

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08K 3/34

C08F 8/00

C08C 19/28



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03815768.3

[43] 公开日 2005年9月7日

[11] 公开号 CN 1665870A

[22] 申请日 2003.5.30 [21] 申请号 03815768.3

[30] 优先权

[32] 2002.7.5 [33] US [31] 60/394,152

[86] 国际申请 PCT/US2003/017204 2003.5.30

[87] 国际公布 WO2004/005388 英 2004.1.15

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.4

[71] 申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 龚才国 A·J·迪亚斯

A·H·特索 B·J·普勒

K·R·卡普

[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 宁家成

权利要求书 8 页 说明书 27 页

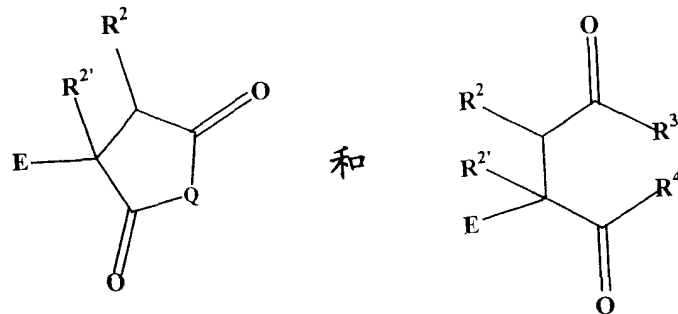
[54] 发明名称 官能化的弹性体纳米复合材料

[57] 摘要

本发明的一个实施方案是包含粘土和至少包含 C₂至 C₁₀ 烯烃衍生单元的弹性体的纳米复合材料；其中所述的弹性体还包含侧挂到弹性体上的官能化的单体单元。满意的弹性体实施方案包括异丁烯 - 对烷基苯乙烯共聚物弹性体和异丁烯 - 异戊二烯共聚物弹性体，它们通过使自由基产生剂和不饱和羧酸、不饱和酯、不饱和酰亚胺等与弹性体反应来官能化。在一个实施方案中，通过向粘土中加入页状剥离剂如烷基胺和硅烷来页状剥离粘土。该组合物可以包括例如通用橡胶的第二橡胶和硫化剂、填料等。本发明的纳米复合材料具有改进的气密性，这样可用于轮胎内衬和内胎。

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

1. 一种纳米复合材料, 包含粘土和含 C_2 至 C_{10} 烯烃衍生的单元的弹性体; 其中所述的弹性体还包含官能化的单体单元, 该官能化的单体单元具有侧挂到弹性体 E 的官能团, 选自下列:



其中 Q 选自 O 和 NR^1 基团, 其中 R^1 选自氢, C_1 至 C_{20} 的烷基、链烯基或芳基, 取代的 C_1 至 C_{20} 的烷基、链烯基或芳基; R^2 和 $R^{2'}$ 相同或不同, 并选自氢, C_1 至 C_{20} 的烷基、链烯基或芳基, 取代的 C_1 至 C_{20} 的烷基、链烯基或芳基, 羟基和 C_1 至 C_{20} 的烷氧基; 并且其中 R^3 和 R^4 相同或不同, 并选自 $-OR^5$ 和 $-NHR^5$, 其中 R^5 定义如上面的 R^1 。

2. 权利要求 1 的纳米复合材料, 其中所述的弹性体还包含选自苯乙烯衍生的单元和取代苯乙烯衍生的单元的单体单元。

3. 权利要求 2 的纳米复合材料, 其中所述苯乙烯属单元是官能化的。

4. 权利要求 1 的纳米复合材料, 其中所述的弹性体是没有卤化的。

5. 权利要求 1 的纳米复合材料, 其中所述的烯烃选自下列中的一种或多种: 异丁烯、异丁烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯和 4-甲基-1-戊烯、乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。

6. 权利要求 2 的纳米复合材料, 其中所述苯乙烯衍生的单元的存在量为所述弹性体的 1 至 15 wt%。

7. 权利要求 1 的纳米复合材料, 其中所述的弹性体包含对甲基苯乙烯衍生的单元。

8. 权利要求 1 的纳米复合材料, 其中所述的弹性体还包含异烯烃衍生的单元和对甲基苯乙烯衍生的单元。

9. 权利要求 1 的纳米复合材料, 其中所述的弹性体选自天然橡胶、异丁烯-异戊二烯共聚物、聚丁二烯、丁苯橡胶、异戊二烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚物、星型支化的聚异丁烯橡胶、异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物, 及其混合物。

10. 权利要求 1 的纳米复合材料, 其中所述官能化的单元在所述弹性体上的存在量为所述弹性体的 0.01 wt% 至 15 wt%。

11. 权利要求 1 的纳米复合材料, 其中所述的粘土已用页状剥离剂处理以形成页状剥离的粘土。

12. 权利要求 11 的纳米复合材料, 其中所述的页状剥离剂选自铵离子、烷基胺、烷基铵离子(伯、仲、叔和季), 脂族、芳香族或芳基脂族的胺、磷和硫化物的磷或铈衍生物, 及它们的掺混物。

13. 权利要求 1 的纳米复合材料, 其中所述的粘土的存在量为所述纳米复合材料的 0.1 wt% 至 50 wt%。

14. 权利要求 1 的纳米复合材料, 其中所述的粘土的存在量为所述纳米复合材料的 0.2 wt% 至 10 wt%。

15. 权利要求 1 的纳米复合材料, 其中所述的粘土的存在量为所述纳米复合材料的 1 wt% 至 30 wt%。

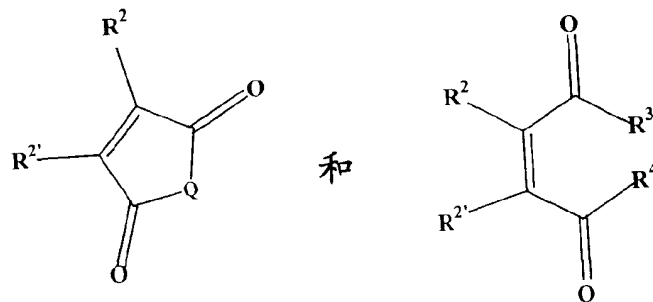
16. 权利要求 1 的纳米复合材料, 还包含选自炭黑、改性炭黑、二氧化硅、沉淀法二氧化硅及其掺混物的填料。

17. 权利要求 1 的纳米复合材料, 还包含硫化剂。

18. 权利要求 17 的纳米复合材料, 其中所述的硫化剂包括锌、硬脂酸锌、脂肪酸、硫、二胺和二胺衍生物, 及它们的混合物。

19. 权利要求 1 的纳米复合材料, 还包含选自下列物质的第二橡胶: 天然橡胶、聚丁二烯橡胶、丁腈橡胶、硅橡胶、聚异戊二烯橡胶、丁苯橡胶、异戊二烯-丁二烯共聚物橡胶、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶、乙丙橡胶、溴化丁基橡胶、氯化丁基橡胶、卤化的异戊二烯橡胶、卤化的异丁烯共聚物、聚氯丁二烯、星型支化的聚异丁烯橡胶、星型支化的溴化丁基橡胶、异丁烯-异戊二烯共聚物橡胶; 卤化的异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物、乙丙橡胶, 及其混合物。

20. 一种包含权利要求 1 的纳米复合材料的轮胎内衬。
21. 一种包含权利要求 1 的纳米复合材料的内胎。
22. 一种形成纳米复合材料的方法，该方法包括使下列组分接触：
- (a) 弹性体，其中所述弹性体包含 C₂ 至 C₁₀ 烯烃衍生的单元；
 - (b) 至少一种选自不饱和酸酐、不饱和酯、不饱和酰亚胺及它们的混合物的官能化化合物；
 - (c) 至少一种自由基引发剂；和
 - (d) 粘土。
23. 权利要求 22 的方法，其中所述的弹性体首先与官能化化合物接触，接着与粘土接触。
24. 权利要求 22 的方法，其中所述的弹性体、粘土和官能化化合物同时接触。
25. 权利要求 23 或 24 的方法，其中所述弹性体和所述官能化化合物增溶在稀释剂中。
26. 权利要求 22 的方法，其中所述弹性体和所述官能化化合物被熔融共混。
27. 权利要求 22 的方法，其中所述自由基引发剂是选自二酰基过氧化物、酮过氧化物、过氧化酯、过氧化二碳酸酯、二烷基过氧化物、氢过氧化物、过氧缩酮中的过氧化物。
28. 权利要求 22 的方法，其中所述的官能化化合物选自：



其中 Q 选自 O 和 NR¹ 基团，其中 R¹ 选自氢，C₁ 至 C₂₀ 的烷基、链烯基或芳基，取代的 C₁ 至 C₂₀ 的烷基、链烯基或芳基；R² 和 R^{2'} 相同或不同，并选自氢，C₁ 至 C₂₀ 的烷基、链烯基或芳基，取代的 C₁ 至 C₂₀ 的烷基、链烯基或芳基，羟基和 C₁ 至 C₂₀ 的烷氧基；并且其中 R³ 和 R⁴ 相同或不同，

并选自 $-OR^5$ 和 $-NHR^5$ ，其中 R^5 定义如上面的 R^1 。

29. 权利要求 22 的方法，其中所述的官能化化合物选自马来酸单甲酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二苯酯、富马酸二丁酯、马来酰亚胺、柠康酸酐、衣康酸酐、马来酸酐、N,N'-亚苯基二马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、马来酸、衣康酸，及其金属羧酸衍生物。

30. 权利要求 22 的方法，其中所述的弹性体还包含选自苯乙烯衍生的单元和取代苯乙烯衍生的单元的单体单元。

31. 权利要求 22 的方法，其中所述的烯烃选自下列中的一种或多种：异丁烯、异丁烯、异戊二烯、环戊二烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯和 4-甲基-1-戊烯、乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。

32. 权利要求 30 的方法，其中所述苯乙烯衍生的单元的存在量为所述弹性体的 1 至 15 wt%。

33. 权利要求 22 的方法，其中所述的弹性体包含对甲基苯乙烯衍生的单元。

34. 权利要求 22 的方法，其中所述的弹性体还包含异烯烃衍生的单元和对甲基苯乙烯衍生的单元。

35. 权利要求 22 的方法，其中所述的弹性体选自天然橡胶、异丁烯-异戊二烯共聚物、聚丁二烯、丁苯橡胶、异戊二烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚物、星型支化的聚异丁烯橡胶、异丁烯-苯乙烯共聚物、异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物、乙丙橡胶，及其混合物。

36. 权利要求 22 的方法，其中所述的弹性体通过与官能化化合物接触来官能化，其中所述官能团在弹性体上的存在量为所述弹性体的 0.01 wt%至 15 wt%。

