



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102725151 B

(45)授权公告日 2017.02.08

(21)申请号 201180007269.7

(22)申请日 2011.01.21

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102725151 A

(43)申请公布日 2012.10.10

(30)优先权数据

1050593 2010.01.28 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2012.07.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/050856 2011.01.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02011/092122 FR 2011.08.04

(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

(72)发明人 B·弗格 V·佩利西耶

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 11314

代理人 程伟 唐瑞庭

(51)Int.Cl.

B60C 1/00(2006.01)

C08K 5/01(2006.01)

C08L 7/00(2006.01)

C08L 9/06(2006.01)

C08K 3/10(2006.01)

C08L 9/00(2006.01)

C08L 57/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 101084267 A, 2007.12.05,

CN 101084267 A, 2007.12.05,

CN 101563417 A, 2009.10.21,

US 4913209 A, 1990.04.03,

W0 2008/145276 A1, 2008.12.04,

W0 02/088238 A1, 2002.11.07,

审查员 王云兰

权利要求书3页 说明书17页 附图1页

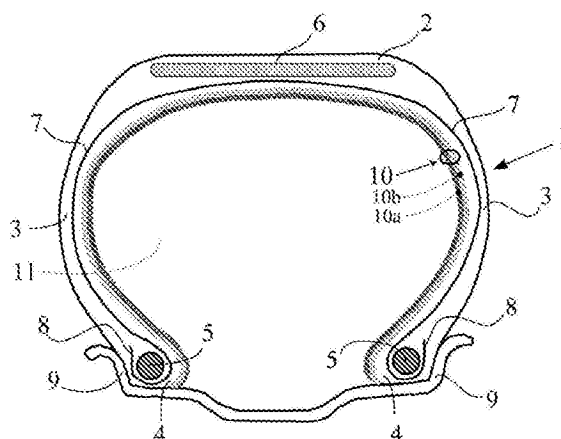
(54)发明名称

用于轮胎物品的具有自密封性质的弹性体组合物

(57)摘要

本发明涉及具有自密封性质的弹性体组合物,其可在轮胎物品中特别地用作防刺穿层,并至少包含(以重量%的固体弹性体计的显著百分数):至少两种固体弹性体的掺合物,所述至少两种固体弹性体为称为“弹性体A”的聚丁二烯弹性体或丁二烯共聚物,以及称为“弹性体B”的天然橡胶弹性体或合成聚异戊二烯,弹性体A:弹性体B的重量比在10:90至90:10的范围内;30%至90%之间的烃类树脂;0至小于30%的填料。本发明也涉及具有防刺穿层的轮胎物品,如充气轮胎,所述防刺穿层包含根据本发明的组合物;所述防刺穿层有利地与例如含有丁基橡胶或TPS弹性体的气密层组合,以在充气物品中形成气密且防刺穿

的层合复合材料。



1. 一种具有自密封性质的弹性体组合物,所述弹性体组合物可用作可充气制品中的防刺穿层,所述弹性体组合物基于至少:

-至少两种固体弹性体的掺合物,所述至少两种固体弹性体为称为“弹性体A”的聚丁二烯或丁二烯共聚物弹性体,以及称为“弹性体B”的天然橡胶或合成聚异戊二烯弹性体,弹性体A:弹性体B的重量比在10:90至90:10的范围内;

-在40和80phr之间的烃类树脂;

-0至小于20phr的填料。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述弹性体A为聚丁二烯。

3. 根据权利要求2所述的组合物,其中所述弹性体A为顺式-1,4-键含量大于90摩尔%的聚丁二烯。

4. 根据权利要求1至3任一项所述的组合物,其中所述弹性体B为天然橡胶或合成顺式-1,4聚异戊二烯。

5. 根据权利要求1至3任一项所述的组合物,其中弹性体A:弹性体B的重量比在20:80至80:20的范围内。

6. 根据权利要求5所述的组合物,其中弹性体A:弹性体B的重量比在30:70至70:30的范围内。

7. 根据权利要求1至3任一项所述的组合物,其中弹性体A和弹性体B的掺合物构成所述组合物仅有的固体弹性体。

8. 根据权利要求1至3任一项所述的组合物,其中弹性体A和弹性体B的总含量大于50phr。

9. 根据权利要求8所述的组合物,其中弹性体A和弹性体B的总含量大于70phr。

10. 根据权利要求1至3任一项所述的组合物,其中弹性体A和弹性体B中的每一个的数均摩尔质量Mn在100 000和5 000 000克/摩尔之间。

11. 根据权利要求1至3任一项所述的组合物,其中所述烃类树脂的含量在45至75phr的范围内。

12. 根据权利要求1至3任一项所述的组合物,其中所述烃类树脂显示出大于0℃的玻璃化转变温度(Tg)。

13. 根据权利要求12所述的组合物,其中所述烃类树脂显示出大于+20℃的玻璃化转变温度(Tg)。

14. 根据权利要求12所述的组合物,其中所述烃类树脂显示出+25℃至+100℃之间的玻璃化转变温度(Tg)。

15. 根据权利要求1至3任一项所述的组合物,其中所述烃类树脂的数均摩尔质量Mn在400和2000克/摩尔之间。

16. 根据权利要求1至3任一项所述的组合物,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、萘烯酚均聚物或共聚物树脂、C5馏分均聚物或共聚物树脂、C9馏分均聚物或共聚物树脂、-甲基苯乙烯均聚物或共聚物树脂和这些树脂的混合物。

17. 根据权利要求1至3任一项所述的组合物,其包含0至小于10phr的填料。

18. 根据权利要求1至3任一项所述的组合物,其中所述填料为炭黑。

19. 根据权利要求18所述的组合物,其包含小于5phr的炭黑。
20. 根据权利要求19所述的组合物,其包含小于2phr的炭黑。
21. 根据权利要求19所述的组合物,其包含在0.5和2phr之间的炭黑。
22. 根据权利要求1所述的组合物,其另外包含玻璃化转变温度(T_g)低于 -20°C 的液体增塑剂。
23. 根据权利要求22所述的组合物,其中液体增塑剂的含量小于60phr。
24. 根据权利要求23所述的组合物,其中液体增塑剂的含量在5至40phr的范围内。
25. 根据权利要求24所述的组合物,其中液体增塑剂的含量在10至30phr的范围内。
26. 根据权利要求22至25任一项所述的组合物,其中所述液体增塑剂选自液体弹性体、聚烯烃油、环烷油、链烷油、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、磺酸酯增塑剂和这些化合物的混合物。
27. 根据权利要求26所述的组合物,其中所述液体增塑剂选自液体弹性体、聚烯烃油、植物油和这些化合物的混合物。
28. 根据权利要求22至25任一项所述的组合物,其中所述液体增塑剂的数均摩尔质量 M_n 在400至90 000克/摩尔之间。
29. 根据权利要求1至3任一项所述的组合物,其另外包含交联剂。
30. 根据权利要求29所述的组合物,其中所述交联剂包含硫或硫给体。
31. 根据权利要求30所述的组合物,其中所述交联剂包含硫和胍衍生物。
32. 根据权利要求31所述的组合物,其中所述交联剂包含硫和二苯胍。
33. 根据权利要求31所述的组合物,其中所述交联剂包含在0.1和1.5phr之间的硫和在0和1.5phr之间的胍衍生物。
34. 根据权利要求30所述的组合物,其中所述硫给体为秋兰姆多硫化物。
35. 根据权利要求34所述的组合物,其中所述硫给体为四苄基秋兰姆二硫化物(TBzTD)。
36. 根据权利要求34所述的组合物,其中所述秋兰姆多硫化物的含量在0.1和15phr之间。
37. 根据权利要求36所述的组合物,其中所述秋兰姆多硫化物的含量在0.5和10phr之间。
38. 一种具有防刺穿层的可充气制品,所述层包含根据权利要求1至37任一项所述的组合物。
39. 根据权利要求38所述的制品,其中所述层具有大于0.3mm的厚度。
40. 根据权利要求39所述的制品,其中所述层具有在0.5mm和10mm之间的厚度。
41. 根据权利要求38至40任一项所述的制品,其中所述层沉积于所述可充气制品的内壁上。
42. 根据权利要求38至40任一项所述的制品,其中所述可充气制品为由橡胶制成的制品。
43. 根据权利要求42所述的制品,其中所述可充气制品为轮胎。
44. 根据权利要求38至40任一项所述的制品,其中所述层与气密层组合使用,由此形成自密封且气密的层合物。

45. 根据权利要求44所述的制品, 其中所述气密层基于丁基橡胶或热塑性苯乙烯弹性体。

用于轮胎物品的具有自密封性质的弹性体组合物

[0001] 本发明涉及具有自密封性质的组合物(自密封组合物),以及它们在任何类型的“可充气”制品,即根据定义为当用空气充入时采取其可用的形状的任何制品中作为防刺穿层的用途。

