



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106947129 B

(45)授权公告日 2018.11.16

(21)申请号 201611015761.X

C08L 91/06(2006.01)

(22)申请日 2016.11.18

C08K 13/02(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08K 3/36(2006.01)

申请公布号 CN 106947129 A

C08K 3/04(2006.01)

(43)申请公布日 2017.07.14

C08K 3/22(2006.01)

(30)优先权数据

C08K 5/548(2006.01)

14/944322 2015.11.18 US

B60C 1/00(2006.01)

(73)专利权人 固特异轮胎和橡胶公司

(56)对比文件

地址 美国俄亥俄州

EP 0905185 A1,1999.03.31,

(72)发明人 N.A.伊西特曼 P.H.桑兹特伦

US 6378582 B1,2002.04.30,

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

US 5620939 A,1997.04.15,

司 72001

EP 0805179 A2,1997.11.05,

代理人 孟慧岚 杨思捷

EP 0796893 A1,1997.09.24,

(51)Int.Cl.

US 6429245 B1,2002.08.06,

C08L 9/00(2006.01)

CN 103597025 A,2014.02.19,

C08L 25/08(2006.01)

CN 104130461 A,2014.11.05,

C08L 91/00(2006.01)

审查员 刘慧慧

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

具有针对低温性能和湿牵引力的胎面的轮胎

(57)摘要

本发明涉及针对促进在低温下的冬季功用和促进湿牵引力的组合的轮胎,其具有含有高Tg和低Tg合成弹性体的共混物的橡胶组合物的胎面。高Tg弹性体包括高乙烯基聚丁二烯橡胶,且低Tg弹性体包括顺式1,4-聚丁二烯橡胶。

1. 充气轮胎, 其具有橡胶组合物的周向橡胶胎面, 基于每100重量份弹性体的重量份(phr)计所述橡胶组合物包含或由以下组成:

(A) 100 phr的基于共轭二烯的弹性体, 不包括含苯乙烯的弹性体, 所述基于共轭二烯的弹性体包含或由以下组成:

(1) 25至75 phr的具有 -40°C 至 -10°C 的 T_g 和70%至85%的异构乙烯基1,2-含量的高乙烯基聚丁二烯橡胶,

(2) 75至25 phr的具有 -108°C 至 -90°C 的 T_g 和0%至15%的异构乙烯基1,2-含量的低乙烯基聚丁二烯橡胶,

条件是所述低乙烯基与高乙烯基聚丁二烯的比率为至少1/1,

(B) 80至200 phr的橡胶补强填充剂, 其包含或由以下组成: 以至少9/1的沉淀二氧化硅对橡胶补强炭黑的比率的沉淀二氧化硅和橡胶补强炭黑的组合连同具有可与所述沉淀二氧化硅上的羟基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的二氧化硅偶联剂, 和

(C) 10至60 phr的牵引促进树脂, 其选自苯乙烯- α -甲基苯乙烯树脂、香豆酮-茚树脂、石油烃树脂、萘聚合物、萘酚树脂、松香衍生的树脂和松香衍生的共聚物中的至少一种, 其中此类树脂具有 60°C 至 150°C 的软化点ASTM E28。

2. 权利要求1的轮胎, 其中所述胎面橡胶组合物进一步含有多至25 phr的至少一种不包括含苯乙烯的弹性体的附加的基于二烯的弹性体。

3. 权利要求1的轮胎, 其中所述胎面橡胶组合物进一步含有多至15 phr的顺式1,4-聚异戊二烯和异戊二烯和丁二烯的共聚物中的至少一种。

4. 权利要求1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到橡胶组合物之前预反应以形成它们的复合材料。

5. 权利要求1的轮胎, 其中将所述沉淀二氧化硅和二氧化硅偶联剂添加到橡胶组合物并在橡胶组合物内一起原位反应。

6. 权利要求1的轮胎, 其中所述二氧化硅偶联剂包括:

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

(B) 有机烷氧基巯基硅烷, 或

(C) 它们的组合。

7. 权利要求1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。

8. 权利要求1的轮胎, 其中所述二氧化硅偶联剂包括在其多硫化物桥中含有平均2至2.6个硫原子的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物。

