

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08K 5/3415 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03803546.4

[45] 授权公告日 2009年3月25日

[11] 授权公告号 CN 100471905C

[22] 申请日 2003.2.5 [21] 申请号 03803546.4

[30] 优先权

[32] 2002.2.7 [33] FR [31] 02/01659

[86] 国际申请 PCT/EP2003/001126 2003.2.5

[87] 国际公布 WO2003/066722 法 2003.8.14

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.9

[73] 专利权人 米其林技术公司

地址 法国克莱蒙-费朗

共同专利权人 米其林研究和技术股份有限公司

[72] 发明人 D·瓦瑟尔

[56] 参考文献

US6329457B1 2001.12.11

JP2001-512167A 2001.8.21

CN1315983A 2001.10.3

审查员 叶楠

[74] 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

代理人 程伟

权利要求书4页 说明书23页

[54] 发明名称

轮胎的行进胎面

[57] 摘要

一种包括橡胶组合物的轮胎胎面，该橡胶组合物至少基于如下物质（phr = 占一百份二烯烃弹性体的重量份数）：- (i) 二烯烃弹性体；- (ii) 大于60phr的增强无机填料；- (iii) 2-15phr的偶合剂；- (iv) 4-12phr的双马来酰亚胺化合物。在包含它的轮胎进行硫化和机械磨合之后，此胎面具有从胎面表面向内部径向增加的刚性梯度，赋予轮胎抓牢力/表现性能的改进折衷效果。这样胎面用于制造或翻新轮胎的用途。包括这样胎面的轮胎。

1. 一种包括橡胶组合物的轮胎胎面,该橡胶组合物至少基于如下物质:

- (i)二烯烃弹性体;
- (ii)大于 60 重量份每一百重量份二烯烃弹性体的增强无机填料;
- (iii)2 至 15 重量份每一百重量份二烯烃弹性体的偶合剂;
- (iv)4 至 12 重量份每一百重量份二烯烃弹性体的双马来酰亚胺化合物。

2. 根据权利要求 1 所述的胎面,二烯烃弹性体选自聚丁二烯、合成聚异戊二烯、天然橡胶、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的胎面,增强无机填料是二氧化硅。

4. 根据权利要求 1 所述的胎面,增强无机填料的数量大于 70 重量份每一百重量份二烯烃弹性体。

5. 根据权利要求 1 所述的胎面,双马来酰亚胺化合物是 N,N'-(间亚苯基)-双马来酰亚胺或 N,N'-(4,4-二苯基甲烷)-双马来酰亚胺化合物。

6. 根据权利要求 5 所述的胎面,双马来酰亚胺化合物是 N,N'-(4,4-二苯基甲烷)-双马来酰亚胺化合物。

7. 根据权利要求 1 所述的胎面,双马来酰亚胺化合物的数量是 5-10 重量份每一百重量份二烯烃弹性体。

8. 根据权利要求 2 所述的胎面,二烯烃弹性体是丁二烯/苯乙烯共聚物。

9. 根据权利要求 8 所述的胎面,丁二烯/苯乙烯共聚物弹性体的

苯乙烯含量为 20wt%-30wt%，丁二烯成分的乙烯基键的含量为 15wt%-65wt%，反式-1,4 键的含量为 20wt%-75wt%和玻璃化转变温度为-20℃~-55℃。

10. 根据权利要求 1 所述的胎面，增强无机填料与存在数量小于 20 重量份每一百重量份二烯烃弹性体的炭黑混合使用。

11. 根据权利要求 1 所述的胎面，其特征在于它由至少两种不同的、径向重叠的橡胶组合物形成，包含双马来酰亚胺化合物的橡胶组合物形成此胎面的径向外部分。

12. 根据权利要求 1 所述的胎面，其特征在于它由至少两种不同的、径向重叠的橡胶组合物形成，包含双马来酰亚胺化合物的橡胶组合物形成此胎面的径向内部分。

13. 根据权利要求 1 所述的胎面，其特征在于它为硫化状态。

14. 根据权利要求 1 所述的胎面用于新轮胎制造或磨损轮胎翻新的用途。

15. 一种胎面的制备方法，在包含它的轮胎进行硫化和机械磨合之后，该胎面具有从胎面表面向内部径向增加的刚性梯度，其特征在于该方法包括如下操作：

-在二烯烃弹性体中，在混合机中，在称为“非生产性”的第一步骤中引入如下物质：

- 大于 60 重量份每一百重量份二烯烃弹性体的增强无机填料；
- 2-15 重量份每一百重量份二烯烃弹性体的偶合剂；
- 4-12 重量份每一百重量份二烯烃弹性体的双马来酰亚胺化合物，
在一个或多个阶段中热机械捏合整个混合物，直到达到 130℃-200℃的最大温度；

-冷却整个混合物到小于 100℃的温度；

-然后在称为“生产性”的第二步骤中引入如下物质：

•硫化体系；

-捏合整个混合物直到达到小于 120°C 的最大温度；

-以轮胎胎面的形式挤出或压延这样获得的橡胶组合物。

16. 根据权利要求 15 所述的方法，二烯烃弹性体选自聚丁二烯、合成聚异戊二烯、天然橡胶、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物。

17. 根据权利要求 15 的方法，增强无机填料是二氧化硅。

18. 根据权利要求 15 所述的方法，增强无机填料的数量大于 70 重量份每一百重量份二烯烃弹性体。

19. 根据权利要求 15 所述的胎面的制备方法，双马来酰亚胺化合物是 N,N'-(间亚苯基)-双马来酰亚胺或 N,N'-(4,4'-二苯基甲烷)-双马来酰亚胺。

20. 根据权利要求 19 所述的胎面的制备方法，双马来酰亚胺化合物是 N,N'-(4,4'-二苯基甲烷)-双马来酰亚胺。

21. 根据权利要求 15 所述的胎面的制备方法，双马来酰亚胺化合物的数量是 5-10 重量份每一百重量份二烯烃弹性体。

22. 一种轮胎，包括根据权利要求 1 所述的胎面。

23. 根据权利要求 22 的轮胎，包括客车轮胎，其特征在于轮胎硫化和机械磨合之后，轮胎的胎面具有从胎面表面向内部径向增加的刚性梯度，在表面处该胎面的模量 ME10，在 10% 伸长率下的正割模量，为 2-8MPa，并且在轮胎的径向最内部分为 8-16MPa。

24. 根据权利要求 23 所述的轮胎，包括夏季客车轮胎，在表面处胎面的模量 ME10 为 5-8MPa，并且在轮胎的径向最内部分为 8-14MPa。

25. 根据权利要求 23 所述的轮胎, 包括冬季客车轮胎, 在表面处胎面的模量 ME10 为 3-6MPa, 并且在轮胎的径向最内部分为 6-12MPa。

轮胎的行进胎面

技术领域

本发明涉及用于轮胎的胎面，以及用于制造这种胎面的橡胶组合物。

它更特别地是关于主要由无机填料增强的具有低滚动阻力的轮胎胎面，这些胎面特别希望用于装配在如下机动车辆上的轮胎：如摩托车、客车、货车或重型车辆。

背景技术

由于燃料经济性和保护环境的需要已经成为优先考虑的因素，现已证实必须生产具有低滚动阻力和高耐磨性的轮胎。特别由于如下物质的发现使得这种轮胎成为可能，即由称为“增强”填料的特定无机填料增强的新橡胶组合物，增强填料从增强的观点来看能与传统的炭黑匹敌，并且进一步为这些组合物提供了低滞后性能，对于包含它们的轮胎胎面，低滞后性能是更小滚动阻力的同义词。基于含硅或含铝类型的增强无机填料的这种橡胶组合物，已经描述在如下专利或专利申请中，例如：EP-A-0 501 227、EP-A-0 735 088、EP-A-0 810 258、EP-A-0 881 252、WO99/02590、WO99/02601、WO99/02602、WO99/28376、WO00/05300 和、WO00/05301、WO01/96442、WO02/30939、WO02/31041 和 WO02/083782。

