



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I744467 B

(45) 公告日：中華民國 110 (2021) 年 11 月 01 日

(21) 申請案號：107102988

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 26 日

(51) Int. Cl. :	<b>C09K3/10 (2006.01)</b>	<b>C08L9/10 (2006.01)</b>
	<b>C08K5/103 (2006.01)</b>	<b>C08K5/03 (2006.01)</b>
	<b>C08F2/24 (2006.01)</b>	<b>C08F2/44 (2006.01)</b>
	<b>C08L91/00 (2006.01)</b>	<b>C08L101/00 (2006.01)</b>
	<b>C08L7/02 (2006.01)</b>	<b>B29C73/18 (2006.01)</b>
	<b>B29D30/00 (2006.01)</b>	<b>B60C5/14 (2006.01)</b>
	<b>B60C17/00 (2006.01)</b>	

(30) 優先權：2017/01/26 歐洲專利局 17153283.1

(71) 申請人：德商艾朗希歐德意志有限公司 (德國) ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH (DE)  
德國

(72) 發明人：弗呂 湯瑪士 FRUEH, THOMAS (DE)；托斯特 杜爾斯頓 THUST, TORSTEN (DE)；周 佳文 ZHOU, JIAWEN (DE)

(74) 代理人：何愛文；王仁君

(56) 參考文獻：

TW 201525114A

CN 102046400A

US 2007/0167555A1

審查人員：李科

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 53 頁

(54) 名稱

增量型密封凝膠，其製造方法及其在自封式輪胎之密封複合物中的用途

(57) 摘要

一種包含本發明的增量型密封凝膠的密封複合物、用於製造這種密封複合物之方法、密封凝膠在密封複合物中之用途以及含有密封凝膠的密封複合物在輪胎中之用途。

A sealing compound comprising an inventive extended sealing gel, a process for producing this sealing compound, the use of sealing gels in sealing compounds, and the use of sealing gel-containing sealing compounds in tyres

**公告本**  
**發明摘要**

**【發明名稱】(中文/英文)**

增量型密封凝膠，其製造方法及其在自封式輪胎之密封複合物中的用途

EXTENDED SEALING GELS, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF IN SEALING COMPOUNDS FOR SELF-SEALING TYRES

**【中文】**

一種包含本發明的增量型密封凝膠的密封複合物、用於製造這種密封複合物之方法、密封凝膠在密封複合物中之用途以及含有密封凝膠的密封複合物在輪胎中之用途。

**【英文】**

A sealing compound comprising an inventive extended sealing gel, a process for producing this sealing compound, the use of sealing gels in sealing compounds, and the use of sealing gel-containing sealing compounds in tyres

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**無

**【本代表圖之符號簡單說明】：**無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

增量型密封凝膠，其製造方法及其在自封式輪胎之密封複合物中的用途

EXTENDED SEALING GELS, PROCESS FOR PRODUCTION

THEREOF AND USE THEREOF IN SEALING COMPOUNDS FOR  
SELF-SEALING TYRES

## 【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種包含本發明的密封凝膠的密封複合物、用於製造這種密封複合物之方法、密封凝膠在密封複合物中的用途以及含有密封凝膠的密封複合物在輪胎中的用途。

## 【先前技術】

【0002】 在用於汽車和卡車的氣動輪胎的操作中，存在作為外來物的穿透以及由於損害使輪胎漏氣的結果對輪胎損害的風險。輪胎漏氣經常導致不穩定的乘坐狀態，這要求立即更換輪胎或者對輪胎臨時修補。為了在危險的交通狀況下不必停止並且離開車輛以更換或修補輪胎，已經開發了各種輪胎和輪設計。因此，在市場上存在具有跑氣安全行駛 (runflat) 特性的輪胎，這在輪胎壓力損失的情況下藉由將胎面降低至下方支撐環上使能臨時繼續行程。此外，存在跑氣安全行駛輪胎，該等輪胎的特點係增強的輪胎側壁，在輪胎壓力損失的情況下側壁甚至沒有空氣壓力可以承受軸負載持續有限的時間，而不進入不安全的乘坐情形內。在市場上存在的所有該等設計顯著地增加了輪胎的重量和滾動阻力，以及因此在馬達車輛操作中燃料的消耗。

【0003】 原則上已知的是具有以自封式層形式的密封複合物的輪胎，該自封式層圍繞穿透的外來物和/或直接封閉它們形成的孔。

【0004】 早在1968年，US-A-3,565,151揭露了一種包括兩層密封複合物的自封式輪胎，該等密封複合物被內襯分開並且以胎圈對胎圈 (bead to bead) 被支持在輪胎胎體內。該密封材料主要由苯乙烯-丁二烯橡膠 (SBR) 和少量的交聯劑組成，其中該SBR組分係80 phr至95 phr

(每百份橡膠的份數)的冷聚合的SBR和5 phr至20 phr的熱聚合的SBR的混合物。該文獻根本沒有給出黏附力和內聚力特性的任何指示。

【0005】 自封式輪胎還揭露於US-A-3,981,342中。該專利描述了一種具有以下層的自封式輪胎，該層包括低分子量液體彈性體和高分子量固體彈性體、以及足以產生部分交聯的混合物的量的交聯劑的混合物，該液體彈性體係以比該固體彈性體更大量存在。

【0006】 US-A-4,228,839揭露了一種具有以下層的自封式輪胎，該層包括藉由高能輻射可降解的聚合物材料和藉由輻射和/或藉由熱可交聯的聚合物材料的混合物。

【0007】 US-A-4,664,168揭露了一種自封式輪胎，該自封式輪胎具有在裡面的自封式層和多個支撐元件，該等支撐元件與該密封層部分重疊，以便在製造和使用過程中適當地保持該密封複合物。

【0008】 US-B-7,004,217揭露了一種自封式輪胎，該自封式輪胎包括在該胎體與該內襯之間的密封室，該密封室具有密封複合物。

【0009】 US-A-4,113,799揭露了一種密封層，該密封層包括以20:80至60:40比率的高分子量的丁基橡膠和低分子量的丁基橡膠，其中添加以按重量計55%至按重量計70%的量的增黏劑。

【0010】 DE-A-10-2009-003333揭露了由用於自封式氣動馬達車輛輪胎的黏彈性凝膠組成的密封複合物，該等密封複合物包括由以具有0.05 mm至8 mm的平均直徑的顆粒形式的聚合物如未固化的或固化的橡膠組成的填充劑。與由凝膠組成的已知密封劑相比，該等顆粒旨在進一步改進密封作用。沒有揭露黏附力和內聚力特性的影響。

【0011】 WO-A-2008/019901除其他之外揭露了基於部分交聯的丁基橡膠的密封複合物。原則上，有用的密封劑係基於橡膠並且基於低分子量液體橡膠類型和高分子量固體橡膠類型的組合的那些，如例如在US-A-5,295,525中描述的。

【0012】 US-B-6,508,898中詳細說明的凝膠系統係基於聚胺甲酸酯和矽酮。然而，例如，由矽酮橡膠製成的固化橡膠缺少對環烷油和芳香油的耐受性。對其他基底的低黏附力（低表面能）和高水蒸氣和透氣性同樣對於用於輪胎係不利的。已經陳述了矽酮橡膠具有比BR

或天然橡膠高100倍的透氣性 ( Kautschuk Technologie [橡膠技術 (Rubber Technology) ] , F. Röthemeyer , F. Sommer , 漢瑟出版社 , 慕尼黑 , 維也納 ( Carl Hanser Verlag Munich Vienna ) , 2006 ; 第206頁) 。聚胺甲酸酯橡膠的使用的一個缺點係它們缺少與塑化劑的相容性。鄰苯二甲酸酯和己二酯在最高達30 phr下相容。聚酯類型要求水解穩定劑 ; 聚醚類型要求UV穩定劑。發現在硬度標度的上部區域中的聚胺甲酸酯彈性體由於它們水解的傾向還具有不利的耐熱性 ( Kautschuk Technologie , F. Röthemeyer , F. Sommer , 漢瑟出版社 , 慕尼黑 , 維也納 , 2006 ; 第218頁) 。出於上述原因 , 因此 , 用於基於矽酮橡膠和聚胺甲酸酯橡膠的輪胎應用的密封劑的使用係不利的。

【0013】 WO-A-2009/143895揭露了密封複合物 , 該等密封複合物包括預交聯的SBR顆粒作為次要組分和天然或合成橡膠作為主要組分。該等交聯的SBR顆粒係藉由熱乳化聚合製造的。各種研究示出了在從50°C ( 在熱乳化聚合情況下 ) 至5°C ( 在冷乳化聚合情況下 ) 的聚合溫度的降低對分子量分佈具有強烈影響。在5°C下自由基聚合的初始階段中的硫醇的快速反應中低分子量部分的形成係明顯減少的 , 並且因此使能夠較好控制該等聚合物的鏈長。示出的是與改進的鏈長分佈一樣 , 不想要的且不受控制的交聯反應也明顯減少。與冷聚合物相比 , 藉由熱乳化聚合獲得的SBR顆粒因此具有非常寬的分子量分佈和高水平的不受控制的分支。黏彈性特性的受控制的調節因此是不可能的 ( 橡膠科學與技術 ( Science and Technology of Rubber ) , James E. Mark , Burak Erman , 愛思唯爾學術出版社 ( Elsevier Academic Press ) , 2005 , 第50頁) 。

【0014】 黏彈性係材料的一種特徵 , 即 , 與純彈性的特徵、黏性流動性的特徵一樣也存在 , 黏彈性例如在變形時的內摩擦發生時顯現。

【0015】 所產生的滯後典型地特徵為在高溫 ( 例如60°C ) 下損耗因子 $\tan \delta$ 的測量值並且是用於輪胎中 , 尤其用於輪胎胎面的橡膠混合物的關鍵參數。該滯後不僅僅是在動態應力下 ( 可逆伸長 ) 橡膠混合物中的熱積累的指示而且是輪胎的滾動阻力的良好指示 ( 橡膠技術專家手冊 ( Rubber Technologist's Handbook ) , 第2卷 ; 第190頁) 。用於

滯後損耗的測量參數係 $\tan \delta$ ，其被定義為損耗模量與儲能模量的比率；例如還參見DIN 53 513、DIN 53 535。

【0016】 在相關應用相關性的溫度/頻率範圍和振幅範圍內的 $\tan \delta$ 的降低例如導致在該彈性體中減少的熱積累。該等輪胎的最小滾動阻力使對此配備的車輛的最小燃料消耗成為可能。

【0017】 滾動阻力應理解為係指藉由使輪胎旋轉每單位長度的機械能到熱的轉化。滾動阻力的量綱係焦耳/米（工程比例模型（Scale Models in Engineering），D. Schuring，培格曼出版社（Pergamon Press），牛津（Oxford），1977）。

【0018】 已知的是所謂的橡膠凝膠可以用於輪胎胎面中的具有多種多樣不同橡膠的共混物中，例如以便改進汽車輪胎的滾動阻力（例如參見，DE-A-4220563、GB-A-1078400、EP-A-405216和EP-A-0854171）。

【0019】 DE 60118364 T2、EP-A-1149866和EP-A-1291369描述了借助於用於輪胎應用的冷乳化聚合SBR微凝膠的製造。

【0020】 DE-A-10345043和DE-A-10-2005-014271揭露了所謂的微凝膠還用於未交聯的混合物中，該等混合物包含熱塑性材料或者功能添加劑。

【0021】 US 2002/0045697 A1揭露了向橡膠組成物中添加軟化劑以降低其黏度並且改進其可加工性。為此目的，較佳的是可以使用呈芳香族加工油形式的商業產品。此類芳香族油具有較低的黏度和/或硬度。然而，沒有揭露使用密封材料的軟化劑。此類使用係有問題的，因為軟化劑通常不利地影響所得材料的內聚力特性，這進而不利地影響所得密封特性和輪胎內的尺寸穩定性。

【0022】 如果沒有在此另外指出，則假設在此提及和引用的所有專利、專利申請、專利出版物和其他出版物在此如同在其全文中陳述的那樣藉由援引方式全部併入本申請。

【0023】 該等文獻均未傳授具有在其中結合如在此進一步討論的一種或多種增量劑複合物的密封凝膠的製造。

【0024】 密封複合物通常必須滿足實際用途中的高需求。它們在

從-40°C至+90°C的操作溫度的整個範圍內必須是軟的、黏的並且尺寸上穩定的。同時，密封複合物還必須是黏性的。在物體穿過該輪胎胎面進入至該輪胎內部內之後，該密封複合物應該圍繞該物體。如果物體從輪胎離開，黏附到物體上的密封複合物被抽入所產生的孔內或者該密封複合物由於內部輪胎壓力流動至該孔內並且閉合該孔。此外，該等密封複合物必須對氣體係不滲透的，使得可能臨時行進更遠。密封複合物應該以簡單方法可應用於輪胎內襯。

**【0025】** 密封複合物應該附加地必須具有對內襯的高黏附力、以及高內聚力以便在輪胎內保持尺寸穩定。

**【0026】** 現有技術示出了已知的密封複合物對於具體應用仍然不是令人滿意的，其中不僅最小的滾動阻力而且其中同時優異的黏附力和內聚力特性以及良好的可加工性係必要的。

#### **【發明內容】**

**【0027】** 本發明解決的問題因此是提供在自封式輪胎中的密封複合物中使用的密封凝膠，該等密封凝膠滿足實際用途中的高需求，尤其就黏附力和內聚力特性以及提供良好的可加工性而言，並且該等密封凝膠可具有超過現有技術的改進的黏彈性特性。

**【0028】** 因此，本發明解決的另一個問題係提供密封複合物，該等密封複合物具有優異的黏附力和內聚力並且具有最小滾動阻力的惡化。

**【0029】** 已出人意料地發現，用增量劑複合物增量的密封凝膠對於製造用於自封式輪胎的自封式複合物以及其密封性係特別有利的。

**【0030】** 在本發明的實施方式中，存在一種密封凝膠，該密封凝膠係

i) 呈混合物的形式，該混合物包含藉由在至少一種交聯劑 (I) 的存在下乳化聚合至少一種共軛二烯可獲得的二烯橡膠凝膠 (A) 和藉由在至少一種交聯劑 (II) 的存在下乳化聚合至少一種共軛二烯可獲得的第二二烯橡膠凝膠 (B)，或

ii) 藉由較佳的是在至少一種交聯劑 (I) 的存在下和/或在至少一種交聯劑 (II) 的存在下乳化聚合至少一種共軛二烯可獲得的，在下文

中被稱為凝膠 (H1)

