



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101636285 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 13

(21) 申请号 200780052330. 3

B29D 30/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 04. 23

B29D 30/52 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日
2009. 09. 24

(56) 对比文件

US 4471094 , 1984. 09. 11, 全文 .

US 6265478 B1, 2001. 07. 24, 全文 .

WO 2004/013221 A1, 2004. 02. 12, 全文 .

CN 1694920 A, 2005. 11. 09, 全文 .

US 4157363 , 1979. 06. 05, 全文 .

WO 2006/047509 A2, 2006. 05. 04, 全文 .

FR 2877348 A1, 2006. 05. 05, 全文 .

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/067199 2007. 04. 23

(87) PCT申请的公布数据

WO2008/133676 EN 2008. 11. 06

(73) 专利权人 米其林集团总公司

地址 法国克莱蒙 - 费朗

专利权人 米其林研究和技术股份有限公司

审查员 石迎军

(72) 发明人 P · D · 赫策尔

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司
11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

B60C 1/00 (2006. 01)

B60C 11/00 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

橡胶翻新制剂

(57) 摘要

一种包含二烯橡胶和 5 至 60phr 的增塑烃类树脂的缓冲胶,所述增塑烃类树脂的玻璃化转变温度为大约 20℃ 以上,60℃ 以上甚至 70℃ 以上,且数均分子量为 2000 以下。在特定具体实施方案中所述缓冲胶可以包含 10 至 30phr 的树脂。所述增塑树脂可以为包含得自柠檬烯、 α 蒎烯、 β 蒎烯或它们的组合的聚合的单元的萜烯树脂;环戊二烯 (CPD) 或二聚环戊二烯 (DCPD) 的均聚物或共聚物,萜烯的均聚物或共聚物, C_5 馏分的均聚物或共聚物或其混合物;和 / 或 (D)CPD/ 乙烯基 - 芳族、(D)CPD/ 萜烯、(D)CPD/ C_5 馏分、萜烯 / 乙烯基 - 芳族、 C_5 馏分 / 乙烯基 - 芳族或它们的组合的共聚物。

1. 一种用于将轮胎胎面粘合至轮胎胎体的缓冲胶,所述缓冲胶包括:
具有的二烯源含量为 50 摩尔%以上的二烯橡胶;以及
5 至 60phr 的增塑萜烯树脂,所述增塑萜烯树脂得自柠檬烯、 α 蒎烯、 β 蒎烯或它们的组合的聚合或者选自萜烯/二聚环戊二烯、萜烯/乙烯基芳族或它们的组合的共聚物,且所述增塑萜烯树脂的玻璃化转变温度为 50°C 以上,且数均分子量为 2000 以下。
2. 根据权利要求 1 所述的缓冲胶,其中所述增塑萜烯树脂选自萜烯/苯乙烯的共聚物。
3. 根据权利要求 1 所述的缓冲胶,其中所述树脂的玻璃化转变温度为 60°C 以上。
4. 根据权利要求 1 所述的缓冲胶,其中所述树脂的玻璃化转变温度为 70°C 以上。
5. 根据权利要求 1 所述的缓冲胶,其中所述缓冲胶包括 10 至 30phr 的树脂。
6. 一种用于将胎面粘合至轮胎的方法,该方法包括:
将权利要求 1 的缓冲胶施用至胎面带的粘合表面、轮胎胎体的外粘合表面或它们的组合;
将胎面带的粘合表面置于轮胎胎体的外粘合表面上且其间有缓冲胶。
7. 根据权利要求 6 所述的方法,所述方法进一步包括:
在将胎面带的粘合表面置于轮胎胎体的外粘合表面上且其间有缓冲胶的步骤之后,硫化缓冲胶。
8. 一种轮胎,其包括:通过根据权利要求 1 所述的缓冲胶的一层胶粘合至轮胎胎体的胎面。
9. 一种通过用修理填料产品填充修理区域以修理轮胎的修理填料产品,所述修理填料产品包括:
具有的二烯源含量为 50 摩尔%以上的二烯橡胶;以及
5 至 60phr 的增塑萜烯树脂,所述增塑萜烯树脂得自柠檬烯、 α 蒎烯、 β 蒎烯或它们的组合的聚合或者选自萜烯/二聚环戊二烯、萜烯/乙烯基芳族或它们的组合的共聚物,且所述增塑萜烯树脂的玻璃化转变温度为 50°C 以上,且数均分子量为 2000 以下。
10. 一种用于修理橡胶制品的方法,该方法包括:
用修理填充材料填充橡胶制品的损坏表面,其中所述损坏表面是制品中的洞、裂口、凿槽、裂缝、切口或撕裂的暴露表面,且
其中所述修理填充材料包括:
具有的二烯源含量为 50 摩尔%以上的二烯橡胶;以及
5 至 60phr 的增塑萜烯树脂,所述增塑萜烯树脂得自柠檬烯、 α 蒎烯、 β 蒎烯或它们的组合的聚合或者选自萜烯/二聚环戊二烯、萜烯/乙烯基芳族或它们的组合的共聚物,且所述增塑萜烯树脂的玻璃化转变温度为 50°C 以上,且数均分子量为 2000 以下。
11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述二烯橡胶为 50phr 至 80phr 的天然橡胶和 20phr 至 30phr 选自聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯橡胶或它们的组合的合成橡胶。
12. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述制品为轮胎。