9. 权利要求1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。

10. 权利要求1的轮胎, 其中所述胎面橡胶组合物是硫固化的。

11. 权利要求2的轮胎, 其中所述胎面橡胶组合物是硫固化的。

12. 权利要求3的轮胎, 其中所述胎面橡胶组合物是硫固化的。

13. 权利要求4的轮胎, 其中所述胎面橡胶组合物是硫固化的。

14. 权利要求5的轮胎, 其中所述胎面橡胶组合物是硫固化的。

15. 权利要求6的轮胎,其中所述胎面橡胶组合物是硫固化的。
16. 权利要求7的轮胎,其中所述胎面橡胶组合物是硫固化的。
17. 权利要求8的轮胎,其中所述胎面橡胶组合物是硫固化的。
18. 权利要求9的轮胎,其中所述胎面橡胶组合物是硫固化的。
19. 权利要求1的轮胎,其中所述低乙烯基与高乙烯基聚丁二烯的比率为至少1.5/1。

具有针对低温性能和湿牵引力的胎面的轮胎

发明领域

[0001] 本发明涉及具有促进在低温下的冬季牵引力和促进湿牵引力的组合的橡胶组合物的胎面的轮胎。该胎面橡胶组合物含有高和低玻璃化转变温度(Tg)合成弹性体的组合。高Tg弹性体包括高乙烯基聚丁二烯橡胶,且低Tg弹性体包括低乙烯基聚丁二烯橡胶。

[0002] 发明背景

[0003] 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。可提出各种橡胶组合物以用于这样的轮胎胎面。

[0004] 例如,为了此类目的,特别是为了湿牵引力(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Tg(高玻璃化转变温度)基于二烯的合成弹性体(一种或多种)的轮胎胎面橡胶组合物。在轮胎胎面的补强填充剂(reinforcing filler)主要是沉淀二氧化硅的情况下(其补强填充剂因此被视为富沉淀二氧化硅),可能需要此类轮胎胎面。

[0005] 在一个实施方案中,胎面橡胶组合物的改进的预测性(predictive)湿牵引性能基于其在0℃下的tanδ物理性质的最大化。

[0006] 但是,也希望为针对湿牵引力而含有高Tg弹性体的此类胎面橡胶组合物提供在低温下的较低刚度以促进寒冷气候冬季性能,特别是针对车辆的雪中行驶。

[0007] 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-30℃下的刚度物理性质的最小化(例如最小化的储能模量E')。

[0008] 因此希望提供具有兼具在0℃下的最优化(最大化)tanδ性质(用于改进预测性湿牵引性能)及在-30℃下的最优化(最小化)刚度性质(用于改进预测性寒冷气候性能)的含有高和低Tg弹性体两者的橡胶组合物的此类车辆轮胎胎面。

[0009] 认为对于提供此类提供湿牵引力和冬季性能两者的组合的轮胎胎面橡胶组合物而言呈现出相当大的挑战。为了实现用胎面橡胶组合物提供胎面橡胶性能的这种平衡的挑战,所意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,需要评估:

[0011] (A) 利用具有高Tg的高乙烯基聚丁二烯橡胶,

[0012] (B) 利用具有低Tg的低乙烯基聚丁二烯橡胶,

[0013] (C) 在胎面橡胶组合物中提供对牵引促进树脂(traction promoting resin)的包含以帮助促进胎面的湿牵引力,和

[0014] (D) 含有高含量的沉淀二氧化硅的补强填充剂同样以促进轮胎胎面橡胶组合物的湿牵引力。

[0015] 在本发明的描述中,术语“配混的”橡胶组合物和“配混物(compound)”用于指已与适当的橡胶配混成分配混或共混的橡胶组合物。除非另行指明,术语“橡胶”和“弹性体”可互换使用。材料的量通常以按重量计每100份橡胶的材料份数(phr)表示。

[0016] 如本领域技术人员将理解和熟知的,可通过DSC(差示扫描量热法)测量在大约10℃/分钟的升温速率下确定弹性体的玻璃化转变温度(Tg)。可通过ASTM E28确定树脂的软化点(有时可被称作环球法软化点)。