其中

交聯劑 (I) 係多羥基、較佳的是二羥基至四羥基的C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，較佳的是選自由以下各項組成之群組：乙二醇、丙烷-1,2-二醇、丁烷-1,4-二醇、己二醇、具有2至8個並且較佳的是2至4個氧乙烯單元的聚乙二醇、新戊二醇、雙酚A、甘油、三羥甲基丙烷、新戊四醇、山梨醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，與脂肪族二元和多元醇的不飽和聚酯以及其混合物，更佳的是選自由以下各項組成之群組：丙烷-1,2-二醇、丁烷-1,4-二醇、新戊二醇、雙酚A、甘油、三羥甲基丙烷和新戊四醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，並且交聯劑 (I) 最佳的是三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA)，

並且

交聯劑 (II) 係具有兩個或更多個乙烯基、烯丙基或異丙烯基基團或者一個馬來醯亞胺單元的化合物，較佳的是選自由以下各項組成之群組：二異丙烯基苯、二乙烯基苯 (DVB)、二乙烯基醚、二乙烯基砜、鄰苯二甲酸二烯丙酯、三乙烯基苯、三聚氰酸三烯丙酯、三聚異氰酸三烯丙酯、1,2-聚丁二烯、N,N'-間伸苯基馬來醯亞胺、甲伸苯基-2,4-雙(馬來醯亞胺)和苯三甲酸三烯丙酯以及其混合物，更佳的是選自二異丙烯基苯、二乙烯基苯和三乙烯基苯的組，並且交聯劑 (II) 最佳的是二乙烯基苯，

其中該密封凝膠進一步包含結合在其中的增量劑複合物，並且

其中所述增量劑複合物係液體彈性體和/或潤滑油。

**【0031】** 在本發明的另一個實施方式中，存在一種密封凝膠，該密封凝膠係

i) 呈混合物的形式，該混合物包含藉由在至少一種交聯劑 (I) 的存在下乳化聚合至少一種共軛二烯可獲得的二烯橡膠凝膠 (A) 和藉由在至少一種交聯劑 (II) 的存在下乳化聚合至少一種共軛二烯可獲得的第二二烯橡膠凝膠 (B)，或

ii) 藉由在至少一種交聯劑 (I) 的存在下並且在至少一種交聯劑 (II) 的存在下乳化聚合至少一種共軛二烯可獲得的，在下文中被稱為

## 凝膠 (H2)

其中

交聯劑 (I) 係多羥基、較佳的是二羥基至四羥基的C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，較佳的是選自由以下各項組成之群組：乙二醇、丙烷-1,2-二醇、丁烷-1,4-二醇、己二醇、具有2至8個並且較佳的是2至4個氧乙基單元的聚乙二醇、新戊二醇、雙酚A、甘油、三羥甲基丙烷、新戊四醇、山梨醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，與脂肪族二元和多元醇的不飽和聚酯以及其混合物，更佳的是選自由以下各項組成之群組：丙烷-1,2-二醇、丁烷-1,4-二醇、新戊二醇、雙酚A、甘油、三羥甲基丙烷和新戊四醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，並且交聯劑 (I) 最佳的是三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA)，

並且

交聯劑 (II) 係具有兩個或更多個乙烯基、烯丙基或異丙烯基基團或者一個馬來醯亞胺單元的化合物，較佳的是選自由以下各項組成之群組：二異丙烯基苯、二乙烯基苯 (DVB)、二乙烯基醚、二乙烯基砜、鄰苯二甲酸二烯丙酯、三乙烯基苯、三聚氰酸三烯丙酯、三聚異氰酸三烯丙酯、1,2-聚丁二烯、N,N'-間伸苯基馬來醯亞胺、甲伸苯基-2,4-雙(馬來醯亞胺)和苯三甲酸三烯丙酯以及其混合物，更佳的是選自二異丙烯基苯、二乙烯基苯和三乙烯基苯的組，並且交聯劑 (II) 最佳的是二乙烯基苯，

其中該密封凝膠進一步包含在其中結合的增量劑複合物，並且其中所述增量劑複合物係油膏 (factice)。

**【0032】** 在一個實施方式中，增量型 (extended) 密封凝膠還係至少一種凝膠 (H1/H2) 與二烯橡膠凝膠 (A) 或 (B) 或 (A) 和 (B) 的混合物，其中凝膠 (H1/H2)、二烯橡膠凝膠 (A) 或 (B) 中的至少一種在其中結合有至少一種增量劑複合物。

**【0033】** 在其中苯乙烯-丁二烯共聚物 (SBR) 係該二烯橡膠凝膠 (A) 或二烯橡膠凝膠 (B) 或凝膠 (H1/H2) 的實施方式中，此類二烯橡膠凝膠 (A) 或二烯橡膠凝膠 (B) 或凝膠 (H1/H2) 係藉由在5°C至20°C下冷乳化聚合可獲得的。

【0034】 在本發明的上下文中術語二烯橡膠凝膠係在聚合過程中與至少一種交聯劑 (I) 或與至少一種交聯劑 (II) 反應的二烯橡膠。

【0035】 增量型密封凝膠和增量型二烯橡膠凝膠應理解為係指其中結合有增量劑複合物的密封凝膠或二烯橡膠凝膠。其中結合有應理解為係指在該二烯橡膠凝膠或密封凝膠的沈澱之前將該增量劑複合物與該密封凝膠或二烯橡膠凝膠混合，使得該增量劑複合物保留在二烯橡膠凝膠或密封凝膠網路中。(例如參見Kautschuk Technologie [橡膠技術]，F. Röthemeyer, F. Sommer，漢瑟出版社，慕尼黑，維也納 (Carl Hanser Verlag Munich Vienna)，2006；第99頁) 在增量劑複合物係油膏的情況下，那麼將其與二烯橡膠凝膠或密封凝膠在開放式煉膠機或擠出機或密煉機上和/或以熟習該項技術者通常已知的其他方法混合。

【0036】 本發明的上下文中的密封複合物係包含增量型密封凝膠 (即，其中結合有增量劑複合物的密封凝膠) 和一種或多種另外添加劑的組成物。

【圖示簡單說明】 無

【實施方式】

【0037】 在一個實施方式中，存在密封複合物，其包含：

45 phr至100 phr、較佳的是60 phr至100 phr並且更佳的是70 phr至100 phr的至少一種根據在此描述的那些的密封凝膠，

樹脂 (C)，其量為10 phr至60 phr、較佳的是20 phr至50 phr並且更佳的是25 phr至45 phr，以及

天然橡膠或合成橡膠 (E)，較佳的是基於共軛二烯的共聚物，該等共軛二烯來自下組，該組包含：1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯、3-丁基-1,3-辛二烯、2-苯基-1,3-丁二烯或其混合物，更佳的是來自下組，該組包括：天然順式-1,4-聚異戊二烯、合成順式-1,4-聚異戊二烯、3,4-聚異戊二烯、聚丁二烯、1,3-丁二烯-丙烯腈共聚物以及其混合物，其量為小於55 phr、較佳的是1 phr至40 phr並且更佳的是5 phr至30 phr，

在每種情況下基於密封凝膠和天然和/或合成橡膠 (E) 在該密封複合物中的總量。

【0038】 與樹脂 (C) 和視情況老化穩定劑 (D)、另外天然和/或合成橡膠 (E) 以及視情況塑化劑 (F) 結合，製造了具有訂製之與內襯的黏附力和內聚力、以及還有低滾動阻力的密封複合物。

【0039】 在這一點上應當指出本發明的範圍包括在一般意義上的或在較佳的範圍內的以上提及的和在下文中列舉的組分、數值的範圍和/或方法參數的任何以及所有可能的組合。

【0040】 在一個實施方式中，本發明的增量型密封凝膠係藉由以下方式製造的：

i-a) 乳化聚合單體以給出二烯橡膠凝膠，其中二烯橡膠凝膠 (A) 係藉由用至少一種交聯劑 (I) 乳化聚合製造的並且二烯橡膠凝膠 (B) 係藉由用至少一種交聯劑 (II) 乳化聚合製造的，接著是混合該等二烯橡膠凝膠 (A) 和 (B) 以給出該密封凝膠，或者

i-b) 用至少一種交聯劑 (I) 並且同時用至少一種交聯劑 (II) 使單體乳化聚合，或者

i-c) 用至少一種交聯劑 (I) 或至少一種交聯劑 (II) 使單體乳化聚合，或者

ii) 將根據方法 i-b) 和/或 i-c) 製造的密封凝膠與至少一種二烯橡膠凝膠 (A) 或 (B) 或者 (A) 和 (B) 混合；

並且

iii) 將增量劑複合物與 i-a)、i-b)、i-c) 和/或 ii) 中的至少一種混合，其中將該增量劑複合物結合到該至少一種 i-a)、i-b)、i-c) 和/或 ii) 中。

【0041】 在一個實施方式中，該增量劑複合物係油膏並且本發明的增量型密封凝膠係藉由以下方式製造的：

ii-a) 乳化聚合單體以給出二烯橡膠凝膠，其中二烯橡膠凝膠 (A) 係藉由用至少一種交聯劑 (I) 乳化聚合製造的並且二烯橡膠凝膠 (B) 係藉由用至少一種交聯劑 (II) 乳化聚合製造的，接著是混合該等二烯橡膠凝膠 (A) 和 (B) 以給出該密封凝膠，或者

ii-b) 用至少一種交聯劑 (I) 並且同時用至少一種交聯劑 (II) 使單體乳化聚合，或者

iv) 將根據方法ii-b)製造的密封凝膠與至少一種二烯橡膠凝膠(A)或(B)或者(A)和(B)混合；並且

v) 將增量劑複合物與ii-a)、ii-b)和/或iv)中的至少一種混合，由此將該增量劑複合物結合到該ii-a)、ii-b)和/或iv)中的至少一種中。

【0042】 本發明的增量型密封凝膠具有小於100 MU、較佳的是30 MU至90 MU、特佳的是40 MU至85 MU的在100°C下的孟納黏度(ML 1+4)並且可以藉由在其製造方法過程中以A:B比率 = (1:9)至(9:1)、較佳的是以A:B比率 = (4:1)至(1:4)、更佳的是以A:B比率 = (2.5:1)至(1:2.5)混合該等二烯橡膠凝膠(A)和(B)以受控制的方式建立。

【0043】 此外，具有小於100 MU、較佳的是30 MU至90 MU、特佳的是40 MU至85 MU的在100°C下的孟納黏度(ML1+4)的本發明的增量型密封凝膠可以藉由使該等二烯橡膠凝膠(A)和/或(B)與凝膠(H1/H2)混合以受控制的方式製造。

【0044】 該用交聯劑(I)或者用交聯劑(II)的交聯可以如下進行：

a) 最初裝入該至少一種交聯劑(I)或該至少一種交聯劑(II)或者至少一種交聯劑(I)和一種交聯劑(II)。

【0045】 b) 在該聚合過程中計量加入該至少一種交聯劑(I)或該至少一種交聯劑(II)或者至少一種交聯劑(I)和一種交聯劑(II)。

【0046】 在藉由乳化聚合製造該等二烯橡膠凝膠(A)和(B)中並且在該凝膠(H1/H2)的情況下，至少一種共軛二烯被用作可自由基聚合的單體。

【0047】 共軛二烯的實例係1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、異戊二烯和氯丁二烯，較佳的是1,3-丁二烯。

【0048】 該二烯單體的量典型地是79.8 phm至98.8 phm、較佳的是86 phm至91.8 phm(每百份單體的份數)。

【0049】 在藉由乳化聚合製造該等二烯橡膠凝膠(A)和(B)中並且在該凝膠(H1/H2)的情況下，還可能的是使用除了該使用的二烯之外的另外單體。

【0050】 在藉由乳化聚合製造該等二烯橡膠凝膠和密封凝膠中，例如以下可自由基聚合的單體被用作除了該二烯單體之外的另外單體：1,3-丁二烯，乙烯基芳香族化合物，較佳的是苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二異丙基苯乙烯、4-三級丁基苯乙烯和三級丁氧基苯乙烯，更佳的是苯乙烯，丙烯腈，異戊二烯，丙烯酸和甲基丙烯酸的酯，四氟乙烯，二氟亞乙烯，六氟丙烯，2-氯丁二烯，2,3-二氯丁二烯，包含雙鍵的羧酸，較佳的是丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸或伊康酸，包含雙鍵的羥基化合物，較佳的是甲基丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥乙酯或甲基丙烯酸羥丁酯，胺官能化的（甲基）丙烯酸酯，甲基丙烯酸縮水甘油酯，丙烯醛，N-乙烯基-2-吡咯啉酮，N-烯丙基脲，N-烯丙基硫脲，二級胺基（甲基）丙烯酸酯，較佳的是甲基丙烯酸2-三級丁基胺基乙酯和2-三級丁基胺基乙基甲基丙烯酸醯胺，或者乙烯雜芳族化合物如2-、4-乙烯基吡啶和1-乙烯基咪唑。

【0051】 該另外單體的量典型地是基於單體的總量1 phm至20 phm、較佳的是8 phm至14 phm。

【0052】 在一種乙烯基芳香族化合物作為另外單體的情況下，該乙烯基芳香族化合物的量典型地是基於單體的總量1 phm至20 phm、較佳的是8 phm至14 phm。

【0053】 在其中苯乙烯-丁二烯共聚物（SBR）係該二烯橡膠凝膠（A）或二烯橡膠凝膠（B）或凝膠（H1/H2）的實施方式中，本發明的此類SBR係藉由在5°C至20°C下冷乳化聚合可獲得的SBR。冷乳化聚合係對熟習該項技術者熟悉的聚合方法（尤其參見，US-A-3,565,151（第2欄第26行）、EP-A-1291369 [0055]、EP-A-1149866（[0077]、[0080]）Kautschuk Technologie [橡膠技術]，F. Röthemeyer，F. Sommer，Carl Hanser Verlag（漢瑟出版社），慕尼黑，維也納，2006；第95頁及其後）。冷乳化聚合係在5°C至20°C、較佳的是5°C至15°C並且更佳的是5°C至10°C的溫度下進行的。與冷乳化聚合相比，熱乳化聚合係在大於20°C最高達150°C、較佳的是40°C至80°C的溫度下進行的。在該乳化聚合過程中該等交聯劑（I）和交聯劑（II）差別係不同的結合特徵。

【0054】 在較佳的實施方式中，存在交聯劑 (I) 和交聯劑 (II) 二者並且交聯劑 (I) 的特點係在該聚合中的早期階段處結合。

【0055】 交聯劑(I)係多羥基、較佳的是二羥基至四羥基的C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

【0056】 較佳的交聯劑 (I) 選自由以下各項組成之群組：乙二醇、丙烷-1,2-二醇、丁烷-1,4-二醇、己二醇、具有2至8個並且較佳的是2至4個氧乙烯單元的聚乙二醇、新戊二醇、雙酚A、甘油、三羥甲基丙烷、新戊四醇、山梨醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，與脂肪族二元和多元醇的不飽和聚酯以及其混合物。

