



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107709039 B

(45)授权公告日 2019.10.25

(21)申请号 201680035711.X

(72)发明人 C·舒韦尔

(22)申请日 2016.06.07

(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107709039 A

代理人 程伟 唐瑞庭

(43)申请公布日 2018.02.16

(51)Int.Cl.

B60C 1/00(2006.01)

(30)优先权数据

C08L 9/06(2006.01)

1555571 2015.06.18 FR

C08L 53/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.12.18

(56)对比文件

CN 104204063 A, 2014.12.10,

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 102770284 A, 2012.11.07,

PCT/EP2016/062911 2016.06.07

JP 2014-189694 A, 2014.10.06,

(87)PCT国际申请的公布数据

WO 2010/105984 A1, 2010.09.23,

W02016/202646 FR 2016.12.22

WO 2011/076635 A1, 2011.06.30,

(73)专利权人 米其林集团总公司

WO 2012/152686 A1, 2012.11.15,

地址 法国克莱蒙-费朗

审查员 王云兰

权利要求书3页 说明书15页

(54)发明名称

烯-苯乙烯)嵌段共聚物。

设置有包含二烯弹性体和热塑性弹性体体系的胎面的轮胎

(57)摘要

本发明涉及轮胎,所述轮胎包括胎面、具有胎冠帘布层的胎冠、两个胎侧、两个胎圈,锚固至两个胎圈并从一个胎侧延伸至另一个胎侧的胎体帘布层。所述轮胎特征在于所述胎面包括包含含量在35和99phr之间(份/百份橡胶)的至少一种二烯弹性体和总含量在1和65phr之间的热塑性弹性体体系的组合物,所述热塑性弹性体体系包含被称为聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物的至少两种嵌段共聚物,每种嵌段共聚物包含至少一个任选氢化的丁二烯-苯乙烯无规共聚物类型的弹性体嵌段,和至少一个苯乙烯类型的热塑性嵌段,所述两种聚苯乙烯和聚(丁二烯-苯乙烯)嵌段共聚物中的一种被氢化以使得丁二烯部分中95至100mol%之间的双键被氢化,这种被氢化的聚苯乙烯和聚(丁二烯-苯乙烯)嵌段共聚物被称为基本上氢化的聚苯乙烯和聚(丁二烯-苯乙烯)嵌段共聚物。

1. 轮胎, 其包括胎面、具有胎冠增强件的胎冠、两个胎侧、两个胎圈, 锚固至两个胎圈并从一个胎侧延伸至另一个胎侧的胎体增强件, 其特征在于所述胎面包括至少基于如下的组合物:

-二烯弹性体, 其总含量在35和99phr (重量份/百份弹性体) 之间,

-热塑性弹性体体系, 其含量在1和65phr之间, 所述热塑性弹性体体系包含被称为聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯) 嵌段共聚物的至少两种嵌段共聚物, 每种嵌段共聚物包含:

-至少一个任选氢化的丁二烯/苯乙烯无规共聚物类型的弹性体嵌段, 以及

-至少一个苯乙烯类型的热塑性嵌段,

聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯) 嵌段共聚物两种中的一种被氢化以使得丁二烯部分中95至100mol%比例的双键被氢化, 这种被氢化的聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯) 嵌段共聚物被称为基本上氢化的聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯) 嵌段共聚物。

2. 根据权利要求1所述的轮胎, 其中二烯弹性体的含量在40至90phr的范围内, 热塑性弹性体的含量在10至60phr的范围内。

3. 根据权利要求2所述的轮胎, 其中二烯弹性体的含量在50至80phr的范围内, 热塑性弹性体的含量在20至50phr的范围内。

4. 根据权利要求3所述的轮胎, 其中二烯弹性体的含量在55至70phr的范围内, 热塑性弹性体的总含量在30至45phr的范围内。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的轮胎, 其中聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯) 嵌段共聚物的数均分子量在30 000和500 000g/mol之间。

6. 根据权利要求1至4中任一项所述的轮胎, 其中聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯) 嵌段共聚物的聚(丁二烯/苯乙烯) 嵌段选自玻璃化转变温度小于25℃的聚(丁二烯/苯乙烯)。

7. 根据权利要求1至4中任一项所述的轮胎, 其中聚(丁二烯/苯乙烯) 嵌段具有的苯乙烯含量在10至60%的范围内。

8. 根据权利要求1至4中任一项所述的轮胎, 其中聚(丁二烯/苯乙烯) 嵌段对于丁二烯部分具有的1,2-键的含量在4mol%至75mol%的范围内, 并且1,4-键的含量在20mol%至96mol%的范围内。

9. 根据权利要求1至4中任一项所述的轮胎, 其中基本上氢化的嵌段共聚物被氢化以使得丁二烯部分中比例为96至100mol%的双键被氢化。

10. 根据权利要求1所述的轮胎, 其中除了基本上氢化的聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯) 嵌段共聚物之外, 热塑性弹性体体系还包含被称为部分氢化的聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯) 嵌段共聚物, 其被氢化以使得丁二烯部分中比例为25至95mol%的双键被氢化。

11. 根据权利要求10所述的轮胎, 其中部分氢化的聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯) 嵌段共聚物被氢化以使得丁二烯部分中比例为25mol%至80mol%的双键被氢化。

12. 根据权利要求10和11中任一项所述的轮胎, 其中热塑性弹性体体系包含20至50phr的基本上氢化的聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯) 嵌段共聚物和1至15phr的部分氢化的聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯) 嵌段共聚物。

13. 根据权利要求1至4中任一项所述的轮胎, 其中聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯) 嵌段共聚物的一个或多个热塑性苯乙烯嵌段选自玻璃化转变温度大于80℃和在半结晶热塑性嵌段的情况下熔点大于80℃的聚合物。

14. 根据权利要求1至4中任一项所述的轮胎,其中聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物中的热塑性苯乙烯嵌段的份数在5至70%的范围内。

15. 根据权利要求1至4中任一项所述的轮胎,其中聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物的一个或多个热塑性嵌段选自聚苯乙烯。

16. 根据权利要求15所述的轮胎,其中聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物的一个或多个热塑性嵌段选自由苯乙烯单体获得的聚苯乙烯,所述苯乙烯单体选自未取代的苯乙烯、取代的苯乙烯以及它们的混合物。

17. 根据权利要求16所述的轮胎,其中聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物的一个或多个热塑性嵌段选自由苯乙烯单体获得的聚苯乙烯,所述苯乙烯单体选自未取代的苯乙烯、甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、氟苯乙烯、对羟基苯乙烯以及它们的混合物。

18. 根据权利要求17所述的轮胎,其中聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物的一个或多个热塑性嵌段选自由苯乙烯单体获得的聚苯乙烯,所述苯乙烯单体选自未取代的苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 $\alpha,2$ -二甲基苯乙烯、 $\alpha,4$ -二甲基苯乙烯、二苯基乙基、对叔丁基苯乙烯、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、2,4,6-三氯苯乙烯、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、2,4,6-三溴苯乙烯、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、2,4,6-三氟苯乙烯,对羟基苯乙烯以及它们的混合物。

19. 根据权利要求18所述的轮胎,其中聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物的一个或多个热塑性嵌段获自未取代的聚苯乙烯。

