



(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 201835126 A

(43) 公開日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 01 日

(21) 申請案號：106142859

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 07 日

(51) Int. Cl. :

*C08F220/28 (2006.01)**C08F236/06 (2006.01)**C08F220/44 (2006.01)**C08F2/22 (2006.01)**C08F8/04 (2006.01)**C08J3/24 (2006.01)**B29C35/02 (2006.01)**B29L31/26 (2006.01)**B29L31/48 (2006.01)*

(30) 優先權：2016/12/09

歐洲專利局

16203271.8

(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：塞勒姆 西亞姆 SALEM, HIYAM (IL)；許奈德 卡若拉 SCHNEIDERS, KAROLA  
(DE)；利伯 蘇珊娜 LIEBER, SUSANNA (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：22 項 圖式數：0 共 50 頁

(54) 名稱

氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物

HYDROGENATED NITRILE-DIENE-CARBOXYLIC ESTER COPOLYMERS

(57) 摘要

本發明涉及氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物、其製造，包含氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的可硫化的混合物及其製造，以及還有基於氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的硫化物以及其在皮帶中之用途。

The present invention relates to hydrogenated nitrile-diene-carboxylic ester copolymers, to the production thereof, to vulcanizable mixtures containing hydrogenated nitrile-diene-carboxylic ester copolymers and the production thereof, and also to vulcanizates based on hydrogenated nitrile-diene-carboxylic ester copolymers and to the use thereof in belts.

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】 (中文/英文)

氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物

HYDROGENATED NITRILE-DIENE-CARBOXYLIC ESTER  
COPOLYMERS

## 【技術領域】

【0001】本發明涉及氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物、其製造，包含氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的可硫化的混合物及其製造，以及還有基於氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的硫化物 (vulcanizate) 及其在皮帶中之用途。

## 【先前技術】

【0002】術語腈-丁二烯共聚物 (腈橡膠，也簡稱為“NBR”) 在本申請的上下文中應理解為是指至少一種  $\alpha,\beta$ - 乙烯性 ( $\alpha,\beta$ -ethylenically) 不飽和腈、至少一種共軛二烯以及視情況一種或多種其他可共聚的單體的共聚物、三聚物或四聚物的橡膠。

【0003】術語氫化的腈-丁二烯共聚物 (“HNBR”) 應理解為是指其中共聚的二烯單元中的所有C=C雙鍵已經被完全或部分氫化的相應的共聚物、三聚物或四聚物。

【0004】多年來，NBR和HNBR二者在特定彈性體領域已佔據牢固地位。它們具有優異的特性特徵曲線 (profile)，其形式為優異的耐油性、良好的熱穩定性以及優異的對臭氧和化學品的耐性，

後一種特性在HNBR的情況中比在NBR的情況中甚至更顯著。NBR和HNBR還具有很好的機械特徵和性能特徵。結果，它們被廣泛用在非常寬範圍的應用中，並且例如，用於製造在汽車領域的皮帶、密封件、軟管和阻尼元件，還有在石油製造中的定子、井密封件和閥密封件，以及還有在電氣行業、機械工程和造船領域中的許多部件。對於許多應用，至關重要的是基於HNBR的硫化物具有低的玻璃轉化溫度（ $T_g$ ），從而即使在低溫下也能確保硫化物的功能性。此外，還必要的是硫化物表現出與例如油或燃料接觸的最小可能的溶脹，因為否則硫化物的體積增加並且不再適合使用。

【0005】多種不同HNBR類型係可商購的，取決於應用領域，它們的特徵係不同的單體、分子量和多分散性並且因此特徵係不同的機械特性和物理特性。除了標準類型之外，特別地特徵為特定的三單體含量或特別官能化的特殊類型變得越來越受歡迎。

【0006】已知的特定的三單體包括例如 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸（尤其丙烯酸和甲基丙烯酸）。包含該等三單體之三聚物被統稱為HXNBR，其中“X”代表酸基團。該等包括例如一元羧酸、二元羧酸和二元羧酸單酯（尤其馬來酸單甲酯或馬來酸單丁酯）。

【0007】同樣已知的是包含 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元（尤其一元羧酸酯如丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯或二元羧酸單酯如馬來酸單丁酯）之三聚物。

【0008】EP-A-1852447揭露了一種高度飽和的包含脞之三聚物橡膠，包含按重量計10%至40%的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和脞單元、按重量計10%至60%的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元（例如丙烯酸丁酯）、以及按重量計20%至70%的共軛二烯單元，該三聚物橡膠具

有擁有平衡的特性的硫化物。明確揭露的實例包含HNBR三聚物，其包含在按重量計從5%至45%（6 mol%至50 mol%）範圍內的丙烯腈單元、按重量計40%至75%（43 mol%至77 mol%）的丁二烯單元和按重量計5%至38%（2 mol%至20 mol%）的丙烯酸丁酯單元，具有低至-41°C的TR 10。沒有揭露三聚物在IRM 903中的溶脹行為。沒有明確揭露聚乙二醇丙烯酸酯（PEG丙烯酸酯）作為 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元。

【0009】 EP-A-1247835揭露了一種包含腈的高度飽和的共聚物，包含 (a) 按重量計10%至40%的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈單元，(b) 按重量計10%至60%的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元，(c) 按重量計0.01%至21%的共軛二烯單元和按重量計14%至69.99%的飽和共軛二烯單元，其中該等單體單元 (c) 和 (d) 的總和係按重量計20%至70%，並且單體單元(d)/[(c)+(d)]之比係按重量計至少70%並且推測的玻璃轉化的起始溫度（Tig）與推測的玻璃轉化的結束溫度（Teg）之間的差不大於10°C。明確揭露的實例包含HNBR三聚物，包含按重量計20%（23 mol%至29 mol%）的丙烯腈、按重量計30%至60%（42 mol%至68 mol%）的丁二烯和按重量計20%至50%（10 mol%至30 mol%）的丙烯酸丁酯。共聚物橡膠的硫化物表現出良好的耐低溫性、耐油性以及良好的動力特性。沒有揭露包含按重量計15%至49.9%的PEG丙烯酸酯單元的HNBR三聚物的明確的工作實例。

【0010】 此外，EP-A-1243602揭露了一種三聚物，該三聚物包含 (a) 按重量計0%至20%的1,3-丁二烯單元、(b) 按重量計0%至50%的飽和的1,3-丁二烯單元、(c) 按重量計40%至50%的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈單元、以及 (d)按重量計10%至35%且至少8 mol%的其他單

體單元，其中1,3-丁二烯單元 (a)和飽和的1,3-丁二烯單元 (b) 的總和係在按重量計從30%至50%的範圍內。其他單體單元尤其可以是不飽和的羧酸酯。這種包含脞的高度飽和的共聚物橡膠在該硫化物中表現出良好的耐油性。沒有揭露包含氫化的PEG丙烯酸酯單元的明確的HNBR三聚體。只有具有丙烯酸丁酯的明確的實例包括在內。

【0011】 還已知的是包含PEG丙烯酸酯單元的脞-二烯共聚物。

【0012】 EP-A-2868677揭露了一種包含脞的共聚物，其包含按重量計1%至9%的一元羧酸單酯單元，具有小於-20°C的玻璃轉化溫度以及小於20%的油溶脹。在其中明確揭露的是包含按重量計4.8%和按重量計7.7%的丙烯酸甲氧乙酯（即，PEG-1丙烯酸酯）或包含按重量計4.1%的PEG-5甲基丙烯酸酯的三聚物。EP-A-2868277沒有揭露任何包含按重量計至少15%的包含兩個或更多個乙二醇重複單元的PEG丙烯酸酯單元的共聚物。

【0013】 EP-A-2868676揭露了一種包含脞的共聚物，包含按重量計1%至9%的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和的含有羰基的單體單元。所揭露的明確的實例包括具有PEG-11單體的氫化的三聚物。然而，EP-A-2868276沒有揭露任何包含按重量計至少15%的包含2至12個乙二醇重複單元的PEG丙烯酸酯的共聚物。

【0014】 三聚物經常不足以用於希望的聚合物特性的更精確的調節。四聚物，即由四種單體單元構成的聚合物，越來越多地被使用。包含 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸和 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯的四聚物係已知的。

【0015】 EP-A-2392599揭露了至少部分氫化的脞-丁二烯共聚物，其包含按重量計5%至60%的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和脞單元、按重量

計20%至83.9%的共軛二烯單元、按重量計0.1%至20%的二羧酸單酯單元、按重量計11%至50%的具有2至8個碳原子的（甲基）丙烯酸烷氧基烷基酯單元。表2尤其描述了具有按重量計21.3%或24.8%（27 mol%至30 mol%）的丙烯腈含量、按重量計46.6%或47.3%（57 mol%）的丁二烯、按重量計4.5%至5%（2 mol%）的丙烯酸單正丁酯以及按重量計23.0%或27.1%（11 mol%至14 mol%）的丙烯酸甲氧乙酯的四聚物。由該等氫化的腈-丁二烯共聚物製造的硫化物表現出良好的TR10值。沒有指出在IRM 903中的溶脹行為或玻璃轉化溫度T<sub>g</sub>。沒有明確揭露具有聚乙二醇丙烯酸酯單元的HNBR三聚物。同樣沒有揭露包含按重量計小於20%的腈單元的三聚物或四聚物。

**【0016】 JP-A-2012-031311**描述了一種包含腈的高度飽和的共聚物橡膠，包含 (a) 按重量計10.0%至40.0%的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈單元，(b) 按重量計5.5%至10.0%的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和二羧酸單酯單元，(c) 按重量計11.0%至30.0%的包含具有2至8個碳原子的烷氧基烷基基團的（甲基）丙烯酸烷氧基烷基酯單元，以及 (d) 按重量計20.0%至73.5%的共軛二烯單元，其中該等共軛二烯單元的至少一部分已被氫化。沒有明確揭露具有聚乙二醇丙烯酸酯單元的HNBR三聚物。

