

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B60C 1/00 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510106320.6

[43] 公开日 2006 年 3 月 29 日

[11] 公开号 CN 1751900A

[22] 申请日 2005.9.23

[21] 申请号 200510106320.6

[30] 优先权

[32] 2004.9.23 [33] US [31] 60/612541

[71] 申请人 固特异轮胎和橡胶公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 D·J·赞兹 J·L·里巴

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 邹雪梅

权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 1 页

[54] 发明名称

有耐刺穿侧壁的轮胎

[57] 摘要

本发明涉及一种有耐刺穿橡胶侧壁的充气橡胶轮胎。所述轮胎侧壁包含一个外部、可见环状构型侧壁橡胶层和一个内部(不可见)环状构型侧壁橡胶层,后者在所述外部侧壁橡胶层下面并与其成为一个整体,其中,所述内部侧壁橡胶层含有一种短纤维分散体,其中所述短纤维实质上是以彼此平行关系排列且实质上平行于所述内部侧壁橡胶层的所述环状构型的。在本发明的一个进一步方面,所述轮胎包含一个胎体,该胎体含有一个橡胶胎体帘布层,后者包含多股帘线的包胶帘线增强,其中所述帘线是以子午线排布间隔开的彼此平行关系放置的,其中所述橡胶胎体帘布层是在所述内部橡胶侧壁层下面并与其成为一体的,且其中所述内部橡胶侧壁层的所述短纤维是实质上在垂直于所述下面胎体帘布层的帘线的方向上排列的。

1. 一种充气橡胶轮胎, 其橡胶侧壁的特征在于包含:

(A) 一个外部、可见、环状构型的侧壁橡胶层, 包含至少一种共轭双烯系弹性体, 和

5 (B) 一个内部(不可见)环状构型的侧壁橡胶层, 此层在所述外部侧壁橡胶层下面并与其成为一体;

其中, 所述内部侧壁橡胶层包含至少一种共轭双烯系弹性体并含有一种短纤维分散体, 其中所述短纤维实质上是以彼此平行的关系排列的, 且实质上平行于所述内部侧壁橡胶层的所述环状构型。

10 2. 权利要求1的充气轮胎, 其橡胶侧壁的特征在于, 以每100重量份橡胶的重量份额(phr)为基准, 包含

(A) 一个外部可见环状构型侧壁橡胶层, 以每100重量份橡胶的重量份额(phr)为基准, 包含

(1) 共轭双烯系弹性体, 包含

15 (a) 40~80 phr 顺-1,4-聚异戊二烯橡胶,

(b) 20~60 phr 顺-1,4-聚丁二烯橡胶,

(c) 0~30 phr 苯乙烯/丁二烯共聚物橡胶;

(2) 55~80 phr 增强填料, 如

20 (a) 5~40 phr 橡胶增强性炭黑, 其碘值在30~90 g/kg 范围内, 且其邻苯二甲酸二丁酯(DBP)值在70~130 cc/100g 范围内, 和

(b) 10~70 phr 合成无定形沉淀二氧化硅, 和

25 (3) 所述沉淀二氧化硅的偶合剂, 其一个片断能与所述沉淀二氧化硅上所含的羟基反应, 且其另一个片断能所述共轭双烯系弹性体相互作用;

(B) 一个在所述外部侧壁层下面并与其成为一体的内部(不可见)环状构型侧壁橡胶层, 以每100重量份橡胶的重量份额(phr)为基准, 包含

(1) 共轭双烯系弹性体, 包含

30 (a) 40~80 phr 顺-1,4-聚异戊二烯橡胶,

(b) 20~60 phr 顺-1,4-聚丁二烯橡胶,

(c) 0~30 phr 苯乙烯/丁二烯共聚物橡胶;

(2) 55~80 phr 增强性填料, 如

(a) 5~40 phr 橡胶增强性炭黑, 其碘值在 30~90 g/kg 范围内, 且其邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 值在 70~130 cc/100 g 范围内, 和

5 (b) 10~70 phr 合成无定形沉淀二氧化硅,

(3) 所述沉淀二氧化硅的偶合剂, 其一个片断能与所述沉淀二氧化硅上所含的羟基反应, 且其另一个片断能与所述共轭双烯系弹性体相互作用, 和

10 (4) 一种其中有在其 1~12 phr 范围内的短纤维的分散体, 其中, 所述短纤维包含芳香族聚酰胺和尼龙长丝中至少一种;

其中, 所述短纤维实质上是以一种彼此平行的关系排列的, 且实质上平行于所述内部侧壁橡胶层的所述环状构型的。

3. 权利要求 2 的充气轮胎, 其特征在于所述短纤维的平均长度小于 0.5 毫米 (mm)。

15 4. 权利要求 2 的充气轮胎, 其特征在于含有所述短纤维的所述分散体、在所述外部可见橡胶侧壁层下面并与其成为一体的所述内部橡胶层提高了轮胎侧壁的耐穿透性能。

5. 权利要求 2 的充气轮胎, 其特征在于所述轮胎包含一个胎体, 该胎体含有一种包含多股帘线的包胶帘线增强的橡胶胎体帘布层, 其中所述帘线在子午线方向上从该轮胎的胎圈部分向外延伸到其周向胎面, 其中所述帘线以一种实质上彼此平行的关系分隔开, 其中所述橡胶胎体帘布层在所述内部橡胶侧壁层下面并与其成为一体, 且其中所述内部橡胶侧壁层的所述短纤维是实质上在一个垂直于所述下面胎体帘布层的所述帘线的方向上排列的。

