



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107082917 B

(45)授权公告日 2018.12.14

(21)申请号 201710080776.2

*CO8L 45/00*(2006.01)

(22)申请日 2017.02.15

*CO8K 9/06*(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

*CO8K 3/36*(2006.01)

申请公布号 CN 107082917 A

*CO8K 5/09*(2006.01)

*B60C 1/00*(2006.01)

(43)申请公布日 2017.08.22

(30)优先权数据

15/043773 2016.02.15 US

(73)专利权人 固特异轮胎和橡胶公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 N.A.伊西特曼 P.P.斯泰纳

M.彭佩 P.施米特 G.M.V.蒂伦

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孟慧岚 杨思捷

(51)Int.Cl.

*CO8L 9/06*(2006.01)

*CO8L 9/00*(2006.01)

*CO8L 25/08*(2006.01)

(56)对比文件

CN 103819768 A,2014.05.28,

EP 2289712 A1,2011.03.02,

CN 103857736 A,2014.06.11,

US 4515922 A,1985.05.07,

US 6186204 B1,2001.02.13,

CN 101754731 A,2010.06.23,

US 2010160513 A1,2010.06.24,

CN 103534103 A,2014.01.22,

CN 104220510 A,2014.12.17,

CN 104761771 A,2015.07.08,

US 2006167160 A1,2006.07.27,

审查员 刘慧慧

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

具有针对低温性能和湿路面牵引力的胎面的轮胎

(57)摘要

本发明公开了具有针对低温性能和湿路面牵引力的胎面的轮胎。本发明涉及具有促进低温下的冬季牵引力和用于促进湿路面牵引力的组合的橡胶组合物的胎面的轮胎。所述胎面橡胶组合物含有低表面积二氧化硅和高软化点牵引力树脂的组合。用于胎面橡胶组合物的弹性体包含高顺式1,4-聚丁二烯橡胶和苯乙烯/丁二烯橡胶。

1. 充气轮胎,其具有意图接触地面的周向橡胶胎面,其中,基于每100重量份弹性体的重量份(phr)计,所述胎面为包含以下的橡胶组合物:

(A) 100 phr的基于共轭二烯的弹性体,其包含:

(1) 50至10 phr的顺式1,4-聚丁二烯橡胶,其具有 $-90^{\circ}\text{C}$ 至 $-110^{\circ}\text{C}$ 的 $T_g$ 和至少95%的异构顺式1,4-含量,

(2) 50至90 phr的苯乙烯/丁二烯弹性体,其具有 $-65^{\circ}\text{C}$ 至 $-55^{\circ}\text{C}$ 的 $T_g$ ;

(B) 100至200 phr的橡胶补强填料,其包含橡胶补强炭黑和具有50至110  $\text{m}^2/\text{g}$ 的氮气表面积沉淀二氧化硅连同沉淀二氧化硅的二氧化硅偶联剂,其中,所述橡胶补强炭黑以2至15 phr的量存在,所述偶联剂具有可与所述沉淀二氧化硅上的羟基基团反应的部分、和可与所述基于二烯的弹性体相互作用的另一不同部分;和

(C) 30至70 phr的具有 $110^{\circ}\text{C}$ 至 $170^{\circ}\text{C}$ 的软化点( $S_p$ )的牵引力促进树脂,其包括以下物质中的至少一种:具有 $110^{\circ}\text{C}$ 至 $130^{\circ}\text{C}$ 的软化点的苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯共聚物树脂、具有 $120^{\circ}\text{C}$ 至 $170^{\circ}\text{C}$ 的软化点的萘烯-酚树脂、具有 $110^{\circ}\text{C}$ 至 $170^{\circ}\text{C}$ 的软化点的苯并呋喃-茛树脂、具有 $110^{\circ}\text{C}$ 至 $170^{\circ}\text{C}$ 的软化点的石油烃树脂、具有 $110^{\circ}\text{C}$ 至 $170^{\circ}\text{C}$ 的软化点的萘烯聚合物树脂、和具有 $110^{\circ}\text{C}$ 至 $170^{\circ}\text{C}$ 的软化点的源自松香的树脂和共聚物。

2. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,所述牵引力促进树脂包括所述苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯树脂和萘烯-酚树脂中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,所述苯乙烯/丁二烯弹性体具有10至20%的苯乙烯含量。

4. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,所述苯乙烯/丁二烯具有基于其聚丁二烯部分计25至35%的乙烯基1,2-含量。

5. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,所述苯乙烯/丁二烯弹性体具有10至20%的苯乙烯含量和基于其聚丁二烯部分计25至35%的乙烯基1,2-含量。

6. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,所述苯乙烯/丁二烯弹性体为末端官能化的苯乙烯/丁二烯弹性体,其具有可与所述沉淀二氧化硅上的羟基基团反应的包含伯胺和硫羟基团中的至少一种以及烷氧基的官能团。

