



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103228462 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180033605. 5

B60C 5/14(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 07. 07

C08L 23/22(2006. 01)

(30) 优先权数据

1055593 2010. 07. 09 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 01. 07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/061480 2011. 07. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/004332 FR 2012. 01. 12

(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

(72) 发明人 E·库斯托代罗 M·格赖维尔丁格

C·盖里

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟 于高瞻

(51) Int. Cl.

B60C 1/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101687437 A, 2010. 03. 31, 全文.

EP 0633152 A1, 1995. 01. 11, 全文.

EP 1145870 A1, 2001. 10. 17, 说明书第 27-30 段.

FR 2939076 A1, 2010. 06. 04, 参见说明书第 2 页 17-19 行, 第 4 页 19-29, 35-40 行, 第 5 页 7-15 行, 第 8 页 8-15 行, 第 8 页第 36 行 - 第 9 页第 5 行, 说明书第 9 页 18-20 行, 第 11 页 1-12 行, 12 页 17-24 行, 13 页 29-33 行及附图 1.

FR 2939076 A1, 2010. 06. 04, 说明书第 4 页 27-29 行, 第 5 页 7-15 行, 第 11 页 1-12 行及附图 1.

WO 2008/145277 A1, 2008. 12. 04, 全文.

审查员 王业飞

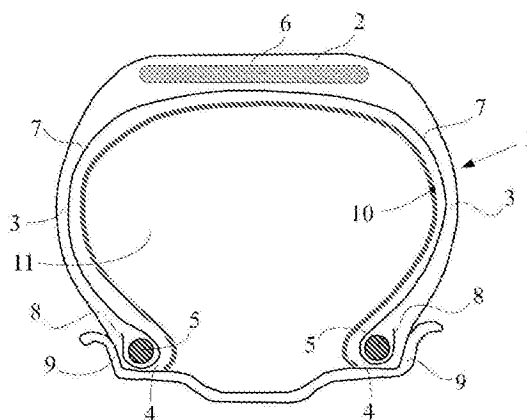
权利要求书2页 说明书20页 附图1页

(54) 发明名称

带有基于丁基橡胶和热塑性弹性体的共混物的气体不可渗透的层的可充气制品

(57) 摘要

本发明涉及一种带有对充气气体气密的弹性体层的可充气制品, 所述弹性体层包括至少一种橡胶组合物, 所述橡胶组合物包括作为非 - 热塑性弹性体的至少一种丁基橡胶, 所述至少一种丁基橡胶单独使用或与一种或更多种其他非 - 热塑性弹性体(优选二烯弹性体)共混使用; 交联体系; 任选的增强填料, 所述任选的增强填料的含量在 0 至 120phr 范围内; 以及热塑性聚异丁烯嵌段弹性体, 所述热塑性聚异丁烯嵌段弹性体的含量在 3 至 80 重量份 / 100 份非 - 热塑性弹性体范围内。



1. 一种带有对充气气体气密的弹性体层的可充气制品,所述弹性体层包括至少一种橡胶组合物,所述橡胶组合物包括作为非-热塑性弹性体的至少一种丁基橡胶,所述至少一种丁基橡胶单独使用或与一种或更多种其他非-热塑性弹性体共混使用;交联体系;任选的增强填料,所述任选的增强填料的含量在 0 至 120phr 范围内;以及包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体,其特征在于,所述热塑性弹性体的含量在 3 至 80phr(重量份/100 份非-热塑性弹性体)范围内。

2. 根据权利要求 1 所述的可充气制品,其中所述包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的含量在 5 至 50phr 范围内。

3. 根据权利要求 1 和 2 任一项所述的可充气制品,其中所述橡胶组合物包括体积百分比含量大于或等于 10% 的包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体,所述体积百分比含量以相对于加入的增强填料和加入的热塑性弹性体的总体积计。

4. 根据权利要求 3 所述的可充气制品,其中所述包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的体积百分比含量大于或等于 20%,所述体积百分比含量以相对于加入的增强填料和加入的热塑性弹性体的总体积计。

5. 根据权利要求 1 所述的可充气制品,其中所述包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体在聚异丁烯嵌段的多个末端中的至少一个末端包括玻璃化转变温度大于或等于 60℃ 的热塑性嵌段。

6. 根据权利要求 5 所述的可充气制品,其中所述包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的热塑性嵌段由至少一种经聚合单体组成,所述单体选自苯乙烯、甲基苯乙烯、对-(叔-丁基)苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、氟苯乙烯、对-羟基苯乙烯以及这些单体的混合物。

7. 根据权利要求 6 所述的可充气制品,其中所述包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体选自苯乙烯/异丁烯二嵌段共聚物(“SIB”)、苯乙烯/异丁烯/苯乙烯三嵌段共聚物(“SIBS”)以及这些共聚物的混合物。

8. 根据权利要求 7 所述的可充气制品,其中所述包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体为苯乙烯/异丁烯/苯乙烯三嵌段共聚物(“SIBS”)。

9. 根据权利要求 5 所述的可充气制品,其中所述包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的热塑性嵌段由至少一种经聚合单体组成,所述单体选自乙烯、丙烯、环氧乙烷、氯乙烯、茚烯、茚、2-甲基茚、3-甲基茚、4-甲基茚、二甲基茚、2-苯基茚、3-苯基茚、4-苯基茚、异戊二烯、丙烯酸酯、巴豆酸酯、山梨酸酯和甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺的衍生物、甲基丙烯酰胺的衍生物、丙烯腈的衍生物、甲基丙烯腈的衍生物、甲基丙烯酸甲酯、纤维素衍生物以及这些化合物的混合物。

10. 根据权利要求 1 所述的可充气制品,其中所述丁基橡胶为异丁烯与异戊二烯的共聚物。

11. 根据权利要求 1 所述的可充气制品,其中所述丁基橡胶为溴化异丁烯/异戊二烯共聚物。

12. 根据权利要求 1 所述的可充气制品,其中所述丁基橡胶为氯化异丁烯/异戊二烯共聚物。

13. 根据权利要求 1 所述的可充气制品,其中所述橡胶组合物还包括增量油,所述增量油的含量介于 2phr 和 50phr 之间。

14. 根据权利要求 1 所述的可充气制品,其中所述增强填料为炭黑。
15. 根据权利要求 1 所述的可充气制品,其中所述制品由橡胶制成。
16. 根据权利要求 15 所述的可充气制品,其中所述由橡胶制成的制品是轮胎。
17. 根据权利要求 15 所述的可充气制品,其中所述可充气制品为内胎。
18. 根据权利要求 17 所述的可充气制品,其中所述内胎为轮胎内胎。
19. 一种用于制造根据权利要求 1 至 18 任一项所述的可充气制品的方法,其中所述对充气气体气密的弹性体层的橡胶组合物根据下述方法制造,所述方法包括至少一个混合所述丁基橡胶和所述包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体和所述任选的增强填料的阶段,所述阶段在从 60 至 180℃变化的温度下进行 3 至 20 分钟。

## 带有基于丁基橡胶和热塑性弹性体的共混物的气体不可渗透的层的可充气制品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及可膨胀物品或“可充气”制品,即,通过定义,涉及当用空气或用等价的充气气体充气时呈现其可用形状的制品。

[0002] 本发明更具体地涉及气密层,所述气密层保证这些可充气制品是气密的,特别保证轮胎是气密的。

### 背景技术

[0003] 在“无内胎”型(即没有内胎的类型)常规轮胎中,径向内面包括对空气的气密层(或更通常地对任何充气气体气密的层),该层能够使得充气轮胎被充气并保持在压力下。其气密性能使其能够保证相对低水平的压力损失,使得轮胎有可能在通常的操作状态下被保持充气达足够的时间段,通常数周或数月。该层的另一作用是保护胎体增强件和更通常的轮胎的其他部分免受由源自轮胎内的空间的空气扩散而引起的氧化风险。

[0004] 如今,气密内衬的作用通过基于丁基橡胶(异丁烯和异戊二烯的共聚物)的组合物实现,由于其优异的气密性能,其已在很久以前就广为人知。

[0005] 然而,基于丁基橡胶或弹性体的组合物有一个公知缺点是,它们由于必须存在增强填料而表现出高的滞后损失,该缺点损害轮胎的滚动阻力。

[0006] 减少这些气密内衬的滞后性,并由此最终减少机动车辆的燃料消耗是现行技术所遇到的一般目标。

[0007] 本申请人公司的文献 WO 2008/145277 公开了一种带有对充气气体气密的层的可充气制品,其中气密层包括弹性体组合物,所述弹性体组合物包括至少一种包含聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体共聚物和聚丁烯油。然而,与目前工业使用的内衬非常不同的所述方案要求检查工业生产装置。

[0008] 因此仍然需要为制造商提供一种方案,所述方案能够得到用于对充气气体气密的层的组合物,所述层与工业使用的内衬相比表现出令人满意的气密性而同时减少滚动阻力,所述方案无需在目前工业用于生产气密层的设备上做出大的变动即可实现。

### 发明内容

[0009] 本发明的一个主题是一种带有对充气气体气密的弹性体层的可充气制品,所述弹性体层包括至少一种橡胶组合物,所述橡胶组合物包括作为非-热塑性弹性体的至少一种丁基橡胶,所述至少一种丁基橡胶单独使用或与一种或更多种其他非-热塑性弹性体(优选二烯弹性体)共混使用;交联体系;任选的增强填料,所述任选的增强填料的含量在 0 至 120phr 范围内;以及包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体,所述包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的含量在 3 至 80 重量份/100 份非-热塑性弹性体(phr)范围内。

