



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102548743 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 04

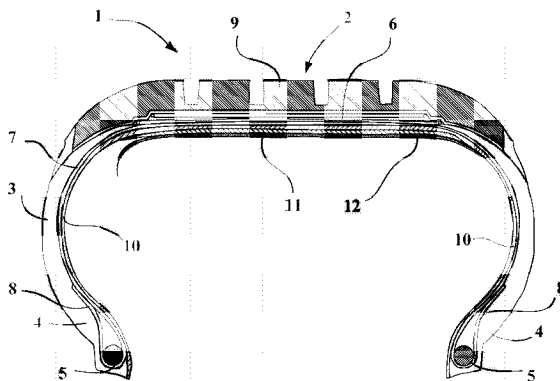
- (21) 申请号 201080041054. 2 B60C 5/14 (2006. 01)
- (22) 申请日 2010. 09. 10 B60C 19/12 (2006. 01)
- (30) 优先权数据 C08K 5/00 (2006. 01)  
0956318 2009. 09. 15 FR C08L 23/08 (2006. 01)
- (85) PCT申请进入国家阶段日 C08L 27/06 (2006. 01)  
2012. 03. 15 C08L 27/08 (2006. 01)
- (86) PCT申请的申请数据 B60C 1/00 (2006. 01)  
PCT/EP2010/063274 2010. 09. 10
- (87) PCT申请的公布数据  
W02011/032886 FR 2011. 03. 24
- (71) 申请人 米其林技术公司  
地址 法国克莱蒙费朗  
申请人 米其林研究和技术股份有限公司
- (72) 发明人 M·格雷韦尔丹热尔 J·梅里诺洛佩  
M·奥昂托 F·皮亚洛
- (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 张小文
- (51) Int. Cl.  
B29C 73/16 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 2 页

(54) 发明名称  
包含内置的自密封层和保护层的轮胎

(57) 摘要

本发明涉及一种包含了内置的自密封层的轮胎, 所述轮胎包括外部橡胶胎面、胎体增强件、相对于所述胎体增强件设在内侧的气密层、位于最内侧的保护层、和毗邻所述保护层并相对于所述气密层设在内侧的自密封层, 其特征在于, 所述保护层是氯化热塑性聚合物薄膜。



1. 一种充气轮胎,具有内置的自密封层,所述充气轮胎包括外部橡胶胎面、胎体增强件、相对于所述胎体增强件设在内侧的气密层、位于最内侧的保护层、和毗邻所述保护层并相对于所述气密层设在内侧的自密封层,其特征在于,所述保护层是由氯化热塑性聚合物构成的薄膜,并且所述氯化热塑性聚合物包括至少一种增塑添加剂,所述增塑添加剂选自乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、聚丁烯、聚酯、氯乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、苯六甲酸酯、三聚氰酸三烯丙酯、环氧油、可交联的丙烯酸酯化合物及其混合物。

2. 根据权利要求1所述的充气轮胎,其中所述增塑添加剂是选自乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、氯乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、聚丁烯、聚酯、可交联的丙烯酸酯化合物及其混合物的聚合物。

3. 根据权利要求2所述的充气轮胎,其中所述聚合物增塑添加剂具有的数均分子量( $M_n$ )介于2000和10000g/mol之间。

4. 根据前述任意一项权利要求所述的充气轮胎,其中所述氯化热塑性聚合物还包括辅助添加剂,所述辅助添加剂选自锡盐、钙盐、钡盐、锌盐、高氯酸盐、胺及其混合物。

5. 根据前述任意一项权利要求所述的充气轮胎,其中所述氯化热塑性聚合物还包括选自己二酸和邻苯二甲酸酯的添加剂。

6. 根据权利要求5所述的充气轮胎,其中选自己二酸和邻苯二甲酸酯的添加剂的含量小于2重量%。

7. 根据前述任意一项权利要求所述的充气轮胎,其中所述氯化热塑性聚合物的数均分子量( $M_n$ )大于50000g/mol。

8. 根据前述任意一项权利要求所述的充气轮胎,其中所述氯化热塑性聚合物选自聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氯乙烯(PVDC)和氯化聚氯乙烯(CPVC)。

9. 根据前述任意一项权利要求所述的充气轮胎,以使得保护性热塑性薄膜的厚度介于7和50微米之间。

10. 根据权利要求9所述的充气轮胎,其中所述薄膜的厚度介于10和30微米之间。

11. 根据前述任意一项权利要求所述的充气轮胎,其中在100%单轴应变和环境温度下的延伸中,相对于初始横截面的应力小于20MPa。

12. 根据前述任意一项权利要求所述的充气轮胎,其中在单轴延伸中且在环境温度下,所述热塑性薄膜的断裂伸长率大于90%。

13. 根据权利要求12所述的充气轮胎,其中在单轴延伸中且在环境温度下,所述保护热塑性薄膜的断裂伸长率大于150%。

14. 根据前述任意一项权利要求所述的充气轮胎,其中所述自密封层包括至少一种热塑性苯乙烯(TPS)弹性体和所述弹性体的200phr以上的增量油(phr表示每100份弹性体的重量份)。

15. 根据权利要求14所述的充气轮胎,其中所述TPS是自密封层的主要弹性体。

16. 根据权利要求14或15所述的充气轮胎,其中所述TPS弹性体选自苯乙烯/丁二烯/苯乙烯(SBS)、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)、苯乙烯/异戊二烯/丁二烯/苯乙烯(SIBS)、苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯(SEBS)、苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯(SEPS)和苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯(SEEPS)嵌段共聚物以及这些共聚物的混合物。

17. 根据权利要求16所述的充气轮胎,其中所述TPS弹性体选自SEBS共聚物、SEPS共

聚物以及这些共聚物的混合物。

18. 根据前述任意一项权利要求所述的充气轮胎,其中所述自密封层至少包括(phr表示每100份固体弹性体的重量份):

(a) 作为主要弹性体的不饱和二烯弹性体;

(b) 介于30和90phr之间的烃类树脂;

(c) 重量含量介于0和60phr之间且T<sub>g</sub>(玻璃化转变温度)在-20°C以下的液体增塑剂;和

(d) 0至30phr以下的填料。

19. 根据权利要求18所述的充气轮胎,其中所述不饱和二烯弹性体选自聚丁二烯、天然橡胶、合成聚异戊二烯、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及这些弹性体的混合物。

20. 根据权利要求19所述的充气轮胎,其中所述不饱和二烯弹性体是异戊二烯弹性体,优选地选自天然橡胶、合成聚异戊二烯以及这些弹性体的混合物。

## 包含内置的自密封层和保护层的轮胎

### 技术领域

[0001] 本发明涉及充气轮胎,所述充气轮胎包括位于其内壁上的自密封层以在使用中密封任何穿孔,更具体地,涉及这样的充气轮胎,其中自密封层在其硫化之前位于充气轮胎的胎坯中。

### 背景技术

[0002] 很多文献公开了这样的充气轮胎,所述充气轮胎在其全部或部分内表面上包括自密封层。

[0003] 举例而言,文献 US 4 418 093 公开了这样一种工艺:通过对充气轮胎进行旋转接着结合振荡运动直至自密封材料充分交联以致不再流动,从而将一层自密封材料均匀地设置在经硫化的充气轮胎的内壁上。

[0004] 当自密封层位于充气轮胎的未固化胎坯中时,遇到的问题之一是由于自密封层的非常发粘的性质所致,自密封层在硫化阶段过程中强有力地粘附至固化膜上。在经硫化的充气轮胎从固化模具上移除之后,部分自密封层会仍然粘附性地粘合至膜的壁,并导致其迅速报废。在该高温的硫化阶段期间,自密封层的成分还可以移动到固化膜当中,这还可能减少自密封层的使用寿命。通常使用的例如白色涂料或液态硅酮的非粘试剂完全不足以解决该问题。

[0005] 为了解决该问题,文献 US 2009/0084482 A1 公开了具有自密封层的充气轮胎,所述自密封层在轮胎制造过程中被结合。该充气轮胎包括外部橡胶胎面、胎体增强件、相对于胎体增强件位于内侧上的气密层以及位于最内侧的保护层。该充气轮胎还包括自密封层,该自密封层邻近可分离的保护层并位于相对于气密层的内侧上。所述保护层为尼龙的热塑性薄膜或尼龙与橡胶的混合物的热塑性薄膜。

[0006] 该保护层避免了自密封层与用于组装充气轮胎的胎坯的工具之间的任何接触,从而有利于制造充气轮胎。该层还是所谓的可分离的,即该层在轮胎硫化后能够从自密封层的表面移除而不除去该层的全部或部分,且无撕裂发生。