橡胶翻新制剂

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及橡胶组合物,更具体而言,涉及用于修理和翻新轮胎的橡胶组合物。背景技术

[0002] 翻新充气轮胎的市场几乎完全在货运车市场。在货运车市场上,希望轮胎的胎体持续数十万英里,且能数次经受新胎面粘合于其上。新的货运车轮胎非常昂贵,因此希望由胎体的长的使用寿命和低的翻新的相对成本来抵消货运车轮胎高的初始成本。

[0003] 各种程序和不同类型的装置可市购得到以用于充气轮胎的肩翻新 (recapping) 或翻新 (retreading)。在翻新旧轮胎的第一步中的一个步骤是通过称作抛光的砂磨程序从轮胎胎体除去残留的胎面材料。接着,将被称作“缓冲胶”的一层胶施用至胎体。所述挤制的未硫化橡胶层可以缝合或者粘结至胎体。然后,将胎面层施用在缓冲胶层的顶上。

[0004] 在冷肩翻新方法中,所述胎面为硫化橡胶,且在其外表面已经印有胎面花纹。然后将轮胎置入高压釜中,在压力下加热适当的时间以引发胶层的硫化,从而使胶层粘合至胎面和胎体以确保胎面在适当的位置。

[0005] 在热肩翻新方法中,胎面为未硫化橡胶,不具有胎面花纹。然后将轮胎置入轮胎模具中并在压力下加热合适的时间以硫化胶层和胎面,并使得胶层与胎面和胎体粘合以确保胎面在适当的位置。术语“硫化”是指在橡胶化合物中的弹性体分子之间的交联的形成。

发明内容

[0006] 本发明的特定具体实施方案包括含有增塑烃类树脂的二烯橡胶组合物,所述二烯橡胶组合物的使用方法,以及包含这样的二烯橡胶组合物的制品。

[0007] 一个具体实施方案包括一种将轮胎胎面粘合至轮胎胎体的缓冲胶,所述缓冲胶具有二烯橡胶和 5 至 60phr (以每 100 重量份橡胶计的份数) 的增塑烃类树脂,所述增塑烃类树脂的玻璃化转变温度为大约 20°C 以上,且数均分子量为 2000 以下。在特定具体实施方案中,所述玻璃化转变温度可以为 60°C 以上或甚至 70°C 以上。在特定具体实施方案中,所述缓冲胶可以包含 10 至 30phr 的树脂。

[0008] 所述增塑树脂可以为包含得自柠檬烯、 α 蒎烯、 β 蒎烯或它们的组合的聚合单元的萜烯树脂;环戊二烯 (CPD) 或二聚环戊二烯 (DCPD) 的均聚物或共聚物,萜烯的均聚物或共聚物, C_5 馏分的均聚物或共聚物或其混合物;和 / 或 (D)CPD/ 乙烯基 - 芳族、(D)CPD/ 萜烯、(D)CPD/ C_5 馏分、萜烯 / 乙烯基 - 芳族、 C_5 馏分 / 乙烯基 - 芳族或它们的组合的共聚物。

[0009] 本发明的特定具体实施方案进一步包括将胎面粘合至轮胎的方法,该方法包括如下步骤:将具有如上所述的增塑烃类树脂的任何缓冲胶施用至胎面带的粘合表面、轮胎胎体的外粘合表面或它们的组合。

[0010] 本发明的特定具体实施方案包括具有使用前述将轮胎胎面粘合至轮胎胎体的方法粘合至其上的胎面的轮胎。

[0011] 本发明的特定具体实施方案包括修理填料产品,以及通过用所述修理填料产品填充修理区域以修理轮胎的使用方法。所述修理填料产品为如上所述的任何具有增塑烃类树脂的橡胶组合物。在特定具体实施方案中,所述修理填料产品的二烯橡胶为 50phr 至 80phr