[0017] 发明概述和实践

[0018] 本发明包括以下方案：

[0019] 方案1. 充气轮胎,其具有橡胶组合物的周向橡胶胎面,基于每100重量份弹性体的重量份(phr)计所述橡胶组合物包含或由以下组成：

[0020] (A) 100 phr的基于共轭二烯的弹性体,不包括含苯乙烯的弹性体,所述基于共轭二烯的弹性体包含或由以下组成：

[0021] (1) 大约25至大约75 phr的具有大约-40℃至大约-10℃的Tg和大约70%至大约85%的异构乙烯基1,2-含量的高乙烯基聚丁二烯橡胶,

[0022] (2) 大约75至大约25 phr的具有大约-108℃至大约-90℃的Tg和大约0%至大约15%的异构乙烯基1,2-含量的低乙烯基聚丁二烯橡胶,

[0023] 条件是所述低乙烯基与高乙烯基聚丁二烯的比率为至少1/1,

[0024] (B) 大约80至大约200 phr的橡胶补强填充剂,其包含以至少9/1的沉淀二氧化硅对橡胶补强炭黑的比率的沉淀二氧化硅和橡胶补强炭黑的组合连同具有可与所述沉淀二氧化硅上的羟基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的二氧化硅偶联剂或由其组成,和

[0025] (C) 大约10至大约60 phr的牵引促进树脂,其选自苯乙烯- α -甲基苯乙烯树脂、香豆酮-茛树脂、石油烃树脂、萘聚合物、萘酚树脂和松香衍生的树脂和共聚物中的至少一种,其中此类树脂具有大约60℃至大约150℃的软化点(ASTM E28)。

[0026] 方案2. 方案1的轮胎,其中所述胎面橡胶组合物进一步含有多至大约25 phr的至少一种不包括含苯乙烯的弹性体的附加的基于二烯的弹性体。

[0027] 方案3. 方案1的轮胎,其中所述胎面橡胶组合物进一步含有多至大约15 phr的顺式1,4-聚异戊二烯和异戊二烯和丁二烯的共聚物中的至少一种。

[0028] 方案4. 方案1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到橡胶组合物之前预反应以形成它们的复合材料。

