



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104710634 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 17

(21) 申请号 201510140142. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 10. 08

*C08J 3/215*(2006. 01)

(30) 优先权数据

*B60C 1/00*(2006. 01)

12/605, 548 2009. 10. 26 US

(62) 分案原申请数据

201080046443. 4 2010. 10. 08

(71) 申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 翁卫青 B·B·沙尔玛

M·B·罗德格尔斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邓毅

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

具有引入的加工油的弹性体纳米复合材料

(57) 摘要

本公开内容涉及适合于气囊、内管、内衬及其它合乎需要的气密性制品的纳米复合材料组合物。特别地,本公开内容涉及包括所述纳米复合材料的组合物,所述纳米复合材料经制备以致它的气密性能与已知的纳米复合材料相比得到显著改进,同时维持合乎需要的弹性和可加工性。在一个特别的方面中,气密性制品例如内衬,如果形成,则如下形成:首先使合乎需要的弹性体,特别是官能化聚(异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯)弹性体与一种或多种层状填料例如下面进一步描述的粘土接触,此外还接触一种或多种加工助剂,和一种或多种溶剂以形成纳米复合材料组合物。然后使所述纳米复合材料组合物沉淀以形成固体纳米复合材料组合物,可以将该固体纳米复合材料组合物干燥并进一步与其它适合的成分例如,固化剂共混,从而形成适合于轮胎或其它制品的内衬。

1. 轮胎内衬的形成方法,包括如下步骤:

在一种或多种溶剂中使官能化聚(异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯)弹性体、一种或多种层状填料、和 1-8phr 的一种或多种加工油接触,其中所述弹性体溶于该一种或多种溶剂中,并且溶解的弹性体、一种或多种填料和加工油的接触形成纳米复合材料组合物;

从所述一种或多种溶剂使所述纳米复合材料组合物沉淀,获得固体纳米复合材料组合物;和

使所述固体纳米复合材料组合物与至少一种其他内衬组合物成分共混,形成适合于轮胎的内衬。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述接触步骤按如下方式进行:将所述官能化聚(异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯)弹性体溶解在第一溶剂中以形成第一溶剂混合物,和单独地,将所述一种或多种层状填料分散在第二溶剂中以形成第二溶剂混合物,随后将所述两种溶剂混合物结合以形成纳米复合材料溶剂混合物;随后将所述一种或多种加工油与所述纳米复合材料混合物结合以形成所述纳米复合材料组合物。

3. 权利要求 2 的方法,其中所述(第一溶剂):(弹性体)重量比在 1-50 的范围内,和所述(第二溶剂):(填料)重量比在 5-200 的范围内。

4. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中在沉淀步骤之后,在使固体纳米复合材料组合物与至少一种其他内衬组合物成分共混以形成内衬之前,在至少 65°C 的温度下干燥所述纳米复合材料组合物。

5. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述一种或多种层状填料的量在 5-25phr 的范围内。

6. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述纳米复合材料组合物还包含剥离剂,该剥离剂或者在接触步骤中添加,或者在接触步骤之前存在于所述一种或多种层状填料中。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一种其他内衬组合物成分是炭黑,其添加量为 20-90phr。

8. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中内衬的渗透系数小于  $200\text{cc} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{天})$ 。

9. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中环烷油基本上不存在。

## 具有引入的加工油的弹性体纳米复合材料

[0001] 本申请是申请日为 2010 年 10 月 8 日、申请号为 201080046443.4、发明名称为“具有引入的加工油的弹性体纳米复合材料”的中国专利申请的分案申请。

[0002] 优先权声明

[0003] 本申请要求于 2009 年 10 月 26 日提交的 USSN 12/605,548 的优先权和权益。

### 技术领域

[0004] 本公开内容涉及弹性体-层状填料组合物(亦称“纳米复合材料”)和它们的制造以及包含在气密性制品例如充气轮胎内衬中的方法。

### 背景技术

[0005] 基于异丁烯的聚合物纳米复合材料由于它们的气密性能用作选择用于轮胎内衬的材料。此类纳米复合材料的一个实例是包含官能化聚(异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯)弹性体和有机粘土,或“层状粘土”的纳米复合材料,如 US 2009-0050251 所述那样。通常,通过在升高的温度下熔体混合弹性体和粘土制备纳米复合材料。由于丁基橡胶的疏水性和聚合物性质,所以难以达到粘土的良好分散或有效剥离。更早期的出版物描述了制造丁基橡胶/粘土纳米复合材料的新型方法,WO 2006-085957 A2。首先用适合的有机溶剂处理所述有机粘土。然后将弹性体和已经用溶剂处理的粘土彼此共混,并与剥离剂(exfoliating agent)共混,以形成纳米复合材料。

[0006] 当此种纳米复合材料用于内衬配混物时,将加工助剂,通常环烷油添加在该内衬配制剂中以确保所述配混物的足够加工质量。利用形成纳米复合材料的溶液方法,发明人在此发现了在制造纳米复合材料的方法中引入加工助剂的新型且有利的方法。所得的纳米复合材料将通过消除弹性体纳米复合材料的环烷油进一步配混而允许不渗透性的进一步改进。另外,所述纳米复合材料还显示维持或改进的配混物可加工性。

[0007] 描述弹性体和剥离粘土的共混物的出版物包括 US 2004-0132894、US 2004-0194863、US 2005-0027057、US 2006-0235128、US 2007-0015853、US 2007-0219304、US 2009-0005493 和 WO 2008-118174。

### 发明内容

[0008] 发明概述

[0009] 在某些实施方案中公开了形成轮胎内衬的方法,包括使官能化聚(异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯)弹性体与一种或多种层状填料、和 1 或 2phr 至 4 或 5 或 6 或 7 或 8phr 范围内的一种或多种加工助剂、和一种或多种溶剂接触以形成纳米复合材料组合物;使所述纳米复合材料组合物沉淀;和形成适合于轮胎的内衬。

[0010] 在某些实施方案中,将官能化聚(异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯)弹性体分散在第一溶剂中以形成第一溶剂混合物,和单独地,将一种或多种层状填料分散在第二溶剂中以形成第二溶剂混合物,随后将所述两种溶剂混合物结合以形成纳米复合材料溶剂混合物;

随后将一种或多种加工助剂与纳米复合材料混合物结合以形成纳米复合材料组合物。

[0011] 在某些实施方案中, (第一溶剂):(弹性体)重量比在 1 或 2 或 3 至 5 或 8 或 10 或 20 或 50 的范围内,(第二溶剂):(填料)重量比在 5 或 10 或 15 或 20 至 50 或 60 或 80 或 100 或 120 或 180 或 200 的范围内。

[0012] 在某些实施方案中,纳米复合材料组合物还包含剥离剂;优选层状填料用所述试剂处理以产生剥离的层状填料。在某些实施方案中,在与其它组分例如弹性体共混之前将层状填料剥离。

[0013] 在一个合乎需要的实施方案中,环烷油基本上不存在于纳米复合材料、内衬组合物和/或本文公开的所有组合物中。

[0014] 令人希望地,使用本文公开的纳米复合材料及其它添加剂制备的内衬的渗透系数小于 200 或 180 或 160cc·mm/(m<sup>2</sup>·天)。

[0015] 本文公开的各种描述性元素和数值范围可以与其它描述性元素和数值范围结合以描述本文描述的组合物、内衬、含内衬轮胎和它们的制备方法的优选实施方案;此外,可以将元素的任何数值上限与同样元素的任何数值下限结合以描述优选的实施方案。在这方面,短语“在 X-Y 的范围内”旨在包括在“X”和“Y”值的范围内。

[0016] 除非另作说明,“份数/100 份橡胶”或“phr”的值精确到百分之一小数位。因此,表述“1phr”和“60phr”分别等于 1.00phr 和 60.00phr。

[0017] 除非另作说明,如果给出了组分的量,则如果一起存在该组分的两种或更多种不同物质,那么该量应理解为是总量。

[0018] 发明详述

[0019] 介绍

[0020] 本公开内容的各方面涉及适合于气囊、内管、内衬及其它合乎需要的气密性制品的纳米复合材料组合物。特别地,本公开内容涉及包括所述纳米复合材料的组合物,所述纳米复合材料以下述方式制备:使得它的气密性能与已知的纳米复合材料相比得到显著改进,同时维持合乎需要的弹性和可加工性。在一个特别的方面中,气密性制品例如内衬,如果形成,如下形成:首先使合乎需要的弹性体,特别是官能化聚(异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯)弹性体与一种或多种层状填料例如下面进一步描述的粘土接触,此外还接触至多 8phr 的一种或多种加工助剂,和一种或多种溶剂以形成纳米复合材料组合物。然后使所述纳米复合材料组合物沉淀以形成固体纳米复合材料组合物,可以将该固体纳米复合材料组合物干燥并进一步与其它适合的成分例如,固化剂共混,从而形成适合于轮胎或其它制品的内衬。

