



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103561969 B

(45)授权公告日 2017.05.03

(21)申请号 201280026615.0

(22)申请日 2012.05.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103561969 A

(43)申请公布日 2014.02.05

(30)优先权数据

1154798 2011.06.01 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.11.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/060213 2012.05.31

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/163998 FR 2012.12.06

(73)专利权人 米其林集团总公司

地址 法国克莱蒙-费朗

专利权人 米其林研究和技术股份有限公司

(72)发明人 前阪将之 S·帕加诺

(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

(51)Int.Cl.

B60C 1/00(2006.01)

C08L 9/00(2006.01)

C08K 3/26(2006.01)

C08K 5/09(2006.01)

C08L 21/00(2006.01)

C08L 7/00(2006.01)

(56)对比文件

US 3879321 A, 1975.04.22, 全文.

CN 1908047 A, 2007.02.07, 全文.

CN 101462468 A, 2009.06.24, 全文.

US 2004/0067380 A1, 2004.04.08, 说明书
第0042-0139、0166-0169和0435段.

审查员 顾友

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

具有包含热可膨胀橡胶组合物的胎面的车辆轮胎

(57)摘要

本发明涉及车辆轮胎,特别地涉及冬季轮胎,其胎面包含橡胶组合物,所述橡胶组合物在未硫化态为热可膨胀的,而在经硫化态为经膨胀的。在未硫化态,所述组合物包含:二烯弹性体,例如天然橡胶和/或聚丁二烯;大于50pce的增强填料,例如二氧化硅和/或炭黑;5至25pce的碳酸(氢)钠或碳酸(氢)钾;以及2至20pce的熔点为60℃至220℃的羧酸,例如柠檬酸或硬脂酸。全部碳酸(氢)盐和羧酸的含量高于10pce,优选地高于15pce。结合使用具有所述推荐的高含量的后两者化合物极大地增强了轮胎在融冰上的抓地力。

1. 一种轮胎,其胎面在未硫化态包含热可膨胀橡胶组合物,所述热可膨胀橡胶组合物至少包含二烯弹性体、多于50phr的增强填料、介于5和25phr之间的碳酸钠或碳酸氢钠或碳酸钾或碳酸氢钾,介于2和20phr之间的羧酸,所述羧酸的熔点介于100℃和200℃之间,碳酸盐或碳酸氢盐和羧酸的总含量大于10phr,其中所述橡胶组合物进一步包含在20℃下为液体的增塑剂,其含量使得增强填料对液体增塑剂的重量比大于2.0。

2. 根据权利要求1所述的轮胎,其中所述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、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物。

3. 根据权利要求2所述的轮胎,其中所述橡胶组合物包含50至100phr的天然橡胶或合成聚异戊二烯。

4. 根据权利要求3所述的轮胎,其中所述天然橡胶或合成聚异戊二烯用作与至多50phr的顺式-1,4-键含量大于90%的聚丁二烯的共混物。

5. 根据权利要求2所述的轮胎,其中所述组合物包含50至100phr的顺式-1,4-键含量大于90%的聚丁二烯。

6. 根据权利要求5所述的轮胎,其中所述聚丁二烯用作与至多50phr的天然橡胶或合成聚异戊二烯的共混物。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的轮胎,其中所述增强填料包括无机填料、炭黑或无机填料和炭黑的混合物。

8. 根据权利要求1至6中任一项所述的轮胎,其中所述增强填料的含量介于50和150phr之间。

9. 根据权利要求1至6中任一项所述的轮胎,其中碳酸盐或碳酸氢盐的含量介于8和20phr之间。

10. 根据权利要求1至6中任一项所述的轮胎,其中羧酸的含量介于2和15phr之间。

11. 根据权利要求1至6中任一项所述的轮胎,其中碳酸盐或碳酸氢盐和羧酸的总含量大于15phr。

12. 根据权利要求1至6中任一项所述的轮胎,其中所述羧酸的熔点介于120℃和180℃之间。

13. 根据权利要求1至6中任一项所述的轮胎,其中所述羧酸的pKa大于1。

14. 根据权利要求1至6中任一项所述的轮胎,其中所述羧酸沿着其烃链包含2至22个碳原子。

15. 根据权利要求14所述的轮胎,其中所述羧酸选自草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、苯甲酸、酒石酸、苹果酸、马来酸、乙醇酸、 α -酮戊二酸、水杨酸、邻苯二甲酸、柠檬酸和这些酸的混合物。

16. 根据权利要求15所述的轮胎,其中所述羧酸选自苹果酸、 α -酮戊二酸、柠檬酸和这些酸的混合物。

17. 根据权利要求1至6中任一项所述的轮胎,其中所述橡胶组合物进一步包含硫化迟缓剂,其含量介于0.5和10phr之间。

18. 根据权利要求1至6中任一项所述的轮胎,其中所述热可膨胀橡胶组合物的密度介于1.100和1.400g/cm³之间。

19. 一种固化根据权利要求1至18中任一项所述轮胎之后得到的经硫化态的轮胎。

20. 根据权利要求19所述的轮胎, 其中经膨胀的所述橡胶组合物的密度介于0.700和1.000g/cm³之间。

21. 根据权利要求19或权利要求20所述的轮胎, 其中经膨胀的橡胶层以体积计的膨胀度介于20%和75%之间。

具有包含热可膨胀橡胶组合物的胎面的车辆轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及用作车辆轮胎的胎面的橡胶组合物,特别是涉及用作能够在不设置防滑钉(clous)的情况下在覆盖冰或黑冰的地表面上滚动的“冬季”轮胎(也被称为无钉轮胎)的胎面的橡胶组合物。

[0002] 更特别地,本发明涉及特别地适于通常介于-5℃和0℃之间的温度范围内发生的“融冰”条件下滚动的冬季轮胎的胎面。应特别地记住,在此范围内,轮胎的压力在车辆通过的过程中导致冰的表面融化,冰覆盖不利于这些轮胎的抓地力的水薄膜。

