



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105026176 B

(45)授权公告日 2017.03.15

(21)申请号 201480011514.5

专利权人 米其林研究和技术股份有限公司

(22)申请日 2014.02.27

(72)发明人 M·格里韦尔丁格 C·戈捷

(65)同一申请的已公布的文献号

A·特里盖尔

申请公布号 CN 105026176 A

(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

(43)申请公布日 2015.11.04

代理人 程伟 唐瑞庭

(30)优先权数据

1351936 2013.03.05 FR

1352559 2013.03.22 FR

(51)Int.Cl.

B60C 1/00(2006.01)

B32B 25/08(2006.01)

B32B 25/14(2006.01)

B60C 5/14(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.08.31

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/053800 2014.02.27

(56)对比文件

CN 102239048 A, 2011.11.09,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/135430 FR 2014.09.12

审查员 窦宏伟

(73)专利权人 米其林集团总公司

地址 法国克莱蒙-费朗

权利要求书2页 说明书19页

(54)发明名称

用于轮胎的弹性体层压物

(57)摘要

一种用于轮胎的密封的弹性体层压物,所述层压物包括至少两个重叠的弹性体层:第一层,其由组合物构成,该组合物由至少一种聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段热塑性弹性体和增塑体系制得,聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段热塑性弹性体的含量在大于50至100phr(重量份/100重量份弹性体)的范围内,所述增塑体系包含1至40phr的增塑油和1至40phr的烃类树脂,增塑剂的总含量在2至70phr的范围内;第二层,其由组合物构成,该组合物由至少一种二烯弹性体和至少一种苯乙烯类热塑性弹性体(TPS)制得,所述二烯弹性体的含量在大于50至95phr的范围内,所述苯乙烯类热塑性弹性体的含量在5至小于50phr的范围内。

1. 用于轮胎的气密弹性体层压物,所述层压物包括至少两个重叠的弹性体层:

o 第一层,其由这样组合物构成,所述组合物基于至少一种具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体并基于增塑体系,具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的含量在大于50至100phr(重量份/100份弹性体的重量份)的范围内,所述增塑体系包含1至40phr的增塑油和1至40phr的烃类树脂,增塑剂的总含量在2至70phr的范围内;

o 第二层,其由这样的组合物构成,该组合物基于至少一种二烯弹性体并基于至少一种热塑性苯乙烯弹性体(TPS),二烯弹性体的含量在大于50至95phr的范围内,热塑性苯乙烯弹性体的含量在5至小于50phr的范围内。

2. 根据权利要求1所述的层压物,其中第一层的具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的共聚物是苯乙烯/异丁烯/苯乙烯(SIBS)共聚物。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的层压物,其中在第一层的组合物中具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的含量在70至100phr的范围内。

4. 根据权利要求3所述的层压物,其中在第一层的组合物中具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的含量在80至100phr的范围内。

5. 根据权利要求4所述的层压物,其中热塑性弹性体是第一层中仅有的弹性体。

6. 根据权利要求1或2所述的层压物,其中第一层的增塑体系包含2至30phr的增塑油。

7. 根据权利要求1或2所述的层压物,其中第一层的增塑油选自聚烯烃油、石蜡油、环烷油、芳族油、矿物油和这些油的混合物。

8. 根据权利要求7所述的层压物,其中第一层的增塑油为聚丁烯油。

9. 根据权利要求1或2所述的层压物,其中第一层的增塑体系包含2至30phr的烃类树脂。

10. 根据权利要求1或2所述的层压物,其中第一层的烃类树脂选自环戊二烯或二环戊二烯的均聚物或共聚物树脂、萘烯均聚物或共聚物树脂、萘烯/酚均聚物或共聚物树脂、C₅馏分均聚物或共聚物树脂、C₉馏分均聚物或共聚物树脂、 α -甲基苯乙烯均聚物或共聚物树脂,和这些树脂的混合物。

11. 根据权利要求10所述的层压物,其中第一层的烃类树脂选自两种不同的乙烯基芳族单体的共聚物树脂、(D)CPD/乙烯基芳族、(D)CPD/萘烯共聚物树脂、(D)CPD/C₅馏分共聚物树脂、(D)CPD/C₅馏分共聚物树脂、(D)CPD/C₉馏分共聚物树脂、萘烯/乙烯基芳族共聚物树脂、萘烯/酚共聚物树脂、C₅馏分/乙烯基芳族共聚物树脂,和这些树脂的混合物。

12. 根据权利要求11所述的层压物,其中第一层的烃类树脂选自(D)CPD均聚物树脂、(D)CPD/苯乙烯共聚物树脂、聚异丁烯树脂、异丁烯/苯乙烯共聚物树脂、异丁烯/D(CPD)共聚物树脂、C₅馏分/苯乙烯共聚物树脂、C₅馏分/C₉馏分共聚物树脂、苯乙烯/ α -甲基苯乙烯共聚物树脂,和这些树脂的混合物。

13. 根据权利要求12所述的层压物,其中第一层的烃类树脂为苯乙烯/ α -甲基苯乙烯共聚物树脂。

14. 根据权利要求1或2所述的层压物,其中增塑剂的总含量在5至45phr的范围内。

15. 根据权利要求1或2所述的层压物,其中增塑剂的总含量在10至35phr的范围内。

16. 根据权利要求1或2所述的层压物,其中第一层额外地包含板状填料。

17. 根据权利要求1或2所述的层压物,其中第一层不包含交联体系。

18. 根据权利要求1或2所述的层压物,其中第二层的热塑性苯乙烯弹性体(TPS)的弹性体嵌段选自玻璃化转变温度小于25℃的弹性体。

19. 根据权利要求1或2所述的层压物,其中第二层的热塑性苯乙烯弹性体(TPS)的弹性体嵌段选自乙烯弹性体、二烯弹性体和它们的混合物。

20. 根据权利要求1或2所述的层压物,其中第二层的热塑性苯乙烯弹性体(TPS)的弹性体嵌段选自乙烯弹性体。

21. 根据权利要求1或2所述的层压物,其中第二层的热塑性苯乙烯弹性体(TPS)的弹性体嵌段选自二烯弹性体。

22. 根据权利要求1或2所述的层压物,其中第二层的热塑性苯乙烯弹性体(TPS)包含5重量%至50重量%之间的苯乙烯。

23. 根据权利要求1或2所述的层压物,其中第二层的热塑性苯乙烯弹性体(TPS)选自苯乙烯/乙烯/丁烯(SEB)、苯乙烯/乙烯/丙烯(SEP)、苯乙烯/乙烯/乙炔/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/乙炔/丙烯/苯乙烯(SEEPS)、苯乙烯/异丁烯(SIB)、苯乙烯/异丁烯/苯乙烯(SIBS)、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)、苯乙烯/丁二烯/丁烯(SBB)和苯乙烯/丁二烯/丁烯/苯乙烯(SBBS)共聚物热塑性弹性体,和这些共聚物的混合物。

24. 根据权利要求1或2所述的层压物,其中在第二层的组合物中热塑性苯乙烯弹性体(TPS)的含量在5至45phr的范围内。

25. 根据权利要求24所述的层压物,其中在第二层的组合物中热塑性苯乙烯弹性体(TPS)的含量在10至40phr的范围内。

26. 根据权利要求1或2所述的层压物,其中第二层的二烯弹性体选自基本上不饱和的二烯弹性体和这些弹性体的混合物。

27. 根据权利要求26所述的层压物,其中第二层的二烯弹性体选自通过具有4至12个碳原子的共轭二烯单体的聚合获得的均聚物、通过一种或多种共轭二烯相互共聚或者通过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获得的共聚物,以及上述这些的混合物。

28. 根据权利要求27所述的层压物,其中第二层的二烯弹性体选自聚丁二烯、合成聚异戊二烯、天然橡胶、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物。

29. 根据权利要求1或2所述的层压物,其中第二层包含增强填料。

30. 根据权利要求29所述的层压物,其中第二层的增强填料为炭黑和/或二氧化硅。

31. 根据权利要求30所述的层压物,其中第二层的主要增强填料为炭黑。

32. 一种轮胎,其包含根据前述权利要求中任一项所述的层压物。

33. 根据权利要求1至31中任一项所述的层压物在充气物体中的用途。

用于轮胎的弹性体层压物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于轮胎的包含气密组合物的层压物,在其弹性体层中的一层中的弹性体主要为具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体。

