



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104812782 B

(45)授权公告日 2018.10.12

(21)申请号 201380061976.3

(22)申请日 2013.03.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104812782 A

(43)申请公布日 2015.07.29

(30)优先权数据
61/731869 2012.11.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.05.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/032468 2013.03.15

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/084892 EN 2014.06.05

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州

(72)发明人 C·里皮山 T·E·克莱菲尔德
S·M·迪拉特

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
代理人 吴培善

(51)Int.Cl.
C08F 210/18(2006.01)
C08J 9/00(2006.01)

(56)对比文件
W0 2012/027448 A1,2012.03.01,
CN 1478107 A,2004.02.25,
CN 1612902 A,2005.05.04,
CN 1298887 A,2001.06.13,
审查员 徐锐

权利要求书1页 说明书18页 附图2页

(54)发明名称

乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯基组合物和由其形成的发泡体

(57)摘要

本发明提供了一种组合物,其包含第一组合物,所述第一组合物包含具有以下特性的乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物:A)Mw大于或等于150,000克/摩尔;且B)21.3ppm到21.8ppm的峰面积大于或等于3.0%的19.5ppm到22.0ppm的总积分面积,如通过¹³C NMR测定;且其中所述第一组合物的tan δ (190℃在0.1rad/sec下)小于或等于1.0。

1. 一种组合物,其包含第一组合物,所述第一组合物包含具有以下特性的乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物:

A) M_w 大于或等于200,000克/摩尔;且

B) 21.3ppm到21.8ppm的峰面积大于10%的19.5ppm到22.0ppm的总积分面积,通过 ^{13}C NMR测定;且

其中所述第一组合物的在190℃在0.1rad/sec下的 $\tan\delta$ 小于或等于1.0,

其中所述互聚物包含以所述互聚物的重量计40到60重量%的乙烯。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的 M_w 小于或等于500,000克/摩尔。

3. 根据权利要求1的组合物,其中所述乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的 M_w 小于或等于400,000克/摩尔。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述第一组合物进一步包含油。

5. 根据前述权利要求1-4中任一权利要求所述的组合物,其中所述互聚物的在V0.1/V100在190℃下的流变比大于或等于40。

6. 根据前述权利要求1-4中任一权利要求所述的组合物,其中所述互聚物的流变比为80到130。

7. 根据前述权利要求1-4中任一权利要求所述的组合物,其中所述第一组合物在0.1rad/sec、190℃下的粘度为150,000到250,000Pa·s。

8. 根据前述权利要求1-4中任一权利要求所述的组合物,其中所述互聚物的多烯含量以所述互聚物的重量计为6到15重量%。

9. 根据前述权利要求1-4中任一权利要求所述的组合物,其中所述互聚物的门尼粘度大于或等于60,在ML 1+4,125℃。

10. 根据前述权利要求1-4中任一权利要求所述的组合物,其中所述互聚物的MWD小于或等于4.0。

11. 根据前述权利要求1-4中任一权利要求所述的组合物,其中所述互聚物包含以所述互聚物的重量计45到58重量%的乙烯。

12. 一种物品,其包含至少一种由根据前述权利要求中任一权利要求所述的组合物形成的组分。

13. 根据权利要求12所述的物品,其中所述物品为发泡体。

14. 根据权利要求12所述的物品,其中所述物品选自由以下组成的群组:型材、射出模制部件、垫圈、汽车部件、建筑和结构材料、鞋组件和管子。

15. 一种制备根据权利要求1到11中任一权利要求所述的组合物的方法,所述方法包含聚合呈溶解状态的至少以下各者:乙烯、 α -烯烃和非共轭多烯。

乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯基组合物和由其形成的发泡体

[0001] 相关申请案的参考

[0002] 本申请案要求2012年11月30日申请的美国临时申请案第61/731,869号的权益。

背景技术

[0003] 需要对于目标发泡体密度具有改进的发泡特征(高膨胀和平滑表面质量)和降低的水吸收的聚合物组合物。观察到的水吸收与发泡体中存在的封闭气室的发泡结构和数量直接相关。发泡过程是EPDM交联与膨胀(来自发泡剂,如CELOGEN OT)的微妙平衡,其高度取决于EPDM的熔体弹性以及在膨胀和固化周期期间的粘度增加。聚合物的熔体弹性与其分子量和存在的长链支化程度有关。典型海绵状EPDM产品,如VISTALON 8800(埃克森-美孚(Exxon-Mobil)) 和KELTAN 7341A(朗盛(Lanxess)) 是分子量高且相对非晶形的油增量产品。在调配并硫化成发泡物品时,这些EPDM树脂通常在水吸收和发泡特性(如压缩变形和抗张)方面被视为‘同类最佳(best-in-class)’。发泡体和/或其它应用的橡胶组合物还公开于以下各者中:US20110233448A1、US6384290B1、US5691413B1、US20090209672、US4722971A、US5610254、US20110160323、W02009/072503(摘要)、JP2006307100A(摘要)、JP2007191497A(摘要) 和JP2006335847A(摘要)。

[0004] 然而,需要对于目标发泡体密度具有改进的发泡特征(高膨胀和平滑表面质量)和降低的水吸收的新聚合物组合物。这些需要已经通过以下发明满足。

发明内容

[0005] 本发明提供了一种组合物,其包含第一组合物,所述第一组合物包含具有以下特性的乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物:

[0006] A) M_w 大于或等于150,000克/摩尔,如通过常规GPC所测定;且

[0007] B) 21.3ppm到21.8ppm的峰面积大于或等于3.0%的19.5ppm到22.0ppm的总积分面积,如通过 ^{13}C NMR测定;且

[0008] 其中所述第一组合物的 $\tan\delta$ (190°C在0.1rad/sec下) 小于或等于1.0。

附图说明

[0009] 图1描绘本发明和比较聚合物的在190°C下测量的 $\tan\delta$ 0.1rad/sec相较于重均分子量(M_w)。

[0010] 图2描绘本发明和比较聚合物在190°C下的 $\tan\delta$ 相较于频率(rad/s)特征曲线。

[0011] 图3描绘发泡棒在230°C下的“水吸收(重量%)相较于发泡体密度”。

[0012] 图4描绘发泡带在230°C下的“水吸收(重量%)相较于发泡体密度”。

具体实施方式

[0013] 如上文所论述,本发明提供了一种组合物,其包含第一组合物,所述第一组合物包含具有以下特性的乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物:

[0014] A) M_w 大于或等于150,000克/摩尔;且

[0015] B) 21.3ppm到21.8ppm的峰面积大于或等于3.0%的19.5ppm到22.0ppm的总积分面积,如通过 ^{13}C NMR测定;且其中所述第一组合物的 $\tan\delta$ (190℃在0.1rad/sec下)小于或等于1.0。

[0016] 所述组合物可包含本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0017] 第一组合物可包含本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0018] 乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物可包含本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0019] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物是乙烯/ α -烯烃/二烯互聚物(EAODM)。在另一实施例中互聚物是乙烯/丙烯/二烯三元共聚物(EPDM)。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。

[0020] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的 M_w 大于或等于180,000克/摩尔。在另一实施例中,互聚物是EAODM,并且进一步是乙烯/丙烯/二烯(EPDM)三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。

[0021] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的 M_w 大于或等于200,000克/摩尔。在另一实施例中,互聚物是EAODM,并且进一步是乙烯/丙烯/二烯(EPDM)三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。

[0022] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的21.3ppm到21.8ppm的峰面积大于5%、进一步大于10%、进一步大于15%的19.5ppm到22.0ppm的总积分面积,如通过 ^{13}C NMR测定。在另一实施例中,互聚物是EAODM,并且进一步是乙烯/丙烯/二烯(EPDM)三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。

[0023] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的21.3ppm到21.8ppm的峰面积大于16%、进一步大于或等于17%、进一步大于或等于18%的19.5ppm到22.0ppm的总积分面积,如通过 ^{13}C NMR测定。在另一实施例中,互聚物是EAODM,并且进一步是乙烯/丙烯/二烯(EPDM)三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。

[0024] 在一个实施例中,第一组合物的 $\tan\delta$ (190℃在0.1sec⁻¹下)小于1.0,进一步小于或等于0.9。在另一实施例中,互聚物是EAODM,并且进一步是乙烯/丙烯/二烯(EPDM)三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。

[0025] 在一个实施例中,第一组合物进一步包含油。在另一实施例中,互聚物是EAODM,并且进一步是乙烯/丙烯/二烯(EPDM)三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。

[0026] 在一个实施例中,第一组合物在0.1rad/sec、190℃下的粘度为150,000到250,000Pa·s。在另一实施例中,互聚物是EAODM,并且进一步是乙烯/丙烯/二烯(EPDM)三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。

[0027] 在一个实施例中,第一组合物包含以第一组合物的重量计大于或等于90重量%、进一步大于或等于95重量%、进一步大于或等于98重量%的乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物。

[0028] 第一组合物可包含本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0029] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的流变比($V_{0.1}/V_{100}$ 在190℃下)大于或等于40,进一步大于或等于50,并且进一步大于或等于60。在另一实施例中,互聚

