

一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
加拿大 CA	2003/02/13	2,418,822	有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主

日期：

四、☐有

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐熟習該項技術者易於獲得, 不須寄存。

五、發明說明 (1)

技術領域

本發明涉及被填充矽石的鹵化丁基彈性體，特別是溴丁基彈性體 (BIIR)。

5 背景技術

眾所周知，增強填料例如碳黑和矽石可顯著改善彈性化合物的強度和疲勞特性。彈性體和填料之間發生的化學相互作用也是公知的。例如，碳黑和高度不飽和彈性體例如聚丁二烯 (BR) 和苯乙烯-丁二烯共聚物 (SBR) 之間發生良好的相互作用是由於有大量的碳-碳雙鍵存在於這些共聚物中。丁基彈性體中的碳-碳雙鍵僅為 BR 或者 SBR 中的十分之一或者更少，且公知由丁基彈性體製備的化合物很少同碳黑發生相互作用。例如，通過將碳黑同 BR 和丁基彈性體的組合物混合而製備的化合物導致包含大部分碳黑的 BR 區域和幾乎不包含碳黑的丁基區域。丁基化合物的抗磨強度差也是公知的。

加拿大專利申請 2,293,149 中，公開通過將鹵化丁基彈性體和矽石以及特定矽烷組合來製備性能改進大的被填充丁基彈性體組合物是可能的。這些矽烷用作鹵化丁基彈性體和填料之間的分散劑和鏈結劑。然而使用矽烷的一個缺點是，在製備過程中以及可能在使用通過上述方法製備的製品期間存在醇的釋出。此外，矽烷大量增加了所製備製品的成本。

共同未決的加拿大專利申請 2,339,080 中公開被填充

五、發明說明 (2)

的鹵化丁基彈性體化合物包括一些有機化合物，該有機化合物含有至少一個鹼性含氮基團和至少一個羥基，該彈性體化合物增強了鹵化丁基彈性體和碳黑以及礦物填料的相互作用，從而改進化合物的特性，例如抗拉強度和抗磨強度 (DIN)。

共同未決的加拿大申請 CA-2,368,363 中公開被填充的鹵化丁基彈性體合成物，在有機化合物和至少一種矽氮烷化合物存在的情況下，該合成物包括鹵化丁基彈性體和至少一種礦物填料，上述有機化合物含有至少一個鹼性含氮基團和至少一個羥基。然而，所述申請未記載用含有至少一個鹼性含氮基團和至少一個羥基的有機物和矽氮烷化合物預改性的礦物填料。

發明內容

本發明提供一種製備合成物方法，該合成物包括鹵化丁基彈性體和至少一種礦物填料，在將所述 (預反應過的) 填料同所述鹵化丁基彈性體混合之前，所述礦物填料已經同至少一種有機化合物以及選擇性與至少一種矽氮烷化合物反應，所述有機化合物含有至少一個鹼性含氮基團和至少一個羥基。特別地，本發明提供了一種製備所述沒有醇釋出的填料組合物的方法，並且同本領域公知的方法相比，大量降低了成本。

已發現鹵化丁基彈性體同所述預反應過的填料的相互作用被增強，從而導致增強了化合物的特性，例如抗拉強

五、發明說明 (3)

度和抗磨強度 (DIN)。這種類型的化合物被認為有助於將矽石分散和鏈結到鹵化彈性體。

相應地，在另一方面，本發明提供了一種方法，該方法包括將鹵化丁基彈性體同至少一種礦物填料混合和硫化製得的、被填充的鹵化丁基彈性體，在將所述 (預反應過的) 填料同所述鹵化丁基彈性體混合之前，所述礦物填料已經同至少一種有機化合物和任選地，同至少一種矽氮烷化合物反應過，所述有機化合物含有至少一個鹼性含氮基團和至少一個羥基。

- 10 同預反應過的礦物填料 (即，所述填料已經同至少一種有機化合物和選擇性與至少一種矽氮烷化合物反應過，所述有機化合物含有至少一個鹼性含氮基團和至少一個羥基) 混合的鹵化丁基彈性體可為同其他彈性體或彈性化合物混合的混合物。所述鹵化丁基彈性體應佔任何一種上述
- 15 混合物的 5% 以上。優選地，所述鹵化丁基彈性體至少佔任何一種上述混合物的 10%。更優選地，所述鹵化丁基彈性體至少佔任何一種上述混合物的 50%。在大多數情況下，優選不使用混合物，而使用鹵化丁基彈性體作為唯一的彈性體。但是，如果使用混合物，其他彈性體例如可以
- 20 為天然橡膠，聚丁二烯，苯乙烯-丁二烯或者聚氯丁二烯或者是含有一種或多種上述彈性體的彈性體化合物。

被填充的鹵化丁基彈性體可被硫化 (即 cured，或固化) 以獲得一種具有改進特性，例如抗磨性，滾動阻力和附著摩擦力 (即 traction，或牽引力，但下文統一使用“附

五、發明說明 (4)

著摩擦力”)的產品。可用硫進行硫化。優選地，硫量在0.3-2.0 重量份數/100 重量份數橡膠的範圍內。還可以 0.5-2 重量份數的量使用一種活化劑，例如為氧化鋅。在硫化之前，還可將其他的組分例如十八酸、抗氧化劑或者催化劑 (accelerator，或加速劑、促進劑) 添加到彈性體中。然後用公知的方法實現硫的硫化。例如，參見“橡膠技術”(“Rubber Technology”) (第 3 版，Chapman & Hall 出版，1995) 的第 2 章“橡膠的合成和硫化”(“The Compounding and Vulcanization of Rubber”)，本文參考引用其所公開的涉及該步驟的內容。

還可使用其他公知的硫化鹵化丁基彈性體的硫化劑。公知許多化合物可硫化鹵化丁基彈性體，例如 bis dieneophiles (例如間-苯基-二-馬來醯胺，HVA2)、酚醛樹脂、胺、胺基酸、過氧化物、氧化鋅以及類似物。還可組合使用上述硫化劑。

在將本發明中被礦物填充的鹵化丁基彈性體用硫硫化之前，可將它同其他彈性體或者彈性化合物混合。

具體實施方案

用於此處的術語“鹵化丁基彈性體”指一種氯化和/或溴化丁基彈性體。優選溴化丁基彈性體，本文通過利用這種溴化丁基彈性體的實施例來解釋本發明。然而，應該理解的是，本發明特別延及到氯化丁基彈性體的使用。

可通過溴化丁基橡膠 (其為異烯烴、通常為異丁烯和

五、發明說明 (5)

一種共聚用單體、通常為 C_4 - C_6 共軛二烯共聚用單體的共聚物，優選為異戊二烯-（溴化異丁烯-異戊二烯-共聚物 BIIR））獲得溴化丁基彈性體。然而，可使用不是共軛二烯的共聚用單體，提及的有烷基取代的乙烯基芳香族共聚用單體，例如為 C_1 - C_4 -烷基取代苯乙烯。商業上可獲得的這樣一種彈性體的實例是溴化異丁烯甲基苯乙烯共聚物（BIMS），其中，共聚用單體為對甲基苯乙烯。

通常，溴化丁基彈性體包括 0.1-10 重量百分比的、衍生自二烯烴（優選為異戊二烯）的重複單元和 90-99.9 重量百分比的、衍生自異烯烴（優選為異丁烯）的重複單元（基於聚合物中的烴含量）以及 0.1-9 重量百分比的溴（基於溴化丁基聚合物）。典型的溴化丁基聚合物具有的分子量按照 DIN53523（ML1+8，125°C）被表示為門尼粘度，其在 25-60 的範圍內。

為用於本發明，溴化丁基彈性體優選含有 0.5-5 重量百分比的、衍生自異戊二烯的重複單元（基於聚合物中的烴含量）和 95-99.5 重量百分比的、衍生自異丁烯的重複單元（基於聚合物中的烴含量）以及 0.2-3 重量百分比、優選為 0.75-2.3 重量百分比的溴（基於溴化丁基聚合物）。

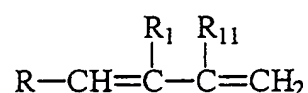
可將穩定劑添加到溴化丁基彈性體中。適宜的穩定劑包括硬脂酸鈣和受阻酚，優選的使用量在 0.5-5 重量份數/100 重量份數溴化丁基橡膠（phr）的範圍內。

適宜的溴化丁基彈性體的實例包括可從拜耳公司購買

五、發明說明 (6)

的 Bayer Bromobutyl®2030，Bayer Bromobutyl ®2040 (BB2040)，和 Bayer Bromobutyl ®X2。Bayer BB2040 具有的門尼粘度 (ML1+8@ 125°C) 為 39±4，2.0±0.3wt % 的溴含量和約 500,000 克/摩爾的重量平均分子量。

- 5 用於本發明方法中的溴化丁基彈性體還可為溴化丁基橡膠和一種基於共軛二烯單體的聚合體的接枝共聚物。我們共同未決的加拿大專利申請 2,279,085 涉及通過將固體溴化丁基橡膠同一種基於共軛二烯單體的固體聚合體混合製備這種接枝共聚物的方法，所述單體也含有一些 C-S-
- 10 (S)n-C 鍵，此處的 n 為 1-7 之間的整數，在高於 50°C 的溫度和足夠進行接枝的時間條件下進行混合。本文參考引用其所公開的涉及該步驟的內容。所述接枝共聚物的溴化丁基彈性體可為前述中的任意一種。可結合到接枝共聚物中的共軛二烯烴通常具有的結構式為：



