

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08K 5/544 (2006.01)

C08L 47/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410028354.3

[45] 授权公告日 2010 年 2 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100591717C

[22] 申请日 2004.2.13

[21] 申请号 200410028354.3

[30] 优先权

[32] 2003.2.13 [33] CA [31] 2418822

[73] 专利权人 朗盛公司

地址 加拿大安大略省

[72] 发明人 R·雷森德斯 S·奥德加尔德

[56] 参考文献

CN1303871 A 2001.7.18

EP1236766 A2 2002.9.4

审查员 寿建宏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 马崇德

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 8 页

[54] 发明名称

被填充硅石的弹性化合物

[57] 摘要

本发明提供一种制备被填充的卤化丁基弹性体的方法,包括将至少一种卤化丁基弹性体同至少一种矿物填料混合,在将所述填料同所述卤化丁基弹性体混合之前,所述矿物填料已同至少一种含有至少一个碱性含氮基团和至少一个羟基的有机化合物以及选择性与至少一种硅氮烷化合物反应过,并且可选择用硫或者其它硫化剂体系硫化被填充的弹性体。本发明具有的优点:(a)在制造或者随后使用由所述化合物制造的制品期间没有醇的挥发,(b)其使用硅石作为矿物填料以及一种含羟基和氨基的添加剂作为分散助剂,增强了被填充的卤化丁基弹性体的焦烧安全性,以及(c)同本领域当前公知的类似化合物相比,大大降低了化合物的成本。

1. 一种制备被填充的卤化丁基弹性体的方法，包括将至少一种卤化丁基弹性体同至少一种矿物填料混合，在将所述矿物填料同所述卤化丁基弹性体混合之前，所述矿物填料已同至少一种含有至少一个碱性含氮基团和至少一个羟基的有机化合物和同至少一种硅氮烷化合物反应过，其中所述硅氮烷化合物是一种有机硅氮烷化合物。

2. 如权利要求1所述的方法，其中，所述含有至少一个碱性含氮基团和至少一个羟基的有机化合物包括一个伯醇基团或者一个羧酸基团。

3. 如权利要求1所述的方法，其中，所述含有至少一个碱性含氮基团和至少一个羟基的有机化合物包括通过可为支链的亚甲桥而分开的一个伯醇基团和一个氨基。

4. 如权利要求1所述的方法，其中，所述含有至少一个碱性含氮基团和至少一个羟基的有机化合物包括通过可为支链的亚甲桥而分开的一个羧酸基团和一个氨基。

5. 如权利要求1—4中任一所述的方法，其中，所述含有至少一个碱性含氮基团和至少一个羟基的有机化合物选自由下列物质组成的组：单乙醇胺、N,N-二甲基氨基乙醇、天然或者合成氨基酸、天然或者合成蛋白质。

6. 如权利要求1—4中任一所述的方法，其中，所述硅氮烷化合物是一种二硅氮烷化合物。

7. 如权利要求1—4中任一所述的方法，其中，矿物填料选自由普通的或者高分散性的硅石、硅酸盐、粘土、石膏、氧化铝、二氧化钛、滑石及其混合物组成的组。

8. 如权利要求1—4中任一所述的方法，其中，所述卤化丁基弹性体为溴化丁基弹性体。

9. 如权利要求1—4中任一所述的方法，其中，所述含有至少一个碱性含氮基团和至少一个羟基的有机化合物的量在0.5—10重量份数/100重量份数弹性体的范围内。

10. 如权利要求1—4中任一所述的方法，其中，硅氮烷的量在0.5—10重量份数/100重量份数弹性体范围内。

11. 一种增强被填充、硫化的弹性体组合物的抗磨强度的方法，该组合合物包括至少一种卤化丁基弹性体，所述方法包括将所述卤化丁基弹性体同所述至少一种矿物填料混合，并且所述的矿物填料在与所述卤化丁基弹性体混合之前已与至少一种有机化合物和与一种硅氮烷化合物反应过，所述有机化合物含有至少一个碱性含氮基团和至少一个羟基，且所述硅氮烷化合物是一种有机硅氮烷化合物，以及硫化所述弹性体组合物。

被填充硅石的弹性化合物

技术领域

本发明涉及被填充硅石的卤化丁基弹性体，特别是溴丁基弹性体（BIIR）。

背景技术

众所周知，增强填料例如碳黑和硅石可显著改善弹性化合物的强度和疲劳特性。弹性体和填料之间发生的化学相互作用也是公知的。例如，碳黑和高度不饱和弹性体例如聚丁二烯（BR）和苯乙烯-丁二烯共聚物（SBR）之间发生良好的相互作用是由于有大量的碳-碳双键存在于这些共聚物中。丁基弹性体中的碳-碳双键仅为 BR 或者 SBR 中的十分之一或者更少，且公知由丁基弹性体制备的化合物很少同碳黑发生相互作用。例如，通过将碳黑同 BR 和丁基弹性体的组合物混合而制备的化合物导致包含大部分碳黑的 BR 区域和几乎不包含碳黑的丁基区域。丁基化合物的抗磨强度差也是公知的。

加拿大专利申请 2,293,149 中，公开通过将卤化丁基弹性体和硅石以及特定硅烷组合来制备性能改进大的被填充丁基弹性体组合物是可能的。这些硅烷用作卤化丁基弹性体和填料之间的分散剂和链接剂。然而使用硅烷的一个缺点是，在制备过程中以及可能在使用通过上述方法制备的制品期间存在醇的挥发。此外，硅烷大量增加了所制备制品的成本。

共同未决的加拿大专利申请 2,339,080 中公开被填充的卤化丁基弹性体化合物包括一些有机化合物，该有机化合物含有至少一个碱性含氮基团和至少一个羟基，该弹性体化合物增强了卤化丁基弹性体和碳黑以及矿物填料的相互作用，从而改进化合物的特性，例如抗拉强度和抗磨强度（DIN）。

共同未决的加拿大申请 CA-2,368,363 中公开被填充的卤化丁基弹性体合成物，在有机化合物和至少一种硅氮烷化合物存在的情况下，该合成物包括卤化丁基弹性体和至少一种矿物填料，上述有机化合物含有至少一个碱性含氮基团和至少一个羟基。然而，所述申请未记载用含有至少一个碱性含氮基团和至少一个羟基的有机物和硅氮烷化合物预改性的矿物填料。

发明内容

本发明提供一种制备合成物方法，该合成物包括卤化丁基弹性体和至少一种矿物填料，在将所述（预反应过的）填料同所述卤化丁基弹性体混合之前，所述矿物填料已经同至少一种有机化合物以及选择性与至少一种硅氮烷化合物反应，所述有机化合物含有至少一个碱性含氮基团和至少一个羟基。特别地，本发明提供了一种制备所述没有醇挥发的填料组合物的方法，并且同本领域公知的方法相比，大量降低了成本。

已发现卤化丁基弹性体同所述预反应过的填料的相互作用被增强，从而导致增强了化合物的特性，例如抗拉强度和抗磨强度（DIN）。这种类型的化合物被认为有助于将硅石分散和链接到卤化弹性体。

相应地，在另一方面，本发明提供了一种方法，该方法包括将卤化丁基弹性体同至少一种矿物填料混合和硫化制得的、被填充的卤化丁基弹性体，在将所述（预反应过的）填料同所述卤化丁基弹性体混合之前，所述矿物填料已经同至少一种有机化合物和任选地，同至少一种硅氮烷化合物反应过，所述有机化合物含有至少一个碱性含氮基团和至少一个羟基。

同预反应过的矿物填料（即，所述填料已经同至少一种有机化合物和选择性与至少一种硅氮烷化合物反应过，所述有机化合物含有至少一个碱性含氮基团和至少一个羟基）混合的卤化丁基弹性体可为同其它弹性体或弹性化合物混合的混合物。所述卤化丁基弹性体应占任何一种上述混合物的 5% 以上。优选地，所述卤化丁基弹性体至少占任何一种上述混合物的 10%。更优选地，所述卤化丁基弹性体至少占任何一种上述混合物的 50%。在大多数情况下，优选不使用混合物，而使用卤化丁基弹性体作为唯一的弹性体。但是，如果使用混合物，其它弹性体例如可以为天然橡胶，聚丁二烯，苯乙烯-丁二烯或者聚氯丁二烯或者是含有一种或多种上述弹性体的弹性体化合物。

被填充的卤化丁基弹性体可被硫化（即 **cured**，或译为固化）以获得一种具有改进特性，例如抗磨性，滚动阻力和附着摩擦力（即 **traction**，或译为牵引力，但下文统一使用“附着摩擦力”）的产品。可用硫实现硫化。优选地，硫量在 0.3—2.0 重量份数/100 重量份数橡胶的范围内。还可以 0.5—2 重量份数的量使用一种活化剂，例如为氧化锌。在硫化之前，还可将其它的组分例如十八酸、抗氧化剂或者催化剂（**accelerator**，或译为加速剂、促进剂）添加到弹性体中。然后用公知的方法实现硫的硫化。例如，参见“橡胶技术”（“**Rubber**

