



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107000513 B

(45)授权公告日 2019.06.14

(21)申请号 201580068250.1

C·戈捷

(22)申请日 2015.12.18

(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107000513 A

代理人 程伟 周玉梅

(43)申请公布日 2017.08.01

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

B60C 23/04(2006.01)

1462954 2014.12.19 FR

C08K 3/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.06.14

C08L 53/02(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2015/080418 2015.12.18

(56)对比文件

FR 3002879 A1, 2014.09.12,

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02016/097257 FR 2016.06.23

WO 2014135430 A1, 2014.09.12,

WO 2011047791 A1, 2011.04.28,

FR 2929076 A1, 2009.10.02,

CN 1303409 A, 2001.07.11,

WO 2013093608 A1, 2013.06.27,

(73)专利权人 米其林集团总公司  
地址 法国克莱蒙-费朗

审查员 窦宏伟

(72)发明人 E·库斯托代罗 V·勒马尔

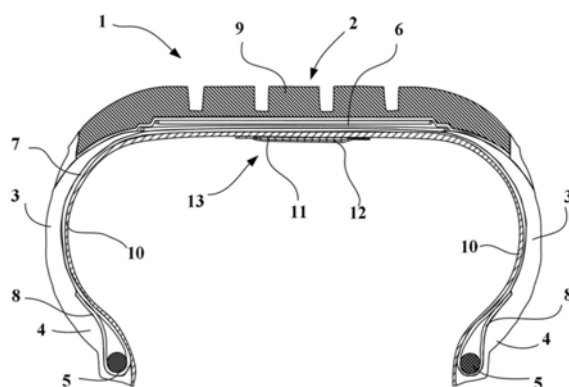
权利要求书2页 说明书12页 附图2页

### (54)发明名称

在表面上易于容纳构件的轮胎

### (57)摘要

具有内表面和/或外表面的轮胎,其包括容纳区域、设置在所述容纳区域上的粘合层和设置在所述粘合层上的保护薄膜,其特征在于所述粘合层由包含弹性体嵌段的嵌段热塑性弹性体(TPE)制得,所述弹性体嵌段由分子(或质量)不饱和水平大于0%的二烯弹性体制得。



1. 包含内表面和/或外表面的轮胎,其具有容纳区域、设置在所述容纳区域上的粘合层和设置在所述粘合层上的保护薄膜,其特征在于所述粘合层的组合物基于嵌段热塑性弹性体(TPE),所述嵌段热塑性弹性体包含二烯弹性体嵌段,其中二烯单元的摩尔含量相对于全部弹性体嵌段单元大于10%。

2. 根据权利要求1所述的轮胎,其中粘合层的组合物的弹性体嵌段的二烯单元的摩尔含量相对于全部弹性体嵌段单元大于50%。

3. 根据权利要求1和2中任一项所述的轮胎,其中弹性体嵌段的二烯选自C4-C12共轭二烯。

4. 根据权利要求1和2中任一项所述的轮胎,其中弹性体嵌段是通过使一种或多种共轭二烯彼此共聚或者使一种或多种共轭二烯与一种或多种具有8至20个碳原子的乙烯基芳族化合物共聚而获得的共聚物。

5. 根据权利要求1和2中任一项所述的轮胎,其中弹性体嵌段的二烯选自丁二烯、异戊二烯以及它们的混合物。

6. 根据权利要求1和2中任一项所述的轮胎,其中弹性体嵌段基于异戊二烯。

7. 根据权利要求1和2中任一项所述的轮胎,其中粘合层的组合物的嵌段热塑性弹性体的热塑性嵌段选自聚酰胺、聚酯和苯乙烯嵌段。

8. 根据权利要求7所述的轮胎,其中粘合层的组合物的嵌段热塑性弹性体的热塑性嵌段是苯乙烯嵌段。

9. 根据权利要求8所述的轮胎,其中嵌段热塑性弹性体选自苯乙烯/异戊二烯嵌段共聚物。

10. 根据权利要求9所述的轮胎,其中嵌段热塑性弹性体是占主要的苯乙烯/异戊二烯("SI")二嵌段共聚物。

11. 根据权利要求9所述的轮胎,其中嵌段热塑性弹性体是占主要的苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯("SIS")三嵌段共聚物。

12. 根据权利要求1和2中任一项所述的轮胎,其中粘合层的组合物的嵌段热塑性弹性体是热塑性弹性体混合物。

13. 根据权利要求1和2中任一项所述的轮胎,其中粘合层的组合物的一种或多种嵌段热塑性弹性体是粘合层的所述组合物的仅有的弹性体。

14. 根据权利要求1和2中任一项所述的轮胎,其中保护薄膜是经选择使得所述薄膜的从粘合层的剥离力在20°C小于1N/mm的热塑性薄膜。

15. 根据权利要求14所述的轮胎,其中保护薄膜选自聚酯、聚酰胺和包含至少一种含氟聚合物的薄膜。

16. 根据权利要求15所述的轮胎,其中含氟聚合物包含氟化乙烯/丙烯共聚物(FEP)。

17. 根据权利要求1和2中任一项所述的轮胎,其中保护薄膜的玻璃化转变温度大于容纳区域的橡胶混合物的最大固化温度。

18. 根据权利要求1和2中任一项所述的轮胎,其中保护薄膜的熔点大于容纳区域的橡胶混合物的最大固化温度。

19. 旨在固定至根据前述权利要求中任一项所述的轮胎的表面的构件,其特征在于所述构件包括附接层,所述附接层的组合物基于与所述轮胎的容纳区域的所述粘合层的组合

物的所述嵌段热塑性弹性体相同的嵌段热塑性弹性体。

20. 根据权利要求19所述的构件,其中附接层的热塑性弹性体包含不饱和的二烯弹性体嵌段。

21. 根据权利要求19和20中任一项所述的构件,其中附接层的热塑性弹性体包含饱和的二烯弹性体嵌段。

22. 根据权利要求19至20中任一项所述的构件,其中所述构件是能够容纳电子设备的外胎。

23. 根据权利要求19至20中任一项所述的构件,其中所述构件是电子设备。

24. 根据权利要求1至18中任一项所述的轮胎与根据权利要求19至23中任一项所述的构件的组件。

25. 用于将根据权利要求19至23中任一项所述的构件附接至根据权利要求1至18中任一项所述的轮胎的表面的方法,其中:

- 去除全部或部分的保护薄膜;
- 将所述粘合层和所述附接层升至大于所述嵌段热塑性弹性体的热塑性嵌段的软化点的温度;以及
- 通过施加压力而使附接层和粘合层相接触。

