



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103562292 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 05

(21) 申请号 201280026859. 9 代理人 程伟 唐瑞庭
(22) 申请日 2012. 05. 31 (51) Int. Cl.
(30) 优先权数据 C08K 5/21 (2006. 01)
1154800 2011. 06. 01 FR C08K 5/23 (2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 C08K 5/24 (2006. 01)
2013. 11. 29 C08K 5/28 (2006. 01)
(86) PCT国际申请的申请数据 C08L 9/06 (2006. 01)
PCT/EP2012/060219 2012. 05. 31 C08L 21/00 (2006. 01)
(87) PCT国际申请的公布数据 B60C 1/00 (2006. 01)
W02012/164002 FR 2012. 12. 06 C08J 9/10 (2006. 01)
(71) 申请人 米其林集团总公司
地址 法国克莱蒙 - 费朗
申请人 米其林研究和技术股份有限公司
(72) 发明人 嶋中七重 S · 帕加诺
(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

胎面包含可热膨胀的橡胶组合物的在行驶过程中减少噪声的轮胎

(57) 摘要

本发明涉及一种车辆轮胎,所述车辆轮胎的胎面在非硫化状态包含可热膨胀的橡胶组合物,所述橡胶组合物包含至少:50至100phr的苯乙烯和丁二烯的共聚物;任选0至50phr的其它二烯弹性体,例如聚丁二烯或天然橡胶;多于50phr的增强填料,例如二氧化硅和/或炭黑;在5和25phr之间的发泡剂,例如偶氮二甲酰胺化合物;以及在5和25phr之间的热熔体化合物,所述热熔体化合物的熔点为70℃至150℃,例如脲或热熔体脲衍生物;发泡剂和热熔体化合物的总含量大于15phr。这种化合物在硫化状态下的使用使得有可能显著减少在车辆行驶的过程中由轮胎发出的噪声。

1. 一种轮胎,所述轮胎的胎面在非硫化状态下包含可热膨胀的橡胶组合物,所述橡胶组合物包含至少:

- 50 至 100phr 的基于苯乙烯和丁二烯的共聚物;
- 任选 0 至 50phr 的其它二烯弹性体;
- 多于 50phr 的增强填料;
- 在 5 和 25phr 之间的发泡剂;
- 在 5 和 25phr 之间的热熔性化合物,所述热熔性化合物的熔点在 70℃和 150℃之间;
- 发泡剂和热熔性化合物的总含量大于 15phr。

2. 根据权利要求 1 所述的轮胎,其中基于苯乙烯和丁二烯的共聚物选自苯乙烯 / 丁二烯共聚物、苯乙烯 / 丁二烯 / 异戊二烯共聚物和这些共聚物的混合物。

3. 根据权利要求 2 所述的轮胎,其中基于苯乙烯和丁二烯的共聚物为苯乙烯 / 丁二烯共聚物。

4. 根据权利要求 1 至 3 任一项所述的轮胎,其中基于苯乙烯和丁二烯的共聚物显示出大于 -40℃,优选在 -30℃至 +30℃范围内的玻璃化转变温度。

5. 根据权利要求 1 至 4 任一项所述的轮胎,其中所述其它二烯弹性体选自天然橡胶、合成聚异戊二烯、聚丁二烯、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的共混物。

6. 根据权利要求 5 所述的轮胎,其中所述其它二烯弹性体为优选具有大于 90% 的顺式 -1,4- 键含量的聚丁二烯。

7. 根据权利要求 5 所述的轮胎,其中所述其它二烯弹性体为天然橡胶或合成聚异戊二烯。

8. 根据权利要求 5 所述的轮胎,其中所述其它二烯弹性体为与天然橡胶或合成聚异戊二烯共混使用的聚丁二烯。

9. 根据权利要求 1 至 8 任一项所述的轮胎,其中增强填料包括无机填料、炭黑、或无机填料和炭黑的混合物。

10. 根据权利要求 1 至 9 任一项所述的轮胎,其中增强填料的含量在 50 和 150phr 之间,优选在 70 至 120phr 的范围内。

11. 根据权利要求 1 至 10 任一项所述的轮胎,其中橡胶组合物额外包含在 20℃下为液体的增塑剂,所述增塑剂的含量使得增强填料与液体增塑剂的重量比大于 2.0,优选大于 2.5。

12. 根据权利要求 1 至 11 任一项所述的轮胎,其中发泡剂选自偶氮、亚硝基、肼、卡巴肼、氨基脲、四唑、碳酸盐和柠檬酸盐化合物以及这些化合物的混合物。

13. 根据权利要求 12 所述的轮胎,其中发泡剂选自重氮、二亚硝基、磺酰氨基脲和磺酰肼化合物以及这些化合物的混合物。

14. 根据权利要求 13 所述的轮胎,其中发泡剂为偶氮二甲酰胺化合物。

15. 根据权利要求 1 至 14 任一项所述的轮胎,其中发泡剂的含量在 8 和 20phr 之间。

16. 根据权利要求 1 至 15 任一项所述的轮胎,其中热熔性化合物的含量在 8 和 20phr 之间。

17. 根据权利要求 1 至 16 任一项所述的轮胎,其中发泡剂和热熔性化合物的总含量大于 20phr,优选在 20 和 40phr 之间。

18. 根据权利要求 1 至 17 任一项所述的轮胎,其中热熔性化合物的熔点在 100℃和 150℃之间,优选在 110℃和 140℃之间。

19. 根据权利要求 1 至 18 任一项所述的轮胎,其中热熔性化合物为脲或热熔性脲衍生物。

20. 根据权利要求 1 至 19 任一项所述的轮胎,其中可热膨胀的橡胶组合物的密度在 1.100 和 1.400g/cm³ 之间,优选在 1.150 至 1.350g/cm³ 的范围内。