背景技术

[0002] 在常规轮胎中,各种弹性体层由二烯弹性体组合物组成,所述弹性体层通过在所述弹性体的交联过程中产生的键合来相互粘合。因此这些层在固化(或交联)前必须结合从而使它们粘合。

[0003] 目前对于轮胎制造商有利的是使用包含具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体主要作为弹性体的气密弹性体层,从而受益于这些弹性体的性质,特别是气密性、滚动阻力的减小和可加工性。

[0004] 使用具有弹性体主要是热塑性苯乙烯弹性体(TPS),特别是具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的共聚物的这些层的困难之处在于,在固化所得层压物之前或固化与具有主要为具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的共聚物的弹性体的层相邻的层之后,将它们粘合至相邻的常规组合物的二烯层。

[0005] 为了改进此粘合,申请人公司先前描述了包含层的用于轮胎的层压物,所述层的弹性体主要为具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体,例如在文献W02010/063427中。在此文献中,层主要由具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的共聚物组成,所述层借助特定中间粘合剂层的存在可以粘合至二烯层。尽管这是有效的,但所得层压物将额外的层添加至轮胎的结构中,使得轮胎更重,并且增加了制造轮胎的工序。

发明内容

[0006] 为了通过使用主要基于具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的气密层来改进常规轮胎,同时为了简化将这种层至相邻的经交联或非交联的二烯层的粘合,申请人公司已经令人惊讶地发现了本发明的层压物。

[0007] 因此,本发明的主题是用于轮胎的气密弹性体层压物,所述层压物包括至少两个相邻的弹性体层:

[0008] ○第一层,其由这样组合物构成,该组合物基于至少一种具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体并基于增塑体系,具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的含量在大于50至100phr(重量份/100份弹性体的重量份)的范围内,所述增塑体系包含1至40phr的增塑油和1至40phr的烃类树脂,增塑剂的总含量在2至70phr的范围内;

[0009] ○第二层,其由这样的组合物构成,该组合物基于至少一种二烯弹性体并基于至少一种热塑性苯乙烯弹性体(TPS),二烯弹性体的含量在大于50至95phr的范围内,热塑性苯乙烯弹性体的含量在5至小于50phr的范围内。

[0010] 在所述两层中存在热塑性苯乙烯弹性体(TPS)(包括在气密层中的具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的共聚物)使其可以具有令人满意的本发明的气密层压物的两层之间的粘

合。与现有技术的方案相比,本发明得到了极大地简化,因为其可以省去中间层,该中间层唯一的作用是将包含具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的共聚物的气密层粘合至二烯层,因此本发明不会使轮胎更重,且因此不会增加轮胎的滚动阻力。

[0011] 本发明的另一主要优点在于能够节省材料,因为不使用用于粘合的额外的弹性体层,本发明使得主要为二烯(类似于常规轮胎的组合物)的层能够粘合至包含具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的共聚物的气密层。这种节省进一步极大地有利于环境保护。

[0012] 另外,此层压物的层的配方使得能够进行后固化制造,亦即,在固化第二层之后将层压物的第一层施用至第二层。因此,例如,在固化设置有所述第二层作为轮胎的径向内层的轮胎之后,可以将第一层施用至第二层;特别地,第一层的这种施用可以不需要在第二层上进行任何必要的处理。

[0013] 优选地,本发明涉及如上限定的层压物,其中第一层的具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的共聚物是苯乙烯/异丁烯/苯乙烯(SIBS)共聚物。

[0014] 再优选地,本发明涉及如上限定的层压物,其中第一层的组合物中具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的含量在70至100phr的范围内,更优选地在80至100phr的范围内。

[0015] 优选地,本发明涉及如上限定的层压物,其中热塑性弹性体为第一层中仅有的弹性体。

[0016] 优选地,本发明涉及如上限定的层压物,其中第一层的增塑体系包含2至30phr,优选5至20phr的增塑油。

[0017] 再优选地,本发明涉及如上限定的层压物,其中第一层的增塑油选自聚烯烃油、石蜡油、环烷油、芳族油、矿物油和这些油的混合物。优选地,第一层的增塑油为聚丁烯油,优选地为聚异丁烯油。

[0018] 优选地,本发明涉及如上限定的层压物,其中第一层的增塑体系包含2至30phr,优选5至20phr的烃类树脂。

[0019] 优选地,本发明涉及如上限定的层压物,其中第一层的烃类树脂选自环戊二烯或二环戊二烯的均聚物或共聚物树脂、萘烯均聚物或共聚物树脂、萘烯/酚均聚物或共聚物树脂、C₅-馏分均聚物或共聚物树脂、C₉-馏分均聚物或共聚物树脂、 α -甲基苯乙烯均聚物或共聚物树脂,和这些树脂的混合物。优选地,第一层的烃类树脂选自两种不同的乙烯基芳族单体的共聚物树脂、(D)CPD/乙烯基芳族共聚物树脂、(D)CPD/萘烯共聚物树脂、(D)CPD/C₅馏分共聚物树脂、(D)CPD/C₅馏分共聚物树脂、(D)CPD/C₉馏分共聚物树脂、萘烯/乙烯基芳族共聚物树脂、萘烯/酚共聚物树脂、C₅馏分/乙烯基芳族共聚物树脂,和这些树脂的混合物。更优选地,第一层的烃类树脂选自(D)CPD均聚物树脂、(D)CPD/苯乙烯共聚物树脂、聚苎烯树脂、苎烯/苯乙烯共聚物树脂、苎烯/D(CPD)共聚物树脂、C₅馏分/苯乙烯共聚物树脂、C₅馏分/C₉馏分共聚物树脂、苯乙烯/ α -甲基苯乙烯共聚物树脂,和这些树脂的混合物。非常优选地,第一层的烃类树脂为苯乙烯/ α -甲基苯乙烯共聚物树脂。

[0020] 优选地,本发明涉及如上限定的层压物,其中增塑剂的总含量在5至45phr的范围内。优选地,增塑剂的总含量在10至35phr的范围内。

[0021] 再优选地,本发明涉及如上限定的层压物,其中第一层额外地包含板状填料。

[0022] 优选地,本发明涉及如上限定的层压物,其中第一层不包含交联体系。

[0023] 优选地,本发明涉及如上限定的层压物,其中第二层的热塑性苯乙烯弹性体(TPS)的弹性体嵌段选自玻璃化转变温度小于25℃的弹性体。

[0024] 再优选地,本发明涉及如上限定的层压物,其中第二层的热塑性苯乙烯弹性体(TPS)的弹性体嵌段选自乙烯弹性体、二烯弹性体和它们的混合物。根据优选的形式,第二层的热塑性苯乙烯弹性体(TPS)的弹性体嵌段选自乙烯弹性体。根据另一优选的形式,第二层的热塑性苯乙烯弹性体(TPS)的弹性体嵌段选自二烯弹性体。

[0025] 优选地,本发明涉及如上限定的层压物,其中第二层的热塑性苯乙烯弹性体(TPS)包含5重量%至50重量%之间的苯乙烯。更优选地,第二层的热塑性苯乙烯弹性体(TPS)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/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/丙烯/苯乙烯(SEEPS)、苯乙烯/异丁烯(SIB)、苯乙烯/异丁烯/苯乙烯(SIBS)、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)、苯乙烯/丁二烯/丁烯(SBB)和苯乙烯/丁二烯/丁烯/苯乙烯(SBBS)共聚物热塑性弹性体,和这些共聚物的混合物。

[0026] 优选地,本发明涉及如上限定的层压物,其中第二层的组合物中热塑性苯乙烯弹性体(TPS)的含量在5至45phr的范围内,更优选地在10至40phr的范围内。

[0027] 优选地,本发明涉及如上限定的层压物,其中第二层的二烯弹性体选自基本上不饱和的二烯弹性体和这些弹性体的混合物。优选地,第二层的二烯弹性体选自通过具有4至12个碳原子的共轭二烯单体的聚合获得的均聚物、通过一种或多种共轭二烯相互共聚或者通过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获得的共聚物,以及上述这些的混合物。更优选地,第二层的二烯弹性体选自聚丁二烯、合成聚异戊二烯、天然橡胶、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物。

