



(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 201930437 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：107132804

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 18 日

(51)Int. Cl.：

C08L15/00 (2006.01)

C08K13/02 (2006.01)

C08K3/22 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

C08K5/14 (2006.01)

C08J3/24 (2006.01)

(30)優先權：2017/09/20

歐洲專利局

17192107.5

(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：萊伯 蘇珊娜 LIEBER, SUSANNA (DE)；凱瑟 安卓斯 KAISER, ANDREAS (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：13 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

具有高導熱性之可硫化HNBR組成物

VULCANIZABLE HNBR COMPOSITION WITH HIGH THERMAL CONDUCTIVITY

(57)摘要

本發明涉及可硫化組成物、其硫化橡膠以及其作為部件的用途，該可硫化組成物包含氫化腈橡膠、合成石墨和/或氧化鋁和交聯劑。

The present invention relates to **vulcanizable compositions** comprising hydrogenated nitrile rubber, synthetic graphite and/or aluminium oxide and a crosslinking agent, to vulcanizates thereof and to the use thereof as component.

【發明說明書】

【中文發明名稱】

具有高導熱性之可硫化HNBR組成物

【英文發明名稱】

VULCANIZABLE HNBR COMPOSITION WITH HIGH THERMAL
CONDUCTIVITY

【技術領域】

【0001】本發明涉及可硫化組成物、其硫化橡膠以及其作為部件的用途，該可硫化組成物包含氫化腈橡膠、合成石墨和/或氧化鋁和交聯劑。

【0002】基於氫化腈橡膠的部件的特徵不僅在於其高耐熱性和耐油性還在於其低導熱性。純橡膠的典型的導熱性係例如在從0.1至0.5 W/m*K的範圍內。**Bayer-Handbuch** [拜耳手冊]，第2版，1999，第719頁揭露了為0.53 W/m*K（基於氫化腈橡膠的硫化橡膠）至0.95 W/m*K（基於氯磺化聚乙烯的硫化橡膠）的不同硫化橡膠的值。典型的HNBR硫化橡膠例如由30 phr至100 phr炭黑、2 phr至4 phr氧化鎂、老化穩定劑、以及由助劑（1 phr至4 phr）和過氧化物（4 phr至12 phr）組成的交聯系統組成。此種混合物在硫化後具有良好的物理特性，係指該等材料具有高達600%的斷裂伸長率以及高達35 MPa的拉伸強度。導熱性典型地約為0.4 W/m*K。

【先前技術】

【0003】導熱硫化橡膠越來越多地用於具有除熱目標的部件，並且在某種程度上取代金屬部件。硫化橡膠具有優於金屬部件的優點，藉由注塑模製方法加工使得成形更加自由，並且更低的密度使得輕質設計成為可能。各種工業應用，例如汽車工業中的電子學、機電一體化或技術零件，同時需要彈性特徵和高達5 W/m*K的高導熱性。

【0004】由於橡膠的固有導熱性非常低，因此典型地藉由填充劑系統或添加劑系統來提高導熱性。然而，這必須不能在太顯著的程度上損害材料的物理特性。

【0005】用於增加氫化腈橡膠中導熱性的已知導熱填充劑的實例包括金屬填充劑（例如銅）、陶瓷填充劑（例如氮化硼（BN）、氧化鋁（ Al_2O_3 ）、氮化鋁（AlN）和鹼土金屬氧化物，例如氧化鎂（MgO））、矽鋁酸鹽（ $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ）或有機填充劑（石墨、碳奈米管（CNT））。

【0006】例如，CN-A-104945702 揭露了具有4 W/m*K的導熱性的HNBR組成物。用於增加導熱性的填充劑係改性的碳奈米管、改性的石墨烯和氮化鋁。

【0007】EP-A-2816083在申請專利範圍5中揭露了部件，該部件由包含氫化腈橡膠（HNBR）和作為導熱填充劑的氮化硼附聚物的聚合物-氮化硼化合物製成，具有至少1.5 W/m*K的導熱性。

【0008】US-A-20140/339780揭露了由HNBR和氮化硼奈米顆粒製成的墊圈，其中該墊圈具有約1 W/m*K至約3 W/m*K的導熱性。

【0009】為了獲得具有超過1 W/m*K的導熱性的HNBR硫化橡膠，必須將大量導熱填充劑混合到HNBR中。升高的量的氮化硼或碳奈米管典型地使得難以加工橡膠組成物（例如，由於化合物孟納的明顯增加）並且顯著改變物理特性，因為例如可能出現斷裂伸長率、拉伸強度和抗撕裂傳播性下降或硬度增加。

【0010】另一種已知的導熱填充劑還是石墨。JP-A-2002-080639揭露了基於HNBR和60 phr石墨的硫化橡膠，其具有為0.36至0.6 W/m*K的導熱性。

【0011】除了常規石墨，合成石墨也是已知的，其用途包括作為用於改進導電性以及用於降低塑膠的摩擦係數的填充劑。

【0012】US-A-2016/0082774揭露了用於輪胎的二烯橡膠組成物，包括例如具有各種導熱填充劑的腈橡膠（NBR），例如剝離的石墨，CNT，乙炔黑，BN， Al_2O_3 ， LiClO_4 ，ZnO和金屬顆粒如鎳、銅、鋁或鐵，其

硫化橡膠具有至少為0.6 W/m*K的導熱性。沒有描述由HNBR和合成石墨構成的組成物。

【0013】 EP-A-2 700 692揭露了包含炭黑和/或另外的填充劑的氫化腈橡膠組成物。還可能使用另外的添加物如交聯劑。申請專利範圍1和4揭露了作為交聯劑的有機過氧化物，以及作為填充劑的石墨和氧化鋁。

【0014】 CN-A-105 440 379揭露了用於墊圈的耐熱性橡膠組成物。該等都基於氫化腈橡膠、填充劑、過氧化物和改性的石墨。改性的石墨係藉由用乙烯基三甲氧基矽烷處理獲得的。

【0015】 CN-A-104 262 724揭露了由氫化腈橡膠製造的橡膠墊圈，其中過氧化的交聯劑和氧化鋁被加工。

【0016】 WO-A-16120760 (Timrex C THERM+ 熱塑性聚合物) 揭露了組成物，該組成物含有按重量計20%至99%的熱塑性聚合物、按重量計0.5%至50%的膨脹石墨片晶（具有大於1微米的厚度）、和按重量計大於0%至60%的另外的添加劑。該組成物具有為1.0至30 W/m*K的導熱性。所提及用於改進導熱性的填充劑係石墨，例如膨脹的/剝離的石墨如TIMREX C-THERM[®]，其具有比常規“片狀”石墨更高的導熱率。

【0017】 所有先前技術文件的共同點係沒有已知的基於HNBR的可硫化組成物，該組成物在交聯後給出具有高導熱性和令人滿意的物理和機械特性的硫化橡膠。

【發明內容】

【0018】 因此，本發明所解決的問題係提供基於HNBR的可硫化組成物，該組成物的硫化橡膠具有為2.0 W/m*K或更高、較佳的是3.0 W/m*K或更高、更較佳的是3.5 W/m*K或更高、並且最較佳的是4.5 W/m*K或更高的導熱性。

【0019】 解決的另一個問題係較佳的是提供那些不僅具有導熱性而且具有良好的可加工性（即孟納值ML 1 + 4為155 MU或更低）的可硫化組成物。

【0020】解決的另一個問題係更較佳的是提供那些可硫化組成物，該組成物產生附加地具有為**100 ShA**或更低的**肖氏A**硬度的硫化橡膠，以便使該材料足夠有彈性且不會太硬。

