

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 9/02

C08L 67/02 C08L 69/00



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98812048.8

[45] 授权公告日 2003 年 6 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1112397C

[22] 申请日 1998.10.23 [21] 申请号 98812048.8

[30] 优先权

[32] 1997.12.10 [33] US [31] 08/987,961

[86] 国际申请 PCT/US98/22543 1998.10.23

[87] 国际公布 WO99/29773 英 1999.6.17

[85] 进入国家阶段日期 2000.6.9

[71] 专利权人 高级弹性体系统两合公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 T·阿布拉汉 S·阿布杜-萨比特

审查员 肖 威

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 羧化丁腈橡胶和聚酯热塑性聚合物的热塑性硫化体

[57] 摘要

使用加工助剂、例如马来酸化聚乙烯，和加成型硫化剂如双噁唑啉或双咪唑啉制备具有高熔点的低油溶胀、可加工的羧酸化丁腈橡胶热塑性硫化体组合物。这些组合物通常含极性热塑性高熔点结晶聚合物(如聚酯)作为连续相，该连续相中分散有羧化丁腈橡胶。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种热塑性硫化体组合物，包括如下组分的共混物：
  - a) 一种选自聚酯、聚碳酸酯、聚酯嵌段共聚物或其混合物的工程热塑性聚合物，其熔点为至少 170℃，重均分子量高于 40,000，
  - b) 按 100 重量份所述热塑性聚合物计，200 至 375 重量份羧化丁腈橡胶；
  - c) 按 100 重量份所述橡胶计 1 至 12 重量份加成型硫化剂，和
  - d) 按 100 重量份所述热塑性聚合物计 3 至 30 重量份加工助剂，所述加工助剂选自衍生自 C<sub>2-8</sub> 单体的官能聚烯烃、衍生自与 C<sub>3-10</sub> 不饱和酸共聚的 C<sub>2-8</sub> 单体的官能聚烯烃、乙烯乙烯醇共聚物、乙烯乙酸乙烯酯共聚物、官能乙烯-丙烯共聚物、官能乙烯-丙烯-二烯烃共聚物、官能苯乙烯嵌段共聚物或其混合物，  
其中所述橡胶已通过所述硫化剂至少部分硫化。
2. 根据权利要求 1 的热塑性硫化体组合物，其中在所述丁腈橡胶中含羧酸基的重复基团按 100 重量份所述丁腈橡胶中的共轭二烯烃和丙烯腈重复基团计为 1 至 10 重量份。
3. 根据权利要求 1 的热塑性硫化体组合物，其中所述加成型硫化剂为噁唑啉、噁嗪、酚醛树脂、双马来酰亚胺、异氰酸酯、碳化二亚胺、双咪唑啉、多官能环氧化物、多官能氮杂环丙烷、或其混合物。
4. 根据权利要求 1 的热塑性硫化体组合物，其中所述加工助剂选自乙烯-丙烯酸共聚物、马来酸化聚乙烯、马来酸化聚丙烯、马来酸化乙烯-丙烯橡胶、马来酸化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、马来酸化苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、或其混合物。
5. 根据权利要求 1 的热塑性硫化体组合物，其中所述热塑性聚合物为聚(对苯二甲酸丁二醇酯)、聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、或其混合物，其中所述丁腈橡胶含 3 至 7 重量份所述羧酸重复基团。
6. 根据权利要求 5 的热塑性硫化体组合物，其中所述加工助剂为马来酸化聚乙烯、其中所述硫化剂为 2, 2'-双(噁唑啉-2)、2, 2'-亚己基双氨基

甲酰基双(咪唑啉-2)、1,3-亚苯基-2,2'-双(咪唑啉-2), 或其混合物。

7. 根据权利要求1的热塑性硫化体组合物, 其中所述组合物在 150℃ 下 72 小时后具有油溶胀重量增加 25% 或更低。

8. 根据权利要求1的热塑性硫化体组合物, 其中所述羧化丁腈橡胶已被动态硫化。

9. 一种制备热塑性硫化体组合物的方法, 包括动态硫化如下组分组成的混合物:

a) 一种选自聚酯、聚碳酸酯、聚酯嵌段共聚物或其混合物的工程热塑性聚合物, 其熔点为至少 170℃, 重均分子量高于 40,000,

b) 按 100 重量份所述热塑性聚合物计, 200 至 375 重量份羧化丁腈橡胶;

c) 按 100 重量份所述橡胶计 1 至 12 重量份加成型硫化剂, 和

d) 按 100 重量份所述热塑性聚合物计 3 至 30 重量份加工助剂, 所述加工助剂选自衍生自 C<sub>2-8</sub> 单体的官能聚烯烃、衍生自与 C<sub>3-10</sub> 不饱和酸共聚的 C<sub>2-8</sub> 单体的官能聚烯烃、乙烯乙烯醇共聚物、乙烯乙酸乙烯酯共聚物、官能乙烯-丙烯共聚物、官能乙烯-丙烯-二烯烃共聚物、官能苯乙烯嵌段共聚物或其混合物。