[0028] 优选地,本发明涉及如上限定的层压物,其中第二层包含增强填料。优选地,第二层的增强填料为炭黑和/或二氧化硅。更优选地,第二层的主要的增强填料为炭黑。

[0029] 本发明还涉及包含上述层压物的轮胎。

[0030] 此外,本发明还涉及如上限定的层压物在充气物体中的用途。

[0031] 本发明更特别地涉及如上限定的层压物在轮胎中的用途,所述轮胎旨在装配非机动车辆(如自行车)或客运类型的机动车辆、SUV(“运动型多用途车”)、两轮车辆(特别是摩托车)、航空器、以及选自货车、“重型”车辆(即地铁、大客车、道路运输车辆(卡车、拖拉机、拖车)或越野车辆)的工业车辆,如农业车辆或建筑工程用车辆,或其他运输或搬运车辆。

具体实施方式

[0032] 根据如下描述和实施例将易于理解本发明及其优点。

[0033] 本发明的详细描述

[0034] 在本说明书中,除非另外指明,示出的所有百分比(%)均为重量百分比。

[0035] 另外,术语“phr”在本专利申请的意义上指重量份/一百份弹性体(热塑性弹性体和二烯弹性体混合在一起)。在本发明的意义范围内,热塑性苯乙烯弹性体(TPS)包含在弹性体中。

[0036] 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直至b的值的范围(即包括严格极限a和b)。

[0037] 对于本发明的要求,应说明在本专利申请中“热塑性层”表示这样的弹性体层:其以重量计包含比一种或多种二烯弹性体更大的量的一种或多种热塑性弹性体,“二烯层”表示这样的弹性体层:其以重量计包含比一种或多种热塑性弹性体更大的量的一种或多种二烯弹性体。主要包含具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的TPS共聚物的根据本发明的层压物的气密层显然是如上限定的热塑性层。

[0038] 根据本发明的层压物显示出两个层(出于本发明清楚的要求,这两个层表示为第一层和第二层(或分别表示为气密热塑性层和二烯层))之间优秀的粘合。因此,根据本发明,如上限定的气密热塑性层借助在该二烯层中存在一定量的TPS可以与如上限定的二烯层粘合。

[0039] 通过在第一步骤中描述本发明的层压物的两个层的可能的通常成分,然后通过第二步骤中描述本发明的层压物的层的每一个的特定组分,最后通过描述根据本发明的层压物的两个层之间的粘合,从而在下文中详细解释本发明。

[0040] 根据本发明的气密层压物具有这样的基本特征:设置有至少两个被称为“气密热塑性层”和“二烯层”的具有不同配方的弹性体层,所述层压物的所述层包含至少一种如下限定的热塑性苯乙烯弹性体(TPS),包括在气密层中的具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的共聚物。除了具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的共聚物之外,气密层包含增塑体系,其组成将在下文中详细描述。除了热塑性苯乙烯弹性体(TPS)之外,二烯层还包含二烯弹性体;其组成将随后详细描述。

[0041] I-本发明的层压物的气密层的组成

[0042] I-1.具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体

[0043] 第一层为气密的,或更通常地为对任何充气气体不透气的,所述第一层包含大于50phr的具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的TPS共聚物。

[0044] “具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的共聚物”应理解为在本发明中意指包含至少一种聚苯乙烯嵌段(亦即一种或多种聚苯乙烯嵌段)和至少一种聚异丁烯嵌段(亦即一种或多种聚异丁烯嵌段)的任何热塑性苯乙烯共聚物,所述至少一种聚苯乙烯嵌段和所述至少一种聚异丁烯嵌段可以与或不与其他饱和或不饱和嵌段(例如聚乙烯和/或聚丙烯嵌段)和/或其他单体单元连接。因为具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的共聚物包含聚苯乙烯嵌段,所以它们属于如下文描述本发明的层压物的二烯层的组成的部分中详细描述的热塑性苯乙烯弹性体(TPS)的更大的族的范围内。聚苯乙烯嵌段应理解为在本说明书中意指得自一种或多种基于(未取代和取代的)苯乙烯单体的聚合的任何嵌段;在取代的苯乙烯中可以提及例如甲基苯乙烯(例如, α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯或叔丁基苯乙烯)、氯苯乙烯(例如,一氯苯乙烯或二氯苯乙烯)或溴苯乙烯。

[0045] 已经发现这种具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的共聚物的存在,在赋予层压物优秀的气密性质同时与基于丁基橡胶的常规的层相比显著地减少了滞后性,所述共聚物例如特别地为苯乙烯/异丁烯(缩写为“SIB”)二嵌段共聚物或苯乙烯/异丁烯/苯乙烯(缩写为“SIBS”)三嵌段共聚物。

[0046] 具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的共聚物特别地选自SIB、SIBS和这些SIB和SIBS共聚物的混合物,根据定义其为完全饱和的。

[0047] 具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的共聚物(例如SIB或SIBS共聚物)是已知的,并且商购可得,例如由Kaneka以名称Sibstar销售(例如SIBS的Sibstar 103T、Sibstar 102T、Sibstar 073T或Sibstar 072T,以及SIB的Sibstar 042D)。例如,它们及其合成已经描述于专利文献EP731 112、US 4 946 899和US 5 260 383中。它们首先在生物医药应用中发展,随后具体对于TPS在各种应用中均有描述,各种应用如医疗器械、用于机动车的零件或用于家用电器设备、电线包皮、防泄漏零件或弹性零件(参见例如EP 1 431 343、EP 1 561 783、EP 1 566 405和WO 2005/103146)。轮胎应用描述于专利文献WO2009/007064和WO2010/063427中。

[0048] 上述不透气层可以任选地小量(小于50phr)包含除了具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的共聚物之外的其他弹性体。这种额外的弹性体可以例如为二烯弹性体,如在下文中本发明的层压物的二烯层中所限定的,例如天然橡胶或合成聚异戊二烯、丁基橡胶、甚至其他饱和热塑性苯乙烯弹性体,它们均受限于它们的微结构的相容性。在这种情况下,优选地,具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的共聚物在第一气密组合物中的含量在70至100phr的范围内,特别是在80至100phr的范围内。

[0049] 然而,根据一个特别优选的实施方案,具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的共聚物(特别是SIB或SIBS共聚物)是仅有的热塑性弹性体,并且更通常地为不透气层中仅存的弹性体;因此,在此情况下,其含量等于100phr。

[0050] 上述具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的共聚物(特别是SIB或SIBS共聚物)本身对于用该共聚物填充在第一弹性体层中的充气物体来说足以实现不透气的目的。

[0051] I-2.增塑体系

[0052] 本发明的层压物的气密层的增塑体系由增塑油和烃类树脂组成。

[0053] 增塑体系的功能在于通过降低粘度并增加气密层的增粘力以及由此增加本发明的层压物的增粘力从而促进加工,特别是促进引入充气物体中。增塑体系包含增塑油和烃类树脂,增塑剂的总含量在2至70phr的范围内,优选地为5至45phr,更优选地为10至35phr。

[0054] 对于本发明的要求,增塑剂(亦即油和树脂)优选地与具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体相容。与具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体相容的增塑剂应被理解为意指这样的增塑剂(油或树脂,取决于所考虑的增塑剂),其作为与具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的混合物显示出混合物的弹性体部分的单一的玻璃化转变温度(T_g)。增塑剂与具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的这种相容性可以产生增塑剂的最佳效果。

[0055] 存在于第一气密层中的增塑油(或增量油)在这样的含量范围内使用:1至40phr, phr意指重量份/100份总弹性体(即上述具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的共聚物加上如果合适的额外的弹性体)。

[0056] 在指出的最小值以下,存在不透气层和由此的多层层压物显示出太大的粘度以至于在二烯层固化后不能沉积在二烯层上且渗透入二烯层的缝隙中的风险,而在推荐的最大值以上,存在过高的冷蠕变的危险,过高的冷蠕变能够导致在轮胎的旋转过程中由离心引起的不希望的材料移动。

[0057] 出于这些原因,优选地,增量油以2至30phr,更优选地5至20phr的含量使用。

[0058] 可以使用任何增量油,优选地为具有较差极性,能够增量或增塑弹性体,特别是热塑性弹性体的增量油。

[0059] 在环境温度下(23℃),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),这特别地与在室温下天然为固体的树脂截然相反。

[0060] 优选地,增量油选自聚烯烃油(即由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。

[0061] 优选地使用聚丁烯油,特别是聚异丁烯(缩写为“PIB”)油,其与其他测试的油(特别是石蜡类型的油)相比已经显示出性质方面最好的折衷。

[0062] 举例来说,聚异丁烯油特别地由Univar以名称Dynapak Poly销售(例如Dynapak Poly 190)由BASF以名称Glissopal销售(例如Glissopal1000)或名称Oppanol销售(例如Oppanol B12),由Ineos Oligomer以名称Indopol H1200销售。石蜡油例如由Exxon以名称Telura 618销售,或由Repsol以名称Extensol 51销售。

