



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103635527 B

(45)授权公告日 2016.11.16

(21)申请号 201280030199.1

(22)申请日 2012.06.21

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103635527 A

(43)申请公布日 2014.03.12

(30)优先权数据

61/499590 2011.06.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.12.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/043551 2012.06.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/177879 EN 2012.12.27

(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 S.R.奥里亚尼

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

(51)Int.Cl.

C08L 33/00(2006.01)

C08L 77/00(2006.01)

审查员 孔艳月

权利要求书3页 说明书53页

### (54)发明名称

热稳定的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物及其制备方法

### (57)摘要

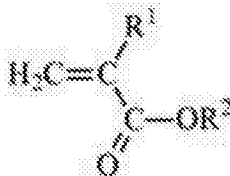
通过熔融混合法制备聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物,所述组合物包含连续的丙烯酸酯共聚物相和不连续的聚酰胺相。当所述聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物与二胺固化剂交联时,与炭黑增强的丙烯酸酯共聚物组合物相比,表现出增强的耐热老化性。

1. 聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物, 包含:

A. 聚合物共混组合物, 所述组合物包含:

1). 40至90重量%的一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物, 所述共聚物包含:

a) 以所述无定形丙烯酸酯共聚物的总重量计, 至少50重量%的具有以下结构的至少一种单体的聚合单元:



其中 $\text{R}^1$ 为H或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 烷基, 并且 $\text{R}^2$ 为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷氧基烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 氰基烷基、或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 氟代烷基, 和

b) 0.3摩尔%-1.0摩尔%的选自以下的固化位点单体的共聚单元: 不饱和羧酸、不饱和羧酸的酸酐、不饱和环氧化物、以及它们中两种或更多种的混合物; 和

2). 10-60重量%的一种或多种聚酰胺, 所述聚酰胺具有至少160°C的根据ASTM D3418-08测定的熔融峰值温度;

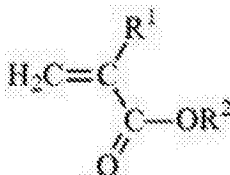
其中i) 所述聚合物共混物具有根据ASTM D6746-10测定为小于2MPa的生胶强度, ii) 所述一种或多种聚酰胺以不连续相存在于所述聚合物共混组合物中, 并且iii) 所述一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物和一种或多种聚酰胺的重量百分比以所述聚合物共混组合物中的所述一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物和一种或多种聚酰胺的合并重量计。

2. 用于制备聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物的方法, 所述方法包括以下步骤:

A. 提供聚合物共混组合物, 所述组合物包含:

1). 40至90重量%的一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物, 所述共聚物包含:

a) 以所述无定形丙烯酸酯共聚物的总重量计, 至少50重量%的具有以下结构的至少一种单体的聚合单元:



其中 $\text{R}^1$ 为H或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 烷基, 并且 $\text{R}^2$ 为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷氧基烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 氰基烷基、或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 氟代烷基; 和

b) 选自以下的固化位点单体的共聚单元: 不饱和羧酸、不饱和羧酸的酸酐、不饱和环氧化物、以及它们中两种或更多种的混合物; 和

2). 10-60重量%的一种或多种聚酰胺, 所述聚酰胺具有至少160°C的根据ASTM D3418-08测定的熔融峰值温度;

其中所述一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物和一种或多种聚酰胺的重量百分比以所述聚合物共混组合物中的所述一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物和一种或多种聚酰胺的合并重量计;

B. 在高于所述一种或多种聚酰胺的根据ASTM D3418-08测定的熔融峰值温度的温度下混合所述聚合物共混组合物, 以将所述一种或多种聚酰胺分散在所述一种或多种无定形丙

烯酸酯共聚物中,从而形成聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物;以及

C.将所述聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物冷却至低于所述一种或多种聚酰胺的根据ASTM D3418-08测量的结晶峰值温度的温度,从而形成聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物,所述聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物i)包含连续的无定形丙烯酸酯共聚物相和不连续的聚酰胺相,并且ii)具有根据ASTM D 6746-10测定为小于2MPa的生胶强度。

3.聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物,其通过权利要求2所述的方法制得。

4.根据权利要求1或3中任一项所述的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物,其中所述一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物包含选自以下的至少一种单体的共聚单元:丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酸烷氧基烷基酯、甲基丙烯酸烷氧基烷基酯、以及它们中两种或更多种的混合物。

5.根据权利要求4所述的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物,其中所述丙烯酸烷基酯为选自以下的丙烯酸烷基酯:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯。

6.根据权利要求1或3中任一项所述的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物,其中所述一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物中的至少一种包含选自以下的固化位点单体:1,4-丁烯二酸、不饱和羧酸的酸酐、1,4-丁烯二酸的单烷基酯、以及它们中两种或更多种的混合物。

7.根据权利要求1或3中任一项所述的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物,其中所述一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物中的至少一种还包含烯烃的共聚单元。

8.根据权利要求1或3中任一项所述的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物,其中所述一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物中的至少一种包含固化位点单体,所述固化位点单体为不饱和的环氧化物。

9.根据权利要求1或3中任一项所述的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物,其中所述一种或多种聚酰胺中的至少一种选自:i)由氨基酸的开环或缩合形成的聚酰胺,和ii)根据ASTM D3418-08测定的熔融峰值温度小于270℃并且胺端基浓度为60meq/kg或更小的聚酰胺。

10.可固化的丙烯酸酯共聚物组合物,包含:

- A.根据权利要求1或3-9中任一项所述的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物,和
- B.胺固化剂。

11.根据权利要求10所述的可固化的丙烯酸酯共聚物组合物,其中所述胺固化剂选自二胺氨基甲酸盐、二胺、以及它们的混合物。

12.根据权利要求10所述的可固化的丙烯酸酯共聚物组合物,还包含至少一种选自以下的材料:抗氧化剂、促进剂、增塑剂、加工助剂、蜡、颜料和着色剂。

13.可固化的丙烯酸酯共聚物组合物,其基本上由以下组成:

- A.权利要求10所述的可固化的丙烯酸酯共聚物组合物,和
- B.增强填料,所述增强填料以一定量存在于所述可固化的丙烯酸酯共聚物组合物中,所述量导致与具有相同组成但是不存在所述增强填料的对照组合物的肖氏硬度A相比,固化后的丙烯酸酯共聚物组合物的肖氏硬度A的增加不超过20点,其中i)将所述可固化的丙烯酸酯共聚物组合物和对照组合物形成为1mm至2.5mm厚度的试样,通过在至少10MPa的压力下在密闭模具中暴露于175℃的温度下10分钟而固化,脱模并在热空气烘箱中于175℃的温度下经受后固化4小时,ii)根据ASTM D2240-05测试方法在1秒读数条件下测定后固化后

的丙烯酸酯共聚物组合物以及对照组合物的肖氏硬度A,并且iii)所述后固化后的丙烯酸酯共聚物组合物具有大于40的肖氏硬度A。

14. 用于制备固化的弹性体组合物的方法,所述方法包括以下步骤:

A. 提供根据权利要求10-13中任一项所述的可固化的丙烯酸酯共聚物组合物,

B. 通过将所述可固化的丙烯酸酯共聚物组合物暴露于160℃至200℃的温度下2至60分钟而将所述可固化的丙烯酸酯共聚物组合物固化,以形成交联的丙烯酸酯共聚物弹性体组合物,并且任选地在160℃至200℃的温度下将所述交联的组合物暴露于后固化,从而形成丙烯酸酯共聚物弹性体组合物,所述组合物具有根据ASTM D2240-05测试方法在1秒读数条件下测定为至少40的肖氏硬度A。

15. 固化的弹性体组合物,其通过权利要求14所述的方法制得。

## 热稳定的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及胺可固化的弹性体组合物,用于制备具有增强的热老化性能的热固性丙烯酸酯弹性体组合物的方法,并且涉及由所述热固性弹性体组合物形成的制品。

### 背景技术

[0002] 聚丙烯酸酯弹性体是众所周知的由丙烯酸烷基酯聚合而形成的合成橡胶。聚丙烯酸酯弹性体可为仅包含共聚的丙烯酸烷基酯单元例如丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯的共聚单元的聚丙烯酸酯。作为另外一种选择,其可为包含下列的丙烯酸烷基酯共聚物:附加的共聚单体如乙烯,以及固化位点单体如氯乙烯醚、包含羧基的单体、和/或含环氧化物的单体。取决于固化位点单体,原料聚合物(也称为树胶或天然橡胶)可用各种固化剂固化。一些聚丙烯酸酯弹性体可用金属皂诸如硬脂酸钠或硬脂酸钾与硫、硫供体、叔胺或季铵盐的组合来固化。在某些情况下,环氧化物、异氰酸酯和多元醇也可被使用。多胺,具体地二胺是包含胺反应性固化位点的聚丙烯酸酯的有效固化剂。在这些固化剂中,常常优选二胺或二胺生成剂,因为产生的固化后的聚合物表现出增强的耐热老化性。因此,有时也将二胺可固化的聚丙烯酸酯弹性体称为“高温”丙烯酸酯弹性体。可商购获得的丙烯酸酯弹性体的例子包括由 E.I. du Pont de Nemours and Company 制造的 Vamac<sup>®</sup> 乙烯丙烯酸弹性体、由 Zeon Chemicals L.P 制造的 HyTemp<sup>®</sup> 弹性体、以及购自 Unimatec Co., Ltd 的 Noxtite<sup>®</sup> ACM 丙烯酸橡胶。

[0003] 根据其优异的耐油性,聚丙烯酸酯弹性体被广泛用于制造机动车部件,诸如机动车保护罩、点火电缆外壳以及软管中。

[0004] 耐热老化性是用于机动车下罩应用中的橡胶部件,例如软管、垫圈、密封件尤其期望的特性。因为此类部件可定期暴露于超过 180℃ 的温度下数小时的时间,所以可能发生物理性能通过氧化脆化而下降。在丙烯酸酯橡胶中,常常导致丙烯酸酯橡胶制品的延展性下降以及硬度和模量增加。此类效果例如公开在 Zeon Chemicals L.P., HyTemp<sup>®</sup> Technical Manual, Rev. 2009-1, 第 59-61 页 (2009) 中。增强聚丙烯酸酯橡胶的耐热老化性的方法涉及试图通过操纵在聚合物主链中包含共聚单元的单体类型,包括单体比率,来提高聚合物的氧化稳定性。理论上,此类改变可提供改性的聚合物结构,所述结构表现出增强的稳定性。还寻求更有效的抗氧化剂。然而,仍然存在对改善丙烯酸酯弹性体的耐高温性的需要。

[0005] 尽管已知填料的存在可具有对丙烯酸酯弹性体的高温稳定性的不利影响,但是弹性体制剂(本领域中也称为弹性体化合物)中存在填料对于增强或开发固化后的(即交联)组合物以及包含所述固化后的组合物的制品的某些物理性能如拉伸强度和模量而言通常是必要的。炭黑由于其优异的增强特性和低成本而为最广泛使用的填料。通常用于丙烯酸酯弹性体的填料的其它例子包括水合氧化铝、碳酸钙、硫酸钡、二氧化钛、硅酸镁、高岭土、以及二氧化硅。所有这些填料都不利地影响固化的丙烯酸酯弹性体组合物和制品的热老

化。

[0006] 推测填料通过促进氧向聚合物-填料界面传送而加快聚丙烯酸酯弹性体的热老化。这导致通过氧化反应在这些位置处形成自由基的速率增加。以这种方式产生的自由基促进交联反应,从而导致弹性体最终脆化。增强级的碳黑诸如N330和N550对于促进氧的传送尤其有效,因为其包含可传送空气的孔。然而,即使是无孔填料,也在固体填料颗粒与弹性体之间产生界面区。一些聚合物链驻留在此类界面区中并因此可增强空气的扩散。因此,据信与不含填料的聚丙烯酸酯弹性体相比,在填充的聚丙烯酸酯弹性体中,弹性体更多地暴露于空气中。

[0007] 因为填料的增强能力提高了例如填料增加固化的丙烯酸酯弹性体组合物的肖氏硬度A的能力,所以填料使丙烯酸酯弹性体对热空气老化的有害效应的抗性降低的趋势也增加。就多种碳黑类型而言,此类效应由Unimatec Chemicals Germany在名称为Noxtite ACM(basic)的出版物,2007年1月,第56-57页中公开。期望获得供选择的填料,其允许实现固化后的填充弹性体的良好的弹性性能,诸如抗压缩永久变形性能以及拉伸断裂伸长率,并且还提供填料增强的优点(即,高拉伸强度、模量以及肖氏硬度A),但是不促进高温(即160℃或更大)下的氧化降解。

[0008] 现已发现通过使用聚酰胺作为填料可制备高硬度、强度和弹性的固化的丙烯酸酯弹性体组合物,其表现出优异的耐热老化性。

[0009] 现有技术中已公开了许多丙烯酸酯橡胶-聚酰胺共混组合物。例如,已知向聚酰胺中加入未固化的丙烯酸酯弹性体(即树脂)以形成韧化的热塑性组合物。美国专利4,174,358公开了作为用于聚酰胺的韧化添加剂,使用各种未固化的丙烯酸酯弹性体或包含至多95摩尔%乙烯的基于乙烯的热塑性树脂,诸如乙烯/丙烯酸甲酯/马来酸单乙基酯/二甲基丙烯酸乙二醇酯四元共聚物或乙烯/丙烯酸甲酯/马来酸单乙基酯三元共聚物的离聚物。此类组合物中的聚酰胺组分包含连续的聚合物基质并且未固化的丙烯酸酯弹性体为微量添加剂。美国专利5,070,145公开了聚酰胺与包含二羧酸酐和任选的(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚单元的乙烯共聚物的热塑性共混物。美国专利7,544,757公开了可以至多30重量%的含量将乙烯-丙烯酸烷基酯聚合物的共混物共混入聚酰胺中以制备韧化的聚酰胺组合物。

[0010] 未固化的乙烯丙烯酸弹性体、聚酰胺以及粉末状金属的共混物公开在日本专利2001-1191387中。

[0011] 美国专利3,965,055公开了由橡胶与2重量%至10重量%的结晶纤维形成热塑性塑料的共混物制备的硫化橡胶,其中所述热塑性塑料以横截面不大于0.5微米且长度与直径比大于2的颗粒形式分散在橡胶组分中。热塑性颗粒的高纵横比使得能够无压固化而不形成空隙。

[0012] 日本专利申请公布H10-251452公开了聚酰胺颗粒在氢化腈橡胶(HNBR)基质中的分散体,其中还存在增容聚合物,所述增容聚合物可为乙烯共聚物或丙烯酸酯弹性体。增容聚合物在与HNBR以及聚酰胺混合期间通过金属氧化物离子交联,这防止丙烯酸酯弹性体形成连续相。然后用过氧化物或硫将HNBR组分固化。

[0013] 美国专利6,133,375公开了官能化橡胶与热塑性塑料的共混物,其中热塑性塑料组分分散在橡胶相中。加入橡胶用固化剂后,将组合物交联以制备硫化制品。公开的官能化橡胶的例子包括丙烯酸橡胶诸如丁腈橡胶、氢化丁腈橡胶、环氧氯丙烷橡胶、以及已在其上

接枝反应性基团的橡胶如羧化丁腈 橡胶。公开的热塑性塑料包括聚醚酯嵌段共聚物、聚氨酯、聚酰胺、聚酰胺醚或酯嵌段共聚物、以及聚酰胺与聚烯烃的混合物。在后者的情况下,可将包含接枝或共聚的马来酸酐、甲基丙烯酸缩水甘油酯、或(甲基)丙烯酸单元的乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物用于增容聚酰胺-聚烯烃共混物。

[0014] 美国专利4,694,042公开了弹性体热塑性模塑材料,其包含聚酰胺与交联的弹性体聚丙烯酸酯芯壳聚合物的相干相。

[0015] 美国专利4,275,180公开了热塑性聚合物与丙烯酸酯橡胶的共混物,所述共混物通过辐射或过氧化物交联或可交联。填料可以按所述组合物的重量计至多40%的量使用。

[0016] 美国专利申请2006/0004147公开了弹性体例如丙烯酸酯弹性体与热塑性聚合物如聚酰胺的共混物,其中两种聚合物通过自由基,例如通过电子束辐射偶联和交联。所述组合可包含热塑性塑料的连续相与分散的交联弹性体颗粒,或连续的交联弹性体相与最初是热塑性的分散的交联颗粒。

[0017] 美国专利8,142,316公开了弹性体与热塑性塑料的固化后的共混物用于动力传动带的用途。弹性体可为乙烯丙烯酸弹性体,并且热塑性塑料可为聚酰胺。公开了自由基固化剂作为固化剂。

[0018] 还已知形成动态固化后的热塑性组合物,其具有聚酰胺基质连续相和以离散颗粒形式存在的固化后的丙烯酸酯橡胶相。包含聚酰胺和离子交联的乙烯丙烯酸橡胶的热塑性弹性体组合物公开于美国专利4,310,638中。美国专利5,591,798和5,777,033公开了热塑性弹性体组合物,其包含聚酰胺树脂与共价交联的丙烯酸酯橡胶的共混物。

[0019] 美国专利7,608,216和美国专利申请公布2006/0100368公开了通过将未固化的热固性弹性体例如丙烯酸酯弹性体与热塑性聚合物或另一种未固化的(胶状)弹性体混合而制得的组合物。公开了技术诸如分步固化、部分动态硫化、或使用高性能增强填料以增加未固化或部分固化后的化合物的生胶强度。随后,可用弹性体组分所用的固化剂将混合的组合物交联。

[0020] 据称公开在Zeon Chemicals L.P., HyTemp<sup>®</sup> Technical Manual, Rev.2009-1, 第46页(2009)中的聚丙烯酸酯橡胶-聚酰胺共混组合物改善了塑料的冲击强度。还可将其用于制备热塑性弹性体。

[0021] 现已令人惊奇地发现,当聚酰胺颗粒的分散体代替连续聚丙烯酸酯弹性体基质中的全部或大部分常规颗粒状增强剂时,所得的组合物在用胺固化体系固化时,表现出增强的对热老化期间物理性能损失的抗性。此外,此类组合物保持优异的拉伸强度、模量、硬度、以及弹性性能如压缩变形和断裂伸长率,其表征包含常规增强填料的组合物。