的天然橡胶和 20phr 至 30phr 选自聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯橡胶或它们的组合的合成橡胶。

[0012] 本发明的特定具体实施方案包括橡胶基粘合剂,以及所述橡胶基粘合剂用于将补丁粘合至橡胶制品的使用方法,所述橡胶基粘合剂为如上所述的任何具有增塑烃类树脂的橡胶组合物。

[0013] 本发明的前述及其他目的、特征以及优点可以由如下本发明的特定具体实施方案的更详细的描述显而易见。具体实施方式

[0014] 本发明的特定具体实施方案包括用于将轮胎胎面粘合至轮胎胎体的缓冲胶。其它具体实施方案包括例如用于将修理补丁粘合至轮胎内部或粘合至用于修理的另一橡胶制品的橡胶基粘合剂,以及用于填充轮胎或其它橡胶制品的凿槽或其他损坏区域的修理填充产品。橡胶组合物可以为未硫化或硫化形式,例如翻新轮胎具有仅在胎面与胎体之间的缓冲胶层硫化之后适合粘合至轮胎胎体的胎面。

[0015] 本发明的第一个具体实施方案包括适用于将轮胎胎面粘合至轮胎胎体的缓冲胶。虽然通常将轮胎胎面粘合至轮胎胎体是翻新工艺的一部分,本发明也适用于将胎面粘合至新的轮胎胎体。缓冲胶包括二烯橡胶和增塑烃类树脂。增塑烃类树脂是与液体增塑化合物(如增塑油)相反,在环境温度下(例如 23℃)为固体的烃类化合物。此外,增塑烃类树脂与橡胶组合物可相容,即可溶混,其中树脂与橡胶组合物混合的浓度使得树脂充当真正的稀释剂,例如浓度通常为至少 5phr(重量份/100 重量份橡胶)。

[0016] 增塑烃类树脂为脂族、芳族或这些类型组合的聚合物,这是指树脂的聚合基可以由脂族和/或芳族单体形成。这些树脂能为天然或合成材料,且能为石油基或非石油基,在该情况下树脂可被称为石油增塑树脂。在特定具体实施方案中,尽管不限制本发明,但这些树脂可以基本上只包含氢和碳原子。

[0017] 本发明的特定具体实施方案包括使用含有下列物理特性的至少其中之一(如果不是全部)的增塑烃类树脂:玻璃化转变温度(T_g)为 20℃以上,数均分子量(M_n)为 400 至 2000 克/摩尔和/或多分散指数(I_p)为 3 以下,其中多分散指数 $I_p = M_w/M_n$,其中 M_w 为重均分子量。其它具体实施方案可以使用包括下列物理特性的至少其中之一的增塑烃类树脂: T_g 为 30℃以上,数均分子量为 500 至 1500 克/摩尔和/或多分散指数为 2 以下。且其他具体实施方案可以使用 T_g 为大约 50℃以上、60℃以上甚至 70° 以上的树脂。

[0018] 根据 ASTM D3418(1999),采用差示扫描量热计以公知的方式测量 T_g 。另外,可以通过尺寸排阻色谱法(SEC)确定增塑烃类树脂的宏观结构(M_w , M_n 和 I_p)。尺寸排阻色谱法使得可以根据填充有多孔固定相的柱子中溶胀态的大分子的尺寸物理地分离它们。通过大分子的流体力学体积分离它们,体积最大的将被首先洗脱。虽然不是绝对的方法,SEC 不能使得根据树脂的分子量分布做出评价。

[0019] 可取的 SEC 方法包括在浓度大约为 1 克/升的四氢呋喃中增溶树脂样品。所用装置为色谱仪“WATERS model Alliance 2690”。洗脱溶剂为四氢呋喃(移动相),流量为 1 毫升/分钟,体系的温度为 35℃,分析持续时间为 40 分钟。对于固定相,使用一组串联的三根柱子,这三根柱子的商标名分别为“WATERS type STYRAGEL HR4E”(混合床柱)、“WATERS type STYRAGEL HR1”(孔隙率为 100 埃)和“WATERSSTYRAGEL HR0.5”(孔隙率为 50 埃)。每个树脂样品的溶液的注入体积为 100 微升。检测器为“WATERS type 2410”差示折光计,

色谱数据处理软件为“WATERS MILLENNIUM”(版本 3-2) 系统。

[0020] 可用于本发明的特定具体实施方案的增塑烃类树脂包括环戊二烯 (CPD) 或二聚环戊二烯 (DCPD) 的均聚物或共聚物, 萘烯的均聚物或共聚物, C_5 馏分的均聚物或共聚物或它们的混合物。

