

R U
C 2
6 9 5 2
C 2

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) RU (11) 2 525 596⁽¹³⁾ C2

(51) МПК
B60C 1/00 (2006.01)
B60C 5/14 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/18 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012117566/11, 28.09.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.09.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
30.09.2009 FR 0956776;
17.12.2009 US 61/287,523

(43) Дата публикации заявки: 10.11.2013 Бюл. № 31

(45) Опубликовано: 20.08.2014 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: FR 2854100 A1, 29.10.2004. FR 2900156 A1, 26.10.2007. WO 2008055683 A1, 15.05.2008. WO 2009025044 A1, 26.02.2009. FR 2864469 A1, 01.07.2005

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 02.05.2012

(86) Заявка РСТ:
EP 2010/064350 (28.09.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/039178 (07.04.2011)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ЛАВИАЛЛЬ Давид (FR),
ТРАМОН Филипп (FR),
БЕРЖЕ Эрик (FR),
БЕССОН Жак (FR),
БИЖАУИ Дени (FR)

(73) Патентообладатель(и):

КОМПАНИ ЖЕНЕРАЛЬ ДЕЗ
ЭТАБЛИССМАН МИШЛЕН (FR),
МИШЛЕН РЕШЕРШ Э ТЕКНИК С.А.
(CH)

(54) ШИНА, СОДЕРЖАЩАЯ СЛОЙ-ХРАНИЛИЩЕ АНТИОКСИДАНТА

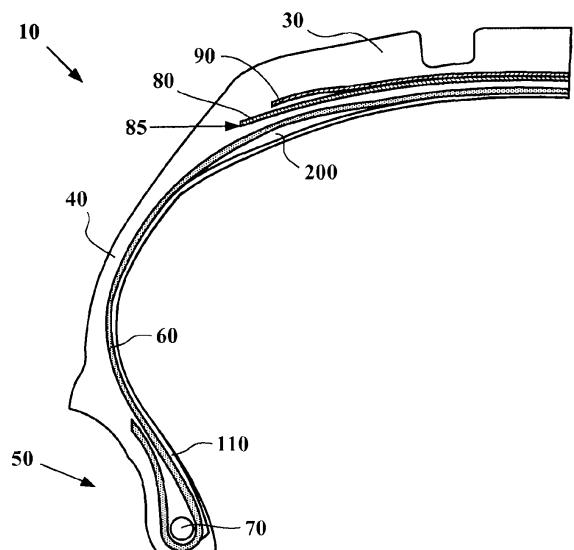
(57) Реферат:

Изобретение относится к конструкции автомобильной пневматической шине. Две боковины шины соединяются в коронной зоне, содержащей усилитель коронной зоны, который проходит в аксиальном направлении между двумя определяемыми в аксиальном направлении концами и поверх которого расположен протектор. Имеется каркасный усилитель, закрепленный в двух бортах и проходящий через боковины к коронной зоне, при этом коронная зона включает в себя расположенный в радиальном направлении с внутренней стороны

каркасного усилителя, по меньшей мере, один слой-хранилище, образованный из резиновой смеси, имеющей высокое содержание антиоксиданта. Причем, по меньшей мере, один слой-хранилище имеет содержание антиоксиданта, которое равно или превышает 5 весовых частей на 100 весовых частей эластомера, но не превышает 10 весовых частей на 100 весовых частей эластомера, при этом, по меньшей мере, один слой-хранилище дополнительно включает в себя поглотитель кислорода. Технический результат - повышение срока

R U
2 5 2 5 5 9 6 C 2

службы шин. 8 з.п. ф-лы, 9 ил., 1 табл.



ФИГ.5

R U

2 5 2 5 5 9 6

C 2

C 2

2 5 2 5 5 9 6

R U

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) RU (11) 2 525 596⁽¹³⁾ C2

(51) Int. Cl.
B60C 1/00 (2006.01)
B60C 5/14 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/18 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012117566/11, 28.09.2010

(24) Effective date for property rights:
28.09.2010

Priority:

(30) Convention priority:
30.09.2009 FR 0956776;
17.12.2009 US 61/287,523

(43) Application published: 10.11.2013 Bull. № 31

(45) Date of publication: 20.08.2014 Bull. № 23

(85) Commencement of national phase: 02.05.2012

(86) PCT application:
EP 2010/064350 (28.09.2010)

(87) PCT publication:
WO 2011/039178 (07.04.2011)

Mail address:
129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):
LAVIALL' David (FR),
TRAMON Filipp (FR),
BERZhE Ehrik (FR),
BESSON Zhak (FR),
BIZhAUI Deni (FR)

(73) Proprietor(s):
KOMPANI ZhENERAL' DEZ
EhTABLISSMAN MISHLEN (FR),
MISHLEN RESHERSh Eh TEKNIK S.A. (CH)

RU 2525596 C2

R U 2 5 2 5 5 9 6 C 2

(54) TIRE CONTAINING ANTIOXIDANT LAYER-STORAGE

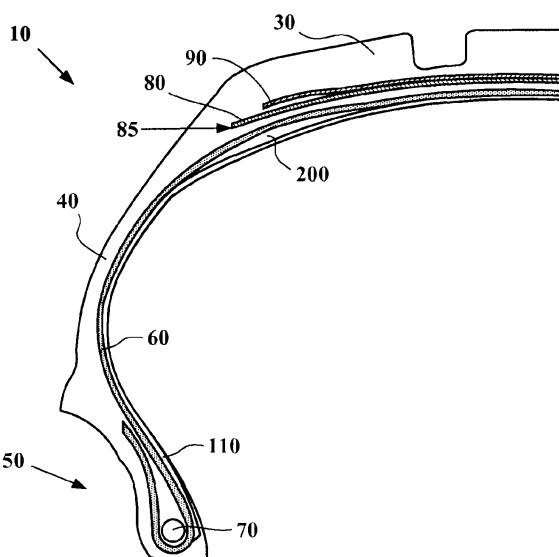
(57) Abstract:

FIELD: transport.

SUBSTANCE: invention relates to automotive pneumatic tire design. Two tire sidewalls are connected in crown portion containing crown portion stiffener which passes in axial direction between two axially determined ends and over which tread is located. There is carcass stiffener fixed in two beads and passing through beads to crown portion, herewith the crown portion includes located in radial direction at inner side of carcass stiffener at least one layer-storage formed of rubber mixture with high antioxidant content. Herewith, at least one layer-storage has antioxidant content which is equal to or exceeds 5 parts by weight per 100 parts by weight of elastomer, but does not exceed 10 parts by weight per 100 parts by weight of elastomer, additionally, at least one layer-storage includes oxygen scavenger.

EFFECT: longer service life of tires.

9 cl, 9 dwg, 1 tbl



ФИГ.5

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к шинам, содержащим слой-хранилище антиоксиданта.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Среди факторов, которые могут вызвать ограничение срока службы шины, можно указать внутреннее окисление различных компонентов шины и, более точно, внутреннее окисление, вызываемое кислородом, поступающим из газа, которым накачана шина.

Это обусловлено тем, что вулканизаты каучуков на основе по существу ненасыщенных диенов, независимо от того, являются ли они вулканизатами натурального или синтетического каучука, подвержены сравнительно быстрому разрушению после продолжительного подвергания их воздействию кислорода из-за наличия двойных связей в их молекулярных цепях. Данные сложные механизмы были рассмотрены, например, в документах US 6344506 и WO 99/06480. Они после разрушения указанных двойных связей и окисления серных мостиков приводят к повышению жесткости и охрупчиванию вулканизатов, при этом указанное разрушение дополнительно ускоряется за счет «термического окисления» при подвергании сопутствующему воздействию тепла или же за счет «фотоокисления» при подвергании воздействию света.

