

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02808319.9

[51] Int. Cl.

C08F 8/34 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010 年 2 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100591700C

[22] 申请日 2002.4.16 [21] 申请号 02808319.9

[30] 优先权

[32] 2001.4.16 [33] US [31] 60/284,048

[86] 国际申请 PCT/US2002/012671 2002.4.16

[87] 国际公布 WO2002/083748 英 2002.10.24

[85] 进入国家阶段日期 2003.10.16

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 G·M·科亨 E·J·戴鲁普

J·R·哈雷尔

[56] 参考文献

US5093429A 1992.3.3

US5276069A 1994.1.4

CN1032444A 1989.4.19

US5516853A 1996.5.14

WO90/10654A1 1990.9.20

审查员 郑 君

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵 红 马崇德

权利要求书 4 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

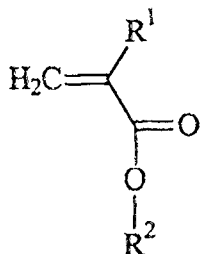
丙烯酸酯共聚物的交联方法

[57] 摘要

本发明公开了一种将丙烯酸酯的共聚物交联的方法,包括将一些酯基转化为含有不饱和键的酯或酰胺基团,然后用硫或过氧化物硫化所得聚合物。所得交联聚合物常常具有优异的硫化橡胶性能,尤其以弹性体的形式用做密封件和衬垫。

1、一种将聚合物交联的方法，包括以下步骤：

(a) 将基本由 60mol% 或 >60mol% 的式 (I) 的化合物：



(I)

和至多 40mol% 的从芳烃烯烃，丙烯腈，含有选自氯、环氧基和羧酸中的一个或多个官能团的烯属单体，和其中烷基包括 2-8 个碳的丙烯酸氰基烷基酯中选择的一种或多种共聚单体组成的第一聚合物用含有一个或多个烯属键的醇或伯胺进行酯交换或酰胺化，以形成具有含所述烯属键的侧链的第二聚合物；和

(b) 使用硫或过氧化物硫化体系交联所述第二聚合物；

和其中：

R^1 是甲基或氢；和

R^2 是烷基和/或取代烷基，含有 1-30 个碳原子。

2、如权利要求 1 所述的方法，其中所述第一聚合物是弹性体。

3、如权利要求 2 所述的方法，其中各 R^2 独立地是任选被一个或多个醚氧取代的含有 1-8 个碳原子的烷基。

4、如权利要求 3 所述的方法，其中 R^1 是氢和各 R^2 独立选自乙基，丁基，甲氧基乙基，乙氧基乙基，和它们的混合物，前提是至少 50mol% 的 R^2 基团必须是乙基，丁基或它们的组合。

5、如权利要求 1 所述的方法，其中所述共聚单体是丙烯腈。

6、如权利要求 1、2、4 或 5 所要求的方法，其中进行酯交换。

7、如权利要求 6 所要求的方法，其中存在酯交换催化剂。

8、如权利要求 7 所述的方法，其中所述催化剂是钛酸四烷基酯或锡化合物。

9、如权利要求 6 所述的方法，其中所述醇具有式 $HR^3(CR^4=CR^5R^6)_tCH_2OH$ ，其中 R^3 和各 R^5 彼此独立是共价键，亚烷基或烷叉基， R^4 和 R^6 各自独立是氢或烷基，所述烷基含有 1-20 个碳原子，和 t 是 1、2 或 3。

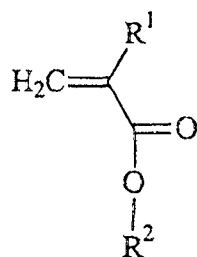
10、如权利要求 6 所述的方法，其中所述醇是油醇、亚油(linoleyl)醇或亚麻(linolenyl)醇中的一种或多种。

11、如权利要求 1 所述的方法，其中在(b)中，还存在所述第一聚合物，前提是所述第二聚合物是所述第一聚合物和所述第二聚合物总重量的至少 20wt%。

12、如权利要求 1 所述的方法，其中所述第一聚合物是在步骤(a)之前干燥。

13、包括以下组分的组合物：

(a) 通过将基本由 60mol% 或 >60mol% 的式 (I) 的化合物：



(I)

和至多 40mol% 的从芳烃烯烃，丙烯腈，含有选自氯、环氧基和羧酸中的一个或多个官能团的烯属单体，和其中烷基包括 2-8 个碳的丙烯酸氰基烷基酯中选择的一种或多种共聚单体组成的第一聚合物用含有一个或多个烯属键的醇或伯胺进行酯交换或酰胺化制备的第二聚合物；和

(b) 硫或过氧化物硫化体系；

和其中：

R^1 是甲基或氢；和

R^2 是烷基和/或取代烷基，含有 1-30 个碳原子。

14、如权利要求 13 所述的组合物，其中所述第一聚合物是弹性体。

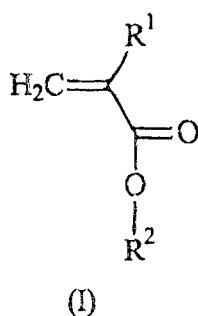
15、如权利要求 14 所述的组合物，其中各 R^2 独立地是任选被一个

或多个醚氧取代的含有 1-8 个碳原子的烷基。

16、如权利要求 15 所述的组合物，其中 R^1 是氢和各 R^2 独立选自乙基，丁基，甲氧基乙基，乙氧基乙基，和它们的混合物，前提是至少 50mol% 的 R^2 基团必须是乙基，丁基或它们的组合。

