-丁烯或1-辛烯中的一者,或1-丁烯或1-辛烯中的一者,或1-辛烯。

[0170] H3]根据上述A]-G3]中任一项所述的方法,其中组分a的烯烃/硅烷互聚物具有≥0℃、或≥5℃、或≥10℃、或≥15℃、或≥20℃、或≥25℃、或≥30℃、或≥35℃的熔融温度(T_m)。

[0171] I3]根据上述A]-H3]中任一项所述的方法,其中组分a的烯烃/硅烷互聚物具有≤

100℃、或≤90℃、或≤85℃、或≤80℃、或≤75℃、或≤70℃、或≤65℃的熔融温度(T_m)。

[0172] J3]根据上述A]-I3]中任一项所述的方法,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≥70.0重量%、或≥75.0重量%、或≥80.0重量%、或≥85.0重量%、或≥90.0重量%、或≥95.0重量%、或≥97.0重量%、或≥99.0重量%、或≥99.5重量%、或≥99.9重量%的组分a、组分b、组分c和组分d的总和。

[0173] K3]根据上述A]-J3]中任一项所述的方法,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≤100ppm、或≤50ppm、或≤20ppm、或≤10ppm、或≤5.0ppm的路易斯酸(例如,磺酸)。

[0174] L3]根据上述A]-K3]中任一项所述的方法,其中该组合物不包含路易斯酸。

[0175] M3]根据上述A]-L3]中任一项所述的方法,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≤100ppm、或≤50ppm、或≤20ppm、或≤10ppm、或≤5.0ppm的路易斯碱。

[0176] N3]根据上述A]-M3]中任一项所述的方法,其中该组合物不包含路易斯碱。

[0177] O3]一种交联组合物,该交联组合物通过根据上述A]-N3]中任一项所述的方法形成。

[0178] P3]一种制品,该制品包括由根据上述O3]所述的组合物形成的至少一个部件。

[0179] Q3]根据上述P3]所述的制品,其中该制品是膜。

[0180] R3]根据上述P3]所述的制品,其中该制品是太阳能电池模块、电缆、鞋类部件、汽车部件、门窗型材、挡风雨条、轮胎、管、皮带、软管或屋顶膜。

[0181] S3]一种组合物,该组合物包含以下组分:

[0182] a)包含至少一种(类型)Si-H基团的至少一种烯烃/硅烷互聚物,

[0183] b)至少一种过氧化物,

[0184] c)至少一种交联助剂,和

[0185] d)包含填料和增塑剂的添加剂组分。

[0186] T3]根据上述S3]所述的组合物,其中组分a的烯烃/硅烷互聚物是乙烯/α-烯烃/硅烷互聚物或乙烯/α-烯烃/硅烷三元共聚物。

[0187] U3]根据上述T3]所述的组合物,其中烯烃/硅烷互聚物或三元共聚物的α-烯烃是C3-C20α-烯烃、或C3-C10α-烯烃、或C3-C8α-烯烃,或丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯中的一者,或丙烯、1-丁烯或1-辛烯中的一者,或1-丁烯或1-辛烯中的一者,或1-辛烯。

[0188] V3]根据上述S3]-U3]中任一项所述的组合物,其中基于该互聚物的重量计,组分a的互聚物包含≥0.10重量%、或≥0.20重量%、或≥0.30重量%、或≥0.40重量%、或≥0.50重量%、或≥0.60重量%、或≥0.70重量%、或≥0.80重量%、或≥0.90重量%、或≥1.0重量%、或≥1.5重量%、或≥2.0重量%的呈聚合形式的硅烷。

[0189] W3]根据上述S3]-V3]中任一项所述的组合物,其中基于该互聚物的重量计,组分a的互聚物包含≤40重量%、或≤30重量%、或≤20重量%、或≤10重量%、或≤8.0重量%、或≤6.0重量%、或≤4.0重量%的呈聚合形式的硅烷。

[0190] X3]根据上述S3]-W3]中任一项所述的组合物,其中基于该互聚物的重量计,组分a的互聚物包含≤5.0重量%、或≤4.5重量%、或≤4.0重量%、或≤3.8重量%、或≤3.6重量%、或≤3.4重量%、或≤3.2重量%、或≤3.0重量%的呈聚合形式的硅烷。

[0191] Y3]根据上述S3]-X3]中任一项所述的组合物,其中组分a的互聚物具有≥1.5、或≥1.6、或≥1.7、或≥1.8、或≥1.9的分子量分布(MWD=Mw/Mn)。

[0192] Z3]根据上述S3]-Y3]中任一项所述的组合物,其中组分a的互聚物具有≤5.0、或≤4.5、或≤4.0、或≤3.5、或≤3.0、或≤2.9、或≤2.8、或≤2.7、或≤2.6、或≤2.5、或≤2.4、或≤2.3的分子量分布MWD。

[0193] A4]根据上述S3]-Z3]中任一项所述的组合物,其中组分a的互聚物具有≥10,000g/mol、或≥12,000g/mol、或≥14,000g/mol、或≥16,000g/mol、或≥18,000g/mol、或≥20,000g/mol、或≥22,000g/mol、或≥24,000g/mol、或≥26,000g/mol、或≥28,000g/mol、或≥30,000g/mol、或≥32,000g/mol、或≥40,000g/mol的数均分子量(Mn)。

[0194] B4]根据上述S3]-A4]中任一项所述的组合物,其中组分a的互聚物具有≤100,000g/mol、或≤95,000g/mol、或≤90,000g/mol、或≤85,000g/mol、或≤80,000g/mol、或≤75,000g/mol、或≤70,000g/mol、或≤68,000g/mol、或≤66,000g/mol、或≤64,000g/mol、或≤62,000g/mol、或≤60,000g/mol的数均分子量(Mn)。

[0195] C4]根据上述S3]-B4]中任一项所述的组合物,其中组分a的互聚物具有≥20,000g/mol、或≥25,000g/mol、或≥30,000g/mol、或≥35,000g/mol、或≥40,000g/mol、或≥45,000g/mol、或≥50,000g/mol、或≥52,000g/mol、或≥54,000g/mol、或≥56,000g/mol、或≥58,000g/mol、或≥60,000g/mol、或≥62,000g/mol、或≥70,000g/mol、或≥80,000g/mol、或≥90,000g/mol的重均分子量(Mw)。

