



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1798775 B

(45) 授权公告日 2010.04.28

(21) 申请号 200480015020.0

C08L 33/04 (2006.01)

(22) 申请日 2004.05.28

C08L 35/02 (2006.01)

C08L 45/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

10/448,301 2003.05.30 US

(56) 对比文件

US 4130535 A, 1978.12.19, 说明书第 1 栏第 4 段至第 4 栏第 2 段, 第 5 栏第 2 段至第 7 栏第 2 段及表 1.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2005.11.30

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2004/016877 2004.05.28

CN 1225931 A, 1999.08.18, 说明书全文.

US 6310140 B1, 2001.10.30, 说明书全文.

(87) PCT 申请的公布数据

W02004/108773 EN 2004.12.16

US 6548600 B2, 2003.04.15, 说明书第 4 栏第 4 段, 第 6 栏第 4 段至第 7 栏第 6 段.

CN 1118362 A, 1996.03.13, 说明书全文.

(73) 专利权人 索尔维聚合体工程有限公司

地址 美国得克萨斯州

US 3806558 A, 1974.04.23, 说明书全文.

US 5932659 A, 1999.08.03, 说明书全文.

(72) 发明人 凯文·卡伊 霍华德·科尔文

查尔斯·G·雷德 霍安·特兰

US 6207746 B1, 2001.03.27, 说明书全文.

CN 85102222 A, 1986.08.06, 说明书全文.

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

US 4108947 A, 1978.08.22, 说明书全文.

审查员 张金毅

代理人 顾晋伟 刘继富

(51) Int. Cl.

C08F 8/00 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

用于制备橡胶和聚烯烃的热塑性弹性体共混物的活性助剂

(57) 摘要

一种与常规固化热塑性弹性体相比具有增强的耐油性和降低的压缩变定的热塑性弹性体, 可以由丙烯树脂和乙烯/α-烯烃/非共轭二烯弹性体的动态硫化共混物通过固化体系制成, 该固化体系含有自由基引发剂、包括含二烯并且 1, 2- 乙烯基含量大于 50wt. % 的聚合物的第一活性助剂、和包括含至少两个丙烯酸酯基的多官能丙烯酸酯、含至少两个酰亚胺基的多官能马来酰亚胺或二者混合物的第二活性助剂, 其中改性共混物中的弹性体凝胶含量为至少 97%。

CN 1798775 B

1. 一种活性改性热塑性弹性体共混物, 包含至少一种丙烯树脂和至少一种乙烯/ α -烯烃/非共轭二烯弹性体, 其中所述活性改性热塑性弹性体共混物通过包含下列组分的固化体系动态硫化:

自由基引发剂;

包含含二烯并且 1,2- 乙烯基含量大于 50wt. % 的聚合物的第一活性助剂; 和

包含含至少两个丙烯酸酯基的多官能丙烯酸酯、含至少两个酰亚胺基的多官能马来酰亚胺或其混合物的第二活性助剂;

其中存在足够的自由基引发剂和活性助剂总量以提供至少 97% 的弹性体凝胶含量, 并提供肖氏硬度 A 至少 70 以及油溶胀率低于 90wt. % 的共混物, 和肖氏硬度 A 不超过 70 以及油溶胀率低于 100wt. % 的共混物;

其中所述第一活性助剂的含量为所述活性改性热塑性弹性体共混物重量的 0.1-10% 并且包含熔点至少 60°C 的间同立构 1,2- 聚丁二烯、无规立构 1,2- 聚丁二烯、高乙烯基溶液苯乙烯-丁二烯弹性体、或其混合物, 其中高乙烯基溶液苯乙烯-丁二烯弹性体的乙烯基含量高于 60%; 以及

其中所述第二活性助剂的含量为所述活性改性热塑性弹性体共混物重量的 0.1-10% 并且包含三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、N, N'- 间- 亚苯基二马来酰亚胺、或其组合。

2. 权利要求 1 的活性改性热塑性弹性体共混物, 其中所述活性改性热塑性弹性体共混物包含 10-70wt. % 的丙烯树脂和 5-60wt. % 的乙烯/ α -烯烃/非共轭二烯弹性体。

3. 权利要求 1 的活性改性热塑性弹性体共混物, 其中所述自由基引发剂的含量为所述活性改性热塑性弹性体共混物重量的 0.001-2%, 并包含至少一种有机过氧化物, 其中所述活性改性热塑性弹性体共混物没有湿度灵敏性。

4. 权利要求 1 的活性改性热塑性弹性体共混物, 进一步包含 5-65wt. % 的至少一种增量油、含量 0.001-20wt. % 的填料、或二者。

5. 权利要求 1 的活性改性热塑性弹性体共混物, 其中所述乙烯/ α -烯烃/非共轭二烯弹性体包括乙烯/丙烯/二烯弹性体, 并且其中无油的乙烯/ α -烯烃/非共轭二烯弹性体具有在 125°C 下至少 100 的门尼粘度 ML(1+4)。

6. 权利要求 1 的活性改性热塑性弹性体共混物, 进一步包含一种或多种以下组分: 有机和无机颜料、热稳定剂、抗氧化剂、紫外吸收剂、光稳定剂、阻燃剂、抗粘连剂、发泡剂、抗静电剂或抗菌剂、或其任意的组合。

7. 权利要求 1 的活性改性热塑性弹性体共混物, 其中所述活性改性热塑性弹性体共混物的黄度指数小于 30。

8. 一种制品, 包含权利要求 1 的活性改性热塑性弹性体共混物。

9. 一种用于制备根据权利要求 1 的活性改性热塑性弹性体共混物的方法, 包括:

在高于至少一种聚丙烯树脂熔点的温度下将至少一种聚丙烯树脂和至少一种乙烯/ α -烯烃/非共轭二烯弹性体混合;

加入自由基引发剂、至少一种包含含二烯并且 1,2- 乙烯基含量大于 50wt. % 的聚合物的第一活性助剂、和至少一种包含含至少两个丙烯酸酯基的多官能丙烯酸酯或含至少两个酰亚胺基的多官能马来酰亚胺的第二活性助剂; 和

然后在一定温度下充分混合并剪切混合物以形成交联, 使得弹性体具有至少 97% 的凝

胶含量,其中存在足够的自由基引发剂和活性助剂总量以提供肖氏硬度 A 至少 70 以及油溶胀率低于 90wt. % 的共混物,和肖氏硬度 A 不超过 70 以及油溶胀率低于 100wt. % 的共混物;

其中所述第一活性助剂的含量为所述活性改性热塑性弹性体共混物重量的 0.1-10% 并且包含熔点至少 60°C 的间同立构 1,2-聚丁二烯、无规立构 1,2-聚丁二烯、高乙烯基溶液苯乙烯-丁二烯弹性体、或其混合物,其中高乙烯基溶液苯乙烯-丁二烯弹性体的乙烯基含量高于 60%;以及