20. 根据权利要求1至4中任一项所述的轮胎,其中二烯弹性体选自基本上不饱和的二烯弹性体以及这些弹性体的混合物。

21. 根据权利要求20所述的轮胎,其中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、以及它们的混合物。

22. 根据权利要求21所述的轮胎,其中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。

23. 根据权利要求1所述的轮胎,其中胎面的组合物还包含含量小于80phr的增强填料。

24. 根据权利要求23所述的轮胎,其中增强填料的含量为3至50phr。

25. 根据权利要求23和24中任一项所述的轮胎,其中增强填料为炭黑和/或二氧化硅。

26. 根据权利要求23或24所述的轮胎,其中主要的增强填料为二氧化硅。

27. 根据权利要求23或24所述的轮胎,其中主要的增强填料为炭黑。

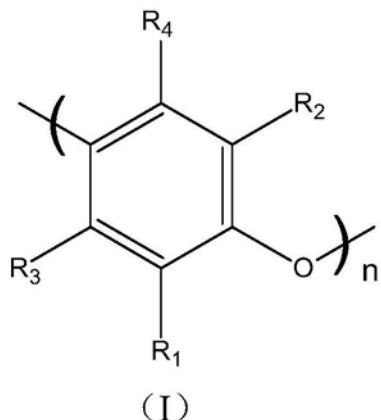
28. 根据权利要求1所述的轮胎,其中胎面的组合物还包含基于任选取代的聚苯醚单元的热塑性树脂,其含量在1至50phr的范围内。

29. 根据权利要求28所述的轮胎,其中基于任选取代的聚苯醚单元的所述热塑性树脂的含量在2至30phr的范围内。

30. 根据权利要求28和29中任一项所述的轮胎,其中基于任选取代的聚苯醚单元的热塑性树脂根据1999年的标准ASTM D3418通过DSC测量的玻璃化转变温度(T_g)在0至280°C的

范围内。

31. 根据权利要求28所述的轮胎,其中基于任选取代的聚苯醚单元的热塑性树脂是主要包含通式(I)的聚亚苯基单元的化合物:



其中:

-R1、R2、R3和R4彼此独立地表示选自氢、羟基、烷氧基、卤素、氨基、烷基氨基或二烷基氨基的相同或不同的基团,或包含至少2个碳原子任选被杂原子间隔并且任选被取代的烃基基团;一方面R1和R3,另一方面R2和R4可能与它们所连接的碳原子一起形成与式(I)化合物的苯环稠合的一个或多个环,

-n为3至300范围内的整数。

32. 根据权利要求31所述的轮胎,其中R1和R2表示烷基,R3和R4表示氢原子。

33. 根据权利要求31和32中任一项所述的轮胎,其中基于任选取代的聚苯醚单元的热塑性树脂是主要包含通式(I)的聚亚苯基单元的化合物,其中n为3至50的范围内的整数。

34. 根据权利要求31或32所述的轮胎,其中基于任选取代的聚苯醚单元的热塑性树脂是包含大于80重量%的通式(I)的聚亚苯基单元的化合物。

35. 根据权利要求1至4中任一项所述的轮胎,其中胎面的组合物不包含除了任选的基于聚苯醚单元的热塑性树脂以外的增塑体系,或者包含总增塑剂含量小于20phr的增塑体系。

36. 根据权利要求35所述的轮胎,其中胎面的组合物不包含增塑体系,或包含总增塑剂含量小于10phr的增塑体系。

37. 根据权利要求36所述的轮胎,其中胎面的组合物还包含交联体系。

设置有包含二烯弹性体和热塑性弹性体体系的胎面的轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及设置有胎面的轮胎。

背景技术

[0002] 在常规轮胎中,胎面包含作为弹性体的二烯弹性体。这种类型的胎面是众所周知的并且在许多文献中有所描述。

[0003] 在一些文献中,已经描述了包含二烯弹性体和热塑性弹性体的混合物的胎面。例如,文献WO 2010/105984描述了包含苯乙烯/丁二烯共聚物(SBR)、聚丁二烯(BR)和不饱和热塑性苯乙烯弹性体(TPS)的胎面组合物,以及用于改善轮胎耐磨性的增强填料。

[0004] 在改善滚动阻力和改善轮胎湿抓地力之间的折衷的背景下,申请人先前在文献WO 2012/152686中描述了设置有包含至少一种热塑性弹性体的胎面的轮胎,所述热塑性弹性体为包含至少一个弹性体嵌段和至少一个热塑性嵌段的嵌段共聚物,热塑性弹性体的总含量在65至100phr(重量份/百份弹性体)的范围内。特别地,申请人描述了与常规组合物的胎面相比,包含作为热塑性弹性体的苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)三嵌段共聚物的胎面,使得能够降低滚动阻力。

[0005] 轮胎制造商的持续目标仍然是改善难以协调的性能特性的平衡,即轮胎的滚动阻力和其湿抓地力。

[0006] 现在,申请人出乎意料地发现,设置有包含特定热塑性弹性体和二烯弹性体的体系的胎面的轮胎使得可以在滚动阻力和湿抓地力之间获得优异的平衡。

发明内容

[0007] 因此,本发明的主题为轮胎,所述轮胎包括胎面、具有胎冠增强件的胎冠、两个胎侧、两个胎圈、锚固至两个胎圈并从一个胎侧延伸至另一个胎侧的胎体增强件,其特征在于,所述胎面包含基于至少二烯弹性体和热塑性弹性体体系的组合物,所述二烯弹性体的含量为35至99phr(重量份/百份弹性体),所述热塑性弹性体体系的总含量为1至65phr,所述热塑性弹性体体系包含被称为聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物的至少两种嵌段共聚物,每种嵌段共聚物包含至少一个任选氢化的丁二烯/苯乙烯无规共聚物类型的弹性体嵌段,和至少一个苯乙烯类型的热塑性嵌段,聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物两种中的一种被氢化以使得丁二烯部分中比例为95至100mol%的双键被氢化,后者被称为基本上氢化的聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物。

[0008] 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在40至90phr的范围内,热塑性弹性体的含量在10至60phr的范围内。优选地,二烯弹性体的含量在50至80phr的范围内,热塑性弹性体的含量在20至50phr的范围内。更优选地,二烯弹性体的含量在55至70phr的范围内,热塑性弹性体的含量在30至45phr的范围内。

[0009] 优选地,本发明涉及如上限定的轮胎,其中聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物的数均分子量在30 000和500 000g/mol之间。

[0010] 还优选地,本发明涉及如上限定的轮胎,其中聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物的聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段选自玻璃化转变温度小于25℃的聚(丁二烯/苯乙烯)。

[0011] 仍然优选地,本发明涉及如上限定的轮胎,其中聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段具有的苯乙烯含量在10至60%的范围内。优选地,聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段对于丁二烯部分具有的1,2-键的含量在4mol%至75mol%的范围内,并且1,4-键的含量在20mol%至96mol%的范围内。

[0012] 优选地,本发明涉及如上限定的轮胎,其中基本上氢化的嵌段共聚物被氢化以使得丁二烯部分中比例为96至100mol%,优选为98至100mol%的双键被氢化。

