(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106604958 A
(43)申请公布日 2017.04.26

(21)申请号 201580043543.4

(22)申请日 2015.08.28

(30)优先权数据
PCT/JP2014/073412 2014.08.29 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.02.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/075146 2015.08.28

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/032010 EN 2016.03.03

(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 薛伯勇 M·E·多森

(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.
C08L 9/00(2006.01)
B60C 1/00(2006.01)
C08K 3/36(2006.01)
C08L 7/00(2006.01)
C08L 83/08(2006.01)

权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

包含硅油的橡胶组合物

(57)摘要

本发明提供橡胶组合物,其至少包含二烯弹性体、至少60phr的增强无机填料、以及20至100phr的增塑剂,所述增塑剂包含大于4phr的巯基改性硅油。

CN 106604958 A

1.一种橡胶组合物,其至少包含:

-二烯弹性体;

-至少60phr的增强无机填料;

-20至100phr的增塑剂,所述增塑剂包含大于4phr的巯基改性硅油。

2.根据权利要求1所述的橡胶组合物,其中所述增强无机填料为二氧化硅。

3.根据权利要求1或权利要求2所述的橡胶组合物,其中所述巯基改性硅油的含量为5至35phr。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的橡胶组合物,其中所述巯基改性硅油每分子带有至少两个巯基官能。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的橡胶组合物,其中所述巯基改性硅油的官能类型为α,ω双官能型。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的橡胶组合物,其中所述增强无机填料的含量大于70phr并小于120phr。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的橡胶组合物,其中所述二烯弹性体选自天然橡胶、合成聚异戊二烯、聚丁二烯、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及它们的混合物。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的橡胶组合物,其中所述橡胶组合物包含50至100phr的基于苯乙烯和丁二烯的共聚物,以及0至50phr的另一任选的二烯弹性体。

9.根据权利要求8所述的橡胶组合物,其中所述基于苯乙烯和丁二烯的共聚物选自苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-异戊二烯共聚物以及它们的混合物。

10.根据权利要求8所述的橡胶组合物,其中所述基于苯乙烯和丁二烯的共聚物为苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)。

11.根据权利要求8至10中任一项所述的橡胶组合物,其中所述基于苯乙烯和丁二烯的共聚物具有大于-40℃的玻璃化转变温度。

12.根据权利要求11所述的橡胶组合物,其中所述基于苯乙烯和丁二烯的共聚物具有-30℃至+30℃的玻璃化转变温度。

13.根据权利要求8至12中任一项所述的橡胶组合物,其中所述另一任选的二烯弹性体选自天然橡胶、合成聚异戊二烯、聚丁二烯、异戊二烯共聚物以及它们的混合物。

14.根据权利要求1至13中任一项所述的橡胶组合物,其中所述橡胶组合物进一步包含在0.2和20phr之间的炭黑。

15.根据权利要求1至14中任一项所述的橡胶组合物,其中所述增塑剂进一步包含选自除巯基改性硅油之外的液体增塑剂、烃类树脂以及它们的混合物的化合物。

16.根据权利要求15所述的橡胶组合物,其中所述液体增塑剂选自聚烯烃油、环烷油、石蜡油、蒸馏芳族提取物(DAE)油、中等提取溶剂化物(MES)油、经处理的蒸馏芳族提取物(TDAE)油、残余芳族提取物(RAE)油、经处理的残余芳族提取物(TRAE)油、安全残余芳族提取物(SRAE)油、矿物油、植物油、醚增塑剂、酯增塑剂、磷酸酯增塑剂、磺酸酯增塑剂以及它们的混合物。

17.根据权利要求15所述的橡胶组合物,其中所述烃类树脂选自环戊二烯均聚物或共聚物树脂、二环戊二烯均聚物或共聚物树脂、萜烯均聚物或共聚物树脂、C_5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。

18.根据权利要求1至17中任一项所述的橡胶组合物，其中所述增塑剂的含量为20至80phr。

19.制备根据权利要求1至18中任一项所述的橡胶组合物的方法，其包括至少如下步骤：

-在第一阶段过程中，将在至少二烯弹性体中的至少60phr的增强无机填料引至混合器中，将每种物质一次或多次热机械捏合，直至达到在130℃和200℃之间的最大温度；

-将组合的混合物冷却至小于100℃的温度；

-随后在第二阶段过程中引入交联体系；

-捏合所有物质直至小于120℃的最大温度；

-挤出或压延橡胶组合物，

其中在第一阶段或第二阶段或第一和第二两个阶段过程中引入包含巯基改性硅油的增塑剂，以使得增塑剂的总重量为20至100phr，并且巯基改性硅油大于4phr。

20.根据权利要求19所述的方法，其中在第二阶段过程中部分或全部引入巯基改性硅油。

21.根据权利要求19或20所述的方法，其中所述交联体系包含小于2phr的氧化锌。

22.根据权利要求21所述的方法，其中所述交联体系不含氧化锌。

23.根据权利要求1至18中任一项所述的组合物用于制备充气轮胎胎面的用途。

24.一种用于充气轮胎的胎面，其包含根据权利要求1至18中任一项所述的组合物。

25.一种包含根据权利要求24所述的胎面的充气轮胎。

包含硅油的橡胶组合物

技术领域

[0001] 1.技术领域

[0002] 本发明涉及可特别用作轮胎胎面的橡胶组合物，所述组合物旨在降低滚动阻力并改善轮胎的耐磨性。

背景技术

[0003] 2.现有技术

[0004] 众所周知，轮胎胎面必须满足许多经常相冲突的技术要求，包括低滚动阻力、高耐磨性以及在干路面和湿路面上均高的抓地力。

[0005] 近年来，这种在性能上，特别是就滚动阻力和耐磨性而言的折衷能够在特别旨在用于客运车辆的节能“绿色轮胎”方面，特别地通过使用新型低滞后性橡胶组合物而得以改进，所述新型低滞后性橡胶组合物具有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的二氧化硅(HDS)来增强的特征。

[0006] 然而，滚动阻力和/或耐磨性的进一步改善仍受到轮胎设计者的持续关注。

发明内容

[0007] 3.本发明的简要描述

[0008] 通过不断的研究，本发明人发现新型特定的橡胶组合物，其至少包含二烯弹性体、增强无机填料和含巯基改性硅油的特定增塑剂，使得有可能减小滚动阻力并提高这些具有包含该橡胶组合物的胎面的轮胎的耐磨性。

