



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102388099 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 25

(21) 申请号 201080016272. 0

B29B 7/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 02. 05

C08J 11/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08K 3/36 (2006. 01)

61/152, 419 2009. 02. 13 US

C08L 23/28 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08L 23/32 (2006. 01)

2011. 10. 11

C08L 23/36 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/CA2010/000158 2010. 02. 05

CN 101205340 A, 2008. 06. 25,

(87) PCT国际申请的公布数据

审查员 刘伟

W02010/091498 EN 2010. 08. 19

(73) 专利权人 朗盛公司

地址 加拿大安大略

(72) 发明人 达娜·A·阿德金森

雷纳·克丽斯塔 凯文·库尔巴巴

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司
11240

代理人 李丙林 张英

(51) Int. Cl.

C08L 23/22 (2006. 01)

B29B 17/00 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

再循环的丁基离聚物和再循环方法

(57) 摘要

本发明涉及用于再循环由丁基离聚物制成的制品的方法和用于制造再循环的丁基离聚物的方法。本发明还涉及包含再循环的丁基离聚物和填料的复合物和由再循环的丁基离聚物制成的制品。本发明还涉及由具有特定物理性能的丁基离聚物制成的未固化的填充制品。示例性填料包括硅石、炭黑、滑石和粘土,特别是镧取代的高纵横比纳米粘土。

1. 一种用于再循环包含未固化的丁基离聚物材料的成型制品的方法,所述方法包括:
 - a. 将所述制品转化为具有最大 50mm 的平均尺寸的粒子;
 - b. 将所述粒子加热到 80℃至 200℃的温度;
 - c. 将所述粒子暴露于剪切混合条件下至少 10 秒钟并且至多 15 分钟;以及,
 - d. 将所得混合物冷却至环境温度。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述离聚物是被填充的。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述剪切混合条件利用密炼机或挤出机提供。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述温度为 110℃至 180℃。
5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述离聚物是被部分卤化的。
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述未固化的丁基离聚物材料是非再循环的并且在环境温度下具有极限拉伸强度;以及所述所得混合物冷却至环境温度形成再循环的丁基离聚物。
7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,所述再循环的丁基离聚物的极限拉伸强度为所述非再循环的丁基离聚物的极限拉伸强度的至少 60%。
8. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,所述非再循环的丁基离聚物的极限拉伸强度为至少 10MPa。
9. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,所述再循环的丁基离聚物的极限拉伸强度为至少 6MPa。
10. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,所述再循环的丁基离聚物是未固化的。
11. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,所述非再循环的丁基离聚物是被部分卤化的。
12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中,所述方法还包括,在将所述丁基离聚物暴露于剪切混合条件下的同时,添加氨基或磷基亲核试剂。
13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,所述再循环的丁基离聚物中的离聚物部分的含量大于所述非再循环的丁基离聚物中的离聚物部分的含量。
14. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,所述方法还包括使所述再循环的丁基离聚物成型而形成制品。
15. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,所述非再循环的丁基离聚物在 125℃下的门尼粘度 ML(1+8) 为至少 25 门尼单位。
16. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,所述再循环的丁基离聚物在 125℃下的门尼粘度 ML(1+8) 为所述非再循环的丁基离聚物的门尼粘度的至少 70%。

再循环的丁基离聚物和再循环方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于再循环由丁基离聚物制成的制品的方法和用于生产再循环的丁基离聚物的方法。本发明还涉及包含再循环的丁基离聚物和填料（填充剂，filler）的复合物以及由再循环的丁基离聚物制成的制品。本发明还涉及由具有特定物理性能的丁基离聚物制成的未固化的填充制品（uncured filled articles）。

背景技术

[0002] 聚（异丁烯-共-异戊二烯）或 IIR 是通常被称为丁基橡胶的合成弹性体，其从 20 世纪 40 年代之后通过异丁烯与少量异戊二烯（1-5mol%）的无规阳离子共聚而制得。作为其分子结构的结果，IIR 具有优异的气密性、高损耗模量、氧化稳定性和持久的耐疲劳性。

[0003] 人们认为丁基橡胶是异烯烃和一种或多种，优选共轭的多烯烃作为共聚单体的共聚物。商购的丁基（橡胶）包含主要部分的异烯烃，和少量的、通常不超过 2.5mol% 的共轭多烯烃。丁基橡胶或丁基聚合物通常使用氯代甲烷作为稀释剂并使用 Friedel-Crafts 催化剂作为一部分聚合引发剂，以淤浆法（slurry process）制备。在美国专利 No. 2, 356, 128 和乌尔曼工业化学百科全书（Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry），A23 卷，1993 年，288-295 页中进一步描述了这种方法。

[0004] 这种丁基橡胶的卤化在弹性体内产生了反应性的烯丙基卤（烯丙基卤化物，allylic halide）官能性。在例如乌尔曼工业化学百科全书（第五完全修订版，A231 卷，编辑 Elvers 等人）和 / 或由 Maurice Morton 编辑的“橡胶技术”（“Rubber Technology”）（第三版），第 10 章（Van Nostrand Reinhold Company © 1987），特别是第 297-300 页中描述了常规的丁基橡胶卤化方法。

[0005] 烯丙基卤官能性的存在使得可进行亲核烷基化反应。近来已经示出了，在固体状态中，利用氨基和 / 或磷基亲核试剂（基于氮和 / 或磷的亲核试剂）对溴化的丁基橡胶（BIIR）进行处理，导致产生具有感兴趣的物理和化学性能的 IIR 基离聚物（参见：Parent, J. S. ;Liskova, A. ;Whitney, R. A ;Resendes, R. 聚合物科学杂志, A 辑: 聚合物化学 (Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry) 43, 5671-5679, 2005 ; Parent, J. S. ;Liskova, A. ;Resendes, R. 聚合物 (Polymer) 45, 8091-8096, 2004 ;Parent, J. S. ;Penciu, A. ;Guillen-Castellanos, S. A. ;Liskova, A. ;Whitney, R. A. 大分子 (Macromolecules) 37, 7477-7483, 2004)。离聚物官能性由氨基或磷基亲核试剂与卤化丁基橡胶中的烯丙基卤位点反应生成，从而分别产生铵或磷离子基团。这些卤化的丁基系离聚物（butyl based ionomers）的物理性能如生坯强度（green strength）、模量、填料相互作用（filler interactions）等比它们的非离聚性对应物的物理性能优异。

[0006] 已经发现，向丁基聚合的混合进料（MeCl、IB 和 IP 混合进料，利用 $AlCl_3/H_2O$ 作为引发剂）中添加对甲基苯乙烯，获得了具有高达 10mol% 的沿聚合物链无规并入的苯乙烯基团的高分子量聚合物（参见美国专利 No. 6, 960, 632 ;Kaszas 等人，橡胶化学与技术（Rubber Chemistry and Technology），2001, 75, 155）。已发现对甲基苯乙烯的并入，因与

异丁烯的反应性相似,而均匀地遍及分子量分布。可通过常规方法对丁基三元聚合物中的异戊二烯部分进行卤化,所述方法导致与当前的朗盛 (LANXESS) 卤化丁基等级相似的 II 型和 III 型烯丙基卤结构。

