



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112585206 B

(45) 授权公告日 2024.05.28

(21) 申请号 201980054754.6

(22) 申请日 2019.08.29

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112585206 A

(43) 申请公布日 2021.03.30

(30) 优先权数据  
102018000008241 2018.08.30 IT

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.02.20

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/IB2019/057291 2019.08.29

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02020/044283 EN 2020.03.05

(73) 专利权人 倍耐力轮胎股份公司  
地址 意大利米兰

(72) 发明人 D·达尔阿巴科 L·罗谢洛  
M·卡波佐利 D·L·孔蒂

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
有限公司 11038

专利代理师 夏正东

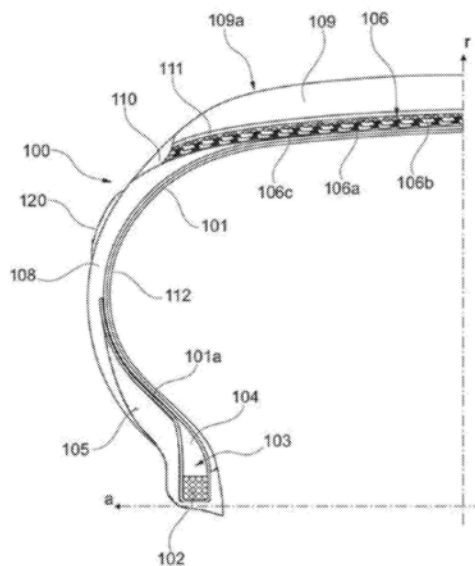
(51) Int.Cl.  
C08L 7/00 (2006.01)  
B60C 13/00 (2006.01)  
B29D 30/72 (2006.01)  
C08L 9/00 (2006.01)  
C08L 9/06 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 2007256771 A1, 2007.11.08  
EP 2522496 A2, 2012.11.14  
US 4967818 A, 1990.11.06  
US 5300164 A, 1994.04.05  
CN 102066136 A, 2011.05.18  
霍玉云. 胎侧胶的配方设计. 《橡胶制品设计与制造》. 化学工业出版社, 1994, 第99-100页.

审查员 周国营  
权利要求书3页 说明书17页 附图3页

(54) 发明名称  
车辆车轮用轮胎

(57) 摘要  
本发明涉及一种轮胎, 其包括胎体结构, 胎冠, 一对胎侧和在所述一对胎侧的至少一个侧面上通过共硫化施加的厚度等于或大于200 $\mu$ m的至少一个着色的装饰性元件, 其中所述一对胎侧包括含 (i) 至少一种二烯烃弹性体聚合物和 (ii) 臭氧保护体系的弹性体组合物, 和所述至少一个装饰性元件由可交联的弹性体组合物制造, 所述可交联的弹性体组合物包括: (i) 100phr含30至70phr天然和/或合成异戊二烯橡胶, 和30至70phr选自丁基橡胶, 卤代丁基橡胶, 丁二烯橡胶, 苯乙烯-丁二烯橡胶及其混合物的橡胶的弹性体聚合物, (ii) 5至120phr至少一种增强填料, (iii) 任选地, 至少0.5phr至少一种着色剂, 和 (iv) 任选地, 非染色的臭氧保护体系。



1. 一种轮胎,它包括:

-至少包含胎体帘布层的胎体结构,所述胎体帘布层具有与各自的胎圈结构相连的相对侧面边缘;

-在径向外部的的位置相对于所述胎体结构施加的胎冠;

-相对于所述胎体结构在对边上侧面施加的一对胎侧;和

-在所述一对胎侧的至少一个侧面上施加的厚度等于或大于200 $\mu\text{m}$ 的至少一个着色的装饰性元件,

其中所述一对胎侧包含弹性体组合物,所述弹性体组合物包含 (i) 至少一种二烯烃弹性体聚合物和 (ii) 非染色的臭氧保护体系,和

所述至少一个装饰性元件由可交联的弹性体组合物制造,所述可交联的弹性体组合物包含:

(i) 100phr弹性体聚合物,所述弹性体聚合物由30至70phr天然和/或合成异戊二烯橡胶,和30至70phr选自丁基橡胶、卤代丁基橡胶、丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶及其混合物的橡胶组成,

(ii) 5至120phr至少一种增强填料,

(iii) 至少0.5phr的至少一种着色剂,和

(iv) 非染色的臭氧保护体系,

所述至少一个装饰性元件以生的状态直接施加或部分地硫化到生胎的所述一对胎侧的所述至少一个胎侧上,并与所述生胎共硫化,和

所述非染色的臭氧保护体系由用量等于或大于3phr的至少一种酚类抗氧化剂,和/或用量等于或大于1phr的至少一种环缩醛或烯醇-醚抗氧化剂组成,和所述非染色的臭氧保护体系不含 (i) 基于芳族胺的抗氧化剂和/或抗臭氧剂、(ii) 蜡和 (iii) 其他聚合物静电保护剂,

其中所述至少一种酚类抗氧化剂选自季戊四醇基四[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]、2,2-硫代-二亚乙基双-[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯、异辛基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)苯、4,6-双(十二烷基硫代甲基)-邻甲酚、4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚、三甘醇-双[(3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟苯基)丙酸酯)]、1,6-己二醇-双[(3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯)]和4-[4,6-双(辛基硫烷基)-1,3,5-三嗪-2-基]氨基]-2,6-二-叔丁基苯酚,和

所述至少一种环缩醛或烯醇-醚抗氧化剂选自3,9-二-3-环己烯-1-基-2,4,6,10-四氧杂螺[5.5]十一烷和环己烯-3-亚基甲基-苄基醚。

2. 权利要求1的轮胎,其中所述着色的装饰性元件采用包括100phr弹性体聚合物的可交联弹性体组合物制造,所述弹性体聚合物包括40phr至60phr的天然和/或合成异戊二烯橡胶。

3. 权利要求1的轮胎,其中所述着色的装饰性元件采用包括100phr弹性体聚合物的可交联弹性体组合物制造,所述弹性体聚合物包括40phr至60phr的丁基橡胶和/或卤代丁基橡胶。

4. 权利要求1的轮胎,其中所述着色的装饰性元件采用包括100phr弹性体聚合物的可

交联弹性体组合物制造,所述弹性体聚合物包括40phr至60phr的丁二烯橡胶和/或苯乙烯-丁二烯橡胶。

5. 权利要求1的轮胎,其中所述着色的装饰性元件采用包括100phr弹性体聚合物的可交联弹性体组合物制造,所述弹性体聚合物包括40phr至60phr的丁基橡胶或卤代丁基橡胶与丁二烯橡胶和/或苯乙烯-丁二烯橡胶的混合物。

6. 权利要求1的轮胎,其中采用相对于100phr弹性体聚合物,包含5至120phr至少一种轻质增强填料的交联弹性体组合物制造所述着色的装饰性元件。

7. 权利要求6的轮胎,其中所述至少一种轻质增强填料选自二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、硅铝酸盐、膨润土、碳酸钙、高岭土、滑石、石膏、硫酸钡或其混合物。

8. 权利要求1的轮胎,其中采用相对于100phr弹性体聚合物,包含用量小于或等于100phr的至少一种着色剂的交联弹性体组合物制造所述着色的装饰性元件。

9. 权利要求6的轮胎,其中采用相对于100phr弹性体聚合物,包含1至5phr炭黑的可交联弹性体组合物制造所述着色的装饰性元件。

10. 权利要求1的轮胎,其中采用相对于100phr弹性体聚合物,包含5至120phr至少一种深色增强填料的交联弹性体组合物制造所述着色的装饰性元件。

11. 权利要求10的轮胎,其中所述深色增强填料是炭黑。

12. 权利要求1的轮胎,其中采用至少一层橡胶-基油墨层模塑所述着色的装饰性元件。

13. 权利要求12的轮胎,其中所述橡胶-基油墨层的厚度等于或大于 $5\mu\text{m}$ 。

14. 权利要求12的轮胎,其中所述橡胶-基油墨层的厚度等于或小于 $50\mu\text{m}$ 。

15. 权利要求12的轮胎,其中所述橡胶-基油墨包括在聚合物基础材料中分散的染料或颜料,所述聚合物基础材料包括选自天然和/或合成橡胶、丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、丁基橡胶、卤代丁基橡胶及其混合物的橡胶。

16. 权利要求1的轮胎,其中所述装饰性元件的厚度等于或大于 $250\mu\text{m}$ 。

17. 权利要求1的轮胎,其中所述装饰性元件的厚度等于或小于 $800\mu\text{m}$ 。

18. 一种轮胎装饰性元件,其包括在塑料支持件上的至少一层可交联弹性体组合物,其中所述弹性体组合物包含:

(i) 100phr弹性体聚合物,所述弹性体聚合物由30至70phr天然和/或合成异戊二烯橡胶,和30至70phr选自丁基橡胶、卤代丁基橡胶、丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶及其混合物的橡胶组成,