背景技术

[0003] 为了避免防滑钉的有害影响,特别是它们在地表面本身的表面上的强磨损作用和在地表面上明显较差的道路性能,轮胎制造商提供了包括改变橡胶组合物本身的配方的各种解决方案。

[0004] 由此,首先提出了掺入高硬度的固体颗粒,例如碳化硅(例如参见US 3 878 147),一些碳化硅随着胎面磨损将出现在胎面的表面并由此与冰接触。事实上通过公知的“爪”效应,这些能够用作在坚冰上的微型防滑钉的颗粒对地表面保持相对的侵略性;它们对于在融冰上的滚动条件来说并不非常适合。

[0005] 由此提出了其他解决方案,其特别地包括在胎面的成分组合物中掺入水溶性粉末。这些粉末或多或少地溶解,与雪或融化的冰接触,这一方面能够在胎面的表面产生能够改进胎面在地表面上的抓地力的孔隙度,另一方面能够产生用作排放在轮胎和地表面之间产生的液体膜的通道的沟槽。作为这样的水溶性粉末的例子,可以提及例如纤维素粉末、乙烯醇粉末或淀粉的使用,或者瓜尔胶粉末或黄原胶粉末的使用(例如参见专利申请JP3-159803、JP2002-211203、EP 940 435、W02008/080750和W02008/080751)。

[0006] 还已经提出了使用既不是高硬度也不是水溶性的粉末颗粒,所述粉末颗粒尽管如此能够产生有效的表面微观粗糙度(特别地参见专利申请W02009/083125和W02009/112220)。

[0007] 最后,为了改进胎面在冰上的抓地力性能,还公知的是使用基于二烯弹性体、发泡剂和各种其他添加剂(例如特别是发泡活性剂)的泡沫橡胶层。这些发泡剂(例如硝基化合物、磺酰基化合物或偶氮化合物)在热活化的过程中(例如轮胎的硫化过程中)能够释放大气量气体(特别是氮气)并由此能够导致在足够软的材料(例如包含这种发泡剂的橡胶组合物)内形成气泡。这种用于冬季轮胎的泡沫橡胶配方已经描述于例如专利文件JP2003-183434、JP2004-091747、JP2006-299031、JP2007-039499、JP2007-314683、JP2008-001826、JP2008-150413、EP 826 522、US 5 147 477和US 6 336 487中。

发明内容

[0008] 在研究涉及使用泡沫橡胶的上述技术的过程中,申请人发现了基于高含量发泡剂并结合特定活化剂的特定配方,其能够极大地改进胎面在融冰上的抓地力。

[0009] 因此,本发明涉及轮胎,其胎面在未硫化态包含热可膨胀橡胶组合物,所述热可膨胀橡胶组合物至少包含二烯弹性体、多于50phr的增强填料、介于5和25phr之间的碳酸钠或碳酸氢钠或碳酸钾或碳酸氢钾,介于2和20phr之间的羧酸,所述羧酸的熔点介于60℃和220℃之间,碳酸(氢)盐和羧酸的总含量大于10phr。

[0010] 本发明还涉及在固化(硫化)根据本发明如上所述的未固化的轮胎之后获得的经硫化态的轮胎。

[0011] 本发明的轮胎特别地旨在装配于客运型机动车、两轮车辆(特别是摩托车)和工业车辆,所述客运型机动车包括4x4(四轮驱动)车辆和SUV(运动型多用途车辆),所述工业车辆特别地选自货车和重型车辆(即地铁、公共汽车和重型道路运输车辆,例如卡车或拖拉机)。

[0012] 根据随后的说明书及示例性实施方案将更容易地理解本发明及其优点。

具体实施方式

[0013] 除非另外明确指出,否则在本说明书中显示的所有百分数(%)均为重量%。缩写“phr”(法文缩写“pce”)表示重量份/100份弹性体(若存在多种弹性体,则为重量份/100份全部弹性体)。

[0014] 此外,由表述在“介于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(即不包括端值a和b),而由表述“a至b”表示的任何数值区间意指由“a”延伸至“b”的数值范围(即包括严格端值a和b)。

[0015] 因此,本发明的轮胎具有这样的必要特征:其旨在至少部分地(径向最外部分)直接地与道路表面接触的胎面在未硫化态包含热可膨胀橡胶组合物,所述热可膨胀橡胶组合物至少包含:

[0016] - (至少一种,即一种或多种)二烯弹性体;

[0017] - 多于50phr的(至少一种,即一种或多种)增强填料;

[0018] - 介于5和25phr之间的(至少一种,即一种或多种)碳酸钠或碳酸氢钠或碳酸钾或碳酸氢钾;

[0019] - 介于2和20phr之间的(至少一种,即一种或多种)羧酸,其熔点介于60℃和220℃之间。

[0020] - 碳酸(氢)盐和羧酸的总含量大于10phr。

[0021] 下面详细描述以上各组分。

[0022] 二烯弹性体

[0023] 应记住,“二烯”类型的弹性体(或橡胶,此两术语同义)应理解为意指至少部分地(即均聚物或共聚物)由二烯单体(带有两个共轭或非共轭碳-碳双键的单体)得到的弹性体。

[0024] 二烯弹性体可以以已知的方式分为两类:被称为“基本上不饱和”的那些和被称为“基本上饱和”的那些。丁基橡胶以及例如EPDM类型的二烯/ α -烯烃共聚物属于基本上饱和的二烯弹性体的类别,其具有低或非常低的二烯源单元含量,通常低于15%(摩尔%)。相反地,表述“基本上不饱和的二烯弹性体”理解为意指至少部分地由共轭的二烯单体得到的二烯弹性体,其具有大于15%(摩尔%)的二烯源(共轭二烯)单元含量。在“基本上不饱和的”二