[0009] 因此，本发明的第一主题为橡胶组合物，其至少包含二烯弹性体、至少60phr的增强无机填料、20至100phr的增塑剂，所述增塑剂包含大于4phr的巯基改性硅油。

[0010] 此外，本发明的多个方面可如下。

[0011] [1]橡胶组合物，其至少包含：

[0012] -二烯弹性体；

[0013] -至少60phr的增强无机填料；

[0014] -20至100phr的增塑剂，其包含大于4phr的巯基改性硅油。

[0015] [2]根据[1]所述的橡胶组合物，其中所述增强无机填料为二氧化硅。

[0016] [3]根据[1]或[2]所述的橡胶组合物，其中所述巯基改性硅油的含量为5至35phr。

[0017] [4]根据[1]至[3]中任一项所述的橡胶组合物，其中所述巯基改性硅油每分子带有至少两个巯基官能。

[0018] [5]根据[1]至[4]中任一项所述的橡胶组合物，其中所述巯基改性硅油的官能类型为α,ω双官能型。

[0019] [6]根据[1]至[5]中任一项所述的橡胶组合物，其中所述增强无机填料的含量大于70phr并小于120phr。

[0020] [7]根据[1]至[6]中任一项所述的橡胶组合物，其中所述二烯弹性体选自天然橡胶、合成聚异戊二烯、聚丁二烯、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及它们的混合物。

[0021] [8]根据[1]至[7]中任一项所述的橡胶组合物，其中所述橡胶组合物包含50至100phr的基于苯乙烯和丁二烯的共聚物，以及0至50phr的另一任选的二烯弹性体。

[0022] [9]根据[8]所述的橡胶组合物，其中所述基于苯乙烯和丁二烯的共聚物选自苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-异戊二烯共聚物以及它们的混合物。

[0023] [10]根据[8]所述的橡胶组合物，其中所述基于苯乙烯和丁二烯的共聚物为苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)。

[0024] [11]根据[8]至[10]中任一项所述的橡胶组合物，其中所述基于苯乙烯和丁二烯的共聚物具有大于-40℃的玻璃化转变温度。

[0025] [12]根据[11]所述的橡胶组合物，其中所述基于苯乙烯和丁二烯的共聚物具有-30℃至+30℃的玻璃化转变温度。

[0026] [13]根据[8]至[12]中任一项所述的橡胶组合物，其中所述另一任选的二烯弹性体选自天然橡胶、合成聚异戊二烯、聚丁二烯、异戊二烯共聚物以及它们的混合物。

[0027] [14]根据[1]至[13]中任一项所述的橡胶组合物，其中所述橡胶组合物进一步包含在0.2和20phr之间的炭黑。

[0028] [15]根据[1]至[14]中任一项所述的橡胶组合物，其中所述增塑剂进一步包含选自除巯基改性硅油之外的液体增塑剂、烃类树脂以及它们的混合物的化合物。

[0029] [16]根据[15]所述的橡胶组合物，其中所述液体增塑剂选自聚烯烃油、环烷油、石蜡油、蒸馏芳族提取物(DAE)油、中等提取溶剂化物(MES)油、经处理的蒸馏芳族提取物(TDAE)油、残余芳族提取物(RAE)油、经处理的残余芳族提取物(TRAE)油、安全残余芳族提取物(SRAE)油、矿物油、植物油、醚增塑剂、酯增塑剂、磷酸酯增塑剂、磺酸酯增塑剂以及它们的混合物。

[0030] [17]根据[15]所述的橡胶组合物，其中所述烃类树脂选自环戊二烯均聚物或共聚物树脂、二环戊二烯均聚物或共聚物树脂、萜烯均聚物或共聚物树脂、C_5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。

[0031] [18]根据[1]至[17]中任一项所述的橡胶组合物，其中所述增塑剂的含量为20至80phr。

[0032] [19]制备根据[1]至[18]中任一项所述的橡胶组合物的方法，其包括至少如下步骤：

[0033] -在第一阶段过程中将在至少二烯弹性体中的至少60phr的增强无机填料引至混合器中，将每种物质一次或多次热机械捏合，直至达到在130℃和200℃之间的最大温度；

[0034] -将组合的混合物冷却至小于100℃的温度；

[0035] -随后在第二阶段过程中引入交联体系；

[0036] -捏合所有物质直至小于120℃的最大温度；

[0037] -挤出或压延橡胶组合物，

[0038] 其中在第一阶段或第二阶段或第一和第二两个阶段过程中引入包含巯基改性硅油的增塑剂，以使得增塑剂的总重量为20至100phr，并且巯基改性硅油大于4phr。

[0039] [20]根据[19]所述的方法，其中在第二阶段过程中部分或全部引入巯基改性硅油。

[0040] [21]根据[19]或[20]所述的方法，其中所述交联体系包含小于2phr的氧化锌。

[0041] [22]根据[21]所述的方法，其中所述交联体系不含氧化锌。

[0042] [23]根据[1]至[18]中任一项所述的组合物用于制备充气轮胎胎面的用途。

[0043] [24]用于充气轮胎的胎面，其包含根据[1]至[18]中任一项所述的组合物。

[0044] [25]包含根据[24]所述的胎面的充气轮胎。

[0045] 本发明的轮胎特别旨在装配包括4×4(四驱)车辆和SUV(运动型多用途车)车辆、双轮车(特别是摩托车)的客用机动车，以及特别地选自厢式货车和重型车辆(即地铁、公共汽车或重型道路运输车辆(卡车、牵引机、拖车))的工业车辆，或者如农业车辆或土方设备的越野车辆。

具体实施方式

[0046] 根据如下描述和实施的示例将易于理解本发明及其优点。

[0047] 4.所用的测量和试验

[0048] 根据本发明包括示例的橡胶组合物如下所述在固化后进行表征和测试。

[0049] 4-1.肖氏A硬度

[0050] 组合物在固化之后的肖氏A硬度根据标准ASTM D 2240-86进行评价。

[0051] 4-2.拉伸试验

[0052] 这些拉伸试验使得可以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进行拉伸试验。标称割线模量(或表观应力，以MPa计)在10％伸长(表示为M10)、100％伸长(M100)和300％伸长(M300)下在第二次伸长(即在一个调节至测量本身所期望的伸展程度的循环之后)中进行测量。所有这些拉伸测量在温度(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。