[0013] 还优选地,本发明涉及如上限定的轮胎,其中除了基本上氢化的聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物之外,热塑性弹性体体系还包含被称为部分氢化的聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物,其被氢化以使得丁二烯部分中比例为25至95mol%的双键被氢化。优选地,部分氢化的聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物被氢化以使得丁二烯部分中比例为25mol%至80mol%,优选40mol%至70mol%的双键被氢化。

[0014] 仍然优选地,本发明涉及如上限定的轮胎,其中热塑性弹性体体系包含20至50phr,优选25至35phr的基本上氢化的聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物和1至15phr,优选3至10phr的部分氢化的聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物。

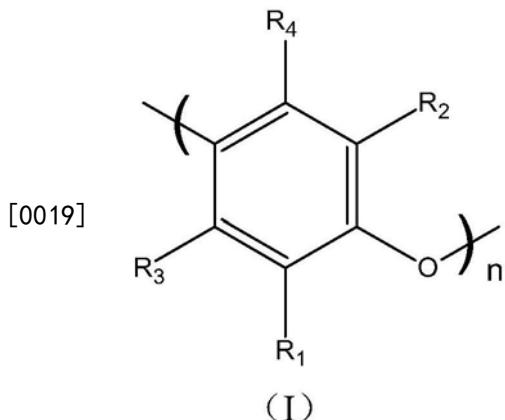
[0015] 优选地,本发明涉及如上限定的轮胎,其中聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物的一种或多种热塑性苯乙烯嵌段选自玻璃化转变温度大于80℃,并且在半结晶热塑性嵌段的情况下,熔点大于80℃的聚合物。优选地,聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物中的热塑性苯乙烯嵌段的分数在5至70%的范围内。优选地,聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物的一个或多个热塑性嵌段选自聚苯乙烯,优选选自由选自未取代的苯乙烯、取代的苯乙烯以及它们的混合物的苯乙烯单体获得的聚苯乙烯;更优选选自由选自未取代的苯乙烯、甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、氟苯乙烯、对羟基苯乙烯以及它们的混合物的苯乙烯单体获得的聚苯乙烯。非常优选地,聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物的一个或多个热塑性嵌段选自由苯乙烯单体获得的聚苯乙烯,所述苯乙烯单体选自未取代的苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、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、二苯基乙烯、对叔丁基苯乙烯、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、2,4,6-三氯苯乙烯、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、2,4,6-三溴苯乙烯、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、2,4,6-三氟苯乙烯,对羟基苯乙烯以及它们的混合物。更优选地,聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物的一个或多个热塑性嵌段获自未取代的聚苯乙烯。

[0016] 优选地,本发明涉及如上限定的轮胎,其中二烯弹性体(即一种或多种二烯弹性体)选自基本上不饱和的二烯弹性体及其混合物。优选地,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、以及它们的混合物。更优选地,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。非常优选地,二烯弹性体选自丁二烯和苯乙烯共聚物。

[0017] 还优选地,本发明涉及如上限定的轮胎,其中胎面的组合物还包含含量小于

80phr, 优选小于60phr的增强填料。优选地, 增强填料的含量为3至50phr, 优选为5至40phr。优选地, 增强填料为炭黑和/或二氧化硅。根据优选的实施方案, 主要的增强填料为二氧化硅。可替代地和还优选地, 主要的增强填料为炭黑。

[0018] 根据优选的实施方案, 本发明涉及如上限定的轮胎, 其中胎面的组合物还包含基于任选取代的聚苯醚单元的热塑性树脂, 其含量在1至50phr, 优选2至40phr的范围内。优选地, 基于任选取代的聚苯醚单元的所述热塑性树脂的含量在2至30phr, 优选2至20phr的范围内。优选地, 基于任选取代的聚苯醚单元的热塑性树脂根据1999年的标准ASTM D3418通过DSC测量的玻璃化转变温度(T_g)在0至280°C, 优选5至250°C的范围内。还优选地, 基于任选取代的聚苯醚单元的热塑性树脂是主要包含通式(I)的聚亚苯基单元的化合物:



[0020] 其中:

[0021] -R1、R2、R3和R4彼此独立地表示选自氢、羟基、烷氧基、卤素、氨基、烷基氨基或二烷基氨基的相同或不同的基团, 或包含至少2个碳原子任选被杂原子间隔并且任选被取代的烃基基团; 一方面R1和R3, 另一方面R2和R4可能与它们所连接的碳原子一起形成与式(I)化合物的苯环稠合的一个或多个环,

[0022] -n为3至300范围内的整数。

[0023] 根据该相同的优选的实施方案, 本发明涉及如上限定的轮胎, 其中R1和R2表示烷基, 特别是甲基, R3和R4表示氢原子。还优选地, 基于任选取代的聚苯醚单元的热塑性树脂是主要包含通式(I)的聚亚苯基单元的化合物, 其中n为3至50, 优选为5至30, 更好为6至20范围内的整数。还优选地, 根据该实施方案, 基于任选取代的聚苯醚单元的热塑性树脂是包含大于80重量%, 优选大于95重量%的通式(I)的聚亚苯基单元的化合物。

[0024] 优选地, 本发明涉及如上限定的轮胎, 其中胎面的组合物不包含增塑体系, 或包含总增塑剂含量小于20phr, 优选小于15phr的增塑体系。更优选地, 胎面的组合物不包含除了任选的基于聚苯醚单元的热塑性树脂以外的增塑体系, 或者包含总增塑剂含量小于10phr, 优选小于5phr的增塑体系。

[0025] 优选地, 本发明涉及如上限定的轮胎, 其中胎面组合物还包含交联体系。

[0026] 本发明更具体地涉及旨在装备非机动车(如自行车)或以下类型的机动车辆的轮胎: 乘用车辆、SUV(“运动型多用途车辆”)、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、重型道路运输车辆(卡车、拖拉机、拖车)的工业车辆或越野车辆例如农业车辆或土方工程设备或其它运输或搬运车辆。

具体实施方式

- [0027] 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。
- [0028] 此外,在本专利申请的背景内,术语“phr”意指重量份/百份弹性体(混合在一起的热塑性和非热塑性弹性体)。在本发明的背景内,热塑性弹性体(TPE)包括在弹性体内。
- [0029] 此外,由表述“在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] 之后,当提及“主要的”化合物时,在本发明的背景内,这旨在意指在组合物中该化合物在相同类型的化合物中占主导地位,也就是说,其占相同类型的化合物中的最大重量。因此,例如,主要的增强填料是相对于组合物中增强填料的总重量表示最大重量的增强填料。相反地,“次要的”化合物是在相同类型的化合物中不代表最大重量份数的化合物。

1. 胎面的组合物

[0032] 根据本发明的轮胎的基本特征为包括胎面、具有胎冠增强件的胎冠、两个胎侧、两个胎圈、锚固至两个胎圈并从一个胎侧延伸至另一个胎侧的胎体增强件,其中所述胎面包含基于至少二烯弹性体和热塑性弹性体体系的组合物,所述二烯弹性体的含量为35至99phr(重量份/百份弹性体),所述热塑性弹性体体系的总含量为1至65phr,所述热塑性弹性体体系包含被称为聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物的至少两种嵌段共聚物,每个嵌段共聚物包含至少一个任选氢化的丁二烯/苯乙烯无规共聚物类型的弹性体嵌段,和至少一个苯乙烯类型的热塑性嵌段,聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物两种中的一种被氢化以使得丁二烯部分中比例为95至100mol%的双键被氢化,后者被称为基本上氢化的聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物。

