



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 109789729 A

(43)申请公布日 2019.05.21

(21)申请号 201780060639.0

(22)申请日 2017.09.28

(30)优先权数据

1659337 2016.09.29 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.03.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2017/052640 2017.09.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/060631 FR 2018.04.05

(71)申请人 米其林集团总公司

地址 法国克莱蒙-费朗

(72)发明人 J·C·阿劳约达席尔瓦

(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 7/00(2006.01)

C08L 53/02(2006.01)

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

包含热塑性弹性体的轮胎胎面

(57)摘要

本发明涉及包含组合物的轮胎胎面,所述组合物基于至少一种弹性体基质,所述弹性体基质包含在50和100phr之间的苯乙烯热塑性弹性体(TPS)和在0和50phr之间的二烯弹性体,所述苯乙烯热塑性弹性体(TPS)包含至少一个刚性苯乙烯链段和至少一个柔性二烯链段,以柔性二烯链段的质量计,所述柔性二烯链段包含至少20质量%的共轭二烯单元,所述共轭二烯单元全部地或部分地氢化,以二烯弹性体的质量计,所述二烯弹性体包含大于50质量%的聚异戊二烯,所述组合物还基于至少一种增强填料。

1. 轮胎胎面,其包含组合物,所述组合物基于至少:
 - 弹性体基质,所述弹性体基质包含:
 - o在50和100phr之间的热塑性苯乙烯弹性体,所述热塑性苯乙烯弹性体包含至少一个刚性苯乙烯链段(TPS)和至少一个柔性二烯链段,以柔性二烯链段的重量计,所述柔性二烯链段包含至少20重量%的共轭二烯单元,所述共轭二烯单元可以完全地或部分地氢化,
 - o在0和50phr之间的二烯弹性体,以二烯弹性体的重量计,所述二烯弹性体包含大于50重量%的聚异戊二烯,
 - 增强填料。
2. 根据权利要求1所述的胎面,其中,以二烯弹性体的重量计,所述二烯弹性体包含60重量%至100重量%,优选70重量%至100重量%的聚异戊二烯。
3. 根据权利要求1或2所述的胎面,其中,聚异戊二烯包含的顺式-1,4-单元的重量含量为聚异戊二烯重量的至少90%。
4. 根据权利要求3所述的胎面,其中,聚异戊二烯为天然橡胶、合成聚异戊二烯或一种它们的混合物。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的胎面,其中,以TPS的柔性二烯链段的重量计,TPS的柔性二烯链段包含至少50重量%,优选至少60重量%的共轭二烯单元。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的胎面,其中,TPS的柔性二烯链段的共轭二烯单元含有1,3-丁二烯单元和/或异戊二烯单元。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的胎面,其中,TPS的刚性苯乙烯链段具有大于80℃的玻璃化转变温度。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的胎面,其中,TPS的刚性苯乙烯链段为聚苯乙烯。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的胎面,其中,热塑性苯乙烯弹性体包括包含至少两个刚性苯乙烯链段的热塑性苯乙烯弹性体。
10. 根据权利要求9所述的胎面,其中,热塑性苯乙烯弹性体主要包括包含至少两个刚性苯乙烯链段的热塑性苯乙烯弹性体。
11. 根据权利要求9或10所述的胎面,其中,包括至少两个刚性苯乙烯链段的热塑性苯乙烯弹性体为由两个刚性苯乙烯链段和一个柔性二烯链段组成的三嵌段。
12. 根据权利要求11所述的胎面,其中,由两个刚性苯乙烯链段和柔性二烯链段组成的三嵌段选自苯乙烯/丁二烯/苯乙烯(SBS)嵌段共聚物、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)、苯乙烯/丁二烯/异戊二烯/苯乙烯(SBIS)和这些共聚物的混合物。
13. 根据权利要求9至12中任一项所述的胎面,其中,热塑性苯乙烯弹性体额外包括包含连接至柔性二烯链段的刚性苯乙烯链段的二嵌段。
14. 根据权利要求13所述的胎面,其中,包含连接至柔性二烯链段的刚性苯乙烯链段的二嵌段选自苯乙烯/丁二烯(SB)嵌段共聚物、苯乙烯/异戊二烯(SI)、苯乙烯/丁二烯/异戊二烯(SBI)和这些共聚物的混合物。
15. 根据权利要求1至14中任一项所述的胎面,其中,将TPS的柔性二烯链段的部分共轭二烯单元氢化。
16. 根据权利要求1至14中任一项所述的胎面,其中,将TPS的柔性二烯链段的所有共轭二烯单元氢化。

17. 根据权利要求11和16所述的胎面,其中,由两个刚性苯乙烯链段和柔性二烯链段组成的三嵌段选自苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯(SEBS)嵌段共聚物、苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯(SEPS)、苯乙烯/乙烯/乙炔/丙烯/苯乙烯(SEEPS)和这些共聚物的混合物。

18. 根据权利要求13和16所述的胎面,其中,包含刚性苯乙烯链段和柔性二烯链段的二嵌段选自苯乙烯/乙烯/丁烯(SEB)嵌段共聚物、苯乙烯/乙烯/丙烯(SEP)、苯乙烯/乙烯/乙炔/丙烯(SEEP)和这些共聚物的混合物。