[0002] 本发明更特别地涉及这种组合物在可充气制品,特别是轮胎中用于密封由于使用中的穿孔而导致的可能的孔的用途。

[0003] 多年来,特别是,轮胎制造商已作出极大努力以发展对从最初使用配备充气型轮胎的车轮起就存在的问题的新的解决方法,所述问题即如何使得车辆在从一个或多个轮胎显著损失或完全损失压力时仍继续其行程。几十年来,备用轮胎被认为是唯一且通用的解决方法。然后在最近,与备用轮胎的可能的省略相关的相当大的优势已变得明显。提出了“高机动性”的概念。相关的技术使得有可能在刺穿或压力下降之后,根据待观察的某些限制,使用相同轮胎运行。这使得有可能例如在通常危险的条件下,驱动至破坏点而不必停止以安装备用轮胎。

[0004] 特别难以开发能够有可能实现这种目的的自密封组合物,所述自密封组合物根据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(即无任何外部干涉)轮胎的气密性。

[0005] 自密封层必须满足物理和化学性质的许多条件以能够被使用。特别地,自密封层必须在极广的操作温度范围内有效,在轮胎的整个寿命中都是如此。当穿孔物品仍然存在时,自密封层必须能够密封孔;当穿孔物品被除去时,自密封层必须能够填充在孔内并使轮胎气密。

[0006] 已经设计了很多解决方法,但是它们还不能真正地在车辆轮胎中配置,特别是因为在极端的操作温度条件下缺乏经时稳定性或缺乏有效性,或者由于难以制造和/或使用这些自密封组合物。

[0007] 因此,为了有助于保持良好的高温有效性,文献US-A-4 113 799(或FR-A-2 318 042)提供了一种组合物作为自密封层,所述组合物包含任选地在少部分热塑性苯乙烯弹性体的存在下的具有高分子量和低分子量的丁基橡胶(其是部分交联的)的组合。

[0008] 文献US-A-4 228 839提供了一种橡胶混合物作为轮胎自密封层,所述橡胶混合物包含在辐射时分解的第一聚合物材料(如聚异丁烯)和在辐射时交联的第二聚合物材料(优选丁基橡胶)。

[0009] 文献US-A-4 426 468就其本身而言还提供了一种基于具有极高分子量的交联丁基橡胶的轮胎自密封组合物。

[0010] 丁基橡胶的一个已知缺点在于,它们在较广温度范围内显示出显著的滞后损失(即高 $\tan\delta$ 水平),该缺点对自密封组合物本身具有大的滞后增加和轮胎滚动阻力的严重不利的影响。

[0011] 也已描述基于不饱和二烯弹性体(天然橡胶)的自密封组合物的相同类型的应用,特别是在专利US-A-4 913 209、US-A-5 085 942和US-A-5 295 525中。

[0012] 这些组合物的特征在于高含量的作为增粘剂(“增粘剂”)的烃类树脂(总是大于

100重量份/100份固体弹性体)和大量液态弹性体(异戊二烯)的组合存在。事实上,除了引入这种高树脂含量需要极长时间捏合弹性体基体的事实之外,这种高树脂含量也可损害滞后性,并因此损害轮胎的滚动阻力。另外,大量液体弹性体为组合物提供高流动性,但这是其他缺点的来源,所述其他缺点特别是在相对较高温(通常高于60°C)下的使用过程中(在使用某些轮胎过程中经常遇到)自密封组合物蠕变的风险。

[0013] 在本申请人公司的持续研究中,本申请人公司已发现一种具有自密封性质的新型组合物,其无需丁基橡胶或显著量的烃类树脂和液体弹性体。相比于现有技术的自密封组合物,该组合物在可充气制品中显示出改进的防刺穿性能。

[0014] 因此,根据第一主题,本发明涉及一种具有自密封性质的弹性体组合物,其可特别地用作可充气制品中的防刺穿层,所述组合物基于至少(phr意指重量份/100份固体弹性体):

[0015] -至少两种固体弹性体的掺合物,所述至少两种固体弹性体为称为“弹性体A”的聚丁二烯或丁二烯共聚物弹性体,以及称为“弹性体B”的天然橡胶或合成聚异戊二烯弹性体,弹性体A:弹性体B的重量比在10:90至90:10的范围内;

[0016] -在30和90phr之间的烃类树脂;

[0017] -0至小于30phr的填料。

[0018] 根据另一主题,本发明涉及一种未加工态(即非交联态)和固化态(即交联或硫化态)的可充气制品,其具有包含根据本发明的组合物的防刺穿层。

[0019] 优选地,本发明的可充气制品,特别是轮胎,还包含气密层,所述气密层与如上防刺穿层组合构成气密防刺穿层合物,当所述层合物设置于例如所述制品或轮胎的内壁上时,这是特别有利的。

[0020] 本发明特别地涉及旨在装配客运车辆(包括GT轿车)型机动车辆、SUV(运动型多用途)车辆、两轮车辆(特别是自行车或摩托车)、航空器、如选自货车、重型车辆(即地铁、公共汽车、重型道路运输车辆(卡车、拖拉机、拖车)或越野车辆)的工业车辆、如农业车辆或土木工程设备、或其他运输或搬运车辆的轮胎。

[0021] 根据如下的描述和实施例,以及涉及这些实施例的图1和2(其提供了简单的图示代表,而不遵守特定比例),本发明及其优点将易于理解:

[0022] -使用根据本发明的具有自密封性质的组合物的轮胎在径向截面上的一个实例(图1);

[0023] -可用于制造根据本发明的组合物的挤出-配混设备的实例(图2)。

[0024] I. 本发明的详细描述

[0025] I-1. 定义

[0026] 在本说明书中,除非明确相反指出,否则所述的所有百分数(%)均为重量%。

[0027] 此外,由表述“a至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(即不包括极限a和b),而由表述“a至b”表示的任何值的区间意指由“a”直至“b”的值的范围(即包括严格极限a和b)。

[0028] 缩写“phr”(法文缩写为“pce”)意指重量份/100份固态弹性体(如果存在数种固体弹性体,则为全部固体弹性体)。

[0029] 表述组合物“基于”应理解为通常意指组合物包含其各种组分的混合物和/或反应

产物,这些组分中的一些有可能能够(甚至旨在)在制造组合物的各个阶段过程中,例如在其可能的最终交联或硫化(固化)过程中至少部分地彼此进行反应。

[0030] “二烯”型的弹性体(或“橡胶”,两者被认为是同义的)应理解为以已知的方式意指至少部分(即均聚物或共聚物)得自二烯单体(即得自带有两个碳-碳双键(无论其为共轭的或非共轭的)的单体)的弹性体。

[0031] 这些二烯弹性体可分为两类,饱和的或不饱和的。在本专利申请中,“不饱和的”二烯弹性体应理解为意指至少部分得自共轭二烯单体,且得自共轭二烯的单元的含量大于30%(摩尔%)的二烯弹性体。因此,由于其降低的二烯源单元含量(总是小于15摩尔%)而可被描述为“饱和的”二烯弹性体,如丁基橡胶或EPDM型的二烯与 α -烯烃的共聚物,被排除在前述定义之外。最常见的不饱和型的二烯弹性体为选自如下的那些:聚丁二烯、天然橡胶、合成聚异戊二烯、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物。

[0032] I-2. 测量

[0033] I-2-A. 门尼粘度

[0034] 门尼粘度或塑性以已知的方式表征固体物质。使用如标准ASTMD1646(1999)中描述的振荡稠度计。根据如下原理进行门尼塑性测量:以未加工态(即固化之前)进行分析的样品在加热至给定温度(例如35°C或100°C)的圆柱形室中进行模制(成型)。在预热1分钟之后,转子以2转/分钟在测试试样内旋转,在旋转4分钟之后测量用于维持该运动的工作扭矩。门尼粘度(ML 1+4)以“门尼单位”(MU,1MU=0.83牛顿·米)表示。

[0035] I-2-B. 布鲁克菲尔德(Brookfield)粘度

[0036] 布鲁克菲尔德粘度以已知的方式表征液体物质。根据布鲁克菲尔德方法的表观粘度根据欧洲和国际标准EN ISO 2555(1999)在给定温度下(例如在65°C下)进行测量。以适用于所测量的粘度范围(根据标准EN ISO 2555的附录A)的转子数(1至7),在优选等于10或20min⁻¹的旋转频率下,使用例如A型(例如RVT型)粘度计或B型(例如HAT型)粘度计。

[0037] I-2-C. 弹性体的宏观结构

[0038] 弹性体(无论其为液态或固态)的宏观结构(M_w、M_n和PI)和摩尔质量分布是本领域技术人员已知的特性,其可特别地得自弹性体的供应商,此外可通过常规技术,如GPC(凝胶渗透色谱法)或SEC(尺寸排阻色谱法)测得。

[0039] 概括而言,例如,SEC分析在于通过填充多孔凝胶的柱子根据大分子的尺寸而分离溶液中的大分子;分子取决于它们的流体力学体积而被分离,最大的首先被洗脱。待分析的样品预先简单地以1克/升的浓度溶解于适当的溶剂(例如四氢呋喃)中。然后在注入仪器之前,将溶液过滤通过例如孔隙率为0.45 μ m的过滤器。所用的仪器例如“Waters Alliance”色谱线。洗脱溶剂例如四氢呋喃,流量为0.7ml/min,体系的温度为35°C。例如使用串联的一组4根“Waters”柱(名称为“Styragel HMW7”、“Styragel HMW6E”和两根“Styragel HT6E”)。聚合物样品溶液的注入体积例如100 μ l。检测器为差示折光计(例如“Waters 2410”),其可配备用于利用数据的相关软件(例如“Waters Millennium”)。使用具有覆盖待分析的质量范围的已知摩尔质量,并具有低PI(小于1.2)的一系列商用聚苯乙烯标样进行Moore校正。重均摩尔质量(M_w)、数均摩尔质量(M_n)和多分散指数(PI=M_w/M_n)由记录的数据推断(摩尔质量的质量分布曲线)。