[0021] 希望地,纳米复合材料的制备可以分阶段地进行,其中将各组分单独地溶解在溶剂例如下面进一步描述的那些溶剂中。因此,在一个实施方案中,将官能化聚(异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯)弹性体分散在第一溶剂中以形成第一溶剂混合物,和单独地,将一种或多种层状填料分散在第二溶剂中以形成第二溶剂混合物,随后将所述两种溶剂混合物结合以形成纳米复合材料混合物;随后将所述一种或多种加工助剂与纳米复合材料混合物结合以形成纳米复合材料组合物。所述“第一”和“第二”溶剂是如下面当概括性描述适合的“溶剂”时进一步描述的溶剂。所述第一和第二溶剂可以是相同或不同的,优选它们是彼此可溶的,最优选,它们是相同的。这两种溶剂混合物可以通过任何适合的方法并按任何量结

合,该任何量将使它将用于其中的制品的所需性能实现。

[0022] 在本公开内容的合乎需要的方面中,仅在将弹性体和填料结合以形成纳米复合材料的步骤将加工油与弹性体和层状填料结合。优选地,不将加工油添加到已经形成的纳米复合材料组合物中。最优选地,所使用的加工油排除环烷油。

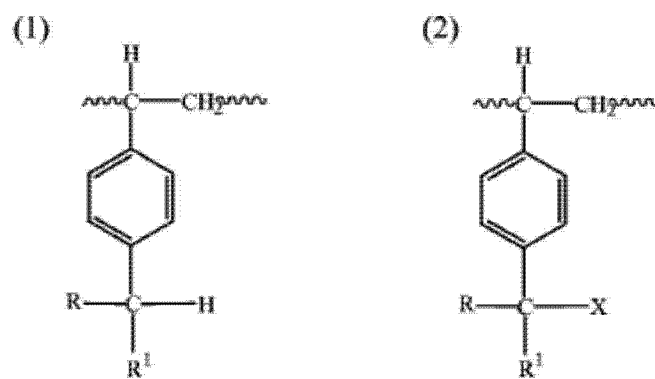
[0023] 本文所使用的“纳米复合材料”(或“纳米复合材料组合物”)是至少一种弹性体与至少一种层状填料,在一个特定的实施方案中,已经用本文描述的剥离剂处理或“剥离”的层状填料的共混物。本文所使用的纳米复合材料也可以包括加工油。包括固化剂、酚类化合物及其它“添加剂”的组合物称作“内衬组合物”或更一般地称作“制品组合物”。

[0024] 可以将纳米复合材料与本领域中已知的其它材料(附加的油、固化剂、填料等)结合以制备内衬组合物。可以将这种“生(green)”(未固化的)组合物成型成管子、环或片材,然后通过标准技术固化以形成成品轮胎、内管或其它制品。

[0025] 弹性体组分

[0026] 本文描述的纳米复合材料包含至少一种弹性体连同本文描述和要求的其它组分。在一个特定的实施方案中,弹性体是互聚物。该互聚物可以是  $C_4$ - $C_7$  异单烯烃,如异丁烯和对-烷基苯乙烯共聚单体如对甲基苯乙烯的无规弹性体共聚物,其含有至少 80 重量%,更备选地至少 90 重量%所述对位异构体,并且任选地包括下述官能化互聚物:其中存在于苯乙烯单体单元中的至少一个或多个烷基取代基含有苄型卤素或一些其它官能团。它们可以称为官能化聚(异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯)(“FIMS”)。在另一个实施方案中,互聚物可以是乙烯或  $C_3$ - $C_6$   $\alpha$ -烯烃和对-烷基苯乙烯共聚单体,例如对甲基苯乙烯的无规弹性体共聚物,其含有至少 80 重量%,或者至少 90 重量%所述对位异构体,并且任选地包括下述官能化互聚物:其中存在于苯乙烯单体单元中的至少一个或多个烷基取代基含有苄型卤素或一些其它官能团。示例性的材料可表征为包含以下沿着聚合物链无规间隔的单体单元的互聚物:

[0027]



[0028] 其中 R 和  $R^1$  独立地是氢,低级烷基,如  $C_1$ - $C_7$  烷基和伯或仲烷基卤, X 是官能团如卤素。在一个特定的实施方案中, R 和  $R^1$  各自是氢。在某些实施方案中,官能化结构 (2) 的量是 0.1 或 0.4 到 1 或 5mol%。

[0029] 官能团 X 可以是卤素或可通过其它基团如羧酸;羧基盐;羧基酯,酰胺和酰亚胺;羟基;醇根;酚根;硫醇根;硫醚;黄原酸根;氰根;氰酸根;氨基和它们的混合物对苄型卤素的亲核取代而被引入的一些其它官能团。这些官能化异单烯烃共聚物,它们的制备方法,官能化方法和固化方法在 US 5,162,445 中进行了更具体地公开,该文献引入本文供参考。

在另一个实施方案中,当在高温下混合聚合物组分时,官能团经选择使得它可与存在于所希望组合物的基体聚合物中的官能团,例如,酸,氨基或羟基官能团反应或形成极性键。在一个特定的实施方案中,所述弹性体是卤化聚(异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯),在一个更特定的实施方案中,是溴化聚(异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯) (“BIMS”)。

[0030] 在某些实施方案中,官能化材料是含 0.5-20mol% 对甲基苯乙烯的异丁烯和对甲基苯乙烯的弹性体无规互聚物,其中至多 60 或 50 或 20 或 10mol% 的存在于苯基环上的甲基取代基含有溴或氯原子,如溴原子(对(溴甲基苯乙烯)),以及其酸或酯官能化的型式。以另一种方式表示,所述官能化对甲基苯乙烯衍生的单元占所述弹性体重量的 4 或 5 或 6 至 9 或 11 或 13 或 15 或 17 重量%。

[0031] 在某些实施方案中,这些官能化互聚物具有基本上均匀的组成分布,使得至少 95 重量% 聚合物具有在该聚合物的平均对烷基苯乙烯含量的 10% 之内的对烷基苯乙烯含量。示例性的互聚物的特征在于通过凝胶渗透色谱测定的小于 5, 或者小于 2.5 的窄的分子量分布 ( $M_w/M_n$ ), 200,000 至 2,000,000 的示例性的粘均分子量和 25,000-750,000 的示例性的数均分子量。在某些实施方案中,官能化互聚物具有小于 50 或 45 或 40 的门尼粘度 (ML 1+4)。

[0032] 所述互聚物可以如下制备:使用路易斯酸催化剂通常在含卤化烃(一种或多种)例如氯化烃和/或氟化烃(包括它们的混合物)的稀释剂中将单体混合物淤浆聚合,随后在溶液中在卤素和自由基引发剂例如热和/或光和/或化学引发剂的存在下卤化,优选溴化,任选地,随后用不同的官能化结构部分亲电取代溴。

[0033] 本文描述的纳米复合材料和/或内衬组合物可以包含一种或多种副弹性体。副弹性体可以包含下述的任何一种或多种:天然橡胶、聚异戊二烯橡胶、聚(苯乙烯-共聚-丁二烯)橡胶(SBR)、聚丁二烯橡胶(BR)、聚(异戊二烯-共聚-丁二烯)橡胶(IBR)、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(SIBR)、乙烯-丙烯橡胶(EPM)、乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)、聚硫化物、丁腈橡胶、氧化丙烯聚合物、星形支化丁基橡胶和卤化星形支化丁基橡胶、溴化丁基橡胶、氯化丁基橡胶、星形支化聚异丁烯橡胶、星形支化溴化丁基(聚异丁烯/异戊二烯共聚物)橡胶;聚(异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯)和卤化聚(异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯),例如异丁烯衍生的单元、对甲基苯乙烯衍生的单元和对溴甲基苯乙烯衍生的单元的三元共聚物,和它们的混合物。如果存在,此类副弹性体或弹性体混合物按 2 或 4 或 10 至 20 或 30 或 60 或 80phr 存在。

