



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102770284 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 07

(21) 申请号 201080051984. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 11. 15

B60C 1/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08L 9/06 (2006. 01)

0958098 2009. 11. 17 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 05. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/067468 2010. 11. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02011/061145 FR 2011. 05. 26

(71) 申请人 米其林集团总公司

地址 法国克莱蒙－费朗

申请人 米其林研究和技术股份有限公司

(72) 发明人 B·洛佩斯 G·洛皮托

(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

权利要求书 1 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

胎面包含氢化热塑性弹性体的轮胎

(57) 摘要

本发明涉及轮胎,所述轮胎的胎面包含橡胶组合物,所述橡胶组合物包含至少一种二烯弹性体(如 SBR 和 / 或 BR)、增强填料(如二氧化硅和 / 或碳黑)和 10phr 以上(优选 15phr 以上)的氢化苯乙烯热塑性弹性体。在未加工状态具有降低的粘度的所述组合物能够使待获得的轮胎胎面具有降低的滚动阻力,同时仍保持良好的潮湿抓地力。

1. 轮胎,所述轮胎的胎面包含橡胶组合物,所述橡胶组合物包含至少一种二烯弹性体、一种增强填料以及 10phr 以上的氢化苯乙烯热塑性(“TPS”)弹性体。
2. 根据权利要求 1 所述的轮胎,其中所述二烯弹性体选自聚丁二烯(BR)、合成聚异戊二烯(IR)、天然橡胶(NR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的轮胎,其中氢化 TPS 弹性体的含量为 15phr 以上。
4. 根据权利要求 3 所述的轮胎,其中氢化 TPS 弹性体的含量为 16 至 50phr 之间。
5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的轮胎,其中所述氢化 TPS 弹性体源自包含苯乙烯嵌段和二烯嵌段的不饱和 TPS 共聚物。
6. 根据权利要求 5 所述的轮胎,其中所述二烯嵌段为异戊二烯或丁二烯嵌段。
7. 根据权利要求 6 所述的轮胎,其中所述不饱和 TPS 共聚物选自苯乙烯/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)和苯乙烯/丁二烯/异戊二烯/苯乙烯(SBIS)嵌段共聚物以及这些共聚物的混合物。
8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的轮胎,其中所述橡胶组合物额外地包含增塑剂。
9. 根据权利要求 8 所述的轮胎,其中增塑剂的含量为 5 至 50phr 之间。
10. 根据权利要求 8 或 9 所述的轮胎,其中所述增塑剂为热塑性烃类树脂,所述热塑性烃类树脂的玻璃化转变温度(T_g)为 0°C 以上。
11. 根据权利要求 10 所述的轮胎,其中所述热塑性烃类树脂选自环戊二烯(缩写成 CPD)或二环戊二烯(缩写成 DCPD)的均聚物或共聚物树脂、萘烯的均聚物或共聚物树脂、萘烯/酚的均聚物或共聚物树脂、 C_5 馏分的均聚物或共聚物树脂、 C_9 馏分的均聚物或共聚物树脂、 α -甲基苯乙烯的均聚物或共聚物树脂,以及这些树脂的混合物。
12. 根据权利要求 8 或 9 所述的轮胎,其中所述增塑剂在 20°C 下为液体,并且具有 -20°C 以下的玻璃化转变温度(T_g)。
13. 根据权利要求 12 所述的轮胎,其中所述液体增塑剂选自环烷油、石蜡油、MES 油、TDAE 油、酯增塑剂、醚增塑剂、磷酸酯增塑剂、硫酸酯增塑剂以及这些化合物的混合物。
14. 根据权利要求 8 或 9 所述的轮胎,其中所述橡胶组合物包含根据权利要求 10 或 11 所述的烃类树脂和根据权利要求 12 或 13 所述的液体增塑剂。
15. 根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的轮胎,其中所述增强填料包括碳黑、二氧化硅或碳黑与二氧化硅的混合物。

胎面包含氢化热塑性弹性体的轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及轮胎胎面,还涉及可用于制造该轮胎胎面的基于二烯弹性体和热塑性弹性体的橡胶组合物。

背景技术

[0002] 以公知方式,轮胎必须面对大量的通常相互矛盾的技术要求,包括高耐磨性、低滚动阻力和高的潮湿抓地力。

[0003] 近年来,对于特别地用于载客车辆的节能绿色轮胎而言,凭借特别地使用新型弱滞后性橡胶组合物,能够使这种性质上的折中(特别是从滚动阻力和抓地力的角度来看)得以改进,所述新型弱滞后性橡胶组合物具有用特定的无机填料(称作增强填料)、特别是用高度可分散的二氧化硅(称作“HDS”(高度可分散的二氧化硅))而显著增强的特性,从增强能力的角度看,所述高度可分散的二氧化硅能够与常规的轮胎级炭黑相竞争。

[0004] 然而,降低轮胎胎面的滚动阻力而不损害其他性质(特别是潮湿抓地力的那些性质)仍然是轮胎设计者的持续关注点。

发明内容

[0005] 本申请法人已经在其研究中发现了一种基于二烯弹性体、特定的 TPS 弹性体和增强填料的橡胶组合物,所述橡胶组合物使得有可能获得表现出降低的滚动阻力、同时保持良好的湿抓地力水平的轮胎胎面。

[0006] 因此,本发明涉及一种轮胎,所述轮胎的胎面包含橡胶组合物,所述橡胶组合物包含至少一种二烯弹性体、一种增强填料以及 10phr (法文为 pce) 以上的氢化苯乙烯热塑性弹性体。

[0007] 本发明的轮胎特别地用于装备机动载客车辆、SUV (运动多功能车辆) 车辆、两轮车辆(特别是摩托车)、飞机以及工业车辆,所述工业车辆选自货车、载重车辆(换言之,地下车辆、公共汽车、重型道路运输车辆(卡车、拖拉机、拖车)或非道路车辆,如农用车辆或推土设备)或者其他运输或装卸车辆。

具体实施方式

[0008] 根据以下的描述和实施例,将容易理解本发明及其优点。

[0009] I. 所用的测量和试验

[0010] 在固化前和固化后,对用于根据本发明的轮胎的橡胶组合物进行如下所述的表征。

[0011] I-1. 门尼可塑性:

[0012] 使用如法国标准 NF T 43-005 (1991) 中所述的振荡稠度计。根据以下原则进行门尼可塑性的测量:将未加工状态下(即固化前)的组合物在加热至 100° C 的圆柱形腔室中模塑。预热 1 分钟后,使转子在该试样中以 2 转 / 分钟旋转,并在旋转 4 分钟后测量用于

维持此运动的工作扭矩。门尼可塑性(ML 1+4)以门尼单位(MU,其中 1MU=0.83 牛顿·米)来表示。

[0013] I-2. 拉伸测试

[0014] 这些拉伸试验使得有可能确定断裂时的弹性应力和性质。除非另有说明,根据 1988 年 9 月的法国标准 NF T 46-002 来进行这些试验。名义正割模量(或表观应力,以兆帕计)在第二次伸长过程(即经过伸长至该测量本身所计划的拉伸程度的适应周期)中在伸长 10%时(记作 MA10)和伸长 100%时(记作 MA100)测量。根据法国标准 NF T40-101 (1979 年 12 月),所有这些拉伸测量均在标准温度($23 \pm 2^\circ \text{C}$)和湿度($50 \pm 5\%$ 相对湿度)条件下进行。

[0015] I-3. 肖氏 A 硬度

[0016] 根据标准 ASTM D 2240-86 来估计固化后的组合物的肖氏 A 硬度。

[0017] I-4. 动力学性质

[0018] 根据标准 ASTM D 5992-96,用粘度分析仪(Metravib VA4000)测量动力学性质。在 0.7 兆帕的固定应力下,在温度扫描的过程中记录经硫化的组合物样品(厚度为 4 毫米且横截面为 400 平方毫米的圆柱形试样)经受频率为 10 赫兹的简单交流正弦剪切应力时的响应;记录在 0°C 下观察的 $\tan(\delta)$ 值(即 $\tan(\delta)_{0^\circ \text{C}}$)和在 40°C 下观察的 $\tan(\delta)$ 值(即 $\tan(\delta)_{40^\circ \text{C}}$)。

[0019] 应回想起的是,以本领域技术人员所熟知的方式, $\tan(\delta)_{0^\circ \text{C}}$ 值代表潮湿抓地潜力; $\tan(\delta)_{0^\circ \text{C}}$ 越高,则抓地力越好。 $\tan(\delta)_{40^\circ \text{C}}$ 值代表材料的滞后性,并由此代表滚动阻力; $\tan(\delta)_{40^\circ \text{C}}$ 越小,则滚动阻力越小。

[0020] II- 本发明的实施条件

[0021] 根据本发明的轮胎胎面包含橡胶组合物,所述橡胶组合物包含至少一种二烯弹性体、一种增强填料以及 10phr 以上的氢化苯乙烯热塑性(“TPS”)弹性体。

[0022] “phr”意指每一百份全部弹性体(因此包含氢化 TPS 弹性体)中的重量份数。

[0023] 在本说明书中,除非另外地明确指出,所示的所有百分数(%)为重量%。另外,以“a 至 b 之间”的表述来表示的任何数值区间代表从大于 a 延伸至小于 b 的数值范围(即不包括限定值 a 和 b),而以“a 至 b”的表述来表示的任何数值区间意指从 a 延伸至 b 的数值范围(即包括严格限定值 a 和 b)。

[0024] II. 1- 二烯弹性体

[0025] 根据本发明的轮胎胎面包含橡胶组合物,所述橡胶组合物具有包含至少一种二烯弹性体的第一基本特征。

[0026] 此处应回想起的是,“二烯”类型的弹性体(或“橡胶”,这两个术语被视作同义词)应理解为以公知方式意指至少部分地(即均聚物或共聚物)源自二烯单体(带有两个碳-碳双键的单体,所述碳-碳双键可为共轭的或者可为非共轭的)的弹性体(理解为一种或多种弹性体)。

[0027] 二烯弹性体可分成两类:“基本上不饱和的”或是“基本上饱和的”。术语“基本上不饱和的”理解为通常意指至少部分地源自共轭二烯单体的二烯弹性体,所述共轭二烯单体具有 15% (摩尔%)以上的二烯源(共轭二烯)单元水平;因此,如丁基橡胶或 EPDM 类型的二烯与 α -烯烃的共聚物的二烯弹性体不属于前述定义之内,而是可特别地被称作“基本

上饱和的”二烯弹性体(低或极低的二烯源单元水平,总是 15% 以下)。在“基本上不饱和的”二烯弹性体的类别中,术语“高度不饱和的”二烯弹性体应理解为特别地意指具有 50% 以上的二烯源(共轭二烯)单元水平的二烯弹性体。

[0028] 给定这些定义后,术语“能够用于根据本发明的组合物的二烯弹性体”理解为更特别地意指:

[0029] (a) 通过具有 4 至 12 个碳原子的共轭二烯单体聚合而获得的任何均聚物;

[0030] (b) 通过一种或多种共轭二烯相互共聚、或者通过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;

[0031] (c) 通过乙烯和具有 3 至 6 个碳原子 α -烯烃与具有 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(特别地如 1,4-己二烯、亚乙基降冰片烯或二环戊二烯)获得的弹性体。

[0032] (d) 异丁烯和异戊二烯的共聚物(丁基橡胶)以及这种类型的共聚物经卤化的变体,特别是经氯化或经溴化的变体。

[0033] 虽然本发明适用任何类型的二烯弹性体,本领域技术人员将理解,本发明优选地采用基本上不饱和的二烯弹性体,特别是以上(a)或(b)类型的二烯弹性体。

[0034] 以下是特别合适的共轭二烯:1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2,3-二(C_1 - C_5 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-戊二烯或者 2,4-己二烯。例如,以下是合适的乙烯基芳族化合物:苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯或对甲基苯乙烯、“乙烯基甲苯”商品混合物、对-(叔丁基)苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯、乙基-1,3,5-三甲基苯、二乙烯基苯或者乙烯基萘。