15

- 其中，R 為氫原子或者含有 1-8 個碳原子的烷基基團，R₁ 和 R₁₁ 可相同或不同，且其選自由氫原子和含有 1-4 個碳原子的烷基基團組成的組群。一些代表性而非限制性的適宜共軛二烯的實例包括 1,3-丁二烯、異戊二烯、2-甲基-
- 20 1,3-戊二烯、4-丁基-1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、2,3-二丁基-1,3-戊二烯、2-乙基-1,3-戊二烯、2-乙基-1,3-丁二烯以及類似物。優選的共軛

五、發明說明 (7)

二烯單體含有 4-8 個碳原子，特別優選 1,3-丁二烯和異戊二烯。

基於共軛二烯單體的聚合體可為均聚體，或為兩個或多個共軛二烯單體的共聚物，或為同一個乙烯基芳族單體的共聚物。

選擇使用的乙烯基芳族單體應可同所使用的共軛二烯單體共聚合。通常，可使用任意一種公知的、可同有機鹼金屬引發劑聚合的乙烯基芳族單體。這樣的乙烯基芳族單體通常含有 8-20 個碳原子，優選含有 8-14 個碳原子。一些可這樣共聚合的乙烯基芳族單體的實例包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、多種烷基苯乙烯包括對甲基苯乙烯、對甲氧基苯乙烯、1-乙烯基萘，2-乙烯基萘，4-乙烯基甲苯以及類似物。優選苯乙烯單獨同 1,3-丁二烯共聚合或者同 1,3-丁二烯和異戊二烯產生三聚作用。

可單獨使用所述鹵化丁基彈性體或者同以下的其他彈性體聯合使用，例如為：

BR- 聚丁二烯

ABR- 丁二烯/ C_1 - C_4 烷基丙烯酸酯共聚物

CR- 聚氯丁二烯

20 IR- 聚異戊二烯

SBR- 苯乙烯/丁二烯的共聚物，其中，苯乙烯的含量為 1-60 重量%，優選 20-50 重量%

IIR- 異丁烯/異戊二烯共聚物

NBR- 丁二烯/丙烯腈共聚物，其中，丙烯腈的含量為 5-

五、發明說明(8)

60 重量%，優選 10-40 重量%

HNBR-部分氫化或者完全氫化的 NBR

EPDM-乙烯/丙烯/二烯的共聚物

所述填料由礦物顆粒組成，實例包括矽石、矽酸鹽、

- 5 粘土（例如斑脫土）、石膏、氧化鋁、二氧化鈦、滑石及類似物，以及其混合物。

實例還可為：

- 10 - 高分散性的矽石，例如通過矽酸鹽溶液的沈澱或者鹵化矽的高溫水解來製備，其比表面積為 $5-1000\text{m}^2/\text{g}$ ，優選為 $20-400\text{m}^2/\text{g}$ （BET 比表面積），且其初級粒子尺寸為 $10-400\text{nm}$ ，所述矽石還可同其他金屬氧化物例如 Al、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr 和 Ti 的金屬氧化物以混合氧化物的形式任意存在；
- 15 - 合成矽酸鹽，例如矽酸鋁和鹼土金屬矽酸鹽；
- 矽酸鎂或者矽酸鈣，其 BET 比表面積為 $20-400\text{m}^2/\text{g}$ 以及初級顆粒直徑為 $10-400\text{nm}$ ；
- 天然矽酸鹽，例如高嶺土以及其他天然存在的矽石；
- 20 - 玻璃纖維和玻璃纖維產物（消光，壓出物）或者玻璃微球；
- 金屬氧化物，例如氧化鋅、氧化鈣、氧化鎂和氧化鋁；
- 金屬碳酸鹽，例如碳酸鎂、碳酸鈣和碳酸鋅；
- 金屬氫氧化物，例如氫氧化鋁和氫氧化鎂；
- 或者其組合物。

五、發明說明(9)

上述礦物顆粒在其表面具有羥基基團，使得其具有親水性和疏油性。這加劇了在填料顆粒和丁基彈性體之間獲得良好相互作用的困難。在許多用途上，優選的礦物是矽石，特別是通過矽酸鈉的二氧化碳沈澱製備的矽石。

- 5 根據本發明，適宜使用乾燥過的無定形矽石顆粒，其平均團聚顆粒尺寸為 1-100 微米，優選為 10-50 微米，最優選為 10-25 微米。優選尺寸小於 5 微米和大於 50 微米的團聚顆粒的體積百分數低於 10 容積%。此外，按照 DIN (Deutsche Industrie Norm) 66131 測量方法，適宜的乾燥
- 10 過的無定形矽石具有 50-450 平方米/克的 BET 表面積；按照 DIN53601 測量方法，150-400 克/100 克矽石的 DBP 吸附和按照 DIN ISO787/11 測量方法，0-10 重量百分數的乾燥損失。適宜的矽石填料可從 PPG Industries Inc. 購買商標為 HiSil®210、HiSil®233 和 HiSil®243 的產品。適宜的還
- 15 有 Bayer AG 的 Vulkasil®S 和 Vulkasil®N。

所述礦物填料也可同公知的非礦物填料聯合使用，非礦物填料例如：

- 碳黑；通過燈黑、爐黑或者氣黑方法製備用於此處的碳黑，例如為 SAF、ISAF、HAF、FEF 或者 GPF，且所述
- 20 碳黑的 BET 比表面積為 20-200m²/g；
- 或者
- 橡膠凝膠，特別是那些基於聚丁二烯、丁二烯/苯乙烯共聚物、丁二烯/丙烯腈共聚物和聚氯丁二烯 (polychloroprene) 的橡膠凝膠。

五、發明說明 (10)

非礦物填料一般不在本發明的鹵化丁基彈性體合成物中用作填料，但在一些實施例中，它們可以，以達 40phr 的量存在。在這些情況下，按重量計算，優選礦物填料至少佔填料總的重量的 55%。如果將本發明鹵化丁基彈性體的合成物同另一種彈性體合成物混合，則其他合成物可以包括礦物和/或非礦物填料。

所述矽氮烷化合物可具有一個或多個矽氮烷基團，例如為二矽氮烷。優選有機矽氮烷化合物。其實例包括但不局限為六甲基二矽氮烷 (HDMZ)、七甲基二矽氮烷、1,1,3,3-四甲基二矽氮烷、1,3-二(氯甲基)四甲基二矽氮烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷和 1,3-二苯基四甲基二矽氮烷。

所述含有至少一個鹼性含氮基團和至少一個羥基的有機化合物不局限於特殊類型的化合物。其實例包括蛋白質、天東胺酸、6-胺基己酸以及其他含有胺基和醇官能團的化合物，例如為二乙醇胺和三乙醇胺。優選地，所述含有至少一個鹼性含氮基團和至少一個羥基的有機化合物包括通過亞甲橋隔開的一個伯醇基團和一個胺基，所述亞甲橋可為支鏈。此類化合物具有通式 HO-A-NH_2 ，其中，A 代表 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的伸烷基基團，其可為直鏈或支鏈。

更優選地，兩種官能團間的亞甲基數目應在 1 至 4 的範圍內。優選的添加劑實例包括單乙醇胺和 N,N-二甲基胺基乙醇 (DMAE)。

將要加入到鹵化丁基彈性體中的、預反應過的填料的

五、發明說明 (11)

量可在很寬的範圍之間變化。所述填料的典型用量為 20-250 重量份數/100 重量份數彈性體，優選為 30-100 重量份數/100 重量份數彈性體，更優選為 40-80 重量份數/100 重量份數彈性體。在矽氮烷化合物存在的情況下，包含在所述填料中的矽氮烷化合物的量通常為 0.3-10 重量份數/100 重量份數彈性體，優選為 0.5-6 重量份數/100 重量份數彈性體，更優選為 1-5 重量份數/100 重量份數彈性體。包含在所述填料中的含有羥基和胺基的化合物的量通常為 0.5-10 重量份數/100 重量份數彈性體，優選為 1-3 重量份數/100 重量份數彈性體。在將預反應過的填料同彈性體混合之前，將礦物填料同至少一種有機化合物和選擇性與至少一種矽氮烷化合物反應，所述有機化合物含有至少一個鹼性含氮基團和至少一個羥基。通過快速攪拌將礦物填料（例如矽石，如 HiSil®233）懸浮在有機稀釋液（例如己烷）中來實現填料和所述含有至少一個鹼性含氮基團和至少一個羥基的有機化合物以及選擇性與所述矽氮烷化合物之間的反應（填料的衍生作用）。一旦獲得了穩定的懸浮液，就可添加適當量的所述含有至少一個鹼性含氮基團和至少一個羥基的有機物和選擇性加入的矽氮烷化合物和/或其他添加劑。在完成反應之後（優選為 8 小時之後），將預反應過的填料從有機相分離並乾燥（可選擇，在真空中達到恒定重量）。

此外，高達 40 重量份數/100 重量份數彈性體、優選 5-20 重量份數/100 重量份數的加工油可存在於含有預反應

五、發明說明 (12)

過的填料和彈性體的最終混合物中。此外，潤滑油、例如脂肪酸（如十八酸）可以高達 3 重量份數、更優選以高達 2 重量份數的量存在。

適宜地，在 25-200°C 的溫度範圍內將鹵化丁基彈性體、預反應過的填料和任選其他填料混合在一起。優選混合步驟中的一個步驟的溫度高於 60°C，特別優選溫度在 90-150°C 的範圍內。通常，混合時間不超過 1 小時，通常適當的時間為 2-30 分鐘。適宜在雙輥筒混合器中進行混合，所述混合器可將填料很好地分散在彈性體中。還可在 Banbury 混合器或者 Haake 或 Brabender 微型密閉式混合器中進行混合。擠壓機也可以提供良好的混合，且還具有另一個優點就是允許更短的混合時間。以兩步或更多步進行混合也是可能的。此外，可在不同的設備中進行混合，例如，一階段在密閉式混合器中進行，另一階段在擠壓機中進行。