(ii) 5至120phr至少一种增强填料,

(iii) 至少0.5phr的至少一种着色剂,和

(iv) 非染色的臭氧保护体系,

所述非染色的臭氧保护体系由用量等于或大于3phr的至少一种酚类抗氧化剂,和/或用量等于或大于1phr的至少一种环缩醛或烯醇-醚抗氧化剂组成,和所述非染色的臭氧保护体系不含(i) 基于芳族胺的抗氧化剂和/或抗臭氧剂、(ii) 蜡和(iii) 其他聚合物静电保护剂,

其中所述至少一种酚类抗氧化剂选自季戊四醇基四[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]、2,2-硫代-二亚乙基双-[(3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯)]、十八烷基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯、异辛基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯、1,3,5-三

甲基-2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟苄基)苯、4,6-双(十二烷基硫代甲基)-邻甲酚、4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚、三甘醇-双[(3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟苄基)丙酸酯)]、1,6-己二醇-双[(3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苄基)丙酸酯)]和4-[[4,6-双(辛基硫烷基)-1,3,5-三嗪-2-基]氨基]-2,6-二-叔丁基苯酚,和

所述至少一种环缩醛或烯醇-醚抗氧化剂选自3,9-二-3-环己烯-1-基-2,4,6,10-四氧杂螺[5.5]十一烷和环己烯-3-亚基甲基-苄基醚。

19. 权利要求18的装饰性元件,其中所述塑料支持件由选自聚烯烃、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、全氟化聚合物和聚氨酯的塑料材料的层组成。

20. 权利要求18的装饰性元件,其中所述塑料支持件由聚对苯二甲酸乙二醇酯的层组成。

21. 权利要求18至20中任一项的装饰性元件,其中所述塑料支持件的厚度为10至150 $\mu$ m。

## 车辆车轮用轮胎

### 发明领域

[0001] 本发明涉及车辆车轮用轮胎,其包括在所述轮胎的至少一个胎侧上的至少一个着色的装饰性元件。

[0002] 更特别地,本发明涉及通过使生的或部分硫化的弹性体组合物的层与生胎的胎侧接触,并使所述层与所述生胎一起共硫化而获得的车辆车轮用轮胎。

### 现有技术

[0003] 包含在轮胎自身的胎侧上布置的一个或多个白色或着色的装饰性元件的车辆车轮用轮胎是本领域已知的。轮胎的胎侧可具有单独的白色或着色的装饰性元件(例如字母,数字,条纹或标志)或者被白色或不同着色的层完全覆盖。

[0004] 典型地,可通过将含着色或白色颜料的可硫化聚合物材料的层施加到生胎的一个胎侧上和随后在制造成品轮胎的工艺过程中共硫化来制造这种装饰性元件。

[0005] 例如,在US5474645,US 2007/256771,US 2004/103974,US 2016/032151,EP2522496和EP0249918中描述了用这一制造方法制造的具有着色外表面的轮胎,其公开了一种轮胎,所述轮胎包括用具有弹性体基础材料的着色涂层涂布的硫化橡胶表面。

[0006] 备选地,通过施加含着色或白色颜料的粘合剂可交联聚合物材料的油漆或层到硫化轮胎的一侧上和随后活化交联而制造着色的外表面。例如在US5300164,US6030676,US6080465,US8834974中描述了采用这一制造方法制造的具有着色外表面的轮胎。

[0007] 在一些情况下,例如在GB945978,EP2522496 A2,EP249918 A2,W02013/093896,US5474645和US5591513中,建议使用在轮胎外表面和着色涂层之间布置的阻挡层,这一阻挡层通常包括卤化橡胶,例如聚氯丁二烯和氯化丁基橡胶。

[0008] 备选地,如例如在US8037916,US7387144和US20170361663中所描述的那样,在硫化之后,也可能由一层或多层着色层和供施加到胎侧上的粘合剂层组成的着色的标签(例如长条,笔迹,标志,贴花纸(decals),和条形码等)施加到车辆车轮用轮胎的胎侧上。

[0009] 发明概述

[0010] 根据申请人,如上所述的含着色的装饰性元件(尤其还包括白色的那些)的轮胎可能具有一些缺点。

[0011] 例如,申请人注意到,着色的组合物因染色剂迁移到可视表面上导致可能具有变色问题,所述染色剂的典型代表有:(i)基于芳族胺的抗氧化剂或抗臭氧剂和(ii)通常存在于弹性体组合物内的蜡或其他静电保护剂聚合物,尤其在制造轮胎中,甚至在不可能防止上述迁移的阻挡层存在下所使用的那些。

[0012] 而且,在共硫化情况下(因不同聚合物组合物,尤其使用基于卤化橡胶的阻挡层),和在交联情况下(因较低的粘结强度),以及在粘合剂标签情况下(因轮胎胎侧的反复循环变形和在使用轮胎过程中发生的温度变化),均导致难以获得在着色的组合物和待涂布的硫化轮胎表面之间良好的粘合。

[0013] 而且,若在使用过程中轮胎侧面与缘石、人行道或其他磨蚀性表面接触,则装饰性

元件容易倾向于受到刮擦和损坏,且在汽车洗刷过程中因组合使用水和洗涤剂与磨蚀剂(刷子和/或海绵)的作用导致可出现类似现象。

[0014] 申请人还观察到,在轮胎胎侧的清洁操作和改变操作适应于轮胎尺寸之后,通过使用胶合标签到轮胎胎侧上的特殊工作站,施加粘合剂标签使得轮胎制造步骤更加复杂化,其结果是生产率下降和成本增加。

[0015] 申请人现已发现,通过制造这样的轮胎可克服以上报道的缺点,所述轮胎包括一对胎侧和在所述一对胎侧的至少一个侧面上通过共硫化直接施加的厚度等于或大于200 $\mu\text{m}$ (微米)的至少一个着色的装饰性元件,其中所述一对胎侧包括弹性体组合物,所述弹性体组合物包含(i)至少一种二烯烃弹性体聚合物,和(ii)臭氧保护体系,且采用可交联弹性体组合物制造所述至少一个装饰性元件,所述可交联弹性体组合物包括(i)100phr弹性体聚合物,所述弹性体聚合物包含30至70phr天然和/或合成异戊二烯橡胶,和30至70phr选自丁基橡胶,卤代丁基橡胶,丁二烯橡胶,苯乙烯-丁二烯橡胶及其混合物的橡胶,(ii)5至120phr至少一种增强填料,(iii)任选地,至少0.5phr至少一种着色剂,和(iv)任选地,非染色的臭氧保护体系。

[0016] 申请人已发现,胎侧的弹性体组合物和装饰性元件的弹性体组合物彼此完全相容且发现共硫化允许获得装饰性元件和胎侧之间优良的粘合,从而解决本领域已知的粘合和脱层问题。

[0017] 而且,申请人观察到装饰性元件的厚度和弹性体组合物的本体着色向元件本身赋予针对磨损和针对在使用轮胎本身的条件下不可避免遭受的冲击的良好抵抗性,且与此同时防止在施加油漆和/或颜料薄层在胎侧表面上的情况下可容易实现的颜色去除。

[0018] 有利地,申请人还发现,使用用于制造胎侧的含非染色的臭氧保护体系的可交联组合物允许消除或至少减少胎侧颜色、但尤其是施加到所述胎侧上的装饰性元件的变色和/或改变。

[0019] 申请人还观察到在模塑和硫化工艺过程中可容易地使生或部分硫化的装饰性元件与生胎的胎侧接触,和随后在轮胎硫化所使用的常规模具中与轮胎一起共硫化,从而避免在成品轮胎上施加装饰性元件所要求的硫化之后的进一步加工。

[0020] 在实验过程中,申请人还观察到,可以给装饰性元件进一步印上橡胶-基油墨的薄层,所述橡胶-基油墨本身在模塑和硫化工艺过程中能共硫化且在轮胎使用过程中具有良好的耐磨性和抗冲击性。

[0021] 申请人看到的进一步的优点在于装饰性元件的橡胶状行为,其实现耐受在制造轮胎之后经历的变形和,特别地,在充气和其随后在车辆下使用时的变形,在施加装饰性元件的弹性体组合物到轮胎胎侧的过程中不存在明显的缺陷,不存在因暴露于空气、臭氧和/或高温下导致的显著的老化现象(即龟裂,变色或其他表面缺陷),和耐化学性,这使得在因使用轮胎导致的污染(例如,油脂残渣,淤泥或其他物质)情况下它容易清洁并恢复起始颜色。

[0022] 因此,本发明的第一方面涉及一种轮胎,它包括:

[0023] -至少包含胎体帘布层的胎体结构,所述胎体帘布层具有与各自的胎圈结构相连的对边侧面边缘;

[0024] -在径向外部的的位置相对于所述胎体结构施加的胎冠;

[0025] -相对于所述胎体结构在对边上侧面施加的一对胎侧;和

[0026] -在所述一对胎侧的至少一个侧面上施加的厚度等于或大于200 $\mu\text{m}$ 的至少一个着色的装饰性元件,

[0027] 其中所述一对胎侧包含弹性体组合物,所述弹性体组合物包含(i)至少一种二烯烃弹性体聚合物和(ii)臭氧保护体系,和

[0028] 所述至少一个装饰性元件由可交联的弹性体组合物制造,所述可交联的弹性体组合物包含:

[0029] (i)100phr弹性体聚合物,所述弹性体聚合物包含30至70phr天然和/或合成异戊二烯橡胶,和30至70phr选自丁基橡胶,卤代丁基橡胶,丁二烯橡胶,苯乙烯-丁二烯橡胶及其混合物的橡胶,

[0030] (ii)5至120phr至少一种增强填料,

[0031] (iii)任选地至少0.5phr至少一种着色剂,和

[0032] (iv)任选地,非染色的臭氧保护体系,

[0033] 所述至少一个装饰性元件以生的状态直接施加或部分地硫化到生胎的所述一对胎侧的所述至少一个胎侧上,并与所述生胎共硫化。

[0034] 优选地,所述一对胎侧包含弹性体组合物,所述弹性体组合物包含至少一种二烯烃弹性体聚合物和非染色的臭氧保护体系。

[0035] 根据另一方面,本发明涉及着色的装饰性元件,其包括在塑料支持件上排列的至少一层可交联的弹性体组合物,其中所述弹性体组合物包含:

[0036] (i)100phr弹性体聚合物,所述弹性体聚合物包含30至70phr天然和/或合成异戊二烯橡胶,和30至70phr选自丁基橡胶,卤代丁基橡胶,丁二烯橡胶,苯乙烯-丁二烯橡胶及其混合物的橡胶,

[0037] (ii)5至120phr至少一种增强填料,

[0038] (iii)任选地至少0.5phr至少一种着色剂,和

[0039] (iv)任选地,非染色的臭氧保护体系。

[0040] 根据另一方面,本发明涉及制造轮胎的方法,该方法包括:

[0041] • 建造生胎,

[0042] • 在轮胎硫化装置中引入该生胎,

[0043] • 在塑料支持件上沉积至少一层可交联弹性体组合物,

[0044] • 任选地,部分预硫化所述至少一层并成型所述至少一层以除去它的一部分,

[0045] • 在所述硫化装置的对应于生胎胎侧的模具侧壁上施加所述至少一层,

[0046] • 密闭所述轮胎硫化装置,从而使得所述至少一层与所述胎侧接触,和

[0047] • 共硫化所述生胎和所述层。

[0048] 发明详述

[0049] 对于本说明书和随后的权利要求的目的来说,除非另外说明,表达用量,数值,和百分比等等的所有数字必须解释为在所有情况下用“约”字修饰。此外,所有范围包括所描述的最大和最小点的任何组合,且包括本文可能具体列出或者可能没有具体列出的任何中间范围。

[0050] 措辞“橡胶”,“弹性体聚合物”或“弹性体”是指在硫化之后,在室温下可反复拉伸到其起始长度的至少两倍,且在移除拉伸负载之后随力量基本上立即恢复到大致其起始长

度的天然或合成聚合物(根据涉及橡胶的ASTM D1566-11标准术语的定义)。

[0051] 术语“非染色的臭氧保护体系”是指基本上不含染色剂(该染色剂典型地以抗氧化剂、抗臭氧剂为代表)且可能地不含蜡和/或其他静电聚合物保护剂的防臭氧的保护体系。

[0052] 弹性体组合物中各组分的用量通常以phr为单位提供,其中术语phr是指相对于刨除任何填充油(extension oil)的每一百橡胶份的组分份数。

[0053] 对于本说明书和随后所附权利要求的目的来说,措辞“基本上不含”表示不存在或者包括在0phr和0.1phr之间的用量。

[0054] 对于本说明书和随后所附权利要求的目的来说,措辞“直接施加”是指元件(例如装饰层)施加到另一元件(例如轮胎的胎侧)上,而没有在当中放置任何中间层或元件。

[0055] 根据优选的实施方案,制造轮胎胎侧所使用的弹性体组合物包含相对于100phr所述弹性体组合物:

[0056] (a<sub>1</sub>)用量大于或等于20phr,优选30phr至90phr的至少一种聚异戊二烯橡胶,和

[0057] (a<sub>2</sub>)用量小于或等于80phr,优选10phr至70phr除了聚异戊二烯橡胶(a<sub>1</sub>)以外的至少一种二烯烃弹性体聚合物。

[0058] 根据优选的实施方案,聚异戊二烯橡胶(a<sub>1</sub>)可以选自天然和/或合成聚异戊二烯橡胶,优选选自天然和/或合成顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶,合成3,4-聚异戊二烯橡胶,更优选选自天然顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶(天然橡胶)。优选地,所述天然橡胶在上述可交联弹性体组合物内的存在量为30phr至60phr,更优选30phr至50phr。

[0059] 根据优选的实施方案,所述除了聚异戊二烯橡胶(a<sub>1</sub>)以外的二烯烃弹性体聚合物(a<sub>2</sub>)可以选自尤其适合于生产轮胎的可用硫交联的弹性体组合物中常用的那些,或者选自玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)通常低于20°C,优选范围为-0°C至-110°C的具有不饱和链的弹性体聚合物或共聚物。这些聚合物或共聚物可以是天然来源,或者可通过在溶液中聚合,乳液中聚合或者在气相中聚合任选地与用量不超过60wt%的选自极性单乙烯基芳烃和/或共聚单体的至少一种共聚单体混合的一种或更多种共轭二烯烃而获得。

[0060] 共轭二烯烃通常含有4至12,优选4至8个碳原子且可以选自,例如,包括下列的组:1,3-丁二烯,2,3-二甲基-1,3-丁二烯,1,3-戊二烯,1,3-己二烯,3-丁基-1,3-辛二烯,2-苯基-1,3-丁二烯或其混合物。尤其优选1,3-丁二烯。

[0061] 可任选地用作共聚单体的单乙烯基芳烃通常含有8至20,优选8至12个碳原子,且可选自例如:苯乙烯;1-乙烯基萘;2-乙烯基萘;苯乙烯的各种烷基,环烷基,芳基,烷基芳基或芳基烷基衍生物,例如 $\alpha$ -甲基苯乙烯,3-甲基苯乙烯,4-丙基苯乙烯,4-环己基苯乙烯,4-十二烷基苯乙烯,2-乙基-4-苄基苯乙烯,4-对甲苯基苯乙烯,4-(4-苯基丁基)苯乙烯,或其混合物。尤其优选苯乙烯。

[0062] 可任选地使用的极性共聚单体可选自例如:乙烯基吡啶,乙烯基喹啉,丙烯酸和烷基丙烯酸酯,腈,或其混合物,例如丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸乙酯,丙烯腈或其混合物。

[0063] 优选地,二烯烃弹性体聚合物(a<sub>2</sub>)可以选自例如:聚丁二烯(尤其具有高含量1,4-顺式的聚丁二烯),任选地卤化的异戊二烯/异丁烯共聚物,1,3-丁二烯/丙烯腈共聚物,苯乙烯/1,3-丁二烯共聚物(SBR),苯乙烯/异戊二烯/1,3-丁二烯共聚物,苯乙烯/1,3-丁二烯/丙烯腈共聚物,或其混合物。尤其优选聚丁二烯(特别地,具有高含量1,4-顺式,通常高



于90%，和低乙烯基含量，通常低于5%的聚丁二烯)或其混合物。优选地，所述聚丁二烯在上述可交联弹性体组合物内的存在量为40phr至70phr，更优选50phr至70phr。

[0064] 上述可交联的弹性体组合物可任选地包含一种或多种单烯烃与烯属共聚单体或其衍生物的至少一种弹性体聚合物。单烯烃可以选自：乙烯和通常含有3至12个碳原子的 $\alpha$ -烯烃，例如丙烯，1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯或其混合物。优选下述：乙烯和 $\alpha$ -烯烃，任选地与二烯烃的共聚物；异丁烯均聚物或其与小量二烯烃的共聚物，其任选地至少部分被卤化。任选地存在的二烯烃通常含有4至20个碳原子且优选选自：1,3-丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、氯丁橡胶、1,4-己二烯、1,4-环己二烯、5-乙叉基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、乙烯基降冰片烯或其混合物。在这些当中，尤其优选下述：乙烯/丙烯(EPR)共聚物或乙烯/丙烯/二烯烃(EPDM)共聚物；聚异丁烯；丁基橡胶；卤代丁基橡胶，尤其氯化丁基橡胶或溴化丁基橡胶；或其混合物。

[0065] 上述可交联的弹性体组合物可任选地包括至少一种聚异戊二烯橡胶( $a_1$ )和/或通过合适的封端剂或偶联剂反应而官能化的至少一种二烯烃弹性体聚合物( $a_2$ )。特别地，可通过使由引发剂衍生的残留有机金属基团与合适的封端剂或偶联剂(例如亚胺，碳二亚胺，烷基卤化锡，取代的二苯甲酮，烷氧基硅烷或芳氧基硅烷)反应而官能化在有机金属引发剂(尤其有机锂引发剂)存在下通过阴离子聚合获得的二烯烃弹性体聚合物(参见例如欧洲专利EP 451 604或美国专利4,742,124和4,550,142)。