物是EAODM,并且进一步是乙烯/丙烯/二烯 (EPDM) 三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)。流变比 (V0.1/V100在190℃下) 是无溶剂聚合物(无油,无填充剂)的流变比;聚合物通常用“ppm量”的一或多种抗氧化剂和/或其它稳定剂稳定。

[0030] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的流变比 (V0.1/V100在190℃下) 大于或等于70,进一步大于或等于80,并且进一步大于或等于90。在另一实施例中,互聚物是EAODM,并且进一步是乙烯/丙烯/二烯 (EPDM) 三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)。

[0031] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的流变比 (V0.1/V100在190℃下) 为80到130。在另一实施例中,互聚物是EAODM,并且进一步是乙烯/丙烯/二烯 (EPDM) 三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)。

[0032] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物包含以互聚物的重量计6到15重量%多烯,进一步6到10重量%多烯,并且进一步7到10重量%多烯。在另一实施例中,多烯是二烯。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)。

[0033] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的门尼粘度 (Mooney Viscosity) 大于或等于60,进一步大于或等于80 (ML 1+4, 125℃)。门尼粘度是无溶剂聚合物(无油,无填充剂)的门尼粘度;聚合物通常用一或多种抗氧化剂和/或其它稳定剂稳定。在另一实施例中,互聚物是EAODM,并且进一步是乙烯/丙烯/二烯 (EPDM) 三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)。

[0034] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的MWD小于或等于4.0,进一步小于或等于3.6。在另一实施例中,互聚物是EAODM,进一步是乙烯/丙烯/二烯 (EPDM) 三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)。

[0035] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的重均分子量 (M_w) 小于或等于500,000克/摩尔,进一步小于或等于400,000克/摩尔,进一步小于或等于300,000克/摩尔。在另一实施例中,互聚物是EAODM,并且进一步是乙烯/丙烯/二烯 (EPDM) 三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)。

[0036] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的重均分子量 (M_w) 为150,000到500,000克/摩尔,进一步为180,000到400,000克/摩尔,进一步为200,000到300,000克/摩尔。在另一实施例中,互聚物是EAODM,并且进一步是乙烯/丙烯/二烯 (EPDM) 三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)。

[0037] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物包含以互聚物的重量计40到65重量%乙烯,进一步40到60重量%乙烯,并且进一步45到58重量%乙烯。在另一实施例中,互聚物是EAODM,并且进一步是乙烯/丙烯/二烯 (EPDM) 三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)。

[0038] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物以按组合物的重量计大于20重量%、进一步大于或等于30重量%、并且进一步大于或等于40重量%的量存在。在另一实施例中,互聚物是EAODM,进一步是乙烯/丙烯/二烯 (EPDM) 三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)。

[0039] 乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物(进一步是EAODM,并且进一步是EPDM)可包含如本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0040] 在一个实施例中,本发明组合物进一步包含填充剂。适合的填充剂包括(但不限于)粘土、CaCO₃、滑石和矿物质纤维。

[0041] 在一个实施例中,填充剂以按组合物的重量计5到30重量%的量存在。

[0042] 在一个实施例中,本发明组合物进一步包含至少一种稳定剂。适合的填充剂包括(但不限于)A0和UV稳定剂。

[0043] 本发明组合物可包含本文所述的两个或更多个实施例的组合。

[0044] 本发明还提供一种物品,其包含至少一种由本文中所述的任何实施例的本发明组合物形成的组分。

[0045] 在另一实施例中,所述物品是发泡体。

[0046] 在一个实施例中,所述物品选自由以下组成的群组:型材、射出模制部件、垫圈、汽车部件、建筑和结构材料、鞋组件和管子。

[0047] 本发明物品可以包含如本文所述的两个或两个以上实施例的组合。

[0048] 本发明还提供一种制备本文中所述的任何实施例的组合物的方法,所述方法包含聚合呈溶解状态的至少以下各者:乙烯、 α -烯烃和非共轭多烯。在另一实施例中,乙烯、 α -烯烃和非共轭多烯在连续溶液聚合工艺中聚合。

[0049] 本发明方法可包含如本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0050] 乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物

[0051] 本文所述的本发明组合物的乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物包含呈聚合形式的乙烯、 α -烯烃和非共轭多烯。 α -烯烃的适合的实例包括C3-C20 α -烯烃,并且优选地是丙烯。非共轭多烯的适合的实例包括C4-C40非共轭二烯。

[0052] α -烯烃可为脂肪族或芳香族化合物。 α -烯烃优选地是C3-C20脂肪族化合物,优选地是C3-C16脂肪族化合物,并且更优选地是C3-C10脂肪族化合物。优选的C3-C10脂肪族 α -烯烃选自由以下组成的群组:丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯,并且更优选地是丙烯。在另一实施例中,互聚物是乙烯/丙烯/-二烯(EPDM)三元共聚物。在另一实施例中,二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。

[0053] 说明性非共轭多烯包括直链非环状二烯,如1,4-己二烯和1,5-庚二烯;支链非环状二烯,如5-甲基-1,4-己二烯、2-甲基-1,5-己二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯、3,7-二甲基-1,7-辛二烯、5,7-二甲基-1,7-辛二烯、1,9-癸二烯以及二氢月桂烯的混合异构体;单环脂环族二烯,如1,4-环己二烯、1,5-环辛二烯和1,5-环十二二烯;多环脂环族稠合和桥联环二烯,如四氢茚、甲基四氢茚;烯基、亚烷基、环烯基和亚环烷基降冰片烯,如5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)、5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、5-乙烯基-2-降冰片烯、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-亚异丙基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯和5-亚环己基-2-降冰片烯。多烯优选地是非共轭二烯,其选自由以下各者组成的群组:ENB、二环戊二烯、1,4-己二烯、7-甲基-1,6-辛二烯,且优选地是ENB、二环戊二烯和1,4-己二烯,更优选地是ENB和二环戊二烯,且甚至更优选地是ENB。

[0054] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物包含以互聚物的重量计大多数量的聚合乙烯。在另一实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物是乙烯/ α -烯烃/二烯互聚物。在另一实施例中,互聚物是EPDM。在另一实施例中,二烯是ENB。

[0055] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的分子量分布(Mw/Mn)为1.7到

5.0,或2.0到4.0,或2.1到3.5,或2.5到3.5。在另一实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物是乙烯/ α -烯烃/二烯互聚物(EAODM)。在另一实施例中,互聚物是EPDM。在另一实施例中,二烯是ENB。

[0056] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的门尼粘度(ML(1+4)在125℃下)大于或等于60,或大于或等于70,或大于或等于80,或大于或等于90。在另一实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物是乙烯/ α -烯烃/二烯互聚物。在另一实施例中,互聚物是EPDM。在另一实施例中,二烯是ENB。

[0057] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的门尼粘度(ML(1+4)在125℃下)小于500,或小于或等于300,或小于或等于200。在另一实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物是乙烯/ α -烯烃/二烯互聚物。在另一实施例中,互聚物是EPDM。在另一实施例中,二烯是ENB。

[0058] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物的门尼粘度(ML(1+4)在125℃下)为60到500,或70到300,或80到200。在另一实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物是乙烯/ α -烯烃/二烯互聚物。在另一实施例中,互聚物是EPDM。在另一实施例中,二烯是ENB。

[0059] 门尼粘度是无溶剂互聚物的门尼粘度(或含有填充剂(如碳黑和/或油)的聚合物的无溶剂聚合物的计算粘度)。无溶剂聚合物是指没有填充剂且没有油的聚合物。

[0060] 在一个实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物是可着色的互聚物。在另一实施例中,乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物是乙烯/ α -烯烃/二烯互聚物。在另一实施例中,互聚物是EPDM。在另一实施例中,二烯是ENB。

[0061] 乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物可包含如本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0062] 乙烯/ α -烯烃/二烯互聚物可包含如本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0063] EPDM三元共聚物可包含如本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0064] 油

[0065] 油包括(但不限于)石油,如芳香族和环烷烃油;聚烷基苯油;有机酸单酯,如烷基和烷氧基烷基油酸酯和硬脂酸酯;有机酸二酯,如二烷基、二烷氧基烷基和烷基芳基邻苯二甲酸酯、对苯二甲酸酯、癸二酸酯、己二酸酯和戊二酸盐;二醇二酯,如三-、四-、和聚乙二醇二烷酸酯;偏苯三酸三烷酯;三烷基、三烷氧基烷基、烷基二芳基和三芳基磷酸酯;氯化石蜡;薰草酮-茛树脂;松焦油;植物油,如蓖麻、妥尔、菜籽和大豆油和酯和其环氧化衍生物;等。

[0066] 在一个实施例中,以组合物的重量计,油以5到70重量%、进一步5到50重量%的量存在。

[0067] 在一个实施例中,油选自由非芳香族油、石蜡油、环烷烃油和其组合组成的群组。适合的油包括(但不限于)PARALUX 6001、HYDROBRITE 550和CALSOL 5550。

