



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102532725 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 04

(21) 申请号 201110310601. 9 *C08L 11/00* (2006. 01)
(22) 申请日 2011. 10. 13 *C08L 9/02* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *C08L 15/00* (2006. 01)
10187393. 3 2010. 10. 13 EP *C08K 13/06* (2006. 01)
(71) 申请人 朗盛艾拉托麦罗斯有限公司 *C08K 3/34* (2006. 01)
地址 荷兰赫伦 *C08K 5/14* (2006. 01)
C08K 3/22 (2006. 01)
(72) 发明人 范·马丁·杜因
菲利普·詹姆斯·胡格
(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240
代理人 李丙林 张英
(51) Int. Cl.
C08L 23/16 (2006. 01)
C08L 61/10 (2006. 01)
C08L 61/06 (2006. 01)
C08L 23/22 (2006. 01)
C08L 23/28 (2006. 01)
C08L 7/00 (2006. 01)
C08L 9/06 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

活化的甲阶段酚醛树脂固化橡胶组合物

(57) 摘要

本发明涉及活化的甲阶段酚醛树脂固化橡胶组合物。本发明涉及一种可固化的橡胶组合物,包括一种弹性体聚合物、一种酚醛树脂交联剂、以及一种活化剂包装体,其特征在于该可固化的橡胶组合物包括一种活化的沸石。本发明还涉及用于制造固化的物品的一种方法,包括以下步骤:制备一种可固化的橡胶组合物、将这种可固化的橡胶组合物成型、并且将该成型的橡胶组合物进行固化。本发明进一步涉及一种固化的物品。

1. 一种可固化的橡胶组合物,包括:
一种弹性体聚合物,
一种酚醛树脂交联剂,以及
一种活化剂包装体
其特征在于该可固化的橡胶组合物包括一种活化的沸石。
2. 根据权利要求 1 所述的可固化的橡胶组合物
其特征在于,该弹性体聚合物是 NR、BR、NBR、HNBR、SIBR、IIR、CR、EPDM、CM、CSM、CIIR、BIIR 或 IR 或它们的混合物。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的可固化的橡胶组合物
其特征在于,该弹性体聚合物包括 1,1- 双取代的或 1,1,2- 三取代的碳碳双键。
4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的可固化的橡胶组合物
其特征在于该活化剂包装体包括一种金属卤化物。
5. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的可固化的橡胶组合物
其特征在于该活化剂包装体包括一种卤化的有机化合物。
6. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的可固化的橡胶组合物
其特征在于该酚醛树脂是卤化的。
7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的可固化的橡胶组合物
其特征在于该活化剂包装体进一步包括一种重金属氧化物。
8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的可固化的橡胶组合物
进一步包括选自下组的至少一种化合物,该组由以下各项组成:加工助剂、发泡剂、填充剂、软化剂以及稳定剂、或它们的组合。
9. 一种用于制造固化的物品的方法,包括以下步骤:制备根据权利要求 1-8 中任一项所述的一种可固化的橡胶组合物、将该可固化的橡胶组合物成型、并且将该成型的橡胶组合物进行固化。
10. 根据权利要求 9 所述的方法,其特征在于该成型的橡胶组合物是通过挤出、压延、压缩模制、传递模制、注塑模制或它们的组合来制备的。
11. 根据权利要求 9 和 10 所述的方法,其特征在于进行该固化。
12. 一种通过根据权利要求 9 至 11 中任一项的所述的方法制造的固化的物品。

活化的甲阶段酚醛树脂固化橡胶组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可固化的橡胶组合物,包括一种弹性体聚合物、一种酚醛树脂交联剂、以及一种活化剂包装体。

[0002] 本发明还涉及用于制造固化的物品的一种方法,包括以下步骤:制备一种可固化的组合物、将其成型、并且将该成型的可固化的橡胶组合物进行固化。本发明进一步涉及一种固化的物品。

背景技术

[0003] 如例如从 US 3, 287, 440 中已知,可固化的橡胶组合物(包括一种含酚醛树脂交联剂的弹性体聚合物以及一种活化剂包装体)被广泛用于工业中。

[0004] US 3, 287, 440 中所述的橡胶组合物的一个缺点是,其中所述的橡胶组合物具有低的固化速率(由在高达 170°C 的标准固化温度下的长固化时间来表示)。另一个缺点是低的固化程度,这是从获得的固化的物品的提高的永久伸长清楚的。

发明内容

[0005] 本发明的一个目的在于提供一种具有改进的固化速率和/或固化程度的新的可固化的橡胶组合物,包括酚醛树脂交联剂以及一种活化剂包装体。

[0006] 这个目的是通过包括活化的沸石的一种可固化的橡胶组合物来实现的。

[0007] 出人意料地,根据本发明的橡胶组合物提供了改进的固化速率和/或固化程度。

[0008] 此外,根据本发明的橡胶组合物导致了可固化的物品的改进的机械特性,反映为在宽的温度范围上的更高的拉伸强度和降低的压缩变形。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明涉及一种可固化的橡胶组合物,包括一种弹性体聚合物、一种酚醛树脂交联剂、一种活化剂包装体,进一步包括一种活化的沸石。

具体实施方式

[0011] 发明详细描述

[0012] 根据本发明的弹性体聚合物优选含有含双键的橡胶,根据 DIN/ISO 1629 指定为 R 橡胶。这些橡胶在主链中具有一个双键并且除了不饱和主链外还可能在侧链中含有双键。

[0013] 它们包括例如:天然橡胶(NR)、聚异戊二烯橡胶(IR)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、聚丁二烯橡胶(BR)、丁腈橡胶(NBR)、丁基橡胶(IIR)、溴化的异丁烯-异戊二烯共聚物(其中溴含量为 0.1wt.% 至 10wt.%) (BIIR)、氯化的异丁烯-异戊二烯共聚物(其中氯含量为 0.1wt.% 至 10wt.%) (CIIR)、氢化的或部分氢化的丁腈橡胶(HNBR)、苯乙烯-丁二烯-丙烯腈橡胶(SNBR)、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(SIBR) 以及聚氯乙烯(CR) 或它们的混合物。

[0014] 弹性体聚合物还应该理解为包括包含不饱和主链的橡胶,根据 ISO 1629 被指定

为 M 橡胶,并且除了不饱和主链外还可能在侧链中含有双键。这些包括例如乙烯丙烯橡胶 EPDM、氯化了的聚乙烯 CM 以及氯磺化的橡胶 CSM。

[0015] 在根据本发明的橡胶组合物中的上述类型的弹性体聚合物可以被另外的官能团自然地改性。具体地,被羟基、羧基、酸酐、氨基、酰胺基和 / 或环氧基基团功能化的弹性体聚合物是更优选的。可以直接在聚合反应过程中通过与合适的共聚单体进行共聚或在聚合反应之后通过聚合物改性来引入官能团。

[0016] 在本发明的一个优选的实施方案中,该弹性体聚合物包括 1,1- 双取代的或 1,1,2- 三取代的碳碳双键。此类双取代的或三取代的结构特别满意地与根据本发明的一种酚醛树脂交联剂进行反应。