[0007] 可替换地,丁基共聚物可包含 C_4 - C_7 异单烯烃如异丁烯,和共聚单体如对烷基苯乙烯,优选对甲基苯乙烯。当卤化时,存在于苯乙烯单体单元中的一些烷基取代基含有苄基卤 (benzylic halogen)。如在美国专利 5,162,445 中所描述的,可以通过利用多种亲核试剂对苄基卤的亲核取代而并入其他官能性。叔胺和膦的使用导致形成具有改善的物理性能的基于这些共聚物的丁基离聚物。

[0008] 包含卤化丁基 (halobutyl) 的常规丁基聚合物具有如下缺点:为了完全利用它们的性能,它们需要经固化或硫化而交联。然而,一旦通过常规方法 (即硫化) 形成共价交联,则聚合物混配物不再可再加工或可再成型,且在制造中形成的任何残余材料对于制造者都是无用的,必须被扔掉且对制造者而言会造成巨大的成本。

[0009] 已经对制造聚合物,即离子聚合物开始了多种研究,所述聚合物在室温下的表现与共价交联的聚合物相似,但是在更高温度下容易再成型。这是可实现的,因为离子聚合物通过离子键而交联,与此相对,在正常的硫化橡胶中通过共价键而交联。已知离子键或簇 (clusters) 通过剪切或热作用而断裂,而更常规的固化体系 (硫化) 的共价键是聚合物链之间的基本上持久的连接。

[0010] 美国专利 No. 3,646,166 描述了一种向丁基橡胶骨架中引入羧酸基团的方法。这以如下多步溶液反应完成:卤代丁基脱卤而形成共轭二烯,随后与马来酸酐进行反应,然后使马来酸酐水解并与金属盐或胺反应,从而形成能够以良好的物理性能再成型的离子聚合物。

[0011] 美国专利 No. 3,898,253 描述了一种可再成型的丁基橡胶组合物,其通过如下形成:首先使卤化丁基橡胶与选择的填料 (硅石、滑石或碳酸钙) 在经加温的磨 (warmed mill) 上结合,然后在冷却的磨上添加烷基叔胺,然后在 175°C 下在压机中进行成型以使得所述胺与所述橡胶反应。然后在 175°C 下在磨上再次对所得化合物进行加热,并使其再成型,从而获得保持一些物理性能的化合物,然而在大部分情况下,这些物理性能减少至少一半。

[0012] 美国专利 No. 4,102,876 和 4,173,695 描述了基于 EPDM 的离聚物的形成和通过多步方法形成的低分子量丁基,其中发生聚合物的磺化,然后利用磷或铵化合物进行季铵化 (quaternization)。所得离聚物具有连接至骨架的阴离子基团和作为反离子的阳离子基团。

[0013] 上述实例尽管显示了可再成型的性能,但是具有与用于形成可再成型的聚合物 (US 3,898,253) 或需要多步合成 (US 3,646,166 和 US 4,173,695) 的长制造时间相关的缺点。另外,在大多数情况下,不能良好地保持初始物理性能。

[0014] 聚合物纳米复合物是快速扩展的、包括多个学科的区域,其表现为对常规填充的聚合物或聚合物共混物的一种根本性替代。聚合物纳米复合物通过将纳米尺寸的无机填料并入到聚合物基质中而形成。用整齐的 (neat) 和 / 或有机改性的高纵横比板状填料强化的杂化材料代表最广泛研究的类别的纳米复合物。与常规复合物相比,分散的层与聚合物基质之间的强界面相互作用导致增强的机械和阻隔性能。使高纵横比填料最大化至它们最

高的可能性,需要正确的形态,从而使得聚合物和填料两者的选择成为关键。必须实现聚合物到小板平台 (platelet galleries) 中的插入、小板的脱层和脱落以及板在橡胶基质中的各向异性排列。为了完成至少插入和脱层,有利的是在聚合物基质和填料表面之间建立化学连接。

[0015] 美国申请序列号 11/88, 172 公开了具有令人惊讶的胶粘性能的聚合物、聚合物混合物 (polymer compounds) 和由此制备的复合制品,其包含马来酸酐接枝的丁基聚合物和蒙脱石。并且 PCT/CA/200700425 公开了一种用于制备硅石填充的丁基橡胶聚合物的聚合方法,其中在引发聚合之前,将四级镧离子取代的纳米粘土分散在有机聚合流体中。

发明内容

[0016] 本发明提供一种未固化的可再成型的聚合物复合物,包含:丁基离聚物,其包含衍生自至少一种异烯烃单体的重复单元、衍生自至少一种多烯烃单体的重复单元、可选地至少一种可与异烯烃或多烯烃单体共聚的单体、和至少一种氮基或磷基亲核试剂 (nitrogen or phosphorous based nucleophile);以及与所述丁基离聚物合并的填料。在一个实施方式中,所述填料包括高纵横比填料,例如具有至少 1 : 3 纵横比的纳米粘土,优选镧取代的纳米粘土。在另一个实施方式中,所述填料包括硅石。所述复合物可以是热可逆的 (thermo-reversible),于 125℃ 下可以具有至少 25 门尼单位的门尼粘度 ML(1+8) 且可以具有至少 2MPa 的极限拉伸强度 (极限抗张强度)。所述丁基离聚物可以是部分卤化的。

[0017] 本发明还提供一种用于再循环包含未固化的丁基离聚物材料的成型制品的方法,所述方法包括:将所述制品转化为具有至多 50mm 平均尺寸的粒子;将所述粒子加热至 70℃ 至 190℃ 的温度;将所述粒子暴露于剪切混合条件并持续至少 10 秒;以及将所得混合物冷却至环境温度。所述剪切混合条件可以通过密炼机 (密闭式混合机, internal mixer) 或挤出机来提供。优选地,所述温度在 110℃ 至 170℃ 的范围内。

[0018] 本发明还提供一种用于制备再循环的丁基离聚物材料的方法,所述方法包括:提供一种在环境温度下具有极限拉伸强度的非再循环的未固化的丁基离聚物材料;将所述丁基离聚物加热至 70℃ 至 190℃ 的温度;将所述丁基离聚物暴露于剪切混合条件并持续至少 10 秒;以及将所得丁基离聚物冷却至环境温度而形成再循环的丁基离聚物。

[0019] 本发明还提供一种包含再循环的丁基离聚物的成形制品。与由非再循环的丁基离聚物 (在其他方面,其组成与再循环的丁基离聚物相同) 制成的相同成形制品相比,所述成形制品可在极限拉伸强度中显示小于 20% 的降低。所述成形制品可由部分卤化的再循环的丁基离聚物制成。

[0020] 本发明还提供包含再循环的丁基离聚物和填料的复合物。与由非再循环的丁基离聚物 (在其他方面,其组成与再循环的丁基离聚物相同) 制成的复合物相比,所述复合物可在极限拉伸强度中显示小于 20% 的降低。所述复合物可以是未固化的。所述复合物可包含按重量计少于 50% 的非再循环的丁基离聚物,优选少于 10%。所述再循环的丁基离聚物可以是部分卤化的。所述填料可包括高纵横比填料,例如具有至少 1 : 3 纵横比的纳米粘土,优选镧取代的纳米粘土。在另一个实施方式中,所述填料可包括硅石。

