



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101044197 B

(45) 授权公告日 2011. 09. 07

(21) 申请号 200580028946. 8

(22) 申请日 2005. 08. 20

(30) 优先权数据

102004041746. 6 2004. 08. 28 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 02. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/009019 2005. 08. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02006/024413 EN 2006. 03. 09

(73) 专利权人 赢创德固赛有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 马库斯·普里德尔 吉多·齐默尔曼

约阿希姆·弗勒利希

格雷戈尔·格伦 阿希姆·格鲁贝尔

托马斯·吕勒 迪尔克·W. 舒伯特

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 于辉

(51) Int. Cl.

C08K 3/22 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0582299 A, 1994. 02. 09, 全文.

WO 0160639 A1, 2001. 08. 23, 说明书第 5 页
倒数第 3 段 - 第 6 页第 2 段和第 7 页倒数 1-2 段.

US 5695900 A, 1997. 12. 09, 全文.

审查员 田野

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 1 页

(54) 发明名称

含纳米级磁性填料的橡胶复合物

(57) 摘要

包含至少一种纳米级磁性填料和至少一种无磁性填料的橡胶复合物。包含该橡胶复合物和至少一种交联剂和 / 或硫化促进剂的可硫化混合物。可由该可硫化混合物通过热处理或电、磁或电磁交变场的作用获得的模制品。

1. 包含至少一种无磁性填料和至少一种纳米级磁性填料的橡胶复合物,其中所述纳米级磁性填料由无磁性金属氧化物基体的聚集体构成,所述无磁性金属氧化物基体中具有纳米级磁性金属氧化物的域;所述纳米级填料意指橡胶复合物中显示颗粒尺寸小于 250nm 的那些填料。

2. 根据权利要求 1 的橡胶复合物,其特征在于所述纳米级磁性填料是磁铁矿和 / 或磁赤铁矿。

3. 根据权利要求 1 的橡胶复合物,其特征在于所述纳米级磁性填料是至少两种金属的混合氧化物,其含有金属组分铁、钴、镍、锡、锌、锰、铜、钡、镁、锂或钇。

4. 根据权利要求 3 的橡胶复合物,其特征在于所述纳米级磁性填料具有通式 $M^{II}Fe_2O_4$, 其中 M^{II} 表示包含至少两种不同的二价金属的金属组分。

5. 根据权利要求 1 的橡胶复合物,其特征在于所述金属氧化物基体由二氧化硅、氧化铝、铈氧化物、二氧化钛、氧化锌或锆氧化物构成。

6. 根据权利要求 1-5 之一的橡胶复合物,其特征在于所述磁性填料是表面改性过的。

7. 根据权利要求 1-5 之一的橡胶复合物,其特征在于所述橡胶选自:天然橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯、氟橡胶、苯乙烯 / 丁二烯共聚物、异丁烯 / 异戊二烯共聚物、卤化异丁烯 / 异戊二烯共聚物、丁二烯 / 丙烯腈共聚物 NBR、部分氢化的或完全氢化的 NBR、部分氢化的或完全氢化的羧基化 NBR、乙烯 / 丙烯 / 二烯烃共聚物、乙烯 / 丙烯共聚物、溴化的异丁烯 / 对甲基苯乙烯共聚物、硅橡胶,以及它们的混合物。

8. 根据权利要求 1-5 之一的橡胶复合物,其特征在于所述无磁性填料是二氧化硅,其任选地与有机硅烷和 / 或炭黑一起存在。

9. 根据权利要求 1-5 之一的橡胶复合物,其特征在于基于所述橡胶复合物的总量,纳米级磁性填料或无磁性填料的比例在每种情况下都是 0.1-80wt. %。

10. 根据权利要求 1-5 之一的橡胶复合物,其特征在于它包含橡胶助剂。

11. 可硫化混合物,其包含根据权利要求 1-10 之一的橡胶复合物和至少一种交联剂和 / 或硫化促进剂。

12. 模制品,其可以由根据权利要求 11 的可硫化混合物通过以下方式获得:

- 热处理和 / 或
- 电、磁或电磁交变场的作用。

含纳米级磁性填料的橡胶复合物

[0001] 本发明涉及含纳米级磁性填料的橡胶复合物、含该橡胶复合物的可硫化混合物及其模制品。

[0002] 在橡胶复合物中使用磁铁矿（通式 Fe_3O_4 的天然铁氧化物）是已知的（Kautschuk Gummi Kunststoffe 56(2003), 第 322-329 页）。这样有可能使橡胶复合物的热容量和磁性发生变化。所使用的磁铁矿颗粒的平均尺寸（ d_{50} ）在大约 10-60 μm 的范围内。虽然使用它们确实使橡胶复合物的微波热容量能够得到提高，然而，为了获得这些效果需要非常高的磁铁矿浓度。即使在这样高浓度下，也仅获得低的加热速率。最后，磁铁矿的高浓度导致橡胶复合物的机械性能发生不利的变化。