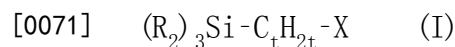
[0066] 至少一种增强填料可有利地加入到上述可交联弹性体组合物中，通常其用量为0phr至120phr，优选20phr至90phr。增强填料可选自通常用于交联的制造制品，尤其用于轮胎的那些，例如炭黑，二氧化硅，氧化铝，硅铝酸盐，碳酸钙，高岭土或其混合物。尤其优选炭黑，二氧化硅及其混合物。

[0067] 根据优选的实施方案，所述炭黑增强填料可以选自表面积不小于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的那些(这通过统计厚度表面积-STSA-根据ISO 18852:2005测定)。

[0068] 可在本发明中使用的二氧化硅通常可以是热解法二氧化硅或优选沉淀二氧化硅，其表面积BET(根据ISO 5794/1标准测量)为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $500\text{m}^2/\text{g}$ ，优选 $70\text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0069] 当存在含二氧化硅的增强填料时，可交联的弹性体组合物可有利地掺有硅烷偶联剂，所述硅烷偶联剂能与二氧化硅相互作用并在硫化过程中将其连接到弹性体聚合物上。

[0070] 优选使用的偶联剂是可例如用下述结构式(I)表示的硅烷-基偶联剂：



[0072] 其中 $\text{R}_2$ 基团，其可以彼此相同或不同，选自烷基、烷氧基或芳氧基或卤素原子，条件是基团 $\text{R}_2$ 中的至少一个是烷氧基或芳氧基， $t$ 是整数1至6，包括端值； $\text{X}$ 是选自下述的基团：亚硝基、巯基、氨基、环氧基、乙烯基、酰亚胺基、氯、 $-(\text{S})_u\text{C}_t\text{H}_{2t}-\text{Si}-(\text{R}_2)_3$ 或 $-\text{S}-\text{COR}_2$ ，其中 $u$ 和 $t$ 是整数1至6，包括端值，和基团 $\text{R}_2$ 如上所定义。

[0073] 在偶联剂当中，尤其优选双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物和双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物。所述偶联剂可原样使用或者作为与惰性填料(例如炭黑)的合适混合物形式使用以便促进它们掺入到可交联的弹性体组合物内。

[0074] 根据优选的实施方案，所述硅烷偶联剂以范围为0.01phr至约10phr，优选约0.5phr至约5phr的用量存在于弹性体组合物内。

[0075] 根据优选的实施方案，非染色的臭氧保护体系基本上不含基于芳族胺的抗氧化剂

和/或抗臭氧剂,例如N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺(DMBPPD),N-苯基-N'-异丙基-对苯二胺(IPPD)或N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-苯二胺(6PPD)。

[0076] 优选地,尤其当在不含白色增强填料的弹性体组合物中使用时,非染色的臭氧保护体系还基本上不含(i)蜡,例如石油蜡,和/或(ii)其他静电聚合物保护剂,例如聚乙二醇和(甲基)丙烯酸类共聚物。

[0077] 有利地,非染色的臭氧保护体系基本上由用量等于或大于3phr,优选等于或大于4phr的至少一种酚类抗氧化剂,和/或用量等于或大于1phr,优选等于或大于2phr的至少一种环缩醛或烯醇-醚抗氧化剂组成。

[0078] 可使用酚类抗氧化剂的有用实例是由BASF以IRGANOX 1010销售的季戊四醇基四[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯];由BASF以IRGANOX 1035销售的2,2-硫代-二亚乙基双-[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯];由BASF以IRGANOX 1076销售的十八烷基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯;由BASF以IRGANOX 1135销售的异辛基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯;由BASF以IRGANOX 1330销售的1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)苯;由BASF以IRGANOX 1726销售的4,6-双(十二烷基硫代甲基)-邻甲酚;由BASF以IRGANOX 1520销售的4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚;由BASF以IRGANOX 245销售的三甘醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟苯基)丙酸酯];由BASF以IRGANOX 259销售的1,6-己二醇-双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯];由BASF以IRGANOX 565销售的4-{[4,6-双(辛基硫烷基(sulphonyl))-1,3,5-三嗪-2-基]氨基}-2,6-二-叔丁基苯酚。

[0079] 优选地,所述酚类抗氧化剂选自由BASF以IRGANOX 1520销售的4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚和由BASF以IRGANOX 565销售的4-{[4,6-双(辛基硫烷基)-1,3,5-三嗪-2-基]氨基}-2,6-二-叔丁基苯酚。

[0080] 环缩醛或烯醇-醚抗氧化剂的有用实例是由Lanxess以Vulkazon AFS/LG销售的3,9-二-3-环己烯-1-基-2,4,6,10-四氧杂螺[5.5]十一烷,和由Lanxess以Vulkazon AFD销售的环己烯-3-亚基甲基-苄基醚。

[0081] 采用可交联弹性体组合物制造根据本发明的装饰性元件,所述可交联弹性体组合物包含(i)100phr的弹性体聚合物,该弹性体聚合物含30至70phr天然和/或合成异戊二烯橡胶,和30至70phr选自丁基橡胶,卤代丁基橡胶,丁二烯橡胶,苯乙烯-丁二烯橡胶及其混合物的橡胶,(ii)5至120phr至少一种增强填料,(iii)任选地,至少0.5phr至少一种着色剂,和(iv)任选地,非染色的臭氧保护体系。

[0082] 在根据本发明的实施方案中,采用包含100phr弹性体聚合物的可交联弹性体组合物制造所述装饰性元件,所述弹性体聚合物由30至70phr天然和/或合成异戊二烯橡胶,和30至70phr选自丁基橡胶,卤代丁基橡胶,丁二烯橡胶,苯乙烯-丁二烯橡胶及其混合物的橡胶组成。

[0083] 该装饰性元件的厚度等于或大于200 $\mu\text{m}$ (微米),优选等于或大于250 $\mu\text{m}$ ,甚至更优选等于或大于300 $\mu\text{m}$ 。

[0084] 优选地,该装饰性元件的厚度等于或小于800 $\mu\text{m}$ ,更优选等于或小于600 $\mu\text{m}$ ,甚至更优选等于或小于500 $\mu\text{m}$ 。

[0085] 根据本发明的优选方面,采用包含100phr弹性体聚合物的可交联弹性体组合物制造装饰性元件,所述弹性体聚合物包含30至70phr天然和/或合成异戊二烯橡胶,和30至

70phr丁基橡胶或卤代丁基橡胶,或30至70phr丁二烯或苯乙烯-丁二烯橡胶,或30至70phr它们的混合物。

[0086] 优选地,所述天然和/或合成异戊二烯橡胶以40phr至60phr的用量,更优选以约50phr的用量存在于可交联的弹性体组合物内。

[0087] 有利地,所述可交联的弹性体组合物包括用量为40phr至60phr,更优选用量为约50phr的丁基或卤代丁基橡胶。

[0088] 优选地,所述可交联的弹性体组合物包括用量为40phr至60phr,更优选用量为约50phr的丁二烯和/或苯乙烯-丁二烯橡胶。

[0089] 备选地,所述可交联的弹性体组合物包括40phr至60phr,更优选约50phr丁基或卤代丁基橡胶与丁二烯和/或苯乙烯-丁二烯橡胶的混合物。丁基橡胶是通过异丁烯与2-7%百分比异戊二烯的阳离子聚合获得的橡胶。

[0090] 卤代丁基橡胶是卤化丁基橡胶。在根据本领域已知的方法,通过使氯或溴与丁基橡胶反应的丁基橡胶后处理之后,就存在卤素了。正如本领域已知的,丁基橡胶是约95.5-99.5mol%异丁烯和0.5-4.5mol%异戊二烯的共聚物。卤代丁基橡胶包括氯化丁基橡胶,溴化丁基橡胶或其混合物。丁二烯橡胶是通过聚合1,3-丁二烯获得的合成橡胶。

[0091] 苯乙烯-丁二烯橡胶是苯乙烯和1,3-丁二烯的共聚物。在苯乙烯-丁二烯橡胶内苯乙烯的含量(苯乙烯单元重量和全部单体单元重量之间的比率)没有特别限制,但优选等于或大于5wt%,更优选等于或大于10wt%,尤其等于或大于15wt%。而且,苯乙烯的用量优选等于或小于50wt%等于或小于,更优选等于或小于45wt%,尤其等于或小于30wt%。在苯乙烯-丁二烯橡胶内包含的丁二烯单体单元中的乙烯基键含量优选等于或大于30wt%,更优选等于或大于35wt%,尤其等于或大于40wt%。此外,乙烯基键含量优选等于或小于90wt%等于或小于,更优选等于或小于80wt%,尤其等于或小于70wt%。

[0092] 采用包含100phr弹性体聚合物,5至120phr,优选30至120phr,更优选60至120phr至少一种增强填料的可交联弹性体组合物制造装饰性元件。

