



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102869522 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 09

(21) 申请号 201180017291. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 03. 29

B60C 1/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

C08L 9/06(2006. 01)

1052418 2010. 03. 31 FR

C08L 31/04(2006. 01)

C08K 5/01(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

审查员 窦宏伟

2012. 09. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/054821 2011. 03. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/120966 FR 2011. 10. 06

(73) 专利权人 米其林集团总公司

地址 法国克莱蒙－费朗

专利权人 米其林研究和技术股份有限公司

(72) 发明人 G·洛皮托 D·瓦瑟尔

(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 何箴

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

其胎面包含含有聚乙烯基酯树脂的橡胶组合物的轮胎

(57) 摘要

本发明涉及轮胎,其胎面包含橡胶组合物,所述橡胶组合物包含例如SBR或BR弹性体的二烯弹性体、优选在5至50phr之间的水平的聚乙烯基酯树脂,如二氧化硅和/或炭黑的增强填料。所述聚乙烯基酯树脂特别是式为 $R-C(=O)O-CH=CH_2$ 的乙烯基酯的均聚物或共聚物,其中所述乙烯基酯单体中的至少一个包含基团R,所述基团R具有多于3个碳原子,优选4至20个碳原子。这种组合物改进了轮胎胎面的湿抓地力以及这种组合物的可加工性。

1. 轮胎,其胎面包含橡胶组合物,所述橡胶组合物至少包含二烯弹性体、聚(乙烯基酯)树脂以及增强填料,所述聚(乙烯基酯)树脂的玻璃化转变温度(T_g)小于 0°C ,

其中所述聚(乙烯基酯)树脂为式为 $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的乙烯基酯单体的均聚物,其中R为具有多于3个碳原子的烷基,或

其中所述聚(乙烯基酯)树脂为式为 $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的数种乙烯基酯单体的共聚物,其中至少一种乙烯基酯单体包含烷基R,所述烷基R具有多于3个碳原子。

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或权利要求2所述的轮胎,其中聚(乙烯基酯)树脂的含量在5至50phr之间。

4. 根据权利要求3所述的轮胎,其中聚(乙烯基酯)树脂的含量在10至40phr之间。

5. 根据权利要求1所述的轮胎,其中R为具有4至20个碳原子的烷基。

6. 根据权利要求5所述的轮胎,其中所述聚(乙烯基酯)树脂为均聚物,所述均聚物选自聚(丁酸乙烯基酯)、聚(戊酸乙烯基酯)、聚(己酸乙烯基酯)、聚(2-乙基己酸乙烯基酯)、聚(癸酸乙烯基酯)、聚(月桂酸乙烯基酯)、聚(十二烷酸乙烯基酯)、聚(十六烷酸乙烯基酯)、聚(辛酸乙烯基酯)、聚(叔碳酸乙烯基酯)以及这些均聚物的混合物。

7. 根据权利要求5所述的轮胎,其中所述聚(乙烯基酯)树脂为聚(乙烯基酯)共聚物,所述聚(乙烯基酯)共聚物选自聚(乙酸乙烯基酯-共-己酸乙烯基酯)、聚(乙酸乙烯基酯-共-2-乙基己酸乙烯基酯)、聚(乙酸乙烯基酯-共-叔碳酸乙烯基酯)、聚(乙酸乙烯基酯-共-月桂酸乙烯基酯)以及这些共聚物的混合物。

8. 根据权利要求7所述的轮胎,其中所述聚(乙烯基酯)树脂至少包括聚(己酸乙烯基酯)或至少得自己酸乙烯基酯单体的共聚物。

9. 根据权利要求8所述的轮胎,其中所述聚(乙烯基酯)树脂至少包括聚(乙酸乙烯基酯-共-己酸乙烯基酯)。

10. 根据权利要求1所述的轮胎,其另外地包含增塑剂。

11. 根据权利要求10所述的轮胎,其中增塑剂的含量大于10phr。

12. 根据权利要求10或权利要求11所述的轮胎,其中所述增塑剂为热塑性烃类树脂,其玻璃化转变温度(T_g)大于 0°C 。

13. 根据权利要求12所述的轮胎,其中所述热塑性烃类树脂选自环戊二烯或二环戊二烯均聚物或共聚物树脂、萘烯均聚物或共聚物树脂、萘烯酚均聚物或共聚物树脂、 C_9 馏分均聚物或共聚物树脂、 C_9 馏分均聚物或共聚物树脂、 α -甲基苯乙烯均聚物或共聚物树脂以及这些树脂的混合物。

14. 根据权利要求10或权利要求11所述的轮胎,其中所述增塑剂在 20°C 下为液体增塑剂,其玻璃化转变温度(T_g)小于 -20°C 。

15. 根据权利要求14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、磺酸酯增塑剂和这些化合物的混合物。

16. 根据权利要求10或权利要求11所述的轮胎,其包含根据权利要求12或权利要求13所述的热塑性烃类树脂以及根据权利要求14或权利要求15所述的液体增塑剂。

17. 根据权利要求1所述的轮胎,其中所述增强填料包括炭黑、二氧化硅、或炭黑和二

氧化硅。

其胎面包含含有聚乙烯基酯树脂的橡胶组合物的轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及轮胎胎面,以及基于二烯弹性体和树脂的橡胶组合物,所述橡胶组合物可用于制造这种轮胎胎面。

