



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1990541 B

(45) 授权公告日 2012.06.20

(21) 申请号 200610144744.6

C08K 5/23(2006.01)

(22) 申请日 2006.09.29

C08K 5/45(2006.01)

(30) 优先权数据

102005047115.3 2005.09.30 DE

(56) 对比文件

CN 1429247 A, 2003.07.09, 全文.

(73) 专利权人 朗盛德国有限责任公司

CN 1530390 A, 2004.09.22, 说明书第2页第

地址 德国莱沃库森

35段至第4页第2段.

(72) 发明人 D·阿奇坦 C·瓦拉纳 C·翁

CN 1551899 A, 2004.12.01, 参见对比文件1

M·默兹杰 H·马格 J·伊斯梅尔

权利要求1-8, 10, 说明书第4页第5段.

H·-R·温克尔贝克

审查员 黄姗

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘维升 李连涛

(51) Int. Cl.

C08L 33/20(2006.01)

C08J 3/24(2006.01)

C08K 5/14(2006.01)

C09K 13/00(2006.01)

C09J 133/20(2006.01)

B29D 29/00(2006.01)

C08L 9/02(2006.01)

C08K 5/435(2006.01)

权利要求书 5 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

可交联组合物, 其制备方法及其应用

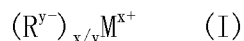
(57) 摘要

可交联组合物, 其制备方法及其应用提供基于弹性体的新的可交联组合物, 该组合物中至少一种具有羧基和/或羧酸酯基团, 该可交联组合物含有特别的不饱和金属离子有机盐和作为自由基给体的交联体系。从而可以获得具有优异物理性能的可交联弹性体。新的可交联组合物具有广泛的应用。

1. 一种可交联组合物,其含有:

(1) 一种或多种弹性体,其中至少一种具有羧基和 / 或羧酸酯基团,

(2) 一种或多种不同的通式 (I) 的盐



其中

R^{y-} 代表 α , β - 不饱和 C_3 - C_{14} 羧酸根,其中含有 y 个羧酸根基团,

y 可以代表值 1,2,3 或 4,

x 是 2,3 或 4,和

M 是二价,三价或四价金属,和

(3) 一种或多种作为自由基给体的交联剂,

其特征在于

(a) 弹性体 (1) 或如果使用多种弹性体 (1) 时所有弹性体 (1) 的混合物共同具有的门尼粘度范围为 1 ~ 35, ML 1+4 在 100°C,其根据 ASTM 标准 D 1646 测量,和

(b) 可交联组合物

(i) 具有大于 30000Pas 的复数粘度 η^* ,用橡胶过程分析仪 RPA 测量,在 60°C,1Hz 和 10% 的振幅,

(ii) 大于 1.4 的复数粘度的振幅-依赖性变化,用 RPA 测量,在 60°C 作为在 1Hz 和 10% 振幅下的 η^* 和在 1Hz 和 100% 振幅下的 η^* 的比值,

(iii) 大于 6 的复数粘度的温度-依赖性变化,用 RPA 测量,作为在 60°C,1Hz 和 10% 振幅下的 η^* 和在 130°C,1Hz 和 10% 振幅下的 η^* 的比值,和

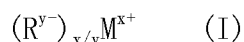
(iv) 小于 1.5 的复数粘度的振幅-依赖性变化,用 RPA 测量,在 130°C 作为在 1Hz 和 10% 振幅下的 η^* 和在 1Hz 和 100% 振幅的 η^* 的比值,

上述情况 (i)-(iv) 中针对复数粘度 η^* 的值,指在每种情况下复数粘度的数学量度。

2. 根据权利要求 1 的可交联组合物,含有:

(1) 10-94 重量%的一种或多种弹性体,其中至少一种具有羧基和 / 或羧酸酯基团,

(2) 5-89 重量%的一种或多种通式 (I) 的盐



其中

R^{y-} 代表 α , β - 不饱和 C_3 - C_{14} 羧酸根,其中含有 y 个羧酸根基团,

y 可以代表值 1,2,3 或 4,

x 是 2,3 或 4,和

M 是二价,三价或四价金属,和

(3) 1-20 重量%的一种或多种作为自由基给体的交联剂,

组分 (1), (2) 和 (3) 的和小于或等于 100 重量%,

其特征在于

(a) 弹性体 (1) 或如果使用多种弹性体 (1) 时所有弹性体 (1) 的混合物共同具有的门尼粘度范围为 1 ~ 35, ML 1+4 在 100°C,其根据 ASTM 标准 D 1646 测量,和

(b) 可交联组合物

(i) 具有大于 30000Pas 的复数粘度 η^* ,用橡胶过程分析仪 RPA 测量,在 60°C,1Hz 和

10%的振幅,

(ii) 大于 1.4 的复数粘度的振幅-依赖性变化,用 RPA 测量,在 60℃作为在 1Hz 和 10%振幅下的 η^* 和在 1Hz 和 100%振幅下的 η^* 的比值,

(iii) 大于 6 的复数粘度的温度-依赖性变化,用 RPA 测量,作为在 60℃,1Hz 和 10%振幅的 η^* 和在 130℃,1Hz 和 10%振幅下的 η^* 的比值,和

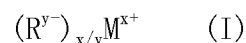
(iv) 小于 1.5 的复数粘度的振幅-依赖性变化,用 RPA 测量,在 130℃作为在 1Hz 和 10%振幅下的 η^* 和在 1Hz 和 100%振幅下的 η^* 的比值,

上述情况 (i)-(iv) 中针对复数粘度 η^* 的值,指在每种情况下复数粘度的数学量度。

3. 根据权利要求 1 的可交联组合物,含有:

(1) 30-84 重量%的一种或多种弹性体,其中至少一种具有羧基和 / 或羧酸酯基团,

(2) 14-68 重量%的一种或多种通式 (I) 的盐



其中

R^y^- 代表 α , β -不饱和 C_3-C_{14} 羧酸根,其中含有 y 个羧酸根基团,

y 可以代表值 1, 2, 3 或 4,

x 是 2, 3 或 4, 和

M 是二价, 三价或四价金属, 和

(3) 2-15 重量%的一种或多种作为自由基给体的交联剂,

组分 (1), (2) 和 (3) 的和小于或等于 100 重量%,

其特征在于

(a) 弹性体 (1) 或如果使用多种弹性体 (1) 时所有弹性体 (1) 的混合物共同具有的门尼粘度范围为 1 ~ 35, ML 1+4 在 100℃, 其根据 ASTM 标准 D 1646 测量, 和

(b) 可交联组合物

(i) 具有大于 30000Pas 的复数粘度 η^* , 用橡胶过程分析仪 RPA 测量, 在 60℃, 1Hz 和 10%的振幅,

(ii) 大于 1.4 的复数粘度的振幅-依赖性变化, 用 RPA 测量, 在 60℃作为在 1Hz 和 10%振幅下的 η^* 和在 1Hz 和 100%振幅下的 η^* 的比值,

(iii) 大于 6 的复数粘度的温度-依赖性变化, 用 RPA 测量, 作为在 60℃, 1Hz 和 10%振幅下的 η^* 和在 130℃, 1Hz 和 10%振幅下的 η^* 的比值, 和

(iv) 小于 1.5 的复数粘度的振幅-依赖性变化, 用 RPA 测量, 在 130℃作为在 1Hz 和 10%振幅下的 η^* 和在 1Hz 和 100%振幅下的 η^* 的比值,

上述情况 (i)-(iv) 中针对复数粘度 η^* 的值, 指在每种情况下复数粘度的数学量度。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的可交联组合物, 其特征在于组合物含有, 作为组分 (4), 至多 84 重量%的一种或多种另外的助剂, 组分 (1), (2), (3) 和 (4) 的和是 100 重量%。

5. 根据权利要求 1-3 中任一项的可交联组合物, 其特征在于它具有

(i) 大于 30000Pas 的复数粘度 η^* , 用橡胶过程分析仪 RPA 测量, 在 60℃, 1Hz 和 10%的振幅,

(ii) 大于 1.4 的复数粘度的振幅-依赖性变化, 用 RPA 测量, 在 60℃作为在 1Hz 和 10%振幅下的 η^* 和在 1Hz 和 100%振幅下的 η^* 的比值,

(iii) 大于 6 的复数粘度的温度 - 依赖性变化, 用 RPA 测量, 作为在 60°C, 1Hz 和 10% 振幅下的 η^* 和在 130°C, 1Hz 和 10% 振幅下的 η^* 的比值,

(iv) 小于 1.5 的复数粘度的振幅 - 依赖性变化, 用 RPA 测量, 在 130°C 作为在 1Hz 和 10% 振幅下的 η^* 和在 1Hz 和 100% 振幅下的 η^* 的比值, 和

上述所有情况 (i)-(iv) 中针对复数粘度 η^* 的值, 指在每种情况下复数粘度的数学量度。

6. 根据权利要求 1-3 中任一项的可交联组合物, 弹性体 (1) 或如果使用多种弹性体 (1) 时弹性体 (1) 的混合物, 具有 0.5-15 重量% 键合的羧基和 / 或羧酸酯基团, 基于 100 重量% 的弹性体 (1) 或如果使用多种弹性体 (1) 时基于弹性体 (1) 的总混合物。

7. 根据权利要求 1-3 中任一项的可交联组合物,

[1] 羧化丁腈橡胶 XNBR,

[2] 氢化羧化丁腈橡胶 HXNBR,

[3] 基于 EPM, EPDM, HNBR, EVA, EVM, SBR, NR 或 BR 的马来酸酐 MAH- 接枝橡胶,

[4] 羧基丁苯橡胶 XSBR,

[5] 具有自由羧基的 AEM,

[6] 具有自由羧基的 ACM

和任何期望的上述聚合物的混合物用作含有羧基和 / 或羧酸酯基团的弹性体 (1)。

8. 根据权利要求 1-3 中任一项的可交联组合物, 根据 ASTM 标准 D 1646 测定的, 所用弹性体 (1) 或如果使用多种弹性体 (1) 时候所有弹性体 (1) 的总混合物的门尼粘度在 2-25 范围内, ML 1+4, 测量于 100°C。

