



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103282189 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 19

(21) 申请号 201180062908. X

(22) 申请日 2011. 10. 31

(30) 优先权数据

2010-244786 2010. 10. 29 JP

2010-244783 2010. 10. 29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 06. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/075114 2011. 10. 31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/057356 JA 2012. 05. 03

(73) 专利权人 株式会社普利司通

地址 日本东京都

(72) 发明人 加纳资晃

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

B29D 30/08(2006. 01)

B29C 33/02(2006. 01)

B29C 35/02(2006. 01)

B29D 30/58(2006. 01)

B60C 1/00(2006. 01)

B60C 11/00(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2010-144067 A, 2010. 07. 01,

JP 特开 2002-69237 A, 2002. 03. 08,

JP 特开 2006-117099 A, 2006. 05. 11,

CN 101765522 A, 2010. 06. 30,

审查员 卜艳

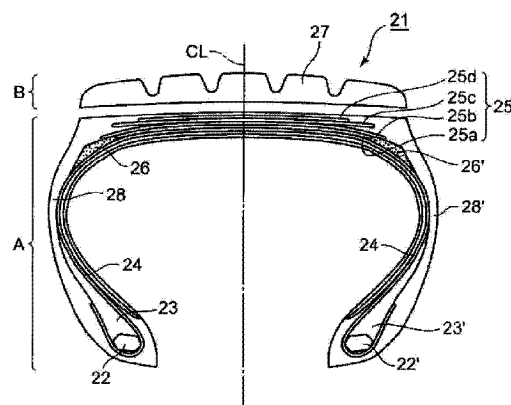
权利要求书2页 说明书20页 附图3页

(54) 发明名称

轮胎胎身的制造方法及轮胎的制造方法

(57) 摘要

本方法为用于制造轮胎胎身并且硫化和形成胎身部的方法,所述胎身部设置有胎侧部、胎圈部、包含由多个带束层组成的带束部和胎面基部和/或带束下缓冲胶,所述方法借助于使用橡胶组合物能够降低轮胎滚动阻力并提高耐久性,所述橡胶组合物具有与每 100 质量份橡胶组分组合的 25-45 质量份炭黑,所述炭黑的如 JIS K6217-2:2001 中规定的氮吸附比表面积为 25 至 130m²/g,所述橡胶组合物作为构成胎面基部的至少一部分的胎面基部的橡胶组合物或者构成带束下缓冲胶的橡胶组合物。



1. 一种轮胎胎身的制造方法,所述方法通过将包含由多个带束层组成的带束部、胎侧部和胎圈部,并且还包含胎面胎身和带束下缓冲胶中至少任意之一的胎身部硫化来制造所述轮胎胎身,其中:

使用以相对于每 100 质量份橡胶组分为 25 至 45 质量份的量包含炭黑的橡胶组合物来至少作为构成所述胎面胎身的橡胶组合物或构成所述带束下缓冲胶的橡胶组合物,所述炭黑的如 JIS K 6217-2:2001 中所定义的氮吸附比表面积为 25 至 $130\text{m}^2/\text{g}$;

通过用硫化模具包裹胎身部的外侧来硫化胎身部,所述硫化模具具有用于加热所述胎身部的胎圈部侧的第一加热装置和用于加热所述胎身部的带束部侧的第二加热装置,并且其中通过所述第二加热装置给予所述带束部侧的每单位体积的热量小于通过所述第一加热装置给予所述胎圈部侧的每单位体积的热量。

2. 根据权利要求 1 所述的轮胎胎身的制造方法,其中使用以相对于每 100 质量份橡胶组分为 25 至 45 质量份的量包含炭黑的橡胶组合物来作为构成所述胎面胎身的橡胶组合物,所述炭黑的如 JIS K 6217-2:2001 中所定义的氮吸附比表面积为 35 至 $130\text{m}^2/\text{g}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的轮胎胎身的制造方法,其中使用以相对于每 100 质量份橡胶组分为 25 至 45 质量份的量包含炭黑的橡胶组合物来作为构成所述带束下缓冲胶的橡胶组合物,所述炭黑的如 JIS K 6217-2:2001 中所定义的氮吸附比表面积为 25 至 $90\text{m}^2/\text{g}$ 。

4. 根据权利要求 1 至 3 任一项所述的轮胎胎身的制造方法,其中,在硫化所述胎身部时,在所述胎面胎身的冠部中心位置处的极限温度为 110 至 160°C ,并且所述胎圈部的极限温度为 125 至 180°C ,且其中在所述胎面胎身的冠部中心位置处的极限温度比所述胎圈部的极限温度低 2 至 25°C 。

5. 根据权利要求 1 至 3 任一项所述的轮胎胎身的制造方法,其中,在硫化所述胎身部时,位于所述带束部的最外面的最外带束层的极限温度为 110 至 160°C ,并且所述胎圈部的极限温度为 125 至 180°C ,且其中位于所述带束部的最外面的最外带束层的极限温度比所述胎圈部的极限温度低 2 至 25°C 。

6. 根据权利要求 1 至 3 任一项所述的轮胎胎身的制造方法,其中所述橡胶组合物的 $\tan \delta$ 为 0.09 以下。

7. 一种轮胎的制造方法,所述方法通过分别形成轮胎胎身和预固化的胎面构件,然后使所述轮胎胎身和所述预固化的胎面构件粘结并进行硫化来制造所述轮胎,所述轮胎胎身通过将包含由多个带束层组成的带束部、胎侧部和胎圈部,并且还包含胎面胎身和带束下缓冲胶中至少任意之一的胎身部硫化来制造,其中:

使用以相对于每 100 质量份橡胶组分为 25 至 45 质量份的量包含炭黑的橡胶组合物来至少作为构成所述胎面胎身的橡胶组合物或构成所述带束下缓冲胶的橡胶组合物,所述炭黑的如 JIS K 6217-2:2001 中所定义的氮吸附比表面积为 25 至 $130\text{m}^2/\text{g}$;

通过用硫化模具包裹胎身部的外侧来硫化胎身部,所述硫化模具具有用于加热所述胎身部的胎圈部侧的第一加热装置和用于加热所述胎身部的带束部侧的第二加热装置,并且其中通过所述第二加热装置给予所述带束部侧的每单位体积的热量小于通过所述第一加热装置给予所述胎圈部侧的每单位体积的热量。

8. 根据权利要求 7 所述的轮胎的制造方法,其中在粘结和硫化所述轮胎胎身和所述预固化的胎面构件时的被粘层的冠部中心位置处的极限温度低于硫化所述胎身部时的所述

被粘层的冠部中心位置处的极限温度。

9. 根据权利要求 7 所述的轮胎的制造方法, 其中在粘结和硫化所述轮胎胎身和所述预固化的胎面构件时的所述带束下缓冲胶的冠部中心位置处的极限温度低于硫化所述胎身部时的所述带束下缓冲胶的冠部中心位置处的极限温度。

10. 根据权利要求 7 至 9 任一项所述的轮胎的制造方法, 其中所述轮胎胎身和所述预固化的胎面构件经由未硫化的缓冲橡胶层粘结, 然后硫化。

11. 根据权利要求 7 至 9 任一项所述的轮胎的制造方法, 其中所述橡胶组合物以相对于每 100 质量份所述橡胶组分为 10 质量份以下的量包含二氧化硅。

12. 根据权利要求 7 至 9 任一项所述的轮胎的制造方法, 其中所述橡胶组合物的 $\tan \delta$ 为 0.09 以下。

轮胎胎身的制造方法及轮胎的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及能够改善轮胎胎身 (tire casing) 和轮胎的低发热性和耐久性的轮胎胎身的制造方法和轮胎的制造方法。

背景技术

[0002] 迄今,为了提高汽车燃料经济性,需要进一步减少轮胎的滚动阻力。轮胎的滚动阻力可通过降低轮胎整体的发热性来减小,因此需要降低轮胎的发热性。

[0003] 为了降低轮胎的发热性,主要改善胎面橡胶组合物的配混。作为减少发热量的方法,可以考虑使用补强性低的炭黑并减少要使用的炭黑的量,然而,这导致作为必要性能的耐久性下降。因此,需要低发热性和耐久性优异的橡胶。

[0004] 为了改善轮胎的耐久性,需要改善轮胎带束层用涂布橡胶组合物的耐裂纹生长性。例如,专利文献 1 公开了通过将双酚化合物掺入带束涂布橡胶组合物由此改善其对钢丝帘线的粘合性和其耐老化性来改善带束耐久性的方案。

[0005] 另外,为了改善轮胎的耐久性,已进行了改善带束下缓冲胶的耐断裂性的努力。例如,专利文献 2 公开了包含 100 重量份二烯类橡胶和 0.5 至 10 重量份其中甲氧基甲基数为 3 至 6 和羟甲基数为 0 至 3 的聚甲氧基甲基三聚氰胺的带束下缓冲橡胶。

[0006] 专利文献 3 提出一种带束下缓冲胶,其包含二烯类橡胶的橡胶组分和相对于每 100 质量份橡胶组分为 1.5 至 4.0 质量份的总含硫量的硫磺,并进一步以使(氧化锌/总含硫量)的质量比可为 2.0 以上的量包含氧化锌并包含有机酸。

[0007] 近年来,随着考虑到对环境的影响而对资源节省需求的增加,再利用胎面已被磨损的轮胎的翻新技术变得受到特别关注。翻新技术为用新胎面部替换使用过的轮胎的胎面的技术。在此类轮胎中,需要能够反复翻新的高耐久性的轮胎胎身。

[0008] 关于经两阶段硫化来制造轮胎胎身的方法,例如专利文献 4 提出了一种轮胎制造方法,其中将轮胎成型和硫化步骤分为独立的两个阶段 A 和 B,在阶段 A 中,将轮胎组装以致包括至少一个胎体层和至多胎面胶条的一部分作为径向最外层,并随后还在能够将预定的截面轮廓赋予到一个或多个强度载体的硫化模型中硫化表面,在阶段 B 中,还类似地硫化轮胎部从而构造完成轮胎。

[0009] 专利文献 5 公开了一种轮胎制造方法,其中在步骤 A 中构造部分轮胎并随后硫化所述部分轮胎,在步骤 B 中,将未硫化胎面的全部或剩余部分添加到部分轮胎,然后硫化以得到完整轮胎,并且其中,特别地,未硫化胎面的全部或剩余部分的表面至少部分地等离子处理。

