



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107912044 B

(45) 授权公告日 2021.04.09

(21) 申请号 201680034936.3

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限

(22) 申请日 2016.06.17

公司 11314

(65) 同一申请的已公布的文献号

代理人 程伟 唐瑞庭

申请公布号 CN 107912044 A

(51) Int.CI.

(43) 申请公布日 2018.04.13

C08L 9/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08L 57/02 (2006.01)

1555567 2015.06.18 FR

C08L 91/00 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08K 13/02 (2006.01)

2017.12.14

C08K 3/04 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C08K 3/06 (2006.01)

PCT/EP2016/063987 2016.06.17

C08K 3/36 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C08K 3/22 (2006.01)

W02016/202968 FR 2016.12.22

(56) 对比文件

CN 103857736 A, 2014.06.11

(73) 专利权人 米其林集团总公司

CN 102532627 A, 2012.07.04

地址 法国克莱蒙-费朗

US 2013/0274404 A1, 2013.10.17

(72) 发明人 V·阿巴德

CN 103502346 A, 2014.01.08

审查员 宛朋

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

包含具有低玻璃化转变温度的苯乙烯-丁二烯共聚物以及高含量的填料和增塑剂的橡胶组合物

(57) 摘要

本发明涉及基于以下的橡胶组合物：至少80phr (重量份/100重量份弹性体) 的称为低Tg SBR的苯乙烯/丁二烯弹性体(SBR)，其玻璃化转变温度(Tg) 小于-60°C；至少130phr的增强填料；总共至少110phr的增塑体系，所述增塑体系包含含量在70至100phr范围内的烃类树脂和含量在10至40phr范围内的增塑油；以及硫化体系。

1. 一种橡胶组合物, 其基于:

- 至少80phr的称为低Tg SBR的苯乙烯/丁二烯弹性体SBR, 其玻璃化转变温度Tg在-60°C至-110°C范围内,

- 含量在130至160phr的范围内的增强填料,

- 总含量在110至160phr的范围内的增塑体系, 所述增塑体系包含含量在70至100phr范围内的烃类树脂和含量在20至30phr范围内的增塑油,

- 硫化体系;

其中主要的增强填料为二氧化硅。

2. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述低Tg SBR具有在3重量%至40重量%范围内的苯乙烯含量。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物, 其中所述低Tg SBR具有1,2-乙烯基键含量在4摩尔%和30摩尔%之间的丁二烯部分。

4. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述低Tg SBR通过选自以下的官能团进行官能化: 包含碳-锡键的官能团、氨基官能团、包含硅烷醇的官能团、包含烷氧基硅烷的官能团、羧基基团、聚醚基团、环氧基团及其组合。

5. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述低Tg SBR通过选自以下的官能团进行官能化: 包含碳-锡键的官能团、氨基官能团、包含硅烷醇的官能团、包含烷氧基硅烷的官能团及其组合。

6. 根据权利要求1所述的组合物, 所述组合物不含其它二烯弹性体, 低Tg SBR的总含量为100phr。

7. 根据权利要求1所述的组合物, 其中组合物还包含含量在5至20phr范围内的另一二烯弹性体。

8. 根据前一权利要求所述的组合物, 其中所述另一二烯弹性体选自聚丁二烯、合成聚异戊二烯、天然橡胶、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及这些弹性体的混合物。

9. 根据权利要求1所述的组合物, 其中增强填料选自二氧化硅或者二氧化硅与炭黑的混合物。

10. 根据权利要求1所述的组合物, 其中二氧化硅的含量在70至155phr的范围内。

11. 根据权利要求1所述的组合物, 其中烃类树脂的含量在80至95phr的范围内。

12. 根据权利要求1所述的组合物, 其中烃类树脂具有大于0°C的Tg。

13. 根据权利要求1所述的组合物, 其中烃类树脂具有在400和2000g/mol之间的数均分子量。

14. 根据权利要求1所述的组合物, 其中烃类树脂具有小于3的多分散指数PI。

15. 根据权利要求1所述的组合物, 其中增塑油选自环烷油、石蜡油、MES介质提取的溶剂化物油、TDAE经处理的蒸馏芳族提取物油、植物油、醚增塑剂、酯增塑剂以及这些化合物的混合物。

16. 根据权利要求1所述的组合物, 其中增塑油选自矿物油。

17. 根据权利要求1所述的组合物, 其中增塑油选自磷酸酯增塑剂、磺酸酯增塑剂以及这些化合物的混合物。

18. 一种轮胎, 其包含根据权利要求1至17中任一项所述的组合物。

19. 根据前一权利要求所述的轮胎，其在全部或部分胎面中包含根据权利要求1至17中任一项所述的组合物。

包含具有低玻璃化转变温度的苯乙烯-丁二烯共聚物以及高含量的填料和增塑剂的橡胶组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及组合物,尤其是用于轮胎的组合物,并且更特别地涉及包含具有低玻璃化转变温度(T_g)的苯乙烯-丁二烯共聚物弹性体的组合物。

背景技术

[0002] 由于节约燃料和需要保护环境已经成为优先考虑的事情,所以已证明生产具有降低的滚动阻力而且对轮胎其它性能无不良影响的轮胎是有必要的。制造商已经开发了能够降低该滚动阻力的轮胎组合物,尤其是通过引入二氧化硅用作增强填料或者引入具有高玻璃化转变温度的树脂用作增塑剂来降低该滚动阻力。

[0003] 例如,申请人已经描述了高 T_g 树脂的使用,如在文献WO-2005/087859或WO-2006/061064中所描述。

[0004] 此外,文献WO-2013/039499描述了包含高填料含量与增塑体系的组合物,所述增塑体系包含烃类树脂和增塑油;总增塑剂含量为约60至100phr,其具有约20至40phr的油和40至60phr的树脂;这些组合物能够在轮胎中获得可变的抓地力和磨损性能。

[0005] 尽管如此,制造商一直在寻求解决方案来改进轮胎组合物的性能,特别是与道路行为和驾驶舒适性相关、同时因未固化组合物的粘度而与组合物的工业加工容易度(加工性)相关的经固化组合物的滚动阻力、抓地力、磨损和刚度。

