



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103269874 A

(43) 申请公布日 2013. 08. 28

(21) 申请号 201180062113. 9 *C08K 3/22* (2006. 01)
(22) 申请日 2011. 12. 09 *C08L 23/28* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *C08K 5/01* (2006. 01)
1061023 2010. 12. 22 FR
(85) PCT申请进入国家阶段日
2013. 06. 21
(86) PCT申请的申请数据
PCT/EP2011/072295 2011. 12. 09
(87) PCT申请的公布数据
W02012/084550 FR 2012. 06. 28
(71) 申请人 米其林企业总公司
地址 法国克莱蒙-费朗
申请人 米其林研究和技术股份公司
(72) 发明人 A·里乌 S·比才
(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002
代理人 过晓东
(51) Int. Cl.
B60C 1/00 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称
包括金属氧化物作为交联剂的膨胀气密层

(57) 摘要
本发明涉及对膨胀气体具有气密性的层, 其组合物至少基于卤代弹性体、补强填料和基于金属氧化物的交联体系, 其中卤代弹性体具有大于或等于 70 重量份每百重量份弹性体(phr) 的含量, 特征在于所述交联体系不含硫或含有小于 0. 5phr, 更特别地小于 0. 1phr 的硫。

1. 对膨胀气体具有气密性的层,其组合物至少基于卤代弹性体、补强填料和基于金属氧化物的交联体系,其中卤代弹性体具有大于或等于 70 重量份每百重量份弹性体(phr)的含量,特征在于所述交联体系不含硫或含有小于 0.1phr 的硫。

2. 依据权利要求 1 的对膨胀气体具有气密性的层,其中卤代弹性体选自卤代丁基橡胶,如溴代丁基橡胶。

3. 依据权利要求 1 和 2 的任一的对膨胀气体具有气密性的层,其中卤代弹性体的含量大于或等于 85phr。

4. 依据权利要求 1 和 2 的任一的对膨胀气体具有气密性的层,其中卤代弹性体的含量为 100phr。

5. 依据权利要求 1-4 的任一的对膨胀气体具有气密性的层,其中金属氧化物选自 II、IV、V、VI、VII 或 VIII 族金属的氧化物或所述金属氧化物的混合物。

6. 依据权利要求 5 的对膨胀气体具有气密性的层,其中金属氧化物是氧化锌。

7. 依据权利要求 1-6 的任一的对膨胀气体具有气密性的层,其中金属氧化物的含量在 2-25phr 的范围内。

8. 依据权利要求 1-7 的任一的对膨胀气体具有气密性的层,其中补强填料是炭黑和 / 或二氧化硅。

9. 依据权利要求 1-8 的任一的对膨胀气体具有气密性的层,其中补强填料的含量在 30-90phr 的范围内,优选 35-70phr。

10. 依据权利要求 1-9 的任一的对膨胀气体具有气密性的层,其还包含惰性填料。

11. 依据权利要求 10 的对膨胀气体具有气密性的层,其中惰性填料选自白垩、石墨、玻璃片或基于硅的片状填料,如绿石、高岭土、滑石、云母、蒙脱石和蛭石,或后者的混合物。

12. 依据权利要求 10 和 11 的任一的对膨胀气体具有气密性的层,其中惰性填料的含量在 2-35phr 的范围内。

13. 依据权利要求 1-12 的任一的对膨胀气体具有气密性的层,还包含塑化体系。

14. 依据权利要求 13 的对膨胀气体具有气密性的层,其中塑化体系选自基于烃的树脂,其玻璃转化温度高于 20°C 且其软化点低于 170°C,或者选自数均分子量(Mn)为 200g/mol-40000g/mol 的聚异丁烯油,或者选自所述油和 / 或树脂的混合物。

15. 依据权利要求 13 和 14 的任一的对膨胀气体具有气密性的层,其中塑化剂的含量在 2-50phr 的范围内,优选 5-25phr。

16. 依据权利要求 1-15 的任一的对膨胀气体具有气密性的层,其中交联体系不含硫。

17. 具有依据权利要求 1-16 之一的对膨胀气体具有气密性的层的充气物体。

18. 具有依据权利要求 1-16 之一的对膨胀气体具有气密性的层的轮胎。

包括金属氧化物作为交联剂的膨胀气密层

[0001] 本发明的领域在于充气物体(或可膨胀制品),其具有对膨胀气体具有气密性的弹性体层。

[0002] 现今,对充气物体的膨胀气体具有气密性的层通常包括综合了硫和硫化促进剂的传统硫化系统。然而,已知所述系统不利于经过过早硫化现象的未固化组合物的应用。要回忆的是,在密炼机中制备橡胶组合物期间,“过早硫化”现象迅速地导致不成熟的硫化(“过早硫化”),导致在未固化状态下具有非常高的粘度,并最终得到实际上不可能在工业上加工和处理的橡胶组合物。因此,对于制造商,得到具有高于目前所用的组合物的焦烧时间的组合物是有利的。

[0003] 而且,气密层的硫磺硫化使相邻层的共硫化成为可能,其导致所述层间非常良好的附着力。该附着力也是重要的,因而所述层在使用期间不会分层。

[0004] 目前,出乎预料地,本申请人已经发现充气物体的层对膨胀气体具有气密性,其弹性体组合物可以在金属氧化物的单独作用下交联,即,无需硫作为硫化剂。相对于包含硫磺硫化系统的组合物,所述组合物的焦烧时间基本上延长。而且,邻人惊奇地显示,用金属氧化物交联的层可以满意地附着在传统上用硫磺硫化的层上,可以使组合物用于包含用硫磺硫化的层和用金属氧化物交联的层的轮胎中。

