



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103975012 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 06

(21) 申请号 201280059266. 2

(22) 申请日 2012. 12. 05

(30) 优先权数据

1161769 2011. 12. 16 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 05. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/074525 2012. 12. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/087484 FR 2013. 06. 20

(71) 申请人 米其林集团总公司

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 E · 库斯托代罗 M · 格雷沃丁格

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

(51) Int. Cl.

C08L 9/06 (2006. 01)

C08L 21/00 (2006. 01)

B60C 1/00 (2006. 01)

C08L 23/22 (2006. 01)

C08L 53/00 (2006. 01)

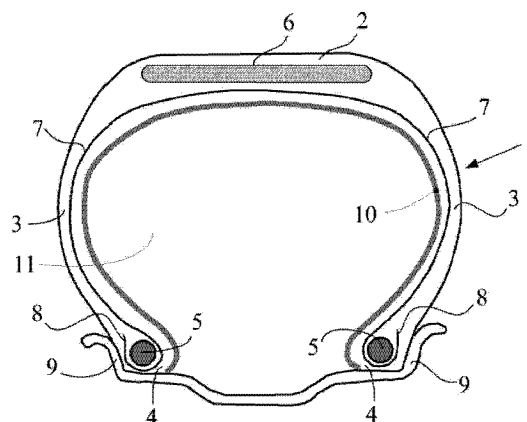
权利要求书2页 说明书18页 附图1页

(54) 发明名称

设置有由二烯弹性体和热塑性弹性体的混合物制成的胎面的轮胎

(57) 摘要

本发明涉及一种设置有具有改进的密封的胎面的轮胎, 其中所述胎面包含至少一种橡胶组合物, 所述橡胶组合物至少包含总量在 1 和 99pce (重量份 / 100 份弹性体) 之间的一种或多种二烯弹性体, 总量在 1 和 99pce 之间的一种或多种具有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体, 任选 0 至 200pce 量的增强填料和交联体系。



1. 一种设置有胎面的轮胎,所述胎面包含至少一种橡胶组合物,所述橡胶组合物包含总含量为 1 至 99phr(重量份/百份弹性体)的至少一种或多种二烯弹性体,总含量为 1 至 99phr 的一种或多种具有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体,任选含量为 0 至 200phr 的增强填料和交联体系。

2. 根据权利要求 1 所述的轮胎,其中具有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的含量为 1 至 80phr,优选 1 至 60phr。

3. 根据权利要求 1 和 2 任一项所述的轮胎,其中具有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的含量为 5 至 60phr,优选 5 至 50phr。

4. 根据权利要求 1 至 3 任一项所述的轮胎,其中具有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体在聚异丁烯嵌段的至少一个端部处包含玻璃化转变温度大于或等于 60℃的热塑性嵌段。

5. 根据权利要求 4 所述的轮胎,其中具有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的热塑性嵌段由至少一个经聚合单体组成,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、对羟基苯乙烯和这些单体的混合物。

6. 根据权利要求 5 所述的轮胎,其中具有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体选自苯乙烯/异丁烯双嵌段共聚物(“SIB”)、苯乙烯/异丁烯/苯乙烯三嵌段共聚物(“SIBS”)和这些共聚物的混合物。

7. 根据权利要求 6 所述的轮胎,其中具有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”)。

8. 根据权利要求 4 所述的轮胎,其中具有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、茚、2-甲茚、3-甲茚、4-甲茚、二甲茚、2-苯基茚、3-苯基茚、4-苯基茚、异戊二烯、丙烯酸酯、巴豆酸的酯、山梨酸的酯和甲基丙烯酸的酯、丙烯酰胺衍生物、甲基丙烯酰胺衍生物、丙烯腈衍生物、甲基丙烯腈衍生物、甲基丙烯酸甲酯、纤维素衍生物和这些化合物的混合物。

9. 根据权利要求 1 至 8 任一项所述的轮胎,其中一种或多种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。

10. 根据权利要求 9 所述的轮胎,其中一种或多种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与彼此或与一种或多种具有 8 至 20 个碳原子的乙烯基芳族化合物的共聚获得的共聚物,及其混合物。

11. 根据权利要求 10 所述的轮胎,其中一种或多种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。

12. 根据权利要求 1 至 11 任一项所述的轮胎,其中增强填料的含量为 20 至 200phr,优选 30 至 150phr。

13. 根据权利要求 1 至 12 任一项所述的轮胎,其中增强填料的含量为 50 至 120phr。

14. 根据权利要求 1 至 13 任一项所述的轮胎,其中增强填料为炭黑和/或二氧化硅。

15. 根据权利要求 14 所述的轮胎,其中主要的增强填料为二氧化硅。

16. 根据权利要求 14 所述的轮胎,其中主要的增强填料为炭黑。

17. 根据权利要求 1 至 16 任一项所述的轮胎,其中二烯弹性体的含量为 60 至 90phr,具有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的含量为 10 至 40phr。

18. 根据权利要求 1 至 17 任一项所述的轮胎,其中所述胎面的橡胶组合物不包含聚异

丁烯弹性体或者包含小于 15phr, 优选小于 10phr 和更优选小于 5phr 的聚异丁烯弹性体。

设置有由二烯弹性体和热塑性弹性体的混合物制成的胎面的轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及轮胎,更具体地涉及轮胎胎面,亦即根据定义在径向上位于轮胎外侧的弹性体层,所述弹性体层与行驶表面和环境空气接触。

背景技术

[0002] 这是因为能够在轮胎内限定三种区域:

[0003] • 与环境空气接触的径向外区域,该区域基本上由轮胎的胎面和外部胎侧组成。轮胎的胎面在径向上位于轮胎带束层之上并且构成与行驶表面接触的层。

[0004] • 与充气气体接触的径向内部区域,该区域基本上由对充气气体气密的层(有时被称为内衬)组成。

[0005] • 轮胎的内在区域,亦即在外部区域和内部区域之间的区域。该区域包括在此被称为轮胎内层的层或帘布层。这些层为例如胎体帘布层、胎面底层、轮胎带束帘布层或任何其它不与环境空气或轮胎的充气气体接触的层。

[0006] 在无内胎类型的常规轮胎中,径向内表面包括气密层(或更通常的对任何充气气体气密的层),所述气密层能够使轮胎充气并且保持轮胎受压。所述气密层的气密性质允许其确保相对较低水平的压力损失,使得轮胎有可能在正常操作状态下保持充气达足够长的时间,通常数周或数月。所述层的另一个作用是保护胎体增强件和更通常的轮胎的剩余部分免遭由于源自轮胎内部空间的空气的扩散而导致的氧化的风险。该层被称为“气密层”并且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凸缘的水平。该层限定了所述轮胎的径向内表面并且具有气密系数使得相对于轮胎的其它层该层可被描述为气密的。通常地,该气密层的可渗透性至多为胎面的三分之一,亦即不可渗透性至少为胎面的三倍。

[0007] 申请人公司的文献 W02008/145277 提供了一种设置有对充气气体气密的层的充气制品,其中气密层包含弹性体组合物和聚丁烯油,所述弹性体组合物包含至少一种具有聚苯乙烯嵌段和聚异丁烯嵌段的共聚热塑性弹性体。

[0008] 因此,气密层或气密内衬的该作用目前通过基于丁基橡胶(异丁烯和异戊二烯的共聚物)或者基于具有聚苯乙烯嵌段和聚异丁烯嵌段的共聚热塑性弹性体的组合物实现,所述丁基橡胶的优良气密性质在极长时间内被认可。