[0068] 油可包含如本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0069] 添加剂

[0070] 本发明组合物可包含一或多种其它添加剂。适合的添加剂包括(但不限于)填充剂、抗氧化剂、UV稳定剂、阻燃剂、着色剂或颜料和其组合。

[0071] 填充剂包括(但不限于)硅酸铝、硅酸镁、硅酸钙、硅酸钠、硅酸钾和其混合物;碳酸钙、碳酸镁和其混合物;氧化硅、氧化钙、氧化锌、氧化铁、氧化钛和氧化铝;硫酸钙、硫酸钡和硫酸铅;三水合氧化铝;氢氧化镁;天然纤维、合成纤维等。

[0072] 一些抗氧化剂和抗臭氧剂包括(但不限于)受阻苯酚、双酚和硫代双酚;和经取代氢醌。发泡剂(如偶氮二甲酰胺)可用于制造发泡体结构。

[0073] 应用

[0074] 本发明的组合物可用于制备多种物品或产品或其组成部件或部分。本发明组合物可通过许多常规方法和设备中的任一者转化成已加工制品。说明性方法包括(但不限于)挤出、压延、压缩模制和其它典型热固性材料形成方法。

[0075] 物品包括(但不限于)片材、发泡体、模制商品和挤出部件。其它物品包括汽车部件、挡风雨条、带、软管、建筑型材、电线和电缆护套、铺地材料、垫圈、轮胎和轮胎组分、电脑部件、建筑材料和鞋类组分。熟练的业内人士可易于在无过度实验的情况下扩增这一清单。

[0076] 本发明组合物尤其适合用于汽车密封件的发泡体。举例来说,本发明组合物可用于车门密封件,例如主车门密封件,从而隔离座舱免于进入空气和水。主车门密封件必须具有良好表面质量、高抗塌陷性、良好抗张强度、低发泡体密度和低水吸收。

[0077] 定义

[0078] 除非相反地陈述,从上下文暗示或本领域惯用的,否则所有份数和百分比都以重量计,并且所有测试方法都是到本发明的申请日为止的现行方法。

[0079] 如本文中所用,术语“组合物”包括包含所述组合物的材料混合物,以及由所述组合物的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均通常以痕量或残余量存在。

[0080] 如本文所用的术语“聚合物”是指通过聚合不论相同或不同类型的单体制备的聚合化合物。因此,通用术语聚合物涵盖术语均聚物(用于指仅由一种类型单体制备的聚合物,理解为痕量杂质可以并入聚合物结构中)和如下文中所定义的术语互聚物。痕量杂质(如催化剂残余物)可以并入聚合物内。

[0081] 如本文中所用,术语“互聚物”是指通过聚合至少两种不同类型的单体而制备的聚合物。因此,术语互聚物包括术语共聚物(用于指由两种不同类型的单体制备的聚合物)和由两种以上不同类型的单体制备的聚合物。

[0082] 如本文所用的术语“乙烯基聚合物”是指包含呈聚合形式的大多数重量百分比的乙烯(以聚合物的重量计)并且任选地可包含一或多种共聚单体的聚合物。

[0083] 如本文所用的术语“乙烯基互聚物”是指包含呈聚合形式的大多数重量百分比的乙烯(以互聚物的重量计)和至少一种共聚单体的聚合物。

[0084] 如本文中所用的术语“乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物”是指包含呈聚合形式的乙烯、 α -烯烃和非共轭多烯的聚合物。在一个实施例中,“乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物”包含大多数重量百分比的乙烯(以互聚物的重量计)。

[0085] 如本文中所用的术语“乙烯/ α -烯烃/二烯互聚物”是指包含呈聚合形式的乙烯、 α -烯烃和二烯的聚合物。在一个实施例中,“乙烯/ α -烯烃/二烯互聚物”包含大多数重量百分比的乙烯(以互聚物的重量计)。

[0086] 如本文中所用的术语“乙烯/ α -烯烃/二烯三元共聚物”是指包含呈聚合形式的乙

烯、 α -烯烃和二烯作为唯一单体类型的聚合物。在一个实施例中,“乙烯/ α -烯烃/二烯三元共聚物”包含大多数重量百分比的乙烯(以三元共聚物的重量计)。

[0087] 如本文中所用,术语“乙烯/ α -烯烃共聚物”是指包含呈聚合形式的大多数量的乙烯单体(以共聚物的重量计)和 α -烯烃作为唯一两种单体类型的共聚物。

[0088] 如本文所用的术语“丙烯基聚合物”是指包含呈聚合形式的大多数量的丙烯单体(以聚合物的重量计)并且任选地可包含一或多种共聚单体的聚合物。

[0089] 如本文中所用,术语“丙烯/ α -烯烃共聚物”是指包含呈聚合形式的大多数量的丙烯单体(以共聚物的重量计)和 α -烯烃作为唯一两种单体类型的共聚物。

[0090] 如本文中所用,术语“丙烯/乙烯共聚物”是指包含呈聚合形式的大多数量的丙烯单体(以共聚物的重量计)和乙烯作为唯一两种单体类型的共聚物。

[0091] 如本文中所用的术语“并入的油”是指乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物内含有的油。

[0092] 术语“包含”、“包括”、“具有”以及其衍生词并不打算排除任何额外组分、步骤或程序的存在,无论是否具体地将其公开出来。为了避免任何疑问,除非相反地说明,否则通过使用术语“包含”主张的所有组合物可包括无论聚合或以其它方式的任何额外添加剂、佐剂或化合物。相反,术语“主要由.....组成”从任何随后列举的范围排除任何其它组分、步骤或程序,除了对可操作性来说不是必不可少的那些之外。术语“由.....组成”排除没有具体描述或列出的任何组分、步骤或程序。

[0093] 测试方法

[0094] 门尼粘度

[0095] 互聚物[乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物(例如无填充剂且无油的EPDM)或具有油增量剂的乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物(例如EPDM)]门尼粘度(ML1+4在125℃下)使用大转子用一分钟预热时间和四分钟转子操作时间根据ASTM 1646-04测量。仪器是阿尔法技术(Alpha Technologies)门尼粘度计2000。

[0096] 门尼粘度(无填充剂,无油)相较于 M_w (重均MW)可通过以下方程式估计: $MV(ML\ 1+4\ 在\ 125^{\circ}C\ 下) = 147.82 \ln(M_w) - 1697.3$ 。

[0097] 油增量的门尼粘度(OE MV)相较于门尼粘度(无填充剂,无油)可通过以下方程式估计:

[0098] $OE\ MV(ML\ 1+4\ 在\ 125^{\circ}C\ 下) = \{ [MV(ML\ 1+4\ 在\ 125^{\circ}C\ 下)] \times [100 / (100 + phr\ 油)]^{2.8} \}$ 。

[0099] 常规凝胶渗透色谱法

[0100] 色谱系统由聚合物实验室(Polymer Laboratories)型号PL-210或聚合物实验室型号PL-220组成。柱和转盘区室在140℃下操作。柱是三根聚合物实验室10-微米混合-B柱。所用溶剂是1,2,4三氯苯。样品以“50毫升溶剂中0.1克聚合物”的浓度制备。用于制备样品的溶剂含有“200 ppm丁基化羟基甲苯(BHT)”。通过在160℃下轻轻搅拌两小时来制备样品。注入体积为100微升,并且流速为1.0毫升/分钟。

[0101] GPC柱集的校准用21种“窄分子量分布聚苯乙烯标准物”执行,其分子量在580到8,400,000克/摩尔范围内,以六种“鸡尾酒式”混合物形式安排,且个别分子量之间的间隔至少十倍。标准物购自聚合物实验室(英国什罗普郡(Shropshire,UK))。聚苯乙烯标准物针对等于或大于1,000kg/mol的分子量以“50毫升溶剂中0.025克”制备,且针对小于1,000kg/

mol的分子量以“50毫升溶剂中0.05克”制备。聚苯乙烯标准物在摄氏80度下在轻轻搅拌的情况下溶解30分钟。首先运行窄标准物混合物,并且遵循“最高分子量”组分递减的次序以使降解减到最少。聚苯乙烯标准物峰值分子量使用以下方程式转换成聚乙烯分子量: $M_{\text{聚乙烯}} = A \times (M_{\text{聚苯乙烯}})^B$,其中M是分子量,A的值为0.431且B等于1.0(如威廉姆斯(Williams)和沃德(Ward),《聚合物科学杂志聚合物快报》(J. Polym. Sc., Polym. Let.), 6,621 (1968)中所述)。使用VISCOTEK TriSEC软件3.0版执行聚乙烯等效分子量计算。

[0102] EPDM组成分析的FTIR方法

[0103] 含有乙烯、丙烯和5-亚乙基-2-降冰片烯的三元共聚物使用ASTM D3900分析其乙烯含量,且使用ASTM D6047分析其亚乙基-降冰片烯或二环戊二烯含量。

