



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I462957 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 01 日

(21) 申請案號：098123790 (22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 14 日

(51) Int. Cl. : C08K5/17 (2006.01) C08K5/205 (2006.01)
 C08K5/3465 (2006.01) C08L9/02 (2006.01)
 C08L13/00 (2006.01) C08L15/00 (2006.01)

(30) 優先權：2008/07/15 歐洲專利局 08012767.3

(71) 申請人：朗盛德意志有限公司 (德國) LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (DE)
 德國

(72) 發明人：索德曼 馬修斯 SODDEMANN, MATTHIAS (DE)；梅葛 馬汀 MEZGER,
 MARTIN (DE)；歐格 克里斯多福 ONG, CHRISTOPHER (CA)；布蘭道 斯凡
 BRANDAU, SVEN (DE)；克林佩爾 麥可 KLIMPEL, MICHAEL (DE)

(74) 代理人：林秋琴；何愛文

(56) 參考文獻：
 EP 0943657A2 EP 1234851A1

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 60 頁

(54) 名稱

可硫化的聚合物組成物

VULCANIZABLE POLYMER COMPOSITIONS

(57) 摘要

提供了一種新穎的可硫化的聚合物組成物，其特徵為一種聚胺交聯劑與一種特別的交聯促進劑的一個特定的組合。還提供了基於此類聚合物組成物的聚合物硫化橡膠連同用於製備這種聚合物硫化橡膠的方法，特別是以模製品或成型部件的形式。

A novel vulcanizable polymer composition is provided which is characterized by a specific combination of a polyamine crosslinking agent and a particular crosslinking accelerator. Further on polymer vulcanizates on the basis of such polymer compositions as well as method for preparing such polymer vulcanizate is provided, in particular in the form of mouldings or shaped parts.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：	98123790	CBL 7/1	(2006.01)
※申請日：	98.2.14	※IPC 分類：	CBL 7/25 (2006.01)
一、發明名稱：(中文/英文)		CBL 5/465	(2006.01)
可硫化的聚合物組成物		CBL 7/2	(2006.01)
VULCANIZABLE POLYMER COMPOSITIONS		CBL 1/0	(2006.01)
二、中文發明摘要：		CBL 1/0	(2006.01)

提供了一種新穎的可硫化的聚合物組成物，其特徵為一種聚胺交聯劑與一種特別的交聯促進劑的一個特定的組合。還提供了基於此類聚合物組成物的聚合物硫化橡膠連同用於製備這種聚合物硫化橡膠的方法，特別是以模製品或成型部件的形式。

三、英文發明摘要：

A novel vulcanizable polymer composition is provided which is characterized by a specific combination of a polyamine crosslinking agent and a particular crosslinking accelerator. Furtheron polymer vulcanizates on the basis of such polymer compositions as well as method for preparing such polymer vulcanizate is provided, in particular in the form of mouldings or shaped parts.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及一種可硫化的聚合物組成物、由這種聚合物組成物獲得的一種聚合物硫化橡膠、以及一種用於生產它們的方法。

【先前技術】

氧化條件對從具有碳-碳雙鍵不飽和度的聚合物獲得的硫化橡膠的負面影響一直是個問題，特別是在這些硫化橡膠長時間地暴露於升高的溫度下的應用中。在本領域已經開發了多種方法試圖解決這一問題。

已知此類聚合物的碳-碳雙鍵啟動了該硫化橡膠的氧化侵襲。對氧化侵襲問題的一種解決方案是使用具有很少的或沒有碳-碳雙鍵的聚合物。這類聚合物的例子包括典型地包含從約 0.5 到約 3.0 莫耳百分比的碳-碳雙鍵不飽和度的丁基橡膠（異丁烯與異戊二烯的共聚物類），以及不包含這種不飽和度的乙烯-丙烯共聚物類。

某些應用，例如在汽車發動機室內的不同軟管以及密封件，要求具有耐油性與在升高的溫度下在長時間段中在空氣中耐氧化侵襲性相結合的硫化的聚合物類。共軛二烯類以及 α,β -不飽和腈類的共聚物（如丙烯腈-丁二烯共聚物）的硫化橡膠，通常已知為“丁腈橡膠”或“NBR”，由於它們的耐油性而為人所熟知。然而，它們包含碳-碳雙鍵不飽和度並且因此對氧化侵襲敏感，除非經受專門的配料程序來

生產抗氧化的硫化橡膠。

為了減少在 NBR 中碳-碳雙鍵不飽和度的數量並且仍保留該共聚物的耐油性（該耐油性被認為由共聚物中的腈官能團提供），已經開發了很多方法來選擇性地氫化 NBR 的碳-碳雙鍵不飽和度而不氫化這些腈基團從而產生氫化的 NBR 或 HNBR。參見例如 GB-A-1,558,491，其內容通過引用結合在此。Tan et al. Rubber Chem. Tech. (2005), 78(3), 489-515 的進一步的評述給出了對該技術領域的一個綜合性概述。

儘管 HNBR 的開發代表了本領域中的一個重大進步，但是仍然存在改進的空間。

在 US-A-6,214,922 中，揭露了使用抗氧化劑類連同鹼類的組合顯著地改進了氫化的丁腈硫化橡膠類的熱空氣老化特性。一個較佳的組合包括使用提供了良好結果的碳酸鈉。

在 US 2002/072557 A1 中，進一步揭露了用於有機聚合物的抗老化劑類，這些有機聚合物是基於具有至少兩個酚 OH 基團的空間位阻酚類化合物的鹽類。

在 WO-A-2007/072900 中，已經顯示丁腈橡膠的壓縮變形值可以通過使用一種芳香族二級胺抗老化劑以及一種聚胺交聯劑連同含有 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體單元的一種丁腈橡膠來改進。

在 JP 2008-056793 A 中，揭露了具有改進的拉伸應力和焦化穩定性的一種可交聯的丁腈橡膠組成物，它包含一

種交聯劑以及一種高度飽和的丁腈橡膠，該丁腈橡膠具有 α,β -乙烯系不飽和腈單體單元以及 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體單元，該 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體單元在形成該 α,β -乙烯系不飽和雙鍵的兩個碳原子的每一個上都具有一個羧基基團，並且其中，對應於90%的硫化度的時間 $t_c(90)$ 是至少五分鐘。該 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體較佳是一種馬來酸單正丁酯單體單元或一種富馬酸單正丁酯單元。作為在可交聯的丁腈橡膠組成物中所包含的交聯劑，較佳係聚胺化合物。這些組成物還可以含有一種交聯促進劑。DOTG（二鄰甲苯基胍）是僅有的所提及的交聯促進劑。

EP 1 234 851 A1 揭露了一種可交聯的橡膠組成物，該橡膠組成物包括一種含腈基團的高度飽和的共聚物橡膠（含有一種乙烯系不飽和二羧酸單烷基酯單體的重複單元），一種聚胺交聯劑，以及一種鹼性交聯加速劑，該加速劑為一種胍交聯加速劑，如四甲基胍、四乙基胍、二苯胍、二鄰甲苯基胍、鄰甲苯基二胍以及二鄰苯二酚硼酸（dicathecolboric acid）的二鄰甲苯基胍鹽；或是一種醛胺交聯加速劑，如正丁基醛苯胺、乙醛合氨以及六亞甲基四胺。在這些之中，較佳係胍交聯加速劑。根據 EP 1 234 851 A1 中的所有實例，係使用 DOTG 作為交聯加速劑。

後兩個參考文獻顯示，即使在現有技術中提及的硫化橡膠對於改進的長期壓縮變形值非常有用，對於最佳的交聯反應而言，需要一種強的有機鹼，例如像 3-二鄰甲苯基

胍 (DOTG)。

由於 DOTG 的毒性，含有這種交聯加速劑的一種固化系統的使用在用於某些應用時受到限制。

【發明內容】

因此，存在一種需要來開發和提供避免使用有毒組分並且特別是有毒交聯劑的、新穎的可硫化聚合物組成物並且對於進一步提供基於此類聚合物組成物的聚合物硫化橡膠，這些硫化橡膠應表現出改進的物理特性，如熱空氣老化以及一個低的壓縮變形值並且同時還具有一個更低的毒性。本發明還有另一個目的是提供用於生產所述新穎聚合物硫化橡膠的一種新穎的方法。

這些目的已經通過提供一種新穎的可硫化的聚合物組成物而得以解決，其中除該聚合物組分之外，還使用了一種聚胺交聯劑與含有至少一種二-或多環的氨基鹼的一種特定的交聯加速劑的組合。

因此，本發明提供了一種可硫化的聚合物組成物，包括：

- (i) 一種聚合物，該聚合物具有衍生自下列各項的聚合物主鏈：
 - (ia) 以該聚合物為基準按重量計至少 25%到按重量計 100%、較佳按重量計 25%到 85%、更佳按重量計 30%到 80%、並且特佳按重量計 45%到 75%的一種第一單體，該第一單體向

該聚合物主鏈引入二級碳和三級碳中的至少一個，較佳至少一種二烯單體，以及

(ib) 以該聚合物為基準按重量計在從 0 到 74.9% 的範圍內、較佳按重量計 10% 到 60%、更佳按重量計 15% 到 55%、特佳按重量計 20% 到 50% 的至少一種第二單體，較佳一種 α,β -乙烯系不飽和腈單體；

(ic) 以該聚合物為基準按重量計在從 0.1% 到 20% 的範圍內、較佳按重量計 0.5% 到 20%、更佳按重量計 1% 到 15%、特佳按重量計 1.5% 到 10% 的至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸酐單體或 α,β -乙烯系不飽和二羧酸二酯單體作為一種第三單體，

其中，以 (ia)、(ib) 和 (ic) 提及的所有單體單元的總和是按重量計 100%；

(ii) 至少一種聚胺交聯劑，以及

(iii) 至少一種二-或多環的氨基鹼。

在另一個實施方案中，本發明提供了一種可硫化的聚合物組成物，包括：

(i) 一種聚合物，該聚合物具有衍生自下列各項的聚合物主鏈：

(ia) 以該聚合物為基準按重量計至少 25% 到按重

量計 99.9%、較佳按重量計 25%到 89.5%的一種第一單體，該第一單體向該聚合物主鏈引入二級碳和三級碳中的至少一個，較佳至少一種二烯單體，以及

(ib) 以該聚合物為基準按重量計在從 0 到 74.9%的範圍內、較佳按重量計 10%到 60%的至少一種第二單體，較佳一種 α,β -乙烯系不飽和腈單體；

(ic) 以該聚合物為基準按重量計在從 0.1%到 20%的範圍內、較佳按重量計 0.5%到 20%的至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸酐單體或 α,β -乙烯系不飽和二羧酸二酯單體作為一種第三單體，