1.1 具有SBR和PS嵌段的特定热塑性弹性体(TPE)

[0034] 通常,热塑性弹性体(缩写为“TPE”)具有介于弹性体和热塑性聚合物之间的结构。它们为由通过柔性弹性体嵌段连接的刚性热塑性嵌段组成的嵌段共聚物。

[0035] 出于本发明的目的,所述热塑性弹性体体系包含被称为聚苯乙烯(表示为“PS”)和聚(丁二烯/苯乙烯)(表示为“SBR”)嵌段共聚物的至少两种嵌段共聚物,每种嵌段共聚物包含至少一个任选氢化的丁二烯/苯乙烯无规共聚物类型的弹性体嵌段和至少一个苯乙烯类型的热塑性嵌段,聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物两种中的一种被氢化以使得丁二烯部分中比例为95至100mol%的双键被氢化,后者被称为基本上氢化的聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物。在下文中,当参照SBR嵌段时,由此这是主要包括(即大于50重量%,优选大于80重量%)丁二烯/苯乙烯无规共聚物的弹性体嵌段,该共聚物可能是或不是氢化的,当参照苯乙烯嵌段时,这是主要包括(即大于50重量%,优选大于80重量%)苯乙烯聚合物(如聚苯乙烯)的嵌段。

[0036] 除非以下文字另有明确规定,否则对于具有SBR和PS嵌段的TPE,也被称为聚苯乙烯(PS)和聚(丁二烯/苯乙烯)(SBR)嵌段共聚物的信息对热塑性弹性体体系的所有聚苯乙烯和聚(丁二烯-苯乙烯)嵌段共聚物是有效的;即,无论其氢化水平如何,无论它们是基本上氢化的还是部分氢化的或甚至是非氢化的。

1.1.1. 具有SBR和PS嵌段的TPE的结构

[0038] 具有SBR和PS嵌段的TPE的数均分子量(表示为M_n)优选在30 000和500 000g/mol

之间,更优选在40 000和400 000g/mol之间。低于所指出的最小值,则存在具有SBR和PS嵌段的TPE的SBR弹性体链之间的内聚力受到影响的风险,特别是由于其可能的稀释(在增量油的存在下);此外,操作温度的增加冒着影响机械性质,特别是断裂性质的风险,后果是降低的“热”性能。此外,过高的Mn对于加工可能是不利的。因此,已经观察到,在50 000至300 000g/mol,更好地在60 000至150 000g/mol的范围内的值特别适合,特别是在轮胎胎面组合物中使用具有SBR和PS嵌段的TPE。

[0039] 具有SBR和PS嵌段的TPE弹性体的数均分子量(Mn)通过尺寸排阻色谱法(SEC)以已知的方式进行确定。例如,在苯乙烯热塑性弹性体的情况下,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0.45μm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,流速为0.7ml/min,系统温度为35℃,分析时间为90分钟。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100μl。检测器为Waters 2410差示折光器,其附带的使用色谱数据的软件为Waters 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。条件可以由本领域技术人员进行调节。

[0040] 具有SBR和PS嵌段的TPE的多分散指数PI的值(提示:PI=Mw/Mn,其中Mw为重均分子量,Mn为数均分子量)优选小于3,更优选小于2和还更优选小于1.5。

[0041] 以已知的方式,具有SBR和PS嵌段的TPE具有两个玻璃化转变温度峰(Tg,根据ASTM D3418进行测量),最低温度涉及具有SBR和PS嵌段的TPE的SBR弹性体部分而最高温度涉及具有SBR和PS嵌段的TPE的热塑性PS部分。因此,具有SBR和PS嵌段的TPE的柔性SBR嵌段通过小于环境温度(25℃)的Tg限定,而刚性PS嵌段具有大于80℃的Tg。

[0042] 在本申请中,当提及具有SBR和PS嵌段的TPE的玻璃化转变温度时,其为涉及SBR弹性体嵌段的Tg。具有SBR和PS嵌段的TPE优选具有优选小于或等于25℃,更优选小于或等于10℃的玻璃化转变温度(“Tg”)。大于这些最小值的Tg值可以在非常低的温度下使用时降低胎面的性能;对于这种用途,具有SBR和PS嵌段的TPE的Tg更优选还低于或等于-10℃。还优选地,具有SBR和PS嵌段的TPE的Tg大于-100℃。

[0043] 具有SBR和PS嵌段的TPE可以为具有少量嵌段(小于5,通常2或3)的共聚物,在该情况下这些嵌段优选具有大于15 000g/mol的高重量。这些具有SBR和PS嵌段的TPE可以例如为包含一种热塑性嵌段和一种弹性体嵌段的二嵌段共聚物。它们通常也为三嵌段弹性体,所述三嵌段弹性体具有通过一个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型排列,或者以星形支化构造或支化构造排列。通常,这些链段或嵌段中的每一个包含至少大于5个,通常大于10个基本单元(例如对于苯乙烯/SBR/苯乙烯嵌段共聚物为苯乙烯单元和丁二烯/苯乙烯单元)。

[0044] 具有SBR和PS嵌段的TPE还可以包含大量小嵌段(大于30,通常50至500),在该情况下这些嵌段优选具有相对低的重量,例如500至5000g/mol;这些具有SBR和PS嵌段的TPE将在下文被称为具有SBR和PS嵌段的多嵌段TPE并为弹性体嵌段/热塑性嵌段序列。

[0045] 根据第一变体,具有SBR和PS嵌段的TPE是线型形式。例如,具有SBR和PS嵌段的TPE是二嵌段共聚物:PS嵌段/SBR嵌段。具有SBR和PS嵌段的TPE也可以是三嵌段共聚物:PS嵌段/SBR嵌段/PS嵌段,即有一个中心弹性体嵌段和在弹性体嵌段的两端的每一端处的两个末端热塑性嵌段。同样,具有SBR和PS嵌段的多嵌段TPE可以是SBR弹性体嵌段/热塑性PS嵌

段的线型序列。

[0046] 根据本发明的另一变体,出于本发明的要求而使用的具有SBR嵌段和PS嵌段的TPE是包含至少三个分支的星形文化形式。例如,具有SBR嵌段和PS嵌段的TPE则可以由包含至少三个分支的星形文化SBR弹性体嵌段和位于SBR弹性体嵌段的每个分支的端部处的热塑性PS嵌段组成。中间弹性体的分支的数目可以变化,例如3至12和优选3至6。

[0047] 根据本发明的另一变体,具有SBR和PS嵌段的TPE以文化或树形形式提供。具有SBR和PS嵌段的TPE则可以由文化或树形SBR弹性体嵌段和位于树形弹性体嵌段的分支的端部处的热塑性PS嵌段组成。

[0048] 1.1.2. 弹性体嵌段的特性

[0049] 对于本发明的要求,具有SBR和PS嵌段的TPE的弹性体嵌段可以是本领域技术人员已知的丁二烯/苯乙烯(SBR)无规共聚物类型的全部弹性体。

[0050] 具有SBR和PS嵌段的TPE中的SBR弹性体嵌段的分数在30%至95%,优选在40%至92%,更优选在50%至90%的范围内。

[0051] 这些SBR嵌段优选根据1999年的标准ASTM D3418通过DSC测量的Tg(玻璃化转变温度)小于25°C,优选小于10°C,更优选小于0°C,并且非常优选低于-10°C。还优选地,SBR嵌段的Tg大于-100°C。Tg在20°C和-70°C之间,更特别地在0°C和-50°C之间的SBR嵌段是特别合适的。

