



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201936676 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：107145829

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 12 月 19 日

(51)Int. Cl.：

*C08F220/44 (2006.01)**C08F236/04 (2006.01)**C08F290/06 (2006.01)**C08F2/22 (2006.01)**C08F8/04 (2006.01)**C08L9/04 (2006.01)**C08K5/14 (2006.01)**C08J3/26 (2006.01)*

(30)優先權：2017/12/21

歐洲專利局

17290164.7

(71)申請人：德商艾朗希歐德意志有限公司 (德國) ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH (DE)
德國(72)發明人：布藍多 史文 BRANDAU, SVEN (DE)；利伯 蘇珊娜 LIEBER, SUSANNA
(DE)；史塔伯 羅伯特 STAEBER, ROBERT (DE)

(74)代理人：何愛文；王仁君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 38 頁

(54)名稱

腈-二烯-羧酸酯共聚物

(57)摘要

本發明涉及腈-二烯-羧酸酯共聚物、其製備、包含腈-二烯-羧酸酯共聚物的可硫化的組成物及其生產，以及基於腈-二烯-羧酸酯共聚物的硫化橡膠以及其在彈性體部件中之用途。

The present invention relates to nitrile-diene-carboxylic ester copolymers, to the preparation thereof, to vulcanizable compositions containing nitrile-diene-carboxylic ester copolymers and the production thereof, and to vulcanizates based on nitrile-diene-carboxylic ester copolymers and to the use thereof in elastomeric components.

【發明說明書】

【中文發明名稱】 腈-二烯-羧酸酯共聚物
【英文發明名稱】 NITRILE-DIENE-CARBOXYLIC ESTER
COPOLYMERS

【技術領域】

【0001】 本發明涉及腈-二烯-羧酸酯共聚物、其製備、包含腈-二烯-羧酸酯共聚物的可硫化的組成物及其生產，以及基於腈-二烯-羧酸酯共聚物的硫化橡膠以及其在彈性體部件中之用途。

【0002】 在本申請的上下文中，術語“腈-二烯共聚物”（腈橡膠，也簡稱為“NBR”）應理解為係指至少一種 α,β -烯鍵式不飽和腈、至少一種共軛二烯以及視需要一種或多種附加的可共聚單體的共聚物、三聚物或四聚物的橡膠。

【先前技術】

【0003】 多年來，NBR在特定彈性體領域已佔據牢固地位。它具有呈優異的耐油性和良好的熱穩定性形式的優異的特性特徵曲線。NBR還具有很好的機械特性和性能特性。由於這個原因，它在多種多樣的不同的使用領域獲得廣泛的應用，並且例如它被用於生產汽車和機械工程領域中的墊片、軟管，以及還有建築、輥和電氣工業中的許多彈性體部件。

【0004】 對於許多應用，至關重要的是基於NBR的硫化橡膠具有低的玻璃轉化溫度（ T_g ），從而即使在低溫下也能確保硫化橡膠的功能性。此外，還必要的是硫化橡膠表現出與例如油或燃料接觸的最小可能的溶脹，因為否則硫化橡膠的體積增加並且不再適合使用。

【0005】 已知隨著丙烯腈的量減少，丙烯腈和丁二烯的NBR共聚物具有較低的玻璃轉化溫度。

【0006】 反之，已知隨著丙烯腈的量增加，丙烯腈和丁二烯的NBR共聚物在油和燃料中具有較低的溶脹。

【0007】 多種不同NBR類型係可商購的，並且它們的特徵係（根據應用領域）不同的單體、分子量和多分散性、以及因此不同的機械特性和物理特性。除了標準類型，特別對特徵為特殊三單體含量或特別官能化的特殊類型有越來越多的需求。

【0008】 已知的特殊三單體的實例包括 α,β -烯鍵式不飽和羧酸（例如丙烯酸和甲基丙烯酸）。具有該等三單體的三聚物被統稱為XNBR，其中“X”代表酸基團。該等的實例包括一元羧酸、二羧酸和二羧酸單酯（例如馬來酸單甲酯或馬來酸單丁酯）。

【0009】 同樣已知的是具有 α,β -烯鍵式不飽和羧酸酯單元（包括一元羧酸酯如丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯，或二羧酸單酯如馬來酸單丁酯）的三聚物。

【0010】 EP-A-185244和EP-A-1247835揭露了包含腈基團並具有共聚羧酸酯單體的共聚物。丙烯酸丁酯和丙烯酸2-乙基己酯用作羧酸酯單體，其量為按重量計5%至50%。

【0011】 WO-A-11/141275揭露了包含腈基團與丙烯酸羥乙酯（HEA）或甲基丙烯酸羥乙酯（HEMA）（作為含羥基的三單體）的共聚物。結合的三單體的量在按重量計從2.0%至4.8%的範圍內。

【0012】 EP-A-2471852揭露了包含腈基團與甲基丙烯酸縮水甘油酯（作為包含環氧基的羧酸酯三單體）的共聚物。結合的三單體的量為按重量計1.2%至7.2%。

【0013】 還已知的是具有PEG丙烯酸酯單元（作為三單體）的腈-二烯-羧酸酯共聚物。

【0014】 EP-A-2868677揭露了包含腈基團並且具有按重量計1%至9%的單羧酸單酯單體的共聚物，該共聚物具有小於-20°C的玻璃轉化溫度以及小於20%的油溶脹。在其中明確揭露的是具有按重量計4.8%和按重量計7.7%的丙烯酸甲氧乙酯（即，PEG-1丙烯酸酯）或具有按重量計4.1%的PEG-5甲基丙烯酸酯的三聚物。

【0015】 **EP-A-2868676**揭露了包含腈基團並且具有按重量計1%至9%的包含羰基的 α,β -烯鍵式不飽和單體單元的共聚物。所揭露的明確的實例包括具有PEG-11-官能化的甲基丙烯酸單體的氫化的三聚物。

【0016】 **EP-A-2392599**揭露了至少部分氫化的腈-丁二烯共聚物，其包含按重量計5%至60%的 α,β -烯鍵式不飽和腈單元、按重量計20%至83.9%的共軛二烯單元、按重量計0.1%至20%的二羧酸單酯單元、按重量計11%至50%的具有2至8個碳原子的（甲基）丙烯酸烷氧基烷基酯單元。表2尤其描述了具有按重量計21.3%或24.8%的含量的丙烯腈、按重量計46.6%或47.3%的丁二烯、按重量計4.5%至5%的馬來酸單正丁酯以及按重量計23.0%或27.1%的丙烯酸甲氧乙酯的四聚物。

【0017】 **JP-A-2012-031311**描述了包含腈基團的高度飽和的共聚物橡膠，並且該共聚物橡膠包含 (a) 按重量計10.0%至40.0%的 α,β -烯鍵式不飽和腈單元，(b) 按重量計5.5%至10.0%的 α,β -烯鍵式不飽和二羧酸單酯單元，(c) 按重量計11.0%至30.0%的具有含有2至8個碳原子的烷氧基烷基的（甲基）丙烯酸烷氧基烷基酯單元，以及 (d) 按重量計20.0%至73.5%的共軛二烯單元，其中該等共軛二烯單元的至少一些已被氫化。

【0018】 **EP-A-3196240**揭露了未氫化的腈-丁二烯-PEG丙烯酸酯共聚物，其包含按重量計8.7%至22%的丙烯腈、按重量計52.4%至61.9%的丁二烯以及按重量計10%至25%的乙氧基三乙二醇甲基丙烯酸酯（PEG-3-MA）或甲氧基八乙二醇甲基丙烯酸酯（PEG-8-MA）。沒有具有丁基二甘醇甲基丙烯酸酯（BDGMA）的腈-二烯-羧酸酯共聚物的揭露內容。

【0019】 單體的選擇以及所使用的單體的量對聚合物特性和硫化橡膠特性具有至關重要影響並且因此不是容易可預測的。

【0020】 先前揭露的腈-丁二烯-羧酸酯共聚物，其除了腈單元和二烯單元之外還包含僅作為三單體單元的一元羧酸，羧酸酯如丙烯酸丁酯或馬來酸單丁酯，PEG-1丙烯酸酯或少量的PEG丙烯酸酯，不足以滿足低的玻璃轉化溫度和同時低的溶脹的要求。

【發明內容】

【0021】 因此，本發明解決的問題係提供腈-二烯共聚物，其在硫化橡膠中同時具有低的玻璃轉化溫度和在油和燃料中低的溶脹。

【0022】 本發明解決的另一個問題係提供基於腈-二烯共聚物的硫化橡膠，其具有小於-40°C的玻璃轉化溫度並且在100°C下3天後具有小於50%的在燃料C中的溶脹。此外，另一個解決的問題係在提供的HNBR共聚物的動態和機械特性上實現與現有NBR聚合物類似的平衡。

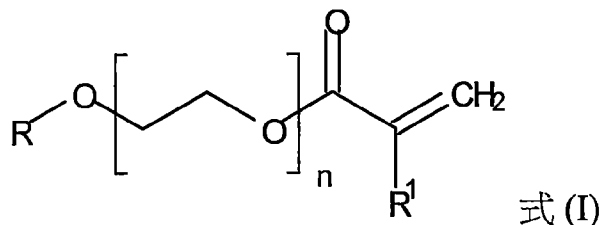
【0023】 本發明提供的該等問題的解決方案係一種腈-二烯-羧酸酯共聚物，其包含：

(a)按重量計5%至80%、較佳的是按重量計10%至60%並且更較佳的是按重量計15%至40%的至少一種 α,β -烯鍵式不飽和腈單元，

(b)按重量計10%至90%、較佳的是按重量計20%至80%並且更較佳的是按重量計30%至65%的至少一種共軛二烯單元，以及

(c)按重量計5%至50%、較佳的是按重量計10%至40%並且更較佳的是按重量計20%至30%的至少一種衍生自通式 (I) 之PEG丙烯酸酯單元

(c)



其中

R 係無支鏈或支鏈的C₁-C₂₀-烷基，較佳的是C₂-C₂₀-烷基，更較佳的是乙基、丁基或乙基己基，

n 係2至12、較佳的是2至8、更較佳的是2至5並且最較佳的是2或3，
並且

R¹ 係氫或甲基。

【實施方式】

【0024】 應注意本發明的範圍包括在一般意義上的或在較佳的範圍內的以上提及的和在下文中列舉的組分、數值的範圍、基團的定義和/或方法參數的任何以及所有可能的組合。

