

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03818135.5

[51] Int. Cl.

C08L 21/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 5 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100387648C

[22] 申请日 2003.7.22 [21] 申请号 03818135.5

[30] 优先权

[32] 2002.7.31 [33] FR [31] 0209794

[86] 国际申请 PCT/EP2003/007970 2003.7.22

[87] 国际公布 WO2004/013220 法 2004.2.12

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.28

[73] 专利权人 米其林技术公司

地址 法国克莱蒙 - 费朗

共同专利权人 米其林研究和技术股份有限公司

[72] 发明人 S·马蒂厄 G·拉博泽

[56] 参考文献

FR 1473792 A 1967.3.17

JP 62-241944 A 1987.10.22

审查员 迟韶华

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程伟

权利要求书 4 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

轮胎胎面

[57] 摘要

本发明提供可交联或交联的橡胶组合物，该橡胶组合物用于具有改进耐磨性的外胎胎面。也公开了引入该橡胶组合物的该胎面和外胎。特别地，本发明用于载客车辆的外胎。包含具有数均分子量为 400-2000g/mol 的增塑树脂的所述橡胶组合物的特征在于其包含由乙烯基环己烯产生的单元。

1. 一种轮胎胎面，其包括可交联或交联的橡胶组合物，所述可交联或交联的橡胶组合物包括数均分子量为 400-2000g/mol 的增塑树脂，其特征在于所述树脂包括乙烯基环己烯聚合得到的共聚物或均聚物。

2. 根据权利要求 1 所述的轮胎胎面，其特征在于所述树脂具有 50°C-120°C 的玻璃化转变温度。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的轮胎胎面，其特征在于所述树脂具有 500-1500g/mol 的数均分子量。

4. 根据权利要求 1 所述的轮胎胎面，其特征在于所述树脂包括质量分率大于 50% 的由乙烯基环己烯聚合产生的所述单元。

5. 根据权利要求 4 所述的轮胎胎面，其特征在于所述树脂包括更大 70%-100% 质量分率的由乙烯基环己烯聚合产生的所述单元。

6. 根据权利要求 5 所述的轮胎胎面，其特征在于所述树脂是由乙烯基环己烯聚合产生的所述单元形成的。

7. 根据权利要求 1 所述的轮胎胎面，其特征在于所述树脂进一步包括一种或多种其它单元，该其它单元中至少一种是由单环或双环不饱和萜烯的聚合产生的。

8. 根据权利要求 7 所述的轮胎胎面，其特征在于所述萜烯是单环不饱和萜烯。

9. 根据权利要求 8 所述的轮胎胎面，其特征在于所述单环不饱和萜烯是苧烯。

10. 根据权利要求 7 所述的轮胎胎面，其特征在于所述萜烯是双

环不饱和萜烯。

11. 根据权利要求 10 所述的轮胎胎面, 其特征在于所述双环不饱和萜烯是 α -蒎烯。

12. 根据权利要求 1 所述的轮胎胎面, 其特征在于所述树脂进一步包括一种或多种其它单元, 该其它单元中至少一种是由单环或多环芳族烃的聚合产生的。

13. 根据权利要求 12 所述的轮胎胎面, 其特征在于所述单环或多环芳族烃是苯乙烯或烷基苯乙烯。

14. 根据权利要求 1 所述的轮胎胎面, 其特征在于所述树脂进一步包括一种或多种其它单元, 该其它单元中至少一种是由环状二烯烃的聚合产生的。

15. 根据权利要求 14 所述的轮胎胎面, 其特征在于所述环状二烯烃是二环戊二烯。

16. 根据权利要求 1 所述的轮胎胎面, 所述组合物基于一种或多种二烯烃弹性体, 所述每种弹性体是由至少一种共轭二烯烃单体产生的, 该单体具有的由共轭二烯烃产生的单元的摩尔比为大于 50%, 其特征在于其包括 10-35 重量份每一百份弹性体质量分率的所述树脂。

17. 根据权利要求 16 所述的轮胎胎面, 其特征在于其包括 15-25phr 数量的所述树脂。

18. 根据权利要求 1 所述的轮胎胎面其特征不在于其进一步包括至少一种从链烷烃、芳族或环烷烃类型的石油提取的数量小于 30phr 的增塑油。

19. 根据权利要求 1 所述的轮胎胎面, 所述组合物包括补强填料,

其特征在于所述补强填料包括质量分率大于 50%的增强无机填料。

20. 根据权利要求 19 所述的轮胎胎面，其特征在于所述补强填料包括所述增强无机填料与炭黑的共混物。

21. 根据权利要求 20 所述的轮胎胎面，其特征在于所述增强无机填料为二氧化硅。

22. 根据权利要求 1 所述的轮胎胎面，其特征在于其进一步包括至少一种数量为 10phr-40phr 的不是从合成或天然类石油提取的含有至少一种甘油脂肪酸三酯的增塑化合物，以使油酸占至少 60 重量%的所述三酯的脂肪酸的总量。

23. 根据权利要求 1 所述的轮胎胎面，其特征在于所述组合物包括：

- 数量大于 40phr 和至多 100phr 的一种或多种二烯烃弹性体，所述每种二烯烃弹性体具有 $-65^{\circ}\text{C}\sim-10^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度，和