[0010] 这是因为,令人惊异地,该气密弹性体层具有良好的气密性能以及与配制丁基类型的常规内衬组合物(即,用炭黑填充)相比显著减少的滞后性。

[0011] 优选地,本发明涉及如上定义的可充气制品,其中热塑性弹性体占从 5 至 50phr 变化的比例。

[0012] 优选地,本发明涉及如上定义的可充气制品,其中所述橡胶组合物包括体积百分比含量大于或等于 10% 的包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体,所述体积百分比含量以相对于加入的增强填料和加入的包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的总体积计;更优选地,该含量大于或等于 20%,还更优选大于或等于 25%,还更优选大于或等于 30%,非常优选大于或等于 40%,特别是大于或等于 50%。

[0013] 优选地,本发明涉及如上定义的可充气制品,其中包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体在聚异丁烯嵌段的多个末端中的至少一个末端包括玻璃化转变温度大于或等于 60° C 的热塑性嵌段;更优选地,包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的热塑性嵌段由至少一种经聚合单体组成,所述单体选自苯乙烯、甲基苯乙烯、对-(叔-丁基)苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、氟苯乙烯和对-羟基苯乙烯;还更优选地,包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体选自苯乙烯/异丁烯二嵌段共聚物(“SIB”)和苯乙烯/异丁烯/苯乙烯三嵌段共聚物(“SIBS”),非常优选地,包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体为苯乙烯/异丁烯/苯乙烯(“SIBS”)。

[0014] 可选以及优选地,本发明涉及如上定义的可充气制品,其中包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的热塑性嵌段由至少一种经聚合单体组成,所述单体选自乙烯、丙烯、环氧乙烷、氯乙烯、苡烯、茛、2-甲基茛、3-甲基茛、4-甲基茛、二甲基茛、2-苯基茛、3-苯基茛、4-苯基茛、异戊二烯、丙烯酸酯、巴豆酸酯、山梨酸酯和甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺的衍生物、甲基丙烯酰胺的衍生物、丙烯腈的衍生物、甲基丙烯腈的衍生物、甲基丙烯酸甲酯和纤维素衍生物。

[0015] 优选地,本发明涉及如上定义的可充气制品,其中所述丁基橡胶为异丁烯与异戊二烯的共聚物。

[0016] 再优选地,本发明涉及如上定义的可充气制品,其中所述丁基橡胶为溴化异丁烯/异戊二烯共聚物。

[0017] 再优选地,本发明涉及如上定义的可充气制品,其中所述丁基橡胶为氯化异丁烯/异戊二烯共聚物。

[0018] 优选地,本发明涉及如上定义的可充气制品,其中气密弹性体层还包括含量介于 2phr 和 50phr 之间的增量油。

[0019] 再优选地,本发明涉及如上定义的可充气制品,其中增强填料为炭黑;再优选地,增强填料为无机填料,如二氧化硅,或再优选地,增强填料是炭黑和无机填料(如二氧化硅)的混合物。

[0020] 优选地,本发明涉及如上定义的可充气制品,其中所述制品由橡胶制成,更优选地,所述由橡胶制成的制品是轮胎。

[0021] 再优选地,本发明涉及如上定义的可充气制品,其中所述可充气制品为内胎,更优选为轮胎内胎。

[0022] 因此,本发明也涉及一种用于制造如上定义的可充气制品的方法,其中对充气气体气密的弹性体层的橡胶组合物根据下述方法制造,所述方法包括至少一个混合丁基橡胶和包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体和任选的增强填料的阶段,所述阶段在从 60 至

180° C (优选 80 至 130° C) 变化的温度下进行 3 至 20 分钟 (优选 5 至 15 分钟)。

[0023] 本发明特别涉及由橡胶制成的可充气制品,如轮胎,或内胎,特别是用于轮胎的内胎。

[0024] 本发明更特别涉及旨在装配如下类型的机动车辆的轮胎:客车、SUV (运动型多用途车辆)、两轮车辆 (尤其是摩托车)、航空器,例如选自货车、“重型”车辆,即地铁、公共汽车、重型道路运输车辆 (卡车、拖拉机、拖车) 或越野车辆,如农业车辆或土木工程设备或其它运输或搬运车辆的工业车辆。

## 附图说明

[0025] 根据如下描述和实施例,并且通过与这些实施例相关的单个附图 1 (所述单个附图 1 给出根据本发明的轮胎的径向截面的示意图),将容易地理解本发明及其优点。

## 具体实施方式

### [0026] I. 本发明的详细描述

[0027] 除非另外明确指出,在本说明书中显示的所有百分比 (%) 均为重量 %。

[0028] 此外,在本专利申请的含义中,术语“phr”意指重量份 /100 份非 - 热塑性弹性体。

[0029] 此外,由表述“介于 a 和 b 之间”表示的任何数值范围代表由大于 a 延伸至小于 b 的数值范围 (即不包括极限 a 和 b),而由表述“a 至 b”表示的任何数值范围意指由 a 延伸直至 b 的数值范围 (即包括严格极限 a 和 b)。

### [0030] I-1. 对气体气密的弹性体组合物

[0031] 根据本发明的可充气制品的本质特征在于带有对充气气体气密的弹性体层,所述弹性体层包括至少一种橡胶组合物,所述橡胶组合物包括作为非 - 热塑性弹性体的至少一种丁基橡胶,所述至少一种丁基橡胶单独使用或与一种或更多种其他非 - 热塑性弹性体 (优选二烯弹性体) 共混使用;交联体系;任选的增强填料,所述任选的增强填料的含量在 0 至 120phr 范围内;以及包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体,所述包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的含量在 3 至 80 重量份 /100 份非 - 热塑性弹性体 (phr) 范围内。

### [0032] I-1-A. 非 - 热塑性弹性体或“橡胶”

[0033] 通常,可互换的术语“弹性体”和“橡胶”在本文中无差别地使用。

[0034] 根据本发明的气密弹性体层的橡胶组合物 (其可以特别用作无内胎轮胎的气密内衬) 包括至少一种 (即,一种或更多种) 丁基橡胶作为非 - 热塑性弹性体,所述丁基橡胶有可能单独使用或与至少一种 (即,一种或更多种) 除丁基橡胶或弹性体之外的其他非 - 热塑性橡胶或弹性体 (特别是二烯橡胶或弹性体) 共混使用。

[0035] 术语“丁基橡胶”理解为意指聚 (异丁烯) 的均聚物或聚 (异丁烯) 与异戊二烯的共聚物 (在此情况下,该丁基橡胶包括于二烯弹性体中) 和卤化衍生物,特别是通常为这些聚 (异丁烯) 的均聚物或聚 (异丁烯) 与异戊二烯的共聚物的溴化或氯化衍生物。

[0036] 可以提及的特别适于实施本发明的丁基橡胶的例子为:异丁烯橡胶、异丁烯与异戊二烯的共聚物 (IIR)、溴代丁基橡胶,如溴代异丁烯 / 异戊二烯共聚物 (BIIR)、氯代丁基橡胶,如氯代异丁烯 / 异戊二烯共聚物 (CIIR),以及后者的混合物。

[0037] 通过延伸上述定义,术语“丁基橡胶”还将包括异丁烯与苯乙烯衍生物的无规共聚

物,例如溴化的异丁烯 / 甲基苯乙烯共聚物(BIMS),其中特别是由 Exxon 出售的“Exxpro”弹性体。

[0038] 所有上述提及的丁基橡胶以公知的方式为二烯和非 - 热塑性弹性体。

[0039] 术语“二烯”弹性体或橡胶应以公知的方式理解为意指至少部分(即均聚物或共聚物)来自二烯单体(带有共轭或非共轭的两个碳 - 碳双键的单体)的一种(理解为一种或更多种)弹性体。

[0040] 这些二烯弹性体可以分为两个类别:“基本上不饱和的”或“基本上饱和的”。

[0041] 术语“基本上不饱和的”理解为通常意指至少部分来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“基本不饱和的”二烯弹性体的类别中,术语“高度不饱和的”二烯弹性体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。

[0042] 因此二烯弹性体,例如一些丁基橡胶或二烯与 EPDM 型  $\alpha$  - 烯烃的共聚物,可以被描述为“基本上饱和的”二烯弹性体(始终在 15% 以下的低或极低的二烯源单元含量)。

[0043] 在给定这些定义的前提下,无论上述哪个类别的能够用于根据本发明的组合物中的术语二烯弹性体更特别地理解为意指:

[0044] (a) - 通过聚合具有 4 至 12 个碳原子的共轭二烯单体而得到的任何均聚物;

[0045] (b) - 通过将一种或更多种共轭二烯彼此共聚,或者通过将一种或更多种共轭二烯与一种或更多种具有从 8 至 20 个碳原子的乙烯基芳族化合物共聚而得到的任何共聚物;

[0046] (c) - 通过乙烯、具有 3 至 6 个碳原子的  $\alpha$  - 烯烃与具有 6 至 12 个碳原子的非共轭二烯单体的共聚而得到的三元共聚物,例如由乙烯、丙烯和前述类型的非共轭二烯单体(例如具体地,1,4-己二烯、亚乙基降冰片烯或二环戊二烯)而得到的弹性体;

[0047] (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。

[0048] 尽管其适用于任何类型的二烯弹性体,轮胎领域的技术人员将理解对于作为轮胎内衬的用途,本发明优选使用基本上饱和的弹性体,特别是上述类型(d)的基本上饱和的弹性体。

[0049] 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。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,乙烯基均三甲苯,二乙烯基苯或乙烯基萘。

[0050] 所述共聚物可以包含介于 99 重量 % 和 20 重量 % 之间的二烯单元和介于 1 重量 % 和 80 重量 % 之间的乙烯基芳族单元。所述弹性体可以具有取决于所用的聚合条件,特别是改性剂和 / 或无规化试剂的存在或不存在以及所用的改性剂和 / 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中或在溶液中制得;它们可以为用偶联剂和 / 或星形支化试剂或官能化试剂偶联的和 / 或星形支化或官能化的。对偶联至炭黑,可以提及例如包含 C-Sn 键的官能团或氨化官能团,例如二苯甲酮;对偶联至增强无机填料(如二氧化硅),可以提及例如硅醇或具有硅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(例如描述于 WO 01/92402 或 US 6 815 473、WO 2004/096865 或 US 2006/0089445 中)或聚醚基团(例如描述于 EP 1 127 909 或 US 6 503 973 中)。作为官能化弹性体的其它实例,也可以提及环氧化型的弹性体(如 SBR、BR、NR 或 IR)。

