



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106414070 B

(45)授权公告日 2018.08.28

(21)申请号 201580005260.0

C·舒韦尔

(22)申请日 2015.01.27

(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

代理人 程伟 朱慧宁

申请公布号 CN 106414070 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

B32B 27/30(2006.01)

1450669 2014.01.28 FR

B32B 27/28(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B32B 27/18(2006.01)

2016.07.21

B32B 37/06(2006.01)

B32B 37/10(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/EP2015/051589 2015.01.27

CN 102770284 A, 2012.11.07, 全文.

(87)PCT国际申请的公布数据

US 2012/0111469 A1, 2012.05.10, 全文.

W02015/113967 FR 2015.08.06

US 2013/0248085 A1, 2013.09.26, 全文.

(73)专利权人 米其林集团总公司

W0 2010/063427 A1, 2010.06.10, 全文.

地址 法国克莱蒙-费朗

审查员 张畅

(72)发明人 M·格赖弗丁格 E·库斯托代罗

权利要求书4页 说明书15页

(54)发明名称

用于轮胎的多层层压件

(57)摘要

用于轮胎的弹性体层压件,所述层压件包括至少两个重叠的弹性体层:-第一层,所述第一层由基于至少一种热塑性弹性体(TPE)的组合物组成,所述热塑性弹性体为嵌段共聚物,所述嵌段共聚物包含至少一个任选氢化的苯乙烯/丁二烯无规共聚物的弹性体嵌段和至少一个苯乙烯的热塑性嵌段,所述热塑性弹性体的比例在大于50至100phr(重量份/100份弹性体)的范围内;-第二层,所述第二层由基于至少一种二烯弹性体和至少一种热塑性弹性体(TPE)的组合物组成,所述二烯弹性体的比例在大于50至95phr的范围内,所述热塑性弹性体为嵌段共聚物,所述嵌段共聚物包含至少一个任选氢化的苯乙烯-丁二烯无规共聚物的弹性体嵌段和至少一个苯乙烯的热塑性嵌段,所述热塑性弹性体的比例在5至小于50phr的范围内。

1. 用于轮胎的弹性体层压件,所述层压件包括至少两个重叠的弹性体层:

o 第一层,所述第一层由基于至少一种热塑性弹性体(TPE)的组合物组成,所述热塑性弹性体为嵌段共聚物,所述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,所述热塑性弹性体的含量在大于50至100phr的范围内;

o 第二层,所述第二层由基于至少一种二烯弹性体和至少一种热塑性弹性体(TPE)的组合物组成,所述二烯弹性体的含量在大于50至95phr的范围内,所述热塑性弹性体为嵌段共聚物,所述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,所述热塑性弹性体的含量在5至小于50phr的范围内。

2. 根据权利要求1所述的层压件,其中所述热塑性弹性体的数均分子量在30 000和500 000g/mol之间。

3. 根据前述权利要求任一项所述的层压件,其中热塑性弹性体的弹性体嵌段选自玻璃化转变温度小于25℃的弹性体。

4. 根据权利要求1或2所述的层压件,其中任选氢化的丁二烯/苯乙烯无规共聚物类型的弹性体嵌段具有在10重量%至60重量%范围内的苯乙烯含量。

5. 根据权利要求1或2所述的层压件,其中任选氢化的丁二烯/苯乙烯无规共聚物类型的弹性体嵌段具有在4摩尔%至75摩尔%范围内的丁二烯部分的1,2-键含量和在20摩尔%至96摩尔%范围内的1,4-键含量。

6. 根据权利要求1或2所述的层压件,其中所述第一层的任选氢化的丁二烯/苯乙烯无规共聚物类型的弹性体嵌段为氢化的使得丁二烯部分中的25摩尔%至100摩尔%比例的双键氢化。

7. 根据权利要求6所述的层压件,其中所述第一层的任选氢化的丁二烯/苯乙烯无规共聚物类型的弹性体嵌段为氢化的使得丁二烯部分中的50摩尔%至100摩尔%比例的双键氢化。

8. 根据权利要求7所述的层压件,其中所述第一层的任选氢化的丁二烯/苯乙烯无规共聚物类型的弹性体嵌段为氢化的使得丁二烯部分中的80摩尔%至100摩尔%比例的双键氢化。

9. 根据权利要求1或2所述的层压件,其中所述第二层的任选氢化的丁二烯/苯乙烯无规共聚物类型的弹性体嵌段为氢化的使得丁二烯部分中的0至80摩尔%比例的双键氢化。

10. 根据权利要求9所述的层压件,其中所述第二层的任选氢化的丁二烯/苯乙烯无规共聚物类型的弹性体嵌段为氢化的使得丁二烯部分中的20摩尔%至70摩尔%比例的双键氢化。

11. 根据权利要求10所述的层压件,其中所述第二层的任选氢化的丁二烯/苯乙烯无规共聚物类型的弹性体嵌段为氢化的使得丁二烯部分中的30摩尔%至60摩尔%比例的双键氢化。

12. 根据权利要求1或2所述的层压件,其中所述嵌段共聚物的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。

13. 根据权利要求1或2所述的层压件,其中所述嵌段共聚物中的热塑性苯乙烯嵌段的

份数在5重量%至70重量%的范围内。

14. 根据权利要求1或2所述的层压件,其中所述嵌段共聚物的热塑性嵌段选自聚苯乙烯。

15. 根据权利要求1或2所述的层压件,其中所述嵌段共聚物的热塑性嵌段选自获自苯乙烯单体的聚苯乙烯,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、对羟基苯乙烯及其混合物。

16. 根据权利要求1或2所述的层压件,其中所述嵌段共聚物的热塑性嵌段选自获自苯乙烯单体的聚苯乙烯,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、对羟基苯乙烯及其混合物。

17. 根据权利要求16所述的层压件,其中所述嵌段共聚物的热塑性嵌段获自未取代的聚苯乙烯。

18. 根据权利要求1或2所述的层压件,其中所述第一层的组合物中的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的嵌段共聚物热塑性弹性体(TPE)的含量在70至100phr的范围内。

