



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109952208 A

(43)申请公布日 2019.06.28

(21)申请号 201780067992.1

(22)申请日 2017.10.31

(30)优先权数据

PCT/JP2016/082280 2016.10.31 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.04.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/039235 2017.10.31

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/079804 EN 2018.05.03

(71)申请人 米其林集团总公司

地址 法国克莱蒙-费朗

(72)发明人 樱田智哉

(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

代理人 程伟 唐瑞庭

(51)Int.Cl.

B60C 1/00(2006.01)

C08L 15/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

包括胎面的轮胎

(57)摘要

轮胎具有包含橡胶组合物的胎面,所述橡胶组合物基于至少:弹性体基质,其包含大于50phr且至多100phr的第一二烯弹性体、以及任选的0至小于50phr的与第一二烯弹性体不同的第二二烯弹性体,所述第一二烯弹性体带有至少一个SiOR官能团,R为氢原子或烃基,所述SiOR官能团未位于所述第一二烯弹性体的链端处;增强填料,其包含20至200phr的增强无机填料;以及增塑剂,其包含5至100phr的液体二烯聚合物,所述液体二烯聚合物具有小于-70℃的玻璃化转变温度。

1. 具有包含橡胶组合物的胎面的轮胎,所述橡胶组合物基于至少:
  - 弹性体基质,其包含大于50phr且至多100phr的第一二烯弹性体、以及任选的0至小于50phr的与第一二烯弹性体不同的第二二烯弹性体,所述第一二烯弹性体带有至少一个SiOR官能团,R为氢原子或烃基,所述SiOR官能团未位于所述第一二烯弹性体的链端处;
  - 增强填料,其包含20至200phr的增强无机填料;以及
  - 增塑剂,其包含5至100phr的液体二烯聚合物,所述液体二烯聚合物具有小于-70℃的玻璃化转变温度。
2. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,所述第一二烯弹性体为苯乙烯-丁二烯共聚物。
3. 根据权利要求1或权利要求2所述的轮胎,其中,所述第一二烯弹性体还带有至少一个胺官能团。
4. 根据权利要求3所述的轮胎,其中,所述SiOR官能团带有胺官能团。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的轮胎,其中,所述SiOR官能团的R为烃基。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的轮胎,其中,所述第一二烯弹性体具有低于-40℃的玻璃化转变温度。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的轮胎,其中,所述弹性体基质包含60至100phr的所述第一二烯弹性体以及任选的0至40phr的所述第二二烯弹性体。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的轮胎,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、异戊二烯共聚物以及它们的混合物。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的轮胎,其中,所述增强填料包含30至190phr的增强无机填料。
10. 根据权利要求1至9中任一项所述的轮胎,其中,所述增强无机填料为二氧化硅。
11. 根据权利要求1至10中任一项所述的轮胎,其中,所述增强填料还包含小于40phr的炭黑。
12. 根据权利要求1至11中任一项所述的轮胎,其中,所述增塑剂包含10至90phr的液体二烯聚合物。
13. 根据权利要求1至12中任一项所述的轮胎,其中,所述液体二烯聚合物具有小于-80℃的玻璃化转变温度。
14. 根据权利要求1至13中任一项所述的轮胎,其中,所述液体二烯聚合物具有500至50000g/mol的数均摩尔质量。
15. 根据权利要求1至14中任一项所述的轮胎,其中,所述液体二烯聚合物为液体聚丁二烯。
16. 根据权利要求1至15中任一项所述的轮胎,其中,所述增塑剂还包含0至50phr的不同于液体二烯聚合物的液体增塑剂。
17. 根据权利要求16所述的轮胎,其中,不同于液体二烯聚合物的液体增塑剂选自聚烯烃油、环烷油、石蜡油、蒸馏芳族提取物(DAE)油、介质提取溶剂化物(MES)油、经处理的蒸馏芳族提取物(TDAE)油、残余芳族提取物(RAE)油、经处理的残余芳族提取物(TRAE)油、安全残余芳族提取物(SRAE)油、矿物油、植物油、醚增塑剂、酯增塑剂、磷酸酯增塑剂、磺酸酯增塑剂以及它们的混合物。
18. 根据权利要求1至17中任一项所述的轮胎,其中,所述增塑剂还包含0至50phr的烃

类树脂,所述烃类树脂具有超过20℃的玻璃化转变温度。

19. 根据权利要求18所述的轮胎,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、萘烯均聚物或共聚物树脂、C<sub>5</sub>馏分均聚物或共聚物树脂、C<sub>9</sub>馏分均聚物或共聚物树脂、 $\alpha$ -甲基苯乙烯均聚物或共聚物树脂以及它们的混合物。

20. 根据权利要求1至19中任一项所述的轮胎,其中,所述轮胎为雪地轮胎。

## 包括胎面的轮胎

### 技术领域

[0001] 本发明的领域为用于轮胎的橡胶组合物,更具体地为用于适合雪地轮胎或冬季轮胎的轮胎胎面的橡胶组合物,所述雪地轮胎或冬季轮胎能够在覆盖有雪的地面上滚动。

### 背景技术

[0002] 众所周知,雪地轮胎分在“雪地”使用的类别中,通过在其胎侧上标记的刻印阿尔卑斯标志(带有雪花的三个山峰)来识别,意指其胎面花纹、胎面配混物和/或结构主要被设计为在雪地条件下,就启动、保持或停止车辆运行的能力而言实现比常规轮胎(其旨在用于常规的道路上)更好的性能的轮胎。

[0003] 引用文件列表

[0004] 专利文献

[0005] PTL 1:WO 2012/069565

[0006] 该专利申请(专利文献1)公开了一种轮胎胎面,所述轮胎胎面包含基于官能二烯弹性体、增强无机填料和增塑剂的橡胶组合物,所述轮胎具有在雪地上的改进抓地力。