- 数量小于 60phr 和低至 0phr 的一种或多种二烯烃弹性体，所述每种二烯烃弹性体具有 $-110^{\circ}\text{C}\sim-80^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度。

24. 根据权利要求 23 所述的轮胎胎面，其特征在于：

- 玻璃化转变温度为 $-65^{\circ}\text{C}\sim-10^{\circ}\text{C}$ 的所述二烯烃弹性体选自在溶液中制备的苯乙烯和丁二烯的共聚物、在乳液中制备的苯乙烯和丁二烯的共聚物、天然聚异戊二烯、顺式-1,4 键含量大于 95%的合成聚异戊二烯、丁二烯和异戊二烯的共聚物、苯乙烯和异戊二烯的共聚物、苯乙烯，丁二烯和异戊二烯的共聚物、或这些弹性体的混合物，和

- 玻璃化转变温度为 $-110^{\circ}\text{C}\sim-80^{\circ}\text{C}$ 的所述二烯烃弹性体包括顺式-1,4 键含量大于 90%的聚丁二烯。

25. 根据权利要求 24 所述的轮胎胎面，其特征在于其包括如下物质的共混物：顺式-1,4 键含量大于 90%的聚丁二烯，其作为玻璃化转变温度为 $-110^{\circ}\text{C}\sim-80^{\circ}\text{C}$ 的二烯烃弹性体；和在溶液中制备的苯乙烯和丁

二烯的共聚物，其作为玻璃化转变温度为 $-65^{\circ}\text{C}\sim-10^{\circ}\text{C}$ 的二烯烃弹性体。

26. 可交联或交联的橡胶组合物的用途，所述橡胶组合物包括数均分子量为 400-2000g/mol 的增塑树脂，所述树脂包括乙烯基环己烯聚合得到的共聚物或均聚物，来构成具有改进耐磨性的轮胎胎面。

27. 一种轮胎，其特征在于其包括根据权利要求 1 所述的胎面。

轮胎胎面

本发明涉及可交联或交联的用于构成具有改进耐磨性的轮胎胎面的橡胶组合物，涉及这样的胎面和引入此胎面的轮胎。本发明特别应用于客车类的轮胎。

由于燃料经济性和保护环境的需要变得优先，所以需要生产具有良好机械性能和尽可能低滞后的混合物，以使其能够以可用于包括在如胎面制造的轮胎构造中的各种半成品的橡胶组合物的形式进行加工，以及为获得具有降低的滚动阻力的轮胎来进行加工。

在提供的许多用于降低胎面组合物的滞后以及因而减少包括这样组合物的轮胎的滚动阻力的解决方案中，例如可以提及如下专利申请所描述的组合物：US-A-4,550,142、US-A-5,001,196、EP-A-299,074 或 EP-A-447,066。

也进行尝试使用混入特效增塑剂的胎面橡胶组合物来改进轮胎的抓着力。

因此，欧洲专利申请 EP-A-1028130 描述了用于轮胎胎面的橡胶组合物，试图改进混入了该组合物的轮胎的抓着力。此橡胶组合物包括通过二环戊二烯和苧烯的共聚得到的聚合树脂。由苧烯聚合产生的单元可以以少数或多数存在于此树脂中都是同等适合的，如此文献实施方案的实施例所示，在其中得到 32%苧烯对 68%二环戊二烯(实施例 1-9)或者 67%苧烯对 33%二环戊二烯(实施例 10)质量分率的树脂。

欧洲专利申请 EP-A-1063246、EP-A-1029873、EP-A-990669 和 EP-A-1077223 也描述了用于轮胎胎面的橡胶组合物，试图改进混入了该组合物的轮胎的抓着力。这些橡胶组合物的每一种包括由如下物质组成的四种单体共聚获得的聚合树脂：二环戊二烯或二甲基-二环戊二烯，苧烯，多环芳族烃(茚)和单环芳族烃(烷基苯乙烯或乙烯基甲苯)。在每个文献实施方案的所有实施例中，上述四种单体各自的质量分率是 25%，25%，25%，25%或 12.5%，37.5%，25%，25%。

除了这种滚动阻力的降低和抓着力改进以外，同样需要改进胎面的耐磨性，以及从而增加胎面的寿命(由于用于送去回收的磨损轮胎的移动和数量，这种改进的耐磨性还具有降低随时间轮胎在地上的碎屑效果，其有助于保护环境)。

迄今为止相当少的解决方案被提供来改进这种耐磨性。例如，可以提及在专利申请 JP-A-61238501、EP-A-502728 或 EP-A-501227 中所描述的组合物。

现在，本领域技术人员公知的是轮胎的一种性能类型中所得到的改进通常对其它性能类型有害。例如，可以提及具有高玻璃化转变温度(T_g)或熔融温度和降低的分子量的无定形或半结晶聚合物的胎面组合物的用途，这种用途对改进相应轮胎在干燥或潮湿地面上的抓着力具有效果，但也对其耐磨性具有不利影响。

本发明的目的是提出可交联或交联的橡胶组合物，该橡胶组合物可用于构成具有改进耐磨性的轮胎胎面，以及在本发明中，申请人近来还令人惊奇的发现，与其胎面包括将增塑油作为增塑剂的已知轮胎相比，数均分子量为 400-2000g/mol 的包括由乙烯基环己烯聚合产生的单元的增塑树脂使得混入了此树脂的橡胶组合物形成的轮胎的胎面具有改进的耐磨性，同时使根据本发明的这种轮胎具有与已知轮胎相近得滚动阻力以及在干燥和潮湿地面上的抓着力。