【0025】 術語“**共聚物**”包括具有多於一種單體單元的聚合物。

【0026】 在本發明的一個實施方式中，該共聚物僅衍生自例如三種單體類型 (a)、(b) 和 (c)，並且因此是**三聚物**。

【0027】 同樣地還被術語共聚物包括的是，例如，衍生自三種單體類型 (a)、(b) 和 (c) 以及不同於該PEG丙烯酸酯單元 (c) 之另外的 α,β -烯鍵式不飽和單體單元 (d) 之**四聚物**。

【0028】 術語“**腈-二烯-羧酸酯共聚物**”在本發明的上下文中是指包含至少一種 α,β -烯鍵式不飽和腈單元、至少一種共軛二烯單元和至少一種 α,β -烯鍵式不飽和羧酸酯單元的共聚物。該術語因此還包括具有兩種或更多種不同的 α,β -烯鍵式不飽和腈單體單元、兩種或更多種不同的共軛二烯單體單元和兩種或更多種不同的 α,β -烯鍵式不飽和羧酸酯單元的共聚物。

(a) α,β -烯鍵式不飽和腈

【0029】 使用的 α,β -烯鍵式不飽和腈（其形成了 α,β -烯鍵式不飽和腈單元 (a)）可以是任何已知的 α,β -烯鍵式不飽和腈。較佳的是（ C_3 - C_5 ）- α,β -烯鍵式不飽和腈如丙烯腈、 α -鹵代丙烯腈（例如 α -氯代丙烯腈和 α -溴代丙烯腈）、 α -烷基丙烯腈（例如甲基丙烯腈、乙基丙烯腈）或者兩種或更多種 α,β -烯鍵式不飽和腈的混合物。特別較佳的是丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈或其混合物。非常特別較佳的是丙烯腈。

【0030】 α,β -烯鍵式不飽和腈單元 (a) 之量典型地是在按重量計從5%至80%、較佳的是按重量計10%至60%、更較佳的是按重量計從15%至40%的範圍內，基於按重量計100%的該腈-二烯-羧酸酯共聚物的所有單體單元的總量。

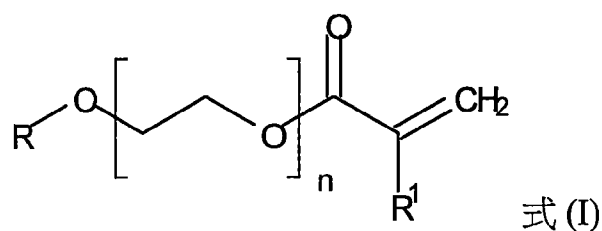
(b) 共軛二烯

【0031】 該共軛二烯（其形成了共軛二烯單元 (b)）可以是任何類型的，尤其是共軛C₄-C₁₂二烯。給予特別較佳的是1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、1,3-戊二烯（戊間二烯）或它們的混合物。尤其較佳的是1,3-丁二烯和異戊二烯或它們的混合物。給予非常特別較佳的是1,3-丁二烯。

【0032】 共軛二烯的量典型地是在按重量計從10%至90%、較佳的是按重量計20%至80%並且更較佳的是按重量計30%至65%的範圍內，基於按重量計100%的該腈-二烯-羧酸酯共聚物的所有單體單元的總量。

(c) α,β -烯鍵式不飽和羧酸酯

【0033】 除了該等 α,β -烯鍵式不飽和腈單元和該等共軛二烯單元之外，該腈-二烯-羧酸酯共聚物包含至少一種衍生自通式 (I) 之PEG丙烯酸酯單元 (c) 作為第三單元



其中

R 係無支鏈或支鏈的C₁-C₂₀-烷基，較佳的是C₂-C₂₀-烷基，更較佳的是乙基、丁基或乙基己基，

n 係2至12、較佳的是2至8、更較佳的是2至5並且最較佳的是2或3，並且

R¹ 係氫或甲基。

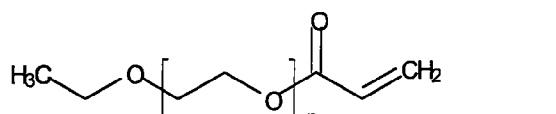
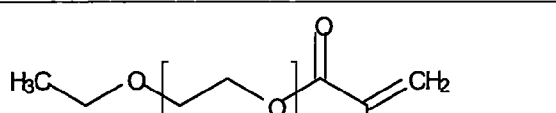
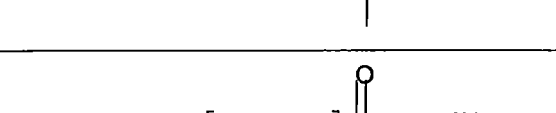
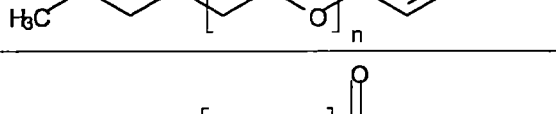
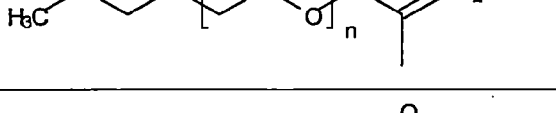
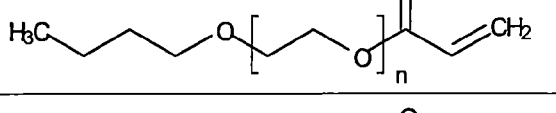
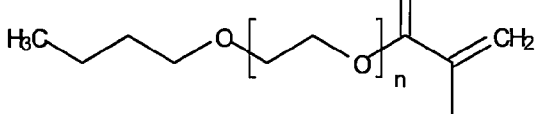
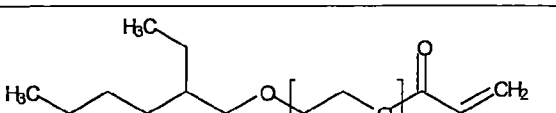
【0034】 在本發明的上下文中，術語“（甲基）丙烯酸酯”代表“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”。當在通式 (I) 中的R¹基團係甲基時，該分子係甲基丙烯酸酯。

【0035】 在本發明的上下文中，術語“聚乙二醇”或縮寫“PEG”代表具有兩個乙二醇重複單元（PEG-2；n = 2）至12個乙二醇重複單元（PEG-2至PEG-12；n = 2至12）的乙二醇區段。

【0036】 術語“**PEG丙烯酸酯**”也被簡稱為PEG-X-(M)A，其中“X”為乙二醇重複單元的數目，“MA”為甲基丙烯酸酯並且“A”為丙烯酸酯。

【0037】 衍生自通式 (I) 之PEG丙烯酸酯的丙烯酸酯單元在本發明的上下文中被稱為“**PEG丙烯酸酯單元**” (c)。

【0038】 較佳的PEG丙烯酸酯單元 (c) 衍生自具有下式編號1至編號8的PEG丙烯酸酯，其中n係2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12，較佳的是2、3、4、5、6、7或8，更較佳的是2、3、4或5並且最較佳的是2或3：

乙氧基聚乙二醇丙烯酸酯 (式編號1)	
乙氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (式編號2)	
丙氧基聚乙二醇丙烯酸酯 (式編號3)	
丙氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (式編號4)	
丁氧基聚乙二醇丙烯酸酯 (式編號5)	
丁氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (式編號6)	
乙基己氧基聚乙二醇丙烯酸酯 (式編號7)	
乙基己氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (式編號8)	

【0039】 乙氧基聚乙二醇丙烯酸酯（式編號1）的其他常用的名稱係例如聚(乙二醇)乙基醚丙烯酸酯、乙氧基PEG丙烯酸酯、乙氧基聚(乙二醇)單丙烯酸酯或聚(乙二醇)單乙基醚單丙烯酸酯。

【0040】 最較佳的羧酸酯單元 (c) 係丁氧基二乙二醇甲基丙烯酸酯（丁基二甘醇甲基丙烯酸酯，BDGMA）。

【0041】 該等PEG丙烯酸酯可以在商業上例如從阿科瑪公司（Arkema）以商品名Sartomer[®]、從贏創公司（Evonik）以商品名Visiomer[®]、或從西格瑪奧德里奇公司（Sigma Aldrich）購買。

【0042】 PEG丙烯酸酯單元 (c) 在本發明的共聚物中的量係在按重量計從5%至50%、較佳的是按重量計10%至40%並且更較佳的是按重量計20%至30%的範圍內，基於按重量計100%的所有單體單元的總量。

(d) α,β -烯鍵式不飽和羧酸酯單元

【0043】 在替代實施方式中，根據本發明的腈-二烯-羧酸酯共聚物可以具有不同於PEG丙烯酸酯單元 (c) 之另外的 α,β -烯鍵式不飽和羧酸酯 (d)。

【0044】 不同於PEG丙烯酸酯單元 (c) 之典型的 α,β -烯鍵式不飽和羧酸酯單元 (d) 係

- **（甲基）丙烯酸烷基酯**，尤其是（甲基）丙烯酸C₁-C₁₈-烷基酯，較佳的是（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丙酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸三級丁酯、（甲基）丙烯酸正戊酯或（甲基）丙烯酸正己酯；
- **（甲基）丙烯酸烷氧基烷基酯**，尤其是（甲基）丙烯酸C₄-C₁₈-烷氧基烷基酯，較佳的是（甲基）丙烯酸C₄-C₁₂-烷氧基烷基酯；
- **（甲基）丙烯酸羥烷基酯**，尤其是（甲基）丙烯酸C₄-C₁₈-羥烷基酯，較佳的是（甲基）丙烯酸C₄-C₁₂-羥烷基酯；
- **（甲基）丙烯酸環烷基酯**，尤其是（甲基）丙烯酸C₅-C₁₈-環烷基酯，較佳的是（甲基）丙烯酸C₆-C₁₂-環烷基酯，更較佳的是（甲基）丙烯酸環戊酯、（甲基）丙烯酸環己酯、（甲基）丙烯酸環庚酯；

