



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102105294 A

(43) 申请公布日 2011. 06. 22

(21) 申请号 200980129188. 7

(22) 申请日 2009. 07. 23

(30) 优先权数据

0855319 2008. 08. 01 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 01. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/005345 2009. 07. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02010/012413 FR 2010. 02. 04

(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 B·沃热 D·瓦瑟尔

J·梅里诺洛佩斯 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 王锦阳

(51) Int. Cl.

B29C 73/16 (2006. 01)

B29C 73/20 (2006. 01)

B60C 1/00 (2006. 01)

B60C 19/12 (2006. 01)

C09K 3/10 (2006. 01)

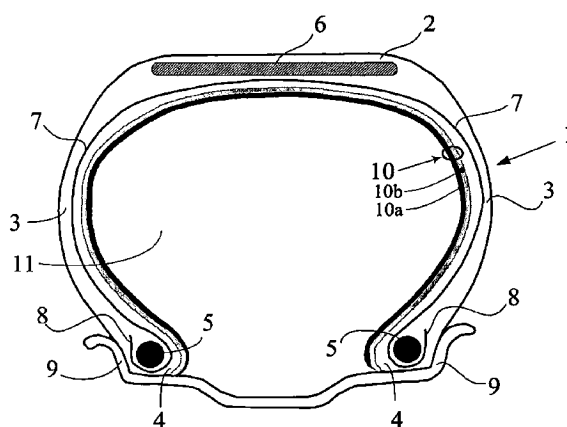
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于充气制品的自密封组合物

(57) 摘要

本发明涉及可特别地在充气制品中用作防刺穿层的自密封弹性体组合物,其至少包含:作为主要弹性体的不饱和二烯弹性体;重量含量介于20和90pce之间的热塑性烃类增塑树脂;重量含量介于0和60pce之间且玻璃化转变温度 T_g 为 -20°C 以下的液体增塑剂;以及0至小于30pce的填料。本发明还涉及具有包含根据本发明的组合物的防刺穿层的充气制品如充气轮胎。防刺穿层有利地与包含例如丁基橡胶的气密层结合从而在充气制品中形成气密和防刺穿层压材料。



1. 一种自密封弹性体组合物,能够特别地在充气制品中用作防刺穿层,所述组合物至少包含:

- 作为主要弹性体的不饱和二烯弹性体;
- 重量含量介于 30 和 90phr 之间的烃类树脂;
- 重量含量介于 0 和 60phr 之间且玻璃化转变温度 T_g 为 -20°C 以下的液体增塑剂;以及

-0 至小于 30phr 的填料。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,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、异戊二烯共聚物或这些弹性体的共混物。

3. 根据权利要求 2 所述的组合物,其中所述不饱和二烯弹性体是异戊二烯弹性体,优选选自天然橡胶、合成聚异戊二烯或这些弹性体的共混物。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的组合物,其中所述不饱和二烯弹性体含量大于 50phr,优选大于 70phr。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的组合物,其中异戊二烯弹性体,优选天然橡胶,为组合物的唯一弹性体。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的组合物,其中所述二烯弹性体的数均分子量介于 100000 和 5000000 克 / 摩尔之间。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的组合物,其中所述烃类树脂的含量在 45 至 75phr 的范围内。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的组合物,其中所述烃类树脂具有在 0°C 以上,优选 $+20^{\circ}\text{C}$ 以上的玻璃化转变温度 T_g 。

9. 根据权利要求 8 所述的组合物,其中所述烃类树脂具有介于 $+25$ 和 $+100^{\circ}\text{C}$ 之间的 T_g 。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的组合物,其中所述烃类树脂的数均分子量介于 400 和 2000 克 / 摩尔之间。

11. 根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的组合物,其中所述烃类树脂选自环戊二烯 (CPD) 均聚物或共聚物树脂、二环戊二烯 (DCPD) 均聚物或共聚物树脂、萘烯均聚物或共聚物树脂、 C_5 - 馏分均聚物或共聚物树脂、 C_9 - 馏分均聚物或共聚物树脂或这些树脂的共混物。

12. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的组合物,其中所述液体增塑剂的含量在 5 至 40phr 范围内。

13. 根据权利要求 12 所述的组合物,其中所述液体增塑剂的含量在 10 至 30phr 范围内。

14. 根据权利要求 1 至 13 中任一项所述的组合物,其中所述液体增塑剂选自液体弹性体、聚烯烃油、环烷油、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、磺酸酯增塑剂或这些化合物的混合物。