[0007] 雪地具有低摩擦系数的特点,轮胎制造商始终不变的目地是改进轮胎在雪地上的抓地力性能。

### 发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 现在,在本发明人的研究期间,本发明人发现了用于轮胎胎面的特定橡胶组合物能够出乎意料地改进轮胎在雪地上的抓地力性能。

[0010] 在本说明书中,除非另有明确说明,示出的所有百分比(%)均为重量百分比(重量%)。

[0011] 表述“弹性体基质”理解为意指在给定的组合物中所有存在于所述橡胶组合物中的弹性体。

[0012] 缩写“phr”表示重量份/100重量份的在所考虑的橡胶组合物中的弹性体基质。

[0013] 在本说明书中,除非另有明确指出,每个 $T_{gDSC}$ (玻璃化转变温度)均根据标准ASTM D3418-08通过DSC(差示扫描量热法)以已知的方式进行测量。

[0014] 由表述“在a和b之间”表示的任何数值区间代表大于“a”且小于“b”的数值范围(即排除了端值a和b),而由表述“a至b”表示的任何数值区间意指从“a”至“b”的数值范围(即包括严格端值a和b)。

[0015] 表述“基于”在本申请中应理解为意指组合物包含所用的各种组分的混合物和/或反应产物,这些组分中的一些能够或旨在在组合物的各个制备阶段过程中,特别是在硫化(固化)过程中至少部分地一起反应。

[0016] 问题的解决方案

[0017] 本发明的第一方面为具有含橡胶组合物的胎面的轮胎,所述橡胶组合物基于至

少:

[0018] -弹性体基质,其包含大于50phr且至多100phr的第一二烯弹性体、以及任选的0至小于50phr的与第一二烯弹性体不同的第二二烯弹性体,所述第一二烯弹性体带有至少一个SiOR官能团,R为氢原子或烃基,所述SiOR官能团未位于所述第一二烯弹性体的链端处;

[0019] -增强填料,其包含20至200phr的增强无机填料;以及

[0020] -增塑剂,其包含5至100phr的液体二烯聚合物,所述二烯聚合物具有小于-70°C的玻璃化转变温度(T<sub>gDSC</sub>)。

[0021] 本发明的有利效果

[0022] 轮胎胎面的橡胶组合物使得能够改进轮胎在雪地上的抓地力性能。

### 具体实施方式

[0023] 本发明的轮胎特别旨在装配包括4×4(四轮驱动)车辆和SUV(运动型多用途车辆)车辆的客用机动车辆,以及特别地选自厢式货车和重型车辆(即大客车或重型道路运输车辆(卡车、牵引车、拖车))的工业车辆。

[0024] 以下每一个方面、实施方案和变体形式包含的每一优选范围和/或物质可以适用于本发明的任何一个其它方面、其它实施方案和其它变体形式,除非另有明确说明。

[0025] “二烯”型弹性体(或宽泛的“橡胶”,这两个术语被认为是同义的)以已知的方式理解为至少部分(即均聚物或共聚物)衍生自二烯单体(带有两个共轭或非共轭的碳-碳双键的单体)的(意指一种或多种)弹性体。

[0026] 这些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”。通常地,表述“基本上不饱和的”理解为意指至少部分得自共轭二烯单体并且具有大于15%(摩尔%)的二烯源(共轭二烯)单元含量的二烯弹性体;因此诸如丁基橡胶或EPDM型的二烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的二烯弹性体不落入前述定义中,而是可特别地被称作“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“基本不饱和的”二烯弹性体的类别中,表述“高度不饱和的”二烯弹性体理解为特别意指二烯源(共轭二烯)单元含量大于50%的二烯弹性体。

[0027] 尽管本发明适用任何类型的二烯弹性体,轮胎领域的技术人员将理解本发明优选使用基本上不饱和的二烯弹性体。

[0028] 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表述特别地理解为意指:

[0029] (a)-通过优选具有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;

[0030] (b)-通过一种或多种共轭二烯与彼此或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的共聚获得的任何共聚物。

[0031] 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(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>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。

[0032] 第一二烯弹性体可以选自聚丁二烯 (BR)、合成聚异戊二烯 (IR)、天然橡胶 (NR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及它们的混合物;这样的共聚物更优选地选自丁二烯-苯乙烯共聚物 (SBR) 以及它们的混合物。

[0033] 第一二烯弹性体可以具有任何微结构,所述微观结构取决于所使用的聚合条件,特别是取决于改性剂和/或无规化剂的存在或不存在以及取决于所使用的改性剂和/或无规化剂的量。该弹性体可以例如为嵌段、无规、序列或微序列弹性体,并且可以在分散体中或在溶液中制得。

[0034] 第一二烯弹性体带有至少一个SiOR官能团,R为氢原子或烃基。

[0035] 表述“烃基”意指基本上由碳和氢原子组成的一价基团。这样的基团可以包含至少一个杂原子,并且已知的是由碳和氢原子形成的集合构成烃基(例如烷基或烷氧基烷基)中的主要数量部分;优选地,由碳和氢原子形成的集合构成烃基(例如烷基)的全部。这样的SiOR(R为烷基或烷氧基烷基)被称为“烷氧基硅烷”官能团。而SiOH(R为氢原子)被称为“硅烷醇”官能团。

[0036] 由第一二烯弹性体所带有的SiOR官能团未位于第一二烯弹性体的链端处。

[0037] 根据第一方面的第一变体形式,由第一二烯弹性体所带有的SiOR官能团可以为侧基,这相当于是说SiOR官能团的硅原子可以不插入第一二烯弹性体的弹性体链的碳-碳键之间。带有侧SiOR官能团的二烯弹性体可以例如通过以下方式制得:带有烷氧基硅烷基团的硅烷对弹性体链进行氢化硅烷化,接着水解烷氧基硅烷官能团从而产生SiOR官能团。

[0038] 根据第一方面的第二变体形式,由第一二烯弹性体所带有的SiOR官能团可以不为侧基,而有可能位于弹性体链中,即可以在弹性体链内,这相当于是说SiOR官能团的硅原子可以插入第一二烯弹性体的弹性体链的碳-碳键之间。这样的二烯弹性体可以根据在专利EP 2 285 852 B1中描述的过程制得。该第二变体形式为优选的并且适用于第一方面。