- (甲基)丙烯酸烷基環烷基酯，尤其是(甲基)丙烯酸C₆-C₁₂-烷基環烷基酯，較佳的是(甲基)丙烯酸C₇-C₁₀-烷基環烷基酯，更較佳的是(甲基)丙烯酸甲基環戊酯以及(甲基)丙烯酸乙基環己酯；
- 芳基單酯，尤其是C₆-C₁₄-芳基單酯，較佳的是(甲基)丙烯酸苯酯或(甲基)丙烯酸苄酯；
- 含胺基的 α ， β -烯鍵式不飽和羧酸酯，例如丙烯酸二甲基胺基甲酯或丙烯酸二乙基胺基乙酯；
- α,β -烯鍵式不飽和單烷基二羧酸酯，較佳的是
 - o 烷基單酯，尤其是C₁-C₁₈-烷基單酯，較佳的是甲基、乙基、丙基、正丁基、三級丁基、正戊基或正己基單酯，更較佳的是馬來酸單正丁酯、反丁烯二酸單正丁酯、檸康酸單正丁酯、伊康酸單正丁酯，最較佳的是馬來酸單正丁酯；
 - o 烷氧基烷基單酯，尤其是C₄-C₁₈-烷氧基烷基單酯，較佳的是C₄-C₁₂-烷氧基烷基單酯，
 - o 羧烷基單酯，尤其是C₄-C₁₈-羧烷基單酯，較佳的是C₄-C₁₂-羧烷基單酯，
 - o 環烷基單酯，尤其是C₅-C₁₈-環烷基單酯，較佳的是C₆-C₁₂-環烷基單酯，更較佳的是馬來酸單環戊基酯、馬來酸單環己基酯、馬來酸單環庚基酯、反丁烯二酸單環戊基酯、反丁烯二酸單環己基酯、反丁烯二酸單環庚基酯、檸康酸單環戊基酯、檸康酸單環己基酯、檸康酸單環庚基酯、伊康酸單環戊基酯、伊康酸單環己基酯以及伊康酸單環庚基酯，
 - o 烷基環烷基單酯，尤其是C₆-C₁₂-烷基環烷基單酯，較佳的是C₇-C₁₀-烷基環烷基單酯，更較佳的是馬來酸單甲基環戊基酯和馬來酸單乙基環己基酯、反丁烯二酸單甲基環戊基酯和反丁烯二酸單乙基環己基酯、檸康酸單甲基環戊基酯和檸康酸單乙基環己基酯；伊康酸單甲基環戊基酯和伊康酸單乙基環己基酯；

- o 芳基單酯，尤其是 C_6-C_{14} -芳基單酯，較佳的是馬來酸單芳基酯、反丁烯二酸單芳基酯、檸康酸單芳基酯或伊康酸單芳基酯，更較佳的是馬來酸單苯基酯或馬來酸單苄基酯、反丁烯二酸單苯基酯或反丁烯二酸單苄基酯、檸康酸單苯基酯或檸康酸單苄基酯、伊康酸單苯基酯或伊康酸單苄基酯，
- o 不飽和聚烷基聚羧酸酯，例如馬來酸二甲酯、反丁烯二酸二甲酯、伊康酸二甲酯或伊康酸二乙酯；

或它們的混合物。

(e) 可共聚單體

【0045】 此外，基於按重量計100%的所有單體單元的總量，該腈-二烯-羧酸酯共聚物可以包含按重量計0%至按重量計20%、較佳的是按重量計0.1%至按重量計10%的量的一種或多種另外的可共聚單體 (e)。在這種情況下，適當地降低其他單體單元 (a)、(b)、(c) 和視需要 (d) 之量，使得所有單體單元的總和始終是按重量計100%。該腈-二烯-羧酸酯共聚物可以包含作為另外的可共聚單體 (e) 之一種或多種

- 芳香族乙烯基單體，較佳的是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯以及乙烯基吡啶，
- 含氟乙烯基單體，較佳的是氟乙基乙烯基醚、氟丙基乙烯基醚、鄰-氟甲基苯乙烯、五氟苯甲酸乙烯基酯、二氟乙烯以及四氟乙烯，或者另外
- α -烯烴，較佳的是 C_2-C_{12} 烯烴，例如乙烯、1-丁烯、2-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯或1-辛烯，
- 非共軛二烯，較佳的是 C_4-C_{12} 二烯，如1,4-戊二烯、1,4-己二烯、4-氰基環己烯、4-乙烯基環己烯、乙烯基降冰片烯、二環戊二烯，或者另外
- 炔烴，如1-或2-丁炔，
- α,β -烯鍵式不飽和一元羧酸，較佳的是丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸或肉桂酸，

- α,β -烯鍵式不飽和二羧酸，較佳的是馬來酸、反丁烯二酸、檸康酸、伊康酸，
- 可共聚的抗氧化劑，例如N-(4-苯胺基苯基)丙烯醯胺、N-(4-苯胺基苯基)甲基丙烯醯胺、N-(4-苯胺基苯基)肉桂醯胺、N-(4-苯胺基苯基)巴豆醯胺、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，或
- 可交聯單體，每分子包含至少兩個烯屬雙鍵的可自由基聚合的化合物，例如二乙烯基組分，例如二乙烯基苯或乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯以及三乙二醇二丙烯酸酯。

【0046】 在較佳的實施方式中，根據本發明的腈-二烯-羧酸酯共聚物包含作為PEG丙烯酸酯單元 (c) 之具有2至12個乙二醇重複單元的乙氧基、丁氧基或乙基己氧基聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯，更較佳的是具有2至5個乙二醇重複單元的乙氧基或丁氧基聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯並且最較佳的是具有2或3個乙二醇重複單元的乙氧基或丁氧基聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯。

【0047】 在該腈-二烯-羧酸酯共聚物的另一個替代實施方式中，n係2或3，R係乙基或丁基並且R¹係氫或甲基，較佳的是n係2，R係丁基並且R¹係甲基。

【0048】 在替代實施方式中，根據本發明的腈-二烯-羧酸酯共聚物不僅包含 α,β -烯鍵式不飽和腈單元 (a)、共軛二烯單元 (b) 和衍生自通式 (I) 之PEG丙烯酸酯的PEG丙烯酸酯單元 (c)，而且包含作為不飽和羧酸酯單元 (d) 之 α,β -烯鍵式不飽和單烷基二羧酸酯單元，較佳的是馬來酸單丁酯。

【0049】 在根據本發明的腈-二烯-羧酸酯共聚物的替代實施方式中，該 α,β -烯鍵式不飽和腈單元 (a) 衍生自丙烯腈或甲基丙烯腈、更較佳的是衍生自丙烯腈，該共軛二烯單元 (b) 衍生自異戊二烯或1,3-丁二烯、更較佳的是衍生自1,3-丁二烯，並且該PEG丙烯酸酯單元 (c) 衍生自其中n係2至12的通式 (I) 之PEG丙烯酸酯、更較佳的是衍生自其中n=2或3的通式 (I) 之PEG丙烯酸酯。

【0050】 在根據本發明的腈-二烯-羧酸酯共聚物的替代實施方式中，該 α,β -烯鍵式不飽和腈單元 (a) 衍生自丙烯腈或甲基丙烯腈、更較佳的是衍生自**丙烯腈**，該共軛二烯單元 (b) 衍生自異戊二烯或**1,3-丁二烯**、更較佳的是衍生自1,3-丁二烯，並且該PEG丙烯酸酯單元 (c) 衍生自其中n係2至8的通式 (I) 之PEG丙烯酸酯、更較佳的是衍生自**其中n係2或3的通式 (I) 之PEG丙烯酸酯**，其中不存在另外的羧酸酯單元 (d)。

【0051】 在另外的替代實施方式中，該腈-二烯-羧酸酯共聚物包含按重量計5%至80%的丙烯腈單元、按重量計10%至90%的1,3-丁二烯單元以及按重量計5%至50%的PEG-2丙烯酸酯單元或PEG-3丙烯酸酯單元。

【0052】 在非常特別較佳的實施方式中，該腈-二烯-羧酸酯共聚物包含

- 按重量計15%至40%的 α,β -烯鍵式不飽和腈單元 (a)，較佳的是丙烯腈，
- 按重量計30%至65%的共軛二烯單元 (b)，較佳的是1,3-丁二烯，以及
- 按重量計20%至30%的衍生自通式 (I) 之PEG丙烯酸酯的PEG丙烯酸酯單元 (c)，較佳的是丁氧基二乙二醇（甲基）丙烯酸酯。

【0053】 在最較佳的實施方式中，該腈-二烯-羧酸酯共聚物包含按重量計15%至40%的丙烯腈單元、按重量計30%至65%的1,3-丁二烯單元以及按重量計20%至30%的丁氧基二乙二醇甲基丙烯酸酯單元。

【0054】 基於聚苯乙烯，根據本發明的腈-二烯-羧酸酯共聚物典型地具有5000 g/mol至2 000 000 g/mol、較佳的是10 000 g/mol至1 000 000 g/mol、更較佳的是30 000 g/mol至500 000 g/mol並且最較佳的是40 000 g/mol至300 000 g/mol的數均分子量 (M_n)。

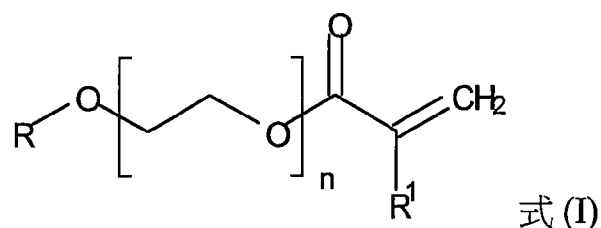
【0055】 根據本發明的腈-二烯-羧酸酯共聚物典型地具有1.5至6、較佳的是2至5並且更較佳的是2.5至4.5的**多分散性指數** ($PDI=M_w/M_n$ ，其中 M_w 係重均分子量)。

【0056】 根據本發明的腈-二烯-羧酸酯共聚物典型地具有10至150、較佳的是20至140並且更較佳的是25至120的**孟納黏度**（在100°C下的ML1+4）。

用於生產未氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的方法

【0057】 本發明進一步提供了一種用於生產未氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的方法，其特徵在於，使至少一種 α,β -烯鍵式不飽和腈、至少一種共軛二烯和至少一種 α,β -烯鍵式不飽和羧酸單酯經受乳液聚合。