19. 根据权利要求1至18中任一项所述的胎面,其中,热塑性苯乙烯弹性体具有小于-20℃,优选小于-30℃的玻璃化转变温度。

20. 根据权利要求1至19中任一项所述的胎面,其中,热塑性苯乙烯弹性体的含量在55和100phr之间,优选在60和95phr之间,更优选在65和90phr之间。

21. 根据权利要求1至20中任一项所述的胎面,其中,增强填料包括炭黑、增强无机填料或一种它们的混合物。

22. 根据权利要求21所述的胎面,其中,增强无机填料为二氧化硅。

23. 根据权利要求21或22所述的胎面,其中,增强填料包括50重量%至100重量%,优选55重量%至90重量%,优选60重量%至80重量%的炭黑。

24. 根据权利要求1至23中任一项所述的胎面,其中,增强填料的含量在10至160phr,优选25至100phr的范围内。

25. 轮胎,其包括根据权利要求1至24中任一项所述的胎面。

26. 根据权利要求25所述的轮胎,其中,轮胎为越野轮胎,优选为土木工程车辆轮胎。

包含热塑性弹性体的轮胎胎面

技术领域

[0001] 本发明的领域为用于轮胎的胎面。

背景技术

[0002] 在行驶期间,轮胎胎面经受由于与地面直接接触而产生的机械应力和攻击,这具有在胎面中产生初期裂纹的作用。这些应力和这些攻击以车轮的每个转动周期性地施加在胎面上。这种周期性的结果是在胎面中产生的初期裂纹具有在胎面的表面或内部扩展的趋势。胎面中的裂纹扩展可导致胎面损坏并因此可降低胎面或轮胎的寿命。

[0003] 因此,重要的是具有如下可用的轮胎,其胎面具有抗裂纹扩展性,该抗裂纹扩展性足够强以使初期裂纹对胎面寿命的影响最小化。为了解决该问题,轮胎制造商例如由于天然橡胶的抗裂纹扩展性质而在胎面中使用天然橡胶,如在Rubber Technology Handbook, Hofmann, Hanser Publishers (1989), 第162-163页,表3.7“Comparison of elastomers properties”中提及的。

[0004] 其他解决方案已经有助于改善抗裂纹扩展性,特别是在申请W0 2015/091933中,其提供了向二烯弹性基质中添加少量热塑性苯乙烯弹性体的解决方案。

[0005] 然而,仍然需要进一步改善轮胎胎面的抗裂纹扩展性,而不损害滚动阻力,甚至同时改善滚动阻力。这些改善优选应不进行以损害组合物的其它性质,例如固化性质。

[0006] 出人意料地,申请人公司已经发现,在轮胎胎面中存在高浓度热塑性苯乙烯弹性体的情况下选择特定的二烯弹性体使得可以进一步改善抗裂纹扩展性,滚动阻力和硬度,同时改善组合物的固化性质。

发明内容

[0007] 因此,本发明的第一主题为包含组合物的轮胎胎面,所述组合物基于至少:

[0008] -弹性体基质,所述弹性体基质包含:

[0009] o在50和100phr之间的热塑性苯乙烯弹性体,所述热塑性苯乙烯弹性体包含至少一个刚性苯乙烯链段和至少一个柔性二烯链段,以柔性二烯链段的重量计,所述柔性二烯链段包含至少20重量%的共轭二烯单元,所述共轭二烯单元可以完全地或部分地氢化,

[0010] o在0和50phr之间的二烯弹性体,以二烯弹性体的重量计,所述二烯弹性体包含大于50重量%的聚异戊二烯,

[0011] -增强填料。

[0012] 本发明的另一主题为包括根据本发明的胎面的轮胎。

[0013] I-定义

[0014] 在本发明的含义内,表述“重量份/百重量份弹性体”(或phr)应理解为重量份/百重量份弹性体,热塑性弹性体和非热塑性弹性体的组合。在本发明的含义内,热塑性苯乙烯弹性体(TPS)包括在弹性体内。

[0015] 在本文中,除非另外指明,否则示出的所有百分比(%)均为重量百分比(%)。

[0016] 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)。在本文中,当值的间隔由表述“从a至b”表示时,由表述“在a和b之间”表示的间隔也优选地表示。

[0017] 在本文中,表述组合物“基于”理解为意指组合物包含所用的各种组分的混合物和/或反应产物,在组合物制造的各个阶段,特别是在其交联或硫化过程中,这些基本组分中的一些能够或旨在至少部分地彼此反应。例如,基于弹性基质和硫的组合物在固化之前包含弹性基质和硫,而在固化之后,硫不再可检测到,因为硫已经与弹性基质反应形成硫(多硫化物、二硫化物、单硫化物)桥。

[0018] 当提及“主要的”化合物时,在本发明的含义内,这理解为意指该化合物在组合物相同类型的化合物中占主要的,即该化合物是在相同类型的化合物中占最大重量的化合物,例如以化合物类型的总重量计,大于50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、90重量%,甚至为100重量%。因此,例如,主要的增强填料是以组合物中增强填料的总重量计,占最大重量的增强填料。相反,“次要的”化合物是在相同类型的化合物中不占最大重量分数的化合物。

