



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103228718 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 28

(21) 申请号 201180056913. X

(22) 申请日 2011. 11. 24

(30) 优先权数据

1059805 2010. 11. 26 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 05. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/070892 2011. 11. 24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/069565 FR 2012. 05. 31

(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 B · 洛佩斯 P · 拉布吕尼

D · 瓦瑟尔 X · 圣蒂尼

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟 周玉梅

(51) Int. Cl.

C08K 5/00 (2006. 01)

C08L 19/00 (2006. 01)

B60C 1/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101848943 A, 2010. 09. 29, 权利要求 1-16, [0007]-[0015][0052]-[0054], 实施例, 表 2A, B.

CN 1918225 A, 2007. 02. 21, 权利要求 1-53, 说明书第 2 页第 2 段 - 第 3 页第 5 段, 第 4 页最后一段 - 第 17 页, 20 页表 1.

审查员 刘宇雄

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

雪地轮胎胎面

(57) 摘要

一种雪地轮胎, 所述雪地轮胎具有在湿润地面上改进的抓地力, 所述雪地轮胎的胎面包含橡胶组合物, 所述橡胶组合物至少包含(每一百份弹性体的重量份): -20 至 100phr 的带有至少一个 SiOR 官能的第一二烯弹性体, R 为氢或基于烃的基团; - 可任选的 0 至 80phr 的第二二烯弹性体; -100 至 160phr 的增强无机填料; - 以及增塑体系, 所述增塑体系包含: - 含量 A 在 10 和 60phr 之间的 T_g 在 20° C 以上的基于烃的树脂; - 含量 B 在 10 和 60phr 之间的液体增塑剂; - 应理解总含量 A+B 大于 50phr。

1. 一种雪地轮胎,其胎面包含橡胶组合物,所述橡胶组合物至少包含:
 - 20 至 100phr 的带有至少一个 SiOR 官能的第一二烯弹性体, R 为氢或烷基;
 - 任选的 0 至 80phr 的第二二烯弹性体;
 - 100 至 160phr 的增强无机填料;
 - 增塑体系,其包含:
 - 含量 A 在 10 和 60phr 之间的 Tg 在 20℃ 以上的烃类树脂;
 - 含量 B 在 10 和 60phr 之间的液体增塑剂;
 - 应了解,总含量 A+B 大于 50phr。
2. 根据权利要求 1 所述的雪地轮胎,其中所述第一弹性体还包含乙烯基芳族单元。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的雪地轮胎,其中所述第一弹性体包含丁二烯单元。
4. 根据权利要求 2 所述的雪地轮胎,其中所述第一弹性体为 SBR。
5. 根据权利要求 1 所述的雪地轮胎,其中 R 为氢。
6. 根据权利要求 1 所述的雪地轮胎,其中 R 为烷基。
7. 根据权利要求 1 所述的雪地轮胎,其中所述第一二烯弹性体还带有至少一个胺官能。
8. 根据权利要求 1 所述的雪地轮胎,其中所述第二二烯弹性体选自聚丁二烯、天然橡胶、合成聚异戊二烯、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的共混物。
9. 根据权利要求 8 所述的雪地轮胎,其中所述第二二烯弹性体为聚丁二烯。
10. 根据权利要求 8 所述的雪地轮胎,其中所述第二二烯弹性体为丁二烯共聚物。
11. 根据权利要求 1 所述的雪地轮胎,其中所述第二二烯弹性体带有至少一个锡官能。
12. 根据权利要求 1 所述的雪地轮胎,其中所述第一二烯弹性体的含量在 40 至 100phr 的范围内。
13. 根据权利要求 1 所述的雪地轮胎,其中所述增强无机填料的含量在 100 至 150phr 的范围内。
14. 根据权利要求 1 所述的雪地轮胎,其中所述增强无机填料包含 50 重量%至 100 重量%的二氧化硅。
15. 根据权利要求 1 所述的雪地轮胎,其中 A 在 10 和 50phr 之间, B 在 10 和 50phr 之间。
16. 根据权利要求 1 所述的雪地轮胎,其中 A+B 在 55 至 90phr 的范围内。
17. 根据权利要求 1 所述的雪地轮胎,其中 A 与 B 的比例在 1:5 和 5:1 之间。
18. 根据权利要求 1 所述的雪地轮胎,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、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和这些树脂的共混物。
19. 根据权利要求 1 所述的雪地轮胎,其中所述液体增塑剂选自液体二烯聚合物、聚烯烃油、环烷油、石蜡油、DAE 油、MES 油、TDAE 油、RAE 油、TRAe 油、SRAE 油、矿物油、植物油、醚增塑剂、酯增塑剂、磷酸酯增塑剂、磺酸酯增塑剂和这些化合物的混合物。
20. 根据权利要求 19 所述的雪地轮胎,其中所述液体增塑剂选自 MES 油、TDAE 油、环烷油、植物油和这些油的混合物。

21. 根据权利要求 1 所述的雪地轮胎,其中 (A+B) 与增强无机填料的质量的重量比在 50%和 80%之间。

雪地轮胎胎面

技术领域

[0001] 本发明的领域是用于轮胎的胎面橡胶组合物的领域,更具体地,是用于能在积雪覆盖的地上行驶的雪地轮胎或冬季轮胎的胎面的橡胶组合物的领域。如公知的,这些雪地轮胎通过在其侧壁上标记的题字“M+S”或“M. S”或“M&S”识别,这些雪地轮胎的特征在于胎面设计和结构旨在首先确保在泥地和初雪或软泥中比设计用于行驶在非雪地上的公路型轮胎具有更好的性能。

背景技术

[0002] 雪地,也被称为白地,具有低摩擦系数的特点,这使得开发了包括基于具有低玻璃化转变温度 T_g 的二烯橡胶组合物的胎面的雪地轮胎。然而,这些包含这种胎面的轮胎在湿润地面上的抓地力性能通常次于公路轮胎,公路轮胎的胎面通常基于不同配方的橡胶组合物,特别地具有更高的 T_g 。

[0003] 从上述可知,轮胎制造商的不变目标是进一步改进冬季轮胎在湿润地面上的抓地力性能,而不损害在雪地上的抓地力性能。

[0004] 通过不断地研究,申请人意外地发现某些功能二烯弹性体、增强无机填料和特定增塑体系的组合使用可以进一步改进雪地轮胎在湿润地面上的抓地力性能而不降低在雪地上的抓地力。