然而理想地，轮胎胎面必须满足其它的技术要求，其中有一些通常是矛盾的，特别在干燥地面和在潮湿、雪覆盖或多冰地面都具有非常良好的抓牢力，同时对机动车辆轮胎提供非常良好的道路表现(“操纵”)，特别是高漂移推力(或“拐弯”)。

为改进道路表现，已知需要胎面的更大刚性，胎面的这种增强可能通过例如增加增强填料的数量或通过某些增强树脂引入构成这些胎面的橡胶组合物中而获得。

然而，胎面的这种强化，至少对于轮胎运转期间与地面接触的表

面部分，已知会损害在潮湿、雪覆盖或多冰地面上的抓牢性能，最常见以削弱方式。

为满足这两种矛盾需要，即道路表现和抓牢力，这就是为什么迄今为止基本建议使用复合胎面(即混合胎面)的原因，该胎面由不同刚性的两个径向重叠层(“帽-基础结构”)形成，这两种重叠层由不同配方的两种橡胶组合物形成：与道路接触的径向外层由更柔韧的组合物形成，以满足抓牢力要求；径向内层由更刚性的组合物形成，以满足道路表现要求。

然而这样的解决方案具有许多缺点：

-首先，复合胎面的制造比常规胎面的制造根据定义更为复杂和因此更为昂贵，和特别要求使用复杂的共挤出机；

-在制造期间，在其已从挤出机中挤出并将胎面切割成正确的尺寸后，还需要管理不同性质的材料的废弃处理，它进一步显著增加生产成本；

-最后，但这并不是最次要的缺点，一旦胎面的径向外侧(柔韧)部分磨损，最初是胎面内侧部分与道路接触：然后当然就成为一个具有过硬胎面缺点的轮胎，从最初希望的技术折衷观点来看，该轮胎就有了不令人满意的性能。

现在，申请人已经在他们的研究期间发现基于高数量增强无机填料和双马来酰亚胺化合物的特定橡胶组合物，由于没有预料到的“自动适应”现象，使获得真实的刚性梯度胎面成为可能，该刚性梯度从胎面表面向内部径向增加。此刚性梯度不仅简单而经济地实现，而且还能持久地保持，因此可能在轮胎的整个寿命中保持轮胎抓牢力和道路表现之间的折衷，并且维持在非常高的水平。

发明内容

因此，本发明的第一个目的涉及一种包括橡胶组合物的轮胎胎面，该橡胶组合物至少基于如下物质(phr=每一百份弹性体中所占的重量份数)：

- (i) 二烯烃弹性体；
- (ii) 大于 60phr 的增强无机填料；

- (iii) 2 到 15phr 的偶合剂;
- (iv) 4 到 12phr 的双马来酰亚胺化合物。

双马来酰亚胺化合物对于本领域技术人员是非常熟悉的,因为它们通过聚合在固化加工后能够形成一种三维增强树脂网格(以下“双马来酰亚胺网格”)。它们已经用于橡胶组合物,特别用于轮胎,用于粘合、增强、抗撕裂和硫化的诸多应用领域。对于这些化合物的详细描述,获得它们的方法或者是它们的各种应用,特别是在轮胎橡胶应用中,可以参考如下文献:FR-A-1257913、FR-A-2611209、EP-A-0345825、EP-A-0410152、EP-A-0475222、EP-A-0536701、EP-A-0564966、EP-A-1083199、US-A-2289504、US-A-3219091、US-A-4803250、US-A-4818601、US-A-5109055、US-A-5153248、US-A-5262488、US-A-5300585、US-A-5985963、以 Nos.JP1989/62338、JP1989/278543 和 JP1991/54235 公开的日本申请。

然而,就申请人知道的情况,现有技术中还没有文献描述了以本申请提出比例(4-12phr)用于轮胎胎面,即与如此高数量(大于 60phr,优选大于 70phr)的增强无机填料如二氧化硅结合的双马来酰亚胺化合物。本领域技术人员的知识主要来源于基本由碳黑填充的橡胶组合物的领域,相反指引他们偏离了这种用途,这是由于这种双马来酰亚胺化合物的硬化性能被确认为对于上述抓牢性能极为不利。为说明此偏见,例如参考上述申请 EP-A-1083199,该文献的实施方案的实施例限于 1 到 4phr 的双马来酰亚胺化合物数量,而不管使用的增强填料类型。

本发明的目的也是将这种胎面用于制造新轮胎或磨损轮胎翻新的用途。根据本发明的胎面特别适用于打算安装在载客车辆、4x4 车辆(含有 4 个驱动轮)、摩托车、有篷货车和重型车辆(即地铁列车、公共汽车、道路运输机械、离路机械)上的轮胎。

当轮胎包含根据本发明的胎面时,本发明的目的也是这些轮胎自身。它特别涉及打算用于雪覆盖或多冰道路的“冬季”类型轮胎。

本发明的另一个目的是一种轮胎胎面的制备方法,在包含它的轮胎进行硫化和机械磨合之后,该胎面具有从胎面表面向内部径向增加的刚性梯度,其特征在于该方法包括如下步骤:

- 在称为“非生产性”的第一步骤中,在混合机中,向二烯烃弹

性体中引入如下物质:

- 大于 60phr 增强无机填料;
- 2 到 15phr 的偶合剂;
- 4 到 12phr 的双马来酰亚胺化合物,

在一个或多个阶段中热机械捏合整个混合物, 直到达到 130°C 至 200°C 的最大温度;

- 冷却整个混合物到小于 100°C 的温度;
- 然后在称为“生产性”的第二步骤中引入如下物质:
 - 硫化体系;
- 捏合整个混合物直到达到小于 120°C 的最大温度;
- 以轮胎胎面的形式挤出或压延如此获得的橡胶组合物。

根据说明或以下实施例, 本发明及其优点将很好理解。

I. 使用的测量和测试

胎面和构成这些胎面的橡胶组合物如下文所示进行表征和测试。

I-1. Shore A 硬度

根据 ASTM 标准 D 2240-86 评定在硫化之后组合物的 Shore A 硬度。

I-2. 拉伸测试

位伸测试可以确定在硫化之后的弹性应力和断裂性能。除非另外说明, 它们根据 1988 年 9 月的法国标准 NF T 46-002 进行。在第二次拉伸中(即在对于测量自身提供的延伸量进行了一个适应循环之后)测量在如下伸长率下的公称正割模量(或表观应力, 以 MPa 计): 10% 伸长率(ME10), 100% 伸长率(ME100)和 300% 伸长率(ME300)。

还在 15%(即在松弛到 0% 之后的延伸到 15%)适应之后, 在 10% 伸长率下测量公称正割模量, 而不是以上对于模量 M10 的 10%。这种所谓的“适应”模量称为 M10_{Ac}。在温度和湿度(23±2°C 和 50±5 相对湿度, 根据 1979 年 12 月的法国标准 NFT 40-101)的公称条件下, 进行所有这些拉伸测量。