[0019] 在本发明的上下文中,说明书中提及的碳产物可以为化石来源或生物源来源。在生物源来源情况下,它们可以部分地或完全地由生物质产生,或者由生物质产生的可再生原料获得。特别有关的为聚合物、增塑剂、填料等。

[0020] II-本发明的详细描述

[0021] II-1弹性基质

[0022] 如上所述,弹性基质(或弹性体基质)包含:

[0023] o在50和100phr之间的热塑性苯乙烯弹性体,所述热塑性苯乙烯弹性体包含至少一个刚性苯乙烯链段和至少一个柔性二烯链段,以柔性二烯链段的重量计,所述柔性二烯链段包含至少20重量%的共轭二烯单元,所述共轭二烯单元可以完全地或部分地氢化,

[0024] o在0和50phr之间的二烯弹性体,以二烯弹性体的重量计,所述二烯弹性体包含大于50重量%的聚异戊二烯。

[0025] II-1-a热塑性苯乙烯弹性体

[0026] 热塑性苯乙烯弹性体包含至少一个刚性苯乙烯链段和至少一个柔性二烯链段,以柔性二烯链段的重量计,所述柔性二烯链段包含至少20重量%的共轭二烯单元,所述共轭二烯单元可以完全地或部分地氢化。刚性链段和柔性链段可以线型排列,或者以星形构造或支化构造排列。

[0027] 柔性链段是指弹性体类型的聚合物嵌段,而刚性链段是指热塑性类型的聚合物嵌段。

[0028] 柔性二烯包含至少20重量%的共轭二烯单体单元(也称为共轭二烯单元)。柔性二烯链段可以为共轭二烯的均聚物或几种共轭二烯的嵌段或无规共聚物,或一种或多种共轭二烯和至少一种其它非二烯单体(例如苯乙烯单体)的共聚物。

[0029] 形成柔性二烯链段的共轭二烯单元的含量优选为柔性二烯链段重量的至少50重量%,更优选至少60重量%,还更优选至少70重量%。有利地,它为柔性二烯链段重量的至少80重量%。这些含量,无论它们是否是优选的,都适用于本发明的任何一个实施方案。

[0030] 共轭二烯单元可以为1,3-丁二烯单元和/或异戊二烯单元。因此,柔性二烯链段可以为聚丁二烯,聚异戊二烯或1,3-丁二烯和异戊二烯的共聚物。1,3-丁二烯和异戊二烯的共聚物本质上可以为嵌段的或无规的。

[0031] 刚性苯乙烯链段有利地具有大于80℃的玻璃化转变温度。优选地,刚性苯乙烯为聚苯乙烯。

[0032] 刚性苯乙烯链段可以为苯乙烯单体的均聚物或几种苯乙烯单体的嵌段或无规共聚物,或一种或多种苯乙烯单体和另一种非苯乙烯单体(例如1,3-二烯)的共聚物。

[0033] 在本说明书中,苯乙烯单体应理解为意指苯乙烯或经取代的苯乙烯。在经取代的苯乙烯中,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。

[0034] 热塑性苯乙烯弹性体可以包括仅由一个连接至仅一个柔性二烯链段的刚性苯乙烯链段形成的二嵌段。

[0035] 仅由一个连接至仅一个柔性二烯链段的刚性苯乙烯链段组成的二嵌段可以选自苯乙烯/丁二烯(SB)嵌段共聚物、苯乙烯/异戊二烯(SI)、苯乙烯/丁二烯/异戊二烯(SBI)和这些共聚物的混合物。在该指定中,柔性二烯嵌段为无规或嵌段共聚物。

[0036] 热塑性苯乙烯弹性体优选包括包含至少两个刚性苯乙烯链段的热塑性苯乙烯弹性体或优选由包含至少两个刚性苯乙烯链段的热塑性苯乙烯弹性体组成。同样优选地,热塑性苯乙烯弹性体主要包括包含至少两个刚性苯乙烯链段的热塑性苯乙烯弹性体。

[0037] 当热塑性苯乙烯弹性体包括包含至少两个刚性苯乙烯链段的热塑性苯乙烯弹性体时,通常热塑性苯乙烯弹性体链的至少两个端部各自具有刚性苯乙烯链段,并且刚性苯乙烯链段通过一个或多个柔性二烯链段连接。优选地,包含至少两个刚性苯乙烯链段的热塑性苯乙烯弹性体为三嵌段。则三嵌段由两个刚性苯乙烯链段和一个柔性二烯链段组成。

[0038] 由两个刚性苯乙烯链段和柔性二烯链段组成的三嵌段可以选自苯乙烯/丁二烯/苯乙烯(SBS)嵌段共聚物、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)、苯乙烯/丁二烯/异戊二烯/苯乙烯(SBIS)和这些共聚物的混合物。在该指定中,柔性二烯嵌段可以为无规或嵌段共聚物。优选地,由两个刚性苯乙烯链段和柔性二烯链段组成的三嵌段选自苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)嵌段共聚物、苯乙烯/丁二烯/异戊二烯/苯乙烯(SBIS)嵌段共聚物和这些共聚物的混合物;更优选地,由两个刚性苯乙烯链段和柔性二烯链段组成的三嵌段为苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)嵌段共聚物。