[0035] 所述共聚物可包含 99 重量%至 20 重量%之间的二烯单元和 1 重量%至 80 重量%之间的乙烯基芳族单元。所述弹性体可具有任何微观结构,所述微观结构取决于所用聚合条件,特别是取决于改性剂和/或无规化剂的存在与否以及改性剂和/或无规化剂的用量。例如,所述弹性体可为嵌段弹性体、无规弹性体、序列弹性体或微序列弹性体,并可在分散体中或在溶液中制得;可用偶联剂和/或星形支化剂或官能化剂使所述弹性体偶联和/或星形支化或官能化。为了与碳黑偶联,例如可提及包含 C-Sn 键的官能团或者经胺化的官能团,例如氨基二苯甲酮;为了与增强无机填料(如二氧化硅)偶联,例如可提及硅醇官能团或者具有硅醇末端的聚硅氧烷官能团(例如在 FR 2 740 778、US 6 013 718 以及 WO 2008/141702 中所述),可提及烷氧基硅烷基团(例如在 FR2 765 882 或 US 5 977 238 中所述),可提及羧基(例如在 WO 01/92402 或 US 6 815 473、WO 2004/096865 或 US 2006/0089445 中所述)或者可提及聚醚基团(例如在 EP 1 127 909、US 6 503 973、WO 2009/000750 和 WO 2009/000752 中所述)。作为官能化弹性体的其他例子,还可提及弹性体(如 SBR、BR、NR 或 IR)的环氧化类型。

[0036] 以下是合适的:聚丁二烯,特别是那些 1,2-单元的含量(摩尔%)为 4%至 80%之间的聚丁二烯或者那些顺-1,4-单元的含量(摩尔%)为 80%以上的聚丁二烯;聚异戊二烯;丁二烯/苯乙烯共聚物,特别是那些 T_g (玻璃化转变温度,根据 ASTM D3418 测量)为 0° C 至 -70° C 之间且更特别地为 -10° C 至 -60° C 之间、苯乙烯含量为 5 重量%至 60 重量%之间且更特别地为 20%至 50%之间、丁二烯部分的 1,2-键含量(摩尔%)为 4%至 75%之间并

且反-1,4-键含量(摩尔%)为10%至80%之间的丁二烯/苯乙烯共聚物;丁二烯/异戊二烯共聚物,特别是那些异戊二烯含量为5重量%至90重量%之间并且 T_g 为 -40°C 至 -80°C 的丁二烯/异戊二烯共聚物;或者异戊二烯/苯乙烯共聚物,特别是那些苯乙烯含量为5重量%至50重量%之间并且 T_g 为 -5°C 至 -50°C 之间的异戊二烯/苯乙烯共聚物。在丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物的情况下,那些苯乙烯含量为5重量%至50重量%之间且更特别地为10重量%至40重量%之间、异戊二烯含量为15重量%至60重量%之间且更特别地为20重量%至50重量%之间、丁二烯含量为5重量%至50重量%之间且更特别地为20重量%至40重量%之间、丁二烯部分的1,2-单元含量(摩尔%)为4%至85%之间、丁二烯部分的反-1,4-单元含量(摩尔%)为6%至80%之间、异戊二烯部分的1,2-单元加上3,4-单元含量(摩尔%)为5%至70%之间并且异戊二烯部分的反-1,4-单元含量(摩尔%)为10%至50%之间的丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物是特别合适的,并且更普遍地,任何 T_g 为 -5°C 至 -70°C 之间的丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物都是特别合适的。

[0037] 总之,根据本发明的组合物的二烯弹性体优选地选自高度不饱和的二烯弹性体:聚丁二烯(缩写成“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。这些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)和异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物(SBIR)。

[0038] 根据特定的具体实施方案,所述二烯弹性体主要(即,50phr以上)为单独的SBR,无论是在乳液中制得的SBR(“ESBR”)还是在溶液中制得的SBR(“SSBR”)。

[0039] 根据另一个特定的具体实施方案,所述二烯弹性体为SBR/BR共混物(混合物)。

[0040] 根据其他可能的具体实施方案,所述二烯弹性体为SBR/NR(或SBR/IR)、BR/NR(或BR/IR)或者SBR/BR/NR(或SBR/BR/IR)共混物。

[0041] 在SBR(ESBR或者SSBR)弹性体的情况下,特别地使用具有中等苯乙烯含量(例如20重量%至35重量%之间)或者具有高苯乙烯含量(例如35%至45%)、15%至70%之间的丁二烯部分的乙烯键含量、15%至75%之间的反-1,4-键含量(摩尔%)和 -10°C 至 -55°C 之间的 T_g 的SBR;该SBR可有利地用作与BR的混合物,所述BR优选具有90%(摩尔%)以上的顺-1,4-键。

[0042] 根据另一个特定的具体实施方案,所述二烯弹性体为异戊二烯弹性体。以公知方式,术语“异戊二烯弹性体”理解为意指异戊二烯均聚物或共聚物,换言之,意指选自天然橡胶(NR)(可将其增塑或胶溶)、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,将特别地提及异丁烯/异戊二烯共聚物(丁基橡胶-IIR)、异戊二烯/苯乙烯共聚物(SIR)、异戊二烯/丁二烯共聚物(BIR)或者异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物(SBIR)。此异戊二烯弹性体优选天然橡胶或合成顺-1,4-聚异戊二烯;在这些合成聚异戊二烯中,优选使用顺-1,4-键水平(摩尔%)为90%以上的聚异戊二烯,还更优选使用顺-1,4-键水平(摩尔%)为98%以上的聚异戊二烯。

[0043] 根据本发明的另一个优选的具体实施方案,所述橡胶组合物包含以下弹性体的共混物:表现出 -70°C 至 0°C 之间的 T_g 的(一种或多种)“高 T_g ”二烯弹性体和表现出 -110°C 至 -80°C 之间、更优选 -105°C 至 -90°C 之间的 T_g 的(一种或多种)“低 T_g ”二烯弹性体。所述高 T_g 弹性体优选地选自S-SBR、E-SBR、天然橡胶、合成聚异戊二烯(其表

现出优选 95% 以上的顺 -1, 4- 结构水平(摩尔 %))、BIR、SIR、SBIR 和这些弹性体的混合物。所述低 T_g 弹性体优选地以至少等于 70% (摩尔 %) 的水平包含丁二烯单元;所述低 T_g 弹性体优选地由表现出 90% 以上的顺 -1, 4- 结构水平(摩尔 %) 的聚丁二烯(BR) 组成。

