



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104411750 A

(43) 申请公布日 2015.03.11

(21) 申请号 201380031657.8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013.04.14

C08J 3/24(2006.01)

(30) 优先权数据

61/624,447 2012.04.16 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.12.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IL2013/050323 2013.04.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/156996 EN 2013.10.24

(71) 申请人 因瑞德有限公司

地址 以色列沙哈尔

(72) 发明人 尼灿·埃利亚胡

米尔科·佩莱格里尼

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 余刚 张英

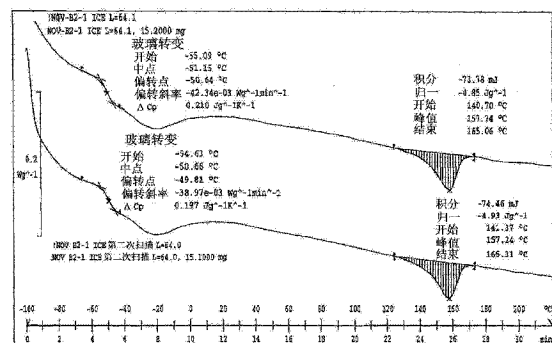
权利要求书10页 说明书20页 附图13页

(54) 发明名称

橡胶基质中包括热塑性硫化橡胶或结合至热塑性聚合物中的橡胶颗粒的弹性体前体

(57) 摘要

公开了具有改良性能的弹性体组合物的前体。所述前体包括可交联的橡胶、热塑性硫化橡胶、和交联剂。还公开了通过所述前体中的橡胶的交联产生的弹性体组合物以及所述前体和所述弹性体组合物的制造方法。



1. 一种弹性体材料的前体,所述前体包括:
橡胶;
并入所述橡胶的材料,所述材料选自热塑性硫化橡胶 (TPV)、TPV 的微粒、包含橡胶微粒的热塑性塑料、和它们的任何组合组成的组,和
至少一种交联剂。
2. 根据权利要求 1 所述的前体,其中所述橡胶的微粒包括回收利用的橡胶的微粒。
3. 根据权利要求 1 所述的前体,其中所述橡胶选自天然橡胶 (NR)、腈基丁二烯橡胶 (NBR)、氢化腈基丁二烯橡胶 (HNBR)、羧基化丁腈橡胶 (XNBR)、丁基橡胶 (IIR)、氯化丁基橡胶 (CIIR)、溴化丁基橡胶 (BIIR)、聚氯丁烯 (CR)、丁苯橡胶 (SBR)、聚丁二烯 (BR)、乙烯-丙烯-二烯三元聚合物 (EPDM)、乙烯-丙烯橡胶 (EPM)、聚氨酯甲酸酯橡胶 (PU)、丙烯酸橡胶 (ACM)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物橡胶 (EVM)、硅橡胶、和上述物的任何组合组成的组。
4. 根据权利要求 1 所述的前体,其中所述 TPV 选自下列类型的橡胶的 TPV 组成的组:聚丙烯 /EPDM(ppEPDM)、热塑性塑料-硅酮混合物、基于苯乙烯的热塑性硫化橡胶、聚(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯) (SBS)、苯乙烯异戊二烯丁二烯 (SIBS)、丙烯腈丁二烯苯乙烯 (ABS)、和苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物 (SEBS)、聚乙烯 /EPDM(peEPDM)、聚乙烯 /EPM(peEPM)、聚氨酯 (PU)、聚酰胺 / 丙烯酸橡胶 (paACM)、和热塑性聚酯弹性体 / 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物橡胶 (tpc-etEVM),和它们的任何组合。
5. 根据权利要求 4 所述的前体,其中所述 TPV 是 ppEPDM。
6. 根据权利要求 1 所述的前体,其中所述橡胶是 EPDM 以及所述 TPV 是 ppEPDM。
7. 根据权利要求 1 所述的前体,其中所述交联剂选自硫、过氧化物、酚醛树脂、胺、和丙烯酸酯组成的组。
8. 根据权利要求 7 所述的前体,其中所述交联剂是选自 4, 4-二(叔丁基过氧)戊酸丁基酯;二(叔丁基)过氧化物;二(叔丁基过氧异丙基)苯;二枯基过氧化物;和 2, 5-二甲基-2, 5-二(叔丁基过氧)己烷组成的组的过氧化物。
9. 根据权利要求 1 所述的前体,其中所述橡胶与选自热塑性硫化橡胶 (TPV)、包含橡胶微粒的热塑性塑料、和它们的任何组合组成的组的材料的重量比在 90:10 和 10:90 之间。
10. 根据权利要求 9 所述的前体,其中所述橡胶与选自热塑性硫化橡胶 (TPV)、包含橡胶微粒的热塑性塑料、和它们的任何组合组成的组的材料的重量比在 70:30 和 30:70 之间。
11. 根据权利要求 1 所述的前体,另外包括交联助剂。
12. 根据权利要求 11 所述的前体,其中所述交联助剂选自丙烯酸酯、三嗪、或具有饱和的二元酸的 1, 8-二氮杂二环-5, 4, 0-十一碳-7-烯 (DBU) 组成的组。
13. 根据权利要求 12 所述的前体,其中所述交联助剂是三甲基-醇-丙烷-三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA)
14. 根据权利要求 1 所述的前体,另外包括至少一种填充剂。
15. 根据权利要求 14 所述的前体,其中所述填充剂包括选自二氧化硅、云母、高岭土、粘土、煤尘、木质素、滑石、BaSO₄、CaCO₃、Al(OH)₃、Mg(OH)₂、ZnO、和 MgO 组成的组的物质。
16. 根据权利要求 14 所述的前体,其中所述前体包括按重量计 1%和 70%之间的填充剂。

17. 根据权利要求 1 所述的前体,另外包括炭黑。
18. 根据权利要求 17 所述的前体,其中所述前体包括按重量计 1%和 60%之间的炭黑。
19. 根据权利要求 18 所述的前体,其中所述前体包括按重量计 5%和 35%之间的炭黑。
20. 根据权利要求 1 所述的前体,其中所述前体不含有任何操作油。
21. 根据权利要求 1 所述的前体,其中所述前体不含有任何增塑剂。
22. 根据权利要求 1 所述的前体,另外包括增塑剂。
23. 根据权利要求 1 所述的前体,另外包括选自自由抗-臭氧剂、抗老化材料、和抗-降解剂组成的组的至少一种材料。
24. 一种用于制造弹性体材料的前体的方法,其中所述方法包括:
混合橡胶和选自自由 TPV、包含橡胶微粒的热塑性塑料、和它们的任何组合组成的组的至少一种材料;和
添加至少一种交联剂。
25. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述橡胶选自自由天然橡胶 (NR)、腈基丁二烯橡胶 (NBR)、氢化腈基丁二烯橡胶 (HNBR)、羧基化丁腈橡胶 (XNBR)、丁基橡胶 (IIR)、氯化丁基橡胶 (CIIR)、溴化丁基橡胶 (BIIR)、聚氯丁烯 (CR)、丁苯橡胶 (SBR)、聚丁二烯 (BR)、乙烯-丙烯-二烯三元聚合物 (EPDM)、硅橡胶、乙烯-丙烯橡胶 (EPM)、聚氨酯甲酸酯橡胶 (PU)、丙烯酸橡胶 (ACM)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物橡胶 (EVM)、和上述物的任何组合组成的组,以及所述 TPV 选自自由下列类型的橡胶的 TPV 组成的组:ppEPDM、热塑性塑料-硅酮混合物、基于苯乙烯的热塑性硫化橡胶、SBS、SEBS、SIBS、ABS、PU、peEPDM、peEPM、paACM 和 tpc-etEVM。
26. 根据权利要求 24 所述的方法,其中在选自自由混合器、挤出机、和研磨器组成的组的至少一种装置内进行所述混合步骤。
27. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述混合步骤包括在所述 TPV 的熔点之上的操作温度下混合。
28. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述混合步骤包括在 150 和 270°C 之间的操作温度下混合。
29. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述混合步骤包括混合直到观察到恒定的应力。
30. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述混合步骤包括以 90:10 和 10:90 之间的重量比(橡胶:其他物质)混合橡胶和选自自由 TPV、包含橡胶微粒的热塑性塑料、和它们的任何组合组成的组的材料的步骤。
31. 根据权利要求 30 所述的方法,其中所述混合步骤包括以 70:30 和 30:70 之间的重量比(橡胶:其他物质)混合橡胶和选自自由 TPV、包含橡胶微粒的热塑性塑料、和它们的任何组合组成的组的材料的步骤。
32. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述添加至少一种交联剂的步骤包括添加选自自由硫、过氧化物、和胺组成的组的至少一种交联剂。
33. 根据权利要求 32 所述的方法,其中所述添加至少一种交联剂的步骤包括添加选自自由 4,4-二(叔丁基过氧)戊酸丁基酯;二(叔丁基)过氧化物;二(叔丁基过氧异丙基)苯;二枯基过氧化物;和 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷组成的组的至少一种过

氧化物。

34. 根据权利要求 24 所述的方法,其中在内部混合器中进行所述混合步骤,以及另外包括在双辊研磨器上重新混炼的步骤,所述添加交联剂的步骤至少部分地在所述重新混炼的步骤的执行期间进行。

35. 根据权利要求 24 所述的方法,另外包括添加炭黑的步骤。

36. 根据权利要求 35 所述的方法,其中所述添加炭黑的步骤包括添加按重量计 1%和 60%之间的炭黑。

37. 根据权利要求 36 所述的方法,其中所述添加炭黑的步骤包括添加按重量计 5%和 35%之间的炭黑。

38. 根据权利要求 37 所述的方法,其中所述混合步骤包括在内部混合器内混合所述橡胶和选自由 TPV、包含橡胶微粒的热塑性塑料、和它们的任何组合组成的组的所述材料,所述添加炭黑的步骤包括将炭黑加入到所述内部混合器内,以及所述添加至少一种交联剂的步骤包括在从所述混合器取出之后,将交联剂加入到所述混合物中。

39. 根据权利要求 24 所述的方法,另外包括在所述混合步骤期间或之后添加交联助剂的步骤。

40. 根据权利要求 39 所述的方法,其中所述添加交联助剂的步骤包括添加 TMPTMA。

41. 根据权利要求 39 所述的方法,其中所述混合步骤包括在内部混合器内混合所述橡胶和选自由 TPV、包含橡胶微粒的热塑性塑料、和它们的任何组合组成的组的所述材料,所述添加至少一种交联剂的步骤包括在从所述混合器取出之后,将交联剂加入到所述混合物中,以及所述添加至少一种交联助剂的步骤包括在混合期间或从所述混合器取出之后,将交联助剂加入到所述混合物中。

42. 根据权利要求 24 的所述的方法,另外包括在研磨器上混炼所述橡胶和所述 TPV 的步骤,在所述混合步骤之后进行所述混炼步骤。

43. 根据权利要求 42 所述的方法,其中在所述添加至少一种交联剂的步骤之前进行所述混炼步骤。

44. 根据权利要求 42 所述的方法,其中所述添加至少一种交联剂的步骤至少部分地在进行所述混炼步骤时进行。

45. 根据权利要求 24 所述的方法,另外包括在织物基底上沉积在所述混合步骤中产生的混合物的步骤,同时通过压延机进料,从而产生材料的连续卷。

46. 根据权利要求 24 所述的方法,另外包括:

将在所述混合步骤中产生的混合物溶入溶剂;和

通过选自由下列各项组成的组的方法产生材料的连续卷:

将织物浸入到在所述溶解步骤中产生的溶液;和

利用在所述溶解步骤中产生的溶液刷涂织物。

47. 根据权利要求 24 所述的方法,另外包括将在所述添加交联剂的步骤中产生的材料进料至选自由高压釜、烤箱和鼓式硫化机组成的组的装置的步骤,以及进一步其中所述激活所述交联剂的步骤至少部分地在所述装置内进行。

48. 根据权利要求 24 所述的方法,另外包括研磨在所述激活所述交联剂的步骤中产生的至少部分交联的材料步骤。

49. 根据权利要求 24 所述的方法,另外包括添加填充剂的步骤。
50. 根据权利要求 49 所述的方法,其中所述添加无机填充剂的步骤包括添加包括选自二氧化硅、云母、高岭土、粘土、煤尘、木质素、滑石、BaSO₄、CaCO₃、Al(OH)₃、Mg(OH)₂、ZnO、和 MgO 组成的组的至少一种物质的填充剂的步骤,所述添加无机填充剂的步骤在所述添加至少一种交联剂的步骤之前或大体上同时进行。
51. 根据权利要求 24 所述的方法,另外包括在所述混合步骤期间注射加压气体的步骤。
52. 根据权利要求 51 所述的方法,其中所述加压气体包括 CO₂。
53. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述混合步骤包括在所述 TPV 的熔点之上的操作温度下混合。
54. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述混合步骤包括在 150 和 270°C 之间的操作温度下混合。
55. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述混合所述混合物的步骤包括混合所述混合物直到观察到恒定的应力的步骤。
56. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述方法不包括添加增塑剂的任何步骤。
57. 根据权利要求 24 所述的方法,另外包括添加增塑剂的步骤。
58. 根据权利要求 24 所述的方法,另外包括在所述混合步骤之后,将所述混合物进料至研磨器的步骤。
59. 根据权利要求 58 所述的方法,其中在将所述混合物进料至研磨器的所述步骤之后进行所述添加交联剂的步骤。
60. 根据权利要求 24-59 中任一项所述的方法,其中所述混合步骤包括在选自由挤出机和混合器组成的组的装置内,混合除了所述交联剂之外的所述化合物前体的所有组分。
61. 一种制造弹性体材料的方法,包括下列步骤:
通过根据权利要求 24-59 中任一项所述的方法制造弹性体材料的前体;和
激活所述交联剂。
62. 根据权利要求 61 所述的方法,其中所述激活所述交联剂的步骤另外包括通过选自由加热和利用 UV 光辐射组成的组的方法引发所述交联步骤的步骤。
63. 根据权利要求 61 所述的方法,另外包括将在所述添加交联剂的步骤中产生的材料进料至选自由高压釜、烤箱和鼓式硫化机组成的组的装置的步骤,以及进一步,其中所述激活所述交联剂的步骤至少部分地在所述装置内进行。
64. 一种根据权利要求 61 所述的方法制备的弹性体材料。
65. 一种制造弹性体材料的方法,包括下列步骤:
通过根据权利要求 62 所述的方法制造弹性体材料的前体;和激活所述交联剂。
66. 一种根据权利要求 65 所述的方法制备的弹性体材料。
67. 根据权利要求 66 所述的方法,其中所述激活所述交联剂的步骤另外包括通过选自由加热和利用 UV 光辐射组成的组的方法,引发所述交联步骤的步骤。
68. 一种根据权利要求 67 所述的方法制备的弹性体材料。
69. 根据权利要求 61 所述的方法,另外包括将在所述添加交联剂的步骤中产生的材料进料至选自由高压釜、烤箱和鼓式硫化机组成的组的装置的步骤,以及进一步,其中所述激

活所述交联剂的步骤至少部分地在所述装置内进行。

70. 一种根据权利要求 69 中定义的方法制备的弹性体材料。

71. 根据权利要求 61 所述的方法, 其中:

所述混合步骤包括:

在 170 和 220 °C 之间的混合器操作温度下, 混合 60 重量份的 EPDM 与 40 重量份的 ppEPDM;

所述添加交联剂的步骤包括:

在碳酸钙和二氧化硅上添加 5.3 重量份 40% 4, 4-二(叔丁基过氧)戊酸丁基酯粉末;

和

另外包括在所述添加交联剂的步骤之前执行的步骤:

添加 1.2 重量份的聚乙烯蜡;

添加 0.6 重量份的 ZnO;

添加 1.2 重量份的 MgO;