[0003] 从 DE-A-10163399 获知一种制剂，其中超顺磁性颗粒以分散形式存在于相干相（coherent phase）中，所述超顺磁性颗粒包含至少一种通式 M(II)M(III)O_4 的混合金属氧化物。作为相干相，可以使用适用于粘合剂的可聚合单体。DE-A-10163399 没有表明可硫化聚合物的用途。

[0004] 所使用的颗粒的缺点是它们在制剂的制备期间的再附聚倾向。这可能导致这些颗粒失去它们的超顺磁性能。此外，在制剂中存在颗粒不均匀分布的风险。为了避免这一点，在 DE-A-10163399 中的颗粒优选以表面改性过的形式使用。

[0005] 本发明的目的是提供具有磁性的橡胶复合物，其与现有技术相比具有良好的热容量并且不会不利地改变橡胶复合物的机械性能。

[0006] 本发明的目的还有提供可硫化混合物和可以由其制备的模制品。

[0007] 本发明提供包含至少一种无磁性填料和至少一种纳米级磁性填料的橡胶复合物。

[0008] 在本发明的含义内，磁性是指亚铁、三价铁、顺磁性或者超顺磁性。纳米级填料意指橡胶复合物中显示颗粒尺寸小于 250nm 的那些填料。

[0009] 纳米级磁性填料可以优选作为磁铁矿和 / 或磁赤铁矿存在。它们也可以作为至少两种金属的混合氧化物存在，其含有金属组分铁、钴、镍、锡、锌、镉、锰、铜、钡、镁、锂或钇。

[0010] 纳米级磁性填料也可以是具有通式 $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的物质，其中 M^{II} 表示包含至少两种不同的二价金属的金属组分。二价金属中的一种可以优选是锰、锌、镁、钴、铜或镍。

[0011] 另外，纳米级磁性填料可以由通式 $(\text{M}^{\text{a}}_{1-x-y}\text{M}^{\text{b}}_x\text{Fe}_y)^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ 的三元体系组成，其中 M^{a} 和 M^{b} 可以是金属锰、钴、镍、锌、铜、镁、钡、钇、锡、锂、镉、钙、锶、钛、铬、钒、铌、钼，其中 $x = 0.05-0.95$, $y = 0-0.95$ 并且 $x+y \leq 1$ 。

[0012] 以下可以是尤其优选的： ZnFe_2O_4 、 MnFe_2O_4 、 $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ 、 $\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ 、 $\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$ 、 $\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$ 或 $\text{Mn}_{0.39}\text{Zn}_{0.27}\text{Fe}_{2.34}\text{O}_4$ 。

[0013] 根据本发明的橡胶复合物的磁性纳米级填料可以有利地由无磁性金属氧化物基体的聚集体构成，在所述基体中存在纳米级磁性金属氧化物域。

[0014] 术语“域”是指基体中的空间上彼此分离的区域。纳米级金属氧化物域的平均直径是 3-100nm。

[0015] 域可以完全地或者仅部分地被周围的基体包围。部分地被包围是指单个域从聚集体的表面凸出。基于重量，域与基体的比率不受限制，前提是存在域（即空间上彼此分离的

区域)。

[0016] 存在于根据本发明的橡胶复合物中的磁性填料的基体-域结构防止纳米级磁性域的附聚或者聚集。因此,确保了超顺磁性行为并且因此确保了有效的热容量。获得了良好的分散性,这些颗粒均匀地分布在橡胶复合物或可硫化混合物中。以致没有嵌入基体中的纳米级颗粒可能熔融形成较大的聚集体。

[0017] 由于磁性填料的纯粹的无机性质,所述结构即使在产生高温的应用中也保持不变。

[0018] 基于磁性填料,金属氧化物域的比例没有上限,前提是仍然存在域。这些可以优选是其中基于重量,域与基体的比率为 1 : 99 到 90 : 10 的粉末。

[0019] 根据本发明的橡胶复合物的纳米级磁性填料尽可能是无孔的并且在表面上有游离羟基。

[0020] 在本发明的含义内,聚集集体是指熔融初级颗粒的三维结构。在本发明含义内,初始颗粒是在火焰中的氧化反应期间首先形成的颗粒。若干聚集集体可以结合在一起形成附聚物。

[0021] 纳米级磁性填料的金属氧化物基体优选是硅、铝、铈、钛、锌或者锆的氧化物。硅是尤其优选的。

[0022] 磁性纳米级填料可以根据 EP-A-1284485 以及德国专利申请,即 2003 年 4 月 14 日的申请号 10317067.7 来制备。

[0023] 如果纳米级磁性填料以表面改性过的形式存在,则可能是有利的。结果,纳米级磁性填料与根据本发明的橡胶复合物的其它组分,尤其是橡胶组分的相互作用可以受到影响。这可能获得硫化橡胶复合物的改进的机械性能。

[0024] 适合的表面改性过的磁性颗粒尤其是通过用卤代硅烷、烷氧基硅烷、硅氮烷和/或硅氧烷处理而获得的那些。用于表面改性的适合的物质包含在 DE-A-19500764 中。