值得注意地，根据本发明的增塑树脂可能使在其胎面中混入该树脂的轮胎具有改进的耐久性，其改进胎面耐力是在直到包含在胎冠增强件中的三角冠带层分离。

优选地，所述树脂具有 500-1500g/mol 的数均分子量，以及甚至更优选地，550-1000g/mol。

同样优选地，所述树脂具有 50°C-120°C 的玻璃化转变温度，以及甚至更优选地，60°C-100°C。甚至更优选，所述树脂具有 70°C-90°C 的玻璃化转变温度。

同样优选地，所述树脂包括质量分率大于 50% 的由乙烯基环己烯聚合产生的单元。有利地，这个质量分率为 70%-100% 和，甚至更有利地，其等于 100%(在此情况下树脂完全是由乙烯基环己烯聚合产生的所述单元形成的)。

根据本发明的第一实施方案，所述树脂进一步包括一种或多种其它单元，所述其它单元中至少一种是由单环或双环不饱和萜烯的聚合产生的。

苧烯(即 4-异丙烯基 1-甲基环己烯)，如 d-苧烯(右旋对映体)或二戊烯(苧烯右旋和左旋对映体的外消旋化合物)可以有利地用作单环不饱和萜烯。

α -蒎烯(即 2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚-2-烯)可以有利地用作双环不饱和萜烯。

根据本发明的第二实施方案，所述树脂进一步包括一种或多种其它单元，所述其它单元中至少一种由如苯乙烯或烷基苯乙烯的单环或多环芳族烃的聚合产生的。

根据本发明的第三实施方案，所述树脂进一步包括一种或多种其它单元，所述其它单元中至少一种由如二环戊二烯的环状二烯烃的聚合产生的。

根据本发明的其他实施方案，所述树脂进一步包括一种或多种其它单元，所述其它单元中至少一种由如异戊二烯、丙烯腈或作为选择地甲基丙烯酸甲酯的共轭二烯烃的聚合产生的。

根据本发明的一个优选特征，所述橡胶组合物基于一种或多种二烯烃弹性体，所述每种弹性体至少由一种共轭二烯烃单体产生，所述单体具有的由共轭二烯烃产生的单元的摩尔比大于 50%，以及这种组合物包括 10-35phr 质量分率，以及甚至更优选地，15-25phr 数量的所述树脂(phr:重量份每一百份弹性体)。

根据本发明实施方案的一个实施例，所述橡胶组合物包括：

-数量大于 40phr 和至多 100phr 的一种或多种二烯烃弹性体，其每种二烯烃弹性体具有 $-65^{\circ}\text{C}\sim-10^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度，和

-数量小于 60phr 和低至 0phr 的一种或多种二烯烃弹性体，其每种二烯烃弹性体具有 $-110^{\circ}\text{C}\sim-80^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度。

其玻璃化转变温度为 $-65^{\circ}\text{C}\sim-10^{\circ}\text{C}$ 的所述二烯烃弹性体选自在溶液中制备的苯乙烯和丁二烯的共聚物、在乳液中制备的苯乙烯和丁二烯的共聚物、天然聚异戊二烯、顺式-1,4 键含量大于 95%的合成聚异戊二烯、丁二烯和异戊二烯的共聚物(BIR)、苯乙烯和异戊二烯的共聚物

(SIR)、苯乙烯，丁二烯和异戊二烯的共聚物(SBIR)或这些弹性体的混合物。

其玻璃化转变温度为 $-110^{\circ}\text{C}\sim-80^{\circ}\text{C}$ (优选 $-105^{\circ}\text{C}\sim-90^{\circ}\text{C}$)的所述或每个二烯烃弹性体包括数量等于或大于 70%的丁二烯单元，且优选地是由顺式-1,4 键含量大于 90%的聚丁二烯所形成。

根据本发明的优选实施方案，所述橡胶组合物包括作为其玻璃化转变温度为 $-65^{\circ}\text{C}\sim-10^{\circ}\text{C}$ 的二烯烃弹性体的至少一种在溶液中制备的其玻璃化转变温度为 $-50^{\circ}\text{C}\sim-15^{\circ}\text{C}$ 的苯乙烯和丁二烯的共聚物，或在乳液中制备的其玻璃化转变温度为 $-65^{\circ}\text{C}\sim-30^{\circ}\text{C}$ 的苯乙烯和丁二烯的共聚物。

根据本发明实施方案的一个实施例，所述橡胶组合物包括数量为 100phr，玻璃化转变温度为 $-65^{\circ}\text{C}\sim-10^{\circ}\text{C}$ 的所述二烯烃弹性体，例如几种在溶液中制备的苯乙烯和丁二烯共聚物的共混物。

根据本发明的一个变化实施方案，所述橡胶组合物包括如下物质的共混物：玻璃化转变温度为 $-65^{\circ}\text{C}\sim-10^{\circ}\text{C}$ 的所述二烯烃弹性体与玻璃化转变温度为 $-110^{\circ}\text{C}\sim-80^{\circ}\text{C}$ 的所述二烯烃弹性体。