发明内容

[0005] 由此,本发明的一个主题是雪地轮胎,其胎面包含橡胶组合物,所述橡胶组合物至少包含:

[0006] -20 至 100phr 带有至少一个 SiOR 官能的第一二烯弹性体, R 为氢或烷基;

[0007] -任选的 0 至 80phr 第二二烯弹性体;

[0008] -100 至 160phr 增强无机填料;

[0009] -增塑体系,其包含:

[0010] -含量 A 在 10 和 60phr 之间的 T_g 在 20°C 以上的烃类树脂;

[0011] -含量 B 在 10 和 60phr 之间的液体增塑剂;

[0012] -应了解,总含量 A+B 大于 50phr。

[0013] 特别地,本发明的轮胎旨在安装在乘客类型的机动车上,包括 4x4 (四轮驱动) 车辆和 SUV 车辆(运动型多用途车),以及尤其是选自货车和重型车(即公共汽车和例如卡车的重型公路运输车辆)的工业车辆。

[0014] 本发明及其优点容易根据如下的说明和示例性实施方案加以理解。

具体实施方式

[0015] I- 本发明的详细说明

[0016] 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%。缩写“phr”

代表每一百份弹性体(如果存在数种弹性体,则为全部弹性体)的重量份。所有玻璃化转变温度“T_g”的值均根据标准 ASTM D3418(1999)通过 DSC(差示扫描量热法)以已知的方式进行测量。

[0017] 而且,由措辞“在 a 和 b 之间”表示的任何范围的值代表值的范围为大于 a 至小于 b(即排除了端值 a 和 b),而由措辞“a 至 b”表示的任何范围的值代表值的范围为从 a 开始直至 b(即包括端值 a 和 b)。

[0018] I-1. 二烯弹性体

[0019] “二烯”弹性体(或“橡胶”,两个术语被认为是同义的)应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(带有两个碳-碳双键的单体,所述两个碳-碳双键可为共轭或非共轭)的一种(理解为一种或多种)弹性体。

[0020] 这些二烯弹性体可分为两类:“基本上不饱和的”或“基本上饱和的”。通常,措辞“基本上不饱和的”应理解为意指至少部分地由共轭二烯单体产生的二烯弹性体,所述二烯单体具有大于 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/ α -烯烃的共聚物的二烯弹性体不落入在前述定义中,而可以特别地描述为“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,措辞“高度不饱和的”二烯弹性体理解为具体意指具有大于 50%的二烯源(共轭二烯)单元含量的二烯弹性体。

[0021] 虽然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先采用基本上不饱和的二烯弹性体。

[0022] 根据这些定义,能够用于根据本发明的组合物中的措辞二烯弹性体特别地理解为意指:

[0023] (a)-通过聚合共轭二烯单体而获得的任何均聚物,优选具有 4 至 12 个碳原子;

[0024] (b)-通过使一种或多种共轭二烯彼此共聚或者使一种或多种共轭二烯与一种或多种优选具有 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。

[0025] 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、乙烯基均三甲苯、二乙烯基苯或乙烯基萘。

[0026] 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。

[0027] 更优选地,使用选自如下的第一二烯弹性体:聚丁二烯(BR)(尤其是具有顺式-1,4-键含量大于 90%的聚丁二烯)、合成聚异戊二烯(IR)、天然橡胶(NR)、丁二烯共聚物和这些弹性体的共混物;这些共聚物更优选地选自丁二烯-苯乙烯共聚物(SBR)和这些共聚物的共混物。

[0028] 如下是合适的:聚丁二烯,特别是具有在 4%和 80%之间的 1,2-单元含量(摩尔%)的聚丁二烯或具有大于 80%的顺-1,4-单元含量(摩尔%)的聚丁二烯,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,根据标准 ASTM D3418 测量)在 0°C

和 -80°C 之间、苯乙烯含量在 5 重量 % 和 60 重量 % 之间,更特别地在 10 重量 % 和 50% 之间、丁二烯部分的 1,2- 键含量(摩尔 %) 在 4% 和 75% 之间和反-1,4- 键的含量(摩尔 %) 在 10% 和 80% 之间的丁二烯-苯乙烯共聚物。

[0029] 根据本发明的一特定的实施方案,第一二烯弹性体的玻璃化转变温度在 -80°C 至 -35°C , 优选地 -70°C 至 -40°C 的范围内。

[0030] 第一二烯弹性体可具有任何微观结构,该微观结构取决于所用聚合条件,特别是取决于改性剂和/或无规化试剂的存在或不存在以及取决于所用改性剂和/或无规化试剂的量。例如,这种弹性体可以是嵌段、统计、序列或微序列弹性体,并可以在分散体或溶液中制备。

[0031] 根据本发明的雪地轮胎的胎面的橡胶组合物的必要特征是包含带有至少一个(即一个或多个)SiOR 官能的第一二烯弹性体,R 为氢或烃基,尤其是烷基,优选具有 1 至 12 个碳原子的烷基,特别地是甲基或乙基。

[0032] 措辞“烃基”意指主要由碳和氢原子组成的单价基团,这种基团可以包含至少一个杂原子,已知通过碳和氢原子形成的组合占该烃基的大部分数量。

[0033] 根据本发明的一个特定的实施方案,烃基为支化、线性或环状的烷基,该烷基具有 1 至 12 个碳原子,更优选地具有 1 至 6 个碳原子,还更优选地具有 1 至 4 个碳原子,特别是甲基或乙基。

[0034] 根据本发明的另一特定的实施方案,基团 R 为烷氧基烷基,更特别地具有 2 至 8 个碳原子。

[0035] 在本申请中,措辞“SiOR 官能”用于表示至少一个 SiOR 官能,即一个或多个 SiOR 官能。

[0036] 通常,弹性体带有的官能可以根据三种可能的构造中的一种而位于弹性体链上:沿着弹性体链作为侧基、在弹性体链的一端部处或在实际弹性体链内(即不在端部)。后者情况尤其是发生在通过使用提供所述官能的偶联剂或星形支化试剂而官能化弹性体的情况中。

[0037] 特别地,第一二烯弹性体带有的 SiOR 官能的位置可以沿着弹性体链作为侧基、在弹性体链的一端部或在实际弹性体链内。在弹性体带有若干 SiOR 官能的情况下,所述若干 SiOR 官能团可以占有上述构造的一个或其他的构造。