【0021】解決的另一個問題係更較佳的是提供那些在加熱時**沒有起泡**的可硫化組成物，因為起泡會使材料特性和加工變差。在**> 5 mm**的相對較大層厚的情況下這個問題尤其突出。在起泡的情況下，不可能生產具有明確定義的幾何形狀的成形橡膠製品。

【0022】已經出乎意料地發現，包含氫化腈橡膠、合成石墨和/或氧化鋁（ Al_2O_3 ）和交聯劑的可硫化組成物產生具有高導熱性和令人滿意的物理和機械特性的硫化橡膠。

【0023】**本發明提供可硫化組成物**，其特徵在於，其包含

- (a) 100重量份的至少一種氫化腈橡膠，
- (b) 150至300重量份的至少一種氧化鋁以及
- (c) 至少一種交聯劑，較佳的是過氧化物化合物、胺基交聯劑或含硫交聯劑。

【0024】該解決方案出人意料的是，在包含氫化腈橡膠的可硫化組成物中，不是每種已知用於增加導熱性的導熱填充劑都可產生具有**2.0 W/m*K**或更高的高導熱性的硫化橡膠，同時保持令人滿意的物理和機械特性如硬度、孟納黏度和可加工性。

【0025】**較佳的可硫化組成物**地特徵在於，它們包含

- (a) 100 重量份的氫化腈橡膠，
- (b) 多於20至100重量份的至少一種合成石墨、較佳的是“TIMREX[®] C-THERM 001”以及150至300重量份的氧化鋁，較佳的是Martoxid[®] TM-2410或Martoxid[®] TM-1410，
- (c) 1至20重量份、較佳的是2至10重量份的至少一種交聯劑，較佳的是過氧化物化合物，
- (d) 0至100重量份、較佳的是1至80重量份的一種或多種常用的橡膠添加劑，較佳的是一種或多種填充劑，尤其是

炭黑、二氧化矽、氧化鎂，一種或多種填充劑-活化劑，尤其基於有機矽烷，一種或多種老化穩定劑，尤其是低聚的2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉（TMQ）、苯乙烯化的二苯胺（DDA）、辛基化的二苯胺（OCD）、異丙苯基化的（cumylated）二苯胺（CDPA）或4-和5-甲基巰基苯并咪唑（Vulkanox ZMB2）或4-和5-甲基巰基苯并咪唑的鋅鹽和/或一種或多種脫模劑或加工助劑，基於100重量份的氫化腈橡膠 (a)。

【0026】本揭露內容包括可硫化組成物，其特徵在於，其包含

- (a) 100重量份的氫化腈橡膠，
- (b) 20至100重量份的合成石墨，該合成石墨具有為70 μm 或更大、較佳的是80 μm 或更大並且更較佳的是81 μm 的根據DIN 51938的D₉₀，如“TIMREX[®] C-THERM 001”，
- (c) 1至20重量份、較佳的是2至10重量份的至少一種過氧化物化合物，
- (d) 0至100重量份、較佳的是1至80重量份的一種或多種常用的橡膠添加劑，較佳的是一種或多種填充劑，尤其是炭黑、二氧化矽、氧化鎂，一種或多種填充劑-活化劑，尤其基於有機矽烷，一種或多種老化穩定劑，尤其是低聚的2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉（TMQ）、苯乙烯化的二苯胺（DDA）、辛基化的二苯胺（OCD）、異丙苯基化的二苯胺（CDPA）或4-和5-甲基巰基苯并咪唑（Vulkanox ZMB2）或4-和5-甲基巰基苯并咪唑的鋅鹽和/或一種或多種脫模劑或加工助劑，基於100重量份的氫化腈橡膠 (a)。

【0027】在可替代的實施方式中，特別較佳的可硫化組成物係其特徵在於它們包含以下各項的那些

- (a) 100重量份的氫化腈橡膠，

- (b) 150至300重量份、更較佳的是150至270重量份的**氧化鋁**，
- (c) 1至20重量份、較佳的是2至10重量份的至少一種過氧化物化合物，
- (d) 0至100重量份、較佳的是1至80重量份的一種或多種常用的橡膠添加劑，較佳的是一種或多種填充劑，尤其是炭黑、二氧化矽、氧化鎂，一種或多種填充劑-活化劑，尤其基於有機矽烷，一種或多種老化穩定劑，尤其是低聚的2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉（TMQ）、苯乙烯化的二苯胺（DDA）、辛基化的二苯胺（OCD）、異丙苯基化的二苯胺（CDPA）或4-和5-甲基巰基苯并咪唑（Vulkanox ZMB2）或4-和5-甲基巰基苯并咪唑的鋅鹽和/或一種或多種脫模劑或加工助劑，基於100重量份的**氫化腈橡膠 (a)**。

【實施方式】

【0028】**氫化腈橡膠**被用作組分 **(a)**。

【0029】**氫化腈橡膠 (a)** 係可商購的，但也可在所有情況下藉由熟悉該項技術者藉由文獻可獲得的生產方法來獲得。

【0030】在本申請上下文中的**氫化腈橡膠 (HNBR)** 應被理解為意指含有至少一種共軛二烯和至少一種 α,β -不飽和腈單體以及視需要另外的可共聚單體的共聚物和/或三聚物，其中該可共聚的二烯單元已經被完全或部分地氫化。

【0031】本申請上下文中的“氫化”或“氫化的”應被理解為意指最初存在於腈橡膠中的雙鍵的轉化率到達至少50%、較佳的是至少85%、更較佳的是至少95%的程度。

【0032】所使用的 α,β -不飽和腈可以是任何已知的 α,β -不飽和腈，給予較佳的是 (C_3-C_5) - α,β -不飽和腈，諸如丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈或它們的混合物。丙烯腈係特別較佳的。

【0033】可以使用任何共軛二烯。較佳的是使用 (C₄-C₆)-共軛二烯。特別較佳的是1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、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。非常特別較佳的是1,3-丁二烯。

【0034】在氫化的腈橡膠中的共軛二烯和 α,β -不飽和腈的比例可以在廣泛範圍內變化。共軛二烯的比例或其總量典型地是基於全部聚合物在按重量計從40%至90%的範圍內、較佳的是在按重量計從50%至80%的範圍內。 α,β -不飽和腈的比例或總量典型地是基於全部聚合物在按重量計從10%至60%的範圍內、較佳的是在按重量計從20%至50%的範圍內。附加的單體可以存在的量係基於全部聚合物在按重量計從0.1%至40%的範圍內、較佳的是在按重量計從1%至30%的範圍內。在這種情況下，一種或多種共軛二烯和/或一種或多種 α,β -不飽和腈的相應比例由另外單體的比例代替，其中在各自情況下所有單體的比例總計為按重量計100%。

【0035】此種適合用於根據本發明的可硫化組成物的氫化腈橡膠的製備係熟悉該項技術者十分熟悉的。

【0036】藉由上述單體的聚合進行的腈橡膠的初始製備已經在文獻（例如Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie* [Methods of Organic Chemistry][有機化學方法]，第14/1卷，Georg Thieme Verlag Stuttgart[斯圖加特格奧thieme出版社] 1961）中被廣泛描述。