[0104] EPDM组成分析的C13 NMR方法

[0105] 样品通过添加约“2.6g”的“50/50四氯乙烷-d2/邻二氯苯混合物”(即,“0.025M”)于乙酰基丙酮酸铬(驰豫剂)中到10mm NMR管的“0.2g样品”中来制备。通过将管和其内含物加热到150℃来将样品溶解并均质化。使用配备有Bruker Dual DUL高温低温探针(CryoProbe)的Bruker 400MHz光谱仪收集数据。使用“每个数据文件160次扫描”、六秒脉冲重复延缓、在120℃的样品温度下获取数据。使用25,000Hz的光谱宽度和32K数据点的文件大小进行获取。

[0106] 实例的组成的NMR光谱分析使用以下分析方法进行。EPDM中存在的单体定量可以使用以下方程式(1到9)计算。

[0107] 摩尔乙烯的计算将55.0-5.0ppm的光谱范围归一化成1000积分单元。归一化积分面积下贡献仅解释ENB碳中的7个。因担心双键可在高温下反应而将在111和147ppm下的ENB二烯峰值从计算中排除。

[0108] 方程式1 $\text{摩尔乙烯} = \frac{(1000 - 3 * \text{摩尔P} - 7 * \text{摩尔ENB})}{2},$

[0109] 方程式2 $\text{摩尔ENB} = \text{CH}_3 (13.6-14.7\text{ppm}),$

[0110] 方程式3 $\text{摩尔P} = \text{CH}_3 (19.5-22.0\text{ppm}),$

[0111] 方程式4 $\text{摩尔\%乙烯} = \frac{100 * \text{摩尔E}}{\text{摩尔E} + \text{摩尔P} + \text{摩尔ENB}},$

[0112] 方程式5 $\text{摩尔\%丙烯} = \frac{100 * \text{摩尔P}}{\text{摩尔E} + \text{摩尔P} + \text{摩尔ENB}},$

[0113] 方程式6 $\text{摩尔\%ENB} = \frac{100 * \text{摩尔ENB}}{\text{摩尔E} + \text{摩尔P} + \text{摩尔ENB}},$

[0114] 方程式7 $\text{重量\%乙烯} = \frac{100 * \text{摩尔\%E} * 28}{\text{摩尔\%E} * 28 + \text{摩尔\%P} * 42 + \text{摩尔\%ENB} * 120},$

[0115] 方程式8 $\text{重量\%丙烯} = \frac{100 * \text{摩尔\%P} * 42}{\text{摩尔\%E} * 28 + \text{摩尔\%P} * 42 + \text{摩尔\%ENB} * 120}$ 和

[0116] 方程式9 $\text{重量\%ENB} = \frac{100 * \text{摩尔\%ENB} * 120}{\text{摩尔\%E} * 28 + \text{摩尔\%P} * 42 + \text{摩尔\%ENB} * 120}。$

[0117] 用于本发明组合物的EPDM的进一步NMR光谱分析展示大于3.0%的19.5到22.0ppm

的总积分面积的21.3-21.8ppm的峰面积。用于比较组合物的EPDM(除了NORDEL IP 5565)的类似光谱分析展示小于3.0%的19.5到22.0ppm的总积分面积。光谱数据参考在30 ppm下的EEE主链。这一区域中的峰值响应通常与已并入EPDM中的丙烯立体异构性的差异(mm%)有关。可对另一类型的乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物进行类似分析。

[0118] 动态机械光谱法(DMS)

[0119] 在氮气吹扫下使用装备有“25mm平行板”的TA仪器(TA Instruments)ARES执行小角度振荡剪切(熔融DMS)。将所有样品的样品加载与测试开始之间的时间设定为五分钟。实验在190℃下在0.1到100rad/s的频率范围内执行。基于1到3%的样品响应,调节应变振幅。关于振幅和相位分析应力响应,由其计算储能模量(G')、损耗模量(G'')、动态粘度 η^* 和 $\tan \delta$ 。动态机械光谱法的样本是“25mm直径 $\times$ 3.3mm厚”压缩模制圆盘,其在180℃和10MPa模制压力下形成五分钟,并且接着在冷却的压板(15-20℃)之间骤冷两分钟。记录在0.1rad/sec下粘度到在100rad/sec下粘度的流变比($V_{0.1}/V_{100}$ 在190℃下;也称为“RR”)。线形分子(无可检测的长链支化)的RR通常为8或更小。已确认聚合物中存在油可以减小观察到的RR,因此以下方程式用于由含油聚合物的RR值($RR_{OE_聚合物}$)估计聚合物的RR($RR_{聚合物}$): $RR_{聚合物} = RR_{OE_聚合物} / (\text{重量}\% \text{油} \times (-0.01988) + 1.0321)$ 。

[0120] 差示扫描量热法(DSC)

[0121] 差示扫描量热法(DSC)用于测量乙烯基(PE)样品(包括EPDM)中的结晶度。将聚合物(0.5g)样品在5000psi、190℃下压缩模制成膜两分钟。称取约5到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气氛。将样品盘置放于DSC小室中,并且接着针对PE以约10℃/min的速率加热到180℃的温度。将样品在此温度下保持三分钟。接着,针对PE以10℃/min的速率将样品冷却到-90℃,并且在所述温度下保持等温三分钟。接着,以10℃/min的速率加热样品,直到完全熔融(第二次加热)。结晶度%通过由第二次加热曲线测定的熔化热(H_f)除以292J/g(对于PE)理论熔化热并且将此数量乘以100(例如结晶度% = $(H_f / 292J/g) \times 100$ (对于PE))来计算。

[0122] 除非另行说明,否则每一聚合物的熔点(T_m)均由第二次加热曲线测定,并且结晶温度(T_c)由第一次冷却曲线测定。

[0123] 压缩形变

[0124] 压缩形变根据ASTM D395在23℃和100℃下测量。由如压缩模制部分(参见实验部分)下所述制备的压缩模制薄片冲压直径“29mm(± 0.5 mm)”且厚度“12.7mm(± 0.5 mm)”的圆盘。检测每一按钮样品的凹槽、不均匀厚度和不均匀性,并测试所选按钮(不具有那些缺陷)。在规定温度下对每一样品的两个样本执行压缩形变,并且报导两个样本的平均值。将按钮样品置放于具有两个金属板的压缩装置中,所述两个金属板可以被按压在一起,并且锁定到按钮样品原始高度75%的位置。接着将带有压缩样品的压缩装置放置于烘箱中,并且在适当温度下平衡规定时间(对于23℃或100℃为22小时)。在这一测试中,在测试温度下释放应力,并且在室温下在30分钟平衡阶段之后测量样品的厚度。压缩形变是样品在压缩之后回复程度的量度,并且根据方程式 $CS = (H_0 - H_2) / (H_0 - H_1)$ 计算;其中 H_0 是样品的原始厚度, H_1 是所用间隔棒的厚度,并且 H_2 是在移除压缩力之后样品的最终厚度。

[0125] 抗张应力-应变特性

[0126] 抗张特性使用具有ASTM D-1708中所述尺寸的使用小犬骨状微抗张模具模切的样

本测量。从如压缩模制部分(参见实验部分)下所述制备的压缩模制薄片切割模切样本。抗张特性(抗张强度和伸长率)在室温下遵循方法ASTM D-412在由英斯初-麦特(INSTRU-MET)制造的INSTRON型号1122的加工方向上测量。

[0127] 肖氏A硬度(Shore A Hardness)

[0128] 从如压缩模制部分(参见实验部分)中所述制备的压缩模制薄片切割样品样本。肖氏A硬度按照ASTM D2240在具有硬度计支架型号902的由英斯特朗(INSTRON)制造的肖氏A硬度计型号2000上测量。这一方法允许基于初始凹痕或特定时间段后的凹痕或两者的硬度测量。如本文所用,凹痕在十秒的规定时间下测量。

[0129] 比重

[0130] 发泡样品的比重根据ASTM-D792测量。

[0131] 根据真空方法的水吸收

[0132] 水吸收的测定根据ASTM D1056测量。这一测试方法通过在规定浸渍阶段之后测量重量(质量)变化来测定封闭气室式发泡体的水吸收特性。这一测试方法是样品气室结构/封闭气室容量的间接量度。

[0133] 使固化发泡体样品适应室内至少1天。将真空烘箱腔体内部温度计维持在读取室温下,随后测试。将固化发泡体样品切成1"棒或1"带。每样品切割三组1"部分。每一样品称取到3个小数位,并且记录其初始重量。含有去离子水的塑料容器用于浸没样品。将塑料筛网置于塑料容器口上方,并且将样品下到筛网上,直到塑料筛网触碰容器底部。样品至少在水面下方2"处。将样品容器置放于真空烘箱(VWR烘箱型号1410)中,并且施加真空,并且降低到25in Hg。一旦达到“25in/Hg”真空,即开始测试的计时。在三分钟之后关闭真空泵。通过将泵关上并且使烘箱腔室与大气通风来使烘箱腔体返回到大气压。容器在烘箱中再保持三分钟,随后从塑料容器移出样品。从每一样品移出过量表面水,随后称重测试的样品。尽可能快地称取每一测试样品以避免水通过蒸发损失,并且记录其最终重量。质量百分比变