其中所述第二活性助剂的含量为所述活性改性热塑性弹性体共混物重量的 0.1-10% 并且包含三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、N,N'-间-亚苯基二马来酰亚胺、或其组合。

10. 一种热塑性弹性体固化剂组合物,包含:

包含至少一种有机过氧化物的自由基引发剂;

包含含二烯并且 1,2-乙烯基含量大于 50wt. % 的聚合物的第一活性助剂;和

包含至少两个丙烯酸酯基的多官能丙烯酸酯、含至少两个酰亚胺基的多官能马来酰亚胺或其混合物的第二活性助剂;

其中所述热塑性弹性体固化剂组合物包括足够量的自由基引发剂和活性助剂,当与至少一种聚丙烯树脂以及至少一种附加的含乙烯材料结合时,形成具有至少 97% 的弹性体凝胶含量的活性改性热塑性弹性体共混物,并提供肖氏硬度 A 至少 70 以及油溶胀率低于 90wt. % 的共混物,和肖氏硬度 A 不超过 70 以及油溶胀率低于 100wt. % 的共混物;

其中所述第一活性助剂的含量为所述活性改性热塑性弹性体共混物重量的 0.1-10% 并且包含熔点至少 60°C 的间同立构 1,2-聚丁二烯、无规立构 1,2-聚丁二烯、高乙烯基溶液苯乙烯-丁二烯弹性体、或其混合物,其中高乙烯基溶液苯乙烯-丁二烯弹性体的乙烯基含量高于 60%;以及

其中所述第二活性助剂的含量为所述活性改性热塑性弹性体共混物重量的 0.1-10% 并且包含三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、N,N'-间-亚苯基二马来酰亚胺、或其组合。

用于制备橡胶和聚烯烃的热塑性弹性体共混物的活性助剂

技术领域

[0001] 本发明涉及包括丙烯树脂和乙烯/ α -烯烃/非共轭二烯弹性体的共混物的热塑性弹性体组合物,该热塑性弹性体组合物通过含有自由基引发剂和至少两种活性助剂的固化体系来动态硫化。还包括反应混合物、由此形成的制品和动态硫化的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 由固化橡胶和聚烯烃的共混物形成的热塑性弹性体在本领域是已知的。这种材料的结构是含有塑性组分的基质形式,在塑性组分中嵌入部分或完全固化弹性组分的离散域。具有所述结构的基于烯烃的热塑性弹性体具有在聚烯烃软化点之上能够经受塑性流动的优点,并且在软化点之下时行为类似固化弹性体。因此,该材料表现出热塑性(即,在高温下在加工条件下流动),同时还表现出类橡胶弹性(即,去除变形力时基本恢复变形)。

[0004] 动态硫化是这样一种方法,在固化剂存在下通过加热共混物固化热塑性弹性体的弹性部分,同时剪切共混物以形成热塑性硫化橡胶(TPV)。在动态硫化期间可以用于部分或完全固化橡胶的不同固化方法包括基于硫、过氧化物和酚的体系。

[0005] 弹性相或橡胶相的固化程度(即,部分或完全)在最终复合物的最终特性中是一个重要因素,在固化程度高时观察到较低的油溶胀和较高的最终拉伸强度,如在美国专利 No. 4130535 中的教导。换言之,含有完全固化的弹性相的共混物与未固化或部分固化的共混物相比其物理特性得到改善。这种完全固化的硫化橡胶可作为热塑性材料加工,虽然它们的交联程度已经使橡胶部分几乎或完全不溶于常用溶剂中。完全固化的热塑性硫化橡胶(TPV)的加工性能与热固性组合物截然相反,热固性组合物在 200°C 或更高的使用温度下保持外形完整。

[0006] 许多市售 TPV 的应用使用例如在美国专利 No. 4311628 中公开的酚醛树脂固化体系。已经表明,与利用过氧化物或基于硫的硫化体系固化的类似组合物相比,利用这种硫化体系制造的热塑性弹性体具有更好的(即较低的)压缩变定和耐油性。低压缩变定对许多应用都很重要,例如衬垫和密封件。良好的耐油性对许多汽车应用都很重要。

[0007] 但是,酚醛树脂固化的热塑性弹性体的良好压缩变定和耐油性掩盖了这样的事实,即由于排放甲醛该固化体系对环境不友好。另外,这样的产品是黑色或黄色的,并且由于交联网络中的酚部分而对水分敏感。

[0008] 在技术发展的早期,曾实施过用过氧化物进行动态硫化以制备弹性相仅部分固化的热塑性弹性体。美国专利 No. 3806558 公开了乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)在聚丙烯存在时可通过动态硫化部分固化,从而提供具有良好物理特性的可再加工材料。

[0009] 利用过氧化物固化体系尽管可生产比酚醛固化体系颜色更浅的产品,但同时可引起丙烯树脂的降解,不利地影响热塑性弹性体的物理特性。在化学文献中提出了使用某些可以减少这种降解的活性助剂。例如,在 R. Drake 和 J. Labriola, ACS Rubber Division Meeting, Paper No. 5, Fall 1994 中展示了有关在过氧化物固化弹性体中使用活性助剂的基本考虑。

[0010] 活性助剂通过与过氧化物分解形成的基团反应以在活性助剂分子上形成自由基、

然后调节交联反应而起作用。通常,这些活性助剂物质含有二-或多-不饱和度并在不饱和和键的 α 位置上具有易脱除的氢。这类物质的例子包括三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)、氰脲酸三烯丙酯 (TAC)、苯偏三酸三烯丙酯 (TATM)、乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EGDMA)、异氰酸三烯丙酯 (TAIC)、和 1,2-聚丁二烯 (PBD), 这些物质通常作为无规立构低分子量液体使用。

[0011] 美国专利 No. 4108947 公开了一种部分固化热塑性弹性体组合物,其含有烯烃橡胶和聚烯烃树脂,并具有少于 90% 的交联度,其中固化体系是过氧化物和活性助剂。该专利进一步披露,重要的是不完全交联橡胶相,这可以避免不良的流动性。

[0012] 还已知活性助剂的某些组合可以和过氧化物一起使用。例如,美国专利 No. 4948840 公开了一种含有丙烯树脂和完全饱和弹性体的部分固化热塑性弹性体,其中固化体系含有 1,2-聚丁二烯和有机过氧化物。该固化体系可进一步包含某些附加活性助剂,例如亚苯基-二-马来酰亚胺。