[0038] 第一二烯弹性体可以是线性或星形支化或甚至是支化的聚合物。如果是线性聚合物,其可以是或可以不是偶联的。此弹性体可以具有单峰、双峰或多峰的分子量分布。

[0039] 根据本发明的另一优选的实施方案,第一二烯弹性体主要呈线性形式,也就是说,如果其包含星形支化或支化的链,这些链在该弹性体中占小的重量分数。

[0040] 根据本发明的另一特定的实施方案,第一二烯弹性体通过阴离子聚合制备。

[0041] 根据一个特定的优选实施方案,第一二烯弹性体带有至少一个(即一个或多个)式为 SiOH (R 为氢)的官能,称为“硅烷醇”官能。

[0042] 对应于这种定义的二烯弹性体是已知的,例如它们已经在文献 EP0778311B1、W02008/141702、W02006/050486、EP0877047B1 或 EP1400559B1 中进行了描述。硅烷醇官能 SiOH 优选地位于二烯弹性体的链端,特别地是以二甲基硅烷醇基团 $-\text{SiMe}_2\text{SiOH}$ 的形式。

[0043] 根据本发明一个特定实施方案,硅烷醇官能可以结合至聚硅氧烷,所述聚硅氧烷

构成嵌段共聚物的嵌段之一,所述嵌段共聚物还包含聚二烯嵌段,例如在专利 EP0778311B1 中所述。

[0044] 根据本发明另一特定实施方案,硅烷醇官能可以结合至聚醚,所述聚醚构成嵌段共聚物的嵌段之一,所述嵌段共聚物还包含聚二烯嵌段,例如在专利申请 W02009/000750 中所述。

[0045] 根据另一特定的优选实施方案,第一二烯弹性体带有至少一个(即一个或多个)式为 SiOR 的官能,其中 R 为烃基。

[0046] 对应于这种定义的二烯弹性体也是已知的,例如它们已经在文献 JP63-215701、JP62-227908、US5409969 或 W02006/050486 中进行了描述。

[0047] 根据一个特定的实施方案, SiOR 官能(R 为烃基),特别为烷氧基硅烷官能,可以结合至聚醚,所述聚醚构成嵌段共聚物的嵌段之一,所述嵌段共聚物还包含聚二烯嵌段,例如在专利申请 W02009/000750 中所述。

[0048] 根据另一特定的优选实施方案,带有至少一个(即一个或多个)式为 SiOR 的官能(其中 R 为氢或烃基)的第一二烯弹性体还带有至少另一个(即一个或多个)不同于 SiOR 官能的官能。该另一个官能优选选自环氧官能、锡官能或胺官能,胺可以是伯胺、仲胺或叔胺。尤其优选胺官能。

[0049] 例如,带有 SiOR 官能和环氧官能两者的弹性体已经在专利 EP0890607B1 和 EP0692492B1 中进行了描述。例如,带有 SiOR 官能和锡官能两者的弹性体已经在专利 EP1000970B1 中进行了描述。

[0050] 根据更优选的实施方案,第一二烯弹性体带有的该另一个官能为胺官能,更优选地为叔胺。

[0051] 胺官能可以位于弹性体链上与 SiOR 官能相同的端部(或相同的多个端部)。例如,在相同的链端具有 SiOR 官能和胺官能的弹性体已经在专利或专利申请 EP1457501B1、W02006/076629、EP0341496B1 或 W02009/133068 或 W02004/111094 中进行了描述

[0052] 作为产生带有烷氧基硅烷官能和胺官能的弹性体的合成的官能化剂,可以以举例的方式提及 N,N-二烷基氨基丙基三烷氧基硅烷、环状氮杂二烷氧基硅烷如 N-烷基-氮杂-二烷氧基硅代环烷、2-吡啶基乙基三烷氧基硅烷、3-咪唑乙基三烷氧基硅烷、3-亚烷基氨基丙基三烷氧基硅烷、N-三烷氧基甲硅烷基丙基吗啉,特别是 3-(N,N-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷、3-(1,3-二甲基亚丁基)-氨基-丙基-三乙氧基硅烷、N-正丁基-氮杂-2,2-二甲氧基硅代环戊烷、2-(4-吡啶基乙基)三乙氧基-硅烷和 2-(三甲氧基甲硅烷基)吡啶。

[0053] 根据另一实施方案,胺官能可以存在于不带有 SiOR 官能的链端上。例如,这种构造可以通过使用带有胺官能的引发剂产生,特别是使用氨基锂的引发剂,例如吡咯烷锂或六亚甲基亚胺锂或带有胺官能的有机锂化合物,例如二甲基氨基丙基锂和 3-吡咯烷丙基锂。例如,这种引发剂已经在专利 EP0590490B1 和 EP0626278B1 中进行了描述。例如,在不同链端带有 SiOR 官能和胺官能的这种弹性体已经在专利 EP0778311B1 和 US5508333 中进行了描述。

[0054] 根据另一特定的优选实施方案,该特定的优选实施方案可以应用于上述实施方案的每一个,除了二烯单元,第一二烯弹性体还包含乙烯基芳族单元,特别地苯乙烯单元。优

选地,二烯单元为丁二烯单元,优选与苯乙烯单元结合。有利地,其为苯乙烯和丁二烯的共聚物,SBR,优选地为 SBR 溶液(SSBR)。

[0055] 根据本发明的最特定的优选实施方案,作为第一二烯弹性体的 SBR 的玻璃化转变温度在 -80°C 至 -35°C ,优选地 -70°C 至 -40°C 的范围内。

[0056] 由此,根据本发明一个有利的实施方案,第一二烯弹性体为 SBR,优选 SSBR,其带有至少一个硅烷醇官能,优选位于链端。

[0057] 根据本发明一个更优选的实施方案,第一二烯弹性体为 SBR,优选 SSBR,其带有单个硅烷醇官能,优选位于链端。

[0058] 根据本发明的另一个有利的实施方案,第一二烯弹性体是 SBR,优选 SSBR,其带有至少一个 SiOR 官能(其中 R 为烷基)和至少一个胺官能,所述 SiOR 官能特别为烷氧基硅烷官能,所述胺官能优选叔胺官能,所述 SiOR 官能和所述胺官能均优选地位于链中,更优选地在弹性体链内。

[0059] 根据本发明更优选的实施方案,第一二烯弹性体是 SBR,优选 SSBR,其带有单个烷氧基硅烷官能和单个胺官能,优选叔胺官能,所述单个烷氧基硅烷官能和所述单个胺官能均优选地位于链中,更优选地在弹性体链内。