[0063] 增量油的数均分子量(Mn)优选在200和25000克/摩尔之间,更优选在300和10 000克/摩尔之间。对于过低的Mn重量,存在油移出组合物外的风险,而过高的重量会导致该组合物的过硬。在350和4000克/摩尔之间,特别是在400和3000克/摩尔之间的Mn分子量证明对于目标应用,特别是对于用在轮胎中是优秀的折衷。

[0064] 增量油的数均分子量(Mn)由SEC测定,预先将样品以大约1克/升的浓度溶解于四氢呋喃;然后在注入之前将溶液通过孔隙率为0.45微米的过滤器过滤。装置为Waters Alliance色谱线。洗脱溶剂为四氢呋喃,流速为1ml/min,体系的温度为35℃,分析时间为30min。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 μl。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。

[0065] 本领域技术人员根据下文的说明和示例性实施例将知晓如何根据不透气热塑性层(特别是旨在使用不透气热塑性层的充气物体)的特定工作条件来调节增量油的量。

[0066] 此外,本发明的层压物的第一层的增塑体系包含烃类树脂。

[0067] 如本领域技术人员已知,根据定义,表述“树脂”在本专利申请中被保留为在环境温度(23℃)下为固体的化合物,这与液体增塑化合物(如油)相反。

[0068] 烃类树脂是本领域技术人员公知的基本上基于碳和氢的聚合物,其可特别地在聚合物基质中用作增塑剂。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,ISBN 3-527-28617-9)中描述,该作品的第5章涉及它们的应用,特别是在轮胎橡胶领域中的应用(5.5.“Rubber Tires and Mechanical Goods”)。它们可以为脂族/芳族型(脂族、脂环族、芳族、氢化芳族),即基于脂族和/或芳族单体。它们可为天然的或合成的,并且是或不是基于石油的(如果为基于石油的情况,则它们也称为石油树脂)。根据定义,它们在所用的含量下与它们所意图的聚合物组合物可混溶(即可相容),从而充当真正的稀释剂。它们的Tg优选为0℃以上,特别是20℃以上(通常在30℃和120℃之间)。

[0069] 就烃类树脂常常在加热时软化并可因此被模制而言,这些烃类树脂以已知的方式

也可描述为热塑性树脂。它们也可通过软化点加以定义,在该温度下产品(例如以粉末形式)粘在一起。烃类树脂的软化点通常比其 T_g 值大大约50至60℃。

[0070] 在增塑体系中,树脂以1至40phr的重量含量使用。低于1phr,树脂的效果极不明显,而在40phr以上,存在同时增加滞后性的危险。出于这些原因,树脂的含量优选为2至30phr,非常优选地为5至20phr。

[0071] 根据本发明的一个优选实施方案,烃类树脂显示出如下特性中的至少任何一个特性,更优选所有特性:

[0072] ●大于10℃,更优选地大于30℃的 T_g ;

[0073] ●大于50℃,优选地大于80℃(特别地在80℃和160℃之间)的软化点;

[0074] ●在200和3,000g/mol之间的数均摩尔质量(M_n);

[0075] ●小于或等于4(提示: $PI = M_w/M_n$, M_w 为重均摩尔质量)的多分散性指数(PI)。

[0076] 更优选地,该烃类树脂显示出如下特性中的至少任何一个特性,更优选显示出所有如下特性:

[0077] ●在30℃至120℃之间(特别地在30℃至105℃之间)的 T_g ;

[0078] ●大于90℃以上,特别地在110℃和150℃之间的软化点;

[0079] ●在400至1500g/mol之间的平均质量 M_n ;

[0080] ●小于3且特别地小于2的多分散性指数 PI 。

[0081] 根据标准ISO 4625(环和球法)测量软化点。根据标准ASTM D3418(1999)测量 T_g 。烃类树脂的宏观结构(M_w 、 M_n 和 PI)通过空间排阻色谱法(SEC)确定:溶剂四氢呋喃;温度35℃;浓度1克/升;流速1毫升/分钟;在注入之前,将溶液经过孔隙率为0.45微米的过滤器进行过滤;用聚苯乙烯标样进行摩尔校准;一套串联的3个Waters柱(Styragel HR4E、HR1和HR0.5);通过差示折光器(Waters 2410)及其关联的操作软件(Waters Empower)进行检测。

[0082] 作为这种烃类树脂的实例,可提及选自如下的那些:环戊二烯(缩写为CPD)或二环戊二烯(缩写为DCPD)均聚物或共聚物树脂、萘烯均聚物或共聚物树脂、萘烯/酚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、 α -甲基苯乙烯均聚物或共聚物树脂,和这些树脂的混合物。在上述共聚物树脂中,更特别地可以提及选自两种不同的乙烯基芳族单体的共聚物树脂、(D)CPD/乙烯基芳族、(D)CPD/萘烯共聚物树脂、(D)CPD/ C_5 馏分共聚物树脂、(D)CPD/ C_9 馏分共聚物树脂、(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/酚共聚物树脂、 C_5 -馏分/乙烯基芳族共聚物树脂和这些树脂的混合物的那些。

[0083] 术语“萘烯”在本文以已知的方式结合了 α -蒎烯、 β -蒎烯和苧烯单体;优选使用苧烯单体,其中化合物以已知的方式以三种可能的异构体的形式存在: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物)。作为乙烯基芳族单体合适的是例如:苯乙烯、 α -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,以及得自 C_9 馏分(或更通常地得自 C_8 至 C_{10} 馏分)的任何乙烯基芳族单体。

[0084] 更特别地,可以提及的树脂选自(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_5 馏分/苯乙烯共聚物树脂、 C_5 馏分/ C_9 馏分共聚物树脂、苯乙烯/ α -甲基苯乙烯共聚物树脂和这些树脂的混合物。非

常优选地,树脂为苯乙烯/ α -甲基苯乙烯共聚物树脂。

[0085] 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,例如对于聚烯烃树脂而言由DRT以名称Dercolyte出售,对于C₅馏分/苯乙烯树脂或C₅馏分/C₉馏分树脂由Neville Chemical Company以名称Super Nevtac出售,由Kolon以名称Hikorez出售或由Exxon Mobil以名称Escorez出售,对于氢化脂族烃类树脂由Struktol以名称40MS或40NS出售(芳族和/或脂族树脂的混合物),由Eastman以名称Eastotac出售,例如Eastotac H-142W,或者对于苯乙烯/ α -甲基苯乙烯树脂由Arizona以名称Sylvares SA 140销售。

[0086] I-3. 板状填料

[0087] 上述弹性体仅靠其本身足以用于根据本发明的多层层压物;尽管如此,在本发明的层压物的气密层的组合物中可以使用板状填料。

[0088] 优选使用板状填料有利地可以降低弹性体组合物的渗透系数(并由此增加气密性),而无需过度地增加其模量,这可以保持将气密层引入充气物体中的容易度。

[0089] “板状”填料是本领域技术人员已知的。它们已经特别地用于轮胎中从而减少基于丁基橡胶的常规不透气的渗透性。在这些基于丁基的层中,它们通常以相对较低的含量使用,通常不超过10至15phr(参见例如专利文献US 2004/0194863和WO 2006/047509)

[0090] 它们通常以或多或少明显不等长的堆叠的板、小板、片或薄片的形式提供。它们的纵横比($A=L/T$)通常大于3,更通常地大于5或大于10,L表示长度(或最长尺寸),T表示这些板状填料的平均厚度,这意味着其基于数量计算。纵横比常常达到几十,甚至达到几百。优选地,它们的长度大于1 μ m(亦即涉及“微米”板状填料),通常在几 μ m(例如5 μ m)和几百 μ m(例如500 μ m,甚至800 μ m)之间。

[0091] 优选地,根据本发明使用的板状填料选自石墨、页硅酸盐和这些填料的混合物。在页硅酸盐中将特别地提及粘土、滑石、云母或高岭土,这些页硅酸盐可以为或可以不为例如通过表面处理而改性的;作为这种改性的页硅酸盐的实例可以特别地提及覆盖有氧化钛的云母或用表面活性剂改性的粘土(“有机粘土”)。