[0196] D4]根据上述S3]-C4]中任一项所述的组合物,其中组分a的互聚物具有≤300,000g/mol、或≤250,000g/mol、或≤200,000g/mol、或≤190,000g/mol、或≤180,000g/mol、或≤170,000g/mol、或≤160,000g/mol、或≤150,000g/mol、或≤148,000g/mol、或≤146,000g/mol、或≤144,000g/mol、或≤142,000g/mol、或≤140,000g/mol、或≤138,000g/mol、或≤120,000g/mol的重均分子量(Mw)。

[0197] E4]根据上述S3]-D4]中任一项所述的组合物,其中组分a的互聚物具有≥0.855g/cc、或≥0.856g/cc、或≥0.857g/cc、或≥0.858g/cc、或≥0.859g/cc、或≥0.860g/cc、或≥0.861g/cc、或≥0.862g/cc、或≥0.863g/cc、或≥0.864g/cc、或≥0.865g/cc、或≥0.866g/cc、或≥0.867g/cc(1cc=1cm^3)的密度。

[0198] F4]根据上述S3]-E4]中任一项所述的组合物,其中组分a的互聚物具有≤0.950g/cc、或≤0.920g/cc、或≤0.900g/cc、或≤0.890g/cc、或≤0.888g/cc、或≤0.886g/cc、或≤0.884g/cc、或≤0.882g/cc、或≤0.880g/cc、或≤0.878g/cc、或≤0.876g/cc、或≤0.874g/cc的密度。

[0199] G4]根据上述S3]-F4]中任一项所述的组合物,其中组分a的互聚物具有≥0.5dg/min、或≥1.0dg/min、或≥2.0dg/min、或≥5.0dg/min、或≥10dg/min的熔体指数(I2)。

[0200] H4]根据上述S3]-G4]中任一项所述的组合物,其中组分a的互聚物具有≤1,000dg/min、或≤500dg/min、或≤250dg/min、或≤100dg/min、或≤50dg/min、或≤20dg/min、或≤15dg/min、或≤10dg/min的熔体指数(I2)。

[0201] I4]根据上述S3]-H4]中任一项所述的组合物,其中组分a的互聚物具有≥6.0、或≥7.0、或≥8.0、或≥9.0、或≥10的I10/I2比率。

[0202] J4]根据上述S3]-I4]中任一项所述的组合物,其中组分a的互聚物具有≤30、或≤25、或≤20、或≤15、或≤12的I10/I2比率。

[0203] K4]根据上述S3]-J4]中任一项所述的组合物,其中该硅烷衍生自选自如上所述的

式1的硅烷单体。

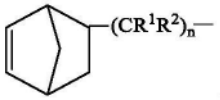
[0204] L4]根据上述K4]所述的组合物,其中对于式1,x是0至10、或0至8、或0至6、或0至4、或0至2、或0或1、或0。

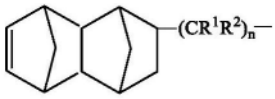
[0205] M4]根据上述K4]或L4]所述的互聚物,其中对于式1,A是C2-C50烯基基团、或C2-C40烯基基团、或C2-C30烯基基团、或C2-C20烯基基团。

[0206] N4]根据上述K4]-M4]中任一项所述的组合物,其中对于式1,A选自以下结构i)-iv):

[0207] i)$R^1R^2C=CR^3-$,如上所述;

[0208] ii)$R^1R^2C=CR^3-(CR^4R^5)_n-$,如上所述;

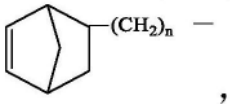
[0209] ii)  如上所述;或

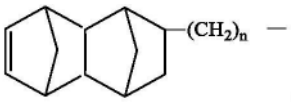
[0210] iv)  如上所述。

[0211] O4]根据上述K4]-N4]中任一项所述的互聚物,其中对于式1,A选自以下结构i)-iv):

[0212] i)$H_2C=CH-$;

[0213] ii)$H_2C=CH-(CH_2)_n-$,如上所述;

[0214] iii)  如上所述;或

[0215] iv)  如上所述。

[0216] P4]根据上述K4]-O4]中任一项所述的组合物,其中对于式1,B是烷基、或C1-C5烷基、或C1-C4烷基、或C1-C3烷基、或C1-C2烷基、或甲基。

[0217] Q4]根据上述K4]-P4]中任一项所述的组合物,其中对于式1,C是烷基、或C1-C5烷基、或C1-C4烷基、或C1-C3烷基、或C1-C2烷基、或甲基。

[0218] R4]根据上述K4]-Q4]中任一项所述的组合物,其中对于式1,E是烷基、或C1-C5烷基、或C1-C4烷基、或C1-C3烷基、或C1-C2烷基、或甲基。

[0219] S4]根据上述K4]-R4]中任一项所述的组合物,其中对于式1,F是烷基、或C1-C5烷基、或C1-C4烷基、或C1-C3烷基、或C1-C2烷基、或甲基。

[0220] T4]根据上述K4]-S4]中任一项所述的组合物,其中式1选自如上所述的化合物s1)至s16)。

[0221] U4]根据上述K4]-T4]中任一项所述的组合物,其中式1选自如上所述的结构s1)至s8)。

[0222] V4]根据上述K4]-T4]中任一项所述的组合物,其中式1选自如上所述的结构s9)至s16)。

[0223] W4]根据上述S3]-V4]中任一项所述的组合物,其中该硅烷衍生自选自以下化合物的硅烷单体:(5-己烯基-二甲基硅烷(HDMS)、7-辛烯基二甲基硅烷(ODMS)、烯丙基二甲基硅

烷、3-丁烯基二甲基硅烷、1-(丁-3-烯-1-基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(BuMMH)、1-(己-5-烯-1-基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(HexMMH)、(2-二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙基)二甲基硅烷(NorDMS)或1-(2-二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(NorMMH)和它们的任何组合。