Было предложено ограничить любое окисление, вызванное кислородом, поступающим из газа, которым накачана шина, посредством накачивания шины инертным газом, таким как азот. Однако данное решение создает проблему, связанную с более высокими затратами, которые оно обуславливает, и с трудностями снабжения азотом в любом месте. Таким образом, с учетом данных недостатков было предложено продолжать накачивать шину воздухом и обеспечить наличие внутри шины частей из резиновой смеси, содержащих поглотители кислорода. В документе WO 2005/097522 описаны несколько способов реализации данного решения.

Стало возможным постепенное торможение явления окисления посредством создания и коммерциализации различных антиоксидантов, включая, в частности, производные *p*-фенилендиамина (PPD или PPDA), например, такие как N-изопропил-N'-фенил-*p*-фенилендиамин (I-PPD) или N-1,3-диметилбутил-N'-фенил-*p*-фенилендиамин (6-PPD), и производные хинолина (TMQ), которые являются как отличными антиоксидантами, так и отличными антиозонантами (см., например, документы US 2004/0129360 и WO 2005/063510). В настоящее время антиоксиданты систематически используются в диеновых резиновых смесях, в частности в смесях для шин, для замедления их старения.

Хорошо известным недостатком данных антиоксидантов является то обстоятельство, что их концентрация в резиновых смесях естественным образом уменьшается с течением времени за счет их именно химической функции. Они также имеют сильную естественную склонность к миграции из зон с более высокой концентрацией антиоксиданта в зоны с более низкой концентрацией антиоксиданта. Следовательно, производители шин вынуждены использовать сравнительно большие количества продукта, который является сравнительно дорогим, а также отрицательно влияющим на внешний вид конечных продуктов вследствие большой красящей способности большого количества антиоксидантов, в особенности производных *p*-фенилендиамина.

Для уменьшения вышеупомянутых недостатков и, таким образом, дополнительного усиления защиты от старения/увеличения сопротивления старению шин было предложено, в частности, включать в данные шины дополнительные слои резиновой смеси, имеющие более высокое содержание антиоксидантов, которые служат в качестве

«хранилищ» антиоксидантов, способных обеспечивать с течением времени снабжение антиоксидантами за счет миграции в соответствии со степенью истощения соседних зон.

В документе US 7082976 описан протектор, образованный из двух слоев, имеющих разное содержание антиоксидантов. Внутренний в радиальном направлении слой имеет более высокое содержание антиоксиданта, в результате чего создается возможность подачи антиоксиданта из него в наружный в радиальном направлении слой, который в большей степени подвергается воздействию кислорода и, следовательно, имеет склонность к более быстрому уменьшению содержания антиоксиданта в нем. Тем не менее, данное решение имеет недостаток, заключающийся в том, что в основном именно наружная в радиальном направлении часть протектора снабжается антиоксидантом, в то время как другие критически важные зоны, такие как плечевые зоны шины, снабжаются только в малой степени.

В документе WO 2009/029114 также предложены один или несколько «хранилищ» антиоксиданта и диффузионных барьеров в протекторе для подачи заданным образом антиоксиданта, по меньшей мере, в одну плечевую зону шины. Тем не менее, данное решение требует сложной композиционной структуры протектора и имеет высокую стоимость.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Одна из задач настоящего изобретения состоит в разработке шины, которая включает в себя «хранилища» антиоксиданта (противоокислителя), расположенные так, чтобы, в частности, обеспечить защиту определяемых в аксиальном направлении концов усилителя коронной зоны, при этом данные концы представляют собой место, в котором преимущественно инициируются явления растрескивания, обусловленного расщеплением.

Данная задача решается посредством создания шины, содержащей:

два борта, предназначенные для входа в контакт с монтажным ободом;

две боковины, проходящие от бортов в радиальном направлении наружу, при этом две боковины соединяются в

коронной зоне, содержащей усилитель коронной зоны, который проходит в аксиальном направлении между двумя определяемыми в аксиальном направлении концами и поверх которого расположен протектор; и

каркасный усилитель, закрепленный в двух бортах и проходящий через боковины к коронной зоне,

при этом коронная зона включает в себя расположенный в радиальном направлении с внутренней стороны каркасного усилителя, по меньшей мере, один слой-хранилище, образованный из резиновой смеси, имеющей высокое содержание антиоксиданта, так, что, по меньшей мере, один слой-хранилище расположен в радиальном направлении на одной линии с каждым определяемым в аксиальном направлении концом усилителя коронной зоны,

при этом, по меньшей мере, один слой-хранилище имеет содержание антиоксиданта, которое равно или превышает 5 весовых частей на 100 весовых частей эластомера, но не превышает 10 весовых частей на 100 весовых частей эластомера, и

причем, по меньшей мере, один слой-хранилище дополнительно включает в себя поглотитель кислорода.

Расположение слоя-хранилища с внутренней стороны каркасного усилителя в радиальном направлении на одной линии с каждым определяемым в аксиальном направлении концом усилителя коронной зоны обеспечивает возможность оптимизации

использования антиоксиданта. Сначала антиоксидант диффундирует к определяемым в аксиальном направлении концам усилителя коронной зоны, а не к определяемой в аксиальном направлении середине протектора, где он менее полезен. Место, выбранное для слоев-хранилищ, позволяет им иметь большую наполненность антиоксидантом, поскольку данные слои не играют механической роли при эксплуатации шины. Если бы слои-хранилища были бы расположены в радиальном направлении с наружной стороны каркасного усилителя, например, в протекторе или вокруг концов усилителя коронной зоны, существовала бы необходимость ограничения содержания антиоксиданта для получения резиновых смесей, способных выполнять механическую роль резиновых смесей, обычно используемых в данных зонах шины.

Содержание антиоксиданта в слое-хранилище не превышает 10 весовых частей на 100 весовых частей эластомера, поскольку при более высоком содержании содержание антиоксиданта в соседних частях шины увеличилось бы до значения, при котором их механические свойства ухудшаются.

Поскольку слой-хранилище содержит поглотитель кислорода, он образует как физический барьер, так и химический барьер, что обеспечивает возможность замедления миграции кислорода и уменьшения вредного воздействия, вызываемого им.

Следует отметить, что шина в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения получает преимущества от синергии между веществами, представляющими собой антиоксиданты и поглотители кислорода, которая не могла бы быть достигнута, если бы только антиоксиданты или только поглотители кислорода были использованы: поглотитель кислорода улавливает диффундирующий кислород, в то время как антиоксидант делает его безвредным. Если бы слой-хранилище содержал только поглотители кислорода, кислород по-прежнему мог бы оказывать локальное воздействие; если бы слой содержал только антиоксиданты, существовал бы больший риск того, что кислород не вошел бы во взаимодействие/не «столкнулся» бы с антиоксидантом до того, как он бы оказал свое вредное воздействие на резиновую смесь.

Антиоксидант из слоя-хранилища предпочтительно состоит преимущественно из соединения, выбранного из группы, образованной из N-1,3-диметилбутил-N'-фенил-*p*-фенилендиамина (6-PPD), N-изопропил-N'-фенил-*p*-фенилендиамина (I-PPD) и смесей данных соединений, поскольку данные антиоксиданты являются особенно эффективными.