添加 12.0 重量份的炭黑;和

添加 3.5 重量份的 TMPTMA。

72. 一种根据权利要求 71 中定义的方法制备的弹性体材料。

73. 根据权利要求 1-23 中任一项所述的前体在屋顶材料中的用途。

74. 根据权利要求 1-23 中任一项所述的前体在密封材料中的用途。

75. 根据权利要求 1-23 中任一项所述的前体在机动车部件中的用途。

76. 根据权利要求 75 所述的用途, 其中所述机动车部件选自由门密封件和减震器组成的组。

77. 根据权利要求 1-23 中任一项所述的前体在用于柔性版印刷或凹版印刷的材料中的用途。

78. 根据权利要求 1-23 中任一项所述的前体在医疗设备中的用途。

79. 根据权利要求 1-23 中任一项所述的前体在防护衣中的用途。

80. 根据权利要求 1-23 中任一项所述的前体在用于汽车或火车的波纹管式风箱中的用途。

81. 根据权利要求 1-23 中任一项所述的前体在充气式产品中的用途。

82. 根据权利要求 1-23 中任一项所述的前体在膜中的用途。

83. 根据权利要求 1-23 中任一项所述的前体在隔膜中的用途。

84. 根据权利要求 64 所述的弹性体材料在屋顶材料中的用途。

85. 根据权利要求 64 所述的弹性体材料在密封材料中的用途。

86. 根据权利要求 64 所述的弹性体材料在机动车部件中的用途。

87. 根据权利要求 86 所述的用途, 其中所述机动车部件选自由门密封件和减震器组成的组。

88. 根据权利要求 64 所述的弹性体材料在用于柔性版印刷或凹版印刷的材料中的用途。

89. 根据权利要求 64 所述的弹性体材料在医疗设备中的用途。

90. 根据权利要求 64 所述的弹性体材料在防护衣中的用途。

91. 根据权利要求 64 所述的弹性体材料在用于汽车或火车的波纹管式风箱中的用途。
92. 根据权利要求 64 所述的弹性体材料在充气式产品中的用途。
93. 根据权利要求 64 所述的弹性体材料在膜中的用途。
94. 根据权利要求 64 所述的弹性体材料在隔膜中的用途。
95. 根据权利要求 66 所述的弹性体材料在屋顶材料中的用途。
96. 根据权利要求 66 所述的弹性体材料在密封材料中的用途。
97. 根据权利要求 66 所述的弹性体材料在机动车部件中的用途。
98. 根据权利要求 97 所述的用途,其中所述机动车部件选自由门密封件和减震器组成的组。
99. 根据权利要求 66 所述的弹性体材料在用于柔性版印刷或凹版印刷的材料中的用途。
100. 根据权利要求 66 所述的弹性体材料在医疗设备中的用途。
101. 根据权利要求 66 所述的弹性体材料在防护衣中的用途。
102. 根据权利要求 66 所述的弹性体材料在用于汽车或火车的波纹管式风箱中的用途。
103. 根据权利要求 66 所述的弹性体材料在充气式产品中的用途。
104. 根据权利要求 66 所述的弹性体材料在膜中的用途。
105. 根据权利要求 66 所述的弹性体材料在隔膜中的用途。
106. 根据权利要求 68 所述的弹性体材料在屋顶材料中的用途。
107. 根据权利要求 68 所述的弹性体材料在密封材料中的用途。
108. 根据权利要求 68 所述的弹性体材料在机动车部件中的用途。
109. 根据权利要求 108 所述的用途,其中所述机动车部件选自由门密封件和减震器组成的组。
110. 根据权利要求 68 所述的弹性体材料在用于柔性版印刷或凹版印刷的材料中的用途。
111. 根据权利要求 68 所述的弹性体材料在医疗设备中的用途。
112. 根据权利要求 68 所述的弹性体材料在防护衣中的用途。
113. 根据权利要求 68 所述的弹性体材料在用于汽车或火车的波纹管式风箱中的用途。
114. 根据权利要求 68 所述的弹性体材料在充气式产品中的用途。
115. 根据权利要求 68 所述的弹性体材料在膜中的用途。
116. 根据权利要求 68 所述的弹性体材料在隔膜中的用途。
117. 根据权利要求 70 所述的弹性体材料在屋顶材料中的用途。
118. 根据权利要求 70 所述的弹性体材料在密封材料中的用途。
119. 根据权利要求 70 所述的弹性体材料在机动车部件中的用途。
120. 根据权利要求 119 所述的用途,其中所述机动车部件选自由门密封件和减震器组成的组。
121. 根据权利要求 70 所述的弹性体材料在用于柔性版印刷或凹版印刷的材料中的用途。

122. 根据权利要求 70 所述的弹性体材料在医疗设备中的用途。
123. 根据权利要求 70 所述的弹性体材料在防护衣中的用途。
124. 根据权利要求 70 所述的弹性体材料在用于汽车或火车的波纹管式风箱中的用途。
125. 根据权利要求 70 所述的弹性体材料在充气式产品中的用途。
126. 根据权利要求 70 所述的弹性体材料在膜中的用途。
127. 根据权利要求 70 所述的弹性体材料在隔膜中的用途。
128. 根据权利要求 72 所述的弹性体材料在屋顶材料中的用途。
129. 根据权利要求 72 所述的弹性体材料在密封材料中的用途。
130. 根据权利要求 72 所述的弹性体材料在机动车部件中的用途。
131. 根据权利要求 130 所述的用途,其中所述机动车部件选自自由门密封件和减震器组成的组。
132. 根据权利要求 72 所述的弹性体材料在用于柔性版印刷或凹版印刷的材料中的用途。
133. 根据权利要求 72 所述的弹性体材料在医疗设备中的用途。
134. 根据权利要求 72 所述的弹性体材料在防护衣中的用途。
135. 根据权利要求 72 所述的弹性体材料在用于汽车或火车的波纹管式风箱中的用途。
136. 根据权利要求 72 所述的弹性体材料在充气式产品中的用途。
137. 根据权利要求 72 所述的弹性体材料在膜中的用途。
138. 根据权利要求 72 所述的弹性体材料在隔膜中的用途。
139. 根据权利要求 1-23 中任一项所述的前体在微流体设备中的用途。
140. 根据权利要求 64 所述的弹性体材料在微流体设备中的用途。
141. 根据权利要求 66 所述的弹性体材料在微流体设备中的用途。
142. 根据权利要求 68 所述的弹性体材料在微流体设备中的用途。
143. 根据权利要求 70 所述的弹性体材料在微流体设备中的用途。
144. 根据权利要求 72 所述的弹性体材料在微流体设备中的用途。
145. 根据权利要求 1-23 中任一项所述的前体在相变材料中的用途。
146. 根据权利要求 64 所述的弹性体材料在相变材料中的用途。
147. 根据权利要求 66 所述的弹性体材料在相变材料中的用途。
148. 根据权利要求 68 所述的弹性体材料在相变材料中的用途。
149. 根据权利要求 70 所述的弹性体材料在相变材料中的用途。
150. 根据权利要求 72 所述的弹性体材料在相变材料中的用途。
151. 一种由根据权利要求 1-23 中任一项所述的前体制造的微流体设备。
152. 根据权利要求 151 所述的微流体设备,其中所述微流体设备选自自由用于泵送流体流的设备;用于以阀门调节流体流的设备;用于混合试剂的设备;用于分离不同的化学和/或微粒物质的设备;用于浓缩不同的化学和/或微粒物质的设备;用于检测不同的化学和/或微粒物质的设备;和配置成执行上述物的任何组合的设备组成的组。
153. 根据权利要求 151 所述的微流体设备,其中通过激光雕刻生产所述微流体设备。

154. 一种由根据权利要求 64 所述的前体制造的微流体设备。

155. 根据权利要求 154 所述的微流体设备,其中所述微流体设备选自由用于泵送流体流的设备;用于阀门调节流体流的设备;用于混合试剂的设备;用于分离不同的化学和/或微粒物质的设备;用于浓缩不同的化学和/或微粒物质的设备;用于检测不同的化学和/或微粒物质的设备;和配置成执行上述物的任何组合的设备组成的组。

156. 根据权利要求 154 所述的微流体设备,其中通过激光雕刻生产所述微流体设备。

157. 一种由根据权利要求 66 所述的前体制造的微流体设备。

158. 根据权利要求 157 所述的微流体设备,其中所述微流体设备选自由用于泵送流体流的设备;用于阀门调节流体流的设备;用于混合试剂的设备;用于分离不同的化学和/或微粒物质的设备;用于浓缩不同的化学和/或微粒物质的设备;用于检测不同的化学和/或微粒物质的设备;和配置成执行上述物的任何组合的设备组成的组。

159. 根据权利要求 157 所述的微流体设备,其中通过激光雕刻生产所述微流体设备。

160. 一种由根据权利要求 68 所述的前体制造的微流体设备。

161. 根据权利要求 160 所述的微流体设备,其中所述微流体设备选自由用于泵送流体流的设备;用于阀门调节流体流的设备;用于混合试剂的设备;用于分离不同的化学和/或微粒物质的设备;用于浓缩不同的化学和/或微粒物质的设备;用于检测不同的化学和/或微粒物质的设备;和配置成执行上述物的任何组合的设备组成的组。

162. 根据权利要求 160 所述的微流体设备,其中通过激光雕刻生产所述微流体设备。

163. 一种由根据权利要求 70 所述的前体制造的微流体设备。

164. 根据权利要求 163 所述的微流体设备,其中所述微流体设备选自由用于泵送流体流的设备;用于阀门调节流体流的设备;用于混合试剂的设备;用于分离不同的化学和/或微粒物质的设备;用于浓缩不同的化学和/或微粒物质的设备;用于检测不同的化学和/或微粒物质的设备;和配置成执行上述物的任何组合的设备组成的组。

165. 根据权利要求 163 所述的微流体设备,其中通过激光雕刻生产所述微流体设备。

166. 一种由根据权利要求 72 所述的前体制造的微流体设备。

167. 根据权利要求 166 所述的微流体设备,其中所述微流体设备选自由用于泵送流体流的设备;用于阀门调节流体流的设备;用于混合试剂的设备;用于分离不同的化学和/或微粒物质的设备;用于浓缩不同的化学和/或微粒物质的设备;用于检测不同的化学和/或微粒物质的设备;和配置成执行上述物的任何组合的设备组成的组。

168. 根据权利要求 166 所述的微流体设备,其中通过激光雕刻生产所述微流体设备。

169. 一种用于热能存储系统的小室 100,其中所述小室包括:

与所述小室热接触的至少一个热交换单元 101;

位于所述小室内且与所述热交换单元热接触的,包括根据权利要求 1-23 中任一项所述的前体的相变材料 102;

位于所述小室内的热传导橡胶基质 103;和

位于所述小室内的橡胶微粒 104。

170. 一种用于热能存储系统的小室 100,其中所述小室包括:

与所述小室热接触的至少一个热交换单元 101;

位于所述小室内且与所述热交换单元热接触的,包括根据权利要求 64 所述的弹性体

材料的相变材料 102；

位于所述小室内的热传导橡胶基质 103；和

位于所述小室内的橡胶微粒 104。

171. 一种用于热能存储系统的小室 100, 其中所述小室包括：

与所述小室热接触的至少一个热交换单元 101；

位于所述小室内且与所述热交换单元热接触的, 包括根据权利要求 66 所述的弹性体材料的相变材料 102；

位于所述小室内的热传导橡胶基质 103；和

位于所述小室内的橡胶微粒 104。

172. 一种用于热能存储系统的小室 100, 其中所述小室包括：

与所述小室热接触的至少一个热交换单元 101；

位于所述小室内且与所述热交换单元热接触的, 包括根据权利要求 68 所述的弹性体材料的相变材料 102；

位于所述小室内的热传导橡胶基质 103；和

位于所述小室内的橡胶微粒 104。

173. 一种用于热能存储系统的小室 100, 其中所述小室包括：

与所述小室热接触的至少一个热交换单元 101；

位于所述小室内且与所述热交换单元热接触的, 包括根据权利要求 70 所述的弹性体材料的相变材料 102；

位于所述小室内的热传导橡胶基质 103；和

位于所述小室内的橡胶微粒 104。

174. 一种用于热能存储系统的小室 100, 其中所述小室包括：

与所述小室热接触的至少一个热交换单元 101；

位于所述小室内且与所述热交换单元热接触的, 包括根据权利要求 72 所述的弹性体材料的相变材料 102；

位于所述小室内的热传导橡胶基质 103；和

位于所述小室内的橡胶微粒 104。

175. 一种包括根据权利要求 1-23 中任一项所述的前体的相变材料。

176. 根据权利要求 175 所述的相变材料, 其中所述相变材料具有 120°C 和 280°C 之间的工作温度。

177. 一种包括根据权利要求 64 所述的弹性体材料的相变材料。

178. 根据权利要求 177 所述的相变材料, 其中所述相变材料具有 120°C 和 280°C 之间的工作温度。

179. 一种包括根据权利要求 66 所述的弹性体材料的相变材料。

180. 根据权利要求 179 所述的相变材料, 其中所述相变材料具有 120°C 和 280°C 之间的工作温度。

181. 一种包括根据权利要求 68 所述的弹性体材料的相变材料。

182. 根据权利要求 181 所述的相变材料, 其中所述相变材料具有 120°C 和 280°C 之间的工作温度。

183. 一种包括根据权利要求 70 所述的弹性体材料的相变材料。

184. 根据权利要求 183 所述的相变材料,其中所述相变材料具有 120°C 和 280°C 之间的工作温度。

185. 一种包括根据权利要求 72 所述的弹性体材料的相变材料。

186. 根据权利要求 185 所述的相变材料,其中所述相变材料具有 120°C 和 280°C 之间的工作温度。

橡胶基质中包括热塑性硫化橡胶或结合至热塑性聚合物中的橡胶颗粒的弹性体前体

[0001] 相关申请的引用

[0002] 该申请要求于 2012 年 4 月 16 日提交的美国临时专利申请号 61/624, 447 的优先权, 其全部内容结合在此以供参考。

技术领域

[0003] 本发明总体上涉及弹性体组合物的前体, 用于制造它们的方法, 和由这样的前体形成的弹性体。具体地, 本发明涉及结合天然的或合成的橡胶与热塑性硫化橡胶、热塑性硫化橡胶的微粒、包括橡胶微粒的热塑性塑料、或包括回收利用的橡胶的微粒的热塑性塑料的弹性体组合物的前体。

背景技术

[0004] 在一个半世纪以前就发现了橡胶的硫化(使用硫交联聚合物链)。从那以后, 发现了基于天然的或合成的橡胶的交联的弹性体组合物从汽车到医学到印刷范围的应用。

[0005] 然而, 对于它们的应用, 橡胶的性能并不总是理想的。例如, 柔性版印刷(苯胺印刷, flexographic printing) 利用橡胶雕刻板, 但是最终的印刷品质有时限于由橡胶生产的板的品质的固有限制, 例如, 橡胶薄片的有限的硬度, 包含从板滤出的增塑剂的必要性, 等等。例如, 为了获得良好的机械性能, 必须将化合物与所谓的“增强填充剂”如炭黑或二氧化硅混合。在没有增强填充剂的情况下, 橡胶化合物的机械性能太弱。

[0006] 在很多情况下, 尽管橡胶具有缺点, 其他弹性体也不适于用于具体的应用。例如, 虽然热塑性聚合物需要很少或不需要混炼, 但是它们缺少弹性性能, 以及通常地, 通过配方的改变显著地改变它们的特性, 这是不可能的, 因而限制它们适于应用的类型。

[0007] 因而, 仍然存在对可用于产生弹性体的配方的长期需要, 其结合橡胶的有利性能(低成本、高的耐化学性和耐热性, 装载填充剂的能力) 与其他弹性体如热塑性聚合物的有利性能。

发明内容

[0008] 本发明的目的是满足这种长期需要。具体地, 公开弹性体材料的前体, 其中前体包括天然的和 / 或合成橡胶和热塑性硫化橡胶 (TPV) 连同交联剂的混合物, 连同用于制造这种前体的方法, 利用前体制备弹性体材料的方法, 和由其生产的弹性体材料。发明人惊讶地发现, 橡胶和 TPV 的组合提供具有以下物理性能的最终弹性体产物, 如硬度、弹性、和流变学性能, 它们比单独的橡胶或 TPV 的性能更优越。另外, 前体结合 TPV 的令人满意的塑性性能与橡胶容忍填充剂如炭黑的能力。在某些实施例中, 前体不含有增塑剂或其他添加剂, 它们可在应用期间滤去, 引起在弹性体薄片形成气泡等。

[0009] 因此, 本发明的目标是, 公开弹性体材料的前体, 所述前体包括: 橡胶; 结合至所述橡胶的材料, 所述材料选自热塑性硫化橡胶 (TPV)、TPV 的微粒、包含橡胶微粒的热塑

性塑料、和它们的任何组合组成的组,和至少一种交联剂。

[0010] 本发明的进一步的目标是公开这样的前体,其中所述橡胶的微粒包括回收利用的橡胶的微粒。

[0011] 本发明的进一步的目标是,公开如上述的任何一个中定义的这样的前体,其中所述橡胶选自天然橡胶(NR)、腈基丁二烯橡胶(NBR)、氢化腈基丁二烯橡胶(HNBR)、羧基化丁腈橡胶(XNBR)、丁基橡胶(IIR)、氯化丁基橡胶(CIIR)、溴化丁基橡胶(BIIR)、聚氯乙烯(CR)、丁苯橡胶(SBR)、聚丁二烯(BR)、乙烯-丙烯-二烯三元聚合物(EPDM)、乙烯-丙烯橡胶(EPM)、硅橡胶、丙烯酸橡胶(ACM)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物橡胶(EVM)、聚氨酯甲酸酯橡胶(PU)、和上述物的任何组合组成的组。

[0012] 本发明的进一步的目标是,公开如上述的任何一个中定义的这样的前体,其中所述TPV选自下列类型的橡胶的TPV组成的组:聚丙烯/EPDM(ppEPDM)、热塑性塑料-硅酮混合物、基于苯乙烯的热塑性硫化橡胶、聚(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)(SBS)、苯乙烯异戊二烯丁二烯(SIBS)、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物(SEBS)、聚乙烯/EPDM(peEPDM)、聚乙烯/EPM、聚氨酯(PU)、聚酰胺/丙烯酸橡胶(paACM)、和热塑性聚酯弹性体/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物橡胶(tpc-etEVM)。在本发明的某些实施例中,所述TPV选自ppEPDM、peEPDM、paACM或tpc-etEVM组成的组。

[0013] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个中定义的这样的前体,其中所述橡胶是EPDM以及所述TPV是ppEPDM。