[0224] X4]根据上述S3]-W4]中任一项所述的组合物,其中该组合物具有≥10、或≥15、或≥20、或≥22的组分a与组分b的重量比。

[0225] Y4]根据上述S3]-X4]中任一项所述的组合物,其中该组合物具有≤100、或≤90、或≤80、或≤70、或≤60、或≤50、或≤40、或≤30、或≤25的组分a与组分b的重量比。

[0226] Z4]根据上述S3]-Y4]中任一项所述的组合物,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≥10重量%、或≥15重量%、或≥20重量%、或≥25重量%、或≥30重量%、或≥32重量%的组分d。

[0227] A5]根据上述Z4]所述的组合物,其中基于该组合物的重量,该组合物包含≤50重量%、或≤45重量%、或≤40重量%、或≤35重量%的组分d。

[0228] B5]根据上述Z4]或A5]所述的组合物,其中该组合物具有≥0.5、或≥1.0、或≥1.5、或≥2.0至≤0.5、或≤1.0、或≤1.5、或≤2.0的填料与增塑剂的重量比。

[0229] C5]根据上述S3]-B5]中任一项所述的组合物,其中该组合物具有≥1.0、或≥1.5、或≥2.0、或≥2.5、或≥3.0的组分a与组分d的重量比。

[0230] D5]根据上述S3]-C5]中任一项所述的组合物,其中该组合物具有≤5.0、或≤4.5、或≤4.0、或≤3.5、或≤3.0、或≤2.5、或≤2.0的组分a与组分d的重量比。

[0231] E5]根据上述Z4]-D5]中任一项所述的组合物,其中组分a的烯烃/硅烷互聚物是在存在双-联苯-苯氧基金属络合的情况下形成的烯烃/硅烷互聚物。

[0232] F5]根据上述Z4]-E5]中任一项所述的组合物,其中该填料是炭黑并且该增塑剂是石蜡油。

[0233] G5]根据上述S3]-F5]中任一项所述的组合物,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≥20.0重量%、或≥30.0重量%、或≥40.0重量%、或≥45.0重量%、或≥50.0重量%、或≥55.0重量%、或≥60.0重量%、或≥65.0重量%、或≥70.0重量%、或≥75.0重量%、或≥80.0重量%、或≥85.0重量%、或≥90.0重量%的组分a。

[0234] H5]根据上述S3]-G5]中任一项所述的组合物,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≤90.0重量%、或≤85.0重量%、或≤80.0重量%、或≤75.0重量%、或≤70.0重量%的组分a。

[0235] I5]根据上述S3]-H5]中任一项所述的组合物,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≥0.50重量%、或≥1.0重量%、或≥1.5重量%、或≥2.0重量%、或≥2.5重量%、或≥2.8重量%、或≥3.0重量%的组分b。

[0236] J5]根据上述S3]-I5]中任一项所述的组合物,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≤5.0重量%、或≤4.5重量%、或≤4.0重量%、或≤3.5重量%、或≤3.0重量%的组分b。

[0237] K5]根据上述S3]-J5]中任一项所述的组合物,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≥0.10重量%、或≥0.20重量%、或≥0.30重量%、或≥0.40重量%、或≥0.50重量%、或≥0.60重量%、或≥0.65重量%、或≥0.7重量%的组分c。

[0238] L5]根据上述S3]-K5]中任一项所述的组合物,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≤5.00重量%、≤3.00重量%、或≤2.50重量%、或≤2.00重量%、或≤1.50重量%、或≤1.00重量%、或≤0.90重量%、≤0.80重量%、或≤0.75重量%、或≤0.70重量%、或≤0.65重量%的组分c。

[0239] M5]根据上述S3]-L5]中任一项所述的组合物,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≥20.0重量%、或≥30.0重量%、或≥40.0重量%、或≥45.0重量%、或≥50.0重量%、或≥55.0重量%、或≥60.0重量%、或≥65.0重量%、或≥70.0重量%的组分a和组分b的总和。

[0240] N5]根据上述S3]-M5]中任一项所述的组合物,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≤90.0重量%、或≤85.0重量%、或≤80.0重量%、或≤75.0重量%、或≤70.0重量%的组分a和组分b的总和。

[0241] O5]根据上述S3]-N5]中任一项所述的组合物,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≥20.0重量%、或≥30.0重量%、或≥40.0重量%、或≥45.0重量%、或≥50.0重量%、或≥55.0重量%、或≥60.0重量%、或≥65.0重量%、或≥70.0重量%的组分a、组分b和组分c的总和。

[0242] P5]根据上述S3]-O5]中任一项所述的组合物,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≤90.0重量%、或≤85.0重量%、或≤80.0重量%、或≤75.0重量%、或≤70.0重量%的组分a、组分b和组分c的总和。

[0243] Q5]根据上述S3]-P5]中任一项所述的组合物,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟后具有≥3.0、或≥3.5、或≥4.0、或≥4.5、或≥5.0、或≥5.5、或≥6.0、或≥6.5、或≥7.0、或≥7.5、或≥8.0、或≥8.5、或≥9.0的“MH-ML”值。单位＝dN*m。MH值和ML值通过如本文所述的MDR测定。

[0244] R5]根据上述S3]-Q5]中任一项所述的组合物,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟后具有≤50.0、或≤45.0、或≤40.0、或≤35.0、或≤30.0、或≤25.0、或≤20.0、或≤15.0、或≤10.0、或≤9.5、或≤9.0的“MH-ML”值。单位＝dN*m。

[0245] S5]根据上述S3]-R5]中任一项所述的组合物,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟后具有≥0.60dN*m/min、或≥0.70dN*m/min、或≥0.80dN*m/min、或≥0.90dN*m/min、或≥1.00dN*m/min、或≥1.50dN*m/min、或≥1.80dN*m/min、或≥1.90dN*m/min、或≥2.00dN*m/min、或≥3.00dN*m/min的[(MH-ML)/T90]值。MH、ML和T90值通过如本文所述的MDR测定。

[0246] T5]根据上述S3]-S5]中任一项所述的组合物,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟后具有≤20dN*m/min、或≤15dN*m/min、或≤10dN*m/min、或≤5.0dN*m/min、或≤3.0dN*m/min、或≤2.0dN*m/min的[(MH-ML)/T90]值。

