



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102781683 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 16

(21) 申请号 201180012246. 5

(22) 申请日 2011. 03. 01

(30) 优先权数据

1051600 2010. 03. 05 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 09. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/052963 2011. 03. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/107446 FR 2011. 09. 09

(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 G · 洛皮托 F · 瓦拉尼亚特

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

代理人 程伟 唐瑞庭

(51) Int. Cl.

B60C 1/00(2006. 01)

C08L 9/06(2006. 01)

C08L 77/06(2006. 01)

C08K 5/01(2006. 01)

(56) 对比文件

US 6617383 B2, 2003. 09. 09, 摘要, 说明书第 3 栏第 2-4 段, 第 4 栏第 12-18, 20-25 行, 第 5 栏第 35-39 行, 第 6 栏第 15-30 行, 第 9, 10 栏.

US 6617383 B2, 2003. 09. 09, 摘要, 说明书第 3 栏第 2-4 段, 第 4 栏第 12-18, 20-25 行, 第 5 栏第 35-39 行, 第 6 栏第 15-30 行, 第 9, 10 栏.

W0 2008/145314 A1, 2008. 12. 04, 说明书第 12 页最后一段 - 第 13 页第 1 段, 第 14 页第 3 段, 说明书第 15 页最后一段 - 第 16 页第 1 段.

W0 2009000752 A1, 2008. 12. 31, 全文.

CA 2083392 C, 1998. 12. 08, 全文.

审查员 郭绪垚

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

胎面包含热塑性弹性体的轮胎

(57) 摘要

本发明涉及轮胎, 所述轮胎的胎面包含橡胶组合物, 所述橡胶组合物包含至少一种二烯弹性体如 SBR、增强填料如二氧化硅、和聚醚嵌段酰胺 (PEBA) 热塑性弹性体。所述组合物具有降低的未处理态粘度, 因此有助于胎面的加工性, 同时保持良好水平的干抓地性和滚动阻力。

1. 一种轮胎,所述轮胎的胎面包含橡胶组合物,所述橡胶组合物包含至少一种二烯弹性体、增强填料和聚醚嵌段酰胺热塑性弹性体,其中所述增强填料的总含量在 50 和 200phr 之间。

2. 根据权利要求 1 所述的轮胎,其中所述二烯弹性体选自聚丁二烯 (BR)、合成聚异戊二烯 (IR)、天然橡胶 (NR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的轮胎,其中所述聚醚嵌段酰胺热塑性弹性体的含量大于 5phr。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的轮胎,其中所述聚醚嵌段酰胺热塑性弹性体的含量在 10 至 50phr 的范围内。

5. 根据权利要求 1 所述的轮胎,还包含增塑剂。

6. 根据权利要求 5 所述的轮胎,其中所述增塑剂的含量大于 10phr。

7. 根据权利要求 5 所述的轮胎,其中所述增塑剂为玻璃化转变温度 (T_g) 大于 0°C 的热塑性烃类树脂。

8. 根据权利要求 7 所述的轮胎,其中所述热塑性烃类树脂选自环戊二烯 (CPD) 或二环戊二烯 (DCPD) 均聚物或共聚物树脂、萘烯均聚物或共聚物树脂,萘烯苯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。

9. 根据权利要求 5 所述的轮胎,其中所述增塑剂在 20°C 下为液体并且具有小于 -20°C 的玻璃化转变温度 (T_g)。

10. 根据权利要求 9 所述的轮胎,其中所述液体增塑剂选自环烷油、石蜡油、MES 油、TDAE 油、增塑酯、增塑醚、增塑磷酸酯、增塑磺酸酯和这些化合物的混合物。

11. 根据权利要求 5 所述的轮胎,其包含根据权利要求 7 或 8 中所述的烃类树脂和根据权利要求 9 或 10 中所述的液体增塑剂。

12. 根据权利要求 1 所述的轮胎,其中所述增强填料包含炭黑、二氧化硅或炭黑和二氧化硅的混合物。

13. 根据权利要求 12 所述的轮胎,其中所述增强填料的总含量在 100 和 150phr 之间。

胎面包含热塑性弹性体的轮胎

[0001] 本发明涉及轮胎胎面并涉及橡胶组合物,所述橡胶组合物基于二烯弹性体和热塑性弹性体并可用于制备所述轮胎胎面。

[0002] 正如已知的,轮胎必须服从大量通常自相矛盾的技术要求,这些技术要求包括高耐磨强度、低滚动阻力和在干路面和湿路面上的高抓地性。

[0003] 特别是从滚动阻力和抓地性的观点来看,近年来已经能够在低能耗“绿色轮胎”上改善这种性质的折衷,所述“绿色轮胎”特别由于使用了新型低滞后性橡胶组合物而旨在特别用于私家车,所述新型低滞后性橡胶组合物的特征在于主要使用被称作“增强填料”的特定的无机填料(特别是高度可分散的二氧化硅(HDS))增强,从增强能力的观点来看,所述无机填料能够与传统的轮胎级炭黑相竞争。

[0004] 然而,包含所述无机填料(特别是 HDS 二氧化硅)的橡胶组合物在未处理态下的使用(或“加工性”)比传统使用炭黑填充的橡胶组合物更加困难。正如已知的,该困难是由于无机填料颗粒的高表面反应性,和由此的这些颗粒聚集在一起的高自然趋势,因此降低了填料在橡胶基体中的可分散性。