[0040] I-2-D. 烃类树脂的宏观结构

[0041] 宏观结构(Mw、Mn和PI)如以上对于弹性体所述通过SEC进行确定:溶剂四氢呋喃,温度35°C,浓度1克/升,流量1ml/min,溶液在注入(100 μ l)之前过滤通过孔隙率为0.45 μ m的过滤器;使用聚苯乙烯标样进行的Moore校正;串联的一组3根“Waters”柱(“Styragel HR4E”、“Styragel HR1”和“Styragel HR 0.5”),通过可配备操作软件(例如“Waters Millennium”)的差示折光计(例如“Waters 2410”)进行检测。

[0042] 因此,本申请中所示的所有摩尔质量的值均相对于由苯乙烯标样所产生的校正曲线。所有玻璃化转变温度(“Tg”)的值均根据标准ASTM D3418(1999)通过DSC(差示扫描量热法)以已知的方式进行测量。

[0043] I-3. 本发明的组合物

[0044] 因此,根据本发明的具有自密封性质的未处理态(即非交联态)和固化态(即交联或硫化态)的组合物是弹性体组合物,所述弹性体组合物至少基于至少两种特定固体不饱和二烯弹性体A和B的掺合物和在30和90phr之间的作为增塑剂的烃类树脂。其具有另一必要特性:不含填料,或至多包含小于30phr的这种任选的填料。

[0045] I-3-A. 弹性体A和B的掺合物

[0046] 本发明的组合物的第一必要特性在于包含优选作为主要弹性体的至少两种固体弹性体的掺合物(或“混合物”):

[0047] (i)称为“弹性体A”的至少一种(亦即一种或多种)聚丁二烯或丁二烯共聚物,和

[0048] (ii)称为“弹性体B”的至少一种(亦即一种或多种)天然橡胶或合成聚异戊二烯。

[0049] 作为聚丁二烯,可特别地提及1,2-单元含量为4至80%之间的那些聚丁二烯或顺式-1,4-含量大于80%的那些聚丁二烯。作为丁二烯共聚物,可特别地提及丁二烯-苯乙烯共聚物(SBR)、丁二烯-异戊二烯共聚物(BIR)或苯乙烯-丁二烯-异戊二烯共聚物(SBIR)。如下是特别合适的:苯乙烯含量为5至50重量%之间,更特别地为20至40重量%之间,丁二烯部分的1,2-键含量为4至65%之间,且反式-1,4-键含量为20至80%之间的SBR共聚物、异戊二烯含量为5至90重量%之间且Tg为-40°C至-80°C的BIR共聚物、苯乙烯含量为5至50重量%之间,更特别地为10至40重量%之间,异戊二烯含量为15至60重量%之间,更特别地为20至50重量%之间,丁二烯含量为5至50重量%之间,更特别地为20至40重量%之间,丁二烯部分的1,2-单元含量为4至85%之间,丁二烯部分的反式-1,4-单元含量为6至80%之间,异戊二烯部分的1,2-加上3,4-单元含量为5至70%之间,且异戊二烯部分的反式-1,4-单元含量为10至50%之间的SBIR共聚物,以及更通常地Tg为-20°C至-70°C之间的任何SBIR共聚物。

[0050] 更优选地,弹性体A为丁二烯均聚物,亦即聚丁二烯,该聚丁二烯优选地具有大于90%,更优选大于95%的顺式-1,4-键含量(摩尔%)。

[0051] 弹性体B为天然橡胶或合成聚异戊二烯;在这些合成聚异戊二烯中优选使用顺式-1,4-聚异戊二烯,优选顺式-1,4-键含量(摩尔%)大于90%,更优选大于95%,特别是大于98%的那些。

[0052] 上述弹性体A和B可为,例如嵌段、无规、序列或微序列弹性体,并可在分散体中或在溶液中制得;它们可为偶联的和/或星形支化的和/或例如用偶联剂和/或星形支化试剂或官能化试剂支化或官能化的。对于用炭黑进行偶联,可提及例如包含C-Sn键的官能团或者胺化官能团,例如二苯甲酮;对于用增强无机填料(如二氧化硅)进行偶联,可提及例如硅烷醇官能团或具有硅烷醇封端(例如在US 6 013 718中所述)的聚硅氧烷官能团、烷氧基硅

烷基团(例如在US 5 977 238中所述)、羧基基团(例如在US 6 815 473或US 2006/0089445中所述)或聚醚基团(例如在US 6 503 973中所述)。也可提及环氧化型的弹性体(如SBR、BR、NR或IR)作为这种官能化弹性体的其他实例。

[0053] 根据本发明的优选的实施方案,弹性体A:弹性体B的重量比优选在20:80至80:20的范围内,更优选在30:70至70:30的范围内,特别是40:60至60:40的范围内。

[0054] 与单独使用天然橡胶或单独使用聚丁二烯相比,根据不同的特定目标应用,特别是在低温(特别是低于0°C的温度)下的使用过程中,在两个弹性体A和B的所述各个浓度范围内观察到在自密封性质和操作温度方面的最好折衷。

[0055] 弹性体A和B根据定义为固体。与液体相反,固体应理解为意指仅在重力作用下和环境温度(23°C)下,最迟在24小时之后不能最终呈现其存在的容器的形状的任何物质。

[0056] 与可任选地用作本发明的组合物中的液体增塑剂的液体类型的弹性体相反,弹性体A和B及其掺合物的特征在于极高的粘度:其在未加工态(即非交联态)下在100°C下测量的门尼粘度ML(1+4)优选大于20,更优选大于30,更特别地在30和130之间。

[0057] 根据另一可能的定义,固体弹性体也理解为意指具有高摩尔质量的弹性体,即通常显示大于100000克/摩尔的数均摩尔质量(M_n)的弹性体;优选地,在这种固体弹性体中,摩尔质量分布区域(通过SEC测得)的至少80%,更优选至少90%位于100000克/摩尔以上。

[0058] 优选地,弹性体A和B的每一个的数均摩尔质量(M_n)在100 000和5 000 000克/摩尔之间,更优选在150 000和4 000 000克/摩尔之间;特别地,其在200 000和3 000 000克/摩尔之间,更特别地在200 000和1 500 000克/摩尔之间。优选地,对于弹性体A,其多分散指数 $PI(M_w/M_n)$ 在1.0和10.0之间,更特别地在1.0和3.0之间,对于弹性体B,其多分散指数 $PI(M_w/M_n)$ 在3.0和8.0之间。

[0059] 根据本说明书并取决于本发明的组合物的特定目标应用,本领域技术人员将知道如何调节弹性体A和B的平均摩尔质量和/或摩尔质量分布。根据本发明的一个特定实施方案,本领域技术人员可例如选择较广的摩尔质量分布。如果本领域技术人员希望有利于自密封组合物的流动性,则其可转而倾向于低摩尔质量的比例。根据可与之前的实施方案结合或不结合的另一特定实施方案,本领域技术人员也可转而倾向于中间摩尔质量的比例,以为了优化组合物的自密封(填充)作用。根据另一特定实施方案,本领域技术人员可转而倾向于高摩尔质量的比例,以为了增加自密封组合物的机械强度。

[0060] 可例如通过配混不同的起始二烯弹性体(弹性体A和/或弹性体B)得到这些不同的摩尔质量分布。

[0061] 根据本发明的优选的实施方案,固体弹性体A和B的上述掺合物构成了存在于本发明的自密封组合物中的仅有的固体弹性体,亦即两种弹性体A和B的总含量为100phr;换言之,弹性体A和弹性体B的含量因此各自在10至90phr,优选20至80phr,更优选30至70phr,特别是40至60phr的范围内。

[0062] 根据本发明的另一个特定的实施方案,当弹性体A和B的掺合物不构成本发明的组合物的仅有的固体弹性体时,所述掺合物优选构成本发明的组合物中以重量计的主要固体弹性体;更优选地,两种弹性体A和B的总含量大于50phr,更优选大于70phr,特别是大于80phr。

[0063] 因此,根据本发明的特定实施方案,弹性体A和B的掺合物可与作为较少(以重量

计)组分的其他(固体)弹性体组合,无论这些弹性体是不饱和或饱和二烯弹性体(例如丁基弹性体)或是不同于二烯弹性体的弹性体,例如热塑性苯乙烯弹性体(称为“TPS”),所述热塑性苯乙烯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/异丁烯/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)和苯乙烯/乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯(SEEPS)嵌段共聚物以及这些共聚物的混合物。

[0064] 令人惊讶地,已证实,在添加在所推荐的窄范围内的热塑性烃类树脂之后,不含填料(或具有极低含量的填料)的上述弹性体A和B的掺合物能够实现有效自密封组合物的功能,如下文详细解释的原因。