9. 根据权利要求 1-3 中任一项的可交联组合物, 用作组分 (1) 的羧化丁腈橡胶 XNBR 是至少一种 α , β - 不饱和腈, 至少一种共轭二烯和至少一种另外的含有羧基和 / 或羧酸酯基团的三元单体的三元共聚物。

10. 根据权利要求 1-3 中任一项的可交联组合物, 用作组分 (1) 的羧化丁腈橡胶 XNBR 含有丁二烯和丙烯腈和丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸和 / 或富马酸和 / 或马来酸, 和 / 或富马酸和 / 或马来酸的甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正己基或 2- 乙基己基单酯, 和 / 或丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸的甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正己基和 2- 乙基己基酯的聚合物。

11. 根据权利要求 1-3 中任一项的可交联组合物, 用作组分 (1) 的羧化丁腈橡胶 XNBR 含有丁二烯和丙烯腈和含有羧基的单体, 和含有羧酸酯基团的单体的聚合物。

12. 根据权利要求 1-3 中任一项的可交联组合物, 氢化羧化丁腈橡胶 HXNBR 用作组分 (1)。

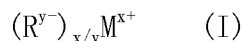
13. 根据权利要求 1-3 中任一项的可交联组合物, 通过氢化根据权利要求 9-11 中一项或多项的羧化丁腈橡胶所得到的氢化羧化丁腈橡胶用作组分 (1)。

14. 根据权利要求 1-3 中任一项的可交联组合物, 除了具有羧基和 / 或羧酸酯基团的一种或多种弹性体 (1) 之外, 另外使用不具有羧基和 / 或羧酸酯基团的弹性体 (1) 作为组分 (1)。

15. 根据权利要求 14 的可交联组合物, NBR 和 HNBR 用作组分 (1)。

16. 根据权利要求 1-3 中任一项的可交联组合物, 一种或多种通式 (I) 的盐用作组份

(2) :



其中

R^y^- 代表 α , β - 不饱和 C_3 - C_{14} 羧酸根, 其中含有 y 个羧酸根基团,

y 可以代表值 1, 2, 3 或 4,

x 是 2, 3 或 4, 和

M 是二价, 三价或四价金属, 和代表 Mg, Ca, Zn, Fe, Al, Ti, Pb, B, Sc, Yt, Sn 或 Haf。

17. 根据权利要求 1-3 中任一项的可交联组合物, 在组分 (2) 中, 通式 (I) 中 R^y^- 基代表含有 y 个羧酸根基团的 α , β - 不饱和 C_3 - C_8 - 羧酸根, 可以假定 y 为值 1, 2, 3 或 4, 和通式 (I) 中 R^y^- 优选代表丙烯酸根, 甲基丙烯酸根, 丁烯酸根, 异丁烯酸根, sorbate, 富马酸根或马来酸根或其混合物。

18. 根据权利要求 1-3 中任一项的可交联组合物, 一种或多种以过氧化物化合物, 叠氮化物, 光引发剂, 氧化还原引发剂或上述的混合物形式的交联剂用作组分 (3)。

19. 根据权利要求 1-3 中任一项的可交联组合物, 下列组的过氧化物化合物用作组分 (3): 过氧化二 (2, 4- 二氯苯酰), 过氧化二苯酰, 过氧化二 (4- 氯苯酰), 1, 1- 二 (叔- 丁基过氧) -3, 3, 5- 三甲基环己烷, 过苯酸叔- 丁基酯, 2, 2- 二 (叔- 丁基过氧) 丁烯, 戊酸 4, 4- 二- 叔- 丁基过氧化壬基酯, 过氧化异丙苯, 2, 5- 二甲基-2, 5- 二 (叔- 丁基过氧) 己烷, 叔- 丁基过氧化异丙苯, 1, 3- 二 (叔- 丁基过氧异丙基) 苯, 二叔丁基过氧化物, 2, 5- 二甲基-2, 5- 二 (叔- 丁基过氧) 己炔, 叔- 丁基过氧化氢物, 过氧化氢, 甲基乙基酮过氧化物, 过氧化月桂酰, 过氧化癸酰, 3, 5, 5- 三甲基己酰过氧化物, 过氧化二碳酸二 (2- 乙基己基) 酯, 聚 (过氧化碳酸叔- 丁基酯), 3, 3- 二 (叔丁基过氧) 丁酸乙基酯, 3, 3- 二 (叔戊基过氧) 丁酸乙基酯, 4, 4- 二 (叔- 丁基过氧) 戊酸正丁基酯, 2, 2- 二 (叔- 丁基过氧) 丁烷, 1, 1- 二 (叔- 丁基过氧) 环己烷, 3, 3, 5- 三甲基环己烷, 1, 1- 二 (叔- 戊基过氧) 环己烷, 过氧化苯酰叔- 丁基酯, 过氧化醋酸叔- 丁基酯, 过氧-3, 5, 5- 三甲基己酸叔- 丁基, 过氧化异丁酸叔丁酯, 过氧-2- 乙基己酸叔丁酯, 过氧化新戊酸叔- 丁基酯, 过氧化新戊酸叔戊酯, 过氧化新癸酸叔丁基酯, 过氧化新癸酸异丙苯基酯, 过氧化新癸酸 3- 羟基-1, 1- 二甲基丁基酯, 过氧-3, 5, 5- 三甲基己酸叔戊酯, 过氧化异丁酸叔- 丁基酯, 过氧-2- 乙基己酸叔丁酯, 过氧化新癸酸异丙苯酯, 过氧化新癸酸 3- 羟基-1, 1- 二甲基丁基酯, 2, 5- 二甲基-2, 5- 二 (叔- 丁基过氧) 己炔, (3- 二- 特戊基) 过氧化物, 2, 5- 二甲基-2, 5- 二 (叔- 丁基过氧) 己烷, 叔- 戊基过氧化氢物, 异丙苯过氧化氢物, 2, 5- 二甲基-2, 5- 二 (过氧化氢) 己烷, 二异丙苯单过氧化氢物或过氧化硫酸氢钾。

20. 根据权利要求 1-3 中任一项的可交联组合物, 2, 2- 偶氮二甲基乙基乙腈作为叠氮化物用作组分 (3)。

21. 根据权利要求 1-3 中任一项的可交联组合物, 下列组中挑选的光引发剂用作组分 (3): 安息香, 安息香甲醚, 安息香乙醚, 安息香异丙醚, 安息香正丁醚, 安息香异丁醚, 苯酰苯甲醇, 乙醛酸甲基苯基酯, 4, 4' - 二叠氮联苯, 4, 4' - 二叠氮二苯甲酮, 4, 4' - 二叠氮联苯氧化物, 4, 4' - 二叠氮二磺酰基联苯, 叠氮苯, 4- 叠氮苯甲酸, 1, 2- 二 (4- 叠氮苯基) 乙烯, 4- 氨基苯基-4' - 叠氮苯基甲烷, 2, 6- 二 (4' - 叠氮苯亚甲基) 环己酮, 4, 4' - 二叠氮均二苯代乙烯-2, 2' - 二磺酸钠, 二苯甲酮, 二苯甲酮肟, 苯乙酮, 溴代苯乙酮, 环己

酮,二苯基一硫化物,二苯并噻唑基二硫化物,二硫代氨基甲酸 s- 酰基酯, m, m' - 氧化偶氮基苯乙烯,苯基二甲基缩酮,4- 甲基二苯甲酮,4- 苯基二苯甲酮,4- 二甲基氨基苯甲酸乙基酯 EPD,2- 羟基 -2- 甲基苯基 -1- 丙酮,异丙基噻吨酮 ITX 和 2- 甲基 -1-(4- 甲基苯硫基)2- 吗啉代 -1- 丙酮。

22. 根据权利要求 1-3 中任一项的可交联组合物,下列组中挑选的氧化还原引发剂用作组分 (3):Fe(II)/ 过氧化氢物,过氧化物 / 叔胺,过氧化硫酸氢盐 / 硫代硫酸盐,过氧化氢物硫代硫酸盐。

23. 根据权利要求 1-3 中任一项的可交联组合物的制备方法,所述方法包括混合所有组分 (1)-(3) 和可选择的 (4)。

24. 一种交联弹性体的制备方法,该弹性体中至少一种具有羧基和 / 或羧酸酯基团,该方法通过使根据权利要求 1-22 中一项或多项的可交联组合物经过能量输入。

25. 可通过根据权利要求 24 的方法得到的交联组合物。

26. 根据权利要求 1-22 中一项或多项的可交联组合物的用途,其作为弹性粘合材料,作为浸渍材料,用于带子的生产,或用于辗滚遮板,热塑性塑料硫化物或成形物品的生产。

可交联组合物,其制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及可交联组合物,其含有包括羧基和 / 或羧酸酯基团的弹性体,和特殊的金属离子的有机盐,和基于自由基给体的交联体系。本发明还涉及该可交联组合物的制备及其应用。

背景技术

[0002] 需要可硫化的组合物,其可以在液态下加工,或尽可能无溶剂或具有低的溶剂含量和,在固化或硫化之后具有硫化弹性体的典型性质。特别需要些材料,其可以在低粘度态下加工,和硫化后,具有高热稳定性和可调节的物理性能,且由此结合了通常体系在液态下可加工的性质,如硅酮橡胶或聚氨基甲酸酯,和高性能弹性体的性质,如 HNBR, EVM, ACM 和 AEM 橡胶。也特别需要些材料,其首先在高温下或高剪切下具有极低粘度,但其次在室温下在负荷下具有足够的稳定性。该性质的结合意味着在一方面它们可以通过惯用方法(挤出,注射,混练,挤压)模制获得室温下在尺寸上临时稳定的物体,如皮革,衬里条或衬里体,和可以像这样使用但是在较高的温度下得到低粘度和因此能一般地“在液态下”加工。