[0060] 应理解,带有 SiOR 官能的第一二烯弹性体可以由 SiOR 官能的化学性质、其在弹性体链上的位置、除了 SiOR 外的额外的官能的存在、其微观结构或宏观结构彼此不同的弹性体的混合物形成。

[0061] 第一二烯弹性体的含量在 20phr 至 100phr,优选 40phr 至 100phr,更优选 50phr 至 100phr 的范围内。

[0062] 当根据本发明的轮胎的胎面的组合物包含任选的第二二烯弹性体时,此弹性体区别于第一二烯弹性体在于所述第二二烯弹性体不带有 SiOR 官能。尽管如此,此第二弹性体可以具有与第一二烯弹性体可以相同或不同的微观结构或宏观结构。所用第二二烯弹性体所用的比例在 0 至 80phr,优选地 0 至 60phr,更优选地 0 至 50phr 的范围内。

[0063] 根据本发明一个优选的实施方案,此第二二烯弹性体选自聚丁二烯、天然橡胶、合成聚异戊二烯、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的共混物。

[0064] 根据本发明的一个特定的实施方案,此第二二烯弹性体为聚丁二烯。聚丁二烯优选为顺-1,4-聚丁二烯,即具有大于 90% (摩尔%)顺-1,4 键含量,优选大于或等于 96% (摩尔%)的聚丁二烯。

[0065] 根据本发明另一特定的实施方案,此第二二烯弹性体为丁二烯共聚物,特别是 SBR,优选 SBR 溶液。

[0066] 根据本发明的另一特定实施方案,此第二弹性体可以带有至少一个官能(当然 SiOR 官能除外),特别地带有锡官能。有利地,此第二弹性体为偶联至锡或星形支化至锡的二烯弹性体。

[0067] 应理解,第二二烯弹性体可以由微观结构、宏观结构或官能的存在、在弹性体链上的官能的性质或位置相互区别的弹性体的混合物形成。

[0068] 除了上述的锡以外的官能可以以举例的方式提及胺官能团,例如二苯甲酮,羧基(例如在 W001/92402 或 US6815473、W02004/096865 或 US2006/0089445 中所描述的),聚醚基团(例如在 EP1127909 或 US6503973 中所描述的),或环氧基。

[0069] I-2. 增强填料

[0070] 作为另一必要特征,根据本发明的雪地轮胎的胎面的橡胶组合物包含特定量的增强无机填料,其比例在 100 至 160phr 的范围内。

[0071] 本文中措辞“增强无机填料”应理解为意指任何无机或矿物填料,无论它的颜色和它的来源(天然或合成),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充气轮胎的橡胶组合物而无需除了中间偶联剂之外的方法,换句话说,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表征为其表面存在羟基(-OH)。

[0072] 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,尤其是 BET 表面积和 CTAB 比表面积均为 450 平方米/克以下,优选为 30 至 400 平方米/克,特别是在 60 和 300 平方米/克之间的任何沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅。作为高度可分散性沉淀二氧化硅(“HDS”),可提及例如来自 Degussa 的二氧化硅 Ultrasil7000 和 Ultrasil7005、来自 Rhodia 的二氧化硅 Zeosil1165MP、1135MP 和 1115MP、来自 PPG 的二氧化硅 Hi-Sil EZ150G、来自 Huber 的二氧化硅 Zeopol8715、8745 和 8755,或者如申请 W003/16387 所描述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0073] 作为增强无机填料,还可以提及铝质类型的矿物填料,特别是氧化铝(Al_2O_3)或氢氧化铝(氧化物),或增强氧化钛。

[0074] 本领域技术人员将了解,可使用具有另一性质(特别是有机性质)的增强填料例如炭黑用作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,特别是羟基位点。举例而言,可以提及例如用于轮胎的炭黑,例如在专利文献 W096/37547 和 W099/28380 中所述。

[0075] 有利地,增强无机填料的含量在 100phr 至 150phr,更有利地 105 至 140phr 的范围内。

[0076] 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。

[0077] 根据另一有利的实施方案,根据本发明的雪地轮胎的胎面的橡胶组合物可以包含炭黑。当存在炭黑时,其优选用量小于 20phr,更优选地小于 10phr(例如在 0.5 和 20phr 之间,特别是在 2 和 10phr 之间)。此外,在所述范围中,炭黑的着色性能(黑色着色剂)和 UV 稳定性能得益而不会不利地影响由增强无机填料提供的典型特性。

[0078] 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/或物理性质的连接的偶联剂(或结合剂)。此偶联剂是至少双官能的。特别地使用至少双官能有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0079] 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”,例如申请 W003/002648 (或 US2005/016651) 和 W003/002649 (或 US2005/016650) 中所述。

[0080] 对应于如下通式(I)的硅烷多硫化物特别合适,而不局限于如下定义:

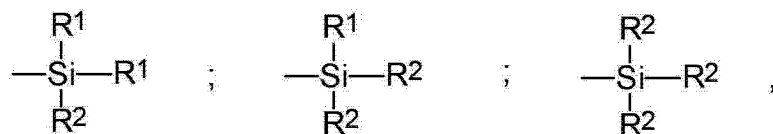
[0081] (I) $\text{Z}-\text{A}-\text{S}_x-\text{A}-\text{Z}$, 其中:

[0082] $-x$ 为 2 至 8 (优选 2 至 5) 的整数;

[0083] -A 符号,其是相同的或不同的,表示二价烃基(优选 C_1-C_{18} 亚烷基或 C_6-C_{12} 亚芳基,更特别地为 C_1-C_{10} ,尤其是 C_1-C_4 亚烷基,特别是丙烯);

[0084] -Z 符号,其是相同的或不同的,对应于以下三个式子中的一个:

[0085]



[0086] 其中:

[0087] $-R^1$ 基团为取代的或未取代的并彼此相同或不同,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、环己基或苯基,特别为 C_1-C_4 烷基,更特别为甲基和/或乙基);

[0088] $-R^2$ 基团为取代的或未取代的并彼此相同或不同,且表示 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,更优选为选自 C_1-C_4 烷氧基,特别是甲氧基和乙氧基的基团)。

[0089] 在对应于上式(I)的烷氧基硅烷多硫化物的混合物,特别是标准可商购得到的混合物的情况中,“x”指数的平均值为优选在 2 和 5 的分数,更优选为接近 4 的分数。然而,本发明也可例如使用烷氧基硅烷二硫化物($x=2$)而有利地进行。