37. 权利要求 22 的方法，其中所述的粘土已用页状剥离剂处理以形成页状剥离的粘土。

38. 权利要求 37 的方法，其中所述的页状剥离剂选自铵离子、烷基胺、烷基铵离子(伯、仲、叔和季)，脂族、芳香族或芳基脂族的胺、

磷和硫化物的磷或硫衍生物，及其掺混物。

39. 权利要求 22 的方法，其中所述的粘土的存在量为所述纳米复合材料的 0.1 wt% 至 50 wt%。

40. 权利要求 22 的方法，其中所述的粘土的存在量为所述纳米复合材料的 0.2 wt% 至 10 wt%。

41. 权利要求 22 的方法，其中所述的粘土的存在量为所述纳米复合材料的 1 wt% 至 30 wt%。

42. 权利要求 22 的方法，还包含选自炭黑、改性炭黑、二氧化硅、沉淀法二氧化硅及其掺混物的填料。

43. 权利要求 22 的方法，还包含硫化剂。

44. 权利要求 43 的方法，其中所述的硫化剂包括锌、硬脂酸锌、脂肪酸、硫、二胺和二胺衍生物，及其混合物。

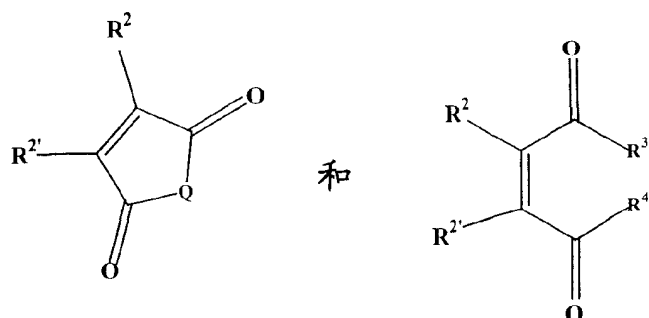
45. 权利要求 22 的方法，还包含选自下列的第二橡胶：天然橡胶、聚丁二烯橡胶、丁腈橡胶、硅橡胶、聚异戊二烯橡胶、丁苯橡胶、异戊二烯-丁二烯共聚物橡胶、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶、乙丙橡胶、溴化丁基橡胶、氯化丁基橡胶、卤化的异戊二烯橡胶、卤化的异丁烯共聚物、聚氯丁二烯、星型支化的聚异丁烯橡胶、星型支化的溴化丁基橡胶、异丁烯-异戊二烯共聚物橡胶；卤化的异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物，及其混合物。

46. 一种由权利要求 22 的方法制造的轮胎内衬。

47. 一种由权利要求 22 的方法制造的内胎。

48. 一种纳米复合材料，包含粘土和一种反应产物，所述反应产物是使包含 C₂ 至 C₁₀ 烯烃衍生单元的弹性体与至少一种自由基引发剂及选自不饱和酸酐、不饱和酯、不饱和酰亚胺及它们的混合物的官能化化合物接触的反应产物。

49. 权利要求 48 的纳米复合材料，其中所述的官能化化合物选自：



其中 Q 选自 O 和 NR^1 基团, 其中 R^1 选自氢, C_1 至 C_{20} 的烷基、链烯基或芳基, 取代的 C_1 至 C_{20} 的烷基、链烯基或芳基; R^2 和 $\text{R}^{2'}$ 相同或不同, 并选自氢, C_1 至 C_{20} 的烷基、链烯基或芳基, 取代的 C_1 至 C_{20} 的烷基、链烯基或芳基, 羟基和 C_1 至 C_{20} 的烷氧基; 并且其中 R^3 和 R^4 相同或不同, 并选自 $-\text{OR}^5$ 和 $-\text{NHR}^5$, 其中 R^5 定义如上面的 R^1 。

50. 权利要求 48 的纳米复合材料, 其中所述的官能化化合物选自马来酸单甲酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二苯酯、富马酸二丁酯、马来酰亚胺、柠康酸酐、衣康酸酐、马来酸酐、 N, N' -亚苯基二马来酰亚胺、 N -甲基马来酰亚胺、 N -苯基马来酰亚胺、马来酸、衣康酸, 及其金属羧酸衍生物。

51. 权利要求 48 的纳米复合材料, 其中所述自由基引发剂是过氧化物, 所述过氧化物选自二酰基过氧化物、酮过氧化物、过氧化酯、过氧化二碳酸酯、二烷基过氧化物、氢过氧化物、过氧缩酮。

52. 权利要求 48 的纳米复合材料, 其中所述的弹性体还包含选自苯乙烯衍生的单元和取代苯乙烯衍生的单元的单体单元。

53. 权利要求 52 的纳米复合材料, 其中所述的苯乙烯属单元是官能化的。

54. 权利要求 48 的纳米复合材料, 其中所述的弹性体是没有卤化的。

55. 权利要求 48 的纳米复合材料, 其中所述的烯烃选自异丁烯、异丁烯、异戊二烯、环戊二烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯和 4-甲基-1-戊烯、乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯中的一种或多种。

56. 权利要求 52 的纳米复合材料, 其中所述苯乙烯衍生单元的存

在量为所述弹性体的 1 至 15 wt%。

57. 权利要求 48 的纳米复合材料, 其中所述的弹性体包含对甲基苯乙烯衍生的单元。

58. 权利要求 48 的纳米复合材料, 其中所述的弹性体还包含异烯烃衍生的单元和对甲基苯乙烯衍生的单元。

59. 权利要求 48 的纳米复合材料, 其中所述的弹性体选自天然橡胶、异丁烯-异戊二烯共聚物、聚丁二烯、丁苯橡胶、异戊二烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚物、星型支化的聚异丁烯橡胶、异丁烯-苯乙烯共聚物、异丁烯-对烷基苯乙烯共聚物, 及其混合物。

60. 权利要求 48 的纳米复合材料, 其中所述官能化的单元在所述弹性体上的存在量为所述弹性体的 0.01 wt%至 15 wt%。

61. 权利要求 48 的纳米复合材料, 其中所述的粘土已用页状剥离剂处理以形成页状剥离的粘土。

62. 权利要求 61 的纳米复合材料, 其中所述的页状剥离剂选自铵离子、烷基胺、烷基铵离子(伯、仲、叔和季), 脂族、芳香族或芳基脂族的胺、磷和硫化物的磷或铈衍生物, 及其掺混物。

63. 权利要求 48 的纳米复合材料, 其中所述粘土的存在量为所述纳米复合材料的 0.1 wt%至 50 wt%。

64. 权利要求 48 的纳米复合材料, 其中所述粘土的存在量为所述纳米复合材料的 0.2 wt%至 10 wt%。

65. 权利要求 48 的纳米复合材料, 其中所述粘土的存在量为所述纳米复合材料的 1 wt%至 30 wt%。

66. 权利要求 48 的纳米复合材料, 还包含选自炭黑、改性炭黑、二氧化硅、沉淀法二氧化硅及其掺混物的填料。

67. 权利要求 48 的纳米复合材料, 还包含硫化剂。

68. 权利要求 67 的纳米复合材料, 其中所述硫化剂包括锌、硬脂酸锌、脂肪酸、硫、二胺和二胺衍生物, 及其混合物。

69. 权利要求 48 的纳米复合材料, 还包含选自下列的第二橡胶: 天然橡胶、聚丁二烯橡胶、丁腈橡胶、硅橡胶、聚异戊二烯橡胶、丁苯橡胶、

异戊二烯-丁二烯共聚物橡胶、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶、乙丙橡胶、溴化丁基橡胶、氯化丁基橡胶、卤化的异戊二烯橡胶、卤化的异丁烯共聚物、聚氯丁二烯、星型支化的聚异丁烯橡胶、星型支化的溴化丁基橡胶、异丁烯-异戊二烯共聚物橡胶；卤化的异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物，及其混合物。

70. 一种包含权利要求 48 的纳米复合材料的轮胎内衬。

71. 一种包含权利要求 48 的纳米复合材料的内胎。

官能化的弹性体纳米复合材料

相关申请的交叉引用

此申请要求于2002年7月5日提交的临时申请60/394,152的权益，通过引用而将其全部的公开内容结合在此。

技术领域

本发明涉及包含粘土和弹性体的纳米复合材料。更具体而言，本发明涉及适用于气密层的纳米复合材料，该纳米复合材料是粘土和官能化的含苯基或基于苯乙烯的弹性体的共混物，其中所述的官能化通过自由基引发的反应用不饱和化合物来进行。

技术背景

纳米复合材料是包含至少一维在纳米范围内的无机颗粒的聚合物体系。含苯基的弹性体，包括例如在其中包含至少一种苯乙烯或取代苯乙烯单元的基于苯乙烯的弹性体，是一类可以被引入纳米复合材料的弹性体。在US 6,060,549、6,103,817、6,034,164、5,973,053、5,936,023、5,883,173、5,807,629、5,665,183、5,576,373和5,576,372中公开了这些材料的一些实例。纳米复合材料中使用的一种常用类型的无机颗粒是页硅酸盐，一种来自所谓的“纳米粘土”或“粘土”的大类的无机物质。理想地，在所述纳米复合材料中应该发生插层反应，其中聚合物插入粘土表面之间的空隙或沟道（gallery）。最后，希望有页状剥离，其中所述的聚合物与各纳米尺寸的粘土小片完全分散。由于粘土存在时各种聚合物共混物的阻气性普遍提高，所以希望有一种具有低的空气渗透性的纳米复合材料，特别是动态硫化的弹性体纳米复合材料，以至于可以用在轮胎制造中。

一种改进纳米复合材料性能的方法是使用与粘土共混的官能化的

聚合物。这种方法被局限于可溶于水的材料或可以被引入聚合反应的材料。这种方法已被用于制备尼龙纳米复合材料，采用例如低聚的和单体的己内酰胺作为改性剂。聚烯烃纳米复合材料，例如聚丙烯纳米复合材料，已利用马来酸酐接枝的聚丙烯在纳米复合材料的形成中取得了一些成功。

为了形成例如气密层的制品，满意的是使用弹性体如基于异丁烯的弹性体，例如异丁烯-对烷基苯乙烯共聚物弹性体和异丁烯-异戊二烯共聚物弹性体。尽管这些弹性体已被官能化以改进与其它聚合物的相容性或可交联性，这类官能化的聚合物用于纳米复合材料的适用性未被证明或公开。参见例如 US 6,372,855 B1、6,015,862、5,849,828、5,480,810、5,814,707、5,700,871、5,498,673、5,356,950、JP 11323023 (98 JP-130725A)、EP 0 787 157B1 和 Liu 等人, 43, POLYMER BULLETIN 51-58 (1999)。希望的是使用这类包括这些基于苯乙烯的弹性体的纳米复合材料来提供改进的气密层，由此对这些弹性体的阻气性加以改进。

