



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108472988 B

(45)授权公告日 2020.10.09

(21)申请号 201680073904.4
 (22)申请日 2016.12.16
 (65)同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 108472988 A
 (43)申请公布日 2018.08.31
 (30)优先权数据
 PCT/JP2015/086151 2015.12.17 JP
 (85)PCT国际申请进入国家阶段日
 2018.06.15
 (86)PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2016/087483 2016.12.16
 (87)PCT国际申请的公布数据
 WO2017/104781 EN 2017.06.22
 (73)专利权人 米其林集团总公司
 地址 法国克莱蒙-费朗
 (72)发明人 G·罗蒂 深泽宏子 渡边麻起子
 (74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314
 代理人 程伟 周玉梅

(51)Int.Cl.
B60C 1/00(2006.01) (续)
 (56)对比文件
 JP 2006160932 A,2006.06.22
 EP 1897703 A1,2008.03.12
 JP H04133803 A,1992.05.07
 JP 2010254852 A,2010.11.11
 WO 2011073188 A1,2011.06.23
 JP H02170841 A,1990.07.02
 WO 2013152980 A1,2013.10.17
 US 2011259498 A1,2011.10.27
 US 5181976 A,1993.01.26
 CN 1473871 A,2004.02.11
 JP 2010065138 A,2010.03.25
 CN 1739990 A,2006.03.01
 CN 102227320 A,2011.10.26
 CN 101687438 A,2010.03.31
 CN 101688030 A,2010.03.31
 JP H03295704 A,1991.12.26
 CN 103153647 A,2013.06.12
 CN 101583660 A,2009.11.18 (续)
 审查员 何远

权利要求书2页 说明书15页 附图1页

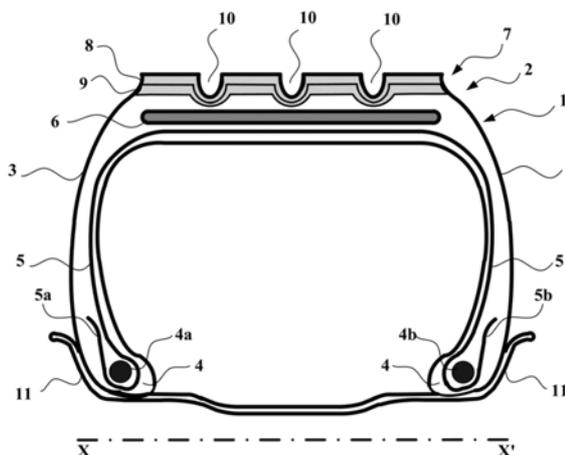
(54)发明名称

包含胎面的轮胎

(57)摘要

具有胎面的轮胎,所述胎面包括至少两个沿径向重叠的部分(8、9),所述至少两个沿径向重叠的部分包括:-表面部分(8),其旨在至少在胎面是新的以及处于固化状态时的滚动期间与地面接触,所述表面部分(8)由橡胶组合物A制成;-内部部分(9),其位于表面部分(8)的径向内部,所述内部部分(9)由橡胶组合物B制成;其中橡胶组合物A和B的每一种均包含至少一种二烯弹性体、在50和150phr之间的增强填料、在20和160phr之间的增塑剂、以及微粒;其中微粒在橡胶组合物A中的含量在2和40phr之间,所述含量

CA高于微粒在橡胶组合物B中的含量。



CN 108472988 B

[接上页]

(51) Int.Cl.

C08L 7/00(2006.01)

(56)对比文件

JP H06256575 A,1994.09.13

1. 一种轮胎(1),所述轮胎(1)具有通过两个胎侧(3)延长的胎冠(2),所述胎侧(3)由两个胎圈(4)终止,胎体增强件(5)进入胎冠(2)和胎侧(3)并被锚固于胎圈(4)中,胎冠(2)通过沿周向位于胎体增强件(5)与形成胎冠(2)的胎面(7)之间的胎冠增强件(6)来增强,所述胎面(7)包括至少两个沿径向重叠的部分(8、9),所述至少两个沿径向重叠的部分(8、9)包括:

-表面部分(8),其旨在至少在胎面是新的以及处于固化状态时的滚动期间与地面接触,所述表面部分(8)由橡胶组合物A制成;

-内部部分(9),其位于表面部分(8)的径向内部,所述内部部分(9)由橡胶组合物B制成;

其中橡胶组合物A和B的每一种均包含至少一种二烯弹性体、在50和150phr之间的增强填料、在20和160phr之间的增塑剂、以及微粒;

其中微粒在橡胶组合物A中的标记为 C_A 的含量在2和40phr之间,所述含量 C_A 高于微粒在橡胶组合物B中的标记为 C_B 的含量;

其中, C_B 为 C_A 的30至50重量%;以及

其中,所述微粒具有以体积计的中值粒度和体积粒度分布宽度,二者均根据ISO标准13320-1通过激光衍射方法进行测量,它们满足以下关系:

- $50\mu\text{m} < D_{50} < 150\mu\text{m}$;

- $0.50 < \text{Span} < 1.50$;

其中:

- D_{50} 为与从体积粒度分布获得的累积分布的50%相对应的以体积计的中值粒度;

- $\text{Span} = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$;以及

- D_{10} 和 D_{90} 为分别对应于累积粒子分布的10体积%和90体积%的粒度。

2. 根据权利要求1所述的轮胎,其中, C_B 在1和10phr之间。

3. 根据权利要求1至2中任一项所述的轮胎,其中, C_A 在3和30phr之间。

4. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,所述微粒为碱金属或碱土金属的水溶性硫酸盐的微粒。

5. 根据权利要求4所述的轮胎,其中,所述碱金属或碱土金属选自钠、钾、镁、钙以及它们的混合物。

6. 根据权利要求4所述的轮胎,其中,所述水溶性硫酸盐选自硫酸镁、硫酸钾以及它们的混合物。

7. 根据权利要求4所述的轮胎,其中,所述水溶性硫酸盐为硫酸镁。

8. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,微粒为至少一种金属氧化物或金属氢氧化物的中空微粒。

9. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,橡胶组合物A和橡胶组合物B中的二烯弹性体选自天然橡胶、合成聚异戊二烯、聚丁二烯、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及它们的混合物。

10. 根据权利要求9所述的轮胎,其中,橡胶组合物A中的二烯弹性体包含大于50phr的天然橡胶或合成聚异戊二烯。

11. 根据权利要求9所述的轮胎,其中,橡胶组合物A中的二烯弹性体包含大于50phr的聚丁二烯,所述聚丁二烯具有大于90%的顺式-1,4键含量。

12. 根据权利要求9所述的轮胎,其中,橡胶组合B中的二烯弹性体包含大于20phr的丁二烯共聚物。

13. 根据权利要求12所述的轮胎,其中,丁二烯共聚物选自苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯异戊二烯共聚物以及它们的混合物。

14. 根据权利要求13所述的轮胎,其中,丁二烯共聚物为苯乙烯-丁二烯共聚物。

15. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,所述增强填料选自炭黑、无机填料以及它们的混合物。

16. 根据权利要求15所述的轮胎,其中,所述无机填料为二氧化硅。

17. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,在橡胶组合A和B的每一种中增强填料的含量在60phr和120phr之间。

18. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,所述增塑剂选自液体增塑剂、烃类树脂以及它们的混合物。

19. 根据权利要求18所述的轮胎,其中,液体增塑剂选自聚烯烃油、环烷油、石蜡油、蒸馏芳族提取物油、介质提取溶剂化物油、经处理的蒸馏芳族提取物油、残余芳族提取物油、经处理的残余芳族提取物油、安全残余芳族提取物油、矿物油、植物油、醚增塑剂、磷酸酯增塑剂、磺酸酯增塑剂以及它们的混合物。