[0025] 三甲氧基辛基硅烷、六甲基二硅氮烷、八甲基环四硅氧烷、聚二甲基硅氧烷、辛基硅烷和/或六甲基二硅氮烷可以优选用于纳米级磁性填料的表面改性。

[0026] 表面改性可以如下进行:将纳米级磁性填料与表面改性剂一起喷涂,然后在 1-6 小时内在 105-400℃ 的温度下热处理该混合物,该表面改性剂可以任选地溶于有机溶剂例如乙醇中。

[0027] 根据本发明的橡胶复合物可以优选包含以下物质作为橡胶组分:天然橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯、氟橡胶、苯乙烯/丁二烯共聚物、异丁烯/异戊二烯共聚物、卤化异丁烯/异戊二烯共聚物、丁二烯/丙烯腈共聚物(NBR)、部分氢化的或完全氢化的 NBR(HNBR)、部分氢化的或完全氢化的羧基化 NBR、乙烯/丙烯/二烯烃共聚物、乙烯/丙烯共聚物、溴化的异丁烯/对甲基苯乙烯共聚物、硅橡胶如 LSR 和 VMQ,以及它们的混合物。

[0028] 根据本发明的橡胶复合物还包含至少一种无磁性填料。优选的无磁性填料可以是二氧化硅和/或炭黑。

[0029] 二氧化硅粉在此可以作为沉淀或者热解制备的二氧化硅存在,其任选与有机硅烷一起存在。有机硅烷与二氧化硅粉末的表面上的羟基反应。也可以任选地使用已预先用有机硅烷表面改性的了的二氧化硅粉末。

[0030] 用于表面改性的有机硅烷与可用于对根据本发明橡胶复合物中的纳米级磁性填

料进行表面改性的相同。二氧化硅粉在橡胶复合物中的用途是本领域技术人员已知的并且例如在 Ullmann's Encyclopedia, 第 5 版, A23 卷, 第 395-397 页进行了描述。

[0031] 作为炭黑, 可以使用从 DE 19521565 获知的炉黑、气黑、槽法炭黑、焰黑、热解炭黑、乙炔黑、等离子法炭黑、反性炭黑 (inversion carbon blacks), 从 WO 98/45361 或 DE 19613796 获知的含 Si 炭黑, 或者从 WO 98/42778 获知的含金属的炭黑, 弧黑 (arc black) 以及是化学生产过程的副产品的炭黑。本领域技术人员会根据所需的应用来选择这些炭黑。

[0032] 基于橡胶复合物的总量, 纳米级磁性填料或者无磁性填料的比例在每种情况下都优选是 0.1-80wt. %。基于橡胶复合物的总量, 1-15wt. % 的纳米级磁性填料的比例是尤其优选的。

[0033] 根据本发明的橡胶复合物可以包含其它的橡胶助剂, 如反应促进剂、反应抑制剂、抗氧化剂、稳定剂、加工助剂、增塑剂、油、蜡、金属氧化物和活化剂, 如三乙醇胺、聚乙二醇、己三醇, 它们在橡胶工业中是已知的。

[0034] 以常规量使用橡胶助剂, 这尤其取决于所需的应用等。常规量是例如 0.1-200phr 的量。

[0035] 根据本发明的橡胶复合物可以通过将橡胶与纳米级磁性填料和填料如二氧化硅和 / 或炭黑、橡胶助剂或有机硅烷在常规混合器如混合辊、密炼机和混合挤出机中混合来获得。

[0036] 根据本发明的橡胶复合物通常在密炼机中制备, 其中首先在 100-170°C 在一个或多个连续的热机械的混合步骤将橡胶和填料混合, 任选地与有机硅烷和橡胶助剂一起混合入。在这一过程期间, 各组分的添加顺序和添加时间可以对所获得的混合物的性能有决定性作用并因此可以根据所需的应用而变化。该过程实现根据本发明的橡胶复合物的组分的尽可能均匀的分布。

[0037] 本发明还提供可硫化混合物, 其包含根据本发明的橡胶复合物和至少一种交联剂和 / 或硫化促进剂。可以使用硫、有机硫供体或者自由基生成剂作为交联剂。适合的硫化促进剂的实例是巯基苯并噻唑、次磺酰胺、胍、秋兰姆、二硫代氨基甲酸酯、硫脲、硫代碳酸酯或者氧化锌。

[0038] 硫化促进剂和交联剂可以以 0.1-20phr (份 / 百份橡胶) 的量使用。

[0039] 可硫化混合物通过如下获得: 通常在密炼机中或在混合辊上, 在 40-130°C, 将交联剂和 / 或硫化促进剂添加到根据本发明的橡胶复合物中。为随后的加工步骤, 如成型和硫化, 来处理所得的可硫化混合物。

[0040] 本发明还提供模制品, 其可通过如下获得: 对根据本发明的可硫化混合物

[0041] - 热处理和 / 或

[0042] - 施加电、磁或电磁交变场作用。

[0043] 热处理在此是指利用加热器组件引入热而将根据本发明的可硫化混合物热硫化。

[0044] 为了更有利地将能量引入根据本发明的可硫化混合物, 磁和电磁交变场是适合的。

[0045] 在尤其优选的实施方案中, 纳米级磁性填料显示超顺磁性性质。当使用磁性交变场时, 可以尤其有效地将它们加热。

[0046] 当利用高频率磁性交变场引入能量时, 包含在根据本发明的可硫化混合物中的纳

米级磁性填料使纳米级磁性填料的居里温度和磁性弛豫时间能够同时得到优化。居里温度是在磁或电磁交变场的作用下磁性物质可以被加热到的最高温度。通过选择纳米级磁性填料,可以设置特定的居里温度并因此可以避免根据本发明的可硫化混合物或根据本发明的模制品过度加热。