19. 根据权利要求18所述的层压件,其中所述第一层的组合物中的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的嵌段共聚物热塑性弹性体(TPE)的含量在80至100phr的范围内。

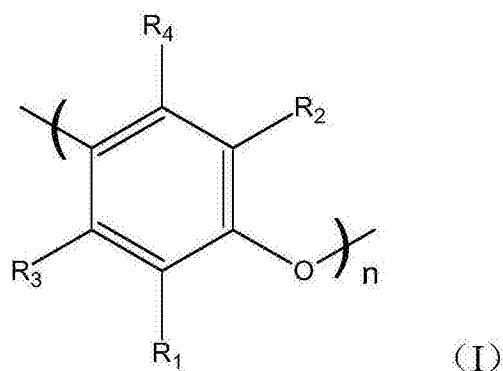
20. 根据权利要求1或2所述的层压件,其中包含至少一个任选氢化的丁二烯/苯乙烯无规共聚物类型的弹性体嵌段和至少一个苯乙烯类型的热塑性嵌段的嵌段共聚物热塑性弹性体为所述第一层的唯一的弹性体。

21. 根据权利要求1或2所述的层压件,其中所述第一层不包含交联体系。

22. 根据权利要求1所述的层压件,其中所述第一层额外包含热塑性树脂,所述热塑性树脂包含任选取代的聚苯醚单元。

23. 根据权利要求22所述的层压件,其中基于任选取代的聚苯醚单元的热塑性树脂具有根据1999年的标准ASTM D3418通过DSC测得的在0至215°C范围内的玻璃化转变温度(T_g)。

24. 根据权利要求22所述的层压件,其中基于任选取代的聚苯醚单元的热塑性树脂为主要包含通式(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如下的相同或不同的基团：氢、羟基、烷氧基、卤素、氨基、烷基氨基或二烷基氨基或包含至少2个碳原子、任选被杂原子中断并且任选取代的烃基；一方面R₁和R₃并且另一方面R₂和R₄有可能连同其附接的碳原子形成一个或多个稠合至式(I)的化合物的苯环的环，

-n为在3至300范围内的整数。

25. 根据权利要求24所述的层压件，其中R₁和R₂表示烷基，并且R₃和R₄表示氢原子。

26. 根据权利要求25所述的层压件，其中R₁和R₂表示甲基。

27. 根据权利要求22至26任一项所述的层压件，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1至90phr的范围内。

28. 根据权利要求27所述的层压件，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80phr的范围内。

29. 根据权利要求22至26任一项所述的层压件，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3至60phr的范围内。

30. 根据权利要求29所述的层压件，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5至60phr的范围内。

31. 根据权利要求1或2所述的层压件，其中所述第二层的组合物中的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的嵌段共聚物热塑性弹性体(TPE)的含量在5至49phr的范围内。

32. 根据权利要求31所述的层压件，其中所述第二层的组合物中的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的嵌段共聚物热塑性弹性体(TPE)的含量在10至49phr的范围内。

33. 根据权利要求1或2所述的层压件，其中所述第二层的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。

34. 根据权利要求33所述的层压件，其中所述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。

35. 根据权利要求34所述的层压件，其中所述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。

36. 根据权利要求1或2所述的层压件，其中所述第二层包含增强填料。

37. 根据权利要求36所述的层压件，其中所述增强填料为炭黑和/或二氧化硅。

- 38. 根据权利要求37所述的层压件,其中主要的增强填料为二氧化硅。
- 39. 包括根据前述权利要求任一项所述的层压件的轮胎。
- 40. 根据权利要求1至38任一项所述的层压件在充气制品中的用途。

用于轮胎的多层层压件

技术领域

[0001] 本发明涉及用于轮胎的层压件,所述层压件在其弹性体层之一中包含组合物,所述组合物的弹性体主要为热塑性弹性体(TPE)。

背景技术

[0002] 在常规轮胎中,各种弹性体层由二烯弹性体组合物组成,通过在所述弹性体的交联过程中产生的键彼此粘合。这些层因此必须在固化(或交联)之前组合从而允许其粘合。

[0003] 目前对于轮胎生产商来说有利的是使用主要包含热塑性弹性体(TPE)作为弹性体的弹性体层从而得益于这些弹性体的性质,特别是用于降低滚动阻力和可加工性。这种热塑性弹性体层例如描述于文献W02012/152686。

[0004] 使用弹性体主要为TPE的层的困难在于,在所得层压件的固化之前或者在与弹性体主要为TPE的层邻近的层固化之后,所述层与具有常规组合物的相邻二烯层的粘合。

[0005] 为了改进该粘合,申请人之前例如在文献W02010/063427中描述了用于轮胎的包含层的层压件,所述层的弹性体主要为热塑性弹性体(TPE)。在该文献中,主要由TPE组成的层可以通过特定中间粘合剂层的存在粘合至二烯层。虽然有效,所得层压件为轮胎结构增加额外的层,使得轮胎更重并且增加了轮胎制造步骤。

发明内容

[0006] 目的是通过使用主要基于TPE弹性体的层改进常规轮胎,同时简化所述层与相邻经交联或未交联二烯层的粘合,申请人出人意料地发现本发明的层压件。

[0007] 本发明的主题因此是用于轮胎的弹性体层压件,所述层压件包括至少两个相邻的弹性体层:

[0008] o第一层,所述第一层由基于至少一种热塑性弹性体(TPE)的组合物组成,所述热塑性弹性体为嵌段共聚物,所述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,所述热塑性弹性体的含量在大于50至100phr(重量份/100重量份弹性体)的范围内;

[0009] o第二层,所述第二层由基于至少一种二烯弹性体和至少一种热塑性弹性体(TPE)的组合物组成,所述二烯弹性体的含量在大于50至95phr的范围内,所述热塑性弹性体为嵌段共聚物,所述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,所述热塑性弹性体的含量在5至小于50phr的范围内。