【0037】上述的腈橡膠到氫化腈橡膠的後續氫化可以熟悉該項技術者已知的方式實現。

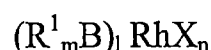
【0038】有可能原則上使用均相或非均相的氫化催化劑來進行腈橡膠的氫化。

【0039】如在WO-A-01/77185中描述的，例如，有可能使用均相催化劑例如被稱為“Wilkinson”催化劑（(PPh₃)₃RhCl）的均相催化劑或其他進行與氫的反應。用於使腈橡膠氫化的方法係已知的。銻或鈦被典型地用作催化劑，但是也有可能使用鉑、銓、鈮、銻、釷、鐵、鈷或銅，或者作為金屬或者較佳的是以金屬化合物的形式（參見，例如，

US-A-3,700,637、DE-A-25 39 132、EP-A-134 023、DE-A-35 41 689、DE-A-35 40 918、EP-A-298 386、DE-A-35 29 252、DE-A-34 33 392、US-A-4,464,515和US-A-4,503,196)。

【0040】在均相中用於氫化的適合的催化劑和溶劑在下文中進行了描述並且還可以從DE-A-25 39 132和EP-A-0 471 250中獲知。

【0041】該選擇性的氫化反應可以在例如銨催化劑的存在下實現。有可能使用例如具有以下通式的催化劑



其中

R^1 係相同或不同的並且是 C_1 - C_8 烷基基團、 C_4 - C_8 環烷基基團、 C_6 - C_{15} 芳基基團或 C_7 - C_{15} 芳烷基基團，

B 係磷、砷、硫或亞碲基團 $S=O$ ，

X 係氫或陰離子，較佳的是鹵素並且更較佳的是氯或溴，

l 係2、3或4，

m 係2或3，並且

n 係1、2或3，較佳的是1或3。

【0042】較佳的催化劑係三(三苯基膦)氯化銨(I)、三(三苯基膦)氯化銨(III)、三(二甲基亞碲)氯化銨(III)、以及還有化學式 $((C_6H_5)_3P)_4RhH$ 的四(三苯基膦)氫化銨以及相應的化合物，其中三苯基膦已被三環己基膦完全或部分地取代。催化劑可以按少量使用。合適的量係基於該聚合物的重量在按重量計0.01%至1%的範圍內、較佳的是在按重量計0.03%至0.5%的範圍內、並且更較佳的是在按重量計0.1%至0.3%的範圍內。

【0043】使用催化劑連同助催化劑通常是可取的，該助催化劑係具有化學式 $R^1_m B$ 的配位基，其中 R^1 、m以及B各自如上述對於催化劑所定義。較佳的是，m係3，B係磷， R^1 基團可以是相同或不同的。較佳的是具有三烷基、三環烷基、三芳基、三芳烷基、二芳基單烷基、二芳基單環烷基、二烷基單芳基、二烷基單環烷基、二環烷基單芳基或二環烷基單芳基基團的助催化劑。

【0044】助催化劑的實例可在例如US-A-4,631,315中找到。一種較佳的助催化劑係三苯基磷。基於待氫化的腈橡膠的重量，助催化劑較佳的是以在按重量計0.3%至5%的範圍內、更較佳的是在按重量計0.5%至4%的範圍內的量使用。此外，較佳的是，銻催化劑與助催化劑的重量比在從1：3至1：55的範圍內，更較佳的是在從1：5至1：45的範圍內。基於100重量份的待氫化的腈橡膠，以合適的方式使用基於100重量份的待氫化的腈橡膠為0.1至33重量份的助催化劑，較佳的是0.5至20重量份並且最較佳的是1至5重量份、尤其是大於2重量份但少於5重量份的助催化劑。

【0045】該等氫化的實際進行係熟悉該項技術者充分熟知的，例如從US-A-6,683,136。其典型地藉由在溶劑如甲苯或一氯苯中，在從100°C至150°C範圍內的溫度下以及在從50巴至150巴範圍內的壓力下使待氫化的腈橡膠與氫氣接觸2小時至10小時來實現。

【0046】在使用非均相催化劑藉由對應的腈橡膠的氫化來製備氫化腈橡膠的情況下，該催化劑典型地是基於鈀的負載型催化劑。

【0047】所用氫化腈橡膠(a)或所有橡膠(a)的全部混合物（如果仍然使用了另外的橡膠）的孟納黏度（ML 1+4，在100°C下測量）在從10至120的範圍內、較佳的是在從20至110的範圍內、更較佳的是在從30至100的範圍內。根據ASTM標準D 1646對孟納黏度進行測定。

【0048】根據本發明的氫化腈橡膠具有為10%或更小、較佳的是7%或更小、更較佳的是1%或更小的殘餘雙鍵含量（RDB）。

【0049】可用於根據本發明的可硫化組成物中的氫化腈橡膠具有藉由DSC在20 K/min的加熱速率下測量的小於-10°C、較佳的是小於-15°C、更較佳的是小於-20°C的玻璃化轉變溫度。

【0050】可商購的氫化腈橡膠的實例係具有按重量計在17%至50%範圍內的丙烯腈含量的完全和部分氫化的腈橡膠（來自艾朗西歐德意志有限公司（ARLANXEO Deutschland GmbH）的Therban[®]系列和來自瑞翁株式會社（Nippon Zeon Corporation）的Zetpol[®]系列）。氫化的丁二烯/丙烯腈/丙烯酸酯聚合物的一個實例係來自艾朗西歐德意志有限公

司的Therban® LT系列，例如Therban® LT 2157和Therban® LT 2007。羧化的氫化腈橡膠的一個實例係來自艾朗西歐德意志有限公司的Therban® XT。具有低孟納黏度並且因此可加工性得到改進的氫化腈橡膠的一個實例係來自Therban® AT系列的產品，例如Therban® AT 3404。

【0051】除了至少一種不飽和腈以及至少一種共軛二烯的重複單元之外，**氫化腈橡膠**可以含有一種或多種另外的呈**羧酸或羧酸酯**形式的可共聚單體。

【0052】合適的可共聚的羧酸係具有3至18個碳原子且是 α,β -不飽和的單羧酸或二羧酸，或它們的酯。較佳的 α,β -不飽和羧酸係丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富馬酸、馬來酸、巴豆酸以及它們的混合物。

【0053】具有3至18個碳原子的 α,β -不飽和羧酸的酯較佳的是包括烷基酯和上述羧酸的烷氧基烷基酯。較佳的具有3至18個碳原子的 α,β -不飽和羧酸的酯係丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸辛酯以及具有1至12個重複乙二醇單元的聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯（PEG（甲基）丙烯酸酯）。較佳的烷氧基烷基酯係具有1至8個重複乙二醇單元的聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯（PEG（甲基）丙烯酸酯）和丙烯酸丁酯。

【0054】 α,β -烯鍵式不飽和的二羧酸單酯的較佳的酯係例如，

- o 烷基單酯，尤其是 C_4 - C_{18} -烷基單酯，較佳的是正丁基、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、富馬酸單正丁酯、檸檬酸單正丁酯、衣康酸單正丁酯，
- o 烷氧基烷基單酯，尤其是 C_1 - C_{18} -烷氧基烷基單酯，較佳的是 C_4 - C_{12} -烷氧基烷基單酯，
- o 具有1至8個重複乙二醇單元的聚乙二醇酯（PEG），
- o 羧烷基單酯，尤其是 C_4 - C_{18} -羧烷基單酯，較佳的是 C_4 - C_{12} -羧烷基單酯，
- o 環烷基單酯，尤其是 C_5 - C_{18} -環烷基單酯，較佳的是 C_6 - C_{12} -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、富馬酸單環戊基酯、富馬酸單環己基酯、富馬酸單環庚基酯、檸康酸單環戊基酯、檸康酸單環己基酯、檸康酸單環庚基酯、衣康酸單環戊基酯、衣康酸單環己基酯以及衣康酸單環庚基酯，