### 发明内容

[0007] 本发明的一个主题是类似于之前描述的充气轮胎,其中保护层是由氯化热塑性聚合物构成的薄膜,并且其中所述氯化热塑性聚合物包括至少一种增塑添加剂,所述增塑添加剂选自乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、聚丁烯、聚酯、氯乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、苯六甲酸酯、三聚氰酸三烯丙酯、可交联的丙烯酸酯化合物、环氧油及其混合物。

[0008] 包含在上述清单中的增塑剂赋予了氯化热塑性薄膜良好的热稳定性。

[0009] 优选地,增塑添加剂是选自乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、氯乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、聚丁烯、聚酯、可交联的丙烯酸酯化合物及其混合物的聚合物。

[0010] 这种聚合物增塑添加剂优选地具有的数均分子量 ( $M_n$ ) 介于 2000 和 10000g/mol 之间。

[0011] 在硫化阶段过程中,已经观察到,诸如已经添加了作为主要增塑剂的己二酸二辛酯(或另一种低分子量的己二酸或者邻苯二甲酸酯)的PVC薄膜的氯化热塑性薄膜的属性由于该增塑剂扩散到邻近的橡胶混合物(一侧是自密封层,另一侧是固化膜)而被极大地改变。这可能导致热塑性薄膜中出现高损害性的裂缝。

[0012] 聚合物增塑添加剂的分子量必须足够高,从而在轮胎交联阶段过程中尽可能地限制这些增塑剂迁移到固化膜或/和邻近的自密封层。当分子量变得大于2000g/mol的时候,观察到增塑添加剂的扩散变得足够缓慢,从而不再损害薄膜的机械强度,另一方面,当分子量变得大于10000g/mol的时候,增塑添加剂不再正确地履行其作为热塑性薄膜的增塑剂的作用。

[0013] 优选地,所述氯化热塑性薄膜还包括至少一种辅助添加剂,所述辅助添加剂选自锡盐、钙盐、钡盐、锌盐、高氯酸盐、胺及其混合物。

[0014] 这些辅助添加剂是热塑性薄膜的热稳定剂,并且非常充分地减缓了氯化薄膜的热降解动力。所提及的金属盐可以有利地与环氧油一起使用。

[0015] 所述氯化热塑性薄膜还可以包括选自己二酸和邻苯二甲酸酯的添加剂,但是这些添加剂的含量必须很低,优选地小于2重量%。

[0016] 有利地,氯化热塑性聚合物的数均分子量( $M_n$ )大于50000g/mol。因此,该聚合物具有非常高的分子量,这减少了很多不稳定的功能并且提高了薄膜的抗高温性能。

[0017] 所述氯化热塑性聚合物可以选自聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氯乙烯(PVDC)和氯化聚氯乙烯(CPVC)。

[0018] 保护性薄膜的厚度可以介于7和50微米之间,优选地介于10和30微米之间。

[0019] 后一点十分重要。这是因为已经观察到,当薄膜的厚度不足的时候,例如小于7 $\mu$ m,则在充气轮胎的成型阶段(这是轮胎制造的第一阶段)的过程中能够观察到裂缝。这种氯化热塑性薄膜必须具有大于或等于10 $\mu$ m的厚度,从而经受该第一制造阶段。

[0020] 然而,通过在制造轮胎的第二阶段(即,就在硫化之前的精整阶段)过程中来应用薄膜,从而可以使用这种薄膜。

[0021] 如前所述,这种热塑性薄膜在消除了与自密封层固有非常高的粘性相关的所有难题的同时,可以构建充气轮胎。保护性薄膜充当了自密封层一方面和组装鼓另一方面接着是固化膜之间的分隔件。

[0022] 然而,薄膜的这些配方必须具有下述特征,从而能够用作保护性薄膜:

[0023] • 在100%应变和环境温度下的单轴延伸中,薄膜相对于初始横截面的应力小于20MPa;对大约10至30微米的厚度,这些薄膜在环境温度下易被拉伸,因此不影响充气轮胎在固化模具中的成形和放置的步骤;

[0024] • 在环境温度下在单轴延伸中,断裂伸长率大于90%,优选地大于150%;薄膜可经受制造充气轮胎的过程中的所有应力而不撕裂或断裂;

[0025] • 该热塑性薄膜必须能够经受温度升高到大约170到175°C并经受大约10分钟,而没有明显的性能改变和它的组分改变,从而在客车的充气轮胎的情况下履行其作用。

[0026] 本领域技术人员将会知晓如何调节保护性薄膜的组分,从而获得所需的性能级别。

[0027] 根据一个优选实施方式,所述氯化热塑性薄膜是热塑性保护薄膜的唯一的聚合物

成分。

[0028] 根据本发明的一个实施方式,自密封层可以包括至少一种热塑性苯乙烯 (TPS) 弹性体和所述弹性体的 200phr 以上的增量油 (phr 表示每 100 份固体弹性体的重量份)。

[0029] TPS 可以是自密封层的主要弹性体。

[0030] TPS 弹性体可以选自苯乙烯 / 丁二烯 / 苯乙烯 (SBS)、苯乙烯 / 异戊二烯 / 苯乙烯 (SIS)、苯乙烯 / 异戊二烯 / 丁二烯 / 苯乙烯 (SIBS)、苯乙烯 / 乙烯 / 丁烯 / 苯乙烯 (SEBS)、苯乙烯 / 乙烯 / 丙烯 / 苯乙烯 (SEPS) 和苯乙烯 / 乙烯 / 乙炔 / 丙烯 / 苯乙烯 (SEEPS) 嵌段共聚物以及这些共聚物的混合物。

[0031] 有利地,TPS 弹性体选自 SEBS 共聚物、SEPS 共聚物以及这些共聚物的混合物。

[0032] 根据另一实施方式,自密封层可以至少包括:

[0033] (a) 作为主要弹性体的不饱和二烯弹性体;

[0034] (b) 介于 30 和 90phr 之间的烃类树脂;

[0035] (c) 重量含量介于 0 和 60phr 之间且  $T_g$  (玻璃化转变温度) 在  $-20^{\circ}\text{C}$  以下的液体增塑剂;和

[0036] (d) 0 至 30phr 以下的填料。

[0037] 不饱和二烯弹性体有利地选自聚丁二烯、天然橡胶、合成聚异戊二烯、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及这些弹性体的混合物。

[0038] 不饱和二烯弹性体可以有利地为异戊二烯弹性体,优选地选自天然橡胶、合成聚异戊二烯以及这些弹性体的混合物。

[0039] 有利地,不饱和二烯弹性体的含量大于 50phr,优选地大于 70phr。

## 附图说明

[0040] 所有实施方式的细节参照附图 1 至 3 在以下说明中给出,在附图中:

[0041] - 图 1 非常示意性地表示 (未按特定比例地) 根据本发明的一个实施方式的充气轮胎的径向横截面;

[0042] - 图 2 显示了根据本发明的一个实施方式的轮胎胎坯的局部径向横截面;并且

[0043] - 图 3 显示了配料螺杆挤出机的图示。

## 具体实施方式

[0044] 图 1 示意性地显示了根据本发明的一个实施方式的结合了具有保护层的自密封层的充气轮胎或轮胎的径向横截面。

[0045] 该轮胎 1 包括胎冠 2 (其被胎冠增强件或带束层 6 增强)、两个胎侧 3 和两个胎圈 4, 这些胎圈 4 中的每一个用胎圈钢丝 5 进行增强。胎冠增强件 6 在外侧上被橡胶胎面 9 径向覆盖。胎体增强件 7 卷绕在各胎圈 4 中的两根胎圈钢丝 5 周围,该增强件 7 的向上翻边 8 例如朝向轮胎 1 的外侧设置。胎体增强件 7, 正如本身已知的,由至少一个帘布层构成,所述帘布层用帘线如纺织或金属帘线增强,所述帘线称为“径向”帘线,即这些帘线在实际中几乎互相平行布置,且自一个胎圈延伸至另一胎圈从而与周向中平面 (该平面垂直于轮胎旋转轴线,其位于两个胎圈 4 的中间距离处,并经过胎冠增强件 6 的中间) 形成了  $80^{\circ}$  和  $90^{\circ}$  之间的角度。气密层 10 在相对于胎体增强件 7 的内侧上从一个胎圈径向延伸至另一