[0039] 在热塑性苯乙烯弹性体为二嵌段的情况下,“至少一个刚性链段”的指定表示存在于热塑性苯乙烯弹性体中的刚性链段。在二嵌段以外的情况下,例如在三嵌段的情况下,“至少一个刚性链段”的指定表示存在于热塑性苯乙烯弹性体中的刚性链段。

[0040] 在热塑性苯乙烯弹性体为二嵌段或三嵌段的情况下,“至少一个柔性链段”的指定表示存在于热塑性苯乙烯弹性体中的柔性链段。在热塑性苯乙烯弹性体既不是二嵌段也不是三嵌段的情况下,“至少一个柔性链段”的指定表示存在于热塑性苯乙烯弹性体中的柔性

链段。

[0041] 根据本发明,可以将柔性二烯链段的部分二烯单元氢化。或者,可以将柔性二烯链段的所有二烯单元氢化。本领域技术人员将理解,他/她可以等效地使用热塑性苯乙烯弹性体,所述热塑性苯乙烯弹性体的柔性二烯链段的部分二烯单元的双键将通过除氢化以外的方法还原为单键。在可以将二烯单元的双键还原为单键的方法中,可以提及例如用氢化铝或二亚胺还原。

[0042] 当将热塑性弹性体的柔性二烯链段的所有二烯单元氢化时,仅由一个连接至仅一个柔性二烯链段的刚性苯乙烯链段组成的二嵌段可以选自苯乙烯/乙烯/丁烯(SEB)嵌段共聚物、苯乙烯/乙烯/丙烯(SEP)、苯乙烯/乙烯/丙烯(SEEP)和这些共聚物的混合物。在该指定中,柔性经氢化的二烯嵌段为无规或嵌段共聚物。

[0043] 当将热塑性弹性体的柔性二烯链段的所有二烯单元氢化时,由两个刚性苯乙烯链段和柔性二烯链段组成的三嵌段可以选自苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯(SEBS)嵌段共聚物、苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯(SEPS)、苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯(SEEPS)和这些共聚物的混合物。在该指定中,柔性经氢化的二烯嵌段为无规或嵌段共聚物。

[0044] 还适合作为热塑性苯乙烯弹性体的为在本文件中描述的三嵌段共聚物和二嵌段共聚物的混合物。这是因为三嵌段共聚物可以包含少量重量的由刚性苯乙烯链段和柔性二烯链段组成的二嵌段共聚物,刚性嵌段和柔性嵌段分别具有与三嵌段的刚性嵌段和柔性嵌段相同的化学性质,特别是相同的微观结构。三嵌段共聚物中二嵌段共聚物的存在通常由用于合成三嵌段共聚物的方法产生,这可导致副产物(例如二嵌段共聚物)的形成。通常地,三嵌段共聚物中二嵌段共聚物的百分比不超过三嵌段共聚物的40重量%。

[0045] 有利地,刚性苯乙烯链段的重量含量为热塑性苯乙烯弹性体重量的5%和40%之间。低于指定的最小值,则热塑性苯乙烯弹性体的热塑性性质存在被显著降低的风险,而高于推荐的最大值,则组合物的弹性可能受到影响。出于这些原因,热塑性苯乙烯弹性体中刚性苯乙烯链段的重量含量优选在热塑性苯乙烯弹性体重量的10%至35%,更优选10%至20%的范围内。这些含量,无论它们是否是优选的,都适用于本发明的任何一个实施方案,非常特别是当聚苯乙烯形成热塑性苯乙烯弹性体的刚性苯乙烯链段时。

[0046] 热塑性苯乙烯弹性体的数均摩尔质量(表示为 M_n)优选在50 000和500 000g/mol之间,更优选在60 000和450 000g/mol之间,并且还更优选在80 000和300 000g/mol之间。有利地,其在100 000和200 000g/mol之间。这些优选的数均摩尔质量值的范围适用于本发明的任何实施方案。

[0047] 通过尺寸排阻色谱法(SEC)以已知的方式确定摩尔质量。首先将样品以大约1g/1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 μ m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 $^{\circ}$ C,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柱)。聚合物样品的溶液的注入体积为100 μ l。检测器为Waters 2410差示折光器,其附带的使用色谱数据的软件为Waters Millennium系统。计算的数均摩尔质量相对于用聚苯乙烯标样产生的校正曲线。

[0048] 热塑性苯乙烯弹性体存在的重量比例在50和100phr之间,即在胎面组合物的弹性体基质重量的50重量%和100重量%之间。有利地,根据本发明的胎面组合物中热塑性苯乙

烯弹性体的含量在55和100phr之间,优选在60和95phr之间,更优选在65和90phr之间。

[0049] 当然,当热塑性苯乙烯弹性体为根据本发明的热塑性苯乙烯弹性体的混合物时,所示的含量适用于混合物而不适用于每种热塑性苯乙烯弹性体。

[0050] 根据本发明,热塑性苯乙烯弹性体可以具有小于-20℃的玻璃化转变温度。该玻璃化转变温度(T_g)通常归因于热塑性苯乙烯弹性体的柔性二烯链段的玻璃温度。玻璃化转变温度根据标准ASTM D3418 (1999)通过差示扫描量热法测得。优选地,热塑性苯乙烯弹性体具有的T_g优选小于-30℃,更优选小于-40℃,还更优选小于-50℃。