背景技术

[0002] 轮胎胎面以已知的方式必须满足大量经常相冲突的技术要求,包括低滚动阻力、高耐磨性以及高的湿抓地力。

[0003] 近年来,对于特别旨在用于客运车辆的节能“绿色轮胎”,在性质上的这种折衷,特别是就滚动阻力和耐磨性而言的这种折衷,有可能特别地通过使用新型弱滞后性橡胶组合物而得以改进,所述新型弱滞后性橡胶组合物具有如下特性:主要通过特定的无机填料(被描述为增强填料),特别是通过能够就增强力而言与常规轮胎级炭黑竞争的高度可分散二氧化硅(HDS)进行增强。

[0004] 然而,轮胎的湿抓地力性质的改进依然受到轮胎设计者的持续关注。

[0005] 在申请人公司的研究中,申请人公司发现了一种轮胎,其胎面包含橡胶组合物,所述橡胶组合物至少包含二烯弹性体和特定的树脂,所述轮胎表现出改进的湿抓地性。

发明内容

[0006] 因此,本发明的第一主题是一种轮胎,其胎面包含橡胶组合物,所述橡胶组合物至少包含二烯弹性体、聚(乙烯基酯)树脂以及增强填料,所述聚(乙烯基酯)树脂的玻璃化转变温度(T_g)小于 0°C 。

[0007] 本发明的轮胎特别旨在配备如下类型的机动车辆:客运车辆、SUV(运动型多用途车)、两轮车辆(尤其是摩托车)、航空器,例如选自货车和重型车辆,即地铁、公共汽车、重型道路运输车辆(卡车、拖拉机、拖车)、越野车辆,如重型农用车或推土设备,或其他运输或搬运车辆的工业车辆。

[0008] 本发明及其优点容易根据如下的说明和示例性实施例加以理解。

具体实施方式

[0009] I- 使用的测量和试验

[0010] 在固化前后按照如下所述表征轮胎胎面的橡胶组合物。

[0011] I. 1- 门尼塑性

[0012] 使用如法国标准 NF T 43-005(1991)所述的振动稠度计。根据下述原理进行门尼塑性测量:将未处理态(即固化之前)的组合物在加热至 100°C 的圆柱形室中模塑。在预热 1 分钟之后,转子以 2 转/分钟在测试试样内旋转,在旋转 4 分钟之后测量用于维持该运动的工作扭矩。门尼塑性(ML 1+4)以“门尼单位”(MU,其中 $1\text{MU}=0.83$ 牛顿·米)表示。

[0013] I. 2- 拉伸试验

[0014] 这些试验有可能确定弹性应力和断裂性质。除非另外指出,根据 1988 年 9 月的法

国标准 NF T 46-002 进行这些试验。公称割线模量(或表观应力,以兆帕计)在 10% 伸长(表示为 MA10)和 100% 伸长(表示为 MA100)下在第二次伸长(即在测量本身所预期的伸展程度的适应周期之后)中进行测量。也测量了断裂伸长(表示为 EB,以%计)。所有这些拉伸测量根据法国标准 NF T 40-101 (1979 年 12 月)在温度($23 \pm 2^\circ \text{C}$)和湿度($50 \pm 5\%$,相对湿度)的标准条件下进行。

[0015] I. 3- 肖氏 A 硬度

[0016] 固化后的组合物的肖氏 A 硬度根据标准 ASTM D 2240-86 进行评价。

[0017] I. 4- 动力学性质

[0018] 动力学性质根据标准 ASTM D 5992-96 在粘度分析仪(MetravibVA4000)上进行测量。记录硫化组合物的样品(厚度为 4 毫米,横截面为 400 平方毫米的圆柱状测试试样)在 10 赫兹的频率下在温度扫描过程中经受简单交替正弦剪切应力的响应。记录在 0°C 观察到的 $\tan(\delta)$ 值(即 $\tan(\delta)_{0^\circ \text{C}}$)。

[0019] 应以本领域技术人员公知的方式回想,在 0°C 的 $\tan(\delta)$ 值代表湿抓地力的潜力;在 0°C 的 $\tan(\delta)$ 值越高,抓地力越好。

[0020] II- 实施本发明的条件

[0021] 根据本发明的轮胎因此具有下述实质特性:其胎面包含橡胶组合物,所述橡胶组合物至少包含二烯弹性体、聚(乙烯基酯)树脂以及增强填料,所述组分如下详述。

[0022] 除非另外明确指出,在本说明书中显示的所有百分比(%)均为重量%。此外,由表述“在 a 至 b 之间”表示的任何值的区间代表由大于 a 至小于 b 的值的范围(即不包括极限 a 和 b),而由表述“a 至 b”表示的任何值的区间意指由 a 直至 b 的值的范围(即包括严格极限 a 和 b)。

[0023] II. 1- 二烯弹性体

[0024] 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至少包含二烯弹性体的第一实质特性。

[0025] 在此应当记住“二烯”类型的弹性体(或“橡胶”,这两个术语被认为是同义的)应该以已知的方式理解为意指至少部分(即均聚物或共聚物)得自二烯单体(带有共轭或非共轭的两个碳-碳双键的单体)的一种(理解为一种或多种)弹性体。

[0026] 二烯弹性体可分为两类:“基本上不饱和的”或“基本上饱和的”。术语“基本上饱和的”应理解为通常意指至少部分地由共轭二烯单体产生的具有大于 15% (摩尔%)的二烯源(共轭二烯)单元含量的二烯弹性体;因此例如丁基橡胶或二烯与 EPDM 型 α -烯烃的共聚物的二烯弹性体不包括在前述定义中,而是可被特别地描述为“基本饱和的”二烯弹性体(低或非常低的二烯源单元含量,总是小于 15%)。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。

