



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101845157 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 09

(21) 申请号 200910261327. 3

(22) 申请日 2009. 12. 18

(30) 优先权数据

08022135. 1 2008. 12. 19 EP

(73) 专利权人 朗盛德国有限责任公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 马蒂亚斯·佐德曼 克里斯托弗·翁
斯文·布兰道

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

代理人 吴贵明 张英

(51) Int. Cl.

C08L 15/00 (2006. 01)

C08K 13/02 (2006. 01)

C08K 3/04 (2006. 01)

C08K 3/26 (2006. 01)

C08K 5/18 (2006. 01)

C08K 5/3432 (2006. 01)

C08J 3/24 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101031415 A, 2007. 09. 05,

CN 1860171 A, 2006. 11. 08,

EP 1964882 A1, 2008. 09. 03,

EP 0943657 A2, 1999. 09. 22,

US 6214922 B1, 2001. 04. 10,

审查员 孙悦健

权利要求书8页 说明书21页

(54) 发明名称

可固化的聚合物组合物

(57) 摘要

本发明提供了一种新颖的可固化的聚合物组合物及其制备方法, 该可固化的聚合物组合物的特征为一种聚胺交联剂、一种特别的交联促进剂与一种碱金属盐的一个特定的组合。本发明还提供了基于此类聚合物组合物的聚合物固化橡胶以及用于制备这种聚合物固化橡胶的一种方法, 特别是以模制品或成型部件的形式。

1. 一种可固化的聚合物组合物,包括:

(i) 一种聚合物,该聚合物具有一个聚合物主链,该主链具有衍生自下列各项的单体重复单元

(ia) 基于该聚合物按重量计至少 25% 到按重量计 99.9% 的一种第一单体,该第一单体引入至少一种二烯单体,和

(ib) 基于该聚合物按重量计在从 0 到 74.9% 的范围内的至少一种 α , β -烯键式不饱和腈单体,以及

(ic) 基于该聚合物在从按重量计 0.1% 到 20% 的范围内的至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为一种第三单体,

其中,以 (ia)、(ib) 和 (ic) 提及的所有单体单元的总和是按重量计 100%;

(ii) 基于 100 份按重量计的聚合物(i),按重量计从 0.2 份到 20 份的至少一种聚胺交联剂,

(iii) 至少一种二-或多环的氨基碱,以及

(iv) 按每 100 份聚合物组分 (i) 的重量计,按重量计 0.5 份到 30 份的至少一种碱金属盐。

2. 根据权利要求 1 所述的可固化的聚合物组合物,其中,该碱金属盐选自一种锂盐、一种钠盐、一种钾盐以及它们的混合物的组。

3. 根据权利要求 1 所述的可固化的聚合物组合物,其中,该碱金属盐选自下组,其构成为碳酸锂、碳酸钠、以及碳酸钾。

4. 根据权利要求 1 所述的可固化的聚合物组合物,包括至少一种二-或多环的氨基碱作为组分 (iii),该二-或多环的氨基碱是选自下组,其构成为:1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (DBU)、1,5-二氮杂二环 [4.3.0]-5-壬烯 (DBN)、1,4-二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO)、1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯 (TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯 (MTBD) 及其衍生物。

5. 根据权利要求 1 所述的可固化的聚合物组合物,包括:

(i) 一种可任选氢化的腈聚合物,该腈聚合物衍生于

(ia) 至少一种共轭二烯,

(ib) 至少一种 α , β -不饱和腈,以及

(ic) 至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为第三单体,

(ii) 至少一种聚胺交联剂,

(iii) 至少一种二-或多环的氨基碱,

(iv) 至少一种碱金属盐,

(v) 可任选地至少一种抗氧化剂,以及

(vi) 可任选地至少一种填充剂。

6. 根据权利要求 1 所述的可固化的聚合物组合物,包括:

(i) 一种可任选氢化的腈聚合物,该腈聚合物衍生于

- (ia) 至少一种共轭二烯,
- (ib) 至少一种 α , β -不饱和腈, 以及
- (ic) 至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为第三单体,
- (ii) 至少一种聚胺交联剂,
- (iii) 至少一种二-或多环的氨基碱, 它选自下组, 其构成为: 1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (DBU)、1,5-二氮杂二环 [4.3.0]-5-壬烯 (DBN)、1,4-二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO)、1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯 (TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯 (MTBD) 及其衍生物, 和
- (iv) 至少一种碱金属盐,
- (v) 可任选地至少一种抗氧化剂, 以及
- (vi) 可任选地至少一种填充剂。

7. 根据权利要求 5 所述的可固化的聚合物组合物, 其中, 该可任选氢化的腈聚合物是衍生于:

- (ia) 碳数为至少 4 的至少一种共轭二烯,
- (ib) 至少一种 α , β -烯键式不饱和腈, 以及
- (ic) 至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为一种第三单体 (ic)。

8. 根据权利要求 5 所述的可固化的聚合物组合物, 其中, 该可任选氢化的腈聚合物是衍生于:

- (ia) 碳数为 4 至 6 个碳原子的至少一种共轭二烯, 或者碳数在从 5 到 12 的范围内的至少一种非共轭二烯,
- (ib) 选自下组的至少一种 α , β -烯键式不饱和腈, 其构成为丙烯腈、一种 α -卤代丙烯腈以及一种 α -烷基丙烯腈, 以及
- (ic) 至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为一种第三单体 (ic)。

9. 根据权利要求 5 所述的可固化的聚合物组合物, 其中, 该可任选氢化的腈聚合物是衍生于:

- (ia) 选自下组的至少一种二烯, 其构成为: 1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯以及 1,4-己二烯,
- (ib) 选自下组的至少一种 α , β -烯键式不饱和腈, 其构成为: 丙烯腈、 α -氯代丙烯腈、 α -溴代丙烯腈、甲基丙烯腈或乙基丙烯腈, 以及
- (ic) 至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为一种第三单体 (ic)。

10. 根据权利要求 1 所述的可固化的聚合物组合物, 其中, α , β -烯键式不饱和二羧酸

单酯或-二酯单体的酯基团包括通过一个氧原子键合至羰基基团的一个烷基基团、环烷基基团、烷基环烷基基团或芳基基团。

11. 根据权利要求1所述的可固化的聚合物组合物,其中, α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯或-二酯单体的酯基团包括各自通过一个氧原子键合至羰基基团的碳数在从1到10的范围内的一个烷基基团、碳数在从5到12的范围内的一个环烷基基团、碳数在从6到12的范围内的一个烷基环烷基基团、或者碳数在从6到20的范围内的芳基基团。

12. 根据权利要求1所述的可固化的聚合物组合物,其中, α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯或-二酯单体的酯基团包括各自通过一个氧原子键合至羰基基团的具有2、3、4、5或6个碳原子的一个烷基基团、碳数在从6到10的范围内的一个环烷基基团、碳数在从6到12的范围内的一个烷基环烷基基团或者碳数在从6到14的范围内的一个芳基基团。

13. 根据权利要求1所述的可固化的聚合物组合物,其中,至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体(ic)选自下组,其构成为:

马来酸单烷基酯类;
马来酸单环烷基酯类;
马来酸单烷基环烷基酯类;
马来酸单芳基的酯;
马来酸单苄基的酯;
富马酸单烷基酯类;
富马酸单环烷基酯类;
富马酸单烷基环烷基酯类;
富马酸单芳基的酯;
富马酸单苄基的酯;
柠康酸单烷基酯类;
柠康酸单环烷基酯类;
柠康酸单烷基环烷基酯类;
柠康酸单芳基的酯;
柠康酸单苄基的酯;
衣康酸单烷基酯类;
衣康酸单环烷基酯类;
衣康酸单烷基环烷基酯类;
衣康酸单芳基的酯;
衣康酸单苄基的酯;以及
中康酸单烷基酯。

14. 根据权利要求1所述的可固化的聚合物组合物,其中,至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体(ic)选自下组,其构成为:

马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酸单丙酯、马来酸单正丁酯;
马来酸单环戊酯、马来酸单环己酯、马来酸单环庚酯;
马来酸单甲基环戊酯、马来酸单乙基环己酯;
马来酸单苄基酯;

马来酸单苄酯；
富马酸单甲酯、富马酸单乙酯、富马酸单丙酯、富马酸单正丁酯；
富马酸单环戊酯、富马酸单环己酯、富马酸单环庚酯；
富马酸单甲基环戊酯、富马酸单乙基环己酯；
富马酸单苯基酯；
富马酸单苄酯；
柠康酸单甲酯、柠康酸单乙酯、柠康酸单丙酯、柠康酸单正丁酯；
柠康酸单环戊酯、柠康酸单环己酯、柠康酸单环庚酯；
柠康酸单甲基环戊酯、柠康酸单乙基环己酯；
柠康酸单苯基酯；
柠康酸单苄酯；
衣康酸单甲酯、衣康酸单乙酯、衣康酸单丙酯、衣康酸单正丁酯；
衣康酸单环戊酯、衣康酸单环己酯、衣康酸单环庚酯；
衣康酸单甲基环戊酯、衣康酸单乙基环己酯；
衣康酸单苯基酯；
衣康酸单苄酯；以及
中康酸单乙基酯。

15. 根据权利要求1所述的可固化的聚合物组合物，其中，所述至少一种第三单体 (ic) 选自下组，其构成为：马来酸，富马酸，衣康酸，柠康酸，中康酸，马来酸、富马酸、衣康酸和柠康酸的酸酐类。

16. 根据权利要求1所述的可固化的聚合物组合物，其中，所述聚胺交联剂 (ii) 选自下组，其构成为：一种脂肪族聚胺、一种芳香族聚胺、以及具有至少两个酰肼结构的化合物。

17. 根据权利要求1所述的可固化的聚合物组合物，其中，所述聚胺交联剂 (ii) 选自下组，其构成为：六亚甲基二胺、六亚甲基二胺氨基甲酸酯、四亚甲基五胺、六亚甲基二胺-肉桂醛加合物、六亚甲基二胺二苯甲酸盐、2,2-二(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷、4,4'-亚甲基二苯胺、间苯二胺、对苯二胺、4,4'-亚甲基二(邻氯苯胺)、间苯二甲酸二酰肼、己二酸二酰肼、以及癸二酸二酰肼。

18. 一种用于制备根据权利要求1所述的一种可固化的聚合物组合物的方法，包括将该聚合物 (i) 与至少一种聚胺交联剂 (ii)、至少一种二-或多环的氨基碱 (iii)、以及至少一种碱金属盐 (iv) 进行混合。

19. 一种通过在升高的温度下将一种聚合物 (i) 进行固化来制备一种聚合物固化橡胶的方法，该聚合物具有一个聚合物主链，该主链具有衍生于以下各项的单体重复单元：

(ia) 基于该聚合物按重量计至少 25% 到按重量计 99.9% 的一种第一单体，该第一单体向该聚合物主链引入一个仲碳和一个叔碳中的至少一个，

(ib) 基于该聚合物在从按重量计 0 到 74.9% 的范围内的至少一种第二单体，以及

(ic) 基于该聚合物在从按重量计 0.1% 到 20% 的范围内的至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为一种第三单体；