化计算以下: $W = \left[\frac{(A-B)}{B} \times 100 \right]$, 其中W=质量变化,%;A=样本在空气中的最终质量,g;

且B=样本在空气中的初始质量,g。

[0134] 实验

[0135] I.实验性EPDM的代表性合成

[0136] 连续聚合

[0137] 本发明聚合物使用连续溶液聚合制造,在装备有内部搅拌器的计算机控制的高压釜反应器中进行。将纯化的混合烷烃溶剂(ISOPAR E,可购自埃克森美孚化学公司(ExxonMobil Chemical Company))、乙烯、丙烯、5-亚乙基-2-降冰片烯和氢气(在使用时)供应到装备有用于温度控制的护套和内部热电偶的3.8L反应器中。进料到反应器的溶剂通过质量-流量控制器测量。变速隔膜泵控制到反应器的溶剂流速率和压力。在泵的排放处,获取侧流以为催化剂和助催化剂注入管线和反应器搅拌器提供冲洗流。这些流通过高准(Micro-Motion)质量流量计测量,并且通过控制阀或通过手动调节针阀来控制。将其余溶剂与丙烯、乙烯、5-亚乙基-2-降冰片烯和氢气(在使用时)合并并且进料到反应器中。质量流控制器用于视需要向反应器递送氢气。关于与连续聚合相关的反应器和其它条件参见美国专利5,977,251和6,545,088和其中参考文献。

[0138] 溶剂/单体溶液的温度通过在进入反应器之前使用热交换器来控制。此液流进入反应器底部。催化剂组分溶液使用泵和质量流量计进行计量,并且与催化剂冲洗溶剂合并,并且引入到反应器底部。反应器在剧烈搅拌下在500psig (3.45MPa) 下满液体运行。产物在反应器顶部经由出口管线移出。来自反应器的所有出口管线经蒸汽伴热并绝热。聚合通过将少量水以及任何稳定剂或其它添加剂加入到出口管线中并且使混合物通过静态混合器来停止。此外为了降低工艺粘度,以规定量加入增量剂油(例如HYDROBRITE 550)。产物液流接着通过在脱挥发分之前通过热交换器来加热。聚合物产物通过使用脱挥发分挤出机和水冷式粒化机挤出来回收。方法详情和结果展示在表1A和1B中。

[0139] 将催化剂1{[[[2',2''-[1,3-丙烷二基双(氧基-k0)]双[3-[3,6-双(1,1-二甲基乙基)-9H-吡唑-9-基]-5'-氟-5-(1,1,3,3-四甲基丁基)[1,1'-联苯]-2-羟连-k0]](2)]-铅二甲基}分别进料到反应器中,并且使用助催化剂1和助催化剂2原位活化。助催化剂-1是四(五氟苯基)硼酸盐的甲基二(C14-18烷基)铵盐(通过长链三烷基胺(ARMEEN M2HT,可购自阿克苏-诺贝尔公司(Akzo-Nobel, Inc.))的反应制备)、HCl和Li[B(C6F5)4]的混合物,实质上如USP 5,919,988(实例2)中所公开。助催化剂-1购自博尔德科学(Boulder Scientific),并且不经进一步纯化即使用。助催化剂-2(改性的甲基铝氧烷(MMAO))购自阿克苏诺贝尔,并且不经进一步纯化即使用。

[0140] 反应器的出口液流因此是聚合物、溶剂和降低水平的初始单体液流的混合物。聚合物的分子量通过调节反应器温度、单体转化率和/或加入如氢气的链终止剂来控制。聚合反应在稳定状态条件下执行,即,恒定的反应物浓度以及连续的溶剂、单体和催化剂的输入以及未反应单体、溶剂和聚合物的抽出。将反应器系统冷却并且加压以防止气相形成。

[0141] 表1A和1B概述用于制造一些本发明实例的反应条件。

[0142] 表1A:实验性EPDM的反应条件

[0143]

实例	反应器容积, [加仑]	反应器温度[°C]	压力 [psig]	溶剂进料[磅/小时]	乙烯进料[磅/小时]	丙烯进料[磅/小时]	ENB 进料[磅/小时]	油进料[磅/小时]
EPDM01	1	160	524	39.03	2.52	4.10	0.74	0.00
EPDM04	1	140	526	34.59	2.94	5.99	1.06	1.05
EPDM07	1	130	523	30.45	1.99	3.10	0.78	1.14

[0144] 表1B:实验性EPDM的反应条件

[0145]

实例	H2 摩尔 %	C2 浓度 [g/L]	催化剂效率 [磅_聚合物/磅_金属]×10E6	催化剂流速[磅/小时]	催化剂溶液浓度 (ppm)	助催化剂-1 流速[磅/小时]	助催化剂-1 溶液浓度 (ppm)	助催化剂-2 流速[磅/小时]	助催化剂-2 溶液浓度 [ppm]	产生速率 [磅/小时]
EPDM01	0.013	6.03	0.582	0.09	74.10	0.08	611.89	0.11	130.88	3.80
EPDM04	0.009	14.5	0.586	0.08	74.10	0.08	611.89	0.11	130.88	3.60
EPDM07	0.008	6.00	0.207	0.34	37.49	0.33	306.68	0.41	69.83	2.61

[0146] II. EPDM聚合物组合物

[0147] 表2概括一些比较实例的特性。应注意所有这些实例(除了NORDEL IP 5565)均以

使用钒基催化剂(如VOC13或VC14,低效率催化剂)的方法制造;ROYALENE EPDM、VISTALON EPDM和KELTAN EPDM是已可在单一或双重反应器中并且在其它支化剂(如1,4己二烯或5-乙炔基-2-降冰片烯)存在下制造的组成上定制的产品。

[0148] 表3概括为此研究制造的所有实验性EPDM的特性。

[0149] 表2:比较实例(商业树脂)的特性数据

[0150]

实例			比较	比较	比较	比较	比较
		单位	NORDEL IP 5565	ROYALENE 525	VISTALON 8600	VISTALON 8800	KELTAN 7341A
			陶氏	狮子化学 (Lion Copolymer)	埃克森美孚	埃克森美孚	朗盛
第一组合物	C2% (FTIR)		49.2	60.7	56.7	56.4	59.4
	C3% (FTIR)		44.4	31.4	34.9	35.3	34.4
	ENB% (FTIR)		6.43	7.87	8.43	8.28	6.19
并入的油 ^a	油	重量 %	NA	NA	NA	13.0	17.0
聚合物门尼*	ML (1+4) 125℃	MU	63.3	64.0	92.8		
聚合物门尼**						75.9	78.9
无油情况下的聚 合物门尼***						127	131
常规 GPC	Mn	g/mol	54,090	60,030	62,700	70,800	96,050
	Mw	g/mol	180,240	173,980	202,850	213,710	254,350
	Mz	g/mol	434,100	417,800	491,200	483,700	531,800
	Mw/Mn		3.33	2.90	3.24	3.02	2.65
在 0.1 rad/s 下的 粘度	V (0.1, 190℃)	Pa-s	78,612	136,390	283,810	195,710	243,890
在 100 rad/s 下的 粘度	V (100, 190℃)	Pa-s	2,964	3,364	3,226	2,344	3,204
流变比*	RR V0.1/ V100		26.5	40.5	60.7		
流变比**						33.5	76.1
流变比****						43.3	109.6
在 0.1 rad/s 下的 tan δ	TD (0.1, 190℃)		1.55	0.94	0.67	0.66	0.67
在 100 rad/s 下的 tan δ	TD (100, 190℃)		0.58	0.58	0.49	0.49	0.45
NMR 峰值面积% 21.3 - 21.8 ppm		%	3.0	0.9	0.5	1.2	1.1

[0151] *在无油情况下的测量值。

[0152] **在有油情况下的测量值。

[0153] ***使用方程式 $OE\ MV(ML\ 1+4\text{在}125^{\circ}C\text{下}) = \{[MV(ML\ 1+4\text{在}125^{\circ}C\text{下})] \times [100 / (100 + \text{phr油})]^{2.8}\}$ 估计的门尼(无油),其中OE MV是有油聚合物的门尼并且MV是无油聚合物的门尼。

[0154] ****使用方程式 $RR_{\text{聚合物}} = RR_{OE\ \text{聚合物}} / (\text{重量}\% \text{油} \times (-0.01988) + 1.0321)$ 估计的流变比(无油),其中RR聚合物是聚合物(无油)的流变比,并且RR_{OE}是有油聚合物的流变比。

[0155] NA=不适用

[0156] a) 通过质量平衡测量的并入的油,并且等于在聚合方法结束时加入到所聚合的聚合物中的油的重量百分比。重量百分比基于聚合物和油的总重量。

[0157] 表3:实验性EPDM样品的特性

[0158]