[0010] 另外,专利文献 6 提出一种轮胎制造方法,其中对于客车轮胎采用两阶段硫化体系,并且其包括一体化螺旋补强层和胎面然后使胎面图案化的第一硫化步骤,和在胎身侧构件的子午线胎体帘布层的外周中外嵌在第一硫化步骤中获得的 1 次硫化物然后使其硫化和成型的第二硫化步骤。

[0011] 然而,根据这些轮胎制造方法,轮胎的滚动阻力不能降低并且其耐久性不能改善。

因此,从减少滚动阻力和改善轮胎耐久性的观点,期望改善轮胎制造方法。

[0012] 引文列表

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献 1 :JP-A2007-211152

[0015] 专利文献 2 :JP-A2004-148986

[0016] 专利文献 3 :JP-A2008-37310

[0017] 专利文献 4 :JP-A08-258179

[0018] 专利文献 5 :JP-A2000-79640

[0019] 专利文献 6 :JP-A2006-111072

发明内容

[0020] 发明要解决的问题

[0021] 本发明的目的是提供能够改善轮胎胎身和轮胎的低发热性和耐久性的轮胎胎身的制造方法和轮胎的制造方法。

[0022] 用于解决问题的方案

[0023] 为了解决上述问题,本发明人不懈地研究,结果发现,当在轮胎制造方法中使用特定的橡胶组合物,所述轮胎制造方法包括单独形成轮胎胎身和预固化的胎面构件,然后使轮胎胎身和预固化的胎面构件粘结并使其硫化,从而制造轮胎时,则可解决上述问题,并完成了本发明。

[0024] 特别地,作为其特征之一,本发明提供制造轮胎胎身的方法,所述方法通过硫化包含由多个带束层组成的带束部、胎侧部和胎圈部并且还包含胎面胎身和带束下缓冲胶至少任意之一的胎身部来制造轮胎胎身,其中使用以相对于每 100 质量份橡胶组分为 25 至 45 质量份的量包含炭黑的橡胶组合物来至少作为构成胎面胎身的橡胶组合物或构成带束下缓冲胶的橡胶组合物,所述炭黑的如 JIS K6217-2:2001 定义的氮吸附比表面积为 25 至 130m²/g。

[0025] 发明的效果

[0026] 根据本发明,提供低发热性和耐久性改善的轮胎的制造方法。

附图说明

[0027] [图 1] 这是示出根据本发明的制造方法获得的轮胎的一个实例的示意性截面图。

[0028] [图 2] 这是示出根据本发明的制造方法获得的轮胎的粘结区的一个实例的放大的示意性截面图。

[0029] [图 3] 这是示出用于本发明的制造方法的轮胎胎身和预固化的胎面构件的一个实例的示意性截面图。

[0030] [图 4] 这是示出根据本发明的制造方法获得的轮胎的一个实例的示意性截面图。

[0031] [图 5] 这是示出根据本发明的制造方法获得的轮胎的一个实例的带束部的部分断面示意性截面图。

[0032] [图 6] 这是示出用于本发明的制造方法的轮胎胎身和预固化的胎面构件的一个实例的示意性截面图。

具体实施方式

[0033] 以下详细描述本发明。

[0034] 本发明的轮胎胎身的制造方法包括硫化包含由多个带束层组成的带束部、胎侧部和胎圈部并还包含胎面胎身和带束下缓冲胶至少任意之一的胎身部,其中使用以相对于每 100 质量份橡胶组分为 25 至 45 质量份的量包含炭黑的橡胶组合物来至少作为构成胎面胎身的橡胶组合物或构成带束下缓冲胶的橡胶组合物,所述炭黑的如 JIS K6217-2:2001 中定义的氮吸附比表面积为 25 至 $130\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0035] 本发明的轮胎的制造方法,其包括单独地形成轮胎胎身和预固化的胎面构件,然后使轮胎胎身和预固化的胎面构件粘结,并使它们硫化,所述轮胎胎身通过硫化包含由多个带束层组成的带束部、胎侧部和胎圈部并还包含胎面胎身和带束下缓冲胶至少任意之一的胎身部来制造,其中使用以相对于每 100 质量份橡胶组分为 25 至 45 质量份的量包含炭黑的橡胶组合物来至少作为构成胎面胎身的橡胶组合物或构成带束下缓冲胶的橡胶组合物,所述炭黑的如 JIS K6217-2:2001 中定义的氮吸附比表面积为 25 至 $130\text{m}^2/\text{g}$,和其中在粘结和硫化轮胎胎身和预固化的胎面构件时的在胎面胎身的冠部中心位置处的极限温度低于在硫化胎身部时的在胎面胎身的冠部中心位置处的极限温度。

[0036] 炭黑的氮吸附比表面积之所以必须为 25 至 $130\text{m}^2/\text{g}$ 的原因是因为,当其小于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 时,则难以充分确保构成胎面胎身的橡胶组合物和构成带束下缓冲胶的橡胶组合物的强度;而当其超过 $130\text{m}^2/\text{g}$ 时,则橡胶组合物的低发热性和抗疲劳性不足,因此难以改善轮胎的低发热性和耐久性。

[0037] 炭黑的配合量之所以必须为 25 至 45 质量份的原因是因为,当所述量小于 25 质量份时,则不能充分确保橡胶组合物的强度;而当其超过 45 质量份时,则橡胶组合物的低发热性和抗疲劳性不足,因此难以改善轮胎的低发热性和耐久性。

[0038] 例如,在具有厚的胎面部厚度的轮胎例如重载轮胎等中,胎面部的热导率低,因此,当通过普通的一阶段硫化来制造这类轮胎时,轮胎内部侧的温度升高比轮胎表面侧上的温度升高慢。因此,可在硫化轮胎表面侧上的橡胶物理性质和轮胎内部的橡胶物理性质之间产生差异。

[0039] 与此相对的,根据本发明的轮胎的制造方法,包括带束部、胎侧部和胎圈部并包含胎面胎身和带束下缓冲胶的至少任意之一的胎身部以及预固化的胎面构件单独地固化,因此在制造方法中,可防止硫化期间上述温度变动的发生,并且可因此有效地带来带束下缓冲和胎面胎身所具有的橡胶物理性质。结果,可显著地改善轮胎的低发热性和轮胎长期使用后的耐裂纹生长性。

[0040] [本发明的第一方面]

[0041] 本发明第一方面的轮胎胎身的制造方法包括硫化包含由多个带束层组成的带束部、胎侧部、胎圈部和胎面胎身的胎身部,其中使用以相对于每 100 质量份橡胶组分为 25 至 45 质量份的量包含炭黑的橡胶组合物作为构成胎面胎身的橡胶组合物,所述炭黑的如 JIS K6217-2:2001 所定义的氮吸附比表面积为 25 至 $130\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0042] 本发明第一方面的轮胎的制造方法包括形成包含含有由多个带束层组成的带束部、胎侧部、胎圈部和胎面胎身的胎身部的轮胎胎身从而制造轮胎胎身,硫化包含至少胎面

部的胎面构件从而制造预固化的胎面构件,之后使轮胎胎身和预固化的胎面构件粘结并使它们一体化地硫化和成型从而得到轮胎,其中使用以相对于每 100 质量份橡胶组分为 25 至 45 质量份的量包含炭黑的橡胶组合物作为构成胎面胎身的橡胶组合物,所述炭黑的如 JISK6217-2:2001 所定义的氮吸附比表面积为 35 至 $130\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0043] 在这方面,预固化的胎面构件为已预先硫化的胎面构件。胎面胎身为构成轮胎胎身并且配设于轮胎胎身的轮胎径向上的最外层中从而构成将预固化的胎面构件粘结至轮胎胎身的粘合剂层的橡胶构件。

[0044] 在本发明的轮胎的制造方法中,单独地制造轮胎胎身和胎面构件,因此可将胎面构件的最佳硫化条件与轮胎胎身的最佳硫化条件分别设定。各自满足单独的硫化条件的轮胎胎身和预固化的胎面构件的组合使得可以制造满足低发热性和耐久性两者的轮胎。

[0045] 炭黑的氮吸附比表面积之所以必须为 35 至 $130\text{m}^2/\text{g}$ 的原因是因为,当其为 $35\text{m}^2/\text{g}$ 以上时,则可确保橡胶组合物的强度;而当为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 以下时,则橡胶组合物的低发热性和抗疲劳性良好,并且落入所述范围内,可因此改善轮胎的低发热性和耐久性。从这些观点,优选氮吸附比表面积优选在 60 至 $90\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。

[0046] 炭黑的配合量之所以必须为 25 至 45 质量份的原因是因为,当所述量为 25 质量份以上时,则可确保橡胶组合物的强度;而当为 45 质量份以下时,则橡胶组合物的低发热性和抗疲劳性良好,因此落入所述范围内,可因此改善轮胎的低发热性和耐久性。

[0047] 由上述观点,炭黑的配合量优选在 28 至 40 质量份,更优选在 30 至 35 质量份的范围内。特别地,当使用下述 HAF(氮吸附比表面积:75 至 $80\text{m}^2/\text{g}$) 作为炭黑时,橡胶组合物中的配合量优选 28 至 32 质量份。

[0048] 用于本发明的轮胎制造方法的硫化方法以下可称为“两阶段硫化”。以一阶段硫化生轮胎的常规方法以下可称为“一阶段硫化”。

[0049] < 轮胎的构造 >

[0050] 以下描述本发明的制造方法中的轮胎的各构件。图 1 是示出根据本发明的制造方法获得的轮胎的一个实例的示意性截面图。

[0051] 在图 1 所示的轮胎 1 中,胎圈包布(stiffener)3 和 3' 分别由一对胎圈芯 2 和 2' 沿轮胎径向向外延伸(附图中的上方,以下同样适用),将包含多个带束层(图 1 中 5a 至 5d 的四层)的带束部 5 设置在胎体帘布层 4 的轮胎径向的外侧,所述胎体帘布层 4 从胎圈包布 3 外侧沿胎圈芯 2 折返以形成马蹄形轮胎胎身形状,并在相对侧上的胎圈芯 2' 处折返且在胎圈包布 3' 外侧固定,由此形成轮胎胎身。在带束层 5a 至 5d(最内带束层 5a、形成交错层的内侧带束层 5b、形成交错层的外侧带束层 5c 和最外带束层 5d) 中,通常,在形成交错层的内侧带束层 5b 的端部附近和形成交错层的外侧带束层 5c 的端部附近之间配设带束楔形橡胶(belt wedge rubber)6。

