



## (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106879258 B

(45)授权公告日 2019.09.06

(21)申请号 201580054117.0

(22)申请日 2015.10.09

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106879258 A

(43)申请公布日 2017.06.20

(30)优先权数据  
1459808 2014.10.13 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.04.05

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2015/073422 2015.10.09

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02016/058943 FR 2016.04.21

(73)专利权人 米其林集团总公司  
地址 法国克莱蒙-费朗

(72)发明人 A-L·蒂耶

(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 周玉梅

(51)Int.Cl.  
C08K 5/00(2006.01)  
C08K 5/44(2006.01)

(56)对比文件  
CN 103118848 A, 2013.05.22, 权利要求1-3, 说明书第[0003], [0013]-[0017]段.  
CN 1398912 A, 2003.02.26, 全文.  
WO 03/066353 A1, 2003.08.14, 全文.  
WO 2014/049058 A1, 2014.04.03, 全文.  
CN 102906328 A, 2013.01.30, 权利要求1-3, 说明书第[0051]-[0055], [0088]-[0090]段.

审查员 杜珩

权利要求书2页 说明书17页

### (54)发明名称

包括含有迅速硫化促进剂的组合物的增强产品和包括所述增强产品的轮胎

### (57)摘要

本发明涉及增强产品,所述增强产品能够特别用于增强橡胶成品并且包括一个或多个纺织品增强丝线或金属增强丝线,所述丝线被包覆物覆盖,所述包覆物包含热塑性聚合物组合物,所述经包覆的丝线然后嵌入被称为涂布橡胶的橡胶组合物,其特征在于,涂布橡胶为包含至少一种二烯橡胶、增强填料和硫基硫化体系的组合物,所述体系包含硫化促进剂,所述硫化促进剂的用“t<sub>0</sub>”表示的硫化引发时间小于3.5分钟,优选不大于3分钟。

1. 一种增强产品,所述增强产品能够特别用于增强橡胶成品并且包括一个或多个纺织品增强丝线或金属增强丝线,所述丝线被包覆物覆盖,所述包覆物包含热塑性聚合物组合物,经包覆的丝线本身嵌入被称为涂布橡胶的橡胶组合物,其特征在于,该涂布橡胶为基于至少一种二烯弹性体、增强填料和硫基硫化体系的组合物,所述体系包含硫化促进剂,所述硫化促进剂的用“ $t_0$ ”表示的硫化引发时间小于3.5分钟。

2. 根据权利要求1所述的增强产品,其中硫化促进剂选自秋兰姆类化合物、硫代氨基甲酸酯衍生物、次磺酰胺、硫代磷酸盐或其混合物,并且其 $t_0$ 小于3.5分钟。

3. 根据权利要求2所述的增强产品,其中涂布橡胶组合物包含N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺作为硫化促进剂。

4. 根据前述权利要求任一项所述的增强产品,其中在涂布橡胶组合物中,硫和增强填料的以phr计的量的比值小于0.08。

5. 根据权利要求4所述的增强产品,其中在涂布橡胶组合物中,硫和增强填料的量的比值小于或等于0.06。

6. 根据权利要求1-3中任一项所述的增强产品,其中涂布橡胶组合物包含小于或等于5phr的硫含量。

7. 根据权利要求6所述的增强产品,其中涂布橡胶组合物包含小于或等于3phr的硫含量。

8. 根据权利要求7所述的增强产品,其中涂布橡胶组合物包含小于或等于2.5phr的硫含量。

9. 根据权利要求1-3中任一项所述的增强产品,其中在涂布橡胶组合物中,硫含量和促进剂含量之间的比值严格小于4。

10. 根据权利要求9所述的增强产品,其中硫含量和促进剂含量之间的比值小于或等于3。

11. 根据权利要求1-3中任一项所述的增强产品,其中硫含量和促进剂含量之间的比值为0.1至4。

12. 根据权利要求1-3中任一项所述的增强产品,其中涂布橡胶组合物包含金属氧化物和硬脂酸衍生物,其量使得金属氧化物和硬脂酸衍生物的以phr计的含量的比值小于7。

13. 根据权利要求12所述的增强产品,其中涂布橡胶组合物包含氧化锌和硬脂酸,其量使得氧化锌和硬脂酸的以phr计的含量的比值小于7。

14. 根据权利要求13所述的增强产品,其中涂布橡胶组合物包含氧化锌和硬脂酸,其量使得氧化锌和硬脂酸的以phr计的含量的比值小于3。

15. 根据权利要求1-3中任一项所述的增强产品,其中涂布橡胶组合物包含小于7phr的含量的金属氧化物和大于1phr的含量的硬脂酸衍生物。

16. 根据权利要求1-3中任一项所述的增强产品,其中涂布橡胶组合物包含1至7phr的含量的金属氧化物。

17. 根据权利要求1-3中任一项所述的增强产品,其中涂布橡胶组合物包含1至3phr的含量的硬脂酸。

18. 根据权利要求1-3中任一项所述的增强产品,其中涂布橡胶组合物不包含硫化阻滞剂。

19. 根据权利要求1-3中任一项所述的增强产品,其中涂布橡胶组合物不包含钴盐。
20. 根据权利要求19所述的增强产品,其中涂布橡胶组合物不包含助粘剂。
21. 根据权利要求1-3中任一项所述的增强产品,其中涂布橡胶组合物的二烯弹性体主要包含选自天然橡胶、合成聚异戊二烯或其混合物的弹性体。
22. 根据权利要求1-3中任一项所述的增强产品,其中涂布橡胶组合物包含60至100phr的选自天然橡胶、合成聚异戊二烯或其混合物的弹性体。
23. 根据权利要求22所述的增强产品,其中涂布橡胶组合物包含80至100phr的选自天然橡胶、合成聚异戊二烯或其混合物的弹性体。
24. 根据权利要求1-3中任一项所述的增强产品,其中涂布橡胶组合物包含20至80phr的增强填料。
25. 根据权利要求24所述的增强产品,其中涂布橡胶组合物包含35至60phr的增强填料。
26. 根据权利要求1-3中任一项所述的增强产品,其中涂布橡胶组合物包含炭黑作为主要填料。
27. 根据权利要求1-3中任一项所述的增强产品,其中增强丝线为金属丝线。
28. 根据权利要求1-3中任一项所述的增强产品,其中经包覆的丝线被粘合剂涂布。
29. 一种轮胎,所述轮胎包括根据前述权利要求任一项所述的增强产品。

## 包括含有迅速硫化促进剂的组合物的增强产品和包括所述增强产品的轮胎

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包括金属的或纺织品的增强元件或“增强体”的增强产品(或增强半成品)的领域,所述金属的或纺织品的增强元件或“增强体”被热塑性聚合物组合物包覆,所述经包覆的增强体嵌入橡胶组合物。这些增强产品或增强半成品可以特别用于增强由橡胶制成的复杂的半成品或成品,例如机动车轮胎。

### 背景技术

[0002] 这些增强产品或增强半成品可以特别用于轮胎的胎体增强件、胎冠,以及用于保护这些轮胎的胎冠增强件(也被称为带束层)。

[0003] 已知具有径向胎体增强件的轮胎包括胎面、两个不可延展的胎圈、将胎圈连接至胎面的两个胎侧、和沿周向设置在胎体增强件和胎面之间的带束层,该带束层和胎体增强件由各个橡胶帘布层(或“层”)组成,通过增强元件或增强体(例如金属或纺织品类型的帘线或单丝)增强。