[0013] 美国专利 No. 6207746 公开了一种含有聚丙烯、乙烯/烯烃共聚物和加工油的部分固化热塑性弹性体,其中利用自由基引发剂固化乙烯/烯烃共聚物。虽然该专利进一步公开了可以使用活性助剂或活性助剂的组合,但是在列出的各种适用类型之间没有得出差别。

[0014] 一般而言,有关过氧化物固化的现有技术认为,由于具有广泛交联的完全固化共混物的组合物表现出不理想的加工特征,包括降低的流动性和不良的油分散性,因此仅仅是部分固化的 TPV 共混物在工业上才有使用价值。结果,TPV 工业中还没有稳定和通用的过氧化物固化体系以生产具有与酚醛固化 TPV 性能相当的完全固化的材料。

[0015] 希望提供一种过氧化物固化体系,以制备性能与酚醛固化 TPV 相当或更好的 TPV 产品,特别是在耐油性和压缩变定方面。

[0016] 发明简述

[0017] 本发明涉及一种活性改性热塑性弹性体共混物,包含至少一种丙烯树脂和至少一种乙烯/ α -烯烃/非共轭二烯弹性体,其中该共混物通过包含下列组分的固化体系动态硫化:自由基引发剂、包含含二烯并且 1,2-乙烯基含量大于约 50wt. % 的聚合物的第一活性助剂,和包含至少两个丙烯酸酯基的多官能丙烯酸酯、含至少两个酰亚胺基的多官能马来酰亚胺或其混合物的第二活性助剂,其中存在足够的自由基引发剂和活性助剂总量以提供至少 97% 的弹性体凝胶含量,并提供肖氏硬度 A 至少 70 以及油溶胀率低于约 90wt. % 的本发明共混物,和肖氏硬度 A 不超过 70 以及油溶胀率低于约 100wt. % 的共混物。在优选实施方案中,改性共混物包含约 10-70wt. % 的丙烯树脂和约 5-60wt. % 的乙烯/ α -烯烃/非共轭二烯弹性体。

[0018] 优选第一活性助剂的含量约为改性共混物重量的 0.1-10%。在一个实施方案中,第一活性助剂包括间同立构 1,2-聚丁二烯、无规立构 1,2-聚丁二烯、高乙烯基溶液苯乙烯-丁二烯弹性体、或其混合物。在优选实施方案中,第一活性助剂包括熔点至少约 60°C 的间同立构 1,2-聚丁二烯。

[0019] 在另一个优选实施方案中,第二活性助剂的含量约为改性共混物重量的 0.1-10%。在一个优选实施方案中,第二活性助剂包括三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。在另一个优选实施方案中,第二活性助剂包括 N, N'-m-亚苯基二马来酰亚胺。

[0020] 在一个优选实施方案中,自由基引发剂的含量约为改性共混物重量的 0.001-2%。优选该自由基引发剂包括至少一种有机过氧化物。还优选该改性共混物基本没有湿度灵敏性。

[0021] 在一个实施方案中,弹性体共混物进一步包括约 5-65wt. % 的至少一种增量油。在另一个实施方案中,弹性体共混物进一步包括含量约为 0.001-20wt. % 的填料。在一个实施方案中,乙烯 / α - 烯炔 / 非共轭二烯弹性体包括乙烯 / 丙烯 / 二烯弹性体。在另一个实施方案中,无油的乙烯 / α - 烯炔 / 非共轭二烯弹性体具有至少约 100 的门尼粘度 [ML(1+4)@125°C]。

[0022] 在一个实施方案中,弹性体共混物进一步包括一种或多种以下组分:有机和无机颜料、热稳定剂、抗氧化剂、紫外吸收剂、光稳定剂、阻燃剂、抗粘连剂、发泡剂、抗静电剂或抗菌剂、或它们任意的组合。

[0023] 本发明还涉及包括本文描述的活性改性共混物的制品。优选与通过酚醛树脂固化体系形成的相同共混物比较时,共混物具有较浅的颜色,较少的泛黄,或二者均具备,同时仍然具有相当的油溶胀率和压缩变定。在另一个实施方案中,本发明共混物的黄度指数小于 30。

[0024] 本发明还涉及用于制备动态硫化的热塑性弹性体组合物的方法,包括:在高于至少一种聚丙烯树脂熔点的温度下将至少一种聚丙烯树脂和至少一种乙烯 / α - 烯炔 / 非共轭二烯弹性体混合,加入自由基引发剂、至少一种包含含二烯并且 1,2- 乙烯基含量大于约 50wt. % 的聚合物的活性助剂、和至少一种包含至少两个丙烯酸酯基的多官能丙烯酸酯或含至少两个酰亚胺基的多官能马来酰亚胺的活性助剂,然后在一定温度下充分混合并剪切混合物以形成交联,使得弹性体具有至少 97% 的凝胶含量,其中存在足够的自由基引发剂和活性助剂总量以提供肖氏硬度 A 至少 70 以及油溶胀率低于约 90wt. % 的本发明共混物,以及肖氏硬度 A 不超过 70 以及油溶胀率低于约 100wt. % 的共混物。在一个优选实施方案中,混合设备包括双螺杆挤出机。

[0025] 本发明还涉及一种热塑性弹性体固化体系,包括:包含至少一种有机过氧化物的自由基引发剂、包含含二烯并且 1,2- 乙烯基含量大于约 50wt. % 的聚合物的第一活性助剂、包含至少两个丙烯酸酯基的多官能丙烯酸酯、含至少两个酰亚胺基的多官能马来酰亚胺或其混合物的第二活性助剂,其中所述固化体系包括足够量的自由基引发剂和活性助剂,当与至少一种聚丙烯树脂以及至少一种附加的含乙烯弹性体材料结合时,形成具有至少 97% 的弹性体凝胶含量的活性改性热塑性弹性体共混物,并提供肖氏硬度 A 至少 70 以及油溶胀率低于约 90wt. % 的本发明共混物,和肖氏硬度 A 不超过 70 以及油溶胀率低于约 100wt. % 的共混物。

[0026] 本发明进一步涵盖热塑性弹性体基反应混合物,该混合物包括上述热塑性弹性体固化体系以及至少一种丙烯树脂和至少一种乙烯 / α - 烯炔 / 非共轭二烯弹性体。

[0027] 优选实施方案的详细描述

[0028] 现已发现,活性助剂的适当组合允许选择理想的物理特性而不会由于极度的交联损害可加工能力。利用本发明制造的动态硫化产品在感官上也较好,同时减少或避免了现有技术酚醛固化产品通常出现的发黄或其它变色。另外,本发明的共混物基本没有或没有湿度灵敏性,可以免干燥加工。