[0051] 如下是合适的:聚丁二烯,特别是 1, 2- 单元的含量(摩尔 %)介于 4% 和 80% 之间的那些或顺式 -1, 4- 单元的含量(摩尔 %)大于 80% 的那些;聚异戊二烯;丁二烯 / 苯乙烯共聚物,特别是玻璃化转变温度  $T_g$  (根据 ASTM D3418 测得)介于  $0^{\circ}\text{C}$  和  $-70^{\circ}\text{C}$  之间且更特别地介于  $-10^{\circ}\text{C}$  和  $-60^{\circ}\text{C}$  之间,苯乙烯含量介于 5 重量 % 和 60 重量 % 之间且更特别地介于 20 重量 % 和 50 重量 % 之间,丁二烯部分的 1, 2- 键的含量(摩尔 %)介于 4% 和 75% 之间且反式 -1, 4- 键的含量(摩尔 %)介于 10% 和 80% 之间的那些;丁二烯 / 异戊二烯共聚物,特别是异戊二烯含量介于 5 重量 % 和 90 重量 % 之间且  $T_g$  为  $-40^{\circ}\text{C}$  至  $-80^{\circ}\text{C}$  的那些;或者异戊二烯 / 苯乙烯共聚物,特别是苯乙烯含量介于 5 重量 % 和 50 重量 % 之间且  $T_g$  介于  $-25^{\circ}\text{C}$  和  $-50^{\circ}\text{C}$  之间的那些。在丁二烯 / 苯乙烯 / 异戊二烯共聚物的情况下,苯乙烯含量介于 5 重量 % 和 50 重量 % 之间且更特别地介于 10 重量 % 和 40 重量 % 之间,异戊二烯含量介于 15 重量 % 和 60 重量 % 之间且更特别地介于 20 重量 % 和 50 重量 % 之间,丁二烯含量介于 5 重量 % 和 50 重量 % 之间且更特别地介于 20 重量 % 和 40 重量 % 之间,丁二烯部分的 1, 2- 单元的含量(摩尔 %)介于 4% 和 85% 之间,丁二烯部分的反式 -1, 4- 单元的含量(摩尔 %)介于 6% 和 80% 之间,异戊二烯部分的 1, 2- 加 3, 4- 单元的含量(摩尔 %)介于 5% 和 70% 之间,异戊二烯部分的反式 -1, 4- 单元的含量(摩尔 %)介于 10% 和 50% 之间的那些,且更通常地,  $T_g$  介于  $-20^{\circ}\text{C}$  和  $-70^{\circ}\text{C}$  之间的任何丁二烯 / 苯乙烯 / 异戊二烯共聚物特别合适。

[0052] 最后,术语“异戊二烯弹性体”以公知的方式理解为意指异戊二烯均聚物或共聚物,换言之,选自天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、异戊二烯的各种共聚物和这些弹性体的混合物的二烯弹性体。在异戊二烯共聚物中可以特别提及异丁烯 / 异戊二烯共聚物(IIR)、异戊二烯 / 苯乙烯共聚物(SIR)、异戊二烯 / 丁二烯共聚物(BIR)或异戊二烯 / 丁二烯 / 苯乙烯共聚物(SBIR)。该异戊二烯弹性体优选为天然橡胶或合成顺式 -1, 4- 聚异戊二烯;在这些合成聚异戊二烯中优选使用顺式 -1, 4- 键的含量(摩尔 %)大于 90%, 更优选大于 98% 的聚异戊二烯。

[0053] 根据本发明的一个优选的具体实施方案:根据本发明的组合物的主要的弹性体为丁基橡胶(特别用于作为轮胎内衬的应用);后者优选选自自由异丁烯与异戊二烯的共聚物和它们的卤化衍生物组成的基本上饱和的二烯弹性体,该基本上饱和的弹性体有可能与选自高度不饱和的二烯弹性体的弹性体共混使用,所述高度不饱和的二烯弹性体由聚丁二烯(缩写为“BR”)、合成聚异戊二烯(IR)、天然橡胶(NR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物、丁二烯 / 苯乙烯共聚物(SBR)、异戊二烯 / 丁二烯共聚物(BIR)、异戊二烯 / 苯乙烯共聚物(SIR)和异戊二烯 / 丁二烯 / 苯乙烯共聚物(SBIR)和这些弹性体的混合物组成。

#### [0054] I-1-B. 增强填料

[0055] 当使用增强填料时,可以使用已知能够增强可以用于制造轮胎的橡胶组合物的任何类型的增强填料,例如有机填料如炭黑,增强无机填料如二氧化硅,或这两类填料的共混物,特别是炭黑和二氧化硅的共混物。

[0056] 通常用在轮胎中的所有炭黑(“轮胎级”炭黑)适合用作炭黑。例如,更特别提及

100、200 或 300 系列 (ASTM 级) 增强炭黑, 例如 N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347 或 N375 炭黑, 或者取决于目标应用, 更高系列的炭黑 (例如 N660、N683 或 N772), 甚至 N990。

[0057] 在使用炭黑和异戊二烯弹性体的情况中, 炭黑可以例如已经以母料的形式引入异戊二烯弹性体中 (参见例如申请 WO 97/36724 或 WO 99/16600)。

[0058] 作为除了炭黑之外的有机填料的例子, 可以提及如申请 WO-A-2006/069792 和 WO-A-2006/069793 中描述的官能化的聚乙烯基芳族有机填料。

[0059] 在本专利申请中, 术语“增强无机填料”通过定义应理解为意指任何无机或矿物填料而无论其颜色或其来源 (天然或合成), 其相对于炭黑也称作“白填料”、“透明填料”或甚至“非黑填料”, 其能够单独增强用于制造轮胎的橡胶组合物而无需除了中间偶联剂之外的方法, 换言之, 其在增强作用上能够代替常规轮胎级炭黑; 这种填料通常以已知的方式特征在于其表面上羟基 (-OH) 的存在。

[0060] 增强无机填料以何种物理态提供并不重要, 无论其为粉末、微珠、颗粒、珠的形式或任何其他适当的致密化形式。当然, 术语增强无机填料也理解为意指不同增强无机填料的混合物, 特别是如下所述的高度可分散性硅质和 / 或铝质填料的混合物。

[0061] 硅质类型的矿物填料, 特别是二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ), 或者铝质类型的矿物填料, 特别是氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 特别适合作为增强无机填料。所用的二氧化硅可以为本领域技术人员公知的任何增强二氧化硅, 特别是 BET 表面积和 CTAB 比表面积均小于  $450\text{m}^2/\text{g}$ , 优选为从 30 至  $400\text{m}^2/\text{g}$  的任何沉淀二氧化硅或热解二氧化硅。作为高度可分散的沉淀二氧化硅 (“HDS”), 可以提及的例如来自 Degussa 的 “Ultrasil” 7000 和 “Ultrasil” 7005 二氧化硅、来自 Rhodia 的 “Zeosil” 1165MP、1135MP 和 1115MP 二氧化硅、来自 PPG 的 “Hi-Sil” EZ150G 二氧化硅、来自 Huber 的 “Zeopol” 8715、8745 和 8755 二氧化硅或者如申请 WO 03/16837 中所述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0062] 为了将增强无机填料偶联至二烯弹性体, 以已知的方式使用用于提供无机填料 (其粒子表面) 和二烯弹性体之间的化学和 / 或物理性质的满意连接的至少双官能的偶联剂 (或粘合剂), 特别是双官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0063] 特别使用硅烷多硫化物, 取决于它们的特定结构称为“对称的”或“不对称的”, 如例如申请 WO 03/002648 (或 US 2005/016651) 和 WO 03/002649 (或 US 2005/016650) 中所述。

[0064] 对应于如下通式 (III) 的“对称的”硅烷多硫化物特别合适:

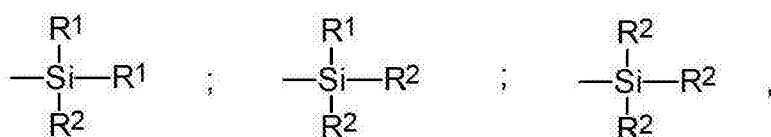
[0065] (III)  $\text{Z-A-S}_x\text{-A-Z}$ , 其中:

[0066]  $-x$  为从 2 至 8 (优选为从 2 至 5) 的整数;

[0067]  $-A$  为二价烃基 (优选为  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  亚烷基或  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$  亚芳基, 更特别为  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , 特别是  $\text{C}_1\text{-C}_4$  亚烷基, 尤其是亚丙基);

[0068]  $-Z$  对应于下式之一:

[0069]



[0070] 其中:

[0071]  $-R^1$ 基团为未取代的或取代的并彼此相同或不同,并表示  $C_1-C_{18}$ 烷基、 $C_5-C_{18}$ 环烷基或  $C_6-C_{18}$ 芳基(优选为  $C_1-C_6$ 烷基、环己基或苯基,特别为  $C_1-C_4$ 烷基,更特别为甲基和 / 或乙基),

[0072]  $-R^2$ 基团为未取代的或取代的,彼此相同或不同,并表示  $C_1-C_{18}$ 烷氧基或  $C_5-C_{18}$ 环烷氧基(优选为选自  $C_1-C_8$ 烷氧基或  $C_5-C_8$ 环烷氧基的基团,更优选为选自  $C_1-C_4$ 烷氧基的基团,特别为甲氧基和乙氧基),如上定义是非限制性的。