[0010] 该层压件能够实现本发明的多层层压件的两个层之间的满意的粘合。相比于现有技术的方案,本发明更为简单,因为其能够省略作用仅在于TPE层与二烯层的粘合的层,因此不会使轮胎变重,因此不会增加其滚动阻力。

[0011] 本发明的另一个主要优点是能够节省材料,因为本发明能够使主要为二烯的层(如同常规轮胎的组合物)粘合至热塑性弹性体层,而不使用用于粘合的额外的弹性体层。

该节省还非常有利于环境保护。

[0012] 优选地,本发明涉及如上限定的层压件,其中热塑性弹性体的数均分子量在30 000和500 000g/mol之间。

[0013] 还优选地,本发明涉及如上限定的层压件,其中所述热塑性弹性体的弹性体嵌段选自玻璃化转变温度小于25℃的弹性体。优选地,SBR弹性体嵌段具有在10%至60%范围内的苯乙烯含量。还优选地,SBR弹性体嵌段具有在4摩尔%至75摩尔%范围内的丁二烯部分的1,2-键含量和在20摩尔%至96摩尔%范围内的1,4-键含量。

[0014] 优选地,本发明涉及如上限定的层压件,其中所述第一层的SBR弹性体嵌段为氢化的使得丁二烯部分中的25摩尔%至100摩尔%,优选50摩尔%至100摩尔%,优选80摩尔%至100摩尔%比例的双键氢化。

[0015] 还优选地,本发明涉及如上限定的层压件,其中所述第二层的SBR弹性体嵌段为氢化的使得丁二烯部分中的0摩尔%至80摩尔%,优选20摩尔%至70摩尔%,优选30摩尔%至60摩尔%比例的双键氢化。

[0016] 还优选地,本发明涉及如上限定的层压件,其中所述嵌段共聚物的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。优选地,所述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。

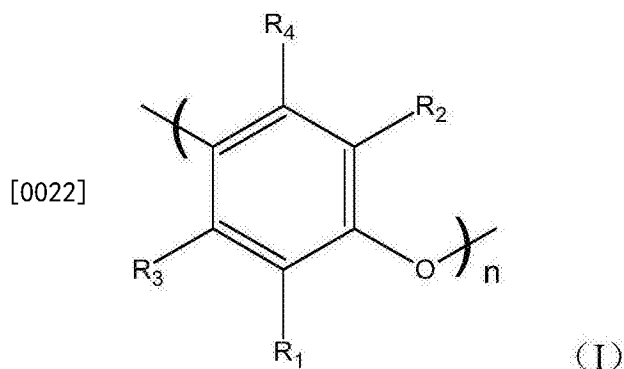
[0017] 优选地,本发明涉及如上限定的层压件,其中所述嵌段共聚物的热塑性嵌段选自聚苯乙烯,优选选自获自如下苯乙烯单体的聚苯乙烯,所述苯乙烯单体选自未取代的苯乙烯、甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、氟苯乙烯、对羟基苯乙烯及其混合物。优选地,所述嵌段共聚物的热塑性嵌段选自获自如下苯乙烯单体的聚苯乙烯,所述苯乙烯单体选自未取代的苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α ,2-二甲基苯乙烯、 α ,4-二甲基苯乙烯、二苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、邻氯苯乙烯、间氯苯乙烯、对氯苯乙烯、2,4-二氯苯乙烯、2,6-二氯苯乙烯、2,4,6-三氯苯乙烯、邻溴苯乙烯、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、对羟基苯乙烯及其混合物。更优选地,所述嵌段共聚物的热塑性嵌段获自未取代的聚苯乙烯。

[0018] 优选地,本发明涉及如上限定的层压件,其中所述第一层的组合物中的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的嵌段共聚物热塑性弹性体(TPE)的含量在70至100phr,优选80至100phr的范围内。

[0019] 优选地,本发明涉及如上限定的层压件,其中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的嵌段共聚物热塑性弹性体为第一层的唯一的弹性体。

[0020] 优选地,本发明涉及如上限定的层压件,其中所述第一层不包含交联体系。

[0021] 优选地,本发明涉及如上限定的层压件,其中所述第一层额外包含热塑性树脂,所述热塑性树脂包含任选取代的聚苯醚单元。优选地,基于任选取代的聚苯醚单元的热塑性树脂具有根据1999年的标准ASTM D3418通过DSC测得的在0至215℃范围内的玻璃化转变温度(T_g)。还优选地,基于任选取代的聚苯醚单元的热塑性树脂为主要包含通式(I)的聚亚苯基单元的化合物:



[0023] 其中：

[0024] $-R_1$ 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地表示选自如下的相同或不同的基团：氢、羟基、烷氧基、卤素、氨基、烷基氨基或二烷基氨基或包含至少2个碳原子、任选被杂原子中断并且任选取代的烃基；一方面 R_1 和 R_3 并且另一方面 R_2 和 R_4 有可能连同其附接的碳原子形成一个或多个稠合至式(I)的化合物的苯环的环，

[0025] $-n$ 为在3至300范围内的整数。

[0026] 还优选地，本发明涉及如上限定的层压件，其中 R_1 和 R_2 表示烷基特别是甲基，并且 R_3 和 R_4 表示氢原子。

[0027] 优选地，本发明涉及如上限定的层压件，其中所述基于任选取代的聚苯醚单元的热塑性树脂的含量在1至90phr，优选2至80phr，更优选3至60phr，还更优选5至60phr的范围内。

[0028] 优选地，本发明涉及如上限定的层压件，其中所述第二层的组合物中的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的嵌段共聚物热塑性弹性体(TPE)的含量在5至49phr，更优选10至49phr的范围内。

[0029] 还优选地，本发明涉及如上限定的层压件，其中所述第二层的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，所述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。更优选地，所述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。