[0014] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个中定义的这样的前体,其中所述橡胶是EPDM以及所述TPV是peEPDM。

[0015] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个中定义的这样的前体,其中所述橡胶是ACM以及所述TPV是paACM。

[0016] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个中定义的这样的前体,其中所述橡胶是EVM以及所述TPV是tpc-etEVM。

[0017] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个中定义的这样的前体,其中所述交联剂选自硫过氧化物和胺组成的组。在本发明的某些实施例中,所述交联剂是选自4,4-二(叔丁基过氧)戊酸丁酯;二(叔丁基)过氧化物;二(叔丁基过氧异丙基)苯;二枯基过氧化物;和2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷组成的组的过氧化物。

[0018] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的前体,所述橡胶与选自热塑性硫化橡胶(TPV)、包含橡胶微粒的热塑性塑料和它们的任何组合组成的组的材料的重量比在90:10和10:90之间。在本发明的某些实施例中,所述橡胶与选自热塑性硫化橡胶(TPV)、包含橡胶微粒的热塑性塑料和它们的任何组合组成的组的材料的重量比在70:30和30:70之间。

[0019] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的前体,另外包括交联助剂(cross-linking co-agent)。在本发明的某些实施例中,所述交联助剂是丙烯酸酯、三嗪、或具有饱和的二元酸的1,8-二氮杂二环-5,4,0-十一碳-7-烯(DBU)。在本发明的某些实施例中,所述交联助剂是三甲基-醇-丙烷-三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)。

[0020] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的前体,另外包括至少一种无机填充剂。在本发明的某些实施例中,所述填充剂包括选自二氧化硅、云母、高

岭土、粘土、煤尘、木质素、滑石、BaSO₄、CaCO₃、Al(OH)₃、Mg(OH)₂、ZnO、和 MgO 组成的组的物质。在本发明的某些实施例中，所述前体包括按重量计 1% 和 70% 之间的无机填充剂。

[0021] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的前体，另外包括炭黑。在本发明的某些实施例中，其中所述前体包括按重量计 1% 和 60% 之间的炭黑。在本发明的某些实施例中，所述前体包括按重量计 5% 和 35% 之间的炭黑。

[0022] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的前体，其中所述前体不含有任何操作油 (process oil)。

[0023] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的前体，其中所述前体不含有任何增塑剂。

[0024] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的前体，另外包括增塑剂。

[0025] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的前体，另外包括选自自由抗 - 臭氧剂、抗 - 老化材料、和抗 - 降解剂组成的组的至少一种材料。

[0026] 本发明的进一步的目标是公开用于制造弹性体材料的前体的方法，其中所述方法包括 (a) 混合橡胶和选自自由 TPV、包含橡胶微粒的热塑性塑料和它们的任何组合组成的组的至少一种材料；和 (b) 添加至少一种交联剂。

[0027] 本发明的进一步的目标是公开这样的方法，其中所述橡胶选自自由天然橡胶 (NR)、腈基丁二烯橡胶 (NBR)、氢化腈基丁二烯橡胶 (HNBR)、羧基化丁腈橡胶 (XNBR)、丁基橡胶 (IIR)、氯化丁基橡胶 (CIIR)、溴化丁基橡胶 (BIIR)、聚氯乙烯 (CR)、丁苯橡胶 (SBR)、聚丁二烯 (BR)、乙烯 - 丙烯 - 二烯三元聚合物 (EPDM)、乙烯 - 丙烯橡胶 (EPM)、硅橡胶、丙烯酸橡胶 (ACM)、乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物橡胶 (EVM)、聚氨酯甲酸酯橡胶 (PU) 和上述物的任何组合组成的组，以及所述 TPV 选自自由下列类型的橡胶的 TPV 组成的组：ppEPDM、热塑性塑料 - 硅酮混合物、基于苯乙烯的热塑性硫化橡胶、聚(苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯) (SBS)、苯乙烯异戊二烯丁二烯 (SIBS)、丙烯腈丁二烯苯乙烯 (ABS)、苯乙烯 - 乙烯 - 丁烯 - 苯乙烯共聚物 (SEBS)、聚乙烯 / EPDM (peEPDM)、聚乙烯 / EPM (peEPM)、聚氨酯 (PU)、聚酰胺 / 丙烯酸橡胶 (paACM)、和热塑性聚酯弹性体 / 乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物橡胶 (tpc-etEVM)。

[0028] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的方法，其中在选自自由混合器、挤出机、和研磨器组成的组的至少一种装置内进行所述混合步骤。

[0029] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的方法，其中所述混合步骤包括在所述 TPV 的熔点之上的操作温度下混合。

[0030] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的方法，其中所述混合步骤包括在 150 和 270°C 之间的操作温度下混合。

[0031] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的方法，其中所述混合步骤包括混合，直到观察到恒定的应力。

[0032] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的方法，其中所述混合步骤包括以 90 : 10 和 10 : 90 之间的重量比 (橡胶 : 其他物质) 混合橡胶和选自自由 TPV、包含橡胶微粒的热塑性塑料和它们的任何组合组成的组的材料的步骤。在本发明的某些实施例中，所述混合步骤包括以 70 : 30 和 30 : 70 之间的重量比 (橡胶 : 其他物质) 混合橡胶和选自自由 TPV、包含橡胶微粒的热塑性塑料和它们的任何组合组成的组的材料的步骤。

[0033] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的方法,其中所述添加至少一种交联剂的步骤包括添加选自自由硫、过氧化物、或胺组成的组的至少一种交联剂。在本发明的某些实施例中,所述添加至少一种交联剂的步骤包括添加选自自由 4,4-二(叔丁基过氧)戊酸丁酯;二(叔丁基)过氧化物;二(叔丁基过氧异丙基)苯;二枯基过氧化物;和 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷组成的组的至少一种过氧化物。

[0034] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的方法,其中在内部混合器中进行所述混合步骤,以及另外包括双辊研磨器上重新混炼的步骤,所述添加交联剂的步骤至少部分地在所述重新混炼的步骤的执行期间进行。

[0035] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的方法,另外包括添加炭黑的步骤。在本发明的某些实施例中,所述添加炭黑的步骤包括添加按重量计 1%和 60%之间的炭黑。在本发明的某些实施例中,所述添加炭黑的步骤包括添加按重量计 5%和 35%之间的炭黑。在本发明的某些实施例中,所述混合步骤包括在内部混合器内混合所述橡胶和选自自由 TPV、包含橡胶微粒的热塑性塑料、和它们的任何组合组成的组的所述材料,所述添加炭黑的步骤包括将炭黑添加到所述内部混合器中,以及所述添加至少一种交联剂的步骤包括在从所述混合器取出之后,将交联剂添加到所述混合物中。

[0036] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的方法,另外包括在所述混合步骤期间或之后添加交联助剂的步骤。在本发明的某些实施例中,所述添加交联助剂的步骤包括添加 TMPTMA。在本发明的某些实施例中,所述混合步骤包括在内部混合器内混合所述橡胶和选自自由 TPV、包含橡胶微粒的热塑性塑料、和它们的任何组合组成的组的所述材料,所述添加至少一种交联剂的步骤包括在从所述混合器取出之后将交联剂添加到所述混合物中,以及所述添加至少一种交联助剂的步骤包括在混合期间,或在从所述混合器取出之后将所述交联助剂添加到所述混合物中。

[0037] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的方法,另外包括在研磨器上混炼所述橡胶和所述 TPV 的步骤,在所述混合步骤之后进行所述混炼步骤。在本发明的某些实施例中,在所述添加至少一种交联剂的步骤之前进行所述混炼步骤。在本发明的某些实施例中,至少部分地在进行所述混炼步骤时进行所述添加至少一种交联剂的步骤。

[0038] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的方法,另外包括在通过压延机(calendar)进料时,将在所述混合步骤中产生的混合物沉积到织物基底上的步骤,从而产生材料的连续卷。

[0039] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的方法,另外包括:(a) 将在所述混合步骤中产生的混合物溶入溶剂;和(b) 通过选自自由下列组成的组的方法产生材料的连续卷:(i) 将织物浸入在所述溶解的步骤中产生的溶液;和(ii) 利用在所述溶解的步骤中产生的溶液刷涂织物。

[0040] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的方法,另外包括将在所述添加交联剂的步骤中产生的材料进料至选自自由高压釜、烤箱和鼓式硫化机组成的组的装置的步骤,以及进一步的,其中所述激活所述交联剂的步骤至少部分地在所述装置内进行。

[0041] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的方法,另外包括研

磨在所述激活所述交联剂的步骤中产生的至少部分地交联的材料步骤。

[0042] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的方法,另外包括添加无机填充剂的步骤。在本发明的某些实施例中,所述添加无机填充剂的步骤包括添加至少一种物质的填充剂的步骤,其中所述物质选自自由二氧化硅、云母、高岭土、粘土、煤尘、木质素、滑石、BaSO₄、CaCO₃、Al(OH)₃、Mg(OH)₂、ZnO、和 MgO 组成的组,在所述添加至少一种交联剂的步骤之前或大体上同时地进行所述添加无机填充剂的步骤。

[0043] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的方法,另外包括在所述混合步骤期间注射加压气体的步骤。在本发明的某些实施例中,所述加压气体包括 CO₂。

[0044] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的方法,其中所述混合步骤包括在所述 TPV 的熔点之上的操作温度下混合。

[0045] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的方法,其中所述混合步骤包括在 150 和 270°C 之间的操作温度下混合。

[0046] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的方法,其中所述混合所述混合物的步骤包括混合所述混合物,直到观察到恒定的应力的步骤。

[0047] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的方法,其中所述方法不包括添加增塑剂的任何步骤。

[0048] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的方法,另外包括添加增塑剂的步骤。

[0049] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的方法,另外包括在所述混合步骤之后,将所述混合物进料至研磨器中的步骤。在本发明的某些实施例中,在所述将所述混合物进料至研磨器中的步骤之后,进行所述添加交联剂的步骤。

[0050] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的这样的方法,其中所述混合步骤包括在选自挤出机和混合器组成的组的装置内,混合除了所述交联剂之外的所述化合物前体的所有组分。

[0051] 本发明的进一步的目标是公开制造弹性体材料的方法,包括 (a) 通过上述定义的任何方法制造弹性体材料的前体,和 (b) 激活所述交联剂。

[0052] 本发明的进一步的目标是公开制造弹性体材料的这样的方法,其中所述激活所述交联剂的步骤另外包括通过选自自由加热和利用 UV 光辐射组成的组的方法引发所述交联步骤的步骤。

[0053] 本发明的进一步的目标是公开用于制造弹性体材料的这样的方法,另外包括将在所述添加交联剂的步骤中产生的材料进料至选自自由高压釜、烤箱和鼓式硫化机 (rotocure) 组成的组的装置的步骤,以及进一步,其中所述激活所述交联剂的步骤至少部分地在所述装置内进行。

[0054] 本发明的进一步的目标是公开用于制造如上述定义的弹性体材料的方法,其中所述混合步骤包括在 170 和 220°C 之间的混合器操作温度下,混合 60 重量份的 EPDM 和 40 重量份的 ppEPDM;所述添加交联剂的步骤包括在碳酸钙和二氧化硅上添加 5.3 重量份的 40% 4,4-二(叔丁基过氧)戊酸丁基酯粉末;以及另外包括在所述添加交联剂的步骤之前执行的步骤:(a) 添加 1.2 重量份的聚乙烯;(b) 添加 0.6 重量份 ZnO;(c) 添加 1.2 重量份 MgO;

(d) 添加 12.0 重量份炭黑 ;和 (e) 添加 3.5 重量份 TMPTMA。

[0055] 本发明的进一步的目标是公开根据上述公开的任何方法制备的弹性体材料,包含如上述的任何一个定义的前体和 / 或弹性体材料的任何组合。

[0056] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的前体和 / 或弹性体材料,包含如上述的任何一个定义的前体和 / 或弹性体材料的任何组合,在至少一个下列项目中的应用:屋顶材料;密封材料;机动车部件(在某些实施例中,所述机动车部件选自自由门密封件和减震器组成的组);用于苯胺印刷或凹版印刷的材料;医疗设备;防护衣;用于公共汽车或火车的波纹管式风箱 (concertina bellow);充气式产物。

[0057] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的前体和 / 或弹性体材料,包含如上述的任何一个定义的前体和 / 或弹性体材料的任何组合,在微流体设备中的应用。

[0058] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的前体和 / 或弹性体材料,包含如上述的任何一个定义的前体和 / 或弹性体材料的任何组合,在相变材料中的应用。

[0059] 本发明的进一步的目标是公开如上述的任何一个定义的前体和 / 或弹性体材料,包含如上述的任何一个定义的前体和 / 或弹性体材料的任何组合,在膜或隔膜中的应用。

[0060] 本发明的进一步的目标是公开由如上述的任何一个定义的前体和 / 或弹性体材料制造微流体设备,包含如上述的任何一个定义的前体和 / 或弹性体材料的任何组合。在本发明的某些实施例中,微流体设备选自自由用于泵送流体流的设备;用于阀门调节流体流的设备;用于混合试剂的设备;用于分离不同的化学和 / 或微粒物质的设备;用于浓缩不同的化学和 / 或微粒物质的设备;用于检测不同的化学和 / 或微粒物质的设备;和配置成执行上述物的任何组合的设备组成的组。在本发明的某些实施例中,通过激光雕刻产生微流体设备。

[0061] 本发明的进一步的目标是公开包括如上述的任何一个定义的前体和 / 或弹性体材料的相变材料,包含如上述的任何一个定义的前体和 / 或弹性体材料的任何组合。在本发明的某些实施例中,相变材料的工作温度在 120°C 和 280°C 之间。

[0062] 本发明的进一步的目标是公开用于热储能系统的小室 (cell) 100,其中所述小室包括与所述小室热接触的至少一个热交换单元 101;包括如上述的任何一个定义的前体和 / 或弹性体材料的相变材料 102(包含如上述的任何一个定义的前体和 / 或弹性体材料的任何组合),位于所述小室内且与所述热交换单元热接触;位于所述小室内的热传导橡胶基质 (rubber matrix) 103;和位于所述小室内的橡胶微粒 104。

附图说明

[0063] 现在将参考附图描述本发明,其中:

[0064] 图 1 显示此处公开的前体在微流体和相变材料应用中的应用的示意图。

[0065] 图 2 显示由根据此处公开的发明的一个实施例的前体制备的弹性体的样品的 TGA 分析的结果。

[0066] 图 3 显示由根据此处公开的发明的一个实施例的前体制备的弹性体的样品的 DSC

分析的结果。

[0067] 图 4 显示此处公开的组合物个体成分的 DSC 分析的结果。

[0068] 图 5 显示此处公开的前体的几个实施例的 DSC 分析的结果。

[0069] 图 6 显示基于 NBR 的许多组合物的 DSC 分析的结果 ;和

[0070] 图 7 显示含有二氧化硅填充剂的本领域已知的典型的橡胶组合物的 TGA 分析的结果。

具体实施方式

[0071] 在以下描述中,将描述本发明的多个方面。为了说明的目的,阐述具体的细节,以便提供本发明的彻底的理解。本领域的技术人员将显然可见,在不影响它的本质特征的情况下,存在细节不同的本发明的其他实施例。因此,本发明不限于附图中图示的和说明书和实例中描述的内容,但是仅如在随附的权利要求中指示的内容,其适当的范围仅通过所述权利要求的最广义的解释确定。

[0072] 如此处应用的,术语“交联”指的是聚合物的链彼此结合的任何过程。因而,橡胶的“硫化作用”是如此处使用的术语“交联”的一个实例。

[0073] 发明人发现,可有益地通过包括热塑性硫化橡胶 (TPV) 和 / 或包含橡胶微粒的热塑性塑料 (其可能是回收利用的橡胶) 来改变广泛的橡胶的性能。对本发明有用的橡胶的非限制性实例包含天然橡胶 (NR)、腈基丁二烯橡胶 (NBR)、氢化腈基丁二烯橡胶 (HNBR)、羧基化丁腈橡胶 (XNBR)、丁基橡胶 (IIR)、氯化丁基橡胶 (CIIR)、溴化丁基橡胶 (BIIR)、聚氯丁烯 (CR)、丁苯橡胶 (SBR)、聚丁二烯 (BR)、乙烯-丙烯-二烯三元聚合物 (EPDM)、乙烯-丙烯橡胶 (EPM)、硅橡胶、聚氨酯甲酸酯橡胶 (PU)、丙烯酸橡胶 (ACM)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物橡胶 (EVM)、和它的混合物。

[0074] 发现对改变橡胶的性能有用的 TPV 的非限制性实例包含聚丙烯-EPDM 混合物 (ppEPDM)、硅酮-热塑性塑料混合物如市场上可买到的 TPSiV™ (Dow)、基于苯乙烯的 TPV 如市场上可买到的 **MULTIFLEX®** (Dow)、聚(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯) (SBS)、苯乙烯异戊二烯丁二烯 (SIBS)、丙烯腈丁二烯苯乙烯 (ABS)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物 (SEBS)、聚乙烯/EPDM (peEPDM)、聚乙烯/EPM (peEPM)、聚氨酯 (PU)、聚酰胺/丙烯酸橡胶 (paACM)、和热塑性聚酯弹性体/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物橡胶 (tpc-etEVM)。