[0073] 在对应于上式 (III) 的烷氧基硅烷多硫化物的混合物,特别是可以市购得到的常用混合物的情况下,下标“x”的平均值为优选介于 2 和 5 之间,更优选接近 4 的分数。但是,本发明也可以有利地通过例如烷氧基硅烷二硫化物( $x=2$ )实施。

[0074] 作为硅烷多硫化物的例子,更特别提及的是双( $(C_1-C_4)$  烷氧基( $C_1-C_4$ ) 烷基甲硅烷基( $C_1-C_4$ ) 烷基)多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物),例如双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)或双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物。在这些化合物中,特别使用具有式  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$  的缩写为 TESPT 的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,或具有式  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$  的缩写为 TESP 的双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物。作为优选的实施例,也提及双(单( $C_1-C_4$ ) 烷氧基二( $C_1-C_4$ ) 烷基甲硅烷基丙基)多硫化物(尤其是二硫化物、三硫化物或四硫化物),更特别为专利申请 WO 02/083782(或 US 2004/132880)中描述的双(单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物。

[0075] 作为除了烷氧基硅烷多硫化物之外的偶联剂,可以特别提及双官能 POS(聚有机硅氧烷)或羟基硅烷多硫化物(在上式 III 中  $R^2=OH$ ),如专利申请 WO 02/30939(或 US 6774255)和 WO 02/31041(或 US 2004/051210)中所述,或者带有偶氮二甲酰基官能团的硅烷或 POS,例如在专利申请 WO 2006/125532、WO 2006/125533 和 WO 2006/125534 中所述。

[0076] 最后,本领域技术人员将理解另一性质(特别是有机性质)的增强填料可以用作相当于本部分所述的增强无机填料的填料,条件是该增强填料由如二氧化硅的无机层覆盖,或者该增强填料在其表面包含需要使用偶联剂以形成填料和弹性体之间的连接的官能位点,特别是羟基。

[0077] 增强填料(炭黑和 / 或增强无机填料如二氧化硅)的总含量在 0 至 120phr 范围内,更优选 0 至 70phr,更特别是 5 至 70phr,再更优选 0 至 50phr,非常优选 5 至 50phr,当然,最佳含量取决于特定的目标应用而不同。

[0078] 对于组合物作为轮胎内衬的用途,优选使用从 0 至 120phr 变化的比例的炭黑作为增强填料;这是因为超过该用量,有关组合物的刚性的缺点对于作为轮胎内衬的应用来说过大。清楚的是极高 ASTM 级的炭黑(如炭黑 N990)相比于 700 级,更不用说 600 级,增强较差,对于相同的增强,若考虑 900 级炭黑,必需使用相比于考虑 600 级或 700 级炭黑更高的用量。

[0079] 更优选炭黑的比例从 0 至 70phr 变化(优选 0 至 50phr),特别是在使用 ASTM 级 600 或 700 的炭黑的情况下,还更优选该比例从 5 至 50phr 变化,特别是从 5 至 40phr 变化。该量表示组合物中从 0 至 25% (优选 1 至 20%) 变化的以体积计的含量。

[0080] 炭黑有利地构成唯一的增强填料或主要的增强填料。当然,可以使用仅一种炭黑或使用不同 ASTM 级的几种炭黑的共混物。炭黑也可以与其他增强填料,特别是如上所述的增强无机填料(特别是二氧化硅)共混使用。

[0081] 当无机填料(例如二氧化硅)单独或与炭黑共混用于组合物中时,其含量在 0 至 70phr (优选 0 至 50phr)范围内,也特别为 5 至 70phr,还更优选该比例从 5 至 50phr,特别是从 5 至 40phr 变化。

[0082] 可选地,增强填料的含量可以以体积百分比表示,所述体积百分比以相对于加入的增强填料和加入的热塑性弹性体 TPEI 的总体积计。以这种方式表示,根据本发明的组合物中增强填料的含量小于或等于 90%,优选小于或等于 80%,非常优选小于或等于 75%;还更优选该含量小于或等于 70%,更优选小于或等于 60%,特别是小于或等于 50%。

[0083] I-1-C. 包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体

[0084] 热塑性弹性体具有介于热塑性聚合物和弹性体之间的结构。它们由通过柔性弹性体嵌段连接的刚性热塑性嵌段组成,所述柔性弹性体嵌段例如为聚丁二烯、聚异戊二烯、聚(乙烯/丁烯)或聚异丁烯。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以线性方式、以星形方式或以支化方式排列。通常,这些链段或嵌段中的每一个包含至少 5 个以上,通常 10 个以上的基本单元(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)。

[0085] 优选地,根据本发明的一个主题的包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体(下文中缩写为“TPEI”),在聚异丁烯嵌段的多个末端中的至少一个末端包括玻璃化转变温度大于或等于 60°C 的热塑性嵌段。理想地,该玻璃化转变温度小于 130°C。作为这些弹性体上这种热塑性嵌段的例子,可以提及聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚环氧乙烷(PEO)、聚(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)(ABS)或纤维素聚合物(硝化纤维素、乙基纤维素、醋酸纤维素等等)。

[0086] 包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的数均分子量(标记为  $M_n$ )优选介于 30 000 和 500 000 克/摩尔之间,更优选介于 40 000 和 400 000 克/摩尔之间。在所示的最小值以下,操作温度的升高存在影响机械性能,特别是断裂性能,从而导致降低的“在热条件下”的性能的风险。此外,过高的  $M_n$  值可以损害对气体气密的层的柔性。因此,已经发现特别是对于将包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体或 TPEI 用于轮胎组合物中的用途,在 50 000 至 300 000 克/摩尔范围内的值是特别适合的。

[0087] 通过空间排阻色谱法(SEC)以已知的方式确定 TPEI 的数均分子量( $M_n$ )。事先以约 1 克/升的浓度将样品溶解在四氢呋喃中;然后在注射前将溶液通过 0.45 微米孔隙率的过滤器进行过滤。所使用的设备为“Waters alliance”色谱线。洗脱溶剂为四氢呋喃,流速为 0.7 毫升/分钟,体系温度为 35°C 且分析时间为 90 分钟。使用一套四个串联的 Waters 柱,其商品名为“Styragel”(“HMW7”、“HMW6E”和两个“HT6E”)。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,其附带的使用色谱数据的软件为“Waters Millennium”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准曲线。

[0088] TPEI 的多分散性指数 PI (应当注意  $PI = M_w/M_n$ ,  $M_w$  为重均分子量)优选小于 3;更优选 PI 小于 2,还更优选 PI 小于 1.5。

[0089] TPEI 的聚异丁烯嵌段主要由聚合的异丁烯单体组成。应理解术语“主要”意指这样的单体重量含量(相对于“聚异丁烯”嵌段的总重量),其为最高的并优选为大于 50%,更优选大于 75%,还更优选大于 85% 的重量含量。优选地,TPEI 共聚物的聚异丁烯嵌段表现出 25 000 克/摩尔至 350 000 克/摩尔,优选 35 000 克/摩尔至 250 000 克/摩尔的数均分子

量( $M_n$ ),从而赋予热塑性弹性体足够的并与轮胎的内衬应用相当的良好弹性体性能和机械强度。

[0090] 优选地,嵌段共聚物的聚异丁烯嵌段还表现出小于或等于  $-20^{\circ}\text{C}$ ,更优选小于  $-40^{\circ}\text{C}$  的玻璃化转变温度( $T_g$ ,根据 ASTM D3418 测得)。大于这些最小值的  $T_g$  值可能在极低温度的使用过程中降低气密层的性能;对于该使用,嵌段共聚物的聚异丁烯嵌段的  $T_g$  还更优选小于  $-50^{\circ}\text{C}$ 。

[0091] TPEI 的聚异丁烯嵌段也可以有利地包含插入聚合物链的得自一种或更多种共轭二烯的单元,所述单元相对于聚异丁烯嵌段的重量的含量优选为至多 16 重量%。高于 16%,有可能观察到用于轮胎中的包含含有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的气密层的抗热氧化性和抗臭氧氧化性的降低。

[0092] 可以与异丁烯共聚以形成聚异丁烯嵌段的共轭二烯为共轭  $C_4$ - $C_{14}$  二烯。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,共轭二烯为异戊二烯或包含异戊二烯的混合物。

[0093] 根据本发明的主题的一个有利方面,聚异丁烯嵌段可以被卤化并可以在其链中包含卤素原子。这种卤化有可能提高根据本发明的包含含有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的组合物的固化速率。这种卤化有可能改进轮胎的气密层与其他相邻组件的相容性。卤化通过溴或氯(优选溴)在聚异丁烯嵌段的聚合物链的得自共轭二烯的单元上进行。这些单元中仅有部分与卤素反应。

[0094] 根据第一个具体实施方案,TPEI 选自包含聚异丁烯嵌段的苯乙烯热塑性弹性体("TPSI")。

[0095] 热塑性嵌段因此由至少一种基于未取代或取代的苯乙烯的经聚合单体组成,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。

[0096] 优选地,热塑性弹性体 TPSI 为包含聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段的共聚物。

[0097] 优选地,该嵌段共聚物为苯乙烯/异丁烯二嵌段共聚物(缩写为"SIB")。

[0098] 还更优选地,该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")。

[0099] 据本发明的优选的具体实施方案,在苯乙烯弹性体中苯乙烯(未取代的或取代的)的重量含量介于 5 和 50% 之间。在所示最小值以下,弹性体的热塑性性质存在被显著降低

的风险,而在推荐的最大值以上,可能影响气密层的弹性。由于这些原因,苯乙烯含量更优选介于 10 和 40% 之间,特别地介于 15 和 35% 之间。

[0100] TPSI 弹性体可以购得,例如对于 SIB 和 SIBS,由 Kaneka 以商品名“Sibstar”(例如,对于 SIBS 为“Sibstar103T”、“Sibstar102T”、“Sibstar073T”或“Sibstar072T”,或对于 SIB 为“Sibstar042D”)出售。它们以及它们的合成已例如描述于专利文献 EP731112、US4946899 和 US5260383。它们首先被研发用于生物医学应用,然后描述于多种具体至 TPSI 弹性体的应用中,广泛用于医疗设备、机动车辆或家用电器部件、电线外壳、或气密部件或弹性部件(见,例如 EP 1 431 343、EP 1 561 783、EP 1 566 405 和 WO 2005/103146)。本申请人公司的文献 WO 2008/145277 也描述了在轮胎中,在用于对充气气体气密的层的组合物中使用这种 TPSI 弹性体。