17、如权利要求 14 所述的组合物，其中所述共聚单体是丙烯腈。

18、如权利要求 13 所述的组合物，进一步包括至多 80wt% 的基本由至少 60mol% 的式 (I) 的化合物：



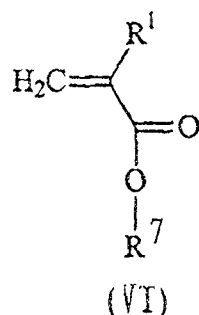
和至多 40mol% 的从芳烃烯烃，丙烯腈，含有选自氯、环氧基和羧酸中的一个或多个官能团的烯属单体，和其中烷基包括 2-8 个碳的丙烯酸氰基烷基酯中选择的一种或多种共聚单体组成的聚合物，其中：

R^1 是甲基或氢；和

R^2 是烷基和/或取代烷基，含有 1-30 个碳原子。

19、包括以下组分的组合物：

(a) 将基本由至少 60mol% 的式 (VI) 的化合物：



和至多 40mol% 的从芳烃烯烃, 丙烯腈, 含有选自氯、环氧基和羧酸中的一个或多个官能团的烯属单体, 和其中烷基包括 2-8 个碳的丙烯酸氰基烷基酯中选择的一种或多种共聚单体组成的聚合物; 和

(b) 硫或过氧化物硫化体系;

和其中:

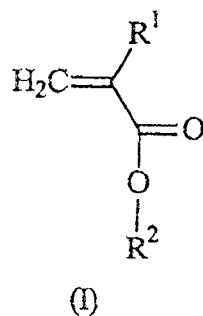
R^1 是甲基或氢; 和

R^2 是烷基和/或取代烷基, 含有 1-30 个碳原子, 前提是至少 0.5 mol% 的 R^2 含有烯属不饱和键。

20、如权利要求 19 所述的组合物, 其中所述聚合物是弹性体。

21、如权利要求 20 所述的组合物, 其中所述聚合物由 100mol% 的 (VI) 组成。

22、如权利要求 19 所述的组合物, 进一步包括至多 80wt% 的基本由 60mol% 或 >60mol% 的式 (I) 的化合物:



和至多 40mol% 的从芳烃烯烃, 丙烯腈, 含有选自氯、环氧基和羧酸中的一个或多个官能团的烯属单体, 和其中烷基包括 2-8 个碳的丙烯酸氰基烷基酯中选择的一种或多种共聚单体组成的聚合物, 其中: R^1 是甲基或氢; 和 R^2 是烷基和/或取代烷基, 含有 1-30 个碳原子; 前提是没有一个 R^2 含有烯属不饱和键。

23、根据权利要求 1、6 或 7 的聚合物交联方法制备得到的产物。

丙烯酸酯共聚物的交联方法

本发明的领域

丙烯酸酯的共聚物通过将一些酯基转化为含有不饱和键的酯或酰胺基团，然后用硫(sulfur)或过氧化物硫化所得聚合物来交联。

技术背景

聚合物的交联(有时还称为硫化或固化)获得了通常具有用于其目的用途的改进性能的产物。当聚合物是弹性体，且弹性体的硫化用非常普通的方式进行，例如使用硫或过氧化物硫化时，情况尤其如此。对于硫硫化，一般来说，聚合物含有烯属不饱和键，而对于过氧化物硫化，烯属不饱和键的存在常常是优选的，例如参阅 H. Mark 等人编辑，Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 17, McGraw-Hill Book Co., New York, 1989, p. 666-698。

然而，一些类型的弹性体不含有烯属不饱和键，所以通常不用硫硫化，和/或用过氧化物硫化具有一定难度。这些弹性体使用其它硫化体系硫化。例如，弹性体乙烯/丙烯酸类共聚物可以通过使用伯二胺来交联，它形成了交联键，例如参阅 H. Mark 等人编辑，Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 1, McGraw-Hill Book Co., New York, 1985, p. 325-334。为了有助于这种交联，以更容易形成交联键和/或形成更稳定的交联键，可以将硫化部位(curesite)单体，如羧酸或半酸酯共聚为聚合物，例如参阅 U.S. 专利 3,883,472 和 3,904,588。在另一个实例中，聚丙烯酸酯弹性体一般通过含氯、环氧基和/或羧酸基团的硫化部位来交联。这些硫化部位可以由共聚成聚合物的硫化部位单体，例如 2-氯乙基乙烯基醚，氯乙酸乙烯酯，对乙烯基苄基氯，或丙烯酸缩水甘油酯获得，例如参阅 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第4版，第8卷，John Wiley 和 Sons, New York, 1993, 927 页和 Polymeric Materials Encyclopedia, Vol. 1, CRC Press, New York, 1996, 74

页。

然而,常常希望使用普通硫或过氧化物硫化体系如在本领域中广泛使用的那些来交联这些聚合物,因为这些硫化在许多工厂中已经用于各种各样的普通弹性体,和/或这些硫化剂价格便宜和/或毒性低。为了制备用这些过氧化物或硫硫化体系可硫化的这些类型的聚合物,希望将含有烯属不饱和键的基团引入到它们之中。这些基团应该以使得不损害基本聚合物性能的方式引入,致使可以方便和/或经济地硫化,和/或所得交联键是稳定的,以便获得良好的硫化橡胶性能。