其中，以 (ia)、(ib) 和 (ic) 提及的所有单体重复单元的总和为按重量计 100%，该聚合

物是与至少一种聚胺交联剂 (ii)、至少一种二-或多环的氨基碱 (iii)、以及至少一种碱金属盐 (iv) 进行固化。

20. 一种通过在升高的温度下将一种聚合物 (i) 进行固化来制备一种聚合物固化橡胶的方法, 该聚合物具有一个聚合物主链, 该主链具有衍生于以下各项的单体重复单元:

(ia) 基于该聚合物按重量计至少 25% 到按重量计 99.9% 的一种第一单体, 该第一单体向该聚合物主链引入一个仲碳和一个叔碳中的至少一个,

(ib) 基于该聚合物在从按重量计 0 到 74.9% 的范围内的至少一种第二单体, 以及

(ic) 基于该聚合物在从按重量计 0.1% 到 20% 的范围内的至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体;

其中, 以 (ia)、(ib) 和 (ic) 提及的所有单体重复单元的总和为按重量计 100%, 该聚合物是与至少一种聚胺交联剂 (ii)、至少一种二-或多环的氨基碱 (iii)、以及至少一种碱金属盐 (iv) 进行固化。

21. 根据权利要求 19 所述的通过在升高的温度下将一种聚合物 (i) 进行固化来制备一种聚合物固化橡胶的方法, 该聚合物具有一个聚合物主链, 该主链具有衍生于以下各项的单体重复单元:

(ia) 基于该聚合物按重量计至少 25% 到 89.5% 的一种第一单体, 该第一单体向该聚合物主链引入一个仲碳和一个叔碳中的至少一个,

(ib) 基于该聚合物在从按重量计 10% 到 60% 的范围内的至少一种第二单体, 以及

(ic) 基于该聚合物在从按重量计 0.5% 到 20% 的范围内的至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为一种第三单体;

其中, 以 (ia)、(ib) 和 (ic) 提及的所有单体重复单元的总和为按重量计 100%, 该聚合物是与至少一种聚胺交联剂 (ii)、至少一种二-或多环的氨基碱 (iii)、以及至少一种碱金属盐 (iv) 进行固化, 该二-或多环的氨基碱选自下组, 其构成为: 1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (DBU)、1,5-二氮杂二环 [4.3.0]-5-壬烯 (DBN)、1,4-二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO)、1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯 (TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯 (MTBD) 及其衍生物。

22. 根据权利要求 19 所述的通过在升高的温度下将一种聚合物 (i) 进行固化来制备一种聚合物固化橡胶的方法, 该聚合物具有一个聚合物主链, 该主链具有衍生于以下各项的单体重复单元:

(ia) 基于该聚合物按重量计至少 25% 到 89.5% 的一种第一单体, 该第一单体向该聚合物主链引入一个仲碳和一个叔碳中的至少一个,

(ib) 基于该聚合物在从按重量计 10% 到 60% 的范围内的至少一种第二单体, 以及

(ic) 基于该聚合物在从按重量计 0.5% 到 20% 的范围内的至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体;

其中, 以 (ia)、(ib) 和 (ic) 提及的所有单体重复单元的总和为按重量计 100%, 该聚合物是与至少一种聚胺交联剂 (ii)、至少一种二-或多环的氨基碱 (iii)、以及至少一种碱金属盐 (iv) 进行固化, 该二-或多环的氨基碱选自下组, 其构成为: 1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (DBU)、1,5-二氮杂二环 [4.3.0]-5-壬烯 (DBN)、1,4-二氮杂二环 [2.2.2]

辛烷(DABCO)、1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)及其衍生物。

23. 根据权利要求19所述的通过在升高的温度下将一种聚合物(i)进行固化来制备一种聚合物固化橡胶的方法,该聚合物具有一个聚合物主链,该主链具有衍生于以下各项的单体重复单元:

(ia) 基于该聚合物按重量计至少25%到按重量计99.9%的至少一种二烯单体,

(ib) 基于该聚合物在从按重量计0到74.9%的范围内的至少一种 α , β -烯键式不饱和和腈单体,以及

(ic) 基于该聚合物在从按重量计0.1%到20%的范围内的至少一种 α , β -烯键式不饱和和二羧酸单酯单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为一种第三单体;

其中,以(ia)、(ib)和(ic)提及的所有单体重复单元的总和为按重量计100%,该聚合物是与至少一种聚胺交联剂(ii)、至少一种二-或多环的氨基碱(iii)、以及至少一种碱金属盐(iv)进行固化,该二-或多环的氨基碱选自下组,其构成为:1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂二环[4.3.0]-5-壬烯(DBN)、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)及其衍生物。

24. 根据权利要求19所述的通过在升高的温度下将一种聚合物(i)进行固化来制备一种聚合物固化橡胶的方法,该聚合物具有一个聚合物主链,该主链具有衍生于以下各项的单体重复单元:

(ia) 基于该聚合物按重量计至少25%到按重量计99.9%的至少一种二烯单体,

(ib) 基于该聚合物在从按重量计0到74.9%的范围内的至少一种 α , β -烯键式不饱和和腈单体,以及

(ic) 基于该聚合物在从按重量计0.1%到20%的范围内的至少一种 α , β -烯键式不饱和和二羧酸单酯单体;

其中,以(ia)、(ib)和(ic)提及的所有单体重复单元的总和为按重量计100%,该聚合物是与至少一种聚胺交联剂(ii)、至少一种二-或多环的氨基碱(iii)、以及至少一种碱金属盐(iv)进行固化,该二-或多环的氨基碱选自下组,其构成为:1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂二环[4.3.0]-5-壬烯(DBN)、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)及其衍生物。

25. 一种包括一种聚合物(i)的聚合物固化橡胶,该聚合物(i)具有衍生自以下各项的一个聚合物主链

(ia) 基于该聚合物按重量计至少25%到按重量计99.9%的一种第一单体,该第一单体向该聚合物主链引入一个仲碳和一个叔碳中的至少一个,

(ib) 基于该聚合物在从按重量计0到74.9%的范围内的至少一种第二单体,以及

(ic) 基于该聚合物在从按重量计0.1%到20%的范围内的至少一种 α , β -烯键式不饱和和二羧酸单酯单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为一种第三单体;

其中,以 (ia)、(ib) 和 (ic) 提及的所有单体重复单元的总和为按重量计 100%,该聚合物 (i) 含有基于一种聚胺交联剂的多个交联或桥联要素,并且其中该聚合物固化橡胶包括至少一种二-或多环的氨基碱以及至少一种碱金属盐 (iv)。

26. 一种包括一种聚合物 (i) 的聚合物固化橡胶,该聚合物 (i) 具有衍生自以下各项的一个聚合物主链

(ia) 基于该聚合物按重量计至少 25% 到按重量计 99.9% 的一种第一单体,该第一单体向该聚合物主链引入一个仲碳和一个叔碳中的至少一个,

(ib) 基于该聚合物在从按重量计 0 到 74.9% 的范围内的至少一种第二单体,以及

(ic) 基于该聚合物在从按重量计 0.1% 到 20% 的范围内的至少一种 α , β -烯键式不饱和和二羧酸单酯单体;

其中,以 (ia)、(ib) 和 (ic) 提及的所有单体重复单元的总和为按重量计 100%,该聚合物 (i) 含有基于一种聚胺交联剂的多个交联或桥联要素,并且其中该聚合物固化橡胶包括至少一种二-或多环的氨基碱以及至少一种碱金属盐 (iv)。

27. 根据权利要求 25 所述的包括一种聚合物 (i) 的聚合物固化橡胶,该聚合物 (i) 具有衍生自以下各项的一个聚合物主链

(ia) 基于该聚合物按重量计至少 25% 到 89.5% 的一种第一单体,该第一单体向该聚合物主链引入一个仲碳和一个叔碳中的至少一个,

(ib) 基于该聚合物在从按重量计 10% 到 60% 的范围内的至少一种第二单体,以及

(ic) 基于该聚合物在从按重量计 0.5% 到 20% 的范围内的至少一种 α , β -烯键式不饱和和二羧酸单酯单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为一种第三单体;

其中,以 (ia)、(ib) 和 (ic) 提及的所有单体重复单元的总和为按重量计 100%,该聚合物 (i) 含有基于一种聚胺交联剂的多个交联或桥联要素,并且其中该聚合物固化橡胶包括至少一种二-或多环的氨基碱以及至少一种碱金属盐 (iv),该二-或多环的氨基碱选自下组,其构成为:1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (DBU)、1,5-二氮杂二环 [4.3.0]-5-壬烯 (DBN)、1,4-二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO)、1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯 (TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯 (MTBD) 及其衍生物。

28. 根据权利要求 25 所述的包括一种聚合物 (i) 的聚合物固化橡胶,该聚合物 (i) 具有衍生自以下各项的一个聚合物主链

(ia) 基于该聚合物按重量计至少 25% 到 89.5% 的一种第一单体,该第一单体向该聚合物主链引入一个仲碳和一个叔碳中的至少一个,

(ib) 基于该聚合物在从按重量计 10% 到 60% 的范围内的至少一种第二单体,以及

(ic) 基于该聚合物在从按重量计 0.5% 到 20% 的范围内的至少一种 α , β -烯键式不饱和和二羧酸单酯单体;

其中,以 (ia)、(ib) 和 (ic) 提及的所有单体重复单元的总和为按重量计 100%,该聚合物 (i) 含有基于一种聚胺交联剂的多个交联或桥联要素,并且其中该聚合物固化橡胶包括至少一种二-或多环的氨基碱以及至少一种碱金属盐 (iv),该二-或多环的氨基碱选自下组,其构成为:1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (DBU)、1,5-二氮杂二

环 [4.3.0]-5-壬烯(DBN)、1,4-二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷(DABCO)、1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯(MTBD) 及其衍生物。

29. 根据权利要求 25 所述的包括一种聚合物 (i) 的聚合物固化橡胶,该聚合物 (i) 具有衍生自以下各项的一个聚合物主链

(ia) 基于该聚合物按重量计至少 25% 到按重量计 99.9% 的至少一种二烯单体,

(ib) 基于该聚合物在从按重量计 0 到 74.9% 的范围内的至少一种 α , β -烯键式不饱和腈单体,以及

(ic) 基于该聚合物在从按重量计 0.1% 到 20% 的范围内的至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为一种第三单体;

其中,以 (ia)、(ib) 和 (ic) 提及的所有单体重复单元的总和为按重量计 100%,该聚合物 (i) 含有基于一种聚胺交联剂的多个交联或桥联要素,并且其中该聚合物固化橡胶包括至少一种二-或多环的氨基碱以及至少一种碱金属盐 (iv),该二-或多环的氨基碱选自下组,其构成为:1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂二环 [4.3.0]-5-壬烯(DBN)、1,4-二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷(DABCO)、1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯(MTBD) 及其衍生物。