Technology”) (第3版, Chapman & Hall 出版, 1995) 的第2章“橡胶的合成和硫化”(“The Compounding and Vulcanization of Rubber”), 本文参考引用其所公开的涉及该步骤的内容。

还可使用其它公知的硫化卤化丁基弹性体的硫化剂。公知许多化合物可硫化卤化丁基弹性体, 例如 bis dieneophiles (例如间-苯基-二-马来酰胺, HVA2)、酚醛树脂、胺、氨基酸、过氧化物、氧化锌以及类似物。还可联合使用上述硫化剂。

在将本发明中被矿物填充的卤化丁基弹性体用硫硫化之前, 可将它同其它弹性体或者弹性化合物混合。

具体实施方案

用于此处的术语“卤化丁基弹性体”指一种氯化 and/或 溴化丁基弹性体。优选溴化丁基弹性体, 本文通过利用这种溴化丁基弹性体的实施例来解释本发明。然而, 应该理解的是, 本发明特别延及到氯化丁基弹性体的使用。

可通过溴化丁基橡胶(其为异烯烃、通常为异丁烯和一种共聚用单体、通常为 C_4 - C_6 共轭二烯共聚用单体的共聚物, 优选为异戊二烯-(溴化异丁烯-异戊二烯-共聚物 BIIR)) 获得溴化丁基弹性体。然而, 可使用不是共轭二烯的共聚用单体, 提及的有烷基取代的乙烯基芳香族共聚用单体, 例如为 C_1 - C_4 -烷基取代苯乙烯。商业上可获得的这样一种弹性体的实例是溴化异丁烯甲基苯乙烯共聚物(BIMS), 其中, 共聚用单体为对甲基苯乙烯。

通常, 溴化丁基弹性体包括 0.1—10 重量百分比的、衍生自二烯(优选为异戊二烯)的重复单元和 90—99.9 重量百分比的、衍生自异烯烃(优选为异丁烯)的重复单元(基于聚合物中的烃含量)以及 0.1—9 重量百分比的溴(基于溴化丁基聚合物)。典型的溴化丁基聚合物具有的分子量按照 DIN53523 (ML1+8, 125°C) 被表示为门尼粘度, 其在 25—60 的范围内。

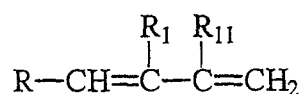
为用于本发明, 溴化丁基弹性体优选含有 0.5—5 重量百分比的、衍生自异戊二烯的重复单元(基于聚合物中的烃含量)和 95—99.5 重量百分比的、衍生自异丁烯的重复单元(基于聚合物中的烃含量)以及 0.2—3 重量百分比、优选为 0.75—2.3 重量百分比的溴(基于溴化丁基聚合物)。

可将稳定剂添加到溴化丁基弹性体中。适宜的稳定剂包括硬脂酸钙和受阻酚, 优选的使用量在 0.5—5 重量份数/100 重量份数溴化丁基橡胶(phr)的范

围内。

适宜的溴化丁基弹性体的实例包括可从 Bayer 公司购买的 Bayer Bromobutyl®2030, Bayer Bromobutyl ®2040 (BB2040), 和 Bayer Bromobutyl ®X2。Bayer BB2040 具有的门尼粘度 (ML1+8@ 125°C) 为 39±4, 2.0±0.3wt % 的溴含量和约 500,000 克/摩尔的重量平均分子量。

用于本发明方法中的溴化丁基弹性体还可为溴化丁基橡胶和一种基于共轭二烯单体的聚合体的接枝共聚物。我们共同未决的加拿大专利申请 2,279,085 涉及通过将固体溴化丁基橡胶同一种基于共轭二烯单体的固体聚合体混合制备这种接枝共聚物的方法, 所述单体也含有一些 C-S-(S)_n-C 键, 此处的 n 为 1—7 之间的整数, 在高于 50°C 的温度和足够实现接枝的时间条件下进行混合。本文参考引用其所公开的涉及该步骤的内容。所述接枝共聚物的溴化丁基弹性体可为前述中的任意一种。可结合到接枝共聚物中的共轭二烯通常具有的结构式为:



其中, R 为氢原子或者含有 1—8 个碳原子的烷基基团, R₁ 和 R₁₁ 可相同或不同, 且其选自氢原子和含有 1—4 个碳原子的烷基基团组成的组。一些代表性而非限制性的适宜共轭二烯的实例包括 1,3-丁二烯、异戊二烯、2-甲基-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-丁二烯以及类似物。优选的共轭二烯单体含有 4—8 个碳原子, 特别优选 1,3-丁二烯和异戊二烯。

基于共轭二烯单体的聚合体可为均聚体, 或为两个或多个共轭二烯单体的共聚物, 或为同一个乙烯基芳族单体的共聚物。

选择使用的乙烯基芳族单体应可同所使用的共轭二烯单体共聚合。通常, 可使用任意一种公知的、可同有机碱金属引发剂聚合的乙烯基芳族单体。这样的乙烯基芳族单体通常含有 8—20 个碳原子, 优选含有 8—14 个碳原子。一些可这样共聚合的乙烯基芳族单体的实例包括苯乙烯、α-甲基苯乙烯、多种烷基苯苯乙烯包括对甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、1-乙烯基萘, 2-乙烯基萘, 4-乙

烯基甲苯以及类似物。优选苯乙烯单独同 1,3-丁二烯共聚合或者同 1,3-丁二烯和异戊二烯产生三聚作用。

可单独使用所述卤化丁基弹性体或者同以下的其它弹性体联合使用, 例如为:

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

IR – 聚异戊二烯

SBR – 苯乙烯/丁二烯的共聚物, 其中, 苯乙烯的含量为 1—60 重量%, 优选 20—50 重量%

IIR – 异丁烯/异戊二烯共聚物

NBR – 丁二烯/丙烯腈共聚物, 其中, 丙烯腈的含量为 5—60 重量%, 优选 10—40 重量%

HNBR – 部分氢化或者完全氢化的 NBR

EPDM – 乙烯/丙烯/二烯烃的共聚物

所述填料由矿物颗粒组成, 实例包括硅石、硅酸盐、粘土 (例如斑脱土)、石膏、氧化铝、二氧化钛、滑石及类似物, 以及其混合物。

实例还可为:

- 高分散性的硅石, 例如通过硅酸盐溶液的沉淀或者卤化硅的高温水解来制备, 其比表面积为 5—1000 m²/g, 优选为 20—400 m²/g (BET 比表面积), 且其初级粒子尺寸为 10—400nm, 所述硅石还可同其它金属氧化物例如 Al、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr 和 Ti 的金属氧化物以混合氧化物的形式任意存在;
- 合成硅酸盐, 例如硅酸铝和碱土金属硅酸盐;
- 硅酸镁或者硅酸钙, 其 BET 比表面积为 20—400 m²/g 以及初级颗粒直径为 10—400nm;
- 天然硅酸盐, 例如高岭土以及其它天然存在的硅石;
- 玻璃纤维和玻璃纤维产物 (消光, 压出物) 或者玻璃微球;
- 金属氧化物, 例如氧化锌、氧化钙、氧化镁和氧化铝;
- 金属碳酸盐, 例如碳酸镁、碳酸钙和碳酸锌;
- 金属氢氧化物, 例如氢氧化铝和氢氧化镁;

或者其组合物。

上述矿物颗粒在其表面具有羟基基团，使得其具有亲水性和疏油性。这加剧了在填料颗粒和丁基弹性体之间获得良好相互作用的困难。在许多用途上，优选的矿物是硅石，特别是通过硅酸钠的二氧化碳沉淀制备的硅石。

根据本发明，适宜使用干燥过的无定形硅石颗粒，其平均团聚颗粒尺寸为1—100微米，优选为10—50微米，最优选为10—25微米。优选尺寸小于5微米和大于50微米的团聚颗粒的体积百分数低于10。此外，按照DIN (Deutsche Industrie Norm) 66131 测量方法，适宜的干燥过的无定形硅石具有50—450平方米/克的BET表面积；按照DIN53601 测量方法，150—400克/100克硅石的DBP吸附和按照DIN ISO787/11 测量方法，0—10重量百分数的干燥损失。适宜的硅石填料可从PPG Industries Inc.购买商标为HiSil®210、HiSil®233和HiSil®243的产品。适宜的还有Bayer AG的Vulkasil®S和Vulkasil®N。

所述矿物填料也可同公知的非矿物填料联合使用，非矿物填料例如：

- 碳黑；通过灯黑、炉黑或者气黑方法制备用于此处的碳黑，例如为SAF、ISAF、HAF、FEF或者GPF，且所述碳黑的BET比表面积为20—200m²/g；
- 或者
- 橡胶凝胶，特别是那些基于聚丁二烯、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)的橡胶凝胶。