【0057】 特佳的交聯劑 (I) 係丙烷-1,2-二醇、丁烷-1,4-二醇、新戊二醇、雙酚A、甘油、三羥甲基丙烷和新戊四醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

【0058】 非常特佳的交聯劑 (I) 係三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA)。

【0059】 交聯劑 (II) 係具有兩個或更多個乙烯基、烯丙基或異丙烯基或者一個馬來醯亞胺單元的化合物。

【0060】 較佳的交聯劑 (II) 選自由以下各項組成之群組：二異丙烯基苯、二乙烯基苯 (DVB)、二乙烯基醚、二乙烯基砵、鄰苯二甲酸二烯丙酯、三乙烯基苯、三聚氰酸三烯丙酯、三聚異氰酸三烯丙酯、1,2-聚丁二烯、N,N'-間伸苯基馬來醯亞胺、甲伸苯基-2,4-雙(馬來醯亞胺)和苯三甲酸三烯丙酯以及其混合物。

【0061】 特佳的交聯劑 (II) 係二異丙烯基苯、二乙烯基苯和三乙烯基苯。

【0062】 非常特佳的交聯劑 (II) 係二乙烯基苯。

【0063】 對於該二烯橡膠凝膠 (A) 和 (B) 的製造並且對於該凝膠 (H1/H2) 的製造所使用的交聯劑的量，基於二烯單體、另外單體和交聯劑在該二烯橡膠凝膠 (A) 或 (B) 或者該凝膠 (H1/H2) 中的總量，在交聯劑 (I) 情況下典型地是1 phm至6 phm、較佳的是1 phm至4 phm、並且更佳的是1.5 phm至3 phm，並且在交聯劑 (II) 情況下係0.2 phm至4 phm、較佳的是0.2 phm至3 phm、並且更佳的是0.5 phm

至2.7 phm，其中二烯單體、另外單體和交聯劑的總量相當於100 phm。

【0064】 對於具有交聯劑(I)和交聯劑(II)二者的凝膠(H1/H2)的製造，以5:1至1:5的比率並且更佳的是以5:1至1:1的比率較佳的是使用交聯劑(I)和交聯劑(II)。

【0065】 總體上乳化聚合係使用乳化劑進行的。為了這個目的，範圍廣泛的乳化劑係已知的並且是熟習該項技術者可得的。所使用的乳化劑可以例如是陰離子乳化劑或者另外不帶電荷的乳化劑。給予較佳的是使用陰離子乳化劑、更佳的是呈水溶性鹽的形式的陰離子乳化劑。

【0066】 所使用的陰離子乳化劑可以是藉由對樹脂酸混合物(包含松香酸、新松香酸、長葉松酸、新松脂酸)進行二聚、歧化、氫化以及改性獲得的改性的樹脂酸。一種特佳的改性的樹脂酸係歧化的樹脂酸(烏爾曼工業化學百科全書(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry), 2011, 第6版, 第31卷, 第345-355頁)。

【0067】 所使用的陰離子乳化劑也可以是脂肪酸。該等每分子中含有6至22個碳原子。它們可以是完全飽和的，或者在分子中含有一個或多個雙鍵。脂肪酸的實例係己酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、油酸、亞油酸、亞麻酸。羧酸典型地是基於特定來源的油或脂肪，例如蓖麻油、棉籽油、花生油、亞麻籽油、椰子油、棕櫚仁油、橄欖油、菜籽油、大豆油、魚油、以及牛油等。較佳的羧酸衍生自椰子油脂肪酸以及牛油，並且是部分或完全氫化的。

【0068】 使用此類處於水溶性的鋰、鈉、鉀以及銨鹽形式的基於改性的樹脂酸或脂肪酸的羧酸。較佳的是鈉鹽和鉀鹽。

【0069】 此外，陰離子乳化劑係鍵合至有機基團的磺酸鹽、硫酸鹽以及磷酸鹽。有用的有機基團包括脂肪族、芳香族、烷基化的芳香族系統、稠合的芳香族系統和亞甲基橋聯的芳香族系統、其中該等亞甲基橋聯的和稠合的芳香族系統另外可以是烷基化的。烷基鏈的長度係6到25個碳原子。鍵合到芳香族系統的烷基鏈的長度係在3與12個碳原子之間。

【0070】 以鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽和銨鹽的形式來使用硫酸鹽、磺酸

鹽以及磷酸鹽。較佳的是鈉鹽、鉀鹽、和銨鹽。

**【0071】** 這種類型的磺酸鹽、硫酸鹽以及磷酸鹽的實例係月桂基硫酸鈉、烷基磺酸鈉、烷基芳基磺酸鈉、亞甲基橋聯的芳基磺酸鹽的鈉鹽、烷基化的萘磺酸鹽的鈉鹽、以及亞甲基橋聯的萘磺酸鹽的鈉鹽（它也可以是低聚的，其中該低聚水平係在2與10之間）。典型地，該等烷基化的萘磺酸和亞甲基橋聯的（以及視情況烷基化的）萘磺酸係處於同分異構的混合物的形式，它們在分子中還可以含有多於一個磺酸基團（2至3個磺酸基團）。特佳的是月桂基硫酸鈉、具有12到18個碳原子的烷基磺酸鈉混合物、烷基芳基磺酸鈉、二異亞丁基萘磺酸鈉（sodium diisobutylene naphthalenesulphonate）、亞甲基橋聯的聚萘磺酸鹽混合物、以及亞甲基橋聯的芳基磺酸鹽混合物。

**【0072】** 不帶電的乳化劑衍生於環氧乙烷與環氧丙烷在具有充足的酸性氫的化合物上的加成產物。該等包括、例如苯酚、烷基化苯酚和烷基化的胺。環氧化物的平均聚合水平係在2與20之間。不帶電的乳化劑的實例係具有8、10以及12個氧化乙烯單元的乙氧基化的壬基酚。不帶電的乳化劑典型地不單獨使用，而是與陰離子乳化劑結合使用。

**【0073】** 給予較佳的是歧化的松香酸的以及部分氫化的動物脂肪酸的鈉和鉀鹽以及它們的混合物、月桂基硫酸鈉、烷基磺酸鈉、烷基苯磺酸鈉、以及烷基化的和亞甲基橋聯的萘磺酸。

**【0074】** 以基於二烯單體、另外單體和交聯劑的總量0.2 phm至15 phm、較佳的是0.5 phm至12.5 phm、更佳的是1.0 phm至10 phm的量使用該等乳化劑。

**【0075】** 總體上乳化聚合係使用所提及的乳化劑而進行的。如果在聚合完成時獲得了由於一定的不穩定性具有過早地自凝固傾向的膠乳，則所述乳化劑也可被添加用於該等膠乳的後穩定化。這在藉由用蒸汽處理除去未轉化的單體之前以及在膠乳存儲之前可以成為特別必要的。

**【0076】** 該乳化聚合以這樣的方式進行，使得根據本發明的橡膠（例如在較佳的實施方式中是SBR）在該聚合過程中交聯。因此，分

子量調節劑的使用總體上不是強制的。為了控制該交聯，然而，有利的是使用分子量調節劑，但是其性質不是關鍵性。在這種情況下，典型地以基於二烯單體、另外單體和交聯劑的總量每100 phm的0.01 phm至3.5 phm、較佳的是0.05 phm至2.5 phm的量使用該調節劑。所使用的分子量調節劑例如可以是含硫醇的羧酸、含硫醇的醇、二硫化黃原酸酯、二硫化秋蘭姆（thiuram）、鹵代烴、支鏈的芳香族或脂肪族烴或另外直鏈或支鏈的硫醇。該等化合物典型地具有1至20個碳原子。

【0077】 含硫醇的醇以及含硫醇的羧酸的實例係單硫代乙二醇和巰基丙酸。二硫化黃原酸酯的實例係二硫化二甲基黃原酸酯、二硫化二乙基黃原酸酯以及二硫化二異丙基黃原酸酯。

【0078】 二硫化秋蘭姆的實例係二硫化四甲基秋蘭姆、二硫化四乙基秋蘭姆以及二硫化四丁基秋蘭姆。鹵代烴的實例係四氯化碳、氯仿、甲基碘、二碘甲烷、二氟二碘甲烷、1,4-二碘丁烷、1,6-二碘己烷、溴乙烷、碘乙烷、1,2-二溴四氟乙烷、溴三氟乙烯、溴二氟乙烯。

【0079】 支鏈烴的實例係從中可以容易地消除H自由基的那些。其實例係甲苯、乙苯、異丙苯、五苯基乙烷、三苯基甲烷、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯、雙戊烯、以及萜烯，例如苧烯、 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、 $\alpha$ -蠟烯和 $\beta$ -蠟烯。

【0080】 直鏈或支鏈硫醇的實例係正己基硫醇或者另外含9至16個碳原子以及至少三個三級碳原子的硫醇，其中該硫被鍵合至該等三級碳原子之一。該等硫醇可以單獨地或在混合物中使用。適合的實例係硫化氫到低聚化的丙烯的加成化合物，尤其是四聚丙烯，或到低聚化的異丁烯的加成化合物，特別是三聚異丁烯，它們通常在文獻中被稱為三級十二烷基硫醇（“t-DDM”）。

【0081】 此類烷基硫醇或烷基硫醇的（異構物）混合物或者是可商購的或者另外是由熟習該項技術者藉由在文獻中已經充分說明的方法可製備的（參見例如，JP-A-07-316126、JP-A-07-316127和JP-A-07-316128、以及還有GB-A-823,823和GB-A-823,824）。

【0082】 典型地以基於二烯單體、另外單體和交聯劑的總量0.05 phm至3 phm、較佳的是0.1 phm至1.5 phm的量使用該等單獨的烷基硫醇

或其混合物。

**【0083】** 該分子量調節劑或該分子量調節劑混合物的計量添加或者在該聚合開始時或者在該聚合過程中分部分地進行，給予較佳的是在該聚合過程中分部分地添加該調節劑混合物的全部或單獨的組分。

**【0084】** 乳化聚合典型地是使用分解為自由基的聚合引發劑(自由基聚合引發劑)引發的。該等包括含有-O-O-單元(過氧化合物)或-N=N-單元(偶氮化合物)的化合物。

**【0085】** 該等過氧化合物包括過氧化氫、過氧化二硫酸鹽、過氧化二磷酸鹽、氫過氧化物、過酸、過酯、過酸酐以及具有兩個有機基團的過氧化物。過氧化二硫酸和過氧化二磷酸的適當的鹽係鈉、鉀、以及銨的鹽。合適的氫過氧化物係例如三級丁基氫過氧化物、異丙苯氫過氧化物以及萘烷過氧化氫。具有兩個有機基團的合適的過氧化物係過氧化二苯醌、2,4-過氧化二氯苯甲醌、二三級丁基過氧化物、過氧化二異丙苯、過苯甲酸三級丁酯、過乙酸三級丁酯等。合適的偶氮化合物係偶氮二異丁腈、偶氮二戊腈以及偶氮雙環己烷腈。

**【0086】** 過氧化氫、氫過氧化物、過酸、過酯、過氧化二硫酸酯以及過二磷酸酯還與還原劑結合使用。合適的還原劑係次磺酸鹽、亞磺酸鹽、次硫酸鹽、連二亞硫酸鹽、亞硫酸鹽、偏亞硫酸氫鹽、二亞硫酸鹽、糖、脲、硫脲、黃原酸鹽、硫代黃原酸鹽(thioxanthogenates)、胍鹽、胺以及胺的衍生物，如苯胺、二甲基苯胺、一乙醇胺、二乙醇胺、或三乙醇胺。由氧化劑和還原劑構成的引發劑系統稱作氧化還原系統。在使用氧化還原系統的情況下，經常另外將過渡金屬(如鐵、鈷或鎳)化合物的鹽與適合的錯合劑(如伸乙基二胺四乙酸鈉、次胺三乙酸鈉以及磷酸三鈉或二磷酸四鉀)結合使用。

**【0087】** 較佳的氧化還原系統係，例如：1) 過氧二硫酸鉀與三乙醇胺組合，2) 過氧二磷酸銨與偏亞硫酸氫鈉( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ )組合，3) 萘烷過氧化氫/甲醛合次硫酸氫鈉與硫酸鐵(II)( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )、伸乙基二胺基乙酸鈉和磷酸三鈉組合；4) 異丙苯過氧化氫/甲醛合次硫酸氫鈉與硫酸鐵(II)( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )、伸乙基二胺基乙酸鈉和焦磷酸鉀組

合。

【0088】 基於二烯單體、另外單體和交聯劑的總量該氧化劑的量較佳的是基於100 phm，0.001 phm至1 phm。還原劑的莫耳量係基於所使用的氧化劑的莫耳量在50%與500%之間。

【0089】 錯合劑的莫耳量係基於所使用的過渡金屬的量並且典型地是與其等莫耳的。

【0090】 為了進行聚合，引發劑系統的所有或單個組分在聚合開始時或在聚合過程中計量加入。

【0091】 較佳的是在聚合過程中分部分地加入活化劑系統的所有和單獨的組分。可以使用順序添加來控制反應速率。

【0092】 該聚合時間總體上是在從5 h至30 h的範圍內。

【0093】 該乳化聚合中的轉化率係在從85%至100%、較佳的是87%至99.5%並且更佳的是88%至97%的範圍內。

【0094】 該聚合的目的是獲得非常高的聚合轉化率，以便使該橡膠交聯。為此原因，視情況可能的是免除使用終止劑。如果使用終止劑，適合的實例係二甲基二硫代胺基甲酸酯、亞硝酸鈉、二甲基二硫代胺基甲酸酯與亞硝酸鈉的混合物、胼和羥胺以及由其衍生的鹽（例如硫酸胼和硫酸羥銨）、二乙基羥胺、二異丙基羥胺、對苯二酚的水溶性鹽、連二亞硫酸鈉、苯基- $\alpha$ -萘胺和芳香族苯酚諸如三級丁基鄰苯二酚、或啡噻吡。

【0095】 基於二烯單體、另外單體和交聯劑的總量，在該乳化聚合中所使用的水的量係在從70至300 phm的範圍內、較佳的是在從80至250 phm的範圍內並且更佳的是在從90至200 phm的範圍內的水。

【0096】 為了在該聚合過程中減小黏度，為了調整pH、以及作為pH緩衝液，可以在乳化聚合過程中將鹽加入水相中。典型的鹽係一價金屬的鹽、所處的形式為氫氧化鉀和氫氧化鈉、硫酸鈉、碳酸鈉、碳酸氫鈉、氯化鈉和氯化鉀。給予較佳的是氫氧化鈉或氫氧化鉀、碳酸氫鈉和氯化鉀。基於二烯單體、另外單體和交聯劑的總量，該等電解質的量係在0 phm至1 phm、較佳的是0至0.5 phm的範圍內。