[0005] 当需要显著增加增强填料的含量从而进一步增加橡胶组合物的增强水平和特别是其耐磨强度及其抓地性时,该加工性更为困难。

[0006] 因此,轮胎设计者仍然持续关注包含大量增强填料的轮胎胎面的橡胶组合物的加工性的改善。

[0007] 在他们的研究过程中,本申请人发现一种新型橡胶组合物,所述橡胶组合物基于二烯弹性体、特定的热塑性弹性体和增强填料,所述橡胶组合物使得能够获得具有改善的未加工态加工的轮胎胎面。

[0008] 因此,本发明涉及轮胎,所述轮胎的胎面包含橡胶组合物,所述橡胶组合物包含至少一种二烯弹性体、增强填料和聚醚嵌段酰胺热塑性弹性体。

[0009] 本发明的轮胎特别旨在装配在机动车辆如私家车、SUV(运动型多用途车辆)、两轮车辆(特别是摩托车)、航空器、选自厢式货车、重型货车的工业车辆、即地铁车厢、公交车、道路运输车辆(卡车、拖拉机或拖车)、越野车辆如农业机械或土木工程机械,和其它运输或维修车辆。

[0010] 根据本说明书和下文的实施例将清楚地理解本发明及其优点。

[0011] I - 使用的测量和试验

[0012] 根据本发明的轮胎中使用的橡胶组合物在固化前后表征如下。

[0013] I-1. 门尼塑性:

[0014] 使用法国标准 NF T 43-005(1991)中描述的振荡稠度计。根据如下原理进行门尼塑性测量:在加热至 100℃的柱状室中模制未处理的组合物(即在固化之前)。在预热 1 分钟之后,转子在样品内以 2rpm 旋转,并且在旋转 4 分钟之后测量维持该运动所需要的转矩。门尼塑性 (ML 1+4) 以“门尼单位”(MU(法文缩写为“UM”),1MU = 0.83 牛顿·米)表示。

[0015] I-2. 拉伸试验

[0016] 这些试验使得能够确定弹性应力 (contraintes) 和断裂性质。除非另有说明,根

据 1988 年 9 月的法国标准 NF T 46-002 进行这些试验。在 10% 伸长下在二次伸长中（即在与测量本身所预期的伸长程度相适应的循环之后）测量标称割线模量（或表观应力，以 MPa 计）（记为 MA10）。也测量断裂伸长（记为 AR，以 % 计）。所有这些拉伸测量根据法国标准 NF T 40-101 (1979 年 12 月) 在温度 ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) 和测湿法 ($50 \pm 5\%$ 相对湿度) 的正常条件下进行。

[0017] I.3 - 动力学性质

[0018] 动力学性质在粘度分析仪 (Metravib VA4000) 上根据标准 ASTM D 5992-96 测量。在 0.7 MPa 的固定应力下，在温度扫描过程中记录以 10 Hz 的频率经历简单交变正弦剪切应力的经硫化的组合物样本（厚度为 4 mm 和横截面积为 400mm^2 的圆柱形样品）的响应；并且记录例如在 20°C 观察到的 $\tan(\delta)$ 值（即 $\tan(\delta)_{20^\circ\text{C}}$ ）和在 40°C 观察到的 $\tan(\delta)$ 值（即 $\tan(\delta)_{40^\circ\text{C}}$ ）。

[0019] II - 进行本发明的条件

[0020] 根据本发明的轮胎胎面包含弹性体组合物，所述弹性体组合物包含至少一种二烯弹性体、增强填料和聚醚嵌段酰胺（或 PEBA）热塑性弹性体。

[0021] “Phr” 意指重量份 / 一百份总弹性体，因此包含聚醚嵌段酰胺弹性体。

[0022] 在本说明书中，除非另外明确指出，给出的所有的百分数 (%) 均为质量百分数。而且，由表述“在 a 和 b 之间”表示的任何数值范围代表从大于 a 至小于 b 的数值范围（即排除了端值 a 和 b），而由表述“从 a 至 b”表示的任何数值范围意指从 a 直至 b 的数值范围（即包括严格端值 a 和 b）。

[0023] II.1 - 二烯弹性体

[0024] 根据本发明的轮胎胎面包含橡胶组合物，所述橡胶组合物的第一基本特征在于包含至少一种二烯弹性体。

[0025] 回想术语“二烯”类型的弹性体（或“橡胶”，这两个术语被视为同义词），其以已知的方式应被理解为至少部分源自（即均聚物或共聚物）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。

[0026] 二烯弹性体可分为两类：“基本上不饱和的”或“基本上饱和的”。术语“基本上不饱和的”通常意指至少部分源自共轭二烯单体的二烯弹性体，所述二烯单体具有大于 15%（以摩尔 % 计）的二烯源（共轭二烯）单元含量；因此例如丁基橡胶或二烯与 EPDM 型 α -烯烃的共聚物的二烯弹性体不包括在前述定义中，而是被特别地称作“基本上饱和的”二烯弹性体（二烯源单元的含量低或非常低，始终小于 15%）。在“基本上不饱和的”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。

[0027] 给出这些定义，如下更特别地旨在作为根据本发明的组合物中可使用的二烯弹性体：

[0028] (a) - 通过包含 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；

[0029] (b) - 通过一种或多种共轭二烯彼此共聚或一种或多种共轭二烯与一种或多种包含 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；

[0030] (c) - 通过乙烯、包含 3 至 6 个碳原子的 α -烯烃与包含 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，从乙烯、从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;