[0021] 本文所用术语“ C_5 馏分”或者例如“ C_8 至 C_{10} 馏分”应该理解为是指从石油化工过程或从石油精制过程得到的任何馏分, 例如主要包括具有 5 个 (或在 C_8 至 C_{10} 馏分的情况下分别为 8 至 10 个) 碳原子的化合物的任何蒸馏部分。这些馏分或部分可以通过石油或石油化学工业已知的任何化学方法获得。非限制性实施例可以包括用于石脑油的蒸气裂化或者用于汽油制备的原料的流化床催化裂化的方法, 包括使这些方法与用于这些馏分转化的任何可能的化学处理 (例如氢化和脱氢) 结合。

[0022] 如上文概括所述的这样的共聚物增塑烃类树脂可以包括例如由 (D)CPD/ 乙烯基-芳族、(D)CPD/ 萘烯、(D)CPD/ C_5 馏分、萘烯 / 乙烯基-芳族、 C_5 馏分 / 乙烯基-芳族或它们的组合的共聚物构成的树脂。

[0023] 可用于萘烯均聚物和共聚物树脂的萘烯单体包括 α -蒎烯、 β -蒎烯和柠檬烯。特定的具体实施方案包括柠檬烯单体的聚合物, 其包括三个异构体: L- 柠檬烯 (左旋对映异构体)、D- 柠檬烯 (右旋对映异构体)、或二戊烯、右旋和左旋对映异构体的外消旋混合物。

[0024] 乙烯基芳族单体的例子包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、乙烯基-甲苯、对-叔丁基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基-均三甲基苯 (vinyl-mesitylene)、二乙烯基苯、乙烯基萘、任何由 C_9 馏分 (或者, 更通常地得自 C_8 至 C_{10} 馏分) 得到的乙烯基-芳族单体。包括乙烯基-芳族共聚物的特定具体实施方案包括在共聚物中占少数的乙烯基-芳族单体, 以摩尔分数表示。

[0025] 本发明的特定具体实施方案包括以 (D)CPD 均聚物树脂、(D)CPD/ 苯乙烯共聚物树脂、聚柠檬烯树脂、柠檬烯 / 苯乙烯共聚物树脂、柠檬烯 / (D)CPD 共聚物树脂、 C_5 馏分 / 苯乙烯共聚物树脂、 C_5 馏分 / C_9 馏分共聚物树脂以及它们的混合物作为增塑烃类树脂。

[0026] 可适用于本发明的可市购得到的包含萘烯树脂的增塑树脂包括由德国 Hercules Inc. of Wilmington 以名称树脂 R2495 市售的聚 α -蒎烯树脂。树脂 R2495 具有的分子量为大约 932, 软化点为大约 135°C, 玻璃化转变温度为大约 91°C。可用于本发明的另一可市购的产品包括由法国的 DRT 公司销售的 DERCOLYTE L120。DERCOLYTE L120 聚萘烯-柠檬烯树脂具有的数均分子量为大约 625, 重均分子量为大约 1010, I_p 为大约 1.6, 软化点为大约 119°C, 玻璃化转变温度为大约 72°C。可用于本发明的又一可市购的萘烯树脂包括由 the Arizona Chemical Company of Jacksonville, FL 销售的 SYLVARES TR 7125 和 / 或 SYLVARES TR 5147 聚柠檬烯树脂。SYLVARES 7125 聚柠檬烯树脂具有的分子量为大约 1090, 软化点为大约 125°C, 玻璃化转变温度为大约 73°C, 而 SYLVARES TR 5147 具有的分子量为大约 945, 软化点为大约 120°C, 玻璃化转变温度为大约 71°C。

[0027] 其它可市购得到的合适的增塑烃类树脂包括 C_5 馏分 / 乙烯基-芳族苯乙烯共聚物, 特别是 C_5 馏分 / 苯乙烯或 C_5 馏分 / C_9 馏分, 以名称 SUPER NEVTAC 78、SUPER NEVTAC 85 和 SUPER NEVTAC 99 获自 Neville Chemical Company, 以名称 WINGTACK EXTRA 获自 Goodyear Chemicals, 以名称 HIKOREZ T1095 和 HIKOREZ T1100 获自 Kolon, 和以名称 ESCOREZ 2101 和 ECR 373 获自 Exxon。

[0028] 其它可市购得到的为柠檬烯 / 苯乙烯共聚物树脂的合适增塑烃类树脂包括获自法国 DRT 的 DERCOLYTE TS 105, 和获自 ArizonaChemical Company 的名称为 ZT1115LT 和 ZT5100 的增塑烃类树脂。