[0053] 4-3.动力学性质

[0054] 在粘度分析仪(Metravib VA4000)上根据标准ASTM D 5992-96测量动力学性质。记录经受10Hz频率下的简单交流正弦剪切应力的硫化组合物样品(厚度为4mm，横截面为400mm^{2}的圆柱形测试试样)的响应。从0.1％至50％(向外循环)，然后从50％至1％(返回循环)进行应变振幅扫描。所使用的结果为损耗因子tan(δ)。对于返回循环，显示出在23℃下观察到的tan(δ)的最大值，表示为$\tan(\delta)_{max}$。以本领域技术人员公知的方式应记得，在23℃下$\tan(\delta)_{max}$值表示材料的滞后，并因此表示滚动阻力：在23℃下$\tan(\delta)_{max}$值越低，滚动阻力越低。

[0055] 5.本发明的详细描述

[0056] 缩写“phr”意指每100份弹性体的重量份。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％。此外，由表述“在a和b之间”表示的任何数值区间代表大于a至小于b的数值范围(即排除了端值a和b)，而由表述“a至b”表示的任何数值区间意指从a直至b的数值范围(即包括端值a和b)。

[0057] 5-1.二烯弹性体

[0058] 根据本发明的橡胶组合物具有包含二烯弹性体的第一基本特征。

[0059] 应记得“二烯”弹性体或橡胶应理解为意指至少部分(即均聚物或共聚物)得自二烯单体(带有两个可共轭或可非共轭的碳-碳双键的单体)的弹性体。

[0060] 二烯弹性体可以以已知的方式分为两类:“基本上不饱和的”那些和“基本上饱和的”那些。丁基橡胶,例如二烯和EPDM型α-烯烃的共聚物,属于二烯源单元含量(低或极低)总是小于15%(摩尔%)的基本上饱和的二烯弹性体类别。相反,基本上不饱和的二烯弹性体被理解为意指至少部分得自共轭二烯单体并具有大于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”二烯弹性体被理解为特别地意指二烯源(共轭二烯)单元含量大于50%的二烯弹性体。

[0061] 优选使用至少一种高度不饱和类型的二烯弹性体,特别是选自聚丁二烯(BR)、合成聚异戊二烯(IR)、天然橡胶(NR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及这些弹性体的混合物的二烯弹性体。这样的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)以及这样的共聚物的混合物。

[0062] 更优选地,本发明的橡胶组合物包含作为二烯弹性体的50至100phr基于苯乙烯和丁二烯的共聚物,亦即至少一种苯乙烯单体和至少一种丁二烯单体的共聚物;换言之,所述基于苯乙烯和丁二烯的共聚物根据定义至少包含源自苯乙烯的单元和源自丁二烯的单元。

[0063] 合适的丁二烯单体特别地为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)以及芳基-1,3-丁二烯。合适的苯乙烯单体特别地为苯乙烯、甲基苯乙烯、对-(叔丁基)苯乙烯、甲氧基苯乙烯以及氯苯乙烯。

[0064] 所述基于苯乙烯和丁二烯的共聚物可以具有随着所用聚合条件而变化,特别是随着改性剂和/或无规化剂的存在或不存在以及随着所用改性剂和/或无规化剂的量而变化的任何微结构。其可为例如嵌段、统计性、序列或微序列共聚物,可在分散体或溶液中制备;其可以被偶联和/或星形支化或者还可以用偶联剂和/或星形支化或者官能化剂进行官能化。

[0065] 优选地,基于苯乙烯和丁二烯的共聚物选自苯乙烯-丁二烯共聚物(缩写为SBR)、苯乙烯-丁二烯-异戊二烯共聚物(缩写为SBIR)以及这样的共聚物的共混物。

[0066] 在SBIR共聚物中,可以特别提及以下那些,即具有的苯乙烯含量在5重量%和50重量%之间且更特别地在10重量%和40重量%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重量%和50重量%之间,丁二烯含量在5重量%和50重量%之间且更特别地在20重量%和40重量%之间,丁二烯部分的1,2-单元的含量(摩尔%)在4%和85%之间,丁二烯部分的反式-1,4-单元的含量(摩尔%)在6%和80%之间,异戊二烯部分的1,2-单元加上3,4-单元的含量(摩尔%)在5%和70%之间,异戊二烯部分的反式-1,4-单元的含量(摩尔%)在10%和50%之间的那些。

[0067] 更优选使用SBR共聚物。在SBR共聚物中,可以特别提及具有的苯乙烯含量在5重量%和60重量%之间且更特别地在20重量%和50重量%之间,丁二烯部分的1,2-键的含量(摩尔%)在4%和75%之间,反式-1,4-键的含量(摩尔%)在10%和80%之间的那些。

[0068] 基于苯乙烯和丁二烯的共聚物的Tg(玻璃化转变温度)优选大于-40℃,更优选大于-35℃,特别是在-30℃至+30℃的范围内,更特别地在-25℃至+25℃的范围内。

[0069] 本文描述的弹性体的Tg以本领域技术人员公知的常规方式在干燥状态(即没有增量油)下并通过DSC(差示扫描量热法)在弹性体上(例如根据ASTM D3418(1999))测得。

[0070] 本领域技术人员知晓如何改变基于苯乙烯和丁二烯的共聚物(特别是SBR)的微结构,特别是通过利用苯乙烯含量、丁二烯部分的1,2-键含量或者丁二烯部分的反式-1,4-键含量从而增加和调节其Tg。更优选地使用具有的苯乙烯含量(摩尔%)大于35%,更特别地在35%和60%之间,尤其是在38%至50%的范围内的SBR(溶液或乳液)。具有较高Tg的SBR为本领域技术人员所公知;它们特别是被用于轮胎胎面中从而改进轮胎胎面的一些标准性能。

[0071] 任选且不同于所述共聚物(即不包含源自苯乙烯和丁二烯的单元)的至少另一任选的(或第二)二烯弹性体可与上述优选的基于苯乙烯和丁二烯的共聚物结合,如果基于苯乙烯和丁二烯的共聚物至少等于50phr则所述第二二烯弹性体因此以至多等于50phr的重量含量存在。这意味着另外的二烯弹性体含量为100phr减去基于苯乙烯和丁二烯的共聚物含量。

[0072] 该任选的第二二烯弹性体优选选自天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、聚丁二烯(BR)、异戊二烯共聚物和这些弹性体的共混物。这样的共聚物更优选地选自异戊二烯-丁二烯共聚物(BIR)和异戊二烯-苯乙烯共聚物(SIR)。