[0101] 根据第二个具体实施方案,TPEI 弹性体也可以包含  $T_g$  大于或等于  $60^{\circ}\text{C}$  并由除苯乙烯单体之外的经聚合单体形成的热塑性嵌段(缩写为“TPNSI”)。该单体可以选自下述化合物及其混合物:

[0102] - 乙烯和丙烯;

[0103] - 氯乙烯;

[0104] - 环氧乙烷;

[0105] - 茚烯:本领域技术人员可以例如参考 Z. Fodor 和 J. P. Kennedy 的论文, *Polymer Bulletin*, 1992, 29 (6), 697-705;

[0106] - 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- 苯基茚、3- 苯基茚和 4- 苯基茚;本领域技术人员可以例如参考发明人 Kennedy、Puskas、Kaszas 和 Hager 的专利文献 US 4 946 899,以及 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;

[0107] - 异戊二烯,然后导致形成多个反式-1, 4- 聚异戊二烯单元以及根据分子内过程环化的单元;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, 和 J. E. Puskas、G. Kaszas 和 J. P. Kennedy 的文献, *Macromolecular Science, Chemistry A28* (1991), 65-80;

[0108] - 丙烯酸酯、巴豆酸酯、山梨酸酯或甲基丙烯酸酯,丙烯酰胺的衍生物,甲基丙烯酰胺的衍生物,丙烯腈的衍生物,甲基丙烯腈的衍生物及其混合物。可以更特别地提及丙烯酸金刚烷基酯、巴豆酸金刚烷基酯、山梨酸金刚烷基酯、丙烯酸 4- 联苯基酯、丙烯酸叔-丁酯、丙烯酸氰甲基酯、丙烯酸 2- 氰乙基酯、丙烯酸 2- 氰丁基酯、丙烯酸 2- 氰己基酯、丙烯酸 2- 氰庚基酯、丙烯酸 3, 5- 二甲基金刚烷基酯、巴豆酸 3, 5- 二甲基金刚烷基酯、丙烯酸异冰片基酯、丙烯酸五氯苄基酯、丙烯酸五氟苄基酯、丙烯酸五氯苯基酯、丙烯酸五氟苯基酯、甲基丙烯酸金刚烷基酯、甲基丙烯酸 4- (叔-丁基) 环己基酯、甲基丙烯酸叔-丁基酯、甲基丙烯酸 4- (叔-丁基) 苯基酯、甲基丙烯酸 4- 氰苯基酯、甲基丙烯酸 4- 氰甲基苯基酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸 3, 5- 二甲基金刚烷基酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯、甲基丙烯酸 3, 3- 二甲基丁基酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸十四烷基酯、甲基丙烯酸三甲基甲硅烷基

酯、甲基丙烯酸 2, 3- 二甲苯基酯、甲基丙烯酸 2, 6- 二甲苯基酯、丙烯酰胺、N-( 仲 - 丁基 ) 丙烯酰胺、N-( 叔 - 丁基 ) 丙烯酰胺、N, N- 二异丙基丙烯酰胺、N-(1- 甲基丁基 ) 丙烯酰胺、N- 甲基 -N- 苯基丙烯酰胺、吗啉基丙烯酰胺、哌啶基丙烯酰胺、N-( 叔 - 丁基 ) 甲基丙烯酰胺、4- 丁氧基羰基苯基甲基丙烯酰胺、4- 羧基苯基甲基丙烯酰胺、4- 甲氧基羰基苯基甲基丙烯酰胺、4- 乙氧基羰基苯基甲基丙烯酰胺、氰基丙烯酸丁酯、氯丙烯酸甲酯、氯丙烯酸乙酯、氯丙烯酸异丙酯、氯丙烯酸异丁酯、氯丙烯酸环己酯、氟甲基丙烯酸甲酯、苯基丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯腈及其混合物。

[0109] 根据另一个具体实施方案, TPEI 弹性体也可以包含  $T_g$  大于或等于  $60^{\circ}\text{C}$  并由经聚合的苯乙烯和非苯乙烯单体形成的热塑性嵌段, 所述非苯乙烯单体选自以上列出的那些单体。例如, 优选地, 热塑性嵌段可以由丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯共聚物 (ABS) 构成。

[0110] 根据一个可选形式, 除苯乙烯单体之外的经聚合单体可以与至少一种其他单体共聚, 从而形成  $T_g$  从  $60^{\circ}\text{C}$  至  $200^{\circ}\text{C}$  变化的热塑性嵌段。根据这一方面, 除苯乙烯单体之外的经聚合单体的摩尔分数 (相对于热塑性嵌段的单元总数) 必须足以达到优选从  $60^{\circ}\text{C}$  至  $180^{\circ}\text{C}$  变化, 更优选从  $80^{\circ}\text{C}$  至  $150^{\circ}\text{C}$  变化, 还更优选从  $100^{\circ}\text{C}$  至  $130^{\circ}\text{C}$  变化的  $T_g$ 。再优选地, 热塑性嵌段的  $T_g$  可以从  $80^{\circ}\text{C}$  至  $150^{\circ}\text{C}$  变化, 或再优选地从  $60^{\circ}\text{C}$  至  $130^{\circ}\text{C}$  变化, 还更优选从  $60^{\circ}\text{C}$  至  $110^{\circ}\text{C}$  变化。有利地, 该其他共聚单体的摩尔分数可以从 0 至 90% 变化, 更优选从 0 至 75% 变化, 还更优选从 0 至 50% 变化。

[0111] 示例性的, 能够与除苯乙烯单体之外的经聚合单体共聚的所述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类型的单体。

[0112] 当共聚单体为具有 4 至 14 个碳原子的共轭二烯时, 相对于热塑性嵌段的单元总数, 其有利地占 0 至 25% 的摩尔分数。根据本发明的主题, 合适用作可以用于热塑性嵌段中的共轭二烯的为如上所述的那些, 即, 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、2, 5- 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, 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。

[0113] 当共聚单体为乙烯基芳族类型时, 相对于热塑性嵌段的单元总数, 其有利地占 0 至 90%, 优选 0 至 75%, 还更优选 0 至 50% 的单元分数。特别合适作为乙烯基芳族化合物的是上述苯乙烯单体, 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。优选地, 乙烯基芳族类型的共聚单体是苯乙烯。

[0114] 作为示例性但非限制性的实例, 可以提及可以用于制备  $T_g$  大于或等于  $100^{\circ}\text{C}$  的热塑性嵌段的共聚单体的混合物, 所述共聚单体的混合物由茚和苯乙烯衍生物 (特别是对 - 甲基苯乙烯或对 - (叔 - 丁基) 苯乙烯) 组成。本领域技术人员可以参考 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, 或 J. P. Kennedy, S. Midha 和 Y. Tsungae 的文献, Macromolecules (1993), 26, 429。

[0115] 优选地, TPNSI 热塑性弹性体为二嵌段共聚物: 热塑性嵌段 / 异丁烯嵌段。还更优

选地,该 TPNSI 热塑性弹性体为三嵌段共聚物:热塑性嵌段 / 异丁烯嵌段 / 热塑性嵌段。

[0116] TPEI 弹性体(优选如上定义的 TPSI 弹性体)优选为构成对气体气密的弹性体层的唯一热塑性弹性体,其任选地用增量油(例如聚丁烯油)增量。

[0117] TPEI 弹性体(优选如上定义的 TPSI 弹性体)的量从 3 至 80phr 变化,优选从 5 至 50phr 变化,特别从 10 至 40phr 变化。取决于该化合物的密度,该量代表如上定义的橡胶组合物从 3 至 60% 变化,优选从 3 至 35% 变化,非常优选从 7 至 30% 变化的体积含量。与不含 TPEI 弹性体的组合物相比,这使得有可能将增强填料(特别是炭黑)的量减少 10 至 100%;这是由于炭黑在常规使用的组合物中通常以 20% 的体积含量存在,并在根据本发明的组合物中以 0 至 18% 的体积含量存在。

[0118] 可选地,热塑性弹性体 TPEI 的含量可以以体积百分比表示,所述体积百分比以相对于加入的增强填料和加入的热塑性弹性体的总体积计。以这种方式表示,根据本发明的组合物中 TPEI 的含量大于或等于 10%,优选大于或等于 20%,非常优选大于或等于 25%,还更优选该含量大于或等于 30%,更优选大于或等于 40%,特别是大于或等于 50%。

[0119] I-1-D. 增量油

[0120] 上述丁基橡胶和热塑性弹性体自身足以实现对于它们所用于的可充气制品的对气体气密的功能。

[0121] 然而,根据本发明的优选的具体实施方案,上述弹性体组合物也包括作为增塑剂的增量油(或增塑油),其作用是通过降低模量和增加增粘力从而帮助对气体气密的层的加工,特别是将对气体气密的层并入可充气制品。

[0122] 可以使用优选具有弱极性特性的任何增量油,其能够增量或增塑弹性体,特别是热塑性弹性体。在环境温度(23°C)下,特别相比于天生为固体的树脂或橡胶,这些油(或多或少地粘稠)为液体(即简而言之,能够最终采取它们容器的形状的物质)。

[0123] 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)、链烷油、环烷油(低或高粘性的)、芳族油、矿物油和这些油的混合物。