[0030] 优选地，本发明涉及如上限定的层压件，其中所述第二层包含增强填料；优选地，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。

[0031] 本发明还涉及包括如上限定的层压件的轮胎。

[0032] 此外，本发明还涉及如上限定的层压件在充气制品中的用途。

[0033] 本发明还特别涉及如上限定的层压件，所述层压件用于旨在装配非机动车辆例如自行车或如下类型的机动车辆的轮胎：客运车辆、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)或越野车辆)的工业车辆，如农业车辆或土木工程车辆，或其它运输或搬运车辆。

[0034] 本发明及其优点容易根据如下的说明和示例性具体实施方案加以理解。

具体实施方式

[0035] 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。

[0036] 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(混合在一起的热塑性和二烯弹性体)。在本发明的含义内,热塑性弹性体(TPE)包括在弹性体内。

[0037] 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)。

[0038] 对于本发明的要求需要指出的是,在本专利申请中,“热塑性弹性体层”或“TPE层”表示包含以重量计比二烯弹性体更大量的热塑性弹性体的弹性体层,“二烯层”表示包含以重量计比热塑性弹性体更大量的二烯弹性体的弹性体层。

[0039] 根据本发明的层压件显示出两个层之间的出色粘合,对于本发明清楚性的要求,所述两个层称为第一和第二层(或热塑性弹性体层和二烯层)。因此,根据本发明,借助于二烯层中的一定量的具有SBR和PS嵌段的TPE的存在,通过其与热塑性弹性体层中的具有SBR和PS嵌段的TPE的相容性,如上限定的热塑性弹性体层可以与如上限定的二烯层粘合。

[0040] 下文首先通过描述本发明的层压件的两个层的可能的共同成分,然后通过描述本发明的层压件的每个层的特殊元素,最后通过描述根据本发明的层压件的两个层之间的粘合来解释本发明的细节。

[0041] I-多层层压件的层的可能的共同成分

[0042] 根据本发明的多层层压件的基本特征在于设置有被称为“热塑性弹性体层”和“二烯层”的至少两个具有不同配方的弹性体层,所述多层层压件的所述层包含至少一种如下限定的具有SBR和PS嵌段的热塑性弹性体TPE。除了TPE之外,至少二烯层还包含如下限定的二烯弹性体。

[0043] 除了弹性体之外,本发明的多层层压件的层可以包含与上文讨论的弹性体一起的优选存在或不存在的其它不重要组分(其中可以特别提及下文列出的那些)。

[0044] I-1.具有SBR和PS嵌段的特定热塑性弹性体(TPE)

[0045] 通常地,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。

[0046] 对于本发明的要求,所述特定热塑性弹性体为嵌段共聚物,所述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(SBR)的弹性体嵌段和至少一个苯乙烯共聚物类型(PS)的热塑性嵌段。在下文中,当提及SBR嵌段时,其因此为主要(亦即大于50重量%,优选大于80重量%,非常优选直至100重量%)由丁二烯/苯乙烯无规共聚物组成的弹性体嵌段,该共聚物可能氢化或未氢化,并且当提及苯乙烯嵌段时,其为主要(亦即大于50重量%,优选大于80重量%,非常优选直至100重量%)由苯乙烯聚合物(例如聚苯乙烯)组成的嵌段。

[0047] 1.1.1.具有SBR和PS嵌段的TPE的结构

[0048] 具有SBR和PS嵌段的TPE的数均分子量(用 M_n 表示)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,过高的分子量 M_n 可能不利地影响加工。因此,对于轮胎层压件,特别是用于包括轮胎胎面的轮胎的层压件,发现50 000至300 000g/mol,更优选60 000至150000g/mol的值是特别合适的。

[0049] 通过尺寸排阻色谱法 (SEC) 以已知的方式确定具有SBR和PS嵌段的TPE弹性体的数均分子量 (M_n)。例如,在热塑性苯乙烯弹性体的情况下,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0.45 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,流量为0.7ml/min,体系的温度为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)。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。

[0050] 具有SBR和PS嵌段的TPE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) 优选小于3,更优选小于2,甚至更优选小于1.5。

[0051] 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 (T_g , 根据ASTM D3418测量), 最低温度对应于具有SBR和PS嵌段的TPE的SBR弹性体部分而最高温度对应于具有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 $^{\circ}$ C) 的 T_g 限定,而刚性PS嵌段具有大于80 $^{\circ}$ C的 T_g 。

[0052] 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,其为对应于SBR弹性体嵌段的 T_g 。具有SBR和PS嵌段的TPE优选具有优选小于或等于25 $^{\circ}$ C,更优选小于或等于10 $^{\circ}$ C的玻璃化转变温度 (“ T_g ”)。大于这些最小值的 T_g 值可能在极低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 T_g 还更优选小于或等于-10 $^{\circ}$ C。还优选地,具有SBR和PS嵌段的TPE的 T_g 大于-100 $^{\circ}$ C。

[0053] 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的高分子量。这些具有SBR和PS嵌段的TPE可以例如为包含一个热塑性嵌段和一个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)。

[0054] 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分子量,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并且为弹性体嵌段/热塑性嵌段序列。

[0055] 根据第一个变体形式,具有SBR和PS嵌段的TPE为线性形式。例如,具有SBR和PS嵌段的TPE为二嵌段共聚物: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,亦即一个中间弹性体嵌段和在弹性体嵌段两端每一处的两个端部热塑性嵌段。同样地,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嵌段的线性序列。

[0056] 根据本发明的另一个变体形式,对于本发明的要求而使用的具有SBR和PS嵌段的

TPE为包含至少三个分支的星形支化的形式。例如,具有SBR和PS嵌段的TPE则可以由包含至少三个分支的星形支化的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。

[0057] 根据本发明的另一个变体形式,具有SBR和PS嵌段的TPE以支化或树形形式提供。具有SBR和PS嵌段的TPE则可以由支化或树形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。