[0075] 相对于基于一种或其他材料的配方,橡胶/TPV 配方显著地减少膨胀和浸出。因为,在优选的实施例中,无机材料仅仅占材料的总重量的不超过几个百分点的比例,这些配方显著地比用于弹性体材料的典型应用的很多材料更清洁,如激光-雕刻微流体设备中的柔版印刷。用于印刷应用的本发明的橡胶/TPV 配方的另外的优势包含相对于当前技术已知的配方更快的消融 (ablation, 切除), 和由于材料的更大的硬度,印刷期间的更少的阴影。另外,可通过交联的水平控制最终产品的物理性能,可通过添加的交联剂的量或交联条件控制所述交联的水平。

[0076] 因而,提供这样的弹性体组合物的前体在本发明的范围内。在本发明的某些实施例中,前体包括可交联的橡胶、至少一种 TPV、和至少一种交联剂。在本发明的优选的实施例中,橡胶和 TPV 选自上述给出的材料。在优选的实施例中,橡胶与 TPV 的重量比在 90:10 和 10:90 之间。在更优选的实施例中,橡胶与 TPV 的重量比在 70:30 和 30:70 之间。弹性

体的硬度计硬度 (Durometer hardness) 尤其取决于橡胶 :TPV 比例 ;因而,给出的前体样品中使用的具体的比例将取决于期望的最终弹性体产物的性能。因而,可微调来源于本发明的前体的弹性体产物的性能,以适应具体应用的需要 (参考下面的实例 5)。

[0077] 交联剂可能是本领域已知的任何适当的试剂。适当的交联剂的非限制性实例包含硫、过氧化物、酚醛树脂、胺、和丙烯酸酯。

[0078] 交联助剂可以是本领域已知的任何适当的试剂。硫供体交联剂的非限制性实例包含二硫代氨基甲酸酯、秋兰姆、噻唑、胍、和亚磺酰胺。

[0079] 然而,在本发明的最优选的实施例中,使用过氧化物交联剂,因为这些材料可与单一的碳-碳键反应,以及因而产生更高的固化密度和更好的压缩形变。压缩形变在印刷应用中特别重要,因为它代表通过对平板进行每一次印刷压痕的冲击之后是印刷之间的短暂恢复的印刷改变的耐受性。另外,某些过氧化物试剂比硫交联剂在交联期间产生较少的气味。发现在本发明中有用的过氧化物交联剂的非限制性实例包含 4,4-二(叔丁基过氧)戊酸丁酯;二(叔丁基)过氧化物;二(叔丁基过氧异丙基)苯;二枯基过氧化物;和 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷。可与过氧化物一起使用的交联助剂的实例包含 BMI-MP、EDMA、1,2-BR、DATP、DVB、TAC、TAIC、和 TAP。可在惰性材料的颗粒上如二氧化硅支撑交联剂。因为最终的弹性体产物的物理性能取决于交联的水平,添加到前体中的交联剂的量将取决于具体的应用。在典型的实施例中,交联剂的量是相对于橡胶和 TPV 的总重量按重量计 5% 的数量级。

[0080] 不需要完全地交联通过固化前体产生的最终的弹性产物。因而,在本发明的某些实施例中,大体上完全地交联最终的弹性体产物,而在其他实施例中,仅部分地交联。

[0081] 在本发明的某些实施例中,前体也包括交联助剂。交联助剂可能是本领域已知的任何这样的试剂。在本发明的某些实施例中,交联助剂包括丙烯酸酯、三嗪、或具有饱和的二元酸的 1,8-二氮杂二环-5,4,0-十一碳-7-烯 (DBU)。在本发明的优选的实施例中,使用丙烯酸交联助剂。适当的交联助剂的实例是三甲基-醇-丙烷-三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA)。

[0082] 在本发明的某些实施例中,前体也包括填充剂。在某些实施例中,前体包括按重量计 1% 和 70% 之间的填充剂。填充剂可以是本领域已知的任何适当的材料。可与本发明的前体一起使用的填充剂的实例包含二氧化硅、云母、高岭土、粘土、煤尘、木质素、滑石、BaSO₄、CaCO₃、Al(OH)₃、Mg(OH)₂、ZnO、和 MgO。

[0083] 在本发明的某些实施例中,前体另外含有炭黑。典型地,在包含炭黑的那些实施例中,前体包括按重量计 1% 和 60% 之间的炭黑。在包含炭黑的优选的实施例中,前体包括按重量计 5% 和 35% 之间的炭黑。

[0084] 在本发明的优选的实施例中,除了橡胶和 TPV 之外的添加剂的总重量不超过橡胶和 TPV 的总重量。发明人发现,过量的添加剂的添加导致过多的化合物硬度和不能接受的低弹性和伸长率。

[0085] 在某些实施例中,前体含有增塑剂。可使用适于与橡胶和 TPV 一起使用和与橡胶和 TPV 相容的本领域已知的任何增塑剂。

[0086] 在其他实施例中,前体不含有增塑剂如矿物油。实际上,发明人发现,对于某些应用,这样的添加剂实际上可减少前体或最终的弹性体产物的品质,因为它们趋向于在研磨

期间来到表面以及因而封闭 (block, 阻塞) 研磨介质。它们还给出可膨胀或损失材料和可在长期的存储期间可渗出 (sweat out) 的化合物。在很多应用中, 将前体结合至聚酯薄膜, 结合至织物, 或结合至金属。增塑剂的渗出可减少橡胶层和支持层之间的粘附, 引起使用期间的剥离 (debonding, 去结合)。另外, 增塑剂可减少组合物的残留的热塑性的效力。

[0087] 公开通过交联, 由前体产生的弹性体组合物也在本发明的范围内。在某些实施例中, 将 TPV 内部地交联, 或交联至橡胶的聚合物链。可通过本领域已知的任何方法完成交联。在优选的实施例中, 通过加热或利用 UV 光的辐射引发交联。

[0088] 本发明的弹性体可用于将使用热塑性塑料或橡胶的任何应用中。这样的应用的非限制性实例包含屋顶、密封、机动车部件如门密封件和减震器、苯胺印刷或凹版印刷、医疗器械、防护衣、用于公共汽车或火车的波纹管式风箱、充气式产物、膜、隔膜, 等。

[0089] 本发明的弹性体还可以生产作为织物的连续卷上的涂层。在某些实施例中, 在织物基底上混合前体混合物, 同时通过压延机进料。在其他实施例中, 将混合物溶入适当的溶剂中。然后, 通过本领域已知的方法如散布-涂覆或通过将织物浸入溶液, 由溶液生产材料的连续卷。

[0090] 公开用于制造弹性体材料的前体的方法也在本发明的范围内。该方法包括 (a) 混合橡胶和选自由 TPV、包含橡胶微粒的热塑性塑料和它们的任何组合组成的组的至少一种材料; 和 (b) 添加至少一种交联剂。在方法的某些实施例中, 它也包括添加交联助剂的步骤。在方法的某些实施例中, 它也包括一个或更多添加另外的成分的步骤, 如炭黑、聚合物、或无机填充剂如二氧化硅、云母、高岭土、粘土、煤尘、木质素、滑石、BaSO₄、CaCO₃、Al(OH)₃、Mg(OH)₂、ZnO、或 MgO。

[0091] 在该方法的某些实施例中, 在装置中执行混合, 如内部混合器或挤出机。在优选的实施例中, 装置的操作温度在热塑性成分的熔点之上 (典型地操作温度是 150-270°C)。在本发明的优选的实施例中, 混合继续, 至少直到获得均匀的混合物。在本发明的某些实施例中, 混合继续, 直到在混合器中获得恒定的应力读数。

[0092] 仅在完成混合之后, 执行交联剂的添加。在典型的实施例中, 在从执行混合的装置去除其他成分的混合物之后, 添加交联剂。发明人发现, 最终的弹性体产物的性能对混合步骤的细节不是非常敏感, 除了必须在橡胶和热塑性材料的初始混合之后执行交联剂的添加之外。通常地, 在混合所有其他成分之后执行这个步骤, 但是可在橡胶和热塑性材料的初始混合之后, 与其他填充剂一起添加交联剂和交联助剂。

[0093] 在本发明的某些实施例中, 该方法包含将从混合器提取的材料引入研磨器的额外步骤, 优选地, 双辊研磨器, 并且研磨材料。在优选的实施例中, 与将材料引入到研磨器同时地进行交联剂的添加 (和在包含这个步骤的那些实施例中的交联助剂)。

[0094] 公开用于制造包括橡胶的弹性体材料的方法也在本发明的范围内, 其中橡胶包括 TPV。该方法包括制备根据上述公开的任何一个实施例的前体, 和交联可交联的橡胶。可通过本领域已知的任何方法引发交联。非限制性的实例包含加热和利用 UV 光辐射。在某些实施例中, 该方法另外包括交联 TPV 的步骤, 内部地或交联至橡胶。

[0095] 公开包括橡胶和 TPV 的弹性体组合物, 即, 上述公开的方法的产物也在本发明的范围内。可通过橡胶:TPV 比率和前体中的交联剂的量和类型的适当的选择, 和弹性体自身的交联的程度调整弹性体组合物的性能 (硬度、弹性, 等)。

[0096] 公开前体材料在微流体设备和系统中的应用在本发明的范围内。可制作由此处公开的材料制造的微流体设备和系统的方法的非限制性实例包含复制 (replica) 和注射模塑、浮雕、和激光消融。在由这些材料制造的微流体设备和系统上实施的芯片上的操作的非-限制性实例包含流体流的泵送和阀门调节、试剂混合、和分离、浓缩、检测不同的化学和微粒物质。

[0097] 现在参考图 1, 其显示由本发明的材料构造的微流体设备的许多非限制性实施例的示意图。图 1A 代表由此处公开的前体材料制造的微流体浓缩器和分离器的示意图。图 1B 代表多层微流体支柱阵列的示意图。

[0098] 在聚合物材料与激光雕刻机的反应的研究中, 发明人发现, 聚合物的最佳的覆盖是大约 35% (研究 30% -50% 的范围)。图 1C 图示 9cm x 2cm 覆盖。

[0099] 图 1D 说明用于产生图 1C 显示的设备的雕刻板。将板放置在 CO₂ 激光雕刻机中。雕刻条件是 100.00 点 /mm ; 5.00 μ m/sec ; 高度 0.20mm ; NM10/4 ; 功率 300W ; 支柱 (pillar) 直径 80 μ m ; 支柱高度 200 μ m ; 支柱之间的间距 90 μ m ; 支柱的总数是 24000 (3000/ 平方厘米)。

[0100] 公开此处公开的前体作为相变材料的应用也在本发明的范围内。“相变材料 (PCM)” 是具有高的熔化热的材料, 因此当它们经历相变如熔化或固化时, 可存储或释放大量的能量。

[0101] 此处公开的材料的应用的一个非限制性实例是作为太阳能储能系统中的 PCM。现在参考图 1E, 其代表 PCM 在这样的系统中的应用和功能的示意图。“低温”太阳能储能系统利用材料如水或石蜡存储太阳能。这些系统是相对便宜的, 但是非常低效率, 以及主要地用于热水和空气调节系统。“高温”系统具有更高的能量效率, 以及可用于电流和蒸汽生产, 但是倾向于更复杂和昂贵。此处公开的材料提供在中间温度区域中有效的和经济的解决方法 (大约 120°C -280°C)。

[0102] 现在参考图 1F, 其代表利用本公开的材料 PCM 系统 100 的示意图。图中图示的能量存储系统由 PCM 基质中包含的热交换元件组成。包装材料的形式最小化“Stefan 难题”的效果 (在经历相变的系统中的热转移的难题)。典型的 PCM 小室 (PCM cell), 如图中显示的那个, 包括四个基本结构元件: 热交换单元 (例如, 管道) 101, 用于将能量从小室转移到环境; 位于小室内的橡胶类微粒 104; 本发明的热塑性材料的基质 102, ; 和橡胶类基质 103。可将基质 103 的化学性调整为靶标工作温度。

[0103] 热塑性材料 102 在能量消耗或释放的过程期间经历相变 (潜热的存储或释放)。系统的其他结构元件不移动; 因而, 加热 / 冷却循环不改变小室 100 的大小或形状。橡胶类基质 103 不经历相变, 它对能量的存储或释放的唯一贡献是经由显热 (与 PCM 102 的潜热贡献相反)。这种设计优化系统中的热传递。

[0104] 实例

[0105] 下列实例代表此处公开的前体的典型的实施例和用于它的制备的方法的典型的实施例。显示实例, 以说明此处公开的组物的制备、性能、和应用, 且不能以任何方式被看作限制如权利要求所述的本发明的范围。在实例给出的表格中, 数字代表组物的成分的按重量计的相对量。

[0106] 实例 1

[0107] 在 190 和 200 °C 之间操作的 Banbury 混合器中,使 60 重量份的 EPDM 橡胶 (ROYALENE 525 等级) 与 40 重量份的 ppEPDM (FORPRENE, 从 So. f. ter SPA 获得的) 结合。在混合期间,添加下列成分:聚乙烯 AC6 (1.2 重量份);ZnO (0.6 重量份);炭黑 (12.0 重量份);和 MgO (1.2 重量份)。

[0108] 混合整个混合物,直到混合器提供恒定的应力读数 (大约 5 分钟另外的混合)。作为均质体从混合器移开产生的混合物。然后,在“Vals”双辊研磨器中粉碎均质体,连同 3.5 重量份 TMPTMA70 和 5.3 重量份过氧化物交联剂 (TRIGONOX 17-40B 4,4-二(叔丁基过氧)戊酸丁基酯或 LUPEROX DC40 二枯基过氧化物)。继续粉碎,直到材料形成为薄片。混合物在 100°C 的门尼粘度是 142.2。

[0109] 实例 2

[0110] 由在实例 1 中形成的前体生产弹性体组合物。在大约 80°C 的温度下,通过压延机,进料从研磨器移开的薄片,连同织物基底,然后进料至 150°C 的高压釜。然后,将产生的薄片层压到 75 μm 的 PET 薄膜上,然后在 120°C 的高压釜中后固化。

[0111] 实例 3

[0112] 通过根据本发明制造的前体的交联制造弹性组合物。将组合物放置在 165°C 和 8atm 压力的气动压力机中 40 分钟,和测量抗张强度。典型地,本发明的组合物的抗张强度在 13.7-15.7MPa 的范围内 (140-160kgcm⁻²)。测量除了 TPV 和 EPDM 之外含有本发明的所有的成分的组合物抗张强度,并且发现是大约 11MPa (112-115kgcm⁻²)。这个实验的结果证明,该组合物具有比制造它们的成分的那些更高的抗张强度。

[0113] 实例 4

[0114] 量热测量通过根据本发明制造的前体的交联产生的弹性组合物。在表格 1 中给出前体的组合物。

[0115] 表格 1

[0116]

组分	样品号	
	B2-1	B2-3
EDPM	100 g	100 g
ppEPDM	70 g	40.18 g
炭黑	20 g	11.48 g
聚乙烯 AC6	2 g	2 g
ZnO	1 g	1 g
MgO	2 g	2 g
TMPTMA70	6 g	6 g
交联剂 (TRIGONOX 17-40B)	9 g	9 g

性能	样品号	
	B2-1	B2-3
门尼粘度 , 100 °C	142.2	100.1
门尼粘度 , 100 °C	62.0	44.0

[0117] 现在参考图 2, 其显示通过表格 1 中列出的前体的交联制造的弹性体的四个样品的热重量分析 (TGA) 的结果。在两个步骤中进行分解; 较低温度的分解 (约 450°C 的衍生峰 (derivative peak)) 指示橡胶 /TPV 组分的分解, 而更高温度的分解 (550-600°C 的衍生峰) 指示炭黑成分的分解。值得注意的是, 在完成分解之后, 仅有大约 3% 的原始重量残留。这个结果与典型的橡胶组合物形成对比, 其中在分解之后, 约 30% 的原始重量残留。

[0118] 现在参考图 3A-3C, 其显示通过表格 1 列出的前体的交联制造的弹性体的样品的一系列不同的扫描量热法 (DSC) 分析; 在图 3A 和 3B 中显示样品“B2-1”的结果, 同时在图 3C 中显示样品“B2-3”的结果。DSC 结果证明, 不同于本领域已知的典型的橡胶组合物, 由此处公开的前体产生的弹性体显示单一限定的熔点。

[0119] 实例 5

[0120] 如上述公开的, 可通过成分 (具体地橡胶和 TPV) 的相对量的适当的选择微调本发明的前体的物理性能。制备一系列组合物, 以及在 165°C (40min, 8atm) 和在 220°C (20min, 4atm) 下, 在气动压力机中测量组合物的肖氏 A 硬度。在表格 2 中总结结果。

[0121] 表格 2

[0122]

组分	样品号						
	B3'	B3-1	B3-2	B2'	B2-1	B2-2	B2-3
EPDM	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g
ppEPDM	50.1 g	70 g	60.06 g	50.1 g	70 g	60.06 g	40.18 g
炭黑	14.31 g	20 g	17.16 g	14.31 g	20 g	17.16 g	11.48 g
聚乙烯 AC6	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g
ZnO	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g
MgO	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g
TMPTMA70	6 g	6 g	6 g	6 g	6 g	6 g	6 g
交联剂 (TRIGONOX 17-40B)	-	-	-	9 g	9 g	9 g	9 g
交联剂 (LUPEROX DC40)	9 g	9 g	9 g	-	-	-	-