[0004] 更特别地,轮胎带束层通常由至少两个重叠的带束帘布层(有时被称为“工作”帘布层或“交叉”帘布层)组成,所述帘布层的纺织品增强体或金属增强体实际上在帘布层内彼此平行地设置,但是从一个帘布层至另一个帘布层交叉,亦即相对于圆周中平面以通常在 $10^{\circ}$ 和 $45^{\circ}$ 之间(根据所考虑的轮胎类型)的角度对称或不对称地倾斜。这两个交叉帘布层的每一者由覆盖增强体的橡胶基质或“涂布橡胶”(有时被称为“压延橡胶”)组成。在带束层中,交叉帘布层可以通过各种其它辅助橡胶帘布层或层补充,所述辅助橡胶帘布层或层的宽度可以根据情况而变化,包括或不包括增强体;将例如提及简单橡胶垫、“保护”帘布层或“环箍”帘布层,所述“保护”帘布层的作用在于保护带束层的剩余部分免受外部冲击或穿孔,所述“环箍”帘布层包括基本上沿着周向方向指向的增强体(“零度”带束层),而无论相对于交叉帘布层在径向上位于外部还是内部。

[0005] 为了增强上述带束层,特别是它们的交叉帘布层、保护帘布层或环箍帘布层,通常使用钢帘线或纺织品帘线形式的增强体,所述钢帘线或纺织品帘线由通过编结或缠绕而组装在一起的细丝线组成。

[0006] 为了有效地满足增强子午线轮胎带束层(已知所述带束层在轮胎运转的过程中经受极高应力)的功能,这些钢帘线或纺织品帘线必须满足大量通常矛盾的技术标准,例如高压压缩耐久性、高拉伸强度、耐磨损性和耐腐蚀性、牢固粘合至周围橡胶,并且能够尽可能久地将该性能维持于极高水平。

[0007] 因此,对于增强半成品的效果而言,特别地金属帘线和周围橡胶之间的粘合特别是关键性质。本领域已知涂布组合物包含二烯弹性体(特别是天然橡胶)、增强填料和对这些组合物具有高特异性的硫化体系。该硫化体系通常包含高含量的硫和氧化锌,低含量的硬脂酸,和“缓慢”硫化促进剂和硫化阻滞剂。

[0008] 为了使硫在被硫化消耗之前能够对金属帘线进行加硫,使用硫化阻滞剂和“缓慢”

硫化促进剂。

[0009] 尽管该特异性硫化系统能够获得帘线和周围橡胶组合物之间的令人满意的粘合，其在半成品的制备过程中构成明显制约。可能特别影响可加工性、固化时间或伸长模量，造成加工困难、延长的制备时间，因此造成增强半成品的更高成本。此外，该特异性硫化体系产生一定的热氧化敏感性，造成混合物随着时间变化，这可能导致混合物开裂。

## 发明内容

[0010] 为了克服常规涂布体系的缺点，本申请人目前发现的手段是使用可以与常规硫化促进剂(例如“快速”促进剂)一起使用的组合物作为增强半成品的涂布橡胶。本发明能够更容易和更迅速地制备增强产品(或增强半成品)并且能够实现改进的随时间热氧化的抵抗力、减少涂布混合物开裂的问题。

[0011] 因此，本发明的第一个主题是增强产品，所述增强产品可以特别用于增强橡胶成品并且包括一个或多个纺织品增强丝线或金属增强丝线，所述丝线被包覆物覆盖，所述包覆物包含热塑性聚合物组合物，经包覆的丝线本身嵌入被称为涂布橡胶的橡胶组合物，其特征在于，该涂布橡胶为基于至少一种二烯弹性体、增强填料和硫基硫化体系的组合物，所述体系包含硫化促进剂，所述硫化促进剂的用“ $t_0$ ”表示的硫化引发时间小于3.5分钟，优选小于或等于3分钟。硫化促进剂优选选自秋兰姆类化合物、硫代氨基甲酸酯衍生物、次磺酰胺、硫代磷酸盐及其混合物，并且其 $t_0$ 小于3.5分钟，优选 $t_0$ 小于或等于3分钟的那些。涂布橡胶组合物非常优选地包含N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺作为硫化促进剂。还优选地，本发明涉及如上限定的增强产品，其中在涂布橡胶组合物中，硫和增强填料的以phr(重量份/100重量份弹性体)计的量的比值小于0.08。硫和增强填料的量的比值优选小于或等于0.06；优选小于或等于0.05。

[0012] 本发明优选涉及如上限定的增强产品，其中涂布橡胶组合物包含小于或等于5phr，优选0.1至5phr的硫含量。涂布橡胶优选包含小于或等于3phr，优选0.5至3phr的硫含量。涂布橡胶更优选包含小于或等于2.5phr，优选1至2.5phr的硫含量。

[0013] 本发明优选涉及如上限定的增强产品，其中在涂布橡胶组合物中，硫含量和促进剂含量之间的比值严格小于4。硫含量和促进剂含量之间的比值优选小于或等于3，更优选小于或等于1.5。硫含量和促进剂含量之间的比值优选为0.1至4，更优选0.2至3，非常优选0.5至1.5。

[0014] 还优选地，本发明涉及如上限定的增强产品，其中涂布橡胶组合物包含金属氧化物和硬脂酸衍生物，其量使得金属氧化物和硬脂酸衍生物的以phr计的含量的比值小于7，优选小于5。涂布橡胶组合物优选包含氧化锌和硬脂酸，其量使得氧化锌和硬脂酸的以phr计的含量的比值小于7，优选小于5。涂布橡胶组合物更优选包含氧化锌和硬脂酸，其量使得氧化锌和硬脂酸的以phr计的含量的比值小于3，优选在1和3之间。

[0015] 本发明优选涉及如上限定的增强产品，其中涂布橡胶组合物包含小于7phr的含量的金属氧化物和大于1phr的含量的硬脂酸衍生物。涂布橡胶组合物更优选包含1至7phr，优选2至6phr，更优选3至5phr的含量的金属氧化物。还更优选地，涂布橡胶组合物包含1至3phr，优选1至2phr的含量的硬脂酸。

[0016] 本发明优选涉及如上限定的增强产品，其中涂布橡胶组合物不包含硫化阻滞剂。

[0017] 还优选地,本发明优选涉及如上限定的增强产品,其中涂布橡胶组合物不包含钴盐。涂布橡胶组合物优选不包含助粘剂。

[0018] 本发明优选涉及如上限定的增强产品,其中涂布橡胶组合物的二烯弹性体主要包含选自天然橡胶、合成聚异戊二烯或其混合物的弹性体。涂布橡胶组合物优选包含60至100phr,优选70至100phr的选自天然橡胶、合成聚异戊二烯或其混合物的弹性体。涂布橡胶组合物更优选包含80至100phr,优选90至100phr的选自天然橡胶、合成聚异戊二烯或其混合物的弹性体。

[0019] 本发明优选涉及如上限定的增强产品,其中涂布橡胶组合物包含20至80phr,优选30至70phr的增强填料。涂布橡胶组合物优选包含35至60phr,优选40至55phr的增强填料。