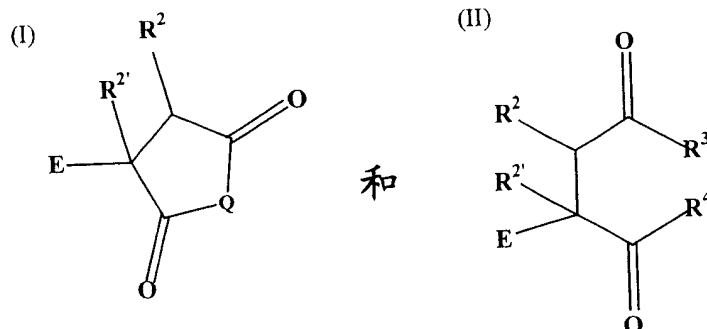
其它背景参考文献包括 WO 02/24759, WO 00/34393, WO 01/96467, WO 00/34376, W099/07790, FR 2 189 424 A, US 3,288,714 和 EP 0 472 344A。

发明简述

本发明提供一种适合用于气密层的纳米复合材料，所述的纳米复合材料包含粘土，满意地为可膨胀粘土，和包含 C₂ 至 C₁₀ 烯烃衍生的单元的弹性体；其中所述的弹性体包含侧挂到弹性体上的官能化的单体单元。所述弹性体满意的实施方案包括异丁烯-对烷基苯乙烯共聚物弹性体和异丁烯-异戊二烯共聚物弹性体，它们通过使自由基产生剂和不饱和羧酸、不饱和酯、不饱和酰亚胺等与所述弹性体反应来官能化。在一个实施方案中，通过将页状剥离剂，如烷基胺和硅烷加入粘土来页状剥离所述的粘土。所述的组合物可以包括第二橡胶如通用橡胶及硫化剂、填料等。本发明的纳米复合材料具有改进的阻气性，所以可以用于轮胎内衬和内胎。

发明详述

本发明提供了一种纳米复合材料，该材料适用于例如用于运输车辆、卡车、汽车等的轮胎内衬和轮胎内胎的气密层。一个方面的所述纳米复合材料包括粘土，优选可膨胀粘土，更优选页状剥离的粘土，和弹性体，即包含 C_2 至 C_{10} 烯烃衍生的单元的弹性体；其中所述的弹性体还包含官能化的单体单元，该官能化的单体单元具有侧挂到弹性体 E 的官能化基团，可以由以下结构 (I) 和 (II) 描述：



其中 Q 选自 O 和 NR^1 基团，其中 R^1 选自氢， C_1 至 C_{20} 的烷基、链烯基或芳基，取代的 C_1 至 C_{20} 的烷基、链烯基或芳基； R^2 和 $R^{2'}$ 相同或不同，并选自氢， C_1 至 C_{20} 的烷基、链烯基或芳基，取代的 C_1 至 C_{20} 的烷基、链烯基或芳基，羟基和 C_1 至 C_{20} 的烷氧基；并且其中 R^3 和 R^4 相同或不同，并选自 $-OR^5$ 和 $-NHR^5$ ，其中 R^5 定义如上面的 R^1 。

在本发明的另一个方面，所述纳米复合材料可以描述为包含粘土和使含 C_2 至 C_{10} 烯烃衍生的单元的弹性体与至少一种过氧化物及至少一种选自不饱和羧酸、不饱和酯和不饱和酰亚胺及它们的混合物的官能化化合物接触的反应产物。在任何情况下，所述粘土可以如这里所描述的，用页状剥离添加剂例如胺或硅烷化合物页状剥离。

所述的弹性体可以是这里所描述的任何适宜的弹性体，满意地为异丁烯弹性体如异丁烯-对烷基苯乙烯共聚物弹性体，和异丁烯-异戊二烯共聚物弹性体。这些弹性体将在以下进一步描述。所述纳米复合材料可以还包括其它的第二橡胶、填料及硫化剂，并且可以通过诸如加热之类的手段硫化，来形成适合用作气密层等的制品。

所述纳米复合材料的各个方面及其作为气密层的应用将在这里更

具体地描述，其中对每个组分所描述的各种实施方案可规于本发明的各种方面和实施方案。

在这里使用时，关于周期表的“族”，使用新的周期表族的编号方案，如在 HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY 852 (第13版，1997)中那样。

这里所使用的术语“弹性体”是指符合 ASTM D1566 定义的任何聚合物或聚合物的组合物。术语“弹性体”可以与这里所使用的术语“橡胶”互换使用。

这里所使用的术语“烷基”是指烷属烃基，其可以通过从分子式中去掉一个或多个氢而衍生自链烷烃，例如甲基或 CH_3- ，或者乙基 CH_3CH_2- 等。

这里所使用的术语“链烯基”是指不饱和链烃基团，其可以通过从分子式中去掉一个或多个氢而衍生自链烷烃，例如，乙烯基 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ，和丙烯基，或 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$ 等。

这里所使用的术语“芳基”是指形成芳香族化合物如苯、萘、菲、蒽等的环结构特征的烃基，并通常在其结构内具有交替的双键(不饱和键)。因此，芳基是通过从分子式中去掉一个或多个氢而衍生自芳香族化合物的基团，例如苯基，或 C_6H_5- 。

“取代”是指至少一个氢原子被至少一个取代基取代，所述取代基选自例如卤素(氟、溴、氯或碘)、氨基、硝基、磺氧基(sulfoxy)(磺酸酯(sulfonate)或烷基磺酸酯)、硫羟、烷硫基(alkylthiol)和羟基；直链或支化的含1至20个碳原子的烷基，其包括甲基、乙基、丙基、叔丁基、异丙基、异丁基等；直链或支化的含1至20个碳原子的烷氧基，包括例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、异戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基和癸氧基；卤代烷基，即被至少一个卤素取代的直链或支化的含1至20个碳原子的烷基，包括例如氟甲基、溴甲基、氯甲基、碘甲基、2-氟乙基、2-溴乙基、2-氯乙基、3-氟丙基、3-溴丙基、3-氟丙基、4-氟丁基、4-氟丁基、二氟甲基、二溴甲基、二氯甲基、二碘甲

基、2,2-二氯乙基、2,2-二溴甲基、2,2-二氟乙基、3,3-二氯丙基、3,3-二氟丙基、4,4-二氯丁基、4,4-二氟丁基、三氯甲基、4,4-二氟丁基、三氟甲基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、2,3,3-三氟丙基、1,1,2,2-四氟乙基及2,2,3,3-四氟丙基。这样,例如,“取代的苯乙烯单元”的实例包括对甲基苯乙烯、对乙基苯乙烯等。

弹性体

适合用于本发明的弹性体包含 C_2 至 C_{10} 烯烃衍生的单元。这里所使用的术语“烯烃”包括“异烯烃”,例如异丁烯,以及“多烯烃”,例如异戊二烯。优选地,所述弹性体还包含具有侧挂到弹性体主链的苯基的单体单元,所述的苯基可以是取代或未取代的。更优选地,所述弹性体还包含选自苯乙烯及取代苯乙烯的苯乙烯属衍生单元,其非限制性的实例包括 α -甲基苯乙烯、*o*-(邻)、*m*-(间)和 *p*-(对)-甲基苯乙烯,邻-、间-和对-叔丁基苯乙烯等。

在本发明的一个实施方案中,所述弹性体是选自 C_2 至 C_{10} 烯烃衍生的单元(下文中,乙烯或 C_2 被称为烯烃衍生的单元)的单元,与苯乙烯属衍生单元如对-烷基苯乙烯衍生的单元的无规共聚物;其中所述对-烷基苯乙烯衍生的单元优选为含至少 80%,更优选至少 90%重量的对-异构体的对-甲基苯乙烯。在本发明的另一个实施方案中,所述弹性体是 C_4 至 C_7 异烯烃如异丁烯,与苯乙烯属单体如对-烷基苯乙烯共聚单体,优选含至少 80%,更优选至少 90%重量的对-异构体的对-甲基苯乙烯的无规共聚物。在另一个实施方案中,所述弹性体是异烯烃如异丁烯与多烯烃如异戊二烯的共聚物,或“丁基”橡胶。

在本发明的一个实施方案中,所述的弹性体可以是苯乙烯属衍生的单元和/或取代的苯乙烯属衍生的单元,与如上所述的烯烃衍生的单元的共聚物。在一个实施方案中,苯乙烯衍生的单元的存在量为基于聚合物总重量的 3 wt%至 20 wt%,在另一个实施方案中为 5 wt%至 12 wt%,在又一个实施方案中为 5 wt%至 15 wt%,在再一个实施方案中为 8 wt%至 13 wt%,其中苯乙烯衍生的单元的满意范围可以包括这里所述的任何

上限 wt%与任何下限 wt%。在一个实施方案中，烯烃在弹性体中的存在量为弹性体重量的 70 wt%至 99.5 wt%，在另一个实施方案中为 85 wt%至 99.5 wt%。适宜的烯烃选自 C₂至 C₁₀的烯烃，其非限制性的实例包括乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯(一种异烯烃)、1-己烯、1-辛烯、环戊二烯(一种多烯烃)和异戊二烯(一种多烯烃)。例如，用于本发明纳米复合材料的适宜的弹性体的一个实施方案可以是任何一种或两种这些单体与苯乙烯属单体，例如 α -甲基苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯和对-甲基苯乙烯单体的共聚物或三元共聚物。

适用于本发明纳米复合材料的弹性体的非限制性实例包括天然橡胶、异丁烯-异戊二烯共聚物、聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物、异戊二烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚物、异戊二烯-异丁烯-烷基苯乙烯共聚物、星型支化的聚异丁烯橡胶、异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物、乙烯-丙烯-烷基苯乙烯橡胶、乙烯-丙烯-苯乙烯橡胶中的任何一种或混合物，其中所述“烷基”包括 C₁至 C₁₀的任何直链或支化的烷基。在一个实施方案中，结合有烷基苯乙烯衍生单元的弹性体是特别理想的。