[0005] 因此,本发明涉及对膨胀气体具有气密性的层,其组合物至少基于卤代弹性体、补强填料和基于金属氧化物的交联体系,其中卤代弹性体具有大于或等于 70 重量份每百重量份弹性体(phr)的含量,特征在于所述交联体系不含硫或含有小于 0.5phr,更特别地小于 0.1phr 的硫。

[0006] 本发明的气密层使得促进未固化状态的橡胶化合物的加工成为可能,因为组合物的焦烧时间增加。

[0007] 优选的,本发明涉及如上所述的对膨胀气体具有气密性的层,其中卤代弹性体选自卤代丁基橡胶,如溴代丁基橡胶。

[0008] 还优选地,本发明涉及如上所述的对膨胀气体具有气密性的层,其中卤代弹性体的含量大于或等于 85phr。优选的,卤代弹性体的含量为 100phr。

[0009] 优选的,本发明涉及如上所述的对膨胀气体具有气密性的层,其中金属氧化物选自 II、IV、V、VI、VII 或 VIII 族金属的氧化物,或所述金属氧化物的混合物。更优选的,金属氧化物是氧化锌。特别地,本发明涉及如上所述的对膨胀气体具有气密性的层,其中金属氧化物的含量在 2-25phr 的范围内。

[0010] 优选地,本发明涉及如上所述的对膨胀气体具有气密性的层,其中补强填料是炭黑和/或二氧化硅。优选地,补强填料的含量在 30-90phr 的范围内,优选 35-70phr。

[0011] 依据一个优选实施方案,本发明涉及如上所述的对膨胀气体具有气密性的层,还包含惰性填料。优选的,惰性填料选自白垩、石墨、玻璃片或基于硅的片状填料,如绿石、高岭土、滑石、云母、蒙脱石和蛭石,或后者的混合物。优选的,惰性填料的含量在 2-35phr 的范围内。

[0012] 优选的,本发明涉及如上所述的对膨胀气体具有气密性的层,还包含塑化体系。优

选的,塑化体系选自基于烃的树脂,其玻璃转化温度高于 20℃,软化点低于 170℃,或者选自聚异丁烯油,数均分子量(Mn)为 200g/mol-40000g/mol,或者选自所述油和 / 或树脂的混合物。优选的,塑化剂的含量在 2-50phr 的范围内,优选 5-25phr。

[0013] 依据一个优选实施方案,本发明涉及如上所述的对膨胀气体具有气密性的层,其中交联体系不含硫。

[0014] 可选的,本发明涉及充气物体,其具有如上所述的对膨胀气体具有气密性的层。

[0015] 本发明还涉及具有如上所述的对膨胀气体具有气密性的层的轮胎。

[0016] I-发明描述

[0017] 因此,本发明的主题涉及对膨胀气体具有气密性的层,其可以用于制造轮胎,其组合物至少基于卤代弹性体、补强填料和基于金属氧化物的交联体系,其中卤代弹性体具有大于或等于 70 重量份每百重量份弹性体(phr)的含量,特征在于在其中,所述交联体系不含硫或含有小于 0.5phr,更特别地小于 0.1phr 的硫。

[0018] 表达“组合物基于”应被理解为组合物包含原位混合物和 / 或使用的各种基础成分的反应产物,在制造组合物的各个阶段期间,或者在随后的固化、修饰组合物期间,例如开始准备,某些所述组分能够和 / 或倾向于至少部分地一同反应。因此,用于本发明的组合物在未交联状态和交联状态下可以不同。

[0019] 等价的方式,本发明优选涉及上述组合物,其中组合物为非交联状态或交联状态。

[0020] 本发明的气密层包含两个壁,其可以确定三个区域:两个“边缘区域”,范围为从壁到层厚度的约 20%,朝向所述气密层的内侧,以及一个“中心区域”,在所述两个边缘区域之间。因此,表达“中心区域”应被理解为“在位于超过其边缘 20% 的层的内部”。

[0021] 在本说明书中,除非另外指明,所有百分数(%)指重量百分数。而且,通过表达“a 和 b 间”指示的数值的任何范围代表扩展至大于 a 至小于 b 的数值范围(即,排除上下限 a 和 b),而通过表达“a-b”指示的数值的任何范围表示从 a 延伸上至 b 的数值范围(即,包括绝对限制 a 和 b)。

[0022] I-1 弹性体或橡胶

[0023] 通常,术语“弹性体”和“橡胶”可以互换,在本文中无差别地使用。

[0024] I-1-a 卤代弹性体

[0025] 为了本发明的目的,表达“卤代弹性体”应被理解为具有被修饰的链的弹性体,以用卤素原子取代特定的氢原子。卤素原子可以特别地优选选自氯或溴。

[0026] 例如,弹性体可以选自丁基橡胶族,相应的卤代弹性体是卤代丁基胶。作为特别适于实施本发明的卤代丁基橡胶,可以提及的是:氯丁橡胶,如氯异丁烯-异戊二烯共聚物(CIIR)和溴丁橡胶,如溴异丁烯-异戊二烯共聚物(BIIR),在后者中,作为支化丁基胶的实例,可以提及卤代星形支化的丁基胶,如 Exxon 销售的“星形支化丁基胶 6222”。

[0027] 在依据本发明的气密层中,卤代弹性体的含量至少等于 70phr 是重要的,以使与金属氧化物的交联有效。优选的,卤代弹性体的含量大于或等于 80phr,更优选大于 85phr,更特别的是大于 90phr,和优选大于 95phr。例如,并且也是优选的,该含量可以是 100phr。

[0028] I-1-b 组合物的其他弹性体

[0029] 当橡胶组合物包含的卤代弹性体的含量小于 100phr 时,那么组合物的弹性体基体是卤代弹性体与至少一个(即一个或多个)非卤代弹性体的共混物。换句话说,组合物可