[0020] 还优选地,本发明涉及如上限定的增强产品,其中涂布橡胶组合物包含炭黑作为主要填料。

[0021] 本发明优选涉及如上限定的增强产品,其中增强丝线为金属丝线。

[0022] 还优选地,本发明涉及如上限定的增强产品,其中经包覆的丝线被粘合剂(优选间苯二酚-甲醛-胶乳粘合剂)涂布。

[0023] 本发明还涉及轮胎,所述轮胎优选在至少一个选自胎冠增强帘布层和胎体帘布层的帘布层中包括如上限定的增强产品。

[0024] 在这些轮胎中,本发明特别涉及旨在安装在客运型机动车辆、SUV(“运动型多用途车”)、两轮车辆(尤其是自行车和摩托车)、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)、越野车辆如农业或土木工程机械和其它运输或搬运车辆的工业车辆上的轮胎。本发明的增强产品还可以用于制备橡胶带或输送带,例如传送带。

## 附图说明

[0025] 根据以下描述和示例性实施方案,将会容易理解本发明及其优点。本文公开了:

[0026] -具有根据本发明的径向胎体增强件的充气轮胎的径向截面,在其带束层或其胎体中并入根据本发明的增强产品;

[0027] -根据本发明的一个实施例的增强产品的横截面,所述增强产品为3个被包覆物单独覆盖的帘线的形式并且共同嵌入涂布组合物;

[0028] -根据本发明的另一个实施例的增强产品的横截面,所述增强产品为3组帘线的形式,每组帘线被包覆物覆盖,三组经包覆帘线嵌入涂布组合物;

[0029] -根据本发明的另一个实施例的增强产品的横截面,所述增强产品为3个被相同包覆物覆盖的帘线的条的形式并且嵌入涂布组合物;

[0030] -根据本发明的另一个实施例的增强产品的横截面,所述增强产品为3组被相同包覆物覆盖的帘线的条的形式并且嵌入涂布组合物。

## 具体实施方式

[0031] 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%。

[0032] 缩写“phr”意指重量份/100份弹性体或橡胶(如果存在多种弹性体,则为弹性体的总和)。

[0033] 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”表示的任何数值范围意指从a延伸直至b的数值范围(即包括严格极限a和b)。

[0034] 因此,本发明的增强产品(也被称为“增强半成品”或“复合增强体”)为未固化或固化(交联)状态下的经包覆增强体,即被包覆物覆盖,然后嵌入由橡胶制成的“涂布”组合物。其主要特征是包含至少一个(即一个或多个)纺织品增强丝线或金属增强丝线和被称为包覆层或包覆物的特定组合物,所述组合物单独覆盖和涂布所述丝线或共同覆盖和涂布多个丝线,形成经包覆增强体。该经包覆增强体本身然后嵌入被称为涂布组合物或涂布橡胶的橡胶组合物。本发明的增强产品的结构在下文详细描述。

[0035] 表述“组合物基于”应被理解为表示组合物包含所用的各种基本成分的混合物和/或原位反应产物,在制备组合物的各个阶段的过程中或者在之后固化、改性最初制得的组合物的过程中,这些成分中的一些能够反应和/或旨在至少部分地彼此反应。因此,本发明所使用的组合物在未交联状态和交联状态下可能不同。

[0036] 当提到“主要的”化合物时,在本发明的含义内应理解为表示在组合物中的相同类型的化合物中,该化合物是主要的,亦即在相同类型的化合物中以重量计占最大量的化合物。因此,例如,主要的聚合物为相对于组合物中的聚合物的总重量占最大重量的聚合物。以相同的方式,“主要的”填料为在组合物的填料中占最大重量的填料。举例而言,在仅包含一种聚合物的体系中,所述聚合物在本发明的含义内是主要的,在包含两种聚合物的体系中,主要的聚合物占聚合物重量的一半以上。相反,“次要”化合物为在相同类型的化合物中不占最大重量份数的化合物。

[0037] 在本申请中,当提及化合物A与化合物B的量的比值时,或者当提及化合物A的含量和化合物B的含量之间的比值时,其始终表示化合物A的量与化合物B的量的算数意义上的比值。

[0038] 1-经包覆的增强体

[0039] 增强丝线

[0040] 在本申请中,术语“增强丝线”通常被理解为表示具有相对于其横截面更大长度的任何细长元件,无论该横截面的形状如何,例如圆形、椭圆形、矩形、方形或甚至扁平,该丝线有可能笔直或不笔直,例如扭曲或波状。当横截面为圆形时,其直径优选小于5mm,更优选0.1至2mm。

[0041] 该增强丝线可以呈现任何已知形式;其可以例如是较大直径(例如且优选等于或大于50 $\mu$ m)的单独单丝、单独丝带、多丝纤维(由多个较小直径(通常小于30 $\mu$ m)的单独长丝组成)、由多个捻合在一起的纤维形成的纺织品股纱、由多个缆合或捻合在一起的纤维或单丝形成的纺织品帘线或金属帘线,或包括组合在一起的多个这些单丝、纤维、股纱或帘线的丝线组件或丝线排列。

[0042] 在本申请中,丝状增强体或经包覆的增强体通常被理解为表示一个或多个被包覆物覆盖的增强丝线。

[0043] 根据一个优选的实施方案,可以用于本发明的目的的丝状增强体因此可以为单个增强丝线的形式,所述增强丝线被其包覆物覆盖从而构成单一复合物包覆的丝线并且嵌入本发明特定的涂布组合物。

[0044] 根据另一个优选的实施方案,可以用于本发明的目的的丝状增强体还可以为例如沿着主方向对齐组合在一起的多个增强丝线(单丝、丝带、膜、纤维、股纱或帘线)的形式,无论其是否笔直。这些增强丝线然后被其包覆物共同覆盖,然后嵌入本发明特定的涂布组合物,从而构成根据本发明的增强产品,例如带、条、各种形式的复合橡胶织物,例如轮胎结构中通常遇到的那些。作为根据本发明的增强产品的优选示例,可以特别提及构成存在于轮胎带束层中的胎体增强件帘布层、保护胎冠帘布层、环箍胎冠帘布层或工作胎冠帘布层的织物。

[0045] 根据一个优选的实施方案,增强丝线为金属增强丝线。

[0046] 根据定义,金属被理解为表示丝线(或单丝)主要(即大于50重量%)或完全(100重量%)由金属材料制成。每个单丝优选由钢制成,更优选由珠光体(或铁素体-珠光体)碳钢(下文被称为“碳钢”)制成,或由不锈钢(根据定义为包含至少11%的铬和至少50%的铁的钢)制成。当使用碳钢时,其碳含量(钢的重量%)优选在0.5%和0.9%之间。优选使用常规拉伸(NT)或高拉伸(HT)钢帘线类型的钢,其拉伸强度(Rm)优选大于2000MPa,更优选大于2500MPa并且小于3000MPa(根据1984年的标准ISO 6892在牵引下进行测量)。钢可以用粘合剂层(例如黄铜或锌)涂布。

[0047] 根据另一个优选的实施方案,增强丝线为由天然或合成聚合物材料或甚至是矿物材料组成的纺织品丝线。举例而言,可以特别提及由聚乙烯醇(PVA)、脂族聚酰胺(例如聚酰胺4-6、6、6-6、11或12)、芳族聚酰胺(或“芳纶”)、聚酰胺酰亚胺、聚酯(例如PET、PEN)、芳族聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚酮、纤维素、人造丝、粘胶、聚苯撑苯并二噁唑(PBO)、玻璃、碳或甚至陶瓷制成的增强丝线。