根据此变化方案的本发明实施方案的第一模式，所述组合物包括至少一种顺式-1,4 键含量大于 90%的所述聚丁二烯与至少一种在溶液中制备的苯乙烯和丁二烯的所述共聚物的共混物。

根据此变化方案的本发明实施方案的第二模式，橡胶组合物包括至少一种顺式-1,4 键含量大于 90%的聚丁二烯与至少一种在乳液中制备的苯乙烯和丁二烯的共聚物的共混物。

根据此变化方案的本发明实施方案的第三模式，所述橡胶组合物包括至少一种顺式-1,4 键含量大于 90%的所述聚丁二烯与至少一种所述的天然或合成聚异戊二烯的共混物。

作为在乳液中制备的苯乙烯和丁二烯的共聚物，可以有利地使用具有数量基本上为 1phr-3.5phr 的乳化剂的共聚物，例如分别包括 1.7phr 和 1.2phr 乳化剂的 E-SBR 共聚物，这两者在欧洲专利申请 EP-A-1173338 中有所描述(参见此申请说明书中包含的实施方案的实施例部分 I)。

根据本发明的另一个特征，所述橡胶组合物进一步包括至少一种

从链烷烃、芳族或环烷烃类型的石油提取的数量小于 30phr，以及有利地小于 25phr 的增塑油。

值得注意地，由根据本发明的树脂对轮胎所给予的耐磨性的改进包括通过根据本发明的胎面在移动期间所经受的压缩的致密化时间的降低，和因此从石油提取的如芳族油的增塑油随时间的移动中损失的降低。

结果是在移动时环境污染甚至更快的降低，通过根据本发明的胎面组合物中初始存在的油数量的降低或归零仍然进一步最小化所述污染。

根据本发明的一个有利实施方案，所述橡胶组合物进一步包括至少一种不从合成或天然类型石油提取的数量为 10phr-40phr 的增塑化合物，所述增塑化合物包括至少一种甘油脂肪酸三酯，使得由该脂肪酸构成的整体包括质量分率等于或大于 60% 的油酸。

在混入该增塑化合物的轮胎胎面中，这个基于甘油脂肪酸三酯的增塑化合物可能一方面最小化移动期间通过总增塑剂(包括树脂和可能地从石油提取的增塑油)压缩产生的渗出物和，另一方面，最小化增塑剂向邻近胎面的混合物中迁移，其还导致对胎的面进行最小化致密和硬化，以及因此，导致随时间保持抓着力性能。

根据本发明的组合物还包括数量可以为 50-150phr 的补强填料。

根据本发明的另一个优选特征，所述补强填料包括质量分率大于 50% 的增强无机填料。

在本申请中，“增强无机填料”，以已知方式，理解为表示无机或矿物质填料，无论什么颜色或来源(天然或合成)，与炭黑对比，也称为“白色”填料或有时为“透明”填料，这种不带有任何其他中间体以外偶合剂的试剂的无机填料本身具有增强用于轮胎制造的橡胶组合物的能力，换言之，其在增强能力上能够代替常规轮胎级炭黑的。

有利地，整体上或至少大部分所述增强无机填料是二氧化硅(SiO_2)。虽然优选是高度可分散的沉淀二氧化硅，使用的二氧化硅可以是本领域技术人员已知的任何增强二氧化硅，特别是任何 BET 表面积和 CTAB 比表面积两者小于 $450\text{m}^2/\text{g}$ 的沉淀二氧化硅或熏硅。

优选地，使用 BET 或 CTAB 比表面积都为 $80\text{m}^2/\text{g}$ - $260\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧

化硅。

在本说明书中, BET 比表面积以已知方式, 根据 Brunauer, Emmett 和 Teller 在 “The Journal of the American Chemical Society”, 60 卷, 309 页, 1938 年二月描述的方法, 和相应于标准 AFNOR-NFT-45007(1987 年十一月) 测量来确定的; CTAB 比表面积是根据 1987 年十一月的相同标准 AFNOR-NFT-45007 测量的外部表面积确定的。

“高度可分散二氧化硅” 理解为表示任何在弹性体基体中具有非常基本的瓦解和分散的能力的二氧化硅, 其能够采用已知方式通过电子或光学显微镜在薄切面上观察到。作为这样优选高度可分散二氧化硅的非限制性例子, 可以提及购自 Degussa 的二氧化硅 Ultrasil 7000 和 Ultrasil 7005, 购自 Rhodia 的二氧化硅 Zeosil 1165MP、1135MP 和 1115MP, 购自 PPG 的二氧化硅 Hi-Sil EZ150G, 购自 Huber 的二氧化硅 Zeopol 8715、8745 和 8755, 和如在上述申请 EP-A-0735088 中描述的氧化铝-“掺杂” 二氧化硅的处理过的沉淀二氧化硅。

增强无机填料存在的物理状态是无形的, 无论其形式为粉末、微珠、颗粒或者球状。当然, “增强无机填料” 也理解为表示不同增强无机填料的混合物, 特别是上述高度可分散二氧化硅的混合物。

