



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105874004 B

(45)授权公告日 2018.02.06

(21)申请号 201480071849.6

(22)申请日 2014.12.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105874004 A

(43)申请公布日 2016.08.17

(30)优先权数据
61/921,831 2013.12.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.06.30

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/072471 2014.12.29

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/103096 EN 2015.07.09

(73)专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 巴里斯·亚尔琴
罗伯特·W·亨特
易卜拉欣·S·居内斯

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219
代理人 王潜 郭国清

(51)Int. Cl.
C08L 23/18(2006.01)
C08K 7/28(2006.01)
C08J 5/00(2006.01)
C08J 9/00(2006.01)

(56)对比文件
WO 2004016707 A1, 2004.02.26, 全文.
审查员 房培

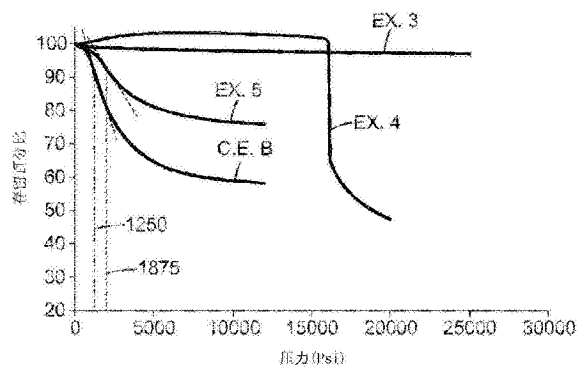
权利要求书1页 说明书21页 附图2页

(54)发明名称

包含中空玻璃微球的聚(甲基戊烯)组合物
和使用该聚(甲基戊烯)组合物的方法

(57)摘要

本发明公开了一种包含聚(4-甲基戊-1-烯)和中空玻璃微球的组合物。该组合物具有小于0.8克/立方厘米的密度。还公开了由该组合物制成的制品和通过注塑该组合物来制备制品的方法。



1. 一种组合物,所述组合物包含:
聚4-甲基-1-戊烯;和
具有至多0.65克/立方厘米的平均真密度的中空玻璃微球,
其中所述组合物具有小于0.8克/立方厘米的密度。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述中空玻璃微球具有小于0.5克/立方厘米的平均真密度。
3. 根据权利要求1所述的组合物,所述组合物包含基于所述组合物的总重量计至少25重量%的所述中空玻璃微球。
4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物具有至多0.75克/立方厘米的密度。
5. 根据权利要求1所述的组合物,其中使10体积%的所述中空玻璃微球坍塌的等静压在70兆帕斯卡至250兆帕斯卡的范围内。
6. 根据权利要求1所述的组合物,所述组合物具有抗等静压性,所述抗等静压性具有小于5%的体积损失并且是使10体积%的所述中空玻璃微球坍塌的等静压的两倍以上。
7. 根据权利要求1所述的组合物,所述组合物还包含聚烯烃抗冲改性剂,所述聚烯烃抗冲改性剂是化学上未交联的且不含极性官能团。
8. 根据权利要求1所述的组合物,所述组合物还包含利用极性官能团改性的聚烯烃增容剂。
9. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述组合物包含抗冲改性剂,其中所述组合物具有抗等静压性,所述抗等静压性具有大于25%的体积损失并且在使10体积%的所述中空玻璃微球坍塌的等静压的10%内。
10. 根据权利要求9所述的组合物,其中所述抗冲改性剂是乙烯丙烯弹性体、乙烯辛烯弹性体、乙烯丙烯二烯弹性体、乙烯丙烯辛烯弹性体或它们的组合,并且其中所述增容剂是马来酸酐改性的聚烯烃。
11. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述聚4-甲基-1-戊烯是微孔的。
12. 一种制品,所述制品包含硬化的根据权利要求1至11中任一项所述的组合物。
13. 根据权利要求12所述的制品,其中所述制品是球形的。
14. 一种导管,所述导管在其中包括根据权利要求12所述的制品。
15. 一种制备制品的方法,所述方法包括注塑根据权利要求1至11中任一项所述的组合物以制备所述制品。

包含中空玻璃微球的聚(甲基戊烯)组合物和使用该聚(甲基戊烯)组合物的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2013年12月30日提交的美国临时申请61/921,831的优先权,其公开内容全文以引用方式并入本文。

背景技术

[0003] 平均直径小于约500微米的中空玻璃微球,也常被称为“玻璃微泡”、“玻璃泡”、“中空玻璃珠”或“玻璃球囊”,其例如作为聚合物组合物的添加剂而广泛用于工业中。在许多产业中,中空玻璃微球可用于例如减小聚合物组合物的重量以及改善聚合物组合物的加工、尺寸稳定性和流动特性。一般而言,期望中空玻璃微球足够强以避免在特定聚合物化合物的加工过程中被压碎或打破。在1994年公布的日本专利06-284496中,中空玻璃微球已掺入到用于声学振动膜的聚(4-甲基戊-1-烯)组合物中。

发明内容

[0004] 本公开提供了包含聚(4-甲基戊-1-烯)和中空玻璃微球的极低密度的组合物。

[0005] 在一个方面,本公开提供了一种包含聚(4-甲基戊-1-烯)和中空玻璃微球的组合物。组合物具有小于0.8克/立方厘米的密度。

[0006] 在另一方面,本公开提供了一种制品,通常制品在硬化时包含这样的组合物。

[0007] 在另一方面,本公开提供了一种制备制品的方法。该方法包括注塑上文所述的组合物以制备制品。

[0008] 在一些实施方案中,根据本公开的组合物和由组合物制成的制品显示出极低密度、高抗等静压性(例如,是中空玻璃微球的通过它们自身所测量的等静压的至少两倍)和如通过高熔体流动速率所测量的低粘度的有利并且意料不到的组合。此特性组合未在聚丙烯的情况下实现,聚丙烯是另一种低密度热塑性塑料,如下文实施例中所示。

[0009] 在一些实施方案中,根据本公开的组合物和由组合物制成的制品不仅显示出极低的密度,还表现出在等静压阈值之上的快速体积损失。此类行为可在各种应用中用于例如压力释放或发出压力积聚的信号。

[0010] 在本申请中,诸如“一个”、“一种”和“所述”的术语并非旨在仅指单一实体,而是包括一般类别,其具体示例可用于举例说明。术语“一个”、“一种”和“所述”可与术语“至少一个(种)”互换使用。后接列表的短语“...中的至少一个”和“包含...中的至少一个”指列表中的任一项以及列表中两项或更多项的任意组合。除非另行指出,否则所有数值范围都包括它们的端值和端值之间的非整数值(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。

[0011] 术语“交联”是指通过共价化学键(通常通过使分子或基团交联)将聚合物链连接在一起以形成网状聚合物。因此,化学上未交联的聚合物为缺乏聚合物链的聚合物,聚合物链通过共价化学键连接在一起以形成网状聚合物。交联聚合物的特征一般在于不溶性,但在适当溶剂存在下可以是溶胀性的。未交联的聚合物通常可溶于某些溶剂中,并且通常是

可熔融加工的。化学上未交联的聚合物还可以称为直链聚合物。

[0012] “极性官能团”为包含至少一个电负性超过碳的原子的官能团。电负性超过碳的有机化合物的常见元素为氧、氮、硫和卤素。在一些实施方案中，极性官能团为包含至少一个氧原子的官能团。此类基团包括羟基和羰基基团(例如像，酮、醛、羧酸、羧基酰胺、羧酸酐和羧酸酯中的那些)。

[0013] 本公开的上述发明内容并非旨在描述本公开的每个公开实施方案或每种实施方式。以下描述更为具体地举例说明了示例性实施方案。因此，应当理解，以下描述不应被理解为是对本公开范围的不当限制。

附图说明

[0014] 图1为用于测量实施例中样品的抗等静压性的体积损失对比于压力的图；

[0015] 图2为用于测量实施例中不同类型的样品的抗等静压性的体积损失对比于压力的图；并且

[0016] 图3为示出实施例CEB、EX3、EX4和EX5的抗等静压性的图。

具体实施方式

[0017] 根据本公开的组合物包含聚(4-甲基戊-1-烯)，其具有0.825克/立方厘米的密度。聚(4-甲基戊-1-烯)在下文中缩写为PMP，可例如以商品名“TPX”从日本东京的三井化学公司(Mitsui Chemicals, Inc., Tokyo, Japan)商购获得。

[0018] 根据本公开的组合物还包含中空玻璃微球。可用于根据本公开的组合物和方法中的中空玻璃微球可通过本领域中已知的技术制备(参见例如，美国专利2,978,340 (Veatch等人)；3,030,215 (Veatch等人)；3,129,086 (Veatch等人)；和3,230,064 (Veatch等人)；3,365,315 (Beck等人)；4,391,646 (Howell)；和4,767,726 (Marshall)；和美国专利申请公布2006/0122049 (Marshall等人)。用于制备中空玻璃微球的技术通常包括加热磨碎的玻璃料(常常称为“进料”)，其含有发泡剂(例如，硫或氧和硫的化合物)。玻璃料可通过将玻璃的矿物组分在高温下加热直至形成熔融玻璃来制得。