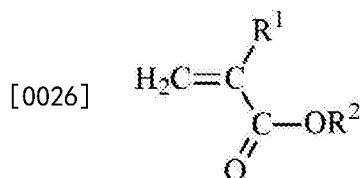
## 发明内容

[0022] 本发明涉及聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物,所述组合物包含:

[0023] A. 聚合物共混组合物,所述组合物包含:

[0024] 1.40至90重量%的一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物,所述共聚物包含:

[0025] a)以所述无定形丙烯酸酯共聚物的总重量计,至少50重量%的具有以下结构的至少一种单体的聚合单元:



[0027] 其中 $\text{R}^1$ 为H或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 烷基,并且 $\text{R}^2$ 为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷氧基烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 氰基烷基、或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 氟代烷基,和

[0028] b)0.3摩尔%-1.0摩尔%的选自以下的固化位点单体的共聚单元:不饱和羧酸、不饱和羧酸的酸酐、不饱和环氧化物、以及它们中两种或更多种的混合物;和

[0029] B.10-60重量%的一种或多种聚酰胺,所述聚酰胺具有至少160℃的熔融峰值温度;

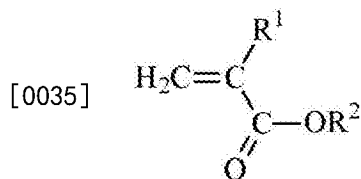
[0030] 其中i)聚合物共混物具有根据ASTM D6746-10测定为小于约2MPa的生胶强度,ii)所述一种或多种聚酰胺以不连续相存在于聚合物共混组合物中,并且iii)一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物和一种或多种聚酰胺的重量百分比以所述聚合物共混组合物中的一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物和一种或多种聚酰胺的合并重量计。

[0031] 本发明还涉及可固化的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物,所述组合物包含:

[0032] A. 聚合物共混组合物,所述组合物包含:

[0033] 1.40至90重量%的一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物,所述共聚物包含:

[0034] a)以所述无定形丙烯酸酯共聚物的总重量计,至少50重量%的具有以下结构的至少一种单体的聚合单元:



[0036] 其中 $\text{R}^1$ 为H或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 烷基,并且 $\text{R}^2$ 为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷氧基烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 氰基烷基、或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 氟代烷基,和

[0037] b)选自以下的固化位点单体的共聚单元:不饱和羧酸、不饱和羧酸的酸酐、不饱和环氧化物、以及它们中两种或更多种的混合物;和

[0038] 2.10-60重量%的一种或多种聚酰胺,所述聚酰胺具有至少160℃的熔融峰值温度;

[0039] 其中根据ASTM D6746-10测定,聚合物共混组合物的生胶强度小于约2MPa,并且iii)一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物和一种或多种聚酰胺的重量百分比以所述聚合物共混组合物中的一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物和一种或多种聚酰胺的合并重量计;和

[0040] B. 胺固化剂。

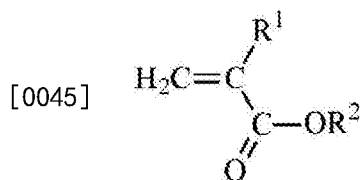
[0041] 本发明还涉及用于制备聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0042] A. 提供聚合物共混组合物,所述组合物包含:

[0043] 1.40至90重量%的一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物,所述共聚物包含:

[0044] a)以所述无定形丙烯酸酯共聚物的总重量计,至少50重量%的具有以下结构的至少一种单体的聚合单元:





[0046] 其中 $\text{R}^1$ 为H或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 烷基,并且 $\text{R}^2$ 为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷氧基烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 氰基烷基、或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 氟代烷基;和

[0047] b)选自以下的固化位点单体的共聚单元:不饱和羧酸、不饱和羧酸的酸酐、不饱和环氧化物、以及它们中两种或更多种的混合物;和

[0048] 2.10-60重量%的一种或多种聚酰胺,所述聚酰胺具有至少160℃的熔融峰值温度;

[0049] 其中i)所述一种或多种聚酰胺以不连续相存在于聚合物共混组合物中,,并且ii)一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物和一种或多种聚酰胺的重量百分比以所述聚合物共混组合物中的一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物和一种或多种聚酰胺的合并重量计;

[0050] B.在高于所述一种或多种聚酰胺的熔融峰值温度的温度下混合所述聚合物共混组合物,以将所述一种或多种聚酰胺分散在一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物中,从而形成聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物;以及

[0051] C.将所述聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物冷却至低于一种或多种聚酰胺的结晶峰值温度的温度,从而形成聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物,所述组合物i)包含连续的无定形丙烯酸酯共聚物相和不连续的聚酰胺相,并且ii)具有根据ASTM D6746-10测定为小于约2MPa的生胶强度。

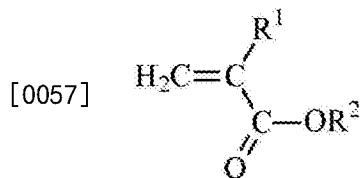
[0052] 本发明还涉及用于制备可固化的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物的方法,所述方法包括以下步骤:提供通过上述方法制得的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物,以及向所述聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物中加入胺固化剂。

[0053] 本发明还涉及用于制备丙烯酸酯共聚物弹性体组合物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0054] A.提供聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物,所述组合物通过包括以下步骤的方法制得:

[0055] 1.提供聚合物共混组合物,所述组合物包含:

[0056] a.40-90重量%的一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物,所述共聚物包含i)以所述共聚物的总重量计,至少50重量%的具有以下结构的单体的共聚单元



[0058] 其中 $\text{R}^1$ 为H或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 烷基,并且 $\text{R}^2$ 为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷氧基烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 氰基烷基、或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 氟代烷基,和ii)选自以下的固化位点单体的共聚单元:不饱和羧酸、不饱和羧酸的酸酐、不饱和环氧化物、以及它们中两种或更多种的混合物;和

[0059] b.10-60重量%的一种或多种聚酰胺,所述聚酰胺具有至少160℃的熔融峰值温度,

[0060] 其中一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物和一种或多种聚酰胺的重量百分比以所述聚合物共混物中的一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物和一种或多种聚酰胺的合并重量计；

[0061] 2. 在高于所述一种或多种聚酰胺的熔融峰值温度的温度下混合所述聚合物共混组合物，以将所述一种或多种聚酰胺分散在一种或多种丙烯酸酯共聚物中，从而形成聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物；以及

[0062] 3. 将所述聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物冷却至低于一种或多种聚酰胺的结晶峰值温度的温度，从而形成聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物，所述组合物i)包含连续的丙烯酸酯弹性体相和不连续的聚酰胺相，并且ii)具有根据ASTM D 6746-10测定为小于约2MPa的生胶强度；

[0063] B. 向冷却的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物中加入胺固化剂以形成可固化的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物；以及

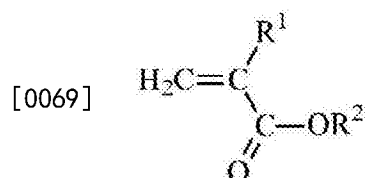
[0064] C. 通过将所述可固化的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物暴露于约160℃至约200℃的温度下约2至60分钟而将所述可固化的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物固化，以形成交联的丙烯酸酯共聚物弹性体组合物，并且任选地在约160℃至约200℃的温度下将所述交联的组合物暴露于后固化加热，从而形成丙烯酸酯共聚物弹性体组合物，所述组合物具有根据ASTM D 2240-05(1秒读数)测定为至少40的肖氏硬度A。

[0065] 本发明还涉及可固化的丙烯酸酯共聚物组合物，所述组合物基本上由以下组成：

[0066] A. 聚合物共混组合物，所述组合物包含：

[0067] 1. 40至90重量%的一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物，所述共聚物包含：

[0068] a) 以所述无定形丙烯酸酯共聚物的总重量计，至少50重量%的具有以下结构的至少一种单体的聚合单元：



[0070] 其中R<sup>1</sup>为H或C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基，并且R<sup>2</sup>为C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷氧基烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>氰基烷基、或C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>氟代烷基，和

[0071] b) 选自以下的固化位点单体的共聚单元：不饱和羧酸、不饱和羧酸的酸酐、不饱和环氧化物、以及它们中两种或更多种的混合物；和

[0072] 2. 10-60重量%的一种或多种聚酰胺，所述聚酰胺具有至少160℃的熔融峰值温度；

[0073] 其中i)所述一种或多种聚酰胺以连续相存在于聚合物共混组合物中，ii)一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物和一种或多种聚酰胺的重量百分比以所述聚合物共混组合物中的一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物和一种或多种聚酰胺的合并重量计，并且iii)所述聚合物共混组合物具有小于约2MPa的生胶强度；

[0074] B. 胺固化剂；和

[0075] C. 增强填料，所述增强填料以一定量存在于所述可固化的丙烯酸酯共聚物组合物中，所述量导致与具有相同组成但是不存在增强填料的对照组合物的肖氏硬度A相比，固化

后的丙烯酸酯共聚物组合物的肖氏硬度A的增加不超过约20点,其中i)将所述可固化的丙烯酸酯共聚物组合物和对照组合物形成为1mm至2.5mm厚的试样,所述试样通过在至少10MPa的压力下在密闭模具中暴露于175℃的温度下10分钟而固化,脱模并使试样在热空气烘箱中于175℃的温度下经受后固化4小时以形成后固化后的试样,ii)根据ASTM D 2240-05(1秒读数)测定后固化后的丙烯酸酯共聚物组合物以及后固化后的对照组合物的肖氏硬度A,并且iii)所述后固化后的丙烯酸酯共聚物组合物具有大于40的肖氏硬度A。

### 具体实施方式

[0076] 本发明涉及包含丙烯酸酯共聚物与聚酰胺的共混物的组合物,当用胺固化剂体系固化时,其表现出增强的对热老化期间物理性能损失的抗性。本发明还涉及用于制备丙烯酸酯共聚物/聚酰胺共混组合物,用于制备可固化的丙烯酸酯共聚物/聚酰胺共混组合物以及由所述可固化的丙烯酸酯共聚物/聚酰胺共混组合物制备弹性体的方法。

[0077] 已发现,当聚酰胺颗粒在很大程度上替换可固化的无定形丙烯酸酯共聚物(也称为丙烯酸酯共聚物胶状橡胶)中的炭黑和常规增强无机填料,使得丙烯酸酯共聚物形成连续相并且聚酰胺形成不连续相时,所得的组合物在固化时表现出令人惊奇的物理特定方面的改善。即,固化方法,通常也称为交联或硫化,使聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物转化成丙烯酸酯共聚物弹性体组合物,所述弹性体组合物与包含炭黑或其它增强填料的丙烯酸酯共聚物弹性体相比,表现出增强的耐热老化性。

[0078] 术语“增强”是指相对于同样交联的但是未填充的丙烯酸酯共聚物胶状橡胶,固化后的(即交联)组合物的硬度和拉伸强度增加。具体地,肖氏硬度A(ASTM D2240-05,1秒读数)小于40的交联的丙烯酸酯共聚物弹性体组合物对于大多数丙烯酸酯共聚物弹性体应用而言都太软,并因此可认为是不充分增强的。拉伸强度小于4MPa(ASTM D412-06,模具C)的交联的丙烯酸酯共聚物组合物对于大多数丙烯酸酯共聚物应用而言都太弱,并因此可认为是不充分增强的。

[0079] 本发明的一个实施例为可固化的丙烯酸酯共聚物组合物,其包含聚合物共混组合物和胺固化剂。聚合物共混组合物的特征在于具有根据ASTM D6746-10测定为小于约2MPa的生胶强度。

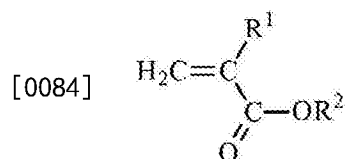
[0080] 聚合物共混组合物包含两种聚合物,丙烯酸酯共聚物和聚酰胺。本文中将聚合物共混物称为聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物。本发明的可固化的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物的丙烯酸酯共聚物组分包含一种或多种无定形丙烯酸酯共聚物。如本文所用,结合丙烯酸酯共聚物的术语无定形是指在不应力状态中于室温下表现出很少或不表现出结晶结构的共聚物。所谓无定形是指丙烯酸酯共聚物具有根据ASTM D3418-08测定为小于4J/g的熔化热。如本文所用,术语“共聚物”是指包含由两个或更多个共聚单体共聚得到的共聚单元的聚合物。就这一点而言,本文可根据共聚物的组分共聚单体或其组分共聚单体的量,例如“包含乙烯、丙烯酸甲酯和3重量%马来酸的单乙基酯”或类似的来说来描述共聚物。此类描述可被认为是非正式的,因为其中未将共聚单体视为共聚的单元;其中未包括常规的共聚物命名法,例如国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)命名法;其中未使用方法限定物品术语;或由于其他原因。然而,如本文所用,结合其组分共聚单体或其组分共聚单体的量对共聚物进行的描述是指共聚物包含指定共聚单体的共聚单元(在指定时具有指定量)。随之

得到这样的推论,即共聚物不是包含指定量的给定共聚单体的反应混合物的产物,除非在有限的情况下明确地如此说明。

[0081] 可用于本文所述的本发明实践中的无定形丙烯酸酯共聚物包含a)至少一种丙烯酸的烷基酯和/或烷氧基烷基酯与b)固化位点单体的共聚单元。此类合适的丙烯酸的烷基酯和/或烷氧基烷基酯的例子包括丙烯酸烷基酯和丙烯酸烷氧基烷基酯以及其中丙烯酸被C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基取代的物质。此类物质的例子包括甲基丙烯酸烷基酯、乙基丙烯酸烷基酯、丙基丙烯酸烷基酯、以及己基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷氧基烷基酯、乙基丙烯酸烷氧基烷基酯、丙基丙烯酸烷氧基烷基酯、以及己基丙烯酸烷氧基烷基酯。此外,丙烯酸酯的烷基酯基团还可被氰基或一个或多个氟原子取代。即,酯基将为C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>氰基烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>氟代烷基。丙烯酸酯共聚物还可包含多于一种烷基酯和/或烷氧基烷基酯,例如两种丙烯酸烷基酯的共聚单元。

[0082] 丙烯酸以及取代的丙烯酸的烷基酯和烷氧基烷基酯优选为丙烯酸或甲基丙烯酸的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基酯或丙烯酸或甲基丙烯酸的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷氧基烷基酯。此类酯的例子包括丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙己基酯、乙基丙烯酸2-甲氧基酯、乙基丙烯酸2-乙氧基酯、乙基丙烯酸2-(正丙氧基)酯、乙基丙烯酸2-(正丁氧基)酯、丙基丙烯酸3-甲氧基酯以及丙基丙烯酸3-乙氧基酯。包含C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>氰基烷基和氟代烷基的酯的例子包括甲基丙烯酸氰基酯、乙基丙烯酸1-氰基酯、丙基丙烯酸2-氰基酯、丙基丙烯酸3-氰基酯、丁基丙烯酸4-氰基酯、甲基丙烯酸1,1-二氢全氟乙基酯、丙烯酸1,1-二氢全氟乙基酯、甲基丙烯酸1,1-二氢全氟丙基酯、丙烯酸1,1-二氢全氟丙基酯、和(甲基)丙烯酸1,1,5-三氢全氟己基酯以及甲基丙烯酸1,1,5-三氢全氟己基酯。优选地,酯基将包含C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基。更优选地,酯基将包含C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基。尤其有用的丙烯酸烷基酯为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯以及丙烯酸丁酯。尤其有用的甲基丙烯酸烷基酯为甲基丙烯酸甲酯。在不脱离本发明范围的情况下,可在聚合物中掺入微量不饱和乙酸酯诸如乙酸乙烯酯、或乙酸3-丁烯酯。所谓微量是指以丙烯酸酯共聚物的重量计小于1重量%。

[0083] 包含丙烯酸酯共聚物中的共聚单元的酯一般可由下式表示:



[0085] 其中R<sup>1</sup>为H或C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,并且R<sup>2</sup>为C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷氧基烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>氰基烷基、或C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>氟代烷基。

[0086] 在某些实施例中,丙烯酸酯共聚物可衍生自多于一种的丙烯酸酯单体,例如第一丙烯酸烷基酯、第二丙烯酸烷基酯、以及任选地1,4-丁烯二酸的单烷基酯的共聚。此类组合物的例子包括丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯的共聚物以及丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、以及1,4-丁烯二酸的单乙基酯的共聚物。

[0087] 存在于这些丙烯酸酯共聚物中的丙烯酸酯共聚单体的浓度将为以所述共聚物的重量计至少50重量%。优选地,浓度将为至少55重量%,并且更优选至少60重量%。如果丙烯酸酯的浓度低于50重量%,则例如在为乙烯丙烯酸酯共聚物的聚合物中,存在一些结晶度的可能性高。丙烯酸酯共聚物中的结晶度使固化后的组合物的弹性性能下降。此外,高含

量的非极性单体如乙烯降低了丙烯酸酯共聚物与聚酰胺的相容性,并因此将影响固化后的组合物的物理性能,诸如拉伸和剪切强度。

[0088] 用于本发明实践的丙烯酸酯共聚物包含选自以下的共聚固化位点单体单元:不饱和和羧酸、不饱和羧酸的酸酐、不饱和环氧化物、以及它们中两种或更多种的混合物。这些固化位点单体单元包含与胺和/或其它含氮物质如氨基甲酸盐反应的化学基团(例如羧基和环氧基)。

[0089] 不饱和羧酸包括例如丙烯酸和甲基丙烯酸、1,4-丁烯二酸、柠康酸、以及1,4-丁烯二酸的单烷基酯。在聚合前,1,4-丁烯二酸可以顺式或反式或两者,即马来酸或富马酸的形式存在。有用的可聚合固化位点单体还包括不饱和羧酸的酸酐,例如马来酸酐、柠康酸酐以及衣康酸酐。优选的固化位点单体包括马来酸及其半酯(单酯)或二酯中任一种,具体地甲基或乙基半酯(例如马来酸单乙酯);延胡索酸及其半酯或二酯中的任一种,具体地甲基、乙基、或丁基半酯;以及衣康酸的单烷基和单芳烷基酯。这些共聚固化位点单体的存在产生表现出良好烧焦安全性的可固化的丙烯酸酯共聚物组合,这是指固化位点在小于约120℃的温度下与胺缓慢反应或根本不反应,但是仍然允许在较高温度下快速交联。