发明内容

[0003] 本发明的目的是为此提供组合物,其在加工温度下具有低粘度而同时在室温下在负荷下具有稳定性,和此外硫化后具有高热稳定性和高水平的物理性能。

[0004] 令人惊讶地发现,在定义的粘度范围内,通过混合包含羧基和 / 或羧酸酯基团的弹性体,和特殊的金属离子不饱和羧酸盐和自由基交联体系,得到可硫化的组合物,其具有期望的性质概貌,达到了根据本发明的目的,和在弹性体随后的硫化或不饱和羧酸盐的聚合之后,导致满足上述要求的硫化产品,因为它们同时地具有高强度和相对于金属和通常的极性基质具有高粘合作用的弹性产品,如聚氨基甲酸酯,聚酰胺,聚酯,聚醚,聚环氧化物,多元醇,多元酸及其衍生物和混合物。

[0005] 本发明涉及可交联组合物含有

[0006] (1) 一种或多种弹性体,其中至少一种具有羧基和 / 或羧酸酯基团,

[0007] (2) 一种或多种不同的通式 (I) 的盐

[0008] $(R^{y-})_{x/y}M^{x+}$ (I)

[0009] 其中

[0010] R^{y-} 代表 α , β - 不饱和 C_3 - C_{14} 羧酸根,其中含有 y 个羧酸根基团,

[0011] y 可以代表值 1, 2, 3 或 4,

[0012] x 是 2, 3 或 4, 和

[0013] M 是二价, 三价或四价金属, 和

[0014] (3) 一种或多种作为自由基给体的交联剂,

[0015] 其特征在于

[0016] (a) 弹性体 (1) 或, 如果使用多种弹性体 (1), 所有弹性体 (1) 的混合物共同具有

在 1-35 范围内的门尼粘度 (ML 1+4, 在 100℃), 根据 ASTM 标准 D 1646 测量, 和

[0017] (b) 可交联组合物

[0018] (i) 具有大于 30 000Pas 的复数粘度 η^* , 用橡胶过程分析仪 (RPA) 测量, 在 60℃, 1Hz 和 10% 的振幅 (amplitude),

[0019] (ii) 大于 1.4 的复数粘度的振幅-依赖性变化, 用 RPA 测量, 在 60℃ 作为 η^* (在 1Hz 和 10% 振幅) 和 η^* (在 1Hz 和 100% 振幅) 的比值,

[0020] (iii) 大于 6 的复数粘度的温度-依赖性变化, 用 RPA 测量, 作为 η^* (在 60℃, 1Hz 和 10% 振幅) 和 η^* (在 130℃, 1Hz 和 10% 振幅) 的比值, 和

[0021] (iv) 小于 1.5 的复数粘度的振幅-依赖性变化, 用 RPA 测量, 在 130℃ 作为 η^* (在 1Hz 和 10% 振幅) 和 η^* (在 1Hz 和 100% 振幅) 的比值,

[0022] 上述情况 (i)-(iv) 中针对复数粘度 (η^*) 的值, 指在每种情况下复数粘度的数学量度。

[0023] 所有上述的复数粘度是用来自 Alpha Technologies 的橡胶过程分析仪 (RPA2000) 在每种情况所述的条件下测量。Alpha Technologies 的橡胶过程分析仪和其操作是为所属技术领域的专业人员清楚知道的。振荡流速计 (oscillationrheometer) 用来研究橡胶混合物的粘弹性质和加工性能。

[0024] 优选的可交联组合物是那些含有

[0025] (1) 10-94 重量% 的一种或多种弹性体, 其中至少一种具有羧基和 / 或羧酸酯基团,

[0026] (2) 5-89 重量% 的一种或多种通式 (I) 的盐

[0027] $(R^{y+})_{x/y} M^{x+}$ (I)

[0028] 其中

[0029] R^{y-} 代表 α , β - 不饱和 C_3 - C_{14} 羧酸根, 其中含有 y 个羧酸根基团,

[0030] y 可以代表值 1, 2, 3 或 4,

[0031] x 是 2, 3 或 4, 和

[0032] M 是二价, 三价或四价金属, 和

[0033] (3) 1-20 重量% 的一种或多种作为自由基给体的交联剂,

[0034] 组分 (1), (2) 和 (3) 的和小于或等于 100 重量%,

[0035] 其特征在于

[0036] (a) 弹性体 (1) 或, 如果使用多种弹性体 (1), 所有弹性体 (1) 的混合物共同具有在 1-35 范围内的门尼粘度 (ML 1+4 在 100℃), 根据 ASTM 标准 D 1646 测量, 和

[0037] (b) 可交联组合物

[0038] (i) 具有大于 30 000Pas 的复数粘度 η^* , 用橡胶过程分析仪 (RPA) 测量, 在 60℃, 1Hz 和 10% 的振幅,

[0039] (ii) 大于 1.4 的复数粘度的振幅-依赖性变化, 用 RPA 测量, 在 60℃ 作为 η^* (在 1Hz 和 10% 振幅) 和 η^* (在 1Hz 和 100% 振幅) 的比值,

[0040] (iii) 大于 6 的复数粘度的温度-依赖性变化, 用 RPA 测量, 作为 η^* (在 60℃, 1Hz 和 10% 振幅) 和 η^* (在 130℃, 1Hz 和 10% 振幅) 的比值, 和

[0041] (iv) 小于 1.5 的复数粘度的振幅-依赖性变化, 用 RPA 测量, 在 130℃ 作为 η^* (在

1Hz 和 10% 振幅) 和 η^* (在 1Hz 和 100% 振幅) 的比值,

[0042] 上述情况 (i)-(iv) 中针对复数粘度 (η^*) 的值, 指在每种情况下复数粘度的数学量度。

[0043] 特别优选的可交联组合物是那些含有

[0044] (1) 30-84 重量% 的一种或多种弹性体, 其中至少一种具有羧基和 / 或羧酸酯基团,

[0045] (2) 14-68 重量% 的一种或多种通式 (I) 的盐

[0046] $(R^{y-})_{x/y} M^{x+}$ (I)

[0047] 其中

[0048] R^{y-} 代表 α , β - 不饱和 C_3-C_{14} 羧酸根, 其中含有 y 个羧酸根基团,

[0049] y 可以代表值 1, 2, 3 或 4,

[0050] x 是 2, 3 或 4, 和

[0051] M 是二价, 三价或四价金属, 和

[0052] (3) 2-15 重量% 的一种或多种作为自由基给体的交联剂,

[0053] 组分 (1), (2) 和 (3) 的和小于或等于 100 重量%,

[0054] 其特征在于

[0055] (a) 弹性体 (1) 或, 如果使用多种弹性体 (1), 所有弹性体 (1) 的混合物共同具有在 1-35 范围内的门尼粘度 (ML 1+4 在 100°C), 根据 ASTM 标准 D 1646 测量, 和

[0056] (b) 可交联组合物

[0057] (i) 具有大于 30 000Pas 的复数粘度 η^* , 用橡胶过程分析仪 (RPA) 测量, 在 60°C, 1Hz 和 10% 的振幅,

[0058] (ii) 大于 1.4 的复数粘度的振幅-依赖性变化, 用 RPA 测量, 在 60°C 作为 η^* (在 1Hz 和 10% 振幅) 和 η^* (在 1Hz 和 100% 振幅) 的比值,

[0059] (c) 大于 6 的复数粘度的温度-依赖性变化, 用 RPA 测量, 作为 η^* (在 60°C, 1Hz 和 10% 振幅) 和 η^* (在 130°C, 1Hz 和 10% 振幅) 的比值, 和

[0060] (d) 小于 1.5 的复数粘度的振幅-依赖性变化, 用 RPA 测量, 在 130°C 作为 η^* (在 1Hz 和 10% 振幅) 和 η^* (在 1Hz 和 100% 振幅) 的比值,

[0061] 上述情况中针对复数粘度 (η^*) 的值, 指在每种情况下复数粘度的数学量度。

[0062] 在上述所有的实施方案中, 根据本发明的可交联组合物可以任选地含有, 作为组分 (4), 至多 84 重量%, 优选 4-64 重量% 和特别优选 10-40 重量% 的一种或多种另外的助剂, 如, 填料, 纤维, 不包括根据本发明定义的弹性体 (1) 的聚合物, 油类, 稳定剂, 加工助剂, 增塑剂, 另外的可聚合的单体, 二聚物, 三聚物或低聚物, 或硫化活化剂, 组分 (1), (2), (3) 和 (4) 的和是 100 重量%。

[0063] 根据本发明的可交联组合物区别在于它们在其性质方面类似于牛顿流体。这意味着在加工温度 (例如 130°C) 下剪切时, 它们不显示任何显著的复数粘度 (本申请中复数粘度的数学量度总是指这个) 的变化。然而在室温下, 可交联组合物实质上显示出比在加工温度下高的粘度和在剪切时明显的非牛顿特性, 即剪切时粘度降低。

[0064] 根据本发明的可交联组合物具有

[0065] (i) 具有大于 30 000Pas, 优选大于 40 000Pas 的复数粘度 η^* , 用橡胶过程分析仪

(RPA) 测量, 在 60℃, 1Hz 和 10% 的振幅,

[0066] (ii) 大于 1.4, 优选大于 1.6 的复数粘度的振幅-依赖性变化, 用 RPA 测量, 在 60℃ 作为 η^* (在 1Hz 和 10% 振幅) 和 η^* (在 1Hz 和 100% 振幅) 的比值,

[0067] (iii) 大于 6, 优选大于 8 的复数粘度的温度-依赖性变化, 用 RPA 测量, 作为 η^* (在 60℃, 1Hz 和 10% 振幅) 和 η^* (在 130℃, 1Hz 和 10% 振幅) 的比值,

[0068] (iv) 小于 1.5, 优选小于 1.4 的复数粘度的振幅-依赖性变化, 用 RPA 测量, 在 130℃ 作为 η^* (在 1Hz 和 10% 振幅) 和 η^* (在 1Hz 和 100% 振幅) 的比值, 和