7. 根据权利要求5所述的轮胎,其中,所述苯乙烯/丁二烯弹性体为末端官能化的苯乙烯/丁二烯弹性体,其具有包含烷氧基和硫羟基团的官能团。

8. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,所述沉淀二氧化硅和二氧化硅偶联剂在将它们添加至橡胶组合物之前进行预反应,从而形成其复合物。

9. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,将所述沉淀二氧化硅和二氧化硅偶联剂添加至橡胶组合物,并在橡胶组合物内原位一起反应。

10. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,所述二氧化硅偶联剂包括:

(A) 双(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物,在其多硫化物连接桥中含有平均2至4个硫原子;或

(B) 有机烷氧基巯基硅烷;或

(C) 它们的组合。

11. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,所述二氧化硅偶联剂包括双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物。

12. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,所述二氧化硅偶联剂包括双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物,在其多硫化物桥中含有平均2至2.6个硫原子。
13. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,所述二氧化硅偶联剂包括有机烷氧基巯基硅烷。
14. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,所述牵引力促进树脂为所述苯并呋喃-茛树脂。
15. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,所述牵引力促进树脂为所述石油烃树脂。
16. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,所述牵引力促进树脂为所述萘烯聚合物树脂。
17. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,所述牵引力促进树脂为所述源自松香的树脂。
18. 根据权利要求17所述的轮胎,其中,所述源自松香的树脂是至少部分氢化的。
19. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,所述胎面橡胶组合物经硫固化。
20. 根据权利要求5所述的轮胎,其中,所述胎面橡胶组合物经硫固化。

## 具有针对低温性能和湿路面牵引力的胎面的轮胎

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具有用于促进冬季性能和湿路面牵引力的组合的橡胶组合物的胎面的轮胎。出于这样的目的,胎面橡胶组合物含有低表面积沉淀二氧化硅补强填料和高软化点牵引力树脂的组合。用于胎面橡胶组合物的弹性体包含高顺式1,4-聚丁二烯橡胶和苯乙烯/丁二烯橡胶。

### 背景技术

[0002] 有时需要具有用于促进在湿表面上的牵引力的胎面的轮胎。针对这样的轮胎胎面,可以提出多种橡胶组合物。

[0003] 例如,为了这样的目的,特别是为了湿路面牵引力(轮胎胎面在湿道路表面上的牵引力)可能需要含有高分子量、高T<sub>g</sub>(高玻璃化转变温度)基于二烯的一种或多种合成弹性体的轮胎胎面橡胶组合物。在轮胎胎面的补强填料主要是沉淀二氧化硅的情况下(其补强填料因此被视为富沉淀二氧化硅),可能需要这样的轮胎胎面。

[0004] 在一个实施方案中,胎面橡胶组合物的预测性(predictive)湿路面牵引性能基于其在约-10°C下的tan $\delta$ 物理特性的最大化。

[0005] 出于这样的目的,期望评价的是,提供具有高T<sub>g</sub>弹性体的这样的胎面橡胶组合物,从而促进轮胎胎面的湿路面牵引力,其中,橡胶组合物还具有在较低温度下的较低刚性物理特性,从而促进寒冷气候冬季性能、特别是针对车辆的雪中行驶。

[0006] 在一个实施方案中,胎面橡胶组合物的预测性寒冷气候性能基于其在约-20°C下的刚性物理特性的最小化(例如,在约-20°C下的最小化储能模量G')。

[0007] 因此,期望评价的是,提供具有含有高和中等玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)的弹性体的组合的橡胶组合物的这样的车辆轮胎胎面,从而促进在约-10°C下的最佳(最大化)tan $\delta$ 特性(针对预测性湿路面牵引性能)与在约-20°C下的最佳(最小化)储能模量(G')的刚性特性(针对预测性寒冷气候性能改进)的组合。

[0008] 认为对于提供具有湿路面牵引力和冬季性能的组合的这样的轮胎胎面橡胶组合物存在显著的挑战。

[0009] 为了实现用胎面橡胶组合物提供胎面橡胶性能的这样的平衡的挑战,认识到的是,妥协和调整将是意料之中的。

[0010] 为了满足这样的挑战,还期望评价的是含有沉淀二氧化硅补强填料和牵引力促进树脂的组合的橡胶组合物,其包含:

[0011] (A) 高含量的包含具有多种表面积的沉淀二氧化硅的二氧化硅补强料,从而评价它们对含有牵引力促进树脂的胎面的贡献;以及

[0012] (B) 具有多种软化点的牵引力促进树脂,从而评价它们在促进含高二氧化硅补强料的胎面的湿路面牵引力方面的辅助作用。

[0013] 在本发明的说明书中,术语“混炼”橡胶组合物和“胶料”被用于指代已与适当的橡胶混炼成分混炼、或共混的橡胶组合物。除非另有说明,术语“橡胶”和“弹性体”可以互换使