25 6. 权利要求 5 的充气轮胎, 其特征在于, 所述胎体帘布层橡胶组合物以每 100 重量份橡胶的重量份额 (phr) 为基准包含

(A) 至少一种共轭双烯系弹性体, 包含 60~80 phr 顺-1,4-聚异戊二烯橡胶和 20~40 phr 苯乙烯/丁二烯共聚物橡胶, 和

30 (B) 颗粒状填料增强剂, 包含 45~65 phr 橡胶增强性炭黑和 0~15 phr 沉淀二氧化硅;

其中, 所述帘线增强包含至少一种包含芳香族聚酰胺、尼龙和聚酰胺长丝中至少一种的长丝。

7. 以上任何一项权利要求的充气轮胎, 其特征在于所述炭黑的 ASTM 名称为 N326、N330、N351、N650 和 N660 中至少一种。

8. 上述权利要求 2~5 中任何一项的充气轮胎, 其特征在于所述侧壁内衬层含有 2~15 phr 苯乙烯/丁二烯共聚物橡胶。

- 5 9. 上述权利要求 2~5 中任何一项的充气轮胎, 其特征在于所述外部侧壁橡胶层和所述侧壁内衬层都含有沉淀二氧化硅和橡胶增强性炭黑, 其中所述沉淀二氧化硅与所述橡胶增强性炭黑的重量比在 0.8/1~1.5/1 范围内。

有耐刺穿侧壁的轮胎

技术领域

- 5 本发明涉及一种有耐刺穿橡胶侧壁的充气橡胶轮胎。所述轮胎侧壁包含一个外部、可见环状构型侧壁橡胶层和一个内部（不可见）环状构型侧壁橡胶层，后者在所述外部侧壁橡胶层下面并与其成为一个整体，其中，所述内部侧壁橡胶层含有一种短纤维分散体，其中所述短纤维实质上是以彼此平行关系排列且实质上平行于所述内部侧壁橡胶层的所述环状构型的。在本发明的一个进一步方面，所述轮胎包含
- 10 一个胎体，该胎体含有一个橡胶胎体帘布层，后者包含多股帘线的包胶帘线增强，其中所述帘线是以子午线排布间隔开的彼此平行关系放置的，其中所述橡胶胎体帘布层是在所述内部橡胶侧壁层下面并与其成为一体的，且其中所述内部橡胶侧壁层的所述短纤维是实质上在垂直于所述下面胎体帘布层的帘线的方向上排列的。
- 15

背景技术

- 充气橡胶轮胎的侧壁的一个显著典型缺点是相对缺乏对各种穿刺物体的抗性。这样的轮胎侧壁，尤其对于客车轮胎来说，是由该轮胎胎体本身的帘线增强橡胶层与相对薄的可见外部橡胶层组成的。这样的侧壁与轮胎胎面相比是特别薄的，以期促进其必要的相对可挠曲性和减少该轮胎行驶及其侧壁发生可观动态挠曲时内部产生的生热。
- 20

因此，希望提供一种有一个对用各种外部物体穿刺有某种耐受程度的侧壁的充气橡胶轮胎。

- 25 在本发明的描述中，“phr”这一术语系指相对于每100重量份橡胶而言某一组分的重量份额，除非另有指出。

“橡胶”和“弹性体”这些术语是互换使用的，除非另有指出。

- “硫化”和“固化”这些术语是互换使用的，除非另有指出。“胶料”和“橡胶组合物”这些术语可以互换使用，除非另有指出。“炭黑”这一术语用来指橡胶增强性炭黑，除非另有指出。实例性橡胶增强性炭黑可以参照诸如 The Vanderbilt Rubber Handbook (1987)，
- 30 pp. 414 ~ 417.

发明内容

按照本发明，提供一种充气橡胶轮胎，其橡胶侧壁包含：

(A) 一个外部、可见、环状构型的侧壁橡胶层，包含至少一种共
5 轭双烯系弹性体，和

(B) 一个内部（不可见）环状构型的侧壁橡胶层，此层在所述外部侧壁橡胶层下面并与其成为一体；

其中，所述内部侧壁橡胶层包含至少一种共轭双烯系弹性体并含有一种短纤维分散体，其中所述短纤维实质上是以彼此平行的关系排
10 列的，且实质上平行于所述内部侧壁橡胶层的所述环状构型。

进一步按照本发明，提供一种充气轮胎，其橡胶侧壁以每 100 重量份橡胶的重量份额（phr）为基准包含

(A) 一个外部可见环状构型侧壁橡胶层，该层以每 100 重量份橡胶的重量份额（phr）为基准包含

15 (1) 共轭双烯系弹性体，包含

(a) 约 40～约 80、较好约 45～约 70 phr 顺-1,4-聚异戊二烯橡胶、较好天然橡胶，

(b) 约 20～约 60、较好约 30～约 55 phr 顺-1,4-聚丁二烯橡胶，

20 (c) 任选地 0～约 30、较好约 5～约 20 phr 苯乙烯/丁二烯共聚物橡胶；

(2) 约 55～约 80 phr 增强填料，如

(a) 约 5～约 40 phr 橡胶增强性炭黑，其碘值（ASTM D1510）在约 30～约 90 g/kg 的范围内且其邻苯二甲酸二丁
25 酯（DBP）值（ASTM D2414）在约 70～约 130 cc/100g 的范围内，和

(b) 约 10～约 70 phr 合成无定形沉淀二氧化硅（其中，所述沉淀二氧化硅与所述橡胶增强性炭黑的重量比较好在约 0.8/1～约 1.5/1 的范围内），和