以含有 0-30phr 范围内的非卤代弹性体含量,优选 1-20phr,更优选 5-15phr,例如 10phr。

[0030] 例如,所述弹性体选自全部的非卤代弹性体,并且所述弹性体可以是饱和或不饱和的,天然或合成的。其特别可以选自丁基橡胶、基本上不饱和的二烯弹性体、基本上饱和的二烯弹性体和所述弹性体的混合物。例如,其可以是选自天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、丁基橡胶(IIR 或聚异丁烯)、聚丁二烯(缩写为“BR”)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物、丁二烯-苯乙烯共聚物(SBR)、异戊二烯-丁二烯共聚物(BIR)、异戊二烯-苯乙烯共聚物(SIR)和异戊二烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBIR)及所述弹性体的混合物的弹性体。

[0031] I-2 补强填料

[0032] 可以使用任何形式的已知补强填料,其具有补强可以用于制造轮胎的橡胶组合物的能力,例如有机填料,如炭黑,补强无机填料,如二氧化硅,或这两种类型的填料的共混,特别是炭黑和二氧化硅的共混。

[0033] 所有的炭黑都是适合的,特别是传统上用于轮胎的 HAF、ISAF 或 SAF 型炭黑(“轮胎级”炭黑)。在后者之中,更特别地可以提及补强炭黑,如 100 或 200 系列炭黑(ASTM 等级),例如 N115、N134、N220 或 N234 炭黑,或者,依据目标应用,300-900 的更高系列的炭黑(例如 N326、N330、N339、N347、N375、N550、N650、N660、N683、N772 或 N990)。例如,炭黑可以先已混入母胶形式的弹性体中(参见,例如,申请 W097/36724 或 W099/16600)。

[0034] 作为除了炭黑外的有机填料的实例,可以提及官能化聚乙烯芳香有机填料,如在申请 W0-A-2006/069792 和 W0-A-2006/069793 中描述的。

[0035] 术语“补强无机填料”应被理解为,在本申请中,通过定义,表示任何无机或矿物填料,无论其颜色和其来源(天然或合成),也被称为“白色填料”、“清洁填料”或甚至“非黑填料”,与炭黑相反,可以通过自身单独补强,无需中间偶联剂外的其他方式,橡胶组合物用于轮胎制造,也就是以其补强作用,可以替代传统轮胎级炭黑;以已知的方式,所述填料通常特征在于在其表面上存在羟基(-OH)基团。

[0036] 提供的补强无机填料的物理状态并不重要,无论其是粉末、微粒、颗粒、小球或任何其他适合的致密形式。当然,表达“补强无机填料”也被理解为表示不同补强无机填料的混合物,特别是如下所述的高分散性硅质和/或铝质填料。

[0037] 硅质型矿物填料,特别是二氧化硅(SiO_2),或者铝质型矿物填料,特别是氧化铝(Al_2O_3),特别适合作为补强无机填料。所用的二氧化硅可以是本领域内的技术人员已知的任何补强二氧化硅,特别是任何沉淀或锻制二氧化硅,其 BET 表面积和 CTAB 比表面积均小于 $450\text{m}^2/\text{g}$,优选 $30-400\text{m}^2/\text{g}$ 。作为高分散性沉淀二氧化硅(“HDS”),例如可以提及产自 Degussa 的 Ultrasil7000 和 Ultrasil7005 二氧化硅、产自 Rhodia 的 Zeosil11165MP、1135MP 和 1115MP 二氧化硅、产自 PPG 的 Hi-Sil EZ150G 二氧化硅、产自 Huber 的 Zeopol8715、8745 和 8755 二氧化硅或在申请 W003/16837 中描述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0038] 当二氧化硅存在于组合物中时,用已知的方式,可以使用至少一种双官能偶联剂(或粘合剂)用于在无极填料(其颗粒表面)和二烯弹性体间提供满意的化学和/或物理连接,特别是双官能有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0039] 特别使用硅烷聚硫化物,依据其特定结构,被称为“对称”或“不对称”,例如在申请 W003/002648(或 US2005/016651)和 W003/002649(或 US2005/016650)中所描述的。

[0040] 作为硅烷聚硫化物的实例,更特别地提及双((C_1-C_4)烷氧基(C_1-C_4)烷基硅烷基

(C₁-C₄) 烷基) 聚硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物), 例如, 双(3-三甲氧基硅烷丙基) 或双(3-三乙氧基硅烷丙基) 多硫化物。在所述化合物中, 特别使用双(3-三乙氧基硅烷丙基) 四硫化物, 缩写为 TESPT, 通式为 [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂, 或者双(三乙氧基硅烷丙基) 二硫化物, 缩写为 TESP, 通式为 [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂。作为实例, 还可以提及双(单(C₁-C₄) 烷氧基二(C₁-C₄) 烷氧基硅烷丙基) 多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物), 更特别的是双(单乙氧基二甲基硅烷丙基) 四硫化物, 如在专利申请 W002/083782(或 US2004/132880) 中所述的。

[0041] 作为除了烷氧基硅烷多硫化物的其他偶联剂, 特别可以提及双官能 POS(聚有机硅氧烷) 或者羟基硅烷多硫化物(在通式 III 中, R₂=OH), 例如在专利申请 W002/30939(或 US6774255) 和 W002/31041(或 US2004/051210) 中所述的, 或者具有偶氮二甲酰基官能团的硅烷或 POS, 例如在专利申请 W02006/125532、W02006/125533 和 W02006/125534 中所述的。

[0042] 当依据本发明的橡胶组合物含有偶联剂时, 以已知的方式, 其含量依据二氧化硅含量调节, 优选在 0.1-10phr 的范围内, 更优选 0.2-8phr, 和还更优选 0.5-5phr。