[0090] 作为硅烷多硫化物的例子,将更特别地提及双((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 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ 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 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ 的缩写为 TESP 的双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物。作为优选实施例,也提及双(单(C_1-C_4) 烷氧基二(C_1-C_4) 烷基甲硅烷基丙基)的多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物),更特别例如在前述专利申请 W002/083782 (或 US7217751)中所描述的双(单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物。

[0091] 作为不同于烷氧基硅烷多硫化物的偶联剂的实例,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(在上述式 I 中 $R^2=OH$),例如在专利申请 W002/30939 (或 US6774255),W002/31041 (或 US2004/051210)和 W02007/061550 中所述,或者硅烷或带有偶氮二羰基官能团的 POS,例如在专利申请 W02006/125532、W02006/125533 和 W02006/125534 中所述。

[0092] 作为其它硅烷硫化物的实例,例如将提及带有至少一个巯基($-SH$)官能(称作巯基硅烷)和/或至少一个掩蔽巯基官能的硅烷,例如在专利或专利申请 US6849754、W099/09036、W02006/023815、W02007/098080、W02008/055986 和 W02010/072685 中所述。

[0093] 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 W02006/125534 中所述。

[0094] 偶联剂的含量优选在 2 和 20phr 之间,更优选在 3 和 15phr 之间。

[0095] I-3. 增塑体系:

[0096] 根据本发明的雪地轮胎的胎面的橡胶组合物的另一必要特征在于包含特定的增塑体系,所述增塑体系一方面包含含量 A 在 10 和 60phr 之间的 T_g 在 $20^\circ C$ 以上的烃类树

脂,所述增塑体系另一方面包含含量 B 在 10 和 60phr 之间的液体增塑剂,应理解,总含量 A+B 大于 50phr。

[0097] 根据本发明的一个优选的实施方案,烃类树脂的含量 A 在 10 和 50phr 之间,液体增塑剂的含量 B 在 10 和 50phr 之间。

[0098] 根据本发明的另一优选的实施方案,烃类树脂和液体增塑剂的总含量 A+B 在 50 和 100phr 之间,更优选地在 55phr 至 90phr,特别地 60phr 至 85phr 的范围内。

[0099] 根据本发明的另一特定的实施方案,A 与 B 的比例在 1:5 和 5:1 之间(即在 0.2 和 5.0 之间),优选在 1:4 和 4:1 之间(即在 0.25 和 4.0 之间)。

[0100] 根据本发明的另一特定的实施方案,(A+B) 与增强无机填料(特别是二氧化硅)的质量的重量比例在 50% 和 80% 之间,优选在 55% 至 75% 的范围内。

[0101] 名称“树脂”以本领域技术人员已知的方式在本专利申请中通过定义保留为与液体增塑化合物(如油)相反,在环境温度(23° C)下为固体的化合物。

[0102] 烃类树脂是本领域技术人员公知的聚合物,其主要基于碳和氢但可以包含其他类型的原子,可特别地在聚合物基体中用作增塑剂或增粘剂。它们在使用的含量下与它们所意图的聚合物组合物本性上可混溶(即可相容),从而充当真正的稀释剂。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, ISBN3-527-28617-9)中描述,该作品的第 5 章涉及它们的应用,特别是在橡胶轮胎中的应用(5.5. “Rubber Tires and Mechanical Goods”)。它们可为脂族 / 芳族型,即基于脂族和 / 或芳族单体的脂族、环脂族、芳族、氢化芳族。它们可为天然的或合成的树脂,无论是否基于石油(在这种情况下,它们也称为石油树脂)。它们的 T_g 优选为 0° C 以上,特别是 20° C 以上(通常在 30° C 至 95° C 之间)。

[0103] 如公知的,这些烃类树脂还可被称为热塑性树脂,因为它们被加热时变软并可因此被模制。它们也可以通过软化点或软化温度限定。烃类树脂的软化点通常比其 T_g 值高约 50 至 60° C。根据标准 ISO4625 (环和球法)测量软化点。宏观结构(M_w、M_n 和 I_p)通过如下所述的尺寸排阻色谱法(SEC)确定。

[0104] 概括而言,例如,SEC 分析在于通过填充有多孔凝胶的柱子根据它们的尺寸来分离溶液中的大分子;分子根据它们的流体力学体积而被分离,最大的首先被洗脱。待分析的样品预先简单地以 1 克 / 升的浓度溶解于适当的溶剂即四氢呋喃中。然后在注入装置之前,将溶液过滤通过孔隙率为 0.45 μ m 的过滤器。所用的装置例如按照如下条件的“Waters Alliance”色谱线:

[0105] - 洗脱溶剂为四氢呋喃;

[0106] - 温度:35° C;

[0107] - 浓度:1g/ 升;

[0108] - 流速:1ml/min;

[0109] - 注入体积:100 μ l;

[0110] - 采用聚苯乙烯标准的 Moore 校准;

[0111] - 一组三根串联的“Waters”柱(“Styragel HR4E”、“Styragel HR1”和“Styragel HR0.5”);

[0112] - 通过可配备有操作软件(例如“Waters Millenium”)的差示折光计(例如

“Waters2410”)进行检测。

[0113] 使用具有覆盖待分析的质量范围的已知摩尔质量,并用具有低 I_p (1.2 以下)的一系列商用聚苯乙烯标样进行 Moore 校正。重均摩尔质量(M_w)、数均摩尔质量(M_n)和多分散指数($I_p=M_w/M_n$)从记录的数据推断(摩尔质量的质量的分布曲线)。

[0114] 因此,本申请中所示的所有摩尔质量的值均相对于由苯乙烯标样所产生的校正曲线。

[0115] 根据本发明的一个优选实施方案,烃类树脂显示出如下特性中的至少任何一个特性,更优选地显示出所有特性:

[0116] $-T_g$ 在 25°C 以上(特别是在 30°C 和 100°C 之间),更优选地在 30°C 以上(特别是在 30°C 和 95°C 之间);

[0117] - 软化点在 50°C 以上(特别地在 50°C 和 150°C 之间);

[0118] - 数均摩尔质量(M_n) 在 400 和 2000g/mol 之间,优选在 500 和 1500g/mol 之间;