[0047] 适合的磁交变场的频率通常在大约 30Hz-100MHz 的范围内。在大约 100Hz-100kHz 范围内的频率和在 10kHz-60MHz,尤其是 50kHz-3MHz 范围内的高频率都是适合的。

[0048] 另外,根据本发明的可硫化混合物可以暴露在电磁交变场下。这优选是频率在大约为 0.3-300GHz 范围内的微波辐射的电磁交变场。同时,根据本发明的可硫化混合物可以暴露在直流磁场下,该磁场的场强可以在例如 0.001-10 特斯拉的范围内。

[0049] 当然,利用电、磁或电磁交变场引入能量也可以在已通过硫化制备的模制品中进行。在此同样地,加热优选在纳米级磁性填料所处的位置进行。通过调节居里温度或调节输出功率,可以调节可达到的最高温度。

[0050] 本发明还提供可以通过热处理同时在静磁场的作用下由根据本发明的可硫化混合物获得的模制品。这或者获得模制品,其中纳米级磁性填料在模制品中不再均匀分布,而是,取决于反应条件的选择,集中在某些点上

[0051] 这一模制品的优点在于,当电、磁或电磁交变场在模制品上作用时,加热优选在纳米级磁性填料颗粒所处的位置发生。因此,例如,不加热模制品的温度敏感部分是可能的。

[0052] 或者,这导致模制品经受沿磁场线的机械预应力,以致获得具有各向异性(例如机械、热、磁性)性能的模制品。

[0053] 实施例:

[0054] 纳米级磁性填料的制备

[0055] 实施例 A1:

[0056] 在大约 200°C 将 0.57kg/h SiCl₄ 蒸发并用 4.1Nm³/h 氢气和 11Nm³/h 空气输入混合区。此外,利用载气(3Nm³/h 氮气)将得自 25wt. % 氯化铁(III) 水溶液(1.27kg/h) 的气悬体引入燃烧器内的混合区。在那里,均匀混合的气体-气悬体混合物在大约 1200°C 的绝热燃烧温度下燃烧,停留时间为大约 50 兆秒。在火焰水解反应之后,将反应气体和所得磁性填料冷却并利用过滤器将它们按已知方式与废气流分离。在进一步的步骤中,通过用含蒸汽的氮气处理,将任何仍然粘附的盐酸残留物从磁性填料上除去。

[0057] 纳米级磁性填料具有以下物理化学数值: BET 表面积 43m²/g, 二氧化硅含量 50wt. %, 铁氧化物含量 50wt. %, 饱和磁化强度 29.7Am²/kg, 居里温度大约 620°C。

[0058] 实施例 A2:

[0059] 在大约 200°C 将 0.17kg/h SiCl₄ 蒸发并用 4.8Nm³/h 氢气和 12.5Nm³/h 空气输入混合区。此外,利用载气(3Nm³/h 氮气)将得自 25wt. % 氯化铁(III) 水溶液(2.16kg/h) 的气悬体引入燃烧器内的混合区。在那里,均匀混合的气体-气悬体混合物在大约 1200°C 的绝热燃烧温度下燃烧,停留时间为大约 50 兆秒。在火焰水解反应之后,将反应气体和所得磁性填料冷却并利用过滤器按已知方式将它们与废气流分离。在进一步的步骤中,通过用含蒸汽的氮气处理,将任何仍然粘附的盐酸残留物从磁性填料上除去。

[0060] 纳米级磁性填料具有以下物理化学数值: BET 表面积 44m²/g, 二氧化硅含量 15wt. %, 铁氧化物含量 85wt. %, 饱和磁化强度 54.2Am²/kg, 居里温度 620°C。

[0061] 橡胶复合物的制备

[0062] 实施例 B :包含纳米级磁性填料、EPDM 和炭黑的橡胶复合物

[0063]

步骤 1	
混合器	Brabender 350S
速度	80/ 分
冲压	5 巴
空体积	0.39 升
填装水平	0.68
物料通过温度	80℃
混合操作	
0 分钟 -1 分钟	第一个步骤的所有组分
1 分钟	清洁
1 分钟 -3.5 分钟	混合
3.5 分钟	排出
批料温度	135℃ -145℃
储存	室温 4 小时

[0064]

步骤 2	
混合器	Brabender 350S
速度	50/ 分
冲压	5 巴
空体积	0.39 升
填装水平	0.66
物料通过温度	50℃
混合操作	

0 分钟 0 分钟 -2.5 分钟 2.5 分钟 批料温度	添加第一步骤的批料、促进剂和交联剂 混合 排出并使用实验室混合辊形成片材： 均化： 在左侧切割 3 次，在右侧切割 3 次并且通过窄辊距 (1mm)8 次和通过宽辊距 (3.5mm)3 次 排出片材 95℃ -105℃
--	---

