(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 32 318 T2** 2009.01.08

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 274 742 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 32 318.1**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/06915**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 920 190.4**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/074911**
(86) PCT-Anmeldetag: **02.03.2001**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **11.10.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.01.2003**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **09.01.2008**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.01.2009**

(51) Int Cl.[8]: ***C08F 8/00*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
186603 P **03.03.2000** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del., US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:
BENDLER, Herbert Vernon, Wilmington, DE 19808, US; COHEN, Gordon Mark, Wynnewood, PA 19096, US; LIN, Clara Young, Hockessin, DE 19707, US; DAWSON, Robert Louis, Wilmington, DE 19808, US; HARRELL, Jerald Rice, Wilmington, DE 19803, US; LEE, Sampson Chun, Kingston, Ontario K7M 6J8, CA

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUM VERNETZEN VON ETHYLEN-ACRYLESTER-POLYMEREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Copolymere aus Ethylen und Acrylestern werden vernetzt durch ein Umwandeln von einigen der Estergruppen zu Ester- oder Amidgruppen, die eine Ungesättigtheit enthalten, und durch ein nachfolgendes Härten der resultierenden Polymere mit Schwefel oder Peroxid.

TECHNISCHER HINTERGRUND

[0002] Eine Vernetzung (auch manchmal als Vulkanisation oder Härten bezeichnet) von Polymeren ergibt Produkte, die oft verbesserte Eigenschaften im Hinblick auf ihre beabsichtigten Verwendungen aufweisen. Dies trifft besonders dann zu, wenn das Polymer ein Elastomer ist, und wenn das Härten der Elastomere auf sehr herkömmliche Art und Weise bewerkstelligt wird, zum Beispiel unter Einsatz eines Härtens mit Hilfe von Schwefel oder Peroxid. Allgemein gesprochen enthält das Polymer für Schwefelhärtungen eine olefinische Ungesättigtheit, während für ein Peroxidhärten die Anwesenheit einer olefinischen Ungesättigtheit oft bevorzugt wird, siehe zum Beispiel H. Mark, et al., Ed., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 17, McGraw-Hill Book Co., New York, 1989, p. 666–698.

[0003] Einige Arten von Elastomeren enthalten jedoch keine olefinische Ungesättigtheit und so werden sie im Allgemeinen nicht mit Hilfe von Schwefel gehärtet, und/oder sie werden mit einigen Schwierigkeiten durch Peroxide gehärtet. Diese Elastomere werden unter Verwendung anderer Härtungssysteme gehärtet. Zum Beispiel können elastomere Ethylen/Acryl-Copolymere vernetzt werden durch die Verwendung von primären Diaminen, welche Vernetzungen bilden, siehe zum Beispiel H. Mark, et al., Ed., Encyclopedia of Polymer Science und Engineering, Vol. 1, McGraw-Hill Book Co., New York, 1985, p. 325–334. Um bei solch einer Vernetzung behilflich zu sein, auf dass sich Vernetzungen leichter bilden und/oder dass sich stabilere Vernetzungen an den Vernetzungs- bzw. Härtungsstellen der Monomere bilden, können solche Verbindungen wie etwa Carboxylsäuren oder Säurehalbester in das Polymer copolymerisiert werden, siehe zum Beispiel die U.S. Patente 3883472 und 3904588. Es ist jedoch oft wünschenswert, solche Polymere unter Verwendung von mit Schwefel oder Peroxid ablaufenden Vernetzungen zu härten, weil solche Härtungen in vielen Werken bereits für eine breite Vielfalt von herkömmlichen Elastomeren im Gebrauch sind, und/oder weil die Härtungsmittel weniger teuer und/oder weniger toxisch sind. Um solche Arten von Polymeren mit Peroxid und/oder Schwefel härtbar zu machen, ist es wünschenswert, in dieselben, Gruppen einzuführen, welche eine olefinische Ungesättigtheit enthalten. Diese Gruppen sollten in solch einer Art und Weise eingeführt werden, dass sie für die grundlegenden Polymereigenschaften kein Hemmnis darstellen, so dass die Polymere leicht und/oder wirtschaftlich gehärtet werden können und/oder so, dass die resultierenden Vernetzungen stabil sind (damit sie gute Vulkanisationseigenschaften ergeben).

[0004] Die japanische Patentanmeldung 62-121746 beschreibt die Veresterung eines Polymers, das aus Ethylen, aus einem Acrylester und aus Maleinsäureanhydrid und/oder aus einem Maleinsäurehalbester hergestellt wird, welches mit einem olefinisch ungesättigten Amin oder Alkohol "modifiziert" wird, und welches alsdann gehärtet wird unter Einsatz einer Schwefel- oder Peroxidhärtung. Dabei werden keine Polymere erwähnt, welche nur Wiederholungseinheiten aus Ethylen und Acrylester enthalten.

[0005] Die deutsche Patentanmeldung 3715027 A1 beschreibt verschiedene Copolymere von Ethylen- und Acrylsäuren und/oder Ester, und wahlweise andere Monomere wie etwa Maleinsäureanhydrid, deren Reaktion mit olefinischen Alkoholen, einschließlich derjenigen mit einer Polyungesättigtheit und deren nachfolgende Vernetzung durch Oxidation, z. B. durch die Reaktion mit Luft, oft in Gegenwart eines Oxidationskatalysators. Die Polymere sind nützlich als mit Hilfe von Wärme härtbaren Schmelzklebstoffen. Dabei findet keine Erwähnung statt bezüglich eines Härten unter Einsatz von Schwefel oder Peroxid.

[0006] Das U.S. Patent 5736616 ist der deutschen Patentanmeldung 3715027 dahingehend ähnlich, dass ein Polymer, das eine anhängende Ungesättigtheit aufweist, als ein Sauerstoffaufnehmer (Reaktion mit Sauerstoff) verwendet wird. Das Polymer wird hergestellt durch ein Polymerisieren von Ethylen- und Acrylestern und/oder -säuren und durch ein anschließende Veresterung oder Umesterung des resultierenden Polymers mit einem ungesättigten Alkohol. Dabei findet keine Erwähnung statt bezüglich eines Härten solch eines Polymers unter Einsatz einer Schwefel- oder Peroxidhärtung.

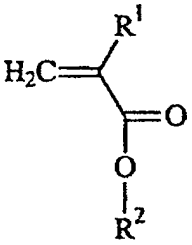
[0007] Das U.S. Patent 5093429 beschreibt die Herstellung eines Polymers, das eine olefinische Ungesättigtheit enthält, durch eine direkte Copolymerisation von Ethylen, einem Acrylester und einem copolymerisier-

baren Monomer, das eine Ungesättigtheit enthält, welche die Polymerisation überlebt (zum Beispiel weisen sie eine copolymerisierbare Doppelbindung auf und eine Doppelbindung, die bei der Polymerisation nicht reaktiv ist), oder durch eine Copolymerisation von Ethylen und einem Acrylester und einem anderen copolymerisierbaren Monomer, das dann mit einem ungesättigten Alkohol oder Amin zur Reaktion gebracht werden kann, um solch eine Ungesättigtheit an das Polymer anzubinden. Das eine Ungesättigtheit enthaltende Polymer kann dann vernetzt werden unter Verwendung eines Schwefel oder Peroxid enthaltenden Härtungssystems. Dabei findet keine Erwähnung statt bezüglich der Verwendung des Acrylesters als eine Stelle, an welche die olefinische Ungesättigtheit angebunden werden soll.

[0008] In einigen Fällen sind die Vernetzungen, die aus den Vernetzungsstellen der Monomere resultieren, welche in einigen der obigen Referenzen vorliegen, aber nicht so stabil wie man sich dies wünschen würde, weil die Verbindungen zwischen den vernetzbaren Gruppen (z. B. olefinische Ungesättigtheit) nicht so stabil sind wie dies gewünscht ist (zum Beispiel erwähnt das U.S. Patent 4399263, dass bei Temperaturen von über 160°C Ethylen/Alkylacrylat/Maleinsäureester-Polymere Anhydridanteile durch eine interne Reaktion an den Säureester-Vernetzungsstellen bilden). Die Vernetzungen können nicht ausreichend stabil sein, weil die Vernetzungsstellen der Monomere und/oder die das Polymer modifizierenden Reagenzien, welche härtbare Funktionalitäten an dem Polymer anbringen, Gruppen in die Zusammensetzung einführen, welche unerwünschte Reaktionen katalysieren.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

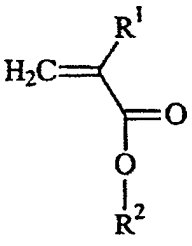
[0009] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zum Vernetzen eines Polymers, welches umfasst:
(a) eine Umesterung oder Amidierung eines ersten Polymers, das im Wesentlichen besteht aus etwa 10 oder mehr Molprozent Ethylen, etwa 10 oder mehr Molprozent von



(I)

und bis zu etwa 10 Molprozent insgesamt von einem oder von mehreren Kohlenwasserstoffolefinen, mit einem Alkohol oder einem primären Amin, welche eine oder mehrere olefinische Bindungen enthalten, um ein zweites Polymer zu bilden, welches Seitenketten mit den olefinischen Bindungen besitzt; und
(b) ein Vernetzen dieses zweiten Polymers unter Verwendung eines Schwefel oder Peroxid enthaltenden Härtungssystems;
und wobei:
R^1 ein Methyl oder Wasserstoff darstellt; und
R^2 ein Wasserstoffcarbyl oder ein substituiertes Wasserstoffcarbyl darstellt.

[0010] Eine andere hierin offenbarte Zusammensetzung umfasst:
(a) ein Polymer, das ins Wesentlichen besteht aus etwa 10 oder mehr Molprozent Ethylen, etwa 10 oder mehr Molprozent von



(I)

und bis zu etwa 10 Molprozent insgesamt von einem oder von mehreren Kohlenwasserstoffolefinen;
(b) ein Schwefel oder Peroxid enthaltendes Härtungssystem;
und wobei:

R^1 ein Methyl oder Wasserstoff darstellt; und
R^2 ein Wasserstoffcarbyl oder ein substituiertes Wasserstoffcarbyl darstellt, vorausgesetzt, dass mindestens 0,5 Molprozent von R^2 eine olefinische Ungesättigtheit enthält.

EINZELHEITEN DER ERFINDUNG

[0011] Es werden hierin bestimmte Ausdrücke verwendet und dieselben sind so zu verstehen wie sie unten definiert werden.

[0012] Mit Wasserstoffcarbyl ist ein einwertiges Radikal gemeint, das nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält. Wenn nicht etwas anderes spezifiziert ist, dann zieht man es vor, dass dasselbe 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthält.

[0013] Unter einem substituierten Wasserstoffcarbyl ist ein Wasserstoffcarbyl gemeint, das eine oder mehrere Substituenten (funktionale Gruppen) enthält, welche eine (wenn angemessen) Amidierung, Umesterung und Vernetzung nicht stören. Nützliche Substituenten enthalten Oxo (Keto), Halo, Ether und Thioether. Wenn nicht etwas anderes spezifiziert ist, dann zieht man es vor, dass dasselbe 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthält.