[0029] 增塑烃类树脂, 例如萘烯树脂因各种原因存在于在本发明包括的缓冲胶和其它橡胶组合物中, 这些原因包括例如 (不限制本发明) 通过降低组合物的粘度而改进组合物的加工性以及取代通常在适合用作缓冲胶、修理材料和橡胶基粘合剂的组合物中发现的至少一部分增塑油, 所述缓冲胶、修理材料和橡胶基粘合剂可用在轮胎及其他橡胶制品上或者可与轮胎及其他橡胶制品一起使用。令人惊奇的是, 在缓冲胶组合物中使用例如萘烯树脂的增塑烃类树脂提供低粘度橡胶组合物, 所述低粘度橡胶组合物对包括撕裂强度、损坏疲劳强度和耐疲劳裂纹扩展性的物理特性提供较大改进。有利地并令人非常惊奇的是, 在具有减少量增塑油的橡胶组合物中获得了这些改进的物理特性。

[0030] 在本发明包括缓冲胶、修理填充材料和用于粘合修理补丁的橡胶基粘合材料的特定具体实施方案中, 在 100°C 均具有 15 至 50 门尼粘度 (1+4)。

[0031] 本发明的特定具体实施方案包括具有相对较高玻璃化转变温度的萘烯树脂。例如, 萘烯树脂的玻璃化转变温度可以为大约 50°C 以上, 可以为大约 60°C 以上, 甚至为大约 70°C 以上。

[0032] 萘烯树脂, 或其他增塑烃类树脂应该进一步具有与包含在组合物中的其它材料的加工相容的软化点。例如, 当形成适合用作缓冲胶或修理材料的弹性体组合物时, 萘烯树脂与组合物中的其它组分一起混合、加热并熔融。因此, 增塑烃类树脂具有的软化点应该小于组合物中的其它成分, 例如弹性体开始降解和破坏的温度, 且应该进一步小于混合物滴落 (dropped) 的温度以确保充分的混合。尽管不意在限制本发明, 用于橡胶组合物的典型最大软化点为大约 170°C。其它具体实施方案可以包括增塑烃类树脂, 所述增塑烃类树脂包括萘烯树脂, 且具有 90°C 至 150°C 或者 110°C 至 130°C 的软化点。如本文中所用, 通过例如在 ASTM E-28 中所述的“环和球 (Ring and Ball)”方法确定软化点。

[0033] 用于本发明的任何特定具体实施方案的增塑烃类树脂的量取决于具体的情况和所需的结果。通常, 例如, 增塑烃类树脂在组合物中的存在量为大约 5 至大约 60phr, 或者可选择地, 为大约 5 至大约 30phr。例如, 在一个具体实施方案中, 树脂在组合物中的存在量为大约 5phr 至大约 20phr, 在另一个具体实施方案中, 为大约 5 至大约 40phr, 且在又一个具体实施方案中, 为大约 10 至大约 30phr 或者为大约 10 至大约 60phr。

[0034] 适用于本发明的具体实施方案的二烯橡胶弹性体可以理解为是至少部分 (即均聚物或共聚物) 由二烯单体, 即具有两个碳 - 碳双键 (不管其共轭与否) 的单体得到的那些弹性体。

[0035] 本发明的特定具体实施方案基本上使用不饱和的二烯弹性体, 在本文中可以理解为是指至少部分由共轭二烯单体得到的二烯弹性体, 其具有的二烯源 (共轭二烯) 的节或单元含量为 15 摩尔 % 以上。在基本上不饱和的二烯弹性体的类别中, 高度不饱和的二烯弹性体在本文中应理解为是指具有的二烯源 (共轭二烯) 的单元含量为 50 摩尔 % 以上的二烯弹性体。

[0036] 合适的二烯的例子包括聚丁二烯、聚异戊二烯、天然橡胶、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及它们的混合物。合适的共聚物包括例如丁二烯 - 苯乙烯共聚物、丁二烯 - 异

戊二烯共聚物、异戊二烯-苯乙烯共聚物、异戊二烯-丁二烯-苯乙烯共聚物。

[0037] 本发明的特定具体实施方案可以包含单个二烯弹性体或者数个二烯弹性体的混合物，二烯弹性体可与除了二烯弹性体以外的任何类型的合成弹性体结合使用，或者与除了弹性体以外的聚合物，例如热塑性聚合物结合使用。

[0038] 本发明的可用作将补丁粘合至橡胶制品的缓冲胶或橡胶基粘合剂的特定具体实施方案包括 80 至 100phr 天然橡胶和 0 至 20phr 的合成橡胶。虽然不意在限制本发明，但合成橡胶通常选自聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯橡胶或它们的组合。