I-3. 机械适应

“机械适应”理解为在此表示轮胎的简单磨合, 通过这种磨合在

运转期间，即在工作条件下将它的胎面与地面接触最多几十秒或几分钟。此磨合操作可以在自动转机或直接在汽车上进行，并且以各种方式进行，例如只是在几十或几百米的直线中运转，通过纵向制动或者通过轮胎的漂移(转向)，重要的是开始使胎面在使用的正常条件下“工作”。

通过例子，可以由称为“标准”磨合的情况达到这样的机械适应，“标准”磨合由如下操作组成：在超过 400 米长度的直线中在 60km/h 的速度下的简单行驶，在给定车辆上，没有对轮胎施加的漂移或成弧形，随后为适度纵向制动(30 到 40 米的制动距离)以停止车辆。此外这种标准磨合在正常压力(由使用的机动车辆制造商推荐的压力)和负荷(机动车辆乘员仅为一个人)的条件下进行。

II. 发明详述

根据本发明的胎面至少部分由橡胶组合物形成，橡胶组合物至少基于如下物质：(i)(至少一种)二烯烃弹性体；(ii)作为增强填料的最小量(大于 60phr)的(至少一种)无机填料；(iii)为增强无机填料和此二烯烃弹性体之间提供键合的(至少一种)偶合剂(2 到 15phr)；(iv)(至少一种)双马来酰亚胺化合物(4 到 12phr)。

当然，表述组合物“基于”理解为表示包括混合物和/或反应产物的组合物，该混合物和/或反应产物是使用的各种组分原位反应形成的，这些基础组分的一些(例如增强无机填料、偶合剂、双马来酰亚胺化合物)在胎面制造的不同阶段期间，特别是在其硫化或固化期间至少部分倾向于，或打算一起反应。

在本发明中，除非特别另外说明，指出的所有百分比(%)是质量%。

II-1. 二烯烃弹性体

“二烯烃”弹性体或橡胶应理解为表示，通常情况下，由至少部分(即均聚物或共聚物)从二烯烃单体制得的弹性体(带有两个不管是否共轭的碳-碳双键的单体)。“基本不饱和的”二烯烃弹性体在此理解为表示至少部分来自共轭二烯烃单体的弹性体，该弹性体具有二烯烃(共轭二烯烃)原料成分或单元的含量大于大于 15%(摩尔%)。因此，例如丁基橡胶或 EPDM 类型的二烯烃共聚物和 α -烯烃共聚物的二烯烃弹性

体并不属于先前的定义，而相反可描述为“基本饱和的”二烯烃弹性体(总是小于15%的二烯烃原料单元的低或非常低的含量)。在“基本不饱和的”二烯烃弹性体的类别中，“高度不饱和的”二烯烃弹性体理解为特别表示二烯烃原料(共轭二烯烃)单元含量大于50%的二烯烃弹性体。

给定这些通用定义，轮胎领域技术人员会理解首先和首要采用高度不饱和的二烯烃弹性体，特别是采用如下物质：

(a) -通过含有4-12碳原子的共轭二烯烃单体的聚合获得的任何均聚物；

(b) -通过一种或多种共轭二烯烃彼此或与一种或多种含有8-20碳原子的乙烯基芳族化合物的共聚获得的任何共聚物。

合适的共轭二烯烃特别是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、2-甲基-3-异丙基-1,3-丁二烯、芳基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯和2,4-己二烯。合适的乙烯基芳族化合物是苯乙烯、邻、间和对甲基苯乙烯、商业混合物“乙烯基甲苯”、对叔丁基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基均三甲基苯、二乙烯基苯和乙烯基萘。

共聚物可包含99wt%-20wt%二烯烃单元和1wt%-80wt%乙烯基芳族单元。弹性体可含有任何微结构，它是使用的聚合条件，特别是改性剂和/或无规化剂的存在或不存在和使用的改性剂和/或无规化剂数量的函数。弹性体可以例如是嵌段、统计结构、序列或微序列弹性体，并且可以在分散体中或在溶液中制备；它们可以采用偶合剂和/或星型化剂或官能化剂偶合和/或星型化或者官能化。

优选是聚丁二烯，特别是-1,2单元含量为4%-80%的那些或顺式-1,4含量大于80%的那些、聚异戊二烯、丁二烯-苯乙烯共聚物，特别是苯乙烯含量为5wt%-50wt%并且特别是20wt%-40wt%，丁二烯成分1,2-键含量为4%-65%，和反式1,4键含量为20%-80%的那些，丁二烯/异戊二烯共聚物，并且特别是异戊二烯含量为5wt%-90wt%和玻璃化转变温度(“T_g”-根据ASTM标准D3418-82测量)为-40℃~-80℃的那些，异戊二烯/苯乙烯共聚物，并且特别是苯乙烯含量为5wt%-50wt%和T_g

为-25℃~-50℃的那些。在丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物的情况下，合适的那些特别是苯乙烯含量为 5wt%-50wt%和，更特别地 10%-40%，异戊二烯含量为 15wt%-60wt%，更特别地 20%-50%，丁二烯含量为 5wt%-50wt%，更特别地 20%-40%，丁二烯成分 1,2-单元含量为 4%-85%，丁二烯级分反式-1,4 单元含量为 6%-80%，异戊二烯 1,2-加 3,4-单元含量为 5%-70%，并且异戊二烯级分反式-1,4 单元含量为 10%-50%的那些，和更通常地 T_g 为-20℃~-70℃的任何丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物。

总之，特别优选，根据本发明的胎面所使用的二烯烃弹性体选自如下的高度不饱和二烯烃弹性体：聚丁二烯(BR)、合成聚异戊二烯(IR)、天然橡胶(NR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物。这样的共聚物更优选选自丁二烯/苯乙烯共聚物(SBR)、丁二烯/异戊二烯共聚物(BIR)、异戊二烯/苯乙烯共聚物(SIR)、异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物(SBIR)以及这些共聚物的混合物。

根据本发明的胎面优选希望用于客车轮胎。在这种情况下，二烯烃弹性体优选是 SBR 共聚物，特别是在溶液中制备的 SBR，优选与聚丁二烯的混合物使用，更优选，SBR 的苯乙烯含量为 20wt%-30wt%，丁二烯成分的乙烯基键含量为 15%-65%，反式-1,4 键含量为 15%-75%而且 T_g 为-20℃~-55℃，并且聚丁二烯含有大于 90%的顺式-1,4 键。

本发明的胎面的组合物可包含单一的二烯烃弹性体或几种二烯烃弹性体的混合物，二烯烃弹性体可能与不是二烯烃弹性体的任何类型合成弹性体结合使用，或甚至与不是弹性体的聚合物，例如热塑性聚合物结合使用。

II-2.增强无机填料

“增强无机填料”在此以已知方式理解为表示任何无机或矿物质填料，不管它的颜色和它的来源(天然或合成的)，也称为“白”填料或与炭黑对比有时称为“无色”填料，此无机填料，除中间偶合剂以外不需要采用任何其它措施，自身能够增强打算用于轮胎胎面制造的橡胶组合物，换言之它能够在它的增强功能方面替换常规轮胎级炭黑(用于胎面)。