【0097】 為了實現聚合反應的均勻運行，只有部分引發劑系統用

於聚合反應的開始，其餘的是在聚合過程中計量加入。典型地，該聚合用按重量計10%至按重量計80%、較佳的是按重量計30%至按重量計50%的引發劑總量來開始。也可以隨後計量加入引發劑系統的各單獨成分。

【0098】 該聚合可以在攪拌級聯槽（stirred tank cascade）中分批、半連續、或者另外連續地進行。在半分批方法情況下，在一段特定時間內（例如在整個聚合時間內）將水、單體、引發劑和乳化劑進料到該反應器內。存在各種添加反應物的方法：例如，在該聚合過程中，可能的是將單體的剩餘物（經常與引發劑一起）計量加入至一種由水、乳化劑和引發劑以及時常還有特定量單體組成的初始進料內。另一種方法例如是初始裝入包含所有該等反應物的乳液的一部分，並且在該聚合過程中計量添加該乳液的剩餘部分，在此情況下該被計量加入的乳液的組成可不同於用於該聚合開始的乳液的初始進料（A. E. Hamielec, H. Tobita, 聚合方法（Polymerization Processes），1. 基本原理（1. Fundamentals），烏爾曼化學工業百科全書（Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry），2011，第88頁）。

【0099】 此類半分批方法的優點不僅僅是該聚合的較好控制以及該熱的去除，因為在該聚合過程中可以改變計量添加的速率。藉由這種方法可以使未轉化的單體的濃度最小化，使得該較好控制增加了反應的可靠性。此外，當該被計量加入的量提前被冷卻時，因為在該聚合過程中要求較少的冷卻，可以提高生產力。

【0100】 當在該半分批乳化聚合中增加該等單體的計量添加的時間時，在該聚合過程中該等單體的濃度保持較低，並且其作用係促進了長鏈分支和交聯（A. E. Hamielec, H. Tobita, 聚合方法（Polymerization Processes），1. 基本原理（1. Fundamentals），烏爾曼化學工業百科全書（Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry），2011，第85頁）。

【0101】 為了去除未轉化的單體和揮發性成分，使迅速停止的膠乳經受蒸汽蒸餾。在這種情況下，採用的溫度係在從70°C至150°C的範圍內，在溫度 < 100°C的情況下將壓力減少。

【0102】 在去除揮發性成分之前，膠乳可以用乳化劑來後穩定的。為了這個目的，上述乳化劑以基於100重量份的橡膠按重量計0.1%至按重量計2.5%、較佳的是按重量計0.5%至按重量計2.0%的量適當地使用。

【0103】 在該沈澱之前或過程中，可以將一種或多種老化穩定劑加入該膠乳中。適合於此目的的是酚、胺以及還有其他老化穩定劑。

【0104】 合適的酚類老化穩定劑係烷基化的酚、苯乙烯化的苯酚、立體受阻的酚，如2,6-二三級丁基苯酚、2,6-二三級丁基對苯甲酚（BHT）、2,6-二三級丁基-4-乙基苯酚、含有酯基團的立體受阻的酚、含有硫醚的立體受阻的酚、2,2'-亞甲基雙（4-甲基-6-三級丁基苯酚）（BPH）以及還有立體受阻的硫代雙酚。

【0105】 如果橡膠的褪色不重要，則還使用胺老化穩定劑，例如二芳基對苯二胺（DTPD）、辛基化的二苯胺（ODPA）、苯基- $\alpha$ -萘胺（PAN）、苯基- $\beta$ -萘胺（PBN）的混合物，較佳的是基於苯二胺的那些。苯二胺的實例係N-異丙基-N'-苯基-對苯二胺、N-1,3-二甲基丁基-N'-苯基-對苯二胺（6PPD）、N-1,4-二甲基戊基-N'-苯基-對苯二胺（7PPD）、N,N'-二-1,4-（1,4-二甲基戊基）-對苯二胺（77PD），等。

【0106】 其他老化穩定劑包括亞磷酸酯，例如亞磷酸三（壬基苯基）酯、聚合的2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉（TMQ）、2-巰基苯並咪唑（MBI）、甲基-2-巰基苯並咪唑（MMBI）、甲基巰基苯並咪唑鋅（ZMMBI）。亞磷酸酯通常與酚老化穩定劑結合使用。

【0107】 該等因此產生的二烯橡膠凝膠的處理可以藉由濃縮、凝結、與另一種膠乳聚合物的共凝結或者藉由凍結（參見US-2,187,146）或者藉由噴霧乾燥來實現。在藉由噴霧乾燥處理的情況下，還可能的是添加標準助流劑，例如碳酸鈣或二氧化矽。給予較佳的是藉由酸凝結處理，視情況在一價鹽如氯化鈉和/或氯化鉀存在下。適合的酸尤其是無機酸如硫酸或磷酸。

【0108】 用於製造該等密封複合物的二烯橡膠凝膠可以或者是特別地在該表面處基本上不具有反應性基團的未改性的二烯橡膠凝膠，或者特別在該表面處用官能團改性的改性的二烯橡膠凝膠。特別

地以下試劑有效地用於：用下列低分子量試劑表面改性該等二烯橡膠凝膠：元素硫，硫化氫和/或烷基聚硫醇如1,2-二巰基乙烷或1,6-二巰基己烷，以及附加地二烷基-和二烷基芳基二硫代胺基甲酸鹽如二甲基二硫代胺基甲酸鹽和/或二苄基二硫代胺基甲酸鹽的鹼金屬鹽，以及還有烷基-和芳基黃原酸鹽如乙基黃原酸鉀和異丙基黃原酸鈉，以及與二丁基二硫代磷酸和二辛基二硫代磷酸，以及還有十二烷基二硫代磷酸的鹼金屬或鹼土金屬鹽的反應。所述反應還可以有利地在硫存在下進行，在此情況下該硫還被結合，同時形成多硫化物鍵。為了添加該等鍵，可能的是添加自由基引發劑如有機和無機過氧化物和/或偶氮引發劑。

【0109】 例如藉由臭氧分解並且藉由用氯、溴和碘的鹵化，改性該等二烯橡膠凝膠也是一個選項。該使用的改性劑的量係藉由其功效和在單獨情況下進行的需求指導的並且是在從按重量計0.05%至按重量計30%（基於所使用的二烯橡膠凝膠的總量）、更佳的是按重量計0.5%至按重量計10%（基於二烯橡膠凝膠的總量）的範圍內。

【0110】 該等改性反應可以在0°C至180°C、較佳的是5°C至95°C的溫度下，視情況在1巴至30巴（1巴 = 100 000 Pa）的壓力下進行。該等改性可以在以物質或者以一種其分散體的形式二烯橡膠凝膠上進行。

【0111】 用於製造密封複合物的較佳的密封凝膠係用至少一種增量劑複合物增量的。

【0112】 基於該密封凝膠的總量，在本發明的密封凝膠中的增量劑複合物的量典型地是小於60 phr、較佳的是10 phr至55 phr、更佳的是15 phr至50 phr。其中phr係份數/該密封凝膠和任何附加的橡膠的總量的一百份。

【0113】 所使用的增量劑複合物典型地具有小於-20°C並且較佳的是小於-30°C的Tg。

【0114】 適合的增量劑複合物係任何液體彈性體、潤滑油或油膏（其可以是芳香族的或者非芳香族的）、以及任何液體物質，該等液體物質由於它們在彈性體中、尤其在含二烯的彈性體中的增塑功能係已

知的。特別適合的是具有400 g/mol至90 000 g/mol的Mn的液體彈性體。潤滑油的實例係石蠟油、具有低或高黏度的環烷油（以氫化或非氫化的形式）、芳香族的或DAE（蒸餾的芳香族萃取物）油、MES（中間萃取的溶劑化物）油、TDAE（經處理的蒸餾芳香族萃取物）油、礦物油、植物油（和其低聚物，例如棕櫚油、菜籽油、大豆油或向日葵油）以及所提及的油的混合物。

**【0115】** 如在此使用的油膏（或硫化油）係固化的不飽和油如植物油。用各種交聯劑（例如，包括但不限於硫（棕色油膏）、過氧化物或 $S_2Cl_2$ （白色油膏））並且根據使用不同的天然油（像菜籽油或蓖麻油）使該等油的脂肪酸鏈交聯製造出改進聚合物的加工特點和耐臭氧性的材料。油膏（不像例如凝膠聚合物）係鬆散交織的三維網路，該等三維網路沒有形態並且因此可與凝膠區分開。油膏可以在油中膨脹並且以這種方式在複合物中保持附加量的油。不受任何具體理論的束縛，在加工過程中或在輪胎中壓力損失 - 施加剪切力 - 的情況下，該油的一部分可能被擠出該複合物，改善其流動。在該等力釋放後，該油再次被吸入該油膏中。已發現，在本發明的至少一個其中使用油膏作為增量劑複合物的實施方式中，那麼含有該油膏的密封複合物的天然或合成橡膠（E）的量可以減少或替代而不會有該密封複合物的各性能方面的損失。

**【0116】** 還適合的是基於聚丁烯的油，尤其聚異丁烯（PIB）基油，以及醚基、酯基、磷酸酯基和磺酸酯基塑化劑，給予較佳的是酯和磷酸酯。較佳的磷酸酯塑化劑係具有12至30個碳原子的那些，例如磷酸三辛酯。較佳的酯塑化劑係來自下組的物質，該組包括：偏苯三酸酯、均苯四酸酯、鄰苯二甲酸酯、1,2-環己烷二羧酸酯、己二酸酯、壬二酸酯、癸二酸酯、丙三醇三酯以及其混合物。以合成或天然形式（在例如向日葵油或菜籽油的情況下）的較佳的是使用的脂肪酸係包含按重量計大於50%並且更佳的是按重量計大於80%的油酸的那些。在該等三酯之中，給予較佳的是丙三醇三酯，該等丙三醇三酯主要由至按重量計大於50%、更佳的是按重量計大於80%的程度的不飽和的 $C_{18}$ 脂肪酸（例如，油酸、亞油酸、亞麻酸以及其混合物）組成。此類三

酯具有高含量的油酸並且作為用於在輪胎胎面中使用的橡膠混合物的塑化劑描述於文獻中，例如在US-A-2004/0127617中。

【0117】 不像在液體彈性體的情況下，該液體塑化劑的數均分子量（Mn）較佳的是在從400至25 000 g/mol的範圍內、甚至更佳的是在從800至10 000 g/mol的範圍內（借助於GPC測量的）。

【0118】 總之，給予較佳的是來自下組的增量劑複合物：液體彈性體，聚烯烴油，環烷油，石蠟油，DAE油，MES油，TDAE油，礦物油，植物油，由醚、酯、磷酸酯、磺酸酯組成的塑化劑，和油膏以及所描述的那些的混合物。

【0119】 該增量劑複合物可以藉由以下方法結合到本發明的密封凝膠中，在該方法中回收二烯橡膠凝膠（A）和（B）和/或凝膠（H1/H2）中的一種或多種作為凝膠，並且然後將該增量劑複合物結合在所回收的凝膠中（例如其中將該增量劑複合物以乳化的形式添加到該凝膠中），並且將該混合物機械捏合或混合，和/或藉由以下方法結合到本發明的密封凝膠中，在該方法中將預定量的該增量劑複合物結合到二烯橡膠凝膠（A）和（B）和/或凝膠（H1/H2）的一種或多種的聚合溶液中並且之後回收該凝膠（H1/H2）。後一種方法係較佳的，因為該增量劑複合物藉由簡單的方法基本上均勻地結合。

【0120】 該等二烯橡膠凝膠具有一種近似球形的幾何形狀。根據DIN 53206:1992-08，初級顆粒係指被分散在相干相中並且藉由適物理方法（電子顯微鏡）可辨別為單獨物種的二烯橡膠凝膠顆粒（例如參見，Römpp Lexikon, Lacke und Druckfarben [Römpp's Lexicon, 塗料和印刷油墨（Coatings and Printing Inks）]，喬治·泰米出版社（Georg Thieme Verlag），1998）。“近似球形的”幾何形狀意思係當例如用電子顯微鏡觀察該組成物時，該等二烯橡膠凝膠的分散的初級顆粒基本上作為圓形表面出現。因為該等二烯橡膠凝膠在進一步加工以給出本發明的密封複合物時基本上不改變形狀或形態，以上和以下做出的評論還同樣應用於本發明的含二烯橡膠凝膠的密封複合物。

【0121】 在存在於本發明的密封複合物中的二烯橡膠凝膠的初級顆粒中，單獨的初級顆粒的直徑的偏差（被定義為

$$[(d1 - d2) / d2] \times 100 ,$$

其中d1和d2係該初級顆粒的任意兩個直徑並且d1 > d2) 係較佳的是小於250%、更佳的是小於100%、甚至更佳的是小於80%、甚至更佳的是小於50%。

【0122】 該二烯橡膠凝膠的初級顆粒的較佳的是至少80%、更佳的是至少90%並且甚至更佳的是至少95%具有直徑偏差（被定義為

$$[(d1 - d2) / d2] \times 100 ,$$

其中d1和d2係該初級顆粒的任意兩個直徑並且d1 > d2) 小於250%、較佳的是小於100%、甚至更佳的是小於80%、甚至更佳的是小於50%。

【0123】 上述的該等單獨顆粒的直徑偏差可以藉由以下方法確定。首先，製造本發明的固化的組成物的薄片。然後取得在例如10 000倍或200 000倍的放大率下的透射電子顯微照片。在833.7 × 828.8 nm的區域中，在10個二烯橡膠凝膠初級顆粒中最大和最小的直徑被確定為d1和d2。如果在每種情況下該等分析的二烯橡膠凝膠初級顆粒的至少80%、更佳的是至少90%並且甚至更佳的是至少95%的以上定義的偏差低於250%、較佳的是低於100%、甚至更佳的是小於80%並且甚至更佳的是低於50%，該等二烯橡膠凝膠初級顆粒具有以上定義的偏差特徵。

【0124】 如果該等二烯橡膠凝膠在該密封複合物中的濃度係如此高使得存在可見二烯橡膠凝膠初級顆粒的顯著重疊，該評價品質可以藉由該測量樣品的在前的適合稀釋進行改進。

【0125】 在本發明的密封複合物中，該等二烯橡膠凝膠（A）和（B）和該凝膠（H1/H2）的初級顆粒較佳的是具有5 nm至500 nm、更佳的是20 nm至400 nm、更佳的是20 nm至300 nm、更佳的是20 nm至250 nm、甚至更佳的是20 nm至99 nm、甚至更佳的是30 nm至80 nm的平均

粒徑（根據DIN 53206的直徑圖形）。藉由乳化聚合特別精細分開的二烯橡膠凝膠的製造係以一種本身已知的方式藉由控制該等反應參數實現（例如參見，H. G. Elias，大分子（Macromolecules），第2卷，工業聚合物和合成（Industrial Polymers and Syntheses），威利-VCH出版社股份有限公司，魏因海姆（Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim），2007，第160頁及其後）。