## 在表面上易于容纳构件的轮胎

### 技术领域

[0001] 本发明涉及轮胎,更具体地,涉及易于容纳构件(例如电子构件)的轮胎,所述构件固定至轮胎的内表面和/或外表面。

### 背景技术

[0002] 用于监测行驶车辆的轮胎的系统(“轮胎压力监测系统”或“TPMS”)的最近发展受限于这样的困难,即,将物体快速并持久地附接至轮胎表面的困难。

[0003] 文献US 2012/0248274提出一种包括内表面和/或外表面的轮胎,其具有容纳区域、设置在此容纳区域上的粘合层和设置在粘合层上的保护薄膜,其中粘合层由嵌入在热塑性材料中的织物构成。在从粘合层的表面去除保护薄膜后,轮胎的容纳区域的粘合层和膜的附接层相接触。织物的存在确保在轮胎的硫化过程中粘合层对轮胎表面的稳定附接。膜的附接层还由热塑性材料构成,确保膜对轮胎表面的可逆附接的手段在于使得粘合层和附接层这两层在经加热软化之后相互接触。

[0004] 该文献并没有给出关于可以使用的热塑性材料的性质的说明。

### 发明内容

[0005] 本发明的主题是类似的轮胎,其特征在于粘合层的组合物基于嵌段热塑性弹性体(TPE),所述嵌段热塑性弹性体(TPE)包含二烯弹性体嵌段,其中二烯单元的摩尔含量相对于弹性体嵌段的全部单元大于10%。

[0006] 使用这样的粘合层具有这样的优点:在轮胎的硫化过程中借助于存在于二烯弹性体中的双键的存在而使得粘合层和轮胎的内表面或外表面的橡胶材料共交联。粘合层由此通过共交联而稳定且持久地结合至轮胎的表面,并可以免除织物的存在。

[0007] 本发明的另一主题是旨在固定至轮胎表面的膜,其特征在于该膜包括附接层,所述附接层的组合物基于嵌段热塑性弹性体,使得在高于粘合层和附接层的软化温度的温度下在接合后的剥离力大于2N/mm(在60°C)。

[0008] 根据优选的实施方案,附接层的热塑性弹性体的热塑性嵌段与轮胎的容纳区域的粘合层的组合物的嵌段热塑性弹性体的热塑性嵌段具有相同的性质。

[0009] 此外,根据非常优选的实施方案,附接层的TPE与粘合层的TPE相同。

[0010] 以此方式获得的粘合结合方案是环境友好的,且不使用不可逆的化学交联。

[0011] 此外,由于后硫化附接,此附接方法提供了在膜的几何形状和功能方面的高自由度。

[0012] 膜可以为能够容纳电子设备的外壳。

[0013] 膜还可以为电子热备。

[0014] 其还可以特别地是标记或饰纹。

[0015] 本发明的另一主题是一种组件,其包括轮胎,所述轮胎具有通过结合至附接层的粘合层附接至轮胎表面的膜。

[0016] 本发明的另一主题是将具有附接层的膜附接至具有粘合层的轮胎的表面的方法，所述粘合层通过设置在容纳区域上的保护薄膜保护，其中：

[0017] -去除全部或部分的保护薄膜；

[0018] -将所述粘合层和所述附接层升至大于所述嵌段热塑性弹性体的软化点或T<sub>g</sub> (或者M.p., 如果合适的话) 的温度；以及

[0019] -通过施加压力而使附接层和粘合层相接触。

[0020] 膜同样非常快速且非常简单地附接。粘合层和附接层的温度一经返回至低于TPE的软化点或T<sub>g</sub> (或者M.p., 如果合适的话)，附接就是有效且持久的。其还具有完全可逆的优点。

[0021] 本发明的详细说明

[0022] 在本说明书中，除非另外明确指出，否则所示的所有百分比(%)均为重量%。

[0023] “一个”或“一”旨在意指“一个或多个”，举例而言，“一个热塑性弹性体”等同于“一个或多个热塑性弹性体”。

[0024] 此外，由表述“在a和b之间”表示的任何值的区间代表由大于a延伸至小于b的值的范围(即不包括极限a和b)，而由表述“a至b”表示的任何值的区间意指由a延伸直至b的值的范围(即包括严格极限a和b)。

[0025] 本发明的细节将如下首先通过根据本发明的主题之一的轮胎的具体组成的说明，然后通过轮胎的制造方法和进行的表征测试的说明而得以解释。

[0026] 根据本发明的轮胎具有这样的主要特征：在其表面给定的容纳区域处提供包含热塑性弹性体的粘合层并通过保护薄膜保护(如下所限定)。

[0027] 热塑性弹性体(TPE)

[0028] 热塑性弹性体(缩写为“TPE”)具有热塑性聚合物和弹性体之间的中间结构。这些结构是由通过柔性弹性体嵌段连接的刚性热塑性嵌段构成的嵌段共聚物。

[0029] 用于实施本发明的热塑性弹性体是嵌段共聚物，其热塑性和弹性体嵌段的化学性质可以变化。

[0030] TPE的结构

[0031] TPE的数均分子量(以M<sub>n</sub>表示)优选地小于500 000g/mol，更优选地小于400 000g/mol。这是因为过高的M<sub>n</sub>可能对构件的粘合结合不利或对TPE的使用不利。对于最小值，已经观察到低M<sub>n</sub>分子量(小于30 000g/mol)的存在会有利于传感器的粘合结合。这可以通过分子量M<sub>n</sub>分布广泛的TPE获得，或者通过混合具有适合分子量的数种TPE获得。

[0032] TPE弹性体的数均分子量(M<sub>n</sub>)通过尺寸排阻色谱法(SEC)以已知的方式确定。例如，在苯乙烯热塑性弹性体的情况下，预先将样品溶解在浓度为大约1g/l的四氢呋喃中，然后在注入前将溶液过滤通过孔隙率为0.45微米的过滤器。所使用的仪器为WATERS Alliance色谱线。洗脱溶剂为四氢呋喃，流量为0.7ml/min，体系的温度为35℃，分析时间为90min。使用商标名为Styragel的串联的一组四根Waters柱(HMW7、HMW6E和两根HT6E)。聚合物样品溶液的注入体积为100μl。检测器为Waters 2410差示折光器，其附带的使用色谱数据的软件为Waters Millenium系统。计算的平均摩尔质量相对于用聚苯乙烯标样生成的校对曲线。本领域技术人员可以调节所述条件。