[0014] Unter einem Kohlenwasserstoffolefin ist ein polymerisierbares Olefin gemeint, das nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält.

[0015] Unter einer olefinischen Doppelbindung ist eine Doppelbindung Kohlenstoff-Kohlenstoff gemeint, welche nicht Teil eines aromatischen Ringes ist. Vorzugsweise weist die olefinische Doppelbindung eine oder mehrere Allylwasserstoffatome auf, insbesondere dann, wenn eine Peroxidhärtung verwendet wird.

[0016] Unter einem Acrylester ist eine Verbindung der Formel (I) gemeint.

[0017] Unter einem Dipolymer ist ein Copolymer gemeint, das Wiederholungseinheiten enthält, die aus zwei Monomeren abgeleitet sind.

[0018] Unter einem Schwefel enthaltenden Härtungssystem (= Schwefelhärtungssystem) ist ein jedes der üblicherweise bekannten Härtungssysteme gemeint, welche ungesättigte Polymere unter Einsatz der Schwefelchemie härten, siehe zum Beispiel H. Mark, et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 17, McGraw-Hill Book Co., New York, 1989, S. 666–698, und W. Hoffmann, Vulcanization and Vulcanizing Agents, MacLaren & Sons, Ltd., London, 1967, beide werden durch diese Referenznahme mit hierin einbezogen. Das Härtungssystem kann herkömmliche Beschleuniger und andere Verbindungen enthalten, und dasselbe kann frei vorhandenen Schwefel enthalten oder solchen nicht enthalten.

[0019] Unter einem Peroxid enthaltenden Härtungssystem (= Peroxidhärtungssystem) ist ein jedes der üblicherweise bekannten Härtungssysteme gemeint, welche ungesättigte Polymere (dieselben können auch Polymere härten, die keine Ungesättigtheit enthalten) unter Verwendung organischer Peroxide härten, siehe zum Beispiel W. Hoffmann, Vulcanization and Vulcanizing Agents, MacLaren & Sons, Ltd., London, 1967, was durch diese Referenznahme mit hierin einbezogen wird. Außer dem vorliegenden Peroxid können auch andere herkömmliche Ingredienzien wie etwa die so genannten Cohilfsmittel vorhanden sein.

[0020] Unter einem elastomeren System oder einem Elastomer ist gemeint, dass die Schmelzwärme von irgendwelchen Polymerkristalliten, die mit einem Schmelzpunkt (Tm) von 50°C oder mehr vorhanden sind, kleiner ist als 5 J/g, starker bevorzugt kleiner als etwa 2 J/g, und dass vorzugsweise keine polymeren Kristallite bei 25°C vorhanden sind, und dass die Glasübergangstemperatur (Tg) des Polymers kleiner als etwa 50°C ist, starker bevorzugt kleiner als etwa 20°C und besonders bevorzugt kleiner als etwa 0°C. Der Tm und die Schmelzswärme des Polymers werden bestimmt durch das ASTM Verfahren D3451 unter einer Aufwärmgeschwindigkeit von 10°C/min. und der Tm wird als der Scheitelwert der Schmelzendothermen angenommen, während die Tg des Polymers unter Verwendung des ASTM Verfahrens E1356 bei einer Aufwärmgeschwindigkeit von 10°C/min. bestimmt wird, wobei die Mittelpunktstemperatur als die Tg angenommen wird. Beide von diesen werden bei einer zweiten Erwärmung des Polymers bestimmt.

[0021] Vorzugsweise ist das im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendete erste Polymer ein Dipolymer von Ethylen und (D. Bei (I) zieht man es vor, dass R^1 ein Wasserstoff und/oder R^2 ein Wasserstoffcarbyl ist, stärker bevorzugt ein Alkyl, das 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthält, und besonders bevorzugt Methyl [wenn R^1 Wasserstoff und R^2 Methyl darstellen, dann ist (I) ein Methylacrylat]. Auch ist das erste Polymer vorzugsweise

elastomerisch. Ein besonders bevorzugtes Polymer ist ein Ethylen/Methylacrylat-Dipolymer, das etwa 13 bis etwa 46 Molprozent Methylacrylat enthält.

[0022] Nützliche Kohlenwasserstoffolefine umfassen Styrol, α-Methylstyrol und substituierte Styrole.

[0023] Nützliche Alkohole, die olefinische Bindungen enthalten, umfassen Alkohole der Formel $H(CH_2)_pCH=CH(CH_2)_qCH_2OH$, (II), in welcher p den Wert 0 hat oder eine ganze Zahl in dem Bereich von 1 bis 10 darstellt, und q den Wert 0 oder eine ganze Zahl in dem Bereich von 1 bis 30 darstellt, $HR^3(CR^4=CR^5R^6)_tCH_2OH$(III), in welcher R^3 und ein jedes R^5 jeweils unabhängig eine kovalente Bindung, Alkylen oder Alkyliden darstellen und R^4 und R^6 jeweils unabhängig Wasserstoff oder ein Alkyl darstellen, wobei (wenn anwendbar) R^3, R^4, R^5 und R^6 jeweils unabhängig 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, und t den Wert 1, 2 oder 3 aufweist. (II) ist ein bevorzugter Alkohol, und bei (II) zieht man es vor, dass p den Wert 0 und/oder q den Wert 5 bis 17 aufweisen oder p den Wert 8 und q den Wert 7 haben. Man zieht es vor, dass diese Alkohole primäre oder sekundäre Alkohole sind, und stärker bevorzugt man es, dass dieselben primäre Alkohole sind. Mischungen von Alkoholen können verwendet werden, zum Beispiel eine Mischung aus Oleyl-, Linoleyl- und Linolenyl-Alkoholen. Spezifisch bevorzugte Alkohole umfassen 10-Undecen-1-ol, Oleylalkohol, cis-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol und 3-Methyl-2-butenol.

[0024] Nützliche primäre Amine, welche olefinische Bindungen enthalten, umfassen Amine der Formel $H(CH_2)_pCH=CH(CH_2)_qCH_2NH_2$, (IV), in welcher p den Wert 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 darstellt, und q den Wert 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 30 darstellt, $HR^3(CR^4=CR^5R^6)_tCH_2NH_2$ (V), in der R^3 und jedes R^5 jeweils unabhängig voneinander eine kovalente Bindung, Alkylen oder Alkyliden darstellen, und R^4 und R^6 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl darstellen, wobei (wenn anwendbar) R^3, R^4, R^5 und R^6 jeweils unabhängig 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, und t den Wert 1, 2 oder 3 aufweist. (IV) ist ein bevorzugtes primäres Amin, und in (IV) zieht man es vor, dass p den Wert 0 und/oder q den Wert 5 bis 17 darstellen oder dass p den Wert 8 darstellt und q den Wert 7 darstellt.

[0025] Da die Reaktion des ungesättigten Alkohols oder des primären Amins mit dem ersten Polymer gewöhnlich bei erhöhten Temperaturen abläuft, und da man es vorzieht, dass der Alkohol oder das Amin sich nicht verflüchtigen, bevor sie eine Chance haben, mit dem ersten Polymer zu reagieren, zieht man es vor, dass der Siedepunkt dieser Verbindung hoch genug ist, so dass die Verflüchtigung relativ niedrig sein wird. Dies bedeutet natürlich, dass das Molekulargewicht des Amins oder des Alkohols derart ist, dass der Siedepunkt relativ hoch ist. Somit zieht man es vor, dass der atmosphärische Siedepunkt (wenn notwendig extrapoliert von einem Siedepunkt bei einem niedrigeren Druck) des ungesättigten primären Amins oder des ungesättigten Alkohols oberhalb der Verfahrenstemperatur liegt, stärker bevorzugt mindestens etwa 50° darüber für die Reaktion des ersten Polymers [Schritt (a)]. Der olefinisch ungesättigte Alkohol ist ein bevorzugter Reaktand mit dem ersten Polymer.

[0026] Das erste Polymer wird mit einem olefinisch ungesättigten Alkohol und/oder einem primären Amin in Reaktion versetzt, um ein Polymer zu bilden, in dem der olefinisch ungesättigte Alkohol und/oder das primäre Amin zu einer Seitenkette auf dem Polymer werden (wodurch das zweite Polymer gebildet wird). Wenn ein Alkohol verwendet wird, dann findet eine Umesterung statt, wobei die $-OR^2$ Gruppe durch eine Gruppe ersetzt wird, die von dem Alkohol abgeleitet ist (der Alkohol abzüglich des Hydroxylwasserstoffatoms). Wenn ein primäres Amin verwendet wird, dann findet eine Amidierung statt, wobei die $-OR^2$ Gruppe durch eine Gruppe ersetzt wird, die von dem primären Amin abgeleitet ist (das primäre Amin abzüglich eines von den Wasserstoffatomen auf dem Aminostickstoffatom). Die Gesamtmenge an Alkohol und/oder an Amin, die zu der Reaktion mit dem ersten Polymer hinzugefügt wird, wird von dem Grad der gewünschten Umesterung und/oder Amidierung abhängen und von dem Prozentsatz an Alkohol und/oder an dem primären Amin, welcher tatsächlich mit dem ersten Polymer reagiert. Typischerweise wird diese Menge in dem Bereich von 0,1 bis 100 Molprozent der Wiederholungseinheiten (I) liegen, die in dem ersten verwendeten Polymer vorhanden sind, vorzugsweise 0,1 bis etwa 50 Molprozent, stärker bevorzugt etwa 0,1 bis etwa 35 Molprozent, und besonders bevorzugt etwa 1 bis etwa 20 Molprozent von (I). Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu steigern, kann die hinzugefügte Menge an Alkohol und/oder an Amin 100% von (I) überschreiten, aber dies kann andere Konsequenzen nach sich ziehen (siehe unten).