[0069] 上述所有情况 (i)-(iv) 中针对复数粘度 (η^*) 的值, 指在每种情况下复数粘度的数学量度。

[0070] 大于 1.4 的值, 优选大于 1.6, 对于复数粘度的振幅-依赖性变化 (ii) (粘度的减少), 用 RPA 测量, 在 60℃ 作为 η^* (在 1Hz 和 10% 振幅) 和 η^* (在 1Hz 和 100% 振幅) 的比值, 意味着呈现具有非牛顿特性的填充橡胶混合物的典型特性。

[0071] 大于 6 的值, 优选大于 8, 对于复数粘度的温度-依赖性变化 (iii) (粘度的减少), 用 RPA 测量, 作为 η^* (在 60℃, 1Hz 和 10% 振幅) 和 η^* (在 130℃, 1Hz 和 10% 振幅) 的比值, 意味着增加温度时发生从非牛顿到近似牛顿特性的转变。

[0072] 小于 1.5 的值, 优选小于 1.4, 对于复数粘度的振幅-依赖性变化 (iv) (粘度的减少), 用 RPA 测量, 在 130℃ 作为 η^* (在 1Hz 和 10% 振幅) 和 η^* (在 1Hz 和 100% 振幅) 的比值, 意味着在加工温度下具有近似牛顿特性。

[0073] 一种或多种典型的弹性体可以用作弹性体 (1)。

[0074] 决定性重要的是至少一种使用的弹性体含有键合到聚合物链的羧基和 / 或羧酸酯基团。

[0075] 通常, 弹性体 (1) 或弹性体 (1) 的混合物, 如果使用多种弹性体 (1), 含有键合的羧基和 / 含羧酸根基团 0.5-15 重量%, 基于 100 重量% 的弹性体 (1) 或如果使用多种弹性体 (1) 时基于弹性体 (1) 的总混合物。

[0076] 弹性体 (1) 或弹性体 (1) 的混合物, 如果使用多种弹性体 (1), 优选含有键合的羧基和 / 或羧酸根基团 0.5-10 重量%, 特别优选 1-7 重量% 和更优选 1.5-6 重量%, 基于 100 重量% 的弹性体 (1) 或如果使用多种弹性体 (1) 时基于弹性体 (1) 的总混合物。

[0077] 这些羧基或羧酸酯基团可以沿着弹性体的聚合物链随机地分布和也可以位于链端。

[0078] 合适的含有羧基和 / 或羧酸根基团的弹性体 (1) 是, 例如, 下列的:

[0079] 1. 羧化丁腈橡胶 (也缩写为 XNBR),

[0080] 2. 氢化羧化丁腈橡胶 (也缩写为 HXNBR),

[0081] 3. 基于 EPM, EPDM, HNBR, EVA, EVM, SBR, NR 或 BR 的马来酸酐 (“MAH”) - 接枝橡胶,

[0082] 4. 羧化丁苯橡胶 (也缩写为 XSBR),

[0083] 5. 具有自由羧基的 AEM,

[0084] 6. 具有自由羧基的 ACM

[0085] 和任何期望的上述聚合物的混合物。

[0086] 使用的弹性体 (1) 或如果使用多种弹性体 (1) 时所有弹性体 (1) 的总混合物的门

尼粘度 (ML 1+4, 测量于 100°C) 在 1-35 范围内, 优选在 2-25 范围内, 特别优选在 5-20 范围内。根据 ASTM 标准 D 1646 测定门尼粘度。

[0087] 一些所述的弹性体是市场上买得到的, 但是此外的是在各种情况下通过所属技术领域的专业人员从文献所能理解的制备方法而获得的。

[0088] 以下羧化丁腈橡胶 (也命名为 XNBR) 被理解为意味着至少一种不饱和腈, 至少一种共轭二烯和至少一种其它含有羧基和 / 或羧酸酯基团的三元单体的三元共聚物的橡胶。

[0089] 使用的 α , β - 不饱和腈可以是任何已知的 α , β - 不饱和腈, 和优选 (C₃-C₅)- α , β - 不饱和腈, 如丙烯腈, 甲基丙烯腈, 乙基丙烯腈或其混合物。特别优选丙烯腈。

[0090] 共轭二烯可以是任何类型的。优选使用 (C₄-C₆) 共轭二烯。特别优选 1,3- 丁二烯, 异戊二烯, 2,3- 二甲基丁二烯, 间戊二烯或其混合物。尤其优选 1,3- 丁二烯和异戊二烯或其混合物。最优选 1,3- 丁二烯。

[0091] 可以使用的含有羧基和 / 或羧酸酯基团的单体是, 例如, α , β - 不饱和羧酸或其酯。优选作为酸的富马酸, 马来酸, 丙烯酸和甲基丙烯酸和其酯。合适的酯是, 例如, 富马酸和 / 或马来酸的甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 正己基和 2- 乙基己基单酯, 和 / 或丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸的甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 正己基和 2- 乙基己基酯。其他可以使用的含有羧基和 / 或羧酸酯基团的单体是不饱和二羧酸或其衍生物, 如, 酯, 酰胺或酸酐, 例如, 马来酸酐。

[0092] 羧化丁腈橡胶可以是具有一种或多种含有羧基的单体或一种或多种含有羧酸酯基团的单体的聚合物。

[0093] 然而, 也可以是同时具有一种或多种含有羧基的单体和一种或多种含有羧酸酯基团的单体的聚合物。

[0094] 例如, 合适的是丁二烯和丙烯腈和丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸和 / 或富马酸和 / 或马来酸, 和 / 或富马酸和 / 或马来酸的甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正己基和 2- 乙基己基单酯, 和 / 或丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸的甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正己基和 2- 乙基己基酯的聚合物。

[0095] 例如, 优选丁二烯和丙烯腈和含有羧基的单体 (尤其是富马酸, 马来酸, 丙烯酸或甲基丙烯酸) 的聚合物。

[0096] 此外, 也优选丁二烯和丙烯腈和含有羧基的单体 (尤其是富马酸, 马来酸, 丙烯酸或甲基丙烯酸) 和含有羧酸酯基团的单体 (尤其是富马酸或马来酸的甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正己基或 2- 乙基己基单酯, 或丙烯酸或甲基丙烯酸的甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正己基和 2- 乙基己基酯) 的聚合物。

[0097] 在 XNBR 聚合物中共轭二烯和 α , β - 不饱和腈的比例可以在宽范围内变化。共轭二烯或共轭二烯总和的比例通常是在 40-90 重量% 范围内, 优选在 55-75 重量% 范围内, 基于总聚合物。 α , β - 不饱和腈或 α , β - 不饱和腈总和的比例通常是 9.9-60 重量%, 优选 15-50 重量%, 基于总聚合物。另外的单体总计为 0.1-40 重量%, 优选 1 到 30 重量%, 基于总聚合物。在所有情况下所有单体的比例合计为 100 重量%。

[0098] 通过上述单体聚合制备 XNBR 对于所属技术领域的专业人员是足够清楚了解的, 并广泛地记述在文献中 (例如 EP-A-0 933 381 和 US-A-5, 157, 083 ;NipponZeon)。

[0099] 为了得到特别低 - 粘度型的 XNBR, 已证明通过从文献了解的置换反应使起始的

XNBR 分子量降低是有效的。

[0100] 氢化羧化丁腈橡胶（也缩写为 HXNBR）可通过各种的路线获得。

[0101] 有可能，例如，用含有羧基的化合物接枝 HNBR。

[0102] 此外其可以通过如上所述的羧化丁腈橡胶 XNBR 的氢化得到。这种氢化羧化丁腈橡胶记述在，例如，WO-A-01/77185 中。

[0103] 在本申请的上下文中，“氢化”或“使氢化”被理解为意味着原来存在于羧化丁腈橡胶中双键的转化率为至少 50%，优选 75%，特别优选 85%。

[0104] 氢化羧化丁腈橡胶 HXNBR 是由基于至少一种不饱和腈，至少一种共轭二烯和至少一种另外含有羧基和 / 或羧酸酯基团的三元单体的羧化丁腈橡胶 XNBR，使至少 50% 的原来存在于 XNBR 中双键饱和。

[0105] 合适的 HXNBR 是，例如，氢化羧化丁腈橡胶，基于由丁二烯和丙烯腈和丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸和 / 或富马酸和 / 或马来酸和 / 或富马酸和 / 或马来酸的甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正己基和 / 或 2-乙基己基单酯，和 / 或丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸的甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正己基和 / 或 2-乙基己基酯得到的 XNBR。

[0106] 此外合适的 HXNBR 是，例如，氢化羧化丁腈橡胶，基于由丁二烯和丙烯腈和含有羧基的单体（尤其是富马酸，马来酸，丙烯酸或甲基丙烯酸）得到的 XNBR。

[0107] 此外合适的 HXNBR 是，例如，氢化羧化丁腈橡胶，基于由丁二烯和丙烯腈和含有羧基的单体（尤其是富马酸，马来酸，丙烯酸或甲基丙烯酸）和含有羧酸酯基团的单体（尤其是富马酸和马来酸的甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正己基或 2-乙基己基单酯，或丙烯酸或甲基丙烯酸的甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正己基或 2-乙基己基酯）得到的 XNBR。

[0108] 就原理而论，可以使用均相或多相的加氢催化剂进行 XNBR 的氢化。

[0109] 如 WO-A-01/77185 中记载，例如，可以使用如被称为“Wilkinson”催化剂 $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ 的或其他的均相催化剂与氢进行反应。丁腈橡胶的氢化方法是已知的。通常铑或钌用作催化剂，但是也可以使用铂，铱，钯，镱，钌，钨，钴或铜，或者作为金属或以金属化合物的形式也是可能的（参考文献例如，US-A-3,700,637，德国专利 2 539 132，EP-A-134 023，DE-A-35 41 689，DE-A-3540 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）。