Что касается геометрии слоя-хранилища, то предпочтительно, чтобы средняя толщина указанного слоя-хранилища в радиальном направлении была равна или превышала 0,6 мм и предпочтительно была равна или превышала 1 мм. В частности, это облегчает размещение указанного слоя, поскольку меньшая средняя толщина в радиальном направлении привела бы к низкой механической прочности в невулканизированном состоянии и затруднила бы размещение указанного слоя в заданном положении.

Максимальная толщина слоя-хранилища в радиальном направлении предпочтительно не превышает 5 мм и предпочтительно не превышает 3 мм. Это обусловлено тем, что было установлено, что при больших значениях толщины в радиальном направлении слой-хранилище оказывает неблагоприятное воздействие на работу шины. В частности, наблюдалось неблагоприятное тепловое воздействие вследствие того, что слой-хранилище образует дополнительный источник рассеяния энергии. В результате дополнительный нагрев материалов шины приводит к увеличению интенсивности их растрескивания.

Ширина слоя-хранилища в аксиальном направлении предпочтительно равна или

превышает 20 мм и предпочтительно равна или превышает 30 мм. Данная ширина в аксиальном направлении гарантирует то, что слой-хранилище будет обеспечивать снабжение зоны, в которой находится определяемый в аксиальном направлении конец усилителя коронной зоны, связанный с ним, поскольку такая ширина обеспечивает

5 возможность преодоления любой неопределенности при размещении указанного слоя.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления слой-хранилище проходит в аксиальном направлении от одного определяемого в аксиальном направлении конца усилителя коронной зоны до другого определяемого в аксиальном направлении конца усилителя коронной зоны. Таким образом, слой-хранилище

10 защищает усилитель коронной зоны на всей его ширине.

В соответствии с другим предпочтительным вариантом осуществления шина включает в себя, по меньшей мере, два слоя-хранилища, при этом, по меньшей мере, по одному из слоев-хранилищ расположено с каждой стороны средней плоскости шины. В данном варианте осуществления обеспечивается более эффективная защита двух концов в

15 аксиальном направлении (которые представляют собой механические переходные зоны, в которых образуются значительно большие напряжения по сравнению с центром коронной зоны), и при этом ограничивается объем слоя-хранилища и, как следствие, общее количество антиоксиданта и производственная себестоимость шины.

Следовательно, особенно предпочтительно, чтобы определяемая в аксиальном 20 направлении ширина WA каждого из слоев-хранилищ не превышала 100 мм и предпочтительно не превышала 60 мм. Это представляет собой очень хороший компромисс между объемом слоев и простотой изготовления.

В идеальном случае каждый из указанных, по меньшей мере, двух слоев-хранилищ проходит в аксиальном направлении, по меньшей мере, на 15 мм с каждой стороны 25 определяемого в аксиальном направлении конца усилителя коронной зоны. Таким образом, обеспечивается особенно эффективная защита определяемых в аксиальном направлении концов усилителя коронной зоны.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Фиг.1 и 2 - схематические виды шины согласно предшествующему уровню техники; 30
Фиг.3 и 4 - схематические виды в радиальном сечении части контрольной шины, используемой для сравнительных испытаний для сравнения с шиной, изготовленной в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения; и

Фиг.5-9 - схематические виды в радиальном сечении части шины в соответствии с различными вариантами осуществления изобретения.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

При использовании термина «радиальный» необходимо провести различие между несколькими разными значениями, в которых специалисты в данной области техники используют данное слово. Во-первых, термин относится к радиусу шины. В соответствии с данным значением утверждается, что точка P1 является «внутренней в радиальном 40 направлении» по отношению к точке P2 (или находится «радиально внутри относительно» точки P2), если она расположена ближе к оси вращения шины, чем точка P2. Напротив, утверждается, что точка P3 является «наружной в радиальном направлении» по отношению к точке P4 (или находится «в радиальном направлении снаружи» по отношению к точке P4), если она расположена дальше от оси вращения 45 шины, чем точка P4. «Продвижение» «в радиальном направлении внутрь (или наружу)» относится к продвижению в направлении меньших (или больших) радиусов. Данное значение термина также применяется, когда речь идет о расстояниях в радиальном направлении.

В том случае, когда утверждается, что элемент шины находится на одной линии в радиальном направлении с точкой Р1, под этим следует понимать, что линия, определяющая радиальное направление и проходящая через данную точку Р1, пересекается с указанным элементом шины и что данная точка пересечения находится

5 между точкой Р1 и осью шины.

С другой стороны, утверждается, что нить или усилитель является «радиальной»/ «радиальным», когда нить или усилительные элементы усилителя образует или образуют угол, больший или равный 80° , относительно направления вдоль окружности, но указанный угол не превышает 90° . Следует отметить, что в настоящем документе

10 термин «нить» следует понимать в очень широком смысле и что он охватывает нити в виде элементарной нити, комплексной нити, корда, жгута или эквивалентного комплекта независимо от материала, из которого образована нить, или от обработки поверхности, предназначенной для усиления ее соединения с резиной.

15 В завершение, в данном описании под «радиальным сечением» или «радиальным поперечным сечением» понимается сечение или поперечное сечение в плоскости, которая содержит ось вращения шины.

«Аксиальное» направление представляет собой направление, параллельное оси вращения шины. Утверждается, что точка Р5 является «внутренней в аксиальном направлении» по отношению к точке Р6 (или находится «в аксиальном направлении

20 внутри относительно» точки Р6), если она расположена ближе к средней плоскости шины, чем точка Р6. Напротив, утверждается, что точка Р7 является «наружной в аксиальном направлении» по отношению к точке Р8 (или находится «в аксиальном направлении снаружи» по отношению к точке Р8), если она расположена дальше от средней плоскости шины, чем точка Р8. «Средняя плоскость» шины представляет собой

25 плоскость, которая перпендикулярна к оси вращения шины и которая находится на одинаковом расстоянии от кольцевых усилительных конструктивных элементов каждого борта.

30 Направление «вдоль окружности» представляет собой направление, которое перпендикулярно как к радиусу шины, так и к аксиальному направлению. «Сечение в направлении вдоль окружности» представляет собой сечение в плоскости, перпендикулярной к оси вращения шины.

В настоящем описании термин «поверхность качения» понимается как обозначающий множество точек протектора шины, которые входят в контакт с грунтом при качении шины.

35 Термин «резиновая смесь» обозначает резиновую смесь, содержащую, по меньшей мере, один эластомер и, по меньшей мере, один наполнитель.

Для простоты чтения одни и те же ссылочные позиции используются для обозначения идентичных конструктивных элементов.

Фиг.1 схематически показывает шину 10 в соответствии с предшествующим уровнем 40 техники. Шина 10 содержит два борта 50, предназначенных для входа в контакт с монтажным ободом (непоказанным), и две боковины 40, простирающиеся от бортов 50 в радиальном направлении наружу, при этом две боковины 40 соединяются вместе в коронной зоне, содержащей усилитель коронной зоны (не видимый на фиг.1), на который наложен протектор 30.