[0019] 虽然玻璃料和/或进料可能具有能够形成玻璃的任何组成，但典型地基于总重量计，该玻璃料包含50%至90%的SiO₂、2%至20%的碱金属氧化物、1%至30%的B₂O₃、0.005-0.5%的硫(例如，元素硫、硫酸盐或亚硫酸盐)、0至25%的二价金属氧化物(例如，CaO、MgO、BaO、SrO、ZnO或PbO)、0至10%的除SiO₂之外的四价金属氧化物(例如，TiO₂、MnO₂或ZrO₂)、0至20%的三价金属氧化物(例如，Al₂O₃、Fe₂O₃或Sb₂O₃)、0至10%的五价原子氧化物(例如，P₂O₅或V₂O₅)和0至5%的氟(以氟化物)，氟可充当助熔剂以促进玻璃组合物的熔融。附加成分可用于玻璃料组合物中并可包含在玻璃料中例如以向所得的玻璃泡贡献特定的特性或特征(例如，硬度或颜色)。

[0020] 在一些实施方案中，可用于根据本公开的组合物和方法中的中空玻璃微球具有的玻璃组合物包含多于碱金属氧化物的碱土金属氧化物。在这些实施方案的一些中，碱土金属氧化物与碱金属氧化物的重量比在1.2:1至3:1的范围内。在一些实施方案中，中空玻璃微球具有的玻璃组合物包含基于玻璃泡的总重量计在2%至6%范围内的B₂O₃。在一些实施方案中，中空玻璃微球具有的玻璃组合物包含基于中空玻璃微球的总重量计至多5重量%

的 Al_2O_3 。在一些实施方案中,玻璃组合物基本上不含 Al_2O_3 。“基本上不含 Al_2O_3 ”可能意指至多5重量%、4重量%、3重量%、2重量%、1重量%、0.75重量%、0.5重量%、0.25重量%或0.1重量%的 Al_2O_3 。“基本上不含 Al_2O_3 ”的玻璃组合物还包括不具有 Al_2O_3 的玻璃组合物。在一些实施方案中,可用于实施本公开的中空玻璃微球可具有这样的化学组成,其中至少90%、94%或甚至至少97%的玻璃包含至少67%的 SiO_2 (例如,70%至80%范围的 SiO_2)、8%至15%范围的碱土金属氧化物(例如, CaO)、3%至8%范围的碱金属氧化物(例如, Na_2O)、2%至6%范围的 B_2O_3 以及0.125%至1.5%范围的 SO_3 。在一些实施方案中,基于总的玻璃组合物计,玻璃包含30%至40%范围的Si、3%至8%范围的Na、5%至11%范围的Ca、0.5%至2%范围的B,以及40%至55%范围的O。

[0021] 中空玻璃微球的“平均真密度”是用中空玻璃微球样品的质量除以该质量的中空玻璃微球通过气体比重瓶测得的真体积所得到的商。“真体积”为中空玻璃微球的聚集总体积而不是松散体积。可用于实施本公开的中空玻璃微球体的平均真密度一般为至少0.20克/立方厘米(g/cc)、0.25g/cc或0.30g/cc。在一些实施方案中,可用于实施本公开的中空玻璃微球具有至多约0.65g/cc的平均真密度。“约0.65g/cc”意指 $0.65\text{g/cc} \pm 5\%$ 。在这些实施方案中的一些中,为了有效地减小组合物的密度,中空玻璃微球的平均真密度为至多0.5g/cc或小于0.5g/cc。例如,本文所公开的中空玻璃微球的平均真密度可以在0.2g/cc至0.65g/cc、0.2g/cc至0.5g/cc、0.2g/cc至0.49g/cc、0.3g/cc至0.50g/cc、0.3g/cc至0.49g/cc或0.3g/cc至0.48g/cc的范围内。具有这些密度中任何一个的中空玻璃微球可用于减小根据本公开的组合物的密度。

[0022] 就本公开的目的而言,平均真密度使用比重瓶根据ASTM D2840-69“中空微球的平均真粒子密度”进行测量。比重瓶可例如以商品名“ACCUPYC 1330PYCNOMETER”购自佐治亚州诺克斯市的麦克仪器公司(Micromeritics, Norcross, Georgia)或以商品名“PENTAPYCNOMETER”或“ULTRAPYCNOMETER 1000”购自加利福尼亚州圣迭戈市的Formanex公司(Formanex, Inc., San Diego, CA)。平均真密度的测量精度通常可为0.001g/cc。因此,上文所提供的每个密度值可为 $\pm 5\%$ 。

[0023] 可使用多种大小的中空玻璃微球。如本文所用,术语大小被视为等价于中空玻璃微球的直径和高度。在一些实施方案中,中空玻璃微球的体积中值大小可在14至45微米(在一些实施方案中,15至40微米、20至45微米或20至40微米)范围内。中值大小也称D50大小,其中分布中50体积%的中空玻璃微球小于指定大小。就本公开的目的而言,体积中值大小通过将中空玻璃微球分散在脱气的去离子水中通过激光衍射来确定。激光衍射粒度分析仪可例如以商品名“SATURN DIGISIZER”购自麦克仪器公司。可用于实施本公开的中空玻璃微球的大小分布可为高斯分布、正态分布或非正态分布。非正态分布可以是单峰或多峰的(例如,双峰的)。

[0024] 可用于根据本公开的组合物和方法中的中空玻璃微球通常需要足够强以经受得住注塑过程。使10体积%的中空玻璃微球坍塌的可用等静压为至少约17(在一些实施方案中,至少约20、38、50或55)兆帕斯卡(MPa)。“约17MPa”意指 $17\text{MPa} \pm 5\%$ 。在一些实施方案中,使10体积%的中空玻璃微球坍塌的等静压可为至少100、110或120MPa。在一些实施方案中,使10体积%或20体积%的中空玻璃微球坍塌的等静压为至多250(在一些实施方案中,至多210、190或170)MPa。使10体积%的中空玻璃微球坍塌的等静压可在17MPa至250MPa、38MPa

至210MPa、50MPa至210MPa或70MPa至250MPa的范围内。就本公开的目的而言,中空玻璃微球的坍塌强度是对中空玻璃微球在甘油中的分散使用ASTM D3102-72“中空玻璃微球的流体静力学坍塌强度”进行测量;除了样品大小(以克为单位)等于玻璃泡的密度的10倍。坍塌强度的测量精度通常可为 $\pm 5\%$ 。因此,上文所提供的每个坍塌强度值可为 $\pm 5\%$ 。

[0025] 本领域的技术人员应当理解,不是所有具有相同密度的中空玻璃微球都具有相同的坍塌强度,并且密度的增加并非总是与坍塌强度的增加有关。如下文实施例中所述,掺入到PMP中的一种中空玻璃微球具有0.46g/cc的平均真密度和16,000psi (110MPa)的坍塌强度,并且掺入到PMP中的另一种中空玻璃微球具有0.46g/cc的平均真密度和6000psi (41MPa)的坍塌强度。因此明显的是,本领域的技术人员将无法单独从密度知道中空玻璃微球的坍塌强度。

[0026] 可用于实施本公开的中空玻璃微球可商购获得,并且包括由明尼苏达州圣保罗3M公司(3M Company, St. Paul, MN)以商品名“3M玻璃泡(3M GLASS BUBBLES)”(例如,等级K1、K15、S15、S22、K20、K25、S32、K37、S38、S38HS、S38XHS、K46、A16/500、A20/1000、D32/4500、H50/10000、S60、S60HS、iM30K、iM16K、S38HS、S38XHS、K42HS、K46和H50/10000)出售的那些。其它合适的中空玻璃微球可例如以商品名“球形中空玻璃球体(SPHERICEL HOLLOW GLASS SPHERES)”(例如,等级110P8和60P18)和“Q-CEL中空球体(Q-CEL HOLLOW SPHERES)”(例如,等级30、6014、6019、6028、6036、6042、6048、5019、5023和5028)购自宾夕法尼亚州福吉谷的柏科实业公司(Potters Industries, Valley Forge, PA) (PQ公司的子公司),以商品名“SIL-CELL”(例如,等级SIL 35/34、SIL-32、SIL-42和SIL-43)购自伊利诺伊州霍奇金的Silbrico公司(Silbrico Corp., Hodgkins, IL),以及以商品名“Y8000”购自中国马鞍山的中钢集团马鞍山矿山研究院有限公司(Sinosteel Maanshan Inst. of Mining Research Co., Maanshan, China)。

[0027] 虽然可以商品名“ZEEOSPHERES 200”购自Zeelan Industries公司的玻璃微球在1989年8月31日公布的英国专利申请GB2214186中被称为中空玻璃微球,但是此类微球是通常具有约2.5g/cc的密度的厚壁珠。因此,此类玻璃微球不能够提供具有小于0.8g/cc的密度的根据本公开的组合物。

[0028] 基于组合物的总重量计,中空玻璃微球以至少10重量%的含量存在于本文所公开的组合物中。在一些实施方案中,基于组合物的总重量计,中空玻璃微球至少以10重量%、15重量%或20重量%存在于组合物中。在一些实施方案中,基于组合物的总重量计,中空玻璃微球以至多35重量%、30重量%或25重量%的含量存在于组合物中。例如,基于组合物的总重量计,中空玻璃微球可在10重量%至35重量%、15重量%至35重量%或20重量%至35重量%的范围内存在于组合物中。