[0031] (d)-异丁烯和异戊二烯的共聚物(丁基橡胶);以及该类共聚物的卤化形式,特别是氯化或溴化形式。

[0032] 虽然本发明适用于任何类型的二烯弹性体,但是轮胎领域的技术人员应该理解的是,本发明优选使用基本上不饱和的二烯弹性体进行,特别是上述类型(a)或(b)。

[0033] 特别适合使用的共轭二烯包括 1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2,3-双(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、2-甲基-3-异丙基-1,3-丁二烯、芳基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2,4-己二烯。适合使用的乙烯基芳族化合物包括例如苯乙烯、邻-,间-和对甲基苯乙烯、市售的“乙烯基甲苯”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、二乙烯基苯和乙烯基萘。

[0034] 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。弹性体可以具有任何微观结构,所述微观结构随所用的聚合条件而变化,特别是随存在或不存在改性剂和/或无规化剂以及随所用的改性剂和/或无规化剂的量而变化。弹性体可为例如嵌段、无规(statistiques)、序列或微序列弹性体,并可在分散体或溶液中制备;它们可为偶联和/或星形形式或者用偶联剂和/或星形支化剂或者官能化剂进行官能化。为了偶联至炭黑,可提及的例子包括包含 C-Sn 键的官能团或氨基官能团,例如氨基二苯甲酮;为了偶联至增强无机填料如二氧化硅,可提及的例子包括硅烷醇或具有硅烷醇端基的聚硅氧烷官能团(例如如 FR 2 740 778、US 6 013 718 和 WO 2008/141 702 中所述),烷氧基硅烷基团(例如如 FR 2 765 882 或 US 5 977 238 中所述),羧基(例如如 WO 01/92402 或 US 6 815 473、WO 2004/096 865 或 US 2006/0 089445 中所述)或可选择地聚醚基团(例如如 EP 1 127 909、US 6 503 973、WO 2009/000 750 和 WO 2009/000 752 中所述)。作为官能化弹性体的其它例子,还可以提及的是环氧化型弹性体(例如 SBR、BR、NR 或 IR)。

[0035] 适合使用的是聚丁二烯,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 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 T_g(根据 ASTM D3418 测得的玻璃化转变温度 T_g) 在 0℃和 -70℃之间且更特别地在 -10℃和 -60℃之间、苯乙烯含量在 5 重量%和 60 重量%之间且更特别地在 20 重量%和 50 重量%之间、丁二烯部分的 1,2-键含量(摩尔%) 在 4%和 75%之间、反式-1,4 键的含量(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℃至 -80℃的那些,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 -5℃至 -50℃之间的那些。在丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物的情况下,特别适合使用的是苯乙烯含量在 5 重量%和 50 重量%之间,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,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,更特别地在 20%和 40%之间,丁二烯部分的 1,2-单元的含量(摩尔%) 在 4%和 85%之间,丁二烯部分的反式-1,4 单元的含量(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 单元的含量(摩尔%) 在 10%和 50%之间的那些,更通常地为 T_g 在 -5℃和 -70℃之间的任何丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物。

[0036] 总而言之,根据本发明的组合物的二烯弹性体优选选自聚丁二烯(缩写为“BR”)、合成聚异戊二烯(IR)、天然橡胶(NR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物组成的高度不饱和的二烯弹性体组。这种共聚物更优选选自丁二烯-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)。

[0037] 根据一个特定的具体实施方案,所述组合物包含 50 至 100phr 的 SBR 弹性体,无论是在乳液中制备的 SBR(“ESBR”)还是在溶液中制备的 SBR(“SSBR”)。

[0038] 根据另一特定的具体实施方案,二烯弹性体为 SBR/BR 共混物(混合物)。

[0039] 根据另一可能的具体实施方案,二烯弹性体为 SBR/NR(或 SBR/IR)、BR/NR(或 BR/IR)或 SBR/BR/NR(或 SBR/BR/IR)共混物。

[0040] 在 SBR 弹性体(ESBR 或 SSBR)的情况下,特别地使用的 SBR 具有中等苯乙烯含量,例如在 20 重量%和 35 重量%之间,或者高的苯乙烯含量,例如 35 至 45%,丁二烯部分的乙烯基键的含量在 15%和 70%之间,反式-1,4 键的含量(摩尔%) 在 15%至 75%之间且 T_g 在 -10°C 和 -55°C 之间;这样的 SBR 可有利地与优选包含大于 90%(摩尔%)的顺式-1,4 键的 BR 混合使用。

[0041] 根据另一个特定的具体实施方案,二烯弹性体为异戊二烯弹性体。术语“异戊二烯弹性体”以已知的方式意指异戊二烯均聚物或共聚物,换言之,选自增塑或胶溶的天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、各种异戊二烯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,可以特别提及的是异丁烯-异戊二烯(丁基橡胶-IIR)、异戊二烯-苯乙烯(SIR)、异戊二烯-丁二烯(BIR)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%,甚至更优选大于 98%的聚异戊二烯。

[0042] 根据本发明的另一优选的具体实施方案,橡胶组合物包含 T_g 在 -70°C 和 0°C 之间的(一种或多种)“高 T_g ”二烯弹性体与 T_g 在 -110°C 和 -80°C 之间,更优选在 -105°C 和 -90°C 之间的(一种或多种)“低 T_g ”二烯弹性体的共混物。高 T_g 弹性体优选选自 SSBR、ESBR、天然橡胶、合成聚异戊二烯(具有优选大于 95%的顺式-1,4 序列的含量(摩尔%))、BIR、SIR、SBIR 和这些弹性体的混合物。低 T_g 弹性体优选包含含量(摩尔%) 至少等于 70%的丁二烯单元;其优选由顺式-1,4 序列的含量(摩尔%) 大于 90%的聚丁二烯(BR) 组成。