[0033] 为了具有弹性体性质和热塑性性质两者，TPE必须由足够不相容(换言之，由于它

们各自的分子量、它们各自的极性或它们各自的T<sub>g</sub>值而不同)的嵌段构成以保持它们本身的弹性体嵌段的性质或热塑性嵌段的性质。

[0034] TPE可以为具有少量嵌段(小于5,通常为2或3)的共聚物,在此情况下这些嵌段优选地具有大于15 000g/mol的高分子量。这些TPE可以例如为包含热塑性嵌段和弹性体嵌段的二嵌段共聚物和具有通过软链段连接的两个硬链段的三嵌段共聚物的混合物。这些混合物可以主要为二嵌段或三嵌段。通常可以具有含量在60%和80%之间的三嵌段。硬链段和软链段可以线性地排列,或以星型或以支化构型排列。通常,这些链段或嵌段中的每一个经常包含最小大于5个,通常大于10个的基本单元(例如对于苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物为苯乙烯单元和丁二烯单元)。

[0035] TPE也可以包含大量的较小嵌段(大于30,通常为50至500),在此情况下这些嵌段优选地具有小分子量,例如,500至5000g/mol;这些TPE随后被称为多嵌段TPE,并且是弹性体嵌段/热塑性嵌段系列。

[0036] 根据第一变体,TPE为线性形式。例如,TPE为二嵌段共聚物(热塑性嵌段/弹性体嵌段)和三嵌段共聚物(热塑性嵌段/弹性体嵌段/热塑性嵌段)的混合物,三嵌段共聚物(热塑性嵌段/弹性体嵌段/热塑性嵌段)亦即中心弹性体嵌段和在弹性体嵌段的两个端部的每一个处的两个末端热塑性嵌段。等同地,多嵌段TPE可以为弹性体嵌段/热塑性嵌段的线性系列。根据该变体的TPE有利于膜的良好粘合。

[0037] 根据本发明的另一变体,本发明要求所使用的TPE是包含至少三个分支的星型支化形式。例如,TPE则可以由包含至少三个分支的星型支化弹性体嵌段和位于弹性体嵌段的分支的每一个的端部处的热塑性嵌段构成。中心弹性体的分支数量可以变化,例如3至12,优选地为3至6。此TPE变体有利于良好的耐温性。

[0038] 根据本发明的另一替代形式,TPE以支化形式或树状高分子形式提供。TPE则可以由支化或树状高分子弹性体嵌段和位于树状高分子弹性体嵌段的分支的端部处的热塑性嵌段构成。

#### [0039] 弹性体嵌段的性质

[0040] 本发明要求的TPE的弹性体嵌段可以为本领域技术人员已知的任何不饱和二烯弹性体。它们通常具有小于25℃,优选地小于10℃,更优选地小于0℃,非常优选地小于-10℃的T<sub>g</sub>。还优选地,TPE的弹性体嵌段的T<sub>g</sub>大于-100℃。

[0041] “二烯”弹性体(或橡胶,此术语可以互换地使用)以已知的方式应理解为至少部分地(即,均聚物或共聚物)由二烯单体单元(具有两个共轭或非共轭碳-碳双键的单体)构成的一种(或多种)弹性体。

[0042] 这些二烯弹性体可分为两类:“不饱和的”或“饱和的”。通常,“基本上不饱和的”旨在意指至少部分地由共轭二烯单体得到的二烯弹性体,所述共轭二烯单体具有大于10%(摩尔%)的不饱和或二烯源(共轭二烯)单元含量;因此二烯弹性体例如丁基橡胶不落入在前述定义中,而可以特别地描述为“饱和的”二烯弹性体(低或非常低摩尔含量的二烯源单元,例如约为4%,始终小于10%)。在可以用于本发明的“不饱和的”二烯弹性体种类中,预期的是不饱和或二烯源(共轭二烯)单元的摩尔含量大于10%的全部二烯弹性体,特别是“高度不饱和的”二烯弹性体,换言之,不饱和或二烯源(共轭二烯)单元的摩尔含量大于50%的二烯弹性体。

- [0043] “能够用于根据本发明的弹性体嵌段中的不饱和二烯弹性体”更特别地旨在意指：
- [0044] (a) 任何共轭二烯单体的均聚物，特别是通过具有4至12个碳原子的共轭二烯单体聚合获得的任何均聚物；以及
- [0045] (b) 通过使一种或多种共轭二烯彼此共聚或者使一种或多种共轭二烯与一种或多种具有8至20个碳原子的乙烯基芳族化合物共聚而获得的任何共聚物。
- [0046] 在(b)类共聚物的情况中，后者包含20重量%至99重量%的二烯单元，以及1重量%至80重量%的乙烯基芳族单元。
- [0047] 如下特别适合作为共轭二烯：1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2,3-二(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>烷基)-1,3-丁二烯(例如2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2,3-二乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-3-乙基-1,3-丁二烯或2-甲基-3-异丙基-1,3-丁二烯)、芳基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯或2,4-己二烯。
- [0048] 例如如下适合作为乙烯基芳族化合物：苯乙烯、邻-,间-或对-甲基苯乙烯、“乙烯基甲苯”商用混合物、对-(叔丁基)苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基均三甲基苯、二乙烯基苯或乙烯基萘。
- [0049] 根据本发明优选的实施方案，TPE的弹性体嵌段总体具有25 000g/mol至350 000g/mol，优选地为35 000g/mol至250 000g/mol的数均分子量(Mn)，从而为TPE赋予了良好的弹性性质和机械强度，这是充足的，且与作为膜附接至轮胎表面的粘合层的用途相容。
- [0050] 弹性体嵌段还可以为包含多个类型的如上限定的乙烯、二烯或苯乙烯单体的嵌段。
- [0051] 弹性体嵌段还可以由数种如上限定的弹性体嵌段组成。
- [0052] 弹性体的微结构通过<sup>1</sup>H NMR分析测定，并在<sup>1</sup>H NMR谱的解析不能够归属和量化全部种类时通过<sup>13</sup>C NMR分析补充。测量使用Bruker 500MHz NMR波谱仪在用于观察质子的500.43MHz和用于观察碳的125.83MHz的频率下进行。
- [0053] 对于不可溶但能够在溶剂中膨胀的混合物或弹性体的测量，使用HRMAS z-grad 4mm探针，可以在质子去偶模式下观察质子和碳。在4000Hz至5000Hz的自旋速度下获得波谱。
- [0054] 对于可溶解的弹性体的测量，使用液体NMR探针，可以在质子去偶模式下观察质子和碳。
- [0055] 不可溶的样品在转子中制备，所述转子填充有能够膨胀的分析物和氘化溶剂，通常为氘化三氯甲烷(CDCl<sub>3</sub>)。所用的溶剂必须始终是氘化的，本领域技术人员可以调节其化学性质。调节所用的材料的量从而获得具有充分灵敏度和解析度的波谱。
- [0056] 可溶的样品在氘化溶剂中溶解(1ml中约25mg的弹性体)，氘化溶剂通常为氘化三氯甲烷(CDCl<sub>3</sub>)。所用的溶剂或溶剂共混物必须始终是氘化的，本领域技术人员可以调节其化学性质。
- [0057] 在如下两种情况中(可溶样品或膨胀样品)：
- [0058] 对于质子NMR，使用简单30°脉冲序列。调节波谱窗口以观察属于经分析的分子的共振线。调节累计数从而获得足够用于每个单元的量化的信号噪音比。调整每个脉冲之间的循环周期以获得定量测量。
- [0059] 对于碳NMR，使用简单30°脉冲序列，其中仅在获取过程中进行质子去偶以避免“核