[0029] 包含PMP和中空玻璃微球的根据本公开的组合物具有小于0.8g/cc的密度。在一些实施方案中,组合物具有至多0.79g/cc、0.78g/cc、0.77g/cc、0.76g/cc或0.75g/cc的密度。通常,组合物具有至少0.65g/cc、0.66g/cc或0.67g/cc的密度。组合物可具有在例如0.65g/cc至0.79g/cc、0.65g/cc至0.75g/cc或0.67g/cc至0.75g/cc的范围内的密度。

[0030] 通常,并且意外的是,在一些实施方案中,根据本公开的组合物具有抗等静压性,所述抗等静压性具有小于5%的体积损失并且是使10体积%的中空玻璃微球坍塌的等静压的至少两倍。在一些实施方案中,本文所公开的组合物的具有小于5%的体积损失的抗等静

压性是使10体积%的中空玻璃微球坍塌的等静压的两倍以上或2.5倍。当中空玻璃微球以基于组合物的重量或体积计约30重量%或约40体积%或更多的量存在时,抗等静压性大于中空玻璃微球的等静压碎强度的组合物甚至是可能的。如下文实施例中所示,实施例3的复合物抵抗大于170MPa的等静压而无任何体积损失,伴有超过90%的中空玻璃微球存留。因为针对90%的存留,实施例3中所使用的中空玻璃微球的等静压碎强度为约110MPa,所以据信PMP基体强化了复合物并且增加了抗压缩等静压性。

[0031] 在一些实施方案中,根据本公开的组合物还包含利用极性官能团改性的聚烯烃增容剂。合适的增容剂包括由具有通式结构 $\text{CH}_2=\text{CHR}^{10}$ 的单体制成的那些,其中 R^{10} 是氢或烷基。在一些实施方案中, R^{10} 具有至多10个碳原子或1至6个碳原子。此类聚烯烃的重复单元将具有通式 $-\text{[CH}_2-\text{CHR}^{10}]_n-$,其中 R^{10} 如前述实施方案中的任一项所定义。增容剂的合适聚烯烃主链的示例包括聚乙烯;聚丙烯;聚(1-丁烯);聚(3-甲基丁烯);聚(4-甲基戊烯);乙烯与丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、4-甲基-1-戊烯和1-十八烯的共聚物;以及聚乙烯和聚丙烯的共混物。通常,增容剂是基于聚乙烯或聚丙烯主链中的至少一种。应当理解,包含聚乙烯的聚烯烃可以是聚乙烯均聚物或含有乙烯重复单元的共聚物。相似地,应当理解,包含聚丙烯的聚烯烃可以是聚丙烯均聚物或含有丙烯重复单元的共聚物。聚烯烃增容剂还可以是不同聚烯烃的共混物中的一部分,此类共混物包括聚丙烯或聚乙烯中的至少一种。增容剂还包括利用极性官能团改性的重复单元。在一些实施方案中,极性官能团包括马来酸酐、羧酸基团和羟基基团。在一些实施方案中,增容剂是马来酸酐改性聚烯烃(例如,马来酸酐改性聚丙烯或马来酸酐改性聚乙烯)。在一些实施方案中,基于组合物的总重量计,增容剂以大于2%的量存在于组合物中。在一些实施方案中,基于组合物的总重量计,增容剂以至少2.5%、3%或3.5%的量存在于组合物中。在一些实施方案中,基于组合物的总重量计,增容剂以至多4%或5%的量存在于组合物中。

[0032] 在一些实施方案中,根据本公开的组合物还包含抗冲改性剂。在一些实施方案中,抗冲改性剂也是聚烯烃,是化学上未交联的,并且不含极性官能团。例如,抗冲改性剂不含上文结合增容剂所述的极性官能团中的任何一个。在一些实施方案中,抗冲改性剂仅包括碳-碳键和碳-氢键。在一些实施方案中,聚烯烃抗冲改性剂是乙烯丙烯弹性体、乙烯辛烯弹性体、乙烯丙烯二烯弹性体、乙烯丙烯辛烯弹性体、聚丁二烯、丁二烯共聚物、聚丁烯或它们的组合。在一些实施方案中,聚烯烃抗冲改性剂是乙烯辛烯弹性体。

[0033] 抗冲改性剂可选择成具有相对低的粘度,如通过熔体流动指数测量。具有不同熔体流动指数的抗冲改性剂的组合也是可用的。在一些实施方案中,聚烯烃抗冲改性剂中的至少一种在190°C和2.16千克下具有至少10g/10min(在一些实施方案中,至少11、12或13g/10min)的熔体流动指数。抗冲改性剂的熔体流动指数是通过ASTM D1238-13:挤压式塑性计测试热塑性塑料的熔体流动指数的标准方法来测量。

[0034] 抗冲改性剂的其它常见类型,诸如研磨橡胶、核-壳粒子、例如可以商品名“AMPLIFY GR-216”购自密歇根州米德兰市陶氏化学公司(Dow Chemical Company, Midland, MI)的官能化弹性体和例如可以商品名“EXPANCEL”购自荷兰阿姆斯特丹的阿克苏诺贝尔公司(Akzo Nobel, Amsterdam, The Netherlands)的粒子,是化学上交联的或官能化的中的至少一种。但是,许多这些抗冲改性剂增加了组合物的粘度,使得组合物不太适用于一些聚合物加工技术(例如,注塑)。此外,“EXPANCEL”粒子和类似粒子相比于本文所述的聚

烯烃抗冲改性剂需要更严格的热控制和更精确的处理,其可在加工期间呈现挑战。

[0035] 抗冲改性剂可以足以改善组合物的抗冲强度的量添加到根据本公开的组合物。在一些实施方案中,基于组合物的总重量计,抗冲改性剂以10%至20%的范围存在于组合物中。在一些实施方案中,基于组合物的总重量计,抗冲改性剂以至少14%、15%或16%并且至多约20%的量存在于组合物中。

[0036] 通常,在一些实施方案中,其中根据本公开的组合物还包含抗冲改性剂和利用极性官能团改性的聚烯烃增容剂,组合物具有抗等静压性,所述抗等静压性具有至少25%的体积损失并且与使10体积%中空玻璃微球坍塌的等静压基本上相同。当据说抗等静压性与使中空玻璃微球坍塌的等静压基本上相同时,意指抗等静压性可在使中空玻璃微球坍塌的等静压的10%、5%、2.5%或1%内。在这些实施方案中,至少25%的体积损失通常发生在窄的压力范围内,例如14MPa、7MPa、4MPa或3MPa的范围。具有至少25%的体积损失的抗等静压性可发生在上文针对上文所述的中空玻璃微球的坍塌强度所述的任何范围内。可用的抗等静压性可在例如100MPa和140MPa之间的范围内。有利的是,组合物表现出快速体积损失的等静压阈值可针对特定应用通过中空玻璃微球的选择以及任何增容剂和抗冲改性剂的添加根据需要来调控。

[0037] 根据本公开和/或可用于实施本文所公开的方法的组合物包含PMP、中空玻璃微球以及任选的增容剂和抗冲改性剂,如上文在它们的任一实施方案中所述,组合物具有使它适用于注塑的熔体流动指数。通常,组合物在190℃和2.16千克下具有至少5g/10min(在一些实施方案中,至少10、15、20、25、30、35、40或50g/10min)的熔体流动指数。组合物的熔体流动指数是通过ASTM D1238-13:挤压式塑性计测试热塑性塑料的熔体流动指数的标准方法来测量。

[0038] 根据本公开的组合物适用于注塑。因此,本公开提供了一种通过注塑本文所公开的组合物制备制品的方法。高温(例如,在100℃至225℃的范围内)可用于在挤出机中混合组合物的组分。在一些实施方案中,中空玻璃微球可在将聚烯烃、增容剂和抗冲改性剂组合之后添加到组合物。注塑本文所公开的组合物方法可利用任何类型的注塑设备,一般来讲包括材料料斗(例如,圆筒)、柱塞(例如,射出冲柱或螺旋型柱塞)和加热单元。

[0039] 在一些实施方案中,根据本公开的组合物中的PMP是微孔的。这意指PMP是多孔的。术语“微孔”通常是指0.1微米至100微米的孔大小。在一些实施方案中,由微孔组合物制成的制品表现出在0.1微米至200微米范围内,一些实施方案中在0.1微米至100微米的范围内,或一些实施方案中在0.1微米至30微米的范围内的孔大小。提供的PMP可例如通过在本文所公开的组合物的挤出或注塑期间受控使用以其超临界状态的流体来实现。术语“超临界流体”是指处于其临界点以上的温度和压力下的任何物质,其中不存在不同的液相和气相。可用的流体可包括CO₂、N₂、水和氩。