[0017] 该橡胶组合物可以包括以上定义的弹性体聚合物中的多于一种的共混物。

[0018] 该弹性体聚合物可以具有在例如 10MU 至 150MU、或优选 30MU 至 80MU 范围内的门尼粘度 (ML(1+4), 125°C)。

[0019] 根据本发明的橡胶组合物还可以包括除了上述弹性体聚合物之外的聚合物。此类除了弹性体聚合物之外的聚合物包括:聚乙烯、聚丙烯、丙烯酸聚合物(例如聚(甲基)丙烯酸烷基酯,等)、聚氯乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙酸乙烯酯、聚酰胺、聚酯、氯化了的聚乙烯、氨基甲酸酯聚合物、苯乙烯聚合物、硅氧烷聚合物、以及环氧树脂。

[0020] 这些除了弹性体聚合物之外的聚合物可以单独存在或与两种或更多种进行组合。

[0021] 除了弹性体聚合物之外的聚合物与弹性体聚合物之比可以是 1.0 或更小、优选 0.66 或更小。

[0022] 优选的弹性体聚合物是乙烯、一种或多种 C_3 至 C_{23} α - 烯烃与一种聚烯单体的共聚物。乙烯、丙烯与一种聚烯单体的共聚物是最优选的 (EPDM)。适合形成一种共聚物的其他 α - 烯烃包括 1- 丁烯、1- 戊烯、1- 己烯、1- 辛烯以及苯乙烯、支链 α - 烯烃如 4- 甲基丁烯-1,5- 甲基戊-1- 烯、6- 甲基庚-1- 烯、或所述 α - 烯烃的混合物。

[0023] 该聚烯单体可以是选自非共轭的二烯类和三烯类。二烯或三烯单体的共聚反应允许引入一个或多个不饱和键。

[0024] 非共轭的二烯单体优选具有从 5 至 14 个碳原子。优选地,该二烯单体的特征在于在它的结构中存在一个乙烯基或降冰片烯基团并且可以包括环的或二环的化合物。代表性的二烯单体包括 1,4- 己二烯、1,4- 环己二烯、1,5- 己二烯、1,6- 庚二烯、1,7- 辛二烯、双环戊二烯、5- 亚乙基-2- 降冰片烯、5- 乙烯基-2- 降冰片烯、5- 亚甲基-2- 降冰片烯、1,5- 庚二烯、以及 1,6- 辛二烯。该共聚物可以包括多于一种二烯单体的混合物。用于制备一种共聚物的优选的非共轭二烯单体是 1,4- 己二烯 (HD)、双环戊二烯 (DCPD)、5- 亚乙基-2- 降冰片烯 (ENB) 以及 5- 乙烯基-2- 降冰片烯 (VNB)。

[0025] 该三烯单体将具有至少两个非共轭双键、以及高达大约 30 个碳原子。在本发明的共聚物中有用的典型的三烯单体是 1- 异亚丙基-3,4,7,7- 四氢茛、1- 异亚丙基双环戊二烯、二氢-异双环戊二烯、2-(2- 亚甲基-4- 甲基-3- 戊烯基) [2.2.1] 二环-5- 庚烯、5,9- 二甲基-1,4,8- 癸三烯、6,10- 二甲基-1,5,9- 十一碳三烯、4- 亚乙基-6,7- 二甲基-1,6- 辛二烯、7- 甲基-1,6- 辛二烯以及 3,4,8- 三甲基-1,4,7- 壬三烯。

[0026] 乙烯-丙烯或高级 α - 烯烃共聚物可以由从大约 15wt. % 至 80wt. % 乙烯以及从大约 85wt. % 至 20wt. % C_3 至 C_{23} α - 烯烃组成,其中优选的重量比是从大约 35wt. % 至

75wt. % 乙烯与从大约 65wt. % 至 25wt. % 的一种 C_3 至 C_{23} α - 烯烃, 优选的比例是从大约 45wt. % 至 70wt. % 乙烯与 55wt. % 至 30wt. % C_3 至 C_{23} α - 烯烃。聚烯衍生的单元水平可以是 0.01wt. % 至 20wt. %, 优选 0.05wt. % 至 15wt. %, 或更优选 0.1wt. % 至 10wt. %。

[0027] 不考虑这种可固化的橡胶组合物的其他组分, 低含量的聚烯衍生的单元可以导致在所得到的固化的弹性体组合物上的表面收缩。相反, 高含量的聚烯衍生的单元可以在固化的橡胶组合物中产生裂缝。

[0028] 本发明中另一种优选的弹性体聚合物是丁基橡胶, 它是合成橡胶类型, 是通过将一种异烯烃与一种较少比例的聚烯 (每个分子具有从 4 到 14 个碳原子) 进行共聚来制造的。该异烯烃总体上具有从 4 到 7 个碳原子, 并且此类异烯烃如异丁烯或乙基甲基乙烯是优选的。该聚烯通常是一种具有从 4 到 6 个碳原子的脂肪族共轭二烯烃, 并且优选是异戊二烯或丁二烯。可以提及的其他合适的二烯烃是此类化合物如戊间二烯; 2,3- 二甲基丁二烯 -1,3; 1,2- 二甲基丁二烯 -1,3; 1,3- 二甲基丁二烯 -1,3; 1- 甲基丁二烯 -1,3 以及 1,4- 二甲基丁二烯 -1,3。该丁基橡胶仅含有相对少量的共聚的二烯烃, 典型地大约 0.5% 至 5%、并且不常大于 10% (基于弹性体的总重量)。为了方便和简短, 该种类之内的不同的可能的合成橡胶将总体上被指定为术语丁基橡胶。

[0029] 本发明中的另外的优选的弹性体聚合物尤其是天然橡胶及其合成的对应物聚异戊二烯橡胶。

[0030] 本发明的橡胶组合物不应该理解为限于选自上述或优选所述的单种弹性体聚合物。该橡胶组合物可以包括以上定义的弹性体聚合物中的多于一种的共混物。此类共混物可能代表多种聚合物的均相或多相混合物, 其中酚醛树脂交联剂可以在一个或多个相中起作用连同作为不同聚合相之间的相容性试剂。优选地, 本发明的可固化的橡胶组合物的特征在于, 该弹性体聚合物是 NR、BR、NBR、HNBR、SIBR、IIR、CR、EPDM、CM、CSM、CIIR、BIIR 或 IR 或它们的混合物。

[0031] 术语酚醛树脂交联剂、酚醛树脂、树脂交联剂或甲阶段酚醛树脂 (resol, 甲阶酚醛树脂) 在本申请中具有相同的含义并且表示作为固化剂有用的一种基于苯酚和甲醛的缩合物。

[0032] 另外的是具有单一含义的所使用的术语交联、熟化或固化并且在本申请的上下文中是完全可互换的单词, 所有都表示通过在橡胶链或它的侧基 (pedant group) 之间产生共价键来热固化或固定一种聚合物的网状构造。