21. 一种硫化状态下的轮胎,其在固化根据权利要求 1 至 20 任一项所述的轮胎之后获得。

22. 根据权利要求 21 所述的轮胎,其中橡胶组合物一旦膨胀之后的密度在 0.500 和 1.000g/cm³ 之间,优选在 0.600 至 0.850g/cm³ 的范围内。

23. 根据权利要求 21 或权利要求 22 所述的轮胎,其中橡胶组合物一旦膨胀之后的体积膨胀程度在 30% 和 150% 之间,优选在 50% 至 120% 的范围内。

胎面包含可热膨胀的橡胶组合物的在行驶过程中减少噪声的轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及用于机动车辆的轮胎并且涉及可以用于制造这种轮胎的橡胶组合物。

[0002] 本发明更具体地涉及轮胎,所述轮胎的胎面包含硫化状态下的泡沫橡胶组合物,旨在减少在车辆行驶的过程中由这些轮胎发出的噪声。

背景技术

[0003] 已知(参见例如专利申请 W02010/069510)当开始行驶时由轮胎发出的噪声特别源自由于轮胎与道路的不规则处接触而造成的轮胎结构的震动,这也造成各种声波的产生。一切最终均以噪声的形式在车辆的内部和外部表现。这些各种表现的振幅取决于轮胎特定的震动模式,并且也取决于车辆在其上移动的表面的性质。对应于由轮胎产生的噪声的频率范围通常约从 20 延伸至 4000Hz。

[0004] 关于车辆内部所注意到的噪声,两种声音蔓延方法共存:

[0005] - 震动经由轮心、悬置系统和变速器传递,从而最终在乘客舱中产生噪声;从而指的是“结构传声”,其通常对于低频率频谱(至多约 400Hz)占优势;

[0006] - 由轮胎发出的声波直接通过车辆内的空气路径蔓延,空气路径充当滤波器;从而指的是“空气传声”,其通常在高频率(约 600Hz 和 600Hz 以上)下占优势。

[0007] 相反,被称为“道路噪声”的噪声描述了在车辆中所注意到的并且在延伸直至 2000Hz 的频率范围内的噪声的总体水平。被称为“空腔噪声”的噪声描述了由于轮胎外胎的充气空腔的共振而造成的危害。

[0008] 关于在车辆外部发出的噪声,轮胎和道路表面之间以及轮胎和空气之间的各种相互作用是相关的,当轮胎在道路上滚动时,所述相互作用将危害车辆的乘客。在该情况下,区分多种噪声源,例如由于接触面积中的路面的粗糙补块的撞击而造成的被称为“压痕噪声”的噪声,基本上在离开接触面积时产生的被称为“摩擦噪声”的噪声,和由于花纹元件的排列和各个凹槽中的共振而造成的被称为“花纹噪声”的噪声。通常涉及的频率范围在此对应于约从 300 延伸至 3000Hz 的范围。

发明内容

[0009] 事实上,申请人公司在其研究工作的过程中已经发现一种特定的橡胶组合物,所述橡胶组合物在掺入轮胎的胎面时具有在 30 和 2000Hz 之间的频率范围内改进的声障性质,并且因此能够有助于减少在车辆的轮胎行驶的过程中在车辆的内部和外部发出的噪声。

[0010] 因此,本发明涉及一种轮胎,所述轮胎的胎面在非硫化状态下包含可热膨胀的橡胶组合物,所述橡胶组合物包含至少:

[0011] -50 至 100phr 的基于苯乙烯和丁二烯的共聚物;

[0012] - 任选 0 至 50phr 的其它二烯弹性体;

- [0013] - 多于 50phr 的增强填料；
- [0014] - 在 5 和 25phr 之间的发泡剂；
- [0015] - 在 5 和 25phr 之间的热熔性化合物，所述热熔性化合物的熔点在 70℃和 150℃之间；
- [0016] - 发泡剂和热熔性化合物的总含量大于 15phr。
- [0017] 本发明还涉及一种硫化状态下的轮胎，其在固化(硫化)如上所述的根据本发明的未处理轮胎之后获得。
- [0018] 本发明的轮胎特别旨在装配包括 4x4 (四轮驱动)车辆和 SUV (运动型多用途车辆)车辆、两轮车辆(特别是摩托车)的客运型机动车辆，以及特别选自厢式货车和重型车辆(例如地铁、公共汽车和重型道路运输车辆(如卡车或拖拉机))的工业车辆。
- [0019] 根据如下描述和实施例将易于理解本发明及其优点。

具体实施方式

- [0020] 在本说明书中，除非另外指明，示出的所有百分比(%)均为重量百分比。
- [0021] “二烯”弹性体(或无区别地橡胶)被理解为意指至少部分(亦即均聚物或共聚物)得自二烯单体(即带有两个共轭或非共轭碳-碳双键的单体)的弹性体。“异戊二烯弹性体”被理解为意指异戊二烯均聚物或共聚物，换言之，选自天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、各种异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物的二烯弹性体。
- [0022] 缩写“phr”(法文缩写为“pce”)意指重量份/百份弹性体(如果存在多种弹性体，则为弹性体的总和)。
- [0023] 此外，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(亦即不包括极限 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(亦即包括严格极限 a 和 b)。
- [0024] 本发明的轮胎因此具有的基本特征在于其最少一部分(径向最外部分)旨在与道路表面直接接触的胎面在非硫化状态下包含可热膨胀的橡胶组合物，所述橡胶组合物包含至少：
- [0025] -50 至 100phr 的(至少一种，亦即一种或多种)基于苯乙烯和丁二烯的共聚物；
- [0026] - 任选 0 至 50phr 的(至少一种，亦即一种或多种)其它二烯弹性体；
- [0027] - 多于 50phr 的(至少一种，亦即一种或多种)增强填料；
- [0028] - 在 5 和 25phr 之间的(至少一种，亦即一种或多种)发泡剂；
- [0029] - 在 5 和 25phr 之间的(至少一种，亦即一种或多种)热熔性化合物，所述热熔性化合物的熔点在 70℃和 150℃之间；
- [0030] - 发泡剂和热熔性化合物的总含量大于 15phr。
- [0031] 上述各种组分在下文中详细描述。
- [0032] 4.1. 基于苯乙烯和丁二烯的共聚物
- [0033] 可热膨胀的橡胶组合物的第一个基本特征为包含 50 至 100phr 的基于苯乙烯和丁二烯的共聚物，亦即至少一种苯乙烯单体和至少一种丁二烯单体的共聚物；换言之，所述基于苯乙烯和丁二烯的共聚物根据定义至少包含源自苯乙烯的单元和源自丁二烯的单元。
- [0034] 优选地，所述共聚物在可热膨胀的橡胶组合物中的含量在 50 至 90phr 的范围内，