优选，增强无机填料是含硅(例如二氧化硅)或含铝(例如氧化铝)类

型的填料，或这两种类型填料的混合物。

使用的二氧化硅(SiO_2)可以是本领域技术人员已知的任何增强二氧化硅，特别是 BET 表面积和 CTAB 比表面积两者都小于 $450\text{m}^2/\text{g}$ ，优选 $30\text{-}400\text{m}^2/\text{g}$ 的沉淀或煅烧二氧化硅。优选是高度可分散的沉淀二氧化硅(称为“HDS”)，特别是当本发明用于制造具有低滚动阻力的轮胎时，“高度可分散的二氧化硅”以已知方式理解为表示具有在弹性体基体中瓦解和分散的显著能力的任何二氧化硅，它们可以已知方式通过电子或光学显微镜在薄截片上进行观察。作为这样优选的 HD 二氧化硅的例子，可以提及 Degussa 的二氧化硅 Ultrasil 7000 和 Ultrasil 7005、Rhodia 的二氧化硅 Zeosil 1165MP、1135MP 和 1115MP、PPG 的二氧化硅 HiSil EZ150G、Huber 的二氧化硅 Zeopol 8715、8745 和 8755、和处理的沉淀二氧化硅例如，在申请 EP-A-0 735 088 中描述的铝“掺杂”二氧化硅。

优选使用的增强氧化铝(Al_2O_3)是 BET 表面积为 $30\text{-}400\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选 $60\text{-}250\text{m}^2/\text{g}$ ，平均粒度至多等于 500nm ，更优选至多等于 200nm 的高度可分散氧化铝，如在上述申请 EP-A-0 810 258 中所述。这样增强氧化铝的例子特别是氧化铝“Baiklox”、“A125”或“CR125”(来自 Baikowski)、“APA-100RDX”(来自 Condea)、“Aluminoxid C”(来自 Degussa)或“AKP-G015”(Sumitomo Chemicals)。也可以通过使用如在上述申请 WO99/28376 中描述的具体(氧化)氢氧化铝作为增强无机填料实施本发明。

其中增强无机填料存在的物理状态并不重要，不管它是粉末、微珠、颗粒、片状、球的形式或任何其它密集形式。

当然，“增强无机填料”也理解为表示不同增强无机填料，特别是上述高度可分散含硅和/或含铝填料的混合物。

当本发明的胎面希望用于低滚动阻力的轮胎时，使用的增强无机填料，特别地如果它是二氧化硅，具有 $60\text{-}250\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选 $80\text{-}230\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积。

用作增强无机填料的无机填料的必须以高含量存在，大于 60phr，优选大于 70phr，它是本发明的必要特征，此增强无机填料可构成总增强填料的所有或大部分，在后者情况下例如与少量的炭黑(优选小于

20phr, 更优选小于 15phr)结合。

本领域技术人员容易理解最优值会根据使用的增强无机填料的本质和根据讨论的轮胎类型而不同, 例如用于摩托车、载客车辆或公用车辆如货车或重型车辆的轮胎。优选, 增强无机填料的数量为 70-120phr, 更优选大约为 80-100phr, 例如在用于客车轮胎的胎面的具体情况下为 80-105phr。

优选, 在根据本发明的胎面中, 增强无机填料构成总增强填料的大于 80wt%, 更优选构成此增强填料总量的大于 90wt%(或甚至全部含量)。然而, 在不显著影响所需的技术效果的情况下, 可以使用少量炭黑, 优选小于 20wt%, 仍然更优选仍然小于 10wt%, 相对于总增强填料的数量。

如果使用炭黑, 炭黑的存在量为 2-15phr, 更优选 4-12phr。它可特别仅用作黑着色剂, 或用于保护胎面免受大气老化的不同起因如臭氧、氧化或 UV 辐射。另一方面, 已知某些橡胶制备添加剂, 特别是某些偶合剂, 以由炭黑负载的形式获得, 这种添加剂的使用因此包括引入少量炭黑。合适的炭黑是任何炭黑, 特别是 HAF、ISAF 和 SAF 类型的炭黑, 它们通常用于轮胎, 和特别用于这些轮胎的胎面, 作为这种炭黑的非限制性例子, 可特别提及炭黑 N115、N134、N234、N339、N347 和 N375。

在本说明书中, 以已知方式, 根据在 “The Journal of the American Chemical Society”, 60 卷, 309 页, 1938 年 2 月中描述的 Brunauer-Emmett-Teller 方法, 更精确地根据法国标准 1996 年 12 月的 NF ISO 9277[多点体积方法(5 点)-气体: 氮气-脱气: 在 160°C 下 1 小时-相对压力范围 p/p_0 : 0.05 至 0.17]由气体吸收测量 BET 比表面积。CTAB 比表面积是根据 1987 年 11 月的法国标准 NF T 45-007(方法 B)测量的外表面积。

最后, 作为等同于这种增强无机填料的填料, 可以使用有机类型的增强填料, 特别是至少部分由无机层(例如, 二氧化硅层)覆盖的炭黑, 由于无机层的参与要求使用偶合剂以提供对弹性体的连接。

II-3. 偶合剂

以已知方式, 在增强无机填料的存在的情况下, 必须使用偶合剂或粘合剂, 其功能是在此无机填料(它的粒子表面)和二烯烃弹性体之间

提供足够的化学和/或物理连接。

这样的偶合剂，它因此至少是双官能的，例如具有简化的通式“Y-T-X”，其中：

-Y 表示能够与无机填料物理和/或化学键合的官能团(“Y”功能)，这样的键例如可建立在偶合剂的硅原子和无机填料表面羟基(OH)(例如，在二氧化硅情况下的表面硅烷醇)之间；

-X 表示能够通过例如硫原子与二烯烃弹性体物理和/或化学键合的官能团(“X”功能)；

-T 表示可以连接 Y 和 X 的二价基团。

偶合剂必须特别不与用于覆盖无机填料的简单试剂混淆，它以已知方式可包括相对于无机填料为活性的官能团 Y，但缺乏相对于弹性体为活性的官能团 X。

具有各种效果的(二氧化硅/二烯烃弹性体)偶合剂已经非常大量地描述于文献中，并且对于本领域技术人员是公知的。在可用于轮胎胎面制造的二烯烃橡胶组合物中可以使用能确保增强无机填料如二氧化硅和二烯烃弹性体之间的有效键合的任何偶合剂，特别是带有官能团 X 和 Y 的有机硅烷或多官能聚有机硅氧烷。

特别使用多硫化硅烷，根据它们的具体结构称为“对称的”或“非对称的”，如例如在如下专利或专利申请中描述的那些：FR2 149 339、FR2 206 330、US3,842,111、US3,873,489、US3,978,103、US3,997,581、US4,002,594、US4,072,701、US4,129,585、US5,580,919、US5,583,245、US5,650,457、US5,663,358、US5,663,395、US5,663,396、US5,674,932、US5,675,014、US5,684,171、US5,684,172、US5,696,197、US5,708,053、US5,892,085、EP1 043 357 或 WO02/083782。

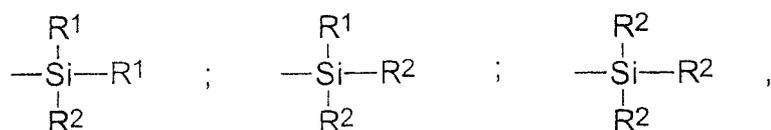
特别适于实施本发明，而没有以下限制性的定义，是满足如下通式(I)的所谓“对称”多硫化硅烷：