非矿物填料一般不在本发明的卤化丁基弹性体合成物中用作填料，但在一些实施例中，它们可以，以达40phr的量存在。在这些情况下，按重量计算，优选矿物填料至少占填料总的重量的55%。如果将本发明卤化丁基弹性体的合成物同另一种弹性体合成物混合，则其它合成物可以包括矿物和/或非矿物填料。

所述硅氮烷化合物可具有一个或多个硅氮烷基团，例如为二硅氮烷。优选有机硅氮烷化合物。其实例包括但不限于六甲基二硅氮烷(HDMZ)、七甲基二硅氮烷、1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、1,3-二(氯甲基)四甲基二硅氮烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷和1,3-二苯基四甲基二硅氮烷。

所述含有至少一个碱性含氮基团和至少一个羟基的有机化合物不局限于特殊类型的化合物。其实例包括蛋白质、天冬氨酸、6-氨基己酸以及其它含有氨基和醇官能团的化合物，例如为二乙醇胺和三乙醇胺。优选地，所述含有至少

一个碱性含氮基团和至少一个羟基的有机化合物包括通过亚甲桥隔开的一个伯醇基团和一个氨基，所述亚甲桥可为支链。此类化合物具有通式 HO-A-NH_2 ，其中，A 代表 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 的烯烃基基团，其为直链或支链。

更优选地，两种官能团间的亚甲基数目应在 1—4 的范围内。优选的添加剂实例包括乙醇胺和 N,N-二甲基氨基乙醇 (DMAE)。

将要加入到卤化丁基弹性体中的、预反应过的填料的量可在很宽的范围之间变化。所述填料的典型用量为 20-250 重量份数/100 重量份数弹性体，优选为 30—100 重量份数/100 重量份数弹性体，更优选为 40—80 重量份数/100 重量份数弹性体。在硅氮烷化合物存在的情况下，包含在所述填料中的硅氮烷化合物的量通常为 0.3—10 重量份数/100 重量份数弹性体，优选为 0.5—6 重量份数/100 重量份数弹性体，更优选为 1—5 重量份数/100 重量份数弹性体。包含在所述填料中的含有羟基和氨基的化合物的量通常为 0.5—10 重量份数/100 重量份数弹性体，优选为 1—3 重量份数/100 重量份数弹性体。在将预反应过的填料同弹性体混合之前，将矿物填料同至少一种有机化合物和选择性与至少一种硅氮烷化合物反应，所述有机化合物含有至少一个碱性含氮基团和至少一个羟基。通过快速搅拌将矿物填料（例如硅石，如 HiSil®233）悬浮在有机稀释液（例如己烷）中来实现填料和所述含有至少一个碱性含氮基团和至少一个羟基的有机化合物以及选择性与所述硅氮烷化合物之间的反应（填料的衍生作用）。一旦获得了稳定的悬浮液，就可添加适当量的所述含有至少一个碱性含氮基团和至少一个羟基的有机物和选择性加入的硅氮烷化合物和/或其它添加剂。在完成反应之后（优选为 8 小时之后），将预反应过的填料从有机相分离并干燥（可选择，在真空中达到恒定重量）。

此外，高达 40 重量份数/100 重量份数弹性体、优选 5—20 重量份数/100 重量份数的加工油可存在于含有预反应过的填料和弹性体的最终混合物中。此外，润滑油、例如脂肪酸（如十八酸）可以高达 3 重量份数、更优选以高达 2 重量份数的量存在。

适宜地，在 25—200℃ 的温度范围内将卤化丁基弹性体、预反应过的填料和任选其它填料混合在一起。优选混合步骤中的一个步骤的温度高于 60℃，特别优选温度在 90—150℃ 的范围内。通常，混合时间不超过 1 小时，通常适当的时间为 2—30 分钟。适宜在双辊筒混合器中进行混合，所述混合器可将填

料很好地分散在弹性体中。还可在 Banbury 混合器或者 Haake 或 Brabender 微型密闭式混合器中进行混合。挤压机也可以提供良好的混合，且还具有另一个优点就是允许更短的混合时间。以两步或更多步进行混合也是可能的。此外，可在不同的设备中进行混合，例如，一阶段在密闭式混合器中进行，另一阶段在挤压机中进行。

填料和卤化丁基弹性体之间相互作用的增强导致被填充的弹性体特性的增强改进。这些增强改进的特性包括更高的抗拉强度、更高的抗磨强度、更低的渗透性以及更好的动力特性。这使得被填充的弹性体特别适宜于许多应用，其包括但不限于，用于汽车外带和轮台侧壁、轮胎内衬、油罐衬里、胶皮管、辊子、输送带、硫化胶囊、防毒面具、药用外壳和衬垫。

在本发明的一个优选实施方案中，在一个双辊碾磨机中以额定的碾磨温度（25℃）将溴化丁基弹性体、预反应过的硅石颗粒以及可选择的加工油添加剂混合，然后，将混合后的化合物放置在双辊碾磨机中，并在高于 60℃ 的温度下混合。优选混合的温度不要太高，更优选温度不超过 150℃，这是因为更高的温度可导致过度硫化，从而阻止后续处理。在不超过 150℃，将上述四种成分混合所得的产物是一种具有良好应力/应变特性化合物，且其在加有硫化剂的加热辊中很易被进一步处理。

本发明被填充的卤化丁基橡胶合成物，特别是被填充的溴化丁基橡胶合成物具有许多用处，但特别提及的是在汽车外带合成物中的使用。

用下述实施例进一步说明本发明。

实施例

测试说明

抗磨强度：

DIN53-516（60 粗磨砂纸）

动力特性试验：

通过使用 Alpha Technologies 测量 RPA，在 100℃，以 6cpm 的频率操作 RPA2000。以 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50 和 90° 的应变测量应变扫描。通过在 170℃，硫化一个大薄板达 $t_{c90}+5$ 分钟来制备应力应变试样，之后干燥该适当的试样。在 70℃ 进行试验。

硫化流变测定法：

ASTM D 52—89 MDR2000E 流变仪, 1°弧度和 1.7Hz

成分和总的混合步骤的说明

Hi-Sil®233-硅石——PPG 的产品

Sunpar®2280—Sun Oil 制备的石蜡族油

Maglite®D—CP Hall 制备的氧化镁

溴化丁基弹性体（在所用情况下均为商用 Bayer®溴化丁基 2030）、硅石、油和预反应过的填料以下述任一方式混合：

- i) 以 77rpm 操作切向 Banbury 密闭式混合器，同时使用 Mokon 将温度调节设定到 40°C。混合化合物的总时间为 6 分钟。最终的橡胶温度在 140—180°C。
- ii) 一个 $10^{11} \times 20^{11}$ 的双辊碾磨机的辊子以 24rpm 和 32rpm 运行。所述研磨辊被设定为 25°C，且合成的总时间为 10 分钟。然后“热处理”被混合的化合物再达 10 分钟，且辊子的温度为 110°C。最终的橡胶温度为 125°C。

然后将硫化剂添加到冷却的试样中，碾磨机的温度为 25°C。

实施例 1a 和 1b（比较例）

下述实施例同在溴化丁基合成物（1b）中非官能化的硅石的使用相比，说明在溴化丁基合成物（1a）中 HMDZ 官能化的硅石的使用。通过快速搅拌从而在己烷中悬浮 HiSi®233 来制备官能化的硅石。一旦获得了稳定的悬浮液，就用一次性注射器添加规定量的 HMDZ。在搅拌条件下，允许官能化反应进行 8 小时。此时，将硅石从有机相中分离出来并在 60°C 干燥至恒定重量。使用 $10^{11} \times 20^{11}$ 的碾磨机混合随后通过官能化（1a）硅石和非官能化（1b）硅石制备的溴化丁基合成物（1a）和（1b）。合成步骤涉及在室温下，将溴化丁基（BB2030）同硅石混合在 $10^{11} \times 20^{11}$ 碾磨机中。一旦硅石进入到 BB2030 中，在碾磨机中以 110°C 的温度热处理所述合成物。随后使用 $10^{11} \times 20^{11}$ 碾磨机，在室温下添加硫化剂（硫、十八酸和氧化锌）。表 1 给出了有关硅石和随后溴化丁基合成物的制备细节。

所得合成物的物理特性列于表 2 中。正如可从这些数据中看到的一样，与以类似方式但使用未改性的 HiSil 233 制备的对比合成物(1b)相比，HMDZ 官能化硅石（1a）的使用大大降低了所述合成物的 DIN 磨耗体积损失。有趣地是，同对比合成物相比，使用 HMDZ 官能化的硅石制备的合成物被发现具有更长的 t03 时间（Mooney 焦化指示，t03 时间越大，焦化安全性越好）。

使用 HMDZ 官能化的硅石制备的合成物的 RPA 分析(图 1)显示,同基于未改性的 HiSil 233 的对比合成物相比,在填料的分布方面显著增强,这正如在低应变下 G^* 值更低所证明的一样。应力-应变图(图 2)显示所述合成物 and 对比合成物之间几乎没有区别。