[0027] Die Reaktion des ersten Polymers kann bei jeder Temperatur durchgeführt werden, bei welcher die Umesterung und/oder Amidierung stattfindet, nützlich ist ein Bereich von etwa 100°C bis etwa 350°C, vorzugsweise etwa 140°C bis etwa 280°C, und starker bevorzugt etwa 180°C bis etwa 260°C. Die Temperatur sollte vorzugsweise eine solche Temperatur nicht überschreiten, bei welcher ein beträchtlicher Zerfall des Polymers stattfindet. Die Temperatur, die benötigt wird, kann durch die Verwendung eines Katalysators für die Umeste-

rungs- oder Amidierungsreaktion beeinflusst werden. Jeder der Katalysatoren, die herkömmlicherweise für diese Reaktionen nützlich sind, kann verwendet werden, vorausgesetzt, dass derselbe die nachfolgende Vernetzung des Polymers nicht stoppt. Zum Beispiel können bekannte Umesterungskatalysatoren verwendet werden wie etwa Alkyltitanate, Zinkacetate, Alkalimetallalkoxide, Dibutylzinndilaurat, Zinn-(II)-octoat, Butylzinnsäure und (andere) Verbindungen von Ti, Sn, Zn, Mn und Pb. Einige Verbindungen solcher Alkalimetallalkoxide (siehe U.S. Patent 5656692 für die Verwendung dieses Typs von Umesterungskatalysator) können die Vernetzungsreaktion verlangsamen. Bevorzugte Katalysatoren sind Tetraalkyltitanate wie etwa Tetrabutyltitanat und Dibutylzinndilaurat. Typische Mengen an Katalysatoren können verwendet werden, zum Beispiel 0,03 bis 5 Gewichtsprozent von dem ersten Polymer, typischer 0,1 bis 2 Gewichtsprozent von dem ersten Polymer. Der Katalysator kann in einer kleinen Menge einer inerten flüssigen Verbindung oder in einer Portion der olefinisch ungesättigten Verbindung aufgelöst werden, um ihn mit dem ersten Polymer zu mischen. Inerte Flüssigkeiten enthalten aromatische Kohlenwasserstoffe wie etwa Xylol, 1,2,3,4-Tetramethylbenzol, und Isoduren sowie chlorierte Kohlenwasserstoffe wie etwa o-Dichlorobenzol. Die Verwendung dieser Katalysatoren vermindert oft die Temperaturen und/oder die Zeiten, die für die Reaktion erforderlich sind, damit diese stattfinden und ablaufen kann.

[0028] Da die Umesterungsreaktionen Gleichgewichtsreaktionen sind, welche dieselben bis zu ihrem Abschluss treiben, kann es von Vorteil sein, das Nebenprodukt Alkohol R^2OH aus der Reaktion zu entfernen. Dies kann bewerkstelligt werden, indem man es diesem (gewöhnlich flüchtigen) Alkohol ermöglicht sich zu verflüchtigen. Ein Vakuum kann angelegt und/oder eine Inertgasspülung verwendet werden, um dabei zu helfen, dieses Nebenprodukt zu entfernen. Eine Inertgasatmosphäre kann auch dabei helfen, eine Entfärbung und/oder eine andere Qualitätsverminderung während der Reaktion zu verhindern.

[0029] Die Umesterung/Amidierung kann nach einer Vielfalt von Wegen durchgefürt werden. Um ein vollständiges Mischen des Alkohols und/oder des Amins und des ersten Polymers zu gewährleisten, können alle diese Materialien (und der Katalysator, wenn er vorhanden ist) in einem Lösungsmittel aufgelöst werden und das Nebenprodukt Alkohol kann aus der Lösung heraus destilliert werden. Obwohl dies ein guter Weg sein kann, um eine gleichmäßige Reaktion zu gewährleisten, stellen die Auflösung der Polymere und deren Rückgewinnung aus der Lösung oft ein teures Verfahren dar, so dass andere Verfahren wünschenswert sein können. Ein Verfahren besteht darin, das Polymer zu erwärmen, während man es in einem Polymermischapparat mischt (bei einer Temperatur oberhalb seines Schmelzpunktes und/oder seiner Tg, wenn vorhanden). Während das Polymer durch den Mischer geknetet wird, können der Alkohol und/oder das Amin (und der Katalysator, wenn er verwendet wird) hinzugefügt werden, und das Mischen wird so lange fortgesetzt, bis der gewünschte Reaktionsgrad erreicht ist.

[0030] Ein stärker bevorzugtes Verfahren besteht in einem kontinuierlichen Verfahren, bei welchem das erste Polymer, der Alkohol und/oder das Amin sowie der Katalysator (wenn vorhanden) einem Einschnecken- oder Doppelscheckenextruder oder einem ähnlichen Apparat zugeführt, erwärmt und gemischt werden und es denselben ermöglicht wird in Reaktion zu treten. Die Schneckenkonfiguration wird vorzugsweise so gewählt, dass die verschiedenen Ingredienzien gleichmäßig gemischt werden, um zu gewährleisten, dass ein gleichmäßiges zweites Polymer erzeugt wird, und die Schneckenkonfiguration weist eine oder mehrere Reaktionszonen auf, welche vorzugsweise den Verlust an einer oder an mehreren unreagierten, olefinisch ungesättigten Verbindungen hemmen. Die Temperatur und die Verweilzeit in dem Extruder sind derart, dass der gewünschte Grad an Reaktion erzielt wird. In dem Extruder können Vakuumabschnitte oder -öffnungen verwendet werden, um das Nebenprodukt Alkohol R^2OH zu entfernen, und dieselben können auch verwendet werden, um unreagierten, olefinisch ungesättigten Alkohol und/oder unreagiertes, primäres Amin aus dem Produktpolymer an der Austrittseite des Extruders zu entfernen. Typische Verweilzeiten in einem Extruder betragen etwa 20 Sekunden bis etwa 5 Min., vorzugsweise 1 bis 2 Min., mit einer zusätzlichen Verweilzeit bis zu etwa 20 Min. (wenn gewünscht) in erhitzten Rohren und/oder Schmelzpumpen.

[0031] Das zweite Polymer wird dann gehärtet unter Verwendung einer herkömmlichen Schwefel- oder Peroxidhärtung für ungesättigte (olefinische) Polymere. Das erste Polymer (vor der Reaktion) und/oder das zweite Polymer können so lange andere Ingredienzien enthalten, die normalerweise in Thermoplasten oder in Elastomeren vorhanden sind, wie dieselben die Amidierung/Umesterung nicht stören, wenn sie in dem ersten Polymer vorhanden sind, oder das Härten stören, wenn sie in dem zweiten Polymer vorhanden sind. Zum Beispiel sind große Mengen an Ölen gewöhnlich nicht vorhanden, wenn Peroxidhärtungen angewandt werden, da sie die Härtung oft verlangsamen und/oder diese stören. Diese Materialien können Füllstoffe/Verstärkungsmittel enthalten wie etwa Carbon Black, Ton, Talk, Glasfaser und Siliziumdioxid, Pigmente oder Farbstoffe wie etwa Calciumsulfat und TiO_2, Antioxidantien, Antioxonante, Öle, Weichmacher, Trennmittel usw. Bei Peroxidhärtungen werden oft Co- bzw. Zusatzmittel zum Einsatz gebracht wie etwa Triallyliscyanurat oder "HVA-2" (m-Phe-

nylen-bis-maleimid), Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolpropanacrylat und Triallylcyanurat, um die Härtung zu beschleunigen und/oder um die Eigenschaften des Vulkanisates zu verbessern.

[0032] Das vernetzte Polymer, das durch das hierin beschriebene Verfahren hergestellt wird, ist neu. Neu sind auch Zusammensetzungen, die das zweite Polymer und ein Schwefel enthaltendes Härtungssystem oder ein Peroxid enthaltendes Härtungssystem aufweisen.

[0033] Mischungen aus dem ersten Polymer und dem zweiten Polymer können auch hergestellt und dann gehärtet werden unter Verwendung eines Schwefel oder Peroxid enthaltenden Härtungssystems, vorzugsweise eines Peroxid enthaltenden Härtungssystems. Man zieht es vor, dass in solchen Mischungen das zweite Polymer mindestens etwa 20 Gewichtsprozent des vorhandenen Polymers ausmacht, bezogen auf die Gesamtmenge der vorhandenen ersten und zweiten Polymere. Überraschenderweise härten die Polymere sogar dann wenn die Mischung weniger von der die olefinische Ungesättigtheit enthaltenden Komponente aufweist, noch schnell und sie ergeben Vulkanisate mit guten Eigenschaften.

[0034] Die Vulkanisate des zweiten Polymers weisen gute Eigenschaften auf, aber, ganz ähnlich wie bei dem Produkt aus allen Härtungsreaktionen, können diese Eigenschaften variieren in Abhängigkeit von der eingesetzten Härtung und von der Zusammensetzung des Ausgangspolymers. Ein guter Test für die Stabilität der Form der Vernetzungen besteht in einer Kompressionsstabilisierung bei einer gegebenen Temperatur. Bei diesem Typ von Test wird ein Stück aus einem (gewöhnlich gehärteten) Polymer einer Druckbeanspruchung unterworfen während dasselbe dabei auf eine bestimmte Temperatur erwärmt wird. Nach einer gegebenen Zeitperiode wird die Beanspruchung aufgehoben und das Stück wird gekühlt. Das Ausmaß der Verformung, welche an diesem Stück keine Rückstellung erfährt, ist die Kompressionsstabilisierung, d. h. die bleibende Druckverformung, und je niedriger diese Zahl ist, desto stabiler sind die Vernetzungen gegenüber einer Neuanordnung oder einer einfachen Zerstörung. Dieser Test ist besonders wichtig für Teile, die unter Kompression d. h. Druck verwendet werden sollen wie etwa Abdichtungen und Dichtungen.

[0035] Man hat herausgefunden, dass neben dem besonderen zum Einsatz gebrachten Härtungssystem, das Verhältnis zwischen dem in dem zweiten Polymer unreagiert zurückgebliebenen, olefinisch ungesättigten Alkohol und/oder dem primären Amin und der absoluten Menge des in dem zweiten Polymer vorhandenen, reagierten (als Seitenketten vorliegenden) olefinisch ungesättigten Alkohols und/oder des primären Amins die Kompressionsstabilisierung in einem hohen Maße beeinflusst. Wenn der molare Prozentsatz (bezogen auf die gesamte Anzahl der "Mole" des vorhandenen reagierten und unreagierten, olefinisch ungesättigten Alkohols und des primären Amins) des vorhandenen reagierten, olefinisch ungesättigten Alkohols und des primären Amins relativ hoch ist, dann wird die Kompressionsstabilisierung in einem hohen Maße verbessert (sie wird niedriger). Daher zieht man es vor, dass das zweite Polymer mehr als etwa 70 Molprozent, stärker bevorzugt mehr als etwa 80 Molprozent, besonders bevorzugt mehr als etwa 90 Molprozent von einem reagierten, olefinisch ungesättigten Alkohol und einem primären Amin enthält. Dieser hohe Grad an einem reagierten, olefinisch ungesättigten Alkohol und/oder primären Amin kann erreicht werden durch ein Reagieren des größten Teiles des hinzugefügten Alkohols und/oder des Amins, und/oder durch ein Entfernen des unreagierten Alkohols und/oder Amins. Letzteres kann zum Beispiel bewerkstelligt werden, indem das geschmolzene Polymer einem Vakuum unterworfen wird, zum Beispiel in einem Vakuumabschnitt eines Extruders. Diese Trends werden hierin in den Beispielen 12–19 illustriert. Zum Beispiel sind in dem Beispiel 12 nur 6 Molprozent eines ungepfropften Alkohols in dem Polymer und die Kompressionsstabilisierung beträgt 73%, während in dem Beispiel 15 die Menge 20 Molprozent eines ungepfropften Alkohols beträgt und die Kompressionsstabilisierung 80% ausmacht. Die Verhältnisanteile des reagierten und unreagierten Alkohols und/oder Amins können durch eine NMR Spektroskopie (siehe unten) bestimmt werden.