20. 根据权利要求18所述的轮胎,其中,烃类树脂选自环戊二烯均聚物或共聚物树脂、二环戊二烯均聚物或共聚物树脂、萜烯均聚物或共聚物树脂、C₅馏分均聚物或共聚物树脂、C₉馏分均聚物或共聚物树脂、 α -甲基苯乙烯均聚物或共聚物树脂以及它们的混合物。

21. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,在橡胶组合A和B的每一种中增塑剂的含量在20phr和120phr之间。

22. 根据权利要求1所述的轮胎,其中,内部部分(9)邻接于表面部分(8)。

包含胎面的轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及具有适合于“冬季轮胎”的胎面的轮胎,所述“冬季轮胎”能够在覆盖有冰或黑冰的地面上滚动而无需设有螺钉(也称为无钉防滑轮胎),同时能够防止轮胎的胎冠增强件生锈。

[0002] 本发明更特别地涉及用于尤其适合在通常在 -5°C 和 0°C 之间的温度范围内遇到的“融冰”条件下滚动的冬季轮胎的胎面。

背景技术

[0003] 通常问题在于:在这样的范围内,在车辆通过过程中轮胎的压力带来冰的表面融化,冰覆盖有水的薄层,不利于这些轮胎的抓地力。

[0004] 对比文件列表

[0005] 专利文献

[0006] PTL 1:W02010/009850

[0007] PTL 2:W02012/052331

[0008] 为了改进在融冰上的抓地力,申请人提交的专利申请((专利文献1)和(专利文献2))描述了具有包含以下特定橡胶组合物的胎面的轮胎,所述特定橡胶组合物能够通过特定微粒产生有效的表面微观粗糙度,使得能够改进在融冰条件下的胎面及包含其的轮胎在冰上的抓地力而不会不利于增强和滞后性能。

[0009] 这些在胎面表面突出的微粒履行众所周知的爪功能,而没有对地面表面本身的铺面的磨损作用的缺点,并且在干燥的地面表面上无显著恶化的道路行为。然后,随后,在微粒从橡胶基质逐渐脱落之后,它们释放出微腔,该微腔用作储存体积并且用作排出冰表面处的水膜的通道;在这些条件下,胎面表面与冰之间的接触不再是润滑的,由此改进了摩擦系数。

[0010] 然而,存在以下某些风险:在车辆通过铺有砾石和/或路面防冻剂的冬季道路期间,由包含特定橡胶组合物的胎面加剧了轮胎的胎冠增强件的生锈,其中砾石可擦伤胎面的表面,这可引起水和试剂渗透到胎冠增强件中,从而可加剧轮胎胎冠增强件的生锈。

发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 本发明解决的特定问题是:现在,在申请人的持续研究中,申请人发现了新颖的特定橡胶复合结构,其具有形成轮胎胎面的表面部分和内部部分,并且其使得能够改进在融冰条件下的轮胎胎面在冰上的抓地力,同时能够防止轮胎的胎冠增强件生锈。

[0013] 由于轮胎具有围绕旋转轴线旋转的几何形状,轮胎的几何形状通常在包括轮胎的旋转轴线的子午平面中进行描述,在本申请中理解轮胎方向的以下定义:

[0014] -径向方向为垂直于轮胎的旋转轴线的方向;

[0015] -轴向方向为平行于轮胎的旋转轴线的方向;

[0016] -周向方向为垂直于子午平面的方向。

[0017] 垂直于轮胎的旋转轴线并且穿过轮胎的胎面表面中间的平面被称为轮胎的赤道平面。

[0018] 在下文中,表述“沿径向”、“沿轴向”和“沿周向”分别意指“在径向方向”、“在轴向方向”和“在周向方向”。表述“沿径向位于内侧(径向内部或沿径向位于内部)或沿径向位于外侧(径向外侧或沿径向位于外部)”意指“在径向方向更接近轮胎的旋转轴线或更远离轮胎的旋转轴线”。表述“沿轴向位于内侧(轴向内部或沿轴向位于内部)或沿轴向位于外侧(轴向外部或沿轴向位于外部)”意指“在轴向方向更接近赤道平面或更远离赤道平面”。给定的元件在径向、轴向和周向方向的各个尺寸也将表示为该元件的“径向厚度或高度”、“轴向宽度”和“周向长度”。

[0019] 在本说明书中,除非另有明确指出,所述的所有百分数(%)均为重量%。

[0020] 缩写“phr”意指重量份/100份弹性体或橡胶(如果存在数种弹性体,则为弹性体的总和)。

[0021] 由表述“在a和b之间”表示的任何数值区间代表大于“a”且小于“b”的数值范围(即排除了端值a和b),而由表述“a至b”表示的任何数值区间意指从“a”直至“b”的数值范围(即包括严格端值a和b)。

[0022] 在本说明书中,除非另有明确指出,每个 T_g (玻璃化转变温度)均根据标准ASTM D3418(1999)通过DSC(差示扫描量热法)以已知的方式进行测量。

[0023] 术语“基于”在本申请中应理解为意指组合物包含所用的各种组分的混合物和/或反应产物,这些组分中的一些能够或旨在在组合物的各个制备阶段过程中,特别是在硫化(固化)过程中至少部分地一起反应。

[0024] 问题的解决方案

[0025] [1]本发明的第一方面为轮胎(1),其具有通过两个胎侧(3)延长的胎冠(2),胎侧(3)由两个胎圈(4)终止,胎体增强件(5)进入胎冠(2)和胎侧(3)并被锚固于胎圈(4)中,胎冠(2)通过沿周向位于胎体增强件(5)与形成胎冠(2)的胎面(7)之间的胎冠增强件(6)来增强,所述胎面(7)包括至少两个沿径向重叠的部分(8、9),所述至少两个沿径向重叠的部分包括表面部分(8)和内部部分(9),所述表面部分(8)旨在至少在胎面是新的以及处于固化状态时的滚动期间与地面接触,所述表面部分(8)由橡胶组合物A制成,所述内部部分(9)位于(并且优选地邻接于)表面部分(8)的径向内部,所述内部部分(9)由橡胶组合物B制成,其中橡胶组合物A和B的每一种均包含至少一种二烯弹性体、在50和150phr之间的增强填料、在20和160phr之间的增塑剂、以及微粒,其中微粒在橡胶组合物A中的标记为 C_A 的含量在2和40phr之间,所述含量 C_A 高于微粒在橡胶组合物B中的标记为 C_B 的含量。

[0026] 本发明的有益效果

[0027] 由申请人发现的新颖的特定橡胶复合结构具有形成轮胎胎面的表面部分和内部部分,该橡胶复合结构使得能够改进在融冰条件下的轮胎胎面在冰上的抓地力,同时能够防止轮胎的胎冠增强件生锈。

