



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102105519 A

(43) 申请公布日 2011. 06. 22

(21) 申请号 200980129161. 8

(22) 申请日 2009. 07. 23

(30) 优先权数据

08/55320 2008. 08. 01 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 01. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/005344 2009. 07. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02010/012412 FR 2010. 02. 04

(71) 申请人 米其林技术公司

地址 法国克莱蒙 - 费朗

申请人 米其林研究和技术股份有限公司

(72) 发明人 F · 皮亚洛 D · 丰贝勒 B · 沃热

J · 梅里诺洛佩斯

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟 王锦阳

(51) Int. Cl.

C08K 3/06 (2006. 01)

C08K 3/04 (2006. 01)

C08K 5/31 (2006. 01)

C08L 7/00 (2006. 01)

C08L 9/00 (2006. 01)

C08J 3/22 (2006. 01)

C08J 3/20 (2006. 01)

C08J 3/24 (2006. 01)

B29C 73/16 (2006. 01)

C08L 97/00 (2006. 01)

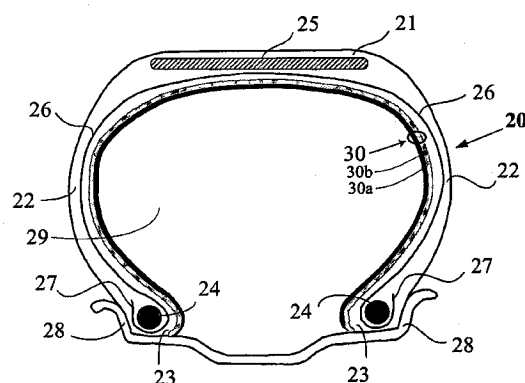
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 2 页

(54) 发明名称

用于制造自密封组合物的方法

(57) 摘要

一种用于制造自密封弹性体组合物的方法，所述方法的特征在于其包括至少如下步骤：首先制备包含至少一种二烯弹性体和含量大于 30phe (份 / 100 份弹性体) 的热塑性烃类增塑树脂的母料，方法为在混合器中在或就在烃类树脂的软化点以上的所谓“热配混温度”下配混这些不同的组分；以及然后向由此制备的母料中引入至少一种交联体系，方法为在相同的混合器或不同的混合器中在或就在保持在 100℃ 以下的最高温度下混合所有组分从而获得所述自密封组合物，且特征在于进一步将至少一种玻璃化转变温度 (T_g) 在 -20℃ 以下的液体增塑剂以小于 60phe 的含量引入所述母料或所述组合物中。



1. 一种用于制造自密封弹性体组合物的方法,所述方法的特征在于,所述方法至少包括如下步骤:

a) 首先制造包含至少一种二烯弹性体和含量大于 30phr 的烃类树脂的母料,所述制造是通过在混合器中在或至多在所述烃类树脂的软化点以上的称为“热配混温度”的温度下配混这些不同的组分而进行的;以及

b) 然后向由此制备的母料中引入至少一种交联体系,所述引入是通过在相同的混合器中或在不同的混合器中在或至多在保持在 100℃ 以下的最高温度下配混所有组分而进行的,从而获得所述自密封组合物,

且特征在于进一步将至少一种玻璃化转变温度 T_g 在 -20℃ 以下的液体增塑剂以小于 60phr 的量引入所述母料或所述组合物中。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在热配混步骤 a) 的过程中,使得二烯弹性体与固态烃类树脂接触。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在热配混步骤 a) 的过程中,使得二烯弹性体与液态烃类树脂接触。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中将所述烃类树脂以液态注入所述混合器中。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法,其中热配混二烯弹性体与烃类树脂的步骤 a) 在无氧条件下进行。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的方法,其中所述热配混温度在 70℃ 以上,优选在 80℃ 以上。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的方法,其中热配混步骤 a) 在配料螺杆挤出机中进行。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的方法,其中步骤 b) 的最高配混温度保持在 80℃ 以下。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的方法,其中步骤 b) 的最高配混温度保持在所述烃类树脂的软化点以下。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的方法,其中步骤 b) 的最高配混温度保持在 50℃ 以下,优选在 40℃ 以下。

11. 根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的方法,其中配混步骤 b) 在双辊开炼机中进行。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中在 40℃ 以下,优选 30℃ 以下的温度下冷却所述开炼机的辊。

13. 根据权利要求 1 至 12 中任一项所述的方法,其中在步骤 a) 和 b) 之间插入冷却母料的中间步骤以将所述母料冷却至 100℃ 以下的温度。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中在所述中间冷却步骤的过程中,所述母料被冷却至的温度在 80℃ 以下。

15. 根据权利要求 13 或 14 所述的方法,其中在所述中间冷却步骤的过程中,所述母料被冷却至的温度在所述烃类树脂的软化点以下。

16. 根据权利要求 1 至 15 中任一项所述的方法,其中向组合物中加入填料。

17. 根据权利要求 16 所述的方法,其中在配混步骤 b) 的过程中引入填料。

18. 根据权利要求 16 或 17 所述的方法,其中所述填料的含量介于 0 和 30phr 之间,优选介于 0 和 20phr 之间。

19. 根据权利要求 16 至 18 中任一项所述的方法,其中所述填料为炭黑。

20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中所述炭黑的含量小于 5phr,优选小于 2phr。

21. 根据权利要求 20 所述的方法,其中所述炭黑的含量介于 0.5 和 2phr 之间。

22. 根据权利要求 1 至 21 中任一项所述的方法,其中所述不饱和二烯弹性体选自聚丁二烯、天然橡胶、合成聚异戊二烯、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物或这些弹性体的共混物。

23. 根据权利要求 22 所述的方法,其中所述不饱和二烯弹性体是异戊二烯弹性体,优选选自天然橡胶、合成聚异戊二烯或这些弹性体的共混物。

24. 根据权利要求 1 至 23 中任一项所述的方法,其中所述不饱和二烯弹性体的含量大于 50phr,优选大于 70phr。

25. 根据权利要求 23 或 24 所述的方法,其中异戊二烯弹性体,优选天然橡胶为组合物的唯一弹性体。

26. 根据权利要求 1 至 25 中任一项所述的方法,其中所述烃类树脂的含量在 45 至 75phr 范围内。

27. 根据权利要求 1 至 26 中任一项所述的方法,其中所述烃类树脂具有 0℃ 以上,优选 +20℃ 以上的玻璃化转变温度。

28. 根据权利要求 1 至 27 中任一项所述的方法,其中所述烃类树脂的数均分子量 M_n 介于 400 和 2000 克 / 摩尔之间。

29. 根据权利要求 1 至 28 中任一项所述的方法,其中所述烃类树脂选自环戊二烯 (CPD) 均聚物或共聚物树脂、二环戊二烯 (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、 C_9 - 馏分均聚物或共聚物树脂或这些树脂的共混物。