[0036] Man hat auch herausgefunden, dass dann, wenn das erste Polymer getrocknet wird, bevor es mit dem olefinisch ungesättigten Alkohol und/oder Amin reagiert, die Menge des unreagierten Alkohols und/oder Amins in dem zweiten Polymer vermindert wird. Man zieht es daher vor, das erste Polymer vor dieser Reaktion zu trocknen. Vor dem Trocknen kann das Polymer etwa 0,2 bis 0,8% Wasser enthalten. Das Polymer kann in einem Vakuumofen getrocknet werden: ein Trocknen über Nacht bei 80°C mit einem Vakuum und einer schwachen Stickstoffreinigung kann den Wassergehalt auf etwa 0,01% verringern, welcher nach einer Aussetzung gegenüber den Umgebungsbedingungen während einer Zeitdauer von einem Tag oder von zwei Tagen bis auf etwa 0,05% ansteigen kann. Das Polymer kann auch getrocknet werden, indem man es ohne irgendwelche anderen Ingredienzien durch einen Extruder hindurchleitet, während ein Vakuum auf den Belüftungsöffnungen angelegt wird, welche über zwei oder mehr von den Extruderzonen angeordnet sind. Die Schnecke kann mit 200–250 UpM (Umdrehungen pro Minute) oder mit irgendeiner geeigneten Geschwindigkeit angetrieben werden, und das Temperaturprofil wird so angepasst, dass die Ausgangstemperatur des Polymers bei etwa 200°C

liegt. Unter diesen Bedingungen kann der Feuchtigkeitsgehalt bis auf etwa 0,01–0,02% verringert werden. Das Trocknen kann auch an dem hinteren (Zufuhr) Ende des Extruders durchgeführt werden vor der Zuführung der olefinisch ungesättigten Verbindung und des Katalysators (wenn verwendet). Nach der Erwärmung des Polymers in den ersten paar Zonen des Extruders wird die Feuchtigkeit entfernt an der Belüftungsöffnung, gefolgt von einer Schmelzabdichtung, die so ausgelegt ist, dass sie das Trocknungsverfahren von der Umesterung oder von der Umamidierung trennt, welche in den nächsten Zonen des Extruders stattfindet. Die Schmelzabdichtung kann aus einem Relief- bzw. Blisterring oder aus Gegen- bzw. Konterelementen bestehen, welche in die Extruderschnecken eingebaut sind.

[0037] Um eine gute (niedrige) Kompressionsstabilisierung zu erzielen, hat man herausgefunden, dass eine minimale Höhe an einem reagierten, olefinisch ungesättigten Alkohol und/oder primären Amin in dem zweiten Polymer vorhanden sein sollte. Dies trifft insbesondere dann zu, wenn ein Schwefel enthaltendes Härtungssystem verwendet wird. Vorzugsweise sollten 30 mMol/100 g des zweiten Polymers oder mehr, stärker bevorzugt etwa 35 mMol/100 g des zweiten Polymers oder mehr, von einem reagierten, olefinisch ungesättigten Alkohol und/oder primären Amin vorhanden sein. Eine Kombination von einem wenig unreagierten, olefinisch ungesättigten Alkohol und/oder primären Amin und der minimal bevorzugten Menge eines reagierten, olefinisch ungesättigten Alkohols und/oder primären Amins führt oft zu den besten (niedrigsten) Kompressionsstabilisierungen und/oder zu einer schnellen Härtungsgeschwindigkeit.

[0038] Bei einer anderen bevorzugten Zusammensetzung des zweiten Polymers zieht man es vor, dass mindestens etwa 0,5 Molprozent, vorzugsweise mindestens etwa 1,0 Molprozent, und besonders bevorzugt mindestens etwa 2,0 Molprozent von R^2 eine olefinische Ungesättigtheit enthalten.

[0039] In den Beispielen werden die nachfolgenden Verfahren zum Einsatz gebracht, um die Polymerzusammensetzungen zu testen.

Eigenschaft oder Test	ASTM Nr.	Spezifische Bedingungen
Mooney Viskosität	D1646	Großer Rotor; 100 C; 1 Min. Vorheizung; 4 Min. Test
Rheometer mit oszillierender Scheibe	D2084	Monsanto ODR; Schmaler Rotor; 1° Winkelbogen
Härtungsmeter ohne Rotor	D5289	Alpha Technologies MDR-2000; 0,5° Winkelbogen
Spannungs-/Dehnungseigenschaften	D412	Düse C Hantel
Härte	D2240	Durometer Typ A
Kompressionsstabilisierung	D395	Verfahren B
Reißen	D624	Düse C Probe

[0040] In den Beispielen, mit Ausnahme der Beispiele 12–19, in welchen Henkel® 3317 oder Henkel® 3318 verwendet werden, werden ^{1}H NMR Spektren gemessen mit Hilfe eines 300 MHz GE Spektrometers in $CDCl_3$ als Lösungsmittel, wobei Tetramethylsilan als ein interner Standard dient. Für die NMR Analyse werden die Flächen unter den Spitzenwerten, die dem ungesättigten Alkohol zugeordnet sind, mit denjenigen unter den Spitzenwerten verglichen, die den MA Einheiten des E/MA zugeordnet sind. Die relevanten Protonresonanzen für die MA Einheiten treten auf bei δ3,65 ppm (anhängender CH_3O Anteil) und δ2,3 ppm (CHCOO Anteil). Protonen, die aus dem Pfropfen des Undecylenylalkohols (für andere Alkohole würden analoge Spitzenwerte und Korrekturen verwendet werden) resultieren, erscheinen bei δ4,05 ppm (CH_2OCO Anteil, der mit dem Polymergerüst verbunden ist). Die Vinyl CH_2=C Protonen bei δ5,0 ppm gehören zu dem ungesättigten Alkohol, sowohl vor als auch nach dem Pfropfen. Um den anfänglichen MA Gehalt aus dem 3,65 ppm Spitzenwert zu bestimmen, wird eine Korrektur für den Verlust von CH_3O während der Reaktion vorgenommen: in Abwesenheit einer Seitenreaktion beträgt der Verlust bei 3,65 ppm gleich das 1,5-fache des Spitzenwertes, der bei 4,05 ppm auftritt. Soweit nicht anderweitig angezeigt, bilden die durchschnittlichen Molverhältnisse des gebundenen ω-Undecylenylalkohols zu dem anfänglichen MA einen direkten Durchschnitt der 4 Verhältnisse, die durch ein Vergleichen der 5,0 ppm und 4,05 ppm Spitzenwerte mit dem 2,3 ppm Spitzenwert und dem korrigierten 3,65 ppm Spitzenwert berechnet worden sind. Ähnliche Verfahren würden auf die Verwendung ungesättigter Amine angewandt werden.

[0041] Weil die NMR Spitzenwertflächen vermuten lassen, dass es etwas weniger Protonen bei δ5,0 ppm als bei δ4,05 ppm gibt, erscheint es so, dass in den Produkten wenig oder kein unreagiertes Undecylenylalkohol

verbleibt. In den Beispielen 1–11 kann der Alkohol flüchtig genug gewesen sein, um während der Reaktion vertrieben und/oder während der Polymerreinigung entfernt zu werden.

[0042] Alle Reagenzien werden in dem Zustand verwendet wie sie erhalten worden sind. ω-Undecylenylalkohol (10-Undecen-1-ol, 99%), Titan-n-butoxid, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol und 1,2,3,4-Tetramethylbenzol sind von Aldrich Chemical Company bezogen worden. o-Dichloro-benzol, Methylenchlorid (CH_2Cl_2) und Methanol sind von EM Science bezogen worden. Isoduren (–90%) und, für das Extruderexperiment, 10-Undecen-1-ol (~96%) sind von Fluka Chemical Corporation bezogen worden. Die Poly(ethylen-co-methylacrylat)-Dipolymere stammen her von der DuPont Company. Das Dipolymer mit 62 Gewichtsprozent Methylacrylat (MA) und einem Schmelzindex (190°C) von etwa 25–40 g/10 Minuten wird als E/62MA bezeichnet und ein anderes mit 59 Gewichtsprozent MA und einem Schmelzindex von ~8 wird als E/59MA bezeichnet. Diese Copolymere können durch die in den U.S. Patenten 3904588 und 5028674 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

[0043] In den Beispielen werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

E – Ethylen
E_B – Dehnung (%) bis zum Bruch
M_{100} – Spannung bzw. Beanspruchung, die erforderlich ist, um die Probe 100% zu dehnen (2-mal dieursprüngliche Länge der Abstufung auf der Hantel)
m/m – Mol/Mol (Molverhältnis)
MA – Methylacrylat
MDR – Härtungsmeter ohne Rotor
ODR – Rheometer mit oszillierender Scheibe
ROH – olefinisch ungesättigter Alkohol
T_B – Zugfestigkeit bis zum Bruch

BEISPIELE 1–6

AUSRÜSTUNG UND MATERIALIEN

[0044] Die Schmelzreaktionen werden chargenweise durchgeführt in einem Grabender Plasticorder® (C. W. Grabender Instruments, Inc., South Hackensack, NJ, U.S.A.) mit einem Mischer/Messkopf vom Typ 6 mit Rollschaufeln (~60 ml Hohlraum). Durchläufe im größeren Maßstab werden auch durchgeführt in einem Grabender Plasticorder®, der mit einem 3-teiligen Prep Mixer® genannten Mischer und mit Scheibenmessern (~350 ml Hohlraum) ausgerüstet ist. Die typische Gesamtbeladung für den Typ 6 beträgt 50 g und für den größeren Mischer 250 g. Kontinuierliche Schmelzreaktionen werden durchgeführt in einem Doppelschneckenextruder, der vollständiger in einem der Beispiele beschrieben wird.