用。材料的量通常被表述为每100重量份(phr)橡胶的材料的份数。

[0014] 如将被本领域技术人员理解和公知的,弹性体的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)可以通过DSC(差示扫描量热法)测量、在每分钟约10°C的温度升高速率下进行测定。树脂的软化点(S<sub>p</sub>)可以通过有时可被称为环-球式(ring and ball)软化点测定法的ASTM E28来测定。

## 发明内容

[0015] 根据本发明,提供充气轮胎,其具有意图接触地面的周向橡胶胎面,其中,基于每100重量份弹性体的重量份(phr)计,所述胎面是包含以下的橡胶组合物:

[0016] (A) 100 phr的基于共轭二烯的弹性体,其包含:

[0017] (1) 约50至约10 phr的顺式1,4-聚丁二烯橡胶,其具有约-90°C至约-110°C的T<sub>g</sub>和至少95%的异构顺式1,4-含量,

[0018] (2) 约50至约90 phr的苯乙烯/丁二烯弹性体,其具有约-65°C至约-55°C的T<sub>g</sub>;

[0019] (B) 约100至约200 phr、替代地约120至约180 phr的橡胶补强填料,其包含橡胶补强炭黑和具有约50至约110、替代地约80至约100 m<sup>2</sup>/g的氮气(BET)表面积 of 的沉淀二氧化硅(无定型合成沉淀二氧化硅)连同沉淀二氧化硅的二氧化硅偶联剂,其中,橡胶补强炭黑以约2至约15 phr的量存在,所述偶联剂具有可与所述沉淀二氧化硅上的羟基基团(例如硅烷醇基团)反应的部分、和可与所述基于二烯的弹性体相互作用的其他不同部分;和

[0020] (C) 约30至约70 phr的具有约110°C至约170°C的软化点(S<sub>p</sub>)的牵引力促进树脂(例如所述胎面和地面之间的牵引力),其包括至少一种以下物质:具有约110°C至约130°C的软化点的苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯共聚物树脂、具有约120°C至约170°C的软化点的萘烯-酚树脂、具有约110°C至约170°C的软化点的苯并呋喃-茛树脂、具有约110°C至约170°C的软化点的石油烃树脂、具有约110°C至约170°C的软化点的萘烯聚合物树脂、和具有约110°C至约170°C的软化点的源自松香的树脂和共聚物。

[0021] 在一个实施方案中,所述牵引力促进树脂包括所述苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯树脂和萘烯-酚树脂中的至少一种。

[0022] 在一个实施方案中,所述苯乙烯/丁二烯弹性体具有约10至约50%的苯乙烯含量。

[0023] 在一个实施方案中,所述苯乙烯/丁二烯具有基于其聚丁二烯部分计约25至约35%的乙烯基1,2-含量。

[0024] 在一个实施方案中,所述苯乙烯/丁二烯弹性体为具有约-65°C至约-55°C的T<sub>g</sub>的末端官能化的苯乙烯/丁二烯弹性体,其具有可与所述沉淀二氧化硅上的羟基基团反应的包含伯胺和硫羟基基团中的至少一种、以及烷氧基(例如烷氧基和硫羟基基团)的官能团。

[0025] 根据本发明的进一步的方面中,所述轮胎胎面作为硫固化橡胶组合物提供。

[0026] 在一个实施方案中,所述胎面橡胶组合物还包含多至25、替代地多至约15 phr的至少一种额外的基于二烯的弹性体。这样的额外的弹性体可以包括例如顺式1,4-聚异戊二烯(天然橡胶或合成橡胶)、和异戊二烯与丁二烯的共聚物的至少一种。

[0027] 在一个实施方案中,所述沉淀二氧化硅和二氧化硅偶联剂可以在将其添加至橡胶组合物之前进行预反应,从而形成其复合物。

[0028] 在一个实施方案中,可以将所述沉淀二氧化硅和二氧化硅偶联剂添加至橡胶组合物,并在橡胶组合物内原位一起反应。

[0029] 如所说明地,沉淀二氧化硅补强料的特征可以在于,例如具有使用氮气测量的约50至约110、替代地约80至约100平方米每克的BET表面积。测量表面积的BET法可以被描述于例如Journal of the American Chemical Society, (1938), 第60卷中,以及ASTM D3037中。

[0030] 橡胶补强炭黑的代表性实例例如为但不意图限于如在The Vanderbilt Rubber Handbook, 第13版, 1990年, 第417和418页上与其ASTM命名一起引述的炭黑。这样的橡胶补强炭黑可以具有例如60至240 g/kg的吸碘值、和34至150 cc/100 g的DBP值。

[0031] 沉淀二氧化硅的代表性的二氧化硅偶联剂包括例如:

[0032] (A) 双(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物, 在其多硫化物连接桥中含有平均约2至约4、替代地约2至约2.6、或约3.2至约3.8个硫原子; 或