**【0017】 WO-A-2015/146650**揭露了一種包含腈的高度飽和的共聚物，包含小於30 wt%的腈單元，(b) 共軛二烯單元，(c)  $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和二羧酸單酯單元和 (d) 丙烯酸甲氧乙酯。該等實例明確揭露了包含按重量計24%的丙烯腈單元、按重量計46%的丁二烯單元、按重量計23%的丙烯酸甲氧乙酯以及按重量計7%的丙烯酸單正

丁酯的四聚物。沒有明確揭露包含聚乙二醇丙烯酸酯單元的HNBR四聚物。

【0018】 WO-A-2016/059855揭露了以下共聚物，其包含 (a) 按重量計0.1%至15%的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈單元，(b) 按重量計1%至10%的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和二羧酸單酯單元，(c) 按重量計40%至75%的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和一元羧酸酯單元和 (d) 按重量計20%至58.9%的二烯單元。沒有明確揭露具有聚乙二醇丙烯酸酯單元的HNBR三聚物。

【0019】 一種或多種單體的選擇以及所採用的單體的量對聚合物特性具有決定性影響並且因此不是容易可預測的。

【0020】 先前揭露的氫化的腈-丁二烯-羧酸酯共聚物，其除了腈單元和二烯烴單元之外還包含僅作為三單體單元的一元羧酸，羧酸酯如丙烯酸丁酯或馬來酸單丁酯，PEG-1丙烯酸酯或少量的PEG丙烯酸酯，不足以滿足低於-40°C的低玻璃轉化溫度和在硫化物中51%或更低的溶脹的要求。

### 【發明內容】

【0021】 因此，本發明解決的問題係提供一種氫化的腈-二烯共聚物，其在硫化物中產生改進的低於-40°C、較佳的是-44°C或更低的玻璃轉化溫度，並且同時表現出51%或更低的足夠的溶脹特性。解決的另一個問題係提供具有非常特別低的凝膠含量的HNBR共聚物。此外，解決的另一個問題係確保提供的HNBR共聚物的動態和機械特性與先前揭露的HNBR聚合物類似地平衡。此外，解決的問題係提供HNBR共聚物，其製造使用少量的危害環境和健康的物質。

【0022】本發明提供的該問題的解決方案係一種包含以下各項的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物

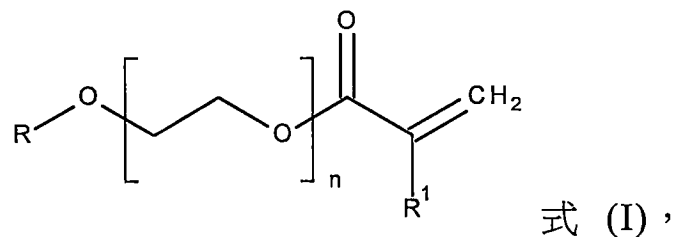
(a) 按重量計**0.1%至20%**、較佳的是按重量計1%至19%並且特別佳的是按重量計8%至18%的至少一種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈單元，

(b) 按重量計**15%至74.9%**、較佳的是按重量計21%至73%並且特別佳的是按重量計27%至65%的至少一種共軛二烯單元，以及

(c) 按重量計**25%至65%**、較佳的是按重量計26%至60%並且特別佳的是按重量計27%至55%的至少一種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元，

其中基於按重量計100%的所有單體單元的總量，按重量計至少**15%**、較佳的是按重量計至少20%的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元

(c) 衍生自通式 (I) 的PEG丙烯酸酯 (d)



其中

R係支鏈或無支鏈的 $C_1$ - $C_{20}$ -烷基，較佳的是 $C_2$ - $C_{20}$ -烷基，特別佳的是乙基、丁基或乙基己基，

n 係2至12、較佳的是2至8、特別佳的是2至5並且非常特別佳的是2或3，並且

$R^1$  係氫或 $CH_3$ -。

**【圖式簡單說明】**

無

**【實施方式】**

【0023】在這一點上應當指出本發明的範圍包括一般的或在較佳的是的範圍內所述的在上文所述的和在下文中暗示的組分、數值的範圍、基團定義和/或方法參數的任何以及所有可能的組合。

【0024】術語“共聚物”包括具有多於一種單體單元的聚合物。

【0025】在本發明的一個實施方式中，該共聚物僅僅衍生自例如三種單體類型 (a)、(b) 和 (d)，並且因此是三聚物。因此，該氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的所有 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元 (c) 係通式 (I) 的PEG丙烯酸酯單元 (d)。

【0026】同樣地還被術語共聚物包括的是例如四聚物，衍生自三種單體類型 (a)、(b) 和 (d) 以及不同於該PEG丙烯酸酯單元 (d) 的另外的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元 (c)。

【0027】術語“腈-二烯-羧酸酯共聚物”在本發明的上下文中是指包含至少一種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈單元、至少一種共軛二烯單元和至少一種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元的共聚物。該術語因此還包括具有兩種或更多種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈單體單元、兩種或更多種共軛二烯單體單元和兩種或更多種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元的共聚物。

【0028】術語“氫化的”表示在該氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物中的丁二烯單元的氫化度係50%至100%、較佳的是90%至100%、特別佳的是95%至100%並且非常特別佳的是99%至100%。

【0029】 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈

【0030】使用的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈(其形成了 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈單元 (a))可以是任何已知的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈。給予較佳的是(C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>)- $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈如丙烯腈、 $\alpha$ -鹵代丙烯腈(例如 $\alpha$ -氯代丙烯腈和 $\alpha$ -溴代丙烯腈)、 $\alpha$ -烷基丙烯腈(例如甲基丙烯腈、乙基丙烯腈)或者兩種或更多種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈的混合物。給予特別佳的是丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈或其混合物。給予非常特別佳的是丙烯腈。

【0031】 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈單元 (a) 的量典型地是在按重量計從0.1%至20%、較佳的是按重量計1%至19%、特別佳的是按重量計從8%至18%的範圍內，基於按重量計100%的該氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的所有單體單元的總量。

【0032】共軛二烯

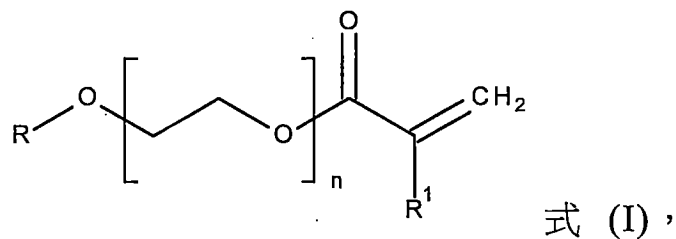
【0033】該共軛二烯(其形成了共軛二烯單元 (b))可以具有任何性質，尤其是共軛C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>二烯。給予特別佳的是1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、1,3-戊二烯(戊間二烯(piperylene))或它們的混合物。尤其較佳的是1,3-丁二烯和異戊二烯或它們的混合物。給予非常特別佳的是1,3-丁二烯。

【0034】共軛二烯的量典型地是在按重量計從15%至74.9%的範圍內、較佳的是按重量計21%至73%並且特別佳的是按重量計27%

至65%，基於按重量計100%的該氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的所有單體單元的總量。

**【0035】  $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯**

**【0036】** 除了 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈單元和共軛二烯單元之外，該氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物包含作為第三單元的至少一種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元 (c)，其中基於按重量計100%的所有單體單元的總量按重量計至少15%、較佳的是按重量計至少20%的該 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元 (c) 衍生自通式 (I) 的PEG丙烯酸酯 (d)



其中

R係支鏈或無支鏈的 $C_1$ - $C_{20}$ -烷基，較佳的是 $C_2$ - $C_{20}$ -烷基，特別佳的是乙基、丁基或乙基己基，

n 係2至12、較佳的是2至8、特別佳的是2至5並且非常特別佳的是2或3，並且

$R^1$  係氫或 $CH_3$ -。

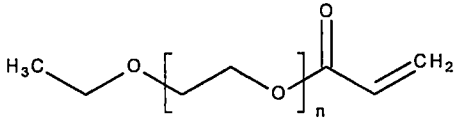
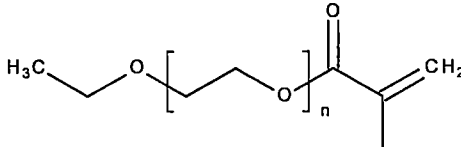
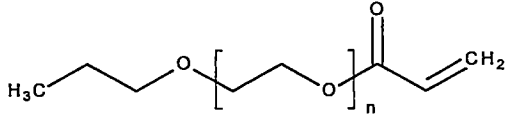
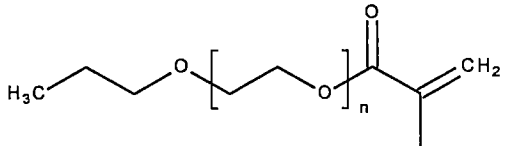
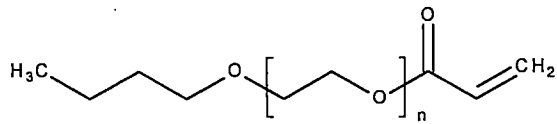
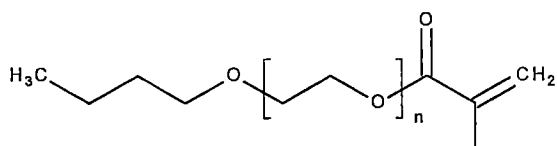
**【0037】** 在本發明的上下文中，術語“(甲基)丙烯酸酯”代表“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”。當通式 (I) 的基團 $R^1$ 係 $CH_3$ 時，涉及甲基丙烯酸酯。