更优选在 60 至 85phr 的范围内。

[0035] 如下特别适合作为丁二烯单体: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-丁二烯或2-甲基-3-异丙基-1,3-丁二烯或芳基-1,3-丁二烯。如下特别适合作为苯乙烯单体:苯乙烯、甲基苯乙烯、对(叔丁基)苯乙烯、甲氧基苯乙烯或氯苯乙烯。

[0036] 所述基于苯乙烯和丁二烯的共聚物可以具有取决于所用聚合条件,特别是取决于改性剂和/或无规化试剂的存在或不存在以及取决于所用改性剂和/或无规化试剂的量的任何微结构。所述基于苯乙烯和丁二烯的共聚物可以为,例如嵌段、无规、序列或微序列共聚物,并且可以在分散体中或在溶液中制得;它们可以为偶联的和/或星形支化的,或者可以用偶联剂和/或星形支化剂或官能化剂进行官能化。

[0037] 优选地,基于苯乙烯和丁二烯的共聚物选自苯乙烯/丁二烯共聚物(缩写为SBR)、苯乙烯/丁二烯/异戊二烯共聚物(缩写为SBIR)和这些共聚物的混合物。

[0038] 在SBIR共聚物中,特别可以提及具有的苯乙烯含量在5重量%和50重量%之间,更特别地在10重量%和40重量%之间,异戊二烯含量在15重量%和60重量%之间,更特别地在20重量%和50重量%之间,丁二烯含量在5重量%和50重量%之间,更特别地在20重量%和40重量%之间,丁二烯部分的1,2-单元的含量(摩尔%) 在4%和85%之间,丁二烯部分的反式-1,4-单元的含量(摩尔%) 在6%和80%之间,异戊二烯部分的1,2-加上3,4-单元的含量(摩尔%) 在5%和70%之间,异戊二烯部分的反式-1,4-单元的含量(摩尔%) 在10%和50%之间的那些。

[0039] 更优选使用SBR共聚物。在SBR共聚物中,可以特别提及具有的苯乙烯含量在5重量%和60重量%之间,更特别地在20重量%和50重量%之间,丁二烯部分的1,2-键的含量(摩尔%) 在4%和75%之间,反式-1,4-键的含量(摩尔%) 在10%和80%之间的那些。

[0040] 基于苯乙烯和丁二烯的共聚物的T_g优选大于-40℃,更优选大于-35℃且特别是在-30℃和+30℃之间(更特别地在-25℃至+25℃的范围内)。

[0041] 本文描述的弹性体的T_g以本领域技术人员公知的常规方法在干燥状态(即没有增量油)下的弹性体上通过DSC(例如根据ASTM D3418-1999)测量。

[0042] 本领域技术人员知晓如何改变基于苯乙烯和丁二烯的共聚物(特别是SBR)的微结构,特别是通过改变苯乙烯含量、丁二烯部分的1,2-键含量或反式-1,4-键含量,从而增加和调节其T_g。更优选使用具有的苯乙烯含量(摩尔%)大于35%,更优选在35%和60%之间,特别是在38%至50%的范围内的SBR(溶液或乳液)。具有高T_g的SBR是本领域技术人员公知的;它们基本上被用于轮胎胎面从而改进轮胎胎面的一些磨损性质。

[0043] 上述基于苯乙烯和丁二烯的共聚物可以与至少一种非所述共聚物(亦即不包含源自苯乙烯和丁二烯的单元)的其它(也被称为第二)二烯弹性体组合,所述第二二烯弹性体因此以至多等于50phr的重量含量存在。

[0044] 所述任选的第二二烯弹性体优选选自天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、聚丁二烯(BR)、异戊二烯共聚物和这些弹性体的共混物。所述共聚物更优选地选自异戊二烯/丁二烯共聚物(BIR)和异戊二烯/苯乙烯共聚物(SIR)。

[0045] 在后者中,特别合适的为聚丁二烯均聚物(BR),特别是具有的1,2-单元的含量

(摩尔 %) 在 4% 和 80% 之间的那些或者具有的顺式 -1, 4- 含量(摩尔 %) 大于 80% 的那些 ; 聚异戊二烯均聚物 (IR); 丁二烯 / 异戊二烯共聚物 (BIR), 特别是具有的异戊二烯含量在 5 重量 % 和 90 重量 % 之间并且 T_g 为 -40°C 至 -80°C 的那些 ; 异戊二烯 / 苯乙烯共聚物 (SIR), 特别是具有的苯乙烯含量在 5 重量 % 和 50 重量 % 之间并且 T_g 在 -25°C 和 -50°C 之间的那些。

[0046] 根据一个优选的实施方案, 第二二烯弹性体为异戊二烯弹性体, 更优选为天然橡胶或顺式 -1, 4- 类型的合成聚异戊二烯 ; 在这些合成聚异戊二烯中优选使用具有的顺式 -1, 4- 键的含量(摩尔 %) 大于 90%, 更优选大于 98% 的聚异戊二烯。