15. 根据权利要求 14 所述的组合物,其中所述液体增塑剂选自液体弹性体、聚烯烃油、植物油或这些化合物的混合物。

16. 根据权利要求 1 至 15 中任一项所述的组合物,其中所述液体增塑剂的数均分子量介于 300 和 90 000 克 / 摩尔之间。

17. 根据权利要求 1 至 16 中任一项所述的组合物,其包含 0 至小于 20phr,优选 0 至小

于 10phr 的填料。

18. 根据权利要求 1 至 17 中任一项所述的组合物, 包含炭黑作为增强填料。

19. 根据权利要求 18 所述的组合物, 包含小于 5phr, 优选小于 2phr 的炭黑。

20. 根据权利要求 19 所述的组合物, 包含介于 0.5 和 2phr 之间的炭黑。

21. 根据权利要求 1 至 20 中任一项所述的组合物, 进一步包含硫化体系。

22. 根据权利要求 21 所述的组合物, 其中所述硫化体系基于硫和胍衍生物。

23. 根据权利要求 22 所述的组合物, 其中所述胍衍生物为二苯胍 (DPG)。

24. 根据权利要求 22 或 23 所述的组合物, 其中所述硫化体系包含介于 0.1 和 1.5phr 之间的硫和介于 0 和 1.5phr 之间的胍衍生物。

25. 根据权利要求 24 所述的组合物, 其中所述硫化体系包含介于 0.2 和 1.2phr 之间的硫和介于 0 和 1.0phr 之间的胍衍生物。

26. 一种具有防刺穿层的充气制品, 所述层包含如权利要求 1 至 25 中任一项所述的弹性体组合物作为自密封组合物。

27. 根据权利要求 26 所述的制品, 其中所述自密封组合物以防刺穿层的形式使用, 所述防刺穿层的厚度大于 0.3 毫米。

28. 根据权利要求 27 所述的制品, 其中所述防刺穿层具有的厚度介于 0.5 毫米和 10 毫米之间。

29. 根据权利要求 26 至 28 中任一项所述的制品, 其中所述防刺穿层沉积在所述充气制品的内壁上。

30. 根据权利要求 26 至 29 中任一项所述的制品, 所述制品为橡胶制品。

31. 根据权利要求 30 所述的制品, 所述制品为轮胎。

32. 根据权利要求 26 至 31 中任一项所述的制品, 其中所述防刺穿层与气密层结合而构成气密自密封层压材料。

33. 根据权利要求 32 所述的制品, 其中所述气密层基于丁基橡胶。

用于充气制品的自密封组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及自密封组合物及其在任何类型的“充气”制品（即被定义为当用空气充入时产生其有用形状的任何制品）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充气制品，特别是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充气型装有轮胎的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。例如，这使得不必（通常在危险环境下）停车安装备用轮胎就行驶至故障维修点成为可能。

[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操作温度下有效，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，但是它们还不能够真正地被开发用于车辆轮胎，特别是在极端的操作温度条件下，缺乏随时间的稳定性或缺乏有效性，或者由于难以制造和/或使用这些自密封组合物。

[0007] 因此，为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，任选地与少量热塑性苯乙烯弹性体一起）作为自密封层。

[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 还提出用于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] 丁基橡胶的已知缺点在于它们在广泛的温度范围内经受大的滞后损失（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] 基于不饱和二烯弹性体（天然橡胶）的自密封组合物（用于相同类型的应用）已经特别地记载在专利 US-A-4 913 209、US-A-5 085 942 和 US-A-5 295 525 中。

[0012] 这些组合物的特征在于作为增粘剂的总是大于 100phr 的高含量烃类树脂与大量液态弹性体（异戊二烯）的结合存在。

[0013] 目前,如此高的树脂含量,除了引入它需要弹性体基体的很长时间捏合的事实外,也可损害滞后性并由此损害轮胎的滚动阻力。

[0014] 此外,大量液体弹性体给予组合物高流动性,这是其它缺点的来源,特别是当使用某些轮胎时经常遇到的在相对高温(通常 60℃ 以上)下使用时自密封组合物的蠕变风险。

[0015] 通过申请人的持续研究,申请人发现了一种既不需要丁基橡胶也不需要大量烃类树脂和液体弹性体的新的自密封组合物。相比于现有技术的自密封组合物,该组合物在充气制品中提供更好的防刺穿性能,特别是当在相对高温下使用时。

发明内容

[0016] 因此,根据第一主题,本发明涉及可特别地在充气制品中用作防刺穿层的自密封弹性体组合物,所述组合物至少包含:

- [0017] - 作为主要弹性体的不饱和二烯弹性体;
- [0018] - 重量含量介于 30 和 90phr 之间的烃类树脂;
- [0019] - 重量含量介于 0 和 60phr 之间且 T_g (玻璃化转变温度)
- [0020] 为 -20℃ 以下的液体增塑剂;以及
- [0021] - 0 至小于 30phr 的填料。

[0022] 根据第二主题,本发明涉及具有防刺穿层的充气制品,所述防刺穿层包含根据本发明的自密封组合物作为自密封组合物。

[0023] 优选地,本发明的充气制品,特别是轮胎,还包含气密层,所述气密层当与上述防刺穿层结合时,构成防刺穿气密层压材料,当所述层压材料置于例如所述充气制品或轮胎的内壁上时,这是特别有利的。

[0024] 本发明特别地涉及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上的轮胎。

附图说明

[0025] 根据如下描述和示例性具体实施方案,以及涉及这些具体实施方案的以简化方式示例性地(未按特定比例绘制)显示的图 1 和 2 将易于理解本发明及其优点:

- [0026] - 图 1 为使用根据本发明的自密封组合物的轮胎的一个实例(径向截面);以及
- [0027] - 图 2 为可用于制造根据本发明的自密封组合物的配料挤出机的一个实例。

具体实施方式

[0028] I. 本发明的详细描述

[0029] 在本说明书中,除非另外明确指出,显示的所有的百分数(%)均以重量%计。

[0030] 此外,由表述“介于 a 和 b 之间”表示的任何值的区间代表由大于“a”开始至小于“b”的值的范围(即不包括端值“a”和“b”),而由表述“a 至 b”表示的任何值的区间是指由“a”开始直至“b”的值的范围(即包括严格端值“a”和“b”)。

[0031] I-1. 自密封组合物

[0032] 本发明的自密封组合物或材料为至少包含作为主要弹性体（优选含量大于 50phr）的不饱和二烯弹性体、介于 30 和 90phr 之间的烃类树脂、和重量介于 0 和 60phr（phr 表示每 100 份固体橡胶的重量份）之间且 T_g 为 -20°C 以下的液体增塑剂的弹性体组合物。所述组合物的另一必要特征为其不包含填料或其至多包含小于 30phr 的填料。

[0033] I-1-A. 不饱和二烯弹性体

[0034] 术语“二烯”弹性体或橡胶应该如公知的理解是指至少部分获自二烯单体（即包含共轭或不共轭的两个碳-碳双键的单体）的弹性体（即均聚物或共聚物）。

[0035] 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”）二烯弹性体应理解为是指部分获自共轭二烯单体且具有大于 30 摩尔%的获自共轭二烯的重复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 α -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衍生重复单元（总是小于 15 摩尔%）。

[0036] 优选使用二烯源（共轭二烯）重复单元的含量（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）或这些弹性体的共混物。

[0037] 与液体型二烯弹性体相比，本发明的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) 介于 100000 和 5000000 之间，更优选介于 200000 和 4000000 克/摩尔之间。以已知的方式，例如通过 SEC 确定 M_n 值；四氢呋喃溶剂； 35°C 温度；1 克/升浓度；1 毫升/分钟流率；在注入之前，将溶液经过 0.45 微米孔隙率的过滤器进行过滤；用校准聚合物（例如聚异戊二烯）进行 Moore 校准；一组串联的 4 根 WATERS 柱（“STYRAGEL”HMW7、HMW6E、2HT6E）；差示折光器（WATERS 2410）检测及其关联的操作软件（WATERSEMPower）。

[0038] 更优选地，本发明的组合物的不饱和二烯弹性体为异戊二烯弹性体。公知的是，术语“异戊二烯弹性体”应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）或这些弹性体的共混物的二烯弹性体。

[0039] 该异戊二烯弹性体优选为天然橡胶或者合成顺式-1,4-聚异戊二烯。在这些合成的聚异戊二烯中，优选使用具有的顺式-1,4 键的含量（以摩尔%计）大于 90%，更优选大于 95%，特别地大于 98% 的那些。

[0040] 上述不饱和二烯弹性体，特别是异戊二烯弹性体如天然橡胶可构成全部弹性体基体或当其包含一种或多种其它弹性体（二烯或非二烯弹性体例如热塑性弹性体类型）时构成所述基体以重量计的主要量（优选包含大于 50%，甚至更优选大于 70%）。换言之，优选地，在本发明的组合物中，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大于 50phr，更优选大于 70phr。甚至更优选地，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大于 80phr。

[0041] 根据一个特定的具体实施方案，上述不饱和二烯弹性体，特别是当其异戊二烯弹性体如天然橡胶时，为在本发明的自密封组合物中存在的唯一弹性体。然而，根据其它可能的具体实施方案，其还可与较少含量（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）或甚至饱和二烯弹性体（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 - 乙烯 - 丙烯 / 苯乙烯（SEEPS）嵌段共聚物或这些共聚物的共混物。

[0042] 令人惊奇的是，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，这将在说明书的剩余部分详细进行解释。

[0043] I-1-B. 烃类树脂

[0044] 自密封组合物的第二必要组分为作为固体（在 23℃ 下）增塑剂的烃类树脂。

[0045] 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℃）下为固体的热塑性化合物，这与液体增塑剂化合物如油截然不同。

[0046] 烃类树脂是本领域技术人员公知的聚合物，其基本上基于碳和氢，可特别地在聚合物基体中用作增塑剂或增粘剂。它们在本性上在使用的含量下可与它们所意图的聚合物组合物混溶（即相容），从而充当真正的稀释剂。它们已在例如 R. Mildenberg、M. Zander 和 G. Collin 的题为“Hydrocarbon Resins”的作品（New York, VCH, 1997, ISBN3-527-28617-9）中描述，其第 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”）。它们可为脂族的、环脂族的、芳族的、氢化芳族的，或脂族 / 芳族型，即基于脂族和 / 或芳族单体的。它们可为天然的或合成的树脂，无论是否基于石油（在这种情况下其也称为石油树脂）。