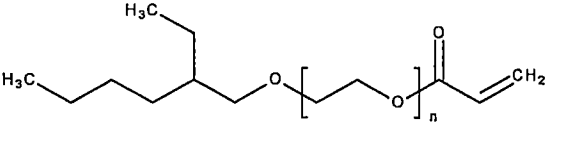
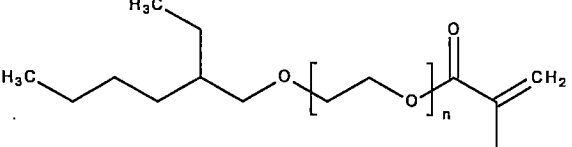
**【0038】** 術語“聚乙二醇”和縮寫“PEG”在本發明的上下文中代表具有兩個乙二醇重複單元 (PEG-2；n係2) 至12個乙二醇重複單元 (PEG-2至PEG -12；n係2至12) 的乙二醇區段。

【0039】術語“**PEG**丙烯酸酯”也被簡稱為PEG-X-(M)-A，其中“X”代表乙二醇重複單元的數目，“MA”代表甲基丙烯酸酯並且“A”代表丙烯酸酯。

【0040】衍生自通式 (I) 的PEG丙烯酸酯的丙烯酸酯單元在本發明的上下文中描述為“**PEG**丙烯酸酯單元”(d)。

【0041】較佳的PEG丙烯酸酯單元 (d) 衍生自下式編號1至編號8的PEG丙烯酸酯，其中n係2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12，較佳的是2、3、4、5、6、7或8，特別佳的是2、3、4或5並且非常特別佳的是2或3：

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

乙基己氧基聚乙二醇丙烯酸酯 (式編號7)	
乙基己氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (式編號8)	

【0042】乙氧基聚乙二醇丙烯酸酯(式編號1)的其他常用的名稱係例如聚(乙二醇)乙基醚丙烯酸酯、乙氧基PEG丙烯酸酯、乙氧基聚(乙二醇)單丙烯酸酯或聚(乙二醇)單乙基醚單丙烯酸酯。

【0043】該等PEG丙烯酸酯係可商購的，例如從阿科瑪公司(Arkema)以商品名Sartomer<sup>®</sup>、從贏創公司(Evonik)以商品名Visiomer<sup>®</sup>或從西格瑪奧德里奇公司(Sigma Aldrich)。

【0044】PEG丙烯酸酯單元(d)在根據本發明的共聚物中的量係在按重量計從15%至65%、較佳的是按重量計從20%至60%並且特別佳的是按重量計從20%至55%的範圍內，基於按重量計100%的所有單體單元的總量。

【0045】在替代實施方式中，PEG丙烯酸酯單元(d)的量係按重量計20%至60%，並且與該PEG丙烯酸酯單元(d)不同的 $\alpha,\beta$ -烯性不飽和羧酸酯單元(c)的量係按重量計0%至40%，基於按重量計100%的所有單體單元的總量，其中羧酸酯單元的總量不超過按重量計60%。

【0046】PEG丙烯酸酯單元(d)因此形成部分或全部地 $\alpha,\beta$ -烯性不飽和羧酸酯單元(c)。

【0047】不同於PEG丙烯酸酯單元(d)的典型的 $\alpha,\beta$ -烯性不飽和羧酸酯單元(c)係

- **烷基**，尤其是C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-烷基，較佳的是正丁基、三級丁基、正戊基或正己基（甲基）丙烯酸酯；
- **烷氧基烷基**，尤其是C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-烷氧基烷基，較佳的是C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基烷基（甲基）丙烯酸酯；
- **羧烷基**，尤其是C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-羧烷基，較佳的是C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-羧烷基（甲基）丙烯酸酯；
- **環烷基**，尤其是C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>-環烷基，較佳的是C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-環烷基，特別佳的是（甲基）丙烯酸環戊酯、（甲基）丙烯酸環己酯、（甲基）丙烯酸環庚酯；
- **烷基環烷基**，尤其是C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-烷基環烷基，較佳的是C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-烷基環烷基，特別佳的是（甲基）丙烯酸甲基環戊酯和（甲基）丙烯酸乙基環己酯；
- **芳基**，C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-芳基單酯，較佳的是（甲基）丙烯酸苯酯或（甲基）丙烯酸苄酯；
- **包含胺基的 $\alpha$ ,  $\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯**，例如丙烯酸二甲基胺基甲酯或丙烯酸二乙基胺基乙酯；
- **$\alpha, \beta$ -乙烯性不飽和單烷基二羧酸酯**，較佳的是
  - 烷基，尤其是C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-烷基，較佳的是正丁基、三級丁基、正戊基或正己基，特別佳的是馬來酸單正丁酯、富馬酸單正丁酯、檸康酸單正丁酯、伊康酸單正丁酯，非常特別佳的是馬來酸單正丁酯，
  - 烷氧基烷基，尤其是C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-烷氧基烷基，較佳的是C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基烷基，

- 羧烷基，尤其是C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-羧烷基，較佳的是C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-羧烷基，

- 環烷基，尤其是C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>-環烷基，較佳的是C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-環烷基，特別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、伊康酸單環戊基酯、伊康酸單環己基酯以及伊康酸單環庚基酯，

- 烷基環烷基，尤其是C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-烷基環烷基，較佳的是C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-烷基環烷基，特別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；伊康酸單甲基環戊基酯和伊康酸單乙基環己基酯；

- 芳基，尤其是C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-芳基單酯，較佳的是馬來酸單芳基酯、富馬酸單芳基酯、檸康酸單芳基酯或伊康酸單芳基酯，特別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、伊康酸單苯基酯或伊康酸單苄基酯，

- 不飽和聚烷基聚羧酸酯，例如馬來酸二甲酯、富馬酸二甲酯、伊康酸二甲酯或伊康酸二乙酯；

或它們的混合物。

【0048】在替代實施方式中，根據本發明的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物不僅包含 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈單元 (a)、共軛二烯單元 (b) 和衍生自通式 (I) 的PEG丙烯酸酯的PEG丙烯酸酯單元 (d)，而

且還有作為不飽和羧酸酯單元 (c) 的單烷基二羧酸酯單元，較佳的是馬來酸單丁酯。

【0049】 在根據本發明的較佳的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物中，該 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈單元 (a) 衍生自丙烯腈或甲基丙烯腈、特別佳的是衍生自**丙烯腈**，該共軛二烯單元 (b) 衍生自異戊二烯或1,3-丁二烯、特別佳的是衍生自**1,3-丁二烯**，並且該 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元 (c) 僅是衍生自其中n係2至8的通式 (I) 的PEG丙烯酸酯、特別佳的是衍生自其中n係2或3的通式 (I) 的PEG丙烯酸酯的PEG丙烯酸酯單元 (d)，其中不存在另外的羧酸酯單元 (c)。

【0050】 在根據本發明的進一步較佳的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物中，該 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈單元 (a) 衍生自丙烯腈或甲基丙烯腈、特別佳的是衍生自**丙烯腈**，該共軛二烯單元 (b) 衍生自異戊二烯或1,3-丁二烯、特別佳的是衍生自**1,3-丁二烯**，並且該 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元 (c) 衍生自其中n係2至12的通式 (I) 的第一PEG丙烯酸酯、特別佳的是衍生自其中n係2或3的通式 (I) 的PEG丙烯酸酯和不同於PEG丙烯酸酯單元 (d) 的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元 (c)。

【0051】 基於按重量計100%的所有單體單元的總量，該氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物可以另外包含按重量計0%至按重量計20%、較佳的是按重量計0.1%至按重量計10%的量的一種或多種另外的可共聚單體 (e)。然後適當地降低剩餘的單體單元 (a)、(b)、(c) 和 (d) 的量，使得所有單體單元的總和始終係按重量計100%。該氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物可以包含作為另外的可共聚單體 (e) 的一種或多種

- 芳香族乙烯基單體，較佳的是苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯以及乙烯基吡啶，
- 含氟乙烯基單體，較佳的是氟乙基乙烯基醚、氟丙基乙烯基醚、鄰-氟甲基苯乙烯、五氟苯甲酸乙烯基酯、二氟乙烯以及四氟乙烯，或者另外
- $\alpha$ -烯烴，較佳的是 $C_2$ - $C_{12}$ 烯烴，例如乙烯、1-丁烯、4-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯或1-辛烯，
- 非共軛二烯，較佳的是 $C_4$ - $C_{12}$ 二烯如1,4-戊二烯、1,4-己二烯、4-氰基環己烯、4-乙烯基環己烯、乙烯基降冰片烯、二環戊二烯，或者另外
- 炔烴如1-或2-丁炔，
- $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和一元羧酸，較佳的是丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸或肉桂酸，
- $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和二羧酸，較佳的是馬來酸、富馬酸、檸康酸、伊康酸，
- 可共聚的抗氧化劑，例如N-(4-苯胺基苯基)丙烯醯胺、N-(4-苯胺基苯基)甲基丙烯醯胺、N-(4-苯胺基苯基)肉桂醯胺、N-(4-苯胺基苯基)巴豆醯胺、N-苯基-4-(3-乙烯基苄氧基)苯胺、N-苯基-4-(4-乙烯基苄氧基)苯胺或
- 可交聯單體，例如二乙烯基組分例如像二乙烯基苯。

【0052】在替代實施方式中，該氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物包含作為PEG丙烯酸酯單元 (c) 的包含2至12個乙二醇重複單元的乙氧基、丁氧基或乙基己氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯，特別佳的是包含2至5個乙二醇重複單元的乙氧基或丁氧基聚乙二醇(甲基)

丙烯酸酯並且非常特別佳的是包含**2或3**個乙二醇重複單元的乙氧基或丁氧基聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯。

【0053】在該氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的另外的替代實施方式中， $n$ 係**2或3**， $R$ 係乙基或丁基並且 $R^1$ 係氫或甲基，較佳的是 **$n$ 係2**， $R$ 係丁基並且 $R^1$ 係甲基。

【0054】在另外的替代實施方式中，該氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物包含按重量計**8%至18%**的丙烯腈單元、按重量計**27%至65%**的1,3-丁二烯單元和按重量計**27%至55%**的PEG-2丙烯酸酯單元或PEG-3丙烯酸酯單元。