烯弹性体的类别中,表述“高度不饱和的二烯弹性体”理解为具体意指具有大于50%的二烯源(共轭二烯)单元含量的二烯弹性体。

[0025] 优选使用至少一种高度不饱和类型的二烯弹性体,特别是选自天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、聚丁二烯(BR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物的二烯弹性体。这种共聚物更优选选自丁二烯/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)和异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物(SBIR)以及这些共聚物的混合物。

[0026] 例如嵌段、统计、序列或微序列弹性体,并可以在分散体中或在溶液中制得;它们可以为偶联的和/或星形支化的,或也可以用偶联剂和/或星形支化试剂或官能化试剂官能化。对于偶联至炭黑,可以提及的是例如包括C-Sn键的官能团或者胺化官能团,例如二苯甲酮;对于偶联至增强无机填料如二氧化硅,可以提及的是例如硅烷醇官能团或具有硅烷醇封端的聚硅氧烷官能团(例如在US 6 013 718中所述的),烷氧基硅烷基团(例如在US 5 977 238中所述的),羧基基团(例如在US 6 815 473或US2006/0089445中所述的)或者聚醚基团(例如在US 6503 973中所述的)。也可提及环氧化型的弹性体(如SBR、BR、NR或IR)作为这种官能化弹性体的其它实例。

[0027] 优选地,如下是合适的:聚丁二烯,特别是1,2-单元含量介于4%和80%之间的那些或顺式-1,4-单元的含量大于80%的那些,聚异戊二烯,丁二烯/苯乙烯共聚物,特别是苯乙烯含量介于5重量%和50重量%之间更特别地介于20重量%和40重量%之间,丁二烯部分的1,2-键的含量介于4%和65%之间且反式-1,4-键的含量介于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介于5重量%和90重量%之间且玻璃化转变温度(“Tg”,根据ASTM D3418-82测得)为-40℃至-80℃的那些,或者异戊二烯/苯乙烯共聚物,特别是苯乙烯含量介于5重量%和50重量%之间且Tg介于-25℃和-50℃之间的那些。

[0028] 在丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物的情况中,苯乙烯含量介于5重量%和50重量%之间且更特别地介于10重量%和40重量%之间,异戊二烯含量介于15重量%和60重量%之间且更特别地介于20重量%和50重量%之间,丁二烯含量介于5重量%和50重量%之间且更特别地介于20重量%和40重量%之间,丁二烯部分的1,2-单元含量介于4%和85%之间,丁二烯部分的反式-1,4-单元含量介于6%和80%之间,异戊二烯部分的1,2-加上3,4-单元含量介于5%和70%之间且异戊二烯部分的反式-1,4-单元含量介于10%和50%之间的那些,且更通常地Tg介于-20℃和-70℃之间的任何丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物是特别合适的。

[0029] 根据本发明特别优选的实施方案,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/苯乙烯共聚物和这些弹性体的混合物。

[0030] 根据更特定且优选的实施方案,热可膨胀橡胶组合物包含50至100phr的天然橡胶或合成聚异戊二烯,可能的是所述天然橡胶或合成聚异戊二烯特别地用作与至多50phr的顺式-1,4-键含量大于90%的聚丁二烯的共混物(混合物)。

[0031] 根据另一特定且优选的实施方案,热可膨胀橡胶组合物包含50至100phr的顺式-1,4-键含量大于90%的聚丁二烯,可能的是聚丁二烯特别地用作与至多50phr的天然橡胶或合成聚异戊二烯的共混物。

[0032] 除了二烯弹性体之外的合成弹性体,或者甚至除了弹性体之外的聚合物(例如热塑性聚合物),可以少量地与根据本发明的胎面的二烯弹性体结合。

[0033] 填料

[0034] 可以使用任何已知能够增强橡胶组合物的填料,例如有机填料,例如炭黑,或者以已知的方式与偶联剂结合的无机填料,例如二氧化硅。

[0035] 这样的填料优选由纳米颗粒构成,其平均尺寸(重均)小于一微米,通常小于500nm,通常介于20和200nm之间,特别地且更优选地介于20和150nm之间。

[0036] 优选地,全部增强填料(特别是二氧化硅或炭黑或二氧化硅和炭黑的混合物)的含量介于50和150phr之间。大于或等于50phr的含量增进良好的机械强度;超过150phr,存在橡胶组合物过度刚性的风险。出于这些原因,全部增强填料的含量更优选地在70至120phr的范围内。

[0037] 作为炭黑适合的是例如通常用于轮胎中的所有炭黑(“轮胎级”炭黑),例如100、200或300系列(ASTM等级)的炭黑,例如N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347或N375炭黑。例如炭黑可以为已经掺入以母料形式的二烯弹性体中,特别是异戊二烯弹性体(例如参见申请W097/36724或W099/16600)。

[0038] 作为除了炭黑之外的有机填料的实例可以提及官能化的聚乙烯有机填料,例如申请WO-A-2006/069792、WO-A-2006/069793、WO-A-2008/003434和WO-A-2008/003435中所描述。

[0039] 本文中“增强无机填料”应被理解为意指任何无机或矿物填料,而不论其颜色和其来源(天然或合成),又相比于炭黑被称作“白色填料”,“透明填料”或甚至“非黑色填料”,该无机填料自身能够增强(除了中间偶联剂外无需其它方式)旨在用于制造轮胎的橡胶组合物,换句话说,能够以其增强作用替代常规的轮胎级炭黑;这样的填料通常以已知的方式表征为在其表面存在羟基(-OH)基团。

[0040] 硅质类型的矿物填料,特别是二氧化硅(SiO_2),特别适合作为增强无机填料。所用的二氧化硅可以为本领域技术人员已知的任何增强二氧化硅,特别是显示出BET表面积和CTAB比表面积均小于 $450\text{m}^2/\text{g}$,优选地为30至 $400\text{m}^2/\text{g}$,特别地介于60和 $300\text{m}^2/\text{g}$ 之间的任何沉淀二氧化硅或锻制二氧化硅。作为高度可分散的沉淀二氧化硅(HDS),可以提及例如来自Degussa的Ultrasil7000和Ultrasil7005二氧化硅、来自Rhodia的Zeosil1165MP、1135MP和1115MP二氧化硅、来自PPG的Hi-Sil EZ150G二氧化硅或来自Huber的Zeopol8715、8745和8755二氧化硅。