[0039] 本发明的第二方面为根据第一方面的轮胎,其中第一二烯弹性体为苯乙烯-丁二烯共聚物 (SBR),优选苯乙烯-丁二烯共聚物溶液,所述苯乙烯-丁二烯共聚物溶液为在溶液中制备的丁二烯和苯乙烯的共聚物。

[0040] 本发明的第三方面为根据第一或第二方面的轮胎,其中第一二烯弹性体还带有至少一个胺官能团,优选至少一个叔胺官能团。

[0041] 根据第三方面的优选实施方案,由第一二烯弹性体所带有的胺官能团可以为叔胺官能团。作为叔胺官能团,将提及经C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基基团,优选C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,更优选甲基或乙基基团取代的胺。

[0042] 通常地,由弹性体特别是二烯弹性体所带有的这种官能团可以位于弹性体链端上,或者可以不位于弹性体链端处,即可以远离链端。第一种情况出现在例如使用带有官能团的聚合引发剂或使用官能化剂制备二烯弹性体的时候。第二种情况出现在例如通过使用带有官能团的偶联剂或星形支化剂改性二烯弹性体的时候。

[0043] 根据第三方面的该实施方案或优选实施方案,由第一二烯弹性体所带有的胺官能团可以为侧基。侧位的胺官能团以已知的方式意指胺官能团的氮原子可以不插入第一二烯弹性体的弹性体链的碳-碳键之间。

[0044] 本发明的第四方面为根据第三方面的轮胎,其中SiOR官能团带有胺官能团。

[0045] 这样的二烯弹性体可以根据在专利EP 2 285 852 B1中描述的操作过程通过用偶

联剂改性二烯弹性体而产生,所述偶联剂将带有胺官能团的烷氧基硅烷基团引入弹性体链。以下例如适合作为偶联剂:N,N-二烷基氨基丙基三烷氧基硅烷,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>(优选C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),二烷基,化合物3-(N,N-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷、3-(N,N-二甲基氨基丙基)三乙氧基硅烷、3-(N,N-二乙基氨基丙基)三甲氧基硅烷、3-(N,N-二乙基氨基丙基)三乙氧基硅烷是最特别优选的,这不论本发明的实施方案如何。

[0046] 本发明的第五方面为根据第一至第四方面中任一方面的轮胎,其中SiOR官能团的R为烃基。

[0047] 根据第五方面的优选实施方案,烃基可以为烷基基团,优选具有1至12个碳原子的烷基基团,更优选具有1至12个碳原子,还更优选1至6个碳原子,特别是1至4个碳原子的支化、线型或环状的烷基基团,更特别为甲基或乙基基团。

[0048] 本发明的第六方面为根据第一至第五方面中任一方面的轮胎,其中第一二烯弹性体具有低于-40°C(特别是在-100°C和-40°C之间),有利地低于-45°C(特别是在-90°C和-45°C之间)的玻璃化转变温度(T<sub>gDSC</sub>)。

[0049] 本发明的第七方面为根据第一至第六方面中任一方面的轮胎,其中弹性体基质包含60至100phr,优选70至100phr,更优选80至100phr,还更优选90至100phr,特别是100phr的第一二烯弹性体,以及任选的0至40phr,优选0至30phr,更优选0至20phr,还更优选0至10phr的第二二烯弹性体。

[0050] 本发明的第八方面为根据第一至第七方面中任一方面的轮胎,其中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、异戊二烯共聚物以及它们的混合物。

[0051] 根据本发明的轮胎胎面的橡胶组合物基于增强填料。

[0052] 增强填料可以包含增强无机填料(例如二氧化硅)、炭黑、或它们的混合物,优选地,增强填料可以主要包含增强无机填料,即增强填料可以包含大于50重量%的增强无机填料/100重量%的总增强填料。更优选地,增强填料的含量为大于60重量%,还更优选大于70重量%,特别地大于80重量%,更特别地大于90重量%/100重量%的总增强填料。

[0053] 根据本发明的轮胎胎面的橡胶组合物中的增强填料包含20至200phr的增强无机填料。

[0054] 本发明的第九方面为根据第一至第八方面中任一方面的轮胎,其中增强填料包含30至190phr,优选40至180phr,更优选50至170phr,还更优选60至160phr,特别是70至150phr的增强无机填料。

[0055] 表述“增强无机填料”在本文中应理解为意指任何无机或矿物填料,无论其颜色及其来源(天然或合成),其相对于炭黑也称作“白填料”、“透明填料”甚或“非黑填料”,其能够单独增强旨在用于制造轮胎的橡胶组合物而无需除了中间偶联剂之外的手段,换言之,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,以在其表面存在羟基(-OH)基团为特征。

[0056] 该填料存在的物理状态无关紧要,无论其为粉末、微珠、颗粒、珠粒的形式或任何其它合适的致密化形式。当然,增强无机填料也为各种增强无机填料的混合物,优选如下所述的可高度分散的硅质和/或铝质填料的混合物。

[0057] 硅质类型的矿物填料(优选二氧化硅(SiO<sub>2</sub>))和/或铝质类型的矿物填料(优选氧

化铝( $Al_2O_3$ )特别适合作为增强无机填料。

[0058] 本发明的第十方面为根据第一至第九方面中任一方面的轮胎,其中增强无机填料为二氧化硅。增强无机填料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已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 $450m^2/g$ ,优选为20至 $400m^2/g$ 的任何沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅。这种二氧化硅可以被覆盖或不被覆盖。作为低比表面二氧化硅,将提及来自Elkem Silicon Materials的Sidistar R300。作为高度可分散的沉淀二氧化硅(“HDS”),将提及例如来自Evonik的“Ultrasil 7000”和“Ultrasil 7005”、来自Rhodia的“Zeosil 1165MP”、“Zeosil 1135MP”和“Zeosil 1115MP”、来自PPG的“Hi-Sil EZ150G”、来自Huber的“Zeopol 8715”、“Zeopol 8745”和“Zeopol 8755”、或者如在专利申请W0 03/016387中所述的具有高比表面积的二氧化硅。作为热解法二氧化硅,将提及例如来自Cabot的“CAB-0-SIL S-17D”、来自Wacker的“HDK T40”、来自Evonik的“Aeroperl 300/30”、“Aerosil 380”、“Aerosil 150”或“Aerosil 90”。这种二氧化硅可以被覆盖,例如,来自Cabot的覆盖有六甲基二硅氮烷(hexamethyldiasilazene)的“CAB-0-SIL TS-530”或覆盖有二甲基二氯硅烷的“CAB-0-SIL TS-622”。