[0033] (B) 有机烷氧基巯基硅烷; 或

[0034] (C) 它们的组合。

[0035] 代表性的这样的双(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物包括双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物。

[0036] 在一个实施方案中, 苯乙烯/ $\alpha$ -甲基苯乙烯牵引力促进树脂例如苯乙烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯的相对短链的共聚物。在一个实施方案中, 这样的树脂可以适合地例如通过苯乙烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯在烃溶剂中的阳离子共聚来制备。苯乙烯/ $\alpha$ -甲基苯乙烯树脂可以具有例如约10至约90%的苯乙烯含量。苯乙烯/ $\alpha$ -甲基苯乙烯树脂可以具有例如约110°C至150°C、替代地约110°C至约130°C的软化点。示例性的苯乙烯/ $\alpha$ -甲基苯乙烯树脂可以为例如来自Cray Valley的Norsolene™ W120。

[0037] 在一个实施方案中, 所述树脂是萘烯-酚树脂。这样的萘烯-酚树脂可以为例如酚类单体与萘烯、例如苧烯和蒎烯的共聚物。萘烯-酚树脂可以具有例如约110°C至约170°C、替代地约140°C至约150°C的软化点。示例性的萘烯-酚树脂可以为例如来自Yasuhara Chemical Co的YS Polyester T145。

[0038] 在一个实施方案中, 所述树脂是苯并呋喃-茛树脂。这样的苯并呋喃-茛树脂可以具有例如约110°C至约170°C、替代地约110°C至约150°C的软化点, 其含有苯并呋喃和茛作为构成树脂骨架(主链)的单体组分。可以将少量的不同于苯并呋喃和茛的单体并入骨架中, 例如甲基苯并呋喃、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、甲基茛、乙烯基甲苯、双环戊二烯、环戊二烯、和二烯烃、例如异戊二烯和戊间二烯。

[0039] 在一个实施方案中, 所述树脂是具有例如约110°C至约170°C的软化点(Sp)的石油烃树脂。这样的石油烃树脂可以是例如基于芳族和/或非芳族(例如链烷类)的树脂。多种石油树脂是可用的。一些石油烃树脂具有低的不饱和度和高芳族含量, 而一些为高度不饱和的, 还有一些完全不含芳族结构。树脂中的差异很大程度上是由于树脂所来源的基于石油的原料中所含的烯烃。用于这样的树脂的常规烯烃包括任意C5烯烃(含有平均5个碳原子的烯烃和二烯烃), 例如环戊二烯、双环戊二烯、异戊二烯和戊间二烯; 以及任意C9烯烃(含有平均9个碳原子的烯烃和二烯烃), 例如乙烯基甲苯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯。这样的树脂可以由这样的C5和C9烯烃的混合物制成。

[0040] 在一个实施方案中, 所述树脂是萘烯树脂。这样的树脂可以包括例如苧烯、 $\alpha$ -蒎烯和 $\beta$ -蒎烯中的至少一种的聚合物且所述聚合物具有例如约110°C至约170°C、替代地约110

℃至约160℃的软化点。

[0041] 在一个实施方案中,所述树脂是具有例如约120℃至约170℃、替代地约120℃至约150℃的软化点的萜烯-酚树脂。这样的萜烯-酚树脂可以为例如酚类单体与萜烯、例如苧烯和蒎烯的共聚物。

[0042] 在一个实施方案中,所述树脂是具有例如约110℃至约170℃的软化点(Sp)的源自松香和衍生物的树脂。其代表性的例子为例如脂松香和木松香。脂松香和木松香具有类似的组成,尽管松香的组分的量可能改变。这样的树脂可以呈松香酸和多元醇、例如季戊四醇或乙二醇的酯的形式。在一个实施方案中,所述树脂可以是至少部分氢化的(其可以为完全氢化的)。

[0043] 容易被本领域技术人员理解的是,可硫化橡胶组合物可以通过橡胶混炼领域通常已知的方法混炼。除此之外,所述组合物还可以包含脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧化剂、抗臭氧剂、和塑解剂。如本领域技术人员已知的,取决于硫可硫化和硫-硫化的材料(橡胶)的预期用途,可以对上述添加剂进行选择并通常以常规量使用。硫供体的代表性实例包括元素硫(游离硫)、胺二硫化物、聚合多硫化物、和硫烯烃加成物。通常期望的是硫-硫化剂为元素硫。硫-硫化剂可以以例如约0.5至8 phr、通常更期望1.2至6 phr的量使用。橡胶组合物的操作助剂的典型量在使用的情况下可以为例如约1至约10 phr。典型的操作助剂可以为例如多种脂肪酸(例如棕榈酸、硬脂酸和油酸中的至少一种)或脂肪酸盐中的至少一种。