[0033] 该酚醛树脂交联剂可以按原样存在于根据本发明的组合物中、或可以通过从苯酚和苯酚衍生物与醛类或醛衍生物的一种原位过程在该组合物中形成。苯酚衍生物的合适的例子包括烷基化的苯酚、苯甲酚、双酚 A、间苯二酚、三聚氰胺以及甲醛, 特别处于封端的形式如多聚甲醛并且如六亚甲基四胺, 连同高级醛类, 如丁醛、苯甲醛、水杨醛、丙烯醛、巴豆醛、乙醛、乙醛酸、乙醛酯类以及乙二醛。

[0034] 基于烷基化的苯酚和 / 或间苯二酚和甲醛的甲阶段酚醛树脂是特别合适的。

[0035] 合适的酚醛树脂的实例是辛基苯酚甲醛固化树脂。该种类的商业树脂例如是 Ribetak R7530E (由 Arkema 递送) 或 SP1045 (由 SG 递送)。

[0036] 如果每 100 份弹性体聚合物中存在 0.5-20 份的一种酚醛树脂, 那么得到了良好的结果。优选地, 存在 1-15 份、更优选 2-10 份的酚醛树脂。重要的是, 存在足量的固化剂, 从

而固化的物品具有良好的物理特性并且不是粘性的。如果存在太多的固化剂,根据本发明的固化的组合物缺少弹性特性。

[0037] 虽然照原样的酚醛树脂的固有固化速率对于一些应用可能是足够的,商业上实用的弹性体组合物将进一步包括一种活化剂包装体,该包装体包括一种或多种促进剂或催化剂从而与酚醛树脂结合起作用。在该橡胶组合物中的促进剂的主要功能是增加固化速率。此类试剂还可能影响固化的橡胶组合物的交联密度和对应的物理特性从而任何促进剂添加剂应该倾向于改进此类特性。

[0038] 在本发明的一个优选实施方案中,该活化剂包装体包括一种金属卤化物。

[0039] 本发明的金属卤化物促进剂通过此类已知的稳定的酸性卤化物如氯化锡、氯化锌、氯化铝以及通常周期系的第 3 族或更高族元素的不同金属的卤化物来举例说明。该种类除其他之外包括氯化亚铁、氯化铬以及氯化镍、连同氯化钴、氯化锰和氯化铜。这些金属氯化物构成了本发明的组合物中的优选种类的促进剂。然而,加速作用是能用其他卤化物的金属盐类如溴化铝和碘化锡得到的。金属氟化物如氟化铝可以加速,虽然氟化铝不是特别令人希望的。最优选的金属氯化物是锡、锌和铝的那些。

[0040] 不依赖于金属的氧化状态,这些重金属卤化物是有效的,并且即使卤化物是部分水解的、或仅是一种部分卤化物如在氯化氧化锌中,它们仍然是有效的。

[0041] 为了改进橡胶组合物的制备,所希望的是该金属卤化物进一步与络合剂如水、醇类和醚类配位。此类络合的金属卤化物在橡胶组合物中具有改进的溶解性和扩散性。

[0042] 在本发明的另一个优选实施方案中,该活化剂包装体包括一种卤化的有机化合物。

[0043] 适合的卤化的有机化合物是那些化合物,从它们中,卤化氢在一种金属化合物的存在下分离 (split off)。

[0044] 卤化的有机化合物包括例如氯乙烯和 / 或偏二氯乙烯的聚合物或共聚物、其他可聚合的化合物、含卤素塑料,例如聚氯丁二烯;卤化的、例如氯化或溴化的丁基橡胶;高密度或低密度聚乙烯或高级聚烯烃的卤化的或氯磺化的产品;聚氯乙烯与一种丙烯腈-丁二烯共聚物的胶质混合物;含有卤原子的卤代烃(它们可以分离或可以分离出卤化氢),例如天然或合成来源的石蜡族烃类的液态或固态氯化产品;含卤素的油膏、氯化乙酸;酰基卤,例如月桂酰基、油烯基、硬脂基或苯甲酰基氯化物或溴化物,或化合物例如像 N- 溴代琥珀酰亚胺或 N- 溴代邻苯二甲酰亚胺。

[0045] 在本发明的另一个优选实施方案中,该酚醛树脂是卤化的。此类卤化的树脂表示了以上酚醛树脂和以上卤化的有机化合物的合并的官能度。优选的是溴化的酚醛树脂。该种类的一种商业化树脂例如是 SP1055(由 SG 递送)。

[0046] 在本发明的一个实施方案中,该活化剂包装体进一步包括一种重金属氧化物。在本发明的上下文中,一种重金属被认为是具有至少 46g/mol 的原子量的一种金属。优选地,该重金属氧化物是氧化锌、氧化铅或氧化亚锡。

[0047] 这种重金属氧化物被认为是与上述卤化的有机化合物和 / 或卤化的酚醛树脂组合起来特别有用的。在本申请中的实验中描述的另一个优点是固化速率的适度,例如烧焦延迟剂,以及固化的化合物对抗热老化的稳定化。

[0048] 根据本发明的组合物中的重金属氧化物的一个优点是固化橡胶组合物的改进的

热老化性能,反映为热老化之后的拉伸特性的保留。

[0049] 用每 100 份弹性体聚合物从 0.5-10.0 份重金属氧化物获得了良好的结果。优选 0.5-5.0、更优选 1-2 份重金属氧化物。重要的是使用足量的重金属氧化物,从而实现固化的化合物的可接受的烧焦时间以及良好的热稳定性。如果使用太多的重金属氧化物,则固化速率将实质上退化。

[0050] 在本发明的上下文中,术语活化的沸石反映了该沸石的特征在于微孔基本上不含容易地吸附的分子。对于此类容易地吸附的分子的典型实例是低分子量极性化合物或烃类。此类分子的吸附将导致一种去活化的沸石。

[0051] 一种活化的沸石是通过经受温度和 / 或低压处理如此来从其微孔中实质上分解和 / 或去除组分而获得的。在一个优选的实施方案中,活化的沸石是通过经受温度和低压处理、具体是通过在至少 170°C 的温度下在低于 300mm Hg、特别是低于 50mm Hg、优选低于 15mm 的压力下将一种沸石处理至少 8 小时、优选至少 12 小时、特别是至少 24 小时。具有良好的活性的活化的沸石可以通过将一种商业上可得的沸石(具体是处于粉末形式的一种沸石 5A)在 180°C 和 10mm Hg 下处理 48 小时来得到的。一种处理还可以组成为将该沸石在 200°C 下并且在减压下贮存 24 小时的一段时间,由此优选的压力是通过以上给定的范围来确定的。沸石的此类活化方法对于本领域的普通技术人员是所熟知的用于产生一种适合作为一种干燥剂的沸石。