[0021] 与未固化的传统丁基橡胶复合物相比,本发明的丁基离聚物复合物具有改善的拉伸强度,且具有至少与硫 - 固化的丁基橡胶复合物相当的性能。所述离聚物在再循环时在

拉伸强度和分子量中显示非常少的降低,原因至少部分在于所选择的再循环工艺条件。本发明的复合物可特别用于制品,例如成形或成型制品、阻隔应用、槽罐衬里、减震器、密封和生物学应用中。

具体实施方式

[0022] 所述丁基离聚物由卤化的丁基聚合物制成。丁基聚合物通常衍生自至少一种异烯烃单体、至少一种多烯烃单体和可选地其他可共聚单体。

[0023] 所述丁基聚合物不限于特定的异烯烃。然而,在 4 至 16 个碳原子,优选 4-7 个碳原子范围内的异烯烃,诸如异丁烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、4-甲基-1-戊烯、以及它们的混合物,是优选的。更优选的是异丁烯(异丁基烯, isobutylene)。

[0024] 所述丁基聚合物不限于特定的多烯烃。可使用本领域技术人员已知的每种可与异烯烃共聚的多烯烃。然而,使用在 4-14 个碳原子范围内的多烯烃,诸如异戊二烯、丁二烯、2-甲基丁二烯、2,4-二甲基丁二烯、1,3-戊二烯、3-甲基-1,3-戊二烯、2,4-己二烯、2-新戊基丁二烯、2-甲基-1,5-己二烯、2,5-二甲基-2,4-己二烯、2-甲基-1,4-戊二烯、2-甲基-1,6-庚二烯、环戊二烯、甲基环戊二烯、环己二烯、1-乙烯基-环己二烯及其混合物,优选共轭二烯。更优选使用异戊二烯。可用于本发明的丁基聚合物可包含上面提及的多烯烃之外的共聚单体,诸如烷基取代的乙烯基芳族共聚单体,其包括但不限于 C_1 - C_4 烷基取代的苯乙烯,例如对甲基苯乙烯。

[0025] 作为可选的单体,可使用本领域技术人员已知的可与异烯烃和/或二烯共聚的任何单体。优选使用 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、氯代苯乙烯、环戊二烯和甲基环戊二烯。还可使用茚和其他苯乙烯衍生物。也可以将 β -蒎烯用作作用于异烯烃的共聚单体。所述丁基聚合物可包括例如异丁烯的无规共聚物、异戊二烯和对甲基苯乙烯。

[0026] 优选地,所述单体混合物包含按重量计约 80% 至约 99% 的异烯烃单体和按重量计约 1% 至 20% 的多烯烃单体。更优选地,所述单体混合物包含按重量计约 85% 至约 99% 的异烯烃单体和按重量计约 1% 至 15% 的多烯烃单体。如果所述单体混合物包含可与所述异烯烃和/或二烯共聚的可选单体,所述单体混合物优选包含按重量计约 80% 至约 99% 的单体、按重量计约 0.5% 至约 5% 的多烯烃单体和按重量计约 0.5% 至约 15% 的所述可选单体。更优选地,所述单体混合物包含按重量计约 85% 至约 99% 的异烯烃单体、按重量计约 0.5% 至约 5% 的多烯烃单体和按重量计约 0.5% 至约 10% 的所述可选单体。

[0027] 然后,可以对所述丁基聚合物进行卤化加工以制造卤化丁基聚合物。可根据本领域技术人员已知的方法,例如在由 Maurice Morton 编辑的“橡胶技术”(“Rubber Technology”),第三版,克吕韦尔学术出版社(Kluwer Academic Publishers),第 297-300 页以及本文中引用的其他文献中所述的程序来进行溴化或氯化。

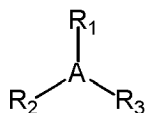
[0028] 所述丁基离聚物可由具有 1.2mol% 至 2.2mol% 多烯烃单体的卤化的丁基聚合物制成。另外,所述离聚物可由具有更高多烯烃含量,例如大于 2.5mol%, 优选大于 3.5mol%, 更优选大于 4.0mol% 的卤化的丁基聚合物制成。在共同未决的申请 CA2,418,884 中描述了合适的高多烯烃丁基聚合物的制备,通过引用将所述申请并入本文中。

[0029] 在含共轭二烯如异戊二烯的丁基聚合物的卤化期间,将丁基聚合物的一部分或全

部多烯烃含量转化为烯丙基卤。卤化丁基聚合物的全部烯丙基卤含量可不超过母丁基聚合物（原始丁基聚合物，parent butyl polymer）的起始多烯烃含量。烯丙基卤位点使得可与卤化丁基聚合物发生反应并将亲核试剂连接至所述卤化丁基聚合物。对于不含烯丙基卤的卤化丁基聚合物，例如衍生自异丁烯和苯乙烯单体的卤化丁基聚合物，由苯乙烯单体的卤化而形成的苄基卤，可以发生反应形成离聚物而不是烯丙基卤。因此，相同的逻辑会适用于作为烯丙基卤的苄基卤；离聚物部分的总量不能超过苄基卤的可用量。

[0030] 在本发明的一个实施方式中，卤化丁基聚合物的烯丙基卤或苄基卤位点与至少一种具有下式的含氮或磷的亲核试剂发生反应。

[0031]



[0032] 其中，

[0033] A 是氮或磷；以及

[0034] R_1 、 R_2 和 R_3 选自自由如下组成的组：直链或支链的 C_1 - C_{18} 烷基取代基、单环芳基取代基或由稠合的 C_4 - C_8 环构成的芳基取代基，和 / 或选自例如 B、N、O、Si、P 和 S 的杂原子。

[0035] 通常，合适的亲核试剂包含至少一个中性氮或磷中心，所述中性氮或磷中心具有在电子和空间上均可用于参与亲核取代的孤对电子。合适的亲核试剂包括三甲胺、三乙胺、三异丙胺、三正丁胺、三甲基膦、三乙基膦、三异丙基膦、三正丁基膦、三苯基膦、2-二甲基氨基乙醇、1-二甲基氨基-2-丙醇、2-(异丙基氨基)乙醇、3-二甲基氨基-1-丙醇、N-甲基二乙醇胺、2-(二乙基氨基)乙醇、2-二甲基氨基-2-甲基-1-丙醇、2-[2-(二甲基氨基)乙氧基]乙醇、4-(二甲基氨基)-1-丁醇、N-乙基二乙醇胺、三乙醇胺、3-二乙基氨基-1-丙醇、3-(二乙基氨基)-1,2-丙二醇、2-[[2-(二甲基氨基)乙基]甲基氨基]乙醇、4-二乙基氨基-2-丁炔-1-醇、2-(二异丙基氨基)乙醇、N-丁基二乙醇胺、N-叔丁基二乙醇胺、2-(甲基苯基氨基)乙醇、3-(二甲基氨基)苄醇、2-[4-(二甲基氨基)苯基]乙醇、2-(N-乙基苯胺基)乙醇、N-苄基-N-甲基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、2-(二丁基氨基)乙醇、2-(N-乙基-N-间甲苯氨基)乙醇、2,2'-(4-甲基苯基亚氨基)二乙醇、三[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]胺和 3-(二苄基氨基)-1-丙醇及其混合物。

