



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101107307 B

(45) 授权公告日 2011.06.08

(21) 申请号 200680002729.6

(22) 申请日 2006.01.16

(30) 优先权数据

0500568 2005.01.19 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.07.19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/000306 2006.01.16

(87) PCT申请的公布数据

W02006/077059 FR 2006.07.27

(73) 专利权人 米其林技术公司

地址 法国克莱蒙-费朗

专利权人 米其林研究和技术股份公司

(72) 发明人 S·康邦 D·瓦瑟尔

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 程大军

(51) Int. Cl.

C08K 13/02 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 昭60-112840 A, 1985.06.19, 说明书1-3页, 表1.

WO 9316131 A1, 1993.08.19, 全文.

CN 1452647 A, 2003.10.29, 权利要求1-38.

US 4745145 A, 1988.05.17, 全文.

审查员 苗文俊

权利要求书 2 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

轮胎胎面

(57) 摘要

轮胎胎面包含基于至少二烯弹性体、浅色补强填充剂特别是无机填充剂、以及提供二烯弹性体与该填充剂间键合的偶联剂的橡胶组合物, 该组合物特征在于其另外包括正光氧化剂和任选的小于 5phr (重量份每一百份弹性体) 水平的炭黑。正光氧化剂尤其是自由基型或阳离子型光引发剂, 其通过光敏剂的存在可或不可被激活。包含这种胎面的轮胎, 在该胎面光氧化 (紫外可见光辐照) 后, 显示出在水湿路面上的抓着力明显的提高。

1. 一种轮胎胎面,其包含基于至少二烯弹性体、浅色补强填充剂、提供二烯弹性体与该填充剂间键合的偶联剂的橡胶组合物以及任选的炭黑,所述组合物特征在于其另外包括正光氧化剂,还在于炭黑水平为零或小于 5phr 即重量份每一百份弹性体,其中所述正光氧化剂选自自由基型或阳离子型光引发剂。

2. 权利要求 1 的胎面,所述正光氧化剂为阳离子光引发剂。

3. 权利要求 2 的胎面,所述正光氧化剂为鎘盐。

4. 权利要求 1 的胎面,所述正光氧化剂为自由基光引发剂。

5. 权利要求 4 的胎面,所述自由基光引发剂为芳族酮。

6. 权利要求 5 的胎面,所述芳族酮选自苄基缩酮、二苯乙醇酮、 α , α -二烷氧基苯乙酮、 α -羟烷基苯基酮、 α -氢烷基苯基酮、酰基氧化膦、二苯甲酮或噻吨酮与氢给体的结合、以及这些化合物的混合物。

7. 权利要求 1 的胎面,所述二烯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、异戊二烯共聚物以及这些弹性体的掺混料。

8. 权利要求 1 的胎面,所述浅色补强填充剂为无机填充剂。

9. 权利要求 8 的胎面,所述无机补强填充剂为硅质填料或铝土填充剂。

10. 权利要求 1 的胎面,所述浅色补强填充剂的水平为 20-200phr。

11. 权利要求 10 的胎面,所述浅色补强填充剂的水平为 30-150phr。

12. 权利要求 1 的胎面,所述偶联剂为至少双官能的硅烷或聚硅氧烷。

13. 权利要求 1 的胎面,所述偶联剂的水平为 2-15phr。

14. 权利要求 1 的胎面,所述炭黑的水平为小于 3phr。

15. 权利要求 14 的胎面,所述炭黑的水平为小于 2phr。

16. 权利要求 1 的胎面,所述正光氧化剂的水平为 0.1-10phr。

17. 权利要求 16 的胎面,所述正光氧化剂的水平为 0.2-5phr。

18. 权利要求 17 的胎面,所述正光氧化剂的水平为 0.2-2phr。

19. 权利要求 1 的胎面,所述橡胶组合物另外包括光敏剂。

20. 权利要求 19 的胎面,所述光敏剂选自酞类和噻嗪。

21. 权利要求 7 的胎面,所述二烯弹性体为丁二烯 / 苯乙烯共聚物 (SBR)。

22. 权利要求 21 的胎面,所述 SBR 用作与聚丁二烯的掺混料。

23. 权利要求 1-22 之一的胎面在轮胎的制造或胎面翻新中的用途。

24. 一种包含权利要求 1 的胎面的轮胎。

25. 一种制备在其表面光氧化后在水湿路面上显示出改进的抓着力轮胎胎面的方法,其特征在于,通过捏和在至少二烯弹性体中混合入至少浅色填充剂作为补强填充剂、提供二烯弹性体与该填充剂间键合的偶联剂、任选的小于 5phr 水平的炭黑、正光氧化剂和交联体系,并且还在于该结合的混合物被挤压成胎面的形式,其中所述正光氧化剂选自自由基型或阳离子型光引发剂。

26. 权利要求 25 的方法,其包括下列步骤:

- 混合器中在二烯弹性体中混入:

●所述浅色补强填充剂;

●所述偶联剂;

●所述任选的小于 5phr 水平的炭黑；

●所述正光氧化剂；

该混合物在一个或多个步骤中被热机捏合，直到达到 130℃ -200℃的最高温度；

- 冷却该混合物至温度低于 100℃；

- 随后混入；

●所述交联体系；

- 捏合全部混合物至达到低于 120℃的最高温度；

- 挤压或压延该橡胶组合物从而获得胎面的形式。

27. 权利要求 25 的方法，所述正光氧化剂为自由基光引发剂。

28. 权利要求 27 的方法，所述自由基光引发剂为芳族酮。

29. 权利要求 28 的方法，所述芳族酮选自苕基缩酮、二苯乙醇酮、 α ， α -二烷氧基苯乙酮、 α -羟烷基苯基酮、 α -氨烷基苯基酮、酰基氧化膦、二苯甲酮或噻吨酮与氢给体的结合体、以及这些化合物的混合物。

30. 权利要求 25 的方法，所述二烯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、异戊二烯共聚物以及这些弹性体的掺混料。

31. 权利要求 25 的方法，所述浅色补强填充剂为无机填充剂。

32. 权利要求 25 的方法，所述炭黑的水平为小于 3phr。

33. 权利要求 32 的方法，所述炭黑的水平为小于 2phr。

34. 权利要求 25 的方法，所述正光氧化剂的水平为 0.1-10phr。

35. 权利要求 34 的方法，所述正光氧化剂的水平为 0.2-5phr。

36. 权利要求 35 的方法，所述正光氧化剂的水平为 0.2-2phr。

37. 权利要求 25 的方法，其特征在于其补充了该胎面表面的光氧化步骤。

38. 权利要求 37 的方法，所述光氧化步骤由加速老化构成。

39. 权利要求 38 的方法，所述加速老化采用一个或多个在紫外-可见区发射的灯来进行。

轮胎胎面

[0001] 本发明涉及轮胎胎面,其包括由浅色填充剂尤其是无机填充剂如二氧化硅补强的橡胶组合物。

[0002] 更具体而言,本发明涉及主要由浅色填充剂补强并任选包含少量炭黑的胎面。

[0003] 正如已知的,轮胎胎面必须满足许多经常相矛盾的技术要求,包括低滚动阻力、高耐磨性和尤其是在水湿的或潮湿的路面上的强抓着力。

[0004] 特别是从滚动阻力和耐磨性的角度看,就尤其打算用于客车的节能绿色轮胎而言,通过使用低迟滞性的新橡胶组合物,这些特性的折衷在近几年能够被改进,所述新橡胶组合物具有主要由被称作补强填充剂、如高分散性二氧化硅(HDS)的特殊无机填充剂补强的特性,并从补强能力的角度看能与传统轮胎级炭黑对抗。