[0247] U5]根据上述S3]-T5]中任一项所述的组合物,其中该组合物还包含热塑性聚合物,该热塑性聚合物在一个或多个特征,诸如单体类型和/或量、密度、熔体指数(I2)、Mn、Mw、MWD或它们的任何组合方面,并且进一步在一个或多个特征,诸如单体类型和/或量、Mn、Mw、MWD或它们的任何组合方面不同于组分a的互聚物。

[0248] V5]根据上述S3]-U5]中任一项所述的组合物,其中该组合物还包含乙烯/α-烯烃互聚物或乙烯/α-烯烃共聚物。

[0249] W5]根据上述V5]所述的组合物,其中乙烯/α-烯烃互聚物并且进一步共聚物的α-烯烃是C3-C20α-烯烃、或C3-C10α-烯烃、或C3-C8α-烯烃,或丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯中的一者,或丙烯、1-丁烯或1-辛烯中的一者,或1-丁烯或1-辛烯中的一者,或1-辛烯。

[0250] X5]根据上述S3]-W5]中任一项所述的组合物,其中组分a的烯烃/硅烷互聚物具有≥0℃、或≥5℃、或≥10℃、或≥15℃、或≥20℃、或≥25℃、或≥30℃、或≥35℃的熔融温度(T_m)。

[0251] Y5]根据上述S3]-X5]中任一项所述的组合物,其中组分a的烯烃/硅烷互聚物具有≤100℃、或≤90℃、或≤85℃、或≤80℃、或≤75℃、或≤70℃、或≤65℃的熔融温度(T_m)。

[0252] Z5]根据上述S3]-Y5]中任一项所述的组合物,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≥70.0重量%、或≥75.0重量%、或≥80.0重量%、或≥85.0重量%、或≥90.0重量%、或≥95.0重量%、或≥97.0重量%、或≥99.0重量%、或≥99.5重量%、或≥99.9重量%的组分a、组分b、组分c和组分d的总和。

[0253] A6]根据上述S3]-Z5]中任一项所述的组合物,其中基于组合物的重量计,该组合物包含≤100ppm、或≤50ppm、或≤20ppm、或≤10ppm、或≤5.0ppm的路易斯酸(例如,磺酸)。

[0254] B6]根据上述S3]-A6]中任一项所述的组合物,其中该组合物不包含路易斯酸。

[0255] C6]根据上述S3]-B6]中任一项所述的组合物,其中基于该组合物的重量计,该组合物包含≤100ppm、或≤50ppm、或≤20ppm、或≤10ppm、或≤5.0ppm的路易斯碱。

[0256] D6]根据上述S3]-C6]中任一项所述的组合物,其中该组合物不包含路易斯碱。

[0257] E6]一种交联组合物,该交联组合物由根据上述S3]-D6]中任一项所述的组合物形成。

[0258] F6]一种制品,该制品包括由根据上述S3]-E6]中任一项所述的组合物形成的至少一个部件。

[0259] G6]根据上述F6]所述的制品,其中该制品是膜。

[0260] H6]根据上述F6]所述的制品,其中该制品是太阳能电池模块、电缆、鞋类部件、汽车部件、门窗型材、挡风雨条、轮胎、管、皮带、软管或屋顶膜。

[0261] I6]根据上述A]-N3]中任一项所述的方法,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟后具有≥1%、或≥2%、或≥3%、或≥4%、或≥5%、或≥5.5%、或≥6.0%、或≥6.5%、或≥7.0%、或≥7.5%、或≥8.0%、或≥8.5%、或≥9.0%、或≥10.0%的压缩永久变形。

[0262] J6]根据上述A]-N3]或I6]中任一项所述的方法,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟后具有≤50%、或≤40%、或≤30%、或≤20%、或≤15%、或≤10%、或≤9%、或≤8.5%的压缩永久变形。

[0263] K6]根据上述A]-N3]、I6]或J6]中任一项所述的方法,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟后具有≥1MPa、或≥2MPa、或≥3MPa、或≥3.75MPa、或≥4MPa、或≥4.5MPa、或≥4.7MPa、或≥4.8MPa、或≥5.0MPa的100%模量。

[0264] L6]根据上述A]-N3]或I6]-K6]中任一项所述的方法,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟后具有≤20MPa、或≤15MPa、或≤10MPa、或≤8MPa、或≤6MPa、或≤5MPa、或≤4.5MPa的100%模量。

[0265] M6]根据上述S3]-D6]中任一项所述的组合物,其中该组合物在180℃的温度下热

处理30分钟后具有≥50、或≥55、或≥60、或≥65、或≥70、或≥75、或≥78、或≥80的肖氏A硬度。

[0266] N6]根据上述S3]-D6]或M6]中任一项所述的组合物,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟后具有≤200、或≤150、或≤100、或≤90、或≤80的肖氏A硬度。

[0267] O6]根据上述S3]-D6]、M6]或N6]中任一项所述的组合物,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟后具有≥1MPa、或≥5MPa、或≥10MPa、或≥15MPa、或≥18MPa、或≥18.5MPa、或≥20MPa的拉伸强度。

[0268] P6]根据上述S3]-D6]或M6]-O6]中任一项所述的组合物,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟后具有≤100MPa、或≤75MPa、或≤50MPa、或≤25MPa、或≤20MPa、或≤18.5MPa的拉伸强度。

[0269] Q6]根据上述S3]-D6]或M6]-P6]中任一项所述的组合物,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟后具有≥10N/mm、或≥20N/mm、或≥30N/mm、或≥40N/mm、或≥50N/mm、或≥58N/mm、或≥60N/mm的撕裂强度。

[0270] R6]根据上述S3]-D6]或M6]-Q6]中任一项所述的组合物,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟后具有≤200N/mm、或≤150N/mm、或≤100N/mm、或≤90N/mm、或≤80N/mm、或≤70N/mm、或≤60N/mm的撕裂强度。

[0271] S6]根据上述S3]-D6]或M6]-R6]中任一项所述的组合物,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟后具有≥100%、或≥200%、或≥300%、或≥400%、或≥500%、或≥585%、或≥600%、或≥610%的伸长率。

[0272] T6]根据上述S3]-D6]或M6]-S6]中任一项所述的组合物,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟后具有≤1000%、或≤900%、或≤800%、或≤700%、或≤610%、或≤600%的伸长率。