[0052] 以众所周知的方式,SBR嵌段包含苯乙烯含量,丁二烯部分的1,2-键含量和丁二烯部分的1,4-键含量,当丁二烯部分没进行氢化时丁二烯部分的1,4-键含量由反式-1,4-键含量和顺式-1,4-键含量组成。

[0053] 优选地,特别地使用苯乙烯含量例如在10重量%至60重量%,优选20重量%至50重量%的范围内的SBR嵌段,并且对于丁二烯部分,1,2-键的含量在4%至75%(mol%)的范围内,1,4-键的含量在20%至96%(mol%)的范围内。

[0054] 根据SBR嵌段的氢化程度,对于完全氢化的SBR嵌段,SBR嵌段的丁二烯部分中的双键含量可以降低至0mol%的含量。

[0055] 根据本发明,热塑性弹性体体系包含至少一种聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物,其是基本上氢化的,即氢化使得丁二烯部分中比例为95至100mol%的双键被氢化。

[0056] 氢化的程度由NMR分析进行确定。波谱在装备有¹H-X 5mm冷冻探针的Bruker Avance 500MHz波谱仪上获得。¹H NMR定量实验使用简单的30°脉冲序列和每次采集之间5秒钟的重复时间。进行64次积累。将样品(约25mg)溶解在约1ml的CS₂中,加入100μl氘代环己烷以在采集期间进行锁定。化学位移相对于7.18ppm处的CS₂ ¹Hδppm的质子化杂质,参照TMS(在0ppm处的¹Hδppm)进行校准。¹H NMR波谱使得可以通过不同单元的特征信号峰的积分来量化微观结构:

[0057] -源自SBR和聚苯乙烯嵌段的苯乙烯。在6.0ppm和7.3ppm之间的芳族区域中可量化为5个质子(减去7.18ppm处CS₂杂质信号的积分)。

[0058] -源自SBR的PB1-2。在4.6ppm和5.1ppm之间的烯类区域中可量化为2个质子。

[0059] -源自SBR的PB1-4。在5.1ppm和6.1ppm之间的烯类区域中可量化为2个质子,并且删除PB1-2单元的1个质子。

[0060] -源自氢化并仅具有脂肪族质子的氢化的PB1-2。氢化的PB1-2的侧链CH₃被识别，并且在0.4和0.8ppm之间的脂肪族区域中可量化为3个质子。

[0061] -源自氢化并仅具有脂肪族质子的氢化的PB1-4。通过从不同单元中减去脂肪族质子来推断，考虑到8个质子。

[0062] 微观结构可以mol%如下进行量化：单元的mol% = 单元的¹H积分 / Σ (每个单元的¹H积分)。例如，对于苯乙烯单元：苯乙烯的mol% = (苯乙烯的¹H积分) / (苯乙烯的¹H积分 + PB1-2的¹H积分 + PB1-4的¹H积分 + 氢化的PB1-2的¹H积分 + 氢化的PB1-4的¹H积分)。

[0063] 优选地，基本上氢化的嵌段共聚物被氢化以使得丁二烯部分中比例为96至100mol%，优选为98至100mol%的双键被氢化。

[0064] 根据优选的实施方案，除了基本上氢化的聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物之外，热塑性弹性体体系还包含被称为部分氢化的聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物，其被氢化以使得丁二烯部分中比例为25至95mol%的双键被氢化。优选地，部分氢化的聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物被氢化以使得丁二烯部分中比例为25mol%至80mol%，优选40mol%至70mol%的双键被氢化。

[0065] 在本发明的含义内，SBR嵌段的苯乙烯部分可以由选自苯乙烯单体，特别是选自未取代的苯乙烯、取代的苯乙烯及其混合物的单体组成。在取代的苯乙烯中，将优先选择选自甲基苯乙烯(优选邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯和对甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α ,2-二甲基苯乙烯、 α ,4-二甲基苯乙烯和二苯基乙烯)、对叔丁基苯乙烯、氯苯乙烯(优选邻氯苯乙烯、间氯苯乙烯、对氯苯乙烯、2,4-二氯苯乙烯、2,6-二氯苯乙烯和2,4,6-三氯苯乙烯)、溴苯乙烯(优选邻溴苯乙烯、间溴苯乙烯、对溴苯乙烯、2,4-二溴苯乙烯、2,6-二溴苯乙烯和2,4,6-三溴苯乙烯)、氟苯乙烯(优选邻氟苯乙烯、间氟苯乙烯、对氟苯乙烯、2,4-二氟苯乙烯、2,6-二氟苯乙烯和2,4,6-三氟苯乙烯)、对羟基苯乙烯及其混合物的那些。

[0066] 根据本发明优选的实施方案，具有SBR和PS嵌段的TPE的弹性体嵌段总共具有25 000g/mol至350 000g/mol，优选35 000g/mol至250 000g/mol的数均分子量(“M_n”)，从而赋予具有SBR和PS嵌段的TPE良好的弹性体性质以及足够且与作为轮胎胎面的用途相容的机械强度。

[0067] 弹性体嵌段也可以由数种如上限定的弹性体嵌段组成。

1.1.3. 热塑性嵌段的特性

[0069] 对于热塑性嵌段的定义，将使用刚性热塑性嵌段的玻璃化转变温度(T_g)的特征。该特征是本领域技术人员公知的。特别是可以选择工业加工(转变)温度。在无定形聚合物(或聚合物嵌段)的情况下，选择加工温度使得基本上高于T_g。在半结晶聚合物(或聚合物嵌段)的特定情况下，可以观察到大于玻璃化转变温度的熔点。在该情况下，反而是熔点(M.p)使得有可能选择所考虑的聚合物(或聚合物嵌段)的加工温度。因此，当提及“T_g(或M.p.，如果合适的话)”时，需要考虑这是用于选择加工温度的温度。

[0070] 对于本发明的要求，具有SBR嵌段和PS嵌段的TPE弹性体包含一个或多个热塑性嵌段，所述热塑性嵌段优选具有大于或等于80°C的T_g(或M.p.，如果合适的话)并且由经聚合的苯乙烯(PS)单体形成。优选地，该热塑性嵌段的T_g(或M.p.，如果合适的话)在80°C至250°C的范围内。优选地，该热塑性嵌段的T_g(或M.p.，如果合适的话)优选为80°C至200°C，更优选为80°C至180°C。

[0071] 具有SBR和PS嵌段的TPE中的热塑性PS嵌段的分数在5%至70%，优选在8%至60%，更优选在10%至50%的范围内。

[0072] 具有SBR嵌段的TPE的热塑性嵌段为聚苯乙烯嵌段。优选的聚苯乙烯由选自未取代的苯乙烯、取代的苯乙烯及其混合物的苯乙烯单体得到。在取代的苯乙烯中，将优先选择选自甲基苯乙烯(优选邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯和对甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α ,2-二甲基苯乙烯、 α ,4-二甲基苯乙烯和二苯基乙烯)、对叔丁基苯乙烯、氯苯乙烯(优选邻氯苯乙烯、间氯苯乙烯、对氯苯乙烯、2,4-二氯苯乙烯、2,6-二氯苯乙烯和2,4,6-三氯苯乙烯)、溴苯乙烯(优选邻溴苯乙烯、间溴苯乙烯、对溴苯乙烯、2,4-二溴苯乙烯、2,6-二溴苯乙烯和2,4,6-三溴苯乙烯)、氟苯乙烯(优选邻氟苯乙烯、间氟苯乙烯、对氟苯乙烯、2,4-二氟苯乙烯、2,6-二氟苯乙烯和2,4,6-三氟苯乙烯)、对羟基苯乙烯及其混合物的那些。