为了形成聚丙烯酸酯弹性体,已知可通过与共聚单体如丁二烯,异戊二烯,马来酸烯丙酯,丙烯酸二环戊烯基酯,5-乙叉基-2-降冰片烯,或丙烯酸四氢苺基酯共聚来引入烯属不饱和键。这些单体是昂贵的,在一些情况下可引起聚合物在聚合反应中过早交联,例如参阅 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第4版,第8卷, John Wiley and Sons, New York, 1993, 928 页。

还可以在聚合之后通过聚合物的化学改性来引入含有烯属不饱和键的基团。日本专利申请 62-121746 描述了用烯属不饱和胺或醇“改性”的由乙烯、丙烯酸酯和马来酸酐和/或马来酸半酯制备的聚合物的酯化,然后用硫或过氧化物硫化。没有提及仅含有丙烯酸酯重复单元的聚合物。

德国专利申请 3,715,027A1 描述了乙烯和丙烯酸和/或酯,和任选的其它单体如马来酸酐的各种共聚物,它们与烯醇,包括具有多不饱和键的那些的反应,以及它们随后通过通常在氧化催化剂的存在下的氧化,例如与空气反应而进行的交联。这些聚合物可用做热固性熔融粘合剂。没有提及硫或过氧化物硫化。U.S. 专利 5,736,616 与德国专利申请 3,715,027 相似,在于使用含有侧挂不饱和键的聚合物作为氧清除剂(与氧反应)。所述聚合物通过让乙烯和丙烯酸酯和/或酸聚合,然后用不饱和醇酯化或酯交换所得聚合物来制备。没有提及使用硫或过氧化物硫化这种聚合物的方法。

U.S. 专利 5,093,429 描述了含有烯属不饱和键的聚合物的制备方法,包括乙烯、丙烯酸酯和含有在聚合之后仍然保留的不饱和

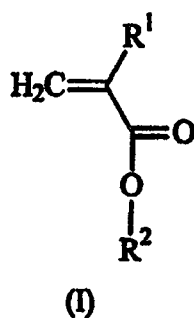
键的可共聚的单体（例如具有可共聚的双键和在聚合中不反应的双键）的直接共聚，或包括乙烯和丙烯酸酯，以及可以然后与不饱和醇或胺反应以便将这种不饱和键连接于聚合物的另一可共聚的单体的共聚。含有不饱和键的聚合物然后可以使用硫或过氧化物硫化体系交联。没有提及使用丙烯酸酯作为连接烯属不饱和键的部位。

在一些情况下，存在于以上参考文献的一些中的由硫化部位单体导致的交联键不象希望的那样稳定，因为在可交联的基团（例如烯属不饱和键）之间的键不象希望的那样稳定。例如，U.S. 专利 4,399,263，提及，在 160℃ 以上的温度，乙烯/丙烯酸烷基酯/马来酸酯聚合物通过在酸-酯硫化部位的内部反应形成酸酐部分。交联键可以不是充分稳定的，因为将可硫化的官能团连接于聚合物的硫化部位单体和/或聚合物改性剂将基团引入到催化不希望的反应的组分上。

本发明的概述

本发明涉及一种将聚合物交联的方法，包括以下步骤：

(a) 将基本由约 60mol% 或 60mol% 以上的式 (I) 的化合物：



和至多约 40mol% 的从芳烃烯烃，丙烯腈，含有选自氯、环氧基和羧酸中的一个或多个官能团的烯属单体，和其中烷基包括 2-8 个碳的丙烯酸氟基烷基酯中选择的一种或多种共聚单体组成的第一聚合物用含有一个或多个烯属键的醇或伯胺进行酯交换或酰胺化，以形成具有含所述烯属键的侧链的第二聚合物；和

(b) 使用硫或过氧化物硫化体系交联所述第二聚合物；

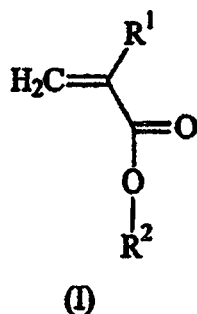
和其中：

R^1 是甲基或氢；和

R^2 是烃基，取代烃基，或它们的混合物。

这里还公开了包括以下组分的组合物：

(a) 通过将基本由约 60mol% 或 60mol% 以上的式 (I) 的化合物：



和至多约 40mol% 的从芳烃烯烃，丙烯腈，含有选自氯、环氧基和羧酸中的一个或多个官能团的烯属单体，和其中烷基包括 2-8 个碳的丙烯酸氰基烷基酯中选择的一种或多种共聚单体组成的第一聚合物用含有一个或多个烯属键的醇或伯胺进行酯交换或酰胺化制备的第二聚合物；和

(b) 硫或过氧化物硫化体系；

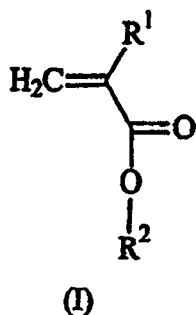
和其中：

R^1 是甲基或氢；和

R^2 是烃基，取代烃基，或它们的混合物。

这里公开的另一组合物包括：

(a) 基本由约 60mol% 或 60mol% 以上的式 (I) 的化合物：



和至多约 40mol% 的从芳烃烯烃, 丙烯腈, 含有选自氯、环氧基和羧酸中的一个或多个官能团的烯属单体, 和其中烷基包括 2-8 个碳的丙烯酸氰基烷基酯中选择的一种或多种共聚单体组成的聚合物; 和