性能	样品号						
	B3'	B3-1	B3-2	B2'	B2-1	B2-2	B2-3
肖氏硬度A 65 °C硫化	70.6	75.1	72.7	72.2	75.2	74.7	70.6
肖氏硬度A 220 °C硫化	66.6	71.9	67.4	69.7	71.9	71.0	68.5

[0123] 实例 6

[0124] 执行一系列组合物的量热分析,其中每一种组合物缺少本发明的组合物的至少一种成分。现在参考图 4A,其显示 ppEDM 的 DSC 分析;图 4B,其显示包括 EPDM 和交联剂,但是没有 TPV 的组合物的成分的 DSC 分析;和图 4C,其显示包括 EPDM,炭黑,和交联剂,但是没有 TPV 的组合物的 DSC 分析。如可通过图 4 中显示的 DSC 结果与图 3 中显示的那些的比较看到的,本发明的组合物的低温热性能可比得上橡胶的性能(或含有相似的填充剂的橡胶),而高温性能可比得上 TPV 的性能。此外,本发明的组合物在高温下没有显示外部可见的熔化。即,没有以热性能中的任何显而易见的改变为代价达到改良的物理性能。

[0125] 实例 7

[0126] 研究改变填充剂的类型和量对组合物性能的影响。在表格 3 中总结某些示例性组合物的相关物理性能。

[0127] 表格 3

[0128]

组分	样品号				
	MN10-5	MN10-1	MN10-2	MNC1-1	MNC1-2
EPDM	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g
ppEPDM	100 g	100 g	100 g	70 g	70 g
炭黑		20 g	40 g		
二氧化硅					20 g
聚乙烯 AC6	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g
ZnO	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g
MgO	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g
TMPTMA70	4.6 g	6 g	6 g	6 g	6 g
交联剂 (TRIGONOX 17-40B)	7 g	9 g	9 g	9 g	9 g

性能	样品号				
	MN10-5	MN10-1	MN10-2	MNC1-1	MNC1-2
肖氏硬度A 165 °C 硫化	67.7	81.3	89.2	63.4	70.5
抗张强度 MPa LONG.	8.93	14.12	18.37	6.15	11.32
断裂延伸率 (%)	221.0	128.0	52.0	200.0	313.0
磨损 TABER (mg)	0.006	0.018	0.039	0.039	0.080

[0129] 如可从表格中总结的结果看到,炭黑和二氧化硅改进材料的物理性能。然而,当二氧化硅被用作填充剂时,与除了炭黑作为填充剂的应用之外相同的前体相比,该前体具有更低的耐磨性。另外,当二氧化硅被用作填充剂时,橡胶的表面更粗糙。TPV 作为填充剂的应用改进磨损期间的表面粗糙度和耐磨性。

[0130] 实例 8

[0131] 研究不同量的炭黑的添加对得到的组合物的物理性能的影响。在表格 4 中总结结果。

[0132] 表格 4

[0133]

组分	样品号				
	MN10-1	MN10-2	MN10-3	MN10-4	MN10-5
[0134] EPDM	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g
ppEPDM	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g
炭黑	20 g	40 g	30 g	35 g	0 g
聚乙烯 AC6	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g
ZnO	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g
MgO	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g
TMPTMA70	6 g	6 g	4.6 g	4.6 g	4.6 g
交联剂 (TRIGONOX 17-40B)	9 g	9 g	7 g	7 g	7 g

性能	样品号				
	MN10-1	MN10-2	MN10-3	MN10-4	MN10-5
肖氏硬度A 165 °C 硫化	81.3	89.2	81.6	83.6	67.7
抗张强度 MPa LONG.	14.12	18.37	14.71	13.18	8.93
断裂延伸率 (%)	128.0	52.0	131.0	99.2	221.0
磨损 TABER (mg)	0.018	0.039	0.012	0.011	0.006
电阻 Ω	>400	82	200	100	>40G

[0135] 如预期的, 导电的炭黑添加到 EPDM-TV 基质降低电阻。同时炭黑的添加也增加前体的强度和硬度, 它也减少橡胶的断裂延伸率。

[0136] 实例 9

[0137] 研究改变前体中应用的 EPDM 的影响。在表格 5 中总结典型的结果。

[0138] 表格 5

[0139]

组分	样品号					
	MN10-4	MN11-01	MN12-01	MN13-01	MN14-01	MN19-01
EPDM	ROYALENE 525	100 g				100 g
	VISTALON 404		100 g			
	VISTALON 706			100 g		
	KEP 110			100 g		
	KEPA 1130				100 g	
	ppEPDM	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g
	炭黑	35 g	35 g	35 g	35 g	35 g
	聚乙烯 AC6	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g
	ZnO	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g
	MgO	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g
	TMPTMA70	4.66 g	4.66 g	4.66 g	4.66 g	4.66 g
	交联剂 (TRIGONOX 17-40B)	7 g	7 g	7 g	7 g	7 g
性能	样品号					
	MN10-4	MN11-01	MN12-01	MN13-01	MN14-01	MN19-01
肖氏硬度A 165 °C硫化	83.6	82.9	81.6	84.8	88.7	85.7
抗张强度 MPa LONG.	13.18	6.43	5.45	4.44	8.10	15.16
断裂延伸率 (%)	99.2	35.7	86.0	21.5	21.3	114.2
磨损 TABER (mg)	0.011	0.008	0.021	0.004	0.043	0.013
电阻 Ω	100	370	274	415	6000	45

[0140] 将聚丙烯 (pp), 在 TPV 中发现的, 插入 EPDM 基质没有引起橡胶性能的任何减少, 和甚至改良某些特性。聚丙烯引入到 EPM 基质没有引起相似的改良。MAH 的存在甚至引起较少期望的性能。

[0141] 如可从结果看到的, TPV 添加剂在没有其他添加剂的情况下改良 EPDM 橡胶的性能。当在激光雕刻机中与前体一起起作用时, 它也提供改良的性能。将 TPV 添加到 EPM 和添加到 MAH 接枝的 EPM 应该也改进橡胶在高温下的物理性能和耐用度。

[0142] 实例 10

[0143] 研究对EPDM或EPM基质的物理性能的影响,其中,基于ppEPDM的TPV(样品M01-1、M02-1、和M05-1)或由分散到连续的热塑性硅橡胶相中的完全地固化的硅橡胶微粒组成的基于硅酮的TPV(样品M06-1、M07-1、和M10-1)。在表格6中总结结果。

[0144] 表格6

[0145]

组分		样品号					
		M01-1	M02-1	M05-1	M06-1	M07-1	M10-1
EPDM	ROYALENE 525	100 g			100 g		
	VISTALON 404		100 g			100 g	
	KEPA 1130			100 g			100 g
	ppEPDM	100 g	100 g	100 g			
	TPSiV – PDMS-TPV				100 g	100 g	100 g
	TMPTMA 70	4.66 g	4.66 g	4.66 g	4.66 g	4.66 g	4.66 g
	交联剂 (TRIGONOX 17-40B)	7 g	7 g	7 g	7 g	7 g	7 g
性能		样品号					
		M01-1	M02-1	M05-1	M06-1	M07-1	M10-1
肖氏硬度A 165 °C 硫化		68.1	66.4	77.3	62.6	51.9	70.0
抗张强度 MPa LONG.		10.41	3.18	4.28	7.23	3.77	6.97
断裂延伸率 (%)		238.0	38.7	23.7	280.0	424.0	198.3

[0146] 现在参考图5A-5F,其显示表格5中列出的六个组合物的DSC曲线。

[0147] 表格中总结的和伴随的DSC曲线说明的结果证明,产生这些材料的复合材料,是可能的,和证明,这些复合材料也具有有用的物理性能。

[0148] 实例11

[0149] 制备一系列组合物,类似于在先前实例中显示的那些,除了使用NBR(EUROPRENE 3345)取代EPDM或EPM之外。使用二氧化硅填充剂(VULCASIL S)。在表格7中总结组合物和某些它们的物理性能。

[0150] 表格7

[0151]

组分	样品号			
	NBR2-6	NBR2-8	NBR2-11	NBR2-13
NBR	100.00	100.00	100.00	100.00
二氧化硅	30.00	30.00	30.00	30.00
硬脂酸	1.25	1.25	1.25	1.25
ZnO	6.15	6.15	6.15	6.15
丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物 (ABS)	100.00			
苯乙烯/丙烯腈共聚物 (SAN)		50.00		
热塑性聚-尿烷 (TPU)			50.00	137.40
炭黑 N550	30.00	30.00	30.00	30.00
增塑剂 TP 90 B	5.00	5.00	5.00	5.00
N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺 (VULCANOX 4010)	1.00	1.00	1.00	1.00
C ₁₉ H ₂₈ O ₄ (VULCAZON AFS - LG)	1.00	1.00	1.00	1.00
硫	1.88	1.88	1.88	1.88
TMTM RH 80	2.00	2.00	2.00	2.00

性能	样品号			
	NBR2-6	NBR2-8	NBR2-11	NBR2-13
肖氏硬度M 160 °C 硫化	91.40	79.20	62.10	61.40
肖氏硬度A 160 °C 硫化	97.00			60.00
抗张强度	5.38	1.70	3.32	3.07
[0152] MPa LONG.				
断裂延伸率 (%)	21.50	47.00	418.60	290.60
磨损 TABER (mg)	0.03	0.05	0.04	0.06

[0153] 现在参考图 6, 其显示四个组合物的 DSC 曲线。没有发现熔化的证据。此外, 这些结果证明, 结合没有橡胶的微粒的热塑性材料将不产生热塑性相。

[0154] 实例 12

[0155] 此处公开的本发明的许多实施例适于用作 PCM。在表格 8 和 9 中显示这些实施例的典型的组合物。

[0156] 表格 8

[0157]

	组分	样品号			
		PCM 2-1	PCM 2-6	PCM 2-7	PCM 2-10
EPDM	ROYALENE 525			100	100
	KEPA 1130	100	100		
	高密度聚乙烯	100	200	100	200
	炭黑	55	55	55	55
	聚乙烯 AC6	2	2	2	2
	ZnO	1	1	1	1
	MgO	2	2	2	2
	TMPTMA 70%	4.66	4.66	4.66	4.66
	交联剂 (TRIGONOX 17-40)	7	7	7	7

[0158] 表格 9

[0159]

组分	样品号						
	PCM 1-2	PCM 1-3	PCM 1-4	PCM 1-7	PCM 1-8	PCM 1-9	PCM 1-10
聚丙烯酸酯 (ACM)	100	100	100	100	100	100	100
Zeon - Zeotherm ® TPV (ACM)	100		100	50	200	100	200
尼龙6聚酰胺		100	100	50	100	200	200
CB N550	55	55	55	55	55	55	55
抗氧化剂 (NUAGRAD 445)	2	2	2	2	2	2	2
硬脂酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
聚氧化乙烯十八烷基醚磷酸酯 (Vanfre VAM)	1	1	1	1	1	1	1
蒸馏的十八烷基胺 (ARMEEN 18D)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
润滑剂 (Vanfre VAM)	1	1	1	1	1	1	1
VULCOFAC ACT 55	2	2	2	2	2	2	2
1-(6-氨基己基)氨基甲酸	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
聚乙烯 AC6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
增塑剂 (RHENOSIN W 759)	10	10	10	10	10	10	10

[0160] 实例 13

[0161] 为了比较的目的,制备缺少 TPV 的橡胶组合物,类似于本领域已知的那些。组合物由 100 份 EPDM、30 份增塑剂、12 份炭黑、32 份二氧化硅、6 份硅烷、6 份 ZnO、1 份硬脂酸、10 份过氧化物交联剂、和 1.5 份 TAC 组成。现在参考图 7,其显示这个组合物的 TGA 分析的结果。在与用于图 2 显示的 TGA 分析相同的条件下执行 TGA。如图中可看到的,与本发明的组合物对比,在 TGA 运行结束之后,超过 20% 的初始重量残留,其中基本上没有最初存在的材料残留。同样,不同于本发明的组合物,不存在与组合物内含有的炭黑氧化相应的单一尖锐的衍生峰。