[0034] 粘土-层状填料

[0035] 纳米复合材料可以包括至少一种上述弹性体橡胶和至少一种层状填料。层状填料的实例是某些粘土,任选地用有机分子,尤其是剥离剂处理或预处理。在某些实施方案中,层状填料一般包括含许多具有 8-12 埃的厚度的硅酸盐小片状体的颗粒(该硅酸盐小片状体以 4 埃或更低的层间间距紧密地粘结在一起)并含有存在于层间表面处的可交换阳离子例如  $Na^+$ 、 $Ca^{+2}$ 、 $K^+$  或  $Mg^{+2}$ 。所述一种或多种层状填料可以存在于纳米复合材料组合物中,其中所述一种或多种层状填料的量在 5 或 6 或 7 或 8 至 15 或 18 或 20 或 25phr 的范围内。

[0036] 层状填料包括天然或合成的页状硅酸盐,例如绿土粘土(smectic clay)例如蒙脱土、绿脱石、贝得石、富铬绿脱石(volkonskoite)、合成锂皂石(laponite)、锂蒙脱石、皂石、锌蒙脱石、麦羟硅钠石(magadite)、水羟硅钠石(kenyaite)、富镁蒙脱石等,以及蛭石、

埃洛石、铝酸盐氧化物、水滑石和它们的组合。在某些实施方案中,层状填料具有大于 30 或 40 或 50 或 60 的长径比,或在 30 或 40 或 50 至 90 或 100 或 120 或 140 的范围内的长径比。

[0037] 层状填料可以通过用能够与存在于层状硅酸盐的层间表面处的阳离子发生离子交换反应的有机分子(本文称作“剥离剂”)例如“剥离剂”处理而加以插层和剥落。适合的层状填料包括阳离子剥离剂,例如铵,烷基胺或烷基铵(伯、仲、叔和季),脂族、芳族或芳基脂族胺、膦和硫化物的磷~~键~~或铈衍生物。在某些实施方案中,剥离剂具有小于 5000 或 2000 或 1000 或 800 或 500 或 400amu(和在 200 或 300 至 400 或 500 或 800 或 1000 或 2000 或 5000amu 的范围内)的重均分子量。在某些实施方案中,剥离剂按 5 或 10 或 15 或 20 至 40 或 45 或 50 或 55 或 60 重量%的范围存在于层状填料中,基于剥离剂和粘土的重量。作为份数/100 份橡胶表示,在纳米复合材料中,剥离剂按 1 或 2 至 5 或 6 或 7 或 8phr 的范围存在于层状填料中。

[0038] 在一些实施方案中,层状填料可以没有被剥离,但是具有代之存在的可交换阳离子例如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{+2}$ 、 $\text{K}^+$  或  $\text{Mg}^{+2}$  等。在这些实施方案中,可以不存在剥离剂。在还有的其它实施方案中,可以按上面规定的量存在与层状填料一起存在的金属离子和剥离剂的混合物。

[0039] 在某些实施方案中,胺化合物例如牛油铵盐可以是适合的剥离剂。例如,胺化合物(或相应的铵离子)是具有结构  $\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}$ (每个“R”与氮结合)的那些,其中  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  在一个实施方案中,是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  烷基或烯基,在另一个实施方案中,是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基或烯基,它们可以是相同或不同的。在一个实施方案中,剥离剂是所谓的长链叔胺,其中至少  $\text{R}^2$  是  $\text{C}_{14}$ - $\text{C}_{20}$  烷基或烯基。

[0040] 在其它实施方案中,一类层状填料包括可以与层间表面共价键接的那些。它们包括结构  $-\text{Si}(\text{R}^5)_2\text{R}^6$  的聚硅烷,其中  $\text{R}^5$  在每次出现时是相同或不同的并且选自烷基、烷氧基或氧基硅烷, $\text{R}^6$  是与该复合材料的基体聚合物相容的有机基团。

[0041] 其它剥离剂包括含 2-30 个碳原子的质子化的氨基酸和它们的盐例如 12-氨基十二烷酸、 $\epsilon$ -己内酰胺和类似的材料。适合的剥离剂和使层状硅酸盐插层的方法在 US4,472,538、US4,810,734、US 4,889,885 以及 WO 92-02582 中进行了公开。

[0042] 在一个实施方案中,层状填料或添加剂能够与卤化弹性体的卤素位点反应以形成帮助使粘土剥离的复合物。在某些实施方案中,添加剂包括所有伯、仲和叔胺和膦;烷基和芳基硫化物和硫醇;和它们的多官能化型式。合乎需要的添加剂包括:长链叔胺例如 N,N-二甲基-十八烷基胺、N,N-二(十八烷基)甲胺、所谓的二氢化牛油烷基-甲胺和类似物,和胺封端的聚四氢呋喃;长链硫醇和硫代硫酸盐化合物如六亚甲基硫代硫酸钠。

[0043] 可以在制备的任何阶段将层状填料添加到组合物中;例如,可以将添加剂添加到弹性体中,随后添加层状填料,或可以将添加剂添加到至少一种弹性体和至少一种层状填料的组合中;或在又一个实施方案中,可以首先将添加剂与层状填料共混,随后添加弹性体。

[0044] 在某些实施方案中,弹性体用上述剥离剂的处理导致层状小片状体插层或“剥离”,这归因于将各层保持在一起的离子键力的降低和分子在各层之间的引入,所述分子用来以大于 4 埃,或者大于 9 埃的距离将各层分隔。这一分离允许层状硅酸盐更容易地在各层之间吸收可聚合的单体材料和聚合物材料并且进一步促进各层分层,当将该插入物与基体聚合物材料剪切混合以提供所述剥离层在聚合物基体内的均匀分散体时。

[0045] 在某些实施方案中,层状填料是已经被烷基铵或其它剥离剂插层的并在本文称作“剥离的层状填料”的粘土。商业产品可作为在 Gonzalez, TX 的 Southern Clay Products, Inc. 制备的 Cloisites 获得。例如, Cloisite Na<sup>+</sup>、Cloisite 30B、Cloisite 10A、Cloisite 25A、Cloisite 93A、Cloisite 20A、Cloisite 15A 和 Cloisite 6A。它们还可作为由 CO-OP Chemical Co., LTD. Tokyo, Japan 制备的 Somasif™ 和 Lucentite™ 粘土获得。例如, Somasif MAE、Somasif MEE、Somasif MPE、Somasif MTE、Somasif ME-100、Lucentite™ SPN 和 Lucentite SWN。

[0046] 结合到根据某些实施方案的纳米复合材料中的剥离的层状填料的量足以在纳米复合材料的机械性能或阻隔性能例如,拉伸强度或氧气渗透性方面产生改进。用量通常将在一个实施方案中为 0.5-10wt%,在另一个实施方案中为 1-5wt%,基于该纳米复合材料的聚合物含量。以份数/100 份橡胶表示,剥离的层状填料按 5 或 6 或 7 或 8 至 15 或 18 或 20 或 25phr 的范围存在于纳米复合材料中。

[0047] 制备纳米复合材料

[0048] 本文描述的纳米复合材料可以通过溶液方法制备。在某些实施方案中,溶液方法可以与用于纳米复合材料组合物的弹性体的原位制备一起包括。在一个实施方案中,所述方法可以包括使至少一种弹性体和至少一种层状填料,例如上述层状填料在包含至少一种溶剂的溶液中接触。这种所谓的“溶剂”或“溶液”方法描述在 US 2007-0219304 中。实验室和大规模生产(包括间歇和连续方法)的方法和设备是本领域中熟知的。

[0049] 适合的溶剂包括烃如烷烃,包括 C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub>直链、环状、支链烷烃,烯烃,芳族化合物和它们的混合物。实例包括丙烷,异丁烷,戊烷,甲基环戊烷,异己烷,2-甲基戊烷,3-甲基戊烷,2-甲基丁烷,2,2-二甲基丁烷,2,3-二甲基丁烷,2-甲基己烷,3-甲基己烷,3-乙基戊烷,2,2-二甲基戊烷,2,3-二甲基戊烷,2,4-二甲基戊烷,3,3-二甲基戊烷,2-甲基庚烷,3-乙基己烷,2,5-二甲基己烷,2,2,4-三甲基戊烷,辛烷,庚烷,丁烷,乙烷,甲烷,壬烷,癸烷,十二碳烷,十一碳烷,己烷,甲基环己烷,环丙烷,环丁烷,环戊烷,甲基环戊烷,1,1-二甲基环戊烷,顺式-1,2-二甲基环戊烷,反式-1,2-二甲基环戊烷,反式-1,3-二甲基环戊烷,乙基环戊烷,环己烷,甲基环己烷,苯,甲苯,二甲苯,邻二甲苯,对二甲苯,间二甲苯和它们的混合物。