[0027] 根据这些定义,能够用于根据本发明的组合物中的术语二烯弹性体应更特别地理解为意指:

[0028] (a)- 通过聚合具有 4 至 12 个碳原子的共轭二烯单体而得到的任何均聚物;

[0029] (b)- 通过将一种或多种共轭二烯彼此共聚,或者通过将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得到的任何共聚物;

[0030] (c)- 通过将乙烯和具有 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共聚而得到的三元共聚物, 例如由乙烯和丙烯与前述类型的非共轭二烯单体(例如特别地, 1,4- 己二烯、亚乙基降冰片烯或二环戊二烯) 得到的弹性体;

[0031] (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物, 特别是氯化物或溴化物。

[0032] 虽然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该理解本发明优选使用基本不饱和的二烯弹性体, 特别是上述类型(a) 或(b)。

[0033] 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(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 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。

[0034] 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。弹性体可为, 例如嵌段、无规、序列或微序列弹性体, 并可在分散体中或在溶液中制得; 它们可为偶联的和 / 或星形支化的, 或也可用偶联剂和 / 或星形支化试剂或官能化试剂进行官能化。对于用炭黑进行偶联, 可以提及的是例如包含 C-Sn 键的官能团或者胺化官能团, 例如二苯甲酮; 对于用增强无机填料, 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的聚硅氧烷官能团(例如在 FR 2 740 778、US 6 013 718 和 W02008/141702 中所述), 烷氧基硅烷基团(例如在 FR 2 765 882 或 US 5977 238 中所述), 羧基基团(例如在 W0 01/92402 或 US 6 815 473, W0 2004/096865 或 US 2006/0089445 中所述)或者聚醚基团(例如在 EP 1 127 909、US 6 503 973、W0 2009/000750 和 W0 2009/000752 中所述)。作为官能化弹性体的其他例子, 还可以提及的是环氧化类型的弹性体(例如 SBR、BR、NR 或 IR)。

[0035] 如下是合适的: 聚丁二烯, 特别是 1,2- 单元含量(摩尔%) 在 4%至 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, 特别是 T_g (玻璃化转变温度(T_g , 根据 ASTM D3418 测得) 在 0°C 至 -70°C 之间且更特别在 -10°C 至 -60°C 之间, 苯乙烯含量在 5 重量%至 60 重量%之间且更特别在 20 重量%至 50 重量%之间, 丁二烯部分的 1,2- 键的含量(摩尔%) 在 4%至 75%之间且反式-1,4- 键的含量(摩尔%) 在 10%至 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%至 90 重量%之间且 T_g 为 -40°C 至 -80°C 的那些; 或者异戊二烯 / 苯乙烯共聚物, 特别是苯乙烯含量在 5 重量%至 50 重量%之间且 T_g 在 -5°C 至 -60°C 之间的那些。在丁二烯 / 苯乙烯 / 异戊二烯共聚物的情况中, 苯乙烯含量在 5 重量%至 50 重量%之间且更特别在 10 重量%至 40 重量%之间, 异戊二烯含量在 15 重量%至 60 重量%之间且更特别在 20 重量%至 50 重量%之间, 丁二烯含量在 5 重量%至 50 重量%之间且更特别在 20 重量%至 40 重量%之间, 丁二烯部分的 1,2- 单元的含量(摩尔%) 在 4%至 85%之间, 丁二烯部分的反式-1,4- 单元的含量(摩尔%) 在 6%至 80%之间, 异戊二烯部分的 1,2- 加 3,4- 单元的含量(摩尔%) 在 5%至 70%之间, 异戊二烯部分的反式-1,4- 单元的含

量(摩尔%) 在 10% 至 50% 之间的那些, 且更通常地 T_g 在 -5°C 至 -70°C 之间的任意丁二烯 / 苯乙烯 / 异戊二烯共聚物特别合适。

[0036] 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。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) 和异戊二烯 / 丁二烯 / 苯乙烯共聚物(SBIR)。

[0037] 根据一个特定的具体实施方案, 组合物包含 50 至 100phr 的 SBR 弹性体, 而不论是在乳液中制备的 SBR (“ESBR”) 或者在溶液中制备的 SBR (“SSBR”)。

[0038] 根据另一特定的具体实施方案, 二烯弹性体为 SBR/BR 共混物(混合物)。

[0039] 根据其他可能的具体实施方案, 二烯弹性体为 SBR/NR (或 SBR/IR)、BR/NR (或 BR/IR) 或 SBR/BR/NR (或 SBR/BR/IR) 共混物。

[0040] 在 SBR (ESBR 或 SSBR) 弹性体的情况下, 特别地使用具有中等苯乙烯含量(例如在 20 重量% 至 35 重量% 之间)或者高的苯乙烯含量(例如 35 至 45%), 丁二烯部分的乙烯基键的含量在 15% 至 70% 之间, 反式 -1,4 键的含量(摩尔%) 在 15% 至 75% 之间, 且 T_g 在 -10°C 至 -55°C 之间的 SBR; 这种 SBR 能够有利地用作与优选具有大于 90%(摩尔%) 的顺式 -1,4- 键的 BR 的混合物。

[0041] 根据另一特定的具体实施方案, 二烯弹性体为异戊二烯弹性体。术语“异戊二烯弹性体”以已知的方式被理解为意指异戊二烯均聚物或共聚物, 换句话说, 选自可被增塑或胶溶的天然橡胶(NR)、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, 将特别提及的是异丁烯 / 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)或异戊二烯 / 丁二烯 / 苯乙烯共聚物(SBIR)。该异戊二烯弹性体优选为天然橡胶或合成的顺式 -1,4- 聚异戊二烯; 在这些合成的聚异戊二烯中, 优选使用的是顺式 -1,4- 键的含量(摩尔%) 大于 90%, 更优选大于 98% 的聚异戊二烯。