[0058] 1.1.2.弹性体嵌段的特性

[0059] 对于本发明的目的,具有SBR和PS嵌段的TPE的弹性体嵌段可以全部为本领域技术人员已知的丁二烯/苯乙烯无规共聚物类型(SBR)的弹性体。

[0060] 具有SBR和PS嵌段的TPE中的SBR弹性体嵌段的份数在30%至95%,优选40%至92%,更优选50%至90%的范围内。

[0061] 这些SBR嵌段优选具有根据1999年的标准ASTM D3418通过DSC测得的小于25℃,优选小于10℃,更优选小于0℃,非常优选小于-10℃的 T_g (玻璃化转变温度)。还优选地,SBR嵌段的 T_g 大于-100℃。 T_g 在20℃和-70℃之间,更特别在0℃和-50℃之间的SBR嵌段是特别合适的。

[0062] 以公知的方式,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,当丁二烯部分未氢化时,1,4-键含量由反式1,4-键含量和顺式1,4-键含量组成。

[0063] 优选地,特别使用苯乙烯含量例如在10重量%至60重量%范围内,优选在20重量%至50重量%范围内并且丁二烯部分的1,2-键含量在4%至75%(摩尔%)范围内并且1,4-键含量在20%至96%(摩尔%)范围内的SBR嵌段。

[0064] 取决于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0摩尔%的含量。

[0065] 优选地,在本发明的层压件的第一层中使用的具有SBR和PS嵌段的TPE中,SBR弹性体嵌段为氢化的使得丁二烯部分中的25摩尔%至100摩尔%比例的双键被氢化。更优选地,丁二烯部分中的50摩尔%至100摩尔%,非常优选80摩尔%至100摩尔%比例的双键被氢化。

[0066] 优选地,在本发明的层压件的第二层中使用的具有SBR和PS嵌段的TPE中,SBR弹性体嵌段为氢化的使得丁二烯部分中的0摩尔%至80摩尔%比例的双键被氢化。更优选地,丁二烯部分中的20摩尔%至70摩尔%,非常优选30摩尔%至60摩尔%比例的双键被氢化。

[0067] 在本发明的意义内,SBR的苯乙烯部分可以由选自苯乙烯单体,特别是选自未取代苯乙烯、取代苯乙烯及其混合物的单体组成。在取代的苯乙烯中,优选选择选自如下的那些: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。

[0068] 根据本发明的优选的实施方案,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与作为轮胎胎面的用途相匹配的足够的机械强度。

[0069] 弹性体嵌段也可以由数种如上限定的弹性体嵌段组成。

[0070] 1.1.3.热塑性嵌段的特性

[0071] 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。其使得有可能特别选择工业加工(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。

[0072] 对于本发明的要求,具有SBR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)并且由经聚合苯乙烯(PS)单体组成。优选地,该热塑性嵌段具有在80°C至250°C范围内的 T_g (或M.p.,如果合适的话)。优选地,该热塑性嵌段的 T_g (或M.p.,如果合适的话)为优选80°C至200°C,更优选80°C至180°C。

[0073] 具有SBR和PS嵌段的TPE中的热塑性PS嵌段的份数在5%至70%,优选8%至60%,更优选10%至50%的范围内。

[0074] 具有SBR嵌段的TPE的热塑性嵌段为聚苯乙烯嵌段。优选的聚苯乙烯获自苯乙烯单体,所述苯乙烯单体选自未取代苯乙烯、取代苯乙烯及其混合物。在取代的苯乙烯中,优选选择选自如下的那些: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。

[0075] 非常优选地,具有SBR嵌段的TPE的热塑性嵌段为获自未取代聚苯乙烯的嵌段。

[0076] 根据本发明的一个变体形式,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 T_g (或M.p.,如果合适的话)的热塑性嵌段。

[0077] 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。

[0078] 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150 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与作为轮胎胎面的用途相匹配的足够的机械强度。

[0079] 热塑性嵌段也可以由数种如上限定的热塑性嵌段组成。

[0080] 1.1.4.具有SBR和PS嵌段的TPE的示例

[0081] 作为可市售获得的具有SBR和PS嵌段的TPE弹性体的示例,可以提及通过Asahi Kasei以名称SOE S1611、SOE L605或SOE L606销售的SOE型弹性体。

[0082] 1.1.5.每个层中的具有SBR和PS嵌段的TPE的量

[0083] 下文在每个层的具体说明中解释轮胎层压件的每个层中的具有SBR和PS嵌段的TPE的量。

[0084] I-2二烯弹性体

[0085] 上文描述的热塑性弹性体本身足以用于根据本发明的多层层压件的热塑性弹性体层；然而，该热塑性弹性体层中可以使用二烯弹性体，并且在二烯层方面，多层层压件包含比热塑性弹性体更多的二烯弹性体。

[0086] 因此，根据本发明的多层层压件包含至少一种（亦即一种或多种）二烯弹性体，所述二烯弹性体可以单独使用或与至少一种（亦即一种或多种）其它二烯弹性体（或橡胶）混混使用。

[0087] 下文通过本发明的层压件的每个层的具体特征解释本发明的层压件的每个层中的任选或非任选的二烯弹性体的含量。

[0088] “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。

[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%）。

[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；

[0094] (b)-通过一种或多种共轭二烯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；

[0095] (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；

[0096] (d)-异丁烯和异戊二烯的共聚物（二烯丁基橡胶）及该类共聚物的卤化形式，特别是氯化或溴化形式。

[0097] 本发明中可以使用任何类型的二烯弹性体。当组合物包含硫化体系时，在根据本发明的多层层压件的制造中，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] 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。

[0099] 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。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键的官能团或胺化官能团,例如二苯甲酮;为了偶联至增强无机填料(例如二氧化硅),可以提及例如硅烷醇官能团或具有硅醇端基的聚硅氧烷官能团(例如描述于FR 2 740 778或US 6 013 718中)、烷氧基硅烷基团(例如描述于FR 2 765 882或US 5 977 238中)、羧基(例如描述于WO 01/92402或US 6 815 473、WO 2004/096865或US 2006/0089445中)或聚醚基团(例如描述于EP 1 127 909或US 6 503 973中)。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)。