30 (3) 所述沉淀二氧化硅的偶合剂，其一个片断能与所述沉淀二氧化硅中所含的羟基（例如甲硅羟基）反应，另一个片断能与所述共轭双烯系弹性体相互作用；

(B) 一个在所述外部侧壁层下面并与其成为一体的内部 (不可见) 环状构型侧壁橡胶层, 以每 100 重量份橡胶的重量份额 (phr) 为基准, 包含

(1) 共轭双烯系弹性体, 包含

5 (a) 约 40 ~ 约 80、较好约 45 ~ 约 70 phr 顺-1, 4-聚异戊二烯橡胶、较好天然橡胶,

 (b) 约 20 ~ 约 60、较好约 30 ~ 约 55 phr 顺-1, 4-聚丁二烯橡胶,

10 (c) 任选地 0 ~ 约 30、较好约 5 ~ 约 20 phr 苯乙烯/丁二烯共聚物橡胶;

(2) 约 55 ~ 约 80 phr 增强填料, 如

 (a) 约 5 ~ 约 40 phr 橡胶增强性炭黑, 其碘值 (ASTM D1510) 在约 30 ~ 约 90 g/kg 的范围内且其邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 值 (ASTM D2414) 在约 70 ~ 约 130 cc/100 g 的范围内, 和

 (b) 约 10 ~ 约 70 phr 合成无定形沉淀二氧化硅 (其中, 所述沉淀二氧化硅与所述橡胶增强性炭黑的重量比较好在约 0.8/1 ~ 约 1.5/1 的范围内);

20 (3) 所述沉淀二氧化硅的偶合剂, 其一个片断能与所述沉淀二氧化硅上所含的羟基 (例如甲硅醇基) 反应, 另一个片断能与所述共轭双烯系弹性体相互作用, 和

 (4) 其中有在其约 1 ~ 约 12 phr 的范围内的短纤维的分散体, 其中所述短纤维较好包含芳香族聚酰胺长丝和尼龙长丝中至少一种、较好至少一种芳香族聚酰胺长丝,

25 其中, 所述短纤维实质是以彼此平行关系排列的, 而且实质上平行于所述内部侧壁橡胶层的所述环状构型。

所述短纤维可以有例如小于 0.5 mm 的平均长度。

本发明的一个重要方面是提供一个在外部可见橡胶侧壁层下面并与其成为一体 (在一个适用轮胎模型中与其共硫化的意义上) 的内部取向纤维增强橡胶层, 以提高轮胎侧壁的耐穿透性 (例如, 对冲击性外部物体的耐刺穿性)。

在本发明的一个进一步方面, 所述轮胎包含一个胎体, 该胎体含

有一个有多股帘线的包胶帘线增强的橡胶胎体帘布层，其中所述帘线以种子午线配置（该帘线在子午线方向上从该轮胎的胎圈部分向外延伸到其周围胎面）、间隔开、实质上相互平行的关系定位，其中所述橡胶胎体帘布层在所述内部橡胶侧壁层下面并与其成为一体，且其中所述内部橡胶侧壁层的所述短纤维是实质上在一个垂直于所述下面胎体帘布层的所述帘线的方向上排列的。

因此，本发明的一个进一步显著方面是位于该轮胎壁内的所述橡胶层中所述短纤维包体的取向，该橡胶层以一种能使取向短纤维与该胎体帘布层的方向成直角（90度角）的方式叠在轮胎胎体帘布层上，从而进一步提高该轮胎侧壁的耐穿透性（例如对冲击性外部物体的耐刺穿性）。

实际上，所述胎体帘布层橡胶组合物可以，例如，以每 100 重量份橡胶的重量份额（phr）为基准，包含：

（A）至少一种共轭双烯系弹性体，包含例如约 60～约 80 phr 顺-1,4-聚异戊二烯橡胶和约 20～约 40 phr 苯乙烯/丁二烯共聚物橡胶，和

（B）颗粒状填料增强层，包含约 45～约 65 phr 橡胶增强性炭黑和任选地约 2～约 15 phr 沉淀二氧化硅；

其中，所述帘布增强层包含至少一种长丝，后者包含芳香族聚酰胺、尼龙和聚酯长丝中至少一种。

代表性惯常橡胶增强用炭黑是各种橡胶增强用炭黑，按照其 ASTM 指定的“N”号以及相关的碘值和 DBP 值，参照诸如 The Vanderbilt Rubber Handbook (1978)，p. 417。

其碘值在约 30～约 90 g/kg 范围内且 DBP 值在约 70～约 130 cc/100 g 范围内的代表性橡胶增强用炭黑，例如且按照其 ASTM 名称，是 N326、N330、N351、N650 和 N660。

该沉淀二氧化硅呈其聚集体形式，该聚集体可以诸如通过可溶性硅酸盐例如硅酸钠的酸化或硅酸盐和铝酸盐的共沉淀来得到，并包括适当电解质以促进二氧化硅聚集体的形成。

该二氧化硅用氮气测定的 BET 表面积可以是，例如，在约 50～约 300、较好约 120～约 200 m²/g 范围内。

沉淀二氧化硅的 BET（氮气）表面积测定方法是 ASTM D-1993-91，

Standard Test Method for Precipitated Silica-Surface Area by Multipoint BET Nitrogen Adsorption, 该方法涉及 Brunauer, Emmett and Teller 在 Journal of the American Chemical Society, Vol. 60, (1938), p. 309 中所述的惯常理论。

- 5 该二氧化硅也可以有诸如在约 100 - 约 400 且对于本发明来说通常约 125 - 约 200 cm³/100 g 范围内的邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 吸收值。