填料和鹵化丁基彈性體之間相互作用的增強導致被填充的彈性體特性的增強改進。這些增強改進的特性包括更高的抗拉強度、更高的抗磨強度、更低的滲透性以及更好的動力特性。這使得被填充的彈性體特別適宜于許多應用，其包括但不局限於，用於汽車外帶和輪台側壁、輪胎內襯、油罐襯裏、膠皮管、輥子、輸送帶、硫化膠囊、防毒面具、藥用外殼和襯墊。

在本發明的一個優選實施方案中，在一個雙輥碾磨機中以額定的碾磨溫度（25°C）將鹵化丁基彈性體、預反應

五、發明說明 (13)

過的矽石顆粒以及可選擇的加工油添加劑混合，然後，將混合後的化合物放置在雙輥碾磨機中，並在高於 60°C 的溫度下混合。優選混合的溫度不要太高，更優選溫度不超過 150°C，這是因為更高的溫度可導致過度硫化，從而阻止後續處理。在不超過 150°C，將上述四種成分混合所得的產物是一種具有良好應力/應變特性化合物，且其在加有硫化劑的加熱輥中很易被進一步處理。

本發明被填充的鹵化丁基橡膠合成物，特別是被填充的溴化丁基橡膠合成物具有許多用處，但特別提及的是在汽車外帶合成物中的使用。

用下述實施例進一步說明本發明。

實施例

測試說明

15 抗磨強度：

DIN53-516 (60 粗磨砂紙)

動力特性試驗：

通過使用 Alpha Technologies 測量 RPA，在 100°C，以 6cpm 的頻率操作 RPA2000。以 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50 和 90°的應變測量應變掃描。通過在 170°C，硫化一個大薄板達 tc90+5 分鐘來製備應力應變試樣，之後乾燥該適當的試樣。在 70°C 進行試驗。

硫化流變測定法：

ASTM D 52-89 MDR2000E 流變儀，1°弧度和 1.7Hz

五、發明說明 (14)

成分和總的混合步驟的說明

Hi-Sil®233-矽石——PPG 的產品

Sunpar®2280—Sun Oil 製備的石蠟族油

5 Maglite®D—CP Hall 製備的氧化鎂

溴化丁基彈性體（在所用情況下均為商用 Bayer®溴化丁基 2030）、矽石、油和預反應過的填料以下述任一方式混合：

10 i) 以 77rpm 操作切向 Banbury 密閉式混合器，同時使用 Mokon 將溫度調節設定到 40°C。混合化合物的總時間為 6 分鐘。最終的橡膠溫度在 140-180°C。

ii) 一個 10"×20"的雙輥碾磨機的輥子以 24rpm 和 32rpm 運行。所述研磨輥被設定為 25°C，且合成的總時間為 10 分鐘。然後“熱處理”被混合的化合物再達 10 分鐘，且
15 輥子的溫度為 110°C。最終的橡膠溫度為 125°C。

然後將硫化劑添加到冷卻的試樣中，碾磨機的溫度為 25°C。

實施例 1a 和 1b (比較例)

20 下述實施例同在溴化丁基合成物 (1b) 中非官能化的矽石的使用相比，說明在溴化丁基合成物 (1a) 中 HMDZ 官能化的矽石的使用。通過快速攪拌從而在己烷中懸浮 HiSi®233 來製備官能化的矽石。一旦獲得了穩定的懸浮液，就用一次性注射器添加規定量的 HMDZ。在攪拌條件

五、發明說明 (15)

下，允許官能化反應進行 8 小時。此時，將矽石從有機相中分離出來並在 60°C 乾燥至恒定重量。使用 10"×20" 的碾磨機混合隨後通過官能化 (1a) 矽石和非官能化 (1b) 矽石製備的溴化丁基合成物 (1a) 和 (1b)。摻合步驟涉及
5 在室溫下，將溴化丁基 (BB2030) 同矽石混合在 10"×20" 碾磨機中。一旦矽石進入到 BB2030 中，在碾磨機中以 110°C 的溫度熱處理所述合成物。隨後使用 10"×20" 碾磨機，在室溫下添加硫化劑 (硫、十八酸和氧化鋅)。表 1 給出了有關矽石和隨後溴化丁基合成物的製備細節。

10 所得合成物的物理特性列於表 2 中。正如可從這些資料中看到的一樣，與以類似方式但使用未改性的 HiSil 233 製備的對比合成物 (1b) 相比，HMDZ 官能化矽石 (1a) 的使用大大降低了所述合成物的 DIN 磨耗體積損失。有趣地是，同對比合成物相比，使用 HMDZ 官能化的矽石製備
15 的合成物被發現具有更長的 t03 時間 (Mooney 焦化指示，t03 時間越大，焦燒安全性越好)。

使用 HMDZ 官能化的矽石製備的合成物的 RPA 分析 (圖 1) 顯示，同基於未改性的 HiSil 233 的對比合成物相比，在填料的分佈方面顯著增強，這正如在低應變下 G* 值
20 更低所證明的一樣。應力-應變圖 (圖 2) 顯示所述合成物和對比合成物之間幾乎沒有區別。

實施例 2a (根據本發明) 和 2b (比較例)

下述實施例同在溴化丁基合成物 (2b) 中非官能化的

五、發明說明 (16)

矽石的使用相比，說明在溴化丁基合成物 (2a) 中 DMAE 官能化的矽石的使用。通過快速攪拌從而在己烷中懸浮 HiSi®233 來製備官能化的矽石。一旦獲得了穩定的懸浮液，就用一次性注射器添加規定量的 DMAE。在攪拌條件下，允許官能化反應進行 8 小時。此時，將矽石從有機相中分離出來並在 60°C 乾燥至恒定重量。使用 10"×20" 的碾磨機混合隨後通過官能化矽石 (2a) 和非官能化矽石 (2b) 製備的溴化丁基合成物。掺^合成步驟涉及在室溫下，將溴化丁基 (BB2030) 同矽石混合在 10"×20" 碾磨機中。一旦矽石進入 BB2030 中，在碾磨機中以 110°C 的溫度熱處理所述合成物。隨後使用 10"×20" 碾磨機，在室溫下添加硫化劑 (硫、十八酸和氧化鋅)。表 3 給出了有關矽石和隨後溴化丁基合成物的製備細節。

所得合成物的物理特性列於表 4 中。正如可從這些資料中看到的一樣，同以類似方式，但使用未改性的 HiSil 233 製備的對比合成物和合成物 (1a) 相比，DMAE 官能化矽石的使用大大降低了所述合成物的 DIN 磨耗體積損失。重要地，同對比合成物相比，使用 DMAE 官能化的矽石製備的合成物被發現具有的 t03 時間僅稍低一點。但是，同經由傳統混合方法將 DMAE 添加到 BB2030 和 HiSil 233 的混合物中的合成物相比，其 t03 時間長很多 (參見共同未決的加拿大專利申請 2,339,080)。

使用 DMAE 官能化的矽石製備的合成物的 RPA 分析 (圖 3) 顯示，同基於未改性的 HiSil 233 的對比合成物相

五、發明說明 (17)

比，在填料的分佈方面顯著增強，這正如在低應變下 G^* 值更低所證明的一樣。應力-應變圖 (圖 4) 顯示，同對比合成物相比，增強的程度大量提高。

5 實施例 3a (根據本發明) 和 3b (比較例)

下述實施例同在溴化丁基合成物 (3b) 中非官能化的砂石的使用相比，說明在溴化丁基合成物 (3a) 中 HMDZ/DMAE 官能化的砂石 (使用量相當於最終溴化丁基化合物中的 HMDZ 為 1.45phr 和 DMAE 為 2.8phr) 的使用。通過快速攪拌從而在己烷中懸浮 HiSil 233 來製備官能化的砂石。一旦獲得了穩定的懸浮液，就用一次性注射器添加規定量的 HMDZ 和 DMAE。在攪拌條件下，允許官能化反應進行 8 小時。此時，將砂石從有機相中分離出來並在 60°C 乾燥至恒定重量。使用 10"×20" 的碾磨機混合隨後通過官能化砂石 (3a) 和非官能化砂石 (3b) 製備的溴化丁基合成物。摻^合成步驟涉及在室溫下，將溴化丁基 (BB2030) 同砂石混合在 10"×20" 碾磨機中。一旦砂石進入 BB2030 中，在碾磨機中以 110°C 的溫度熱處理所述合成物。隨後使用 10"×20" 碾磨機，在室溫下添加硫化劑 (硫、十八酸和氧化鋅)。表 5 給出了有關砂石和隨後溴化丁基合成物的製備細節。

所得合成物的物理特性列於表 6 中。正如可從這些資料中看到的一樣，與以類似方式但使用未改性的 HiSil 233 製備的對比合成物和合成物 1a 及 2a 相比，HMDZ/DMAE

五、發明說明 (18)

官能化矽石的使用大大降低了所述化合物的 DIN 磨耗體積損失。重要地是，同對比合成物相比，使用 HMDZ/DMAE 官能化的矽石製備的合成物被發現具有更長的 t03 時間。如前述實施例一樣，同經由傳統混合方法將 HMDZ 和 DMAE 添加到 BB2030 和 HiSil 233 的混合物中的合成物相比，其 t03 時間長很多（參見共同未決的加拿大專利申請 2,339,080）。