[0005] 因而,在轮胎胎面中补强无机填充剂现在正逐步替代传统的炭黑,当它们具有另外熟知的优点即提高轮胎在水湿的、多雪的或结冰的路面上的抓着力时更加如此。然而,在低水平上,通常在 5-10phr 或 5-20phr 的比率范围内,继续使用炭黑;在该范围内,大家知道有可能从炭黑的着色料(黑颜料剂)和对紫外光的稳定特性中获利,而此外不会不利于由补强无机填料带来的典型特性,即低迟滞性及在水湿的、多雪的或结冰的地面上改进的抓着力。为了举例说明本领域的情况,可提到的专利或专利申请例如:FR2797636(或 GB 2 354 246)、EP 0 890 606、EP 1 092 565、US20020151640、WO 01/96442、WO 02/10269、WO 02/22728、WO 02/31041、WO 02/053634、WO02/066519、WO 02/083782、WO 03/002648 和 WO 03/002649。

[0006] 然而,甚至对于用补强无机填充剂补强的胎面,在轮胎抓着力特性上的增强依然是轮胎设计者不变的当务之急。

[0007] 实际上,申请人意外地发现,在水湿或潮湿地面上的抓着力,在不损害其他上述特性的情况下,通过在橡胶组合物中混入正光氧化剂用于由浅色填充剂尤其是无机填充剂补强的胎面,可以被进一步的改进。

[0008] 因而,本发明的第一主旨涉及胎面,其包含基于至少二烯弹性体、浅色补强填充剂、提供二烯弹性体与所述填充剂间键合的偶联剂的橡胶组合物和任选的炭黑,所说的胎面其特征在于该组合物另外包含正光氧化剂以及炭黑的水平为零或少于 5phr(重量份每一百份弹性体)。

[0009] 本发明的另一主旨是该胎面在新轮胎制造或旧轮胎胎面翻新中的用途。

[0010] 根据本发明的胎面尤其适用于打算安装于客车型的机动车辆、SUV(运动用车)、两轮车辆(特别是自行车、单脚滑行车或机动脚踏车)、飞机以及选自例如大篷车或“重型”车辆(即地铁、公共汽车或重型公路运输车辆如卡车、拖拉机或拖车)的工业车辆的轮胎。

[0011] 本发明的另一主旨是当它们包含根据本发明的胎面时这些轮胎自身。

[0012] 本发明的另一主旨是在其表面光氧化后能在水湿地面上显示出改进的抓着力轮胎胎面的制备方法,该方法特征在于通过捏和混入至少二烯弹性体、至少浅色填充剂作为补强填充剂、用于提供二烯弹性体与该填充剂间键合的偶联剂、任选的在零或少于 5phr 水平的炭黑、正光氧化剂和交联体系,还在于结合的混合物被挤压成胎面的形式。

[0013] 本发明和其优点通过以下的说明书和示范性实施方案将容易地被理解。

[0014] I. 采用的测量和检验

[0015] 胎面和这些胎面的橡胶组合物组分在硫化前后被表征如下。

[0016] I-1. 门尼 (Mooney) 塑性

[0017] 使用摆动稠度计如法国标准 NF T 43-005(1980 年 11 月) 中所描述。门尼塑性测量根据下列原理进行:将原态(即硫化前)的橡胶组合物在加热到 100℃ 的圆筒室中模压。预热一分钟后,转子在测试样品中以 2 转/分的速度旋转,旋转 4 分钟后测量用于保持这一转动的工作扭矩。门尼塑性 (ML1+4) 用“门尼单位”表示 (MU, 以 1MU = 0.83 牛顿·米)。

[0018] I-2. 拉伸试验

[0019] 这些拉伸试验使测定弹性应力和断裂特性成为可能。除非另外指明,它们根据 1988 年 9 月的法国标准 NF T 46-002 来进行。名义上的正割模量(或表观应力,以 MPa 计)在二次伸长中(即对测量本身预期的伸长度的循环调节后),在 10% 伸长(记录为 M10)、100% 伸长(记录为 M100) 和 300% 伸长(记录为 M300) 处被测量。

[0020] 断裂应力 (MPa 计) 和断裂伸长率 (% 计) 也被测量。所有这些拉伸测量在温度 (23±2℃) 和湿度 (50±5% 相对湿度) 的标准条件下、根据法国标准 NFT40-101(1979 年 12 月) 进行。

[0021] I-3. 轮胎试验(在水湿路面上的制动)

[0022] 将轮胎安装到配有 ABS 制动系统的机动车辆上,测量在水湿地面(沥青混凝土)上紧急刹车时从 50km/h 变为 10km/h 的必需距离。大于对照值,随意设置在 100,显示了改进的抓着力,也就是说较短的制动距离。

[0023] II. 发明详述

[0024] 由橡胶组合物和任选的在少于 5phr、优选少于 3phr 水平的炭黑形成本发明的胎面至少用于要接触路面的表面部分,所述橡胶组合物基于至少:(i)(至少一种)二烯弹性体;(ii)(至少一种)浅色填充剂尤其是无机填充剂,作为补强填充剂;(iii)(至少一种)提供该补强填充剂与二烯弹性体间键合的偶联剂;(iv)(至少一种)正光氧化剂。

[0025] 当然,表述的组合物“基于”应当被理解为意指包括混合物和/或各种所用组分原位反应产物的组合物,这些基组分中的一些(例如偶联剂和补强填充剂)在胎面制造的各个阶段中,尤其是在它们的硫化过程(硫化)中至少部分能够反应或者欲一起反应。

[0026] 在本说明书中,除非另外特别指明,所有显示的百分比(%) 为重量%。

[0027] II-1. 二烯弹性体

[0028] 术语“二烯”弹性体(或同义词橡胶)通常理解为意指思是至少部分由二烯单体(具有两个碳-碳双键的单体,这两个双键可以是也可以不是共轭的)得到(即均聚物或共聚物)的弹性体。

[0029] 二烯弹性体可以按已知的方式分为两类:那些所谓“本质上不饱和的”和那些所谓“本质上饱和的”。术语“本质上不饱和的”二烯弹性体理解为指合成的二烯橡胶至少部分由含有大于 15% (摩尔%) 的起始二烯单元(共轭二烯)的共轭二烯单体得到的二烯弹性体。因此,如丁基橡胶或二烯和 EPDM 型的 α -烯烃的共聚物的二烯弹性体,则不在这个定义范围内,而相反可以被描述成“本质上饱和的”二烯弹性体(低的或非常低含量的起始二烯单元,通常少于 15%)。在“本质上不饱和的”二烯弹性体中,术语“高度不饱和的”二烯