[0047] 根据另一个优选的实施方案, 第二二烯弹性体为聚丁二烯, 优选为具有大于 90% 的顺式 -1, 4- 键含量的聚丁二烯。

[0048] 根据另一个优选的实施方案, 第二二烯弹性体为聚丁二烯与异戊二烯弹性体(天然橡胶或合成聚异戊二烯) 的混合物。

[0049] 更优选地, 第二二烯弹性体, 特别是聚丁二烯和 / 或异戊二烯弹性体(特别是天然橡胶) 的含量在 10 至 50phr 的范围内, 更优选在 15 至 40phr 的范围内。

[0050] 上文描述的二烯弹性体也可以以主要量与非二烯弹性体的合成弹性体(事实上甚至是非弹性体的聚合物, 例如热塑性聚合物) 组合。

[0051] 4.2. 填料

[0052] 可以使用已知能够增强橡胶组合物的任何填料, 例如有机填料如炭黑, 或无机填料如二氧化硅, 所述填料以已知的方式与偶联剂组合。

[0053] 所述填料优选由纳米粒子组成, 其(重) 均尺寸小于 1 微米, 通常小于 500nm, 最经常在 20 和 200nm 之间, 特别且更优选在 20 和 150nm 之间。

[0054] 优选地, 增强填料(特别是二氧化硅或炭黑, 或二氧化硅和炭黑的混合物) 的总含量在 50 和 150phr 之间。大于 50phr 的含量促进良好的机械强度 ; 超过 150phr, 存在橡胶组合物过硬的风险。出于这些原因, 增强填料的总含量更优选在 70 至 120phr 的范围内。

[0055] 适合作为炭黑的为例如常规用于轮胎的所有炭黑(“轮胎级” 炭黑), 例如 100、200 或 300 系列 (ASTM 级) 的炭黑, 例如 N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347 或 N375 炭黑。炭黑可以例如已经以母料的形式掺入二烯弹性体, 特别是异戊二烯弹性体中(参见例如申请 W097/36724 或 W099/16600)。

[0056] 作为除了炭黑之外的有机填料的实例, 可以提及如申请 W0-A-2006/069792、W0-A-2006/069793、W0-A-2008/003434 和 W0-A-2008/003435 中所述的官能化的聚乙烯基有机填料。

[0057] “增强无机填料” 在本文中应被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” 或甚至“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方法, 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特征在于其表面上羟基 (-OH) 的存在。

[0058] 硅质类型的矿物填料, 特别是二氧化硅 (SiO_2), 特别适合作为增强无机填料。所用的二氧化硅可以为本领域技术人员已知的任何增强二氧化硅, 特别是显示的 BET 比表面积和 CTAB 比表面积均小于 $450\text{m}^2/\text{g}$, 优选 30 至 $400\text{m}^2/\text{g}$, 特别是在 60 和 $300\text{m}^2/\text{g}$ 之间的沉淀二氧化硅或热解二氧化硅。作为高度可分散的沉淀二氧化硅 (HDS), 可提及例如来自

Degussa 的 Ultrasil7000 和 Ultrasil7005 二氧化硅, 来自 Rhodia 的 Zeosil1165MP、1135MP 和 1115MP 二氧化硅, 来自 PPG 的 Hi-Sil EZ150G 二氧化硅, 或来自 Huber 的 Zeopol8715、8745 和 8755 二氧化硅。

[0059] 根据另一个特别优选的实施方案, 以在 70 至 120phr 范围内的含量使用增强无机填料(特别是二氧化硅)作为主要填料, 可以有利地向所述增强无机填料中以次要含量加入炭黑, 所述次要含量至多等于 15phr, 特别是在 1 至 10phr 的范围内。

[0060] 为了将增强无机填料偶联至二烯弹性体, 以已知的方式使用旨在在无机填料(其粒子表面)和二烯弹性体之间提供令人满意的化学和 / 或物理性质的连接的至少双官能的偶联剂(或结合剂)。特别地使用至少双官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0061] 特别地使用硅烷多硫化物, 取决于它们的特定结构而称为“对称的”或“不对称的”, 如例如申请 W003/002648 (或 US2005/016651) 和 W003/002649 (或 US2005/016650) 中所述。

[0062] 对应于如下通式(I)的硅烷多硫化物特别合适, 而不局限于如下定义:

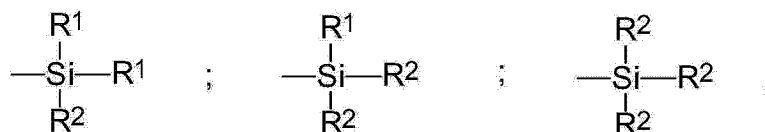
[0063] (I) $Z-A-S_x-A-Z$, 其中:

[0064] $-x$ 为 2 至 8 (优选 2 至 5) 的整数;

[0065] $-A$ 符号, 其为相同的或不同的, 表示二价烃基(优选 C_1-C_{18} 亚烷基或 C_6-C_{12} 亚芳基, 更特别地为 C_1-C_{10} (特别是 C_1-C_4) 亚烷基, 尤其是亚丙基);

[0066] $-Z$ 符号, 其为相同的或不同的, 对应于如下三个通式之一:

[0067]



[0068] 其中:

[0069] $-R^1$ 基团为取代的或未取代的并彼此相同或不同, 表示 C_1-C_{18} 烷基、 C_5-C_{18} 环烷基或 C_6-C_{18} 芳基(优选为 C_1-C_6 烷基、环己基或苯基, 特别是 C_1-C_4 烷基, 更特别是甲基和 / 或乙基);

[0070] $-R^2$ 基团为取代的或未取代的并彼此相同或不同, 表示 C_1-C_{18} 烷氧基或 C_5-C_{18} 环烷氧基(优选为选自 C_1-C_8 烷氧基和 C_5-C_8 环烷氧基的基团, 更优选为选自 C_1-C_4 烷氧基的基团, 特别是甲氧基和乙氧基)。