[0065] 实施例 C：包含纳米级磁性填料、EPDM 和二氧化硅的橡胶复合物

[0066]

步骤 1	
混合器 速度 冲压 空体积 填装水平 物料通过温度	Brabender 350S 100/ 分 5 巴 0.39 升 0.68 95℃
混合操作	
0 分 0 分 -3 分 3 分 3 分 -4.5 分 4.5 分 批料温度 储存	添加第一步骤的所有组分 混合 清洁 混合 排出 135℃ -145℃ 室温 4 小时

[0067]

步骤 2	
混合器 速度 冲压 空体积 填装水平 物料通过温度	Brabender 350S 70/ 分 5 巴 0.39 升 0.66 60℃

[0068] 实施例 D: 包含纳米级或微小磁性填料、EPDM 和二氧化硅的橡胶复合物

[0069]

9

混合器 速度 冲压 空体积 填装水平 物料通过温度	Brabender 350S 70/ 分 5 巴 0.39 升 0.66 60℃
混合操作	
0 分 0 分 -2 分 2 分	添加第一步骤批料、促进剂和交联剂 混合 排出并使用实验室混合辊形成片材： 均化： 在左侧切割 3 次，在右侧切割 3 次并且通过窄辊距 (1mm)8 次和通过宽辊距 (3.5mm)3 次 排出片材
批料温度	95℃ -105℃

[0070] 实施例 E：包含纳米级或微小磁性填料、EPDM 和炭黑的橡胶复合物

[0071]

步骤 1	
混合器 速度 冲压 空体积 填装水平 物料通过温度	Brabender 350S 80/ 分 5 巴 0.39 升 0.68 80℃
混合操作	
0 分钟 -1 分钟	添加第一步骤的所有组分
1 分钟	清洁
1 分钟 -3.5 分钟	混合
3.5 分钟	排出
批料温度	135℃ -145℃
储存	室温 4 小时

步骤 2	
混合器 速度 冲压 空体积 填装水平 物料通过温度	Brabender 350S 50/ 分 5 巴 0.39 升 0.66 50℃
混合操作	
0 分钟 0 分钟 -2.5 分钟 2.5 分钟	添加第一步骤的批料、促进剂和交联剂 混合 排出并使用实验室混合辊形成片材： 均化： 在左侧切割 3 次，在右侧切割 3 次并且通过窄辊距 (1mm)8 次和通过宽辊距 (3.5mm)3 次 排出片材
批料温度	95℃ -105℃

[0072] 实施例 F：包含纳米级或微小磁性填料的轮胎化合物（“生胎”）

[0073]

步骤 1	
混合器 速度 冲压 空体积 填装水平 物料通过温度	密炼机 GK1.5E, Werner&Pfleiderer 70/ 分 5.5 巴 1.58 升 0.56 80℃
混合操作	
0 分钟 -1 分钟 1 分钟 -2 分钟 2 分钟 -4 分钟 4 分钟 4 分钟 -5 分钟 5 分钟 5 分钟 -6 分钟	聚合物 第一个二分之一 Ultrasil 7000 ;Edenor、ZnO、 油、硅烷；磁性填料——取决于配方 第二个二分之一 Ultrasil 7000 ;防老剂 清洁 混合 曝气 混合并排出
批料温度	140℃ -150℃

储存	室温 24 小时
----	----------

[0074]

步骤 2	
混合器 速度 冲压 空体积 填装水平 物料通过温度	密炼机 GK 1.5E, Werner&Pfleiderer 70/ 分 5.5 巴 1.58 升 0.54 90℃
混合操作	
0 分钟 -2 分钟 2 分钟 -5 分钟 5 分钟 批料温度 储存	增塑第一步骤的批料 在 145℃批料温度下挤压 排出 140℃ -150℃ 室温 4 小时

[0075]

步骤 3	
混合器 速度 冲压 空体积 填装水平 物料通过温度	密炼机 GK 1.5E, Werner&Pfleiderer 50/ 分 5.5 巴 1.58 升 0.52 50℃
混合操作	
0 分钟 0 分钟 2 分钟 2 分钟	添加第二步骤的批料、促进剂和交联剂 混合 排出并使用实验室混合辊形成片材： 均化： 在左侧切割 3 次，在右侧切割 3 次并且通过窄 辊距 8 次和通过宽辊距 3 次 排出片材
批料温度	100℃ -110℃

[0076]

实施例B: 包含纳米级磁性填料、EPDM和炭黑的橡胶复合物

实施例	B1	B2	B3	B4	B5
步骤1					
EPDM Keltan® 8340 A	phr ^(§)	60	60	60	60
EPDM Keltan® 578	phr	40	40	40	40
炭黑 Corax® N 550	phr	40	40	40	80
炭黑 Corax® N 990	phr	80	80	80	40
ZnO RS RAL 844 C	phr	3	3	3	3
Edenor ST1 GS	phr	1.5	1.5	1.5	1.5
Sunpar 150	phr	60	60	60	60
实施例A1的填料	phr	5.85	14.55	0	0
	wt. % ^(*)	0	4.78	0	0
实施例A2的填料	phr	0	0	8.55	0
	wt. % ^(*)	0	0	2.86	0
步骤2					
总步骤1					
Rhenogran® TMTD-80	phr	284.5	299.05	293.05	284.5
Rhenogran S-80	phr	1.25	1.25	1.25	1.25
Rhenogran® ZDMC-80	phr	0.38	0.38	0.38	0.38
Rhenogran® ZDBC-80	phr	1.88	1.88	1.88	1.88
	phr	1.88	1.88	1.88	1.88