[0051] II-1-b二烯弹性体

[0052] 根据本发明的胎面组合物包含在0和50phr之间的二烯弹性体,所述二烯弹性体主要包含至少一种聚异戊二烯。因此,根据本发明的组合物可以含有作为二烯弹性体的仅一种聚异戊二烯或聚异戊二烯与一种或多种其它二烯弹性体的混合物,所述二烯弹性体主要由聚异戊二烯组成。

[0053] 此处应回忆“二烯”类型的弹性体(或“橡胶”,这两个术语认为是同义的)应以已知的方法理解为意指至少部分(即,均聚物或共聚物)得自二烯单体(带有两个共轭或非共轭碳-碳双键的单体)的弹性体。

[0054] 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”。“基本上不饱和的”应被理解为通常意指至少部分地得自共轭二烯单体的二烯弹性体,所述共轭二烯单体具有大于15%(摩尔%)的二烯源(共轭二烯)单元含量;因此例如丁基橡胶或二烯与 α -烯烃的EPDM型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,“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。

[0055] 根据这些定义,能够用在根据本发明的组合物中的二烯弹性体更特别地理解为意指:

[0056] (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;

[0057] (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;

[0058] (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;

[0059] (d) 异丁烯与异戊二烯的共聚物(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。

[0060] 尽管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理解,本发明优选使用基本不饱和的二烯弹性体,特别是如上类型(a)或(b)的二烯弹性体。

[0061] 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。

[0062] 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。所述弹性体可以为,例如嵌段、无规、序列或微序列弹性体,并且可以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。例如,可以提及与炭黑偶联的包含C-Sn键的官能团或胺化官能团,例如氨基二苯甲酮;例如,可以提及与增强无机填料(如二氧化硅)偶联的硅烷醇或具有硅烷醇末端的聚硅氧烷官能团(例如在FR 2 740 778或US 6 013 718和WO 2008/141702中描述的)、烷氧基硅烷基团(例如在FR 2 765 882或US 5 977 238中描述的)、羧基基团(例如在WO 01/92402或US 6 815 473,WO 2004/096865或US 2006/0089445中描述的)、或聚醚基团(例如在EP 1 127 909或US 6 503 973,WO 2009/000750和WO 2009/000752中描述的)。作为官能化弹性体的其他实例,也可以提及环氧化型的弹性体(如SBR、BR、NR或IR)。

[0063] 总之,组合物的二烯弹性体可以选自,例如,由天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、聚丁二烯(缩写为“BR”)、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二烯弹性体。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)、异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物(SBIR)、丁二烯/丙烯腈共聚物(NBRs)、丁二烯/苯乙烯/丙烯腈共聚物(NSBR)或这些化合物中两种或更多种的混合物。

[0064] 根据本发明,二烯弹性体主要包含至少一种聚异戊二烯。换言之,以二烯弹性体的重量计,所述二烯弹性体包含大于50重量%的聚异戊二烯。优选地,以二烯弹性体的重量计,所述二烯弹性体包含60重量%至100重量%,优选70重量%至100重量%,实际上甚至更多的聚异戊二烯。

[0065] “聚异戊二烯”以已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)(其可为增塑的或胶溶的)、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(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。

[0066] 聚异戊二烯优选选自天然橡胶、合成聚异戊二烯以及它们的混合物。优选地,以聚异戊二烯的重量计,聚异戊二烯包含的顺式-1,4-单元的重量含量为至少90%,更优选为至少98%。

[0067] 更优选地,聚异戊二烯为天然橡胶、合成聚异戊二烯或一种它们的混合物。更优选地,聚异戊二烯为天然橡胶。

[0068] 二烯弹性体的含量在0和50phr之间。有利地,根据本发明的胎面组合物中二烯弹性体的含量在0和45phr之间,优选在5和40phr之间,更优选在10和35phr之间。

[0069] 无论它们仅含有一种聚异戊二烯还是含有至少聚异戊二烯和一种或多种二烯弹性体的混合物,本发明的组合物可以与除二烯弹性体以外的任何类型的合成弹性体组合使用,实际上甚至与除弹性体以外的聚合物(例如热塑性聚合物)一起使用,应理解弹性基质(包括二烯和合成弹性体和上述聚合物)主要包含聚异戊二烯。然而,有利地,仅热塑性苯乙

烯弹性体和二烯弹性体构成弹性体基质,这意味着弹性体基质不含有除第一二烯弹性体和热塑性苯乙烯弹性体之外的其他弹性体。

[0070] II-2增强填料

[0071] 根据本发明的轮胎的组合物有利地包含增强填料,其已知能够增强可用于制造轮胎的橡胶组合物。

[0072] 增强填料可包括炭黑,除炭黑之外的有机填料,无机填料或这些填料中的至少两种的混合物。优选地,增强填料包括炭黑,增强无机填料或一种它们的混合物。还更优选地,增强填料主要包括炭黑,并且在较小程度上包括无机填料。特别有利地,增强填料包括50重量%至100重量%,优选55重量%至90重量%,优选60重量%至80重量%的炭黑。