[0050] 在一个实施方案中,溶液包含至少一种烃。在另一个实施方案中,所述溶液基本上由至少一种烃组成。在又一个实施方案中,所述溶液包含或基本上由两种或更多种烃组成。在其它的实施方案中,所述溶液可以包含至少一种己烷,如环己烷或己烷的混合物。烃的混合物如己烷的混合物通常可作为较低等级的商业产品获得。

[0051] 在另一个实施方案中,适合的溶剂包括一种或多种硝化烷烃,包括 C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>硝化直链、环状或支链烷烃。硝化烷烃包括,但不限于硝基甲烷,硝基乙烷,硝基丙烷,硝基丁烷,硝基戊烷,硝基己烷,硝基庚烷,硝基辛烷,硝基癸烷,硝基壬烷,硝基十二碳烷,硝基十一碳烷,硝基环甲烷,硝基环乙烷,硝基苯,以及上述物质的二-和三-硝基型式,和它们的混合物。乙腈是可单独使用或与其它溶剂结合使用的另一种潜在溶剂。

[0052] 也可以使用上述所有烷烃的卤化型式如氯化烃,例如,氯代甲烷、二氯甲烷、氯代乙烷、氯代丙烷、氯代丁烷、氯仿和它们的混合物。特别地,也可以使用氢氟烃作为溶剂,例如,氟代甲烷;二氟甲烷;三氟甲烷;氟代乙烷;1,1-二氟乙烷;1,2-二氟乙烷;1,1,1-三

氟乙烷 ;1, 1, 2- 三氟乙烷 ;1, 1, 1, 2- 四氟乙烷 ;1, 1, 2, 2- 四氟乙烷 ;1, 1, 1, 2, 2- 五氟乙烷 ;1- 氟丙烷 ;2- 氟丙烷 ;1, 1- 二氟丙烷 ;1, 2- 二氟丙烷 ;1, 3- 二氟丙烷 ;2, 2- 二氟丙烷 ;1, 1, 1- 三氟丙烷 ;1, 1, 2- 三氟丙烷 ;1, 1, 3- 三氟丙烷 ;1, 2, 2- 三氟丙烷 ;1, 2, 3- 三氟丙烷 ;1, 1, 1, 2- 四氟丙烷 ;和它们的混合物和本领域中已知的这些溶剂的变型。在某些实施方案中,还可以使用不饱和氢氟烃。

[0053] 在另一个实施方案中,适合的溶剂包括至少一种含氧化合物 (oxygenate), 包括  $C_1$ - $C_8$  或  $C_{12}$  或  $C_{22}$  醇、酮、醚、羧酸、酯和它们的混合物。实例包括乙醇、丙烯醇、丙酮、甘油、甲乙酮、二苯甲酮、环己酮、四氢呋喃、乙酸、甲酸、二甲基醚、二乙醚和乙酸乙酯。

[0054] 在又一个实施方案中,通过以下方法制备纳米复合材料,该方法包括:在至少一种溶剂中使至少一种弹性体和至少一种层状填料接触;和从接触产物中除去溶剂以形成纳米复合材料。可以使用任意数目的溶剂,和/或它们的组合。作为这样的替代,或除了这样之外,还可以通过添加希望的溶剂,尤其是极性溶剂例如醇使通过让弹性体和层状填料(有或者没有剥离剂)接触形成的纳米复合材料沉淀。

[0055] 在某些实施方案中,通过如下方法制备纳米复合材料,该方法包括:使包含溶剂(该溶剂包含烃)和至少一种层状填料的溶液 A;包含溶剂和至少一种弹性体的溶液 B 接触;和从溶液 A 和溶液 B 的接触产物中除去溶剂以形成纳米复合材料。在这一个及其它实施方案中,层状填料可以用本文描述的剥离剂处理的层状填料。

[0056] 换言之,在某些实施方案中,使弹性体与第一溶剂接触,该第一溶剂可以是本文描述的任何溶剂,和单独地,使填料与第二溶剂接触,该第二溶剂可以与所述第一溶剂相同或不同,优选与所述第一溶剂相同或至少基本上可溶于所述第一溶剂。独立地,可以通过任何希望量将弹性体和填料稀释在溶剂中。所述弹性体不必完全溶解,但是在某些实施方案中,按它完全溶解的量与所述第一溶剂存在。按形成悬浮液的量将所述层状填料和第二溶剂结合。在某些实施方案中,(第一溶剂):(弹性体)重量比在 1 或 2 或 3 至 5 或 8 或 10 或 20 或 50 的范围内。在某些实施方案中,(第二溶剂):(填料)重量比在 5 或 10 或 15 或 20 至 50 或 60 或 80 或 100 或 120 或 180 或 200 的范围内。

[0057] 在某些实施方案中,溶剂总共可以按 30-99 重量%,或者 40-99 重量%,或者 50-99 重量%,或者 60-99 重量%,或者 70-99 重量%,或者 80-99 重量%,或者 90-99 重量%,或者 95-99 重量%存在于纳米复合材料组合物的制备中,基于所述组合物的总重量。

[0058] 此外,在某些实施方案中,当在纳米复合材料组合物的制备中准备两种或更多种溶剂时,每种溶剂可以占 0.1-99.9 体积%,或者 1-99 体积%,或者 5-95 体积%,或者 10-90 体积%,其中存在的所有溶剂的总体积为 100 体积%。另外,水可以存在于使用的任一种或更多种溶剂中,但是优选不存在,这是指它没有被添加和仅作为痕量物质存在于溶剂中。

[0059] 不管如何混合,可以使用包含 100 份聚合物和 X 份粘土的聚合物/粘土纳米复合材料母料 (10X phr MB) 制备纳米复合材料的配混物。例如,具有 8 份粘土的纳米复合材料将作为 108phr 用于包括下面进一步描述的添加剂的配混配制剂中。用于性能评价的有用的配制剂(按“phr”)的实例将如下:

[0060]

| 材料                                      | 实例范围 (phr)  | 实例                  |
|---|---|---------------------|
| <b>纳米复合材料:</b><br>•弹性体<br>•层状粘土<br>•剥离剂 | 100<br>4, 5 至 6, 7, 8 或 10<br>0, 1, 2 至 5, 6, 7 或 8 | BIMS<br>蒙脱土<br>牛油铵盐 |
| 炭黑                                      | 20, 30, 40, 50 至 70, 80 或 90                        | N660                |
| 油                                       | <8, 7, 6, 5 或 4                                     | 聚丁烯油                |
| 固化剂                                     | 0.1, 0.2 至 1, 2, 3, 4 或 5                           | 硬脂酸、ZnO、MBTS        |

[0061] 一旦通过将弹性体、层状填料和溶剂结合的任何手段形成纳米复合材料组合物，就将纳米复合材料组合物在形成内衬之前在至少 65 或 75 或 85℃ 的温度下进一步干燥。这可以在真空下，在施加热以驱除溶剂的情况下，或这两种情况下达到。它们可以通过本领域中已知的任何适合的手段达到。

[0062] 添加剂

[0063] 用于本文公开的内衬和 / 或轮胎的纳米复合材料和组合物通常包括其它通常用于橡胶混合物的添加剂，如有效量的加工助剂、颜料、促进剂、交联和固化材料、抗氧化剂、抗臭氧剂。通用类别的促进剂包括胺、二胺、胍、硫脲、噻唑、秋兰姆、亚磺酰胺、亚磺酰亚胺、硫代氨基甲酸酯、黄原酸酯等。交联和固化剂包括硫、氧化锌和脂肪酸。还可以使用过氧化物固化体系。