可以考虑将各种商业上可得的二氧化硅用于本发明, 例如仅作为实例且无限定地是, 可在 Hi-Sil 商标下以 210、243 等名称购自 PPG
10 Industries 公司的二氧化硅; 可以诸如 Zeosil 1165MPTM 和 Zeosil 165GRTM 等名称购自 Rhodia 公司的二氧化硅; 可以 VN2TM、VN3TM 和 3370GRTM 等名称购自 Degussa AG 公司的二氧化硅; 和可以 Zeopol 8745TM 等名称购自 Huber 公司。

15 该二氧化硅增强惯常地与一种偶合剂一起使用, 该偶合剂也有助于通过例如该偶合剂中所含的烷氧基甲硅烷片断与该二氧化硅表面上所含的羟基 (例如甲硅醇基) 的反应和通过该偶合剂的另一个片断与该双烯系弹性体的相互作用而使该二氧化硅偶合到该双烯系弹性体上。

能以一种使该二氧化硅对该橡胶产生增强效果的方式与该二氧化
20 硅和该橡胶弹性体分子反应的化合物或材料, 通常是本行业内技术人员作为偶合剂普遍知道的。这样的偶合剂, 例如, 可以与该二氧化硅微粒预混或预反应, 或在橡胶/二氧化硅加工或混合阶段期间添加到橡胶混合物中。如果该偶合剂是在橡胶混合阶段期间与该二氧化硅分开添加到橡胶混合物中的, 则认为该偶合剂随后在该橡胶主体内与该
25 二氧化硅化合。

具体地说, 如以上所讨论的, 这样的偶合剂可以诸如由一种甲硅烷组成, 该甲硅烷有一个能与该二氧化硅 (例如该二氧化硅表面上的羟基) 反应的构成成分或片断 (例如烷氧基甲硅烷部分), 也有一个能与该橡胶、具体地说一种含有碳-碳双键或不饱和的可硫磺硫化双烯
30 系橡胶相互作用的构成成分或片断。因而, 该偶合剂以这种方式充当该二氧化硅与该双烯系橡胶之间的连接桥, 从而提高该二氧化硅和剥落粘土片状物的橡胶增强形态。这样的相互作用是本行业内技术人员

众所周知的。

一方面，该偶合剂的甲硅烷、尤其烷氧基甲硅烷成分显然可能通过水解而与该二氧化硅表面形成一个键，而该偶合剂的橡胶相互作用成分（例如硫）与该橡胶本身化合。

- 5 可以使用许多偶合剂，通常包括为用于将二氧化硅和橡胶组合而公开的那些，例如含有多硫化物部分或结构的甲硅烷（如烷氧基甲硅烷）系偶合剂，如在其多硫桥中主要含有 2~6 个硫原子且在其多硫桥中有平均 2~4 个、替而代之平均 2~2.6 个、或平均 3.5~4 个、较好平均 2~2.6 个连接硫原子的多硫化二（3-烷氧基甲硅烷基烷基），例如多硫化二（3-三乙氧基甲硅烷基丙基）。

- 10 因此，期待的偶合剂是一种在多硫桥中有 2~6 个、且平均诸如 2~2.6 个连接硫原子的多硫化二（3-乙氧基甲硅烷基丙基）材料。与在其多硫桥中有 3~4 个连接硫原子的显著较高平均值这样一种偶合剂相比，这样的偶合剂往往是较好的，以期提供未硫化橡胶组合物的加工、
- 15 尤其混合的更大容易性。

然而，如同前面也讨论过的，可以使用一种含有当使用二氧化硅时能与二氧化硅上所含的羟基（如甲硅醇基）反应的烷氧基甲硅烷片断，和能与该双烯系弹性体相互作用的巯基官能度。

- 20 这样的偶合剂的代表是诸如一种甲硅烷氧基有机硫烷氧基甲硅烷，例如硫丙基三乙氧基甲硅烷。替而代之，可以使用有巯基官能度或片断的此类偶合剂，其中该巯基官能度或片断已经用一种本身不稳定的片断封闭，且其中所封闭的巯基官能度在高温橡胶硫化条件下可以解封闭而提供橡胶反应性巯基官能度。因此，可以使用一种其巯基用这样一种片断封闭的适当烷氧基有机硫甲硅烷例如硫丙基三乙氧基甲硅烷（有机硫三烷基甲硅烷，或其巯基片断用一种能在高温解封闭的片断封闭的硫丙基三乙氧基甲硅烷），然后，其巯基片断在高温例如约 140℃~约 160℃范围内的温度、在相关橡胶组合物的硫化期间解封闭。例如，见美国专利 Nos. 6,127,468、6,204,339、6,414,061、6,528,673、6,608,125，这些专利均以其全文列为本文参考文献。

- 25 此外，该偶合剂可以用来作为与含羟基填料即部分剥落的插层粘土微粒以及当使用时的无定形二氧化硅的原位反应添加剂，或者作为对这样的填料的预反应改性剂，而且可以包含与上述多硫化有机烷氧

基甲硅烷或有机硫烷氧基甲硅烷组合的烷氧基甲硅烷或卤烷基甲硅烷。这些烷氧基甲硅烷和卤烷基甲硅烷虽然本身不是偶合剂，但可以与该二氧化硅的羟基反应以补充该多硫化有机甲硅烷或有机硫甲硅烷的偶合性能。

- 5 替而代之，所述无定形二氧化硅可以在导入该弹性体中或与该弹性体混合之前作为在其表面上含有羟基的沉淀二氧化硅和作为共反应物的偶合剂的预生成反应产物提供。

以这样的方式和在一个方面，例如，该无定形二氧化硅可以作为沉淀二氧化硅和作为其多硫桥上有平均约 2~约 4 个连接硫原子的多
10 硫化有机甲硅烷例如多硫化二(3-烷氧基甲硅烷基烷基)、尤其多硫化二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)的共反应物的预生成反应产物提供。