实施例 2a (根据本发明) 和 2b (比较例)

下述实施例同在溴化丁基合成物(2b)中非官能化的硅石的使用相比,说明在溴化丁基合成物(2a)中 DMAE 官能化的硅石的使用。通过快速搅拌从而在己烷中悬浮 HiSi®233 来制备官能化的硅石。一旦获得了稳定的悬浮液,就用一次性注射器添加规定量的 DMAE。在搅拌条件下,允许官能化反应进行 8 小时。此时,将硅石从有机相中分离出来并在 60°C 干燥至恒定重量。使用 $10^{11} \times 20^{11}$ 的碾磨机混合随后通过官能化硅石(2a)和非官能化硅石(2b)制备的溴化丁基合成物。合成步骤涉及在室温下,将溴化丁基(BB2030)同硅石混合在 $10^{11} \times 20^{11}$ 碾磨机中。一旦硅石进入 BB2030 中,在碾磨机中以 110°C 的温度热处理所述合成物。随后使用 $10^{11} \times 20^{11}$ 碾磨机,在室温下添加硫化剂(硫、十八酸和氧化锌)。表 3 给出了有关硅石和随后溴化丁基合成物的制备细节。

所得合成物的物理特性列于表 4 中。正如可从这些数据中看到的一样,同以类似方式,但使用未改性的 HiSil 233 制备的对比合成物和合成物(1a)相比, DMAE 官能化硅石的使用大大降低了所述合成物的 DIN 磨耗体积损失。重要地,同对比合成物相比,使用 DMAE 官能化的硅石制备的合成物被发现具有的 t03 时间仅稍低一点。但是,同经由传统混合方法将 DMAE 添加到 BB2030 和 HiSil 233 的混合物中的合成物相比,其 t03 时间长很多(参见共同未决的加拿大专利申请 2,339,080)。

使用 DMAE 官能化的硅石制备的合成物的 RPA 分析(图 3)显示,同基于未改性的 HiSil 233 的对比合成物相比,在填料的分布方面显著增强,这正如在低应变下 G^* 值更低所证明的一样。应力-应变图(图 4)显示,同对比合成物相比,增强的程度大量提高。

实施例 3a (根据本发明) 和 3b (比较例)

下述实施例同在溴化丁基合成物(3b)中非官能化的硅石的使用相比,说明在溴化丁基合成物(3a)中 HMDZ/DMAE 官能化的硅石(使用量相当于最终溴化丁基化合物中的 HMDZ 为 1.45phr 和 DMAE 为 2.8phr)的使用。通过快速

搅拌从而在己烷中悬浮 HiSil 233 来制备官能化的硅石。一旦获得了稳定的悬浮液,就用一次性注射器添加规定量的 HMDZ 和 DMAE。在搅拌条件下,允许官能化反应进行 8 小时。此时,将硅石从有机相中分离出来并在 60°C 干燥至恒定重量。使用 $10^{11} \times 20^{11}$ 的碾磨机混合随后通过官能化硅石 (3a) 和非官能化硅石 (3b) 制备的溴化丁基合成物。合成步骤涉及在室温下,将溴化丁基 (BB2030) 同硅石混合在 $10^{11} \times 20^{11}$ 碾磨机中。一旦硅石进入 BB2030 中,在碾磨机中以 110°C 的温度热处理所述合成物。随后使用 $10^{11} \times 20^{11}$ 碾磨机,在室温下添加硫化剂(硫、十八酸和氧化锌)。表 5 给出了有关硅石和随后溴化丁基合成物的制备细节。

所得合成物的物理特性列于表 6 中。正如可从这些数据中看到的一样,与以类似方式但使用未改性的 HiSil 233 制备的对比合成物和合成物 1a 及 2a 相比,HMDZ/DMAE 官能化硅石的使用大大降低了所述化合物的 DIN 磨耗体积损失。重要地是,同对比合成物相比,使用 HMDZ/DMAE 官能化的硅石制备的合成物被发现具有更长的 t_{03} 时间。如前述实施例一样,同经由传统混合方法将 HMDZ 和 DMAE 添加到 BB2030 和 HiSil 233 的混合物中的合成物相比,其 t_{03} 时间长很多(参见共同未决的加拿大专利申请 2,339,080)。

使用 HMDZ/DMAE 官能化的硅石制备的合成物的 RPA 分析(图 5)显示,同基于未改性的 HiSil 233 的对比合成物相比,在填料的分布方面显著增强,这正如在低应变下 G^* 值更低所证明的一样。重要地是,已被 HMDZ 和 DMAE 改性(对照实施例 1 和实施例 2)的硅石使得填料分布的程度增强了。应力-应变图(图 6)显示,同对比合成物相比,增强的程度大量提高。

实施例 4a (根据本发明) 和 4b (比较例)

下述实施例同在溴化丁基合成物 (4b) 中非官能化的硅石的使用相比,说明在溴化丁基合成物 (4a) 中 HMDZ/DMAE 官能化的硅石(使用量相当于最终溴化丁基化合物中的 HMDZ 为 1.45phr 和 DMAE 为 3phr)的使用。通过快速搅拌从而在己烷中悬浮 HiSil 233 来制备官能化的硅石。一旦获得了稳定的悬浮液,就用一次性注射器添加规定量的 HMDZ 和 DMAE。在搅拌条件下,允许官能化反应进行 8 小时。此时,将硅石从有机相中分离出来并在 60°C 干燥至恒定重量。使用 $10^{11} \times 20^{11}$ 的碾磨机混合随后通过官能化硅石 (4a) 和非官能化硅石 (4b) 制备的溴化丁基合成物。合成步骤涉及在室温下,将溴化丁基

(BB2030) 同硅石混合在 10¹¹×20¹¹ 碾磨机中。一旦硅石进入 BB2030 中，在碾磨机中以 110℃ 的温度热处理所述合成物。随后使用 10¹¹×20¹¹ 碾磨机，在室温下添加硫化剂（硫、十八酸和氧化锌）。表 7 给出了有关硅石和随后的溴化丁基合成物的制备细节。

所得合成物的物理特性列于表 8 中。正如可从这些数据中看到的一样，与以类似方式，但使用未改性的 HiSil 233 制备的对比合成物和合成物 1a 及 2a 相比，HMDZ/DMAE 官能化硅石的使用大大降低了所述化合物的 DIN 磨耗体积损失。重要地，同对比合成物相比，使用 HMDZ/DMAE 官能化的硅石制备的合成物被发现具有更长的 t03 时间。如前述实施例一样，同经由传统混合方法将 HMDZ 和 DMAE 添加到 BB2030 和 HiSil 233 的混合物中的合成物相比，其 t03 时间长很多（参见共同未决的加拿大专利申请 2,339,080）。

使用 DMAE 官能化的硅石制备的合成物的 RPA 分析（图 7）显示，同基于未改性的 HiSil 233 的对比合成物相比，在填料的分布方面显著增强，这正如在低应变下 G*值更低所证明的一样。重要地是，已被 HMDZ 和 DMAE 改性（对照实施例 1 和实施例 2）的硅石使得填料分布的程度增强了。应力-应变图（图 8）显示，同对比合成物相比，增强的程度大量提高。

上述详细的实施例用于说明在溴化丁基化合物中使用预官能化的硅石的优点。用 HMDZ 官能化的硅石制备的合成物被发现具有增强水平的填料分散性、抗磨强度（DIN）和焦烧安全性。但是，用 DMAE 或者 HMDZ/DMAE 官能化的硅石制备的合成物获得了最好的结果。特别地，用 DMAE 或者 HMDZ/DMAE 改性的硅石可以获得最好的特性平衡。

表1

硅石的制备		
硅石改性剂	2.9HMDZ	无
实施例	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
硅石	60	60
硫	0.5	0.5
十八酸	1	1
氧化锌	1.5	1.5

表 3

硅石的制备		
硅石改性剂	3.2DMAE	无
实施例	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
硅石	60	60
硫	0.5	0.5
十八酸	1	1
氧化锌	1.5	1.5

表 5

硅石的制备		
硅石改性剂	1.45HMDZ/2.8DMAE	无
实施例	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
硅石	60	60

硫	0.5	0.5
十八酸	1	1
氧化锌	1.5	1.5

表7

硅石的制备		
硅石改性剂	1.45HMDZ/3.0DMAE	无
实施例	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
硅石	60	60
硫	0.5	0.5
十八酸	1	1
氧化锌	1.5	1.5