发明内容

[0006] 申请人现已表明,基于至少一种特定的弹性体、高含量的增强填料、以及特定的增塑体系(其包含极高含量的树脂)的特定组合物能够在轮胎组合物的许多期望的性能特性之间具有改进的折衷,所述期望的性能特性即经固化组合物的滚动阻力、抓地力、磨损和刚度,其与道路行为和驾驶舒适性相关,同时因未固化组合物的粘度而与组合物的工业加工容易度(加工性)相关。

[0007] 本发明因此涉及基于以下的橡胶组合物:至少80phr(重量份/100重量份弹性体)的称为低 T_g SBR的苯乙烯/丁二烯弹性体(SBR),其玻璃化转变温度(T_g)小于-60°C;至少130phr的增强填料;总共至少110phr的增塑体系,所述增塑体系包含含量在70至100phr范围内的烃类树脂和含量在10至40phr范围内的增塑油;以及硫化体系。

[0008] 本发明优选地涉及如上限定的组合物,其中所述低 T_g SBR具有含量在3重量%至40重量%,优选3重量%至30重量%的范围内的苯乙烯。还优选地,所述低 T_g SBR具有1,2-乙烯基键含量在4%和30%(摩尔%)之间,优选在4%和25%之间的丁二烯部分。优选地,所述低 T_g SBR具有小于-60°C,优选在-60°C至-110°C,优选-65°C至-95°C范围内的 T_g 。还优选地,所述低 T_g SBR通过选自以下的官能团进行官能化:包含碳-锡键的官能团、氨基官能团、包含硅烷醇的官能团、包含烷氧基硅烷的官能团、羧基基团、聚醚基团、环氧基团及其组合;并且更优选地,所述低 T_g SBR通过选自以下的官能团进行官能化:包含碳-锡键的官能团、

氨基官能团、包含硅烷醇的官能团、包含烷氧基硅烷的官能团及其组合。

[0009] 根据本发明优选的实施方案，所述组合物不含其它二烯弹性体，低Tg SBR的总含量为100phr。

[0010] 根据本发明另一优选的实施方案，其中组合物还包含含量在5至20phr，优选5至15phr范围内的另一二烯弹性体。在该情况中，所述另一二烯弹性体优选地选自聚丁二烯、合成聚异戊二烯、天然橡胶、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及这些弹性体的混合物。

[0011] 优选地，本发明涉及如上限定的组合物，其中增强填料选自二氧化硅、炭黑及其混合物。

[0012] 还优选地，本发明涉及如上限定的组合物，其中增强填料的含量在130至160phr，优选135至155phr的范围内。

[0013] 根据优选的变体形式，本发明涉及如上限定的组合物，其中主要的增强填料为炭黑。优选地，炭黑的含量在70至155phr，优选95至150phr的范围内。

[0014] 根据另一优选的变体形式，本发明涉及如上限定的组合物，其中主要的增强填料为二氧化硅。优选地，二氧化硅的含量在70至155phr，优选95至150phr的范围内。

[0015] 本发明优选地涉及如上限定的组合物，其中增塑剂的总含量在110至160phr，优选110至150phr，还优选115至130phr的范围内。

[0016] 还优选地，本发明涉及如上限定的组合物，其中烃类树脂的含量在80至95phr，优选85至90phr的范围内。

[0017] 优选地，本发明涉及如上限定的组合物，其中烃类树脂具有大于0°C，优选大于30°C的Tg。

[0018] 还优选地，本发明涉及如上限定的组合物，其中烃类树脂具有在400和2000g/mol之间，优选在500和1500g/mol之间的数均分子量。

[0019] 优选地，本发明涉及如上限定的组合物，其中烃类树脂具有小于3，优选小于2的多分散指数(PI，法语缩写为“Ip”)。

[0020] 还优选地，本发明涉及如上限定的组合物，其中增塑油选自环烷油、石蜡油、MES(介质提取的溶剂化物)油、TDAE(经处理的蒸馏芳族提取物)油、矿物油、植物油、醚增塑剂、酯增塑剂、磷酸酯增塑剂、磺酸酯增塑剂以及这些化合物的混合物。

[0021] 本发明优选地涉及如上限定的组合物，其中增塑油的含量在15至35phr，优选20至30phr的范围内。

[0022] 本发明还涉及包含如上限定的组合物的轮胎，优选地在其全部或部分胎面中包含所述组合物。

[0023] 根据本发明的轮胎将优选地选自旨在装配两轮车辆、乘用车辆、或者“重型”车辆(即地铁、大客车、越野车、重型道路运输车辆(例如卡车、牵引车或拖车))、或者飞机、施工设备、重型农业车辆或搬运车辆的轮胎。

具体实施方式

[0024] I-组合物的组分

[0025] 根据本发明的橡胶组合物基于：至少80phr(重量份/100重量份弹性体)的称为低Tg SBR的苯乙烯/丁二烯弹性体(SBR)，其玻璃化转变温度(Tg)小于-60°C；至少130phr的增

强填料；总共至少110phr的增塑体系，其包含含量在70至100phr范围内的烃类树脂和含量在10至40phr范围内的增塑油；以及硫化体系。

[0026] 表述“组合物基于”应被理解为是指组合物包含所用的各种基本组分的混合物和/或原位反应产物，这些组分中的一些能够和/或旨在在制造组合物的各个阶段过程中，或是随着在起始时制备组合物而在随后对其固化、改性的过程中至少部分地彼此进行反应。因此，如用于本发明的组合物在非交联状态下和在交联状态下能够是不同的。

[0027] 在本说明书中，除非另外明确指明，示出的所有百分比(%)均为重量百分比。

[0028] 此外，在本专利申请的含义内，术语“phr”意指重量份/100份弹性体(混合在一起的热塑性和非热塑性弹性体)。在本发明的含义内，热塑性弹性体(TPE)包括在弹性体内。

[0029] 此外，由表述“在a和b之间”表示的任何数值区间代表从大于a延伸至小于b的数值范围(即不包括端值a和b)，而由表述“a至b”表示的任何数值区间意指从a延伸直至b的数值范围(即包括严格端值a和b)。

[0030] 最后，当提到“主要的”化合物时，在本发明的上下文内，其旨在意指在组合物中的相同类型的化合物中，该化合物为主要的，亦即在相同类型的化合物中以重量计占最大量的化合物。因此，例如，以在组合物中增强填料的总重量计，主要的增强填料为占最大重量的增强填料。相反，“次要的”化合物为在相同类型的化合物中未占最大重量份的化合物。