[0036] 基于在卤化丁基聚合物中存在的烯丙基卤或苄基卤的总摩尔量，与丁基聚合物反应的亲核试剂的量可以在 0.05 至 5 摩尔当量，更优选 0.5 至 4 摩尔当量，且更优选 1 至 3 摩尔当量的范围内。

[0037] 可以使所述卤化丁基聚合物与所述亲核试剂反应约 0.5 至 90 分钟。当在挤出机中进行反应时，反应优选为 10 至 120 秒片刻，更优选 20 至 60 秒。当在密炼机中进行反应时，反应优选为 1 至 15 分钟，更优选 1 至 4 分钟。在其他情况下，反应消耗显著更长的时间，例如大于 15 至 90 分钟，优选 20 至 60 分钟。80℃至 200℃的温度范围是理想的。

[0038] 如上所述，亲核试剂与卤化丁基聚合物的烯丙基卤或苄基卤官能团发生反应，从而得到其中在卤化丁基聚合物上存在烯丙基卤或苄基卤官能性的离聚物部分的单元。离聚物部分在丁基离聚物中的总含量可不超过烯丙基卤或苄基卤在卤化丁基聚合物中的起始量；然而，可存在残余烯丙基卤、苄基卤和 / 或残余多烯烃。在其中基本上所有烯丙基卤或苄基卤位点与亲核试剂发生反应的本发明实施方式中，形成了丁基离聚物。在其中少于全

部烯丙基卤或苄基卤位点与亲核试剂发生反应的实施方式中,形成了部分卤化的丁基离聚物。

[0039] 所得离聚物优选具有至少 0.5mol%, 优选至少 0.75mol%, 更优选至少 1.0mol%, 还更优选至少 1.5mol% 的离聚物部分。残余烯丙基卤的存在量可以是 0.1mol% 至高达不超过用于制造丁基离聚物的卤化丁基聚合物的初始烯丙基卤含量的量。残余多烯烃的存在量可以是 0.1mol% 至高达不超过用于制造卤化丁基聚合物的丁基聚合物的初始多烯烃含量的量。典型地, 离聚物的残余多烯烃含量为至少 0.4mol%, 优选至少 0.6mol%, 更优选至少 1.0mol%, 还更优选至少 2.0mol%, 还更优选至少 3.0mol%, 甚至更加优选至少 4.0mol%。

[0040] 随后, 可以使用常规固化体系如硫或锌氧化物来对部分卤化的丁基离聚物进行固化。当残余的多烯烃也存在时, 可以使用过氧化物固化体系。然而, 如本文中所示出的, 所述离聚物网络可有利地提供具有有用物理性能如极限拉伸强度、极限伸长和 / 或门尼粘度的未固化制品。这些未固化的 (或稍微固化的) 制品具有在剪切混合条件下, 在升高的温度下可再循环的进一步优势。令人惊讶的是, 本文中所述的再循环方法和再循环的离聚物即使在重复多次循环时, 也在物理性能中显示出很少的损失甚至没有损失。这使得从环境和经济的观点来看, 所述再循环方法和再循环的离聚物高度有利。

[0041] 为了再循环本文中所述的未固化的丁基离聚物, 将所述离聚物提供到能够将离聚物温度升高至 80℃ 至 200℃, 更优选 100℃ 至 190℃, 还更优选 110℃ 至 180℃, 还更优选 120℃ 至 170℃ 的剪切混合装置中。升高的温度可以经由外部热源提供和 / 或由高粘度丁基离聚物的剪切混合而产生。期望的是, 将温度充分升高以将离聚物的粘度降低至能够在不需要过度功率输入的情况下进行混合的点; 然而, 过高的温度导致离聚物的分子量降低, 这导致降低的门尼粘度。上述温度范围特别好地适于再循环具有 125℃ 下 25-35 门尼单位的初始门尼粘度 ML(1+8) 的丁基离聚物。

[0042] 将丁基离聚物暴露于剪切混合条件并持续至少 10 秒钟且优选不超过 15 分钟。时间量取决于由选择的混合方法所赋予的剪切度。使用挤出机在短时间, 通常 10 至 60 秒内提供高剪切度。密炼机如班伯里或哈克密炼机典型地需要约大于 1 分钟至 15 分钟, 优选 1 至 10 分钟, 更优选 1 至 5 分钟的更长的混合时间。过长的混合时间可导致离聚物的分子量降低, 这导致降低的门尼粘度。上述混合时间特别好地适于再循环具有 125℃ 下 25-35 门尼单位的初始门尼粘度 ML(1+8) 的丁基离聚物。

[0043] 当以成形或成型制品将丁基离聚物提供到再循环工艺中时, 通常必要的是, 将制品转化成粒子, 从而使得可将其供应至剪切混合装置中。用于将制品转化成粒子的方法包括刨削、研磨、切割或锤击方法, 可选地借助于使用例如液氮的低温冷冻。期望的是, 平均粒径 (平均粒径) 为最大 50mm, 优选最大 25mm, 更优选最大 10mm, 还更优选最大 1mm。尽管更小的粒子尺寸通常会减少为进行再循环工艺而需要的时间, 但是用于大体积再循环的能量输入可能是成本过高的。平均粒径可以基于粒子的沙得平均直径来确定。粒子不必是圆形的, 而可以是细长或不规则的形状。

[0044] 当将再循环工艺用于从非再循环的 (或原始的) 丁基离聚物来制造再循环的丁基离聚物时, 所述工艺理想地导致物理性能的最少损失。再循环的丁基离聚物的极限拉伸强度优选为非再循环的丁基离聚物的极限拉伸强度的至少 60%, 更优选至少 80%, 还更优选

至少 90%。非再循环的丁基离聚物的极限拉伸强度优选为至少 2MPa,更优选至少 3MPa,还更优选至少 5MPa,还更加优选至少 8MPa,甚至更加优选至少 10MPa。再循环的离聚物的极限拉伸强度优选为至少 1MPa,更优选至少 2MPa,还更优选至少 3MPa,还更优选至少 4MPa,还更优选至少 6MPa,还更加优选至少 8MPa,还更加优选至少 10MPa。当填充丁基离聚物时,提供更高的极限拉伸强度;这至少部分取决于填料和填料量的选择。非再循环的丁基离聚物是未固化的且再循环的丁基离聚物优选是未固化的而使得可进一步重复再循环,但是在特定情况下可以是固化的。当非再循环的丁基离聚物部分卤化时,所述再循环的离聚物可以是固化的或者可以具有通过与另外的氨基或磷基亲核试剂的反应而提高的其离聚物部分含量,如上所述。这可以在升高的温度和剪切混合条件下的再循环工艺期间进行。