[0052] 沸石的去活作用可以通过将化合物例如水、烃类、酸类或碱类扩散到沸石的微孔中并且逐出从活化方法中可能存在的惰性气体例如存在的氧和氮来进行的。

[0053] 有意的沸石的去活作用是例如从催化剂的临时或永久固定已知的,在这种情况下沸石承担一种载体材料的作用。如果活化的沸石被暴露于它可从中吸收湿气和 / 或其他化合物的环境中,将发生沸石的偶然去活作用。应该认识到,在其中主要使用本发明的组合物的橡胶加工环境中通过湿气的非预期的去活作用是难以避免的并且因此活化的沸石特别通过湿气的去活作用被认为落入本发明的范围。在根据本发明的组合物中包括的沸石通过湿气的这种去活作用可能达到在环境条件下的 75%、优选小于 50%、更优选小于 25% 水平的最大湿气去活作用。然而湿气去活作用可能被耐受大程度,包括在本发明的组合物中的活化的沸石被除了水之外的化合物的负载量与活化的沸石相比是小于 5wt%、优选小于 3wt%、更优选小于 1wt%。

[0054] 活化的沸石被除了水之外的化合物的去活作用被认为是不利地影响了本发明所考虑的效果(更大的固化速率和固化程度),这是由于沸石的吸收能力的降低结合通过对化合物除气潜在的组合物的污染,从中水显而易见地是最少有害的。

[0055] US 3,036,986 描述了通过使用一种强酸来加速一种丁基橡胶配制品的固化反应的方法。所述强酸被引入到该配制品中,同时被包含在一种结晶的、沸石的分子筛吸附剂的微孔之内,负载水平是至少 5%。

[0056] 本发明的沸石是那些天然的或合成的结晶的具有三维多孔结构的氧化铝-硅酸盐微孔材料。这些沸石可以通过它们的化学构成和结晶结构可清楚地识别,如通过 X 射线衍射图所测定的。

[0057] 由于氧化铝的存在,沸石展示出负电荷结构,它被正的阳离子平衡的。这些阳离子可以被交换,影响了孔大小和吸附特征。实例是分别具有 3、4 和 5 埃的微孔开口的钾、钠

和钙形式的沸石 A 类型。因此它们被称为沸石 3A、4A 和 5A。金属阳离子还可以是用质子进行离子交换的。

[0058] 合成的沸石的另外的非限制性实例是沸石 X 和沸石 Y。天然存在的沸石的非限制性实例是丝光沸石、八面沸石和毛沸石。

[0059] 本发明的橡胶组合物可以进一步包括至少一种不同于酚醛树脂的交联剂。

[0060] 不同于酚醛树脂的一种交联剂可以包括例如硫、硫化合物例如 4,4'-二硫代吗啉；有机过氧化物例如过氧化二异丙苯；亚硝基化合物例如对二亚硝基苯、双叠氮化物和聚氢硅烷。可以存在一种或多种交联促进剂和 / 或活性助剂以协助这些交联剂。优选的是硫与促进剂的组合或有机过氧化物与活性助剂的组合。

[0061] 另一种交联剂的存在可以导致橡胶化合物的改进的固化程度以及改进的固化的聚合物特性。这种改进可以源自多种交联剂的协同作用、通过各种单独的交联剂的双重网状结构形成、或在一种橡胶共混物的情况下在一个橡胶相内的固化不相容性。

[0062] 在本发明的一个优选实施方案中，该弹性体组合物包括选自下组的至少一种化合物，该组由以下各项组成：加工助剂、发泡剂、填充剂、软化剂以及稳定剂、或它们的组合。

[0063] 这种加工助剂包括例如硬脂酸及其衍生物。这些加工助剂可以单独使用或与两种或更多种类别进行组合。加工助剂的量是在例如 0.1phr 至 20phr、或优选 1phr 至 10phr 的范围内。

[0064] 这种发泡剂包括有机发泡剂以及无机发泡剂。有机发泡剂包括：偶氮发泡剂，如偶氮二酰胺 (ADCA)、偶氮二羧酸钡、偶氮二异丁腈 (AIBN)、偶氮环己基腈、以及偶氮二氨基苯；N-亚硝基发泡剂，如 N,N'-二亚硝基五亚甲基四胺 (DTP)、N,N'-二甲基-N,N'-二亚硝基对苯二甲酰胺、以及三亚硝基三甲基三胺；酰肼发泡剂，如 4,4'-氧基双(苯磺酰基酰肼) (OBSh)、对甲苯磺酰肼、联苯磺-3,3'-二硫烷基酰肼、2,4-甲苯二磺酰基酰肼、p,p'-双(苯磺酰基酰肼)醚、苯-1,3-二磺酰基酰肼、以及烯丙基双(磺酰基酰肼)；氨基甲酰肼发泡剂，如对二苯乙烯磺酰基氨基甲酰肼以及 4,4'-氧基双(苯磺酰基氨基甲酰肼)；氟代烷发泡剂，如三氯单氟甲烷和二氯单氟甲烷；三唑发泡剂，如 5-吗啉基-1,2,3,4-噻三唑；以及其他已知的有机发泡剂。这些有机发泡剂还包括含有微胶囊的热膨胀的微颗粒，在微胶囊中包裹了热膨胀材料。这些无机发泡剂包括例如碳酸氢盐，如碳酸氢钠和碳酸氢铵；碳酸盐，如碳酸钠和碳酸铵；亚硝酸盐，如亚硝酸钠和亚硝酸铵；硼氢化物盐，如硼氢化钠；叠氮化物；以及其他已知的无机发泡剂。这些发泡剂可以单独存在或与两种或更多种类别进行组合。

[0065] 额外的发泡剂的量是在 0 至 20phr 的范围内。

[0066] 这些填充剂包括例如碳黑、碳纳米管、无机填充剂，如碳酸钙、碳酸镁、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铝、硅酸及其盐、粘土、纳米粘土、滑石、云母粉末、膨润土、硅石、氧化铝、硅酸铝、乙炔黑、以及铝粉；有机填充剂，如软木、纤维素以及其他已知的填充剂。这些填充剂可以单独使用 或与两种或更多种类别进行组合。填充剂的量是在 10phr 至 300phr、优选 50phr 至 200phr、或更优选 100phr 至 200phr 的范围内。

[0067] 这些软化剂包括石油（例如基于石蜡的工艺用油（石蜡油等）、基于环烷的工艺用油、干燥油或动物和植物油（例如亚麻籽油等）、芳香族的工艺用油，等）、沥青、低分子量聚合物、有机酸酯类（例如邻苯二甲酸酯（例如二-2-辛基邻苯二甲酸酯 (DOP)、邻苯二甲酸

二丁基酯 (DBP)、磷酸酯、高级脂肪酸酯、烷基磺酸酯,等)、以及增稠剂。优选地使用石油、或更优选地基于石蜡的工艺用油。这些软化剂可以单独使用或与两种或更多种类别进行组合。软化剂的量是在 10phr 至 200phr、或优选 20phr 至 100phr 的范围内。

[0068] 这些稳定剂包括阻燃剂、抗老化剂、热稳定剂、抗氧化剂以及抗臭氧剂。这些稳定剂可以单独存在或与两种或更多种类别进行组合。稳定剂的量是在 0.5phr 至 20phr、或优选 2phr 至 5phr 的范围内。

[0069] 此外,取决于目的和应用,在不影响活化的沸石的优异作用的范围内,该弹性体组合物可以含有蜡类、增粘剂、干燥剂、粘合剂以及着色剂。

[0070] 本发明的一个实施方案涉及用于制造固化的物品的一种方法,包括以下步骤:制备一种可固化的橡胶组合物、将这种可固化的橡胶组合物成型、并且将该成型的橡胶组合物进行固化。