(b) 硫或过氧化物硫化体系;

和其中:

R^1 是甲基或氢; 和

R^2 是烃基, 取代烃基, 或它们的混合物, 前提是至少 0.5 mol% 的 R^2 含有烯属不饱和键。

本发明的细节

本文使用某些术语, 它们在以下被定义。

所谓烃基是指仅含有碳和氢的单价基团。除非另有规定, 优选它含有 1-30 个碳原子。

所谓取代烃基是指含有适当地不干扰酰胺化, 酯交换和交联的一个或多个取代基(官能团)的烃基。有用的取代基包括氧代(酮), 卤素, 醚和硫醚。除非另有规定, 优选它含有 1-30 个碳原子。

所谓烃类烯烃是指仅含有碳和氢的可聚合的烯烃。

所谓烯属双键是指不属于芳环的一部分的碳-碳双键。优选, 该烯属双键具有一个或多个烯丙型氢原子, 尤其当使用过氧化物硫化时。

所谓丙烯酸酯是指式(I)的化合物。

所谓二元共聚物是指含有由两种单体衍生的重复单元的共聚物。

所谓普通硫硫化体系是指使用硫化学方法硫化不饱和聚合物的公知硫化体系的任何一种, 例如参阅 H. Mark 等人, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 17, McGraw-Hill Book Co., New York, 1989, 666-698 页, 和 W. Hoffmann, Vulcanization and Vulcanizing Agents, MacLaren & Sons, Ltd., London, 1967, 二者在这里引入供参考。该硫化体系可以包括普通促进剂和其它化合物, 并且可以有或没有游离硫存在。

所谓过氧化物硫化体系是指使用有机过氧化物硫化不饱和聚合

物（它们还可以硫化不含不饱和键的聚合物）的公知硫化体系的任何一种，例如参阅 W. Hoffmann, *Vulcanization and Vulcanizing Agents*, MacLaren & Sons, Ltd., London, 1967, 它在这里引入供参考。除了存在过氧化物以外，还可以存在其它普通成分如所谓的活性助剂。

所谓弹性体的或弹性体是指其具有 50℃ 或 50℃ 以上的熔点 (T_m) 的任何聚合物微晶的熔化热低于 5J/g, 更优选低于大约 2J/g, 和优选在 25℃ 下不存在聚合物微晶, 以及该聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 低于大约 50℃, 更优选低于大约 20℃, 和尤其优选低于大约 0℃。聚合物的 T_m 和熔化热通过 ASTM 方法 D3451 以 10℃/min 的加热速率测定, T_m 作为熔化吸热峰记录, 而聚合物的 T_g 使用 ASTM 方法 E1356 以 10℃/min 的加热速率测定, 采用中点温度作为 T_g 。这二者均用聚合物的二次加热来测定。

本发明的第一聚合物主要由根据式 (I) 的丙烯酸酯单体单元和至多 40mol% 的非丙烯酸酯单体单元组成。在 (I) 中, 优选, R^1 是氢, 和 R^2 是烷基, 更优选含有 1-8 个碳原子和任选被醚氧取代的烷基。本领域的技术人员应该会认识到, 第一聚合物的丙烯酸酯部分可以是丙烯酸酯单体的混合物; 即, 聚合物中的所有 R^2 基团不必都是相同的。在优选的实施方案中, R^2 基团是乙基或丁基, 或这二者的组合。本领域公知可以使用至多约 50mol% 的、与丙烯酸乙酯或丁酯相组合的其它丙烯酸酯单体, 以便对所得聚合物的性能进行各种所期望的改性。优选的其它丙烯酸酯单体包括丙烯酸甲氧基乙酯, 丙烯酸乙氧基乙酯, 和它们的混合物。还优选第一聚合物是弹性体。

本发明的第一聚合物可以进一步是一种或多种丙烯酸酯单体与至多 40mol% 的选自芳烃烯烃、丙烯腈、含有氯、环氧基或羧酸基团的烯属硫化部位单体, 和其中烷基含有 2-8 个碳的丙烯酸氰基烷基酯中的非丙烯酸酯单体的共聚物。丙烯腈是优选的非丙烯酸酯共聚单体。

含有氯、环氧基或羧酸基团的有用的单体包括 2-氯乙基乙烯基醚, 氯乙酸乙烯酯, 对乙烯基苄基氯, 丙烯酸, 甲基丙烯酸, 烯丙基缩水甘油基醚, 丙烯酸缩水甘油酯, 和甲基丙烯酸缩水甘油酯。

有用的芳烃烯烃包括苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 和取代苯乙烯。

含有烯属键的有用的醇包括式 (II) $\text{H}(\text{CH}_2)_p\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_q\text{CH}_2\text{OH}$ 的醇, 其中 p 是 0 或 1-10 的整数, q 是 0 或 1-30 的整数, 和式 (III) $\text{HR}^3(\text{CR}^4=\text{CR}^5\text{R}^6)_t\text{CH}_2\text{OH}$ 的醇, 其中 R^3 和各 R^5 彼此独立是共价键, 亚烷基或烷叉基, R^4 和 R^6 各自独立是氢或烷基, 其中 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立含有 1-20 个碳原子, 和 t 是 1、2 或 3。(II) 是优选的醇, 在 (II) 中, 优选 p 是 0 和/或 q 是 5-17, 或 p 是 8 或 q 是 7。优选的是, 这些醇是伯或仲醇, 更优选它们是伯醇。可以使用醇的混合物, 例如油醇、亚油 (linoleyl) 醇和亚麻 (linolenyl) 醇的混合物。特别优选的醇包括 10-十一碳烯-1-醇, 油醇, 顺-3, 7-二甲基-2, 6-辛二烯-1-醇和 3-甲基-2-丁烯醇。