【0055】最較佳的是當該氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物包含

- 按重量計**13%至17%**的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈單元 (a)，較佳的是丙烯腈，
- 按重量計**36%至44%**的共軛二烯單元 (b)，較佳的是1,3-丁二烯，以及
- 按重量計**43%至47%**的衍生自通式 (I) 的PEG丙烯酸酯的PEG丙烯酸酯單元 (d)，較佳的是丁氧基二乙二醇甲基丙烯酸酯。

【0056】根據本發明的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物典型地具有的數均分子量 ( $M_n$ ) 為**10 000 g/mol至2 000 000 g/mol**、較佳的是**50 000 g/mol至1 000 000 g/mol**、特別佳的是**100 000 g/mol至500 000 g/mol**並且非常特別佳的是**150 000 g/mol至300 000 g/mol**。

【0057】根據本發明的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物典型地具有**1.5至6**、較佳的是**2至5**並且特別佳的是**2.5至4**的多分散性指數 ( $PDI=M_w/M_n$ ，其中 $M_w$ 係重均分子量)。

【0058】 根據本發明的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物典型地具有10至150、較佳的是20至120並且更較佳的是25至100的孟納黏度（ML1+4在100°C下）。

【0059】 根據本發明的包含PEG-2-MA重複單元的三聚物和四聚物的特徵在於它們具有非常特別低的凝膠含量。

【0060】 根據本發明的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的特徵在於它具有根據DIN 53765測量的-40°C或更低的玻璃轉化溫度T<sub>g</sub>。

【0061】 根據本發明的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的特徵在於它使得有可能製造硫化物，其中

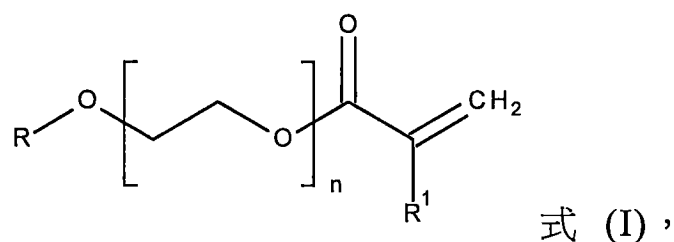
- 根據DIN 53765測量的玻璃轉化溫度T<sub>g</sub>具有小於-40°C的值、較佳的是-44°C或更低的值並且特別佳的是-47°C或更低的值，以及
- 在IRM 903中的溶脹（根據DIN ISO 1817在150°C下7天測量的）表現出51%或更低的值、較佳的是45%或更低的值並且特別佳的是43%或更低的值。

【0062】 用於製造未氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的方法

【0063】 本發明進一步提供了一種用於製造未氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的方法，其特徵在於，使至少一種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈、至少一種共軛二烯和至少一種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸單酯經受乳液聚合。

【0064】 本發明較佳的是提供了一種用於製造未氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的方法，其特徵在於，使按重量計0.1%至20%、較佳的是按重量計1%至19%並且特別佳的是按重量計8%至18%的至少一種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈，按重量計15%至74.9%、較佳的是按重

量計21%至73%並且特別佳的是按重量計27%至65%的至少一種共軛二烯，以及按重量計25%至65%、較佳的是按重量計26%至60%並且特別佳的是按重量計27%至55%的至少一種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯，其中基於按重量計100%的所有單體的總量，按重量計至少15%、較佳的是按重量計至少20%的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯係通式(I)的PEG丙烯酸酯



其中

R 係支鏈或無支鏈的 $C_1$ - $C_{20}$ -烷基，較佳的是 $C_2$ - $C_{20}$ -烷基，特別佳的是乙基、丁基或乙基己基，

n 係2至12、較佳的是2至8、特別佳的是2至5並且非常特別佳的是2或3，並且

$R^1$  係氫或 $CH_3$ -，

經受乳液聚合。

【0065】要求作為中間體氫化的未氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的製造可以藉由上述單體的聚合進行並且已經在文獻（例如 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 第14/1卷, 30 Georg Thieme Verlag Stuttgart 1961）中被廣泛描述並且沒有特別限制。總體上，其係其中將 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈單元、共軛二烯單元以及PEG丙烯酸酯單元如所希望的進行共聚的方法。所使用的聚合方法可以是任何已知的乳液聚合方法、懸浮聚合方法、本體聚合方法以及溶液聚合方法。給予較佳的是乳液聚合方法。乳液聚合應理

解為尤其是指本身已知的方法，其中所使用的反應介質通常是水(尤其參見Römpf Lexikon der Chemie，第2卷，1997年第10版；P. A. Lovell， M. S. El-Aasser， Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers [乳液聚合與乳液聚合物]， John Wiley & Sons， ISBN：0471 96746 7； H. Gerrens， Fortschr. Hochpolym. Forsch. 1， 234 (1959) )。三單體的結合率可以容易地由熟習該項技術者調節，使得獲得本發明的三聚物。該等單體可以藉由二個或更多個步驟的增量最初裝入或反應。

【0066】本發明因此還提供了未氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物，該等共聚物對於根據本發明的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的製造係必要的並且包含

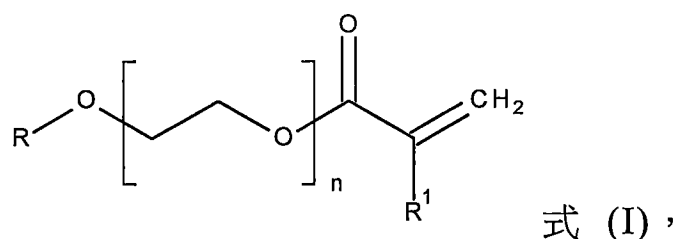
(a) 按重量計**0.1%至20%**、較佳的是按重量計1%至19%並且特別佳的是按重量計8%至18%的至少一種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈單元，

(b) 按重量計**15%至74.9%**、較佳的是按重量計21%至73%並且特別佳的是按重量計27%至65%的至少一種共軛二烯單元，以及

(c) 按重量計**25%至65%**、較佳的是按重量計26%至60%並且特別佳的是按重量計27%至55%的至少一種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元，

其中基於按重量計100%的所有單體單元的總量，按重量計至少**15%**、較佳的是按重量計至少20%的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元

(c) 衍生自通式 (I) 的PEG丙烯酸酯 (d)



其中

R 係支鏈或無支鏈的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基，較佳的是C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-烷基，特別佳的是乙基、丁基或乙基己基，

n 係2至12、較佳的是2至8、特別佳的是2至5並且非常特別佳的是2或3，並且

R<sup>1</sup> 係氫或CH<sub>3</sub>-，

以及其用於製造氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的用途。

**【0067】 複分解和/或氫化：**

**【0068】** 還有可能未氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的製造隨後係複分解反應以降低腈-二烯-羧酸酯共聚物的分子量或複分解反應和隨後的氫化，或只有氫化。該等複分解或氫化反應係熟習該項技術者熟知的並且在文獻中有所描述。複分解例如在**WO-A-02/100941**和**WO-A-02/100905**中揭露並且可用於降低分子量。

**【0069】 用於製造氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的方法**

**【0070】** 本發明還提供了一種用於製造氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的方法，其特徵在於使至少一種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈、至少一種共軛二烯和至少一種通式 (I) 的PEG丙烯酸酯經受乳液聚合，並且隨後氫化。

**【0071】** 在未氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的共聚之後，所述共聚物被至少部分氫化（氫加成反應）。在該等至少部分氫化的腈-二烯共聚物中，衍生自共軛二烯的重複單元的C=C雙鍵的至少一部分被具體地氫化。在根據本發明的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物中，共軛二烯單元 (b) 的氫化程度係50%至100%、較佳的是90%至100%並且特別佳的是99%至100%。

【0072】術語“氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物”因此在本發明的上下文中應理解為意指包含至少一種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈單體單元、至少一種共軛二烯單體單元和至少一種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元的共聚物，其中該等共軛二烯單元被氫化到50%至100%、較佳的是90%至100%並且特別佳的是到99%至100%的程度。

【0073】腈-二烯共聚物的氫化係已知的，例如從US-A-3 700 637、DE-A-2 539 132、DE-A-3 046 008、DE-A-3 046 251、DE-A-3 227 650、DE-A-3 329 974、EP-A-111 412、FR-B 2 540 503中。氫化的腈-二烯共聚物的特徵不僅是高斷裂強度、低磨損、壓縮和拉伸應力後持續地低變形和良好的耐油性、而且還有特別是對熱和氧化影響的顯著的穩定性。

【0074】包含氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的可硫化混合物

【0075】本發明進一步提供了包含氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物和至少一種交聯劑的可硫化混合物。在較佳的實施方式中，涉及此外包含至少一種填充劑的可硫化混合物。

【0076】適合的交聯劑包括例如過氧化的交聯劑，如二(2,4-二氯苄基)過氧化物、二苯甲醯基過氧化物、二(4-氯苯甲醯基)過氧化物、1,1-二-(三級丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、過苯甲酸三級丁酯、2,2-二(三級丁基過氧)丁烯、4,4-二-三級丁基過氧壬基戊酸酯、二異丙苯基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷、三級丁基異丙苯基過氧化物、1,3-二(三級丁基過氧異丙基)苯、二三級丁基過氧化物以及-2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)-己-3-炔。

【0077】可以有利的是不僅使用該等過氧化的交聯劑，而且還有另外的添加物，藉由該等另外的添加物可以增加交聯產率：其適

合的實例包括異氰尿酸三烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、偏苯三酸三烯丙酯、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'-間伸苯基二馬來醯亞胺。

**【0078】** 一種或多種過氧化的交聯劑的總量典型地是基於氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物在從1至20 phr的範圍內、較佳的是在從1.5至15 phr的範圍內並且特別佳的是在從2至10 phr的範圍內。