[0031] I-1二烯弹性体

[0032] 根据本发明的组合物包含弹性体，至少80phr的弹性体被称为低Tg弹性体，亦即苯乙烯/丁二烯无规共聚物，该弹性体的根据标准ASTM D3418通过DSC测得的玻璃化转变温度(Tg)小于或等于-60℃。组合物还可以包含最高含量为20phr的另一二烯弹性体作为低Tg SBR的任选补充。

[0033] I-1.1低Tg SBR

[0034] 低Tg SBR可以包含在99重量%和20重量%之间的丁二烯单元以及在1重量%和80重量%之间的苯乙烯单元。低Tg SBR可以具有取决于所用聚合条件，特别是改性剂和/或无规化剂的存在或不存在以及所用改性剂和/或无规化剂的量的任何微结构，只要它具有小于-60℃的Tg即可。低Tg SBR可以在分散体或溶液中制备；可以用偶联剂和/或星形支化剂和/或官能化剂使它们偶联和/或星形支化或官能化。为了偶联至炭黑，可以提及例如包含C-Sn键的官能团或者氨基官能团，例如氨基二苯甲酮；为了偶联至增强无机填料(例如二氧化硅)，可以提及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 2740778或US 6013718以及WO 2008/141702中所描述)，烷氧基硅烷基团(例如在FR 2765882或US 5977238中所描述)，羧基基团(例如在WO 01/92402或US 6815473、WO 2004/096865或US 2006/0089445中所描述)，或者聚醚基团(例如在EP 1127909或US 6503973、WO 2009/000750以及WO 2009/000752中所描述)。作为官能化低Tg SBR的其它例子，还可以提及环氧化类型的SBR。

[0035] 因此，根据一个优选的实施方案，低Tg SBR通过选自以下的官能团进行官能化：包含碳-锡键的官能团、氨基官能团、包含硅烷醇的官能团、包含烷氧基硅烷的官能团、羧基基团、聚醚基团、环氧基团、及其混合物。所述官能团优选地选自包含碳-锡键的官能团、氨基官能团、包含硅烷醇的官能团、包含烷氧基硅烷的官能团及其组合。

[0036] 这些官能化低Tg SBR可以与彼此共混使用或与非官能化低Tg SBR共混使用。例

如,可以使硅烷醇-或聚硅氧烷-官能化的低Tg SBR(其具有硅烷醇封端)与由锡偶联和/或星形支化的低Tg SBR混合使用(在W011/042507中所描述),所述由锡偶联和/或星形支化的低Tg SBR占5%至50%,例如25%至50%的含量。

[0037] 特别地,合适的是根据标准ASTM D3418通过DSC测得的玻璃化转变温度(Tg)小于-60°C,优选在-60°C至-110°C,优选-65°C至-95°C范围内的低Tg SBR。

[0038] 特别地,合适的是苯乙烯含量(重量%)在3%和40%之间,更特别地在3%和30%之间,优选在3%和25%之间或在15%和30%之间的低Tg SBR。

[0039] 特别地,合适的是丁二烯部分具有的1,2-乙烯基键含量(摩尔%)在4%和30%之间,优选在4%和25%之间,更优选在4%和20%之间的低Tg SBR。

[0040] I-1.2其它二烯弹性体

[0041] 组合物还可以包含作为低Tg SBR的任选补充的另一二烯弹性体,所述另一二烯弹性体可以选自本领域技术人员公知的所有二烯弹性体。

[0042] 这里再次说明,“二烯”型弹性体(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(带有两个共轭或非共轭的碳-碳双键的单体)的一种(理解为一种或多种)弹性体。

[0043] 二烯弹性体可以分为两类:“基本上不饱和的”或“基本上饱和的”。“基本上不饱和的”通常理解为意指至少部分地得自共轭二烯单体的二烯弹性体,所述共轭二烯单体具有大于15%(摩尔%)的二烯源(共轭二烯)单元含量;因此例如丁基橡胶或二烯与α-烯烃的EPDM型共聚物的二烯弹性体不包括在前述定义中,而是可特别称作“基本上饱和的”二烯弹性体(低或极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,“高度不饱和的”二烯弹性体特别理解为意指二烯源(共轭二烯)单元含量大于50%的二烯弹性体。

[0044] 考虑到这些定义,能够用在根据本发明的组合物中的二烯弹性体更特别地理解为意指:

[0045] (a)通过具有4至12个碳原子的共轭二烯单体的聚合获得的任何均聚物;

[0046] (b)通过一种或多种共轭二烯彼此共聚或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获得的任何共聚物;

[0047] (c)通过乙烯和具有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的共聚获得的三元共聚物,例如,由乙烯和丙烯与上述类型的非共轭二烯单体(例如特别是1,4-己二烯、亚乙基降冰片烯或二环戊二烯)获得的弹性体;

[0048] (d)异丁烯和异戊二烯的共聚物(丁基橡胶),以及该类型共聚物的卤化形式,特别是氯化或溴化形式。

[0049] 尽管本发明适用任何类型的二烯弹性体,但是轮胎领域的技术人员应理解,本发明优选使用基本上不饱和的二烯弹性体,特别是如上类型(a)或(b)的二烯弹性体。

[0050] 以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、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。例如以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、乙烯基均三甲基苯、二乙烯

基苯或乙烯基萘。

[0051] 共聚物可以包含在99重量%和20重量%之间的二烯单元以及在1重量%和80重量%之间的乙烯基芳族单元。弹性体能够具有取决于所用聚合条件,特别是改性剂和/或无规化剂的存在或不存在以及所用改性剂和/或无规化剂的量的任何微结构。弹性体可以为例如嵌段、无规、序列或微序列弹性体,并可以在分散体或溶液中制备;可以用偶联剂和/或星形文化剂和/或官能化剂使它们偶联和/或星形文化或官能化。为了偶联至炭黑,可以提及例如包含C-Sn键的官能团或氨基官能团,例如氨基二苯甲酮;为了偶联至增强无机填料(例如二氧化硅),可以提及例如硅烷醇或具有硅烷醇封端的聚硅氧烷官能团(例如在FR 2740778、US 6013718和W02008/141702中所描述),烷氧基硅烷基团(例如在FR 2765882或US5977238中所描述),羧基基团(例如在WO 01/92402或US 6815473、W02004/096865或US 2006/0089445中所描述),或者聚醚基团(例如在EP1127909、US 6503973、WO 2009/000750和WO 2009/000752中所描述)。作为官能化弹性体的其它例子,也可以提及环氧类型的弹性体(例如SBR、BR、NR或IR)。