其中，以 (ia)、(ib)和 (ic)提及的所有單體單元的總和是按重量計 100%；

(ii) 至少一種聚胺交聯劑，以及

(iii) 至少一種二-或多環的氨基鹼。

在一個較佳的實施方案中，本發明提供了一種聚合物組成物，包括：

(i) 一種聚合物，該聚合物具有衍生自下列各項的聚合物主鏈：

(ia) 以該聚合物為基準按重量計至少 25%到按重

量計 100%、較佳按重量計 25%到 85%、更佳按重量計 30%到 80%、特佳按重量計 45%到 75%的一種第一單體，該第一單體向該聚合物主鏈引入二級碳和三級碳中的至少一個，較佳至少一種二烯單體，以及

(ib) 以該聚合物為基準按重量計在從 0 到 74.9%的範圍內、較佳按重量計 10%到 60%、更佳按重量計 15%到 55%、特佳按重量計 20%到 50%的至少一種第二單體，較佳一種 α,β -乙烯系不飽和腈單體；

(ic) 以該聚合物為基準按重量計在從 0.1%到 20%的範圍內、較佳按重量計 0.5%到 20%、更佳按重量計 1%到 15%、特佳按重量計 1.5%到 10%的至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸酐單體或 α,β -乙烯系不飽和二羧酸二酯單體作為一種第三單體，

其中，以(ia)、(ib)和(ic)提及的所有單體單元的總和是按重量計 100%；

(ii) 至少一種聚胺交聯劑，以及

(iii) 至少一種二-或多環的氨基鹼，它是選自由下列所構成之群組：1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯 (DBU)、1,5-二氮雜二環[4.3.0]-5-壬烯 (DBN)、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷 (DABCO)、1,5,7-三氮

雜二環[4.4.0]癸-5-烯 (TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮
雜二環[4.4.0]癸-5-烯 (MTBD) 及其衍生物。

在一個更佳的實施方案中，本發明提供了一種聚合物
組成物，包括：

(i) 一種聚合物，該聚合物具有衍生自下列各項的聚
合物主鏈：

(ia) 以該聚合物為基準按重量計至少 25%到按重
量計 99.9%、較佳按重量計 25%到 89.5%的
一種第一單體，該第一單體向該聚合物主鏈
引入二級碳和三級碳中的至少一個，較佳至
少一種二烯單體，以及

(ib) 以該聚合物為基準按重量計在從 0 到 74.9%
的範圍內、較佳按重量計 10%到 60%的至少
一種第二單體，較佳一種 α,β -乙烯系不飽和
腈單體；

(ic) 以該聚合物為基準按重量計在從 0.1%到 20%
的範圍內、較佳按重量計 0.5%到 20%的至少
一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體、 α,β -
乙烯系不飽和二羧酸單體、 α,β -乙烯系不飽
和二羧酸酐單體或 α,β -乙烯系不飽和二羧
酸二酯單體作為一種第三單體，

其中，以 (ia)、(ib)和 (ic)提及的所有單體單元的總
和是按重量計 100%；

- (ii) 至少一種聚胺交聯劑，以及
- (iii) 至少一種二-或多環的氨基鹼，它是選自由下列所構成之群組：1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯 (DBU)、1,5-二氮雜二環[4.3.0]-5-壬烯 (DBN)、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷 (DABCO)、1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯 (TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯 (MTBD) 及其衍生物。

可任選地，根據本發明的可硫化的聚合物組成物還包括至少一種抗氧化劑作為組分(iv)以及至少一種填充劑作為組分(v)。

根據本發明的一種特佳的聚合物組成物包括：

- (i) 一種可任選氫化的脛聚合物，該脛聚合物衍生自：
 - (ia) 至少一種共軛二烯，
 - (ib) 至少一種 α,β -不飽和脛，以及
 - (ic) 至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸酐單體或 α,β -乙烯系不飽和二羧酸二酯單體作為第三單體，
- (ii) 至少一種聚胺交聯劑，
- (iii) 至少一種二-或多環的氨基鹼，它特別是選自由下列所構成之群組：1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯 (DBU)、1,5-二氮雜二環[4.3.0]-5-壬烯 (DBN)、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷 (DABCO)、1,5,7-三氮

雜二環[4.4.0]癸-5-烯 (TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮
雜二環[4.4.0]癸-5-烯 (MTBD) 及其衍生物；

(iv) 可任選地至少一種抗氧化劑，以及

(v) 可任選地至少一種填充劑。

該新穎的可硫化的聚合物組成物由於使用了一種二-或多環的氨基鹼作為交聯加速劑而具備了毒性實質性減少了的優點。

本發明還有另一個目的是提供用於硫化此類可硫化的聚合物組成物以獲得新穎的聚合物硫化橡膠的一種方法。

【實施方式】

選擇至少一種聚胺交聯劑與至少一種二-或多環的氨基鹼的這種特定的組合與聚合物(i)相結合允許提供一種新穎的方法來改進此類聚合物組成物的固化方法並且同時獲得具有優異特性的聚合物硫化橡膠。在一方面，聚合物硫化橡膠也由於使用了更小毒性的交聯加速劑而具備了降低的毒性，並且另一方面，它們表現出改進的物理和機械特性，例如，固化密度得到增加，熱空氣老化特性得到改進，模數(modulus)100 得到改進，拉伸強度得到增加並且壓縮變形值被降低。

因此，已經發現，在一種聚合物組成物中合併入一種二-或多環的氨基鹼（較佳選自由下列所構成之群組：1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯 (DBU)、1,5-二氮雜二環

[4.3.0]-5-壬烯 (DBN)、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷 (DABCO)、1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯 (TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯 (MTBD) 及其衍生物) 以及一種聚胺交聯劑的一個特別的組合導致在交聯劑密度上的改進，並且出人意料地以及意外地，同時導致了機械值的改進，儘管與到目前為止已經使用了 DOTG 的現有技術相比使用了更低濃度的交聯促進劑。在機械特性上的改進可以按多種方式自身加以證實，包括 (僅通過舉例的方式) 在以下方面的增加：(i) 以硫化曲線測量的固化密度；(ii) 模數 100 的更高的值，以及 (iii) 與沒有強有機鹼 (在本發明的含義中為二-或多環的氨基鹼，較佳 1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯 (DBU)、1,5-二氮雜二環[4.3.0]-5-壬烯 (DBN)、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷 (DABCO)、1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯 (TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯 (MTBD) 及其衍生物) 而製備的一種硫化橡膠相比改進的壓縮變形值。本發明的硫化橡膠的特徵還可以在以下特性中的一項或多項上的改進 (即，與沒有或有一種不同的強有機鹼時生產的一種硫化橡膠相比)：老化後熱空氣老化、老化後熱流體老化、老化後壓縮變形、老化後動態彈性模數 (E')、老化後動態黏性模數 (E'')、老化後靜態模數、老化後低溫特性、老化後硬度以及毒理學。

可硫化的聚合物組成物：

第一組分(i)：

本發明的聚合物組成物的第一組分(i)是一種聚合物，該聚合物具有衍生自下列各項的聚合物主鏈：

- (ia) 以該聚合物為基準按重量計至少 25%到按重量計 100%、較佳按重量計 25%到 85%、更佳按重量計 30%到 80%、特佳按重量計 45%到 75%的一種第一單體，該第一單體向該聚合物主鏈引入二級碳和三級碳中的至少一個，較佳至少一種二烯單體，以及
- (ib) 以該聚合物為基準按重量計在從 0%到 74.9%的範圍內、較佳按重量計 10%到 60%、更佳按重量計 15%到 55%、特佳按重量計 20%到 50%的至少一種第二單體，較佳一種 α,β -乙烯系不飽和腈單體；
- (ic) 以該聚合物為基準按重量計在從 0.1%到 20%的範圍內、較佳按重量計 0.5%到 20%、更佳按重量計 1%到 15%、特佳按重量計 1.5%到 10%的至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸酐單體或 α,β -乙烯系不飽和二羧酸二酯單體作為一種第三單體，較佳至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體，

其中，以(ia)、(ib)和(ic)提及的所有單體單元的總和是按重量計 100%。

在一個進一步的實施方案中，本發明的聚合物組成物的第一組分(i)是一種聚合物，該聚合物具有衍生自以下各項的聚合物主鏈：

- (ia) 以該聚合物為基準按重量計至少 25%到按重量計 99.9%、較佳按重量計 25%到 89.5%的一種第一單體，該第一單體向該聚合物主鏈引入二級碳和三級碳中的至少一個，較佳至少一種二烯單體，以及
- (ib) 以該聚合物為基準按重量計在從 0%到 74.9%的範圍內、較佳按重量計 10%到 60%的至少一種第二單體，較佳一種 α,β -乙烯系不飽和腈單體；
- (ic) 以該聚合物為基準按重量計在從 0.1%到 20%的範圍內、較佳按重量計 0.5%到 20%的至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸酐單體或 α,β -乙烯系不飽和二羧酸二酯單體作為一種第三單體，較佳至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體，

其中，以(ia)、(ib)和(ic)提及的所有單體單元的總和是按重量計 100%。

如貫穿本說明書所使用的，與聚合物(i)相關的術語“聚合物”旨在具有一個寬的含義並且是指包括只要是從上述單體類型(ia)和(ic)衍生的任何聚合物。在本發明的一個實

施方案中，該第一組分(i)是衍生自以上提及的三種單體類型(ia)、(ib)和(ic)的一種聚合物並且因此表示一種三聚物。

第一單體(ia)產生聚合物主鏈，該聚合物主鏈包括至少一個二級或三級碳。本領域的技術人員應理解的是二級碳是有兩個氫原子與其鍵結的一個碳原子而三級碳是有一個氫原子與其鍵結的一個碳原子。

在本發明的一個可替代的實施方案中，還有可能使用多種聚合物的混合物，前提是該混合物中的至少一種聚合物遵循以上給出的定義。

適合於在此使用的聚合物可以是一種彈性體（例如，一種烴橡膠），衍生自各自具有至少一個乙烯系不飽和鍵並且通過該不飽和度可聚合的單體(ia)和(ic)的一種接枝聚合物或嵌段聚合物。

在聚合物(i)的第一組分中，單體單元(ia)可以由一種 α -烯烴單體形成，該單體較佳是碳數在從 2 到 12 的範圍內的一種 α -烯烴，較佳乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯以及 1-辛烯。

較佳地，在本發明的可硫化的聚合物組成物中使用的聚合物(i)是一種彈性體。

彈性體是本領域技術人員熟知的。代表用於聚合物(i)的一個合適的基礎的彈性體的非限制性實例可以來自天然橡膠(NR)、順-1,4-聚異戊二烯橡膠(IR)、聚丁二烯橡膠(BR)、丁苯橡膠(SBR)、乙烯丙烯單體橡膠(EPM)、乙烯丙烯二烴單體橡膠(EPDM)、乙烯乙酸乙烯酯橡膠