[0045] 通常选择再循环工艺条件以防止分子量降低。再循环的丁基离聚物的门尼粘度 ML(1+8) 在 125°C 下优选为非再循环的丁基离聚物的至少 50%,更优选至少 70%,还更优选至少 80%。

[0046] 再循环的丁基离聚物优选具有至少 500%,更优选至少 600%,还更优选至少 700%的极限伸长。

[0047] 可以将使用上述方法制造的再循环的丁基离聚物用于形成成形制品。所述成形制品可以是可进一步再循环的(即热可逆的)。所述成形制品可以是填充的或未填充的。所述成形制品可包含高纵横比填料。随后,可以将由再循环的丁基离聚物制成的成形制品固化,条件是在所述再循环的丁基离聚物中存在残余的卤化。

[0048] 可以将再循环的丁基离聚物用于形成填充复合物。与由非再循环的丁基离聚物(在其他方面,其组成与再循环的丁基离聚物相同)制成的复合物相比,所述复合物在极限拉伸强度中理想地显示少于 20%的降低。所述复合物可包含按重量计少于 50%的非再循环的丁基离聚物,优选按重量计少于 10%。所述复合物可包含高纵横比填料,例如具有至少 1:3 纵横比的填料。所述填料可包括粘土,例如镧取代的纳米粘土。所述纳米粘土可具有 1 μm 至 50 μm,优选 1 μm 至 25 μm 的颗粒尺寸。

[0049] 通常,适合用于本发明的填料由矿物或非矿物粒子构成。合适的填料包括硅石、硅酸盐、粘土(如膨润土)、石膏、矾土、二氧化钛、滑石等,以及它们的混合物。合适填料的进一步实例包括:

[0050] - 高度分散性硅石,其例如通过硅酸盐溶液的沉淀或卤化硅的火焰水解(flame hydrolysis)而制备,具有 5m²/g 至 1000m²/g,优选 20m²/g 至 400m²/g 的比表面积(BET 比表面积),且具有 10nm 至 400nm 的初始粒径;所述硅石可还可选地作为与其他金属氧化物如 Al、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr 和 Ti 的混合氧化物存在;

[0051] - 合成硅酸盐,如硅酸铝和碱土金属硅酸盐;

[0052] - 硅酸镁或硅酸钙,其具有 20m²/g 至 400m²/g 的 BET 比表面积和 10nm 至 400nm 的初始粒径;

[0053] - 天然硅酸盐,如高岭土和其他天然硅石;

[0054] - 天然粘土,如蒙脱石和其他天然粘土;

[0055] - 有机(organophilically)改性的粘土,如有机改性的蒙脱石粘土(例如可购自 Southern Clay Products 的 Cloisite® Nanoclays 和其他有机改性的天然粘土);

[0056] - 玻璃纤维和玻璃纤维产品(垫(mat)、挤出物)或玻璃微珠;

[0057] - 金属氧化物, 如氧化锌、氧化钙、氧化镁和氧化铝;

[0058] - 金属碳酸盐, 如碳酸镁、碳酸钙和碳酸锌;

[0059] - 金属氢氧化物, 如氢氧化铝和氢氧化镁;

[0060] 或它们的组合。

[0061] 由于这些矿物粒子在它们的表面上具有羟基而使得它们亲水和疏油, 所以难以在填料粒子和丁基弹性体之间获得良好的相互作用。对于很多目的, 优选的矿物是硅石, 特别是由硅酸钠的二氧化碳沉淀而制备的硅石。

[0062] 适合作按照本发明的矿物填料的干燥无定形硅石粒子具有在 1 微米至 100 微米范围内、优选 10 微米和 50 微米之间、更优选 10 微米和 25 微米之间的平均聚集粒径。优选的是, 按体积计少于 10% 的聚集粒子的尺寸小于 5 微米或大于 50 微米。合适的无定形干燥硅石具有 $50\text{m}^2/\text{g}$ 和 $450\text{m}^2/\text{g}$ 之间的 BET 表面积、150g/100g 硅石和 400g/100g 硅石之间的 DBP 吸收以及按重量计 0% 至 10% 的干燥失重, 所述 BET 表面积按照 DIN (德国工业标准) 66131 测得, 所述 DBP 吸收按照 DIN 53601 测得, 所述干燥失重按照 DIN ISO 787/11 测得。合适的硅石填料可以 HiSil 210、HiSil 233 和 HiSil 243 的商标从 PPG Industries Inc 商购获得。另外合适的是可从 Bayer AG 商购获得的 Vulkasil S 和 Vulkasil N。

[0063] 矿物填料还可以单独使用或与已知的非矿物填料组合使用, 所述非矿物填料如:

[0064] - 炭黑; 合适的炭黑优选通过灯黑 (lamp black)、炉黑 (furnace black) 或气黑 (gas black) 法制备, 且具有 $20\text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积, 例如 SAF、ISAF、HAF、FEF 或 GPF 炭黑;

[0065] 或者

[0066] - 橡胶凝胶, 优选基于聚丁二烯、丁二烯/苯乙烯共聚物、丁二烯/丙烯腈共聚物和聚氯丁二烯的那些橡胶凝胶。

[0067] 可用于本发明的高纵横比填料包括具有至少 1 : 3 纵横比的粘土、滑石、云母等。所述填料可包括圆形材料或具有板状或针状结构的非等距材料 (非等径材料, nonisometric materials)。将纵横比定义为与板面面积相同的圆的平均直径对板的平均厚度之比。关于针状和纤维状填料的纵横比是长度对直径之比。优选的高纵横比填料具有至少 1 : 5, 更优选至少 1 : 7, 还更优选至少 1 : 7 至 1 : 200 的纵横比。按照本发明的填料具有在 0.001 微米至 100 微米范围内, 优选在 0.005 微米和 50 微米之间, 更优选在 0.01 微米和 10 微米之间的平均粒径。合适的填料具有 $5\text{m}^2/\text{g}$ 和 $200\text{m}^2/\text{g}$ 之间的 BET 表面积, 其按照 DIN (德国工业标准) 66131 测得。与具有小于 1 : 3 纵横比的典型填料相比, 在表 1 中提供了一些优选的填料及其性能的实例。

[0068] 表 1

[0069]

填料	平均粒径 (微米)	纵横比	表面积 (m^2/g)
Hi-Sil 233™	0.019	1:1	135
炭黑 N660™	0.067	1:1	36
Cloisite® 15A	6	1:100	250

[0070] 高纵横比填料的优选实施方式包括纳米粘土, 优选有机改性的纳米粘土。本发明

不限于特定的纳米粘土；然而，作为原料，天然粉末状蒙脱石粘土如蒙脱石钠或蒙脱石钙，或者合成粘土如水滑石和锂藻土 (laponite) 是优选的。有机改性的蒙脱石钠米粘土是特别优选的。如本领域中已知的，优选通过将过渡金属替代为镧离子来对粘土进行改性以对粘土提供表面活性剂官能性，所述官能性帮助将粘土分散在通常疏水的聚合物环境中。优选的镧离子是磷基镧离子（例如磷离子）和氨基镧离子（例如铵离子），且包含具有 2 至 20 个碳原子的官能团（例如 NR_4^+ -MMT）。

