



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102066096 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 08

(21) 申请号 200980123640. 9

B60C 1/00(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 06. 03

B60C 19/12(2006. 01)

(30) 优先权数据

C09K 3/10(2006. 01)

0854154 2008. 06. 24 FR

C08L 9/06(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2010. 12. 22

US 4913209 A, 1990. 04. 03,

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 1303409 A, 2001. 07. 11,

PCT/EP2009/003949 2009. 06. 03

CN 1080938 A, 1994. 01. 19,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/156050 FR 2009. 12. 30

(73) 专利权人 米其林集团总公司

地址 法国克莱蒙-费朗

专利权人 米其林研究和技术股份有限公司

审查员 武敏

(72) 发明人 P·勒萨热 V·阿巴德

(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 王锦阳

(51) Int. Cl.

B29C 73/16(2006. 01)

B29C 73/20(2006. 01)

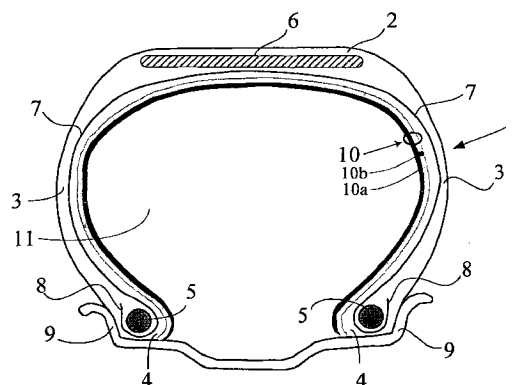
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

自密封弹性体组合物

(57) 摘要

一种可特别地在可充气制品中用作防刺穿层的自密封弹性体组合物,其包含至少 30phe 的饱和热塑性苯乙烯弹性体、至多 70phe 的不饱和热塑性苯乙烯弹性体和 200phe 以上的增量油。可充气制品如轮胎具有包含根据本发明的弹性体组合物作为自密封组合物的防刺穿层。有利地,防刺穿层与例如基于丁基橡胶的气密层结合从而在可充气制品中构成防刺穿气密层压材料。



1. 一种自密封热塑性弹性体组合物,所述组合物能够在可充气制品中用作防刺穿层,所述组合物包含至少如下组分:

- 至少30phr的饱和热塑性苯乙烯(TPS)弹性体;
 - 至多70phr的不饱和TPS弹性体;以及
 - 200phr以上的用于所述弹性体的增量油;
- 其中phr表示重量份/100份橡胶。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中饱和TPS弹性体的量为至少50phr,不饱和TPS弹性体的量为至多50phr。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中饱和TPS弹性体选自苯乙烯/乙烯/丁烯(SEB)、苯乙烯/乙烯/丙烯(SEP)、苯乙烯/乙烯-丙烯(SEEP)、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)嵌段共聚物或者这些共聚物的共混物。

4. 根据权利要求3所述的组合物,其中饱和TPS弹性体选自SEBS共聚物、SEPS共聚物或这些共聚物的共混物。

5. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述不饱和TPS弹性体选自苯乙烯/丁二烯(SB)、苯乙烯/异戊二烯(SI)、苯乙烯/丁二烯/丁烯(SBB)、苯乙烯/丁二烯/异戊二烯(SBI)、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯(SBS)、苯乙烯/丁二烯/丁烯/苯乙烯(SBBS)、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)嵌段共聚物或这些共聚物的共混物。

6. 根据权利要求1所述的组合物,其中每种饱和和不饱和TPS弹性体包含在5和50重量%之间的苯乙烯。

7. 根据权利要求1所述的组合物,其中每种饱和和不饱和TPS弹性体的数均分子量在50000和500000克/摩尔之间。

8. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述增量油选自聚烯烃油、石蜡油、环烷油、芳族油、矿物油或这些油的混合物。

9. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述增量油选自聚丁烯油、石蜡油或这些油的混合物。

10. 根据权利要求9所述的组合物,其中所述增量油为聚异丁烯油。

11. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述增量油的数均分子量在200和30000克/摩尔之间。

12. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述增量油的量在200和900phr之间。

13. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述饱和TPS弹性体的量为至少等于60phr,不饱和TPS弹性体的量为至多等于40phr。

14. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述饱和TPS弹性体的量为70至95phr。

15. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述不饱和TPS弹性体的量为5至30phr。

16. 根据权利要求1至15中任一项所述的组合物在可充气制品中作为防刺穿层的用途。

17. 一种防刺穿气密多层层压材料,所述层压材料能够用于可充气制品中,所述层压材料至少包含:

-防刺穿第一层,所述防刺穿第一层包含如权利要求1至15中任一项所述的自密封热塑性弹性体组合物;以及

-气密第二层。

18.根据权利要求17所述的层压材料,其中所述气密第二层具有丁基橡胶组合物。

19.根据权利要求17和18中任一项所述的层压材料在可充气制品中的用途。

20.根据权利要求16和19中任一项所述的用途,其中将所述防刺穿层或防刺穿气密多层层压材料各自沉积在可充气制品的内壁上。

21.根据权利要求16和19中任一项所述的用途,其中所述可充气制品为橡胶制品。

22.根据权利要求16和19中任一项所述的用途,其中所述可充气制品为可充气轮胎。

23.一种可充气制品,包含根据前述权利要求任一项所述的自密封热塑性弹性体组合物或防刺穿气密多层层压材料。

24.根据权利要求23所述的可充气制品,其中将所述自密封热塑性弹性体组合物或防刺穿气密多层层压材料沉积在可充气制品的内壁上。

25.根据权利要求23或24所述的可充气制品,其特征在于所述制品为橡胶制品。

26.根据权利要求23或24所述的可充气制品,其特征在于所述制品为用于车辆的可充气轮胎。

自密封弹性体组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及自密封组合物及其在任何类型的“可充气”制品,即被定义为当用空气充入时形成其可用形状的任何制品中用作防刺穿层的用途。

[0002] 本发明更具体地涉及这种组合物在可充气制品,特别是可充气轮胎中用于密封任何由于使用中的穿孔而导致的孔的用途。

背景技术

[0003] 尤其是近年来,轮胎制造商针对自从最初使用可充气型有箍车轮起就存在的问题,亦即,如何使得车辆在一个或多个轮胎的压力存在相当大或完全损失时仍能继续运行的问题,已经作出相当大的努力以开发出新的解决方法。几十年来,备用轮胎被认为是唯一且通用的解决方法。在最近些时候,与其可能的省略相关的主要优势已经变得显而易见。提出了“高机动性”的概念。相关技术能够使得相同的轮胎在刺穿或压力降低后运行,这取决于待考虑的某些限制。这使得有可能例如在通常危险环境下,不必停止而驱动至击穿点,安装备用轮胎。

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

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

[0006] 已经设计了很多解决方法,但是它们还不能够被开发用于车辆轮胎,特别是在极端的温度条件下,随着时间的推移缺乏稳定性或者缺乏有效性。

[0007] 为有助于在高温下保持良好的有效性,文献US-A-4,113,799(或FR-A-2 318 042)已经提出包含高分子量和低分子量丁基橡胶的组合物(其是部分交联的,任选地与少量的热塑性苯乙烯弹性体一起)作为自密封层。为了实现良好密封,所述组合物包含55至70重量%的增粘剂。

[0008] 文献US-A-4 228 839提出包含辐射可降解第一聚合物材料(如聚异丁烯)和辐射可交联第二聚合物材料(优选丁基橡胶)的橡胶化合物作为轮胎的自密封层。

[0009] 文献US-A-4 426 468还提出基于非常高分子量的交联丁基橡胶的轮胎的自密封组合物。

[0010] 丁基橡胶的已知的缺点为它们在广泛的温度范围内承受大的滞后损失(高 $\tan\delta$ 水平),该缺点对于自密封组合物自身产生影响,即大的滞后增加和轮胎滚动阻力的明显降低。

[0011] 而且,申请人发现基于丁基橡胶的这些组合物在后来排出或除去在轮胎的结构中原地保持了很长时间的穿孔物体后也不够有效。

[0012] 文献EP-B1-1 090 069公认地提出不包含丁基橡胶的自密封组合物,其特定的配方包含每100重量份苯乙烯基热塑性弹性体80至140份的液体增塑剂、110至190份的增粘剂

脂和2至20份的添加剂。

[0013] 大量的增粘树脂除了导致轮胎的制造成本较高以外,其本身还可不利地影响轮胎的滚动阻力,这是由于自密封组合物存在过硬的风险。

[0014] 目前,通过继续研究,申请人已经发现了具有相当简化配方的自密封组合物,其既不需要丁基橡胶,也不使用增粘树脂,且提供与现有技术中的自密封组合物相比具有改进的防刺穿性能的可充气制品。