[0059] 所使用的增强无机填料(特别是在其为二氧化硅的情况下)具有的BET表面积和CTAB比表面积有利地为50至 $350m^2/g$ ,更有利地为100至 $300m^2/g$ ,还更优选在150和 $250m^2/g$ 之间。

[0060] BET表面积根据已知的方法即通过使用在“The Journal of the American Chemical Society”,第60卷,第309页,1938年2月中描述的Brunauer-Emmett-Teller方法的气体吸附测得,更特别地根据1996年12月的法国标准NF ISO 9277(多点体积法(5个点);其中气体:氮气,脱气:在 $160^\circ C$ 下1小时,相对压力 $p/p_0$ 范围:0.05至0.17)测得。CTAB比表面积根据1987年11月的法国标准NF T 45-007(方法B)而加以确定。

[0061] 本领域技术人员将理解可使用另一性质(特别是有有机性质)的增强填料(例如炭黑)作为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和弹性体之间形成连接的官能位点,特别是羟基。举例而言,可以提及用于轮胎的炭黑,例如在专利申请W0 96/37547和W0 99/28380中所述。

[0062] 本发明的第十一方面为根据第一至第十方面中任一方面的轮胎,其中增强填料还包含小于40phr(例如在0.5和40phr之间),优选小于30phr(例如在1和30phr之间),更优选小于20phr(例如在1.5和20phr之间),还更优选小于10phr(例如在2和10phr之间)的炭黑。

[0063] 在所述的范围内,存在的益处在于炭黑的着色性能(黑色着色剂)和抗紫外线性能,而且不会不利地影响由增强无机填料提供的通常性能,即低滞后性(降低的滚动阻力)和在湿地面、雪覆盖的地面或冰地面上的高抓地力。

[0064] 为了将增强无机填料偶联至弹性体基质(例如二烯弹性体),以已知的方式可以使用旨在在增强无机填料(其粒子表面)和弹性体基质(例如二烯弹性体)之间提供令人满意的化学和/或物理性连接的偶联剂(或结合剂)。该偶联剂为至少双官能的。可以特别地使用至少双官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0065] 可以特别地使用硅烷多硫化物,根据它们的特定结构而被称为“对称的”或“不对



称的”，如在例如申请WO 03/002648、WO 03/002649和WO 2004/033548中所述。

[0066] 特别适合的硅烷多硫化物对应于以下通式 (I)：

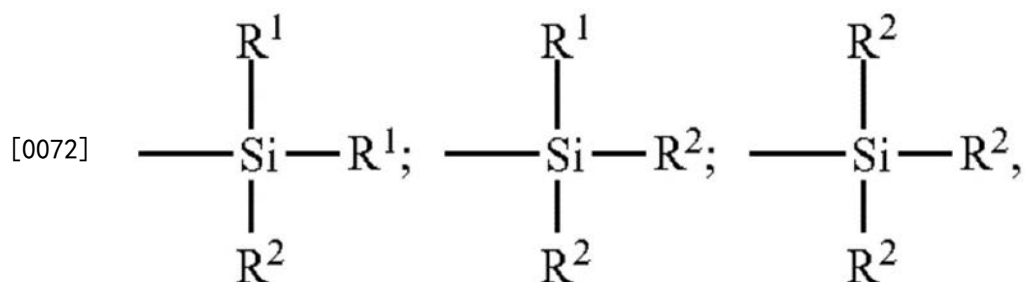
[0067] (I) Z-A-S<sub>x</sub>-A-Z, 其中：

[0068] -x为2至8 (优选2至5) 的整数；

[0069] -A为二价烃基 (优选为C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>亚烷基或C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>亚芳基, 更特别为C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>、特别是C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>亚烷基, 尤其为亚丙基)；

[0070] -Z对应于下式之一：

[0071] [化学式1]



[0073] 其中：

[0074] -R<sup>1</sup>基团为未取代的或取代的并且彼此相同或不同, 表示C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>环烷基或C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>芳基 (优选为C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、环己基或苯基, 特别为C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基, 更特别为甲基和/或乙基),

[0075] -R<sup>2</sup>基团为未取代的或取代的并且彼此相同或不同, 表示C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷氧基或C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>环烷氧基 (优选为选自C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷氧基和C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>环烷氧基的基团, 更优选为选自C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基的基团, 特别为甲氧基和乙氧基), 它们是特别适合的但并不限于上述定义。

[0076] 在对应于上式 (I) 的烷氧基硅烷多硫化物的混合物, 特别是可商购得到的标准混合物的情况中, “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, 本发明还可有利地使用例如烷氧基硅烷二硫化物 (x=2) 进行。

[0077] 作为硅烷多硫化物的例子, 将更特别地提及双 ((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷氧基 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基甲硅烷基 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 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 [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 的双 (3-三乙氧基甲硅烷基丙基) 四硫化物, 或缩写为 TESPDP 的式 [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S]<sub>2</sub> 的双 (3-三乙氧基甲硅烷基丙基) 二硫化物。作为优选的例子, 也将提及双 (单 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷氧基二 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 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), 更特别地为双 (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US 7217751) 中所描述。

[0078] 作为不同于烷氧基硅烷多硫化物的偶联剂, 将特别提及双官能POS (聚有机硅氧烷), 或如在专利申请WO 02/30939 (或US 6774255) 和WO 02/31041 (或US 2004/051210) 中所描述的羟基硅烷多硫化物 (在上式 (I) 中R<sup>2</sup>=OH), 或如在例如专利申请WO 2006/125532、WO 2006/125533和WO 2006/125534中所描述的带有偶氮二羰基官能团的硅烷或POS。