[0071] 优选以纳米级粒径，如按体积计小于 $25\text{ }\mu\text{m}$ ，更优选 $1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $50\text{ }\mu\text{m}$ ，还更优选 $1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $30\text{ }\mu\text{m}$ ，还更优选 $2\text{ }\mu\text{m}$ 至 $20\text{ }\mu\text{m}$ 来提供粘土。

[0072] 除了硅石之外，优选的纳米粘土还可包含一部分氧化铝。所述纳米粘土可包含 0.1wt% 至 10wt%，优选 0.5wt% 至 5wt%，更优选 1wt% 至 3wt% 的氧化铝。

[0073] 适合用作根据本发明的高纵横比填料的优选可商购的有机改性的纳米粘土的实例是 Cloisite® 粘土 10A、20A、6A、15A、30B 或 25A。优选以 3phr 至 80phr，更优选 5phr 至 30phr，还更优选 5phr 至 15phr 的量将高纵横比填料添加至纳米复合物中。所述纳米复合物通过使用常规混配技术，向预形成的离聚物中添加所述填料而形成。

[0074] 所述复合物可以因再循环填充的未固化的丁基离聚物而形成，或者可以因再循环非填充的未固化的丁基离聚物，随后引入填料而形成。可以在复合材料中提供多于一种填料。可以使用例如密炼机如班伯里密炼机，小型密炼机如哈克或布拉班德 (Brabender) 密炼机，或双辊磨混合机 (two roll mill mixer) 将复合物的成分混合在一起。挤出机也提供良好的混合并容许更短的混合时间。可以以两步或多步来实施混合且可以在不同装置中进行混合，例如，一步在密炼机中且一步在挤出机中。对于混配技术的进一步信息，参见聚合物科学与工程百科全书 (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)，第 4 卷，第 66 页起之各页（混配）。

[0075] 可以例如通过成型而将复合物形成为成形制品。所述制品可以是固化的，如先前所述。可以以用于随后的下游加工的母料来提供所述复合物。可以将所述复合物与非再循环的离聚物或者与常规的卤化或非卤化的丁基聚合物混合并随后形成为制品。

[0076] 本发明描述了具有优异物理性能的热可逆的、填充的丁基系化合物的形成，以及用于再循环丁基离聚物的方法。以下实施例用于说明本发明的具体实施方式。

[0077] 试验

[0078] 设备遵循 ASTM D-2240 要求，使用 A-2 型硬度计测定硬度和应力应变 (stress strain) 性能。根据 ASTM D-412 方法 A 的要求，在 23°C 下产生应力应变数据。使用从 2mm 厚拉伸片上切割的 Die C 哑铃；在 166°C 下，在总计 30 分钟内，在 15000psi 下在压机中形成热固化物 (thermosets)，且在 160°C 下，在总计 12 分钟内，在 15000psi 下在压机中使离聚物成型。利用参照四甲基硅烷的化学位移，在 CDCl_3 中利用 Bruker DRX500 光谱仪 (500.13MHz) 记录 ^1H NMR 谱。

[0079] 材料除非另有说明，否则所有试剂均得自 Sigma-Aldrich (奥克维尔，安大略) 并原样使用。BIIR (LANXESS BB2030™, LANXESS Inc.)，Sunpar 2280™ (R.E. Carroll Inc.)，Pentalyn A™ (Hercules)，Vulkacit DM/C™ (LANXESS Inc.)，Carbon Black N660™ (Sid Richardson Carbon and Gas Companies)，Cloisite 15A™ (Southern Clay Products) 和 Hi-Sil 233™ (PPG Industries, Inc.) 均得自它们各自的供应商并原样使用。

[0080] 实施例 1 制备 IIR-PPh₃Br 离聚物在室温下,将 356g LANXESSBB2030™和 16.7g(1.2 摩尔当量,基于烯丙基溴含量)的三苯基膦 (TPP) 在 6" × 12" 磨上预先混合 3 分钟。然后,在 100℃下,在磨上对所述混合物加热 1 小时。通过 ¹H NMR 对最终产物进行分析确认了 BB2030 的所有烯丙基溴对相应离聚物种的完全转化。

[0081] 实施例 2-7 下列实施例证明了与具有相同配方的非离聚物体系的物理性能相比,离聚物网络对未硫化的炭黑填充体系的物理性能的作用。实施例 2、4 和 6 通过在 60℃和 60rpm 的转子转速下,将实施例 1 与炭黑 N660 在布拉班德密炼机中混合 15 分钟而制得。实施例 3、5 和 7 除了使用 BB2030 代替实施例 1 之外,以相同的方式制得。将所得制剂成型并按如上所述确定拉伸性能。将结果列表于表 2 中。

[0082] 表 2

[0083]

实施例	2	3	4	5	6	7
BB2030 (PHR)	--	100	--	100	--	100
实施例 1 (PHR)	100	--	100	--	100	--
炭黑 N660 (PHR)	25	25	50	50	75	75
硬度邵氏 A2(pts.)	36	33	43	36	48	33
极限拉伸 (MPa)	5.65	0.38	7.40	0.68	6.40	0.84
极限伸长 (%)	734	1005	661	991	445	1005
M100	0.87	0.33	1.27	0.99	1.74	0.59
M300	1.75	0.34	3.34	1.02	4.64	0.65

[0084] 表 2 说明了,与非离聚物体系(实施例 3、5 和 7)相比,磷离聚物(实施例 2、4 和 6)除了提高的强化(作用)之外,还在拉伸强度上显示出显著的提高。

[0085] 实施例 8-13 下列实施例证明了与具有相同配方的非离聚物体系的物理性能相比,离聚物网络对未硫化的硅石填充体系的物理性能的作用。实施例 8、10 和 12 按照上文关于实施例 2 所述来实施,且实施例 9、11 和 13 按照上文关于实施例 3 所述来实施。将所得制剂成型并按如上所述确定拉伸性能。将结果列表于表 3 中。

[0086] 表 3

[0087]

实施例	8	9	10	11	12	13
BB2030 (PHR)	--	100	--	100	--	100
实施例 1 (PHR)	100	--	100	--	100	--

Hi Sil 233(PHR)	10	10	20	20	50	50
硬度邵氏 A2(pts.)	23	14	38	30	53	43
极限拉伸 (MPa)	2.3	0.39	4.8	0.92	11.6	0.26
极限伸长 (%)	839	1003	798	1003	820	93
M100	0.54	0.26	0.92	0.48	1.92	--
M300	0.85	0.26	1.5	0.48	4.27	--

[0088] 表 3 说明了,与非离聚物体系(实施例 9、11 和 13)相比,磷离聚物(实施例 8、10 和 12)除了提高的强化之外,还在拉伸强度中显示了显著的提高。