[0044] 根据本发明的另一个特定的具体实施方案,所述橡胶组合物包含例如 30 至 90phr 之间、特别是 40 至 90phr 之间的高 T_g 弹性体(作为与低 T_g 弹性体的共混物)。

[0045] 根据本发明的另一个特定的具体实施方案,根据本发明的组合物的二烯弹性体包含 BR (作为低 T_g 弹性体) 与一种或多种 S-SBR 或 E-SBR (作为高 T_g 弹性体) 的共混物,所述 BR 表现出 90% 以上的顺 -1, 4- 结构水平(摩尔 %)。

[0046] 根据本发明的组合物可包含单一的二烯弹性体或者包含数种二烯弹性体的混合物。

[0047] II. 2- 氢化 TPS 弹性体

[0048] 根据本发明的轮胎胎面包含橡胶组合物,所述橡胶组合物具有包含 10phr 以上的氢化苯乙烯热塑性弹性体的其他基本特征。

[0049] 应回想起的是,首先,苯乙烯热塑性弹性体(也称作“TPS”弹性体)是以基于苯乙烯的嵌段共聚物形式存在的热塑性弹性体。苯乙烯热塑性弹性体为热塑性聚合物和弹性体之间的中间结构,以公知方式,所述苯乙烯热塑性弹性体由刚性的聚苯乙烯序列连接柔性的弹性体序列(例如聚丁二烯、聚异戊二烯或者聚(乙烯/丁烯))而组成。所述苯乙烯热塑性弹性体通常为三嵌段弹性体,其中两个刚性片段通过柔性片段而连接。刚性片段和柔性片段可线性地布置、以星形样式布置或者以支化样式布置。这些 TPS 弹性体还可为二嵌段弹性体,其中仅有一个连接至柔性片段的刚性片段。通常,这些片段或嵌段中的每一个都包含至少 5 个以上、通常 10 以上的基本单元(例如苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物的苯乙烯单元和异戊二烯单元)。

[0050] 还应回想起的是,不饱和 TPS 共聚物应理解成意指具有烯键式不饱和度的 TPS 共聚物,换言之,所述 TPS 共聚物包含碳-碳双键(共轭的或非共轭的)。饱和 TPS 共聚物理解成意指不包含任何烯键式不饱和度(即任何碳-碳双键)的 TPS 共聚物。

[0051] 以公知方式,且通过定义,在本专利申请中,“氢化”TPS 弹性体为部分或全部氢化的弹性体,换言之,所述弹性体通过使不饱和 TPS 弹性体部分或全部氢化而获得。

[0052] 根据优选的具体实施方案,所述氢化 TPS 弹性体源自包含苯乙烯嵌段和二烯嵌段的不饱和 TPS 共聚物,这些二烯嵌段特别地为异戊二烯或丁二烯嵌段。

[0053] 根据另一个优选的具体实施方案,以上的 TPS 共聚物选自苯乙烯/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)和苯乙烯/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。

[0054] 根据更优选的具体实施方案,所述氢化 TPS 源自包含苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)嵌段并可包含例如丁二烯嵌段的不饱和 TPS 共聚物。

[0055] 根据本发明的另一个优选的具体实施方案,所述 TPS 弹性体的苯乙烯含量为 5% 至 50% 之间。在所示最小值以下时,存在弹性体的热塑性大幅度降低的风险,而在所建议的最大值以上时,组合物的弹性会受到影响。由于这些原因,所述苯乙烯含量更优选地为 10% 至

40% 之间。

[0056] 所述 TPS 弹性体的数均分子量(由 M_n 表示)优选 50000 至 500000 克 / 摩尔之间,更优选 75000 至 450000 克 / 摩尔之间。此分子量以公知方式通过空间排阻色谱法(SEC)确定。将样品预先溶解于浓度为约 1 克 / 升的四氢呋喃中;随后在注射前通过孔隙率为 0.45 微米的过滤器过滤该溶液。所用的设备为“Waters Alliance”色谱线路。洗脱溶剂为四氢呋喃,其流速为 0.7 毫升 / 分钟,系统温度为 35° C,而分析时间为 90 分钟。使用一套四根串联的 Waters 色谱柱,其具有“Styragel”的商品名(“HMW7”、“HMW6E”和两根“HT6E”)。聚合物样品溶液的注射体积为 100 微升。检测器为“Waters 2410”差示折光计,并且其用于处理色谱数据的附属软件为“Waters Millennium”系统。将算出的平均摩尔质量与用聚苯乙烯标样生成的校准曲线进行比较。

[0057] 橡胶组合物优选地包含 15phr 以上的氢化 TPS 弹性体,优选地包含 16 至 50phr 之间、例如 18 至 40phr 的该弹性体。在所示最小值以下时,存在所获得的技术效果不充分的风险;而在所示最大值以上时,存在抓地力受到有害影响的风险。

[0058] 源自不饱和 TPS 的氢化 TPS 弹性体(如以上提及的那些)是公知的并且可市购获得,例如为由 Kuraray 以“Hybrar”的名称销售的 7000 系列。

[0059] II. 3- 增强填料

[0060] 可使用已知其增强可用于制造轮胎的橡胶组合物的能力的任何类型的增强填料,例如有机填料(如炭黑)、增强无机填料(如二氧化硅)或者这两类填料的混合物,特别是炭黑和二氧化硅的混合物。

[0061] 所有的炭黑(特别是“轮胎级”炭黑)均适合作为炭黑。在合适的炭黑中,将更具体地提及 100、200 或 300 系列(ASTM 等级)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,将提及更高系列的炭黑(例如 N660、N683 或者 N772)。例如,炭黑可已被并入母炼胶形式的异戊二烯弹性体中(参见例如申请 WO 97/36724 或者 WO 99/16600)。

[0062] 作为除炭黑以外的有机填料的例子,可提及如申请 WO-A-2006/069792、WO-A-2006/069793、WO-A-2008/003434 和 WO-A-2008/003435 中所述的官能化聚乙烯基芳族有机填料。