[0015] 与通常的自密封组合物相比,其显著地改进了当除去穿孔物体时,特别是后来,密封孔的速度。

发明内容

[0016] 因此,根据第一个目的,本发明涉及一种可特别地在可充气制品中用作防刺穿层的自密封组合物,所述组合物包含至少如下组分(其中phr表示重量份/100份橡胶):

[0017] -至少30phr的饱和热塑性苯乙烯(“TPS”)弹性体;

[0018] -至多70phr的不饱和TPS弹性体;以及

[0019] -200phr以上的用于所述弹性体的增量油。

[0020] 本发明还涉及可特别地用在可充气制品中的防刺穿气密层压材料,所述层压材料包含至少防刺穿第一层和气密第二层,所述防刺穿第一层包含本发明的自密封组合物。

[0021] 本发明特别地涉及这种自密封组合物或这种层压材料在可充气制品如轮胎中的用途,特别是当所述组合物或所述层压材料置于所述可充气制品或轮胎的内壁上时。

[0022] 本发明特别地涉及上述自密封组合物或层压材料在旨在安装在客运型车辆、SUV(运动型多用途车)、两轮车辆(尤其是自行车和摩托车)、航空器或选自货车、“重型”车辆,即地铁、公共汽车、道路运输车辆(卡车、拖拉机、拖车)、越野车辆如农业或土木工程机械或其它运输或搬运车辆的工业车辆的轮胎中的用途。

[0023] 本发明本身还涉及任何包含如上所述的防刺穿层或层压材料的可充气制品,特别是轮胎。

附图说明

[0024] 根据以下描述和示例性实施方案以及与这些实施方案相关的一张附图将易于理解本发明及其益处,图1在径向截面上示意性地显示了利用根据本发明的自密封组合物的具有径向胎体增强件的轮胎。

具体实施方式

[0025] I. 本发明的具体描述

[0026] 除非另有说明,在本说明书中显示的所有百分比(%)均为重量%。

[0027] 而且,由措词“(在)a和b之间”表示的任何范围的值代表值的范围为大于a至小于b(即排除了端值a和b),而由措词“a至b”表示的任何范围的值代表值的范围为从a开始直至b(即包括严格的端值a和b)。

[0028] I-1. 自密封组合物

[0029] 根据本发明使用的自密封组合物或材料为包含至少一种含量为至少30phr(即

30phr或更多)的饱和TPS弹性体、含量为至多70phr(即70phr或更少)的不饱和TPS弹性体和200phr以上作为用于所述TPS弹性体的增量油的油的弹性体组合物(其中phr表示重量份/100份橡胶)。

[0030] I-1-A. 热塑性苯乙烯弹性体(饱和的和饱和的)

[0031] 热塑性苯乙烯(TPS)弹性体为以苯乙烯基嵌段共聚物为形式的热塑性弹性体。

[0032] 这些在热塑性聚合物和弹性体之间具有中间结构的热塑性弹性体已知地由聚苯乙烯硬嵌段制成,所述聚苯乙烯硬嵌段通过弹性体软嵌段如聚丁二烯、聚异戊二烯或聚(乙烯/丁烯)嵌段连结。它们通常为具有两个通过软链段连结的硬链段的三嵌段弹性体。硬和软链段可以线性方式或者以星形或支化构型进行布置。这些TPS弹性体还可以为具有单个与软链段连结的硬链段的二嵌段弹性体。通常,这些链段或嵌段中的每一个包含最少5个以上,通常10个以上基本单元(例如在苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物的情况下为苯乙烯单元和异戊二烯单元)。

[0033] 本发明的组合物的第一必要特征包括:

[0034] -至少30phr(即30phr至100phr以下),优选至少50phr(即50phr至100phr以下)的饱和TPS弹性体,其与如下组分结合:

[0035] -至多70phr(即0phr以上至70phr),优选至多50phr(即0phr以上至50phr)的不饱和TPS弹性体。

[0036] 换句话说,饱和TPS弹性体含量为最小值的30phr至100phr以下,不饱和TPS弹性体含量(总是存在于组合物中)为0phr以上至最大值的70phr。

[0037] 在本发明中,如公知的那样理解如下定义:

[0038] -饱和TPS弹性体应理解为是指不具有烯属不饱和(即没有碳-碳双键)的TPS弹性体;以及

[0039] -不饱和TPS弹性体应理解为是指包含烯属不饱和基团,即它包含碳-碳双键(无论共轭与否)的TPS弹性体。

[0040] 优选地,饱和TPS弹性体选自苯乙烯/乙烯/丁烯(SEB)、苯乙烯/乙烯/丙烯(SEP)、苯乙烯/乙烯-乙烯/丙烯(SEEP)、苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯(SEBS)、苯乙烯/乙烯-丙烯/苯乙烯(SEPS)、苯乙烯/乙烯-乙烯-丙烯/苯乙烯(SEEPS)嵌段共聚物或这些共聚物的共混物。

[0041] 更优选地,所述弹性体选自SEBS共聚物、SEPS共聚物或这些共聚物的共混物。

[0042] 优选地,不饱和TPS弹性体选自苯乙烯/丁二烯(SB)、苯乙烯/异戊二烯(SI)、苯乙烯/丁二烯/丁烯(SBB)、苯乙烯/丁二烯/异戊二烯(SBI)、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯(SBS)、苯乙烯/丁二烯/丁烯/苯乙烯(SBBS)、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)嵌段共聚物或这些共聚物的共混物。更优选地,该不饱和TPS弹性体为三嵌段型共聚物,其选自苯乙烯/丁二烯/苯乙烯(SBS)、苯乙烯/丁二烯/丁烯/苯乙烯(SBBS)、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)嵌段共聚物或这些共聚物的共混物。

[0043] 应该强调的是在自密封组合物中存在具有如上所推荐的含量的不饱和TPS弹性体使得所述组合物能更容易地粘附至至少部分不饱和聚合物基体,例如粘附至二烯弹性体如丁基橡胶的层。

[0044] 就密封性质和粘附性质的最佳性能而言,优选的是饱和TPS弹性体含量为至少等

于60phr,更优选70至95phr,不饱和TPS弹性体含量为至多等于40phr,优选5至30phr。

[0045] 根据本发明的另一优选具体实施方案,在各饱和和不饱和TPS弹性体中的苯乙烯含量在5和50%之间。在所示最小值以下,弹性体的热塑性特征存在被显著降低的风险,而在推荐的最大值以上,会影响组合物的弹性。由于这些原因,苯乙烯含量更特别地在10和40%之间,特别地在15和35%之间。

[0046] 优选地,饱和TPS弹性体的 T_g (根据ASTM D3418,1999通过DSC(差示扫描量热法)进行测量)为 -20°C 以下,更优选 -40°C 以下。在这些最小值以上的 T_g 值(暗示组合物自身具有较高的 T_g),当在非常低的温度下使用自密封组合物时,可降低自密封组合物的性能;这样使用时,饱和TPS弹性体的 T_g 更优选仍在 -50°C 以下。

[0047] 各TPS弹性体(饱和和不饱和的)的数均分子量(标记为 M_n)优选在50 000和500 000克/摩尔之间,更优选在75 000和450 000克/摩尔之间。在所示的最小值以下,TPS弹性体链之间的内聚力由于其稀释(增量剂的量)而存在被降低的风险;而且,使用温度的增加存在不利地影响机械性能,特别是断裂性能,从而导致降低的“热”性能的风险。而且,太高的分子量 M_n 对于具有推荐的增量油含量的组合物的挠性是有害的。因此,已经发现位于250 000至400 000范围内的值是特别合适的,特别是在可充气轮胎中使用自密封组合物。

[0048] 通过SEC(空间排阻色谱法)以已知的方式确定TPS弹性体的数均分子量(M_n)。首先将样品溶解在浓度为大约1克/升的四氢呋喃中,然后在注入前将溶液在0.45微米孔隙率的过滤器上进行过滤。所使用的仪器为WATERS Alliance色谱仪。洗脱溶剂为四氢呋喃,流率为0.7毫升/分钟,体系的温度为 35°C ,分析时间为90分钟。使用串联的一组商标名为“STYRAGEL”的四根WATERS柱(“HMW7”、“HMW6E”和两根“HT6E”)。聚合物样品溶液的注入体积为100微升。检测器为WATERS 2410差示折光计,用于处理色谱数据的相关软件为WATERS MILLENIUM系统。计算的平均分子量相对于利用聚苯乙烯标样获得的校准曲线。

[0049] 当基体包含一种或多种其它弹性体(无论热塑性与否,例如二烯型的弹性体)时,上述两种TPS弹性体可构成所有弹性体基体或后者的主要重量部分(即50%以上,优选70%以上)。