[0092] 优选地使用具有低表面能的板状填料,亦即相对非极性的板状填料,如选自石墨、滑石、云母和这些填料的混合物的那些,对于非极性板状填料可以为或可以不为改性的,更优选地,板状填料选自石墨、滑石和这些填料的混合物。在石墨中可以特别地提及天然石墨、膨胀石墨或合成石墨。

[0093] 作为云母的实例可以提及由CMMP(例如 Mica-MU®、Mica-Soft® 和 Briomica®)销售的云母、蛭石(特别地由CMMP销售的蛭石 Shawatec®或由W.R.Grace销售的蛭石 Microlite®)或改性的或经处理的云母(例如由Merck销售的 Iriodin® 系列)。作为石墨的实例可以提及由Timcal销售的石墨(Timrex® 系列)。作为滑石的实例可以提及由Luzenac销售的滑石。

[0094] 优选地,上述板状填料以优选在0体积%和50体积%之间,更优选在1体积%和50体积%之间,还更优选在5体积%和50体积%之间的含量使用。

[0095] 根据一特定的实施方案,板状填料在组合物中的含量优选地至少等于弹性体组合物的10体积%。在所用板状填料的平均密度(通常在2.0和3.0之间)和所用的TPS弹性体的平均密度方面,这种以体积计的含量通常对应于大于20phr,优选至少等于40phr的重量含

量。

[0096] 为了进一步增加TPS弹性体层的气密性,可以使用甚至更大含量的板状填料,即至少等于15体积%,实际甚至20体积%,这通常对应于至少等于50phr,实际甚至80phr的重量含量。甚至可能有利的是大于100phr的重量含量。

[0097] 然而,板状填料的含量优选小于50体积%(通常小于500phr),超过该上限可能发生模量增加、组合物弱化、难以分散填料和难以加工的问题,更不用提可能对滞后性的消极影响。

[0098] 将板状填料引入热塑性弹性体组合物可以根据各种已知的方法进行,例如通过溶液混合、通过在密闭式混合机内的本体混合或通过挤出混合。

[0099] I-4. 各种添加剂

[0100] 上述气密层或组合物可以进一步包含本领域技术人员已知的通常存在于气密层中的各种添加剂。例如将提及增强填料(如炭黑或二氧化硅)除了上述板状填料之外的非增强填料或惰性填料、可以有利地用于对组合物着色的着色剂、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。

[0101] 优选地,多层层压物的气密热塑性层不同时包含全部这些添加剂,并且优选地,在某些情况下,多层层压物不包含任何这些试剂。

[0102] 同样且任选地,本发明的多层层压物的层的组合物可以包含本领域技术人员已知的交联体系。优选地,组合物不包含交联体系。

[0103] 除了上述弹性体之外,多层层压物的组合物还可以包含以重量计通常相对于嵌段弹性体较小部分的一种或多种(非弹性体的)热塑性聚合物,如基于聚醚的那些。

[0104] II-本发明的层压物的二烯层的组成

[0105] II-1. 热塑性苯乙烯弹性体(TPS)

[0106] 第二二烯层包含TPS,其通常为第二层的弹性体的较小部分。

[0107] 热塑性苯乙烯弹性体(缩写为TPS)以已知的方式在热塑性弹性体(TPE)的族的范围内。通过弹性体和热塑性聚合物之间中间结构,它们由通过柔性弹性体序列(例如聚丁二烯、聚异戊二烯、聚(乙烯/丁烯)或聚异丁烯)连接的刚性聚苯乙烯序列组成。它们通常为具有两个通过柔性链段连接的刚性链段的三嵌段弹性体。刚性和柔性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含有最小大于5个,通常大于10个的基本单元(例如对于苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物为苯乙烯单元和异戊二烯单元)。

[0108] 苯乙烯应理解为在本说明书中意指未取代和取代的基于苯乙烯的任何单体;在取代的苯乙烯中可以提及例如甲基苯乙烯(例如, α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯或叔丁基苯乙烯)、氯苯乙烯(例如,一氯苯乙烯或二氯苯乙烯)或溴苯乙烯。

[0109] TPS弹性体的数均分子量(表示为 M_n)优选地在30 000和500 000g/mol之间,更优选地在40 000和400 000g/mol之间。在指出的最小值以下,存在弹性体(特别是由于增量油可能稀释弹性体)的链之间内聚力受影响的风险;另外,存在工作温度增加而影响机械性质,特别是断裂性质的风险,从而导致降低的“热”性能。另外,过高的分子量 M_n 可以伤害不透气的挠性。因此,已经发现在50 000至300 000g/mol的范围内的值特别地适合,特别地

适用于轮胎中的组合物。

[0110] 所述TPS弹性体的数均分子量(M_n)通过空间排阻色谱法(SEC)以已知的方式确定。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,流速为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100 μ l。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。

[0111] TPS弹性体的多分散性指数(提示: $PI = M_w/M_n$, M_w 为重均分子量)优选地小于3;更优选地, PI 小于2。

[0112] 根据本发明一优选的实施方案,在TPS弹性体中的苯乙烯重量含量为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降低的风险,而在推荐的最大值以上,可以影响气密层的弹性。由于这些原因,苯乙烯含量更优选地为10%至40%之间,特别地为15%至35%之间。

[0113] 出于本发明的要求,TPE的弹性体嵌段可以为本领域技术人员已知的任何弹性体。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_g 。再优选地,TPE的弹性体嵌段的 T_g 大于-100℃。

[0114] 对于包含基于碳的链的弹性体嵌段,如果TPE的弹性体部分不包含烯不饱和度,则其将被称为饱和的弹性体嵌段。如果TPE的弹性体嵌段包含烯不饱和度(亦即,碳-碳双键),则其将被称为不饱和的或二烯弹性体嵌段。

[0115] 饱和的弹性体嵌段由通过至少一种(亦即一种或多种)烯单体(亦即,包含碳-碳双键的单体)的聚合获得聚合物序列组成。在得自这些烯单体的嵌段中可以提及聚烯烃嵌段(如聚异丁烯、聚丁烯、聚乙烯或聚丙烯嵌段),或者例如乙烯/丙烯或乙烯/丁烯无规共聚物。这些饱和弹性体嵌段还可以通过不饱和弹性体嵌段的氢化获得。它们可以是得自聚醚、聚酯或聚碳酸酯的族的脂族嵌段。

[0116] 在饱和弹性体嵌段的情况下,TPE的这种弹性体嵌段优选地主要由烯属单元组成。“主要”被理解为意指烯单体的重量含量相对于弹性体嵌段的全部重量来说是最高的,优选地重量含量大于50%,更优选地大于75%,还优选地大于85%。

[0117] 共轭 C_4 C_{14} 二烯可以与烯单体共聚。在此情况下,它们为无规共聚物。优选地,这些共轭二烯选自异戊二烯、丁二烯、1-甲基丁二烯、2-甲基丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2,4-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、3-甲基-1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、2-甲基-1,3-己二烯、3-甲基-1,3-己二烯、4-甲基-1,3-己二烯、5-甲基-1,3-己二烯、2,3-二甲基-1,3-己二烯、2,4-二甲基-1,3-己二烯、2,5-二甲基-1,3-己二烯、2-新戊基丁二烯、1,3-环戊二烯、1,3-环己二烯、1-乙烯基-1,3-环己二烯,或它们的混合物。更优选地,共轭二烯选自丁二烯或异戊二烯或包含丁二烯和异戊二烯的混合物。

[0118] 在不饱和弹性体嵌段的情况下,TPE的这种弹性体嵌段优选地主要由二烯弹性体部分组成。“主要”被理解为意指二烯单体的重量含量相对于弹性体嵌段的全部重量来说是最高的,优选地重量含量大于50%,更优选地大于75%,还优选地大于85%。替代地,不饱和

弹性体嵌段的不饱和可以源自包含双键的单体和源自环型的不饱和;环型的不饱和为例如聚降冰片烯的情况。

[0119] 优选地,共轭 C_4 - C_{14} 二烯可以聚合或共聚从而形成二烯弹性体嵌段。优选地,这些共轭二烯选自异戊二烯、丁二烯、间戊二烯、1-甲基丁二烯、2-甲基丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2,4-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、3-甲基-1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-戊二烯、2,5-二甲基-1,3-戊二烯、2-甲基-1,4-戊二烯、1,3-己二烯、2-甲基-1,3-己二烯、2-甲基-1,5-己二烯、3-甲基-1,3-己二烯、4-甲基-1,3-己二烯、5-甲基-1,3-己二烯、2,5-二甲基-1,3-己二烯、2,5-二甲基-2,4-己二烯、2-新戊基-1,3-丁二烯、1,3-环戊二烯、甲基环戊二烯、2-甲基-1,6-庚二烯、1,3-环己二烯、1-乙烯基-1,3-环己二烯或它们的混合物。更优选地,共轭二烯为异戊二烯或丁二烯,或包含异戊二烯和/或丁二烯的混合物。