[0039] 本发明的可用作修理填充产品的特定具体实施方案包括 40phr 至 100phr 天然橡胶或可选择地，50phr 至 80phr 天然橡胶。天然橡胶通常接着与合成橡胶混合，所述合成橡胶通常选自（但不意在限制本发明）聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯橡胶或它们的组合。合成橡胶可以占修理填充产品的 0 至 60phr 或者可选择地占 20phr 至 50phr。

[0040] 本发明的可用作缓冲胶、修理填充产品、橡胶基粘合剂的橡胶组合物和其它包括增塑烃类树脂的橡胶组合物的特定具体实施方案可以进一步包括增强填料，例如炭黑，所谓的白色或无机填料或它们的组合。用作加强填料的白色或无机填料可以构成总的加强填料的全部或者仅构成部分，在后者的情况下，例如所述白色或无机填料与炭黑结合。

[0041] 在本申请中，“加强无机填料”应以已知的方式理解是指无机或者矿物填料，而不论其颜色和其来源（天然或者合成），又相对于炭黑称作“白色”填料或者有时称作“透明”填料。该无机填料能够独立地，除了中间偶联剂之外无需任何手段，加强意图用于制造轮胎的橡胶组合物，即能够以其加强功能取代所有或至少部分常规的轮胎级炭黑填料。

[0042] 加强无机填料可以是硅质类型或铝质类型的矿物填料，或者是这两类填料的混合物。加强无机填料在其中存在的物理状态可以为例如（而不限制本发明）粉末、微珠、颗粒、球或它们的组合的形式。当然，“加强无机填料”也理解是指不同加强无机填料的混合物，特别是高度可分散的硅质和 / 或铝质填料的混合物。

[0043] 如上所述，炭黑可以单独使用或者与无机填料组合使用。任何炭黑都可用于本发明的橡胶组合物，只要其适用于特定的应用。可用于本发明的特定具体实施方案的合适的炭黑包括常规用于轮胎，特别是用于这些轮胎的胎面的 HAF、ISAF 和 SAF 类型的炭黑。这样的炭黑的非限制性例子可以是炭黑 N115、N134、N234、N339、N347、N375 和包括但不限于 N630、N650 和 N660 的 600 系列。存在于总的加强填料中的炭黑的量可以在宽的范围内变化，例如 5 至 100phr，或者 20 至 80phr，或者 30 至 70phr。可选择地，如现有技术中所公知，可以将炭黑加入橡胶组合物而无需加入无机加强填料。

[0044] 除了橡胶弹性体和加强填料之外，橡胶组合物的特定具体实施方案可以进一步包括全部或部分添加剂，该添加剂通常可用于意图用作缓冲胶、修理填充材料、橡胶基粘合剂或者其他含橡胶的制品的橡胶组合物。这样的添加剂可以包括例如增塑剂、增量油、颜料，包含抗氧化剂的保护剂和防臭氧剂。对于包括未硫化材料的具体实施方案，橡胶组合物可以进一步包括基于硫或基于硫和 / 或过氧化物和 / 或双马来酰亚胺给体的交联体系、硫化促进剂、硫化活化剂等等。如果需要，也可以与加强无机填料、常规非加强白色填料，例如粘土、膨润土、滑石、白垩、高岭土或氧化钛的粒子结合使用。

[0045] 橡胶组合物的特定具体实施方案包括至少一种从例如石蜡、芳族或环烷型石油提取的增塑油，其量为 0phr 至 60phr 或者可选择地为 0phr 至 35phr 或者为 0 至 30phr 或者

0 至 20phr 或者为 0 至 15phr 或者为 0 至 10phr。有利地,橡胶组合物可以完全不含从石油提取的增塑油。

[0046] 具有增塑烃类树脂的橡胶组合物的特定具体实施方案可用于修理轮胎。包括弹性体表面的轮胎或其他制品可以通过用基于本文公开的橡胶组合物的修理填充产品填充制品中的洞、切口、裂口、凿槽或其他开口来进行修理。具有增塑烃类树脂的橡胶组合物也可以用作橡胶基粘合剂以将补丁粘合至用于轮胎修理的轮胎的内部或者粘合至其他橡胶制品。客车轮胎、卡车轮胎、摩托车轮胎、越野车轮胎及其他类型的轮胎可以使用本文公开的具有增塑烃类树脂的橡胶组合物的具体实施方案进行修理或修补。