30. 根据权利要求 1 至 29 中任一项所述的方法,其中向母料中引入液体增塑剂。

31. 根据权利要求 30 所述的方法,其中在烃类树脂的同时向母料中引入所述液体增塑剂。

32. 根据权利要求 1 至 31 中任一项所述的方法,其中所述液体增塑剂的含量在 5 至 40phr 范围,优选在 10 至 30phr 范围内。

33. 根据权利要求 1 至 32 中任一项所述的方法,其中所述液体增塑剂选自液体弹性体、聚烯烃油、环烷油、石蜡油、DAE 油、MES 油、TDAE 油、矿物油、植物油、酯增塑剂、磷酸酯增塑剂或这些化合物的混合物。

34. 根据权利要求 33 所述的方法,其中所述液体增塑剂选自液体弹性体、聚烯烃油、植物油或这些化合物的混合物。

35. 根据权利要求 1 至 34 中任一项所述的方法,其中所述液体增塑剂的数均分子量 M_n 介于 300 和 90000 克 / 摩尔之间。

36. 根据权利要求 1 至 35 中任一项所述的方法,其中所述交联体系为基于硫和胍衍生物的硫化体系。

37. 根据权利要求 36 所述的方法,其中所述胍衍生物为二苯胍 (DPG)。

38. 根据权利要求 36 或 37 所述的方法,其中所述硫化体系包含介于 0.1 和 1.5phr 之间的硫和介于 0 和 1.5phr 之间的胍衍生物。

用于制造自密封组合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在任何类型的“充气”制品（即被定义为当用空气充入时产生其有用的形状的任何制品）中用作防刺穿层的自密封组合物。

[0002] 本发明更特别地涉及用于制造基于二烯弹性体如天然橡胶的自密封组合物的方法。

背景技术

[0003] 近年来，轮胎制造商针对自从最初使用充气型装有轮胎的车轮起就存在的问题，亦即，如何使得车辆在一个或多个轮胎的压力存在相当大或完全损失时仍能继续运行的问题，已经作出相当大的努力以开发出新的解决方法。几十年来，备用轮胎被认为是唯一且通用的解决方法。在最近些时候，与其可能的省略相关的主要优势已经变得显而易见。提出了“高机动性”的概念。相关技术能够使得相同的轮胎在刺穿或压力降低后运行，这取决于待考虑的某些限制。例如，这使得（通常在危险环境下）不必停车安装备用轮胎就行驶至故障维修点成为可能。

[0004] 特别难以开发能够实现这个目的的被定义为在轮胎被外来物体如钉子穿孔的情况下能够自动确保（即无外部干涉）轮胎密封的自密封组合物。

[0005] 为了能够使用，自密封层必须满足很多物理和化学性质的条件。特别地，它必须在非常广泛的操作温度下有效，且在轮胎的寿命期间内有效。当穿孔物体保持在原地时，它必须能够封住孔，当穿孔物体被除去时，所述自密封层必须能够填充孔并密封轮胎。

[0006] 不可否认已经设计了很多解决方法，但是它们还不能够真正地被开发用于车辆轮胎，特别是由于制造这些自密封组合物的困难，并因而由于它们最终的制造成本。

[0007] 特别地，基于天然橡胶和作为增粘剂的烃类树脂的有效自密封组合物已经描述在专利 US 4913209、US 5085942 和 US 5295525 中。这些组合物的特征在于总是大于 100phr 的高烃类树脂含量和通常以解聚天然橡胶形式的大量液态弹性体（分子量通常介于 1000 和 100000 之间）的结合存在。

[0008] 首先，如此高的树脂含量，除了其可损害轮胎的滞后性并因此损害滚动阻力的事实外，还需要对弹性体基体的特别长时间且困难的捏合。

[0009] 大量液体弹性体的使用无疑改进了组合物的流动性，然而这种使用是其它缺点的来源，特别是当使用某些轮胎时经常遇到的在相对高温（通常 60℃ 以上）下自密封组合物当使用时的蠕变风险。

[0010] 如果降低液体弹性体含量或如果将其完全除去，另一主要制造问题可接着出现：在不存在增强填料如炭黑的情况（而且如所公知，这对于该类应用而言是不合意的）下，组合物是不内聚的。该内聚力的缺少可导致组合物的粘性由于使用高含量的增粘剂而不再得到补偿并导致组合物被带出。因而存在组合物不合意地粘在配混工具上的风险，这在工业操作条件下是不能接受的。

发明内容

[0011] 通过申请人的持续研究,申请人发现了一种新的制造方法,其使得有可能减轻或至少基本上减少前述各缺点。

[0012] 因此,本发明涉及一种用于制造自密封弹性体组合物的方法,所述方法的特征在于其至少包括如下步骤:

[0013] - 首先制造包含至少一种二烯弹性体和含量大于 30phr 的烃类树脂的母料,所述制造是通过在混合器中在或至多在所述烃类树脂的软化点以上的称为“热配混温度”的温度下配混这些不同的组分而进行的;以及

[0014] - 然后向由此制备的母料中引入至少一种交联体系,所述引入是通过在相同的混合器中或在不同的混合器中在或至多在保持在 100℃ 以下的温度下配混所有组分而进行的,从而获得所述自密封组合物,

[0015] 且特征在于进一步将至少一种玻璃化转变温度在 -20℃ 以下的液体增塑剂以小于 60phr 的量引入所述母料或所述组合物中。

[0016] 该方法已经证明特别适合在工业可接受的操作条件下快速制造基于二烯弹性体和烃类树脂的有效的自密封组合物,所述组合物有可能具有高的烃类树脂含量而不要求使用特别高含量的液体增塑剂。

附图说明

[0017] 根据如下描述和示例性具体实施方案,以及涉及这些具体实施方案的以简化方式示例性显示(未按特定比例绘制)的图 1 和图 2 将易于理解本发明及其优点:

[0018] - 图 1 为可用于实现根据本发明的方法的配料挤出机的一个实例;和

[0019] - 图 2 为使用根据本发明的方法制备的自密封组合物的轮胎的一个实例(径向截面)。

具体实施方式

[0020] I. 本发明的详细描述

[0021] 在本说明书中,除非另外明确指出,显示的所有的百分数(%)均以重量%计。

[0022] 此外,由表述“介于 a 和 b 之间”表示的任何值的区间代表大于 a 至小于 b 的值的范围(即不包括端值 a 和 b),而由表述“a 至 b”表示的任何值的区间是指由端值“a”直至端值“b”的值的范围,即包括严格的端值“a”和“b”。