[0063] 在本专利申请中,根据定义,术语“增强无机填料”应理解为意指任何无机填料或矿物填料(无论其颜色及其来源(天然的或合成的)),相对于炭黑,增强无机填料也被称作“白色填料”、“透明填料”或者甚至“非黑填料”,所述增强无机填料能够仅凭自身、无需除中间偶联剂以外的其他方式而使用于制造轮胎的橡胶组合物增强,换言之,所述增强无机填料在其增强作用上能够替代常用的轮胎级炭黑;以公知方式,这种填料的特征通常在于其表面存在羟基(-OH)。

[0064] 提供所述增强无机填料时的物理状态并不重要,无论其为粉末形式、微珠形式、颗粒形式、珠粒形式或任何其他合适的致密形式。当然,术语“增强无机填料”也理解为意指不同的增强无机填料的混合物,特别是如下所述的高度可分散的硅质和 / 或铝质填料的混合物。

[0065] 硅质类型(特别是二氧化硅(SiO_2))或者铝质类型(特别是氧化铝(Al_2O_3))的矿物填料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所知的任何增强二

氧化硅,特别是任何所表现出的 BET 表面积和 CTAB 比表面积均为 450 平方米/克以下(优选 30 至 400 平方米/克)的沉淀法二氧化硅或热解法二氧化硅。例如,作为高度可分散(“HDS”)的沉淀法二氧化硅,将提及获自 Degussa 的 Ultrasil7000 和 Ultrasil 7005 二氧化硅、获自 Rhodia 的 Zeosil 1165MP、1135MP 和 1115MP 二氧化硅、获自 PPG 的 Hi-Sil EZ150G 二氧化硅、获自 Huber 的 Zeopol 8715、8745 和 8755 二氧化硅或者如申请 W0 03/16837 中描述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0066] 所用的增强无机填料(特别是当其为二氧化硅时)的 BET 比表面积优选 45 至 400 平方米/克之间,更优选 60 至 300 平方米/克之间。

[0067] 优选地,全部增强填料的含量(炭黑和/或如二氧化硅的增强无机填料)为 20 至 200phr 之间,更优选 30 至 150phr 之间,最佳值以公知方式随着特定的目标应用而不同:例如,与能够以持久方式高速行驶的轮胎(例如摩托车轮胎、用于载客车辆的轮胎或者用于多用途车辆如载重车辆的轮胎)所需要的增强水平相比,对自行车轮胎所期望的增强水平当然更低。

[0068] 根据本发明的优选的具体实施方案,使用包含 30 至 150phr 之间(更优选 50 至 120phr 之间)的无机填料(特别是二氧化硅)和任选地炭黑的增强填料;所述炭黑(当其存在时)优选地以 20phr 以下、更优选 10phr 以下(例如 0.1 至 10phr 之间)的含量使用。

[0069] 为了使增强无机填料与二烯弹性体偶联,以公知方式使用至少双官能的偶联剂(或键合剂),所述偶联剂用于提供所述无机填料(在其颗粒表面)和所述二烯弹性体之间令人满意的化学和/或物理类型的连接,特别地使用双官能有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0070] 特别地,使用硅烷多硫化物(根据其特定结构而被称作“对称的”或“不对称的”),例如在申请 W0 03/002648 (或 US 2005/016651)和 W0 03/002649 (或 US 2005/016650)中所述。

[0071] 符合以下通式 (I) 的“对称的”硅烷多硫化物是特别合适的,但以下限定并不是限制性的:

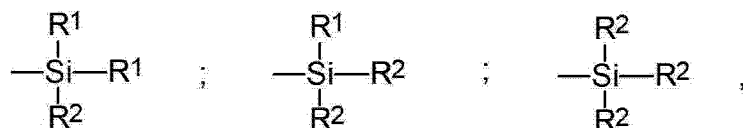
[0072] (I) $Z-A-S_x-A-Z$, 其中:

[0073] $-x$ 为 2 至 8 的整数(优选 2 至 5);

[0074] $-A$ 为二价烃基(优选 C_1-C_{18} 的亚烷基或者 C_6-C_{12} 的亚芳基,更特别地为 C_1-C_{10} 的亚烷基,特别是 C_1-C_4 的亚烷基,尤其是亚丙基);

[0075] $-Z$ 符合以下通式中的一个:

[0076]



[0077] 其中:

[0078] $-R^1$ 基团(其为非取代或取代的,并且彼此相同或彼此不同)代表 C_1-C_{18} 的烷基、 C_5-C_{18} 的环烷基或者 C_6-C_{18} 的芳基(优选地为 C_1-C_6 的烷基、环己基或苯基,特别是 C_1-C_4 的烷基,更特别地为甲基和/或乙基)。

[0079] $-R^2$ 基团(其为非取代的或取代的,并且彼此相同或彼此不同)代表 C_1-C_{18} 的烷氧基或者 C_5-C_{18} 的环烷氧基(优选地为选自 C_1-C_8 的烷氧基和 C_5-C_8 的环烷氧基的基团,还更优选

地为选自 C_1-C_4 的烷氧基的基团,特别是甲氧基和乙基氧)。

[0080] 在符合上式(I)的烷氧基硅烷多硫化物的混合物(特别是可市购获得的常规混合物)的情况下,指数“x”的平均值优选为 2 至 5 之间的分数,更优选约为 4。然而,本发明也可有利地用例如烷氧基硅烷二硫化物($x=2$)来实施。

[0081] 作为硅烷多硫化物的例子,将更具体地提及双((C_1-C_4) 烷氧基(C_1-C_4) 烷基甲硅烷基(C_1-C_4) 烷基)多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或者四硫化物),例如双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)多硫化物或者双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物。在这些化合物中,特别地使用双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,其缩写为 TESPT,化学式为 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$,或者使用双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物,其缩写为 TESP,化学式为 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ 。作为优选的例子,还将提及双(单(C_1-C_4) 烷氧基二(C_1-C_4) 烷基甲硅烷基丙基)多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或者四硫化物),更特别地提及如专利申请 WO 02/083782 (或 US 2004/132880) 中描述的双(单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物。

[0082] 作为除烷氧基硅烷多硫化物以外的偶联剂,将特别地提及如在专利申请 WO 02/30939 (或 US 6 774 255) 和 WO 02/31041 (或 US 2004/051210) 中描述的双官能 POS (聚有机硅氧烷) 或者羟基硅烷多硫化物(上式 I 中的 $R^2=OH$),或者提及例如在专利申请 WO 2006/125532、WO 2006/125533 和 WO 2006/125534 中所述的带有偶氮二羰基官能团的硅烷或 POS。