[0090] 有用的不饱和和环氧化物的例子包括例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、缩水甘油基乙烯基醚、以及包含脂环族环氧化物的(甲基)丙烯酸酯。

[0091] 优选地,以所述共聚物中单体的总摩尔数计,丙烯酸酯共聚物胶状橡胶包含至少0.3mol%,更优选地至少0.4mol%,并且最优选地多于0.5mol%的含胺反应性基团的固化位点单体单元。尽管丙烯酸酯共聚物中的固化位点含量必须足以在固化和后固化期间产生交联网络,但是高含量的固化位点单体趋于不利地影响本发明固化后的组合物的热老化性能。优选地,丙烯酸酯共聚物包含小于1.4mol%固化位点,更优选地小于1.2mol%,并且最优选地小于1.0mol%。很多实施例的优选范围为0.3mol%–1.0mol%固化位点单体单元。当两种或更多种丙烯酸酯共聚物存在于本发明聚酰胺填充的组合物的丙烯酸酯共聚物组分中时,约0.3至1.0mol%胺反应性固化位点的范围适用于固化位点占各个丙烯酸酯共聚物的摩尔百分比的加权平均。当存在多于一种丙烯酸酯共聚物时,这适用于固化位点单体的其它mol%范围。

[0092] 在很多实施例中,用于本发明实践中的丙烯酸酯共聚物还将包含附加共聚单体的共聚单元,例如乙烯和/或其它烯烃诸如丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯等。以所述丙烯酸酯共聚物的重量计,烯烃将以小于50重量%,更优选地小于45重量%,并且最优选地约40重量%或更小的浓度存在。具有胺可硫化基团的乙烯丙烯酸烷基酯共聚物橡胶是尤其适用于本文所述的组合物和方法中的丙烯酸酯共聚物。此类橡胶的例子为 Vamac<sup>®</sup> 乙烯丙烯酸弹性体,购自E.I. du Pont de Nemours and Company。

[0093] 由于聚合物链主链中存在包含环氧化物、羧酸、羧酸酐和/或羧酸酯部分的共聚单体单元,因而用于本发明实践的丙烯酸酯共聚物是可固化的,即可交联的。在芳族聚酰胺或脂族聚酰胺,优选二胺的存在下,此类化学基团可参与热引发的化学反应。

[0094] 用于制备本发明的可固化的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物的无定形丙烯酸酯共聚物为可固化的胶体,即其为基本上未固化的橡胶,并且保持向交联的反应性,所述交联一般在与聚酰胺共混后,通过胺和某些其它的含氮反应物来进行。所谓基本上未固化的是指未共混的无定形丙烯酸酯共聚物具有足够低的粘度以通过模塑或挤出成形为成品。

优选地,丙烯酸酯共聚物的门尼粘度(ASTM D1646,100℃下的ML1+4)小于120,更优选地小于80,并且最优选地小于40。所谓保留向交联的反应性是指旨在制备模塑或挤出制品的可固化的组合物(即包括丙烯酸酯共聚物、聚酰胺、固化剂和任选地常规填料的组合物),在无旋转固化仪中,按照ASTM D5289-07在177℃的条件下持续24分钟进行测试时,表现出至少2.5dN-m,更优选地至少4dN-m,并且最优选地超过5.5dN-m的扭矩(MH-ML)的增加。丙烯酸酯共聚物为无定形聚合物,而不是结晶热塑性塑料。即,如通过ASTMD3418-08所测量,丙烯酸酯共聚物的熔化热一般将小于4J/g,优选地小于2J/g,并且最优选地约0J/g。

[0095] 该类型的丙烯酸酯共聚物可例如根据美国专利3,904,588、4,520,183、6,156,849和7,402,631中所述的工序制得。

[0096] 包含本文所述可固化的丙烯酸酯共聚物组合物中的一种组分的聚合物共混组合物包含一种或多种聚酰胺,所述聚酰胺具有根据ASTM D3418-08测定为至少约160℃,优选地小于270℃的熔融峰值温度。优选地,所述聚酰胺在丙烯酸酯弹性体的固化温度下为固体,这是指固化温度小于熔融峰值温度。不受理论的束缚,当聚酰胺在固化温度下不是固体时,固化剂容易扩散入聚酰胺中,致使共混物难以固化。聚酰胺树脂在本领域中为人们所熟知并涵盖那些重均分子量为至少5,000的半结晶树脂,并包括那些通常称为尼龙的组合物。从而,用于本发明实践中的聚酰胺组分包括聚酰胺和聚酰胺树脂,诸如尼龙6、尼龙7、尼龙6/6、尼龙6/10、尼龙6/12、尼龙11、尼龙12、包含芳族单体的聚酰胺、以及聚酰胺嵌段共聚物诸如共聚(酰胺-醚)或共聚(酰胺-酯)。树脂可以任何物理形式,诸如任意形状或大小的粒料或颗粒,包括纳米颗粒。

[0097] 聚酰胺树脂的粘度在满足本发明目的的同时可广泛变化。为确保聚酰胺在丙烯酸酯弹性体的连续相内分散,希望聚酰胺具有根据ASTM D2857-95,使用96重量%硫酸作为溶剂于25℃的测试温度下所测量的,大于0.9dL/g,更优选地大于1.1dL/g,并且最优选地大于1.3dL/g的特性粘度。

[0098] 一般来讲,因为丙烯酸酯共聚物共混物中的聚酰胺浓度增加,所以更期望使用较高特性粘度的聚酰胺。在某些实施例中,可能期望具有约60meq/Kg或更大的高含量胺端基的聚酰胺并允许使用特性粘度为约0.89dL/g的低粘度聚酰胺。这种高胺端基含量导致了丙烯酸酯橡胶的固化位点与聚酰胺胺端基之间的接枝反应,所述反应可有助于聚酰胺分散在丙烯酸酯橡胶中。然而,在一些情况下,使用这种高胺含量的聚酰胺可导致丙烯酸酯橡胶在与聚酰胺熔融混合期间凝胶,从而使得后续加工更加困难。当丙烯酸酯共聚物中的聚酰胺浓度增加时,丙烯酸酯弹性体的凝胶更加成为问题。

[0099] 聚酰胺树脂可通过等摩尔量的包含4至12个碳原子的饱和二羧酸与二胺缩聚而制得,其中二胺包含4至14个碳原子。为提升丙烯酸酯橡胶与尼龙之间的粘附性,优选地聚酰胺将包含一些胺端基。由二酸和二胺聚合获得的聚酰胺类型可包含一些具有两个胺基的分子。在这种情况下,聚酰胺与丙烯酸酯橡胶的某些组合可略微交联或凝胶,以便产生具有失能挤出可加工性的组合物。通过开环聚合反应而制得的聚酰胺类型,诸如尼龙6,或仅基于氨基羧酸的诸如尼龙7或11的那些是最优选的,因为其避免了在与丙烯酸酯橡胶共混期间交联的可能性。此类聚酰胺类型包含各自具有最多一个胺基的分子。

[0100] 聚酰胺的例子包括聚己二酰己二胺(66尼龙)、聚壬二酰己二胺(69尼龙)、聚癸二酰己二胺(610尼龙)、以及聚十二烷二酰己二胺(612尼龙)、通过内酰胺的开环而产生的聚

酰胺即聚己内酰胺、聚月桂酸内酰胺、聚-11-氨基十一烷酸以及双(对氨基环己基)甲烷十二烷酰胺。还可使用通过上述聚合物中的两种共聚或上述聚合物或其组分三元共聚而制得的聚酰胺,例如己二酸间苯二甲酸六亚甲基二胺共聚物。

[0101] 通常,聚酰胺为一种或多种二羧酸和一种或多种二胺,和/或一种或多种氨基羧酸的缩合产物,和/或一种或多种环状内酰胺的开环聚合反应产物。聚酰胺可为全脂族或半芳族的。

[0102] 用于本发明实践中的全脂族聚酰胺由脂族和脂环族单体(诸如二胺、二羧酸、内酰胺、氨基羧酸、以及它们的反应性等同物)形成。合适的氨基羧酸为11-氨基十二烷酸。合适的内酰胺为己内酰胺和月桂内酰胺。在本发明的上下文中,术语“全脂族聚酰胺”也指衍生自两种或更多种此类单体的共聚物以及两种或更多种全脂族聚酰胺的共混物。可使用直链、支化和环状的单体。

[0103] 全脂族聚酰胺中包含的羧酸单体包括但不限于脂族羧酸,例如己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸和十五烷二酸。二胺可以选自具有四个或更多个碳原子的二胺,包括但不限于丁二胺、己二胺、辛二胺、癸二胺、十二碳二胺、2-甲基戊二胺、2-乙基-丁二胺、2-甲基辛二胺、三甲基己二胺、间苯二甲基二胺、和/或它们的混合物。

[0104] 半芳族聚酰胺也适用于本发明。此类聚酰胺为由包含芳基的单体形成的均聚物、二聚物、三聚物或高阶聚合物。一种或多种芳族羧酸可为对苯二甲酸或对苯二甲酸与一种或多种其他羧酸(诸如间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2-甲基对苯二甲酸和萘二甲酸)的混合物。此外,一种或多种芳族羧酸可与一种或多种脂族二羧酸混合。作为另外一种选择,可使用芳族二胺(如间苯二甲基二胺)提供半芳族聚酰胺,其例子为包含间苯二甲基二胺和己二酸的均聚物。

[0105] 嵌段共聚(酰胺)共聚物也适合周作聚酰胺组分,所述组分具有的聚酰胺嵌段的熔融峰值温度为至少160℃。如果低软化点材料包含嵌段共聚(酰胺)共聚物,例如聚醚低聚物或聚亚烷基醚如聚环氧乙烷,则嵌段聚合物将为共聚(酰胺-醚)。如果嵌段共聚(酰胺)共聚物的低软化点材料包含酯,例如聚内酯如聚己内酯,则嵌段共聚物将为共聚(酰胺-酯)。任何此类低软化点材料可用于形成嵌段共聚(酰胺)共聚物。任选地,嵌段共聚(酰胺)共聚物的低软化点材料可包括混合物,例如上述低软化点材料中任一种的混合物。此外,所述低软化点材料的混合物可以无规或嵌段排列的形式存在,或以它们的混合物的形式存在。优选地,嵌段共聚(酰胺)共聚物为嵌段共聚(酰胺-酯)、嵌段共聚(酰胺-醚)、或它们的混合物。更优选地,嵌段共聚(酰胺)共聚物为至少一种嵌段共聚(酰胺-醚)或它们的混合物。合适的可商购获得的热塑性共聚(酰胺-醚)包括得自Elf-Atochem的PEBAX<sup>®</sup>聚醚嵌段酰胺,其包括PEBAX<sup>®</sup> 4033和6333。最优选地,聚酰胺不是嵌段共聚(酰胺-醚)或共聚(酰胺-酯)。其它聚酰胺一般具有更高的熔融峰值温度并且在增强丙烯酸酯弹性体方面更有效。与缺少聚醚嵌段的常规聚酰胺相比,聚(酰胺-醚)还表现出较差的热空气老化。

[0106] 优选的聚酰胺为均聚物或共聚物,其中术语共聚物是指具有两种或更多种酰胺和/或二酰胺分子重复单元的聚酰胺。

[0107] 聚酰胺组分可包含一种或多种聚酰胺,其选自组I聚酰胺,所述组I聚酰胺具有至

少约160℃但是小于约210℃的熔融峰值温度,并包含脂族或半芳族聚酰胺,例如聚(癸二酰戊二胺)、聚(十二烷二酰戊二胺)、聚( $\epsilon$ -己内酰胺/己二酰己二胺)、聚( $\epsilon$ -己内酰胺/癸二酰己二胺)、聚(12-氨基十二烷酰胺)、聚(12-氨基十二烷酰胺/对苯二甲酰丁二胺)、以及聚(十二烷二酰十二碳二胺);组(II)聚酰胺,其具有至少约210℃的熔融峰值温度,并包含选自以下的脂族聚酰胺:聚(己二酰丁二胺)、聚( $\epsilon$ -己内酰胺)、聚(己二酰己二胺)、聚(十二烷二酰己二胺)、以及聚(十四烷二酰己二胺);组(III)聚酰胺,其具有至少约210℃的熔融峰值温度,并且包含约20至约35摩尔%的半芳族重复单元,所述半芳族重复单元衍生自选自以下中的一种或多种的单体:(i)具有8至20个碳原子的芳族二羧酸,和具有4至20个碳原子的脂族二胺;以及约65至约80摩尔%的脂族重复单元,所述脂族重复单元衍生自选自以下中的一种或多种的单体:具有6至20个碳原子的脂族二羧酸和具有4至20个碳原子的所述脂族二胺;以及具有4至20个碳原子的内酰胺和/或氨基羧酸;组(IV)聚酰胺,其包含约50至约95摩尔%的半芳族重复单元,所述半芳族重复单元衍生自选自以下中的一种或多种的单体:具有8至20个碳原子的芳族二羧酸,和具有4至20个碳原子的脂族二胺;以及约5至约50摩尔%的脂族重复单元,所述脂族重复单元衍生自选自以下中的一种或多种的单体:具有6至20个碳原子的脂族二羧酸和具有4至20个碳原子的所述脂族二胺;以及具有4至20个碳原子的内酰胺和/或氨基羧酸;组(V)聚酰胺,其具有至少约260℃的熔融峰值温度,包含大于95摩尔%的半芳族重复单元,所述半芳族重复单元衍生自选自以下中的一种或多种的单体:具有8至20个碳原子的芳族二羧酸和具有4至20个碳原子的脂族二胺;以及小于5摩尔%的脂族重复单元,所述脂族重复单元衍生自选自以下中的一种或多种的单体:具有6至20个碳原子的脂族二羧酸和具有4至20个碳原子的所述脂族二胺;以及具有4至20个碳原子的内酰胺和/或氨基羧酸。聚酰胺还可为两种或更多种聚酰胺的共混物。

[0108] 优选的聚酰胺包括尼龙6、6/6、以及熔融峰值温度小于约270℃并且胺端基浓度为60meq或更小的组IV聚酰胺。这些聚酰胺具有足够高的熔融峰值温度,以便不限制可固化的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物的应用范围,但是不太高使得共混物的制备造成丙烯酸酯共聚物的显著降解。还优选通过氨基羧酸的开环或缩合而形成的聚酰胺。

[0109] 适用于本发明中的聚酰胺可广泛地商购获得,例如购自E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USA的 Zytel<sup>®</sup> 树脂, 购自Lanxess, Germany的 Durethan<sup>®</sup> 树脂, 以及购自BASF, USA的 Ultramid<sup>®</sup> 树脂。

[0110] 优选地,填充的丙烯酸酯共聚物组合物的聚酰胺组分以大约球形颗粒的形式存在于丙烯酸酯共聚物中。颗粒的尺寸相对不重要,但是当大多数颗粒的直径为约1微米或更小时,固化后的组合物的拉伸强度变得最佳。可使用常规技术将此类组合物混合、模塑和/或挤出以制备可固化的组合物,所述可固化的组合物可与常规固化剂体系交联以形成各种弹性体制品。

[0111] 以所述丙烯酸酯共聚物和聚酰胺组分的总重量计,为本发明可固化的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物的组分的聚合物共混组合物包含40-90重量%的本文所述的无定形丙烯酸酯共聚物组分和10-60重量%的本文所述的聚酰胺组分。无定形丙烯酸酯共聚物组分可由适用于本发明实践中的一种或多种本文所述类型的丙烯酸酯共聚物组成。相似地,聚酰胺组分可由适用于本发明实践中的一种或多种本文所述类型的聚酰胺组成。优选



地,可固化的组合物将包含以所述丙烯酸酯共聚物和聚酰胺组分的总重量计50至80重量%丙烯酸酯共聚物组分和20至50重量%聚酰胺组分。更优选地,可固化的组合物将包含以所述丙烯酸酯共聚物和聚酰胺组分的总重量计55至70重量%丙烯酸酯共聚物组分和30至45重量%聚酰胺组分。这些比率提供聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物,使得由此制成的固化后的制品表现出足够的肖氏硬度A,从而需要很少或不需要增强填料来进一步增加固化后的组合物的硬度。此外,聚合物共混物表现出根据ASTM D6746-10测定为小于约2MPa的生胶强度,并且当与固化剂配混以形成可固化的组合物时,具有根据ASTM D5289-07,使用在0.5°弧度下操作的得自Alpha Technologies的MDR2000,并在177°C的测试条件下保持24分钟测定的,优选至少2.5dN-m,还更优选至少4dN-m的良好固化响应,其中ML是指测量的最小扭矩值,并且MH是指测量ML后获得的最大扭矩值。

[0112] 可固化的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物的聚合物共混物组分可通过如下形成:在不产生丙烯酸酯共聚物的动态固化的条件下,在高于聚酰胺的熔融峰值温度的温度下,将聚酰胺组分混合到丙烯酸酯共聚物组分中,然后将由此制备的聚合物共混物冷却以形成聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物。即,当将聚酰胺组分和丙烯酸酯共聚物组分混合时,将不存在胺固化剂。这是因为指定的混合温度高于丙烯酸酯共聚物的交联和/或凝胶发生的温度。

[0113] 通过将丙烯酸酯共聚物组分和聚酰胺组分混合而形成的组合物的冷却用于使聚酰胺域结晶,使得聚酰胺成为固体并因此在后续混合时(例如当与胺固化剂混合形成可固化的组合物时)不能聚结以形成连续相。可通过根据ASTM D3418-08测量结晶峰值温度来确定共混物必须被冷却至低于其的温度。聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物可表现出多个结晶峰值温度。在这种情况下,最低的结晶峰值温度被认为是共混物必须被冷却至低于其的温度以将聚酰胺组分完全固化。一般来讲,将共混物冷却至40°C或更小,其足以固化用于本发明实践中的聚酰胺。

[0114] 本文所述的可固化的聚酰胺共聚物组合物还包含胺固化剂。优选地,所述胺固化剂为二胺固化剂或某些其他含氮固化剂,如产生二胺的二胺氨基甲酸盐。固化剂将通常以0.1至10份/百份丙烯酸酯共聚物,优选地0.3-2份,更优选地0.4-1份的量存在。

[0115] 合适的芳族胺的例子包括:4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、4,4'-二氨基二苯硫醚、1,3-双(4-氨基苯氧基)-2,2-二甲基丙烷、4,4'-二氨基苯砷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基苯酰替苯胺、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、以及苯二胺。合适的脂族胺和其他固化剂的例子包括:己二胺、氨基甲酸六亚甲基二胺、N,N'-亚肉桂基-1,6-己二胺、乙二胺,二亚乙基三胺、环己二胺、丙二胺以及丁二胺。