[0044] 橡胶操作油在期望的情况下可以以例如约10至约100、替代地约15至约45 phr的量用于辅助加工未固化的橡胶组合物。所使用的操作油可以包括存在于弹性体中的增量油和混炼的过程中添加的操作油二者。适合的操作油包括如在本领域中已知的多种基于石油的油,包括芳族、链烷类、环烷类、和低PCA油、例如MES、TDAE、和重质环烷油、以及多种基于甘油三酯的植物油、例如葵花油、大豆油、和红花油、特别是大豆油。

[0045] 抗氧化剂的典型的量可以为例如约1至约5 phr。代表性的抗氧化剂可以为例如二苯基-对苯二胺、以及其他、例如在The Vanderbilt Rubber Handbook (1978),第344至346页中公开的那些。抗臭氧剂的典型的量可以为例如约1至5 phr。可以包括硬脂酸的脂肪酸的典型的量在使用的情况下为约0.5至约5 phr。氧化锌的典型的量可以为例如约2至约5 phr。蜡的典型的量为约1至约5 phr。通常使用微晶蜡。当使用时,塑解剂的典型的量可以以例如约0.1至约1 phr的量使用。典型的塑解剂可以为例如五氯硫吩和二苯甲酰氨基二苯基二硫。

[0046] 硫-硫化促进剂用于控制硫化需要的时间和/或温度,并且改进硫化橡胶的特性。在一个实施方案中,可以使用单个促进剂体系、即主促进剂。一种或多种主促进剂可以以例如约0.5至约4、有时需要为约0.8至约2.5 phr的总量使用。在另一个实施方案中,可以使用主促进剂和副促进剂的组合,其中,副促进剂以较小的量、例如约0.05至约4 phr的量使用,从而活化并改进硫化橡胶的特性。可以期待这些促进剂的组合在最终特性方面产生协同效应,并且在一定程度上好于通过单独使用任一促进剂而生产的效应。此外,可以使用迟效性促进剂,其不受正常的加工温度的影响,但在普通的硫化温度下产生令人满意的固化。还可以使用硫化迟延剂。可以用于本发明中的促进剂的适合类型为胺类、二硫化物类、胍类、硫脲类、噻唑类、次磺酰胺类、和黄原酸盐类。通常期望的是,主促进剂为次磺酰胺。如果使用副促进剂,则副促进剂通常期望为胍、例如二苯基胍。

[0047] 可硫化橡胶组合物的混合可以通过橡胶混合领域的技术人员已知的方法来实现。例如,通常将成分在至少两个阶段、即至少一个非生产性阶段,接着是生产性混合阶段中混合。包含硫-硫化剂的最终固化剂典型地在最终阶段中混合,所述阶段常规而言被称为“生产性”混合阶段,其中,混合典型而言在低于一个或多个先前的非生产性混合阶段的一个或多个混合温度的温度、或最终温度下进行。术语“非生产性”和“生产性”混合阶段对于橡胶混合领域的技术人员而言是公知的。橡胶组合物可以经历热机械混合步骤。热机械混合步骤通常包括在混合器或挤出机中机械加工适合的时间段,从而产生140°C至190°C、替代地约140°C至约170°C的橡胶温度。适当的热机械加工的持续时间根据操作条件以及组分的体积和性质而变化。例如,热机械加工可以为1至20、替代地约4至约8分钟。

[0048] 本发明的充气轮胎可以为例如客车轮胎、卡车轮胎、赛车轮胎、航空轮胎、农用轮胎、推土机轮胎、和越野轮胎。通常期望的是,轮胎为客车轮胎或卡车轮胎。轮胎还可以为子午线轮胎或斜交轮胎,通常期望是子午线轮胎。

[0049] 含有本发明的轮胎胎面的充气轮胎的硫化通常在例如约140°C至200°C的常规温度下进行。通常期望的是,在约150°C至180°C的温度下实施硫化。可以使用任何常规硫化方法,例如在硫化机(press)或模具中加热、用过热蒸汽或热空气加热。这样的轮胎可以通过本领域技术人员已知且显而易见的多种方法来进行成型、定型、模制、和固化。

[0050] 因此,在此公开以下实施方案。

[0051] 方案1. 充气轮胎,其具有意图接触地面的周向橡胶胎面,其中,基于每100重量份弹性体的重量份(phr)计,所述胎面为包含以下的橡胶组合物:

[0052] (A) 100 phr的基于共轭二烯的弹性体,其包含:

[0053] (1) 约50至约10 phr的顺式1,4-聚丁二烯橡胶,其具有约-90°C至约-110°C的Tg和至少95%的异构顺式1,4-含量,

[0054] (2) 约50至约90 phr的苯乙烯/丁二烯弹性体,其具有约-65°C至约-55°C的Tg;

[0055] (B) 约100至约200 phr的橡胶补强填料,其包含橡胶补强炭黑和具有约50至约110 m<sup>2</sup>/g的氮气表面积沉淀二氧化硅连同沉淀二氧化硅的二氧化硅偶联剂,其中,所述橡胶补强炭黑以约2至约15 phr的量存在,所述偶联剂具有可与所述沉淀二氧化硅上的羟基基团反应的部分、和可与所述基于二烯的弹性体相互作用的其他不同部分;和