[0083] 在根据本发明的橡胶组合物中,偶联剂的含量优选 4 至 12phr 之间,更优选 4 至 8phr 之间。

[0084] 本领域技术人员将理解,可使用其他类型(特别是有机类型)的增强填料作为与本节中所述的增强无机填料等同的填料,条件是此增强填料被无机层(例如二氧化硅)所覆盖或者在其表面包含官能位(特别是羟基),所述增强填料需要使用偶联剂以形成填料与弹性体之间的连接。

[0085] II. 4- 各种添加剂

[0086] 根据本发明的轮胎胎面的橡胶组合物还包含所有的或部分的通常用于弹性体组合物(其用于制造胎面)中的常用添加剂,例如颜料、保护剂(如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、抗氧化剂)、除上文提及的那些增塑剂以外的增塑剂、抗疲劳剂、增强树脂、亚甲基受体(例如酚醛清漆树脂)或亚甲基供体(例如 HMT 或 H3M),基于硫或硫供体和 / 或过氧化物和 / 或双马来酰亚胺的交联体系、硫化促进剂或硫化活化剂。

[0087] 除了偶联剂,这些组合物还可包含偶联活化剂,所述偶联活化剂是用于覆盖无机填料或者更普遍地用于加工助剂的试剂,所述试剂能够以公知方式凭借改进填料在橡胶基体中的分散并且降低组合物的粘度,从而改进组合物在未加工状态下的加工性能,这些试剂例如为可水解的硅烷(如烷基烷氧基硅烷)、多元醇、聚醚、伯胺、仲胺或叔胺或者经羟基化的或可水解的聚有机硅氧烷。

[0088] 根据优选的具体实施方案,根据本发明的组合物额外地包含增塑剂。优选地,此增塑剂为固体烃类树脂、液体增塑剂或者这两者的混合物。

[0089] 增塑剂的含量优选 5 至 50phr 之间,更优选 10 至 40phr 之间,例如 15 至 35phr 之间。

[0090] 根据本发明的第一个优选具体实施方案,此增塑剂为烃类树脂,所述烃基树脂的 T_g 为 0°C 以上,优选 $+20^{\circ}\text{C}$ 以上。

[0091] 以本领域技术人员所公知的方式,本专利申请中的命名“树脂”根据定义专用于在环境温度 (23°C) 下为固体的热塑性化合物(其相对于液体增塑化合物,如油)。

[0092] 优选地,所述热塑性烃类增塑树脂至少表现出以下特征中的任一种:

[0093] - T_g 为 20°C 以上,更优选 30°C 以上;

[0094] - 数均分子量(M_n)为 400 至 2000 克/摩尔之间,更优选 500 至 1500 克/摩尔之间;

[0095] - 多分散指数(PI)为 3 以下,更优选为 2 以下(提示: $PI=M_w/M_n$, 其中 M_w 为重均分子量)。

[0096] 更优选地,此烃类增塑树脂表现出所有的以上优选特征。

[0097] 所述烃类树脂的宏观结构(M_w 、 M_n 和 PI)通过空间排阻色谱法(SEC)来确定:溶剂为四氢呋喃;温度为 35°C ;浓度为 1 克/升;流速为 1 毫升/分钟;在注射前通过孔隙为 0.45 微米的过滤器过滤溶液;用聚苯乙烯标样进行 Moore 校准;一套 3 根串联的“Waters”色谱柱(“Styragel”HR4E、HR1 和 HR0.5);通过差示折光计(“Waters 2410”)及其附属操作软件(“Waters Empower”)检测。

[0098] 所述烃类树脂可为脂族或芳族烃类树脂,或者为脂族/芳族类型(换言之,基于脂族和/或芳族单体)。所述烃类树脂可为天然的或合成的,基于油的或不基于油的(若在此情况下,也被称作石油树脂的名称)。

[0099] 例如,苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯或对-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对-叔丁基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯代苯乙烯、乙烯基-1,3,5-三甲基苯、二乙烯基苯、乙烯基萘以及任何源自 C_9 馏分(或者更普遍地源自 C_8 至 C_{10} 馏分)的乙烯基芳族单体适合作为芳族单体。优选地,所述乙烯基芳族单体为苯乙烯或源自 C_9 馏分(或者更普遍地源自 C_8 至 C_{10} 馏分)的乙烯基芳族单体。优选地,在所考虑的共聚物中,所述乙烯基芳族单体为少数单体(以摩尔分数表示)。

[0100] 根据特别优选的具体实施方案,所述增塑烃类树脂选自环戊二烯(缩写成 CPD)或二环戊二烯(缩写成 DCPD)的均聚物或共聚物树脂、萘烯的均聚物或共聚物树脂、萘烯/酚的均聚物或共聚物树脂、 C_5 馏分的均聚物或共聚物树脂、 C_9 馏分的均聚物或共聚物树脂、 α -甲基苯乙烯的均聚物或共聚物树脂和这些树脂的混合物,所述增塑烃类树脂可单独使用或者与液体增塑剂(例如 MES 或 TDAE 油)组合使用。

[0101] 本文中的术语“萘烯”以公知方式结合 α -蒎烯、 β -蒎烯和苧烯单体;优选使用苧烯单体,以公知方式,所述苧烯单体化合物以三种可能的异构体的形式存在:L-苧烯(左旋对映异构体)、D-苧烯(右旋对映异构体)或二戊烯(右旋对映异构体和左旋对映异构体的外消旋混合物)。在以上增塑烃类树脂中,将特别地提及 α -蒎烯、 β -蒎烯或二戊烯均聚物或共聚物树脂,或者提及聚苧烯树脂。

[0102] 以上优选树脂均为本领域技术人员所熟知的,并且可市购获得,例如按照以下信息销售:

[0103] • 聚苧烯树脂:由 DRT 以“Dercolyte L120”的名称销售($M_n=625$ 克/摩尔; $M_w=1010$ 克/摩尔; $PI=1.6$; $T_g=72^{\circ}\text{C}$)或者由 Arizona Chemical Company 以“Sylvagum TR7125C”

的名称销售(Mn=630 克 / 摩尔 ;Mw=950 克 / 摩尔 ;PI=1.5 ;Tg=70° C) ;