[0048] 包覆物

[0049] 下文描述的丝状增强件包括包覆物,也被称为包覆层。这种包覆物是本领域技术人员公知的。出于本发明的目的,包覆物包含热塑性聚合物组合物。在一个实施方案中,包覆物包括单层热塑性聚合物组合物。替代性地,包覆物包括多个层,至少一个层包含热塑性聚合物组合物。

[0050] 热塑性聚合物组合物被理解为表示包含至少一种具有热塑性聚合物性质的聚合物的组合物。组合物可以任选另外包含其它热塑性聚合物、弹性体和其它非聚合物组分。

[0051] 在可以用于制备包覆物的热塑性聚合物中,例如优选选择选自如下的热塑性聚合物:聚酰胺、聚酯和聚酰亚胺,更特别地选自脂族聚酰胺和聚酯。在聚酯中,可以例如提及PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PEN(聚萘二甲酸乙二醇酯)、PBT(聚对苯二甲酸丁二醇酯)、PBN(聚萘二甲酸丁二醇酯)、PPT(聚对苯二甲酸丙二醇酯)和PPN(聚萘二甲酸丙二醇酯)。在脂族聚酰胺中,可以特别提及聚酰胺4-6、6、6-6、11或12。该热塑性聚合物优选为脂族聚酰胺,更优选为聚酰胺6、6-6或聚酰胺11。

[0052] 可以用在包覆物的热塑性组合物中的弹性体可以优选为如下两种类型:热塑性苯乙烯弹性体和官能化二烯弹性体。这两种弹性体将在下文描述。

[0053] 热塑性苯乙烯弹性体(TPS)为苯乙烯基嵌段共聚物形式的热塑性弹性体。当具有热塑性聚合物和弹性体之间的中间结构时,已知其由通过弹性体软链段连接的聚苯乙烯硬链段形成,所述弹性体软链段例如为聚丁二烯、聚异戊二烯或聚(乙烯/丁烯)。正如已知的,这解释了为什么TPS共聚物通常特征在于存在两个玻璃化转变峰,第一个(最低、负值温度)

峰涉及TPS共聚物的弹性体链段,而第二个(最高、正值温度,通常在约80℃或更高处)峰涉及TPS共聚物的热塑性部分(苯乙烯嵌段)。这些TPS弹性体通常为具有通过软链段连接的两个硬链段的三嵌段弹性体。硬链段和软链段可以线性排列,或者以星形构造或支化构造排列。这些TPS弹性体还可以为具有与软链段连接的单个硬链段的二嵌段弹性体。通常地,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/异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物为苯乙烯单元和异戊二烯单元)。当然,就此而言其不能与无规二烯共聚物弹性体混淆,所述无规二烯共聚物弹性体例如为SIR橡胶(苯乙烯-异戊二烯共聚物)或SBR橡胶(苯乙烯-丁二烯共聚物),公知其不具有任何热塑性特征。

[0054] 可以用于制备包覆物的TPS优选是不饱和的。表述“不饱和TPS弹性体”根据定义并且如公知地被理解为表示包含烯键式不饱和基团的TPS弹性体,即其包含碳-碳双键(无论共轭与否)。相反,“饱和TPS弹性体”当然是不包含这种双键的TPS弹性体。

[0055] 还优选地,可以用于制备包覆物的TPS为官能化的,带有选自如下的官能团:环氧化物、羧基、酸酐或酸酯基团或官能团。根据一个特别优选的实施方案,这种TPS弹性体为环氧化弹性体,即带有一个或多个环氧基团的环氧化弹性体。

[0056] 可以用于制备包覆物的TPS优选选自苯乙烯/丁二烯(SB)、苯乙烯/异戊二烯(SI)、苯乙烯/丁二烯/丁烯(SBB)、苯乙烯/丁二烯/异戊二烯(SBI)、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯(SBS)、苯乙烯/丁二烯/丁烯/苯乙烯(SBBS)、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)嵌段共聚物和这些共聚物的混合物。市售可获得多种TPS弹性体。作为环氧化不饱和SBS的示例,可以提及已知由Daicel市售获得的“Epofriend”。

[0057] 在可以用于制备包覆物的弹性体中,例如优选选择官能化二烯弹性体,所述弹性体带有选自如下的官能团:环氧化物、羧基、酸酐或酸酯基团或官能团。优选地,官能团为环氧基,亦即二烯弹性体为环氧化的二烯弹性体。

[0058] 在可以用于制备包覆物的聚(对亚苯基醚)(或PPE)中,例如优选选择选自如下的PPE:聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)、聚(2,6-二甲基-共-2,3,6-三甲基-1,4-亚苯基醚)、聚-(2,3,6-三甲基-1,4-亚苯基醚)、聚(2,6-二乙基-1,4-亚苯基醚)、聚(2-甲基-6-乙基-1,4-亚苯基醚)、聚(2-甲基-6-丙基-1,4-亚苯基醚)、聚(2,6-二丙基-1,4-亚苯基醚)、聚(2-乙基-6-丙基-1,4-亚苯基醚)、聚(2,6-二月桂基-1,4-亚苯基醚)、聚(2,6-二苯基-1,4-亚苯基醚)、聚(2,6-二甲氧基-1,4-亚苯基醚)、聚(1,6-二乙氧基-1,4-亚苯基醚)、聚(2-甲氧基-6-乙氧基-1,4-亚苯基醚)、聚(2-乙基-6-硬脂酰氧基-1,4-亚苯基醚)、聚(2,6-二氯-1,4-亚苯基醚)、聚(2-甲基-6-苯基-1,4-亚苯基醚)、聚(2-乙氧基-1,4-亚苯基醚)、聚(2-氯-1,4-亚苯基醚)、聚(2,6-二溴-1,4-亚苯基醚)、聚(3-溴-2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚),其各自的共聚物和这些均聚物或共聚物的混合物。根据一个具体和优选的实施方案,所使用的PPE为聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚),有时也被称为聚亚苯基醚(或缩写为“PP0”)。这种可市售获得的PPE或PP0例如来自Asahi Kasei的名称为“Xyron S202”的PPE或来自Sabic的名称为“Noryl SA120”的PPE。

[0059] 优选地,根据其特定组成,如上所述的包含热塑性聚合物组合物的包覆物可以为自粘合的,即其组成可以使其与周围橡胶组合物具有极好粘合而无需使用粘合剂。这种作为自粘合包覆物的热塑性聚合物组合物描述于申请W02010/136389、W02010/105975、W02011/012521、W02011/051204、W02012/016757、W02012/038340、W02012/038341、W02012/

069346、W02012/104279、W02012/104280、W02012/104281、W02013/117474和W02013/117475。

[0060] 替代性地并且有利地，包覆物被层(粘合剂)覆盖，所述层在包覆物和弹性体基质之间提供粘合。所使用的粘合剂例如为RFL(间苯二酚-甲醛-乳胶)类型或者例如描述于公开W02013017421、W02013017422、W02013017423。

[0061] 2-涂布组合物

[0062] 二烯弹性体

[0063] 本发明的增强产品的涂布组合物可以包含单种二烯弹性体或多种二烯弹性体的混合物。

[0064] 在此应回想“二烯”类型的弹性体(或“橡胶”，这两个术语被视为是同义的)应当以已知的方式被理解为表示至少部分(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(一种或多种)弹性体。

[0065] 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”应被理解为通常表示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EPDM型二烯与 $\alpha$ -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，“高度不饱和的”二烯弹性体被特别理解为表示具有大于50%的二烯源(共轭二烯)单元含量的二烯弹性体。