含有烯属键的有用的伯胺包括式 (IV) $\text{H}(\text{CH}_2)_p\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_q\text{CH}_2\text{NH}_2$ 的胺, 其中 p 是 0 或 1-10 的整数, q 是 0 或 1-30 的整数, 和式 (V) $\text{HR}^3(\text{CR}^4=\text{CR}^5\text{R}^6)_t\text{CH}_2\text{NH}_2$ 的胺, 其中 R^3 和各 R^5 彼此独立是共价键, 亚烷基或烷叉基, R^4 和 R^6 各自独立是氢或烷基, 其中 (在适当的场合) R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立含有 1-20 个碳原子, 和 t 是 1、2 或 3。(IV) 是优选的伯胺, 以及在 (IV) 中, 优选 p 是 0 和/或 q 是 5-17, 或 p 是 8 或 q 是 7。

因为不饱和醇或伯胺与第一聚合物的反应通常在高温下进行, 所以优选醇或胺在其有机会与第一聚合物反应之前不挥发, 优选该化合物的沸点是足够高的, 使得挥发是相对慢的。这当然意味着, 胺或醇的分子量应使得沸点是相对高的。因此优选不饱和伯胺或不饱和醇的大气沸点 (如果必要, 由在较低压力下的沸点推断) 是在用于第一聚合物的反应 [步骤 (a)] 的工艺温度以上, 更优选至少约 50 °C 以上。该烯属不饱和醇是与第一聚合物的优选反应剂。

该第一聚合物与烯属不饱和醇和/或伯胺反应, 以形成其中烯属不饱和醇和/或伯胺成为聚合物上的侧链的聚合物 (形成第二聚合物)。如果使用醇, 发生了酯交换, 用由醇衍生的基团置换了 $-\text{OR}^2$ 基团 (醇减去羟基氢原子)。如果使用伯胺, 发生了酰胺化, 用由伯胺衍生的基团置换了 $-\text{OR}^2$ 基团 (伯胺减去氨基氮原子上的氢原子)。加入到与第一聚合物的反应中的醇和/或胺的总量将取决于所

需要的酯交换和/或酰胺化的程度和实际上与第一聚合物反应的醇和/或伯胺的百分数。一般，这是存在于所用第一聚合物中的重复单元(I)的0.1-100mol%，优选(I)的0.1到大约50mol%，更优选大约0.1到大约35mol%，和尤其优选大约1到大约20mol%。为了增加反应速率，醇和/或胺的添加量能够超过100%的(I)，但这可以具有其它结果(参阅以下)。

该第一聚合物的反应可以在发生酯交换和/或酰胺化的任意温度下进行；大约100℃到大约350℃，优选大约140℃到大约280℃，和更优选大约180℃到大约260℃的范围是有效的。温度应优选不超过发生聚合物的显著分解的温度。所需的温度可以通过使用酯交换或酰胺化反应的催化剂来改变。可以使用任何通常用于这些反应的催化剂，前提是它不阻止聚合物的后续交联。例如，可以使用已知的酯交换催化剂如钛酸烷基酯，乙酸锌，碱金属醇盐，二月桂酸二丁基锡，辛酸亚锡，丁基化锡酸，和(其它)Ti、Sn、Zn、Mn和Pb化合物。一些化合物如碱金属醇盐(对于这类酯交换催化剂的使用例如参阅U.S.专利5,656,692)可以减慢交联反应。优选的催化剂是钛酸四烷基酯如钛酸四丁基酯和二月桂酸二丁基锡。可以使用典型量的催化剂，例如第一聚合物的0.03-5wt%，更一般第一聚合物的0.1-2wt%。催化剂可以溶解在少量惰性液体组合物或一部分烯属不饱和化合物中，以便将它与第一聚合物混合。惰性液体包括芳烃如二甲苯，1,2,3,4-四甲基苯，和异杜烯，和氯化烃如邻二氯苯。这些催化剂的使用通常减少发生反应所需的温度和/或时间。

因为酯交换反应是驱动它们完成的平衡反应，优选从反应中除去副产物醇 R^2OH 。这能够通过让该醇(通常是挥发性的)挥发来进行。可以施加真空和/或使用惰性气体吹扫来除去该副产物。惰性气体气氛还可以有助于防止反应过程中的变色和/或其它降解。

酯交换/酰胺化可以以各种方式进行。为了确保醇和/或胺和第一聚合物的完全混合，所有这些物料(和如果存在的催化剂)可以溶解在溶剂中，以及将副产物从该溶液中蒸馏出来。虽然这可以是确保均匀反应的良好方式，但聚合物的溶解和它们从溶液中的回收常常是非常昂贵的方法，所以希望有其它方法。一种方法是加热聚

合物，同时在聚合物混合装置中混合它（在高于其熔点和/或 T_g （如果有的话）的温度）。虽然聚合物可通过混合机来捏合，但可以添加醇和/或胺（和如果使用的催化剂），并且继续混合，直到达到所需的反应程度为止。