Keltan®: DSM; Corax®: Degussa; Edenor®: Caldic Deutschland; Sunpar: Sun Oil Company; Rhenogran®: Rheinchemie; (§) phr: 份/百份橡胶; (*) 基于总的促进过的橡胶复合物的

[0077]

实施例C: 包含纳米级磁性填料、EPDM和二氧化硅的橡胶复合物				
实施例	C1	C2	C3	C4
步骤1				
EPDM Keltan® 2340-A	100	100	100	100
沉淀二氧化硅 Ultrasil® VN 2 GR	50	50	50	50
ZnO RS RAL 844 C	3	3	3	3
Edenor ST1 GS (硬脂酸)	1	1	1	1
TESPT Si69®	3	3	3	3
Sunpar 150®	30	30	30	30
实施例A1的填料	0	3.9 1.97	9.7 4.77	0
实施例A2的填料	0	0	0	5.7 2.86
步骤2				
总步骤1	187	190.9	196.7	192.7
MBT Vulkacit® 巯基/MGC	1	1	1	1
TMTD Vulkacit® 秋兰姆/C	1	1	1	1
硫	1.3	1.3	1.3	1.3
Zn-二烷基二硫代磷酸盐Rhenocure® TP/G	3.5	3.5	3.5	3.5
Ultrasil: Degussa; TESPT Si69® Degussa; Vulkacit®: Bayer; Rhenocure®: Rheinchemie (*) 基于总的促进过的橡胶复合物				

[0078]

实施例D: 包含纳米级或微小磁性填料、EPDM和二氧化硅的橡胶复合物

实施例	D1	D2	D3
步骤1			
EPDM Keltan® 2340-A	100	100	100
沉淀二氧化硅 Ultrasil® VN 2 GR	50	50	50
ZnO RS RAL 844 C	3	3	3
Edenor ST1 GS (硬脂酸)	1	1	1
TESPT Si69®	3	3	3
Sunpar 150®	30	30	30
实施例A2的填料	0	5.7 2.86	0
填料 MagniF 10	0	0	5.7 2.86
步骤2			
总步骤1	187	192.7	192.7
MBT Vulkacit® 巯基/MGC	1	1	1
TMTD Vulkacit® 秋兰姆/C	1	1	1
硫	1.3	1.3	1.3
Zn-二烷基二硫代磷酸盐 Rhenocure® TP/G	3.5	3.5	3.5

Magnetite, Magni F10, Fa.minelco

[0079]

实施例E: 包含纳米级或微小磁性填料、EPDM和炭黑的橡胶复合物

实施例	E1	E2	E3
步骤1			
EPDM Keltan® 8340 A	phr ^(s)	60	60
EPDM Keltan® 578	phr	40	40
炭黑 Corax® N 550	phr	40	40
炭黑 Corax® N 990	phr	80	80
ZnO RS RAL 844 C	phr	3	3
Edenor ST1 GS	phr	1.5	1.5
Sunpar 150	phr	60	60
实施例A2的填料	Phr wt. % (*)	8.55 2.86	0 0
填料MagniF 10	phr wt. % (*)	0 0	8.55 2.86
步骤2			
总步骤1		293.05	293.05
Rhenogran® TMTD-80	phr	1.25	1.25
Rhenogran S-80	phr	0.38	0.38
Rhenogran® ZDMC-80	phr	1.88	1.88
Rhenogran® ZDBC-80	phr	1.88	1.88

[0080]

实施例F: 包含纳米级或微小磁性填料的轮胎化合物 (“生胎”)

实施例	F1	F2	F3
步骤1			
BUNA VSL 5025-1	96	96	96
BUNA CAN BE 24	30	30	30
沉淀二氧化硅 Ultrasil® 7000 GR	80	80	80
TESPT Si69®	6.4	6.4	6.4
ZnO RS RAL 844 C	3	3	3
实施例A2的填料	phr wt.%(*)	6.91 2.86	0
填料MagniF 10	0	0	6.91 2.86
Edenor ST1 GS (硬脂酸)	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10
Vulkanox 4020	1.5	1.5	1.5
Protektor G 3108	1	1	1
步骤2	229.9	236.81	236.81
步骤3	229.9	236.81	236.81
Vulkacit® D (DPG)	2	2	2
Vulkacit® CZ/EG-C (CBS)	1.5	1.5	1.5
Perkacit TBZTD-C	0.2	0.2	0.2
硫	1.5	1.5	1.5