【0058】 本發明較佳的是提供了一種用於生產未氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的方法，其特徵在於，使按重量計**5%至80%**、較佳的是按重量計10%至60%並且更較佳的是按重量計15%至40%的至少一種 α,β -烯鍵式不飽和腈，按重量計**10%至90%**、較佳的是按重量計20%至80%並且更較佳的是按重量計30%至65%的至少一種共軛二烯，以及按重量計**5%至50%**、較佳的是按重量計10%至40%並且更較佳的是按重量計20%至30%的至少一種 α,β -烯鍵式不飽和羧酸酯、**通式 (I) 之PEG丙烯酸酯**



其中

R 係無支鏈或支鏈的C₁-C₂₀-烷基，較佳的是C₂-C₂₀-烷基，更較佳的是乙基、丁基或乙基己基，

n 係2至12、較佳的是2至8、更較佳的是2至5並且最較佳的是2或3，並且

R¹ 係氫或甲基，

經受乳液聚合。

【0059】 該未氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物可以藉由上述單體的聚合製備並且已經在文獻（例如Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry（有機化學方法）]，第14/1卷，

30格奧爾格蒂梅出版社（Georg Thieme Verlag），斯圖加特1961）中被廣泛描述並且沒有特別限制。總體上，該方法係其中將 α,β -烯鍵式不飽和腓單元、共軛二烯單元以及PEG丙烯酸酯單元如所希望的進行共聚的方法。所使用的聚合方法可以是任何已知的乳液聚合方法、懸浮聚合方法、本體聚合方法以及溶液聚合方法。給予較佳的是乳液聚合方法。乳液聚合尤其被理解為係指本身已知的方法，其中所使用的反應介質通常是水（尤其參見Römpf Lexikon der Chemie [Römpf's Chemistry Lexicon（Römpf化學詞典）]，第2卷，1997年第10版；P. A. Lovell, M. S. El-Aasser，乳液聚合與乳液聚合物（Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers），約翰·威利父子出版公司（John Wiley & Sons），ISBN：0471 96746 7；H. Gerrens，Fortschr. Hochpolym. Forsch. 1，234（1959））。三單體的結合率可以容易地由熟悉該項技術者調節，使得獲得本發明的三聚物。該等單體可以藉由二個或更多個步驟的增量最初裝入或反應。

【0060】 該聚合可以分批進行、或者可以在攪拌級聯槽（stirred tank cascade）中連續進行。

【0061】 此外，聚合經常是在所謂的分子量調節劑的存在下實現，以控制分子量。該等分子量調節劑通常是包含9-16個碳原子的烷基硫醇。這樣的烷基硫醇或烷基硫醇的（異構物）混合物係可商購的，或者是藉由熟悉該項技術者根據在文獻中充分描述的方法製備的。

【0062】 本發明還提供了包含根據本發明的腓-二烯-羧酸酯共聚物的腓-二烯-羧酸酯共聚物乳膠，其視需要包含酚系、胺系以及還有其他老化穩定劑。腓-二烯-羧酸酯共聚物乳膠充當用於生產作為固體橡膠的腓-二烯-羧酸酯共聚物乳膠的中間體。

【0063】 在乳膠凝固之前或過程中，可以將一種或多種老化穩定劑加入該乳膠中。適合於此目的是酚系、胺系以及還有其他老化穩定劑。

【0064】 對於凝固，藉由加入鹼（較佳的是氨或氫氧化鈉或氫氧化鉀）或酸（較佳的是硫酸或乙酸）將乳膠調節至熟悉該項技術者已知的pH。

【0065】 在該方法的一個實施方式中，凝固係使用至少一種選自下組的鹽進行的，該組由以下各項組成：鋁鹽、鈣鹽、鎂鹽、鈉鹽、鉀鹽以及鋰鹽。在該等鹽中使用的陰離子典型地是一價或二價的陰離子。給予較佳的是鹵離子，更較佳的是氯離子、硝酸根、硫酸根、碳酸氫根、碳酸根、甲酸根以及乙酸根。

【0066】 基於乳膠分散體的固體含量，該等鹽加入的量為按重量計0.05%至10%、較佳的是按重量計0.1%至8%、更較佳的是按重量計0.2%至5%。

【0067】 除了至少一種來自以上定義的組的鹽之外，還有可能在該凝固中使用沈澱助劑。有用的沈澱助劑包括例如水溶性聚合物。該等係非離子的、陰離子的或陽離子的。

【0068】 用於凝固的乳膠適當地具有按重量計在從1%至40%的範圍內、較佳的是在從5%至35%的範圍內並且更較佳的是在從15%至30%的範圍內的固體濃度。

【0069】 該乳膠凝固係在從10°C至110°C、較佳的是從20°C至100°C、更較佳的是50°C至98°C的溫度範圍內進行的。該乳膠凝固可連續地或分批地進行，給於較佳的是連續操作。

【0070】 在替代實施方式中，該已經典型地從未轉化的單體分離的乳膠還用酸在 ≤ 6 、較佳的是 ≤ 4 、更較佳的是2的pH範圍內進行處理，這導致聚合物的沈澱。可以使用允許所選pH範圍建立的任何無機酸和有機酸來完成沈澱。較佳的是使用無機酸用於pH調節。隨後，將該聚合物以熟悉該項技術者常規的方式從懸浮液中分離。這同樣可以連續地或分批地進行，給於較佳的是連續操作。

【0071】 凝固後，腈橡膠典型地呈所謂的屑粒形式。因此凝固的NBR的洗滌也稱為“屑粒洗滌”。對於這種洗滌，有可能使用去離子水或非去離子水。該洗滌係在從15°C至90°C的範圍內的溫度下進行的，較佳的是在從20°C至80°C的範圍內的溫度下進行。洗滌水的量係基於100重量份的腈橡膠0.5重量份至20重量份、較佳的是1重量份至10重量份並且更較佳的是1重量份至5重量份。較佳的是，使該等橡膠屑粒

(crumbs)經受多階段洗滌，其中該等橡膠屑粒在單個洗滌階段之間部分地進行脫水。在單個洗滌階段之間的屑粒的殘留水分含量係在按重量計從5%至50%的範圍內、較佳的是在按重量計從7%至25%的範圍內。洗滌階段的數目典型地為1至7、較佳的是1至3。分批或連續地進行該洗滌。給予較佳的是使用多階段連續方法，給予較佳的是用於保水管的逆流洗滌。在結束洗滌時，發現將腈橡膠屑粒脫水係有用的。將先前脫水的腈橡膠在乾燥機中乾燥，合適的實例係流化床於燥機或板乾燥機。乾燥溫度係從80°C至150°C。給予較佳的是用溫度程序乾燥，其中溫度在乾燥操作接近結束時降低。

複分解和/或氫化：

【0072】 還有可能未氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的生產隨後是複分解反應以降低腈-二烯-羧酸酯共聚物的分子量或複分解反應和隨後的氫化，或只有氫化。該等複分解或氫化反應係熟悉該項技術者熟知的並且在文獻中有所描述。

【0073】 複分解係已知的，例如，從WO-A-02/100941和WO-A-02/100905並且可以用來降低分子量。

【0074】 腈-二烯共聚物的氫化係已知的，例如從US-A-3 700 637、DE-A-2 539 132、DE-A-3 046 008、DE-A-3 046 251、DE-A-3 227 650、DE-A-3 329 974、EP-A-111 412、FR-B 2 540 503中。氫化的腈-二烯共聚物的特徵不僅是高斷裂強度、低磨損、壓縮和拉伸應力後持續地低變形和良好的耐油性、而且還有特別是對熱和氧化影響的顯著的穩定性。

【0075】 本發明進一步提供了基於根據本發明的腈-二烯-羧酸酯共聚物的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物。氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物係從根據本發明的腈-二烯-羧酸酯共聚物的氫化可獲得的。較佳的是呈完全或部分氫化形式的氫化的腈-二烯共聚物橡膠，其具有按重量計15%至40%的丙烯腈單元、按重量計20%至30%的丁基二甘醇甲基丙烯酸酯以及按重量計30%至65%的丁二烯。

【0076】 術語“**氫化的**”意指在該氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物中的丁二烯單元的氫化度，並且該氫化度係50%至100%、較佳的是90%至100%、更較佳的是95%至100%並且最較佳的是99%至100%。

包含腈-二烯-羧酸酯共聚物的可硫化的組成物

【0077】 本發明進一步提供了包含至少一種視需要根據本發明的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物和至少一種**交聯劑**的可硫化的組成物。

【0078】 較佳的實施方式涉及包含至少一種根據本發明的腈-二烯-羧酸酯共聚物、至少一種**交聯劑**和附加地至少一種**填充劑**的可硫化的組成物。

【0079】 有用的**交聯劑**包括例如，**過氧化的交聯劑**，如二(2,4-二氯苄基)過氧化物、過氧化二苯醌、二(4-氯苯甲醌基)過氧化物、1,1-二-(三級丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、過苯甲酸三級丁酯、2,2-二(三級丁基過氧基)丁烯、4,4-二-三級丁基過氧壬基戊酸酯、二異丙苯基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷、三級丁基異丙苯基過氧化物、1,3-二(三級丁基過氧異丙基)苯、二三級丁基過氧化物以及2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己-3-炔。

【0080】 除了該等過氧化交聯劑之外，可以有利的是使用可以用來幫助增加交聯產率的另外的添加物：其適合的實例包括：異氰尿酸三烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、偏苯三酸三烯丙酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二丙烯酸鋅、二甲基丙烯酸鋅、1,2-聚丁二烯或N,N'-間伸苯基二馬來醌亞胺。

【0081】 一種或多種交聯劑的總量典型地是基於腈橡膠在從1 phr至20 phr的範圍內、較佳的是在從1.5 phr至15 phr的範圍內並且更較佳的是從2 phr至10 phr的範圍內。

【0082】 所使用的交聯劑也可以是呈可溶性或不溶性元素形式的硫、或硫供體。

【0083】 有用的**硫供體**包括，例如二硫化二咪啉（DTDM）、2-咪啉代二硫苯并噻唑（MBSS）、二硫化己內醯胺、四硫化雙五亞甲基秋蘭姆（thiuram）（DPTT）以及二硫化四甲基秋蘭姆（TMTD）。