胎圈。

[0046] 轮胎 1 使得其内壁包括自密封层 11。根据本发明的优选实施方式,自密封层 11 在充气轮胎的胎冠 2 的区域内覆盖了气密层 10。自密封层还可以从胎冠区域延伸至充气轮胎的胎侧的中点(赤道)或者甚至超出充气轮胎的胎侧的中点。自密封层 11 在径向内侧上覆盖有保护层 12。

[0047] 保护层 12 为由氯化聚合物构成的热塑性薄膜。通过实例的方式,这种薄膜可以是具有 8 微米厚度的薄膜,其由 Linpac 公司的原材料 Triolin 制造而成。

[0048] 保护层 12 使得自密封层可以不与用于制造充气轮胎的鼓并因而而不与硫化模具的固化膜进行任何接触。

[0049] 保护层的热塑性薄膜的主要成分是氯化聚合物。这些聚合物中最为熟知的是聚氯乙烯或 PVC。聚偏二氯乙烯(PVDC)是聚氯乙烯的均聚物,并且优选地可以适合于作为与 PVC 混合的混合物。还可以使用氯化的 PVC 或 CPVC,其包含从 65%到 69%的氯(而不是对于 PVC 的 56%)。

[0050] 对于保护层的应用而言,优选地使用高分子量的聚合物,特别是大于 50000g/mol。这增大了所产生的薄膜的耐高温性。

[0051] 纯 PVC 的玻璃化转变温度根据不同等级而大约在 75 到 105°C。因此,有必要将增塑添加剂添加到 PVC 或其他聚合物当中,以将该玻璃化转变温度降低到室温以下,并且获得能够在操作温度的整个范围上延伸的薄膜。

[0052] 作为保护层的用途要求可以在高温下、充气轮胎的交联的高温下使用,并且要求持续数分钟。

[0053] 以下的增塑剂对于这种高温应用来说是有利的:聚合物添加剂、环氧油、苯六甲酸酯和三聚氰酸三烯丙酯。

[0054] 以下列举的若干聚合物添加剂可以用作增塑剂。

[0055] 特别而言,它们是乙烯/醋酸乙烯酯或 EVA 共聚物以及氯乙烯/醋酸乙烯酯共聚物或者 VC/VA 共聚物。

[0056] 可以使用的 VC/VA 共聚物的实例是具有大约为 80%到 90%的氯乙烯含量的共聚物,从而获得良好的柔性。

[0057] 还可以使用聚丁烯和基于脂肪酸的聚酯,所述聚丁烯是异戊二烯共聚物和异丁烯共聚物。

[0058] 这些聚合物增塑添加剂的分子量优选地介于 2000 和 10000g/mol 之间,从而保持良好的增塑性能,同时几乎不易在高温下迁移。它们的含量在每百重量份的氯化聚合物中可以介于 5 和 30 重量份之间。

[0059] 苯六甲酸酯也可以作为增塑剂来使用,在这些中间特别提及的是由偏苯三酸酯和均苯四酸酯制成的苯六甲酸酯。它们的使用含量可以高达 120 份。

[0060] 三聚氰酸三烯丙酯由于其高温稳定性因此也可以被使用。

[0061] 还可以使用环氧油来作为增塑剂,特别是大豆油或者亚麻籽油,其含量介于 5 份和 15 份之间。

[0062] 最后,可以使用可交联的丙烯酸酯化合物来作为增塑剂。

[0063] 优选地,氯化热塑性薄膜还包括辅助添加剂,该辅助添加剂选自锡盐、钙盐、钡盐、

锌盐、高氯酸盐、胺及其混合物。

[0064] 这些辅助添加剂是热塑性薄膜的热稳定剂,并且非常充分地减缓了氯化薄膜的热降解动力。所提及的金属盐可以有利地与环氧油一起使用。

[0065] 这些辅助添加剂的使用含量介于 0.1 和 5 份之间。

[0066] 所述氯化热塑性薄膜还可以包括标准添加剂,该标准添加剂选自邻苯二甲酸酯和己二酸,但是这些添加剂的含量必须很低,优选地小于 1 重量%,从而限制充气轮胎在交联期间的迁移现象。

[0067] 根据一个实施方式,自密封层 11 包含热塑性苯乙烯 (TPS) 弹性体和弹性体的 200phr 以上的增量油。热塑性苯乙烯弹性体是基于苯乙烯的嵌段共聚物形式的热塑性弹性体。

[0068] 在热塑性聚合物与弹性体之间具有结构中间体,它们以已知的方式由通过挠性弹性体,例如聚丁二烯、聚异戊二烯或聚(乙烯/丁烯)单元连接的硬聚苯乙烯单元构成。它们通常为具有两个通过软链段连接的硬链段的三嵌段弹性体。硬和软链段可以以线性方式或者以星形或支化方式进行布置。

[0069] TPS 弹性体选自苯乙烯/丁二烯/苯乙烯 (SBS)、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯 (SIS)、苯乙烯/异戊二烯/丁二烯/苯乙烯 (SIBS)、苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯 (SEBS)、苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯 (SEPS) 和苯乙烯/乙烯/乙炔/丙烯/苯乙烯 (SEEPS) 嵌段共聚物以及这些共聚物的混合物。

[0070] 更优选地,弹性体选自 SEBS 共聚物、SEPS 共聚物以及这些共聚物的混合物。

[0071] 当弹性体基体包含一种或多种其他弹性体时,TPS 弹性体在重量上可以构成弹性体基体的全部或者弹性体基体的主要部分(优选地大于 50%,更优选地大于 70%),所述其他弹性体为热塑性或非热塑性弹性体(例如二烯类型的热塑性或非热塑性弹性体)。

[0072] 文献 FR 2 910 382、FR 2 910 478 和 FR 2 925 388 中公开了这种自密封层以及它们的属性的实例。

[0073] 这种自密封层可以通过将平的成型元件挤出成适于将其施用到成型鼓上的尺寸而预成型。文献 FR 2 925 388 中公开了一个示例性实施方式。

[0074] 根据另一示例性实施方式,自密封层 11 由弹性体组合物组成,所述弹性体组合物至少包含作为主要弹性体(优选地含量大于 50phr)的不饱和二烯弹性体、介于 30 和 90phr 之间的烃类树脂和含量介于 0 和 60phr 之间且  $T_g$  为  $-20^{\circ}\text{C}$  以下的液体增塑剂(phr 表示每一百份固体弹性体的重量份)。自密封层具有的另一必要特征为不包含填料,或者至多包含小于其 30phr 的填料。

[0075] 术语“二烯”弹性体或橡胶应该如公知地理解为是指至少部分获自二烯单体(即包含两个碳-碳双键的单体,无论共轭与否)的弹性体(即均聚物或共聚物)。

[0076] 这些二烯弹性体可分为两类,即饱和的和不饱和的。在本申请中,术语“不饱和的”(或“基本上不饱和的”)二烯弹性体理解为是指至少部分获自共轭二烯单体且具有 30 摩尔%以上的获自共轭二烯的单元含量的二烯弹性体。因此,例如丁基橡胶或 EPDM 型的二烯与  $\alpha$ -烯烃的共聚物的二烯弹性体不包括在该定义内,它们可被称为“饱和的”或“基本上饱和的”二烯弹性体,因为它们具有低含量的二烯源单元(总是小于 15 摩尔%)。

[0077] 优选使用二烯源(共轭二烯)单元含量(以摩尔%计)大于 50%的不饱和二烯弹

性体,这种二烯弹性体更优选地选自聚丁二烯 (BR)、天然橡胶 (NR)、合成聚异戊二烯 (IR)、丁二烯共聚物 (例如苯乙烯-丁二烯橡胶或 SBR)、异戊二烯共聚物 (当然,不同于丁基橡胶) 以及这些弹性体的共混物。

[0078] 与液体型二烯弹性体相比,组合物的不饱和二烯弹性体被定义为固体。优选地,其数均分子量 ( $M_n$ ) 在 100 000 和 5 000 000 克 / 摩尔之间,更优选地在 200 000 和 4 000 000 克 / 摩尔之间。以已知的方式,例如通过 SEC 来确定  $M_n$  值:四氢呋喃溶剂;35°C 温度;1 克 / 升浓度;1 毫升 / 分钟流速;在注入之前,使溶液经过 0.45 微米孔隙率的过滤器过滤;使用标样 (例如聚异戊二烯标样) 进行 Moore 校准;一组串联的 4 根 WATERS 柱 (“STYRAGEL”HMW7、HMW6E 和 2 根 HT6E);差示折光计 (WATERS 2410) 检测及其关联的操作软件 (WATERS EMPOWER)。