[0047] 它们的玻璃化转变温度（ T_g ）优选在 0℃ 以上，特别地在 20℃ 以上（通常介于 30℃ 和 95℃ 之间）。

[0048] 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）变粘。一般而言，该软化点倾向于取代树脂的熔点，树脂的熔点非常难以定义。烃类树脂的软化点通常比 T_g 高约 50℃ 至 60℃。

[0049] 在本发明的组合物中树脂的软化点优选为 40℃ 以上（特别地介于 40℃ 和 140℃ 之间），更优选为 50℃ 以上（特别地介于 50℃ 和 135℃ 之间）。

[0050] 以介于 30 和 90phr 之间的以重量计的量使用所述树脂。在 30phr 以下，防刺穿性能已证明由于组合物的过分刚度而不充分的，而在 90phr 以上，材料具有不充分的机械强度，此外存在其性能在高温（通常在 60℃ 以上）下降级的风险。由于这些原因，树脂含量优选介于 40 和 80phr 之间，更优选至少等于 45phr，特别地在 45 至 75phr 范围内。

[0051] 根据本发明的一个优选的具体实施方案，烃类树脂至少具有如下特征中的任何一个特征，更优选所有特征：

[0052] - T_g 在 25℃ 以上；

[0053] - 软化点在 50℃ 以上（特别地介于 50℃ 和 135℃ 之间）；

[0054] - 数均分子量（ M_n ）介于 400 和 2000 克 / 摩尔之间；以及

[0055] - 多分散性指数（ I_p ）小于 3（应记得 $I_p = M_w/M_n$ ，其中 M_w 为重均分子量）。

[0056] 更优选地,该烃类树脂至少具有如下特征中的任何一个特征,更优选所有特征:

[0057] $-T_g$ 介于 25°C 和 100°C 之间(特别地介于 30°C 和 90°C 之间);

[0058] - 软化点在 60°C 以上(特别地介于 60°C 和 135°C 之间);

[0059] - 数均分子量 M_n 介于 500 和 1500 克/摩尔之间;以及

[0060] - 多分散性指数 I_p 小于 2。

[0061] 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/分钟流率;在注入之前,将溶液经过 0.45 微米孔隙率的过滤器进行过滤;使用聚苯乙烯进行 Moore 校准;一组串联的 3 根 WATERS 柱(“STYRAGEL”HR4E、HR1 和 HR0.5);差示折光器(WATERS 2410)检测及其关联的操作软件(WATERS EMPOWER)。

[0062] 作为这种烃树脂的实例,可提及选自环戊二烯(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、 C_9 - 馏分均聚物或共聚物树脂或这些树脂的共混物的那些。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、萘烯/ 酚树脂、 C_5 - 馏分/ 乙烯基芳族共聚物树脂或这些树脂的共混物的那些。

[0063] 如所公知的,术语“萘烯”在本文包括 α - 蒎烯、 β - 蒎烯和 蒎烯 单体。优选使用 蒎烯 单体,其化合物如公知的可采取三种可能的异构体形式:L- 蒎烯(左旋对映体)、D- 蒎烯(右旋对映体)或二戊烯(右旋和左旋对映体的外消旋化合物)。合适的乙烯基芳族单体例如为:苯乙烯、 α - 甲基苯乙烯、邻-, 间- 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,和得自 C_9 - 馏分(或更通常得自 C_8 - 至 C_{10} - 馏分)的任何乙烯基芳族单体。

[0064] 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 蒎烯 树脂、蒎烯/ 苯乙烯共聚物树脂、蒎烯/D(CPD) 共聚物树脂、 C_5 - 馏分/ 苯乙烯共聚物树脂、 C_5 - 馏分/ C_9 - 馏分共聚物树脂或这些树脂的共混物。

[0065] 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 蒎烯 树脂而言由 DRT 以名称“Dercolyte”出售的那些、对于 C_5 - 馏分/ 苯乙烯树脂或 C_5 - 馏分/ C_9 - 馏分树脂而言由 Neville Chemical Company 以名称“Super Nevtag”出售或由 Kolon 以名称“Hikorez”出售的那些、或者由 Struktol 以名称“40MS”或“40NS”或由 Exxon Mobil 以名称“Escorez”出售的那些(它们为芳族和/ 或脂族树脂的共混物)。

[0066] I-1-C. 液体增塑剂

[0067] 本发明的自密封组合物具有的基本特征进一步包括增塑剂的含量小于 60phr(换言之介于 0 和 60phr 之间)、增塑剂在 23°C 下为液体,称为“低 T_g ”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(即通常就 0°C 以下的温度而言的性能)而软化基体。其 T_g 定义为 -20°C 以下,优选 -40°C 以下。

[0068] 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具有增塑性能的任何液体增塑剂(尤其是二烯弹性体)均可使用。在环境温度下(23°C),这些增塑剂或油(相对较粘)为液体(在此提醒,即具有最终产生它们的容器的形状的能力的物质),这特别地与在室温下为天生固体的烃类树脂截然相反。