[0052] 在带束部 5 的轮胎径向的外侧隔着缓冲橡胶层 7 配设胎面部 8。胎面部 8 相当于本发明中预固化的胎面构件,并粘结到轮胎胎身,这形成轮胎 1。在胎体帘布层 4 的外侧和胎面部 8 与胎圈包布 3 之间,配设侧壁橡胶 9。配设侧壁橡胶 9 的部分称为胎侧部 M,且胎侧部 M 的轮胎径向上的内侧(附图的下方,以下同样适用)称为胎圈部 N。在胎圈部 N 中,配设胎圈芯 2 和 2'、胎圈包布 3 和 3' 等。在胎体帘布层 4 中,配设用作防空气透过层的内衬层 10。

[0053] 更详细地描述轮胎胎身和预固化胎面构件之间的粘结部。

[0054] 图 2 为粘结部的放大图。如图 2 所示,胎面部 8 具有胎面顶部 (cap tread) 8a 和胎面基部 8b 的双层构造 (图 2 中未示出带束层)。胎面部 8 (预固化的胎面构件 B) 隔着缓冲橡胶层 7 粘结到轮胎胎身 A。

[0055] 本实施方案中,胎面胎身 8b' 在轮胎胎身 A 的轮胎径向的最外层中配设。在胎面胎身 8b' 隔着未硫化的缓冲橡胶层 7 已粘结到胎面部 8 后,它们被硫化并且胎面胎身 8b' 形成胎面部 8 的一部分。本发明中,作为构成胎面胎身 8b' 的橡胶组合物,使用包含上述特定炭黑的橡胶组合物。

[0056] 在图 2 的构造中,胎面胎身 8b' 的组成与胎面基部 8b 的组成相同,或者即,胎面胎身 8b' 由与胎面基部 8b 相同的橡胶组合物形成,并使这两部分粘结在一起形成一体化的胎面基部。

[0057] 图 3 是示出用于本发明的制造方法的轮胎胎身 A 和预固化的胎面构件 B 的一个实例的示意性截面图。本实施方案中,硫化包含至少带束部 5、胎侧部 M、胎圈部 N 和胎面胎身 8b' 的胎身部从而形成轮胎胎身 A。

[0058] 在轮胎胎身 A 中,通常,将胎面胶的一部分的薄层配设在带束部 5 的轮胎径向外侧。这是为了更好地粘结轮胎胎身到预固化的胎面构件 B。通过硫化具有胎面部 8 的胎面构件来形成预固化的胎面构件 B。

[0059] < 构成胎面胎身的橡胶组合物 >

[0060] (炭黑)

[0061] 本实施方案中,构成未硫化的胎面胎身的橡胶组合物包含具有 35 至 130m²/g 如 JIS K6217-2:2001 中所定义的氮吸附比表面积的炭黑。

[0062] 作为炭黑,例如提及 HAF (氮吸附比表面积:75 至 80m²/g)、HS-HAF (氮吸附比表面积:78 至 83m²/g)、LS-HAF (氮吸附比表面积:80 至 85m²/g)、FEF (氮吸附比表面积:40 至 42m²/g)、GPF (氮吸附比表面积:26 至 28m²/g)、N339 (氮吸附比表面积:88 至 96m²/g)、LI-HAF (氮吸附比表面积:73 至 75m²/g)、IISAF (氮吸附比表面积:97 至 98m²/g)、HS-IISAF (氮吸附比表面积:98 至 99m²/g)、ISAF (氮吸附比表面积:110 至 125m²/g) 等。其中,优选 HAF (氮吸附比表面积:75 至 80m²/g)、HS-HAF (氮吸附比表面积:78 至 83m²/g)、LS-HAF (氮吸附比表面积:80 至 85m²/g)、FEF (氮吸附比表面积:40 至 42m²/g) 和 LI-HAF (氮吸附比表面积:73 至 75m²/g)。

[0063] 更优选,炭黑的氮吸附比表面积为 60 至 90m²/g。

[0064] (二氧化硅)

[0065] 本实施方案中,如果需要,除了上述炭黑之外,可在构成胎面胎身的橡胶组合物中配合二氧化硅。优选地,以相对于在橡胶组合物中的每 100 质量份橡胶组分为 10 质量份以下的量配合二氧化硅。

[0066] 本文可使用任何商购可得的二氧化硅,但是首先,优选沉淀二氧化硅、气相法二氧化硅或胶体二氧化硅,并更优选沉淀二氧化硅。优选本文使用的二氧化硅的 BET 比表面积 (根据 ISO5794/1 测量) 为 40 至 350m²/g。BET 比表面积落入所述范围内的二氧化硅是有利的,这是因为它满足橡胶补强能力和在橡胶组分中的分散性。由该观点,更优选 BET 比表面积落入 80 至 350m²/g 范围内的二氧化硅;甚至更优选 BET 比表面积落入 120 至 350m²/g

g 范围内的二氧化硅。作为这些类型的二氧化硅,本文使用的为 Tosoh Silica 的商品名“Nipsil AQ”(BET 比表面积=220m²/g)和“Nipsil KQ”的商品;Degussa 的商品名“Ultrasil VN3”(BET 比表面积=175m²/g)等。

[0067] (橡胶组分)

[0068] 作为用于本发明的构成胎面胎身的橡胶组合物中的橡胶组分,优选天然橡胶和合成聚异戊二烯橡胶(IR)的任意之一,并更优选天然橡胶。在与任意其它合成橡胶组合使用时,期望天然橡胶占橡胶组分的 60 质量%以上,更优选 70 质量%以上,甚至更优选 80 质量%以上。特别优选单独使用天然橡胶。

[0069] 其它合成橡胶包括聚丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)、苯乙烯-异戊二烯共聚物(SIR)等。

[0070] (硫化剂)

[0071] 优选地,在构成本发明的胎面胎身的橡胶组合物中,以相对于每 100 质量份橡胶组分为 7.0 质量份以下的量配合硫磺作为硫化剂。更优选,所述量落入 1.0 至 7.0 质量份,甚至更优选 1.0 至 3.0 质量份的范围内。以 7.0 质量份以下的量配合硫磺可有利地防止橡胶组合物的耐老化性降低。由于改善组合物的初期粘合性,更优选以至少 1.0 质量份的量配合硫磺。

[0072] (其它添加剂)

[0073] 除了上述组分以外,可将任何其它添加剂,例如,硫化活化剂例如锌华或有机酸(硬脂酸等)等、硫化促进剂、除二氧化硅之外的无机填料、抗老化剂、臭氧劣化抑制剂或软化剂等添加到构成本发明的胎面胎身的橡胶组合物。

[0074] 作为硫化促进剂,本文优选使用次磺酰胺类促进剂例如 N,N'-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-氧基二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺等。如果需要,还可使用噻唑类促进剂例如 2-巯基苯并噻唑、二硫化二-2-苯并噻唑等;秋兰姆类促进剂例如二硫化四苄基秋兰姆、二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆、一硫化四甲基秋兰姆等。

[0075] 作为硫化促进剂的商品,本文可使用 N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(Ouchi Shinko Chemical Industry 的商品名“Nocceler CZ”)和 N,N'-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(Ouchi Shinko Chemical Industry 的商品名“Nocceler DZ”)。

[0076] 抗老化剂的配合量优选相对于在组合物中的每 100 质量份橡胶组分为 1 至 3 质量份。

[0077] <构成胎面胎身的橡胶组合物的硫化胶物理性质>

[0078] 从改善组合物的低发热性的观点,构成轮胎胎身的橡胶组合物的 tan δ 优选 0.09 以下。

[0079] <轮胎的制造方法>

[0080] (轮胎胎身的制造)

[0081] 在本发明的橡胶组合物的制造中,使用班伯里密炼机、辊炼机或强力混合机等作为混练设备。

[0082] 本发明的制造方法中,在制造轮胎胎身时硫化胎身部的情况中,首先将未硫化的胎身部成形。胎身部可以与以已知的轮胎制造方法中生胎的成形工艺相同的方式成形。例

如,将用未硫化的橡胶涂胶的胎体帘布层围绕成形鼓卷绕,在其两端附近设置胎圈芯,之后折返两端,并进一步向其粘着侧壁部的未硫化橡胶。接下来,中心部沿宽度方向扩展以形成截面为马蹄形的圆环状,之后在胎体层外周设置未硫化的带束层,向其粘着由包含上述特定炭黑的橡胶组合物所形成的胎面胎身 8b' 的薄层从而提供胎身部。

[0083] 将胎身部设置于硫化装置(模具)中,在其中硫化并成型,由此制造具有成为胎面部 8 的一部分的胎面胎身 8b' 的轮胎胎身。

[0084] 本发明的制造方法中,优选地,胎身部(未硫化的轮胎胎身 A)的硫化方法为使用硫化模具包围胎身部外侧,并且以通过第一加热装置加热胎身部的胎圈部侧,通过第二加热装置加热胎身部的带束部侧,并且通过第二加热装置给予带束部侧的每单位体积的热量小于通过第一加热装置给予胎圈部侧的每单位体积的热量的方式硫化和成型胎身部的方法。

[0085] 在普通重载轮胎(例如,卡车或公共汽车用充气子午线轮胎)中,胎身部的带束部侧的厚度与图 1 所示的胎圈部 N 的最大厚度相比是小的,因此在胎圈部 N 的内部存在硫化最迟点。如上所述,当给予带束部侧的每单位体积的热量小而给予胎圈部侧的每单位体积的热量大时,则带束部侧不会过硫化,有利地导致胎面胎身 8b' 和胎面部 8 之间的粘合性(初期粘合性和长期使用后的粘合性两者)更好,构成胎面胎身 8b' 的橡胶组合物的 $\tan \delta$ 降低并且组合物的低发热性更好。

[0086] 关于将小的每单位体积的热量赋予到带束部侧并将大的每单位体积的热量赋予到胎圈部侧的手段,在硫化胎身部从而制造轮胎胎身 A 的情况中,例如,将胎身部放进硫化模具,通过使用硫化胶囊从胎身部内侧向其给予压力和热。在这种情况下,由与胎身部的胎圈部 N 面对的硫化模具的部分的第一加热装置,可在较高的温度下加热胎身部,并且由与胎身部的带束部侧面对的硫化模具的部分的第二加热装置,可在比来自第一加热装置低的温度下加热胎身部。