[0009] 已知轮胎的性能在限定的充气压力下最佳。该充气压力必须由使用者定期检查从而允许使用者获得其轮胎的最佳性能。因此希望的是进一步改进轮胎的整体气密性从而改进轮胎性能随时间的稳定性并且使得使用者无需定期检查其轮胎的充气压力。

[0010] 本申请人公司提出的一个方案能够获得具有改进气密性的轮胎,所述方案在于使用新型胎面组合物,所述新型胎面组合物具有改进的气密性同时保留期望水平的正常性质。

发明内容

[0011] 因此,本发明的一个主题是一种设置有具有改进的气密性的胎面的轮胎,所述胎面包含至少一种橡胶组合物,所述橡胶组合物包含总含量为 1 至 99phr (重量份 / 百份弹性体) 的至少一种或多种二烯弹性体,总含量为 1 至 99phr 的一种或多种具有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体,任选含量为 0 至 200phr 的增强填料和交联体系。

[0012] 这是因为,相比于常规胎面组合物,该胎面出人意料地具有更好的气密性同时保留其其它性质。

[0013] 再次优选地,本发明涉及如上限定的轮胎,其中具有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的含量为 1 至 80phr,优选 1 至 60phr。

[0014] 优选地,本发明涉及如上限定的轮胎,其中具有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的含量为 5 至 60phr,优选 5 至 50phr。

[0015] 再次优选地,本发明涉及如上限定的轮胎,其中具有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体在聚异丁烯嵌段的至少一个端部处包含玻璃化转变温度大于或等于 60℃ 的热塑性嵌段。

[0016] 更优选地,本发明涉及如上限定的轮胎,其中具有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的热塑性嵌段由至少一个经聚合单体组成,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、对羟基苯乙烯和这些单体的混合物。

[0017] 再次更优选地,本发明涉及如上限定的轮胎,其中具有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体选自苯乙烯 / 异丁烯双嵌段共聚物 (“SIB”)、苯乙烯 / 异丁烯 / 苯乙烯三嵌段共聚物 (“SIBS”) 和这些共聚物的混合物。

[0018] 优选地,本发明涉及如上限定的轮胎,其中具有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”)。

[0019] 再次更优选地,本发明涉及如上限定的轮胎,其中具有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- 甲茚、3- 甲茚、4- 甲茚、二甲茚、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、丙烯酰胺衍生物、甲基丙烯酰胺衍生物、丙烯腈衍生物、甲基丙烯腈衍生物、甲基丙烯酸甲酯、纤维素衍生物和这些化合物的混合物。

[0020] 更优选地,本发明涉及如上限定的轮胎,其中一种或多种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,一种或多种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与彼此或与一种或多种具有 8 至 20 个碳原子的乙烯基芳族化合物的共聚获得的共聚物,及其混合物。还更优选地,一种或多种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 (例如丁二烯 / 苯乙烯共聚物、异戊二烯 / 丁二烯共聚物、异戊二烯 / 苯乙烯共聚物和异戊二烯 / 丁二烯 / 苯乙烯共聚物) 和这些弹性体的混合物。

[0021] 优选地,本发明涉及如上限定的轮胎,其中增强填料的含量为 20 至 200phr,优选 30 至 150phr。

[0022] 替代性地,优选地,本发明涉及如上限定的轮胎,其中增强填料的含量为 50 至 120phr。

[0023] 再次优选地,本发明涉及如上限定的轮胎,其中增强填料为炭黑和 / 或二氧化硅。

优选地,主要的增强填料为二氧化硅。替代性地和再次优选地,主要的增强填料为炭黑。

[0024] 优选地,本发明涉及如上限定的轮胎,其中二烯弹性体的含量为 60 至 90phr,具有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的含量为 10 至 40phr。

[0025] 再次优选地,本发明涉及如上限定的轮胎,其中所述胎面的橡胶组合物不包含聚异丁烯弹性体或者包含小于 15phr,优选小于 10phr 和更优选小于 5phr 的聚异丁烯弹性体。

[0026] 本发明更特别地涉及旨在装配客运车辆类型的机动车辆、SUV(“运动型多用途车”)、两轮车辆(特别是摩托车)、航空器、或选自货车、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)的工业车辆、如重型农业车辆或土木工程设备,和其它运输或搬运车辆的轮胎。

附图说明

[0027] 根据如下的描述和实施例,以及涉及这些实施例的单个附图(其以径向横截面示意性显示了根据本发明的轮胎),本发明及其优点将易于理解:

具体实施方式

[0028] I. 本发明的详细说明

[0029] 在本说明书中,除非另外明确指出,所示的所有百分比(%)均为重量%。

[0030] 此外,在本专利申请的含义内,术语“phr”意指重量份/百份弹性体,无论热塑性弹性体还是非热塑性弹性体。

[0031] 此外,由表述“在 a 和 b 之间”表示的任何数值范围代表从大于 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”表示的任何数值区间意指从 a 延伸直至 b 的数值范围(即包括严格极限 a 和 b)。

[0032] I-1. 胎面弹性体组合物

[0033] 根据本发明的充气制品具有的基本特征在于设置有胎面,所述胎面包含至少一种橡胶组合物,所述橡胶组合物包含总含量为 1 至 99phr(重量份/百份弹性体)的至少一种或多种二烯弹性体,总含量为 1 至 99phr 的一种或多种具有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体,任选含量为 0 至 200phr 的增强填料和交联体系。

[0034] I-1-A. 基本上不饱和的二烯弹性体

[0035] 通常,可互换的术语“弹性体”和“橡胶”在文中无差别地使用。

[0036] “二烯”弹性体或橡胶应当以已知的方式被理解为意指至少部分(即均聚物或共聚物)得自二烯单体(具有两个共轭或非共轭碳-碳双键的单体)的(一种或多种)弹性体。

[0037] 这些二烯弹性体可以分为两类:“基本上不饱和的”或“基本上饱和的”。

[0038] “基本上不饱和的”被理解为通常意指至少部分得自共轭二烯单体并且具有大于 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。

[0039] 因此二烯弹性体,例如一些丁基橡胶或二烯和 EPDM 型 α -烯烃的共聚物,可以被描述为“基本上饱和的”二烯弹性体(低或极低的二烯源单元含量,始终小于 15%)。

[0040] 根据这些定义,能够用于根据本发明的胎面层中的基本上不饱和的二烯弹性体被理解为更特别地意指:

[0041] (a) 通过具有 4 至 12 个碳原子的共轭二烯单体的聚合获得的任何均聚物;

[0042] (b) 通过一种或多种共轭二烯与彼此或与一种或多种具有 8 至 20 个碳原子的乙烯基芳族化合物的共聚获得的任何共聚物;

[0043] (c) 通过乙烯和具有 3 至 6 个碳原子的 α -烯烃与具有 6 至 12 个碳原子的非共轭二烯单体的共聚获得的三元共聚物,例如,由乙烯和丙烯与上述类型的非共轭二烯单体(例如特别是 1,4-己二烯、亚乙基降冰片烯或二环戊二烯)获得的弹性体。