【0126】 因為在進一步加工本發明的組成物的過程中該等二烯橡膠凝膠（A）和（B）以及該凝膠（H1/H2）的形態基本上不改變，在用本發明的組成物獲得的產物的進一步加工（如含二烯橡膠凝膠的密封複合物）中的分散的初級顆粒的平均粒徑基本上對應於該等分散的初級顆粒的平均粒徑。

【0127】 該等二烯橡膠凝膠（A）和（B）以及該凝膠（H1/H2）具有在23°C下在甲苯中按重量計至少60%、更佳的是按重量計約80%、甚至更佳的是按重量計約90%的不可溶部分（被稱為凝膠含量）。

【0128】 該等二烯橡膠凝膠（A）和（B）以及該凝膠（H1/H2）適當地具有在23°C下在甲苯中小於約80、較佳的是小於60、甚至更佳的是小於40的膨脹指數。例如，該等二烯橡膠凝膠和密封凝膠的膨脹指數（ $Q_i$ ）更佳的是可以是從5至35。

【0129】 該等二烯橡膠凝膠（A）和（B）以及該凝膠（H1/H2）具有-80°C至-50°C、較佳的是-75°C至-60°C並且更佳的是-75°C至-65°C的玻璃化轉變溫度（ $T_g$ ）。

【0130】 此外，該等二烯橡膠凝膠（A）和（B）以及該凝膠（H1/H2）較佳的是具有小於20°C、較佳的是小於15°C、更佳的是小於10°C、尤其較佳的是在從5°C至10°C的範圍內的玻璃化轉變範圍（ $\Delta T_g$ ）。

【0131】 聚合的二烯橡膠凝膠（A）和（B）以及凝膠（H1/H2）就它們的微結構而言可不同於熱聚合的二烯橡膠凝膠。

【0132】 例如，在1,3-丁二烯作為所使用的二烯單體的情況下，微結構的差異涉及結合的1,3-丁二烯的相對比例。

【0133】 在該二烯橡膠凝膠的聚合物膜的IR光譜中的1,4-反式

-、1,2-乙炔基-和1,4-順式-丁二烯帶的相對吸收的測量基礎上，確定了1,4-反式-、1,2-乙炔基-和1,4-順式-丁二烯單元的相比比例。用具有從NMR研究精確已知的微結構的橡膠樣品校準該方法。按重量計以%計的圖形僅僅是基於在該二烯橡膠凝膠中的結合的丁二烯單元並且一起總計為按重量計100%。

【0134】 含有1,3-丁二烯作為二烯的聚合的二烯橡膠凝膠（A）和（B）以及該凝膠（H1/H2）各自具有基於結合的1,3-丁二烯按重量計8%至按重量計17%的比例的順式-1,4-丁二烯單元、按重量計59%至按重量計75%的比例的反式-1,4-丁二烯以及按重量計17%至按重量計21%的比例的1,2-乙炔基丁二烯。

【0135】 此外，本發明包括密封複合物，該密封複合物包含增量型密封凝膠和至少一種樹脂（C）。

【0136】 在一個較佳的實施方式中，該密封複合物包含：增量型密封凝膠，至少一種樹脂（C）以及至少一種不同於該密封凝膠的天然和/或合成橡膠（E）。

【0137】 在另一個較佳的實施方式中，該密封複合物包含：增量型密封凝膠，至少一種樹脂（C），至少一種老化穩定劑（D）以及至少一種不同於該密封凝膠的天然和/或合成橡膠（E）。

【0138】 在最佳的實施方式中，該密封複合物包含：增量型密封凝膠，至少一種樹脂（C），至少一種老化穩定劑（D），至少一種不同於該密封凝膠的天然和/或合成橡膠（E）以及至少一種塑化劑（F）。

【0139】 該等上述密封複合物可附加地包含另外成分如填充劑和橡膠助劑。

【0140】 如以上描述的，本發明的密封複合物包含本發明的增量型密封凝膠。

【0141】 所使用的樹脂（C）適當地是來自烴樹脂的組的樹脂。烴樹脂被熟習該項技術者理解為係指基於碳和氫的聚合物，該等聚合物優先地用作聚合物混合物中的增黏劑。它們以所使用的量與該聚合物混合物易混合（相容）並且充當該混合物中的稀釋劑/增充劑。該等烴樹脂可以是固體或液體。該等烴樹脂可以包括脂肪族、脂環族、芳香族和/或氫化的芳香族單體。可以使用不同的合成和/或天然樹脂並且它們可以是油基的（礦物油樹脂）。所使用的樹脂的T<sub>g</sub>應該大於-30°C。該等烴樹脂還可以被描述為當加熱時軟化並且可以因此形成的熱塑性樹脂。它們可以特徵為軟化點或者其中該樹脂黏貼在一起（例如以粒料的形式）的那個溫度。

【0142】 較佳的是使用的樹脂具有以下特性的至少一個並且較佳的是所有：

- 大於-30°C的T<sub>g</sub>，
- 大於5°C（尤其在從5°C至135°C的範圍內）的軟化點，
- 數均分子量（M<sub>n</sub>）係在從400 g/mol至2000 g/mol的範圍內，
- 多分散性（PDI = M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>，其中M<sub>w</sub> = 重均分子量）小於3。

【0143】 軟化點係藉由標準ISO 4625的“環球法”方法確定的。M<sub>n</sub>和M<sub>w</sub>可以借助於對熟習該項技術者熟悉的技術（例如凝膠滲透色譜法（GPC））確定。

【0144】 所使用的烴樹脂的實例係環戊二烯（CPD）或二環戊二烯（DCPD）均聚物或者環戊二烯共聚物樹脂、萘烯均聚物或共聚物樹脂、萘烯/苯酚均聚物或共聚物樹脂、C<sub>5</sub>餾分或C<sub>9</sub>餾分的均聚物或共聚物樹脂、 $\alpha$ -甲基苯乙烯的均聚物或共聚物樹脂以及所描述的那些的混合物。在此應特別提及的是共聚物樹脂，該等共聚物樹脂由以下各項組成：（D）CPD/乙烯基芳香族化合物共聚物樹脂、（D）CPD/萘烯共聚物樹脂、（D）CPD/C<sub>5</sub>餾分共聚物樹脂、（D）CPD/C<sub>9</sub>餾分共聚物樹脂、萘烯/乙烯基芳香族化合物共聚物樹脂、萘烯/苯酚共聚物樹脂、C<sub>5</sub>餾分/乙烯基芳香族化合物共聚物樹脂以及所描述的那些的混合物。

【0145】 術語“萘烯”包括基於 $\alpha$ -萘烯、 $\beta$ -萘烯和苧烯的單體，給予較佳的是苧烯或者該等苧烯對映異構物的一種混合物。適合的乙烯基芳香族化合物例如是，苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、鄰-甲基苯乙烯、間-甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、對-(三級丁基)苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯、羥基苯乙烯、乙烯基均三甲苯、二乙烯基苯、乙烯基萘或者來自 $C_9$ 餾分或者來自 $C_8$ 至 $C_{10}$ 餾分的任何乙烯基芳香族化合物。

【0146】 基於密封凝膠和另外天然和/或合成橡膠(E)的總量，樹脂(C)在本發明的密封複合物中的量典型地是10 phr至60 phr、較佳的是20 phr至50 phr、更佳的是25 phr至45 phr，並且在至少一個實施方式中小於30 phr。

【0147】 所使用的老化穩定劑(D)可以是與如以上對於該等二烯橡膠凝膠(A)、(B)和凝膠(H1/H2)的聚合所描述的相同的物質。

【0148】 基於密封凝膠和另外天然和/或合成橡膠(E)的總量，老化穩定劑(D)在該密封複合物中的量典型地是0.5 phr至20 phr、較佳的是1 phr至10 phr、更佳的是1 phr至5 phr。

【0149】 該等天然和合成橡膠(E)不同於該等二烯橡膠凝膠和密封凝膠並且總體上具有10 MU至80 MU、較佳的是15 MU至60 MU的在100°C下的孟納黏度ML(1+4)(DIN 53 523)。

【0150】 較佳的橡膠(E)係基於共軛二烯的共聚物，該等共軛二烯來自下組，該組包括：1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯、3-丁基-1,3-辛二烯、2-苯基-1,3-丁二烯或其混合物，更佳的是來自下組，該組包括：天然順式-1,4-聚異戊二烯、合成順式-1,4-聚異戊二烯、3,4-聚異戊二烯、聚丁二烯、1,3-丁二烯-丙烯腈共聚物以及其混合物。

【0151】 另外較佳的合成橡膠例如描述於I. Franta，彈性體和橡膠混配材料(Elastomers and Rubber Compounding Materials)，愛思唯爾(Elsevier)，紐約1989，或另外烏爾曼化學工業百科全書(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry)，第A 23卷，VCH Verlagsgesellschaft，Weinheim 1993中。它們包括

BR - 聚丁二烯，

Nd-BR - 釹-聚丁二烯橡膠，

Co-BR - 鈷-聚丁二烯橡膠，

Li-BR - 鋰-聚丁二烯橡膠，

Ni-BR - 鎳-聚丁二烯橡膠，

Ti-BR - 鈦-聚丁二烯橡膠，

PIB - 聚異丁烯，

ABR - 丁二烯/C<sub>1-4</sub>-烷基丙烯酸酯共聚物，

IR - 聚異戊二烯，

SBR - 苯乙烯/丁二烯共聚物，具有按重量計1%至按重量計60%、較佳的是按重量計2%至按重量計50%的苯乙烯含量，

E-SBR - 乳液苯乙烯/丁二烯共聚物，

S-SBR - 溶液苯乙烯/丁二烯共聚物，

XSBR - 苯乙烯/丁二烯共聚物和用丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、丙烯酸羥乙酯和/或甲基丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯的接枝聚合物，具有按重量計2%至按重量計50%的苯乙烯含量和按重量計1%至按重量計30%的共聚的極性單體含量，

IIR - 異丁烯/異戊二烯共聚物，較佳的是具有按重量計0.5%至按重量計10%的異戊二烯含量，

BIIR - 溴化的異丁烯/異戊二烯共聚物，較佳的是具有按重量計0.1%至按重量計10%的溴含量，

CIIR - 氯化的異丁烯/異戊二烯共聚物，較佳的是具有按重量計0.1%至按重量計10%的氯含量，

NBR - 丁二烯/丙烯腈共聚物，典型地具有按重量計5%至按重量計60%、較佳的是按重量計10%至按重量計50%的丙烯腈含量，

HNBR - 完全和部分氫化的NBR橡膠，其中最高達100%的雙鍵被氫化，

HXNBR - 羧化的部分和完全氫化的丁腈橡膠，

EP(D)M - 乙烯/丙烯/二烯共聚物

EVM- 乙烯-乙酸乙烯酯，

以及該等橡膠的混合物。

【0152】 基於密封凝膠和另外天然和/或合成橡膠 (E) 的總量，天然和/或合成橡膠 (E) 在本發明的密封複合物中的量典型地是小於 55 phr、較佳的是 1 phr 至 40 phr 並且更佳的是 5 phr 至 30 phr。

【0153】 密封凝膠和另外天然和/或合成橡膠 (E) 在該密封複合物中的總量係 100 phr。

【0154】 對於本發明的密封複合物，該塑化劑 (F) 使由二烯彈性體和樹脂組成的基體稀釋，並且使它更軟並且更柔軟，以便改進在冷條件下、特別典型地在低於 0°C 溫度下該密封混合物的密封作用。所使用的塑化劑典型地具有小於 -20°C 並且較佳的是小於 -40°C 的 Tg。

【0155】 添加到該密封凝膠中的增量劑複合物可能與添加到該密封複合物中的塑化劑 (F) 不同。基於密封凝膠和另外天然和/或合成橡膠 (E) 的總量，增量劑複合物和塑化劑 (F) 在本發明的密封複合物中的總量典型地是小於 60 phr、較佳的是 10 phr 至 50 phr 並且更佳的是 15 phr 至 40 phr。

【0156】 合適的塑化劑係如在此描述的關於增量劑複合物的任何液體彈性體或潤滑油。

【0157】 本發明的以上描述的密封複合物可以視情況包含附加的填充劑 (G)。填充劑在本發明中應理解為係指增強填充劑 (典型地具有小於 500 nm、尤其在從 20 nm 至 200 nm 的範圍內的平均尺寸的顆粒) 和非增強或惰性填充劑 (典型地具有大於 1 μm、例如在從 2 μm 至 200 μm 的範圍內的平均尺寸的顆粒) 兩者。該等增強和非增強填充劑旨在改進該密封複合物中的內聚力。該等包括：

- 用於本發明的密封複合物中的碳黑，該等碳黑適當地是在輪胎製造中使用的那些，例如根據 ASTM 標準 300、600、700 或 900 的碳黑 (N326、N330、N347、N375、N683、N772 或 N990)，並且典型地藉由熱解碳黑、爐黑或氣黑方法生產的並且具有 20 m<sup>2</sup>/g 至 200 m<sup>2</sup>/g 的 BET 比表面積 (借助於 CTAB 吸收確定的，如在 ISO 6810 標準中描述的)，例如 SAF、ISAF、IISAF、HAF、FEF 或 GPF 碳黑。可替代地，還可能的是使用具有小於 20 m<sup>2</sup>/g 的表面積的碳黑。

【0158】 - 精細分散的二氧化矽，例如藉由矽酸鹽溶液沈澱或鹵化矽的火焰水解製造的，具有5至1000並且較佳的是30 m<sup>2</sup>/g至400 m<sup>2</sup>/g的比表面積（藉由ISO 5794/1標準測量的BET比表面積）並且具有5至400 nm的初級顆粒尺寸。該等二氧化矽還可以視情況呈與其他金屬氧化物（如Al、Mg、Ca、Ba、Zn和Ti的氧化物）的混合氧化物的形式。

【0159】 - 合成的矽酸鹽，如矽酸鋁、鹼土金屬矽酸鹽（如矽酸鎂或矽酸鈣），具有20 m<sup>2</sup>/g至400 m<sup>2</sup>/g的BET比表面積（藉由ISO 5794/1標準測量的）以及10 nm至400 nm的初級顆粒直徑。