[0069] 特别合适的为具有的较低数均分子量 (M_n) 通常介于 300 和 90000 之间,更通常地介于 400 和 50000 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,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。

[0070] 增量油也是合适的,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(中等提取溶剂合物)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)或这些油的混合物的那些。

[0071] 根据一个特定的具体实施方案,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性能折中。举例而言,PIB 油特别地由 Univar 以名称“DynapakPoly”(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。

[0072] 也适合作为液体增塑剂的为醚、酯、磷酸酯和磺酸酯增塑剂,更特别地为选自酯或磷酸酯的那些。作为优选的磷酸酯增塑剂,可提及的为包含介于 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、甘油三酯或这些化合物的混合物的化合物。在上述三酯中,可以提及作为优选甘油三酯的为包含(例如大于 50 重量%,更优选大于 80 重量%) C_{18} 不饱和脂肪酸,即选自油酸、亚油酸、亚麻酸或这些酸的混合物的脂肪酸的那些。更优选地,无论是合成源或天然源(例如为向日葵或菜籽油的情况),使用的脂肪酸由大于 50 重量%、更优选大于 80 重量%的油酸组成。这种具有高油酸含量的三油酸酯三酯在轮胎胎面中作为增塑剂是公知的,它们已经在例如专利申请 WO 02/088238(或 US 2004/0127617)中得以描述。

[0073] 液体增塑剂的数均分子量 (M_n) 优选介于 400 和 25000 克/摩尔之间,更优选介于 800 和 10000 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。介于 1000 和 4000 克/摩尔之间的 M_n 值证明对于预期的应用,特别是对于用在充气轮胎中为极好的折中。

[0074] 增塑剂的数均分子量 (M_n) 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°C,分析时间为 30 分钟。使用商品名为“STYRAGELHT6E”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 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。

[0075] 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、磺酸酯增塑剂或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、植物油或这些化合物的混合物。

[0076] 根据如下描述和具体实施方案,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制品的用途而调节液体增塑剂的量。

[0077] 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级的风险。

[0078] I-1-D. 填料

[0079] 本发明的组合物具有未被填充或仅极轻微填充,即包含 0 至小于 30phr 的填料的必要特征。

[0080] 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(通常具有的重均尺寸优选小于 500 纳米,特别地介于 20 和 200 纳米之间的纳米颗粒)或者无论它们是非增强的或惰性的(通常具有的重均尺寸大于 1 微米,例如介于 2 和 200 微米之间的微粒)。

[0081] 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为增强时,优选使用甚至更小量的填料。

[0082] 太多的量,特别是大于 30phr,使得不再有可能获得所需的最低挠性、变形性和蠕变性能。由于这些原因,本发明的组合物优选包含 0 至小于 20phr,更优选 0 至小于 10phr 的填料。

[0083] 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。

[0084] 例如,所有炭黑,特别是通常用在轮胎中的 HAF、ISAF 和 SAF 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 系列(ASTM 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(SiO_2)型矿物填料,特别是具有的 BET 表面积小于 450 平方米/克,优选介于 30 和 400 平方米/克之间的沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅。

[0085] 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)的微粒或合成碳酸钙、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、氧化铝或者甚至硅铝酸盐。作为层状填料的实例,可特别地提及石墨颗粒。可有利地使用着色或有色填料以根据所需的颜色对组合物进行上色。

[0086] 填料的物理状态并不重要,其可以为粉末、微珠、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。

[0087] 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。

[0088] 根据本发明的一个特定的有利具体实施方案,如果增强填料存在于本发明的组合物中,其含量优选小于 5phr(即介于 0 和 5phr 之间),特别地小于 2phr(即介于 0 和 2phr 之间)。该含量已证明特别有利于本发明组合物的制造方法,同时仍然向本发明的组合物提供极好的自密封性能。更优选地,使用介于 0.5 和 2phr 之间的含量,特别地当填料为炭黑时。

[0089] I-1-E. 各种添加剂

[0090] 如上所述的基本组分,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制品中的防刺穿功能。

[0091] 然而,通常可以少量(优选含量小于20phr,更优选小于15phr)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给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以赋予自密封组合物较大的内聚力。

[0092] 根据本发明优选的具体实施方案,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”的体系。

[0093] 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)、三苯胍和二-邻甲苯胍。优选地,使用DPG。

[0094] 在该硫化体系中,为获得最优的自密封性能,硫含量优选介于0.1和1.5phr之间,特别地介于0.2和1.2phr之间(例如介于0.2和1.0phr之间)且胍衍生物含量本身介于0和1.5phr之间,特别地介于0和1.0phr之间(特别地在0.2至0.5phr范围内)。

[0095] 所述体系不要求存在硫化促进剂。根据一个优选的具体实施方案,组合物因而可不包含这种促进剂,或者至多可包含小于1phr,更优选小于0.5phr的这种促进剂。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(主要或第二促进剂),特别是噻唑型促进剂及其衍生物、秋兰姆型促进剂和二硫代氨基甲酸锌。根据另一有利的具体实施方案,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)。