(EVM)、環氧氯丙烷橡膠 (ECO)，然而，始終是在以下前提下，即：上述彈性體類型已經改質為還含有單體單元(ic)的重複單元。當然，在這種前提下並且以相容性為條件，可以在此使用兩種或多種任何前述彈性體的混合物。更佳地，該彈性體是選自由下列所構成之群組：一種乙烯丙烯共聚物、乙烯丙烯非共軛二烯三聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、苯乙烯/共軛二烯共聚物、氫化的苯乙烯/共軛二烯共聚物、聚異戊二烯、天然橡膠、聚丁二烯以及它們的混合物，再一次地說，僅是在以下前提下，即上述彈性體類型已經改質為還含有單體單元(ic)的重複單元。

丁腈橡膠以及氫化丁腈橡膠作為第一組分(i)

在一個替代的實施方案中，一種彈性體可以用作聚合物(i)，它表示一種丁腈橡膠或一種氫化丁腈橡膠。如貫穿本說明書所使用，術語“丁腈橡膠”以及“氫化丁腈橡膠”旨在具有一個寬的含義並且是指包括一種可任選氫化的三聚物，該三聚物包括以下重複單元：至少一種共軛或非共軛的二烯（作為第一單體(ia)），至少一種 α,β -不飽和腈（作為第二單體(ib)）以及至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸酐單體或 α,β -乙烯系不飽和二羧酸二酯作為第三單體(ic)。另外，該可任選氫化的丁腈橡膠可以進一步含有一種或多種其他可共聚的單體。

作為充當二烯單體單元(ia)的二烯單體，可以使用碳數

為至少 4 或較佳 4 至 6 個碳原子的一種共軛二烯。合適的共軛二烯是例如 1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、以及 1,3-戊二烯；合適的非共軛二烯類典型的是具有在從 5 到 12 的範圍內的碳數的非共軛二烯，較佳地，可以使用 1,4-戊二烯以及 1,4-己二烯。在這些之中，較佳的是一種共軛二烯，並且甚至更佳的是 1,3-丁二烯。

形成該丁腈橡膠的第二單體(ib)的 α,β -乙烯系不飽和腈是不受限制的，只要所述單體是含有一個腈基團的一種 α,β -乙烯系不飽和化合物。作為此類化合物，丙烯腈、 α -鹵代丙烯腈，如 α -氯代丙烯腈以及 α -溴代丙烯腈是適合的；還可以使用 α -烷基丙烯腈，如甲基丙烯腈或乙基丙烯腈。在這些之中，較佳係丙烯腈和甲基丙烯腈。多個種類的 α,β -乙烯系不飽和腈可以一起使用。

在這種可任選氫化的丁腈橡膠中 α,β -乙烯系不飽和腈單體單元的含量典型的是對於所有單體單元為 100 wt.% 而言在從 10 wt.% 到 60 wt.% 的範圍內，更佳在從 15 wt.% 到 55 wt.% 的範圍內並且特佳在從 20 wt.% 到 50 wt.% 的範圍內。如果 α,β -乙烯系不飽和腈單體單元的含量在較低的範圍內選擇，所獲得的橡膠交聯的材料耐油性降低，並且反之，如果該含量選擇的過高，則抗冷性可能受抑制。

除共軛二烯單體單元以及 α,β -乙烯系不飽和腈單體單元之外，該可任選氫化的丁腈橡膠必須進一步包含至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸酐單體、或 α,β -乙烯

系不飽和二羧酸二酯作為第三單體(ic)。

作為第三單體單元(ic)， α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體單元是較佳的。由於使用了其結構含有 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體單元(ic)的一種丁腈橡膠(i)，在將根據本發明的聚合物組成物進行交聯之後所獲得的聚合物硫化橡膠的拉伸強度趨向於表現出改進。

在將這些單體單元(ic)以及特別是 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體單元引入該丁腈橡膠(i)中的較佳的方法中，使單體單元(ic)(並且特別是 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯)與前述 α,β -乙烯系不飽和腈以及共軛二烯進行共聚。

作為 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體以及 α,β -乙烯系不飽和二羧酸二酯單體的有機基團(在每一種情況下通過一個氧原子鍵結至該羧基基團)，可以存在烷基基團、環烷基基團、烷基環烷基基團或芳基基團，並且在這些之中，烷基基團是較佳的。該烷基基團的碳數典型的是在從1到10的範圍內，較佳是2、3、4、5、6。該環烷基基團的碳數典型的是在從5到12的範圍內，較佳在從6到10的範圍內。該烷基環烷基基團的碳數較佳的是在從6到12的範圍內，並且更佳在從7到10的範圍內。如果該有機基團的碳數過少，這可能影響所獲得的橡膠組成物的加工穩定性，並且反之，如果過高，則可能導致交聯速度的減緩以及交聯材料機械強度的降低。

α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體的例子包括：

- 馬來酸單烷基酯類，較佳馬來酸單甲酯、馬來

- 酸單乙酯、馬來酸單丙酯、以及馬來酸單正丁酯；
- 馬來酸單環烷基酯類，較佳馬來酸單環戊酯、馬來酸單環己酯、以及馬來酸單環庚酯；
 - 馬來酸單烷基環烷基酯類，較佳馬來酸單甲基環戊酯以及馬來酸單乙基環己酯；
 - 馬來酸單芳基酯類，較佳馬來酸單苯基酯；
 - 馬來酸單苜基酯類，較佳馬來酸單苜酯；
 - 富馬酸單烷基酯類，較佳富馬酸單甲酯、富馬酸單乙酯、富馬酸單丙酯、以及富馬酸單正丁酯；
 - 富馬酸單環烷基酯類，較佳富馬酸單環戊酯、富馬酸單環己酯、以及富馬酸單環庚酯；
 - 富馬酸單烷基環烷基酯類，較佳富馬酸單甲基環戊酯以及富馬酸單乙基環己酯；
 - 富馬酸單芳基酯類，較佳富馬酸單苯基酯；
 - 富馬酸單苜基酯類，較佳富馬酸單苜酯；
 - 檸康酸單烷基酯類，較佳檸康酸單甲酯、檸康酸單乙酯、檸康酸單丙酯、以及檸康酸單正丁酯；
 - 檸康酸單環烷基酯類，較佳檸康酸單環戊酯、檸康酸單環己酯、以及檸康酸單環庚酯；
 - 檸康酸單烷基環烷基酯類，較佳檸康酸單甲基環戊酯以及檸康酸單乙基環己酯；



- 檸康酸單芳基酯類，較佳檸康酸單苯基酯；
- 檸康酸單苄基酯類，較佳檸康酸單苄酯；
- 衣康酸單烷基酯類，較佳衣康酸單甲酯、衣康酸單乙酯、衣康酸單丙酯、以及衣康酸單正丁酯；
- 衣康酸單環烷基酯類，較佳衣康酸單環戊酯、衣康酸單環己酯、以及衣康酸單環庚酯；
- 衣康酸單烷基環烷基酯類，較佳衣康酸單甲基環戊酯以及衣康酸單乙基環己酯；
- 衣康酸單芳基酯類，較佳衣康酸單苯基酯；
- 衣康酸單苄基酯類，較佳衣康酸單苄酯；
- 中康酸單烷基酯，較佳中康酸單乙基酯。

作為 α,β -乙烯系不飽和二羧酸二酯單體，可以使用基於以上所明確提及的單酯單體的類似的二酯，而其中，通過氧原子連接至該 $C=O$ 基團的兩個有機基團可以是相同或不同的。

在這些之中，從對於該可硫化的聚合物組成物的化合物木尼黏度(Mooney viscosity) (ML 1+4@100°C) 具有降低作用的觀點來看，較佳的是二羧酸(如馬來酸、富馬酸、檸康酸以及類似物)的單酯(單烷基酯、單環烷基酯以及單烷基環烷基酯)，該二羧酸在形成 α,β -乙烯系不飽和鍵的兩個碳原子的每一個上都具有羧基基團，並且馬來酸以及富馬酸的單酯是特佳的。

作為 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單體，可以使用馬來

酸、富馬酸、衣康酸、檸康酸以及中康酸。

作為 α,β -乙烯系不飽和二羧酸酸酐單體，可以使用前述的馬來酸、富馬酸、衣康酸、以及檸康酸的酸酐。

在該丁腈橡膠或氫化的丁腈橡膠中作為較佳的第三單體(ic)的 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體單元的含量較佳是對於所有單體單元為 100 wt.% 而言在從 0.5 wt.% 到 20 wt.% 的範圍內，更佳在從 1 wt.% 到 15 wt.% 的範圍內並且特佳在從 1.5 wt.% 到 10 wt.% 的範圍內。如果在該丁腈橡膠或氫化的丁腈橡膠中的 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體單元的含量過低或該氫化丁腈橡膠過少，這將影響該可硫化的聚合物組成物的交聯度。另一方面，如果該含量過高，這將影響所獲得的聚合物硫化橡膠的疲勞特性並且可能導致在交聯之後剩餘殘餘的羧基基團。

在該可任選氫化的丁腈橡膠中的其他可共聚的單體：

該可任選氫化的丁腈橡膠除那些 (ia)、(ib) 以及 (ic) 之外，可以含有其他單體單元的重複單元，這些重複單元可以與不同的前述單體單元，即（並且特別是）與二烯單體、 α,β -乙烯系不飽和腈單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體進行共聚。作為此類其他單體，可以使用 α,β -乙烯系不飽和羧酸酯（除 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯以外）、芳香族乙烯基、含氟乙烯基、 α,β -乙烯系不飽和單羧酸、以及可共聚的抗老化劑。

作為另外的 α,β -乙烯系不飽和羧酸酯單體（除 α,β -乙

烯系不飽和二羧酸酯單酯以外)，可以提出的是例如：丙烯酸烷基酯以及甲基丙烯酸烷基酯，其中該烷基基團的碳數是 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類似物；丙烯酸烷氧基烷基酯以及甲基丙烯酸烷氧基烷基酯，其中該烷氧基烷基的碳數是 2-12，如丙烯酸甲氧基甲酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯以及類似物；丙烯酸氰基烷基酯以及甲基丙烯酸氰基烷基酯，其中該氰基烷基基團的碳數是 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類似物；丙烯酸羥基烷基酯以及甲基丙烯酸羥基烷基酯，其中該羥基烷基基團的碳數是 1-12，如丙烯酸 2-羥基乙基酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙基酯、丙烯酸 3-羥基丙基酯以及類似物；含有氟取代的苄基基團的丙烯酸酯以及含有氟取代的苄基基團的甲基丙烯酸酯，如丙烯酸氟代苄基酯、甲基丙烯酸氟代苄基酯以及類似物；含有氟烷基基團的丙烯酸酯以及含有氟烷基基團的甲基丙烯酸酯，如丙烯酸三氟乙基酯、甲基丙烯酸四氟丙基酯以及類似物；不飽和多羧酸多烷基酯，除在本發明的可硫化聚合物組成物中的聚合物(i)的單體(ic)所包括的單體以外；含氨基基團的 α,β -乙烯系不飽和羧酸酯，如丙烯酸二甲基氨基甲酯、丙烯酸二乙基氨基乙酯以及類似物；及其類似物。