- o 烷基環烷基單酯，尤其是 C_6-C_{12} -烷基環烷基單酯，較佳的是 C_7-C_{10} -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、富馬酸單甲基環戊基酯和富馬酸單乙基環己基酯、檸康酸單甲基環戊基酯和檸康酸單乙基環己基酯；衣康酸單甲基環戊基酯和衣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、富馬酸單芳基酯、檸康酸單芳基酯或衣康酸單芳基酯，更較佳的是馬來酸單苯基酯或馬來酸單苄基酯、富馬酸單苯基酯或富馬酸單苄基酯、檸康酸單苯基酯或檸康酸單苄基酯、衣康酸單苯基酯或衣康酸單苄基酯或它們的混合物，
- o 不飽和聚烷基聚羧酸酯類，例如馬來酸二甲酯、富馬酸二甲酯、衣康酸二甲酯或衣康酸二乙酯，或
- o 含有胺基的 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。

【0055】在較佳的實施方式中，除了至少一種不飽和腈和至少一種共軛二烯的重複單元外，**氫化腈橡膠**附加地含有 α,β -烯鍵式不飽和羧酸的烷基酯和具有1至12個重複乙二醇單元的聚乙二醇羧酸酯。

組分 (b)–導熱填充劑

【0056】根據本發明的可硫化組成物包含作為組分 (b) 的選自由合成石墨或氧化鋁組成的組的至少一種導熱填充劑。

【0057】合成石墨也被稱為艾奇遜 (Acheson) 石墨，其藉由在矽的存在下在電爐中加熱焦炭來生產。合成石墨係從包括西格裡碳素有限

公司 (SGL Carbon) 、 雄克碳技術有限公司 (Schunk Kohlenstofftechnik)、英格瓷公司 (Imerys) 和摩根先進材料公司 (Morgan Advanced Materials) 的供應商處可商購。

【0058】合成石墨呈以下形式被用於根據本發明的可硫化組成物：纖維、棒、球體、空心球體、片晶、呈粉末形式，以每種情況下或者是聚集形式或者是附聚形式。在本發明中，呈片晶形式的結構應被理解為意指具有平坦幾何形狀的顆粒。因此，與顆粒的寬度或長度相比，該顆粒的高度典型地明顯更小。顆粒的長度尺寸可以藉由標準方法例如電子顯微鏡來確定。

【0059】可商購的合成石墨係例如來自英格瓷公司的TIMREX[®] KS5-44、TIMREX[®] KS6、TIMREX[®] KS150、TIMREX[®] SFG44、TIMREX[®] SFG150、TIMREX[®] C-THERM[™] 001 以及TIMREX[®] C-THERM[™] 011、C-Therm 012。

【0060】較佳的合成石墨 (b) 係具有為70 μm 或更大、較佳的是80 μm 或更大、更較佳的是81 μm 的根據DIN 51938的D₉₀的那些。

【0061】較佳的合成石墨 (b) 具有根據ASTM C561/16為<0.5%、較佳的是<0.3%的灰分含量。

【0062】較佳的合成石墨 (b) 具有為0.01至1 g/cm³、較佳的是0.1至0.2 g/cm³的密度（藉由史考特 (Scott) 容量計測量的作為總體密度的史考特密度）。

【0063】較佳的合成石墨係從英格瓷公司可商購的TIMREX[®] C-Therm 001。來自C-THERM生產線的合成石墨具有高長徑比。TIMREX[®] C-Therm 001具有為81 μm 的根據DIN 51938的D₉₀、為<0.3%的根據ASTM C561-16的灰分含量以及為0.15 g/cm³的（總體）密度。

【0064】如果使用合成石墨，根據本發明的組成物含有基於100重量份的氫化腈橡膠 (a) 為多於20至100重量份、更較佳的是40至100重量份並且最較佳的是80至120重量份的至少一種合成石墨 (b)。

【0065】在可替代的實施方式中，在可硫化組成物中使用了氧化鋁 (Al₂O₃)，而不是合成石墨。

【0066】較佳的氧化鋁的特徵在於，其具有為 $>95\%$ 的純度、為 0.8 至 $1.6\text{ m}^2/\text{g}$ (根據DIN ISO 9277:2003-05測量)的BET含量以及為 1 至 $3\text{ g}/\text{cm}^3$ 的壓實密度。

【0067】所用的氧化鋁的特徵在於，其係經塗覆或未經塗覆的，較佳的是經塗覆的，更較佳的是塗覆有烷基矽烷。

【0068】特別較佳的烷基矽烷-經塗覆的氧化鋁係**Martoxid® TM-2410**；純度 $>99\%$ ， $\text{BET} = 1.2\text{ m}^2/\text{g}$ ；CAS號：1344-28-1（從馬丁斯韋克公司（琥珀公司）（Martinswerk (Huber)）可商購）。

【0069】如果使用氧化鋁，根據本發明的組成物含有基於 100 重量份的氫化腈橡膠(a)為 150 至 300 重量份、更較佳的是 150 至 270 重量份的至少一種氧化鋁。

組分(c)-交聯劑

【0070】有用的交聯劑的實例包括過氧化交聯劑、含硫交聯劑或胺基交聯劑，給予較佳的是過氧化交聯劑。

【0071】較佳的是，至少一種作為交聯劑的過氧化物化合物被用作組分(c)。

【0072】合適的過氧化物化合物(c)係例如以下過氧化物化合物：
 雙-(2,4-二氯苯甲醯基)過氧化物、過氧化二苯甲醯基、二(4-氯苯甲醯基)過氧化物、1,1-雙(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-雙(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-雙(三級丁基過氧異丙基)苯、二-三級丁基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己炔、三級丁基氫過氧化物、氫過氧化物、甲基乙基酮過氧化物、月桂醯基過氧化物、癸醯基過氧化物、3,5,5-三甲基己醯基過氧化物、二(2-乙基己基)過氧二碳酸酯、聚(三級丁基過氧碳酸酯)、乙基3,3-二(三級丁基過氧基)丁酸酯、乙基3,3-二(三級戊基過氧基)丁酸酯、正丁基4,4-二(三級丁基過氧基)戊酸酯、2,2-二(三級丁基過氧基)丁烷、1,1-二(三級丁基過氧基)環己烷、3,3,5-三甲基環己烷、1,1-二(三級戊基過氧基)環己烷、三級丁

基過氧化苯甲酸酯、三級丁基過氧化乙酸酯、三級丁基過氧基-3,5,5-三甲基己酸酯、三級丁基過氧異丁酸酯、三級丁基過氧基-2-乙基己酸酯、過氧化新戊酸三級丁酯、過氧化新戊酸三級戊酯、過氧化新癸酸三級丁酯、過氧化新癸酸異丙苯基酯、3-羥基-1,1-二甲基丁基過氧化新癸酸酯、三級丁基過氧化苯甲酸酯、三級丁基過氧化乙酸酯，三級戊基過氧基-3,5,5-三甲基己酸酯、三級丁基過氧化異丁酸酯、三級丁基過氧基-2-乙基己酸酯、過氧化新癸酸異丙苯基酯、3-羥基-1,1-二甲基丁基過氧化新癸酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己炔 3-二-三級戊基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷、三級戊基氫過氧化物、異丙苯氫過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(氫過氧基)己烷、二異丙苯一氫過氧化物和過氧化二硫酸鉀。