[0073] 这种增强填料通常由颗粒组成,其(重)均尺寸小于微米,通常小于500nm,最经常在20和200nm之间,特别且更优选在20和150nm之间。

[0074] 根据本发明,增强填料(优选主要包括炭黑的增强填料)的含量可以在10至160phr,优选25至100phr,优选35至85phr,优选45至65phr的范围内。

[0075] 可以在本发明的上下文中使用的炭黑可以是常规用于轮胎或轮胎胎面的任何炭黑(“轮胎级”炭黑)。在后者中,更特别地提及100、200和300系列的增强炭黑,或500、600或700系列(ASTM级)的炭黑,如例如N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347、N375、N550、N683和N772炭黑。这些炭黑可以以商业上可获得的分离状态使用,或以任何其他形式使用,例如作为所用一些橡胶添加剂的载体。炭黑可以例如已经以母料的形式掺入二烯弹性体,特别是异戊二烯弹性体中(参见例如申请W0 97/36724和W0 99/16600)。炭黑的BET比表面根据标准D6556-10[多点(最少5个点)方法-气体:氮气-相对压力 p/p_0 范围:0.1至0.3]测得。

[0076] 作为除炭黑之外的有机填料的例子,可以提及如申请W0 2006/069792、W0 2006/069793、W02008/003434和W02008/003435中描述的官能化的聚乙烯基有机填料。

[0077] “增强无机填料”在本文中应理解为意指任何无机或矿物填料,无论其颜色及其来源(天然的或合成的),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用于制造充气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。换言之,在没有偶联剂的情况下,无机填料不能使组合物增强或充分增强,因此不在“增强无机填料”的定义内。

[0078] 硅质类型的矿物填料,优选二氧化硅(SiO_2),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比表面积均小于 $450\text{m}^2/\text{g}$,优选30至 $400\text{m}^2/\text{g}$,特别是在60和 $300\text{m}^2/\text{g}$ 之间的沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅。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W0 03/016387中描述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0079] 在本文中,对于二氧化硅,BET比表面以公知的方式使用在The Journal of the American Chemical Society,第60卷,第309页,1938年2月中描述的Brunauer-Emmett-Teller法通过气体吸附加以确定,更特别地根据1996年12月的法国标准NF ISO 9277(多点(5个点)体积法-气体:氮气-脱气:在 160°C 下1小时-相对压力 p/p_0 范围:0.05至0.17)加以

确定。CTAB比表面为根据1987年11月的法国标准NF T 45-007 (方法B) 确定的外表面。

[0080] 铝质类型的矿物填料,特别是氧化铝(Al_2O_3)或铝(氧化物)氢氧化物,或者还有增强的钛氧化物,例如US 6 610 261和US 6 747 087中描述的,也适合作为增强无机填料。

[0081] 增强无机填料以何种物理状态提供并不重要,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”也可理解为是指不同增强无机填料,特别是如上所述的高度可分散的硅和/或铝型填料的混合物。

[0082] 本领域技术人员应理解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来形成填料与弹性体之间的连接的官能位点,特别是羟基位点。

[0083] 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令人满意的化学和/或物理性质的连接的至少双官能的偶联剂(或结合剂)。特别地使用至少双官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0084] 本领域技术人员可以在以下文献中找到偶联剂实例:WO 02/083782、WO 02/30939、WO 02/31041、WO 2007/061550、WO 2006/125532、WO 2006/125533、WO 2006/125534、US 6 849 754、WO 99/09036、WO 2006/023815、WO 2007/098080、WO 2010/072685和WO 2008/055986。

[0085] 偶联剂的含量有利地小于10phr,应理解通常希望尽可能少地使用偶联剂。通常,当存在增强无机填料时,以无机填料的量计,偶联剂的含量占0.5重量%至15重量%。其含量优选在0.5至7.5phr的范围内。根据组合物中使用的无机填料的含量,本领域技术人员容易地调整该含量。

[0086] 除了偶联剂之外,根据本发明的橡胶组合物还可以包括偶联活化剂,用于覆盖无机填料的试剂或更通常的加工助剂,所述加工助剂能够以已知的方式通过改善填料在橡胶基质中的分散并降低组合物的粘度而改善它们在未加工状态的加工容易性,这些加工助剂例如为可水解的硅烷,例如烷基烷氧基硅烷(特别是烷基三乙氧基硅烷)、多元醇、聚醚(例如聚乙二醇)、伯、仲或叔胺(例如,三链烷醇胺)、羟基化或可水解的POS,例如 α , ω -二羟基聚有机硅氧烷(特别是 α , ω -二羟基聚二甲基硅氧烷),或脂肪酸,例如硬脂酸。

[0087] II-3各种添加剂

[0088] 根据本发明的胎面组合物还可以包括通常用于弹性体组合物中的全部或部分常用添加剂,例如增塑剂、颜料、保护剂,例如抗臭氧蜡,化学抗臭氧剂或抗氧化剂,抗疲劳剂、交联体系、硫化促进剂或阻燃剂,或硫化活化剂。根据本发明,交联体系优选基于硫,但也可以基于硫给体、过氧化物、双马来酰亚胺或它们的混合物。