[0044] 尽管其适用于任何类型的基本上不饱和的二烯弹性体,轮胎领域的技术人员将理解对于作为轮胎胎面的用途,本发明优选使用上述类型(a)或(b)的弹性体。

[0045] 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。

[0046] 所述共聚物可以包含在 99 重量%和 20 重量%之间的二烯单元和在 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。所述弹性体可以例如在分散体中或在溶液中制得;它们可以为偶联的和/或星形支化的,或者可以用偶联剂和/或星形支化试剂或官能化试剂进行官能化。为了偶联至炭黑,可以提及例如包含 C-Sn 键或氨化官能团的官能团,例如二苯甲酮;为了偶联至增强无机填料(例如二氧化硅),可以提及例如硅醇官能团或具有硅醇端基的聚硅氧烷官能团(例如描述于 FR2740778 或 US6013718 中)、烷氧基硅烷基团(例如描述于 FR2765882 或 US5977238 中)、羧基(例如描述于 W001/92402 或 US6815473、W02004/096865 或 US2006/0089445 中)或聚醚基团(例如描述于 EP1127909 或 US6503973 中)。也可以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他实例。

[0047] 如下是合适的:聚丁二烯,特别是 1,2-单元含量(摩尔%) 在 4%和 80%之间的那些,或顺式-1,4-单元含量(摩尔%) 大于 80%的那些;聚异戊二烯;丁二烯/苯乙烯共聚物,和特别是玻璃化转变温度 T_g (根据 ASTM D3418 测量) 在 0°C 和 -70°C 之间且更特别地在 -10°C 和 -60°C 之间、苯乙烯含量在 5 重量%和 60 重量%之间且更特别地在 20%和 50%之间、丁二烯部分的 1,2-键含量(摩尔%) 在 4%和 75%之间且反式-1,4-键含量(摩尔%) 在 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在 5 重量%和 90 重量%之间且 T_g 为 -40°C 至 -80°C 的那些;或异戊二烯/苯乙烯共聚物,特别是苯乙烯含量在 5 重量%和 50 重量%之间且 T_g 在 -25°C 和 -50°C 之间的那些。在丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物的情况下,合适的特别是苯乙烯含量在 5 重量%和 50 重量%之间且更特别地在 10%和 40%之间、异戊二烯含量在 15 重量%和 60 重量%之间且更特别地在 20%和 50%之间、丁二烯含量在 5 重量%和 50 重量%之间且更特别地在 20%和 40%之间、丁二烯部分的 1,2-单元含量(摩尔%) 在 4%和 85%之间、丁二烯部分的反式-1,4-单元

含量（摩尔%）在 6% 和 80% 之间、异戊二烯部分的 1, 2- 加 3, 4- 单元的含量（摩尔%）在 5% 和 70% 之间且异戊二烯部分的反式 -1, 4- 单元含量（摩尔%）在 10% 和 50% 之间的那些, 更通常为 T_g 在 -20°C 和 -70°C 之间的任意丁二烯 / 苯乙烯 / 异戊二烯共聚物。

[0048] 最后, “异戊二烯弹性体”以已知的方式被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将特别提及异丁烯 / 异戊二烯 (IIR) 共聚物、异戊二烯 / 苯乙烯 (SIR) 共聚物、异戊二烯 / 丁二烯 (BIR) 共聚物或异戊二烯 / 丁二烯 / 苯乙烯 (SBIR) 共聚物。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%, 还更优选大于 98% 的聚异戊二烯。

[0049] 根据本发明的一个优选的实施方案: 根据本发明的组合物的主要的弹性体优选选自自由聚丁二烯（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的基本上不饱和的二烯弹性体的组。

[0050] 本发明要求使用的轮胎胎面中的二烯弹性体的含量为 1 至 99phr。优选地, 该含量为 20 至 99phr, 更优选 40 至 99phr 和更优选 40 至 95phr。更优选地, 该含量为 50 至 95phr, 特别是大于 50 至 95phr, 还更优选 60 至 90phr。

[0051] 优选地, 在本发明的轮胎的胎面的组合物中, 二烯弹性体不与明显量的聚异丁烯弹性体混合。术语“聚异丁烯弹性体”被理解为意指聚异丁烯或包含大于 80 重量% 的聚异丁烯（聚异丁烯任选卤化）的无规共聚物, 例如丁基类型的橡胶。因此, 优选地, 本发明的轮胎的胎面的组合物不包含聚异丁烯弹性体, 或者包含小于 15phr, 优选小于 10phr 和更优选小于 5phr 的聚异丁烯弹性体, 从而不损害该组合物的粘合性质。

[0052] I-1-B. 具有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体

[0053] 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序列连接的刚性热塑性序列组成, 例如聚丁二烯、聚异戊二烯、聚（乙烯 / 丁烯）或聚异丁烯。它们通常为三嵌段弹性体, 所述三嵌段弹性体具有通过柔性链段连接的两个刚性链段。刚性链段和柔性链段可以线性排列, 或者以星形构造或支化构造排列。通常, 这些链段或嵌段的每一者包含最少大于 5 个, 通常大于 10 个基本单元（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）。

[0054] 优选地, 根据本发明的主题的具有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体（下文称为“TPEI”）在聚异丁烯嵌段的至少一个端部处包含玻璃化转变温度大于或等于 60°C , 优选大于或等于 100°C 和更优选大于或等于 130°C 的热塑性嵌段。作为这些弹性体上的所述热塑性嵌段的实例, 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（硝基纤维素、乙基纤维素、醋酸纤维素等）。

[0055] 具有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的数均分子量（表示为 M_n ）优选在 30000 和 500000g/mol 之间, 更优选在 40000 和 400000g/mol 之间。低于指定的最小值, 存在操作温度升高影响机械性质（特别是断裂性质）的风险, 因此造成“在热条件下”降低的性能。此外,

过高的重量 Mn 可以损害胎面的挠性。因此,已发现在 50000 至 300000g/mol 范围内的值是特别合适的,特别地适合于轮胎组合物中的具有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体或 TPEI。

[0056] TPEI 的数均分子量 (Mn) 以已知的方式通过空间排阻色谱法 (SEC) 确定。首先将样品以大约 1g/l 的浓度溶解于四氢呋喃中,然后在注入之前将溶液过滤通过孔隙率为 0.45 μm 的过滤器。所使用的装置为 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。使用串联的一组四根 Waters 柱,其具有商标名 Styragel (HMW7、HMW6E 和两根 HT6E)。聚合物样品的溶液的注入体积为 100 μl。检测器为 Waters2410 差示折光器,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产生的校正曲线。

[0057] TPEI 的多分散指数 PI (提示: $PI = M_w/M_n$, 其中 M_w 为重均分子量) 优选小于 3;更优选地, PI 小于 2 并且还更优选小于 1.5。

[0058] TPEI 的聚异丁烯嵌段主要由经聚合异丁烯单体组成。主要被理解为意指相对于“聚异丁烯”嵌段的总重量,单体的重量含量最高并且优选地,重量含量大于 50%,更优选大于 75% 和例如大于 85%。优选地, TPEI 共聚物的聚异丁烯嵌段具有 25000g/mol 至 350000g/mol, 优选 35000g/mol 至 250000g/mol 的数均分子量 (Mn), 从而赋予热塑性弹性体良好的弹性体性质以及足够且与作为轮胎胎面的应用相容的机械强度。

[0059] 优选地,嵌段共聚物的聚异丁烯嵌段另外具有小于或等于 -20℃,更优选小于 -40℃ 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 值可以在极低温度下的使用过程中降低胎面的性能;对于这种用途,嵌段共聚物的聚异丁烯嵌段的 T_g 还更优选小于 -50℃。