[0023] I-1. 本发明的方法

[0024] 因此,根据本发明的方法的特征在于其包含至少如下两个步骤:

[0025] a) 首先制造包含至少一种二烯弹性体和含量大于 30phr 的烃类树脂的母料,所述制造是通过在混合器中在或至多在所述烃类树脂的软化点以上的称为“热配混温度”或“第一温度”的温度下配混这些不同的组分而进行的;以及

[0026] b) 然后向所述母料中引入至少一种交联体系,所述引入是通过在相同的混合器中或在不同的混合器中在或至多在保持在 100℃ 以下的称为“第二温度”的温度下配混所有组分而进行的,从而获得所述自密封组合物,

[0027] 且特征在于进一步将玻璃化转变温度(缩写为“ T_g ”)在 -20℃ 以下的液体增塑剂

以小于 60phr (phr 是指重量份 /100 份固体橡胶或弹性体) 的含量引入所述母料和 / 或所述组合物中。

[0028] 上述第一和第二温度当然分别为母料和自密封组合物的那些温度, 它们是可在原位测得的温度而不是混合物本身的设定温度。

[0029] 术语“母料”在本文中根据定义应理解为是指包含至少一种二烯弹性体和大于 30phr 的烃类树脂的配混物, 即用于最终待用的自密封组合物的前体配混物。

[0030] 可在任何时候完全或部分地引入液体增塑剂, 在本发明的方法的任一步骤的过程中, 特别是在制造母料本身的过程中 (在这种情况下, 在向二烯弹性体中引入烃类树脂之前、之中或之后)、“热”(即在树脂的软化点以上的温度下)、如在较低温度下或者例如在制造母料之后 (在这种情况下, 在加入交联体系之前、之中或之后)。

[0031] 优选在制造母料本身的步骤 a) 的过程中至少部分地引入液体增塑剂, 更优选在这种情况下与烃类树脂同时引入或者在烃类树脂之后引入。根据一个特定的有利的具体实施方案, 可在引入二烯弹性体之前将烃类树脂和液体增塑剂共混在一起。

[0032] 任选地, 可向该母料中引入各种添加剂, 无论这些添加剂旨在完全用于母料 (例如稳定剂、着色剂、UV 稳定剂、抗氧化剂等) 还是用于母料意图的最终自密封组合物。

[0033] 可使用任何配混工具 (特别地在桨叶混合器、双辊开炼机、挤出机或能够混合或捏合其各种组分从而足以获得其中所述组分被密切混合的均匀配混物的任何混合器中) 制造母料。优选使用配料螺杆挤出机 (其螺距可为或不为常数), 其能够以已知方式在混配物的形成过程中向配混物 (二烯弹性体和树脂) 中引入大量剪切力。

[0034] 在最初阶段, 即在与弹性体接触之前, 增塑树脂可为固态或液态。在二烯弹性体 (为固体) 与热塑性烃类树脂接触的过程中, 热塑性烃类树脂可为固态或者根据更优选的具体实施方案, 已经为液态。为此, 所有需要的是将树脂加热至其软化点以上的温度。

[0035] 取决于使用的烃类树脂的类型, 热配混温度通常在 70℃ 以上, 优选在 80℃ 以上, 例如介于 100℃ 和 150℃ 之间。

[0036] 为优化母料的配混, 优选将烃类树脂在压力下以液态注入混合器中。根据另一优选的具体实施方案, 无论是否与之前的结合, 热配混步骤 a) 在无氧条件下进行。

[0037] 引入交联体系的步骤 b) 本身在或至多在保持在 100℃ 以下, 优选 80℃ 以下的最高温度 (第二温度) 下进行。

[0038] 根据本发明的另一优选的具体实施方案, 将第二温度保持在树脂的软化点以下。因此, 取决于使用的烃类树脂的类型, 步骤 b) 的配混温度优选在 50℃ 以下, 更优选介于 20℃ 和 40℃ 之间 (例如介于 20℃ 和 30℃ 之间)。

[0039] 如果必要, 可以在上述步骤 a) 和 b) 之间插入冷却母料的中间步骤从而使母料的温度达到 100℃ 以下, 优选 80℃ 以下, 特别地在树脂的软化点以下的值, 这在向预先制备的母料中引入交联体系之前进行。

[0040] I-2. 自密封组合物的配方

[0041] 因此, 可根据本发明的方法制备的自密封材料或组合物为包含至少一种二烯弹性体、作为增塑剂的大于 30phr 的烃类树脂 (在 23℃ 下为固体)、 T_g 在 -20℃ 以下的含量小于 60phr 的液体增塑剂、以及交联体系的弹性体组合物。除了各种任选的添加剂外, 所述组合物还可包含或不包含小部分的增强填料。其配方更详细地描述如下:

[0042] a) 二烯弹性体

[0043] 如所公知的,二烯弹性体可分为两类:饱和的和不饱和的。此处优选使用不饱和型的二烯弹性体,即根据定义为至少部分获自共轭二烯单体且具有的衍生自共轭二烯的重复单元的含量大于 30 摩尔%的二烯弹性体。与液体型二烯弹性体相比,本发明的组合物的二烯弹性体被定义为固体。通常地,其数均分子量 (M_n) 介于 100000 和 5000000 之间,更优选介于 200000 和 4000000 克 / 摩尔之间。

[0044] 更优选地,(优选不饱和)二烯弹性体选自聚丁二烯 (BR)、天然橡胶 (NR)、合成聚异戊二烯 (IR)、丁二烯共聚物(例如丁二烯-苯乙烯或 SBR)、异戊二烯共聚物或这些弹性体的共混物。

[0045] 甚至更优选地,本发明的组合物的不饱和二烯弹性体为异戊二烯弹性体,优选选自天然橡胶 (NR)、合成聚异戊二烯 (IR)、丁二烯-异戊二烯共聚物 (BIR)、苯乙烯-异戊二烯共聚物 (SIR)、苯乙烯-丁二烯-异戊二烯共聚物 (SBIR) 或这些弹性体的共混物。优选地,该异戊二烯弹性体为天然橡胶或者合成顺式-1,4-聚异戊二烯。

[0046] 上述不饱和二烯弹性体,特别是异戊二烯弹性体如天然橡胶可构成全部弹性体基体或当其包含一种或多种其它二烯或非二烯弹性体如热塑性类型的弹性体时构成所述基体以重量计的主要量(优选包含大于 50%,甚至更优选大于 70%)。换言之,优选地,在本发明的组合物中,不饱和(固体)二烯弹性体,特别是异戊二烯弹性体如天然橡胶的含量大于 50phr,更优选大于 70phr。甚至更优选地,不饱和二烯弹性体,特别是异戊二烯弹性体如天然橡胶的含量大于 80phr。