[0073] 在后者中,特别合适的为聚丁二烯(BR)均聚物,特别是具有的1,2-单元的含量(摩尔%)在4%和80%之间的那些或者具有的顺式-1,4-单元的含量(摩尔%)大于80%的那些;聚异戊二烯(IR)均聚物;丁二烯-异戊二烯共聚物(BIR),特别是具有的异戊二烯含量在5重量%和90重量%之间并且Tg为-40℃至-80℃的那些;以及异戊二烯-苯乙烯共聚物(SIR),特别是具有的苯乙烯含量在5重量%和50重量%之间并且Tg在-25℃和-50℃之间的那些。

[0074] 根据一个优选的实施方案,第二二烯弹性体为异戊二烯弹性体,更优选地为天然橡胶或顺式-1,4-类型的合成聚异戊二烯;在这些合成聚异戊二烯中优选使用具有的顺式-1,4-键的含量(摩尔%)大于90%,还更优选大于98%的聚异戊二烯。

[0075] 根据另一更优选的实施方案,第二二烯弹性体为聚丁二烯,优选为具有的顺式-1,4键的含量(摩尔%)大于90%的聚丁二烯。

[0076] 根据另一更优选的实施方案,第二二烯弹性体为聚丁二烯与其次的异戊二烯弹性体(天然橡胶或合成聚异戊二烯)的混合物。

[0077] 5-2.增强无机填料

[0078] 作为另一基本特征,根据本发明的橡胶组合物以至少60phr的比例包含特定量的增强无机填料。

[0079] 表述“增强无机填料”在本文中应理解为意指任何无机或矿物填料,无论其颜色及其来源(天然或合成),其相对于炭黑也称作“白填料”、“透明填料”甚或“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,换言之,其在增强作用上能够代替常规轮胎级炭黑;这种填料通常以已知的方式,以在其表面存在羟基(-OH)基团为特征。

[0080] 硅质类型的矿物填料,优选二氧化硅(SiO_2),特别适合作为增强无机填料。所用的二氧化硅可为本领域技术人员公知的任何增强二氧化硅,特别是具有均小于450m^2/g,优选

30至400m^2/g，尤其在60和300m^2/g之间的BET表面积和CTAB比表面积的任何沉淀二氧化硅或热解二氧化硅。作为高度可分散的沉淀二氧化硅（“HDS”），将提及例如来自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8755二氧化硅或者如在申请WO 03/16387中所述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0081] 作为增强无机填料，也可提及铝质类型的矿物填料，特别是氧化铝(Al_2O_3)或铝(氧化物)氢氧化物，或增强钛氧化物。

[0082] 本领域技术人员将理解可使用另一性质(特别是有机性质)的增强填料(例如炭黑)作为等同于本部分中描述的增强无机填料的填料，前提是该增强填料覆盖有如二氧化硅的无机层，或者在其表面包含需要使用偶联剂以在填料和弹性体之间形成连接的官能位点，尤其是羟基位点。举例而言，可以例如提及用于轮胎的炭黑，如在例如专利文献WO 96/37547和WO 99/28380中所述。

[0083] 优选地，增强无机填料的含量在60至150phr，更优选在70和120phr之间，还更优选75至100phr，特别是在80至90phr的范围内。

[0084] 根据本发明的一个优选实施方案，增强无机填料包含50重量%至100重量%的二氧化硅。优选地，增强无机填料为二氧化硅。

[0085] 根据另一优选的实施方案，根据本发明的橡胶组合物可以包含炭黑。当炭黑存在时，其优选以小于20phr，特别是在0.2和20phr之间，更优选在1和15phr之间，还更优选在2和10phr之间，特别是4至8phr的含量使用。在所述范围内，炭黑的着色性能(黑色着色剂)和UV稳定性能得益于而且不会不利地影响由增强无机填料提供的典型特性。

[0086] 为了将增强无机填料偶联至二烯弹性体，以已知的方式使用旨在在无机填料(其粒子表面)和二烯弹性体之间提供令人满意的化学和/或物理性连接的偶联剂(或结合剂)。该偶联剂为至少双官能的。特别地使用至少双官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0087] 特别地使用硅烷多硫化物，根据它们的特定结构而被称为“对称的”或“不对称的”，如在例如申请WO 03/002648(或US 2005/016651)和WO 03/002649(或US 2005/016650)中所述。

[0088] 特别合适但并非限制于以下定义的是对应于如下通式(I)的硅烷多硫化物：

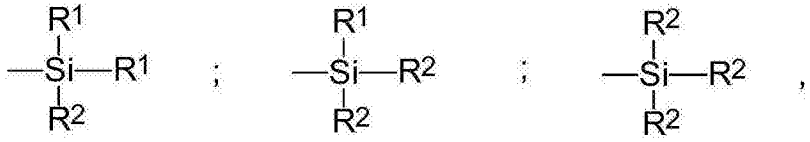
[0089] (I) Z-A-S_x-A-Z，其中：

[0090] (I) Z-A-S_x-A-Z，其中：

[0091] -x为2至8(优选2至5)的整数；

[0092] -A为二价烃基(优选为C_1-C_{18}亚烷基或C_6-C_{12}亚芳基，更特别为C_1-C_{10}、特别是C_1-C_4亚烷基，尤其是亚丙基)；

[0093] -Z对应于下式之一：

[0094]  ； ； ，

[0095] 其中：

[0096] -R^1基团为未取代的或取代的且彼此相同或不同，表示C_1-C_{18}烷基、C_5-C_{18}环烷基或C_6-C_{18}芳基(优选为C_1-C_6烷基、环已基或苯基，特别为C_1-C_4烷基，更特别为甲基和/或乙基)，

[0097] $-R^2$基团为未取代的或取代的且彼此相同或不同，表示C_1-C_{18}烷氧基或C_5-C_{18}环烷氧基(优选为选自C_1-C_8烷氧基和C_5-C_8环烷氧基的基团，还更优选为选自C_1-C_4烷氧基的基团，特别为甲氧基和乙氧基)，

[0098] 上述R^1基团和R^2基团是特别合适的，而以上定义是非限制性的。

[0099] 在对应于上式(I)的烷氧基硅烷多硫化物的混合物，特别是可商购得到的常见混合物的情况中，“x”指数的平均值为优选在2和5之间，更优选在4附近的分数。然而，本发明还可有利地使用例如烷氧基硅烷二硫化物(x＝2)而进行。