【0073】根據本發明的可硫化組成物的至少一種過氧化物化合物較佳的是有機過氧化物，尤其是二異丙苯基過氧化物、三級丁基異丙苯基過氧化物、雙(三級丁基過氧異丙基)苯、二-三級丁基過氧化物、2,5-二甲基己烷2,5-二氫過氧化物、2,5-二甲基己-3-炔2,5-二氫過氧化物、過氧化二苯甲醯、雙(2,4-二氯苯甲醯基)過氧化物、過苯甲酸三級丁酯、4,4-二(三級丁基過氧基)戊酸丁基酯和/或1,1-雙(三級丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷。

【0074】合適的含硫交聯劑和胺基交聯劑係熟悉該項技術者已知的。

【0075】所用的含硫交聯劑例如可以是處於可溶性或不可溶性元素形式的硫、或硫供體。

【0076】有用的硫供體的實例包括：二硫化二噻吩（DTDM）、2-噻吩代二硫苯并噻唑（MBSS）、二硫化己內醯胺、四硫化雙伸戊基秋蘭姆（thiuram）（DPTT）以及二硫化四甲基秋蘭姆（TMTD）。

【0077】在根據本發明的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的硫之硫化(sulfur vulcanization)中，也有可能使用可以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。

【0078】相反地，然而，本發明的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的交聯也可以僅在以上提及的添加物的存在下(即不添加元素硫或硫供體)來進行。

【0079】藉由其可以增加交聯產率的合適的添加物包括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。

【0080】所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。所用的秋蘭姆可以是，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)。所用的噻唑可以是，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)、以及2-巰基苯并噻唑銅。所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-噁基硫代苯并噻唑(MBS)、N-氧二伸乙基硫代胺基甲醯基-N-三級丁基次磺醯胺以及氧二伸乙基硫代胺基甲醯基-N-氧伸乙基次磺醯胺。所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以及二丁基黃原酸鋅。所用的胍衍生物可以是，例如：二苯胍(DPG)、二鄰甲苯基胍(DOTG)以及鄰甲苯基二胍(OTBG)。所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：C2到C16)、二烷基二硫代磷酸銅(烷基基團的鏈長度：C2到C16)以及二硫代磷醯多硫化物。所用的己內醯胺可以是，例如二

硫代雙己內醯胺。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）。同樣適合作為添加物的是，例如：二胺二異氰酸鋅、六亞甲基四胺、1,3-雙(樟康醯亞胺甲基)苯以及環二硫烷。

【0081】所述添加物以及交聯劑可以單獨地或者以混合物使用。較佳的是採用以下物質用於氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的交聯：硫、2-巯基苯并噻唑、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、二硫化二噻、二乙基二硫代胺基甲酸鋅、二丁基二硫代胺基甲酸鋅、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。

【0082】除了該等交聯劑，可能有利的是使用可能有助於提高交聯產率的其他添加劑：該等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、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸丁二醇酯、二丙烯酸鋅、二甲基丙烯酸鋅、1,2-聚丁二烯或N,N'-間仲苯基二馬來醯亞胺。

【0083】根據本發明的可硫化組成物中的組分 (c) 的量典型地是基於100重量份的橡膠 (a) 為**1至20重量份**、較佳的是**2至10重量份**。

【0084】此外，可硫化組成物可以進一步包含**橡膠添加劑 (d)**。標準的橡膠添加劑包括，例如：未被本發明的組分 (a) 的定義涵蓋的聚合物、炭黑、另外的填充劑、二氧化矽、氧化鎂、石墨烯、碳奈米管(CNT)、填充劑-活化劑、油（尤其是加工油或增量油）、增塑劑、加工助劑、促進劑、多官能交聯劑、老化穩定劑、抗臭氧劑、抗氧化劑、脫模劑、阻滯劑、另外的穩定劑和抗氧化劑、矽灰石、染料、纖維（包含有機和無機纖維和纖維漿）、硫化活化劑、以及附加的可聚合的單體、二聚體、三聚體或低聚物。

【0085】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，例如介面活性物質，例如分子量為74到10000 g/mol的三乙醇胺或乙二醇。基於100重量份的氫化腈橡膠 (a)，填充劑活化劑的量典型地是0.5至10重量份。

【0086】有用的老化穩定劑尤其是在過氧化硫化中清除最低數量的自由基的那些。該等尤其是低聚的2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉(TMQ)、苯乙烯化的二苯胺(DDA)、辛基化的二苯胺(OCD)、異丙苯基化的二苯胺(CDPA)、4-和5-甲基巰基苯并咪唑(MB2)或4-和5-甲基巰基苯并咪唑(ZMB2)的鋅鹽。此外，還有可能使用已知的酚型老化穩定劑(如位阻酚)，或基於苯二胺的老化穩定劑。還有可能使用所提及的老化穩定劑的組合，較佳的是CDPA與ZMB2或MB2組合、更較佳的是CDPA與MB2的組合。給予非常較佳的是純的CDPA。

【0087】老化穩定劑典型地以基於100重量份的氫化腈橡膠 (a) 為0.1至5重量份、較佳的是0.3至3重量份的量使用。

【0088】有用的脫模劑的實例包括：飽和的或部分不飽和的脂肪酸和油酸或者它們的衍生物(以脂肪酸酯、脂肪酸鹽、脂肪醇或脂肪酸醯胺的形式存在)，並且還有適用於模具表面的產品，例如基於低分子量的有機矽化合物的產品，基於含氟聚合物的產品，以及基於酚樹脂的產品。

【0089】脫模劑係以基於100重量份的氫化腈橡膠 (a) 為0.2至10重量份、較佳的是0.5至5重量份的量作為共混物組分來使用。

【0090】還可能用根據US-A-4,826,721的傳授內容的玻璃強化元素進行硫化橡膠的增強，如用芳香族聚醯胺(aromatic polyamides)(芳香族聚醯胺(aramid))來增強。

【0091】在揭露的實施方式中，提供了可硫化組成物，其特徵在於該可硫化組成物包含

(a) 100重量份的至少一種氫化腈橡膠，

- (b) 多於20至小於150重量份的選自由合成石墨和氧化鋁組成的組的導熱填充劑，
- (c) 1至20重量份、較佳的是2至10重量份的至少一種過氧化物化合物，
- (d) 0至100重量份、較佳的是1至80重量份的一種或多種常用的橡膠添加劑。

【0092】一個特別較佳的實施方式係包含以下各項的可硫化組成物：

- (a) 100重量份的至少一種氫化腈橡膠，
- (b) 40至100重量份的合成石墨，或150至270重量份的氧化鋁，以及
- (c) 2至10重量份的至少一種過氧化物化合物。

【0093】還揭露了包含以下各項的可硫化組成物：

- (a) 100 重量份的氫化腈橡膠，
- (b) 80至120重量份的合成石墨，
- (c) 2至10重量份的至少一種過氧化物化合物。

【0094】本發明進一步提供一種藉由將所有組分 (a)、(b) 和 (c) 以及視需要 (d) 混合用於生產上述根據本發明的可硫化組成物之方法。這可以使用熟悉該項技術者已知的裝置和混合單元來實現。