[0050] 根据优选的实施方案,这两种TPS弹性体为仅有的弹性体,且在自密封组合物中存在的仅有的热塑性弹性体。

[0051] 饱和TPS弹性体如SEPS或SEBS(特别是用大量油增量的)是公知的和可市购得到的。可以提及的以增量形式的商用饱和TPS的实例为由Vita Thermoplastic Elastomers或VTC(“VTC TPE集团”)以名称“Dryflex”(例如“Dryflex 967100”)或者“Mediprene”(例如“Mediprene 50 0000M”)出售的产品,它们均由Multibase以名称“Multiflex”(例如“Multiflex G00”)出售。特别开发用于医学、药学或化妆品应用的这些产品可以TPE的常规方式,由可获得的珠或粒形式的原材料通过挤出或模制进行加工。当然,饱和TPS弹性体也可以非增量形式获得。可提到的这些弹性体的实例为由Kraton公司以名称“Kraton G”(例如产品G1650、G1651、G1654、G1730)或由Kuraray公司以名称“Septon”(例如S2005、S2006、S8004、S8006)出售的SEBS或SEPS型弹性体。

[0052] 不饱和TPS弹性体,例如SBS、SIS或SBBS也是公知的和可市购得到的,例如以名称“Kraton D”(在SIS和SBS弹性体的情况下,例如产品D1161、D1118、D1116、D1163)获自Kraton公司,以名称“Calprene”(在SBS弹性体的情况下,例如产品C405、C411、C412)获自

Dynasol公司,或者以名称“Tuftec”(在SBBS弹性体的情况下,例如产品P1500)获自Asahi公司。

[0053] 已经证明上述两种TPS弹性体的结合使用能够在增量油以推荐量加入后实现有效的自密封组合物的功能,这将在说明书的剩余部分详细解释。

[0054] I-1-B. 增量油

[0055] 自密封组合物的第二必需组分为使用含量非常高,200phr以上-200重量份以上/100份总弹性体(即饱和和不饱和TPS弹性体加上,根据具体情况,另外的弹性体)-优选250phr以上的增量油(或增塑油)。

[0056] 可使用任何的增量油,优选具有弱极性特性的增量油,其能够增量或增塑弹性体,特别是热塑性弹性体。

[0057] 在环境温度(23℃)下,这些油(相对较粘)为液体(即暗示了物质能够最终形成其容器的形状),这尤其与本性为固体的树脂相反。

[0058] 优选地,增量油选自聚烯烃油(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)、芳族油、矿物油或这些油的混合物。

[0059] 更优选地,增量油选自聚丁烯、石蜡油或这些油的混合物。最特别地,使用聚异丁烯(polyisobutene)油,特别是聚异丁烯(polyisobutylene) (“PIB”)油。

[0060] 举例而言,聚异丁烯油特别地由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“Extensol51”出售。

[0061] 增量油的数均分子量(M_n)优选在200和30 000克/摩尔之间,更优选在300和10 000克/摩尔之间。对于过低的 M_n 值,存在油移至自密封组合物的外部的风险,而过高的 M_n 值会导致该组合物变得太硬。在350和4000克/摩尔之间,特别是在400和3000克/摩尔之间的 M_n 值证明对于预期的应用,特别是对于用在可充气轮胎中是极好的折衷。

[0062] 增量油的数均分子量(M_n)由SEC确定,首先将样品以大约1克/升的浓度溶解在四氢呋喃中,然后在注入之前将溶液通过孔隙率为0.45微米的过滤器进行过滤。仪器为WATERS Alliance色谱仪。洗脱溶剂为四氢呋喃,流率为1毫升/分钟,体系的温度为35℃,分析时间为30分钟。使用名称为“STYRAGEL HT6E”的一组两根WATERS柱。聚合物样品溶液的注入体积为100微升。检测器为WATERS 2410差示折光计,用于处理色谱数据的相关软件为WATERS MILLENNIUM系统。计算的平均分子量相对于利用聚苯乙烯标样获得的校准曲线。

[0063] 本领域技术人员根据如下说明和具体实施方案知道如何根据自密封组合物的特定使用条件,特别是根据意欲在其中使用自密封组合物的可充气制品调整增量油的量。

[0064] 增量油的含量优选在200和900phr之间,更优选在250和850phe之间。在所示最小值以下,自密封组合物对于某些应用而言存在具有过高刚性的风险,而在推荐的最大值以上,组合物存在具有不足的内聚力的风险。因此,增量油含量优选在300和800phr之间,特别是在可充气轮胎中使用自密封组合物时。