[0100] 作为硅烷多硫化物的例子，将更特别地提及双((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缩写为TESPT的式[$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物，或缩写为TESPD的式[$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物。作为优选的例子，也可提及双(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)，更特别地为双(单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物，如在专利申请WO 02/083782(或US 7217751)中所述。

[0101] 作为除了烷氧基硅烷多硫化物之外的偶联剂，可特别提及双官能POS(聚有机硅氧烷)，或如在专利申请WO 02/30939(或US 6774255)和WO 02/31041(或US 2004/051210)中所述的羟基硅烷多硫化物(在上式(I)中R^2＝OH)，或例如在专利申请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。

[0102] 作为其它硅烷硫化物的例子，将提及例如带有至少一个巯醇基(-SH)官能(称作巯基硅烷)和/或至少一个掩蔽巯醇基官能的硅烷，例如在专利或专利申请US 6 849 754、WO 99/09036、WO 2006/023815或WO 2007/098080中所述。

[0103] 当然，还可以使用上述偶联剂的混合物，特别地如在上述申请WO 2006/125534中所述。

[0104] 在根据本发明的橡胶组合物中，偶联剂的含量优选在2和15phr之间，更优选在3和12phr之间。

[0105] 5-3.增塑体系

[0106] 根据本发明的橡胶组合物具有包含20至100phr的增塑剂的另一基本特征，所述增塑剂包含大于4phr的巯基改性硅油。

[0107] (总)增塑剂的含量优选为20至80phr，更优选为25至75phr。

[0108] 关于巯基改性硅油的含量，所述的最小值或更小不足以达到目标技术效果。优选地，巯基改性硅油的含量在4和40phr之间，其中所述最大值存在巯基改性硅油的成本问题以及加工性变差的风险问题。基于这些原因，巯基改性硅油的含量更优选为5至35phr，还更优选在7和30phr之间，特别地为10至25phr，更特别地为10至20phr，还更特别地为10至15phr。

[0109] 巯基改性硅油意指每分子带有至少一个巯基(巯醇基:-SH)官能的硅酮或聚合硅氧烷。优选地，巯基改性硅油每分子带有至少两个巯基官能。

[0110] 根据优选的实施方案，巯基改性硅油的官能类型选自侧链、末端链以及α，ω双官能型的双重末端(dual-end)。优选地，官能类型为α，ω双官能型。

[0111] 公知且可商购获得巯基改性硅油，例如由Shin-Etsu化学有限公司所提供的被称作KF-2001、KF-2004、X-22-167B的巯基改性硅油。

[0112] 优选地，增塑剂进一步包含选自除巯基改性硅油之外的液体增塑剂、烃类树脂以及它们的混合物的化合物。

[0113] 液体增塑剂根据定义在20℃下为液态，它们的作用是通过稀释弹性体和增强填料来软化基质；它们的Tg根据定义小于-20℃，优选小于-40℃。

[0114] 可使用任何增量油(无论为芳香性或非芳香性)、任何已知对二烯弹性体具有增塑性能的液体增塑剂。在环境温度(20℃)下，这些增塑剂或这些油(或多或少地为粘性的)为液体(在此提醒，即具有最终呈现它们的容器形状的能力的物质)，这特别地与在室温下自然为固态的增塑烃类树脂相反。

[0115] 选自聚烯烃油、环烷油(低粘度或高粘度，特别是氢化的或非氢化的)、石蜡油、DAE(蒸馏芳族提取物)油、MES(中等提取溶剂化物)油、TDAE油(经处理的蒸馏芳族提取物)、RAE油(残余芳族提取物)、TRAE油(经处理的残余芳族提取物)、SRAE油(安全残余芳族提取物)、矿物油、植物油、醚增塑剂、酯增塑剂、磷酸酯增塑剂、磺酸酯增塑剂以及它们的混合物的液体增塑剂特别合适。

[0116] 根据优选的实施方案，液体增塑剂选自MES油、TDAE油、环烷油、植物油以及它们的混合物。

[0117] 作为磷酸酯增塑剂，可提及例如包含在12和30个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、甘油三酯以及它们的混合物的化合物。在以上三酯中，可提及优选主要(大于50重量%，更优选大于80重量%)由不饱和C_{18}脂肪酸(即选自油酸、亚油酸、亚麻酸以及它们的混合物的不饱和脂肪酸)组成的甘油三酯。更优选地，无论是合成源还是天然源(在此情况中，例如源自葵花或油菜籽植物油)，所用脂肪酸由大于50重量%，还优选大于80重量%的油酸组成。包含高含量的油酸的这种三酯(三油酸酯)是公知的；例如它们已在申请WO 02/088238中作为轮胎胎面中的增塑剂而加以描述。

[0118] 作为固体增塑剂(在20℃下)的烃类树脂显示大于+20℃，优选大于+30℃的Tg，例如在申请WO 2005/087859、WO 2006/061064和WO 2007/017060中所描述。

[0119] 烃类树脂为本领域技术人员公知的聚合物，当其另外被描述为“增塑”时，其基本上基于碳和氢并由此自然在二烯弹性体组合物中可混溶。它们已在例如R.Mildenberg、M.Zander和G.Collin的题为“Hydrocarbon Resins”的作品(New York，VCH，1997，ISBN 3-527-28617-9)中描述，该作品的第5章涉及它们的应用，特别是在轮胎橡胶领域中的应用(5.5.“Rubber Tires and Mechanical Goods”)。它们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，并可为或可不为石油基的(若为石油基的情况，其也称为石油树脂)。它们优选仅为烃类，即它们仅包含碳和氢原子。

[0120] 优选地，“增塑”烃类树脂显示如下特征的至少一者，更优选全部：

[0121] -Tg大于20℃(更优选在40和100℃之间)；

[0122] -数均分子量(Mn)在400和2000g/mol之间(更优选在500和1500g/mol之间)；

[0123] -多分散指数(PI)小于3，更优选地小于2(提醒：PI＝Mw/Mn，其中Mw为重均分子量)。

[0124] Tg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。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℃;浓度1g/l;流率1ml/min;在注入之前,将溶液经过孔隙率为0.45μm的过滤器进行过滤;用聚苯乙烯标样进行摩尔校准;一套串联的3个"Waters"柱("Styragel"HR4E、HR1和HR0.5);通过差示折光器("Waters 2410")及其关联的操作软件("Waters Empower")进行检测。