[0060] 相对于聚异丁烯嵌段的重量, TPEI 的聚异丁烯嵌段也可以有利地包含优选至多 16 重量% 的源自插入聚合物链的一种或多种共轭二烯的单元含量。在 16% 以上,对于在轮胎中使用的包含具有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的胎面,可以观察到抗热氧化性和抗臭氧氧化性的下降。

[0061] 可以与异丁烯共聚以形成聚异丁烯嵌段的共轭二烯为 C₄ - C₁₄ 共轭二烯。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含有异戊二烯的混合物。

[0062] 根据本发明的主题的一个有利的方面,聚异丁烯嵌段可以为卤化的并且在其链上包含卤素原子。该卤化能够增加根据本发明的包含具有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体的组合物固化速度。该卤化能够改进胎面与轮胎的其它相邻构成元件的相容性。在源自聚异丁烯嵌段的聚合物链的共轭二烯的单元上,使用溴或氯 (优选溴) 进行卤化。这些单元的仅一部分与卤素反应。

[0063] 根据第一个实施方案, TPEI 选自具有聚异丁烯嵌段的苯乙烯热塑性弹性体 (“TPSI”)。

[0064] 因此,热塑性嵌段由至少一种基于未取代或取代的苯乙烯的经聚合单体形成;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、 α -甲基苯乙烯、 α ,2-二甲基苯乙烯、 α ,4-二甲基苯乙烯或二苯乙烯)、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。

[0065] 优选地,TPSI 热塑性弹性体为聚苯乙烯和聚异丁烯嵌段共聚物。

[0066] 优选地,这种嵌段共聚物为苯乙烯/异丁烯双嵌段共聚物(缩写为“SIB”)。

[0067] 再次优选地,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”)。

[0068] 根据本发明的一个优选的实施方案,在苯乙烯弹性体中苯乙烯(未取代或取代的)的重量含量在5%和50%之间。低于指定的最小值,则弹性体的热塑性性质存在显著降低的风险,而高于推荐的最大值,则胎面的弹性可能受到影响。由于这些原因,苯乙烯含量更优选地在10%和40%之间,特别地在15%和35%之间。

[0069] TPSI 弹性体可市售购得,例如关于 SIB 和 SIBS,以名称 Sibstar(例如对于 SIBS, Sibstar103T、Sibstar102T、Sibstar073T 或 Sibstar072T,和对于 SIB, Sibstar042D)由 Kaneka 销售。它们以及它们的合成已例如描述于专利文献 EP731112、US4946899 和 US5260383 中。它们首先开发用于生物医药应用,然后在针对 TPSI 弹性体的各种应用(如医疗设备、机动车辆或家庭电器的部件、电线的外壳,气密部件或弹性部件)中描述(参见例如 EP1431343、EP1561783、EP1566405 和 W02005/103146)。本申请人公司的文献 W02008/145277 也描述了在轮胎中、在对充气气体气密的层的组合物中使用这种 TPSI 弹性体。

[0070] 根据第二个实施方案,TPEI 弹性体也可以包含 T_g 大于或等于 60°C 并且由不同于苯乙烯单体的经聚合单体形成的热塑性嵌段(缩写为“TPNSI”)。这种单体可以选自如下化合物和它们的混合物:

[0071] - 乙烯和丙烯;

[0072] - 氯乙烯;

[0073] - 环氧乙烷;

[0074] - 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;

[0075] - 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 US4946899, 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, Macromolecules (1991), 24(25), 6572-6577;

[0076] - 异戊二烯,然后导致一定量反式-1,4-聚异戊二烯单元的形成和根据分子内过程环化的单元的形成;本领域技术人员可以例如参考 G. Kaszas、J. E. Puskas 和 P. Kennedy

的文献 Applied Polymer Science(1990), 39(1), 119-144, 和 J. E. Puskas、G. Kaszas 和 J. P. Kennedy, Macromolecular Science, Chemistry A28(1991), 65-80 ;

[0077] - 丙烯酸的酯、巴豆酸的酯、山梨酸的酯和甲基丙烯酸的酯、丙烯酰胺衍生物、甲基丙烯酰胺衍生物、丙烯腈衍生物、甲基丙烯腈衍生物和它们的混合物。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、丙烯酸氰基甲酯、丙烯酸 2- 氰基乙酯、丙烯酸 2- 氰基丁酯、丙烯酸 2- 氰基己酯、丙烯酸 2- 氰基庚酯、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) 环己酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸 4-(叔丁基) 苯基酯、甲基丙烯酸 4- 氰基苯基酯、甲基丙烯酸 4- 氰基甲基苯基酯、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酯、甲基丙烯酸 3, 3- 二甲基丁酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸苯基酯、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、氯代丙烯酸甲酯、氯代丙烯酸乙酯、氯代丙烯酸异丙酯、氯代丙烯酸异丁酯、氯代丙烯酸环己基酯、氟代甲基丙烯酸甲酯、苯基丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯腈和它们的混合物。

[0078] 根据另一个实施方案, TPEI 弹性体也可以包含 Tg 大于或等于 60°C 并且经聚合苯乙烯和非苯乙烯单体 (选自上述单体) 形成的热塑性嵌段。例如和优选地, 热塑性嵌段可以由丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯 (ABS) 共聚物组成。

[0079] 根据一个替代性形式, 不同于苯乙烯单体的经聚合单体可以与至少一种其它单体共聚, 以形成 Tg 为 60°C 至 200°C 的热塑性嵌段。根据该方面, 相对于热塑性嵌段的单元的总数, 不同于苯乙烯单体的经聚合单体的摩尔份数必须足以达到优选为 60°C 至 180°C, 更优选 80°C 至 150°C 和还更优选 100°C 至 130°C 的 Tg。再次优选地, 热塑性嵌段的 Tg 可以为 80°C 至 150°C, 或还优选 60°C 至 130°C, 和还更优选 60°C 至 110°C。有利地, 该其它共聚单体的摩尔份数可以为 0% 至 90%, 更优选 0% 至 75%, 还更优选 0% 至 50%。

[0080] 举例而言, 能够与不同于苯乙烯单体的经聚合单体共聚的该其它单体可以选自二烯单体, 更特别地具有 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。

[0081] 当共聚单体为具有 4 至 14 个碳原子的共轭二烯时, 其相对于热塑性嵌段的单元的总数有利地具有 0% 至 25% 的摩尔份数。适合作为可以在根据本发明的一个主题的热塑性嵌段中使用的共轭二烯为上述那些, 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。

[0082] 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具有0%至90%,优选0%至75%,还更优选0%至50%的单元份数。特别适合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为苯乙烯。

[0083] 作为说明性但非限制性的实例,可以提及由茛和苯乙烯衍生物(特别是对甲基苯乙烯或对(叔丁基)苯乙烯)组成的共聚单体的混合物,所述共聚单体的混合物可以用于制备 T_g 大于或等于100℃的热塑性嵌段。本领域技术人员则可以参考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, *Macromolecules* (1993), 26, 429。

[0084] 优选地,TPNSI 热塑性弹性体为热塑性嵌段/异丁烯嵌段二嵌段共聚物。还更优选地,这种TPNSI 热塑性弹性体为热塑性嵌段/异丁烯嵌段/热塑性嵌段三嵌段共聚物。