表2

应力应变 (哑铃型试样)		
实施例	1b	1a
硅石改性剂	无	2.9HMDZ
硫化时间 (min)	43	24
硫化温度 (°C)	170	170
哑铃型试样	型板 C	型板 C
试验温度 (°C)	23	23
肖氏硬度 A2 (pts.)	67	63
极限抗张强度 (MPa)	7.56	16.14
极限伸长率 (%)	715	530
应力 @ 25 (MPa)	1.43	1.11
应力 @ 50 (MPa)	1.36	1.26
应力 @ 100 (MPa)	1.35	1.61
应力 @ 200 (MPa)	1.75	3.15
应力 @ 300 (MPa)	2.57	6.45
DIN 磨耗		
磨耗体积损失 (mm ³)	418	225
化合物 MOONEY 焦化		
试验温度 (°C)	135	135
t 值 t03 (min)	15.31	>30
t 值 t18 (min)	>30	>30
MDR 硫化特性		
频率 (Hz)	1.7	1.7
试验温度 (°C)	170	170
弧度 (°)	1	1
试验持续时间 (min)	60	60
扭距量程 (dN.m)	100	100
记录数	654	2077
MH (dN.m)	26.14	23.41
ML (dN.m)	13.8	5.49
Δ MH-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
Δ t ¹ 50 - t ¹ 10 (min)	3.87	5.1

表4

应力应变 (哑铃型试样)		
实施例	2b	2a
硅石改性剂	无	3.2DMAE
硫化时间 (min)	43	24
硫化温度 (°C)	170	170
哑铃型试样	型板 C	型板 C
试验温度 (°C)	23	23
肖氏硬度 A2 (pts.)	67	53
极限抗张强度 (MPa)	7.56	19.9
极限伸长率 (%)	715	440
应力 @ 25 (MPa)	1.43	0.911
应力 @ 50 (MPa)	1.36	1.26
应力 @ 100 (MPa)	1.35	2.13
应力 @ 200 (MPa)	1.75	6.03
应力 @ 300 (MPa)	2.57	12.37
DIN 磨耗		
磨耗体积损失 (mm ³)	418	152
化合物 MOONEY 焦化		
试验温度 (°C)	135	135
t 值 t03 (min)	15.31	12.83
t 值 t18 (min)	>30	20.28
MDR 硫化特性		
频率 (Hz)	1.7	1.7
试验温度 (°C)	170	170
弧度 (°)	1	1
试验持续时间 (min)	60	60
扭矩量程 (dN.m)	100	100
记录数	654	2082
MH (dN.m)	26.14	22.89
ML (dN.m)	13.8	6.54
Δ MH-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
Δ t ¹ 50 - t ¹ 10 (min)	3.87	5.25

表6

应力应变 (哑铃型试样)		
实施例	3b	3a
硅石改性剂	无	1.45HMDZ/2.8DMAE
硫化时间 (min)	43	28
硫化温度 (°C)	170	170
哑铃型试样	型板 C	型板 C
试验温度 (°C)	23	23
肖氏硬度 A2 (pts.)	67	49
极限抗张强度 (MPa)	7.56	20.83
极限伸长率 (%)	715	553
应力 @ 25 (MPa)	1.43	0.765
应力 @ 50 (MPa)	1.36	1.02
应力 @ 100 (MPa)	1.35	1.61
应力 @ 200 (MPa)	1.75	4.29
应力 @ 300 (MPa)	2.57	9.45
DIN 磨耗		
磨耗体积损失 (mm ³)	418	208
化合物MOONEY 焦化		
试验温度 (°C)	135	135
t 值 t03 (min)	15.31	>30
t 值 t18 (min)	>30	>30
MDR 硫化特性		
频率 (Hz)	1.7	1.7
试验温度 (°C)	170	170
弧度 (°)	1	1
试验持续时间 (min)	60	60
扭矩量程 (dN.m)	100	100
记录数	654	2083
MH (dN.m)	26.14	18.55
ML (dN.m)	13.8	4.75
Δ MH-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
Δ t ¹ 50 - t ¹ 10 (min)	3.87	7.27

表 8

应力应变（哑铃型试样）		
实施例	4b	4a
硅石改性剂	无	1.45HMDZ/3.0DMAE
硫化时间（min）	43	28
硫化温度（℃）	170	170
哑铃型试样	型板 C	型板 C
试验温度（℃）	23	23
肖氏硬度 A2（pts.）	67	49
极限抗张强度（MPa）	7.56	21.18
极限伸长率（%）	715	542
应力 @ 25（MPa）	1.43	0.783
应力 @ 50（MPa）	1.36	1.05
应力 @ 100（MPa）	1.35	1.69
应力 @ 200（MPa）	1.75	4.75
应力 @ 300（MPa）	2.57	10.32
DIN 磨耗		
磨耗体积损失（mm ³ ）	418	160
化合物 MOONEY 焦化		
试验温度（℃）	135	135
t 值 t03（min）	15.31	26.48
t 值 t18（min）	>30	>30
MDR 硫化特性		
频率（Hz）	1.7	1.7
试验温度（℃）	170	170
弧度（°）	1	1
试验持续时间（min）	60	60
扭距量程（dN.m）	100	100
记录数	654	2084
MH（dN.m）	26.14	18.96
ML（dN.m）	13.8	4.87
Δ MH-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
Δ t ¹ 50 - t ¹ 10（min）	3.87	6.94