**【0079】** 可使用的交聯劑還包括以可溶性或不溶性元素形式的硫或硫供體。

**【0080】** 適合的硫供體包括，例如二硫化二味啉(DTDM)、2-味啉代二硫苯并噻唑(MBSS)、二硫化己內醯胺、四硫化雙五亞甲基秋蘭姆(thiuram)(DPTT)以及二硫化四甲基秋蘭姆(TMTD)。

**【0081】** 在根據本發明的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的硫硫化中，還可以使用另外的添加物，藉由該等另外的添加物可以增加交聯產率。原則上，該交聯還可以用單獨的硫或硫供體來實現。

**【0082】** 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。

**【0083】** 可以提高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。

**【0084】** 可使用的二硫代胺基甲酸鹽包括例如：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鋅、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。可使用的**秋蘭姆**包括例如：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)。可使用的**噻唑**包括例如：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。可使用的**次磺醯胺衍生物**包括例如：N-環己基-2-苯并噻唑基次磺醯胺 (CBS)、N-三級丁基-2-苯并噻唑基次磺醯胺 (TBBS)、N,N'-二環己基-2-苯并噻唑基次磺醯胺 (DCBS)、2-咪啉基硫代苯并噻唑 (MBS)、N-氧二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。可使用的**黃原酸鹽**包括例如：二丁基黃原酸鈉、異丙基二丁基黃原酸鋅或二丁基黃原酸鋅。可使用的**胍**衍生物包括例如：二苯胍 (DPG)、二鄰甲苯基胍 (DOTG) 以及鄰甲苯基二胍 (OTBG)。可使用的**二硫代磷酸鹽**包括例如：二烷基二硫代磷酸鋅(烷基的鏈長度 $C_2$ 至 $C_{16}$ )、二烷基二硫代磷酸銅(烷基的鏈長度 $C_2$ 至 $C_{16}$ )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。可使用的**硫脲**衍生物包括例如N,N'-二苯基硫脲 (DPTU)、二乙基硫脲 (DETU) 以及伸乙基硫脲 (ETU)。同樣合適的添加物係，例如：二胺二異氰酸鋅、六亞甲基四胺、1,3-雙(檸康醯亞胺甲基)苯以及環二硫烷。

【0085】所述添加物以及交聯劑可以單獨地或者以混合物使用。較佳的是使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、二苯基二硫代胺基甲酸鋅、四硫化雙伸戊基秋蘭姆、二烷基二硫代磷酸鋅、二硫化二咪啉、二乙基二硫代胺基甲酸碲、二丁基二硫代胺基甲酸鎳、二丁基二硫代胺基甲酸鋅、二甲基二硫代胺基甲酸鋅以及二硫代雙己內醯胺。

【0086】該等交聯劑和上述添加物可以各自以基於氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的0.05 phr至10 phr、較佳的是0.1 phr至8 phr、尤其是0.5 phr至5 phr（單次劑量添加，在每種情況下基於活性物質）的量使用。

【0087】在硫交聯中，除了交聯劑和上述提及的添加物，還可以有利的是還共同使用另外的無機或有機物質，例如：氧化鋅、碳酸鋅、氧化鉛、氧化鎂、氧化鈣、飽和的或不飽和的有機脂肪酸及其鋅鹽、多元醇、胺基醇（例如三乙醇胺）、以及胺（例如二丁胺、二環己胺、環己基乙胺、聚胺和聚醚胺）。

【0088】其他視情況的組分：

【0089】這樣的可硫化混合物還可以視情況包含一種或多種橡膠領域的技術人員熟悉的添加劑和纖維材料。該等包括老化穩定劑、逆轉穩定劑、光穩定劑、臭氧穩定劑、加工助劑、脫模劑、塑化劑、礦物油、增黏劑、發泡劑、染料、顏料、蠟、樹脂、增充劑、填充劑（例如硫酸鋇、二氧化鈦、氧化鋅、氧化鈣、碳酸鈣、氧化鎂、氧化鋁、氧化鐵、氫氧化鋁、氫氧化鎂、矽酸鋁、矽藻土、滑石、高嶺土、膨潤土、碳奈米管、石墨烯、特氟龍（後者較佳的是

呈粉末形式)或矽酸鹽)、炭黑、二氧化矽、熱解矽石、矽石、矽烷化矽石、天然產物(例如氧化鋁、高嶺土、矽灰石)、有機酸、硫化延緩劑、金屬氧化物、由玻璃製成的強度構件(纖維)、繩索、織物、由脂肪族和芳香族的聚醯胺製成的纖維(Nylon®, Aramid®)、聚酯以及天然纖維產物、不飽和羧酸的鹽(例如二丙烯酸鋅(ZDA)、甲基丙烯酸鋅(ZMA)和二甲基丙烯酸鋅(ZDMA))、液態丙烯酸鹽或在橡膠工業中已知的其他添加劑(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [烏爾曼化學工業百科全書], VCH出版公司(VCH Verlagsgesellschaft mbH), D-69451魏因海姆, 1993, 第A 23卷“Chemicals and Additives [化學品與添加劑]”, 第366至417頁)。

**【0090】** 預期的填充劑活化劑具體包括有機矽烷、特別是例如乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基二甲氧基甲基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)矽烷、N-環己基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、三甲基乙氧基矽烷、異辛基三甲氧基矽烷、異辛基三乙氧基矽烷、十六烷基三甲氧基矽烷或(十八烷基)甲基二甲氧基矽烷。另外的填充劑活化劑係、例如表面活性物質、例如具有74到10000 g/mol的分子量的三乙醇胺以及乙二醇。基於100重量份的丁腈橡膠, 填充劑活化劑的量典型係0至10重量份。

**【0091】** 基於100重量份的丁腈橡膠, 添加劑和纖維材料的總量典型地是在從1至300重量份的範圍內。

**【0092】** 用於製造包含氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的可硫化混合物之方法

【0093】本發明進一步提供了一種用於製造包含氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的可硫化混合物的方法，該方法藉由將氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物與至少一種交聯劑以及視情況存在的另外的組分混合。此混合操作可以在橡膠工業中常用的任何混合裝置（例如密煉機、班伯里密煉機或輥煉機）中進行。計量添加的順序可以由熟習該項技術者藉由合適的實驗容易地確定。

【0094】兩種可能的程式變體在下文中藉由舉例陳述：

【0095】方法A：在密煉機內製造

【0096】具有互相嚙合轉子幾何形狀的密煉機係較佳的。

【0097】在開始時，向密煉機中裝入處於包裝形式的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物，並且粉碎該等包裝。經過一段適當的混合時間後，加入填充劑和添加劑。該混合係在溫度控制下進行，條件係該混合物保持在從80°C至150°C範圍內的溫度下持續一段適當的時間。再經過一段適當的混合時間後，加入其他混合物組分，如視情況硬脂酸、抗氧化劑、塑化劑、白色顏料（例如二氧化鈦）、染料和其他加工活性物。再經過一段適當的混合時間後，排空該密煉機並清潔該軸。再經過一段適當的時間後，清空該密煉機以獲得該可硫化的混合物。適當的時間應理解為是指若干秒至若干分鐘。交聯化學品可以在輥上在單獨步驟中引入，特別是當在升高的混合溫度下進行混合時，或者直接在密煉機中共同添加。在這種情況下必須確保混合溫度低於交聯化學品的反應溫度。

【0098】因此，由此製造的可硫化的混合物可以以常規的方式進行評價，例如藉由孟納黏度、藉由孟納焦燒或藉由流變儀測試。

【0099】方法B：在輥上製造

【0100】當使用輥作為混合單元時，首先將氫化的腈-二烯-羧酸共聚物進料到輥上。一旦已經形成均勻的軋壓片材，除了交聯化學品之外，加入填充劑、塑化劑和其他添加劑。在結合所有組分後，加入並結合交聯化學品。然後將混合物在右側切割三次並在左側切割三次，並折疊5次。將最終軋壓片材軋製成所希望的厚度並根據所希望的測試方法經受進一步處理。

【0101】用於製造包含氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的硫化物之方法

【0102】本發明進一步提供了用於製造包含氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的硫化物（較佳的是作為模製品）的方法，其特徵在於，該方法包括使包含氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的可硫化混合物經受硫化，較佳的是在模製過程中並且更較佳的是在從100°C至250°C範圍內的溫度下、特別佳的是在從120°C至250°C範圍內的溫度下並且非常特別佳的是在從130°C至250°C範圍內的溫度下。為了此目的，該等可硫化混合物經受用壓延機、輥或擠出機的進一步處理。該預製塊然後在壓力機、高壓釜、熱空氣系統中或者在所謂的自動墊硫化裝置（automatic mat vulcanization plants（“Auma”））中進行硫化，其中已經證明在從100°C至250°C範圍內的溫度係較佳的，已經證明在從120°C至250°C範圍內的溫度係特別佳的並且已經證明在從130°C至250°C範圍內的溫度係非常特別佳的。硫化時間典型地為1分鐘至24小時並且較佳的是2分鐘至1小時。根據硫化橡膠的形狀和大小，藉由再加熱的二次硫化可能是必要的以實現完全硫化。

【0103】本發明進一步提供了由此可獲得的基於根據本發明的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的硫化物。

【0104】本發明還提供了基於根據本發明的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的硫化物用於製造選自下組的模製品的用途，該組由以下各項組成：皮帶、密封件、輥、鞋部件、軟管、阻尼元件、定子和電纜護套，較佳的是皮帶和密封件。

【0105】本發明因此提供了基於根據本發明的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的硫化物作為模製品，該等硫化物較佳的是選自皮帶、密封件、輥、鞋部件、軟管、阻尼元件、定子和電纜護套，特別佳的是皮帶和密封件。藉由舉例可用於此目的的方法如模製、注塑模製或擠出方法，以及相應的注塑模製裝置或擠出機係熟習該項技術者熟知的。在該等模製品的製造中，根據本發明的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物可用標準助劑補充，該等標準助劑係熟習該項技術者已知的並且使用本領域慣常知識適當地可選擇的，例如填充劑、填充劑活化劑、促進劑、交聯劑、抗臭氧劑、抗氧化劑、加工油、增量油、塑化劑、活化劑或焦燒抑制劑。