[0029] 方案5. 方案1的轮胎,其中将所述沉淀二氧化硅和二氧化硅偶联剂添加到橡胶组合物并在橡胶组合物内一起原位反应。

[0030] 方案6. 方案1的轮胎,其中所述二氧化硅偶联剂包括：

[0031] (A) 在其多硫化物连接桥中含有平均大约2至大约4个硫原子的双(3-三烷氧基甲基硅烷基烷基)多硫化物,或

[0032] (B) 有机烷氧基巯基硅烷,或

[0033] (C) 它们的组合。

[0034] 方案7. 方案1的轮胎,其中所述二氧化硅偶联剂包括双(3-三乙氧基甲基硅烷基丙基)多硫化物。

[0035] 方案8. 方案1的轮胎,其中所述二氧化硅偶联剂包括在其多硫化物桥中含有平均大约2至大约2.6个硫原子的双(3-三乙氧基甲基硅烷基丙基)多硫化物。

[0036] 方案9. 方案1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。

[0037] 方案10. 方案1的轮胎,其中所述胎面橡胶组合物是硫固化的。

[0038] 方案11. 方案2的轮胎,其中所述胎面橡胶组合物是硫固化的。

[0039] 方案12. 方案3的轮胎,其中所述胎面橡胶组合物是硫固化的。

- [0040] 方案13. 方案4的轮胎,其中所述胎面橡胶组合物是硫固化的。
- [0041] 方案14. 方案5的轮胎,其中所述胎面橡胶组合物是硫固化的。
- [0042] 方案15. 方案6的轮胎,其中所述胎面橡胶组合物是硫固化的。
- [0043] 方案16. 方案7的轮胎,其中所述胎面橡胶组合物是硫固化的。
- [0044] 方案17. 方案8的轮胎,其中所述胎面橡胶组合物是硫固化的。
- [0045] 方案18. 方案9的轮胎,其中所述胎面橡胶组合物是硫固化的。
- [0046] 方案19. 方案10的轮胎,其中所述胎面橡胶组合物是硫固化的。
- [0047] 根据本发明,提供充气轮胎,其具有旨在接触地面的周向橡胶胎面,其中所述胎面是基于每100重量份弹性体的重量份(phr)计包含以下或由以下组成的橡胶组合物:
- [0048] (A) 100 phr的基于共轭二烯的弹性体,其包含或由以下组成:
- [0049] (1) 大约25至大约75 phr的具有大约-40℃至大约-10℃的Tg和大约70%至大约85%的异构乙烯基1,2-含量的高乙烯基聚丁二烯橡胶,
- [0050] (2) 大约75至大约25 phr的具有大约-108℃至大约-90℃的Tg和大约0%至大约15%的异构乙烯基1,2-含量的低乙烯基聚丁二烯橡胶,
- [0051] 条件是低乙烯基与高乙烯基聚丁二烯的比率为至少1/1,或者至少1.5/1,
- [0052] (B) 大约80至大约200,或者大约100至大约160 phr的橡胶补强填充剂,其包含以至少9/1的沉淀二氧化硅对橡胶补强炭黑的比率的沉淀二氧化硅(非晶合成沉淀二氧化硅)和橡胶补强炭黑的组合连同具有可与所述沉淀二氧化硅上的羟基(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另一不同部分的二氧化硅偶联剂或由其组成,和
- [0053] (C) 大约10至大约60,或者大约10至大约40 phr的牵引促进树脂(例如所述胎面和地面之间的牵引力),其包括苯乙烯- α -甲基苯乙烯树脂、香豆酮-茛树脂、石油烃树脂、萜(terpene)聚合物、萜酚树脂、松香衍生的树脂和共聚物中的至少一种,其中此类树脂合意地具有大约60℃至大约150℃的软化点(ASTM E28)。
- [0054] 另外根据本发明,所述胎面橡胶组合物不包含含苯乙烯的弹性体。
- [0055] 进一步根据本发明,所述轮胎胎面以硫固化(sulfur cured)的橡胶组合物的形式提供。
- [0056] 在一个实施方案中,所述胎面橡胶组合物进一步含有多至25、或多至大约15 phr的至少一种不包括含苯乙烯的弹性体的附加的基于二烯的弹性体。此类附加弹性体可包括例如顺式1,4-聚异戊二烯(天然橡胶或合成的)和异戊二烯和丁二烯的共聚物中的至少一种。
- [0057] 在一个实施方案中,所述沉淀二氧化硅和二氧化硅偶联剂在将它们添加到橡胶组合物之前可以预反应以形成它们的复合材料。
- [0058] 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到橡胶组合物并在橡胶组合物内一起原位反应。
- [0059] 该牵引促进树脂合意地包括苯乙烯- α -甲基苯乙烯树脂、香豆酮-茛树脂、石油烃树脂、萜聚合物、萜酚树脂和松香衍生的树脂和共聚物中的至少一种。
- [0060] 在一个实施方案中,该树脂是苯乙烯/ α -甲基苯乙烯树脂。这样的苯乙烯/ α -甲基苯乙烯树脂可以是例如苯乙烯和 α -甲基苯乙烯的相对短链共聚物。在一个实施方案中,这

样的树脂可以合适地例如通过苯乙烯和 α -甲基苯乙烯在烃溶剂中的阳离子共聚制备。该苯乙烯/ α -甲基苯乙烯树脂可具有例如大约10%至大约90%的苯乙烯含量。该苯乙烯/ α -甲基苯乙烯树脂可具有例如大约60°C至大约125°C,或者大约80°C至90°C (ASTM E28)的软化点。合适的苯乙烯/ α -甲基苯乙烯树脂可以是例如来自Eastman的Resin 2336™或来自Arizona Chemical的Sylvares SA85™。

[0061] 在一个实施方案中,该树脂是香豆酮-茚树脂。这样的香豆酮-茚树脂可具有例如大约60°C至大约150°C的软化点,其含有香豆酮和茚作为构成该树脂骨架(主链)的单体组分。可将次要量的非香豆酮和茚的单体并入该骨架中,所述单体例如为甲基香豆酮、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基茚,乙烯基甲苯、二环戊二烯、环戊二烯和二烯烃,如异戊二烯和戊间二烯(piperlyene)。