[0029] 根据本发明现已发现,通过固化体系可以动态硫化一种或多种丙烯树脂和一种或多种乙烯/ α -烯烃/非共轭二烯弹性体的活性改性共混物的热塑性弹性体组合物,该固化体系含有自由基引发剂、包含含二烯并且1,2-乙烯基含量大于50wt.%的聚合物的第一活性助剂和包含至少两个丙烯酸酯基的多官能丙烯酸酯、含至少两个酰亚胺基的多官能马来酰亚胺的第二活性助剂,或二者的混合物,使得在最终共混物中的弹性体凝胶含量为至少97%。

[0030] “丙烯树脂”的量约为10-70wt.%,优选约11-60wt.%,更优选约12-55wt.%,并且选自一种或多种下列聚合物:丙烯均聚物、至少60摩尔%的丙烯和至少一种其它 C_2 - C_{20} 的 α -烯烃的共聚物、或其混合物。优选所述共聚物的 α -烯烃包括乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、甲基-1-丁烯、甲基-1-戊烯、1-辛烯和1-癸烯,或其组合。

[0031] 丙烯共聚物可以包括无规或嵌段共聚物。当使用时,丙烯和 α -烯烃的无规共聚物通常包括其中单体以统计学分布的大分子链。这些无规共聚物的丙烯含量通常为至少约70摩尔%并优选至少约75摩尔%。嵌段共聚物可包括各种组成的不同嵌段;每个嵌段包括丙烯的均聚物和至少一种其它上述 α -烯烃。虽然任意合适的共聚方法都包括在本发明的范围内,但是通常在多个连续阶段中通过聚合获得具有丙烯嵌段的多相共聚物,在所述连续阶段中依次制备不同的嵌段。

[0032] 用于本发明中的丙烯聚合物的熔体流动速率(MFR)优选为0.01-200g/10分钟(负载2.16kg;230°C,根据ASTM D-1238-01)。大于200g/10分钟时,热塑性弹性体组合物的耐热性和机械强度将趋于不足,而低于0.01g/10分钟则可加工性通常达不到要求。丙烯均聚物的全同立构规整度通常大于约80%,并优选大于约90%。

[0033] 典型的丙烯均聚物或共聚物可以从市场购买,例如来自Basell North America, Inc.(威明顿,特拉华)的PROFAX、ADFLEX和HIFAX,来自British Petroleum Chemicals(休斯顿,得克萨斯)的FORTILENE、ACCTUFF或ACCPRO以及来自ExxonMobil Chemicals Company(休斯顿,得克萨斯)、来自Borealis A/S(Lydgby,丹麦)、来自Sunoco Chemicals(匹兹堡,宾夕法尼亚)和来自Dow Chemical Company(米德兰,密歇根)的各种类型的聚丙烯均聚物和共聚物。

[0034] 乙烯三元共聚物弹性体(乙烯/ α -烯烃/非共轭二烯)的量约为5-60wt.%,优选约6-55wt.%和更优选约7-50wt.%(不包括油),并选自含有约40-75wt.%乙烯、约20-60wt.%的 C_3 - C_{20} α -烯烃成分和约1-11wt.%的非共轭二烯单体的三元共聚物。 α -烯烃成分包括一种或多种 C_3 - C_{20} α -烯烃,优选丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯,并且最优选丙烯用于乙烯弹性体。

[0035] 合适的非共轭二烯单体的例子包括直链、烷基二烯或环烯基取代的具有6-15个碳原子的烯烃,或其组合。具体的优选例子包括一种或多种包括下列物质的类或种:(a)直链非环二烯,例如1,4-己二烯和1,6-辛二烯;(b)支链非环二烯,例如5-甲基-1,4-己二烯;3,7-二甲基-1,6-辛二烯;3,7-二甲基-1,7-辛二烯;(c)单环脂环族二烯,例如1,4-环己二烯;1,5-环辛二烯和1,5-环十二烷二烯;(d)多环脂环族稠合和桥连二烯,例如四氢茛(tetrahydroindene);甲基四氢茛;二环戊二烯(DCPD);二环-(2.2.1)-庚-2,5-二烯;烯基、亚烷基、环烯基和环亚烷基降冰片烯,例如5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-异亚丙基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、5-(4-环

戊烯基)-2-降冰片烯、5-环亚己基-2-降冰片烯和5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB);(e)环烯基取代的烯烃,例如烯丙基环己烯、乙烯基环辛烯、烯丙基环辛烯、乙烯基环十二烯。在常用的非共轭二烯中,优选的二烯是二环戊二烯、1,4-己二烯、5-亚甲基-2-降冰片烯和5-亚乙基-2-降冰片烯、或其组合。

[0036] 用 ASTM D-1646-00 测量,无任何充油的弹性体通常具有至少约 100 的门尼粘度 [ML 1+4, 125 °C]。弹性三元聚合物优选乙烯/丙烯/二烯(EPDM)。典型的弹性体可以从市场购买,例如来自 DuPont Dow Elastomers LLC(威明顿,特拉华)的 NORDEL、来自 ExxonMobil Chemicals(休斯顿,得克萨斯)的 VISTALON、来自 Polimeri EuropaAmericas(休斯顿,得克萨斯)的 DUTRAL、来自 Bayer Corporation(匹兹堡,宾夕法尼亚)的 BUNA EP、来自 DSM Elastomers America(巴吞鲁日,路易斯安那)的 KELTAN 或来自 Crompton/Uniroyal Chemicals(Middlebury,康涅狄格)的 ROYALENE。

[0037] 弹性体固化体系含有与至少两种活性助剂结合的自由基引发剂。应该选择自由基引发剂使得产生足够量的自由基,从而在混合过程中促使弹性体的完全固化。自由基引发剂的存在量为约 0.001-2wt. %、优选约 0.01-1wt. % 并最优选约 0.03-0.3wt. %。低于 0.001wt. %,弹性体的交联通常不足,而大于 2wt. % 则通常物理特性没有提高或提高非常小。通常,自由基引发剂可以是有机过氧化物或有机偶氮化合物或其任意的混合物。