[0052] 这些官能化弹性体可以与彼此共混使用或与非官能化弹性体共混使用。例如,可以使硅烷醇-或聚硅氧烷-官能化的弹性体(其具有硅烷醇封端)与由锡偶联和/或星形文化的弹性体混合使用(在WO 11/042507中所描述),所述由锡偶联和/或星形文化的弹性体占5%至50%,例如25%至50%的含量。

[0053] 以下适用:聚丁二烯,以及特别是1,2-单元含量(摩尔%)在4%和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,以及特别是Tg(玻璃化转变温度Tg,根据ASTM D3418测得)在0°C和-60°C之间且更特别地在-10°C和-60°C之间、苯乙烯含量在5重量%和60重量%之间且更特别地在20%和50%之间、丁二烯部分的1,2-键含量(摩尔%)在4%和75%之间且反式-1,4-键含量(摩尔%)在10%和80%之间的那些;丁二烯/异戊二烯共聚物,以及特别是异戊二烯含量在5重量%和90重量%之间且Tg为-40°C至-80°C的那些;或异戊二烯/苯乙烯共聚物,以及特别是苯乙烯含量在5重量%和50重量%之间且Tg在-5°C和-60°C之间的那些。在丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物的情况下,特别合适的是苯乙烯含量在5重量%和50重量%之间且更特别地在10%和40%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%和50%之间、丁二烯含量在5重量%和50重量%之间且更特别地在20%和40%之间、丁二烯部分的1,2-单元含量(摩尔%)在4%和85%之间、丁二烯部分的反式-1,4-单元含量(摩尔%)在6%和80%之间、异戊二烯部分的1,2-加3,4-单元的含量(摩尔%)在5%和70%之间且异戊二烯部分的反式-1,4-单元含量(摩尔%)在10%和50%之间的那些,更通常地为Tg在-20°C和-70°C之间的任意丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物。

[0054] 总而言之,组合物的二烯弹性体优选地选自由聚丁二烯(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组。这种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)、丁二烯/丙烯腈共聚物(NBR)、丁二烯/苯乙烯/丙烯腈共聚物(NSBR)或这些化合物中两种或更多种的混合物。

[0055] 根据本发明优选的实施方案,组合物包含总共100phr的低Tg SBR,因此不含任何

其它的二烯弹性体。

[0056] 根据本发明的另一特定的实施方案，橡胶组合物包含，例如，在5和20phr之间，特别地在5和15phr之间的另一二烯弹性体，如上所述。

[0057] I-2增强填料

[0058] 根据本发明的组合物包含增强填料。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氧化铝，或这两类填料的共混物。

[0059] 所有炭黑，特别是“轮胎级”炭黑，适于作为炭黑。在轮胎级炭黑中将更特别地提及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的更高系列的炭黑(例如N660、N683或N772)。炭黑可例如已经以母料的形式被引入异戊二烯弹性体中(参见例如申请WO 97/36724或WO99/16600)。

[0060] 作为除了炭黑之外的有机填料的例子，可以提及例如在申请WO-A-2006/069792、WO-A-2006/069793、WO-A-2008/003434和WO-A-2008/003435中所描述的官能化的聚乙烯基有机填料。

[0061] 组合物可以包含一种类型的二氧化硅或数种二氧化硅的共混物。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BET表面积和CTAB比表面积均小于450m²/g，优选为30至400m²/g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”)，将提及例如来自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，经处理的沉淀二氧化硅例如在申请EP-A-0735088中所描述的“掺杂”铝的二氧化硅，或者如在申请WO 03/16837中所描述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0062] 二氧化硅优选地具有在45和400m²/g之间，更优选在60和300m²/g之间的BET表面积。

[0063] 除了偶联剂之外，这些组合物还可以任选地含有偶联活化剂、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组合物在未加工状态下的加工性能，这些试剂为例如：如烷基烷氧基硅烷的可水解硅烷，多元醇，脂肪酸，聚醚，伯胺、仲胺或叔胺，或者羟基化的或可水解的聚有机硅氧烷。

[0064] 特别地使用硅烷多硫化物，其根据它们的特定结构称为“对称的”或“不对称的”，如在例如申请WO 03/002648(或US 2005/016651)和W003/002649(或US 2005/016650)中所描述。

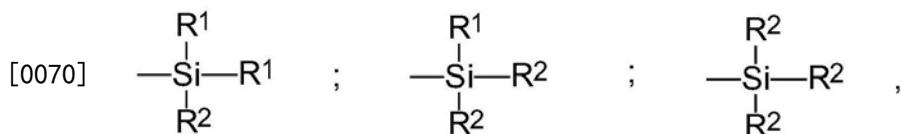
[0065] 不限制于以下定义，特别合适的是对应于以下通式(III)的被称为“对称的”硅烷多硫化物：

[0066] (III) Z-A-S_x-A-Z，其中：

[0067] -x为2至8(优选2至5)的整数；

[0068] -A为二价烃基(优选为C1-C18亚烷基或C6-C12亚芳基，更特别为C1-C10亚烷基，尤其为C1-C4亚烷基，特别为亚丙基)；

[0069] -Z对应于下式之一：



[0071] 其中：

[0072] $-\text{R}^1$ 基团, 其为取代的或未取代的并且彼此相同或不同, 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, 尤其为C1-C4烷基, 更特别地为甲基和/或乙基)；

[0073] $-\text{R}^2$ 基团, 其为取代的或未取代的并且彼此相同或不同, 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)。

[0074] 在对应于上式(III)的烷氧基硅烷多硫化物的混合物, 特别是可商购得到的常规混合物的情况下, “x”指数的平均值为优选在2和5之间的分数, 更优选为近似4的分数。然而, 本发明还可以有利地使用例如烷氧基硅烷二硫化物($x=2$)进行。