45 Фиг.2 схематически показывает частичный вид в перспективе шины 10 в соответствии с предшествующим уровнем техники и иллюстрирует различные компоненты шины. Шина 10 также содержит два борта 50, предназначенных для входа в контакт с монтажным ободом (непоказанным), и две боковины 40, проходящие от бортов 50 в

радиальном направлении наружу, при этом две боковины 40 соединяются вместе в коронной зоне, содержащей усилитель коронной зоны, на который наложен протектор 30. В данном случае усилитель коронной зоны содержит два слоя 80 и 90. Каждый из слоев 80 и 90 усилен нитевидными усилительными элементами 81 и 91, которые

5 параллельны друг другу в каждом слое и перекрещиваются при переходе от одного слоя к другому, образуя углы, составляющие от 10° до 70°, относительно направления вдоль окружности.

Шина 10 также включает в себя каркасный усилитель 60, состоящий из нитей 61, покрытых резиновой смесью. Каркасный усилитель 60 прикреплен в каждом из бортов 10 50 к окружным усилителям 70 (в данном случае к бортовым проволокам), которые обеспечивают удерживание шины 10 в заданном положении на ободе (непоказанном).

Шина дополнительно содержит окружной усилитель 100, расположенный в радиальном направлении снаружи усилителя коронной зоны, при этом данный окружной усилитель образован из усилительных элементов 101, ориентированных в направлении 15 вдоль окружности и намотанных по спирали.

Показанная шина 10 представляет собой бескамерную шину - она включает в себя внутренний герметизирующий слой 110, образованный из резиновой смеси, не проницаемой по отношению к газу для накачивания, и закрывающий внутреннюю поверхность шины.

20 Фиг.3 и 4 схематически показывают в радиальном сечении часть контрольной шины 10.

Фиг.5 показывает в радиальном сечении часть шины 10 в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения. Шина 10 содержит два борта 50, предназначенных для входа в контакт с монтажным ободом (непоказанным), и две 25 боковины 40, проходящие от бортов 50 в радиальном направлении наружу, при этом две боковины 40 соединяются вместе в коронной зоне, содержащей усилитель коронной зоны, образованный из двух усилительных слоев 80 и 90. Усилитель коронной зоны проходит в аксиальном направлении между двумя концами в аксиальном направлении, из которых виден только один, имеющий ссылочную позицию 85. На усилитель коронной 30 зоны наложен протектор 30. Шина 10 также включает в себя каркасный усилитель 60, закрепленный в двух бортах 50 и проходящий через боковины 40 к коронной зоне.

Коронная зона включает в себя расположенный в радиальном направлении с внутренней стороны каркасного усилителя 60 слой-хранилище 200, образованный из резиновой смеси, имеющей высокое содержание антиоксиданта. Слой-хранилище 35 расположен в радиальном направлении на одной линии с каждым определяемым в аксиальном направлении концом 85 усилителя коронной зоны. Данный слой-хранилище 200 образован из резиновой смеси, имеющей содержание антиоксиданта, равное или превышающее 5 весовых частей на 100 весовых частей эластомера. Пример подобной резиновой смеси приведен ниже.

40 Фиг.6 показывает в радиальном сечении часть другой шины 10 в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения. В данном случае слой-хранилище 200 имеет среднюю толщину DAV в радиальном направлении, равную 3 мм, и максимальную толщину DMAX в радиальном направлении, равную 3,5 мм. Определяемая в аксиальном направлении ширина WA слоя-хранилища 200 равна 35 мм.

45 Фиг.7 показывает в радиальном сечении часть еще одной шины 10 в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения. Слой-хранилище 200 является более тонким по сравнению с соответствующим слоем шины по фиг.6, но проходит дальше. Средняя толщина DAV в радиальном направлении составляет 1,7 мм, максимальная

толщина DMAX в радиальном направлении составляет 2,8 мм, и определяемая в аксиальном направлении ширина WA слоя-хранилища 200 равна 50 мм.

Фиг.8 показывает в радиальном сечении часть шины 10 в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения, которая аналогична шине, показанной на фиг.5.

- 5 Можно видеть, что шина 10 имеет два слоя-хранилища 201 и 202, при этом по одному слою-хранилищу расположено с каждой стороны средней плоскости 120 шины. В данном случае два слоя-хранилища имеют одинаковую определяемую в аксиальном направлении ширину WA=WA1=WA2=30 мм. Каждый из слоев-хранилищ 200 проходит в аксиальном направлении на 15 мм с обеих сторон соответствующего определяемого 10 в аксиальном направлении конца 85 или 86 усилителя коронной зоны. Следовательно, слои-хранилища 200 симметричны в аксиальном направлении относительно определяемого в аксиальном направлении конца усилителя коронной зоны.

- Фиг.9 показывает в радиальном сечении часть еще одной шины 10 в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения. В отличие от слоев-хранилищ 200 шины, 15 показанной на фиг.8, слой-хранилище 200 в данном случае проходит в аксиальном направлении от одного определяемого в аксиальном направлении конца 85 усилителя коронной зоны до другого определяемого в аксиальном направлении конца 86 усилителя коронной зоны, образованного слоями 80 и 90. Ширина WA в аксиальном направлении составляет 135 мм.

- 20 Состав и изготовление резиновой смеси, имеющей содержание антиоксиданта, равное или превышающее 5 весовых частей на 100 весовых частей эластомера, но не превышающее 10 весовых частей на 100 весовых частей эластомера, не создают никаких особых проблем для специалистов в данной области техники. В Таблице 1 приведен состав резиновой смеси, которая может быть использована. Состав приведен в весовых 25 частях на 100 весовых частей эластомера/каучука, то есть весовых частях на 100 весовых частей эластомера.

Таблица 1

Части в весовых частях на 100 весовых частей эластомера	Смесь М в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения
NR [1]	100
N 683	60
Антиоксидант (6PPD) [2]	5
Поглотитель O ₂ [3]	0,1
Стеариновая кислота	0,5
ZnO	3
Сера	3
Ускоритель (CBS) [4]	1,5

Пояснения к Таблице 1:

[1] NR - натуральный каучук,

[2] N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-*p*-фенилендиамин,

40 [3] Acas FeIII,

[4] N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид.

Резиновая смесь предпочтительно образована на основе, по меньшей мере, диенового эластомера, усилителя/активного наполнителя и сшивающей группы.

Как известно, термин «диеновый» эластомер (или эквивалентно каучук) понимается как означающий эластомер, полученный, по меньшей мере, частично (то есть гомополимер или сополимер), из диеновых мономеров, то есть мономеров, имеющих две двойные углерод-углеродные связи, независимо от того, сопряженные они или нет. Используемый диеновый эластомер предпочтительно выбран из группы, состоящей

из полибутиadiенов (BR), природного (натурального) каучука (NR), синтетических полиизопренов (IR), сополимеров бутадиена и стирола (SBR), сополимеров изопрена и бутадиена (BIR), сополимеров изопрена и стирола (SIR), сополимеров бутадиена, стирола и изопрена (SBIR) и смесей данных эластомеров.

5 В предпочтительном варианте осуществления используется «изопреновый» эластомер, то есть изопреновый гомополимер или изопреновый сополимер, другими словами диеновый эластомер, выбранный из группы, образованной из натурального каучука (NR), синтетических полиизопренов (IR), различных сополимеров изопрена и смесей данных эластомеров.