[0093] 增强填料可选自通常用于交联的制造制品,尤其用于轮胎的那些,例如炭黑,二氧化硅,二氧化钛,氧化铝,硅铝酸盐,碳酸钙,高岭土,滑石,白垩或其混合物。

[0094] 轻质增强填料优选用于制造白色和/或着色的装饰性元件。典型地,轻质增强填料可以选自:二氧化硅,氧化铝,二氧化钛,硅铝酸盐,膨润土,碳酸钙,高岭土,滑石,重晶石(硫酸钡),白垩或其混合物。二氧化硅,二氧化钛,高岭土,硫酸钡及其混合物是尤其优选的轻质增强填料。

[0095] 特别地,轻质增强填料可包括最多60phr二氧化硅,最多40phr高岭土,和最多60phr二氧化钛。若存在的话,则二氧化硅优选为1至60phr,更优选5至50phr。若存在的话,则高岭土优选1至40phr,更优选5至35phr。若存在的话,则二氧化钛优选1至60phr,更优选5至50phr。

[0096] 特别地,二氧化钛可以用作增强填料和用作着色剂二者以赋予饱和度和/或白色。

[0097] 深色增强填料(典型地炭黑)可以加入到装饰性元件的弹性体组合物中以向所述组合物赋予其他性能,只要填料的颜色没有负面地调整或者改变着色组合物的期望颜色即可。以非常低百分比,即数个phr,例如1-5phr存在炭黑允许获得具有较暗外观,尤其具有红色,蓝色和绿色颜料的颜色。

[0098] 深色增强填料(典型地炭黑)优选用于制造黑色装饰性元件,其功能是保护阻挡和支持件以供印刷橡胶-基油墨层,所述橡胶-基油墨层在模塑和硫化工艺过程中能与装饰性元件共硫化。橡胶-基油墨是本领域已知的且典型地包括在聚合物基础材料内分散的染料或颜料,该聚合物基础材料包含天然和/或合成橡胶,丁二烯橡胶,苯乙烯-丁二烯橡胶,丁基橡胶,卤代丁基橡胶及其混合物。可借助本领域已知的印刷技术,例如丝网印刷,数字印刷,柔性版印刷和/或移印来印刷该橡胶-基油墨。

[0099] 橡胶-基油墨层的厚度等于或大于 $5\mu\text{m}$ (微米),优选等于或大于 $10\mu\text{m}$ ,甚至更优选等于或大于 $15\mu\text{m}$ 。

[0100] 优选地,橡胶-基油墨层的厚度等于或小于 $50\mu\text{m}$ ,甚至更优选等于或小于 $40\mu\text{m}$ ,甚至更优选等于或小于 $30\mu\text{m}$ 。

[0101] 作为实例,描述了在有机溶剂(芳族烃混合物)中溶解之后使用的黄色油墨(干燥分数)的组成:

成分	phr
NR(或IR)	50
苯乙烯-丁二烯橡胶	30
BR	20
$\text{TiO}_2$	50
$\text{BaSO}_4$	50
ZnO	5
硬脂酸	2
增塑剂/相容剂	5
非染色的抗氧化剂	3
噻唑类促进剂	2
超促进剂	4
有机颜料	20

[0103] 苯乙烯-丁二烯橡胶:SBR 1502=ESBR非填充油(23.5%苯乙烯)

[0104] BR:由Versalis制造的Neocis BR40

[0105] 增塑剂/相容剂:蜡,石蜡基油

[0106] 超促进剂:由Rheinchemie制造的Rhenogran ZBEC 70,二苄基二硫代氨基甲酸锌(70%)

[0107] 噻唑类促进剂:由Rheinchemie制造的Rhenogran MBTS 80

[0108] 非染色的抗氧化剂:LOWINOX CPL:由Addivant制造的叔丁基对甲酚和双环戊二烯的反应产物

[0109] 有机颜料:由SUDARSHAN制造的SUDAPERM YELLOW 2923。

[0110] 作为实例,描述了一种弹性体层组合物,在所述弹性体层组合物上可沉积橡胶状油墨层以制造两层装饰性元件。

成分	phr
NR(或IR)	70
苯乙烯-丁二烯橡胶	30

炭黑	10
滑石	50
硬脂酸	2
氧化锌	3
非染色的抗氧化剂	1.5
蜡	1
辅助促进剂	2.5
主促进剂	1
硫供体	4

[0112] 苯乙烯-丁二烯橡胶:SBR 1502=ESBR非填充油(23.5%苯乙烯)

[0113] 炭黑:由Columbian Trecate制造的N550

[0114] 非染色的抗氧化剂:LOWINOX CPL:由Addivant制造的叔丁基对甲酚和双环戊二烯的反应产物

[0115] 滑石:由IMERYS制造的Mistron Vapor

[0116] 主促进剂:由Huathai制造的CBS

[0117] 辅助促进剂:由供应商RHEINCHEMIE制造的Rhenogran MBTS80

[0118] 硫供体:由供应商Rheinchemie制造的Rhenogran CLD80。

[0119] 任选地,用可交联的弹性体组合物制造装饰性元件,所述可交联弹性体组合物包括相对于100phr弹性体聚合物,至少0.5phr至少一种着色剂,优选至少1phr,甚至更优选至少5phr。

[0120] 优选地,用可交联的弹性体组合物制造装饰性元件,所述可交联弹性体组合物包括相对于100phr弹性体聚合物,用量小于或等于100phr的至少一种着色剂,更优选小于或等于80phr,甚至更优选小于或等于60phr,例如10至50phr。

[0121] 根据优选的实施方案,所述着色剂可以选自:二氧化钛,氧化锌,铁的氧化物,金属例如铝粉或铜粉,金属糊剂例如铝糊剂,含有机组分的颜料,含无机组分的颜料,含荧光组分的颜料,含发光组分的颜料,吸收紫外线的颜料,含矿物组分的颜料,无定形玻璃的氧化物,聚丙烯酸酯类,金属薄片,反射颜料,或其混合物。

[0122] 着色剂及其用量的选择随所选择的颜色和待赋予要涂布的表面的颜色强度而变化。

[0123] 根据本发明可使用且在市场上可获得的着色剂的实例是来自Schlenk的**Offset**<sup>®</sup> FM/4500(铝糊剂)产品,或来自Clariant的Hostaperm **Blue**<sup>®</sup> BT-617-D(蓝色颜料),Hostaperm Green GG 01(绿色颜料),Hostaperm Orange GR(橙色颜料),Hostaperm Red E2B70(红色颜料),Hostaperm Yellow H3G(黄色颜料)。

[0124] 可借助在元件上例如黑色的弹性体混合物中的橡胶-基油墨以印刷形式制造装饰性元件,或者它可以制造为在弹性体混合物层上沉积的橡胶-基油墨层形式,和随后模切,或者在本体着色的弹性体组合物中制造。

[0125] 装饰性元件在优选如上所述由塑料材料制造(例如由聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚酰胺制造)的支持件上制造或与该支持件连接,着色的部分或层与所示支持件接触。

[0126] 可在生胎的胎侧上施加装饰性元件和支持件的组装件,并与轮胎一起硫化,或者

该组装件可以施加到成品轮胎的胎侧上,和随后硫化。

[0127] 有利地,在生胎的胎侧上施加装饰性元件和支持件的组装件,并与轮胎一起硫化。

[0128] 可根据已知技术,尤其采用弹性体聚合物常用的硫-基硫化体系硫化以上描述的弹性体组合物(装饰性元件的弹性体组合物以及轮胎的胎侧和其他组件的弹性体组合物二者)。为此,在一个或多个热机械处理步骤之后,将硫-基硫化剂与硫化促进剂一起掺入到弹性体组合物内。在处理的最终步骤中,温度通常保持低于140°C,以便避免任何不想要的预先交联现象。

[0129] 最有利地使用的硫化剂是硫,或含硫的分子(硫供体),与本领域技术人员已知的促进剂和活化剂一起。

[0130] 尤其有效的活化剂是锌-基化合物,和尤其ZnO, ZnCO<sub>3</sub>, 含8至18个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸的锌盐,例如硬脂酸锌(所述脂肪酸的锌盐优选在弹性体组合物内从ZnO和脂肪酸开始原位形成),以及Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PbO<sub>2</sub>或其混合物。

[0131] 常用的促进剂可以选自:二硫代氨基甲酸盐类,胍,硫脲,噻唑类,磺酰胺类,秋兰姆类,胺类,黄原酸盐或其混合物。

[0132] 所使用的弹性体组合物可包括基于每一组合物打算的特定应用而通常选择的其他添加剂。例如,下述添加剂可加入到所述弹性体组合物中:抗氧化剂,防老剂,增塑剂,粘合剂,抗臭氧剂,改性剂,纤维(芳族聚酰胺或天然来源的纤维),或其混合物。

[0133] 优选地,装饰性元件所使用的弹性体组合物包括非染色的臭氧保护体系,该非染色的臭氧保护体系基本上不含基于芳族胺的抗氧化剂和/或抗臭氧剂,例如N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺(DMBPPD), N-苯基-N'-异丙基-对苯二胺(IPPD), 或N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-苯二胺(6PPD)。优选地,尤其当在不具有白色增强填料的弹性体组合物中使用,非染色的臭氧保护体系还基本上不含(i)蜡,例如石油蜡,和/或(ii)其他静电聚合物保护剂,例如聚乙二醇和(甲基)丙烯酸类共聚物。