[0075] 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 $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2]_2$ 的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物, 或缩写为TESPD的式 $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}]_2$ 的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物。作为优选的例子, 还将提及双(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US2004/132880)中所描述。

[0076] 作为除了烷氧基硅烷多硫化物之外的偶联剂, 还将提及双官能POS(聚有机硅氧烷), 或例如在专利申请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III中 $\text{R}^2=\text{OH}$), 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簇基官能团的硅烷或POS。

[0077] 在根据本发明的橡胶组合物中, 偶联剂的含量优选在7和18phr之间, 更优选在8和17phr之间, 并且还更优选在9和15phr之间。

[0078] 本领域技术人员将理解可以使用具有另一性质(特别是有机性质)的增强填料作为等同于本部分中所描述的二氧化硅的填料, 前提是该增强填料覆盖有二氧化硅层, 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, 特别是羟基位点。

[0079] 增强填料以何种物理状态提供并不重要, 无论其为粉末、微珠、颗粒、珠粒的形式或任何其它适当的致密化形式。

[0080] 为了本发明的目的, 总增强填料(炭黑和/或增强无机填料例如二氧化硅)的含量大于130phr, 优选在130至160phr, 更优选135至155phr, 并且非常优选145至155phr的范围内。填料低于130phr时, 组合物就干地面和湿地面抓地力而言会具有较差的性能, 相反, 填料超过160phr时, 组合物就滚动阻力而言会具有较差的性能。

[0081] 主要的增强填料理解为意指在存在于组合物中的增强填料中含量最高的增强填料。主要的增强填料尤其理解为意指占存在的增强填料的至少50重量%, 优选大于50%, 更

优选大于60%的任意增强填料。

[0082] 根据一个优选的实施方案，组合物包含作为主要的填料的炭黑，该炭黑在具有二氧化硅作为次要的填料的任选共混物中。在该情况中，炭黑的含量优选地在70至155phr，优选95至150phr的范围内。二氧化硅的含量优选地在0至60phr，优选0至35phr的范围内。在该实施方案中，炭黑的含量优选地大于130phr，并且二氧化硅的含量优选为0phr或小于10phr。

[0083] 根据另一更优选的实施方案，组合物包含作为主要的填料的二氧化硅，该二氧化硅在具有炭黑作为次要的填料的任选共混物中。在该情况中，二氧化硅的含量优选地在70至155phr，优选95至150phr的范围内。优选地，炭黑的含量在0至60phr，优选0至35phr的范围内。在该实施方案中，二氧化硅的含量优选地大于130phr，并且炭黑的含量优选地小于或等于5phr，优选在1至5phr的范围内。

[0084] I-3硫化体系

[0085] 硫化体系本身基于硫(或给硫试剂)和主硫化促进剂。各种已知的次硫化促进剂或硫化活化剂，例如氧化锌、硬脂酸或等效化合物、或胍衍生物(特别是二苯胍)被添加到该基础硫化体系，在第一非制备阶段和/或在制备阶段过程中被引入，如随后所述。

[0086] 根据本发明的优选形式，当本发明的组合物旨在构成轮胎胎面时，所使用的硫的含量优选在0.5和10phr之间，更优选在0.5和5phr之间，特别是在0.5和3phr之间。

[0087] 根据本发明的组合物的硫化体系还可以包含一种或多种其它促进剂，例如秋兰姆、二硫代氨基甲酸锌衍生物、次磺酰胺、胍或硫代磷酸盐族类的化合物。可以特别地使用能够在硫的存在下充当二烯弹性体的硫化促进剂的任何化合物，尤其是噻唑型促进剂及其衍生物、以及秋兰姆和二硫代氨基甲酸锌型促进剂。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-苯并噻唑次磺酰亚胺(缩写为TBSI)、二苄基二硫代氨基甲酸锌(缩写为ZBEC)以及这些化合物的混合物。优选使用次磺酰胺型主促进剂。

[0088] I-4.增塑体系

[0089] 根据本发明的轮胎组合物包含增塑体系。该增塑体系由至少一种烃类树脂以及增塑油组成。

[0090] 在组合物中增塑剂的总含量大于或等于110phr，优选在110至160phr，特别地110至150phr，例如115至130phr的范围内。低于110phr时，组合物就工业加工性而言会具有较差的性能。

[0091] I-4-1烃类树脂

[0092] 增塑体系包含热塑性烃类树脂。与液体增塑化合物(例如油)不同，该树脂在室温(23°C)下为固体。

[0093] 优选地，热塑性增塑烃类树脂具有如下特性中的至少任意一种：

[0094] -大于0°C，更优选大于30°C的Tg；

[0095] -在400和2000g/mol之间，更优选在500和1500g/mol之间的数均分子量(Mn)；

[0096] -小于3，更优选地小于2(在此提醒：PI=Mw/Mn，其中Mw为重均分子量)的多分散指数(PI)。

[0097] 更优选地,该热塑性增塑烃类树脂具有上述所有优选特性。

[0098] 烃类树脂的宏观结构 (M_w 、 M_n 和 PI) 通过尺寸排阻色谱法 (SEC) 确定: 溶剂四氢呋喃; 温度 35°C ; 浓度 $1\text{g}/1$; 流率 $1\text{ml}/\text{min}$; 在注入之前, 将溶液经过孔隙率为 $0.45\mu\text{m}$ 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。

[0099] 热塑性烃类树脂可以为脂族或芳族或脂族/芳族型, 即基于脂族和/或芳族单体。它们可以为天然或合成的, 并且可以基于或不基于石油(如果是基于石油, 它们又被称为石油树脂)。

[0100] 适合作为芳族单体的为, 例如: 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、(邻-、间-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、乙烯基均三甲基苯、二乙烯基苯、乙烯基萘, 或得自 C9 馏分(或更通常地得自 C8 至 C10 馏分) 的任何乙烯基芳族单体。优选地, 乙烯基芳族单体为苯乙烯或得自 C9 馏分(或更通常地得自 C8 至 C10 馏分) 的乙烯基芳族单体。优选地, 乙烯基芳族单体以摩尔分数表示在所考虑的共聚物中为次要的单体。