(I) Z-A-S_n-A-Z，其中：

-n 是 2-8(优选 2-5)的整数；

-A 是二价烃基(优选 C₁-C₁₈ 亚烷基或 C₆-C₁₂ 亚芳基，更特别地 C₁-C₁₀ 亚烷基，显著地 C₁-C₄ 亚烷基，特别是亚丙基)

-Z 相应于如下通式之一：



其中:

-基团 R^1 , 它们可以是取代或未取代的, 和可以相同或不同, 表示一个 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ 环烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 芳基, (优选 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、环己基或苯基, 特别是 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基, 更特别是甲基和/或乙基)。

-基团 R^2 , 它们可以是取代或未取代的, 和可以相同或不同, 表示 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧基或 $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ 环烷氧基(优选选自 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷氧基和 $\text{C}_5\text{-C}_8$ 环烷氧基的基团, 更优选仍然是选自 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基的基团, 更特别是甲氧基和/或乙氧基)。

在根据以上通式(I)的多硫化烷氧基硅烷的混合物, 特别是常规市售混合物的情况下, “n”的平均值是分数, 优选 2-5, 更优选接近于 4。然而, 本发明例如也可有利地采用二硫化烷氧基硅烷($n=2$)实施。

作为多硫化硅烷的例子, 更特别提及双-(($\text{C}_1\text{-C}_4$)烷氧基-($\text{C}_1\text{-C}_4$)烷基甲硅烷基($\text{C}_1\text{-C}_4$)烷基)的多硫化物(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)的多硫化物。在这些化合物中, 特别采用了具有通式 $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2]_2$ 的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物, 缩写为 TESPT, 或具有通式 $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}]_2$ 的双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物, 缩写为 TESPDP。

TESPDP 例如由 Degussa 以名称 Si75 销售(形式为二硫化物-75wt%和多硫化物的混合物), 或者由 Witco 以名称 Silquest A1589 销售。TESPT 例如由 Degussa 以名称 Si69 销售(或当它在炭黑上负载到 50wt%时的 X50S), 或由 Osi Specialties 以名称 Silquest A1289 销售(在两者情况下, n 平均值接近于 4 的多硫化物的商业混合物)。

也可以提及双-(单($\text{C}_1\text{-C}_4$)烷氧基-二($\text{C}_1\text{-C}_4$)烷基甲硅烷基丙基)的多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物), 特别是如在上述申请

WO02/083782 中描述的双单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基四硫化物作为有利的偶合剂。

作为除上述多硫化烷氧基硅烷偶合剂以外的例子，特别提及如在上述申请 WO99/02602 或 WO01/96442 中作为例子描述的双官能聚有机硅氧烷，或者在上述申请 WO02/30939 和 WO02/31041 中描述的羟基硅烷多硫化物。

在根据本发明的胎面中，偶合剂的含量优选为 4-12phr，更优选 3-8phr。然而，它一般需要尽可能少地使用。然而，一般需要使用尽可能少的偶合剂。相对于增强无机填料的重量，偶合剂的数量通常为 0.5-15wt%，相对于增强无机无机填料的数量。例如在载客车辆用轮胎的胎面的情况下，偶合剂的优选数量小于 12wt%，或甚至小于 10wt%，相对于增强无机填料的此数量。

偶合剂可以预先接枝(通过官能团“X”)到本发明组合物的二烯烃弹性体上，因此弹性体官能化或“预偶合”，然后包括用于增强无机填料的自由“Y”官能团。偶合剂也可以预先接枝(通过官能团“Y”)到增强无机填料上，则这样“预偶合的”填料能够通过自由官能团“X”键合到二烯烃弹性体上。然而，特别是由于组合物在未硫化状态下更好加工的原因，优选使用接枝到增强无机填料上，或处于自由(即非接枝)状态下的偶合剂。

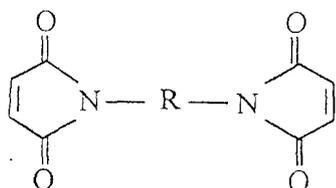
可能与偶合剂一起使用一种适当的“偶合活化剂”，即一种实体(单一化合物或化合物的结合)，当与此偶合剂混合时，它增加偶合剂的效力。用于多硫化烷氧基硅烷的偶合活化剂例如已经描述在上述国际申请 WO00/05300 和 WO00/05301 中，由如下物质的结合组成：取代胍，特别是 N,N'-二苯基胍(缩写为“DPG”)与烯胺或二硫化磷酸锌。这些偶合活化剂的存在将会可以例如保持偶合剂的数量在小于 10wt%，或甚至小于 8wt%的优选水平，相对于增强无机填料的数量，或者由于与二烯烃弹性体的改进偶合以降低增强无机填料的数量。

II-4.双马来酰亚胺化合物

本发明胎面的橡胶组合物至少以 4-12phr 的数量，包含双马来酰亚胺化合物，该双马来酰亚胺希望用于在胎面的固化(硫化)之后原位形成三维树脂网格，它一方面与(无机填料/弹性体)网格，和另一方面与(弹

性体/硫)网格(如果交联剂是硫)重叠和交叉。

优选采用如下通式的双马来酰亚胺化合物实施本发明：



其中 R 是芳族或脂族、环状或非环状的烃基，取代或非取代均可，这样的基团可能包括选自 O、N 和 S 的杂原子，此基团 R 优选包括 2-24 个碳原子。

这样的定义包括例如 N,N'-(亚乙基)-双马来酰亚胺、N,N'-(六亚甲基)-双马来酰亚胺、N,N'-(十二亚甲基)-双马来酰亚胺、N,N'-(2,2,4-三甲基-六亚甲基)-双马来酰亚胺、N,N'-(氧-二亚丙基)-双马来酰亚胺、N,N'-(氨基-二亚丙基)-双马来酰亚胺、N,N'-(1,3-亚环己基)-双马来酰亚胺、N,N'-(1,4-亚环己基)-双马来酰亚胺、N,N'-(亚甲基-1,4-亚环己基)-双马来酰亚胺、N,N'-(3,3'-二甲基-4,4'-二亚苯基)-双马来酰亚胺、N,N'-(间亚苯基)-双马来酰亚胺、N,N'-(对亚苯基)-双马来酰亚胺、N,N'-(邻亚苯基)-双马来酰亚胺、N,N'-(1,3-亚萘基)-双马来酰亚胺、N,N'-(1,4-亚萘基)-双马来酰亚胺、N,N'-(1,5-亚萘基)-双马来酰亚胺、N,N'-(4,6-二甲基-1,3-亚苯基)-双马来酰亚胺、N,N'-(2,4-甲代亚苯基)-双马来酰亚胺、N,N'-(2,6-甲代亚苯基)-双马来酰亚胺、N,N'-(亚甲基-二-对亚苯基)-双马来酰亚胺、N,N'-(氧-二亚丙基)-双马来酰亚胺、N,N'-(氧-二对亚苯基)-双马来酰亚胺、N,N'-(4,4'-二苯基甲烷)-双马来酰亚胺、N,N'-(4,4'-二苯基醚)-双马来酰亚胺、N,N'-(4,4'-二苯基砜)-双马来酰亚胺和 N,N'-(4,4'-二苯基二硫代)-双马来酰亚胺。