[0124] 虽然发现加入油公认地以损失一些气密性为代价,这可以根据使用的油的量的类型而变化,特别可以通过加入板状填料极大减轻这种气密性损失。

[0125] 优选使用聚丁烯类型的油,特别是聚异丁烯(缩写为“PIB”)油,其与其它测试的油,特别是常规链烷类型的油相比,表现出最好的性能折衷。

[0126] 例如,聚异丁烯油特别地由 Univar 以商品名“Dynapak Poly”(例如“Dynapak Poly 190”)、由 Ineos Oligomer 以商品名“Indopol H1200”、或由 BASF 以商品名“Glissopal”(例如“Glissopal1000”)和“Oppanol”(例如“Oppanol B12”)出售;链烷油例如由 Exxon 以商品名“Telura 618”或由 Repsol 以商品名“Extensol51”出售。

[0127] 增量油的数均分子量(Mn)优选介于 200 和 25000 克/摩尔之间,还更优选介于 300 和 10000 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。介于 350 和 4000 克/摩尔之间,特别是介于 400 和 3000 克/摩尔之间的 Mn 重量被证明对于目标应用,特别是对于在轮胎中的应用是极好的折衷。

[0128] 增量油的数均分子量(Mn)由 SEC 测定,预先以约 1 克/升的浓度将样品溶解于四氢呋喃;然后在注射之前将溶液通过孔隙率为 0.45 微米的过滤器过滤。设备为“Waters Alliance”色谱线。洗脱溶剂为四氢呋喃,流速为 1 毫升/分钟,体系温度为 35°C 且分析时

间为 30 分钟。使用名为“Styragel HT6E”的一套两根“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,其附带的使用色谱数据的软件为“Waters Millennium”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准曲线。

[0129] 根据如下描述和实施例,本领域技术人员将能够根据使用的 TPEI 弹性体(如上指出)以及对气体气密的弹性体层的特定使用条件,特别是气密的弹性体层旨在其中使用的可充气制品的特定使用条件而调节增量油的量。

[0130] 当使用增量油时,优选增量油的含量从 2 至 50phr 变化,更优选从 3 至 40phr 变化。在所示最小值以下,增量油的存在不明显。在推荐的最大值以上,存在组合物的内聚不足和气密性损失的风险,取决于所考虑的应用这可能是有害的。

[0131] I-1-E. 板状填料

[0132] 任选使用板状填料有可能有利地降低弹性体组合物的渗透系数(并由此提高气密性)而不额外地增加其模量,这有可能保持容易将气密层并入可充气制品。

[0133] “板状”填料是本领域技术人员公知的。它们已特别用于轮胎中以降低基于丁基橡胶的常规对气体气密的层的渗透性。它们通常以相对低的含量用于这些基于丁基橡胶的层,通常不超过 1 至 50phr,即,以弹性体组合物的体积计可以特别从 0.1 至 25% 变化,优选从 1 至 20 体积 % 变化的体积含量。

[0134] 它们通常以具有或多或少的显著非等轴的堆叠的板、薄片、片或片层的形式提供。它们的纵横比( $A=L/T$ )通常大于 3,更通常大于 5 或大于 10, L 代表长度(或最大尺寸), T 代表这些板状填料的平均厚度,该平均值基于数量而计算。达到数十,实际甚至数百的纵横比是常见的。它们的平均长度优选大于 1 微米(即涉及“微米”板状填料),通常介于数微米(例如 5 微米)和数百微米(例如 500 微米,实际甚至 800 微米)之间。

[0135] 优选地,根据本发明使用的板状填料选自石墨、基于硅的片层状矿物填料以及这些填料的混合物。

[0136] 术语石墨应理解通常为是指碳原子的非紧密六角形片层的集合:石墨烯。石墨,六方晶系,表现出 ABAB 型的堆叠,其中 B 平面相对于 A 平面平移。

[0137] 石墨在如 I-1-B 部分规定的定义的意思范围内不能认为是增强填料,但是,可以将其认为是半增强填料,只要其可能增加将其引入其中的橡胶组合物的拉伸模量。

[0138] 给出这些定义,能够用于本发明的组合物中的石墨更具体地理解是指:

[0139] (a) 在分离了伴随石墨脉的杂质之后且在研磨之后,与受变质影响的岩石相结合的任何天然石墨;

[0140] (b) 任何热可扩张天然石墨,即其中一种或更多种液态化学化合物,例如酸被插入其石墨烯平面之间;

[0141] (c) 任何膨胀的天然石墨,后者以两步制得:通过化学处理和高温膨胀使得一种或更多种液态化学化合物(例如酸)插入天然石墨的石墨烯平面之间;

[0142] (d) 任何通过石油焦炭的石墨化而获得的合成石墨。

[0143] 本发明的组合物可以包含仅一种石墨或者数种石墨的混合物;因此,有可能使用天然石墨和/或膨胀石墨和/或合成石墨的共混物。

[0144] 如上定义的石墨在形态上可以以片层状或非片层状形式提供,并在本发明的含义

内在两种情况下都被认为是板状填料。

[0145] 已经惊讶地发现,具有这两种形态中任何一种的石墨均适合用在本发明的组合物中;但是,表现出片层状形式的石墨是优先适合的,当它们定向从而呈现其垂直于气体渗透流的最大面时更为适合。

[0146] 当使用石墨时,石墨在组合物中的含量为 1phr 至 60phr,优选介于 5 和 30phr 之间。

[0147] 特别地,在基于硅的片层状矿物填料中,合适的是页硅酸盐,特别是包括如下那些:蒙脱石、高岭土、滑石、云母和蛭石。

[0148] 在页硅酸盐中,官能化的页硅酸盐特别是有机改性的页硅酸盐也适用于本发明。根据一个特定的具体实施方案,惰性填料与之结合的有机结构为式  $-M^+R^1R^2R^3-$  的表面活性剂;其中 M 代表氮、硫、磷或吡啶原子,且其中  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  代表氢原子、烷基、芳基或烯丙基基团, $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  相同或不同。

[0149] 特别地,有机改性的蒙脱土适用于本发明,因此用表面活性剂,例如脱氢的双十八基二甲基季铵盐改性的蒙脱土。这种有机改性的蒙脱土特别地由 Southern Clay Products 以商品名“Cloisite6A 和 20A”出售。

[0150] 其他基于季铵盐的表面活性剂也可以用于改性页硅酸盐,如在专利申请 W006/047509 中所述。

[0151] 作为云母的例子可以提及:由 CMMP 出售的云母(例如 Mica MU®、Mica-Soft® 和 Briomica®)、由 Yamaguchi 出售的云母(A51S、A41S、SYA-21R、SYA-21RS、A21S 和 SYA-41R)、蛭石(特别是由 CMMP 出售的蛭石 Shawatec® 或由 W. R. Grace 出售的蛭石 Microlite®)或改性的或经处理的云母(例如由 Merck 出售的 Iriodin® 系列)。作为石墨的例子可以提及由 Timcal 出售的石墨(Timrex® 系列)。作为滑石的例子,可以提及由 Luzenac 出售的滑石。

[0152] 上述除石墨之外的惰性填料实际上特别有利,因为它们有可能改进它们以合适含量分散于其中的组合物的不渗透性。例如,当使用它们时,它们的含量可以从 1phr 至 80phr 变化,优选从 3 至 40phr 变化。

[0153] 可以根据多种已知方法将板状填料引入弹性体组合物,例如通过溶液混合,通过在密闭式混合器中本体混合,或通过挤出混合。

[0154] I-1-F. 交联体系

[0155] 交联体系可以为硫化体系,其优选基于硫(或基于硫给体)和主硫化促进剂。除了该硫化体系之外,还有任选的各种已知的硫化活化剂或次硫化促进剂(优选各自为 0.5 至 5.0phr),如氧化锌、硬脂酸、胍衍生物(特别是二苯胍)等。当本发明应用于轮胎气密层时,使用的硫或硫给体的优选含量介于 0.5 和 10phr 之间,更优选介于 0.5 和 5.0phr 之间,例如介于 0.5 和 3.0phr 之间。在硫给体中,可以提及例如烷基酚二硫化物(APDS),例如对-(叔-丁基)苯基二硫化物。

[0156] 作为促进剂(主促进剂或次促进剂),可以使用能够充当在硫的存在下二烯弹性体的硫化的促进剂的任何化合物,特别是噻唑型促进剂和它们的衍生物,或秋兰姆或二硫代氨基甲酸锌型促进剂。这些促进剂更优选地选自 2-巯基苯并噻唑基二硫化物(缩写为“MBTS”)、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(缩写为“CBS”)、N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(缩写为“DCBS”)、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(缩写为“TBBS”)、N-叔丁

基-2-苯并噻唑次磺酰亚胺(缩写为“TBSI”)、二苄基二硫代氨基甲酸锌(缩写为“ZBEC”)和这些化合物的混合物。优选地,使用次磺酰胺型主促进剂。

#### [0157] I-1-G. 各种添加剂

[0158] 上述对空气气密的层或组合物还可以包含本领域技术人员公知的通常存在于对空气气密的层中的各种添加剂。可以提及例如除上述板状填料之外的非增强或惰性填料、除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、UV 稳定剂、各种加工助剂或其它稳定剂、或促进可充气制品粘合至其余结构的促进剂。

[0159] 除了上述弹性体(二烯、丁基橡胶、TPEI、TPSI、TPNSI)以外,对气体气密的组合物还可以包括,通常相对于嵌段弹性体占较小重量分数的、除弹性体之外的聚合物(例如热塑性聚合物)。

#### [0160] I-2. 本发明的气密层的制备

[0161] 为制备根据本发明的气密层,将丁基橡胶(以及其他任选的非-热塑性共混弹性体,特别是二烯弹性体)与气密层的其他组分混合,所述气密层的其他组分即:任选的增强填料、包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体以及交联体系和其他任选的成分,如增量油。为了得到热塑性弹性体在组合物内的良好分散,必须将弹性体在令人满意的温度下(例如 60 至 180° C,优选 80 至 130° C)加热足够长的时间(例如 3 至 20 分钟,优选 5 至 15 分钟)。根据下述内容,本领域技术人员可以依据所选择的热塑性弹性体的软化点,调节成分加入的顺序(一次加入或在多个连续阶段加入),混合温度和时间,以及如果需要,增量油的含量。