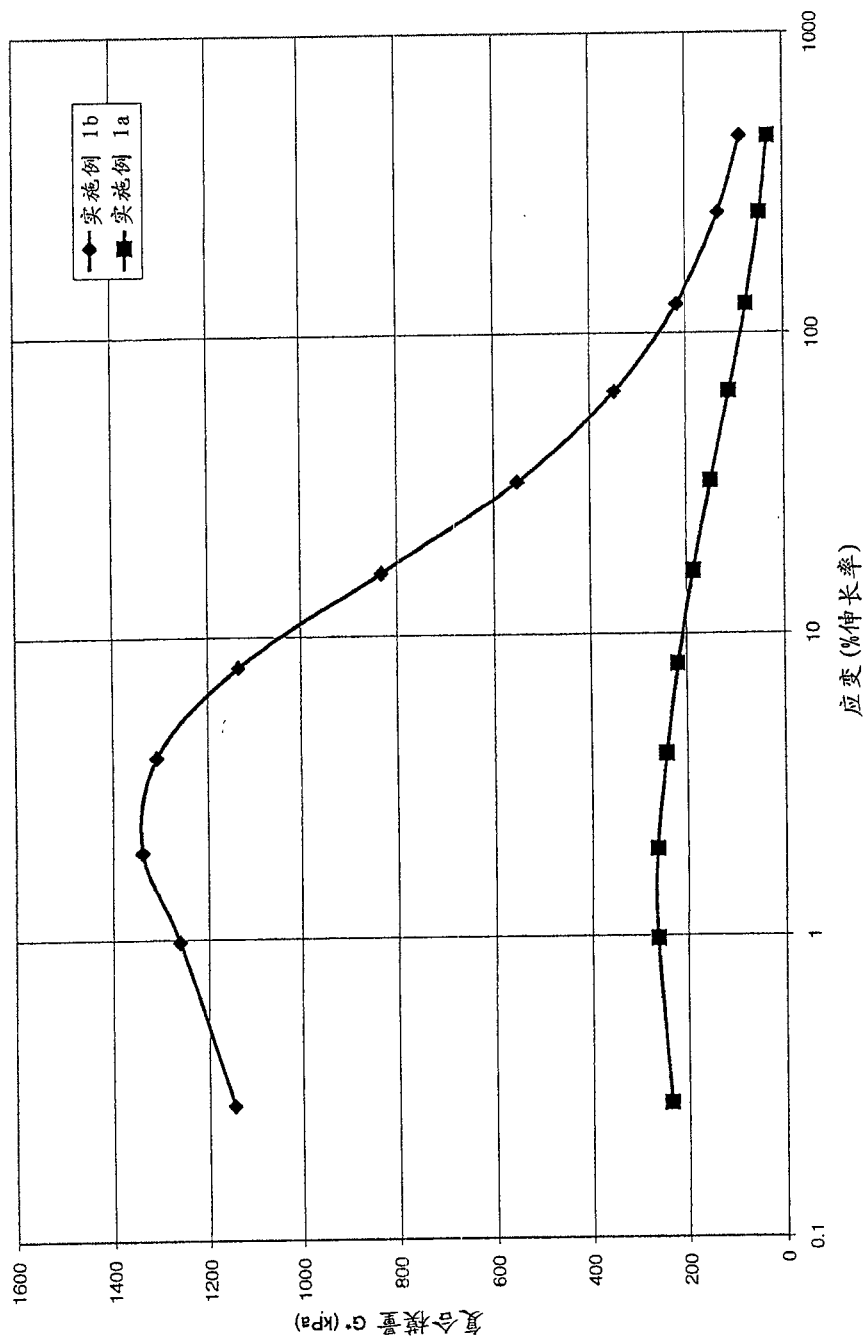


图 1

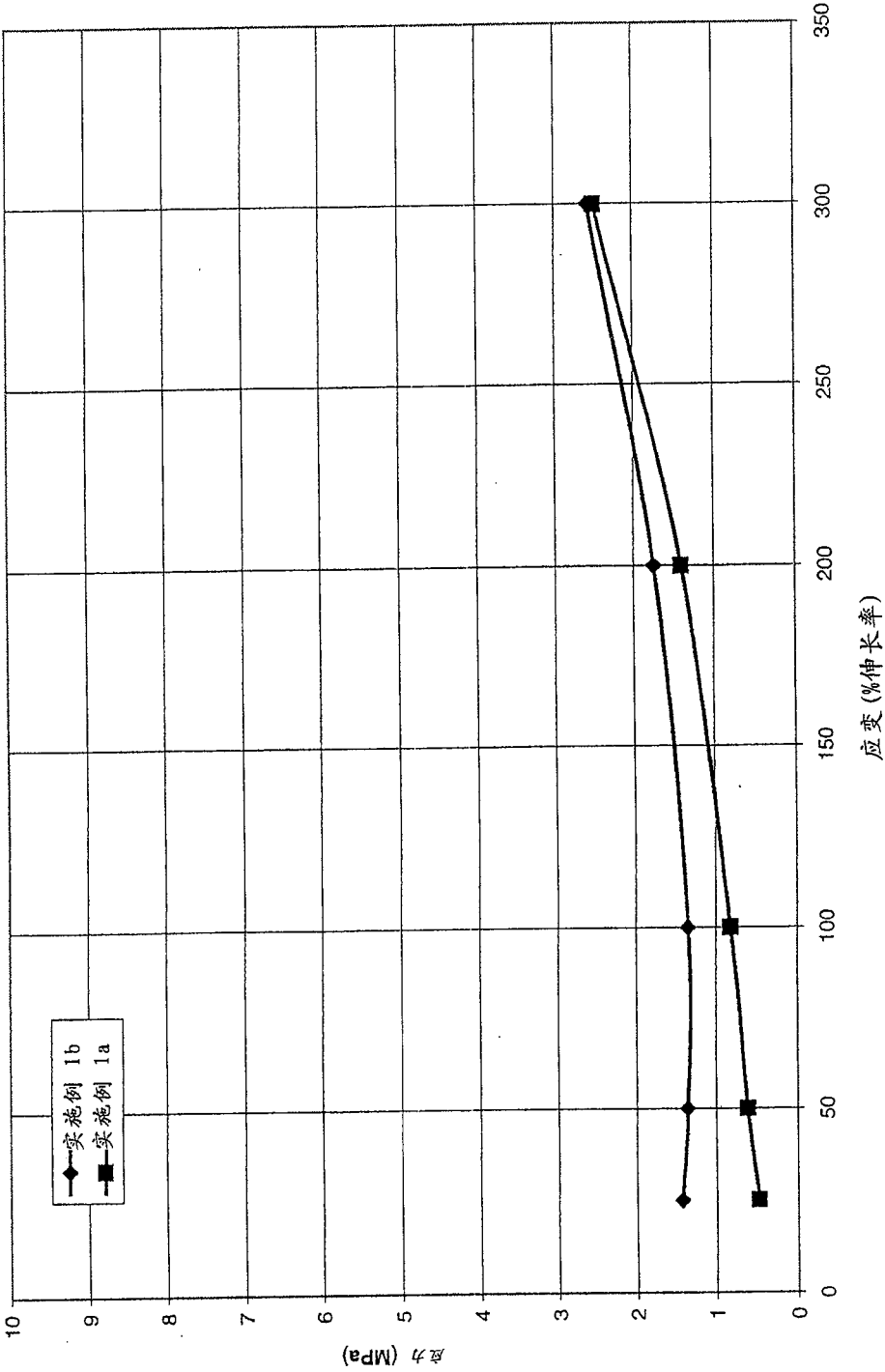


图 2

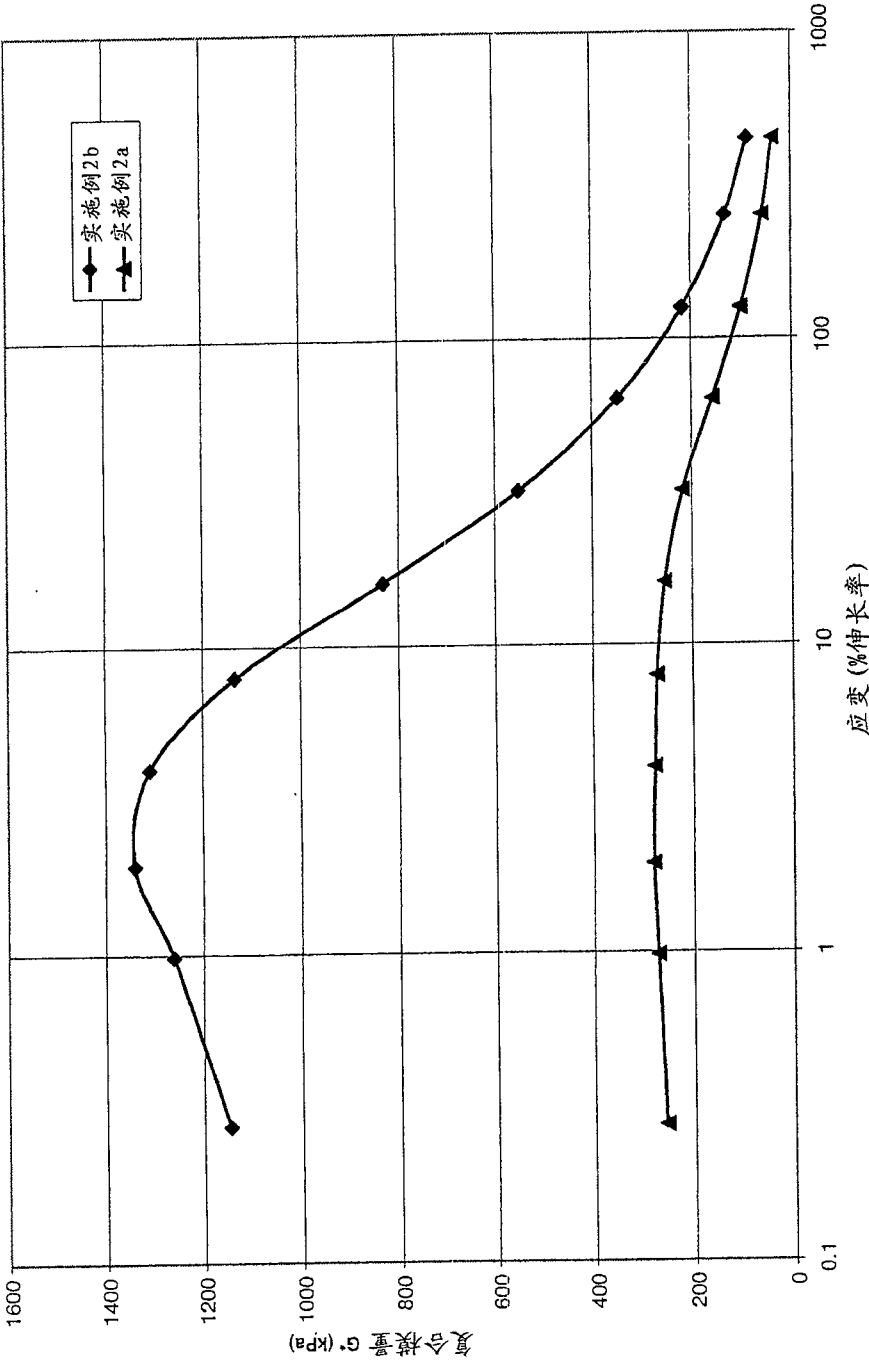