[0042] 根据本发明的另一优选的具体实施方案, 橡胶组合物包含表现出在 -70°C 至 0°C 之间的 T_g 的一种(一种或多种)“高 T_g ”二烯弹性体与 -110°C 至 -80°C 之间, 更优选 -105°C 至 -90°C 之间的一种(一种或多种)“低 T_g ”二烯弹性体的共混物。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(表现出优选大于 95% 的顺式 -1,4- 结构的含量(摩尔%))、BIR、SIR、SBIR 和这些弹性体的混合物。低 T_g 弹性体优选包含根据含量(摩尔%) 至少等于 70% 的丁二烯单元; 其优选由表现出大于 90% 的顺式 -1,4- 结构的含量(摩尔%) 的聚丁二烯(BR) 组成。

[0043] 根据本发明的另一特定的具体实施方案, 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。

[0044] 根据本发明的另一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表现出大于 90% 的顺式 -1,4- 结构的含量(摩尔%) 的 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。

[0045] 组合物可以包含一种二烯弹性体或者数种二烯弹性体的混合物。

[0046] II. 2- 聚(乙烯基酯) 树脂

[0047] 根据本发明的轮胎胎面至少包含聚(乙烯基酯)树脂,其 T_g 小于 0°C 。

[0048] T_g 根据标准 ASTM D3418(1999) 通过 DSC (差示扫描量热法)以已知的方式进行测量。

[0049] 聚(乙烯基酯)树脂的含量优选在 5 至 50phr 之间,更优选在 10 至 40phr 之间。

[0050] 聚(乙烯基酯)树脂可根据本领域技术人员已知的任何制备方法制得,即通过本体聚合、悬浮聚合、在有机溶剂中的溶液聚合或乳液聚合制得。聚(乙烯基酯)树脂的分子量可通过本领域技术人员已知的任何方法进行控制,如加入调节链长的试剂、通过单体在反应介质中的浓度、通过自由基引发剂的浓度以及通过聚合温度。

[0051] 聚(乙烯基酯)树脂可特别地通过聚(乙烯醇)树脂的酯化制得,或通过聚(乙烯基酯)树脂的酯交换制得;这些反应通常在极性或非极性溶剂的溶液中在酸性或碱性催化剂的存在下进行。其也可以以已知方式通过所用的一种或多种单体(例如在下述实施例中,己酸乙烯基酯和乙酸乙烯基酯)在有机溶剂中使用自由基引发剂的溶液聚合制得。

[0052] 聚(乙烯基酯)树脂可为式为 $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的乙烯基酯单体的均聚物,其中 R 为具有多于 3 个碳原子,优选 4 至 20 个碳原子的烷基。

[0053] 聚(乙烯基酯)树脂也可为式为 $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的数种乙烯基酯单体的共聚物,其中乙烯基酯单体中的至少一种包含烷基 R,所述烷基 R 具有多于 3 个碳原子,优选 4 至 20 个碳原子。

[0054] 特别地,乙烯基酯单体衍生自丙酸、丁酸、己酸、2-乙基己酸、辛酸、月桂酸、新戊酸、硬脂酸或亚油酸。乙烯基酯单体也可衍生自相对于羧酸官能团在 α 位置支化并具有 5 至 11 个碳原子的酸,如衍生自叔碳酸(d'acides versatiques)的 "VeoVa9®"、"VeoVa10®"和"VeoVa11®"单体(Shell Chemicals)。所述酸因此可为线性或支化的,并可任选地具有一个或更多个不饱和。

[0055] 因此,根据本发明的一个具体实施方案,聚(乙烯基酯)树脂(其 T_g 小于 0°C)为均聚物,所述均聚物选自聚(丁酸乙烯基酯)、聚(戊酸乙烯基酯)、聚(己酸乙烯基酯)、聚(2-乙基己酸乙烯基酯)、聚(癸酸乙烯基酯)、聚(月桂酸乙烯基酯)、聚(十二烷酸乙烯基酯)、聚(十六烷酸乙烯基酯)、聚(辛酸乙烯基酯)、聚(叔碳酸乙烯基酯)以及这些均聚物的混合物。

[0056] 根据本发明的另一具体实施方案,聚(乙烯基酯)树脂(其 T_g 小于 0°C)为聚(乙烯基酯)共聚物,所述聚(乙烯基酯)共聚物选自聚(乙酸乙烯基酯-共-己酸乙烯基酯)、聚(乙酸乙烯基酯-共-2-乙基己酸乙烯基酯)、聚(乙酸乙烯基酯-共-叔碳酸乙烯基酯)、聚(乙酸乙烯基酯-共-月桂酸乙烯基酯)以及这些共聚物的混合物。

[0057] 根据本发明的特定的具体实施方案,聚(乙烯基酯)树脂至少包括聚(己酸乙烯基酯)或至少得自己酸乙烯基酯单体的共聚物,例如聚(乙酸乙烯基酯-共-己酸乙烯基酯)。

[0058] II. 3- 增强填料

[0059] 可使用已知能够增强可用于制造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),或这两类填料的共混物,特别是炭黑和二氧化硅的共混物。