[0038] 可用于本发明的自由基引发剂,优选一种或多种有机过氧化物,在 120 °C 下应该具有超过约一个小时的分解半衰期。可使用的代表性过氧化物是过氧缩酮,例如 1,1-二(过氧化叔丁基)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(过氧化叔己基)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(过氧化叔己基)环己烷、1,1-二(过氧化叔丁基)环十二烷、1,1-二(过氧化叔丁基)环己烷、2,2-二(过氧化叔丁基)辛烷、正丁基-4,4-二(过氧化叔丁基)丁烷、正丁基-4,4-二(过氧化叔丁基)戊酸酯等;二烷基过氧化物,例如过氧化二叔丁基、过氧化二枯基、过氧化叔丁基枯基、 α, α' -二(过氧化叔丁基-间异丙基)苯、 α, α' -二(过氧化叔丁基)二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)-乙炔-3 等;二酰基过氧化物,例如过氧化乙酰、过氧化异丁酰、过氧化辛酰、过氧化癸酰、过氧化月桂酰、3,5,5-三甲基过氧化己酰、过氧化苯甲酰、2,4-二氯过氧化苯甲酰、过氧化间甲苯酰等;过氧化酯,例如过氧化乙酸叔丁基酯、过氧化异丁酸叔丁基酯、过氧化叔丁基-2-乙基己酸酯、过氧化月桂酸叔丁基酯、过氧化苯甲酸叔丁基酯、过氧化邻苯二甲酸二叔丁基酯、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化苯甲酰)己烷、过氧化马来酸叔丁基酯、叔丁基过氧异丙烯碳酸酯、过氧化辛酸枯基酯等;氢过氧化物,例如叔丁基氢过氧化物、枯烯氢过氧化物、二异丙基苯氢过氧化物、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、1,1,3,3-四-甲基丁基过氧化物等;或其任意组合。在这些化合物中,优选在 120 °C 下半衰期大于一个小时的二烷基过氧化物。半衰期定义为降低到最初过氧化物浓度的一半时所需要的时间。

[0039] 在弹性体固化体系中第一活性助剂的存在量为约 0.1-10wt. %、优选约 1-6wt. %、最优选约 2-5wt. %,并且包括含二烯并且 1,2-乙烯基含量大于 50wt. % 的聚合物,包括无规立构的 1,2-聚丁二烯、间同立构的 1,2-聚丁二烯、高乙烯基溶液苯乙烯-丁二烯弹性体、或其混合物。

[0040] 无规立构的 1,2-聚丁二烯、或无规立构高乙烯基聚丁二烯通常是粘性液体,具

有其中侧链乙烯基团随机定位的结构。无规立构形式的制备通常涉及锂催化的聚合反应,其中使用极性改性剂,例如螯合二胺、氧化醚化合物、缩醛、缩酮和例如在美国专利 No. 4696986 中所描述的,该专利通过参考引用并入本文。无规立构聚丁二烯通常具有约 1300-130000 的数均分子量 (Mn),并且以液体和固体承载形式出售。

[0041] 间同立构的 1,2-聚丁二烯 (“PBD”) 是半结晶热塑性树脂,具有有规立构的结构,其中侧链乙烯基团在相对于聚合物主链的对面交替定位。丁二烯的 1,2-聚合以头-到-尾的方式发生并产生新的手性中心。在间同立构聚合物中,交替的手性中心具有相同的构型。“半结晶”在此定义为少于约 90% 的结晶度。

[0042] 间同立构的 PBD 聚合物可利用任意合适的方法来制备,包括采用齐格勒型催化剂的溶液、乳液或悬浮聚合。可以使用各种配位催化剂体系例如钴基催化剂体系、铁基催化剂体系、钼基催化剂体系和铬基催化剂体系,如在美国专利 No. 6201080 中所述,该专利通过参考引用并入本文。

[0043] 间同立构 PBD 形式的物理、机械和流变性能在很大程度上受其熔点、乙烯基含量和结晶度的影响。根据使用的合成方法,熔点可高达 206°C。为了使本发明中的有效性最大,PBD 聚合物的间同立构程度应该足够高,以提供至少约 60°C 的结晶熔点,优选大于约 70°C 并小于约 205°C。1,2-乙烯基含量大于 50%,优选大于 75%。间同立构聚丁二烯的结晶度小于约 50%,更优选约 10-45%。优选间同立构聚丁二烯的重均分子量一般大于约 100000。在本发明中,间同立构聚丁二烯具有比无规立构高乙烯基聚丁二烯更易处理和成本低的优点。

[0044] “高乙烯基溶液苯乙烯-丁二烯”弹性体通过共轭二烯烃单体如 1,3-丁二烯与乙烯基芳族单体如苯乙烯的共聚形成。高乙烯基溶液苯乙烯-丁二烯弹性体的优选乙烯基含量优选高于约 60%,更优选高于约 70%。在美国专利 No. 6140434 中描述了用于制备高乙烯基苯乙烯-丁二烯的溶液聚合方法,该专利通过参考引用并入本文。

[0045] 第二活性助剂包括含至少两个丙烯酸酯基的一种或多种多官能丙烯酸酯、含至少两个酰亚胺基的多官能马来酰亚胺、或其混合物,并且存在量为约 0.1-10%,优选约 0.5-7%,最优选约 0.7-4%。本发明中有用的多官能丙烯酸酯的例子是三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化甘油基三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯和二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯。可用于本发明的多官能酰亚胺的例子是亚苯基-二-马来酰亚胺,例如 N,N'-间-亚苯基二马来酰亚胺,以及 4,4'-二马来酰亚氨基-二苯基甲烷和 3,3'-二马来酰亚氨基-二苯基甲烷。

[0046] 出人意料的是发现甲基丙烯酸酯例如三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA) 当与 1,2-聚丁二烯联合用作活性助剂时,在存在聚丙烯的 EPDM 动态硫化中,没有有效地改进压缩变定和油溶胀。该结果直接与标准的热固性 EPDM 相反,其中用 TMPTMA/1,2-聚丁二烯和过氧化物硫化 EPDM 以减少压缩变定和油溶胀是公知的。这种异常表明,虽然有关在热固性橡胶中使用活性助剂的文献可以用作动态硫化体系的指导,但是可能遇到重大的差异和不可预见性。因此,在一个实施方案中,活性助剂至少基本不含 TMPTMA 或所有甲基丙烯酸酯,优选完全不含 TMPTMA 或所有甲基丙烯酸酯。

[0047] 热塑性硫化产品中的固化度或固化程度取决于多种因素,包括处理时间、弹性体

固化剂的量和固化剂类型。与其中橡胶不完全或部分固化的共混物相比,根据本发明的完全固化弹性体组分使 TPV 共混物具有改进的物理特性,具有更小的油溶胀率、更低的压缩变定和更高的拉伸强度特性。

[0048] 弹性体组分固化程度的一个指标(即交联指标)是弹性体相中的凝胶含量。如果弹性体相部分固化,则仅有部分橡胶在溶剂中不可溶,例如二甲苯或环己烷。如果弹性体相完全固化,则至少 97% 的弹性体不可溶。通过将共混物硫化到一定的程度,使得至少 97% 的含 EPDM 橡胶被凝胶化,从而产生本发明的改进热塑性硫化产品。该凝胶含量意味着组合物的弹性体相含有不超过 3wt. % 的在 23°C 下环己烷中可提取的橡胶,并优选意味着组合物的弹性体相含有少于 1wt. % 的在 23°C 下环己烷中可提取的橡胶。通常,可提取物越少,性能就越好,并更优选固化弹性体基本没有在 23°C 下环己烷中可提取的橡胶(例如少于 0.5wt. %)。此处提及的完全固化意思是固化程度以凝胶含量计在 23°C 下环己烷中至少为 97%, 优选至少 99%。