更优选的方法是其中喂入第一聚合物，醇和/或胺，和催化剂（如果存在），加热，混合，并在单或双螺杆挤出机或类似装置中进行反应的连续方法。优先选择螺杆构型，以均匀混合各种成分，以确保生产出均匀的第二聚合物。螺杆设计应该提供用于使未反应的烯属不饱和化合物的损失减到最少的一个或多个反应区。控制挤出机中的温度和停留时间，使得获得所需的反应度。在挤出机中，可以使用真空段或真空口来除去副产物醇 R^2OH ，还可以用来在挤出机的排料端从产物聚合物中除去未反应的烯属不饱和醇和/或伯胺。挤出机中的典型停留时间为大约 20 秒到大约 5 分钟，优选 1 到 2 分钟，另外在加热管道和/或熔体泵中有至多约 20 分钟的停留时间（如果需要）。

该第二聚合物然后使用用于不饱和（烯属）聚合物的普通硫或过氧化物硫化方法来硫化。该第一聚合物（反应之前）和/或第二聚合物可以含有正常存在于热塑性塑料或弹性体中的其它成分，只要它们不干扰酰胺化/酯交换（如果存在于第一聚合物中），或不干扰硫化（如果存在于第二聚合物中）。例如，当使用过氧化物硫化时，通常不存在大量的油类，因为它们常常减慢和/或干扰了硫化。这些材料可以包括填料/增强剂如炭黑、粘土、滑石、玻璃纤维和二氧化硅，颜料或着色剂如硫酸钙和 TiO_2 ，抗氧化剂，抗臭氧剂，油类，增塑剂，脱模剂等。过氧化物硫化常常使用活性助剂如异氰脲酸三烯丙基酯或 HVA-2"（间亚苯基-双马来酰亚胺），三羟甲基丙烷三（甲基丙烯酸）酯，三羟甲基丙烷丙烯酸酯和氰脲酸三烯丙酯，以加速硫化和/或改进硫化橡胶的性能。

用本文所述的方法生产的交联聚合物是新型的。含有第二聚合物和硫化体系或过氧化物硫化体系的组合物也是新型的。

还可以制备第一聚合物和第二聚合物的共混物，然后使用硫或过氧化物硫化体系，优选过氧化物硫化体系来硫化。优选的是，在这种共混物中，第二聚合物为所存在的聚合物的至少约 20wt%，基于

所存在的第一和第二聚合物的总量。令人惊奇地是，即使用含有少量的烯属不饱和组分的共混物，聚合物仍然快速硫化和获得了具有良好性能的硫化橡胶。

该第二聚合物的硫化橡胶具有良好的性能，但与所有硫化反应的产物相似，这些性能可以根据所使用的硫化和起始聚合物组合物来变化。所形成的交联键的稳定性的良好试验是在既定温度下的压缩变定。在这类试验中，（通常硫化的）聚合物部件在被加热到一定温度的同时经历压缩变定。在既定时间之后，释放应力，以及使该部件冷却。该部件不恢复的应变变量是压缩变定，该值越低，交联键对重排或简单破坏的稳定性越高。该试验对于在压缩下使用的部件，如密封件和垫片是特别重要的。

已发现，除了所用特定硫化系统以外，反应和未反应的醇或胺在第二聚合物中的比例大大影响了它的压缩变定。当反应的醇或胺的摩尔百分数是相对高的时，该压缩变定是较低的。因此，优选的是，该第二聚合物含有约 70mol% 以上，更优选约 80mol% 以上，尤其优选约 90mol% 以上的反应的烯属不饱和醇或伯胺。较高反应水平能够通过让熔融聚合物经历真空，例如挤出机中的真空段来获得。反应和未反应的醇和/或胺的比例能够通过 NMR 波谱法来测定（参看以下）。

还已经发现，如果第一聚合物在与烯属不饱和醇和/或胺反应之前干燥，那末在第二聚合物中的未反应的醇和/或胺的量就减少。因此优选在该反应之前干燥该第一聚合物。在干燥之前，聚合物可以含有大约 0.2 - 0.8% 水。聚合物能够在真空烘箱中干燥：用真空和缓慢的氮气吹扫的在 80℃ 下干燥过夜能够将水含量减少到大约 0.01%，它在接触环境条件 1 天或 2 天之后能够增加到大约 0.05%。还能够通过让聚合物经过没有任何其它成分的挤出机，同时将真空施加于设置在两个或多个挤出机区的排气口上来干燥它。螺杆能够在 200 - 250rpm 下或任何适宜的速度下运行，以及调节温度分布，使得聚合物的出口温度是大约 200℃。在这些条件下，能够将水分含量减少到大约 0.01 - 0.02%。干燥还可以在引入烯属不饱和化合物和催化剂（如果使用）之前在挤出机的后端（进料端）完成。在挤出机前几个区中加热聚合物之后，在排气口除去水分，随后是被

设计用于将干燥过程与在挤出机的后面几个区进行的酯交换或转酰胺基过程分开的熔体密封段(melt seal)。熔体密封段能够由装入挤出机螺杆中的发泡圈(blister ring)或反向元件(reverse elements)组成。