VSL 5025-1: 在溶液中聚合的SBR共聚物, 包含37.5phr油; Buna CB24: 顺式1,4-聚丁二烯(钹类); Vulkanox 4020: 6PPD, 都来自Bayer AG; Naftolen ZD: 芳烃油, Chemetall; Ultrasil 7000: Degussa AG; Protektor G3108: 得自Paramelt B.V.的蜡; Perkacit: Flexsys

[0081] 实施例B和C

[0082] 将呈板形尺寸为30×8×8mm或呈薄片形尺寸为30×8×1mm的样品B1-B5和

C1-C4 暴露在 55kW 功率下的 350kHz 的高频场中。

[0083] 加热性能作为加热时间的函数来测定。在图 1 和图 2 中,单位为℃的温度作为单位为秒的加热时间的函数示出。

[0084] 应该指出,将包含纳米级磁性填料的样品 (B2-B4 和 C2-C4) 在高频场中迅速加热,同时对比样品 B1、B5 和 C1 不经受任何加热。

[0085] 另外,可以注意到样品中纳米级磁性填料的量非常少,不超过大约 5wt. %。

[0086] 实施例 B4 和 C4 显示了具有基体 - 域结构的纳米级磁性填料中的域的含量的影响。

[0087] 因此,与 B3 (C3) 相比较, B4 (C4) 显示了类似的加热特性。在实施例 A2 的填料中的纳米级磁性域的比例为大约 80wt. %,而在实施例 A1 的填料中的纳米级磁性域的比例仅为 50wt. %。因此,可以降低纳米级填料的量以获得类似的加热特性。具有基体 - 域结构的填料中的纳米级磁性域的绝对量是决定性的。因此,当使用具有基体 - 域结构的纳米级磁性填料时,有可能同时通过填料本身的含量以及填料内磁性域的含量来调节加热速率。

[0088] 实施例 D、E 和 F

[0089] 试验程序:将样品放置在感应线圈内。为此,制备尺寸为 $18 \times 20 \times 6 \text{mm}^3$ 的样品并将其放置在软木上以保持热量损耗尽可能低。温度用红外传感器来测量,红外传感器放置在离线圈 5cm 处。红外传感器 (类型:AMR FR 260MV;制造商:Ahborn) 安装在线圈上方。制造商调节的发射率为 0.95。在 5cm 处的测量点直径为 14mm。红外传感器的精确度为 $\pm 2\%$ 和 $\pm 2^\circ\text{C}$;在 23°C 的环境温度下,在每种情况下较大值是适用的。

[0090] 感应线圈具有以下规格:

[0091] 尺寸: $200 \times 45 \times 40 \text{mm}^3$ (L×B×H)

[0092] 材料:铜管,矩形 $10 \times 6 \times 1 \text{mm}$

[0093] 输出横截面积: 28mm^2

[0094] 线圈送料长度:120mm

[0095] 缠绕数:3

[0096] 线圈缠绕长度 (有效):35mm

[0097] 线圈直径 (内部):20mm-40mm

[0098] 线圈内表面积: 720mm^2

[0099] 感应率 (在 100kHz 下):大约 270nH

[0100] 操作频率:323kHz

[0101] 所使用的高频率半导体发电机具有以下规格:

[0102] 制造商:STS-Systemtechnik Skorna GmbH

[0103] 类型标识:STS 型 M260S

[0104] 终端输出功率:6kW

[0105] 感应率范围:250-1200nH

[0106] 操作频率:150-400kHz (所使用的感应线圈的操作频率为 323kHz)

[0107] 结果

[0108] 实施例 D:测量在接通的磁场下从室温 (23°C) 开始并在每种情况下持续 27 秒的升温:

[0109] 橡胶复合物 1 (没有磁性填料), 没有可测量的升温。

[0110] 橡胶复合物 2 (根据本发明的含纳米级磁性填料的混合物); 观察到升温到 170°C。

[0111] 橡胶复合物 3 (含非纳米级磁性填料 MagniF 10 的对比橡胶复合物); 观察到仅升温到 88°C。

[0112] 实施例 E: 测量在接通的磁场下从室温 (23°C) 开始并在每种情况下持续 28 秒的升温:

[0113] 橡胶复合物 1 (没有磁性填料), 没有可测量的升温。

[0114] 橡胶复合物 2 (根据本发明的含纳米级磁性填料的混合物); 观察到升温到 170°C。

[0115] 橡胶复合物 3 (含非纳米级磁性填料 MagniF 10 的对比橡胶复合物); 观察到仅升温到 78°C。

[0116] 实施例 F: 测量在接通的磁场从室温 (23°C) 开始并在每种情况下持续 24 秒的升温:

[0117] 橡胶复合物 1 (没有磁性填料), 没有可测量的升温。

[0118] 橡胶复合物 2 (根据本发明的含纳米级磁性填料的混合物); 观察到升温到 170°C。

[0119] 橡胶复合物 3 (含非纳米级磁性填料 MagniF 10 的对比橡胶复合物); 观察到仅升温到 70°C。

[0120] 实施例表明:

[0121] 可以仅通过添加磁性填料来将橡胶复合物感应加热, 而与所使用的橡胶体系或增强填料体系无关。在其他条件原则上都相同时, 根据本发明的包含纳米级磁性填料的橡胶复合物比不含这种填料的橡胶复合物能基本上更迅速地升温。