[0043] 本领域内的技术人员能够理解, 另一种属性, 特别是有机属性的补强填料, 可以用作与本节描述的补强无机填料等价的填料使用, 条件是用诸如二氧化硅的无基层覆盖该补强填料, 或者该补强填料在其表面上包含官能位, 特别是羟基, 需要使用偶联剂以形成填料和弹性体间的连接。

[0044] 本领域内的技术人员已知一方面作为补强填料的比表面积的函数, 另一方面依据特定的目标应用, 而如何调节总补强填料的含量(炭黑和补强无机填料, 如二氧化硅)。特别的, 以已知的方式, 依据特定的目标应用, 最佳情况是不同的: 例如, 关于自行车轮胎的预期补强水平定然小于可以以高速持续的方式运行的轮胎的需要, 例如摩托车轮胎、客车轮胎或多用途车辆轮胎, 例如载重车辆。优选的, 该含量在 30-90phr 的范围内, 优选 30-80phr, 更优选 35-70phr。依据一个特定实施方案, 优选炭黑代表超过 50% 的补强填料, 例如在 30-90phr 的范围内的含量, 优选 30-80phr, 更优选 35-70phr。

[0045] I-3 惰性或补强填料

[0046] 任选的, 本发明的组合物可以包含惰性、或非补强填料。不像纳米尺寸的补强填料, 非补强填料是微米尺寸的, 其为微粒。例如, 所述惰性填料可以选自片状或非片状填料, 如白垩、石墨、玻璃片或基于硅的片状填料, 如绿石、高岭土、滑石、云母、蒙脱石和蛭石, 或后者的混合物。

[0047] 前述惰性填料实际上是特别有利的, 因为其使得改善组合物的抗渗性成为可能, 在所述组合物中, 其以适合的含量分散。例如, 当使用该惰性填料时, 其总含量可以为 2phr-35phr, 优选 3-25phr, 和特别是 5-20phr。

[0048] 术语“石墨”通常被理解为碳原子的非紧密六边形片的集成: 石墨烯材料。石墨, 六边形晶体系统, 具有 ABAB 型堆叠, 其中相对于平面 A, 平面 B 被转化。

[0049] 在章节 II-2 中指定的定义的意义中, 石墨不被认为是补强填料, 然而, 就其可以增加包含其的橡胶组合物的拉伸模量而言, 其可以被认为是半补强填料。

[0050] 当使用石墨时, 其存在于组合物中的含量为 2phr-35phr, 优选 3-25phr, 特别是 5-20phr。

[0051] 表达“玻璃片”被理解为主要有二氧化硅(SiO₂) 构成的片晶的合成材料, 以及可以

包含,尤其和另外:K₂O、B₂O₃、ZnO、Na₂O、MgO、CaO、Al₂O₃和TiO₂的组合物。依据设想的应用,玻璃片存在各种特征,例如高耐化学性或抗断裂行。

[0052] 玻璃片是单独片材的形式,对于其有宽泛的空间参数范围。凭借其制造过程,玻璃片可以具有可控的空间参数,特别是厚度,不像石墨和其他片状填料。玻璃片的粒径分布通常是宽泛的,因为颗粒具有无规的形状。

[0053] 依据本发明的组合物使用的玻璃片的含量为2phr-35phr,优选3-25phr,特别是5-20phr。

[0054] 特别的,在基于硅的片状矿物填料中,层状硅酸盐和特别是例如蒙脱石、高岭土、滑石、云母和蛭石的那些,是适合的。例如,当使用其时,其含量可以为2phr-35phr,优选3-25phr,特别是5-20phr。

[0055] I-4 塑化剂

[0056] 为了实施本发明,任选可以使用塑化剂,其例如选自基于烃的树脂,其玻璃转化温度高于20°C并且其软化点低于170°C,或者选自具有200g/mol-40000g/mol的数均分子量(Mn)的聚异丁烯油,或者选自该油和/或树脂的混合物。

[0057] 总计,塑化剂的含量为2phr-50phr,优选5-25phr。

[0058] I-4-A 热塑性树脂

[0059] 本发明的橡胶组合物可以使用烃基塑化树脂,其T_g,玻璃转化温度,大于20°C,其软化点低于170°C,以下将详细解释。

[0060] 以本领域内的技术人员已知的方式,“塑化树脂”保留在本申请中,通过定义,用于一方面在常温下(23°C)为固体(与诸如油的液体塑化化合物相反),另一方面与要用于其中的橡胶组合物兼容(即,在使用的含量下可互溶,典型地大于5phr)的化合物,以作为真实的稀释剂。

[0061] 基于烃的树脂是本领域内的技术人员熟知的聚合物,因而当其也被描述为“塑化”时,天然可混溶在弹性体组合物中。

[0062] 其在本文的引文中引用的专利和专利申请中被广泛描述,例如在R. Mildenberg, M. Zander and G. Collin发表的题目为“烃树脂(Hydrocarbon Resins)”的作品(New York, VCH, 1997, ISBN3-527-28617-9)中,其第5章专注于基于烃的树脂的应用,尤其在橡胶轮胎中(5.5. “橡胶轮胎和机械商品(Rubber Tires and Mechanical Goods)”)。

[0063] 基于烃的树脂可以是脂肪族(例如C₅馏分或C₉馏分)、环烷基、芳香或脂肪/环烷/芳香型,即,基于脂肪和/或环烷和/或芳香单体。其可以是天然或合成的,无论是否基于石油(如果是该情况,其也被称为石油树脂)。其优选排他地为烃基的,即其仅包含碳和氢原子。

[0064] 如已知的,C₅馏分(或者,例如,分别地C₉馏分)被理解为表示任何源自石油化学或油类的精炼的过程产生的馏分,任何馏分主要含有具有5(在C₉馏分的情况下分别为9)个碳原子的化合物。