[0064] 本文描述的内衬和轮胎组件可以包括除剥离粘土以外的填料。除了添加到弹性体中以形成纳米复合材料的粘土之外，所述一种或多种填料还可以是本领域中已知的填料，例如，碳酸钙、二氧化硅、粘土及其它可以剥离或可以没有剥离的硅酸盐，滑石，二氧化钛和炭黑。二氧化硅是指任何类型或颗粒尺寸的通过溶液、热解或类似方法加工的且具有表面积的二氧化硅或其它硅酸衍生物，或硅酸，包括未经处理的二氧化硅、沉淀二氧化硅、结晶二氧化硅、胶体二氧化硅、硅酸铝或钙、煅制二氧化硅等。在特定的实施方案中，填料按 20 或 30 或 40 或 50 至 70 或 80 或 90phr 的范围存在。

[0065] 还可以使用一种或多种交联剂，如偶联剂，尤其是当二氧化硅也存在于组合物中时。所述偶联剂可以是双官能化有机硅烷交联剂。“有机硅烷交联剂”是本领域技术人员已知的任何硅烷偶联的填料和 / 或交联活化剂和 / 或硅烷增强剂，包括但不限于，乙烯基三乙氧基硅烷、双-(3-三乙氧基甲基硅烷基丙基)四硫化物、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、甲基丙烯酰基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基-丙基三乙氧基硅烷(由 Witco 作为 A1100 商业上销售)、γ-巯基丙基三甲氧基硅烷(Witco 的 A189)等，和它们的混合物。

[0066] 在一个实施方案中，附加的填料是炭黑或改性的炭黑，和任何这些的结合物。在另一个实施方案中，填料可以是炭黑和二氧化硅的共混物。在一个特定的实施方案中，用于轮胎和内衬组件的填料是按所述共混物的 10-100phr，更优选，在另一个实施方案中，30-80phr，在又一个实施方案中，50-80phr 的水平存在的增强级炭黑。本领域中熟知的有用的炭黑等级为 N110-N990。更理想地，可用于例如轮胎胎面的炭黑的实施方案是在 ASTM(D3037, D1510 和 D3765) 中提供的 N229, N351, N339, N220, N234 和 N110。可用于例如，轮胎侧壁的炭黑的实施方案是 N330、N351、N550、N650、N660 和 N762。适合于内衬和其它气密层的炭黑包括 N550、N660、N650、N762、N990 和 Regal 85。

[0067] 一般而言,使聚合物共混物,例如,用来生产轮胎的那些交联或“固化”。众所周知,硫化橡胶配混物的物理性能、表现特性和耐久性直接地与在硫化反应期间形成的交联的数目(交联密度)和类型相关。通常地,可以通过添加固化剂分子,例如硫、金属氧化物、有机金属化合物、自由基引发剂等以及随后加热使聚合物共混物交联。具体来说,以下金属氧化物是可能有用的通常的固化剂:ZnO、CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CrO<sub>3</sub>、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 NiO。这些金属氧化物可以单独地使用或与相应的金属脂肪酸复合物(例如,硬脂酸锌、硬脂酸钙等)结合起来使用,或与所述单独添加的有机酸和脂肪酸如硬脂酸,和任选地,其它的固化剂如硫或含硫化合物、烷基过氧化物化合物、二胺或其衍生物(例如由 DuPont 销售的 DIAK™产品)结合起来使用。弹性体的这一固化方法可以被加速并且通常用于将弹性体共混物硫化。作为金属氧化物和硫的这些组分可以各自按 0.1 或 0.2 至 1 或 2 或 3phr 的范围存在。

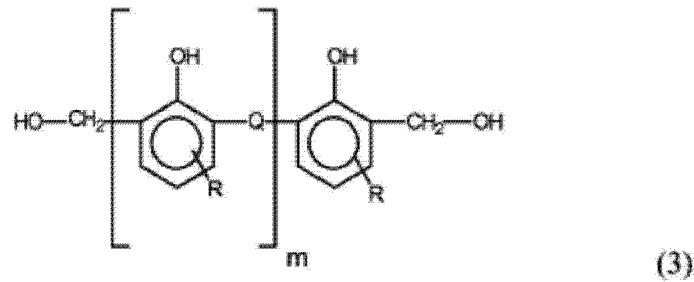
[0068] 固化过程的加速在某些实施方案中通过向组合物中添加适量的促进剂来达到。天然橡胶的加速的硫化的机理包括固化剂、促进剂、活化剂和聚合物之间的复杂的相互作用。理想地,在将两个聚合物链连在一起并且提高聚合物基体的总强度的有效交联的形成过程中,所有固化剂被消耗掉。许多促进剂是本领域中已知的并且包括,但不限于以下:硬脂酸、二苯基胍(DPG)、二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)、4,4'-二硫代二吗啉(DTDM)、二硫化四丁基秋兰姆(TBTD)、二硫化苯并噻唑(MBTS)、六亚甲基-1,6-双硫代硫酸二钠盐二水合物(商业上由 Flexsys 作为 Duralink™ HTS 销售)、2-(吗啉基硫代)苯并噻唑(MBS 或 MOR)、90% MOR 和 10% MBTS(MOR 90)的共混物、N-叔丁基-2-苯并噻唑亚磺酰胺(TBBS)和 N-氧基二亚乙基硫代氨基甲酸酯-N-氧基二亚乙基磺酰胺(OTOS)、2-乙基己酸锌(ZEH)和“硫脲”。促进剂可以按 0.1 或 0.2 至 1 或 2 或 3phr 的范围存在。

[0069] 这些试剂如促进剂、金属氧化物、硫及其它“固化剂”合起来可以按 0.1 或 0.2 至 1 或 2 或 3 或 4 或 5phr 的范围存在于本文描述的组合物中。

[0070] 在其它实施方案中,由于至少一种多官能化固化剂的存在实现合乎需要的弹性体不渗透性。这些多官能化固化剂的实施方案可以由通式 Z-R<sup>7</sup>-Z' 描述,其中 R<sup>7</sup>是取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>烯基和 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>环状芳族结构部分之一;Z 和 Z' 相同或不同并且是以下基团中一种:硫代硫酸根基团、巯基、醛基、羧酸基、过氧化物基团、烯基或其它类似的能够将一束或多束具有反应性基团如不饱和部分的聚合物交联(分子间或分子内地)的基团。所谓的双硫代硫酸根化合物是包括在上述通式中的一类多官能化合物的实例。这些多官能化固化剂的非限制性实例是橡胶配混技术中为人熟知的六亚甲基双(硫代硫酸钠)和六亚甲基双(肉桂醛)等。这些及其它适合的试剂是本领域中熟知的。如果存在,所述多官能化固化剂可以在纳米复合材料中以 0.1-8phr(在一个实施方案中),和 0.2-5phr(在另一个实施方案中)的量存在。

[0071] 苯酚甲醛树脂(或“酚醛树脂”)在某些实施方案中用作固化剂。在一个实施方案中,仅使用一种类型的苯酚甲醛树脂,在另一个实施方案中,使用两种或更多种类型的苯酚甲醛树脂的混合物。在一个实施方案中,苯酚甲醛树脂选自结构(3):

[0072]



[0073] 其中  $m$  为 1-50, 更优选 2-10;  $R$  在一个实施方案中选自氢和  $C_1-C_{20}$  烷基; 在一个特定的实施方案中选自  $C_4-C_{14}$  支链烷基;  $Q$  是选自  $-CH_2-$  和  $-CH_2-O-CH_2-$  的二价基团。

[0074] 在某些实施方案中, 苯酚甲醛树脂是卤化的, 在还有的其它实施方案中, 使用卤化和未卤化的苯酚甲醛树脂的混合物。同样, 苯酚甲醛树脂可以呈任何形式例如固体、液体、溶液或悬浮液。适合的溶剂或稀释剂包括液体烷烃 (例如, 戊烷、己烷、庚烷、辛烷、环己烷), 甲苯及其它芳族溶剂, 石蜡油, 聚烯烃油, 矿物油或硅油和它们的共混物。在某些实施方案中, 本文描述的组合物、内衬和 / 或轮胎可以包含 1 或 2 或 3-6 或 8 或 10 或 12phr 的至少一种酚醛树脂。

[0075] 还可以包括加工助剂, 或“油”。加工助剂包括但不限于, 增塑剂, 增量剂, 化学调理剂, 均化剂和塑解剂例如硫醇、石油和硫化植物油, 矿物油, 石蜡油, 聚丁烯聚合物, 环烷油, 芳族油, 蜡, 树脂, 松香等。加工助剂在某些实施方案中按小于 8 或 7 或 6 或 5 或 4phr, 在其它实施方案中按 0.1 或 0.5 或 1 或 2 或 3 或 4 至 6 或 8phr 的范围存在。