[0047] 本发明的特定具体实施方案因此包括具有待用缓冲胶、修理填充产品或橡胶基粘合剂粘合和 / 或修理以固定补丁的弹性表面的轮胎或者其他制品。在具有切口、裂缝、洞或凿槽的轮胎的情况中,待修理的区域通常通过除去松散的表面材料并清理损害区域内和损害区域周围的表面进行准备。准备可以包括经由任何常规设备或处理方法抛光凿槽、切口或裂缝内的表面。修理填充产品可以用作填充出现于例如轮胎侧壁的切口、裂缝、洞或凿槽。同样地,橡胶基粘合剂可以用作将补丁粘合至轮胎的修理区域。

[0048] 然后,以公知的方式硫化用于修理轮胎或修补轮胎的具有增塑烃类树脂的橡胶组合物。

[0049] 本发明的具体实施方案的橡胶组合物以本领域技术人员公知的方式在合适的混合机中制备,通常使用两个连续的准备阶段,在高温下的热机械加工的第一个阶段,接着是在较低温度下的机械加工的第二个阶段。

[0050] 热机械加工的第一个阶段(有时称作“非生产”阶段)意在通过捏合充分混合硫化体系除外的组合物的各种成分。在例如密闭式混合机或挤出机的合适捏合设备中进行该阶段,直至在机械加工和施加在混合物上的高剪切的作用下,达到通常为 120℃至 190℃,更窄地为 130℃至 160℃的最大温度。

[0051] 第一个阶段本身可以包括单个或数个热机械加工阶段,例如通过一个或多个中间冷却阶段分隔开。组合物的各种成分,弹性体、增塑烃类树脂、增强填料及其偶联剂,以及其它各种成分(“添加剂”)可以在第一热机械阶段的过程中或交错在各个热机械阶段中(如果适用的话)以一步或多步引入混合机中。该热机械加工的总的持续时间(通常为 1 至 20 分钟,例如 2 至 8 分钟)根据具体操作条件加以选择,特别是所选的最大温度,组分的性质和体积,重要的事情是在弹性体基体中获得相互反应的各成分的良好分散,从而首先使得未硫化态的组合物能够良好加工,然后在硫化后,通过加强填料和中间偶联剂能够获得足够水平的增强。

[0052] 在混合物冷却之后,在较低温度下进行第二个阶段的机械加工。该修整(finishing)阶段有时又称作“生产”阶段,该阶段包括在合适的设备,例如开放式磨机中通过混合引入硫化(或交联)体系(硫或其他硫化剂和促进剂)。该阶段进行合适的时间(通常为 1 至 30 分钟,例如 2 至 10 分钟),且在足够低的温度下(通常低于 120℃,例如 60℃至 100℃),在所有情况下低于混合物的硫化温度,从而防止早期硫化(过早硫化)。在磨机或班伯里混合机中进行第二个阶段的混合。根据本发明的橡胶化合物可以在混合的第一或第二个阶段引入橡胶组合物中。

[0053] 本发明的特定具体实施方案包括橡胶组合物,以及以“未硫化”状态(即在硫化之

前)和“硫化(cured)”或硬化(vulcanized)状态(即在交联或硫化之后)由橡胶组合物制得的制品。

[0054] 本发明进一步由以下实施例加以说明,这些实施例仅被认为是说明本发明而不是以任何方式限制本发明。在实施例中公开的组合物的性质如下所述地进行评价。

[0055] 门尼塑性(ML 1+4):根据 ASTM 标准 D 1646-04 测试门尼塑性。通常,将未硫化状态的组合物在圆柱形封闭室中模制,并加热至 100℃。在预热 1 分钟之后,转子在测试样品内以 2rpm 旋转,在旋转 4 分钟之后测量用于维持该运动的转矩。门尼塑性以“门尼单位”(MU, 1MU = 0.83 牛顿-米)表示。

[0056] 撕裂强度:为确定撕裂强度,从厚度大约为 2.5 毫米的硫化板上切割测试样品。在测试之前,在样品上创建凹口(垂直于测试方向)。使用 Instron 5565 单轴测试系统测量断裂力和断裂伸长。十字头速度为 500 毫米/分钟。在环境温度、60℃和 100℃下测试样品。计算断裂力(兆帕)*断裂伸长(%)的结果作为撕裂强度指数。材料的指数越高,材料越不容易被撕裂。

[0057] 损坏疲劳:在 65 毫米 x 10 毫米的矩形硫化测试样品上进行循环损坏疲劳测试。在测试之前在测试样品的中心切割一个 1 毫米的切口(fault)。在环境温度下通过在试样上施加 0%至 60%的循环应变进行该测试。对于每个测试样品记录损坏的循环总次数作为损坏疲劳的量度。