[0056] (C) 约30至约70 phr的具有约110°C至约170°C的软化点(Sp)的牵引力促进树脂,其包括至少一种以下物质:具有约110°C至约130°C的软化点的苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯共聚物树脂、具有约120°C至约170°C的软化点的萘烯-酚树脂、具有约110°C至约170°C的软化点的苯并呋喃-茛树脂、具有约110°C至约170°C的软化点的石油烃树脂、具有约110°C至约170°C的软化点的萘烯聚合物树脂、和具有约110°C至约170°C的软化点的源自松香的树脂和共聚物。

[0057] 方案2. 根据方案1所述的轮胎,其中,所述牵引力促进树脂包括所述苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯树脂、和萘烯-酚树脂的至少一种,特别是苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯树脂。

[0058] 方案3. 根据方案1所述的轮胎,其中,所述苯乙烯/丁二烯弹性体具有约10至约20%的苯乙烯含量。

[0059] 方案4. 根据方案1所述的轮胎,其中,所述苯乙烯/丁二烯具有基于其聚丁二烯部分计约25至约35%的乙烯基1,2-含量。

[0060] 方案5. 根据方案1所述的轮胎,其中,所述苯乙烯/丁二烯弹性体具有约10至约20%的苯乙烯含量、和基于其聚丁二烯部分计约25至约35%的乙烯基1,2-含量。

[0061] 方案6. 根据方案1所述的轮胎,其中,所述苯乙烯/丁二烯弹性体为末端官能化的苯乙烯/丁二烯弹性体,其具有可与所述沉淀二氧化硅上的羟基基团反应的包含伯胺和硫羟基基团中的至少一种、以及烷氧基的官能团。

[0062] 方案7. 根据方案5所述的轮胎,其中,所述苯乙烯/丁二烯弹性体为末端官能化的苯乙烯/丁二烯弹性体,其具有包含烷氧基和硫羟基基团的官能团。

[0063] 方案8. 根据方案1所述的轮胎,其中,所述沉淀二氧化硅和二氧化硅偶联剂在将其添加至橡胶组合物之前进行预反应,从而形成其复合物。

[0064] 方案9. 根据方案1所述的轮胎,其中,将所述沉淀二氧化硅和二氧化硅偶联剂添加至橡胶组合物,并在橡胶组合物内原位一起反应。

[0065] 方案10. 根据方案1所述的轮胎,其中,所述二氧化硅偶联剂包括:

[0066] (A) 双(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物,在其多硫化物连接桥中含有平均约2至约4个硫原子;或

[0067] (B) 有机烷氧基巯基硅烷;或

[0068] (C) 它们的组合。

[0069] 方案11. 根据方案1所述的轮胎,其中,所述二氧化硅偶联剂包括双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物。

[0070] 方案12. 根据方案1所述的轮胎,其中,所述二氧化硅偶联剂包括双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物,在其多硫化物桥中含有平均约2至约2.6个硫原子。

[0071] 方案13. 根据方案1所述的轮胎,其中,所述二氧化硅偶联剂包括有机烷氧基巯基硅烷。

[0072] 方案14. 根据方案1所述的轮胎,其中,所述牵引力促进树脂为所述苯并呋喃-茛树脂。

[0073] 方案15. 根据方案1所述的轮胎,其中,所述牵引力促进树脂为所述石油烃树脂。

[0074] 方案16. 根据方案1所述的轮胎,其中,所述牵引力促进树脂为所述萘烯聚合物树脂。

[0075] 方案17. 根据方案1所述的轮胎,其中,所述牵引力促进树脂为所述源自松香的树脂。

[0076] 方案18. 根据方案17所述的轮胎,其中,所述源自松香的树脂是至少部分氢化的。

[0077] 方案19. 根据方案1所述的轮胎,其中,所述胎面橡胶组合物经硫固化。

[0078] 方案20. 根据方案5所述的轮胎,其中,所述胎面橡胶组合物经硫固化。

## 具体实施方式

[0079] 出于举例说明而非限制本发明的目的而呈现下述实施例。除非另有说明,份和百分比为重量份、通常为每100重量份橡胶的重量份(phr)。

### [0080] 实施例I

[0081] 在本实施例中,为了用于促进湿路面牵引力和寒冷气候(冬季)性能的评价而制备示例性的用于轮胎胎面的橡胶组合物。

[0082] 制备被标记为橡胶样品A的对照橡胶组合物、并且制备被标记为橡胶样品B至E的实验橡胶组合物作为沉淀二氧化硅补强的橡胶组合物,其含有作为具有约-60℃的中等Tg的苯乙烯/丁二烯橡胶和具有约-106℃的低Tg的顺式1,4-聚丁二烯橡胶与牵引力树脂和沉淀二氧化硅的二氧化硅偶联剂的组合的合成弹性体。