30. 根据权利要求 25 所述的包括一种聚合物 (i) 的聚合物固化橡胶,该聚合物 (i) 具有衍生自以下各项的一个聚合物主链

(ia) 基于该聚合物按重量计至少 25% 到按重量计 99.9% 的至少一种二烯单体,

(ib) 基于该聚合物在从按重量计 0 到 74.9% 的范围内的至少一种 α , β -烯键式不饱和腈单体,以及

(ic) 基于该聚合物在从按重量计 0.1% 到 20% 的范围内的至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体;

其中,以 (ia)、(ib) 和 (ic) 提及的所有单体重复单元的总和为按重量计 100%,该聚合物 (i) 含有基于一种聚胺交联剂的多个交联或桥联要素,并且其中该聚合物固化橡胶包括至少一种二-或多环的氨基碱以及至少一种碱金属盐 (iv),该二-或多环的氨基碱选自下组,其构成为:1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂二环 [4.3.0]-5-壬烯(DBN)、1,4-二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷(DABCO)、1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯(MTBD) 及其衍生物。

31. 根据权利要求 25 所述的聚合物固化橡胶,处于一种模制品或一种成型部件形式。

可固化的聚合物组合物

[0001] 本发明涉及一种可固化的聚合物组合物、由这种聚合物组合物获得的一种聚合物固化橡胶、以及一种用于生产它们的方法。

[0002] 氧化条件对从具有碳-碳双键不饱和度的聚合物获得的固化橡胶的负面影响一直是个问题,特别是在这些固化橡胶长时间地暴露于升高的温度下的应用中。在本领域已经开发了多种方法试图解决这一问题。

[0003] 人们已知此类聚合物的碳-碳双键激活了该固化橡胶的氧化进攻。对氧化进攻问题的一种解决方案是使用具有很少的或没有碳-碳双键的聚合物。这类聚合物的例子包括典型地包含从约 0.5 到约 3.0 摩尔百分比的碳-碳双键不饱和度的丁基橡胶(异丁烯与异戊二烯的共聚物类),以及不包含这种不饱和度的乙烯-丙烯共聚物类。

[0004] 某些应用,例如在汽车发动机室内的不同软管以及密封件,要求具有耐油性与在升高的温度下在长时间段中在空气中耐氧化攻击性相结合的固化的聚合物类。共轭二烯类以及 α , β -不饱和腈类的共聚物(如丙烯腈-丁二烯共聚物)的固化橡胶,通常已知为“丁腈橡胶”或“NBR”,由于它们的耐油性而为人所熟知。然而,它们包含碳-碳双键不饱和度并且因此对氧化进攻敏感,除非经受专门的配料程序来生产抗氧化的固化橡胶。

[0005] 为了减少在 NBR 中碳-碳双键不饱和度的数量并且仍保留该共聚物的耐油性(该耐油性被认为由共聚物中的腈官能团提供),已经开发了很多方法来选择性地氢化 NBR 的碳-碳双键不饱和度而不氢化这些腈基团从而产生氢化的 NBR 或 HNBR。参见例如 GB-A-1,558,491,其内容通过引用结合在此。Tan et al. Rubber Chem. Tech. (2005), 78(3), 489-515 的进一步的评述给出了对该技术领域的一个综合性概述。

[0006] 尽管 HNBR 的开发代表了本领域中的一个重大进步,但是仍然存在改进的空间。

[0007] 在 US-A-6,214,922 中,披露了使用抗氧化剂类连同碱基的组合显著地改进了氢化的丁腈固化橡胶类的热空气老化特性。一个优选的组合包括使用提供了良好结果的碳酸钠。

[0008] 在 US 2002/072557A1 中,进一步披露了用于有机聚合物的抗老化剂类,这些有机聚合物是基于具有至少两个酚 OH 基团的空间位阻酚类化合物的盐类。

[0009] 在 WO-A-2007/072900 中,已经表明丁腈橡胶的压缩变形值可以通过使用一种芳香族仲胺抗老化剂以及一种聚胺交联剂连同含有 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体单元的一种丁腈橡胶来改进。

[0010] 在 JP 2008-056793A 中,披露了具有改进的拉伸应力和过早硫化稳定性的一种可交联的丁腈橡胶组合物,它包含一种交联剂以及一种高度饱和的丁腈橡胶,该丁腈橡胶具有 α , β -烯键式不饱和腈单体重单元以及 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体单元,该 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体单元在形成该 α , β -烯键式不饱和双键的两个碳原子的每一个上都具有一个羧基基团,并且其中,对应于 90% 的固化度的时间 $t_c(90)$ 是至少五分钟。该 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体优选是一种马来酸单正丁酯单体单元或一种富马酸单正丁酯单元。作为在可交联的丁腈橡胶组合物中所包含的交联剂,优选聚胺化合物。这些组合物还可以含有一种交联促进剂。DOTG(二邻甲苯基胍)是仅有的所提

及的交联促进剂。

[0011] EP 1234851A1 披露了一种可交联的橡胶组合物,该橡胶组合物包括一种含腈基团的高度饱和的共聚物橡胶(含有一种烯键式不饱和二羧酸单烷基酯单体的重复单元),一种聚胺交联剂,以及一种基础交联加速剂,该加速剂为一种胍交联加速剂,如四甲基胍、四乙基胍、二苯胍、二邻甲苯基胍、邻甲苯基二胍以及二邻苯二酚硼酸(dicathecolboric acid)的二邻甲苯基胍盐;或是一种醛胺交联加速剂,如正丁基醛苯胺、乙醛合氨以及六亚甲基四胺。在这些之中,优选胍交联加速剂。根据 EP 1234851A1 中的所有实例,使用 DOTG 作为交联加速剂。

[0012] 后两个参考文献表明,即使在现有技术中提及的固化橡胶对于获得改进的长期压缩变形值非常有用,为了获得最佳的交联反应,需要一种强的有机碱,例如像 3-二邻甲苯基胍(DOTG)。

[0013] 由于 DOTG 的毒性,含有这种交联加速剂的一种熟化系统的使用在用于某些应用时受到限制。

[0014] 因此,存在一种需要来开发和提供避免使用有毒组分并且特别是有毒交联剂的、新颖的可固化聚合物组合物并且对于进一步提供基于此类聚合物组合物的聚合物固化橡胶,这些固化橡胶应表现出改进的物理特性,如热空气老化以及一个低的压缩变形值并且同时还具有一个更低的毒性。本发明还有另一个目的是提供用于生产所述新颖聚合物固化橡胶的一种新颖的方法。

[0015] 现在这些目的已经通过提供一种新颖的可固化的聚合物组合物而得以解决,其中除该聚合物组分之外,还使用了一种聚胺交联剂、含有至少一种二-或多环的氨基碱的一种特定的交联加速剂与一种碱金属盐的组合。

[0016] 因此,本发明提供了一种可固化的聚合物组合物,包括

[0017] (i) 一种聚合物,该聚合物具有一个聚合物主链,该主链具有衍生自下列各项的重复单元

[0018] (ia) 基于该聚合物按重量计至少 25%到按重量计 100%、优选按重量计 25%到 85%、更优选按重量计 30%到 80%、并且特别优选按重量计 45%到 75%的一种第一单体,该第一单体向该聚合物主链引入一个仲碳和一个叔碳中的至少一个,优选至少一种二烯单体,

[0019] (ib) 基于该聚合物按重量计在从 0 到 74.9%的范围内、优选按重量计 10%到 60%、更优选按重量计 15%到 55%、特别优选按重量计 20%到 50%的至少一种第二单体,优选一种 α , β -烯键式不饱和腈单体,以及

[0020] (ic) 基于该聚合物在从按重量计 0.1%到 20%的范围内、优选按重量计 0.5%到 20%、更优选按重量计 1%到 15%、特别优选按重量计 1.5%到 10%的至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为一种第三单体,

[0021] 其中,以 (ia)、(ib) 和 (ic) 提及的所有单体重复单元的总和是按重量计 100%;

[0022] (ii) 至少一种聚胺交联剂,

[0023] (iii) 至少一种二-或多环的氨基碱,以及

[0024] (iv) 至少一种碱金属盐。

[0025] 在另一个实施方案中,本发明提供了一种可固化的聚合物组合物,包括

[0026] (i) 具有衍生自下列单体的主聚合体链的一种聚合体

[0027] (ia) 基于该聚合物按重量计至少 25%到按重量计 99.9%、优选按重量计 25%到 89.5%的一种第一单体,该第一单体向该聚合物主链引入一个仲碳和一个叔碳中的至少一个,优选至少一种二烯单体,以及

[0028] (ib) 基于该聚合物在从按重量计 0 到 74.9%的范围内、优选按重量计 10%到 60%的至少一种第二单体,优选一种 α , β -烯键式不饱和腈单体;

[0029] (ic) 基于该聚合物在从按重量计 0.1%到 20%的范围内、优选按重量计 0.5%到 20%的至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为一种第三单体,

[0030] 其中,以 (ia)、(ib) 和 (ic) 提及的所有单体单元的总和是按重量计 100%;

[0031] (ii) 至少一种聚胺交联剂,

[0032] (iii) 至少一种二-或多环的氨基碱,以及

[0033] (iv) 至少一种碱金属盐。

[0034] 在一个优选的实施方案中,本发明提供了一种可固化的聚合物组合物,包括:

[0035] (i) 一种聚合物,该聚合物具有一个聚合物主链,该主链具有衍生自下列各项的重复单元

[0036] (ia) 基于该聚合物按重量计至少 25%到按重量计 100%、优选按重量计 25%到 85%、更优选按重量计 30%到 80%、特别优选按重量计 45%到 75%的一种第一单体,该第一单体向该聚合物主链引入一个仲碳和一个叔碳中的至少一个,优选至少一种二烯单体,以及

[0037] (ib) 基于该聚合物在从按重量计 0 到 74.9%的范围内、优选按重量计 10%到 60%、更优选按重量计 15%到 55%、特别优选按重量计 20%到 50%的至少一种第二单体,优选一种 α , β -烯键式不饱和腈单体;

[0038] (ic) 在从按重量计 0.1%到 20%的范围内、优选按重量计 0.5%到 20%、更优选按重量计 1%到 15%、特别优选按重量计 1.5%到 10%的至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为一种第三单体,

[0039] 其中,以 (ia)、(ib) 和 (ic) 提及的所有单体重复单元的总和是按重量计 100%,

[0040] (ii) 至少一种聚胺交联剂,

[0041] (iii) 至少一种二-或多环的氨基碱,它是选自下组,其构成为:1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂二环[4.3.0]-5-壬烯(DBN)、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)及其衍生物,以及

[0042] (iv) 至少一种碱金属盐,优选一种锂或钠盐,更优选锂或钠的碳酸盐。

[0043] 在一个进一步优选的实施方案中,本发明提供了一种聚合物组合物,包括:

[0044] (i) 具有衍生自下列单体的主聚合体链的一种聚合体

[0045] (ia) 基于该聚合物按重量计至少 25%到按重量计 99.9%、优选按重量计 25%到

89.5%的一种第一单体,该第一单体向该聚合物主链引入一个仲碳和一个叔碳中的至少一个,优选至少一种二烯单体,以及

[0046] (ib) 基于该聚合物在从按重量计 0 到 74.9% 的范围内、优选按重量计 10% 到 60% 的至少一种第二单体,优选一种 α , β -烯键式不饱和腈单体;