[0028] 本发明进一步的方面可如下。

[0029] [2]根据[1]所述的轮胎,其中, C_B 在 C_A 的0和80重量%之间。

[0030] [3]根据[1]或[2]所述的轮胎,其中, C_B 在1和10phr之间。

- [0031] [4]根据[1]至[3]中任一项所述的轮胎,其中, C_A 在3和30phr之间。
- [0032] [5]根据[1]至[4]中任一项所述的轮胎,其中,微粒具有以体积计的中值粒度和体积粒度分布宽度,二者均根据ISO标准13320-1通过激光衍射方法进行测量,它们满足以下关系:
- [0033] $-50\mu\text{m} < D_{50} < 150\mu\text{m}$;
- [0034] $-0.50 < \text{Span} < 1.50$;
- [0035] 其中:
- [0036] $-D_{50}$ 为与从体积粒度分布获得的累积分布的50%相对应的以体积计的中值粒度;
- [0037] $-\text{Span} = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$;以及
- [0038] $-D_{10}$ 和 D_{90} 为分别对应于累积粒子分布的10体积%和90体积%的粒度。
- [0039] [6]根据[1]至[5]中任一项所述的轮胎,其中,微粒为碱金属或碱土金属的水溶性硫酸盐的微粒。
- [0040] [7]根据[6]所述的轮胎,其中,碱金属或碱土金属选自钠、钾、镁、钙以及它们的混合物。
- [0041] [8]根据[6]或[7]所述的轮胎,其中,水溶性硫酸盐选自硫酸镁、硫酸钾以及它们的混合物。
- [0042] [9]根据[6]至[8]中任一项所述的轮胎,其中,水溶性硫酸盐为硫酸镁。
- [0043] [10]根据[1]至[5]中任一项所述的轮胎,其中,微粒为至少一种金属氧化物或金属氢氧化物的中空微粒。
- [0044] [11]根据[1]至[10]中任一项所述的轮胎,其中,橡胶组合物A和橡胶组合物B中的二烯弹性体选自天然橡胶、合成聚异戊二烯、聚丁二烯、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及它们的混合物。
- [0045] [12]根据[11]所述的轮胎,其中,橡胶组合物A中的二烯弹性体包含大于50phr的天然橡胶或合成聚异戊二烯。
- [0046] [13]根据[11]所述的轮胎,其中,橡胶组合物A中的二烯弹性体包含大于50phr的聚丁二烯,所述聚丁二烯具有大于90%的顺式-1,4键含量。
- [0047] [14]根据[11]至[13]中任一项所述的轮胎,其中,橡胶组合物B中的二烯弹性体包含大于20phr的丁二烯共聚物。
- [0048] [15]根据[14]所述的轮胎,其中,丁二烯共聚物选自苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯异戊二烯共聚物以及它们的混合物。
- [0049] [16]根据[15]所述的轮胎,其中,丁二烯共聚物为苯乙烯-丁二烯共聚物。
- [0050] [17]根据[1]至[16]中任一项所述的轮胎,其中,增强填料选自炭黑、无机填料以及它们的混合物。
- [0051] [18]根据[17]所述的轮胎,其中,无机填料为二氧化硅。
- [0052] [19]根据[1]至[18]中任一项所述的轮胎,其中,在橡胶组合物A和B的每一种中增强填料的含量在60和120phr之间。
- [0053] [20]根据[1]至[19]中任一项所述的轮胎,其中,增塑剂选自液体增塑剂、烃类树脂以及它们的混合物。
- [0054] [21]根据[20]所述的轮胎,其中,液体增塑剂选自聚烯烃油、环烷油、石蜡油、蒸馏

芳族提取物 (DAE) 油、介质提取溶剂化物 (MES) 油、经处理的蒸馏芳族提取物 (TDAE) 油、残余芳族提取物 (RAE) 油、经处理的残余芳族提取物 (TRA E) 油、安全残余芳族提取物 (SRAE) 油、矿物油、植物油、醚增塑剂、磷酸酯增塑剂、磺酸酯增塑剂以及它们的混合物。

[0055] [22] 根据 [20] 所述的轮胎, 其中, 烃类树脂选自环戊二烯均聚物或共聚物树脂、二环戊二烯均聚物或共聚物树脂、萘烯均聚物或共聚物树脂、C₅馏分均聚物或共聚物树脂、C₉馏分均聚物或共聚物树脂、 α -甲基苯乙烯均聚物或共聚物树脂以及它们的混合物。

[0056] [23] 根据 [1] 至 [22] 中任一项所述的轮胎, 其中, 在橡胶组合物 A 和 B 的每一种中增塑剂的含量在 20 和 120phr 之间。

[0057] [24] 根据 [1] 至 [23] 中任一项所述的轮胎, 其中, 内部部分 (9) 邻接于表面部分 (8)。

[0058] 本发明的轮胎特别旨在装配包括 4×4 (四轮驱动) 车辆和 SUV (运动型多用途车) 车辆、双轮车 (特别是摩托车) 的客用机动车辆, 以及特别地选自货车和重型车辆 (即地铁、大客车或重型道路运输车辆 (卡车、牵引车、拖车)) 的工业车辆, 或者越野车辆, 例如农用车辆或推土设备。

[0059] 根据如下描述和实施例将易于理解本发明及其优点。

附图说明

[0060] 本发明的其它特征和优点从下面参考附图进行的描述中得出, 所述附图示出本发明目的的作为非限制性示例的实施方式。

[0061] 在图中:

[0062] [图1] 图1示出本发明实施方式的轮胎横截面图的示意图。

具体实施方式

[0063] 附图1示意性地 (特别地未按特定比例) 在径向横截面中表示根据本发明一个实施方式的尺寸为 205/55R16 的轮胎 (1)。

[0064] 图1示出轮胎1具有: 通过两个胎侧 (3) 延长的胎冠 (2), 胎侧由两个胎圈 (4) 终止; 以及进入胎冠 (2) 和胎侧 (3) 的胎体增强件 (5), 其通过围绕两个胎圈线 (4a、4b) 缠绕而被锚固于胎圈 (4) 中, 胎体增强件 (5) 的卷边 (5a、5b) 例如指向轮胎 (1) 的外侧, 所述轮胎安装在轮辋 (11) 上。

[0065] 胎冠 (2) 通过沿周向位于胎体增强件 (5) 与形成胎冠 (2) 的胎面 (7) 之间的胎冠增强件 (6) 来增强, 至少部分为织物和/或金属带束层的胎冠增强件 (6) 例如由至少两个重叠交叉帘布层 (其通过金属帘线来增强) 形成。

[0066] 胎面 (7) 包括表面部分 (8) 和内部部分 (9), 所述内部部分 (9) 位于 (并且优选地邻接于) 表面部分 (8) 的径向内部, 所述表面部分 (8) 由与制成内部部分 (9) 的橡胶组合物 B 不同的橡胶组合物 A 制成。

[0067] 此外, 胎面 (7) 包括一个或多个沿周向延伸的主凹槽 (10), 如在图1中所示, 在径向方向, 表面部分 (8) 的厚度为 1 至 8mm, 内部部分 (9) 的厚度为 1 至 6mm, 并且主凹槽的深度为约 9mm。

[0068] 形成根据本发明的轮胎胎面的橡胶组合物 A 和 B 中每一种均具有包含至少一种二

烯弹性体的基本特征。

[0069] “二烯”弹性体(或“橡胶”,两个术语被认为是同义的)应以已知的方式理解为意指至少部分(即均聚物或共聚物)得自二烯单体(带有两个碳-碳双键的单体,所述两个碳-碳双键可共轭或非共轭)的(理解为一种或多种)弹性体。

[0070] 这些二烯弹性体能够以已知的方式分为两类:“基本上不饱和的”那些和“基本上饱和的”那些。丁基橡胶,例如二烯和EPDM型 α -烯烃的共聚物,属于二烯源单元含量(低或极低)总是小于15%(摩尔%)的基本上饱和的二烯弹性体类别。相反,基本上不饱和的二烯弹性体理解为意指至少部分得自共轭二烯单体并具有大于15%(摩尔%)的二烯源(共轭二烯)单元含量的二烯弹性体。在“基本上不饱和的”二烯弹性体的类别中,“高度不饱和的”二烯弹性体理解为特别地意指二烯源(共轭二烯)单元含量大于50%的二烯弹性体。

[0071] 优选在橡胶组合物A和B中使用至少一种高度不饱和类型的二烯弹性体,特别是选自聚丁二烯(BR)、合成聚异戊二烯(IR)、天然橡胶(NR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及它们的混合物的二烯弹性体。这样的共聚物更优选地选自丁二烯/苯乙烯共聚物(SBR)、异戊二烯/丁二烯共聚物(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)以及这样的共聚物的混合物。