图 3

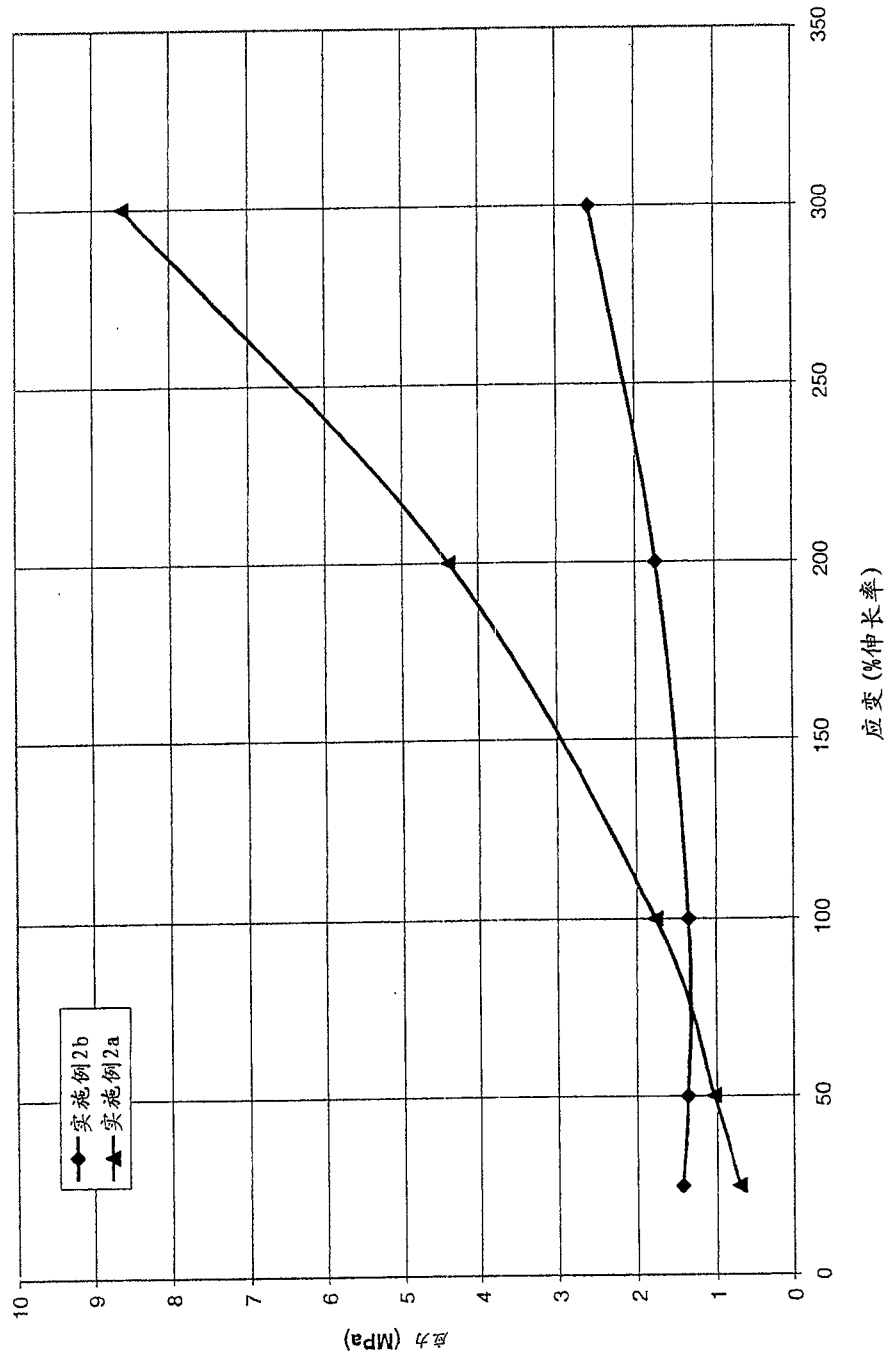


图 4

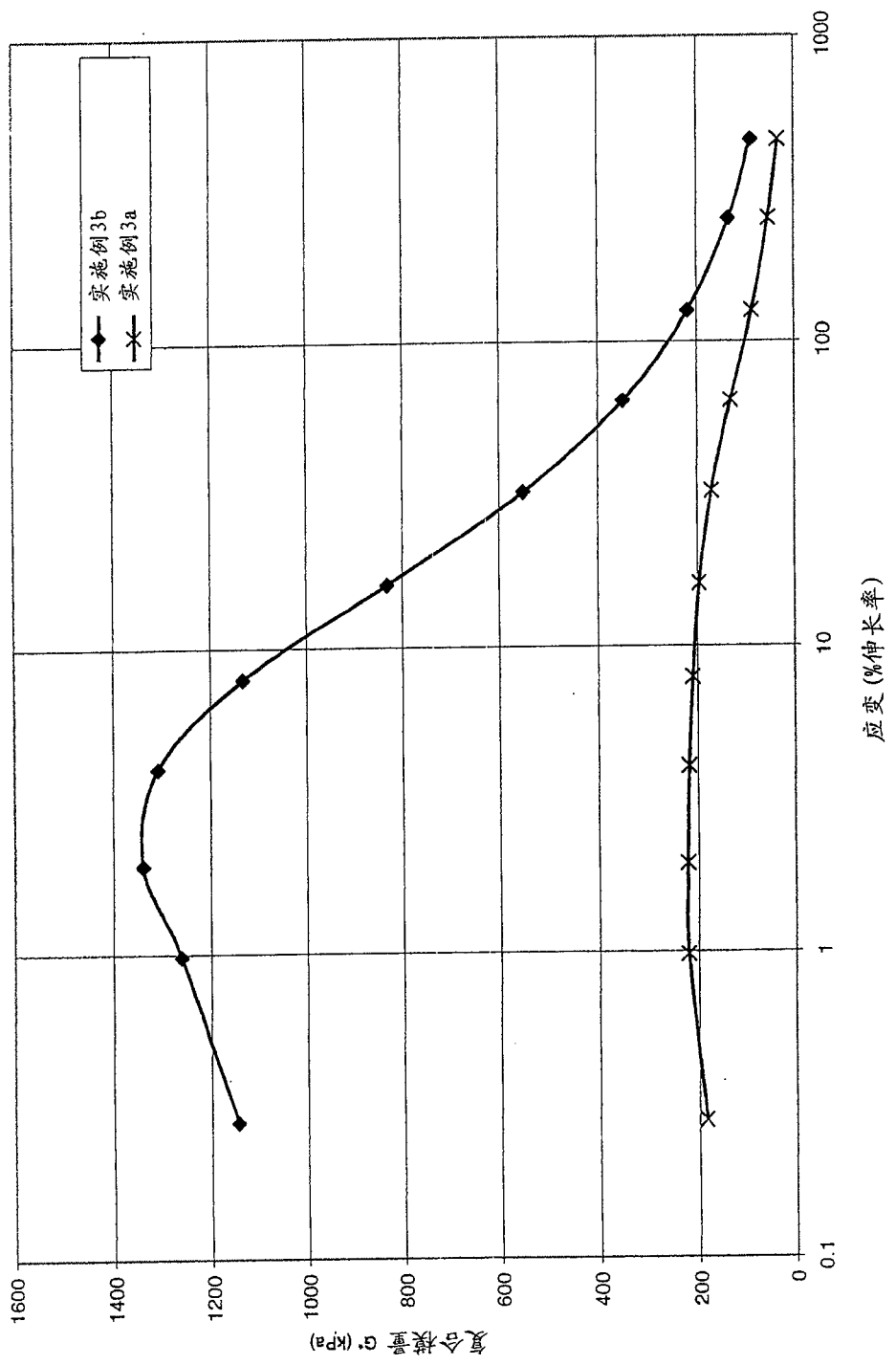


图 5