[0079] 作为其它硅烷硫化物的例子, 将提及例如带有至少一个巯醇基 (-SH) 官能团 (称作巯基硅烷) 和/或至少一个掩蔽巯醇基官能团的硅烷, 如在例如专利或专利申请US 6 849 754、WO 99/09036、WO 2006/023815、WO 2007/098080、WO 2008/055986和WO 2010/072685

中所述。

[0080] 当然,还可以使用上述偶联剂的混合物,如特别地在上述申请WO 2006/125534中所述。

[0081] 根据本发明的一个优选实施方案,偶联剂的含量可以优选为以增强无机填料(特别是二氧化硅)的计量的0.5至15重量%。

[0082] 根据本发明的一个优选实施方案,根据本发明的轮胎胎面的橡胶组合物可以基于小于30phr(例如在0.1和30phr之间),优选小于25phr(例如在0.5和25phr之间),更优选小于20phr(例如在1和20phr之间),还更优选小于15phr(例如在1.5和15phr之间)的偶联剂。

[0083] 根据本发明的轮胎胎面的橡胶组合物基于增塑剂。

[0084] 增塑剂可以包含液体增塑剂、烃类树脂或它们的混合物。

[0085] 在根据本发明的轮胎胎面的橡胶组合物中的增塑剂包含5至100phr的液体二烯聚合物,所述液体二烯聚合物具有小于 $-70^{\circ}\text{C}$ (例如在 $-120^{\circ}\text{C}$ 和 $-70^{\circ}\text{C}$ 之间)的玻璃化转变温度( $T_{gDSC}$ )。液体二烯聚合物根据定义在 $20^{\circ}\text{C}$ 下(在大气压力下)为液体。液体二烯聚合物的作用是通过稀释弹性体和增强填料来软化基质,特别是在至多 $0^{\circ}\text{C}$ 的气温下运转的轮胎上的基质。

[0086] 关于液体二烯聚合物的含量,低于所述的最小值,则不足以达到目标技术效果。其中所述的最大值,存在液体二烯聚合物成本的问题以及加工性减弱的风险。

[0087] 本发明的第十二方面为根据第一至第十一方面中任一方面的轮胎,其中增塑剂包含10至90phr,优选15至80phr,更优选20至70phr,还更优选20至60phr,特别是20至50phr,更特别是20至40phr,还更特别是20至30phr的液体二烯聚合物。

[0088] 本发明的第十三方面为根据第一至第十二方面中任一方面的轮胎,其中液体二烯聚合物具有小于 $-80^{\circ}\text{C}$ (例如在 $-110^{\circ}\text{C}$ 和 $-80^{\circ}\text{C}$ 之间),优选小于 $-90^{\circ}\text{C}$ (例如在 $-100^{\circ}\text{C}$ 和 $-90^{\circ}\text{C}$ 之间)的玻璃化转变温度( $T_{gDSC}$ )。

[0089] 本发明的第十四方面为根据第一至第十三方面中任一方面的轮胎,其中液体二烯聚合物具有的数均摩尔质量为500至50000g/mol,优选1000至10000g/mol,更优选7000至9000g/mol。

[0090] 数均摩尔质量( $M_n$ )为依据聚苯乙烯标样的数均摩尔质量,如通过凝胶渗透色谱(GPC)测得。例如,测量仪器和条件如下:

[0091] -仪器:由Tosoh公司制造的GPC仪器“GPC8020”;

[0092] -分离柱:由Tosoh公司制造的“TSKgelG4000HXL”;

[0093] -检测器:由Tosoh公司制造的“RI-8020”;

[0094] -洗脱剂:四氢呋喃(THF);

[0095] -洗脱剂流速:1.0毫升/分钟;

[0096] -样品浓度:5mg/10ml;

[0097] -柱温: $40^{\circ}\text{C}$ 。

[0098] 根据本发明的任一方面、实施方案、变体形式,液体二烯聚合物可以为聚丁烯,聚二烯特别是选自聚丁二烯、聚异戊二烯(也称为LIR)、丁二烯与异戊二烯的共聚物、以及丁二烯或异戊二烯与苯乙烯的共聚物的聚二烯,以及它们的混合物。

[0099] 本发明的第十五方面为根据第一至第十四方面中任一方面的轮胎,其中液体二烯

聚合物为液体聚丁二烯。

[0100] 液体二烯聚合物可商购获得；例如，产品名称：由Kuraray有限责任公司提供的LBR-307 ( $T_{gDSC} = -95^{\circ}\text{C}$ )。

[0101] 本发明的第十六方面为根据第一至第十五方面中任一方面的轮胎，其中增塑剂还包含0至50phr，优选0至40phr，更优选0至30phr，还更优选0至20phr，特别是10phr，更特别是0至5phr，还更特别是0至2phr，有利地0至1phr，更有利地0至0.5phr，还更有利地0至0.2phr的不同于液体二烯聚合物的液体增塑剂。

[0102] 可以将任何增量油（无论为芳族性或非芳族性）、任何已知对弹性体基质（例如二烯弹性体）具有增塑性能的液体增塑剂用作不同于液体二烯聚合物的液体增塑剂。在环境温度（ $20^{\circ}\text{C}$ ）和大气压力下，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形状的能力的物质），这与在环境温度（ $20^{\circ}\text{C}$ ）和大气压力下自然为固体的增塑烃类树脂相反。

[0103] 本发明的第十七方面为根据第十六方面的轮胎，其中不同于液体二烯聚合物的液体增塑剂选自聚烯烃油、环烷油、石蜡油、蒸馏芳族提取物（DAE）油、介质提取溶剂化物（MES）油、经处理的蒸馏芳族提取物（TDAE）油、残余芳族提取物（RAE）油、经处理的残余芳族提取物（TRAЕ）油、安全残余芳族提取物（SRAE）油、矿物油、植物油、醚增塑剂、酯增塑剂、磷酸酯增塑剂、磺酸酯增塑剂以及它们的混合物，优选选自MES油、TDAE油、环烷油、植物油以及它们的混合物，更优选选自MES油、植物油以及它们的混合物，还更优选选自植物油以及它们的混合物。植物油可以由选自以下的油制成：亚麻籽油、红花油、大豆油、玉米油、棉籽油、蓖麻子油、蓖麻油、桐油、松树油、葵花油、棕榈油、橄榄油、椰油、花生油、葡萄籽油以及它们的混合物，特别是葵花油，更特别是含有超过60重量%，还更特别地超过70重量%，有利地超过80重量%，更有利地超过90重量%，还更有利地为100重量%的油酸的葵花油。