[0047] 根据一个特定的具体实施方案,上述不饱和二烯弹性体,特别是当其为异戊二烯二烯弹性体如天然橡胶时,为在本发明的自密封组合物中存在的唯一弹性体。然而,根据其它可能的具体实施方案,该异戊二烯弹性体还可与较少含量(以重量计)的其它(固体)弹性体结合,无论这些弹性体为不饱和二烯弹性体(例如 BR 或 SBR)或甚至饱和二烯弹性体(例如丁基),或者不同于二烯弹性体的弹性体如热塑性苯乙烯 (TPS) 弹性体,例如选自苯乙烯/丁二烯/苯乙烯 (SBS)、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯 (SIS)、苯乙烯/丁二烯/异戊二烯/苯乙烯 (SBIS)、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯 (SIBS)、苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯 (SEBS)、苯乙烯/乙烯-丙烯/苯乙烯 (SEPS)、苯乙烯/乙烯-乙炔-丙烯/苯乙烯 (SEEPS) 嵌段共聚物或这些共聚物的共混物。

[0048] b) 烃类树脂

[0049] 如本领域技术人员所公知,术语“树脂”在本申请中被保留定义为在室温 (23°C) 下为固体的热塑性化合物,这与液体增塑化合物如油截然不同。

[0050] 烃类树脂是本领域技术人员公知的聚合物,其基本上基于碳和氢,可特别地在聚合物基体中用作增塑剂或增粘剂。它们在本性上在使用的含量下可与它们所意图的聚合物组合物混溶(即相容),从而充当真正的稀释剂。它们已在例如 R. Mildenberg、M. Zander 和 G. Collin 的题为“Hydrocarbon Resins”的作品 (New York, VCH, 1997, ISBN3-527-28617-9) 中描述,其第 5 章涉及它们的应用,特别是在橡胶轮胎中的应用 (5.5. “Rubber Tires and Mechanical Goods”)。它们可为脂族的、环脂族的、芳族的、氢化芳族的,或脂族/芳族型,即基于脂族和/或芳族单体的。它们可为天然的或合成的,无论是否基于石油(在基于石油的情况下,它们也被称为石油树脂)。

[0051] 它们的玻璃化转变温度 (T_g) 优选在 0°C 以上,特别地在 20°C 以上(通常介于 30°C 和 95°C 之间)。

[0052] 如公知的,这些烃类树脂还可被称为热塑性树脂,因为它们被加热时变软并可因此被模制。它们也可通过软化点或软化温度加以定义,在该温度下产品(例如以粉末形式)变粘。一般而言,该数据倾向于取代树脂的熔点,树脂的熔点非常难以定义。烃类树脂的软化点通常比 T_g 高约 50°C 至 60°C 。

[0053] 在本发明的组合物中,树脂的软化点优选为 40°C 以上(特别地介于 40°C 和 140°C 之间),更优选为 50°C 以上(特别地介于 50°C 和 135°C 之间)。

[0054] 以介于 30 和 90phr 之间的以重量计的量使用所述树脂。在 30phr 以下,防穿刺性能已证明由于组合物的过分刚度而是不足的。在 90phr 以上,材料具有不足的机械强度,此外其性能在高温(通常在 60°C 以上)下存在被降级的风险。由于所有这些原因,树脂含量优选介于 40 和 80phr 之间,更优选至少等于 45phr,特别地在 45 至 75phr 范围内。

[0055] 根据本发明的一个优选的具体实施方案,烃类树脂至少具有如下特征中的任何一个特征,更优选所有特征:

[0056] $-T_g$ 在 25°C 以上;

[0057] $-$ 软化点在 50°C 以上(特别地介于 50°C 和 135°C 之间);

[0058] $-$ 数均分子量 (M_n) 介于 400 和 2000 克/摩尔之间;以及

[0059] $-$ 多分散性指数 (I_p) 小于 3(应记得 $I_p = M_w/M_n$, 其中 M_w 为重均分子量)。

[0060] 更优选地,该烃类树脂至少具有如下特征中的任何一个特征,更优选所有特征:

[0061] $-T_g$ 介于 25°C 和 100°C 之间(特别地介于 30°C 和 90°C 之间);

[0062] $-$ 软化点在 60°C 以上(特别地介于 60°C 和 135°C 之间);

[0063] $-$ 数均分子量 M_n 介于 500 和 1500 克/摩尔之间;以及

[0064] $-$ 多分散性指数 I_p 小于 2。

[0065] 根据 ASTM D3418(1999) 标准测量 T_g 。根据 ISO 4625 标准(“环和球”法)测量软化点。宏观结构 (M_w 、 M_n 和 I_p) 通过尺寸排阻色谱法 (SEC) 确定:四氢呋喃溶剂; 35°C 温度;1 克/升浓度;1 毫升/分钟流率;在注入之前,将溶液经过 0.45 微米孔隙率的过滤器进行过滤;使用聚苯乙烯标样进行 Moore 校准;一组串联的 3 根 WATERS 柱 (STYRAGEL HR4E、HR1 和 HR0.5);差示折光器 (WATERS 2410) 检测及其关联的操作软件 (WATERS EMPOWER)。

[0066] 作为这种烃树脂的实例,可提及选自环戊二烯(缩写为 CPD)或双环戊二烯(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、 C_9 - 馏分均聚物或共聚物树脂或这些树脂的共混物的那些。在上述共聚物树脂中,可更特别地提及选自 (D)CPD/ 乙烯基芳族共聚物树脂、(D)CPD/ 萘烯共聚物树脂、(D)CPD/ C_5 - 馏分共聚物树脂、萘烯/ 乙烯基芳族共聚物树脂、萘烯/ 酚树脂、 C_5 - 馏分/ 乙烯基芳族共聚物树脂或这些树脂的共混物的那些。如所公知的,术语“萘烯”在本文包括 α - 蒎烯、 β - 蒎烯和 蒎烯 单体。优选使用 蒎烯 单体,其化合物如公知的可采取三种可能的异构体形式:L- 蒎烯(左旋对映体)、D- 蒎烯(右旋对映体)或二戊烯(右旋和左旋对映体的外消旋化合物)。合适的乙烯基芳族单体例如为:苯乙烯、 α - 甲基苯乙烯、邻-, 间- 和对- 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、羟基苯乙烯、乙烯基均三甲苯、二乙烯基苯、乙烯基萘,和得自 C_9 - 馏分(或更通常 C_8 - 至 C_{10} - 馏分)的任何乙烯基芳族单体。

[0067] 更特别地,可提及的树脂选自(D)CPD 均聚物树脂、(D)CPD/ 苯乙烯共聚物树脂、聚苧烯树脂、苧烯 / 苯乙烯共聚物树脂、苧烯 /D(CPD) 共聚物树脂、C₅- 馏分 / 苯乙烯共聚物树脂、C₅- 馏分 /C₉- 馏分共聚物树脂或这些树脂的共混物。