[0100] I-3. 纳米(或增强)和微米(或非增强)填料

[0101] 上文描述的弹性体本身足以用于根据本发明的多层层压件;然而在本发明的层压件的组合物中,特别是二烯层或第二层中可以使用增强填料。

[0102] 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,特别是在第二层中,使用二氧化硅作为主要的增强填料。

[0103] 当使用增强无机填料时,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(或粘合剂),特别是双官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0104] 以相同的方式,本发明的多层层压件的层的组合物可以包含一种或多种被称为“非增强”或惰性填料的微米填料,例如本领域技术人员已知的板状填料。

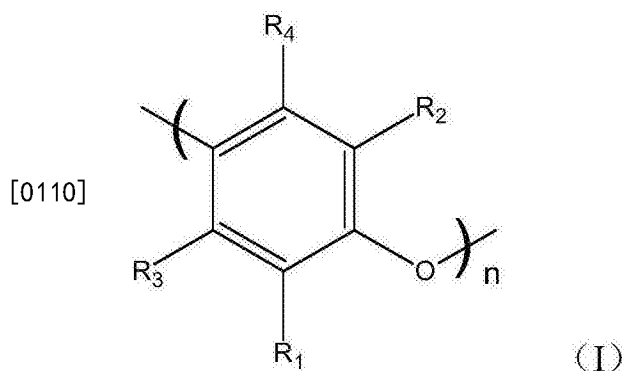
[0105] 1.4.PPE树脂

[0106] 上文描述的弹性体本身足以用于根据本发明的多层层压件;然而在本发明的层压件的组合物中,特别是热塑性弹性体层中可以使用PPE树脂。

[0107] 因此,优选地并且特别在第一层中,根据本发明的层压件还可以包含基于任选取代的聚苯醚单元的热塑性树脂(缩写为“PPE树脂”)。这种化合物例如描述于VCH出版的百科全书“Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry”,第A 21卷,第605-614页,第5版,1992年。

[0108] 可用于本发明的要求的PPE树脂优选具有根据1999年的标准ASTM D3418通过DSC测得的在0至215℃,优选5至200℃,更优选5至185℃范围内的玻璃化转变温度(T_g)。低于0℃,PPE树脂不允许包含PPE树脂的组合物中的T_g的充分转移,高于215℃可能出现特别是在获得均匀混合物方面的制备问题。

[0109] 优选地,PPE树脂为主要包含通式(I)的聚亚苯基单元的化合物:



[0111] 其中：

[0112] $-R_1$ 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地表示选自如下的相同或不同的基团：氢；羟基、烷氧基、卤素、氨基、烷基氨基或二烷基氨基；包含至少2个碳原子、任选被杂原子中断并且任选取代的烃基；一方面 R_1 和 R_3 并且另一方面 R_2 和 R_4 有可能连同其附接的碳原子形成一个或多个稠合至式(I)的化合物的苯环的环，

[0113] $-n$ 为在3至300范围内的整数。

[0114] 优选地， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地表示选自如下的相同或不同的基团：

[0115] $-H$ ，

[0116] $-OH$ 、烷氧基、卤素、氨基、烷基氨基或二烷基氨基，

[0117] $-$ 线性、支化或环状烷基，所述烷基包含1至25（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，

[0118] $-$ 芳基，所述芳基包含6至18（优选6至12）个碳原子，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。

[0119] 更优选地， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地表示选自如下的相同或不同的基团：

[0120] $-H$ ，

[0121] $-OH$ 、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，

[0122] $-$ 线性、支化或环状烷基，所述烷基包含1至12（优选2至6）个碳原子，任选被杂原子中断，并且任选被羟基、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取代，

[0123] $-$ 芳基，所述芳基包含6至18（优选6至12）个碳原子，任选被羟基、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、包含1至12个碳原子的烷基或卤素基团取代。

[0124] 甚至更优选地， R_1 和 R_2 表示烷基特别是甲基，并且 R_3 和 R_4 表示氢原子。在该情况下，PPE树脂为聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)。

[0125] 还优选地， n 为在3至50，更优选5至30，优选6至20范围内的整数。

[0126] 优选地，PPE树脂为包含大于80重量%，还更优选大于95重量%通式(I)的聚亚苯基单元的化合物。

[0127] 例如可以提及聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)，特别是得自Sabic的Noryl SA 120或得自Asahi Kasei的Xyron S202A。

[0128] 以已知的方式,PPE树脂例如优选具有最通常为15 000至30 000g/mol的可变的数均分子量(M_n);在正如这些的高分子量的情况下, M_n 以本领域技术人员已知的方式通过SEC(也被称为GPC,例如参考US 4 588 806,第8栏)测得。对于本发明的要求,本发明的组合物也可以优选使用的PPE树脂的分子量 M_n 小于通常遇到的分子量,特别是小于6000g/mol,优选小于3500g/mol,特别地 M_n 在700至2500g/mol的范围内。分子量低于6000g/mol的PPE的数均分子量(M_n)通过NMR测得,因为常规SEC测量不够精确。该NMR测量以本领域技术人员已知的方式通过分析链端官能团或者通过分析聚合引发剂而进行,例如在Subhash C.Shit和Sukumar Maiti在“European Polymer Journal”中的“Application of NMR spectroscopy in molecular weight determination of polymers”中所解释的(第22卷,第12期,第1001至1008页(1986))。

[0129] 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)优选小于或等于5,更优选小于或等于3,还更优选小于或等于2。