[0162] 因此,本发明也涉及一种用于制造如上定义的可充气制品的方法,其中对充气气体气密的弹性体层的橡胶组合物根据下述方法制造,所述方法包括至少一个混合丁基橡胶与包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体和任选的增强填料的阶段,所述阶段在从 60 至 180° C (优选 80 至 130° C)变化的温度下进行 3 至 20 分钟(优选 5 至 15 分钟)。

[0163] 对根据本发明的组合物描述的参数选择在细节上作必要的修改用于上述方法。

[0164] 根据第一个具体实施方案,测试以如下方式进行:将除了硫化体系之外的丁基橡胶(以及任选的非-热塑性共混弹性体,特别是二烯弹性体)、包含聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体、任选的增强填料和其他任选的成分连续引入密闭式混合器中;该密闭式混合器约 70%(±5%)充满且其具有介于 40° C 至 80° C 之间的初始容器温度。然后在一个阶段中进行热机械操作(非制备阶段),其持续总共大约 3 至 4 分钟,直至达到 150° C(优选 130° C)的最大“滴落(dropping)”温度。

[0165] 回收并冷却由此获得的混合物,然后在 30° C 下将硫和促进剂掺入外部混合器(均匀精整机)中,混合所有物质(制备阶段)适当的时间(例如介于 5 和 12 分钟之间)。

[0166] 如果使用所述第一个具体实施方案,为了便于加工,将选择软化点(根据标准 ISO4625,环和球法测得)小于或等于 150° C,优选小于 130° C 的 TPEI 弹性体。如果,由于其他原因,所选择的 TPEI 具有大于 130° C 或大于 150° C 的软化点,则有可能在 TPEI 中并入一定含量的增量油从而使得有可能分别在小于或等于 130° C 或小于或等于 150° C 的温度下良好加工混合物。在这些情况下,例如通过混合 TPEI 和增量油(例如使用双螺杆挤出机)制备母料,所述母料可以用于上述方法中。当使用软化点小于或等于 150° C 的 TPEI 弹性体时,优选增量油的含量从 2 至 15phr 变化,特别从 2 至 10phr 变化。当使用软化点大于 150° C 的 TPEI 弹性体时,优选增量油的总含量(即,并入 TPEI 中的油的含量+任选地并

入初始弹性体混合物中的增量油的含量)从 5 至 50phr 变化,更优选从 10 至 40phr 变化,特别从 15 至 30phr 变化。

[0167] 根据另一个具体实施方案,包括硫化体系的所有组分可以被依次引入密闭式混合器,如上所述。在这种情况下,必须进行混合直至“滴落”温度,所述“滴落”温度小于或等于 130° C 的,优选小于或等于 120° C,特别是小于或等于 110° C。

[0168] 如果使用所述第二个具体实施方案,为了便于加工,选择软化点(根据标准 ISO 4625,环和球法测得)小于或等于 130° C,优选小于 120° C,特别是小于 110° C 的 TPEI 弹性体。如果,由于其他原因,所选择的 TPEI 具有大于 130° C 的软化点,则有可能在 TPEI 中并入一定含量的增量油从而使得有可能在小于或等于 130° C 的温度下良好加工混合物。在该情况下,例如通过混合 TPEI 和增量油(例如使用双螺杆挤出机)制备母料,所述母料可以用于上述方法中。当使用软化点小于或等于 130° C 的 TPEI 弹性体时,优选增量油的含量从 2 至 15phr 变化,特别从 2 至 10phr 变化。当使用软化点大于 130° C 的 TPEI 弹性体时,优选增量油的总含量(即,并入 TPEI 中的油的含量+任选地并入初始弹性体混合物中的油的含量)从 5 至 50phr 变化,更优选从 10 至 40phr 变化,特别从 15 至 30phr 变化。

[0169] 在一些可选的具体实施方案中,用于组合物中的一种或更多种弹性体(丁基橡胶、二烯、热塑性弹性体等等)可以以母料形式引入或与组合物的一些组分预混合。

[0170] 随后将所得组合物压制为橡胶板(2 至 3 毫米的厚度)或橡胶薄片的形式以用于测量它们的物理或机械性能,或者挤制为轮胎内衬的形式。

#### [0171] I-3. 对空气气密的层在轮胎中的使用

[0172] 上述包含 TPEI 弹性体的气密层可以在任何类型的可充气制品中用作对空气气密的层。作为该可充气制品的例子,可以提及充气船或用于游戏或运动的气球或球。

[0173] 其特别适合在可充气制品、橡胶制成的成品或半成品、尤其特别是机动车辆(如两轮、客运或工业型车辆)的轮胎中用作对空气气密的层(或对任意其他充气气体(例如氮气)气密的层)。

[0174] 优选将这种对空气气密的层设置在可充气制品的内壁上,但是也可以将其完全集成至可充气制品的内部结构中。

[0175] 对空气气密的层的厚度优选大于 0.05 毫米,更优选介于 0.1 毫米和 10 毫米之间(特别是介于 0.1 和 1.0 毫米之间)。

[0176] 易于理解的是,取决于特定的应用领域、工作时的尺寸和压力,本发明的具体实施方案可以变化,对空气气密的层则包括数个优选的厚度范围。

[0177] 因此,例如,对于客运车辆型的轮胎,其可以具有至少 0.05 毫米,优选介于 0.1 和 2 毫米之间的厚度。根据另一个实施例,对于重型或农业车辆的轮胎,优选的厚度可以介于 1 和 3 毫米之间。根据另一个实施例,对于土木工程领域中的车辆轮胎或航空器轮胎,优选的厚度可以介于 2 和 10 毫米之间。

#### [0178] II. 实施本发明的实施例

[0179] 上述对气体气密的层可以有利地用于所有类型的车辆的轮胎中,特别是客运车辆或工业车辆,如重型车辆。

[0180] 例如,单一附图高度示意性地(未按特定比例绘制)表示根据本发明的轮胎的径向横截面。

[0181] 该轮胎 1 包括胎冠 2, 所述胎冠 2 用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 中的每一个用胎圈丝线 5 增强。胎冠 2 被胎面覆盖, 所述胎面在该示意图中未示出。胎体增强件 7 缠绕每个胎圈 4 中的两个胎圈丝线 5, 该增强件 7 的卷边 8 例如朝向轮胎 1 的外侧(这里显示为安装至其轮辋 9) 设置。胎体增强件 7 以本身已知的方式由至少一个用“径向”帘线(例如织物或金属帘线) 增强的帘布层组成, 即这些帘线实际上彼此平行设置, 并从一个胎圈延伸至另一个胎圈, 从而与圆周正中平面(垂直于轮胎旋转轴的平面, 其位于两个胎圈 4 的正中, 并穿过胎冠增强件 6 的中部) 形成介于  $80^{\circ}$  和  $90^{\circ}$  之间的角度。

[0182] 轮胎 1 的内壁包括对空气气密的层 10, 例如从轮胎 1 的内部腔体 11 的侧面计的厚度等于约 0.9 毫米。

[0183] 所述内衬覆盖轮胎的整个内壁, 从一个胎侧延伸至另一个胎侧, 至少直至当轮胎处于安装位置时轮辋槽的水平。其定义所述轮胎的径向内面, 旨在保护胎体增强件免受源自轮胎内的空间 11 的空气扩散的影响。其使得有可能对轮胎进行充气并将轮胎维持在压力下; 其气密性能必须允许其保证相对低水平的压力损失, 并且使得轮胎在通常的操作状态下被保持充气达足够长的时间, 通常数周或数月。

[0184] 与使用基于丁基橡胶和炭黑的组合物的常规轮胎相比, 根据本发明的轮胎在该实施例中使用弹性体组合物作为对空气气密的层 10, 所述弹性体组合物还包含含有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体, 如 Kaneka 出售的 SIBS “Sibstar102 T”。

[0185] 如上所述具有其对空气气密的层 10 的轮胎优选在硫化(或固化) 之前制得。

[0186] 对空气气密的层仅常规施用至所需点以形成层 10。然后常规地进行硫化。嵌段弹性体较好地承受与硫化阶段相关的应力。

[0187] 对于轮胎领域的技术人员而言, 有利的制造变体包括例如在第一阶段的过程中, 根据本领域技术人员公知的制造技术, 以合适厚度的层(表层) 的形式, 将对空气气密的层平坦地直接沉积在成型鼓上, 然后用轮胎的其余结构覆盖对空气气密的层。

#### [0188] II-1. 测试

[0189] 对气体气密的弹性体组合物及其一些组分的性能如下所述进行表征。

##### [0190] II-1-A. 气密性测试

[0191] 对该分析使用刚性壁渗透仪, 所述刚性壁渗透仪置于烘箱中(在本情况下温度为  $60^{\circ}\text{C}$ ), 装有相对压力传感器(在 0 至 6 巴范围内校准) 并连接至装有充气阀的管。该渗透仪可以接收盘状标准测试试样(例如, 在本情况下直径为 65 毫米) 并且具有可以至多为 1.5 毫米的均一厚度(在本情况下为 0.5 毫米)。压力传感器连接至 National Instruments 数据采集卡(0-10V 模拟四通道采集), 所述数据采集卡连接至以频率 0.5Hz(每两秒钟一个点) 进行连续采集的计算机。在体系稳定之后(即稳定条件的获得, 在所述稳定条件下压力随时间线性减小), 渗透系数(K) 由线性回归线测得, 所述线性回归线提供了在整个经测试的测试试样上的压力随时间损失的斜率  $\alpha$ 。对于对照物对空气的气密性给定 100 的任意值, 大于 100 的结果表示对空气的气密性的增加, 因此表示渗透性的降低。