[0079] 更优选地,自密封层的组合物的不饱和二烯弹性体为异戊二烯弹性体。术语“异戊二烯弹性体”应以公知的方式理解为是指异戊二烯均聚物或共聚物,换句话说,选自天然橡胶 (NR)、合成聚异戊二烯 (IR)、丁二烯-异戊二烯共聚物 (BIR)、苯乙烯-异戊二烯共聚物 (SIR)、苯乙烯-丁二烯-异戊二烯共聚物 (SBIR) 以及这些弹性体的共混物的二烯弹性体。

[0080] 该异戊二烯弹性体优选为天然橡胶或者合成的顺式 -1,4- 聚异戊二烯。在这些合成的聚异戊二烯中,优选使用顺式 -1,4 键的含量 (以摩尔%计) 在 90% 以上,更优选在 95% 以上,特别地在 98% 以上的那些。

[0081] 上述不饱和二烯弹性体,特别是异戊二烯弹性体 (例如天然橡胶),当其包含一种或多种其它二烯弹性体或非二烯弹性体 (如热塑性类型的弹性体) 时,可以构成弹性体基体的全部或所述基体以重量计的主要量 (优选包含 50% 以上,更优选 70% 以上)。换言之,优选地,在组合物中,不饱和 (固体) 二烯弹性体,特别是异戊二烯弹性体如天然橡胶的含量在 50phr 以上,更优选在 70phr 以上。更优选地,不饱和二烯弹性体,特别是异戊二烯弹性体如天然橡胶的该含量在 80phr 以上。

[0082] 根据一个具体实施方式,上述不饱和二烯弹性体,特别是当其为异戊二烯二烯弹性体如天然橡胶时,为在自密封组合物中存在的唯一弹性体。然而,根据其它可行的实施方式,其还可与小含量 (以重量计) 的其它 (固体) 弹性体结合,无论这些弹性体为不饱和二烯弹性体 (例如 BR 或 SBR) 或饱和二烯弹性体 (例如丁基),或者不同于二烯弹性体的弹性体如热塑性苯乙烯 (TPS) 弹性体,例如选自苯乙烯 / 丁二烯 / 苯乙烯 (SBS)、苯乙烯 / 异戊二烯 / 苯乙烯 (SIS)、苯乙烯 / 丁二烯 / 异戊二烯 / 苯乙烯 (SBIS)、苯乙烯 / 异戊二烯 / 苯乙烯 (SIBS)、苯乙烯 / 乙烯 / 丁烯 / 苯乙烯 (SEBS)、苯乙烯 / 乙烯 / 丙烯 / 苯乙烯 (SEPS)、苯乙烯 / 乙烯 / 丙烯 / 苯乙烯 (SEEPS) 嵌段共聚物以及这些共聚物的共混物。

[0083] 意想不到的,该未填充的 (或极轻微填充的) 不饱和二烯弹性体已经证明能够在以推荐的窄范围加入热塑性烃类树脂之后,实现高效自密封组合物的功能,这将在说明书的其余部分详细进行解释。

[0084] 自密封组合物的第二必要组分为烃类树脂。

[0085] 如本领域技术人员所公知,术语“树脂”在本申请中被保留定义为在室温 (23°C) 下为固体的化合物,这与液体增塑剂化合物如油截然不同。

[0086] 烃类树脂是本领域技术人员公知的聚合物,其主要基于碳和氢,可特别地在聚合物基体中用作增塑剂或增粘剂。它们在使用含量下与它们所意图的聚合物组合物

本性上可混溶（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”的著作（New York, VCH, 1997, ISBN3-527-28617-9）中进行了描述，该作品的第 5 章涉及它们的应用，特别是在橡胶轮胎中的应用（5.5. “Rubber Tires and Mechanical Goods”）。它们可为脂族 / 芳族型，即基于脂族和 / 或芳族单体的脂族、环脂族、芳族、氢化芳族。它们可为天然的或合成的树脂，无论是否基于石油（在这种情况下，它们也称为石油树脂）。

[0087] 它们的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 优选在 0°C 以上，特别地在 20°C 以上（通常在 30°C 和 95°C 之间）。

[0088] 如公知的，这些烃类树脂还可被称为热塑性树脂，因为它们被加热时变软并可因此被模制。它们也可通过软化点或软化温度加以定义，在该温度下产品（例如以粉末形式）一起结成块。该软化点往往取代熔点，树脂的熔点通常很难定义。烃类树脂的软化点通常比  $T_g$  值高约 50 至 60°C。

[0089] 在自密封层的组合物中，树脂的软化点优选为 40°C 以上（特别地在 40°C 和 140°C 之间），更优选为 50°C 以上（特别地在 50°C 和 135°C 之间）。

[0090] 所述树脂的使用量以重量计在 30 和 90phr 之间。在 30phr 以下，防刺穿性能已证明由于组合物的过分刚度而是不充分的，而在 90phr 以上，材料具有不充分的机械强度，此外其性能在高温（通常在 60°C 以上）下存在被降解的风险。由于这些原因，树脂含量优选为在 40 和 80phr 之间，更优选至少等于 45phr，特别地在 45 至 75phr 范围内。

[0091] 根据自密封层的一个优选实施方式，烃类树脂具有如下特征中的至少（任何）一个特征，更优选所有特征：

[0092] -  $T_g$  在 25°C 以上；

[0093] - 软化点在 50°C 以上（特别地在 50°C 和 135°C 之间）；

[0094] - 数均分子量 ( $M_n$ ) 在 400 和 2000 克 / 摩尔之间；并且

[0095] - 多分散性指数 ( $I_p$ ) 在 3 以下（应记得  $I_p = M_w/M_n$ ，其中  $M_w$  为重均分子量）。

[0096] 更优选地，该烃类树脂具有如下特征中的至少（任何）一个特征，更优选所有特征：

[0097] -  $T_g$  在 25°C 和 100°C 之间（特别地在 30°C 和 90°C 之间）；

[0098] - 软化点在 60°C 以上（特别地在 60°C 和 135°C 之间）；

[0099] - 数均分子量 ( $M_n$ ) 在 500 和 1500 克 / 摩尔之间；并且

[0100] - 多分散性指数  $I_p$  在 2 以下。

[0101] 根据 ASTM D3418(1999) 标准测量  $T_g$ 。根据 ISO 4625 标准（“环和球”法）测量软化点。宏观结构 ( $M_w$ 、 $M_n$  和  $I_p$ ) 通过尺寸排阻色谱法 (SEC) 确定：四氢呋喃溶剂；35°C 温度；1 克 / 升浓度；1 毫升 / 分钟流速；在注射之前，将溶液经过 0.45 微米孔隙率的过滤器过滤；使用聚苯乙烯标样进行 Moore 校准；一组串联的 3 根 WATERS 柱（“STYRAGEL”HR4E、HR1 和 HR0.5）；差示折光计 (WATERS 2410) 检测及其关联的操作软件 (WATERS EMPOWER)。

[0102] 作为这种烃类树脂的实例，可提及的是选自环戊二烯（缩写为 CPD）或双环戊二烯（缩写为 DCPD）均聚物或共聚物树脂、萘烯均聚物或共聚物树脂、 $C_5$ - 馏分均聚物或共聚物树脂、以及这些树脂的共混物的烃类树脂。在上述共聚物树脂中，可更特别地提及选自 (D) CPD / 乙烯基芳族共聚物树脂、(D) CPD / 萘烯共聚物树脂、(D) CPD /  $C_5$ - 馏分共聚物树脂、萘烯

/ 乙烯基芳族共聚物树脂、C<sub>5</sub>- 馏分 / 乙烯基芳族共聚物树脂以及这些树脂的共混物的共聚物树脂。

[0103] 如所公知的,术语“萜烯”在本文包括  $\alpha$ - 蒎烯、 $\beta$ - 蒎烯和苧烯单体。优选使用苧烯单体,该化合物如公知的可采取三种可能的异构体形式: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混合物)。合适的乙烯基芳族单体的例子为:苯乙烯、 $\alpha$ - 甲基苯乙烯、邻- 甲基苯乙烯、间- 甲基苯乙烯和对- 甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对叔丁基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯、羟基苯乙烯、乙烯基均三甲苯、二乙烯基苯、乙烯基萘,以及衍生自 C<sub>9</sub>- 馏分(或更通常地 C<sub>8</sub>- 至 C<sub>10</sub>- 馏分)的任何乙烯基芳族单体。

[0104] 更特别地,可提及的树脂选自(D)CPD 均聚物树脂、(D)CPD/ 苯乙烯共聚物树脂、聚苧烯树脂、苧烯/ 苯乙烯共聚物树脂、苧烯/D(CPD) 共聚物树脂、C<sub>5</sub>- 馏分/ 苯乙烯共聚物树脂、C<sub>5</sub>- 馏分/C<sub>9</sub>- 馏分共聚物树脂以及这些树脂的共混物。