[0049] 通过美国专利 No. 3203937 和美国专利 No. 4948840 中的方法测定以凝胶百分数表示的凝胶含量,该方法包括通过在 23°C 下环己烷中浸泡组合物样品 48 小时测定不可溶聚合物的量,并称量干燥的残余物,然后根据组合物的知识进行适当的校正。因此,通过从最初重量中减去溶于环己烷的组分(除橡胶之外)如增量油以及溶于环己烷的其它组分的重量,来使用校正后的最初和最终重量。从最初和最终重量中减去所有的不可溶颜料、填充剂等。

[0050] 另外,对具有相同增量油和聚丙烯含量的不同热塑性硫化产品(TPV),油溶胀重量百分数是弹性体相固化或交联程度的隐含指标。弹性体的低或部分交联产生较高的油溶胀值,而具有高度交联分散弹性体的热塑性弹性体具有较低(即,更优选的)的油溶胀。根据测试方法 ISO1817(1999) 利用测试油 IRM903 测量油溶胀率。材料组合物的样品浸入油中并在 125°C 恒温下保持 70 小时。用新鲜 IRM903 油进行每次测试。该温度和时间标准特用于汽车工业,以保证 TPV 材料可用于设计温度约 100°C 的应用中。采用本文所描述的测试条件,具有未交联或仅部分交联的聚烯烃弹性体的聚烯烃基热塑性弹性体表现出不理想的 150% 至高于 1000% 的高油溶胀率值。仅当聚烯烃弹性体相接近完全交联,凝胶含量约 97% 或更高时,油溶胀率值才通常小于约 100wt. %。本发明能够生产非酚醛树脂固化的 TPV,对相对较硬的 TPV(肖氏硬度 A 至少 70 或更大),在本文所描述的条件具有小于 90wt. % 的油溶胀率,对相对较软的 TPV(肖氏硬度 A 不大于 70) 具有小于 100wt. % 的油溶胀率。

[0051] 增量油或加工油通常用于减少弹性体组合物的粘度、硬度、模量和成本中的任意一种或多种。为了扩展大多数乙烯/α-烯烃/非共轭二烯弹性体,通常使用具有高饱和度的油。当采用方法 ASTM D-2140-97 测量时,优选链烷含量大于约 40% 的饱和增量油。更优选链烷含量大于约 50%。增量油的粘度对于保证在混合过程中低挥发性也很重要。采用测试方法 ASTM D-445-01 测量时,用于本发明热塑性硫化组合物的加工油在 40°C 通常具有大于约 20 厘沱的动粘度。更优选在 40°C 动粘度大于约 40 厘沱。弹性体加工领域中的一个普通技术人员可容易地确认那些对任意给定用途最有利的油的类型和量。当使用时,增量油理想的量是约 4-65wt. %, 优选约 5-60wt. %, 最优选约 10-55wt. %。

[0052] 本发明组合物可进一步含有填料,通常包括一种或多种无机填料。用于本发明的代表性无机填料包括例如碳酸钙、碳酸镁、二氧化硅、炭黑、玻璃纤维、氧化钛、粘土、云母、

滑石、硫酸钡、氢氧化镁或氢氧化铝,或其任意组合。通常,本发明的热塑性弹性体含有约 0-20wt. % 的填料,当填料存在时其量通常为约 0.001% -20%。本发明使用的其它添加剂包括例如有机和无机颜料、热稳定剂、抗氧化剂、紫外吸收剂、光稳定剂、阻燃剂、抗粘连剂、发泡剂、抗静电剂或抗菌剂,每一种的添加量足以提供所希望的效果(例如热稳定剂的量足以使弹性体对热稳定)。

[0053] 可以使用任意适当的方法制备本发明的共混物。熔融共混是一种用于制备本发明的方法。用于熔融共混聚合物和所有类型添加剂的技术对本领域普通技术人员是已知的,并且通常可以用于本发明。通常,在用于本发明的熔融共混操作中,共混物的各个组分在机械挤出机或混合机中结合,然后加热到足以形成聚合物熔体并进行活性改性的温度。机械混合机可以是连续或间歇式混合机。合适的连续式混合机的例子包括单螺杆挤出机、交叉共旋双螺杆挤出机例如 Coperion Werner&Pfleiderer ZSK 挤出机、对旋双螺杆挤出机例如由 LEISTRITZ 制造的那些、和往复式螺杆捏合机例如 BUSS 共捏合机。间歇式混合机的例子是侧旋双转子混合机例如 BANBURY 或 BOLING 混合机。

[0054] 在优选实施方案中,活性改性共混物通过在模块化交叉共旋双螺杆挤出机中混合组分来制备,例如由 Coperion Werner&Pfleiderer 制造的商品名为 ZSK 的那些。其它制造商的这种设备包括来自 Berstorff、Leistritz、Japanese Steel Works 等的共旋双螺杆挤出机。这种类型的混合机的螺杆直径可以是约 25mm-300mm 不等。通常用至少约 70mm 的螺杆直径可实现热塑性弹性体组合物的商业上可行的生产率。

[0055] 混合挤出机包括一系列的可对组合物实行一定混合功能的部分或模件。聚合物组分输送到挤出机的初始进料部分,通常作为在主进料斗的固体颗粒。也可以将活性助剂送到主进料斗中,或作为液体注射到主进料斗下游距离约为螺杆直径的 1-5 倍的挤出机套筒侧。自由基引发剂也可以作为干燥固体进料,例如吸附在碳酸钙颗粒上的液体过氧化物,或作为纯液体或与矿物油混合注入到主进料斗下游或第二混合部分之前的第一混合部分下游距离约为螺杆直径的 1-5 倍之处。

[0056] 其它成分例如如上所述的填料、热稳定剂等也可以作为干燥粉末或液体输送到混合挤出机的主进料斗中。优选大多数热稳定剂和 UV 稳定剂加入到混合机的下游部分,例如美国专利 No. 5650468 中所述,该专利通过参考引用并入本文。

[0057] 优选通过挤出机的初始熔融部分和混合部分使组分均匀。通过一系列捏合块使聚合物熔融温度上升到刚高于聚合物共混物的最高软化点。在所述挤出机的第一混合部分中,在约 5-20 秒熔融过程的时间内,理想的是保持聚合物温度在丙烯树脂的熔点之上,但在第一或第二活性助剂的自动聚合温度或自由基引发剂的分解温度之下。对第一混合部分优选约 160°C -180°C 的熔融温度。