BEISPIEL 1

PFROPFEN VON ω-UNDECYLENYLALKOHOL AUF E/62MA BEI 200°C

[0045] Zu einem Grabender Mischer/Messkopf vom Typ 6 bei 200°C und unter einem Stickstoffmantel bei Scheibenmessern, die mit 75 UpM drehen, werden 45,0 g E/62MA und 5,9 ml ω-Undecylenylalkohol (5,0 g bei der wiedergegebenen Dichte, berechnetes Molverhältnis von ROH/MA = 9,1%) aufgegeben. Nach 2 Minuten des Mischen werden 0,32 ml von 25% (w/w = Gewicht/Gewicht) Titan-tetra-n-butoxid in o-Dichlorobenzol (Katalysatorlösung) schrittweise mittels einer Spritze zu der klaren Schmelze hinzu gegeben. Im Anschluss an die Katalysatorzugabe steigt das Grabender Drehmoment allmählich an von 110 bis auf 260 m-g. Die Mischerflügel werden gestoppt, der Kopf abmontiert und das Produkt wird 13 Min. nach dem Beginn der Katalysatorzugabe entladen. Ein Teil des Produktes (10,0 g) wird in 50 ml CH_2Cl_2 aufgelöst, die Lösung in 250 ml Methanol in einem Mischer gefällt. Der ausgefällte Feststoff wird dreimal mit 100-ml Portionen Methanol gespült, jedes Mal in Gegenwart der Flüssigkeit geknetet, um die Extraktion von Verunreinigungen zu verbessern, und, nach einem Dekantieren, zusammengepresst, um die maximal mögliche Flüssigkeit zu vertreiben. Der Feststoff wird getrocknet über Nacht auf einer Folie aus Polytetrafluoroethylen unter der Abzugshaube und dann bei RT (room temperature = Raumtemperatur) in einem Vakuumofen während einer Zeitdauer von 24 h unter Vakuum und unter Stickstoffspülen. Von diesem ausgefällten Feststoff wird 1 g wieder aufgelöst in 5 ml CH_2Cl_2 und erneut ausgefällt in 25 ml Methanol in einem Becherglas mit Rührer. Das obige Verfahren des Spülens und Dekantieren wird wiederholt und der Feststoff auch wie oben getrocknet. Die Proben werden analysiert über ^1H NMR, bezeichnet als 1-A (ungereinigt), 1-B (gefällt), und 1-C (erneut gefällt). Die Analyse zeigt, dass der durchschnittliche Anteil an Methylacrylat (MA), der durch ω-Undecylenylalkohol ersetzt wird, 5,9 (1-A), 5,4 (1-B) und

5,4% (1-C) beträgt. Dieser Wert ist das Molverhältnis des an dem anfänglichen MA gebundenen Alkohols.

BEISPIEL 2

PFROPFEN VON ω-UNDECYLENYLALKOHOL AUF E/62MA BEI 230°C

[0046] Das Verfahren des Beispiels 1 wird wiederholt mit der Ausnahme, dass der Grabender auf 230°C erwärmt wird. Im Anschluss an die Katalysatorzugabe steigt das Grabender Drehmoment schnell von 50 bis auf 330 m-g an und dann pendelt es sich auf dem Niveau von 280 m-g ein. Der durchschnittliche Anteil von MA, der durch ω-Undecylenylalkohol ersetzt worden ist, beträgt 6,3 (2-A), 5,8 (2-B) und 5,7% (2-C).

BEISPIEL 3

PFROPFEN VON ω-UNDECYLENYLALKOHOL AUF E/62MA

[0047] Zu einem Grabender Mischer/Messkopf vom Typ 6 bei 200°C und unter einem Stickstoffmantel, bei Scheibenmessern, die mit 75 UpM drehen, werden 45,0 g E/62MA und 5,9 ml ω-Undecylenylalkohol (5,0 g bei der wiedergegebenen Dichte, berechnetes Molverhältnis von ROH/MA = 9,1%) aufgegeben. Nach 2 Minuten des Mischens werden 0,42 ml von 25% (w/w) Titan-tetra-n-butoxid in Isoduren (Katalysatorlösung) schrittweise mittels einer Spritze zu der klaren Schmelze hinzu gegeben. Im Anschuss an die Katalysatorzugabe steigt das Grabender Drehmoment allmählich an von 80 bis auf 170 m-g. Die Mischerflügel werden gestoppt, der Kopf abmontiert und das Produkt wird 13 Min. nach dem Beginn der Katalysatorzugabe entladen. Ein Teil des Produktes (5,0 g) wird in 25 ml CH_2Cl_2 aufgelöst, die Lösung in 150 ml Methanol in einem Mischer gefällt. Der ausgefällte Feststoff wird dreimal mit 50-ml Portionen Methanol gespult, jedes Mal in Gegenwart der Flüssigkeit geknetet, um die Extraktion von Verunreinigungen zu verbessern, und, nach einem Dekantieren, zusammengepresst, um die maximal mögliche Flüssigkeit zu vertreiben. Der Feststoff wird getrocknet über Nacht auf einer Folie aus Polytetrafluoroethylen unter der Abzugshaube und dann bei RT (room temperature = Raumtemperatur) in einem Vakuumofen während einer Zeitdauer von 24 h unter Vakuum und mit einem Stickstoffspülen. Das gereinigte Produkt wird über ^{1}H NMR analysiert, welches zeigt, dass der durchschnittliche Anteil von MA, der durch ω-Undecylenylalkohol ersetzt worden ist, 6,4% beträgt.

BEISPIELE 4–6

PFROPFEN VON ω-UNDECYLENYLALKOHOL AUF EIN E/62MA

[0048] Ein Grabender Plasticorder®, der mit einem 3-teiligen Prep Mixer® genannten Mischer und mit Scheibenmessern bei 200°C ausgerüstet ist wird unter einem Stickstoffmantel gehalten, die Scheibenmesser drehen mit einer reduzierten Geschwindigkeit. Es werden aufgegeben das in der Tabelle 1 angezeigte E/MA und der in der Tabelle 1 angezeigte Alkohol (Alkohol/MA = 9,1 Molprozent). Die Geschwindigkeit der Scheibenmesser wird bis auf 75 UpM erhöht. Weil die Temperatur des Brabenders und die Gehalte während des Aufgeben der Ingredienzien abfallen, wird es dem Mischen ermöglicht, so lange fortzufahren, bis die Temperatur wieder bis auf 200°C steigt, in etwa während einer Zeitdauer von 8–13 Min. Mit den Reaktanden bei 200°C werden 25% (w/w) Titan-tetra-n-butoxid in 1,2,3,4-Tetramethylbenzol (die in der Tabelle 1 angezeigte Katalysatorlösung) schrittweise hinzugefügt, und dem Mischen wird es ermöglicht, während einer zusätzlichen Zeitdauer von 13 Minuten weitergeführt zu werden. Dann werden die Mischerflügel gestoppt, der Kopf abmontiert und das Produkt entladen. Die NMR Analyse des Produktes zeigt den durchschnittlichen Anteil des MA an, der durch ω-Undecylenylalkohol ersetzt worden ist, so wie dies in der Tabelle 1 gezeigt ist.

TABELLE 1			
Beispiel	4	5	6
E/62MA, g	225	225	-
E/59MA, g	-	-	225
ω-Undecylenylalkohol	25,1	25,0	24,1
Katalysatorlösung, ml	2,1	2,1	1,1
C=C/ursprüngliches MA (m/m), (δ5,0 vs. 3,65 & 2,3 ppm)	7,2%	6,2%	9,4%
Gepfropft ROH/ursprüngliches MA (m/m), (δ4,05 vs. 3,65 & 2,3 ppm)	8,4%	6,6%	8,3%
Gesamter Durchschnitt % MA, ersetzt durch Alkohol	7,8%	6,4%	8,8%

[0049] Die oben erhaltenen Produkte mit einer offen stehenden Ungesättigtheit werden auf einem Kautschukwerk miteinander verbunden und erfolgreich gehärtet mit einem auf einer Schwefelverbindung basierenden Rezept. Verglichen mit einem ähnlichen Polymer, das aus Ethylen, Methylacrylat und Monoethylmaleat zusammengesetzt und mit einem Diamin gehärtet ist, bieten die mit Schwefel gehärteten Polymere einen größeren Widerstand gegenüber einer vorzeitigen Reaktion ("scorch" = "An- bzw. Vorvulkanisation") und eine viel schnellere Härtung. Die Reißfestigkeit wird erhöht im Vergleich zu einem mit Peroxid gehärteten Ethylenmethylacrylat-Dipolymer einer sehr ähnlichen Zusammensetzung (Vergleichendes Beispiel A), wie in der Tabelle 2 gezeigt. Die Härtungseigenschaften und physikalischen Eigenschaften sind in der Tabelle 2 zusammengefasst. Unter 5/6 ist eine Mischung aus Polymeren der Beispiele 5 und 6 betroffen.

TABELLE 2				
Beispiel	A	4	5/6	6
E/62MA	100	-	-	-
Polymer aus Beispiel 4	-	100	-	-
Polymer am Beispiel 5	-	-	85	-
Polymer aus Beispiel 6	-	-	15	100
Härtungssystem, Typ	Peroxid[a]	Schwefel[b]	Schwefel[c,d]	Schwefel[b,d]
C=C Härtungsstellenkonzentration		~47 mMol/100g	~45 mMol/100g	~58 mMol/100g
ODR, 30 min bei 160C Drehmoment-maximum, Nm	-	4,8	4,7	5,6
Drehmoment, Minimum, Nm		0	0,15	
tc90, Minuten		12,4	9,7	
Härte, Shore A	60	66	67	71
Zugeigenschaften				
M_{100} (MPa)	4,6	5,4	5,2	6,2
T_B (MPa)	13,1	14,4	15,0	15,9
E_B (%)	197	240	240	230
Reißfestigkeit (kN/m)	25	32	-	-
Kompressionsstabilisierung, 70 Std. bei 150°C (%)	22	88	66	82
Kompressionsstabilisierung nach der Nachhärtung, 70 hr bei I50°C (%)		-	50	52

[a] Kautschukverbindung: Elastomer (100), Stearinsäure (1,5), Naugard® 445 (1), Vanfre® VAM (0,5), SRF Carbon Black (60), Vulcup® R (3,2), HVA-2 (2). Nur Druckhärtung: 20 Min. bei 177°C
[b] Kautschukverbindung: Elastomer (100), Zinkoxid (5), Stearinsäure (1), Naugard® 445 (1), SRF Black (60), Schwefel (1,5), MBT (0,5), Thionex® (1,5). Nur Druckhärtung: 20 Min. bei 160°C

[c] Kautschukverbindung: Elastomer (100), Zinkoxid (5), Stearinsaure (1), Naugard® 445 (1), SRF Black (60), Schwefel (0,5), Thionex® (1), Methylzimat (3), Butylzimat (3), Sulfasan® R (1), TMTD (2,5). Druckhärtung: 20 min bei 160°C
[d] Eine Gruppe der Kompressionsstabilisierungs-Pellets, nachgehärtet im Ofen 4 Stunden bei 160°C.

BEISPIELE 7–11

KONTINUIERLICHES EXTRUDER-PFROPFEN VON ω-UNDECYLENYLALKOHOL AUF E/62MA

[0050] Die folgende Ausrüstung wird für diese Beispiele verwendet;
(a) Ein 5,1 cm (2") Einschnecken-Satellitenextruder, um das E/MA Elastomer zuzuführen.
(b) Berstorff® (Florence, KY, USA) ZE-25 Doppelschneckenextruder, 25 mm Durchmesser, L/D = 38, Co-Rotation, ineinandergreifend. Eine hoch belastbare Schneckenauslegung wird eingesetzt, welche mit Blisterringen, Knet-, Misch- und Umkehrelementen ausgestattet ist. Diese Elemente erzeugen Zurückhaltebereiche (Schmelzabdichtungen) an mehreren Stellen entlang der Schnecke.
(c) zwei digitale ISCO® (ISCO Inc., Lincoln, NE, USA) Spritzpumpen, Modell 500D, um den ω-Undecylenylalkohol und die Katalysatorlösung zuzuführen
(d) Nash Wasserring Vakuumpumpe, Model MVF15
(e) gekühlte Kühlfalle, die bei –60°C. arbeitet.