10. 根据权利要求9的方法, 其中在所述丁腈橡胶中含羧酸基的重复基团按 100 重量份所述丁腈橡胶中的共轭二烯烃和丙烯腈重复基团计为 1 至 10 重量份。

11. 根据权利要求9的方法, 其中所述加成型硫化剂为咪唑啉、咪唑啉、酚醛树脂、双马来酰亚胺、异氰酸酯、碳化二亚胺、双咪唑啉、多官能环氧化物、多官能氮杂环丙烷、或其混合物。

12. 根据权利要求9的方法, 其中所述加工助剂选自乙烯-丙烯酸共聚物、马来酸化聚乙烯、马来酸化聚丙烯、马来酸化乙烯-丙烯橡胶、马来酸化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、马来酸化苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物、或其混合物。

13. 根据权利要求9的方法, 其中所述热塑性聚合物为聚(对苯二甲酸丁二醇酯)、聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、或其混合物, 其中所述丁腈橡胶含

3 至 7 重量份所述羧酸重复基团，且其中所述加工助剂的量按 100 重量份所述热塑性聚合物计为 5 至 20 重量份。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中所述加工助剂为马来酸化聚乙烯、其中所述硫化剂为 2,2'-双(噁唑啉-2)、2,2'-亚己基双氨基甲酰基双(噁唑啉-2)、1,3-亚苯基-2,2'-双(噁唑啉-2)，或其混合物。

15. 根据权利要求 9 的方法，其中所述组合物在 150℃ 下 72 小时后具有油溶胀重量增加 25% 或更低。

## 羧化丁腈橡胶和聚酯热塑性聚合物的热塑性硫化体

### 技术领域

本发明涉及含高熔点热塑性聚合物如聚酯、聚碳酸酯或聚酯嵌段共聚物如聚酯-醚嵌段共聚物和分散于其中的硫化的羧化丁腈橡胶小颗粒的热塑性硫化体(TPV)。本发明进一步涉及使用加工助剂和所需的加成型硫化剂,由此使该热塑性硫化体具有类似于热固性丁腈橡胶的性能。

### 背景技术

迄今已经知道多种热塑性硫化体。更具体地,Coran和Patel的US 4,226,953涉及包括苯乙烯丙烯腈(SAN)树脂和高凝胶含量的丁腈橡胶的共混物的热塑性组合物。

Coran等人的US 4,141,863涉及包括交联橡胶和热塑性线性结晶聚酯(采用软化点高于50℃的热塑性聚酯)的共混物的热塑性组合物。橡胶包括天然或合成二烯烃橡胶、聚氨酯橡胶和丁腈橡胶。这些共混物还可含有增塑剂。

US 4,666,972涉及聚对苯二甲酸亚烷基酯,这些聚酯除了含玻璃转化温度低于-30℃的聚合物外,还含有氟化聚烯烃。

US 5,397,839涉及一种具有改进的由热塑性聚酯树脂和羧化丁腈橡胶的共混物提供的热老化性能的弹性体组合物。该组合物的橡胶组分为至少部分硫化的。

Hasegawa的US 5,550,190涉及通过在捏合期间动态交联(A) 51-95 wt%热塑性聚酯-醚弹性体和(B) 49-5 wt%橡胶获得的热塑性弹性体组合物。

Hert等的US 5,637,407涉及一种本身与热塑性材料粘附的橡胶/热塑性聚合物共混物;该共混物为含在与热塑性聚合物混合期间官能化和

硫化的橡胶球粒的热塑性基质形式。通过将硫化橡胶/热塑性共混物逐层模塑(over-moulding)于热塑性聚合物上获得复合制品。

### 发明概述

热塑性硫化体组合物通常具有熔点至少约 170℃和分子量足以被当作工程塑料的连续热塑性聚合物相。通常为颗粒形式的羧化丁腈橡胶相由丙烯腈和主要量的一种或多种共轭二烯烃单体(优选丁二烯或异戊二烯)制备。概而言之,这些组合物提供具有不良加工特性的产品。已发现,加入加工助剂可制备可加工的热塑性产品,而通常在无这些助剂存在下获得的粉末产品则不同于此。硫化剂包括酚醛树脂和加成型硫化剂如双噻唑啉和双马来酰亚胺。将各组分在温度高于热塑性聚合物或热塑性弹性体的熔点下动态硫化。

### 发明详述

热塑性聚合物为合适极性的结晶体,并具有高熔点。热塑性聚合物的熔点合适地为至少 170℃,优选至少 200℃,更优选至少 220℃。要避免过高熔融温度,因为在热塑性聚合物与羧化丁腈橡胶熔混期间,高熔融温度会使丁腈橡胶降解。因此,该热塑性聚合物通常具有低于 260℃,更优选低于 240℃的高熔点。合适的热塑性聚合物包括聚酯、聚碳酸酯、聚酯嵌段共聚物等。

聚酯为缩聚物。此类聚酯可为芳族或脂族聚酯或其混合物,且通常直接或间接衍生自具有总计 2 至 6 个碳原子、优选 2 至约 4 个碳原子的二醇与具有总计约 2 至约 20 个碳原子、优选约 3 至约 15 个碳原子的脂族酸或具有总计约 8 至约 15 个碳原子的芳族酸的反应。通常,芳族聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚间苯二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸丁二醇酯是优选的。