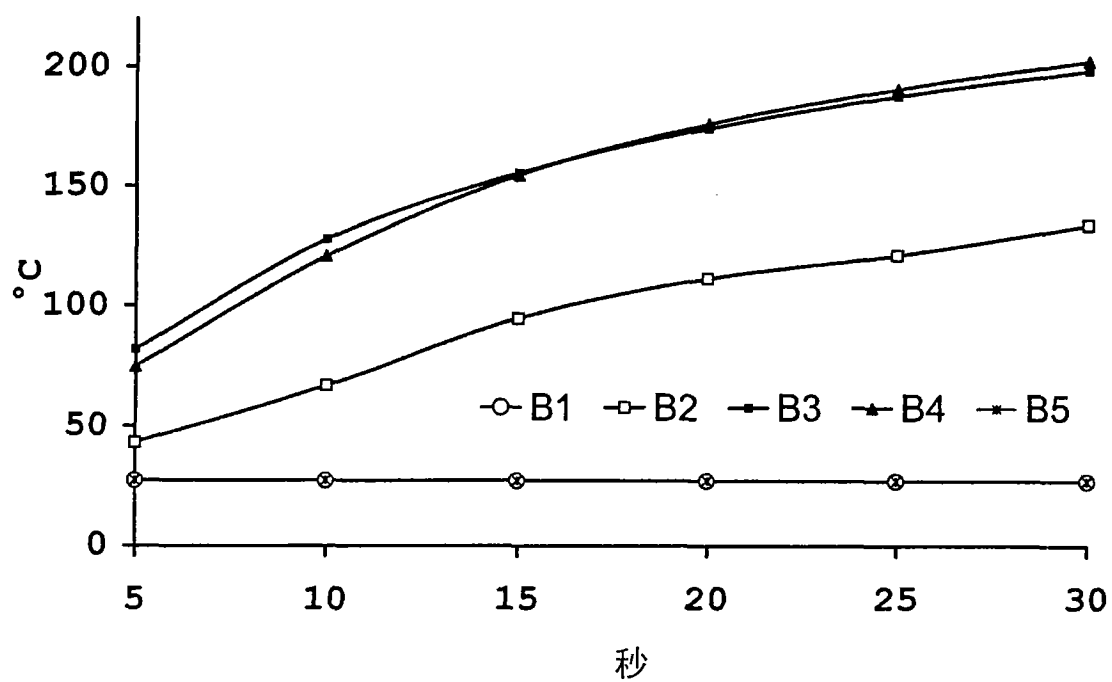


图 1

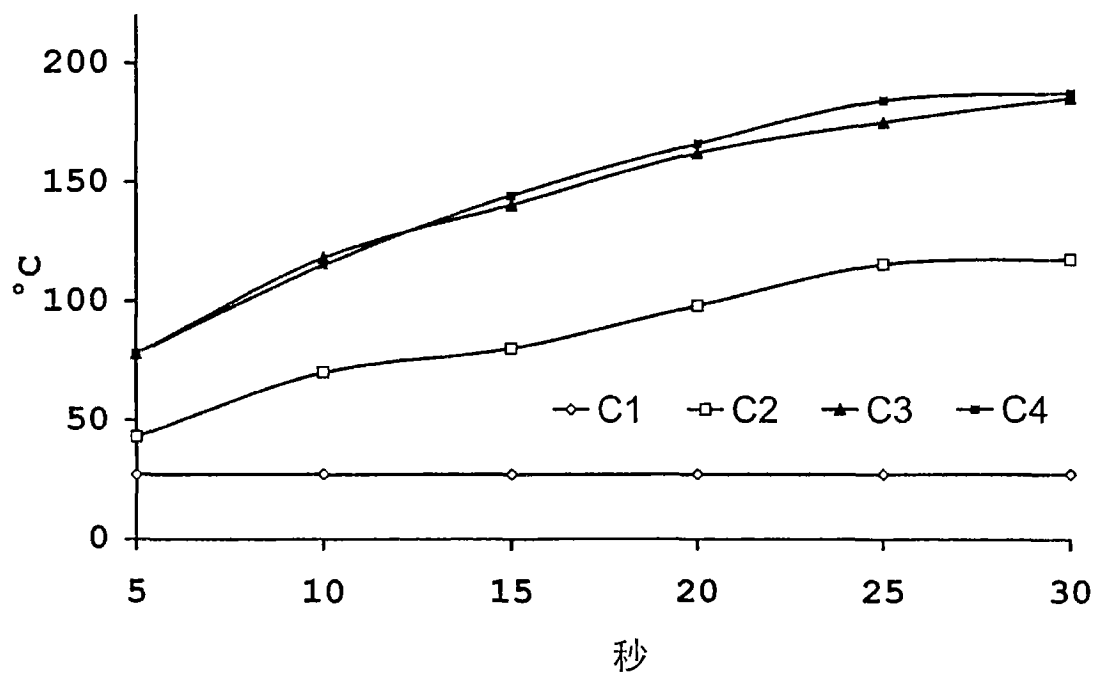


图 2