[0134] 有利地,任选地用于装饰性元件的非染色的臭氧保护体系基本上由用量等于或大于3phr, 优选等于或大于4phr的至少一种酚类抗氧化剂,任选地结合用量等于或大于1phr, 优选等于或大于2phr的至少一种环缩醛或烯醇-醚抗氧化剂组成,正如在国际专利申请no. PCT/IB2018/051388中所描述的那样。

[0135] 可使用的酚类抗氧化剂的有用实例与以上对于胎侧用弹性体组合物所描述的那些相同。

[0136] 制造胎侧和装饰性元件所使用的弹性体组合物不含在制造轮胎其他组件中使用的弹性体组合物内存在的染色剂,所述染色剂典型地以抗氧化剂,抗臭氧剂,蜡和其他聚合物静电保护剂为代表,或者其含有量小于0.1phr。然而,由于这种染色剂从轮胎的内部元件的部分迁移,含量大于0.1phr的这种染色剂可能存在于胎侧内和更罕见地存在于本发明轮胎的装饰性元件内。

[0137] 现参考附图,在下文描述本发明,所述附图仅仅为了阐述而提供,和因此非限制性目的,其中:

[0138] • 图1示出了显示根据本发明实施方案的汽车车轮轮胎的半截面;

[0139] • 图2示出了在实施例2的动态臭氧测试最后根据本发明实施方案的轮胎的照片;

[0140] • 图3示出了在实施例3的疲劳试验最后根据本发明实施方案的轮胎的照片;

[0141] • 图4示出了在实施例4的道路耐性试验最后在清洁之前和之后根据本发明实施方案的轮胎的对比照片。

[0142] 本发明实施方案的详细说明

[0143] 图1示出了具有胎侧108的轮胎100,在所述胎侧上存在根据本发明制造的着色的装饰性元件120(把白色也当作着色的)。

[0144] 在图1中,装饰性元件120可覆盖轮胎的仅仅一部分胎侧108,正例如在装饰性元件120包括在轮胎胎侧上施加的插图,文字,标志,标记,贴花纸的情况一样,或者它可覆盖几乎整个胎侧108,正例如在所述装饰性元件120包括沿着胎侧108的环形截面整个或部分布置的层的情况一样。

[0145] 在图1中,“a”表示轴向和“r”表示径向。

[0146] 参考图1,用于汽车车轮的轮胎100包括至少一个胎体结构,该胎体结构包含至少一层胎体层101,该胎体层分别具有与各自环形锚定结构102(称为胎圈芯)啮合的相对端部垫带,可能地与填充胶条104相连。含胎圈芯102和填充胶条104的轮胎区域形成意欲锚定轮胎到相应的安装轮辋(未示出)上的增强环形结构103,所谓的胎圈。

[0147] 胎体结构通常为径向类型,即,至少一层胎体层101的相互平行增强元件位于含轮胎旋转轴且基本上垂直于轮胎赤道面的平面上。

[0148] 备选地,制造配有交叉帘布层胎体结构的轮胎(未示出)。

[0149] 在这种轮胎中,胎体结构可包括至少第一和第二径向交叠的胎体帘布层,各自由弹性体材料制造且包括相对于彼此平行布置的多个相互增强元件。

[0150] 胎体帘布层径向交叠以便帘布层的增强元件相对于径向交叠的胎体帘布层中的增强元件和相对于赤道面倾斜。

[0151] 在胎体帘布层/多个帘布层中(在子午线轮胎和在斜交胎体轮胎二者中),增强元件可由金属和/或纺织品帘线组成,例如在金属情况下的钢,或者在纺织品帘线情况下的人造丝帘线,莱赛尔,尼龙,聚酯[例如,聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)]。为了形成图1所示的所谓胎体垫带101a,通过在环形锚定结构102周围回折所述至少一层胎体层101的相对侧面边缘,从而使每一增强环形结构与胎体结构相连。

[0152] 在一个实施方案中,可通过相对于第一胎体层在径向外位置施加的第二胎体层(图1中没有示出)提供在胎体结构和增强环形结构之间的连接。

[0153] 减磨条105置于每一增强环形结构103的外部位置。优选地每一减磨条105相对于增强环形结构103,至少置于径向外部的的位置,从而至少在胎侧108和增强环形结构103径向下方的部分之间延伸。

[0154] 有利地,优选采用与制造本发明胎侧108所使用的相同弹性体组合物,即包含(i)至少一种二烯弹性体聚合物,和(ii)非染色的臭氧保护体系的可交联弹性体组合物制造减磨条105。

[0155] 优选地,放置减磨条105,以便沿着增强环形结构103的轴向向内和向外以及径向下部的区域包围增强环形结构103,以便当在轮辋上安装轮胎100时插入增强环形结构103与轮辋之间,。

[0156] 在子午线轮胎中,胎体结构与带束层结构106相连,所述带束层结构106包括相对于彼此和相对于胎体层,径向交叠排列,具有典型地金属增强帘线的一层或更多层带束层

106a, 106b。相对于轮胎100的圆周延伸方向,这些增强帘线可具有交叉的取向。术语“圆周”方向是指通常面向轮胎旋转方向的方向。

[0157] 相对于带束层106a, 106b在径向最外的位置,可采用至少一层零度增强层106c,通常称为“0°带束层”,所述零度增强层通常掺入在基本上圆周方向上取向的多个增强帘线,典型地纺织品帘线,从而相对于轮胎的赤道面形成数度的角度(例如约0°至6°的角度),并用弹性体材料覆盖。

[0158] 相对于带束层结构106,在径向外部的的位置,施加弹性体共混物的胎冠109。

[0159] 在一些实施方案(例如,用于摩托车或小型摩托车车轮的轮胎)中,可以不存在带束层结构。

[0160] 在径向外部的的位置,胎冠109具有拟与地面接触的滚动表面109a。通常在这一表面109a上制造通过横向凹槽(在图1中没有示出)连接以确定在滚动表面109a上分布的各种形状与尺寸的多个花纹块的周向花纹沟,为了简单起见在图1中用光滑的表面代表滚动表面。

[0161] 底层111置于带束层结构106和胎冠109之间。

[0162] 在无内胎轮胎情况下,也可相对于胎体层101在径向向内的位置提供通常称为“衬里”的橡胶层112,它提供轮胎充气必要的气密性。

[0163] 而且,在胎体结构的侧面表面上进一步施加采用含(i)至少一种二烯烃弹性体聚合物和(ii)非染色的臭氧保护体系的可交联弹性体组合物制造的各自胎侧108,它们每一个在各自的增强环形结构103处从胎面109的侧面边缘之一处延伸。

[0164] 可任选地在胎侧108和胎冠109之间的连接区域内提供由弹性体材料组成的条110,通常称为“微型胎侧(mini-side wall)”,这一微型胎侧通常通过与胎冠109一起共挤出并允许在胎冠109和胎侧108之间的机械相互作用改进而获得。优选地,胎侧108的末端部分直接覆盖胎冠109的侧面边缘。

[0165] 优选地,若存在的话,与胎侧一样,采用含(i)至少一种二烯烃弹性体聚合物和(ii)非染色的臭氧保护体系的可交联弹性体组合物制造微型胎侧110。

[0166] 通过共硫化在两个胎侧108中至少一个的外表面上(如图1所示)施加根据本发明制造的至少一个装饰性元件120。

[0167] 可根据本领域已知的技术和使用根据本领域已知的装置进行根据本发明轮胎100的建造,所述建造包括生胎的制造,生装饰性元件的制造,模塑,生胎和生装饰性元件的硫化。

[0168] 可在生胎上(在此情况下装饰性元件120的硫化将与轮胎100的硫化是同时的)或者在成品轮胎上(在此情况下生装饰性元件的硫化在生胎的硫化之后)发生该生或部分硫化的装饰性元件的施加。

[0169] 对于本发明的目的来说,在生胎上发生该生或部分硫化的装饰性元件的施加。

[0170] 特别地,可借助至少一个组装置通过在成形转鼓(未示出)上组装各自的半成品,进行以上描述的轮胎100的建造。

[0171] 可在成形转鼓上建造和/或组装拟形成轮胎胎体结构的至少一部分组件。更特别地,成形转鼓拟首先接收可能的衬里,然后胎体结构。随后,未示出的装置绕每一端部垫带共轴啮合环形锚定结构之一,和随后定位胎侧与减磨条。

[0172] 之后,可在共轴的中央位置绕圆柱形胎体套筒定位含带束层结构和胎冠的外部套



筒,并根据环形构造通过胎体结构的径向膨胀成型胎体套筒,以便引起其相对于外部套筒的径向内表面施加。

[0173] 在建造生胎之后,通常进行模塑和硫化处理以便通过弹性体共混物的交联而确定轮胎的结构稳定性,以及在胎冠上赋予所需的胎面花纹并在胎侧上赋予任何区别性图形符号。