[0060] 所有炭黑,特别是“轮胎级”炭黑适合作为炭黑。在“轮胎级”炭黑中更特别提及的

是 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)。炭黑可例如已经以母料的形式掺入异戊二烯弹性体中 (参见例如申请 W097/36724 或 W0 99/16600)。

[0061] 作为除了炭黑之外的有机填料的例子, 可以提及的是如申请 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。

[0062] 通过定义, 在本专利申请中, 术语“增强无机填料”应理解为意指任何无机或矿物填料 (而无论其颜色或其来源, 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轮胎的橡胶组合物而无需除了中间偶联剂之外的方式, 换句话说, 其在增强作用方面能够代替常规轮胎级炭黑; 这种填料通常以已知方式特征在于在其表面处存在羟基 (-OH)。

[0063] 提供增强无机填料的物理态并不重要, 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理解为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。

[0064] 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, 特别是表现出的 BET 表面积和 CTAB 比表面积均小于 450 平方米 / 克, 优选 30 至 400 平方米 / 克的任何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”), 可提及的是例如来自 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 二氧化硅或者如申请 W0 03/16837 中所述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0065] 所用的增强无机填料, 特别是如果其为二氧化硅, 优选具有 45 至 400 平方米 / 克之间, 更优选 60 至 300 平方米 / 克之间的 BET 表面积。

[0066] 优选地, 增强填料 (炭黑和 / 或增强无机填料 (如二氧化硅)) 的总含量为 50 至 200phr 之间, 更优选为 100 至 150phr 之间。

[0067] 根据本发明的一个优选的具体实施方案, 使用包含 50 至 150phr 之间, 更优选 50 至 120phr 之间的无机填料 (特别是二氧化硅), 以及任选的炭黑的增强填料; 当存在炭黑时, 其更优选以小于 20phr, 还更优选小于 10phr (例如 0.1 至 10phr 之间) 的含量使用。

[0068] 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提供无机填料 (其粒子表面) 和二烯弹性体之间的化学和 / 或物理性质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。

[0069] 特别使用硅烷多硫化物, 取决于它们的特定结构称为“对称的”或“不对称的”, 如例如申请 W0 03/002648 (或 US 2005/016651) 和 W003/002649 (或 US 2005/016650) 中所述。

[0070] 对应于如下通式 (I) 的“对称的”硅烷多硫化物是特别合适的:

[0071] (I) $\text{Z-A-S}_x\text{-A-Z}$, 其中:

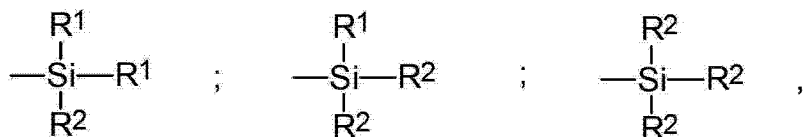
[0072] $-x$ 为 2 至 8 (优选为 2 至 5) 的整数;

[0073] $-A$ 为二价烃基 (优选为 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 亚烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 亚芳基, 更特别为 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, 特别是 $\text{C}_1\text{-C}_4$

亚烷基,尤其是亚丙基);

[0074] -Z 对应于下式之一:

[0075]



[0076] 其中:

[0077] -R¹基团为未取代的或取代的并彼此相同或不同,并表示 C₁-C₁₈烷基、C₅-C₁₈环烷基或 C₆-C₁₈芳基(优选为 C₁-C₆烷基、环己基或苯基,特别为 C₁-C₄烷基,更特别为甲基和 / 或乙基),

[0078] -R²基团为未取代的或取代的并彼此相同或不同,并表示 C₁-C₁₈烷氧基或 C₅-C₁₈环烷氧基(优选为选自 C₁-C₈烷氧基和 C₅-C₈环烷氧基的基团,还更优选为选自 C₁-C₄烷氧基的基团,特别为甲氧基和乙氧基),

[0079] 如上定义是非限制性的。

[0080] 在对应于上式(I)的烷氧基硅烷多硫化物的混合物,特别是可市购得到的常用混合物的情况下,“x”指数的平均值为优选在 2 至 5 之间,更优选在 4 附近的分数。然而,本发明也可有利地使用例如烷氧基硅烷二硫化物(x=2)进行。

[0081] 作为硅烷多硫化物的例子,更特别提及的是双((C₁-C₄) 烷氧基 (C₁-C₄) 烷基甲硅烷基 (C₁-C₄) 烷基) 多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物),例如双(3- 三甲氧基甲硅烷基丙基)或双(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物。在这些化合物中,特别使用具有式 [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂的缩写为 TESPT 的双(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,或具有式 [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂的缩写为 TESP 的双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物。作为优选的例子,也提及的是双(单(C₁-C₄) 烷氧基二(C₁-C₄) 烷基甲硅烷基丙基)多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物),更特别为例如专利申请 WO 02/083782(或 US2004/132880)中描述的双(单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物。

[0082] 作为除了烷氧基硅烷多硫化物之外的偶联剂,可特别提及的是双官能 POS(聚有机硅氧烷)或羟基硅烷多硫化物(在上式 VIII 中 R²=OH),如在专利申请 WO 02/30939(或 US 6774255)和 WO 02/31041(或 US 2004/051210)中所述,或者带有偶氮二甲酰基官能团的硅烷或 POS,例如在专利申请 WO 2006/125532、WO 2006/125533 和 WO2006/125534 中所述。

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

[0084] 本领域技术人员将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诸如二氧化硅的无机层,或者在其表面包含需要使用偶联剂以在填料与弹性体之间形成连接的官能位点,特别是羟基。