[0068] 所有上述树脂对于本领域技术人员而言是公知的,且可市购得到,例如对于聚苧烯树脂而言由 DRT 以名称“Dercolyte”出售的那些、对于 C₅- 馏分 / 苯乙烯树脂或 C₅- 馏分 /C₉- 馏分树脂而言由 Neville Chemical Company 以名称“Super Nevtac”出售或由 Kolon 以名称“Hikorez”出售的那些、或者由 Struktol 以名称“40MS”或“40NS”或由 Exxon Mobil 以名称“Escorez”出售的那些(芳族和 / 或脂族树脂的共混物)。

[0069] c) 液体增塑剂

[0070] 本发明的自密封组合物进一步包含含量小于 60phr(换言之介于 0 和 60phr 之间)的增塑剂,所述增塑剂在 23℃ 下为液体,称为“低 T_g”增塑剂,其作用特别地为通过稀释二烯弹性体和烃类树脂,尤其是改进它们的“冷”自密封性能(即通常就 0℃ 以下的温度而言的性能)而软化基体。其 T_g 定义为 -20℃ 以下,优选 -40℃ 以下。

[0071] 无论是芳族性质还是非芳族性质的任何液体弹性体或任何增量油,或更通常地已知对弹性体具有增塑性能的任何液体增塑剂(尤其是二烯弹性体)均可使用。在环境温度下(23℃),这些增塑剂或油(相对较粘)为液体(在此提醒,即具有最终产生它们的容器的形状的能力的物质),这特别地与在室温下为天生固体的烃类树脂截然相反。

[0072] 特别合适的为具有的较低数均分子量(M_n) 通常介于 300 和 90000 之间,更通常地介于 400 和 50000 之间的液体弹性体,例如以液体 BR、液体 SBR、液体 IR 或解聚的天然橡胶形式,如在上述专利文献 US 4913209、US 5085942 和 US 5295525 中所述。也可使用这种液体弹性体与油的共混物,如下所述。

[0073] 增量油也是合适的,特别是选自聚烯烃油(即由烯烃、单烯烃或二烯烃聚合得到的那些)、石蜡油、环烷油(低或高粘性的,且氢化或非氢化的)、芳族或 DAE(蒸馏芳族提取物)油、MES(中等提取溶剂合物)油、TDAE(处理的蒸馏芳族提取物)油、矿物油、植物油(及其低聚物如油菜籽、大豆或向日葵油)或这些油的混合物的那些。

[0074] 根据一个特定的具体实施方案,可使用例如聚丁烯型油,特别是聚异丁烯(PIB)油,与其它测试的油,特别是常规石蜡油相比表现出极好的性能折中。举例而言,PIB 油特别地由 Univar 以名称“Dynapak Poly”(例如“Dynapak Poly 190”),由 BASF 以名称“Glissopal”(例如“Glissopal 1000”)或“Oppanol”(例如“Oppanol B12”)出售;石蜡油例如由 Exxon 以名称“Telura 618”或由 Repsol 以名称“Extensol 51”出售。

[0075] 也适合作为液体增塑剂的为醚、酯、磷酸酯和磺酸酯增塑剂,更特别地为选自酯或磷酸酯的那些。作为优选的磷酸酯增塑剂,可提及的为包含介于 12 和 30 个碳原子之间的那些,例如磷酸三辛酯。作为优选的酯类增塑剂,可以特别提及的是选自偏苯三酸酯、均苯四甲酸酯、邻苯二甲酸酯、1,2- 环己烷二羧酸酯、己二酸酯、壬二酸酯、癸二酸酯、甘油三酯或这些化合物的混合物的化合物。在上述三酯中,可以提及作为优选甘油三酯的为包含(例如大于 50 重量%,更优选大于 80 重量%)C₁₈ 不饱和脂肪酸,即选自油酸、亚油酸、亚麻酸或这些酸的混合物的脂肪酸的那些。更优选地,无论是合成源或天然源(例如为向日葵或菜籽油的情况),使用的脂肪酸包含大于 50 重量%、更优选大于 80 重量%的油酸。这种具有高油酸含量的(三油酸酯)三酯在轮胎胎面中作为增塑剂是公知的,它们已经在例

如专利申请 WO 02/088238 (或 US 2004/0127617) 中得以描述。

[0076] 液体增塑剂的数均分子量 (M_n) 优选介于 400 和 25000 克 / 摩尔之间, 更优选介于 800 和 10000 克 / 摩尔之间。对于过低的 M_n 值, 存在增塑剂迁移至组合物外部的风险, 而过高的 M_n 值可导致该组合物变得太硬。介于 1000 和 4000 克 / 摩尔之间的 M_n 值证明对于预期的应用, 特别是对于用在充气轮胎中为极好的折中。

[0077] 增塑剂的数均分子量 (M_n) 以已知的方式, 特别是通过 SEC 加以确定, 首先将样品以大约 1 克 / 升的浓度溶解在四氢呋喃中, 然后在注入之前将溶液通过孔隙率为 0.45 微米的过滤器进行过滤。仪器为 WATERS Alliance 色谱仪。洗脱溶剂为四氢呋喃, 流率为 1 毫升 / 分钟, 体系的温度为 35°C, 分析时间为 30 分钟。使用商品名为 STYRAGELHT6E 的一组两根 WATERS 柱。聚合物样品溶液的注入体积为 100 微升。检测器为 WATERS 2410 差示折光计, 用于处理色谱数据的相关软件为 WATERS MILLENNIUM 系统。计算的平均分子量是相对于利用聚苯乙烯标样获得的校准曲线而言。

[0078] 总之, 液体增塑剂优选地选自液体弹性体、聚烯烃油、环烷油、石蜡油、DAE 油、MES 油、TDAE 油、矿物油、植物油、醚增塑剂、酯增塑剂、磷酸酯增塑剂、磺酸酯增塑剂或这些化合物的混合物。更优选地, 该液体增塑剂选自液体弹性体、聚烯烃油、植物油或这些化合物的混合物。

[0079] 根据如下描述和具体实施方案, 本领域技术人员将能够根据自密封组合物的特定使用条件, 特别是旨在使用自密封组合物的充气制品的用途而调节液体增塑剂的量。

[0080] 优选地, 液体增塑剂含量在 5 至 40phr 范围内, 更优选在 10 至 30phr 范围内。在所示最小值以下, 弹性体组合物存在对于某些应用太硬的风险, 而在推荐的最大值以上, 存在组合物的内聚力不足和自密封性能降级的风险。