[0125] 根据特别优选的实施方案,"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、二环戊二烯(缩写为DCPD)均聚物或共聚物树脂、萜烯均聚物或共聚物树脂、C_5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它们的混合物。在如上共聚物树脂中,更优选使用选自(D)CPD/乙烯基芳族共聚物树脂、(D)CPD/萜烯共聚物树脂、(D)CPD/C_5馏分共聚物树脂、(D)CPD/C_9馏分共聚物树脂、萜烯/乙烯基芳族共聚物树脂、萜烯/苯酚共聚物树脂、C_5馏分/乙烯基芳族共聚物树脂、C_9馏分/乙烯基芳族共聚物树脂以及它们的混合物的那些。

[0126] 术语"萜烯"在文中以已知的方式结合了α-蒎烯、β-蒎烯和柠檬烯单体;优选使用柠檬烯单体,该化合物以已知的方式以三种可能的异构体形式存在:L-柠檬烯(左旋对映体)、D-柠檬烯(右旋对映体)或二戊烯(右旋和左旋对映体的外消旋物)。适合作为乙烯基芳族单体的为例如,苯乙烯、α-甲基苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯、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、羟基苯乙烯、乙烯基均三甲基苯、二乙烯基苯、乙烯基萘,或得自C_9馏分(或者更通常地得自C_8至C_{10}馏分)的任何乙烯基芳族单体。优选地,乙烯基芳族化合物为苯乙烯或得自C_9馏分(或更通常地得自C_8至C_{10}馏分)的乙烯基芳族单体。优选地,乙烯基芳族化合物在所考虑的共聚物中为次要单体(以摩尔分数表示)。

[0127] 5-4.各种添加剂

[0128] 根据本发明的橡胶组合物可包含通常用于旨在制造轮胎胎面的弹性体组合物中的所有或部分常见添加剂,例如颜料、保护剂(如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、抗氧化剂)、抗疲劳剂、增强树脂(如亚甲基受体(例如线性酚醛树脂)或亚甲基供体(例如HMT或H3M)),基于硫或者基于硫和/或过氧化物和/或双马来酰亚胺供体的交联体系、硫化促进剂或硫化活化剂。

[0129] 橡胶组合物也可包含偶联活化剂(当使用偶联剂时)、用于覆盖无机填料的试剂或更常见的加工助剂,所述加工助剂由于改进填料在橡胶基质中的分散以及降低组合物的粘度,因而能够以已知的方式改进在未加工状态下橡胶组合物的加工性能;这些试剂为例如可水解硅烷,如烷基烷氧基硅烷、多元醇、聚醚、胺或者羟基化的或可水解的聚有机硅氧烷。

[0130] 5-5.橡胶组合物和胎面的制备

[0131] 在合适的混合器中,根据本领域技术人员公知的通用方法,使用两个连续制备阶段来制备橡胶组合物:在高温(高达在130℃和200℃之间,优选在145℃和185℃之间的最大温度)下的热机械加工或捏合的第一阶段(有时称作"非制备"阶段),接着是在通常小于120℃,例如在60℃和100℃之间的较低温度下的机械加工的第二阶段(有时称作"制备"阶段),在该精制阶段的过程中引入交联或硫化体系。

[0132] 可用于制备这样的组合物的方法包括,例如优选以下步骤:

[0133] -在第一阶段(“非制备”阶段)过程中,将在二烯弹性体中的至少60phr的增强无机填料引至混合器中,将每种物质一次或多次热机械捏合,直至达到在130℃和200℃之间的最大温度;

[0134] -将组合的混合物冷却至小于100℃的温度;

[0135] -随后在第二阶段(“制备”阶段)过程中引入交联体系;

[0136] -捏合所有物质直至小于120℃的最大温度;

[0137] -挤出或压延由此获得的橡胶组合物,特别是以轮胎胎面的形式,

[0138] 其中在第一阶段或第二阶段或第一和第二两个阶段过程中引入包含巯基改性硅油的增塑剂,以使得增塑剂的总重量为20至100phr,并且巯基改性硅油大于4phr。

[0139] 根据优选的实施方案,第一(非制备)阶段在单个热机械阶段中进行,在此过程中将除了交联体系之外的所有必要成分、任选的额外覆盖剂或加工助剂、以及各种其它添加剂引入适当的混合器,例如常规的密闭式混合器。在将在第一非制备阶段过程中所获得的混合物冷却之后,然后在低温下将交联体系通常引入外部混合器(如开炼机);然后混合所有物质(第二(制备)阶段)数分钟,例如在5和15分钟之间。

[0140] 根据特定实施方案并结合本文上述的实施方案,在除了第一阶段之外还有第二阶段的过程中或者在第二阶段而不是第一阶段的过程中,部分或全部引入包含巯基改性硅油的增塑剂。在这方面,可将巯基改性硅油单独引至混合器中或与其余增塑剂联合引至混合器中,其余增塑剂可包含在本发明的基本增塑剂体系(例如,这样的化合物,其选自除巯基改性硅油之外的液体增塑剂、烃类树脂以及它们的混合物)中。例如,可在第二阶段过程中全部引入巯基巯基改性硅油,而可在第一阶段过程中全部引入其余增塑剂;反之亦然。在将巯基改性硅油和其余增塑剂分别引至混合器中时,优选的是:在除了第一阶段之外还有第二阶段的过程中或者在第二阶段而不是第一阶段的过程中,部分或全部引入巯基改性硅油;在第一阶段过程中全部引入其余增塑剂。

[0141] 合适的交联体系优选基于硫和主硫化促进剂,特别是基于亚磺酰胺型促进剂。加入该硫化体系的是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,其在第一非制备阶段过程中和/或在制备阶段过程中引入。硫的含量优选在0.5和3.0phr之间,主促进剂的含量优选在0.5和5.0phr之间。

[0142] 根据特定优选的实施方案,交联体系包含小于2phr,优选小于1.5phr的氧化锌。还更优选交联体系不含氧化锌。

[0143] 作为(主或次)促进剂,可使用在硫的存在下能够充当二烯弹性体的硫化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(“DCBS”)、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(“TBBS”)、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(“TBSI”)、二苄基二硫代氨基甲酸锌(“ZBEC”)、四苄基秋兰姆化二硫化物(“TBZTD”)以及它们的混合物。