[0085] TPEI 弹性体(和优选地如上定义的TPSI 弹性体)优选为构成胎面层的唯一的热塑性弹性体;其任选用增量油(例如聚丁烯油)进行增量。

[0086] 本发明要求使用的轮胎胎面中的TPEI 弹性体(和优选地如上定义的TPSI 弹性体)的量为1至99phr。优选地,该含量为1至80phr,更优选1至60phr和更优选5至60phr。更优选地,该含量为5至50phr,特别是5至小于50phr,还更优选10至40phr。

[0087] I-1-C. 增强填料

[0088] 当使用增强填料时,可以使用已知能够增强可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。

[0089] 所有常规用于轮胎的炭黑(“轮胎级”炭黑)适合作为炭黑。将更特别地提及例如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。

[0090] 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W097/36724或W099/16600)。

[0091] 作为不同于炭黑的有机填料的实例,可以提及如申请W0-A-2006/069792和W0-A-2006/069793中描述的官能化聚乙烯基芳族有机填料。

[0092] 根据定义,在本专利申请中,“增强无机填料”应被理解为意指任何无机或矿物填料,无论其颜色及其来源(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”,其能够单独增强旨在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。

[0093] 增强无机填料所提供的物理状态并不重要,无论其为粉末、微珠、颗粒、珠粒的形式或任何其它适当的致密化形式。当然,增强无机填料也被理解为意指不同的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。

[0094] 硅质类型的矿物填料,特别是二氧化硅(SiO_2),或者铝质类型的矿物填料,特别是氧化铝(Al_2O_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

已知的任何增强二氧化硅,特别是 BET 比表面积和 CTAB 比表面积均小于 $450\text{m}^2/\text{g}$,优选为 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),将提及例如来自 Degussa 的 Ultrasil7000 和 Ultrasil7005 二氧化硅、来自 Rhodia 的 Zeosil1165MP、1135MP 和 1115MP 二氧化硅、来自 PPG 的 Hi-Sil EZ150G 二氧化硅、来自 Huber 的 Zeopol8715、8745 和 8755 二氧化硅或者如申请 W003/16837 中所述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0095] 为了将增强无机填料偶联至二烯弹性体,以已知的方式使用旨在在无机填料(其粒子表面)和二烯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(或粘合剂),特别是双官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0096] 特别地使用硅烷多硫化物,取决于它们的特定结构而称为“对称的”或“不对称的”,如例如申请 W003/002648(或 US2005/016651)和 W003/002649(或 US2005/016650)中所述。

[0097] 不限制于如下定义,特别合适的是对应于如下通式(III)的被称为“对称的”硅烷多硫化物:

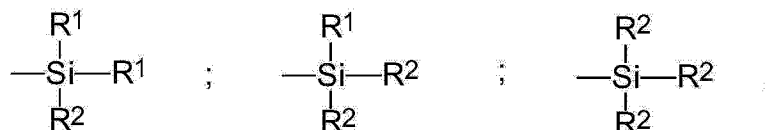
[0098] (III) $Z-A-S_x-A-Z$, 其中:

[0099] $-x$ 为 2 至 8 (优选 2 至 5) 的整数;

[0100] $-A$ 为二价烃基(优选为 C_1-C_{18} 亚烷基或 C_6-C_{12} 亚芳基,更特别地为 C_1-C_{10} ,特别为 C_1-C_4 亚烷基,特别是亚丙基);

[0101] $-Z$ 对应于下式之一:

[0102]



[0103] 其中:

[0104] $-R^1$ 基团为取代的或未取代的并彼此相同或不同,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,特别是 C_1-C_4 烷基,更特别是甲基和/或乙基);

[0105] $-R^2$ 基团为取代的或未取代的并彼此相同或不同,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 烷氧基和 C_5-C_8 环烷氧基的基团,还更优选为选自 C_1-C_4 烷氧基的基团,特别是甲氧基和乙氧基)。

[0106] 在对应于上式(III)的烷氧基硅烷多硫化物的混合物,特别是可市售获得的常见混合物的情况下,“ x ”指数的平均值为优选在 2 和 5 之间,更优选为接近 4 的分数。然而,本发明也可以例如用烷氧基硅烷二硫化物($x=2$)有利地实施。

[0107] 作为硅烷多硫化物的实例,将更特别地提及双((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。作为优选的实例,也将提及双(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（特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物），更特别地是例如专利申请 W002/083782（或 US2004/132880）中描述的双（单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基）四硫化物。

[0108] 作为除了烷氧基硅烷多硫化物之外的偶联剂，将特别提及双官能 POS（聚有机硅氧烷）或例如在专利申请 W002/30939（或 US6774255）和 W002/31041（或 US2004/051210）中所述的羟基硅烷多硫化物（在上式 III 中 $R^2 = OH$ ），或例如在专利申请 W02006/125532、W02006/125533 和 W02006/125534 中所述的带有偶氮二羰基官能团的硅烷或 POS。

[0109] 最后，本领域技术人员将理解可以使用具有另一性质（特别是有机性质）的增强填料作为等同于本部分描述的增强无机填料的填料，前提是该增强填料覆盖有如二氧化硅的无机层，或者在其表面包含需要使用偶联剂从而在填料和弹性体之间形成键的官能位点，特别是羟基位点。

[0110] 增强填料（炭黑和 / 或增强无机填料，例如二氧化硅）的总含量在填料的 0 至 200phr，更优选填料的 20 至 200phr，更特别地 30 至 150phr 和非常优选 50 至 120phr 的范围内，根据特定的目标应用并且根据所使用的填料的类型，最佳值当然是不同的。

[0111] 更优选地，炭黑的比例为 0 至 120phr（优选 0 至 90phr）。所述量代表组合物中 0% 至 30%，优选 1% 至 25% 的体积含量。当除了二氧化硅之外还使用炭黑时，其含量可以为 1 至 30phr，优选 1 至 20phr，更优选 1 至 15phr，还更优选 1 至 10phr 和特别是 1 至 5phr。

[0112] 炭黑可以有利地构成唯一增强填料或主要增强填料（亦即在两种填料的混合物中炭黑的含量最大，例如为增强填料的总重量的 50% 或更多）。当然，有可能使用仅一种炭黑或具有不同 ASTM 级的几种炭黑的共混物。炭黑也可以用作与其它增强填料，特别是如上所述的增强无机填料（特别是二氧化硅）的共混物。

[0113] 再次有利地，对于根据本发明的轮胎的胎面，所使用的填料可以包含二氧化硅，二氧化硅可以为唯一的增强填料或者可以作为主要的增强填料（亦即，填料含量最大，例如在两种填料的混合物中，增强填料的总重量的 50% 或更大）与一种或多种其它增强填料共混使用。当然，可以使用仅一种二氧化硅或多种不同二氧化硅的共混物。

[0114] 当在组合物中无机填料（例如二氧化硅）单独或与炭黑共混使用时，其含量在 0 至 200phr，更优选 20 至 200phr，更特别是 30 至 150phr 和非常优选 50 至 120phr 的范围内。

[0115] I-1-D. 增塑剂

[0116] 上述二烯弹性体、热塑性弹性体和填料本身足以实现其中使用它们的充气制品的胎面的功能。

[0117] 然而，根据本发明的一个优选的实施方案，上述弹性体组合物也包含增塑剂，所述增塑剂的作用是通过降低模量并增加粘着力从而促进胎面的加工，特别是促进将内层引入充气制品。

[0118] 可以使用任何类型的增塑剂，所述增塑剂可以为树脂或增量油。根据本领域技术人员已知的定义，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（例如增量油或增塑油）不同。在环境温度（23℃）下，特别不同于天生为固体的树脂或橡胶，这些油（或多或少的粘性）为液体（提示，亦即具有最终采取它们容器的形状的能力的物质）。