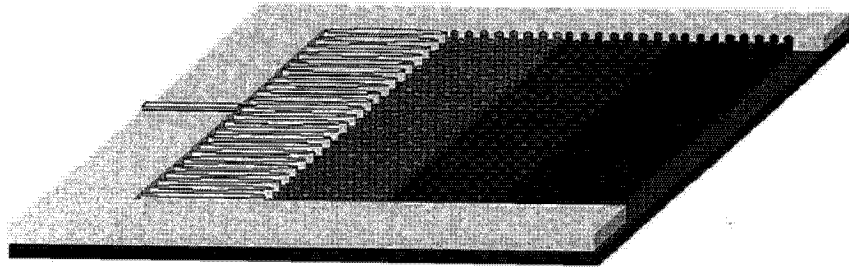


图 1A

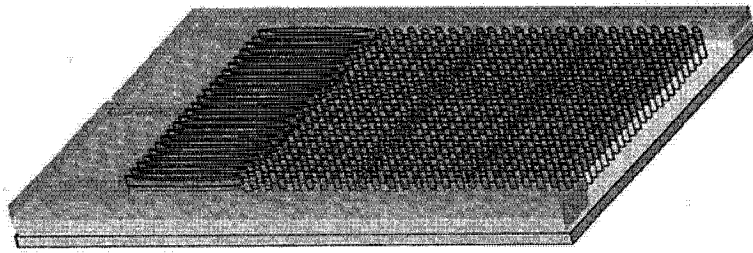


图 1B

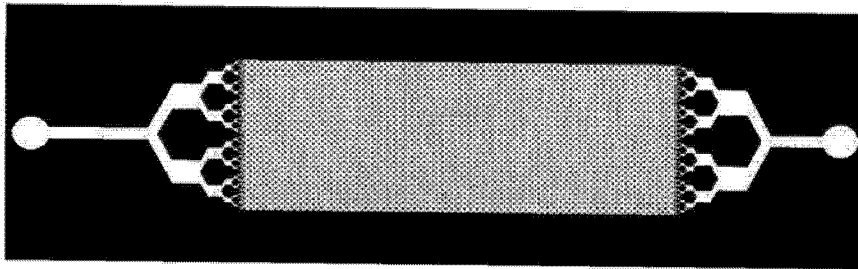


图 1C

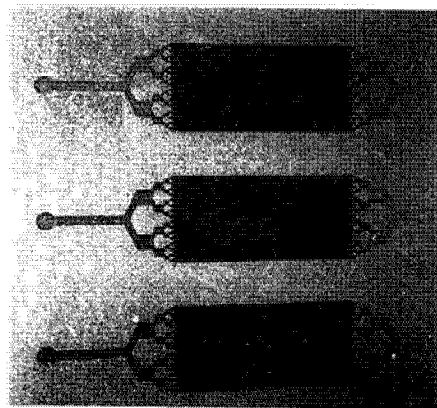


图 1D

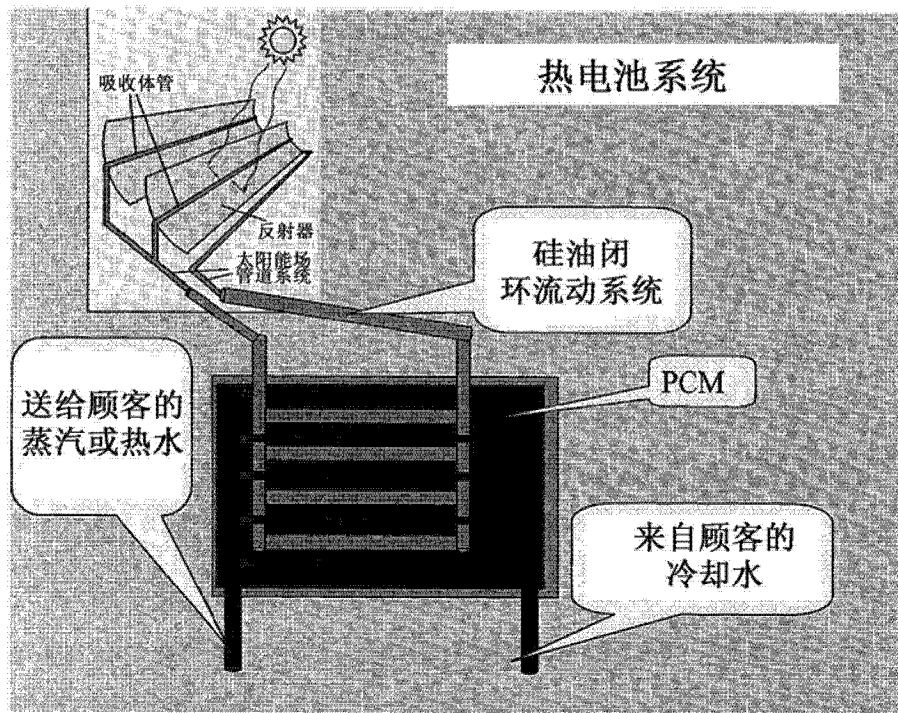


图 1E

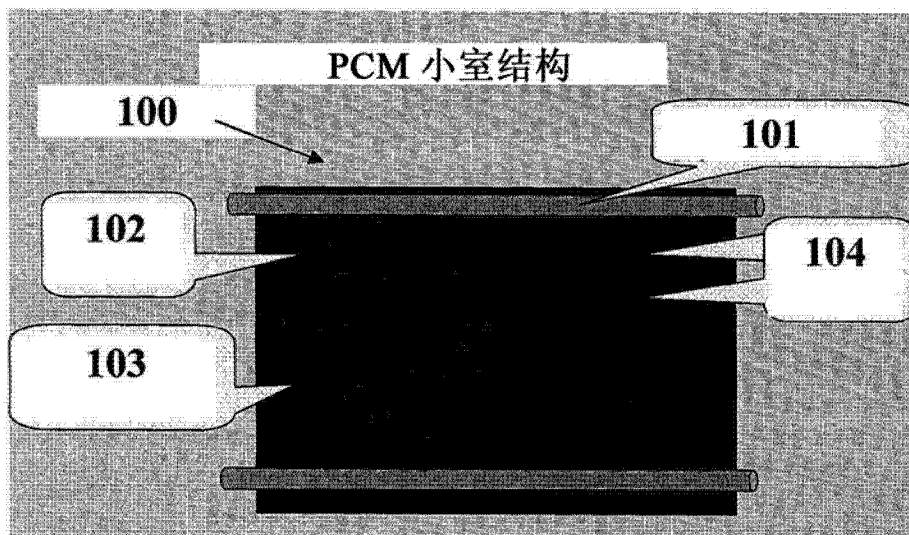


图 1F

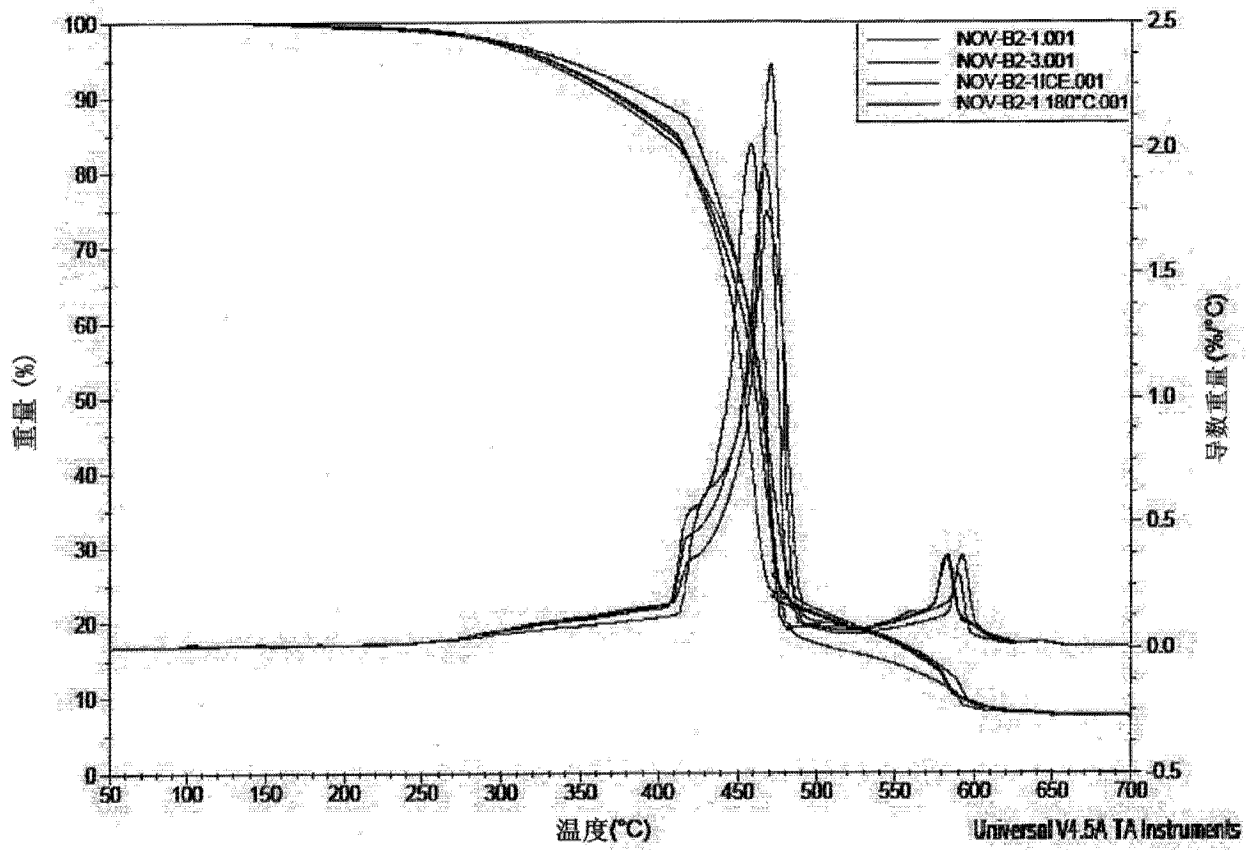


图 2

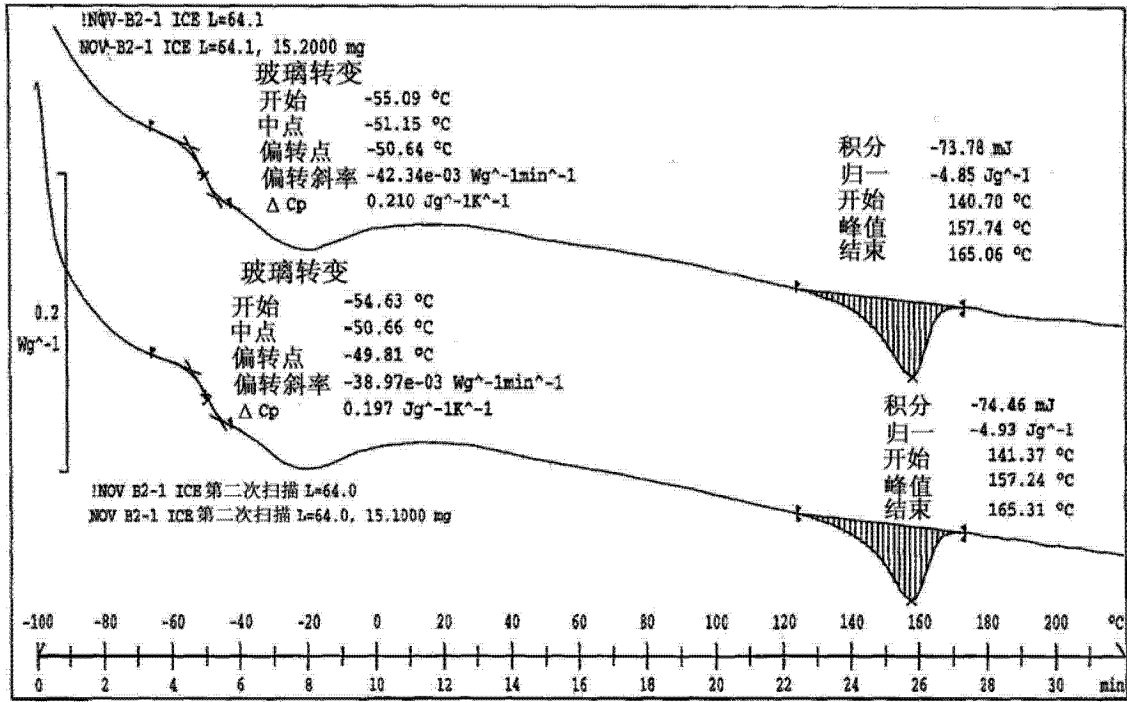


图 3A