[0144] 随后将由此获得的最终组合物压延为例如片或板的形式以特别用于实验室表征,或者将由此获得的最终组合物挤出为可直接用作轮胎胎面部分的橡胶成型件的形式。

[0145] 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的时间,所述时间可例如在5和90分钟之间变化,这特别地取决于固化温度、采用的硫化体系和所考

虑的组合物的硫化动力学。

[0146] 在由几种具有不同配方的橡胶组合物形成复合类型的胎面的情况中，本发明的橡胶组合物可构成根据本发明的胎面的全部或仅一部分。

[0147] 本发明涉及在未加工状态(即在固化之前)和固化状态(即在交联或硫化之后)下的上述橡胶组合物和胎面。

[0148] 此外，根据本发明的橡胶组合物可构成轮胎胎侧的全部或仅一部分，这使得可以减小轮胎的滚动阻力性能。

[0149] 通过以下非限制性实施例进一步说明本发明。

[0150] 6.实施本发明的实施例

[0151] 6-1.橡胶组合物和胎面的制备

[0152] 后续的试验以以下的方式进行：将除了硫化体系之外的增强无机填料(在该例子中如作为增强无机填料的二氧化硅、及其相关的偶联剂)、少量的炭黑、增塑剂、二烯弹性体(或二烯弹性体的共混物)和各种其它成分连续引入初始容器温度为大约60℃的密闭式混合器中；该混合器因此大约70％(体积％)充满。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℃的最大“滴落(dropping)”温度。回收并冷却由此获得的混合物，然后在30℃下将硫和次磺酰胺型促进剂引入外部混合器(均精整机(homofinisher))中，将所有物质混合(制备阶段)适当的时间(例如在5和12分钟之间)。应记得肖氏A硬度和M10对于与轮胎耐磨性相关的M100和M300来说表示不同的技术意义，它们是与包含含每一橡胶组合物的胎面的轮胎操作稳定性能相关的指标。因此，即使是作为根据本发明的橡胶组合物的实施例比作为另一橡胶组合物的比较例具有更低的指标(M10和肖氏A硬度)，这并不意味着在本目的中前者比后者差。

[0153] 接着，将由此获得的组合物压延成片材(厚度为2至3毫米)形式或者橡胶的薄片材形式，以测量它们的物理或机械性能，或者压延成在切割和/或组装成所需的尺寸后，可直接使用的成型件形式，例如作为轮胎半成品，特别是作为轮胎胎面。

[0154] 6-2.橡胶试验

[0155] 除非另有说明，在表2、4和6中所示结果由在“4.所用的测量和试验”中所述的测量和试验方法获得。

[0156] 6-2-1.实施例1

[0157] 在该测试中，将基于二烯弹性体(BR和SBR共混物)的七种组合物(记为C-1、C-2、C-3、C-4、C-5、C-6和C-7)进行比较，用二氧化硅(作为增强无机填料)和炭黑的共混物增强五种组合物，这五种组合物包含35phr的增塑剂，还包含/不含氧化锌，所述增塑剂包含/不含二甲基硅油(来自Shin-Etsu化学有限公司的KF96F-50cs)或巯基改性型硅油(来自Shin-Etsu化学有限公司的X-22-167B)：

[0158] 组合物C-1：不含硅油而含氧化锌的组合物(对照)；

[0159] 组合物C-2：含10phr的二甲基硅油并含氧化锌的组合物(比较例)；

[0160] 组合物C-3：含15phr的二甲基硅油并含氧化锌的组合物(另一比较例)；

[0161] 组合物C-4：根据本发明含10phr的巯基改性型硅油并含氧化锌的组合物；

[0162] 组合物C-5：根据本发明含15phr的巯基改性型硅油并含氧化锌的组合物；

[0163] 组合物C-6：根据本发明含10phr的巯基改性型硅油而不含氧化锌的组合物；

[0164] 组合物C-7：根据本发明含15phr的巯基改性型硅油而不含氧化锌的组合物。

[0165] 七种组合物的配方(表1-各个产品的含量以phr表示)和它们在固化(在150℃下40分钟)后的性能在表1和表2中给出；硫化体系由硫和次磺酰胺组成。

[0166] 在表2中的测试结果显示，与对照C-1及比较例C-2和C-3相较而言，根据本发明的每一组合物C-4、C-5、C-6和C-7都表现出明显改进的(即减小的)滞后性，如由极其大幅降低的Tan(δ)$_{max}$值所示，该Tan(δ)$_{max}$值是公认的轮胎滚动阻力减小并因此配有这种轮胎的机动车辆的能量损耗也减小的指标。

[0167] 因此可注意到的是仍与对照C-1及比较例C-2和C-3相较而言，组合物C-4、C-5、C-6和C-7显示出在强应变(M100和M300)下最高的模量值，并显示出最高的对本领域技术人员来说明确指示优良耐磨性能力的增强指数(M300/M100比率)值。

[0168] 6-2-2.实施例2

[0169] 在该测试中，将基于二烯弹性体(SBR)的六种组合物(记为C-8、C-9、C-10、C-11、C-12和C-13)进行比较，这六种组合物由二氧化硅(作为增强无机填料)进行增强，它们包含40phr的增塑剂，所述增塑剂包含/不含硅醇改性硅油(来自Shin-Etsu化学有限公司的KF-9701)或巯基改性硅油(来自Shin-Etsu化学有限公司的X-22-167B)：

[0170] 组合物C-8：不含硅油的组合物(对照)；

[0171] 组合物C-9：含10phr的硅醇改性硅油的组合物(比较例)；

[0172] 组合物C-10：含3phr的巯基改性硅油的组合物(另一比较例)；

[0173] 组合物C-11：根据本发明含5phr的巯基改性硅油的组合物；

[0174] 组合物C-12：根据本发明含10phr的巯基改性硅油的组合物；

[0175] 组合物C-13：根据本发明含15phr的巯基改性硅油的组合物；

[0176] 六种组合物的配方(表3-各个产品的含量以phr表示)和它们在固化(在150℃下40分钟)后的性能在表3和表4中给出；硫化体系由硫和次磺酰胺组成。

[0177] 在表4中的测试结果显示，根据本发明的每一组合物C-11、C-12和C-13都在滞后性上表现出显著的并且是出乎预料的减小，这可以通过与对照C-8及比较例C-9和C-10相比较的Tan(δ)$_{max}$值看出。

[0178] 应注意到的是与对照C-8相较而言，组合物C-11、C-12和C-13显示出明显很高的M100值、M300值以及对本领域技术人员来说明确指示优良耐磨性能力的M300/M100比率值。