[0089] II-4轮胎

[0090] 本发明可以应用于任何类型的轮胎。根据本发明的轮胎可以旨在装配客运车辆类型的机动车辆、SUV(“运动型多用途车”)、或两轮车辆(特别是摩托车)、或航空器、或选自货车、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)或越野车辆的工业车辆、如重型农业车辆或土木工程车辆-,和其它。

[0091] 因此,本发明的另一主题为包括根据本发明的胎面的轮胎。

[0092] 轮胎特别地包括胎面,胎面的行驶表面设置有由多个限定凸出元件(块部,肋部)

的凹槽形成的图案,从而产生材料边缘和空隙。这些凹槽代表体积的空隙,相对于胎面的总体积(包括凸出元件的体积和所有凹槽的体积),其在本文件中用“体积空隙率”表示的百分比表示。体积空隙率等于零表示没有凹槽或没有空隙的胎面。

[0093] 本发明特别地适用于旨在用于土木工程车辆和重型车辆的轮胎,更特别地适用于土木工程车辆,其轮胎经受高度特定的应力。因此,有利地,根据本发明的轮胎为用于土木工程或重型车辆的轮胎,优选为土木工程车辆的轮胎。

[0094] 根据本发明的胎面可具有一个或多个凹槽,其平均深度范围为15至120mm,优选为65至120mm。

[0095] 根据本发明的轮胎可具有的直径范围为20至63英寸,优选为35至63英寸。

[0096] 此外,根据本发明的整个胎面的平均体积空隙率可以在5%至40%,优选在5%至25%的范围内。

[0097] II-5橡胶组合物的制备

[0098] 本发明轮胎中使用的组合物可以根据本领域技术人员公知的通常程序使用两个连续制备阶段在适当的混合器中制得:在高达80°C和140°C之间,优选100°C和125°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(有时描述为“非制备”阶段),接着在通常小于100°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(有时描述为“制备”阶段),在此过程中掺入化学交联剂,特别是交联体系。

[0099] 举例而言,第一(非制备)阶段在单个热机械阶段中进行,在此过程中将除了交联体系之外的所有必要成分和各种其它添加剂引入适当的混合器,如常规密闭式混合器。在该非制备阶段中,捏合的总持续时间优选在2和10分钟之间。冷却由此在第一非制备阶段过程中获得的混合物之后,然后在低温下,通常在开放式混合器(如开炼机)中掺入交联体系;然后将所有物质混合(制备阶段)几分钟,例如在5和15分钟之间。

[0100] 第一捏合阶段通常通过在热机械捏合的同时以一个或多个剂量将增强填料掺入弹性体基质中进行。在增强填料(特别是炭黑)已经以母料的形式全部或部分地掺入弹性体基质中的情况下,例如在申请W0 97/36724和W0 99/16600中所描述的,将母料直接捏合,并且如果合适的话,掺入组合物中存在的不为母料形式的其它弹性体或增强填料,以及除交联体系以外的添加剂。

[0101] 由此获得的最终组合物随后例如以片或板的形式进行压延,特别是用于实验室表征,或者以可用作例如胎面的橡胶成型元件的形式挤出。

[0102] 本发明涉及在未加工状态(即,固化之前)和在固化状态(即,在交联或硫化之后)的上述轮胎和轮胎胎面。

[0103] 本发明的上述及其他特征将通过阅读如下以举例说明但并非限制性方式描述的本发明的数个示例性具体实施方案而得以更好地理解。

具体实施方式

[0104] III-实施例

[0105] III-1所用的测量和测试

[0106] 流变性

[0107] 该测量根据标准DIN 53529-第3部分(1983年6月)使用振荡盘流变仪在150°C下进

行。流变转矩随时间的变化 ΔTorque 描述了组合物的硬化随硫化反应的变化。测量根据标准 DIN 53529-第2部分 (1983年3月) 进行: T_0 为诱导期 (以分钟计), 即硫化反应开始所需的时间; T_α (例如 T_{99}) 为获得 $\alpha\%$ 的转化率, 即最小转矩和最大转矩之间差异的 $\alpha\%$ (例如 99%) 所需的时间。还测量标记为 K (表示为 min^{-1}) 的转化率常数, 其为一阶的, 在 30% 和 80% 转化率之间计算得到, 有可能用以评价硫化动力学。结果以基数 100 表示。

[0108] 抗裂纹扩展性:

[0109] 使用来自 MTS 的 381 型循环疲劳装置 (弹性体测试系统) 在橡胶组合物的测试试样上测量开裂速率, 如下所述。

[0110] 使用在初始适应 (第一个拉伸循环之后) 然后切口的测试试样上的重复拉伸作用来测量抗开裂性。拉伸测试试样由平行六面体形状的橡胶板构成, 例如厚度在 1 和 2mm 之间, 长度在 130 和 170mm 之间, 宽度在 10 和 15mm 之间, 两个侧边各自沿长度方向覆盖有圆柱形橡胶条 (直径 5mm), 从而可以锚固在拉伸测试装置的钳口中。由此制备的测试试样在新鲜状态下进行测试。测试在空气中, 在 20°C、60°C 或 80°C 的温度下进行。在适应后, 使用剃刀刀片在中间宽度上产生 3 个长度在 15 和 20mm 之间的非常精细的切口, 并且在测试试样的长度方向上对齐, 在开始测试之前, 每端一个切口并且测试试样的中心处一个切口。在每个拉伸循环中, 自动调节测试试样的应变程度, 以保持能量恢复水平 (裂纹扩展过程中释放的能量的量) 恒定在小于或等于约 500 J/m^2 的值。裂纹扩展速率以纳米/循环计来测量。