[0076] 加工助剂的一些商业实例是 Sundex<sup>TM</sup> (Sun Chemicals)、环烷加工助剂、具有 800-5000amu 的数均分子量的聚丁烯加工助剂和 Flexon<sup>TM</sup>、链烷石油。在一个实施方案中, 基本上不存在石蜡油、环烷油和芳烃油, 即没有有意地将它们添加到用来制造气密层的组合物中, 或者, 在替代方案中, 如果存在, 它们仅占用来制造气密层的组合物的至多 0.2 重量%。在组合物的另一个实施方案中, 基本上不存在环烷油和芳烃油。它们的商业实例包括, 例如, Flexon 油 (它们含有一些芳族结构部分) 和 Calsol<sup>TM</sup> 油 (环烷油)。

[0077] 最优选地, 环烷油基本上不存在于纳米复合材料和 / 或内衬 (制品) 组合物中, 这是指如果环烷油确实存在, 则它们仅占组合物的少于 0.5 或 0.1 重量%。如果油的烷属碳含量少于油重量的 60 重量%, 则它是“环烷油”。

[0078] 在另一个实施方案中, 其它添加剂可以存在例如增粘剂和聚合物例如塑性体和热塑性材料。有用的塑性体包含乙烯衍生的单元和 10 重量% -30 重量%  $C_3-C_{10}$   $\alpha$ -烯烃衍生的单元。在另一个实施方案中, 所述塑性体包含乙烯衍生的单元和 10 重量% -30 重量% 选自 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯衍生的单元的单元。在又一个实施方案中, 所述塑性体包含乙烯衍生的单元和 10 重量% -30 重量% 辛烯衍生的单元。在一个实施方案中, 塑性体具有 0.1-20dg/min, 在另一个实施方案中, 0.1-10dg/min 的熔体指数。可商购的塑性体的实例 Exact<sup>TM</sup> 4150, 即具有 0.895g/cm<sup>3</sup> 的密度和 3.5dg/min 的熔体指数 (2.16/190) 的乙烯和 1-己烯的共聚物 (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX) 和 Exact 8201, 具有 0.882g/cm<sup>3</sup> 的密度和 1.0dg/min 的熔体指数 (2.16/190) 的乙烯和 1-辛烯的共聚物。

[0079] 在某些实施方案中, 增粘剂可以存在于内衬和 / 或轮胎组件中, 并且本领域中也称作烃树脂, 包括衍生自合成或天然单体的低分子量无定形热塑性聚合物。这些单体包括衍生自石油树脂的那些, 包括反式-间戊二烯、芳族化合物例如苯乙烯、2-甲基-2-丁

烯；萜烯树脂，包括柠檬烯，和  $\beta$ -蒎烯；松香例如松香酸；和各种环二烯。所述树脂可以是氢化的。增粘剂的商业实例是 Struktol™ 烃树脂 (Struktol Company of America)。在某些实施方案中，增粘剂或塑性体按 2 或 3 或 4 或 5 至 8 或 10 或 12 或 15phr 存在于内衬组合物中。

#### [0080] 制备内衬和充气轮胎

[0081] 本文描述的组合物和使用此类组合物形成的层状结构可以用于充气轮胎应用；轮胎固化气囊；空气套管，例如气波吸收器，隔膜；和胶管应用，包括气体和流体传输胶管。所述组合物和包含此类组合物的粘结层尤其可用于充气轮胎以促进轮胎内衬与轮胎内表面的粘附和空气保持质量。特别有用的构造是这样一种构造，其中轮胎内衬层形成轮胎的最内表面并且相对形成空气保持室的表面的内衬层表面与粘结层接触。或者，粘合剂层可以用于内衬层和粘结层之间。粘结层的相对与内衬（或粘合剂层）接触的表面的表面与称为帘布层的轮胎层接触；换言之，该轮胎层通常包含增强轮胎帘线。所述内衬层显示有利低的渗透性并优选包含纳米复合材料。

[0082] 另外，由于内衬的独特组成，特别地，它的低透气性允许使用与主要含高二烯橡胶的组合物相比更薄的内衬。所得的基于此类内衬的总体结构允许轮胎构造（以及包括空气或流体保持层和粘结层的其它构造）具有减小的重量。天然地，粘结层中卤化弹性体的浓度和类型的调节、内衬层中的组成调节和这些层中每一个的厚度的选择能导致不同的重量减轻。通常，空气保持（在除轮胎以外的应用情况下，流体保持）特性决定这些变量的选择并且配料员和 / 或设计者可以使用有限的实验来帮助作出这些决定。然而，通常可以实现 2% -16% 的重量减轻；或者，4% -13% 的重量减轻。这样的改进在应用例如充气轮胎中是尤其有意义的。

[0083] 轮胎内衬组合物（即，纳米复合材料和附加的组分）可以通过使用常规混合技术制备，包括例如，捏合、辊子研磨、挤出机混合、密炼（例如用 Brabender™ 或 Banbury™ 混合器）等。所采用的混合顺序和温度是本领域中普通橡胶配料员熟知的，目的是在受控温度条件下在聚合物基体中分散填料、活化剂和固化剂，该受控温度条件将根据纳米复合材料的性质改变。或者，短时间地（例如，1-3 分钟）混合橡胶和一部分炭黑（例如，三分之一至三分之二），随后混合炭黑的其余部分和油。在高转子转速下继续混合 5-10 分钟，在此期间混合组分达到 160°C 的温度。在冷却之后，在第二步骤中，例如，在胶磨机上或在 Banbury 混合器中混合组分，在此期间，固化体系，例如固化剂和任选的促进剂在较低温，例如，90-105°C 下得到彻底且均匀地分散，以避免组合物的过早固化或“焦烧”。混合方面的变化对本领域技术人员将是显而易见的，本公开内容不限于任何特定的混合程序。进行混合以彻底且均匀地分散组合物的所有组分。

[0084] 然后如下制备内衬层或“原料”：压延或挤出经配混的橡胶组合物成厚度 0.5mm-2mm 的片材并将该片材切割成具有对在特定尺寸或类型轮胎中的内衬应用合适的宽度和长度的条形物。该内衬然后备用作充气轮胎结构中的构件。充气轮胎通常由包括外表面、中间帘布层、本文所述的粘结层、任选的粘合剂层和内衬层的多层层压体组成，该外表面包括胎面和胎侧壁构件，该中间帘布层包括许多含嵌入橡胶状基体中的轮胎增强用纤维（例如，人造丝、聚酯、尼龙或金属纤维）的板层。使用上述层通常在轮胎形成鼓上构造轮胎。在该鼓上构造未固化的轮胎之后，将它撤除并放入热模具中。

[0085] 该模具含有可吹胀轮胎成形气囊,它位于未固化轮胎的内圆周内。在关闭模具之后,为该气囊充气并且它通过在固化过程的早期迫使它靠着关闭模具的内表面而使轮胎成形。该气囊和模具内的热使轮胎的温度升高到硫化温度。硫化温度通常是 100°C -250°C ; 优选 150°C -200°C。固化时间对于本文描述的轮胎可以为 8 分钟至数小时。固化时间和温度取决于本领域中熟知的许多变量,包括轮胎组分的组成,包括每个层中的固化体系,整个轮胎尺寸和厚度等。

[0086] 硫化参数可以在各种熟悉实验室试验方法的辅助下确定,包括 ASTM D2084-01 (橡胶性能的标准测试方法 - 使用振荡圆盘固化仪的硫化) 中描述的试验程序以及应力 - 应变试验、粘附试验、挠曲试验等。组装轮胎的硫化导致轮胎组件的所有构件或层,即内衬、帘布层和外胎面和胎侧壁层完全或基本上完全硫化 (或“交联”、“固化”)。除了达到每一层和总体结构的所需强度特性之外,硫化还提高这些构件之间的粘附,从而从独立的、多个层得到固化、一体的轮胎。

[0087] 在某些实施方案中,所述纳米复合材料组合物和使用本文描述的纳米复合材料组合物制得的内衬、和由其制得的轮胎具有小于 200 或 180 或 160 或 140 或 100mm · cm<sup>3</sup>/[m<sup>2</sup> · 天] 的在 40°C 的渗透系数,或在另一个实施方案中,100 至 140 或 160 或 180 或 200mm · cm<sup>3</sup>/[m<sup>2</sup> · 天] 的在 40°C 的渗透系数。