[0105] 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 C<sub>5</sub>- 馏分/ 苯乙烯树脂或 C<sub>5</sub>- 馏分/C<sub>9</sub>- 馏分树脂由 Neville Chemical Company 以名称“SuperNevtac”出售或由 Kolon 以名称“Hikorez”出售、或者由 Struktol 以名称“40MS”或“40NS”或由 Exxon Mobil 以名称“Escorez”出售(它们为芳族和/或脂族树脂的共混物)。

[0106] 自密封组合物具有如下的必要特征:其进一步包含含量为 60phr 以下(换言之在 0 和 60phr 之间)的增塑剂,所述增塑剂在 23°C 下为液体,称为“低 T<sub>g</sub>”增塑剂,其作用特别地为通过稀释二烯弹性体和烃类树脂,尤其是改进它们的“冷”自密封性能(即通常对于 0°C 以下的温度而言的性能)而软化基体。其 T<sub>g</sub> 定义为 -20°C 以下,优选 -40°C 以下。

[0107] 无论是芳族性质还是非芳族性质的任何液体弹性体或任何增量油,或更通常地已知对弹性体(特别是二烯弹性体)具有增塑性能的任何液体增塑剂均可使用。在室温(23°C)下,这些增塑剂或油(相对较粘)为液体(亦即,在此提醒,具有最终采取它们的容器的形状的能力的物质),这特别地与在室温下本性为固体的烃类树脂截然相反。

[0108] 特别合适的是具有的低数均分子量(M<sub>n</sub>)通常在 300 和 90 000 之间,更通常地在 400 和 50 000 之间的液体弹性体(例如以液体 BR、液体 SBR、液体 IR 或解聚的天然橡胶形式),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。也可使用这种液体弹性体与油的共混物,如下所述。

[0109] 同样合适的为增量油,特别是选自聚烯烃油(即由烯烃、单烯烃或二烯烃聚合得到的那些)、石蜡油、环烷油(低或高粘性的,且氢化或非氢化的)、芳族或 DAE(蒸馏芳族提取物)油、MES(中等提取溶剂化物)油、TDAE(处理的蒸馏芳族提取物)油、矿物油、植物油(及其低聚物如油菜籽、大豆或向日葵油)、以及这些油的混合物的增量油。

[0110] 根据一个具体实施方式,可使用例如聚丁烯型油,特别是聚异丁烯(PIB)油,其与其它测试的油,特别是常规石蜡油相比表现出极好的折衷性能。举例而言,PIB 油特别地由 Univar 以名称“Dynapak Poly”(例如“Dynapak Poly 190”),由 BASF 以名称“Glissopal”(例如“Glissopal 1000”)或“Oppanol”(例如“Oppanol B12”)出售;石蜡油例如由 Exxon 以名称“Telura 618”或由 Repsol 以名称“Extensol 51”出售。

[0111] 同样适合作为液体增塑剂的为醚、酯、磷酸酯和磺酸酯增塑剂,更特别地为选自酯

和磷酸酯。作为优选的磷酸酯增塑剂,可提及的为包含在 12 和 30 个碳原子之间的那些,例如磷酸三辛酯。作为优选的酯类增塑剂,可以特别提及的是选自偏苯三酸酯、均苯四甲酸酯、邻苯二甲酸酯、1,2-环己烷二羧酸酯、己二酸酯、壬二酸酯、癸二酸酯、甘油三酯以及这些化合物的混合物的化合物。在上述三酯中,可以提及作为优选的甘油三酯的是主要包含(50 重量%以上,更优选 80 重量%以上) $C_{18}$  不饱和脂肪酸(即选自油酸、亚油酸、亚麻酸和这些酸的混合物的脂肪酸)的那些甘油三酯。更优选地,无论是合成源或天然源(例如为向日葵或油菜籽植物油的情况),使用的脂肪酸由 50 重量%以上、更优选 80 重量%以上的油酸组成。这种具有高油酸含量的三酯(三油酸酯)在轮胎胎面中作为增塑剂是公知的,它们已经描述在例如申请 WO 02/088238(或 US 2004/0127617)中。

[0112] 液体增塑剂的数均分子量( $M_n$ ) 优选为在 400 和 25 000 克/摩尔之间,更优选为在 800 和 10 000 克/摩尔之间。对于过低的  $M_n$  值,存在增塑剂迁移至组合物外部的风险,而过高的  $M_n$  值可导致该组合物变得太硬。已证明在 1000 和 4000 克/摩尔之间的  $M_n$  值对于预期的应用,特别是对于用在充气轮胎中是极好的折衷。

[0113] 增塑剂的数均分子量( $M_n$ ) 可以以已知的方式,特别是通过 SEC 加以确定,首先将样品以大约 1 克/升的浓度溶解在四氢呋喃中,然后在注射之前将溶液通过孔隙率为 0.45 微米的过滤器进行过滤。仪器为 WATERS Alliance 色谱仪。洗脱溶剂为四氢呋喃,流速为 1 毫升/分钟,体系的温度为 35°C,分析时间为 30 分钟。使用商品名为“STYRAGEL HT6E”的一组两根 WATERS 柱。聚合物样品溶液的注射体积为 100 微升。检测器为 WATERS 2410 差示折光计,用于处理色谱数据的相关软件为 WATERS MILLENIUM 系统。计算的平均分子量是相对于利用聚苯乙烯标样获得的校准曲线而言。

[0114] 总之,液体增塑剂优选地选自液体弹性体、聚烯烃油、环烷油、石蜡油、DAE 油、MES 油、TDAE 油、矿物油、植物油、醚增塑剂、酯增塑剂、磷酸酯增塑剂、磺酸酯增塑剂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。

[0115] 根据如下的描述和示例性实施方式,本领域技术人员将能够根据自密封组合物的特定使用条件,特别是旨在使用自密封组合物的充气轮胎的特定使用条件而调节液体增塑剂的量。

[0116] 优选地,液体增塑剂含量在 5 至 40phr 范围内,更优选在 10 至 30phr 范围内。在所示最小值以下,弹性体组合物存在对于某些应用太硬的风险,而在推荐的最大值以上,存在组合物的内聚力不足和自密封性能降解的风险。

[0117] 自密封层的组合物具有未被填充或仅被极轻微填充(即包含从 0 至 30phr 以下的填料)的必要特征。

[0118] 在本文中术语“填料”应理解为意指任何类型的填料,无论它们是增强的(通常为纳米颗粒,具有的重均尺寸优选在 500 纳米以下,特别地在 20 和 200 纳米之间)或者无论它们是非增强的或惰性的(通常为微粒,具有的重均尺寸在 1 微米以上,例如在 2 和 200 微米之间)。

[0119] 这些填料,无论是增强的还是非增强的,基本上仅赋予最终组合物尺寸稳定性,即所需的最小机械完整性。当填料已知对于弹性体,特别是异戊二烯弹性体如天然橡胶进行增强时,优选在组合物中使用甚至更小量的填料。

[0120] 太多的量,特别是 30phr 以上,使得不再有可能获得所需的最低挠性、变形性和流动性能。由于这些原因,组合物优选包含 0 至 20phr 以下,更优选 0 至 10phr 以下的填料。

[0121] 作为本领域技术人员公知的作为增强填料的填料的实例,可特别地提及炭黑纳米颗粒或增强无机填料,或者这两类填料的共混物。

[0122] 例如,所有炭黑,特别是通常用在轮胎中的 HAF、ISAF、SAF 和 GPF 型炭黑(这些被称为轮胎级炭黑)适合作为炭黑。在这些炭黑中,如下可更特别地提及:300、600 或 700(ASTM)等级的炭黑(例如炭黑 N326、N330、N347、N375、N683 和 N772)。合适的增强无机填料特别地为二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )型矿物填料,特别是具有的 BET 表面积在 450 平方米/克以下,优选为从 30 至 400 平方米/克的沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅。

[0123] 作为本领域技术人员公知的作为非增强或惰性填料的填料的实例,如下可特别地提及:天然碳酸钙(白垩)或合成碳酸钙、合成或天然硅酸盐(例如高岭土、滑石或云母)、研磨的二氧化硅、氧化钛、氧化铝或硅铝酸盐的微粒。作为层状填料的实例,还可提及石墨颗粒。可有利地使用着色或有色填料以根据所需颜色为组合物上色。