[0047] (ic) 基于该聚合物在从按重量计 0.1% 到 20% 的范围内、优选按重量计 0.5% 到 20% 的至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为一种第三单体,

[0048] 其中,以 (ia)、(ib) 和 (ic) 提及的所有单体单元的总和是按重量计 100%;

[0049] (ii) 至少一种聚胺交联剂,

[0050] (iii) 至少一种二-或多环的氨基碱,它是选自下组,其构成为:1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (DBU)、1,5-二氮杂二环 [4.3.0]-5-壬烯 (DBN)、1,4-二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO)、1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯 (TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯 (MTBD) 及其衍生物,以及

[0051] (iv) 至少一种碱金属盐,优选一种锂或钠盐,更优选锂或钠的碳酸盐。

[0052] 可任选地,根据本发明的可固化的聚合物组合物还包括至少一种抗氧化剂作为组分 (v) 以及至少一种填充剂作为组分 (vi)。

[0053] 根据本发明的一种特别优选的聚合物组合物包括:

[0054] (i) 一种可任选氢化的腈聚合物,该腈聚合物衍生于

[0055] (ia) 至少一种共轭二烯,

[0056] (ib) 至少一种 α , β -不饱和腈,以及

[0057] (ic) 至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为第三单体,

[0058] (ii) 至少一种聚胺交联剂,

[0059] (iii) 至少一种二-或多环的氨基碱,它特别是选自下组,其构成为:1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (DBU)、1,5-二氮杂二环 [4.3.0]-5-壬烯 (DBN)、1,4-二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO)、1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯 (TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯 (MTBD) 及其衍生物,

[0060] (iv) 碳酸锂,

[0061] (v) 可任选地至少一种抗氧化剂,以及

[0062] (vi) 可任选地至少一种填充剂。

[0063] 根据本发明的另一种特别优选的聚合物组合物包括:

[0064] (i) 一种可任选氢化的腈聚合物,该腈聚合物衍生于

[0065] (ia) 至少一种共轭二烯,

[0066] (ib) 至少一种 α , β -不饱和腈,以及

[0067] (ic) 至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为第三单体,

[0068] (ii) 至少一种聚胺交联剂,

[0069] (iii) 至少一种二 - 或多环的氨基碱, 它特别是选自下组, 其构成为: 1,8- 二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯 (DBU)、1,5- 二氮杂二环 [4.3.0]-5- 壬烯 (DBN)、1,4- 二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO)、1,5,7- 三氮杂二环 [4.4.0] 癸 -5- 烯 (TBD)、7- 甲基 -1,5,7- 三氮杂二环 [4.4.0] 癸 -5- 烯 (MTBD) 及其衍生物,

[0070] (iv) 碳酸钠,

[0071] (v) 可任选地至少一种抗氧化剂, 以及

[0072] (vi) 可任选地至少一种填充剂。

[0073] 根据本发明的另一种特别优选的聚合物组合物包括:

[0074] (i) 一种可任选氢化的腈聚合物, 该腈聚合物衍生于

[0075] (ia) 至少一种共轭二烯,

[0076] (ib) 至少一种 α , β - 不饱和腈, 以及

[0077] (ic) 至少一种 α , β - 烯键式不饱和二羧酸单酯单体作为第三单体,

[0078] (ii) 至少一种聚胺交联剂,

[0079] (iii) 至少一种二 - 或多环的氨基碱, 它特别是选自下组, 其构成为: 1,8- 二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯 (DBU)、1,5- 二氮杂二环 [4.3.0]-5- 壬烯 (DBN)、1,4- 二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO)、1,5,7- 三氮杂二环 [4.4.0] 癸 -5- 烯 (TBD)、7- 甲基 -1,5,7- 三氮杂二环 [4.4.0] 癸 -5- 烯 (MTBD) 及其衍生物,

[0080] (iv) 碳酸钠,

[0081] (v) 可任选地至少一种抗氧化剂, 以及

[0082] (vi) 可任选地至少一种填充剂。

[0083] 该新颖的可固化的聚合物组合物由于使用了一种二 - 或多环的氨基碱作为交联加速剂而具备了毒性实质性减少了的优点。

[0084] 本发明还有另一个目的是提供用于固化此类可固化的聚合物组合物以获得新颖的聚合物固化橡胶的一种方法。

[0085] 选择至少一种聚胺交联剂与至少一种二 - 或多环的氨基碱的这种特定的组合与聚合物 (i) 相结合允许提供一种新颖的方法来改进此类聚合物组合物的熟化方法并且同时获得具有优异特性的聚合物固化橡胶。在一方面, 聚合物固化橡胶也由于使用了更小毒性的交联加速剂而具备了降低的毒性, 并且另一方面, 它们表现出改进的物理和机械特性, 例如, 熟化密度得到增加, 热空气老化特性得到改进, 模量 100 得到改进, 拉伸强度得到增加并且压缩变形值被降低。

[0086] 因此, 已经发现, 在一种聚合物组合物中合并入一种二 - 或多环的氨基碱 (优先选自下组, 其构成为优选 1,8- 二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯 (DBU)、1,5- 二氮杂二环 [4.3.0]-5- 壬烯 (DBN)、1,4- 二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO)、1,5,7- 三氮杂二环 [4.4.0] 癸 -5- 烯 (TBD)、7- 甲基 -1,5,7- 三氮杂二环 [4.4.0] 癸 -5- 烯 (MTBD) 及其衍生物) 以及一种聚胺交联剂的一个特别的组合导致在交联剂密度上的一个改进, 并且出人意料地以及意外地, 同时导致了机械值的一个改进, 尽管与到目前为止已经使用了 DOTG 的现有技术相比使用了更低浓度的交联促进剂。在机械特性上的改进可以按多种方式自身加以证实, 包括 (仅通过举例的方式) 在以下方面的一个增加: (i) 以固化曲线测量的

熟化密度；(ii) 模量 100 的更高的值，以及 (iii) 与没有强有机碱（在本发明的含义中为二-或多环的氨基碱，优选 1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (DBU)、1,5-二氮杂二环 [4.3.0]-5-壬烯 (DBN)、1,4-二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO)、1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯 (TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯 (MTBD) 及其衍生物）而制备的一种固化橡胶相比改进的压缩变形值。本发明的固化橡胶的特征还可以是在以下特性中的一项或多项上的改进（即，与没有或有一种不同的强有机碱时生产的一种固化橡胶相比）：老化后热空气老化、老化后热流体老化、老化后压缩变形、老化后动态弹性模量 (E')、老化后动态粘性模量 (E'')、老化后静态模量、老化后低温特性、老化后硬度以及毒理学。

[0087] 可固化的聚合物组合物：

[0088] 第一组分 (i)：

[0089] 本发明的聚合物组合物的第一组分 (i) 是一种聚合物，该聚合物具有一个聚合物主链，该主链具有衍生自下列各项的重复单元：

[0090] (ia) 基于该聚合物按重量计至少 25% 到按重量计 100%、优选按重量计 25% 到 85%、更优选按重量计 30% 到 80%、特别优选按重量计 45% 到 75% 的一种第一单体，该第一单体向该聚合物主链引入一个仲碳和一个叔碳中的至少一个，优选至少一种二烯单体，以及

[0091] (ib) 基于该聚合物在从按重量计 0% 到 74.9% 的范围内、优选按重量计 10% 到 60%、更优选按重量计 15% 到 55%、特别优选按重量计 20% 到 50% 的至少一种第二单体，优选一种 α , β -烯键式不饱和腈单体；

[0092] (ic) 在从按重量计 0.1% 到 20% 的范围内、优选按重量计 0.5% 到 20%、更优选按重量计 1% 到 15%、特别优选按重量计 1.5% 到 10% 的至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为一种第三单体，优选至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体，

[0093] 其中，以 (ia)、(ib) 和 (ic) 提及的所有单体重复单元的总和是按重量计 100%；

[0094] 在一个进一步的实施方案中，本发明的聚合物组合物的第一组分 (i) 是一种聚合物，该聚合物具有衍生自以下各项的一个聚合物主链：

[0095] (ia) 基于该聚合物按重量计至少 25% 到按重量计 99.9%、优选按重量计 25% 到 89.5% 的一种第一单体，该第一单体向该聚合物主链引入一个仲碳和一个叔碳中的至少一个，优选至少一种二烯单体，以及

[0096] (ib) 基于该聚合物在从按重量计 0% 到 74.9% 的范围内、优选按重量计 10% 到 60% 的至少一种第二单体，优选一种 α , β -烯键式不饱和腈单体；

[0097] (ic) 基于该聚合物在从按重量计 0.1% 到 20% 的范围内、优选按重量计 0.5% 到 20% 的至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为一种第三单体，优选至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体，

[0098] 其中，以 (ia)、(ib) 和 (ic) 提及的所有单体单元的总和是按重量计 100%；

[0099] 如贯穿本说明书所使用的，与聚合物 (i) 相关的术语“聚合物”旨在具有一个宽的

含义并且是指包括只要是从上述单体类型 (ia) 和 (ic) 衍生的任何聚合物。在本发明的一个实施方案中,该第一组分 (i) 是衍生于以上提及的三种单体类型 (ia)、(ib) 和 (ic) 的一种聚合物并且因此表示一种三聚物。

[0100] 第一种单体 (ia) 产生一个聚合物主链,该聚合物主链在聚合物主链的对应的重复单元中包括至少一个仲或叔碳。本领域的技术人员应理解的是仲碳是有两个氢原子与其键合的一个碳原子而叔碳是有一个氢原子与其键合的一个碳原子。

[0101] 在本发明的一个可替代的实施方案中,还有可能使用多种聚合物的一个混合物,前提是混合物中的至少一种聚合物遵循以上给出的定义。

[0102] 适合于在此使用的聚合物可以是一种弹性体 (例如,一种烃橡胶),衍生于各自具有至少一个烯键式不饱和键并且通过该不饱和度可聚合的单体 (ia) 和 (ic) 的一种接枝聚合物或嵌段聚合物。

[0103] 在聚合物 (i) 的第一组分中,单体单元 (ia) 可以由一种 α -烯烃单体形成,该单体优选是碳数在从 2 到 12 的范围内的一种 α -烯烃,优选乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯以及 1-辛烯。

[0104] 优选地,在本发明的可固化的聚合物组合物中使用的聚合物 (i) 是一种弹性体。

[0105] 弹性体是本领域技术人员熟知的。代表用于聚合物 (i) 的一个合适的基础的弹性体的非限制性实例可以来自天然橡胶 (NR)、顺-1,4-聚异戊二烯橡胶 (IR)、聚丁二烯橡胶 (BR)、丁苯橡胶 (SBR)、乙烯丙烯单体橡胶 (EPM)、乙烯丙烯二烯单体橡胶 (EPDM)、乙烯乙酸乙烯酯橡胶 (EVM)、环氧氯丙烷橡胶 (ECO),然而,始终是在以下前提下,即:上述弹性体类型已经改性为还含有单体单元 (ic) 的重复单元。再次是在这种前提下并且以相容性为条件,可以在此使用两种或多种任何前述弹性体的混合物。更优选地,该弹性体是选自下组,其构成为:一种乙烯丙烯共聚物、乙烯丙烯非共轭二烯三聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、苯乙烯/共轭二烯共聚物、氢化的苯乙烯/共轭二烯共聚物、聚异戊二烯、天然橡胶、聚丁二烯以及它们的混合物,再一次地说,仅是在以下前提下,即上述弹性体类型已经改性为还含有单体单元 (ic) 的重复单元。