【0106】本發明的優點特別是氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物適合於製造具有小於 $-40^{\circ}\text{C}$ 的 $T_g$ 和51%或更小的溶脹的硫化物並且因此優於基於已知的HNBR共聚物的硫化物。

實例：

測量方法：

【0107】以%為單位的RDB含量（殘餘雙鍵含量）係由如下FT-IR測量進行測定的：藉由AVATAR 360賽默飛尼高力公司（Thermo Nicolet）FT-IR光譜儀IR儀器記錄該氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物在氫化之前、期間以及之後的IR光譜。為了此目的，將該氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的一氯苯溶液施用到NaCl薄片上，乾

燥成膜並分析。根據ASTM D 567095方法藉由FT-IR分析來確定氫化程度。

【0108】孟納黏度值（ML1+4在100°C下）在每種情況下是根據ASTM D1646-07藉由剪切圓盤式黏度計測定的。

【0109】分子量係由凝膠滲透層析法（GPC）測定的。使用了模組化系統，該系統包含昭和公司（Shodex）RI-71差示折射儀，S 5200自動進樣器（來自SFD），柱溫箱（ERC-125），島津公司（Shimadzu）LC 10 AT泵以及來自安捷倫公司（Agilent）的3個PL凝膠10 μm混合B（Mixed B）300x7.5 mm柱的柱組合。所使用的溶劑係四氫呋喃；呈現的分子量係基於來自PSS（美因茨市（Mainz））的聚苯乙烯標準品。藉由具有0.45 μm的PTFE膜和25 mm直徑的注射器式過濾器過濾完成的THF樣品溶液。測量係在40°C和1 ml/min的流速下在四氫呋喃中進行的。

【0110】分子參數如數均分子量 $M_n$ 、質均分子量 $M_w$ 以及所得到的多分散性指數PDI係從RI信號藉由來自沃特世公司（Waters）的“Empower 2資料庫（Empower 2 data base）”軟體測定的。

【0111】用於確定包含腈基團的共聚物橡膠中的ACN含量的氮含量係由Vario EL立方體測定的。在CHN機器中在約1150°C下在氧化催化劑和氧的存在下燃燒稱出的量，等分燃燒氣體，吸收破壞性組分並藉由熱導率測量單元（TCD）檢測 $N_2$ 。

【0112】單獨的聚合物的微結構和三單體含量藉由 $^1H$ -NMR（儀器：具有TopSpin 1.3軟體的Bruker DPX400，測量頻率400 MHz、溶劑1, 1, 2, 2-四氫乙烷-d<sub>2</sub>）來確定。

【0113】 借助於DSC測量根據ASTM E 1356-03或根據DIN 53765獲得玻璃轉化溫度。為了此目的，稱量在10 mg與15 mg之間的樣品到鋁舟中並密封。將該舟在來自TA儀器公司（TA Instruments）的DSC儀器中以10 K/min的加熱速率從-150°C至150°C加熱兩次。該玻璃轉化溫度係從二次加熱曲線藉由標準平均值方法測定的。

【0114】 溶脹：為了測定溶脹，將如用於拉伸測試的啞鈴形狀測試樣品根據DIN ISO 1817存儲在IRM903中在150°C下持續168 h。然後測量並稱重樣品，並且確定體積溶脹和質量增加。隨後，根據ASTM D2240-81測定了拉伸強度和伸長率。

【0115】 在實例中採用了以下物質：

【0116】 每種情況下以下化學品購買自指定公司商品，或源自指定公司製造廠。

【0117】 對於聚合：

<b>MEA</b>	丙烯酸甲氧乙酯，分子量 130.14 g/mol， 阿法埃莎公司（Alfa Aesar）
<b>BA</b>	丙烯酸丁酯，分子量 128.17 g/mol，西 格瑪-奧德里奇公司（Sigma-Aldrich）
<b>PEG-2-MA</b>	丁氧基二乙二醇甲基丙烯酸酯 （BDGMA），分子量 230.3 g/mol，贏 創工業公司（Evonik Industries AG）
<b>PEG-3-MA</b>	乙氧基三乙二醇甲基丙烯酸酯，分子量 246.3 g/mol，贏創工業公司
<b>Disponil® SDS G</b>	月桂基硫酸鈉；巴斯夫公司（BASF）
<b>歧化松香酸的鈉鹽</b>	CAS 61790-51-0

<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	德國默克公司 (Merck KGaA)
<b>t-DDM</b>	三級十二烷基硫醇；朗盛德國有限公司 (LANXESS Deutschland GmbH)
<b>Glidox<sup>®</sup> 500</b>	蒈烷過氧化氫；Renessenz
“預先混合溶液 Fe(II)SO <sub>4</sub> ”	包含在 400 g 的水中 0.986 g 的 Fe(II)SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O 以及 2.0 g 的 Rongalit <sup>®</sup> C
<b>Rongalit C<sup>®</sup></b>	亞磺酸衍生物的鈉鹽；來自巴斯夫公司 的商業產品
<b>二乙基脛胺</b>	德國默克公司 (Merck KGaA)
<b>Vulkanox<sup>®</sup> BKF</b>	2,2'-亞甲基雙-(4-甲基-6-三級丁基苯 酚)；朗盛德國有限公司 (LANXESS Deutschland GmbH)
<b>【0118】</b>	在可硫化組成物中使用的物質：
<b>Corax<sup>®</sup> N330</b>	碳黑；奧利安工程炭公司 (Orion Engineered Carbons)
<b>Rhenofit<sup>®</sup> DDA</b>	70%基於辛基化二苯胺的母料；萊茵 化學公司 (RheinChemie)
<b>Vulkanox<sup>®</sup> ZMB2/C5</b>	4-和 5-甲基-2-巰基苯并噻唑的鋅鹽； 朗盛德國有限公司 (LANXESS Deutschland GmbH)
<b>Maglite<sup>®</sup></b>	氧化鎂；CP Hall.
<b>TAIC</b>	三烯丙基異氰尿酸酯，70%母料； Chemie GmbH & Co KG.

**Perkadox<sup>®</sup> 14-40** 40%負載於二氧化矽上的二(三級丁基過氧異丙基)苯；阿克蘇諾貝爾聚合物化學品有限公司 (Akzo Nobel Chemicals BV)

**【0119】 I 未氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物 (NBR 1 - 8) 之製造**

**【0120】** 如在以下實例系列中使用的NBR共聚物1至8根據表1中詳細說明的基礎配方製造，其中所有原料基於按重量計100%的單體混合物以按重量計的%給出。表1還給出具體的聚合條件（溫度、轉化率和時間）。

**【0121】 表1：製造未氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物 (NBR 1 - 8；本發明實例用星號\*表示)。**

NBR	1	2	3*	4*	5*	6*	7*	8*
單體								
丙 烯 腈 (ACN)	17	18	14	18	12	15	17	17
1,3- 丁 二 烯 (BD)	35	42	35	31	30	32	25	32
丙 烯 酸 丁 酯 (BA)	48				17.4	28	13	24
丙 烯 酸 甲 氧 乙 酯 (MEA)		40						
丁 氧 基 二 乙 二 醇 甲 基 丙 烯 酸 酯 (PEG-2-MA )				51				
乙 氧 基 三 乙 二 醇 甲 基 丙			51		40.6	25	45	27

烯 酸 酯 ( PEG-3-MA )								
總水量	190	190	190	190	190	190	190	190
Disponil <sup>®</sup> SDS G	1.8	2.4		2.4				
歧化的松香 酸的Na鹽	0.5	0.5		0.5				
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.12	0.12		0.12				
脂肪酸			2.6		2.6	2.2	2.2	2.4
pH	7.5 ±0.5	7.5 ±0.5	11.5 ±0.5	7.5 ±0.5	11.5 ±0.5	11.5 ±0.5	11.5 ±0.5	11.5 ±0.5
t-DDM	0.29	0.55	0.5	0.15	0.35	0.36	0.3	0.34
Glidox <sup>®</sup> 500	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
FeSO <sub>4</sub> 的預混 溶液	0.02 4	0.02 3	0.04 5	0.031 5	0.03 5	0.024 9	0.015 6	0.013 5
二乙基脛胺	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Vulkanox <sup>®</sup> BKF	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
聚合條件								
聚合溫度[°C]	12	12	12	12	12	12	12	12
聚合 轉化率[%]	75.3	73.4	78.7	75.4	72.9	73.1	73.5	75
聚合時間[h]	6.13	7	7.5	7.5	6.33	4.13	6	4.5

【0122】 表2：腈-二烯-羧酸酯共聚物（NBR 1 - 8）的增量的添加

【0123】 單體的增量的添加係在報告的單體轉化率± 5%下進行的。

NBR	1	2	3*	4*	5*	6*	7*	8*
轉化率 [%]	ACN (a) / BD (b) / 三單體 (c) / BA (c) [按重量計%]							
21	3/7/-/-	-/-/-/-	-/-/-/-	2/4/-/-	2/5/2.8/1.2	3/6/-/-	3/5/-/-	3/6/-/-
33	-/-/-/-	3/-/-/-	3/-/16/-	-/-/-/-	2/5/2.8/1.2	-/-/-/-	-/-/-/-	-/-/-/-
42	3/7/-/-	-/-/-/-	-/-/-/-	2/4/-/-	2/5/2.8/1.2	3/6/-/-	3/4/-/-	3/5/-/-
63	3/6/-/-	-/-/-/-	-/-/-/-	2/3/-/-	2/3/2.8/1.2	3/5/-/-	3/4/-/-	3/5/-/-