[0120] 根据一替代形式,为了形成TPE的弹性体部分而聚合的单体可以与至少一种其他单体进行无规共聚从而形成弹性体嵌段。根据此替代形式,相对于弹性体嵌段的单元的总数,除了烯属单体之外,聚合的单体的摩尔分数必须使得此嵌段保持其弹性体性质。有利地,该其他共聚单体的摩尔分数可以为0%至50%,更优选地为0%至45%,还更优选地为0%至40%。

[0121] 举例而言,能够与第一单体共聚的该其他单体可以选自如上限定的烯属单体(例如乙烯),二烯单体,更特别地为如上限定的具有4至14个碳原子的共轭二烯单体(例如丁二烯),如下限定的具有8至20个碳原子的乙烯基芳族型的单体,或者可以为如乙酸乙烯酯的单体。

[0122] 当共聚单体为乙烯基芳族类型时,其相对于热塑性嵌段的单元的总数有利地占0%至50%,优选地为0至45%,更优选地为0%至40%的单元分数。上述苯乙烯单体,即甲基苯乙烯、对(叔丁基)苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、氟苯乙烯或对-羟基苯乙烯特别地适合作为乙烯基芳族化合物。优选地,乙烯基芳族类型的共聚单体为苯乙烯。

[0123] 根据本发明优选的实施方案,TPE的弹性体嵌段总体显示出25 000g/mol至350 000g/mol,优选地为35 000g/mol至250 000g/mol的数均分子量(M_n),从而为TPE赋予了良好的弹性性质和机械强度,这是充足的,且与作为轮胎多层次压物的用途相容。

[0124] 弹性体嵌段还可以为包含多个类型的如上限定的烯属、二烯或苯乙烯单体的嵌段。

[0125] 弹性体嵌段还可以由数种如上限定的弹性体嵌段组成。

[0126] TPS弹性体可以特别地选自苯乙烯/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)、苯乙烯/异丁烯(SIB)、苯乙烯/异丁烯/苯乙烯(SIBS)、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)、苯乙烯/丁二烯/丁烯(SBB)和苯乙烯/丁二烯/丁烯/苯乙烯(SBBS))嵌段共聚物,和这些共聚物的混合物。

[0127] 优选地,TPS弹性体为具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的共聚物。这种限定应理解为意指包含至少一种聚苯乙烯嵌段(亦即一种或多种聚苯乙烯嵌段)和至少一种聚异丁烯嵌

段(亦即一种或多种聚异丁烯嵌段)的任何热塑性苯乙烯共聚物,所述至少一种聚苯乙烯嵌段和所述至少一种聚异丁烯嵌段可以或可以不与其他嵌段(例如聚乙烯和/或聚丙烯嵌段)和/或其他单体单元(例如,不饱和单元,如二烯单元)连接。

[0128] 还优选地,这种嵌段共聚物为苯乙烯/异丁烯/苯乙烯三嵌段共聚物(缩写为SIBS)。SIBS弹性体或共聚物被理解为在本专利申请中通过定义意指如下任何苯乙烯/异丁烯/苯乙烯三嵌段弹性体:其中中心聚异丁烯嵌段可以或可以不被一个或多个不饱和单元中断,所述一个或多个不饱和单元特别是一种或多种二烯单元,如异戊二烯单元,其任选地被卤化。

[0129] TPS弹性体可商购获得,例如对于SIBS由Kaneka以名称Sibstar销售(例如Sibstar 102T、Sibstar 103T或Sibstar 073T)。

[0130] 在第二层中TPS的含量(亦即如果存在数种具有聚苯乙烯嵌段的共聚物的情况下的总含量)在5至小于50phr的范围内,特别地在5至45phr的范围内,更特别地在10至40phr的范围内。在TPS含量的最小值以下,粘合效果不足,而在推荐的最大值以上,大量存在的TPS不利地影响二烯层的性质而达到过度的程度。

[0131] II-2. 二烯弹性体

[0132] 二烯层的组合物包含比一种或多种热塑性弹性体更多的一种或多种二烯弹性体。

[0133] 因此,二烯层弹性体的组合物包含至少一种(亦即一种或多种)二烯弹性体,其可以单独使用或与至少一种(亦即一种或多种)其他二烯弹性体(或橡胶)共混。

[0134] “二烯”弹性体或橡胶应该以已知的方式理解为意指至少部分(即均聚物或共聚物)得自二烯单体(带有两个共轭或非共轭的碳-碳双键的单体)的一种(此处“一种”理解为一种或多种)弹性体。

[0135] 这些二烯弹性体可分为两类:“基本上不饱和的”或“基本上饱和的”。

[0136] “基本上不饱和的”理解为通常意指至少部分得自共轭二烯单体并具有大于15%(摩尔%)的二烯源(共轭二烯)单元含量的二烯弹性体。在“基本上不饱和的”二烯弹性体的类别中,“高度不饱和的”二烯弹性体应理解为特别意指具有大于50%的二烯源(共轭二烯)单元含量的二烯弹性体。

[0137] 因此,二烯弹性体,如某些丁基橡胶或二烯与EPDM型 α -烯烃的共聚物,可被描述为“基本上饱和的”二烯弹性体(低或极低的二烯源单元含量,总是在小于15%)。

[0138] 在给定这些定义的前提下,无论为上述哪类,能够用于根据本发明的组合物中的二烯弹性体更特别地理解为意指:

[0139] (a)-通过聚合具有4至12个碳原子的共轭二烯单体而获得的任何均聚物;

[0140] (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;

[0141] (c)-通过使乙烯与具有3至6个碳原子的 α -烯烃以及具有6至12个碳原子的非共轭二烯单体共聚而获得的三元共聚物,例如,由乙烯和丙烯与上述类型的非共轭二烯单体(特别地,如1,4-己二烯、亚乙基降冰片烯或二环戊二烯)获得的弹性体;

[0142] (d)-异丁烯与异戊二烯的共聚物(二烯丁基橡胶),以及这种类型的共聚物的卤化物,特别是氯化或溴化物。

[0143] 任何类型的二烯弹性体可以用于本发明中。当组合物包含硫化体系时,优选地在

根据本发明的多层层压物的制造中使用基本上不饱和的弹性体,特别是上述(a)和(b)类型。

[0144] 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(C₁-C₅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。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。

[0145] 所述共聚物可包含99重量%至20重量%之间的二烯单元和1重量%至80重量%之间的乙烯基芳族单元。所述弹性体可具有取决于所用聚合条件,特别是改性剂和/或无规化试剂的存在或不存在以及所用改性剂和/或无规化试剂的量的任何微结构。弹性体可以例如在分散体或溶液中制备;其可以为通过偶联剂和/或星形支化剂或官能化剂而偶联的和/或星形支化的或官能化的。例如对于偶联至炭黑,可以提及包含C-Sn键的官能团或氨化官能团,例如二苯甲酮;例如对于偶联至增强无机填料,可以提及例如硅烷醇官能团或具有硅烷醇末端的聚硅氧烷官能团(例如描述于FR 2 740 778或US 6 013 718中)、烷氧基硅烷基团(例如描述于FR 2 765 882或US 5 977 238中)、羧基基团(例如描述于WO 01/92402或US 6 815 473、WO 2004/096865或US2006/0089445中)或聚醚基团(例如描述于EP 1 127 909或US 6 503 973中)。也可提及环氧化型的弹性体(如SBR、BR、NR或IR)作为官能化弹性体的其它实例。

[0146] 在此第二层中的二烯弹性体的含量(亦即如果存在数种二烯弹性体则为其总含量)在50和95phr之间。根据本发明优选的实施方案,二烯弹性体的含量(亦即如果存在数种二烯弹性体则为其总含量)优选地在55至95phr的范围内,更优选地为60至90phr。

[0147] II-3. 纳米(或增强)填料

[0148] 上述弹性体仅靠其本身足以用于根据本发明的多层层压物;尽管如此,在本发明的层压物的二烯层的组合物中可以使用增强填料。

[0149] 当使用增强填料时,可以使用通常用于轮胎制造的任何类型的填料,例如有机填料(如炭黑)、无机填料(如二氧化硅)或者这两种类型的填料的共混物,特别是炭黑和二氧化硅的共混物。