弹性体理解为尤其是指含有大于 50% 的起始二烯单元（共轭二烯）的二烯弹性体。

[0030] 有了这些一般的定义，本领域的技术人员将能理解本发明首先是用高度不饱和的二烯弹性体，特别是用以下聚合物来实现：

[0031] (a) 通过含 4-12 个碳原子的共轭二烯单体的聚合得到的任何均聚物；

[0032] (b) 通过一种或多种共轭二烯一起或与一种或多种含 8-20 个碳原子的乙烯基芳族化合物的共聚合得到的任何共聚物。

[0033] 下列是特别适合用作共轭二烯：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，如 2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2,3-二乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-3-乙基-1,3-丁二烯或 2-甲基-3-异丙基-1,3-丁二烯，芳基-1,3-丁二烯，1,3-戊二烯或 2,4-己二烯。例如下列适合用作乙烯基芳族化合物：苯乙烯、邻-、间-或对-甲基苯乙烯、“乙烯基甲苯”可商购的混合物、对-叔丁基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基均三甲苯、二乙烯基苯或乙烯基萘。

[0034] 共聚物可能含有 99-20 重量%的二烯单元和 1-80 重量%的乙烯基芳族单元。弹性体可能具有任何微观结构，这取决于采用的聚合条件、尤其是改性剂和 / 或无规化试剂的存在与否、及所用改性剂和 / 或无规化试剂的量。弹性体可以是例如嵌段、无规的、有序的或微观有序的嵌段，并且可以在分散体或溶液中制备；它们可以用偶联剂和 / 或星型支化试剂或功能化试剂被偶合和 / 或星型支化也或者功能化。

[0035] 下列优选是适合的：聚丁二烯，尤其是那些具有 4-80% 含量的 1,2-单元的或那些具有大于 80% 含量的反式-1,4-单元的；聚异戊二烯；丁二烯 / 苯乙烯共聚物，并且尤其是那些其中苯乙烯含量为 5-50 重量%、更具体而言为 20-40 重量%，丁二烯部分的 1,2-键含量为 4-65% 并且反式 1,4-键含量为 20-80% 的；丁二烯 / 异戊二烯共聚物，并且尤其是那些其中异戊二烯含量为 5-90 重量% 而且玻璃化转变温度（“T_g”，根据 ASTM D3418-82 测定）为 -40℃—-80℃ 的；或者异戊二烯 / 苯乙烯共聚物，并且尤其是那些其中苯乙烯含量为 5-50 重量% 而且 T_g 为 -25℃—-50℃ 的。在丁二烯 / 苯乙烯 / 异戊二烯共聚物的情况下，那些其中苯乙烯含量为 5-50 重量% 并且更具体而言为 10-40%、异戊二烯含量为 15-60 重量% 并且更具体而言为 20-50%、丁二烯含量为 5-50 重量% 并且更具体而言为 20-40%、丁二烯部分的 1,2-单元含量为 4-85%、丁二烯部分的反式-1,4-单元含量为 6-80%、异戊二烯部分的 1,2-和 3,4-单元含量为 5-70% 并且异戊二烯部分的反式-1,4-单元含量为 10-50% 的，且更一般来说任何具有 T_g 为 -20℃—-70℃ 的丁二烯 / 苯乙烯 / 异戊二烯共聚物，都是特别适合的。

[0036] 总之，本发明的组合物中二烯弹性体特别优选自由以下组成的（高度不饱和的）二烯弹性体：聚丁二烯 (BR)、合成聚异戊二烯 (IR)、天然橡胶 (NR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及这些弹性体的掺混料。这样的共聚物更优选自丁二烯 / 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) 以及这些共聚物的掺混料。

[0037] 根据本发明的胎面优选用于客车轮胎。在这样的情况下，二烯弹性体优选 SBR 共聚物，无论是在溶液中 (SSBR) 制备还是制备成乳液 (ESBR)，优选用作与聚丁二烯的掺混料；更优选的是，SBR 的苯乙烯含量为 20-30 重量%，丁二烯部分的乙烯键含量为 15-65%，反式-1,4-键含量为 15-75% 并且 T_g 为 -20℃—-55℃，而聚丁二烯含有大于 90% 的顺式

1,4-键。

[0038] 在用于重型车辆的轮胎情况下,二烯弹性体优选异戊二烯弹性体,也就是异戊二烯均聚物或共聚物,换句话说二烯弹性体选自天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、异戊二烯的各种共聚物或这些弹性体的掺混料。在异戊二烯共聚物中,要特别提及的是异丁烯/异戊二烯(丁基橡胶-IIR)共聚物、异戊二烯/苯乙烯(SIR)共聚物、异戊二烯/丁二烯(BIR)共聚物或异戊二烯/丁二烯/苯乙烯(SBIR)共聚物。该异戊二烯弹性体优选天然橡胶或合成的顺式-1,4-聚异戊二烯;在这些合成聚异戊二烯中优选使用顺式-1,4键含量大于90%(摩尔%)的聚异戊二烯,更优选大于98%的。对于这种用于重型车辆的轮胎,二烯弹性体也可以全部或部分由其它高度不饱和的弹性体如SBR弹性体组成。

[0039] 本发明的胎面组合物可以包括单一的二烯弹性体或若干二烯弹性体的掺混料,对于二烯弹性体或弹性体其可能与不是二烯弹性体的任一类弹性体、实际上甚至与不是弹性体的聚合物如热塑性聚合物相结合使用。

[0040] II-2. 浅色补强填充剂

[0041] “浅色补强填充剂”这里应当理解为指任何无机填充剂,实际上甚至是任何除炭黑以外的有机填充剂,无论其颜色和来源(天然的或合成的),对比于炭黑有时称为“矿物”填充剂、“白色”填充剂或“净”填充剂,这种浅色填充剂仅与中间的偶联剂一起能够通过自身补强用于轮胎胎面制造的橡胶组合物,换言之能够在其补强作用上替代传统用于胎面的轮胎级炭黑;这样的填充剂一般用已知的方式通过其表面的官能团尤其是羟基官能团的存在来表征,因而要求使用打算提供二烯弹性体与所说填充剂间稳定化学键的偶联剂。

[0042] 优选的浅色补强填充剂是无机填充剂,更具体而言是硅质或铝土型的填充剂或这两类填充剂的混合物。

[0043] 采用的二氧化硅(SiO_2)可以是任何本领域的技术人员熟知的补强二氧化硅,尤其是任何沉淀或热解二氧化硅,其显示出 BET 表面积和 CTAB 比表面均小于 $450\text{m}^2/\text{g}$, 优选 $30\text{--}400\text{m}^2/\text{g}$ 。优选高分散性沉淀二氧化硅(“HDS”),特别是当本发明用于制造显示低滚动阻力的轮胎;作为这种二氧化硅的实例,可以提及来自 Degussa 的 Ultrasil 7000 二氧化硅;来自 Rhodia 的 Zeosil 11165MP、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 或 8755 二氧化硅,或者如申请 WO 03/016387 中所描述的二氧化硅。

[0044] 优选使用的补强铝土(Al_2O_3)是具有 BET 表面积为 $30\text{--}400\text{m}^2/\text{g}$, 更优选 $60\text{--}250\text{m}^2/\text{g}$ 的高分散性铝土,其平均粒径不超过 500nm , 更优选不超过 200nm 。作为该补强铝土的非限制实例,尤其可提及“Baikalox Al25”或“CR125”(Baikowski)、“APA-100RDX”(Condéa)、“Aluminoxid C”(Degussa)或“AKP-G015”(Sumitomo Chemicals)铝土。