[0071] 包括活化的沸石的橡胶组合物能以混合物的形式进行制备,这是通过将上述组分适当地混合并且将这种混合物进行捏合。在一个优选的实施方案中,该混合过程是在一个密炼机中、一个挤出机中或一个研磨机上进行的。

[0072] 在捏合过程中,可以将该混合物加热。优选地,混合是通过首先将除了有待以少量加入的添加剂组分(例如像交联剂、发泡剂、促进剂)之外的组分进行捏合并且然后向捏合的混合物中加入这些添加剂组分来进行的。然而这些添加剂组分的加入可以在相同的混合设备上,预混合料的冷却和添加剂组分的加入是容易地在一个第二混合装置如一个 2-辊轧制机上进行。考虑到添加剂组分通常是热敏感的并且因此可以在更低的温度下混合到该组合物中,一个第二混合装置的这种使用是有用的。

[0073] 根据本发明制备的弹性体组合物可以从混合过程中以本体来回收或以薄片、厚片或粒料的形式成型。该弹性体组合物的成型可以在混合之后作为一个单独的成型步骤在固化过程之前或在固化过程中发生。

[0074] 在一个优选的实施方案中,弹性体组合物的成型是通过挤出、压延、压缩模制、传递模制或注塑模制来进行的。

[0075] 如此制备的弹性体组合物被加热到一定温度,固化过程在这个温度进行,从而获得了一种交联的橡胶组合物。本发明的一个特征在于存在一种活化的沸石,这允许了降低固化过程发生时的温度,从而导致了一种更经济的过程。另外的是更低的固化温度导致了该固化的橡胶组合物的较少的退化。

[0076] 在一个优选的实施方案中,该橡胶组合物的固化是在一个蒸汽高压釜、一个红外加热器通道、一个微波通道、一个热空气通道、一个盐浴、一个流化床、一个模具或它们的任何组合中进行的。

[0077] 本发明的一个优点在于包括一种酚醛树脂交联剂的可固化的橡胶组合物的固化时间是在 5 秒与 30 秒之间并且固化温度是在 120°C 与 250°C 的范围内。更优选地,固化时间是在 15 秒与 15 分钟之间并且固化温度是在 140°C 与 240°C 的范围内。最优选地,固化时间是在 1 分钟与 10 分钟之间并且固化温度是在 160°C 与 220°C 的范围内。

[0078] 该固化过程可以在已知的并且适合用于固化一种橡胶组合物的任何设备中进行。这可以在一个静态过程中、连同在一个动态过程中完成。在第一种情况下,可以提及以一个预定的形状固化、或通过使用一种加热的形状来热压成型。

[0079] 优选地,该动态过程包括例如通过向一个固化区段(例如热空气通道)中连续挤出进料这种成型的橡胶组合物的一种成型。当使用一个挤出机用于将该橡胶组合物成型时,温度应该被小心地控制为避免过早固化例如烧焦。然而将该混合物加热到这种条件,其中橡胶组合物被固化。

[0080] 任选地,使固化的组合物经受一个后固化处理,该处理进一步延长了固化时间。

[0081] 用于固化该橡胶组合物的方法不是特别受限于以上过程。可替代地,使用一个压延机等,该组合物可以被成型为一种薄片,并且然后在一个蒸汽高压釜中被固化。可替代的,通过注塑模制、压制成型、或其他成型方法,该橡胶组合物可以形成一种复合的形状如一种不均匀的形状,然后被固化。

[0082] 这种活化的沸石能以精细粉末的形式作为一种聚集的可分散的颗粒被加入到该组合物中。

[0083] 为了实现活化的沸石的良好分散,该沸石必须处于精细的、小的、可分散的颗粒的形式,它们可以聚集成更大的团聚体或被加工成粒料。总体上,这种分散的颗粒大小是在 0.01-100 μm 的范围内并且更优选地该沸石具有的粒度是低于 50 μm 。这导致了该橡胶组合物之内的大数目的良好分散的位点,从而在增加橡胶组合物的固化速率方面提供了最高的效果,并且将不会不利地影响成型的并且固化的物品的表面品质。

[0084] 在根据本发明的方法中使用的活化的沸石的量取决于所要求的固化速率增加效果,但是还取决于所使用的沸石的类型、它的孔径以及去活水平。优选地,活化的沸石的水平是在 0.1 至 20 份每百份橡胶的范围内,更优选地在 0.5phr 与 15phr 之间并且最优选在 1phr 与 10phr 之间。

[0085] 本发明的一个具体的优点在于,可以向包括一种活化的沸石的可固化的橡胶组合物应用无压力的固化。这种无压力的固化通常具有的特征是在固化过程中不想要地释放气体,导致了固化物品之内的多孔性和表面缺陷。本发明的固化的橡胶组合物的特征在于低的孔隙率和良好的表面品质。

[0086] 本发明的一个具体优点涉及橡胶组合物,其中弹性体聚合物是一种 EPDM。EPDM 组合物通常被硫或过氧化物交联。由本发明实现的增加的固化速率将酚醛树脂的固化速率提高到与硫和过氧化物固化相同的活性水平,同时提供了对 EPDM 组合物的树脂固化的优点,即固化橡胶的良好的高温耐受性以及固化过程中的氧惰性。

[0087] 本发明还涉及一种通过根据本发明的方法制备的固化的物品。根据本发明的固化的物品的特征是在低(-25 $^{\circ}\text{C}$)和高(150 $^{\circ}\text{C}$)温两者下低的压缩变形以及高的拉伸强度。另一个特征是固化的材料的良好热老化稳定性,表示为经延长的温度处理后拉伸特性的仅仅有限的退化。

[0088] 对于根据本发明的一种固化的物品的典型应用是在汽车行业中,例如排气管悬挂器、前灯密封件、空气软管、密封型材、引擎支架,在建筑和构造行业中,例如密封建筑型材和橡胶片并且通常是橡胶物品,例如传送带、滚轮、化学品内层和织物强化的柔性装配件。

[0089] 实例和对比实验

[0090] 总体程序

[0091] 使用具有 3 升容量的具有互相啮合的旋转叶片并且具有 25 $^{\circ}\text{C}$ 的起始温度的一个密炼机 (Shaw K1 Mark IV Intermix) 制备了实例和对比实验的组合物。首先将该弹性体

聚合物引入到该混合器中并且在加入碳黑、白色填充剂以及油之前允许粉碎 30 秒的一段时间。允许混合进行直到达到 70°C 的混合温度,此时加入剩余成分。允许混合进行直到达到 95°C 的混合温度,此时将这些批次转移至一个双辊轧机 (Troester WNU 2) 用于冷却、并且共混以达到高水平的成分分散。

[0092] 使用一个移动模口流变仪 (MDR2000E) 进行了固化流变学分析,测试条件为在 180°C 下进行 20 分钟。根据 ISO 6502 :1999,该固化特征表表示为 ML、MH、 $\Delta S (= MH-ML)$ 、 t_{s2} 以及 $t'_{c(90)}$ 。