【0095】該等組分彼此混合的順序不具有基本重要性，但在每種情況下都與可用的混合單元和溫度狀況相匹配。

【0096】根據溫度、使用在橡膠工業中通常使用的典型的混合系統在此可實現組分 (a)、(b) 和 (c) 以及視需要 (d) 的混合。有可能使用i) 處於混合輥或密煉機形式的分批混合單元以及ii) 連續混合單元如混合擠出機。

【0097】已經發現，在限定的混合機溫度（在從約30°C至40°C的範圍內）下進行組分 (a)、(b) 和 (c) 以及視需要 (d) 的混合特別有用，因為在此可以用在橡膠加工工業中通常使用的上述混合單元來施加足夠高的剪切力以實現良好的混合。

【0098】較佳的是，最初裝入氫化腈橡膠 (a) 並塑煉，並且然後添加除硫化化學品（過氧化物化合物和助劑）之外的所有另外的組分。在適合的混合時間之後，排放該混合物。

【0099】在第二步驟中在輥上混合該過氧化物化合物和助劑。在此控制輥的速度以獲得穩定的表皮。

【0100】在實踐中，在已經混合了根據本發明的組分之後，該等可硫化組成物例如以所謂的“表皮”、進料帶或進料片的形式或者另外以球粒或顆粒的形式獲得。隨後可以將該等壓縮在模具中或注塑模製，並且在根據所用自由基供體的合適的條件下交聯。

【0101】本發明進一步提供硫化橡膠的生產，藉由使上述可硫化組成物經受能量輸入，尤其是熱處理。

【0102】該能量輸入可以例如以熱能量的形式來實現。藉由熱處理進行硫化產品的生產係藉由以常用方式在合適的模具中使根據本發明的可硫化組成物經受一定溫度來進行的，該溫度在從較佳的是120°C至200°C、更較佳的是從140°C至180°C的範圍內。可以借助於任何方法如壓縮硫化、蒸汽硫化等引起硫化。

【0103】在根據本發明的可硫化組成物的交聯過程中，過氧化物化合物 (c) 導致在所用的氫化腈橡膠 (a) 之間的自由基交聯以及與所用的氫化腈橡膠的自由基交聯。

【0104】本發明還進一步提供硫化橡膠，即交聯橡膠，其藉由上述可硫化組成物藉由能量輸入（尤其是藉由熱處理）進行的交聯（硫化）可獲得。

【0105】本發明還進一步提供包含由根據本發明的可硫化組成物生產的硫化橡膠的部件。

【0106】該等部件較佳的是墊圈、皮帶和軟管。

【0107】藉由可硫化組成物的硫化獲得的硫化橡膠可以藉由常用方法來加工，以給出皮帶、墊圈、軟管等，並且該等產品係具有上述特性的特別優異的產品。更特別地，此種硫化橡膠具有為2.0 W/m²*K或更大的高導熱性。

【0108】因此本發明進一步提供基於100重量份的氫化腈橡膠 (a) 的40至120重量份的合成石墨（較佳的是TRIMEX C-Therm™ 001）在包含至少一種氫化腈橡膠 (a) 和至少一種過氧化物化合物 (c) 的可硫化組成物中用於在保留小於155 MU的孟納黏度的同時將硫化橡膠的導熱性增加到2.0 W/m*K或更大的用途。

【0109】此類墊圈和軟管的基礎生產對熟悉該項技術者是已知的。為了生產帶，熟悉該項技術者可以繼續使用根據本發明的可硫化組成物，例如，與US-A-4,715,607的揭露類似。

實例：

組成物的生產、硫化和表徵

【0110】實例C至H係本發明的實例。實例A*和B*以及隨後的I*至K*係非本發明的對比實例。在表中對該等對比實例進行了標識，即在實例編號之後有一個*。

【0111】所用的主要混合單元係GK 1.5 E型密煉機（製造商：HF混煉集團（HF Mixing Group））。速度係 40 min^{-1} ，冷卻水入口溫度 40°C 。這包括將最初進料氫化腈橡膠 (a) 塑煉1分鐘，然後添加除硫化化學品（過氧化物化合物和助劑）之外的所有另外的組分。開始混合後3分鐘，將柱塞拉出並刷洗。在250秒的混合時間之後，將該混合物排出。

【0112】在第二步驟中在約 30°C 下將過氧化物化合物和助劑在輥（製造商：斯圖爾特公司（Tröster），輥直徑20 cm）上混合。摩擦係1:1.11。在此控制輥的速度以獲得穩定的表皮。隨後，在 180°C 下在板坯壓機中進行該等表皮的硫化，持續15 min。

【0113】 所使用的組分：

Therban[®] 3627

部分氫化腈橡膠，ACN含量：按重量計36%，在100°C下的孟納黏度ML 1+4：66 MU，殘餘雙鍵含量：最大2%，可得自艾朗西歐公司

Therban[®] 3407

氫化腈橡膠，ACN含量：按重量計34%，在100°C下的孟納黏度ML 1+4：70 MU，殘餘雙鍵含量：最大0.9%，可得自艾朗西歐公司

Therban[®] 3443 VP

部分氫化腈橡膠，ACN含量：按重量計34%，在100°C下的孟納黏度ML 1+4：39 MU，殘餘雙鍵含量：最大4%，可得自艾朗西歐公司

Therban[®] 3668 VP

部分氫化腈橡膠，ACN含量：按重量計36%，在100°C下的孟納黏度ML 1+4：80 MU，殘餘雙鍵含量：最大6%；可得自艾朗西歐公司

Therban[®] XT VP KA 8889

氫化羧化腈橡膠（三聚物），ACN含量：按重量計33%，在100°C下的孟納黏度ML 1+4：77 MU，殘餘雙鍵含量：3.5%；可得自艾朗西歐公司

Corax[®] N 550

ASTM炭黑；從奧利安工程炭公司（Orion Engineered Carbon）可獲得

Corax[®] N 220

ASTM炭黑；從奧利安工程炭公司可獲得

Corax[®] N 990

MT炭黑；從奧利安工程炭公司可獲得

Vulkasil® A1	矽酸鋁鈉，從萊茵化學萊腦有限公司（Rheinchemie Rheinau GmbH）可獲得
Silatherm® 1360-8	矽鋁酸鹽，從HPF Quarzwerke公司（HPF Quarzwerke GmbH）可獲得
CFA 50氮化硼	氮化硼，從3M德國有限公司（3M Deutschland GmbH）可獲得
TIMREX® C-Therm 001	合成石墨； $D_{90} = 81 \mu\text{m}$ （根據DIN 51938），灰分 $< 0.3\%$ （根據ASTM C561-16），從英格瓷公司可獲得，CAS號：7782-42-5
Martoxid® TM-2410	烷基矽烷塗覆的表面塗覆的氧化鋁；純度 $> 99\%$ ， $\text{BET} = 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ，壓實密度 $= 1.8 \text{ g/cm}^3$ ；從馬丁斯韋克公司（琥珀公司）可獲得，CAS號：1344-28-1
Martoxid® TM-1410	未經塗覆的氧化鋁；純度 $> 99\%$ ， $\text{BET} = 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ，壓實密度 $= 1.8 \text{ g/cm}^3$ ；從馬丁斯韋克公司（琥珀公司）可獲得，CAS號：1344-28-1
Silquest® RC-1矽烷	有機矽烷化劑，從邁圖高新材料有限公司（Momentive Performance Materials, Inc.）可獲得，
Dynasylan® 6490	低聚矽氧烷，從贏創工業公司（Evonik Industries）可獲得
Dymalink® 633	二丙烯酸鋅，從克雷威利公司（Cray Valley）可獲得
Mistron® R10 C	滑石，從英格瓷公司可獲得