[0130] 层压件特别是第一层中的PPE树脂的含量优选在1至90phr,更优选2至80phr,还更优选3至60phr,非常特别地5至60phr的范围内。

[0131] I-5.各种添加剂

[0132] 本发明的多层层压件还可以包含本领域技术人员已知的通常存在于轮胎弹性体层中的各种添加剂。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,亦即能够促进轮胎的结构的部分的粘合的促进剂。优选地,多层层压件的热塑性弹性体层不同时包含所有这些添加剂,并且优选在一些情况下,多层层压件的热塑性弹性体层不包含任何这些试剂。

[0133] 同样地和任选地,本发明的多层层压件的层的组合物可以包含本领域技术人员已知的交联体系。优选地,多层层压件的热塑性弹性体层的组合物不包含交联体系。

[0134] 还任选地,本发明的多层层压件的层的组合物可以包含增塑剂,例如增量油(或增塑油)或增塑树脂,其作用在于通过降低模量和增加增粘能力从而促进多层层压件的加工,特别是多层层压件在轮胎中的合并。

[0135] 除了上文描述的弹性体之外,多层层压件的组合物还可以始终以相对于嵌段弹性体的次要重量份数包含一种或多种(非弹性体)热塑性聚合物,例如基于聚醚的那些。

[0136] II-多层层压件

[0137] 如上所述,本发明的多层层压件因此具有的基本特征在于包括至少两个相邻的弹性体层:

[0138] o第一层,所述第一层由基于至少一种热塑性弹性体(TPE)的组合物组成,所述热塑性弹性体为嵌段共聚物,所述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,所述热塑性弹性体的含量在大于50至100phr(重量份/100重量份弹性体)的范围内;

[0139] o第二层,所述第二层由基于至少一种二烯弹性体和至少一种热塑性弹性体(TPE)的组合物组成,所述二烯弹性体的含量在大于50至95phr的范围内,所述热塑性弹性体为嵌段共聚物,所述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,所述热塑性弹性体的含量在5至小于50phr的范围内。

[0140] II-1. 第一层或热塑性弹性体层

[0141] 作为第一热塑性弹性体层,使用包含多于50phr的如上限定的具有SBR和PS嵌段的TPE弹性体的弹性体组合物,所述TPE弹性体具有上文描述的热塑性嵌段和弹性体嵌段的结构和化学性质的所有优选特征。

[0142] 上文描述的热塑性弹性体层可以任选包含少量(至多50phr)的除了TPE之外的其它弹性体、二烯弹性体。所述二烯弹性体如上限定并且热塑性弹性体层的组合物还可以任选和优选包含其它组分,例如上文列出并且任选与本发明的层压件的第二层共有的那些。其中特别是PPE树脂。

[0143] 优选地,第一层中的具有SBR和PS嵌段的TPE的含量在70至100phr的范围内,特别是在80至100phr的范围内。

[0144] 然而,根据特别优选的实施方案,具有SBR和PS嵌段的TPE为热塑性弹性体层中存在的唯一弹性体;因此在所述情况下含量等于100phr。

[0145] 任选和优选地,第一层还可以任选和优选地包含其它组分,例如上文列出并且任选与本发明的层压件的第二层共有的那些。其中特别是PPE树脂。

[0146] II-2. 第二层或二烯层

[0147] 作为与第一层组合的第二层,使用弹性体组合物,所述弹性体组合物的基本特征在于包含5至小于50phr的量的具有SBR和PS嵌段的TPE代替一部分二烯弹性体。因此,该第二层中的二烯弹性体的含量在50和95phr之间。低于具有SBR和PS嵌段的TPE的最小含量,粘合效果不足,而高于推荐的最大值,二烯层的性质由于具有SBR和PS嵌段的TPE的过多存在而受到较大程度的不利影响。

[0148] 根据本发明的另一个优选的实施方案,具有SBR和PS嵌段的TPE的含量(如果存在多种TPE时,即总含量)在5至49phr,更优选10至49phr的范围内。因此,二烯弹性体的含量(如果存在多种二烯弹性体时,即总含量)优选在51至95phr,更优选51至90phr的范围内。

[0149] 任选和优选地,第二层还可以任选和优选地包含其它组分,例如上文列出并且任选与本发明的层压件的第一层共有的那些。其中特别是增强填料。

[0150] III-层压件的两个层的粘合

[0151] 观察到相比于本发明的层压件的第一层的类型的层与常规二烯层(即不含热塑性弹性体)的粘合,本发明的层压件中的第一层与第二层的粘合得到明显改进。

[0152] 该粘合通过本发明的层压件的层中存在的具有SBR和PS嵌段的TPE的相容性表示。

[0153] IV-层压件在轮胎中的用途

[0154] 本发明的层压件可以用于任何类型的轮胎。其特别适合用于轮胎、由橡胶制成的轮胎成品或轮胎半成品,非常特别适合用于机动车辆(例如两轮、客运类型或工业类型的车辆)或非机动车辆(例如自行车)的轮胎。

[0155] 可以通过在固化之前或甚至在固化之后组合层压件的层从而制备本发明的层压件。更特别地,由于热塑性弹性体层不需要固化,其可以在二烯层的固化之前或之后与本发明的层压件的二烯层组合,所述二烯层本身需要在用于轮胎中之前固化。

[0156] 本发明的多层层压件可以有利地用于所有类型的车辆的充气轮胎,特别是能够以极高速行驶的客运车辆的轮胎或工业车辆(例如重型车辆)的轮胎。

[0157] V. 层压件的制备

[0158] 根据本领域技术人员已知的方法,通过分别制备层压件的两个层然后在二烯层的固化之前或之后组合热塑性弹性体层与二烯层从而制备本发明的多层层压件。热塑性弹性体层可以在热和任选压力的作用下与二烯层组合。

[0159] V-1.热塑性弹性体层的制备

[0160] 本发明的多层层压件的热塑性弹性体层由常规方式制得,例如通过在双螺杆挤出机中引入各种组分,从而熔融基质并且合并所有成分,然后使用平模,所述平模能够制备热塑性弹性体层。更通常地,可以通过本领域技术人员已知的任何如下方法进行具有SBR和PS嵌段的TPE的成型:挤出、压延、挤出吹塑、注射模塑或铸制薄膜。