[0041] 根据另一特别优选的实施方案,作为主要填料使用的是增强无机填料,特别是含量在70至120phr的范围内二氧化硅,增强无机填料可以有利地添加少量的炭黑,炭黑至多等于15phr,特别地在1至10phr的范围内。

[0042] 为了将增强无机填料偶联至二烯弹性体,以已知的方式使用旨在提供无机填料(其粒子表面)和二烯弹性体之间的化学和/或物理性质的满意连接的至少双官能的偶联剂(或粘合剂)。特别地使用至少双冠能的有机硅烷或聚硅氧烷。

[0043] 特别使用硅烷多硫化物,取决于它们的特定结构称为“对称的”或“不对称的”,例如申请W003/002648(或US2005/016651)和W003/002649(或US2005/016650)中所述。

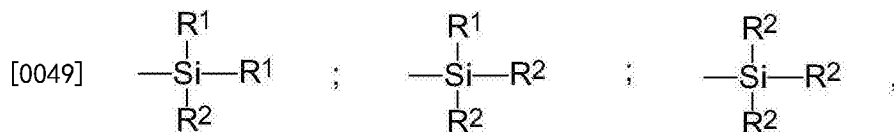
[0044] 对应于如下通式(I)的硅烷多硫化物特别合适,而不局限于如下定义:

[0045] (I) $\text{Z-A-S}_x\text{-A-Z}$, 其中:

[0046] $-x$ 为2至8(优选2至5)的整数;

[0047] -符号A,其为相同的或不同的,表示二价烃基基团(优选为C₁-C₁₈亚烷基或C₆-C₁₂亚芳基,更特别为C₁-C₁₀,尤其是C₁-C₄亚烷基,特别是亚丙基);

[0048] -符号Z,其为相同的或不同的,对应于如下三式之一:



[0050] 其中:

[0051] -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);

[0052] -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烷氧基或C₅-C₈环烷氧基的基团,更优选为选自C₁-C₄烷氧基,特别是甲氧基或乙氧基的基团)。

[0053] 在对应于上式(I)的烷氧基硅烷多硫化物的混合物,特别是标准可商购得到的混合物的情况中,“x”指数的平均值为优选介于2和5之间的分数,更优选为接近4的分数。但是,本发明也可有利地用例如烷氧基硅烷二硫化物(x=2)来进行。

[0054] 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(3-三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。作为优选的实例,也提及双(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),更特别是双(单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物,如上述专利申请W002/083782(或US7,217,751)中所述。

[0055] 作为除了烷氧基硅烷多硫化物之外的偶联剂的实例,特别地提及双官能POS(聚有机硅氧烷)或羟基硅烷多硫化物(在上式I中R²=OH),如专利申请W002/30939(或US 6 774 255)、W002/31041(或US2004/051210)和W02007/061550中所述,或者带有偶氮二甲酰基官能团的硅烷或POS,例如在专利申请W02006/125532、W02006/125533和W02006/125534中所述。

[0056] 作为其他硅烷硫化物的实例,可以提及例如带有至少一个硫醇(-SH)官能(被称为巯基硅烷)和/或至少一个掩蔽硫醇官能的硅烷,例如在专利或专利申请US 6 849 754、W099/09036、W02006/023815和W02007/098080中所述。

[0057] 当然,还可以使用如上所述的偶联剂的混合物,如特别地在上述申请W02006/125534中所描述。

[0058] 当它们用无机填料(例如二氧化硅)增强时,橡胶组合物优选包含介于2和15phr之间,更优选地介于3和12phr之间的偶联剂。

[0059] 本领域技术人员将理解,可使用具有另一性质(特别是有机性质)的增强填料作为等同于本部分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形成填料与弹性体之间的键连的官能位点,特别是羟基位点。

[0060] 发泡剂和相关活化剂

[0061] 本发明具有这样的必要特征：结合使用作为发泡剂的特别高含量的碳酸钠或碳酸氢钠或碳酸钾或碳酸氢钾和作为发泡活化剂的羧酸，所述羧酸的熔点介于60℃和220℃之间。

[0062] 以已知的方式，发泡剂为这样的化合物：其能够热分解，其旨在在热活化的过程中（例如轮胎的硫化过程中）释放大量气体并由此导致气泡形成。因此，橡胶组合物中气体的释放源自发泡剂的这种热分解。

[0063] 根据本发明使用的发泡剂为碳酸钠或碳酸钾或碳酸氢钠或碳酸氢钾（也被称为重碳酸钠或重碳酸钾）。换言之，其选自碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾和这些化合物的混合物（当然包括它们的水合物形式）。

[0064] 这样的发泡剂具有这样的优点：在其分解过程中仅释放出二氧化碳和水；由此特别地有利于环境。特别地使用碳酸氢钠（ NaHCO_3 ）。

[0065] 此发泡剂的含量介于5和25phr之间，优选介于8和20phr之间。

[0066] 本发明的另一必要特征为将羧酸添加至如上所述的气泡剂中，所述羧酸的熔点介于60℃和220℃之间。

[0067] 此羧酸的含量介于2和20phr之间，优选介于2和15phr之间。此羧酸在如上所述的特定温度范围内融化的过程中，此羧酸通过在组合物中均匀地分散而具有化学活化（即通过化学反应）发泡剂的作用，在发泡剂热分解的过程中，发泡剂由此释放比单独使用多得多的气体（ CO_2 和 H_2O ）气泡。

[0068] 显示出熔点介于60℃和220℃之间（由此在23℃下为固体），优选地介于100℃和200℃之间，特别是介于120℃和180℃之间的任何羧酸都是适合的。熔点是有机或无机热熔性化合物的公知的基础物理常数（例如可得自“Handbook of Chemistry and Physics”）；熔点可以通过已知的方法例如梯勒法、Kofler台（banc de Kofler）法或者DSC分析进行监测。