[0071] 在对应于上述通式(I)的烷氧基硅烷多硫化物的混合物, 特别是可商购得到的常见混合物的情况下, “x”指数的平均值为优选在 2 和 5 之间的分数, 更优选为接近 4 的分数。然而, 本发明也可以例如用烷氧基硅烷二硫化物($x=2$)有利地实施。

[0072] 作为硅烷多硫化物的实例, 将更特别地提及双((C_1-C_4) 烷氧基(C_1-C_4) 烷基甲硅烷基(C_1-C_4) 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, 特别使用具有式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ 的缩写为 TESPT 的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物, 或具有式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ 的缩写为 TESP 的双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物。作为优选的实例, 也提及双(单(C_1-C_4) 烷氧基二(C_1-C_4) 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), 更特别地是例如上述专利申请 W002/083782 (或

US7217751) 中描述的双(单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物。

[0073] 作为除了烷氧基硅烷多硫化物之外的偶联剂的实例,将特别提及双官能 POS (聚有机硅氧烷)或羟基硅烷多硫化物(在上述式 I 中 $R^2=OH$),例如在专利申请 W002/30939 (或 US6774255),W002/31041 (或 US2004/051210)和 W02007/061550 中所述,或者硅烷或带有偶氮二羰基官能团的 POS,例如在专利申请 W02006/125532、W02006/125533 和 W02006/125534 中所述。

[0074] 作为其它硅烷硫化物的实例,将提及例如带有至少一个巯基($-SH$)官能(称作巯基硅烷)和/或至少一个掩蔽巯基官能的硅烷,例如在专利或专利申请 US6849754、W099/09036、W02006/023815 和 W02007/098080 中所述。

[0075] 当然,还可以使用上述偶联剂的混合物,特别地如在上述申请 W02006/125534 中所述。

[0076] 当橡胶组合物用无机填料例如二氧化硅增强时,橡胶组合物优选包含在 2 和 15phr 之间,更优选在 3 和 12phr 之间的偶联剂。

[0077] 本领域技术人员将了解,可使用具有另一性质(特别是有机性质)的增强填料作为等同于本部分中描述的增强无机填料的填料,前提是该增强填料覆盖有诸如二氧化硅的无机层,或者在其表面包含需要使用偶联剂从而在填料和弹性体之间形成连接的官能位点,特别是羟基。

[0078] 4.3. 发泡剂和相关的热熔性化合物

[0079] 以公知的方式,发泡剂为可以热分解的化合物,其旨在在热活化的过程中例如在轮胎硫化的过程中释放大气并且因此造成气泡的形成。橡胶组合物中气体的释放因此源自发泡剂的所述热分解。在多数情况下,形成的气体为氮气,但是根据所使用的发泡剂的性质,该气体也可能包含二氧化碳。

[0080] 存在吸热或放热类型的物理或化学发泡剂。优选使用化学发泡剂,更优选放热类型的化学发泡剂。

[0081] 在可以优选使用的发泡剂中,将特别提及选自偶氮、亚硝基、肼、卡巴肼、氨基脲、四唑、碳酸盐和柠檬酸盐化合物以及这些化合物的混合物的那些。

[0082] 这些发泡剂更优选选自重氮、二亚硝基、磺酰氨基脲和磺酰肼化合物以及这些化合物的混合物。在这些化合物中,可以更特别地提及二亚硝基五亚甲基四胺、二亚硝基五苯乙烯四胺、偶氮二甲酰胺、 N,N' -二甲基- N,N' -二亚硝基邻苯二酰胺、苯磺酰肼、甲苯磺酰肼、 p,p' -氧基双(苯磺酰)肼、对甲苯磺酰氨基脲或 p,p' -氧基双(苯磺酰)氨基脲;在这些实例中,所形成的气体由氮气和二氧化碳的混合物组成。

[0083] 在仅产生二氧化碳的发泡剂中,可以提及例如如下化合物:碱金属或碱土金属的碳酸盐和碳酸氢盐,例如碳酸钠或碳酸氢钠、碳酸铵或碳酸氢铵,柠檬酸盐,例如单柠檬酸钠,丙二酸或柠檬酸。

[0084] 发泡剂的含量优选在 8 和 20phr 之间。

[0085] 本发明的一个基本特征在于向上述发泡剂中加入热熔性化合物,所述热熔性化合物的熔点在 70°C 和 150°C 之间,优选在 100°C 和 150°C 之间,更优选在 110°C 和 140°C 之间。熔点是有机或无机热熔性化合物的公知的基本物理常数(例如可得自“Handbook of Chemistry and Physics”);其可以通过任何已知方法,例如通过 Thiele 法, **Köfler** 平台法

(la méthode du banc de **Kôfler**) 或通过 DSC 分析进行监测。

[0086] 该热熔性化合物的含量优选在 8 和 20phr 之间。其作用是在发泡剂热分解和释放气泡之前或之时,在上文指明的特定温度范围内转化成液体。

[0087] 显示出在 70°C 和 150°C 之间,优选在 100°C 和 150°C 之间,更优选在 110°C 和 140°C 之间的熔点的任何化合物都是合适的。可以特别使用本领域技术人员已知的其形式(例如粉末形式)及其化学性质均与用于轮胎的一般橡胶组合物相容的橡胶添加剂。

[0088] 例如,可以特别提及热塑性聚合物,例如聚乙烯或聚丙烯。

[0089] 作为实例,还可以提及具有高玻璃化转变温度(T_g)的热塑性烃类树脂,所述热塑性烃类树脂的熔点(或在本文中被认为是等价的例如根据已知的环球法 - 标准 ISO4625 测量的其软化点)在 70°C 和 150°C 之间,优选在 100°C 和 150°C 之间,更优选在 110°C 和 140°C 之间。