[0065] 优选的,烃基塑化树脂具有至少一个,更优选全部的,以下特征:

[0066] - 数均分子量(Mn)为400-2000g/mol;

[0067] - 多分散指数(I_p)小于3(提示:I_p=M_w/M_n,M_w为重均分子量)。

[0068] 依据标准 ASTM D3418(1999),通过 DSC (差示扫描量热法),以已知的方式测量玻璃转化温度 T_g ,并依据标准 ASTM E-28 测量软化点。

[0069] 通过体积排阻色谱(SEC)测定基于烃的树脂的宏观结构(M_w 、 M_n 和 I_p):四氢呋喃溶剂;35°C温度;1g/l 浓度;1ml/min 流速;在注射前用 0.45 μ m 的孔隙率的过滤器过滤溶液;Moore 校正使用聚乙烯标准;一组串联的三个 Waters 柱("Styragel"HR4E、HR1 和 HR0.5);差示折射计(Waters2410)检测,以及其相关操作软件(Waters Empower)。

[0070] 依据一个特别优选实施方案,烃基塑化树脂选自环戊二烯(缩写为 CPD)或二环戊二烯(缩写为 DCPD)均聚物或共聚物树脂、萘烯均聚物或共聚物树脂、 C_5 -馏分均聚物或共聚物树脂、和所述树脂的混合物;还更优选的,树脂是 C_5 -馏分均聚物或共聚物树脂,或者后者的混合物。

[0071] 当使用基于烃的树脂时,其含量优选为 2-35phr。在所示的最小值以下,目标技术效果证明不充分,而高于最大值,相对于混合工具,从工业的角度看,未固化状态的组合物的粘性在特定情况下变得不被接受。基于烃的树脂的含量还优选为 5-25phr。

[0072] I-4-B 聚异丁烯油

[0073] 本发明的橡胶组合物可以使用增量油(或塑化油),其通常作用为通过降低门尼塑性而促进加工,并通过降低固化状态下的伸长模数而改善耐久性。

[0074] 在常温下(23°C),所述油,其具有或多或少的粘性,为液体(即,概括而言,物质具有最终承受其容器形状的能力),这特别与树脂或橡胶相反,其天然为固体。

[0075] 依据本发明,使用聚异丁烯油,其数均分子量(M_n)为 200g/mol-40000g/mol。对于过低的重量 M_n ,有油相组合物向外侧迁移的风险,而过高的重量会导致该组合物过度硬化。相对于其他测试的油,前述低分子量的聚异丁烯油已证明对性质的好得多的补偿,特别是石蜡型常规油。

[0076] 例如,聚异丁烯油特别是以下市售产品,Univar 销售的"Dynapak Poly"(例如,"Dynapak Poly190"),BASF 销售的"Glissopal"(例如,"Glissopal1000")或"Oppanol"(例如,"Oppanol B12"),Texas Petrochemicals 销售的"TPC"("TPC 1350")和 Innovene 销售的"INDOPOL"。

[0077] 通过 SEC 测定聚异丁烯油的数均分子量(M_n),预先将样品溶解在四氢呋喃中,浓度约 1g/l;而后在注射前用 0.45 μ m 孔隙率的过滤器过滤溶液。设备是"Waters Alliance"色谱线。洗脱溶剂为四氢呋喃,流速为 1ml/min,系统温度为 35°C,分析时间为 30min。使用一套两个名称为"Styragel HT6E"的"Waters"柱。聚合物样品的溶液的注射体积为 100 μ l。检测器是"Waters2410"差示折射计,其相关的处理色谱数据的软件为"Waters Millennium"系统。计算的平均分子量与用苯乙烯标准产生的标准曲线相关。

[0078] 适合于本发明的低分子量聚异丁烯油可以或不可以官能化。因此,作为非限制性实例,可以提及特定官能化的聚异丁烯油,如聚异丁烯琥珀酸酐(PIBSA)油或聚异丁烯琥珀酰胺(PIBSI)油。

[0079] 当使用聚异丁烯油时,其含量优选为 2-35phr。在所示的最小值之下,弹性体层或组合物具有对特定应用而言硬度过高的风险,而在推荐的最大值之上,组合物有粘合力不足的风险,以及气密性损失的风险,这对依据讨论的应用可以是有害的。

[0080] 聚异丁烯油的含量还更优选为 5-25phr。

[0081] I-5 交联体系

[0082] 表达“交联体系”被理解为在被称为制备组合物的“生产”阶段(参见有关组合物制备的段落)期间引入的化学试剂(或多个化学试剂)。该化学试剂可以使弹性体链彼此键合在一起,形成三维结构,即交联现象。

[0083] 通常,对于气密层的组合物的交联,特别是充气目标,要使用硫或硫供体。硫通常以 0.5-12phr 的优选含量添加,特别是 1-10phr。在本发明的充气目标中,用于气密层的交联体系的硫含量小于 0.5phr,或甚至为零。一定量的硫,不作为交联体系的部分,可能存在于本发明的组合物中。所述硫可以源于组合物的其他成分,在被称为制备的“非生产”阶段(参见如下的关于组合物制备的段落)中引入。例如,其可以源于炭黑或源于上述偶联剂。在本发明的组合物中,在气密层的中心区域中,硫在组合物中的含量小于 2phr,优选小于 1.5phr。

[0084] 在本发明的气密层的交联体系中,不含硫或硫含量小于 0.5phr,更特别地小于 0.1phr,使得增加组合物的固化时间(或焦烧时间)成为可能,从而减少了过早硫化现象。而且,令人惊奇的表现出,如此交联的橡胶层具有对相邻的硫磺硫化层的良好附着力。