[0179] 6-2-3.实施例3

[0180] 在该测试中，将基于二烯弹性体(SBR)的两种组合物(记为C-14和C-15)进行比较，这两种组合物是由炭黑而不是由二氧化硅(作为无机填料)进行增强，它们包含40phr的增塑剂，所述增塑剂包含/不含巯基改性型硅油(来自Shin-Etsu化学有限公司的X-22-167B)：

[0181] 组合物C-14：不含巯基改性硅油的组合物(对照)；

[0182] 组合物C-15：含10phr的巯基改性硅油的组合物(比较例)。

[0183] 两种组合物的配方(表5-各个产品的含量以phr表示)和它们在固化(在150℃下40分钟)后的性能在表5和表6中给出；硫化体系由硫和次磺酰胺组成。

[0184] 在表6中的测试结果显示，与在表2和表4中为实施例1和实施例2所示出的用二氧化硅(作为无机填料)增强的另一组合物的测试结果相较而言，在仅用炭黑增强的组合物中，该巯基改性硅油的引入对Tan(δ)$_{max}$值(与轮胎的滚动阻力有关)以及M100、M300和M300/

M100比率(与轮胎的耐磨性有关)几乎没有影响。

[0185] 总而言之,以上评述的测试结果表明根据本发明的橡胶组合物特别地包含高水平的无机填料和限定量的巯基改性硅油,这样的橡胶组合物使得可以改进轮胎的滚动阻力和耐磨性。

[0186] 表1

[0187]

橡胶组合物编号:	对照 1	比较例		本发明的实施例			
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
BR (1)	25	25	25	25	25	25	25
SBR (2)	75	75	75	75	75	75	75
二氧化硅 (3)	80	80	80	80	80	80	80
偶联剂 (4)	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
炭黑 (5)	4	4	4	4	4	4	4
非芳族油 (6)	15	10	10	10	10	10	10
烃类树脂 (7)	20	15	10	15	10	15	10
二甲基硅油 (8)		10	15				
巯基改性硅油 (9)				10	15	10	15
ZnO	1	1	1	1	1		
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2
抗臭氧蜡	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
抗氧化剂 (10)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
DPG (11)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
促进剂 (12)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9

[0188] (1)具有0.3%的1,2乙烯基、2.7%的反式、97%的顺式-1,4的BR(Tg=-105℃);

[0189] (2)具有26%的苯乙烯、74%的丁二烯(21%的-1,4反式,21%的-1,4顺式和58%的-1,2)的SBR(Tg=-25℃);

[0190] (3)来自Rhodia的二氧化硅“Zeosil 1165MP”;

[0191] (4)偶联剂TESPT(来自Evonik的“Si69”);

[0192] (5)ASTM N234级(Cabot);

[0193] (6)MES油(来自Shell的“Catenex SNR”);

[0194] (7)烃类树脂C5/C9型(来自Exxon的“Escorez ECR373”);

[0195] (8)含二甲基聚硅氧烷的硅酮油(silicone fluid)(来自Shin-Etsu化学有限公司的“KF96-50cs”);

[0196] (9)α,ω双官能(双重末端)型巯基改性硅酮油(来自Shin-Etsu化学有限公司的“X-22-167B”);

[0197] (10)N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-对-苯二胺(来自Flexsys的“Santoflex 6-PPD”);

[0198] (11)二苯胍(来自Flexsys的“Perkacit DPG”);

[0199] (12)N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(来自Flexsys的“Santocure CBS”)。

[0200] 表2

[0201]

橡胶组合物编号：	对照 1	比较例		本发明的实施例			
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
肖氏 A	66	70	71	70	69	67	67
M10 (MPa)	5.5	6.5	6.7	6.3	6.4	5.7	5.7
M100 (MPa)	2.0	2.2	2.2	2.7	2.7	2.4	2.4
M300 (MPa)	2.3	2.6	2.6	3.5	3.5	3.4	3.3
M300/M100	1.15	1.18	1.18	1.30	1.30	1.42	1.38
在 23℃下的 Tan $(\delta)_{max}$	0.34	0.34	0.34	0.31	0.27	0.29	0.26

[0202] 表3

[0203]

橡胶组合物编号：	对照 2	比较例		本发明的实施例		
	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13
SBR (2)	100	100	100	100	100	100
二氧化硅 (3)	90	90	90	90	90	90
偶联剂 (4)	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
非芳族油 (6)	40	30	37	35	30	25
硅醇改性硅油 (13)		10				
巯基改性硅油 (9)			3	5	10	15
ZnO	1	1	1	1	1	1
硬脂酸	2	2	2	2	2	2
抗臭氧蜡	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
抗氧化剂 (10)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
DPG (11)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
硫	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
促进剂 (12)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9

[0204] (13)α,ω双官能(双重末端)型硅醇硅油(来自Shin-Etsu化学有限公司的“KF-9701”)。

[0205] 表4

[0206]

橡胶组合物编号：	对照 2	比较例		本发明的实施例		
	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13
肖氏 A	64	74	68	68	67	68
M10 (MPa)	4.6	7.7	5.2	5.3	5.3	5.5
M100 (MPa)	2.1	3.5	2.7	2.8	2.7	2.5
M300 (MPa)	2.3	3.3	3.1	3.2	3.2	3.2
M300/M100	1.10	0.94	1.15	1.14	1.19	1.23
在 23℃下的 Tan $(\delta)_{max}$	0.33	0.32	0.32	0.29	0.26	0.26

[0207] 表5

[0208]

橡胶组合物编号：	对照 3	比较例
	C-14	C-15
SBR (2)	100	100
炭黑 (14)	80	80
非芳族油 (6)	40	30
巯基改性硅油 (9)		10
ZnO	1	1
硬脂酸	2	2
抗臭氧蜡	1.5	1.5
抗氧化剂 (10)	1.0	1.0
硫	1.2	1.2
促进剂 (12)	1.9	1.9

[0209] (14) ASTM N375级 (Cabot)。

[0210] 表6

[0211]

橡胶组合物编号：	对照 3	比较例
	C-14	C-15
肖氏 A	56	57
M10 (MPa)	3.3	3.5
M100 (MPa)	1.5	1.5
M300 (MPa)	2.1	2.2
M300/M100	1.40	1.47
在 23℃下的 Tan $(\delta)_{max}$	0.42	0.40