[0045] 作为其它能够用于本发明橡胶组合物中的无机填充剂实例,也可以提及氢氧化铝(氧化铝)、硅铝酸盐、钛氧化物、硅碳化物或氮化物,或者所有在申请 WO 99/28376、WO 00/73372、WO 02/053634、WO 2004/003067 和 WO 2004/056915 中描述的补强型的。

[0046] 当本发明的胎面用于具有低滚动阻力的轮胎时,采用的浅色补强填充剂,尤其如果其是补强无机填充剂如二氧化硅时,优选具有 $60\text{--}350\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面。本发明的有利实施方案在于使用具有 $130\text{--}300\text{m}^2/\text{g}$ 的高 BET 比表面的浅色填充剂,尤其是补强无机填充剂如二氧化硅,由于这些填料公认的高补强能力。根据本发明另一个优选的实施方案,使用的

是 BET 比表面小于 $130\text{m}^2/\text{g}$ 的浅色填充剂,在这种情况下优选 $60\text{--}130\text{m}^2/\text{g}$ (见例如上述申请 W003/002648 和 W003/002649)。

[0047] 所提供的浅色补强填充剂(尤其是无机填充剂)的物理状态是不重要的,无论是以粉末、微珠、细粒、小球的形式,还是任何其它适当的致密形式。当然,术语浅色补强填充剂也理解为指不同浅色补强填充剂(尤其是无机填充剂如上述高分散性硅质和/或铝土填料)的混合物。

[0048] 本领域的技术人员将知道根据所用填充剂的特性和涉及的轮胎类型例如用于摩托车、客车或多用途运载车(如有篷货车或重型车辆)的轮胎,如何来调整浅色补强填充剂的水平。浅色补强填充剂尤其是无机补强填充剂的水平选择为 $20\text{--}200\text{phr}$,更优选 $30\text{--}150\text{phr}$ 。特别是当发明的组合物用于客车轮胎胎面时,该补强填充剂水平依然更优选大于 50phr ,例如 $60\text{--}140\text{phr}$,尤其是 $70\text{--}130\text{phr}$ 。

[0049] 在本说明中, BET 比表面以已知的方式通过气体吸附采用描述于“The Journal of the American Chemical Society”, Vol. 60, page 309, February 1938 的 Brunauer-Emmett-Teller 方法进行测定,更具体而言根据 1996 年 12 月的法国标准 NF ISO 9277(多点体积法(5点)-气体:氮气—脱气:在 160°C 1 小时-相对压力范围 p/p_0 : $0.05\text{--}0.17$)。CTAB 比表面是根据 1987 年 11 月的法国标准 NF T 45-007(方法 B)测定的外表面。

[0050] 最后,本领域的技术人员将理解炭黑也可能用作本发明部分中所述的浅色补强填充剂的等效填充剂,只要炭黑被浅色层尤其是无机层如二氧化硅覆盖,包括其表面上的官能位点(特别是羟基位点)要求按已知的方式使用偶联剂来建立填充剂(其颗粒表面)和二烯弹性体间的键合。

[0051] II-3. 偶联剂

[0052] 应当记住的是通过定义至少双官能的偶联剂,可以表示为简化通式“Y-T-X”,其中:

[0053] -Y 代表能够键合到浅色填充剂尤其是无机填充剂上的官能团(“Y”官能团),该键可能建立在例如偶联剂的硅原子与无机填充剂表面的羟基(OH)之间(例如当涉及二氧化硅时,表面甲硅烷醇);

[0054] -X 代表能够例如经由硫原子键合到二烯弹性体上的官能团(“X”官能团);

[0055] -T 代表使 Y 和 X 的连接成为可能的二价基团。

[0056] 偶联剂不应该与用于浅色填充剂特别是无机填充剂的简单的遮盖剂相混淆,所述遮盖剂在已知情况下可以包含对所述填料是活性的 Y 官能团,但是没有对弹性体来说是活性的 X 官能团。

[0057] 效率可变的偶联剂(二氧化硅/二烯弹性体)已经在大量文献中被描述,并且是本领域技术人员众所周知的。可以使用任何在可用于轮胎胎面制造的二烯橡胶组合物中能够有效提供补强无机填充剂(如二氧化硅)与二烯弹性体(尤其是带有 X 和 Y 官能团的多官能聚有机硅氧烷或有机硅烷)之间键合的偶联剂。

[0058] 尤其是使用硅烷聚硫化物,依据其具体结构为“对称的”或“不对称的”,如在上述申请 W003/002648 和 W003/002649 中所公开。

[0059] 对应下列通式(I)的“对称”硅烷聚硫化物尤其适合用于实现本发明,但不局限于

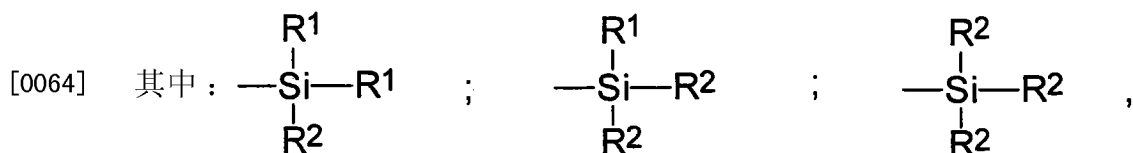
上述定义：

[0060] (I) Z-A-Sn-A-Z, 其中

[0061] -n 指 2-8 (优选 2-5) 的整数；

[0062] -A 为二价烃基 (优选 C₁-C₁₈ 的亚烷基或 C₆-C₁₂ 的亚芳基, 更具体而言是 C₁-C₁₀ 尤其是 C₁-C₄ 亚烷基, 特别是亚丙基)；

[0063] -Z 对应下式之一：



[0065] - 这些 R¹ 取代基, 是未取代的或取代的并且彼此相同或不同的, 其代表 C₁-C₁₈ 烷基、C₅-C₁₈ 环烷基或 C₆-C₁₈ 芳基 (优选 C₁-C₆ 烷基、环烷基或苯基, 特别是 C₁-C₄ 烷基, 更具体而言为甲基和 / 或乙基),

[0066] - 这些 R² 取代基, 是未取代的或取代的并且彼此相同或不同的, 代表羟基、C₁-C₁₈ 烷氧基或 C₅-C₁₈ 环烷氧基 (优选基团选自羟基、C₁-C₈ 烷氧基和 C₅-C₈ 环烷氧基, 更优选基团仍是选自羟基和 C₁-C₄ 烷氧基, 特别是选自羟基、甲氧基和乙氧基),

[0067] 在对应上述式 (I) 的硅烷聚硫化物的混合物的情况下, 特别是常见的可商购的混合物, 指数“n”的平均值为优选为 2-5 之间的分数, 更优选接近 4。然而, 本发明也可以例如用硅烷二硫化物 (n = 2) 有利地进行。