[0273] U6]根据上述S3]-D6]或M6]-T6]中任一项所述的组合物,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟,随后在125℃下热老化70小时后具有≥1MPa、或≥2MPa、或≥3MPa、或≥4MPa、或≥4.6MPa、或≥5MPa的100%模量。

[0274] V6]根据上述S3]-D6]或M6]-U6]中任一项所述的组合物,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟,随后在125℃下热老化70小时后具有≤20MPa、或≤15MPa、或≤10MPa、或≤8MPa、或≤6MPa、或≤5MPa的100%模量。

[0275] W6]根据上述S3]-D6]或M6]-V6]中任一项所述的组合物,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟,随后在125℃下热老化70小时后具有≥1MPa、或≥5MPa、或≥10MPa、或≥15MPa、或≥19MPa、或≥20MPa的拉伸强度。

[0276] X6]根据上述S3]-D6]或M6]-W6]中任一项所述的组合物,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟,随后在125℃下热老化70小时后具有≤100MPa、或≤90MPa、或≤80MPa、或≤70MPa、或≤60MPa、或≤50MPa、或、或≤40MPa、或≤30MPa、或≤20MPa的拉伸强度。

[0277] Y6]根据上述S3]-D6]或M6]-X6]中任一项所述的组合物,其中该组合物在180℃的温度下热处理30分钟,随后在125℃下热老化70小时后具有≥100%、或≥200%、或≥300%、或≥400%、或≥500%、或≥550%、或≥600%、或≥650%的伸长率。

[0278] Z6]根据上述S3]-D6]或M6]-Y6]中任一项所述的组合物,其中该组合物在180℃的

温度下热处理30分钟,随后在125℃下热老化70小时后具有≤1000%、或≤900%、或≤800%、或≤700%、或≤600%、或≤650%的伸长率。

[0279] A7]一种交联组合物,该交联组合物通过I6]-Z6]中任一项所述的方法或通过M6]-P6]中任一项所述的组合物形成。

[0280] B7]一种制品,该制品包括由根据A7]所述的组合物形成的至少一个部件。

[0281] C7]根据上述B7]所述的制品,其中制品是膜。

[0282] D7]根据上述B7]所述的制品,其中该制品是太阳能电池模块、电缆、鞋类部件、汽车部件、门窗型材、挡风雨条、轮胎、管、皮带、软管或屋顶膜。

[0283] 测试方法

[0284] 凝胶渗透色谱

[0285] 色谱系统由配备有内部IR5红外检测器(IR5)的PolymerChar GPC-IR(西班牙巴伦西亚(Valencia,Spain))高温GPC色谱仪组成。自动取样器烘箱隔室设定在160℃下并且柱隔室设定在150℃下。柱是四根安捷伦(AGILENT)“Mixed A”30cm 20微米线性混合床柱。色谱溶剂是1,2,4-三氯苯,其含有200ppm的丁基羟基甲苯(BHT)。溶剂源是氮气喷射的。所使用的注射体积为200微升,并且流动速率为1.0毫升/分钟。

[0286] 用21种窄分子量分布的聚苯乙烯标准物进行GPC柱组的校准,该聚苯乙烯标准物的分子量的范围为580到8,400,000,并且以六种“鸡尾酒式(cocktail)”混合物形式排列,其中单独的分子量之间间隔至少十倍。标准物购自Agilent Technologies.。对于分子量等于或大于1,000,000,“在50毫升溶剂中制备0.025克”聚苯乙烯标准物,对于分子量小于1,000,000,“在50毫升溶剂中制备0.05克”聚苯乙烯标准物。将聚苯乙烯标准物在80摄氏度下轻轻搅拌溶解30分钟。使用等式1将聚苯乙烯标准物峰值分子量转化为聚乙烯分子量(如Williams和Ward,J.Polym.Sci.,Polym.Let.,6,621(1968)中所描述的):

[0287] $M_{聚乙烯}=A\times(M_{聚苯乙烯})^{B}$(等式1),其中M为分子量,A具有0.4315的值,并且B等于1.0。

[0288] 五阶多项式用于拟合相应聚乙烯当量的校准点。对A进行小的调整(从约0.375调整到0.445)以校正柱分辨率和谱带增宽效应,使得在120,000Mw下获得线性均聚物聚乙烯标准物。用癸烷(“在50毫升TCB中制备为0.04g”,并在缓慢搅拌下溶解20分钟)进行GPC柱组的总板计数。根据以下等式,在200微升注射下测量板计数(等式2)和对称度(等式3):

[0289] $$板计数=5.54*\left(\frac{(RV_{峰值最大值}}{\frac{1}{2}高度处的峰宽}\right)^{2}$$ (等式2),其中RV是以毫升为单位的保留体积,峰宽以毫升为单位,峰值最大值为峰的最大高度,并且1/2高度为峰值最大值的1/2高度;以及

[0290] $$对称度=\frac{\left(后峰RV_{十分之一高度}-RV_{峰值最大值}\right)}{\left(RV_{峰值最大值}-前峰RV_{十分之一高度}\right)}$$ (等式3),其中RV为以毫升为单位的保留体积,并且峰宽以毫升为单位,峰值最大值为峰值最大值位置,十分之一高度为峰值最大值的1/10高度,并且其中后峰指代与峰值最大值相比在稍后的保留体积下的峰尾部,并且其中前峰指代与峰值最大值相比在稍早的保留体积下的峰前部。色谱系统的板计数应大于18,000,并且对称度应在0.98和1.22之间。

[0291] 利用PolymerChar“仪器控制(Instrument Control)”软件以半自动方式制备样

品,其中将样品的目标重量定为2mg/ml,并且通过PolymerChar高温自动取样器将溶剂(含有200ppm BHT)添加到预先经氮气鼓泡的盖有隔膜的小瓶中。在“低速”振荡下,使样品处于160摄氏度溶解两小时。

[0292] 基于GPC结果,使用PolymerChar GPC-IR色谱仪的内部IR5检测器(测量通道),根据等式4-6,使用PolymerChar GPCOne™软件,在各等距离的数据收集点(i)的基线扣除的IR色谱图和根据等式1的由点(i)的窄标准物校准曲线获得的聚乙烯当量分子量进行$Mn_{(GPC)}$、$Mw_{(GPC)}$和$Mz_{(GPC)}$的计算。等式4-6如下:

[0293] $$Mn_{(GPC)}=\frac{\sum^{i}IR_i}{\sum^{i}\left(IR_i/M_{聚乙烯i}\right)}$$ (等式4),

$$Mw_{(GPC)}=\frac{\sum^{i}\left(IR_i*M_{聚乙烯i}\right)}{\sum^{i}IR_i}$$ (等式5)

[0294] 和

[0295] $$Mz_{(GPC)}=\frac{\sum^{i}\left(IR_i*M_{聚乙烯i}^{2}\right)}{\sum^{i}\left(IR_i*M_{聚乙烯i}\right)}$$ (等式6)。

[0296] 为了监测随时间变化的偏差,经由用PolymerChar GPC-IR系统控制的微型泵将流动速率标记物(癸烷)引入到每个样品中。此流动速率标记物(FM)用于通过将样品内的相应癸烷峰的RV(RV(FM样品))与窄标准物校准内的癸烷峰的RV(RV(经FM校准的))比对来线性校正每个样品的泵流动速率(流动速率(标称))。随后假定在癸烷标记物峰的时间的任何变化与整个运行的流动速率(流动速率(有效))的线性变化有关。为了促进流动标记物峰的RV测量的最高准确性,使用最小二乘拟合程序将流动标记物浓度色谱图的峰值拟合成二次方程。随后使用二次方程的一阶导数来求解真实峰位置。在基于流动标记物峰对系统进行校准之后,有效流动速率(相对于窄标准物校准)按等式7计算:流动速率(有效)=流动速率(标称)*(RV(FM校准)/RV(FM样品))(等式7)。通过PolymerChar GPCOne™软件完成流动标记物峰的处理。可接受的流动速率校正使得有效流动速率应在标称流动速率的+/-0.7%内。

[0297] 熔体指数

[0298] 基于乙烯的聚合物的熔体指数I2根据ASTM D-1238,在190℃/2.16kg条件下(熔体指数I10,在190℃/10.0kg下)测量。根据I10与I2的比率计算I10/I2。基于丙烯的聚合物的熔体流动速率MFR根据ASTM D-1238,在230℃/2.16kg条件下测量。

[0299] 密度

[0300] 使用ASTM D4703制备聚合物板块用于密度分析。使用ASTM D792,方法B来测量每种聚合物的密度。

[0301] 三元共聚物的NMR(13C和1H)表征

[0302] 对于^{13}C NMR实验,在10mm NMR管中将样品溶解在四氯乙烷-d_2(含有或不含有0.025M Cr(acac)$_3$)中。浓度约为300mg/2.8mL。然后在设定为110℃的加热块中加热每个管。将样品管反复涡旋并加热以获得均匀流动的流体。在配备有10mm C/H DUAL低温探针的BRUKER AVANCE 600MHz光谱仪上采集^{13}C NMR光谱。使用以下采集参数:60秒弛豫延迟,12.0μs的90度脉冲,256次扫描。光谱以100ppm为中心,并且光谱宽度为250ppm。在110℃不进行

样品旋转的情况下进行所有测量。对于溶剂的共振峰,^{13}C NMR光谱位于“74.5ppm”。对于含有Cr的样品,以“7秒弛豫延迟”和1024次扫描采集数据。基于与辛烯(或其他α-烯烃)相关的CH/CH3碳相对于与乙烯单元相关的CH2的积分计算“摩尔%辛烯(或其他α-烯烃)”。

[0303] 对于^{1}H NMR实验,在8mm NMR管中将每个样品溶解在四氯乙烷-d_2(含有或不含有0.001M $Cr(acac)_3$)中。浓度为约100mg/1.8mL。然后在设定为110℃的加热块中加热每个管。将样品管反复涡旋并加热以获得均匀流动的流体。在配备有10mm C/H DUAL低温探针的BRUKER AVANCE 600MHz光谱仪上采集^{1}H NMR光谱。进行标准单脉冲^{1}H NMR实验。使用以下采集参数:70秒弛豫延迟,17.2μs的90度脉冲,32次扫描。光谱以1.3ppm为中心,并且光谱宽度为20ppm。在110℃不进行样品旋转的情况下进行所有测量。对于溶剂(残留质子化四氯乙烷)的共振峰,^{1}H NMR光谱位于“5.99ppm”。对于含有Cr的样品,以“16秒弛豫延迟”和128次扫描采集数据。基于SiMe质子共振的积分相对于与乙烯单元相关联的CH2质子和与辛烯单元相关联的CH3质子的积分计算“摩尔%硅烷(硅烷单体)”。

[0304] 动模流变仪(MDR)

[0305] 如下通过动模流变仪测试(MDR)评价过氧化物反应成烯烃/硅烷互聚物的评价。根据ASTM D5289,使用Alpha Technologies动模流变仪(Moving Die Rheometer;MDR)2000E,以0.5度弧度的振幅测量样品的交联特征。MDR在180℃下运行30分钟。在给定时间间隔内生成“扭矩对比时间”曲线。MDR在测试间隔期间施加的最小扭矩(ML)和最大扭矩(MH)以dNm报告。MH与ML之间的差异表示交联程度,其中差异越大反映交联程度越大。以分钟为单位报告扭矩达到MH的90%(t90)所需的时间。以分钟为单位记录从最小扭矩增加X(tsX)点所需的时间。ts1值指示开始交联过程所需的时间。时间越短表示交联开始越快。

[0306] 差示扫描量热法(DSC)