## 实施例

[0088] 在这些实验中,并且如表所述,“Nano 1”包含溴化聚(异丁烯 - 共聚 - 对甲基苯乙烯)弹性体(10 重量%对甲基苯乙烯和 0.8 摩尔%溴,都按弹性体的重量和摩尔计)与 10phr Cloisite™ 20A 和 5phr Castro™ 油。这种弹性体是通过本领域中已知的并公开在例如,US 5,162,445 中的技术制得的。“Nano 2”是相同的,不同在于包含 5phr 聚丁烯油(大约 2500amu)。“Nano 3”是相同的,但是没有添加加工助剂。

### [0089] 实施例 1

[0090] 将溴化聚(异丁烯 - 共聚 - 对甲基苯乙烯)弹性体(150g)溶解在己烷(900mL)中并将 Cloisite 20A 粘土(15g)分散在己烷(700mL)中。将聚合物溶液和粘土淤浆结合并添加 Castro 油(7.5g)。在 Silverson 高剪切混和器中在环境温度下进一步混合该混合物 30min。通过添加异丙醇使该纳米复合材料沉淀。过滤产物并在真空烘箱中在 85°C 下干燥 18 小时。最终组合物是 10phr Cloisite 和 5phr Castro 油。

### [0091] 实施例 2

[0092] 将溴化聚(异丁烯 - 共聚 - 对甲基苯乙烯)弹性体(150g)溶解在己烷(900mL)中并将 Cloisite 20A 粘土(15g)分散在己烷(700mL)中。将聚合物溶液和粘土淤浆结合并添加聚丁烯油(7.5g)。在 Silverson 高剪切混和器中在环境温度下进一步混合该混合物 30min。通过添加异丙醇使该纳米复合材料沉淀。过滤产物并在真空烘箱中在 85°C 下干燥 18 小时。最终组合物是 10phr Cloisite 和 5phr 聚丁烯油。

[0093] 将上面实施例 1 和 2 中形成的纳米复合材料(Nano 1 和 Nano 2)分别用来通过与表 1 中列出的其它成分共混制备纳米复合材料组合物。使用溴化丁基橡胶(“BIIR”),即 ExxonMobil Bromobutyl 2222(ExxonMobil Chemical Co.) 制备对比实施例 2,并在 Brabender™ 混合器中以常规方式共混所述组分。将所述纳米复合材料(或“纳米复合材

料组合物”)与其它添加剂共混以形成内衬组合物。所述“酚醛树脂”是从 Schenectady International, Inc. 获得的。在所有情况下,将纳米复合材料和溴化丁基橡胶与附加的组分在 Brabender 混合器中以常规方式共混。其它成分是从本领域中已知的常规供应商获得的。进行由表 1 中的组合物制造的样品的试验并在表 2 和 3 中给出结果。“gauge”也可以称作样品的厚度。

#### [0094] 渗透性

[0095] 渗透性试验根据以下说明进行。在缓慢冷却下将所有实施例压缩塑模以提供无缺陷的垫。将压缩和固化压机用于橡胶样品。压缩塑模垫的典型厚度大约为 0.38-0.47mm,使用 Arbor 压机,然后从模塑垫上轧孔出直径为 2 英寸的圆盘用于渗透性试验。使用 Mocon OX-TRAN 2/61 渗透性试验机在 40°C 下根据 R. A. Pasternak 等人在 J. POLY. Sci. 第 8 卷: PART A-2 467(1970)中描述的原理进行氧气渗透性测量。将所制备的圆盘安装在模板上并用真空脂密封。在该圆盘的一侧上维持 10mL/min 的稳定的氧气流动,而在该圆盘的另一侧上维持 10mL/min 的稳定的氮气流动。使用在氮气一侧的氧气传感器,可以监测在氮气一侧上随时间的氧气浓度增加。记录氧气渗透穿过该圆盘所需要的时间,或在氮气一侧上氧气浓度达到恒定值所需要的时间,并用来确定氧气渗透性。

#### [0096] 门尼应力松弛

[0097] 在此用来测量门尼粘度和松弛值的方法基于使用下述内容中使用的仪器, Alpha Technologies MV-2000 Mooney Viscometer Instruction Manuals, 和 ASTM D3182 Practice for Rubber-Materials, Equipment and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized sheets; 和 ASTM D1646 Standard test methods for rubber-Viscosity, Stress Relaxation & Pre-Vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer)。校准包括校准频率 - 每 14 天并且当存在偏离校准条件时进行一次校准检测; 并且容许极限 - 在静重校准 (dead weight calibration) 时的门尼单位将读取  $100\text{MU} \pm 0.5\text{MU}$ ; 温度是  $100 \pm 0.3^\circ\text{C}$ 。对照聚合物是 ExxonMobil Butyl 268。通过让对照样品 (Butyl 268) 调理 30 分钟进行对照。然后, 使用 MV 切割机, 切割 2 个样品到已知的厚度, 使得每个重量大致约为 11.5g。在试验第一个样品之前每天试验对照聚合物。样品尺寸是  $23.0 \pm 3.0$  克并用 Mylar™ 片材试验。对照试验由一分钟预加热和八分钟试验组成。这通过使用大转子进行。试验温度是  $125 \pm 0.3^\circ\text{C}$ 。图表参数是在 1+8 分钟时的门尼值。

[0098] 在测量门尼值过程中, 通过研磨到干燥 (必要时在设定于  $90^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  的研磨机上研磨) 制备样品, 不同之处在于“致密-捆束”的弹性体样品不要求研磨。密集化 (massing) 包括在适合的 gauge 下 10 次穿过, 这取决于聚合物。如果样品已经被研磨机密集化, 则允许试验样品冷却到室温保持 30 分钟, 或在冷却室中将它主动冷却。这一冷却步骤可以在折叠之前或之后进行。然后, 将研磨的样品折叠到大约半英寸的厚度, 这应该不含夹带的空气。使用门尼切割机切下 2 片样品。对于未密集化的试样, 切到大约半英寸的厚度并使用门尼切割机直接地切下 2 片正被试验的材料, 以致样品片在中心有孔。然后称重试样。两个试验片的总体积是  $25 \pm 3\text{cm}^3$ 。这两个片的质量对于具有 1.1 或更低的比重的材料是  $27 \pm 3\text{g}$ 。对于具有大于 1.1 的比重的材料, 根据以下公式提高质量: 目标重量 =  $\text{SG}/1.1 \times 27\text{g}$ , 其中“SG”是材料的比重。

#### [0099] 表 1. 内衬组合物

[0100]

| 配混物           | 实施例 1  | 实施例 2  | 对比实施例 1 | 对比实施例 2 |
|---------------|--------|--------|---------|---------|
| BIIR 2222     | -      | -      | -       | 100.00  |
| Nano 1        | 115.00 | -      | -       | -       |
| Nano 2        | -      | 115.00 | -       | -       |
| Nano 3        | -      | -      | 110.00  | -       |
| N660          | 60.00  | 60.00  | 60.00   | 60.00   |
| 环烷油           | -      | -      | 3.50    | 8.00    |
| Struktol 40MS | 7.00   | 7.00   | 7.00    | 7.00    |
| 酚醛树脂 SP-1068  | 4.00   | 4.00   | 4.00    | 4.00    |
| 硬脂酸           | 1.00   | 1.00   | 1.00    | 1.00    |
| ZnO           | 1.00   | 1.00   | 1.00    | 1.00    |
| MBTS          | 1.25   | 1.25   | 1.25    | 1.25    |
| 硫             | 0.50   | 0.50   | 0.50    | 0.50    |
| 总 phr 实验室     | 189.75 | 189.75 | 188.25  | 182.75  |
| S. G          | 1.177  | 1.178  | 1.187   | 1.130   |