##### [0192] II-1-B. 通过测量损耗模量 $G''$ 测试滚动阻力

[0193] 通过测量损耗模量  $G''$  进行滚动阻力的测试, 从而评估固化之后由对充气气体气密的层所贡献的滚动阻力。

[0194] 以 4 毫米的宽度和约 0.5 毫米的厚度(误差在 0.1 毫米以内)的薄膜形式提供样品。使用的仪器是由 TA Instruments 出售的动态机械分析仪(DMA Q800)。

[0195] 样品座由 2 个钳口构成,所述 2 个钳口夹持样品的端部。钳口之间的距离为 12 至 13 毫米。上钳口是固定的,而下钳口是可移动的。可移动部分使得有可能向样品施加由操作者限定的力,即,对 1Hz 的频率 7% 的恒定形变。整个装置置于烘箱中,所述烘箱使得有可能产生温度梯度。测量包括记录在 40° C 和 100° C 之间 3° C/min 的温度梯度的过程中经受该应力的样品的变形模量。下述结果为 40° C 下的结果。它们以 100 的基准提供:对于对照物的滞后性能给定 100 的任意值,大于 100 的结果表示更好的滞后性能,因此表示 40° C 下损耗模量的降低。

#### [0196] II-1-C. 4 周之后的压力损失测量测试

[0197] 进行测量测试从而评估在 20° C 下 4 周之后轮胎的压力损失。

[0198] 制造根据本发明的客运车辆型(205/55 R16 尺寸)轮胎,其内壁被对空气气密的层(10)覆盖,所述对空气气密的层(10)具有不变的给定厚度(在制造轮胎的其余结构之前设置在成型鼓上)。然后硫化轮胎。根据本发明的这些轮胎与同样厚度的基于丁基橡胶的包括常规对空气气密的层的对照轮胎(Michelin Energy<sup>TM</sup> Saver 牌)比较。通过测量在 20° C 下 4 周之后的压力损失,测量这两种类型的轮胎的气密性。下述结果以 100 的基准提供:对于对照物的气密性能给定 100 的任意值,大于 100 的结果表示更好的气密性能,因此表示 4 周之后压力损失的降低。

#### [0199] II-1-D. 滚动阻力的测量测试

[0200] 根据 ISO 87-67 (1992) 方法在转鼓上测量轮胎的滚动阻力。下述结果以 100 的基准提供:对于对照物的滚动阻力性能给定 100 的任意值,大于 100 的结果表示更好的滚动阻力性能,因此表示滚动阻力的降低。

#### [0201] II-2. 测试

[0202] 制备对气体气密的常规组合物作为对照物(A-1 和 B-1),所述对气体气密的常规组合物包含丁基弹性体、增强填料(炭黑 N772)和常用添加剂。

#### [0203] II-2-A. 实施例 A

[0204] 在第一个实施例中,制备的组合物包含体积含量不变的加入的填料和加入的热塑性弹性体。根据本发明的组合物 A-2 和 A-3 包含比例可变的炭黑型增强填料和 SIBS 型热塑性弹性体的混合物,如下表 1 所示。

[0205] 在这些组合物上进行上述气密性测试和损耗模量测量测试。所有组成以及气密性和损耗模量结果都列于表 1 中。组合物 A-1 用作对照。

[0206] 表 1 中的结果表明滞后性能(通过 40° C 下的损耗模量测得)的显著改进,其随着用 SIBS 替换炭黑的增加而增加(组合物 A2 和 A3)。对于渗透性能(相对气密性),与对照组合物相比,组合物 A2 和 A3 不损害甚至少许改进该性能。

#### [0207] 表 1

[0208]

|                |     |      |      |
|----------------|-----|------|------|
| 组合物号:          | A-1 | A-2  | A-3  |
| 丁基 1 (1) (phr) | 67  | 67   | 67   |
| 丁基 2 (2) (phr) | 33  | 33   | 33   |
| N772 (3) (phr) | 62  | 46.5 | 31   |
| N772 (3) (%) * | 100 | 75   | 50   |
| SIBS (4) (phr) | 0   | 7.6  | 15.3 |
| SIBS (4) (%) * | 0   | 25   | 50   |

[0209]

|                            |     |     |     |
|----------------------------|-----|-----|-----|
| 增量油 (5) (phr)              | 6   | 6   | 6   |
| 硬脂酸                        | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| ZnO                        | 1   | 1   | 1   |
| APDS (6)                   | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| MBTS (7)                   | 1   | 1   | 1   |
| 相对气密性 (基准 100)             | 100 | 104 | 107 |
| 滞后性能: 40°C 下的损耗模量 (基准 100) | 100 | 161 | 225 |

[0210] (1) BIIR, 溴代异丁烯 / 异戊二烯共聚物

[0211] (2) IIR, 异丁烯 / 异戊二烯共聚物

[0212] (3) N772, 炭黑

[0213] (4) SIBS, Kaneka 出售的“Sibstar102 T”

[0214] (5) “Vivatec” 500, TDAE

[0215] (6) APDS :Arkema 出售的“Vultac TB7”

[0216] (7) MBTS :G-Quimica 出售的“Rubator MBTS”

[0217] \* 可选地, 这些填料和热塑性弹性体的含量以体积百分比表示, 所述体积百分比以相对于加入的填料和加入的热塑性弹性体的总体积计。

[0218] II-2-B. 实施例 B

[0219] 在第二个实施例中, 在轮胎 (205/55 R16) 中评估根据本发明的气密层的性能。为了这个目的, 具有根据本发明的组合物 A3 的轮胎 B3 与不具有气密层的第一对照物 B0, 和具有组合物 A1 的第二对照物 B1 比较。在气密性测试 (4 周之后的压力损失测量) 和滚动阻力测试中评估这些轮胎。

[0220] 表 2

[0221]

|                    |     |     |     |
|--------------------|-----|-----|-----|
| 轮胎号:               | B-0 | B-1 | B-3 |
| 气密层的形成             | /   | A-1 | A-3 |
| 压力损失性能<br>(基准 100) | 28  | 100 | 88  |
| 滚动阻力性能<br>(基准 100) | 103 | 100 | 102 |

[0222] 表 2 所示的结果表明,相对于轮胎 B-1 的压力损失性能,使用根据本发明的组合物制备的轮胎 B-3 显示出略差的压力损失性能,但对本领域技术人员依然可以接受,而对照物 B-0 (不具有气密层) 导致远远更高的气密性恶化。

[0223] 对于滚动阻力性能,应当首先注意到相对于不具有气密层的轮胎 B-0,轮胎 B-1 的性能损失为 3 点。所述性能损失涉及常规气密层的存在。出乎意料地,相对于不具有气密层的轮胎,根据本发明的轮胎 B-3 其自身仅损失一个性能点。这意味着在根据本发明的轮胎中,由于气密层使得性能损失减小了 2/3。对本领域技术人员而言该改进是非常重要的。

[0224] 因此,出乎意料地,本发明为制造商提供一种方案,所述方案使得有可能得到用于对充气气体气密的层的组合物,所述层与工业使用的内衬相比表现出令人满意的气密性而同时减少滚动阻力,这无需在目前工业上用于生产气密层的设备上做出大的变动即可实现。

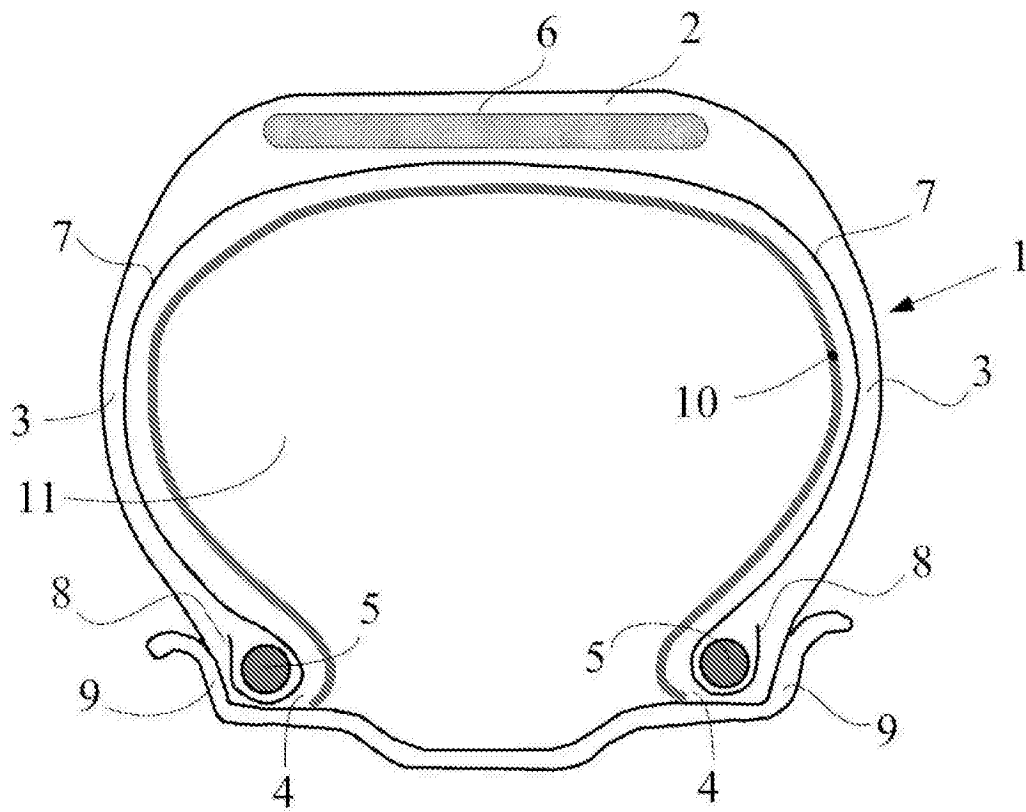


图 1