[0062] 在一个实施方案中,该树脂是石油烃树脂。这样的石油烃树脂可以是例如基于芳族和/或非芳族(例如链烷烃)的树脂。可获得各种石油树脂。一些石油烃树脂具有低不饱和度和高芳烃含量,而一些是高度不饱和的,且又一些完全不含芳族结构。树脂中的差异主要归因于生成树脂的基于石油的原料中所含的烯烃。用于此类树脂的常规烯烃包括任何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、二环戊二烯、异戊二烯和戊间二烯,和任何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 α -甲基苯乙烯。此类树脂可以由此类C5和C9烯烃的混合物制成。

[0063] 在一个实施方案中,所述树脂是萜树脂。此类树脂可以包括例如蒎烯、 α -蒎烯和 β -蒎烯中的至少一种的聚合物并具有大约60°C至大约160°C的软化点。

[0064] 在一个实施方案中,该树脂是萜-酚树脂。这样的萜-酚树脂可以是例如酚类单体与萜,例如蒎烯和蒎烯的共聚物。

[0065] 在一个实施方案中,该树脂是衍生自松香和衍生物的树脂。其代表是例如脂松香和木松香。脂松香和木松香具有类似的组成,尽管松香的组分量可变。这样的树脂可以是松香酸和多元醇(如季戊四醇或二醇)的酯的形式。

[0066] 在一个实施方案中,所述树脂可被部分或完全氢化。

[0067] 沉淀二氧化硅补强材料(precipitated silica reinforcement)可以例如以具有例如大约40至大约600,且更通常大约50至大约300平方米/克的如使用氮气测量的BET表面积为特征。测量表面积的BET法可描述在例如Journal of the American Chemical Society, 第60卷以及ASTM D3037中。

[0068] 这样的沉淀二氧化硅还可以例如以具有例如大约100至大约400,且更通常大约150至大约300 cc/100g的邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸收值为特征。

[0069] 可以使用各种市售的沉淀二氧化硅,例如(但不旨在为限制性的),来自PPG Industries的在Hi-Sil商标下、名称为210、243、315等的二氧化硅;来自Solvay的具有例如Zeosil 1165MP和Zeosil 165GR名称的二氧化硅;来自Evonic的具有例如名称VN2和VN3的二氧化硅;和经化学处理的(预疏水化的(pre-hydrophobated))沉淀二氧化硅,例如来自PPG的Agilon™ 400。

[0070] 橡胶补强炭黑的代表性实例例如(但不旨在为限制性的)在The Vanderbilt Rubber Handbook, 第13版, 1990年, 第417和418页中以它们的ASTM名称提到。如所指明的,这样的橡胶补强炭黑可具有例如60至240 g/kg的吸碘量(iodine absorption)和34至

150 cc/100 g的DBP值

[0071] 针对沉淀二氧化硅的二氧化硅偶联剂的代表包括例如：

[0072] (A) 在其多硫化物连接桥中含有平均大约2至大约4,或大约2至大约2.6或大约3.2至大约3.8个硫原子的双(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物,或

[0073] (B) 有机烷氧基巯基硅烷,或

[0074] (C) 它们的组合。

[0075] 这样的双(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物的代表包括双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物。

[0076] 本领域技术人员容易理解的是,该可硫化橡胶组合物将通过橡胶配混领域中通常已知的方法配混。此外,所述组合物还可含有脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧化剂、抗臭氧剂和塑解剂(peptizing agent)。如本领域技术人员已知的,根据硫-可硫化和经硫-硫化材料(橡胶)的预期用途,选择上述添加剂并通常以常规量使用。给硫体(sulfur donor)的代表性实例包括元素硫(游离硫)、二硫化胺、聚合多硫化物(polymeric polysulfide)和硫烯烃加合物。通常希望硫-硫化剂是元素硫。该硫-硫化剂可以以例如大约0.5至8 phr的量使用,其中1.2至6 phr的范围通常更合意。当使用时,用于该橡胶组合物的加工助剂(processing aid)的典型量可包括例如大约1至大约10 phr。典型的加工助剂可以是例如各种脂肪酸(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。

[0077] 当需要时,橡胶加工油可以以例如大约10直至大约100,或者大约15至大约45 phr的量使用,以帮助加工未固化的橡胶组合物。所用的加工油可包括存在于弹性体中的填充油和在配混过程中加入的加工油两者。合适的加工油包括本领域中已知的各种油,包括芳族油、石蜡油、环烷油和低PCA油,如MES油、TDAE油和重质环烷油,和植物油,如葵花油、大豆油和红花油。