[0161] V-2.二烯层的制备

[0162] 本发明的多层层压件的二烯层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:在直至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),在所述精制阶段的过程中引入交联体系或硫化体系。

[0163] 根据本发明的优选实施方案,在所述第一“非制备”阶段过程中,通过捏合将除了硫化体系之外的本发明的组合物的所有基本组分(例如具有SBR或PS嵌段的TPE弹性体,或任选填料)密切引入二烯弹性体中,亦即在一个或多个步骤中将至少这些各种基本组分引入混合器中并且热机械捏合,直至达到在130℃和200℃之间,优选在145℃和185℃之间的最大温度。

[0164] 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,任选的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。在该非制备阶段中,捏合的总持续时间优选在1和15min之间。在将在第一非制备阶段过程中获得的混合物冷却之后,然后在低温下将硫化体系通常掺入外部混合器(如开炼机)中;然后混合所有物质(制备阶段)数分钟,例如在2和15min之间。

[0165] 因此将获得的最终组合物然后例如以本发明中称为二烯层的层的形式进行压延。

[0166] V-3.层压件的制备

[0167] 通过在二烯层的固化之前或之后组合热塑性弹性体层和二烯层从而制备本发明的多层层压件。在固化之前,包括在二烯层上铺设热塑性弹性体层从而形成本发明的层压件,然后进行层压件或设置有所述层压件的轮胎的固化。在固化之后,将热塑性弹性体层放置在预固化的二烯层上。为了能够建立粘合,界面处的温度需要大于TPE的加工温度,所述加工温度本身大于玻璃化转变温度(T_g)并且在半结晶热塑性嵌段的情况下大于所述TPE的熔点(M.p.),任选地组合施加压力。

[0168] VI-实施例

[0169] VI-1.实施例的制备

[0170] 如上所述制备本发明的多层层压件的实施例。

[0171] VI-2.使用的测试的说明

[0172] 关于TPE层与二烯层的粘合,根据“剥离”测试对本发明的轮胎的多层层压件的实施例进行测试。

[0173] 通过使层压件的如下层接触从而制备剥离测试样本：通过织物增强的二烯层（从而限制所述层在张力下的变形）/TPE层/通过织物增强的二烯层。在该对称堆叠中，在TPE层和一个相邻的二烯层之间插入初裂纹。

[0174] 层压件测试样本一旦组装之后就在160℃下加压27分钟。使用切割器切割宽度为30mm的条带。然后将初裂纹的两侧放入商标名为Insron®的拉伸测试设备的钳口中。在100℃的温度下以100mm/min的牵拉速度进行测试。记录拉伸应力并且通过测试样本的宽度进行标准化。获得每单位宽度的强度（单位为N/mm）随拉伸测试设备的可移动十字头位移（在0和200mm之间）变化的曲线。选择的粘合值对应于测试样本中故障的开始并且因此对应于该曲线的最大值。实施例的性能相比于不具有TPE层的对照（基数100）标准化。粘合值辅以故障模式或故障类型：粘合模式表示粘合界面为故障点，而内聚模式表明材料（二烯或TPE层）的内聚低于界面的粘合强度，并且一个层内具有一个故障点。

[0175] VI-3. 层压件实施例

[0176] VI-3-1. 实施例1

[0177] 首先制备多层层压件热塑性组合物和各种二烯层，在固化和上述测试之前组装；组合物列于下表1A和1B。

[0178] 表1A

[0179]	热塑性组合物	A1
[0180]	TPE: SOE L606 – Asahi Kasei- (phr)	100
	PPE 树脂: - Xyron S202A – Sabic (phr)	18

[0181] 表1B

[0182]

二烯组合物	B1	B2	B3
SBR (1)	100	60	51
SOE (2)	0	40	49
炭黑 (3)	5	5	5
二氧化硅 (4)	26	26	26
偶联剂 (5)	2	2	2
抗氧化剂 (6)	2	2	2
DPG (7)	0.5	0.5	0.5
硬脂酸 (8)	2	2	2
ZnO (9)	3	3	3
硫	2	2	2
促进剂 (10)	1	1	1

[0183] (1) 溶液SBR，苯乙烯和丁二烯的共聚物，具有26.5%的苯乙烯单元和24%的丁二烯部分的1,2-单元 (T_g 为-48℃)

[0184] (2) SOE, SOE S 1611, 由Asahi Kasei销售

[0185] (3) ASTM级N234, 由Cabot出售

[0186] (4) 二氧化硅,来自Rhodia的Zeosil 1165MP

[0187] (5) TESTP偶联剂,来自Degussa的Si69

[0188] (6) N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺,来自Flexsys的6-PPD

[0189] (7) DPG:二苯胍,来自Flexsys的Perkacit DPG

[0190] (8) 硬脂酸,来自Uniqema的Pristerene

[0191] (9) 来自Umicore的工业级氧化锌

[0192] (10) N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺,来自Flexsys的Santocure CBS

[0193] 表2中列出的结果证实了相比于热塑性弹性体层与常规二烯层(即其组合物中完全不包含任何TPE)组合的情况,根据本发明的层压件的出色的粘合结果。

[0194] 还注意到实施例A1/B2和A1/B3的对比证实了从“二烯”层中的具有SBR和PS嵌段的TPE的40phr的含量以上,该层与具有SBR和PS嵌段的TPE的热塑性层的粘合保持相同,直至具有SBR和PS嵌段的TPE的本发明无需超过的49phr的含量。相反,二烯层中的具有SBR和PS嵌段的TPE的大于50phr的含量使得该层的热塑性弹性体特征强于二烯特征,并且可以降低二烯层与其它相邻二烯层的粘合。

[0195] 表2

[0196]

多层层压件	A1/B1 对照	A1/B2	A1/B3
粘合性能 (%)	100	260	280
故障类型	粘合	内聚	内聚