【0084】 還有可能使用可以在本發明的脲橡膠的硫硫化中有助於增加交聯產率的另外的添加物。原則上，該交聯還可以用單獨的硫或硫供體來實現。

【0085】 相反地，本發明的脲橡膠的交聯還可以僅在上述添加物的存在下（即不添加元素硫或硫供體）來進行。

【0086】 可以有助於提高交聯產率的合適的添加物為，例如二硫代胺基甲酸鹽、秋蘭姆、噻唑、次磺醯胺、黃原酸鹽、胍衍生物、己內醯胺和硫脲衍生物。

【0087】 所使用的**二硫代胺基甲酸鹽**可以是，例如：二甲二硫代胺基甲酸銨、二乙基二硫代胺基甲酸鈉（SDEC）、二丁基二硫代胺基甲酸鈉（SDBC）、二甲基二硫代胺基甲酸鋅（ZDMC）、二乙基二硫代胺基甲酸鋅（ZDEC）、二丁基二硫代胺基甲酸鋅（ZDBC）、乙基苯基二硫代胺基甲酸鋅（ZEPC）、二苯基二硫代胺基甲酸鋅（ZBEC）、伸戊基二硫代胺基甲酸鋅（Z5MC）、二乙基二硫代胺基甲酸銻、二丁基二硫代胺基甲酸鎳、二甲基二硫代胺基甲酸鎳以及二異壬基二硫代胺基甲酸鋅。

【0088】 所使用的**秋蘭姆**可以是例如，二硫化四甲基秋蘭姆（TMTD）、單硫化四甲基秋蘭姆（TMTM）、二硫化二甲基二苯基秋蘭姆、二硫化四苄基秋蘭姆、四硫化雙伸戊基秋蘭姆以及二硫化四乙基秋蘭姆（TETD）。

【0089】 所使用的**噻唑**可以是例如，2-巰基苯并噻唑（MBT）、二硫化二苯并噻唑（MBTS）、巰基苯并噻唑鋅（ZMBT）或2-巰基苯并噻唑銅。

【0090】 所使用的**次磺醯胺衍生物**可以是例如，N-環己基-2-苯并噻唑基次磺醯胺（CBS）、N-三級丁基-2-苯并噻唑基次磺醯胺（TBBS）、N,N'-二環己基-2-苯并噻唑基次磺醯胺（DCBS）、2-咪啉基硫代苯并

噻唑（MBS）、N-氧二仲乙基硫代胺基甲鹽基-N-三級丁基次磺醯胺或氧二仲乙基硫代胺基甲鹽基-N-氧仲乙基次磺醯胺。

【0091】 所使用的**黃原酸鹽**可以是例如，二丁基黃原酸鈉、異丙基二丁基黃原酸鋅或二丁基黃原酸鋅。

【0092】 所使用的**胍衍生物**可以是例如，二苯胍（DPG）、二鄰甲苯基胍（DOTG）或鄰甲苯基二胍（OTBG）。

【0093】 所使用的**二硫代磷酸鹽**可以是例如，二烷基二硫代磷酸鋅（烷基基團的鏈長度為C2至C16）、二烷基二硫代磷酸銅（烷基基團的鏈長度為C2至C16）以及二硫代磷醯多硫化物。

【0094】 所使用的**己內醯胺**可以是例如，二硫代雙己內醯胺。

【0095】 所用的**硫脲衍生物**可以是，例如N,N'-二苯基硫脲（DPTU）、二乙基硫脲（DETU）以及仲乙基硫脲（ETU）。

【0096】 同樣合適的添加物係例如，二胺基二異氰酸鋅、六亞甲基四胺、1,3-雙（檸康醯亞胺甲基）苯和環二硫烷。

【0097】 提及的添加物和交聯劑可以單獨地或者以混合物使用。較佳的是將以下物質用於腈橡膠的交聯：硫、2-巰基苯并噻唑、二硫化四甲基秋蘭姆、單硫化四甲基秋蘭姆、二苄基二硫代胺基甲酸鋅、四硫化雙仲戊基秋蘭姆、二烷基二硫代磷酸鋅、二硫化二咪啉、二乙基二硫代胺基甲酸銻、二丁基二硫代胺基甲酸鎳、二丁基二硫代胺基甲酸鋅、二甲基二硫代胺基甲酸鋅以及二硫代雙己內醯胺。

【0098】 該等交聯劑以及以上提及的添加物可以各自以約0.05 phr至10 phr、較佳的是0.1 phr至8 phr、特別是0.5 phr至5 phr（單個劑量，在每種情況下都是基於活性物質）的量使用。

【0099】 在根據本發明的硫交聯的情況下，除了交聯劑和上述添加物之外，甚至可以可取的是同樣也使用另外的無機或有機物質，如氧化鋅、碳酸鋅、氧化鉛、氧化鎂、飽和或不飽和的有機脂肪酸及其鋅鹽、多元醇、胺基醇（例如三乙醇胺）、以及胺（例如二丁胺、二環己胺、環己基乙胺和聚醚胺）。

【0100】 此外，還有可能使用**焦化阻滯劑**。該等包括環己基硫代鄰苯二甲醯亞胺（CTP）、N，N'-二亞硝基五亞甲基四胺（DNPT）、鄰苯二甲酸酐（PTA）以及二苯亞硝胺。較佳的是環己基硫代鄰苯二甲醯亞胺（CTP）。

【0101】 除了加入一種或多種交聯劑之外，根據本發明的**腈橡膠**還可以與另外的常規的**橡膠添加劑**混合。

【0102】 該等**橡膠添加劑**包括例如，熟悉該項技術者熟知的典型物質，如填充劑、填充劑活化劑、抗臭氧劑、老化穩定劑、抗氧化劑、加工助劑、增量油、塑化劑、增強材料以及脫模劑。

【0103】 所使用的**填充劑**可以是例如，碳黑、二氧化矽、硫酸鋇、二氧化鈦、氧化鋅、氧化鈣、碳酸鈣、氧化鎂、氧化鋁、氧化鐵、氫氧化鋁、氫氧化鎂、矽酸鋁、矽藻土、滑石、高嶺土、膨潤土、奈米碳管、特夫綸（Teflon）（後者較佳的是呈粉末形式）、或矽酸鹽。

【0104】 有用的**填充劑活化劑**包括有機矽烷，特別是例如乙基三甲氧基矽烷、乙基二甲氧基甲基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙基三(2-甲氧基乙氧基)矽烷、N-環己基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、三甲基乙氧基矽烷、異辛基三甲氧基矽烷、異辛基三乙氧基矽烷、十六烷基三甲氧基矽烷或(十八烷基)甲基二甲氧基矽烷。另外的填充劑活化劑係例如，表面活性物質，如具有74 g/mol至10000 g/mol的分子量的三乙醇胺以及乙二醇。基於100 phr的**腈橡膠**，填充劑活化劑的量典型地是0 phr至10 phr。

【0105】 加入該等可硫化混合物中的**老化穩定劑**可以是已經在本申請中乳膠凝固的背景下描述的那些。它們典型地以基於100 phr的**腈橡膠**約0 phr至5 phr、較佳的是0.5 phr至3 phr的量用作混合物組分。

【0106】 有用的**脫模劑**的實例包括：飽和或部分不飽和的脂肪酸和油酸以及它們的衍生物（脂肪酸酯、脂肪酸鹽、脂肪酸醇、脂肪酸醯胺），它們較佳的是用作混合物組分，以及還有可以應用到模具表面的產

物，例如基於低分子量的矽氧烷化合物的產物、基於氟聚合物的產物以及基於酚醛樹脂的產物。

【0107】 該等脫模劑基於100 phr的腈橡膠以約0 phr至10 phr、較佳的是0.5 phr至5 phr的量用作混合物組分。

【0108】 另一種可能性係根據US-A-4,826,721的教導，用由玻璃製成的增強元素（纖維）進行增強，並且另一種可能性係藉由簾線、織物、由脂肪族和芳香族聚醯胺製成的纖維（Nylon®、Aramid®）、聚酯以及天然纖維產物進行增強。

用於生產包含腈-二烯-羧酸酯共聚物的可硫化的組成物之方法

【0109】 本發明進一步提供了一種用於生產包含腈-二烯-羧酸酯共聚物的可硫化的組成物的方法，該方法藉由將該腈-二烯-羧酸酯共聚物與至少一種交聯劑以及視需要存在的另外組分混合。此混合操作可以在橡膠工業中常用的任何混合裝置（例如內部混合器、班柏立內部混合器或輥煉機）中進行。計量加入的順序可以由熟悉該項技術者藉由合適的實驗容易地確定。

【0110】 兩種可能的程序變體在下文中藉由舉例陳述：

方法A： 在內部混合器(internal mixer)內生產

【0111】 較佳的是具有嚙合轉子幾何形狀的內部混合器。

【0112】 在開始時，向內部混合器中裝入呈包裝形式的腈-二烯-羧酸酯共聚物，並且粉碎該等包裝。經過一段適當的混合週期後，加入填充劑和添加劑。該混合係在溫度控制下進行，前提係該混合物保持在從80°C至150°C範圍內的溫度下持續一段適當的時間。再經過一段適當的混合週期後，加入另外組成物組分，如視需要硬脂酸、抗氧化劑、塑化劑、白色顏料（例如二氧化鈦）、染料和其他加工活性物。再經過一段適當的混合週期後，排空該內部混合器並且清潔該軸。再經過一段適當的時間段後，清空該內部混合器以獲得該可硫化的組成物。適當的時間段應理解為係指若干秒至若干分鐘。交聯化學品可以在輥上在單獨步驟中引入，特別是當在升高的混合溫度下進行混合時，或

者直接在內部混合器中共同添加。在這種情況下必須確保混合溫度低於交聯化學品的反應溫度。

【0113】 由此生產的可硫化的組成物可以以常規的方式進行評價，例如藉由孟納黏度、藉由孟納焦燒或藉由流變儀測試。

方法B：在輥上生產

【0114】 當使用輥作為混合單元時，首先將腈-二烯-羧酸共聚物進料到輥上。一旦已經形成均勻的軋壓片材，除了交聯化學品之外，加入填充劑、塑化劑和其他添加劑。在結合所有組分後，加入並結合交聯化學品。然後將混合物在右側切割三次並在左側切割三次，並折疊5次。將最終軋壓片材軋製成所希望的厚度並根據所希望的測試方法經受進一步處理。