[0093] 通过使用等于 2 倍的 t'_{c90} (如通过 MDR 流变学试验测定的) 的固化时间在 180°C 下进行固化而制备了试件。

[0094] 使用这些试件来测定表中所记录的物理特性。

[0095] 如果没有另外提及,标准程序和测试条件被用于硬度 (ISO 7619-1 :2004)、拉伸强度 (ISO 37 :2005,通过哑铃型 2)、撕裂强度 (ISO 34-1 :2010)、热空气老化 (ISO 188 :2007)、压缩变形 (ISO 815-1 :2008) 以及门尼 (ISO 289-1 :2005)。

[0096] 如在以下实例中所使用的活化的沸石是通过将处于粉末形式的沸石 5A 在一个真空烘箱中在 180°C 的温度和大约 10mm Hg 的压力下处理 48 小时来获得的。

[0097] 在表 1-6 中给出了实例和对比实验的组合物和结果。

[0098] 对比实验 A 显示了一种酚醛树脂交联剂树脂组合物的低的固化速率,表示为大于 10 分钟的达到 90% 的最大固化 [$t'_{c(90)}$] 的高固化时间。对比实验 B 和 C 指示了商业上可适用的过氧化物和硫交联剂组合物。实例 1 显示了所达到的有力增加的固化速率,通过向该组合物中加入 10phr 的活化的沸石 5A 以实质上降低 $t'_{c(90)}$ 至小于 2 分钟的形式,性能超过了来自对比实验 B 的基于过氧化物的组合物。

[0099] 本发明的优点是它的对于无压力的固化的正面作用,在固化的样品中具有有限的或没有孔隙率。在此对于对比实验 D 和实例 2 的 EPDM 组合物使用具有 45mm 螺杆直径的冷的进料挤出机来挤出以形成具有 8mm 内径和 20mm 外径的管。将挤出的管切成 10cm 长度,然后悬浮在一个 180°C 的循环热空气烤箱中持续等于 4 倍的 t'_{c90} (如从 MDR 2000 流变仪试验数据测定的) 的固化时间。从固化的管取得密度测量。如在表 2 中所记录的结果表明了与对比实验 D 相比处于更高密度的形式的实例 2 的更少孔的固化的橡胶组合物。

[0100] 本发明的一个优选的实施方案是氧化锌和活化的沸石的组合使用。氧化锌在本发明的组合物中的存在改进了树脂固化的 EPDM 的热老化性能大于一个典型的水平,特别是关于拉伸特性。在树脂固化的 EPDM 中的氧化锌已知被充当一种有效的固化改性剂以降低固化速率用于改进的加工安全性,但是在最终交联密度上所得到的降低不利地影响了压缩变形 (对比实验 D 对 E)。尽管如此,可以看出当与不加入氧化锌的树脂固化的 EPDM 相比在热老化之后所保留的拉伸特性被氧化锌的存在所改进。沸石的使用 (实例 2) 对压缩变形具有很小的影响并且与氧化锌的使用一样,同样产生了对于热老化之后的所保留的拉伸特性的改进。

[0101] 在实例 3 中将氧化锌和活化的沸石组合使用,当对比实例 2 和实例 3 的特性时,导致了一种比累加效应更大的效应,如可以在热老化之后所保留的拉伸特性上所看到的。

[0102] 对比实验 F 和 G 和实例 3 允许了比较过氧化物和硫固化的组合物相对根据本发明的含有氧化锌的树脂固化的组合物的物理特性和抗热老化性。显示出实例 3 在多种相关特

征方面（如热老化之后的压缩变形、拉伸强度稳定性以及硬度）性能超过了参比组合物中的一种或两种。

[0103] 表 1

[0104]

实例 / 对比实验	对比实验 A	对比实验 B	对比实验 C	实例 1
EPDM Keltan 8340A	100	100	100	100
碳黑	130	130	130	130
白色填充剂	35	35	35	35
矿物油	70	70	70	70
活化的沸石 5A				10
CaO		10	10	
ZnO			8	
硬脂酸		0.5	1	
过氧化物 (Perkadox 14-40 MB)		6		
过氧化物固化包装体 ²⁾		5		
S-固化包装体 ¹⁾			6.7	
硫 (S-80)			0.8	
树脂 SP-1045	10			10
SnCl ₂ ·2H ₂ O	1.5			1.5
总实验用量 (total lab) phr	346.5	356.5	361.5	356.5

[0105] ¹⁾ 以下的混合物 :DGP-80 (二苯胍) = 0.5 ;TBBS(N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺) = 0.5 ;CBS-80% (环己基苯并噻唑次磺酰胺) = 1.4 ;ZDEC-80 (二乙基二硫代氨基甲酸锌) = 2.3 ;ZDBP-50 (二丁基二硫代磷酸锌) = 2.0 ;

[0106] ²⁾ 过氧化物固化包装体 = 过氧化物 (Trigonox 29-40MB) = 3.0 以及 TMPT-50 = 2.0)

[0107] 表 2

[0108]

(流变仪 MDR2000E)	对比 A	对比 B	对比 C	实例 1
测试温度 [C]	180	180	180	180
测试时间 [min]	20	20	20	20
ML [dNm]	3.35	2.57	1.84	4.64
MH [dNm]	18.24	17.71	14.8	25.57
ΔS [dNm]	14.89	15.14	12.96	20.93
ts2 [min]	0.41	0.3	0.7	0.18
t' _c (90) [min]	10.21	3.29	1.53	1.97
固化时间 2 x t' _c 90 [min]	20.42	6.58	3.06	3.94

[0109] 表 3

[0110]

特性	单位	对比 A	对比 B	对比 C	实例 1
硬度	[肖氏 A]	66.5	70.6	67.3	71.4
在 150°C 热空气老化 1 周后的硬度	[肖氏 A]	83.7	79.9	86	83.3
拉伸强度	[MPa]	8.6	12.4	12.2	14.1
模量@ 100%	[MPa]	3.5	4.4	3.3	6
模量 300%	[MPa]	n.a.	n.a.	8.7	n.a.
伸长率	[%]	278	253	468	232
在 150°C 热空气老化 1 周后的拉伸强度					
T.S.	[MPa]	12.6	8.7	12.4	12.3
M 100	[MPa]	12.1	6.3	n.a.	n.a.
M 300	[MPa]	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
伸长率	[%]	106	168	96	83
压缩变形 (ISO / DIN 类型 B)					
测试时间	[hr]	72	72	72	72
测试温度	[C]	23	23	23	23
CS 中值	[%]	16	9.2	9	6.2
压缩变形 (ISO / DIN 类型 B)					
测试时间	[hr]	24	24	24	24
测试温度	[C]	100	100	100	100
CS 中值	[%]	95.6	74.8	126.5	75
撕裂强度 (月牙形缺口)	[KN/m]	27.6	26.1	40.8	29.5
在 150°C 热空气老化 1 周后的撕裂强度	[KN/m]	21	27.7	22.2	21

[0112] 表 4

[0113]