[0065] I-3-B. 烃类树脂

[0066] 自密封组合物的第二必要成分为烃类树脂。

[0067] 如本领域技术人员已知,根据定义,名称“树脂”在本专利申请中被保留为在环境温度(23°C)下为固体的化合物,这与液体增塑化合物(如油)不同。

[0068] 烃类树脂是本领域技术人员公知的基本上基于碳和氢的聚合物,其可特别地在聚合物基体中用作增塑剂或增粘剂。它们在所用的含量下本质上与它们所旨在用于的聚合物组合物可混溶(即可相容),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,该作品的第5章涉及它们的应用,特别是在轮胎橡胶领域中的应用(5.5. “Rubber Tires and Mechanical Goods”)。它们可为脂族、脂环族、芳族、氢化芳族,脂族/芳族型,即基于脂族和/或芳族单体。它们可为天然的或合成的,并可为或可不为油-基的(如果为油-基的情况,则它们也称为石油树脂)。它们的T_g优选高于0°C,特别是高于20°C(通常在30°C至95°C之间)。

[0069] 以已知的方式,就烃类树脂常常在加热时软化并可因此被模制而言,这些烃类树脂也可描述为热塑性树脂。它们也可通过软化点或软化温度定义,在软化点或软化温度下,例如粉末形式的产品粘附在一起;通常对于树脂,该数据往往代替极差定义的熔点。烃类树脂的软化温度通常比其T_g值高大约50至60°C。

[0070] 在本发明的组合物中,树脂的软化温度优选高于40°C(特别是40°C至140°C之间),更优选高于50°C(特别是50°C至135°C之间)。

[0071] 所述树脂以30至90phr之间(以重量计)的含量使用。在30phr以下,由于组合物过高的硬度,防刺穿性能经证实为不足的,而在90phr以上,除了在高温(通常高于70°C)下性能被损害的风险之外,存在暴露于对材料不足的机械强度。由于这些原因,树脂含量优选为40至80phr之间,更优选至少等于45phr,特别地在45至75phr范围内。

[0072] 根据本发明的一个优选实施方案,烃类树脂显示出如下特性中的至少任何一个特性,更优选显示出所有如下特性:

[0073] -高于25°C的T_g;

[0074] -高于50°C(特别地为50°C至135°C之间)的软化点;

[0075] -400至2000克/摩尔之间的数均摩尔质量(M_n);

[0076] -小于3的多分散指数(PI)(提示PI=M_w/M_n,M_w为重均摩尔质量)。

[0077] 更优选地,该烃类树脂显示出如下特性中的至少任何一个特性,更优选显示出所

有如下特性：

[0078] -25°C至100°C之间(特别地为30°C至90°C之间)的T_g；

[0079] -高于60°C,特别地为60°C至135°C之间的软化点；

[0080] -500至1500克/摩尔之间的平均质量M_n；

[0081] -小于2的多分散性指数PI。

[0082] 根据标准ISO 4625(“环和球”法)测量软化点。宏观结构(M_w、M_n和PI)通过在本专利申请的引言中所述的空间排阻色谱法(SEC)进行确定。

[0083] 作为这种烃类树脂的实例,可提及选自如下的那些: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、萘烯/酚均聚物或共聚物树脂、C₅馏分均聚物或共聚物树脂、C₉馏分均聚物或共聚物树脂、 α -甲基苯乙烯均聚物或共聚物树脂,和这些树脂的混合物。在如上共聚物树脂中,更特别地提及选自如下的那些:(D)CPD/乙烯基芳族共聚物树脂、(D)CPD/萘烯共聚物树脂、(D)CPD/C₅馏分共聚物树脂、(D)CPD/C₉馏分共聚物树脂、萘烯/乙烯基芳族共聚物树脂、萘烯/酚共聚物树脂、C₅馏分/乙烯基芳族共聚物树脂,和这些树脂的混合物。

[0084] 术语“萘烯”在本文以已知的方式结合了 α -蒎烯、 β -蒎烯和苧烯单体;优选使用苧烯单体,该化合物以已知的方式以三种可能的异构体的形式存在:L-苧烯(左旋对映体)、D-苧烯(右旋对映体)或二戊烯(右旋和左旋对映体的外消旋物)。例如,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、羟基苯乙烯、乙烯基均三甲基苯、二乙烯基苯、乙烯基萘,或得自C₉馏分(或者更通常地得自C₈至C₁₀馏分)的任何乙烯基芳族单体适合作为乙烯基芳族单体。

[0085] 更特别地,可提及选自如下的树脂:(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,和这些树脂的混合物。

[0086] 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、对于C₅馏分/苯乙烯树脂或C₅馏分/C₉馏分树脂由Neville Chemical Company以名称“Super Nevtec”出售,由Kolon以名称“Hikorez”出售或由Exxon Mobil以名称“Escorez”出售,或者由Struktol以名称“40MS”或“40NS”出售(芳族和/或脂族树脂的混合物)。

[0087] I-3-C. 填料

[0088] 本发明的组合物具有不含填料或包含极少量填料(即包含0至小于30phr的至少一种(即一种或多种)这种任选的填料)的另一必要特性。

[0089] 在本文中填料应理解为意指任何类型的填料,无论其为增强的(通常具有重均尺寸优选小于500nm,特别是20至200nm之间的纳米粒子)或者为非增强的或为惰性的(通常具有重均尺寸大于1 μ m,例如为2至200 μ m之间的微米粒子)。

[0090] 这些增强或非增强填料基本上仅有在以为最终组合物提供尺寸稳定性,即最小机械强度。优选将更少的填料成比例地置于组合物中,因为已知填料对于弹性体(特别是二烯弹性体,如天然橡胶或聚丁二烯)为增强的。

[0091] 过高的量,特别是大于30phr,导致不再可能获得最小的所需挠性、变形性和蠕变能力。由于这些原因,本发明的组合物优选包括0至小于20phr,更优选0至小于10phr的填

料。

[0092] 作为本领域技术人员已知为增强的填料的实例,特别地提及炭黑或增强无机填料(如二氧化硅),或这两类填料的掺合物。

[0093] 所有炭黑适合作为炭黑,例如特别是常规用于轮胎中的炭黑。在常规用于轮胎中的炭黑中,可例如提及300、600、700或900级(ASTM)的炭黑(例如N326、N330、N347、N375、N683、N772或N990)。二氧化硅(SiO_2)型高分散性矿物填料,特别是显示小于 $450\text{m}^2/\text{g}$,优选30至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅特别适合作为增强无机填料。

[0094] 作为本领域技术人员已知为非增强的或惰性的填料的实例,可特别地提及灰分(即燃烧残余物)、天然碳酸钙(白垩)或合成碳酸钙的微粒、合成硅酸盐或天然硅酸盐(如高岭土、滑石、云母)、研磨二氧化硅、氧化钛、氧化铝或铝硅酸盐。作为层状填料的实例,也可提及石墨粒子。着色填料或例如由颜料着色的填料可有利地用于取决于所需的颜色而将组合物着色。

[0095] 填料以何种物理状态提供并不重要,无论其为粉末、微球、颗粒、珠粒的形式还是任何其他适当的致密化形式。当然,填料也可理解为意指不同的增强和/或非增强填料的混合物。

[0096] 根据本说明书,本领域技术人员将能够调节本发明的组合物的填料含量以获得所需的性质水平,并能够调节配方以适合设想的特定应用。

[0097] 根据本发明的一个特定的有利实施方案,如果增强填料存在于本发明的组合物中,则其含量优选小于5phr(即0至5phr之间),特别地小于2phr(即0至2phr之间)。这种含量已证实特别有利于本发明的组合物的制造方法,并同时为自密封组合物提供优良的自密封性能。特别地当涉及炭黑时,更优选地使用0.5至2phr之间的含量。

[0098] I-3-D. 各种添加剂

[0099] 如上所述的基本成分(即弹性体A和B的掺合物、增塑烃类树脂和任选的填料)本身就足以使本发明的组合物完全实现其对于可充气制品(其中使用本发明的组合物)的防刺穿功能。

[0100] 特别地,其无需存在液体增塑剂,例如液体弹性体,如已在本描述的引言中所述,当大量使用这种增塑剂时,所述液体增塑剂可损害流动性质,并因此可在相对高温下使用时导致组合物的过大蠕变的风险。

[0101] 然而,根据本发明的一个特定实施方案,取决于特定的目标应用,在某些情况中可能有用的是使用少量(以优选小于60phr的含量)的液体增塑剂(在 23°C 下为液体),所述液体增塑剂称为“低 T_g ”增塑剂,其作用是通过稀释二烯弹性体基体和烃类树脂而软化基体,由此特别地改进“冷”自密封性能(即通常对于小于 0°C 的温度);根据定义其 T_g 小于 -20°C ,优选小于 -40°C 。

[0102] 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,更通常地已知其对弹性体(特别是二烯弹性体)的增塑性质的任何液体增塑剂均可使用。在环境温度(23°C)下,或多或少粘性的这些增塑剂或这些油为液体,特别地与在环境温度下本质上为固体的烃类树脂相反。