用於生產包含腈-二烯-羧酸酯共聚物的硫化橡膠的方法

【0115】 本發明進一步提供了用於生產包含腈-二烯-羧酸酯共聚物的硫化橡膠（較佳的是呈模製品形式）的方法（硫化），其特徵在於，使包含腈-二烯-羧酸酯共聚物的可硫化的組成物經受硫化，較佳的是在模製製程中並且更較佳的是在從100°C至250°C範圍內的溫度下、尤其較佳的是在從120°C至250°C範圍內的溫度下並且非常尤其較佳的是在從130°C至250°C範圍內的溫度下。為了此目的，使該等可硫化的組成物經受用壓延機、輥或擠出機的進一步處理。然後將該預製/塑化塊在壓力機、高壓釜、熱空氣系統、鹽浴系統、紅外系統、UHF系統或者在所謂的自動墊硫化系統（automatic mat vulcanization systems

（“Auma”）中進行硫化，並且已經發現較佳的溫度在從100°C至250°C的範圍內、特別較佳的溫度在從120°C至250°C的範圍內並且非常特別較佳的溫度在從130°C至250°C的範圍內。硫化時間典型地為1分鐘至24小時並且較佳的是2分鐘至1小時。根據硫化橡膠的形狀和大小，藉由再加熱的二次硫化可能是必要的以實現完全硫化。

【0116】 本發明進一步提供了由此可獲得的基於根據本發明的腈-二烯-羧酸酯共聚物的硫化橡膠。

【0117】 本發明還提供了基於根據本發明的腈-二烯-羧酸酯共聚物的硫化橡膠用於生產選自下組的彈性體部件之用途，該組由以下各項組成：帶、墊片和墊片型材、輥、膜、鞋類部件、軟管、阻尼元件、絕緣材料、定子和電纜護套，較佳的是軟管和墊片。

【0118】 本發明因此提供了基於根據本發明的腈-二烯-羧酸酯共聚物的呈模製品形式的硫化橡膠，該等硫化橡膠較佳的是選自帶、墊片和墊片型材、輥、膜、鞋類部件、軟管、阻尼元件、絕緣材料、定子和電纜護套，較佳的是軟管和墊片。藉由舉例可用於此目的之方法如模製、注塑模製或擠出方法，以及相應的注塑模製裝置或擠出機係熟悉該項技術者充分熟知的。在該等模製品的生產中，根據本發明的腈-二烯-羧酸酯共聚物可用標準助劑補充，該等標準助劑係熟悉該項技術者已知的並且使用本領域它們的常知適當地可選擇的，例如填充劑、填充劑活化劑、促進劑、交聯劑、抗臭氧劑、抗氧化劑、加工油、增量油、塑化劑、活化劑或焦燒抑制劑。

【0119】 本發明的具體優點係，根據本發明的腈-二烯-羧酸酯共聚物適用於生產具有低溶脹並且同時良好的冷柔性的硫化橡膠，並且因此優於基於已知NBR共聚物的硫化橡膠。

實例：

測試方法：

【0120】 孟納黏度（在100°C下的ML1+4）的值在每種情況下是在100°C下用剪切圓盤式黏度計根據DIN 53523/3或ASTM D 1646測定的。

【0121】 用於確定包含腈基團的共聚物橡膠中的ACN含量的氮含量係由Vario EL cube測定的。在CHN機器中在約1150°C下在氧化催化劑和氧的存在下燃燒稱出的樣品，等分燃燒氣體，吸收破壞性組分並藉由熱導率測量單元（TCD）檢測N₂。

【0122】 單獨的聚合物的微結構和三單體含量的測定藉由¹H NMR（儀器：具有TopSpin 1.3軟體的Bruker DPX400，測量頻率400 MHz，溶劑：1,1,2,2-四氯乙烷-d₂）來進行。

【0123】 用移動模流變儀（MDR 2000E）測定交聯密度，在0.5°的角度和1.7 Hz的振盪頻率下在160°C下測量30分鐘。

【0124】 對於**拉伸測試**，藉由該可硫化的混合物在180°C下的硫化生產2 mm片材。從該等片材衝壓出啞鈴形狀的（dumbbell-shaped）測試樣品並且拉伸強度和伸長率係根據ASTM D2240-81測定的。

【0125】 **硬度**係根據ASTM D2240-81用硬度計測定的。

【0126】 根據ASTM E 1356-03或根據DIN 11357借助於**DSC**測量獲得**玻璃轉化溫度**。為了此目的，稱量在10 mg與15 mg之間的樣品到鋁舟中並密封。將該舟在來自TA儀器公司（TA Instruments）的DSC儀器中以20 K/min的加熱速率從-150°C至150°C加熱兩次。該玻璃轉化溫度係從二次加熱曲線藉由標準平均值方法測定的。

【0127】 **TR 10測量**：TR測量根據ISO 2921，2005進行。為了此目的，將樣品在-70°C下儲存在矽油中持續10分鐘。隨後，在1°C/min下記錄曲線並且讀取10%變化的溫度。

【0128】 **溶脹**：為了測定溶脹，根據DIN ISO 1817將如用於拉伸測試的啞鈴形狀的測試樣品在IRM903或燃料C中在100°C下儲存72 h或168 h。然後測量並稱重該樣品，並且確定體積溶脹和質量增加。隨後，根據ASTM D2240-81測定了拉伸強度和伸長率。

【0129】 在下表中給出的縮寫具有以下含義：

“**RT**”室溫（23°C ± 2°C）

“**S最小**”係交聯等溫線的最小扭矩

“**S最大**”係交聯等溫線的最大扭矩

“**ΔS**”係“**S最大** – **S最小**”

“**TS1**”係與起始點相比，在已經達到孟納黏度最小值之後孟納黏度增加一個單位的時間

“**TS2**”係與起始點相比，在已經達到孟納黏度最小值之後孟納黏度增加兩個單位的時間

“**t 50**”係已經達到50%的**S最大**的時間

“**t 90**”係已經達到90%的**S最大**的時間

“t 95”係已經達到95%的S最大的時間

“M 10”在10%伸長率下的模量，在RT下測量

“M 25”在25%伸長率下的模量，在RT下測量

“M 50”在50%伸長率下的模量，在RT下測量

“M 100”在100%伸長率下的模量，在RT下測量

“M 300”在300%伸長率下的模量，在RT下測量

“EB”斷裂伸長率，在RT下測量

“TS”拉伸強度，在RT下測量

“H”硬度，在RT下測量

【0130】 在實例中使用了以下物質：

【0131】 每種情況下以下化學品購買自指定公司商品，或源自指定公司生產廠。

對於聚合：

ACN	丙烯腈，CAS 107-13-1
BD	1,3-丁二烯，CAS 106-99-0
BA	丙烯酸丁酯，CAS 141-32-2
PEG-2-MA	丁氧基二乙二醇甲基丙烯酸酯 (BDGMA)，CAS 7328-22-5
十二烷基硫酸鈉 (SDS)	CAS 151-21-3
歧化(disproportionated)	CAS 61790-51-0
樹脂酸的鈉鹽	
脂肪酸	CAS 67701-08-8
Na ₂ CO ₃	CAS 24551-51-7
t-DDM	三級十二烷基硫醇；朗盛德國有限公司 (LANXESS Deutschland GmbH)
Glidox [®] 500	蒎烷氫過氧化物；Renessenz
“預混合溶液Fe(II)SO ₄ ”	在400 g的水中包含0.986 g的Fe(II)SO ₄ *7 H ₂ O和2.0 g的Rongalit [®] C

Rongalit C[®]	亞磺酸衍生物的鈉鹽；來自巴斯夫公司 (BASF) 的商業產品
二乙基羥胺	CAS 3710-84-7
Vulkanox[®] BKF	2,2'-亞甲基雙-(4-甲基-6-三級丁基-苯 酚)；朗盛德國有限公司
【0132】 在可硫化組成物中使用的物質：	
NBR 5	PERBUNAN [®] 2255VP，按重量計22.1%的 ACN；孟納黏度55 Mu
NBR 6	PERBUNAN [®] 2845 F，按重量計28.2%的 ACN；孟納黏度43 Mu
NBR 7	PERBUNAN [®] 3445 F，按重量計34.2%的 ACN；孟納黏度43 Mu
Corax[®] N550/30	碳黑；奧利安工程炭公司(Orion Engineered Carbons)
REGAL[®] SRF / N772	碳黑；卡博特 (Cabot)
VULKANOL[®] OT	2-[2-(丁氧基乙氧基)乙氧基]乙醇與2,2'-硫 代雙(乙醇) (朗盛公司 (LANXESS))
EDENOR[®] C18-98 MY	硬脂酸 (Oleo Solutions Ltd.公司)
VULKANOX[®] HS/LG	2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉 (朗盛公司)
VULKANOX[®] MB2/MG	4/5-甲基-2-巯基苯并咪唑 (朗盛公司)
RHENOCURE[®] IS 90-20	不溶性/可溶性硫 (比例為90 : 10) 加20% 礦物油 (朗盛公司)
ZINKOXYD AKTIV	ZnO (朗盛公司)
VULKACIT[®] NZ/EGC	N-三級丁基苯并噻唑基次磺醯胺 (TBBS) (朗盛公司)
VULKACIT[®] THIURAM/C	二硫化四甲基秋蘭姆 (朗盛公司)
VULKALENT[®] E/C	N-苯基-N-(三氯甲基亞磺醯基)苯磺醯胺 (朗盛公司)

穩定劑 2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-壬基)苯酚 (CAS 7786-17-6) 和苯乙烯化二苯胺 (CAS 68442-68-2) 的混合物

I 未氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物 (NBR-羧酸酯1-4) 的製備

【0133】 如在以下實例系列中使用的NBR-羧酸酯共聚物1至4根據表1中指定的基礎配方製備，其中所有原料基於按重量計100%的單體混合物以按重量計%指定。表1還給出具體的聚合條件（溫度、轉化率和時間）。

[表1]：未氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的製備 (NBR 1-4；本發明的實例用星號*進行標識)。

NBR-羧酸酯	1	2*	3	4
單體				
丙烯腈 (ACN)	18	27	16	21
1,3-丁二烯 (BD)	31	46	32	24
丁氧基二乙二醇甲基丙烯酸酯 (PEG-2-MA)	51	27		
丙烯酸丁酯 (BA)			52	55
水的總量	190	190	190	190
SDS	2.4	2.4	1.44	1.44
歧化的樹脂酸的Na鹽	0.5	0.5	0.4	0.4
Na ₂ CO ₃	0.12	0.12	0.12	0.12
pH	10.5 ±0.5	10.5 ±0.5	10.5 ±0.5	10.5 ±0.5
t-DDM	0.25	0.30	0.29	0.29
Glidox [®] 500	0.02	0.02	0.02	0.02
FeSO ₄ 的預混合溶液	0.03	0.02	0.03	0.03
二乙基羥胺	0.2	0.2	0.2	0.2
穩定劑			0.5	0.5
聚合條件				
聚合溫度[°C]	12	12	12	12
聚合轉化率[%]	71.5	72.2	68.4	71.1
聚合時間 [h]	5	7	6.5	7