[0078] 抗氧化剂的典型量可包括例如大约1至大约5 phr。代表性的抗氧化剂可以是例如二苯基-对苯二胺等,例如The Vanderbilt Rubber Handbook (1978),第344至346页中公开的那些。抗臭氧剂的典型量可包括例如大约1至5 phr。如果使用脂肪酸(其可包括硬脂酸),其典型量包括大约0.5至大约5 phr。氧化锌的典型量可包括例如大约2至大约5 phr。蜡的典型量包括大约1至大约5 phr。通常使用微晶蜡。在使用时,塑解剂的典型量可以以例如大约0.1至大约1 phr的量使用。典型的塑解剂可以是例如五氯硫酚和二苯甲酰氨基二苯基二硫。

[0079] 使用硫-硫化促进剂控制硫化所需的时间和/或温度和改进硫化橡胶的性质。在一个实施方案中,可以使用单一促进剂体系,即主促进剂。一种或多种主促进剂可以以例如大约0.5至大约4,有时合意地为大约0.8至大约2.5 phr的总量使用。在另一实施方案中,可以使用主促进剂和副促进剂的组合,其中副促进剂以较少量,例如大约0.05至大约4 phr使用,以活化和改进硫化橡胶的性质。可预期这些促进剂的组合对最终性质产生协同效应并稍好于单独使用任一促进剂产生的效果。此外,可以使用不受正常加工温度影响但在普通硫化温度下产生令人满意的固化(cure)的延迟作用促进剂(delayed action accelerator)。还可以使用硫化延迟剂。本发明中可用的合适类型的促进剂是胺、二硫化物、胍、硫脲、噻唑、亚磺酰胺和黄原酸酯。主促进剂通常合意地为亚磺酰胺。如果使用副促进剂,该副促进剂通常合意地为胍,例如二苯胍。

[0080] 可以通过橡胶混合领域的技术人员已知的方法完成该可硫化橡胶组合物的混合。例如,成分通常在至少两个阶段中混合,即至少一个非生产性(non-productive)阶段,然后生产性混合阶段。包括硫-硫化剂的最终硫化剂(curatives)通常在最后阶段(其照惯例被称作“生产性”混合阶段,其中混合通常在比在先的一个或多个非生产性混合阶段的一个或多个混合温度低的温度或最终温度下进行)中混合。术语“非生产性”和“生产性”混合阶段是橡胶混合领域的技术人员公知的。可以对该橡胶组合物施以热机械混合步骤。热机械混合步骤通常包括在混合器或挤出机中机械加工一段合适的时间以产生140℃至190℃的橡胶温度。热机械加工的适当持续时间根据操作条件以及组分的体积和性质而变。例如,热机械加工可以为1至20分钟。

[0081] 本发明的充气轮胎可以是例如轿车轮胎、卡车轮胎、赛车轮胎、飞机轮胎、农用轮胎、推土机轮胎和越野轮胎。该轮胎通常合意地为轿车或卡车轮胎。该轮胎也可以是子午线轮胎或斜交轮胎,其中子午线轮胎通常是合意的。

[0082] 含有本发明的轮胎胎面的充气轮胎的硫化通常在例如大约140℃至200℃的常规温度下进行。通常合意的是在大约150℃至180℃的温度下进行硫化。可以使用任何通常的硫化方法,如在压机(press)或模具中加热、用过热蒸汽或热空气加热。此类轮胎可通过已知和对本领域技术人员而言将容易明确的的各种方法构造、成形、模制和固化。

[0083] 下列实施例出于举例说明,但不限制本发明的目的而呈现。除非另行指明,份数和百分比是重量份,通常是每100重量份橡胶的重量份(phr)。

[0084] 实施例I

[0085] 在此实施例中,制备用于轮胎胎面的示例性橡胶组合物以供评估用以促进湿牵引力和寒冷气候(冬季)性能的组合的用途。

[0086] 制备被指定为橡胶样品A的对照橡胶组合物,其作为含有为具有大约-60℃的中等Tg的苯乙烯/丁二烯橡胶和具有大约-106℃的低Tg的顺式1,4-聚丁二烯橡胶的组合形式的合成弹性体连同牵引树脂(traction resin)和沉淀二氧化硅的二氧化硅偶联剂的沉淀二氧化硅补强的橡胶组合物。