使用 HMDZ/DMAE 官能化的矽石製備的合成物的 RPA 分析（圖 5）顯示，同基於未改性的 HiSil 233 的對比合成物相比，在填料的分佈方面顯著增強，這正如在低應變下 G^* 值更低所證明的一樣。重要地是，已被 HMDZ 和 DMAE 改性（對照實施例 1 和實施例 2）的矽石使得填料分佈的程度增強了。應力-應變圖（圖 6）顯示，同對比合成物相比，增強的程度大量提高。

實施例 4a（根據本發明）和 4b（比較例）

下述實施例同在溴化丁基合成物（4b）中非官能化的矽石的使用相比，說明在溴化丁基合成物（4a）中 HMDZ/DMAE 官能化的矽石（使用量相當於最終溴化丁基化合物中的 HMDZ 為 1.45phr 和 DMAE 為 3phr）的使用。通過快速攪拌從而在己烷中懸浮 HiSil 233 來製備官能化的矽石。一旦獲得了穩定的懸浮液，就用一次性注射器添加規定量的 HMDZ 和 DMAE。在攪拌條件下，允許官能化反應進行 8 小時。此時，將矽石從有機相中分離出來並

五、發明說明 (19)

在 60°C 乾燥至恒定重量。使用 10"×20" 的碾磨機混合隨後通過官能化矽石 (4a) 和非官能化矽石 (4b) 製備的溴化丁基合成物。摻成步驟涉及在室溫下，將溴化丁基 (BB2030) 同矽石混合在 10"×20" 碾磨機中。一旦矽石進入 BB2030 中，在碾磨機中以 110°C 的溫度熱處理所述合成物。隨後使用 10"×20" 碾磨機，在室溫下添加硫化劑 (硫、十八酸和氧化鋅)。表 7 給出了有關矽石和隨後的溴化丁基合成物的製備細節。

所得合成物的物理特性列於表 8 中。正如可從這些資料中看到的一樣，與以類似方式，但使用未改性的 HiSil 233 製備的對比合成物和合成物 1a 及 2a 相比，HMDZ/DMAE 官能化矽石的使用大大降低了所述化合物的 DIN 磨耗體積損失。重要地，同對比合成物相比，使用 HMDZ/DMAE 官能化的矽石製備的合成物被發現具有更長的 t03 時間。如前述實施例一樣，同經由傳統混合方法將 HMDZ 和 DMAE 添加到 BB2030 和 HiSil 233 的混合物中的合成物相比，其 t03 時間長很多 (參見共同未決的加拿大專利申請 2,339,080)。

使用 DMAE 官能化的矽石製備的合成物的 RPA 分析 (圖 7) 顯示，同基於未改性的 HiSil 233 的對比合成物相比，在填料的分佈方面顯著增強，這正如在低應變下 G^* 值更低所證明的一樣。重要地是，已被 HMDZ 和 DMAE 改性 (對照實施例 1 和實施例 2) 的矽石使得填料分佈的程度增強了。應力-應變圖 (圖 8) 顯示，同對比合成物相

五、發明說明（20）

比，增強的程度大量提高。

上述詳細的實施例用於說明在溴化丁基化合物中使用預官能化的砂石的優點。用 HMDZ 官能化的砂石製備的合成物被發現具有增強水平的填料分散性、抗磨強度（DIN）和焦燒安全性。但是，用 DMAE 或者 HMDZ/DMAE 官能化的砂石製備的合成物獲得了最好的結果。特別地，用 DMAE 或者 HMDZ/DMAE 改性的砂石可以獲得最好的特性平衡。

表 1

砂石的製備		
砂石改性劑	2.9HMDZ	無
實施例	1a	1b
HiSil 233 (g)	446.53	446.53
己烷 (ml)	3000ml	3000ml
DMAE (ml)	0	0
HMDZ (ml)	28.21	0
溴化丁基化合物		
	PHR	PHR
BB2030	100	100
砂石	60	60
硫	0.5	0.5
十八酸	1	1
氧化鋅	1.5	1.5

五、發明說明 (21)

表 3

矽石的製備		
矽石改性劑	3.2DMAE	無
實施例	2a	2b
HiSil 233 (g)	447.11	447.11
己烷 (ml)	3000ml	3000ml
DMAE (ml)	26.88	0
HMDZ (ml)	0	0
溴化丁基化合物		
	PHR	PHR
BB2030	100	100
矽石	60	60
硫	0.5	0.5
十八酸	1	1
氧化鋅	1.5	1.5

表 5

矽石的製備		
矽石改性劑	1.45HMDZ/2.8DMAE	無
實施例	3a	3b
HiSil 233 (g)	442.54	442.54
己烷 (ml)	3000ml	3000ml
DMAE (ml)	23.28	0
HMDZ (ml)	14.08	0
溴化丁基化合物		
	PHR	PHR
BB2030	100	100
矽石	60	60
硫	0.5	0.5
十八酸	1	1
氧化鋅	1.5	1.5

五、發明說明 (22)

表 7

矽石的製備		
矽石改性劑	1.45HMDZ/3.0DMAE	無
實施例	4a	4b
HiSil 233 (g)	441.84	441.84
己烷 (ml)	3000ml	3000ml
DMAE (ml)	24.91	0
HMDZ (ml)	14.05	0
溴化丁基化合物		
	PHR	PHR
BB2030	100	100
矽石	60	60
硫	0.5	0.5
十八酸	1	1
氧化鋅	1.5	1.5

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

表 2

應力應變 (啞鈴型試樣)		
實施例	1b	1a
矽石改性劑	無	2.9HMDZ
硫化時間 (min)	43	24
硫化溫度 (°C)	170	170
啞鈴型試樣	型板 C	型板 C
試驗溫度 (°C)	23	23
肖氏硬度 A2 (pts.)	67	63
極限抗張強度 (MPa)	7.56	16.14
極限伸長率 (%)	715	530
應力 @ 25 (MPa)	1.43	1.11
應力 @ 50 (MPa)	1.36	1.26
應力 @ 100 (MPa)	1.35	1.61
應力 @ 200 (MPa)	1.75	3.15
應力 @ 300 (MPa)	2.57	6.45
DIN 磨耗		
磨耗體積損失 (mm ³)	418	225
化合物 MOONEY 焦化		
試驗溫度 (°C)	135	135
t 值 t03 (min)	15.31	>30
t 值 t18 (min)	>30	>30
MDR 硫化特性		
頻率 (Hz)	1.7	1.7
試驗溫度 (°C)	170	170
弧度 (°)	1	1
試驗持續時間 (min)	60	60
扭距量程 (dN.m)	100	100
記錄數	654	2077
MH (dN.m)	26.14	23.41
ML (dN.m)	13.8	5.49
ΔMH-ML (dN.m)	12.34	17.92
ts 1 (min)	0.3	0.9
ts 2 (min)	0.36	1.62
t ¹ 10 (min)	0.27	1.42
t ¹ 25 (min)	0.47	3.37
t ¹ 50 (min)	4.14	6.52
t ¹ 90 (min)	37.47	19.4
t ¹ 95 (min)	48.01	24.33
Δt ¹ 50 - t ¹ 10 (min)	3.87	5.1

五、發明說明 (24)

表 4

應力應變 (啞鈴型試樣)		
實施例	2b	2a
矽石改性劑	無	3.2DMAE
硫化時間 (min)	43	24
硫化溫度 (°C)	170	170
啞鈴型試樣	型板 C	型板 C
試驗溫度 (°C)	23	23
肖氏硬度 A2 (pts.)	67	53
極限抗張強度 (MPa)	7.56	19.9
極限伸長率 (%)	715	440
應力 @ 25 (MPa)	1.43	0.911
應力 @ 50 (MPa)	1.36	1.26
應力 @ 100 (MPa)	1.35	2.13
應力 @ 200 (MPa)	1.75	6.03
應力 @ 300 (MPa)	2.57	12.37
DIN 磨耗		
磨耗體積損失 (mm ³)	418	152
化合物 MOONEY 焦化		
試驗溫度 (°C)	135	135
t 值 t03 (min)	15.31	12.83
t 值 t18 (min)	>30	20.28
MDR 硫化特性		
頻率 (Hz)	1.7	1.7
試驗溫度 (°C)	170	170
弧度 (°)	1	1
試驗持續時間 (min)	60	60
扭距量程 (dN.m)	100	100
記錄數	654	2082
MH (dN.m)	26.14	22.89
ML (dN.m)	13.8	6.54
ΔMH-ML (dN.m)	12.34	16.35
ts 1 (min)	0.3	1.32
ts 2 (min)	0.36	2.28
t ¹ 10 (min)	0.27	1.92
t ¹ 25 (min)	0.47	3.74
t ¹ 50 (min)	4.14	7.17
t ¹ 90 (min)	37.47	19.07
t ¹ 95 (min)	48.01	22.96
Δt ¹ 50 - t ¹ 10 (min)	3.87	5.25

五、發明說明 (25)