[0073] 非常优选地，具有SBR嵌段的TPE的热塑性嵌段为由未取代的聚苯乙烯获得的嵌段。

[0074] 根据本发明的变体，如上限定的聚苯乙烯嵌段可以与至少一种其它单体共聚，从而形成具有如上限定的Tg(或M.p.，如果合适的话)的热塑性嵌段。

[0075] 举例而言，能够与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。

[0076] 根据本发明，具有SBR和PS嵌段的TPE的热塑性嵌段总共具有5000g/mol至150000g/mol的数均分子量(“M_n”)，从而赋予具有SBR和PS嵌段的TPE良好的弹性体性质以及足够且与作为轮胎胎面的用途相容的机械强度。

[0077] 热塑性嵌段也可以由数种如上限定的热塑性嵌段组成。

[0078] 1.1.4. 具有SBR和PS嵌段的TPE的实例

[0079] 作为市售可得具有SBR和PS嵌段的TPE弹性体的实例，可以提及由Asahi Kasei以名称SOE S1611、SOE L605或SOE L606出售的SOE型弹性体。

[0080] 其中，例如，来自Asahi Kasei的SOE“SOE L606”被分类为基本上氢化的，其具有0.6%聚丁二烯、49.7%氢化的聚丁二烯(即98.8%氢化)和49.7%苯乙烯。

[0081] 例如，来自Asahi Kasei的SOE“SOE S1611”被分类为部分氢化的，其具有19.7%聚丁二烯、18.6%氢化的聚丁二烯(即48.5%氢化)和61.7%苯乙烯。

[0082] 1.1.5. 具有SBR和PS嵌段的TPE的量

[0083] 在本发明轮胎的胎面组合物中，具有SBR和PS嵌段的TPE弹性体(即一种或多种TPE弹性体)占弹性体组合物中存在的所有弹性体重量的1至65重量%之间，优选在10至60重量%之间，更优选在20至50重量%之间，非常优选为30至45重量%。

[0084] 因此，具有SBR和PS嵌段的TPE弹性体的量在1至65phr之间，优选10至60phr，更好为20至50phr，特别是30至45phr的范围内。实际上，具有SBR和PS嵌段的TPE弹性体的量小于1phr，对滚动阻力降低的影响几乎不显著，而高于65phr的具有SBR和PS嵌段的TPE弹性体，由于其性质随温度变化非常大，因此组合物具有热塑性性质。

[0085] 优选地，热塑性弹性体体系包含20至50phr，优选25至35phr的基本上氢化的聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物和1至15phr，优选3至10phr的部分氢化的聚苯乙烯和聚(丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物。

[0086] 1.2. 二烯弹性体

[0087] 根据本发明的胎面的组合物包括至少一种(即一种或多种)二烯橡胶。二烯弹性体的总含量在35至99phr之间,优选在40至90phr,优选在50至80phr,更优选在55至70phr的范围内。

[0088] “二烯”弹性体或橡胶以已知的方式应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)的弹性体(理解为一种或多种)。

[0089] 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”。

[0090] “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”二烯弹性体应被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。

[0091] 因此二烯弹性体,例如一些丁基橡胶或EPDM型二烯和 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%)。

[0092] 在给定这些定义的前提下,无论上述哪类的能够用于本发明的组合物中的二烯弹性体更特别地理解为意指:

[0093] (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;

[0094] (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;

[0095] (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(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;

[0096] (d)-异丁烯与异戊二烯的共聚物(二烯丁基橡胶),以及所述类型的共聚物的卤化形式,特别是氯化或溴化形式。

[0097] 在本发明中可以使用任何类型的二烯弹性体。当组合物含有硫化体系时,在根据本发明的轮胎胎面的制造中,优选使用基本上不饱和的弹性体,特别是上述(a)和(b)类型。

[0098] 以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。

[0099] 共聚物可以含有在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。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。对于与炭黑进行偶联,可以提及的是例如包括C-Sn键的官能团或者胺化官能团,例如二苯甲酮;对于与增强无机填料,例如二氧化硅进行偶联,可以提及的是例如硅烷醇官能团或具有硅烷醇封端(例如在FR 2 740 778或US 6 013 718中所述)的聚硅氧烷官能团,烷氧基硅烷基团(例如在FR 2 765 882或US 5 977 238中所述),羧基基团(例如在WO 01/92402或US 6 815 473,WO 2004/096865

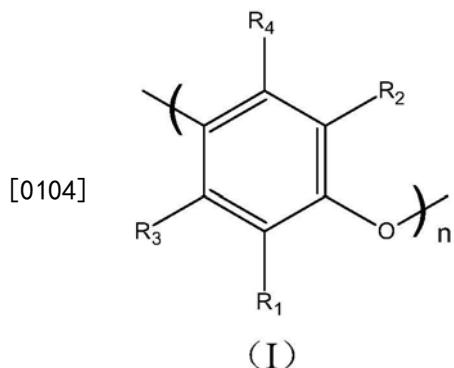
或US 2006/0089445中所述)或者聚醚基团(例如在EP 1 127 909或US 6 503 973中所述)。也可以提及环氧化型的弹性体(如SBR、BR、NR或IR)作为官能化弹性体的其他实例。

[0100] 1.3.PPE树脂

[0101] 如上所述的弹性体本身足以使根据本发明的胎面可用。优选地,根据本发明的组合物还可以包含基于任选取代的聚苯醚单元的热塑性树脂(简写为“PPE树脂”)。这种类型的化合物例如在由VCH出版的“Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry”,第A21卷,第605-614页,第5版,1992年的百科全书中有所描述。

[0102] 根据本发明可用的PPE树脂优选根据1999年的标准ASTM D3418通过DSC测量的玻璃化转变温度(T_g)在0至280°C,优选5至250°C,更优选5至220°C的范围内。在0°C以下,PPE树脂不能使包含其的组合物的 T_g 具有足够的偏移,而高于280°C则可能会遇到制造问题,特别是在获得均匀混合物的方面。

[0103] 优选地,PPE树脂是主要包含通式(I)的聚亚苯基单元的化合物:



[0105] 其中:

[0106] -R1、R2、R3和R4彼此独立地表示选自氢、羟基、烷氧基、卤素、氨基、烷基氨基或二烷基氨基的相同或不同的基团;包含至少2个碳原子任选被杂原子间隔并且任选被取代的烃基基团;一方面R1和R3,另一方面R2和R4可能与它们所连接的碳原子一起形成与式(I)化合物的苯环稠合的一个或多个环,

[0107] -n为3至300范围内的整数。

[0108] 优选地,R 1、R 2、R 3和R 4彼此独立地表示选自以下的相同或不同的基团:

[0109] -氢,

[0110] -羟基、烷氧基、卤素、氨基、烷基氨基或二烷基氨基,

[0111] -包括1至25个(优选2至18个)碳原子、任选被选自氮、氧和硫的杂原子中断、并且任选被羟基、烷氧基、氨基、烷基氨基、二烷基氨基或卤素基团取代的直链、支链或环状烷基,

[0112] -包括6至18个(优选6至12个)碳原子的芳基,任选被羟基、烷氧基、氨基、烷基氨基、二烷基氨基、烷基或卤素基团取代。

[0113] 更优选地,R1、R2、R3和R4彼此独立地表示选自以下的相同或不同的基团:

[0114] -氢,

[0115] -羟基、包含1至6个碳原子的烷氧基、卤素基团、氨基、包含1至6个碳原子的烷基氨基,或包含2至12个碳原子的二烷基氨基,

[0116] -包含1至12个(优选2至6个)碳原子、任选被杂原子中断并且任选被羟基取代的直

链、支链或环状烷基,包含1至6个碳原子的烷氧基、氨基、包含1至6个碳原子的烷基氨基、包含2至12个碳原子的二烷基氨基,或卤素基团,

[0117] -包含6至18个(优选6至12个)碳原子任选被羟基取代的芳基、包含1至6个原子的烷氧基、氨基、包含1至6个原子的烷基氨基、包含2至2个碳原子的二烷基氨基、包含1至12个碳原子的烷基,或卤素基团。

[0118] 更优选地,R1和R2表示烷基,特别是甲基,R3和R4表示氢原子。在这种情况下,PPE树脂是聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)。

[0119] 还优选地,n为3至50,更优选5至30,优选6至20范围的整数。

[0120] 优选地,PPE树脂是包含大于80重量%,更优选仍然大于95重量%的通式(I)的聚亚苯基单元的化合物。

[0121] 可以提及例如聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚),特别是来自SABIC的Noryl SA 120或来自Asahi Kasei的Xyron S202。

[0122] 以已知的方式,PPE树脂具有可变的数均分子量(M_n),特别是约1000至45 000g/mol,通常为15 000至45 000g/mol, M_n 以本领域技术人员已知的方式通过SEC(也被称为GPC,参考US4 588 806,第8栏)进行测量。出于本发明的目的,对于本发明的组合物优选的PPE树脂的重量 M_n 在10 000至45 000g/mol,优选15 000至40 000g/mol,更优选25 000至40 000g/mol的范围内。

[0123] 优选地,PPE树脂的多分散指数PI的值(提示: $PI = M_w/M_n$,其中 M_w 为重均分子量, M_n 为数均分子量)小于或等于5,更优选小于或等于3,还更优选小于或等于2。

[0124] 当组合物中存在PPE树脂时,组合物中PPE树脂的含量优选在1至50phr,更优选2至40phr,还更优选2至30phr,非常优选2至20phr的范围内。

1.4. 纳米填料或增强填料

[0126] 如上所述的弹性体本身足以使根据本发明的胎面可用。优选地,根据本发明的组合物还可以包含增强填料。

[0127] 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,或这两类填料的共混物,特别是炭黑和二氧化硅的共混物。优选地,出于本发明的目的,主要的增强填料可以是二氧化硅,或者是炭黑。

[0128] 所有常规用于轮胎的炭黑(“轮胎级”炭黑)适合作为炭黑。更特别地提及例如100、200或300系列(ASTM级)的增强炭黑,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),实际上甚至是N990。

[0129] 通过定义,在本申请中,“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。

[0130] 提供增强无机填料的物理状态并不重要,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。

[0131] 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。所用的二氧化硅可为本领域技术人员已知的任何增强二氧化硅,特别是BET表面积和CTAB表面积均小于450 m^2/g ,优选为30至400 m^2/g 的任何沉淀二氧化硅或煅制二氧化硅。作为高度可分散的沉淀二氧化硅(HDS),可提及例如来自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8755二氧化硅或如申请WO 03/016387中描述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0132] 为了将增强无机填料偶联至弹性体,有可能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/或物理特性的满意连接的至少双官能的偶联剂(或结合剂),特别是双官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0133] 组合物中任选的增强填料(炭黑和/或增强无机填料,例如二氧化硅)的体积含量在0至20%的范围内,对于不含增塑剂的组合物对应于0至50phr的含量。优选地,组合物包含小于80phr的增强填料(特别是在1至80phr之间),优选小于60phr(特别是在1至60phr之间),更优选在3至50phr,还更好在5至40phr范围内的含量。

[0134] 1.5. 增塑剂

[0135] 如上所述的弹性体本身足以使根据本发明的胎面可用。

[0136] 因此,根据本发明优选的实施方案,上述弹性体组合物除任选的PPE树脂之外不包含任何油或热塑性树脂类型的增塑剂,或者如果上述弹性体组合物包含油或热塑性树脂类型的增塑剂,则其包含少于20phr(特别是在0.5和20phr之间),优选小于15phr(特别是在0.5和15phr之间),更优选小于10phr(特别是在0.5和10phr之间)和还更好地小于5phr(特别是在0.5至5phr)的油或热塑性树脂类型的增塑剂。还优选地,组合物除了任选的PPE树脂之外不包含任何增塑剂。如本领域技术人员已知的,使用的增塑剂指油(或增塑油或增量油)或增塑树脂,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,特别是促进将胎面引入轮胎中。

[0137] 可使用任何油,所述增量油优选具有弱极性性质,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)。还可以使用本领域技术人员已知的任何类型的增塑树脂。

[0138] 根据说明书和以下示例性实施方案,本领域技术人员将知道如何根据使用的具有SBR和PS嵌段的TPE弹性体(如上所示)和使用设置有胎面的轮胎的特定条件的变化,特别是根据其中旨在使用增塑剂的充气制品的变化,而调整增塑剂的量。

[0139] 1.6. 各种添加剂

[0140] 如上所述的热塑性弹性体本身足以使根据本发明的胎面可用。

[0141] 然而,根据本发明优选的实施方案,上述弹性体组合物还可以包含通常在本领域技术人员已知的胎面中存在的各种添加剂。可以例如选择一种或多种添加剂,所述添加剂选自保护剂,例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,或者能够促进充气制品的结构的剩余部分的粘合的促进剂。

[0142] 此外,并且任选地,本发明的胎面的组合物可以含有本领域技术人员已知的交联体系,例如包含硫或硫供体的硫化体系,以及任选的一种或多种硫化活化剂和/或促进剂。

[0143] 2. 制备

[0144] 根据本发明的用于轮胎的胎面组合物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进行制造:在直至110°C和190°C之间,优选130°C和180°C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(有时称作“非-制备”阶段),接着在通常低于110°C,例如在60°C和100°C之间的较低温度下进行机械操作的第二阶段(有时称作“制备”阶段),在精制阶段的过程中引入交联体系或硫化体系;这些阶段已经例如描述在申请EP-A-0 501 227、EP-A-0 735 088、EP-A-0 810 258、W000/05300或W000/05301中。具有SBR和PS嵌段的TPE弹性体在第一步骤过程中直接以其商业形式引入,例如以珠粒或颗粒的形式。