[0043] 根据本发明的另一特定的具体实施方案,橡胶组合物包含例如在 30 和 90phr 之间(特别是在 40 和 90phr 之间)的与低 T_g 弹性体共混的高 T_g 弹性体。

[0044] 根据本发明的另一特定的具体实施方案,根据本发明的组合物的二烯弹性体包含顺式-1,4-序列的含量(摩尔%) 大于 90%的 BR(作为低 T_g 弹性体)与一种或多种 SSBR 或 ESBR(作为高 T_g 弹性体)的共混物。

[0045] 本发明的组合物可包含仅一种二烯弹性体或数种二烯弹性体的混合物。

[0046] II. 2 - 聚醚嵌段酰胺(或“PEBA”)热塑性弹性体

[0047] 根据本发明的轮胎胎面包含橡胶组合物,所述橡胶组合物的另一基本特征在于包含聚醚嵌段酰胺热塑性弹性体。

[0048] 聚醚嵌段酰胺热塑性弹性体为包含聚醚嵌段和低聚酰胺嵌段的嵌段聚合物,并且也公知为聚醚嵌段酰胺。它们通过聚酰胺(PA6、PA11、PA12 类型)的羧酸端基与聚醚的醇

端基 (PTMG 聚四亚甲基二醇或 PEG 聚乙二醇类型) 的缩聚获得。

[0049] 聚醚嵌段酰胺热塑性弹性体的通常化学结构以已知的方式为: $\text{HO} - (\text{CO} - \text{PA} - \text{CO} - \text{O} - \text{PE} - \text{O})_n - \text{H}$ (其中 PA 意指聚酰胺和 PE 意指聚乙烯)。聚酰胺嵌段赋予结构刚性并且与赋予柔软性和弹性的聚醚嵌段交替。

[0050] 橡胶组合物优选包含大于 5phr 的聚醚嵌段酰胺热塑性弹性体, 更优选 10 至 50phr 的这种弹性体。

[0051] 聚醚嵌段酰胺热塑性弹性体为公知的并可市售购得, 例如由 Arkema 公司以名称 Pebax 出售。

[0052] II. 3 - 增强填料

[0053] 可使用可用于制备轮胎的已知具有增强橡胶组合物能力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, 或这两种类型的填料的共混物, 特别是炭黑和二氧化硅的共混物。

[0054] 任何炭黑适合用作炭黑, 特别是“轮胎级”炭黑。在“轮胎级”炭黑中, 将提及 100、200 或 300 系列的增强炭黑 (ASTM 级, 例如炭黑 N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347、N375, 或者可选地, 取决于目标应用, 更高系列的炭黑 (例如 N660、N683、N772)。炭黑可例如已经以母料的形式掺入异戊二烯弹性体 (参见例如申请 WO 97/36724 或 WO 99/16600)。

[0055] 作为除炭黑之外的有机填料的例子, 可提及如申请 WO-A-2006/069 792、WO-A-2006/069 793、WO-A-2008/003 434 和 WO-A-2008/003 435 中所述的官能化的聚乙烯基有机填料。

[0056] 在本申请中, 术语“增强无机填料”通过定义应被理解为意指任何无机或矿物填料 (无论其颜色及其天然或合成的来源), 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备轮胎的橡胶组合物而无需除了中间偶联剂之外的任何方法, 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存在羟基 (-OH)。

[0057] 增强无机填料存在的物理状态无关紧要, 无论其为粉末、微珠、颗粒、珠粒的形式或任何其它合适的致密化形式。当然, 术语“增强无机填料”也意指各种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。

[0058] 特别适合使用的增强无机填料为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)。所用的二氧化硅可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法二氧化硅。作为高度可分散性沉淀二氧化硅 (称为“HDS”), 将提及例如来自 Degussa 公司的 Ultrasil 7000 和 Ultrasil 7005 二氧化硅、来自 Rhodia 公司的 Zeosil 1165MP、1135MP 和 1115MP 二氧化硅、来自 PPG 公司的 Hi-Sil EZ150G 二氧化硅、来自 Huber 公司的 Zeopol 8715、8745 和 8755 二氧化硅, 和如申请 WO 03/16837 所描述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0059] 所用的增强无机填料, 特别是如果其为二氧化硅, 优选具有在 45 和 $400\text{m}^2/\text{g}$ 之间, 更优选在 60 和 $300\text{m}^2/\text{g}$ 之间的 BET 比表面积。

[0060] 优选地, 增强填料 (炭黑和 / 或增强无机填料如二氧化硅) 的总含量在 50 和 200phr 之间, 更优选在 100 和 150phr 之间。

[0061] 根据本发明的一个优选的具体实施方案,使用的增强填料包含在 50 和 150phr 之间和更优选在 50 和 120phr 之间的无机填料(特别是二氧化硅)和任选的炭黑;当存在炭黑时,其更优选以小于 20phr,甚至更优选小于 10phr(例如在 0.1 和 10phr 之间)的含量使用。

[0062] 为了将增强无机填料偶联至二烯弹性体,以已知方式使用旨在提供无机填料(其粒子表面)和二烯弹性体之间的化学和/或物理性质的充分连接的至少双官能的偶联剂(或粘合剂),特别是双官能的聚有机硅氧烷或有机硅烷。