[0174] 在本领域已知的硫化装置内进行模塑和硫化处理,所述硫化装置包括为啮合待加工轮胎而设计的环形支持件,为接收环形支持件而设计的硫化模具,对着模腔壁挤压轮胎外表面的挤压设备,所述模腔包括拟形成胎侧表面的侧壁和为形成胎面表面而设计的冠部分;和在模腔和环形支持件之间闭合的传递热量到轮胎上的加热设备。在组装胎侧之前装饰性元件120可直接放在成形转鼓上,在模塑和硫化之前它可位于生胎上,或者它可位于硫化装置的侧壁上,并在硫化过程中与生胎的胎侧接触。

[0175] 有利地,与支持层连接的装饰性元件120位于硫化装置的侧壁上,并在硫化过程中与生胎的胎侧接触。

[0176] 申请人观察到在模塑和硫化工艺过程中在硫化装置内部施加装饰性元件120允许简化施加操作,但最重要的是容易获得在轮胎100的胎侧108的表面上装饰性元件120的正确定位,从而避免因在生的胎侧上或者在成形转鼓上施加而导致的溢流和/或偏离。

[0177] 特别地,根据本发明的一个方面,通过在塑料支持件上沉积本发明的弹性体组合物以层的形式制备装饰性元件120,所述塑料支持件由聚烯烃,例如聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP),聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PEN),聚酰胺,聚酰亚胺,全氟化聚合物,例如聚四氟乙烯(PTFE),和聚氨酯(PU)组成。

[0178] 在随后的加工步骤过程中,塑料支持件给弹性体组合物层提供必要的支持。基于其耐温性特点,尤其在通常为150°C至180°C的硫化温度下选择塑料支持件。

[0179] 优选采用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚酰胺,例如尼龙6或尼龙66制造厚度为10至150微米( $\mu\text{m}$ ),优选20至75微米( $\mu\text{m}$ )的塑料支持件。

[0180] 如此形成的层可直接施加到模具侧壁上或者任选地进行部分预硫化。

[0181] 在等于或低于100°C,优选低于90°C,更优选低于80°C,但等于或高于40°C,优选高于50°C,和更优选高于60°C的温度下进行预硫化至少1小时,优选至少2小时的时间段。

[0182] 部分预硫化为该层提供足够的稠度为了通过去除它的一部分的其成型,若装饰性元件120由多个字母,数字或任何不连续的图形符号或由显著的延长部分,例如制造者的标记和/或产品名称和/或环形长条组成。可采用本领域已知的方法,例如激光烧蚀或机械去除,从而去除层部分以形成前述的词。

[0183] 在其中装饰性元件120由覆盖一部分或全部胎侧的或多或少宽的连续层组成的情况下,与支持件相连的层可直接施加到模具侧壁上,但在这一情况下它也可经历预硫化处理。

[0184] 该层的部分预硫化还允许橡胶-基油墨的薄层印刷在该层本身的表面上以供制造装饰性元件120。

[0185] 在模具侧壁上定位具有塑料支持件的层,弹性体组合物的暴露表面面向硫化装置内部,在生胎的胎侧处,并且塑料支持件粘附到模具侧壁的表面。

[0186] 然后密闭硫化装置,并开始硫化工艺,所述硫化工艺在于:使装置内部温度经10秒

至40分钟的时间段达到150°C至180°C的值,与此同时对着模腔壁挤压轮胎的外表面,在此期间装饰性元件的弹性体组合物层和生胎的胎侧共硫化,从而使得面向彼此的表面相互粘合。

[0187] 以下描述了对根据本发明制造的轮胎进行的一些试验。

[0188] 实施例1

[0189] 轮胎制备

[0190] 所使用的轮胎是Pirelli P ZERO™ 245/35ZR21 (96Y) 前胎 (轮胎1) 和Pirelli P ZERO™ 285/30ZR21 (100Y) 后胎 (轮胎2)。

[0191] 所使用的轮胎根据本发明的方法制造且包括用表1中描述的胶料制造的胎侧和用表2中描述的胶料制造的装饰性元件,所述装饰性元件由厚度300 $\mu\text{m}$  (微米) 的相对于彼此对称排列的占胎侧圆周约三分之一的两个连续长条即文字“PIRELLI”和文字“P ZERO”组成。

[0192] 以phr为单位表达表1和2的数值。

[0193] 表1

组分	用量
天然橡胶	40
丁二烯橡胶	60
炭黑 660	50
增粘树脂	2
硬脂酸	2
氧化锌	2.85
非染色的抗氧化剂	8

[0194]

延迟剂	0.1
主促进剂	0.8
硫	2

[0195]

[0196] 丁二烯橡胶 :Neocis BR40,Versalis

[0197] 炭黑 :N660,Columbian

[0198] 增粘树脂 :Quintone A100,Zeon Corporation

[0199] 非染色的抗氧化剂 :Irganox 1520L,4,6-双[(辛硫基)甲基]-邻甲酚,BASF

[0200] 延迟剂 :N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺

[0201] 主促进剂 :CBS,N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺,Huathai

[0202] 表2

组分	胶料 A	胶料 B
天然橡胶	50	65
溴化丁基橡胶	50	-
苯乙烯-丁二烯橡胶	-	35
二氧化硅	40	20
硅烷 Si69	3	6
氧化钛	10	20
滑石	15	30
增塑剂	10	10
抗氧化剂 1	3	3
抗氧化剂 2	2	
增粘树脂	3	
橙色颜料	10	10
硬脂酸	2	2
氧化锌	5	3
主促进剂	2	1
噻唑类促进剂		3
硫	0.6	-
硫供体	1.5	-

[0205] 苯乙烯-丁二烯橡胶: SBR 1502=ESBR非填充油(23.5%苯乙烯)

[0206] 增塑剂: 蜡, 石蜡基油

[0207] 二氧化硅: 由Solvay制造的Zeosil 185GR

[0208] 主促进剂: Huathai CBS环己基苯并噻唑次磺酰胺

[0209] 噻唑类促进剂: 由Rheinchemie制造的Rhenogran MBTS 80

[0210] 抗氧化剂1: 由BASF制造的IRGANOX 1520L

[0211] 抗氧化剂2: 由Lanxess制造的Vulcazon AFS/LG 3,9-二-(3-环己烯基)-2,4,8,10-四氧杂螺(5.5)十一烷

[0212] 硫供体: 由ARKEMA制造的Vultac TB710聚叔丁基苯酚二硫化物和硬脂酸

[0213] 具有用胶料A制造的装饰性元件的轮胎由1A和2A标记, 而具有用胶料B制造的装饰性元件的轮胎由1B和2B标记。

[0214] 实施例2

[0215] 对轮胎的动态臭氧试验

[0216] 对用等于50%负荷指数的恒定垂直负荷压紧和120km/h的恒定速度下的充气至压力为2.6巴(受控)的轮胎,进行暴露于臭氧下的动态试验,使之直接在胎侧上经历在7cm的距离处用喷嘴 $3\text{g}/\text{m}^3$ 的臭氧流。

[0217] 在具有1.7米道路车轮的室内机上,在控制温度为 $28^{\circ}\text{C}$ 至 $30^{\circ}\text{C}$ 的调节环境内进行试验。

[0218] 总的试验持续200小时。在试验最后,检查覆盖物,检验在装饰性元件上的缺陷(脱层,龟裂,颜色变化),并在下表3中概述了结果。

[0219] 表3

	轮胎	脱层	龟裂	颜色变化
[0220]	1A	无	无	无
	1B	无	无	无
[0221]	2A	无	无	无
	2B	无	无	无

[0222] 图2示出了在试验最后轮胎的照片。所有测试轮胎通过试验,且没有对装饰性元件任何明显的损坏。

[0223] 实施例3

[0224] 对轮胎的耐久性试验

[0225] 耐久性试验由高速试验和疲劳试验组成。

[0226] 速度试验

[0227] 对充气至3.6巴压力的轮胎进行高速试验。在具有1.7米直径道路车轮的室内机上采用等于 $2^{\circ}$ 的外倾角在控制温度为 $27.5^{\circ}\text{C} \pm 2.5^{\circ}\text{C}$ 的调节环境内进行试验。

[0228] 在试验过程中,在随着时间流逝,从240变化到320km/h的速度下,用575kg(轮胎1)或650kg(轮胎2)的恒定垂直负荷,压紧轮胎。

[0229] 总的试验持续2小时20分钟。在试验最后,检验覆盖物,以检查在装饰性元件上的缺陷(脱层,龟裂,颜色变化),并在下表4中概述了结果。

[0230] 表4

	轮胎	脱层	龟裂	颜色变化
[0231]	1A	无	无	无
	1B	无	无	无
	2A	无	无	无
	2B	无	无	无

[0232] 所有测试轮胎通过了试验,且对装饰性元件没有任何明显的损坏。

[0233] 疲劳试验

[0234] 对用等于负荷指数160%的恒定垂直负荷压紧的充气至3巴的(受控)压力和和在120km/h的恒定速度的轮胎,进行疲劳试验。

[0235] 在具有1.7米道路车轮的室内机上,在控制温度为 $27.5^{\circ}\text{C} \pm 2.5^{\circ}\text{C}$ 的调节环境内进行试验。该试验包括每12小时用来检查轮胎的停工以及一直继续到覆盖物破裂(在束带层端部区域内)。