还可使用各种聚碳酸酯,即碳酸的酯。合适的聚碳酸酯为基于双酚 A 的聚碳酸酯,如聚(羰二氧基-1,4-亚苯基异亚丙基-1,4-亚苯基)。

合适的聚酯嵌段共聚物包括嵌段聚酯-聚醚等。这些嵌段共聚物含有至少一个聚酯嵌段和至少一个橡胶嵌段,如衍生自具有2至6个碳原子的二醇(如聚乙二醇)的聚醚,或衍生自具有2至6个碳原子的烯化氧的聚醚。优选的聚酯-聚醚嵌段聚合物为以Hytrel购自Dupont的聚对苯二甲酸丁二醇酯-b-聚丁二醇。

各种热塑性树脂的分子量应使其可作为合适的工程塑料。因此,各种聚酯的重均分子量通常为约40,000至高于110,000,优选约50,000至约100,000。

本发明的热塑性硫化体组合物的橡胶相包括羧化的丁腈橡胶。该橡胶合适地具有低于50  $\mu\text{m}$ , 优选约1至10  $\mu\text{m}$ 的小颗粒尺寸,由此获得良好的物理性能和加工特性。丁腈橡胶通常衍生自具有4至8个碳原子的共轭二烯烃(其中异戊二烯是合适的,丁二烯是优选的)和丙烯腈。共聚物中共轭二烯烃的量通常为主要的,即为约50至约80 wt%, 和合适地约60至约75 wt%。因此,共聚物的丙烯腈含量为相对少量,即为约20至约50 wt%, 合适地为约25至约40 wt%。丙烯腈的实际量可根据最终用途而变化,因为增加丙烯腈的量可改进耐油性、拉伸强度、硬度和耐磨性。然而,增加丁腈橡胶中的丙烯腈量会对低温性能造成不利影响。

本发明中使用的丁腈橡胶在其上含有羧基侧基,如衍生自不饱和酸例如丙烯酸、甲基丙烯酸等的那些羧基侧基。在丁腈橡胶中共聚的羧酸单体的量通常为约1至约10重量份,优选约3至约7重量份,按衍生自丙烯腈和共轭二烯烃单体的100重量份丁腈橡胶计。硫化后,该羧化的丁腈橡胶可通过存在于共聚物中的不饱和键,或通过羧酸侧基交联。

用于本发明的丁腈橡胶量通常为约50至约400重量份,合适地为200至约375重量份,优选约230至360重量份,按100重量份一种或多种热塑性聚合物计。

迄今,含羧化丁腈橡胶无加工助剂的极性热塑性硫化体组合物通常在加工期间诸如以塑料与橡胶比例1比3形成粉末。现在已意想不到地发现,当在混合期间和硫化前将加工助剂加入组合物中时,获得对加工性的实质性改进。例如,防止形成粉末,且获得的产品为可加工的热塑性材料。还

注意到，在 TPV 形成期间，会出现塑料聚合物通过双噁唑啉经塑料的末端基团和橡胶中的羧酸硫化位接枝到橡胶上。可在现场形成的这种相容剂还有助于 TPV 的机械性能。

进一步作为本体相容剂的加工助剂通常为烃聚合物，和非必要但优选地在其上具有官能团，如优选侧基官能团的那些聚合物。这些烃聚合物包括衍生自  $C_2$  至  $C_8$  单体的聚烯烃，如聚乙烯或聚丙烯。另一类加工助剂为烯烃与具有总计 3 至约 10 个碳原子的不饱和酸如马来酸、丙烯酸等的共聚物，其中合适的共聚物为聚(乙烯-丙烯酸)。乙烯-乙醇或乙烯乙酸乙酯共聚物等也适合用作加工助剂。另一类加工助剂为各种烃基橡胶，如乙烯-丙烯共聚物和乙烯-丙烯-二烯烃共聚物(即 EPDM)等。另一类是各种烃嵌段共聚物如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(如由 Shell 制造的各种 Kraton® 品级)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物等等。

加工助剂的官能团通常可包括可与热塑性树脂，或羧化的丁腈橡胶，或下面给出的硫化剂的极性基团反应的任何基团。合适的官能团包括如乙烯-乙醇共聚物中的羟基，其中优选酸基或酸酐基团。酸基由具有 3 至 10 个碳原子的不饱和酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸等获得。酸酐包括上述酸的各种酸酐，其中马来酸酐是优选的。整个官能化化合物的量通常为上述加工助剂总重量的约 0.2 至约 6-10 wt%。

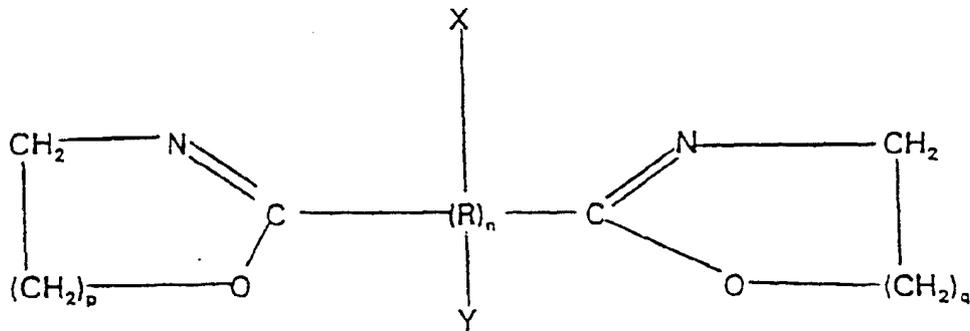
用作相容助剂的优选加工助剂包括马来酸化的聚乙烯、马来酸化的聚丙烯、乙烯-丙烯酸共聚物、马来酸化的苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物、马来酸化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、马来酸化乙烯-丙烯橡胶、聚丙烯或聚乙烯与 EPDM 橡胶的共混物和硫化共混物(例如具有肖氏 A 硬度约 35 至约 50 肖氏 D 的 Santoprene®)等。马来酸化的聚乙烯、马来酸化的乙烯-丙烯橡胶和马来酸化的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物是特别优选的。