[0058] 疲劳裂纹扩展:在硫化样品上进行循环疲劳裂纹扩展。试样具有大约 12 的大的宽度高度比从而提供几乎纯的剪切样品几何。实验系统包括 MTS 831 Elastomer Test System 负载架,液压动力装置、围绕样品架的环境室、数字示波器以监测应力和应变数据,以及光学显微镜以测量裂缝长度。在测试过程中,对样品请求使用半正矢型波形。最初,对提供的样品请求所有需要的应变水平以生成负载对应变数据。数据用于确定在每个需要的应变水平的应变能释放率。接着,沿着测试样品的中心线进行切割。在请求过程中监测这些切口的长度以确定平均裂纹扩展速率。对于每个样品,报告这些速率。

[0059] 以下参考文献可用于获取疲劳裂纹扩展的信息:1)D. G. Young, " Dynamic Property and Fatigue Crack Propagation Research on Tire Sidewall and Model Compounds, " Rubber Chemistry and Technology, 58, 785(1985) 和 2) D. G. Young, " Application of Fatigue Methods Based on Fracture Mechanics for Tire Compound Development, " Rubber Chemistry and Technology, 63, 567(1990)。实施例 1

[0060] 使用如表 1 所示的组分,并使用本领域技术人员公知的程序制备弹性体制剂。组成如表 1 所示的弹性体制剂的每种组分的量为基于弹性体重量的每 100 份橡胶计的份数(phr)。炭黑为 N347。所用萜烯树脂为 SYLVARES TR-5147,即一种可获自 Arizona Chemical, Savannah, GA 的聚柠檬烯树脂。所述油为环烷油。

[0061] 在以 55-65RPM 操作的班伯里混合机中混合表 1 中给出的组分(硫和促进剂除外),直至温度达到 155 至 170℃,从而制备弹性体制剂。在磨机中加入硫和促进剂。在 125℃下硫化 40 分钟。然后测试制剂以测定它们的物理性能。表 1 含有树脂的橡胶组合物的物理性质

弹性体组合物	参考	E1
天然橡胶	100	100
炭黑 N347, phr	55	55
油, phr	30	15
萘烯树脂, phr	0	15
氧化锌, phr	5	5
硬脂酸, phr	1	1
抗降解剂, phr	3	3
硫, phr	2.8	2.8
增粘性树脂, phr	3	3
促进剂, phr	1.9	1.9
测量性质		
撕裂强度指数 (环境)	182	299
撕裂强度指数 (60℃)	100	166
撕裂强度指数 (100℃)	94	121
损坏疲劳, 损坏的循环	132, 658	161, 375
疲劳断裂扩展速率 @400 焦 / 平方米, 纳米 / 循环	12.1	9.8
疲劳断裂扩展速率 @1000 焦 / 平方米, 纳米 / 循环	415	167
在 100℃ 的粘度, 门尼 (1+4)	31	34

[0062] 由表 1 的结果可见, 令人非常惊奇地, 含有聚萘烯树脂的橡胶组合物 E1 与不含聚萘烯树脂的参考橡胶组合物相比, 其特征在于具有显著改进的在耐撕裂、损坏疲劳和疲劳裂纹扩展率方面的物理性质。此外, 又一次令人十分惊奇的是, 在具有减少的增塑油的橡胶组合物中获得了这些结果。

[0063] 在本文的权利要求和说明书中所用的术语“包括”、“包含”和“具有”应该被认为指的是开放的组, 其可以包括其他未指出的要素。在本文的权利要求和说明书中所用的术语

“基本上由... 组成”应该被认为指的是部分开放的组,其可以包括其他未指出的要素,只要那些其他要素不实质性地改变所要求保护的发明的基本特征和新颖特征。术语“一个(a)”及词语的单数形式应该被认为是包括了相同词语的复数形式,使得这些术语是指提供了某物的一个或多个。术语“至少一个”和“一个或多个”可以互换使用。术语“一个(one)”或“单个”应该用于表示意在某物的一个且仅一个。类似地,当意在事物的特定数值时,使用其他特定整数值,例如“二”。术语“优选地”、“优选的”、“优选”、“任选地”、“可以”及类似的术语用于表示提到的项、条件或步骤是本发明的任选(非必须)特征。描述为“a至b”的范围包括“a”和“b”的值。

[0064] 根据以上描述应理解,在不背离本发明的实质下可以对本发明的具体实施方案进行各种修改和改变。提供以上描述仅为了说明的目的,且不应将其解释为限制性的。只有权利要求书的语言用于限制本发明的范围。