[0081] d) 交联体系

[0082] 自密封组合物进一步包含用于交联二烯弹性体的体系, 该交联体系优选为硫基交联体系, 又被称为“硫化”体系。

[0083] 优选地, 硫基硫化体系包括作为硫化活化剂的胍衍生物即取代胍。取代胍对于本领域技术人员是公知的 (参见例如 WO 00/05300), 可提及的非限制性的实例包括: N, N' - 二苯胍 (缩写为 DPG)、三苯胍或二 - 邻甲苯胍。优选地, 使用 DPG。

[0084] 在该硫化体系中, 为获得最优的自密封性能, 硫含量优选介于 0.1 和 1.5phr 之间, 特别地介于 0.2 和 1.2phr 之间 (例如介于 0.2 和 1.0phr 之间) 且胍衍生物含量本身介于 0 和 1.5phr 之间, 特别地介于 0 和 1.0phr 之间 (特别地在 0.2 至 0.5phr 范围内)。

[0085] 所述体系不要求存在硫化促进剂。根据一个优选的具体实施方案, 组合物因而不包含这种促进剂, 或者至多可包含小于 1phr, 更优选小于 0.5phr 的这种促进剂。如果使用这种促进剂, 可提及的实例包括能够在硫的存在下充当用于硫化二烯弹性体的硫化促进剂的任何化合物 (主要或第二促进剂), 特别是噻唑型促进剂及其衍生物、秋兰姆型促进剂和二硫代氨基甲酸锌。

[0086] 根据另一有利的具体实施方案, 上述硫化体系可不包含锌或氧化锌 (这些公知作为硫化促进剂)。

[0087] 根据本发明的另一可能的具体实施方案, 可使用硫给体代替硫本身。硫给体是本领域技术人员公知的。通常, 优选将这种硫给体的量调节为介于 0.5 和 10phr 之间, 更优选

介于 1 和 5phr 之间,从而获得如上所指出的优选的等价硫含量(即介于 0.1 和 1.5phr 之间,特别地介于 0.2 和 1.2phr 之间的硫)。

[0088] 在固化后,如上所述的硫体系赋予组合物充足的内聚力而没有真正地硫化它。交联(可使用本领域技术人员公知的常规膨润法测量)实际上接近检测阈值。

[0089] e) 填料

[0090] 根据本发明的方法制备的组合物具有未被填充或仅极轻微填充,即包含 0 至小于 30phr 的填料的必要特征。

[0091] 在本文中术语“填料”应理解为意指任何类型的填料,无论它们是增强的(通常具有的重均尺寸优选小于 500 纳米,特别地介于 20 和 200 纳米之间的纳米颗粒)或者无论它们是非增强的或惰性的(通常具有的重均尺寸大于 1 微米,例如介于 2 和 200 微米之间的微粒)。

[0092] 这些填料,无论是增强的还是非增强的,基本上仅赋予最终组合物尺寸稳定性,即所需的最小机械完整性。当填料已知对于弹性体,特别是异戊二烯弹性体如天然橡胶为增强时,优选在组合物中使用甚至更小量的填料。

[0093] 太多的量,特别是大于 30phr,使得不再有可能获得所需的最低挠性、变形性和蠕变性能。由于这些原因,自密封组合物优选包含 0 至小于 20phr,更优选 0 至小于 10phr 的填料。

[0094] 作为本领域技术人员公知的作为增强填料的填料的实例,可特别地提及炭黑纳米颗粒或增强无机填料,或者这两类填料的共混物。

[0095] 例如,所有炭黑,特别是通常用在轮胎中的 HAF、ISAF 和 SAF 型炭黑(这些被称为轮胎级炭黑)适合作为炭黑。在这些炭黑中,如下可更特别地提及:300、600 或 700 系列(ASTM 级)的炭黑,例如炭黑 N326、N330、N347、N375、N683 和 N772。合适的增强无机填料特别地为二氧化硅(SiO_2)型矿物填料,特别是具有的 BET 表面积小于 450 平方米/克,优选介于 30 和 400 平方米/克之间的沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅。

[0096] 作为本领域技术人员公知的作为非增强或惰性填料的填料的实例,如下可特别地提及:天然碳酸钙(白垩)的微粒或合成碳酸钙、合成或天然硅酸盐(例如高岭土、滑石或云母)、研磨的二氧化硅、氧化钛、氧化铝或者甚至硅铝酸盐。作为层状填料的实例,也可特别地提及石墨颗粒。可有利地使用着色或有色填料以根据所需的颜色对组合物进行上色。

[0097] 填料的物理状态并不重要,其可以为粉末、微珠、颗粒或珠粒形式或任何其它合适的致密化形式。当然,术语“填料”也可理解为是指各种增强和/或非增强填料的混合物。

[0098] 本领域技术人员根据本说明书将知道如何调节自密封组合物的配方从而获得所需的性能水平并使配方适合设想的特定应用。

[0099] 根据本发明的一个特定的有利具体实施方案,如果填料存在于本发明的组合物中,其含量优选小于 5phr(即介于 0 和 5phr 之间),特别地小于 2phr(即介于 0 和 2phr 之间)。该含量已证明特别有利于本发明的制造方法,同时仍然仍向本发明的自密封组合物提供极好的性能。更优选地,使用介于 0.5 和 2phr 之间的含量,特别地当填料为炭黑时。

[0100] 当使用填料如炭黑时,可在步骤 a) 的过程中,即与不饱和二烯弹性体和烃类树脂同时引入填料,或者在步骤 b) 的过程中,即与交联体系同时引入填料。已经发现优选介于 0.5 和 2phr 之间的极少比例的炭黑进一步改进了组合物的配混和制造,以及其最终的挤出

性。

[0101] f) 其它可能的添加剂

[0102] 前述基本组分本身足以使自密封组合物完全实现其在使用它的充气制品中的防刺穿功能。然而,通常可以少量(优选含量小于 20phr,更优选小于 15phr)加入各种其它添加剂,例如保护剂如 UV 稳定剂、抗氧化剂或抗臭氧剂、各种其它稳定剂和可有利地用于给自密封组合物上色的着色剂。除了上述弹性体外,自密封组合物还可包含不同于弹性体(如与不饱和二烯弹性体相容的热塑性弹性体)的聚合物,其相对于不饱和二烯弹性体具有较小的重量分数。