[0063] 特别地,取决于其特定结构,使用“对称的”或“不对称的”硅烷多硫化物,例如如申请 W003/002 648(或 US 2005/016 651)和 W003/002 649(或 US 2005/016 650)中所述。

[0064] 不限于如下定义,特别适合使用的硅烷多硫化物为对应于如下通式(I)的“对称的”硅烷多硫化物:

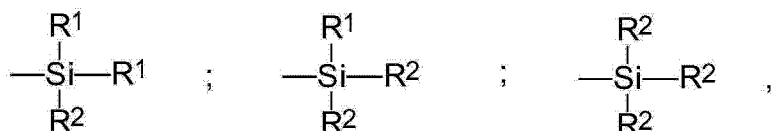
[0065] (I) $Z-A-S_x-A-Z$, 其中:

[0066] $-x$ 为从 2 至 8(优选为从 2 至 5)的整数;

[0067] $-A$ 为二价烃类基团(优选为 C_1-C_{18} 亚烷基或 C_6-C_{12} 亚芳基,更特别为 C_1-C_{10} ,特别是 C_1-C_4 亚烷基,特别是亚丙基);

[0068] $-Z$ 对应于下式之一:

[0069]



[0070] 其中:

[0071] $-$ 基团 R^1 可为取代的或未取代的并且可相同或不同,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,特别为 C_1-C_4 烷基,更特别为甲基和/或乙基);

[0072] $-$ 基团 R^2 可为取代的或未取代的并且可相同或不同,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,甚至更优选为选自 C_1-C_4 烷氧基,特别是甲氧基和乙氧基的基团)。

[0073] 在对应于上式(I)的烷氧基硅烷多硫化物的混合物,尤其是常见市售混合物的情况下,“ x ”的平均值为优选为在 2 和 5 之间,更优选接近 4 的分数。然而,本发明也可例如用烷氧基硅烷二硫化物($x=2$)有利地进行。

[0074] 作为硅烷多硫化物的例子,将特别提及双(C_1-C_4)烷氧基(C_1-C_4)烷基甲硅烷基(C_1-C_4)烷基的多硫化物(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,特别使用式为 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ 的缩写为 TESPT 的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,或式为 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ 的缩写为 TESP 的双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物。作为优选的例子,也可提及双(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),更特别地是双-单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基四硫化物,如专利申请 WO 02/083 782(或 US 2004/132 880)中所述。

[0075] 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)或如在专利申请 WO 02/30939(或 US 6 774 255)和 WO 02/31041(或 US 2004/051210)中所述的羟基硅烷多硫化物(在上式 VIII 中 $R^2 = OH$),或可选地如例如在专利申请 WO 2006/125 532、WO 2006/125 533 和 WO 2006/125 534 中所述的带有偶氮二羰基官能团的硅烷或 POS。

[0076] 在根据本发明的橡胶组合物中,偶联剂的含量优选在 4 和 12phr 之间,更优选在 4 和 8phr 之间。

[0077] 本领域技术人员将理解的是,可使用具有另一性质(特别是有机性质)的增强填料作为等同于本段描述的增强无机填料的填料,只要该增强填料覆盖有如二氧化硅的无机层,或可选地在其表面包含需要使用偶联剂来建立填料和弹性体之间的连接的官能位点,特别是羟基位点。

[0078] II. 4- 各种添加剂

[0079] 根据本发明的轮胎胎面的橡胶组合物还包含通常用于旨在制造胎面的弹性体组合物中的全部或部分常用添加剂,例如颜料、保护剂如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、抗氧化剂、增塑剂(除上述那些)、抗疲劳剂、增强树脂、亚甲基受体(例如线性酚醛树脂)或亚甲基给体(例如 HMT 或 H3M)、基于硫或硫给体和 / 或过氧化物和 / 或双马来酰亚胺的交联体系、硫化促进剂和硫化活化剂。

[0080] 除了偶联剂之外,这些组合物也可包含偶联活化剂,所述偶联活化剂为用于覆盖无机填料的试剂,或更通常地包含加工助剂,所述加工助剂通过改进填料在橡胶基体中的分散并降低组合物的粘度,从而能够按照已知方式改进它们在未处理态的待使用能力,这些试剂例如为可水解硅烷,如烷基烷氧基硅烷、多元醇、聚醚、伯胺、仲胺或叔胺或者羟基化的或可水解的聚有机硅氧烷。

[0081] 根据一个优选的具体实施方案,根据本发明的组合物还包含增塑剂。优选地,该增塑剂为固体烃类树脂、液体增塑剂或两者的混合物。

[0082] 增塑剂的总含量优选大于 10phr,更优选在 10 和 100phr 之间,特别是在 20 和 80phr 之间,例如在 20 和 70phr 之间。

[0083] 根据本发明的第一个优选的具体实施方案,增塑剂在 20°C 下为液体增塑剂,称作“低 Tg”增塑剂,即根据定义具有小于 -20°C,优选小于 -40°C 的 Tg。

[0084] 可使用任何增量油(无论其为芳族或非芳族性质)和因其在二烯弹性体上的增塑性质而已知的任何液体增塑剂。在室温下(20°C),这些增塑剂或这些油(或多或少地为粘性的)为液体(注意:即具有最终采取它们的容器的形状的能力的物质),这特别地与在室温下为自然固体的烃类增塑树脂截然相反。