[0119] 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，其可以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, ISBN3-527-28617-9) 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”)。它们可为脂族、脂环族、芳族、氢化芳族, 脂族 / 芳族类型, 亦即基于脂族和 / 或芳族单体。它们可以为天然的或合成的, 基于或不基于石油 (若为基于石油的情况, 其也被称为石油树脂)。根据定义, 它们在所使用的含量下与它们所旨在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 T_g 优选大于 0°C , 特别是大于 20°C (通常在 30°C 和 120°C 之间)。

[0120] 以已知的方式, 就烃类树脂常常在加热时软化并且因此可以被模制而言, 这些烃类树脂也可被称为热塑性树脂。它们也可以通过软化点定义, 所述软化点为产品 (例如以粉末形式) 粘合在一起的温度。烃类树脂的软化点通常比其 T_g 值大大约 50 至 60°C 。

[0121] 作为这种烃类树脂的实例, 可以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。在如上共聚物树脂中, 可以更特别地提及选自如下的那些: (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、(D)CPD / C_9 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。

[0122] 术语“萘烯”在文中以已知的方式结合了 α -蒎烯、 β -蒎烯和蒎烯单体; 优选使用蒎烯单体, 该化合物以已知的方式以三种可能的异构体形式存在: 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物)。合适的乙烯基芳族单体例如: 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯、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、乙烯基萘或源自 C_9 馏分 (或更通常地 C_8 至 C_{10} 馏分) 的任何乙烯基芳族单体。

[0123] 更特别地, 可以提及选自如下的树脂: (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 馏分共聚物树脂和这些树脂的混合物。

[0124] 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由 DRT 以名称 Dercolyte 出售、对于 C_5 馏分 / 苯乙烯树脂或 C_5 馏分 / C_9 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), 或由 Eastman 以名称 Eastotac (例如 Eastotac H-142W) 出售。

[0125] 优选地, 增量油选自聚烯烃油 (亦即源自单烯烃或二烯烃的聚合)、石蜡油、环烷油 (具有低或高粘度)、芳族油、矿物油和这些油的混合物。例如, 增量油可以为聚丁烯油, 特别是聚异丁烯油。

[0126] 增量油的数均分子量 (M_n) 优选在 200 和 25000g/mol 之间, 更优选在 300 和 10000g/mol 之间。对于过低的 M_n 重量, 存在油移出组合物外的风险, 而过高的重量可能导致该组合物的过硬。已证明在 350 和 4000g/mol 之间, 特别是在 400 和 3000g/mol 之间的 M_n 重量对于目标应用, 特别是对于在轮胎中的使用是极好的折衷。

[0127] 增量油的数均分子量 (Mn) 通过 SEC 确定, 预先将样品以大约 1g/l 的浓度溶解于四氢呋喃中; 然后在注入之前将溶液过滤通过孔隙率为 0.45 μm 的过滤器。设备为 Waters Alliance 色谱线。洗脱溶剂为四氢呋喃, 流量为 1ml/min, 体系的温度为 35 $^{\circ}\text{C}$, 分析时间为 30min。使用名称为 Styragel HT6E 的一组两根 Waters 柱。聚合物样品的溶液的注入体积为 100 μl 。检测器为 Waters2410 差示折光器, 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产生的校正曲线。

[0128] 根据如下描述和实施例, 本领域技术人员将知晓如何根据所使用的 TPEI 弹性体 (如上所述)、胎面组合物的性质和胎面的特定使用条件, 特别是根据其中旨在使用其的充气制品, 来调整增塑剂的量。

[0129] 当使用增塑剂时, 增塑剂的含量优选为 2 至 80phr, 优选 5 至 50phr, 更优选 10 至 40phr, 例如在 15 和 35phr 之间。低于指定的最小值, 增塑剂的存在不可察觉。高于推荐的最大值, 存在组合物内聚力不足和气密性损失的风险, 这根据所考虑的应用可能是有害的。

[0130] I-1-E. 交联体系

[0131] 交联体系可以为硫化体系; 其优选基于硫 (或硫给体) 和基于主硫化促进剂。除了该硫化体系之外为任选的各种已知的次硫化促进剂或硫化活化剂 (优选各自为 0.5 至 5.0phr), 例如氧化锌、硬脂酸、胍衍生物 (特别是二苯胍) 等。当本发明应用于轮胎胎面时, 硫或硫给体的优选使用含量在 0.5 和 10phr 之间, 更优选在 0.5 和 5.0phr 之间, 例如在 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), 例如对叔丁基酚二硫化物。

[0132] 可以使用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作为 (主或次) 促进剂, 特别是噻唑型促进剂和它们的衍生物、秋兰姆和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。

[0133] I-1-F. 各种添加剂

[0134] 上述胎面组合物可进一步包含本领域技术人员已知的通常存在于胎面中的各种添加剂。例如将提及非增强填料或惰性填料, 例如板状填料, 例如石墨、硅基板状矿物填料 (层状硅酸盐、蒙脱石、高岭土、滑石、云母、蛭石等) 或这些填料的混合物, 不同于上述增量油的增塑剂、增粘树脂, 保护剂, 例如抗氧化剂或抗臭氧剂, 紫外线抑制剂, 各种加工助剂或其它稳定剂, 或能够帮助粘合至充气制品的结构的部分的促进剂。

[0135] 除了上述弹性体 (二烯或 TPEI) 之外, 胎面组合物也可以包含 (相对于嵌段弹性体始终为较少的重量份数) 不同于弹性体的聚合物, 例如热塑性聚合物。

[0136] I-2. 本发明的胎面的制备

[0137] 为了制备根据本发明的胎面, 使弹性体与胎面的其它组分 (即增强填料以及交联体系和任选的其他成分, 例如增塑剂) 混合。为了获得热塑性弹性体在组合物内的良好分散, 弹性体必须加热至足够的温度, 例如 60 至 200 $^{\circ}\text{C}$, 优选 80 至 180 $^{\circ}\text{C}$, 从而使得混合温度达到 TPEI 的热塑性嵌段的软化点。加热足够长的时间段, 例如 3 至 20 分钟, 优选 5 至 15

分钟,使得通过高温软化的 TPEI 能够优选以不超过数微米的域的形式均匀地分散在混合物中。有可能通过引入“细粉”形式的 TPEI 或者通过用增塑剂预稀释从而促进操作。根据如下说明,本领域技术人员可以根据所选择的热塑性弹性体的软化点调节成分的引入顺序(一次全部引入或者在数个连续的阶段中引入)、混合温度和时间以及(如果需要的话)增塑剂的含量。

[0138] 因此,本发明还涉及用于制备如上定义的充气制品的方法,其中根据如下方法制备胎面的橡胶组合物,所述方法包括至少一个阶段,所述阶段在 60 至 200℃(优选 80 至 180℃)的温度下混合组合物的弹性体和增塑填料 3 至 20 分钟(优选 5 至 15 分钟)。

[0139] 对于根据本发明的轮胎的胎面的组合物所描述的优选条件加上必要的变更适用于上述方法。

[0140] 根据第一个实施方案,使用如下程序进行测试:将一种或多种二烯弹性体、一种或多种具有聚异丁烯嵌段的热塑性弹性体、一种或多种增强填料和除了硫化体系之外的任选其它成分连续引入密闭式混合器,填充大约 70%(上下偏差 5%)并且初始容器温度在 40℃和 80℃之间。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℃的最大“出料”温度。