[0103] 概括而言,与固体相反,液体应理解为意指仅在重力作用下和环境温度(23°C)下,最迟在24小时之后能够最终呈现其所在的容器的形状的任何物质。

[0104] 与固体弹性体相反,液体增塑剂和弹性体(即具有低摩尔质量)的特征在于极低的粘度:优选地,它们在65°C下测得的布鲁克菲尔德粘度小于2 000 000cP(cP意指厘泊;1cP等于1mPa.s),更优选小于1 500 000cP;其特别地为200至1 000 000cP之间,通常,对于液体弹性体,为2000至1 000 000cP之间。

[0105] 根据另一可能的定义,液体弹性体也理解为意指数均摩尔质量(M_n)小于100 000克/摩尔的弹性体;优选地,在这种液体弹性体中,摩尔质量分布区域(通过SEC测得)的至少80%,更优选至少90%位于100 000克/摩尔以下。

[0106] 特别合适的是数均摩尔质量(M_n)为400至90 000克/摩尔之间,更通常地为800至90 000克/摩尔之间的液体弹性体(例如以液体BR、液体SBR、液体IR或液体解聚的天然橡胶的形式),如例如在上述专利文献US 4 913 209、US 5 085 942和US 5 295 525中所述的。如果液体二烯弹性体(例如液体NR、液体IR或液体BR)用作增塑剂,则其可任选地例如通过起始固体弹性体的适当的(热)机械加工(通过链断裂的解聚)而原位(即在本发明的组合物的实际制造过程中)产生。也可使用这些液体弹性体与油的混合物,如下所述。

[0107] 增量油,特别是选自如下的那些增量油也是合适的:聚烯烃油(即得自烯烃、单烯烃或二烯烃的聚合,例如聚乙二醇型或聚丙二醇型)、链烷油、环烷油(具有低粘度或高粘度,氢化的或非氢化的)、芳族或DAE(馏分芳族提取物)油、MES(中度提取溶剂化物)油、TDAE(经处理的馏分芳族提取物)油、矿物油、植物油(和它们的低聚物,例如棕榈油、菜籽油、豆油或向日葵油)和这些油的混合物。

[0108] 根据一个特定实施方案,例如使用聚丁烯型的油,特别是聚异丁烯(缩写为“PIB”)油,相比于测试的其他油,特别是相比于链烷型常规油,其已显示出性质的优良折中。举例而言,PIB油特别地由Univar以名称“Dynapak Poly”(例如“Dynapak Poly 190”)出售,以及由BASF以名称“Glissopal”(例如“Glissopal 1000”)或“Oppanol”(例如“Oppanol B12”)出售;链烷油例如由Exxon以名称“Telura 618”出售,或由Repsol以名称“Extensol 51”出售。

[0109] 醚、酯、磷酸酯或磺酸酯增塑剂,更特别地选自酯和磷酸酯的那些增塑剂也适合作为液体增塑剂。作为优选的磷酸酯增塑剂,可提及包含在12和30个之间的碳原子的那些,例如磷酸三辛酯。作为优选的酯增塑剂,可以特别地提及选自如下的化合物:偏苯三酸酯、均苯四酸酯、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、甘油三酯以及这些化合物的混合物。在如上三酯中,作为优选的甘油三酯,可提及主要(超过50重量%,更优选超过80重量%)由不饱和 C_{18} 脂肪酸(即选自油酸、亚油酸、亚麻酸和这些酸的混合物的脂肪酸)组成的那些。更优选地,无论是合成源或天然源(例如向日葵植物油或菜籽植物油的情况),所用的脂肪酸由超过50重量%、更优选超过80重量%的油酸组成。具有高油酸含量的这些三酯(三油酸酯)在轮胎胎面中作为增塑剂是公知的,它们已经描述于例如申请WO 02/088238(或US 2004/0127617)中。

[0110] 除了液体弹性体之外的液体增塑剂的数均摩尔质量(M_n)优选为400至25 000克/摩尔之间,更优选800至10 000克/摩尔之间(通过SEC测得,如对于烃类树脂所述)。对于过低的 M_n 质量,存在增塑剂移出组合物外的风险,而过高的质量可导致组合物的过硬。已证实1000至4000克/摩尔之间的 M_n 质量对于目标应用,特别是对于在轮胎中使用构成优良的折中。

[0111] 总之,液体增塑剂优选选自液体弹性体、聚烯烃油、环烷油、链烷油、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、磺酸酯增塑剂以及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、植物油和这些化合物的混合物。

[0112] 根据说明书和如下实施例,本领域技术人员将能够取决于液体增塑剂的性质和使用本发明的组合物的特定条件(特别是本发明的组合物旨在使用的可充气制品)而调节液体增塑剂的量。

[0113] 优选地,液体增塑剂的含量在5至40phr范围内,更优选在10至30phr范围内。在所述最小值以下,则存在弹性体组合物显示出对于某些应用过高的硬度的风险,而在所推荐的最大值以上,则产生组合物的不足内聚力和自密封性质的恶化的风险。

[0114] 通常可以以少量(优选小于20phr,更优选小于15phr的含量)将各种其他添加剂加入至上述组分,所述各种其他添加剂例如保护剂(如UV稳定剂、抗氧化剂或抗臭氧剂、各种其他稳定剂)或可有利地用于着色本发明的组合物的着色剂。根据目标应用,可任选地加入短纤维或浆料形式的纤维以为组合物提供更大的内聚力。

[0115] 根据本发明的一个优选的实施方案,组合物另外包含交联剂,所述交联剂可由一种或多种化合物组成。该交联剂优选为基于硫或硫给体的交联剂。换言之,该交联剂为“硫化”剂。

[0116] 根据一个优选的实施方案,硫化剂包含硫和作为硫化活化剂的胍衍生物,亦即取代的胍。取代的胍是本领域技术人员公知的(例如参见WO 00/05300):作为非限制性的例子,可提及N,N'-二苯胍(缩写为“DPG”)、三苯胍或二(邻-甲苯基)胍。优选使用DPG。硫含量例如在0.1和1.5phr之间,特别地在0.2和1.2phr之间(特别地在0.2和1.0phr之间),胍衍生物本身的含量在0和1.5phr之间,特别地在0和1.0phr之间(特别地在0.2至0.5phr的范围内)。

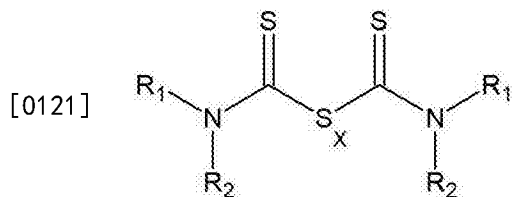
[0117] 所述交联剂或硫化剂不需要存在硫化促进剂。根据一个优选的实施方案,组合物因而可不包含这种促进剂,或者至多可包含小于1phr,更优选小于0.5phr的这种促进剂。

[0118] 然而,通常,如果使用这种促进剂,作为实例可提及能够在硫的存在下用作二烯弹性体的硫化促进剂的任何化合物(“主”促进剂或“次”促进剂),特别是噻唑型促进剂和它们的衍生物、次磺酰胺、秋兰姆、二硫代氨基甲酸酯、二硫代磷酸酯、硫脲和黄原酸酯型的促进剂。作为这种促进剂的实例,可特别提及如下化合物:2-巯基苯并噻唑基二硫化物(缩写为“MBTS”)、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”)、1-苯基-2,4-二硫代缩二脲(“DTB”)、二丁基二硫代磷酸锌(“ZBPD”)、2-乙基己基二硫代磷酸锌(“ZDT/S”)、双[0,0-二(2-乙基己基)硫代磷酰基]二硫化物(“DAPD”)、二丁基硫脲(“DBTU”)、异丙基黄原酸锌(“ZIX”)和这些化合物的混合物。根据另一有利的实施方案,如上硫化体系可不含锌或氧化锌(已知为硫化活化剂),或至多可包含小于1phr,更优选小于0.5phr的锌或氧化锌。

[0119] 根据本发明的另一优选实施方案,所述硫化试剂包括硫给体。这种硫给体的量优选地调节为0.5至15phr之间,更优选为0.5至10phr之间(特别是1至5phr之间),特别是从而获得如上所述的优选的等价硫含量。

[0120] 硫给体是本领域技术人员公知的;可特别地提及秋兰姆多硫化物,其为已知的硫

化促进剂,并具有式(I):



[0122] 其中:

[0123] $-x$ 为等于或大于2,优选在2至8范围内的数字(整数,或在多硫化物混合物的情况中为小数);

[0124] $-R_1$ 和 R_2 相同或不同,并表示烃基,所述烃基优选选自具有1至6个碳原子的烷基、具有5至7个碳原子的环烷基,或具有6至10个碳原子的芳基、芳烷基或烷芳基。

[0125] 在上式(I)中, R_1 和 R_2 可形成包含4至7个碳原子的二价烃基。

[0126] 这些秋兰姆多硫化物更优选选自四苄基秋兰姆二硫化物(“TBzTD”)、四甲基秋兰姆二硫化物(“TMTD”)、双五亚甲基秋兰姆四硫化物(“DPTT”),和这些化合物的混合物。更优选使用TBzTD,特别是以如上所述的对于硫给体的优选含量(即,0.1至15phr之间,更优选0.5至10phr之间,特别是1至5phr之间)使用TBzTD。