[0096] 根据本发明的另一可能的具体实施方案,可使用硫给体代替硫本身。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介于0.5和10phr之间,更优选介于1和5phr之间,从而获得如上所指出的优选的等价硫含量。

[0097] 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;交联剂的含量(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。

[0098] 除了上述弹性体外,自密封组合物还可包含不同于弹性体(如与不饱和二烯弹性体相容的热塑性弹性体)的聚合物,其相对于不饱和二烯弹性体具有较小的重量分数。

[0099] I-2. 自密封组合物的制造

[0100] 上述组合物可通过任何合适的方式制得,例如通过在桨叶混合器或开炼机中配混和/或捏合直至已经获得各种组分的密切均匀混合物。

[0101] 然而,可出现如下制造问题:在不存在任何填料或至少可观量的填料的情况下,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——因而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是无法接受的。

[0102] 为减轻上述问题,本发明的自密封组合物,当其包含硫化体系时,可使用包含如下步骤的方法制得:

[0103] a) 首先制得包含至少一种不饱和二烯弹性体和介于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该温度(称为“热配混温度”或“第一温度”)配混这些不同的组分;以及

[0104] b) 然后向所述母料中至少引入交联体系,方法为在相同的混合器或不同的混合器中保持在 100℃以下的某一温度下或直至该温度(称为“第二温度”)配混所有组分以获得所述自密封组合物。

[0105] 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,它们是可在原位测得的温度而不是混合物本身的设定温度。

[0106] 术语“母料”在本文中根据定义应理解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。

[0107] 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)、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)。

[0108] 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完全用于母料(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。

[0109] 这种方法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含量而无特别地要求使用特别高含量的液体增塑剂。

[0110] 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,为更好地配混,使固体二烯弹性体与液态的烃接触。为此,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℃以上,经常在 90℃以上,例如介于 100℃和 150℃之间。

[0111] 优选在制造母料本身的步骤 a) 的过程中至少部分引入液体增塑剂,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。根据一个特定的有利的具体实施方案,可在引入二烯弹性体之前将烃类树脂和液体增塑剂共混在一起。

[0112] 在优选 80℃以下,优选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℃以下,更优选介于 20℃和 40℃之间。

[0113] 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℃以下,优选 80℃以下,特别地在树脂的软化点以下。

[0114] 当使用填料如炭黑时,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。已经发现优选介于 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。

[0115] 优选在例如在图 2 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)。

[0116] 图 2 显示了配料螺杆挤出机 20,其基本上包括挤出螺杆 21(例如单螺杆配料挤出机)、用于二烯弹性体(为固体)的第一计量泵 22 和用于树脂(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例如通过一个计量泵的方式引入(如果它们已经预先混合),或者它们可各自通过第二个泵和第三个泵的方式分离地引入(为简化图,第三个泵在图 2 中未示出)。计量泵 22,23 用于提高挤出机的压力并仍控制材料的

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较好控制。

[0117] 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,如此前进经过混合器,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。

[0118] 然后传送和冷却由此挤出待用的母料,例如在双辊开炼机型的外部混合器中,以引入交联体系和任选的填料,将所述外部混合器中的温度保持在 100℃ 以下,优选 80℃ 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℃ 以下,优选 30℃ 以下的温度,从而避免组合物任何不合意地粘至开炼机的壁。

[0119] 有可能通过挤出设备 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。双辊开炼机也有可能连续进料。

[0120] 由于上述优选的方法和特定的设备,有可能在令人满意的工业条件下制备本发明的组合物而不存在由于组合物不合意地粘在混合器的壁上引起的污染工具的风险。

[0121] I-3. 使用自密封组合物作为防刺穿层

[0122] 上述的自密封组合物或材料为固体(在 23℃ 下)弹性化合物,其特征特别地为由于其特定的配方而具有极高的挠性和变形性。

[0123] 其在任何类型的“充气”制品(即被定义为当用空气充入时产生有用形状的任何制品)中可用作防刺穿层。

[0124] 这种充气制品的可提及的实例包括充气船和气球或用于游戏或运动的球。

[0125] 特别适合的是在充气制品(由橡胶制得的成品或半成品)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,用作防刺穿层。

[0126] 优选将这种防刺穿层置于充气制品的内壁上,完全或至少部分覆盖充气制品的内壁,但是还可将这种防刺穿层完全集成至其内部结构中。

[0127] 防刺穿层的厚度优选大于 0.3 毫米,更优选介于 0.5 毫米和 10 毫米之间(特别地介于 1 和 5 毫米之间)。

[0128] 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,防刺穿层因而包括若干优选的厚度范围。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,优选介于 1 和 5 毫米之间的厚度。根据另一实例,对与重型或农业车辆轮胎,优选的厚度可以介于 1 和 6 毫米之间。根据另一实例,对于在土木工程或航空器领域的车辆轮胎,优选的厚度可以介于 2 和 10 毫米之间。最后,根据另一实例,对于自行车轮胎,优选的厚度可以介于 0.4 和 2 毫米之间。