10 Изопреновый эластомер предпочтительно представляет собой натуральный каучук или синтетический полиизопрен типа цис-1,4. Среди данных синтетических полиизопренов предпочтительно используются полиизопрены, имеющие содержание цис-1,4-связей (в мольных процентах), превышающее 90% и даже более предпочтительно превышающее 98%. В соответствии с другими предпочтительными вариантами 15 осуществления диеновый эластомер может состоять полностью или частично из другого диенового эластомера, например, такого как эластомер в виде бутадиенстирольного каучука (SBR) (бутадиенстирольного каучука эмульсионной полимеризации (E-SBR) или растворенного бутадиенстирольного каучука (S-SBR)), возможно, смешанного с другим эластомером, например, типа бутадиенового каучука (BR).

20 Резиновая смесь «в соответствии с изобретением» (под этим понимается резиновая смесь, которая может быть использована для образования слоя-хранилища шины в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения) имеет содержание антиоксиданта, равное или превышающее 5 весовых частей на 100 весовых частей эластомера.

25 Антиоксидант, используемый в смеси согласно изобретению, представляет собой любой антиоксидант, известный как эффективный для предотвращения старения вулканизатов каучука, которое может быть отнесено на счет воздействия кислорода.

В частности, могут быть использованы следующие антиоксиданты: производные 30 *пара*-фенилендиамина (сокращенно PPD или PPDA) или то, как известно, называют замещенными *пара*-фенилендиаминалами, например, такими как N-1,3-диметилбутил-N'-фенил-*p*-фенилендиамин (более известный по аббревиатуре 6-PPD), N-изопропил-N'-фенил-*p*-фенилендиамин (сокращенно I-PPD), фенилциклогексил-*p*-фенилендиамин, N,N'-ди(1,4-диметилпентил)-*p*-фенилендиамин, N,N'-диарил-*p*-фенилендиамин (DTPD), диарил-*p*-фенилендиамин (DAPD), 2,4,6-трис-(N-1,4-диметилпентил-*p*-фенилендиамино) 35 -1,3,5-триазин и смеси подобных диаминов.

Также существует возможность использования производных хинолина (TMQ), например, таких как 1,2-дигидро-2,2,4- trimetilхинолин и 6-этокси-1,2-дигидро-2,2,4-trimetilхинолин.

Также можно использовать замещенные дифениламины и трифениламины, такие 40 как описанные, например, в публикациях WO 2007/121936 и WO 2008/055683, в частности, 4,4'-бис(изопропиламино)трифениламин, 4,4'-бис(1,3-диметилбутиламино)трифениламин и 4,4'-бис(1,4-диметилпентиламино)трифениламин.

Кроме того, можно использовать диалкилтиодипропионаты или фенольные антиоксиданты в особенности из семейства 2,2'-метилен-бис-4-(C₁-C₁₀)алкил-6-45 (C₁-C₁₂)алкилфенолов, подобных тем, которые описаны, в частности, в публикации WO 99/02590.

Само собой разумеется, в данном описании термин «антиоксидант» может означать одно соединение, представляющее собой антиоксидант, или смесь нескольких

соединений, представляющих собой антиоксиданты.

Антиоксидант предпочтительно выбран из группы, образованной из замещенных *p*-фенилендиаминов, замещенных дифениламинов, замещенных трифениламинов, производных хинолина и смесей подобных соединений. Даже более предпочтительно, 5 если антиоксидант выбран из группы, образованной из замещенных *p*-фенилендиаминов и смесей подобных диаминов.

Слой-хранилище дополнительно включает в себя поглотитель кислорода, такой как соль металла. Данная соль металла предпочтительно выбрана из первой группы, второй группы или третьей группы переходных металлов (металлов переходной валентности) 10 из Периодической таблицы элементов или из лантанидов.

Металлы могут представлять собой, например, марганец II или III, железо II или III, кобальт II или III, медь I или II, родий II, III или IV и рутений. Состояние окисления металла при его введении необязательно представляет собой состояние окисления катионной активной формы. Металл предпочтительно представляет собой марганец, 15 никель или медь, более предпочтительно кобальт и даже более предпочтительно железо. Противоположно заряженным ионом для металла является, в частности, хлорид, ацетат, стеарат, пальмиат, 2-этилгексаноат, неодеканоат или нафтенат.

Количество соединения металла в смеси предпочтительно находится в пределах от 0,01 до 0,3 весовой части на 100 весовых частей эластомера и даже более 20 предпочтительно - в пределах от 0,05 до 0,15 весовой части на 100 весовых частей эластомера.

Резиновая смесь также может включать в себя некоторые или все из стандартных добавок, обычно используемых в непрерывных фазах (матрицах) каучуков, предназначенных для производства шин, например, такие как активные наполнители, 25 такие как углеродная сажа, отличная от углеродной сажи, или неорганические наполнители, такие как кремнезем, связующие вещества для связывания неорганических наполнителей, противостарители, пластификаторы или масла для наполнения независимо от того, являются ли масла для наполнения маслами ароматического характера или неароматического характера (в частности, неароматичные масла или ароматичные 30 нефтяные масла с очень слабой ароматичностью, например, типа нафтенового или парафинового, с высокой или предпочтительно низкой вязкостью, масла MES (на основе среднеэкструдированных сольватов) или TDAE (на основе обработанных дистиллятных ароматических экстрактов), пластифицирующие смолы, имеющие высокую температуру T_g стеклования, а именно превышающую 30°C), вещества, улучшающие 35 обрабатываемость, которые облегчают обработку композиций в невулканизированном состоянии, смолы, повышающие клейкость, сшивающая группа на основе или серы, или доноров серы и/или пероксидов, ускорители, активаторы или замедлители вулканизации, вещества, препятствующие перевулканизации, акцепторы метилена и доноры метилена, например, такие как НМТ (гексаметилентетрамин) или НЗМ 40 (гексаметоксиметилмеламин), смоляные усиливающие наполнители (такие как резорцин или бисмалеимид) и известные усилители адгезии, например, типа солей металлов, в особенности соли кобальта, никеля или лантаниды.

Смеси образуют в соответствующих смесителях посредством использования двух последовательных фаз изготовления, хорошо известных специалисту в данной области техники, а именно первой фазы термомеханической обработки или термомеханического замешивания (называемая «непроизводящей» фазой) при высокой температуре, максимум которой составляет от 110°C до 190°C, предпочтительно от 130°C до 180°C, за которой следует вторая фаза механической обработки (называемая «производящей»

фазой) при более низкой температуре, как правило, составляющей менее 110°C, которая представляет собой финишную фазу, во время которой вводится сшивающая группа.

В качестве примера «непроизводящую» фазу выполняют на одной термомеханической стадии с продолжительностью несколько минут (например, от 2 до 10 минут), в течение которой все необходимые основные компоненты и другие добавки, за исключением сшивающей или вулканизующей группы, вводят в соответствующий смеситель, такой как стандартный закрытый резиносмеситель. После охлаждения смеси, полученной таким образом, вулканизующую группу вводят затем в открытый резиносмеситель, такой как двухвалковая мельница, в котором поддерживают низкую температуру (например, от 30°C до 100°C). После этого все ингредиенты смешивают (во время производящей фазы) в течение нескольких минут (например, от 5 до 15 минут).

Конечную композицию, полученную таким образом, затем подвергают каландрованию, например, в виде листа, для определения характеристик или же подвергают экструзии для образования наружного протектора, который может быть использован в шине в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения.