[0066] 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被更特别地理解为表示：

[0067] (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；

[0068] (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；

[0069] (c) 通过乙烯和具有3至6个碳原子的 $\alpha$ -烯烃与具有6至12个碳原子的非共轭二烯单体的共聚获得的三元共聚物，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；

[0070] (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；

[0071] 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上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。

[0072] 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(或异戊二烯)、2,3-二(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-烷基)-1,3-丁二烯(例如2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2,3-二乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-3-乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-3-异丙基-1,3-丁二烯)、芳基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯或2,4-己二烯。例如如下适合作为乙烯基芳族化合物：苯乙烯、邻-，间-或对-甲基苯乙烯、“乙烯基甲苯”商用混合物、对-(叔丁基)苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基均三甲苯、二乙烯基苯或乙烯基萘。

[0073] 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，所述微观结构取决于所使用的聚

合条件,特别是取决于改性剂和/或无规化剂的存在或不存在以及取决于所使用的改性剂和/或无规化剂的量。弹性体可以例如为嵌段、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,或也可以用偶联剂和/或星形支化剂或官能化剂进行官能化。为了偶联至炭黑,可以提及例如包含C-Sn键的官能团或氨化官能团,例如氨基苯甲酮;为了偶联至增强无机填料(例如二氧化硅),可以提及例如硅醇或具有硅醇末端的聚硅氧烷官能团(例如描述于FR 2 740 778、US 6 013 718和WO 2008/141702)、烷氧基硅烷基团(例如描述于FR 2 765 882或US 5 977 238)、羧基(例如描述于WO 01/92402或US 6 815 473、WO 2004/096865或US 2006/0089445)或聚醚基团(例如描述于EP 1 127 909、US 6 503 973、WO 2009/000750和WO 2009/000752)。作为官能化弹性体的其它示例,也可以提及环氧化型的弹性体(例如SBR、BR、NR或IR)。这些官能化弹性体可以彼此共混或者与非官能化弹性体共混使用。例如,有可能与用锡偶联和/或星形支化的弹性体混合使用具有硅醇末端的硅醇官能化或聚硅氧烷官能化的弹性体(描述于WO 11/042507),所述用锡偶联和/或星形支化的弹性体占5%至50%,例如25%至50%的含量。

[0074] 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T<sub>g</sub>(玻璃化转变温度T<sub>g</sub>,根据ASTM D3418测量) 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%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<sub>g</sub>为-40℃至-80℃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<sub>g</sub>在-5℃和-60℃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<sub>g</sub>在-20℃和-70℃之间的任意丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物。

[0075] 总而言之,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。这种共聚物更优选地选自丁二烯/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(NBR)、丁二烯/苯乙烯/丙烯腈共聚物(NSBR)或两种或多种这些化合物的混合物。在SBR(ESBR或SSBR)弹性体的情况下,特别使用的SBR具有中等苯乙烯含量,例如在20重量%和35重量%之间,或高苯乙烯含量,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-键含量(摩尔%) 在15%和75%之间,且T<sub>g</sub>在-10℃和-55℃之间;这种SBR可以有利地与优选具有大于90%(摩尔%)的顺式-1,4-键的BR混合使用。

[0076] 根据一个具体的优选实施方案,二烯弹性体主要是异戊二烯弹性体(即相比于其

它弹性体的重量份数,异戊二烯弹性体的重量份数最大)。“异戊二烯弹性体”以已知的方式被理解为表示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。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-键含量(摩尔%)大于90%,还更优选大于98%的聚异戊二烯。根据该实施方案优选地,异戊二烯二烯弹性体的含量大于50phr(即50至100phr),更优选至少60phr(即60至100phr),甚至更优选至少70phr(即70至100phr),还更优选至少80phr(即80至100phr),非常优选至少90phr(即90至100phr)。特别地,根据该实施方案,异戊二烯二烯弹性体的含量非常优选为100phr。

#### [0077] 增强填料

[0078] 根据本发明的组合物包含增强填料。可以使用已知能够增强可用于制备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、氧化铝,或这两类填料的共混物。

[0079] 所有炭黑,特别是“轮胎级”炭黑,适于作为炭黑。在“轮胎级”炭黑中更特别地提及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)。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W0 97/36724或W0 99/16600)。

[0080] 作为除了炭黑之外的有机填料的示例,可以提及如申请W0-A-2006/069792、W0-A-2006/069793、W0-A-2008/003434和W0-A-2008/003435中所述的官能化的聚乙烯基有机填料。

[0081] 组合物可以包含一种二氧化硅或多种二氧化硅的共混物。所使用的二氧化硅可以是本领域技术人员公知的任何增强二氧化硅,特别是BET表面积和CTAB比表面积均小于 $450\text{m}^2/\text{g}$ ,优选为30至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的任何沉淀二氧化硅或热解二氧化硅。作为可高度分散的沉淀二氧化硅(“HDS”),可提及例如来自Evonik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、经处理的沉淀二氧化硅例如申请EP-A-0735088中描述的“掺杂”铝的二氧化硅,或例如申请W0 03/16837中所述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0082] 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上文描述的二氧化硅的填料,前提是该增强填料覆盖有二氧化硅层,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结合的官能位点,特别是羟基位点。

[0083] 除了偶联剂之外,这些组合物还可以任选包含偶联活化剂,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进填料在橡胶基质中的分散并且降低组合物的粘度并且改进组合物在未处理状态下的可加工能力,这些试剂是本领域技术人员公知的,例如是可水解硅烷如烷基烷氧基硅烷、多元醇、脂肪酸、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。特别地使用硅烷多硫化物,取决于它们的特定结构而被称为“对称的”或“不对称的”,如例如申请W0 03/002648(或US 2005/016651)和W0 03/002649(或US 2005/016650)中所述。

[0084] 增强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、珠的形式或任何其它适当的致密化形式。

[0085] 优选地,所有增强填料(炭黑和/或增强无机填料,例如二氧化硅)的含量为20至80phr,更优选30至70phr,非常优选35至60phr,更好是40至55phr。当填料少于20phr时,取决于希望的应用,组合物关于刚度的效果较低,而当填料多于80phr时,组合物关于滚动阻力的效果较低。

[0086] 术语“主要的增强填料”被理解为表示在存在于组合物中的增强填料中具有最大含量的增强填料。术语“主要的增强填料”特别被理解为表示占存在的增强填料的至少50重量%,优选大于50%,更优选大于60%的任何增强填料。

[0087] 根据一个实施方案,组合物包含作为主要填料的炭黑,炭黑任选与作为次要填料的二氧化硅共混。在该情况下,炭黑的含量优选为20至80phr,优选30至70phr,更优选35至60phr,更好是40至55phr。在该实施方案中,二氧化硅的含量优选小于10phr,更优选为0phr。

[0088] 硫化体系

[0089] 本发明的增强产品的涂布组合物的硫化体系基于硫(或硫给体试剂)和如下定义的“迅速”促进剂。

[0090] 根据是否能够或多或少地迅速引发硫化,硫化促进剂通常可以分成多个类别。可以通过促进剂的“t<sub>0</sub>”值代表硫化的引发。

[0091] 指定促进剂的t<sub>0</sub>值必须在指定的橡胶组合物中在指定的硫化温度下测得。为了根据t<sub>0</sub>值对比“缓慢”或“迅速”促进剂,此处使用的参考组合物为包含100phr NR、47phr炭黑N326、0.9phr硬脂酸、7.5phr ZnO、4.5phr硫的组合物,并且在2.3mmol/100重量份弹性体的摩尔含量下确定促进剂的t<sub>0</sub>(此处指明的成分的商业参考名与实施例1中使用的成分相同)。根据标准DIN-53529在150℃下测量t<sub>0</sub>。在本申请的含义内,“t<sub>0</sub>”表示如下限定和测量的t<sub>0</sub>。