在另一个方面，该无定形二氧化硅可以作为沉淀二氧化硅和共反应物例如有机硫烷氧基甲硅烷或其疏基官能度已经用一种能在相关橡胶组合物硫化期间的高温例如约 140℃~约 160℃范围内的温度解封闭的片断封闭的有机硫烷氧基甲硅烷的预生成反应产物提供。
15

在一个进一步方面，该无定形二氧化硅可以作为沉淀二氧化硅和共反应物例如所述多硫化二(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)或有机硫烷氧基甲硅烷与烷氧基甲硅烷或卤烷基甲硅烷的组合的预生成反应产物提供。

20 进而，该无定形二氧化硅还可以作为沉淀二氧化硅和一种共反应物的预生成反应产物提供，其中，该共反应物是烷氧基甲硅烷或卤烷基甲硅烷与一种其疏基官能度已经用一种能在相关橡胶组合物的硫化期间在高温例如约 140℃~约 160℃范围内的温度解封闭的片断封闭的有机硫烷氧基甲硅烷的组合。

25 实际上，所述烷氧基烷基甲硅烷可以诸如表示为通式(I)：



式中 R 选自甲基和乙基，R¹ 是一个含有 1~20 个碳原子的烷基，n 是 1~3 且包括 3 的值。

实际上，所述卤烷基甲硅烷可以诸如表示为通式(II)：



式中 X 是一种选自氯或溴的卤素，R¹ 是一种含有 1~20 个碳原子的烷基。

实际上,所述烷氧基有机硫甲硅烷可以诸如表示为通式(III):



式中R选自甲基和乙基,R²是一种含有1~6个、较好3个碳原子的亚烷基。

5

附图说明

这里提供图1和图1A等附图。图1描述一种开放腰鼓形充气轮胎的一部分的横截面,图1A描述图1中所指出部分的放大视图。

10 附图

参照图1和图1A,开放腰鼓形轮胎(1)的横截面表示为2个分隔开的胎圈成分(2),胎圈保护胶(3)一作为该轮胎的总胎圈部分的一部分并有一个为接触该轮胎要安装上去以形成轮胎/轮辋组件从而形成一个封闭含空气腔体的刚性金属轮辋(未显示)而设计的轮胎安装表面,有胎冠/胎面基构造的周向橡胶胎面(4),从所述胎圈(2)和胎圈保护胶(3)部分沿子午线向外延伸到轮胎(1)的胎面(4)的周边并与其连接的橡胶侧壁(5),连同在所述胎圈部分(2)与支撑侧壁(5)和最终支撑周向胎面(4)的部分之间延伸的一个或多个帘线增强橡胶帘布层(11)。

20 在附图中,轮胎侧壁(5)有一个外部可见橡胶层(6)和一个位于所述侧壁(5)内并从胎圈保护胶部分(3)延伸到并连接所述胎面(4)的胎面基部层(8)的下面胶条(7),且不包括与所述外部侧壁层(6)的至少一部分并列的外部侧壁层(6)的外裸露表面。

25 对于这些附图来说,外部侧壁层(6)有一种包含顺-1,4-聚丁二烯和顺-1,4-聚异戊二烯弹性体以及增强性填料例如橡胶增强性炭黑的橡胶组合物。

30 在所述外部侧壁层(6)下面的下面内部橡胶层(7)包含顺-1,4-聚丁二烯和顺-1,4-聚异戊二烯、增强填料例如橡胶增强性炭黑和其中有实质上以彼此平行的关系并在下面侧壁橡胶层(7)中的环形方向上排列的短芳香族聚酰胺纤维(12)的分散体。

因此,在此看到的是,所述内部的下面橡胶层(7)在轮胎侧壁内提供一种穿透屏障,以阻滞、延迟和/或防止外部穿刺物体对轮胎侧壁

的穿透，从而支持所述外部侧壁层（6），促进该侧壁本身对各种穿刺物体的抗性。

内部胶条（7）在物理上并没有延伸到可见轮胎侧壁外表面，因而不包括该外表面且不是其一部分。实际上，也较好的是，内部橡胶层

5 （7）在物理上并没有延伸到该轮胎本身的轮辋接受表面。

在图 1A 中，显示了轮胎（1）的剖视图，其中包括轮胎胎体帘布层（11）的一部分，其组成为多股帘线（13）的包胶帘线增强，其中所述帘线（13）以一种沿子午线配置、间隔开、实质上彼此平行的关系定位，其中所述橡胶胎体帘布层在所述内部橡胶侧壁层（6）下面并
10 与其成为一体，且其中所述内部橡胶侧壁层（6）的所述短纤维（12）实质上在垂直于所述下面胎体帘布层的所述帘线的方向上排列。

业内技术人员容易理解的是，该轮胎各成分（例如所述外部橡胶侧壁层、所述下面侧壁层以及轮胎胎体帘布层）的橡胶组合物会用橡胶配混业内普遍知道的方法例如将下列各成分混合来配混：各种可硫
15 磺硫化构成橡胶，各种常用添加剂材料，例如硫化助剂如硫磺、活化剂、阻滞剂和促进剂，加工添加剂，树脂包括增粘树脂、和增塑剂，填料、颜料、脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧化剂和抗臭氧氧化剂，和增强材料例如此前讨论的炭黑和二氧化硅。如同业内技术人员所知道的，因可硫磺硫化和硫磺硫化材料（橡胶）的意向用途而异，选择且通常
20 以惯常数量使用以上提到的添加剂。