[0085] 用于实施本发明的交联体系基于金属氧化物,而且其不含硫或其含量小于 0.5phr。优选的,在交联体系中的硫含量小于 0.3phr,更优选小于 0.1phr,非常优选的,交联体系不含硫。优选的,除了金属氧化物外,该交联体系不含任何标准交联剂(例如硫或过氧化物),或者含有小于 0.5phr(优选小于 0.3phr,更优选小于 0.1phr)的标准交联剂。

[0086] 优选的,金属氧化物包含 II、IV、V、VI、VII 或 VIII 族金属和氧。例如,金属氧化物选自:FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄、CoO、Co₂O₃、NiO、PbO、Pb₃O₄、PbO₂、Sb₂O₃、Sb₂O₅、V₂O₅、CrO₂、MoO₂、WO₂、BeO、MgO、MnO、ZnO、CaO、GeO、TiO、TiO₂、Ti₂O₃、Ti₃O₅、SnO、SnO₂、SrO 和 BaO。优选的,金属氧化物选自:Fe₂O₃、MgO、ZnO、PbO 和 TiO₂,非常优选金属氧化物是 ZnO。

[0087] 在交联体系中的金属氧化剂的含量(换句话说,在组合物中的交联体系的金属氧化物含量)优选在 2-25phr 的范围内,优选 2-20phr。优选的,对于 BET 比表面积(依据标准 ISO4652 测量)为约 4.5m²/g 的金属氧化物而言,金属氧化物的含量在 3-15phr 的范围内。对于更具活性的金属氧化物,如 BET 比表面积 > 4.5m²/g(例如 9.5m²/g 或 45m²/g)的那些,可以降低含量至 2phr,而得到等价的性质。对立推理,对于金属氧化物,以及特别是对于氧化锌,其具有更低的比表面积,所述含量可以增加。

[0088] 可以添加一个或多个交联加速剂和/或交联活化剂。交联加速剂优选以 0.2-10phr 的含量使用,更优选 0.3-6.0phr。在所述化合物中,可以提及诸如硬脂酸的脂肪酸,或者胍衍生物(特别是二苯胍)。还可以使用噻唑型加速剂及其衍生物,以及秋兰姆、氨基甲酸酯和次磺酰胺型加速剂。所述加速剂例如选自 2-二硫化二苯并噻唑(缩写为“MBTS”)、二硫化四苄基秋兰姆(TBzTD)、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CBS)、N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(DCBS)、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(TBBS)、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰亚胺(TBSI)、二苄基二硫代氨基甲酸锌(ZBEC)及所述化合物的混合物。当然,在使用的加速剂是硫的来源的情况下(例如 MTBS 或 TBzTD),调节其含量,以使硫的总含量不超过 0.5phr。优选的,依据本发明的气密层含有除了还是硫供体的那些之外的加速剂。更优选的,依据本发明的气密层不含加速剂。也就是说,在活化剂和/或加速剂不存在下,交联体系可以单独由金属氧化物构成。

[0089] I-6 各种添加剂

[0090] 依据本发明的橡胶组合物还可以包含所有或某些通常在用于制造轮胎的弹性体组合物中使用的标准添加剂,特别是在制造气密层中,所述标准添加剂例如为保护剂,如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、抗氧化剂、抗疲劳剂、补强树脂、亚甲基受体(例如酚醛树脂)或亚甲基供体(例如 HMT 或 H3M),例如在申请 W002/10269 中所述的。

[0091] 除了偶联剂外,该组合物还可以含有偶联活化剂,用于覆盖补强无机填料的试剂,或者更通常地,以已知的方式,通过改善无机填料在橡胶基质中的分散性并降低组合物的粘度,可以改善未固化状态下的加工性的加工助剂,所述试剂例如为可水解硅烷,如烷基烷氧基硅烷(特别是烷基三乙氧基硅烷)、多元醇、聚醚(例如聚乙二醇)、伯胺、仲胺或叔胺(例如三羟烷基胺)、羟基化或可水解 POS,例如 α, ω -二羟基聚有机硅氧烷(特别是 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷)、和脂肪酸,如硬脂酸。

[0092] II- 组合物的制备

[0093] 在适当的混炼机中,使用本领域内的技术人员已知的两个连续制备阶段制造组合物:在高温下热机械加工或捏合的第一阶段,上至 110°C -190°C 间的最大温度,优选 115°C -150°C 和还更优选 115°C -140°C (尤其当组合物基于卤代丁基弹性体时),随后在上至较低温度下的机械加工的第二阶段,典型地低于 110°C,例如 40°C -100°C,在完成阶段期间,混入交联体系。

[0094] 制备用于对膨胀气体具有气密性的层的橡胶组合物的方法包含如下步骤:

[0095] - 在第一阶段期间,通过热机械捏合每个组分,在一个或多个步骤中,将卤代弹性体、至少一种补强填料混合,直到达到 110°C -190°C 的最大温度;(该制备阶段被称为“非生产”阶段);

[0096] - 随后,在第二阶段期间,混入交联体系,在上至低于 110°C 的最大温度下捏合每个组分(该制备阶段被称为“生产”阶段)。

[0097] 所述两个阶段可以在一个和相同的混炼机中连续进行,或者由冷却至低于 100°C 的温度的阶段分隔,而后在第二混炼机中进行最后的阶段。

[0098] 例如,第一阶段在单独的热机械阶段中进行,在此期间,在第一步骤中,所有的必要基础成分(卤代弹性体和补强填料)被引入到适当的混炼机中,如标准密炼机,而后,在第二步骤中,例如在捏合一到两分钟后,添加除了交联体系外的其他添加剂,任选额外的填料覆盖剂或加工助剂。在这样得到的混合物被冷却后,在诸如开炼机的外部混炼机中混入交联体系,保持低温(例如 40°C -100°C)。而后将全部混合物混合几分钟,例如 2-15min。