[0083] 橡胶组合物在下述表1中举例说明。

[0084] 表1

[0085]	材料	重量份 (phr)				
[0086]	非生产性混合 (NP)	对照 A	实施例 B	实施例 C	实施例 D	实施例.E
[0087]	顺式1,4-聚丁二烯橡胶 <sup>1</sup>	25	25	25	25	25
[0088]	苯乙烯/丁二烯橡胶 <sup>2</sup>	75	75	75	75	75
[0089]	牵引力树脂 A <sup>3</sup>	36	36	36	0	0
[0090]	牵引力树脂 B <sup>4</sup>	0	0	0	37	0
[0091]	牵引力树脂 C <sup>5</sup>	0	0	0	0	47
[0092]	橡胶操作油 <sup>6</sup>	26	15	23	23	16
[0093]	沉淀二氧化硅 X <sup>7</sup>	140	0	0	0	0
[0094]	沉淀二氧化硅 Y <sup>8</sup>	0	140	160	160	160
[0095]	二氧化硅偶联剂 <sup>9</sup>	8.8	6.3	7.2	7.2	7.2
[0096]	脂肪酸 <sup>10</sup>	5	5	5	5	5
[0097]	炭黑 (N330)	1	1	1	1	1
[0098]	蜡 (石蜡类和微晶蜡)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
[0099]	一种或多种抗氧化剂	5	5	5	5	5
[0100]	氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
[0101]	生产性混合 (P)					
[0102]	硫	1.2	1.5	1.5	1.5	1.2
[0103]	硫固化促进剂 <sup>11</sup>	5.5	3.8	4.4	4.7	5.1

[0104] <sup>1</sup>高顺式1,4-聚丁二烯橡胶,其为来自The Goodyear Tire & Rubber Company的Budene1229™,其具有约-106℃的Tg,具有低于约4%的乙烯基1,2-含量和大于约96%的顺式1,4-含量。

[0105] <sup>2</sup>苯乙烯/丁二烯橡胶(SSBR),其通过苯乙烯和1,3-丁二烯单体的有机溶液制备聚合来制备,其具有约15%的苯乙烯含量和约30%的乙烯基1,2-含量(基于SSBR的聚丁二烯部分),且具有约-60℃的Tg,作为Sprintan SLR 3402™获自Trinseo。SSBR为末端被官能团官能化的官能化SSBR,所述官能团被理解为包括烷氧基和硫羟基团。

[0106] <sup>3</sup>牵引力树脂A为苯乙烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯的共聚物(苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯共聚物),其具有约80℃至约90℃的软化点,作为Sylvares SA85™获自Arizona Chemicals。

[0107] <sup>4</sup>牵引力树脂B为苯乙烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯的共聚物(苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯共聚物),其具有约110℃至约130℃的软化点,作为Norsolene W120™获自Total Petrochemicals。

[0108] <sup>5</sup>牵引力树脂C为萘烯和酚的共聚物,其具有约140℃至150℃的软化点,作为YS Polyester T145™获自Yasuhara Chemical。

- [0109] <sup>6</sup>橡胶操作油为TDAE型基于石油的油。
- [0110] <sup>7</sup>沉淀二氧化硅X为来自PPG的HiSi1315G-D™,其具有约125 m<sup>2</sup>/g的BET(氮气)表面积。
- [0111] <sup>8</sup>沉淀二氧化硅Y为来自PPG的EZ090G-D™,其具有约90 m<sup>2</sup>/g的BET(氮气)表面积。
- [0112] <sup>9</sup>二氧化硅偶联剂,其包括在其多硫化物桥中包含平均约2至约2.6个连接硫原子的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物,作为Si266™来自Evonic。
- [0113] <sup>10</sup>脂肪酸,其包括硬脂酸、棕榈酸和油酸。
- [0114] <sup>11</sup>硫固化促进剂,其为次磺酰胺主促进剂和二苯基胍副促进剂。
- [0115] 橡胶样品通过在第一非生产性混合阶段(NP1)中、在密闭式炼胶机中共混除硫固化剂以外的成分约4分钟至约160℃的温度来制备。接着,在第二接续非生产性混合阶段(NP2)中,在密闭式炼胶机中将所得混合物单独混合至约140℃的温度。接着,在生产性混合阶段(P)中,在密闭式炼胶机中将橡胶组合物与含有硫和硫固化促进剂的硫固化剂混合约2分钟至约115℃的温度。在各混合步骤之后,将各橡胶组合物从密闭式炼胶机中移除,并在各单独的非生产性混合阶段之间和最终生产性混合阶段之前冷却至低于40℃。
- [0116] 下述表2举例说明了基于表1的基础配方且在本文中被报告为对照橡胶样品A和实验橡胶样品B至E的橡胶组合物的多种物理特性。在对已固化的橡胶样品针对例如应力-应变、热回弹性和硬度值进行报告的情况下,将橡胶样品在约170℃的温度下固化约10分钟。
- [0117] 针对预测性湿路面牵引力,在-10℃下运行正切(tanδ)测试。
- [0118] 针对预测性低温(冬季雪中)性能,在-20℃下运行橡胶的刚性测试(储能模量G'),从而提供较低操作温度下的胶料(橡胶组合物)的刚性值。