[0087] 在本发明的制造方法中,优选地,在胎身部的硫化期间在胎面胎身 8b' 的冠部中心位置处的极限温度为 110 至 160℃,和胎圈部 N(特别是胎圈部 N 的硫化最迟点 - 以下将同样适用)的极限温度为 125 至 180℃,并且在胎面胎身 8b' 的冠部中心位置处的极限温度比胎圈部 N 的极限温度高 2 至 25℃。

[0088] 当胎面胎身 8b' 的冠部中心位置处的极限温度为 110℃以上时,则可有利进行硫化;当为 160℃以下时,则胎面胎身 8b' 和带束部 5 之间的初期粘合性可有利地更好。当胎圈部 N 的极限温度为 125℃以上时,则可有利地缩短轮胎胎身 A 的硫化时间;当为 180℃以下时,胎圈部的耐久性可有利地更好。另外,从防止带束部侧被过硫化由此改善胎面胎身 8b' 和带束部 5 之间的初期粘合性以及轮胎的低发热性的观点,优选地,胎面胎身 8b' 的冠部中心位置处的极限温度比胎圈部 N 的极限温度低 2 至 25℃,更优选 4 至 25℃,甚至更优选 4 至 20℃。

[0089] (预固化的胎面构件的制造)

[0090] 在制造预固化的胎面构件 B 的情况中,沿宽度方向的截面为近似梯形的未硫化橡胶的胎面材料通过挤出机(未示出)挤出,然后以预定的长度切断,之后将由由此切断的带状胎面材料设置于由例如,上模具部和下模具部组成的硫化模具中,并在其中硫化从而得到环状预固化的胎面构件 B。在该阶段,形成多个各自沿预固化的胎面构件 B 的环状外表面的

纵向延伸的槽。

[0091] 作为特别用于胎面基部的胎面材料,可使用上述本发明中的橡胶组合物。

[0092] (轮胎胎身和预固化的胎面构件的粘结)

[0093] 在以上述方式制造的轮胎胎身 A 和预固化的胎面构件 B 中,硫化期间已与模具表面保持接触的轮胎胎身表面具有难以与未硫化的橡胶交联的性质,因此为了确保轮胎胎身 A 与预固化的胎面构件 B 之间的粘合性的目的,除去(削掉)作为在它们之间的粘合面的外表面的表面层橡胶,期望使用打磨机等预先打磨在轮胎胎身 A 和预固化的胎面构件 B 之间的粘合面。

[0094] 接下来,使轮胎胎身 A 和预固化的胎面构件 B 粘结在一起并一体化硫化和成型,从而得到轮胎 1。在该阶段,期望轮胎胎身 A 和预固化的胎面构件 B 隔着未硫化的缓冲橡胶层 7 粘结,并硫化和成型。未硫化的缓冲橡胶层 7 可以是普通的片状缓冲橡胶,或可将液状橡胶施涂到粘合面从而在上面形成未硫化的缓冲橡胶层。

[0095] 在橡胶组合物中,除了普通橡胶组合物中使用的橡胶组分、各种硫化促进剂组分和交联组分以外,如果需要,可适当地配合在普通橡胶工业中使用的各种化学品,例如作为补强填料的炭黑以及软化剂(油)、抗老化剂或交联剂例如硫磺等。作为橡胶组分,可单独或者作为组合使用天然橡胶(NR)或合成橡胶。合成橡胶包括,例如,合成聚异戊二烯橡胶、聚丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丁基橡胶、卤代丁基橡胶等。作为橡胶组合物,本文优选使用胎面橡胶组合物(特别是胎面基部橡胶组合物(tread base rubber composition))。

[0096] 接下来,将已粘着预固化的胎面构件 B 的轮胎胎身 A 输送到未示出的硫化装置(例如,硫化器或蒸汽锅(steam pan)),在其中硫化未硫化的缓冲橡胶层从而得到轮胎 1。在该阶段,预固化的胎面构件 B 被共硫化并粘结到轮胎胎身 A 的冠部的外周。

[0097] 硫化条件优选为大约 60 至 140°C,持续至可使缓冲橡胶完全硫化的时间。

[0098] 在硫化期间,期望在轮胎胎身 A 和预固化的胎面构件 B 粘结在一起并使它们一体化硫化时在胎面胎身 8b' 的冠部中心位置处的极限温度低于在硫化胎身部时的在胎面胎身 8b' 的冠部中心位置处的极限温度。这是为了优化硫化胎身部时的硫化度和硫化轮胎胎身 A 和预固化的胎面构件 B 时的总硫化度从而使它们不能过大的目的,由此可使胎面胎身 8b' 和胎面部 8 之间的初期粘合性以及轮胎的低发热性和耐久性更好。

[0099] [本发明的第二方面]

[0100] 本发明第二方面的轮胎胎身的制造方法包括硫化包含由多个带束层组成的带束部、带束下缓冲胶、胎侧部和胎圈部的胎身部,其中使用以相对于每 100 质量份橡胶组分为 25 至 45 质量份的量包含炭黑的橡胶组合物作为构成带束下缓冲胶的橡胶组合物,所述炭黑的如 JIS K6217-2:2001 中定义的氮吸附比表面积为 25 至 130m²/g。

[0101] 本发明的轮胎的制造方法包括硫化胎身部以制备轮胎胎身,硫化包含至少胎面部的胎面构件以制备预固化的胎面构件以及之后使轮胎胎身和预固化的胎面构件粘结并使它们一体化地硫化和成型以得到轮胎,所述胎身部包含由多个带束层组成的带束部、带束下缓冲胶、胎侧部和胎圈部,其中使用以相对于每 100 质量份橡胶组分为 25 至 45 质量份的量包含炭黑的橡胶组合物作为构成带束下缓冲胶的橡胶组合物,所述炭黑的如 JIS K6217-2:2001 中定义的氮吸附比表面积为 25 至 90m²/g。

[0102] 在这方面,预固化的胎面构件为已预先硫化的胎面构件。

[0103] 在本发明的轮胎的制造方法中,单独地制造轮胎胎身和胎面构件,因此可将胎面构件的最佳硫化条件与轮胎胎身的最佳硫化条件分别设定。各自满足单独的硫化条件的轮胎胎身和预固化的胎面构件的配方的组合使得可以制造满足低发热性和耐久性两者的轮胎。

[0104] 炭黑的氮吸附比表面积之所以必须为 25 至 $90\text{m}^2/\text{g}$ 的原因在于,当其为 25m^2 以上时,则可确保带束下缓冲胶的强度;当为 $90\text{m}^2/\text{g}$ 以下时,则带束下缓冲胶的低发热性和耐疲劳性良好,落入所述范围内,由此可改善轮胎的低发热性和耐久性。由这些观点,氮吸附比表面积优选在 25 至 $85\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。

[0105] 炭黑的配合量之所以必须为 25 至 45 质量份的原因在于,当所述量为 25 质量份以上时,则可确保带束下缓冲胶的强度;当为 45 质量份以下时,则带束下缓冲胶的低发热性和耐断裂性良好,落入所述范围内,由此可改善轮胎的低发热性和耐久性。由这些观点,炭黑的配合量更优选在 25 至 40 质量份的范围内。

[0106] 由上述观点,炭黑的配合量更优选在 28 至 40 质量份,甚至更优选 30 至 35 质量份的范围内。特别地,当使用下述 FEF(氮吸附比表面积:40 至 $42\text{m}^2/\text{g}$) 作为炭黑时,其配合量优选为 30 至 35 质量份。

[0107] < 轮胎的构造 >

[0108] 以下描述本发明制造方法中的轮胎的各构件。图 4 为示出根据本发明的制造方法获得的轮胎的一个实例的示意性截面图;图 5 为示出根据本发明的制造方法获得的轮胎的一个实例的带束部的部分断面的示意性截面图。

[0109] 在轮胎 21 的情况中,胎圈包布 23 和 23' 分别由一对胎圈芯 22 和 22' 沿轮胎径向向外延伸,将包含多个带束层(最内带束层 25a、形成交错层的内侧带束层 25b、形成交错层的外侧带束层 25c 以及最外带束层 25d 的四层)的带束部 25 设置在胎体帘布层 24 的轮胎径向的外侧,所述胎体帘布层 24 从胎圈包布 23 外侧沿胎圈芯 22 折返以形成马蹄形轮胎胎身形状,并在相对侧上的胎圈芯 22' 处折返且在胎圈包布 23' 的外侧固定,由此形成轮胎胎身。带束下缓冲胶 26 和 26' 设置在带束部 25 的两侧的轮胎径向内侧以及胎体帘布层 24 的轮胎径向外侧,并将胎面部 27 设置在带束部 25 的轮胎径向外侧。在胎体帘布层 24 的外侧以及在胎面部 27 和胎圈包布 23 之间设置侧壁橡胶 28 和 28'。侧壁橡胶 28 和 28' 设置的区域称为胎侧部 M,和胎侧部 M 的轮胎径向的内侧称为胎圈部 N。在胎圈部 N 中,设置胎圈芯 22 和 22' 以及胎圈包布 23 和 23' 等。

[0110] 更详细地描述带束下缓冲胶 26。如图 5 所示,带束下缓冲胶 26 从最内带束层 25a 的轮胎径向的内侧向形成交错层的内侧带束层 25b 的轮胎径向的内侧以及向胎面部 27 的轮胎径向内侧沿胎体帘布层 24 的轮胎径向外侧延伸,并且在侧壁橡胶 28 和胎体帘布层 24 之间的区域中进一步延伸。

[0111] 图 6 为示出用于本发明的制造方法的轮胎胎身 A 和预固化的胎面构件 B 的一个实例的示意性截面图。本发明中,硫化包含至少带束部 25、带束下缓冲胶 26、胎侧部 M 和胎圈部 N 的胎身部以形成轮胎胎身 A。通常,在轮胎胎身 A 中,在带束部 25 的轮胎径向外侧设置胎面橡胶一部分的薄层。这是为了更好地将轮胎胎身粘结到预固化的胎面构件 B。

[0112] < 带束下缓冲胶组合物 >

[0113] (炭黑)