[0072] 优选以下是合适的:聚丁二烯,特别是1,2-单元含量在4%和80%之间的那些或顺式-1,4-单元含量大于80%的那些;聚异戊二烯;丁二烯/苯乙烯共聚物,特别是苯乙烯含量在5重量%和50重量%之间且更特别地在20%和40%之间、丁二烯部分中的1,2-键含量在4%和65%之间、以及反式-1,4键含量在20%和80%之间的那些;丁二烯/异戊二烯共聚物,特别是异戊二烯含量在5重量%和90重量%之间且玻璃化转变温度为-40°C至-80°C的那些;或者异戊二烯/苯乙烯共聚物,特别是苯乙烯含量在5重量%和50重量%之间且T_g在-25°C和-50°C之间的那些。

[0073] 在丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物的情况中,苯乙烯含量在5重量%和50重量%之间且更特别地在10%和40%之间,异戊二烯含量在15重量%和60重量%之间且更特别地在20%和50%之间,丁二烯含量在5重量%和50重量%之间且更特别地在20%和40%之间,丁二烯部分的1,2-单元含量在4%和85%之间,丁二烯部分的反式-1,4-单元含量在6%和80%之间,异戊二烯部分的1,2-单元加上3,4-单元含量在5%和70%之间且异戊二烯部分的反式-1,4-单元含量在10%和50%之间的那些,以及更通常地T_g在-20°C和-70°C之间的任何丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物是特别合适的。

[0074] 根据本发明的特别优选的具体实施方案,在橡胶组合物A和B中的二烯弹性体选自天然橡胶、合成聚异戊二烯、顺式-1,4键含量大于90%的聚丁二烯、丁二烯/苯乙烯共聚物以及它们的混合物。

[0075] 根据更特别且优选的具体实施方案,在橡胶组合物A中的二烯弹性体主要为,即大于50phr(应记得“phr”意指重量份/100份弹性体)为天然橡胶(NR)或合成聚异戊二烯(IR)。更优选地,所述天然橡胶或合成聚异戊二烯则与顺式-1,4键含量优选大于90%的聚丁二烯(BR)共混使用。

[0076] 根据更特别且优选的具体实施方案,在橡胶组合物A中的二烯弹性体主要为,即大于50phr为天然橡胶(NR)或合成聚异戊二烯(IR)。更优选地,所述天然橡胶或合成聚异戊二烯则与顺式-1,4键含量优选大于90%的聚丁二烯(BR)共混使用。

[0077] 根据另一特别且优选的实施方案,在橡胶组合物A中的二烯弹性体主要为,即大于50phr为顺式-1,4键含量大于90%的聚丁二烯(BR)。更优选地,所述聚丁二烯则与天然橡胶或合成聚异戊二烯共混使用。

[0078] 根据另一特别且优选的实施方案,在橡胶组合物A中的二烯弹性体为NR(或IR)与BR的二元共混物(混合物),或者NR(或IR)、BR与SBR的三元共混物。优选地,在这样的共混物的情况中,组合物包含在25和75phr之间的NR(或IR)以及在75和25phr之间的BR,其可以或不可以与含量小于30phr、特别是小于20phr的第三弹性体(三元共混物)组合。该第三弹性体优选为SBR弹性体,特别是溶液SBR(“SSBR”)。还更优选地,在这样的共混物的情况中,组合物包含35至65phr的NR(或IR)以及65至35phr的BR。所用的BR优选为顺式-1,4键含量大于90%,更优选大于95%的BR。

[0079] 根据另一特别且优选的实施方案,在橡胶组合物B中的二烯弹性体包含大于20phr(特别地在20和100phr之间),优选大于40phr(特别地在40和80phr之间)的丁二烯共聚物。特别地,丁二烯共聚物选自苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯异戊二烯共聚物以及它们的混合物。更特别地,丁二烯共聚物为苯乙烯-丁二烯共聚物。

[0080] 除了二烯弹性体之外的合成弹性体,实际上甚至是除了弹性体之外的聚合物(例如热塑性聚合物)可以以少量与形成根据本发明的轮胎胎面的橡胶组合物A和B中的二烯弹性体组合。

[0081] 形成根据本发明的轮胎胎面的橡胶组合物A和B中每一种均具有包含在50和150phr之间的增强填料的另一基本特征。

[0082] 可使用已知能够增强可用于轮胎制造的橡胶组合物的任何类型的增强填料,例如如炭黑的有机填料,或者如二氧化硅的增强无机填料,其以已知的方式与偶联剂组合。

[0083] 这样的增强填料通常由纳米粒子组成,所述纳米粒子的平均尺寸(以重量计)小于500nm,通常在20和200nm之间,特别且优选地在20和150nm之间。

[0084] 所有的炭黑,特别是常规用于轮胎胎面的HAF、ISAF或SAF型炭黑(“轮胎级”炭黑)适合作为炭黑。在后者中,将更特别地提及100、200或300系列(ASTM级)增强炭黑,例如N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347或N375炭黑。炭黑可例如已经以母料的形式被引入异戊二烯弹性体中(参见例如申请W0 97/36724或W0 99/16600)。

[0085] 作为除了炭黑之外的有机填料的例子,可提及如申请W0 2006/069792、W0 2006/069793、W02008/003434和W02008/003435中所描述的官能化聚乙烯基有机填料。

[0086] 在本文术语“增强无机填料”应理解为意指任何无机或矿物填料(无论其颜色和其来源(天然或合成的)如何),其相对于炭黑也被称为“白填料”或有时的“透明填料”,其本身能够增强旨在用于制造轮胎的橡胶组合物而无需除了中间偶联剂之外的手段,换言之,就其增强作用而言,其能够代替常规轮胎级炭黑;这样的填料通常以已知的方式,以在其表面存在羟基(-OH)为特征。

[0087] 硅质类型的矿物填料,特别是二氧化硅(SiO_2),或者铝质类型的矿物填料,特别是氧化铝(Al_2O_3)特别适合作为增强无机填料。所用的二氧化硅可为本领域技术人员公知的任何增强二氧化硅,特别是显示出BET表面和CTAB比表面均小于 $450\text{m}^2/\text{g}$,优选为30至 $400\text{m}^2/\text{g}$,特别是在60和 $300\text{m}^2/\text{g}$ 之间的的任何沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅。作为高度可分散的(“HD沉淀二氧化硅”),将提及例如来自Evonik的Ultrasil 7000和Ultrasil 7005二氧化

硅,来自Rhodia的Zeosil 1165MP、1135MP和1115MP二氧化硅,来自PPG的Hi-Sil EZ150G二氧化硅,来自Huber的Zeopol 8715、8745和8755二氧化硅。作为增强氧化铝的例子,可提及来自Bai'kowski的“Baikalox Al25”或“Baikalox CR125”氧化铝、来自Condea的“APA-100RDX”氧化铝、来自Degussa的“Aluminoxid C”氧化铝或来自Sumitomo Chemicals的“AKP-G015”氧化铝。

[0088] 优选地,橡胶组合物A和B的每一种中的增强填料选自炭黑、无机填料以及它们的混合物。无机填料更优选为二氧化硅。

[0089] 优选地,橡胶组合物A和B的每一种中的总增强填料含量在60和120phr之间,特别是在70和100phr之间。

[0090] 根据另一特定的实施方案,橡胶组合物A中的增强填料主要包含无机填料,特别是二氧化硅;在这种情况下,无机填料,特别是二氧化硅以优选大于70phr的含量存在,其与或不与较小含量的炭黑组合;当存在炭黑时,炭黑优选以小于20phr,更优选小于10phr(例如在0.1和10phr之间)的含量使用。

[0091] 独立于本发明的第一方面(即寻求在融冰上的最佳化抓地力),就在湿润或多雪的地面表面上的抓地力的角度而言,增主要使用强无机填料例如二氧化硅也是有利的。

[0092] 根据本发明的另一可能的实施方案,橡胶组合物B中的增强填料包含具有类似含量的炭黑和增强无机填料(例如二氧化硅)的共混物;在这种情况下,无机填料特别是二氧化硅的含量以及炭黑的含量各自优选在25和75phr之间,各自更特别地在30和50phr之间。