[0129] 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,当使用特定轮胎时经常遇到的在相对高温(通常在 60℃ 以上)下使用的过程中过度蠕变的风险大为降低。

[0130] 当然,本发明应用于如下情况:其中将上述自密封组合物用于轮胎或任何其它充气制品中,且无需与气密层结合。

[0131] 然而,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层压材料,其为自密封和气密的,且可特别地用作充气制品如轮胎

的内壁。

[0132] 层压材料的第二层可包含任何类型的能够实现气密薄膜（或更通常为不透气的薄膜）功能的材料，无论其例如金属材料或聚合物材料。优选地，该气密层具有大于 0.05 毫米，更优选地介于 0.05 和 6 毫米之间（例如 0.1 至 2 毫米）的厚度。

[0133] 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，优选氯化或溴化形式的这种类型的共聚物。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。

[0134] 可将上述层压材料的两层通过任何合适的方法结合在一起，例如通过简单的加热处理，优选在压力下（例如在 16 巴的压力下，在 150℃ 下数分钟），并使用各种粘合剂，或通过插入第三粘合层以将另外两层粘在一起。

[0135] II. 本发明的示例性具体实施方案

[0136] 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，特别是用于常常在极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如重型货运车辆的轮胎中。

[0137] 举例而言，所附的图 1 非常示意性地（未按特定比例）显示了穿过根据本发明的轮胎的径向截面。

[0138] 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）成介于 80° 和 90° 之间的角度。

[0139] 轮胎 1 的特征在于轮胎内壁包括包含至少两层 10a, 10b 的多层层压材料 10，其由于其第一层 10a 而自密封且由于其第二层 10b 而气密。

[0140] 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）。

[0141] 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 在轮胎中相对于另一层 10b 为径向最外层，如图 1 中所示。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。

[0142] 在该实例中,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自轮胎的内部空间扩散的空气中的影响。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。

[0143] 层 10a 本身由根据本发明的自密封组合物组成,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”,具有约 90℃的软化点)和约 15phr 的液体聚丁二烯(获自 Sartomer Cray Valley 的“Ricon 154”,具有约 5200 的 M_n);其还包含极少量(1phr)的炭黑(N772)。

[0144] 使用如图 2(已对其进行评述)中示例性所示的单螺杆(40L/D)挤出机制备上述自密封组合物。在树脂软化点以上的温度(介于 100℃和 130℃之间)下配混三种基本组分(NR、树脂和液体增塑剂)。所用挤出机具有两个不同的进料(漏斗)(一个用于 NR,另一个用于预先在约 130℃至 140℃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入泵(在约 100℃至 110℃的温度下注入)。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。

[0145] 上述挤出机配备有模具,用于将母料按所需尺寸挤出进入双辊开炼机中以在保持在 +30℃以下的低温(通过用循环水冷却辊)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)。

[0146] 因而,通过使得穿孔自动密封,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。

[0147] 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密封受所述物体影响的区域。

[0148] 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毫无问题地承受周围壁的力,即使是当运行时加载的轮胎处于变形的过程中。

[0149] 如上所述具有其防刺穿层 10a 的轮胎可在硫化(或固化)前或后制得。

[0150] 在第一种情况下(即在固化轮胎之前),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。

[0151] 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。这种方法还能够使得其中密封层 10b 为径向最外层的第二个具体实施方案易于制备。

[0152] 在第二种情况下(即在固化轮胎之后),通过任何合适的方式,例如通过粘合、通过喷雾或通过挤出吹塑合适厚度的薄膜而将自密封组合物施用至固化轮胎的内部。

[0153] 在试验过程中,对“Michelin, Energy 3 牌”的 205/55 R16 尺寸的客车型轮胎进行测试。用厚度为 3 毫米的上述自密封层 10a 覆盖轮胎内壁(已经包括气密层 10b),然后对轮胎进行硫化。

[0154] 当安装和充气时,在其中一个轮胎上,使用穿孔器(其被立刻除去)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 5 毫米的穿孔。

[0155] 出乎意料地,该轮胎承受住在 400 千克的标称负载下在转鼓上无压力损失地以 150 千米/小时旋转超过 1500 千米,在该距离之后滚动停止。

[0156] 在另一轮胎上,以相同的方式进行测试,但是这次使得穿孔物体原地保留一周。获得相同的极好结果。

[0157] 不包含自密封组合物,并在上述相同的条件下,如此穿孔的轮胎在小于 1 分钟内损失其压力,变得完全不适合滚动。

[0158] 在根据本发明的轮胎上进行其它耐久试验,与之前的轮胎相同但以 150 千米/小时的速度运行了 750 千米,这次将穿孔器保留在其穿孔处。在除去穿孔器之后(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;标称负载:400 千克)下在转鼓上无压力损失而旋转。