[0114] 本发明中,带束下缓冲胶 26 的橡胶组合物包含具有 25 至 90m²/g 的如 JIS K6217-2:2001 中定义的氮吸附比表面积的炭黑。作为炭黑,例如,提及 HAF(氮吸附比表面积:75 至 80m²/g)、HS-HAF(氮吸附比表面积:78 至 83m²/g)、LS-HAF(氮吸附比表面积:80 至 85m²/g)、FEF(氮吸附比表面积:40 至 42m²/g)、GPF(氮吸附比表面积:26 至 28m²/g)、SRF(氮吸附比表面积:25 至 28m²/g)、N339(氮吸附比表面积:88 至 96m²/g)、LI-HAF(氮吸附比表面积:73 至 75m²/g)等。其中,优选 HAF、HS-HAF、LS-HAF、FEF、LI-HAF 和 GPF。

[0115] (二氧化硅)

[0116] 本实施方案中,如果需要,除了炭黑之外,可在带束下缓冲胶 26 的橡胶组合物中配合二氧化硅。优选地,以相对于在带束下缓冲胶 26 的橡胶组合物中的每 100 质量份橡胶组分为 10 质量份以下的量配合二氧化硅。

[0117] 特别地,在使用 FEF(氮吸附比表面积:40 至 42m²/g)作为炭黑的情况中,二氧化硅的配合量优选为 4 至 6 质量份。

[0118] 本文可使用任何商购可得的二氧化硅,但是首先,优选沉淀二氧化硅、气相法二氧化硅或胶体二氧化硅,更优选沉淀二氧化硅。优选地,本文所使用的二氧化硅的 BET 比表面积(根据 ISO5794/1 测量)为 40 至 350m²/g。BET 比表面积落入所述范围内的二氧化硅是有利的,这是因为满足橡胶补强性能和橡胶组分中的分散性。由该观点,更优选 BET 比表面积落入 80 至 350m²/g 范围内的二氧化硅;甚至更优选 BET 比表面积落入 120 至 350m²/g 范围内的二氧化硅。作为这些类型的二氧化硅,本文可使用 Tosoh Silica 的商品名“Nipsil AQ”(BET 比表面积=220m²/g)和“Nipsil KQ”;Degussa 的商品名“Ultrasil VN3”(BET 比表面积=175m²/g)等的商品。

[0119] (橡胶组分)

[0120] 作为用于本发明的带束下缓冲胶 26 的橡胶组合物的橡胶组分,优选天然橡胶和合成聚异戊二烯橡胶(IR)之任一,并更优选天然橡胶。在与任意其它合成橡胶组合使用时,期望天然橡胶占橡胶组分的至少 60 质量%,更优选至少 70 质量%,甚至更优选至少 80 质量%。特别优选单独使用天然橡胶。

[0121] 其它合成橡胶包括聚丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)、苯乙烯-异戊二烯共聚物(SIR)等。

[0122] (粘合促进剂)

[0123] 优选地,本发明中的带束下缓冲胶 26 的橡胶组合物以每 100 质量份橡胶组分以钴量计为 0.4 质量份以下的量,更优选以 0.01 至 0.4 质量份的量,甚至更优选 0.02 至 0.3 质量份的量包含有机酸钴盐。当有机酸钴盐以钴量计为 0.4 质量份以下的量配合时,则可能有利地防止带束下缓冲胶 26 的橡胶组合物的耐老化性下降。由于增强组合物的初期粘合性,更优选以钴量计为至少 0.01 质量份的量配合有机酸钴盐。

[0124] 有机酸钴盐包括环烷酸钴、松脂酸钴、硬脂酸钴、其它的具有大约 5 至 20 个碳原子的直链或支链一元羧酸的钴盐(例如,OM Group Inc. 的商品名“Manobond C”系列)等。

[0125] (硫化剂)

[0126] 优选地,本发明的带束下缓冲胶 26 的橡胶组合物中,以相对于每 100 质量份橡胶组分为 7.0 质量份以下的量配合硫磺作为硫化剂。更优选所述量落入 3.0 至 7.0 质量份,

甚至更优选 4.0 至 6.0 质量份的范围内。以 7.0 质量份以下的量配合硫磺可有利地防止带束下缓冲胶 26 的橡胶组合物的耐老化性下降。由于改善组合物的初期粘合性,更优选以至少 3.0 质量份的量配合硫磺。

[0127] (其它添加剂)

[0128] 除上述组分之外,可将任何其它添加剂,例如,例如锌华或有机酸(硬脂酸等)等硫化活化剂、硫化促进剂、除二氧化硅外的无机填料、抗老化剂、臭氧降解抑制剂或软化剂等添加到本发明的带束下缓冲胶 26 的橡胶组合物。

[0129] 作为硫化促进剂,本文优选使用次磺酰胺类促进剂例如 N,N'-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-氧基二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺等。如果需要,还可使用噻唑类促进剂例如 2-巯基苯并噻唑、二硫化二-2-苯并噻唑等;秋兰姆类促进剂例如二硫化四苄基秋兰姆、二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆、一硫化四甲基秋兰姆等。

[0130] 作为硫化促进剂的商品,本文可使用 N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(Ouchi Shinko Chemical Industry 的商品名“Nocceler CZ”)和 N,N'-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(Ouchi Shinko Chemical Industry 的商品名“Nocceler DZ”)。

[0131] 抗老化剂的配合量优选相对于在组合物中的每 100 质量份橡胶组分为 1 至 3 质量份。

[0132] <带束下缓冲胶 26 的硫化胶物理性质>

[0133] 从改善低发热性的观点,带束下缓冲胶 26 的 $\tan \delta$ 优选为 0.17 以下。本文 $\tan \delta$ 为如下测量的值:使用 Toyo Seiki 的光谱仪(动态粘弹计),在 160g 的初期负荷、52Hz 的频率、23℃的测量温度和 2% 的应变下,测定在待分析的轮胎带束下缓冲胶的中心部(硫化最迟点)附近的 $\tan \delta$ 。

[0134] <轮胎的制造方法>

[0135] (轮胎胎身的制造)

[0136] 在本发明的带束下缓冲胶 26 的橡胶组合物的制造中,使用班伯里密炼机、辊炼机或强力混合机等作为混炼设备。

[0137] 在本发明的制造方法中,在制造轮胎胎身 A 时硫化胎身部的情况下,首先将未硫化的胎身部成形。胎身部可以与已知的轮胎制造方法中生胎的成形工艺相同的方式成形。例如,将用未硫化的橡胶涂胶的胎体帘布层围绕成型鼓卷绕,在其两端附近设置胎圈芯,之后折返两端,并进一步向其粘着侧壁部的未硫化橡胶。接下来,中心部沿宽度方向扩展以形成截面为马蹄形的圆环状,之后在胎体层外周设置未硫化的带束层,向其粘着与胎面部 27 的内层相同的橡胶组合物的薄层从而提供胎身部。

[0138] 将胎身部设置于硫化装置(模具)中,在其中硫化和成型,由此制造具有胎面部 27 的一部分或根本不具有胎面部 27 的轮胎胎身 A。

[0139] 在本发明的制造方法中,优选地,胎身部(未硫化的轮胎胎身 A)的硫化方法为通过使用硫化模具包围胎身部外侧,并且以通过第一加热装置加热胎身部的胎圈部侧,通过第二加热装置加热胎身部的带束部侧,并且通过第二加热装置给予带束部侧的每单位体积的热量小于通过第一加热装置给予胎圈部侧的每单位体积的热量的方式硫化和成型胎身部的方法。

[0140] 在普通重载轮胎（例如，卡车或公共汽车用充气子午线轮胎）中，胎身部的带束部侧的厚度与胎圈部N的最大厚度相比是小的，因此在胎圈部N的内部存在硫化最迟点。如上所述，当给予带束部侧的每单位体积的热量小而给予胎圈部侧的每单位体积的热量大时，则带束部侧不会过硫化，有利地导致轮胎长期运转后带束下缓冲胶26的耐断裂性更好，其 $\tan \delta$ 降低并且轮胎的低发热性更好。

[0141] 关于将小的每单位体积的热量赋予到带束部侧并将大的每单位体积的热量赋予到胎圈部侧的手段，在硫化胎身部从而制造轮胎胎身A的情况中，例如，将胎身部放进硫化模具，通过使用硫化胶囊从胎身部内侧向其给予压力和热。在这种情况下，由与胎身部的胎圈部N面对的硫化模具的部分的第一加热装置，可在较高的温度下加热胎身部，并且由与胎身部的带束部侧面对的硫化模具的部分的第二加热装置，可在比来自第一加热装置低的温度下加热胎身部。

[0142] 在本发明的制造方法中，优选地，在胎身部的硫化期间在带束部25中的最外带束层25d（特别是最外带束层25d的硫化最迟点）的极限温度为110至160℃，和胎圈部N（特别是胎圈部N的硫化最迟点）的极限温度为125至180℃，并且在带束部25的最外带束层25d的硫化最迟点处的极限温度比胎圈部N的硫化最迟点处的极限温度低2至25℃。更优选低4至25℃，甚至更优选低4至20℃。这是为了防止带束部侧被过硫化和改善带束下缓冲胶26的低发热性。

[0143] 当最外带束层25d（特别是最外带束层25d的硫化最迟点）的极限温度为110℃以上时，则可有利进行硫化；当为160℃以下时，则对钢丝帘线的初期粘合性可有利地更好。当胎圈部N（特别是胎圈部N的硫化最迟点）的极限温度为125℃以上时，则可有利地缩短轮胎胎身A的硫化时间；当为180℃以下时，胎圈部的耐久性可有利地更好。

[0144] （预固化的胎面构件的制造）

[0145] 在制造预固化的胎面构件B的情况中，沿宽度方向的截面为近似梯形的未硫化橡胶的胎面材料通过挤出机（未示出）挤出，然后以预定的长度切断，之后将由此切断的带状胎面材料设置于由例如，上模具部和下模具部组成的硫化模具中，并在其中硫化从而得到环状预固化的胎面构件B。在该阶段，形成多个各自沿预固化的胎面构件B的环状外表面的纵向延伸的槽。

[0146] 关于硫化条件，优选地，在大约100至185℃下使胎面材料硫化能够完全硫化预固化的胎面构件B的一段时间。

[0147] （轮胎胎身和预固化的胎面构件的粘结）

[0148] 在以上述方式制造的轮胎胎身A和预固化的胎面构件B中，成型期间已与模具表面保持接触的轮胎胎身表面具有难以与未硫化的橡胶交联的性质，因此为了确保轮胎胎身A与预固化的胎面构件B之间的粘合性的目的，除去（削掉）作为在它们之间的粘合面的外表面的表面层橡胶，期望使用打磨机等预先打磨在轮胎胎身A和预固化的胎面构件B之间的粘合面。