[0119] - 多分散指数(I_p)小于 3,优选小于 2(注意: $I_p=M_w/M_n$,其中 M_w 为重均摩尔质量)。

[0120] 作为这种烃类树脂的实例,可提及选自环戊二烯(缩写为 CPD)均聚物或共聚物树脂、双环戊二烯(缩写为 DCPD)均聚物或共聚物树脂、萘烯均聚物或共聚物树脂、 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和这些树脂的共混物的那些。在上述共聚物树脂中,可更特别地提及选自 (D)CPD/ 乙烯基芳族共聚物树脂、(D)CPD/ 萘烯共聚物树脂、萘烯 / 酚共聚物树脂、(D)CPD/ C_5 - 馏分共聚物树脂、(D)CPD/ C_9 - 馏分共聚物树脂、萘烯 / 乙烯基芳族共聚物树脂、萘烯 / 酚共聚物树脂、 C_5 - 馏分 / 乙烯基芳族共聚物树脂和这些树脂的共混物的那些。

[0121] 如已知,术语“萘烯”在本文包括 α - 蒎烯、 β - 蒎烯和 蒎烯单体。优选的是使用 蒎烯单体,其为如已知具有如下三种可能的异构体形式的化合物:L- 蒎烯(左旋对映体)、D- 蒎烯(右旋对映体)或二戊烯(右旋和左旋对映体的外消旋混合物)。合适的乙烯基芳族单体的例子为:苯乙烯、 α - 甲基苯乙烯、邻- 甲基苯乙烯、间- 甲基苯乙烯和对- 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、乙烯基均三甲苯、二乙烯基苯、乙烯基萘,以及衍生自 C_9 - 馏分(或更通常地 C_8 - 至 C_{10} - 馏分)的任何乙烯基芳族单体。

[0122] 更特别地,可提及的树脂选自 (D)CPD 均聚物树脂、(D)CPD/ 苯乙烯共聚物树脂、聚 蒎烯树脂、蒎烯 / 苯乙烯共聚物树脂、蒎烯 / (D)CPD 共聚物树脂、 C_5 - 馏分 / 苯乙烯共聚物树脂、 C_5 - 馏分 / C_9 - 馏分共聚物树脂以及这些树脂的共混物。

[0123] 所有上述树脂对于本领域技术人员而言是公知的,且可市购得到,例如对于聚 蒎烯树脂而言由 DRT 以名称“Dercolyte”出售、对于 C_5 - 馏分 / 苯乙烯树脂或 C_5 - 馏分 / C_9 - 馏分树脂由 Neville Chemical Company 以名称“Super Nevtag”出售,由 Kolon 以名称“Hikorez”出售或由 Exxon Mobil 以名称“Escorez”出售,或者由 Struktol 以名称“40MS”或“40NS”出售(芳族和 / 或脂族树脂的共混物)。

[0124] 本发明的轮胎的胎面的橡胶组合物具有的另一必要特征是其包含在 10 和 60phr 之间的液体增塑剂(其在 23°C 为液体),其作用在于通过稀释弹性体和增强填料以软化基体;其 T_g 优选在 -20°C 以下,更优选地在 -40°C 以下。

[0125] 无论是芳族性质还是非芳族性质的任何增量油、已知对二烯弹性体具有增塑性能

的任何液体增塑剂均可使用。在环境温度下(23° C),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的形状的能力的物质),这特别地与在室温下为天生固体的增塑烃类树脂相反。

[0126] 特别合适的液体增塑剂选自液体二烯聚合物、聚烯烃油、环烷油、石蜡油、DAE 油、MES (中等提取溶剂化物)油、TDAE (处理的蒸馏芳族提取物)油、RAE (残留芳族提取物)油、TRAЕ (处理的残留芳族提取物)油和 SRAE (安全残留芳族提取物)油、矿物油、植物油、醚增塑剂、酯增塑剂、磷酸酯增塑剂、磺酸酯增塑剂和这些化合物的混合物。根据更优选的实施方案,液体增塑剂选自 MES 油、TDAE 油、环烷油、植物油和这些油的混合物。

[0127] 根据本发明一个特定的实施方案,液体增塑剂是石油油料,优选非芳族石油油料。

[0128] 当液体增塑剂具有相对于增塑剂的总重量小于 3 重量 % 的多环芳族化合物含量时,其被称为非芳族,所述多环芳族化合物根据 IP346 方法通过在 DMSO 中提取而测定。

[0129] 因此,可以使用的液体增塑剂选自 MES 油、TDAE 油、环烷油(其为低粘性的或高粘性的,特别地为氢化的或非氢化的)、石蜡油和这些油的混合物。

[0130] 此外,作为石油油料合适的是 RAE 油、TRAЕ 油和 SRAE 油或含有低多环化合物含量的这些油混合物。

[0131] 根据本发明的另一特定实施方案,液体增塑剂是萜烯衍生物。例如可以提及来自 Yasuhara 的产品 Dimarone。

[0132] 此外,得自烯烃或二烯的聚合的液体聚合物也是合适的,例如聚丁烯、聚二烯,特别是聚丁二烯、聚异戊二烯(也被称为 LIR)或丁二烯和异戊二烯的共聚物、或丁二烯或异戊二烯和苯乙烯的共聚物或这些液体聚合物的共混物。这种液体聚合物的数均摩尔质量优选在 500 克 / 摩尔至 50000 克 / 摩尔,更优选地 1000 克 / 摩尔至 10000 克 / 摩尔的范围内。例如可以提及来自 SARTOMER 的 RICON 产品。

[0133] 根据本发明的另一特定的实施方案,液体增塑剂是植物油。例如可以提及选自如下的油:亚麻籽油、向日葵油、大豆油、玉米油、棉籽油、芜菁子油、蓖麻油、桐油、松树油、向日葵油、棕榈油、橄榄油、椰子油、花生油和葡萄籽油,和这些油的混合物。植物油优选富含油酸,亦即源自其的脂肪酸(或者,如果存在多种脂肪酸,则为所有脂肪酸)包含重量分数至少等于 60%,还更优选重量分数至少等于 70% 的油酸。作为植物油,有利地使用向日葵油,向日葵油使得源自其的所有脂肪酸包含重量分数大于或等于 60%,优选 70%,和根据本发明的一个特别有利的实施方案,重量分数大于或等于 80% 的油酸。