[0065] I-1-C. 各种添加剂

[0066] 可加入通常少量(优选含量在20phr以下,更优选在10phr以下)的各种其它添加剂,例如增强填料如炭黑、非增强或惰性填料、层状填料、保护剂如UV稳定剂、抗氧化剂或抗

臭氧剂,各种其它稳定剂,和有利地可用于着色自密封组合物的着色剂。

[0067] 尽管自密封组合物由于其特定的配方不需要使用增塑或增粘烃树脂,但是本发明也可应用于使用这种树脂的场合。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是指一方面在室温(23°C)下为固体(相对于液体增塑化合物,例如油),另一方面与其意图所用的弹性体组合物相容的化合物,从而充当真正的稀释剂。

[0068] 这种烃树脂的可提及的实例包括选自均聚物或共聚物环戊二烯(CPD)或双环戊二烯(DCPD)树脂、萜烯均聚物或共聚物树脂、C5馏分均聚物或共聚物树脂或这些树脂的共混物的那些。

[0069] 除了上述的弹性体(饱和TPS、不饱和TPS和其它可能的弹性体)外,自密封组合物还可以包含与TPS弹性体相比仍为较少重量部分的非弹性体的聚合物,例如与TPS弹性体相容的热塑性聚合物。

[0070] I-2. 使用自密封组合物作为防刺穿层

[0071] 上述的自密封组合物或材料为弹性化合物固体(在23°C下),其特征特别地为由于其特定的配方而具有非常高的挠性和变形性。

[0072] 其在任何类型的“可充气”制品,即被定义为当用空气充入时形成其可用形状的任何制品中可用作防刺穿层。

[0073] 这种可充气制品的可提及的实例包括可充气船和气球或用于游戏或运动的球。

[0074] 特别适合的是在可充气制品中,最特别地在机动车辆如两轮型车辆、客运或工业车辆或非机动车辆如自行车的轮胎中,使用由橡胶制得的成品或半成品作为防刺穿层。

[0075] 优选将这种防刺穿层置于可充气制品的内壁上,完全或至少部分覆盖可充气制品的内壁,但是还可将这种防刺穿层完全集成至其内部结构中。

[0076] 防刺穿层的厚度优选在0.3毫米以上,更优选在0.5毫米和10毫米之间(特别地在1和5毫米之间)。

[0077] 容易理解的是,在申请的特定领域,涉及的尺寸和压力以及实施本发明的方法可以变化,防刺穿层因而包括数个优选的厚度范围。因此,例如,对于客运车辆型的轮胎,所述防刺穿层可以具有至少0.5毫米,优选在1和5毫米之间的厚度。根据另一实施例,对与重型或农业车辆轮胎,优选的厚度可以在1和6毫米之间。根据另一实施例,对于在土木工程或航空器领域的车辆轮胎,优选的厚度可以在2和10毫米之间。最后,根据另一实施例,对于自行车轮胎,优选的厚度可以在0.4和2毫米之间。

[0078] 与不具有这种自密封层的轮胎相比,此处所述的自密封组合物具有在非常广泛的轮胎操作温度范围内,在滚动阻力方面几乎不经受不利影响的优势。与通常的自密封组合物相比,其非常显著地改进了塞住孔的速率,特别是当随后除去穿孔物体时。

[0079] 此外,通常的自密封组合物经受大量蠕变。当轮胎运行时,所述自密封组合物常常在离心力作用下自这些轮胎的侧壁部分被排出并积累在轮胎的胎冠部分。这不是本发明推荐的组合物的情况,本发明推荐的组合物可置于轮胎的任何内部部分。

[0080] 当然,本发明可应用于如下情况:其中将上述自密封组合物用于轮胎或任何其它可充气制品中,且无需与气密层结合。

[0081] 但是,根据本发明的一个特定优选的具体实施方案,自密封组合物与至少第二气密层结合从而形成多层压材料,其为自密封和气密的,且可特别地用作可充气制品如

轮胎的内壁。

[0082] 第二层的层压材料可包含任何类型的能够实现气密薄膜(或更通常为不透汽薄膜)功能的材料,无论其例如金属材料或聚合物材料。优选地,该气密层具有0.05毫米以上,更优选在0.05和6毫米之间(例如0.1至2毫米)的厚度。