[0124] 填料的物理状态并不重要,其可以是粉末、微球、颗粒或珠粒形式或任何其它合适的致密化形式。当然,术语“填料”也可理解为是指各种增强和/或非增强填料的混合物。

[0125] 本领域技术人员根据本说明书将知道如何调节自密封组合物的配方从而获得所需的性能水平并使配方适合设想的特定应用。

[0126] 根据一个具体的有利的实施方式,如果增强填料存在于自密封组合物中,则其含量优选在 5phr 以下(即在 0 和 5phr 之间),特别地在 2phr 以下(即在 0 和 2phr 之间)。该含量已证明特别有利于用于制造组合物方法,并向组合物提供极好的自密封性能。更优选地,特别地当填料为炭黑时,使用在 0.5 和 2phr 之间的含量。

[0127] 如上所述的自密封层的基本组分,即不饱和二烯弹性体、烃类增塑树脂、液体增塑剂和任选的填料本身对于自密封组合物而言足以完全实现自密封组合物在使用它的充气轮胎中的防刺穿功能。

[0128] 然而,通常可以以少量(优选含量为 20phr 以下,更优选 15phr 以下)加入各种其它添加剂,例如保护剂如 UV 稳定剂、抗氧化剂或抗臭氧剂、各种其它稳定剂和可有利地用于为自密封组合物上色的着色剂。取决于预期的应用,可任选地加入以短纤维或浆形式的纤维从而赋予自密封组合物较大的内聚力。

[0129] 根据一个优选实施方式,自密封组合物进一步包含用于交联不饱和二烯弹性体的体系。该交联体系优选为硫基交联体系,即被称为“硫化”体系的体系。

[0130] 优选地,硫基硫化体系包括作为硫化活化剂的胍衍生物(即取代胍)。取代胍对于本领域技术人员是公知的(参见例如 WO 00/05300),可提及的非限制性的实例包括:N,N'-二苯胍(缩写为 DPG)、三苯胍或二-邻-甲苯胍。优选地,使用 DPG。

[0131] 在该硫化体系中,为获得最优的自密封性能,硫含量优选为在 0.1 和 1.5phr 之间,特别地在 0.2 和 1.2phr 之间(例如在 0.2 和 1.0phr 之间),并且胍衍生物含量本身在 0 和 1.5phr 之间,特别地为在 0 和 1.0phr 之间(特别地在 0.2 至 0.5phr 的范围内)。

[0132] 所述体系不要求存在硫化促进剂。根据优选的实施方式,组合物因而可不包含这种促进剂,或者至多可包含 1phr 以下,更优选 0.5phr 以下的这种促进剂。如果使用这种促进剂,可提及的实例包括能够在硫的存在下充当二烯弹性体的硫化促进剂的任何化合物

(主要促进剂或第二促进剂),特别是噻唑类型的促进剂及其衍生物、秋兰姆类型和二硫代氨基甲酸锌类型的促进剂。根据另一有利的实施方式,上述硫化体系可不包含锌或氧化锌(这些公知作为硫化促进剂)。

[0133] 根据自密封层的另一可行的实施方式,可使用硫给体来代替硫本身。硫给体是本领域技术人员公知的。通常,优选将这种硫给体的量调节为在 0.5 和 10phr 之间,更优选为在 1 和 5phr 之间,从而获得如上所指出的优选的等价硫含量。

[0134] 在固化后,如上所述的硫体系赋予组合物充足的内聚力而没有真正地硫化它:交联剂的量(可使用本领域技术人员公知的常规膨润法测量)实际上接近检测阈值。

[0135] 除了上述弹性体外,自密封组合物还可包含不同于弹性体的聚合物,例如与不饱和和二烯弹性体相容的热塑性聚合物,其相对于不饱和二烯弹性体也具有较小的重量分数。

[0136] 上述自密封层的组合物可通过任何合适的方式制得,例如通过在叶片式混合器或开炼机中进行配混和/或捏合直至获得各种组分的密切均匀混合物。

[0137] 然而,可出现如下制造问题:在不存在任何填料或至少可察觉量的填料的情况下,组合物不是非常内聚的。该内聚力的缺少可使得组合物的粘性进一步由于存在相对高的烃类树脂含量而得不到补偿并导致一些组合物被带出,由此存在其不合意地粘在配混工具上的风险,该情况在工业操作条件下可能是无法接受的。

[0138] 为减轻上述问题,自密封组合物,当其包含硫化体系时,可使用包括如下步骤的方法制得:

[0139] a) 首先制得至少包含不饱和二烯弹性体和 30 和 90phr 之间的烃类树脂的母料,方法为在混合器中在烃类树脂的软化点以上的某一温度下或直至称为“热配混温度”或“第一温度”的温度下配混这些不同的组分;并且

[0140] b) 然后向所述母料中引入至少交联体系,方法为在相同的混合器或不同的混合器中保持在 100°C 以下的某一温度下或直至称为“第二温度”的温度下配混所有组分从而获得所述自密封组合物。

[0141] 上述第一和第二温度当然分别为母料和自密封组合物的那些温度,它们是原位测得的温度而不是混合器本身的设定温度。

[0142] 术语“母料”在本文中根据定义应理解为是指包含至少二烯弹性体和烃类树脂的配混物,即用于最终待用的自密封组合物的前体配混物。

[0143] 可在任何时候完全或部分地引入液体增塑剂,特别是在制造母料本身的过程中(在这种情况下,在向二烯弹性体中引入烃类树脂之前、之中或之后)、“热”(即在树脂的软化点以上的温度下)、或在较低温度下,或者例如在制造母料之后(在这种情况下,在加入交联体系之前、之中或之后)。

[0144] 任选地,可向该母料中引入各种添加剂,无论这些添加剂旨在用于母料本身(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。

[0145] 这种工艺已经证明特别适合在工业可接受的操作条件下快速制造有效的自密封组合物,所述组合物可具有高的烃类树脂含量而不特别地要求使用特别高含量的液体增塑剂。

[0146] 在热配混步骤 a) 的过程中使二烯弹性体与烃类树脂接触从而制造母料。在初始状态,即在与弹性体接触之前,树脂可为固态或液态。优选地,为了更好地配混,使固体二烯

弹性体与液态的烃类树脂接触。为实现此,将树脂充分加热至其软化点以上的温度。取决于使用的烃类树脂的类型,热配混温度通常在 70°C 以上,经常在 90°C 以上,例如在 100°C 和 150°C 之间。

[0147] 优选在制造母料本身的步骤 a) 的过程中至少部分地引入液体增塑剂,更优选在这种情况下与烃类树脂同时引入或者在烃类树脂之后引入。根据一个特别有利的实施例,可在引入到二烯弹性体之前将烃类树脂和液体增塑剂共混在一起。

[0148] 优选在 80°C 以下,进一步优选在树脂的软化点以下的温度下,进行引入交联体系的步骤 b)。因此,取决于使用的烃类树脂的类型,步骤 b) 的配混温度优选在 50°C 以下,更优选在 20°C 和 40°C 之间。

[0149] 如果必要,可在向预先制得的母料中引入交联体系(步骤 b)) 之前,在上述步骤 a) 和 b) 之间插入冷却母料的中间步骤从而使母料温度达到 100°C 以下,优选 80°C 以下,特别地在树脂的软化点以下。

[0150] 当使用诸如炭黑的填料时,可在步骤 a) 的过程中(即与不饱和二烯弹性体和烃类树脂同时)引入填料,或者在步骤 b) 的过程中(即与交联体系同时)引入填料。已经发现,优选在 0.5 和 2phr 之间的极少比例的炭黑进一步改进了组合物的配混和制造,以及其最终的挤出性。

[0151] 优选在配料螺杆挤出机,例如在图 3 中以简化方式示例性所示的配料螺杆挤出机中进行制造母料的步骤 a)。

[0152] 图 3 显示了配料螺杆挤出机 20,其主要包括挤出螺杆(21)(例如单螺杆挤出机)、用于二烯弹性体(其为固体)的第一计量泵 22 和用于树脂(其为固体或液体)和液体增塑剂的至少第二计量泵 23。烃类树脂和液体增塑剂可以例如通过单个计量泵的方式引入(如果它们已经预先混合),或者它们可分别独立地通过第二泵和第三泵的方式引入(为简化附图,第三泵未在图 3 中示出)。计量泵 22,23 用于提高压力同时还仍控制材料的计量和初始特性,计量功能(对于弹性体、树脂和液体增塑剂)与配混功能的分离进一步提供对过程的更好控制。