[0116] 在可固化的丙烯酸酯共聚物组合物中,多胺固化剂中的伯胺基与聚合物中的羧酸或酸酐或环氧化物固化位点单体残基的优选摩尔比在0.2至2.0的范围内,更优选地在0.5至1.5的范围内,并且最优选地在0.75至1.0的范围内。

[0117] 向聚酰胺增强的丙烯酸酯共聚物组合物中加入固化剂将有利地在低于固化剂的分解温度的温度下,并且在低于与丙烯酸酯共聚物的羧基、酸酐基或环氧基发生交联反应的温度下进行。一般来讲,所述添加将在低于140°C的温度下,优选地在不大于120°C的温度下进行。固化剂的添加可与任意的加工成分的添加同时进行,所述加工成分诸如着色剂、常

规炭黑、或无机增强剂、抗氧化剂、加工助剂、填料以及增塑剂,或其可为与其他成分的添加分开的操作。所述添加可在双辊橡胶磨上进行,或通过使用适用于配混天然橡胶组合物的密炼机进行,所述密炼机包括班伯里®密炼机、Haake Rheocord®搅拌器、Brabender Plastograph®搅拌器、Farrel连续搅拌器、以及单螺杆或双螺杆挤出机。

[0118] 促进剂为用于某些实施例中的添加剂的例子。即,胺固化的速率可由于存在通常在本领域中已知的基础硫化促进剂而提高。所述促进剂可为胍、芳基胍、烷基胍、脒、它们的混合物和盐、或如美国专利3,883,472中所公开的其他材料。代表性的促进剂包括四甲基胍、四乙基胍、二苯基胍、二邻甲苯基胍以及1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)。胍或脒型促进剂的浓度一般在丙烯酸酯共聚物的0.5至5phr,优选地1至3phr的范围内。优选的促进剂为DBU和有机酸的DBU盐,这是由于它们的低毒性和良好的固化加速度。

[0119] 例如,典型的固化方法可利用以100份丙烯酸酯共聚物弹性体计1.0phr的氨基甲酸六亚甲基二胺和1phr的DBU盐,连同其它成分。在辊磨机上共混后,可在至少10MPa的压力下于175℃下进行10分钟的固化步骤。

[0120] 为实现最佳的耐热老化性,有利地在固化前向可固化的丙烯酸酯共聚物组合中加入抗氧化剂。有用的抗氧化剂包括但不限于芳族胺、酚类、咪唑、以及亚磷酸酯。从而,在一些实施例中,抗氧化剂可为磷酸酯抗氧化剂、受阻酚抗氧化剂、胺抗氧化剂、或这些化合物中两种或更多种的混合物。组合中抗氧化剂化合物的比例通常为0.1至5phr,优选地约0.5至2.5phr。混合物中酚类或胺抗氧化剂与磷化合物的重量比为约0.5至3,并且优选地所述比率为约1。

[0121] 可为有用的抗氧化剂的芳族胺的例子包括:4,4'-双( $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)二苯胺、二苯胺以及烷基化二苯胺、4-氨基二苯胺(其也用作减焦剂)、以及N-苄基-N'-(对甲苯磺酰基)对苯二胺。酚类抗氧化剂的例子包括:4,4'-亚丁基二(6-叔丁基间甲酚)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯以及4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)。亚磷酸盐抗氧化剂的例子包括:三苄基亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苄基)季戊四醇二亚磷酸酯、以及三(2,4-二叔丁基苄基)亚磷酸酯。咪唑抗氧化剂的例子包括2-巯基甲基苯并咪唑、2-巯基苯并咪唑。一般来讲,可以100份化合物中的丙烯酸酯共聚物橡胶计,介于0.5和5phr之间的含量使用抗氧化剂的组合。

[0122] 合适的受阻酚类抗氧化剂可为例如4,4'-亚丁基二(6-叔丁基间甲酚)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、2,6-二叔丁基- $\alpha$ -二甲基氨基对甲酚以及4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)。

[0123] 优选的抗氧化剂组合物包含与4,4'-亚丁基二(6-叔丁基间甲酚)或4,4'-双( $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)二苯胺混合的三(混合的单-和二壬基苄基)磷酸酯。优选的抗氧化剂组合物包含4,4'-双( $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)二苯胺(可以Naugard® 445从Chemtura Corp商购获得)。尤其优选的抗氧化剂组合物包括4-氨基苄基胺,其含量为以丙烯酸酯共聚物(即丙烯酸酯橡胶)组分计,至多约2phr(份/百份橡胶)。抗氧化剂可在丙烯酸酯橡胶与聚酰胺熔融混合的同时,或在共混物冷却之后添加。

[0124] 本发明的组合物还可包含附加的聚合物,前提条件是此类聚合物的添加在高于聚酰胺的熔融峰值温度的温度下发生,此类聚合物的存在不使所得的聚酰胺填充的丙烯酸酯

组合物的生胶强度增加至高于约2MPa。例如,可通过任何混合方法,在高于或低于聚酰胺的熔融峰值温度下,将本发明的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物与丙烯酸酯共聚物共混,以稀释本发明组合物的聚酰胺含量。用于共混加工的丙烯酸酯共聚物可与本发明组合物的丙烯酸酯共聚物相同或不同,并且还可包含填料、固化剂或其它成分。优选地,此类稀释在低于聚酰胺的熔融峰值温度的温度下发生,并且如果存在固化剂,则低于引发固化所需的温度。

[0125] 此外,可固化的丙烯酸酯共聚物组合物可任选地包含附加的组分,所述组分包括增塑剂、加工助剂、蜡、颜料和着色剂。以所述丙烯酸酯橡胶的重量计,此类任选组分一般将以约0.1phr至约30phr的量存在。此类任选组分的添加可在制备聚酰胺/丙烯酸酯共聚物共混物期间或在固化剂与共聚物共混物混合时进行。

[0126] 一般来讲,由丙烯酸酯共聚物橡胶与聚酰胺混合得到的组合物可包含各种不同的共混物形态,其范围从其中离散的不连续聚酰胺颗粒存在于连续的无定形丙烯酸酯共聚物基质中的那些,到其中存在高纵横比的聚酰胺“线”的组合物,到包含共连续结构的组合物,到包含聚酰胺连续相中的离散的丙烯酸酯共聚物域的组合物。这些组合物中的大部分具有不适用于本发明中的形态,因为共混物具有非常高的门尼粘度,即大于约120的门尼粘度ML1+4,100℃,和/或较差的弹性性能,诸如低拉伸断裂伸长率和高压缩形变。然而,如果如本文所述,选择组分的比率,则可制备聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物,其具有低于约120的门尼粘度ML1+4,100℃和良好的弹性性能。此类本发明的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物以及适用于本发明方法中的那些组合物的特征在于,具有由根据ASTM D6746-10测量测定的,小于约2MPa的生胶强度。所得的组合物具有良好的可加工性和弹性性能。生胶强度值小于约2MPa是本发明组合物的基本特征并且验证了聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物中存在连续的丙烯酸酯共聚物相和不连续的聚酰胺相。所谓“不连续的聚酰胺相”是指聚酰胺以分散颗粒的形式、或以被连续无定形丙烯酸酯共聚物基质包围的域的形式存在于本发明的聚合物共混组合物中。一般来讲,聚酰胺域可在连续的无定形丙烯酸酯共聚物基质内完全彼此分离。然而,在某些情况下,聚合物共混组合物中可存在一小部分(小于约5%)的局部位点,其中聚酰胺域聚集或彼此连接。就本发明而言,认为生胶强度小于约2MPa的此类聚合物共混组合物包含不连续的聚酰胺相。优选地,聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物的生胶强度将低于约1MPa。

[0127] 大于2MPa的生胶强度指示共混物具有高门尼粘度、较差的挤出可加工性、或较差的固化后弹性性能。这些缺陷可能出现,因为共混物的聚酰胺相连续或与丙烯酸酯共聚物共连续,或因为聚酰胺的端基与丙烯酸酯共聚物的固化位点反应至丙烯酸酯聚合物凝胶的程度,或两者的任意组合。

[0128] 在另一个实施例中,本发明涉及用于制备丙烯酸酯共聚物组合物的方法,随后可向所述丙烯酸酯共聚物组合物加入胺固化剂以提供可固化的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物。所述方法包括提供聚合物共混组合物的第一步骤,所述组合物包含40至90重量%的如本文所述的无定形丙烯酸酯共聚物,以及10-60重量%的聚酰胺,所述聚酰胺具有根据ASTM D3418-08测定为至少约160℃的熔融峰值温度,其中无定形丙烯酸酯共聚物和聚酰胺的重量百分比以无定形丙烯酸酯共聚物和聚酰胺的总重量计。在第二步中,在高于聚酰胺的熔融峰值温度的温度下将聚合物共混组合物混合,从而形成聚酰胺填充的丙烯酸酯

共聚物组合物。在冷却至小于聚酰胺的结晶峰值温度的温度之后,所得的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物包含连续的丙烯酸酯共聚物相以及不连续的聚酰胺相,并具有根据 ASTM D6746-10测定为小于约2MPa的生胶强度。冷却一般优选至小于40℃的温度。在低于约140℃的混合温度下,向组合物中加入胺固化剂提供了可固化的组合物。

[0129] 本发明的可固化的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物的固化或交联(也称为硫化),通常涉及将包含任何任选成分(即可固化的化合物)的可固化的组合物暴露于升高的温度和升高的压力下并持续足以使丙烯酸酯共聚物交联的时间。此类操作一般通过将可固化的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物放入在压机中加热的模具中进行(通常称为加压固化)。作为另外一种选择,可固化的组合物可被挤出成各种形状。此类挤出的型材或部件常常在加压高压釜中固化。在完成加压固化或高压釜循环之后,可在该初始固化之后,任选在环境压力下后固化加热循环以进一步固化丙烯酸酯共聚物。例如,可形成硫化橡胶并使用常规加压固化工序在约160℃至约200℃下固化约2至60分钟。后固化加热可在约160℃至约200℃下进行一小时至数小时。一旦交联,本文所述的组合物就不是热塑性的,而是热固性的。合适的固化条件将取决于具体的可固化的化合物制剂并为本领域技术人员所已知。

[0130] 本发明的另一个实施例涉及可固化的丙烯酸酯共聚物,其除了聚酰胺填料之外,还包括常规的增强填料。此类增强填料为本领域技术人员所已知,并包括炭黑、无定形沉积和热解法二氧化硅、结晶二氧化硅诸如硅藻土、粘土诸如高岭土、膨润土、合成锂皂石、以及蒙脱石、硅酸盐矿物诸如硅酸镁、二氧化钛、钙硅石、氧化锑、水合氧化铝、碳酸钙、硫酸钡、以及这些填料的混合物。任选通过已知的方法使用有机化合物将所述填料改性,以改善在丙烯酸酯共聚物中的分散,或对丙烯酸酯共聚物的粘附性。此类方法包括用有机硅烷处理填料或季铵化合物。最优选在制备聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物之后,在小于聚酰胺的熔融峰值温度的混合温度下添加常规的增强填料。该方法确保填料驻留在丙烯酸酯共聚物相中。

[0131] 如本文所述,本发明的聚酰胺填充的组合物的基本特性在于与仅存在增强填料的相同组合物相比,其增强了耐热性。尽管增强填料的存在通常损害耐热性,然而已发现在某些情况下,当聚酰胺填料与一种或多种增强填料的特定共混物存在时,可形成具有良好耐热性的固化后的丙烯酸酯共聚物。此类增强的组合物基本上由以下组成:a)聚合物共混组合物,所述聚合物共混组合物包含:i)40至90重量%的如本文所述的无定形丙烯酸酯共聚物,以及ii)10-60重量%的具有至少160℃的熔融峰值温度的聚酰胺,所述重量百分比以丙烯酸酯共聚物和聚酰胺的总重量计,b)胺固化剂,以及c)增强填料。增强填料的存在量为不导致固化后的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物的肖氏硬度A过量增加的量。增强填料的适当量可通过以下方法容易地测定。制备两种可固化的丙烯酸酯共聚物化合物,仅在存在增强填料方面不同。一种化合物不包含增强填料,而另一种包含一定量的一种或多种增强填料。两种化合物可通过在至少10MPa的压力下在密闭模具中暴露于175℃的温度下10分钟而固化,以形成厚度为1至2.5mm的试样,然后在热空气烘箱中将未模塑的固化后的组合物暴露于175℃的温度下4小时。根据ASTM D 2240-05(1秒读数),在21°至25℃的测试温度下测定模塑并后固化后的样品的肖氏硬度A。从填料样品的肖氏硬度A中减去未填充样品的肖氏硬度A揭示出肖氏硬度A增加归因于填料样品的填料含量。包含聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物的可固化的化合物可具有作为本发明组合物特征的耐热性,其中任意非聚酰胺增强

填料含量存在导致如通过前述方法测定的,不超过约20点的肖氏硬度A的增加。

[0132] 由本文所述的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物制得的硫化橡胶在热老化期间表现出不常见的良好抗脆化性,如通过如下证明:在190℃下热老化两至三周后拉伸断裂伸长率的下降量减少以及由于热老化导致的肖氏硬度A增加减少。此外,这些优点在不牺牲抗压缩永久变形性能的情况下获得。在大多数情况下,当利用与常规化合物中所用的那些相同的固化剂含量时,本发明提供具有改善的抗压缩永久变形性能的固化后的组合物。例如,包含非常低含量的共聚乙烯单元的丙烯酸酯共聚物弹性体(2重量%或更小)趋于在炭黑存在下在热空气老化期间严重硬化。用聚酰胺作为增强填料替换炭黑可使在190℃下热空气老化一周后的肖氏硬度A增加减少超过50%。另一方面,包含高含量乙烯(30至50重量%)的聚丙烯酸酯趋于在热空气老化期间损失断裂伸长率。在这些情况下,用聚酰胺填料替换炭黑可使伸长率在190℃下老化3周期间的损失百分比下降超过50%。这种改善的程度是不常见的。

[0133] 通过本文所述的方法制得的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物的硫化橡胶可用于各种工业应用中,用于生产制品,所述制品包括电线和电缆防护套、火花塞保护罩、软管、皮带、各种模塑保护罩、密封件和垫圈。软管应用包括涡轮增压器软管、变速器油冷却器软管、动力转向装置软管、空调软管、空气导管、燃料管线覆盖件以及通风软管。

[0134] 密封件的例子包括发动机前盖垫圈、油底壳垫圈、油密封件、唇形密封包装、O型环、传动密封垫圈、用于机轴或凸轮轴的密封垫圈、阀杆密封件、动力转向密封件以及皮带罩密封件。

[0135] 机动车管材应用包括车轴通风管、PCV管以及其它排放控制部件。硫化橡胶还用于制造机轴扭振阻尼器,其中在高压压缩和剪切应变下需要宽温度范围内的高阻尼。硫化橡胶还用于制备噪音管理部件如索环(grommet)。

[0136] 本发明将通过以下实例进一步解释说明,其中除非另外指明,所有份数均按重量计。

[0137] 实例

[0138] 材料

[0139] 丙烯酸酯共聚物

[0140] A1丙烯酸甲酯、乙烯和马来酸单乙酯的共聚物,其包含55重量%(约29摩尔%)共聚丙烯酸甲酯单元,以及大约2重量%(约0.6mol%)马来酸单乙酯的共聚单元;100℃下的门尼粘度(ML1+4)为33。

[0141] A2丙烯酸甲酯、乙烯和马来酸单乙酯的共聚物,其包含55重量%(约30摩尔%)丙烯酸甲酯的共聚单元,以及大约4重量%(约1.3mol%)马来酸单乙酯的共聚单元;100℃下的门尼粘度(ML1+4)为17。

[0142] A3丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和含羧酸固化位点单体的共聚物,其包含约74重量%丙烯酸乙酯的共聚单元、24重量%丙烯酸丁酯的共聚单元以及大约1.5重量%(约1mol%)含羧酸固化位点单体的共聚单元;100℃下的门尼粘度(ML1+4)为42。以 Nipol<sup>®</sup> AR-212HR购自Zeon Chemicals LP。

[0143] A4丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、乙烯和含羧酸固化位点单体的共聚物,其包含大约67.8重量%丙烯酸乙酯的共聚单元、大约29.8重量%丙烯酸丁酯的共聚单元、约1.5重量%

(约5.5mol%)乙烯的共聚单元、以及按重量计大约0.9重量%(约0.5mol%)含羧酸固化位点单体的共聚单元,100℃下的门尼粘度(ML1+4)为46。以ER-A413购自Denki Kagaku Kogyo KK。

[0144] A5丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、含氯固化位点单体和含羧基固化位点单体的共聚物;100℃下的门尼粘度(ML1+4)为27。以 HyTemp® 4052EP购自Zeon Chemicals LP。

[0145] A6丙烯酸甲酯、乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物,其包含55重量%(约30摩尔%)丙烯酸甲酯的共聚单元、以及大约2重量%(约0.6mol%)的甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚单元、含环氧化物固化位点单体;100℃下的门尼粘度(ML1+4)为28。

[0146] A7丙烯酸甲酯、乙烯和马来酸单乙酯的共聚物,其包含66重量%(约40mol%)丙烯酸甲酯的共聚单元,以及大约2重量%(约0.7mol%)马来酸单乙酯的共聚单元。

[0147] A8丙烯酸甲酯、乙烯和马来酸单乙酯的共聚物,其包含55重量%(约30mol%)丙烯酸甲酯的共聚单元,以及大约2.5重量%(约0.8mol%)马来酸单乙酯的共聚单元。

#### [0148] 聚酰胺

[0149] P1聚酰胺6,特性粘度为0.867dL/g,熔融峰值温度为220℃,以 Ultramid®B24购自BASF。

[0150] P2聚酰胺6,特性粘度为0.978dL/g,熔融峰值温度为220℃,以 Ultramid®B27购自BASF。

[0151] P3聚酰胺6,特性粘度为1.450dL/g,熔融峰值温度为220℃,以 Ultramid®B40购自BASF。

[0152] P4聚酰胺共聚物,其包含己二胺、己二酸以及对苯二甲酸的共聚单元,熔融峰值温度为大约262℃,胺端基浓度为约74meq/kg,并且特性粘度为0.892dL/g。