[0145] 然后根据本发明的用于轮胎的胎面以常规方式挤出从而制造成型元件。然后在用于固化轮胎的模具中雕刻胎面花纹。

[0146] 该胎面可以以常规方式安装在轮胎上,除了根据本发明的胎面之外,所述轮胎还包括胎冠、两个胎侧和两个胎圈、锚固至两个胎圈的胎体增强件和胎冠增强件。

[0147] 本发明的示例性实施方案

[0148] 根据本发明的轮胎胎面的组合物如上所述进行制备。

[0149] 在实验室中对组合物进行测试

[0150] -动力学性质

[0151] 动力学性能G*和tan(δ) max根据标准ASTM D 5992-96在粘度分析仪(Metravib V A4000)上测得。根据标准ASTM D 1349-99,在40°C的温度下,记录经受10Hz频率下的简单交流正弦负荷剪切应力的经硫化的组合物样品(厚度为4mm,横截面为400mm²的圆柱形测试试样)的响应。由0.1至50%(向外周期),然后由50%至1%(返回周期)进行峰至峰的应变振幅扫描。利用的结果为复数动态剪切模量(G*)和损耗因数(tanδ)。显示了返回周期的观察到的tan(δ)的最大值(tan(δ) max)和在0.1%和50%应变下的值之间的复数模量差异(DG*)(Payne效应)。

[0152] 40°C下的tan(δ) max值越低,组合物的滞后性越小,因此滚动阻力越小。为了更好的可读性,结果将以基数100的性能表示,值100分配给对照。小于100的结果表示滚动阻力性能的降低(在40°C下的tan(δ) max的值增加),相反地,大于100的结果将表示性能的增加(在40°C下的tan(δ) max的值减小)。

[0153] -动摩擦系数

[0154] 动摩擦系数的测量根据与L.Busse,A.Le Gal和M.Küppel的(Modelling of Dry and Wet Friction of Silica Filled Elastomers on Self-Affine Road Surfaces, Elastomer Friction, 2010年,51,第8页)描述的方法相同的方法进行。试样通过模塑然后硫化制成6mm厚的方形试样(50mm×50mm)。在关闭模具之后,将模具放置在包含加热的压板的压机中,在16巴的压力下在150°C下保持50分钟。用于进行这些测量的表面是从BBTM型(标准NF P 98-137)沥青混凝土制成的实际路面上取出的中心部分。为了防止脱水现象以及地面和材料之间的二次抓地力的出现,将地面+测试试样体系浸入5%的表面活性剂水溶液中(Sinnozon-CAS号:25155-30-0)。使用恒温槽调节水溶液的温度。测试试样经受与地面平面平行的平移滑动。滑动速度SV设定为0.03m/sec。施加的法向应力sn为100kPa。这些条件在下面描述为“湿地条件”。连续测量与测试试样在地面上运动相反的切向应力st。切向应力st与法向应力sn的比值给出动摩擦系数μ。下表中示出的值是切向应力st的值稳定之

后在连续运行条件下获得的动摩擦系数的值。

[0155] 为了更好的可读性,结果将以基数100的性能表示,值100分配给对照。小于100的结果表明湿抓地性能的降低,相反地,大于100的结果将表明湿抓地性能的增加。

[0156] 实施例

[0157] 如上所述制备根据本发明的轮胎胎面组合物(A2、A3和A4)并与两种对照组合物进行比较:常规轮胎胎面组合物(A0)和不包含具有SBR和PS嵌段的热塑性弹性体的共混物的组合物(A1)。这些胎面的组合物呈现在下表1中。

[0158] 表1

[0159]

| 组合物 | A-0 | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 |
|------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| BR (1) | 15 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| SBR (2) | 85 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| TPE弹性体 (3) | 0 | 40 | 35 | 30 | 35 |
| TPE弹性体 (4) | 0 | 0 | 5 | 10 | 5 |
| PPE树脂 (5) | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 |
| 炭黑 (6) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 二氧化硅 (7) | 70 | 26 | 26 | 26 | 26 |
| 偶联剂 (8) | 6 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 油 (9) | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 树脂 (10) | 15 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 抗臭氧蜡 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 抗氧化剂 (11) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| DPG (12) | 1.3 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| ZnO (13) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 硬脂酸 (14) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| CBS (15) | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 |
| 硫 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

[0160] (1) 具有4%的1,2-单元和93%的顺式-1,4-单元的BR ($T_g = -106^\circ\text{C}$) ;

[0161] (2) 溶液SSBR(含量以干SBR表示:具有41%的苯乙烯、24%的1,2-聚丁二烯单元和50%的反式-1,4-聚丁二烯单元 ($T_g = -25^\circ\text{C}$)) ;

[0162] (3) 具有0.6%聚丁二烯、49.7%氢化的聚丁二烯(98.8%氢化)、49.7%苯乙烯的基本上氢化的SOE热塑性弹性体,来自Asahi Kasei的SOE L606;

[0163] (4) 具有19.7%聚丁二烯、18.6%氢化的聚丁二烯(48.5%氢化)、61.7%苯乙烯的SOE热塑性弹性体,来自Asahi Kasei的SOE S1611;

[0164] (5) PPE树脂:聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚),来自Asahi Kasei的Xyron S202A, $M_n = 37000\text{g/mol}$, $T_g = 215^\circ\text{C}$;

[0165] (6) 炭黑N234;

[0166] (7) 二氧化硅(来自Rhodia的Zeosil 1165MP) ;

[0167] (8) TESTP偶联剂(来自Degussa的Si69) ;

- [0168] (9) MES油,来自Shell的Catenex SNR;
- [0169] (10) C₅/C₉树脂,来自STS的Cray Valley Wingtack;
- [0170] (11) N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-对-苯二胺(来自Flexsys的Santoflex 6-PPD);
- [0171] (12) DPG=二苯胍(来自Flexsys的Perkacit DPG);
- [0172] (13) 氧化锌(工业级-Umicore);
- [0173] (14) 硬脂精(来自Uniqema的Pristerene);
- [0174] (15) N-环己基-2-苯基噻唑次磺酰胺(来自Flexsys的Santocure CBS)。

[0175] 在这些组合物中,通过在胎面组合物使用具有SBR和PS嵌段的TPE弹性体与二烯弹性体的共混物,可以注意到相对于对照组合物增强填料和增塑剂的含量减少的可能性。

[0176] 在实验室中评价本发明的性能特性,结果示于下表2中。

[0177] 表2

[0178]

| 组合物 | A-0 | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 |
|---------------|-----|-----|-----|-------|-----|
| 滞后性能(基数100) | 52 | 100 | 96 | 90 | 93 |
| 干抓地力性能(基数100) | 112 | 100 | 116 | 119 | 119 |
| 滞后性能和抓地力性能的平均 | 82 | 100 | 102 | 104.5 | 106 |

[0179] 表2中给出的结果表明,根据本发明的组合物使得可以由具有SBR和PS嵌段的TPE和由两种具有SBR和PS嵌段的TPE(其中之一是基本上氢化的)的共混物来替代部分二烯弹性体,可以获得在滚动阻力和湿制动方面可以预期的性能特性(A2至A4)的平衡的显著改进。此外,根据现有技术的状态,非常出乎意料地,具有SBR和PS嵌段的TPE与二烯弹性体的共混物使得可以显著减少胎面组合物中填料和增塑剂的量,从而使得方法经济并易于加工。