奥弗豪泽”效应 (NOE) 并保持定量。调节波谱窗口以观察属于经分析的分子的所有共振线。调节累计数从而获得足够用于每个单元的量化的信号噪音比。调整每个脉冲之间的循环周期以获得定量测量。

[0060] 在25℃下进行测量。

[0061] 热塑性嵌段的性质

[0062] 对于热塑性嵌段的定义,使用硬的热塑性嵌段的玻璃化转变温度(Tg)的特性。该特性是本领域技术人员已知的。特别地,可以选择工业处理(变形)温度。在非晶态聚合物(或聚合物嵌段)的情况中,选择处理温度使其显著大于热塑性嵌段的Tg。在半结晶聚合物(或聚合物嵌段)的特定情况中,则可以观察到熔点大于玻璃化转变温度。在此情况中,反而是熔点(M.p.)使得可以选择所考虑的聚合物(或聚合物嵌段)的处理温度。因此,后来,当参考“Tg(或M.p.,如果适当的话)”时,将必须考虑其作为用于选择处理温度的温度。

[0063] 还可以考虑TPE的软化点。此软化点接近于处理温度。为了确定它,可以例如使样品经受固定压缩应力,将样品放置在烘箱中使其可以通过给定的动力学进行从室温至约为最大固化温度(例如:180℃)的给定温度的温度斜坡,在此期间记录样品的形变。结果是以样品形变随着温度变化的曲线形式;对于厚度减小10%的材料通常考虑软化点。

[0064] 对于本发明的要求,TPE弹性体包含优选地具有大于或等于60℃的Tg(或M.p.,如果适当的话)且由聚合的单体形成的一种或多种热塑性嵌段。优选地,此热塑性嵌段具有在60℃至250℃的范围内变化的Tg(或M.p.,如果适当的话)。优选地,此热塑性嵌段的Tg(或M.p.,如果适当的话)优选地为80℃至200℃,更优选地为100℃至180℃。

[0065] 热塑性嵌段相对于实施本发明所限定的TPE的比例一方面通过所述共聚物必须显示的热塑性性质确定。Tg(或M.p.,如果适当的话)大于或等于60℃的热塑性嵌段优选地以足以保持根据本发明的弹性体的热塑性性质的比例存在。Tg(或M.p.,如果适当的话)大于或等于60℃的热塑性嵌段在TPE中的最小含量可以随着共聚物的使用条件而改变。另一方面,TPE在制备轮胎过程中变形的能力还可以有助于确定Tg(或M.p.,如果适当的话)大于或等于60℃的热塑性嵌段的比例。

[0066] Tg(或M.p.,如果适当的话)大于或等于60℃的热塑性嵌段可以由经聚合的各种性质的单体形成;它们可以特别地形成如下嵌段或其混合物:

[0067] -聚烯烃(聚乙烯、聚丙烯);

[0068] -聚氨酯;

[0069] -聚酰胺;

[0070] -聚酯;

[0071] -聚缩醛;

[0072] -聚醚(聚环氧乙烷、聚苯醚);

[0073] -聚苯硫醚;

[0074] -多氟化合物(FEP、PFA、ETFE);

[0075] -聚苯乙烯(如下详细描述);

[0076] -聚碳酸酯;

[0077] -聚砜;

[0078] -聚甲基丙烯酸甲酯;



[0079] -聚醚酰亚胺;

[0080] -热塑性共聚物,例如丙烯腈/丁二烯/苯乙烯 (ABS) 共聚物。

[0081] Tg (或M.p.,如果适当的话) 大于或等于60℃的热塑性嵌段还可以由选自如下化合物及其混合物的单体获得:

[0082] -茚烯:本领域技术人员可以参考例如Z.Fodor和J.P.Kennedy的文章,Polymer Bulletin,1992,29 (6) ,697-705;

[0083] -茚及其衍生物,例如2-甲基茚、3-甲基茚、4-甲基茚、二甲基茚、2-苯茚、3-苯茚和4-苯茚;本领域技术人员可以例如参考发明人为Kennedy、Puskas、Kaszas和Hager的专利文献US 4 946 899,和J.E.Puskas、G.Kaszas、J.P.Kennedy和W.G.Hager的文献,Journal of Polymer Science,Part A:Polymer Chemistry (1992) ,30,41,以及J.P.Kennedy、N.Meguriya和B.Keszler的文献,Macromolecules (1991) ,24 (25) ,6572-6577。

[0084] -异戊二烯,其接着导致根据分子内过程而形成一定数量的反式-1,4-聚异戊二烯单元和环化单元;本领域技术人员可以例如参考G.Kaszas、J.E.Puskas和J.P.Kennedy的文献,Applied Polymer Science (1990) ,39 (1) ,119-144,以及J.E.Puskas、G.Kaszas和J.P.Kennedy的文献,Macromolecular Science,Chemistry A28 (1991) ,65-80。

[0085] 聚苯乙烯由苯乙烯单体获得。苯乙烯单体应理解为在本说明书中意指包含非取代或取代的苯乙烯的任何单体;在取代的苯乙烯中可以提及例如:甲基苯乙烯 (例如,邻-甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯或对-甲基苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、 $\alpha$ ,2-二甲基苯乙烯、 $\alpha$ ,4-二甲基苯乙烯或二苯基乙烯)、对-(叔丁基) 苯乙烯、氯苯乙烯 (例如,邻-氯苯乙烯、间-氯苯乙烯、对-氯苯乙烯、2,4-二氯苯乙烯、2,6-二氯苯乙烯或2,4,6-三氯苯乙烯)、溴苯乙烯 (例如,邻-溴苯乙烯、间-溴苯乙烯、对-溴苯乙烯、2,4-二溴苯乙烯、2,6-二溴苯乙烯或2,4,6-三溴苯乙烯)、氟苯乙烯 (例如,邻-氟苯乙烯、间-氟苯乙烯、对-氟苯乙烯、2,4-二氟苯乙烯、2,6-二氟苯乙烯或2,4,6-三氟苯乙烯) 或对-羟基苯乙烯。