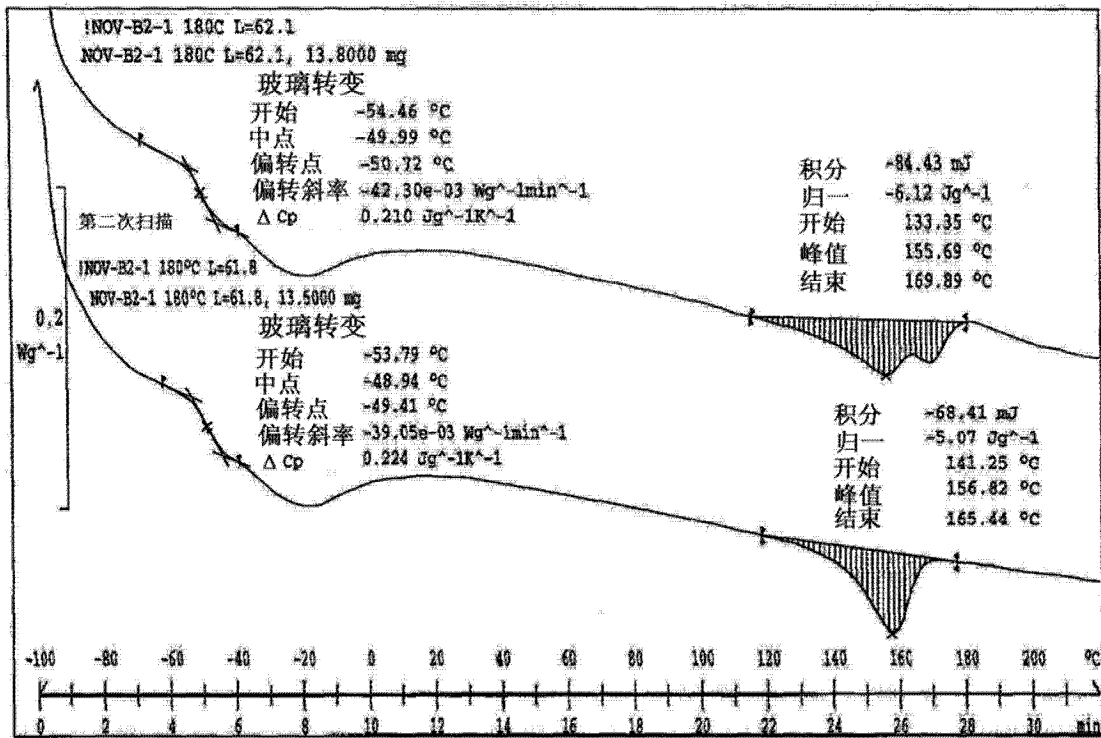


图 3B

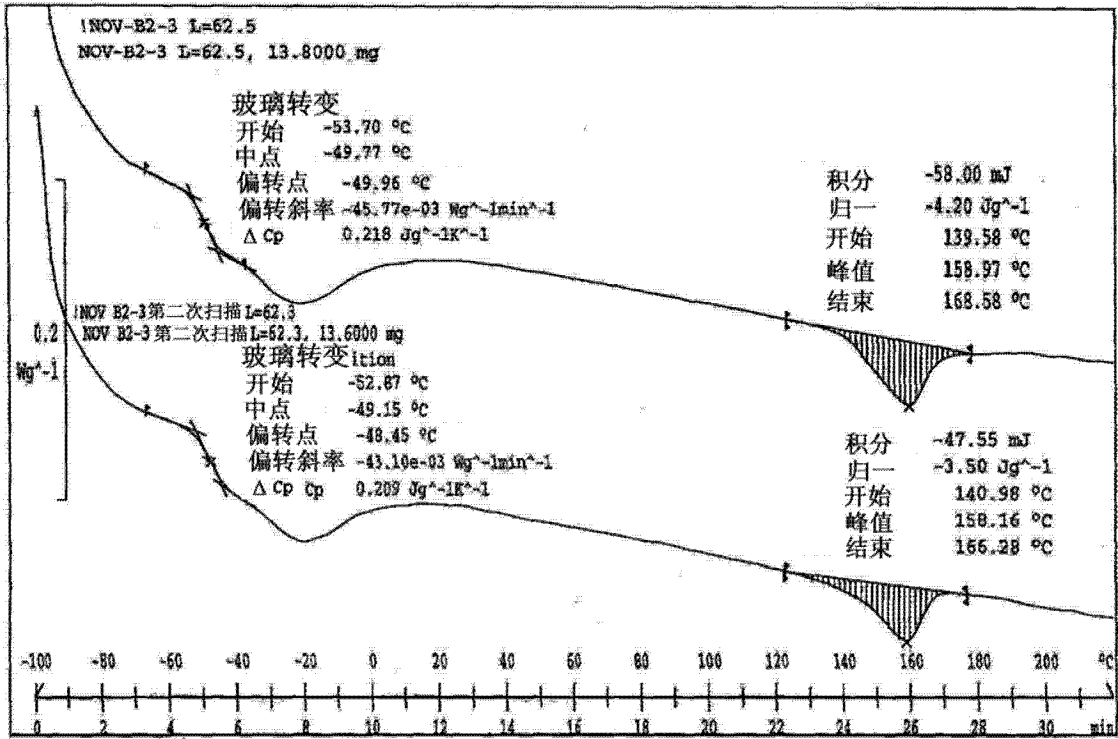


图 3C

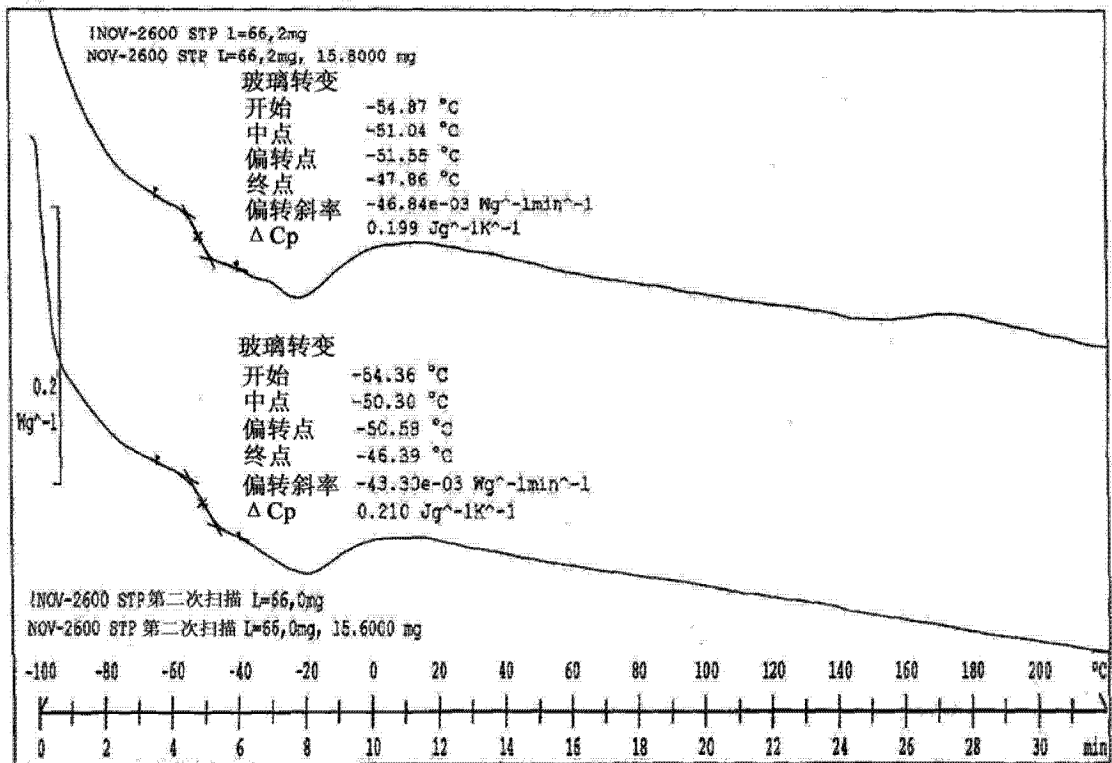


图 4A

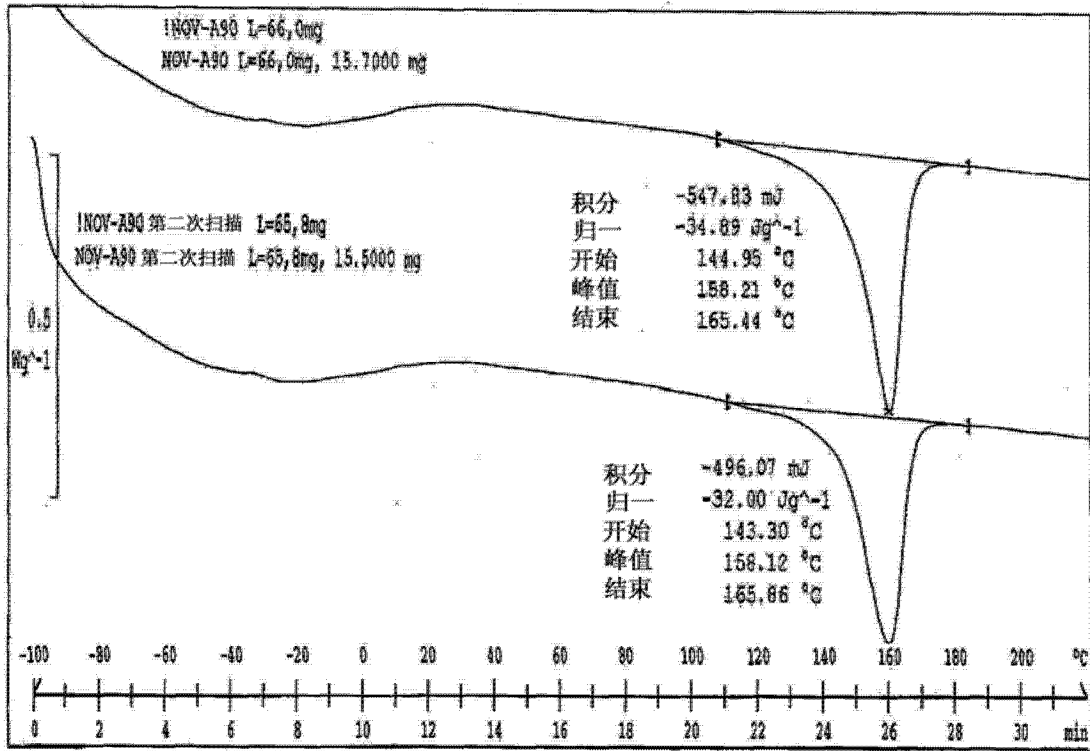


图 4B

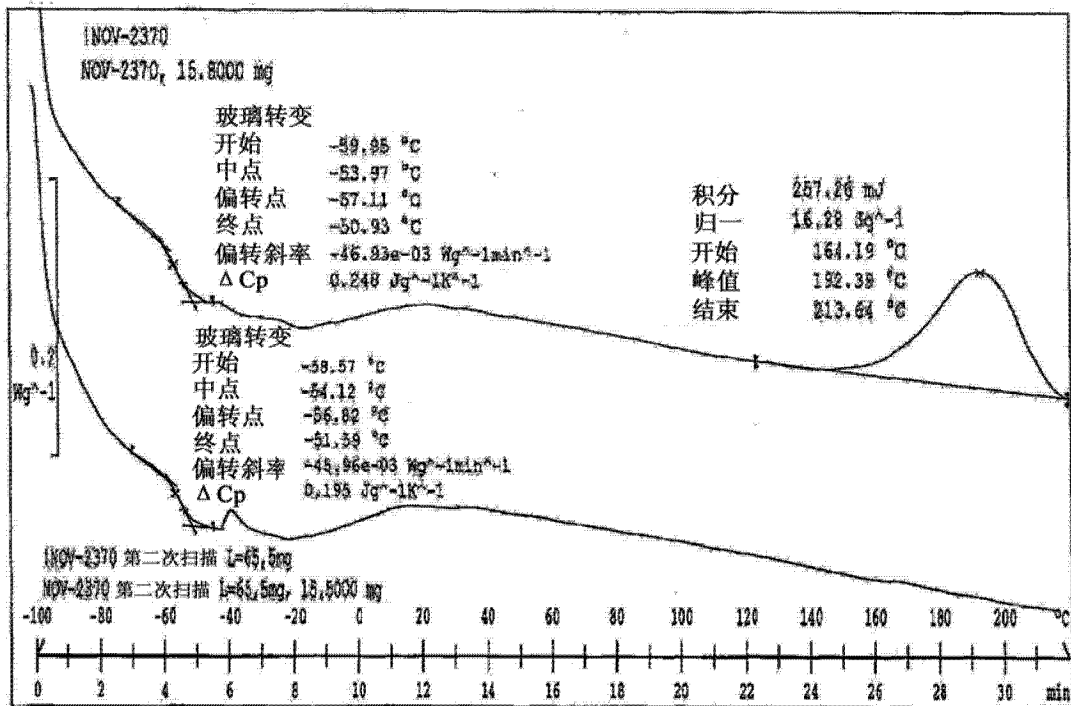


图 4C

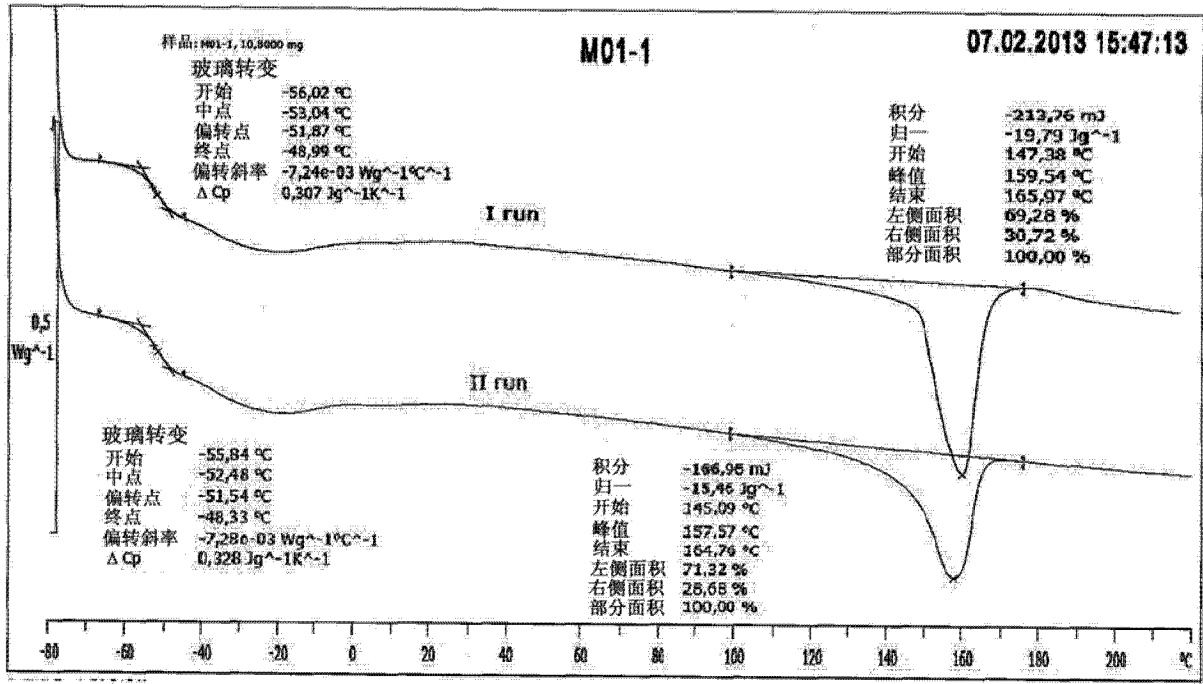


图 5A

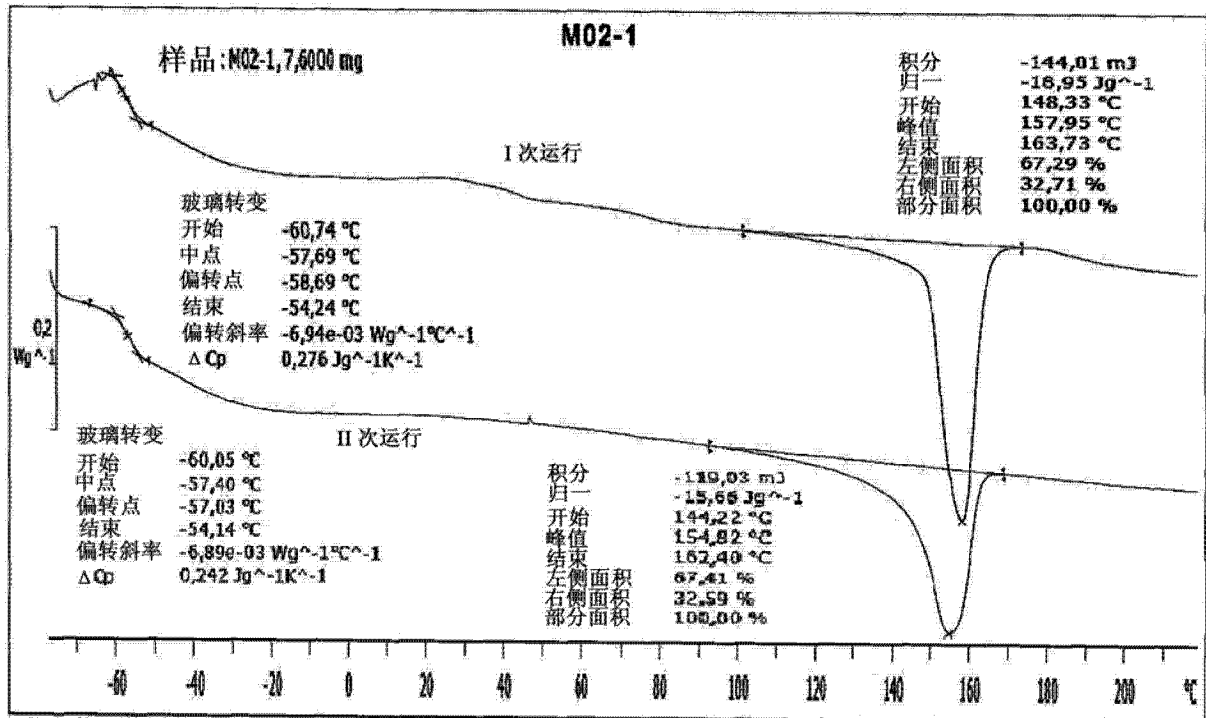


图 5B

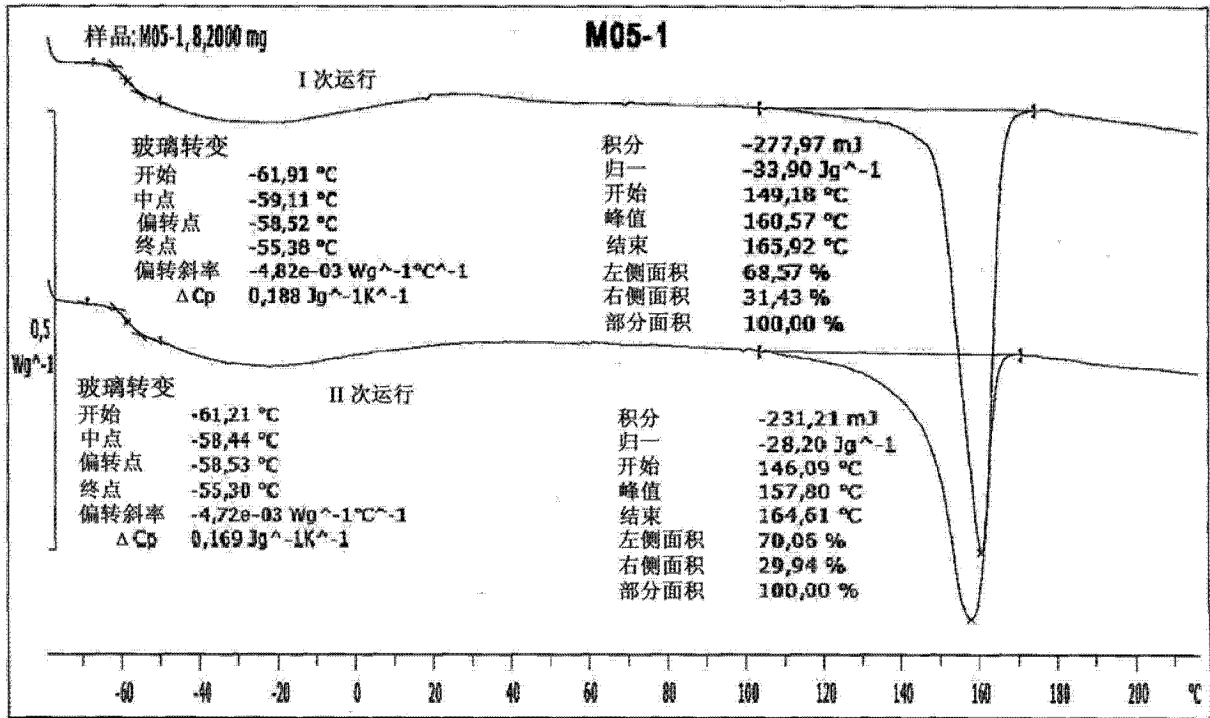


图 5C