Maglite® DE	氧化鎂，從CP Hall可獲得
Vulkanox® HS	聚合的2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉，從朗盛德意志有限公司（Lanxess Deutschland GmbH）可獲得
Luvomaxx® CDPA	4,4'-雙(1,1-二甲基苄基)二苯胺，從萊曼和沃斯公司（Lehmann and Voss）可獲得
Vulkanox® MB2	4-和5-甲基-2-巰基苯并咪唑；購自朗盛德意志有限公司
Aflux® 18	脂肪一級胺，從萊茵化學萊腦有限公司可獲得
Rhenofit TRIM/S	70%三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯對30%二氧化矽；助劑；從萊茵化學萊腦有限公司而獲得
Perkadox® 14-40	40%負載於二氧化矽上的二(三級丁基過氧異丙基)苯，從阿克蘇諾貝爾聚合物化學品有限公司（Akzo Nobel Chemicals BV）可獲得

【0114】該等實例中所述的重量份的量係基於100重量份的氫化腈橡膠(a)。

【0115】根據DIN 53523/3或ASTM D 1646在100°C下測量了含有HNBR的混合物的孟納黏度。

【0116】肖氏A硬度根據ASTM-D2240-81測量。

【0117】根據DIN 53504在室溫下對S2樣品進行硫化橡膠的斷裂伸長率和拉伸強度的測量。

【0118】導熱性係藉由靜態法來測量的。這包括在室溫下保持2 mm厚的測試樣品與熱源和溫度感測器接觸，直到已經在該測試樣品中建立了熱流平衡。然後藉由來自TA儀器公司（TA instruments）的DTC 300

於具有相同量的Timrex® C-THERM 001的可硫化組成物的孟納黏度。較低的孟納黏度使可硫化組成物產生更好的可加工性。具有150重量份的Timrex® C-THERM 001的組成物具有過高的孟納黏度。

【0122】斷裂伸長率隨著Timrex C-THERM 001的量的增加而減少。相比之下，具有高量氧化鋁的硫化橡膠具有高且因而較佳的斷裂伸長率。

[表2]： 可硫化組成物（對比）

實例		A*	B*	I*	J*	K*
		[重量份]				
Therban® 3443 VP		100	100			
Therban® 3407				100		
Therban® 3627					100	100
Corax® N 550		5	5		15	15
Corax® N 990				65		
Vulkasil® A1				5		5
TIMREX® C-Therm 001			20			
Mistron® R10 C				15		
CFA 50氮化硼					80	
Silatherm® 1360-8						80
Silquest® RC-1矽烷				0.5	1	1
Dymalink® 633				8		
Maglite® DE		3	3	4	3	3
Vulkanox® HS		1.1	1.1			
Luvomaxx® CDPA				1.5	1.5	1.5
Vulkanox® MB2		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Aflux® 18		1	1			
Rhenofit® TRIM/S		2	2	2.5	2	2
Perkadox® 14-40		5	5	8	8	8
特性		A*	B*	I*	J*	K*
ML 1+4	MU	39.1	55.5	n.d.	n.d.	n.d.
硬度	[ShA]	47	65	78	82	69
斷裂伸長率	[%]	557	541	197	305	265
拉伸強度	[MPa]	24.3	15.3	18.3	14	13.5
導熱性	[W/m* K]	0.88	1.6	0.5	1.25	0.49
加熱時起泡		n	y	y	y	n

【0126】實例L、M、N、O和P包含100重量份氫化腈橡膠(Therban[®] 3443 VP; Therban[®] XT VP KA 8889)、60重量份合成石墨(TIMREX[®] C-Therm 001)和200重量份氧化鋁(Martoxid[®] TM-2410; Martoxid[®] TM-1410)。

【0127】實例示出，所有本發明的硫化橡膠L至P都具有大於4.5 W/m*K的高導熱性。

【0128】原位矽烷化(實例O)導致拉伸強度改進。

【0129】與具有官能化氧化鋁(Martoxid[®] TM-2410)的實例L相比，包含非官能化氧化鋁(Martoxid[®] TM-1410)的實例N具有略微改進的導熱性。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

具有高導熱性之可硫化HNBR組成物

【英文發明名稱】

VULCANIZABLE HNBR COMPOSITION WITH HIGH THERMAL
CONDUCTIVITY

【中文】

本發明涉及可硫化組成物、其硫化橡膠以及其作為部件的用途，該可硫化組成物包含氫化腈橡膠、合成石墨和/或氧化鋁和交聯劑。

【英文】

The present invention relates to **vulcanizable compositions** comprising hydrogenated nitrile rubber, synthetic graphite and/or aluminium oxide and a crosslinking agent, to vulcanizates thereof and to the use thereof as component.

【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】一種可硫化組成物，其特徵在於：其包含

- (a) 100重量份的至少一種氫化腈橡膠，
- (b) 150至300重量份的至少一種氧化鋁以及
- (c) 至少一種交聯劑，較佳的是過氧化物化合物、胺基交聯劑或含硫交聯劑。

【第2項】一種可硫化組成物，其特徵在於：其包含

- (a) 100重量份的至少一種氫化腈橡膠，
- (b) 20至100重量份的至少一種合成石墨，以及
150至300重量份的至少一種氧化鋁以及
- (c) 至少一種交聯劑，較佳的是過氧化物化合物、胺基交聯劑或含硫交聯劑。

【第2項】如申請專利範圍第1項所述之可硫化組成物，其特徵在於：該至少一種氫化腈橡膠係(a) 一共聚物或三聚物，其含有至少一種共軛二烯和至少一種 α,β -不飽和腈單體以及視需要另外的可共聚單體的，其中，該共聚的二烯單元已經被完全或部分地氫化。

【第3項】如申請專利範圍第1或2項所述之可硫化組成物，其特徵在於：該合成石墨 (b) 具有為70 μm 或更大、較佳的是80 μm 或更大並且更較佳的是81 μm 的根據DIN 51938的 D_{90} 。

【第4項】如申請專利範圍第1至3項中任一項所述之可硫化組成物，其特徵在於，該合成石墨 (b) 具有為< 0.5%、較佳的是< 0.3%的根據ASTM C561-16的灰分含量。

【第5項】如申請專利範圍第1至4項中任一項所述之可硫化組成物，其特徵在於：該合成石墨 (b) 具有為0.01至1 g/cm^3 、較佳的是0.1至0.2 g/cm^3 的密度（藉由史考特容量計測量的作為總體密度的史考特密度）。

【第6項】如申請專利範圍第1至5項中任一項所述之可硫化組成物，其特徵在於：該合成石墨 (b) 具有為81 μm 的根據DIN 51938的 D_{90} 、為< 0.3%的根據ASTM C561-16的灰分含量、以及為0.15 g/cm^3 的（總體）密度。

【第7項】如申請專利範圍第1至6項中任一項所述之可硫化組成物，其特徵在於：該氧化鋁 (b) 係經塗覆的或未經塗覆的，並且具有為 $> 95\%$ 的純度、為 0.8 至 $1.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 含量（根據 DIN ISO 9277:2003-05 測量）以及為 1 至 3 g/cm^3 的壓實密度。