[0087] 制备被指定为橡胶样品B至D的实验橡胶组合物,其作为含有为具有大约77%的异构乙烯基含量和大约-30℃的Tg的高乙烯基聚丁二烯橡胶(代替对照橡胶样品A的苯乙烯/丁二烯橡胶)和具有小于4%的异构乙烯基含量和大于96%的顺式1,4-含量和大约-106℃的低Tg的顺式1,4-聚丁二烯橡胶的组合形式的合成弹性体连同牵引树脂和沉淀二氧化硅的二氧化硅偶联剂的沉淀二氧化硅补强的橡胶组合物。

[0088] 橡胶组合物例示在下表1中。

[0089] 表1

[0090]		<u>重量份 (phr)</u>			
[0091]		对照	Exp' 1	Exp' 1	Exp' 1
[0092]	<u>材料</u>	<u>样品A</u>	<u>样品B</u>	<u>样品C</u>	<u>样品D</u>
[0093]	苯乙烯/丁二烯橡胶 ¹	75	0	0	0
[0094]	高乙烯基聚丁二烯橡胶 ²	0	65	50	35
[0095]	顺式1,4-聚丁二烯橡胶 (低乙烯基) ³	25	35	50	65
[0096]	牵引树脂 ⁴	36	36	36	36

[0097]	橡胶加工油 ⁵	26	26	26	26
[0098]	沉淀二氧化硅 ⁶	140	140	140	140
[0099]	二氧化硅偶联剂 ⁷	8.8	8.8	8.8	8.8
[0100]	脂肪酸 ⁸	5	5	5	5
[0101]	炭黑 (N330)	1	1	1	1
[0102]	蜡 (石蜡和微晶蜡)	1.5	1.5	1.5	1.5
[0103]	抗氧化剂	5	5	5	5
[0104]	氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5
[0105]	硫	1.2	1.5	1.5	1.5
[0106]	硫固化促进剂 ⁹	5.7	5.7	5.7	5.7

[0107] ¹具有大约14%的苯乙烯含量和大约38%的乙烯基含量以及大约-60℃的Tg和大约65的门尼粘度 (ML1+4) 的苯乙烯/丁二烯橡胶,其作为SSBR LSLV-60™来自ENI Versalis

[0108] ²高乙烯基聚丁二烯橡胶,作为Europrene BR HV80™来自ENI Versalis,其具有大约-30℃的Tg和包含大约77%的乙烯基1,2-含量的异构微结构

[0109] ³高顺式1,4-聚丁二烯橡胶 (低乙烯基),其作为Budene1229™来自The Goodyear Tire & Rubber Company,其具有大约-106℃的Tg,具有小于大约4%的乙烯基1,2-含量和大于大约96%的顺式1,4-含量

[0110] ⁴牵引树脂,为作为Sylvares SA85™获自Arizona Chemicals的具有大约80℃至90℃的软化点 (ASTM E28) 的苯乙烯- α 甲基苯乙烯共聚物形式

[0111] ⁵橡胶加工油,为TDAE型基于石油的油形式

[0112] ⁶沉淀二氧化硅,作为HiSi1315G-D™来自PPG

[0113] ⁷二氧化硅偶联剂,其包括在其多硫化物桥中含有平均大约2至大约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,其作为Si266来自Evonik

[0114] ⁸包括硬脂酸、棕榈酸和油酸的脂肪酸

[0115] ⁹硫固化促进剂,为亚磺酰胺主促进剂和二苯胍副促进剂形式

[0116] 通过在第一非生产性混合阶段 (NP1) 中在密闭式炼胶机 (internal rubber mixer) 中将除硫-硫化剂 (sulfur curatives) 外的成分共混大约4分钟至大约160℃的温度,制备橡胶样品。所得混合物随后独立地在第二后续非生产性混合阶段 (NP2) 中在密闭式炼胶机中混合至大约140℃的温度。该橡胶组合物随后在生产性混合阶段 (P) 中在密闭式炼胶机中与包含硫和硫固化促进剂的硫-硫化剂 (sulfur curatives) 混合大约2分钟至大约115℃的温度。在各混合步骤后将橡胶组合物各自从密炼机中移除并在各独立的非生产性混合阶段之间和在最终生产性混合阶段之前冷却至低于40℃。