作為另外的芳香族乙烯基單體，可以使用苯乙烯、 α,α -甲基苯乙烯、以及乙烯基吡啶。

作為另外的含氟乙烯基單體，可以使用氟乙基乙烯醚、氟丙基乙烯醚、鄰氟甲基苯乙烯、乙烯基五氟苯甲酸酯、二氟乙烯、以及四氟乙烯。

作為另外的 α,β -乙烯系不飽和單羧酸單體，可以使用丙烯酸以及甲基丙烯酸。

作為可共聚的抗老化劑，可以提出的是 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)丁烯醯胺、N-苯基-4-(3-乙烯基苄氧基)苯胺、N-苯基-4-(4-乙烯基苄氧基)苯胺以及類似物。

多個種類的這些其他可共聚的單體可以共同使用。在丁腈橡膠或氫化丁腈橡膠中的這些其他單體單元的含量典型的是相對於所有單體單元為 100 wt.% 而言等於或小於 80 wt.%，更佳 50 wt.% 或更少，並且更佳 10 wt.% 或更少。

該丁腈橡膠可以按其氫化的形式使用。氫化丁腈橡膠典型的是包括小於約 30 莫耳百分比的殘餘碳-碳雙鍵不飽和度，更佳從 30 到 0.05 莫耳百分比，甚至更佳從 15 到 0.05 莫耳百分比，甚至更佳從 10.0 到 0.05 莫耳百分比，甚至更佳從 7.0 到 0.05 莫耳百分比，最佳從 5.5 到 0.05 莫耳百分比。

該共聚物的氫化可以按本領域技術人員已知的方式發生。用於丁腈橡膠的氫化的合適方法例如描述於 US 3,700,637、DE-PS 2 539 132、EP-A 134023、DE-A 35 40 918、EP-A 298386、DE-A 35 29 252、DE-A 34 33 392、US

4,464,515 以及 US 4,503,196 中。

此外，該可任選氫化的丁腈橡膠的木尼黏度[ML1+4 @100°C]較佳是 1-200，更佳是 30-150，並且特佳 39-120。如果該可任選氫化的丁腈橡膠的木尼黏度過低，存在引起所獲得的橡膠交聯材料的機械強度降低的風險，並且反之，如果它過高，則會導致所獲得的可交聯的橡膠組成物的加工特性下降。

用於生產前述丁腈橡膠的方法不受特別的限制。總體上，其中將該 α,β -乙烯系不飽和丁腈單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體、二烯單體或 α -烯烴單體以及可以和這些共聚的其他單體（根據需要進行添加）進行共聚的方法是適宜的並且是較佳的。作為聚合方法，可以使用所熟知的乳液聚合法、懸浮聚合法、本體聚合法以及溶液聚合法中的任何一種，但是由於聚合反應的控制簡單，乳液聚合法是較佳的。如果在通過共聚反應獲得的共聚物中殘餘碳碳雙鍵的含量高於前述範圍，則可以進行該共聚物的氫化（加氫反應）。此類氫化方法不受特別的限制，並且可以採用熟知的方法。

這些聚合物，較佳前述這些彈性體，在本領域是熟知的，是可商購的或可以由本領域的普通技術人員根據文獻中所詳細描述的方法進行生產。

組分(ii)：聚胺交聯劑

本聚合物組成物的第二組分(ii)是交聯前述三聚物(i)

的羧基基團的至少一種聚胺交聯劑。該聚胺交聯劑不受特別的限制，只要所述試劑是：(1)具有兩個或更多氨基基團的一種化合物，或(2)在交聯過程中在原位形成具有兩個或更多氨基基團的一種化合物。然而，較佳一種化合物，其中一種脂肪族烴或芳香族烴的多個氫已被氨基基團或醯肼結構（由“-CONHNH₂”代表的一種結構，其中 CO 表示羰基基團）所取代。

作為聚胺交聯劑(ii)的實例，例如應提及以下各項：

- 一種脂肪族聚胺，較佳六亞甲基二胺、六亞甲基二胺氨基甲酸酯、四亞甲基五胺、六亞甲基二胺-肉桂醛加合物、或六亞甲基二胺二苯甲酸鹽；
- 一種芳香族聚胺，較佳 2,2-二(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷、4,4'-亞甲基二苯胺、間苯二胺、對苯二胺、或 4,4'-亞甲基二(鄰氯苯胺)；
- 或具有至少兩個醯肼結構的化合物，較佳間苯二甲酸二醯肼、己二酸二醯肼、或癸二酸二醯肼。

在這些之中，較佳一種脂肪族聚胺，並且特佳六亞甲基二胺氨基甲酸酯。

在該可硫化的聚合物組成物中的聚胺交聯劑(ii)的含量基於 100 份按重量計的聚合物(i)（較佳是丁腈橡膠）是在按重量計從 0.2 份到 20 份的範圍內，較佳在按重量計從 1 份到 15 份的範圍內，更佳在按重量計從 1.5 份到 10 份的範圍內。



組分(iii)：二-或多環的氨基鹼

根據本發明的可硫化的聚合物組成物的第三組分(iii)是至少一種二-或多環的氨基鹼。合適的二-或多環的氨基鹼是本領域普通技術人員已知的。較佳地，二-或多環的氨基鹼是選自由下列所構成之群組：1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯 (DBU)、1,5-二氮雜二環[4.3.0]-5-壬烯 (DBN)、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷 (DABCO)、1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯 (TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯 (MTBD) 及其衍生物。

這些二-或多環的氨基鹼可以通過本領域已知的方法進行製備。在本發明中提及的這些較佳的鹼是可商購的。

在本發明的一個實施方案中，使用了 pK_b -值(在 DMSO 中測量)在從 -2 到 +12 的範圍內的一種二-或多環的氨基鹼。

組分(iv)：抗氧化劑

本聚合物組成物的一種另外的但可任選的組分是至少一種抗氧化劑。合適的抗氧化劑是本領域普通技術人員已知的。較佳的抗氧化劑是選自由下列所構成之群組：氨基抗氧化劑類，較佳單官能或寡官能的芳香族二級胺類或空間受阻胺類，以及酚類抗氧化劑，較佳單官能或寡官能的取代的酚類。更佳地，該抗氧化劑是選自烷基化的和/或芳基化的二苯胺類以及空間受阻胺類。最佳地，該抗氧化劑是選自由下列所構成之群組：4,4'-雙-(1,1-二甲基苄基)-二苯胺 (CDPA)、4,4'-雙(辛基)-二苯胺 (OCD)、以及聚合的

2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉 (TMQ)。

較佳地，該抗氧化劑在該聚合物組成物中存在的量是按重量計每一百份該聚合物從約 0.5 份到約 4 份。

組分(v)：填充劑

另外，根據本發明的聚合物組成物可任選地包括至少一種填充劑。填充劑的性質不受特別的限制並且合適的填充劑的選擇在本領域普通技術人員的知識範圍之內。合適的填充劑的非限制性的實例包括碳黑（例如，FEF、MT、GPF 以及 SRF）、黏土、二氧化鈦、矽石填充劑（有或沒有不飽和的矽烷類）以及類似物。填充劑的量不是至關重要的且是習知的。較佳地，該填充劑存在的量是按重量計每一百份的聚合物(i)按重量計從約 20 份到約 200 份，並且更佳是按重量計每 100 份的聚合物(i)按重量計從約 20 份到約 130 份。更佳地，該填充劑存在的量是按重量計每一百份的聚合物(i)按重量計從約 20 份到約 100 份。最佳地，該填充劑存在的量是按重量計每一百份的聚合物(i)按重量計從約 40 份到約 80 份。

其他可任選的組分：

其他習知的配料成分也可以通過與這些強制成分(i)、(ii)以及(iii)以習知的方式進行混合而包括進該聚合物組成物中。此類其他配料成分是為了它們的習知目的而應用並且以本領域所熟知的量包括：活化劑類，例如氧化鋅以及



氧化鎂，抗老化劑類；增塑劑類；加工助劑類；增強劑類；填充劑類；促進劑類、以及阻滯劑類。

可任選地，根據本發明的可硫化的聚合物組成物除聚胺交聯劑(ii)之外還可以進一步包括一種或多種另外的硫化試劑。此類另外的硫化體系是本領域中所熟知的並且對其進行的選擇是在本領域普通技術人員的知識範圍之內。

在一個實施方案中，可以使用一種有機過氧化物（例如，過氧化二異丙苯或 2,2'-雙(三級-丁基過氧二異丙苯)）可以在本發明的聚合物組成物中用作另外的硫化劑。

在另一個實施方案中，硫或另一種習知的含硫硫化劑或甚至它們的混合物可以作為另外的一種或多種硫化試劑在根據本發明的聚合物組成物中使用。合適的另外的含硫硫化劑是可商購的，例如 Vulkacit® DM/C（二硫化苯並噻唑）、Vulkacit® Thiuram MS/C（一硫化四甲基甲硫碳醯胺）、以及 Vulkacit® Thiuram/C（二硫化四甲基甲硫碳醯胺）。可能適合的是甚至向這種基於硫的硫化劑中添加一種另外的過氧化物，例如像過氧化鋅。

還有另一個實施方案中，可以使用一種反應性的酚醛樹脂以及一種路易士酸活化劑作為在根據本發明的聚合物組成物中使用的另外的硫化劑。本領域普通技術人員已知，反應性酚醛樹脂類可以通過將一種對取代的苯酚與一種莫耳過量的甲醛進行反應而製備，參見，例如 US-A-2,726,224，其內容通過引用結合在此，只要在對應的管轄權可允許的範圍內。例如，在用於丁基橡膠的硫化體

系中使用此類酚醛樹脂是眾所周知的。在本發明的一個特別的實施方案中，以按重量計一百份的聚合物(i)使用了按重量計至少約 3 份的一種反應性酚醛樹脂作為該聚合物組成物的組分，較佳除該聚胺交聯劑(ii)之外該脛聚合物作為聚合物(i)。尤其較佳的是除該聚胺交聯劑(ii)之外使用按重量計每一百份的聚合物(i)按重量計從約 8 份到約 16 份的反應性酚醛樹脂。該路易斯酸活化劑可以作為一個單獨的組分而存在，例如氯化亞錫 (SnCl_2) 或聚(氯丁二烯)。可替代地，該路易斯酸活化劑可以存在於該樹脂本身的結構中，例如溴甲基化的烷基酚醛樹脂(它可以通過用溴取代以上討論的樹脂的羥甲基基團的一些羥基基團而製備)。此類鹵代的樹脂在用於丁基橡膠的這些硫化劑中使用是本領域普通技術人員熟知的。