[0104] 本发明的第十八方面为根据第一至第十七方面中任一方面的轮胎，其中增塑剂还包含0至50phr，优选0至40phr，更优选0至30phr，还更优选0至20phr，特别是0至10phr，更特别是0至5phr，还更特别是0至2phr的烃类树脂，所述烃类树脂具有超过 $20^{\circ}\text{C}$ ，优选超过 $30^{\circ}\text{C}$ ，更优选超过 $40^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度（ $T_{gDSC}$ ）。

[0105] 烃类树脂为本领域技术人员公知的聚合物，其基本上基于碳和氢，由此自然可混溶在橡胶组合物（例如二烯弹性体组合物）中。它们可为脂族或芳族或脂族/芳族型，即基于脂族和/或芳族单体。它们可为天然的或合成的，并可为或可不为石油基的（若为石油基的情况，其也被称为石油树脂）。它们优选仅为烃，即它们仅包含碳和氢原子。

[0106] 优选地，“增塑”烃类树脂显示如下特征的至少一者，更优选全部：

[0107] -超过 $20^{\circ}\text{C}$ （例如在 $20^{\circ}\text{C}$ 和 $100^{\circ}\text{C}$ 之间），优选超过 $30^{\circ}\text{C}$ （例如在 $30^{\circ}\text{C}$ 和 $100^{\circ}\text{C}$ 之间），更优选超过 $40^{\circ}\text{C}$ （例如在 $40^{\circ}\text{C}$ 和 $100^{\circ}\text{C}$ 之间）的 $T_{gDSC}$ ；

[0108] -在400和2000g/mol之间（更优选在500和1500g/mol之间）的数均分子量（ $M_n$ ）；

[0109] -小于3，更优选地小于2（提醒： $PI = M_w/M_n$ ，其中 $M_w$ 为重均分子量）的多分散指数（PI）。

[0110] 烃类树脂的宏观结构（ $M_w$ 、 $M_n$ 和PI）通过空间排阻色谱法（SEC）确定：溶剂四氢呋喃；温度 $35^{\circ}\text{C}$ ；浓度1g/l；流率1ml/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。

[0111] 本发明的第十九方面为根据第十八方面的轮胎,其中“增塑”烃类树脂选自环戊二烯(缩写为CPD)均聚物或共聚物树脂、二环戊二烯(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<sub>5</sub>馏分均聚物或共聚物树脂、C<sub>9</sub>馏分均聚物或共聚物树脂、 $\alpha$ -甲基苯乙烯均聚物或共聚物树脂以及它们的混合物。在如上共聚物树脂中,更优选使用选自(D)CPD/乙烯基芳族共聚物树脂、(D)CPD/萘烯共聚物树脂、(D)CPD/C<sub>5</sub>馏分共聚物树脂、(D)CPD/C<sub>9</sub>馏分共聚物树脂、萘烯/乙烯基芳族共聚物树脂、萘烯/苯酚共聚物树脂、C<sub>5</sub>馏分/乙烯基芳族共聚物树脂、C<sub>9</sub>馏分/乙烯基芳族共聚物树脂以及它们的混合物的那些。

[0112] 术语“萘烯”在文中以已知的方式结合了 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -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)或二戊烯(右旋和左旋对映体的外消旋物)。适合作为乙烯基芳族单体的例如:苯乙烯、 $\alpha$ -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、羟基苯乙烯、乙烯基均三甲基苯、二乙烯基苯、乙烯基萘,或得自C<sub>9</sub>馏分(或者更通常地得自C<sub>8</sub>至C<sub>10</sub>馏分)的任何乙烯基芳族单体。优选地,乙烯基芳族化合物为苯乙烯或得自C<sub>9</sub>馏分(或更通常地得自C<sub>8</sub>至C<sub>10</sub>馏分)的乙烯基芳族单体。优选地,乙烯基芳族化合物在所考虑的共聚物中为次要的单体(以摩尔分数表示)。

[0113] 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:

[0114] -聚柠檬烯树脂:由DRT以名称“Dercolyte L120”(Mn=625g/mol;Mw=1010g/mol;PI=1.6;Tg<sub>DSC</sub>=72°C),或者由Arizona Chemical Company以名称“Sylvagum TR7125C”(Mn=630g/mol;Mw=950g/mol;PI=1.5;Tg<sub>DSC</sub>=70°C);

[0115] -C<sub>5</sub>馏分/乙烯基芳族共聚物树脂,特别是C<sub>5</sub>馏分/苯乙烯或C<sub>5</sub>馏分/C<sub>9</sub>馏分共聚物树脂:由Neville Chemical Company以名称“Super Nevtac 78”、“Super Nevtac 85”或“Super Nevtac 99”,由Goodyear Chemicals以名称“Wingtack Extra”,由Kolon以名称“Hikorez T1095”和“Hikorez T1100”,或由Exxon以名称“Escorez 2101”和“ECR 373”;

[0116] -柠檬烯/苯乙烯共聚物树脂:由DRT以名称“Dercolyte TS 105”,或由Arizona Chemical Company以名称“ZT115LT”和“ZT5100”。

[0117] 作为其它优选的树脂的例子,也可提及苯酚改性的 $\alpha$ -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测量,并表示为mg KOH/g)的数值。 $\alpha$ -甲基苯乙烯树脂,特别是苯酚改性的那些 $\alpha$ -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 Company以名称“Sylvares SA 100”(Mn=660g/mol;PI=1.5;Tg<sub>DSC</sub>=53°C)、“Sylvares SA 120”(Mn=1030g/mol;PI=1.9;Tg<sub>DSC</sub>=64°C)、“Sylvares 540”(Mn=620g/mol;PI=1.3;Tg<sub>DSC</sub>=36°C;羟值=56mg KOH/g)、以及“Sylvares 600”(Mn=850g/mol;PI=1.4;Tg<sub>DSC</sub>=50°C;羟值=31mg KOH/g)所售的。