[0040] 在一些实施方案中,本文所公开的制备制品的方法包括:将本文所公开的组合物进料到微孔泡沫注塑机中,将超临界流体注入到组合物中,在高压下将组合物和超临界流体干混以形成共混物,以及将共混物注入到模塑工具中。在一些实施方案中,超临界流体基本上是以其超临界流体状态的CO₂或N₂。

[0041] 在一些实施方案中,在仔细控制的工艺条件下的注入圆筒内形成其中超临界流体完全溶解并均匀分散于熔融聚合物中的单相溶液。超临界流体可为质量流,其配量到聚合

物中达固定时间量。在该配料周期期间,在圆筒内建立适当的温度、压力和剪切条件。背压、螺杆转速和圆筒温度控制以及混合螺杆和超临界流体注入器的几何形状全部在建立形成单相溶液的工艺条件方面起作用。

[0042] 为了赋予模塑部件微孔结构,微孔发泡工艺通常依赖于在聚合物和超临界流体的单相溶液穿过注口并进入模具腔体时发生的均匀泡孔成核。将超临界流体添加到熔融聚合物对溶液加压,并且随着溶液进入模具的压降允许超临界流体形成泡孔核。然后泡孔生长直至材料充满模具,超临界流体的膨胀能力耗尽,或者流动前沿凝固。

[0043] 用于制备微孔组合物的装置可为例如可例如购自加拿大安大略省贵湖的Engle公司(Engle,Guelph,Ontario,Canada)的支持“MUCELL”的注塑机。“MUCELL”是马萨诸塞州威尔明顿的Trexel公司(Trexel,Inc.,Wilmington,Mass)的注册商标。

[0044] 关于包含中空玻璃微球和微孔热塑性树脂的复合材料以及制备复合材料的方法的进一步细节可见于国际专利申请公布W02013/138158(Gunes等人)中。

[0045] 在根据本公开的组合物的一些实施方案中,可用偶联剂处理中空玻璃微球以增强中空玻璃微球和聚烯烃基体之间的相互作用。在其它实施方案中,可将偶联剂直接添加到组合物。可用的偶联剂的示例包括锆酸盐、硅烷或钛酸盐。典型的钛酸盐和锆酸盐偶联剂是本领域技术人员已知的,并且关于这些材料的使用和选择标准的详细综述可见于Monte,S.J.,肯瑞奇石化公司,Ken-React[®]参考手册-钛酸盐、锆酸盐和铝酸盐偶联剂,第三次修订版,1995年3月(Monte,S.J.,Kenrich Petrochemicals,Inc.,“Ken-React[®]Reference Manual-Titanate,Zirconate and Aluminate Coupling Agents”,Third Revised Edition,March,1995)中。如果使用了偶联剂,那么偶联剂常常以基于组合物中的中空玻璃微球的总重量计约1重量%至3重量%的量被包括。

[0046] 合适的硅烷通过缩合反应偶联到玻璃表面以与含硅玻璃形成硅氧烷键。这种处理使填料更可润湿或促进材料对中空玻璃微球表面的粘附性。这提供了在中空玻璃微球和有机基体之间形成共价、离子或偶极键合的机制。硅烷偶联剂基于所需的特定官能度来选择。获得密切的中空玻璃微球-聚合物相互作用的另一种方法是用含可聚合部分的合适偶联剂官能化微球的表面,从而向聚合物主链中直接引入材料。可聚合部分的示例是含有烯属官能度的材料,烯属官能度诸如苯乙烯部分、乙烯基部分(例如,乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷)、丙烯酸部分和甲基丙烯酸部分(例如,3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)。可参与硫化交联的可用硅烷的示例包括3-巯基丙基三甲氧基硅烷、双(三乙氧基硅丙基)四硫烷(例如,可以商品名“SI-69”购自德国韦塞林格的赢创工业公司(Evonik Industries,Wesseling,Germany)),以及硫氰基丙基三乙氧基硅烷。另有其它可用的硅烷偶联剂可能具有氨基官能团(例如,N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷和(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷)。可用于过氧化物固化的橡胶组合物的偶联剂通常包括乙烯基硅烷。可用于硫固化的橡胶组合物的偶联剂通常包括巯基硅烷或聚硫化物(polysulfido)硅烷。合适的硅烷偶联策略在“硅烷偶联剂:跨边界连接”,Barry Arkles著,第165-189页,盖勒斯特产品目录之3000-A硅烷和有机硅:美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔盖勒斯特有限公司(Silane Coupling Agents:Connecting Across Boundaries,by Barry Arkles,pg 165-189,Gelest Catalog 3000-A Silanes and Silicones:Gelest Inc.Morrisville,PA)中有概述。

[0047] 虽然偶联剂可用于一些实施方案中,但是有利的是,根据本公开的组合物即使在不存在偶联剂时也提供好的机械性能。因此,在一些实施方案中,根据本公开的组合物中的中空玻璃微球没有用硅烷偶联剂处理。

[0048] 在一些实施方案中,根据本公开和/或可用于根据本公开的方法中的组合物包含一种或多种稳定剂(例如,抗氧化剂或受阻胺光稳定剂(HALS))。可用的抗氧化剂的示例包括受阻酚基化合物和磷酸酯基化合物(例如,可以商品名“IRGANOX”和“IRGAFOS”诸如“IRGANOX1076”和“IRGAFOS 168”得自新泽西州弗洛勒姆帕克巴斯夫公司(BASF, Florham Park, NJ)的那些,可以商品名“SONGNOX”购自韩国蔚山松原工业公司(Songwon Ind. Co, Ulsan, Korea)的那些和丁羟甲苯(BHT))。当使用时,抗氧化剂可以基于组合物的总重量计约0.001重量%至1重量%的量存在。HALS通常是可清除可由光降解或其它降解过程产生的自由基的化合物。合适的HALS包括癸二酸、双(2,2,6,6-四甲基-1-(辛氧基)-4-哌啶基)酯。合适的HALS包括例如以商品名“TINUVIN”和“CHIMASSORB”购自巴斯夫公司的那些。当使用时,此类化合物可以基于组合物的总重量计约0.001重量%至1重量%的量存在。

[0049] 强化填料可用于根据本公开和/或可用于根据本公开的方法中的组合物中。强化填料可用于例如增强组合物的拉伸、弯曲和/或抗冲强度。可用的强化填料的示例包括二氧化硅(包括纳米二氧化硅)、其它金属氧化物、金属氢氧化物,以及炭黑。其它可用的填料包括玻璃纤维、硅灰石、滑石、碳酸钙、二氧化钛(包括纳米二氧化钛)、木粉、其它天然填料和纤维(例如,胡桃壳、大麻和玉米须)以及粘土(包括纳米粘土)。

[0050] 然而,在一些实施方案中,根据本公开的组合物中二氧化硅的存在可引起组合物的密度不期望的增加。有利的是,根据本公开和/或可用于根据本公开的方法中的组合物即使在不存在强化填料时也提供好的机械性能。如下文实施例中所示,已发现本文所公开的组合物即使在不存在二氧化硅填料或其它强化填料时也具有高的拉伸、弯曲和抗冲强度。因此,在一些实施方案中,组合物不含强化填料或含有基于组合物的总重量计至多5重量%、4重量%、3重量%、2重量%或1重量%的强化填料。

[0051] 可在上述实施方案的任一个中将其它添加剂掺入到本文所公开的组合物中。根据组合物的预期用途,可用的其它添加剂的示例包括防腐剂、混合剂、着色剂、分散剂、漂浮剂或抗沉降剂、助流剂或加工助剂、润湿剂、抗臭氧剂以及异味清除剂。

[0052] 根据本公开的组合物和方法可用于制备低密度(例如,具有在0.65g/cc至0.79g/cc、0.65g/cc至0.75g/cc或0.67g/cc至0.75g/cc范围内的密度)制品。

[0053] 在一些实施方案中,根据本公开的制品可作用于对气井或油井的压裂和支撑操作的支撑剂。通常,支撑剂是球形的,其大小在100微米至3000微米范围内(即约140目至约5目(ANSI))(在一些实施方案中,在1000微米至3000微米、1000微米至2000微米、1000微米至1700微米(即约18目至约12目)、850微米至1700微米(即约20目至约12目)、850微米至1200微米(即约20目至约16目)、600微米至1200微米(即约30目至约16目)、425微米至850微米(即约40目至约20目)或300微米至600微米(即约50目至约30目)的范围内)。所需支撑剂制品的大小可取决于例如针对压裂和支撑操作所选择的地层的特征。

[0054] 就根据本公开的球形制品而言,制品通常将满足或超出球度和圆度标准,其根据美国石油协会方法RP56“Recommended Practices for Testing Sand Used in Hydraulic Fracturing Operations”(用于测试液压压裂操作中使用的砂石的推荐做法)第5节(1995

年第二版) (本发明称作“API RP 56”) 测量。如本发明所用, 术语“球度”和“圆度”如API RP中所述定义, 并可利用API RP中所阐述的程序确定。在一些实施方案中, 本文所公开的制品的球度为至少0.6 (在一些实施方案中, 至少0.7、0.8或0.9)。在一些实施方案中, 制品的圆度为至少0.6 (在一些实施方案中, 至少0.7、0.8或0.9)。