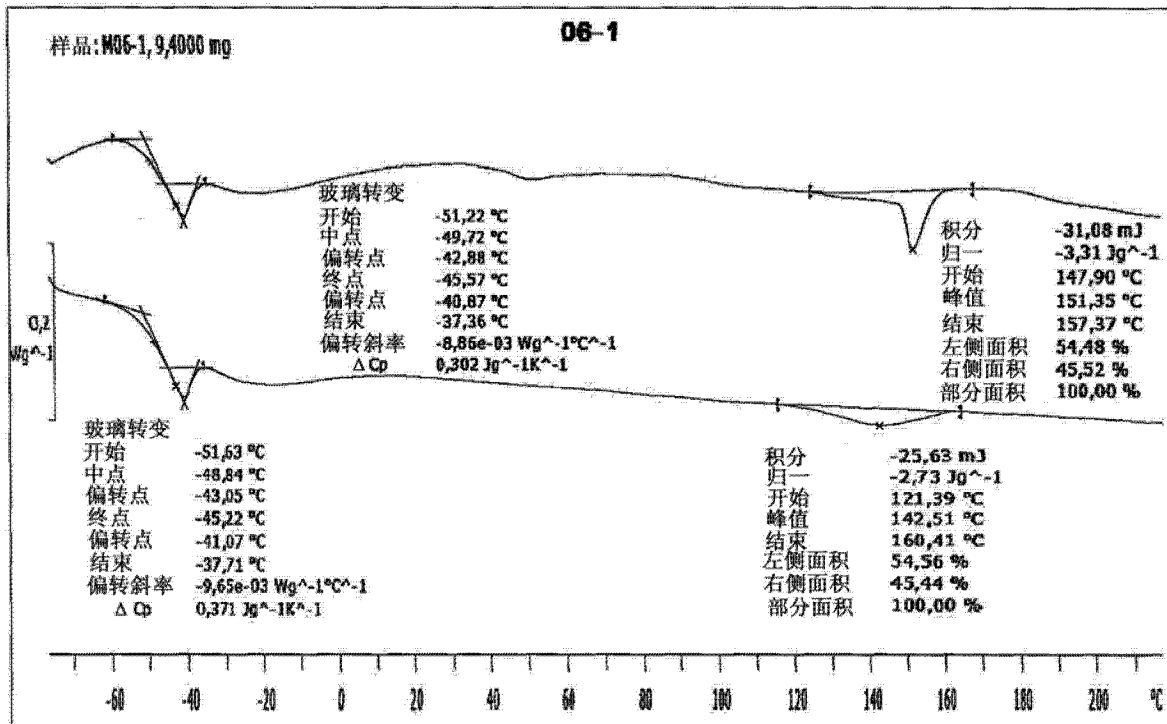


图 5D

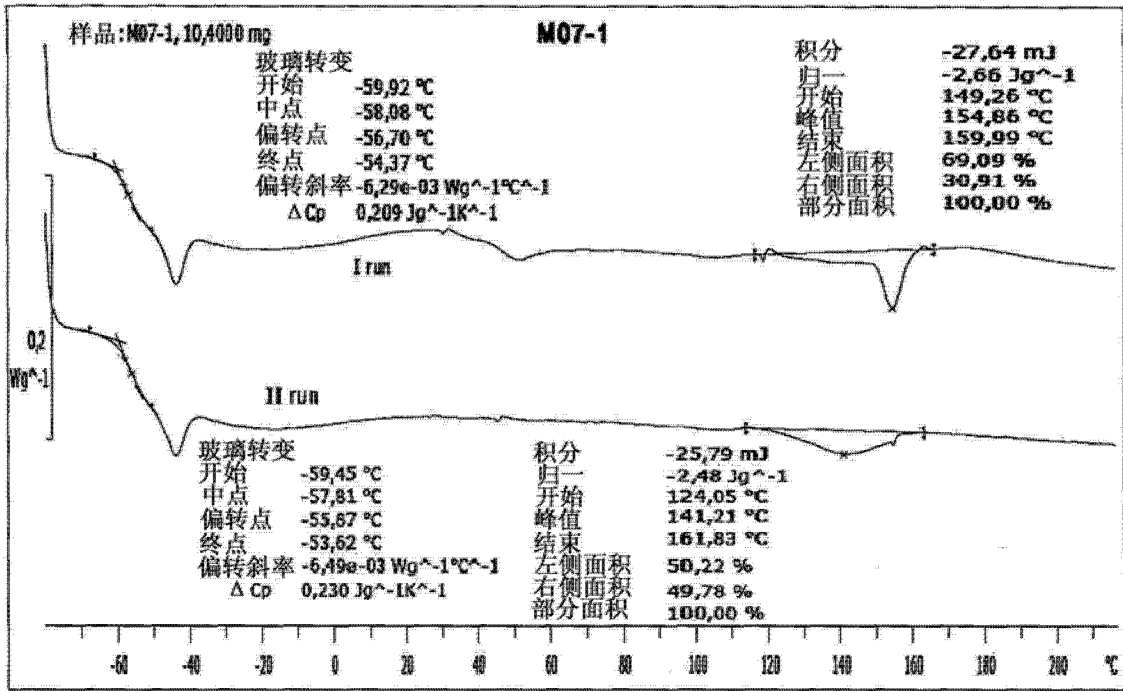


图 5E

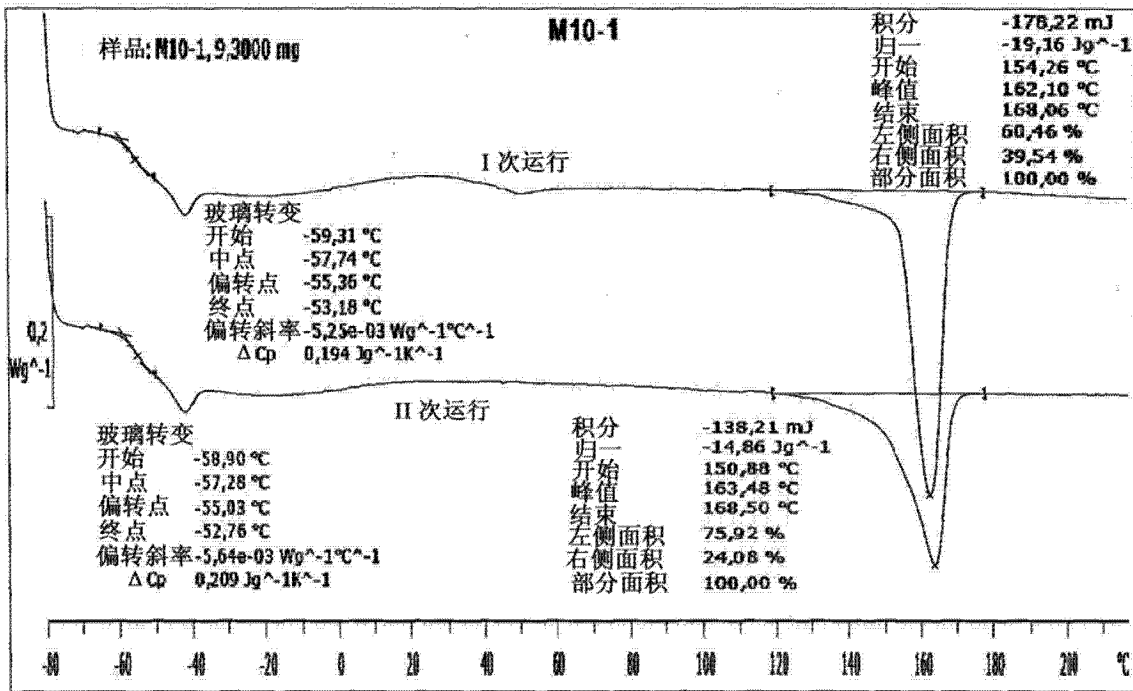


图 5F

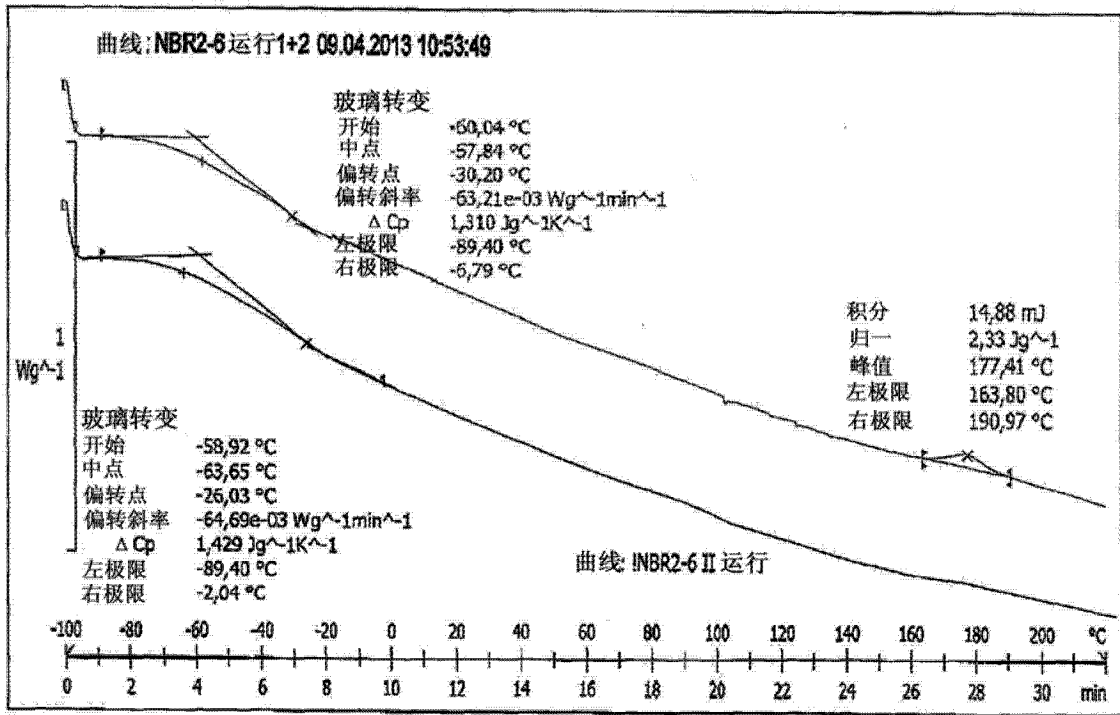


图 6A

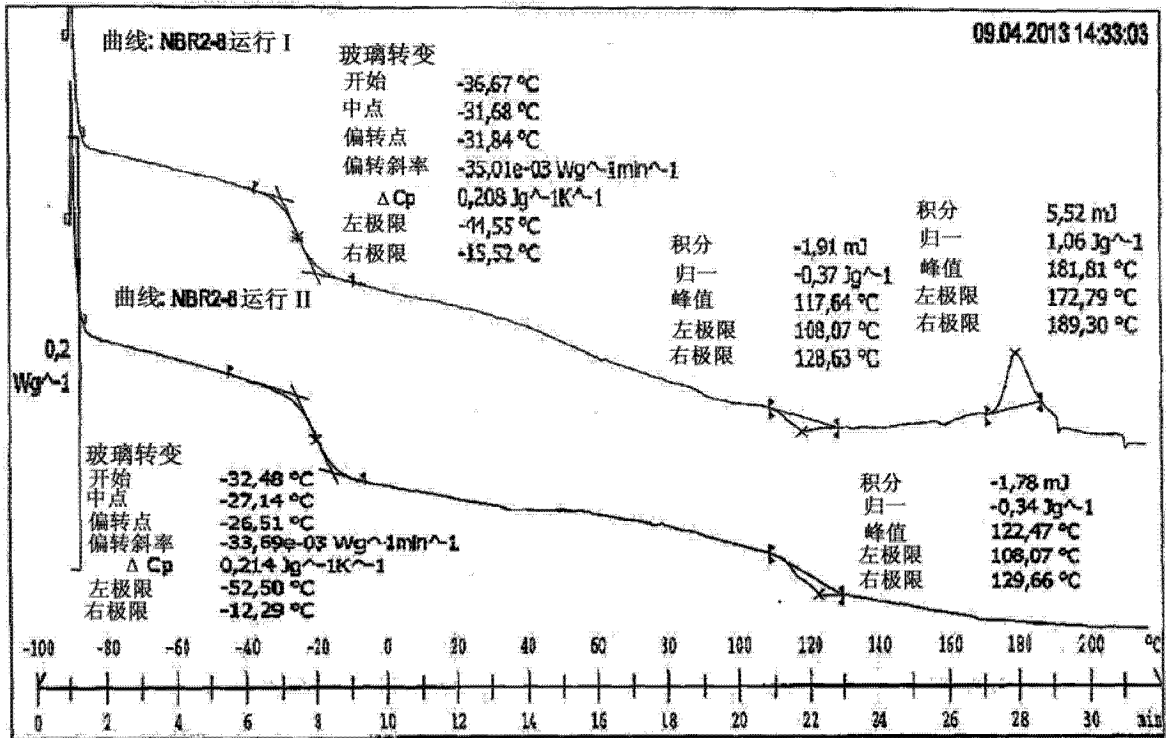


图 6B

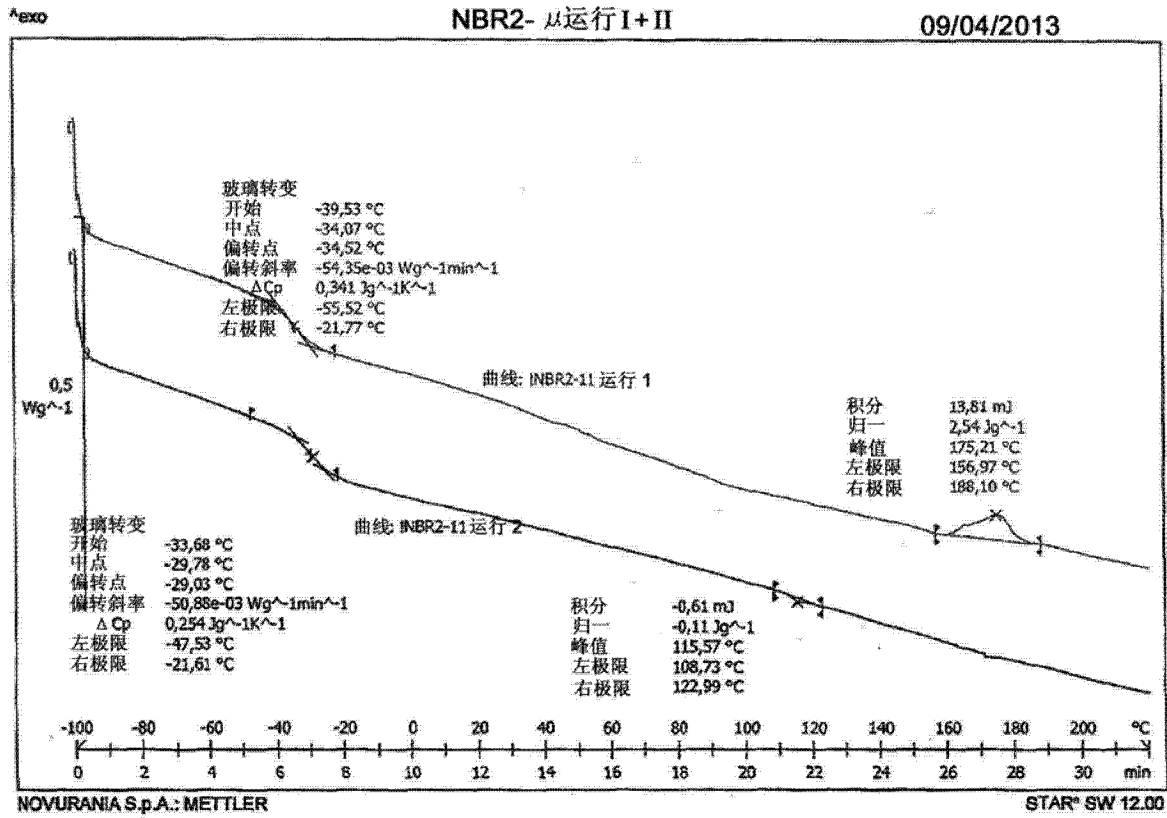


图 6C

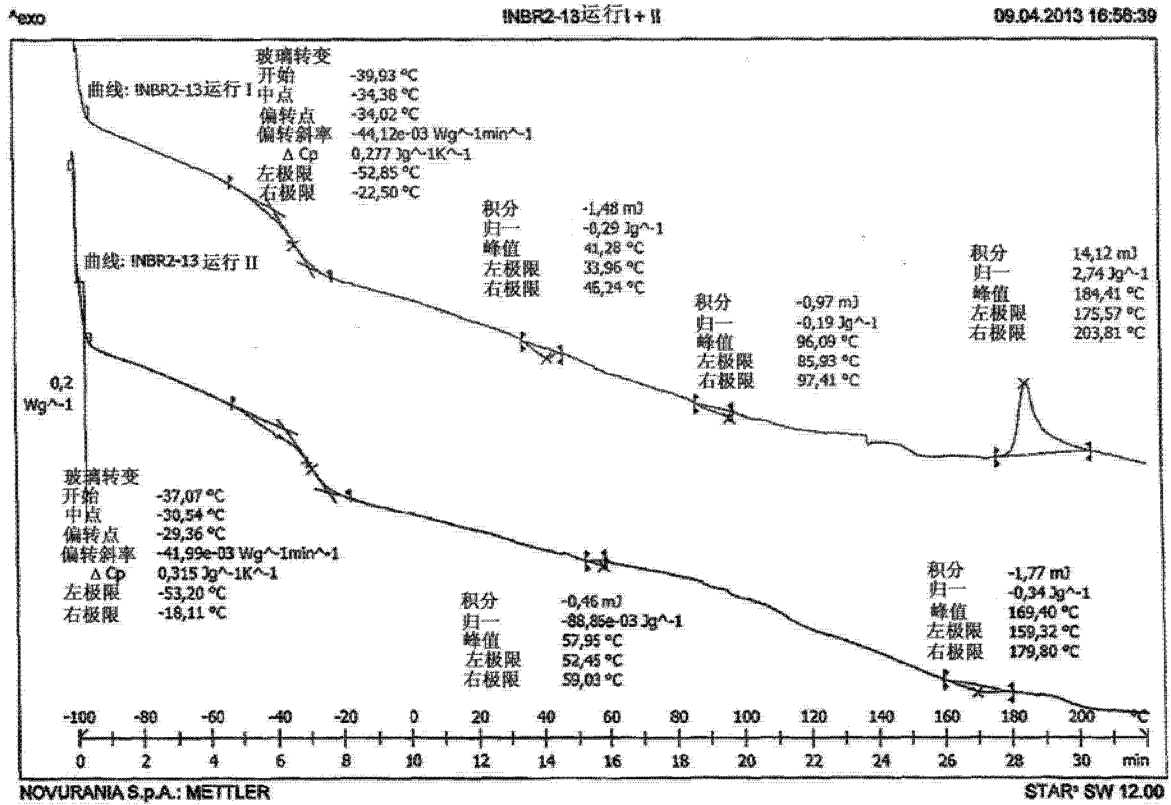


图 6D

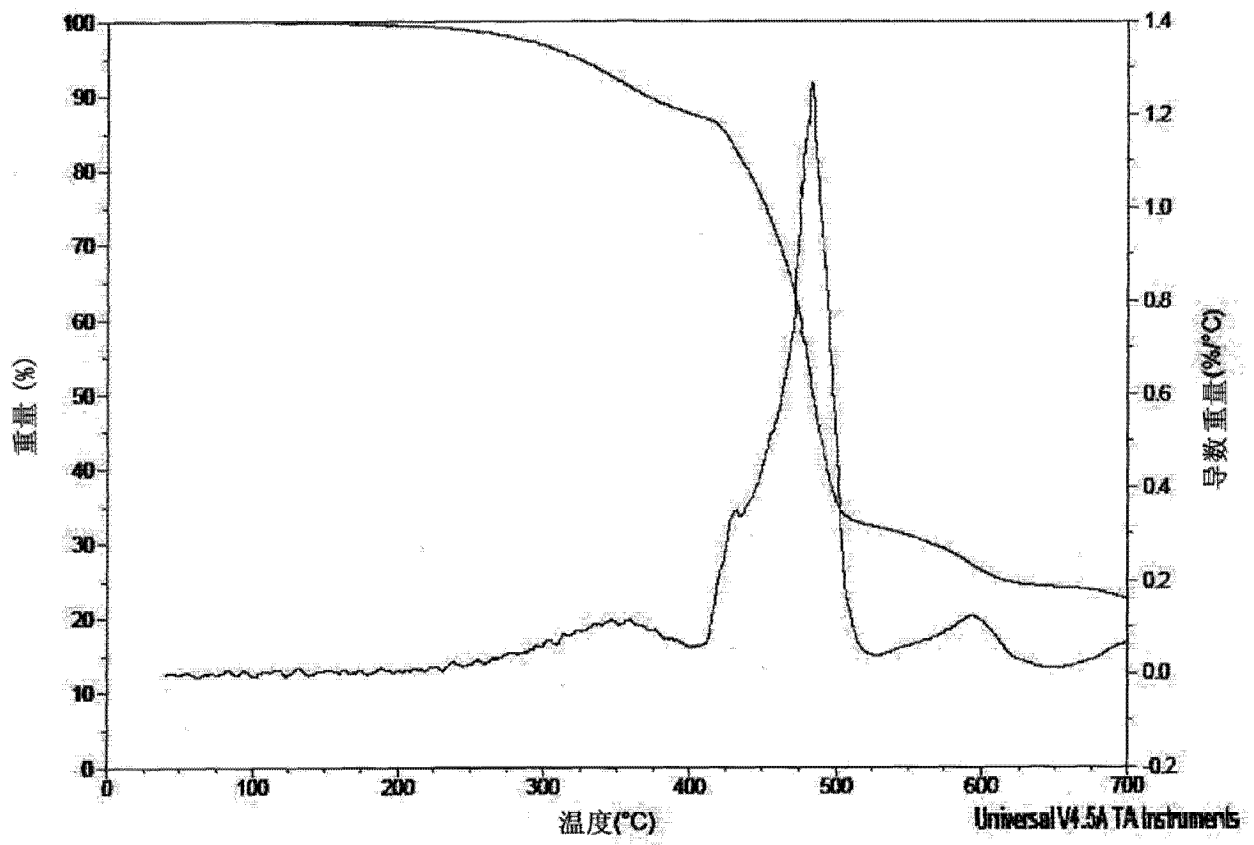


图 7