Затем вулканизация (или отверждение) может быть выполнена известным образом при температуре, как правило, составляющей от 130°C до 200°C, предпочтительно под давлением в течение достаточного времени, которое может варьироваться, например, от 5 до 90 минут в зависимости, в частности, от температуры вулканизации, от принятой вулканизующей группы и от скорости вулканизации рассматриваемой смеси.

Для сравнения шин в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения с контрольными шинами, не имеющими слоя-хранилища, имеющего содержание антиоксиданта, равное или превышающее 5 весовых частей на 100 частей эластомера, были выполнены испытания на долговечность. Шины были смонтированы на колесе и накачаны до рабочего давления в них. После этого было обеспечено их быстрое вращение под нагрузкой по катящемуся барабану, имеющему поверхность, выполненную с препятствиями (барьерами и выступами). Испытание прекращали, как только была отмечена значительная деформация коронной зоны шины. Были получены следующие расстояния в километрах: 24646 км (контрольная шина) и 32576 км (шина, соответствующая фиг.6, имеющая слой-хранилище, образованный из резиновой смеси М (см. Таблицу 1)). Большая долговечность, полученная для шин, имеющих слой-хранилище в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения, также отражалась в резком уменьшении образования трещин, которые становятся видными в плечевых зонах шины после испытания. Следовательно, слой-хранилища обеспечивают возможность достижения большей долговечности, несмотря на то, что они способствуют значительному повышению рабочей температуры на концах усилителей коронных зон.

Формула изобретения

1. Шина (10), содержащая:

два борта (50), предназначенные для входа в контакт с монтажным ободом;

две боковины (40), проходящие от бортов в радиальном направлении наружу, при этом две боковины соединяются в

коронной зоне, содержащей усилитель (80, 90) коронной зоны, который проходит в аксиальном направлении между двумя определяемыми в аксиальном направлении концами (85, 86) и поверх которого расположен протектор (30); и

каркасный усилитель (60), закрепленный в двух бортах и проходящий через боковины к коронной зоне,

при этом коронная зона включает в себя расположенный в радиальном направлении

с внутренней стороны каркасного усилителя, по меньшей мере, один слой-хранилище (200), образованный из резиновой смеси, имеющей высокое содержание антиоксиданта, так, что, по меньшей мере, один слой-хранилище расположен в радиальном направлении на одной линии с каждым определяемым в аксиальном направлении концом усилителя коронной зоны,

причем указанный, по меньшей мере, один слой-хранилище имеет содержание антиоксиданта, которое равно или превышает 5 весовых частей на 100 весовых частей эластомера, но не превышает 10 весовых частей на 100 весовых частей эластомера,

при этом, по меньшей мере, один слой-хранилище дополнительно включает в себя поглотитель кислорода.

2. Шина по п.1, в которой антиоксидант, по меньшей мере, одного слоя-хранилища (200) состоит преимущественно из компонента, выбранного из группы, образованной из N-1,3-диметилбутил-N'-фенил-р-фенилендиамина (6-PPD), N-изопропил-N'-фенил-р-фенилендиамина (I-PPD) и их смесей.

15 3. Шина по п.1, в которой средняя толщина DAV слоя-хранилища (200) в радиальном направлении равна или превышает 0,6 мм.

4. Шина по п.1, в которой максимальная толщина DMA_X слоя-хранилища (200) в радиальном направлении не превышает 5 мм.

5. Шина по п.1, в которой определяемая в аксиальном направлении ширина WA, по 20 меньшей мере, одного слоя-хранилища (200) равна или превышает 20 мм.

6. Шина по п.1, в которой, по меньшей мере, один слой-хранилище (200) проходит в аксиальном направлении от одного определяемого в аксиальном направлении конца усилителя коронной зоны до другого определяемого в аксиальном направлении конца усилителя коронной зоны.

25 7. Шина по п.1, включающая в себя, по меньшей мере, два слоя-хранилища, при этом, по меньшей мере, по одному из слоев-хранилищ (200) расположено с каждой стороны средней плоскости шины.

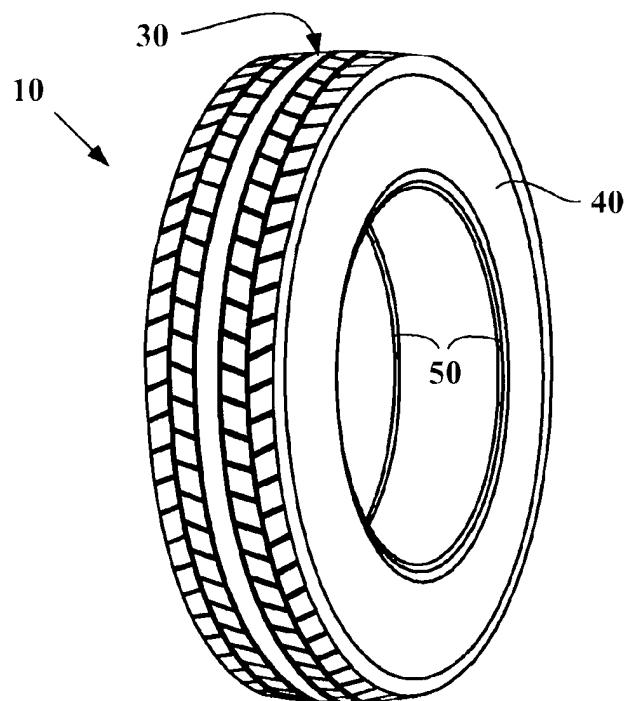
8. Шина по п.7, в которой определяемая в аксиальном направлении ширина WA каждого из, по меньшей мере, двух слоев-хранилищ (200) не превышает 60 мм.

30 9. Шина по п.7 или 8, в которой каждый из, по меньшей мере, двух слоев-хранилищ (200) проходит в аксиальном направлении, по меньшей мере, на 15 мм с каждой стороны определяемого в аксиальном направлении конца усилителя коронной зоны.