[0307] 差示扫描量热法(DSC)用于测量乙烯类(PE)聚合物样品和丙烯类(PP)聚合物样品中的T_m、T_c、T_g和结晶度。将每个样品(0.5g)处于5000psi、190℃压缩成型为膜,持续两分钟。称取约5mg至8mg膜样品并将其置放于DSC盘中。将盖子在盘上旋紧以确保封闭的气氛。除非另有说明,否则将样品盘置放于DSC单元中,并且然后针对PE将其以10℃/分钟的速率加热到180℃(针对PP,加热到230℃)的温度。将样品在此温度下保持三分钟。然后,针对PE将样品以10℃/分钟的速率冷却至-90℃(针对PP,冷却至-60℃),并且在该温度下等温保持三分钟。接着以10℃/分钟的速率加热样品,直到完全熔融(第二次加热)。除非另有说明,否则每种聚合物的熔点(T_m)和玻璃化转变温度(T_g)是由第二加热曲线确定的,并且结晶温度(T_c)是由第一冷却曲线确定的。记录T_m和T_c的相应的峰温度。可通过由第二加热曲线确定的熔化热(H_f)除以用于PE的292J/g理论熔化热(用于PP,165J/g)并且将此数量乘以100来计算结晶度百分比(例如,结晶度%=(Hf/292J/g)×100(用于PE))。在DSC测量中,常见的是观察到多个T_m峰,并且在此记录作为聚合物的T_m的最高温度峰。

[0308] 拉伸/撕裂测量

[0309] 使用Zwick Roell Z010装置根据ASTM D412测量拉伸特性。从固化板(t95+3分钟,180℃)上切下哑铃化合物(Dumbbell)(5A型)。根据ASTM D624 T型在Zwick Roell Z010装置上测量撕裂强度。从固化板(t95+3分钟,180℃)上切下试样。

[0310] 压缩永久变形测量

[0311] 如ASTM D395(25%挠曲方法B)所述,在100℃下测量压缩永久变形22小时。试样在

标准压力下在180℃下固化t90+10分钟。根据来自VW TL 52704-B的质量要求的PV3307测量另外一组样品。将样品在100℃下以50％的挠曲压缩22小时。在打开压缩永久变形设置之前,使样品在RT下再冷却2小时。

[0312] 肖氏A硬度

[0313] 根据ASTM D2240使用固化板(t95+3分钟,180℃)的3层层片测量肖氏A型硬度。

[0314] 热空气老化

[0315] 根据ASTM D573,将固化板在热空气中分别在125℃下老化72小时或168小时(EPDM设计研究)和94小时(共混比率研究)。

[0316] 实验

[0317] 材料

[0318] SiH-POE D:乙烯/辛烯/硅烷三元共聚物,密度＝0.873g/cc,I2＝0.8g/10min,I10/I2＝9.10,1.5重量％的HDMS,Mn＝49,056g/mol,Mw＝108,548g/mol,MWD＝2.21;

[0319] SiH-POE E:乙烯/辛烯/硅烷三元共聚物,密度＝0.870g/cc,I2＝0.8g/10min,I10/I2＝10.45,3.4重量％的HDMS,Mn＝45,257g/mol,Mw＝99,898g/mol,MWD＝2.21;

[0320] ENGAGE™8100:得自The Dow Chemical Company的乙烯/辛烯共聚物,密度＝0.87g/cc,I2＝1g/10min,0重量％的SiH含量;

[0321] NORDEL™4785HM:得自The Dow Chemical Company的乙烯丙烯二烯(EPDM)三元共聚物,密度＝0.87g/cc,门尼粘度(ML 1+4,125℃)＝70,ENB％＝4.9重量％,0重量％的SiH含量;

[0322] POE D:乙烯/辛烯共聚物,密度＝0.871g/cc,I2＝1.2g/10min,0重量％的SiH含量;

[0323] Luperox 101-45:得自Arkema的过氧化物;

[0324] TAIC:交联助剂;

[0325] N550:得自Cabot的炭黑;

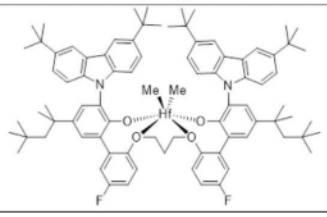
[0326] SUNPAR 2280:增塑剂/石蜡油,得自R.E.Carroll,Inc。

[0327] 聚合物合成和特性

[0328] 互聚物SiH-POE D、SiH-POE E和POE D各自在一加仑聚合反应器中制备,该聚合反应器充满液体并且在稳态条件下操作。溶剂是由ExxonMobil Chemical Company供应的ISOPAR-E。使用由Gelest供应的5-己烯基二甲基硅烷(HDMS)作为三元共聚单体,并且在使用前经由UOP Honeywell供应的AZ-300氧化铝纯化。将HDMS作为22重量％的ISOPAR-E溶液进料至反应器。在反应器出口处或附近测量反应器温度。将互聚物分离并制粒。聚合条件列于表1B至表1D中,并且催化剂和助催化剂列于表1A中。每种乙烯/辛烯/硅烷三元共聚物(SiH-POE)和乙烯/辛烯共聚物(POE)的聚合物特性示于表2A和表2B中。

[0329] 表1A:催化剂和助催化剂

[0330]

催化剂（CAT）	描述
PE CAT 2 （WO2012/027448）	

[0331]

助催化剂	描述
CoCAT-1	四(五氟苯基)硼酸盐的甲基二(C14-18烷基)铵盐的混合物，其通过长链三烷基胺（Armeen™ M2HT，购自阿克苏诺贝尔公司（Akzo-Nobel, Inc.））、HCl和Li[B(C6F5)4]的反应制备，基本上如USP 5,919,983实施例2所公开（未进行进一步纯化）（博尔德科学公司（Boulder Scientific））。
CoCAT-2	改性甲基铝氧烷（MMAO）3A型（未进行进一步纯化）（阿克苏诺贝尔公司）。

[0332] 表1B:产生所述SiH-POE和POE-D的聚合条件

[0333]

	反应器温度，℃	反应器压力，psig	溶剂，磅/小时	乙烯，磅/小时	辛烯，磅/小时	HDMS，磅/小时	氢气，sccm	乙烯转化率，%
SiH-POE D	170	729	38	3.8	5.0	1.4	192	83
SiH-POE E	168	726	36	3.8	5.0	2.9	193	82
POE D	170	728	39	3.8	5.4	0	162	83

[0334] 表1C:催化剂进料流量和效率

[0335]

	催化剂	催化剂溶液流量，磅/小时	催化剂溶液金属浓度，ppm*	总催化剂效率，（g互聚物/g总催化剂金属）
SiH-POE D	PE CAT 2	0.33	3.96	3,911,000
SiH-POE E	PE CAT 2	0.57	3.96	2,385,000
POE D	PE CAT 2	0.33	3.96	3,939,000