在本发明的一个实施方案中，适合用于所述纳米复合材料的弹性体为非卤化的弹性体，即所述弹性体没有经受卤化处理或另外包含卤素部分。

适合用于本发明的弹性体的一个实例是异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物，或"XP50"(ExxonMobil Chemical Company, Houston TX)。在 US 5,162,445 中更具体地公开了这些异烯烃共聚物、其制备方法及硫化。这些弹性体具有基本上均一的组成分布，以至于至少 95%重量的聚合物具有在聚合物平均对-烷基苯乙烯含量的 10%以内的对烷基苯乙烯含量。满意的共聚物的特征还在于，分子量分布(Mw/Mn) 在一个实施方案中为 2 至 20，在另一个实施方案中为小于 10，在另一个实施方案中为小于 5，在又一个实施方案中为小于 2.5，和在再一个实施方案中为大于 2；优选的粘均分子量为从 200,000 至 2,000,000，优选的数均分子量为 25,000 至 750,000，通过凝胶渗透色谱法确定。

这里所述的“弹性体”还可以包括一种或多种具有不同分子量的相同弹性体的组合物，以产生具有双峰分子量分布的组合物。这种双峰分布可以通过例如在所述弹性体中含有低分子量的组分来实现。这可以通过物理共混两种不同 M_w 的聚合物在一起，或通过原位反应器共混来实现。在一个实施方案中，所述的弹性体具有在一个实施方案中 5,000 MW 至 80,000 MW 的低分子量(重均分子量)组分，在另一个实施方案中 10,000 MW 至 60,000 MW 的低分子量(重均分子量)组分；所述低分子量组分在一个实施方案中占组合物的 5 至 40 wt%，在另一个实施方案中占组合物的 10 至 30 wt%。

在包含异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物作为弹性体的一个实施方案中，对甲基苯乙烯衍生的单元的存在量为聚合物总重量的 3 wt% 至 15 wt%，在另一个实施方案中为 5 wt% 至 12 wt%，在又一个实施方案中为 8 wt% 至 13 wt%，其中理想的对甲基苯乙烯范围可以包括这里所述的任何上限 wt% 与任何下限 wt%。在一个实施方案中，异丁烯衍生的单元在弹性体中的存在量为弹性体重量的 70 至 99.5 wt%，在另一个实施方案中为 85 至 99.5 wt%。

在另一个实施方案中，适宜用于本发明的纳米复合材料中的弹性体为异单烯烃(或异烯烃)与多烯烃的共聚物，或“丁基”橡胶。在本发明的一个实施方案中，所述的弹性体是 C_4 至 C_6 异烯烃和多烯烃的共聚物。在另一个实施方案中，所述弹性体是聚二烯烃或嵌段共聚物，与 C_4 至 C_6 异烯烃与共轭烯烃的共聚物或“星型支化的”丁基聚合物的共混物。因此，可用于本发明的丁基弹性体可以描述为包含 C_4 至 C_7 异烯烃衍生的单元和多烯烃衍生的单元，并包括“丁基橡胶”和所谓的“星型支化的”丁基橡胶。

这里所使用的术语“丁基橡胶”是指以下所描述的丁基橡胶和所谓的“星型支化的”丁基橡胶。优选地，在生产本发明的丁基橡胶中所采用的烯烃聚合物原料是那些通常用于制备丁基型橡胶聚合物的烯烃化合物。丁基聚合物可以通过使共聚单体混合物反应来制备，该混合物至少含有(1) C_4 至 C_6 异烯烃单体组分如异丁烯，和(2)多烯烃或共轭二烯单

体组分。所述的异烯烃在一个实施方案中为总共聚单体混合物重量的 70 wt%至 99.5 wt%，在另一个实施方案中为 85 wt%至 99.5 wt%。所述的多烯烃组分在一个实施方案中在共聚单体混合物中的存在量为 30 至 0.5 wt%，在另一个实施方案中为 15 wt%至 0.5 wt%。在又一个实施方案中，共聚单体混合物的 8 wt%至 0.5 wt%是多烯烃。

合适的异烯烃包括 C₄至 C₇化合物，例如异丁烯 (isobutylene)、异丁烯 (isobutene)、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯和 4-甲基-1-戊烯。所述多烯烃是 C₄至 C₁₄的共轭二烯，例如异戊二烯、丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、月桂烯、6,6-二甲基-富烯、环戊二烯、己二烯和戊间二烯。适宜用于本发明的丁基橡胶的一个实施方案包含 92 wt%至 99.5 wt%的异丁烯和 0.5 wt%至 8 wt%的异戊二烯，在另一个实施方案中包含 95 wt%至 99.5 wt%的异丁烯和 0.5 wt%至 5.0 wt%的异戊二烯。

星型支化的丁基橡胶是卤化的或非卤化的丁基橡胶，和卤化的或非卤化的聚二烯烃或嵌段共聚物的组合物。所述的聚二烯烃/嵌段共聚物，或支化剂(下文中“聚二烯烃”)典型地是阳离子活性的，并在丁基橡胶的聚合期间存在，或者可以与丁基或丁基橡胶共混，以形成星型支化的丁基橡胶。

更具体而言，星型支化的丁基橡胶典型地是丁基橡胶与聚二烯烃和部分氢化的聚二烯烃共聚物的组合物，所述聚二烯烃选自苯乙烯、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚戊间二烯、天然橡胶、丁苯橡胶、三元乙丙橡胶、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。基于单体 wt%计，这些聚二烯烃存在量在一个实施方案中为大于 0.3 wt%，在另一个实施方案中为 0.3 wt%至 3 wt%，在又一个实施方案中为 0.4 wt%至 2.7 wt%。

弹性体或官能化的弹性体在本发明纳米复合材料中的存在量在一个实施方案中为 10 至 100 phr，在另一个实施方案中为 20 至 80 phr，在又一个实施方案中为 30 至 70 phr，其中满意的范围可以是任何 phr 上限和任何 phr 下限的任何组合。

粘土

本发明的组合物包括通过任何适宜的手段与至少一种粘土共混的至少一种官能化的弹性体，所述粘土在一个实施方案中为可膨胀的粘土，其可以是使用页状剥离剂而页状剥离的，或者可以不是。适合本发明目的的可膨胀粘土材料包括天然的或合成的页硅酸盐，特别是近晶型粘土，例如蒙脱石、囊脱石、贝得石、铬领石、合成锂皂石、锂蒙脱石、皂石、锌蒙脱石、麦羟硅钠石(magadite)、水羟硅钠石、富镁蒙脱石等，以及蛭石、多水高岭土、铝酸盐氧化物、水滑石等。这些可膨胀粘土通常包含含有多个厚度为 8-12 埃的硅酸盐片晶的粒子，并含有存在于层间表面的可交换的阳离子如 Na^+ , Ca^{+2} , K^+ 或 Mg^{+2} 。

所述可膨胀粘土可以通过用可以经受与存在于层状硅酸盐的层间表面的阳离子的离子交换反应的有机分子(膨胀或页状剥离“试剂”或“添加剂”)处理来页状剥离。适宜的页状剥离剂包括阳离子表面活性剂，例如铵、烷基胺或烷基铵(伯、仲、叔和季)，脂族、芳香族或芳基脂族的胺、磷和硫化物的磷或硫衍生物。满意的胺化合物(或相应的铵离子)是具有 $\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}$ 结构的那些，其中 R^2 、 R^3 和 R^4 在一个实施方案中是 C_1 至 C_{30} 的烷基或烯，在另一个实施方案中是 C_1 至 C_{20} 的烷基或烯，它们可以是相同的或不同的。在一个实施方案中，页状剥离剂是所谓的长链叔胺，其中至少 R^2 是 C_{14} 至 C_{20} 的烷基或烯。

另一类页状剥离剂包括可以共价键合到层间表面的那些。这些包括结构 $-\text{Si}(\text{R}^5)_2\text{R}^6$ 的聚硅烷，其中 R^5 在每次出现时是相同的或不同的，并选自烷基、烷氧基或氧硅烷，而 R^6 是与复合材料的基质聚合物相容的有机基。

其它适宜的页状剥离剂包括含 2-30 个碳原子的质子化的氨基酸及其盐，例如 12-氨基十二烷酸、 ϵ -己内酰胺和类似材料。在 US 4,472,538、4,810,734、4,889,885 以及 WO 92/02582 中描述用于插入层状硅酸盐的适宜的膨胀剂及方法。

在一个实施方案中，所述的页状剥离剂包括所有的伯、仲和叔胺和

磷；烷基和芳基硫醚和硫醇；及它们的多官能化种类。适宜的添加剂包括：长链叔胺，例如 N,N-二甲基-十八烷基胺、N,N-二十八烷基-甲胺、所谓的二氢化牛油烷基-甲胺等，和胺封端的聚四氢呋喃；长链硫醇和硫代硫酸盐化合物，如六亚甲基硫代硫酸钠。

页状剥离添加剂，例如这里所描述的那些页状剥离添加剂在组合物中的存在量应能够实现最佳的空气保持率，所述空气保持率根据这里所描述的渗透性试验测定。例如，所述添加剂的存在量在一个实施方案中可以为 0.1 至 20 phr，在另一个实施方案中可以为 0.2 至 15 phr，在又一个实施方案中可以为 0.3 至 10 phr。如果存在的话，所述页状剥离剂可以在任何阶段加入所述组合物；例如，可以将该添加剂加入共聚体，接着加入粘土，或者可以将该添加剂加入弹性体和粘土混合物；或者在另一个实施方案中，可以首先将该添加剂与粘土共混，然后与共聚体共混。

在本发明的另一个实施方案中，改进的弹性体不渗透性是通过至少一种多官能硫化剂的存在而实现的。这种多官能硫化剂的一个实施方案可以由式 $Z-R^7-Z'$ 描述，其中 R^7 是取代的或未取代的 C_1 至 C_{15} 的烷基， C_2 至 C_{15} 的链烯基和 C_6 至 C_{12} 的环芳族部分中的一种； Z 和 Z' 是相同的或不同的，并且是下列基团之一：硫代硫酸盐基、巯基、醛基、羧酸基、过氧化物基、链烯基，或其它能够分子间或分子内交联一个或多个具有活性基团如不饱和键的聚合物链的相似基团。所谓的双硫代硫酸盐化合物是包括于上式中的多官能化合物的满意种类的一个实例。这种多官能硫化剂的非限制性实例是六亚甲基双(硫代硫酸钠)和六亚甲基双(肉桂醛)，其它的是橡胶共混领域所熟知的。这些和其它适宜的试剂公开在例如 BLUE BOOK, MATERIALS, COMPOUNDING INGREDIENTS, MACHINERY AND SERVICES FOR RUBBER (Don. R. Smith, ed., Lippincott & Petto Inc. 2001) 中。如果存在的话，所述多官能硫化剂在组合物中的存在量在一个实施方案中可以为 0.1 至 8 phr，在另一个实施方案中可以为 0.2 至 5 phr。