[0068] 更具体而言, 作为硅烷聚硫化物的实例要提及双 ((C₁-C₄) 烷氧基 (C₁-C₄) 烷基甲硅烷基 (C₁-C₄) 烷基) 聚硫化物 (尤其是二硫化物、三硫化物或四硫化物), 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) 聚硫化物。在这些化合物中, 特别使用双 (3-三乙氧基甲硅烷基丙基) 四硫化物, 其缩写为 TESPT, 分子式为 [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂; 或双 (三乙氧基甲硅烷基丙基) 二硫化物, 其缩写为 TESP, 分子式 [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂。

[0069] TESP 例如由 Degussa 以商品名 Si75 (以二硫化物 (75 重量%) 的混合物形式和聚硫化物形式) 或由 Witco 以商品名 Silquest A1589 出售。TESPT 例如由 Degussa 以商品名 Si69 (或 X50S, 当其以 50 重量%载于炭黑上) 或由 OsiSpecialties 以商品名 Silquest A1289 出售 (在两个实例中, 常规的聚硫化物混合物具有接近于 4 的 n 平均值)。

[0070] 作为有利的偶联剂实例, 也可以提到双 (单 (C₁-C₄) 烷氧基二 (C₁-C₄) 烷基甲硅烷基丙基) 聚硫化物 (特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物), 更具体而言是双 (单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基) 四硫化物或二硫化物, 如上述申请 W002/083782 中所公开。

[0071] 作为不同于上述烷氧基聚硫化物的偶联剂的实例, 特别提及的是双官能聚有机硅氧烷或者羟基硅烷聚硫化物 (上述式 I 中 R² = OH), 例如在申请 W002/30939 和 W0 02/31041 中所描述的。

[0072] 在本发明的胎面中, 偶联剂的含量优选 2-15phr, 更优选 2-12phr (例如 4-8phr)。然而, 通常希望的是使用其尽可能的少。就浅色补强填充剂的重量而言, 偶联剂的水平通常为相对于浅色填充剂的量的 0.5-15 重量%。例如在轮胎胎面用于客车的情况下, 偶联剂的

用量相对于该填充剂量优选小于 12 重量%，实际上甚至小于 10 重量%。

[0073] 偶联剂可以事先被接枝（经由“X”官能团）到本发明组合物的二烯弹性体上，因此官能化或“预偶联”的弹性体然后包括用于补强无机填充剂的自由“Y”官能团。偶联剂也可以事先（经由“Y”官能团）被接枝到浅色补强填充剂尤其是无机补强填充剂上，因此“预偶联”的填料可能随后经由自由的“X”官能团被键合到二烯弹性体上。然而，尤其是为了更好的处理原态的组合物，优选使用接枝到填充剂上的或自由态（即未接枝）的偶联剂。

[0074] II-4. 炭黑

[0075] 本发明胎面的橡胶组合物可以含也可以不含炭黑。如果含炭黑，其以尽可能低的水平出现，通常为小于 5phr，优选小于 3phr，这种情况是为了防止炭黑由于其知名的紫外稳定性而对于正光氧化剂的作用能够起到对抗的从而不合需要的角色。为此，炭黑的水平更优选小于 2phr。

[0076] 根据本发明具体的实施方案，炭黑使用量非常低，为 0.05-2.0phr，尤其为 0.05-1.5phr，在这种狭窄的浓度区间内炭黑保持其对组合物黑着色剂的作用但不再用作紫外稳定剂。

[0077] 所有能对橡胶组合物起黑着色作用的、本领域技术人员熟知的并且通常用于轮胎的炭黑，尤其是 HAF、ISAF 或 SAF 型的炭黑，均是适合的。在后者中，可以提及的是 100、200 或 300 系列的补强炭黑（ASTM 级），用于这些轮胎的胎面（例如 N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347 或 N375）；以及那些更高的 400-700 系列（例如 N660、N683 或 N772 炭黑）的非补强型（较少结构化）。也可以通过实例采用在印墨或油漆中用作黑颜料的非补强炭黑，称作“墨黑”。

[0078] 炭黑可以在隔离态下使用，这种炭黑可商购，或者以任何其它形式，例如作为某些用到的橡胶工业添加剂的载体来使用。

[0079] II-5. 正光氧化剂

[0080] 本发明的核心在于在橡胶组合物中使用正光氧化剂形成至少本发明胎面的表面或外表面。这个试剂用来促进、加速胎面的表面光氧化过程，当将胎面曝于紫外-可见光辐照时。

[0081] 在已知情况下，正光氧化剂是当它们曝于适当波长的光时能够释放出促进和加速光氧化过程的自由基或离子体的稳定的化合物。

[0082] 这些正光氧化剂优选包含自由基或阳离子型的光引发剂。这种化合物通常用于多官能单体的光致聚合领域、通过防护性涂布进行的材料表面处理领域、印刷技术领域和制备微型电路的电子学领域。在所有这些应用中，主要的目的是迅速获得显示出对化学品的高抵抗性和所需机械特性的高度交联聚合物（例如见 J. V. Crivello 和 K. Dietliker, “Photoinitiators for free radical, cationic and anionic photopolymerisation”, Vol. III, Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paint; John Wiley and Sons, SITA Technology Limited, 2nd edition, London 1998-E. Chesneau 和 J. P. Fouassier, “Polymérisation induite sous irradiation laser visible”, [Polymerization induced under laser-visible irradiation], Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 135, 1985, p. 41-64）。

[0083] 作为阳离子光引发剂，可以提及的是例如鎗盐，更具体而言是铈盐如三芳基铈盐，

或碘鎓盐如二芳基碘鎓盐。

[0084] 优选采用自由基型光引发剂,更优选自芳族酮,特别是那些选自苄基缩酮(尤其是二缩酮)、二苯乙醇酮(尤其是安息香醚)、 α, α -二烷氧基苯乙酮、 α -羟烷基苯基酮、 α -氨基芳族酮(或 α -氨烷基苯基酮)、酰基氧化膦、二苯甲酮或噻吨酮的与氢给体(例如叔胺)结合,以及这些化合物的混合物。

[0085] 作为该优选的自由基光引发剂的实例,尤其可以提及的是:

[0086] 一在苄基缩酮和二苯乙醇酮中:二苯基乙酮和它们的卤化衍生物(例如2-乙氧基-1,2-二苯基乙酮、2-异丙氧基-1,2-二苯基乙酮、2-异丁氧基-1,2-二苯基乙酮、2-丁氧基-1,2-二苯基乙酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙酮或2,2-二乙氧基-1,2-二苯基乙酮);

[0087] 一在 α, α -二烷氧基苯乙酮中: α, α -二乙氧基苯乙酮和 α, α -二正丁氧基苯乙酮;

[0088] 一在 α -羟烷基苯基酮中:1-羟环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、1-[4-(2-羟乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙酮;

[0089] 一在 α -氨基芳族酮中:2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-1-丙酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)-1-丁酮;

[0090] 一在酰基氧化膦中:(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基膦氧化物、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦酸乙基酯、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦氧化物;

[0091] 一在二苯甲酮中:2,4,6-三甲基二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、[4-(4-甲基苯硫基)苯基]苯基甲酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、2-苯甲酰苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、苯偶酰二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮;