[0141] 回收并冷却由此获得的混合物,然后将硫和促进剂引入在 30℃下的外部混合器(同质精整机),混合所有物质(制备阶段)适当的时间(例如在 5 和 12min 之间)。

[0142] 如果使用该第一个实施方案,为了促进实施,将选择软化点(根据标准 ISO4625 测得,“环和球”法)小于或等于 150℃的 TPEI 弹性体。如果出于其它原因,所选择的 TPEI 具有大于 130℃或大于 150℃的软化点,将有可能在 TPEI 中引入增量油含量,从而能够分别在小于或等于 130℃或小于或等于 150℃的温度下良好地加工混合物。在这些情况下,将例如通过混合 TPEI 和增量油(例如使用双螺杆挤出机)制备母料,所述母料可以用在上述方法中。当使用软化点小于或等于 150℃的 TPEI 弹性体时,优选增量油的含量为 2 至 15phr,特别是 2 至 10phr。当使用软化点大于 150℃的 TPEI 弹性体时,优选增量油的总含量(亦即引入 TPEI 的油的含量加上任选引入初始弹性体混合物的油的含量)为 5 至 50phr,更优选 10 至 40phr,特别是 15 至 30phr。

[0143] 根据另一个实施方案,包括硫化体系的所有组分可以连续引入上述密闭式混合器。在该情况下,必须进行混合直至“出料”温度,所述“出料”温度小于或等于 130℃,优选小于或等于 120℃,特别是小于或等于 110℃。

[0144] 如果使用该第二个实施方案,为了促进实施,将选择软化点(根据标准 ISO4625 测得,“环和球”法)小于或等于 130℃,优选小于 120℃和特别是小于 110℃的 TPEI 弹性体。如果出于其它原因,所选择的 TPEI 具有大于 130℃的软化点,将有可能在 TPEI 中引入增量油含量,从而能够在小于或等于 130℃的温度下良好地加工混合物;在该情况下,将例如通过混合 TPEI 和增量油(例如使用双螺杆挤出机)制备母料,所述母料可以用在上述方法中。当使用软化点小于或等于 130℃的 TPEI 弹性体时,优选增量油的含量为 2 至 15phr,特别是 2 至 10phr。当使用软化点大于 130℃的 TPEI 弹性体时,优选增量油的总含量(亦即引入 TPEI 的油的含量加上任选引入初始弹性体混合物的油的含量)为 5 至 50phr,更优选 10 至 40phr,特别是 15 至 30phr。

[0145] 在一些替代性实施方案中,组合物中使用的一种或多种弹性体(二烯和/或热塑

性)可以以母料的形式引入或者与组合物的一些组分预先混合。

[0146] 随后将由由此获得的组合物以板材(厚度为2至3mm)的形式或者橡胶薄片材的形式进行压延,以用于测量它们的物理或机械性质,或者将由由此获得的组合物以轮胎胎面的形式挤出。

[0147] I-3. 胎面在轮胎中的使用

[0148] 上述胎面非常特别地在用于机动车辆(例如两轮车辆、客运车辆或工业类型)的轮胎中特别好地适用作由橡胶制成的成品或半成品。

[0149] 容易理解的是,根据特定的应用领域、涉及的尺寸和压力,本发明的实施方案可以变化;胎面因而具有数个优选的实施方案。

[0150] II. 实施本发明的实施例

[0151] 上述胎面可以有利地用在所有类型的车辆(特别是客运车辆或工业车辆,例如重型车辆)的轮胎中。

[0152] 举例而言,单个附图高度示意地(不观察到特定的比例)表示根据本发明的轮胎的径向截面。

[0153] 该轮胎1包括由胎冠增强件或带束层6增强的胎冠2、两个胎侧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2被胎面覆盖,胎面在该示意图中未示出。胎体增强件7在每个胎圈4中围绕两根胎圈线5缠绕,该增强件7的卷边8例如朝向轮胎1的外部放置,所述轮胎1在此处表示为固定至其轮辋9上。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,即这些帘线几乎彼此平行设置,并从一个胎圈延伸至另一个胎圈,从而与圆周中平面(垂直于轮胎旋转轴线的平面,其位于离两个胎圈4的中间距离处,并经过胎冠增强件6的中央)形成在80°和90°之间的角度。

[0154] 轮胎1的内壁包括在轮胎1的内腔11的侧面上的气密层10。

[0155] 例如对于如上限定的胎面的组合物,根据本发明的轮胎可以使用组合物,所述组合物包含特别是具有异丁烯嵌段的热塑性弹性体,例如SIBS,由Kaneka出售的Sibstar102T。

[0156] 具有上述胎面的轮胎优选在硫化(或固化)之前制得。随后常规地进行硫化。嵌段弹性体很好地承受硫化阶段所涉及的应力。

[0157] 对于轮胎领域技术人员而言有利的替代性制造形式将在于,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,在用轮胎结构的剩余部分覆盖轮胎成型鼓之前,将气密层以合适厚度的表层形式平坦地直接沉积在轮胎成型鼓上。

[0158] II-1. 测试

[0159] 弹性体组合物及其一些成分的性质如下所述进行表征:

[0160] II-1-A. 气密性测试

[0161] 对于该分析,使用刚性壁渗透仪,所述刚性壁渗透仪置于烘箱(在该情况下温度为60℃)中,配备相对压力传感器(在0至6bar范围内校正)并连接至配备充气阀的管。渗透仪可以接收圆盘形式(例如在该情况下直径为65mm)并且具有直至1.5mm的均匀厚度(在该情况下为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),所述National Instruments数据采集卡连接至以0.5Hz

的频率（每 2 秒 1 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随时间变化的压力损失的斜率 α 。为对照样的气密性给定 100 的任意值，大于 100 的结果表明气密性的增加，因此表明渗透性的降低。

[0162] II-1-B. 固化的断裂应力（在固化之后）的测量

[0163] 在 ASTM C 测试试样上固化混合物之后在室温下进行最终拉伸测试。这些拉伸测试有可能确定断裂性质和特别是标称断裂应力，以及断裂应变。以下实施例中给出的结果对应于标称断裂应力并且以基准 100 表示，亦即为对照样的断裂应力给定 100 的任意值，大于 100 的结果表明断裂应力的增加，反之亦然。

[0164] II-2. 试验

[0165] 制备包含普通弹性体、增强填料和普通添加剂的常规胎面组合物作为对照样（A1）。

[0166] II-2-A. 实施例 A

[0167] 所制备的组合物包含相同含量的所有成分，除了弹性体之外。对照组合物 A1 不包含 TPEI，然而在根据本发明的组合物 A2 中，二烯弹性体的含量降低从而增加 TPEI 占组合物的比例。

[0168] 在这些组合物上进行上述气密性测试和断裂应力测量测试。表 1 中显示了所有组合物和以基准 100 的气密性和断裂应力性能。组合物 A1 作为参照，含量均以 phr 表示。

[0169] 表 1

[0170]

组合物序号：	A1	A2
SBR(1)	100	80
SIBS(2)	0	20
炭黑(3)	4	4
二氧化硅(4)	90	90
偶联剂(5)	7	7
增塑剂(6)	42	42
抗氧化剂(7)	2	2
硬脂酸	1	1
ZnO	3	3
硫	1.5	1.5