根据本发明的补强填料有利地包括所述增强无机填料与炭黑的共混物, 在所述补强填料中炭黑的质量分率优选选择为小于或等于 30%。

例如, 炭黑/二氧化硅共混物或者由二氧化硅部分或完全覆盖的炭黑适于形成补强填料。同样合适的是包括由例如但非限制的由 CABOT 以名称 “CRX 2000” 销售的填料的二氧化硅改性的炭黑的增强无机填料, 其在国际专利申请 WO-A-96/37547 中有所描述。

作为增强无机填料, 可以采用非限制性方式使用,

- (结构式 Al_2O_3 的) 氧化铝, 如在欧洲专利申请 EP-A-810258 中所描述的高度分散性的氧化铝, 或者

- 氢氧化铝, 如在国际专利申请 WO-A-99/28376 中所描述的。

根据本发明的橡胶组合物进一步以常规方式包括增强无机填料/弹性体基体粘合剂(也称为偶合剂), 其功能是在所述无机填料和基体之间确保足够化学和/或物理粘合(或偶合), 同时促进所述无机填料在所述基体中的分散。

“偶合剂”更精确地理解为表示具有在问题中的填料和弹性体之间建立足够的化学和/或物理连接的能力，同时促进所述填料在弹性体基体中的分散。这样的至少是双官能的偶合剂，具有例如最简单的通式“Y-T-X”，其中：

- Y 表示一种官能团(“Y”官能)，其具有与无机填料物理和/或化学键合的能力，例如，这样的键能够在偶合剂的硅原子和无机填料(例如，在二氧化硅情况的表面硅烷醇)的羟基(OH)表面基团之间建立；
- X 表示一种官能团(“X”官能)，它能够如通过硫原子，物理和/或化学地与弹性体键合；
- T 表示可能连接 Y 和 X 的基团。

特别地，偶合剂必须不与用于覆盖问题中的填料的简单试剂相混淆，在已知方式中，所述简单试剂可以包括相对于无机填料为活性的 Y 官能，但缺少相对于弹性体为活性的 X 官能。

这样具有各种效果的偶合剂在非常多的文献中有所描述且对本领域技术人员是公知的。事实上，可以使用任何用于轮胎制造的二烯烃橡胶组合物中的偶合剂，其是已知的或可能保证在如二氧化硅的增强无机填料和如有机硅烷，特别是多硫化烷氧基硅烷或巯基硅烷，或者作为选择地，带有上述 X 和 Y 官能的聚有机硅氧烷的二烯烃弹性体之间的有效键合或偶合。

许多文献特别地描述二氧化硅/弹性体偶合剂，其已知最好的是如多硫化烷氧基硅烷的双官能烷氧基硅烷。

特别地使用多硫化烷氧基硅烷，其根据其具体结构可称为“对称”或“不对称的”，例如在如下文献中所描述：专利 US-A-3842111、US-A-3873489、US-A-3978103、US-A-3997581、US-A-4002594、US-A-4072701、US-A-4129585，或更接近的专利 US-A-5580919、US-A-5583245、US-A-5650457、US-A-5663358、US-A-5663359、US-A-5663396、US-A-5674932、US-A-5675014、US-A-5684171、US-A-5684172、US-A-5696197、US-A-5708053、US-A-5892085 和 EP-A-1043357，其详细说明这样的已知化合物。

特别适用于实施本发明的，如下非限制性的定义，为对称多硫化

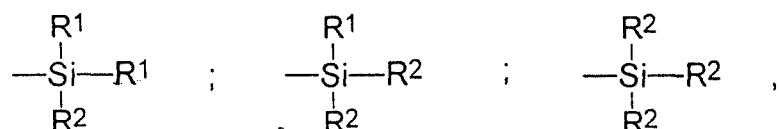
烷氧基硅烷，其满足如下通式(I)：

(I) Z-A-S_n-A-Z，其中：

-n 是 2-8(优选 2-5)的整数；

-A 是二价烃基(优选 C₁-C₁₈ 亚烷基或 C₆-C₁₂ 亚芳基，更特别地 C₁-C₁₀ 亚烷基，显著地 C₁-C₄ 亚烷基，尤其地亚丙基)；

-Z 相当于以下通式之一：



其中：

-基团 R¹，其可以是取代或未取代的，以及可以是相同或不同的，表示 C₁-C₁₈ 烷基、C₅-C₁₈ 环烷基、或 C₆-C₁₈ 芳基(优选 C₁-C₆ 烷基、环己基或苯基，特别地 C₁-C₄ 烷基，更特别地甲基和/或乙基)；

-基团 R²，其可以是取代或未取代的，以及可以是相同或不同的，表示 C₁-C₁₈ 烷氧基或 C₅-C₁₈ 环烷氧基(优选 C₁-C₈ 烷氧基，更优选 C₁-C₄ 烷氧基，更特别地甲氧基和/或乙氧基)。

在根据以上通式(I)的多硫化烷氧基硅烷混合物，特别是常规，市售，混合物的情况下，知道“n”的平均值是分数，优选在 2-5 的范围内。

作为多硫化烷氧基硅烷，更特别提及双-((C₁-C₄)烷氧基-(C₁-C₄)烷基甲硅烷基(C₁-C₄)烷基)的多硫化物(特别地二硫化物、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)的多硫化物。在这些化合物中，特别地使用化学式 [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂，缩写为 TESPT 的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物，或化学式 [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂，缩写为 TESPd 的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物。例如 TESPd 从 Degussa 以名称 Si266 或 Si75 购得(在后者的情况下，是以二硫化物(75wt%)和多硫化物的混合物为形式)，或从 Witco 以名称 Silquest A1589 购得。例如 TESPT 从 Degussa 以名称 Si69(或当其在炭黑上负载到 50wt%时的 X50S)购得，或者作为选择地，从 Osi Specialtied 以名称 Silquest A1289 购得(在这两者情况下，多硫化物的商业混合物具有接近 4 的 n 平均值)。还提及如