[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也可包含通常用于旨在制造胎面的弹性体组合物中的全部或部分常用添加剂,例如颜料、保护剂(例如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、抗氧化剂)、其他增塑剂和上文提及的那些、抗疲劳剂、增强树脂、亚甲基受体(例如线性酚醛树

脂)或亚甲基给体(例如 HMT 或 H3M)、在一方面基于硫的交联体系,或在另一方面基于硫给体和 / 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] 除了偶联剂之外,这些组合物也可包含偶联活化剂,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体中的分散和降低组合物的粘度来改进组合物在未处理态被加工的能力),这些试剂为例如可水解的硅烷(如烷基烷氧基硅烷)、多元醇、聚醚、伯胺、仲胺或叔胺,或羟基化的或可水解的聚有机硅氧烷。

[0088] 根据一个优选的具体实施方案,根据本发明的轮胎胎面的组合物另外包含增塑剂。优选地,该增塑剂为固体烃类树脂、液体增塑剂或这两者的混合物。

[0089] 增塑剂的总含量优选大于 10phr,更优选在 10 至 100phr 之间,特别是在 20 至 80phr 之间,例如在 20 至 70phr 之间。

[0090] 根据本发明第一优选的具体实施方案,所述增塑剂在 20° C 下为液体增塑剂,称为“低 Tg”液体增塑剂,即其通过定义表现出小于 -20° C,优选小于 -40° C 的 Tg。

[0091] 可使用芳族性质或非芳族性质的任何增量油、已知对二烯弹性体具有增塑性质的任何液体增塑剂。在环境温度下(20° C),这些增塑剂或这些油(其或多或少地为粘性的)为液体(在此重述,即具有最终采取它们的容器的形状的能力的物质),这特别地与在环境温度下天生为固体的增塑烃类树脂相反。

[0092] 选自环烷油(低粘度或高粘度,特别是氢化的或非氢化的)、石蜡油、MES(中度提取溶剂化物)油、TDAE(经处理的蒸馏芳香提取物)油、矿物油、植物油、醚增塑剂、酯增塑剂、磷酸酯增塑剂、磺酸酯增塑剂或这些化合物的混合物的液体增塑剂是特别合适的。

[0093] 作为磷酸酯增塑剂,可提及的是例如包含 12 至 30 之间的碳原子的那些,例如磷酸三辛酯。作为酯增塑剂的例子,可特别提及的是选自偏苯三酸酯、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、甘油三酯和这些化合物的混合物的化合物。在上述三酯中可特别提及的是优选主要(大于 50 重量%,更优选大于 80 重量%)由不饱和 C₁₈脂肪酸(即选自油酸、亚油酸、亚麻酸和这些酸的混合物的脂肪酸)组成的甘油三酯。更优选地,无论是合成源或天然源(例如向日葵或油菜籽植物油的情况),所用的脂肪酸由大于 50 重量%,还更优选大于 80 重量%的油酸组成。具有高含量的油酸的这种三酯(三油酸酯)是公知的;它们已在例如申请 W002/088238 中描述作为轮胎胎面中的增塑剂。

[0094] 优选地,液体增塑剂的含量在 5 至 50phr 之间,更优选在 10 至 40phr 之间,还更优选在 10 至 35phr 之间。

[0095] 根据本发明另一优选的具体实施方案,所述增塑剂为热塑性烃类树脂,其 Tg 大于 0° C,优选大于 +20° C。相比于液体增塑化合物(如油),该树脂在环境温度(23° C)下为固体。

[0096] 优选地,热塑性增塑烃类树脂表现出如下特性中的至少任意一种:

[0097] - 大于 20° C,更优选大于 30° C 的 Tg;

[0098] - 400 至 2000 克 / 摩尔之间,更优选 500 至 1500 克 / 摩尔之间的数均分子量(Mn);

[0099] - 小于 3,更优选小于 2 的多分散指数(PI)(注意:PI=Mw/Mn,其中 Mw 为重均分子量)。

[0100] 更优选地,该热塑性增塑烃类树脂表现出全部如上优选的特性。

[0101] 烃类树脂的宏观结构(Mw、Mn 和 PI)通过空间排阻色谱法(SEC)确定:溶剂四氢呋喃;温度 35° C;浓度 1 克/升;流速 1 毫升/分钟;在注射前过滤通过孔隙率为 0.45 微米的过滤器的溶液;采用聚苯乙烯标样进行的 Moore 校准;一组三根串联的“Waters”柱(“STYRAGEL”HR4E、HR1 和 HR0.5);通过差示折光计(“Waters 2410”)及其相关的操作软件(“Waters Empower”)进行检测。

[0102] 所述热塑性烃类树脂可为脂族或芳族或脂族/芳族型,即基于脂族和/或芳族单体。它们可为天然的或合成的,并基于或不基于石油(情况即是如此,其也称为石油树脂)。

[0103] 合适的芳族单体为,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、氯苯乙烯、乙烯基均三甲苯、二乙烯基苯、乙烯基萘或得自 C₉馏分(或者更通常地得自 C₈至 C₁₀馏分)的任何乙烯基芳族单体。优选地,所述乙烯基芳族单体为苯乙烯或得自 C₉馏分(或更通常得自 C₈至 C₁₀馏分)的乙烯基芳族单体。优选地,所述乙烯基芳族单体在所考虑的共聚物中为较少数的单体(以摩尔分数表示)。