加工和/或相容助剂的量通常为约 3 至约 30 重量份，优选约 5 至约 20 重量份，按 100 重量份热塑性树脂计。

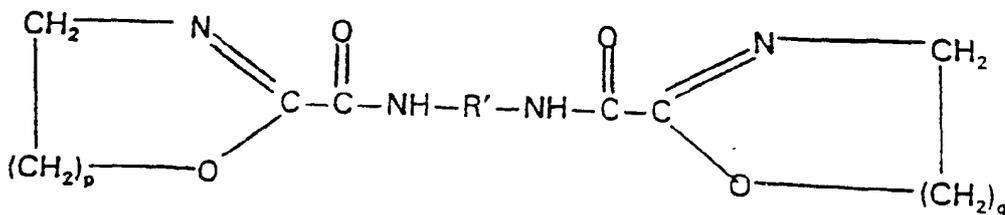
将加工助剂与含羧基的丁腈橡胶一起使用导致在动态硫化后形成非常相容的共混物，其中热塑性聚合物或热塑性弹性体通常构成连续相，橡

胶颗粒构成分散相。然而，也可存在其它可能的形态。

本发明的另一重要方面是使用不破坏塑料相且不形成挥发性化合物如水的加成型硫化剂。尽管可使用其它硫化剂如生成游离基的化合物，但这些硫化剂不是合适的，因此其用量通常很小，如通常低于 1.0 重量份，合适地低于 0.5 重量份，按 100 重量份羧化的丁腈橡胶计。特别优选的加成型硫化剂或交联剂为各种噁唑啉或如下通式的噁嗪：



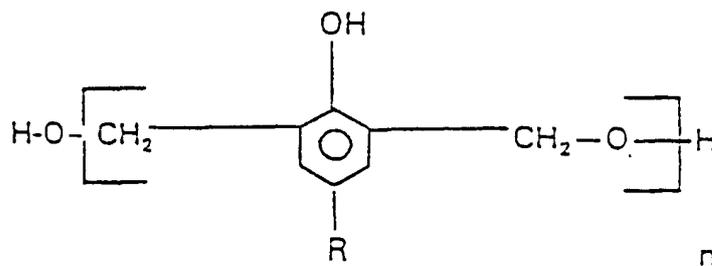
或



其中 R 或 R' 为脂族或芳族烃基如非必要地被具有 1 至 6 个碳原子的一个或多个烷基取代的或被具有 6 至 9 个碳原子的芳基取代的具有 1 至 24 个碳原子的亚烷基或亚芳基；n 为 0 或 1，当 n 等于 1 时，X 和 Y 为氢原子

或独立地为 2-咪唑啉基团或 1,3-咪唑啉基团, 或 2-咪唑啉基团或 1,3-咪唑啉基团和氢原子, 剩余的碳原子在其上具有氢原子, p 和 q 独立地为 1 或 2, 当 n 等于 0 时, R、X 和 Y 不存在。此外, 上述通式的各咪唑啉基团可非必要地被具有 1 至 6 个碳原子的烷基取代。所述多价咪唑啉的进一步描述公开于 US 4,806,588 中, 该专利这里作为参考引入。优选的咪唑啉包括 2,2'-双(咪唑啉-2)、2,2'-亚己基二氨基甲酰基双(咪唑啉-2)、和 1,3-亚苯基-2,2'-双(咪唑啉-2)。

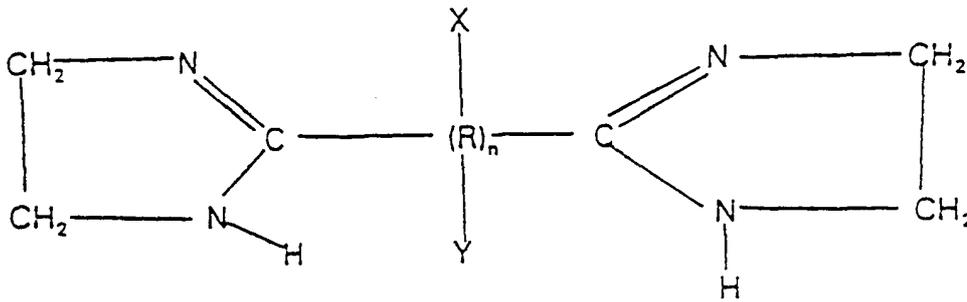
各种双马来酰亚胺以及酚醛树脂也可用作硫化剂。双马来酰亚胺的例子包括基于亚甲基二苯胺的双马来酰亚胺(例如购自 Ciba-Geigy 的 Matrimid 5292A)、基于甲苯二胺的双马来酰亚胺(例如购自 DuPont 的 HVA-2)等。酚醛硫化剂是本领域和文献上公知的, 包括通过苯酚与甲醛聚合获得的聚合物。聚合速率取决于 pH 值, 在高和低 pH 时出现最高反应速率。制备酚醛树脂的更详细描述公开于“聚合原理(Principles of polymerization)”, 第三版, George Odian, p 125-131, John-Wiley Sons, Inc., N.Y., N.Y., 1991 中, 该文献这里作为参考引入。具体的酚醛树脂的例子包括:



如 SP-1045, 其中 R 为异辛基、n 为 1 至 12, 和 HRJ-1367, 其中 R 为叔丁基, n 为 1 至 10, 购自 Schenectedy Chemicals.