[0150] 当使用增强无机填料时,可以例如以已知的方式使用旨在在无机填料(其粒子表面)和弹性体之间提供化学和/或物理性质的满意连接的至少双官能的偶联剂(或键合剂),特别是双官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0151] II-4. 各种添加剂

[0152] 本发明的多层层压物的二烯层可以进一步包含本领域技术人员已知的通常存在于轮胎弹性体层的各种添加剂。选择例如选自保护剂(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、或能够促进粘合至轮胎结构的剩余部分的促进剂的一种或多种添加剂。同样且优选地,二烯层的组合物包含本领域技术人员已知的交联体系。

[0153] 再任选地,本发明的多层层压物的层的组合物可以包含增塑剂,如增量油(或增塑油)或增塑树脂,其作用在于通过降低模量并增加增粘力来促进多层层压物的加工,特别是将其引入轮胎中。

[0154] III-多层层压物的制备

[0155] 如上所述,本发明的多层层压物由此具有包含至少两个相邻的弹性体层的基本特征:

[0156] o第一层,其由这样组合物构成,该组合物基于至少一种具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体并基于增塑体系,具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的含量在大于50至100phr(重量份/100份弹性体的重量份)的范围内,所述增塑体系包含1至40phr的增塑油和1至40phr的烃类树脂,增塑剂的总含量在2至70phr的范围内;

[0157] o第二层,其由这样的组合物构成,该组合物基于至少一种二烯弹性体并基于至少一种热塑性苯乙烯弹性体(TPS),二烯弹性体的含量在大于50至95phr的范围内,热塑性苯乙烯弹性体的含量在5至小于50phr的范围内。

[0158] 根据本领域技术人员已知的方法通过分别制备层压物的两个层并随后通过在固化二烯层之前或之后将热塑性层与二烯层结合从而制备本发明的多层层压物。热塑性层和二烯层的结合可以在热和任选的压力的作用下进行。在此情况下本发明的层压物的气密层的组合物特别地适合于在层压物的二烯层固化后设置所述气密层。

[0159] III-1. 第一层或气密热塑性层

[0160] 例如通过将各种组分引入双螺杆挤出机从而进行基体的熔化并引入全部成分,随后通过使用可以生产热塑性层的平模头来常规地制备本发明的多层层压物的气密热塑性层。更通常地,气密热塑性层的成型可以通过本领域技术人员的任何已知的方法进行:挤出、压延、挤出吹塑、注射成型或流延薄膜。

[0161] 优选地,上述热塑性层具有大于0.05mm,更优选地0.1和10mm之间(例如0.2至2mm)的厚度。

[0162] 容易理解的是根据应用的特定领域,所涉及的尺寸和压力,本发明的实施方案可以改变,第一气密层实际上包含多个优选的厚度范围。因此,例如,对于客运车辆型的轮胎,第一气密层可具有至少0.3mm,优选0.5和2mm之间的厚度。根据另一实施例,对于重型车辆或农业车辆轮胎,优选的厚度可以在1和3mm之间。根据另一实施例,对于建筑工程领域的车辆或对于航空器,优选的厚度可在2和10mm之间。

[0163] III-2. 第二层或二烯层

[0164] 本发明的多层层压物的二烯层根据本领域技术人员公知的通常程序使用两个连续阶段的制备在适当的混合器中制得:在直至130℃和200℃之间,优选在145℃和185℃之间的最大温度的高温下进行热机械操作或捏合的第一阶段(有时称为“非制备”阶段),接着在通常在120℃以下,例如在60℃和100℃之间的较低温度下进行机械操作的第二阶段(有时称为“制备”阶段),在此精加工阶段过程中掺入交联或硫化体系。

[0165] 根据本发明优选的实施方案,在所述第一“非制备”阶段中,通过捏合将除了硫化体系之外的本发明的组合物的所有基本成分如TPS弹性体或任选的填料紧密地掺入二烯弹性体中,换言之,在一个或多个阶段中将至少这些各种基本组分引入混合器中并热机械捏合,直至达到130℃至200℃之间,优选145℃至185℃之间的最大温度。

[0166] 举例而言,第一(非制备)阶段在单个热机械阶段中进行,在此过程中将除了硫化体系之外的所有必要成分,任选的补充的覆盖剂或加工助剂和各种其他添加剂引入适当的混合器,如常规密闭式混合器。在该非制备阶段中的总捏合时间优选在1分钟和15分钟之

间。在将在所述第一非制备阶段过程中获得的混合物冷却之后,然后在低温下将硫化体系通常掺入外部混合器(如开炼机)中;然后混合所有物质(制备阶段)数分钟,例如2至15min之间。

[0167] 由此获得的最终组合物随后例如以层的形式碾压,即本发明中的二烯层。

[0168] III-3.层压物的制备

[0169] 通过在二烯层的固化之前或之后将气密热塑性层与二烯层结合来制备本发明的多层层压物。“在固化之前”,这是指将热塑性层放置在二烯层上从而形成本发明的层压物,并随后进行层压物的固化或进行设置有所述层压物的轮胎的固化。而“在固化之后”,即是将热塑性层放置在预先固化的二烯层上。为了确保确保粘合,需要在界面处的温度大于TPS的加工温度,该界面处的温度本身大于玻璃化转变温度(T_g),并且在半晶质热塑性嵌段的情况下,该界面处的温度大于所述TPS的熔点(M.p.),任选地结合压力的应用。

[0170] IV-层压物在轮胎中的用途

[0171] 本发明的层压物可以用于任何类型的轮胎中。其特别适合地用于橡胶制得的轮胎、轮胎成品或轮胎半成品,非常特别地适用于机动车辆的轮胎中,如两轮车辆、客运车辆或工业类型车辆,或非机动车辆,如自行车。

[0172] 本发明的层压物可以通过在固化前或甚至固化后结合层压物的层来制造。更特别地,由于热塑性层不需要固化,其可以在本发明的层压物的二烯层的固化之前或之后与该二烯层结合,所述二烯层本身需要在用于轮胎之前进行固化。因此,本发明的层压物的气密层可以有利地在制造和固化引入了作为最终径向内层的本发明的层压物的二烯层的轮胎后,才与层压物的二烯层组装。在此情况下,本发明的层压物的两层的组装由此是在引入了所述层压物的二烯层的轮胎的制造之后。

[0173] 本发明的多层层压物可以有利地用于所有类型车辆的轮胎中,特别是能够以极高速运行的用于客运车辆的轮胎或者用于工业车辆(如重型车辆)的轮胎。

[0174] 这样的层压物优选地设置在充气物体的内壁上,完全覆盖内壁或至少部分地覆盖内壁,但其还可以完全地掺入内壁的内部结构中。

[0175] 与基于丁基橡胶的常规气密层相比,本发明的多层层压物通过使用热塑性气密层而具有这样的优点:显示出明显降低的滞后性并由此赋予轮胎减少的滚动阻力。另外,此热塑性气密层可以在轮胎的固化后设置在层压物的二烯层上。

[0176] 另外,与已知的包含具有聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的共聚物的气密层相比,本发明的层压物显示出这样的主要优点:粘合至常规二烯层而无需特定的粘合层,因为层压物的第二层为此常规层,其中二烯弹性体的部分由热塑性苯乙烯弹性体(TPS)所代替。

[0177] V-实施例

[0178] V-1.实施例的制备

[0179] 本发明的多层层压物的实施例如上所述地制备。

[0180] V-2.所用测试的说明

[0181] 粘度测量

[0182] 原理在于测量在剪切应力的过程中动态粘度的模量。使用由Alpha Technologies销售的动态机械流变仪(RPA 2000)。样品以重量为5g的圆盘的形式提供。使用利用了锥形/锥类形状的几何形状的两个盘之间的O型环限制样品。下盘可以旋转同时上盘静止;可移动

钳可以在温度升高的过程中(以约3℃/min的速率从40℃至220℃)以10Hz的频率施加5%的动态角变形;设备测量与施加的角变形相对应的施加的扭矩,并由此推知在此机械应力和热应力过程中材料的动态粘度 η (以Pa.s计)的模量。