[0153] 由挤出螺杆驱动的产物在由螺杆旋转而提供的极高剪切下密切配混,因此前进经过配混器,例如直至称为“切碎机-均化器”的部件 24,在该区域之后,由此获得的最终母料 25,在箭头 F 的方向上前进,最终经过模具 26 挤出以将产物挤出至所需尺寸。

[0154] 然后例如在开炼机类型的外部混合器上传送和冷却由此挤出待用的母料,以引入交联体系和任选的填料,所述外部混合器中的温度保持在 100°C 以下,优选 80°C 以下,更优选树脂的软化点以下。有利地,例如通过循环水将上述开炼机的辊冷却至 40°C 以下,优选 30°C 以下的温度,从而避免组合物任何不希望地粘至开炼机的壁。

[0155] 可以通过挤出设备 20 直接形成母料输出从而使其更易于传送至和/或置于外部混合器中。开炼机类型的外部混合器也有可能连续进料。

[0156] 由于上述优选的方法和特定的设备,可以在令人满意的工业条件下制得自密封层的组合物而不存在由于组合物不希望地粘在混合器的壁上引起的污染工具的风险。

[0157] 在一个具体实施方式当中,气密层 10(厚度为 0.7 至 0.8 毫米)基于丁基橡胶,且具有用于内衬的常规配方,所述内衬在常规充气轮胎中通常定义为所述轮胎的径向内面,其旨在保护胎体增强件免受空气自充气轮胎内的空间扩散的影响。由此,该气密层 10 允许

充气轮胎 1 充气并保持受压,其气密性允许其保证相对较低的压力损失因子,使得有可能在正常操作状态下使轮胎保持充气达足够的持续时间(通常为数周或数月)。

[0158] 如图 2 所示,在制造充气轮胎时,通过使用成型鼓和其他标准技术将自密封层 11 集成到充气轮胎 1 的非硫化胎坯中,从而可以制造图 1 的充气轮胎。更具体地,首先将位于径向最内侧的保护层 12 应用到成型鼓 15 上。该保护层 12 可以围绕成型鼓 15 进行完全缠绕,接着进行焊接。还可以安装预焊接的可分离的保护套筒。接着顺序应用充气轮胎的所有其他标准组分。

[0159] 参照图 2,自密封层 11 直接位于保护层 12 上。首先通过任何已知的技术,例如挤出或压延来预成型该层。其厚度优选为 0.3 毫米以上,更优选在 0.5 和 10 毫米之间(特别地对于客运车辆的充气轮胎为在 1 和 5 毫米之间)。接着在自密封层上放置气密层 10,然后放置胎体帘布层 8。

[0160] 在两步骤的制造过程中,接着使得充气轮胎胎坯成型为圆环形式。由基于氯化热塑性聚合物薄膜的组合物构成的保护层 12 具有足够低的刚度、足够的单轴和双轴延伸度,并且由于自密封层的粘性而足以粘合至自密封层的表面从而沿循充气轮胎胎坯的运动而不会分离或撕裂。

[0161] 在成型后,胎冠帘布层和胎面位于充气轮胎的胎坯上。将由此形成的胎坯置于固化模具中,并进行硫化。在硫化过程中,保护层保护模具的固化膜,使其不与自密封层有任何接触。

[0162] 一旦离开固化模具,保护层 12 保持为粘附至自密封层 11。该保护层不含有任何裂缝或裂口,并且毫不困难地从固化膜分离。

[0163] 图 1 的充气轮胎还可以使用刚性胎芯进行制造,以赋予轮胎内部腔体形状。在该过程中,接着将保护层首先施加到胎芯的表面,然后施加充气轮胎的所有其他组分。以最终结构所要求的顺序来施加到胎芯。充气轮胎的组分直接布置在其最终位置上,而不在构形操作的任何时刻成型。该构建轮胎的操作可以特别地使用在专利 EP 0 243 851 中所述的用于定位胎体增强件的丝线的装置,在 EP 0 248 301 中所述的用于定位胎冠增强件的装置,以及在 EP 0 264 600 中所述的用于定位橡胶配合物的装置。轮胎可以如在专利 US 4 895 692 中所阐述的那样进行模制和硫化。保护层的存在使得可以在固化膜的情况下,使充气轮胎与胎芯易于在硫化阶段结束时分开。

[0164] 在图 1 中呈现的自密封层 10 对应于上述第二个实施方式。该层由自密封组合物组成,所述自密封组合物包含三种必要组分,即天然橡胶(100phr)、约 50phr 的烃类树脂(获自 Exxon Mobil 的“Escorez 2101”,其具有约 90°C 的软化点)和约 15phr 的液体聚丁二烯(获自 Sartomer Cray Valley 的“Ricon 154”,其具有约 5200 的  $M_n$ );其还包含极少量(1phr)的炭黑(N772)。

[0165] 使用如图 3(上文已对其进行评述)中示例性所示的单螺杆(L/D = 40)挤出机来制备上述自密封组合物。在树脂软化点以上的温度(在 100°C 和 130°C 之间)下配混三种基本组分(天然橡胶、树脂和液体增塑剂)。所使用的挤出机具有两个不同的进料器(漏斗)(一个用于 NR,另一个用于预先在约 130 至 140°C 的温度下混合在一起的树脂和液体增塑剂),以及用于树脂/液体增塑剂共混物的加压液体注射泵(在约 100 至 110°C 的温度下注射)。当弹性体、树脂和液体增塑剂因此受到密切配混后,发现组合物的不希望粘性被

极显著地降低。

[0166] 使用如上所述包含热塑性苯乙烯 (TPS) 弹性体的组合物作为自密封层获得类似的结果。

[0167] 上述挤出机配备有模具,以用于将具有所需尺寸的母料挤出至外部开炼机中以在保持在 +30℃ 以下的低温 (通过用循环水来对辊子进行冷却) 下最终引入其它组分,即基于硫的硫化体系 (例如 0.5 或 1.2phr) 和 DPG (例如 0.3phr) 以及炭黑 (1phr 的含量)。

[0168] 因此置于轮胎的气密层 10 和腔体之间的自密封层 11 为轮胎提供有效的保护,使其免遭因意外穿孔而导致的压力损失,从而能够使得这些穿孔自动密封。

[0169] 如果外来物体,例如钉子,穿过充气轮胎的结构,例如壁 (如胎侧 3) 或者充气轮胎 1 的胎冠 6,则用作自密封层的组合物经受若干应力。针对这些应力,由于组合物具有有利的变形性和弹性性能,因此所述组合物正好在物体周围产生气密接触区域。所述物体的轮廓或外形是否为一致的或规则的并不重要,自密封组合物的挠性使其能够潜入极小尺寸的开口内。自密封组合物与外来物体间的该相互作用对受所述物体影响的区域进行密封。

[0170] 在移除了外来物体的情况下,无论是偶然还是故意地,穿孔仍保留,这样易于产生相对较大的漏洞 (取决于其尺寸)。暴露于流体静压下的自密封组合物是充分柔软和可变形的,从而因被变形而将穿孔密封,防止充入气体泄漏。特别是在充气轮胎的情况下,已经显示自密封组合物的挠性能够使其毫无问题地承受壁周围的力,即使是当运行时加载的充气轮胎处于变形阶段过程中也是如此。

[0171] 在运行相对长的时间之后,在移除外来物体的过程中可能会遇到特别的问题。在这种情况下,当运行时,钉子或外来物体经受大应力,其扩大了充气轮胎的壁中的初始裂缝的尺寸。因此,当移除外来物体时,自密封的材料被充气轮胎的充气压力推动,可能恰好穿过充气轮胎的在外侧形成突出部或堵塞物的壁。该堵塞物常常令人满意地密封漏洞,但其全部暴露在充气轮胎的外侧,其分离可能导致充气轮胎逐渐或立刻变平。形成堵塞物的另一后果是减少充气轮胎内侧该自密封层的材料量,这对该层的有效性是有害的。

[0172] 当将热塑性薄膜 (如包含氯化热塑性聚合物的热塑性薄膜) 放置在充气轮胎的内部腔体侧上的自密封层的表面上时,该热塑性薄膜机械地增强自密封层,并帮助将自密封材料限制在充气轮胎的壁内。从而自密封层的材料未完全通过裂缝,不在外侧形成堵塞物。这些保护性薄膜在延伸中的极低硬度使其能够包封贯穿的外来物体而不减少自密封层的有效性。因此,在自密封层和包含氯化热塑性聚合物的保护性薄膜之间观察到了真正的协同作用。

[0173] 在试验过程中,对 205/55R16 尺寸的客车型充气轮胎 (Michelin,“Energy 3”牌) 进行测试。如上所述,这些充气轮胎具有覆盖有包含热塑性聚合物的保护性薄膜 12 的内置的自密封层 11。该自密封层具有 3 毫米的厚度。