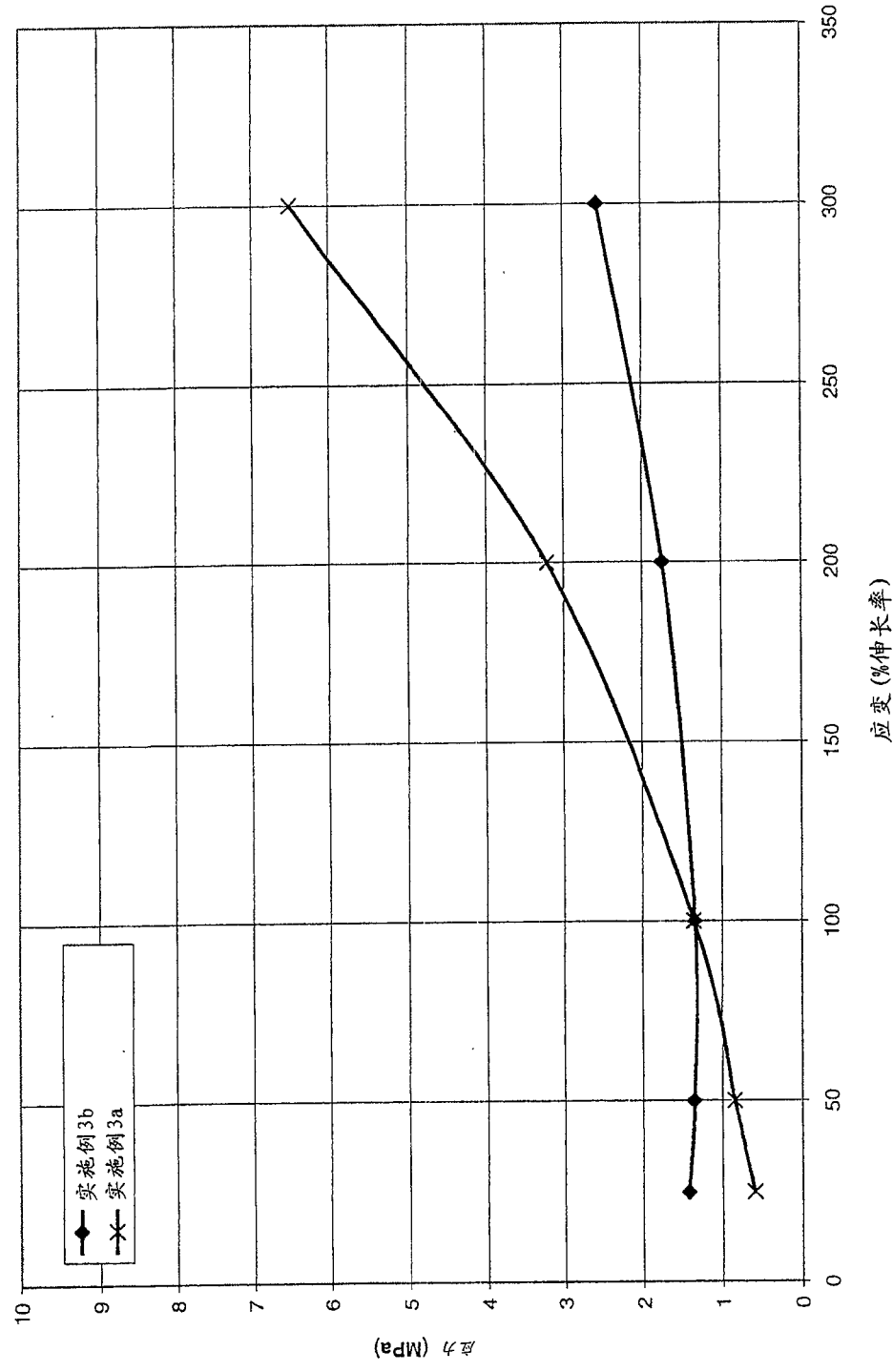


图 6

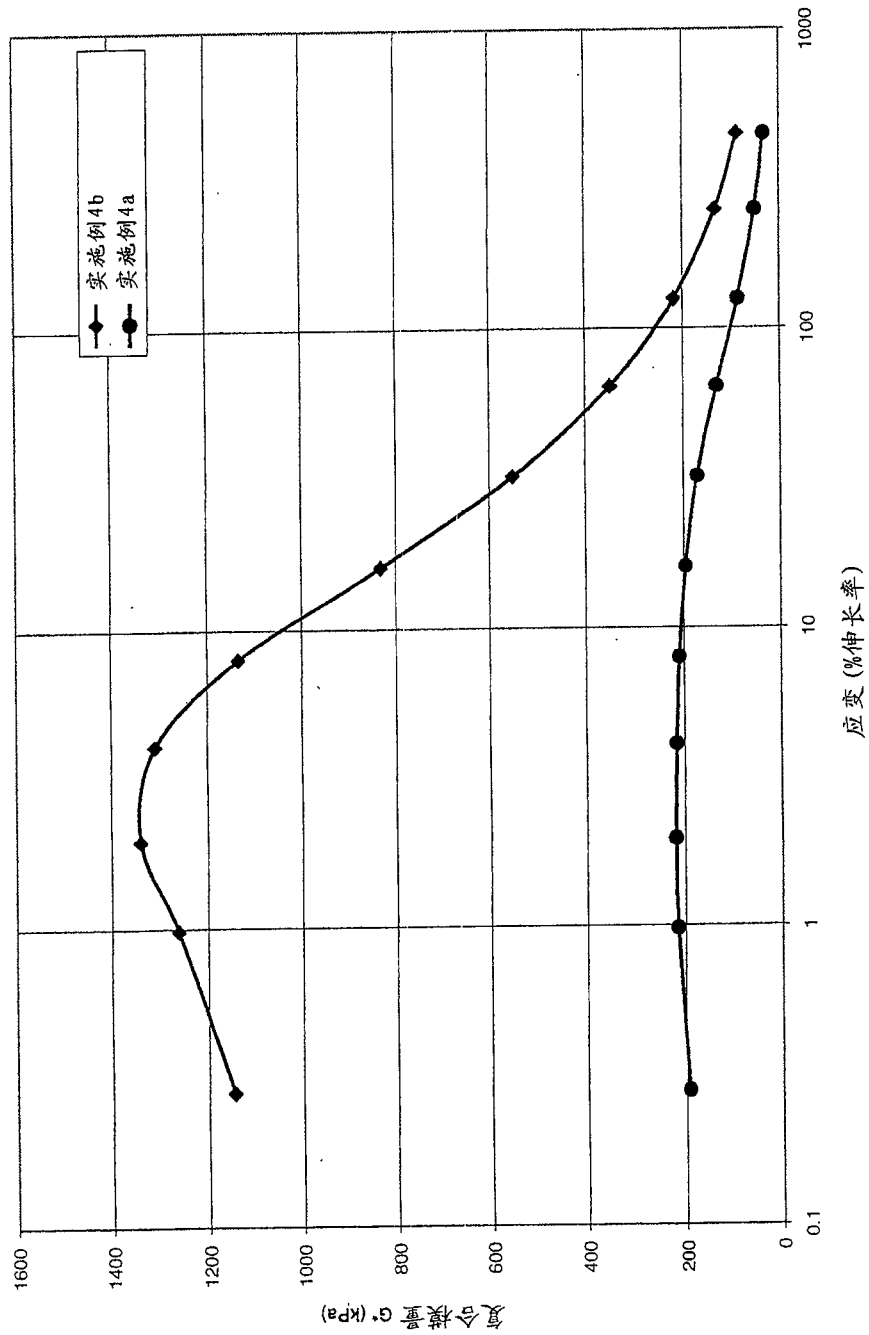


图 7

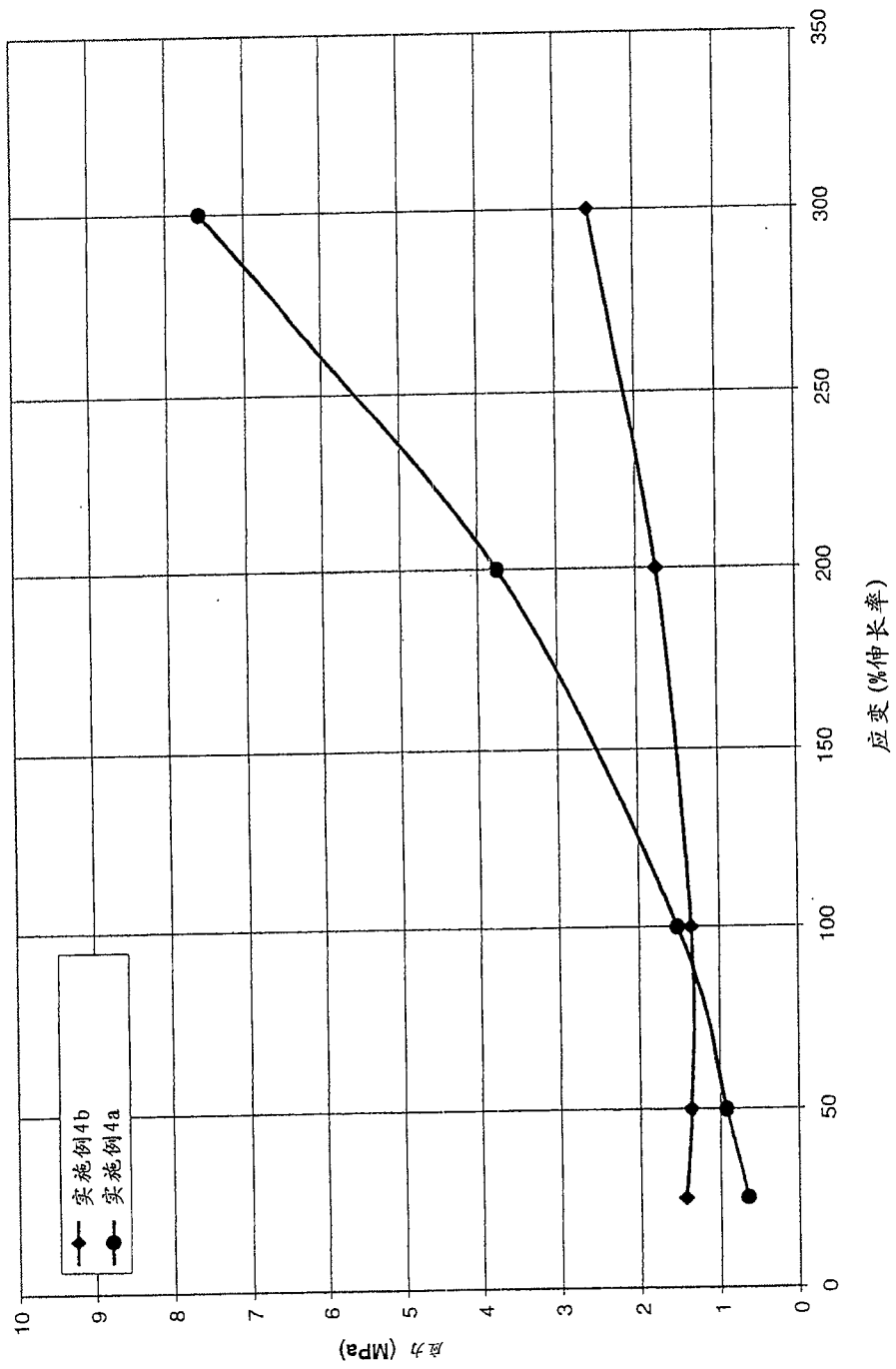


图 8