[0127] 除了上述固体弹性体和其它添加剂之外,本发明的组合物还可包含相对于固体弹性体A和B的掺合物优选为较少重量分数的除弹性体之外的固体聚合物,例如热塑性聚合物。

[0128] I-4. 自密封组合物的制备

[0129] 上述组合物可通过任何适当的方式制得,例如通过在桨叶混合器、开炼机或配混螺杆挤出机中配混和/或捏合,直至获得其各种组分的紧密均匀混合物。

[0130] 然而,可能存在如下制造问题:在不存在填料,或至少不存在显著量的填料时,本发明的组合物显示出弱的内聚力。该内聚力的缺乏可使得进一步源于相对高含量的增粘树脂的存在的组合物的粘性不被补偿,且所述组合物的粘性占优势。于是这导致对使用的配混设备的不利的粘性结合的风险,这在工业加工条件下是不可接受的。

[0131] 为了克服如上问题,当本发明的组合物包含交联剂时,其可优选根据包括如下阶段的方法制得:

[0132] a)在第一个步骤中,在称为“热配混温度”(或“第一温度”)的温度下或至多“热配混温度”的温度下,通过在混合器中混合各个组分而制备包含至少固体弹性体A和B的掺合物和在30和90phr之间的烃类树脂的母料,所述“热配混温度”大于烃类树脂的软化点;

[0133] b)然后在第二个步骤中,将全部或至少50重量%的交联剂掺入所述母料中,在同一混合器或不同混合器中混合所有物质。

[0134] 当然,如上热配混温度是可原位测量的母料的温度,而不是混合器本身的设定温度。

[0135] “母料”或“中间组合物”应理解为意指至少弹性体基体(在此情况中,所述两种弹性体A和B)与烃类树脂的混合物,其为最终备用自密封组合物的前体混合物。各种添加剂可任选地掺入所述母料中,无论这些添加剂旨在用于母料本身(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。

[0136] 所述母料可在任何配混设备中,特别是在桨叶混合器、开炼机、挤出机或能够充分

混合或捏合所述母料的各个组分直至获得所述组分的均匀紧密混合物的任何混合器中进行制造。优选地,使用具有或不具有定螺距,能够以已知的方式引入所形成的混合物(至少二烯弹性体和树脂)的显著剪切的配混螺杆挤出机。

[0137] 在最初阶段,即在与弹性体接触之前,树脂可以以固态或液态存在。优选地,为了更好地配混,使固体弹性体A和B与液态的烃类树脂接触。对此来说,将树脂加热至高于其软化点的温度是足够的。根据使用的烃类树脂的类型,热配混温度优选在大于70°C,更优选在大于90°C,例如在100°C和150°C之间。

[0138] 为了母料的最佳配混,优选将烃类树脂在压力下以液态注入混合器中。

[0139] 根据与如上结合或不结合的另一优选实施方案,所述热配混阶段(a)在排除氧下进行。在树脂完全熔化的温度下在压力下注入树脂具有如下优点:向混合器的配混室中引入更机械稳定和化学稳定的脱气树脂。

[0140] 掺入全部或部分交联剂的阶段(b)可在与之前的阶段(a)相同的混合器(优选为配混螺杆挤出机)中进行,或者在另一类型的混合器(例如另一配混螺杆挤出机或双辊开炼机型的外部混合器)中进行。

[0141] 根据一个优选实施方案,特别是当使用双辊开炼机型的外部混合器时,阶段(b)在最大温度或至多最大温度下进行,以限制母料对配混设备的过多不利的粘性结合的风险,所述最大温度保持低于树脂的软化点。因此,取决于所用的烃类树脂的类型,阶段(b)的配混温度优选低于50°C,更优选为20°C至40°C之间。

[0142] 根据另一特定实施方案,独立于树脂的软化点,无论用于阶段(b)的配混设备为何即是如此,阶段(b)在最大温度或至多最大温度下进行,所述最大温度保持低于130°C,优选低于100°C,特别是低于80°C。

[0143] 如果需要,可将冷却母料的中间阶段插入上述阶段(a)和(b)之间,以在开始阶段(b)之前使母料温度达到所需值,而无论目标温度是低于树脂的软化点,或是目标温度独立地低于130°C,优选低于100°C,特别是低于80°C,所述中间阶段在将全部或部分交联剂引入之前制得的母料(阶段(b))之前。

[0144] 当使用填料,如炭黑时,所述填料在阶段(a)过程中(即与弹性体A和B和烃类树脂同时)引入,或者阶段(b)过程中(即与交联剂同时)引入。已发现,优选在0.5至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,以及其最终的可挤出性。

[0145] 任选的液体增塑剂可“热的”(即在高于树脂的软化点的温度下)或在较低温度下,在所述方法的阶段中的任何一个的过程中,特别是在制造母料本身的阶段(a)的过程中(在此情况中,在将烃类树脂掺入弹性体A和B的掺合物中之前、过程中或之后),或者例如在制造母料之后(在此情况中,在添加交联剂之前、过程中或之后,甚至在最终形成(挤出)本发明的组合物的过程中)在任何时间全部或部分地掺入。

[0146] 根据一个特定实施方案,在制造母料的阶段(a)的过程中,更优选地在此情况中与烃类树脂同时或在引入烃类树脂之后,引入例如至少部分的所述液体增塑剂。根据一个有利的实施方案,可在将烃类树脂和液体增塑剂的混合物掺入固体弹性体基体之前,制得烃类树脂和液体增塑剂的混合物。

[0147] 根据另一特定实施方案,在掺入交联剂的阶段(b)的过程中例如引入至少部分的所述液体增塑剂。

[0148] 根据另一特定实施方案,可在阶段(b)之后的阶段(c)过程中,即在掺入交联剂之后,在与阶段(b)相同的混合器或不同的混合器中(例如配混螺杆挤出机或双辊开炼机型的外部混合器)掺入全部或部分的所述液体增塑剂。所述掺入有可能在同一外部混合器上,但可能有利的是使用配混螺杆挤出机,向所述配混螺杆挤出机首先引入得自阶段(b)的混合物并随后引入液体增塑剂,这种配混螺杆挤出机配备其中施加强剪切的区域,并因此产生最终自密封组合物的可能良好均化。

[0149] 根据另一特定实施方案,如果不是将全部交联剂在阶段(b)过程中引入,则可在阶段(a)中或在上述另外的阶段(c)中引入该交联剂的剩余部分。

[0150] 还有可能仅使用一个设备连续进行制造本发明的组合物的所有阶段,所述一个设备为配混螺杆挤出机,其配备沿着配混室以偏置方式定位的用于引入和计量各种成分的装置,并具有适当的均化区域和适于所制得的半成品的模头。

[0151] 在离开阶段(b)或任选地离开上述阶段(c)时,本发明的组合物的制造完成;本发明的组合物以本身已知的方式,例如通过挤出通过具有适合于所选半成品(相对较宽的橡胶层、窄条带或能够直接用于组装轮胎坯料的成型元件或者可随后在挤出设备中再利用的条带)的尺寸的模头而在尺寸上形成。

[0152] 已证实这种方法特别适合在就工业角度而言可接受的加工条件下快速制造根据本发明的组合物,该组合物有可能包含相对较高含量的烃类树脂而无需特别地使用液态弹性体作为增塑剂。

[0153] 制备母料的阶段(a)优选在例如以简单的方式图示于图2中的配混螺杆挤出机中进行。

[0154] 该图2显示了配混螺杆挤出机(20),其基本上包括挤出螺杆(例如单螺杆)(21)、用于弹性体A和B的掺合物(固体)的第一计量泵(22)和用于树脂(固体或液体)和任选地液体增塑剂的第二计量泵(23)。如果已经预先混合在一起,弹性体A和弹性体B可通过单个计量泵引入,或者可通过两个分别的计量泵分别引入(为简单起见,图2中仅示出一个)。同样地,如果已经预先混合,烃类树脂和任选的液体增塑剂本身也可通过单个计量泵引入,或者可通过两个分别的计量泵分别引入(图2中仅示出一个)。计量泵(22、23)使得有可能增加压力,并同时保持对计量的控制和材料的初始特性、计量(弹性体和树脂)和配混功能的分开,以及提供对过程的更好控制。

[0155] 由挤出螺杆推动的产物在由螺杆的旋转提供的极强剪切下紧密混合,由此前进经过混合器,例如直至“切碎机-均化器”部件(24),在该区域的出口处在箭头(F)的方向上前进的由此获得的最终母料(25)最终被挤出通过模头(26),所述模头有可能将产品挤出为所需尺寸。

[0156] 根据一个特定实施方案,可能有利的是保持“切碎机-均化器”部件在较低温度下而不是保持挤出螺杆的温度,例如在40°C至60°C之间的温度下,这是为了限制母料的粘性,并因此改进母料的机械加工和均匀性。

[0157] 举例而言,待使用的由此挤出的母料可随后例如在双辊开炼机型的外部混合器上转移并冷却,以引入交联剂(所有交联剂或至少50重量%的交联剂)和任选的填料;在所述双辊开炼机型的外部混合器内的温度优选保持低于树脂的软化点,还优选低于100°C,特别地低于80°C。有利地,例如通过循环水将如上辊冷却至低于40°C,优选低于30°C的温度,以防