由于将各层保持在一起的离子力的降低和在各层间分子的引入，该

分子以大于 4 埃，优选大于 9 埃的距离隔开各层，使用上述页状剥离剂的处理导致层状片晶的层插或“页状剥离”。这种分离使层状硅酸盐在层间能够更容易地吸收可聚合的单体材料和聚合物材料，并在层插物与基质聚合物材料剪切混合以提供页状剥离的层在聚合物基质内的均一分散时促进所述各层的进一步分层。

根据本发明的一个实施方案，引入纳米复合材料的粘土或页状剥离的粘土的量足以改进纳米复合材料的机械性能和阻隔性能，例如拉伸强度或氧渗透率。一般地，所述量在一个实施方案中为 0.1 wt% 至 50 wt%，在另一个实施方案中为 0.5 wt% 至 10 wt%，在另一个实施方案中为 0.5 wt% 至 15 wt%，在又一个实施方案中为 1 wt% 至 30 wt%，在又一个实施方案中为 1 wt% 至 5 wt%，基于纳米复合材料的聚合物含量计。以每 100 份橡胶的份数表示，所述粘土或页状剥离粘土的存在量在一个实施方案中可以为 1 至 30 phr，在另一个实施方案中为 5 至 20 phr。在一个实施方案中，所述的页状剥离粘土是烷基胺页状剥离的粘土。

第二橡胶组分

第二橡胶或“通用橡胶”组分可以存在于本发明的组合物和最终用途的制品中。可以通过任何适宜的方法将这些橡胶与弹性体或弹性体/粘土组合物共混。这些橡胶包括但不限于天然橡胶、聚异戊二烯橡胶、丁苯橡胶 (SBR)、聚丁二烯橡胶 (BR)、异戊二烯-丁二烯共聚物橡胶 (IBR)、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶 (SIBR)、乙丙橡胶 (EPM)、三元乙丙橡胶 (EPDM)、聚硫橡胶、丁腈橡胶、氧化丙烯聚合物、星型支化的丁基橡胶和卤化的星型支化的丁基橡胶、溴化丁基橡胶、氯化丁基橡胶、星型支化的聚异丁烯橡胶、星型支化的溴化丁基(聚异丁烯/异戊二烯共聚物)橡胶；异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物和卤化的异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物，例如异丁烯衍生的单元、对甲基苯乙烯衍生的单元和对溴甲基苯乙烯衍生的单元的三元共聚物，及其混合物。

存在的第二橡胶组分的理想实施方案是天然橡胶。*Subramaniam* 在 RUBBER TECHNOLOGY 179-208 (Maurice Morton, ed., Chapman & Hall

1995)中详细描述了天然橡胶。本发明的天然橡胶的理想实施方案选自马来西亚橡胶,例如 SMR CV、SMR 5、SMR 10、SMR 20 和 SMR 50,及其混合物,其中所述天然橡胶在 100℃下的门尼粘度(ML 1+4)为 30 至 120,更优选为 40 至 65。这里所涉及的门尼粘度测试依照 ASTM D-1646 进行。

聚丁二烯(BR)橡胶是可用于本发明组合物中的另一种满意的第二橡胶。聚丁二烯橡胶在 100℃下测量的门尼粘度(ML 1+4)可以是 35 至 70,在另一个实施方案中为 40 至约 65,在又一个实施方案中为 45 至 60。这些可用于本发明中的合成橡胶的一些商业实例有 NATSYN™ (Goodyear Chemical Company)和 BUDENE™ 1207 或 BR 1207 (Goodyear Chemical Company)。一种满意的橡胶是高顺式-聚丁二烯橡胶(顺式-BR)。术语“顺式-聚丁二烯”或“高顺式-聚丁二烯”是指使用 1,4-顺式-聚丁二烯,其中顺式组分的量为至少 95%。本组合物中使用的高顺式-聚丁二烯商业产品的一个实例是 BUDENE™ 1207。

乙烯和丙烯衍生单元的橡胶如 EPM 和 EPDM 也适合用作第二橡胶。制造 EPDM 中适宜的共聚单体的实例为乙叉降冰片烯、1,4-己二烯、双环戊二烯,以及其它的共聚单体。这些橡胶描述在 RUBBER TECHNOLOGY 260-283(1995)中。适宜的乙丙橡胶有市售的 VISTALON™ (ExxonMobil Chemical Company, Houston TX)。

在另一个实施方案中,所述的第二橡胶是作为三元共聚物组合物一部分的卤化橡胶。所述的卤化丁基橡胶是溴化丁基橡胶,在另一个实施方案中是氯化丁基橡胶。在 THE VANDERBILT RUBBER HANDBOOK 105-122 (Robert F. Ohm ed., R. T. Vanderbilt Co., Inc. 1990)和 RUBBER TECHNOLOGY 311-321 (1995)中描述了卤化丁基橡胶的一般性能和加工。Edward Kresge 和 H. C Wang 在 8 KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY 934-955 (John Wiley & Sons, Inc. 4th ed. 1993)中描述了丁基橡胶、卤化丁基橡胶和星型支化的丁基橡胶。

本发明的第二橡胶组分包括但不限于下列中的至少一种或多种:溴化丁基橡胶、氯化丁基橡胶、星型支化的聚异丁烯橡胶、星型支化的溴

化丁基(聚异丁烯/异戊二烯共聚物)橡胶; 卤化的异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物, 例如异丁烯衍生的单元、对甲基苯乙烯衍生的单元和对溴甲基苯乙烯衍生的单元的三元共聚物(BrIBMS)等, US 5,162,445、US 4,074,035 和 US 4,395,506 中的卤甲基化芳族共聚体; 卤化异戊二烯和卤化异丁烯共聚物、聚氯丁二烯等, 及上述任何橡胶的混合物。所述卤化橡胶组分的一些实施方案还公开在 US 4,703,091 和 US 4,632,963 中。

在本发明的一个实施方案中, 存在所谓的半结晶共聚物(“SCC”) 作为第二“橡胶”组分。在 WO 00/69966 中描述了半结晶共聚物。一般地, SCC 是乙烯或丙烯衍生的单元和 α -烯烃衍生的单元的共聚物, 所述的 α -烯烃在一个实施方案中具有 4 至 16 个碳原子, 在另一个实施方案中, SCC 是乙烯衍生的单元和 α -烯烃衍生的单元的共聚物, 所述的 α -烯烃具有 4 至 10 个碳原子, 其中所述的 SCC 具有一定的结晶度。在另一个实施方案中, SCC 是 1-丁烯衍生的单元与另一种 α -烯烃衍生的单元的共聚物, 所述的另一种 α -烯烃具有 5 至 16 个碳原子, 其中所述的 SCC 也具有一定的结晶度。SCC 也可以是乙烯和苯乙烯的共聚物。

弹性体组合物的第二橡胶组分的存在量在一个实施方案中可以最高至 90 phr, 在另一个实施方案中可以最高至 50 phr, 在另一个实施方案中可以最高至 40 phr, 在又一个实施方案中可以最高至 30 phr。在又一个实施方案中, 所述第二橡胶的存在量为至少 2 phr, 在又一个实施方案中为至少 5 phr, 在又一个实施方案中为至少 5 phr, 在又一个实施方案中为至少 10 phr。满意的实施方案可以包括任何上限 phr 与任何下限 phr 的任何组合。例如, 第二橡胶, 无论单独地或作为橡胶的共混物, 例如 NR 和 BR, 在一个实施方案中可以存在 5 phr 至 90 phr, 在另一个实施方案中可以存在 10 至 80 phr, 在又一个实施方案中可以存在 30 至 70 phr, 在又一个实施方案中可以存在 40 至 60 phr, 在又一个实施方案中可以存在 5 至 50 phr, 在又一个实施方案中可以存在 5 至 40 phr, 在又一个实施方案中可以存在 20 至 60 phr, 在又一个实施方案中可以存在 20 至 50 phr, 所选择的实施方案取决于所述组合物的希望的最终应用。

所述弹性体组合物可以具有一种或多种填料组分，例如碳酸钙、粘土、二氧化硅、滑石、二氧化钛和炭黑。在一个实施方案中，所述填料是炭黑或改性炭黑，和这些填料的任何组合。在另一个实施方案中，所述填料是炭黑与二氧化硅的掺混物。用于如轮胎外胎面和轮胎侧壁的制品的优选填料是增强级的炭黑，存在量为 10 至 100 phr 的掺混物，在另一个实施方案中更优选为 30 至 80 phr，在又一个实施方案中为 50 至 80 phr。可用的炭黑级别，如 RUBBER TECHNOLOGY, 59-85 中描述的，为从 N110 至 N990。更满意地，可用在例如轮胎外胎面中的炭黑的实施方案为 N229、N351、N339、N220、N234 和 N110，根据 ASTM (D3037、D1510 和 D3765) 规定。可用在例如轮胎侧壁中的炭黑的实施方案为 N330、N351、N550、N650、N660 和 N762。

本发明的填料可以是任何尺寸的，典型为例如约 0.0001 μm 至约 100 μm 。这里所使用的术语二氧化硅是指任何类型或颗粒尺寸的二氧化硅或另一种硅酸衍生物，或硅酸，由溶液、热解或类似方法处理并具有一定表面积，包括未处理的沉淀二氧化硅、结晶二氧化硅、胶体二氧化硅、硅酸铝或硅酸钙，热解法二氧化硅等。

本发明的弹性体组合物中优选使用一种或多种交联剂，特别是当二氧化硅是主要的填料，或与其它填料组合存在时。更优选地，所述偶联剂可以是双官能的有机硅烷交联剂。“有机硅烷交联剂”是指本领域中技术人员已知的任何硅烷偶联的填料和/或交联活化剂和/或硅烷增强剂，包括但不限于乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基-三(β -甲氧基乙氧基)硅烷、甲基丙烯酰基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(由 Witco 市售的 A1100)、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷(Witco 的 A189)等，及其混合物。在一个实施方案中，采用了双-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物(市售为“Si69”)。

本发明的组合物中还可以存在操作助剂。操作助剂包括但不限于增塑剂、增粘剂、增充剂、脱水助剂(chemical conditioners)、均化剂和塑解剂，例如硫醇、石油和硫化植物油、矿物油、石蜡油、聚丁烯油、环烷油、芳香油、蜡、树脂、松香等。所述助剂在一个实施方案中

典型地存在 1 至 70 phr，在另一个实施方案中存在 3 至 60 phr，在又一个实施方案中存在 5 至 50 phr。操作助剂的一些商业实例有环烷加工油 SUNDEX™ (Sun Chemicals)、具有 800 至 3000 的数均分子量的聚丁烯加工油 PARAPOL™ (ExxonMobil Chemical Company)，和石蜡油 FLEXON™ (ExxonMobil Chemical Company)。