单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基四硫化物(缩写为 MESPT)的四硫化单烷氧基硅烷, 其是申请人的国际专利申请 PCT/EP02/03774 的主题。

此二烯烃弹性体以外, 根据本发明的组合物还包括所述的增塑树脂, 有可能地所述的增塑油, 所述的增强无机填料以及有可能地所述的粘合剂, 通常其它组分和添加剂中的所有或一部分可用于橡胶组合物, 例如颜料、抗氧剂、抗臭氧蜡、基于硫和/或过氧化物和/或双马来酰亚胺的交联体系、一种或多种用于增强无机填料的如烷基烷氧基硅烷、多元醇、胺或酰胺的覆盖剂。

值得注意地, 可用于根据本发明组合物的二烯烃弹性体或至少一种二烯烃弹性体可以包括一个或多个特别对与所述补强填料偶合具有活性的官能团。

本领域技术人员已知的用于与二氧化硅偶合的所有偶合或星形的官能团都适合用于与增强无机填料偶合。以非限制性的方式, 如下是适合的:

-如申请人的法国专利申请 FR-A-2740778 中所描述的硅烷醇或聚硅氧烷基团。更精确地, 此文献说明使用由阴离子方式获得的活性高聚物的官能化试剂, 以获得与二氧化硅偶合的活性功能。此官能化试剂由如聚甲基环-三-、-四-或-十-硅氧烷的环状聚硅氧烷形成, 该试剂优选是六甲基环三硅氧烷。因此, 可以在不改变其宏观结构和由此的物理性能; 和烷氧基硅烷基团, 通过溶剂的蒸汽萃取法从反应介质中将获得的官能化聚合物分离出来, 以导致其的形成。

-烷氧基硅烷基团。

在此处可以提及在国际专利申请 WO-A-88/05448 中所描述的官能化反应, 以用于与二氧化硅偶合, 其包括: 在通过阴离子方式获得的活性聚合物上使含有至少一个不可水解烷氧基的烷氧基硅烷化合物反应。此化合物选自卤烷基烷氧基硅烷。

还可以提及法国专利申请 FR-A-2765882, 来获得烷氧基硅烷官能。此文献公开了用于使活性二烯烃聚合物官能化, 用于与含有固定到炭黑表面以作为主要补强填料的二氧化硅的炭黑偶合的如 3-缩水甘油氧基丙基三烷氧基硅烷的三烷氧基硅烷的用途。

例如可以提及包括 C-Sn 键的官能团, 用来与炭黑偶合。可以如自

身已知的那样，通过与相应于通式 R_3SnCl 的有机卤代锡类型的官能化剂的反应，或与相应于通式 R_2SnCl_2 的有机二卤代锡类型的偶合剂的反应，或与相应于通式 R_3SnCl_3 的有机三卤代锡类型的星形化剂的反应，或与相应于通式 $SnCl_4$ (其中 R 是烷基、环烷基或芳基) 的四卤代锡类型的星形化剂的反应，来获得这样的基团。

还可以提及胺官能团，用来与炭黑偶合，例如通过使用 4,4'-双-(二乙基氨基二苯酮)，也称为 DEAB 来获得的胺官能团。例子可以参考专利申请 FR-A-2526030 和 US-A-4848511。

可以使用用于组分的已知热机械加工工艺，在一个或多个阶段中制备根据本发明的组合物。例如，可以通过在一个阶段中的密炼机中持续 3-7 分钟，采用 50rpm 的叶片旋转速度，或在两个阶段中的密炼机中，分别持续 3-5 分钟和 2-4 分钟的热机械加工，随后在约 80°C 下进行的整理阶段，在此期间引入在要硫交联的组合物情况下的硫和硫化促进剂，来获得组合物。

根据本发明的胎面是由本发明的所述橡胶组合物形成，以及根据本发明的轮胎包括此胎面。

值得注意地，本发明应用于所有类型的轮胎，该轮胎例如希望装配在机动车辆或非机动车辆上，如旅游或竞技汽车或两轮车辆-包括自行车和如摩托车的轻负荷机动车辆-，选自货车的工业车辆、“重型车辆”-即公共汽车、道路运输机械(卡车、拖拉机、拖车)、离道路车辆-，农业机械或建筑机械、飞机、或其它运输或装卸车辆。

在阅读本发明实施方案的几个实施例的如下描述，将更好理解本发明的上述特征以及其它特征，通过说明给出实施例，其没有限制性。

使用尺寸排阻色谱(SEC)分析法测定根据本发明的树脂分子量:

尺寸排阻色谱或 SEC 使得可能根据其在由多孔静止相填充的色谱柱中溶胀状态的尺寸分离大分子。大分子通过其流体力学体积进行分离，体积最大的最先洗脱出来。在(104-90000g/mol 的)低分子量聚苯乙烯市售标准物的基础上，测定各种数均 M_n 和重均 M_w 分子量并计算多分散性指数 I_p 。在约 1g/l 的浓度下，在四氢呋喃中溶解树脂的每个样品。