[0236] 在试验最后,检查覆盖物,以检验装饰性元件上的缺陷(脱层,龟裂,颜色变化),并在下表5中概述了结果。

[0237] 表5

轮胎	脱层	龟裂	颜色变化
1A	无	无	无
1B	无	无	无
2A	无	无	无
2B	无	无	无

[0239] 图3示出了在试验最后轮胎的照片。所有测试的轮胎通过试验,且对装饰性元件没有任何明显的损坏。

[0240] 实施例4

[0241] 在道路上的耐久性试验

[0242] 鉴于实施例3中获得并阐述的良好结果,在道路上采用轮胎实地(engagement)进行试验。

[0243] 在专用线路上,在约200km/h的平均速度下进行试验总计约150km。采用装有充气至2.5巴压力的轮胎1A和2A的玛莎拉蒂吉博力(Maserati Ghibli)进行试验。

[0244] 该试验允许在非常高的机械应力条件(负荷,速度和转弯)下评价各体系,这导致最终胎侧温度的升高最多至约 $60^{\circ}\text{C}$ (外部环境 $28^{\circ}\text{C}$ )。

[0245] 在试验最后,检查覆盖物,以检验装饰性元件上的缺陷(脱层,龟裂,颜色变化),并在下表6中概述了结果。

[0246] 表6

轮胎	脱层	龟裂	颜色变化
1A	无	无	无
2A	无	无	无

[0248] 所有测试轮胎通过了试验,且对装饰性元件没有任何明显损坏。

[0249] 在试验最后装饰性元件是脏的、黑色的条纹,其来自轮胎在线路的缘石上的通过,但用庚烷溶剂清洁处理使得装饰性元件变回它们的起始外观而没有改变或变色的迹象。图4示出了在清洁操作之前和之后轮胎的比较。

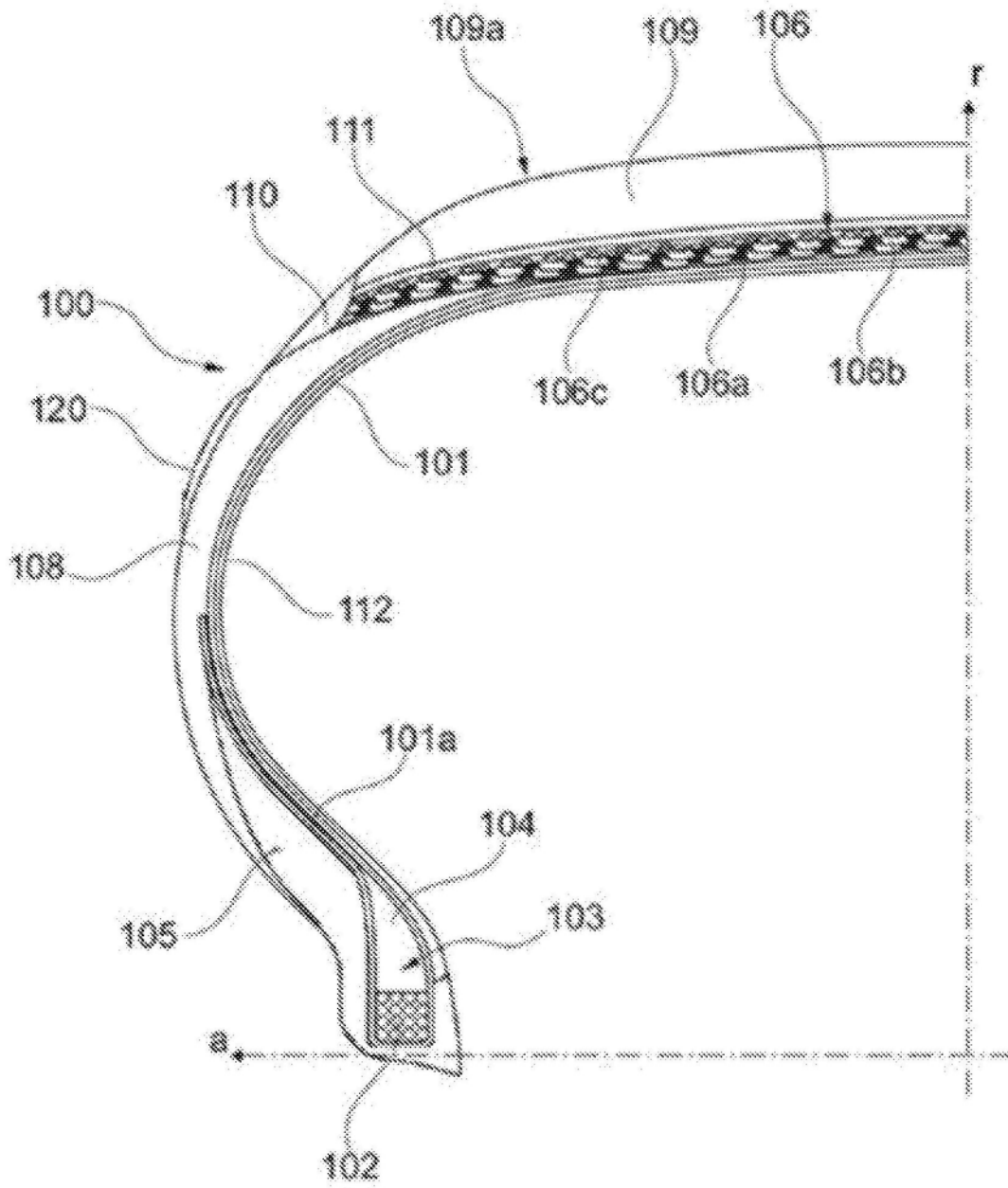


图1

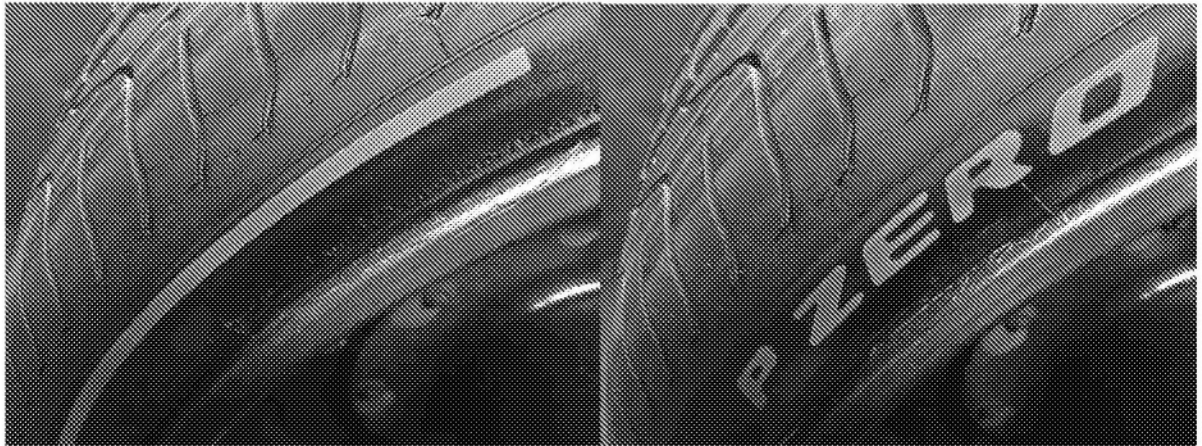


图2

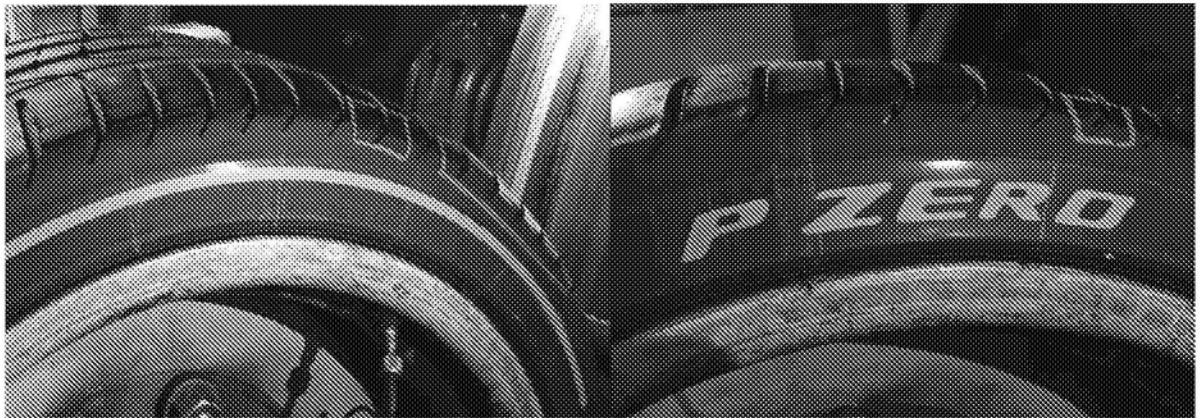


图3



图4