[0104] • C₅ 馏分 / 乙烯基芳族共聚物树脂,特别是 C₅ 馏分 / 苯乙烯或 C₅ 馏分 / C₉ 馏分共聚物树脂:由 Neville Chemical Company 以“Super Nevtac 78”、“Super Nevtac 85”或“Super Nevtac 99”的名称销售,由 Goodyear Chemicals 以“Wingtack Extra”的名称销售,由 Kolon 以“Hikorez T1095”和“Hikorez T1100”的名称销售,由 Exxon 以“Escorez2101”和“ECR 373”的名称销售 ;

[0105] • 苧烯 / 苯乙烯共聚物树脂:由 DRT 以“Dercolyte TS 105”的名称销售或者由 Arizona Chemical Company 以“ZT115LT”和“ZT5100”的名称销售。

[0106] 作为其他优选树脂的例子,还可提及酚改性的 α -甲基苯乙烯树脂。应回想起的是,为了表征这些酚改性树脂,以公知方式使用被称作“羟基值”的数值(根据标准 ISO 4326 测量并以毫克 KOH/ 克表示)。 α -甲基苯乙烯树脂(特别是用酚改性的那些)是本领域技术人员所熟知的,并且可市购获得,例如由 Arizona Chemical Company 以如下的名称销售:“Sylvares SA 100”(Mn=660 克 / 摩尔 ;PI=1.5 ;Tg=53° C);“Sylvares SA 120”(Mn=1030 克 / 摩尔 ;PI=1.9 ;Tg=64° C);“Sylvares 540”(Mn=620 克 / 摩尔 ;PI=1.3 ;Tg=36° C;羟基值=56 毫克 KOH/ 克);和“Sylvares 600”(Mn=850 克 / 摩尔 ;PI=1.4 ;T_g=50° C;羟基值=31 毫克 KOH/ 克)。

[0107] 根据本发明的另一个优选的具体实施方案,所述增塑剂为在 20° C 下为液体的增塑剂,其称作“低 Tg”增塑剂,换言之,所述增塑剂根据定义表现出 -20° C 以下、优选 -40° C 以下的 Tg。

[0108] 可使用任何增量油(无论其为芳族类型还是非芳族类型),可使用以其对于二烯弹性体的增塑性而公知的任何液体增塑剂。特别合适的液体增塑剂选自环烷油(特别是氢化环烷油)、石蜡油、MES 油、TDAE 油、酯类或醚类增塑剂、磷酸酯和硫酸酯增塑剂以及这些化合物的混合物。

[0109] 在酯类增塑剂中,可特别地使用选自磷酸酯、苯三酸酯、均苯四酸酯、邻苯二甲酸酯、1,2-环己烷-二羧酸酯、己二酸酯、壬二酸酯、癸二酸酯、甘油三酯的化合物和这些化合物的混合物。

[0110] II. 5- 橡胶组合物的制备

[0111] 可在合适的混合器中使用本领域技术人员所熟知的两个连续制备阶段来制备本发明的用于轮胎胎面中的组合物:在最高温度直至 110° C 至 190° C 之间(优选 130° C 至 180° C 之间)的高温下,进行第一阶段的热机械加工或捏和(“非生产”阶段),继而在直至较低温度下(通常为 110° C 以下,例如 40° C 至 100° C 之间)进行第二阶段的机械加工(“生产”阶段),在所述第二阶段的最后阶段中引入交联体系。

[0112] 例如,用于制备该组合物的方法包括以下阶段:

[0113] - 在第一阶段(“非生产”阶段)中将至少一种增强填料和 10phr 以上的氢化 TPS 弹性体引入二烯弹性体,对每种组分进行热机械捏和(例如一次或多次)直至达到 110° C 至 190° C 之间的最高温度;

[0114] - 将组合的混合物冷却至 100° C 以下的温度;

[0115] - 接着在第二阶段(“生产”阶段)中掺入交联体系;

[0116] - 捏和每种组分直至 110° C 以下的最高温度。

[0117] 作为例子,所述非生产阶段在单独的热机械阶段中进行,在所述热机械阶段中,在第一步骤中将所有的必要基础组分(二烯弹性体、10phr 以上的氢化 TPS 弹性体、增强填料)引入合适的混合器(如标准密炼机),接着在第二步骤中(例如经 1 至 2 分钟的捏和之后)引入除交联体系以外的其他添加剂,并任选地引入额外的填料遮盖剂或加工助剂。此非生产阶段中,捏和的总持续时间优选 1 至 15 分钟之间。

[0118] 由此获得的混合物冷却后,随后将交联体系掺入外部混合器(如开放式炼胶机),所述外部混合器保持在低温下(例如 40° C 至 100° C 之间)。随后将组合的混合物混合(生产阶段)数分钟,例如 2 至 15 分钟之间。

[0119] 所述交联体系本身优选基于硫和主硫化促进剂,特别是基于次磺酰胺类型的促进剂。除了此硫化体系以外,还在所述第一非生产阶段中和 / 或在所述生产阶段中掺入各种已知的硫化活化剂或次硫化促进剂,如氧化锌、硬脂酸、胍衍生物(特别是二苯胍)等。硫含量优选 0.5 至 3.0phr 之间,并且所述主促进剂的含量优选 0.5 至 5.0phr 之间。

[0120] 可使用能够用作二烯弹性体在硫存在下的硫化过程的促进剂的任何化合物来作为促进剂(主促进剂或次促进剂),特别是噻唑类型的促进剂及其衍生物、或者秋兰姆或二硫代氨基甲酸锌类型的促进剂。这些促进剂更优选地选自 2- 巯基苯并噻唑二硫化物(缩写为“MBTS”)、N- 环己基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺(缩写为“CBS”)、N, N- 二环己基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺(缩写为“DCBS”)、N- 叔丁基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺(缩写为“TBBS”)、N- 叔丁基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺(缩写为“TBSI”)、二苄基二硫代氨基甲酸锌(缩写为“ZBEC”)和这些化合物的混合物。优选地,使用次磺酰胺类型的主促进剂。