[0118] 根据本发明的轮胎胎面的橡胶组合物可以基于通常用于旨在制造轮胎(特别是雪地轮胎或冬季轮胎)胎面的弹性体组合物中的所有或部分常见添加剂,例如,保护剂(例如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、抗氧化剂)、增强树脂、亚甲基受体(例如线型酚醛树脂)或亚甲基供体(例如HMT或H3M)、基于硫或硫供体和/或过氧化物和/或双马来酰亚胺的交联体系、硫

化促进剂或硫化活化剂。

[0119] 这些组合物也可以基于偶联活化剂(在使用偶联剂时),用于覆盖增强无机填料的试剂,或更通常的加工助剂,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处理状态下的加工性能;这些试剂为例如:如烷基烷氧基硅烷的可水解硅烷,多元醇,聚醚,胺,或者羟基化的或可水解的聚有机硅氧烷。

[0120] 可以在合适的混合器中,使用本领域技术人员公知的两个连续制备阶段来制备根据本发明的轮胎胎面的橡胶组合物:在高温(高达在110°C和190°C之间,优选在130°C和180°C之间的最大温度)下的热机械加工或捏合的第一阶段(被称作“非制备”阶段),接着是在通常小于110°C,例如在40°C和100°C之间的较低温度下的机械加工的第二阶段(被称作“制备”阶段),在该完成阶段的过程中引入交联或硫化体系。

[0121] 可用于制备这样的组合物的方法包括例如优选的以下步骤:

[0122] -在混合机中将增强填料、增塑剂引入弹性体基质(例如二烯弹性体)中,在第一阶段(“非制备”阶段)的过程中热机械捏合(例如在一个或多个步骤中)所有物质直至达到在110°C和190°C之间的最大温度;

[0123] -将组合的混合物冷却至小于100°C的温度;

[0124] -随后在第二阶段(被称为“制备”阶段)的过程中引入交联体系;

[0125] -捏合所有物质直至小于110°C的最大温度;

[0126] -以特别是轮胎胎面的形式挤出或压延由此获得的橡胶组合物。

[0127] 举例而言,第一(非制备)阶段在单个热机械步骤中进行,在此过程中,将所有必需的组分引入适当的混合器(如标准密闭式混合器)中,接着在第二步中,例如在捏合1至2分钟之后,引入除了交联体系之外的其它添加剂、任选的附加填料-覆盖剂或加工助剂。在该非制备阶段中的总捏合时间优选在1和15分钟之间。

[0128] 在冷却由此获得的混合物之后,然后在低温(例如在40°C和100°C之间)下将交联体系通常引入开放式混合器(例如开炼机)中;然后混合组合的混合物(第二(制备)阶段)数分钟,例如在2和15分钟之间。

[0129] 交联体系优选基于硫和主硫化促进剂,特别是基于次磺酰胺型促进剂。加入该硫化体系的是各种已知的次促进剂或硫化活化剂,例如氧化锌、硬脂酸、胍衍生物(特别是二苯胍)等,其在第一非制备阶段过程中和/或在制备阶段过程中引入。硫的含量优选在0.5和10.0phr之间,更优选在0.5和3.0phr之间,主促进剂的含量优选在0.5和5.0phr之间。

[0130] 作为(主或次)促进剂,可以使用在硫的存在下能够充当弹性体基质(例如二烯弹性体)的硫化促进剂的任何化合物,特别是噻唑型促进剂和它们的衍生物、秋兰姆型促进剂或二硫代氨基甲酸锌。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(“DCBS”)、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(“TBBS”)、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰亚胺(“TBSI”)、二苄基二硫代氨基甲酸锌(“ZBEC”)、四苄基秋兰姆化二硫化物(“TBZTD”)以及它们的混合物。

[0131] 随后将由由此获得的最终组合物压延为例如片材或板材的形式以特别用于实验室表征,或者将由由此获得的最终组合物挤出为可直接用作雪地轮胎胎面或冬季轮胎胎面的橡

胶成型件的形式。

[0132] 硫化(或固化)以已知的方式在通常110°C和190°C之间的温度下进行足够的时间,所述时间可例如在5和90分钟之间变化,这特别地取决于固化温度、采用的硫化体系和所考虑的组合物硫化动力学。

[0133] 在由数种具有不同配方的橡胶组合物形成的复合型胎面的情况中,根据本发明的轮胎胎面的橡胶组合物可以构成根据本发明的胎面的全部或仅一部分。

[0134] 本发明涉及处于未处理状态(即在固化之前)和固化状态(即在交联或硫化之后)的上述橡胶组合物和胎面。

[0135] 本发明还适用于上述橡胶组合物仅形成复合或混合型胎面的一部分的情况,特别是由具有不同配方的两个沿径向重叠的层构成的那些(被称为“盖-基”构造),其被花纹化且旨在在轮胎的使用寿命期间当轮胎滚动时与路面接触。上述配方的基部然后可以构成从新轮胎开始滚动的时刻起旨在与地面接触的胎面的径向外层,或者另一方面构成旨在在随后阶段与地面接触的径向内层。

[0136] 本发明的第二十方面为根据第一至第十九方面中任一方面的轮胎,其中轮胎为雪地轮胎。

[0137] 通过以下非限制性实施例进一步说明本发明。

[0138] 实施例

[0139] 在测试中,比较三种橡胶组合物(标识为C-1(参考),C-2(比较例),以及C-3(根据本发明的实施例))。它们基于由二氧化硅(作为增强无机填料)和炭黑的共混物增强的二烯弹性体(带有SiOR官能团的SBR)、以及包含40phr的液体聚丁二烯(作为液体二烯聚合物)或油酸葵花油(作为另一种液体增塑剂代替液体二烯聚合物)的增塑剂。表1给出了三种橡胶组合物的配方,其中各种产品的含量以phr表示。