可使用的其它加成型硫化剂包括各种异氰酸酯, 如 1,4-亚苯基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、 $\alpha, \omega$ -异氰酸酯封端聚合物; 各种碳化二亚胺如聚(三异丙基亚苯基碳二亚胺), 即购自 Rhein Chemie 的 Staboxol-P, 等等, 以及各种咪唑啉。

多官能咪唑啉具有如下通式:



其中 R 和 n 如上面多官能(多价)咪唑啉中所定义, X 和 Y 为氢原子, 或独立地为咪唑啉基团、或 imadazoline 基团和氢原子。优选的多官能咪唑啉为双咪唑啉 (bismidazoline)。

另一类加成型硫化剂为各种多官能环氧化物, 如各种 Shell Epon® 树脂、环氧化植物油、三(2,3-环氧丙基)异氰酸酯、和 4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺)和多官能氮杂环丙烷。

硫化剂的量通常为约 1 至 12, 合适地 2 至 10, 优选 2.5 至约 7 重量份, 按每 100 重量份羧化丁腈橡胶计。加成型硫化剂通过与丁腈橡胶中存在的羧基, 或衍生自二烯烃单体的二烯烃部分的双键反应, 进行交联。使用的硫化剂的量导致至少部分硫化的丁腈橡胶, 和优选充分或完全硫化的丁腈橡胶。

说明书和权利要求中使用的术语“充分硫化”和“完全硫化”是指要硫化的橡胶组分已硫化至这样的状态, 即其中交联橡胶的弹性类似于橡胶(除了热塑性硫化体组合物外)处于常规硫化状态时的那些性能, 或显示拉伸强度不再变化的状态。硫化程度可通过凝胶含量、或相反可萃取组分描述。此外, 硫化程度可通过交联密度表示。所有这些描述是本领域公知的, 例如描述于 US 5,100,947 和 5,157,081 中, 这两篇专利这里作为参考全部引入。术语“部分硫化”(即硫化程度)是指约 30% 或低于 30% 和合适地约 10 wt% 或更少的羧化丁腈橡胶溶于 80°C 的甲基乙基酮中。术语“充分硫化”(即硫化程度), 是指约 5% 或更少的羧化的硫化丁腈橡胶溶于 80°C 的甲基乙基酮中。

除了热塑性树脂、丁腈橡胶、加工助剂和硫化剂外, 本发明的组合物可包括各种常规添加剂如增强和非增强填料、增量剂、抗氧化剂、稳定剂、

橡胶加工油、增量油、润滑剂、增塑剂、抗结块剂、抗静电剂、石蜡、发泡剂、颜料、阻燃剂和橡胶配料领域已知的其它加工助剂。这些添加剂可占组合物总量至多约 60 wt%，并可处于塑料相、橡胶相或这两相中。可使用的填料和增量剂包括常规无机填料如碳酸钙、粘土、二氧化硅、滑石、二氧化钛、炭黑等。橡胶加工油通常为衍生自石油馏分的链烷、环烷或芳烃油。此类加工油为通常与组合物中存在的特定橡胶结合使用的加工油，其用量按总橡胶组分计可为 0 至约 100 phr，优选约 10 至约 40 phr。

可通过将一种或多种上述橡胶硫化剂加入热塑性聚合物或热塑性弹性体与橡胶的共混物中并将橡胶在常规硫化条件下硫化至所需程度，获得部分或优选完全交联。然而，优选橡胶可通过动态硫化交联。说明书和权利要求书中所用的术语“动态硫化”是指硫化热塑性硫化橡胶组合物中所含橡胶的方法，其中橡胶在温度高于聚酯组分的熔点下在剪切条件下硫化。这样该橡胶同时交联并以细颗粒形式分散于聚酯基材中，尽管如上所述，还可存在其它形态。动态硫化通过将热塑性硫化体组分在高温下在常规混合装置如辊磨、班伯里密炼机、布拉本德密炼机、连续混炼机、混炼挤出机等中进行。动态硫化组合物的独特性能在于，尽管橡胶组分是部分或充分硫化的，但该组合物可通过常规塑料加工工艺加工和再加工，如挤出、注塑、吹塑和压塑。边角料或溢料可回收并再加工。

将如下一般性方法用于制备实施例中给出的本发明热塑性硫化体。将热塑性聚酯、丁腈橡胶和加工助剂在布拉本德混炼机中在足以熔化热塑性聚合物并形成共混物的温度下混合。然后加入硫化剂以使橡胶交联并连续混合一般为 1 至 5 分钟直至达到最大的熔体均匀性，然后再混合 2 至 3 分钟。组分加入顺序可变化，但通常所有填料应在基本上交联之前，或出现硫化之前加入。稳定剂和增塑剂既可在硫化之前加入，也可在硫化之后加入。将硫化组合物从混炼机中取出、压片，并在高于热塑性组分熔点 30°C 至 50°C 下压塑，接着在低于 100°C 下压力条件下冷却。然后测量片材的性能。