用於生產可硫化的聚合物組成物的方法：

根據本發明的該可硫化的聚合物組成物可以典型地通過將該聚合物(i)與至少一種聚胺交聯劑(ii)以及至少一種二-或多環的氨基鹼(iii)進行混合而進行製備。

用於生產一種聚合物硫化橡膠的方法：

在它的另一方面，本發明提供了用於生產一種聚合物硫化橡膠的方法，該方法通過在升高的溫度下將一種聚合物組成物硫化而進行，該聚合物組成物包括：

- (i) 一種聚合物，該聚合物具有衍生自下列各項的聚

合物主鏈：

- (ia) 以該聚合物為基準按重量計至少 25%到按重量計 100%、較佳按重量計 25%到 85%、更佳按重量計 30%到 80%、特佳按重量計 45%到 75%的一種第一單體，該第一單體向該聚合物主鏈引入二級碳和三級碳中的至少一個，較佳至少一種二烯單體，以及
- (ib) 以該聚合物為基準按重量計在從 0 到 74.9%的範圍內、或可替代地按重量計 10%到 75%，較佳按重量計 10%到 60%、更佳按重量計 15%到 55%、特佳按重量計 20%到 50%的至少一種第二單體，較佳一種 α,β -乙烯系不飽和腈單體；
- (ic) 以該聚合物為基準按重量計在從 0.1%到 20%的範圍內、較佳按重量計 0.5%到 20%、更佳按重量計 1%到 15%、特佳按重量計 1.5%到 10%的至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸酐單體或 α,β -乙烯系不飽和二羧酸二酯單體作為一種第三單體，較佳至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體；

其中，以(ia)、(ib)和(ic)提及的所有單體單元的總和是按重量計 100%；

- (ii) 至少一種聚胺交聯劑，以及
 - (iii) 至少一種二-或多環的氨基鹼，它較佳是選自由下列所構成之群組：1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮雜二環[4.3.0]-5-壬烯(DBN)、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)及其衍生物，
- 包括將所述聚合物(i)與至少一種聚胺交聯劑(ii)以及至少一種二-或多環的氨基鹼(iii)進行混合。

在另一個實施方案中，本發明提供了用於生產一種聚合物硫化橡膠的一種方法，該方法包括在一個升高的溫度下將一種聚合物組成物進行硫化，該聚合物組成物包括：

- (i) 一種聚合物，該聚合物具有衍生自下列各項的聚合物主鏈：
 - (ia) 以該聚合物為基準按重量計至少 25%到按重量計 99.9%、較佳按重量計 25%到 89.5%的一種第一單體，該第一單體向該聚合物主鏈引入二級碳和三級碳中的至少一個，較佳至少一種二烯單體，以及
 - (ib) 以該聚合物為基準按重量計在從 0 到 74.9%的範圍內、較佳按重量計 10%到 60%的至少一種第二單體，較佳一種 α,β -乙烯系不飽和腈單體；

(ic) 以該聚合物為基準按重量計在從 0.1% 到 20% 的範圍內、較佳按重量計 0.5% 到 20% 的至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸酐單體或 α,β -乙烯系不飽和二羧酸二酯單體作為一種第三單體，較佳至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體；

其中，以 (ia)、(ib) 和 (ic) 提及的所有單體單元的總和是按重量計 100%；

(ii) 至少一種聚胺交聯劑，以及

(iii) 至少一種二-或多環的氨基鹼，它較佳是選自由下列所構成之群組：1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯 (DBU)、1,5-二氮雜二環[4.3.0]-5-壬烯 (DBN)、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷 (DABCO)、1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯 (TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯 (MTBD) 及其衍生物，

包括將所述聚合物 (i) 與至少一種聚胺交聯劑 (ii) 以及至少一種二-或多環的氨基鹼 (iii) 進行混合。

在本發明的另一個實施方案中，以上概述的用於製備新穎的聚合物組成物的聚合物硫化橡膠的方法還涉及至少一種抗氧化劑以及至少一種填充劑。在本發明的另一個實施方案中，用於製備新穎的聚合物組成物的聚合物硫化橡膠的方法不僅涉及到至少一種抗氧化劑以及至少一種填充

劑，還涉及到至少一種另外的硫化劑。

在用於製備聚合物硫化橡膠的這種方法中，將聚合物(i)、聚胺交聯劑(ii)、至少一種二-或多環的氨基鹼、以及可任選的抗氧化劑、填充劑以及其他習知添加劑進行混合可以按本領域中已知的任何習知的方式進行。例如，所有組分可以在一個雙輥煉膠機中或一個密閉混合機中進行混合。例如用於本發明方法的較佳的氫化腈三聚物趨於非常硬，並且當在一個雙輥煉膠機上混合時易於成囊。添加一種活性酚醛樹脂通過減少成囊問題而總體上改進了該氫化三聚物的混合。

因此，該聚合物組成物是以一種習知的方式進行混合與製備的，並且如本領域中已知的對混合過程中的溫度進行保持。在從 80°C 到 160°C 的範圍內的溫度已經證明是典型地適用的，這始終是取決於所使用的具體類型的一種或多種聚合物(i)以及所選擇的其他組分。

因而，在本方法的一個典型的實施方案中，較佳是使用本領域也已熟知的習知程式將該聚合物組成物進行加熱以形成聚合物硫化橡膠。較佳地，將該可硫化的聚合物組成物加熱到在從約 130°C 到約 200°C 的範圍內的溫度，較佳從約 140°C 到約 190°C，更佳從約 150°C 到約 180°C。較佳地，該加熱過程進行從約 1 分鐘到約 15 小時、更佳從約 5 分鐘到約 30 分鐘的一段時間。

有可能並且在某些情況下可取的是在從約 130°C 到約 200°C、較佳從約 140°C 到約 190°C、更佳從約 150°C 到約

180°C 的範圍內的溫度下進行所謂的後固化達 15 小時的一段時間，這是在該模具之外進行的，例如通過將該硫化橡膠（即，相應形式的部件）放置在一個標準爐中。

在另外一個實施方案中，本發明涉及通過之前提及的方法可獲得的一種聚合物硫化橡膠。

因此，本發明的一個目的是提供包括一種聚合物(i)的一種聚合物硫化橡膠，該聚合物具有衍生自下列單體的聚合物主鏈：

- (ia) 以該聚合物為基準按重量計至少 25%到按重量計 100%、較佳按重量計 25%到 85%、更佳按重量計 30%到 80%、特佳按重量計 45%到 75%的一種第一單體，該第一單體向該聚合物主鏈引入二級碳和三級碳中的至少一個，較佳至少一種二烯單體，以及
- (ib) 以該聚合物為基準按重量計在從 0 到 74.9%的範圍內、或在一個替代的實施方案中按重量計 10%到 75%，較佳按重量計 10%到 60%、更佳按重量計 15%到 55%、特佳按重量計 20%到 50%的至少一種第二單體，較佳一種 α,β -乙烯系不飽和腈單體；
- (ic) 以該聚合物為基準按重量計在從 0.1%到 20%的範圍內、較佳按重量計 0.5%到 20%、更佳按重量計 1%到 15%、特佳按重量計 1.5%到 10%的至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體、 α,β -乙烯系

不飽和二羧酸單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸酐單體或 α,β -乙烯系不飽和二羧酸二酯單體作為一種第三單體，較佳至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體；

其中，以(ia)、(ib)和(ic)提及的所有單體單元的總和為按重量計 100%，該聚合物(i)含有基於一種聚胺交聯劑的多個交聯或橋聯要素，並且其中該聚合物硫化橡膠包括至少一種二-或多環的氨基鹼，該二-或多環的氨基鹼較佳選自由下列所構成之群組：1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯 (DBU)、1,5-二氮雜二環[4.3.0]-5-壬烯 (DBN)、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷 (DABCO)、1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯 (TPD)、7-甲基-1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯 (MTPD) 及其衍生物。

在另一個實施方案中，本發明提供了包括一種聚合物(i)的一種聚合物硫化橡膠，該聚合物(i)具有衍生自下列單體的聚合物主鏈：

(ia) 以該聚合物為基準按重量計至少 25%到按重量計 99.9%、較佳按重量計 25%到 89.9%的一種第一單體，該第一單體向該聚合物主鏈引入二級碳和三級碳中的至少一個，較佳至少一種二烯單體，以及

(ib) 以該聚合物為基準按重量計在從 0 到 74.9%的範圍內、或在一個替代的實施方案中按重量計 10%

到 75%、較佳按重量計 10%到 60%的至少一種第二單體，較佳一種 α,β -乙烯系不飽和腈單體；

(ic) 以該聚合物為基準按重量計在從 0.1%到 20%的範圍內、較佳按重量計 0.5%到 20%的至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸酐單體或 α,β -乙烯系不飽和二羧酸二酯單體作為一種第三單體，較佳至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體；

其中，以 (ia)、(ib)和 (ic)提及的所有單體單元的總和為按重量計 100%，該聚合物(i)含有基於一種聚胺交聯劑的多個交聯或橋聯要素，並且其中該聚合物硫化橡膠包括至少一種二-或多環的氨基鹼，該二-或多環的氨基鹼較佳選自由下列所構成之群組：1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯 (DBU)、1,5-二氮雜二環[4.3.0]-5-壬烯 (DBN)、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷 (DABCO)、1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯 (TPD)、7-甲基-1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯 (MTPD) 及其衍生物。

這意味著該聚胺交聯劑在硫化過程中作為在聚合物鏈之間的交聯或橋聯要素併入該硫化橡膠的結構中，而該二-或多環的氨基鹼（較佳選自前述組的化合物 DBU、DBN、DABCO、TBD、MTPD 及其衍生物）仍然存在於該硫化橡膠中。

用於製備前述聚合物硫化橡膠的方法可以用來製備任何類型的模製品或成型部件。

實例 1-13

本發明的這些實施方案將參考下列實例進行說明，這些實例是為了說明的目而提供，而不應用於限制本發明的範圍。除非另外說明，這些實例中的所有份數都是按重量計的份數。

在這些實例中使用了以下材料：

橡膠組分：

HNBR 1：

如下文中所描述而製備的一種氫化的腈丁二烯三聚物，其中丙烯腈的含量是按重量計 36.8%，殘餘雙鍵的含量為 0.4%，並且馬來酸單乙酯的含量為 4.5%，並且木尼黏度（ML 1+4 @100°C）為 101。

HNBR 2：

如下文中所描述而製備的一種氫化的腈丁二烯三聚物，其中丙烯腈的含量是按重量計 36.2%，殘餘雙鍵的含量為 0.5%，並且馬來酸單乙酯的含量為 3.3%，並且木尼黏度（ML 1+4 @100°C）為 79.3。