使用的设备是色谱“WATERS 型号 Alliance 2690”。洗脱溶剂是四氢呋喃(流动相),流量是 1ml/min,系统的温度是 35℃和分析持续时间是 40min。一套各自商品名为“WATERS 类型 STYRAGEL HR4E(混合床柱)”,“WATERS 类型 STYRAGEL HR1”(100 埃的孔隙率)和“WATERS STYRAGEL HR0.5”(50 埃的孔隙率)的三柱串联用于静止相。

每个树脂样品溶液的注射体积是 100 μ l。检测器是“WATERS 型号 2410”差示折射计和色谱数据加工软件是“WATERS MILLENNIUM”(版本 3-2)系统。

弹性体和增塑剂的玻璃化转变温度的测定:

通过差示比色计(“差示扫描比色计”)测量弹性体和增塑剂的玻璃化转变温度 T_g 。

至于引入这些弹性体和这些增塑剂的橡胶组合物 T_g 的测量,在 10Hz 的频率下和在两个不同应力值(0.2MPa 和 0.7MPa)下进行动态测量,根据 ISO 标准 4664 进行“MDC”测量(变形模式是剪切和试件是圆筒形的)。

橡胶组合物性能的测量:

-门尼粘度:在 100℃下根据 1999 年的标准 ASTM D 1646 测量的 ML(1+4)。

-伸长模量 ME100(在 100%下):根据标准 ASTM D412 测量的。

-焦烧断裂指数:在 23℃下根据 1998 年的标准 ASTM D412 测量的断裂负荷(MPa)和伸长率(以%计)。

-肖氏 A 硬度:根据 1997 年的标准 ASTM D2240 测量。

-滞后损失(HL):以%计,由回弹在 60℃下在第六个冲击下,根据如下公式测量: $HL(\%) = 100 \times (W_0 - W_1) / W_1$, W_0 : 施加的能量和 W_1 : 恢复的能量。

-动态剪切性能:根据在 1977 年再批准的标准 ASTM D2231-71 测量(作为变形的函数,在 10Hz 下,采用 0.15%-50%的峰对峰变形进行的测量,以及作为温度的函数,在 10Hz 下,70 或 20N/cm² 的重复应力

下采用-80℃~100℃的温度扫描进行的测量)。

轮胎性能的测量:

使用相对于表征“对照”轮胎的参考指数 100(大于此基准 100 的性能指数指示优于相应“对照”轮胎的性能指数)的相对性能指数。

-对于尺寸 175/70R14 的轮胎,通过在测试转鼓上,25℃的环境温度,在 392daN 的负荷和 80km/h 的速度下运行测量每个测试轮胎的滚动阻力,轮胎的内部压力是 2.1 巴。

-通过相对磨损指数测定每个轮胎的耐磨性,相对磨损指数是在绕圈道路回路上以 77km/h 的平均速度运行直到磨损达到胎面中凹槽中磨损指示物之后,剩余橡胶高度的函数。通过比较根据本发明的胎面上剩余的橡胶高度与“对照”胎面上剩余的橡胶高度获得此相对磨损指数,“对照”胎面按定义具有 100 的磨损指数。

-以“ABS”制动模式,通过测量在干燥地面和在潮湿地面(具有 2mm 表面水的抛光混凝土表面)上的刹车距离评价每个测试轮胎的抓着力。更精确地,以“ABS”模式,在干燥地面上,从 70km/h 的速度到 20km/h,以及在潮湿地面上,从 40km/h 的速度到 10km/h 测量刹车距离。

-通过覆盖潮湿绕圈道路回路一圈需要的时间评价每个轮胎在潮湿地面上的行为,该道路回路包括宏观水平的粗糙度,相应于在此回路圈内 1 秒增量的 101 的属性值。

-还通过相对性能指数评价轮胎耐胎冠层分离的性能,相对于表征“对照”轮胎的参考指数 100(大于此基准 100 的性能指数表示优于相应“对照”轮胎的性能指数)。

通过在测试转鼓上,该测试转鼓的表面具有障碍物(对由两个工作胎冠层形成的轮胎胎带施加应力的条和“极”),在 20℃的环境温度,490daN 的负荷和 75km/h 的速度下运行测试测量此抵抗力,轮胎的内部压力设定为 2.5 巴。当检测到轮胎胎冠增强件的变形时停止此测试。

每个轮胎首先在 65℃下“加热”(未安装的)4 周。

以英里数性能的形式表达获得的结果(对于“对照”轮胎的基准 100)。

实施例

1)根据本发明的树脂(乙烯基环己烯的均聚物)的合成:

在氮气流下,将 800ml 起泡的甲苯, 21.4g 的 AlCl₃, 然后是 415ml 起泡的乙烯基环己烯引入装配冷凝器的 2 l 双套管反应器(加热到 90℃ 的油用来作为传热流体)。使混合物在 90℃ 下在氮气流和机械搅拌下反应 24h。

然后通过引入 116ml 去离子水停止反应,以及向介质中注入 13.8ml 名为“AO2246”的在甲苯中的抗氧剂的 100g/l 溶液。然后在旋转蒸发器上浓缩溶液,之后在烘箱中 250℃ 下的减压氮气轻微流动下进行一晚上的干燥。