“双马来酰亚胺化合物”也可理解为表示聚-双马来酰亚胺化合物(双马来酰亚胺聚合物或低聚物)。

优选的双马来酰亚胺是 N,N'-(间亚苯基)-双马来酰亚胺(缩写为“MPBM”)和 N,N'-(4,4'-二苯基甲烷)-双马来酰亚胺(缩写为“DPBM”)。

双马来酰亚胺化合物的数量可随使用的二烯烃弹性体本质和增强无机填料的数量而变化，在 4-12phr 的范围内。在指示的最小值以下，不能获得所需的技术效果，而大于指示的最大值，存在过度强化、对滞后的过度危害和成本的显著增加。5-10phr 范围的数量证明是非常合适的，特别是在客车轮胎的胎面的情况下。

可以以非常小数量加入自由基引发剂(自由基产生剂)到橡胶组合物中以在它们的硫化期间活化双马来酰亚胺树脂网络的配方。

II-5.各种添加剂

当然，根据本发明胎面的橡胶组合物也包括通常用于生产胎面的可硫交联的二烯烃橡胶组合物的所有或部分添加剂，例如增塑剂、颜料、类型抗氧剂的保护剂、抗臭氧剂的保护剂、抗疲劳试剂、其它强化树脂、基于硫或硫和/或过氧化物、硫化促进剂、硫化活化剂、填充油等的交联体系。如需要，也可以与增强无机填料一起使用常规非增强白填料，例如粘土、膨润土、滑石、白垩、高岭土或二氧化钛粒子。

除偶合剂以外，本发明的胎面橡胶组合物也可包含用于覆盖增强无机填料的试剂(包括例如单一功能 Y)，或更通常地以已知方式采用可靠的加工助剂，为了改进无机填料在橡胶基体中的分散并且为了降低组合物的粘度，以改进它们在未硫化状态下的加工能力，这些试剂以 0.5-3phr 的优选用量为例如，烷基烷氧基硅烷、(特别是烷基三乙氧基硅烷)、多元醇、聚醚(例如聚乙二醇)、伯、仲或叔胺、羟基化或可水解的聚有机硅氧烷，例如 α,ω -二羟基聚有机硅氧烷(特别是 α,ω -二羟基-聚二甲基硅氧烷)。

II-6.胎面的制造

在合适的混合机中，根据本领域技术人员公知的通用工艺使用两个连续制备阶段制造本发明胎面的橡胶组合物：在高温，至多 130°C-200°C，优选 145°C-185°C 的最大温度下，热机械加工或捏合的第一阶段(有时称为“非生产性”阶段)，随后在低温，通常小于 120°C，例如 60°C-100°C 下机械加工的第二阶段，在此完成阶段期间引入交联或硫化体系。

根据本发明的轮胎胎面的制备方法，在它希望用于的轮胎的硫化和机械磨合之后，该胎面具有从胎面表面向内部径向增加的刚性梯度，

该方法包括如下步骤:

-在二烯烃弹性体中,在混合机中,在称为“非生产性”的第一步骤中引入如下物质:

- 大于 60phr 增强无机填料;
- 2-15phr 偶合剂;
- 4-12phr 双马来酰亚胺化合物,

在一个或多个阶段中热机械捏合整个混合物,直到达到 130°C-200°C 的最大温度;

-冷却整个混合物到小于 100°C 的温度;

-然后在称为“生产性”的第二步骤中引入如下物质:

- 硫化体系;

-捏合整个混合物直到达到小于 120°C 的最大温度;

-以轮胎胎面的形式挤出或压延这样获得的橡胶组合物。

根据优选实施方案,除硫化体系和任何自由基引发剂以外,根据本发明轮胎组合物的所有基本成份,即增强无机填料、偶合剂、和双马来酰亚胺化合物,通过在第一阶段,即所谓的非生产阶段,通过在二烯烃弹性体中捏合而紧密地引入,这就是说至少这些不同的基本成分在一个或多个阶段通过热机械方式捏合并引入混合机,直到达到 130°C-200°C,优选 145°C-185°C 的最大温度。然而,也可以在生产性阶段期间引入所有或部分的双马来酰亚胺化合物。

通过例子,第一(非生产性)阶段以单一热机械步骤进行,在此期间将硫化体系以外的所有必须组分、任何另外的包覆剂或加工剂以及各种其它添加剂引入合适的混合机,如常规密闭式混合机中。还可以在这个密闭式混合机中增加第二阶段的热机械加工,例如在中间的冷却阶段(优选到小于 100°C 的温度)之后,其目的是使组合物经历补充的热处理,特别是为了改进强化无机填料、偶合剂以及双马来酰亚胺化合物在弹性体基质中的分散。

在冷却第一非生产性阶段制得的混合物之后,然后将硫化体系在低温下引入外部混合机如开炼机中,然后将整个组合物混合(生产性阶段)几分钟,例如 5-15 分钟。

合适的硫化体系基于硫和主要的硫化促进剂,特别是亚磺酰胺类

型的促进剂。在第一非生产性阶段期间和/或在生产性阶段期间，向此硫化体系中加入各种已知第二促进剂或硫化活化剂如氧化锌、硬脂酸、胍衍生物(特别是二苯基胍)等。硫的数量优选为 0.5-3.0phr，和主要促进剂的数量优选为 0.5-5.0phr。

将这样获得的最终组合物，例如以膜或片的形式压延，特别是为在实验室的表征，或以直接可用作轮胎胎面的橡胶型材元件的形式挤出。

以已知方式在一般为 130°C-200°C 的温度下进行固化(或硫化)足够的时间，时间长度可在 5 到 90 分钟内变化，这特别依赖于硫化温度、采用的硫化体系和讨论的组合物的硫化动力学。

总之，在根据本发明的方法中，根据以上给出的特定信息，优选满足至少一个，更优选满足所有的如下特征：

- 增强无机填料的数量大于 70phr；
- 偶合剂的数量为 4-12phr；
- 双马来酰亚胺化合物的数量为 5-10phr；
- 最大热机械捏合温度为 145°C-180°C；
- 增强无机填料是含硅或含铝填料；
- 炭黑的数量小于 20phr，优选 2-15phr；
- 至少双官能偶合剂是有机硅烷或聚有机硅氧烷；
- 双马来酰亚胺化合物是 N,N'-(间亚苯基)-双马来酰亚胺或 N,N'-(4,4-二苯基甲烷)-双马来酰亚胺；
- 二烯烃弹性体是丁二烯/苯乙烯共聚物(SBR)，优选与聚丁二烯混合使用；
- 增强无机填料占总增强填料大于 80%重量百分比的含量。

更优选，在此方法中，满足至少一个，甚至更优选所有的如下特征：

- 无机填料的数量为 80-110phr；
- 偶合剂的数量为 3-8phr；
- 增强无机填料是二氧化硅；
- 炭黑的数量小于 15phr，优选 4-12phr；
- 偶合剂是有机硅烷；

- 双马来酰亚胺化合物是 N,N'-(4,4-二苯基甲烷)-双马来酰亚胺;
- 二烯烃弹性体是在溶液中制备的, 在含有聚丁二烯的混合物中使用的 SBR, 聚丁二烯含有大于 90%(mol 含量)的顺式-1,4 键;
- 增强无机填料占总增强填料大于 90%重量百分比的含量。