[0099] 要特别注意的是,当主要弹性体选自卤代丁烯橡胶时,交联剂的混入可以在与热机械加工的第一阶段相同的混炼机中发生。

[0100] 如此得到的最终组合物而后被压延,例如以片或平板的形式,特别用于实验室鉴定,或以橡胶轮廓元件的形式挤出,其可以用作轮胎的气密层。在该基础挤出步骤期间,依据本发明的组合物的固化时间使得其可以承受更高温度下的加工,这使得提升挤出机的速度成为可能,从而改善该挤出的生产率。

[0101] 交联(或固化)通常在 130°C -200°C 的温度下实施足够的时间,所述时间可以例如为 5-90min,该时间特别作为固化温度、所用的硫化系统以及讨论的组合物的交联动力学的函数。

[0102] 本发明涉及前述“未固化”状态(即,固化前)和“固化”或硫化状态(即,硫化后)的橡胶层。

[0103] 本发明还涉及上述制备方法。本发明优选涉及如上所定义的方法,其中,在热机械捏合和交联体系的混入之间,全部混合物冷却至小于等于 100°C。

[0104] III- 实施例

[0105] III-1 橡胶组合物的特征

[0106] III-1-a 焦烧时间(或固化时间)

[0107] 依据法国标准 NF T43-005,在 130°C 下进行测量。作为时间的函数的稠度系数的变化使得测定橡胶组合物的焦烧时间成为可能,依据前述标准通过参数 T5(大转子的情况)评估,以分钟表达,定义为稠度系数(表达为 MU)在测量所述系数的分钟值上提升 5 个单位需要的时间。

[0108] III-1-b 交联特征:流变性

[0109] 在 150°C 下,用震荡腔流变仪,依据标准 DIN53529——第三部(1983 年六月)进行测量。作为时间的函数的流变扭矩的变化描述了组合物随着交联反应的硬度变化。依据标准 DIN53529——第二部(1983 年三月)进行测量:

[0110] $-t_i$ 是诱导时间,即开始交联反应需要的时间;

[0111] $-t_\alpha$ (例如 t_{90}) 是达到 α % (例如 90%) 转换,即所述最小和最大扭矩间的差别的 α % (例如 90%) 所需要的时间。

[0112] III-1-c 门尼粘度(或门尼可塑性)

[0113] 以法国标准 NF T43-005(1991) 使用所述的振荡稠度计。依据以下原则测量门尼可塑性:将未固化状态(即,固化前)的组合物铸造在加热到 100°C 的圆柱形腔中。在预热一分钟后,转子在测试样品中以 2rpm 旋转,在旋转 4 分钟后,测量保持该运动的工作扭矩。门尼可塑性(ML1+4)以“门尼单位”(MU, 1MU=0.83 牛·米)表达。

[0114] III-1-d 气密性测试

[0115] 使用 MOCON OXTRAN2/60 渗透性“测试仪”在 40°C 下测量渗透性值。固化的测试样品以给定厚度(约 0.8-1mm)的盘状形式安装在设备上,用真空脂密封。盘的一面保持在 10psi 的氮气下,而另一面保持在 10psi 的氧气下。在保持在氮气下的表面上,使用“Coulox”氧气检测器监测氧气浓度的上升。记录保持在氮气下的表面上的氧气浓度达到恒定值,用于测定氧气渗透性。

[0116] 为对照的氧气渗透性给出 100 的任意值,小于 100 的结果表示氧气渗透性的下降,因而具有较好的不渗透性。

[0117] III-1-e 抗拉试验

[0118] 所述试验使测定弹性应力和断裂性质成为可能。除非另外指明,所述实验依据 1988 年九月的法国标准 NF T46-002 实施。在第二伸长率(即,在一个调节循环后),在 10% 伸长率(表示为“MA10”)和 100% 伸长率(“MA100”)下测量“名义上的”割线模量(或表现应力,以 MPa 计)。所有所述张力测量在标准温度(23°C \pm 2°C)和湿度测试法(50% \pm 5% 相对湿度)条件下,依据法国标准 NF T40-101(1979 年十二月)实施。还在 23°C 的温度下测量断裂应力(以 MPa 计)和断裂伸长率(%)。

[0119] 为了更清楚,结果相对于基础 100 表示,值 100 属于对照。小于 100 的结果表明讨

论的值的下降,相反,大于 100 的结果表明讨论的值的上升。

[0120] III-2 轮胎特征

[0121] III-2-a 剥离试验

[0122] 剥离试验描述了轮胎中的两层橡胶间的附着力,例如内气密层和胎体帘布层间。界面开始,而后以 180° 的角度并在 23°C 下分离。记录分离两个界面的力,以牛顿表达数值。以三步制备外胎,移除位于要研究的界面处的轮胎钢丝,开始分离所述界面。

[0123] 在高度可变形弹性体和两层间强附着力的情况下,试验可以导致材料在从相邻层分离之前失败。由于不能分离,该结果表明两层间的良好附着力。在以下呈现的实验中,该结果记为“失败”。

[0124] III-2-a 4 周后的压力损失试验

[0125] 实施测量实验,以评价轮胎在 20°C 下,在四周后的压力损失。

[0126] 通过测量在 20°C 下,在四周后的压力损失,测量轮胎的气密性。以下呈现的结果相对于基础 100 表示:给出 100 的任意值用于对照的气密性能,大于 100 的结果表明更好的气密性能,因此,在四周后,压力损失降低。

[0127] III-2 组合物的实施例

[0128] 以下呈现的实施例是如上所述制备的,其组合物在表 1 中给出,以 phr 计。

[0129] 表 1

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
[0130] 溴丁基(1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
N772	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
石墨 (2)	-	10	-	10	10	10	10	10	10	10	10	10
高岭土 (3)	10	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
树脂 (4)	5	7	5	7	7	7	7	7	7	7	7	7
ZnO 4.5 m ² /g	1.5	1.5	6	6	4	8	10	15	-	-	6	6
ZnO 9.5 m ² /g	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-
ZnO 45 m ² /g	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-
硫	1.5	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MBTS	1.2	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
硬脂酸	1.5	1.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	0.5