依据本发明生产的组合物典型地包含通常在橡胶混合中使用的其它组分和添加剂，例如有效量的其它不变色的和非脱色性操作助剂、颜料、促进剂、交联和硫化剂、抗氧化剂、抗臭氧剂。促进剂的大类包括胺、胍、硫脲、三唑、秋兰姆、亚磺酰胺、亚磺酰亚胺、硫代氨基甲酸酯、黄原酸酯等。交联和硫化剂包括硫、氧化锌和脂肪酸。过氧化物硫化体系也可使用。这些组分及其它硫化剂在组合物中典型存在 0.1 至 10 phr。

一般地，聚合物共混物如用于生产轮胎的那些聚合物共混物是交联的。已知硫化橡胶混合物的物理性质、性能特征及耐久性与在硫化反应期间所形成的交联的数量(交联密度)和类型直接相关。(见，例如 Helt 等人在 RUBBER WORLD, 第 18-23 页(1991)中的 *The Post Vulcanization Stabilization for NR*)。通常，可以通过加入硫化剂分子，例如硫、金属氧化物、有机金属化合物、自由基引发剂等，和接着加热来交联聚合物共混物。特别地，以下的金属氧化物是将在本发明中起作用的常用硫化剂：ZnO、CaO、MgO、Al₂O₃、CrO₃、FeO、Fe₂O₃和 NiO。这些金属氧化物可以单独使用，或者与相应的金属脂肪酸络合物(例如硬脂酸锌、硬脂酸钙等)一同使用，或者与单独加入的有机的和脂肪酸如脂肪酸，及任选地其它硫化剂，如硫或硫化合物、烷基过氧化物化合物、二胺或其衍生物(例如 DuPont 销售的 DIAK 产品)一同使用。(还参见 *Formulation Design and Curing Characteristics of NBR Mixes for Seals*, Rubber World 25-30, (1993))。这种硫化弹性体的方法可以被促进，并经常被用于弹性体共混物的硫化。

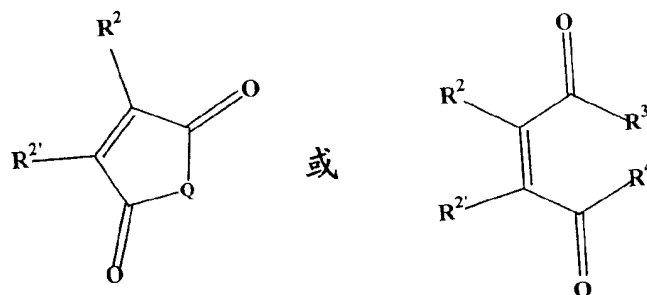
在本发明中，对硫化过程的促进是通过向组合物中加入一定量的通常为有机化合物的促进剂实现的。促进的天然橡胶硫化的机理涉及硫化剂、促进剂、活化剂和聚合物之间复杂的相互作用。理想地，所有可以

利用的硫化剂在将两个聚合物链连接到一起的有效交联的形成并增强聚合物基质整体强度的过程中都被消耗掉。本领域中已知有大量的促进剂，包括但不限于如下：硬脂酸、二苯胍 (DPG)、二硫化四甲基秋兰姆 (TMTD)、4,4'-二硫代二吗啉 (DTDM)、二硫化四丁基秋兰姆 (TBTD)、二硫化苯并噻唑 (MBTS)、亚己基-1,6-二硫代硫酸二钠盐二水合物 (由 Flexsys 商业销售的 DURALINK™ HTS)、2-(吗啉子基硫代)苯并噻唑 (MBS 或 MOR)、90%的 MOR 和 10%的 MBTS 的掺混物 (MOR 90)、N-叔丁基-2-苯并噻唑亚磺酰胺 (TBBS)，和 N-氧联二亚乙基硫代氨基甲酰基-N-氧联二亚乙基磺酰胺 (OTOS)、2-乙基己酸锌 (ZEH) 和 "硫脲"。

官能化化合物

适合进行本发明弹性体的官能化的化合物包括不饱和羧酸、不饱和酯、不饱和酸酐和不饱和酰亚胺、不饱和羧酸的衍生物、不饱和酸酐和酰亚胺，及它们的混合物。所述官能化化合物可以是单或多羧酸，在一个实施方案中具有 3-22 个碳原子。例如，官能化化合物可以选自马来酸、富马酸、柠康酸、中康酸、衣康酸、hemic 酸、乙炔二羧酸，及它们的混合物。所述官能化化合物衍生物可以是环状酸酐、酰胺、酰亚胺、酯及它们的混合物。

在一个实施方案中，所述官能化化合物选自下列：



其中 Q 选自 -O- 和 -NR¹- 基团，其中 R¹ 选自氢，C₁ 至 C₂₀ 的烷基、链烯基或芳基，取代的 C₁ 至 C₂₀ 的烷基、链烯基或芳基；R² 和 R^{2'} 相同或不同，并选自氢，C₁ 至 C₂₀ 的烷基、链烯基或芳基，取代的 C₁ 至 C₂₀ 的烷基、链烯基或芳基，羟基和 C₁ 至 C₂₀ 的烷氧基；并且其中 R³ 和 R⁴ 相同或不同，并选自 -OR⁵ 和 -NHR⁵，其中 R⁵ 定义如上面的 R¹。

在另一个实施方案中， R^1 选自氢， C_1 至 C_{10} 的烷基、链烯基或芳基，取代的 C_1 至 C_{10} 的烷基、链烯基或芳基。

在另一个实施方案中， R^2 和 $R^{2'}$ 相同或不同，并选自氢， C_1 至 C_{10} 的烷基、链烯基或芳基，取代的 C_1 至 C_{10} 的烷基、链烯基或芳基，羟基和 C_1 至 C_{10} 的烷氧基，例如 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2CH_3$ 、 $-OCH_2CH_2CH_3$ 、 $-OCH_2(CH_3)CH_3$ 等。

所述官能化化合物的非限制性实例是：马来酰亚胺、柠康酸酐、衣康酸酐、马来酸酐、 N, N' -亚苯基二马来酰亚胺、马来酸、富马酸，及其金属羧酸盐。

合适的饱和酯包括上面所述的二酸的单和二酯，例如马来酸单甲酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二苯酯、富马酸二丁酯。

合适的饱和酰胺包括上面所述的二酸的单和二酰胺，例如马来酰胺酸和 N -甲基马来酰胺酸。

合适的饱和酰亚胺包括上面所述的二酸的酰亚胺，例如马来酰亚胺、 N -甲基马来酰亚胺、 N -苯基马来酰亚胺。

合适的饱和羧酸衍生物选自下组：马来酸酐、马来酸二烷基酯、衣康酸酐、烷基马来酰胺、 N -烷基马来酰亚胺、烷基马来酸酯及它们的混合物。

合适的环状酸酐包括马来酸酐、2,3-二甲基马来酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐和 hemic 酸酐。

官能化方法

通过使上述弹性体与一种或多种官能化化合物在一种或多种自由基引发剂存在下，在接枝反应条件下，在反应区接触，来制备用于本发明纳米复合材料的官能化的或“接枝的” C_2 - C_7 烯烃弹性体。所述各组分在允许所述组分反应的条件“接触”，由此形成被侧挂到弹性体主链结构上的官能团官能化的弹性体。在一个实施方案中所述反应可以在粘土存在下进行，在另一个实施方案中所述反应在没有粘土存在下进行，然后向所述官能化化合物与弹性体的反应产物中加入粘土。

弹性体的任何部分，即任何单体单元或侧挂到弹性体的任何部分可以作为官能化的结果而被官能化。在一个实施方案中，当存在时，弹性体的苯乙烯属或取代苯乙烯属衍生单元是被官能化的单体单元。

弹性体，在一个实施方案中为异丁烯和烷基苯乙烯的共聚物，在另一个实施方案中为异丁烯和异戊二烯的共聚物，或其它相应的弹性体与官能化化合物在自由基引发剂存在下接触，所述自由基引发剂可以是化合物或辐射。合适的自由基引发剂包括（1）可热分解的、产生自由基的化合物，例如偶氮化合物或有机过氧化物；（2）通过非热方法如光化学方法或氧化-还原方法产生自由基的化合物；（3）具有固有的自由基特性的化合物，例如分子氧；或（4）电磁辐射，例如 X-射线、电子束、可见光、紫外线。

用作自由基引发剂的合适的有机过氧化物包括氢过氧化物、二烷基过氧化物、二酰基过氧化物、过氧化酯、过氧化二碳酸酯、过氧缩酮、酮过氧化物和有机磺酰基过氧化物。

优选地，自由基引发剂是在反应温度下的半衰期小于所采用的反应/停留时间的有机过氧化物。

当自由基引发剂是化合物时，自由基引发剂化合物与官能化化合物的合适摩尔比在一个实施方案中可以为 0.001: 2-1: 2，在另一个实施方案中可以为 0.1: 1-1: 1。

理想地，在接触区中的、以毫摩尔/克表示的官能化化合物的摩尔量，可以在最终的接枝共聚物中希望具有的这些组分的摩尔量的 1.1-20 倍。因此，当在接枝的共聚物中官能化化合物的摩尔量是 0.05 毫摩尔/克产物聚合物时，加入到反应区中的官能化化合物的量合适地为 1-0.055 毫摩尔/克弹性体加在反应混合物中存在的官能化化合物。

所述接枝反应可以在无稀释剂存在下进行，或者使用稀释剂在溶液中进行。当在反应区中存在稀释剂时，合适的稀释剂包括饱和的脂肪烃、芳香烃和卤代烃。

优选地，在熔融相生产本发明的接枝聚合物的接枝反应在无稀释剂存在下进行，其中所述弹性体处于熔融相。选择反应温度以适合采用的

引发剂。

合适的反应条件包括 0-300°C 的温度。所述合适的反应温度将根据所采用的自由基引发剂改变。当使用偶氮化合物作为引发剂时，合适的温度一般为 25-150°C。当使用有机过氧化物作为引发剂时，合适的温度为 50-250°C。对于其它类型的自由基引发剂可以采用更高的温度。当反应在稀释剂存在下进行，例如是溶液方法时，反应温度一般在 200°C 以下。对于熔融相方法（即本体相方法），反应温度可以从 25°C（例如在常规的电子束辐射装置中）至 250°C（例如在聚合物混合装置中）。生产本发明接枝聚合物的方法可以采用间歇方法或采用连续方法进行。

所述反应在合适的反应区中进行，所述反应区可以是聚合物混合设备，例如用于熔融聚合物的班伯里密炼机，Brabender 混合机，或单或多螺杆挤出机等，或者当所述方法在稀释剂存在下进行，所述反应区可以是玻璃瓶、金属罐或管。