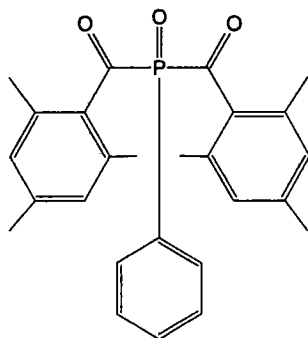
[0092] 一在噻吨酮中:2-异丙基噻吨酮、4-异丙基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙氧基噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮;

[0093] 一在可以与二苯甲酮或噻吨酮结合使用的叔胺中:甲基二乙醇胺、三乙醇胺、4-(二甲氨基)苯甲酸乙酯、正丁氧基乙基4-(二甲氨基)苯甲酸酯、异丙烯酰基4-(二甲氨基)苯甲酸酯、2-(二甲氨基)乙基苯甲酸酯、1-(4-二甲氨基苯基)乙酮、2-乙基己基4-二甲氨基苯甲酸酯。

[0094] 上述化合物是众所周知的并且是可商购的,例如某些由Ciba(CibaSpecialty Chemicals Inc.)命名为“IRGACURE”或“DAROCUR”销售。

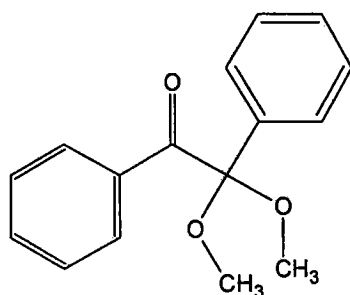
[0095] 通过实施例,双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦氧化物,来自Ciba的“IRGACURE819”对应式:

[0096]



[0097] 作为其它实例,可以提及的是 2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙酮,来自 Ciba 的“IRGACURE 651”对应式:

[0098]



[0099] 以上所描述的光引发剂,当它们被曝于紫外辐照时,可以被单独使用,或者当它们被曝于可见光时,与能够激活它们自身光氧化作用的光敏剂相结合使用。

[0100] 这类光敏剂有例如,染料如酞类(曙红、赤藓红、乙基曙红、焰红染料、孟加拉玫瑰红)和噻嗪(亚氨基劳氏紫和亚甲基蓝)。如果在没有光敏剂的情况下使用光引发剂,优选使它们的紫外吸收光谱和负责胎面的光氧化的光源(不论是自然的还是人工的)的发射光谱有明确的重叠区域。

[0101] 本领域的技术人员将根据本说明书和随后的示范性实施方案知道如何来调整正光氧化剂的用量。该用量优选为 0.1-10phr,更优选 0.2-5phr。低于所示的最小值,则存在目标工艺效果不充分的危险,反之,高于推荐的最大值,成本明显的增加。折合的用量 0.2-2phr 对于大量实例来说被证明是适合的。

[0102] II-6. 各种添加剂

[0103] 本发明胎面的橡胶组合物也包括所有或部分常见添加剂,所述添加剂通常用在用于胎面制造的弹性体组合物中,例如增塑剂或增量油,其中后者性质上为芳香的或非芳香的;颜料;保护剂如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂;抗氧化剂,其优选保存于体内;抗疲劳剂;补强或增塑树脂;亚甲基受体(例如线型酚醛树脂)或亚甲基给体(例如 HMT 或 H3M),正如例如上述申请 W002/10269 中所描述的,交联体系基于硫或基于硫给体和/或基于过氧化物和/或基于双马来酰亚胺、硫化促进剂、硫化活化剂。

[0104] 这些组合物优选包括,作为优选的非芳香的或轻微芳香的增塑剂,至少一种选自以下组的化合物:环烷油、石蜡油、MES 油、TDAE 油、甘油酯(特别是三油酸盐)、显示优选大于 30°C 的高 T_g 的增塑烃类树脂、以及这些化合物的混合物。所述优选的增塑剂总水平优选

为 15-45phr,更优选为 20-40phr。在这些增塑烃类树脂(应当记得术语“树脂”保留关于固体化合物的定义)中,尤其提及的是由 α -蒎烯、 β -蒎烯、二聚戊烯或聚柠檬烯、 C_5 片段例如 C_5 片段/苯乙烯共聚物形成的均聚物或共聚物树脂,其产物可以单独使用或与增塑油如 MES 或 TDAE 油结合使用。

[0105] 可用在例如侧壁或有色轮胎的胎面上的惰性填充剂(即已知的补强填充剂)如粘土、皂土、滑石粉、白垩或高岭土的微粒,根据目标应用,如果合适,也可以被添加到上述补强填充剂即浅色补强填充剂(尤其是无机填充剂)和炭黑中。

[0106] 除偶联剂以外,这些组合物也可以包括偶联活化剂、用于浅色补强填充剂的遮盖剂(包含例如单独的 Y 官能团)及更通常来说的加工助剂,所述加工助剂由于浅色填充剂在橡胶基体中的分散性的提高以及组合物的粘度的降低,用已知的方式能够改进它们在原态的加工特性,这些剂为例如可水解的硅烷如烷基烷氧基硅烷(特别是烷基三乙氧基硅烷)、多元醇、聚醚(如聚乙二醇)、一级、二级或三级胺(如三链烷醇胺)、羟基化的或可水解的 POS 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)。

[0107] II-7. 胎面的制造

[0108] 本发明的另一个主旨是制备在其表面光氧化后能够在水湿地面上显示改进抓着力轮胎胎面的方法,该方法特征在于至少:

[0109] -(至少一种)浅色填充剂特别是无机填充剂作为补强填充剂;

[0110] -(至少一种)偶联剂用来提供二烯弹性体与该填充剂间的键合;

[0111] -0- <5phr,优选 0- <3phr 的炭黑;

[0112] -(至少一种)正光氧化剂;

[0113] -(至少一种)交联体系,

[0114] 通过捏合与至少二烯弹性体相混合,并且特征还在于组合的混合物被挤压成胎面形式。

[0115] 橡胶组合物是根据本领域技术人员熟知的通常方法采用两个连续的制备阶段在适合的混合器中来制造:第一阶段为在高达最高温度 130°C -200°C、优选 145°C -185°C 的高温下的热机加工或捏合(往往描述为“非生产性”阶段),随后第二阶段为在通常低于 120°C、例如在 60°C -100°C 的较低温度下的机械加工(往往描述为“生产性”阶段),在修整阶段的过程中混入交联或硫化体系。

[0116] 根据本发明优选的实施方案,本发明胎面的组合物的所有基组分,除交联或硫化体系即浅色补强填充剂、偶联剂、任选的炭黑和正光氧化剂以外,均通过捏合在第一“非生产性”阶段与二烯弹性体充分相混,也就是说在一个或多个步骤中至少这些各种基组分被加入到混合器中并且捏合为热机式进行热,直到达到最高温度 130°C -200°C,优选 145°C -185°C。在该非生产性阶段,捏合的总时间优选为 1-15min。

[0117] 在冷却第一非生产性阶段中获得的混合物之后,然后在低温下通常将硫化体系混入外部混合器如开炼机中;然后将组合的混合物混合(生产性的阶段)数分钟,例如 2-15min。