为了获得低压缩变定,已发现,在第二聚合物中应该存在最低水平的反应过的烯属不饱和醇和/或伯胺。当使用硫磺硫化体系时,情况尤其如此。优选,应该存在等于或超过 30mmol/100g 第二聚合物,更优选等于或超过约 35mmol/100g 第二聚合物的反应过的烯属不饱和醇和/或伯胺。低量的未反应的烯属不饱和醇和/或伯胺与最低优选量的反应过的烯属不饱和醇和/或伯胺的组合常常导致最佳(最低)压缩变定和/或快硫化速率。

在第二聚合物的另一优选组成中,优选至少约 0.5mol%,优选至少约 1.0mol%,和尤其优选至少约 2.0mol%的 R^2 含有烯属不饱和键。

实施例

将在 350ml 空腔中装有 3 件式 Prep Mixer ® 和辊式叶片的 Brabender Plasticorder ® (布拉本德塑度记录仪)(C. W. Brabender Instruments, Inc., South Hackensack, NJ, U. S. A.) 预热到 200℃。在氮气层下,在辊式叶片在减速下旋转的同时,将 225g 的聚丙烯酸乙酯弹性体和 25.0g 的 ω -十一碳烯醇加入到该 Brabender 中。辊式叶片的速度增加到 75rpm,再继续混合,直到温度在大约 10 分钟内再次上升到 200℃。反应剂在 200℃ 下,逐渐添加 2.1ml 的四正丁醇钛在 1,2,3,4-四甲基苯中的 25% (w/w) 溶液,再继续混合另外 20 分钟。然后,停止混合机叶片,将头拆卸,再排出产物。一些乙基被 ω -十一碳烯醇的不饱和烃基置换。在理论极限中(如果 100% 的醇反应),6.5% 的乙基被置换。

将 100g 的以上获得的产物通过在橡胶磨中首先与 5g 氧化锌, 1g 硬脂酸, 1g Naugard ® 445 4,4'-双(α , α -二甲基苄基)二苄基胺, 60g 的 SRF N-774 半增强炉法炭黑, 1.5g 的硫, 0.5g 的 2-巯基苯并噻唑和 1.5g 的 Thionex ® 一硫化四甲基秋兰姆配混,随后将所得胶料在 160℃ 下平板硫化 20 分钟来进行硫化。

关于压缩变定试验,将压缩变定粒料在 160℃ 下平板硫化 20 分

钟，将它们的一些在烘箱中在 160℃ 下另外后硫化 4 小时。用橡胶磨由聚丙烯酸乙酯和相同的硫-胶料基配方制备对照样品，并类似地硫化，以及将粒料类似地硫化，任选后硫化。本发明的组合物表现了比对照物更高的硫化程度，在溶剂如丙酮中具有更高百分数的不溶性物质，和具有更好的抗压缩变定性。

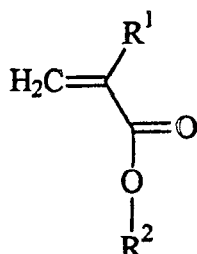
将如上所述由 Brabender 获得的产物的第二个 100g 等分试样通过首先在橡胶磨中与 0.5g 的 Vanfre ® VAM 聚氧乙烯十八烷基醚磷酸酯，0.5g 的 Armeen ® 18D 十八烷基胺，1.5g 的硬脂酸，1.0g 的 Naugard ® 445，65g 的 SRF Black, N-774，5.0g 的 TP-759 聚醚/酯增塑剂，2.5g 的 Vulcup ® R 2, 2-双(叔丁基过氧)二异丙基苯，和 1.0g 的 HVA-2 N, N'-间亚苯基二马来酰亚胺配混，随后在 177℃ 下平板硫化 15 分钟来进行过氧化物硫化。

关于压缩变定试验，将压缩变定粒料在 177℃ 下平板硫化 15 分钟，将它们的一些在烘箱中在 177℃ 下另外后硫化 4 小时。如上所述用橡胶磨由聚丙烯酸乙酯和相同的过氧化物类硫化配方制备对照样品，并类似地硫化，以及将粒料类似地硫化，任选后硫化。振荡盘式流变仪数据 (ASTM D2084) 显示，在 Brabender 中制备的产物比不含连接于聚合物的不饱和键的第二种聚丙烯酸乙酯对照样品硫化得快。由在 Brabender 中制备的产物制备的组合物比第二种对照物表现了更高的硫化程度，即它比对照物具有更好的抗压缩变定性。

综上所述，本发明提供了以下技术方案：

1. 一种将聚合物交联的方法，包括以下步骤：

(a) 将基本由 60mol% 或 60mol% 以上的式 (I) 的化合物：



(I)

和至多 40mol% 的从芳烃烯烃，丙烯腈，含有选自氯、环氧基和羧酸中的一个或多个官能团的烯属单体，和其中烷基包括 2-8 个碳的丙烯酸氰基烷基酯中选择的一种或多种共聚单体组成的第一聚合物用含有一个或多个烯属键的醇或伯胺进行酯交换或酰胺化，以形成具有含所述烯属键的侧链的第二聚合物；和

(b) 使用硫或过氧化物硫化体系交联所述第二聚合物；

和其中：

R^1 是甲基或氢；和

R^2 是烷基和/或取代烷基，优选含有 1-30 个碳原子。

一种实施方案是其中所述第一聚合物是弹性体。

一种实施方案是其中各 R^2 独立地是任选被一个或多个醚氧取代的含有 1-8 个碳原子的烷基。

一种实施方案是其中 R^1 是氢和各 R^2 独立选自乙基，丁基，甲氧基乙基，乙氧基乙基，和它们的混合物，前提是至少 50mol% 的 R^2 基团必须是乙基，丁基或它们的组合。