[0055] 混合本文所公开的支撑剂制品和其它粒子可以是可用的。其它粒子可以是传统支撑剂材料, 诸如砂石、树脂涂覆砂石、分级坚果壳、树脂涂覆坚果壳、烧结矾土、粒状陶瓷材料、玻璃珠和粒状热塑性材料中的至少一种。砂石粒子可购自例如威斯康辛州柏林的Badger矿业公司 (Badger Mining Corp., Berlin, WI); 俄亥俄州哥伦布的波灯化学 (Borden Chemical, Columbus, OH); 俄亥俄州Chardon的费尔蒙矿产 (Fairmont Minerals, Chardon, OH)。热塑性粒子可购自例如密歇根州米德兰市的陶氏化学公司 (Dow Chemical Company, Midland, MI); 和德克萨斯州休斯顿的Baker公司 (Baker Hughes, Houston, TX)。粘土基粒子可购自例如德克萨斯州艾温的卡波陶瓷 (CarboCeramics, Irving, TX); 和法国库尔布瓦的圣戈班 (Saint-Gobain, Courbevoie, France)。烧结的矾土陶瓷粒子可购自例如俄罗斯博罗维奇的博罗维奇耐火材料 (Borovichi Refractories, Borovichi, Russia); 明尼苏达州圣保罗的3M公司 (3M Company, St. Paul, MN); 卡波陶瓷 (CarboCeramics); 和圣戈班 (Saint Gobain)。玻璃珠可购自例如加拿大不列颠哥伦比亚省悉尼市的多元化工业公司 (Diversified Industries, Sidney, British Columbia, Canada); 和3M公司。一般来讲, 其它粒子的大小可以在上文针对本文所公开的多种支撑剂粒子所述的任何大小范围内。将其它粒子 (例如, 砂石) 与本文所公开的多种粒子混合可用于例如在维持本发明所公开的支撑剂粒子的至少一些有益性能的同时降低支撑剂粒子的成本。

[0056] 在一些实施方案中, 本文所公开的支撑剂粒子分散于流体中。流体可以是可用于例如将支撑剂制品沉积到裂缝中的载流体。多种水性和非水性载流体可与本文所公开的支撑剂制品一起使用。在一些实施方案中, 流体包括水、盐水、醇、二氧化碳 (例如, 气态、液态或超临界二氧化碳)、氮气或烃中的至少一种。在一些实施方案中, 流体还包括表面活性剂、流变改性剂、盐、胶凝剂、破坏剂 (breaker)、阻垢剂、分散气体、或其它粒子中的至少一种。

[0057] 合适的水性流体和盐水的例示性示例包括淡水、海水、氯化钠盐水、氯化钙盐水、氯化钾盐水、溴化钠盐水、溴化钙盐水、溴化钾盐水、溴化锌盐水、氯化铵盐水、四甲基氯化铵盐水、甲酸钠盐水、甲酸钾盐水、甲酸铯盐水以及它们的任何组合。例如, 流变改性剂可添加到水性流体以改性流体的流动特性。可添加到水性流体的合适的水溶性聚合物的例示性示例包括瓜耳和瓜耳衍生物, 诸如羟丙基瓜耳 (HPG)、羧甲基羟丙基瓜耳 (CMHPG)、羧甲基瓜耳 (CMG)、羟乙基纤维素 (HEC)、羧甲基羟乙基纤维素 (CMHEC)、羧甲基纤维素 (CMC)、基于淀粉的聚合物、基于黄原胶的聚合物以及诸如阿拉伯树胶、角叉菜胶, 以及它们的任何组合的生物聚合物。此类聚合物可在井下条件下交联。随着聚合物经历水合和交联, 流体的粘度增加, 这可使得流体更能够携带支撑剂。另一类流变改性剂是粘弹性表面活性剂 (“VES”)。

[0058] 可用于实施本公开的合适的非水性流体的示例包括醇 (例如, 甲醇、乙醇、异丙醇以及其它支链和直链烷基醇); 柴油; 粗原油; 粗原油的浓缩物; 精制烃 (例如, 汽油、萘、二甲苯、甲苯和甲苯衍生物、己烷、戊烷和石油醚); 液化天然气; 气体 (例如, 二氧化碳和氮气); 液态二氧化碳; 超临界二氧化碳; 液态丙烷; 液态丁烷; 以及它们的组合。适于用作此类流体的一些烃可例如以商品名 “PLATINUM”、“TG-740”、“SF-770”、“SF-800”、“SF-830” 和 “SF-

840”从加拿大艾伯塔卡尔加里的欣润公司(SynOil, Calgary, Alberta, Canada)获得。上文非水性流体与水的混合物(例如,水与醇或若干醇的混合物,或二氧化碳(例如,液态二氧化碳)与水的混合物)也可用于实施本公开。混合物可由可混溶的或不可混溶的流体制成。流变改性剂(例如,磷酸酯)也可用于非水性流体中。在这些实施方案的一些中,流体还包括用于胶凝剂的活化剂(例如,多价金属离子源,诸如硫酸铁、氯化铁、氯化铝、铝酸钠和异丙醇铝)。

[0059] 含有分散于其中的根据本公开的支撑剂制品的流体还可含有至少一种破坏剂材料(例如,一旦流体处于井中就降低流体的粘度)。合适的破坏剂材料的示例包括酶、氧化型破坏剂(例如,过氧二硫酸铵)、诸如封装的过硫酸钾的封装破坏剂(例如,可例如以商品名“ULTRAPERM CRB”或“SUPERULTRAPERM CRB”购自贝克休斯公司)以及美国专利7,066,262(Funkhouser)中所述的破坏剂。

[0060] 根据本公开的支撑剂制品分散于其中的流体还可起泡。起泡的流体可含有体积分数在总流体体积的10%至90%范围内的例如氮、二氧化碳或它们的混合物。

[0061] 在它们的任何实施方案中,上述流体可用于例如实施根据本公开的压裂被井筒穿透的地下地质层的方法。与将支撑剂引入压裂地层中以支撑开放的裂缝开口的技术一样,用于压裂包含烃的地下地质层的技术是本领域已知的。在一些方法中,将压裂流体以足以在其中打开裂缝的速率和压力注入到地下地质层中。当以超出岩石强度的高压注入时,压裂流体在岩石中打开裂缝。压裂流体可为具有上述任何添加剂的水性或非水性流体。本文所述的支撑剂制品可包含在压裂流体中。即,在一些实施方案中,注入压裂流体和引入支撑剂制品同时进行。在其它实施方案中,本文所公开的支撑剂制品可存在于第二流体(描述于上文任何实施例中)中,第二流体在压裂流体被引入之后引入井中。如本文所用,术语“引入”(以及它的变体“引入的”等)包括使用任何本领域已知的合适的方式将流体或材料(例如,支撑剂制品)泵入、注入、浇入、释放、置换、点样、循环或换句话讲放置在井、井筒、裂缝或地下地层中。根据本公开的支撑剂制品可用于在泵送停止并且压裂流体漏泄或流回之后保持裂缝壁分离。根据本公开的支撑剂制品还可用于例如通过蚀刻(例如,酸蚀刻)产生的裂缝中。压裂可在例如500至8000米、1000至7500米、2500至7000米或2500至6000米范围内的深度处进行。

[0062] 根据本公开的组合物还可以复合泡沫塑料(syntactic foam)的形式用于在各种应用中的绝缘,例如用于湿绝缘应用(即,暴露于海水的绝缘)被用于近海输油管道或出油管道。在本文所公开的制品的一些实施方案中,制品包含导管,导管可由本文所公开的组合物包围或在其中含有组合物。在一些实施方案中,导管浸没在至少100米(在一些实施方案中,至少500米、1000米、1500米、2000米、2500米、3000米或甚至至少3500米)的深度的水(包括在大洋、大海、海湾、内海、湖泊或河流)中。导管还可在其中至少含有油。可由根据本公开的组合物绝缘的结构的示例包括导管、采油树、歧管和跨接件,它们可用于例如水下环境(例如,浸没在大洋中)中。可为球形的由本文所公开的组合物制成的低密度制品也可结合任何这些结构使用以实现深水浮力。这些可用于例如在某一深度处堵塞出油管。

[0063] 可为球形的根据本公开的制品还可用作分流球用于多种油和气的完井(completion)、大修井(well workover)和修井(intervention)应用。分流球可用于例如在地层中密封接受大部分处理流体的射孔,使得油层处理可被分流到含烃地层的其它目标部

分。结合水力压裂使用的分流球还可称为压裂球 (frac ball)。

[0064] 在等静压阈值之上表现出快速体积损失的本文所公开的组合物实施方案可作为复合泡沫塑料用于深海上油井构造应用,用于利用井筒控制环空压力积聚。使用PMP以及中空玻璃微球和任何增容剂和抗冲改性剂的适当选择,组合物表现出快速体积损失的等静压阈值可根据特定应用的需要来调控。

[0065] 本公开的一些实施方案

[0066] 在第一实施方案中,本公开提供了一种组合物,该组合物包含:

[0067] 聚(4-甲基戊-1-烯);和

[0068] 中空玻璃微球,

[0069] 其中,该组合物具有小于0.8克/立方厘米的密度。

[0070] 在第二实施方案中,本公开提供了第一实施方案的组合物,其中中空玻璃微球具有小于0.5克/立方厘米的平均真密度。

[0071] 在第三实施方案中,本公开提供了第一或第二实施方案的组合物,基于组合物的总重量计,该组合物包含至少25重量%的中空玻璃微球。

[0072] 在第四实施方案中,本公开提供了第一至第三实施方案中任一项的组合物,其中组合物具有至多0.75克/立方厘米的密度。

[0073] 在第五实施方案中,本公开提供了第一至第四实施方案中任一项的组合物,其中使10体积%的中空玻璃微球坍塌的等静压在约70兆帕斯卡至约250兆帕斯卡的范围内。

[0074] 在第六实施方案中,本公开提供了第一至第五实施方案中任一项的组合物,该组合物具有抗等静压性,所述抗等静压性具有小于5%的体积损失并且是使10体积%的中空陶瓷微球坍塌的等静压的两倍以上。

[0075] 在第七实施方案中,本公开提供了第一至第五实施方案中任一项的组合物,该组合物还包含聚烯烃抗冲改性剂,聚烯烃抗冲改性剂是化学上未交联的并且不含极性官能团。

[0076] 在第八实施方案中,本公开提供了第一至第五或第七实施方案中任一项的组合物,该组合物还包含利用极性官能团改性的聚烯烃增容剂。

[0077] 在第九实施方案中,本公开提供了第八实施方案的组合物,其中该组合物包含抗冲改性剂,其中该组合物具有抗等静压性,所述抗等静压性具有大于25%的体积损失并且与使10体积%的中空玻璃微球坍塌的等静压基本上相同。

[0078] 在第十实施方案中,本公开提供了第一至第九实施方案中任一项的组合物,其中抗冲改性剂是乙烯丙烯弹性体、乙烯辛烯弹性体、乙烯丙烯二烯弹性体、乙烯丙烯辛烯弹性体或它们的组合,并且其中增容剂是马来酸酐改性聚烯烃。

[0079] 在第十一实施方案中,本公开提供了第一至第十实施方案中任一项的组合物,其中聚(甲基戊烯)是微孔的。

[0080] 在第十二实施方案中,本公开提供了一种制品,该制品包含硬化的第一至第十一实施方案中任一项的组合物。

[0081] 在第十三实施方案中,本公开提供了第十二实施方案的制品,其中该制品是球形的。

[0082] 在第十四实施方案中,本公开提供了第十三实施方案的制品,其中该制品是支撑

剂。

[0083] 在第十五实施方案中,本公开提供了第十三实施方案的制品,其中该制品是浮力装置。

[0084] 在第十六实施方案中,本公开提供了一种导管,该导管在其中包括第十二至第十五实施方案中任一项的制品。

[0085] 在第十七实施方案中,本公开提供了第十六实施方案的导管,该导管在其中还包括油。

[0086] 在第十八实施方案中,本公开提供了第十六或第十七实施方案的导管,该导管浸没在至少100米的深度。

[0087] 在第十九实施方案中,本公开提供了一种制备制品的方法,该方法包括注塑第一至第十一实施方案中任一项的组合物以制备制品。

[0088] 在第二十实施方案中,本公开提供了第十九实施方案的方法,该方法还包括将组合物送料到微孔发泡注塑机中;

[0089] 将超临界流体注入到组合物中;

[0090] 在高压下将组合物和超临界流体共混以形成共混物;以及

[0091] 将共混物注入模塑工具中。

[0092] 在第二十一实施方案中,本公开提供了一种压裂被井筒穿透的地下地质层的方法,该方法包括:

[0093] 以足够的速率和压力将压裂流体注入穿透地下地质层的井筒中以在其中形成裂缝;以及

[0094] 将多个根据第十二或第十三实施方案的制品引入到裂缝中。

[0095] 在第二十二实施方案中,本公开提供了根据第二十一实施方案的方法,其中注射压裂流体和引入多个制品同时进行,并且其中压裂流体包含多个制品。

[0096] 在第二十三实施方案中,本公开提供了根据第二十一或第二十二实施方案的方法,其中在至少500米的深度处进行压裂。

[0097] 在第二十四实施方案中,本公开提供了一种被井筒穿透的含烃地层,其中含烃地层包括裂缝,并且其中裂缝在其中包括第十二或第十三实施方案的制品。

[0098] 以下具体但非限制性的实施例将用于示出本发明。在这些实施例中,除非另外指明,否则所有的量均以每100份树脂中的份数(phr)表示。在这些实施例中,N/M意指“未测量”。

[0099] 实施例

[0100] 表1:材料

[0101]

缩写	材料说明
PMP	聚甲基戊烯，非常低密度的热塑性塑料(0.833g/cc)，可以商品名“TPX RT18 XB”从日本东京的三井化学公司商购获得
C1	1重量%的马来酸酐改性均聚物聚丙烯，可以商品名POLYBOND [®] 3200 购自科聚亚公司（费城，宾夕法尼亚）(Chemtura Corporation (Philadelphia, PA))。熔体流动速率(190C/2.16kg)为 115g/10min
IM1	具有标称的松散的滑石涂层的聚烯烃弹性体（乙烯辛烯共聚物），可以商品名 Engage [®] 8407 从陶氏化学公司（密歇根州米德兰市）商购获得，其中熔体流动速率(190C/2.16kg)为 30g/10min
GB1	3M [™] iM16K 高强度玻璃泡，具有 16,000psi 的等静压碎强度、20 微米的平均直径和 0.46g/cc 的真密度，可以商品名“3M iM16K 高强度玻璃泡”从明尼苏达州圣保罗 3M 公司商购获得
GB2	3M [™] XLD3000 玻璃泡，具有 3,000psi 的等静压碎强度、30 微米的平均直径和 0.30g/cc 的真密度，可购自明尼苏达州圣保罗 3M 公司
GB3	3M [™] XLD6000 玻璃泡，具有 6,000psi 的等静压碎强度、20 微米的平均直径和 0.30g/cc 的真密度，可购自明尼苏达州圣保罗 3M 公司
GB4	3M [™] K46 玻璃泡，具有 6,000psi 的等静压碎强度、40 微米的平均直径和 0.46g/cc 的真密度，可购自明尼苏达州圣保罗 3M 公司

[0102] 配混程序

[0103] 将样品在配备有7个加热区的共旋转相互啮合的1英寸双螺杆挤出机(L/D:25)中配混。将聚合物粒料(PMP或PP)单独或在抗冲改性剂和增容剂存在下干混并且通过树脂进料机进料在第1区中，然后穿过一组捏合块和输送元件。在水浴中冷却挤出物并制成粒料。将玻璃泡向下游侧面进料在第4区中。在玻璃泡侧面进料时以及对于下游加工的剩余部分，使用高通道深度输送元件(OD/ID:1.75)。对于聚丙烯，第1区中的温度设定为200℃并且所有其它区设定为220℃。对于PMP，第1区设定为260℃并且所有其它区分别设定为300℃。当在制剂中使用抗冲改性剂时，将第1区温度减小至150℃以防止橡胶在挤出机入口区上积

聚。在PP和PMP的情况下，螺杆转速设定为250rpm。在水浴中冷却挤出物并制成粒料。

[0104] 注塑程序

[0105] 所有样品都使用具有28mm通用圆筒和由宾夕法尼亚州埃克斯顿的Boy Machines公司制造的螺杆的BOY22D注塑机模塑。将具有用于拉伸、弯曲和抗冲试棒的腔的标准ASTM模具用于所有模塑部件。将注塑试样在室温和环境条件下保持在实验室工作台上至少36小时，然后进行任何测试。

[0106] 模塑部件的密度使用下面的程序测定。首先，将模塑部件在烘箱 (Nabertherm[®] N300/14) 中暴露于高温以使聚合物树脂挥发。用温度斜坡曲线设定烘箱以在5小时内从200℃运行至550℃。温度达到550℃后，保持恒定12小时。使用以下公式，从燃烧过程之前和之后的模塑部件的已知量计算玻璃泡的重量百分比。

[0107] 玻璃泡的重量% = (燃烧后残余的无机物的重量) / (燃烧前模塑材料的重量) × 100

[0108] 然后我们使用得自麦克仪器公司的氦气比重瓶AccuPey 1330测定玻璃泡残余物的密度 (d_{GB-res})。

[0109] 最后，从已知的玻璃泡残余物的重量百分比 (W%GB)、聚合物相的重量百分比 (1-w%GB)、玻璃泡残余物的密度 (d_{GB-res}) 和来自供应商数据表的已知聚合物密度 ($d_{聚合物}$) 计算模塑部件密度。

$$[0110] \quad \rho_{\text{模塑部件}} = \frac{1}{\left(\frac{W\%_{GB}}{d_{GB-res}} \right) + \left(\frac{W\%_{聚合物}}{d_{聚合物}} \right)}$$