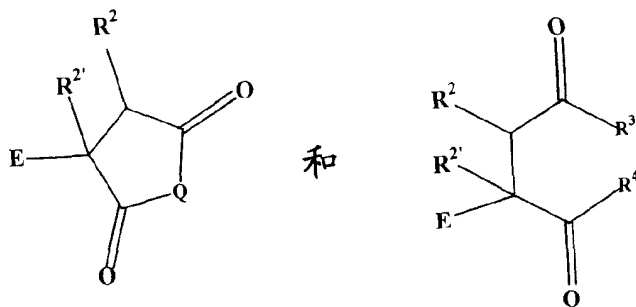
当熔融弹性体本身是反应介质时，接枝剂和引发剂的均匀分散优选通过预分散或通过反应区中结合合适的混合设备（例如在挤出机中引入混合螺杆区）来实现。当使用电磁辐射时，引发剂和官能化化合物的分散将包括使所述共聚物或共聚物溶液的所有部分均匀暴露于所述射线。

在一个实施方案中，生产本发明接枝聚合物的接枝方法在顺次具有螺杆元件的双螺杆挤出机中进行，所述方法将 (i) 通过剪切和压缩将聚合物加热到或接近需要的反应温度，(ii) 在反应温度或接近反应温度的温度下混合所述共聚物和接枝剂，(iii) 混合含接枝剂的共聚物与引发剂，(iv) 允许有合适的停留时间以进行接枝反应，(v) 允许排空或洗去未反应的接枝剂和引发剂联产物，(vi) 采用合适的停留时间和分散时间与粘土混合，理想地在低于 250°C 的温度下混合，(vii) 混合任何需要的稳定剂或添加剂，和 (viii) 将已反应的、放空的、稳定化的聚合物输送到合适的整理设备（例如转鼓设备、打包机、造粒机等）。在另一个实施方案中，通过同时加入粘土、理想地页状剥离的粘土，和需要的稳定剂或添加剂（例如加工油、填料、硫化剂、促进剂等），

步骤 (vi) 和 (vii) 可以合并成一步。

官能化的单体单元 (或者官能团的数目) 在本发明弹性体中的存在量, 在一个实施方案中可以为 1.5-0.001 毫摩尔/克官能化的 (或“接枝的”) 弹性体, 在另一个实施方案中可以为 1.0-0.002 毫摩尔/克接枝的弹性体产物, 在又一个实施方案中可以为 0.8-0.01 毫摩尔/克接枝的弹性体产物。以另一种方式描述, 官能化单元在弹性体上的存在量在一个实施方案中可以为弹性体重量的 0.01 wt% 至 15 wt%, 在另一个实施方案中可以为弹性体重量的 0.05 wt% 至 10 wt%。

因此, 本发明的一个方面可以描述成包含粘土和含 C_2 至 C_7 烯烃衍生单元的弹性体的纳米复合材料; 其中所述的弹性体包含官能化的单体单元, 该官能化的单体单元包含侧挂到弹性体 E 的官能团, 所述基团选自:



其中 Q 选自 O 和 NR^1 基团, 其中 R^1 选自氢, C_1 至 C_{20} 的烷基、链烯基或芳基, 取代的 C_1 至 C_{20} 的烷基、链烯基或芳基; R^2 和 $R^{2'}$ 相同或不同, 并选自氢, C_1 至 C_{20} 的烷基、链烯基或芳基, 取代的 C_1 至 C_{20} 的烷基、链烯基或芳基, 羟基和 C_1 至 C_{20} 的烷氧基; 并且其中 R^3 和 R^4 相同或不同, 并选自 $-OR^5$ 和 $-NHR^5$, 其中 R^5 定义如上面的 R^1 。

或者, 本发明可以被描述为包含粘土和一种反应产物的纳米复合材料, 所述反应产物是使含 C_2 至 C_7 烯烃衍生单元的弹性体与自由基引发剂 (例如过氧化物、偶氮化合物等) 及至少一种选自不饱和酸酐、不饱和酯和不饱和酰亚胺及它们的混合物的官能化化合物接触的反应产物。所述的使弹性体和官能化化合物及路易斯酸接触的产物可以描述为具有以上结构 (I) 和 (II) 中的任何一个或两个所描述的一个或多个官能团的弹性体。

在一个实施方案中，所述弹性体还包含对甲基苯乙烯衍生的单元。在另一个实施方案中，所述 C₂ 至 C₇ 烯烃衍生单元是异丁烯。在另一个实施方案中，所述弹性体是异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物。当存在时，对甲基苯乙烯衍生的单元的存在量为弹性体的 4-15wt%。

在另一个实施方案中，所述的弹性体包含选自乙烯、C₃ 至 C₇α-烯烃衍生单元和对甲基苯乙烯衍生单元的单体单元。

在另一个实施方案中，所述的弹性体包含 C₄ 至 C₇ 异烯烃衍生的单元和多烯烃衍生的单元。

在又一个实施方案中，所述的弹性体选自天然橡胶、异丁烯-异戊二烯共聚物、聚丁二烯、丁苯橡胶、异戊二烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚物、星型支化的聚异丁烯橡胶、异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物、乙烯-丙烯-烷基苯乙烯橡胶及其混合物；和在另一个实施方案中选自异丁烯-异戊二烯共聚物、聚丁二烯、丁苯橡胶、异戊二烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚物、星型支化的聚异丁烯橡胶、异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物、乙烯-丙烯-烷基苯乙烯橡胶及其混合物。

在弹性体的一个实施方案中，弹性体上存在的官能化单元为弹性体的 0.01 wt% 至 15 wt%，以及本文所描述的其它范围。

所述的粘土在一个实施方案中是可膨胀的，在另一个实施方案中是页状剥离的，其中所述粘土已被用页状剥离剂处理以形成页状剥离的粘土。在其中粘土是页状剥离的实施方案中，所述的页状剥离剂选自铵离子、烷基胺、烷基铵离子(伯、仲、叔和季)，脂族、芳香族或芳基脂族的胺、膦和硫化物的磷或铈衍生物，及它们的掺混物。

粘土的存在量在一个实施方案中为纳米复合材料的 0.1 wt% 至 50 wt%；在另一个实施方案中为纳米复合材料的 0.5 wt% 至 15 wt%；在又一个实施方案中为纳米复合材料的 1 wt% 至 30 wt%。

所述纳米复合材料可以还包含其它的组分，例如选自炭黑、改性炭黑、二氧化硅、沉淀法二氧化硅及其掺混物的填料。

还有，所述纳米复合材料可以还包含一种或多种硫化剂，其中所述

的硫化剂选自锌、硬脂酸锌、脂肪酸、硫、二胺、二环氧化物、多胺、多环氧化物，及其混合物。

还有，所述纳米复合材料可以还包含第二橡胶或“通用橡胶”，所述的第二橡胶选自天然橡胶、聚丁二烯橡胶、丁腈橡胶、硅橡胶、聚异戊二烯橡胶、丁苯橡胶、异戊二烯-丁二烯共聚物橡胶、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶、乙丙橡胶、溴化丁基橡胶、氯化丁基橡胶、卤化的异戊二烯橡胶、卤化的异丁烯共聚物、聚氯丁二烯、星型支化的聚异丁烯橡胶、星型支化的溴化丁基橡胶、异丁烯-异戊二烯共聚物橡胶；卤化的异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物、乙丙橡胶，及其混合物。

在本发明的一个方面，所述的纳米复合材料使用本领域中已知的任何适宜方法形成气密层，例如适合用于车辆轮胎、卡车轮胎、汽车轮胎和摩托车轮胎及其它轮胎的内衬或内胎。

本发明还包括形成纳米复合材料的方法，该方法包括使下列组分接触：(a) 弹性体，其中所述弹性体包含 C₂ 至 C₇ 烯烃衍生的单元；(b) 至少一种选自不饱和酸酐、不饱和酯和不饱和酰亚胺及它们的混合物的官能化化合物；(c) 至少一种自由基引发剂；和 (d) 粘土。

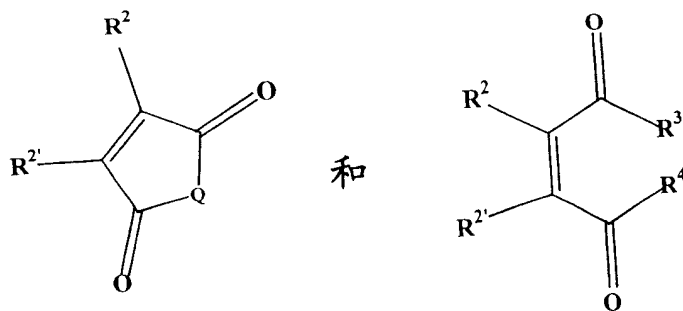
在一个实施方案中，所述的弹性体首先与官能化化合物接触，接着与粘土接触。

在另一个实施方案中，弹性体、粘土和官能化化合物同时接触。

所述自由基引发剂可以是诸如偶氮化合物、过氧化物等的化合物，或者是适合用作自由基引发剂的任何合适的化合物或化合物混合物。合适的过氧化物可以选自二酰基过氧化物、酮过氧化物、过氧化酯、过氧化二碳酸酯、二烷基过氧化物、氢过氧化物、过氧缩酮。

在所述方法的又一个实施方案中，所述的弹性体和官能化化合物被熔融共混。在另一个实施方案中，所述的弹性体和官能化化合物被增溶在稀释剂中。

在一个实施方案中，所述官能化化合物选自：



其中 Q 选自 O 和 NR^1 基团，其中 R^1 选自氢， C_1 至 C_{20} 的烷基、链烯基或芳基，取代的 C_1 至 C_{20} 的烷基、链烯基或芳基； R^2 和 $\text{R}^{2'}$ 相同或不同，并选自氢， C_1 至 C_{20} 的烷基、链烯基或芳基，取代的 C_1 至 C_{20} 的烷基、链烯基或芳基，羟基和 C_1 至 C_{20} 的烷氧基；并且其中 R^3 和 R^4 相同或不同，并选自 $-\text{OR}^5$ 和 $-\text{NHR}^5$ ，其中 R^5 定义如上面的 R^1 。

在另一个实施方案中，所述官能化合物选自马来酸单甲酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二苯酯、富马酸二丁酯、马来酰亚胺、柠康酸酐、衣康酸酐、马来酸酐、 N, N' -亚苯基二马来酰亚胺、 N -甲基马来酰亚胺、 N -苯基马来酰亚胺、马来酸、衣康酸，及其金属羧酸衍生物。