[0149] 接下来，使轮胎胎身A和预固化的胎面构件B粘结在一起并一体化硫化和成型，从而得到轮胎21。在该阶段，期望轮胎胎身A和预固化的胎面构件B隔着未硫化的粘合橡胶层（作为一个实例，缓冲橡胶层7）粘结，并硫化和成型。未硫化的粘合橡胶层可以是普通的片状粘合橡胶，或可将液状橡胶施涂到粘合面从而在上面形成未硫化的粘合橡胶层。

[0150] 在橡胶组合物中,除了普通橡胶组合物中使用的橡胶组分、各种硫化促进剂组分和交联组分以外,如果需要,可适当地配合在普通橡胶工业中使用的各种化学品,例如作为补强填料的炭黑以及软化剂(油)、抗老化剂或交联剂例如硫磺等。作为橡胶组分,可单独或者作为组合使用天然橡胶(NR)或合成橡胶。合成橡胶包括,例如,合成聚异戊二烯橡胶、聚丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丁基橡胶、卤代丁基橡胶等。作为橡胶组合物,本文优选使用胎面橡胶组合物(特别是胎面基部橡胶组合物(tread base rubber composition))。

[0151] 接下来,将已粘着预固化的胎面构件B的轮胎胎身A输送到未示出的硫化装置(例如,硫化器或蒸汽锅(steam pan)),在其中硫化未硫化的粘合橡胶层从而得到轮胎21。在该阶段,预固化的胎面构件B被共硫化并粘结到轮胎胎身A的冠部的外周。

[0152] 硫化条件优选为大约60至140℃,持续至可使粘合橡胶完全硫化的时间。

[0153] 在硫化期间,期望在轮胎胎身A和预固化的胎面构件B粘结在一起并使它们一体化硫化时的在带束下缓冲胶的中心处(带束下缓冲胶的硫化最迟点)的极限温度低于在硫化胎身部时的在带束下缓冲胶的中心处(带束下缓冲胶的硫化最迟点)的极限温度。这是为了优化硫化胎身部时的硫化度和硫化轮胎胎身A和预固化的胎面构件B时的总硫化度从而使它们不能过大的目的,由此可改善带束下缓冲胶组合物的耐断裂性。

[0154] 实施例

[0155] 参考以下给出的实施例更详细地描述本发明,然而,本发明不局限于以下实施例。

[0156] [评价方法]

[0157] 根据下述方法评价低滚动阻力、 $\tan \delta$ 、长期运转后的耐剥离性和轮胎长期运转后的耐断裂性。

[0158] <低滚动阻力>

[0159] 在转鼓试验(drum test)中测试各供试轮胎在以80km/hr的速度下运转时沿运转方向在轮胎胎面上发生的阻力。以比较例1的值作为100,将各试验轮胎的值表示为根据下式的指数。轮胎的值越大,滚动阻力越小且越好。

[0160] 低滚动阻力指数 = $\{(\text{比较例1的轮胎的滚动阻力}) / (\text{试验轮胎的滚动阻力})\} \times 100$

[0161] <长期运转后的耐剥离性>

[0162] 以60km/hr在负载100%的发热耐久鼓下运转24小时后,在剥离试验中测试轮胎在预固化的轮胎胎身的胎冠部和缓冲橡胶层之间的耐剥离性(粘合力)。剥离试验的试验条件如下:

[0163] 试样:从运转后轮胎的带束层切出的25mm宽度×200mm长度大小的橡胶试验片。

[0164] 试验机和试验方法:将样品设置于自动绘图试验机(autograph Tester),其一端通过试验机的卡盘保持夹持,并以 $50 \pm 2.5\text{mm/min}$ 的牵引速度沿纵向剥离,此时测量拉伸力。以比较例1的值作为指数100,基于此将其它样品的数据表示为指数指标。样品的指数越大,耐剥离性越大。

[0165] <轮胎长期运转后的耐断裂性>

[0166] 根据转鼓试验测量成型和硫化的供试轮胎2小时,其中给予轮胎正规内压、正规负载以及在40℃的气氛中以60km/hr速度下的侧力15kN,试验后,切断带束下缓冲胶中心

(硫化最迟点)附近的带束下缓冲胶。在 23℃和 200±20mm/min 的牵引速度下,根据 JIS K6251:2004 测试由此切断的 JIS No. 7 试验片的断裂时的拉伸应力(TSb)。基于比较例 1 的值 100,根据下式将试验样品的数据表示为指数指标。样品的指数值越大,耐断裂性越好。

[0167] 轮胎长期运转后的耐断裂性指数= $\{(\text{试验样品断裂时的拉伸应力(TSb)})/(\text{比较例 1 断裂时的拉伸应力(TSb)})\} \times 100$

[0168] [实施例和比较例]

[0169] <实施例 1 至 9 和比较例 1 至 19>

[0170] 如表 1 中所示的橡胶组合物的配方,根据常规方法制造用于实施例 1 至 9 和比较例 1 至 19 的橡胶组合物。以模拟轮胎硫化时的最外带束层温度(两阶段硫化时,两阶段中的两个温度)的方式硫化橡胶组合物由此制备 $\tan \delta$ 测量用试验片。在下述具有 11R22.5 的轮胎尺寸的轮胎的硫化方法中,通过将热电偶埋入胎面胎身的胎冠中心位置中和测量相对于硫化时间的温度变化,并通过将结果反馈到试验片的硫化温度来模拟轮胎硫化时胎面胎身的胎冠中心位置处的温度。根据上述方法测量 $\tan \delta$ 。结果示于表 2 中。

[0171] 接下来,将各自具有表 1 所示配方的实施例 1 至 9 和比较例 4、5、6、8、10 和 19 的橡胶组合物用于图 2 中的胎面胎身 8b' 从而制备未硫化的胎身部,所有情况中的轮胎尺寸为 11R22.5。根据通过硫化模具从外侧包围胎身部且通过使用硫化胶囊(在 150℃下用高压蒸汽加压)从内侧使其加压加热的方法来硫化胎身部,由此制造轮胎胎身。在该阶段,面向胎身部的胎圈部侧的硫化模具块(vulcanization mold block)的第一加热装置保持于 170℃,且面向胎身部的带束部侧的硫化模具块的第二加热装置保持于 140℃。因此,使通过第二加热装置给予带束部侧的每单位体积的热量小于通过第一加热装置给予胎圈部侧的每单位体积的热量。胎面胎身的胎冠中心位置的硫化最迟点的极限温度为 140℃,且胎圈部的硫化最迟点的极限温度为 155℃。在各情况中硫化时间为 30 分钟。

[0172] 单独地,通过在加热下硫化成型为具有预先给予其胎面图案来制备预固化的胎面构件。

[0173] 接下来,用打磨机打磨轮胎胎身与预固化的胎面构件的粘结面,然后根据表 1 所示的配方制造粘结轮胎胎身和预固化的胎面构件的缓冲橡胶。将未硫化的缓冲橡胶片粘着到轮胎胎身的粘结面。

[0174] 接下来,将各预固化的胎面构件粘着到各轮胎胎身,之后在 120℃下在硫化设备中硫化 2 小时,由此给出轮胎胎身和预固化的胎面构件粘结在一起的轮胎。在该情况中,胎面胎身的胎冠中心位置的硫化最迟点的极限温度为 120℃。

[0175] 根据上述方法评价由此制造的这些轮胎(轮胎尺寸 11R22.5)的低滚动阻力。评价结果示于表 2 中。

[0176] 接下来,将上述中的比较例 1 至 3、7、9 和 11 至 18 的橡胶组合物用于胎面胎身 8b' 从而制备未硫化的胎身部,全部情况中的轮胎尺寸为 11R22.5。将未硫化的胎面构件粘着到未硫化的胎身部的轮胎径向外侧,由此制造未硫化的轮胎。根据常规的单阶段硫化来硫化未硫化的轮胎从而得到轮胎。

[0177] 根据上述方法评价由此制造的轮胎(轮胎尺寸 11R22.5)的低滚动阻力。评价结果示于表 2 中。

[0178] 表 1

[0179]

配方(质量份)	被粘层的橡胶组合物	缓冲橡胶
天然橡胶	如表 2 中所示	100
丁二烯橡胶		-
炭黑		35 *1
二氧化硅		-
锭子油	-	10
抗老化剂*2	2	2
有机酸钴盐*3	-	-
锌华	3	5
硬脂酸	2	3
促进剂 CZ *4	0.8	-
促进剂 TBzTD *5	-	0.2
促进剂 NS *6	-	0.8
促进剂 M *7	-	0.5
硫磺	2	3

[0180] [注]

[0181] *1 :HAF(N-330),Asahi Carbon 的商品名 "Asahi#70"(氮吸附比表面积:77m²/g)

[0182] *2 :N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺,Ouchi Shinko Chemical Industry 的商品名 "Nocrac6C"

[0183] *3 :OM Group 的商品名 "Manobond C225"(注册商标)(钴含量 22.5%)

[0184] *4 :N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺,Ouchi Shinko Chemical Industry 的商品名 "Nocceler CZ"

[0185] *5 :二硫化四苄基秋兰姆,Sanshin Chemical Industry 的商品名 "Sanceler TBZTD"

[0186] *6 :N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺,Sanshin Chemical Industry 的商品名 "Sanceler NS"

[0187] *7 :2-巯基苯并噻唑,Ouchi Shinko Chemical Industry 的商品名 "Nocceler M-P"

[0188]

表2

胎面胎身 (质量份)		实施例										比较例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
配方	天然橡胶	70	100	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	
	丁二烯橡胶 *8	30	-	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	炭黑 HAF *9	35	35	-	30	30	30	45	-	-	35	35	25	-	-	-	-	30	45	25	
	炭黑 FEF *10	-	-	35	-	-	-	-	30	40	-	-	-	-	20	30	35	40	50	-	
	炭黑 GPF *11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	炭黑 SAF *13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	炭黑 SRF-LS *14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	二氧化硅 *12	-	-	-	10	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	硫化方法	二阶段硫化	二阶段硫化	二阶段硫化	二阶段硫化	二阶段硫化	二阶段硫化	二阶段硫化	二阶段硫化	二阶段硫化	二阶段硫化	二阶段硫化	二阶段硫化	二阶段硫化	二阶段硫化	二阶段硫化	二阶段硫化	二阶段硫化	二阶段硫化	二阶段硫化	二阶段硫化
		103	102	104	102	103	104	102	105	103	100	101	104	99	105	106	96	97	106	107	105
评价结果	低聚物阻力(指数)	108	126	104	128	111	105	135	102	106	100	76	62	98	70	98	99	106	65	90	80
	长期运转后的耐撕裂性(指数)																				