[0069] 羧酸可以为一元酸、二元酸或三元酸；它们可以为脂族的或芳族的；它们还可以包含（除了 COOH 之外的）额外的官能团，例如羟基（OH）基团、酮（ $\text{C}=\text{O}$ ）或者带有不饱和烯键的基团。

[0070] 根据优选的实施方案，羧酸的 pK_a （ K_a 为酸度常数）大于1，更优选地介于2.5和12之间，特别地介于3和10之间。

[0071] 根据另一优选的实施方案，在结合或不结合前述羧酸的情况下，羧酸沿着其烃链包含2至22个碳原子，优选地包含4至20个碳原子。

[0072] 优选地，脂族一元酸沿着其烃链包含至少16个碳原子；作为实例可以提及棕榈酸（ C_{16} ）、硬脂酸（ C_{18} ）、十九烷酸（ C_{19} ）、二十二烷酸（ C_{20} ）及其各种混合物。优选地，脂族二元酸沿着其烃链包含2至10个碳原子；作为实例可以提及乙二酸（ C_2 ）、丙二酸（ C_3 ）、丁二酸（ C_4 ）、戊二酸（ C_5 ）、己二酸（ C_6 ）、庚二酸（ C_7 ）、辛二酸（ C_8 ）、壬二酸（ C_9 ）、癸二酸（ C_{10} ）及其各种混合物。作为芳族一元酸可以提及例如苯甲酸。包含官能团的酸可以为脂族类型或芳族类型的一元酸、二元酸或三元酸；作为实例可以提及酒石酸、苹果酸、马来酸、乙醇酸、 α -酮戊二酸、水杨酸、邻苯二甲酸或柠檬酸。

[0073] 优选地，羧酸选自棕榈酸、硬脂酸、十九烷酸、二十二烷酸、草酸、丙二酸、丁二酸、

戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、苯甲酸、酒石酸、苹果酸、马来酸、乙醇酸、 α -酮戊二酸、水杨酸、邻苯二甲酸、柠檬酸或这些酸的混合物。

[0074] 更特别地,羧酸选自苹果酸、 α -酮戊二酸、柠檬酸、硬脂酸及其混合物。更特别地,使用柠檬酸、硬脂酸或这两种酸的混合物。

[0075] 为了获得胎面在融冰上优化的抓地力,本发明另一必要特征是发泡剂及其相关的活化剂的总量必须大于10phr,优选介于10和40phr之间。此总量更优选地大于15phr,特别地介于15和40phr之间。

[0076] 各种添加剂

[0077] 热可膨胀橡胶组合物还可以包含通常用于轮胎胎面的橡胶组合物中的全部或部分常用添加剂,例如保护剂,例如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、抗氧化剂、增塑剂、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的交联体系、硫化促进剂或硫化活化剂。

[0078] 根据优选的实施方案,热可膨胀橡胶组合物还包含液体增塑剂(在20℃下为液体),其作用为通过稀释二烯弹性体和增强填料来软化基体;液体增塑剂的T_g(玻璃化转变温度)通过定义小于-20℃,优选地小于-40℃。

[0079] 更优选地,为了本发明的轮胎胎面的最优表现,此液体增塑剂以相对低含量使用,使得增强填料对液体增塑剂的重量比大于2.0,更优选地大于2.5,特别地大于3.0。

[0080] 可以使用任何(不论是芳族还是非芳族性质的)增量油或已知对二烯弹性体具有增塑性的液体增塑剂。在环境温度下(20℃),或多或少具有粘性的这些增塑剂或这些油为液体(换言之,在此提醒,具有最终呈现其容器形状的能力的物体),特别是与在环境温度下本身为固体的增塑烃类树脂相反。

[0081] 根据本发明一个特定的实施方案,液体增塑剂特别地为石油油料,优选地为非芳族石油油料。当液体增塑剂显示出通过在根据IP346方法的DMSO中提取测得的多环芳族化合物的含量小于相对于增塑剂的总重量的3重量%时,液体增塑剂描述为非芳族的。

[0082] 选自环烷油(低粘性或高粘性,特别是氢化或非氢化的)、石蜡油、MES(介质提取溶剂化物)油、DAE(蒸馏芳族提取物)油、TDAE(经加工的蒸馏芳族提取物)油、RAE(残留芳族提取物)油、TRA(经加工的残留芳族提取物)油、SRAE(安全残留芳族提取物)油、矿物油、植物油、醚增塑剂、酯增塑剂、磷酸酯增塑剂、磺酸酯增塑剂和这些化合物的混合物的液体增塑剂是特别适合的。根据更优选的实施方案,液体增塑剂选自MES油、TDAE油、环烷油、植物油和这些油的混合物。

[0083] 作为磷酸酯增塑剂例如可以提及含有12和30个之间的碳原子的那些,例如磷酸三辛酯。作为酯增塑剂的实例特别地可以提及选自偏苯三酸酯、均苯四甲酸、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、甘油三酯的化合物和这些化合物的混合物。在上述三酯中,特别地可以提及甘油三酯,其优选地主要(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、亚麻酸和这些酸的混合物)构成。更优选地,无论其为合成源或是天然源(例如在葵花或油菜籽植物油的情况下),所用的脂肪酸由大于50重量%,更优选地大于80重量%的油酸构成。具有高含量油酸的这些三酯(三油酸酯)是公知的,它们已经例如记载在申请W002/088238中作为轮胎胎面中的增塑剂。

[0084] 根据另一优选的实施方案,本发明的橡胶组合物还可以包含作为固体增塑剂(在

23℃下为固体)的烃类树脂,其显示出大于+20℃,优选大于+30℃的T_g,例如在申请W02005/087859、W02006/061064或W02007/017060中所述。