【0160】 - 天然矽酸鹽，如高嶺土以及其他天然存在的二氧化矽。

【0161】 - 金屬氧化物，如氧化鋅、氧化鈣、氧化鎂、氧化鋁。

【0162】 - 金屬碳酸鹽，如碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸鋅。

【0163】 - 金屬硫酸鹽，如硫酸鈣、硫酸鋇。

【0164】 - 金屬氫氧化物，如氫氧化鋁和氫氧化鎂。

【0165】 - 著色填充劑或有色填充劑，如顏料。

【0166】 - 基於聚氯丁二烯、NBR和/或聚丁二烯的橡膠凝膠，具有5 nm至1000 nm的顆粒尺寸。

【0167】 所提及的填充劑可以單獨使用或者以混合物使用。

【0168】 基於密封凝膠和另外天然和/或合成橡膠（E）的總量，該等填充劑典型地以1 phr至50 phr的量、較佳的是以1 phr至30 phr的量、更佳的是以1 phr至20 phr的量存在於本發明的密封複合物中。

【0169】 本發明的密封複合物視情況包括典型地在橡膠混合物中使用的另外橡膠助劑，例如一種或多種另外交聯劑、促進劑、熱穩定劑、光穩定劑、臭氧穩定劑、加工助劑、增充劑、有機酸或阻滯劑。

【0170】 該等橡膠助劑可以單獨地或者以混合物使用。

【0171】 該等橡膠助劑以標準量使用，除其他因素之外，藉由最終用途指導。標準量例如是0.1 phr至50 phr的量。

【0172】 在一個較佳的實施方式中，本發明的密封複合物包含：

- 45 phr至100 phr、較佳的是60 phr至100 phr並且更佳的是70 phr至100 phr的本發明的其中結合有增量劑複合物的密封凝膠，給予較佳

的是苯乙烯-丁二烯-二烯橡膠凝膠，

- 10 phr至60 phr、較佳的是20 phr至50 phr並且更佳的是25 phr至45 phr的至少一種樹脂 (C)，

- 0.5 phr至20 phr、較佳的是1 phr至10 phr並且更佳的是1 phr至5 phr的至少一種老化穩定劑 (D)，

- 小於55 phr、較佳的是1 phr至40 phr並且更佳的是5 phr至30 phr的至少一種天然和/或合成橡膠 (E)，

- 0 phr至60 phr、較佳的是10 phr至50 phr並且更佳的是15 phr至40 phr的至少一種塑化劑 (F)，

- 視情況1 phr至50 phr、較佳的是1 phr至30 phr並且更佳的是1 phr至20 phr的至少一種填充劑 (G)，

在每種情況下基於密封凝膠和另外天然和/或合成橡膠 (E) 的總量。

**【0173】** 在一個其中油膏係增量劑複合物的實施方式中，已出人意料地發現可包含在該密封複合物中的天然和/或合成橡膠 (E) 的量可以減少或消除而不會降低該密封複合物的黏附和密封性能。

**【0174】** 在另一個實施方式中，使用以下密封凝膠較佳的是具有如根據SAFT的破壞溫度的改進 (參見下面討論的V3和V7)，該密封凝膠i) 呈包含藉由在至少一種交聯劑 (I) 的存在下乳化聚合至少一種共軛二烯可獲得的二烯橡膠凝膠 (A) 和藉由在至少一種交聯劑 (II) 的存在下乳化聚合至少一種共軛二烯可獲得的第二二烯橡膠凝膠 (B) 的混合物的形式或ii) 藉由較佳的是在至少一種交聯劑 (I) 的存在下並且在至少一種交聯劑 (II) 的存在下乳化聚合至少一種共軛二烯可獲得。

**【0175】** 本發明的密封複合物較佳的是具有在下文中描述的較佳的特性中的至少一個。

**【0176】** 本發明的密封複合物典型地具有5 MU一直到50 MU、較佳的是8 MU一直到40 MU的孟納黏度 (ML 1+4，在100°C下)。孟納黏度係藉由標準ASTM D1646 (1999) 確定的並且測量了在升高的溫度下該樣品的扭矩。已經發現，提前壓延該密封複合物係有用的。為了這個目的，在 $T \leq 60^\circ\text{C}$ 的輥溫度下的輥上加工該密封複合物以給出一種軋

製片材。將衝壓出的圓柱形樣品放置於加熱室內並且加熱一直到所希望的溫度。在一分鐘的預熱時間之後，該轉子以恒定的2轉/分鐘旋轉並且在四分鐘之後測量該扭矩。所測量的孟納黏度(ML 1+4)係以“孟納單位”(MU，其中100 MU = 8.3 Nm)計。

【0177】 在該SAFT測試中，本發明的密封複合物典型地具有>75°C、較佳的是>85°C、更佳的是>95°C的破壞溫度(剪切黏附破壞溫度)。

【0178】 對於本發明的密封複合物，鋼球覆蓋在該滾球黏性測試中的距離典型地是小於3 cm、更佳的是小於2 cm、最佳的是在從0.05 cm至2.0 cm的範圍內。

【0179】 該密封複合物應該對該輪胎的滾動阻力產生最小的影響。為了這個目的，在工業中作為滾動阻力指示建立的 $60^{\circ}\text{C}$ 下的損耗因子 $\tan \delta$ 作為測量參數使用，這係用流變儀藉由動力學分析(DMA)確定的。從該測量，獲得了溫度相關的儲能和損耗模量 $G'$ 和 $G''$ 。該溫度相關的 $\tan \delta$ 值係從損耗模量與儲能模量的商計算的。本發明的密封複合物的在 $60^{\circ}\text{C}$ 和10 Hz下的 $\tan \delta$ 值典型地是小於0.35、較佳的是小於0.30並且更佳的是小於0.25。

【0180】 本發明進一步涉及一種用於製造密封複合物的方法。在這種情況下，本發明的密封凝膠還可以藉由將該等二烯橡膠凝膠(A)和(B)、或(A)和/或(B)與凝膠(H1/H2)的膠乳混合並且共加工該混合物製造。該密封複合物的成分同樣可以藉由將該二烯橡膠凝膠/密封凝膠膠乳與該等天然橡膠和/或合成橡膠的膠乳混合並且藉由混合另外密封複合物成分(較佳的是以其懸浮液的形式)並且將它們一起加工而製造。為了這個目的，本發明的密封複合物可以是以一種母料製造的。可以是以各種方式製造本發明的密封複合物，該等密封複合物係由至少一種密封凝膠和至少一種樹脂(C)組成的。例如，可能的是混合該固體或液體單獨組分。適合於該目的的設備的實例係輥、密煉機、或混合擠出機。在第一步驟中，將該等密封凝膠在高於該樹脂的軟化溫度的溫度(第一混合溫度)下與至少一種樹脂(C)混合。這裡應該注意的是，該溫度不是用於該混合器的目標溫度但是是該混合

物的實際溫度。

【0181】 視情況可能的是將不同添加劑添加至該母料中，例如穩定劑、顏料、老化穩定劑等。該母料可以在混配系統中，例如在槳式混合器中、在開放式雙輥研磨機、擠出機或者任何其他能夠充分混合並且捏合該密封複合物的不同組分的混合系統中生產，使得可以獲得均勻混合物。給予較佳的是使用螺桿擠出機，該螺桿擠出機具有或沒有恒定的螺桿螺旋，該螺桿擠出機可以將高剪切引入至該混合物內。

【0182】 在添加至該等固體的密封凝膠中之前，該樹脂（C）在初始階段中可以是固體或液體。在該混合過程中在該樹脂（C）與該密封凝膠的共混中，給予較佳的是該樹脂的液體形式以便獲得較好的混合。這係藉由該軟化溫度之上加熱該樹脂實現的。取決於所使用的樹脂，該混合溫度典型地是高於70°C、較佳的是高於80°C，例如在100°C與150°C之間。較佳的是，將該樹脂（C）在壓力下以該液體樹脂的注射的形式排除氧下計量加入至該混合器內。這個步驟可以與在該第一混合溫度下的混合相結合。

【0183】 另外的加工步驟較佳的是在低於該樹脂（C）的軟化溫度的溫度下，例如在50°C（第2混合溫度）下進行。

【0184】 用於在螺桿擠出機中生產作為母料的密封複合物的一個實例如下：

使用單螺桿擠出機，該單螺桿擠出機具有用於該等混合物成分的第一計量添加以及用於該液化樹脂（C）的第2計量添加（計量泵）。藉由旋轉該螺桿進行該混合，並且該等混合物組分經歷高剪切。然後將該混合物傳遞至具有切段器工具的均化器中。在這個區域的下游，藉由簡單的擠出頭最終擠出以所希望形狀的該母料。將所獲得的密封混合物例如包裝在兩個矽酮塗覆的膜之間並且冷卻並且備用。如果需要，在這個步驟中，該擠出物提前還可以被引導至一個雙輥系統中以便能夠計量加入另外混合物成分（顏料、填充劑等）。該計量添加可以是連續的。該輥溫度較佳的是低於100°C。類似地包裝該密封混合物。可能的是在工業條件下生產這種密封混合物，而沒有進入至該等工具的污染/汙物的風險，例如作為該密封複合物與該輥的黏附的結果。

【0185】 該密封層到該輪胎的施加可跟隨該輪胎的固化。施加該密封層的典型方法例如描述於US-A-5,295,525中。以連續方法可以將該等基於二烯橡膠凝膠的密封複合物例如施加於該輪胎襯裡上，而不必須經受固化。該密封複合物可以例如作為在該輪胎內部上的密封層或條擠出。在一個替代實施方式中，可以將該密封複合物加工成條，然後將其結合在該輪胎內部上。

【0186】 在另一個替代實施方式中，可以將該密封複合物製備成溶劑黏結劑，將該溶劑黏結劑例如噴霧至該輪胎內部上。作為層壓製品應用的另一種替代方式描述於US-A-4,913,209中。

【0187】 本發明因此進一步涉及該等密封凝膠在密封複合物中的用途，尤其改進該等黏附力和內聚力特性。

【0188】 本發明進一步涉及含密封凝膠的密封複合物作為輪胎中、較佳的是在氣動馬達車輛輪胎的內襯上的密封層的用途。

【0189】 本發明因此進一步提供了氣動馬達車輛輪胎，該輪胎包括本發明的含密封凝膠的密封複合物。

【0190】 本發明還涉及該等密封凝膠在用於空心體和膜的密封件的密封複合物中的用途。

【0191】 本發明的優點尤其在於優異的內聚力和黏附力特性並且在於該密封複合物的低滾動阻力。

【0192】 以下實例描述了本發明，但是並非限制它。

【0193】 實例：

【0194】 在以下實例中，使用以下物質：

名稱	來源
苯乙烯 (ST)	阿澤雷斯 (Azelis)
不穩定的1,3-丁二烯 (BDN)	德國林德氣體公司 (Air Liquide Deutschland GmbH)
丙烯腈 (Acrylonitrile) (ACN)	德國默克公司 (Merck KGaA)
三級-十二烷基硫醇 (tDDM)	菲利浦斯 (Phillips)
Dresinate 835 (Abieta <sup>TM</sup> DRS 835) (乳化劑)	亞利桑那化學品公司 (Arizona Chemical B.K.)
油酸	德國默克公司

三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA)	西格瑪-奧德里奇化學公司 (Sigma-Aldrich Chemie GmbH)
二乙烯基苯 (DVB)	西格瑪-奧德里奇化學公司
氫氧化鉀 (KOH)	裡德爾-德-海頓公司 (Riedel-de-Haen)
氯化鉀 (KCl)	裡德爾-德-海頓公司
萘烷過氧化氫 (Trigonox® NT 50)	阿克蘇-德固賽公司 (Akzo-Degussa)
十二水合磷酸鈉 (Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> * 12 H <sub>2</sub> O)	德國默克公司
Rongalit® C (用於合成)	德國默克公司
乙二胺四乙酸EDTA (超純的)	德國默克公司
七水硫酸鐵 (II) (FeSO <sub>4</sub> * 7 H <sub>2</sub> O)	德國默克公司
氯化鈉 (NaCl)	德國默克公司
磷酸 (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	VWR
無水氯化鈣 (CaCl <sub>2</sub> )	德國默克公司
E-SBR橡膠 (Buna SE 1502 H)	朗盛德國有限公司 (LANXESS Deutschland GmbH)
丁基橡膠 (X_Butyl™ RB 301)	朗盛德國有限公司
天然橡膠 (SVR 3L)	韋伯與舍爾公司 (Weber & Schaer)
Escorez™ 2173 (煙樹脂)	埃克森美孚化學公司 (ExxonMobil Chemical)
TDAE oil Vivatec® 500 (增量劑複合物)	朗盛德國有限公司
Rhenopren EPS (油膏)	朗盛德國有限公司
Vulkanox® HS LG (老化穩定劑)	朗盛德國有限公司
Vulkanox® 4020 (老化穩定劑)	朗盛德國有限公司
Regal SRF (碳黑)	卡博特 (Cabot)
Radglo® GM-25 (顏料)	輻射顏色公司 (Radiant Color N.V.)
Tronox® 二氧化鈦 (顏料)	科美基公司 (Tronox)
Oppasin Blue 6900 (顏料)	巴斯夫公司 (BASF)

【0195】 測試方法：

【0196】 二烯橡膠凝膠和密封凝膠的表徵分析

【0197】 轉化率的確定：冷乳化聚合的轉化率係從膠乳溶液的固體含量計算的。在膠乳中的固體的確定係借助於鹵素濕度分析儀（梅

特勒-托利多 (Mettler Toledo)，鹵素濕度分析儀HG63) 進行的。為了這個目的，將鋁皿 (梅特勒公司 (Mettler)，物品編號13865) 插入至樣品架內並且配衡。然後將HAF1玻璃纖維過濾器 (梅特勒公司，物品編號214464) 放置在頂部上並且開始測量。典型地，在存儲過程中玻璃纖維過濾器吸收約0.5%空氣濕度。隨後，將具有乾燥的玻璃纖維過濾器的鋁皿插入至該樣品架內並且配衡該平衡。將約1 g至1.5 g膠乳稱量並且分佈在最大面積上以便使能夠完成液體藉由玻璃纖維過濾器的吸收。然後，開始該測量。當該樣品的重量損失小於1 mg/50秒時，結束測量並且記錄固體含量。在聚合結束時所測量的膠乳的固體含量以及膠乳的理論固體含量用於計算乳化聚合的轉化率。

**【0198】** 凝膠含量的確定：不溶於甲苯的部分係在23°C下在甲苯中測定的。這藉由在20 ml甲苯中膨脹250 mg該二烯橡膠凝膠伴隨23°C下的攪拌持續24小時完成的。在以20 000 rpm離心後，將該不溶部分去除並且乾燥。凝膠含量係從乾燥的殘餘物與開始重量的商計算的並且以百分比報導。