[0118] 适合的交联体系优选是基于硫和促进剂的硫化体系。可以使用在硫存在下任何能够作为二烯弹性体的硫化促进剂的化合物,尤其是选自以下组的:2-巯基苯并噻唑基二硫化物(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（缩写为“DCBS”）、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺（缩写为“TBBS”）、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰亚胺（缩写为“TBSI”）以及这些化合物的混合物。优选采用次磺酰胺型的初级促进剂。

[0119] 该硫化体系另外可以是各种已知的在第一非生产性阶段和 / 或生产性阶段掺混的二级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。硫的水平优选为 0.5-3.0phr 而初级促进剂的水平优选为 0.5-5.0phr。

[0120] 因而得到的最终组合物接着被压延成例如薄膜或片的形式，特别用于实验室表征，或者被挤压成可直接用作轮胎胎面的橡胶成型零件形式。

[0121] 在通常 130℃-200℃温度下用已知的方式进行硫化充分的时间，该时间可以特别根据硫化温度、所采用的硫化体系和值得注意的组合物的硫化动力学而变化，例如为 5-90min。

[0122] 总之，本发明的制备在其表面光氧化后能够在水湿地面上显示改进抓着力轮胎胎面的方法，优选包括下列步骤：

[0123] - 混合器中在二烯弹性体中掺混入：

[0124] ● 浅色补强填充剂，尤其是无机填充剂；

[0125] ● 偶联剂；

[0126] ● 任选的炭黑，水平为零或小于 5phr；

[0127] ● 正光氧化剂；

[0128] 将混合物进行进行一次或多次热机捏合，直到达到最高温度 130℃-200℃；

[0129] - 冷却混合物至低于 100℃的温度；

[0130] - 接着掺混入：

[0131] ● 交联体系；

[0132] - 捏合全部混合物直到达到小于 120℃的最高温度；

[0133] - 挤压或压延如此得到的橡胶组合物成轮胎胎面的形式。

[0134] 如上面所说明的和随后的示范性实施方案所举例说明的，胎面表面最后的光氧化步骤使胎面在水湿或潮湿地面上的抓着力得以改进。

[0135] 该额外的步骤可以包括简单的自然曝于紫外-可见光辐照，或优选包括，例如采用一个或多个在紫外-可见区发射的灯（如汞蒸气灯、氙灯、荧光灯、金属卤化物灯），或者在可包括一个或多个所述灯的加速光老化室中加速人工老化。

[0136] 在本发明的方法中，优选满足至少一种，更优选满足所有的，下述特征：

[0137] - 浅色补强填充剂尤其是无机填充剂的用量为 20-200phr，更优选为 30-150phr；

[0138] - 偶联剂用量为 2-15phr；

[0139] - 热机捏合的最高温度为 145℃-185℃；

[0140] - 浅色填充剂为无机填充剂，尤其是硅质或铝土填充剂；

[0141] - 任选的炭黑的水平为少于 3phr，更优选少于 2phr；

[0142] - 正光氧化剂的水平为 0.1-10phr；

[0143] - 至少双官能的偶联剂是有机硅烷或聚有机硅氧烷；

[0144] - 二烯弹性体为丁二烯 / 苯乙烯共聚物 (SBR)，优选用作与聚丁二烯的掺混料。

[0145] 该方法中更优选满足至少一种，仍更优选满足所有的，下述特征：

[0146] - 浅色填充剂尤其是无机填充剂的用量为大于 50phr, 特别是 60-140phr, 例如为 70-130phr ;

[0147] - 偶联剂的用量为 4-12phr, 特别是 3-8phr ;

[0148] - 补强填充剂是二氧化硅 ;

[0149] - 炭黑的水平为 0.05-2phr, 更具体而言为 0.05-1.5phr ;

[0150] - 正光氧化剂的水平为 0.2-5phr, 特别是 0.2-2phr ;

[0151] - 偶联剂为双((C₁-C₄) 烷氧基甲硅烷基丙基)或双(羟基甲硅烷基丙基)聚硫化物, 尤其是二硫化物或四硫化物 ;

[0152] -SBR 为在溶液中制备的 SBR 并且聚丁二烯含有大于 90% 的顺式 -1,4- 键。

[0153] 上述橡胶组合物可以构成所有的或仅部分的本发明胎面。

[0154] 本发明尤其应用于以下这种情况 : 这些包括正光氧化剂和零或非常低水平的任选炭黑的橡胶组合物, 仅形成部分的本发明胎面, 特别是在轮胎的寿命中的某点上在轮胎转动过程中用于接触地面的单独表面部分, 即所述轮胎在旧的或部分磨损的状态下。

[0155] 因此, 通过实例, 在复合型胎面中包含两个放射状叠加的橡胶层(“罩基(cap-base)”结构), 两者均用于在轮胎转动过程中与路面接触, 包含正光氧化剂和非常低水平的任选炭黑的部分可以构成从新轮胎开始转动时就接触地面的胎面放射状外层, 或另一方面, 构成用于随后接触低面的轮胎内层, 在希望例如“延迟”本发明提供的技术效过, 从而补偿了由于胎面部分磨损(在凹凸起伏深度上的减少)在水湿地面上抓着力降低的情况下。

[0156] 本发明涉及均在光氧化处理之前和之后的处于原态(即在硫化前)和硫化态的(即在交联或硫化后)的上述胎面和包含这些胎面的轮胎。

[0157] III. 本发明的示范性实施方案

[0158] III-1. 橡胶组合物和胎面的制备

[0159] 下列程序被用于随后的检测 : 将补强无机填充剂(二氧化硅)、炭黑、偶联剂、任选的正光氧化剂、二烯弹性体或二烯弹性体的混合、以及各种其它配料, 除硫化体系以外, 依次加入到内混合器中, 填充至 70% 并且初始罐温度大约为 60°C。然后总共持续大约 3-4min 的一个阶段中进行热机加工(非生产性阶段), 直到达到最大“滴落”温度 165°C。将由此得到的混合物回收、冷却, 并然后在 30°C 温度下、在外混合器(均质修整机)上掺入硫和次磺酰胺促进剂, 将结合的混合物视情况进行混合(生产性阶段)适当的时间 5-12min。

[0160] 将如此得到的组合物随后或压延成橡胶片(厚度 2-3mm)或薄膜形式用于测定它们的物理或化学特性, 或是挤压成客车胎胎面的形式。

[0161] 在本发明随后的实施例中, 根据特别优选的实施方案, 正光氧化剂的水平为 0.2-2phr, 更具体而言为 0.5-1.5phr ; 炭黑的水平独立地优选为 0.1-1.0phr, 更具体而言为 0.1-0.5phr。

[0162] III-2. 检测

[0163] 随后的检测证明, 将正光氧化剂加入本发明胎面的橡胶组合物中, 结合很低水平的炭黑, 使获得所述胎面在水湿路面上抓着力明显提高成为可能, 该性能由制动距离的明显缩短来反应出。

[0164] A) 检测 1

[0165] 在该第一检测中,首先将三种基于用氧化硅补强的已知 SBR 和 BR 的二烯弹性体的组合物进行比较。

[0166] 用于形成客车胎面的这三种组合物在此记为 C-1、C-2 和 C-3,并且在其包含的炭黑和正光氧化剂的用量上相异:

[0167] -C-1(对照):无正光氧化剂;6phr 的炭黑;