[0086] 根据本发明一优选的实施方案,在TPE弹性体中的苯乙烯的重量含量在5%至50%之间。在指出的最小值以下,存在弹性体的热塑性性质大大减少的风险,而在推荐的最大值以上,可以影响粘合层的弹性。出于这些理由,苯乙烯含量更优选在10%和40%之间。

[0087] 根据本发明的替代形式,如上限定的经聚合的单体可以与至少一种其他单体共聚,从而形成具有如上限定的Tg (或M.p.,如果适当的话) 的热塑性嵌段。

[0088] 作为说明,能够与经聚合的单体共聚的此其他单体可以选自二烯单体,更特别地为具有4至14个碳原子的共轭二烯单体,和具有8至20个碳原子的乙烯基芳族型的单体,如在关于弹性体嵌段部分中所限定。

[0089] 根据本发明,TPE的热塑性嵌段总体具有范围为5000g/mol至150 000g/mol的数均分子量("Mn"),从而为TPE赋予了良好的弹性性质和机械强度,这是充足的,且与作为膜附接至轮胎表面的粘合层的用途相容。

[0090] 热塑性嵌段还可以由数种如上限定的热塑性嵌段组成。

[0091] TPE实例

[0092] 根据本发明的轮胎的粘合层的TPE是共聚物,其弹性体部分是不饱和的,并包含二烯嵌段和有利的苯乙烯嵌段,这些二烯嵌段特别地为异戊二烯或丁二烯嵌段。更优选地,此TPE弹性体是选自包含线性或星型支化的二嵌段或三嵌段共聚物的如下基团:苯乙烯/丁二

烯(SB)、苯乙烯/异戊二烯(SI)、苯乙烯/丁二烯/异戊二烯(SBI)、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)和这些共聚物的混合物。

[0093] 又例如,TPE是线性或星型支化的共聚物,其弹性体部分包含饱和部分和不饱和部分,例如苯乙烯/丁二烯/丁烯(SBB)、苯乙烯/丁二烯/丁烯/苯乙烯(SBBS)或这些共聚物的混合物。

[0094] 以商购可得的TPE弹性体的实例而言,可以提及由Kuraray以名称Hybrar 5125或由Kraton以名称D1161销售的SIS型弹性体,或由Polimeri Europa以名称Europrene SOLT 166销售的线性SBS型弹性体或由Kraton以名称D1184销售的星型支化的SBS型弹性体。还可以提及由Dexco Polymers以Vector名称(例如Vector 4114或Vector 8508)销售的弹性体。

[0095] 保护薄膜

[0096] 保护薄膜必须为柔性、耐加热薄膜,其还必须具有对于粘合层有限的粘合,从而可以从粘合层去除。薄膜从粘合层的剥离力优选地在20℃为小于1N/mm。

[0097] 此薄膜在组装轮胎的操作和其在模具中硫化的过程中可以保护粘合层的表面。

[0098] 其可以特别地为热塑性薄膜。此热塑性薄膜有利地选自聚酯、聚酰胺和包含至少一种含氟聚合物的薄膜。本领域技术人员将知晓如何选择其厚度以获得其柔性和机械强度之间的最佳的折中。此厚度有利地在10和300μm之间。

[0099] 保护薄膜的性质可以与粘合层的TPE的性质不相容,从而获得适当的有限的粘合。

[0100] 在优选的用途中,去除此薄膜后立即将构件放置在轮胎的表面上,从而避免粘合层的表面的任何污垢。因此薄膜具有在轮胎的运输和储存的所有阶段过程中保护粘合层的优点。

[0101] 优选地,保护薄膜的Tg(或M.p.,如果适当的话)大于轮胎表面的容纳区域的橡胶混合物的固化温度。200℃的温度使得薄膜能够经受客运车辆轮胎的常用硫化温度。

[0102] 作为聚酯薄膜的实例,可以使用厚度在0.03和0.2mm之间的以商标名Mylar销售的薄膜。这种聚酯薄膜具有大于230℃的熔点。

[0103] 氟化乙烯/丙烯共聚物(FEP)可以选择作为含氟聚合物。有利地,薄膜包括四氟乙烯(TFE)和六氟丙烯(HFP)的共聚物。

[0104] 这些聚合物具有显著的抗粘连性质。

[0105] 合适的薄膜的一个实例是来自法国Aerovac Systèmes的A5000薄膜。该薄膜包含氟化乙烯/丙烯共聚物或FEP。该薄膜具有大约204℃的最大使用温度和大于300%的断裂伸长。其厚度为25μm。这些特征使其在轮胎的内橡胶表面上放置的容纳区域的具体情况中能够直接放置在充气轮胎的成型鼓上。

[0106] 下表给出了适用于本发明的薄膜的实例。

[0107]

| 名称                   | 供应商             | 类型     | 厚度            | T <sub>最大</sub> | 伸长      |
|----------------------|-----------------|--------|---------------|-----------------|---------|
| A5000                | Aerovac         | FEP    | 25 μm         | 260°C           | > 300%  |
| A6000                | Aerovac         | ETFE   | 12、15 和 20 μm | 230°C           | > 200%  |
| MR Film              | Aerovac         | PTFE   | 25 μm         | 315°C           | > 550 % |
| FEP100               | Dupont          | FEP    | 25 μm         | 260°C           | > 300%  |
| FEP100               | Dupont          | FEP    | 12.5 μm       | 260°C           | > 300%  |
| Norton FEP<br>0.001  | Saint<br>Gobain | FEP    | 25 μm         | 260°C           | > 300%  |
| Norton FEP<br>0.0005 | Saint<br>Gobain | FEP    | 12.5 μm       | 260°C           | > 300%  |
| Capran 526           | Aerovac         | PA 6.6 | 50 μm         | 232°C           | 300%    |
| Capran 75            | Aerovac         | PA 6   | 22 μm         |                 | 375%    |
| Dartek C917          | Dupont          | PA 6.6 | 25 μm         |                 |         |
| A2500                | Aerovac         | PMP    | 30 μm         | 200°C           | > 250%  |

[0108] 保护薄膜使其可以从与充气轮胎的成型鼓到与硫化模具的固化膜的任何接触中分离粘合层。保护薄膜相对于粘合层的不相容性质使其能够在硫化之后从充气轮胎的内表面去除。此保护薄膜的去除使得粘合层恢复其全部性质。保护薄膜可以无撕裂地被移除。

[0109] 轮胎的粘合层的组合物

[0110] 根据本发明的轮胎的粘合层具有包含嵌段热塑性弹性体 (TPE) 的基本特征。

[0111] 术语“一”或“一个”必须理解为“至少一个”，亦即，一个或多个嵌段热塑性弹性体。举例而言，有利的是使用TPE的混合物(其一者具有适合于良好耐温性的数均分子量Mn)，以及促进轮胎的粘合层和构件的附接层之间的良好的粘合结合的具有低分子量Mn的TPE。