[0103] II. 本发明的示例性具体实施方案

[0104] II-1. 自密封组合物的制造

[0105] 举例而言,制造母料的步骤 a) 优选在如图 1 示例性所示的配料螺杆挤出机中进行。

[0106] 图 1 显示了配料螺杆挤出机 10,其基本上包括挤出螺杆 11(例如单螺杆)、用于二烯弹性体(固体)的第一计量泵 12 和用于树脂(固体或液体)和液体增塑剂的至少第二计量泵 13。烃类树脂和液体增塑剂可例如通过一个计量泵的方式引入(如果它们已经预先混合),或者它们可各自通过第二个泵和第三个泵的方式分离地引入(为简化图,第三个泵在图 1 中未示出)。计量泵 12,13 用于提高压力并仍控制材料的计量和初始特性,计量功能(对于弹性体、树脂和液体增塑剂)与配混功能的分离进一步提供对过程的较好控制。

[0107] 由挤出螺杆驱动的产物在由螺杆旋转而提供的极高剪切下密切配混,如此前进经过混合器,例如直至称为“切碎机-均化器”的部件 14,在该区域之后,由此获得的最终母料 15,在箭头 F 的方向上前进,最终经过模具 16 挤出以将产物挤出至所需尺寸。

[0108] 然后传送和冷却由此挤出待用的母料,例如在双辊开炼机型的外部混合器中,以引入交联体系和任选的填料,将所述外部混合器中的温度保持在 100℃ 以下,优选 80℃ 以下,更优选树脂的软化点以下。有利地,例如通过循环水将上述开炼机的辊冷却至 40℃ 以下,优选 30℃ 以下的温度,从而避免组合物任何不合意地粘至混合器的壁。

[0109] 有可能通过挤出设备 10 直接形成母料输出从而使其更易于传送至和/或置于外部混合器中。双辊开炼机也有可能连续进料。

[0110] 由于上述优选的方法和特定的设备,有可能在令人满意的工业条件下制备自密封组合物而不存在由于组合物不合意地粘在混合器的壁上引起的污染工具的风险。

[0111] II-2. 使用自密封组合物作为防刺穿层

[0112] 根据本发明的方法制备的自密封组合物或材料为固体弹性化合物,其特征特别地为由于其特定的配方而具有极高的挠性和变形性。其在任何类型的“充气”制品(即被定义为当用空气充入时产生有用形状的任何制品)中可用作防刺穿层。

[0113] 这种充气制品的可提及的实例包括充气船和气球或用于游戏或运动的球。

[0114] 自密封组合物特别适合在充气制品(由橡胶制得的成品或半成品)中,特别是在机动车辆(如两轮型车辆、客运或工业车辆)或非机动车辆(如自行车)的轮胎中,更特别地在常常在极高的速度下运行的客运车辆的轮胎中或者在常常在特别高的内部温度条件下运行和操作的工业车辆如重型货运车辆的轮胎中用作防刺穿层。

[0115] 优选将这种防刺穿层置于充气制品的内壁上,完全或至少部分覆盖充气制品的内

壁,但是还可将这种防刺穿层完全集成至其内部结构中。

[0116] 与不具有这种自密封层的轮胎相比,此处所述的自密封组合物具有在非常广泛的轮胎操作温度范围内,在滚动阻力方面实际上未受影响的优势。与通常的自密封组合物相比,其非常显著地改进了塞住孔的速率,特别是当在随后阶段除去穿孔物体时。

[0117] 举例而言,所附图 2 非常示意性地显示(未按特定比例绘制)了穿过根据本发明的轮胎的径向截面。

[0118] 该轮胎 20 包括胎冠 21(用胎冠增强件或带束层 25 增强)、两个侧壁 22 和两个胎圈 23,这些胎圈 23 中的每一个用胎圈线 24 进行增强。胎冠 21 用胎面进行覆盖(在该示意性的图 2 中未示出)。胎体增强件 26 卷绕在各胎圈 23 中的两根胎圈线 24 周围,该增强件 26 的向上翻边 27 例如放置为朝向轮胎 20 的外部,此处显示为安装在轮胎的轮辋 28 上。胎体增强件 26,正如本身所已知的,由至少一个帘布层构成,所述帘布层用称为“径向”帘线的帘线增强,例如帘线为纺织或金属帘线,即这些帘线几乎互相平行布置,且自一个胎圈延伸至另一胎圈从而使得与圆周中平面(垂直于轮胎旋转轴的平面,其位于两个胎圈 23 之间的中间距离处,并经过胎冠增强件 25 的中间)成介于 80° 和 90° 之间的角度。

[0119] 轮胎 20 的特征在于其内壁包括包含两层 30a, 30b 的多层层压材料 30,其由于其第一层 30a 而自密封且由于例如基于丁基橡胶的其第二层 30b 而气密。两层 30a, 30b 基本上覆盖轮胎的整个内壁,自一个侧壁延伸至另一侧壁,至少直至当轮胎处于安装位置时轮辋槽的水平。此处层压材料的布置方式为使得自密封第一层 30a 在轮胎中相对于另一层 30b 为径向最外层。换言之,自密封层 30a 在面向轮胎 20 的内部腔体 29 的侧面上覆盖气密层 30b。

[0120] 在该实例中,层 30b(厚度为 0.7 至 0.8 毫米)基于丁基橡胶,且具有用于“内衬”的常规配方,所述“内衬”在常规轮胎中通常定义为所述轮胎的径向内面,其旨在保护胎体增强件免受自轮胎的内部空间扩散的空气中的影响。该气密层 30b 因此能够使得轮胎 20 被充气并保持压力。其密封性能使其能够保证相对低速率的压力损失,使得轮胎在通常的操作状态下能够被保持充气达足够长的持续时间,通常数周或数月。层 30a 本身由根据本发明的方法制备的自密封组合物组成,所述自密封组合物包含三种必要组分,即天然橡胶(100phr)、约 50phr 的烃类树脂(获自 Exxon Mobil 的“Escorez 2101”,具有约 90°C 的软化点)和约 15phr 的液体聚丁二烯(获自 Sartomer Cray Valley 的“Ricon154”,具有约 5200 的 M_n)。

[0121] 更精确地,使用如图 2(已对其进行评述)中示例性所示的单螺杆(40L/D)挤出机制备上述自密封组合物。在树脂的软化点以上的温度(介于 100°C 和 130°C 之间)下配混三种基本组分(NR、树脂和液体增塑剂)。所用挤出机具有两个不同的进料(漏斗)(一个用于 NR,另一个用于预先在约 130 至 140°C 的温度下混合在一起的树脂和液体增塑剂),以及用于树脂/液体增塑剂共混物的加压液体注入泵(在约 100°C 至 110°C 的温度下注入)。当弹性体、树脂和液体增塑剂因此受到密切配混后,发现组合物的不合意的粘性被极显著地降低。

[0122] 上述挤出机配备有模具,用于将母料按所需尺寸挤出进入双辊开炼机中以在保持在 $+30^{\circ}\text{C}$ 以下的低温(通过用循环水冷却辊)下最终引入其它组分,即基于硫的硫化体系(例如 0.5 或 1.2phr)和 DPG(例如 0.3phr)以及炭黑(N772, 1phr 的含量)。