[0093] 为了将增强无机填料偶联至二烯弹性体,以公知的方式使用旨在在无机填料(其粒子表面)和二烯弹性体之间提供令人满意的化学和/或物理性质的连接的至少双官能的偶联剂(或结合剂)。特别地使用双官能有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0094] 特别地使用硅烷多硫化物,其根据它们的特定结构称为“对称的”或“不对称的”,如在例如申请W0 03/002648(或US 2005/016651)和W0 03/002649(或US 2005/016650)中所描述。“对称的”硅烷多硫化物对应于以下通式(I):

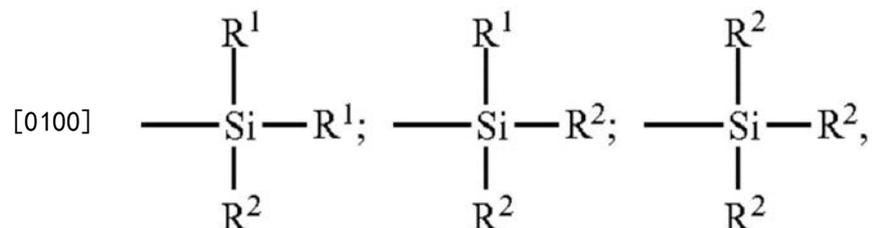
[0095] (I) Z-A-S_x-A-Z,其中:

[0096] -x为2至8(优选2至5)的整数;

[0097] -A为二价烃基基团(优选为C₁-C₁₈亚烷基或C₆-C₁₂亚芳基,更特别为C₁-C₁₀、特别是C₁-C₄亚烷基,尤其为亚丙基);

[0098] -Z对应于下式之一:

[0099] [化学式1]



[0101] 其中:

[0102] -R¹基团为取代的或未取代的并彼此相同或不同,表示C₁-C₁₈烷基、C₅-C₁₈环烷基或C₆-C₁₈芳基(优选为C₁-C₆烷基、环己基或苯基,特别为C₁-C₄烷基,更特别为甲基和/或乙基);

[0103] -R²基团为取代的或未取代的并且彼此相同或不同,表示C₁-C₁₈烷氧基或C₅-C₁₈环

烷氧基(优选为选自C₁-C₈烷氧基和C₅-C₈环烷氧基的基团,还更优选为选自C₁-C₄烷氧基的基团,特别为甲氧基和乙氧基),它们是特别适合的但并不限于上述定义。作为硅烷多硫化物的例子,将更特别地提及双((C₁-C₄)烷氧基(C₁-C₄)烷基甲硅烷基(C₁-C₄)烷基)多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物),例如双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)或双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物。在这些化合物中,特别地使用具有式[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂的缩写为TESPT的双(2-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物或具有式[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂的缩写为TESPD的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物。作为优选的例子,也将提及双(单(C₁-C₄)烷氧基二(C₁-C₄)烷基甲硅烷基丙基)多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物),更特别地为双(单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物,如在专利申请W0 02/083782(或US 7217751)中所描述。

[0104] 作为除了烷氧基硅烷多硫化物之外的偶联剂,将特别提及双官能POS(聚有机硅烷),或如在专利申请W0 02/30939(或US 6774255)和W0 02/31041(或US 2004/051210)中所描述的羟基硅烷多硫化物(在上式(I)中R²=OH),或例如在专利申请W0 2006/125532、W0 2006/125533和W0 2006/125534中所描述的带有偶氮二羰基官能团的硅烷或POS。

[0105] 在根据本发明的橡胶组合物中,在橡胶组合物A和B的每一种中偶联剂的含量优选在1和12phr之间,更优选在2和8phr之间。

[0106] 本领域技术人员将理解可使用另一性质(特别是有机性质)的增强填料作为等同于本部分中所描述的增强无机填料的填料,前提是该增强填料覆盖有如二氧化硅的无机层,或者在其表面包含需要使用偶联剂以在填料和弹性体之间形成连接的官能位点,特别是羟基。

[0107] 形成根据本发明的轮胎胎面的橡胶组合物A和B中每一种均具有包含在20和160phr之间的增塑剂的另一基本特征。

[0108] 在橡胶组合物A和B的每一种中增塑剂的含量优选在20和120phr之间。优选地,在橡胶组合物A中增塑剂的含量在30和100phr之间,更特别地在40和80phr之间。有利地,在橡胶组合物B中增塑剂的含量在20和80phr之间,更有利地在20和40phr之间。当基本增塑剂与另一基本增塑剂混合使用时,含量应理解为意指两种或更多种增塑剂的总含量。

[0109] 优选地,增塑剂选自液体增塑剂、(固体)烃类树脂以及它们的混合物。

[0110] 液体增塑剂在20℃下(在大气压下)为液体,它们的作用是通过稀释弹性体和增强填料来软化基质;它们的T_g根据定义小于-20℃,优选小于-40℃。

[0111] 能够使用任何增量油(无论是芳族性质还是非芳族性质)、任何已知对二烯弹性体具有增塑性能的液体增塑剂。在环境温度(20℃)下,这些增塑剂或这些油(或多或少地为粘性的)为液体(在此提醒,即具有最终呈现它们的容器形状的能力的物质),这特别地与在环境温度下自然为固体的增塑烃类树脂相反。

[0112] 选自聚烯烃油、环烷油(低粘度或高粘度,特别是氢化的或非氢化的)、石蜡油、DAE(蒸馏芳族提取物)油、MES(介质提取溶剂化物)油、TDAE油(经处理的蒸馏芳族提取物)、RAE油(残余芳族提取物)、TRAEO油(经处理的残余芳族提取物)、SRAEO油(安全残余芳族提取物)、矿物油、植物油、醚增塑剂、酯增塑剂(例如磷酸酯增塑剂)、磺酸酯增塑剂以及它们的混合物的液体增塑剂特别合适。

[0113] 根据优选的实施方案,液体增塑剂选自MES油、TDAEO油、环烷油、植物油以及它们的

混合物。

[0114] 作为磷酸酯增塑剂,可提及例如包含在12和30个之间的碳原子的那些,例如磷酸三辛酯。作为酯增塑剂的例子,可特别提及选自偏苯三酸酯、均苯四酸酯、邻苯二甲酸酯、1,2-环己烷二羧酸酯、己二酸酯、壬二酸酯、癸二酸酯、甘油三酯以及它们的混合物的化合物。在以上三酯中,可提及优选主要(大于50重量%,更优选大于80重量%)由不饱和C₁₈脂肪酸(即选自油酸、亚油酸、亚麻酸以及它们的混合物的不饱和脂肪酸)组成的甘油三酯。更优选地,无论是合成源还是天然源(在此情况中,例如源自葵花或油菜籽植物油),所用脂肪酸由大于50重量%,还优选大于80重量%的油酸组成。包含高含量的油酸的这种三酯(三油酸酯)是公知的;例如它们已在申请W0 02/088238中作为轮胎胎面中的增塑剂而加以描述。

[0115] 作为固体增塑剂(在20°C下)的烃类树脂显示大于+20°C,优选大于+30°C的T_g,例如在申请W0 2005/087859、W0 2006/061064和W0 2007/017060中所描述。

[0116] 烃类树脂为本领域技术人员公知的聚合物,其基本上基于碳和氢,由此本性上在二烯弹性体组合中可混溶(当它们另外描述为“增塑的”时)。它们已在例如R.Mildenberg、M.Zander和G.Collin的题为“Hydrocarbon Resins”的作品(New York,VCH,1997,ISBN 3-527-28617-9)中有所描述,该作品的第5章专用于它们的应用,特别是在轮胎橡胶领域中的应用(5.5.“Rubber Tires and Mechanical Goods”)。它们可为脂族或芳族或脂族/芳族型,即基于脂族和/或芳族单体。它们可为天然的或合成的,并可为或不石油基的(若为石油基的情况,其也称为石油树脂)。它们优选仅为烃类,即它们仅包含碳和氢原子。