[0106] 丁腈橡胶以及氢化丁腈橡胶作为第一组分 (i)

[0107] 在一个替代的实施方案中,一种弹性体可以用作聚合物 (i),它表示一种丁腈橡胶或一种氢化丁腈橡胶。如贯穿本说明书所使用,术语“丁腈橡胶”以及“氢化丁腈橡胶”旨在具有一个宽的含义并且是指包括一种可任选氢化的三聚物,该三聚物包括以下重复单元:至少一种共轭或非共轭的二烯 (作为第一单体 (ia)),至少一种 α, β -不饱和腈 (作为第二单体 (ib)) 以及至少一种 α, β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、 α, β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α, β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α, β -烯键式不饱和二羧酸二酯作为第三单体 (ic)。另外,该可任选氢化的丁腈橡胶可以进一步含有一种或多种其他可共聚的单体。

[0108] 作为充当二烯单体单元 (ia) 的二烯单体,可以使用碳数为至少 4 或优选 4 至 6 个碳原子的一种共轭二烯。合适的共轭二烯是例如 1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、以及 1,3-戊二烯;合适的非共轭二烯类典型的是具有在从 5 到 12 的范围内的碳数的非共轭二烯,优选地,可以使用 1,4-戊二烯以及 1,4-己二烯。在这些之中,优选的是一种共轭二烯,并且甚至更优选的是 1,3-丁二烯。

[0109] 形成该丁腈橡胶的第二单体 (ib) 的 α , β -烯键式不饱和腈是不受限制的, 只要所述单体是含有一个腈基团的一种 α , β -烯键式不饱和化合物。作为此类化合物, 丙烯腈、 α -卤代丙烯腈, 如 α -氯代丙烯腈以及 α -溴代丙烯腈是适合的; 还可以使用 α -烷基丙烯腈, 如甲基丙烯腈或乙基丙烯腈。在这些之中, 优选丙烯腈和甲基丙烯腈。多个种类的 α , β -烯键式不饱和腈可以一起使用。

[0110] 在这种可任选氢化的丁腈橡胶中 α , β -烯键式不饱和腈单体单元的含量典型的是对于所有单体单元为 100wt. % 而言在从 10wt. % 到 60wt. % 的范围内, 更优选在从 15wt. % 到 55wt. % 的范围内并且特别优选在从 20wt. % 到 50wt. % 的范围内。如果 α , β -烯键式不饱和腈单体单元的含量在较低的范围选择, 所获得的橡胶交联的材料耐油性降低, 并且反之, 如果该含量选择的过高, 则抗冷性可能受抑制。

[0111] 除共轭二烯单体单元以及 α , β -烯键式不饱和腈单体单元之外, 该可任选氢化的丁腈橡胶必须进一步包含至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体、或 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯作为第三单体 (ic)。

[0112] 作为第三单体单元 (ic), α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体单元是优选的。由于使用了其结构含有 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体单元 (ic) 的一种丁腈橡胶 (i), 在将根据本发明的聚合物组合物进行交联之后所获得的聚合物固化橡胶的拉伸强度趋向于表现出改进。

[0113] 在将这些单体单元 (ic) 以及特别是 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体单元引入该丁腈橡胶 (i) 中的优选的方法中, 使单体单元 (ic) (并且特别是 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯) 与前述 α , β -烯键式不饱和腈以及共轭二烯进行共聚。

[0114] 作为 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体以及 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体的有机基团 (在每一种情况下通过一个氧原子键合至该羰基基团), 可以存在一个烷基基团、环烷基基团、烷基环烷基基团或芳基基团, 并且在这些之中, 烷基基团是优选的。该烷基基团的碳数典型的是在从 1 到 10 的范围内, 优选是 2、3、4、5、6。该环烷基基团的碳数典型的是在从 5 到 12 的范围内, 优选在从 6 到 10 的范围内。该烷基环烷基基团的碳数优选的是在从 6 到 12 的范围内, 并且更优选在从 7 到 10 的范围内。如果该有机基团的碳数过小, 这可能影响所获得的橡胶组合物的加工稳定性, 并且反之, 如果过高, 则可能导致交联速度的减缓以及交联材料机械强度的降低。

[0115] α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体的例子包括

[0116] • 马来酸单烷基酯类, 优选马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酸单丙酯、以及马来酸单正丁酯;

[0117] • 马来酸单环烷基酯类, 优选马来酸单环戊酯、马来酸单环己酯、以及马来酸单环庚酯;

[0118] • 马来酸单烷基环烷基酯类, 优选马来酸单甲基环戊酯以及马来酸单乙基环己酯;

[0119] • 马来酸单芳基的酯, 优选马来酸单苯基酯;

[0120] • 马来酸单苄基的酯, 优选马来酸单苄酯;

[0121] • 富马酸单烷基酯类, 优选富马酸单甲酯、富马酸单乙酯、富马酸单丙酯、以及富马

酸单正丁酯；

[0122] • 富马酸单环烷基酯类, 优选富马酸单环戊酯、富马酸单环己酯、以及富马酸单环庚酯；

[0123] • 富马酸单烷基环烷基酯类, 优选富马酸单甲基环戊酯以及富马酸单乙基环己酯；

[0124] • 富马酸单芳基的酯, 优选富马酸单苯基酯；

[0125] • 富马酸单苄基的酯, 优选富马酸单苄酯；

[0126] • 柠康酸单烷基酯类, 优选柠康酸单甲酯、柠康酸单乙酯、柠康酸单丙酯、以及柠康酸单正丁酯；

[0127] • 柠康酸单环烷基酯类, 优选柠康酸单环戊酯、柠康酸单环己酯、以及柠康酸单环庚酯；

[0128] • 柠康酸单烷基环烷基酯类, 优选柠康酸单甲基环戊酯以及柠康酸单乙基环己酯；

[0129] • 柠康酸单芳基的酯, 优选柠康酸单苯基酯；

[0130] • 柠康酸单苄基的酯, 优选柠康酸单苄酯；

[0131] • 衣康酸单烷基酯类, 优选衣康酸单甲酯、衣康酸单乙酯、衣康酸单丙酯、以及衣康酸单正丁酯；

[0132] • 衣康酸单环烷基酯类, 优选衣康酸单环戊酯、衣康酸单环己酯、以及衣康酸单环庚酯；

[0133] • 衣康酸单烷基环烷基酯类, 优选衣康酸单甲基环戊酯以及衣康酸单乙基环己酯；

[0134] • 衣康酸单芳基的酯, 优选衣康酸单苯基酯；

[0135] • 衣康酸单苄基的酯, 优选衣康酸单苄酯；

[0136] • 中康酸单烷基酯, 优选中康酸单乙基酯。

[0137] 作为 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体, 可以使用基于以上所明确提及的单酯单体的类似的二酯, 而其中, 通过氧原子连接至该 $C=O$ 基团的两个有机基团可以是相同或不同的。

[0138] 在这些之中, 从对于该可固化的聚合物组合物的化合物门尼粘度 (ML 1+4@100°C) 具有降低作用的观点来看, 优选的是二羧酸 (如马来酸、富马酸、柠康酸以及类似物) 的单酯 (单烷基酯、单环烷基酯以及单烷基环烷基酯), 该二羧酸在形成 α , β -烯键式不饱和键的两个碳原子的每一个上都具有羧基基团, 并且马来酸以及富马酸的单酯是特别优选的。

[0139] 作为 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体, 可以使用马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸以及中康酸。

[0140] 作为 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体, 可以使用前述的马来酸、富马酸、衣康酸、以及柠康酸的酸酐。

[0141] 在该丁腈橡胶或氢化的丁腈橡胶中作为优选的第三单体 (ic) 的 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体单元的含量优选是对于所有单体单元为 100wt. % 而言在从 0.5wt. % 到 20wt. % 的范围内, 更优选在从 1wt. % 到 15wt. % 的范围内并且特别优选在从 1.5wt. %

到 10wt. % 的范围内。如果在该丁腈橡胶或氢化的丁腈橡胶中的 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体单元的含量过低或该氢化丁腈橡胶过少,这将影响该可固化的聚合物组合物的交联度。另一方面,如果该含量过高,这将影响所获得的聚合物固化橡胶的疲劳特性并且可能导致在交联之后剩余残余的羧基基团。

[0142] 在该可任选氢化的丁腈橡胶中的其他可共聚的单体:

[0143] 该可任选氢化的丁腈橡胶除那些 (ia)、(ib) 以及 (ic) 之外,可以含有其他单体单元的重复单元,这些重复单元可以与不同的前述单体单元,即(并且特别是)与二烯单体、 α , β -烯键式不饱和腈单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体进行共聚。作为此类其他单体,可以使用 α , β -烯键式不饱和羧酸酯(除 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯以外)、芳香族乙烯基、含氟乙烯基、 α , β -烯键式不饱和单羧酸、以及可共聚的抗老化剂。

[0144] 作为另外的 α , β -烯键式不饱和羧酸酯单体(除 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯以外),可以提出的是例如:丙烯酸烷基酯以及甲基丙烯酸烷基酯,其中该烷基基团的碳数是 1-18,如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸正十二烷基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯以及类似物;丙烯酸烷氧基烷基酯以及甲基丙烯酸烷氧基烷基酯,其中该烷氧基烷基的碳数是 2-12,如丙烯酸甲氧基甲酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯以及类似物;丙烯酸氰基烷基酯以及甲基丙烯酸氰基烷基酯,其中该氰基烷基基团的碳数是 2-12,如丙烯酸 α - α 氰基乙基酯、丙烯酸 β -氰基乙基酯、甲基丙烯酸氰基丁基酯以及类似物;丙烯酸羟基烷基酯以及甲基丙烯酸羟基烷基酯,其中该羟基烷基基团的碳数是 1-12,如丙烯酸 2-羟基乙基酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙基酯、丙烯酸 3-羟基丙基酯以及类似物;含有氟取代的苄基基团的丙烯酸酯以及含有氟取代的苄基基团的甲基丙烯酸酯,如丙烯酸氟代苄基酯、甲基丙烯酸氟代苄基酯以及类似物;含有氟烷基基团的丙烯酸酯以及含有氟烷基基团的甲基丙烯酸酯,如丙烯酸三氟乙基酯、甲基丙烯酸四氟丙基酯以及类似物;不饱和多羧酸多烷基酯,除在本发明的可固化聚合物组合物中的聚合物 (i) 的单体 (ic) 所包括的单体以外:含氨基基团的 α , β -烯键式不饱和羧酸酯,如丙烯酸二甲基氨基甲酯、丙烯酸二乙基氨基乙酯以及类似物;及其类似物。