本发明热塑性硫化体组合物通常具有良好的拉伸强度、良好伸长性能和良好的压缩形变性能。最突出的是，它们具有非常低的油溶胀性，即比

热固性丁腈橡胶优良的耐油性。油溶胀值（通过在 150℃ 下 72 小时的重  
量百分比增加值测量）通常为 25% 或更低，合适地 20% 或更低，优选 15  
% 或更低。

本发明的热塑性硫化体组合物可用于其中使用丁腈橡胶的领域。因此  
它们可用作密封条、密封衬垫、胶管、靴子等，特别是用于汽车中。本发  
明将参考下面的实施例更好地理解，这些实施例是用于说明而非限制本发  
明的。

热塑性硫化体 (TPV) 在实验室 Brabender-Plasticorder, EPL-V5502 型中生产。混合料桶具有容积 60 ml，带有辊型转子，可均  
匀混合批料重为 40-45 g 的样品。对于更高批料重的 TPV，使用更小体  
积的凸轮转子，使料桶容积 85 ml。TPV 在 240℃ 下在 75-rpm 转子速度  
下制备，除非另有说明。将塑料物质在加入橡胶前在混合器腔中熔化或部  
分熔化。为确保橡胶与塑料熔体共混物尽可能完全均匀，在获得稳定转矩  
1 至 2 分钟后，加入硫化剂并连续硫化约 8 分钟。约硫化 4 至 5 分钟后硫  
化稳定，观察到转矩升高。当在冷压机中变热后将获得的 TPV 压片，然后  
在 250℃ 下压塑由此得到用于物理试验的板。将增塑剂加入在硫化前熔混  
的橡胶和塑料中。当将塑料和橡胶物质熔混时，重要的是在加入橡胶前使  
塑料至少部分熔化。在混炼机中仅混炼橡胶使橡胶热氧化交联，由此导致  
橡胶粉化。

使用上述一般性工艺，配制并制备表 1-4 中所列的具体配方：

表 I

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
组合物										
Nipol 1072x28	76	76	76	68	68	70	80	76.5	76.5	76
Valox315	24	24	24	32	32	30	20	23.50	23.50	24
1,3-PBO	--	--	--	2.27	2.27	2.12	2.87	--	--	--
Polybond 3009	--	--	2.38	--	4.53	2.12	2.49	2.35	2.35	2.38
SP-1045	--	3.56	3.56	--	--	--	--	--	--	--
Ultranox 626	--	--	--	--	--	--	--	1.56	1.56	--
TPAP	--	--	--	--	--	--	--	--	--	5.12
Irganox B225	--	--	--	--	--	--	--	--	--	3.14
HVA-2	--	--	--	--	--	--	--	2.51	--	--
Matrimid 5292A	--	--	--	--	--	--	--	--	2.51	--
性能										
硬度 (Shore A)	67	78	79	85	87	86	79	83	83	79
UTS (psi)	1208	1756	1891	2423	2855	3271	1803	2563	2515	1849
UE (%)	205	193	216	203	243	256	202	254	247	231
M100 (psi)	700	946	966	1317	1393	--	883	1057	1063	874
CS (% , 22hr, 100°C)	--	9	10	17	18	19	11	13	15	--
CS (% , 22hr, 150°C)	--	29	29	40	35	35	23	29	29	52
增重 (% , 22hr, 150°C)	--	18	23	15	21	17	22	19	18	16
拉伸残余变形 (%)	13	9	11	16	18	13	7	11	11	9
产品的一致性	T	P	T	P	T	T	T	T	T	T

T: 热塑性聚合物 P: 粉末

表 II

实施例	11	12	13	14	15	16
组合物						
Nipol 1072×28	75	76	76	76	76	76
Valox 315	25	24	24	24	24	24
1,3-PBO	2.34	2.38	2.38	2.38	2.38	2.41
Polybond 3009	--	2.38	--	--	--	--
Royaltuf 490	--	--	--	--	--	7.22
Kraton FG-1901X	--	--	--	2.38	--	--
Irganox B225	3.10	3.14	3.14	--	--	2.24
HD 6706.19	--	--	2.38	--	2.38	--
性能						
硬度 (ShoreA)	--	--	--	79	81	73
UTS (psi)	--	--	--	2289	2048	1277
UE (%)	--	--	--	238	225	188
M100 (psi)	--	--	--	915	923	669
CS (% , 22hr, 150℃)	--	--	--	30	32	--
增量 (% , 72hr, 150℃)	--	--	--	18	18	--
拉伸残余变形 (%)	--	--	--	7	8	6
产品的一致性	P	T	T	T	T	T