[0101] 表 2. 门尼 ML(1+8) 应力松弛

[0102]

| 配混物        | 实施例 1 | 实施例 2 | 对比实施例 1 | 对比实施例 2 |
|------------|-------|-------|---------|---------|
| 试验温度, °C   | 100   | 100   | 100     | 100     |
| 试验时间, min. | 8     | 8     | 8       | 8       |
| 预加热, min.  | 1     | 1     | 1       | 1       |
| 衰变, min.   | 1     | 1     | 1       | 1       |
| Mm, MU     | 39.6  | 54.4  | 56.9    | 50.7    |
| tMm, min   | 8     | 8     | 7.8     | 7.8     |

|               |        |        |        |        |
|---------------|--------|--------|--------|--------|
| Visc@4, MU    | 44.2   | 55.5   | 58.9   | 51.4   |
| Visc@8, MU    | 39.6   | 54.4   | 57     | 50.8   |
| Visc@8.01, MU | 28.3   | 40.9   | 42.4   | 38.6   |
| Visc@8.02, MU | 17.3   | 26.1   | 26.7   | 23.9   |
| Visc@8.10, MU | 8.4    | 12.3   | 12.3   | 9.7    |
| 斜率, MU/min    | -0.52  | -0.49  | -0.52  | -0.59  |
| 截距, MU        | 20.3   | 29.3   | 30.3   | 27.3   |
| R. Coeff      | -0.997 | -0.999 | -0.999 | -0.999 |
| 衰变 t90        | 23.7   | 29.7   | 25.2   | 17.8   |

[0103] 表 3. 渗透性试验

[0104]

| 配混物                                  | 实施例 1 | 实施例 2 | 对比实施例 1 | 对比实施例 2 |
|--------------------------------------|-------|-------|---------|---------|
| <b>第一次测量</b>                         |       |       |         |         |
| 温度, °C                               | 40    | 40    | 40      | 40      |
| 氧气, %                                | 100   | 100   | 20.9    | 100     |
| Gauge, mm                            | 0.41  | 0.41  | 0.44    | 0.39    |
| 材料面积, cm <sup>2</sup>                | 10    | 10    | 10      | 10      |
| 气压计, mmHg                            | 753.7 | 753.4 | 754.8   | 751.8   |
| 透过速率, cc/(m <sup>2</sup> ·天)         | 292.7 | 301.4 | 314.0   | 535.1   |
| 渗透系数,<br>cc·mm/(m <sup>2</sup> ·天)   | 119.4 | 109.0 | 138.5   | 208.5   |
| <b>第二次测量</b>                         |       |       |         |         |
| 温度, °C                               | 40    | 40    | 40      | 40      |
| 氧气, %                                | 100   | 100   | 20.9    | 100     |
| Gauge, mm                            | 0.43  | 0.46  | 0.45    | 0.40    |
| 材料面积, cm <sup>2</sup>                | 10    | 10    | 10      | 10      |
| 气压计, mmHg                            | 753.3 | 753.4 | 754.0   | 751.8   |
| 透过速率, cc/(m <sup>2</sup> ·天)         | 255.3 | 234.3 | 310.4   | 527.8   |
| 渗透系数, cc·mm/(m <sup>2</sup> ·天)      | 122.4 | 108.2 | 138.1   | 211.5   |
| 平均渗透系数,<br>cc·mm/(m <sup>2</sup> ·天) | 120.9 | 108.6 | 138.3   | 210.0   |

[0105] 虽然已经描述了纳米复合材料和内衬（或制品）组合物的各种特征，但是本文编号实施方案中描述的是：

- [0106] 1. 轮胎内衬的形成方法,包括:
- [0107] 使官能化聚(异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯)弹性体与一种或多种层状填料、和1或2phr至4或5或6或7或8phr范围内的一种或多种加工助剂、和一种或多种溶剂接触以形成纳米复合材料组合物;
- [0108] 使所述纳米复合材料组合物沉淀;和
- [0109] 形成适合于轮胎的内衬。
- [0110] 2. 编号实施方案1的方法,其中将所述官能化聚(异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯)弹性体分散在第一溶剂中以形成第一溶剂混合物,和单独地,将所述一种或多种层状填料分散在第二溶剂中以形成第二溶剂混合物,随后将所述两种溶剂混合物结合以形成纳米复合材料溶剂混合物;随后将所述一种或多种加工助剂与所述纳米复合材料混合物结合以形成所述纳米复合材料组合物。
- [0111] 3. 编号实施方案2的方法,其中(第一溶剂):(弹性体)重量比在1或2或3至5或8或10或20或50的范围内,(第二溶剂):(填料)重量比在5或10或15或20至50或60或80或100或120或180或200的范围内。
- [0112] 4. 前述编号实施方案中任一项的方法,其中在形成所述内衬之前在至少65或75或85°C的温度下将所述纳米复合材料组合物进一步干燥。
- [0113] 5. 前述编号实施方案中任一项的方法,其中所述官能化聚(异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯)弹性体具有小于50或45或40的门尼粘度(ML1+4)。
- [0114] 6. 前述编号实施方案中任一项的方法,其中所述官能化聚(异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯)弹性体具有4或5或6至9或11或13或15或17重量%范围内的对甲基苯乙烯衍生的含量,按该弹性体的重量计。
- [0115] 7. 前述编号实施方案中任一项的方法,其中所述一种或多种层状填料的量在5或6或7或8至15或18或20或25phr的范围内。
- [0116] 8. 前述编号实施方案中任一项的方法,其中所述纳米复合材料组合物还包含剥离剂。
- [0117] 9. 编号实施方案8的方法,其中所述剥离剂具有小于5000或2000或1000或800或500或400amu(和在200或300至400或500或800或1000或2000或5000amu的范围内)的重均分子量。
- [0118] 10. 编号实施方案8-9中任一项的方法,其中所述剥离剂按5或10或15或20至40或45或50或55或60重量%的范围存在,基于剥离剂和弹性体的重量。
- [0119] 11. 编号实施方案8-10中任一项的方法,其中所述层状填料具有大于30或40或50或60的长径比,或在30或40或50至90或100或120或140的范围内的长径比。
- [0120] 12. 前述编号实施方案中任一项的方法,其中在将所述纳米复合材料与一种或多种加工油和固化剂组合物结合之前从所述纳米复合材料组合物中除去溶剂。
- [0121] 13. 前述编号实施方案中任一项的方法,其中所述内衬的渗透系数小于200或180或160cc·mm/(m<sup>2</sup>·天)。
- [0122] 14. 前述编号实施方案中任一项的方法,其中环烷油基本上不存在。
- [0123] 15. 前述编号实施方案中任一项的方法,还包含1或2或3至6或8或10或12phr的一种或多种酚醛树脂。

[0124] 16. 前述编号实施方案中任一项的方法,还包含 2 或 3 或 4 或 5 至 8 或 10 或 12 或 15phr 的烃增粘剂。

[0125] 17. 前述编号实施方案中任一项的方法,还包含 20 或 30 或 40 或 50 至 70 或 80 或 90phr 范围内的炭黑。

[0126] 18. 制备包括前述编号实施方案中任一项的内衬的轮胎。

[0127] 19. 包含弹性体纳米复合材料的内衬,所述弹性体纳米复合材料包含官能化聚(异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯)弹性体与一种或多种层状填料和 1 或 2 至 4 或 5 或 6 或 7 或 8phr 范围内的一种或多种加工助剂。

[0128] 20. 编号实施方案 19 的内衬,其中所述组分在溶剂中溶解/制浆。

[0129] 21 编号实施方案 19 或 20 的内衬,其中所述弹性体纳米复合材料是固体组合物。

[0130] 22. 编号实施方案 21 的内衬,其中环烷油基本上不存在。

[0131] 23. 编号实施方案 21 的内衬,还包含 1 或 2 或 3 至 6 或 8 或 10 或 12phr 的一种或多种酚醛树脂。

[0132] 24. 编号实施方案 21 的内衬,还包含 2 或 3 或 4 或 5 至 8 或 10 或 12 或 15phr 的烃增粘剂。

[0133] 25. 编号实施方案 21 的内衬,还包含 20 或 30 或 40 或 50 至 70 或 80 或 90phr 的炭黑。

[0134] 还公开了纳米复合材料在充气轮胎内衬中的用途,所述内衬通过包括以下步骤的方法制备:使官能化聚(异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯)弹性体与一种或多种层状填料和 1 或 2 至 4 或 5 或 6 或 7 或 8phr 范围内的一种或多种加工助剂,和一种或多种溶剂接触以形成纳米复合材料组合物;使所述纳米复合材料组合物沉淀并形成适合于轮胎的内衬;其中将所述官能化聚(异丁烯-共聚-对甲基苯乙烯)弹性体分散在第一溶剂中以形成第一溶剂混合物,和单独地,将所述一种或多种层状填料分散在第二溶剂中以形成第二溶剂混合物,随后将所述两种溶剂混合物结合以形成纳米复合材料溶剂混合物;随后将所述一种或多种加工助剂与所述纳米复合材料混合物结合以形成所述纳米复合材料组合物。