HNBR 3：

如下文中所描述而製備的一種氫化的腈丁二烯聚合物，其中丙烯腈的含量是按重量計 35.5%，殘餘雙

鍵的含量為 0.4%，並且富馬酸單乙酯的含量為 4.8%，
並且木尼黏度 (ML 1+4 @100°C) 為 98.6。

其他組分：

Corax® N 550/30：

碳黑、FEF (快速擠出爐)；從 Evonik-Degussa AG
可商購。

DABCO：

1,4-二氮雜二環 [2.2.2] 辛烷；從 AIR Products
Chemicals Europe 可商購。

DIAK No.1：

六亞甲基二胺氨基甲酸酯；從 DuPont 可商購。

Diplast 810：

三辛基/癸基苯六羧酸鹽，增塑劑；從 Lonzy SpA.,
Italy. 可商購。

Durex® 0/35：

碳黑、SRF (半補強爐黑)；從 Evonik-Degussa AG
可商購。

Edenor® C 18 98-100：

表面活性劑 (硬脂酸)，從 Cognis GmbH 可商購。

Luvomaxx® CDPA：

4,4'-雙-(1,1-二甲基苄基)-二苯胺；從 Lehmann &
Voss 可商購。

Maglite® DE：

氧化鎂，活化劑；從 CP Hall 可商購。

RHENOGRAN® DOTG-70 :

3-二鄰甲基胍 (DOTG) 與一種聚合物黏合劑的製品，從 Rheinchemie Rheinau Chemie GmbH 可商購。

RHENOGRAN® XLA-60 (GE 2014) :

1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯 (DBU) 與一種聚合物黏合劑的製品，從 Rheinchemie Rheinau Chemie GmbH 可商購。

RHENOSIN® W 95 :

己二酸二酯；增塑劑；從 Rheinchemie Rheinau GmbH 可商購。

SILQUEST RC-1 SILANE :

有機矽烷酯，從 Momentive Performance Materials 可商購。

Vulkasil® A1 :

矽石填充劑，中等活性；從 Lanxess Deutschland GmbH 可商購。

Zinkoxyd Aktiv® :

活化劑；沉澱的氧化鋅的精細顆粒；從 Lanxess Deutschland GmbH 可商購。

1. 通過氫化製備 HNBR 1、HNBR 2 以及 HNBR 3

用作氫化作用的基礎來獲得相應的 HNBR 的丁腈橡膠“NBR”含有丙烯腈、丁二烯以及一種三單體（其量值在下

表 1 中給出)，並且具有也在表 1 中提及的木尼黏度。

表 1：

NBR	丁二烯 含量 [重量%]	三單體(iii)	三單體(iii) 含量 [%按重量計]	丙烯腈 含量 [%按重量 計]	木尼 黏度 (ML 1+4 @100°C)
NBR 1	60.4	馬來酸單乙酯	4.5	37.2	35
NBR 2	62.2	馬來酸單乙酯	3.3	36.8	31
NBR 3	61.6	富馬酸單乙酯	4.8	35.9	35

將 NBR 1 在單氯苯 (“MCB”) 中 (作為溶劑) 的總固體為 12% 的溶液裝入一個高壓反應器中，並且加熱到 138°C，同時以 600 rpm 進行攪拌。一旦溫度穩定，引入威爾金森催化劑和三苯膦 (“TPP”，作為助催化劑) 的一個溶液並且將氫氣引入該容器中以達到 85 巴(bar) 的壓力。將該反應攪拌 4 小時，在此期間，解除氫氣的壓力並且將該反應器冷卻至室溫 (約 22°C)。然後將該聚合物溶液從反應器中移除並且用本領域已知的蒸汽或乙醇法進行凝聚。然後將所分離出的溶液進行乾燥。

2. 可硫化的聚合物組成物的製備

以下過程用於實例 1-15 中的每一個。

用於製備實例 Q1-Q15 的可硫化的聚合物組成物的組分及其對應的量在表 2、5、10 和 13 中給出。

用“CE”標記的所有實例代表對比實例。

將該可硫化的聚合物組成物的這些組分通過習知的混合法在一台 Banbury 煉膠機中進行混合。然後將該聚合物組成物在 180°C 下硫化 20 分鐘的一段時間並且在 175°C 下進行 4 小時的一個後固化步驟。

這些硫化橡膠破裂時的拉伸應力（“拉伸強度”）以及應力值“M xxx”（其中“xxx”代表基於最初測試樣品的長度的伸長百分比）根據 ASTM D412-80 來確定。

這些硫化橡膠的熱空氣老化特性根據 ASTM-D573-88 來確定。

硬度特性是根據 ASTM-D2240-81 使用一種 A 型蕭氏硬度計確定。

木尼黏度（ML 1+4 @100°C）是根據 ASTM 標準 D 1646 進行確定。

所獲得的未老化的硫化橡膠的特性報告於表 3、7、11 以及 15 中。硫化橡膠的不同的熱空氣硫化特性還在表 4、8、9、12、16 以及 17 中進行了說明。

在下表中清楚地報告的 HNBR 硫化橡膠的特性說明了與對比實例的硫化橡膠（其中使用了 DOTG）相比，本發明的實例的硫化橡膠（其中使用了 DBU 或者 DABCO）的固化密度、改進的模數 100、熱空氣老化以及顯著改善的壓縮變形特性的優勢。表 7 特別地啟發性地示出了使用 DBU 在固化密度上的顯著改進，在同樣的試驗條件下與對應的基於 DOTG 的組合相比（對比）。這轉化成在許多習知的硫化橡膠應用中的顯著的實用優點以及還有在橡膠硫化

產品的毒理學行為上的改進。

表 2：可硫化的聚合物組成物的配方，實例 Q1 -Q3
(均為發明實例)

實例	Q1	Q2	Q3
橡膠組分	份數	份數	份數
HNBR1	100		
HNBR2		100	
HNBR3			100
其他組分	phr*	phr*	phr*
DUREX [®] O/35	60	60	60
RHENOSIN [®] W 95	5	5	5
EDENOR [®] C 18 98-100	0.5	0.5	0.5
LUVOMAXX [®] CDPA	1.5	1.5	1.5
RHENOGRAN [®] XLA-60 (GE 2014)	4	4	4
DIAK NO. 1	1.25	1.25	1.25

* 在以上表 2 中，所有其他組分的量是以“phr”給出的，即每 100 份橡膠組分的份數

表 3：未老化的 HNBR-硫化橡膠的物理特性(實例 Q1 -Q3)

實例		Q 1	Q 2	Q 3
硬度 ShA	[蕭氏 A]	72	71	72
M10	MPa	1	1	0,9
M25	MPa	1.8	1.8	1.7
M50	MPa	3.2	3.1	3
M100	MPa	6.9	6.2	6.3
M300	MPa	13.8	11.9	13.5
斷裂時的伸長率	%	402	444	341
拉伸強度	MPa	17.6	16.2	14.4

表 4：HNBR 硫化橡膠在 150°C 下在熱空氣中 168 小時的變形和壓縮變形 (“CS”)，實例 Q1 -Q3

實例	Q 1	Q 2	Q 3
變形 [%]	25	25	25
CS [%]	28	25	35

表 5：可硫化的聚合物組成物的配方，實例 Q4 -Q9

	Q 4 (CE)	Q 5 (CE)	Q 6	Q 7	Q 8	Q 9
橡膠組分	份數	份數	份數	份數	份數	份數
HNBR 1	100	100	100	100	100	100
其他組分	phr*	phr*	phr*	phr*	phr*	phr*
RHENOGRAN [®] XLA-60 (GE 2014)			4	4	4	4
VULKASIL [®] A1					40	40
CORAX [®] N 550/30	40	40	40	40		
RHENOGRAN [®] DOTG-70	5.8	5.8				
SILQUEST [®] RC-1 SILANE					1.5	1.5
DIAK NO. 1	1.25	2.5	1.25	2.5	1.25	2.5
DIPLAST [®] TM 8-10/ST	5	5	5	5	5	5
EDENOR [®] C 18 98-100	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
LUVOMAXX [®] CDPA	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

* 在以上表 5 中，所有其他組分的量是以“phr”給出的，即每 100 份橡膠組分的份數

表 6：HNBR-硫化橡膠在 175°C 的 MDR 值，實例 Q4 -Q9

MDR 175°C		Q 4 (CE)	Q 5 (CE)	Q 6	Q 7	Q 8	Q 9
S' min	[dNm]	1.92	1.48	1.64	1.51	2.45	2.21
S' max	[dNm]	18.79	27.17	20.39	30.01	18.39	24.13
$\Delta S'$	dNm	16.87	25.69	18.75	28.5	15.94	21.92
TS2 * ¹	s	37.8	46.8	39.6	42	48.6	55.2
t10 * ²	s	35.55	51.29	38.7	47.07	45.33	56.92
t50 * ²	s	70.77	159.54	74.18	136.08	96	172.6
t90 * ²	s	147.09	435.03	158.7	423	259.56	548.56
t95 * ²	s	206.79	528.47	223.95	567.3	592.38	719.64

*¹ “TS2” 是指與起始點相比木尼黏度增加兩個單位的時間。

* “t xx” 是指直到“xx” 百分比的固化出現的時間。

表 7：未老化的 HNBR-硫化橡膠的物理特性，實例 Q4 -Q9

		Q 4 (CE)	Q 5 (CE)	Q 6	Q 7	Q 8	Q 9
硬度	[蕭氏 A]	63	67	67	72	68	65
M10	MPa	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6
M25	MPa	1.1	1.2	1.2	1.4	1.3	1.1
M50	MPa	1.6	2.2	1.9	2.7	2.2	1.8
M100	MPa	3.8	6.5	4.5	8.1	5.1	4.2
M300	MPa	22.6	-	26	-	22	-
斷裂時的 伸長率	%	384	250	289	194	365	293
拉伸強度	MPa	29.8	26.6	25.4	22.9	32.1	25

表 8：老化的 HNBR-硫化橡膠在 168 小時後在 170°C 下的物理特性，實例 Q4-Q9

空氣老化 168h/170°C		Q 4 (CE)	Q 5 (CE)	Q 6	Q 7	Q 8	Q 9
硬度	[蕭氏 A]	72	76	76	77	69	70
M10	MPa	0.8	1	1	1	0.6	0.6
M25	MPa	1.7	2.2	2	2.2	1.2	1.2
M50	MPa	3.4	4.8	3.9	4.9	2.2	2.1
M100	MPa	9.7	-	10.9	15.2	5.7	5.6
M300	MPa	-	-	-	-	-	-
斷裂時的伸長率	%	125	87	139	124	257	246
拉伸強度	MPa	13.5	11.7	18.4	21.4	25	24.3
變化（與未老化的 HNBR 硫化橡膠相比（參見表 7））							
硬度	[蕭氏 A]	9	9	9	6	1	4
M10	%	33.3	42.9	42.9	42.9	-14.3	0
M25	%	54.5	83.3	66.7	57.1	-7.7	9.1
M50	%	112.5	118.2	105.3	81.5	0	16.7
M100	%	155.3	-	142.2	87.7	11.8	33.3
M300	%	-	-	-	-	-	-
斷裂時的伸長率	%	-67	-65	-52	-36	-30	-16
拉伸強度	%	-54.7	-56	-27.6	-6.6	-22.1	-2.8