P: 粉末

T: 热塑性聚合物

表 III

实施例	17	18	19
组合物			
Nipol 1072×28	76	76	69.00
IrganoxB225	3.17	--	--
75PBT/25PBI	24	--	--
PET 13339	--	24	--
Hytrel 8238	--	--	31.00
Polybond 3009	2.38	2.38	2.37
1,3-PBO	2.38	3.40	3.04
性能			
硬度 (Shore A)	79	82	85
UTS (psi)	1911	1566	2630
UE (%)	253	161	242
M100 (PSI)	773	1052	1144
CS (% , 22hr, 100℃)	20	14	25
CS (% , 22hr, 150℃)	40	26	40
增重 (% , 72hr, 150℃)	19	20	--
拉伸残余变形 (%)	7	11	12
产品的一致性	T	T	T

T: 热塑性聚合物

表 IV

实施例 组合物	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Nipol 1072×28	65	65	65	70	76	76	70	76	76	76	76
Valox 315	35	35	35	30	24	24	30	24	24	24	24
Polybond 3009	2.58	2.57	2.57	6.55	2.38	2.39	6.56	2.38	2.38	2.38	2.41
1,3-PBO	2.03	2.04	2.04	2.18	2.40	2.41	2.19	2.38	2.38	2.38	2.41
IrganoxB225	3.14	3.14	3.14	2.18	2.29	2.29	2.45	2.29	2.29	2.29	2.29
Reofos 50	--	16.32	25.35	--	--	--	--	--	--	--	11.39
Uniplex 809	--	--	--	--	7.71	--	--	--	--	--	--
Uniplex 413	--	--	--	--	7.67	--	--	--	--	--	--
Plasthall BSA	--	--	--	--	--	18.75	--	--	--	--	--
Paraplex G30	--	--	--	--	--	--	--	17.62	--	--	--
Remarc P-40-60	--	--	--	--	--	--	--	11.50	--	--	--
CaIsol 8450	--	--	--	--	--	--	--	--	7.76	--	--
CaIsol 5120	--	--	--	--	--	--	--	--	--	7.71	--
Flexxon 885	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	7.60
性能											
硬度 (Shore A)	90	86	83	86	77	71	82	72	78	76	65
UTS (psi)	2709	1927	1698	2643	1672	1595	1771	1533	1891	1664	1103
UE (%)	249	231	235	262	250	254	248	251	239	230	204
M100 (PSI)	1447	1034	902	1230	687	623	880	644	779	758	602
CS (% , 22hr, 100°C)	19	19	21	20	--	13	18	--	--	--	14
CS (% , 22hr, 150°C)	36	36	36	38	34	29	34	--	--	--	34
增重 (% , 72hr, 150°C)	14	1	-4	18	4	8	9	--	--	--	5
拉伸残余变形 (%)	19	13	13	16	9	5	13	7	8	7	7
产品的一致性	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T

T: 热塑性聚合物

弹性体物质:

Nipol 1072 X 28: 羧酸官能丁腈橡胶。结合丙烯腈约 27 wt%。羧酸含量: 约 0.08 当量/100 份橡胶。凝胶含量: 50-60 wt%, 在甲基乙基酮中 (Zeon Chemicals, Inc., Louisville, KY.)。

Nipol DN3635: 无凝胶丁腈橡胶。结合丙烯腈: 36 wt% (Zeon Chemicals, Inc., Louisville, KY.)。

Chemigum HR665: 具有结合抗氧化剂和 34wt% 结合丙烯腈的丁腈橡胶 (Goodyear Tire and Rubber Company, Akron, Ohio)。

塑料物质:

Valox 315: 具有重均分子量约 105,000 和数均分子量约 50,000 的聚(对苯二甲酸丁二醇酯) (GE Plastics, Pittsfield, Massachusetts)。

75PBT/25PBI: 75:25 wt% 聚(对苯二甲酸/间苯二甲酸丁二醇酯) 实验聚合物 (AMOCO Chemicals, Naperville, Illinois)。

PET 13339: 改性聚(对苯二甲酸乙二醇酯), m.p. 235°C (Eastman Chemical Company, Kingstport, Tennessee)。

Hytrel 8238: 具有 82 Shore D 硬度的聚酯-醚链段嵌段共聚物热塑性弹性体 (DuPont Company, Wilmington, Delaware)。

加工助剂:

Royaltuf 490: 具有 1 wt% 结合马来酸酐的马来酸化 EPDM 橡胶 (Uniroyal Chemical Company, Middlebury Connecticut)。

Kraton FG-1901X: 具有 2 wt% 结合马来酸酐的马来酸化苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯三嵌段共聚物 (Shell Chemical Company, Houston, Texas)。

Polybond 3009: 具有 1 wt% 结合马来酸酐的马来酸化高敏感聚乙

烯 (Uniroyal Chemical Company, Middlebury, Connecticut)。

HD6706.19: 高密度聚乙烯 (Exxon Chemical Company, Houston, Texas)。

#### 交联剂化合物:

1,3-pB0: 1,3-亚苯基双 2,2'-(咪唑啉-2) (Tramaco Japan Ltd., Tokyo, Japan)。

SP-1045: 烷基化苯酚/甲醛树脂 (Schenectady International, Inc., Schenectady, New York)。

HVA-2: 2,4-双马来酰亚胺基甲苯 (DuPont Dow Elastomers, Stow, Ohio)。

Matrimid 5292A: 双(4-马来酰亚胺基苯基)甲烷 (Ciba-Geigy Corporation, Brewster, New York)。

TPAP: 三羟甲基丙烷三(2-甲基-1-亚氮杂环丙基丙酸酯) (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin)。