增粘树脂当使用时的典型数量可以包含约 0.5 ~ 约 10 phr、通常约 1 ~ 约 5 phr。加工助剂的典型数量可以包含 1 ~ 20 phr。这样的加工助剂意在不包括、或至少实质上不包括芳香族、环烷烃、和/或链烷烃加工油。抗氧化剂的典型数量包含约 1 ~ 约 5 phr。代表性抗氧化剂
25 可以是诸如二苯基对苯二胺及其它，例如 The Vanderbilt Rubber Handbook (1978)，pp. 344 ~ 346 中公开的那些。抗臭氧氧化剂的典型数量包含约 1 ~ 约 5 phr。可以包括硬脂酸的脂肪酸当使用时的典型数量包含约 0.5 ~ 约 3 phr。氧化锌的典型数量包含约 2 ~ 约 6 phr。蜡的典型数量包含约 1 ~ 约 5 phr。通常使用微晶蜡。塑解剂的典型数量
30 包含约 0.1 ~ 约 1 phr。典型的塑解剂可以是诸如五氯苯硫酚和二苯甲酰胺基二硫化二苯基。上述添加剂的存在和相对量被视为并非本发明的一个方面，除非另有指出。

硫化是在硫磺硫化剂的存在下进行的。适用硫磺硫化剂的实例包括元素硫（游离硫）或给硫型硫化剂，例如二硫化胺、聚合多硫化物或硫磺烯烃加合物。较好，该硫磺硫化剂是元素硫。如业内技术人员所知道的，硫磺硫化剂是以约 0.5 ~ 约 4 phr 范围内的数量使用的，
5 较好的是约 0.5 ~ 约 2.25 phr 的范围。

促进剂是用来控制硫化所需要的时间和/或温度和改善该硫化橡胶的性能。在一种实施方案中，可以使用一种单一促进剂体系，即主促进剂。惯常地，主促进剂是以约 0.5 ~ 约 2.0 phr 范围内的数量使用的。在另一种实施方案中，采用 2 种或更多种促进剂的组合，其中，
10 主促进剂一般以较大数量（0.5 ~ 2 phr）使用，且副促进剂一般以较小数量（0.05 ~ 0.50 phr）使用，以期活化和改善该硫化橡胶的性能。这些促进剂的组合已知能对最终性能产生协同效应，而且略优于其中任意一种促进剂单独使用所产生的性能。此外，还可以使用延迟作用促进剂，该促进剂不受正常加工温度影响，但能在通常硫化温度产生
15 令人满意的硫化。本发明中可以使用的促进剂的适用类型是胺类、二硫化物类、胍类、硫脲类、噻唑类、秋兰姆类、次磺酰胺类、二硫代氨基甲酸酯和磺原酸酯。较好，该主促进剂是次磺酰胺。如果使用副促进剂，则副促进剂较好是一种胍、二硫代氨基甲酸酯或秋兰姆化合物。硫磺硫化剂和促进剂的存在和相对量不认为是本发明的一个方面，除非另有指出。
20

有时，抗氧化剂和抗臭氧剂中一种或多种可以更简单地称为抗降解剂。

该轮胎可以用本行业内技术人员容易得到的各种方法建造、成形、模塑和硫化。

25 所制备的本发明轮胎惯常地是以本行业内技术人员已知的方法成形和硫化。

具体实施方式

提供以下实例，以进一步说明本发明的一部分。份额和百分率是以重量计的，除非另有指出。
30

实施例 I

本文中简称为对照样品 A 和样品 B 的橡胶样品是作为充气轮胎的外部可见侧壁层(样品 A)和含有短芳香族聚酰胺的下面内部侧壁层(在所述外部侧壁层下面) (样品 B) 的所提出组合物制备的。

5 样品 B 中的短芳香族聚酰胺纤维是作为依次用来形成样品 B 的预混胶得到的, 而且实质上是通过开炼机碾压进行“橡胶样品 B”样品的加工, 即本行业内技术人员众所周知的橡胶加工程序, 而以彼此平行的关系排列的。

样品 A 和样品 B 的组成列于以下表 1 中, 其份额和百分率以重量计, 除非另有指出。

10 将除硫磺和硫化促进剂外的各组分用作为第一非生产性混合步骤的橡胶密炼机混合到约 160℃ 的温度、从该密炼机中出料、用开炼机压片、并使之冷却到 40℃ 以下, 然后在生产性混合步骤中混合, 其中添加硫磺和硫化促进剂, 达到约 110℃ 的温度。顺序非生产性和生产性混合步骤的使用是本行业内技术人员众所周知的。

15

表 1
对照

<u>第一非生产性混合步骤</u>	<u>样品 A</u>	<u>样品 B</u>
顺-1, 4-聚丁二烯橡胶 ¹	60	60
天然橡胶 ²	40	40
短纤维 ²	0	12
炭黑 (N550) ³	51	30
脂肪酸 ⁴	1	1.5
抗降解剂 ⁵	3	0
橡胶加工油 ⁶	13.6	6
蜡 ⁷	1	1.2
氧化锌	2	2.5
<u>生产性混合步骤</u>		
硫磺	1.5	1.5
促进剂 ⁸	0.8	1.5

¹作为 BUD1207™ 购自 The Goodyear Tire & Rubber Company.

²约 77 wt%天然顺-1,4-聚异戊二烯橡胶和约 23 wt% Kevlar™ 芳香族聚酰胺纤维的共混物,其中该芳香族聚酰胺纤维据了解有小于 0.5 mm 的平均长度,在表 1 中报告为 40 重量份天然橡胶和 12 重量份芳香族聚酰胺纤维,是作为 Merge IF722™ 购自 DuPont de Numours Co. 的。

³橡胶增强性炭黑, ASTM 名称为 N550.