[0111] 还计算了密度在零应力破裂下的模塑部件 (g/cc)，假设用作 d_{GB-res} 值的GB的初始密度。

[0112] 配混和注塑之后泡破裂所造成的体积损失的量 (过程中的体积损失%) 从已知的玻璃泡残余物的密度 (d_{GB-res})、GB的初始密度 ($d_{GB-初始}$)、实心玻璃的密度 (2.54g/cc) 并且使用以下公式计算。

$$[0113] \quad \text{过程中的体积损失}\% = \left[\frac{\left(\frac{1}{d_{GB-初始}} \right) - \left(\frac{1}{d_{GB-res}} \right)}{\left(\frac{1}{d_{GB-初始}} \right) - \left(\frac{1}{2.54} \right)} \right] \times 100$$

[0114] 使用表2中所列的ASTM标准测试方法测量注塑复合物的机械性能。具有5kN负荷传感器的MTS框架和拉伸并且三点弯曲的夹具分别用于拉伸和弯曲性能。在拉伸测试模式中，根据ASTM D-638-10标准中所述的测试程序，但是不使用应变仪，并且相反，使用夹具分离距离测定样品伸长率。Tinius Olsen IT503型冲击测试机和它的试样开槽机用于测量模塑部件的室温悬臂梁缺口抗冲强度。Tinius Olsen MP200挤压式塑性计用于对样品进行溶体流动指数测试。在所有拉伸、弯曲和抗冲测试中测试给定样品的至少5个不同试样。在下面的实施例中测定并报告结果的算术平均值。观察到结果是高度可重复的并且观察到测试结果的标准偏差在3-5%范围内或更低。在溶体流动指数测试中测试至少两个不同的试样。观察到熔体流动测试是高度可重复的，其中实验结果几乎相同。在下面的实施例中测定并报告结果的算术平均值。

[0115] 表2性能测试方法

[0116]

测试(单元)	缩写	ASTM号
在20℃下的拉伸模量 (MPa)	TM	D-638-10
在20℃下的屈服拉伸强度 (MPa)	TS	D-638-10
断裂伸长率 (%)	EL	D-638-10
在20℃下的悬臂梁缺口抗冲 (J/m)	NI	D-256-10
弯曲模量 (MPa)	FM	D-790-10
屈服弯曲强度 (MPa)	FS	D-790-10
熔体流动指数	MFI	D-1238-13

[0117] 注塑部件的整体等静压缩测试

[0118] 在此测试中,将模塑塑性部件暴露于高等静压。将模塑塑性部件直接放置到含有油的压力室中。因此,GB周围的工作压力是由塑性树脂加压,继而由周围的油加压。放在压力室中的一些量的塑性部件含有约10ml的GB。

[0119] 一旦样品在压力室内,就将样品加压至预先确定的压力,同时记录压力和体积。重复这个过程以得到第二组压力-体积数据,并且将两组数据绘制成压力对比于体积(P对比于V)曲线。初始加压称为坍塌曲线(P对比于V₁),并且第二加压提供了系统压缩曲线(P对比于V₂)。将两个曲线用于测定测试中坍塌GB的百分比。

[0120] $V_1 = V_{\text{压缩}}$ [0121] $V_2 = V_{\text{坍塌}}$

[0122] V_T 是指通过在零压力下坍塌和压缩曲线值的差值所计算的总坍塌体积。

[0123] $V_T = V_{\text{总}(P=0)}$

[0124] V_P 为在该压力下坍塌的空隙体积并且通过以下计算

[0125] $V_P = V_T - (V_1(P) - V_2(P))$

[0126] 其中 $V_1(P)$ 和 $V_2(P)$ 分别是在感兴趣的压力下压缩和坍塌曲线的体积值。

[0127] 因为内部玻璃泡空隙空间主要贡献了模塑棒加压的过程中的体积损失,所以模塑部件中玻璃泡内部空隙空间的原始体积(V_v)是通过从模塑部件中GB所占据的体积(V_{ap})减去壁材料的体积(V_m)来得到。

[0128] $V_v = V_{ap} - V_m$

[0129] 然后,如下得到在压力P下的百分比体积存留($V_{\text{存留}}$)

[0130] $\%V_{\text{存留}}(P) = 1 - [100 \times (V_P / V_v)]$ [0131] $\%V_{\text{存留}}(P) = 1 - [100 \times (V_{\text{总}(P=0)} - (V_1(P) - V_2(P))) / (V_{ap} - V_m)]$

[0132] 在我们的实施例中,对体积损失曲线绘制切线,并且将切线中点处的压力值视为大量体积损失发生的压力点x。这示出于图1和图2中,其中图1表现出的体积损失相比于图2中体积损失较缓慢,在图2中体积损失更瞬时地并且在较高压力值下发生。

[0133]

比较性实施例 A 和实施例 1 至 4 实心复合聚甲基戊烯制剂
表 3 实心复合聚甲基戊烯制剂

	CEA		EX1		EX2		EX3		EX4	
	重量%	体积%	重量%	体积%	重量%	体积%	重量%	体积%	重量%	体积%
PMP	100	100	89.6	84.3	79.5	71.4	71.1	60.5	44.8	37.9
GBI	-	-	10.4	15.7	20.5	28.6	28.9	39.5	29.9	41.7
CI	-	-	-	-	-	-	-	-	4.5	3.4
IMI	-	-	-	-	-	-	-	-	20.9	16.9
过程中的体积损失%										
密度 GB-残余物(g/cc)										
密度 残余物(g/cc)	0.825		0.776		0.741		0.702		0.699	
计算的密度 在非破裂过程下的 残余物(g/cc)	0.825		0.762		0.710		0.672		0.674	
TS (MPa)	24.4		17.4		15.2		14.0		10.9	
TM (MPa)	1235		1461		1657		1911		1124	
EL (MPa)	3.9		1.8		1.1		0.8		1.3	
FS (MPa)	35.8		30.4		22.8		20.7		19.2	
FM (MPa)	1055		1325		1523		1618		1036	
缺口 NI (J/m)	14.1		12.3		12.4		11.9		10.9	

[0134]

	CEA	EX1	EX2	EX3	EX4
UNI (J/m)	111	111	32.2	23.4	90
MFI (260°C 5kg)	28	37	10	15	68
MFI/密度(1/g(cc))	33.9	47.7	13.5	21.4	97.3
压力点 x (psi)	-	-	-	>25000 (测试由于上限 而在 25000 处停 止)	16157

[0135] EX3的PMP/GB1复合物复合材料表现出不伴有任何体积损失的25000+PSI等静压，具有超过90%玻璃泡存留。因为GB1等静压碎强度在90%存留下是大约16000PSI，这示出

PMP基体强化了复合物并且增加了抗压缩等静压性。

[0136] EX4被开发以通过引入抗冲改性剂和增容剂的组合而改善EX3的抗冲击性。需注意,20.9重量%弹性体的抗冲改性剂的引入使基体发生软化,并且复合物抗等静压性减小至16000psi,所述值是GB1本身的抗等静压性。换句话讲,玻璃泡相变成强度确定相。在0.69g/cc的密度下的16000psi抗性仍然对各种油和气应用非常有用。此外,EX4表现出非常高的MFI,指示对于注塑应用来说容易流动。

[0137] 实施例5和比较性实施例B超临界发泡的复合聚甲基戊烯制剂

[0138] 密度减小的另一种方法是通过超临界发泡和超临界发泡与玻璃泡的组合。将CEA和EX1配混材料在支持MuCell®的Engel注塑机(使用CO₂作为超临界气体配备有SCF系统型号TR 3.5000G的ES200/100TL)中模塑以生产CEB和EX5。表2将超临界发泡的材料与未发泡的实心复合材料进行比较。需注意,CEB(仅超临界发泡)的体积损失在低得多的压力下发生,在此之后其稳定,指示通过超临界发泡产生的泡孔完全被压缩。另一方面,EX5含有玻璃泡和超临界发泡的泡孔,并且体积损失发生的压力高于CEB中所观测到的压力。由EX5制成的低密度制品可用于低密度制品,这种制品需要的抗压缩压力性高于仅利用超临界发泡的制品所获得的抗压缩压力性。

[0139]

表 4 超临界发泡的复合聚甲基戊烯抑制剂

	CEA		EXI		CEB		EX5	
	仅 PMP		PMP 加玻璃泡		PMP 超临界发泡		PMP 和玻璃泡超临界发泡	
	重量%	体积%	重量%	体积%	重量%	体积%	重量%	体积%
PMP	100	100	90	83	100	88.3	90	79.6
GBI	-	-	10	17	-	-	10	14.6
CI	-	-	-	-	-	11.7	-	5.8
IMI	-	-	-	-	-	-	-	-
密度	0.825		0.769		0.730		0.70	
TS (MPa)	24.4		17.4		19.5		15.3	
TM (MPa)	1235		1461		1120		1330	
EL (MPa)	3.9		1.8		5.0		5.3	
FS (MPa)	35.8		30.4		34		30.0	
FM (MPa)	1055		1325		1204		1400	
缺口 NI (J/m)	14.1		12.3		17.7		24.0	
UNI (J/m)	111		111		100		130	
压力点 x (psi)	-		-		1250		1875	

[0140] 实施例CEB、EX3、EX4和EX 5的抗等静压性示出于图3中。

[0141] 实施例6、7和比较性实施例CEC、CED和CEE

[0142] 聚丙烯是另一种低密度聚合物，这种低密度聚合物可用于抗压低密度注塑制品。此类实施例示出在CEC、CED和CEE中。但是，如EX6中所示，较低密度可利用PMP材料获得，其

中等静压强度高于利用PP材料所获得的等静压力强度(比较EX6和CEC)。为了获得能与之相比的压力强度,人们需要选择增加模塑部件的密度的较高强度玻璃泡(比较CEC和CED)。GB含量的进一步增加减小了等静压力强度。不受理论的约束,据推测,GB的负载增加使GB的统计学可能性增加,即彼此紧贴并且当玻璃泡之间不存在足够的缓冲聚合物基体润湿时在环境压力下过早坍塌。此外,较高的GB负载降低了化合物的流动性,如通过MFI/密度值所示。

[0143]

表 5.