[0101] 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) 或二环戊二烯(缩写为 DCPD) 均聚物或共聚物树脂、萜烯均聚物或共聚物树脂、萜烯/苯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, 其可以单独使用或与液体增塑剂(例如 MES 油或 TDAE 油) 组合使用。术语“萜烯”在这里以已知的方式集合了 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) 或者二戊烯(右旋和左旋对映体的外消旋物)。在以上增塑烃类树脂中, 将特别提及 α -蒎烯、 β -蒎烯、二戊烯或聚柠檬烯均聚物或共聚物树脂。

[0102] 如上优选的树脂为本领域技术人员所公知并可商购获得, 例如关于如下所售的:

[0103] ●聚柠檬烯树脂: 由 DRT 以名称 Dercolyte L120 ($M_n = 625\text{g}/\text{mol}$; $M_w = 1010\text{g}/\text{mol}$; PI = 1.6; Tg = 72°C) 所售, 或者由 Arizona 以名称 Sylvagum TR7125C ($M_n = 630\text{g}/\text{mol}$; $M_w = 950\text{g}/\text{mol}$; PI = 1.5; Tg = 70°C) 所售;

[0104] ●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 和 Super Nevtac 99 所售, 由 Goodyear Chemicals 以名称 Wingtack Extra 所售, 由 Kolon 以名称 Hikorez T1095 和 Hikorez T1100 所售, 或由 Exxon 以名称 Escorez 2101 和 Escorez 1273 所售;

[0105] ●柠檬烯/苯乙烯共聚物树脂, 由 DRT 以名称 Dercolyte TS 105 所售, 或由 Arizona Chemical Company 以名称 ZT115LT 和 ZT5100 所售。

[0106] 作为其它优选的树脂的例子, 也可以提及苯酚改性的 α -甲基苯乙烯树脂。为了表征这些苯酚改性的树脂, 应记得, 以已知的方式使用称为“羟值”(根据标准 ISO 4326 测得, 并表示为 mg KOH/g) 的数值。 α -甲基苯乙烯树脂, 特别是苯酚改性的 α -甲基苯乙烯树脂为本领域技术人员所公知并可商购获得, 例如由 Arizona Chemical 以名称 Sylvares SA 100 ($M_n = 660\text{g}/\text{mol}$; PI = 1.5; Tg = 53°C)、Sylvares SA 120 ($M_n = 1030\text{g}/\text{mol}$; PI = 1.9; Tg = 64°C)、Sylvares 540 ($M_n = 620\text{g}/\text{mol}$; PI = 1.3; Tg = 36°C ; 羟值 = 56mg KOH/g)、以及 Sylvares 600 ($M_n = 850\text{g}/\text{mol}$; PI = 1.4; Tg = 50°C ; 羟值 = 31mg KOH/g) 所售的。

[0107] 在本发明的组合物中,增塑烃类树脂的含量在70至100phr,优选80至95phr,甚至更优选85至90phr的范围内。

[0108] I-4-2增塑油

[0109] 增塑体系还包含称为“低Tg”的在20℃下为液体的增量油,即根据定义该增量油具有小于0℃,优选小于-20℃,优选小于-40℃的Tg。

[0110] 可使用无论为芳香性或非芳香性的、已知对二烯弹性体具有增塑性质的任何增量油。在室温(20℃)下,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体的增塑烃类树脂相反。

[0111] 选自以下的增量油特别合适:环烷油(低粘度或高粘度,特别是氢化或非氢化的)、石蜡油、MES(介质提取的溶剂化物)油、TDAE(经处理的蒸馏芳族提取物)油、矿物油、植物油、醚增塑剂、酯增塑剂、磷酸酯增塑剂、磺酸酯增塑剂以及这些化合物的混合物。例如,可以提及包含在12和30个之间的碳原子的那些,例如磷酸三辛酯。作为非水性且不溶于水的酯增塑剂的例子,可以特别地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、甘油三酯以及这些化合物的混合物。在如上三酯中,可以特别地提及优选主要(大于50重量%,更优选大于80重量%)由不饱和C18脂肪酸(亦即选自由油酸、亚油酸、亚麻酸以及这些酸的混合物)组成的甘油三酯。更优选地,无论是合成源还是天然源(在例如向日葵或油菜籽植物油的情况下),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;它们已例如在申请W002/088238中作为轮胎胎面中的增塑剂被描述。

[0112] 在根据本发明的组合物中,增量油的含量在10和40phr之间,更优选在15和35phr之间,并且还更优选在20和30phr之间。该油低于10phr或高于40phr时,由于混合物具有太高或太低的Tg,所以组合物就抓地力而言会具有较差的性能。

[0113] I-5其它可能的添加剂

[0114] 根据本发明的橡胶组合物还任选地包含通常用于特别旨在制造胎面的弹性体组合物中的全部或部分常规添加剂,例如颜料、保护剂(例如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂或抗氧化剂)、除了上述那些的增塑剂、抗疲劳剂、增强树脂、或者亚甲基受体(例如线型酚醛树脂)或亚甲基给体(例如HMT或H3M)。

[0115] 当然,根据本发明的组合物可以单独使用或者与可用于制造轮胎的任何其它橡胶组合物共混(即混合)使用。

[0116] 不言而喻的是本发明涉及如上描述的在“未加工”或未交联状态(即在固化之前)与“固化”或交联或者硫化状态(即在交联或硫化之后)的两种状态下的橡胶组合物。

[0117] II-橡胶组合物的制备

[0118] 在合适的混合器中使用本领域技术人员公知的两个连续制备阶段来制造组合物:在高温(高达在110℃和190℃之间,优选在130℃和180℃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),接着是在通常低于110℃,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),在该完成阶段的过程中引入交联或硫化体系;这样的阶段已例如在申请EP-A-0501227、EP-A-0735088、EP-A-0810258、WO 00/05300或WO 00/05301中有所描述。

[0119] 第一(非制备)阶段优选在数个热机械步骤中进行。在第一步骤的过程中,在20℃

和100°C之间,优选在25°C和100°C之间的温度下,将弹性体、增强填料和组合的增塑剂(任选地和偶联剂和/或其它成分,除了交联体系之外)引至合适的混合器例如常规的密闭式混合器中。数分钟之后,优选0.5至2min之后并且温度升到90°C至100°C,将其它成分(即如果不是在起始全都添加时剩余的那些)在20秒至数分钟的混合过程中一次性加入或分部分加入,除了硫化体系之外。捏合的总体持续时间在该非制备阶段中为优选在2和10分钟之间,其是在小于或等于180°C,优选小于或等于170°C的温度下。