⁴主要为硬脂酸.

⁵胺类型的.

10 ⁶环烷烃/链烷烃中等橡胶加工油.

⁷链烷烃蜡和微晶蜡.

⁸次磺酰胺和胍系硫磺硫化促进剂.

15 评估橡胶对照样品 A 和样品 B 的各种物理性能,并报告于以下表 2 和表 3 中.为了这些硫化性能,该样品在约 170℃ 的温度硫化约 6 分钟.

具体地说,评估未硫化样品各自在其(断裂时的)最大伸长率和(断裂时的)最大强度的意义上的生胶强度,各样品都有纵纹和横纹.样品的“纵纹”是容易看见的,而且不依赖于该短纤维的存在,这是由于业内技术人员会理解的样品的压延制备方法的缘故.然而,样品 B 20 中取向的短纤维主要是在样品纵纹方向上取向的.这些值报告于表 2 中.

也评估了硫化样品各自的贮能模量(G')及其损耗模量(G'')性能,而且也报告于表 2 中.

25 进一步评估了硫化样品各自的耐穿透性能,这些也报告于以下表 3 中.

表 2

<u>样品</u>	<u>对照</u>	
	<u>样品 A</u>	<u>样品 B</u>
短芳香族聚酰胺纤维含量	0	12
<u>性能</u>		
<u>未硫化样品的生胶强度</u>		
<u>最大伸长率 (应变) ¹</u>		
纵纹 (%)	1149	168
横纹 (%)	1598	450
纵纹/横纹之比	0.72/1	0.37/1
<u>最大强度 ¹</u>		
纵纹 (MPa)	0.166	3.147
横纹 (MPa)	0.095	0.788
纵纹/横纹之比	1.75/1	3.99/1
<u>硫化性能</u>		
<u>贮能模量 (G'), RSA, 25℃, 2%应变, 11 赫芝 ²</u>		
纵纹 (MPa)	3.36	13.3
横纹 (MPa)	2.38	5.11
纵纹/横纹之比	1.41/1	2.6/1
<u>损耗模量 (G''), RSA, 25℃, 2%应变, 11 赫芝 ²</u>		
纵纹 (MPa)	0.705	2.31
横纹 (MPa)	0.494	0.851
纵纹/横纹之比	1.43/1	2.73/1

¹ 用 Instron™ 拉伸试验仪以 508 mm/min 的速度和 25.4 mm 的初始
 5 夹具距离测定, 所得到的未硫化橡胶样品的扯断伸长率和扯断强度是
 分别以 % 和 MPa 报告的。ASTM D6746 程序可以在一般信息参考意义上
 评论。

²用流变测定法样品分析仪(III)(本文中简称为RSA分析仪器)测定。未硫化样品用11赫芝(Hz)的温度扫描测试,得到25℃时以MPa单位表示的动态损耗模量(G'')和动态储能模量(G')。ASTM D5992程序可以在一般信息参考意义上评论。

5

从表2可以看到,含有取向的芳香族聚酰胺纤维的分散体的样品B,当与对照样品A比较时,(直至样品断裂的)最大伸长率显著减少,即各样品的纵纹减少至少6/1的倍数,横纹减少至多4/1倍。

从表2也可能看到,含有取向的芳香族聚酰胺纤维的分散体的样品B,当与对照样品A比较时,(直至样品断裂的)最大强度显著增大,即各样品的纵纹增大至多19/1的倍数,横纹增大至多8/1的倍数。

本文中认为这是显著的,因为这些结果证实了为显著增强硫化橡胶样品而提供取向芳香族聚酰胺纤维的显著性。

从表2可以进一步看到,含有芳香族聚酰胺纤维的分散体的样品B,当与对照样品A比较时,动态储能模量(G')显著增大,即纵纹增大至多4/1的倍数,横纹增大至多2/1的倍数。

从表2还可以看到,含有芳香族聚酰胺纤维的分散体的样品B,当与对照样品A比较时,动态损耗模量(G'')显著增大,即纵纹增大至少3/1的倍数,横纹增大至多1.7/1的倍数。

本文中认为这是显著的,因为这些结果进一步证实了为显著增强该硫化橡胶样品而提供取向芳香族聚酰胺纤维的显著性。

因此,本文中认为,与一个橡胶样品B的一体化下面内部橡胶层组合的、作为橡胶样品A的一个外部可见层组成的侧壁层压体可以给一种充气轮胎侧壁提供显著增大的强度,无论是否在取向纤维的方向上,尽管在取向纤维的方向上尤其如此。

进一步评估了这些样品的橡胶样品穿透能量,该样品包含一种有上述样品A的橡胶组成的对照橡胶块W,和分别由3、6和12个含有橡胶样品B的取向短芳香族聚酰胺纤维、夹持于橡胶样品A的橡胶组合物层之间的薄层(这些薄层各有约0.5 mm的厚度)组成的橡胶块X、Y和Z。这些橡胶样品块的总尺寸为25 mm厚、25 mm宽和50 mm长。穿透能量试验的结果报告于以下表3中。

表 3
穿透能量

橡胶块 W**穿透能量，含有 0 个橡胶层****样品 B**

5 mm 穿透能量 (焦耳)	0.064
10 mm 穿透能量 (焦耳)	0.459
15 mm 穿透能量 (焦耳)	1.361
20 mm 穿透能量 (焦耳)	2.837