[0168] -C-2(发明):1phr 正光氧化剂;0.3phr 的炭黑;

[0169] -C-3(对照):无正光氧化剂;0.3phr 的炭黑。

[0170] 组合物 C-1 构成用于节能绿色轮胎的参考;其常规采用 HDS 二氧化硅作补强无机填充剂和用硅烷 TESPT 作偶联剂。

[0171] 在该组合物 C-1 中,炭黑根据本领域的教导以 6phr 的指示水平被同时用作黑着色剂和紫外稳定剂。在组合物 C-2 和 C-3 中,使用非常低水平的炭黑诚然仍起着其黑着色剂的作用,却不再起有效的紫外稳定剂的作用。

[0172] 组合物 C-2,由于正光氧化剂的存在(结合非常低含量的炭黑),具有高度可光氧化性,其被经验的(a posteriori)(这看似至少是由以下检测 2 所证明的)认为有利于在水湿路面上的抓着力。组合物 C-3 构成该检测的另一个对照,其诚然包含很低水平的炭黑但没有正光氧化剂。

[0173] 表 1 和 2 给出了各个组合物的配方(表 1-各种产品的水平,以 phr 表示),它们在硫化(在 165°C,20min)前后的特性。

[0174] 检查表 2 的各种结果并没有显示出三种组合物的特性间任何明显的不同,无论从它们在原态的可加工性(门尼塑性)的角度,还是从机械特性(模量、模量比 M300/M100,已知的补强水平的指示器、断裂特性)的角度看,用一种考虑到三种组合物配方间最小的差异而可以进行预期的描述的方式。

[0175] 事实上,仅在轮胎上进行真正的转动检测时由本发明带来的出乎意外的结果才被显示出来,这由随后的检测清楚的被证实。

[0176] B) 检测 2

[0177] 上述的组合物 C-1、C-2 和 C-3 随后被用作子午线胎体客车胎胎面,尺寸为 195/65 R15(速率 H),常规制造并且除了它们胎面的橡胶组合物组分以外所有方面均相同。

[0178] 这些轮胎分别记为 P-1、P-2 和 P-3。将它们的一半进行紫外老化(自然曝于紫外和可见辐照)持续 6 小时。对于该紫外处理,轮胎以静态进行外部曝露,根据南风定向(地中海处日平均温度为 15°C 的阳光浴),这些轮胎以 1/3 转每两小时的速度绕轴旋转,以便完全曝露其胎面。

[0179] 随后将所有轮胎安装于客车,以便进行如前面 I-3 部分所述的在水湿路面上的制动检测。检测的具体条件如下:Renault 模型 Laguna 机动车(前后压:2.0bar);检测的轮胎安装于车辆前部。制动检测的结果以相对单位列于表 3,基准 100 选为对照轮胎 P-1 在紫外老化前(重申:大于 100 的值表明性能的改进)。

[0180] 发现只有发明 P-2 的轮胎,并仅在曝于紫外辐射后,显示出在制动距离上减少了大约 6%,这对于本领域技术人员是十分有意义的。另一方面,六小时的紫外老化对对照轮胎 P-1 或 P-2 的性能没有任何影响,后者胎面诚然包括很低水平的炭黑但没有正光氧化剂。

[0181] 在装备了“光氧化”轮胎 P-2 的同一 Laguna 机动车上进行的六个连续的制动系列,

证明了（结果见表 4）观察到的技术效果的持久性，对每个相继的制动平均提高 6%。

[0182] 前述检测 1 的橡胶特性不能以任何方式进行预测，该情况如其是想不到的一样是值得注意的。这个抓着力改进可能与胎面的氧化表面状态有关，其氧化的表面状态是很表层和局部的，并有利于轮胎对水湿地面的更好的抓着，并与正光氧化剂存在下带来的表面状态有关。

[0183] 在维持滚动阻力和耐磨损性能在高水平的时候，还能获得此结果，这对于基于补强无机填充剂如高分散性二氧化硅的橡胶组合物来说现在是可以期待的。

[0184] 表 1

[0185]

组合物序号：	C-1	C-2	C-3
SBR (1)	70	70	70
BR (2)	30	30	30
二氧化硅 (3)	80	80	80
偶联剂 (4)	6.4	6.4	6.4
光引发剂 (5)		1	
增塑剂 (6)	6	6	6
增塑剂 (7)	15	15	15
抗臭氧蜡	1.5	1.5	1.5
抗氧化剂 (8)	1.9	1.9	1.9
DPG (9)	1.5	1.5	1.5
炭黑 (10)	6	0.3	0.3
ZnO	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	2	2	2
硫	1.1	1.1	1.1
促进剂 (11)	2	2	2

[0186] (1) SBR (表述为干 SBR) 用 10 重量% (7phr) 的 MES 油填充 (也就是，总共 77phr 的填充 SBR) ; 25% 的苯乙烯、58% 的 1,2- 聚丁二烯单元和 23% 的反式 -1,4- 聚丁二烯单元 ($T_g = -24^{\circ}\text{C}$) ;

[0187] (2) BR 含 4.3% 的 1,2- ; 2.7% 的反式 ; 93% 的顺式 -1,4- ($T_g = -106^{\circ}\text{C}$) ;

[0188] (3) 二氧化硅 “Zeosil 1165MP” 来自 Rhodia, “HDS” 型 (BET 和 CTAB : 大约 $160\text{m}^2/\text{g}$) ;

[0189] (4) 偶联剂 TESPT (来自 Rhodia 的 “Si69”) ;

[0190] (5) 双 (2,4,6- 三甲基苯甲酰剂) 苯膦氧化物 (来自 Ciba 的 “Irgacure819”) ;

[0191] (6) MES 油 (“Flexon 683”, Exxon Mobil) ;

[0192] (7) 增塑烃类树脂具有高 T_g (聚- α -蒎烯 “R2495”, Hercules) ;

[0193] (8) N-(1,3- 二甲基丁基)-N- 苯基- 对苯二胺 (来自 Flexsys 的 “Santoflex 6-PPD”) ;

[0194] (9) 二苯基胍 (来自 Flexsys 的 “Perkacit DPG”) ;

[0195] (10) 炭黑 N234 ;

[0196] (11) N- 环己基 -2- 苯并噻唑基次磺酰胺 (来自 Flexsys 的 “SantocureCBS”)。

[0197] 表 2

[0198]

组合物序号：	C-1	C-2	C-3
硫化前特性：			
门尼 (MU)	102	93	95
硫化后特性：			
M10 (MPa)	6.5	5.7	6.0
M100 (MPa)	2.1	1.8	1.9
M300 (MPa)	2.5	2.1	2.2
M300/M100	1.2	1.2	1.2
断裂应力 (MPa)	20.4	21.8	21.3
断裂伸长 (%)	471	566	516

[0199] 表 3

[0200]

轮胎：	P-1(对照)	P-2(发明)	P-3(对照)
UV 老化前	100	100	100
UV 老化后	100	106	100

[0201] 在水湿路面上制动性能 (第一制动) (以相对单位计)

[0202] 表 4

[0203]

制动序号	1	2	3	4	5	6
(UV 老化后轮胎 P-2)：	106	104	108	108	106	104

[0204] 在水湿路面上连续制动 (以相对单位计)