[0112] 仅一种或多种TPE弹性体可以形成轮胎的粘合层组合物。

[0113] 粘合层的组合物可以包含少量的常用的二烯弹性体，如SBR、聚丁二烯或天然或合成聚异戊二烯。非常优选地，在组合物中二烯弹性体的含量小于20重量份/100份组合物的弹性体(phr)。当然，组合物的一种或多种TPE被考虑在组合物的弹性体中。

[0114] 此外，根据本发明的优选的实施方案，粘合层的组合物还可以包含作为增塑剂的增量油(或增塑油)，其功能是特别地通过降低模量并增加增粘力来促进粘合层和构件的附接层的接合。

[0115] 可以使用具有较差极性并能够增量或增塑弹性体，特别是热塑性弹性体的任何增量油。在室温(23°C)，这些油(或多或少地为粘性的)为液体(换言之，作为提醒，具有最终呈现它们的容器的形状的能力的物质)，这特别地与天然为固体的树脂或橡胶相反。

[0116] 优选地，增量油选自聚烯烃油(即由单烯烃或二烯烃的烯烃聚合得到的油)、石蜡油、环烷油(低或高粘性的)、芳族油、矿物油和这些油的混合物。本领域技术人员将知晓如何根据粘合层的具体使用条件调节增量油的性质和量。

[0117] 优选使用液体异戊二烯橡胶(LIR)型的油。举例而言，由Kuraray销售的分别具有

30 000和50 000g/mol数均分子量的LIR 30和LIR 50。

[0118] 此外,粘合层的组合物可以包含本领域技术人员已知的通常存在于基于嵌段热塑性弹性体的组合物中的各种添加剂。例如提及增强填料(如炭黑或二氧化硅),非增强填料或惰性填料或原纤维填料、可以有利地用于对组合物着色的着色剂、除了上述增量油之外的增塑剂、增粘树脂、保护剂(如抗氧化剂或抗臭氧剂)、紫外线稳定剂、各种加工助剂或其他稳定剂或能够促进粘合至充气物体的结构的剩余部分的促进剂。

[0119] 为了调节软化点并且调节粘合层或附接层的必要粘合水平,可以特别有利地使用增粘树脂。

[0120] 构件的附接层的组合物

[0121] 构件的附接层的组合物包含这样选择的一种或多种嵌段热塑性弹性体,其使得粘合力,亦即在剥离测试中在60℃下分离粘合层和附接层两个层所必须的力大于2N/mm。

[0122] 根据优选的实施方案,附接层和粘合层的TPE的热塑性嵌段与轮胎的粘合层的组合物的一种或多种嵌段热塑性弹性体的热塑性嵌段相容(亦即由于其重量、其极性或其Tg值而相似)。

[0123] 构件的附接层的一种或多种TPE可以包含不饱和弹性体嵌段,如轮胎的粘合层的那种或那些。然而,其还可以包含如上所述的不饱和弹性体嵌段。

[0124] 根据优选的实施方案,构件的附接层的组合物的一种或多种嵌段热塑性弹性体的热塑性嵌段与轮胎的粘合层的组合物的一种或多种TPE的热塑性嵌段相同。

[0125] 根据非常优选的实施方案,附接层和粘合层的占主要的TPE相同。

[0126] 构件的附接层的组合物还可以包含少量的饱和或不饱和的二烯弹性体、如上所述的油或各种添加剂。

## 附图说明

[0127] 现在借助于以非限制性地显示的附图说明本发明的补充要素,其中:

[0128] -图1高度示意性地表示(未真实地按照具体比例)根据本发明的一个实施例的轮胎的径向截面;

[0129] -图2显示在径向横截面中根据本发明的一个实施例的轮胎胎坯;

[0130] -图3显示具有附接层的构件;以及

[0131] -图4显示附接至轮胎表面的构件。

## 具体实施方式

[0132] 图1示意性地显示根据本发明的一个实施例,在给定容纳区域13引入具有保护薄膜的粘合层的充气轮胎或轮胎的径向截面。

[0133] 该轮胎1包括由胎冠加强件或带束6增强的胎冠2、两个侧壁3和两个胎圈4,这些胎圈4中的每一个由胎圈线5增强。胎冠增强件6在径向外侧上被橡胶胎面9覆盖。胎体增强件7围绕各胎圈4中的两根胎圈线5卷绕,该增强件7的卷边8例如朝向轮胎1的外侧设置。胎体增强件7以本身已知的方式由至少一个帘布层组成,所述帘布层由“径向”帘线例如纺织帘线或金属帘线增强,亦即这些帘线实质上彼此平行设置,并由一个胎圈延伸至另一胎圈,从而与圆周中平面(垂直于轮胎旋转轴线的平面,其位于两个胎圈4的中间距离处,并经过胎冠

增强件6的中央)形成80°至90°之间的角度。气密层10在相对于胎体增强件7的径向内侧上自一个胎圈延伸至另一胎圈。

[0134] 轮胎1使其内壁在给定的容纳区域13中包括粘合层11。粘合层11在径向内部由保护薄膜12覆盖。粘合层的厚度优选地在0.1和4mm之间,非常优选地在0.2和2mm之间。本领域技术人员将知晓如何根据构件的性质、几何形状和重量以及构件的附接层的厚度调整该厚度。

[0135] 容纳区域的表面和由此的粘合层11的表面必须充分地得到构件的坚固附接;本领域技术人员将知晓如何根据待附接的构件的尺寸和重量调节粘合层的尺寸。

[0136] 粘合层11由占主要的Kraton的D1161级的苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯SIS三嵌段共聚物构成。

[0137] 可拆卸的保护薄膜12是热塑性薄膜,举例而言,其包含含氟聚合物。热塑性薄膜可延展,具有低刚性,并具有塑性行为。此薄膜必须具有大于充气轮胎的硫化温度的T<sub>g</sub>(或者M.p.,如果适当的话)。合适的薄膜的一个实例是来自法国Aerovac Systèmes的A5000薄膜。该薄膜包含氟化乙烯/丙烯共聚物或FEP。该薄膜具有大约204℃的最大使用温度和大于300%的断裂伸长。其厚度为25μm。这些性质使其能够在本发明的示例性实施方案中直接放置或置于充气轮胎的成型鼓上。

[0138] 如图2中所示,保护薄膜12延伸超过粘合层的容纳区域。延伸必须大于2mm以确保此粘合层在轮胎的硫化过程中不变得污染。

[0139] 可拆卸的保护薄膜12使得可以将粘合层与轮胎的成型鼓到与硫化模具的固化膜的任何接触分离开来。该保护薄膜的特殊性质使其能够在硫化之后从轮胎的内表面移除。此保护薄膜的去除使得粘合层的表面恢复其全部性质。保护薄膜12可以无撕裂地被移除。