[0085] 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,并由此当它们额外地进行所谓的“增塑”时其本身易混合在二烯弹性体组合物中。它们可以为脂族、芳族或脂族/芳族类型,换言之,基于脂族和/或芳族单体。它们可以为天然的或合成的,基于或不基于石油(如果基于石油的情况,也被称为石油树脂)。优选地,它们专门地具有烃类性质,换言之,它们仅含有碳原子和氢原子。

[0086] 优选地,增塑烃类树脂显示出至少一个如下特征,更优选地显示出全部如下特征:

[0087] -T_g大于20℃(更优选地介于40℃和100℃之间);

[0088] -数均分子量(M_n)介于400和2000g/mol之间(更优选地介于500和1500g/mol之间);

[0089] -多分散性指数(PI,法语为I_p)小于3,更优选地小于2(作为提醒:PI=M_w/M_n,其中M_w为重均分子量)。

[0090] 此树脂的T_g以已知的方式根据标准ASTM D3418通过DSC(差示扫描量热法)测定。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)测定;溶剂为四氢呋喃;温度为35℃;浓度为1g/l;流速为1ml/min;溶液在注射前通过孔隙度为0.45μm的过滤器过滤;通过聚苯乙烯标准进行摩尔校准;一套串联的3个Waters柱(Styragel HR4E、HR1和HR0.5);通过差示折光计(Waters2410)及其联用的操作软件(Waters Empower)进行检测。

[0091] 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、双环戊二烯(缩写为DCPD)均聚物或共聚物树脂、萘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和这些树脂的混合物。在上述共聚物树脂中,更优选地使用选自(D)CPD/乙烯基芳族共聚物树脂、(D)CPD/萘共聚物树脂、(D)CPD/C₅馏分共聚物树脂、(D)CPD/C₉馏分共聚物树脂、萘/乙烯基芳族共聚物树脂、萘/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和这些树脂的混合物的那些。

[0092] 本文中术语“萘”以已知的方式结合α-蒎烯、β-蒎烯和苧烯单体;优选使用苧烯单体,其化合物以已知的方式以如下三种可能的异构体形式存在:L-苧烯(左旋对映体)、D-苧烯(右旋对映体)或者二戊烯,所述二戊烯为左旋对映体和右旋对映体的消旋体。作为乙烯基芳族单体适合的是例如: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、乙烯基三甲基苯、二乙烯基苯、乙烯萘或得自C₉馏分(或更普遍地得自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(或更普遍地得自C₈至C₁₀馏分)的乙烯基芳族单体。优选地,乙烯基芳族化合物是在所考虑共聚物中以摩尔分数计少量的单体。

[0093] 烃类树脂的含量优选地介于3和60phr之间,更优选地介于3和40phr之间,特别地介于5和30phr之间。

[0094] 在一旦发泡就需要增加胎面的刚性而不减少上述液体增塑剂的含量的情况下,可以有利地掺入增强树脂(例如亚甲基受体和给体),例如在W002/10269或US 7 199 175中所述。

[0095] 热可膨胀橡胶组合物还可以在使用偶联剂时含有偶联活化剂,在使用无机填料时

含有用于遮盖无机填料的试剂,或更通常地含有加工助剂,所述加工助剂由于填料在橡胶基体中分散性的改进以及组合物粘性的降低从而能够以已知的方式改进在未固化状态下它们的可加工性;这些试剂例如可水解的硅烷或羟基硅烷(例如烷基烷氧基硅烷)、多元醇、聚醚、胺或羟基化的聚硅氧烷或可水解的聚硅氧烷。

[0096] 组合物的制造

[0097] 橡胶组合物例如根据本领域技术人员已知的通常程序通过使用两个连续阶段的制备在适当的混合器中制造:在高达介于130℃和200℃之间,优选地介于145℃和185℃之间的最大温度的高温下进行热机械操作或捏合的第一阶段(有时被称为“非制备”阶段),在此阶段中特别地掺入发泡活化剂(羧酸),随后在通常低于120℃,例如在介于60℃和100℃之间的低温下进行机械操作的第二阶段(有时被称为“制备”阶段),在此精加工阶段过程中掺入发泡剂和交联或硫化体系。

[0098] 能够用于制造这种橡胶组合物的方法例如包括并优选地包括如下阶段:

[0099] -在混合器中,将至少填料和羧酸掺入弹性体或掺入弹性体的混合物,并在一个或多个步骤中热机械捏合所有物质直至到达介于130℃和200℃之间的最大温度。

[0100] -将结合的混合物冷却至小于100℃的温度;

[0101] -随后将发泡剂(碳酸钠或碳酸钾或碳酸氢钠或碳酸氢钾)掺入由此获得的混合物并冷却,热机械捏合所有物质直到达到小于100℃的最大温度;

[0102] -随后掺入交联体系;

[0103] -捏合所有物质直至小于120℃的最高温度;

[0104] -挤出或压延由此获得的橡胶组合物。

[0105] 举例而言,在第一非制备阶段过程中,将除了发泡剂和交联体系之外的所有必要的成分、任选的补充的遮盖剂或加工助剂和各种其他添加剂引入适当的混合器,例如标准密闭式混合器。在由此获得的混合物的热机械操作、滴落和冷却之后,然后在低温下将发泡剂、随后的硫化延缓剂(如果使用了这种化合物)以及最后的剩余的硫化体系(例如硫和促进剂)优选以上述顺序通常掺入外部混合器(例如开炼机)中;随后将所有物质混合(制备阶段)数分钟,例如介于5和15分钟之间。

[0106] 适当的交联体系优选地基于硫并且基于主硫化促进剂,特别地基于次磺酰胺类型的促进剂。在第一非制备阶段过程中和/或在制备阶段过程中,向此硫化体系掺入各种已知的次硫化促进剂或硫化活化剂,如氧化锌、硬脂酸、胍衍生物(特别是二苯胍)等。硫含量优选地介于0.5和5phr之间,主促进剂的含量优选地介于0.5和8phr之间。