【0124】 腈-二烯-羧酸酯共聚物的製造係以非連續反式在具有攪拌裝置的20 l高壓釜 (NBR 1和NBR 3) 或5 l高壓釜 (NBR 2、NBR 4、NBR 5、NBR 6、NBR 7和NBR 8) 中進行的。對於高壓釜批次分別為5.3 kg (NBR 1) 或5.2 kg (NBR 3) 或1.3 kg (NBR 2、NBR 4、NBR 6、NBR 7和NBR 8) 或1.25 kg (NBR 5) 的單體混合物和9.2 kg (NBR 1) 或7.6 kg (NBR 3) 或2.5 kg (NBR 2、NBR 4) 或2.1 kg (NBR 6、NBR 7和NBR 8) 或1.94 kg (NBR 5) 的總水量和基於Fe-II的等莫耳量的EDTA被使用。關於該水量將7.2 kg (NBR 1) 或7.06 kg (NBR 3) 或2.25 kg (NBR 2、NBR 4) 或1.85 kg (NBR 6和NBR 7) 或1.81 kg (NBR 8) 或1.75 kg (NBR 5) 與乳化劑初始裝入高壓釜中並用氮氣流吹掃。然後添加初始單體以及在表1中指定的量的分子量調節劑t-DDM，並且將反應器密封。一旦反應器內容物到達恆溫，藉由加入預混合溶液和蒎烷過氧化氫 (Glidox<sup>®</sup> 500) 引發聚合反應。

【0125】 聚合反應的進展藉由重量轉化率測定來監測。達到在表1中報告的轉化率時，加入二乙基羥胺水溶液停止聚合反應。藉由蒸汽蒸餾將未反應的單體和其他揮發性組分除去。

【0126】 在相應的NBR乳膠凝固之前，將所述乳膠與Vulkanox<sup>®</sup> BKF的45%分散體混合 (基於NBR固體按重量計0.1%的

Vulkanox<sup>®</sup> BKF)。然後該混合物用CaCl<sub>2</sub>凝結、洗滌，並且乾燥所獲得的屑粒。

【0127】乾燥的NBR橡膠藉由孟納黏度、ACN含量以及玻璃轉化溫度來表徵，並且藉由<sup>1</sup>H-NMR分析來測定三單體的含量(表3)。

【0128】表3：未氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物NBR 1-8的組成(藉由聚合反應結合的單體量以按重量計的%給出；本發明實例用星號\*表示)

NBR		1	2	3*	4*	5*	6*	7*	8*
ACN (a)	[按重量計 %]	16.4	19.7	13.3	14.8	10	12.9	14	15.5
BD (b)	[按重量計 %]	48.8	52.7	41	38.6	41.5	43.1	45.5	47.2
BA (c)	[按重量計 %]	34.8				14.3	21.2	11.1	17
MEA (c)	[按重量計 %]		27.6						
PEG-2-MA (d)	[按重量計 %]				46.6				
PEG-3-MA (d)	[按重量計 %]			45.7		34.2	22.8	29.4	20.3
孟納黏度 ML (1+4在100°C下)	MU	33	23	23	25	16	32	29	46

【0129】 II 氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物 (NBR 1至8) 的製造

【0130】 氫化的程式

【0131】 以下氫化使用先前合成的未氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物 (NBR 1至8) 進行。

【0132】 無水一氯苯 (MCB) 源自VWR，威金森 (Wilkinson) 催化劑來自於材料公司 (Materia Inc.)，並且三苯基膦來自VWR，並且如所獲得的使用。氫化實驗的結果總結在表4中。

【0133】 氫化1-8係在10<sup>1</sup>的高壓反應器中在以下條件下進行的：

溶劑： 一氯苯

固體濃度： 在MCB中按重量計12%-13%的NBR三聚物  
(518 g)

反應器溫度： 137-140°C

反應時間： 高達4小時

催化劑和負載量：威金森 (Wilkinson) 催化劑：0.337 g (0.065  
phr)；

助催化劑： 三苯基膦：5.18 g (1.0 phr)

氫氣壓力 (p H<sub>2</sub>)：8.4 MPa

攪拌速度： 600 rpm

【0134】 包含NBR的聚合物溶液在劇烈攪拌下用H<sub>2</sub> (23°C，2 MPa) 脫氣3次。將反應器的溫度升高至100°C並且將H<sub>2</sub>壓力升高至6 MPa。加入由威爾金森催化劑 (0.337 g) 和三苯基膦 (5.18 g) 組成的123.9 g氯苯溶液並將壓力升高至8.4 Mpa，同時將反應溫度調節至137°C-140°C。在反應過程中保持這兩個參數恒定。藉由IR光譜法藉

由測量未氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的殘餘雙鍵含量 (RDB) 來監測反應的進展。在不超過4小時和/或藉由釋放氫氣壓力達到 < 1% 的RDB含量之後結束該反應。

【0135】將由此形成的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物藉由蒸汽凝結從該溶液分離。為了此目的，將氯苯溶液稀釋到按重量計7%的聚合物含量，並且連續計量加入預熱到100°C的經攪拌的、充滿水的玻璃反應器中。同時，將0.5巴的蒸汽引入該凝結水中。將由此沈澱的聚合物屑粒大致脫水，並且然後在減壓下在55°C下乾燥至衡重。

【0136】表4：氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物 (HNBR 1至8) 的組成和特性 (本發明實例用星號\*表示)

HNBR		1	2	3*	4*	5*	6*	7*	8*
ACN (a)	[按重量計 %]	16.4	19.7	13.3	14.8	10	12.9	14	15.5
BD (b)	[按重量計 %]	48.8	52.7	41	38.6	41.5	43.1	45.5	47.2
BA (c)	[按重量計 %]	34.8				14.3	21.2	11.1	17
(MEA (c)	[按重量計 %]		27.6						
PEG-2-MA (d)	[按重量計 %]				46.6				
PEG-3-MA (d)	[按重量計 %]			45.7		34.2	22.8	29.4	20.3
RDB含量	[%]	< 0.9	< 0.5	9	0.8	< 0.5	< 0.5	< 0.5	0.8

孟納黏度ML ( 1+4 在 100°C下)	MU	70	22	37	127	48	71	68	91
玻璃轉化溫 度 ( Tg ) 粗 聚合物	[°C]	-39	-36	-45	-47	-49	-47	-45	-43

【0137】 根據本發明的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的特徵係-40°C或更低的玻璃轉化溫度Tg。

【0138】 III 氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物 (HNBR V1至V8) 的硫化物的製造：

【0139】 可硫化的混合物的製造：

【0140】 所有橡膠混合物係在混合輥壓機上製造的。該等輥的直徑係80 mm，長度係200 mm。將輥預熱至40°C，前輥的速度係16.5 rpm並且後輥的速度係20 rpm，從而實現了1：1.2的摩擦力。

【0141】 初始裝入橡膠並混合一（1）分鐘直到形成光滑的軋製片。隨後，將首先炭黑、然後添加劑以及最後交聯化學品結合入。總混合時間為5至8分鐘。

【0142】 表5：硫化物的組成和特性（HNBR V1至V8；本發明實例用星號\*表示）。

實例	V1	V2	V3*	V4*	V5*	V6*	V7*	V8*
HNBR 共聚物 組成物	%按 重量 計	%按 重量 計	%按 重量 計	%按 重量 計	%按 重量 計	%按 重量 計	%按 重量 計	%按 重量 計
ACN (a)	16.4	19.7	13.3	14.8	10	12.9	14	15.5
BD (b)	48.8	52.7	41	38.6	41.5	43.1	45.5	47.2
BA (c)	34.8				14.3	21.2	11.1	17
MEA (c)		27.6						

PEG-2-MA (d)				46.6				
PEG-3-MA (d)			45.7		34.2	22.8	29.4	20.3
<b>HNBR共聚物</b>	<b>份</b>	<b>份</b>	<b>份</b>	<b>份</b>	<b>份</b>	<b>份</b>	<b>份</b>	<b>份</b>
HNBR 1	100							
HNBR 2		100						
HNBR 3*			100					
HNBR 4*				100				
HNBR 5*					100			
HNBR 6*						100		
HNBR 7*							100	
HNBR 8*								100
<b>其他組分</b>	<b>phr</b>	<b>phr</b>	<b>phr</b>	<b>phr</b>	<b>phr</b>	<b>phr</b>	<b>phr</b>	<b>phr</b>
N330	30	30	30	30	30	30	30	30
Rhenofit DDA 70	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Vulkanox <sup>®</sup> ZMB2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Maglite <sup>®</sup> DE	2	2	2	2	2	2	2	2
TAIC	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
PERKADOX <sup>®</sup> 14-40	7	7	7	7	7	7	7	7
<b>硫化物特性</b>								
玻璃轉化溫度 (T <sub>g</sub> )	-40	-37	-47	-47	-49	-47	-45	-44
在IRM 903中 溶脹	51	27	39	42	50	51	31	43

【0143】對比實驗V1的三聚物包含按重量計超過25%的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元但是沒有PEG丙烯酸酯單元。按重量計超過25%的量的丙烯酸丁酯本身不足以實現在硫化物中低於-40°C的玻璃轉化溫度。

【0144】對比實驗V2的三聚物包含按重量計超過25%的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元，即丙烯酸甲氧乙酯（PEG-1丙烯酸酯），但是沒有包含 $n>1$ 的乙二醇重複單元的PEG丙烯酸酯單元。按重量計

超過25%的量的**PEG-1**丙烯酸酯本身不足以實現在硫化物中低於-40°C的玻璃轉化溫度。

【0145】本發明的硫化物3至8包含包含按重量計至少**15%**的**PEG**丙烯酸酯單元 (**d**) 和至少兩個乙二醇重複單元的HNBR共聚物。

【0146】本發明的實驗V3和V4的三聚物各自包含按重量計超過25%的**PEG-2-MA**和**PEG-3-MA**。該等硫化物的特徵係低玻璃轉化溫度和低的在IRM 903中的溶脹。

【0147】本發明的實驗V5至V8的四聚物包含**PEG-3-MA**和丙烯酸丁酯二者，其中**PEG-3-MA**的量在每種情況下是按重量計大於15%並且羧酸酯單元的總量係按重量計超過25%。該等硫化物的特徵係低玻璃轉化溫度和低的在IRM 903中的溶脹。