[0051] Die folgenden Materialien werden verwendet:

E/62MA	E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE U.S.A.
10-Undecen-1-ol (ω-Undecylenylalkohol)	Lieferant: Fluka Für Analyse: 96%
Titan(IV)butoxid	Lieferant: Aldrich Für Analyse: 99%
1,2,3,5-Tetramethylbenzol	Lieferant: Aldrich Für Analyse: 80%

[0052] Das E/MA Polymer wird dem Berstorff Extruder mit einer gesteuerten Geschwindigkeit zugeführt, das Polymer befindet sich bei einer Temperatur von etwa 100°C am Einspritzungspunkt in die Berstorffvorrichtung, Zone 0. Der Berstorff Extruder besteht aus 7 Zonen, die alle auf dieselbe in der Tabelle 3 spezifizierten Temperatur erwärmt werden, und aus einer achten Zone (die Düse), die bei 200°C eingeregelt ist. Der ω-Undecylenylalkohol wird durch eine Spritzpumpe abgemessen und in die Zone 1 (an dem Zufuhrende) des Berstorff Extruders zugeführt. An jedem Tag wird eine frische Charge einer Katalysatorlösung (25% w/w Titan[IV]n-butoxid in 1,2,3,5-Tetramethylbenzol) hergestellt und in die ISCO Spritzpumpe eingefüllt, entweder für eine Übergabe an die Zone 1 oder an die Zone 4 des Berstorff Extruders. Eine Belüftungsöffnung befindet sich an der Zone 6. Nachdem ein stationärer Durchsatz erreicht worden ist und vor der Einspritzung des Alkohols und des Katalysators, wird die Fließgeschwindigkeit des E/MA Polymers geprüft, indem man den Ausstoß des Polymer über Intervall von 2 Minuten wiegt. Das Polymer, das die Düse verlässt, wird in tarierten, mit Polytetrafluoroethylen ausgekleideten Pfannen über gemessene Zeitintervalle (gewöhnlich 2 Minuten) gesammelt, in einer Wanne mit Kühlwasser gekühlt und dann abgewogen, um die Ausstoßgeschwindigkeit des Produktes zu bestimmen. Gelegentlich wird während des Experimentes der Polymerdurchsatz gravimetrisch bestimmt, wobei die Flüssigkeitsströme abgeschaltet werden. Das Nebenprodukt Methanol und etwas von dem unreagierten ω-Undecylenylalkohol werden in der Nähe des Ausstoßendes des Berstorff Extruders an einer Vakuumöffung auf dem Extruder entfernt, der mit der oben beschriebenen Vakuumpumpe und Kühlfalle verbunden ist.

[0053] Der Zieldurchsatz für E/MA beträgt 60 g/min, der vor der Einführung der Flüssigkeiten gemessen wird. An dem Ende der Beispiele wird ein Ausstoß bzw. Ertrag von 58,7 g/min gemessen, wobei der Alkoholstrom abgestellt wird. Die Verweilzeit beträgt etwa 1,2–1,5 Min. Dieser Ertrag besteht fast ausschließlich aus E/MA wegen des niedrigen Niveaus des hinzugefügten Katalysators und der Verflüchtigung des Lösungsmittels als Träger des Katalysators, was dessen Entfernung an der Vakuumöffnung gewährleisten sollte. Der ω-Undecylenylalkohol wird mit einer Geschwindigkeit von 7,86 ml/min. zugeführt. Die Schneckengeschwindigkeit des Berstorff Extruders beträgt 205 UpM. Die Fließgeschwindigkeit des Katalysators und die Berstorff Zylinder Temperatur werden in der Art und Weise variiert, wie es in der Tabelle 3 beschrieben ist.

[0054] Um den durchschnittlichen Anteil von MA zu berechnen, der durch ω-Undecylenylalkohol ersetzt worden ist, wird eine NMR Analyse in der vorher beschriebenen Art und Weise durchgeführt, aber ohne die Ver-

wendung des Vinylprotonenspitzenwertes bei δ5,0 ppm. Eine Korrektur an der Basislinie wird auf die Spitzenwertfläche des Produktes bei 4,05 ppm angewandt, indem man die entsprechende Fläche in dem Spektrum einer Probe subtrahiert, für die eine Reaktion nicht stattzufinden scheint. Die an der Basislinie korrigierte Analyse ist in der Tabelle 3 gegeben. In der Tabelle 4 werden die Daten mit und ohne Anwendung der Basislinienkorrektur wiedergegeben. Keine Korrektur wird auf die Daten angewandt, die für die Mischung in der ersten Spalte der Tabelle 4 wiedergegeben sind, die gleich ist der Summe von 85% des gepfropften/ursprünglichen MA des Beispiels 5 und 15% des gepfropften/ursprünglichen MA des Beispiels 6.

TABELLE 3					
Beispiel	7	8	9	10	11
Eingestellte Temperatur, Zonen 1–7	220°C	240°C	240°C	220°C	240°C
Katalysatoreinspritzungszone	1	1	4	4	4
Katalysatorzuführung (ml/min)	3,6	3,6	1,2	3,6	1,5
Gesamter Ertrag (g/min)	66,5	66	62,5	60	~66
Extruder Amps	5	5	5	5	
Entladungsdruck (kPa)	350	550	590	690	660
Durchschnittlicher Anteil von MA, durch ω-Undecylenylalkohol ersetzt, mit einer Korrektur an der Basislinie	1,0%	2,4%	1,8%	2,4%	1,6%

[0055] Die oben durch das Extruder-Pfropfen des ω-Undecylenylalkohols erhaltenen Produkte werden auf einem Kautschukwerk mit einer Härtungsrezeptur von einem Schwefeltyp verbunden und vulkanisiert; die physikalischen Eigenschaften des Vulkanisates sind in der Tabelle 4 gezeigt. Mit der Ausnahme derjenigen Probe, welche die wenigsten Vinyl-Seitengruppen enthält, können alle getesteten Proben mit Schwefel gehärtet werden. Weil der Grad ihrer Ungesättigtheit niedriger ist als derjenige der in dem Grabender Plasticorder® hergestellten Pfropfverbindungen, härten sie langsamer und geben ein lockereres Vernetzungsnetzwerk, wie dies durch einen niedrigeren Modul, eine höhere Dehnung bis zum Bruch und eine höhere Kompressionsstabilisierung bestätigt wird. Die Daten demonstrieren eine gute Korrelation zwischen dem Grad an Ungesättigtheit und sowohl den Härtungseigenschaften als auch den physikalischen Eigenschaften.

TABELLE 4					
Polymer des Beispiels	5(85%) + 6(15%)[b,c]	8[a,c]	9[a,c]	11[a,c]	7[a,c]
C=C Härtungsstellenkonzentration, mMol/100g	~45	~17	~14	~12	~7
Durchschnittlicher Anteil von MA, durch ω-Undecylenylalkohol ersetzt, NMR, vom Rauschen korrigiert					
NMR, nicht vom Rauschen korrigiert		2,4%	1,8%	1,6%	1,0%
	6,9%	2,9	2,4	2,1%	1,4%
Härtungsgeschwindigkeit: ODR, 30 min bei 160°C					
Drehmoment Minimum, Nm	0,15	0,11	0,11	0,11	0,08
t_{S2}, Minuten	4,0	5,3	8,6	8,4	-
Drehmoment Maximum, Nm	4,7	2,5	1,3	1,5	0,18
t_c90, Minuten	9,7	10,1	11,7	11,8	Keine Härtung
Härte, Shore A	67	66	62	64	Keine Härtung
Zugeigenschaften, ursprünglich					
M_{100} (MPa)	5,2	4,8	3,3	3,3	Keine Härtung
T_B (MPa)	15,0	15,0	13,1	13,5	Keine Härtung
E_B (%)	240	322	432	428	Keine Härtung
Durch Hitze gealtert 2 Wochen bei 150°C					
M_{100} (MPa)	-	16,4	12,8	13,0	Keine Härtung
T_B (MPa)	17,0	19,4	16,6	16,2	Keine Härtung
E_B (%)	98	138	159	142	Keine Härtung
Kompressionsstabilisierung, 70 Std. bei 150°C (% Verformung)	50	89	92	93	Keine Härtung

[a] Druckhärtung: 20 min bei 160°C; Nachhärtung bei 160°C: 4,5 Stunden für Platten, 4 Stunden für die Kompressionsstabilisierungs-Pellets
[b] Druckhärtung: 20 min bei 160°C; Nachhärtung für Kompressionsstabilisierungs-Pellets: 4 Stunden bei 160°C.
[c] Kautschukverbindung: Elastomer (100), Zinkoxid (5), Stearinsäure (1), Naugard® 445 (1), SRF Black (60). Melhylzimat (3), Butylzimat (3), Sulfasan® R (1), Schwefel (0,5), Thionex® (1), TMTD (2,5).

[0056] Einige der am dem Extruder-Pfropfen des ω-Undecylenylalkohols oben erhaltenen Produkte, werden auf einem Kautschukwerk mit einem Härtungsrezept von einem Peroxidtyp verbunden und vulkanisiert; die physikalischen Eigenschaften des Vulkanisates sind in der Tabelle 5 gezeigt. Wie durch die ODR Daten gezeigt wird, führt die auf die E/MA gepfropfte Ungesättigtheit zu einer schnelleren Peroxidvulkanisation als die Dipolymerkontrolle, die keine Ungesättigtheit enthält. Das gepfropft E/MA erzielt auch einen höheren Härtungszu-

stand, wie durch das abschließende ODR Drehmoment gezeigt wird, wenn das Härten abgeschlossen ist. Der Widerstand des Vulkanisates des gepfropften E/MA gegenüber einer Kompressionsstabilisierung wird auch verbessert relativ zu der Kontrolle.

[0057] Die Härtungsbedingungen sind dieselben für die Verbindung in den Tabellen 5 und 6, Druckformen für Platten und Pellets – 15 Minuten bei 177°C, und Ofennachhärtung für eine Gruppe von Kompressionsstabilisierungs-Pellets – 4 Stunden bei 177°C.