#### 增塑剂

Reofos 50: 异丙基化的磷酸三苯基酯 (C.P. Hall Company, Stow, Ohio)。

Uniplex 809: 聚乙二醇双(2-乙基己酸酯) (Unitex Corporation, Greensboro, North Carolina)。

Uniplex 413: 取代苯磺酰胺 (Unitex Corporation, Greensboro, North Carolina)。

Plasthall BSA: N-正丁基苯磺酰胺 (C.P. Hall Company, Stow, Ohio)。

Paraplex G30: 混合二元酸聚酯 (C.P. Hall Company, Stow, Ohio)。

Remarc P-40-60: 具有 39 wt% 氯的氯化链烷油 (Harwick Chemical Corporation, Akron, Ohio)。

Calsol 8450; 5120: 环烷加工油 (Sun Company, Canton, Ohio)。

Flexon 885: 链烷加工油 (Exxon Oil Company, Houston, Texas)。

抗氧化剂:

IrganoxB225: 苯酚/亚磷酸酯基抗氧化剂 (Ciba Speciality Chemicals Corporation, Troy, Michigan)。

实施例 1 描述制备羧化丁腈橡胶和聚(对苯二甲酸丁二醇酯)的热塑性共混物。

### 实施例

表 I 说明加工助剂对羧化丁腈橡胶和 PBT 的硫化组合物的影响。

用酚醛树脂硫化实施例 1 的共混物后, 分离出粘性和粉末产品 (实施例 2)。然而, 该粉末产品的压塑块显示良好的机械性能。在实施例 3 中, 将马来酸化的高密度聚乙烯 (Polybond 3009) 加入实施例 2 的配方中, 得到的 TPV 无粉末并能容易从混合器中取出。应注意, TPV 的机械性能比实施例 1 的未硫化共混物好得多。

试图通过使用 1, 3-亚苯基双-2, 2'-(咪唑啉-2) 作为硫化剂由羧化丁腈橡胶和聚(对苯二甲酸丁二醇酯)的共混物制备的可能 TPV 配料, 还可在无加工助剂存在下得到粘性和粉末状产品 (实施例 4)。使用加工助剂和咪唑啉硫化剂可生产热塑性产品, 该产品可容易从混合器腔中取出 (实施例 5)。实施例 6 说明, 制备的 TPV 具有比实施例 5 低用量的加工助剂。通常, TPV 配料中的塑料含量越低, 生产不可加工的产品机会越多。使用 Polybond 3009 可制备具有特别低塑料与橡胶比例 (20:80, 实施例 7) 的可加工 TPV 单位。

实施例 8-10 说明用马来酰亚胺和氮杂环丙烷硫化剂生产基于羧化丁腈橡胶、聚(对苯二甲酸丁二醇酯)和马来酸化高密度聚乙烯加工助剂的加工 TPV。

表 II 说明使用不同加工助剂。

在实施例 11 中, 在 240℃ 和 75 rpm 凸轮转子速度下生产 Nipol 1072

x 28 和 Valox 315 的熔体共混物（橡胶与塑料的重量比 75:25）。加入 1,3-PBO 硫化剂后，转子速度升高至 200 rpm，并使硫化在此速度下继续 9 分钟。在硫化期间，剪切加热使物质的温度升高至 296℃。导致“易碎的”产品与混合器腔粘结。重复实施例 11 的工艺，其中将部分塑料相（Valox 315）用高密度聚乙烯或马来酸化的高密度聚乙烯代替（实施例 12 和 13）。在此两种情况下，与其中硫化在 75 rpm 下进行的相应试验相比，获得的物质可从混合器中完全除去，且仅略为更“易碎”。这些实验进一步说明加工助剂在生产本发明热塑性 TPV 中的重要性。

实施例 14、15 和 16 说明分别通过马来酸化苯乙烯/乙烯丁烯/苯乙烯三嵌段共聚物、高密度聚乙烯和马来酸化 EPDM 橡胶获得的可加工 TPV 的性能。当马来酸化的 EPDM 为加工助剂时，可获得软化组合物。

表 III 说明不同热塑性树脂的应用。

各种聚酯基塑料物质如聚(对苯二甲酸丁二醇酯-共-间苯二甲酸丁二醇酯)（实施例 17）、改性聚对苯二甲酸乙二醇酯（实施例 18）、和聚(对苯二甲酸丁二醇酯)/聚(丁二醇)链段嵌段共聚物（实施例 19）还可用于实施本发明。

表 IV 说明使用增塑剂。

将实施例 20 的硬质 TPV 组合物用异丙基化的磷酸三苯基酯作为增塑剂增塑以使实施例 21 和 22 的组合物软化。将约 63 g 实施例 20-22 的 TPV 在 500 °F 下通过一小单螺杆挤出机。对于这些 TPV 显示良好的熔体强度，其中增塑的 TPV 显示良好的表面光滑性能。对于含另外的 Polybond 3009 的配方（实施例 23）改进了实施例 20 的 TPV 的一般表面光滑性。实施例 24-30 说明在实施本发明中的各种极性和非极性增塑剂的合适性。

尽管根据专利法，已给出了最佳方式和优选的实施方案，但本发明范围不限于此，而由后面的权利要求范围所限制。