橡胶块 X**穿透能量，含有 3 个橡胶层**

5 mm 穿透能量 (焦耳)	0.115
10 mm 穿透能量 (焦耳)	0.849
15 mm 穿透能量 (焦耳)	2.164
20 mm 穿透能量 (焦耳)	3.456

橡胶块 Y**穿透能量，含有 6 个橡胶层**

5 mm 穿透能量 (焦耳)	0.1736
10 mm 穿透能量 (焦耳)	1.061
15 mm 穿透能量 (焦耳)	2.535
20 mm 穿透能量 (焦耳)	4.130

橡胶块 Z**穿透能量，含有 12 个橡胶层**

5 mm 穿透能量 (焦耳)	0.192
10 mm 穿透能量 (焦耳)	1.249
15 mm 穿透能量 (焦耳)	2.792
20 mm 穿透能量 (焦耳)	4.659

¹ 穿透试验由一台 Instron™ 试验仪器使用一根有一个用来使各样
品穿透到预定深度的尖端的 0.5 cm 直径圆柱状棒以 100 mm/min 的十

字头速度进行。

从表 3 可以看到，用来穿透含有含取向芳香族聚酰胺纤维的橡胶样品 B 的相关层的各样品橡胶块 X、Y 和 Z 的 5、10、15 和 20 mm 深度的能量显著增大，与不含有一层有所包括取向的芳香族聚酰胺纤维分散体的橡胶样品 B 的对照橡胶块 W 相比，分别增大约 80%、80%、60% 和 20%。

因此，本文中认为，含有一个含橡胶样品 B 的取向芳香族聚酰胺纤维内层且该内层在一个不含有取向芳香族聚酰胺纤维分散体的外部可见橡胶侧壁层下面并与其成为一体的轮胎橡胶侧壁，与一种不含有芳香族聚酰胺纤维分散体的类似橡胶侧壁层相比，有显著增大的耐穿透性能（耐经由该轮胎侧壁、尤其含有取向芳香族聚酰胺短纤维的分散体的上述内部橡胶层的穿透性能）。

从图 3 也可以看到，用来穿透含有 6 层含取向芳香族聚酰胺纤维的橡胶样品 B 的样品橡胶块 Y 以及含有 12 层橡胶样品 B 的样品橡胶块 Z 的 5、10、15 和 20 mm 深度的能量，与用来穿透含有 3 层橡胶样品 B 的样品橡胶块 X 的 5、10、15 和 20 mm 深度的能量相比，是分别显著增大的。

因此，本文中认为，含有橡胶样品 B 夹持层及其所包括的芳香族聚酰胺纤维分散体的橡胶块 X、Y 和 Z 的穿透能量，与橡胶样品 B 的层数显著地略微成比例增大，而且有多层橡胶样品 B 的轮胎侧壁会有显著进展性增大的耐穿透性能。

虽然为了说明本发明之目的已经显示了某些代表性实施方案和细节，但对于本行业内技术人员来说显而易见的是，不背离本发明的精神和范围，就可以对其做各种改变和修饰。

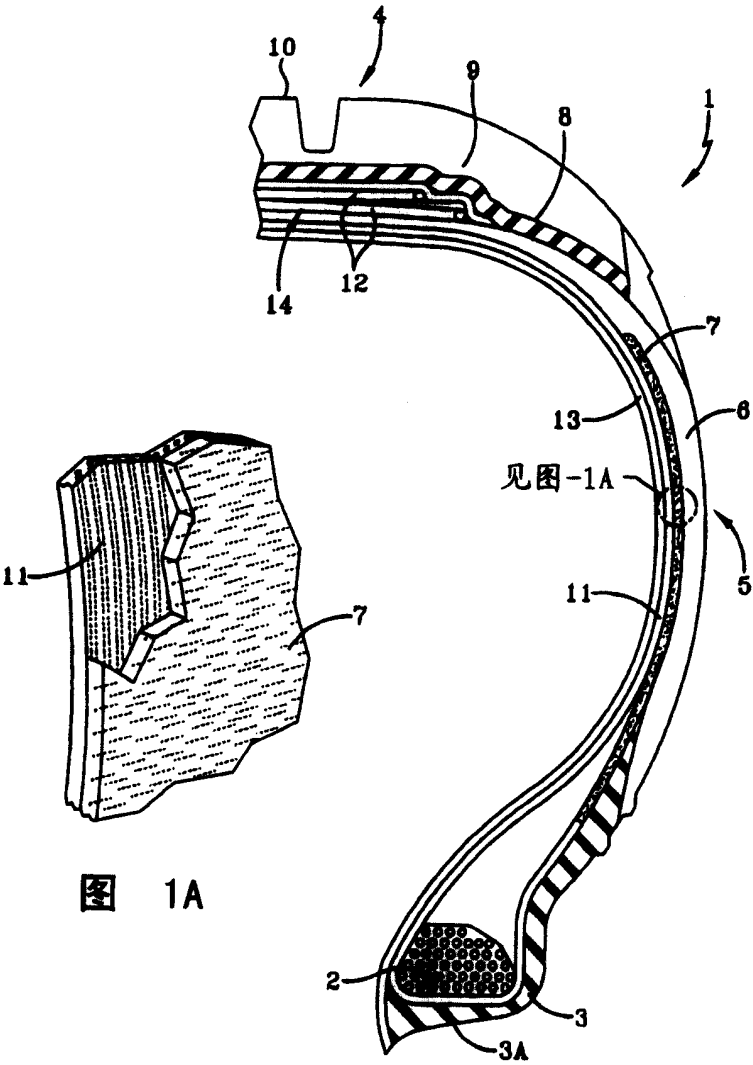


图 1A

图 1