[0174] 当安装和充气时,在一个充气轮胎上,使用穿孔器 (其被立刻移除) 一方面穿过胎面和胎冠块,另一方面穿过侧壁而产生八个直径为 5 毫米的穿孔。

[0175] 出乎意料地,该轮胎承受住在 400 千克的标称负荷下在成型鼓上无压力损失地以 150 千米 / 小时旋转超过 1500 千米,在该距离之后停止滚动。

[0176] 在另一充气轮胎上,以相同的方式进行测试,但是这次使得穿孔物体原地保持一周。获得相同的极好结果。

[0177] 不包含自密封组合物,并在上述相同的条件下,如此穿孔的充气轮胎在小于一分钟内损失其压力,变得完全不适合滚动。

[0178] 在根据本发明的充气轮胎上还进行了耐久试验,与之前的轮胎相同,但以 150 千米 / 小时的速度运行 750 千米,这次将穿孔器保留在其穿孔位置处。在移除穿孔器之后(或在穿孔器由于滚动的原因而排出之后),本发明的这些轮胎承受住在与之前相同的条件(行驶距离:1500 千米;速度:150 千米 / 小时;标称负荷:400 千克)下在成型鼓上无压力损失地旋转。

[0179] 本发明并不限制于所述和所示的实例,可以在不脱离由所附权利要求书所限定的本发明的范围的情况下对其进行各种修改。

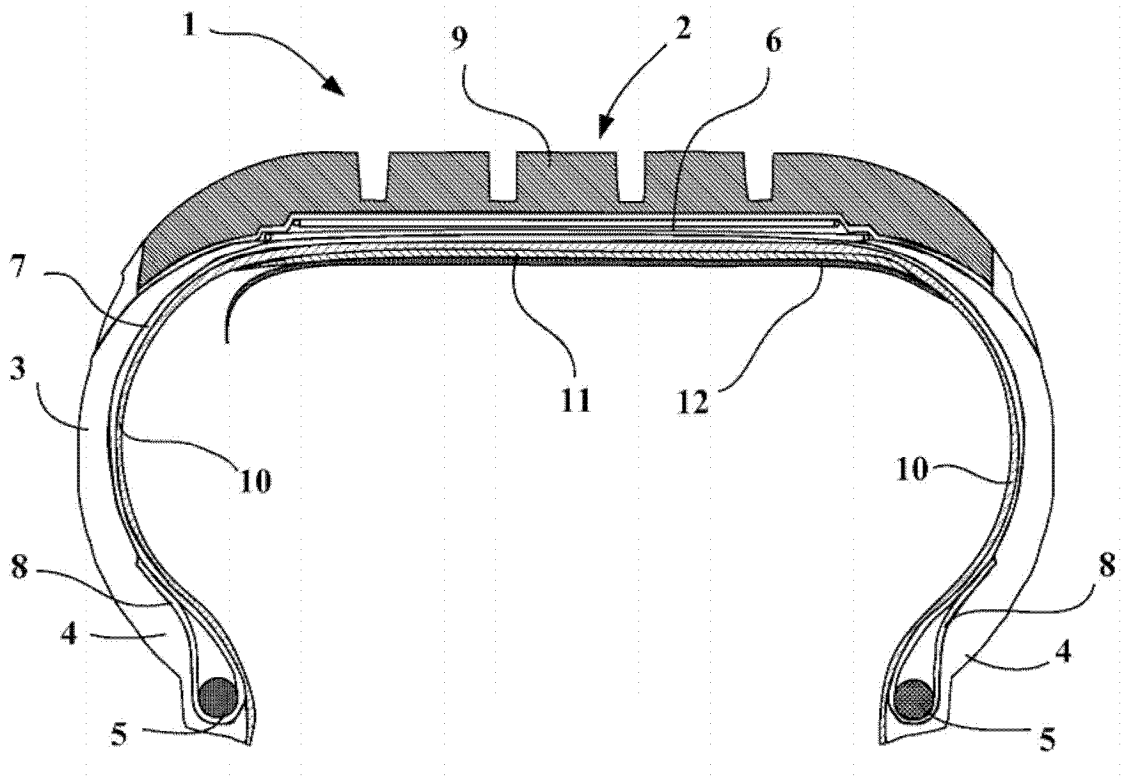


图 1

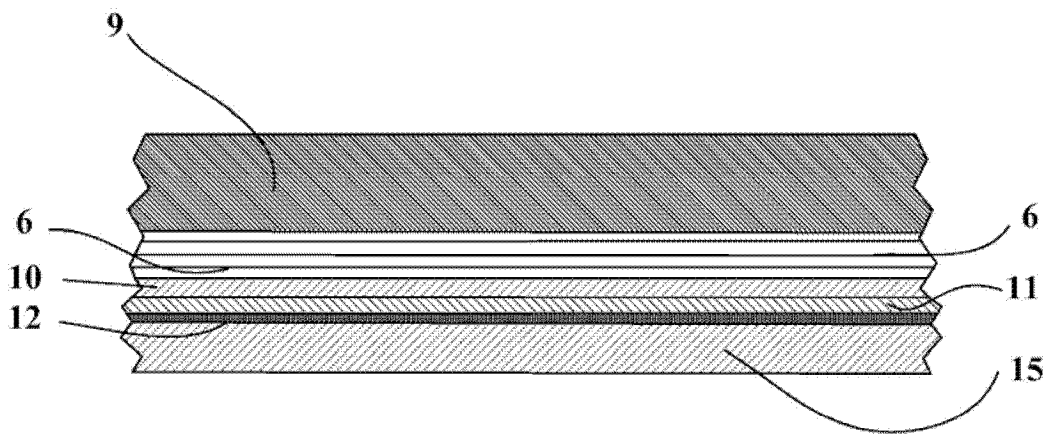


图 2

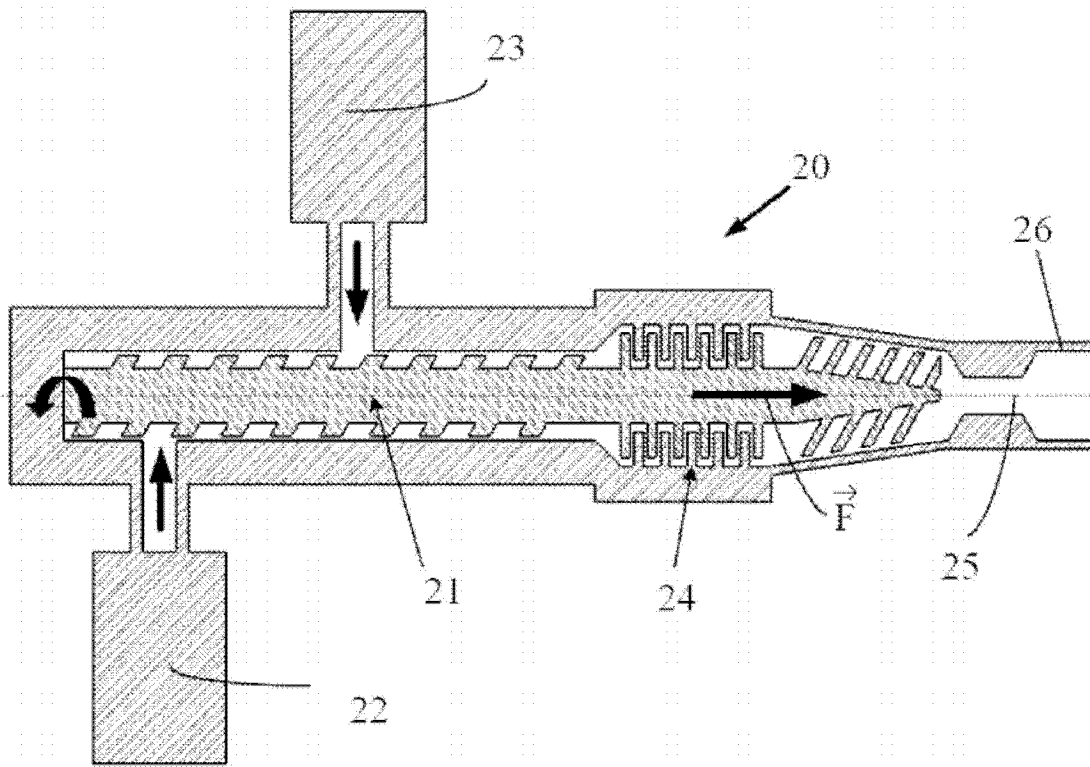


图 3