[0153] P5聚酰胺6/6,熔融峰值温度为大约260℃,胺端基浓度为约50meq/kg,并且特性粘度为1.002dL/g。

[0154] P6聚酰胺6/10,熔融峰值温度为大约225℃,胺端基浓度为约63meq/kg,并且特性粘度为1.167dL/g。

[0155] P7聚酰胺6,特性粘度为1.24dL/g,并且熔融峰值温度为220℃。以 Ultramid®B33购自BASF。

[0156] P8无定形聚酰胺,其具有约125℃的玻璃化转变中点。

[0157] P9聚酰胺6/6,熔融峰值温度为大约260℃,胺端基浓度为约29meq/kg,并且特性粘度为1.634dL/g。

#### [0158] 比较聚合物

[0159] CP1乙烯乙酸乙烯酯共聚物,其包含40重量%乙酸乙烯酯。

[0160] CP2线性低密度聚乙烯,以LL1001.59购自Exxon-Mobil Corp.。

[0161] CP3热塑性硫化橡胶,其包含分散在聚对苯二甲酸丁二醇酯热塑性塑料中的动态交联的丙烯酸酯弹性体,以ETPV60A01L NC010购自DuPont。

[0162] CP4含氟弹性体,其包含60重量%偏二氟乙烯以及40%六氟丙烯,门尼粘度(ML1+10,121℃)为25。

[0163] CP5聚偏二氟乙烯,以Kynar®461聚偏二氟乙烯树脂购自Arkema Inc.。

- [0164] CP6聚对苯二甲酸丁二醇酯,以Crastin<sup>®</sup>6219热塑性聚酯树脂购自DuPont。
- [0165] 其它成分
- [0166] 固化剂1:Diak<sup>™</sup>1,氨基甲酸六亚甲基二胺,购自DuPont Performance Polymers。
- [0167] 固化剂2:硬脂酸钠,购自Sigma-Aldrich。
- [0168] 固化剂3:氧化镁,以Maglite<sup>®</sup>D购自HallStar Corp.。
- [0169] 固化剂4:三(羟甲基)氨基甲烷,购自Sigma-Aldrich。
- [0170] N550炭黑:以Sterling S0炭黑购自Cabot Corp.。
- [0171] N990炭黑:以Thermax<sup>®</sup>N990购自Cancarb Corp.。
- [0172] 二氧化硅:以Ultrasil<sup>®</sup>VN3购自Evonik Corp.。
- [0173] 抗氧化剂(A0-1):Naugard<sup>®</sup>445抗氧化剂,购自Chemtura Corp.。
- [0174] 抗氧化剂(A0-2):4-氨基二苯胺(CAS101-54-2),购自Sigma-Aldrich,也用作减焦剂。
- [0175] 抗氧化剂(A0-3):N-异丙基-N'-苯基-1,4-苯二胺(CAS101-72-4),购自Sigma-Aldrich。
- [0176] 加工助剂:Vanfre<sup>®</sup>VAM有机磷酸酯,购自RT Vanderbilt。
- [0177] 减焦剂:硬脂胺,以Armeen<sup>®</sup>18D购自Akzo Nobel。
- [0178] 促进剂1:Vulcofac<sup>®</sup>ACT-55,以70重量%的量吸收在二氧化硅载体上的叔胺复合材料,购自Safic-Alcan。
- [0179] 促进剂2:3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲,购自Sigma-Aldrich。
- [0180] 促进剂3:1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯,购自Sigma-Aldrich。
- [0181] 测试方法
- [0182] 门尼粘度:ASTM D1646,ML1+4,100℃。
- [0183] 固化响应:按照ASTM D5289-07使用在0.5°弧度下操作的得自Alpha Technologies的MDR2000而测量。测试条件为177℃并持续24分钟。ML是指在测试期间测量的最小扭矩值,而MH是指ML后获得的最大扭矩值。T50和T90是指到MH和ML之间扭矩差的50%和90%所需的时间。
- [0184] 压缩形变:ISO815-1:2008,25%压缩,使用B型模塑按钮,使用175℃的加压固化条件并持续10分钟,然后通过175℃下在热空气烘箱中进行四小时后固化而制得。测试条件的时间和温度按照规定。报告的数据为3个样本的中值。
- [0185] 拉伸特性:ASTM D412-06,模具C。从1.5至2.5mm厚的试样中切割出的样品在175℃下加压固化10分钟并在热空气烘箱中于175℃下后固化4小时。报告的数据为3个样本的中值。在25%、50%、100%、和200%的伸长率下的应力分别以M25、M50、M100、和M200列出。拉伸强度和伸长率的断裂性能以Tb和Eb(分别为断裂拉伸率和断裂伸长率)表示。测试温度为23℃±2℃。
- [0186] 肖氏硬度A:按照ASTM D2240-05测试方法,使用2型操作站,使用由2mm厚的层片组成的6mm厚样品,在23℃和50%相对湿度的环境条件下老化24小时来测量。报告了5个读数的中值。
- [0187] 热老化:将如上所述制得的拉伸样本吊挂在热空气烘箱中并持续指定的时间和温

度。在测量拉伸特性之前,将样本在23℃和50%RH的环境条件下调理至少24小时。

[0188] 生胶强度:按照ASTM D6746-10,在添加任何其它成分之前,对丙烯酸酯共聚物和聚酰胺的未固化的共混物进行测量。在辊磨机上将共混物切片成约2.5mm厚度,然后在尺寸为2mm×76.2mm×.152.4mm的腔体中模塑。模塑条件为在30吨的压力下于100℃保持5分钟。从压机中取出之后,将模塑块在金属片之间于室温下冷却30分钟。然后在平行于研磨片材纹理的方向上,从模塑块中切割出ASTM D412模具C拉伸样本。报告了中值屈服应力。测试温度为23℃±2℃。

[0189] 聚酰胺的特性粘度:按照ASTM D2857-95,使用96重量%硫酸作为溶剂,在25℃的测试温度下测量。在测试前将样品在80℃下的真空炉中干燥12小时。

[0190] 结晶峰值温度:根据ASTM D3418-08测量。

[0191] 实例1

[0192] 通过将丙烯酸酯共聚物(A1或A8)与聚酰胺(P1、P2或P3)以表1中所示的比率混合而制得一系列聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物B1-B11。如表中所示,使用共混法M或共混法E制得聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物共混物。

[0193] 共混法M由以下步骤组成:将聚合物和任何其它成分装入Haake Rheocord搅拌钵中,所述搅拌钵配备有辊刀,在大于聚酰胺的熔融峰值温度20℃的设定温度和约30rpm转子速度下操作。一旦将搅拌钵装满,就将转子速度增加至100rpm。监控聚合物共混物熔体温度,并且当聚合物共混物温度达到聚酰胺组分的熔融峰值温度时,开启计时器。同时,降低搅拌钵温度的设定值以匹配聚酰胺的熔融峰值温度,并启动搅拌钵的空气冷却。混合三分钟后,停止转子,在此时,聚合物共混物的温度在大于聚酰胺熔融峰值温度20℃至35℃的范围内。然后在进一步加工之前,从搅拌钵中取出聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物共混物并冷却至室温(约25℃)。

[0194] 共混法E由以下步骤组成:通过减重喂料机将聚酰胺计量到具有十二个圆筒部分的43mm Berstorff同向双螺杆挤出机的第一圆筒部分中,所述双螺杆挤出机在250rpm的螺杆转速下操作。同时,经由专门配置的挤出机和用于精确进料速率的熔体泵,将丙烯酸酯共聚物计量到挤出机的第四部分中。聚酰胺/丙烯酸酯共聚物共混物的熔体温度达到约280℃。离开第十二圆筒部分之后,在进一步加工之前,将所得的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物制粒并冷却至25℃。

[0195] 聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物的生胶强度报告在表1中。

[0196] 通过在辊磨机上将聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物与附加的成分配混来制得可固化的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物。聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物B1-B11的化合物配方示于表2中。如上文测试方法部分(拉伸特性)中所述将所得的可固化的组合物固化,并根据上述ASTM法测定拉伸强度、断裂伸长率以及模量。还测定固化响应和压缩形变。所报告的固化后的组合物的数据示出固化后的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物弹性体的物理性能的改善,所述共聚物弹性体在未固化的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物的生胶强度小于约2MPa,并且以所述聚酰胺和丙烯酸酯共聚物的合并重量计,聚酰胺填料的含量在10-60重量%之间时获得。比较例可固化的组合物CE1-CE6中的每一个或者基于生胶强度大于2MPa的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物共混组合物,或者以所述聚酰胺和丙烯酸酯共聚物的合并重量计,聚酰胺的含量在范围10-60重量%之外的聚酰胺填充的丙烯酸酯共



聚物共混物。

[0197]

表 1

| 组合物         | B1  | B2  | B3  | B4  | B5  | B6  | B7 <sup>1</sup> | B8  | B9  | B10 | B11 |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------------|-----|-----|-----|-----|
| 聚合物         | %   | %   | %   | %   | %   | %   | %               | %   | %   | %   | %   |
| A1          | 95  | 80  | 60  | 95  | 80  | 60  | 40              | 40  | 35  |     |     |
| A8          |     |     |     |     |     |     |                 |     |     | 60  | 45  |
| P1          | 5   | 20  | 40  |     |     |     |                 |     |     |     |     |
| P2          |     |     |     |     |     |     |                 |     |     | 40  | 55  |
| P3          |     |     |     | 5   | 20  | 40  | 60              | 60  | 65  |     |     |
| 共混方法        | M   | M   | M   | M   | M   | M   | M               | E   | E   | E   | E   |
| 生坯强度 (MPa)  | 0.2 | 0.3 | 2.5 | 0.1 | 0.3 | 0.5 | 2.4             | 1.9 | 4.2 | 3.8 | 6.6 |
| 结晶峰值温度 (°C) | 168 | 84  | 173 | 77  | 81  | 88  | 85              | nm  | nm  | 94  | 92  |

- 1 共混方法可影响聚酰胺填充的乙烯共聚物组合物的形态。因此，组成上相同的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物的生坯强度可不同，如由共混物 B7 和 B8 所示。
- 2 nm-未测量

[0198]

表 2

| 组合物 <sup>1</sup> | CE1    | E1  | CE2    | CE3    | E2  | E3     | CE4 <sup>2</sup> | E4  | CE5    | CE6   |
|------------------|--------|-----|--------|--------|-----|--------|------------------|-----|--------|-------|
| B1               | 105.26 |     |        |        |     |        |                  |     |        |       |
| B2               |        | 125 |        |        |     |        |                  |     |        |       |
| B3               |        |     | 166.67 |        |     |        |                  |     |        |       |
| B4               |        |     |        | 105.26 |     |        |                  |     |        |       |
| B5               |        |     |        |        | 125 |        |                  |     |        |       |
| B6               |        |     |        |        |     | 166.67 |                  |     |        |       |
| B7               |        |     |        |        |     |        | 250              |     |        |       |
| B8               |        |     |        |        |     |        |                  | 250 |        |       |
| B9               |        |     |        |        |     |        |                  |     | 166.67 |       |
| B10              |        |     |        |        |     |        |                  |     |        | 222.2 |
| 固化剂 I            | 0.6    | 0.6 | 0.6    | 0.6    | 0.6 | 0.6    | 0.6              | 0.6 | 0.6    | 0.6   |
| 促进剂 I            | 1      | 1   | 1      | 1      | 1   | 1      | 1                | 1   | 1      | 1     |
| 减焦剂              | 0.5    | 0.5 | 0.5    | 0.5    | 0.5 | 0.5    | 0.5              | 0.5 | 0.5    | 0.5   |

[0199]

表 2 (续)

|                         |     |     |      |     |     |      |      |      |      |      |   |   |
|-------------------------|-----|-----|------|-----|-----|------|------|------|------|------|---|---|
| 加工助剂                    | 0.5 | 0.5 | 0.5  | 0.5 | 0.5 | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 1 | 1 |
| AO-1                    | 2   | 2   | 2    | 2   | 2   | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2 | 2 |
| 固化响应                    |     |     |      |     |     |      |      |      |      |      |   |   |
| MI (dN-m)               | 0.9 | 1.2 | 3.8  | 0.8 | 1.3 | 2.4  | 10.6 | 4.1  | 2.9  | 5.7  |   |   |
| MH (dN-m)               | 4.2 | 6.3 | 16.2 | 4.3 | 5.5 | 10.6 | 24.3 | 25.9 | 19.9 | 32.6 |   |   |
| MH-ML<br>(dN-m)         | 3.3 | 5.1 | 12.4 | 3.5 | 4.2 | 8.2  | 13.7 | 21.8 | 17   | 26.9 |   |   |
| 加压固化和后固化之后的肖氏硬度 A 和拉伸特性 |     |     |      |     |     |      |      |      |      |      |   |   |
| 肖氏硬度 A                  | 38  | 45  | 79   | 37  | 45  | 63   | 80   | 82   | 85   | 89   |   |   |
| M25 (MPa)               | 0.4 | 0.6 | 7.8  | 0.4 | 0.6 | 1.1  | 9.5  | 6.6  |      |      |   |   |
| Tb (MPa)                | 3.1 | 9.4 | 16.3 | 3.3 | 8.3 | 17.7 | 26.2 | 29.1 | 19.7 | 28.1 |   |   |
| Eb (%)                  | 450 | 355 | 75   | 465 | 350 | 255  | 90   | 120  | 19   | 23   |   |   |
| 压缩形变, 70hrs/175°C       |     |     |      |     |     |      |      |      |      |      |   |   |
| (%)                     | 28  | 29  | 76   | 26  | 29  | 30   | 54   | 46   | 93   | 92   |   |   |

- 1 可固化聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚合物组合物, 所有成分的量均以份/一百份丙烯酸酯共聚合物计。
- 2 尽管CE4 和 E4 组成上相同, 但是由于组合物 B7 和 B8 的形态和生坯强度不同, 所以拉伸特性和压缩形变不同。

[0200] 实例2

[0201] 通过使用共混方法M,以表3中所示的比率使丙烯酸酯共聚物(A5或A6)与聚酰胺P3

混合而制得两种聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物B12和B13。A5为不可通过与胺固化剂交联而固化的丙烯酸酯共聚物。A6为胺可固化的丙烯酸酯共聚物。

[0202] 表3

[0203]

| 组合物         | B12 | B13 |
|-------------|-----|-----|
|             | %   | %   |
| A5          | 75  |     |
| A6          |     | 75  |
| P3          | 25  | 25  |
| 共混方法        | M   | M   |
| 生胶强度 (MPa)  | 0.1 | 0.2 |
| 结晶峰值温度 (°C) | 150 | 154 |

[0204] 在将丙烯酸酯共聚物与聚酰胺共混后,使表3的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物冷却。然后将其在辊磨机上配混以形成可固化的组合物CE8和E5,如表4中所示。为了比较,通过研磨混合制备包含丙烯酸酯共聚物A5和A6的两种常规炭黑增强的化合物(CE7和CE9)。如上文测试方法部分中所述,将E5和CE7-CE9组合物固化,并根据上述ASTM法测定拉伸强度、断裂伸长率以及模量。还测定固化响应和压缩形变。物理性能示于表4中。

[0205] 表4

[0206]

| 组合物   | CE7 | CE8    | CE9 | E5     |
|-------|-----|--------|-----|--------|
|       | phr | phr    | phr | phr    |
| A5    | 100 |        |     |        |
| B12   |     | 133.33 |     |        |
| A6    |     |        | 100 |        |
| B13   |     |        |     | 133.33 |
| 固化剂 2 | 4   | 4      |     |        |
| 促进剂 2 | 4   | 4      |     |        |
| 固化剂 1 |     |        | 1.1 | 1.1    |
| 促进剂 3 |     |        | 1   | 1      |
| AO-1  | 2   | 2      | 2   | 2      |

[0207]

|                        |     |     |      |     |
|------------------------|-----|-----|------|-----|
| 加工助剂                   | 1   | 1   | 0.5  | 0.5 |
| N550 炭黑                | 55  |     | 30   |     |
|                        |     |     |      |     |
| 固化响应                   |     |     |      |     |
| ML (dN-m)              | 1.2 | 1   | 0.3  | 0.1 |
| MH (dN-m)              | 5.5 | 3   | 6.4  | 5.2 |
| MH-ML                  | 4.3 | 2   | 6.1  | 5.1 |
| 加压固化和后固化之后的拉伸特性和肖氏硬度 A |     |     |      |     |
| 肖氏硬度 A                 | 52  | 46  | 62   | 59  |
| Tb (MPa)               | 10  | 4.1 | 13.9 | 7.5 |
| Eb                     | 350 | 155 | 180  | 140 |
| 压缩形变, 70 小时/150℃       |     |     |      |     |
| (%)                    | 51  | 68  | 57   | 57  |

[0208] 因为A5中的氯固化位点在熔融混合聚酰胺所需的温度下分解,所以CE8具有仅为2dN-m的固化响应(MH-ML)。与基于相同丙烯酸酯橡胶但是用炭黑增强的常规化合物CE7相比,CE8的低固化响应导致较差的肖氏硬度A、拉伸强度以及压缩形变。胺可固化的橡胶(A6)在E5的聚酰胺共混物和包含炭黑的常规化合物CE9中均提供相似的固化响应。E5表现出与CE9相似的肖氏硬度A和压缩形变,以及可接受的拉伸强度。

[0209] 实例3

[0210] 使用实例1中所述的共混方法M制备三种共混组合物B14-B16,所述共混组合物由丙烯酸酯共聚物A2和聚酰胺P2组成,其中所述聚合物组分A2和P2以相同的比率存在于每种共混物中。B14-B16共混组合物仅在与熔融聚酰胺混合的过程中是否存在固化剂以及所用固化剂的类型方面有所不同。在将A2和P2与固化剂3和4混合以形成组合物B14和B15的过程中,发生丙烯酸酯共聚物组分A2的动态固化。组合物B14通过如下制得:在氧化镁(固化剂3)的存在下,使丙烯酸酯共聚物A2与聚酰胺P2混合,从而形成包含分散在聚酰胺基质中的离子交联的丙烯酸酯共聚物(镁离子聚物)的组合物。组合物B15如下制得:通过在固化剂4的存在下,使丙烯酸酯共聚物A2与聚酰胺P2混合,从而形成包含分散在聚酰胺P2中的共价交联的丙烯酸酯共聚物A2的组合物。组合物B16如下制得:通过在不存在固化剂的情况下使A2和P2混合而制得。混合并冷却后,组合物B16的生胶强度为0.3MPa,而组合物B14和B15的生胶强度分别为9.1和7.8MPa。在低于160℃的温度下,B14和B15不可加工并且在门尼粘度测定期间破碎。通过在辊磨机上进行表6中所示的成分混合而将组合物B16进一步加工以形成胺可固化的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物。使用上文测试方法部分中所述的条件,将组合物E6固化。固化响应和物理性能如表6中所示。