[0189] [注]

[0190] *8 :Ube Kosan 的顺-1,4-聚丁二烯橡胶，商品名“UBEPOL150L”

[0191] *9 :HAF (N-330), Asahi Carbon 的商品名 "Asahi#70" (氮吸附比表面积 :77m²/g)
[0192] *10 :FEF (N-550), Asahi Carbon 的商品名 "Asahi#60" (氮吸附比表面积 :40m²/g)
[0193] *11 :GPF (N-660), Asahi Carbon 的商品名 "Asahi#55" (氮吸附比表面积 :26m²/g)
[0194] *12 :Tosoh Silica 的商品名 "Nipsil AQ" (BET 比表面积 :220m²/g)
[0195] *13 :SAF (N-110), Tokai Carbon 的商品名 "Seast9SAF" (氮吸附比表面积 :142m²/g)

[0196] *14 :SRF-LS (N-110), Tokai Carbon 的商品名 "Seast SP SRF-LS" (氮吸附比表面积 :23m²/g)

[0197] 如表 2 所显而易见的是,与比较例 1 至 19 的比较轮胎相比,实施例 1 至 9 的轮胎全部显示优异的低滚动阻力和耐剥离性。

[0198] < 实施例 11 至 20 和比较例 21 至 38 >

[0199] 用表 3 和表 4 各自所示的带束下缓冲胶组合物的配方,根据常规方法制造用于实施例 11 至 20 和比较例 21 至 38 的带束下缓冲胶组合物。

[0200] 接下来,将上述中实施例 11 至 20 以及比较例 27、30、32 和 36 的橡胶组合物用于各带束下缓冲胶从而制备未硫化的胎身部,共同采用 11R22.5 的轮胎尺寸。根据通过硫化模具从外侧包围胎身部和通过使用硫化胶囊(用在 150℃下的高压蒸汽加压)从内侧使其加压和加热的方法,硫化胎身部,由此制造轮胎胎身。在该阶段,面向胎身部的胎圈部侧的硫化模具块的第一加热装置保持于 170℃,而面向胎身部的带束部侧的硫化模具块的第二加热装置保持于 140℃。因此,使通过第二加热装置给予带束部侧的每单位体积的热量小于通过第一加热装置给予胎圈部侧的每单位体积的热量。最外带束层的硫化最迟点处的极限温度为 140℃,带束下缓冲胶的中心处(硫化最迟点)的极限温度为 140℃,且胎圈部的硫化最迟点的硫化温度为 155℃。每种情况下的硫化时间为 30 分钟。

[0201] 单独地,通过在 160℃加热下硫化成型为具有预先给予其胎面图案来制备预固化的胎面构件。

[0202] 接下来,用打磨机打磨轮胎胎身和预固化的胎面构件的粘结面,然后根据表 3 所示的配方制造粘结轮胎胎身和预固化的胎面构件的粘合橡胶。将未硫化的粘合橡胶片粘着到轮胎胎身的粘结面。

[0203] 接下来,将各预固化的胎面构件粘着到各轮胎胎身,之后在 120℃下在硫化设备中硫化 2 小时,由此得到轮胎胎身和预固化的胎面构件粘结在一起的轮胎。在该情况中,最外带束层的硫化最迟点的极限温度为 120℃和带束下缓冲胶的中心(硫化最迟点)的极限温度为 120℃。

[0204] 根据上述方法评价由此制造的这些轮胎(轮胎尺寸 11R22.5)的低滚动阻力和轮胎长期运转后的耐断裂性。评价结果示于表 4 中。

[0205] 接下来,将上述中的比较例 21 至 26、28、29、31、33 至 35、37 和 38 的橡胶组合物用于带束下缓冲胶从而制备未硫化的胎身部,全部情况中的轮胎尺寸为 11R22.5。将未硫化的胎面构件粘着到未硫化的胎身部的轮胎径向外侧,由此制造未硫化的轮胎。根据常规的单阶段硫化来硫化未硫化的轮胎从而给出轮胎。

[0206] 根据上述方法评价由此制造的轮胎(轮胎尺寸 11R22.5)的低滚动阻力和轮胎长期运转后的耐断裂性。评价结果示于表 4 中。

[0207] 表 3

[0208]

配方(质量份)	带束下缓冲胶	粘合橡胶
天然橡胶	100	100
炭黑	如表 4 中所示	35 *1
二氧化硅		-
锭子油	-	10
抗老化剂*2	1	2
锌华	3	5
硬脂酸	2	3
促进剂 CZ *3	1	-
促进剂 TBzTD *4	-	0.2
促进剂 NS *5	-	0.8
促进剂 M *6	-	0.5
硫磺	1.5	3

[0209] [注]

[0210] *1 :HAF (N-330), Asahi Carbon 的商品名 "Asahi#70" (氮吸附比表面积 :77m²/g)

[0211] *2 :N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺, Ouchi Shinko Chemical Industry 的商品名 "Nocrac6C"

[0212] *3 :N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺, Ouchi Shinko Chemical Industry 的商品名 "Nocceler CZ"

[0213] *4 :二硫化四苄基秋兰姆, Sanshin Chemical Industry 的商品名 "Sanceler TBZTD"

[0214] *5 :N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺, Sanshin Chemical Industry 的商品名 "Sanceler NS"

[0215] *6 :2-巯基苯并噻唑, Ouchi Shinko Chemical Industry 的商品名 "Nocceler M-P"

[0216]

表 4

带束下缓冲 胶(质量份)											实 施 例										比 较 例									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38		
配 方	天然橡 胶	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
	炭黑 N330 *7	-	-	35	35	-	-	-	30	40	35	-	-	35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	40		
	炭黑 N550 *8	-	35	-	-	30	25	30	40	-	-	-	35	-	30	25	20	20	-	-	-	20	30	40	20	-	-	-		
	炭黑 N660 *9	35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	炭黑 SAF *11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35	35	-	-	-	-	-	-	-	-		
	炭黑	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	SRF-LS *12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35	35	-	-	-	-	-	-	-	
	一氧化 硅*10	-	-	-	-	5	10	-	-	-	-	-	-	-	-	5	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	硫化方法	二 阶 段 硫 化	二 阶 段 硫 化	二 阶 段 硫 化	二 阶 段 硫 化	二 阶 段 硫 化	二 阶 段 硫 化	二 阶 段 硫 化	二 阶 段 硫 化	二 阶 段 硫 化	二 阶 段 硫 化	一 阶 段 硫 化	一 阶 段 硫 化	一 阶 段 硫 化	一 阶 段 硫 化	一 阶 段 硫 化	一 阶 段 硫 化	一 阶 段 硫 化	一 阶 段 硫 化	一 阶 段 硫 化	一 阶 段 硫 化	二 阶 段 硫 化	二 阶 段 硫 化	一 阶 段 硫 化	一 阶 段 硫 化	一 阶 段 硫 化	一 阶 段 硫 化	一 阶 段 硫 化	一 阶 段 硫 化	
		低滚动 阻力(指 数)	104	102	101	101	102	104	103	100	102	100	100	102	101	98	101	102	104	103	90	92	103	105	104	102	100	105	100	97
评 价 结 果																														
轮胎长 期运转 后的耐 断裂性 (指数)	101	104	110	107	103	101	101	107	107	113	100	88	93	100	94	93	90	82	96	105	84	94	88	91	95	95	98	103		

[0217] [注]

[0218] *7 :HAF(N-330), Asahi Carbon 的商品名 "Asahi#70"(氮吸附比表面积:77m²/g)

- [0219] *8 :FEF (N-550), Asahi Carbon 的商品名 "Asahi#60" (氮吸附比表面积 : $40\text{m}^2/\text{g}$)
- [0220] *9 :GPF (N-660), Asahi Carbon 的商品名 "Asahi#55" (氮吸附比表面积 : $26\text{m}^2/\text{g}$)
- [0221] *10 :Tosoh Silica 的商品名 "Nipsil AQ" (BET 比表面积 : $220\text{m}^2/\text{g}$)
- [0222] *11 :SAF (N-110), Tokai Carbon 的商品名 "Seast9SAF" (氮吸附比表面积 : $142\text{m}^2/\text{g}$)
- [0223] *12 :SRF-LS (N-110), Tokai Carbon 的商品名 "Seast SP SRF-LS" (氮吸附比表面积 : $23\text{m}^2/\text{g}$)
- [0224] 如表 4 显而易见的是,与具有比较例 21 至 38 的带束下缓冲胶的比较轮胎相比,具有实施例 11 至 20 的带束下缓冲胶的轮胎全部具有良好的低滚动阻力和轮胎长期运转后的耐断裂性。