[0090] 根据本领域技术人员已知的定义,名称“树脂”在本专利申请中意指在环境温度(23°C)下为固体的化合物,这与液体增塑化合物(例如油)不同。

[0091] 这些烃类树脂是本领域技术人员公知的基本上基于碳和氢的聚合物,其可特别地在聚合物基质中用作增塑剂或增粘剂。它们可为脂族、脂环族、芳族或氢化芳族,或脂族/芳族型,亦即基于脂族和/或芳族单体。它们可以为天然的或合成的,基于或不基于石油(若为基于石油的情况,其也被称为石油树脂)。所述热塑性烃类树脂可以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、萘烯/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和这些树脂的混合物。

[0092] 根据一个特别优选的实施方案,热熔性化合物选自脲或热熔性脲衍生物。脲特别具有良好适应于目标应用的熔点。

[0093] 为了针对性地减少行驶噪声,本发明的一个基本特征在于发泡剂和热熔性化合物的总量大于 15phr,优选在 15 和 40phr 之间。该总量更优选大于 20phr,特别在 20 和 40phr 之间,更特别在 20 和 35phr 之间。

[0094] 4.4. 各种添加剂

[0095] 可热膨胀的橡胶组合物还可以包含通常用于轮胎胎面的橡胶组合物的全部或一些常用添加剂,例如保护剂如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂或抗氧化剂,增塑剂,基于硫或硫给体和/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。

[0096] 根据一个优选的实施方案,可热膨胀的橡胶组合物还包含液体增塑剂(在 20°C 下为液体),所述液体增塑剂的作用在于通过稀释二烯弹性体和增强填料从而软化基质;其 T_g(玻璃化转变温度)根据定义小于 -20°C,优选小于 -40°C。

[0097] 更优选地,对于本发明的轮胎的胎面的最佳性能,该液体增塑剂以相对小的含量使用,使得增强填料与液体增塑剂的重量比大于 2.0,更优选大于 2.5,特别是大于 3.0。

[0098] 可以使用无论是芳族性质还是非芳族性质的任何增量油,已知对二烯弹性体具有增塑性质的任何液体增塑剂。在环境温度下(20°C),这些增塑剂或这些油(或多或少地为粘性的)为液体(亦即具有最终采取它们的容器的形状的能力的物质),这特别地与在环境温度下天生为固体的烃类增塑树脂相反。

[0099] 选自环烷油(低粘度或高粘度,特别是氢化的或非氢化的)、石蜡油、MES(介质提取

溶剂化物)油、DAE(蒸馏芳香提取物)油、TDAE(经处理的蒸馏芳香提取物)油、RAE(残余芳香提取物)油、TRAЕ(经处理的残余芳香提取物)油、SRAE(安全残余芳香提取物)油、矿物油、植物油、醚增塑剂、酯增塑剂、磷酸酯增塑剂、磺酸酯增塑剂和这些化合物的混合物的液体增塑剂特别合适。根据一个更优选的实施方案,液体增塑剂选自MES油、TDAE油、环烷油、植物油和这些油的混合物。

[0100] 作为磷酸酯增塑剂,可以提及例如包含在12和30个之间的碳原子的那些,例如磷酸三辛酯。作为酯增塑剂的例子,可以特别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、甘油三酯和这些化合物的混合物。在如上三酯中,可以特别提及优选主要(超过50重量%,更优选超过80重量%)由不饱和 C_{18} 脂肪酸(亦即选自油酸、亚油酸、亚麻酸和这些酸的混合物)组成的甘油三酯。更优选地,无论是合成源或天然源(例如向日葵植物油或油菜籽植物油的情况),所用的脂肪酸由多于50重量%、还更优选多于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;它们例如描述在在申请W002/088238中作为轮胎胎面中的增塑剂。

[0101] 根据另一个优选的实施方案,本发明的橡胶组合物也可以包含显示大于 $+20^{\circ}\text{C}$,优选大于 $+30^{\circ}\text{C}$ 的 T_g 的烃类树脂(例如在申请W02005/087859、W02006/061064或W02007/017060所描述)作为固体增塑剂(在 23°C 下为固体)。

[0102] 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,因此天生在二烯弹性体组合物中可混溶(当它们另外描述为“增塑的”时)。它们可为脂族、芳族或脂族/芳族型,亦即基于脂族和/或芳族单体。它们可以为天然的或合成的,基于或不基于石油(若为基于石油的情况,其也被称为石油树脂)。它们优选仅为烃类,亦即它们仅包含碳和氢原子。

[0103] 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:

[0104] - 大于 20°C 的 T_g (更优选在 40 和 100°C 之间);

[0105] - 在 400 和 2000 克/摩尔之间(更优选在 500 和 1500 克/摩尔之间)的数均分子量(M_n);

[0106] - 小于 3 ,更优选小于 2 的多分散指数(PI (法文缩写为 IP))(注意: $PI=M_w/M_n$, M_w 为重均分子量)。

[0107] 该树脂的 T_g 根据标准ASTM D3418通过DSC(差示扫描量热法)以已知的方式进行测量。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°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Moore校准;一套串联的3个Waters柱(Styragel HR4E、HR1和HR0.5);通过差示折光器(Waters2410)及其关联的操作软件(Waters Empower)进行检测。

[0108] 根据一个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)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_5 馏分均聚物或共聚物树脂、 C_9 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和这些树脂的混合物。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_5 馏分共聚物树脂、(D)CPD/ C_9 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、C₅ 馏分 / 乙烯基芳族共聚物树脂、C₉ 馏分 / 乙烯基芳族共聚物树脂和这些树脂的混合物的那些。

[0109] 术语“萘烯”在文中以已知的方式结合了 α -萘烯、 β -萘烯和苧烯单体；优选使用苧烯单体，该化合物以已知的方式以三种可能的异构体形式存在：L-苧烯（左旋对映体）、D-苧烯（右旋对映体）或二戊烯（右旋和左旋对映体的外消旋物）。合适的乙烯基芳族单体为例如：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯或对-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、乙烯基均三甲苯、二乙烯基苯、乙烯基萘或得自 C₉ 馏分（或更通常得自 C₈ 至 C₁₀ 馏分）的任何乙烯基芳族单体。优选地，乙烯基芳族化合物为苯乙烯或得自 C₉ 馏分（或更通常得自 C₈ 至 C₁₀ 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单体（以摩尔分数表示）。