[0110] 在均相中氢化的合适的催化剂和溶剂描述如下，并且也在 DE-A-25 39 132 和 EP-A-0 471 250 中公开了。

[0111] 可以实现选择加氢，例如，在含铑催化剂存在的情况下。例如，可以使用一般通式的催化剂

[0112] $(\text{R}^1_m\text{B})_3\text{RhX}_n$

[0113] 其中 R^1 是相同或不同的并代表 $\text{C}_1\text{-C}_8$ -烷基， $\text{C}_4\text{-C}_8$ 环烷基， $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ 芳基或 $\text{C}_7\text{-C}_{15}$ 芳烷基。B 是磷，砷，硫或亚砷基团 $\text{S} = \text{O}$ ，X 是氢或阴离子，优选卤素和特别优选氯或溴，1 是 2,3 或 4，m 是 2 或 3 和 n 是 1,2 或 3，优选 1 或 3。优选的催化剂是三（三苯基膦）铑（I）氯化物，三（三苯基膦）铑（III）氯化物和三（二甲基亚砷）铑（III）氯化物和公式 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P})_4\text{RhH}$ 的四（三苯基膦）铑氢化物，和三环己基膦完全地或部分地替代三苯基膦所对应的化合物。可以少量地使用催化剂。基于聚合物的重量，在 0.01-1 重量% 范围内，优

选在 0.03-0.5 重量%范围内和特别优选在 0.1-0.3 重量%范围内的量是合适的。

[0114] 通常催化剂和助催化剂一起使用是有利的,其中助催化剂是公式 R_m^1B 的配位体, R^1 , m 和 B 具有上述的含义。优选, m 是 3, B 是磷和 R^1 基可以是相同或不同的。优选包括三烷基,三环烷基,三芳基,三芳烷基,二芳基-单烷基,二芳基-单环烷基,二烷基-单芳基,二烷基-单环烷基或二环烷基-单芳基的助催化剂。

[0115] 助催化剂的实例可以在例如 US-A-4,631,315 中找到。优选的助催化剂是三苯基膦。助催化剂优选使用的量在 0.3-5 重量%范围内,更优选在 0.5-4 重量%范围内,基于将要氢化的丁腈橡胶的重量。此外,含铈催化剂与助催化剂的重量比优选在 1:3 到 1:55 范围内,和更优选在 1:5 到 1:45 范围内。基于 100 重量份的将要氢化的丁腈橡胶,相称地使用 0.1 到 33 重量份的助催化剂,优选 0.5 到 20 和特别优选 1 到 5 重量份,特别是大于 2 但是小于 5 重量份的助催化剂,基于 100 重量份的将要氢化的丁腈橡胶。

[0116] 所属技术领域的专业人员能够从 US-A-6,683,136 足够清楚地了解氢化的实际步骤。其通常如下来进行:在溶剂(如甲苯或单氯苯)中在 100-150°C 和 50-150bar 的压力下用氢处理待氢化的丁腈橡胶 2-10 小时。

[0117] 通过对应羧化丁腈橡胶的氢化用来制备氢化羧化丁腈橡胶的多相催化的使用通常包括基于钨的载体催化剂。

[0118] 除了具有羧基和/或羧酸酯基团的一种或多种弹性体(1)之外,也可以存在另外的没有羧基或羧酸酯基团的弹性体(1),条件是在根据本发明的组合物中所有弹性体(1)的混合物满足门尼粘度(ML 1+4 在 100°C)在 1-35 范围内的重要特征。

[0119] 例如 NBR 和 HNBR 可以作为没有羧基或羧酸酯基团的弹性体(1)使用。

[0120] NBR 被理解为意味着至少一种 α , β -不饱和腈和至少一种共轭二烯的共聚物的橡胶。

[0121] 可以使用的 α , β -不饱和腈是任何已知的 α , β -不饱和腈,和优选 $(C_3-C_5)-\alpha$, β -不饱和腈,如丙烯腈,甲基丙烯腈,乙基丙烯腈或其混合物。特别优选丙烯腈。

[0122] 共轭二烯可以是任何类型的。优选使用 (C_4-C_6) 共轭二烯。特别优选 1,3-丁二烯,异戊二烯,2,3-二甲基丁二烯,间戊二烯或其混合物。更优选 1,3-丁二烯和异戊二烯或其混合物。最优选 1,3-丁二烯。

[0123] 可以按照类似上述从 XNBR 制备 HXNBR 的方式从 NBR 类获得氢化腈橡胶 HNBR。

[0124] 组分(2)

[0125] 组分(2)包括一种或多种通式(I)的盐

[0126] $(R^{y-})_{x/y}M^{x+}$ (I)

[0127] 其中

[0128] R^{y-} 代表 α , β -不饱和 C_3-C_{14} 羧酸根,其中含有 y 个羧酸根基团,

[0129] y 可以代表值 1,2,3 或 4,

[0130] x 是 2,3 或 4,和

[0131] M 是二价,三价或四价金属。

[0132] 在通式(I)中 M 优选代表 Mg, Ca, Zn, Fe, Al, Ti, Pb, B, Sc, Yt, Sn 或 Hf,特别优选 Mg, Ca, Zn, Fe, Al, Ti 或 Pb。

[0133] 在通式(I)中 R^{y-} 基优选是含有 y 个羧酸根基团的 α , β -不饱和 C_3-C_8 -羧酸根,

可以假定 y 为值 1, 2, 3 或 4。特别优选, R^{y-} 代表丙烯酸根, 甲基丙烯酸根, 丁烯酸根, 异丁烯酸根, sorbate, 富马酸根或马来酸根或其混合物。

[0134] 组分 (3)

[0135] 作为组分 (3), 一种或多种自由基给体用作交联剂。过氧化物化合物, 叠氮化物, 光引发剂, 氧化还原引发剂或上述的混合可以用作自由基给体。

[0136] 合适的自由基给体 (3) 是, 例如, 下列的过氧化物化合物:

[0137] 过氧化二 (2,4- 二氯苯酰), 过氧化二苯酰, 过氧化二 (4- 氯苯酰), 1,1- 二 (叔- 丁基过氧)-3,3,5- 三甲基环己烷, 过苯酸叔- 丁基酯, 2,2- 二 (叔- 丁基过氧) 丁烯, 戊酸 4,4- 二- 叔- 丁基过氧化壬基酯, 过氧化异丙苯, 2,5- 二甲基-2,5- 二 (叔- 丁基过氧) 己烷, 叔- 丁基过氧化异丙苯, 1,3- 二 (叔- 丁基过氧异丙基) 苯, 二叔丁基过氧化物, 2,5- 二甲基-2,5- 二 (叔- 丁基过氧) 己炔, 叔- 丁基过氧化氢物, 过氧化氢, 甲基乙基酮过氧化物, 过氧化月桂酰, 过氧化癸酰, 3,5,5- 三甲基己酰过氧化物, 过氧化二碳酸二 (2- 乙基己基) 酯, 聚 (过氧化碳酸叔- 丁基酯), 3,3- 二 (叔丁基过氧) 丁酸乙基酯, 3,3- 二 (叔戊基过氧) 丁酸乙基酯, 4,4- 二 (叔- 丁基过氧) 戊酸正丁基酯, 2,2- 二 (叔- 丁基过氧) 丁烷, 1,1- 二 (叔- 丁基过氧) 环己烷, 3,3,5- 三甲基环己烷, 1,1- 二 (叔- 戊基过氧) 环己烷, 过氧化苯酰叔- 丁基酯, 过氧化醋酸叔- 丁基酯, 过氧-3,5,5- 三甲基己酸叔- 丁基, 过氧化异丁酸叔丁酯, 过氧-2- 乙基己酸叔丁酯, 过氧化新戊酸叔- 丁基酯, 过氧化新戊酸叔戊酯, 过氧化新癸酸叔丁基酯, 过氧化新癸酸异丙苯基酯, 过氧化新癸酸 3- 羟基-1,1- 二甲基丁基酯, 过氧化苯酰叔- 丁基酯, 过氧化醋酸叔- 丁基酯, 过氧-3,5,5- 三甲基己酸叔戊酯, 过氧化异丁酸叔- 丁基酯, 过氧-2- 乙基己酸叔丁酯, 过氧化新癸酸异丙苯酯, 过氧化新癸酸 3- 羟基-1,1- 二甲基丁基酯, 2,5- 二甲基-2,5- 二 (叔- 丁基过氧) 己炔, (3- 二- 特戊基) 过氧化物, 2,5- 二甲基-2,5- 二 (叔- 丁基过氧) 己烷, 叔- 戊基过氧化氢物, 异丙苯过氧化氢物, 2,5- 二甲基-2,5- 二 (过氧化氢) 己烷, 二异丙苯单过氧化氢物和过氧化硫酸氢钾。

[0138] 合适的自由基给体 (3) 是, 例如, 2,2- 氮二甲基乙基乙腈作为叠氮化物: 此外合适的叠氮化物是, 例如, 此外市场上买得到的偶氮基引发剂和自由基引发剂, 其可以从 DuPont 以“Vazo[®] 自由基引发剂 (free radical initiators)”和从 Wako Specialty Chemicals 以“自由基偶氮型引发剂 (free radical azo initiators)”为关键词得到。

[0139] 作为合适的自由基给体 (3) 也可以用举例的方式提及下列光引发剂:

[0140] 安息香, 安息香甲醚, 安息香乙醚, 安息香异丙醚, 安息香正丁醚, 安息香异丁醚, 苯酰苯甲醇, 乙醛酸甲基苯基酯, 4,4'- 二叠氮联苯, 4,4'- 二叠氮二苯甲酮, 4,4'- 二叠氮联苯氧化物, 4,4'- 二叠氮二磺酰基联苯, 叠氮苯, 4- 叠氮苯甲酸, 1,2- 二 (4- 叠氮苯基) 乙烯, 4- 氨基苯基-4'- 叠氮苯基甲烷, 2,6- 二 (4'- 叠氮苯亚甲基) 环己酮, 4,4'- 二叠氮均二苯代乙烯-2,2'- 二磺酸钠, 二苯甲酮, 二苯甲酮肟, 苯乙酮, 溴代苯乙酮, 环己酮, 二苯基一硫化物, 二苯并噻唑基二硫化物, 二硫代氨基甲酸 s - 酰基酯, m,m' - 氧化偶氮基苯乙烯, 苯基二甲基缩酮, 4- 甲基二苯甲酮, 4- 苯基二苯甲酮, 4- 二甲基氨基苯甲酸乙基酯 (EPD), 2- 羟基-2- 甲基苯基-1- 丙酮 (methylphenylpropan-1-one), 异丙基噻吨酮 (ITX) 和 2- 甲基-1-(4- 甲基苯硫基)-2- 吗啉代-1- 丙酮 (motpholinopropan-1-one)。