TABELLE 5[a]				
E/62MA Dipolymer[b]	100,0	-	-	50,0
Polymer aus Beispiel 10	-	100,0	-	-
Polymer aus Beispiel 11			100,0	50,0
Mooney Viskosität, 100°C, ML-4	11,6	11,0	10,9	11,4
ODR Härtung, 177°C, Drehmoment, dNm				
2,5 Min.	1,9	14,7	7,1	4,4
5 Min.	4,6	41,8	27,5	16,3
10 Min.	8,0	58,9	43,2	27,2
20 Min.	9,5	63,3	47,8	31,0
30 Min.	9,5	63,6	48,4	31,4
Maximale Härtungsgeschwindigkeit, dNm/min	1,1	13,6	9,0	5,0
Spannung-Dehnung,[c] ursprünglich, 25°C				
100% Modul, Mpa	2,2	13,0	9,3	5,6
Zugfestigkeit bis zum Bruch, MPa	10,2	14,6	14,3	13,7
Dehnung bis zum Bruch	430%	107%	136%	189%
Shore Härte[c], A	68	71	75	72
Kompressionsstabilisierung, Verfahren B, 70 Std./150°C				
Druckhärtung (15 Min./177°C)	45%	21%	30%	31%
Druck- + Nachhärtung (4 Std./177°C)	30%	11%	14%	14%

[a] Verbindung enthält (nach Gewichtsprozent): Elastomere (100,0), Vanfre® VAM (0,5), Armeen® 18D (0,5), Stearinsäure (1,5), Naugard® 445 (1,0), SRF Black, N-774 (65,0), TP-759 (5,0), Vulcup® R (2,5), HVA-2 (1,0)
[b] Nominaler Schmelzindex = 40
[c] Proben, druckgehärtet 15 Min. bei 177°C

[0058] Überraschenderweise hat man herausgefunden, dass die wesentliche Verbesserung bei der Verformung sogar beibehalten wird in Verbindungen, die auf Mischungen aus einem mit einer Ungesättigtheit gepfropften Polymer und einem unbenutzten Polymer basieren, das keine gepfropfte Ungesättigtheit enthält, wie es in der Tabelle 6 gezeigt ist. Dies ist auch durch die letzte Spalte in der Tabelle 5 gezeigt.

TABELLE 6[a]					
E/62MA Dipolymer[b]	100,0	-	50,0	62,5	75,0
Polymer aus Beispiel 11	-	100	50,0	37,5	25,0
Durchschnittlicher Anteil von MA, der durch ω-Undecylenylalkohol ersetzt worden ist, mit einer Korrektur an der Grundlinie	0	1,6%	1,6%	1,6%	1,6%
Mooney Viskosität, 100°C, ML-4	10,7	10,9	12,1	13,0	17,4
ODR Härtung, 177°C,					
Drehmoment, dNm					
2,5 Min.	3,4	7,1	7,3	6,8	4,5
5 Min.	8,7	27,5	20,8	18,0	14,7
10 Min.	12,9	43,2	31,1	26,6	22,4
20 Min.	14,1	47,8	33,9	29,3	24,9
30 Min.	14,0	48,4	34,2	29,4	24,9
Spannung-Dehnung,[c] ursprünglich, 25°C					
100% Modul, Mpa	1,8	9,3	5,1	4,5	3,5
200% Modul, Mpa	4,5	-	14,9	12,6	9,8
Zugfestigkeit bis zum Bruch, MPa	10,4	14,3	14,5	13,2	12,3
Dehnung bis zum Bruch	442%	136%	199%	208%	243%
Shore Härte[c], A	66	75	71	63	64
Kompressionsstabilisierung, Verfahren B, 70 Std./150°C					
Druckhärtung (15 Min./177°C)	48%	30%	32%	29%	41%
Druck- + Nachhärtung (4 Std./177°C)	30%	14%	14%	16%	14%

[a] Verbindung enthält (nach Gewichtsprozent): Elastomere (100,0), Vanfre® VAM (0,5), Armeen® 18D (0,5), Stearinsäure (1,5), Naugard® 445 (1,0), SRF Black, N-774 (65,0), TP-759 (5,0), Vulcup® R (2,5), HVA-2 (1,0)
[b] Nominaler Schmelzindex = 40
[c] Proben, druckgehärtet 15 Min. bei 177°C

BEISPIELE 12–19

KONTINUIERLICHER EXTRUDER-PFROPFEN EINES KOMMERZIELLEN OLEYLALKOHOLS AUF DEM E/62MA

[0059] Es wird dem in den Beispielen 7–11 beschriebenen Verfahren gefolgt mit der Ausnahme, dass eine kommerzielle Qualitätsstufe eines Oleylalkohols als Pfropfmittel verwendet wird anstelle von ω-Undecylenylalkohol. Der Oleylalkohol, bezogen von der Henkel Corporation und bekannt als Henkel® 3317 oder MD Ocenol® 90/95, ist annähernd zu 90% rein, der Rest ist mit langkettigen Alkoholen gesättigt. Die Zonen werden in diesen Beispielen unterschiedlich definiert, wobei die Polymer-Zuführungszone mit einer "1" bezeichnet wird anstelle mit der in den früheren Beispielen wiedergegebenen "0". Somit wird das Polymer zu der Zone 1, der Alkohol zu der Zone 2 und die Katalysatorlösung zu der in der Tabelle 7 spezifizierten Zone zugeführt. Die Belüftungsöfnung befindet sich an der Zone 7.

[0060] Der Zieldurchsatz für E/MA beträgt 60 g/min, der vor der Zufuhr der Flüssigkeiten gemessen wird, und man findet heraus, dass der Durchsatz 62–65 g/min an verschiedenen Punkten während des Durchlaufes beträgt. Der Henkel® 3317 wird mit einer Geschwindigkeit von 12,6 ml/min zugeführt. Die Schneckengeschwindigkeit des Extruders beträgt 190–20 UpM. Die Fließgeschwindigkeit des Katalysators und die Berstorff Zylinder Temperatur werden in der Art und Weise variiert, wie es in der Tabelle 7 beschrieben ist. Das Beispiel 15 unterscheidet sich von dem Rest dahingehend, dass der Katalysator aus einer 12,3% (w/w) Lösung Ti-

tan[IV]n-Butoxid in Henkel® 3317 besteht, zugeführt mit 4,8 ml/min, und die Zufuhr des getrennten Henkel® 3317 Alkohols wird bis auf 8,3 ml/min verringert (um annähernd dieselbe Menge an ungesättigtem Alkohol in dem E/62MA zu mischen wie in den anderen Beispielen). Da der kommerzielle Alkohol 90% Oleylalkohol enthält, sein einziger ungesättigter Stoffbestandteil, wird die Menge an MA, die durch ungesättigten Alkohol ersetzt wird, dahingehend berechnet, dass sie 90% der Gesamtmenge des durch Henkel® 3317 ersetzten MA beträgt, so wie es in der Tabelle 7 gezeigt ist. Weil die langkettigen Alkohole relativ unflüchtig sind, werden einige in dem Polymer sogar dann zurückgehalten, wenn sie nicht gepfropft sind.

[0061] Der Anteil an MA, der durch Henkel® 3317 ersetzt worden ist, und das Verhältnis des gepfropften zu dem gesamten Alkohol in dem in der Tabelle 7 wiedergegeben Produkt werden aus den Proton NMR Daten erhalten und Berechnungen dazu sind in der Tabelle 8 angegeben. Die NMR Spektren werden mit einem 400 MHz Spektrometer (Bruker AM-400) gemessen. Der Molprozentsatz von all dem gesamten Alkohol in der Probe, relativ zu MA (Spalte F), wird berechnet aus den Vinyl-Protonen bei δ5,3 ppm (dies repräsentiert den gepfropften und ungepfropften, ungesättigten Alkohol in der Probe) und den Methin-Protonen bei δ2,3 ppm (dies repräsentiert den Ausgangsgehalt an MA des E/62MA). Weil die NMR Analyse gezeigt hat, dass Henkel® 3317 90% ungesättigten Oleylalkohol enthält, wird ein Korrekturfaktor angewandt, um den gesamten Alkoholgehalt zu bestimmen, sowohl den gesättigten als auch den ungesättigten. Anstatt die Spitzenwertfläche der Spalte B durch 2 zu dividieren, um die relative Anzahl der Mole des gesamten Alkohols zu erhalten, wird sie durch 2 × 0,90 = 1,8 dividiert. Die NMR Analyse hat auch gezeigt, dass einige von den MA's Methin-Protonen während der Herstellung von E/62MA verbraucht worden sind – die Spitzenwertfläche bei δ2,3 ppm misst 0,92 anstelle von 1,00, relativ zu dem Wert 3,0 für den Spitzenwert des Methylesters von MA bei δ3,6 ppm. Daher wird eine zweite Korrektur vorgenommen, indem man die Spitzenwertfläche der Spalte E eher durch 0,92 als durch 1,00 dividiert, um die relative Anzahl der Mole des MA vor der Reaktion zu erhalten. Somit beträgt der Molprozentsatz von all dem gesamten Alkohol in der Probe, relativ zu MA (Spalte F), (100% × Spalte B/1,8)/(Spalte E/0,92).

[0062] Der Anteil an MA, der durch all die gesamten Alkohole in Henkel® 3317 ersetzt worden ist (Spalte G), wird bestimmt durch ein Vergleichen der CH_2 Ester-Protonen, die aus dem Pfropfen des Alkohols bei δ4,0 ppm resultieren, mit den CH_3 Ester-Spitzenwerten des MA bei δ3,6 ppm. Um den anfänglichen MA Gehalt aus dem δ3,6 ppm Spitzenwert zu bestimmen, wird eine Korrektur vorgenommen für den Verlust an CH_3 während der Umesterungsreaktion, die gleich ist dem 1,5-fachen der Anzahl von erzeugten CH_2 Ester-Protonen. Daher beträgt der Molprozentsatz des ersetzten MA (Spalte G) den Wert (100% × Spalte C/2)/(Spalte C × 1,5/3 + Spalte D/3). Der Anteil an MA, der durch all die gesamten Alkohole in Henkel® 3317 in Spalte H ersetzt worden ist, wird bestimmt durch ein zweites Verfahren, welches die CH_2 Ester-Protonen, die aus dem Pfropfen des Alkohols bei δ4,0 ppm resultieren, mit dem CH Spitzenwert von MA bei δ2,3 ppm vergleicht. Dieselbe Korrektur wird auf den Verlust an CH während der Herstellung von E/62MA angewandt, so wie oben beschrieben. Somit beträgt der Molprozentsatz von dem ersetzten MA (Spalte H) den Wert (100% × Spalte C/2)/(Spalte E/0,92). Das Verhältnis des gepfropften/gesamten Alkohols in dem Extruderprodukt (Spalte 1) wird bestimmt durch ein Vergleichen des Anteils an MA, der durch Alkohol ersetzt worden ist, mit die Menge an dem gesamten Alkohol relativ zu MA. Somit beträgt dieses Verhältnis (100% × Spalte H/Spalte F).