[0085] 特别适合使用的液体增塑剂选自环烷油(具有高或低粘度,并且特别是氢化的或非氢化的)、石蜡油、MES(中等提取溶剂化物)油、TDAE(经处理的蒸馏芳族提取物)油、矿物油、植物油、增塑醚、增塑酯、增塑磷酸酯、增塑磺酸酯,和这些化合物的混合物。

[0086] 可提及的增塑磷酸酯的例子包括包含 12 和 30 个之间的碳原子的那些,例如三辛基磷酸酯。可特别提及的增塑酯的例子包括选自偏苯三酸酯、均苯四甲酸酯、邻苯二甲酸酯、1,2-环己烷二羧酸酯、己二酸酯、壬二酸酯、癸二酸酯、甘油三酯和这些化合物的混合物的化合物。在上述三酯中,可特别提及优选主要(大于 50 重量%且更优选大于 80 重量%)由不饱和 C₁₈脂肪酸(即选自油酸、亚油酸和亚麻酸,和这些酸的混合物)组成的甘油三酯。

更优选地,无论是合成或天然来源(例如向日葵或油菜籽植物油的情况),使用的脂肪酸大于 50 重量%、更优选大于 80 重量%由油酸组成。具有高含量的油酸的这种三酯(三油酸酯)是公知的,并且例如在申请 WO 02/088 238 中作为轮胎胎面中的增塑剂而描述。

[0087] 根据本发明的另一具体实施方案,液体增塑剂的含量在 5 和 50phr 之间,优选在 10 和 40phr 之间,和更优选在 10 和 35phr 之间。

[0088] 根据本发明的另一优选的具体实施方案,该增塑剂为 T_g 大于 0°C 且优选大于 $+20^{\circ}\text{C}$ 的烃类树脂。

[0089] 以本领域技术人员已知的方式,术语“树脂”在本申请中被保留定义为在室温下 (23°C) 为固体的热塑性化合物(与如油的液体增塑剂相反)。

[0090] 优选地,热塑性烃类增塑树脂具有至少任一下特征:

[0091] - 大于 20°C 且更优选大于 30°C 的 T_g ;

[0092] - 在 400 和 2000g/mol 之间,更优选在 500 和 1500g/mol 之间的数均分子量 (M_n);

[0093] - 小于 3,且更优选小于 2 的多分散指数 (I_p) (注意: $I_p = M_w/M_n$, M_w 为重均分子量)。

[0094] 更优选地,该烃类增塑树脂具有上述所有优选特征。

[0095] 烃类树脂的宏观结构 (M_w 、 M_n 和 I_p) 通过尺寸排阻色谱法 (SEC) 确定:四氢呋喃溶剂;温度 35°C ;浓度 1g/l;流速 1ml/min;在注入前,溶液过滤通过孔隙率 $0.45\mu\text{m}$ 的过滤器;采用聚苯乙烯标样进行 Moore 校准;一组 3 个串联的 Waters 柱 (Styragel HR4E、HR1 和 HR0.5);通过差示折光计 (Waters 2410) 和其相关操作软件 (Waters Empower) 检测。

[0096] 烃类树脂可为脂族或芳族或可选的脂族/芳族型,即基于脂族和/或芳族单体。它们可为天然的或合成的,任选基于石油(在基于石油的情况下,它们也被称为石油树脂)。

[0097] 适合使用的芳族单体的例子包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻-、间-和对-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对-叔丁基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基均三甲基苯、二乙烯基苯、乙烯基萘、任何衍生自 C_9 馏分(或更通常得自 C_8 至 C_{10} 馏分)的乙烯基芳族单体。优选地,乙烯基芳族单体为苯乙烯或衍生自 C_9 馏分(或更通常得自 C_8 至 C_{10} 馏分)的乙烯基芳族单体。优选地,乙烯基芳族单体在所考虑的共聚物中为较少数的单体(以摩尔分数表示)。

[0098] 根据一个特别优选的具体实施方案,所述烃类增塑树脂选自环戊二烯(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、萘烯苯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 -甲基苯乙烯均聚物和共聚物树脂和这些树脂的混合物,其可单独使用或与液体增塑剂(例如 MES 或 TDAE 油)结合使用。

[0099] 术语“萘烯”在本文中以已知方式汇集(regroupe)单体 α -蒎烯、 β -蒎烯和柠檬烯;优选使用柠檬烯单体,该化合物以已知的方式具有三种可能的异构体形式:L-柠檬烯(左旋对映异构体)、D-柠檬烯(右旋对映异构体)或二戊烯(右旋和左旋对映异构体的外消旋物)。在上述烃类增塑树脂中,将特别提及 α -蒎烯、 β -蒎烯、二戊烯或聚柠檬烯均聚物或共聚物树脂。

[0100] 上述优选的树脂是本领域技术人员公知的且可市售购得,例如:

[0101] • 聚柠檬烯树脂:由 DRT 公司以名称 Dercolyte L120 ($M_n = 625\text{g/mol}$; $M_w = 1010\text{g/}$

mol ;Ip = 1.6 ;Tg = 72℃) 出售,或者由 Arizona 公司以名称 Sylvagum TR7125C (Mn = 630g/mol ;Mw = 950g/mol ;Ip = 1.5 ;Tg = 70℃) 出售 ;

[0102] •C₅馏分 / 乙烯基芳族共聚物树脂,特别是 C₅馏分 / 苯乙烯或 C₅馏分 / C₉馏分 :由 Neville Chemical Company 以名称 Super Nevtac 78、Super Nevtac 85 或 Super Nevtac 99 出售,或者由 Goodyear Chemicals 以名称 Wingtack Extra 出售,由 Kolon 以名称 Hikorez T1095 和 Hikorez T1100 出售,和由 Exxon 以名称 Escorez 2101 和 ECR 373 出售 ;