[0120] 在冷却由此获得的混合物之后,然后在低温(通常小于100°C)下将硫化体系通常引入开放式混合器(如开炼机)中;然后混合组合的混合物(制备阶段)数分钟,例如在5和15min之间。

[0121] 随后将由此所得的最终组合物以例如片材或板材的形式进行压延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以形成例如用于制造半成品的橡胶成型件,制造半成品是为了获得诸如胎面的产品。随后这些产品可以用于根据本领域技术人员已知的技术制造轮胎。

[0122] 硫化(或固化)以已知的方式通常于130°C和200°C之间的温度在压力下进行足够的时间,所述时间可例如在5和90min之间,该时间随着特别是固化温度、采用的硫化体系、所考虑的组合物的硫化动力学或者轮胎的尺寸而变化。

[0123] 以下实施例对本发明进行说明,但是并不限制本发明。

[0124] III. 本发明的示例性实施方案

[0125] III-1实施例的制备

[0126] 在以下实施例中,如以上所描述来制备橡胶组合物。

[0127] III-2实施例的表征

[0128] 在实施例中,如下文所述,在固化前和/或固化后表征橡胶组合物。

[0129] 实验室中在组合物上进行的测试

[0130] -门尼粘度或门尼塑性(在固化前):

[0131] 使用如在法国标准NF T 43-005(1991)中描述的振荡稠度计。门尼塑性测量根据如下原理进行:将在未加工状态(即固化之前)下的组合物在加热至100°C的圆柱形室中进行模制。在预热1分钟之后,转子以2转/分钟在试样内旋转,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, 1MU=0.83牛顿·米)表示。门尼值越低,在固化前的粘度越低并且组合物的加工性越好。

[0132] -拉伸测试(在固化后):

[0133] 这些测试能够确定弹性应力和断裂性质。除非另外指出,否则它们是根据2005年12月的标准NF ISO 37。“标称”割线模量(或表观应力,以MPa计,相对于无单位的应变)在10%伸长(表示为“MA10”)下在第二次伸长(即在调节循环之后)中进行测量。所有这些拉伸测量在温度(23±2°C)和湿度(50±10%相对湿度)的标准条件下进行。还测量断裂应力(以MPa计)和断裂伸长(以%计)。为了较好的可读性,将以基数100来表示结果,值100被指定为对照。小于100的结果将表明相关值的降低,而相反,大于100的结果将表明相关值的增加。

[0134] -动力学性质

[0135] 根据标准ASTM D 5992-96在粘度分析仪(Metravib VA4000)上测量动力学性质tan(δ)max。根据标准ASTM D 1349-99,在标准温度条件(23°C)下,记录经受10Hz频率下的

简单交变正弦剪切应力的硫化组合物样品(厚度为4mm并且横截面积为400mm²的圆柱状试样)的响应。从0.1%至50%(向外循环),然后从50%至1%(返回循环)进行峰至峰的应变振幅扫描。所使用的结果为损耗因子($\tan\delta$)。对于返回循环,显示出观察到的 $\tan\delta$ 的最大值($\tan(\delta)_{max}$)。

[0136] 在23℃下 $\tan(\delta)_{max}$ 的值越低,组合物的滞后将越低并由此滚动阻力将越低。为了较好的可读性,将以基数100来表示结果,值100被指定为对照。小于100的结果将表明在23℃下 $\tan(\delta)_{max}$ 值的降低(滚动阻力的减小),而相反,大于100的结果将表明在23℃下 $\tan(\delta)_{max}$ 值的增加(滚动阻力的增加)。

[0137] 还记录经受以下的硫化组合物样品的响应:在温度扫描过程中的简单交变正弦剪切应力;在10Hz的频率、以1.5℃/分钟的速率变化的从-60℃至100℃的温度下,0.7MPa的所施加的正弦应力。由 $\tan(\delta)$ 的最大值的温度来表明混合物的Tg,表示为“Tg(℃) $\tan(\delta)_{max}$ ”。使用的另一结果是在例如60℃下的复数动力学剪切模量(G*)。为了较好的可读性,将以基数100来表示G*结果,值100被指定为对照。小于100的结果将表明相关值的降低,而相反,大于100的结果将表明相关值的增加。

[0138] 在轮胎上进行的测试

[0139] 随后根据通常的方法,用本领域技术人员已知的常规组分制备根据本发明的轮胎:胎冠,两个胎侧和两个胎圈,锚固到两个胎圈的胎体增强件,胎冠增强件和胎面,该胎面为基于本发明的要求所描述的胎面。

[0140] 可以通过在轮胎上进行如下所述的测试来评价根据本发明的轮胎的性能。

[0141] - 测量耐磨性的测试

[0142] 通过被称为在环道上的滚动的测试来测量轮胎的耐磨性,该测试使用理论载荷为380千克/在后面的轮胎和480千克/在前面的轮胎(所有的轮胎均具有2巴的压力)的奥迪A4乘用车辆。在能够磨损轮胎的条件下以被测试的对照与解决方案之间可重复的方式驶过环道:车辆结队同行,这保证了轮胎经受相同的速度、加速、温度和地面性质条件。环绕驶过滚动环道,直到了大于2500km的距离。

[0143] 考虑车辆中前面右侧的轮胎。在滚动之前和大于2500km之后对被测试的对照轮胎和解决方案的轮胎称重。由对照损失的重量确定磨损性能为100%。具有大于100的值的解决方案表明改进的结果,亦即较小的重量损失。

[0144] - 抓地力测试:在具有ABS系统的情况下,在干燥潮湿地面上的制动

[0145] 将轮胎安装于Volkswagen Golf乘用车辆上,每个轴被压载至其最大允许重量,并且在潮湿地面(沥青混凝土)上突然制动的过程中测量从80km/h到20km/h所需的距离。具有大于100的值的解决方案表明改进的结果,亦即较短的制动距离。