[0089] 实施例 14-19 下列实施例证明了与具有相同配方的非离聚物体系的物理性能相比,离聚物网络对未硫化的粘土填充体系的物理性能的作用。实施例 14、16 和 18 按照上文关于实施例 2 所述来实施,且实施例 15、13 和 17 按照关于实施例 3 所述来实施。将所得制剂成型并按如上所述确定拉伸性能。将结果列表于表 4 中。

[0090] 表 4

[0091]

实施例	14	15	16	17	18	19
BB2030(PHR)	--	100	--	100	--	100
实施例 1(PHR)	100	--	100	--	100	--
Cloisite 15A(PHR)	5	5	10	10	15	15
硬度邵氏 A2(pts.)	38	47	48	46	52	26
极限拉伸 (MPa)	5.9	0.1	10.7	0.2	9.9	0.4
极限伸长 (%)	839	398	773	309	576	1003
M100	0.97	0.29	1.65	0.33	2.74	0.5
M300	1.73	0.19	3.79	0.20	6.26	0.4

[0092] 表 4 说明了,与非离聚物体系(实施例 15、17 和 19)相比,磷离聚物(实施例 14、16 和 18)除了提高的强化之外,还在拉伸强度中显示了显著的提高。

[0093] 实施例 20 下列实施例说明了与典型的、硫固化的热固化物的物理性能相比,溴化磷离聚物网络对未硫化体系的物理性能的作用。实施例 20 通过如下制得:在 30℃和 77rpm 的转子转速下,将 BB2030 与炭黑 N660 在班伯里密炼机中混合 1 分钟,然后添加油和促进剂

(加速剂、催化剂, accelerator) 混合另外 4 分钟, 然后倾倒。然后在双辊 10" × 20" 磨上和室温下添加固化剂 (curatives) (硫、硬脂酸和氧化锌)。将所得制剂固化并按如上所述确定拉伸性能。将结果列表于表 5 中。

[0094] 表 5

[0095]

实施例	20	4	12	16
BB2030 (PHR)	100	--	--	--
实施例 2 (PHR)	--	100	100	100
炭黑 N660 (PHR)	60	50	--	--
Hi Sil 233 (PHR)	--	--	50	--
Cloisite 15A (PHR)	--	--	--	10
Pentalyn A (PHR)	4	--	--	--
Sunpar (PHR)	7	--	--	--
Vulkacit DM/C (PHR)	1.3	--	--	--

[0096]

ZnO (PHR)	1.5	--	--	--
硬脂酸 (PHR)	1	--	--	--
硫 (PHR)	0.5	--	--	--
硬度邵氏 A2 (pts.)	51	43	53	48
极限拉伸 (MPa)	9.5	7.40	11.6	10.7
极限伸长 (%)	761	661	820	773
M100	1.77	1.92	2.74	1.65
M300	4.28	4.27	6.26	3.79
密度 (g/cm ³)	1.2	1.1	1.1	0.97

[0097] 表 5 说明了, 与标准轮胎内衬制剂 (实施例 20) 相比, 未硫化的磷离聚物体系 (实施例 4、12 和 16) 显示了相当的性能。在硅石和粘土填充的离聚物体系的情况中, 观察到了极限拉伸和极限伸长的显著提高。

[0098] 实施例 21-25 下列实施例显示了未硫化的、硅石填充的、溴化磷丁基离聚物的再循环性。在 160-170°C 的温度下,在布拉班德(密炼机)中将实施例 12(如上所述)再混合 15 分钟,并在相同条件下再成型以制造实施例 21(第一循环)。然后将实施例 21 再混合并再成型以制造实施例 22(第二循环)。然后将实施例 22 再混合并再成型以制造实施例 23(第三循环)。然后将实施例 23 再混合并再成型以制造实施例 24(第四循环)。然后将实施例 24 再混合并再成型以制造实施例 25(第五循环)。将拉伸性能制表于表 6 中。

[0099] 表 6

[0100]

实施例	12	21	22	23	24	25
循环 #		1	2	3	4	5
硬度邵氏 A2(pts.)	53	51	48	47	45	43
极限拉伸 (MPa)	11.6	12.0	11.4	10.2	9.1	8.2
极限伸长 (%)	820	727	811	815	761	673
M100	2.74	1.72	1.5	1.24	1.18	1.32
M300	6.26	4.96	4.19	3.2	3.11	3.15

[0101] 表 6 显示了在每个循环之后,拉伸强度得以非常好的保持。

[0102] 实施例 26-30 下列实施例显示了未硫化的、粘土填充的、溴化磷丁基离聚物的再循环性。在 160-170°C 的温度下,在布拉班德(密炼机)中将实施例 16(如上所述)再混合 15 分钟,并在相同条件下再成型以制造实施例 26(第一循环)。然后将实施例 26 再混合并再成型以制造实施例 27(第二循环)。然后将实施例 27 再混合并再成型以制造实施例 28(第三循环)。然后将实施例 28 再混合并再成型以制造实施例 29(第四循环)。然后将实施例 29 再混合并再成型以制造实施例 30(第五循环)。将拉伸性能制表于表 7 中。

[0103] 表 7

[0104]

实施例	16	26	27	28	29	30
循环 #		1	2	3	4	5
硬度邵氏 A2(pts.)	48	46	44	44	43	41
极限拉伸 (MPa)	10.7	10.4	9.5	8.4	7.9	6.8
极限伸长 (%)	773	689	649	672	673	557

M100	1.65	1.52	1.43	1.23	1.23	1.24
M300	3.79	4.14	3.84	3.19	3.24	3.03

[0105] 表 7 显示了在每个循环之后,拉伸强度得以非常好的保持。

[0106] 实施例 31-35 通过 Kaszas, US 6,960,632 ;Kaszas 等人,橡胶化学与技术 (Rubber Chemistry and Technology), 2001, 75, 155 中所述的方法制备丁基三元共聚物。最终产物具有 10mol% pMeSt 和 2mol% IP, 使用标准方法 (Br_2 在己烷中) 对其进行溴化而获得具有 0.8mol% 烯丙基溴和 30MU 门尼粘度的溴化的丁基三元共聚物。烯丙基溴和残余的 1,4- 异戊二烯的量与商品级 BB2030 类似。然后, 在 160°C 下在双螺杆挤出机中使所得的溴化三元共聚物与二甲基氨基乙醇 (3.2 摩尔当量) 进行反应。通过 ^1H NMR 对最终产物进行分析, 确认了所有烯丙基溴对相应离聚物种的完全转化。然后, 在 60°C 和 60rpm 的转子转速下, 将 High Sil 233 (50phr) 并入到布拉班德密炼机中并持续 15 分钟。在 160-170°C 的温度下, 在布拉班德 (密炼机) 中将实施例 31 (如上所述) 再混合 15 分钟, 然后在相同条件下进行再成型而制造实施例 32 (第一循环)。然后将实施例 32 再混合并再成型以制造实施例 33 (第二循环)。然后将实施例 33 再混合并再成型以制造实施例 34 (第三循环)。然后将实施例 34 再混合并再成型以制造实施例 35 (第四循环)。将拉伸性能制表于表 8 中。

[0107] 表 8

[0108]