[0117] 优选地,增塑烃类树脂显示如下特征的至少一者,更优选全部:

[0118] -T_g大于20°C(更优选在40和100°C之间);

[0119] -数均分子量(M_n) 在400和2000g/mol之间(更优选在500和1500g/mol之间);

[0120] -多分散指数(PI) 小于3,更优选地小于2(提醒:PI=M_w/M_n,其中M_w为重均分子量)。

[0121] 烃类树脂的宏观结构(M_w、M_n和PI)通过空间排阻色谱法(SEC)确定:溶剂四氢呋喃;温度35°C;浓度1g/l;流率1ml/min;在注入之前,将溶液经过孔隙率为0.45μm的过滤器进行过滤;用聚苯乙烯标样进行摩尔校准;一套串联的3个“Waters”柱(“Styragel”HR4E、HR1和HR0.5);通过差示折光器(“Waters 2410”)及其关联的操作软件(“Waters Empower”)进行检测。

[0122] 根据特别优选的实施方案,增塑烃类树脂选自环戊二烯(缩写为CPD)均聚物或共聚物树脂、二环戊二烯(缩写为DCPD)均聚物或共聚物树脂、萘烯均聚物或共聚物树脂、C₅馏分均聚物或共聚物树脂、C₉馏分均聚物或共聚物树脂、α-甲基苯乙烯均聚物或共聚物树脂以及它们的混合物。在如上共聚物树脂中,更优选使用选自(D)CPD/乙烯基芳族共聚物树脂、(D)CPD/萘烯共聚物树脂、(D)CPD/C₅馏分共聚物树脂、(D)CPD/C₉馏分共聚物树脂、萘烯/乙烯基芳族共聚物树脂、萘烯/苯酚共聚物树脂、C₅馏分/乙烯基芳族共聚物树脂、C₉馏分/乙烯基芳族共聚物树脂以及它们的混合物的那些。

[0123] 术语“萘烯”在文中以已知的方式结合了α-萘烯、β-萘烯和柠檬烯单体;优选使用柠檬烯单体,该化合物以已知的方式以三种可能的异构体形式存在:L-柠檬烯(左旋对映体)、D-柠檬烯(右旋对映体)或二戊烯(右旋和左旋对映体的外消旋物)。适合作为乙烯基芳

族单体的为例如：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、(邻-、间-或对-) 甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对-(叔丁基) 苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯、羟基苯乙烯、乙烯基均三甲基苯、二乙烯基苯、乙烯基萘，或得自C₉馏分(或者更通常地得自C₈至C₁₀馏分)的任何乙烯基芳族单体。优选地，乙烯基芳族化合物为苯乙烯或得自C₉馏分(或更通常地得自C₈至C₁₀馏分)的乙烯基芳族单体。优选地，乙烯基芳族化合物在所考虑的共聚物中为次要的单体(以摩尔分数表示)。

[0124] 形成根据本发明的轮胎胎面的橡胶组合物A和B中每一种均具有包含微粒的另一基本特征。

[0125] 橡胶组合物A和B中的微粒使得能够在胎面是新的时以及在轮胎被磨损时(例如在内部部分(9)出现在接触表面上时)，改进轮胎胎面的(特别是在融冰条件下)在冰上的抓地力。

[0126] 例如，微粒为至少一种金属氧化物或金属氢氧化物的中空微粒，水溶性金属盐的微粒，或它们的混合物。

[0127] 具体地例如，金属氧化物或金属氢氧化物中的金属选自铝、硅、锆、过渡金属以及它们的混合物或合金，更具体地例如，金属氧化物选自氧化铝、氧化硅、铝-硅氧化物以及它们的混合物，并且金属氢氧化物选自氢氧化铝、氢氧化硅、铝-硅氢氧化物以及它们的混合物，还更具体地例如，中空微粒为铝硅酸盐的中空微粒。

[0128] 另外具体地例如，水溶性金属盐中的盐选自氯化物、碳酸盐、硫酸盐以及它们的混合物，并且水溶性金属盐中的金属为碱金属或碱土金属。

[0129] 优选地，微粒为碱金属或碱土金属的水溶性硫酸盐的微粒。

[0130] 水溶度或在水中的溶解度(应该记住，在给定的一个温度和一个压力下，水中溶解的物质的最大重量)为有机或无机化合物的基本上众所周知的物理常数之一(特别是在“Handbook of Chemistry and Physics”中可获得)。

[0131] 本领域技术人员理解水溶性硫酸盐的微粒能够至少部分溶解于水中。优选地，在0℃并在等于1atm的压力下微粒在水中的溶解度高于1g/100ml，更优选高于2g/100ml，还更优选高于4g/100ml。

[0132] 根据优选的实施方案，碱金属或碱土金属选自钠(Na)、钾(K)、镁(Mg)、钙(Ca)以及它们的混合物。

[0133] 根据更优选的实施方案，水溶性硫酸盐选自硫酸镁、硫酸钾以及它们的混合物。还更优选地，水溶性硫酸盐为硫酸镁。

[0134] 根据更优选的实施方案，水溶性硫酸盐选自硫酸镁、硫酸钾以及它们的混合物。还更优选地，水溶性硫酸盐为硫酸镁。

[0135] 根据优选的实施方案，微粒具有特定的以体积计的中值粒度(D₅₀)和特定的体积粒度分布宽度(Span)，二者均根据ISO标准13320-1通过激光粒度方法进行测量，它们满足以下关系：

[0136] $-50\mu\text{m} < D_{50} < 150\mu\text{m}$ ；

[0137] $-0.50 < \text{Span} < 1.50$ 。

[0138] D₅₀为与从体积粒度分布获得的累积分布的50(体积)%相对应的以体积计的中值粒度(直径)，亦即体积粒度，微粒中的50%具有比D₅₀小的直径，而微粒中的另外50%具有比D₅₀大的直径。为了使得在期望的表面粗糙度与橡胶组合物A和冰之间的适当接触之间折衷

最佳,优选 D_{50} 在 $75\mu\text{m}$ 和 $125\mu\text{m}$ 之间。

[0139] 作为体积粒度分布的宽度的Span以已知的方式进行测量并且根据以下方程式来定义:

[0140] $-\text{Span} = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$;

[0141] 优选地,Span在0.75和1.25之间。

[0142] 其中:

[0143] D_{10} 和 D_{90} 为分别对应于累积分布的10(体积)%和90(体积)%的微粒直径(粒度)。

[0144] 根据优选的实施方案, D_{10} 大于 $30\mu\text{m}$,更优选大于 $40\mu\text{m}$,特别地大于 $50\mu\text{m}$ 。

[0145] 根据与或不与在前的实施方案组合的优选实施方案, D_{90} 小于 $180\mu\text{m}$,更优选小于 $160\mu\text{m}$,特别地小于 $150\mu\text{m}$ 。

[0146] 作为形成根据本发明的轮胎胎面的橡胶组合物A和B的另一基本特征,在橡胶组合物A中微粒的标记为 C_A 的含量在2和40phr之间,其中所述含量 C_A 高于在橡胶组合物B中微粒的标记为 C_B 的含量。 C_A 和 C_B 之间的差异使得能够防止轮胎(1)的胎冠增强件(6)生锈。

[0147] 此外,为了获得目标技术效果(产生合适的微粗糙度)、在融冰上的抓地力性能和成本之间的最佳折衷, C_A 优选在3和30phr之间,更优选在4和20phr之间,还更优选为5至10phr。