【0148】隨著丙烯腈單元 (**a**) 的量增加，玻璃轉化溫度惡化。在按重量計超過20%的丙烯腈含量下，該硫化物的玻璃轉化溫度不再是可接受的。

【0149】隨著**PEG**丙烯酸酯單元 (**d**) 的量減少，溶脹惡化。在按重量計小於15%的**PEG**丙烯酸酯含量下，該硫化物在IRM 903中的溶脹不再是可接受的。

【0150】此外，包含含有**PEG-2-MA**重複單元的三聚物和四聚物的本發明的硫化物還具有的特徵係它們具有特別低的凝膠含量。

【0151】本發明的優點特別是基於本發明的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的硫化物具有

- 低於-40°C的玻璃轉化溫度以及
- 51%或更小的在IRM 903中的溶脹。

【0152】就該等特性的組合而言，本發明的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物優於迄今可商購的氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物。

**【符號說明】**

無

**【生物材料寄存】**

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

**【序列表】**(請換頁單獨記載)

無

## 發明摘要

### 【發明名稱】（中文/英文）

氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物

HYDROGENATED NITRILE-DIENE-CARBOXYLIC ESTER  
COPOLYMERS

### 【中文】

本發明涉及氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物、其製造，包含氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的可硫化的混合物及其製造，以及還有基於氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物的硫化物以及其在皮帶中之用途。

### 【英文】

The present invention relates to hydrogenated nitrile-diene-carboxylic ester copolymers, to the production thereof, to vulcanizable mixtures containing hydrogenated nitrile-diene-carboxylic ester copolymers and the production thereof, and also to vulcanizates based on hydrogenated nitrile-diene-carboxylic ester copolymers and to the use thereof in belts.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無

**【本代表圖之符號簡單說明】**：無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

## 申請專利範圍

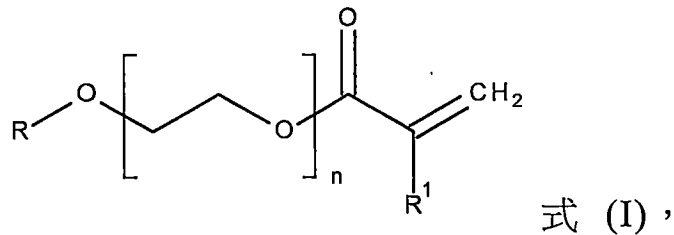
1. 一種氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物，包含

(a) 0.1重量%至20重量%的至少一種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈單元，

(b) 15重量%至74.9重量%的至少一種共軛二烯單元，以及

(c) 25重量%至65重量%的至少一種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元，

其中基於100重量%的所有單體單元的總量，少15重量%、較佳的是至少20重量%的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元 (c) 衍生自通式 (I) 的PEG丙烯酸酯 (d)



其中

R係支鏈或無支鏈的 $C_1$ - $C_{20}$ -烷基，較佳的是 $C_2$ - $C_{20}$ -烷基，特別佳的是乙基、丁基或乙基己基，

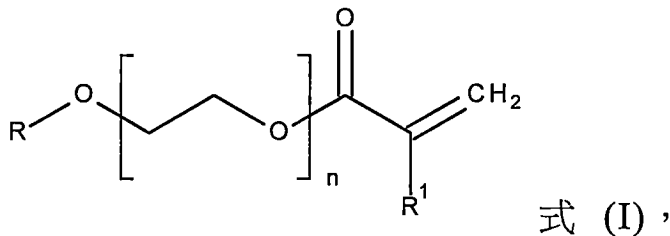
n 係2至12、較佳的是2至8、特別佳的是2至5並且非常特別佳的是2或3，並且

$R^1$  係氫或 $CH_3$ -。

2. 如申請專利範圍第1項之氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物，包含

- (a) 1重量%至19重量%的至少一種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈單元，
- (b) 21重量%至73重量%的至少一種共軛二烯單元，以及
- (c) 26重量%至60重量%的至少一種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元，

其中基於100重量%的所有單體單元的總量，至少15重量%、較佳的是至少20重量%的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元 (c) 衍生自通式 (I) 的PEG丙烯酸酯 (d)



其中

R係支鏈或無支鏈的 $C_1$ - $C_{20}$ -烷基，較佳的是 $C_2$ - $C_{20}$ -烷基，特別佳的是乙基、丁基或乙基己基，

n 係2至12、較佳的是2至8、特別佳的是2至5並且非常特別佳的是2或3，並且

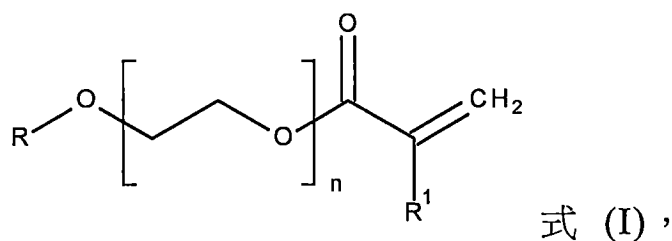
$R^1$  係氫或 $CH_3$ -。

3. 如申請專利範圍第1或2項之氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物，包含

- (a) 8重量%至18重量%的至少一種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈單元，
- (b) 27重量%至65重量%的至少一種共軛二烯單元，以及

(c) 27重量%至55重量%的至少一種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元，

其中基於100重量%的所有單體單元的總量，至少15重量%、較佳的是至少20重量%的 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯單元 (c) 衍生自通式 (I) 的PEG丙烯酸酯 (d)



其中

R係支鏈或無支鏈的 $C_1$ - $C_{20}$ -烷基，較佳的是 $C_2$ - $C_{20}$ -烷基，特別佳的是乙基、丁基或乙基己基，

n 係2至12、較佳的是2至8、特別佳的是2至5並且非常特別佳的是2或3，並且

$R^1$  係氫或 $CH_3$ -。

4. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物，其特徵在於，該等共軛二烯單元 (b) 被氫化到50%至100%的程度、較佳的是到90%至100%的程度、特別佳的是到99%至100%的程度並且非常特別佳的是到99%至100%的程度。
5. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物，其特徵在於，該等 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈單元 (a) 係丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈或其混合物，較佳的是丙烯腈。

6. 如申請專利範圍第1至5項中任一項之氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物，其特徵在於，該等共軛二烯單元 (b) 係1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、1,3-戊二烯（戊間二烯）或其混合物，較佳的是1,3-丁二烯。
7. 如申請專利範圍第1至6項中任一項之氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物，其特徵在於，該等PEG丙烯酸酯單元 (c) 係包含2至12個乙二醇重複單元的乙氧基、丁氧基或乙基己氧基聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯。
8. 如申請專利範圍第1至7項中任一項之氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物，其特徵在於，該等PEG丙烯酸酯單元 (c) 係包含2至5個乙二醇重複單元的乙氧基或丁氧基聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯。
9. 如申請專利範圍第1至8項中任一項之氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物，其特徵在於，該等PEG丙烯酸酯單元 (c) 係包含2或3個乙二醇重複單元的乙氧基或丁氧基聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯。
10. 如申請專利範圍第1至9項中任一項之氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物，其特徵在於，n係2或3，R係乙基或丁基，並且R<sup>1</sup>係氫或甲基。
11. 如申請專利範圍第1至10項中任一項之氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物，其特徵在於，n係2，R係丁基，並且R<sup>1</sup>係甲基。

12. 如申請專利範圍第1至11項中任一項之氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物，其特徵在於，涉及包含8重量%至18重量%的丙烯腈單元、27重量%至65重量%的1,3-丁二烯單元和27重量%至55重量%的PEG-2丙烯酸酯單元或PEG-3丙烯酸酯單元的共聚物。
13. 一種用於製造如申請專利範圍第1至12項中任一項之氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物之方法，其特徵在於，使至少一種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈、至少一種共軛二烯和至少一種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和羧酸酯經受乳液聚合並且隨後氫化。
14. 如申請專利範圍第13項之用於製造氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物之方法，其特徵在於，使至少一種 $\alpha,\beta$ -乙烯性不飽和腈、至少一種共軛二烯和至少一種通式 (I) 的PEG丙烯酸酯經受乳液聚合並且隨後氫化。
15. 一種可硫化的混合物，包含如申請專利範圍第1至12項中任一項之氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物和至少一種交聯劑。
16. 一種用於製造如申請專利範圍第15項所述之可硫化的混合物之方法，該方法藉由將如申請專利範圍第1至6項中任一項之氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物與至少一種交聯劑混合。
17. 一種用於製造基於氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物之硫化物之方法，該硫化物較佳的是作為模製品，其特徵在於，該方法包括使如申請專利範圍第15項之可硫化的混合物經受硫化，較佳的是在模製過程中在範圍從100°C至250°C的溫度下。

18. 一種用於製造基於氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物之硫化物之方法，該硫化物較佳的是作為模製品，其特徵在於，該方法包括使如申請專利範圍第15項之可硫化的混合物經受硫化，較佳的是在模製過程中並且更較佳的是在範圍從120°C至250°C的溫度下。
19. 一種用於製造基於氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物之硫化物之方法，該硫化物較佳的是作為模製品，其特徵在於，該方法包括使如申請專利範圍第15項所述之可硫化的混合物經受硫化，較佳的是在模製過程中並且更較佳的是在範圍從130°C至250°C的溫度下。
20. 一種基於如申請專利範圍第1至12項中任一項之氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物之硫化物，其係藉由如申請專利範圍第17至19項中任一項之方法可獲得。
21. 如申請專利範圍第20項之硫化物，其特徵在於，涉及模製品，其較佳是選自皮帶、密封件、輥、鞋部件、軟管、阻尼元件、定子和電纜護套，特別佳的是皮帶和密封件。
22. 一種如申請專利範圍第1至12項中任一項之氫化的腈-二烯-羧酸酯共聚物之用途，其係用於製造模製品，較佳的是用於製造選自由皮帶、密封件、輥、鞋部件、軟管、阻尼元件、定子和電纜護套組成之群組之模製品，特別佳的是用於製造皮帶和密封件。