促进剂 (8)	2	2
相对气密性	100	114
断裂应力	100	90

[0171] (1) 苯乙烯和丁二烯的溶液 SBR 共聚物, 具有 25% 的苯乙烯单元和 48% 的丁二烯部分的 1, 2- 单元 (T_g 为 -48°C)

[0172] (2) SIBS, Sibstar102T, 由 Kaneka 出售

[0173] (3) ASTM 级 N234, 由 Cabot 出售

[0174] (4) 二氧化硅 : 来自 Rhodia 的 Zeosil1165MP, HD 型

[0175] (5) TESTP 偶联剂 (来自 Degussa 的 Si69)

[0176] (6) 树脂, 来自 Exxon Mobil 的 Escorez ECR-373, 和 TDAE 油, 来自 Klaus Dahleke 的 Vivatex500

[0177] (7) N-(1, 3- 二甲基丁基)-N'- 苯基 - 对 - 苯二胺, 来自 Flexsys 的 6-PPD

[0178] (8) N- 环己基 -2- 苯基噻唑次磺酰胺, 来自 Flexsys 的 Santocure CBS

[0179] 表 1 中所示的结果显示了根据本发明的组合物 A2 的气密性性能相比于组合物 A1 的性能明显改善。在固化断裂应力方面, 组合物 A1 和 A2 具有相似的性能, 因为断裂应力的略微下降能够根据设想的轮胎应用维持可接受的水平。

[0180] II-2-B. 实施例 B

[0181] 所制备的组合物包含相同含量的所有成分, 除了弹性体之外。对照组合物 B1 不包含 TPEI, 然而在根据本发明的组合物 B2 至 B8 中, 二烯弹性体的含量降低从而增加 TPEI 占组合物的比例。

[0182] 在这些组合物上进行上述气密性测试和断裂应力测量测试。表 2 中显示了所有组合物和以基准 100 的气密性和断裂应力性能。组合物 B1 作为参照, 含量均以 phr 表示。

[0183] 表 2

[0184]

组合物序号 :	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
BR (1)	15	14	13	12	10	9	7	6
SBR (2)	85	81	77	68	60	51	43	34
SIBS (3)	0	5	10	20	30	40	50	60
炭黑 (4)	65	65	65	65	65	65	65	65
增塑剂 (5)	20	20	20	20	20	20	20	20
抗氧化剂 (6)	2	2	2	2	2	2	2	2
硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1	1

ZnO	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫	2	2	2	2	2	2	2	2
促进剂 (7)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
相对气密性	100	103	106	117	129	136	140	159
断裂应力性能	100	107	120	131	114	96	91	75

[0185] (1) 具有 0.5% 的 1,2- 单元 ;1.2% 的反式单元 ;98.3% 的顺式 -1,4 单元的 BR ($T_g = -106^{\circ}\text{C}$)

[0186] (2) 苯乙烯和丁二烯的溶液 SBR 共聚物, 具有 25% 的苯乙烯单元和 48% 的丁二烯部分的 1,2- 单元 (T_g 为 -48°C)

[0187] (3) SIBS, Sibstar102T, 由 Kaneka 出售

[0188] (4) ASTM 级 N234, 由 Cabot 出售

[0189] (5) 树脂, 来自 Exxon Mobil 的 Escorez ECR-373

[0190] (6) N-(1,3- 二甲基丁基)-N'- 苯基 - 对 - 苯二胺, 来自 Flexsys 的 6-PPD

[0191] (7) N- 环己基 -2- 苯基噻唑次磺酰胺, 来自 Flexsys 的 Santocure CBS

[0192] 表 2 中所示的结果显示了根据本发明的组合物 B2 至 B8 的气密性性能相比于组合物 B1 的性能明显改进。在固化断裂应力方面, 组合物 B2 至 B5 具有比对照组合物更好的性能, B6 和 B7 与对照样相当相似, 而对于组合物 A8, 明显的是性能略微下降同时根据设想的轮胎应用维持可接受的水平。

[0193] 因此出乎意料地, 本发明为制造商提供一种方案, 所述方案能够获得相比于工业使用的胎面具有改进的气密性同时维持良好的断裂应力性质 (实际上甚至是改进的性能) 的轮胎胎面。

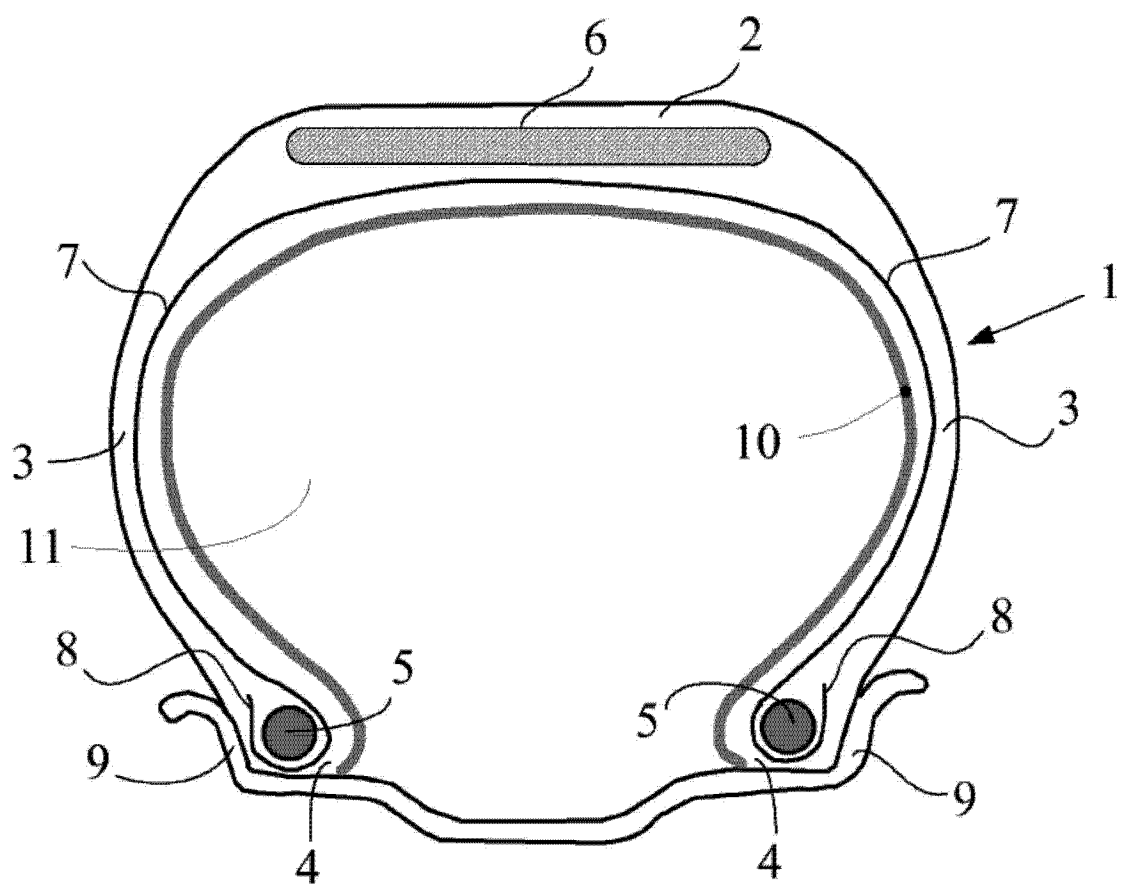


图 1