[0140] -C-1:基于带有SiOR官能团(其位于弹性体链端处)的SBR,以及不同于液体二烯聚合物的液体增塑剂(参考);

[0141] -C-2:基于带有SiOR官能团(其位于弹性体链端处)的SBR,以及液体二烯聚合物(比较例);

[0142] -C-3:基于带有SiOR官能团(其未位于弹性体链端处)的SBR,以及液体二烯聚合物(根据本发明的实施例)。

[0143] 将除了硫化体系之外的增强填料及其相关的偶联剂、增塑剂、弹性体基质和各种其它成分连续引入初始容器温度为约60°C的密闭式混合器中;该混合器因此约70%(体积%)充满。然后在一个步骤中进行热机械加工(非制备阶段),其持续总共约3至4分钟,直至达到165°C的最大“滴落”温度。回收并冷却由此获得的混合物,然后将硫和次磺酰胺型促进剂引入在20至30°C下的开放式混合器(均精整机)中,将所有物质混合(制备阶段)适当的时间(例如在5和12分钟之间)。

[0144] 随后将由由此获得的橡胶组合物压延成橡胶的片材(厚度为2至3mm)或薄片材形式,以测量它们的物理或机械性能,或者压延成在切割和/或组装成所需的尺寸后,可直接用作例如轮胎半成品(特别是用作轮胎胎面)的成型件形式。

[0145] 在表2中给出了橡胶组合物C-1至C-3的性能,这些性能通过在任意适当的条件(雪地、法向应力、滑动速度和温度)下进行摩擦系数测量而获得,比参考组合物C-1的值(任意

设定为100) 大的值表示改进的结果,即更短制动距离的能力。

[0146] 在模制成块的形式之后且在摩擦系数测量之前,将每种橡胶组合物置入具有经加热的压板的压机中,在一定温度(通常为160°C)下并在压力(通常为16巴)下持续使这些橡胶组合物交联所需的时间(通常为数十分钟)。

[0147] 摩擦系数测量是基于以下方式进行的:橡胶组合物的块在给定条件(位移:0至0.03m,速度:0至0.5m/s,以及加速度:5m/s<sup>2</sup>)下在硬包雪道上滑动,所述硬包雪道设定为约-10°C并且根据标准ASTM F1805在施加的负荷(200至300kPa)下具有约90的CTI针穿硬度计读数。测量在块的行进方向上(F<sub>x</sub>)以及垂直于行进的另一方向上(F<sub>z</sub>)所产生的力。F<sub>x</sub>/F<sub>z</sub>比值确定了试样在雪地上的摩擦系数。该测试(本领域技术人员公知其原理(参见例如由Sam Ella,Pierre-Yves Formagne、Vasileios Koutsos和Jane R.Blackford写作的题为“Investigation of rubber friction on snow for tires”(38th LEEDS-Lyons Symposium on tribology,Lyons,6-9Sep.2011)的文章)能够在代表性条件下评估在雪地上的抓地力,所述在雪地上的抓地力可在对装备有胎面由相同橡胶组合物组成的轮胎的车辆进行行驶测试之后获得。

[0148] 表2的结果表明,根据本发明的橡胶组合物C-3具有的在雪上的抓地力性能的值毫无疑问地高于橡胶组合物C-1(参考)和C-2(比较例)的值。

[0149] 总而言之,根据本发明的轮胎胎面的橡胶组合物能够改进轮胎在雪地上的抓地力。

[0150] [表1]

[0151]

	C-1	C-2	C-3
SBR1 (1)	100	100	
SBR2 (2)			100
炭黑 (3)	5	5	5
二氧化硅 (4)	80	80	80
偶联剂 (5)	6.4	6.4	6.4
液体增塑剂 (6)	25		
液体二烯聚合物 (7)		25	25
ZnO	1.3	1.3	1.3
硬脂酸	1	1	1
抗臭氧蜡	1.5	1.5	1.5
抗氧化剂 (8)	2.0	2.0	2.0
DPG (9)	1.9	1.9	1.9
硫	2.0	2.0	2.0
促进剂 (10)	1.7	1.7	1.7

[0152] (1) SBR1:SBR(T<sub>gDSC</sub>=-65°C)溶液,所述SBR具有16%的苯乙烯单元和24%的在丁二烯部分的1,2单元,并且带有SiOR官能团,R为氢原子,SiOR为在弹性体链末端处的二甲基

硅烷醇官能团,SBR根据在专利EP 0 778 311 B1中描述的方法制得;

[0153] (2) SBR2:SBR ( $T_{gDSC} = -65^{\circ}C$ ) 溶液,所述SBR具有16%的苯乙烯单元和24%的在丁二烯部分的1,2单元,并且带有SiOR官能团,R为甲基基团,SiOR官能团未位于弹性体链末端处;其中SiOR官能团的硅原子插入弹性体链的碳-碳键之间;SBR还带有由经两个甲基基团取代的胺制成的叔胺官能团;其中胺官能团的氮原子未插入弹性体链的碳-碳之间,而SiOR官能团带有胺官能团;SBR根据在专利EP 2 285 852 B1中描述的方法制得;

[0154] (3) 炭黑:炭黑(来自Cabot的ASTM级N234);

[0155] (4) 二氧化硅:二氧化硅(来自Rhodia的“Zeosil1165MP”(CTAB,BET:约 $160m^2/g$ ));

[0156] (5) 偶联剂TESPT(来自Evonik的“Si69”);

[0157] (6) 油酸葵花油(来自Cargill的“Agripure80”,油酸重量百分比:100%);

[0158] (7) 液体二烯聚合物:液体聚丁二烯(来自Kraray的“LBR-307”,数均摩尔质量( $M_n$ ): $8000g/mol$ , $T_{gDSC} = -95^{\circ}C$ );

[0159] (8) N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-对-苯二胺(来自Flexsys的“Santoflex 6-PPD”);

[0160] (9) 二苯胍(来自Flexsys的“Perkacit DPG”);

[0161] (10) N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(来自Flexsys的“Santocure CBS”)。

[0162] [表2]

[0163]

	C-1	C-2	C-3
雪地 $\mu$ 实验室	100	100	105