[0134] 根据本发明另一特定的实施方案,液体增塑剂是选自羧酸三酯、磷酸三酯、磺酸三酯的三酯和这些三酯的混合物。

[0135] 特别合适的液体增塑剂选自酯增塑剂、磷酸酯增塑剂、磺酸酯增塑剂和这些化合物的混合物。

[0136] 作为磷酸酯增塑剂,可提及例如含有在 12 和 30 个碳原子之间的那些,例如磷酸三辛酯。

[0137] 作为羧酸酯增塑剂的例子,可特别提及选自如下的化合物: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。在上述三酯中,可以特别提及甘油三酯,优选主要(大于 50 重量%,更优选大于 80 重量%)由不饱和 C₁₈ 脂肪酸组成的甘油三酯,即选自油酸、亚油酸和亚麻酸,和这些

酸的混合物。优选甘油三酯。更优选地,无论是合成源或天然源(例如向日葵植物油或油菜籽植物油的情况),所用的脂肪酸由 50 重量 % 以上、更优选 80 重量 % 以上的油酸构成。具有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 W002/088238 中描述作为轮胎胎面中的增塑剂。

[0138] 根据本发明的另一特定的实施方案,液体增塑剂是醚。因此,可以提及聚乙二醇或聚丙二醇。

[0139] I-4. 各种添加剂:

[0140] 根据本发明的轮胎的胎面的橡胶组合物也可以包含通常在旨在用于制造轮胎尤其是冬季轮胎的胎面的弹性体组合物中使用的全部或部分标准添加剂,除了上述提及的那些以外的填料,例如非增强填料(例如白垩)或层状填料(例如高岭土和滑石)、颜料、保护剂(例如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、抗氧化剂)、增强树脂(例如间苯二酚或双马来酰亚胺)、例如在申请 W002/10269 所述的亚甲基受体(例如酚醛树脂)或亚甲基给体(例如 HMT 或 H3M)、基于硫或硫给体和 / 或过氧化物和 / 或双马来酰亚胺的交联体系、硫化促进剂或硫化缓凝剂和硫化活化剂。

[0141] 当使用偶联剂时,这些组合物也可含有偶联活化剂,其为覆盖无机填料或更通常地加工助剂的试剂,并能够以已知的方式通过改进填料在橡胶基质中的分散和降低组合物的粘度而改进其以未硫化态加工的能力;这些试剂例如可水解硅烷,如烷基烷氧基硅烷、多元醇、聚醚、胺或羟基化或可水解的聚有机硅氧烷。

[0142] I-5. 橡胶组合物的制备:

[0143] 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可以制造用于本发明的轮胎的胎面中的组合物:在高温,直至在 110°C 和 190°C 之间,优选在 130°C 和 180°C 之间的最高温度下的热机械加工或捏合的第一阶段(称为“非生产”阶段),接着在较低温度下,通常在 110°C 以下,例如在 40°C 和 100°C 之间的机械加工的第二阶段(称为“生产”阶段)(在精加工阶段的过程中加入交联体系)。

[0144] 这类组合物的制备方法包括例如如下步骤:

[0145] - (例如在一个或多个步骤中)将二烯弹性体(或多种二烯弹性体)与增强无机填料、偶联剂、适当情况下的炭黑和增塑体系热机械捏合,直至到达在 110°C 和 190°C 之间的最大温度(被称为“非生产”阶段);

[0146] - 将组合的混合物冷却至 100°C 以下的温度;

[0147] - 接着在第二阶段(称为“生产”阶段)的过程中加入交联体系;

[0148] - 捏合每种物质直至 110°C 以下的最高温度。

[0149] 举例而言,非生产阶段在单个热机械阶段中进行,在此过程中,在第一步骤中,将所有基本成分(二烯弹性体或多种二烯弹性体、增速体系、增强无机填料和偶联剂)引入合适的混合器(如标准密闭式混合器)中,接着在第二步骤中,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、任选的额外的填料-覆盖剂或加工助剂。在该非生产阶段中的总捏合时间优选为在 1 和 15 分钟之间。

[0150] 在冷却由此获得的混合物之后,随后将交联体系加入保持在低温(例如在 40°C 和 100°C 之间)的例如开放式混合器(如开炼机)中。然后将组合的混合物混合(生产阶段)数分钟,例如在 2 和 15 分钟之间。

[0151] 交联体系本身优选基于硫和主硫化促进剂,特别是次磺酰胺型的促进剂。在第一非生产阶段和/或第二生产阶段过程中向所述硫化体系中加入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。硫含量优选为在 0.5 和 3.0phr 之间,主促进剂含量优选为在 0.5 和 5.0phr 之间。

[0152] 作为(主要或次要)促进剂可以使用能够在硫存在下用作二烯弹性体的硫化促进剂的任何化合物,特别是噻唑型和它们的衍生物的促进剂、秋兰姆和二硫代氨基甲酸锌型的促进剂。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。

[0153] 随后可将由此所得的最终组合物压延为例如以片材或板材的形式特别用于实验室表征,或者将此最终组合物挤出例如形成用于制造雪地轮胎胎面的橡胶成型件。

[0154] 根据本发明的一个特定的实施方案,根据本发明的橡胶组合物的肖氏 A 硬度在 50 至 70,特别地 55 到 65 的范围内。固化之后的组合物的肖氏 A 硬度根据标准 ASTM D2240-86 进行评价。

[0155] 本发明涉及如上所述的未固化态(即固化之前)和经固化态(即在交联或硫化之后)的轮胎。

[0156] 本发明还应用于上述橡胶组合物仅形成复合型或混合型轮胎的胎面的一部分的情况,尤其是那些由不同配方的两个径向叠加层(被称为“盖-基”构造)组成的复合型或混合型轮胎,所述两个径向叠加层均有图案并旨在轮胎的使用寿命过程中当轮胎滚动时与路面接触。随后上述配方的基本部分可以构成胎面的径向外层,旨在从新轮胎开始滚动时与地面接触,或者另一方面,可以构成胎面的径向内层,旨在在后期阶段与地面接触。

[0157] II- 本发明的示例性实施方案

[0158] II.1- 组合物的制备

[0159] 如下试验以如下方式进行:将除了硫化体系之外的弹性体、二氧化硅、偶联剂、增塑剂以及各种其他成分连续引入密闭式混合器(最终填充比:大约 70 体积%)中,所述密闭式混合器的初始容器温度为大约 60°C。然后在一个阶段中进行热机械操作(非制备阶段),其持续总共大约 5 分钟,直至达到 165°C 的最大“滴落”温度。

[0160] 回收并冷却由此获得的混合物,并然后在 23°C 下在混合器(均匀精整机)中加入硫和次磺酰胺型促进剂,使全部混合物混合(生产阶段)合适的时间(例如在 5 和 12 分钟之间)。