[0141] 作为合适的自由基给体 (3) 也可以用举例的方式提及下列氧化还原引发剂:

[0142] Fe(II)/过氧化氢物,过氧化物/叔胺,过氧化硫酸氢盐/硫代硫酸盐,过氧化氢物/硫代硫酸盐。

[0143] 组分 (4)

[0144] 根据本发明的可交联组合物可以另外含有作为组分 (4) 的其他成分:

[0145] • 橡胶工业中的常用填料,如炭黑,二氧化硅,滑石,碳酸钙或二氧化钛,高岭土,膨润土,碳纳米管,氢氧化铝,氢氧化镁或聚四氟乙烯(后者优选为粉末状),

[0146] • 不包括根据本发明定义的弹性体 (1) 的聚合物,

[0147] • 油类,

[0148] • 增塑剂,

[0149] • 加工助剂,

[0150] • 稳定剂和抗氧化剂,

[0151] • 染料,

[0152] • 包括有机和无机纤维和纤维纸浆的纤维,

[0153] • 硫化活性剂,

[0154] • 另外的可聚合单体,二聚物,三聚物或低聚物

[0155] 可以预期在根据本发明的组合物中使用抗氧化剂。通常的抗氧化剂的实例包括对-二异丙苯基二苯胺 (Naugard[®] 445), Vulkanox[®] DDA(苯乙烯基二苯胺),

Vulkanox[®] ZMB2(甲硫基苯并咪唑锌盐), Vulkanox[®] HS(聚合的 1,2-二氢-2,2,4-三

甲基喹啉)和 Irganox[®] 1035(硫代二亚乙基二(3,5-二-叔-丁基-4-羟基)氢化肉桂酸酯或硫代二亚乙基二(3-(3,5-二-叔-丁基-4-羟苯基)丙酸酯)。

[0156] 本发明还涉及通过混合所有组分 (1)-(3) 和任选组分 (4) 来制备根据本发明的可交联合物的制备方法。

[0157] 各组分相互混合的顺序原则上并不重要的,而是在各种情况下与可用的搅拌机相适应。

[0158] 取决于温度,组分 (1), (2), (3) 和任选的 (4) 的混合可以使用通常橡胶工业中典型的混合系统实行。可以使用 a) 混合辊压机或内部混合机形式的不连续搅拌机和 b) 如混合挤出机的连续地搅拌机。

[0159] 在根据本发明的可交联的混合物的非牛顿特性的温度范围内是适当的,但是也可以在混合物的牛顿特性范围内的较高温度下实行。然而,也可以使用胶粘剂工业中惯用的设备。

[0160] 已证明在约 30-40°C 范围内预定的混合温度下进行组分 (1), (2) 和 (3) 和任选地作为 (4) 的混合是特别有利的,因为这时利用上述橡胶加工工业中惯用的搅拌机可以施加足够地高剪切力来实现充分混合。

[0161] 可替换的,也可以在较高温度下在合适的设备中进行混合。在个别的情况下,必须先混合组分 (1) 和 (2) 和任选地 (4) 和仅到最后混合自由基给体 (3)。这可以,例如,在搅拌机最后喷嘴的部分就在混合物形成在基质上/进入模具中之前进行。这种类似于惯用的基于 PU 或硅酮橡胶的二组分体系的活性混合迄今为止没有记载用于传统的高性能的橡胶,因为这些不存在于该目的所需的低粘度态下。为此相对于 PU 和硅酮橡胶,根据本发明

的组合物有另外特别的优势,因为形成的模制材料在负荷下冷却时迅速地获得高稳定性,因此也不会直接妨碍后续加工步骤,例如,随后的粘合。

[0162] 实施中,在混合根据本发明的组分之后,例如以所谓的“碾压片”,环形带或环形体,也作为小球或颗粒的形式,得到可交联组合物。随后可以对其进行挤压或在模具中注射模制和根据使用的自由基给体在适宜条件下交联。

[0163] 此外本发明还涉及,通过使上述类型的根据本发明的可交联组合物经过能量输入制备交联的弹性体,其中至少一种具有羧基和 / 或羧酸酯基团。

[0164] 可以用热能或辐射能的形式进行能量输入,取决于可交联组合物中所选交联剂(3)的种类。

[0165] 在根据本发明的可交联组合物交联时,交联剂(3)首先导致组分(2)中的不饱和酸聚合和此外引起使用的弹性体(1)之间的自由基交联。

[0166] 此外本发明还涉及通过根据本发明的混合物交联得到的交联弹性体,其中至少一种具有羧基和 / 或羧酸酯基团。

[0167] 交联的弹性体具有根据 DIN 53504 抗拉试验测量的大于 10MPa 的强度和此外具有根据 DIN 53505 测量的大于 60 Shore A 的硬度。

[0168] 这些给予自由基的交联剂通过不可逆转地交联的弹性体是优秀的,因为尽管低粘度,它们令人惊讶地具有极好的动态机械性能和强度,就像迄今为止仅从基于如 HNBR, EVM, ACM, AEM 的高性能橡胶的高粘度混合物起始在硫化之后所得到的。作为这些综合性质的结果,全新的组分组合和应用形式和使用是可想象的。这些是基于根据本发明的低粘度混合物的高模量硫化产品。在加工中具有这些性质概貌和硫化产品性质的产品在市场上不是已知的并且没有学术上的记载。

[0169] 根据本发明的可交联组合物可以用于多种不同产品的生产,其中一些列于如下:

[0170] 1. 弹性粘合材料

[0171] 本发明涉及可交联组合物作为弹性粘合材料的用途。

[0172] 通常弹性粘合材料基于复合体系,包括环氧化物,二醇,异氰酸盐,和羧酸类。一般地利用低分子量非晶形的二醇或通过利用低分子量弹性材料的添加剂产生弹性化。惯用的体系至高到约 100°C 具有高强度。取决于成分的熔点,实质上在较高的温度下强度降低。所有这些胶粘剂对水解敏感和仅适中地耐油,因此限制它们的使用领域。

[0173] 根据本发明的可交联组合物特别适用于制备具有显著弹性的高强度粘合材料,其在液态进行但是然后在冷组件上在尺寸上呈现稳定形态。在挤压和用能量输入交联之后,允许在金属和金属之间,在金属和极性高温热塑性塑料之间,在金属和织物 / 帘线之间,在织物 / 帘线和热塑塑料之间,在织物 / 帘线和橡胶之间,在织物 / 帘线和织物 / 帘线之间的显著的粘附层起始于这些弹性粘合材料。此外基于根据本发明的可交联组合物的粘合材料以极好的抗油性和热稳定性著名。

[0174] 2. 浸渍材料

[0175] 此外本发明还涉及根据本发明的可交联组合物作为浸渍材料的用途。

[0176] 为了该目的,将根据本发明的可交联组合物涂敷要浸渍的基质然后通过能量输入交联。

[0177] 根据本发明的可交联组合物涂敷基质可以,例如就织物浸渍来说, a) 通过用根据

本发明的可交联组合物直接涂敷（浸渍）或 b）通过在根据本发明的可交联组合物中织物的刮胶覆盖来进行。

[0178] 通过实行该方法，可以替换质量困难的和复杂的和环境上有问题的解决方法的昂贵的胶乳涂布体系或可以制备非常高浓度的溶液，因此随后可以节省溶剂量并且可以扩大经常受溶剂回收能力限制的生产能力。和乳液涂敷相比，根据本发明的可交联组合物实质上的优点在于省去了按活化乳液所要求的材料预热。这种浸渍织物的应用领域是，例如，所有类型的带子，薄膜，风箱（bellows），气垫弹簧（pneumatic springs），橡胶肌（rubber muscles）以及软管。

[0179] 3. 带子，例如以锯齿形带或传动带的形式

[0180] 本发明涉及根据本发明的可交联组合物用于生产带子，优选锯齿形带或传动带。

[0181] 为所属技术领域的专业人员所知的，典型带子的生产，例如以锯齿形带的形式，根据下列方法进行：具有负齿（negative teeth）的鼓轮（drum）覆盖着静止的柔韧性织物（典型地基于聚酰胺纱）。帘线（典型地基于钢，铜，聚芳族聚酰胺，玻璃或碳纤维）紧紧地缠绕（帘线细丝空间大约 0.05 到 1mm）在该鼓轮上。橡胶混合物的层 / 轧制板位于该缠绕帘线上。取决于需要，在橡胶混合物上可以拉伸另外的织物。最终用半弹性薄膜将覆盖的鼓轮转移到硫化高压釜。挤压橡胶层穿过帘布层进入齿洞中，织物形成齿的外部轮廓线。橡胶层的厚度是使齿洞填满的，并得到帘布层之上的所要的层厚度。在挤压之后，开始硫化 / 交联步骤。在交联之后，带子就准备好了并可以切成所要的宽度，因为用于带子生产的鼓轮典型地是 0.5-2.5m 宽，而带子典型地具有 1-30cm 的宽度。也可以接着研磨或更进一步加工带子的背面（帘布层之上带子的部分）。市场上可买到的根据记载方法的带子典型地是根据单一混合物制造的。其缺点是齿 和背面不得不满足不同的要求。这样，齿经常地必须具有非常高的模量和高强度（本申请，例如，在惯用的汽车模型中用于发动机操纵传动带的锯齿形带），而背面相反地必须是柔韧性的以免断裂，例如，在绕小转向轮旋转时。这些部分相反的要求限制了合适混合物选择。就原理而论可以选择硫化之前轧制板层的混合物组合物，以便较低层产生高模量硫化产品和背面层低模量硫化产品。困难是这些层在挤压时不能相混。实际上，高模量硫化产品典型地是基于相对高粘度的混合物（例如，具有高的增强填充料的填料含量，否则不能达到所需动态性能和产品的模量），而低模量硫化产品是基于比较低粘度的混合物（具有低的增强填充料的填料含量）。在挤压一个层叠在另一个顶上的这种轧制板穿过帘布层进入齿时，不可避免地发生混合，其对于这样得到带子的功能是关键。由于这个缘故，在市场上没有这种根据单步生产方法的包括至少两种极大不同粘度的混合物的带子。