[0117] 下表2例示了基于表1的基础配方并在本文中被报道为对照橡胶样品A和实验橡胶样品B至D的橡胶组合物的固化行为和各种物理性质。在报道固化的橡胶样品时,如对于应力-应变、热回弹和硬度值,橡胶样品在大约170℃的温度下固化大约10分钟。

[0118] 为了确立预测性湿牵引力,在0℃下运行正切 δ (tan δ) 测试。

[0119] 为了确立预测性低温 (冬季雪地 (winter snow)) 性能,在-30℃下运行橡胶的刚度测试 (储能模量E') 以提供化合物 (橡胶组合物) 在较低运行温度下的刚度值。

[0120] 表2

[0121]			重量份 (phr)		
[0122]	<u>材料</u>	<u>对照A</u>	<u>Exp. B</u>	<u>Exp. C</u>	<u>Exp. D</u>
[0123]	苯乙烯/丁二烯橡胶	75	0	0	0
[0124]	高乙烯基聚丁二烯橡胶	0	65	50	35
[0125]	顺式1,4-聚丁二烯橡胶 (低乙烯基)	25	35	50	65
[0126]	低/高乙烯基聚丁二烯比率	N/A	0.5/1	1/1	1.9/1
[0127]	<u>性质</u>				
[0128]	<u>湿牵引力实验室预测</u>				
[0129]	tan δ , 0°C (越高越好)	0.55	0.75	0.66	0.57
[0130]	<u>寒冷气候 (冬季) 性能 (刚度) 实验室预测</u>				
[0131]	储能模量 (E'), (MPa), 在30°C、				
[0132]	10 Hertz、0.25%应变下				
[0133]	(越低的刚度值越好)	149	334	186	123
[0134]	<u>滚动阻力 (RR) 实验室预测</u>				
[0135]	在100°C下的回弹, %	51	50	48	51
[0136]	<u>其它性质</u>				
[0137]	拉伸强度 (MPa)	13	10	12	11
[0138]	断裂伸长率 (%)	520	340	450	470
[0139]	模量 (环) 300% (MPa)	6.4	7.4	7.5	6.8
[0140]	肖氏A硬度 (100°C)	66	65	68	66
[0141]	DIN磨耗损失, cc (越低越好) ¹	128	200	163	133
[0142]	¹ DN53516, 相对体积损失 (相对于对照)。				

[0143] 从表2中观察到, 实验样品D具有基于在0°C下的 tan δ 性质而预测等于对照样品A的湿牵引力以及与对照样品A相比类似的基于回弹性质预测的滚动阻力和基于抗磨蚀性质的胎面耐磨性。其它实验样品B和C看起来也具有相等至更好的湿牵引力和相等的预测性滚动阻力(回弹)性质, 但略差的胎面耐磨性(抗磨蚀性)预测。

[0144] 从表2中进一步观察到, 基于在-30°C下比样品A低的E' 刚度, 预测实验样品D具有更好的冬季性能, 而基于在-30°C下更高的E' 值, 样品B和C会表现出比对照样品A差的预测性冬季性能。

[0145] 结论是, 具有65 phr的低乙烯基和35 phr的高乙烯基聚丁二烯橡胶的组的实验样品D提供与对照样品A类似的预测性湿牵引力(在0°C下的tan δ)、滚动阻力(回弹)和胎面耐磨性(抗磨蚀性)性质的组合, 但是基于显著更低的在-30°C下的 E' 刚度, 提供了显著的出乎预料的并因此被发现的冬季胎面性能方面的预测性改进。

[0146] 进一步的结论是, 高乙烯基聚丁二烯橡胶可以橡胶组合物的大约25至大约75 phr的范围使用, 并且相应地, 低乙烯基聚丁二烯橡胶可以橡胶组合物的大约75至大约25 phr的范围使用, 条件是低乙烯基与高乙烯基聚丁二烯的比率为至少1/1, 或至少1.5/1。

[0147] 尽管为例示本发明已经展示了某些代表性实施方案和细节, 但对本领域技术人员而言将明确的是, 可以在不背离本发明的精神或范围的情况下在其中作出各种变动和修改。