[0083] 根据一个优选的具体实施方案,该气密第二层包含丁基橡胶组合物。术语“丁基橡胶”应该被理解为如公知的那样是指异丁烯/异戊二烯共聚物(缩写为IIR),以及卤化的,优选氯化或溴化类型的共聚物。优选地,丁基橡胶为卤化丁基橡胶或卤化和非卤化丁基的共混物。丁基橡胶可单独使用或与一种或多种其它弹性体,特别是二烯弹性体如天然橡胶或合成聚异戊二烯结合使用。气密组合物还包含本领域技术人员公知的通常存在于气密层中的各种添加剂,例如增强填料如炭黑、改进密封的层状填料(例如页硅酸盐如高岭土、滑石、云母、粘土或改性粘土(“有机粘土”))、保护剂如抗氧化剂或抗臭氧剂、交联体系(例如基于硫或过氧化物)和各种加工助剂或其它稳定剂。

[0084] 可将两层的上述层压材料通过任何合适的方法,例如通过简单的固化操作,优选在压力下(例如在16巴的压力下,在150°C下,大约10分钟)结合在一起。

[0085] II. 本发明的示例性具体实施方案

[0086] 上述自密封组合物和多层层压材料可有利地用于所有类型车辆的轮胎中,特别是用于常常在非常高的速度下运行的客运车辆的轮胎或者常常在特别高的内部温度条件下运行和操作的重型工业车辆的轮胎中。

[0087] 举例而言,图1非常示意性地(未按特定比例)显示了根据本发明的轮胎的径向截面。

[0088] 该轮胎1包括胎冠2(用胎冠增强件或带束层6增强)、两个侧壁3和两个胎圈4,这些胎圈4中的每一个用胎圈线5进行增强。胎冠2用胎面进行覆盖(在该示意图中未示出)。胎体增强件7卷绕在各胎圈4中的两根胎圈线5周围,该增强件7的向上翻边(upturn)8例如放置为朝向轮胎1的外部,此处显示为安装在轮胎的轮辋9上。胎体增强件7,正如本身所已知的,由至少一个帘布层构成,所述帘布层用称为“径向”帘线的帘线增强,例如帘线为纺织或金属帘线,即这些帘线几乎互相平行布置,且自一个胎圈延伸至另一胎圈从而使得与圆周中平面(垂直于轮胎旋转轴的平面,其位于两个胎圈4之间的中间距离处,并经过胎冠增强件6的中间)成在80°和90°之间的角度。

[0089] 轮胎1的特征在于其内壁包括包含至少两层10a,10b的多层层压材料10,所述层压材料由于其第一层10a而自密封且由于其第二层10b而气密。

[0090] 根据本发明的一个优选的具体实施方案,两层10a,10b覆盖轮胎的基本上整个内壁,自一个侧壁延伸至另一侧壁,至少直至当轮胎处于安装位置时轮辋槽的水平。但是,根据其它可能的具体实施方案,层10a可仅覆盖部分气密区域(层10b),例如仅轮胎的胎冠区域,或者层10a可至少从胎冠区域延伸至胎肩或至所述轮胎的中点(赤道)。

[0091] 根据另一优选的具体实施方案,层压材料的布置方式为使得自密封第一层10a在轮胎中相对于其它层10b为径向最外层,如图1中所示意。换言之,自密封层10a在面向轮胎1的内部腔体11的侧面上覆盖气密层10b。另一可能的具体实施方案为其中该层10a为径向最内层,因此位于密封层10b和轮胎1的其余结构之间。

[0092] 在该实施例中,层10b(厚度为0.7至0.8毫米)基于丁基橡胶,且具有用于“内衬”的

常规配方,所述“内衬”在常规轮胎中通常定义为所述轮胎的径向内面,其旨在保护胎体增强件免受空气自轮胎的内部空间扩散的影响。该气密层10b因此能够使得轮胎1被充气并保持压力。其密封性能使其能够保证相对低速率的压力损失,使得轮胎在通常的操作状态下能够被保持充气达足够长的持续时间,通常数周或数月。

[0093] 层10a自身由自密封组合物组成,所述自密封组合物包含三种必须组分,即重量含量为75phr的SEBS饱和弹性体(获自Kraton公司的“G1654”;具有的苯乙烯含量为大约30%,大约-60°C的 T_g 和大约150 000克/摩尔的 M_n)、重量含量为25phr的SBS不饱和TPS弹性体(获自Kraton公司的“D1118”)以及最后重量含量为大约400phr的聚异丁烯增量油(获自Univar公司的“Dynapak 190”- M_n 为1000克/摩尔)。