实施例	31	32	33	34	35
循环 #		1	2	3	4
硬度邵氏 A2 (pts.)	55	45	44	43	39
极限拉伸 (MPa)	10	6.1	6	6.1	4.5
极限伸长 (%)	784	729	823	864	976
M100	1.89	1.11	0.96	1.02	0.9
M300	4.23	2.5	2.4	2.36	2.38

[0109] 表 8 显示了在每个循环之后,拉伸强度得以良好保持。

[0110] 实施例 36-41 下列实施例证明与具有相同配方的非离聚物体系的物理性能相比, 离聚物网络对未硫化的矿物填料体系的物理性能的作用。实施例 36、38 和 40 的制备按照上文关于实施例 2 所述来实施, 且实施例 37、39 和 41 按照关于实施例 3 所述来实施。将所得制剂成型并按如上所述确定拉伸性能。将结果列表于表 9 中。

[0111] 表 9

[0112]

实施例	36	37	38	39	40	41
-----	----	----	----	----	----	----

BB2030 (PHR)	--	100	--	100	--	100
实施例 1 (PHR)	100	--	100	--	100	--
滑石 (PHR)	50	50	--	--	30	30
CaCO ₃	--	--	60	60	--	--
炭黑	--	--	--		30	30

[0113]

硬度邵氏 A2 (pts.)	48	30	38	22	54	34
极限拉伸 (MPa)	3.18	0.38	3.19	0.26	4.00	0.46
极限伸长 (%)	388	2174	1102	945	591	2053
M100	1.55	0.38	0.61	0.25	1.69	0.46
M300	2.94	0.33	1.03	0.28	2.96	0.37

[0114] 实施例 42-47 下列实施例证明了聚合物骨架上提高的离聚物含量对未硫化的硅石填充体系的物理性能的作用。使 356g LANXESS BB2030 分别与 3.5g (实施例 42)、7.0g (实施例 43) 和 10.5g (实施例 44) PPh₃ 在室温磨上结合而与 ~25%、50% 和 75% 的烯丙基溴官能团反应 3 分钟。然后, 将所述混合物通过小型双螺杆挤出机 (160°C, 20rpm), 然后在室温磨上进行精制。通过 NMR 分析对离聚物进行表征以确定沿聚合物骨架的离聚物基团的量。实施例 45-47 通过在 60°C 和 60rpm 的转子转速下, 将实施例 42-44 与 Hi Si1 233 在布拉班德密炼机中混合 15 分钟而制备。将所得制剂成型并按如上所述确定拉伸性能。将结果制表于表 10 中。

[0115] 表 10

[0116]

实施例	12	13	45	46	47
BB2030 (PHR)	--	100	--	--	--
实施例 1 (PHR)	100	--	--	--	--
25% 离聚物	--	--	100	--	--
50% 离聚物	--	--	--	100	--
75% 离聚物	--	--	--	--	100

Hi Sil 233(PHR)	50	50	50	50	50
硬度邵氏 A2(pts.)	53	43	61	59	57
极限拉伸 (MPa)	11.6	0.26	6.6	6.8	6.6
极限伸长 (%)	820	93	362	437	390
M100	1.92	--	2.26	2.00	2.32
M300	4.27	--	5.59	5.02	5.43

[0117] 实施例 48 制备 IIR-N(CH₂CH₂OH)₃Br 离聚物。将 LANXESS BB2030 与 N, N- 二甲基氨基醇 (3.22 摩尔当量, 基于烯丙基溴含量) 供应到小型双螺杆挤出机 (160°C, 20rpm) 中。在磨上对挤出物进行精制并用 NMR 进行分析, 确认了 BB2030 的所有烯丙基溴对相应离聚物种的完全转化。

[0118] 实施例 49-51 下列实施例证明了铵基离聚物网络对填充的未固化材料与各种矿物填料的混配性能的作用。实施例 49、50 和 51 通过在 60°C 和 60rpm 的转子转速下, 将实施例 48 分别与炭黑 N660、Hi Sil 233 和 Cloisite15A 在布拉班德密炼机中混合 15 分钟而制备。将所得制剂成型并将拉伸性能列于表 11 中。

[0119] 表 11

[0120]

实施例	5	49	13	50	17	51
BB2030 (PHR)	100	--	100	--	100	--
实施例 48 (PHR)	--	100	--	100	--	100
Hi Sil 233 (PHR)			50	50		
Cloisite 15A					10	10
炭黑 N660	50	50				
硬度邵氏 A2(pts.)	36	55	43	63	46	41
极限拉伸 (MPa)	0.68	6.71	0.26	5.08	0.2	3.86
极限伸长 (%)	991	261	93	158	309	327
M100	0.99	2.40	--	2.80	0.33	1.17
M300	1.02	--	--	--	0.20	3.84

[0121] 实施例 52 制备基于溴化的异丁烯对甲基苯乙烯共聚物 (BIMS) 的磷离聚物使 150g Exxpro 3435 与 10g PPh_3 在室温磨上结合 3 分钟。然后,将混合物通过小型双螺杆挤出机 (160°C, 20rpm), 然后在室温磨上对其进行精制。通过 NMR 对所得材料进行分析, 确认了 Exxpro 3435 的苄基溴基团对相应离聚物种的完全转化。

[0122] 实施例 53 制备基于溴化的异丁烯对甲基苯乙烯共聚物 (BIMS) 的铵离聚物将 Exxpro 3435 与 N,N- 二甲基氨基醇 (3.22 摩尔当量, 基于烯丙基溴含量) 供应到小型双螺杆挤出机 (160°C, 20rpm) 中。在磨上对挤出物进行精制, 并通过 NMR 对其进行分析, 确认了 BB2030 的所有苄基溴对相应离聚物种的完全转化。

[0123] 实施例 54-57 下列实施例证明了离聚物网络对填充的未固化材料与各种矿物填料的混配性能的作用。在 60°C 和 60rpm 的转子转速下, 在布拉本德密炼机保持 15 分钟而形成所有混合物。实施例 54 和 55 通过将 Exxpro 3435 和实施例 52 分别与炭黑 N660 进行混合而制备。实施例 56 和 57 通过将 Exxpro 3435 和实施例 52 分别与 Hi Sil 233 和炭黑 N660 进行混合而制备。将所得制剂成型并将拉伸性能列于表 12 中。

[0124] 表 12

[0125]

实施例	54	55	56	57
Exxpro 3435 (PHR)	100	--	100	--
实施例 52 (PHR)	--	100	--	100
实施例 53 (PHR)	--	--	--	--
Hi Sil 233 (PHR)	50	50	30	30
炭黑 N660	--	--	30	30
硬度邵氏 A2 (pts.)	55	67	55	55
极限拉伸 (MPa)	2.00	6.60	1.02	7.69
极限伸长 (%)	550	289	1199	378
M100	1.32	3.78	0.99	2.75
M300	1.92	--	1.02	5.80

[0126] 尽管在上文中为了说明性目的, 已经对本发明进行了详细说明, 但是应理解, 这些细节仅出于说明性目的, 且在不背离本发明的精神和范围的情况下, 本领域的技术人员可以对其进行变化, 本发明的精神和范围由权利要求书进行限定。