因此获得 70%产率, 240g 的树脂, 该树脂具有:

- 611g/mol 的数均分子量 Mn,
- 1830g/mol 的重均分子量 Mw,
- 多分散性指数 Ip=3,
- 为 82℃ 的玻璃化转变温度(22℃ 的内部ΔT),
- 100%的脂族键含量, 和
- 0%的芳族键含量。

2)与没有树脂的“对照”组合物 T 比较,包括根据本发明的此树脂的本发明胎面组合物 I:

这些组合物 T 和 I 的每一个试图构成“载客车辆”类型轮胎的胎面。下表包含:

- 这些组合物 T 和 I 每一个的配方;
- 每个组合物 T 和 I 在非交联状态和交联状态的性能和尺寸为 175/70R14 “MXT” 的相应轮胎的性能。

	组合物 T	组合物 I
配方		
弹性体基体	S-SBR A (57.5phr)	S-SBR A (45phr)

	BRA (42.5phr)	BRA (55phr)
补强填料 1	二氧化硅 Zeosil 1165MP 80phr	二氧化硅 Zeosil 1165MP 80phr
补强填料 2	炭黑 N234 10phr	炭黑 N234 10phr
粘合剂(Si69)	6.4 phr	6.4 phr
总芳族油	39.5 phr	22.5 phr
树脂(聚乙烯基环己烯)		17 phr
硬脂酸/ZnO	2/2.5 phr	2/2.5 phr
抗氧剂(6PPD)	2 phr	2 phr
DPG/硫/促进剂(CBS)	1.5/1.0/2.0 phr	1.5/1.0/2.0 phr
性能		
在 100℃下的 ML(1+4)	92	101
肖氏 A	66	66
在 23℃下的 ME100	1.60	1.55
焦烧断裂指数 23℃(以%计的 变形/以 MPa 计的应力)	650 21.5	650 22.5
在 60℃下的 HL	28.7	30.1
在 10Hz 下,在 0.7MPa 下和在 0.2MPa 应力下的动态性能		
以℃计的 Tg (在 0.2MPa 下的 MDC)	-32	-32
以℃计的 Tg (在 0.7MPa 下的 MDC)	-20.8	-22
最大 Tan δ (0.7MPa)	0.77	0.73
在 10Hz 下的动态性能,在 23℃下的变形性能		
$\delta G^*(G^*-在 50\%下的 G^*)$	6.2	5.3
Tan δ 最大值 (在大约 7%变形下)	0.35	0.35
轮胎的性能		

耐磨性(在 10℃下在潮湿地面上在 24%下,对于 Citron Xantia 1.8l)	100	112
抓着力(在 18℃下对于 Renault Laguna 2l)		
-刹车干燥地面 ABS	100	102
-刹车潮湿地面 ABS*	100	99
在潮湿地面上的行为 (在 15℃下,对于 CLIO 1.6l)	100	101
滚动阻力(10.2kg/吨)	100	97.5
195/65 “MXT” 轮胎的抵抗力/胎冠层分离		
英里数性能	100	129

-S-SBR A: 在具有 1,2-键含量为 58%, 苯乙烯键含量为 25%, 在 100℃下的门尼粘度 ML(1+4)为 54, 油数量等于 37.5phr 和玻璃化转变温度 T_g 为 -29℃的溶液中制备的苯乙烯和丁二烯共聚物。

-BR A: 具有顺式-1,4 键含量大约为 93%, 玻璃化转变温度 T_g 为 -103℃和在 100℃下的门尼粘度 ML(1+4)为 54 的聚丁二烯。

-6PPD: N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺, 和

CBS: N-环己基-苯并噻唑基亚磺酰胺。

值得注意地, 在高模量的动态应力(0.7MPa)下, 提供出根据本发明的组合物 I 的 T_g 基本上等于“对照”组合物 T 相应的 T_g 。如可以在上表中发现, 在低模量的动态应力下测量的组合物 T 和 I 的 T_g 之间的方差等于 0.2MPa, 非常接近于在高模量的该应力下测量的在该组合物 T 和 I 的 T_g 之间的方差。

没有从高模量应力到低模量应力时在 T_g 之间差异表示如下事实: 特征为组合物 I 的根据本发明的树脂易于在由 S-SBR A 和 BR A 构成的弹性体基体中互混。

此表也显示出: 与引入没有树脂的“对照”组合物 T 的轮胎相比, 向组合物 I 中引入根据本发明的树脂, 使含有由此组合物 I 形成的胎面的轮胎具有极大改进的耐磨性, 而且没有负面影响该组合物 T 的抓着力, 在潮湿地面上的行为和滚动阻力的性能以及实际上保持该组合物 T

的机械性能(ME100 和焦烧断裂指数)。

根据本发明的此树脂还使向引入其的轮胎具有改进的耐受性，直至其改进其耐三角胎冠层分离的性能，这些轮胎的每一个在其胎冠增强件中包括该胎冠层。

还值得注意地，根据本发明的组合物 I 比“对照”组合物 T 包括更少的芳族油，其通过显著降低此油从轮胎渗出造成的污染，来有益于保护环境，此外，由于本发明轮胎耐磨性的增加，而最小化所述渗出。