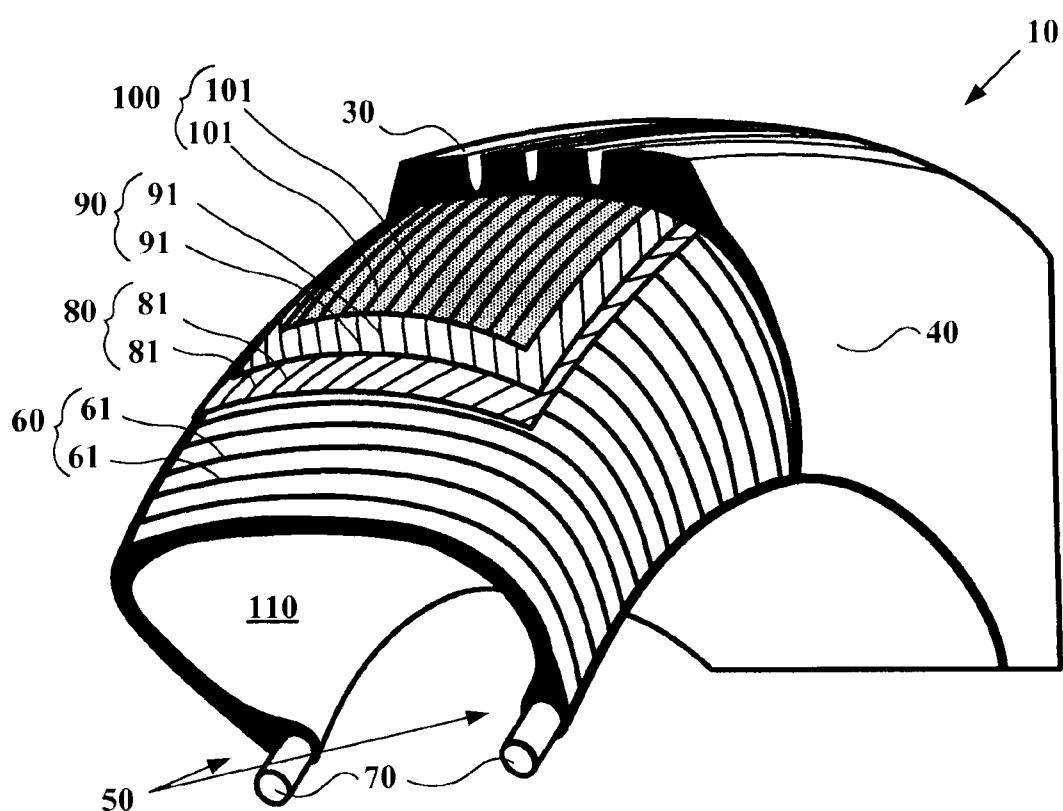
35

40

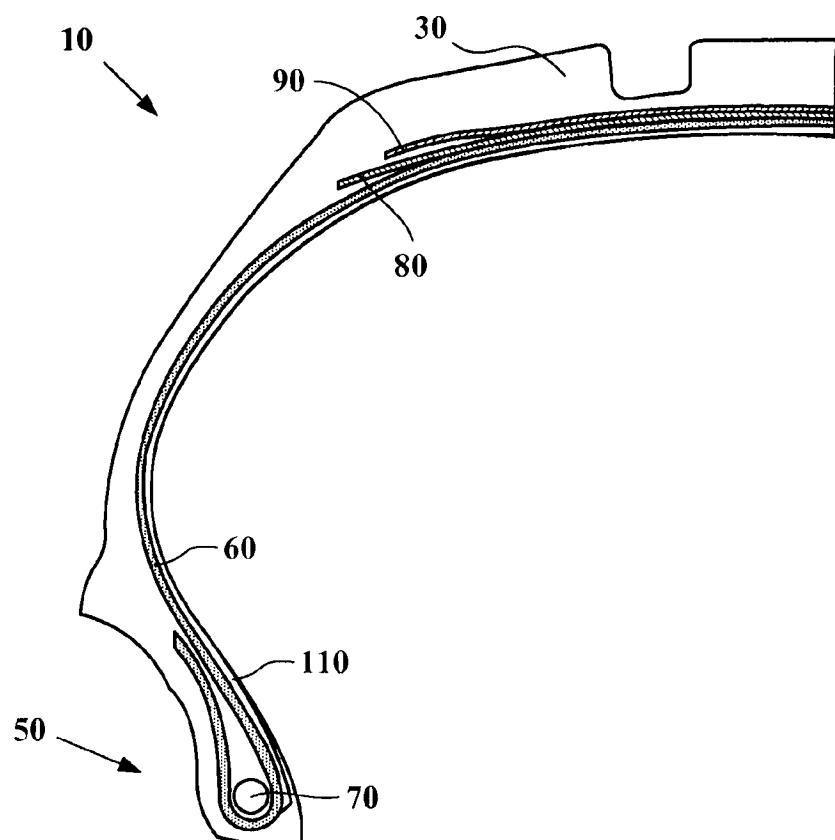
45



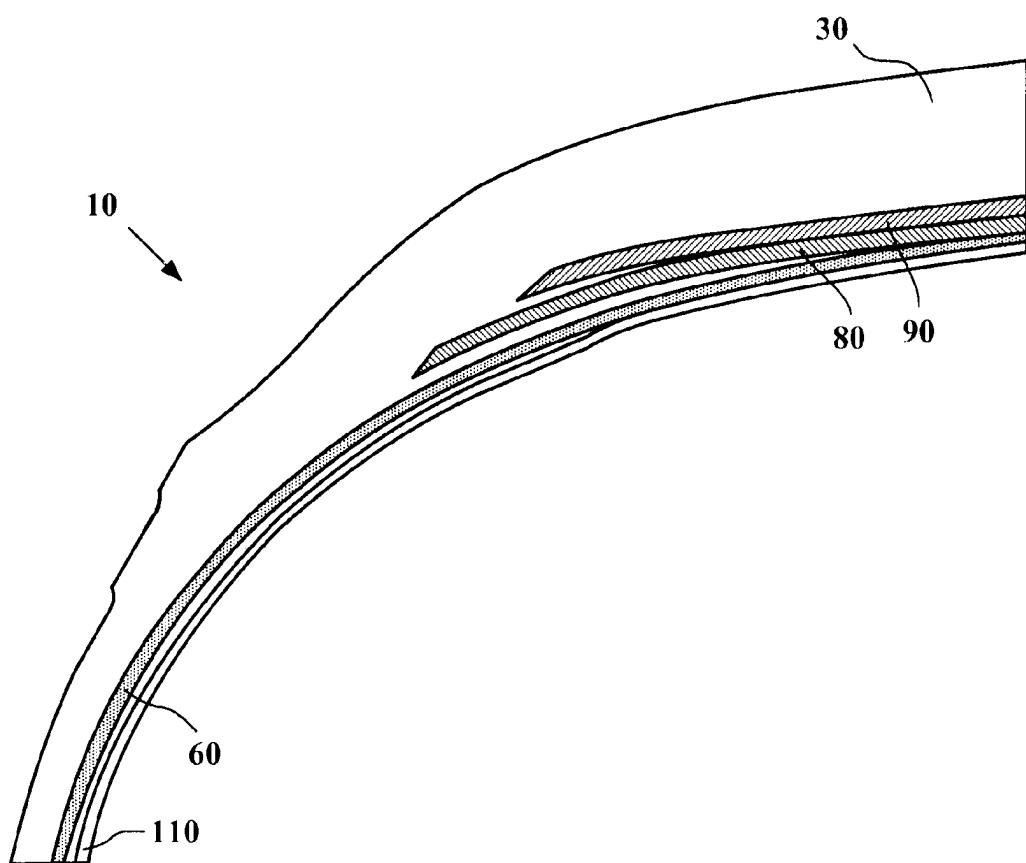
(уровень техники)
ФИГ.1



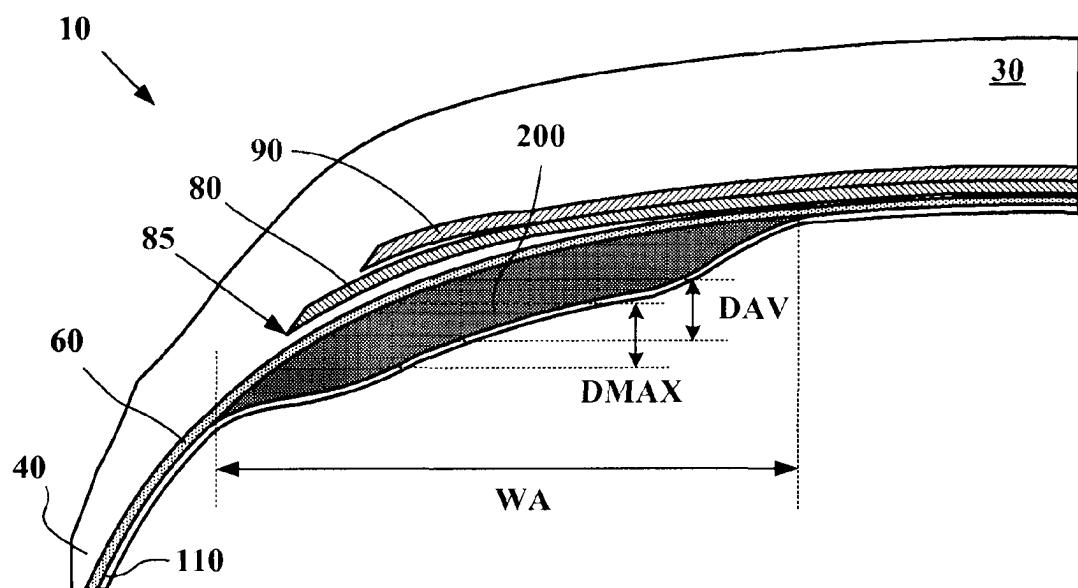