以下实施例举例说明了本发明：

测试方法

渗透性试验：所有的试样在缓慢冷却下压塑以提供无缺陷的垫板。压塑垫板的典型厚度为约 15 mil，使用 Arbor 压机，然后从压塑的垫板冲压出 2" 直径的圆片以供渗透性试验。在测量前使这些圆片在真空炉中于 60°C 调理过夜。氧渗透性试验是按照 R. A. Pasternak 等人在 8 JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: PART A-2 467 (1970) 的原则，使用 Mocon OX-TRAN 2/61 渗透性试验机在 40°C 下进行的。将这样制备的圆片固定在模板上，并用真空脂密封。将 10 psi 的氮保持在圆片的一边，而另一边是 10 psi 的氧。在氮的一边使用氧传感器，氮一边氧的浓度随着时间的增加可以被监测。氧渗透过圆片所需要的时间或在氮一边氧的浓度达到定值所需要的时间被记录下来，并用于确定氧的渗透性。

实施例

通过参考以下的实施例和表，本发明将被更好地理解，但本发明不被所述实施例限制。

作为对比例(对比实施例 1)，测量了含 11.5 wt%对甲基苯乙烯衍生单元的异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物("XP 50") (40.5 克)的渗透性。氧渗透性结果显示在表 2 中。

在实施例 2 中，在用 5 分钟时间缓慢加入 LUPEROX 的情况下，将含 11.5 wt%对甲基苯乙烯的 XP-50(42g)与马来酸酐(3g)、LUPEROX 11M75 (1ml)和 Cloisite 6A 在 Brabender 中，在 160℃，以 60rpm 共混 20 分钟。各实施例的渗透性数据总结在表 2 中。

在实施例 3，按如下程序进行实验：将含 11.5wt%对甲基苯乙烯的 XP 50 (42g) 与马来酸酐(3g)和 LUPEROX 11M75 (1ml) 在 Brabender 中，在 190℃，以 60rpm 共混 20 分钟。然后，加入 Cloisite 6A (4.5 g)，并将所述熔体再混合 15 分钟。渗透性数据总结在表 2 中。

在实施例 4，按如下程序进行实验：将含 11.5wt%对甲基苯乙烯的 XP 50 (42g) 与马来酸酐(3g)和 LUPEROX 11M75 (1ml) 在 Brabender 中，在 160℃，以 60rpm 共混 20 分钟。然后，加入 Cloisite 6A (4.5 g)，并将所述熔体再混合 15 分钟。各实施例的渗透性数据总结在表 2 中。

对于实施例 5-16，按如下程序进行实验：将 45g 含 11.5wt%对甲基苯乙烯的 XP 50 在 Brabender 中，在 60 rpm 的转子速度下熔融混合 1 分钟。将过氧化物(如表 2 中所指明的)和马来酸酐的混合物(在 3 毫升丙酮中)在 40℃缓慢混合 5 分钟。然后将该混合物加入到在 Brabender 中的 XP50 中，并在 60 rpm 的转子速度下，在 200℃混合 5 分钟。然后从中取出 40.5g XP50 反应产物，在 Brabender 中，在 60 rpm 的转子速度下，在 160℃熔融混合 1 分钟。向所述熔体中加入 4.5 g Cloisite 6A。在加入粘土后，将所述混合物在 60 rpm 和 160℃下共混 10 分钟。氧渗透性结果显示在表 2 中。

实施例 17 举例说明了如下顺序的方法：i) 官能化，放空过量的官能化化合物，iii) 粘土加入和混合，以制备纳米复合材料。对于实施

例 17, 按如下程序进行实验: 将丁基橡胶 (45g, XP 50, 11.5%PMS) 在 Brabender 中, 在 60 rpm 的转子速度下, 在 180°C 熔融 1 分钟。然后, 加入马来酸酐 (1.5g) 和 LUPEROX P (1ml) 在 1.5 毫升丙酮中的溶液。8 分钟后, 将温度升高到 210°C, 混合 3 分钟。然后冷却到 160°C, 取出 3g 改性的聚合物。向其余的改性丁基橡胶中加入 Cloisite 6A (4.5 g)。在加入粘土后, 将所述混合物在 160°C, 在 60 rpm 下再混合 10 分钟。氧渗透性结果显示在表 2 中。

实施例 18 举例说明了顺序加入官能化剂和过氧化物。对于实施例 18, 按如下程序进行实验: 将丁基橡胶 (45g, XP 50, 11.5 %PMS) 在 Brabender 中, 在 60 rpm 的转子速度下, 在 180°C 下熔融混合 1 分钟。然后, 加入马来酸酐 (1.5g) 和 LUPEROX P (1ml) 在 3 毫升丙酮中的溶液。8 分钟后, 再加入马来酸酐 (1.5g) 和 LUPEROX P (1ml) 在 3 毫升丙酮中的溶液。8 分钟后, 将温度升高到 210°C, 继续混合 3 分钟。混合物然后冷却到 160°C, 取出 3g 改性的聚合物。向其余的改性的丁基橡胶中缓慢加入 Cloisite 6A (4.5 g)。在加料后, 将所述混合物在 160°C, 在 60 rpm 下再混合 10 分钟。氧渗透性结果显示在表 2 中。

实施例 19 举例说明了使用官能化的丁基橡胶在共混应用中。对于实施例 19, 按如下程序进行实验: 将丁基橡胶 (XP 50, 31.5g) 和马来酸酐改性的 XP 50 (9.0g, 在最终聚合物中琥珀酸酐%重量=0.9) 在 Brabender 中, 在 60 rpm 的转子速度下, 在 160°C 下熔融共混 3 分钟。向该熔体中加入 Cloisite 6A (4.5 g)。将所述混合物再混合 10 分钟。氧渗透性结果显示在表 2 中。

实施例 20 举例说明了使用马来酰亚胺作为官能化化合物。对于实施例 20, 按如下程序进行实验: 将丁基橡胶 (45g, XP 50, 11.5 %PMS) 在 Brabender 中, 在 60 rpm 的转子速度下熔融混合 1 分钟。缓慢加入 LUPEROX 11M75 (1.86ml) 和马来酰亚胺 (2.97g) 的混合物, 并在 40°C 混合 5 分钟。将该共混物在 200°C, 在 60 rpm 下混合 5 分钟。将改性丁基橡胶 (40.5g) 在 Brabender 中, 在 60 rpm 的转子速度下, 在 160°C 下熔融混合 1 分钟。然后, 缓慢加入 Cloisite 6A (4.5 g), 并且

在加料后，将所述混合物在 160℃，在 60 rpm 下再混合 10 分钟。氧渗透性结果显示在表 2 中。

实施例 21 举例说明了使用马来酸作为官能化化合物。对于实施例 21，按如下程序进行实验：将丁基橡胶（45g，XP 50，11.5 %PMS）在 Brabender 中，在 60 rpm 的转子速度下熔融 1 分钟。缓慢加入 LUPEROX 11M75（1.86ml）和马来酸（3.60g）的混合物，并将所述熔体在 40℃ 混合 5 分钟。然后，将该共混物在 200℃，在 60 rpm 下混合 5 分钟。将改性丁基橡胶（40.5g）在 Brabender 中，在 60 rpm 的转子速度下，在 160℃ 下熔融混合 1 分钟。然后缓慢加入 Cloisite 6A（4.5 g），接着在 160℃ 和 60 rpm 下再混合 10 分钟。氧渗透性结果显示在表 2 中。

本发明的纳米复合材料的渗透率在一个实施方案中在 40℃ 时为小于 $130\text{mm} \cdot \text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{天})$ ，在另一个实施方案中在 40℃ 时为小于 $120\text{mm} \cdot \text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{天})$ ，在又一个实施方案中在 40℃ 时为小于 $110\text{mm} \cdot \text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{天})$ ，在又一个实施方案中在 40℃ 时为 130 至 $60\text{mm} \cdot \text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{天})$ 。

尽管通过参考具体的实施方案而描述和举例说明了本发明，本领域的普通技术人员将会理解，本发明具有很多未在这里举例说明的不同变化形式。那么因此，应该独立地参考所附的权利要求书来确定本发明的范围。还有，本发明的某些特征是就一组数值上限和一组数值下限描述的。应当理解，由这些极限的任何组合所形成的范围都在本发明的范围之内，除非另有说明。

通过引用将所有的优先权文件完全结合在此，为了其中这种引入是被允许的所有权限。还有，通过引用将所有这里引用的文件，包括测试方法在内完全结合在此，为了其中这种引入是被允许的所有权限。

表 1: 材料描述

组分	描述	材料来源
二枯基过氧化物	“过氧化物”	Aldrich Chemical Company
LUPEROX 11M75	75%w/w 过氧新戊酸叔丁酯	Atofina Canada Inc.
LUPEROX P	98%w/w 过氧苯甲酸叔丁酯	Atofina Canada Inc.
马来酰亚胺	“官能化化合物”	Aldrich Chemical Company
马来酸	“官能化化合物”	Aldrich Chemical Company
马来酸酐	“官能化化合物”	Aldrich Chemical Company
6A	用氯化二甲基二氢化牛油烷基铵处理的蒙脱石粘土	Cloisite 6A, Southern Clay

表 2 渗透性数据¹

实施例	过氧化物 (量, mL 或克)	过氧化物 (相对于弹性体的 wt%)	40°C 时的渗透率 mm · cc/(m ² · 天)
1(对比例)	--	--	147.3
2	LUPEROX 11M75 (1mL)	2.02	107.5
3	LUPEROX 11M75 (1mL)	2.02	93.4
4	LUPEROX 11M75 (1mL)	2.02	96.1
5	二枯基过氧化物 (1.78g)	3.96	117.7
6	二枯基过氧化物 (0.90g)	2.00	112.5
7	二枯基过氧化物 (2.67g)	5.93	117.2
8	二枯基过氧化物 (3.55g)	7.89	104.8
9	LUPEROX P (1.25mL)	2.84	101.2
10	LUPEROX P (0.63mL)	1.43	99.6
11	LUPEROX P (1.88mL)	4.27	96.0
12	LUPEROX P (2.50mL)	5.67	112.5
13	LUPEROX 11M75 (1.86mL)	3.51	101.6
14	LUPEROX 11M75 (0.93mL)	1.76	97.9
15	LUPEROX 11M75 (2.79mL)	5.27	105.0
16	LUPEROX 11M75 (3.72mL)	7.03	106.7
17	LUPEROX P (1mL)	2.27	79.22
18	LUPEROX P (2mL)	4.54	98.4
19	--	--	104.7
20	LUPEROX 11M75 (1.86mL)	3.51	88.5
21	LUPEROX 11M75 (1.86mL)	3.51	102.6

1. 在渗透性测量前所有的样品都在真空下干燥