当然, 本发明涉及以上所述的胎面, 既是在未固化状态下(即在硫化之前)也是在固化状态下(即在交联或硫化之后)。

II-7.胎面的性能

容易确认使用大量(大于 60 或大于 70phr)的增强填料, 不管使用的填料类型(炭黑或无机填料), 并且与大于 4phr 双马来酰亚胺化合物如 DPBM 的结合使用, 在组合物硫化之后, 会带来低形变下的模量的较大增加(ME10 的数值例如可能加倍)以及 Shore A 硬度的较大增加(例如增加 10-20%)。

这种预期的刚性的增加, 公认地允许本领域技术人员, 对于其胎面由这种组合物组成的安装在车辆上的轮胎, 可以预测由于增加的刚性以及因此增加的漂移推力而引起的道路表现上的改进, 但特别是改进了在潮湿、雪覆盖或多冰地面上非常不利的抓牢力的降低。

这种抓牢性能的降低事实上已经在由炭黑填充的相应胎面上观察到, 但在根据本发明的胎面的情况下没有观察到; 令人惊讶的是, 后者在得益于改进的道路表现的同时没有不利地影响以上的抓牢性能。

有必要必然地从此推断出, 在胎面的橡胶组合物中, 由双马来酰亚胺提供的树脂网格, 依赖于这些组合物是以传统炭黑填充, 还是相反采用本发明支持的高数量增强无机填料如二氧化硅填充, 而使该树脂网格得以不同地“表现”出来。

补充测试揭示出根据本发明胎面的一种不可预料的性能, 后面的说明解释行为的以上差异。

这些胎面, 由于在滚动之后未预料到的自适应现象, 在径向方向具有极显著的刚性梯度, 此刚性从表面向胎面内部以连续模式径向增加, 覆盖胎面的整个厚度或至少在混合胎面的局部, 如果适用的话, 该局部胎面包括根据本发明的由无机填料和双马来酰亚胺增强的组合物。这种特性不存在于由炭黑和双马来酰亚胺化合物增强的对比胎面的情况下。

从以上的所有结果，可以认为由双马来酰亚胺化合物形成的强化三维网格，在由二氧化硅填充的胎面的情况下具有比由炭黑填充的常规胎面情况下更小的整体性。由于这种相对的易碎性，低幅度的应力，通常是轮胎表面在滚动过程中经历的那些，足以破裂表面双马来酰亚胺树脂网格，并因此使胎面的表面部分更柔韧和较不刚性，并因此使其恢复在不含双马来酰亚胺的情况下具有的优异的抓牢性能。另一方面，在内部，网格树脂受滚动影响较小，随着向此胎面内部渗透这种影响更小，从而保证了足以达到改进道路表现(更大的漂移推力)的另外刚性。

因此，根据本发明的胎面，一旦适应(磨合)其表面是柔韧的而在其内部是刚性的，同时结合了道路表现和在潮湿、雪覆盖或多冰地面上的抓牢力的两种矛盾需求。

上述的刚性梯度特别通过胎面径向最外侧，即与地面接触的部分，与胎面径向最内侧(或者在混合胎面的情况下，胎面的相应部分)，即由双马来酰亚胺树脂网格的存在而固化的部分，在低变形模量或者 Shore 硬度上的差别得到了说明。

在根据本发明的客车轮胎的标准磨合之后，在胎面的表面(通常是 2-8MPa，依赖于轮胎类型)和径向最内部分(通常是 4-16MPa，依赖于轮胎类型)之间，正割模量 ME10(10%伸长率)可因此有利地从一倍变化到两倍同样大小。

在不管是否根据本发明的胎面表面，进行了对比 Shore 硬度的测量，典型地得到如下结果：

-炭黑填料：

-没有双马来酰亚胺，新轮胎 60-70 点

-采用双马来酰亚胺(6phr)，新轮胎 70-80 点

-采用双马来酰亚胺(6phr)，在标准磨合之后 70-80 点

-二氧化硅填料：

-没有双马来酰亚胺，新轮胎 60-70 点

-采用双马来酰亚胺(6phr)，新轮胎 70-80 点

-采用双马来酰亚胺(6phr)，在标准磨合之后 60-70 点

其胎面由炭黑和双马来酰亚胺增强的常规轮胎在磨合之后保持它的表面刚性，而其胎面由二氧化硅和双马来酰亚胺增强的根据本发明的轮胎在磨合之后恢复它的初始硬度范围，这种变化确认了上文评论的模量 ME10 的变化。

本发明因此，不可预料地使得可以调制胎面表面和它的径向内部之间的刚性差异，并因此调节抓牢力/道路表现所需的折衷。

今后可以生产低滚动阻力的轮胎，该轮胎的胎面(在例如“帽-基础”类型的混合胎面的情况下，至少在包括双马来酰亚胺化合物的胎面部分)具有以连续模式径向增加的模量，该模量在表面处低(例如在客车轮胎的情况下 2-8MPa)，并且在内部高(例如对于同样的客车轮胎，在它的径向最内部分为 4-16MPa)。

优选，在常规客车轮胎(夏季)的情况下，模量 ME10 因此在表面处为 5-8MPa(特别地在 5.5-7.5MPa 之间)和在内部(径向最内部分)为 8-14MPa(特别地在 9-13MPa 之间)。优选，在希望用于雪覆盖或多冰道路的“冬季”轮胎的情况下，模量 ME10 在表面处将为 3-6MPa(特别地在 3.5-5.5MPa 之间)并且在内部为 6-12MPa(特别地在 7-11MPa 之间)。

具体实施方式

III. 实施方案的实施例

III-1. 橡胶组合物和胎面的制备

对于如下测试，程序如下：将除硫化体系以外的增强填料、偶合剂、二烯烃弹性体或二烯烃弹性体的混合物、双马来酰亚胺化合物和各种其它成分连续引入填充到 70%容积的密炼机中，密炼机的初始罐温度大约为 60°C。然后在持续时间总计为约 3-4 分钟的一个阶段中进行热机械加工(非生产性阶段)，直到获得 165°C 的最大“滴流”温度。回收这样获得的混合物，将它冷却，然后在外部混合机(均完成机)上在 30°C 下引入硫和亚磺酰胺促进剂，通过混合每种物质(生产性阶段)适当的时间，大约 5-12 分钟的时间，

然后将这样获得的组合物以橡胶板(2-3mm 的厚度)或薄片的形式压延以测量它们的物理或机械性能，或以子午线客车轮胎用胎面的形式挤出(尺寸 195/65 R15-速度指数 H)。

III-2.测试

在此测试中，比较 7 种橡胶组合物，这些组合物基于已知的 SBR 和 BR 二烯烃弹性体，由炭黑或二氧化硅增强，用作载客车辆轮胎的夏季轮胎胎面。

这些 C-1 到 C-7 的组合物基本由如下特征区别：

- C-1：由 70phr 炭黑增强，没有双马来酰亚胺；
- C-2：由 70phr 炭黑+6phr 双马来酰亚胺增强；
- C-3：由 80phr 二氧化硅增强，没有双马来酰亚胺；
- C-4：由 80phr 二氧化硅+6phr 双马来酰亚胺增强；
- C-5：由 80phr 二氧化硅+8phr 双马来酰亚胺增强；
- C-6：由 80phr 二氧化硅+2phr 双马来酰亚胺增强；
- C-7：由 60phr 二氧化硅+2phr 双马来酰亚胺增强；

组合物 C-1 和 C-3 构成此测试的“黑”和“二氧化硅”的对照样。在引入双马来酰亚胺之前，调节它们各自的配方以使它们两者达到初始等-刚性(iso-rigidity)(Shore A 硬度)。