	EX6		CEC		EX7		CED		CEE	
	重量%	体积%	重量%	体积%	重量%	体积%	重量%	体积%	重量%	体积%
PMP	87.1	77.1	-	-	66.3	50.7	-	-	-	-
聚丙烯	-	-	85.5	72.3	-	-	81.4	75.0	69.5	62.1
GB3	12.9	22.9	14.5	27.7	22.1	37.3	-	-	-	-
GB4	-	-	-	-	-	-	18.6	25.0	30.5	37.9
C1	-	-	-	-	3.1	2.3	-	-	-	-
IM1	-	-	-	-	12.5	9.7	-	-	-	-
过程中的体积损失%		28		25		24.9		29.7		34.0
密度 GB-填充物(g/cc)		0.411		0.398		0.397		0.616		0.646
密度 模塑部件(g/cc)		0.730		0.761		0.671		0.829		0.804
计算的		0.673		0.698		0.622		0.764		0.697
密度 在零模塑过程下的模塑部件(g/cc)										
TS (MPa)		16.6		12.8		14.4		12.4		10.5
TM (MPa)		1590		1476		1391		1560		1475
EL (MPa)		1.3		1.0		1.27		1.0		-
FS (MPa)		26.5		22.4		21.0		21.4		18.0
在 1%正割下的 FM (MPa)		1431		1375		1350		1340		1600
缺口 NI (J/m)		11.0		20		11.9		25.5		18.5
UNI (J/m)		55.1		-		61.1		-		-
MFI (260 °C/5kg)		24.0		12.2		60.4		16.2		-
MFI/密度(1/g(cc))		33.0		16.0		90.0		19.5		-
压力点 x (psi)	17550		13000		8150		16500		14500	

[0144] 本公开不限于上述实施方案,但应受以下权利要求书和权利要求书的任何等同物中提及的限制的约束。本公开可在不存在本文中未具体公开的任何要素的情况下以适当方式实施。

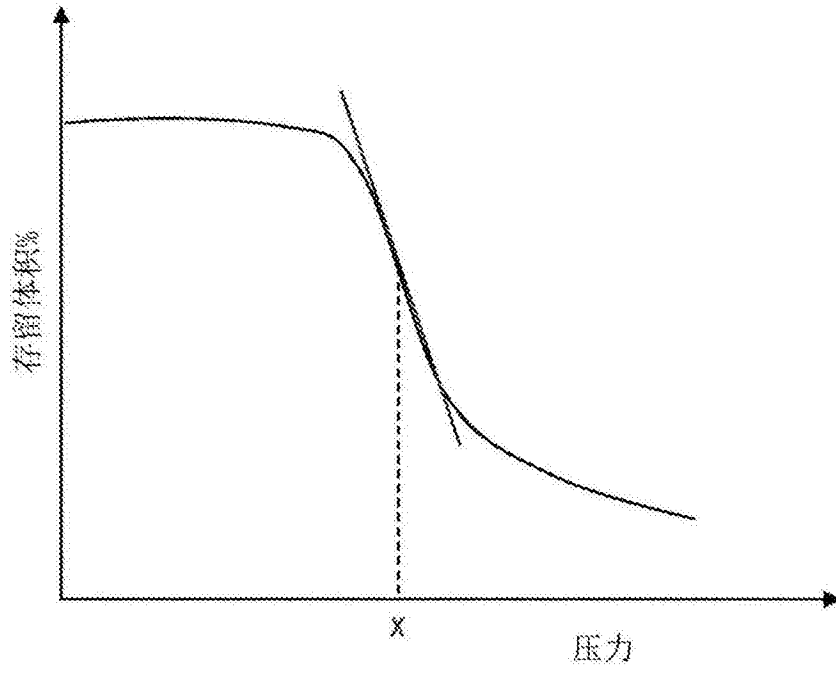


图1

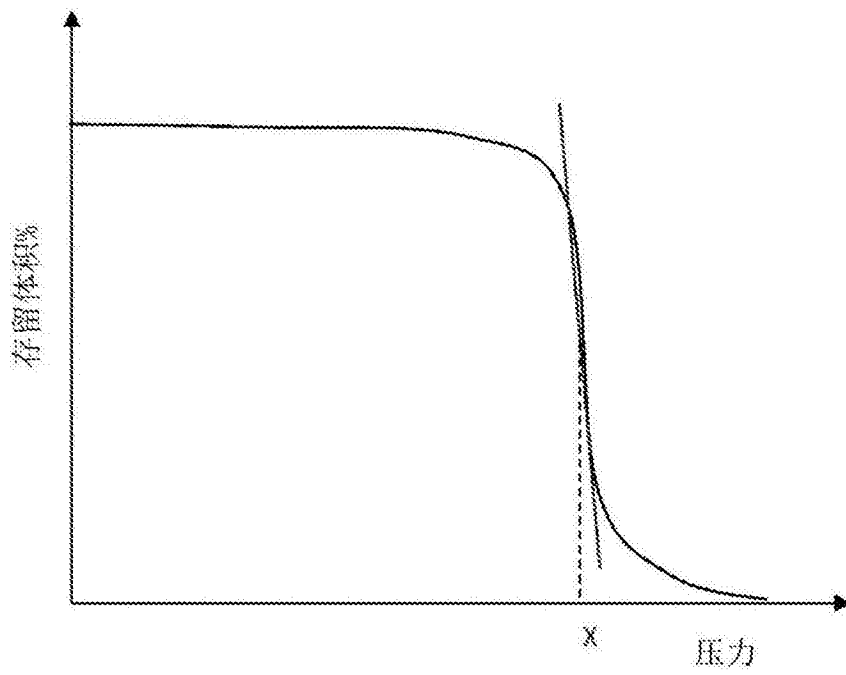


图2

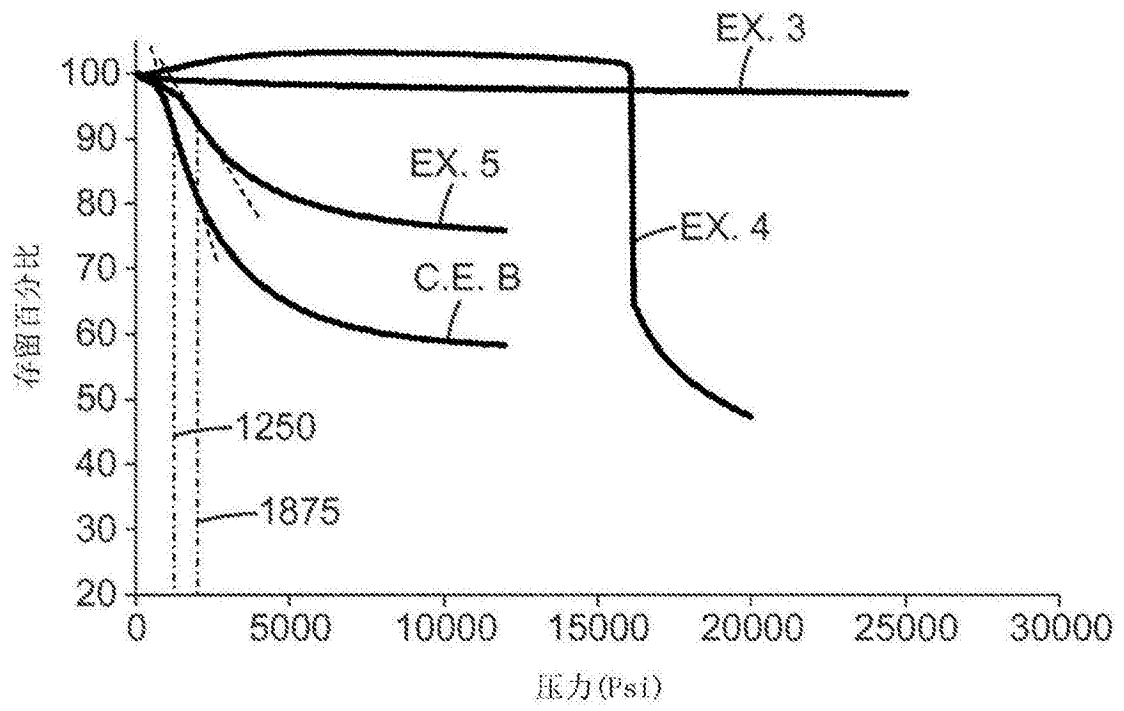


图3