实例/对比实验	对比 D	对比 E	对比 F	对比 G	实例 2	实例 3
EPDM KELTAN 8340A	100	100	100	100	100	100
碳黑	70	70	70	70	70	70
白色填充剂	30	30	30	30	30	30
矿物油	85	85	85	85	85	85
活化的沸石 5A					10	10
CaO			10	10		
ZnO		2		8		2
硬脂酸			0.5	1		
Perkadox 14-40 MB			6			
过氧化物固化包装体 2)			5			
S-固化包装体 ¹⁾				6.7		
硫 (S-80)				0.8		
树脂 SP-1045	10	10			10	10
SnCl ₂ ·2H ₂ O	1.5	1.5			1.5	1.5
总实验用量 <i>phr</i>	296.5	298.5	306.5	311.5	306.5	308.5

[0114] ¹⁾ 和 ²⁾ 参见表 1

[0115] 表 5

[0116]

流 变 仪 (MDR2000E)	对比 D	对比 E	对比 F	对比 G	实例 2	实例 3
测试温度 [°C]	180	180	180	180	180	180
测试时间 [min]	20	20	20	20	20	20
ML [dNm]	1.09	0.75	0.8	0.57	1.42	1.39
MH [dNm]	13.82	8.98	7.82	8.11	13.06	11.84
ΔS [dNm]	12.73	8.23	7.02	7.54	11.64	10.45
ts2 [min]	0.4	0.96	0.47	1.12	0.24	0.26
t _c (90) [min]	9.93	10.99	4.07	2.19	2.73	3.21
固化时间 2 x t ₉₀ [min]	19.86	21.98	8.14	4.38	5.46	6.42

[0117]

[0118] 表 6

[0119]

特性	对比 D	对比 E	对比 F	对比 G	实例 2	实例 3
[肖氏 A]	56.7	48.1	45.2	45.8	54.4	53.2
在 150°C 热空气老化 1 周后的硬度	60.2	59.6	47.7	61.2	60.4	60.8
在 175°C 热空气老化 48 小时后的硬度	61.3	57.6	46.1	58	58	58.3
在 175°C 热空气老化 1 周后的硬度	70.6	64.5	51.8	64.9	64	65
压缩变形 (ISO / DIN 类型 B)						
72h, 23°C [%]	2	7	10	8	4	5
24h, 100°C [%]	5.8	23.8	11.8	55.4	8.3	12.5
24h, 150°C [%]	23.6	60.1	17.3	86.3	22.4	31.3
24h, -25°C [%]	35.7	59.1	64.5	64.7	38.4	45.4
拉伸强度 [MPa]	11.7	13.2	11.3	12.8	11.1	10.7
模量 100% [MPa]	3.4	2	1.5	1.4	3.4	2.8
模量 300% [MPa]	不适用	7.3	5.2	4	11.1	9.3
伸长率 [%]	260	491	531	716	291	340
在 150°C 热空气老化 1 周后的拉伸 [MPa]	5.7	8.9	7.4	9.4	9.3	11.2
模量 100% [MPa]	5.1	3.9	1.7	4.3	5.4	4.5
模量 300% [MPa]	不适用	11.4	4.9	不适用	不适用	不适用
伸长率 [%]	109	233	454	223	175	262
在 175°C 热空气老化 48 小时后的拉伸 [MPa]	4	9	4.3	7.9	8.9	10
M 100 [MPa]	不适用	4	1.6	3.8	4.7	4.3
M 300 [MPa]	不适用	不适用	4.1	不适用	不适用	不适用
伸长率 [%]	86	236	341	219	182	252
特性	对比 D	对比 E	对比 F	对比 G	实例 2	实例 3
在 175°C 热空气老化 1 周后的拉伸 [MPa]	2.6	7.1	2.6	5.4	5.5	8.3
M 100 [MPa]	不适用	6.2	不适用	不适用	不适用	7.4
M 300 [MPa]	不适用	不适用	不适用	不适用	不适用	不适用

[0120]

伸长率	[%]	23	124	51	60	54	116
撕裂强度 (角形缺口)	[KN/m]	不适用	不适用	14.4	15.6	不适用	10.8
在 150°C 热空 气老化 1 周后	[KN/m]	不适用	不适用	15.8	8.2	不适用	9.3
在 175°C 热空 气老化 48 小时 后	[KN/m]	不适用	不适用	15.4	8.2	不适用	9
在 175°C 热空 气老化 1 周后	[KN/m]	不适用	不适用	7.9	6.3	不适用	7.6
密度	[Kg/m ³]	932.4				1002.6	

[0121] 本发明还可以有用地用于基于其他弹性体类型范围的配制品。

[0122] 对比实验 H 显示了对于基于丁基的化合物的低的固化活性, 具有长的烧焦时间 [ts2] 和固化时间 [t' c(90)] 以及低的最终交联密度 (ΔS)。在实例 4 中使用活化的沸石 5A, 导致了在 ts2 和 t' c(90) 上的实质降低、以及在 ΔS 上的大的增加。对比实验 I 显示了氯丁基橡胶展示出比对于对比实验 H 中的丁基橡胶所看到的相当更快的固化特性, 并且不需要加入一种分离卤素供体, 而是依赖于来自氯丁基橡胶的卤素给予。向实例 5 的氯丁基化合物中加入活化的沸石导致了更有效的固化, 具有降低的 ts2 和 t' c(90) 以及增加的 ΔS 。

[0123] 对比实验 J 和 K 显示了对于分别基于天然橡胶和 SBR 1500 的组合物的固化特征。实例 6 和 7 证明了, 对于这些聚合物两者, 活化的沸石 5A 的加入引起了在 ts2 和 t' c(90) 上的降低、以及增加的 ΔS 。

[0124] 对比实验 L 和 M 分别显示出, 当在基于 HNBR 和 NBR 的化合物中使用甲阶段酚醛树脂固化系统时, 可以达到良好的固化特征。对比实验 8 和 9 分别证明了, 对于 HNBR 和 NBR 两者, 固化活性可以通过使用活化的沸石 5A 来增加。

[0125] 在对比实验 N 中示出了在一种基于聚氯丁二烯的化合物中使用一种甲阶段酚醛树脂固化系统。这种卤素给予固化活化作用是来自该化合物所基于的聚氯丁二烯。实例 10 显示出, 活化的沸石 5A 的加入产生了实质上更快的固化速率和对 t' c(90) 的随后降低。最大扭矩 (MH) 增加了, 从而导致了更高的 ΔS 。

[0126] 实例 13 是指不存在 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与一种干燥的改性的沸石 5A 的实验, 证明了沸石 5A 的固化增强效果是否可以通过来自 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的锡离子与来自沸石 5A 的钙离子的离子交换反应来解释。这种改性可以通过在水中形成一种沸石 5A 浆料并且将 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于其中来进行。在将该混合物在室温下搅拌 2 天后, 通过过滤回收了一种黄色固体并且随后通过用于获得活化的沸石的处理进行干燥。