[0140] 图1的充气轮胎可以通过使用成型鼓和制造充气轮胎中常用的其他技术将粘合层结合至未硫化的轮胎胎坯1而制造,如图2中所示。更特别地,首先将径向最内设置的可拆卸的保护薄层12施加至成型鼓15。然后施用粘合层11。然后连续地施用充气轮胎的所有其它常用组件。

[0141] 在成型后,将胎冠帘布层和胎面施用至轮胎胎坯。将以此方式完成的胎坯放置在固化模具中并硫化。在硫化过程中,保护薄膜保护模具的固化膜,使其不与粘合层有任何接触。

[0142] 从固化模具去除时,保护薄膜12仍附接至粘合层11。

[0143] 在从轮胎的硫化模具中去除时,可以容易地去除保护薄膜12。优选地,还可以原地保持此保护薄膜直至构件被附接。

[0144] 在轮胎胎坯成型后且在将其引入硫化模具之前还可以将保护薄膜和粘合层施用至轮胎表面上所选定的容纳区域。

[0145] 图3示意地显示包括外胎22和附接层24的构件20。附接层24的材料基于嵌段热塑性弹性体,其硬热塑性嵌段具有与轮胎的粘合层的一种或多种TPE的硬嵌段相同的性质。附接层优选地基于与粘合层相同的TPE。粘合层和附接层由占主要的基于苯乙烯和异戊二烯(SIS)的三嵌段TPE构成。附接层的厚度优选地在0.5和4mm之间,非常优选地在2和3mm之间。本领域技术人员将知晓如何根据粘合层的厚度和构件的尺寸和重量调节附接层的厚度。

[0146] 图4显示图1的轮胎和在内部橡胶上附接至其内表面的构件20的组件。

[0147] 构件20容易且快速地固定至轮胎的表面：

[0148] -去除轮胎1的粘合层11的全部或部分的保护薄膜12；

[0149] -轮胎的粘合层11和构件的附接层24加热至大于这些嵌段热塑性弹性体的T<sub>g</sub> (或者M.p.,如果适当的话) 的温度；此加热可以通过任何手段 (热鼓风、红外辐射等) 进行；粘合层和附接层这两个层的表面区域则高于他们的处理温度并因此软化。

[0150] -附接层和粘合层通过施加接触压力而得以接触；此接触使得两个层由于与温度相关的高的分子活动性而相互渗透；以及

[0151] -保持接触直至粘合层和附接层这两个层冷却至TPE的T<sub>g</sub> (或者M.p.,如果适当的话) 值以下。

[0152] 接触压力优选地大于0.05巴。本领域技术人员将知晓如何根据所用的附接层和粘合层而调节接触压力。

[0153] 冷却一经实现,构件就坚固地附接至轮胎的表面。

[0154] 在所示的实施例中,构件附接至轮胎的内表面,还可以将其放置在轮胎的外表面,例如在轮胎胎侧上。

[0155] 测试

[0156] 手动剥离测试

[0157] 进行粘合测试 (剥离测试),以测试粘合层在固化后粘合至二烯弹性体层的能力,更精确地,粘合至基于丁基橡胶 (异丁烯和异戊二烯的共聚物) 的用于内部轮胎橡胶 (轮胎内衬) 的常用橡胶组合物的能力,所述常用橡胶组合物还包含常用添加剂 (填料、硫、促进剂、ZnO、硬脂酸、抗氧化剂)。当然,此测试可以适应于构件必须放置在轮胎胎侧上的情况；在此情况中,为了生产测试试样,将使用橡胶胎侧混合物的层替代常用的内部橡胶的层。

[0158] 剥离测试试样 (对于180°类型的剥离) 的制备方式如下：一方面将客运车辆胎体帘布层型的织物和粘合SIS层 (1.5mm) 堆叠,另一方面将相同的织物和常用内部橡胶 (1.2mm) 的层或粘合SIS层堆叠。每个部分在包含压盘的压机中在180℃单独制备15分钟。

[0159] 然后通过将SIS表面和内部橡胶表面在180℃和0.1巴的压力下相接触1分钟而使这两个部分组装。在粘合层的端部处在两个压延的织物之间插入初期裂缝。

[0160] 使用切割机切掉宽度为30mm的条。随后将初期裂缝的两侧放置在商标名为 **Instron<sup>®</sup>** 的拉伸测试设备的钳口中。测试在室温下进行,并以100mm/min的牵拉速度进行。记录拉伸应力,拉伸应力通过测试试样的宽度加以标准化。获得每单位宽度的强度 (以N/mm计) 与拉伸测试机的可移动横梁位移 (在0和200mm之间) 的曲线。所选择的粘合值对应于测试试样失效的开始,并由此对应于此曲线的最大值。

[0161] 实例：C-1是常用的内部橡胶组合物；C-2是根据本发明的粘合层；C-3是根据本发明的附接层。

[0162] 表1

[0163]

| 组合物       | C-1 | C-2 | C-3 |
|-----------|-----|-----|-----|
| 丁基弹性体 (1) | 100 |     |     |
| 炭黑 (N772) | 50  |     |     |
| 氧化锌       | 1.5 |     |     |

|                  |     |     |     |
|------------------|-----|-----|-----|
| 硬脂酸              | 1.5 |     |     |
| 次磺酰胺 (2)         | 1.2 |     |     |
| 硫                | 1.5 |     |     |
| Kraton D1161 SIS |     | 100 | 100 |

[0164] (1) 由Exxon Chemical Co.出售的溴化聚异丁烯Bromobutyl 2222;

[0165] (2) N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺 (来自Flexsys的Santocure CBS)。

[0166] 测试结果

[0167] 所得的C-2在C-3上的粘合的值是C-2在C-1上的粘合的值的13倍。

[0168] 表2

[0169]

|             |          |          |
|-------------|----------|----------|
| 在表面之间的粘合的评价 | C-2在C-1上 | C-2在C-3上 |
| 粘合值 (N/mm)  | 0.3      | 4        |

[0170] 因此本发明能够实现构件对轮胎表面的快速且可逆的附接,而没有与接触表面的制备相关的缺陷。

[0171] 此附接是可逆的,亦即粘合层和附接层两个层可以通过在其硬嵌段的T<sub>g</sub> (或M.p., 如果适当的话) 值以上加热然后通过工具而拆开。以此方式揭露的粘合层则可以再次用于粘合地结合相同的构件或另一构件。