[0131] (1) “BROMOBUTYL2222”:EXXON CHEMICAL Co. 销售的溴代聚异丁烯。

[0132] (2) “TIMREX 80×150”:TIMCAL 销售的天然石墨。

[0133] (3) “Kerbrient SP20”:产自 Imerys 的天然高岭土。

[0134] (4) “Hikorez A-1100”:KOLON 销售的脂肪树脂(纯净 C₅),(T_g=49° C,软化点 99°C)。

[0135] 组合物 C1 和 C2 是对照组合物,其包含硫作为硫化剂,组合物 C1 是组合物 C3 的对照,而组合物 C2 是组合物 C4-C12 的对照。依据本发明,组合物 C3-C12 是仅包含金属氧化

物作为交联剂的组合物。其彼此间的不同在于惰性填料的属性、金属氧化物的含量、金属氧化物的属性、存在或不存在诸如 MTBS 的加速剂以及存在或不存在诸如硬脂酸的脂肪酸。

[0136] III-3 组合物的性质

[0137] III-3-a. 未固化状态的性质以及固化性质

[0138] 上面呈现的组合物的未固化状态的性质以及固化性质在下表 2 中呈现。

[0139] 表 2

[0140]

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
T5 (min)	13.2	16.7	23.1	26.5	29.1	27.0	23.8	28.9	26.7	25.0	30.6	17.6
150°C 下的 ti (min)	1.7	7.5	7.9	8.5	8.7	8.6	8.9	9.1	8.1	8.6	10.7	5.0
150°C 下的 t90 (min)	25.2	24.5	25.3	28.3	30.0	29.4	30.2	31.3	29.2	35.2	34.5	15.4
ML(1+4) 100°C (MU)	65	65	68	65	64	65	65	65	65	66	65	64

[0141] 组合物 C1 和 C3 的对比显示,相对于交联剂为硫的对照组合物 C1,在依据本发明的组合物 C3 中 T5 和 ti 值显著升高。而且要注意的是, t90 流变性保持,以及门尼可塑性保持,表明加工性能是完全一致的。用不同的惰性填料,可以在 C2 和 C4 之间得到同样的观察结果。

[0142] 在组合物 C4-C8 中的金属氧化物的含量的变化显示,在金属氧化物含量为 4-15phr 内,可以保持满意的门尼粘度和 t90 值。在组合物 C5、C9 和 C10 中使用的氧化锌的比表面积的变化,还可以得到具有满意的门尼粘度和 t90 值的保持的性能。

[0143] 相比于对照组合物 C2,在 150°C 下的 T5 值以及 ti 和 t90 值还进一步在组合物 C11 中上升。门尼粘度保持。

[0144] 在组合物 C12 中,将加速剂添加到金属氧化物中用于交联。观察到该添加导致相对于组合物 C2 仍旧上升的 T5 值,以及在 150°C 下较低的 ti 值。由于增加组合物的固化时间,添加加速剂到组合物中的优势因而变得有限。另一方面,该添加使得调节交联体系的变化效果成为可能。该调节可以证明在工业上可用。而且,加速剂的添加对门尼粘度无害。

[0145] III-3-a. 固化状态下的性质

[0146] 上述组合物在固化后的性质呈现于下表 3a 和 3b 中。

[0147] 表 3a

[0148]

	C1	C3
相对于基础 100 的渗透性	100	92
相对于基础 100 的 MA100	100	87
相对于基础 100 的抗张强度	100	92
相对于基础 100 的断裂拉伸率	100	100

[0149] 通过比较固化状态下的组合物 C1 和 C3,注意到渗透性下降,这表明依据本发明的气密层的更好的不渗透性。还注意到 MA100 的轻微下降,以及抗张强度的轻微下降,断裂拉伸率保持一致。所述性质对于气密层是良好的。

[0150] 表 3b

[0151]

	C2	C4	C5	C6	C9	C10
相对于基础 100 的渗透性	100	96	91	100	96	99
相对于基础 100 的 MA100	100	93	94	93	91	93
相对于基础 100 的抗张强度	100	89	93	89	89	88
相对于基础 100 的断裂拉伸率	100	91	94	94	89	90

[0152] 对照 C2 与组合物 C4、C5、和 C9 的对比可以注意到渗透性的下降,这表明依据本发明的气密层的更好的不渗透性。组合物 C6 和 C10 具有与对照相同水平的气密性。而且,依据本发明的组合物的机械性能,其为 MA100、抗张强度和断裂伸长率,比对照的那些略低,然而所述性质对于本发明的气密层而言保持可接受。

[0153] III. 4 轮胎测试

[0154] 制造轮胎(记为“轮胎 A”),其气密内层依据上述组合物 C4。所述轮胎的性质与轮胎(记为“对照轮胎”)对比,其气密内层依据上述组合物 C2。

[0155] 上述组合物的性质呈现在下表 4 中。

[0156] 表 4

	对照轮胎	轮胎 A
剥离	破裂	破裂
相对于基础 100 的压力损失	100	104

[0158] 该实验显示,具有依据本发明的气密层的轮胎具有改善的气密性和附着力性质(剥离试验),其与具有硫磺硫化的气密层的轮胎的性质同样良好。所述结果是意想不到的,特别是气密层与相邻层(例如胎体帘布层)的良好附着力。这是因为所述两层交联不同,在实施例,具有非常不同的弹性体组合物,对于气密层基于卤代丁基,而对于胎体帘布层基于二烯弹性体。