[0094] 上述自密封组合物如下制得。在通常高于组合物熔点的温度(大约190°C)下,利用双螺杆(40L/D)挤出机常规配混三种组分(SEBS、SBS和油)。所用挤出机具有两个不同的进料装置(漏斗)(一个用于SEBS,另一个用于SBS),以及用于聚异丁烯增量油的加压液体注入泵。挤出机还配备有模具,用于挤出具有所需尺寸的产品。

[0095] 因而置于轮胎的层10b和腔体11之间的层10a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,层10a能够使得这些穿孔自动密封。

[0096] 如果外来物体,例如钉子穿过轮胎的结构,例如壁(如侧壁3),或者轮胎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,因此所述组合物在物体周围产生不可渗透的接触区域。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尺寸非常小的开口内。自密封组合物与外来物体间的该相互作用可密封受所述物体影响的区域。

[0097] 当除去外来物体时,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。特别是对于轮胎而言,已经显示自密封组合物的挠性能够使得毫无问题地被承受壁周围的力,即使当运行时加载的轮胎处于变形的过程中。

[0098] 如上所述具有防刺穿层10a的轮胎可有利地在硫化(或固化)之前制得。在所需位置以常规方式简单地施用自密封组合物,从而形成层10a。然后常规地进行硫化操作。TPS弹性体能够较好地承受在硫化步骤中涉及的应力。

[0099] 对于轮胎制造领域的技术人员而言,有利的制造变体包括例如在第一步的过程中,利用本领域技术人员公知的制造技术,以合适厚度(例如2至6毫米)的表层物(skim)形式,将自密封组合物层平坦地直接沉积在轮胎成型鼓上,然后用气密层接着用轮胎的其余结构进行覆盖。

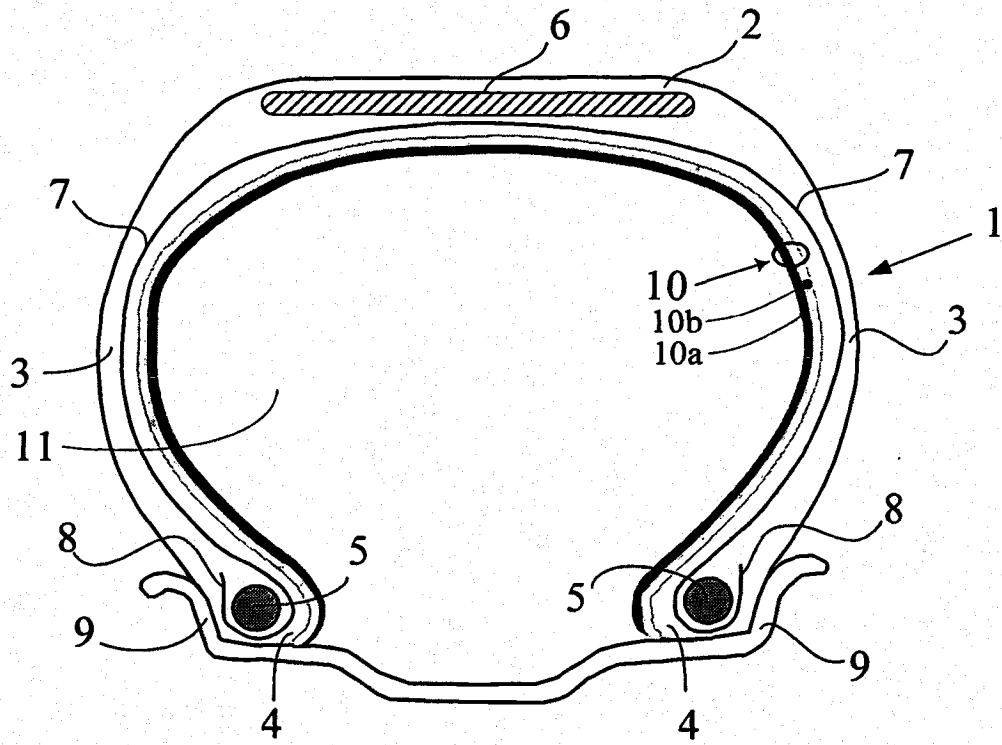


图1