表 6

應力應變 (啞鈴型試樣)		
實施例	3b	3a
矽石改性劑	無	1.45HMDZ/2.8DM AE
硫化時間 (min)	43	28
硫化溫度 (°C)	170	170
啞鈴型試樣	型板 C	型板 C
試驗溫度 (°C)	23	23
肖氏硬度 A2 (pts.)	67	49
極限抗張強度 (MPa)	7.56	20.83
極限伸長率 (%)	715	553
應力 @ 25 (MPa)	1.43	0.765
應力 @ 50 (MPa)	1.36	1.02
應力 @ 100 (MPa)	1.35	1.61
應力 @ 200 (MPa)	1.75	4.29
應力 @ 300 (MPa)	2.57	9.45
DIN 磨耗		
磨耗體積損失 (mm ³)	418	208
化合物 MOONEY 焦化		
試驗溫度 (°C)	135	135
t 值 t03 (min)	15.31	>30
t 值 t18 (min)	>30	>30
MDR 硫化特性		
頻率 (Hz)	1.7	1.7
試驗溫度 (°C)	170	170
弧度 (°)	1	1
試驗持續時間 (min)	60	60
扭距量程 (dN.m)	100	100
記錄數	654	2083
MH (dN.m)	26.14	18.55
ML (dN.m)	13.8	4.75
ΔMH-ML (dN.m)	12.34	13.8
ts 1 (min)	0.3	1.62
ts 2 (min)	0.36	3.42
t ¹ 10 (min)	0.27	2.28
t ¹ 25 (min)	0.47	5.19
t ¹ 50 (min)	4.14	9.55
t ¹ 90 (min)	37.47	23.04
t ¹ 95 (min)	48.01	27.77
Δt ¹ 50 - t ¹ 10 (min)	3.87	7.27

五、發明說明(26)

表 8

應力應變(啞鈴型試樣)		
實施例	4b	4a
矽石改性劑	無	1.45HMDZ/3.0DM AE
硫化時間(min)	43	28
硫化溫度(°C)	170	170
啞鈴型試樣	型板 C	型板 C
試驗溫度(°C)	23	23
肖氏硬度 A2 (pts.)	67	49
極限抗張強度(MPa)	7.56	21.18
極限伸長率(%)	715	542
應力 @ 25 (MPa)	1.43	0.783
應力 @ 50 (MPa)	1.36	1.05
應力 @ 100 (MPa)	1.35	1.69
應力 @ 200 (MPa)	1.75	4.75
應力 @ 300 (MPa)	2.57	10.32
DIN 磨耗		
磨耗體積損失(mm ³)	418	160
化合物 MOONEY 焦化		
試驗溫度(°C)	135	135
t 值 t03 (min)	15.31	26.48
t 值 t18 (min)	>30	>30
MDR 硫化特性		
頻率(Hz)	1.7	1.7
試驗溫度(°C)	170	170
弧度(°)	1	1
試驗持續時間(min)	60	60
扭距量程(dN.m)	100	100
記錄數	654	2084
MH (dN.m)	26.14	18.96
ML (dN.m)	13.8	4.87
ΔMH-ML (dN.m)	12.34	14.09
ts 1 (min)	0.3	1.68
ts 2 (min)	0.36	3.36
t ¹ 10 (min)	0.27	2.4
t ¹ 25 (min)	0.47	5.11
t ¹ 50 (min)	4.14	9.34
t ¹ 90 (min)	37.47	22.54
t ¹ 95 (min)	48.01	26.97
Δt ¹ 50 - t ¹ 10 (min)	3.87	6.94

四、中文發明摘要（發明之名稱： 被填充的彈性體摻合物及其製法

)

本發明提供一種製備被填充的鹵化丁基彈性體的方法，包括將至少一種鹵化丁基彈性體同至少一種礦物填料混合，在將所述填料同所述鹵化丁基彈性體混合之前，所述礦物填料已同至少一種含有至少一個鹼性含氮基團和至少一個羥基的有機化合物以及選擇性與至少一種矽氮烷化合物反應過，並且可選擇用硫或者其他硫化劑體系硫化被填充的彈性體。本發明具有的優點：(a) 在製造或者隨後使用由所述化合物製造的製品期間沒有醇的釋出，(b) 其使用矽石作為礦物填料以及一種含羥基和胺基的添加劑作為分散助劑，增強了被填充的鹵化丁基彈性體的焦燒安全性，以及(c) 同本領域當前公知的類似化合物相比，大大降低了化合物的成本。

英文發明摘要（發明之名稱： Filled elastomeric compounds and methods for preparing same

)

The invention provides a process for preparing a filled halobutyl elastomer, which comprises mixing a halobutyl elastomer with at least one mineral filler that has been reacted with at least one organic compound containing at least one basic nitrogen-containing group and at least one hydroxyl group and, optionally, with at least one silazane compound before admixing said filler with said halobutyl elastomer and optionally curing the filled elastomer with sulfur or other curative systems. This invention has the advantages of (a) not evolving alcohol either during the manufacture or subsequent use of the article manufactured from the compound, (b) improving the scorch safety of filled halobutyl elastomer compounds which employ silica as the mineral filler and a hydroxyl- and amine-containing additive as a dispersing aid and (c) significantly reducing the cost of the compound compared to analogous compounds currently known in the art.