[0107] 可以使用能够在硫存在下用作二烯弹性体的硫化促进剂的任何化合物作为(主或次)促进剂,特别是噻唑型促进剂和它们的衍生物、秋兰姆和二硫代氨基甲酸锌型促进剂。例如,这些促进剂选自2-巯基苯并噻唑基二硫化物(缩写为“MBTS”)、四苄基秋兰姆二硫化物(“TBZTD”)、N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(“CBS”)、N,N-二环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(“DCBS”)、N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(“TBBS”)、N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰亚胺(“TBSI”)、二苄基二硫代氨基甲酸锌(“ZBEC”)和这些化合物的混合物。

[0108] 由于羧酸具有这样可能的效果:在组合物固化的过程中减少诱导期(换言之,在硫化反应开始时所需的时间),可以有利地使用能够抵消这种现象并能够由此为橡胶组合物提供在硫化前完成膨胀所需的时间的硫化延缓剂。

[0109] 此硫化延缓剂的含量优选地介于0.5和10phr之间,更优选地介于1和5phr之间,特别地介于1和3phr之间。

[0110] 硫化延缓剂是本领域技术人员公知的。可以提及例如由Lanxess以商品名“Vulkalant G”销售的N-环己烷硫代酞酰亚胺、由Lanxess以商品名“Vulkalant E/C”销售的N-(三氯甲硫基)苯磺胺、或者由Lanxess以商品名“Vulkalant B/C”销售的邻苯二甲酸酐。优选地,使用N-环己烷硫代酞酰亚胺(缩写为“CTP”)。

[0111] 随后将由此获得的最终组合物压延成例如片材或板材的形式,特别地用于实验室表征,或压延或挤出成热可膨胀胎面的形式。

[0112] 在未固化(即未硫化)及由此的未膨胀态中,热可膨胀橡胶组合物的密度(以 D_1 表示)优选地介于1.100和1.400g/cm³之间,更优选地在1.150至1.350g/cm³的范围内。

[0113] 硫化(或固化)以已知的方式在通常介于130℃和200℃之间的温度下进行足够的时间,所述时间可以例如在5和90分钟之间变化,所述时间为特别是固化温度、采用的硫化体系和所考虑的组合物的硫化动力学的函数。

[0114] 在此硫化阶段过程中,发泡剂会释放大量气体,导致在泡沫橡胶组合物中气泡的形成并最后导致其膨胀。

[0115] 在固化(即硫化)态,经膨胀(即在泡沫橡胶态)的橡胶组合物的密度(以 D_2 表示)优选地介于0.700和1.000g/cm³之间,更优选地在0.750至0.950g/cm³的范围内。

[0116] 其以体积计的膨胀度以 T_E 表示(以%表示),优选地介于20%和75%之间,更优选地在25%至60%的范围内,此膨胀度 T_E 以已知的方式从上述密度 D_1 和 D_2 通过下式计算:

[0117] $T_E = [(D_1/D_2) - 1] \times 100$ 。

[0118] 本发明的示例性实施方案

[0119] 上述热可膨胀橡胶组合物可以有利地使用在任何类型车辆的冬季轮胎的胎面中,特别地使用在客运车辆的轮胎中,如下列测试所述。

[0120] 对于这些测试的要求,首先制备两个橡胶组合物(以C-0和C-1),其配方在表1中给出(各种产品的含量以phr表示)。组合物C-0是对比组合物,组合物C-1是根据本发明的组合物,其额外地包含发泡剂(碳酸氢钠)和相关的羧酸(柠檬酸),以及硫化延缓剂(CTP)。调节(极大地降低)组合物C-1中的液体增塑剂的含量以将固化后的刚性维持在与对比组合物C-0相同的水平(肖氏硬度A等于约 51 ± 1 ,根据标准ASTM D2240-86测量)。

[0121] 如下程序用于这些组合物的制造:将C-1组合物的增强填料、二烯弹性体(NR和BR的共混物)、羧酸和除了硫化体系和发泡剂之外的各种其他组分依次地引入密闭式混合器,其初始容器温度为约60℃;混合器由此添加至约70%(体积%)。随后在约2至4分钟的阶段进行热机械操作(非制备阶段),直至达到约150℃的最大“滴落”温度。回收由此获得的混合物,并将其冷却至约50℃,然后在30℃下的外部混合器(均匀修整机)上掺入发泡剂(碳酸氢钠)、硫化延缓剂(CTP)、随后的次磺酰胺促进剂和硫,将所有物质混合(制备阶段)数分钟。

[0122] 直接可用于客运车辆冬季轮胎的胎面的由此制备组合物C-0和C-1随后在加压机中硫化,在固化前和固化后测量其性能(参见附表2):对于等效肖氏硬度,根据本发明的橡胶组合物在固化后(经泡沫橡胶(即经膨胀)状态)具有对应于特别高的约30体积%的膨胀度而显著减小的密度。

[0123] 随后使这两种组合物经受包括测量它们在冰上的摩擦系数的实验室测试。

[0124] 原理基于以给定的速度(例如等于5km/h)在冰轨道(冰的温度设定在-2℃)上滑动的具有外加荷载(例如等于3kg/cm²)橡胶组合物垫。测量垫在移动方向(F_x)上和垂直于移动方向(F_z)上产生的力;比例F_x/F_z确定试样在冰上的摩擦系数。

[0125] 此测试的原理对于本领域技术人员来说是公知的(例如参见专利申请EP 1 052 270、EP 1 505 112和W02010/009850)。其能够评价在典型条件下在装备有胎面由相同橡胶组合物构成的轮胎的车辆的运行测试过程中得到的在融冰上的抓地力。

[0126] 结果表示在表3中,大于任意设定为100的对比组合物(C-0)的值表示改进的结果,即较短制动距离的性能。

[0127] 表3的这些结果清楚地说明,由于以推荐的高含量结合使用特定的发泡剂和相关的羧酸,根据本发明的组合物C-1相比于对比组合物C-0在全新状态和在部分磨损状态(故意侵蚀从而去除1mm厚度)下均显著增加了摩擦系数,因此改进了在冰上的抓地力。