[0182] 此外为所属技术领域的专业人员所知的是允许上述产品带子的优点的二步法，其允许混合物在用于齿和背面的性质方面不同，其中齿底部部分地是人工地用混合物条 / 压出物构造的和用于背面的轧制板仅是其后在单独的第二步中进行和然后如上所述另外进行加工。该方法具有较大缺点，即二步法是必需的和对于该方法需要特别的组分。总的来说，该方法实质上比先记载的方法更不经济。

[0183] 根据本发明，特别的可交联组合物的使用现在使得将所述的更经济的一步法和更复杂化的二步法的优点相结合成为可能。这是通过提供极其低粘度的根据本发明的混合物的可能性来实现的，其在交联之后提供了动力稳定的，高模量硫化产品。背面混合物可以基

于标准的混合物组合物,粘度实质上是超过用于齿的根据本发明的可交联组合物。两层的混合物粘度的极大差别(在高温/高剪切下)和使得在没有较大反混下用于背面的高粘度层推动其前面的用于齿填充物的层进入齿洞成为可能。

[0184] 使用根据本发明的可交联组合物的显著优点是在室温下根据本发明的低粘度组合物还具有足够的强度(湿强度),可以根据惯用的方法使用惯用的仪器制备锯齿形带,因为还可以在室温下从根据本发明的组合物生产对于制造带子所必需的稳定的轧制板。

[0185] 4. 辗滚遮板(Roll covers)

[0186] 此外本发明还涉及根据本发明的可交联组合物用作辗滚遮板的生产。

[0187] 如所属技术领域的专业人员所知,通常基于橡胶硫化产品生产高模量辗滚遮板,用于例如,传输,纸或钢铁工业。为了获得所要求的最大程度的硬度和模量的性质,典型地需要非常高粘度的混合物。将这些混合物作为轧制板置于轧辊辊体上的层中或直接挤压出。粘度和从而通过高模量和硬度生成的充填度是受限制的。包括混合物的非常高粘度的轧制板在硫化时不再频繁地混合,和在产品中预先形成的断裂和应力因此形成和导致过早毁损。另一个为所属技术领域的专业人员所知的用于生产高模量辗滚遮板的方法起始于在液态涂敷的聚氨酯混合物,和在原位固化后(通过活性交联,结晶,转化为热塑性塑料聚氨酯(TPU)),具有最大程度的硬度和很好的动态稳定性。然而,这些产品具有缺陷,在温度 $>100^{\circ}\text{C}$ 动态机械性能非常大地减少和因此尤其因为水解对于非常宽范围的介质仅有差的稳定性。其原因是热塑性(TPU属于由TPE组成的材料种类;在晶体部分软化之后,实质上失去了该性质)和对酸和碱的化学不稳定性,就像酯,石油芳烃和脂肪。

[0188] 通过使用根据本发明的可交联组合物用于这种辗滚遮板的生产,另一方面,可以在温度 $>100^{\circ}\text{C}$ 和/或用高剪切将根据本发明的组合物涂敷到轧辊辊体。非常低粘度,一些情况下“液体”的起始材料,例如根据本发明的可交联组合物,然而其在负荷下具有足够的稳定性,为了硫化被涂敷于辗滚,和在硫化之后,导致产品具有显著的物理性能,高模量和强度。在非“液体”仍然可加工的涂敷形式中,这时可能获得实质上比传统体系高的充填度,而没有所述发生在辗滚遮板中受损的可加工性和应力断裂。

[0189] 5. 热塑性硫化产品

[0190] 此外本发明还涉及用于制备热塑性硫化产品的可交联组合物的用途。

[0191] 除了基于可交联组合物的弹性体之外,这里还使用一种或多种热塑性聚合物。

[0192] 在利用动力学交联的热塑性硫化产品的制备中,至关重要的是相转化的动力学方法,其中最初热塑性粒子分散在弹性体基质中,来产生弹性体粒子以硫化形式存在并分散在热塑性基质中的相结构。为了保证获得具有尽可能小的粒度的尽可能均相的粒子结构(作为产品好的动态机械性能的基本前提)熔融热塑性塑料的粘度和橡胶相的粘度必须尽可能具有可比较的数量级。如果粘度差别太大,达到 $1-50\mu\text{m}$ 的橡胶相的粒子尺寸,其仅仅导致所要产品的差的性能。为了使这些粘度相适应,经常地使用大量的增塑剂,其当然导致弹性体相性能的恶化。对于油稳定的硫化产品,由于经常增塑剂和弹性体差的相容性不能期望使用大量的增塑剂(用来减少混合物粘度的部分相容的油类),因为,就非常大剂量的增塑剂来说,其可能从组分中浸出,这导致组分的光学性能降低。

[0193] 通过使用根据本发明的可交联组合物,现在可以提供高极性,油稳定的极低粘度的弹性体相,然而具有显著的物理性能,克服了所述缺点,例如,获得优异的加工性能和相

分布而同时保持光学和机械性能。

[0194] 可以用于根据本发明的组合物的聚酰胺是在聚合物主链中含有由酰胺键 ($-C(=O)-NH-$) 连接的单体结构单元的均或共聚物。可以使用的聚酰胺的实例是聚己内酰胺 (尼龙 6), 聚月桂内酰胺 (尼龙 12), 聚亚己基己二酯 (尼龙 6,6), 聚亚己基壬二酰胺 (尼龙 6,9), 聚亚己基癸二酰胺 (尼龙 6,10), 聚亚己基异邻苯二甲酰胺 (尼龙 6,IP), 聚氨基十一烷酸 (尼龙 11), 聚四亚甲基己二酰二胺 (尼龙 4,6) 和己内酰胺, 亚己基二胺和己二酸的共聚物 (尼龙 6,66) 和芳族聚酰胺, 例如聚对亚苯基对苯二甲酰胺。大多数聚酰胺具有在 120 到 260°C 范围内的软化点和熔点。优选聚酰胺具有高分子量 and 是晶体的。

[0195] 可以用于根据本发明的组合物的聚酯是在聚合物主链中具有由酯基 ($-C(=O)-O-$) 连接的单体结构单元的均或共聚物。例如, 可以使用羟基羧酸类型或二羟基二羧酸类型作为均聚酯。前者可以通过 ω -羟基羧酸的缩聚作用或通过环酯 (内酯) 的开环聚合制备, 和后者通过两种互补的单体的缩聚作用制备, 例如二醇和饱和或不饱和二羧酸。

[0196] 可以使用聚 (对苯二甲酸乙二醇酯), 聚 (氧 -1,2- 乙烷二基氧基羰基 -1,4- 亚苯基羰基), 聚 (1,4- 二亚甲基环己烷对苯二甲酸酯), 聚 (对苯二甲酸丁二醇酯), 聚 (对苯二甲酸四亚甲基酯), 聚 (氧 -1,4- 丁烷二基氧基羰基 -1,4- 亚苯基羰基), (也可参见 Ullmann' s Encyclopedia of industrial Chemistry Copyright © 2002 DOI: 10.1002/14356007.a21_227 Article Online Posting Date: June 15, 2000)。

[0197] 可以用于根据本发明的组合物的聚酰亚胺是在聚合物主链中含有由酰亚胺基团连接的单体结构单元的均或共聚物。酰亚胺基团可以作为线性或环状单元存在。合适的聚酰亚胺的熔点在 150-260 °C 范围内 (也可参见 Ullmann' s Encyclopedia of industrial Chemistry Copyright © 2002 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. DOI: 10.1002/14356007.a21_253)。

[0198] 可以用于根据本发明的组合物的聚丙烯是所有具有 > 150°C 熔点和高结晶度的聚丙烯。

[0199] 可以用于根据本发明的组合物的聚醚是在聚合物主链中含有由醚基团 ($C-O-C$) 连接的单体单元结构的均或共聚物, 且区别在于熔点大于约 150°C 和小于约 260°C。

[0200] 6. 成形物品

[0201] 此外本发明还涉及根据本发明的可交联组合物用作成形物品的生产的用途。

[0202] 典型地用注射模塑法或压制方法生产成形物品。所要的结构越精细, 使用材料的流动特性必须满足的要求就越高。这里, 结合了高强度和高模量的精细结构是为所属技术领域的专业人员所知的挑战。经常可以利用加工助剂改进流动特性。加工助剂在加工过程中接触到混合物的表面和使模具的接触面湿润。用这种方法, 减少了对器壁的粘合和改进流动特性。然而该优点也经常伴随着增加了该部分表面的污物, 和因此后者必须经过另外的清洗过程, 由此减少了模具使用的时间和增加了模具的间歇期。

[0203] 根据本发明的组合物提供了这些问题的解决方案, 因为这里高流动性与硫化后优异的性能相结合。

[0204] 以下通过举例来说明作为用于成形物品生产的方法:

[0205] A 原位填料 (In-place gasketing)

[0206] 所谓的“原位填料”是一种方法, 其中在液态下加工通常极低粘度, 在一些情况下

为液体的一般基于聚氨酯或硅橡胶的起始材料,注入模具然后反应交联。跟其他的高性能弹性体,例如 HNBR, EVM, AEM 和 ACM 相比,在极面介质中溶胀和在大于 100℃ 高温下使用,两个体系仅显示出差的物理性能和低稳定性,和因为这个原因潜在的使用被限于只有一点油稳定性的无机械负载体系领域。

[0207] 通过根据本发明的组合物,现在可以通过原位填料来填充复合体系,因为当出现预备层的冷却时,可以产生在比较高的温度和 / 或在高剪切下的低粘度和在负荷下的稳定性,其中在负荷下的稳定性允许之后的交联处理没有封接部分的尺寸临界损失。硫化后,这些产品显示出高的热稳定性和油稳定性和优异的 动态机械性能。这样它们把液体体系的优点和基于高粘度高性能的弹性体的混合物结合起来。