[表2]：腈-二烯-羧酸酯共聚物（NBR 1 - 4）的增量的加入

【0134】 在報告的單體轉化率 $\pm 5\%$ 下加入單體的增量。

NBR	1	2	3*	4*
轉化率[%]	ACN (a) / BD (b) [按重量計%]			
21	3/6	-/-	-/-	3.5/6
33	-/-	9/-	-/-	-/-
42	3/7	-/-	3/6	2.5/3
48	3/6	-/-	-/-	-/-
63	-/-	-/-	2/4	2.5/3

*在27%的轉化率

【0135】 在具有攪拌器系統的5 l高壓釜中分批製備腈-二烯-羧酸酯共聚物。在每個高壓釜的批次中，使用了1.25 kg的單體混合物和總量2.1 kg的水，和基於Fe (II) 的等莫耳量的EDTA。初始將1.9 kg的水量和乳化劑裝入高壓釜中，並且用氮氣流吹掃。此後，將去穩定的單體和在該表中指定的量的分子量調節劑t-DDM加入，並且關閉反應器。反應器內容物到達溫度後，藉由加入預混合溶液和氫過氧化物引發聚合。

【0136】 藉由重量轉化測定監測聚合的進展。達到在表1中報告的轉化率時，加入二乙基羥胺水溶液停止聚合。藉由蒸汽蒸餾將未反應的單體和其他揮發性組分除去。

【0137】 在相應的NBR乳膠凝固之前，在每種情況下將其與45%的Vulkanox[®] BKF（基於NBR固體按重量計0.1%的Vulkanox[®] BKF）或穩定劑混合物（2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-壬基)苯酚（CAS 7786-17-6）和苯乙烯化的二苯胺（CAS 68442-68-2），基於NBR固體按重量計0.5%）的分散體混合。這之後用CaCl₂凝固，洗滌並乾燥所得屑粒。

【0138】 乾燥的NBR橡膠藉由孟納黏度、ACN含量以及玻璃轉化溫度來表徵，並且藉由¹H-NMR分析來測定三單體的含量（表3）。

[表3]：未氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物1至4和可商購的腈-二烯橡膠5至7的組成和特性（共聚單體的量以按重量計%計，本發明的實例用星號*進行標識）

NBR		1	2*	3	4	5	6	7
ACN (a)	[按重量計%]	15	25	16	19	22	28	34
BD (b)	[按重量計%]	34	51	45	52	78	72	66
PEG-2-MA (c)	[按重量計%]	51	24					
BA	[按重量計%]			39	29			
孟納黏度ML (1+4，在100°C下)	MU	17	17	29	39	55	43	43

II 腈-二烯-羧酸酯共聚物（NBR V1至V7）的硫化橡膠的生產：

【0139】 可硫化的組成物的生產：

【0140】 所有橡膠混合物係在混合輥壓機上生產的。該等輥的直徑係80 mm，長度係200 mm。將該等輥預熱至30°C；前輥的速度係16.5 rpm，後輥的速度係20 rpm，這實現了1：1.2的摩擦力。

【0141】 初始裝入橡膠並混合一（1）分鐘直到形成光滑的軋製片。隨後，將首先炭黑、然後添加劑以及最後交聯化學品結合入。總混合時間為10至12分鐘。

[表4]：可硫化的組成物的組成（V1至V7；本發明的實例用星號*進行標識）

實例	V1	V2*	V3	V4	V5	V6	V7
NBR共聚物組成物	按重量計 %	按重量計 %	按重量計 %	按重量計 %	按重量計 %	按重量計 %	按重量計 %
ACN (a)	15	25	16	19	22	28	34
BD (b)	34	51	45	52	78	72	66
PEG-2-MA (c)	51	24					

BA (d)			39	29			
NBR共聚物	份	份	份	份	份	份	份
NBR 1*	100						
NBR 2*		100					
NBR 3			100				
NBR 4				100			
NBR 5					100		
NBR 6						100	
NBR 7							
NBR 8							100
其他組分	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr
Corax [®] N 550/30	30	30	30	30	30	30	30
Regal [®] SRF / N772	50	50	50	50	50	50	50
Vulkanol [®] OT	10	10	10	10	10	10	10
Edenor [®] C18-98 MY	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Vulkanox [®] HS/LG	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Vulkanox [®] MB2/MG	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Rhenocure [®] IS 90-20	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37
Zinkoxyd Aktiv	5	5	5	5	5	5	5
Vulkacit [®] NZ/EGC	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Vulkacit [®] Thiuram/C	2	2	2	2	2	2	2
Vulkalent [®] E/C	1	1	1	1	1	1	1

[表5]：硫化橡膠V1至V7的交聯密度

在160°C下的MDR	單位	V1	V2*	V3	V4	V5	V6	V7
S最小	dNm	0.8	1.5	1.1	1.1	2.5	1.4	1.2
S最大	dNm	12.7	17.4	18.7	16.6	22.1	21.7	21.5
TS 1	min	2.1	1.6	2.0	2.0	1.5	1.5	1.4
TS 2	min	2.3	1.9	2.3	2.3	1.7	1.7	1.5
t 10	min	2.1	1.8	2.2	2.2	1.7	1.7	1.5
t 25	min	2.5	2.1	2.7	2.7	2.0	2.0	1.8
t 50	min	3.0	2.6	3.3	3.5	2.4	2.5	2.2
t 70	min	3.6	3.1	4.0	4.3	2.8	3.0	2.7
t 80	min	4.1	3.5	4.8	5.1	3.1	3.4	3.1
t 90	min	4.8	4.2	6.5	7.0	3.8	4.2	4.0
t 95	min	5.4	5.3	8.7	9.7	4.7	5.2	5.3

【0142】 本發明的硫化橡膠V2的交聯特性與含丙烯酸丁酯的NBR共聚物（V3和V4）和可商購的NBR共聚物（V5至V7）相當。

【0143】 用於進行進一步測定的模製品（2 mm厚度的片材）係藉由在160°C下硫化15分鐘生產的。

[表6]：未老化的硫化橡膠V1至V7的物理特性

拉伸測試		V1	V2*	V3	V4	V5	V6	V7
TS	MPa	8.3	11.2	10.2	13.1	15.4	14.4	15.1
EB	%	210	232	226	250	297	317	340
M50	MPa	1.4	1.8	1.8	1.9	2	2.1	2.1
M100	MPa	3.7	4.2	4.2	4.8	4.1	4.2	4.1
硬度	蕭氏A	58.1	63.5	64.8	62.5	68.3	69.4	69.7
玻璃轉化溫度								
TR 10	°C	-48.7	-41.8	-39.2	-31.1	-40.8	-32.8	-27
TR 30	°C	-43.2	-37	-35.3	-26.7	-36	-28.9	-23.4
TR 50	°C	-38.7	-32.8	-31.9	-23.3	-31.2	-25	-20
TR 70	°C	-33.1	-27.2	-27.2	-19.1	-23.8	-19.2	-14.9
TR 70 - TR 10	°C	15.5	14.6	12	11.9	17	13.6	12.1
DSC Tg	°C	-57.5	-48.5	-44.5	-37.3	-50.0	-38.4	-31.3

【0144】 V1與V2*和V5與V6和V7的比較示出，硫化橡膠的Tg隨著ACN含量的降低而下降。

【0145】 在V2與V5的比較中，可以看出對於BDGMA的BD的交換（具有約相同量的ACN）導致相當的TR10和DSC值。

【0146】 V1具有比本發明的硫化橡膠V2更低的Tg。

[表7]：在IRM 903中在100°C下儲存3天後硫化橡膠V1至V7的物理特性

老化特性	單位	V1	V2*	V3	V4	V5	V6	V7
TS	MPa	8.5	14.2	11.5	13.8	15.5	15.3	17.2
EB	%	166	234	219	213	273	285	324
M50	MPa	1.7	2.2	1.9	2.1	1.8	2.1	2.4
M100	MPa	4.7	5.4	4.8	5.8	4.3	4.6	5
硬度	蕭氏A	60	67.2	60	63.7	60.2	66.1	70.9
Δ TS	%	2.4	26.8	12.7	5.3	0.6	6.3	13.9
Δ EB	%	-21.0	0.9	-3.1	-14.8	-8.1	-10.1	-4.7
Δ M50	%	21.4	22.2	5.6	10.5	-10.0	0.0	14.3
Δ M100	%	27.0	28.6	14.3	20.8	4.9	9.5	22.0

Δ硬度	蕭氏A	1.9	3.7	-4.8	1.2	-8.1	-3.3	1.2
Δ體積	%	2.4	-0.2	11.9	4.9	18.3	8.1	2.4
Δ重量	%	1.0	-1.0	8.2	2.9	13.1	5.7	1.3

【0147】 與對比硫化橡膠V1或具有按重量計22%至28%的相似含量的丙烯腈單體的共聚物V5和V6相比，本發明的腈-二烯-羧酸酯共聚物硫化橡膠V2在IRM 903中老化三天後具有減小的溶脹(體積增加)。

【0148】 具有BDGMA作為三單體的本發明的硫化橡膠V2具有小於-40°C的低玻璃轉化溫度 (TR 10或DSC T_g) 並且同時在油中的低溶脹兩者。

[表8]: 在IRM 903中在100°C下儲存7天後硫化橡膠V1至V7的物理特性

老化特性	單位	V1	V2*	V3	V4	V5	V6	V7
TS	MPa	10.2	13.3	12	14.8	15.8	14.8	17
EB	%	190	208	214	223	260	255	270
M50	MPa	1.9	2.3	1.9	2.3	1.8	2.2	2.7
M100	MPa	4.9	5.6	5	6.1	4.4	4.9	5.6
硬度	蕭氏A	63.5	69.9	61.8	65.7	60.4	67.7	72.6
Δ TS	%	22.9	18.8	17.6	13.0	2.6	2.8	12.6
Δ EB	%	-9.5	-10.3	-5.3	-10.8	-12.5	-19.6	-20.6
Δ M50	%	35.7	27.8	5.6	21.1	-10.0	4.8	28.6
Δ M100	%	32.4	33.3	19.0	27.1	7.3	16.7	36.6
Δ硬度	蕭氏A	5.4	6.4	-3	3.2	-7.9	-1.7	2.9
Δ體積	%	3.4	0.6	13.3	5.9	18.9	8.6	3.7
Δ重量	%	0.1	-1.7	7.8	2.2	12.1	4.8	0.8