一种实施方案是其中所述共聚单体是丙烯腈。

一种实施方案是其中进行酯交换。

一种实施方案是其中存在酯交换催化剂。

一种实施方案是其中所述催化剂是钛酸四烷基酯或锡化合物。

一种实施方案是其中所述醇具有式 $\text{HR}^3(\text{CR}^4=\text{CR}^5\text{R}^6)_t\text{CH}_2\text{OH}$ ，其中

R^3 和各 R^5 彼此独立是共价键, 亚烷基或烷叉基, R^4 和 R^6 各自独立是氢或烷基, 所述烷基含有 1-20 个碳原子, 和 t 是 1、2 或 3。

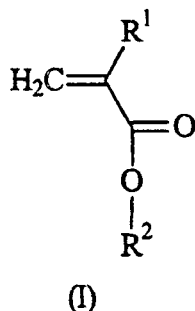
一种实施方案是其中所述醇是油醇、亚油 (linoleyl) 醇或亚麻 (linolenyl) 醇中的一种或多种。

一种实施方案是其中在 (b) 中, 还存在所述第一聚合物, 前提是所述第二聚合物是所述第一聚合物和所述第二聚合物总重量的至少 20wt%。

一种实施方案是其中所述第一聚合物是在步骤 (a) 之前干燥。

2、包括以下组分的组合物:

(a) 通过将基本由 60mol% 或 60mol% 以上的式 (I) 的化合物:



和至多 40mol% 的从芳烃烯烃, 丙烯腈, 含有选自氯、环氧基和羧酸中的一个或多个官能团的烯属单体, 和其中烷基包括 2-8 个碳的丙烯酸氰基烷基酯中选择的一种或多种共聚单体组成的第一聚合物用含有一个或多个烯属键的醇或伯胺进行酯交换或酰胺化制备的第二聚合物; 和

(b) 硫或过氧化物硫化体系;

和其中:

R^1 是甲基或氢; 和

R^2 是烃基和/或取代烃基, 优选含有 1-30 个碳原子。

一种实施方案是其中所述第一聚合物是弹性体。

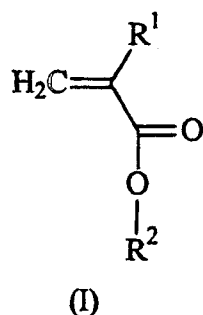
一种实施方案是其中各 R^2 独立地是任选被一个或多个醚氧取代的含有 1-8 个碳原子的烷基。

一种实施方案是其中 R^1 是氢和各 R^2 独立选自乙基, 丁基, 甲氧基乙基, 乙氧基乙基, 和它们的混合物, 前提是至少 50mol% 的 R^2 基团

必须是乙基，丁基或它们的组合。

一种实施方案是其中所述共聚单体是丙烯腈。

一种实施方案是所述的组合物，进一步包括至多 80wt%的基本由至少 60mol%的式 (I) 的化合物：



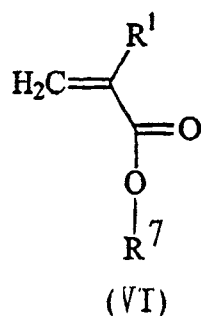
和至多 40mol%的从芳烃烯烃，丙烯腈，含有选自氯、环氧基和羧酸中的一个或多个官能团的烯属单体，和其中烷基包括 2-8 个碳的丙烯酸氰基烷基酯中选择的一种或多种共聚单体组成的聚合物，其中：

R^1 是甲基或氢；和

R^2 是烷基和/或取代烷基，优选含有 1-30 个碳原子。

3、包括以下组分的组合物：

(a) 将基本由至少 60mol%的式 (I) 的化合物：



和至多 40mol%的从芳烃烯烃，丙烯腈，含有选自氯、环氧基和羧酸中的一个或多个官能团的烯属单体，和其中烷基包括 2-8 个碳的丙烯酸氰基烷基酯中选择的一种或多种共聚单体组成的聚合物；和

(b) 硫或过氧化物硫化体系；

和其中：

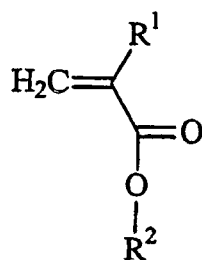
R^1 是甲基或氢；和

R^2 是烷基和/或取代烷基，优选含有 1-30 个碳原子，前提是至少 0.5 mol% 的 R^2 含有烯属不饱和键。

一种实施方案是其中所述聚合物是弹性体。

一种实施方案是其中所述聚合物由 100mol% 的 (VI) 组成。

一种实施方案是所述的组合物，进一步包括至多 80wt% 的基本由 60mol% 或 60mol% 以上的式 (I) 的化合物：



(I)

和至多 40mol% 的从芳烃烯烃，丙烯腈，含有选自氯、环氧基和羧酸中的一个或多个官能团的烯属单体，和其中烷基包括 2-8 个碳的丙烯酸氰基烷基酯中选择的一种或多种共聚单体组成的聚合物，其中： R^1 是甲基或氢；和 R^2 是烷基和/或取代烷基，优选含有 1-30 个碳原子；前提是没有一个 R^2 含有烯属不饱和键。

4、根据上述聚合物交联方法制备得到的产物。