[0103] •柠檬烯 / 苯乙烯共聚物树脂 :由 DRT 以名称 Dercolyte TS 105 从 DRT 公司出售,或者由 Arizona Chemical Company 以名称 ZT115LT 和 ZT5100 出售。

[0104] 作为其它优选树脂的例子,也可提及苯酚改性的 α - 甲基苯乙烯树脂。为了表征这些苯酚改性的树脂,回想以已知的方式使用被称作“羟基数”(根据标准 ISO 4326 测量并且以 mg KOH/g 表示)的指数。α - 甲基苯乙烯树脂,特别是苯酚改性的树脂是本领域技术人员公知的且可市售购得,例如由 Arizona Chemical 公司以名称 Sylvares SA 100 (Mn = 660g/mol ;Ip = 1.5 ;Tg = 53℃) ;Sylvares SA 120 (Mn = 1030g/mol ;Ip = 1.9 ;Tg = 64℃) ;Sylvares 540 (Mn = 620g/mol ;Ip = 1.3 ;Tg = 36℃ ;羟基数 = 56mg KOH/g) ;Silvares 600 (Mn = 850g/mol ;Ip = 1.4 ;Tg = 50℃ ;羟基数 = 31mg KOH/g) 出售。

[0105] 根据本发明的一个特定的具体实施方案,烃类增塑树脂的含量在 5 和 50phr 之间,优选在 10 和 40phr 之间,甚至更优选在 10 和 35phr 之间。

[0106] II.5 - 橡胶组合物的制备

[0107] 可使用本领域技术人员公知的两个连续制备阶段在适当的混合器中制备本发明的轮胎胎面中的所使用的组合物 :在高温 (直至 110℃ 和 190℃ 之间,优选在 130℃ 和 180℃ 之间的最高温度) 下的热机械加工或捏合的第一阶段 (“非生产性”阶段),接着在直至较低温度 (通常小于 110℃,例如在 40℃ 和 100℃ 之间) 下的机械加工的第二阶段 (“生产性”阶段),在该完工阶段的过程中掺入交联体系。

[0108] 所述组合物的制备方法包括例如如下步骤 :

[0109] - 在第一阶段 (“非生产性”阶段) 的过程中,向二烯弹性体中掺入至少一种增强填料和聚醚嵌段酰胺热塑性弹性体,热机械共混 (例如一次或多次) 所有物质直至达到在 110℃ 和 190℃ 之间的最大温度 ;

[0110] - 冷却混合物至小于 100℃ 的温度 ;

[0111] - 然后,在第二阶段 (“生产性”阶段) 的过程中掺入交联体系 ;

[0112] - 共混所有物质直至小于 110℃ 的最大温度。

[0113] 例如,非生产性阶段在单个热机械步骤中进行,在此过程中,在第一步中,将所有必需的基本组分 (二烯弹性体、增强填料、聚醚嵌段酰胺热塑性弹性体) 充入适当的混合器如普通密闭式混合器中,接着在第二步中,例如在共混 1 至 2 分钟之后,加入除了交联体系之外的其它添加剂,任选加入用于覆盖填料的试剂或额外的加工助剂。在该非生产性阶段中的总共混时间优选在 1 和 15 分钟之间。

[0114] 在冷却所得混合物之后,将交联体系掺入保持在低温 (例如在 40℃ 和 100℃ 之间) 的开放式混合器如轧制机中。然后混合所有物质 (生产性阶段) 几分钟,例如在 2 和 15 分钟之间。

[0115] 实际的交联体系优选基于硫和主硫化促进剂,特别是次磺酰胺型的促进剂。用在

非生产性第一阶段和 / 或生产性阶段过程中掺入的各种已知的第二硫化促进剂或活化剂, 如氧化锌、硬脂酸、胍衍生物 (特别是二苯胍) 等增补该硫化体系。硫含量优选在 0.5 和 3.0phr 之间, 主促进剂的含量优选在 0.5 和 5.0phr 之间。

[0116] 在硫的存在下能够充当二烯弹性体的硫化促进剂的任何化合物可被用作促进剂 (主促进剂或第二促进剂), 特别是噻唑型促进剂及其衍生物, 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- 苯并噻唑基次磺酰胺 (缩写为 CBS)、N, N- 二环己基 -2- 苯并噻唑基次磺酰胺 (缩写为 DCB)、N- 叔丁基 -2- 苯并噻唑基次磺酰胺 (缩写为 TBBS)、N- 叔丁基 -2- 苯并噻唑基次磺酰亚胺 (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。优选使用次磺酰胺型主促进剂。

[0117] 随后将所得的最终组合物压延为例如片材或板材的形式以特别用于实验室表征, 或者例如将所得的最终组合物挤出以形成可用于制造胎面的橡胶成型件。

[0118] 本发明涉及如上所述的在未处理态 (即固化之前) 和在固化态 (即在交联或硫化之后) 的轮胎。

[0119] III- 实施本发明的实施例

[0120] III. 1 - 组合物的制备

[0121] 以下试验按照如下方式进行: 将二烯弹性体、聚醚嵌段酰胺热塑性弹性体、增强填料 (二氧化硅和 / 或炭黑) 以及各种其它成分 (除了硫化体系之外) 连续地引入密闭式混合器 (最终填充程度: 约 70 体积%) 中, 所述密闭式混合器的初始罐温度为约 60°C。然后在一个步骤中进行热机械加工 (非生产性阶段), 其持续总共约 3 至 4 分钟, 直至达到 165°C 的最大“滴落”温度。