【0149】 與對比硫化橡膠V1或具有按重量計22%至28%的丙烯腈單體的相似含量的對比硫化橡膠V5和V6相比，本發明的硫化橡膠V2在IRM 903中老化7天後具有減小的溶脹(體積增加)。

[表9]: 在燃料C中在23°C下老化之前和老化3天之後的硫化橡膠的特性

老化特性		V1	V2*	V3	V4	V5	V6	V7
TS	MPa	3.8	5.8	4.3	5.6	4.7	6.8	7.1
EB	%	88	118	89	102	96	147	157
M50	MPa	1.6	1.7	2	1.9	1.9	1.7	1.6
M100	MPa		4.7		5.4	5.1	4.2	4
硬度	蕭氏A	45	51.5	49.7	49.8	49.6	52.2	54.6

Δ TS	%	-54.2	-48.2	-57.8	-57.3	-69.5	-52.8	-53.0
Δ EB	%	-58.1	-49.1	-60.6	-59.2	-67.7	-53.6	-53.8
Δ M50	%	14.3	-5.6	11.1	0.0	-5.0	-19.0	-23.8
Δ M100	%		11.9		12.5	24.4	0.0	-2.4
Δ硬度	蕭氏A	-13.1	-12	-15.1	-12.7	-18.7	-17.2	-15.1
Δ體積	%	64.8	45.3	81.2	62.8	79.2	54.9	40.6
Δ重量	%	39.3	28.0	51.5	39.0	51.3	35.8	26.4

【0150】 與對比硫化橡膠V1或具有按重量計22%至28%的丙烯腈單體的相似含量的對比硫化橡膠V5和V6相比，本發明的硫化橡膠V2*在燃料C中老化3天後同樣具有減小的溶脹。

【0151】 包含基於丙烯酸丁酯（BA）的三聚物的硫化橡膠V3和V4不能像本發明的硫化橡膠V2*一樣同時具有低的玻璃轉化溫度和老化時溶脹的小變化。

【0152】 V1與V3的比較（兩者具有相似含量的丙烯腈單體）示出，對於PEG-2-MA（BDGMA）的V3中丙烯酸丁酯三單體的交換導致體積變化(溶脹)明顯減少。

【0153】 本發明的三聚物V2的溶脹特性類似於共聚物V7的溶脹特性，然而共聚物V7包含多得多的丙烯腈(即與V2中僅按重量計25%相比，按重量計34%)。然而，藉由與V7相比，本發明的硫化橡膠V2*的玻璃轉化溫度低得多。

【0154】 V1與V2*的比較使得清楚的是，僅基於具有少量腈單體單元的三聚物的硫化橡膠不足以同時還實現特別低的溶脹。

【0155】 藉由與基於可商購的共聚物V5至V7的硫化橡膠相比，本發明的硫化橡膠V2*的機械特性基本上沒有惡化。

【0156】 本發明的具體優點係基於根據本發明的腈-二烯-羧酸酯共聚物的硫化橡膠具有低溶脹並且同時良好的冷柔性。

【0157】 就該等特性的組合而言，根據本發明的腈-二烯-羧酸酯共聚物優於迄今為止可商購的或先前技術中已知的腈-二烯-羧酸酯共聚物。

【發明摘要】

【中文發明名稱】 腈-二烯-羧酸酯共聚物

【英文發明名稱】 NITRILE-DIENE-CARBOXYLIC ESTER
COPOLYMERS

【中文】

本發明涉及腈-二烯-羧酸酯共聚物、其製備、包含腈-二烯-羧酸酯共聚物的可硫化的組成物及其生產，以及基於腈-二烯-羧酸酯共聚物的硫化橡膠以及其在彈性體部件中之用途。

【英文】

The present invention relates to nitrile-diene-carboxylic ester copolymers, to the preparation thereof, to vulcanizable compositions containing nitrile-diene-carboxylic ester copolymers and the production thereof, and to vulcanizates based on nitrile-diene-carboxylic ester copolymers and to the use thereof in elastomeric components.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

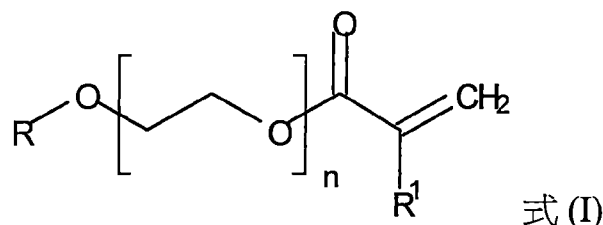
【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種腈-二烯-羧酸酯共聚物，包含

- (a) 按重量計 5% 至 80%、較佳的是按重量計 10% 至 60% 並且更較佳的是按重量計 15% 至 40% 的至少一種 α,β -烯鍵式不飽和腈單元，
- (b) 按重量計 10% 至 90%、較佳的是按重量計 20% 至 80% 並且更較佳的是按重量計 30% 至 65% 的至少一種共軛二烯單元，以及
- (c) 按重量計 5% 至 50%、較佳的是按重量計 10% 至 40% 並且更較佳的是按重量計 20% 至 30% 的至少一種衍生自通式 (I) 之 PEG 丙烯酸酯單元 (c)



其中

R 係無支鏈或支鏈的 C_1 - C_{20} -烷基，較佳的是 C_2 - C_{20} -烷基，更較佳的是乙基、丁基或乙基己基，

n 係 2 至 12、較佳的是 2 至 8、更較佳的是 2 至 5 並且最較佳的是 2 或 3，並且

R^1 係氫或甲基。

【第2項】如申請專利範圍第1項所述之腈-二烯-羧酸酯共聚物，其特徵在於，該PEG丙烯酸酯單元 (c) 係具有2至12個乙二醇重複單元的乙氧基、丁氧基或乙基己氧基聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯，更較佳的是具有2至5個乙二醇重複單元的乙氧基或丁氧基聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯，並且最較佳的是具有2或3個乙二醇重複單元的乙氧基或丁氧基聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯。

【第3項】如申請專利範圍第1或2項所述之腈-二烯-羧酸酯共聚物，其特徵在於，n係2或3，R係乙基或丁基並且 R^1 係氫或甲基，較佳的是n係2，R係丁基並且 R^1 係甲基。

【第4項】如申請專利範圍第1至3項中任一項所述之腈-二烯-羧酸酯共聚物，其特徵在於，該等 α,β -烯鍵式不飽和腈單元 (a) 衍生自丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈或其混合物，較佳的是**丙烯腈**。

【第5項】如申請專利範圍第1至4項中任一項所述之腈-二烯-羧酸酯共聚物，其特徵在於，該等共軛二烯單元 (b) 衍生自1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、1,3-戊二烯（戊間二烯）或其混合物，較佳的是**1,3-丁二烯**。

【第6項】如申請專利範圍第1至5項中任一項所述之腈-二烯-羧酸酯共聚物，其特徵在於，共聚物係包含按重量計15%至40%的丙烯腈單元、按重量計30%至65%的1,3-丁二烯單元和按重量計20%至30%的丁氧基二乙二醇（甲基）丙烯酸酯單元的那些。

【第7項】一種用於**製備**包含如申請專利範圍第1至6項中任一項所述之腈-二烯-羧酸酯共聚物的腈-二烯-羧酸酯共聚物乳膠的方法，其特徵在於，使至少一種 α,β -烯鍵式不飽和腈、至少一種共軛二烯和至少一種通式 (I) 之PEG丙烯酸酯進行乳液聚合。

【第8項】一種用於製備腈-二烯-羧酸酯共聚物的方法，其特徵在於，使如申請專利範圍第1至6項所述之腈-二烯-羧酸酯共聚物進行氫化反應，其中n係2，R係丁基並且R¹係甲基。

【第9項】如申請專利範圍第8項所述之氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物，其包含按重量計15%至40%的 α,β -烯鍵式不飽和腈單元，較佳的是丙烯腈，按重量計30%至65%的共軛二烯單元，較佳的是1,3-丁二烯，以及按重量計20%至30%的衍生自通式 (I) 之PEG丙烯酸酯單元 (c)，其中n係2，R係丁基並且R¹係甲基。

【第10項】一種可**硫化的組成物**，其包含如申請專利範圍第1至6項中任一項所述之腈-二烯-羧酸酯共聚物和至少一種交聯劑。

【第11項】一種用於**生產**如申請專利範圍第10項所述之可硫化的組成物的方法，該方法藉由將如申請專利範圍第1至6項中任一項所述之腈-二烯-羧酸酯共聚物與至少一種交聯劑混合。

【第12項】一種用於**生產硫化橡膠**的方法，該等硫化橡膠較佳的是呈模製品的形式、基於腈-二烯-羧酸酯共聚物，其特徵在於，使如申請專利範圍

第10項所述之可硫化的組成物進行硫化，較佳的是在成形製程中並且進一步較佳的是在從100°C至250°C範圍內的溫度下、更較佳的是在從120°C至250°C範圍內的溫度下並且最較佳的是從130°C至250°C進行。

【第13項】一種**硫化橡膠**，該等硫化橡膠基於如申請專利範圍第1至7項中任一項所述之腈-二烯-羧酸酯共聚物，可藉由如申請專利範圍第12項所述之方法獲得。

【第14項】如申請專利範圍第13項所述之硫化橡膠，其特徵在於，它們係較佳的是選自以下各項的**模製品**：帶、墊片和墊片型材、輥、膜、鞋類部件、軟管、阻尼元件、絕緣材料、定子和電纜護套，較佳的是軟管和墊片。

【第15項】一種如申請專利範圍第1至6項所述之腈-二烯-羧酸酯共聚物的用途，其用於生產模製品，較佳的是用於生產選自下組的模製品，該組由以下各項組成：帶、墊片和墊片型材、輥、膜、鞋類部件、軟管、阻尼元件、絕緣材料、定子和電纜護套，較佳的是軟管和墊片，更較佳的是帶、軟管和墊片。