【第8項】如申請專利範圍第1至7項中任一項所述之可硫化組成物，其特徵在於：該氧化鋁 (b) 係經塗覆的，較佳的是用烷基矽烷塗覆的。

【第9項】如申請專利範圍第1至8項中任一項所述之可硫化組成物，其特徵在於：該至少一種交聯劑 (c) 係有機過氧化物，較佳的是二異丙苯基過氧化物、三級丁基異丙苯基過氧化物、雙(三級丁基過氧異丙基)苯、二-三級丁基過氧化物、2,5-二甲基己烷2,5-二氫過氧化物、2,5-二甲基己-3-炔2,5-二氫過氧化物、過氧化二苯甲醯、雙(2,4-二氯苯甲醯基)過氧化物、過苯甲酸三級丁酯、4,4-二(三級丁基過氧基)戊酸丁基酯或1,1-雙(三級丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷。

【第10項】如申請專利範圍第1至9項中任一項所述之可硫化組成物，其特徵在於：該交聯劑 (c) 的量係基於100重量份的橡膠 (a) 為1至20重量份、較佳的是2至10重量份。

【第11項】如申請專利範圍第1至10項中任一項所述之可硫化組成物，其特徵在於：該組成物含有

- (a) 100 重量份的氯化腈橡膠，
- (b) 20至100重量份的至少一種合成石墨，以及
150至300重量份的至少一種氧化鋁，
- (c) 1至20重量份、較佳的是2至10重量份的至少一種交聯劑，較佳的是過氧化物化合物，
- (d) 0至100重量份、較佳的是1至80重量份的一種或多種常用的橡膠添加劑，較佳的是一種或多種填充劑，尤其是炭黑、二氧化矽、氧化鎂，一種或多種填充劑-活化劑，尤其基於有機矽烷，一種或多種老化穩定劑，尤其是低聚的2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉 (TMQ)、苯乙烯化的二苯胺 (DDA)、辛基化的二苯胺 (OCD)、異丙苯基化的二苯胺 (CDPA) 或4-和5-甲基巰基苯并咪唑 (Vulkanox ZMB2) 或4-和5-甲基巰

基苯并咪唑的鋅鹽和/或一種或多種脫模劑或加工助劑，基於100重量份的氫化腈橡膠 (a)。

【第12項】一種**硫化橡膠**，其藉由能量輸入、尤其藉由熱處理硫化如申請專利範圍第1至11項中任一項所述之可硫化組成物可獲得。

【第13項】一種包含如申請專利範圍第12項所述之硫化橡膠之**部件**，該部件較佳的是**墊圈、皮帶或軟管**。

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種可硫化組成物，其特徵在於：其包含

- (a) 100重量份的至少一種氫化腈橡膠，
- (b) 150至300重量份的至少一種氧化鋁以及
- (c) 至少一種交聯劑，較佳的是過氧化物化合物、胺基交聯劑或含硫交聯劑。

【第2項】一種可硫化組成物，其特徵在於：其包含

- (a) 100重量份的至少一種氫化腈橡膠，
- (b) 20至100重量份的至少一種合成石墨，以及
150至300重量份的至少一種氧化鋁以及
- (c) 至少一種交聯劑，較佳的是過氧化物化合物、胺基交聯劑或含硫交聯劑。

【第3項】如申請專利範圍第1或2項所述之可硫化組成物，其特徵在於：該至少一種氫化腈橡膠係(a) 一共聚物或三聚物，其含有至少一種共軛二烯和至少一種 α,β -不飽和腈單體以及視需要另外的可共聚單體的，其中，該共聚的二烯單元已經被完全或部分地氫化。

【第4項】如申請專利範圍第1或2項所述之可硫化組成物，其特徵在於：該合成石墨 (b) 具有為70 μm 或更大、較佳的是80 μm 或更大並且更較佳的是81 μm 的根據DIN 51938的 D_{90} 。

【第5項】如申請專利範圍第1或2項所述之可硫化組成物，其特徵在於，該合成石墨 (b) 具有為< 0.5%、較佳的是 < 0.3%的根據ASTM C561-16的灰分含量。

【第6項】如申請專利範圍第1或2項所述之可硫化組成物，其特徵在於：該合成石墨 (b) 具有為0.01至1 g/cm^3 、較佳的是0.1至0.2 g/cm^3 的密度（藉由史考特容量計測量的作為總體密度的史考特密度）。

【第7項】如申請專利範圍第1或2項所述之可硫化組成物，其特徵在於：該合成石墨 (b) 具有為81 μm 的根據DIN 51938的 D_{90} 、為< 0.3%的根據ASTM C561-16的灰分含量、以及為0.15 g/cm^3 的（總體）密度。

【第8項】如申請專利範圍第1或2項所述之可硫化組成物，其特徵在於：該氧化鋁 (b) 係經塗覆的或未經塗覆的，並且具有為 $> 95\%$ 的純度、為 0.8 至 $1.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 含量(根據 DIN ISO 9277:2003-05 測量)以及為 1 至 3 g/cm^3 的壓實密度。

【第9項】如申請專利範圍第1或2項所述之可硫化組成物，其特徵在於：該氧化鋁 (b) 係經塗覆的，較佳的是用烷基矽烷塗覆的。

【第10項】如申請專利範圍第1或2項所述之可硫化組成物，其特徵在於：該至少一種交聯劑 (c) 係有機過氧化物，較佳的是二異丙苯基過氧化物、三級丁基異丙苯基過氧化物、雙(三級丁基過氧異丙基)苯、二-三級丁基過氧化物、2,5-二甲基己烷2,5-二氫過氧化物、2,5-二甲基己-3-炔2,5-二氫過氧化物、過氧化二苯甲醯、雙(2,4-二氯苯甲醯基)過氧化物、過苯甲酸三級丁酯、4,4-二(三級丁基過氧基)戊酸丁基酯或1,1-雙(三級丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷。

【第11項】如申請專利範圍第1或2項所述之可硫化組成物，其特徵在於：該交聯劑 (c) 的量係基於100重量份的橡膠 (a) 為1至20重量份、較佳的是2至10重量份。

【第12項】如申請專利範圍第或2項所述之可硫化組成物，其特徵在於：該組成物含有

- (a) 100 重量份的氫化腈橡膠，
- (b) 20至100重量份的至少一種合成石墨，以及
150至300重量份的至少一種氧化鋁，
- (c) 1至20重量份、較佳的是2至10重量份的至少一種交聯劑，較佳的是過氧化物化合物，
- (d) 0至100重量份、較佳的是1至80重量份的一種或多種常用的橡膠添加劑，較佳的是一種或多種填充劑，尤其是炭黑、二氧化矽、氧化鎂，一種或多種填充劑-活化劑，尤其基於有機矽烷，一種或多種老化穩定劑，尤其是低聚的2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉 (TMQ)、苯乙烯化的二苯胺 (DDA)、辛基化的二苯胺 (OCD)、異丙苯基化的二苯胺 (CDPA) 或4-和5-甲基巰基苯并咪唑 (Vulkanox ZMB2) 或4-和5-甲基巰基苯并咪唑的鋅鹽和/或一種或多種脫模劑或加工助劑，基於100重量份的氫化腈橡膠 (a)。

【第13項】一種**硫化橡膠**，其藉由能量輸入、尤其藉由熱處理硫化如申請專利範圍第1至12項中任一項所述之可硫化組成物可獲得。

【第14項】一種包含如申請專利範圍第13項所述之硫化橡膠之**部件**，該部件較佳的是**墊圈、皮帶或軟管**。