		单位	比较 EPDM01	本发明 EPDM04	本发明 EPDM07
第一组合物	C2% (¹³ C NMR)		52.2	52.1	48.0
	ENB% (¹³ C NMR)		8.7	6.6	7.8
并入的油 ^a	油	重量%		22	22
门尼*	ML (1+4) 125°C	MU	74.3		
门尼**	ML (1+4) 125°C	MU		75.1	51.0
无油情况下的门尼***				150	100
常规 GPC	Mn	g/mol	65,860	105,590	81,850
	Mw	g/mol	194,470	291,670	284,190
	Mz	g/mol	429,000	659,000	762,800
	Mw/Mn		2.95	2.76	3.47
在 0.1 rad/s 下的粘度	V (0.1 190°C)	Pa-s	148,000	169,000	157,280
在 100 rad/s 下的粘度	V (100 190°C)	Pa-s	3,672	2,881	2,243
流变比*	RR (V0.1/V100)		40.3		
流变比**	RR (有油)			58.7	70.1
流变比***	RR (无油)			98.7	117.9
在 0.1 rad/s 下的 tan δ	TD (0.1 190°C)		1.1	0.9	0.77
在 100 rad/s 下的 tan δ	TD (100 190°C)		0.50	0.41	0.43
NMR 峰值面积% 21.3 - 21.8 ppm			16.4	17.9	23.2

[0159] *在无油情况下的测量值。

[0160] **在有油情况下的测量值。

[0161] ***使用方程式 $OE\ MV(ML\ 1+4\text{在}125^{\circ}C\text{下}) = \{[MV(ML\ 1+4\text{在}125^{\circ}C\text{下})] \times [100 / (100 + \text{phr油})]^{2.8}\}$ 估计的门尼(无油),其中OE MV是有油聚合物的门尼并且MV是无油聚合物的门尼。

[0162] ****使用方程式 $RR_{\text{聚合物}} = RR_{OE\ \text{聚合物}} / (\text{重量}\% \text{油} \times (-0.01988) + 1.0321)$ 估计的流变比(无油),其中RR聚合物是聚合物(无油)的流变比,并且RR_{OE}是有油聚合物的流变比。

[0163] a) 通过质量平衡测量的并入的油,并且等于在聚合方法结束时加入到所聚合的聚合物中的油的重量百分比。重量百分比基于聚合物和油的总重量。

[0164] 图1展示比较和本发明 (EPDM04和EPDM07) 组合物的“Mw相较于 $\tan\delta$ ”。如所展示, 本发明组合物含有重均分子量大于200,000g/mol的EPDM, 并且这些组合物在190℃下在动态机械光谱法频率扫描中展示更低 $\tan\delta$, 指示由更高量的长链支化赋予的更高程度的熔体弹性。高分子量和长链支化为高熔体弹性所需, 其对于海绵发泡以产生具有低开放气室含量的发泡物品来说很重要。

[0165] 图2比较所指出的EPDM组合物的 $\tan\delta$ 响应。展示一系列 $\tan\delta$ 响应, 其中EPDM04和EPDM07展示高熔体弹性 (在0.1rad/s下 $\tan\delta < 1$), 并且EPDM01展示低熔体弹性 (在0.1rad/s下 $\tan\delta > 1$)。本发明实例EPDM04和EPDM07展示在整个频率范围中小于一的 $\tan\delta$ 值。比较实例NORDEL IP 5565直到约5rad/s的 $\tan\delta$ 值大于一, 并且EPDM01直到约2rad/s的 $\tan\delta$ 值大于一。比较本发明和比较实例的“ $\tan\delta$ 相较于频率”响应, 得到本发明实例具有高水平支化和高分子量的观察结果。使用凡-古尔普帕尔门曲线图 (Van-Gurp Palmen plot) 的数据表示 (未图示) 进一步支持此观察结果 (特林克莱S. (Trinkle, S.); 弗瑞德C. (Friedrich, C.); 凡-古尔普帕尔门曲线图: 一种表征线形聚合物多分散性多分散性方式 (Van Gurp-Palmen-plot.: a way to characterize polydispersity of linear polymers), 《流变学学报》(Rheologica Acta), 40, 322-328 (2001))。

[0166] 每一本发明EPDM组合物还含有丙烯立体异构性量出乎意料高的EPDM, 如通过“21.3与21.8ppm之间NMR峰面积%, 大于3.0%”所指示, 因为其涉及EPDM中的立体异构性mm% (内消旋二重轴)。表2展示用钒基催化剂制造的市售EPDM材料 (如ROYALENE 525、VISTALON 8600、8800或朗盛 (Keltan 7341A)) 并不展现此特点。此立体异构性特点通过改进EPDM与其它组分的相容性和分散来提供均质熔体。在制造发泡物品期间, 改进的相容性提供气室形成均匀性的提高, 且在整个发泡体中产生更均一的气室大小。

[0167] III. 发泡体

[0168] 用于此研究的发泡体调配物展示在表4中。特定发泡体调配物展示在表5中。比较和本发明实例均用表5中展示的配方混配。比较实例含有NORDEL IP 5565、VISTALON 8600、VISTALON 8800和EPDM01。本发明实例含有EPDM04和EPDM 07。应注意, VISTALON 8800、EPDM04和EPDM 07的配方针对聚合物中存在的预并入的油量进行调节。

[0169] 表4: 调配物

[0170]

海绵调配物*		
组分	phr	重量%
第一组合物	100	35.5%
碳黑	80	28.4%
Flexon™845	65	23.1%

[0171]

碳酸钙	25	8.9%
ZnO	6	2.1%
Butyl Zimate	1.5	0.5%
硫	1.5	0.5%
硬脂酸	1	0.4%

Methyl TUADS	1	0.4%
Thiate	0.5	0.2%
20总计	281.5	100.0%

[0172] 欧姆R.F. (Ohm, R.F.);《范德比尔特橡胶手册》(The Vanderbilt Rubber Handbook) 第13版, R.F. 欧姆 (R.F. Ohm) 编, R.T. 范德比尔特公司 (R.T. Vanderbilt Company, Inc.), 美国康涅狄格州诺沃克 (Norwalk, CT USA), 1990

[0173] 表5: 调配物

[0174]

实例	比较	比较	比较	比较	本发明	本发明
名称	F46-1	F46-3	F46-4	F46-5	F46-6	F46-7
第一组合物	NORDEL IP 5565	VISTALON 8600	VISTALON 8800	EPDM01	EPDM04	EPDM07
橡胶	100.0	100.0	115.0	100.0	128.0	128.0
THERMAX N900	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
FEF 黑 N550	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
FLEXON 845	65.0	65.0	50.0	65.0	37.0	37.0
碳酸钙	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
ZnO	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Butyl Zimate	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Methyl TUADS	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Thiate	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
总计	282	282	282	282	282	282
*欲在轧制步骤期间加入 的 3 phr 的 CELOGEN OT 发泡剂。						

[0175] 橡胶组合物的混合

[0176] 每一发泡体调配物在班伯里混和机 (BANBURY mixer) 中 (从室温开始) 剪切混合, 并且接着使用滚磨机轧制成平坦毯状层。

[0177] 调配物 (无发泡剂) 使用Farrel BR班伯里混和机 (1.5L 容积) 使用倒置混合法混合。将具有硫和其它无水成分的聚合物称重, 并且在66℃ (150°F) 下以缓慢速度熔化2.5分钟, 加入加速剂, 并且接着将混合物进一步熔化, 并且接着在99℃ (210°F) 下滴落。

[0178] 为了制备发泡组合物, 将以上组合物以及发泡剂引入到班伯里中, 并且熔化2.5分钟, 并且在93℃ (200°F) 下滴落。接着使用6"Reliable滚磨机完成混合, 并且轧制所需组合物的未固化毯状层。

[0179] 压缩模制薄片

[0180] 由在压缩模具中固化的薄片测量非发泡组合物 (不含有发泡剂) 的物理特性 (用于抗张、压缩形变测试)。根据ASTM D3182使用PHI (100吨压力机) 压缩模制样品。

[0181] 所需模具 (6"×6"薄片或压缩按钮) 位于压板上。将每一样品 (未固化毯状层) 切割成略微小于个别模具空腔的尺寸。标记轧制方向, 并且标记样品。用硅酮稀溶液轻轻喷刷并

且施加到模具。将样品置放于预加热模具中,注意以针对轧制方向恰当地置放。将压板闭合。“正常”操作压力是100吨,或如规格上所示为200,000磅。在固化时间结束时,底部压板自动打开。将样品移出,并且立即置放于水中以停止固化。使样品在室温下适应24小时,随后测试。为了硫化样品,针对薄片使用t95数据加上三分钟,并且针对压缩形变按钮使用t95数据加上15分钟,使样品在200℃下适应。

[0182] 表7列出来自不含有发泡剂的压缩模制样品的门尼、肖氏A、抗张和压缩形变特性。固化化合物的肖氏A在22到27ShA范围内。本发明实例在100℃下的压缩形变是所有实例中最低的;EPDM 04的值是23%,且EPDM07的值是26%。比较实例在100℃下的压缩形变在28%到39%范围内。