**【0199】** 玻璃化轉變溫度：二烯橡膠凝膠的玻璃化轉變溫度 ( $T_g$ ) 和玻璃化轉變的寬度 ( $\Delta T_g$ ) 係在2003 Perkin Elmer DSC-7熱量計上藉由差示熱分析 (DTA，差示掃描熱量法 (DSC)) 來確定的。為了確定 $T_g$ 和  $\Delta T_g$ ，進行了兩個冷卻/加熱循環。在第二個熱循環中確定了 $T_g$ 和 $\Delta T_g$ 。對於該等測定，在來自珀金埃爾默公司 (Perkin Elmer) 的DSC樣品架 (標準鋁皿) 中使用10 mg至12 mg二烯橡膠凝膠。第一個DSC循環係藉由用液氮首先將該樣品冷卻到-100°C並且然後將其以20 K/min的速率加熱一直到+150°C而進行的。第二個DSC循環係藉由一旦已經達到+150°C的樣品溫度時將樣品立即冷卻來開始的。該冷卻以約320 K/min的速率進行。在第二個加熱循環中，如在第一個循環中那樣再次將樣品加熱一直到+150°C。在第二個循環中的加熱速率又是20 K/min。從第二個加熱操作的DSC曲線上的圖上確定 $T_g$ 和 $\Delta T_g$ 。為了這個目的，將三條直線施加在該DSC曲線上。將第一條直線施加在該DSC曲線低於 $T_g$ 的部分上，第二條直線施加在具有貫穿 $T_g$ 的轉捩點的曲線部分上，並且第三條直線施加在大於 $T_g$ 的DSC曲線的曲線部分

上。以這種方式，得到了具有兩個交叉點的三條直線。每個交點由特徵溫度錶征。玻璃化轉變溫度 $T_g$ 係作為這兩個溫度的平均值獲得，並且玻璃化轉變的寬度 $\Delta T_g$ 係從這兩個溫度之間的差而獲得。

【0200】 為了確定膨脹指數，使250 mg二烯橡膠凝膠在攪拌下在25 ml甲苯中在23°C下膨脹持續24 h。將該凝膠在20 000 rpm下離心、稱量並且然後在70°C下乾燥至恒定重量並且再次稱量。膨脹指數如下計算：

$$Q_i = \text{凝膠的濕重} / \text{凝膠的乾重}。$$

【0201】 該等二烯橡膠凝膠和密封凝膠的孟納黏度係藉由標準ASTM D1646(1999)確定的並且使用1999 Alpha Technologies MV 2000孟納黏度計（製造商序號：25AIH2753）測量了在升高的溫度下該樣品的扭矩。已經發現，提前壓延該二烯橡膠凝膠或該密封凝膠係有用的。為了這個目的，在 $T \leq 60^\circ\text{C}$ 的輥溫度下的輥上加工該二烯橡膠凝膠或該密封凝膠以給出軋製片材。在1 mm與3 mm之間改變輥間隙，摩擦係-10%並且輥每分鐘轉數係7-8 rpm。如下進行該測量：將衝壓出的圓柱形樣品放置於加熱室內並且加熱一直到所希望的溫度（在此100°C）。在一分鐘的預熱時間之後，轉子（尺寸L）以恒定的2轉/分鐘旋轉並且在四分鐘之後測量該扭矩。所測量的孟納黏度 (ML 1+4)係以“孟納單位”（MU，其中100 MU = 8.3 Nm）計。

【0202】 密封複合物的表徵分析

【0203】 本發明的密封複合物的黏性（用於黏附力的測量參數）係借助於滾球黏性測試儀確定的。

【0204】 該測試係在標準ASTM D3121-06基礎上在環境溫度下進行的。將密封複合物在105°C和120巴下壓製10 min成1 mm的厚度並且在壓力下在12 h的時間內冷卻至室溫。將因此壓製的密封複合物切割成一個邊緣長度20 cm × 10 cm的矩形，確保光滑且無污染的表面。將該厚度1 mm的矩形密封複合物放置到平表面上，並且在該矩形密封膜上建立滾球黏性測試儀，使得該測試儀同樣是平的（借助於酒精水平儀檢查）並且 $\geq 6$  cm的球滾動距離係可能的。在每次測試之前將具有1

cm直徑的拋光的鋼球（ChemInstruments）在丙酮中清洗並且然後放置到滾球黏性測試儀上。在這種情況下，應該避免例如藉由與手直接接觸可以導致的球的表面污染。藉由致動滾球黏性測試儀的觸發機構，使球置於受控制的運動的狀態。測量球在該測試材料上滾動的距離。這係藉由從滾球測試儀的末端至球的中間測量完成的。在無污染的表面上進行每個實驗。至少三次重複該實驗並且平均值被報導為結果。

【0205】 為了確定破壞溫度（用於內聚力的測量參數），在標準ASTM D4498-07基礎上進行該SAFT測試（剪切黏附破壞溫度）（其中被稱為熱破壞溫度）。為了這個目的，將該密封複合物在105°C和120巴下壓製10 min成1 mm的厚度並且在壓力下在12 h的時間內冷卻至室溫。將切割成2.5 cm × 2.5 cm的邊緣長度的壓製的密封複合物放置在尺寸7.5 cm × 7.5 cm × 2.5 cm的兩個拋光的不銹鋼板之間的中途，提前已經用丙酮清洗該等不銹鋼板，以便給出在這兩個板之間的尺寸2.5 cm × 2.5 cm × 0.1 cm的方形樣品幾何形狀。來自ChemInstruments的不銹鋼板在該板的末端處各自具有孔。用該等不銹鋼板在室溫下在5.4巴下該密封複合物壓製在這兩個不銹鋼板之間持續3 min，以便在不銹鋼板與密封複合物之間建立黏合劑結合。隨後，將黏合劑結合構造懸掛在剪切測試儀（ChemInstruments SS-HT-8）中。應該確保的是該等不銹鋼板連同該密封複合物豎直地懸掛。將500 g重量懸掛在板中的孔上，向下指示。使剪切測試烤箱（美墨爾特公司（Memmert），UF 110 Plus）的溫度置於室溫下持續一小時。隨後，開始時間測量並且以線性的方式在10 min內將溫度增加至40°C並且保持恒定持續20 min，之後0.5°C/min的加熱速率將烘箱加熱一直到175°C，並且保持恒定持續不超過4小時。記錄其中黏合劑構造破壞並且重量降落的溫度和時間。

【0206】 在標準DIN-ISO 6721-1和6721-2的基礎上進行作為滾動阻力的指示的60°C下的損耗因子 $\tan \delta$ 的確定。如下進行用於作為滾動阻力的指示的損耗因子的測量的密封複合物的製備：在 $T \geq 60^\circ\text{C}$ 的輥溫度下的輥上加工密封複合物以給出軋製片材。隨後將片材穿過0.5 mm的輥間隙，這導致具有 $\leq 3.5$  mm厚度的片材。從這個片材中取尺寸10 cm × 10 cm的樣品並且在10 cm × 10 cm × 0.1 cm的模具中在120巴的

壓力和 $T \geq 105^{\circ}\text{C}$ 的溫度下壓製10 min。在10分鐘內冷卻至室溫之後，從該壓製材料衝壓具有8 mm直徑的圓形樣品用於動態力學測量。將這種樣品固定在兩個板之間。在該溫度試驗之前，在 $100^{\circ}\text{C}$ 和2 N的初始力下在該樣片上進行時間試驗持續10 min的時間。隨後，用2 N的初始力和2%的最大變形、在從 $-100^{\circ}\text{C}$ 至 $170^{\circ}\text{C}$ 的範圍內、在10 Hz的恒定頻率和3 K/min的加熱速率下，進行溫度試驗。

【0207】 增量型密封凝膠的生產和表徵分析。

【0208】 接下來係二烯橡膠凝膠（A1至A3和B1至B3）和增量型二烯橡膠凝膠（XX1至XX3）XX以及其中結合有增量劑複合物的凝膠（H2）（XX4）的生產的描述。該等二烯橡膠凝膠A1至A3和B1至B3和增量型二烯橡膠凝膠XX1、XX2和XX5以及增量型密封凝膠XX3、XX4和XX6也用在另外實例中。還描述了SBR對比實例W1的生產。

【0209】 該等二烯橡膠凝膠和密封凝膠係使用1,3-丁二烯（BDN）、丙烯腈（ACN）和苯乙烯（ST）作為單體並且三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯（TMPTMA）和/或二乙烯基苯（DVB）作為交聯劑藉由乳化聚合製造的。用於製造該等二烯橡膠凝膠和密封凝膠的單體和必要的配製品成分匯總在下表中：

表1:

二烯橡膠凝膠	溶劑	乳化劑		單體			交聯劑	
	水[g]	油酸[g]	Dresinate [g]	BDN [g]	ST [g]	ACN [g]	TMPTM A [g]	DVB [g]
A1	11939	80	171	3492	400	--	112.5	--
A2	11939	80	171	3892	--	--	112.5	--
A3	11939	80	171	3492	--	400	112.5	--
B1	11939	80	171	3528	400	--	--	90.0
B2	11939	80	171	4193	--	--	--	134
B3	11939	80	171	3528	--	400	--	90
H2	11939	80	171	3904	--	--	62.5	45
W1	11939	80	171	3528	400	--	75	--

【0210】 (a) BR、SBR和NBR橡膠的乳化聚合和交聯

【0211】 實例A1至A3、B1至B3和H2：

【0212】 數字涉及100%純的原料。該等二烯橡膠凝膠係在20 1高壓釜中用攪拌器系統製造的。在高壓釜中最初裝入單體、交聯劑、

乳化劑以及在表中指定量的水（減去對於該等水性預混料和引發劑溶液的生產所要求的水量）。

【0213】 在將反應混合物的溫度調整至10°C之後，將新鮮生產的預混料水溶液（4%濃度）引入至高壓釜內以啟動引發劑。該等預混料溶液由1.10 g乙二胺四乙酸、0.86 g硫酸鐵（II）\* 7 H<sub>2</sub>O（沒有結晶水計算的）和2.07 g的Rongalit® C（甲醛次硫酸鈉2-水合物，沒有結晶水計算的）組成。首先，添加一半該溶液。向反應器內還計量加入按重量計0.058%（再次基於所有該等單體的總數）的萘烷過氧化氫（來自阿克蘇-德固賽公司的Trigonox® NT 50）用於引發，在200 ml的該反應器中製備的乳化劑溶液中乳化該萘烷過氧化氫。在達到30%的轉化率時，計量加入剩餘的50%預混料溶液。

【0214】 在聚合過程中藉由調整冷卻劑體積和冷卻劑溫度控制溫度在10 ± 0.5°C下。

【0215】 在達到大於85%（典型地：90%至100%）的聚合轉化率時，藉由添加2.35 g二乙基脛胺的水溶液停止該聚合。為了從膠乳中去除揮發性成分，用蒸汽汽提膠乳。

【0216】 對比實例W1：

【0217】 借助於熱乳化聚合製造非根據本發明的SBR橡膠凝膠。在每種情況下W1的生產如同冷乳化聚合但是在50°C的聚合溫度下進行的。

【0218】 （b）二烯橡膠凝膠和密封凝膠的處理

【0219】 如下進行二烯橡膠凝膠的沈澱：

【0220】 將配備有溶解器攪拌器的15 l不銹鋼罐最初裝入3 kg膠乳同時攪拌，並且加熱至60°C。然後添加1 kg的20% NaCl溶液（333 g/kg膠乳），形成非常精細的凝結物。隨後，將懸浮液加熱至75°C並且緩慢地滴加25%磷酸。在此過程中，重要的是溶解器攪拌器以最大攪拌器速率（1500 rpm）運行，因為凝結物否則容易黏合成大球。在中性pH範圍內，懸浮液形成泡沫，該泡沫在酸性範圍內完全消失。沈澱係完全的並且漿液係無色且澄清的。

【0221】 然後將凝結物過濾穿過200 μm布並且然後用軟化水洗

滌至中性。出於該目的兩個洗滌循環係足夠的。

【0222】 隨後，在55°C下的真空乾燥箱中將聚合物乾燥到 $\leq 0.5\%$ 的殘留水分含量。

【0223】 (c) 增量型二烯橡膠凝膠和密封凝膠XX1至XX5的處理

【0224】 如下進行二烯橡膠凝膠的沈澱：

【0225】 將配備有溶解器攪拌器的15 l不銹鋼罐最初裝入3.3 kg膠乳同時攪拌，並且加熱至60°C。然後添加1.1 kg的20% NaCl溶液(333 g/kg膠乳)，形成非常精細的凝結物。隨後，添加TDAE油，形成褐色懸浮液。加熱至75°C後。滴加25%磷酸。在此過程中，重要的是溶解器攪拌器以最大攪拌器速率(1500 rpm)運行，因為凝結物否則容易黏合成大球。在中性pH範圍內，懸浮液形成泡沫，該泡沫在酸性範圍內完全消失。沈澱係完全的並且漿液係無色且澄清的。

【0226】 然後將凝結物過濾穿過200  $\mu\text{m}$ 布並且然後用軟化水洗滌至中性。出於該目的三個洗滌循環係足夠的。

【0227】 隨後，在55°C下的真空乾燥箱中將聚合物乾燥到 $\leq 0.5\%$ 的殘留水分含量。

【0228】 (d) 增量型密封凝膠XX6的處理

【0229】 在如下描述的Collin W 150 G輥上將二烯(Dien)橡膠凝膠A和B以及增量劑複合物均勻混合在一起。

【0230】 在以下表2中再現藉由以上描述的方法確定的分析數據。

表2：

	轉化率 [%]	初級顆粒直徑[nm]	凝膠含量 [%]	膨脹指數 QI	Tg [°C]	$\Delta T_g$ [°C]	(ML1+4) @100 °C [MU]
A1	93	42	88	24	-70	7	183
A2	96	29	90	24	-78	10	194
A3	93	34	87	16	-73	8	126
B1	92	41	94	12	-69	6	77
B2	92	45	94	11	-74	12	88
B3	96	38	94	15	-69	19	81

H2	96	35	79	10	-76	13.3	88
W1	97	36	17	15	-71	6	74

【0231】 表2中示出的冷聚合的橡膠凝膠(A)和(B)在大於85%轉化率下具有大於75%的凝膠含量和大於75 MU的孟納黏度 (ML 1+4, 在100°C下)。

【0232】 表2中示出的冷聚合的BR凝膠(H)在大於85%轉化率下具有大於70%的凝膠含量和大於80 MU的孟納黏度 (ML 1+4, 在100°C下)。

【0233】 就微結構而言,本發明的冷聚合的SBR橡膠凝膠不同於非根據本發明的熱聚合的SBR橡膠凝膠。在以下表3中編輯了本發明的聚合的SBR橡膠凝膠A1和B1與藉由熱乳化聚合製造的並且非根據本發明的對應熱聚合的SBR橡膠凝膠W1的微結構的比較。附加地,在表3中示出了本發明的冷聚合的BR凝膠A2和B2的微結構。在1999 Thermo Scientific Nicolet FTIR Nexus儀器上進行測量。

表3:

二烯橡膠凝膠	順式[按重量計%]	反式[按重量計%]	乙烯基[按重量計%]
A1	13.9	66.3	19.8
W1	21.7	57.1	21.2
B1	14.9	64.8	20.3
H2	14.5	65.4	20.1
A2	15	64	21
B2	15	65	20

【0234】 本發明的聚合的二烯橡膠凝膠(A)和(B)具有基於結合的1,3-丁二烯按重量計8%至按重量計17%的比例的順式-1,4-丁二烯單元、按重量計59%至按重量計75%的比例的反式-1,4-丁二烯單元以及按重量計17%至按重量計21%的比例的1,2-乙烯基丁二烯單元。

【0235】 本發明的聚合的凝膠(H)具有基於結合的1,3-丁二烯按重量計8%至按重量計17%的比例的順式-1,4-丁二烯單元、按重量計59%至按重量計75%的比例的反式-1,4-丁二烯單元以及按重量計17%至按重量計21%的比例的1,2-乙烯基丁二烯單元。

表4:

	二烯橡膠凝膠 A1[% by wt.]	二烯橡膠凝膠 B1[% by wt.]	二烯橡膠凝膠 H2[% by wt.]	二烯橡膠凝膠 A2[% by wt.]	增量劑複合物 ( TDAE 油) [phr]	增量劑複合物 ( Rhenopren EPS ) [% by wt.]	(ML1+4) @100 °C [MU]
XX1	100	0	0	0	50	0	74
XX2	0	100	0	0	40	0	49
XX3	30	70	0	0	47	0	63
XX4	0	0	100	0	50	0	49
XX5	0	0	0	100	55	0	57
XX6	25.5	59.5	0	0	0	15	66

【0236】 在表4中示出的藉由在處理過程中將作為增量劑複合物的TDAE油結合到其中而增量的二烯橡膠凝膠 (A1)、(A2) 和 (B1) 以及凝膠 (H2) 具有小於80 MU的孟納黏度 (ML 1+4, 在100°C下)。用作為增量劑複合物的油膏增量的二烯橡膠凝膠 (A1) 和 (B1) 具有在表4中示出的小於80 MU的孟納黏度 (ML 1+4, 在100°C下)。

【0237】 在內置04/2013的Collin W 150 G輥研磨機上生產密封複合物。在混合操作過程中輥溫度係90°C。在1 mm與3 mm之間改變輥間隙，摩擦係-10%並且輥每分鐘轉數係7 rpm至8 rpm。

【0238】 對於本發明的密封複合物V1至V11的生產，首先將二烯橡膠凝膠XX各自在如以上描述的輥上均勻混合在一起。隨後，在每種情況下添加橡膠 (E) 並且很好地分散。此後，以多個小部分逐漸添加樹脂 (C)、接著是老化穩定劑 (D)、顏料 (G) 並且最後是附加地塑化劑 (F)。繼續軋製直到看起來該混合物顯得係均勻的。

【0239】 在表5和6中指定了非根據本發明的密封複合物VV1至VV3以及本發明的密封複合物V1至V11的組成以及其量。以phr報導單獨組分的量。

表5:

密封複合物	VV1	VV2	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7
二烯橡膠凝膠 A1[phr]	25.5	0	0	25.5	0	0	0	0	0

二烯橡膠凝膠 B1[phr]	59.5	40	59.5	0	0	0	0	0	0
二烯橡膠凝膠 B2[phr]	0	0	0	0	0	0	0	0	0
二烯橡膠凝膠 XX1[phr]	0	0	38.25	0	0	0	0	0	0
二烯橡膠凝膠 XX2[phr]	0	0	0	83.3	0	0	0	0	0
二烯橡膠凝膠 XX3[phr]	0	0	0	0	125	117.6	125	0	0
二烯橡膠凝膠 XX4[phr]	0	0	0	0	0	0	0	127.5	0
二烯橡膠凝膠 XX5[phr]	0	0	0	0	0	0	0	0	131.75
二烯橡膠凝膠 W1[phr]	0	40	0	0	0	0	0	0	0
樹脂 (C) Escorez 2173 [phr]	30	30	30	30	30	30	30	30	30
老化穩定劑 (D) Vulkanox HS LG [phr]	1.5	1,5	3	3	3	3	3	3	3
老化穩定劑 (D) Vulkanox MB2/MG-C [phr]	0	1,5	0	0	0	0	0	0	0
老化穩定劑 (D) Vulkanox 4020 [phr]	1.5	0	3	3	3	3	3	3	3

橡膠 (E) Buna SE 1502H [phr]	0	20	0	0	0	20	0	0	0
橡膠 (E) NR (SVR-3L ML (1+4) @100 °C = 20 MU) [phr]	15	0	15	15	15	0	0	15	15
橡膠 (E) X Butyl™ RB 301	0	0	0	0	0	0	15	0	0
塑化劑 (F) TDAE 油 Vivatec 500 [phr]	40	40	27.25	16.2	0	0	0	0	0
顏料 (G) Radglo GM-25 [phr]	0	1	0	0	0	1	0	0	0
顏料 (G) Regal SRF [phr]	3	0	3	3	3	0	3	3	3

表6：

密封複合 物	VV3	V8	V9	V10	V11
二烯橡膠 凝膠 A1[phr]	0	25.5	0	0	25.5
二烯橡膠 凝膠 B1[phr]	59.25	59.5	0	0	59.5
二烯橡膠 凝膠 A2[phr]	0	0	25.5		0
二烯橡膠 凝膠 B2[phr]	0	0	59.5		0
二烯橡膠	0	0	0	25.5	

凝 膠 A3[phr]					
二烯橡膠 凝 膠 B3[phr]	0	0	0	59.5	
樹脂 (C) Escorez 2173 [phr]	30	30	30	30	30
老化穩定 劑 (D) Vulkanox HS LG [phr]	3	3	3	3	3
老化穩定 劑 (D) Vulkanox 4020 [phr]	3	3	3	3	3
橡膠 (E) Buna SE 1502H [phr]	15	0	0	0	7.5
油膏 (F) Rhenopren EPS [phr]	25.5	15	15	15	7.5
塑化劑 (F) TDAE 油 Vivatec 500 [phr]	40	40	50	40	40
顏料 (G) Oppasin Blue [phr]	1	1	1	1	1
顏料 (G) Tronox [phr]	1	1	1	1	1

【0240】 以下表7和8中編輯了密封複合物VV1至VV3以及V1至V11的表徵分析。

表7：

密 封 複 合 物	VV1	VV2	VV3	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7
(ML1+4)	12	10	10	11	11	12	11	14	13	12

@ 100 °C [MU]										
滾球黏性測試儀[cm]	1.0	1.3	0.9	0	0	0	0.8	2.4	1.5	1.7
tan $\delta$ @ 60°C	0.28	0.3	0.24	0.24	0.25	0.20	0.24	0.23	0.22	0.20

表8：

密封複合物	V8	V9	V10	V11
(ML1+4) @ 100 °C [MU]	11	12	10	12
滾球黏性測試儀[cm]	1.0	0	1.1	0.7
tan $\delta$ @ 60°C	0.16	0.14	0.19	0.22

【0241】 在Alpha Technologies MV 2000孟納黏度計上藉由以上描述的方法確定孟納黏度。

【0242】 在來自ChemInstruments的滾球黏性測試儀（RBT-100）上藉由以上描述的方法確定黏性。

【0243】 借助於來自TA儀器公司（TA Instruments）的ARES-G2流變儀藉由以上描述的方法確定tan  $\delta$ 值。

【0244】 借助於SAFT測試的具體密封複合物的破壞溫度的確定係以雙重確定在具體密封複合物的兩個試樣上進行的。在Memmert UF 110 Plus加熱箱中的ChemInstruments HT-8剪切測試儀上藉由以上描述的方法進行該等測量。以下表9和10中編輯了用於結果的平均值。

表9：

	VV1	VV2	VV3	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7
破壞溫度[°C]	72	51	40	89	120	142	98	> 175	76	116

表10：

	V8	V9	V10	V11
破壞溫度[°C]	92	108	92	92

【0245】 在實踐中備用的密封複合物必須通過滾球黏性測試和SAFT測試兩者。在這種情況下，當球滾動的距離小於3 cm時，該滾球黏性測試被認為通過。

【0246】 當該破壞溫度大於75°C時，該SAFT測試被認為通過了。以下表11和12中編輯了密封複合物VV1至VV3以及V1至V11的整體評估。

表11:

密封複合物	VV1	VV2	VV3	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7
滾球黏性測試評估	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
SAFT測試評估	F	F	F	P	P	P	P	P		P
整體評估	F	F	F	P	P	P	P	P		P

P意思係“通過的”並且F意思係“失敗的”。

表12:

密封複合物	V8	V9	V10	V11
滾球黏性測試評估	P	P	P	P
SAFT測試評估	P	P	P	P
整體評估	P	P	P	P

P意思係“通過的”並且F意思係“失敗的”。

【0247】 非根據本發明的密封複合物在這兩個測試的至少一個中失敗。

【0248】 本發明的密封複合物V1至V11係值得注意的，因為它們通過了兩個測試。進一步，它們在SAFT測試中表現出了提高的破壞溫度，從而產生改進的密封性能。

【0249】 如果將本發明的密封複合物作為厚度3 mm的膜施加在輪胎內襯上並且輪胎填充有空氣使得它具有2.5巴的空氣壓力，當拉出已經錘入（至直徑5 mm）的釘時，該密封複合物具有自封式作用。該輪胎中的空氣壓力保持恒定持續至少一周。

## 申請專利範圍

1. 一種用於自封式輪胎之密封凝膠，其
  - i) 呈混合物的形式，該混合物包含藉由在至少一種交聯劑(I)的存在下於5°C至20°C冷乳化聚合至少一種共軛二烯可獲得的二烯橡膠凝膠(A)，和藉由在至少一種交聯劑(II)的存在下於5°C至20°C冷乳化聚合至少一種共軛二烯可獲得的第二二烯橡膠凝膠(B)，或
  - ii) 藉由在至少一種交聯劑(I)的存在下和在至少一種交聯劑(II)的存在下於5°C至20°C冷乳化聚合至少一種共軛二烯可獲得，

其中

交聯劑(I)係多羥基(polyhydric)的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，並且

交聯劑(II)係具有兩個或更多個乙烯基、烯丙基或異丙烯基基團或者一個馬來醯亞胺單元的化合物，

其中該密封凝膠進一步包含併入在其中的增量劑複合物(compound)，並且

其中所述增量劑複合物係液體彈性體和/或潤滑油，且其中所述密封凝膠具有30至90 MU之在100°C下的孟納黏度(ML 1+4)，並且

其中該至少一種共軛二烯係選自1,3-丁二烯，以及該密封凝膠具有按重量計8%至按重量計17%的比例的順式-1,4-丁二烯單元、按重量計59%至按重量計75%的比例的反式-1,4-丁二烯以及按重量計17%至按重量計21%的比例的1,2-乙烯基丁二烯(所有的重量百分比皆為基於結合的1,3-丁二烯計)。
2. 如申請專利範圍第1項所述之密封凝膠，其中

交聯劑(I)係選自由以下各項組成之群組：乙二醇、丙烷-1,2-二醇、丁烷-1,4-二醇、己二醇、具有2至8個氧乙烯單元的聚乙二醇、新戊二醇、雙酚A、甘油、三羥甲基丙烷、新戊四醇、山梨醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，與脂肪族二元和多元醇的不飽和聚

酯以及其混合物。

3. 如申請專利範圍第1項所述之密封凝膠，其中該交聯劑（II）係選自由以下各項組成之群組：二異丙烯基苯、二乙烯基苯（DVB）、二乙烯基醚、二乙烯基砜、鄰苯二甲酸二烯丙酯、三乙烯基苯、三聚氰酸三烯丙酯、三聚異氰酸三烯丙酯、1,2-聚丁二烯、N,N'-間伸苯基馬來醯亞胺、甲伸苯基-2,4-雙(馬來醯亞胺)和苯三甲酸三烯丙酯以及其混合物。
4. 如申請專利範圍第1項所述之密封凝膠，其中該增量劑複合物係石蠟油、氫化的或非氫化的環烷油、芳香族或DAE（蒸餾的芳香族萃取物）油、MES（中間萃取的溶劑化物）油、經處理的蒸餾芳香族萃取物（TDAE）油、礦物油、植物油和/或其低聚物以及其混合物。
5. 如申請專利範圍第1項所述之密封凝膠，其中該增量劑複合物係基於聚丁烯的潤滑油、或基於醚、酯、磷酸酯和磺酸酯的塑化劑。
6. 如申請專利範圍第1項所述之密封凝膠，其中該二烯橡膠凝膠（A）具有170 MU至195 MU的在100°C下的孟納黏度（ML 1+4），並且該二烯橡膠凝膠（B）具有75 MU至110 MU的在100°C下的孟納黏度（ML 1+4）。
7. 如申請專利範圍第1至6項中任一項所述之密封凝膠，其中在該至少一種共軛二烯的冷乳化聚合中聚合另外單體，其中所述另外單體係1,3-丁二烯、乙烯基芳香族化合物丙烯腈，異戊二烯，丙烯酸和甲基丙烯酸的酯，四氟乙烯，二氟亞乙烯，六氟丙烯，2-氯丁二烯，2,3-二氯丁二烯，包含雙鍵的羧酸，包含雙鍵的羥基化合物，胺官能化的（甲基）丙烯酸酯，甲基丙烯酸縮水甘油酯，丙烯醛，N-乙烯基-2-吡咯啉酮，N-烯丙基脲，N-烯丙基硫脲，二級胺基（甲基）丙烯酸酯，和/或乙烯雜芳族化合物。
8. 如申請專利範圍第7項所述之密封凝膠，其中該至少一種共軛二烯係1,3-丁二烯並且該另外單體係苯乙烯，並且  
其中所述冷乳化聚合在5°C至20°C下進行。
9. 一種密封複合物，其包含

- 至少一種如申請專利範圍第1項所述之密封凝膠，其量為45 phr至100 phr，
- 樹脂（C），其量為10 phr至60 phr，以及
- 天然橡膠或合成橡膠（E），其量為小於55 phr，
- 在每種情況下基於密封凝膠和天然和/或合成橡膠（E）在該密封複合物中的總量。
10. 一種用於製造如申請專利範圍第9項所述之密封複合物的方法，包括以下步驟  
混合該密封凝膠、該天然橡膠或合成橡膠（E）和該樹脂（C），其中該密封凝膠和該天然或合成橡膠（E）以其膠乳的形式混合。
  11. 一種如申請專利範圍第1項所述之密封凝膠在密封複合物中特別是用於改進黏附力和內聚力特性之用途。
  12. 一種如申請專利範圍第9項所述之密封複合物之用途，其作為在輪胎中的密封層。
  13. 一種具有如申請專利範圍第1項所述之密封複合物之氣動馬達車輛輪胎。