[0146] III-3实施例

[0147] 除了硫化体系之外,通过将所有组分引入密闭式混合器中来制备组合物。将硫化剂(硫和促进剂)在低温下引入开放式混合器(混合器的组成辊为约30℃)。

[0148] 在表1中示出的实施例的目的是对根据本发明的组合物C1与一系列对照组合物(T1至T6)的不同橡胶性能进行比较。在固化前和固化后所测量的性能的测量结果示于下表2中。

[0149] 表1

[0150]

组合物	T1	T2	T3	T4	T5	T6	C1
SBR1 (1)	100	100	100	100	100	100	100
炭黑 (2)	5	5	5	5	5	5	5
二氧化硅 (3)	110	90	110	90	150	150	150
偶联剂 (4)	12	12	8.8	7.2	12	12	12
液体增塑剂1 (5)	30	30	30	30	10	20	30
烃类树脂 (6)	85	85	85	85	90	80	85
总增塑剂	115	115	115	115	100	100	115
氧化锌	3	3	3	3	3	3	3
硬脂酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
抗氧化剂(7)	2	2	2	2	2	2	2
促进剂(8)	3	3	3	3	3	3	3
二苯胍(9)	2	2	2	2	2	2	2
硫	1	1	1	1	1	1	1

[0151] (1) SBR: 具有15%的苯乙烯单元, 24%的1,2-丁二烯单元, 30%的顺式-1,4-丁二烯单元, 以及46%的反式-1,4-单元; $T_g = -65^\circ\text{C}$

[0152] (2) ASTM级N234 (Cabot)

[0153] (3) 二氧化硅, 来自Solvay的Zeosil 1165MP, HDS型

[0154] (4) 偶联剂: TESPT (来自Evonik的Si69)

[0155] (5) TDAE油, 来自Klaus Dahleke的Vivatec 500

[0156] (6) 高Tg的C5/C9烃类树脂: 来自EXXON的Escorez 2173 ($M_n = 810\text{g/mol}$)

[0157] (7) N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺 (来自Lanxess的Vulkanox4020) 和抗臭氧蜡

[0158] (8) N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺, 来自Lanxess的Vulkacit CZ

[0159] (9) 二苯胍, 来自Lanxess的Vulkacit D

[0160] 表2

[0161]

组合物	T1	T2	T3	T4	T5	T6	C1
塑性 ML (1+4)	32	26	34	29	67	65	52

[0162]

MA10 (基数 100)	40	34	37	27	137	127	100
G*模量 (基数 100)	58	43	53	38	125	124	100
Tanδ max (基数 100)	71	52	70	53	114	106	100
Tg (°C) Tanδ max	-6.8	-9.6	-7.0	-9.8	7.3	5.7	-4

[0163] 与对照组合物相比, 可注意到根据本发明的组合物具有在门尼(未固化粘度)、刚度(MA10和G*)、滞后(在23°C下的Tan(δ) max)和Tg (°C) Tan(δ) max (其是抓地力高时的良好

指标)之间的最好的性能平衡。事实上,组合物C1具有远大于组合物T1至T4的抓地力、未固化粘度和刚度。与组合物T5和T6相比,相同的组合物C1提供较低的滞后,这是轮胎的滚动阻力得以改进的标志。这些结果表明,本发明的组合物在加工性、道路行为、抓地力和滚动阻力的基本方面上能够实现良好的性能。没有一种对照组合物能够同时在所有这些性能特性中具有良好的平衡。

[0164] 表3示出另一系列的实施例,将组合物C1与对照T7至T10进行比较,结果示于下表4中。

[0165] 结果再次表明,本发明的组合物具有在未固化粘度(门尼)、刚度(MA10和G*)、滞后(在23°C下的Tan(δ)max)和抓地力(Tg(°C) Tan(δ)max)之间的最好的性能特性平衡。

[0166] 组合物T7、T8和C1分别用于(尺寸为225/45R17的)轮胎P-T7、P-T8和P-C1上的胎面中,并对这些轮胎的磨损性能和抓地力性能进行测试。结果示于下表5中。

[0167] 非常显然地,与组合物T7和T8相比,根据本发明的组合物C1能够非常显著地改进磨损性能与抓地力性能之间的平衡。

[0168] 表3

组合物	T7	T8	T9	T10	C1
SBR1 (1)	0	0	100	0	100
SBR2 (1a)	70	0	0	0	0
SBR3 (1b)	30	0	0	0	0
SBR4 (1c)	0	100	0	100	0
炭黑 (2)	5	5	5	5	5

二氧化硅 (3)	90	150	150	150	150
偶联剂 (4)	7	12	12	12	12
液体增塑剂 1 (5)	0	85	85	30	30
液体增塑剂 2 (5a)	25	25	25	0	0
烃类树脂 (6)	20	15	15	85	85
总增塑剂	45	125	125	115	115
氧化锌	3	3	3	3	3
硬脂酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
抗氧化剂 (7)	2	2	2	2	2
促进剂 (8)	2	3	3	3	3
二苯胍	1.5	2	2	2	2
硫	1	1	1	1	1

[0169]

[0170]

[0171] 标记(1)至(9):参见表1

[0172] (1a) SBR:具有27%的苯乙烯单元,5%的1,2-丁二烯单元,15%的顺式-1,4-丁二烯单元,以及80%的反式-1,4-单元;Tg=-48℃

[0173] (1b) SBR:具有40%的苯乙烯单元,24%的1,2-丁二烯单元,30%的顺式-1,4-丁二烯单元,以及46%的反式-1,4-单元;Tg=-30℃

[0174] (1c) SBR:具有31%的苯乙烯单元,63%的1,2-丁二烯单元,20%的顺式-1,4-丁二烯单元,以及17%的反式-1,4-单元;Tg=-13℃

[0175] (5a) 磷酸三苯酯,Disflamoll TP,来自Lanxess

[0176] 表4

组合物	T7	T8	T9	T10	C1
塑性 ML (1+4)	72	41	30	48	52
MA10 (基数 100)	120	115	96	80	100
G [*] 模量 (基数 100)	155	109	33	203	100
Tanδ max (基数 100)	52	125	26	230	100
Tg (℃) Tanδ max	-8	-6	-28	22	-4

[0177] 表5

轮胎	P-T7	P-T8	P-C1
抓地力(基数100)	71	100	100
磨损(基数100)	111	44	100
平均的磨损/抓地力	91	72	100