[0110] 烃类树脂的含量优选在 3 和 60phr 之间，更优选在 3 和 40phr 之间，特别地在 5 和 30phr 之间。

[0111] 在需要在一旦吹制之后增加胎面硬度而不减少上述液体增塑剂的含量的情况下，可以有利地掺入例如在 W002/10269 或 US7199175 中所述的增强树脂（例如亚甲基受体和给体）。

[0112] 当使用偶联剂时，可热膨胀的橡胶组合物也可以包含偶联活化剂，其为用于覆盖无机填料（当使用无机填料时）或更通常地加工助剂的试剂，并能够以已知的方式通过改进填料在橡胶基质中的分散和降低组合物的粘度而改进其在未加工状态下的可加工性；这些试剂为例如羟基硅烷或可水解硅烷，例如烷基烷氧基硅烷、多元醇、聚醚、胺或羟基化或可水解的聚有机硅氧烷。

[0113] 4.5. 组合物的制备

[0114] 橡胶组合物根据本领域技术人员公知的通常程序例如使用三个连续制备阶段在适当的混合器中制得：在直至 130°C 和 200°C 之间，优选 145°C 和 185°C 之间的最大温度的高温下进行热机械操作或捏合的第一阶段（有时称作“非制备”阶段），接着在较低温度（优选低于 100°C）下进行第二（非制备）阶段，在所述第二（非制备）阶段的过程中掺入发泡剂，和最后在通常低于 120°C，例如 60°C 和 100°C 之间的较低温度下进行机械操作的第三阶段（有时称作“制备”阶段），在该精加工阶段的过程中掺入交联或硫化体系。

[0115] 可用于制造这种橡胶组合物的方法包括，例如优选如下步骤：

[0116] - 在混合器中，在弹性体或弹性体的混合物中掺入至少填料和热熔性化合物，热机械捏合所有物质一次或多次直至达到在 130°C 和 200°C 之间的最大温度；

[0117] - 将组合的混合物冷却至小于 100°C 的温度；

[0118] - 然后在由此获得和冷却的混合物中掺入发泡剂，热机械捏合所有物质直至达到小于 100°C 的最大温度；

[0119] - 随后掺入交联体系；

[0120] - 捏合所有物质直至小于 120°C 的最大温度；

[0121] - 挤出或压延由此获得的橡胶组合物。

[0122] 例如，在第一非制备阶段的过程中在合适的混合器例如普通密闭式混合器中引入除了发泡剂和交联体系之外的所有必要成分，任选的补充覆盖剂或加工助剂和各种其它添加剂。在热机械操作之后，出料和冷却由此获得的混合物，然后在相同的密闭式混合器中

进行热机械操作的第二(非制备)阶段,在所述第二(非制备)阶段的过程中在更温和的温度(例如 60℃)下掺入发泡剂,从而获得小于 100℃的最大出料温度。然后通常在外混合器,例如开炼机中在低温下掺入交联体系;然后混合(制备阶段)所有物质数分钟,例如在 5 和 15 分钟之间。

[0123] 合适的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。除了该硫化体系之外的是各种已知的次硫化促进剂或硫化活化剂,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的过程中和/或在制备阶段的过程中掺入。硫含量优选在 0.5 和 5phr 之间,主促进剂含量优选在 0.5 和 8phr 之间。

[0124] 作为(主或次)促进剂,可以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,特别是噻唑型促进剂和它们的衍生物,和秋兰姆和二硫代氨基甲酸锌型促进剂。这些促进剂例如选自 2-巯基苯并噻唑基二硫化物(缩写为“MBTS”)、四苄基秋兰姆二硫化物(“TBZTD”)、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(“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”)和这些化合物的混合物。

[0125] 然后将由此获得的最终组合物压延成例如特别是用于实验室表征的片材或板材的形式,或压延或挤出成可热膨胀胎面的形式。

[0126] 在未加工状态(例如非硫化状态)和因此非膨胀状态下,可热膨胀的橡胶组合物的以 D_1 表示的密度优选在 1.100 和 1.400g/cm³ 之间,更优选在 1.150 至 1.350g/cm³ 的范围内。

[0127] 硫化(或固化)以已知的方式在通常 130℃和 200℃之间的温度下进行足够时间,所述时间可例如在 5 和 90min 之间变化,所述时间特别取决于固化温度、采用的硫化体系和所考虑的组合物硫化动力学。

[0128] 在该硫化阶段的过程中发泡剂将释放大气,从而造成泡沫橡胶组合物中气泡的产生和最终造成泡沫橡胶组合物的膨胀。

[0129] 在固化状态(即硫化状态)下,橡胶组合物一旦膨胀之后(即在发泡橡胶状态下)的以 D_2 表示的密度优选在 0.500 和 1.000g/cm³ 之间,更优选在 0.600 至 0.850g/cm³ 的范围内。

[0130] 其由 T_E (以 % 计)表示的体积膨胀程度优选在 30% 和 150% 之间,更优选在 50% 至 120% 的范围内,该膨胀程度 T_E 以公知的方式通过上述密度 D_1 和 D_2 如下计算:

[0131] $T_E = [(D_1/D_2) - 1] \times 100$ 。

[0132] 优选地,其肖氏 A 硬度(根据标准 ASTM D2240-86 测量)在 50 至 70 的范围内。

[0133] 5. 实施本发明的实施例

[0134] 上述可热膨胀的橡胶组合物可以有利地至少部分用于旨在与道路表面直接接触的任意类型的车辆的轮胎(特别是客运车辆的轮胎)的胎面,如在下述试验中证实。

[0135] 对于这些试验的要求,制备两种橡胶组合物(由 C-0 和 C-1 表示),其配方示于表 1 (各种产品的含量以 phr 计)。组合物 C-0 为对照组合物。组合物 C-1 为根据本发明的组合物,额外包含发泡剂和热熔性化合物;其增塑剂(增塑树脂)含量已经降低,目的是在固化之后将硬度维持于与对照组合物 C-0 等同的水平(目标肖氏 A 硬度等于约 57)。

[0136] 使用如下步骤用于制备这些组合物:将除了硫化体系和发泡剂之外的用于 C-1 组

合物的增强填料、二烯弹性体(SBR 和 BR 共混物)、热熔性化合物(脲)和各种其他成分连续引入密闭式混合器,所述密闭式混合器的起始容器温度为约 60℃;然后将混合器填充至约 70%(体积%)。然后在一个阶段中进行热机械操作(非制备阶段)约 2 至 4min,直至达到 150℃的最大“出料”温度。随后将由此获得的混合物冷却至低于 100℃的温度,将冷却混合物重新引入相同的密闭式混合器(起始温度 60℃),然后对于组合物 C-1,在所述混合物中掺入发泡剂(重氮化合物)(混合物填充至 70 体积%)。然后在一个阶段中进行第二热机械操作(非制备阶段)约 2 至 4min,直至达到小于 100℃的最大出料温度。回收和冷却由此获得的混合物,然后在外部混合器(均匀精整机)上在 30℃下掺入次磺酰胺型促进剂和硫,混合所有物质(制备阶段)数分钟。

[0137] 然后将由此制备的组合物 C-0 和 C-1 用作径向胎体客运车辆轮胎的胎面,其分别表示为 T-0(对照轮胎)和 T-1(根据本发明的轮胎),两者具有常规制造的 155/65R14 的尺寸,且除了构成其胎面的橡胶组合物之外的所有方面均相同。

[0138] 表 2 显示了在固化前后测量的性质:根据本发明的轮胎的胎面在固化之后一旦在泡沫橡胶状态(即膨胀状态)下显示出显著降低的密度,这对应于约 70%的特别高的体积膨胀程度。

[0139] 为了随后表征各个胎面的噪声减少性质,在轮胎上进行行驶试验,其中在车辆以 60km/h 的速度行驶的过程中,借助于数个位于车辆内部的扩音器通过测量声压水平评估发出的声音水平(道路噪声)。使用的车辆为“Subaru”商标的车辆(“R1”型号);用于该试验的道路表面对应于半粗糙柏油路;在经过测量区域的过程中,记录所引发的声压。

[0140] 表 3 中的结果表示所记录的一方面的根据本发明的轮胎 T-1(法文缩写为 P-1)和表示为 T-0(法文缩写为 P-0)的对照轮胎之间的在 300 至 1900Hz 频率范围内的声音水平的差别。这些差别以声能(dB(A))表示,所述声能对应于声压在所考虑的频率范围内随频率变化的积分,负值表明噪声相对于对照物减少。

[0141] 根据表 3 发现,在根据本发明的轮胎上借助于构成轮胎的胎面的特定泡沫橡胶组合物获得对于本领域技术人员而言整体明显的噪声减少。

[0142] 表 1

[0143]

组合物号:	C-0	C-1
SBR (1)	70	70
BR (2)	30	30
二氧化硅 (3)	80	80
偶联剂 (4)	6.4	6.4
炭黑 (5)	5	5
发泡剂 (6)	-	10
热熔性化合物 (7)	-	10
液体增塑剂 (8)	15	15
增塑树脂 (9)	20	10
DPG (10)	1.5	1.5
ZnO	1.2	1.2
硬脂酸	2	2
抗臭氧蜡	1.5	1.5
抗氧化剂 (11)	2	2
硫	1.2	1.2
促进剂 (12)	1.8	1.8

[0144] (1) 具有 26% 的苯乙烯单元和 74% 的丁二烯单元 (21% 的反式 -1, 4-, 21% 的顺式 -1, 4- 和 58% 的 1, 2-) 的 SBR ;T_g=-25℃ ;

[0145] (2) 具有 0.3% 的 1, 2- ;2.7% 的反式 ;97% 的顺式 -1, 4- 的 BR (T_g=-104℃) ;

[0146] (3) 来自 Degussa 的二氧化硅 Ultrasil7000, HDS 型 (BET 和 CTAB :约 160m²/g) ;

[0147] (4) TESPT 偶联剂 (来自 Degussa 的 Si69) ;

[0148] (5) ASTM 级 N234 (Cabot) ;

[0149] (6) 偶氮二甲酰胺 (来自 Sankyo Kasei 的 Cellmic C-22) ;

[0150] (7) 脲 (Mitsui Chemical) ;

[0151] (8) MES 油 (来自 Shell 的 Catenex SNR) ;

[0152] (9) C₅/C₉ 树脂 (来自 Exxon 公司的 Escorez ECR-373) ;

[0153] (10) 二苯胍 (来自 Flexsys 的 Perkacit DPG) ;

[0154] (11) N-(1, 3- 二 甲 基 丁 基)-N- 苯 基 - 对 - 苯 二 胺 (来 自 Flexsys 的 Santoflex6-PPD) ;

[0155] (12) N- 二环己基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺 (来自 Flexsys 的 Santocure CBS)。

[0156] 表 2

[0157]

试验的组合物 :	C-0	C-1
轮胎固化之前的密度	1.17	1.18
轮胎固化之后的密度	1.17	0.70

体积膨胀程度(%)	0	70
-----------	---	----

[0158] 表 3

[0159]

范围 (Hz)	300-700	700-1100	1100-1500	1500-1900
dB(A) (*)	-0.9	-2.9	-3.3	-3.4

[0160] (*) 本发明的轮胎和对照轮胎之间在车辆内部的差别