(уровень техники)
ФИГ.2



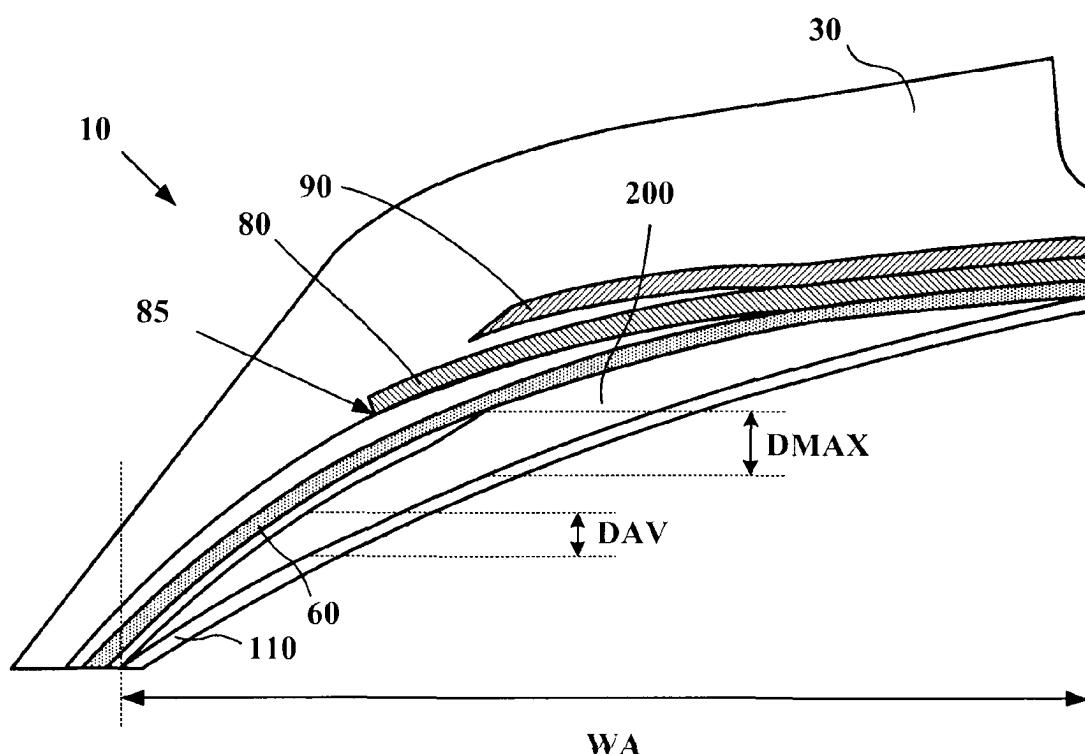
ФИГ.3



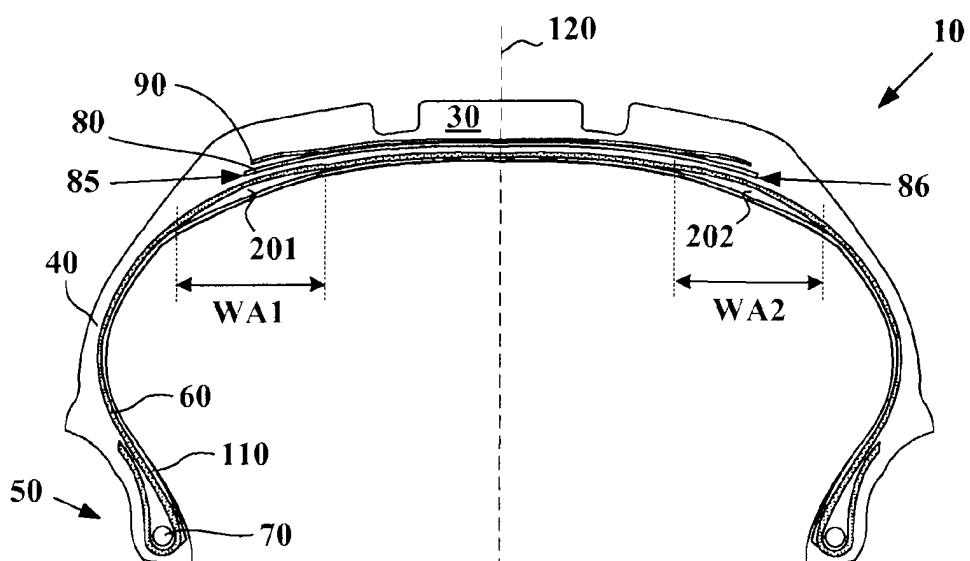
ФИГ.4



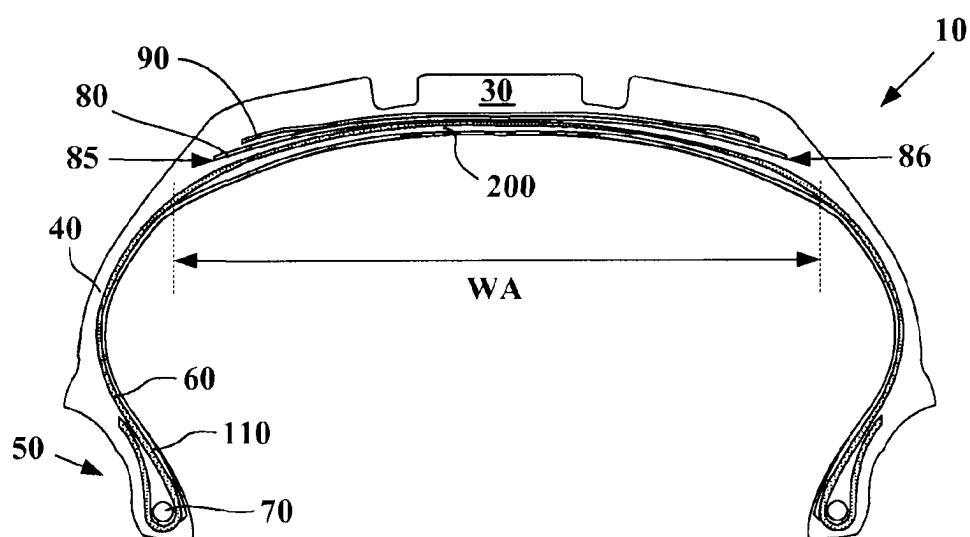
ФИГ.6



ФИГ.7



ФИГ.8



ФИГ.9