[0127] 在实例 13 中加入该黄色固体, 其中它被称为改性的沸石。实例 12 还不包括 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 并且省略了任何形式的沸石。流变仪数据的对比显示出, 实例 12 和实例 13 的固化行为是类似的, 表明了 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与沸石之间不存任何离子交换, 如通过将对比实验 0 与实例 11 的结果进行对比来证明的。

[0128] 对比实验 P 显示了一种基于 EP(D)M 的化合物, 它不使用沸石 5A。实例 14 使用了

活化的沸石 5A。

[0129] 实例 15 使用了暴露于周围实验室条件两周时间的沸石 5A(称为“抑制 (damp) 沸石 5A”)。流变仪数据的对比显示出,湿沸石 5A 的使用引起了固化行为的大的延迟,具有在 ΔS 上的显著降低以及在 t_{s2} 和 $t'c(90)$ 上的大的增加。来自实例 14 的流变仪数据(其中使用“活化的”沸石)显示了相反的作用,具有对于 ΔS 的增加以及对于 t_{s2} 和 $t'c(90)$ 两者的降低。

[0130] 表 7

[0131]

实例 / 对比实验	对比 H	对比 I	实例 4	实例 5
Lanxess 丁基 301	95		95	
氯代丁基 (CIIR 1066)		100		100
WRT 聚氯丁二烯	5		5	
碳黑	60	60	60	60
活化的沸石 5A			10	10
蓖麻油	4	4	4	4
石蜡	1	1	1	1
树脂 SP-1045	10	10	10	10
ZnO	5	5	5	5
硬脂酸	1	1	1	1
总实验用量 <i>phr</i>	181	181	191	191

[0132] 表 8

[0133]

流变仪 (MDR2000E)		对比 H	对比 I	实例 4	实例 5
测试温度	[°C]	20	20	20	20
测试时间	[min]	180	180	180	180
ML	[dNm]	0.96	2.13	1.29	2.71
MH	[dNm]	6.11	12.76	11.4	14.43
ΔS	[dNm]	5.15	10.63	10.11	11.72
t_{s2}	[min]	9.98	0.64	2.69	0.36
$t'c(90)$	[min]	18.37	2.32	13.78	1.15

[0134] 表 9

[0135]

实例 / 对比实验	对比 J	对比 K	实例 6	实例 7
天然橡胶 TSR 10	95		95	
SBR 1500		95		95
WRT 聚氯丁二烯	5	5	5	5
碳黑	60	60	60	60
活化的沸石 5A			10	10
环烷油	20	20	20	20
石蜡	2	2	2	2
微晶蜡		2		2
酚类抗氧化剂	2		2	
树脂 SP-1045	10	10	10	10
ZnO	5	5	5	5
硬脂酸	2	2	2	2
总实验用量	<i>phr</i>	201	211	211

[0136] 表 10

[0137]

流变仪 (MDR2000E)		对比 J	对比 K	实例 6	实例 7
测试温度	[°C]	20	20	20	20
测试时间	[min]	180	180	180	180
ML	[dNm]	0.77	0.9	0.66	0.97
MH	[dNm]	11.76	12	14.68	15.75
ΔS	[dNm]	10.99	11.1	14.02	14.78
ts2	[min]	1.67	3.39	0.97	2.33
t'c(90)	[min]	13.53	15.95	9.25	12.81

[0138] 表 11

[0139]

实例 / 对比实验	对比 L	对比 M	实例 8	实例 9
Therban3467 (HNBR)	100		100	
Perbunan3445F (NBR)		100		100
碳黑	50	50	50	50
活化的沸石 5A			10	10
DOA (己二酸二辛酯)	5	5	5	5
树脂 SP-1045	7.5	7.5	7.5	7.5
ZnO	2	2	2	2
硬脂酸	1	1	1	1
SnCl ₂ ·2H ₂ O	1.5	1.5	1.5	1.5
总实验用量	<i>phr</i>	167	177	177

[0140] 表 12

[0141]

流变仪 (MDR2000E)		对比 L	对比 M	实例 8	实例 9
测试温度	[°C]	20	20	20	20
测试时间	[min]	180	180	180	180
ML	[dNm]	1.43	1.68	1.44	1.61
MH	[dNm]	24.02	20.22	25.6	21.25
ΔS	[dNm]	22.59	18.54	24.16	19.64
ts2	[min]	0.86	0.67	0.56	0.5
t'c(90)	[min]	9.27	10.69	7.99	10.1

[0142] 表 13

[0143]

实例 / 对比实验	对比 N	实例 10
Baypren 210 (CR)	100	100
碳黑	50	50
活化的沸石 5A		10
环烷油	5	5
树脂 SP-1045	7.5	7.5
ZnO	2	2
硬脂酸	1	1
总实验用量	<i>phr</i> 165.5	175.5

[0144] 表 14

[0145]

流变仪 (MDR2000E)		对比 N	实例 10
测试温度	[°C]	20	20
测试时间	[min]	180	180
ML	[dNm]	2.89	2.45
MH	[dNm]	29.98	32.47
ΔS	[dNm]	27.09	30.02
ts2	[min]	0.53	0.6
t'c(90)	[min]	7.74	2.91

[0146] 表 15

[0147]

实例 / 对比实验	对比 O	实例 11	实例 12	实例 13
EPDM Keltan 8340A	100	100	100	100
碳黑	70	70	70	70
白色填充剂	30	30	30	30
矿物油	65	65	65	65
活化的沸石 5A		10		
改性的沸石 5A				10
树脂 SP-1045	10	10	10	10
ZnO	2	2	2	2
硬脂酸	2	2	2	2
SnCl ₂ ·2H ₂ O	1.5	1.5		
总实验用量	<i>phr</i>			

[0148] 表 16

[0149]

流变仪 (MDR2000E)		对比 O	实例 11	实例 12	实例 13
测试温度	[°C]	20	20	20	20
测试时间	[min]	180	180	180	180
ML	[dNm]	0.8	1.08	0.78	0.59
MH	[dNm]	12	14.78	5.03	4.29
ΔS	[dNm]	11.2	13.7	4.24	3.7
ts2	[min]	1.25	0.36	9.76	10.01
t ^c (90)	[min]	12.46	4.88	17.71	17.54

[0150] 表 17

[0151]

实例 / 对比实验	对比 P	实例 14	实例 15
EPDM Keltan 8340A	100	100	100
碳黑	70	70	70
白色填充剂	30	30	30
矿物油	85	85	85
活化的沸石 5A		10	
湿沸石 5A			10
PE 蜡	4	4	4
树脂 SP-1045	10	10	10
硬脂酸	1	1	1
SnCl ₂ ·2H ₂ O	1.5	1.5	1.5
总实验用量	<i>phr</i>	301.5	311.5

[0153] 表 18

[0154]

流变仪 (MDR2000E)		对比 P	实例 14	实例 15
测试温度	[°C]	20	20	20
测试时间	[min]	180	180	180
ML	[dNm]	0.99	0.9	0.57
MH	[dNm]	10.53	10.94	3.74
ΔS	[dNm]	9.54	10.04	3.17
ts2	[min]	0.35	0.29	8.74
t'c(90)	[min]	7.91	2.23	16.38