[0336] *“ppm”量基于相应催化剂进料溶液的重量。

[0337] 表1D:助催化剂进料流量

[0338]

	CoCAT 1溶液流量，磅/小时	CoCAT 1溶液浓度，ppm*	CoCAT 2溶液流量，磅/小时	CoCAT 2溶液浓度，ppm Al**
SiH-POE D	0.34	31.25	0.30	32.2
SiH-POE E	0.58	31.25	0.53	32.2
POE D	0.33	31.25	0.31	32.2

[0339] *“ppm”量基于助催化剂进料溶液的重量。

[0340] **Al的“ppm”量基于助催化剂进料溶液的重量。

[0341] 表2A:聚合物特性

[0342]

树脂说明					硅烷信息		
树脂	密度 (g/cc)	MI (dg/min)	辛烯 (mol%)	T_m (℃)	硅烷类型	硅烷摩尔%*	硅烷重量%**
SiH-POE D	0.873	0.8	11.0	64.5	HDMS	0.4	1.5
SiH-POE E	0.87	0.8	11.0	61.9	HDMS	0.9	3.4
POE D	0.87	1.2	12.0	61.9	-	-	-

[0343] *摩尔%硅烷,基于聚合物中单体的总摩尔数计,并且通过1H NMR测定

[0344] **硅烷重量%由摩尔%计算,并且基于互聚物的重量计。

[0345] HDMS=5-己烯基二甲基硅烷。

[0346] 表2B:聚合物特性(常规GPC)

[0347]

树脂	Mn(kg/mol)	Mw(kg/mol)	Mw/Mn
SiH-POE D	49	108	2.2
SiH-POE E	45	100	2.2
POE D	52	112	2.2

[0348] 配混程序

[0349] 聚合物组成(每百份树脂/橡胶-phr的重量份)和固化特性列于表3中。这些组合物的机械特性列于表4中。对于表3中的每种组合物,使用标准“倒置”混合程序,最后添加EPDM,在配备有一对切向双翼转子的Banbury™ BR 1600内部橡胶混合机中混合配混物。将1.6升混合室填充到75%的填充水平。在混合循环期间,转子速度保持恒定在45rpm。混合器主体温度为60℃,将化合物混合240秒,并且将熔融温度控制在低于110℃。在混合完成后,收集化合物,然后在90℃下压制成片。

[0350] 通过上述MDR方法测量组合物的固化特性。由在压塑机中固化(用于拉伸、压缩永久变形测试和温度回缩)的硫化片测量组合物的物理特性。根据ASTM D3182,使用PHI(100吨压机),将来自未固化的毯子的样品切割,加热并在压塑机中固化以制备试样。将期望模具(6英寸×6英寸,或压缩按钮)置于压板上。将样品(未固化的毯子)切割成略小于单个模腔的尺寸。记录轧机方向,并且标记样品。用硅酮的稀溶液喷涂模具。样品在预热的模具中,注意适当地放置在轧机方向。闭合压板。“正常”操作压力为100吨,或如计量器上所示为200,000磅。当固化时间结束时,取出样品,并且立即置于水中以停止固化。在测试之前,将样品在室温下调节24小时。对于硫化,样品在180℃下处于3.5MPa(500psi)的最小压缩压力下,对于压板使用t95数据加3分钟,并且对于压缩永久变形按钮使用t95数据加15分钟。

[0351] 表3

[0352]

组成（phr）					
	CE-1	CE-2	CE-3	IE-1	IE-2
ENGAGE™ 8100	100	--	--	--	--
POE D	--	100	--	--	--
NORDEL™ 4785HM	--	--	100	--	--
SiH-POE D	--	--	--	100	--
SiH-POE E	--	--	--	--	100
Luperox 101-45	4.44	4.44	4.44	4.44	4.44
TAIC	1	1	1	1	1
N550	30	30	30	30	30
Sunpar 2280	20.7	20.7	20.7	20.7	20.7
研磨总量	156.14	156.14	156.14	156.14	156.14
在 180℃下进行 MDR 达 30 分钟					
ML，dN*m	0.35	0.27	1.91	0.36	0.25
MH，dN*m	7.37	6.17	19.14	8.92	9.27
MH-ML，dN*m	7.02	5.9	17.23	8.56	9.02
T90，分钟	4.75	5.35	5.73	4.74	4.86
TS2	1.03	1.28	0.56	0.85	0.82

[0353] 表4

[0354]

固化的组合物（180℃持续 30 分钟）					
	CE-1	CE-2	CE-3	IE-1	IE-2
肖氏 A 硬度	76	76.1	60.5	78.5	74.4
100%模量（MPa）	3.73	3.69	2.41	4.47	3.76
拉伸强度（MPa）	18.58	19.06	12.55	18.47	15.03
伸长率（%）	703.55	754.87	378.31	605.87	585.43
撕裂强度（N/mm）	54.52	52.25	27.37	58.15	49.8
压缩永久变形（%）	16.4	16.6	36.0	7.5	8.5

[0355]

在 125℃下热老化 70 小时后固化的组合物					
100%模量（MPa）	3.93	4.01	2.45	4.63	3.9
拉伸强度（MPa）	15.89	13.4	12.44	19.16	14.57
伸长率（%）	593.08	509.45	375.18	607.6	557.6

[0356] 本发明实施例1和实施例2(IE-1和IE-2)代表本申请的本发明组合物。比较实施例1至比较实施例3(CE-1至CE-3)代表常规组合物,其中CE-1和CE-1是常规POE(乙烯/1-辛烯共聚物)组合物,并且CE-3是常规EPDM组合物。

[0357] 令人惊奇的是,与常规的交联组合物相比,本发明的交联组合物表现出相对高的固化水平和快速固化,以及改善的或良好的机械特性,诸如耐高温压缩永久变形和优异的低温柔韧性。对于CE-1和CE-2,常规的交联POE组合物显示出良好的机械特性,但交联特性差。对于CE-3,常规的交联EPDM组合物显示出良好的固化特性,但机械特性差。因此,本申请与现有技术相比是有创造性的,因为其提供了允许相对高固化水平和快速固化同时还提供良好机械特性的组合物。