[0172] 所获得的粘合结合方案是环境友好的,且不使用不可逆的化学交联。

[0173] 最后,由于后硫化附接,此附接方法提供了在膜的几何形状和功能方面的高度自由。

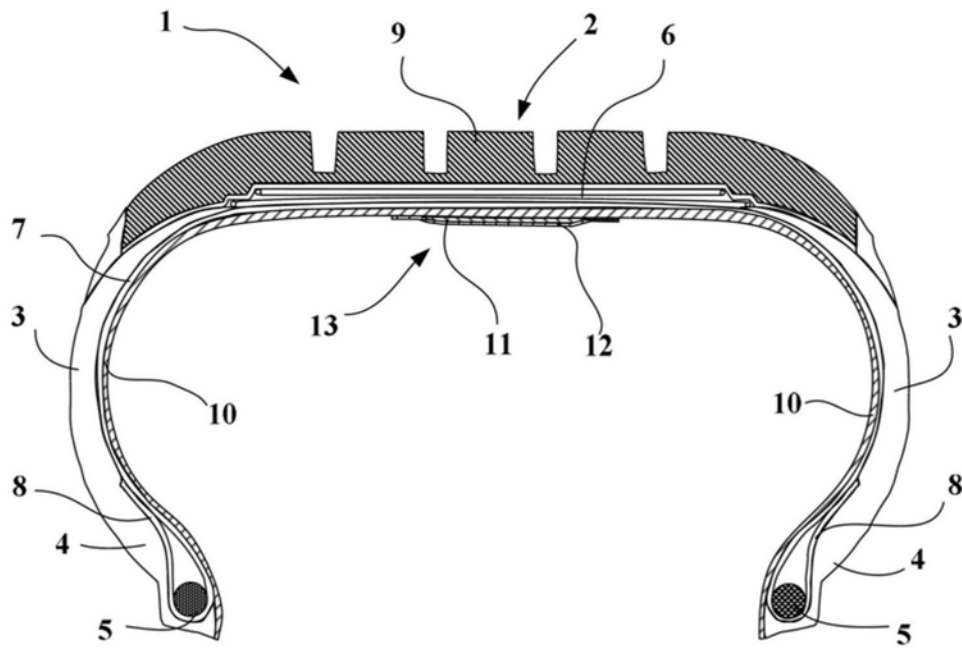


图1

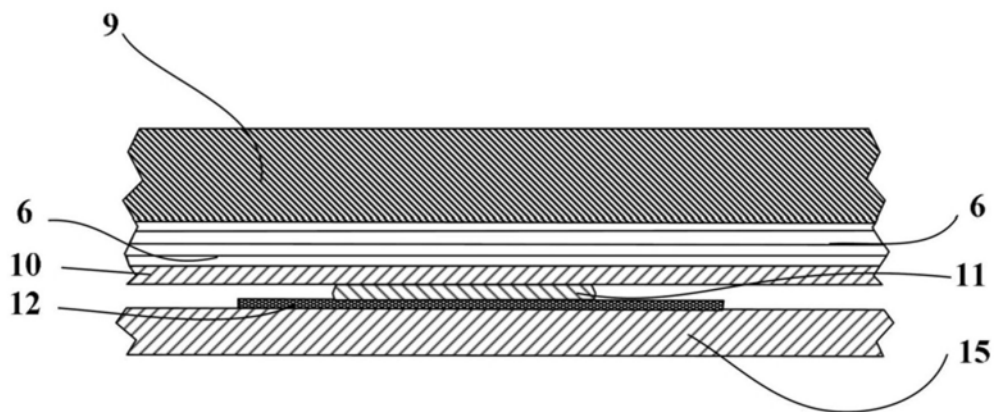


图2

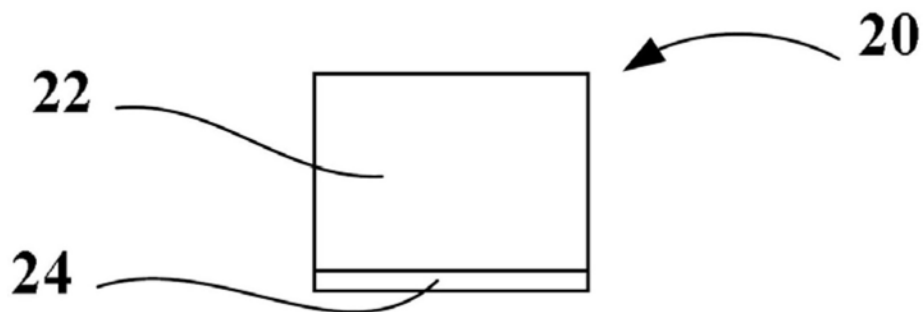


图3



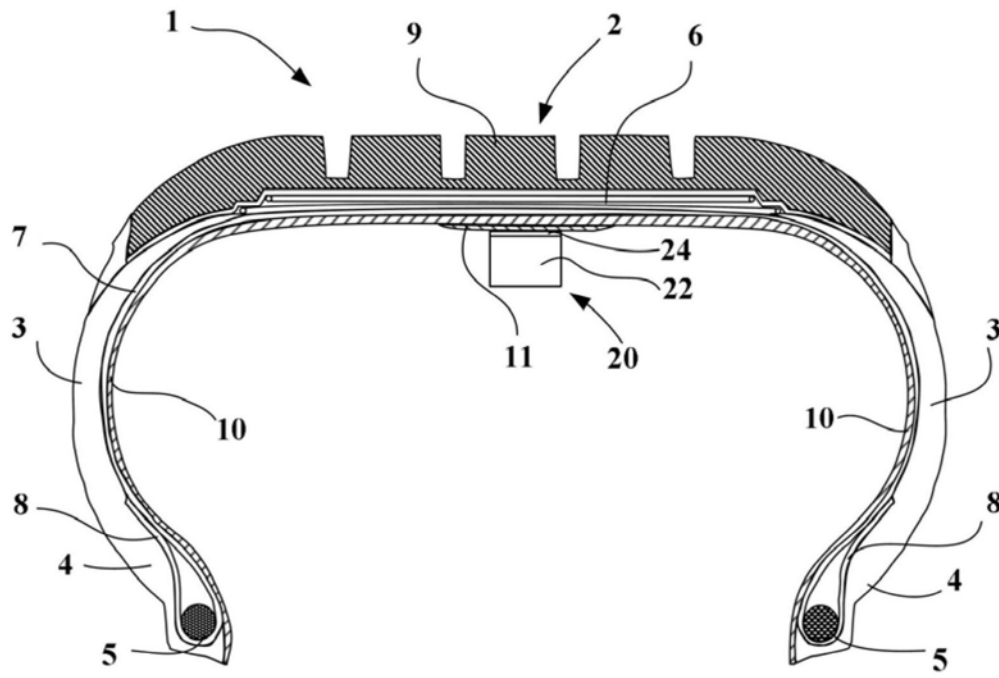


图4