[0145] 作为另外的芳香族乙烯基单体,可以使用苯乙烯、 α , α -甲基苯乙烯、以及乙烯基吡啶。

[0146] 作为另外的含氟乙烯基单体,可以使用氟乙基乙烯醚、氟丙基乙烯醚、邻氟甲基苯乙烯、乙烯基五氟苯甲酸酯、二氟乙烯、以及四氟乙烯。

[0147] 作为另外的 α , β -烯键式不饱和单羧酸单体,可以使用丙烯酸以及甲基丙烯酸。

[0148] 作为可共聚的抗老化剂,可以提出的是 N-(4-苯胺基苯基)丙烯酰胺、N-(4-苯胺基苯基)甲基丙烯酰胺、N-(4-苯胺基苯基)肉桂酰胺、N-(4-苯胺基苯基)丁烯酰胺、N-苯基-4-(3-乙烯基苄氧基)苯胺、N-苯基-4-(4-乙烯基苄氧基)苯胺以及类似物。

[0149] 多个种类的这些其他可共聚的单体可以共同使用。在丁腈橡胶或氢化丁腈橡胶中的这些其他单体单元的含量典型的是相对于所有单体单元为 100wt. % 而言等于或小于 80wt. %,更优选 50wt. % 或更少,并且特别优选 10wt. % 或更少。

[0150] 该丁腈橡胶可以按其氢化的形式使用。氢化丁腈橡胶典型的是包括小于约 30 摩尔百分比的残余碳-碳双键不饱和度,更优选从 30 到 0.05 摩尔百分比,甚至更优选从 15 到 0.05 摩尔百分比,甚至更优选从 10.0 到 0.05 摩尔百分比,甚至更优选从 7.0 到 0.05 摩

尔百分比,最优选从 5.5 到 0.05 摩尔百分比。

[0151] 该共聚物的氢化可以按本领域技术人员已知的方式发生。用于丁腈橡胶的氢化的合适方法例如描述于 US 3,700,637、DE-PS 2539132、EP-A 134023、DE-A 3540918、EP-A 298386、DE-A 3529252、DE-A 3433392、US 4,464,515 以及 US 4,503,196 中。

[0152] 此外,该可任选氢化的丁腈橡胶的门尼粘度 [ML1+4@100°C] 优选是在 1-200,更优选是 30-150,并且特别优选 39-120 的范围内。如果该可任选氢化的丁腈橡胶的门尼粘度过低,存在引起所获得的橡胶交联材料的机械强度降低的风险,并且反之,如果它过高,则会导致所获得的可交联的橡胶组合物的加工特性下降。

[0153] 用于生产前述丁腈橡胶的方法不受特别的限制。总体上,其中将该 α , β -烯键式不饱和丁腈单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、二烯单体或 α -烯烃单体以及可以和这些共聚的其他单体(根据需要进行添加)进行共聚的方法是适宜的并且是优选的。作为聚合方法,可以使用所熟知的乳液聚合法、悬浮聚合法、本体聚合法以及溶液聚合法中的任何一种,但是由于聚合反应的控制简单,乳液聚合法是优选的。如果在通过共聚反应获得的共聚物中残余碳碳双键的含量高于前述范围,则可以进行该共聚物的氢化(加氢反应)。此类氢化方法不受特别的限制,并且可以采用熟知的方法。

[0154] 这些聚合物,优选前述这些弹性体,在本领域是熟知的,是可商购的或可以由本领域的普通技术人员根据文献中所详细描述的方法进行生产。

[0155] 组分(ii):聚胺交联剂

[0156] 本聚合物组合物的第二组分(ii)是交联前述三聚物(i)的羧基基团的至少一种聚胺交联剂。该聚胺交联剂不受特别的限制,只要所述试剂是:(1)具有两个或更多氨基基团的一种化合物,或(2)在交联过程中在原位形成具有两个或更多氨基基团的一种化合物。然而,优选一种化合物,其中一种脂肪族烃或芳香族烃的多个氢已被氨基基团或酰肼结构(由"-CONHNH₂"代表的一种结构,其中 CO 表示羰基基团)所取代。

[0157] 作为聚胺交联剂(ii)的实例,例如应提及以下各项:

[0158] ●一种脂肪族聚胺,优选六亚甲基二胺、六亚甲基二胺氨基甲酸酯、四亚甲基五胺、六亚甲基二胺-肉桂醛加合物、或六亚甲基二胺二苯甲酸盐;

[0159] ●一种芳香族聚胺,优选 2,2-二(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷、4,4'-亚甲基二苯胺、间苯二胺、对苯二胺、或 4,4'-亚甲基二(邻氯苯胺);

[0160] ●或具有至少两个酰肼结构的化合物,优选间苯二甲酸二酰肼、己二酸二酰肼、或癸二酸二酰肼。

[0161] 在这些之中,优选一种脂肪族聚胺,并且特别优选六亚甲基二胺氨基甲酸酯。

[0162] 在该可固化的聚合物组合物中的聚胺交联剂(ii)的含量基于 100 份按重量计的聚合物(i)(优选是丁腈橡胶)是在按重量计从 0.2 份到 20 份的范围内,优选在按重量计从 1 份到 15 份的范围内,更优选在按重量计从 1.5 份到 10 份的范围内。

[0163] 组分(iii):二-或多环的氨基碱

[0164] 根据本发明的可固化的聚合物组合物的第三组分(iii)是至少一种二-或多环的氨基碱。合适的二-或多环的氨基碱是本领域普通技术人员已知的。优选地,二-或多环的氨基碱是选自下组,其构成为:1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂二环[4.3.0]-5-壬烯(DBN)、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,5,7-三氮杂二

环 [4.4.0] 癸-5-烯 (TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯 (MTBD) 及其衍生物。

[0165] 这些二-或多环的氨基碱可以通过本领域已知的方法进行制备。在本发明中提及的这些优选的碱还是可商购的。

[0166] 在本发明的一个实施方案中,使用了 pK_b -值(在 DMSO 中测量)在从 -2 到 12 的范围内的一种二-或多环的氨基碱。

[0167] 组分 (iv): 碱金属盐

[0168] 本发明的聚合物组合物的第四组分是至少一种碱金属盐 (iv), 优选一种弱酸的碱金属盐, 更优选具有至少约 9.0 的 pK_a , 更优选至少约 10.0, 最优选在从约 10.0 到约 14.0 的范围内。特别地, 该碱金属盐是一种锂、钠或钾盐。

[0169] 在上述碱金属盐(特别是锂、钠或钾盐)的生产过程中有用的弱酸类的非限制性的实例可以选自下组, 其构成为: 碳酸、 C_1 - C_{50} 脂肪酸类、乙二胺四(乙酸)、磷酸以及它们的混合物。优选地, 该弱酸是选自碳酸以及 C_1 - C_{30} 脂肪酸类。用于本发明的聚合体组合物的最优选的盐类是碳酸锂、碳酸钠或碳酸钾。

[0170] 优选地, 该碱金属盐(特别是锂、钠或钾盐, 甚至更优选的碳酸锂、碳酸钠或碳酸钾)是按每 100 份聚合物组分 (i) 的重量计以按重量计从 0.5 份到 30 份范围内的量存在于本发明的聚合物组合物中, 优选从 1 份到 20 份的范围内, 最优选按重量计从 2.5 份到 9 份的范围内。

[0171] 组分 (v): 抗氧化剂

[0172] 本聚合物组合物的一种另外的但可任选的组分是至少一种抗氧化剂。合适的抗氧化剂是本领域普通技术人员已知的。优选的抗氧化剂是选自下组, 其构成为: 氨基抗氧化剂类, 优选单官能或寡官能的芳香族仲胺类或空间受阻胺类, 以及酚类抗氧化剂, 优选单官能或寡官能的取代的酚类。更优选地, 该抗氧化剂是选自烷基化的和/或芳基化的二苯胺类以及空间受阻胺类。最优选地, 该抗氧化剂是选自下组, 其构成为: 4,4'-双-(1,1-二甲基苄基)-二苯胺 (CDPA)、4,4'-双(辛基)-二苯胺 (OCD)、以及聚合的 2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉 (TMQ)。

[0173] 优选地, 该抗氧化剂在该聚合物组合物中存在的量是按重量计每一百份该聚合物从约 0.5 份到约 4 份。

[0174] 组分 (vi): 填充剂

[0175] 另外, 根据本发明的聚合物组合物可任选地包括至少一种填充剂。填充剂的性质不受特别的限制并且合适的填充剂的选择在本领域普通技术人员的知识范围之内。合适的填充剂的非限制性的实例包括碳黑(例如, FEF、MT、GPF 以及 SRF)、粘土、二氧化钛、硅石填充剂(有或没有不饱和的硅烷类)以及类似物。填充剂的量不是至关重要的和常规的。优选地, 该填充剂存在的量是按重量计每一百份的聚合物 (i) 按重量计从约 20 份到约 200 份, 并且更优选是按重量计每 100 份的聚合物 (i) 按重量计从约 20 份到约 130 份。更优选地, 该填充剂存在的量是按重量计每一百份的聚合物 (i) 按重量计从约 20 份到约 100 份。最优选地, 该填充剂存在的量是按重量计每一百份的聚合物 (i) 按重量计从约 40 份到约 80 份。

[0176] 其他可任选的组分:

[0177] 其他常规的配料成分也可以通过与这些强制成分 (i)、(ii)、(iii) 以及 (iv) 以常规的方式进行混合而包括进该聚合物组合物中。此类其他配料成分是为了它们的常规目的而应用并且以本领域所熟知的量包括：活化剂类，例如氧化锌以及氧化镁、抗老化剂类、增塑剂类、加工助剂类、增强剂类、填充剂类、促进剂类、以及阻滞剂类。

[0178] 可任选地，根据本发明的可固化的聚合物组合物除聚胺交联剂 (ii) 之外还可以进一步包括一种或多种另外的固化试剂。此类另外的固化体系是本领域中所熟知的并且对其进行选择是在本领域普通技术人员的知识范围之内。

[0179] 在一个实施方案中，可以使用一种有机过氧化物（例如，过氧化二异丙苯或 2, 2' - 双（叔 - 丁基过氧二异丙苯））可以在本发明的聚合物组合物中用作另外的固化剂。

[0180] 在另一个实施方案中，硫或另一种常规的含硫固化剂或甚至它们的混合物可以作为另外的一种或多种固化试剂在根据本发明的聚合物组合物中使用。合适的另外的含硫固化剂是可商购的，例如 Vulkacit[®] DM/C（二硫化苯并噻唑）、Vulkacit[®] Thiuram MS/C（一硫化四甲基秋兰姆）、以及 Vulkacit[®] Thiuram/C（二硫化四甲基秋兰姆）。可能适合的是甚至向这种基于硫的固化剂中添加一种另外的过氧化物，例如像过氧化锌。