[0119] 表2

[0120]		重量份 (phr)				
[0121]	材料	对照 A	实施例 B	实施例 C	实施例 D	实施例 E
[0122]	牵引力树脂 A	36	36	36	0	0
[0123]	牵引力树脂 B	0	0	0	37	0
[0124]	牵引力树脂 C	0	0	0	0	47
[0125]	沉淀二氧化硅 X	140	0	0	0	0
[0126]	沉淀二氧化硅 Y	0	140	160	160	160
[0127]	特性					
[0128]	寒冷气候(冬季)性能(刚性)实验室预测					
[0129]	储能模量(G'), (MPa), 在-20℃,					
[0130]	7.8赫兹, 1.5%应变下	17	11	15	14	16
[0131]	(刚性值越低越好)					
[0132]	湿路面牵引力实验室预测					
[0133]	tanδ, (-10℃) (值越高越好)	0.54	0.48	0.53	0.55	0.63
[0134]	其它特性					
[0135]	拉伸强度 (MPa)	15	12	11	12	12
[0136]	断裂伸长率 (%)	529	462	479	475	508
[0137]	300%模量(环) (MPa)	7.6	7.8	7.3	8	7.1

[0138]	肖氏A硬度 (100℃)	61	60	60	60	60
[0139]	储能模量G', (MPa),	2.8	2.2	2.7	2.3	2.1
[0140]	在100℃、和1 %应变下					
[0141]	滚动阻力预测特性					
[0142]	tanδ, 50℃ (越低越好)	0.27	0.19	0.22	0.27	0.26
[0143]	根据表2的观察					

[0144] 湿路面牵引力 - tanδ (-10℃) 和寒冷气候性能 - G' (-20℃) 的考虑

[0145] (A) 使用较低表面积的沉淀二氧化硅

[0146] 实验橡胶样品B和C使用与对照橡胶样品A相同水平的相同牵引力树脂(苯乙烯-α-甲基苯乙烯共聚物),但使用了具有基本上更低表面积的沉淀二氧化硅(90 m<sup>2</sup>/g的BET氮气表面积,替代对照橡胶样品A的沉淀二氧化硅的125 m<sup>2</sup>/g的BET表面积)。

[0147] 具有各橡胶组合物的胎面的轮胎的滚动阻力预测特性(通过50℃下的tanδ来证明)有益地以下述方式得以改进或者维持:对于实验橡胶样品B和C而言,tanδ值有益地降低,并且对于实验橡胶样品D和E而言,tanδ值有益地得以维持。

[0148] 同时,实验橡胶样品B和C的冬季(低温)特性得以改进(同时还改进了前述预测性滚动阻力),如由-20℃下期望地降低的储能模量G' 所证明。

[0149] 但是,实验橡胶样品B和C的湿路面牵引力预测特性以下述方式降低:-10℃下的tanδ值与对照橡胶样品A相比不合需要地降低。

[0150] (B) 使用具有较高软化点的牵引力树脂

[0151] 实验橡胶样品D和E使用与实验橡胶样品B和C相同的较低表面积的沉淀二氧化硅(90 m<sup>2</sup>/g的BET氮气表面积,替代对照橡胶样品A的沉淀二氧化硅的125 m<sup>2</sup>/g的BET表面积)。

[0152] 但是,实验橡胶样品D和E均使用与橡胶样品A和实验橡胶样品B和C使用的具有85℃的基本上更低的软化点的牵引力树脂相比显著更高的软化点的牵引力树脂(分别为120℃和145℃)。

[0153] 特别地,实验橡胶样品D使用具有120℃的软化点的苯乙烯-α-甲基苯乙烯共聚物,并且实验橡胶样品E使用具有145℃的软化点的萘烯/酚共聚物。

[0154] 总结出的是具有高水平的低表面积沉淀二氧化硅与高软化点牵引力促进树脂的组合的实验橡胶样品D和E与对照橡胶样品A相比,提供更好的湿路面牵引力特性。同时相比于对照橡胶样品A,获得实验橡胶样品D和E的冬季(低温)特性方面的不可预测且由此发现的预测性改进。

[0155] 还总结出的是,实验橡胶样品D和E的滚动阻力预测特性与对照橡胶样品A相比有益地得以维持。

[0156] 尽管已为举例说明本发明的目的而示出某些代表性的实施方案和细节,但对本领域技术人员显而易见的是,可以在其中进行多种改变和修改,而不背离本发明的精神或范围。