[0148] 根据优选的实施方案, C_B 为 C_A 的0和80重量%之间(优选10和70重量%之间,更优选20和60phr之间,还更优选30至50重量%)。

[0149] 根据另一优选的实施方案, C_B 在1和10phr之间,优选在1和8phr之间,更优选在1和6phr之间,还更优选为2至4phr。

[0150] 形成根据本发明的轮胎胎面的橡胶组合物A和B中的每一种还均包含通常用于旨在制造轮胎(特别是冬季轮胎)胎面的弹性体组合物中的常见添加剂的全部或部分,例如,保护剂(例如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、抗氧化剂)、增强树脂、亚甲基受体(例如线型酚醛树脂)或亚甲基供体(例如HMT或H3M)、基于硫或基于硫和/或过氧化物和/或双马来酰亚胺的供体的交联体系、硫化促进剂、或硫化活化剂。

[0151] 这些组合物还能够包含偶联活化剂(当使用偶联剂时)、用于覆盖无机填料的试剂或更常见的加工助剂,所述加工助剂由于改进填料在橡胶基质中的分散以及降低组合物的粘度,因而能够以已知的方式改进在未加工状态下橡胶组合物的加工性能;这些试剂为例如可水解硅烷(例如烷基烷氧基硅烷)、多元醇、聚醚、胺或者羟基化的或可水解的聚有机硅氧烷。

[0152] 在合适的混合器中,根据本领域技术人员公知的通用程序,使用两个连续制备阶段来制备组成表面部分和内部部分(8、9)的橡胶组合物A和B中的每一种:在高温(高达在 130°C 和 200°C 之间,优选在 145°C 和 185°C 之间的最大温度)下的热机械加工或捏合的第一阶段(有时称作“非制备”阶段),接着是在通常小于 120°C ,例如在 60°C 和 100°C 之间的较低温度下的机械加工的第二阶段(有时称作“制备”阶段),在该完成阶段的过程中引入交联或硫化体系。

[0153] 可用于制备形成根据本发明轮胎(1)的胎面(2)的表面部分(8)或内部部分(9)的组合物A或组合物B的方法,例如且优选地,如下步骤:

[0154] -在混合器中,将增强填料、增塑剂、微粒引入二烯弹性体中,热机械捏合所有物质

一次或多次,直至达到在130°C和200°C之间的最大温度;

[0155] -将组合的混合物冷却至小于100°C的温度;

[0156] -随后引入交联体系;

[0157] -捏合所有物质直至小于120°C的最大温度;

[0158] -挤出或压延由此以轮胎(1)的胎面(2)的表面部分(8)或内部部分(9)形式获得的橡胶组合物A或橡胶组合物B。

[0159] 举例而言,第一(非制备)阶段在单个热机械阶段中进行,在此过程中将除了交联体系之外的所有必要成分、任选的另外的覆盖剂或加工助剂和各种其它添加剂引入合适的混合器(例如常规密闭式混合器)中。将由此在第一非制备阶段的过程中获得的混合物冷却之后,然后在低温下将交联体系通常引入开放式混合器(例如开炼机)中;然后混合所有物质(制备阶段)数分钟,例如在5和15分钟之间。

[0160] 合适的交联体系优选基于硫和主硫化促进剂,特别是基于亚磺酰胺型促进剂。加入该硫化体系的是各种已知的次促进剂或硫化活化剂,例如氧化锌、硬脂酸、胍衍生物(特别是二苯胍)等,其在第一非制备阶段过程中和/或在制备阶段过程中引入。硫的含量优选在0.5和3.0phr之间,主促进剂的含量优选在0.5和5.0phr之间。

[0161] 作为(主或次)促进剂,可使用在硫的存在下能够充当二烯弹性体的硫化促进剂的任何化合物,特别是噻唑型促进剂和它们的衍生物、秋兰姆型促进剂或二硫代氨基甲酸锌。这些促进剂更优选地选自2-巯基苯并噻唑二硫化物(缩写为“MBTS”)、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(缩写为“CBS”)、N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(“DCBS”)、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(“TBBS”)、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(“TBSI”)、二苄基二硫代氨基甲酸锌(“ZBEC”)、四苄基秋兰姆化二硫化物(“TBZTD”)以及它们的混合物。

[0162] 随后将由此获得的最终组合物压延为例如片或板的形式以特别用于实验室表征,或者将由此获得的最终组合物挤出为可直接用作冬季轮胎胎面部分的橡胶成型件的形式。

[0163] 随后将由此获得的最终组合物压延为例如片或板的形式以特别用于实验室表征,或者将由此获得的最终组合物挤出为可直接用作冬季轮胎胎面部分的橡胶成型件的形式。

[0164] 关于制备根据本发明的轮胎(1),还能够构建作为橡胶组合物A的均质橡胶组合物的第一层(其具有微粒浓度)以及作为橡胶组合物B的另一种均质橡胶组合物的第二层(其具有比第一层低的浓度),然后将第一层叠加到第二层上以获得粗胎面带,然后构建和模制轮胎。优选地,形成表面部分(8)的第一层被安置成用以在轮胎为新的状态下接触道路。形成内部部分(9)的第二层位于(优选邻接于)表面部分(8)的径向内部。

[0165] 硫化(或固化)以已知的方式在通常130°C和200°C之间的温度下进行足够的时间,所述时间可例如在5和90分钟之间变化,这特别地取决于固化温度、采用的硫化体系和所考虑的组合物硫化动力学。

[0166] 本发明涉及如上所述的在未处理态(即固化之前)和在固化态(即在交联或硫化之后)的轮胎。

[0167] 包括各个优选范围和/或物质的每个上述方面或实施方案可以应用于本发明的其它方面或实施方案中的任何一个。

[0168] 通过以下非限制性实施例进一步说明本发明。

[0169] 实施例

[0170] 在以下测试中,将具有图1中所示的轮胎横截面亦即具有以下胎面的五种轮胎(标识为T-1(参比),T-2,T-3(比较例),T-4和T-5(根据本发明的实施例))进行比较,所述胎面包括分别包含橡胶组合物A和B中的每一种的表面部分和内部部分。组合物A和B基于二烯弹性体,用二氧化硅和炭黑的共混物来增强,并且与/不与一定份数(在橡胶组合物A中为5或10phr,在橡胶组合物B中为2或4phr)的硫酸镁微粒(作为微粒)组合,所述微粒通过如在W02012/052331A中所示的适当过滤来获得,并且具有由D₅₀、Span(还有D₁₀和D₉₀)限定的特定体积分布,该体积分布根据ISO 13320-1通过激光衍射方法(用由HORIBA有限公司提供的配备有其数据处理软件(P2000074001H,版本4.11)的“Partica LA-950V2”)测得。

[0171] 表1中给出了五种轮胎的橡胶组合物A和B的配方(表1-各种产品的含量以phr表示);硫化体系由硫磺和次磺酰胺组成。将除了硫化体系之外的增强填料(在该实施例中,作为增强无机填料的二氧化硅,其相关的偶联剂,以及少量的炭黑)、增塑剂、各种毫粒(milliparticle)或微粒、二烯弹性体(或二烯弹性体的共混物)以及各种其它成分连续引入初始容器温度为约60°C的密闭式混合器中;该混合器因此约70%(体积%)充满。然后在一个阶段中进行热机械加工(非制备阶段),其持续总共约3至4分钟,直至达到165°C的最大“滴落(dropping)”温度。回收并冷却由此获得的混合物,然后将硫和次磺酰胺型促进剂引入在30°C下的开放式混合器(均精整机)中,将所有物质混合(制备阶段)适当的时间(例如在5和12分钟之间)。

[0172] 除了形成轮胎胎面的表面部分和内部部分的橡胶组合物A和B之外,在所有方面均相同下来常规地制备这些用于径向胎体客运车辆冬季轮胎的轮胎。内部部分位于并邻接于表面部分的径向内部。