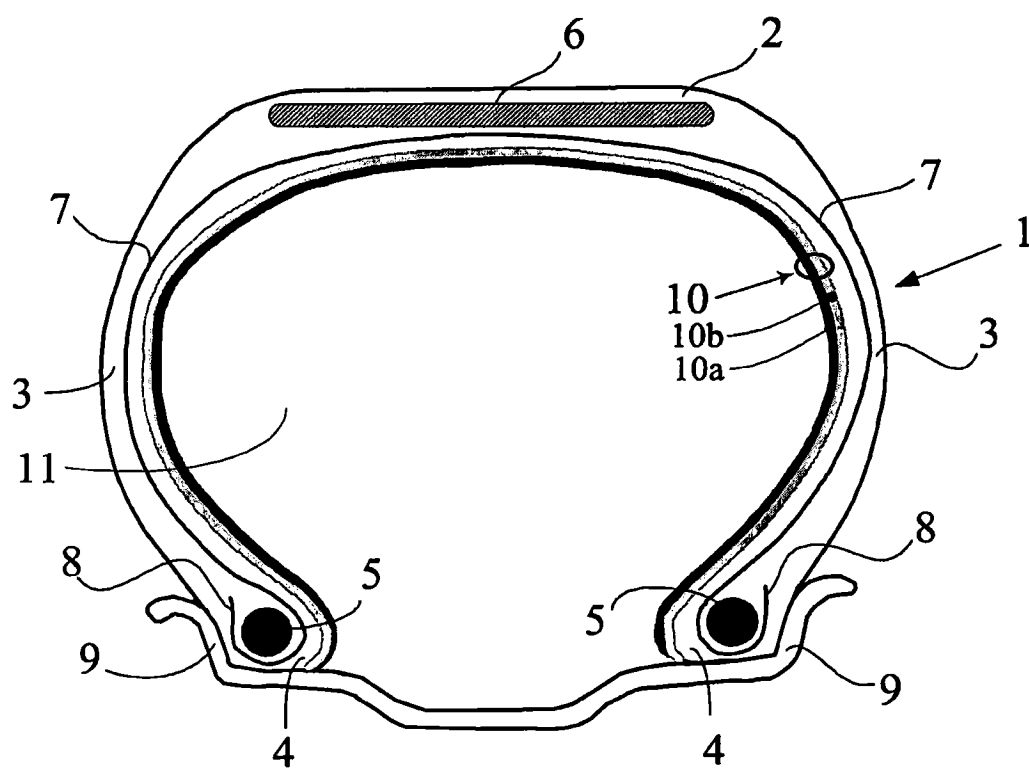


图 1

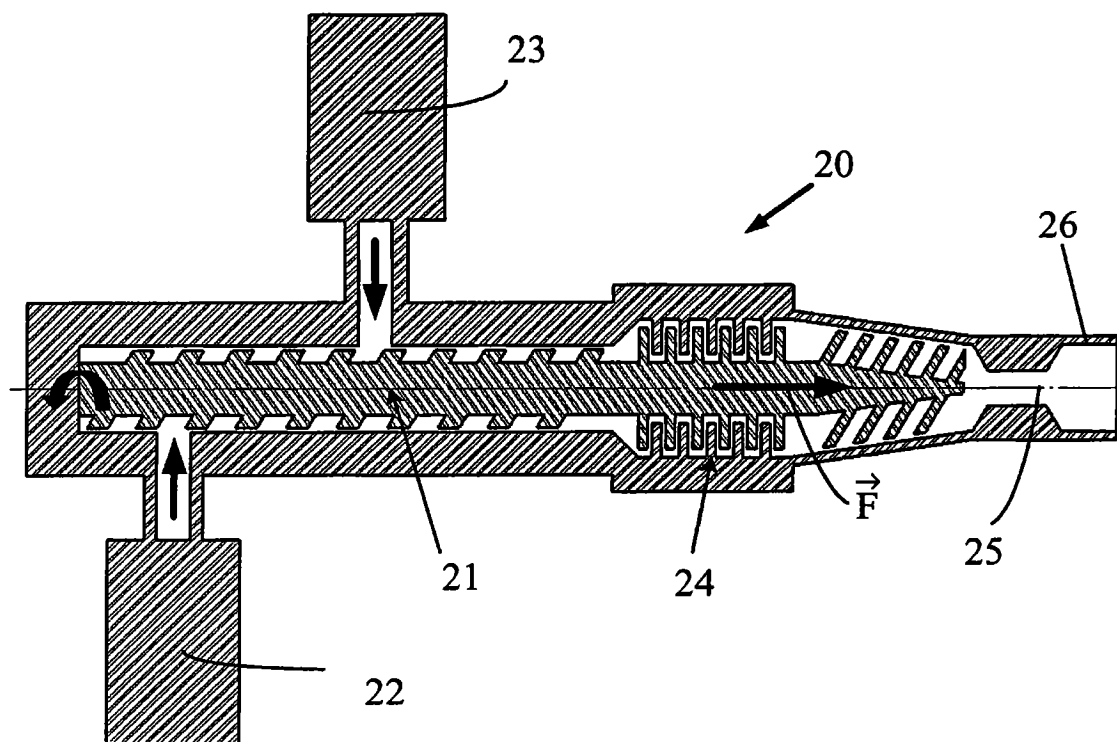


图 2