[0058] 可以在第一熔融部分之后和初级反应部分之前注入增量油。在这点上加入油有助于冷却熔融温度并防止反应的自动加速。在增量油的加入过程中,混合物的熔融温度必须保持足够的高以抑制或防止聚合物组分的固化。

[0059] 在第一混合部分和任选的油增量部分之后,任选地具有挤出机的第二混合部分,该第二混合部分实施捏合和分配混合以保证活性助剂在聚合物共混物中的均匀分布。在所述第二混合部分期间,乙烯/ α -烯烃/非共轭二烯的交联经自由基过程而发生。在这部分中的熔融温度应该为约 160°C -250°C,优选约 170°C -220°C。在第二混合部分中的剩余时

间应该至少约 10 秒,但优选不超过约 100 秒,以抑制或防止过度热降解。在第二混合部分中的优选剩余时间是约 10 秒 -30 秒。

[0060] 脱气部分或脱挥发区用于去除交联反应的任何气态副产物。还会存在通常需要从组合物中去除的低分子量副产物。在第二混合部分末端的熔融密封可用于该目的,并通过使用反向进料部件或反向捏合部件来完成。在熔融密封的下游存在标准进料部件以输送物质通过真空部分,其通常用于去除挥发组分。

[0061] 第二固体加入点可以并入挤出混合机,在脱气部分的上游或下游。该第二固体加入点可用于加入稳定剂、着色剂、填料等。

[0062] 混合挤出机的最后部分包括在挤出之前通过口模板的熔融压缩。熔融压缩可以用共旋双螺杆挤出机来完成,或熔融压缩可以通过解耦 (de-coupled) 方法来完成,例如单螺杆挤出机或熔融齿轮泵。在压缩部分末端,组合物通过口模板排出。然后在水浴中冷却产物,并任选但优选造粒。

[0063] 来自本发明的热塑性弹性体可用于汽车和其它制品,例如垫圈、防风雨层、杯座和气囊套等。它们也可用于机械部件、电子部件、缆线、软管、带和玩具。

[0064] 本文中使用的术语“黄度指数”参考 ASTM E313-00,其描述了用于从仪器测量的彩色座标计算黄度和白度指数的标准惯例。例如,与通常具有大于 30 的黄度指数的传统酚醛树脂固化 TPV 材料相比,本发明可以令人惊讶地实现具有减少的黄度的热塑性弹性体共混物。

[0065] 本文中使用的术语“基本没有”是指小于约 5wt. %,优选小于约 1wt. %,更优选小于约 0.5wt. %。在优选实施方案中,它意味着小于约 0.1wt. %。材料“完全没有”或“没有”是指它完全不存在,除了作为痕量杂质存在外。

[0066] 除非另有说明,所有重量百分比均相对于总组合物的重量。

[0067] 本文中使用的术语“约”通常应理解为修饰数字范围中的两个数,而且本文所有的数字范围应该理解为包括该范围中的每一个整数的十分之一 (tenth of an integer)。

实施例

[0068] 通过下列实施例说明本发明,这些实施例仅用于说明目的,并不能被认为是对本发明范围或实施本发明方式的限制。

[0069] 实施例中使用的材料:

[0070] PP 聚丙烯均聚物;MFR = 0.7dg/min;全同立构规整度 > 90%

[0071] 弹性体 -1 乙烯、丙烯和二烯单体的三元聚合物;乙烯含量 62%;亚乙基降冰片烯含量 (“ENB”)10%;门尼粘度 43(ML 1+4, 125°C);链烷矿物油含量 50%

[0072] 弹性体 -2 乙烯、丙烯和二烯单体的三元聚合物;乙烯含量 60%;亚乙基降冰片烯含量 4.5%;门尼粘度 54(ML1+4, 125°C);链烷矿物油含量 50%

[0073] 增量油 具有 70%的链烷含量和在 40°C动粘度为 115 厘沱的油

[0074] TMPTA 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

[0075] TMPTMA 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯

[0076] TMPTMAS 具有防焦剂 (scorch retarder) 的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯

[0077] 二 TMPTTA 二 - 三羟甲基丙烷四丙烯酸酯

- [0078] BMI N, N' - 间亚苯基二马来酰亚胺
- [0079] 过氧化物 2,5-二(过氧化叔丁基)2,5-二甲基己烷
- [0080] LPBD 液体聚(1,2-丁二烯);分散于30wt.%的合成硅酸钙;Mn = 5200
- [0081] SPBD 间同立构聚(1,2-丁二烯);1,2-乙烯基含量 = 93%;熔点 = 105°C; Mw = 120000
- [0082] LV PBD 含10%乙烯基的固体低乙烯基聚丁二烯,具有40%顺式和50%反式微结构
- [0083] CaCO₃ 研磨碳酸钙,平均粒径 < 10 微米
- [0084] BLK Color 黑色色母粒,分散于聚烯烃载体中的炭黑
- [0085] 用下列方法测定共混物特性:
- [0086] 100%模量,MPa 在100%伸长率时的模量,在500mm/min的滑块速度,根据ISO371型(1994)测量,以兆帕斯卡记。
- [0087] UTS,MPa 最终拉伸强度,在500mm/min的滑块速度,根据ISO371型(1994)测量,以兆帕斯卡记。
- [0088] Ult. Elong. % 最终伸长率百分比,在500mm/min的滑块速度,根据ISO371型(1994)。
- [0089] 撕裂强度,kN/m 在500mm/min的滑块速度,根据ISO34方法B(1994)测量的撕裂强度,以kN/m记。
- [0090] 硬度 肖氏硬度A,在室温(23°C)在15秒测量,根据ISO868(1985)。
- [0091] 压缩变定,% 在125°C下70小时的压缩变定,测量记为百分比,根据ISO815A型,合并(plied)样品(1991)。
- [0092] 油溶胀率,wt.% 使用IRM903油在125°C下70小时的油溶胀率,测量记为重量百分比,根据ISO1817(1999)。
- [0093] 凝胶含量,% 凝胶含量或交联EPDM百分数,通过将粉碎(≤1mm)的约1g微球在23°C浸泡在约100g环己烷中48小时测量,称量干燥残余物,然后减去溶于环己烷的组分(除橡胶外)例如增量油、抗氧化剂、光稳定剂等重量,如下计算凝胶百分数:
- [0094]

$$\text{凝胶含量 (\%)} = \frac{[(\text{样品中EPDM初始重量}) - (\text{EPDM提取重量})]}{(\text{样品中EPDM初始重量})} \times 100\%$$