表 9：HNBR 硫化橡膠在 150°C 或 170°C 下在熱空氣中 168 小時的變形和壓縮變形（“CS”），實例 Q5 和 Q7

168h/150°C		Q 5 (CE)	Q 7
變形	%	25	25
CS	%	21	16
168h/170°C			
變形	%	25	25
CS	%	24	20

表 10：可硫化的聚合物組成物的配方，實例 Q4 和 Q5 與實例 Q10 至 Q13 相比

實例	Q4 (CE)	Q5 (CE)	Q 10	Q 11	Q 12	Q 13
橡膠	份數	份數	份數	份數	份數	份數
HNBR1	100	100	100	100	100	100
其他組分	phr	phr	phr	phr	phr	phr
RHENOGRAN [®] XLA-60 (GE 2014)			6	6	6	6
VULKASIL [®] A1					40	40
CORAX [®] N 550/30	40	40	40	40		
RHENOGRAN [®] DOTG-70	5.8	5.8				
SILQUEST [®] RC-1 SILANE					1.5	1.5
DIAK NO. 1	1.25	2.5	1.25	2.5	1.25	2.5
DIPLAST [®] TM 8-10/ST	5	5	5	5	5	5
EDENOR [®] C 18 98-100	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
LUVOMAXX CDPA	1.5	1	1.5	1.5	1.5	1.5

表 11：未老化的 HNBR-硫化橡膠的物理特性，實例 Q4 和 Q5 與實例 Q10-Q13 相比

		Q 4 (CE)	Q 5 (CE)	Q 10	Q 11	Q 12	Q 13
硬度	[蕭氏 A]	63	67	66	69	67	65
M10	MPa	0.6	0.7	0.6	0.7	0.7	0.6
M25	MPa	1.1	1.2	1.2	1.4	1.2	1.1
M50	MPa	1.6	2.2	1.9	2.6	2	1.7
M100	MPa	3.8	6.5	4.5	7.7	4.2	3.7
M300	MPa	22.6	-	26.1	-	22	26.2
斷裂時的 伸長率	%	384	250	309	215	395	319
拉伸強度	MPa	29.8	26.6	27.2	26.7	42.2	30.4

表 12：HNBR 硫化橡膠在 150°C 或 170°C 下在熱空氣中 168 小時後的變形和壓縮變形 (“CS”)，實例 Q5 和 Q11

168h/150°C		Q 5 (CE)	Q 11
變形	%	25	25
CS	%	21	16
168h/170°C			
變形	%	25	25
CS	%	24	22

表 13：可硫化的聚合物組成物的配方，實例 Q14 和 Q15

實例	Q 14	Q 15 (CE)
橡膠	份數	份數
HNBR 3	100	100
其他組分	phr	phr
CORAX [®] N 550	40	40
DIPLAST TM 8-10/ST	5	5
EDENOR [®] C 18 98-100	0.5	0.5
LUVOMAXX [®] CDPA	1.5	1.5
DIAK No. 1	2.5	2.5
DABCO	4	
RHENOGRAN [®] DOTG-70		5.8

表 14：HNBR-硫化橡膠在 175°C 的 MDR 值，實例 Q14 - Q15

固化特性 (MDR)		Q 14	Q 15 (CE)
測量時間	[min]	30	
S' min	[dNm]	2.0	1.8
S' max	[dNm]	23.1	21.5
Δ S'	[dNm]	21.2	19.8
TS2	[s]	62.4	53.4
t50	[s]	253.1	205.4
t90	[s]	860.0	650.6
t95	[s]	1111.9	838.3

表 15: 未老化的 HNBR-硫化橡膠的物理特性, 實例 Q14-15

物理特性	硫化橡膠	Q 14	Q 15 (CE)
蕭氏硬度 A	[蕭氏 A]	69	66
M10	[MPa]	0.7	0.7
M25	[MPa]	1.4	1.2
M50	[MPa]	2.5	2.2
M100	[MPa]	7.6	6.2
斷裂時的 伸長率	%	242	251
拉伸強度	[MPa]	27	24.1

Table 16: HNBR 硫化橡膠在 160°C 或 170°C 下在熱空氣中 168 小時的變形和壓縮變形 (“CS”), 實例 Q14-15

在 160°C/168h 的壓縮變形		Q 14	Q 15 (CE)
變形	%	25	25
C.S.	%	29	35
在 170°C/168h 的壓縮變形			
變形	%	25	25
C.S.	%	34	37

表 17: 老化的 HNBR 硫化橡膠在 168 h 後在 170°C 下的物理特性，實例 Q14 -15

熱空氣老化	170°C/168h	Q 14	Q 15 (CE)
蕭氏硬度 A	[蕭氏 A]	76	76
M10	[MPa]	1.1	1
M25	[MPa]	2.4	2.3
M50	[MPa]	5.6	5.2
M100	[MPa]		
斷裂時的伸長率	%	87	76
拉伸強度	[MPa]	13.8	9.6
變化 (與未老化的 HNBR 硫化橡膠相比 (參見表 15))			
硬度	[蕭氏 A]	7	10
M 10	%	57.1	42.9
M 25	%	71.4	91.7
M 50	%	124	136.4
M 100	%		
斷裂時的伸長率	%	-64	-70
拉伸強度	%	-48.9	-60.2

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種可硫化的聚合物組成物，包括：

- (i) 一種聚合物，該聚合物具有衍生自下列各項的聚合物主鏈
 - (ia) 以該聚合物為基準按重量計至少 25%到按重量計 99.9%的至少一種碳數至少為 4 的二烯，以及
 - (ib) 以該聚合物為基準按重量計在從 0 到 74.9%的範圍內的至少一種含腈基團的 α,β -乙烯系不飽和化合物；
 - (ic) 以該聚合物為基準按重量計在從 0.1%到 20%的範圍內的至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸酐單體或 α,β -乙烯系不飽和二羧酸二酯單體作為一種第三單體，

其中，以(ia)、(ib)和(ic)提及的所有單體單元的總和是按重量計 100%；

- (ii) 至少一種選自由六亞甲基二胺、六亞甲基二胺氨基甲酸酯、四亞甲基五胺、六亞甲基二胺-肉桂醛加合物、六亞甲基二胺二苯甲酸鹽、2,2-雙(4-(4-氯基苯氧基)苯基)丙烷、4,4'-亞甲基二苯胺、間苯二胺、對苯二胺、4,4'-亞甲基雙(鄰氯苯胺)、間苯二甲酸二醯肼、己二酸二醯肼、或癸二酸二醯肼

所組成群組之聚胺交聯劑，以及

- (iii) 至少一種選自由 1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮雜二環[4.3.0]-5-壬烯(DBN)、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)及其衍生物所組成群組之二-或多環的氨基鹼。

2. 一種可硫化的聚合物組成物，包括：

- (i) 一種聚合物，該聚合物具有衍生自下列各項的聚合物主鏈
- (ia) 以該聚合物為基準按重量計至少 45%到按重量計 75%的至少一種碳數至少為 4 的二烯，以及
- (ib) 以該聚合物為基準按重量計在從 20 到 50%的範圍內的至少一種含腈基團的 α,β -乙烯系不飽和化合物；
- (ic) 以該聚合物為基準按重量計在從 1.5%到 10%的範圍內的至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸酐單體或 α,β -乙烯系不飽和二羧酸二酯單體作為一種第三單體，

其中，以(ia)、(ib)和(ic)提及的所有單體單元的總和是

按重量計 100%；

- (ii) 至少一種選自由六亞甲基二胺、六亞甲基二胺氨基甲酸酯、四亞甲基五胺、六亞甲基二胺-肉桂醛加合物、六亞甲基二胺二苯甲酸鹽、2,2-雙(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷、4,4'-亞甲基二苯胺、間苯二胺、對苯二胺、4,4'-亞甲基雙(鄰氯苯胺)、間苯二甲酸二醯肼、己二酸二醯肼、或癸二酸二醯肼所組成群組之聚胺交聯劑，以及
- (iii) 至少一種選自由 1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮雜二環[4.3.0]-5-壬烯(DBN)、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)及其衍生物所組成群組之二-或多環的氨基鹼。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項所述的可硫化的聚合物組成物，還包括至少一種抗氧化劑作為組分(iv)以及至少一種填充劑作為組分(v)。
4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項多項所述的可硫化的聚合物組成物，包括：
- (i) 一種可任選氫化的脞聚合物，該脞聚合物衍生自
- (ia) 至少一種碳數為 4 的二烯，
- (ib) 至少一種含脞基團的 α,β -乙烯系不飽和化合

物，以及

- (ic) 至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸酐單體或 α,β -乙烯系不飽和二羧酸二酯單體作為第三單體，
 - (ii) 至少一種選自由六亞甲基二胺、六亞甲基二胺氨基甲酸酯、四亞甲基五胺、六亞甲基二胺-肉桂醛加合物、六亞甲基二胺二苯甲酸鹽、2,2-雙(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷、4,4'-亞甲基二苯胺、間苯二胺、對苯二胺、4,4'-亞甲基雙(鄰氯苯胺)、間苯二甲酸二醯肼、己二酸二醯肼、及癸二酸二醯肼所組成群組之聚胺交聯劑，
 - (iii) 至少一種二-或多環的氨基鹼，它選自由下列所構成之群組：1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮雜二環[4.3.0]-5-壬烯(DBN)、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)及其衍生物；
 - (iv) 可任選地至少一種抗氧化劑，以及
 - (v) 可任選地至少一種填充劑。
5. 根據申請專利範圍第 4 項所述的可硫化的聚合物組成物，其中該可任選氮化的脛聚合物是衍生自
- (ia) 碳數為至少 4 個碳原子的至少一種共軛二烯或者

碳數在從 5 到 12 的範圍內的至少一種非共軛二烯，

- (ib) 至少一種含腈基團的 α,β -乙烯系不飽和化合物，以及
- (ic) 至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸酐單體或 α,β -乙烯系不飽和二羧酸二酯單體作為一種第三單體(ic)。

6. 根據申請專利範圍第 4 項所述的可硫化的聚合物組成物，其中，通過一個氧原子鍵結至該羰基基團的 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯或-二酯單體的有機基團表示烷基基團、環烷基基團、烷基環烷基基團或芳基基團，其中該烷基基團的碳數是在從 1 到 10 的範圍內，該環烷基基團的碳數是在從 5 到 12 的範圍內，該烷基環烷基基團的碳數是在從 6 到 12 的範圍內。
7. 根據申請專利範圍第 4 項所述的可硫化的聚合物組成物，其中，通過一個氧原子鍵結至該羰基基團的 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯或-二酯單體的有機基團表示烷基基團、環烷基基團、烷基環烷基基團或芳基基團，其中該烷基基團的碳數是 2、3、4、5、6，該環烷基基團的碳數是在從 6 到 10 的範圍內，該烷基環烷基基團的碳數是在從 7 到 10 的範圍內。