[0183] 结果以动态粘度 η 的模量相对于温度的变化的曲线形式提供。记录两个分别对应于50℃和200℃的温度的特定的粘度值。所研究的材料的比较在粘度 $\eta_{200^\circ\text{C}}$ 的的基础上进行。对于对照的粘度给予100的任意值,大于100的结果表示粘度减小,并由此表示粘度性能的改进。

[0184] 滞后性测量

[0185] 原理在于测量在动态应力的过程中材料的薄膜的损耗模量(E'')。使用由TA Instruments销售的动态机械分析机(DMA Q800)。样品以具有4mm宽度和1mm厚度的薄膜的形式提供。样品支架由待夹住样品端部的两个钳组成;钳之间的距离为10mm;上钳可移动同时下钳为固定的;可移动钳能够施加0.1N的静态预先加力,其将在温度升高的过程中(以3℃/min从环境温度至180℃)以1Hz的频率添加7%的动态形变;记录在此机械应力和热应力过程中由材料带来的损耗模量 E'' 。

[0186] 结果以损耗模量 E'' 随温度变化的曲线的形式提供。在对应于40℃温度的损耗模量 E'' 的的基础上进行所研究的材料的比较。对于对照的损耗模量给予100的任意值,大于100的结果表示损耗模量 E'' 减少,亦即滞后性的减少,并由此表示滞后性性能的改进。

[0187] 气密测试(或渗透性测试)

[0188] 对于此分析,使用放置在烘箱(在此情况下温度为60℃)中的刚性壁渗透仪,其装配有相对压力传感器(在0至6巴的范围内校准)并连接至装配有充气阀的管。渗透仪可以接收以圆盘形式(例如,在此情况下直径为65mm)的具有可以至多为1.5mm的均一厚度(在此情况下为0.5mm)的标准测试试样。压力传感器连接至National Instruments数据采集卡(0-10V模拟四通道采集),该数据采集卡连接至以0.5Hz的频率(每2秒采集一点)进行连续采集的计算机。渗透系数(K)由显示出通过经测试的测试试样的压力损失随时间变化的斜率 α 的线性回归线测得,其在系统稳定后测得,亦即实现稳定条件,在该稳定条件下压力随着时间线性减小。对于对照的气密性给予100的任意值,大于100的结果表示气密增加,由此渗透性减小,并由此表示渗透性性能的改进。

[0189] 粘合测量

[0190] 本发明的多层层压物的实施例的气密热塑性层对二烯层的粘合方面根据“剥离”试验来测试。通过将层压物的两层接触,每层用织物增强(从而限制所述层在牵引力下的形变)来生产剥离试验试样。在两层之间插入初期裂缝。

[0191] 根据粘合是在固化前或在固化后评估,二烯层的混合物分别为未固化的或预先固化的(在180℃下10分钟)。在全部情况下,层压物测试试样一旦组装,就将其带至180℃并且在压力下保持10分钟。使用切割机切成宽度为30mm的条。随后将初期裂缝的两侧放置在商标名为Intron®的拉伸测试设备的钳中。测试在常温下进行,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标准化。获得每单位宽度的强度(以N/mm计)随拉伸测试设备的可移动横轨位移(在0至200mm之间)变化的曲线。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。实施例的性能相对于对照(基数100)进行标准化,大于100的结果由此表示粘合性能的改进。

[0192] V-3.实施例

[0193] V-3-1.层压物层的实施例

[0194] 制备多层层压物的各种气密热塑性组合物和各种二烯层;组合物显示在下表1A和表1B中。

[0195] 在组合物A1中,28phr的板状填料对应于5%的含量(体积百分比)。

[0196] 表1A

[0197]	热塑性组合物	A1	A2	A3	A4	A5
	SIBS 102T, Kaneka (phr)	100	100	100	100	100
	PIB H1200 油, Ineos (phr)	65	0	25	0	12.5
	SA 140 树脂, Arizona (phr)	0	0	0	25	12.5
	SYA21R 板状填料, Yamagushi (phr)	28	0	0	0	0

[0198] 表1B

[0199]

二烯组合物	B1	B2	B3	B4	B5
NR(1)	55	38	38	42	24
BR(2)	20	14	14	28	16
SBR(3)	25	16	16	0	0
SIS(4)	0	32	0	0	0
SEBS(5)	0	0	32	0	0
SIBS(6)	0	0	0	30	60
炭黑(7)	42	42	42	60	60
增塑剂(8)	14	14	14	0	0
抗氧化剂(9)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硬脂酸	1	1	1	0.5	0.5
ZnO	3	3	3	3	3
硫	2	2	2	2.5	2.5
促进剂(10)	1	1	1	1.5	1.5

[0200] (1)NR,天然橡胶

[0201] (2)BR,具有4%的1,2-单元和93%的顺式-1,4单元的聚丁二烯($T_g = -106^{\circ}\text{C}$)

[0202] (3)溶液SBR,具有25%的苯乙烯单元和48%的丁二烯部分的1,2-单元的苯乙烯和丁二烯的共聚物(T_g 为 -48°C)

[0203] (4)SIS,D1161,由Kraton销售

[0204] (5)SEBS,G1654,由Kraton销售

[0205] (6)SIBS,Sibstar 102T,由Kaneka销售

[0206] (7)ASTM N347或ASTM N683级,由Cabot销售

[0207] (8)MES油,Catenex SNR,由Shell销售

[0208] (9)N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺,6-PPD,来自Flexsys

[0209] (10)N-环己基-2-苯基噻唑基次磺酰胺,CBS,来自Flexsys

[0210] V-3-2.具有改进的粘合的层压物的实施例

[0211] 在固化前组装层

[0212] 在第一步骤中,制备组合物A1和各种二烯层,在固化前组装,并如上文所示测试;粘合结果显示在下表2中。

[0213] 表2

[0214]

多层层压物	A1/B1	A1/B2	A1/B3	A1/B4	A1/B5
粘合(%)	100	264	560	390	472

[0215] 在表2中的结果表明:相比于热塑性层和常规二烯层(亦即,在其组成中完全不包含任何TPS)结合的情况,其中二烯层包含热塑性苯乙烯弹性体的层压物的粘合的优秀结果。还注意到层压物的粘合水平与由A1与B5的结合代表的两个热塑性层的层压物的粘合相同。

[0216] 在固化后组装层

[0217] 在第二步骤中,制备热塑性组合物A1和记录为B1、B4和B5的如上限定的层,在固化后组装,并如上文所示测试;粘合结果显示在下表3中。

[0218] 表3

[0219]

多层层压物	A1/B1	A1/B4	A1/B5
粘合(%)	100	440	361

[0220] 表3中显示的结果表明其中二烯层包含热塑性苯乙烯弹性体的层压物的粘合的优秀结果,包括在二烯层固化之后的。还注意到对照A1/B5表明在“二烯”层中大于50phr的TPS含量不能获得与二烯层包含含量为5至小于50phr的热塑性苯乙烯弹性体的层压物同样好的粘合。

[0221] 另外,对于在固化第二层之后层压物的第一层(气密热塑性层)与层压物的第二层(二烯层)的组装,申请人公司继续其研究从而获得可以在热条件下(例如在200℃下)容易沉积在预先固化的二烯层上的第一层,而不损失如上观察到的良好粘合并可以特别地获得满意的气密性和满意的滞后性。

[0222] V-3-3.根据本发明的层压物的实例

[0223] 制备并测试在第一层中包含如上所述的增塑体系的根据本发明的层压物(A5/B3),并与针对本发明的不具有增塑体系的对照(A2/B3、A3/B3和A4/B3)相比,结果显示于表4中。

[0224] 表4

[0225]

多层层压物	A2/B3	A3/B3	A4/B3	A5/B3
在200℃下的粘度性能	100	145	120	145
滞后性性能	100	185	46	130
渗透性性能	100	78	129	124

粘合性能	100	78	105	104
------	-----	----	-----	-----

[0226] 在表4中显示的结果表明仅根据本发明的增塑体系(层压物A5/B3)可以同时改进层压物在200℃下的粘度、滞后性和渗透性,同时保持两个层之间良好的粘合。这是因为仅使用油对于渗透性和粘合性能有不利影响,而仅使用树脂对于滞后性的性能有不利影响。

[0227] 总而言之,与使用粘合层以组装气密热塑性层和二烯层的已知的层压物相比,本发明可以特别地通过将部分的TPS弹性体添加入二烯层中而省去粘合层,同时可以具有促进了二烯层固化后的组装的粘度水平,同时另外提升了渗透性和滞后性性能。