[0104] 根据一个特别优选的具体实施方案,增塑烃类树脂选自环戊二烯(缩写为 CPD)均聚物或共聚物树脂或二环戊二烯(缩写为 DCPD)均聚物或共聚物树脂、萘烯均聚物或共聚物树脂、萘烯酚均聚物或共聚物树脂、C₅馏分均聚物或共聚物树脂、C₉馏分均聚物或共聚物树脂、 α -甲基苯乙烯均聚物或共聚物树脂以及这些树脂的混合物,其可单独使用或与液体增塑剂(例如 MES 油或 TDAE 油)结合使用。

[0105] 术语“萘烯”在文中以已知的方式结合了 α -蒎烯、 β -蒎烯和苧烯单体;优选使用苧烯单体,该化合物以已知的方式以三种可能的异构体形式存在:L-苧烯(左旋对映体)、D-苧烯(右旋对映体)或二戊烯(右旋和左旋对映体的外消旋物)。在上述增塑烃类树脂中特别提及的是 α -蒎烯、 β -蒎烯、二戊烯或聚苧烯均聚物或共聚物树脂。

[0106] 上述优选的树脂是本领域技术人员公知的,并且可市购得到的,例如关于如下出售:

[0107] • 聚苧烯树脂:由 DRT 以名称“Dercolyte L120”(Mn=625 克/摩尔;Mw=1010 克/摩尔;PI=1.6;Tg=72° C)出售,或由 Arizona Chemical Company 以名称“Sylvagum TR7125C”(Mn=630 克/摩尔;Mw=950 克/摩尔;PI=1.5;Tg=70° C)出售;

[0108] • 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 以名称“Super Nevtac 78”、“Super Nevtac 85”或“Super Nevtac 99”出售,或者由 Goodyear Chemicals 以名称“Wingtack Extra”出售,或者由 Kolon 以名称“Hikorez T1095”和“Hikorez T1100”出售,或者由 Exxon 以名称“Escorez2101”和“ECR 373”出售;

[0109] • 苧烯/苯乙烯共聚物树脂:由 DRT 以名称“Dercolyte TS 105”出售,和由 Arizona Chemical Company 以名称“ZT115LT”和“ZT5100”出售。

[0110] 作为其他优选的树脂的例子,也可提及的是苯酚-改性的 α -甲基苯乙烯树脂。为了表征这些苯酚-改性的树脂,应当记住以已知的方式使用称为“羟基数”的数(根据标准 ISO 4326 测量并以毫克 KOH/克表示)。 α -甲基苯乙烯树脂,特别是由苯酚改性的那些,是本领域技术人员公知的,并可市购得到,例如由 Arizona Chemical Company 以名称“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 ;羟基数 =56 毫克 KOH/ 克)、" Silvares 600 " (Mn=850 克 / 摩尔 ;PI=1.4 ;Tg=50° C ;羟基数 =31 毫克 KOH/ 克) 出售。

[0111] 根据本发明的一个特定具体实施方案,增塑烃类树脂的含量在 5 至 50phr 之间,优选在 10 至 40phr 之间,还更优选在 10 至 35phr 之间。

[0112] II.5- 橡胶组合物的制备

[0113] 可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制造橡胶组合物:在高温(高至在 110° C 至 190° C 之间,优选在 130° C 至 180° C 之间的最高温度)下的热机械加工或捏合的第一阶段("非生产"阶段),接着在较低温度(通常小于 110° C,例如在 40° C 至 100° C 之间)下的机械加工的第二阶段("生产"阶段)(在此过程中引入交联体系的精加工阶段)。

[0114] 制备这种组合物的方法包括例如如下步骤:

[0115] - 在第一阶段("非生产"阶段)过程中将至少聚(乙烯基酯)树脂和增强填料掺入二烯弹性体,将所有物质热机械捏合(例如一次或多次),直至达到在 110° C 至 190° C 之间的最高温度;

[0116] - 将组合的混合物冷却至小于 100° C 的温度;

[0117] - 随后在第二阶段("生产"阶段)过程中掺入交联体系;

[0118] - 将所有物质捏合直至小于 110° C 的最高温度。

[0119] 举例而言,非生产阶段在单个热机械步骤中进行,在此过程中,在第一步中,将所有必需的基本成分(二烯弹性体、聚(乙烯基酯)树脂、增强填料)引入适当的混合器(如常规的密闭式混合器),接着在第二步中,例如在捏合 1 至 2 分钟之后,引入除了交联体系之外的其他添加剂,任选另外的用于填料的覆盖剂或加工助剂。在该非生产阶段中,捏合的总持续时间优选在 1 至 15 分钟之间。

[0120] 在冷却所得混合物之后,随后将交联体系掺入保持在低温(例如在 40° C 至 100° C 之间)的开放式混合器(如开炼机)中。然后将结合的混合物混合(生产阶段)几分钟,例如 2 至 15 分钟之间。

[0121] 合适的交联体系优选基于硫和主硫化促进剂,特别是基于次磺酰胺型促进剂。加入该硫化体系的是在第一非生产阶段过程中和 / 或在生产阶段中掺入的各种已知的次促进剂或硫化活化剂,如氧化锌、硬脂酸、胍衍生物(特别是二苯胍)等。硫的含量优选在 0.5 至 3.0phr 之间,主促进剂的含量优选在 0.5 至 5.0phr 之间。

[0122] 作为促进剂(主或次),可使用能够充当在硫的存在下二烯弹性体的硫化的促进剂的任何化合物,特别是噻唑型促进剂和它们的衍生物、秋兰姆型促进剂或二硫代氨基甲酸锌。这些促进剂更优选地选自 2- 巯基苯并噻唑基二硫化物(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- 苯并噻唑次磺酰亚胺(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,使用次磺酰胺型主促进剂。