[0092] 例如,下表给出了使用提议测量方法测量的在提议的配方中的一些促进剂的t<sub>0</sub>。

[0093]

	DCBS	TBBS	CBS
分子量(g/mol)	346.56	238.38	264.41
t <sub>0</sub> (min)	4.8	3.6	3.0

[0094] 因此,出于本申请的目的,“缓慢”促进剂被定义为t<sub>0</sub>大于3分钟,优选大于3.5分钟的促进剂。对于涂布组合物来说通常地,使用的这种促进剂改进了组合物与增强体的粘合,缺点是延长了增强产品的固化时间,因此降低了制造过程中的生产率。

[0095] 根据本发明的增强产品的涂布组合物包含t<sub>0</sub>小于3.5分钟,优选小于或等于3分钟的“迅速”硫化促进剂。

[0096] 所述“迅速”促进剂可以选自秋兰姆类化合物、硫代氨基甲酸酯衍生物(包括二硫代氨基甲酸盐,例如二硫代氨基甲酸锌)、次磺酰胺、胍、硫代磷酸盐或其混合物。

[0097] 在上述促进剂中,优选的是选自秋兰姆类化合物、硫代氨基甲酸酯衍生物、次磺酰胺、硫代磷酸盐或其混合物的促进剂,并且其t<sub>0</sub>小于3.5分钟,优选t<sub>0</sub>小于或等于3分钟的那些。可以非常优选地使用t<sub>0</sub>为3分钟的N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(缩写为CBS)。

[0098] 优选地,使用相对于常规涂布组合物基于更低含量的硫的硫化体系。硫和增强填料的以phr(重量份/100重量份弹性体)计的量的比值因此优选小于0.08。硫和增强填料的量的比值更优选小于或等于0.06;优选小于或等于0.05。

[0099] 硫以0.1和5phr之间,更优选0.5和3phr之间,特别是1.5和2.5phr之间的优选含量使用。当低于0.1phr时,组合物可能不充分硫化从而无法用作涂布橡胶,而当高于5phr时,组合物可能具有包含高硫含量的常规涂布橡胶的已知缺点,即较低的热氧化抵抗力。

[0100] 出于本发明的目的,硫化体系使得以phr计的硫含量(即硫化硫含量)和以phr计的促进剂含量(如果存在多种促进剂,即促进剂含量的总和)之间的比值严格小于4,优选小于或等于3,更优选小于或等于1.5。还优选地,该比值为0.1至4,更优选0.2至3,非常优选0.5至1.5。

[0101] 将各种已知的副促进剂或硫化活化剂,例如金属氧化物(通常为氧化锌)、硬脂酸衍生物(通常为硬脂酸)或等效化合物、胍衍生物(特别是二苯胍)加入该基本硫化体系,这些物质在第一非制备阶段的过程中和/或在制备阶段的过程中引入,如下所述。

[0102] 通常地,涂布组合物具有的氧化锌的含量(以phr计)和硬脂酸的含量使得氧化锌和硬脂酸的含量的比值大于7,通常为8至15。换言之,相比于硬脂酸通常存在至少7倍的氧化锌,从而避免金属帘线的劣化,特别是黄铜的锌的消耗。

[0103] 在本发明的涂布组合物中,金属氧化物(特别是氧化锌)和硬脂酸衍生物(即硬脂酸或硬脂酸的盐,优选硬脂酸)的量(以phr计)优选使得氧化锌和硬脂酸的含量的比值小于7通常在1和7之间,优选小于5,通常在1和5之间,更优选小于3,通常在1和3之间。涂布组合物中的这种不常见的比值使得能够避免通常使用的极高的氧化锌含量,因为氧化锌提高所使用的原材料的成本。硫化活化络合物的再平衡能够改进硫化机制和硫化产率并且减少返原现象。还应注意的是,硬脂酸能够改进混合物的加工并且廉价,因此从许多观点来看混合物中有利地包含更大比值的硬脂酸。

[0104] 根据本发明的涂布组合物可以典型地包含小于7phr的含量的金属氧化物,而涂布组合物通常包含大于7phr的金属氧化物。金属氧化物的含量优选为1至7phr,优选2至6phr,更优选3至5phr。硬脂酸衍生物本身的含量典型地大于1phr,而涂布组合物通常包含小于1phr的硬脂酸衍生物。硬脂酸的含量优选为1至3phr,更优选1至2phr。

[0105] 在本文献中,“硬脂酸衍生物”被理解为表示硬脂酸或硬脂酸的盐,两者都是本领域技术人员公知的。作为本发明的范围内可以使用的硬脂酸的盐的示例,可以特别提及硬脂酸锌或硬脂酸镉。

[0106] 涂布组合物中通常使用硫化阻滞剂,从而允许硫在被硫化消耗之前对增强体进行加硫。该阻滞剂是本领域技术人员公知的;可以提及例如由Lanxess以名称Vulkalent G售出的N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺(缩写为CTP),由Lanxess以名称Vulkalent E/C售出的N-(三氯甲基硫代)苯次磺酰胺,或由Lanxess以名称Vulkalent B/C售出的邻苯二甲酸酐。在本发明的增强产品的涂布组合物中,优选不使用硫化阻滞剂,因此简化混合物并且降低成本。

[0107] 其它添加剂

[0108] 根据本发明的增强产品的涂布组合物任选还包含全部或部分通常用于特别旨在制备轮胎的弹性体组合物的常规添加剂,例如颜料、保护剂(例如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、

抗氧化剂)、增塑剂(例如本领域技术人员公知的增塑油或烃类树脂)、增强树脂或亚甲基受体(例如酚醛清漆树脂)或亚甲基给体(例如HMT或H3M)。

[0109] 涂布组合物通常还包含助粘剂,例如钴盐。这是因为组合物用于制备旨在与一个或多个金属增强元件(例如金属帘线)接触的半成品。钴盐能够实现组合物与金属帘线(特别是其例如包含黄铜的涂层)的持久粘合。然而,这种钴盐相对昂贵。此外,希望尽可能地限制这些盐的用量从而减少其对环境的影响。在本发明的增强产品的涂布组合物中,优选不使用钴盐并且优选不使用助粘剂。

[0110] 当然,根据本发明的组合物可以单独使用或者以与可以用于制备轮胎的任何其它橡胶组合物的共混物(即混合物)的形式使用。

[0111] 不言而喻,本发明涉及增强产品,所述增强产品的涂布组合物处于“未固化”或非交联状态(即在固化之前)或者处于“固化”或交联或硫化状态(即在交联或硫化之后)。

### [0112] 涂布组合物的制备

[0113] 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备形成涂布橡胶的橡胶组合物:在高达130℃和200℃之间、优选145℃和185℃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120℃,例如在60℃和100℃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),在所述完成阶段的过程中引入硫化体系。

[0114] 可以用于制备这种橡胶组合物的方法例如优选包括如下步骤:

[0115] -在混合器中引入除了硫化体系之外的二烯弹性体和增强填料和组合物的任选其它成分,通过热机械捏合所有物质一次或多次,直至达到在130℃和200℃之间的最大温度;

[0116] -将组合的混合物冷却至小于100℃的温度;

[0117] -然后引入硫化体系;

[0118] -捏合所有物质直至小于120℃的最大温度;

[0119] -挤制或压延由此获得的橡胶组合物。

[0120] 举例而言,第一(非制备)阶段在单个热机械步骤中进行,在此过程中将除了硫化体系之外的所有必要组分,任选另外的覆盖剂或加工助剂和各种其它添加剂引入适当的混合器,例如常规密闭式混合器。在将在第一非制备阶段过程中获得的混合物冷却之后,然后通常在低温下将硫化体系引入外部混合器(例如开炼机);然后混合所有物质(制备阶段)数分钟,例如在5和15分钟之间。

[0121] 然后例如以片或板的形式压延由此获得的最终组合物从而特别用于实验室表征,或者以可以直接用作经包覆增强体(即一个(或多个)金属增强丝线或纺织品增强丝线,所述丝线被如上所述的包覆物覆盖)的涂布橡胶的片或橡胶成型元件的形式压延或挤制。

[0122] 硫化(或固化)以已知的方式在通常130℃和200℃之间的温度下进行足够时间,所述时间可例如在5和90分钟之间变化,所述时间特别取决于固化温度、采用的硫化体系和所考虑的组合物硫化动力学。

### [0123] 3-本发明的示例性实施方案

#### [0124] 3.1-根据本发明的增强产品的实施例

[0125] 本文公开了用整体标记10表示的根据本发明的第一个实施方案的轮胎。轮胎10基本上围绕基本上平行于轴向方向的轴线呈现旋转对称性。轮胎10在该情况下旨在用于客运

车辆或重型车辆,例如卡车。

[0126] 轮胎10包括胎冠12,所述胎冠12包括胎冠增强件14,所述胎冠增强件14包括工作增强件15和环箍增强件17,所述工作增强件15包括增强元件的两个工作帘布层16、18,所述环箍增强件17包括环箍帘布层19。胎冠增强件14由胎面20覆盖。环箍增强件17(在该情况下为环箍帘布层19)沿径向介于工作增强件15和胎面20之间。

[0127] 两个胎侧22沿径向向内延伸胎冠12。轮胎10进一步包括两个胎圈24和径向胎体增强件32,所述胎圈24在径向上位于胎侧22的内侧并且各自包括环状增强结构26(在该情况下为胎圈线28),所述环状增强结构26被填充橡胶块30覆盖。胎冠增强件14沿径向介于胎体增强件32和胎面20之间。每个胎侧22将每个胎圈24连接至胎冠14。

[0128] 胎体增强件32优选包括径向纺织品增强元件的单个胎体帘布层34。胎体增强件32通过围绕胎圈线28卷边锚固至每个胎圈24,从而在每个胎圈24中形成主线股38和卷边线股40,所述主线股38从胎圈24延伸通过胎侧22直至胎冠12,所述卷边线股40的径向外端42沿径向位于环状增强结构26的外侧。胎体增强件32因此从胎圈24延伸通过胎侧22直至胎冠12。在该实施方案中,胎体增强件32还沿轴向延伸通过胎冠12。

[0129] 每个工作帘布层16、18形成根据本发明的包括增强元件44的增强产品21,所述增强元件44与轮胎10的周向方向形成 $15^{\circ}$ 至 $40^{\circ}$ ,优选 $20^{\circ}$ 至 $30^{\circ}$ (在该情况下等于 $26^{\circ}$ )的角度。增强元件44从一个工作帘布层至另一个工作帘布层交叉。

[0130] 环箍帘布层19包括环箍纺织品增强元件,所述环箍纺织品增强元件与轮胎10的周向方向形成至多等于 $10^{\circ}$ ,优选 $5^{\circ}$ 至 $10^{\circ}$ 的角度。在该情况下,环箍纺织品增强元件为由热收缩材料制成(在该情况下由聚酰胺66制成)的合股纱线,每个合股纱线由两个(在直接缆合机上)以250圈/米捻合在一起的140tex纺纱组成,其直径等于约0.66mm。每个环箍纺织品增强元件的热收缩CT为约7%。

[0131] 工作帘布层16、18、环箍帘布层19和胎体帘布层34包括弹性体基质23,相应帘布层的增强元件嵌入所述弹性体基质23。工作帘布层16、18、环箍帘布层19和胎体帘布层34的弹性体基质23的橡胶组合物可以是用于涂布增强元件的常规组合物,通常包含二烯弹性体如天然橡胶,增强填料如炭黑和/或二氧化硅,交联体系如优选包含硫、硬脂酸和氧化锌的硫化体系,和可能的硫化促进剂和/或阻滞剂和/或各种添加剂。包括增强产品的帘布层的至少一者包括根据本发明的增强产品。就此而言,该帘布层包含本发明特定的涂布组合物23,即出于本发明的目的在上文和下文中限定的组合物。

[0132] 本文还公开了本发明的各种实施方案(第二至第五),即根据本发明的增强产品21的各种布置。增强产品21的增强元件(一个或多个丝线)44沿着主方向并排设置。增强元件44彼此平行延伸。每个增强元件44包括至少一个丝状元件46。每个增强元件44还包括至少一个包覆物48,所述包覆物48涂布丝状元件46并且包括至少一个热塑性聚合物组合物层50。经包覆的增强体44嵌入涂布组合物23。

[0133] 包覆物48包括单个热塑性聚合物组合物层50,所述热塑性聚合物组合物可以包含热塑性聚合物、官能化二烯弹性体、聚(对亚苯基醚)或这些材料的混合物。在该情况下,热塑性聚合物组合物包含热塑性聚合物,例如聚酰胺66。任选地,热塑性聚合物组合物可以包含官能化二烯弹性体,例如包括环氧官能、羰基官能、酸酐官能或酯官能的热塑性苯乙烯和/或聚(对亚苯基醚)。包覆物48用粘合剂(未示出)涂布,所述粘合剂在包覆物48和弹性体

基质23之间提供粘合。

[0134] 第二至第五实施方案之间的区别在于包覆物中的帘线的设置和数目,所述包覆物用于形成可以用于本发明的增强产品21的经包覆的增强体44。因此,经包覆的增强体44是3个帘线的形式,所述3个帘线被包覆物单独覆盖并且共同嵌入第二实施方案的涂布组合物,或者是3组帘线的形式,每组帘线被包覆物覆盖并且三组经包覆帘线嵌入第三实施方案的涂布组合物,或者是3个帘线的条的形式,所述3个帘线被相同包覆物覆盖并且嵌入第四实施方案的涂布组合物,或者是3组帘线的条的形式,所述3组帘线被相同包覆物覆盖并且嵌入第五实施方案的涂布组合物。

### [0135] 3.2-增强产品在轮胎中的用途

[0136] 上文描述的本发明的增强产品可以特别用于制备任何橡胶成品或橡胶半成品,特别是用于增强所有车辆类型(特别是客运车辆或工业车辆,例如重型车辆)的充气轮胎。

[0137] 如上所述,本发明的这种增强产品可以是任何形式,可以是单一形式(具有单个增强丝线)或者是例如通过压延引入多个纺织品增强丝线和/或金属增强丝线的橡胶块、帘布层、带束层或条的形式。可以在包括本发明的丝状增强体的成品的优选在压力下进行的固化结束时获得经包覆丝状增强体和涂布橡胶之间的决定性粘合。