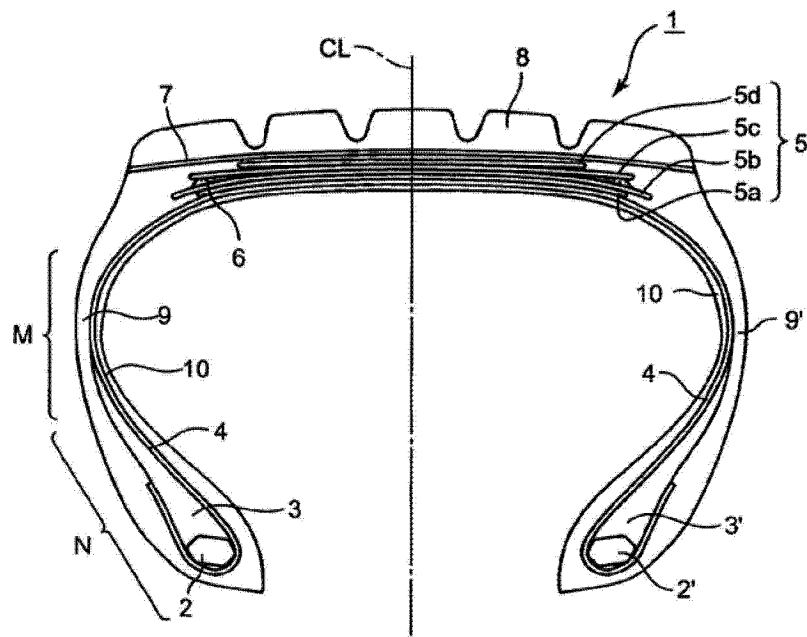


图 1

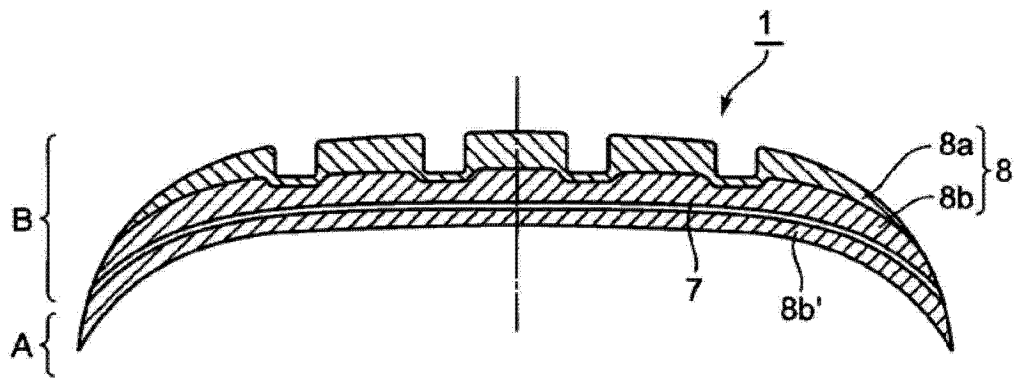


图 2

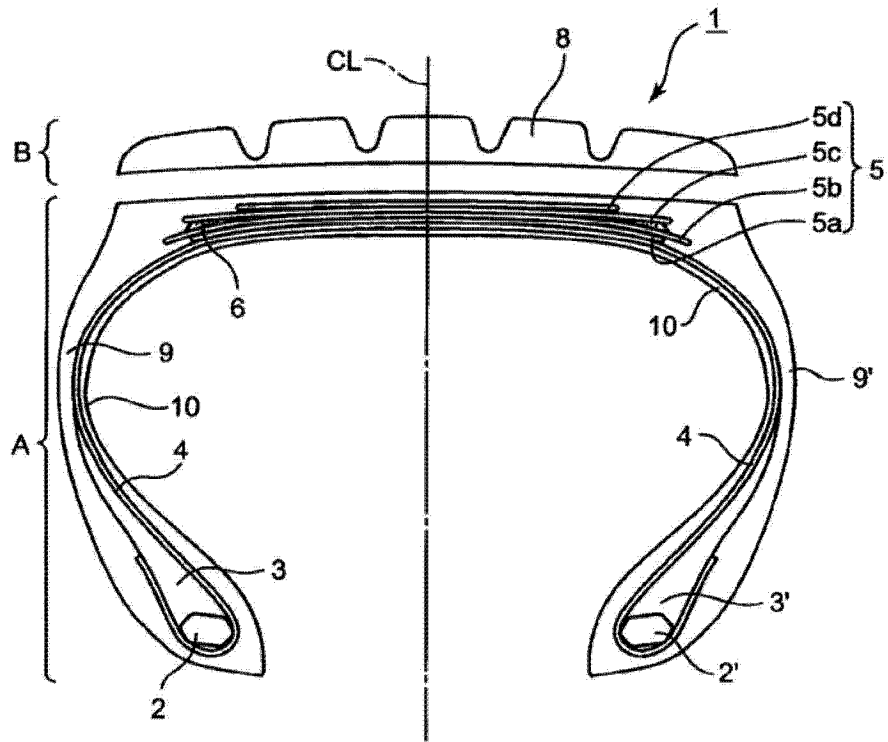


图 3

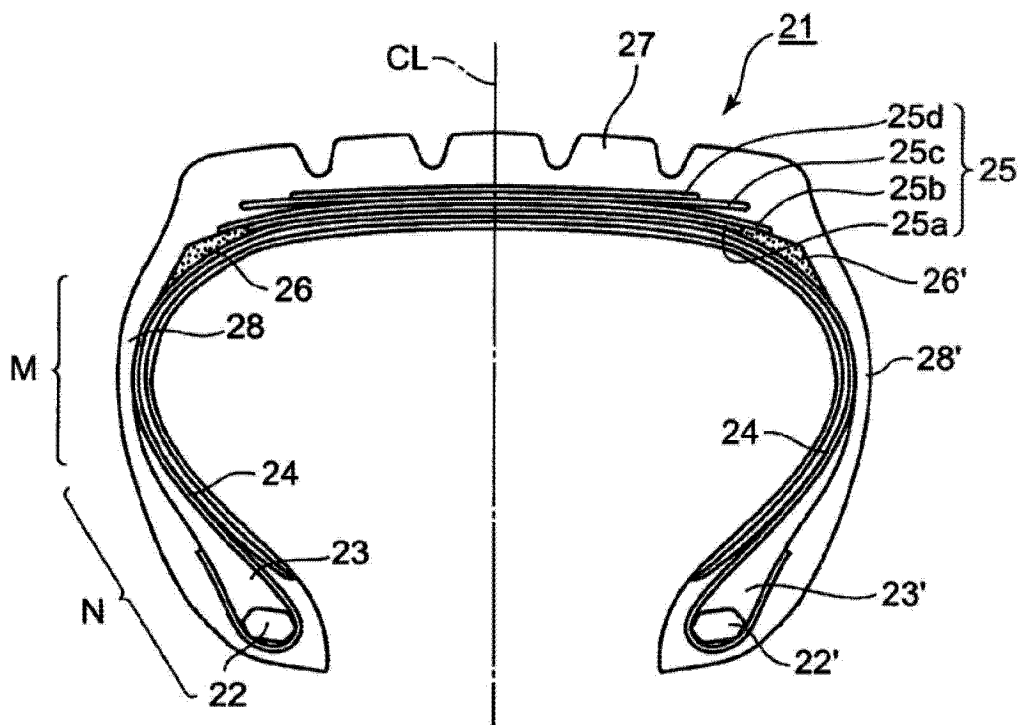


图 4

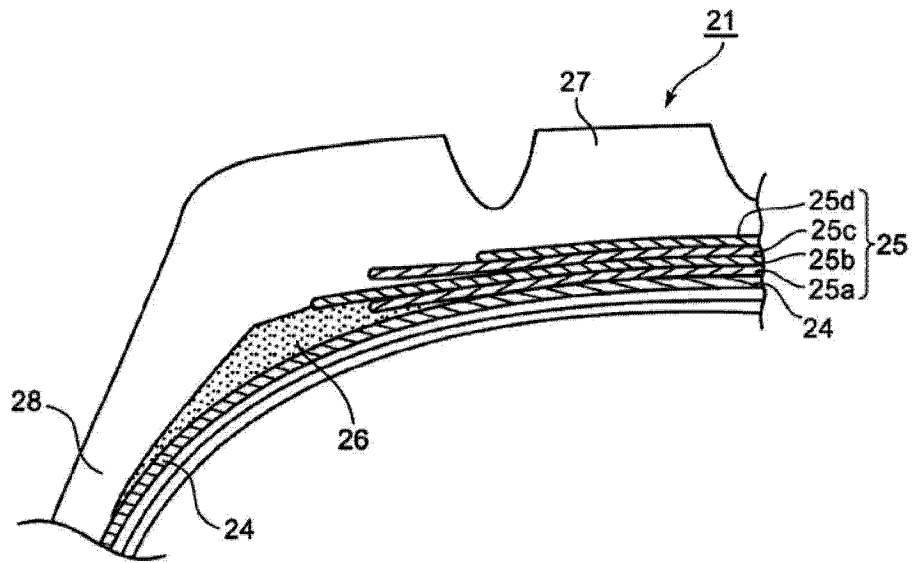


图 5

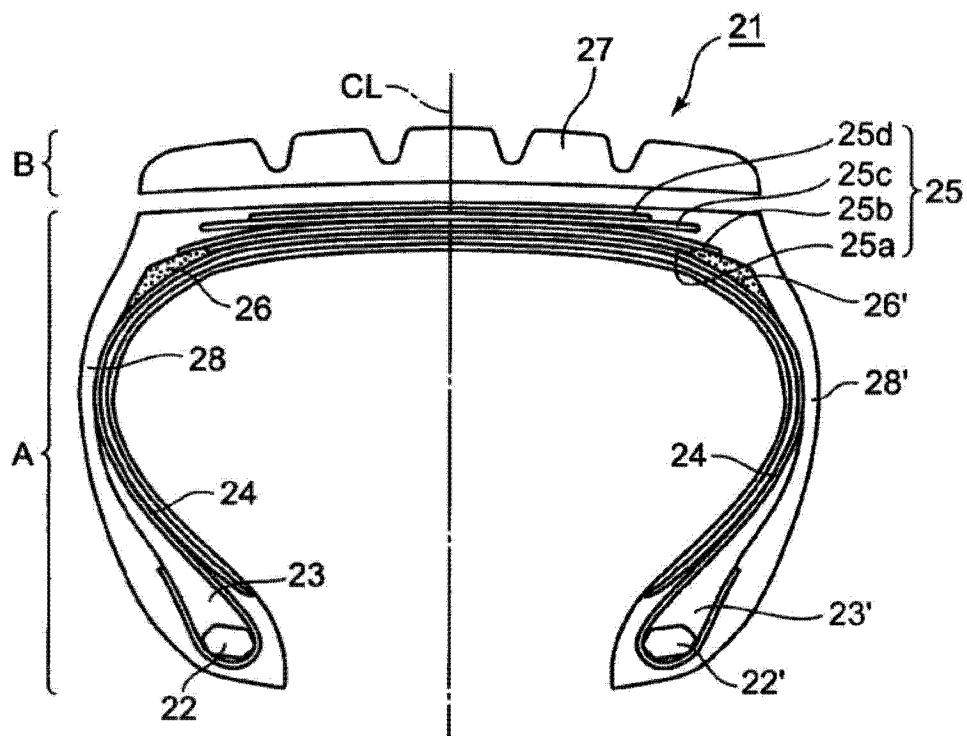


图 6