组合物 C-3 到 C-7 进一步包含 TESPT 偶合剂(相对于二氧化硅数量的 8wt%数量)和 DPG(相对于二氧化硅数量的约 2.6wt%)。在这些组合物 C-3 到 C-7 中，炭黑以非常小的数量(6phr)存在，基本用作黑着色剂。

因此只有包括组合物 C-4 和 C-5 的胎面是依据本发明。组合物 C-6 和 C-7 不是根据本发明，由于它们没有包括足够数量的双马来酰亚胺，而不管增强无机填料的数量(60 或 80phr)。

表 1 和 2 显示不同组合物的配方(表 1-以 phr 表示的不同产物数量)，和它们在硫化(在 150°C 下 40min)之后的性能。

首先，对照组合物 C-1 和 C-3(没有双马来酰亚胺)的比较表明在硫化之后，它们具有同等刚性(相同的 Shore A 硬度，在低形变下的模量 M10 非常接近)和相同的增强性能(在高形变下的相同模量(M100 和 M300))。

在以足够数量(6 或 8phr)引入双马来酰亚胺之后，对于两种类型组合物(一方面比较 C-2 和 C-1，和另一方面比较 C-4 和 C-5 到 C-3)观察到在低形变下模量数值的极大增加(M10 值实际上加倍)和 Shore 硬度的极大增加(增加 10-20%)。

如先前解释的那样，此强化可以描述为预期的。

然而，必须注意到在组合物 C-2 方面和 C-4 或 C-5 方面之间的一个显著差异，此差异涉及在机械适应(15%)之后，在低形变下模量 (ME_{10Ac})的进展。

在对照组合物 C-2(炭黑填料)的情况下，注意到在适应(与组合物 C-1 的初始 5.5MPa 比较的 9.1MPa，或大约大 65%)之后模量 ME_{10Ac} 非常高；相反，组合物 C-4 和 C-5(二氧化硅)的此相同模量 ME_{10Ac} 下降非常大(从 11-12MPa 到 7-7.5MPa)，实际恢复对于不含双马来酰亚胺的对照组合物 C-3 记录的初始数值 M10(6.0MPa)。表 2 中的比率 (ME_{10Ac}/ME_{10})，以%表达，清楚地表示了在组合物 C-2 和 C-4 或 C-5 之间的行为差异。

这些结果显示双马来酰亚胺网格因此不同地“表达”，并且具有不同的完整性，这取决于组合物是用本发明支持的高用量的碳黑，还是如二氧化硅的强化无机填料。

对于不是根据本发明的其它组合物 C-6 和 C-7，该组合物包括较少(不足够)数量的双马来酰亚胺(2phr)，应当注意到完整性的增加太低或不存在(参见模量 ME_{10} 和 Shore 硬度)。

先前描述的橡胶组合物可有利地构成根据本发明的整个胎面，该组合物采用以上所示的比例，基于二烯烃弹性体、增强无机填料、偶合剂和双马来酰亚胺化合物。

然而，本发明也应用于那些情况，其中包含双马来酰亚胺化合物的这些橡胶组合物仅形成例如在本发明介绍中举例描述的复合胎面的一部分，该复合胎面由不同刚性的至少两个径向重叠层(所谓的“帽-基础”结构)形成，两者都将用于在轮胎的滚动期间，在后者的使用寿命之内与道路接触。包含双马来酰亚胺化合物的部分则可构成轮胎的径向外层，该轮胎将用于与地面接触，从新轮胎的滚动开始，或相反其径向内层将用于以后与地面接触，即在这样的情况下，例如希望“延迟”本发明提供的自动适应的技术效果。

由于根据本发明的胎面和由于这些橡胶组合物的具体配方，今后可能“谐调”在湿地面上的抓牢力和道路表现，而不使用复杂、昂贵或如在本说明书介绍中描述的那些不持久的方案。

特别与现有技术的复合胎面相比，根据本发明的胎面提供重大的优点，其一方面是由于已观察到的未预料的自动适应现象，在轮胎的整个使用寿命中保持它们的性能折衷，以及另一方面具有实际的径向刚性梯度，并且不是简单的，非常局部的刚性“偶然事件”。在滚动过程中和传送到轮胎上的众多外力下，这种真实的刚性梯度引起与地面接触的橡胶结构的优化“工作”，换句话说来讲，就是能更好抓牢地面的轮胎的同义词。

可以在获得这种结果的同时在高水平保持滚动阻力和耐磨性的性能，这使人们现在能够期待从基于增强无机填料如高度可分散二氧化硅的橡胶组合物得到。

本发明在装配在车辆如摩托车、客车、有篷货车或重型车辆上的轮胎中找到应用领域，特别是在“雪”或“冰”类型的高抓牢轮胎(也称为冬季“轮胎”)的应用领域，该轮胎由于有意使用的较柔韧的胎面，在干燥地面上可具有更低的道路表现性能。

表 1

组合物 No.:	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
SBR(1)	70	70	70	70	70	70	70
BR(2)	30	30	30	30	30	30	30
炭黑(3)	70	70	6	6	6	6	6
二氧化硅(4)	-	-	80	80	80	80	60
偶合剂(5)	-	-	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
MPBM(6)	-	6	-	6	8	2	2
油(7)	20	20	39	39	39	39	39
DPG(8)	-	-	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
ZnO	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2
抗氧剂(9)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
硫	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂(11)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

(1)采用 37.5wt%(26.25phr)油填充的 SBR(表达为干燥 SBR)(或总计

96.25phr 填充 SBR); 26.5% 苯乙烯, 59.5% 1,2-聚丁二烯单元和 23% 反式-1,4-聚丁二烯单元($T_g=-29^{\circ}\text{C}$);

(2) 含有 4.3% 的 1,2; 2.7% 的反式, 93% 的顺式 1,4 的 BR($T_g=-106^{\circ}\text{C}$);

(3) 炭黑 N234;

(4) 购自 Rhodia 的二氧化硅 “Zeosil 1165MP”, 类型 “HDS” (BET 和 CTAB: 大约 $160\text{m}^2/\text{g}$);

(5) TESPT 偶合剂(购自 Degussa 的 “Si69”);

(6) N,N'-(间亚苯基)-双马来酰亚胺(购自 Du Pont de Nemours 的 “HVA2”);

(7) 总芳族油(包括用于 SBR 的填充油);

(8) 二苯基胍(购自 Flexsys 的 Perkacit DPG);

(9) N-1,3-二甲基丁基-N-苯基对苯二胺(购自 Flexsys 的 Santoflex 6-PPD);

(10) HMT(购自 Degussa);

(11) N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(购自 Flexsys 的 Santocure CBS)。

表 2

组合物 No.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
Shore A	65	73	66	73	77	69	66
Shore A (r. u.)	100	112	100	111	117	105	100
ME10 (MPa)	5.5	11.8	6.0	12.0	11.5	7.0	5.9
ME10 (r. u.)	100	210	100	200	190	120	100
ME100 (MPa)	1.85	2.3	1.9	2.2	2.4	2.1	1.8
ME300 (MPa)	2.2	2.0	2.15	1.6	2.1	2.1	1.8
ME10 _{Ac}	4.4	9.1	4.8	7.2	7.4	-	-
ME10 _{Ac} /ME10	80%	79%	80%	60%	64%	-	-

(r.u.: 相对单位)