### [0138] 3.3-实施例1-橡胶试验

[0139] 对于这些试验的要求,根据本发明制备橡胶组合物,其配方示于表1;不同产品的含量以phr(重量份/100重量份弹性体)计。

[0140] 使用如下步骤用于制备这些组合物:将除了硫化体系之外的增强填料(炭黑和/或二氧化硅)、二烯弹性体以及各种其它成分连续引入密闭式混合器,所述密闭式混合器的起始容器温度为约50℃;因此将混合器填充至约70%(体积%)。然后在一个步骤中进行热机械操作(非制备阶段)约3至5分钟,直至达到160℃的最大“出料”温度。回收和冷却由此获得的混合物,然后在外部混合器(均匀精整机)中在40℃下引入硫和次磺酰胺型促进剂,混合所有物质(制备阶段)数分钟。然后以厚板的形式压延由此获得的组合物,所述厚板可以用作根据本发明的经包覆丝状增强件的涂布橡胶。

[0141] 对比这些组合物和具有相似配方并且以相同方式制备的对照组合物,在对照组合物中只有硫化体系不同。对照组合物具有通常用于涂布组合物的硫化体系,而本发明的组合物具有本发明限定的特定的硫化体系。组合物C1和C2并非根据本发明,组合物C3根据本发明。

[0142] 表1

[0143]

配方:	C-1	C-2	C-3
天然橡胶(1)	100	100	100
炭黑(2)	47	47	47
氧化锌(3)	7.5	7.5	7.5
硬脂酸(4)	0.9	0.9	0.9
6PPD(5)	1.5	1.5	1.5
CTP(6)	0.15	—	—
钴盐	1.1	—	—

硫	4.5	1.6	1.6
DCBS (7)	0.8	0.8	—
CBS (8)	—	—	0.6

[0144] (1) 天然橡胶 (胶溶) ;

[0145] (2) ASTM级N236 (Cabot) ;

[0146] (3) 氧化锌,工业级-Umicore;

[0147] (4) 硬脂精,来自Uniqema的Pristerene 4931;

[0148] (5) N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺 (Santoflex 6-PPD),来自Flexsys;

[0149] (6) CTP,N-(环己基硫代)邻苯二甲酰亚胺;由Lanxess以名称Vulkalent G售出,或者由Duslo以名称Duslin P售出;

[0150] (7) N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺 (来自Flexsys的Santocure DCBS) ;

[0151] (8) N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺 (来自Flexsys的Santocure CBS) 。

[0152] 评估这些不同组合物的性质并且显示在下表2中。在起始点评估这些性质,然后使组合物在77℃和50%相对湿度下老化14天之后评估这些性质,然后在老化28天之后评估这些性质。

[0153] 测量的性质是在拉伸试验的过程中确定的组合物的模量。这些试验能够确定弹性应力和断裂性质。这些试验根据1988年9月的法国标准NF T 46-002进行。在第二次伸长中 (即在适应循环之后) 测量在10%伸长 (标记为“MAS10”)、100%伸长 (“MAS100”) 和300%伸长 (“MAS300”) 下的“标称”割线模量 (或表观应力,以MPa计)。在温度 (23±2℃) 和湿度 (50+5%相对湿度) 的标准条件下根据法国标准NF T 40-101 (1979年12月) 进行所有这些拉伸测量。

[0154] 表2

	C-1	C-2	C-3
140°C 下的固化时间(分钟)	50	50	35
MAS10% (MPa)	5.16	3.01	3.33
老化 14 天的 MAS10% (MPa)	7.22 (+40%)	3.92 (+30%)	4.19 (+26%)
老化 28 天的 MAS10% (MPa)	7.73 (+50%)	3.99 (+33%)	4.39 (+32%)
MAS100% (MPa)	2.38	1.36	1.49
老化 14 天的 MAS100% (MPa)	3.61 (+51%)	1.91 (+40%)	2.03 (+36%)
老化 28 天的 MAS100% (MPa)	4.24 (+78%)	2.05 (+51%)	2.21 (+48%)
MAS300% (MPa)	2.43	1.60	1.78
老化 14 天的 MAS300% (MPa)	3.59 (+48%)	2.32 (+45%)	2.45 (+38%)
老化 28 天的 MAS300% (MPa)	4.12 (+70%)	2.46 (+53%)	2.60 (+46%)

[0156] 表2中给出的结果特别表明,根据本发明的组合物C3具有比组合物C2更好的热氧化老化抵抗力,除了硫化促进剂之外组合物C2与组合物C3相同,C2中为缓慢促进剂,C3中为迅速促进剂。

[0157] 总之,本发明的增强产品中使用的涂布橡胶具有增加的耐老化性,例如为轮胎的胎体帘布层或带束层提供明显改进的保护使其免受与热氧化相关的风险。

#### [0158] 3.4-实施例2-涂布组合物与丝状增强体的粘合试验

[0159] 为了试验涂布组合物与丝状增强体的粘合,根据标准ASTM D2229进行测量。

[0160] 下表3中显示的组合物C(a)(对照)和C(b)(根据本发明)与黄铜金属增强体组合,所述黄铜金属增强体由2+7个0.7%碳钢丝线28/100°毫米直径以7.5mm/15mm的组装捻距组成,黄铜包含68%的铜,经包覆或未经包覆,如下表4所示,并且针对这些组合试验涂布组合物与增强体的粘合。在增强体经包覆的情况下,包覆物由聚酰胺6-6制成,对于约1.35mm的经包覆帘线直径,包覆物的平均厚度为约0.14mm,并且被RFL粘合剂覆盖。

[0161] 表3

[0162]

	C(a)	C(b)
天然橡胶(1)	100	100

炭黑 (2)	52	52
氧化锌 (3)	8	4
硬脂酸 (4)	0.5	1.5
6PPD (5)	1.5	1.5
CTP (6)	0.2	—
钴盐	1	—
硫	6	3
DCBS (7)	1	—
CBS (8)	—	1

[0163] (1) 天然橡胶 (胶溶的) ;

[0164] (2) ASTM级N236 (Cabot) ;

[0165] (3) 氧化锌,工业级-Umicore;

[0166] (4) 硬脂精,来自Uniqema的Pristerene 4931;

[0167] (5) N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺 (Santoflex 6-PPD),来自Flexsys;

[0168] (6) CTP,N-(环己基硫代)邻苯二甲酰亚胺;由Lanxess以名称Vulkalent G售出,或者由Duslo以名称Duslin P售出;

[0169] (7) N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺 (来自Flexsys的Santocure DCBS) ;

[0170] (8) N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺 (来自Flexsys的Santocure CBS) 。

[0171] 表4

[0172]

	C (a)	C (b)
黄铜增强体	100	65
经包覆黄铜增强体	143	148

[0173] 表4中给出的结果特别表明,根据本发明的要求的组合物C (b) 与轮胎中常规使用的黄铜增强体具有较差的粘合,而该相同的组合物在经包覆的增强体上具有与对照组合物C (a) 相似或甚至更好的粘合。

[0174] 该结果与组合物C (c) (如同实施例1中显示的组合物) 的出色的耐老化性结合,阐明了本发明的优点,即能够使增强产品具有比目前已知增强产品明显改进的粘合和耐老化性。