[0122] 回收和冷却由此得到的混合物, 然后在混合器 (均匀 - 整理机) 中在 30°C 下掺入硫和次磺酰胺型促进剂, 将所有物质混合 (生产性阶段) 合适的时间 (例如在 5 和 12 分钟之间)。

[0123] 然后将由此得到的组合物压延成板材形式 (厚度为 2 至 3mm) 或者橡胶的薄片材形式以测量它们的物理或机械性质, 或者挤出为胎面形式。

[0124] III. 2 - 试验

[0125] 如下试验显示根据本发明的轮胎胎面组合物与对照胎面组合物相比在未处理态下的加工性的改善。

[0126] 为此, 如上文所述制备四个胎面橡胶组合物, 三个根据本发明 (下文称作 C. 2 至 C. 4), 一个不根据本发明 (对照组合物, 下文称作 C. 1)。

[0127] 它们的配方列于表 1 中。

[0128] 组合物 C. 1 为基于 SBR 的对照组合物, 其可用在私家车的“绿色轮胎”胎面中。

[0129] 组合物 C. 2 至 C. 4 基于 SBR 和聚醚嵌段酰胺热塑性弹性体。这些组合物与对照组合物 C. 1 的区别仅在于用聚醚嵌段酰胺热塑性弹性体分别代替 10、20 和 30phr 的 SBR。四种组合物的特征在于极高含量的增强填料。它们还包含增塑剂混合物, 所述增塑剂混合物包含烃类树脂 (聚柠檬烯树脂)、液体增塑剂 (甘油的油酸三酯) 和 MES 油。

[0130] 组合物在固化 (硫化) 前后的性质列于表 2 中。

[0131] 出人意料地, 注意到组合物 C. 2 至 C. 4 具有比对照组合物 C. 1 低得多的门尼粘度

值,这表示这些组合物在未处理态下的加工性的显著改善。

[0132] 还注意到组合物 C. 2 至 C. 4 具有在非交联和交联态之间的性质的显著改善的折衷。特别地,基本上相对于对照组合物,未处理组合物的门尼粘度下降而固化组合物在少量变形 (MA10) 下的刚性增加。此外,对于根据本发明的胎面中的组合物 C. 2 至 C. 4,断裂伸长 (AR) 得以改善。

[0133] 最后,正如在 20℃ 和 40℃ 下测量的 $\tan(\delta)$ 值所证实,抓地性和滚动阻力性能未明显变化。

[0134] 总而言之,聚醚嵌段酰胺热塑性弹性体的使用使得能够显著改善根据本发明的胎面橡胶组合物的加工性,而不会明显削弱轮胎的抓地性和滚动阻力性能。

[0135] 表 1

[0136]

组合物序号	C. 1	C. 2	C. 3	C. 4
SBR(1)	100	90	80	70
TPE 弹性体 (2)	—	10	20	30
填料 (3)	110	110	110	110

[0137]

偶联剂 (4)	8.8	8.8	8.8	8.8
炭黑 (5)	4	4	4	4
增塑剂 (6)	55	55	55	55
抗臭氧蜡	1.5	1.5	1.5	1.5
抗氧化剂 (7)	2	2	2	2
DPG(8)	2.1	2.1	2.1	2.1
ZnO(9)	1.8	1.8	1.8	1.8
硬脂酸 (10)	2	2	2	2
CBS(11)	1.9	1.9	1.9	1.9
硫	1.3	1.3	1.3	1.3

[0138] (1)SSBR 溶液(以干燥 SBR 计的含量:40%苯乙烯,12%聚(1,2-丁二烯)单元和 48%聚(1,4-丁二烯)单元($T_g = -28^\circ\text{C}$);

[0139] (2)聚醚嵌段酰胺 TPE(来自 Arkema 公司的 Pebax 2533);

[0140] (3)二氧化硅(来自 Degussa 公司的 Ultrasil 7000GR);

- [0141] (4) 偶联剂 TESPT (来自 Degussa 公司的 Si69) ;
- [0142] (5) 炭黑 N234 ;
- [0143] (6) 甘油的油酸三酯 (来自 Novance 公司的 Lubrirob Tod 1880)、聚柠檬烯树脂 (来自 DRT 公司的 Dercolyte L120) 和 SBR 增量油 (MES) 的混合物 ;
- [0144] (7) N-1,3-二甲基丁基-N-苯基-对苯二胺 (来自 Flexsys 公司的 Santoflex6-PPD) ;
- [0145] (8) DPG = 二苯胍 (来自 Flexsys 公司的 Perkacit DPG) ;
- [0146] (9) 氧化锌 (工业级 -Umicore 公司) ;
- [0147] (10) 硬脂 (来自 Uniqema 公司的 Pristerene) ;
- [0148] (11) N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺 (来自 Flexsys 公司的 Santocure CBS) ;
- [0149] 表 2
- [0150]

组合物序号	C. 1	C. 2	C. 3	C. 4
门尼粘度	72	58	48	43
MA 10	5.5	5.8	6.1	6.7
AR	540	615	700	745
Tan(δ) (在 20°C 下)	0.380	0.380	0.370	0.350
Tan(δ) (在 40°C 下)	0.270	0.290	0.300	0.300