[0208] B 塑料 - 橡胶共注射模塑

[0209] 塑料 - 橡胶共注射模塑是一种先将塑料 / 热塑性塑料组分注射模塑到热塑性塑料模具中的方法。在相同的机器之内在可转动的模具中其被传送到橡胶注射装置,然后注入橡胶并硫化,其一侧与热塑性塑料模具相接触和另一侧与金属模相接触。该方法是有利的,因为可以在一步中注入和结合复合热塑性塑料 - 橡胶成形物品。决定复合组分的产品,例如具有复杂化橡胶硫化产品密封件的成形热塑性塑料物品,是橡胶混合物的流动性和硫化橡胶以及两组分之间的粘合的性能概貌。基于例如硅橡胶的极其易流动的橡胶混合物显示出好的模具填充性但是极有限的粘合和硫化性能。由于它们的高粘度,传统的橡胶混合物经常只能困难地填充复合洞。此外传统体系的困难是完成的循环时间,例如在如硅树脂或聚氨酯橡胶的活性交联体系的情况下那些可能的,因为借助于合适的过氧化物或借助于胺交联体系的交联时间,例如,就 AEM 橡胶来说 (其对于高温应用而言是必需的), 是相对长的。这里预硫化和完全硫化的相配总是困难的。为了可能填充模具特别是就高粘度材料来说,尽可能长的预硫化时间是必需的,和为了使橡胶 - 塑料共注射模塑方法中的循环时间短,短的完全硫化时间是必需的,因为在该方法中橡胶的硫化工序是时间的决定性因素。

[0210] 在根据本发明的方法中,通过利用根据本发明的组合物允许模具的优异填充性和优异的硫化性能,高粘合和相对短的循环时间。

[0211] 除上述较宽的使用可能性之外,根据本发明的可交联组合物还可以用来作以下特别的应用,例如用于泡沫成形物品的产品,用于密封粘合材料的成形物品,扁平式包装 (也称为软材料密封), 填充垫圈 (固体或泡沫的), 摩擦和刹车片,离合器衬片,作为添加剂用于酚醛树脂材料和环氧树脂材料的弹性化,用于热塑性和热固性塑料的抗冲击改性,用于汽缸盖垫片的生产,汽缸罩盖垫片,软管,薄膜,封条,风箱,橡胶肌,金属片涂覆,无溶剂的或具有低溶剂含量的粘合体系,用于没有单独粘附层的织物的粘合,作为织物顶层,具有高模量的橡胶 - 金属粘合体系,用于表面粘附,用于无溶剂的代替再生胶粉的电路板的柔韧性,作为包镀金属封条,用于输送机带子或带子的修复混合物,作为用于环形带和带子结合的粘合混合物和用于通过丝网印刷方法生产的产品。

具体实施方式

[0212] 本发明的发明主题不仅来自于各个专利权项的主题,而且来自于各个专利权项之间的结合。对在说明书中公开的所有参数和任何所要的组合也如此。

[0213] 实施例 :

[0214] 使用的第一混合机是具有冷却到 30℃ 辗滚单元的混炼机, 来自 Troester 的 WNU3 型, 具有 200mm 直径的辗滚。最初引入弹性体和按照顺序 (2), 然后 (4), 然后 (3) (见如下所示的组分表) 加入此外所有的组分。控制辗滚的速度和摩擦力来得到稳定的轧制板。在混合大约 5min 之后终止混合和从辗滚取出作为轧制板的产品。然后在印压机中在 180℃ 进行 15min 轧制板的硫化。

[0215] 使用的组分 :

[0216] 1. Therban[®] AT-XT VP KA 8889

[0217] 羧化氢化丁腈橡胶, ACN 含量 :33 重量%, 门尼粘度 ML 1+4@100℃ : 类型 a) 10ME 或类型 b) 25ME, 残留双键含量 :3.5%。

[0218] 通过来自 Lanxess Deutschland GmbH 的 Therban[®] XT VP KA 8889 (XNBR) 的置换作用和随后的氢化制备这里使用的弹性体。

[0219] 2. Therban[®] XT VP KA 8889

[0220] 来自 Lanxess Deutschland GmbH 的羧化氢化丁腈橡胶 ACN 含量 :33%, 门尼粘度 ML 1+4@100℃ :78ME, 残留双键含量 :3.5%。

[0221] 来自 Lanxess Deutschland GmbH 的这些弹性体是市场上可买到的。

[0222] 3. Sartomer[®] SR 633

[0223] 二丙烯酸锌来自 Sartomer

[0224] 4. Statex N330

[0225] 炭黑来自 Columbian Chemical Company

[0226] 5. Carbon black IRB 7

[0227] 工业标准炭黑 7

[0228] 6. Zinc oxide IRM 91

[0229] 工业标准氧化锌

[0230] 7. Rhenofit[®] OCD

[0231] Octylatable 二苯胺 (抗老化剂) 来自 Rheinchemie

[0232] 8. Rhenofit[®] TAC/S

[0233] 氰脲酸三烯丙酯 (硫化活性剂) 来自 Rheinchemie

[0234] 9. Perkadox[®] 14-40 B-GR

[0235] 二 (叔 - 丁基过氧化异丙基) 苯来自 Akzo Nobel Chemicals B.V

[0236] 10. Vulkanox[®] ZMB2/C5

[0237] 巯基苯并咪唑锌稳定剂来自 Lanxess Deutschland GmbH

[0238] 所有表中所述的量 “phr” 表示每 100 份橡胶的份数。弹性体组分相当于 100phr。

[0239] 在来自 Alpha Technologies 的橡胶过程分析仪 (RPA 2000) 中进行复数粘度 η^* 的测定和与温度或振幅有关的复数粘度的变化。

[0240] 在 Monsanto Rheometer MDR 2000 中, 在 180℃ 的试验温度下, 15min 以上的试验

时间下进行硫化测量。

[0241] 实施例 1-9 :在下面的表中所有的比较实施例在各自实施例号码后面标注*。

[0242] 表 1 :可交联组合物

实施例	1*	2*	3*	4	5	6*	7*	8*	9*
组分	phr								
Therban® XT-AT VPKA 8889 (10 ME)	100			100			100		
Therban® XT-AT VPKA 8889 (25ME)		100			100			100	
Therban® XT VPKA 8889 (87ME)			100			100			100
Statex N 330									
Sartomer® SR 633				54	54	54			
IRB 7							40	40	40
IRM 91							3	3	3
Rhenofit® OCD							2	2	2
Vulkanox® ZMB2/C5							0	0	0
Rhenofit® TAC/S							2	2	2
Perkadox® 14-40 B-GR	4	4	4	4	4	4	10	10	10

[0243] 表 2 :可硫化组合物的流变学性质 (测试方法 RPA)

实施例	1*	2*	3*	4	5	6*	7*	8*	9*
振幅依赖性 温度 60℃ 测试频率 1.00Hz									
η^* 测试结果									
η^* (10%) [Pa s]	26983	39493	79791	60924	85004	137826	55658	87713	156138
η^* (30%) [Pa s]	26436	38618	77513	52961	74481	123518	47195	74190	132076
η^* (100%) [Pa s]	22261	31710	59181	34351	45744	65102	30142	44858	70592
η^* (10%) 在 60℃/ η^* (100%) 在 60℃	1.21	1.25	1.35	1.77	1.86	2.12	1.85	1.96	2.21
实施例	1*	2*	3*	4	5	6*	7*	8*	9*
温度依赖性 温度 130℃ 测试频率 1.00Hz									
η^* 测试结果									
η^* (10%) [Pa s]	1666	4905	20527	4278	10069	43399	11726	19297	55324
η^* (30%) [Pa s]	1733	4861	19954	3961	9249	38770	6742	13389	45397
η^* (100%) [Pa s]	1647	4377	16871	3449	7560	27522	4577	9455	29857
η^* (10%) / η^* (100%)	1.01	1.12	1.22	1.24	1.33	1.58	2.56	2.04	1.85
η^* (10) 在 60℃/ η^* (10) 在 130℃	16.20	8.05	3.89	14.24	8.44	3.18	4.75	4.55	2.82

[0244] 表 3 : 硫化测量

实施例	1*	2*	3*	4	5	6*	7*	8*	9*
测试参数									
最小扭矩 [dNm]	0.02	0.08	0.63	0.02	0.10	1.14	0.20	0.47	1.37
最大扭矩 [dNm]	0.5	1.1	4.4	68.5	60.9	75.1	8.8	12.2	19.6
最终值 $\tan \delta$	0.51	0.38	0.15	0.17	0.16	0.13	0.18	0.14	0.08
时间差 T90%-T10%分	8.0	5.9	3.2	0.8	0.8	0.9	5.9	5.2	4.5

[0245] 表 4 :通过薄片挤压得到的硫化产品的物理性能

实施例	1*	2*	3*	4	5	6*	7*	8*	9*
温度 180℃ 时间 15 分 测试样品: 根据 S2 标准 用 SR 2 RT 测试张力									
测试参数									
F [MPa]	1.3	2.2	8.7	15.9	18.3	44.8	16.6	22.8	32.5
D [%]	1058.0	875.0	745.0	152.0	130.0	245.0	276.0	272.0	238.0
S50 [MPa]	0.30	0.40	0.70	11.10	12.50	13.80	2.70	3.00	3.60
S100 [MPa]	0.30	0.40	0.80	14.00	16.50	20.20	5.50	6.60	9.60

[0246] 如上所述,只有根据本发明的组合物 4 和 5 显示出在高温(130℃)下的“液体”加工性能和在低温(60℃)下正常橡胶状的加工性能。只有根据本发明的组合物显示出优异的物理性能,例如高模量,强硬度和高强度,与低于 180℃的交联温度的液体加工性能相结合。只有根据本发明的组合物在交联之后显示出极低的 $\tan \delta$ 值,如同可以从 MDR 测量中看出的一样 - 尽管非常高的交联度和极其低的加工粘度。