止或限制组合物对混合器壁的不合意的粘性结合。

[0158] 有可能在挤出设备(20)的出口处直接形成母料,以更易于传输母料和/或将母料置于外部混合器上。也有可能使用双辊开炼机型的外部混合器的连续进料。

[0159] 由于上述优选的特定设备和优选的方法,有可能在令人满意的工业条件下制得本发明的组合物,而不存在由于组合物对混合器壁的过多的不合意的粘性结合而引起的污染设备的风险。

[0160] I-5. 使用本发明的组合物作为防刺穿层

[0161] 上述具有自密封性质的组合物为固体组合物(在23°C下),由于其特定配方,其特别地特征在于极大的挠性和高变形性。取决于所述自密封组合物的特定配方和目标应用,特别是取决于液体增塑剂的存在或不存在,其在未加工态(即固化之前)在35°C下测得的门尼粘度优选大于20,更优选为20至80之间。

[0162] 所述自密封组合物可在任何类型的“可充气”制品(即根据定义为,当用空气充入时采取其可用形式的任何制品)中用作防刺穿层。作为这种可充气制品的实例,可提及可充气船或用于游戏或运动的球。

[0163] 特别适合的是在可充气制品中,极特别地在机动车辆(如两轮型、客运型或工业型车辆)或不同于机动车辆的车辆(如自行车)的轮胎中,使用由橡胶制成的成品或半成品作为防刺穿层。

[0164] 优选将这种防刺穿层置于可充气制品的内壁上,完全或至少部分覆盖可充气制品的内壁,但也可将这种防刺穿层完全并入其内部结构中。

[0165] 防刺穿层的厚度优选大于0.3mm,更优选为0.5mm至10mm之间(特别地为1至5mm之间)。

[0166] 容易理解的是本发明的实施方案可取决于特定的应用范围和涉及的尺寸和压力而变化,则防刺穿层包括数个优选的厚度范围。因此,例如,对于客运车辆型的轮胎,所述防刺穿层可具有至少0.5mm,优选1至5mm之间的厚度。根据另一实施例,对于重型车辆或农业车辆轮胎,优选的厚度可介于1至6mm之间。根据另一实施例,对于土木工程设备领域的车辆或对于航空器轮胎,优选的厚度可介于2至10mm之间。最后,根据另一实施例,对于自行车轮胎,优选的厚度可介于0.4至2mm之间。

[0167] 本发明的组合物具有如下优点:相比于不包含自密封层的轮胎,在轮胎的极广范围的操作温度内几乎不显示在滚动阻力方面的缺点。相比于常规自密封组合物,在相对较高温度(通常高于60°C)下(在某些轮胎的使用过程中常常遇到的温度)的使用过程中过分蠕变的风险显著降低。其自密封性质也在低温(通常低于0°C)下的使用过程中得以改进。

[0168] 当然,本发明适用于其中未加工态(即非交联态)和固化态(即交联态或硫化态)的如上定义的本发明的组合物在轮胎或任何其他可充气制品中使用情况而无需与气密层组合。

[0169] 然而,根据本发明的一个特定和优选的实施方案,本发明的组合物与至少一个气密层组合使用,以形成可特别地用作可充气制品(如轮胎)的内壁的多层自密封气密层合产品。

[0170] 层合物的第二层可包含能够履行气密膜(或更通常地不漏气膜)的作用的任何类型的材料,无论其是例如金属材料或是聚合物材料。优选地,该气密层具有大于0.05mm,更

优选地0.05至6mm之间(例如0.1至2mm)的厚度。

[0171] 根据一个优选实施方案,该第二气密层包含丁基橡胶组合物。丁基橡胶应以已知的方式被理解为意指异丁烯和异戊二烯的共聚物(缩写为IIR),以及该类共聚物的卤化形式,优选氯化或溴化形式。优选地,丁基橡胶为卤化丁基橡胶或卤化丁基橡胶和非卤化丁基橡胶的掺合物。丁基橡胶可单独使用或与一种或多种其他弹性体,特别是二烯弹性体(例如天然橡胶或合成聚异戊二烯)组合使用。

[0172] 根据另一优选实施方案,该第二气密层包含热塑性苯乙烯弹性体(TPS)组合物,所述热塑性苯乙烯弹性体(TPS)组合物优选包含聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段,例如在专利申请WO 2008/145276、WO 2008/145277或WO 2009/007064中所述。

[0173] 气密组合物还包含本领域技术人员已知的通常存在于气密层中的各种添加剂,如增强填料(例如炭黑)、改进气密性的层状填料(例如页硅酸盐,如高岭土、滑石、云母、粘土或改性粘土(“有机粘土”))、保护剂(如抗氧化剂或抗臭氧剂)、交联体系(例如基于硫或过氧化物)和各种加工助剂或其他稳定剂。

[0174] 可将如上层合物的两层通过任何适当的方式结合在一起,例如通过使用各种粘合剂,优选在压力下进行简单的热处理(例如在16bar下在150°C下数分钟),或者通过插入第三粘合层,所述第三粘合层使另外两层成一体。

[0175] II. 本发明的实施例

[0176] 具有自密封性质的本发明的组合物和上述多层层合物可有利地用于所有类型的车辆的轮胎中,特别是用于能够以极高速度运行的客运车辆的轮胎或能够在特别高的内部温度条件下运行和操作的工业车辆(如重型车辆)的轮胎。

[0177] 举例而言,所附图1高度示意地(不遵循特定的比例)表示根据本发明的轮胎的径向截面。

[0178] 该轮胎1包括由胎冠增强件或带束层6增强的胎冠2、两个侧壁3和两个胎圈4,这些胎圈4中的每一个由胎圈线5增强。胎冠2被胎面覆盖,在该示意图中未示出。胎体增强件7在各胎圈4中的两根胎圈线5周围卷绕,该增强件7的卷边8例如朝向轮胎1的外部放置,所述轮胎1在此处表示为固定至轮辋9上。胎体增强件7以本身已知的方式由至少一个帘布层组成,所述帘布层由称为“径向”帘线的例如纺织帘线或金属帘线增强,即这些帘线几乎彼此平行设置,并由一个胎圈延伸至另一胎圈,从而与圆周中平面(垂直于轮胎旋转轴线的平面,其位于离两个胎圈4的中间距离处,并经过胎冠增强件6的中央)形成80°至90°之间的角度。

[0179] 轮胎1的特征在于其内壁包括包含至少两层(10a,10b)的多层层合物(10),所述多层层合物(10)由于其第一层(10a)而为自密封的,且由于其第二层(10b)而为气密的。

[0180] 根据本发明的一个优选实施方案,所述两层(10a,10b)基本上覆盖轮胎的整个内壁,从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凸缘的水平。然而,根据其他可能的实施方案,层10a可仅覆盖气密区域(层10b)的一部分,例如仅轮胎的胎冠区域,或者层10a可至少从胎冠区域延伸至胎肩或至所述轮胎的侧壁的中部(赤道)。

[0181] 根据另一优选实施方案,层合物以如下方式设置:使得第一自密封层(10a)相对于另一层(10b)在轮胎中为两者中的径向最内,如附图1中所示意。换言之,自密封层(10a)在轮胎1的内部腔体11的侧面上覆盖气密层(10b)。另一可能的实施方案为其中该层(10a)为两者中的径向最外,然后设置于气密层(10b)与轮胎1的结构剩余部分之间。

[0182] 在该实施例中,层10b(厚度为0.7至0.8mm)基于丁基橡胶,并显示出用于内衬的常规配方,所述内衬通常在常规轮胎中限定所述轮胎的径向内面。因此该气密层10b有可能使轮胎1充气并保持其为加压的;所述气密层10b的气密性质允许其确保相对较低的压力损失速率,使其有可能在正常操作状态下保持轮胎充气达足够的时间段,通常数周或数月。

[0183] 层10a就其本身而言由根据本发明的自密封组合物组成,在该实施例中所述自密封组合物包含固体不饱和二烯弹性体(50phr的固体NR和50phr的固体BR的掺合物;在最终组合物中弹性体的掺合物的数均摩尔质量 M_n 等于大约270 000克/摩尔);含量(以重量计)为大约50phr的来自Exxon Mobil的烃类树脂“Escorez 2101”(T_g等于大约44°C;软化点等于大约90°C; M_n 等于大约800克/摩尔;PI等于大约2.1);大约15phr的液体聚丁二烯弹性体(来自Sartomer Cray Valley的“Ricon 154”,T_g等于大约-20°C; M_n 等于大约5000克/摩尔且PI等于大约1.4);以及0.5phr的硫与0.5phr的DPG;另外,所述自密封组合物包含极少量(大约1phr)的炭黑(N772)和大约3phr的抗氧化剂。

[0184] 两种起始弹性体BR和NR的100°C下的门尼粘度ML (1+4)分别等于大约45和大约85。对于所述两种弹性体的每一个而言,摩尔质量分布区域(通过SEC测得)的80%以上位于100000克/摩尔以上。

[0185] 上述自密封组合物使用如图2中所图示(上文已经评述)的单螺杆挤出机(L/D=40)制备;四种基本成分(BR、NR、树脂和液体增塑剂)的混合在高于树脂软化温度的温度(在100和130°C之间)下进行。使用的挤出机包括三个不同的进料(料斗)(BR、NR和最终地在大约130至140°C的温度下预先混合的树脂和液体增塑剂)和在用于树脂/液体增塑剂混合物的压力下用于液体注入的泵(在大约100至110°C的温度下注入);当弹性体A和B、树脂和液体增塑剂由此密切混合时,发现极为显著地减少了组合物不期望的粘合。