[0183] MDR分析

[0184] 每一调配物的MDR固化特性根据ASTM D-3182使用阿尔法技术流变仪MDR 2000测量。MDR测试在200℃下经12分钟时间进行。

[0185] 由在流变仪中固化的未固化毯状层测量非发泡调配物(不含有发泡剂)的流变学(用于MDR分析),使得可测试物理特性和固化特性。使样品在室温下适应24小时,随后测试。表6展示每一调配物的固化特性。“T95固化时间(95%固化的时间)”在200℃下小于或约为三分钟。在230℃下,固化时间预期远小于三分钟,使得交联在发泡实验的时间范围内完成。

[0186] 表6:流变学特性

[0187]

实例类型			比较	比较	比较	比较	本发明	本发明
化合物			F46-1	F46-3	F46-4	F46-5	F46-6	F46-7
MDR			标准					
测试温度	[C]	=	200	200	200	200	200	200
测试时间	[min]	=	12	12	12	12	12	12
ML	[dNm]	:	0.84	0.85	0.90	0.96	1.61	1.17
MH	[dNm]	:	11.9	11.32	11.4	11.89	13.38	11.44

[0188]

MH-ML	[dNm]	:	11.06	10.47	10.5	10.93	11.77	10.27
ts1	[min]	:	0.30	0.32	0.33	0.30	0.29	0.30
ts2	[min]	:	0.36	0.38	0.38	0.35	0.33	0.35
t10	[min]	:	0.31	0.32	0.33	0.31	0.30	0.30
t50	[min]	:	0.68	0.74	0.67	0.65	0.61	0.63
t90	[min]	:	2.15	2.41	2.03	2.17	2.52	2.07
t95	[min]	:	2.75	3.15	2.64	2.89	3.18	2.64

[0189] 化合物的挤出

[0190] 针对发泡测试,将含有3phr发泡剂(Celogen 0T)的未固化调配物在滚磨机上混合以形成未固化调配物的毯状层。将未固化EPDM毯状层切成条带,并且接着使用装备有单螺杆挤出机与随附的1"带模具或棒模具的CW布拉班德(CW Brabender) Intelli-Torque Plasti-Corder挤出成带和棒。模具处的温度分布70℃、80℃和90℃。挤出机以50rpm操作。已观察到用本发明组合物制造的带具有平滑外观,没有可见疵点。

[0191] 发泡

[0192] 将所得棒和带在230℃下在沙浴(用于棒)和热空气烘箱(用于带)中固化四分钟。由于棒的厚度,用氧化铝粉末填充的沙浴(Techne流化沙浴,型号:IFB-51)用于确保良好热传递;约“20cm长”棒接近沙浴中心悬置。将“20cm×2.54cm×1.5mm厚”带垂直悬置在热空气烘箱中。在热处理之后,将发泡的交联样品在设定在-20℃下的冷冻机中冷却。使发泡的交联样品在室温下适应24小时,随后测试。

[0193] 表7展示调配物和发泡棒和带的特性。含有EPDM 04和EPDM07的本发明组合物的棒膨胀比(基于非膨胀棒与在230℃下热处理4分钟后膨胀棒的直径)分别是1.33和1.37。比较组合物的膨胀比在1.20到1.41范围内。本发明组合物展示良好膨胀,以及与重均分子量小于200,000g/mol且tanδ值大于1的含有NORDEL 5565和EPDM01的组合物相比更好的膨胀。

[0194] 含有EPDM04和EPDM07的本发明组合物的带膨胀比(基于非膨胀带与在230℃下热处理4分钟后膨胀带的宽度)分别是1.39和1.51。比较组合物的膨胀比在1.29到1.57范围内。本发明组合物展示良好膨胀,其中含有EPDM07的组合物与重均分子量小于200,000g/mol且tanδ值大于1的含有NORDEL 5565和EPDM01的组合物相比具有更大的膨胀。

[0195] 表7:棒和带海绵的特性

[0196]

描述		NORDEL 5565	VISTALON 8600	VISTALON 8800	R01 比较	R04 本发明	R07 本发明
门尼*(ML 1+4, 125C)	Mu	42	40	44	44	63	48
肖氏 A**	ShA	27	25	22	27	27	24
抗张模量**	MPa	.73	.65	.66	.76	.79	.74
断裂应变**	%	273	364	326	338	308	273
压缩形变**, 23℃	%	5	4	6	5	4	6
压缩形变**, 100℃	%	30	39	28	39	23	26
在沙浴(230℃)中发泡的挤出棒							
发泡前的挤出物直径	[mm]	6.7	7.0	8.5	8.2	8.3	8.3
膨胀比		1.25	1.41	1.35	1.20	1.33	1.37
比重(g/cc)	[g/cc]	0.51	0.39	0.38	0.54	0.44	0.43
水吸收 (真空 3 min, 23℃)	[%]	26.0	8.7	7.0	10.9	0.5	0.4
在烘箱(230℃)中发泡的挤出带							
发泡前的挤出物宽度	[mm]	1.40	1.45	1.86	1.63	2.0	1.73
膨胀比		1.29	1.63	1.57	1.38	1.39	1.51
比重(g/cc)	[g/cc]	0.60	0.53	0.51	0.58	0.63	0.55
水吸收 (真空 3 min, 23℃)	[%]	5.7	3.1	4.1	2.3	0.5	1.1

[0197] *无发泡剂的固化调配物的门尼。

[0198] **无发泡剂的固化调配物的机械特性。

[0199] 图3展示发泡棒的水吸收。基于本发明EPDM04和EPDM07聚合物的海绵(发泡)调配物引起低发泡体密度(0.4-0.55g/cc),并且展示在所有所测试样品中最低水吸收百分比。如图3中所见,由含有EPDM04和EPDM07的本发明组合物制得的发泡棒的水吸收低于4重量%,并且显著低于比较组合物。含有NORDEL IP 5565的比较组合物的水吸收为约13重量%,并且含有VISTALON 8800和8600的比较组合物的水吸收分别为17重量%和16重量%。含有EPDM01的比较组合物具有19重量%的高水吸收。

[0200] 图4展示发泡带的水吸收。由含有EPDM04和EPDM07的本发明组合物制得的带小于1.5重量%,并且显著低于比较组合物。含有NORDEL IP 5565的比较组合物具有5.7重量%的最高水吸收,并且含有VISTALON 8600和8800的比较组合物分别展现3.1重量%和4.1重量%。含有EPDM01的比较组合物具有2.3重量%的更高水吸收。

[0201] 已出乎意料地发现本发明组合物产生具有低水吸收的低密度发泡体。这一前所未有的低水吸收和低密度的组合指示本发明组合物中形成的大部分气室具有封闭气室结构。具有高封闭气室含量的发泡体的益处包括低水吸收、在冷却时较少皱缩以及尺寸稳定性增加。对于用于户外应用的发泡体(例如车门密封件),水分吸收减小将改进密封性能。

[0202] 已发现本发明组合物提供出人意料的低水吸收和低发泡体密度的组合。本发明组合物提供了高分子量和高度支化乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物与其它添加剂的均匀分散。人们相信高水平的立体异构性引起与发泡体配方中其它组分(例如油、固化剂、加速剂、其它聚合物)的改进的相容性。在发泡时,产生具有平滑表皮、开放气室含量低的气室形态的物品。发泡物品具有良好压缩形变、低比重以及极低水吸收。