[0181] 还有另一个实施方案中，可以使用一种反应性的酚醛树脂以及一种路易斯酸活化剂作为在根据本发明的聚合物组合物中使用的另外的固化剂。本领域普通技术人员已知，反应性酚醛树脂类可以通过将一种对取代的苯酚与一种摩尔过量的甲醛进行反应而制备，参见，例如 US-A-2, 726, 224，其内容通过引用结合在此，只要在对应的管辖权可允许的范围内。例如，在用于丁基橡胶的固化体系中使用此类酚醛树脂是众所周知的。在本发明的一个特别的实施方案中，以按重量计一百份的聚合物 (i) 使用了按重量计至少约 3 份的一种反应性酚醛树脂作为该聚合物组合物的组分，优选除该聚胺交联剂 (ii) 之外该聚合物作为聚合物 (i)。尤其优选的是除该聚胺交联剂 (ii) 之外使用按重量计每一百份的聚合物 (i) 按重量计从约 8 份到约 16 份的反应性酚醛树脂。该路易斯酸活化剂可以作为一个单独的组分而存在，例如氯化亚锡 (SnCl_2) 或聚（氯丁二烯）。可替代地，该路易斯酸活化剂可以存在于该树脂本身的结构中，例如溴甲基化的烷基酚醛树脂（它可以通过用溴取代以上讨论的树脂的羟甲基基团的一些羟基基团而制备）。此类卤代的树脂在用于丁基橡胶的这些固化剂中使用是本领域普通技术人员熟知的。

[0182] 用于生产可固化的聚合物组合物的方法：

[0183] 根据本发明的该可固化的聚合物组合物可以典型地通过将该聚合物 (i) 与至少一种聚胺交联剂 (ii)、至少一种二 - 或多环的氨基碱 (iii)、以及至少一种碱金属盐 (iv) 进行混合而进行制备。

[0184] 用于生产一种聚合物固化橡胶的方法：

[0185] 在它的另一方面，本发明提供了用于生产一种聚合物固化橡胶的方法，该方法通过在升高的温度下将一种聚合物组合物固化而进行，该聚合物组合物包括：

[0186] (i) 具有衍生自下列单体的主聚合体链的一种聚合体

[0187] (ia) 基于该聚合物按重量计至少 25% 到按重量计 100%、优选按重量计 25% 到 85%、更优选按重量计 30% 到 80%、特别优选按重量计 45% 到 75% 的一种第一单体，该第一单体向该聚合物主链引入一个仲碳和一个叔碳中的至少一个，优选至少一种二烯单体，以及

[0188] (ib) 基于该聚合物在从按重量计 0 到 74.9% 的范围内、或可替代地按重量计 10% 到 75%，优选按重量计 10% 到 60%、更优选按重量计 15% 到 55%、特别优选按重量计 20% 到 50% 的至少一种第二单体，优选一种 α ， β -烯键式不饱和腈单体；

[0189] (ic) 在从按重量计 0.1% 到 20% 的范围内、优选按重量计 0.5% 到 20%、更优选按重量计 1% 到 15%、特别优选按重量计 1.5% 到 10% 的至少一种 α ， β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、 α ， β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α ， β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α ， β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为一种第三单体，优选至少一种 α ， β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体；

[0190] 其中，以 (ia)、(ib) 和 (ic) 提及的所有单体单元的总和是按重量计 100%；

[0191] (ii) 至少一种聚胺交联剂，

[0192] (iii) 至少一种二-或多环的氨基碱，它优选是选自下组，其构成为：1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (DBU)、1,5-二氮杂二环 [4.3.0]-5-壬烯 (DBN)、1,4-二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO)、1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯 (TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯 (MTBD) 及其衍生物，以及

[0193] (iv) 至少一种碱金属盐，

[0194] 其中将所述聚合物 (i) 与至少一种聚胺交联剂 (ii)、至少一种二-或多环的氨基碱 (iii)、以及至少一种碱金属盐 (iv) 进行混合。

[0195] 在另一个实施方案中，本发明提供了用于生产一种聚合物固化橡胶的一种方法，该方法通过在一个升高的温度下将一种聚合物组合物进行固化，该聚合物组合物包括：

[0196] (i) 具有衍生自下列单体的主聚合体链的一种聚合物

[0197] (ia) 基于该聚合物按重量计至少 25% 到按重量计 99.9%、优选按重量计 25% 到 89.5% 的一种第一单体，该第一单体向该聚合物主链引入一个仲碳和一个叔碳中的至少一个，优选至少一种二烯单体，以及

[0198] (ib) 基于该聚合物按重量计在从 0 到 74.9% 的范围内、优选按重量计 10% 到 60% 的至少一种第二单体，优选一种 α ， β -烯键式不饱和腈单体；

[0199] (ic) 基于该聚合物在从按重量计 0.1% 到 20% 的范围内、优选按重量计 0.5% 到 20% 的至少一种 α ， β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、 α ， β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α ， β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α ， β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为一种第三单体，优选至少一种 α ， β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体；

[0200] 其中，以 (ia)、(ib) 和 (ic) 提及的所有单体单元的总和是按重量计 100%；

[0201] (ii) 至少一种聚胺交联剂，以及

[0202] (iii) 至少一种二-或多环的氨基碱，它优选是选自下组，其构成为：1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (DBU)、1,5-二氮杂二环 [4.3.0]-5-壬烯 (DBN)、1,4-二氮杂二环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO)、1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯 (TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯 (MTBD) 及其衍生物，

[0203] 包括将所述聚合物 (i) 与至少一种聚胺交联剂 (ii)、至少一种二-或多环的氨基碱 (iii)、以及至少一种碱金属盐 (iv) 进行混合。

[0204] 在本发明的另一个实施方案中，以上概述的用于制备新颖的聚合物组合物的聚合物固化橡胶的方法还涉及至少一种抗氧化剂以及至少一种填充剂。在本发明的另一个实施

方案中,用于制备新颖的聚合物组合物的聚合物固化橡胶的方法不仅涉及到至少一种抗氧化剂以及至少一种填充剂,还涉及到至少一种另外的固化剂。

[0205] 在用于制备聚合物固化橡胶的这种方法中,将聚合物 (i)、聚胺交联剂 (ii)、至少一种二-或多环的氨基碱 (iii)、至少一种碱金属盐 (iv) 以及可任选的抗氧化剂、填充剂以及其他常规添加剂进行混合可以按本领域中已知的任何常规的方式进行。例如,所有组分可以在一个双辊炼胶机中或一个密炼机中进行混合。例如用于本发明方法的任选优选的氢化腈三聚物趋于非常硬,并且当在一个双辊炼胶机上混合时易于成囊。添加一种活性酚醛树脂通过减少成囊问题而总体上改进了任何氢化三聚物的混合。

[0206] 因此,该聚合物组合物是以一种常规的方式进行混合与制备的,并且如本领域中已知的对混合过程中的温度进行保持。在从 80°C 到 160°C 的范围内的温度已经证明是典型地适用的,这始终是取决于所使用的具体类型的一种或多种聚合物 (i) 以及所选择的其他组分。

[0207] 因而,在本方法的一个典型的实施方案中,优选是使用本领域也已熟知的常规程序将该聚合物组合物进行加热以形成聚合物固化橡胶。优选地,将该可固化的聚合物组合物加热到在从约 130°C 到约 200°C 的范围内的温度,优选从约 140°C 到约 190°C,更优选从约 150°C 到约 180°C。优选地,该加热过程进行从约 1 分钟到约 15 小时、更优选从约 5 分钟到约 30 分钟的一段时间。

[0208] 有可能并且在某些情况下可取的是在从约 130°C 到约 200°C、优选从约 140°C 到约 190°C、更优选从约 150°C 到约 180°C 的范围内的温度下进行所谓的后熟化达 15 小时的一段时间,这是在该模具之外进行的,例如通过将该固化橡胶(即,相应形式的部件)放置在一个标准炉中。

[0209] 在另外一个实施方案中,本发明涉及通过之前提及的方法可获得的一种聚合物固化橡胶。

[0210] 因此,本发明的一个目的是提供包括一种聚合物 (i) 的一种聚合物固化橡胶,该聚合物具有一个聚合物主链,该主链具有衍生自下列单体的重复单元

[0211] (ia) 基于该聚合物按重量计至少 25% 到按重量计 100%、优选按重量计 25% 到 85%、更优选按重量计 30% 到 80%、特别优选按重量计 45% 到 75% 的一种第一单体,该第一单体向该聚合物主链引入一个仲碳和一个叔碳中的至少一个,优选至少一种二烯单体,

[0212] (ib) 基于该聚合物在按重量计 0 到 74.9% 的范围内、或可替代地按重量计从 10% 到 75%,优选按重量计 10% 到 60%、更优选按重量计 15% 到 55%、特别优选按重量计 20% 到 50% 的至少一种第二单体,优选一种 α , β -烯键式不饱和腈单体,以及

[0213] (ic) 在从按重量计 0.1% 到 20% 的范围内、优选按重量计 0.5% 到 20%、更优选按重量计 1% 到 15%、特别优选按重量计 1.5% 到 10% 的至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为一种第三单体,优选至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体;

[0214] 其中,以 (ia)、(ib) 和 (ic) 提及的所有单体重复单元的总和为按重量计 100%,该聚合物 (i) 含有基于一种聚胺交联剂的多个交联或桥联要素,并且其中该聚合物固化橡胶包括至少一种二-或多环的氨基碱 (iii) 以及一种碱金属盐 (iv),该二-或多环的氨基

碱优先选自下组,其构成为:1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂二环[4.3.0]-5-壬烯(DBN)、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)及其衍生物。

[0215] 在另一个实施方案中,本发明提供了包括一种聚合物(i)的一种聚合物硫化橡胶,该聚合物(i)具有衍生自下列单体的一个聚合物主链

[0216] (ia) 基于该聚合物按重量计至少25%到按重量计99.9%、优选按重量计25%到89.9%的一种第一单体,该第一单体向该聚合物主链引入一个仲碳和一个叔碳中的至少一个,优选至少一种二烯单体,以及

[0217] (ib) 基于该聚合物在从按重量计0到74.9%的范围内、或在一个替代的实施方案中按重量计10%到75%、优选按重量计10%到60%的至少一种第二单体,优选一种 α , β -烯键式不饱和腈单体;

[0218] (ic) 基于该聚合物在从按重量计0.1%到20%的范围内、优选按重量计0.5%到20%的至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸单体、 α , β -烯键式不饱和二羧酸酐单体或 α , β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体作为一种第三单体,优选至少一种 α , β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体;

[0219] 其中,以(ia)、(ib)和(ic)提及的所有单体单元的总和为按重量计100%,该聚合物(i)含有基于一种聚胺交联剂的多个交联或桥联要素,并且其中该聚合物固化橡胶包括至少一种二-或多环的氨基碱(iii)以及一种碱金属盐(iv),该二-或多环的氨基碱优先选自下组,其构成为:1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂二环[4.3.0]-5-壬烯(DBN)、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)及其衍生物。