[0211] 表5

[0212]

| 组合物 | B14   | B15   | B16   |
|-----|-------|-------|-------|
|     | phr   | phr   | phr   |
| A2  | 100   | 100   | 100   |
| P2  | 66.67 | 66.67 | 66.67 |

|           |       |       |     |
|-----------|-------|-------|-----|
| AO-1      | 0.833 | 0.833 |     |
| 固化剂3      | 2     |       |     |
| 固化剂4      |       | 0.75  |     |
| 生胶强度(MPa) | 9.1   | 7.8   | 0.3 |
| 门尼粘度      | *     | *     | 38  |

[0213] \*无数据;测试期间样品破碎

[0214] 表6

|        |                         |        |
|--------|-------------------------|--------|
| [0215] | 组合物                     | E6     |
|        |                         | Phr    |
|        | B16                     | 166.67 |
|        | 固化剂 1                   | 0.6    |
|        | 促进剂 3                   | 1      |
|        | 减焦剂                     | 0.5    |
|        | 加工助剂                    | 0.5    |
|        | AO-1                    | 2      |
|        | 固化响应                    |        |
|        | ML (dN-m)               | 3.3    |
|        | MH (dN-m)               | 7.5    |
|        | 加压固化和后固化之后的肖氏硬度 A 和拉伸特性 |        |
|        | 肖氏硬度 A                  | 58     |
|        | M25 (MPa)               | 0.9    |
|        | M50 (MPa)               | 1.5    |
|        | M100 (MPa)              | 3.7    |
|        | M200 (MPa)              | 11.2   |
|        | Tb (MPa)                | 13.9   |
|        | Eb (%)                  | 240    |

[0216] 实例4

[0217] 通过使用在250rpm的螺杆转速,261b./hr.的挤出速率以及240℃的熔体温度下操作的25mm Berstorff双螺杆挤出机进行挤出,来制备组合物B17,由60重量%丙烯酸酯共聚物A1和40重量%聚酰胺P3(尼龙6)组成的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物。挤出物是光滑且有光泽的,并且被收集并冷却至约25℃。使用共混物B17,通过在大约50℃的批处理温度下与表7中所示的成分辊磨机混合而制备组合物E7。E7的固化响应、初始拉伸特性以及热空气老化性能也列出在表7中。使用在150rpm的螺杆转速、201b./hr.的输出速率,以及240℃的熔体温度下操作的相同设备,制备组合物B18,60%丙烯酸酯共聚物A1和40%聚酰胺P6的共混物。挤出物是粗糙、强壮且坚韧的,并如丙烯酸酯弹性体已部分交联或凝胶那样表现。将熔体温度提高至250℃试图制备光滑的挤出物,然而不具有改善。然后分步减小聚酰胺P6的进料速率,并且当聚合物共混物中的P6含量下降至25%时,消除挤出物的粗糙度。

[0218] 表7

[0219]

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| 组合物                             | E7     |
|                                 | phr    |
| B17                             | 166.67 |
| 固化剂 1                           | 0.6    |
| 促进剂 1                           | 1      |
| AO-2                            | 0.91   |
| 加工助剂                            | 1      |
| 固化响应                            |        |
| ML (dN-m)                       | 0.7    |
| MH (dN-m)                       | 12.7   |
| 加压固化和后固化之后的肖氏硬度 A 和拉伸特性         |        |
| 肖氏硬度 A                          | 65     |
| Tb (MPa)                        | 19.3   |
| Eb (%)                          | 290    |
| 在 190℃ 下热空气老化 3 周后的肖氏硬度 A 和拉伸特性 |        |
| 肖氏硬度 A                          | 57     |
| Tb (MPa)                        | 10.3   |
| Eb (%)                          | 180    |

[0220] 实例5

[0221] 通过使用在150rpm的螺杆转速,20lb./hr.的挤出速率以及250℃的熔体温度下操作的25mm Berstorff双螺杆挤出机进行挤出,来制备组合物B19,60重量%丙烯酸酯共聚物A8和40重量%聚酰胺P7(尼龙6)的共混物。挤出物是光滑且有光泽的,被收集并冷却至约25℃,并与表8中所示的成分辊磨机配混以制备组合物E8。组合物E8表现出优异的固化响应、初始性能、以及热空气老化性能。使用在相同螺杆转速和挤出速率,但是在280℃的熔体温度下操作的相同设备来制备组合物B20,60重量%丙烯酸酯共聚物A8和40%聚酰胺P4的共混物。挤出物是粗糙、强壮且坚韧的,并如丙烯酸酯弹性体部分已交联或凝胶那样表现。

[0222] 表8

[0223]

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| 组合物                             | E8     |
|                                 | phr    |
| B19                             | 166.67 |
| 固化剂 1                           | 0.6    |
| 促进剂 1                           | 1      |
| AO-2                            | 0.91   |
| 加工助剂                            | 1      |
| 固化响应                            |        |
| ML (dN-m)                       | 0.89   |
| MH (dN-m)                       | 8.5    |
| 加压固化和后固化之后的肖氏硬度 A 和拉伸特性         |        |
| 肖氏硬度 A                          | 60     |
| Tb (MPa)                        | 18     |
| Eb (%)                          | 325    |
| 在 190℃ 下热空气老化 3 周后的肖氏硬度 A 和拉伸特性 |        |
| 肖氏硬度 A                          | 53     |
| Tb (MPa)                        | 8.1    |
| Eb (%)                          | 165    |

[0224] 实例6

[0225] 使用Haake Rheocord<sup>®</sup>搅拌器制得表9中所示的组合物,其中所有量均以重量百分比计。就聚合物共混物B21-B29中每一种而言,向加热搅拌钵 中加入丙烯酸酯共聚物A1以及第二聚合物组分(比较聚合物CP1-CP6之一或丙烯酸共聚物A3),并在50rpm下加工3分钟。然后如果所述聚合物为半结晶热塑性树脂,则将聚合物共混物的温度维持在高于第二聚合物组分的熔融峰值温度大约20℃的点,或如果第二聚合物为无定形弹性体,则维持在60℃。加工(混合)温度列出在表9中。在加工之前,将聚合物CP3、CP6、P2以及P4在真空炉中于120℃下干燥4小时。加工后,将共混组合物冷却至室温(约25℃)。

[0226] 表9

[0227]

| 组合物 | B21 | B22 | B23 | B24 | B25 | B26 | B27 | B28 | B29 |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|     | %   | %   | %   | %   | %   | %   | %   | %   | %   |
| A1  | 75  | 75  | 75  | 75  | 75  | 75  | 75  | 75  | 75  |
| CP1 | 25  |     |     |     |     |     |     |     |     |
| CP2 |     | 25  |     |     |     |     |     |     |     |
| CP3 |     |     | 25  |     |     |     |     |     |     |
| CP4 |     |     |     | 25  |     |     |     |     |     |
| CP5 |     |     |     |     | 25  |     |     |     |     |
| A3  |     |     |     |     |     | 25  |     |     |     |
| CP6 |     |     |     |     |     |     | 25  |     |     |
| P2  |     |     |     |     |     |     |     | 25  |     |



|          |    |     |     |    |     |    |     |     |     |
|----------|----|-----|-----|----|-----|----|-----|-----|-----|
| P4       |    |     |     |    |     |    |     |     | 25  |
| 混合温度(°C) | 80 | 140 | 240 | 60 | 200 | 60 | 240 | 240 | 280 |

[0228] 通过在辊磨机上将表10中所列的成分混合,由共混物B21-B29制得可固化的组合物CE10至CE17、E9和E10。组合物CE10为不包含聚酰胺填料的丙烯酸酯共聚物对照化合物。固化响应、拉伸特性、肖氏硬度A、以及压缩形变数据也示于表中。

[0229] 固化响应数据指示CE11至CE16组合物具有弱固化响应,使得在一些情况下,MH-ML差值小于2.5dN-m,并且在所有情况下,MH-ML均小于4.0dN-m。除CE17之外,所有比较例都表现出比不包含第二聚合物组分的丙烯酸酯共聚物对照组合物(CE10)的固化响应更小的固化响应。

[0230] 在根据本文测试方法部分中所述的条件下加压固化和后固化之后,组合物E9和E10(其为为本发明的组合物)表现出比较例组合物中任一种都无法比拟的肖氏硬度A、耐热老化性以及压缩形变的组合。具体地,E9和 E10组合物表现出以下值:肖氏硬度A大于40、在190℃下热空气老化三周后的断裂伸长率大于100%、以及断裂伸长率从未老化值的变化小于50%。

[0231]

表 10

| 组合物   | CE10 | CE11  | CE12   | CE13   | CE14   | CE15   | CE16   | CE17   | E9     | E10    |
|-------|------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|       | phr  | phr   | phr    | phr    | phr    | phr    | phr    | phr    | phr    | phr    |
| A1    | 100  |       |        |        |        |        |        |        |        |        |
| B21   |      | 133.3 |        |        |        |        |        |        |        |        |
| B22   |      |       | 133.33 |        |        |        |        |        |        |        |
| B23   |      |       |        | 133.33 |        |        |        |        |        |        |
| B24   |      |       |        |        | 133.33 |        |        |        |        |        |
| B25   |      |       |        |        |        | 133.33 |        |        |        |        |
| B26   |      |       |        |        |        |        | 133.33 |        |        |        |
| B27   |      |       |        |        |        |        |        | 133.33 |        |        |
| B28   |      |       |        |        |        |        |        |        | 133.33 |        |
| B29   |      |       |        |        |        |        |        |        |        | 133.33 |
| 固化剂 I | 1    | 1     | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      |
| 促进剂 I | 1    | 1     | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      |

[0232]

表 10 (续)

|              |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 减焦剂          | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| AO-I         | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   |
| 加工助剂         | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 固化响应         |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
| ML (dN-m)    | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 1.1 | 0.2 | 0.6 | 0.3 | 2.0 | 1.1 | 2.2 |     |     |
| MH (dN-m)    | 4.8 | 2.9 | 3.0 | 3.6 | 3.6 | 1.0 | 3.6 | 3.9 | 8.2 | 8.6 | 7.6 |     |     |
| MH-ML (dN-m) | 4.6 | 2.7 | 2.8 | 2.5 | 2.5 | 0.8 | 3   | 3.6 | 6.2 | 7.5 | 5.4 |     |     |

[0233]

表 10 (续)

| 加压固化和后固化之后的拉伸特性和肖氏硬度 A   |      |     |     |     |                 |     |     |     |     |     |      |      |      |
|--------------------------|------|-----|-----|-----|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
| 肖氏硬度 A                   | 36   | 39  | 55  | 35  | nm <sup>1</sup> | 51  | 30  | 50  | 49  | 49  | 49   | 49   | 49   |
| M50 (MPa)                | 0.55 | 0.7 | 1.7 | 0.6 |                 | 1.2 | 0.4 | 1   | 1   | 1   | 0.9  | 0.9  | 0.9  |
| Tb (MPa)                 | 2.4  | 5.5 | 7.3 | 3.9 |                 | 9.2 | 1.6 | 9.5 | 6.9 | 6.9 | 11.2 | 11.2 | 11.2 |
| Eb (%)                   | 470  | 570 | 500 | 360 |                 | 390 | 415 | 315 | 230 | 230 | 260  | 260  | 260  |
| 在 190°C 下一周后的拉伸特性和肖氏硬度 A |      |     |     |     |                 |     |     |     |     |     |      |      |      |
| 肖氏硬度 A                   | 32   | 34  | 50  | 30  | nm <sup>1</sup> | 47  | 25  | 49  | 48  | 48  | 49   | 49   | 49   |
| M50 (MPa)                | 0.4  | 0.5 | 1   | 0.5 |                 | 0.9 | 0.3 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 1    | 1    | 1    |
| Tb (MPa)                 | 1.7  | 2.5 | 1.5 | 2.4 |                 | 7.9 | 1.4 | 8.9 | 7.3 | 7.3 | 9.4  | 9.4  | 9.4  |
| Eb (%)                   | 440  | 460 | 120 | 350 |                 | 355 | 460 | 250 | 205 | 205 | 270  | 270  | 270  |
| 在 190°C 下两周后的拉伸特性和肖氏硬度 A |      |     |     |     |                 |     |     |     |     |     |      |      |      |
| 肖氏硬度 A                   | 24   | 30  | 53  | 29  | nm <sup>1</sup> | 45  | 20  | 49  | 45  | 45  | 46   | 46   | 46   |
| M50 (MPa)                | 0.3  | 0.5 |     | 0.4 |                 | 1.0 | 0.2 | 1.0 | 0.7 | 0.7 | 0.7  | 0.7  | 0.7  |
| Tb (MPa)                 | 0.8  | 2.2 | 1.9 | 1.6 |                 | 4.8 | 2.5 | 4.3 | 5.9 | 5.9 | 5    | 5    | 5    |
| Eb (%)                   | 230  | 125 | 5   | 215 |                 | 185 | 290 | 150 | 220 | 220 | 185  | 185  | 185  |
| 在 190°C 下三周后的拉伸特性和肖氏硬度 A |      |     |     |     |                 |     |     |     |     |     |      |      |      |
| 肖氏硬度 A                   | 30   | 43  | 57  | 33  | nm <sup>1</sup> | 50  | 25  | 50  | 45  | 45  | 45   | 45   | 45   |
| M50 (MPa)                | 0.3  | 1   |     | 0.5 |                 | 1.7 | 0.3 | 1.5 | 0.6 | 0.6 | 0.7  | 0.7  | 0.7  |
| Tb (MPa)                 | 1    | 1.5 | 2.4 | 1.5 |                 | 6.6 | 1   | 4.3 | 3.9 | 3.9 | 3.8  | 3.8  | 3.8  |
| Eb (%)                   | 180  | 80  | 15  | 140 |                 | 130 | 145 | 105 | 180 | 180 | 150  | 150  | 150  |

[0234]

表 10 (续)

| 在 190℃下三周后肖氏硬度 A 和断裂伸长率的变化 |     |     |     |     |                 |     |     |     |     |     |  |  |
|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|--|--|
| 肖氏硬度 A (点)                 | -6  | 4   | 3   | -2  |                 | -1  | -6  | 1   | -4  | -3  |  |  |
| Eb (%)                     | -62 | -86 | -97 | -61 |                 | -67 | -65 | -67 | -22 | -42 |  |  |
| 压缩形变, 70 小时/150℃           |     |     |     |     |                 |     |     |     |     |     |  |  |
| (%)                        | 19  | 22  | 13  | 32  | nm <sup>1</sup> | 41  | 19  | 24  | 14  | 19  |  |  |

1 未测量-化合物不固化

[0235] 实例7

[0236] 通过使用在200rpm的螺杆转速,11.8kg/小时的挤出速率以及260℃的熔体温度下

操作的25mm Berstorff双螺杆挤出机进行挤出,来制备组合物B30,由62.5重量%丙烯酸酯共聚物A1和37.5重量%聚酰胺P3(尼龙6)组成的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物。在进一步加工之前,将共混物冷却至25℃。通过实例1中所述的共混方法E,制备组合物B31,由55重量%丙烯酸酯共聚物A1和45重量%聚酰胺P3(尼龙6)组成的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物。聚合物共混组合物B30和B31的生胶强度报告在表11中。

[0237] 表11

[0238]

| 组合物       | B30  | B31 |
|-----------|------|-----|
|           | %    | %   |
| A1        | 62.5 | 55  |
| P3        | 37.5 | 45  |
| 生胶强度(MPa) | 0.5  | 0.5 |
| 结晶峰值温度(℃) | nm   | 100 |

[0239] 在辊磨机上将组合物B30和B31与表12中所示的成分和量混合以制备可固化的丙烯酸酯共聚物组合物E11、E12和E13。固化后的共混物在老化前和老化后的固化响应以及物理性能示于表12中。表12中所示的热老化结果指示AO-2是用于经测试的固化后的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物的三种氧化剂中最有效的。

[0240] 表12

[0241]

| 组合物   | E11 | E12    | E13    |
|-------|-----|--------|--------|
|       | phr | phr    | phr    |
| B30   | 160 |        |        |
| B31   |     | 181.82 | 181.82 |
| 固化剂 1 | 0.6 | 0.6    | 0.6    |
| 促进剂 1 | 1   | 1      | 1      |
| 减焦剂   | 0.5 |        | 0.5    |
| AO-1  | 2   |        |        |
| AO-2  |     | 2      |        |
| AO-3  |     |        | 2      |

[0242]

|                                   |      |      |      |
|-----------------------------------|------|------|------|
| 加工助剂                              | 1    | 0.5  | 0.5  |
| 固化响应                              |      |      |      |
| ML (dN-m)                         | 0.55 | 0.8  | 1.9  |
| MH (dN-m)                         | 12.1 | 11.5 | 12.5 |
| 加压固化和后固化之后的拉伸特性和肖氏硬度 A            |      |      |      |
| 肖氏硬度 A                            | 65   | 67   | 67   |
| Tb (MPa)                          | 18.5 | 15.1 | 14.6 |
| Eb (%)                            | 280  | 262  | 227  |
| 190℃下热老化 3 周后的拉伸特性和肖氏硬度 A         |      |      |      |
| 肖氏硬度 A                            | 54   | 60   | 57   |
| Tb (MPa)                          | 5.2  | 8.7  | 4.6  |
| Eb (%)                            | 122  | 142  | 101  |
| 190℃下热老化 3 周后的肖氏硬度 A、Tb、以及 Eb 的变化 |      |      |      |
| 肖氏硬度 A (点)                        | -11  | -7   | -10  |
| Tb (%)                            | -72  | -42  | -68  |
| Eb (%)                            | -56  | -46  | -56  |