[0111] 通过将对照的扩展速率除以混合物的扩展速率来表示抗裂纹扩展性, 以相对单位 (r.u.) 计, 在相同的能量恢复水平下测量速率。

[0112] 动力学性能 (固化后):

[0113] 动力学性能 G^* (50%) 和 $\tan(\delta)_{\max}$ 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, 记录在 60°C 下, 经受 10Hz 频率下的简单交流正弦剪切应力的硫化组合物样品 (厚度为 4mm, 横截面为 400 mm^2 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。使用的结果为复数动力学剪切模量 (G^*) 和损耗因子 $\tan(\delta)$ 。对于返回循环, 指示观察到的 $\tan(\delta)$ 的最大值 ($\tan(\delta)_{\max}$), 以及在 60°C 下 50% 应变下的复数动力学剪切模量 G^* 。应该记住, 在 60°C 下 50% 返回的 G^* 的值代表材料的硬度: 在 60°C 下 50% 返回的 G^* 越大, 材料越硬。此外, 在 60°C 下 $\tan(\delta)_{\max}$ 的值越低, 则组合物的滞后性越低, 因此其滚动阻力将改善越大。结果以基数 100 表示。

[0114] III-2 组合物的制备

[0115] 下面的测试以如下方式进行: 除硫化体系之外, 将二烯弹性体、热塑性苯乙烯弹性体、增强填料以及各种其它成分依次引入密闭式混合器中 (最终填充度: 约 70 体积%), 初始容器温度约为 60°C。然后在一个阶段中进行热机械加工 (非制备阶段), 其总共持续约 3 至 4 分钟, 直至达到 165°C 的最大“出料”温度。

[0116] 回收并冷却由此获得的混合物, 然后将硫和次磺酰胺型促进剂引入在 30°C 下的混合器 (均匀精整机), 混合所有物质 (制备阶段) 适当的时间 (例如在 5 和 12min 之间)。

[0117] 随后将由由此获得的组合物以板材 (厚度为 2 至 3mm) 的形式或者橡胶的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成型元件的形式挤出。

[0118] III-3在橡胶组合物上的测试

[0119] 组合物I和C的配方描述于表I中。这些组合物根据上述III-2点中描述的方法进行制备。

[0120] 组合物I为根据本发明的组合物,其中弹性体基质包含天然橡胶和大于50phr的热塑性苯乙烯弹性体。

[0121] 对照组合物C为不根据本发明的组合物,因为其含有精确50phr的热塑性苯乙烯弹性体,这超出了对热塑性苯乙烯弹性体含量要求的值范围。

[0122] 根据上述第III-1点中描述的方案测量这些组合物的抗裂纹扩展性,硬度和滚动阻力。

[0123] 结果以相对于对照组合物C的基数100给出。对于诱导期 T_0 和转化率常数K,大于对照的值分别表示关于配方的过早硫化的更好的安全性和更好的固化速率。对于抗裂纹扩展性和在60℃下50%应变的 G^* ,大于对照的值表示改善的结果,即分别具有更大的抗裂纹扩展性和更大的硬度。在60℃下 $\tan(\delta)_{\max}$ 的值越低,则组合物的滞后性越低,因此其滚动阻力将改善越大。合并的结果记录于表II中。

[0124] 表I

[0125]

	C	I
NR (1)	50	30
SIS (2)	50	70
二氧化硅 (3)	15	15
炭黑 (4)	40	40
抗氧化剂	1	1
石蜡	1	1
PEG (5)	2.5	2.5
硬脂酸	1	1
ZnO	2.7	2.7
CBS (6)	1	1
硫	1.7	1.7

[0126] (1) 天然橡胶

[0127] (2) 由Kraton出售的SIS,D1161

[0128] (3) 由Evonik出售的Ultrasil VN3

[0129] (4) N115

[0130] (5) 来自Sasol Marl的 M_n 为6000-20 000g/mol的聚乙二醇

[0131] (6) 由Flexsys出售的N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺,Santocure CBS

[0132] 表II

[0133]

	C	I
在60℃下抗裂纹扩展性	100	217
在150℃下的 T_0	100	115

在150℃下K	100	100
在60℃下50%返回的G*	100	110
tan (δ) max	100	96

[0134] 结果表明,相对于对照组合物,根据本发明的胎面组合物的抗裂纹扩展性得到非常强的改善。这种改善还伴随着关于过早硫化的安全性的增加而不损害固化速率,并且还增加了硬度和改善滚动阻力。因此,本发明使得可以显著改善轮胎的寿命,因为轮胎对其胎面中的裂纹扩展变得非常不敏感,同时改善了其固化性质,滚动阻力和硬度。