[0123] 随后将所得的最终组合物例如以片材或板材的形式压延以特别用于实验室表征,或者例如将所得的最终组合物挤出以形成用于制造胎面的橡胶成型件。

[0124] 本发明涉及在未处理态(即固化之前)和在固化态(即在交联或硫化之后)的如上所述的轮胎。

[0125] III- 实施本发明的实施例

[0126] III. 1- 组合物的制备

[0127] 如下试验以如下方式进行:将二烯弹性体、在根据本发明制得的组合物的情况下的聚(乙烯基酯)树脂、增强填料(二氧化硅和炭黑)以及各种其他成分(硫化体系除外)相继引入密闭式混合器(最终填充度:约 70 体积%)中,所述密闭式混合器的初始容器温度为约 60° C。然后在一个阶段中进行热机械加工(非制备阶段),其持续总共大约 3 至 4 分钟,直至达到 165° C 的最大“滴落(tombée)”温度。

[0128] 回收并冷却所得到的混合物,然后将硫和次磺酰胺型促进剂掺入在 30° C 下的混合器(均匀精整机),混合所有物质(生产阶段)适当的时间(例如 5 至 12 分钟之间)。

[0129] 随后将所得的组合物以板材(厚度为 2 至 3 毫米)的形式或者橡胶的薄片材的形式压延,以测量它们的物理或机械性质,或者将所得的组合物以胎面的形式挤出。

[0130] III. 2- 试验

[0131] 这些试验显示了根据本发明的轮胎胎面与对比胎面相比在湿抓地力方面的改进。

[0132] 为此,如上所述制备了两种橡胶组合物,一种根据本发明(下文标记为 C. 2),一种并非根据本发明(对比样,下文标记为 C. 1)。

[0133] 组合物 C. 1 为基于 SBR 的对比组合物,其可用于客运车辆的“绿色轮胎”的胎面。

[0134] 组合物 C. 2 与对比组合物 C. 1 的不同在于加入了 30phr 的聚(乙烯基酯)树脂(其玻璃化转变温度小于 0° C,聚(乙酸乙烯基酯-共-己酸乙烯基酯))。这两种组合物的特征在于极高的增强填料含量。组合物 C. 1 和 C. 2 另外包含增塑剂混合物,所述增塑剂混合物包含热塑性烃类树脂(高 Tg C₅/C₉树脂)和液体增塑剂(向日葵油)。

[0135] 它们的配方(以 phr 或重量份/100 份弹性体计)和它们的橡胶性质汇总在表 1 和 2 中。

[0136] 阅读表 2 首先可发现,与对比组合物 C. 1 相比,组合物 C. 2 表现出略低的门尼塑性值,这证明了未处理态的组合物 C. 2 的可加工性的改进。

[0137] 随后应注意到组合物 C. 2 表现出与对比组合物 C. 1 等同的刚度水平(特别地参见肖氏 A 硬度和 MA10),以及与组合物 C. 1 等同的断裂伸长。

[0138] 最后,组合物 C. 2 表现出与对比组合物 C. 1 相比显著更大的在 0° C 的 tan(δ) 值,对本领域技术人员而言,这是改进的轮胎胎面湿抓地力潜力的指征。

[0139] 表 1

[0140]

组合物号	C. 1	C. 2
SBR(1)	100	100
聚(乙烯基酯)树脂(2)	-	30
二氧化硅(3)	110	110

炭黑 (4)	4	4
偶联剂 (5)	8.8	8.8
增塑剂 (6)	40	40
硬脂酸 (7)	2.0	2.0
ZnO(8)	1.8	1.8
硫 (9)	1.3	1.3

[0141]

CBS(10)	2	2
DPG(11)	2	2
抗氧化剂 (12)	2	2

[0142] (1) SBR 溶液(含量以干燥的 SBR 表示);40%的苯乙烯、12%的 1,2- 聚丁二烯单元和 48%的 1,4- 聚丁二烯单元($T_g=-28^{\circ}\text{C}$);

[0143] (2) 聚(乙酸乙烯基酯-共-己酸乙烯基酯)($T_g=-25^{\circ}\text{C}$),80 摩尔%的己酸乙烯基酯单体和 20 摩尔%的乙酸乙烯基酯单体;

[0144] (3) 二氧化硅:来自 Rhodia 的“Zeosil 1165MP”,“HD”型(BET 和 CTAB:约 160 平方米/克);

[0145] (4) 炭黑:N234 (ASTM 级);

[0146] (5) 偶联剂 TESPT (来自 Degussa 的“Si69”);

[0147] (6) 高 T_g C_5/C_9 树脂(来自 Exxon 的“Escorez”)和油性向日葵油(来自 Novance 的“Lubrirob Tod 1880”)的混合物;

[0148] (7) 硬脂精(来自 Uniqema 的“Pristerene”);

[0149] (8) 氧化锌(工业级-Umicore);

[0150] (9) 硫;

[0151] (10) N- 环己基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺(来自 Flexsys 的 Santocure CBS);

[0152] (11) 二苯胍(来自 Flexsys 的“Perkacit DPG”);

[0153] (12) N-(1,3- 二甲基丁基)-N- 苯基 - 对苯二胺(来自 Flexsys 的 Santoflex 6-PPD)。

[0154] 表 2

[0155]

组合物号	C.1	C.2
门尼	62	57

肖氏 A	64	62
MA10	5.3	5.1
MA100	1.8	1.4
EB	584	577
在 0° C 的 $\tan(\delta)$	0.794	0.835