[0186] 如上挤出机配备有模头,所述模头有可能以所需的尺寸(例如以条带的形式)将母料挤出至双辊开炼机型的外部混合器中,以在保持在小于+30°C的值的低温下(通过循环水冷却辊)最终掺入其他成分,在该实施例中即为所有的交联剂(硫和DPG)、抗氧化剂和炭黑。

[0187] 例如在图1中位于轮胎的层10b和腔体11之间的层10a有可能通过使意外穿孔的自动密封成为可能,而为轮胎提供防止由于意外穿孔所导致的压力损失的有效保护。

[0188] 如果外来物体(如钉子)穿过可充气制品的结构,例如壁(如侧壁3)或轮胎1的胎冠6,则用作自密封层的本发明的组合物经受数种应力。针对这些应力,由于所述组合物的变形性和弹性的有利性质,所述组合物在整个本体上产生气密接触区域。外来物体的轮廓或外形是否均匀或规则并不重要;自密封组合物的挠性允许外来物体侵入最小尺寸的开口。自密封组合物与外来物体之间的该相互作用可赋予受外来物体影响的区域气密性。

[0189] 在意外或故意去除外来物体的情况中,剩下穿孔:取决于穿孔的尺寸,其能够产生或大或小重要性的泄漏。经受流体静压影响的本发明的自密封组合物是充分挠性和可变形的,以通过变形而密封穿孔,从而防止充入气体泄漏。在特别是轮胎的情况中,已发现本发明的自密封组合物的挠性有可能毫无任何问题地承受周围壁的应变,甚至在其中负载轮胎运转时变形的阶段过程中。

[0190] 如上所述具有其防刺穿层(10a)的轮胎可在硫化(或固化)之前或之后制得。

[0191] 在第一种情况中(即在固化轮胎之前),本发明的自密封组合物简单地以常规方式施用至所需位置以形成层10a。随后常规地进行硫化。

[0192] 对于轮胎领域技术人员而言有利的另一制造形式将在于,例如在第一阶段过程中,根据本领域技术人员公知的制造技术,在用气密层以及随后的轮胎结构的剩余部分覆盖轮胎成型鼓之前,将自密封组合物以合适厚度(例如2至6mm)的表层形式平坦地直接沉积于轮胎成型鼓上。另外,该类方法有可能容易地进行第二实施方案(其中气密层10b为径向最内)。

[0193] 在第二种情况中(即在固化轮胎之后),通过任何适当的方式,例如通过粘合剂结合、通过喷雾或通过合适厚度的膜的挤出吹塑,从而将自密封组合物施用至经固化的轮胎的内部。

[0194] 在试验过程中,测试了“Michelin,Energy 3牌”的205/55 R16尺寸的客车型轮胎。用厚度为3mm的上述自密封层(10a)覆盖轮胎内壁(已包括气密层(10b)),然后将轮胎进行硫化。

[0195] 然后使用钻孔机(所述钻孔机被立即去除)在安装并充气的轮胎中的一个上制备直径为5mm的四个穿孔,通过胎面和胎冠阻碍。

[0196] 出乎意料地,该轮胎承受住在400kg的标称负载下在150km/h的转鼓上运转1500km以上而无压力损失,之后运转停止。

[0197] 不包含自密封组合物,并在如上相同的条件下,如此穿孔的轮胎在小于1分钟内损失其压力,从而变得完全不适合运转。

[0198] 此时在-20°C的温度下在回转装置上进行的冷性能测试已证实本发明的组合物的优良的自密封性质。

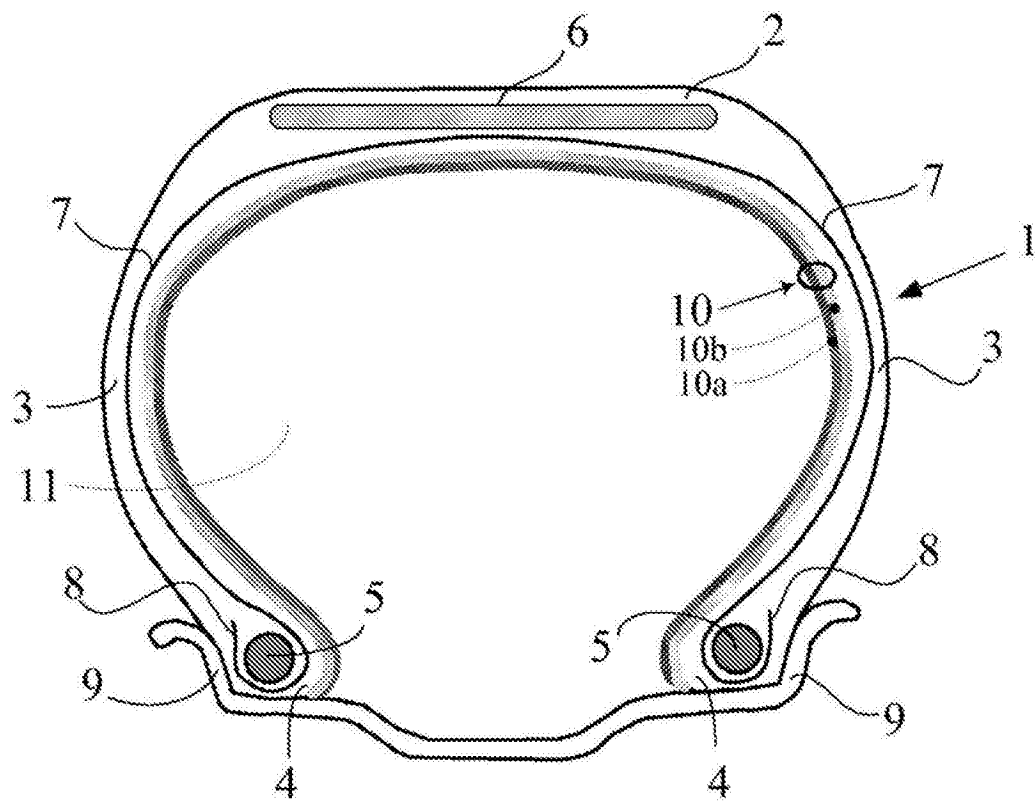


图1

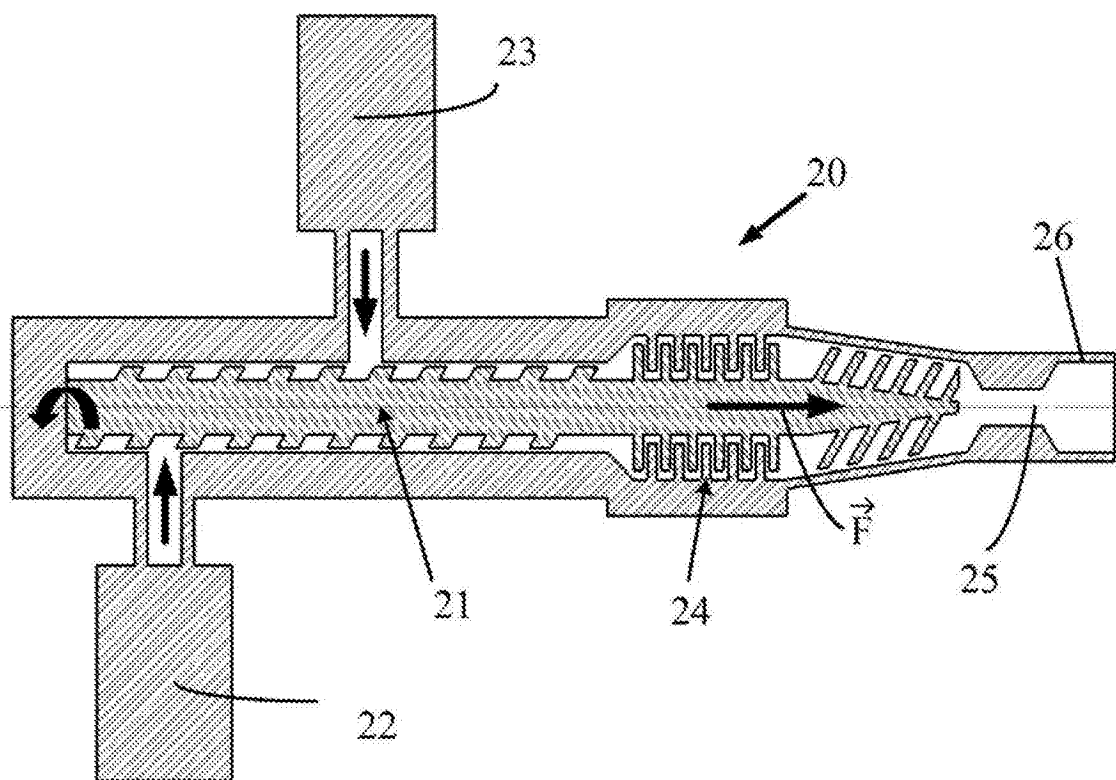


图2