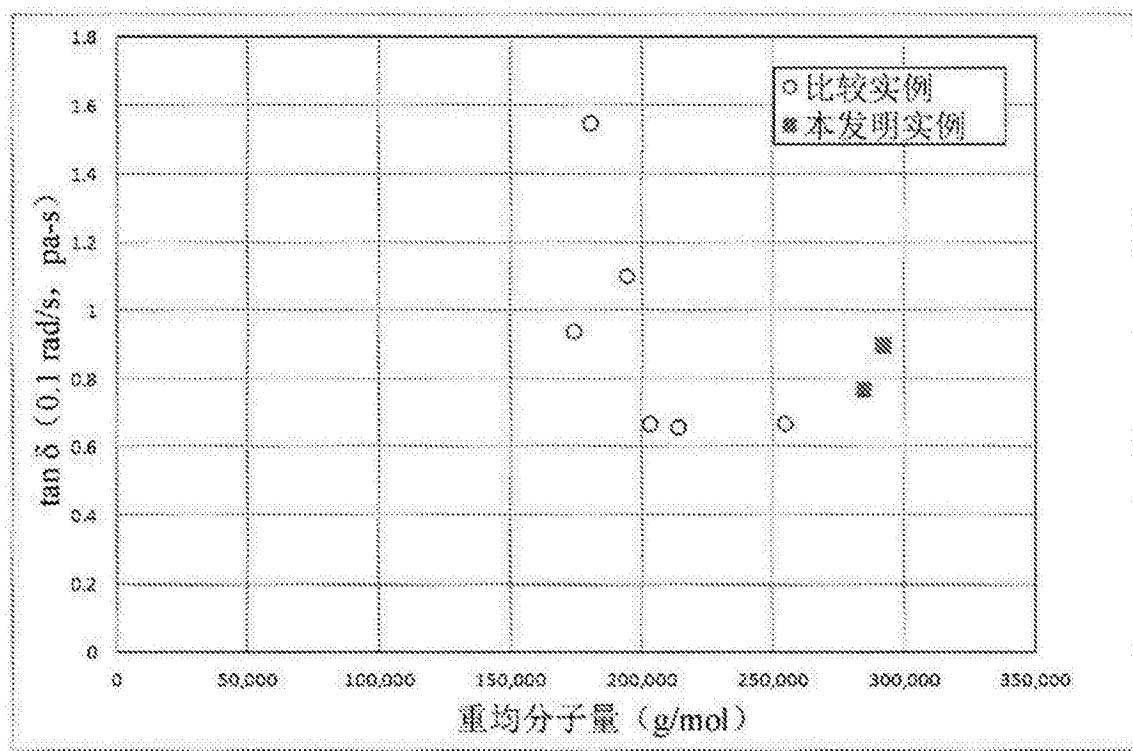


图1

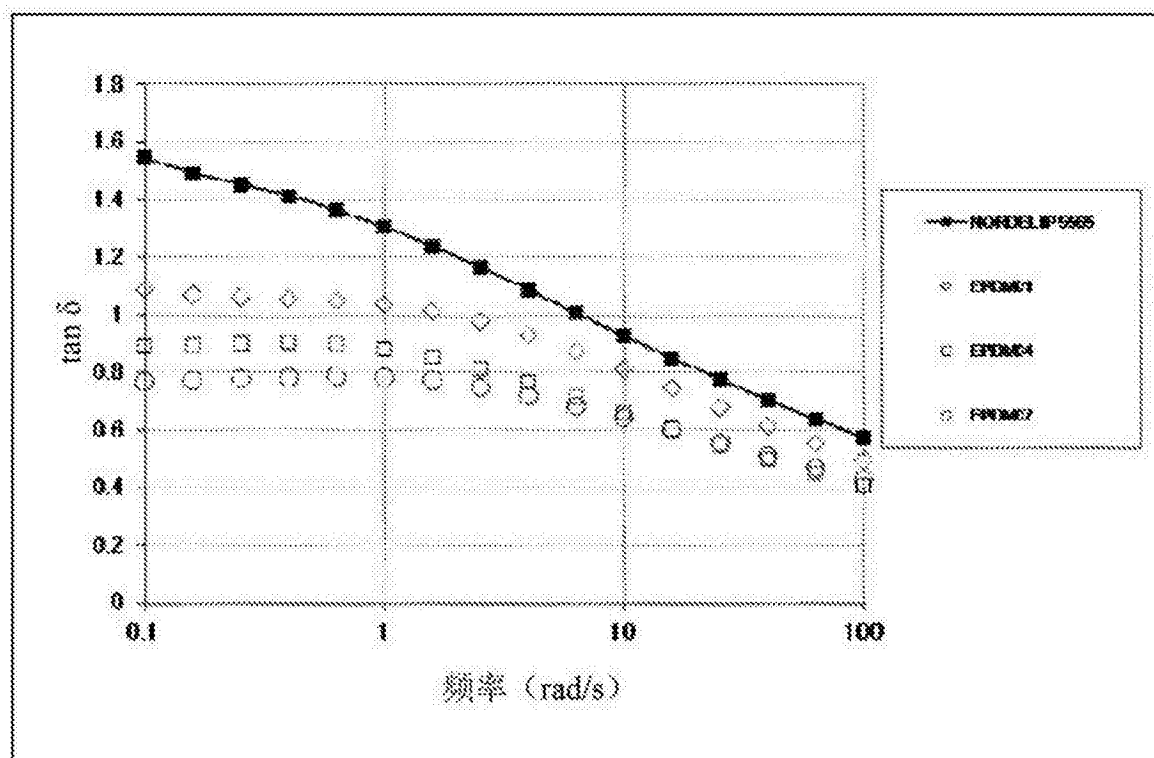


图2

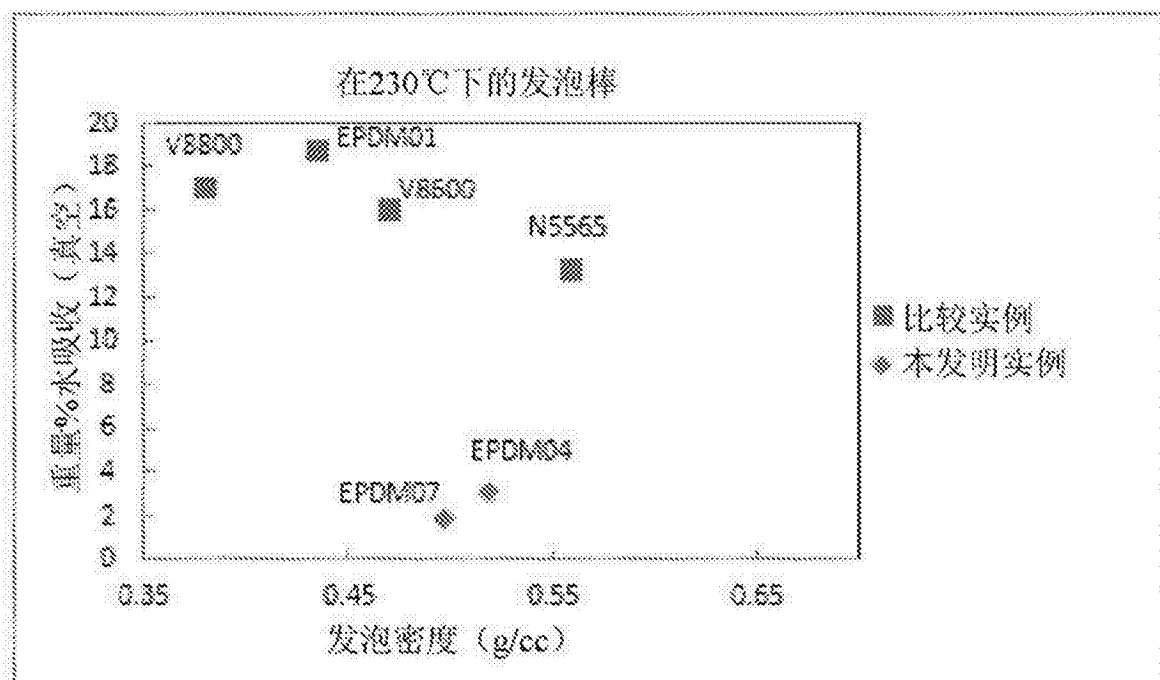


图3

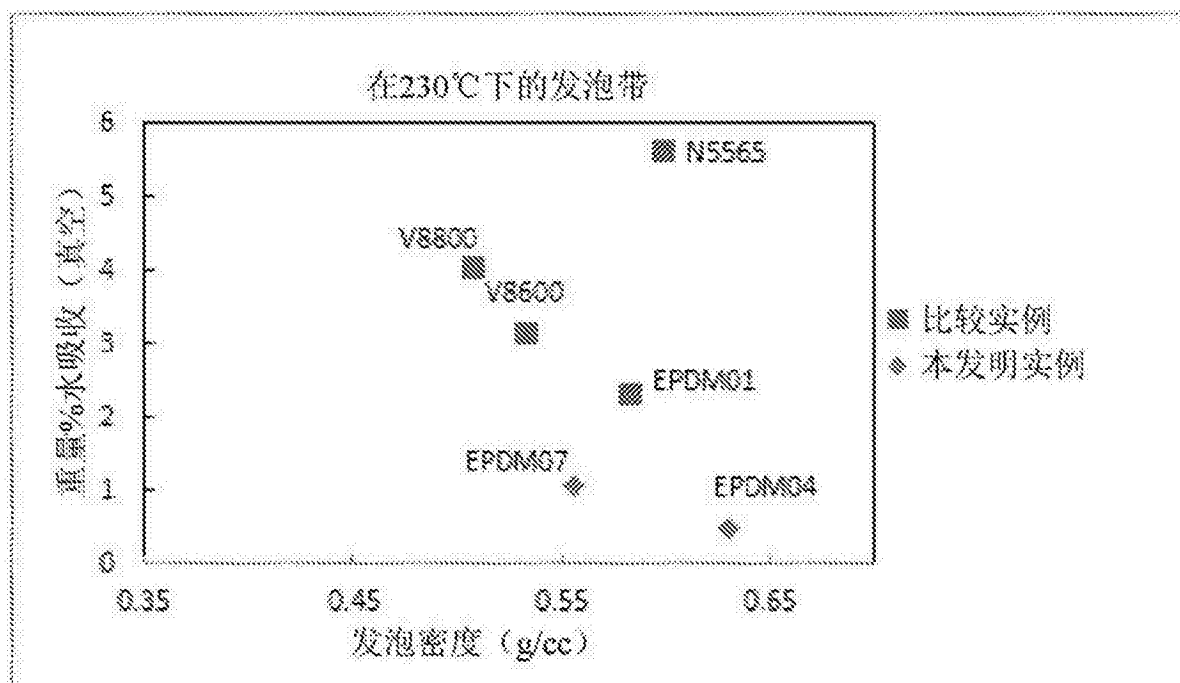


图4