[0123] 因而,通过使得穿孔自动密封,置于轮胎的层 30b 和腔体 29 之间的层 30a 为轮胎提供有效的保护,使其免遭因意外穿孔而导致的压力损失。

[0124] 在试验过程中,对 205/55R16 尺寸的客车型轮胎 (Michelin 的轮胎,“Energy 3”牌) 进行测试。用厚度为 3 毫米的上述自密封层 30a 覆盖轮胎内壁 (已经包括气密层 30b), 然后对轮胎进行硫化。

[0125] 当安装和充气时,在其中一个轮胎上,使用穿孔器 (其被立刻除去) 一方面穿过胎面和胎冠块,另一方面穿过侧壁而产生八个直径 5 毫米的穿孔。

[0126] 出乎意料地,该轮胎承受住在 400 千克的标称负载下在转鼓上无压力损失地以 150 千米 / 小时旋转超过 1500 千米,在该距离之后滚动停止。

[0127] 在另一轮胎上,以相同的方式进行测试,但是这次使得穿孔物体原地保留一周。获得相同的极好结果。

[0128] 不包含自密封组合物,并在上述相同的条件下,如此穿孔的轮胎在小于 1 分钟内损失其压力,变得完全不适合滚动。

[0129] 在根据本发明的轮胎上进行其它耐久试验,与之前的轮胎相同但以 150 千米 / 小时的速度运行了 750 千米,这次将穿孔器保留在其穿孔处。在除去穿孔器之后 (或在穿孔器由于滚动的原因而排出之后),本发明的这些轮胎承受住在与之前相同的条件 (行驶距离: 1500 千米;速度:150 千米 / 小时;标称负载:400 千克) 下在转鼓上无压力损失地旋转。

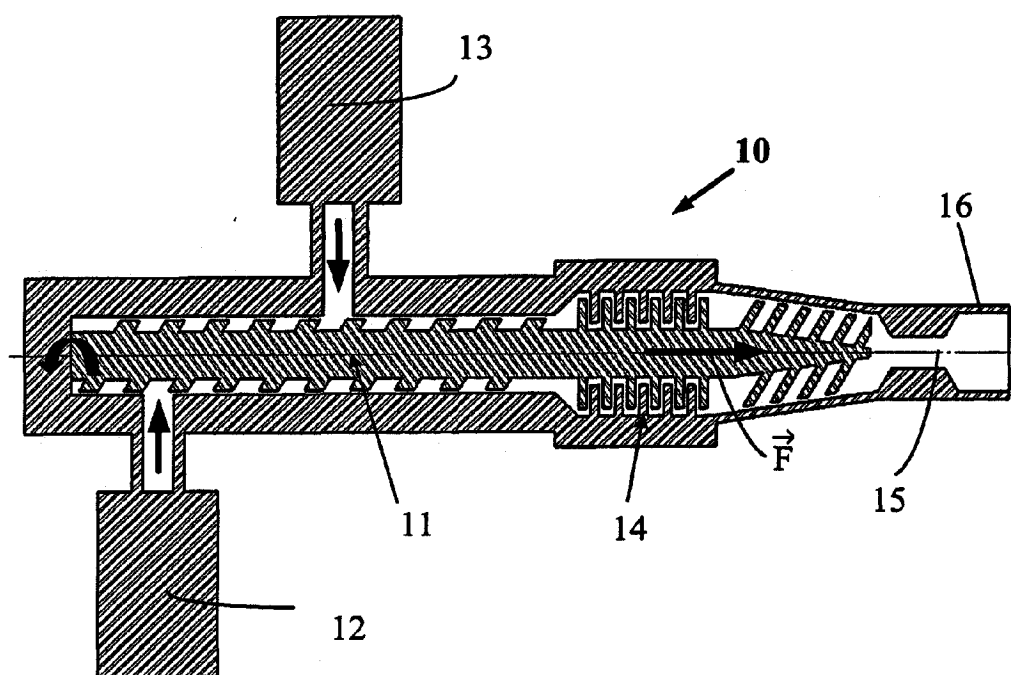


图 1

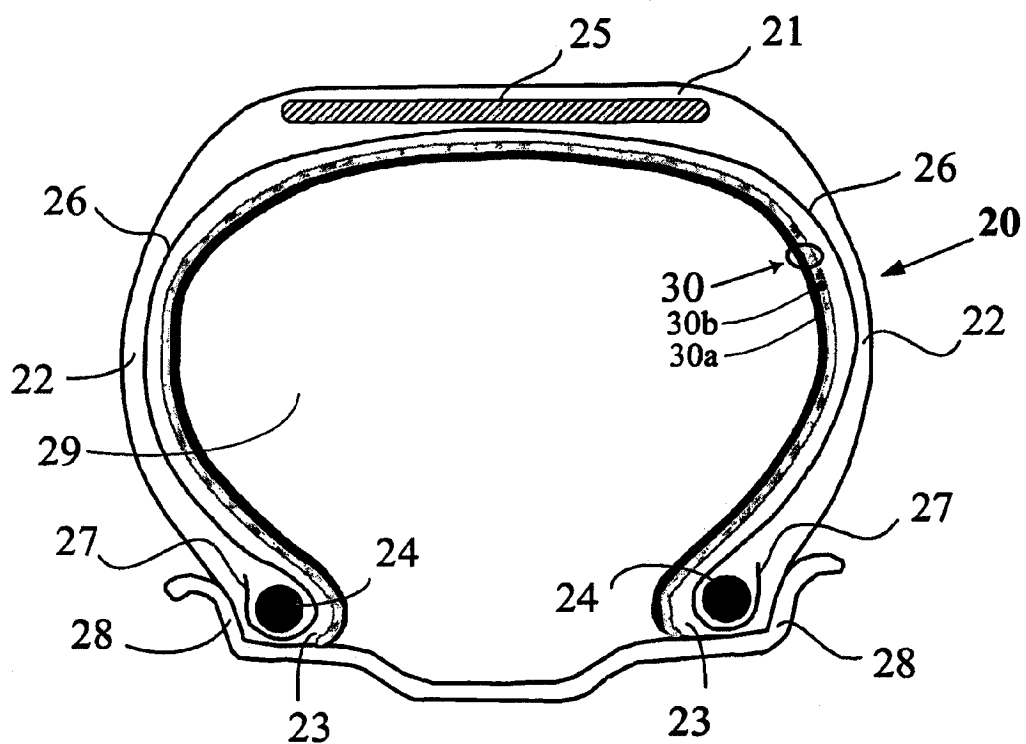


图 2