[0128] 在此第一测试之后,制备以C-2和C-3表示的其他橡胶组合物,其旨在用作客运车辆冬季轮胎径向胎体的胎面,所述轮胎分别以T-2(对比轮胎)和T-3(根据本发明的轮胎)表示,具有205/65R15的尺寸,常规制造这些轮胎,除了其胎面的成分橡胶组合物之外的全部方面均相同。

[0129] 这两种组合物的配方(含量以phr计)在表4中给出;如前所述,减少组合物C-3中的液体增塑剂的含量以将固化后的刚性维持在与对比组合物C-2相同的水平。在固化前和固化后测量它们的性能(参见附表5):对于等效肖氏硬度,根据本发明的橡胶组合物在固化后(经泡沫橡胶(即经膨胀)状态)具有对应于特别高的约35体积%的膨胀度而显著减小的密度。

[0130] 全部轮胎在公称充气压力下安装至装配有防锁死制动系统(ABS系统)的(Honda Civic)机动车的前部和后部,它们首先经受在干燥地表面上的回路(circuit)上的滚动(约9000km),所述回路用于跑合并使轮胎开始磨损。

[0131] 接着,全新(未跑合)和跑合轮胎在各种温度条件下经受如下段中所述的冰上抓地力的测试。

[0132] 在此测试中,测量在覆盖有冰的轨道上突然纵向制动(激活ABS)过程中从20km/h改变至5km/h所需的距离。大于任意设定为100的对比值的值表示改进的结果,换言之,更短的制动距离。

[0133] 全新轮胎和跑合轮胎的运行测试的结果在表6中以相对单位给出,选择对比轮胎T-2用作基准100(作为提醒大于100的值表示改进的性能)。

[0134] 观察到根据本发明的轮胎(T-3)在融冰(-3℃)的制动显著地改进,并已经体现在其全新轮胎上,因为观察到7%的改进。然而,在跑合后,本发明的优势特别地显著,因为制动在相同类型的冰(在-3℃下)上改进了40%。

[0135] 结果进一步显示了本发明即使在更低温度(-7℃)下仍然保持了极大的优势,因为制动在此第二种情况下改进了20%。事实上,附带地,这说明了在融冰上的抓地力是需要非常特定的解决方案的特定问题。

[0136] 表1

[0137]	组合物编号:	C-0	C-1
	BR (1)	60	60
	NR (2)	40	40
	二氧化硅 (3)	80	80
	偶联剂 (4)	5	5
	炭黑 (5)	5	5
	发泡剂 (6)	-	12.5
	羧酸 (7)	-	5.5
	液体增塑剂 (8)	60	20
	DPG (9)	1.5	1.5
	ZnO	1.2	1.2
	硬脂酸	1	1
	抗臭氧蜡	1.5	1.5
	抗氧化剂 (10)	2	2
	硫	2	2
	促进剂 (11)	1.7	1.7
	迟缓剂 (12)	-	1.5

[0138] (1) 具有4.3%的1,2-;2.7%的反式;93%的顺式-1,4-的BR (Tg=-104℃);

[0139] (2) 天然橡胶(胶溶);

[0140] (3) 二氧化硅,来自Degussa的Ultrasil7000,HDS型(BET和CTAB:约160m²/g);

[0141] (4) TESPT偶联剂(来自Degussa的Si69);

[0142] (5) ASTM级的N234(Cabot);

[0143] (6) 碳酸氢钠(来自Sankyo Kasei的Cellmic266);

[0144] (7) 柠檬酸(Kanto Kagaku);

[0145] (8) MES油(来自Shell的Catenex SNR);

[0146] (9) 二苯胍(来自Flexsys的Perkacit DPG);

[0147] (10) N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-对-苯二胺(来自Flexsys的Santoflex6-PPD);

[0148] (11) N-双环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(来自Flexsys的Santocure CBS);

[0149] (12) CTP(N-环己烷硫代酞酰亚胺;来自Lanxess的Vulkalant G)。

[0150] 表2

[0151]

测试的组合物:	C-0	C-1
固化前密度	1.14	1.21
固化后密度	1.14	0.92

以体积 (%) 计的膨胀度	0	30
---------------	---	----

[0152] 表3

[0153]

测试的组合物:	C-0	C-1
在冰(-2℃)上的摩擦 ⁽¹⁾	100	109
在冰(-2℃)上的摩擦 ⁽²⁾	100	120

[0154] ⁽¹⁾ 全新状态下的橡胶垫[0155] ⁽²⁾ 部分磨损状态下的橡胶垫

[0156] 表4

	组合物编号:	C-2	C-3
[0157]	BR (1)	60	60
	NR (2)	40	40
	二氧化硅 (3)	80	80
	偶联剂 (4)	6.4	6.4
[0158]	炭黑 (5)	5	5
	发泡剂 (6)	-	12.5
	羧酸 (7)	-	7.2
	液体增塑剂 (8)	55	35
	DPG (9)	1.5	1.5
	ZnO	1.2	1.2
	硬脂酸	1	1
	抗臭氧蜡	1.5	1.5
	抗氧化剂 (10)	2	2
	硫	2	2
	促进剂 (11)	1.7	1.7
	迟缓剂 (12)	-	1.5

[0159] (1) 至 (12): 同上表1

[0160] 表5

[0161]

测试的组合物:	C-2	C-3
固化前密度	1.14	1.18
固化后密度	1.15	0.87
以体积 (%) 计的膨胀度	0	35

[0162] 表6

[0163]	测试的轮胎:	T-2	T-3
	在冰 (-3℃) 上的制动 ⁽¹⁾	100	107
	在冰 (-3℃) 上的制动 ⁽²⁾	100	140
	在冰 (-7℃) 上的制动 ⁽¹⁾	100	104
	在冰 (-7℃) 上的制动 ⁽²⁾	100	123

[0164] ⁽¹⁾ 全新状态下的轮胎

[0165] ⁽²⁾ 跑合后的轮胎