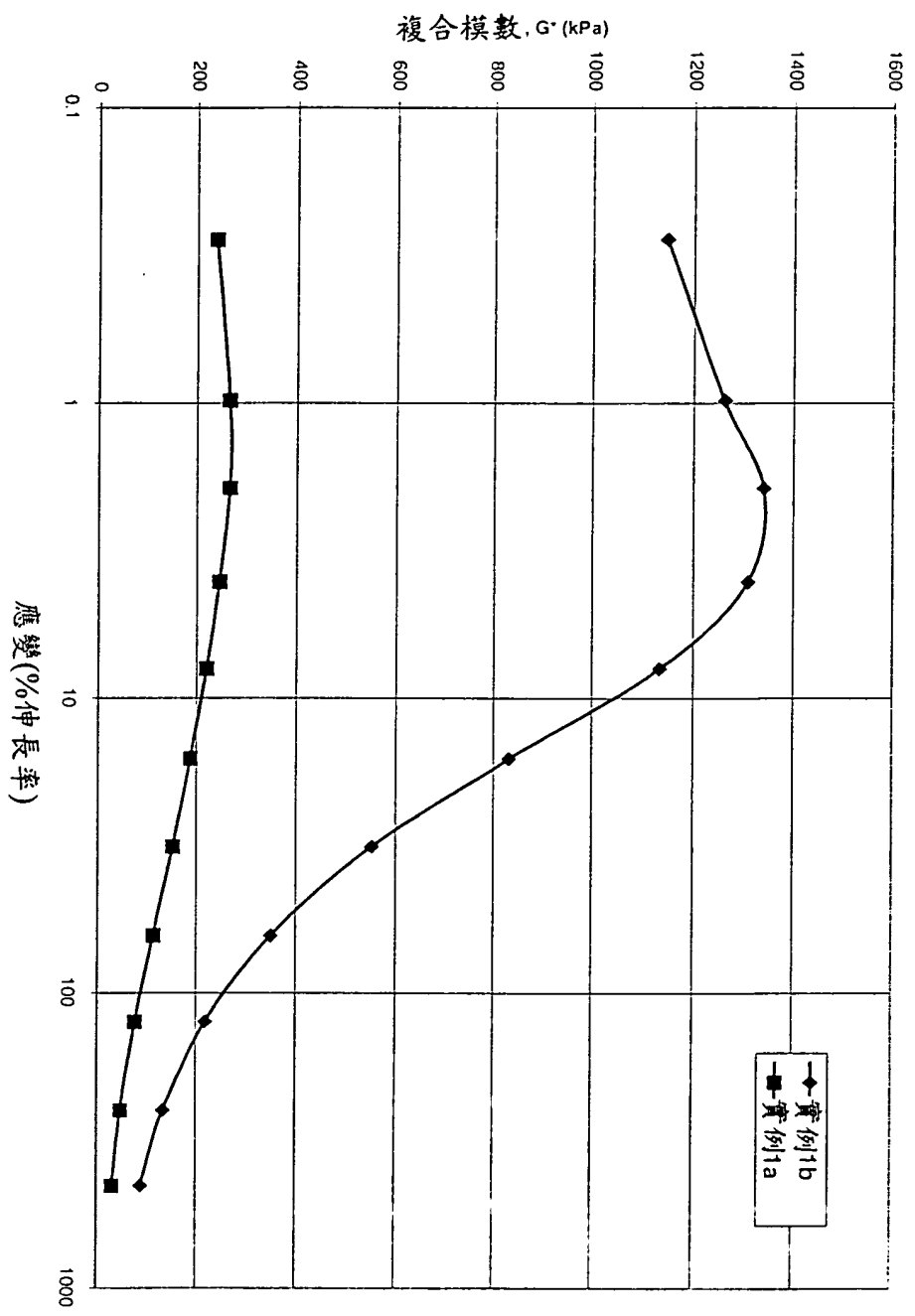


圖 1

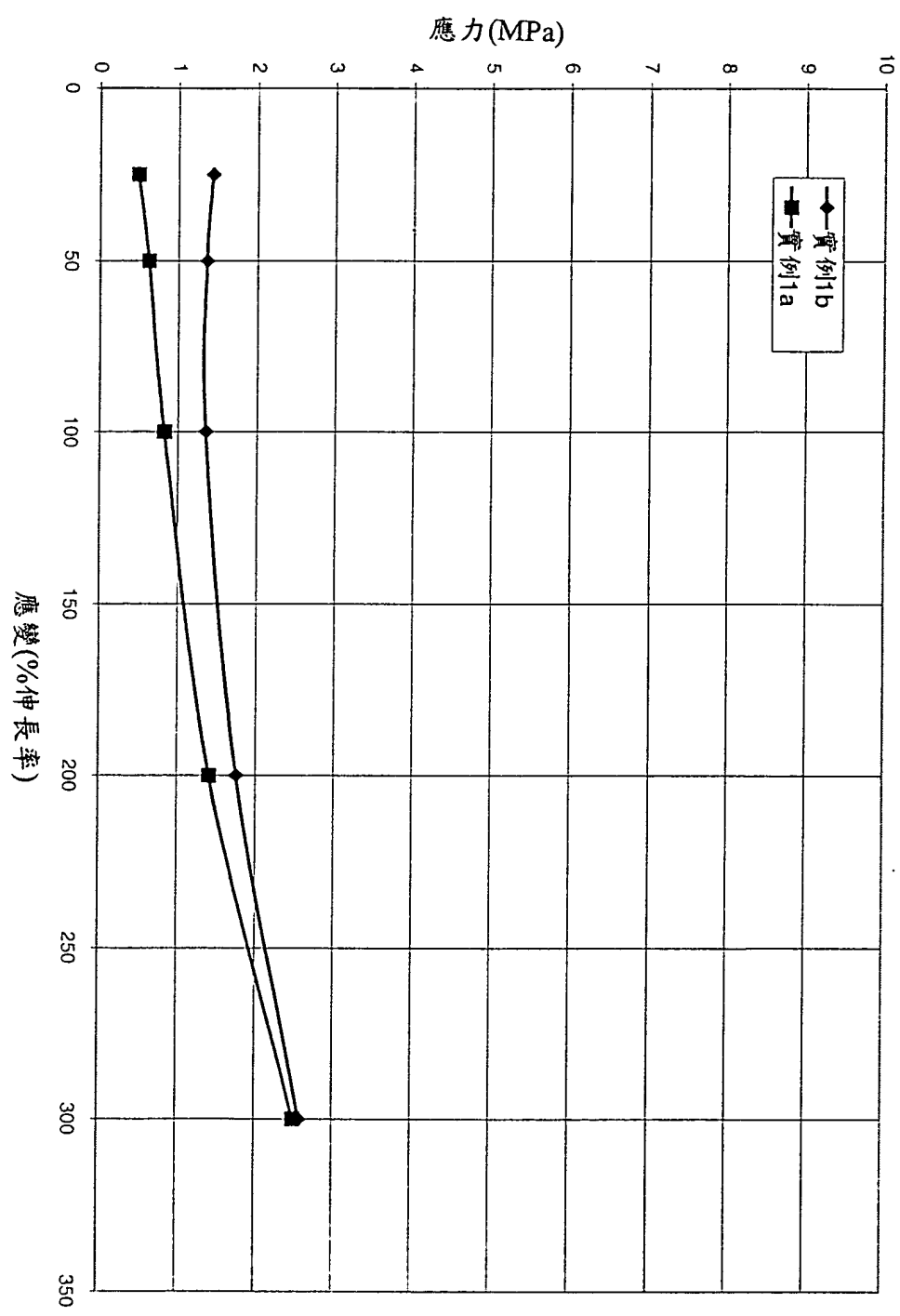


圖 2

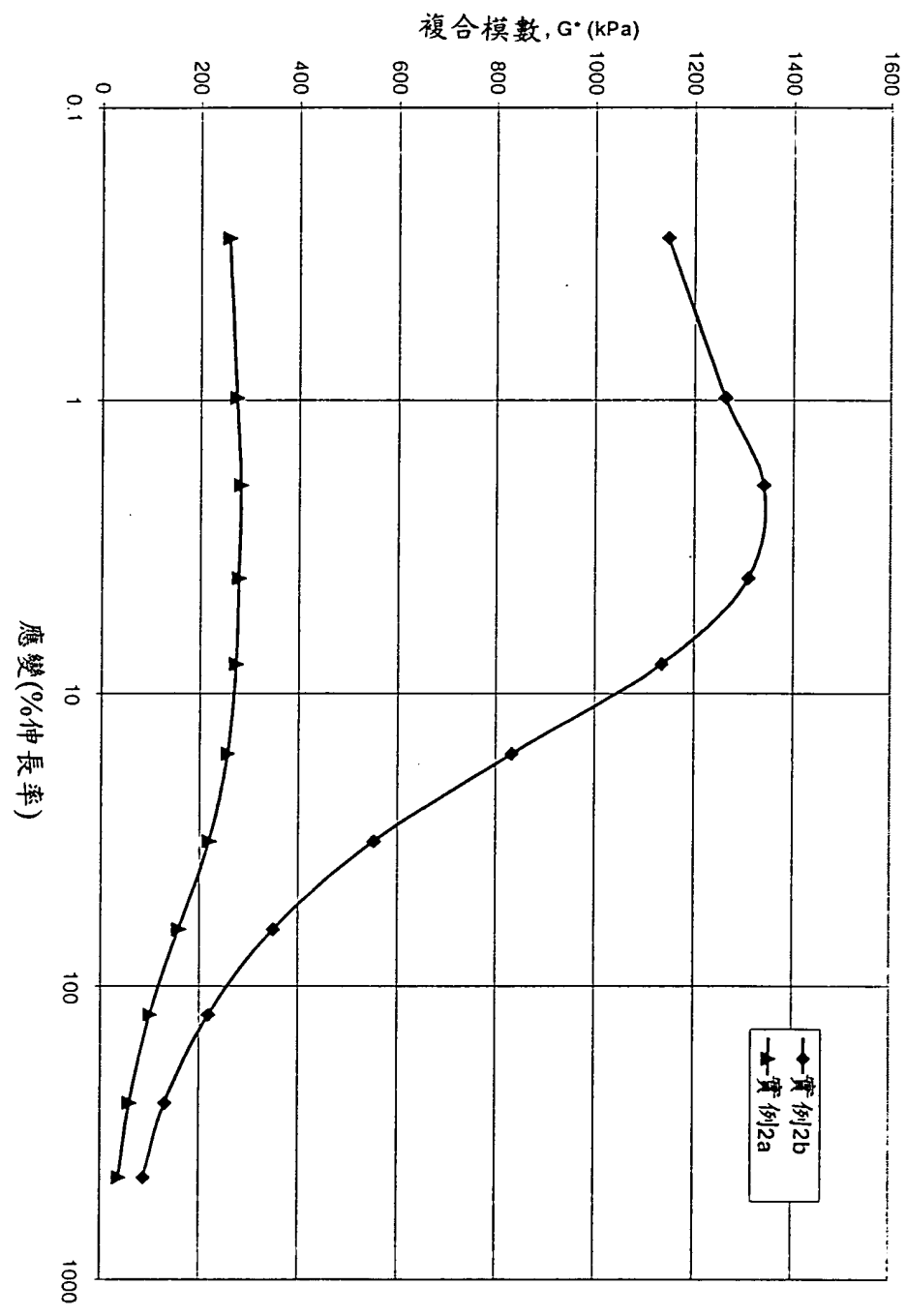


圖 3

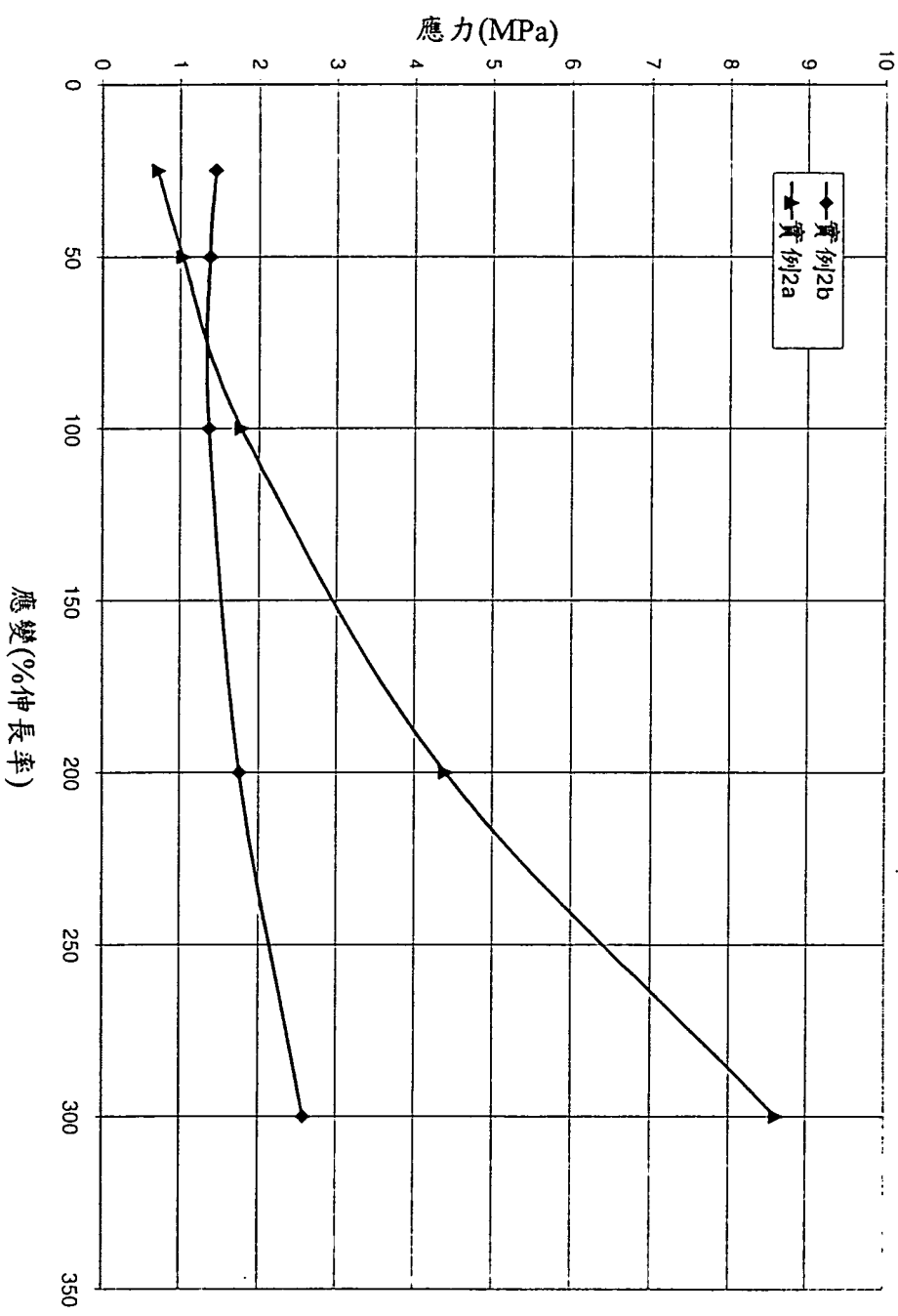


圖 4

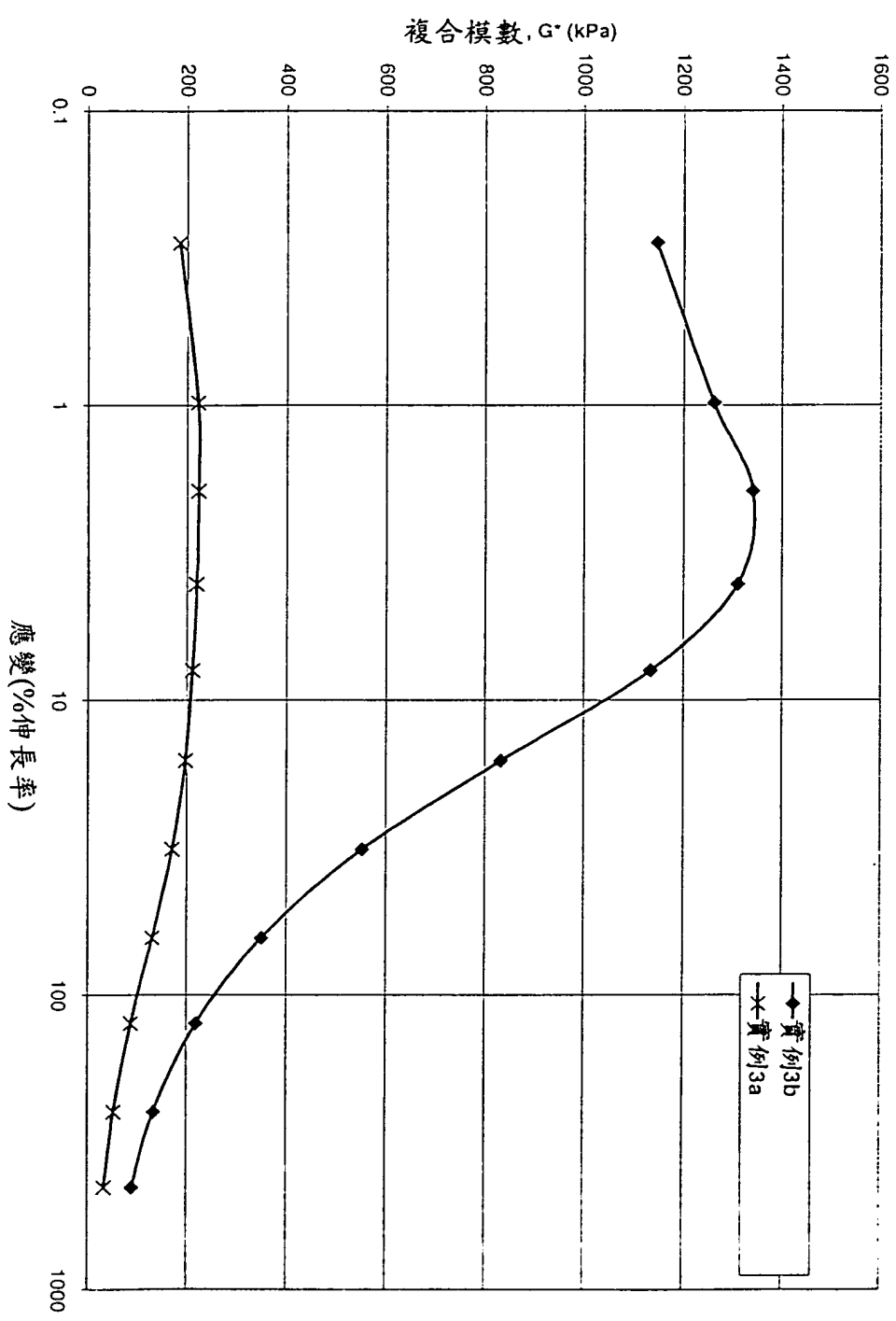


圖 5

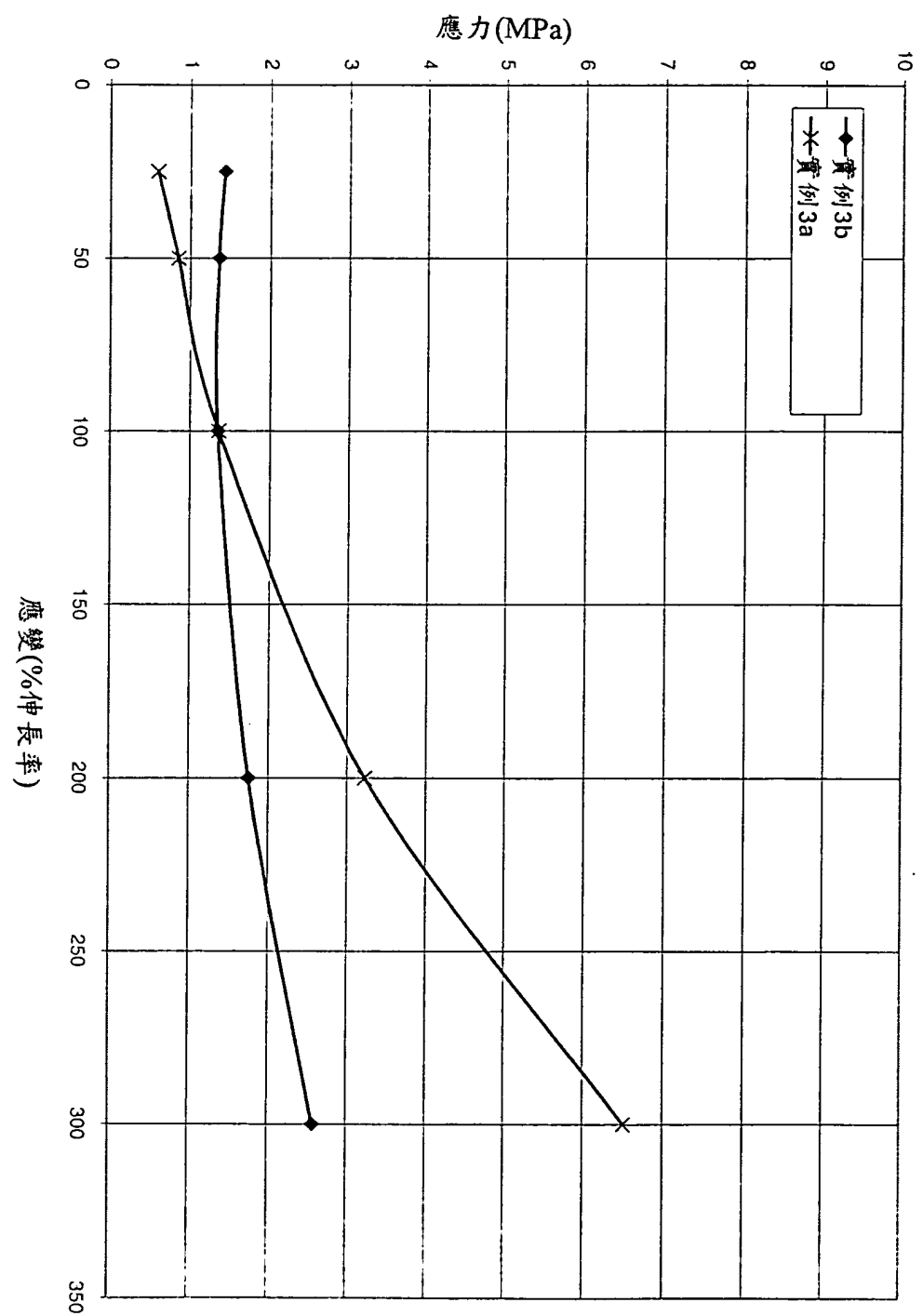


圖 6

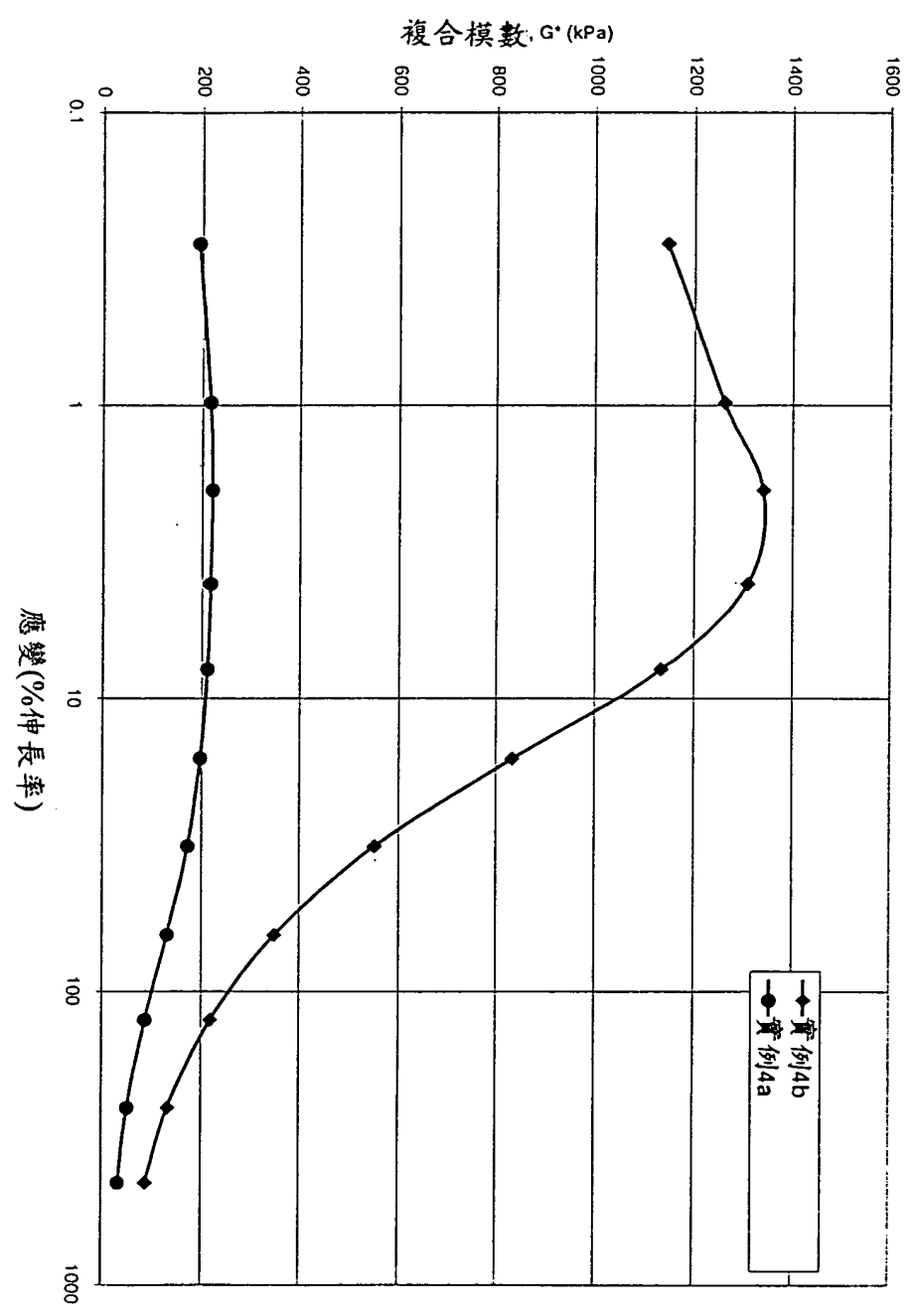


圖 7

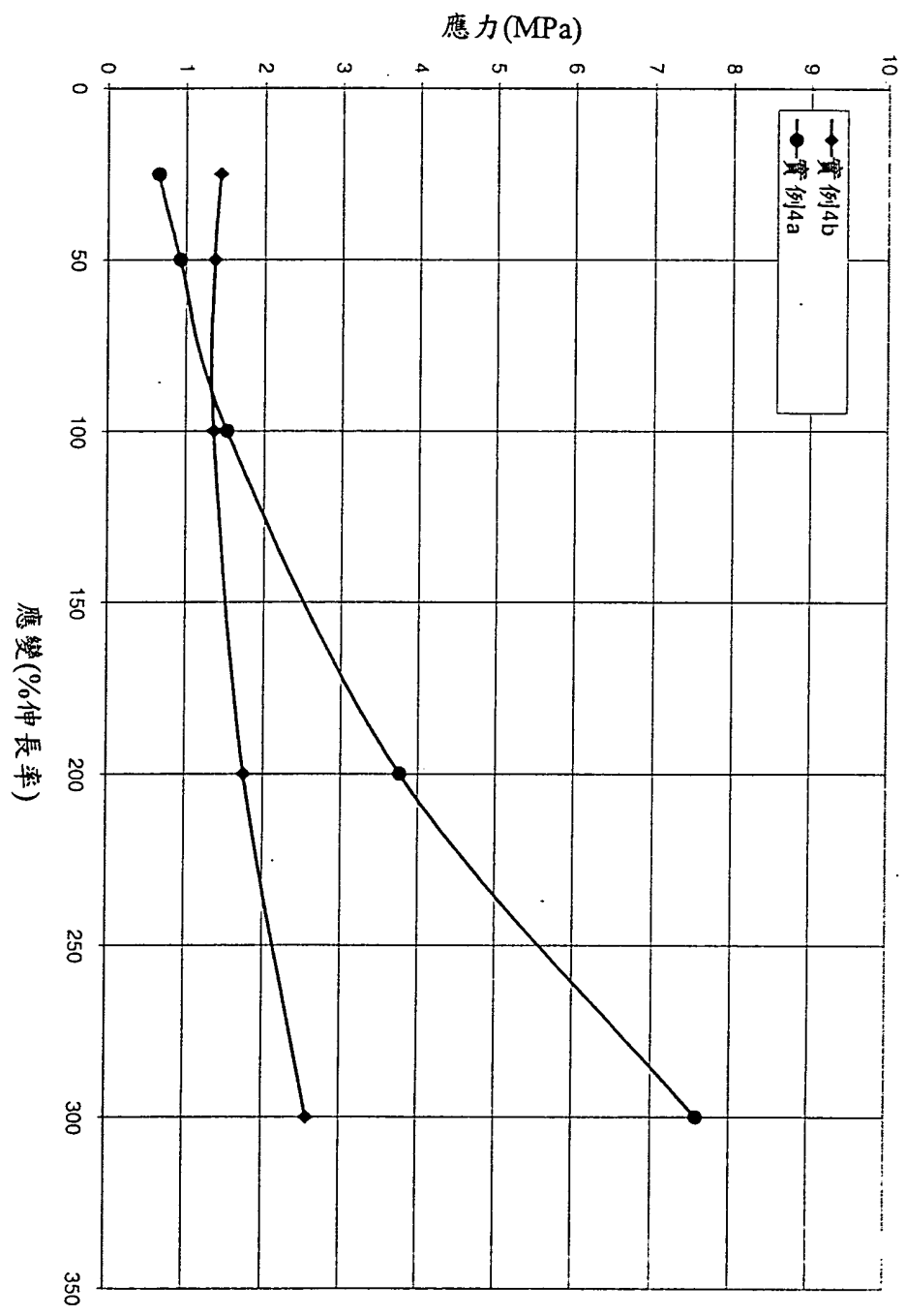


圖 8

(一)、本案指定代表圖爲：第 1 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

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



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93103257

※ 申請日期：93.02.12

※IPC 分類：C08J

一、發明名稱：(中文/英文)

被填充的彈性體摻合物及其製法

FILLED ELASTOMERIC COMPOUNDS AND METHODS FOR
PREPARING SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