[0243] 实例8

[0244] 组合物B32和B33为分别由60重量%丙烯酸酯共聚物A1和40重量%聚酰胺P8或40重量%聚酰胺P3组成的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物。B32通过实例1中所述的共混方法M制得,然而B33通过实例1的共混方法E制备。聚酰胺P8为具有125℃的玻璃化转变中点温度的无定形聚酰胺,然而聚酰胺P3具有高于160℃的熔融峰值温度。B33的特征还在于0.4MPa的生胶强度以及95℃的结晶峰值温度。

[0245] 通过使用辊磨机将B32与表13中所列的成分混合来制备可固化的丙烯酸酯共聚物组合物CE18和E14。CE18表现出较差的固化响应,因为聚酰胺P8在固化温度下为流体,然而尽管E14包含比CE18少的固化剂,但是E14也提供高固化状态。

[0246] 表13

[0247]

| 可固化的组合物 | CE18   | E14    |
|---------|--------|--------|
|         | phr    | Phr    |
| B32     | 166.67 |        |
| B33     |        | 166.67 |
| 固化剂 1   | 0.6    | 0.45   |
| 促进剂 1   | 1      | 1      |

[0248]

|           |     |     |
|-----------|-----|-----|
| 减焦剂       | 0.5 | 0.5 |
| 加工助剂      | 0.5 | 0.5 |
| AO-1      | 2   | 2   |
| 固化响应      |     |     |
| ML (dN-m) | 1.2 | 0.9 |
| MH (dN-m) | 3.1 | 7.9 |
| MH-ML     | 1.9 | 7   |

[0249] 实例9

[0250] 通过将60份丙烯酸酯共聚物(A1、A2或A4)与40份聚酰胺(P1、P2、P3、P5或P7)混合来制得一系列聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物,B34-B48。表I中的共混物B3也包括在该系列中。使用实例1中所述的共混方法M制得聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物共混物。表14列出了制得的共混物组合物,连同所述共混物的生胶强度和门尼粘度。这些结果表明当聚酰胺具有大于约0.9dL/g的特性粘度时,丙烯酸酯共聚物A1形成共混物,所述共混物包含40重量%聚酰胺并具有低生胶强度和门尼粘度。丙烯酸酯共聚物A2使用所列聚酰胺类型中任一种形成共混物,所述共混物包含40重量%聚酰胺并具有低生胶强度和门尼粘度。丙烯酸酯共聚物A4仅使用具有大于1.3dL/g的特性粘度的聚酰胺形成共混物,所述共混物包含40重量%聚酰胺并具有低生胶强度和门尼粘度。

[0251] 基于表14的某些共混物的可固化的组合物及其性能示于表15中(共混物B3的相似结果可见于表2,化合物CE3)。这些结果表明,当共混物的生胶强度小于约2MPa时,在给定类型的丙烯酸酯共聚物内,聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物表现出优异的弹性性能如Eb以及抗压缩永久变形性能。



[0252]

表 14

| 组合物            | B3   | B34 | B35 | B36 | B37 | B38 | B39 | B40 | B41 | B42 | B43 | B44 | B45 | B46 | B47  | B48 |
|----------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|
|                | %    | %   | %   | %   | %   | %   | %   | %   | %   | %   | %   | %   | %   | %   | %    | %   |
| A1             | 60   | 60  | 60  | 60  | 60  |     |     |     |     |     |     |     |     |     |      |     |
| A2             |      |     |     |     |     | 60  | 60  | 60  | 60  | 60  | 60  |     |     |     |      |     |
| A4             |      |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 60  | 60  | 60  | 60   | 60  |
| P1             | 40   |     |     |     |     | 40  |     |     |     |     |     |     |     |     |      |     |
| P2             |      | 40  |     |     |     |     | 40  |     |     |     |     | 40  |     |     |      |     |
| P7             |      |     | 40  |     |     |     |     | 40  |     |     |     |     | 40  |     |      |     |
| P3             |      |     |     |     |     |     |     |     | 40  |     |     |     |     | 40  |      |     |
| P5             |      |     |     | 40  |     |     |     |     |     | 40  |     |     |     |     | 40   |     |
| P9             |      |     |     |     | 40  |     |     |     |     |     | 40  |     |     |     |      | 40  |
| 生坏强度 (MPa)     | 2.5  | 0.5 | 0.5 | 0.8 | 0.5 | 0.4 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.4 | 0.3 | 2.9 | 2.9 | 1   | 3.6  | 1   |
| 门尼粘度<br>(门尼单位) | >220 | 71  | 71  | 76  | 69  | 40  | 42  | 41  | 40  | 49  | 43  | 137 | 126 | 57  | >220 | 58  |

[0253] 表15

[0254]

| 组合物                     | E15    | E16    | E17    | CE19   | E18    | E19    |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                         | phr    | phr    | phr    | phr    | phr    | phr    |
| B37                     | 166.67 |        |        |        |        |        |
| B38                     |        | 166.67 |        |        |        |        |
| B43                     |        |        | 166.67 |        |        |        |
| B44                     |        |        |        | 166.67 |        |        |
| B46                     |        |        |        |        | 166.67 |        |
| B48                     |        |        |        |        |        | 166.67 |
| 固化剂 1                   | 0.6    | 0.6    | 0.6    | 0.6    | 0.6    | 0.6    |
| 促进剂 1                   | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      |
| 减焦剂                     | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    |
| 加工助剂                    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    |
| AO-1                    | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
| 固化响应                    |        |        |        |        |        |        |
| ML (dN-m)               | 1.8    | 0.9    | 1.4    | 2.9    | 1.5    | 1.9    |
| MH (dN-m)               | 12.8   | 7.6    | 7.9    | 14.5   | 8.1    | 8      |
| 加压固化和后固化之后的肖氏硬度 A 和拉伸特性 |        |        |        |        |        |        |
| 肖氏硬度 A                  | 65     | 65     | 62     | 80     | 64     | 67     |
| M25 (MPa)               | 1.3    | 1.5    | 1      | 12.8   | 4.2    | 4.9    |
| Tb (MPa)                | 15.4   | 9.2    | 11.7   | 20.5   | 12.9   | 12.6   |
| Eb (%)                  | 235    | 215    | 230    | 50     | 90     | 80     |
| 压缩形变, 175℃下 70 小时       |        |        |        |        |        |        |
| (%)                     | 30     | 40     | 59     | 83     | 56     | 63     |

[0255] 实例10

[0256] 在以150rpm与11.8kg/hr的总聚合物输出下操作的25mm Berstorff双螺杆挤出机上制备聚合物共混组合物B49,其由73.4重量丙烯酸酯共聚物A1和26.6重量%聚酰胺4组成。共混物的熔体温度为282℃。将聚合物共混组合物挤出到水冷带上并冷却至室温(约25℃)。B49的组成和物理性能示于表16中。

[0257] 表16

[0258]

| 组合物 | B49  |
|-----|------|
|     | %    |
| A1  | 73.4 |
| P4  | 26.6 |

[0259]

|           |     |
|-----------|-----|
| 生胶强度(MPa) | 0.4 |
| 门尼粘度      | 52  |
| 结晶峰值温度(℃) | 112 |

[0260] 使用B49作为聚合物共混物组分,在辊磨机上制得具有表17中所示组成的可固化的丙烯酸酯共聚物组合物E20、E21、和E22。使用丙烯酸酯共聚物A1和常规增强填料炭黑,以

相同方式制得可固化的丙烯酸酯共聚物组合物CE20。表17中的所有组合物均固化完全并具有良好的初始物理性能。在190℃下热老化3周之后,E20、E21和E22保持大于100%的拉伸断裂伸长率,然而在190℃下热老化仅两周之后,CE20就表现出小于100%的拉伸断裂伸长率。

[0261] 表17

[0262]

| 组合物                       | E20   | E21   | E22   | CE20 |
|---------------------------|-------|-------|-------|------|
|                           | phr   | phr   | phr   | phr  |
| B49                       | 136.2 | 136.2 | 136.2 |      |
| Al                        |       |       |       | 100  |
| 固化剂 1                     | 0.55  | 0.7   | 0.95  | 1.1  |
| 促进剂 1                     | 2     | 1     | 1     | 2    |
| 减焦剂                       | 0.5   | 0.5   | 0.5   |      |
| 加工助剂                      | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5  |
| AO-I                      | 2     | 2     | 2     | 4    |
| N550 炭黑                   |       |       |       | 45   |
| 固化响应                      |       |       |       |      |
| ML (dN-m)                 | 0.7   | 0.7   | 0.6   | 0.7  |
| MH (n-m)                  | 7.8   | 9.7   | 10.2  | 12.9 |
| T'50 (分钟)                 | 3.2   | 4.3   | 5.3   | 2.5  |
| T'90 (分钟)                 | 9.7   | 13.9  | 16.1  | 7.7  |
| 加压固化和后固化之后的拉伸特性和肖氏硬度 A    |       |       |       |      |
| 肖氏硬度 A                    | 54    | 54    | 54    | 66   |
| M50 (MPa)                 | 1.1   | 1.2   | 1.2   | 1.9  |
| M100 (MPa)                | 2.0   | 2.2   | 2.4   | 4    |
| M200 (MPa)                | 6.4   | 8.0   | 10.0  | 11.6 |
| Tb (MPa)                  | 16.4  | 17.3  | 19.7  | 24   |
| Eb (%)                    | 320   | 300   | 270   | 400  |
| 190℃下热老化 2 周后的拉伸特性和肖氏硬度 A |       |       |       |      |
| 肖氏硬度 A                    | 47    | 50    | 50    | 75   |
| M50 (MPa)                 | 0.8   | 0.8   | 0.9   | 4.4  |

[0263]

|            |     |     |     |  |
|------------|-----|-----|-----|--|
| M100 (MPa) | 1.5 | 1.4 | 1.7 |  |
|------------|-----|-----|-----|--|

[0264] 表17续

[0265]

|                              |     |     |     |     |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| M200 (MPa)                   | 5.4 | 5   | 7.6 |     |
| Tb (MPa)                     | 5.9 | 8.7 | 8.6 | 6.4 |
| Eb (%)                       | 210 | 250 | 210 | 80  |
| Eb 和肖氏硬度 A 的变化               |     |     |     |     |
| Eb (%)                       | -34 | -17 | -22 | -80 |
| 肖氏硬度 A (点)                   | -7  | -4  | -4  | 9   |
| 在 190℃ 下热老化 3 周后的拉伸特性和肖氏硬度 A |     |     |     |     |
| 肖氏硬度 A                       | 45  | 47  | 48  | 未测试 |
| M50 (MPa)                    | 0.9 | 0.8 | 0.9 | 测试  |
| M100 (MPa)                   | 2.1 | 2   | 2.1 |     |
| Tb (MPa)                     | 3.7 | 2.6 | 3   |     |
| Eb (%)                       | 130 | 110 | 115 |     |
| 压缩形变, 25% 压缩, 在 150℃ 下 70 小时 |     |     |     |     |
| (%)                          | 20  | 14  | 14  | 20  |

[0266] 实例11

[0267] 通过将组合物B8, 实例1中所述的60重量%聚酰胺与40重量%丙烯酸酯共聚物A1的共混物, 与足量丙烯酸酯胶状橡胶共混以使聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物中的聚酰胺含量降低至40重量%, 来制得一系列可固化的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物。该混合过程经由在小于160℃的温度下, 即在小于聚酰胺的熔融峰值温度的温度下研磨混合而容易地完成。在进行稀释的同时, 加入固化剂和其它成分。可固化的组合物及其性能示于表18中。在初始时和在190℃下热老化两周后, 组合物E23、E24和E25都表现出良好的固化响应、抗压缩永久变形性能以及拉伸特性。

[0268] 表18

| 组合物   | E23    | E24    | E25    |
|-------|--------|--------|--------|
|       | phr    | phr    | phr    |
| B8    | 111.11 | 111.11 | 111.11 |
| A1    | 55.55  |        |        |
| A3    |        | 55.55  |        |
| A4    |        |        | 55.55  |
| 固化剂 1 | 0.6    | 0.6    | 0.6    |
| 促进剂 1 | 1      | 1      | 1      |
| 减焦剂   | 0.5    | 0.5    | 0.5    |

[0269]

[0270]

|                                |      |      |      |
|--------------------------------|------|------|------|
| 加工助剂                           | 1    | 1    | 1    |
| AO-1                           | 2    | 2    | 2    |
| 固化响应                           |      |      |      |
| ML (dN-m)                      | 0.96 | 1.3  | 1.3  |
| MH (dN-m)                      | 11.3 | 10.5 | 10.3 |
| 加压固化和后固化之后的拉伸特性和肖氏硬度 A         |      |      |      |
| 肖氏硬度 A                         | 63   | 61   | 60   |
| Tb (MPa)                       | 21.3 | 17.5 | 18.4 |
| Eb (%)                         | 270  | 170  | 195  |
| 在 190℃ 下热空气老化 2 周后的拉伸特性和肖氏硬度 A |      |      |      |
| 肖氏硬度 A                         | 55   | 52   | 52   |
| M25 (MPa)                      | 0.74 | 0.71 | 0.68 |
| M50 (MPa)                      | 1.2  | 1.5  | 1.3  |
| M100 (MPa)                     | 3.3  | 6.3  | 5.3  |
| Tb (MPa)                       | 6.5  | 8.3  | 7.8  |
| Eb (%)                         | 135  | 116  | 125  |

[0271] 表18(续)

[0272]

|                    |    |    |    |
|--------------------|----|----|----|
| 压缩形变, 175℃ 下 70 小时 |    |    |    |
| (%)                | 34 | 30 | 28 |

[0273] 实例12

[0274] 使用实例1的共混方法M, 制得两种聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物共混组合物, B50和B51, 所述共混组合物具有如表19中所示以重量百分比计的组成。

[0275] 表19

[0276]

| 组合物       | B50 | B51 |
|-----------|-----|-----|
|           | %   | %   |
| A3        | 80  |     |
| A4        |     | 80  |
| P2        | 20  | 20  |
| 生胶强度(MPa) | 0.1 | 0.3 |
| 结晶峰值温度(℃) | 82  | 80  |

[0277] 通过将B50和B51与表20中的成分球磨机混合来制备可固化的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物化合物。组合物CE21和CE22包含高含量(55phr)的N550炭黑填料并且不含聚酰胺, 组合物CE23和CE24包含低含量(15phr)的N550炭黑填料且不含聚酰胺, 组合物CE25和CE26不含炭黑或聚酰胺填料, 并且组合物E26和E27包含聚酰胺和低含量(15phr)的N550炭黑填料。可通过从仅包含炭黑填料的相应化合物的肖氏硬度A中减去不含炭黑的化合物的肖氏硬度A来计算归因于固化后的丙烯酸酯共聚物组合物中的15phr和55phr炭黑的肖氏硬度A的增加。使用这种计算方法表明取决于组合物中的丙烯酸酯共聚物, 丙烯酸酯共聚物组合物中存在55phrN550使肖氏硬度A增加了多于40点, 然而存在15phr使肖氏硬度A增加了10

至11点。

[0278] 因为E26和E27依赖于仅微量增强的炭黑,所以它们表现出优于CE21和CE22的热老化,如由在190℃下热老化3周后,断裂伸长率和肖氏硬度A的较低变化百分比所指示。

[0279]

表 20

| 组合物       | CE21 | CE22 | CE23 | CE24 | CE25 | CE26 | E26 | E27 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|
|           | phr  | phr  | phr  | phr  | phr  | phr  | phr | phr |
| A3        | 100  |      | 100  |      | 100  |      |     |     |
| A4        |      | 100  |      | 100  |      | 100  |     |     |
| B50       |      |      |      |      |      |      | 125 |     |
| B51       |      |      |      |      |      |      |     | 125 |
| 固化剂 I     | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6 | 0.6 |
| 促进剂 I     | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1   | 1   |
| 减焦剂       | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6 | 0.6 |
| AO-1      | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2   | 2   |
| 加工助剂      | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5 | 0.5 |
| N550 炭黑   | 55   | 55   | 15   | 15   |      |      | 15  | 15  |
| 固化响应      |      |      |      |      |      |      |     |     |
| ML (dN-m) | 1.1  | 0.9  | 0.7  | 0.8  | 0.4  | 0.5  | 1.1 | 0.8 |
| MH (dN-m) | 8.3  | 7.9  | 3.7  | 3.7  | 2.4  | 2.5  | 5.8 | 5.3 |

[0280]

表 20 (续)

| 加压固化和后固化之后的肖氏硬度 A 和拉伸特性  |      |      |     |     |     |     |      |      |  |  |  |  |
|--------------------------|------|------|-----|-----|-----|-----|------|------|--|--|--|--|
| 肖氏硬度 A (1 秒)             | 59   | 62   | 27  | 26  | 17  | 15  | 42   | 47   |  |  |  |  |
| M50 (MPa)                | 1.4  | 1.5  | 0.5 | 0.4 | 0.2 | 0.2 | 1.7  | 1.9  |  |  |  |  |
| M100 (MPa)               | 3.1  | 3.3  | 0.9 | 0.7 | 0.4 | 0.3 | 4.7  | 5.13 |  |  |  |  |
| M200 (MPa)               | 9    | 9.8  | 3.4 | 2.1 | 1   | 0.5 |      | 12.2 |  |  |  |  |
| Tb (MPa)                 | 12.5 | 12.8 | 6.1 | 4.7 | 1.4 | 1.1 | 11.1 | 12.6 |  |  |  |  |
| Eb (%)                   | 280  | 270  | 275 | 295 | 250 | 280 | 190  | 210  |  |  |  |  |
| 由 N550 炭黑引起的肖氏硬<br>度 A 点 | 42   | 47   | 10  | 11  | 0   | 0   | 10   | 11   |  |  |  |  |
| 在 190°C 下热老化 3 周         |      |      |     |     |     |     |      |      |  |  |  |  |
| 肖氏硬度 A                   | 85   | 75   | 未测试 | 未测试 | 未测试 | 未测试 | 46   | 47   |  |  |  |  |
| M50 (MPa)                | 6.3  | 5    | 测试  | 测试  | 测试  | 测试  | 1.3  | 1.2  |  |  |  |  |
| M100 (MPa)               |      |      |     |     |     |     | 4    | 3    |  |  |  |  |
| Tb (MPa)                 | 7.1  | 6.4  |     |     |     |     | 4.6  | 6.2  |  |  |  |  |
| Eb (%)                   | 70   | 90   |     |     |     |     | 120  | 180  |  |  |  |  |
| 在 190C 下 3 周后的肖氏硬度 A 的变化 |      |      |     |     |     |     |      |      |  |  |  |  |
| 点                        | 26   | 13   |     |     |     |     | 4    | 0    |  |  |  |  |
| 在 190°C 下 3 周后 Eb 的变化%   |      |      |     |     |     |     |      |      |  |  |  |  |
| 变化%                      | -75  | -67  |     |     |     |     | -37  | -14  |  |  |  |  |