[0121] 接着,可将由此获得的最终组合物压延成例如片材形式或平板形式(特别是用于实验室中的表征),或者将其挤出,例如挤出以形成用于制造胎面的橡胶成型件。

[0122] 本发明涉及如上所述的未加工状态下(换言之,固化前)和固化状态下(换言之,交联或硫化后)的轮胎。

[0123] III- 本发明的实现方式的实施例

[0124] III. 1- 组合物的制备

[0125] 用于下文中的测试的流程如下:将二烯弹性体、氢化 TPS 弹性体、增强填料(二氧化硅和 / 或炭黑)和除硫化体系以外的各种其他成分连续地引入密炼机(最终填充度:约 70 体积%),所述密炼机的初始容器温度为约 60° C。随后在一个阶段中进行热机械加工(非生产阶段),所述热机械加工总共持续约 3 至 4 分钟,直至达到的 165° C 的最大“滴落”温度。

[0126] 将由此获得的混合物回收并冷却,随后在 30° C 下将硫和次磺酰胺类型的促进剂掺入混合器(均匀修整器),将每种组分混合(生产阶段)合适的时间(例如 5 至 12 分钟之间)。

[0127] 接着,将由此获得的组合物压延成橡胶平板形式(厚度为 2 至 3 毫米)或者橡胶薄片材形式,以测量它们的物理或机械性质,或者将其以胎面形式挤出。

[0128] III. 2- 试验

[0129] 如下的试验证明了改进,换言之,与对照胎面相比,根据本发明的轮胎胎面的滚动阻力降低,而不损害抓地力。

[0130] 为此,如上所示地制备了两种用于胎面的橡胶组合物,一种与本发明一致(下文中记作 C. 2),而一种不与本发明一致(对照组合物,下文中记作 C. 1)。

[0131] 它们的配方在所附表 1 中给出(以 phr 或者每一百份全部弹性体(因此包括氢化

TPS 弹性体) 中的重量份数计)。

[0132] 对于本领域技术人员而言, 组合物 C. 1 为基于 SBR 和 BR 的参照组合物, 所述参照组合物通常用于制备载客车辆的绿色轮胎胎面。

[0133] 组合物 C. 2 基于 SBR 和 BR, 并基于氢化 TPS 弹性体。因此, 此组合物 C. 2 与对照组合物 C. 1 的区别仅在于用 20phr 的氢化 TPS 弹性体替换了 20phr 的 SBR。

[0134] 组合物 C. 1 和 C. 2 均包含增塑剂, 所述增塑剂包含烃类树脂(聚苧烯树脂) 和液体增塑剂(MES 油) 的混合物。

[0135] 所附表 2 中已经总结了所述组合物在固化(硫化) 之前和之后的性质。

[0136] 注意到, 首先, 组合物 C. 2 所表现出的门尼粘度值大幅低于对照组合物 C. 1 的门尼粘度值, 这表明未加工状态下的组合物的可加工性得以改进。

[0137] 而且, 注意到, 组合物 C. 1 和 C. 2 在固化后表现出相等的刚度性质(肖氏 A 硬度) 和 10% 应变和 100% 应变下的模量。

[0138] 最后, 注意到根据本发明的轮胎的组合物 C. 2 表现出:

[0139] - 一方面, $\tan(\delta)_{0^{\circ}C}$ 值等于对照组合物 C. 1 的 $\tan(\delta)_{0^{\circ}C}$ 值, 这说明潮湿抓地潜力等于对照组合物 C. 1 的潮湿抓地潜力;

[0140] - 另一方面且特别地, $\tan(\delta)_{40^{\circ}C}$ 值低于对照组合物 C. 1 的 $\tan(\delta)_{40^{\circ}C}$ 值, 对于本领域技术人员而言, 这同义于材料的滞后性降低且轮胎的滚动阻力由此降低。

[0141] 总之, 以所推荐的含量组合使用二烯弹性体(如苯乙烯 / 丁二烯共聚物或聚丁二烯) 和氢化 TPS 弹性体, 一方面使得有可能降低未加工状态下的组合物粘度, 从而促进其可加工性, 而另一方面使得有可能降低用作轮胎胎面的这些组合物的滚动阻力而不损害潮湿抓地力。

[0142] 表 1

[0143]

组合物编号	C. 1	C. 2
SBR (1)	70	50
BR (2)	30	30
TPS 弹性体(3)	-	20
填料(4)	80	80
偶联剂(5)	6.4	6.4
炭黑(6)	4	4
增塑剂(7)	32	32
抗臭氧蜡	1.5	1.5
抗氧化剂(8)	1.9	1.9

DPG (9)	1.5	1.5
ZnO (10)	1.5	1.5
硬脂酸(11)	2	2
CBS (12)	1.9	1.9
硫	1.2	1.2

[0144] (1) SSBR 溶液,以干 SBR 表示的含量:25%的苯乙烯单元、58%的 1,2-聚丁二烯单元和 22%的反-1,4-聚丁二烯单元($T_g = -21^{\circ}\text{C}$);

[0145] (2) BR,其具有 4.3%的 1,2-、2.7%的反-1,4-、93%的顺-1,4- ($T_g = -106^{\circ}\text{C}$);

[0146] (3) 氢化 TPS (获自 Kuraray 的“Hybrar 7311”);

[0147] (4) 二氧化硅(获自 Rhodia 的“Zeosil 1165MP”);

[0148] (5) 偶联剂,TESTP (获自 Degussa 的“Si69”);

[0149] (6) 炭黑 N234;

[0150] (7) MES 油(获自 Shell 的“Catenex SNR”)和聚苧烯树脂(获自 DRT 的“Dercolyte L120”)的混合物;

[0151] (8) N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-对苯二胺(获自 Flexsys 的 Santoflex 6-PPD);

[0152] (9) DPG= 二苯胍(获自 Flexsys 的“Perkacit DPG”);

[0153] (10) 氧化锌(工业级-Umicore);

[0154] (11) 硬脂酸(获自 Uniqema 的“Pristerene”);

[0155] (12) N-环己烷-2-苯并噻唑次磺酰胺(获自 Flexsys 的 Santocure CBS)。

[0156] 表 2

[0157]

组合物编号	C. 1	C. 2
门尼粘度	106	101
肖氏 A	67	69
MA 10	5.7	5.9
MA 100	1.8	2
$T_g \delta$ (0°C)	0.67	0.67
$T_g \delta$ (40°C)	0.236	0.215