[0220] 这意味着该聚胺交联剂在固化过程中作为在聚合物链之间的交联或桥联要素并入该固化橡胶的结构中,而该二-或多环的氨基碱(优先选自前述组的化合物DBU、DBN、DABCO、TBD、MTBD及其衍生物)仍然存在于该固化橡胶中。

[0221] 用于制备前述聚合物固化橡胶的方法可以用来制备任何类型的模制品或成型部件。

[0222] 实例1-4

[0223] 本发明的这些实施方案将参考下列实例进行说明,这些实例不应用于限制本发明的范围。除非另外说明,这些实例中的所有的份数都是按重量计的份数。

[0224] 在这些实例中使用了以下材料:

[0225] 橡胶组分:

[0226] HNBR1:

[0227] 如下文中所描述而制备的一种氢化的丙烯腈丁二烯马来酸单乙酯三聚物,其中残余双键的含量为0.4%,丙烯腈的含量是按重量计36%,一种马来酸单乙酯的含量为按重量计4.8%,并且门尼粘度(ML 1+4@100°C)为98.6。

[0228] HNBR2:

[0229] Therban® A 3607,这是一种氢化的丙烯腈丁二烯共聚物,其中残余双键的含量

为最大 0.9%，丙烯腈的含量是按重量计 36%，并且门尼粘度 (ML 1+4@100℃) 为 66。

[0230] 其他组分：

[0231] **Corax**[®] N 550/30：

[0232] 碳黑、FEF (快速挤出炉)；从 Evonik-Degussa AG 可商购。

[0233] DIAK No. 1：

[0234] 六亚甲基二胺氨基甲酸酯；从 DuPont 可商购。

[0235] **Edenor**[®] C 1898-100：

[0236] 硬脂酸 (表面活性剂)，从 Cognis GmbH 可商购。

[0237] **Luvomaxx**[®] CDPA：

[0238] 4,4' - 双-(1,1-二甲基苄基)-二苯胺；从 Lehmann & Voss 可商购。

[0239] **RHENOGRAN**[®] XLA-60 (GE 2014)：

[0240] 1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯 (DBU) 与一种聚合物粘合剂的制品，从 Rheinchemie Rheinau Chemie GmbH 可商购。

[0241]

TAIC[®]:

[0242] 异氰尿酸三烯丙酯，从 Kettlitz Chemie GmbH&Co. KG 可商购；

[0243] **Perkadox**[®] 14-40B-pd：

[0244] 在白垩和硅石粘合剂上的二(叔-丁基过氧异丙基)-苯制品，40%，从 Akzo Nobel Polymer Chemicals BV 可商购到。

[0245] **Rhenogran**[®] Li₂CO₃-50：

[0246] Li₂CO₃ (按重量计 50%) 与一种聚合物粘合剂 (HNBR) 的制品，从 Rheinchemie Rheinau GmbH 可商购。

[0247] **Dynamar**[™] RC-5251Q：

[0248] 100% 的碳酸钠，从 3M 可商购。

[0249] 1. 通过氢化作用制备 HNBR1 的

[0250] 用作氢化作用的基础来获得相应的丁腈橡胶 HNBR1 的“NBR1”含有丙烯腈、丁二烯、以及作为三单体的马来酸单乙酯 (其量值在下表 1 中给出)，并且具有也在表 1 中提及的门尼粘度。

[0251] 表 1：

[0252]

NBR	丁二烯 含量 按重量计 %]	三单体 (iii)	三单体 (iii) 含量 [按重量计 %]	丙烯腈 含量 [按重量计 %]	门尼 粘度 (ML 1+4@100℃)
NBR1	58.7	马来酸单乙酯	4.8	36.5	35

[0253] 将 NBR1 在一氯苯 (“MCB”) 中 (作为溶剂) 的总固体为 12% 的溶液装入一个高压反应器中, 并且加热到 138°C, 同时以 600rpm 进行搅拌。一旦温度稳定, 引入威尔金森催化剂和三苯膦 (“TPP”, 作为助催化剂) 的一个溶液并且将氢气引入该容器中以达到 85 巴的压力。将该反应搅拌 4 小时, 在此期间, 解除氢气的压力并且将该反应器冷却至室温 (约 22°C)。然后将该聚合物溶液从反应器中移除并且用本领域已知的蒸汽或乙醇法进行凝聚。然后将所分离出的聚合物进行干燥。

[0254] 2. 可固化的聚合物组合物的制备

[0255] 以下过程用于实例 1-4 中的每一个。可固化的聚合物组合物的组分及其对应的用量在表 2 中给出。

[0256] 将该可固化的聚合物组合物的这些组分通过常规的混合法在一台 Banbury 炼胶机中进行混合。然后将该聚合物组合物在 180°C 下固化 20 分钟的一段时间并且在 175°C 下进行 4h 的一个后熟化步骤。

[0257] 实例 VV1 和 VV4 是对比实例, 实例 2 和 3 是根据本发明的例子。

[0258] 3. 固化橡胶特性的测量

[0259] MDR 测量是在一台 Monsanto-Rheometer MDR 2000 上做的。

[0260] 根据 ASTM D412-80 确定了这些固化橡胶断裂时的拉伸应力 (“拉伸强度”)。

[0261] 这些固化橡胶的热空气老化特性根据 ASTM-D573-88 来确定。

[0262] 硬度特性是根据 ASTM-D2240-81 使用一种 A 型肖氏硬度计确定。

[0263] 门尼粘度 (ML 1+4@100°C) 是根据 ASTM 标准 D1646 进行确定。

[0264] 在表 3、4、5 和 6 中报告了所获得的固化橡胶的特性。它们清楚地展示了根据本发明的固化橡胶与根据现有技术的那些 (对比实例 VV1 不包含碱金属盐组分 (iv), 而对比实例 VV4 不包含二-或多环的氨基碱组分 (iii)) 相比的优越性。当与实例 VV1 和 VV2 的固化橡胶相比时, 根据本发明的固化橡胶 (具有 DBU 作为组分 (iii) 和碳酸钠或碳酸锂作为组分 (iv) 的实例 2 和 3) 显示出改进的在室温下的模量 (表 4)、改进的在室温下的硬度 (表 4)、改进的在 504 小时老化之后的长期热空气老化特性以及显著改进的压缩变形特性。

[0265] 表 2: 可固化的聚合物组合物的配方, 实例 1-4

[0266]

实例	VV 1	2	3	VV 4
HNBR 1	100	97	100	
HNBR 2				97
Corax[®] N 550/30	40	40	40	40
Luvomaxx[®] CDPA	1.1	1.1	1.1	1.1
Rhenogran[®] Li₂CO₃-50		6		6
Dynamar[™] RC-5251 Q			3	
Edenor[®] C 18 98-100	0.5	0.5	0.5	0.5
Rhenogran[®] XLA-60	4	4	4	
DIAC No.1	2.5	2.5	2.5	
TAIC[®]				1.5
Perkadox[®] 14-40 B-pd				7

[0267] 表 3: 根据实例 1-4 的固化橡胶的 MDR- 测量

[0268]

		实例	VV1	2	3	VV4
MDR						
	S' min	dNm	2.66	2.75	3.38	1.29
	S' max	dNm	32.13	30.51	28.59	23.6
	S' Ende	dNm	32.12	30.5	28.58	23.54
	Delta S'	dNm	29.47	27.76	25.21	22.31
	TS 2 ^{*1}	s	43	46	48	48
	t 50 ^{*2}	s	143	157	165	168
	t 90 ^{*2}	s	441	476	526	484
	t 95 ^{*2}	s	609	631	698	618

[0269] ^{*1} “TS2”是指与起始点相比门尼粘度增加两个单位的时间。

[0270] ^{*} “t_{xx}”是指直到“xx”百分比的熟化出现的时间。

[0271] MDR 测量显示出本发明的可固化的组合物和对比的组合物具备相似的固化类型。两种类型的组合物都显示出非常小的过早硫化倾向并且固化率是非常好的。

[0272] 表 4:根据实例 1-4 的固化橡胶的模量 (M)、断裂伸长 (EB)、拉伸强度 (TS) 和硬度 (H) (在 RT^{*} 下测量)

[0273]

实例		VV1	2	3	VV4
M 10	MPa	0.8	0.8	0.9	0.6
M 25	MPa	1.6	1.7	2	1.1
M 50	MPa	3.1	3.5	4	1.7
M 100	MPa	9.6	9.9	10.9	4.2
EB	%	162	170	152	300
TS	MPa	19.1	20.4	19.5	26.6
H	ShA	72	73	77	67

[0274] ^{*}RT 是指室温,即 22+/-2°C

[0275] 表 4 的数据显示出基于本发明的聚合物组合物的固化橡胶的机械特性与基于对比性组合物的固化橡胶的机械特性品质相同。

[0276] 表 5:根据实例 1-4 的固化橡胶的压缩变形测量

[0277]

		实例	VV1	2	3	VV4
	170℃ /504h	%	45	44	47	57
	170℃ /1008h	%	81	73	58	81

[0278] 压缩变形测量揭示出基于本发明的聚合物组合物而制备的固化橡胶在长期下显示出比对比的实例 VV1 和 VV4 的固化橡胶清楚改进的和更好的压缩变形（即一个更低的值）。

[0279] 表 6 :根据实例 1-4 的固化橡胶的热空气老化

[0280]

		实例	VV1	2	3	VV4
热空气						
7d/170℃						
	M 10	MPa	1.3	1.3	1.3	1
	M 25	MPa	2.9	2.9	2.4	2
	M 50	MPa	6.6	6.3	4.3	3.8
	M 100	MPa	18.7	17.1	9.7	9.6
	EB	%	94	97	203	172
	TS	MPa	17.7	15.9	19	21.2
	Δ EB	%	-42	-43	34	-43
	Δ TS	%	-7	-22	-3	-20
	H	ShA	81	82	80	77
	Δ H	ShA	9	9	3	10
21d/170℃						
	M 10	MPa	7.4	5.4	1.7	2.9

	M 25	MPa	---	11.4	3.3	6.8
	M 50	MPa	---	---	6.5	13.9
	M 100	MPa	---	---	13.5	---
	TS	MPa	8.8	13.4	13.6	9.4
	Δ EB	%	-93	-82	-34	-88
	Δ TS	%	-54	-34	-30	-65
	H	ShA	92	91	84	88
	Δ H	ShA	19	18	7	21

[0281] 表 6 中所述的 Δ EB- 和 Δ TS- 值是如下所定义：

[0282] (1-(在对应的中或长期测量中获得的特定特性的值 / 在室温下老化之前获得的相同特性的值) $\times$ 100)。表 4 给出了老化前得到的此特性的值。在表 6 中提到的 Δ H- 值代表在对应的中或长期中获得的特定特性的硬度值与在室温下老化之前获得的相同特性的硬度值之间的平衡（即在表 4 中给出的 H- 值）。对于根据本发明的固化橡胶而言，损失的断裂伸长（ Δ EB）和拉伸强度（ Δ TS）是更小的，这代表了一种改进。此外，对于根据本发明的固化橡胶而言，关于老化的硬度的增加（ Δ H）是更小的，这同样代表了一种超过对比固化橡胶的改进。