[0281] 实例13

[0282] 通过在辊磨机上将如实例7中所述制得的组合物B31与表21所示的成分配混，来制

得一系列可固化的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物,E28-E30以及CE27。组合物B31包含45重量%聚酰胺P3和55重量%丙烯酸酯共聚物A1。除了利用炭黑代替聚酰胺作为填料之外,以基本上相同的方式制得第二系列可固化的丙烯酸酯共聚物,CE28-CE32。如表21中所示,就可固化的共聚物组合物E28-E30以及CE27而言,B31的聚酰胺含量用增加量的丙烯酸酯共聚物连续稀释,然而N550炭黑的浓度增加以维持固化后的组合物中大约恒定的肖氏硬度A。CE28-CE31仅包含炭黑作为增强填料,然而CE32为既不包含炭黑也不包含聚酰胺填料的未增强化合物。CE28-CE32的肖氏硬度A值允许计算由N550炭黑贡献的肖氏硬度A点,其范围从E28的零点到CE28的28点。

[0283] 在190℃下热空气老化两周和三周后,其中炭黑贡献了小于约20点肖氏硬度A的固化后的样品E28-E30,表现出比由炭黑获得多于20点肖氏硬度A的固化后的样品CE27和CE28更大的拉升强度和伸长率。在热老化期间,固化后的样品E28-E30还表现出比固化后的样品CE27和CE28更小的肖氏硬度A的变化。



[0284]

表 21

| 组合物                     | E28   | E29   | E30  | CE27 | CE28 | CE29 | CE30 | CE31 | CE32 |
|-------------------------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
|                         | phr   | phr   | phr  | phr  | phr  | phr  | phr  | phr  | phr  |
| B31                     | 181.8 | 133.3 | 88.9 | 44.4 | 0    |      |      |      |      |
| A1                      |       | 26.7  | 51.1 | 75.6 | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| 固化剂 1                   | 1     | 1     | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
| 促进剂 1                   | 1     | 1     | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
| AO-2                    | 1     | 1     | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
| 加工助剂                    | 0.5   | 0.5   | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  |
| N550 炭黑                 | 0     | 15    | 25   | 35   | 45   | 15   | 25   | 35   |      |
| 固化响应                    |       |       |      |      |      |      |      |      |      |
| ML (dN-m)               | 1.7   | 1.3   | 1.1  | 0.9  | 0.9  | 0.4  | 0.5  | 0.7  | 0.3  |
| MH (dN-m)               | 18.4  | 17.4  | 15.6 | 14.2 | 12.2 | 7.3  | 8.9  | 10.2 | 5.4  |
| 加压固化和后固化之后的肖氏硬度 A 和拉伸特性 |       |       |      |      |      |      |      |      |      |
| 肖氏硬度 A                  | 68    | 67    | 67   | 65   | 65   | 47   | 53   | 60   | 37   |
| Tb (MPa)                | 23.5  | 22.1  | 22.6 | 23.7 | 23.7 | 18.1 | 22.6 | 23.6 | 2.3  |

[0285]

表 21 (续)

|                                |      |      |      |      |     |     |     |     |     |
|--------------------------------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Eb (%)                         | 230  | 229  | 290  | 345  | 425 | 520 | 510 | 475 | 450 |
| 肖氏硬度 A 点<br>归因于 N550           | 0    | 10   | 16   | 23   | 28  | 10  | 16  | 23  | 0   |
| 在 190℃下热空气老化 2 周后的肖氏硬度 A 和拉伸特性 |      |      |      |      |     |     |     |     |     |
| 肖氏硬度 A                         | 65   | 65   | 68   | 70   | 80  |     |     |     |     |
| Tb (MPa)                       | 11.5 | 14.9 | 13.6 | 10.7 | 4.9 |     |     |     |     |
| Eb (%)                         | 150  | 160  | 145  | 115  | 35  |     |     |     |     |
| 在 190℃下热空气老化 3 周后的肖氏硬度 A 和拉伸特性 |      |      |      |      |     |     |     |     |     |
| 肖氏硬度 A                         | 62   | 65   | 68   | 77   | 88  |     |     |     |     |
| Tb (MPa)                       | 8.4  | 9.6  | 5.9  | 5    | 5.5 |     |     |     |     |
| Eb (%)                         | 120  | 105  | 70   | 45   | 5   |     |     |     |     |

[0286] 实例14

[0287] 通过在辊磨机上将如实例7中所述制备的组合物B31与表22所示的成分配混，来制

得一系列可固化的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物,E31-E33。组合物B31包含45重量%聚酰胺P3和55重量%丙烯酸酯共聚物A1。除了利用N990炭黑代替聚酰胺作为填料之外,以基本上相同的方式制得第二系列可固化的丙烯酸酯共聚物,CE33-CE36。如表22中所示,就可固化的共聚物组合物E31-E33而言,B31的聚酰胺含量用增加量的丙烯酸酯共聚物连续稀释,然而N990炭黑的浓度增加以维持固化后的组合物中大约恒定的肖氏硬度A。CE33-CE36仅包含炭黑作为增强填料。将CE32(参见实例13)用作既不包含炭黑也不包含聚酰胺填料的未增强参比化合物。

[0288] N990炭黑比N550更少增强,因此需要更多的N990以增加固化后的化合物的肖氏硬度A。化合物E31-E33由N990炭黑获得小于20点的肖氏硬度A,从而与CE33相比,表现出对190℃下热空气老化两至三周的更好抗性。

[0289]

表 22

| 组合物                     | E28   | E29  | E30  | CE27 | CE28 | CE29 | CE30 |
|-------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
|                         | phr   | phr  | phr  | phr  | phr  | phr  | phr  |
|                         | 133.3 | 88.9 | 44.4 |      |      |      |      |
|                         | 26.7  | 51.1 | 75.6 | 100  | 100  | 100  | 100  |
| 固化剂 I                   | 1     | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
| 促进剂 I                   | 1     | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
| AO-2                    | 1     | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
| 加工助剂                    | 0.5   | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  |
| N990 炭黑                 | 25    | 45   | 60   | 80   | 25   | 45   | 60   |
| 固化响应                    |       |      |      |      |      |      |      |
| ML (dN-m)               | 1.5   | 1.05 | 0.78 | 0.65 | 0.36 | 0.45 | 0.51 |
| MH (dN-m)               | 17.1  | 16   | 14.1 | 12.5 | 7.3  | 9    | 10.8 |
| 加压固化和后固化之后的肖氏硬度 A 和拉伸特性 |       |      |      |      |      |      |      |
| 肖氏硬度 A                  | 67    | 65   | 61   | 61   | 44   | 49   | 54   |
| Tb (MPa)                | 20.9  | 18   | 15.3 | 12.3 | 12.4 | 13.5 | 13.5 |

[0290]

表 22 (续)

|                                  |      |      |      |     |     |     |     |
|----------------------------------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| Eb (%)                           | 250  | 290  | 335  | 385 | 485 | 470 | 475 |
| 肖氏硬度 A 点                         |      |      |      |     |     |     |     |
| 归因于 N990                         | 7    | 12   | 17   | 24  | 7   | 12  | 17  |
| 在 190 C 下热空气老化 2 周后的肖氏硬度 A 和拉伸特性 |      |      |      |     |     |     |     |
| 肖氏硬度 A                           | 59   | 64   | 63   | 67  |     |     |     |
| Tb (MPa)                         | 13.4 | 12.2 | 11.5 | 4.1 |     |     |     |
| Eb (%)                           | 170  | 160  | 165  | 60  |     |     |     |
| 在 190 C 下热空气老化 3 周后的肖氏硬度 A 和拉伸特性 |      |      |      |     |     |     |     |
| 肖氏硬度 A                           | 61   | 64   | 65   | 81  |     |     |     |
| Tb (MPa)                         | 8.7  | 8    | 5.3  | 4.1 |     |     |     |
| Eb (%)                           | 115  | 110  | 75   | 20  |     |     |     |

[0291] 实例15

[0292] 通过将如实例7所述制得的聚酰胺填充的聚丙烯酸酯共聚物组合物B31与不同含

量的二氧化硅填料和胶状丙烯酸酯共聚物A1研磨混合,制得可固化的聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物,E34、E35以及CE40。组合物B31包含45重量%聚酰胺P3和55重量%丙烯酸酯共聚物A1。除了利用二氧化硅作为化合物中的唯一填料之外,以相同方式将可固化的丙烯酸酯共聚物化合物CE37-CE39研磨混合,从而可测定归因于二氧化硅填料的肖氏硬度A的增加。可固化的组合物中的成分示于表23中。可固化的共聚物组合物E34-E35和CE40包含增加含量的二氧化硅填料,从而二氧化硅分别对固化后的化合物贡献了8点、15点、和23点肖氏硬度A。将CE32(参见实例13)用作既不包含聚酰胺也不包含二氧化硅的未增强参比化合物。化合物E34和E35由二氧化硅获得小于20点的肖氏硬度A,从而与CE40相比,在190℃下表现出对热空气老化两至三周的更好抗性。

[0293] 表23

[0294]

| 组合物                             | CE37 | CE38 | CE39 | E34  | E35  | CE40 |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|                                 | phr  | phr  | phr  | phr  | phr  | phr  |
| B31                             |      |      |      | 88.9 | 74.1 | 88.9 |
| A1                              | 100  | 100  | 100  | 51.1 | 59.2 | 51.1 |
| 固化剂 1                           | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
| 促进剂 1                           | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
| AO-2                            | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
| 加工助剂                            | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  |
| 二氧化硅                            | 12   | 24   | 36   | 12   | 24   | 36   |
| 固化响应                            |      |      |      |      |      |      |
| ML (dN-m)                       | 0.4  | 0.6  | 1.5  | 0.9  | 1.3  | 2.5  |
| MH (dN-m)                       | 5    | 4.5  | 7.9  | 10.2 | 8.7  | 13.2 |
| 加压固化和后固化之后的肖氏硬度 A 和拉伸特性         |      |      |      |      |      |      |
| 肖氏硬度 A                          | 45   | 52   | 60   | 65   | 65   | 70   |
| Tb (MPa)                        | 14.1 | 16.6 | 19.1 | 18.7 | 18.3 | 18.4 |
| Eb (%)                          | 640  | 690  | 690  | 300  | 410  | 345  |
| 肖氏硬度 A 点<br>归因于二氧化硅             | 8    | 15   | 23   | 8    | 15   | 23   |
| 在 190℃ 下热空气老化 2 周后的肖氏硬度 A 和拉伸特性 |      |      |      |      |      |      |
| 肖氏硬度 A                          |      |      |      | 60   | 64   | 68   |
| Tb (MPa)                        |      |      |      | 10.9 | 12.2 | 12.3 |

[0295]

|                                 |  |  |  |     |     |     |
|---------------------------------|--|--|--|-----|-----|-----|
| Eb (%)                          |  |  |  | 165 | 165 | 110 |
| 在 190℃ 下热空气老化 3 周后的肖氏硬度 A 和拉伸特性 |  |  |  |     |     |     |
| 肖氏硬度 A                          |  |  |  | 61  | 66  | 79  |
| Tb (MPa)                        |  |  |  | 6.5 | 5.7 | 5.8 |
| Eb (%)                          |  |  |  | 110 | 80  | 35  |

[0296] 实例16

[0297] 将聚酰胺P3低温研磨以便穿过60目筛网(0.31mm孔)。使用在室温和50rpm转子速

度下操作的 **Haake**<sup>®</sup> Rheocord 搅拌钵, 以 40 重量份聚酰胺与 60 重量份丙烯酸酯共聚物的比率将经研磨的聚酰胺与丙烯酸酯共聚物 A1 混合并持续三分钟。在混合过程中, 使聚合物组合物的温度维持小于 50℃, 因此聚酰胺不熔融。为了比较, 经由实例 1 的共混方法 E 制备相同的组合物, 其中聚酰胺变成熔融的。表 24 概述了制得的共混物。

[0298] 表 24

|        |            |                  |                |
|--------|------------|------------------|----------------|
| [0299] | 组合物        | B52              | B53            |
|        |            | %                | %              |
|        | A1         | 60               | 60             |
|        | P3 低温研磨    | 40               |                |
|        | P3 粒料      |                  | 40             |
|        | 混合方法       | 低温搅拌钵,<br>聚酰胺不熔融 | 高温挤出,<br>聚酰胺熔融 |
|        | 生胶强度 (MPa) | 0.3              | 0.4            |

[0300] 分别使用组合物 B52 和 B53 制备可固化的组合物 CE41 和 E36, 如表 25 中所示。加压固化和后固化之后, CE41 表现出低拉伸强度, 其等于包含丙烯酸酯共聚物 A1 的为增强化合物 CE32 的拉伸强度。然而, 组合物 E36 表现出高拉伸强度。

[0301] 表 25

|        |                         |        |        |
|--------|-------------------------|--------|--------|
| [0302] | 组合物                     | CE41   | E36    |
|        |                         | phr    | phr    |
|        | B52                     | 166.67 |        |
|        | B53                     |        | 166.67 |
| [0303] | 固化剂 1                   | 0.6    | 0.6    |
|        | 促进剂 1                   | 1      | 1      |
|        | 减焦剂                     | 0.5    | 0.5    |
|        | 加工助剂                    | 0.5    | 0.5    |
|        | AO-1                    | 2      | 2      |
|        | 固化响应                    |        |        |
|        | ML (dN-m)               | 0.5    | 0.6    |
|        | MH (dN-m)               | 10.4   | 11.6   |
|        | 加压固化和后固化之后的肖氏硬度 A 和拉伸特性 |        |        |
|        | 肖氏硬度 A                  | 63     | 64     |
|        | Tb (MPa)                | 2.1    | 14.8   |
|        | Eb (%)                  | 203    | 235    |

[0304] 实例 17

[0305] 在 150rpm 下操作的 25mm Berstorff 双螺杆挤出机中制备聚酰胺填充的丙烯酸酯共聚物组合物 B54、B55、和 B56。将圆筒温度设定在高于用于共混物中的聚酰胺的熔融峰值温度 10℃。收集共混物并冷却至约 25℃。B54-B56 的组合物和生胶强度示于表 26 中。

[0306] 表 26

[0307]

| 组合物       | B54 | B55 | B56 |
|-----------|-----|-----|-----|
|           | %   | %   | %   |
| A1        | 75  |     |     |
| A2        |     | 60  |     |
| A7        |     |     | 75  |
| P4        |     |     | 25  |
| P5        |     | 40  |     |
| P6        | 25  |     |     |
| 生胶强度(MPa) | 0.4 | 0.4 | 0.5 |

[0308] 将共混物B54-B56在辊磨机上混合以形成可固化的组合物E37-E39,如表27中所示。由与E37-E39相同的丙烯酸酯共聚物制得比较可固化的组合物CE42-CE44,但是包含碳黑作为唯一的增强填料。所述可固化的组合物固化良好并在加压固化和后固化之后表现出良好的性能。然而,在190℃下热空气老化2周后,固化后的组合物E37-E39表现出比包含相同丙烯酸酯共聚物并掺入碳黑作为填料的相应固化后的比较组合物更大的拉伸强度和伸长率。组合物E38和CE43包含丙烯酸酯共聚物A2,其具有约1.3mol%的高含量共聚固化位点单体。因此,在热空气老化期间,包含A2的固化后的组合物表现出比基于包含小于1mol%共聚固化位点单体的丙烯酸酯共聚物的固化后的组合物更大的变硬和变脆趋势。

[0309] 表27



[0310]

| 组合物                             | E37   | E38   | E39   | CE42 | CE43 | CE44 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|------|------|------|
|                                 | phr   | phr   | phr   | phr  | phr  | phr  |
| B54                             | 133.3 |       |       |      |      |      |
| B55                             |       | 166.7 |       |      |      |      |
| B56                             |       |       | 133.3 |      |      |      |
| A1                              |       |       |       | 100  |      |      |
| A2                              |       |       |       |      | 100  |      |
| A7                              |       |       |       |      |      | 100  |
| 固化剂 1                           | 0.6   | 1     | 0.6   | 0.6  | 1    | 0.6  |
| 促进剂 1                           | 1     | 1     | 1     | 1    | 1    | 1    |
| AO-2                            | 1     | 1     | 1     | 1    | 1    | 1    |
| 加工助剂                            | 0.5   | 1     | 0.5   | 0.5  | 1    | 0.5  |
| N550 炭黑                         |       |       |       | 30   | 45   | 30   |
| 固化响应                            |       |       |       |      |      |      |
| ML (dN-m)                       | 0.71  | 1.57  | 0.72  | 0.6  | 0.5  | 0.6  |
| MH (dN-m)                       | 8.4   | 13.9  | 8.3   | 5.8  | 7.8  | 5.3  |
| 加压固化和后固化之后的肖氏硬度 A 和拉伸特性         |       |       |       |      |      |      |
| 肖氏硬度 A                          | 54    | 62    | 54    | 56   | 67   | 59   |
| Tb (MPa)                        | 18.7  | 23.4  | 19    | 22.4 | 19.5 | 18.5 |
| Eb (%)                          | 360   | 230   | 340   | 625  | 360  | 515  |
| 在 190℃ 下热空气老化 2 周后的肖氏硬度 A 和拉伸特性 |       |       |       |      |      |      |
| 肖氏硬度 A                          | 47    | 63    | 50    | 63   | 88   | 66   |
| Tb (MPa)                        | 8.5   | 10    | 9.4   | 5.8  | 7.5  | 6.1  |
| Eb (%)                          | 230   | 105   | 220   | 120  | 40   | 110  |
| 由于热空气老化的变化                      |       |       |       |      |      |      |
| 肖氏硬度 A (点)                      | -7    | 1     | -4    | 7    | 21   | 7    |

[0311] 表27(续)

[0312]

|       |     |     |     |     |     |     |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Tb(%) | -55 | -57 | -51 | -74 | -62 | -67 |
| Eb(%) | -35 | -55 | -35 | -81 | -89 | -79 |