[0095] 剪切粘度 在500sec⁻¹的表观剪切速率下,用15×1mm的毛细口模在230°C测量的表观粘度,根据ASTM D-3835(1996)。

[0096] 在长径比(L/D)为52的Leistritz 27mm共旋双螺杆实验室挤出机TSE-27型中制备如下所示的实施例。固体材料和任意液体活性助剂加入第一进料部分,同时如果使用增量油则在固化反应期间在下游将其加入。挤出温度为205°C,挤出机的速度为400-450rpm。用约0.2pph适当的加工和热稳定剂制备所有实施例。然后将来自双螺杆挤出机的样品注塑成约2.0mm厚的片,从中模切出ISO37(1994)1型哑铃式试样和ISO34-1(1994)90°角切口试样,然后以25mm量规长度在500mm/min的测试速度下测量机械特性。

[0097] 表 I

[0098]

	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2	比较例 3
弹性体 -2, wt. %	51.2	51.2	51.2	51.2	53.0
PP, wt. %	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9
增量油, wt. %	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
TMPTA, wt. %	2.0	2.0	--	--	2.0
SPBD, wt. %	2.0	--	4.0	--	--
LPBD, wt. %	--	2.9	--	5.7	--
CaCO ₃ , wt. %	10.7	9.8	10.7	9.0	10.9
过氧化物, wt. %	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
BLKColor, wt. %	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硬度, 肖氏 A	77	78	75	78	75
压缩变定, %	56	54	64	62	57
油溶胀, wt. %	72	75	113	99	107
凝胶含量, wt. %	> 99.5	> 99.5	> 99.5	> 99.5	--
UTS, MPa	7.9	7.9	6.7	7.3	6.3
Ult. Elong. %	710	723	873	948	880
100%模量, MPa	3.9	3.7	3.2	3.7	3.2
撕裂强度, kN/m	40.4	38.5	39.2	40.2	36.9
剪切粘度 (5001/s), Pa·s	96	103	104	101	102

[0099] 在表 I 中, 实施例 1 和 2 使用 TMPTA 和 1,2- 聚丁二烯作为活性助剂。作为对照的比较例 1-3 在固化体系中仅用一种活性助剂。实施例 1 和 2 表现出的油溶胀值令人惊讶并

出人意料地优于比较例中的油溶胀值,因此表现出本发明的优点。压缩变定值也较低,其它特性即使不比比较例更好也与其基本相当。在没有增加化合物硬度或对粘度产生不利影响的情况下实现了这种效果。

[0100] 表 II

[0101]

	实施例 3	实施例 4
弹性体 -1, wt. %	49.6	--
弹性体 -2, wt. %	--	49.6
PP, wt. %	20.6	20.6
增量油, wt. %	11.0	11.0
TMPTA, wt. %	2.0	2.0
SPBD, wt. %	4.0	4.0
CaCO ₃ , wt. %	10.6	10.6
过氧化物, wt. %	0.2	0.2
BLKColor, wt. %	2.0	2.0
硬度, 肖氏 A	77	77
压缩变定, %	51	50
油溶胀, wt. %	78	81
UTS, MPa	7.7	7.6
100%模量, MPa	4.0	4.1
Ult. Elong, %	505	471
撕裂强度, kN/m	36.6	37.3

[0102] 表 II 说明含有不同水平的 ENB 三元单体的 EPDM 可成功用于本发明。

[0103] 表 III

[0104]

实验编号	实施例 5	比较例 4
橡胶共固化剂	SPBD	LVPBD
共固化剂类型和 1,2- 乙烯基含量	间同立构聚丁二烯 > 90% 乙烯基	无规立构聚丁二烯 10% 乙烯基
硬度, 肖氏 A	76	72
压缩变定, %	50	53
油溶胀, wt. %	78	92
UTS, MPa	6.5	5.3
Ult. Elong. %	351	313
100% 模量, MPa	3.8	2.9
撕裂强度, kN/m	38	36

[0105] 本表中的实施例使用 49.2wt. % 弹性体 -2、20.8wt. % PP、12.5wt. % 增量油、2.0wt. % TMPTA、10.3wt. % CaCO₃、0.2wt. % 过氧化物和 5.0wt. % 引用的橡胶共固化剂。

[0106] 表 III 说明结合 TMPTA 活性助剂一起使用的高乙烯基聚丁二烯和低乙烯基聚丁二烯活性助剂之间的差别。实施例 5 和比较例 4 的数据表明, 具有高乙烯基含量的间同立构聚丁二烯在改进油溶胀、压缩变定和拉伸特性方面令人惊讶地和出人意料地比具有低乙烯基含量的聚丁二烯更好。因此, 丁二烯基活性助剂应该含有至少 50% 1,2- 乙烯基含量, 从而在本发明中有效。

[0107] 表 IV

[0108]

实验编号	实施例 6	比较例 5	实施例 7
活性助剂	TMPTA	TMPTMA	BMI
活性助剂类型	丙烯酸酯	甲基丙烯酸酯	马来酰亚胺
硬度, 肖氏 A	81	77	80
压缩变定, %	49	78	53
油溶胀, wt. %	82	174	75
凝胶含量, wt. %	> 99.5	94.0	> 99.5

实验编号	实施例 6	比较例 5	实施例 7
UTS, MPa	8.6	5.5	8.0
Ult. Elong. %	539	660	495
100%模量, MPa	4.6	3.9	5.0
撕裂强度, kN/m	42.1	37.2	43.7
剪切粘度 (5001/s), Pa·s	174	170	163

[0109] 本表中的实施例使用 48.8wt. % 弹性体 -1、20.5wt. % PP、12.0wt. % 增量油、5.0wt. % SPBD、10.5wt. % CaCO₃、0.2wt. % 过氧化物和 3.0wt. % 引用的活性助剂。

[0110] 表 IV 说明在与 1,2- 聚丁二烯结合使用的各种类型活性助剂之间存在明显的差别。实施例 6 和比较例 5 的数据表明, 含有丙烯酸酯基团的活性助剂在减少油溶胀和压缩变定方面令人惊讶地远优于含有甲基丙烯酸酯基团的那些活性助剂。比较例 5 还说明, 部分固化的弹性体的物理特性次于实施例 6 中的完全固化弹性体 (参见, 例如比较例 5 的较低拉伸强度)。剪切粘度数据表现出令人惊讶和出人意料的结果, 即本发明共混物中经过氧化物固化的完全固化弹性体即使与部分固化的弹性体比较时也具有良好的流动性。实施例 7 说明, 含有至少两个酰亚胺基的多官能马来酰亚胺也是有效的。

[0111] 应该理解的是, 本发明并不限于本文中例举和描述的确切结构。因此, 通过本领域普通技术人员从本文所公开的内容中或通过源于本公开内容的常规实验可轻易获得的所有权宜修改均认为是在如权利要求书所限定的本发明精神和范围之内。