朗盛公司

LANXESS INC.

☐ 指定 為應受送達人

代表人：(中文/英文)(簽章)

蔡君祥/CHOI, VICTOR KINGSLEY

住居所或營業所地址：(中文/英文)

加拿大安大略省沙尼亞市南維多街 1265 號

1265 VIDAL STREET SOUTH, SARNIA, ONTARIO N7T 7M2, CANADA

國 籍：(中文/英文)

加拿大/CANADA

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 雷珊帝/RESENDES, RUI

2. 歐格/ODEGAARD, SHAYNA

國 籍：(中文/英文)

1.2. 均為加拿大/CANADA

六、申請專利範圍

Amended Claims in Chinese - Encl. (II)

(民國 99 年 3 月 24 日送呈)

(Submitted on March 24, 2010)

94年3月24日修正本

1. 一種製備被填充的鹵化丁基彈性體的方法，包括令至少一種礦物填料與至少一種含有至少一個鹼性含氮基團和至少一個羥基的有機化合物反應以形成預反應之填料，其中有機化合物包含伯醇基及經由亞甲基橋間隔之胺基，其可為分支的；及將至少一種鹵化丁基彈性體與預反應之填料及視情況之至少一種矽氮烷化合物混合。
2. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中，所述含有至少一個鹼性含氮基團和至少一個羥基的有機化合物選自由單乙醇胺、N,N-二甲基胺基乙醇、天然或者合成胺基酸或者蛋白質組成的組群。
3. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中，所述矽氮烷化合物是一種有機矽氮烷化合物。
4. 如申請專利範圍第 3 項的方法，其中，所述矽氮烷化合物是一種二矽氮烷化合物。
5. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中，礦物填料選自由普通的或者高分散性的矽石、矽酸鹽、粘土、石膏、氧化鋁、二氧化鈦、滑石及其混合物組成的組群。
6. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中，所述鹵化丁基彈性體為溴化丁基彈性體。
7. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中，所述含有至少一個鹼性含氮基團和至少一個羥基的有機化合物的量在 0.5—10 重量份數/100 重量份數彈性體的範圍。

六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項的方法，其中，
矽氮烷的量在 0.5-10 重量份數/100 重量份數彈性體範圍。
- 5 9. 一種改善被填充、硫化的彈性體組成物的抗磨強度的
方法，包括令至少一種礦物填料與至少一種含有至少
一個鹼性含氮基團和至少一個羥基的有機化合物反應
以形成預反應之填料，其中有機化合物包含伯醇基及
經由亞甲基橋間隔之胺基，其可為分支的；及將至少
10 一種鹵化丁基彈性體與預反應之填料及視情況之至少
一種矽氮烷化合物混合，以及硫化所述彈性體組成
物。

裝
訂
線