[0173] 将所有轮胎在标称轮胎充气压力下安装至机动车辆的前车轮和后车轮,所有轮胎首先经受在干燥地面上的约10000km环道上的滚动,以使得微粒在它们的表面部分的表面上暴露。

[0174] 随后,在所有四个车轮上设有每组轮胎(在220kPa的轮胎充气压力下被安装至6.5J×16轮辋上)的1400cc乘用车在冰覆盖的道路(在-2°C的温度下)上行驶,在防抱死制动系统(ABS)启动时,在突然的纵向制动过程中测得制动距离为20至5km/h。

[0175] 这些测量的结果记录于表2中,以相对单位计,选择基数100用于参比轮胎T-1(应记得大于100的值表示改进的性能)。

[0176] 在该表2中注意到,本发明的轮胎(T-4和T-5)的抓地力性能(冰上制动)大幅优于参比轮胎结果(T-1),并且等同于比较例(T-2和T-5)。

[0177] 每种轮胎都经受这种耐久性测试,随着机动车辆在覆盖有砾石、沥青和/或混凝土的处于干燥状态的轨道上并在覆盖有一定厚度的水(包含盐)的轨道上进行。该测试包括以约45km/h行驶操作约1200km,以便观察在测试之后形成每种轮胎的胎冠增强件中有多少部分受到水的不利影响。

[0178] 这些测量的结果记录于表2中,相对于任意设定为100的参比(T-1)而言的增加表示改进的结果,这亦即使得受水不利影响的的部分的数量更少的能力。

[0179] 在该表2中注意到,本发明的轮胎(T-4和T-5)的防锈性能大幅优于参比轮胎结果(T-1),并且显著优于比较例(T-2和T-3)。

[0180] [表1]

轮胎	参比		比较例				实施例			
	T-1		T-2		T-3		T-4		T-5	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
橡胶组合物										
NR (1)	55	25	55	25	55	25	55	25	55	25
BR (2)	45	20	45	20	45	20	45	20	45	20
SBR(3)		55		55		55		55		55
二氧化硅(4)	80	35	80	35	80	35	80	35	80	35
偶联剂(5)	6.4	2.8	6.4	2.8	6.4	2.8	6.4	2.8	6.4	2.8
炭黑(6)	5	40	5	40	5	40	5	40	5	40
油(7)	40	20	40	20	40	20	40	20	40	20
烃类树脂(8)	20	8	20	8	20	8	20	8	20	8
微粒(9)			5	5	10	10	5	2	10	4
ZnO	1.2	2	1.2	2	1.2	2	1.2	2	1.2	2
硬脂酸	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3
抗臭氧蜡	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
抗氧化剂(10)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
DPG(11)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
促进剂(12)	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2

[0181]

[0182] (1) 天然橡胶(成胶化)；

[0183] (2) 具有0.3%的1,2乙烯基、2.7%的反式、97%的顺式-1,4的BR ($T_g = -105^\circ\text{C}$)；[0184] (3) SBR1500 ($T_g = -48^\circ\text{C}$)；[0185] (4) 来自Rhodia的二氧化硅“Zeosil1165MP” (CTAB, BET: 约160m²/g)；

[0186] (5) 偶联剂TESPT(来自Evonik的“Si69”)；

[0187] (6) ASTM级N234 (Cabot)；

[0188] (7) 油酸葵花油(来自Cargill的“Agripure80”, 油酸重量百分比:100%)；

[0189] (8) 烃类树脂C5/C9型(来自Exxon的“Escorez ECR-373”)；

[0190] (9) 硫酸镁(过滤来自Ako Kasei的“MG-OK”, D10:52 μm , D50:84 μm , D90:140 μm 以及Span:1.05 μm , 根据ISO13320-1通过激光衍射方法进行测量)；

[0191] (10) N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-对-苯二胺(来自Flexsys的“Santoflex 6-PPD”)；

[0192] (11) 二苯胍 (来自Flexsys的“Perkacit DPG”);

[0193] (12) N-二环己基-2-苯基噻唑次磺酰胺 (来自Flexsys的“Santocure CBS”)。

[0194] [表2]

	参比	比较例		实施例	
	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
[0195] 轮胎	100	105	110	105	110
冰上制动	100	90	85	110	105
防锈性	100	90	85	110	105

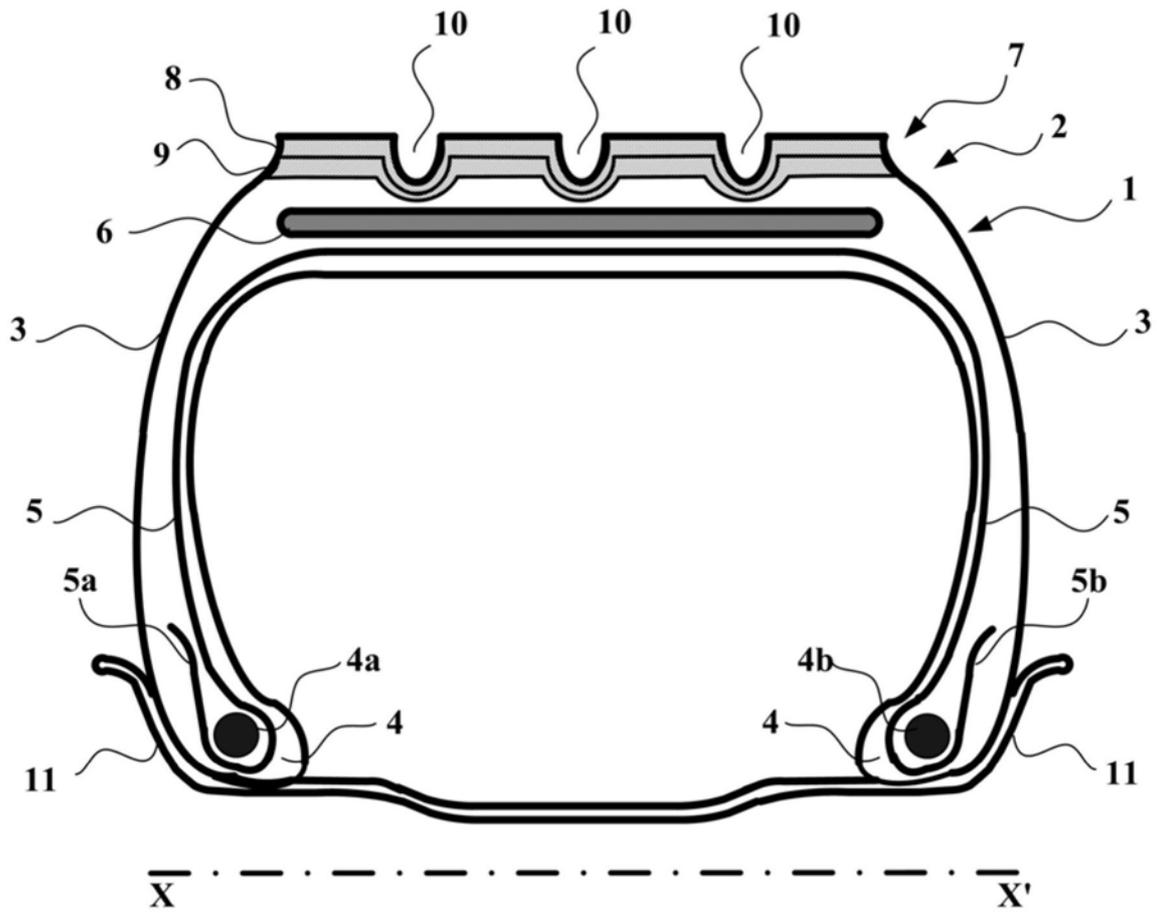


图1