8. 根據申請專利範圍第 4 項所述的可硫化的聚合物組成物，其中使用以下單體中的至少一種作為 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體(ic)

- 馬來酸單烷基酯類；
- 馬來酸單環烷基酯類；
- 馬來酸單烷基環烷基酯類；
- 馬來酸單芳基酯類；
- 馬來酸單苄基酯類；
- 富馬酸單烷基酯類；
- 富馬酸單環烷基酯類；
- 富馬酸單烷基環烷基酯類；
- 富馬酸單芳基酯類；
- 富馬酸單苄基酯類；
- 檸康酸單烷基酯類；
- 檸康酸單環烷基酯類；
- 檸康酸單烷基環烷基酯類；
- 檸康酸單芳基酯類；
- 檸康酸單苄基酯類；
- 衣康酸單烷基酯類；
- 衣康酸單環烷基酯類；
- 衣康酸單烷基環烷基酯類；
- 衣康酸單芳基酯類；
- 衣康酸單苄基酯類；

- 中康酸單烷基酯。
9. 根據申請專利範圍第4項所述的可硫化的聚合物組成物，其中使用以下單體中的至少一種作為 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體(ic)
- 馬來酸單甲酯、馬來酸單乙酯、馬來酸單丙酯、以及馬來酸單正丁酯；
 - 馬來酸單環戊酯、馬來酸單環己酯、以及馬來酸單環庚酯；
 - 馬來酸單甲基環戊酯以及馬來酸單乙基環己酯；
 - 馬來酸單苯基酯；
 - 馬來酸單苄酯；
 - 富馬酸單甲酯、富馬酸單乙酯、富馬酸單丙酯、以及富馬酸單正丁酯；
 - 富馬酸單環戊酯、富馬酸單環己酯、以及富馬酸單環庚酯；
 - 富馬酸單甲基環戊酯以及富馬酸單乙基環己酯；
 - 富馬酸單苯基酯；
 - 富馬酸單苄酯；
 - 檸康酸單甲酯、檸康酸單乙酯、檸康酸單丙酯、以及檸康酸單正丁酯；
 - 檸康酸單環戊酯、檸康酸單環己酯、以及檸康酸單環庚酯；
 - 檸康酸單甲基環戊酯以及檸康酸單乙基環己酯；

103 年 6 月 4 日送呈

- 檸康酸單苯基酯；
 - 檸康酸單苜酯；
 - 衣康酸單甲酯、衣康酸單乙酯、衣康酸單丙酯、以及衣康酸單正丁酯；
 - 衣康酸單環戊酯、衣康酸單環己酯、以及衣康酸單環庚酯；
 - 衣康酸單甲基環戊酯以及衣康酸單乙基環己酯；
 - 衣康酸單苯基酯；
 - 衣康酸單苜酯；
 - 中康酸單乙基酯。
10. 根據申請專利範圍第 4 項所述的可硫化的聚合物組成物，其中，使用馬來酸、富馬酸、衣康酸、檸康酸、或中康酸作為 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單體。
11. 根據申請專利範圍第 4 項所述的可硫化的聚合物組成物，其中，使用馬來酸、富馬酸、衣康酸、以及檸康酸的酸酐作為 α,β -乙烯系不飽和二羧酸酸酐單體。
12. 根據申請專利範圍第 4 項所述的可硫化的聚合物組成物，其中，該可任選氫化的腈橡膠額外含有那些(ia)、(ib)和(ic)之外的其他可共聚單體單元的重複單元。
13. 根據申請專利範圍第 4 項所述的可硫化的聚合物組成

物，其中，該可任選氫化的腈橡膠額外含有丙烯酸正丁酯，芳香族乙烯基單體，含氟乙烯基單體，或可共聚的抗老化劑。

14. 一種用於製備根據申請專利範圍第1至13項中一項或多項所述的一種可硫化的聚合物組成物的方法，包括將該聚合物(i)與至少一種選自由六亞甲基二胺、六亞甲基二胺氨基甲酸酯、四亞甲基五胺、六亞甲基二胺-肉桂醛加合物、六亞甲基二胺二苯甲酸鹽、2,2-雙(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷、4,4'-亞甲基二苯胺、間苯二胺、對苯二胺、4,4'-亞甲基雙(鄰氯苯胺)、間苯二甲酸二醯肼、己二酸二醯肼、及癸二酸二醯肼所組成群組之聚胺交聯劑(ii)以及至少一種選自由1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮雜二環[4.3.0]-5-壬烯(DBN)、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)及其衍生物所組成群組之二-或多環的氨基鹼(iii)進行混合。
15. 一種通過在130°C至200°C的溫度下將一種聚合物(i)進行硫化而用於製備一種聚合物硫化橡膠的方法，該聚合物(i)具有衍生自以下各項的聚合物主鏈：
- (ia) 以該聚合物為基準按重量計至少25%到按重量計99.9%的至少一種碳數至少為4的二烯，以及

- (ib) 以該聚合物為基準按重量計在從 0 到 74.9% 的範圍內的至少一種含脛基團的 α,β -乙烯系不飽和化合物；
- (ic) 以該聚合物為基準按重量計在從 0.1% 到 20% 的範圍內的至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸酐單體或 α,β -乙烯系不飽和二羧酸二酯單體作為一種第三單體，較佳至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體；

其中，以 (ia)、(ib) 和 (ic) 提及的所有單體單元的總和為按重量計 100%，該聚合物是與至少一種選自由六亞甲基二胺、六亞甲基二胺氨基甲酸酯、四亞甲基五胺、六亞甲基二胺-肉桂醛加合物、六亞甲基二胺二苯甲酸鹽、2,2-雙(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷、4,4'-亞甲基二苯胺、間苯二胺、對苯二胺、4,4'-亞甲基雙(鄰氯苯胺)、間苯二甲酸二醯肼、己二酸二醯肼、及癸二酸二醯肼所組成群組之聚胺交聯劑(ii)以及至少一種選自由 1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯 (DBU)、1,5-二氮雜二環[4.3.0]-5-壬烯 (DBN)、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷 (DABCO)、1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯 (TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯 (MTBD) 及其衍生物所構成群組之二-或多環的氨基鹼(iii)進行硫化。

16. 一種通過在 130°C 至 200°C 的溫度下將一種聚合物(i) 進行硫化而用於製備一種聚合物硫化橡膠的方法，該聚合物(i)具有衍生自以下各項的聚合物主鏈：
- (ia) 以該聚合物為基準按重量計至少 45%到按重量計 75%的至少一種碳數至少為 4 的二烯，以及
 - (ib) 以該聚合物為基準按重量計在從 0 到 74.9%的範圍內的至少一種含腈基團的 α,β -乙烯系不飽和化合物；
 - (ic) 以該聚合物為基準按重量計在從 1.5%到 10%的範圍內的至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸酸酐單體或 α,β -乙烯系不飽和二羧酸二酯單體作為一種第三單體，較佳至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體；

其中，以(ia)、(ib)和(ic)提及的所有單體單元的總和為按重量計 100%，該聚合物是與至少一種選自由六亞甲基二胺、六亞甲基二胺氨基甲酸酯、四亞甲基五胺、六亞甲基二胺-肉桂醛加合物、六亞甲基二胺二苯甲酸鹽、2,2-雙(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷、4,4'-亞甲基二苯胺、間苯二胺、對苯二胺、4,4'-亞甲基雙(鄰氯苯胺)、間苯二甲酸二醯肼、己二酸二醯肼、及癸二酸二醯肼所組成群組之聚胺交聯劑(ii)以及至少一種選自由 1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯 (DBU)、1,5-二氮雜二環[4.3.0]-5-壬烯 (DBN)、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷

(DABCO)、1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)及其衍生物所構成群組之二-或多環的氨基鹼(iii)進行硫化。

17. 根據申請專利範圍第 15 項所述的方法，包括：加入至少一種抗氧化劑以及至少一種填充劑以及可任選地至少一種另外的硫化試劑用於該硫化作用。
18. 一種包括一聚合物(i)的聚合物硫化橡膠，該聚合物(i)具有衍生自以下各項的聚合物主鏈
- (ia) 以該聚合物為基準按重量計至少 25%到按重量計 99.9%的至少一種碳數至少為 4 的二烯，以及
 - (ib) 以該聚合物為基準按重量計在從 0 到 74.9%的範圍內的至少一種含腈基團的 α,β -乙烯系不飽和化合物；
 - (ic) 以該聚合物為基準按重量計在從 0.1%到 20%的範圍內的至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸酐單體或 α,β -乙烯系不飽和二羧酸二酯單體作為一種第三單體，較佳至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體；
- 其中，以(ia)、(ib)和(ic)提及的所有單體單元的總和為按重量計 100%，該聚合物(i)含有基於一種聚胺交聯劑

的多個交聯或橋聯要素，並且其中該聚合物硫化橡膠包括至少一種二-或多環的氮基鹼，該二-或多環的氮基鹼選自由下列所構成之群組：1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯（DBU）、1,5-二氮雜二環[4.3.0]-5-壬烯（DBN）、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷（DABCO）、1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯（TPD）、7-甲基-1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯（MTPD）及其衍生物。

19. 一種包括一聚合物(i)的聚合物硫化橡膠，該聚合物(i)具有衍生自以下各項的聚合物主鏈
- (ia) 以該聚合物為基準按重量計至少 45%到按重量計 75%的至少一種碳數至少為 4 的二烯，以及
 - (ib) 以該聚合物為基準按重量計在從 20 到 50%的範圍內的至少一種含脛基團的 α,β -乙烯系不飽和化合物；
 - (ic) 以該聚合物為基準按重量計在從 0.1%到 20%的範圍內的至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單體、 α,β -乙烯系不飽和二羧酸酐單體或 α,β -乙烯系不飽和二羧酸二酯單體作為一種第三單體，較佳至少一種 α,β -乙烯系不飽和二羧酸單酯單體；

其中，以(ia)、(ib)和(ic)提及的所有單體單元的總和為按重量計 100%，該聚合物(i)含有基於一種聚胺交聯劑的多個交聯或橋聯要素，並且其中該聚合物硫化橡膠

103年6月4日送呈

包括至少一種二-或多環的氨基鹼，該二-或多環的氨基鹼選自由下列所構成之群組：1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯（DBU）、1,5-二氮雜二環[4.3.0]-5-壬烯（DBN）、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷（DABCO）、1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯（TPD）、7-甲基-1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯（MTPD）及其衍生物。

20. 根據申請專利範圍第 18 項所述的聚合物硫化橡膠，其係呈模製品或成型部件的形式。