[0161] 由此获得在表 1 中所述(以 phr 计)的组合物 T1、C1 和 C2。

[0162] 组合物 T1 是基于聚丁二烯和 SBR 共聚物的能用于形成冬季轮胎的胎面的常规组合物。

[0163] 在此对照组合物中,所用的两种弹性体缺少 SiOR 官能,增强无机填料的含量小于 100phr,增塑体系的含量 A+B 小于 50phr,所述增塑体系由增塑树脂(聚苧烯,20phr)和作为液体增塑剂的向日葵植物油(15phr)和 MES 油(5phr)组成。

[0164] 根据本发明的组合物 C1 和 C2 的特征在于存在至少 20phr 的带有硅烷醇官能的二

烯弹性体、至少 100phr 的增强无机填料、大于 50phr 的增塑体系,所述增速体系由含量分别在 10 和 60phr 之间的增塑树脂(聚苧烯)和液体增塑剂(向日葵植物油)组成。组合物 C1 的弹性体 SBR3 在一链端带有二甲氧硅烷醇官能,并根据专利 EP0778311B1 中所述的方法制备。组合物 C2 的弹性体 SBR4 含有 85% 的在一链端带有二甲氧硅烷醇官能的 SBR (SBR4A) 和 15% 的星形支化至锡且与 SBR4A 微观结构相同的 SBR (SBR4B) 的混合物。

[0165] 这三种组合物以胎面的形式挤出,以在如下段落中所示的那样被测试。

[0166] II. 2- 对轮胎进行的测试:

[0167] 随后将组合物 T1、C1 和 C2 用于径向胎体客车冬季轮胎的胎面,其分别表示为 PT1 (对照轮胎)、P1 和 P2 (根据本发明的轮胎),均具有常规制造的 225/45R17 的尺寸,且除了它们的胎面的成分橡胶组合物之外的所有方面均相同。

[0168] 这些轮胎经受如下所述的湿润地面上和雪地上的制动测试。

[0169] 为了测试湿润地面上的制动,将轮胎安装于配备有 ABS 制动系统的 Audi 品牌的 A4 型号的机动车辆上,在经喷洒的地面(沥青混凝土)上在突然制动的过程中测量从 80 千米 / 小时降至 10 千米 / 小时需要运行的距离。值在任意设定为 100 的对比值以上表明改进的结果,即更短的制动距离。

[0170] 为了测试雪地的制动,将轮胎安装于配备有 ABS 制动系统的 Volkswagen 品牌的 Golf 型号的机动车辆上,在雪地上紧急制动的过程中测量从 50 千米 / 小时降至 5 千米 / 小时需要运行的距离。值在任意设定为 100 的对比值以上表明改进的结果,即更短的制动距离。

[0171] 运行测试的结果以相对单位计报道于表 2 中,基数 100 用于对照轮胎 PT1。

[0172] 观察到根据本发明的雪地轮胎 P1 和 P2 在湿润地面上抓地力性能的值分别为 112 和 107,意料不到地远高于对照雪地轮胎 PT1 的那些。还应注意,这些结果是在没有以雪地上的性能作为代价的情况下获得的,在雪地轮胎 P2 的情况中甚至改进了雪地上的性能 (106)。

[0173] 总之,根据本发明的雪地轮胎具有在湿润地面上极大改进的抓地力,而没有降低甚至同时改进了在雪地上的抓地力。

[0174] 表 1

[0175]

组合物 No. :	T1	C1	C2
BR (1)	40		40
SBR1 (2)	60		
SBR2 (3)		50	
SBR3 (4)		50	
SBR4 (5)			60
炭黑 (6)	5	5	5

二氧化硅(7)	90	105	105
偶联剂(8)	7.2	8.4	8.4
液体增塑剂(9)	5		
液体增塑剂(10)	15	25	30
树脂(11)	20	40	30
总增塑剂	40	65	60
硬脂酸	3	3	3
抗臭氧蜡	1.5	1.5	1.5
抗氧化剂(12)	2	2	2
DPG(13)	2.1	2.1	2.1
ZnO	1.2	1.2	1.2
促进剂(14)	1.6	1.6	1.6
硫	1.4	1.4	1.4

- [0176] (1) 具有 4% 的 1, 2- 单元和 93% 的顺式 -1, 4 单元的 BR($T_g = -106^{\circ}\text{C}$) ;
- [0177] (2) SBR1: 具有 27% 的苯乙烯单元和 57% 的丁二烯部分的 1, 2 单元的 SBR($T_g = -24^{\circ}\text{C}$) ;
- [0178] (3) SBR2: 具有 16% 的苯乙烯单元和 24% 的丁二烯部分的 1, 2 单元的 SBR($T_g = -65^{\circ}\text{C}$) ;
- [0179] (4) SBR3: 具有 16% 苯乙烯单元和 24% 的丁二烯部分的 1, 2 单元的 SBR($T_g = -65^{\circ}\text{C}$) , 该丁二烯部分在弹性体链的端部带有硅烷醇官能 ;
- [0180] (5) SBR4: 具有 27% 苯乙烯单元和 24% 的丁二烯部分的 1, 2 单元的 SBR(Sn 星形支化) ($T_g = -48^{\circ}\text{C}$) , 该丁二烯部分在弹性体链的端部带有硅烷醇官能 ;
- [0181] (6) ASTM 级 N234 (Cabot) ;
- [0182] (7) 来自 Rhodia 公司的 HDS 型二氧化硅 “Zeosil1165MP” ;
- [0183] (8) TESPT (来自 Degussa 公司的 “Si69”) ;
- [0184] (9) MES 油 (来自 Shell 的 “Catenex SNR”) ;
- [0185] (10) 包含 85 重量 % 的油酸的向日葵油, 来自 Novance 公司的 “Lubrirob Tod1880” ;
- [0186] (11) 来自 DRT 公司的聚柠檬烯树脂 “Dercolyte L120” ;
- [0187] (12) 来自 Flexsys 公司的 N-(1, 3- 二甲基丁基)-N'- 苯基 - 对 - 苯二胺,
- [0188] (13) 二苯胍 (来自 Flexsys 公司的 “Perkacit” DPG) ; ”

[0189] (14)N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(来自Flexsys公司的“Santocure CBS”)。

[0190] 表 2

[0191]

轮胎	PT1	P1	P2
组合物 No. :	T2	C1	C2
雪地上制动的抓地力	100	100	106
湿润地面上制动的抓地力	100	112	107