TABELLE 7				
Beispiel	12	13	14	15
Eingestellte Temperatur, Zonen 1-7	260°C	240°C	260°C	260°C
Katalysatoreinspritzzone	3	5	5	3
Katalysatorzuführung (ml/min)	2,4	2,4	2,4	4,8
Gesamter Ertrag (g/min)	74,0	72,5	69,0	72,5
Extruder Amps	5,5	5,5	5,5	5,5
Entladungsdruck (kPa)	350–410	480	480–690	280
Durchschnittlicher Anteil an MA, ersetzt durch Henkel®3317 (gepfropft)	5,6%	6,0%	6,7%	6,4%
Durchschnittlicher Anteil an MA, durch eine ungesättigte Alkoholkomponente von Henkel® 3317 (gepfropft) ersetzt	5,0%	5,4%	6,1%	5,8%
Gepfropfter/gesamter Alkohol in der Probe	94%	90%	93%	84%

TABELLE 8

Spalte A	Spalte B	Spalte C	Spalte D	Spalte E	Spalte F	Spalte G	Spalte H	Spalte I
Beispiel	Gesamter Henkel®3317 (Vinyl-Protonen)	Gepfropfter Henkel®3317 (Ester CH_2 Protonen)	MA (Ester CH_3 Protonen)	MA (CH Proton)	Gesamter Henkel®3317/MA, Mol %	Anteil an MA, ersetzt durch Henkel®3317 (gepfropft), 1	Anteil von MA, ersetzt durch Henkel®3317 (gepfropft), 2	Gepfropfter, gesamter Henkel®3317 in der Probe
	CH_2=	CH_2OC	CH_3OC	CH				
	δ5,3 ppm*	δ4,0 ppm*	δ3,6 ppm*	δ2,3 ppm*				
	SPITZENWERTFLÄCHEN							
12	789	823	21134	6622	6,09	5,52	5,72	93,9
13	829	831	19545	6319	6,71	6,00	6,05	90,2
14	1038	1077	22485	7286	7,28	6,70	6,80	93,4
15	872	809	17888	5763	7,73	6,35	6,46	83,5

*Position des Scheitelwertes, relativ zu Tetramethylsilan bei 0 ppm.

[0063] Zusätzliche Pfropfmaterialien werden in demselben Extruder in einer ähnlichen Art und Weise hergestellt unter Verwendung von Henkel® 3317 oder 3318 als Pfropfmittel. Henkel® 3318, auch als HD Ocenol® 110/130 bekannt, ist ein anderer ungesättigter Alkohol, der etwa 35% Linoleylalkohol, 10% Linolenylalkohol und 40% Oleylalkohol enthält, den Rest machen gesättigte langkettige Alkohole aus. Die Pfropfergebnisse sind in der Tabelle 9 gegeben. Da Henkel® 3317 oder 3318 85% ungesättigte Alkohole enthalten, wird die Menge des durch ungesättigte Alkohole ersetzten MA auf den Wert von 85% der Gesamtmenge des durch Henkel®

3318 ersetzten MA berechnet, wie in der Tabelle 9 gezeigt.

TABELLE 9				
Beispiel	16	17	18	19
Alkohol Pfropfmittel	Henkel® 3317	Henkel® 3317	Henkel® 3318	Henkel® 3318
Durchschnittlicher Anteil von MA, ersetzt durch Henkel® 3317 oder 3318	6,8%	6,0%	6,0%	6,5%
Durchschnittlicher Anteil von MA, ersetzt durch eine ungesättigte Alkoholkomponente von Henkel® 3317 oder 3318	6,1%	5,4%	5,1%	5,5%
Gepfropfter/gesamter Alkohol in der Probe	92%	87	82%	78%

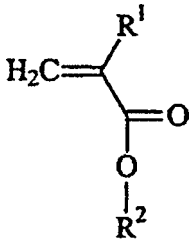
[0064] Die gepfropften Polymere aus den Tabellen 7 und 9 werden mit einem Schwefel enthaltenden Härtungssystem vulkanisiert, und die ausgewählten Härtungseigenschaften und die physikalischen Eigenschaften sind in der Tabelle 10 gezeigt.

TABELLE 10[ab]								
Polymer des Beispiels	12	13	14	15	16	17	18	19
MDR. 30 min bei 160°C								
Drehmoment, Minimum, Nm	0,05	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Drehmoment, Maximum, Nm	1,34	1,50	1,38	1,29	1,56	1,25	1,03	1,18
Tc90, Minuten:Sekunden	7:18	7:31	7:35	7:50	7:41	8:01	8:12	8:87
Härte, Shore A	61	62,5	60,5	59	62,5	61,0	62,5	60,0
Zugfestigkeit bis zum Bruch, Mpa	12,4	12,0	13,0	11,3	13,4	12,1	14,4	13,3
Dehnung bis zum Bruch %	277	247	237	253	267	287	347	270
Kompressionsstabilisierung, %								
70 Stunden/150°C[c]	73,3	69,7	72,9	80,2	69,1	77,6	80,6	81,7
Reißfestigkeit, Düse C, 125° C								
N/mm	7,35	7,71	9,46	8,76	9,28	9,81	11,73	10,33

[a] Rezept des Schwefelhärtens: Elastomer (100), Zinkoxid (5), Stearinsäure (1), Naugard® 445 (1), SRF Black (60), Methylzimat (3), Butylzimat (3), Sulfasan® R (1), Schwefel (0,5), Thionex® (1). TMTD (2,5).
[b] Druckhärtung: 20 Minuten bei 160°C; Ofennachhärtung: 4 Stunden bei 160°C
[c] Testbedingungen für Kompressionsstabilisierung

Patentansprüche

1. Verfahren zum Vernetzen eines Polymers, welches umfasst:
(a) eine Umesterung oder Amidierung eines ersten Polymers, das im Wesentlichen besteht aus etwa 10 oder mehr Molprozent Ethylen, etwa 10 oder mehr Molprozent von



(I)

und bis zu etwa 10 Molprozent insgesamt von einem oder von mehreren Kohlenwasserstoffolefinen, mit einem Alkohol oder einem primären Amin, welche eine oder mehrere olefinische Bindungen enthalten, um ein zweites Polymer zu bilden, welches Seitenketten mit den olefinischen Bindungen besitzt; und
(b) ein Vernetzen dieses zweiten Polymers unter Verwendung eines Schwefel oder Peroxid enthaltenden Härtungssystems; und wobei:
R^1 ein Methyl oder Wasserstoff darstellt; und
R^2 ein Wasserstoffcarbyl oder ein substituiertes Wasserstoffcarbyl darstellt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem das erste Polymer aus einem Elastomer besteht.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, bei welchem ein jedes R^2 unabhängig ein Alkyl darstellt, das 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthält.

4. Verfahren gemäß Anspruch 2, bei welchem R^2 aus Methyl besteht.

5. Verfahren gemäß Anspruch 2, bei welchem das erste Polymer aus einem Ethylen/Methylacrylatdipolymer besteht.

6. Verfahren gemäß Anspruch 2, bei welchem das erste Polymer aus einem Ethylen/Alkylacrylatcopolymer besteht, in dem ein jedes Alkyl 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthält.

7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1, 2 oder 5, bei welchem eine Umesterung durchgeführt wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, bei welchem ein Umesterungskatalysator vorhanden ist.

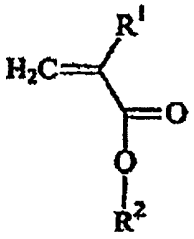
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, bei welchem der Katalysator eine Tetraalkyltitanat- oder eine Zinnverbindung ist.

10. Verfahren gemäß Anspruch 7, bei welchem der Alkohol die Formel $HR^3(CR^4{=}CR^5R^6)_tCH_2OH$ (III) aufweist, in welcher R^3 und jedes R^5 ein jedes jeweils unabhängig eine kovalente Bindung, Alkylen oder Alkyliden darstellen, und R^4 und R^6 jeweils unabhängig Wasserstoff oder Alkyl darstellen und t den Wert 1, 2 oder 3 aufweist.

11. Verfahren gemäß Anspruch 7, bei welchem der Alkohol aus einem oder aus mehreren unter Oleyl-, Linoleyl- oder Linolenylalkoholen besteht.

12. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem im Verlauf von (b) das erste Polymer auch vorhanden ist, vorausgesetzt, dass das zweite Polymer mindestens 20 Gewichtsprozent von einem Total aus dem ersten Polymer und dem zweiten Polymer ausmacht.

13. Zusammensetzung, die umfasst:
(a) ein Polymer, das im Wesentlichen besteht aus etwa 10 oder mehr Molprozent Ethylen, etwa 10 oder mehr Molprozent von



(I)

und bis zu etwa 10 Molprozent insgesamt von einem oder von mehreren Kohlenwasserstoffolefinen;
(b) ein Schwefel oder Peroxid enthaltendes Härtungssystem;
und wobei:
R^1 ein Methyl oder Wasserstoff darstellt; und
R^2 ein Wasserstoffcarbyl oder ein substituiertes Wasserstoffcarbyl darstellt, vorausgesetzt, dass mindestens 0,5 Molprozent von R^2 eine olefinische Ungesättigtheit enthält.

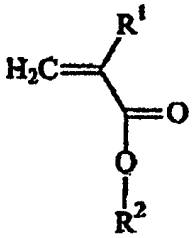
14. Zusammensetzung gemäß Anspruch 13, in welcher das Polymer aus einem Elastomer besteht.

15. Zusammensetzung gemäß Anspruch 14, in welcher ein jedes R^2, welches keine Ungesättigtheit enthält, unabhängig ein Alkyl darstellt, das 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthält.

16. Zusammensetzung gemäß Anspruch 15, in welcher R^2, welches keine Ungesättigtheit enthält, ein Methyl darstellt.

17. Zusammensetzung gemäß Anspruch 16, in welcher das Polymer nur aus einem Ethylencopolymer und aus (I) besteht, wobei R^2, welches keine Ungesättigtheit enthält, ein Methyl darstellt.

18. Zusammensetzung gemäß Anspruch 13, bei welcher ebenfalls ein zweites Polymer vorhanden ist, vorausgesetzt, dass das erste Polymer mindestens 20 Gewichtsprozent von dem Total aus dem ersten Polymer und dem zweiten Polymer ausmacht, und das zweite Polymer im Wesentlichen besteht aus etwa 10 oder mehr Molprozent Ethylen, etwa 10 oder mehr Molprozent von



(I)

und bis zu etwa 10 Molprozent insgesamt von einem oder von mehreren Kohlenwasserstoffolefinen;
wobei:
R^1 ein Methyl oder Wasserstoff darstellt; und
R^2 ein Wasserstoffcarbyl oder ein substituiertes Wasserstoffcarbyl darstellt, vorausgesetzt, dass mindestens keines von R^2 eine olefinische Ungesättigtheit enthält.

19. Produkt des Verfahrens gemäß Anspruch 1.

20. Produkt des Verfahrens gemäß Anspruch 7.

21. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem das erste Polymer vor dem Schritt (a) getrocknet wird.

22. Verfahren gemäß Anspruch 7, bei welchem das erste Polymer vor dem Schritt (a) getrocknet wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen