



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I633149 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 21 日

(21) 申請案號：103136794

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 24 日

(51) Int. Cl. :            *C08L47/00 (2006.01)*            *C08F8/00 (2006.01)*  
                               *C08L9/00 (2006.01)*            *C08C19/20 (2006.01)*  
                               *C08K3/36 (2006.01)*            *C08K5/00 (2006.01)*  
                               *C08J3/24 (2006.01)*            *B60C1/00 (2006.01)*

(30) 優先權：2013/10/24      歐洲專利局            13190166.2

(71) 申請人：艾朗希歐德意志有限公司 (德國) ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH (DE)  
德國

(72) 發明人：拉迪 大衛 HARDY, DAVID JOHN (GB)；克羅潘布拉 海克 KLOPPENBURG, HEIKE (DE)；盧卡森 艾利克斯 LUCASSEN, ALEX (NL)；斯泰因豪澤 諾伯特 STEINHAUSER, NORBERT (DE)；張豔 ZHANG, YAN (CN)

(74) 代理人：何愛文；王仁君

(56) 參考文獻：

US 2012/0029114A1

審查人員：謝緯杰

申請專利範圍項數：34 項      圖式數：6      共 41 頁

(54) 名稱

橡膠組成物

RUBBER COMPOSITION

(57) 摘要

本發明涉及可固化橡膠組合物，該橡膠組合物包含至少以下組分：a) 至少一種官能化的聚合物，b) 至少一種改性的聚丁二烯，該聚丁二烯具有 >95 重量% 之順式-1,4 單元含量和 <1 重量% 之 1,2-乙烯基含量，其中該聚丁二烯在聚合之後藉由硫氯化物改性，c) 至少一種二氧化矽，d) 至少一種另外的填料，e) 至少一種固化劑，f) 至少一種油以及 g) 視情況至少一種另外的橡膠添加劑。

The invention relates to vulcanizable rubber compositions comprising at least the following components: a) at least one functionalized polymer, b) at least one modified polybutadiene having a proportion of cis-1,4 units of > 95% by weight and a proportion of 1,2-vinyl content of < 1% by weight, the polybutadiene having been modified by means of sulphur chlorides after the polymerization, c) at least one silica, d) at least one further filler, e) at least one vulcanizing agent, f) at least one oil and g) optionally at least one further rubber additive.

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

橡膠組成物

RUBBER COMPOSITION

## 【技術領域】

本發明涉及可固化的橡膠組合物和由其製造之固化物，該等固化物適合於製造輪胎、輪胎滾動面或輪胎零件。

## 【先前技術】

在輪胎或輪胎滾動面中，作為重要的特性，試圖獲得對乾燥和潮濕表面的良好附著力，較小滾動阻力以及高摩擦阻力。在此非常重要是，改進輪胎之滑動強度，而同時不使滾動阻力和摩擦耐受性劣化。較低的滾動阻力對於較低的燃料消耗有意義，並且高摩擦耐受性係輪胎的高運行性能之決定性因素。

輪胎滾動面之潮濕滑動強度和滾動阻力大體取決於在混合物製造中所使用的橡膠之動態-機械特性。為了降低滾動阻力，使用在高溫下（60°C至100°C）具有高回彈彈性之橡膠用於輪胎滾動面。另一方面，為了改進潮濕滑動抗性，有利地使用在低溫下（0°C到23°C）具有高阻尼因數或在0°C到23°C範圍內具有低回彈彈性之橡膠。為了滿足這種複雜要求特徵，在滾動面中使用不同橡膠混合物。通常使用由一種或多種具有相對高的玻璃化轉變溫度之橡膠（如苯乙烯-丁二烯橡膠）和一種或多種具有相對低玻璃化轉變溫度之橡膠（如具有高1,4-順式-含量之聚丁二烯，或具有低苯乙烯含量和很少乙烯基含量之苯乙烯-丁二烯橡膠，或者用中等的1,4-順式含量和低乙烯基含量的在溶液中製造之聚丁二烯）。

含雙鍵的陰離子聚合的溶液橡膠，如溶液聚丁二烯和溶液苯乙烯-丁二烯橡膠在製造滾動阻力低下的輪胎滾動面時擁有相對於對應乳液橡膠之優點。該等優點（除其他之外）在於乙烯基含量和與之相關

的玻璃化轉變溫度和分子分支化之可控性。由此產生了在實際應用中與輪胎的潮濕滑動強度和滾動阻力相聯繫之特別優點。對於在輪胎滾動面中的能量耗散和因此對滾動阻力的實質性貢獻係由自由的聚合物鏈末端以及由填料網路之可逆的構造和解構造成的，在該輪胎滾動面混合物中加入的填料（大多數情況係二氧化矽和/或碳黑）形成該填料網路。

為了製造具有很小滾動阻力之輪胎或輪胎滾動面，通常使用填料作為增強劑，例如像多硫化物型矽烷、碳黑或二氧化矽。然而，使用官能化溶液苯乙烯-丁二烯橡膠和二氧化矽作為增強劑用於製造輪胎、輪胎滾動面或輪胎零件的缺點在於，由於提高的聚合物-填料交互作用和同時減低之填料-填料交換作用，該橡膠混合物變得非常彈性，這對於在擠出或者壓延過程中橡膠混合物的可加工性而言產生了問題。這種作用尤其表現在固化物之粗糙表面結構上。其結果係，在最終製造製程中使得重量控制更困難。

為了改進含二氧化矽的橡膠混合物之可加工性，建議使用例如添加劑，如脂肪酸酯、脂肪酸鹽或礦物油。所述添加劑具有以下缺點，它們提高了可流動性，但同時減小了固化物在大伸長率（例如100%至300%）時的張力值或者還有硬度，從而導致填料的增強作用之損失。但是固化物的過低硬度或剛性造成了尤其在彎道中輪胎的不令人滿意的行駛行為。

## 【發明內容】

本發明之目的係提供可固化橡膠組合物，該等組合物在製造輪胎、輪胎滾動面或輪胎零件時具有良好加工特徵，其中該等輪胎、輪胎滾動面或輪胎零件在其動態-機械特性中、尤其在滾動阻力、潮濕滑動強度和/或機械強度方面沒有承受損失。

出人意料地發現，這個目的藉由包含至少以下組分的可固化橡膠組合物實現：

- a) 至少一種官能化的聚合物，
- b) 至少一種改性的聚丁二烯，該聚丁二烯具有> 95 重量%的順

式-1,4 單元含量和< 1 重量%的 1,2-乙烷基含量，其中該聚丁二烯在聚合之後已藉由硫氧化物改性，

- c) 至少一種二氧化矽，
- d) 至少一種另外的填料，
- e) 至少一種固化劑，
- f) 至少一種油以及
- g) 視情況至少一種另外的橡膠添加劑。

### 【圖式簡單說明】

圖1展示了藉由設置三條直線來進行對第2次升溫的熱圖之圖像分析，以確定橡膠之玻璃化轉變溫度。玻璃化轉變溫度 $T_g$ 作為交點Y和Z的中點溫度來獲得。DSC方面的實驗進行將在本申請另外流程中詳細描述。

圖2包括對於實施例1至10確定的剛性指數（SI）以及滾動阻力指數（RRI）的値之圖像表示。

圖3展示了根據實施例1-4（根據實施例之表6編號）在100°C製造的固化物的擠出物之格維模具特徵。

圖4展示了根據實施例1-4（根據實施例之表6編號）在120°C製造的固化物的擠出物之格維模具特徵。

圖5展示了根據實施例1、2、5和6（根據實施例之表6編號）在90°C製造的固化物的擠出物之格維模具特徵。

圖6展示了根據實施例7和8（根據實施例之表6編號）分別在100°C和120°C製造的固化物的擠出物之格維模具特徵。

可以確定的是，藉由添加改性的聚丁二烯（組分 b）有利地影響了橡膠混合物之可流動性，並且導致了具有良好動態行為的固化物和明顯提高的硬度/剛性，這在輪胎、輪胎滾動面或輪胎零件的可加工性上是特別重要的。

#### 組分 a)：

較佳的是該官能化的聚合物為官能化的二烯聚合物或藉由二烯與乙烷基芳香族單體的共聚可獲得的二烯共聚物。特別佳的是，該官

能化的聚合物係一種聚丁二烯、聚異戊二烯、丁二烯-異戊二烯共聚物、丁二烯-苯乙烯共聚物 (SSBR)、異戊二烯-苯乙烯共聚物或者丁二烯-異戊二烯-苯乙烯三聚物。

只要作為組分 a) 使用的官能化的聚合物為一改性的聚丁二烯，它就必須與組分 b) 不同。

尤其佳的是使用至少一種丁二烯-苯乙烯共聚物 (SSBR) 作為組分 a)。SSBR 應理解為在一溶液製程中基於乙烯基芳香族化合物和二烯、較佳的是共軛二烯製造之橡膠 (H. L. Hsieh, R. P. Quirk, Marcel Dekker Inc., New York-Basle 1996, 第 447-469 頁; Houben-Weyl, 有機化學方法 (Methoden der Organischen Chemie), Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, 卷 E 20, 第 114 至 134 頁; 烏爾曼化工百科全書 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry), 卷 A 23, Rubber 3. Synthetic, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, 第 240-364 頁)。

適合的乙烯基芳香族單體係苯乙烯，鄰、間和對甲基苯乙烯，製程甲基苯乙烯混合物，對三級丁基苯乙烯， $\alpha$ -甲基苯乙烯，對甲基苯乙烯，乙烯基萘，二乙烯基苯，三乙烯基苯和二乙烯基萘。較佳的是苯乙烯。聚合的乙烯基芳香族化合物的含量較佳的是在 5 重量%到 50 重量%的範圍內，特別佳的是在 10 重量%到 40 重量%之範圍內。適合的二烯係 1,3-丁二烯，異戊二烯，1,3-戊二烯，2,3-二甲基丁二烯，1-苯基-1,3-丁二烯和 1,3-己二烯。較佳的是 1,3-丁二烯和異戊二烯。聚合的二烯的含量在 50 重量%到 95 重量%之範圍內，較佳的是在 60 重量%到 90 重量%之範圍內。在聚合的二烯中的乙烯基的含量在 10 重量%到 90%之範圍內，1,4-反式的雙鍵的含量在 10 重量%到 80%之範圍內，且 1,4-順式的雙鍵的含量對乙烯基和 1,4-順式的雙鍵的總和進行補充。SSBR 的乙烯基含量較佳的是 > 10%。

通常聚合的單體和不同的二烯構型在聚合物中為統計分佈。

這種作為用於本發明橡膠混合物的**橡膠組分 a)**之乙烯基芳香族化合物/二烯橡膠的製造尤其藉由陰離子型溶液聚合進行，也就是說借助於在一有機溶劑中的基於鹼金屬或鹼土金屬之催化劑。

在溶液中聚合的乙烯基芳香族化合物/二烯橡膠擁有在 20 到 150 孟納單位範圍內、較佳的是在 30 到 100 孟納單位範圍內的孟納-粘度 (ML 1+4 在 100°C 下)。尤其具有 > 80 MU 的高分子 SSBR 類型可以包含相對於 100 重量份的橡膠以 30 到 100 重量份的量的油類。無油的 SSBR 橡膠具有在 -70°C 到 -10°C 範圍內的玻璃化轉變溫度, 藉由差熱分析 (DSC) 來確定。

SSBR 不僅可以是直鏈的還可以是分支的或端基改性的。例如在 **DE 2 034 989 C2** 和 **JP-A-56-104 906** 中提及了此種類型。作為分支化劑較佳的是使用四氯化矽或四氯化鉛。

在聚合物鏈末端和/或在聚合物鏈初始端引入官能團使得能夠將這個聚合物末端或初始端物理地或化學地連接在填料表面處。由此限制其可移動性並且由此減小在輪胎滾動面的動態負載下之能量耗散。同時該等官能團能夠改進輪胎滾動面中的填料之分散性, 這可以造成填料網路之削弱並且因此造成滾動阻力進一步降低。

為此目的, 已經開發了許多用於端基改性的方法。例如在 **EP0180141A1** 中描述了使用 4,4'-雙(二甲基胺基)苯甲酮或 N-甲基己醯胺作為官能化試劑。從 **EP0864606A1** 還已知使用環氧乙烷和 N-乙炔基吡咯啉酮。在 **US4417029** 中具體說明了一系列其他的可能的官能化試劑。用於借助于官能性陰離子聚合引發劑在聚合物鏈起始端引入官能團的方法例如在 **EP0513217A1** 和 **EP0675140A1** 中 (具有被保護的羥基的引發劑), **US20080308204A1** (包含硫醚的引發劑) 以及在 **US5792820**、**EP0590490A1** 和 **EP0594107A1** 中 (二級胺的鹼性醯胺作為聚合引發劑) 描述。

作為強極性的雙齒配體的羧基可以特別好地在橡膠混合物中與二氧化矽填料的表面進行交互作用。用於沿著在溶液中製造的二烯橡膠的聚合物鏈引入羧基的方法係已知的並例如在 **DE2653144A1**、**EP1000971A1**、**EP1050545A1**、**WO2009034001A1** 中描述。

在二烯橡膠的鏈末端引入羧基同樣是被描述, 例如在 **US3242129** 或 **US4465809** 中, 藉由用 CO<sub>2</sub> 轉化陰離子型的聚合物鏈末端。

尤其具有總計至少兩個在矽上的鹵素和/或烷氧基和/或芳氧基取

代基的矽烷和環矽氧烷良好地適合於二烯橡膠的端基官能化，因為在 Si 原子處的一個所述取代基能夠容易地在快速的取代反應中由一陰離子型的二烯聚合物鏈末端交換並且上述在 Si 處取代基中的這個或該等其他的取代基作為官能團可供使用，該官能團在適當時可以在水解之後與橡膠滾動面混合物的填料進行交互作用。此類矽烷的實施例存在於 US3244664、US4185042、EP0778311A1 和 US20050203251A1 中。

**WO2012/065908A1** 描述了 1-氧雜-2-矽雜環烷烴作為官能化試劑用於在二烯聚合物引入羥基端基。這種 1-氧雜-2-矽雜環烷烴不具有在上面段落中描述之矽烷缺點，如每矽烷分子更多的陰離子型聚合物鏈末端反應、排除了干擾性組分、並且在加工和儲存時形成 Si-O-Si 鍵的情況下進行耦聯。

所有由先前技術已知的官能化聚合物都可以用於本發明之橡膠組合物。

作為官能化的聚合物較佳的是使用藉由溶液聚合製造的端基官能化的丁二烯-苯乙烯共聚物（端基官能化的 SBR）。較佳的是該官能團為羥基和/或羧基、矽氧基。在一實施方式中該官能團為羥基和/或羧基和/或矽氧基。

較佳的是用於本發明的橡膠組合物的該端基官能化之丁二烯-苯乙烯共聚物具有 10 到 200、較佳的是 30 到 150 孟納單位的孟納粘度（ML 1+4 在 100°C 下）以及 10,000 到 2,000,000 g/mol、較佳的是 100,000 到 1,000,000 g/mol 之平均莫耳重量（數均值， $M_n$ ）。

對於本發明之可固化橡膠組合物，該端基官能化的丁二烯-苯乙烯共聚物較佳的是具有 -110°C 到 +20°C、較佳的是 -110°C 到 0°C 的玻璃化轉變溫度。

聚丁二烯作為在輪胎工業中的橡膠混合物之重要成分使用，其中希望的是改進最終特性，如減少滾動阻力和摩擦。另外的應用領域係高爾夫球芯或鞋底，其中在此首要的是高回彈彈性。具有高順式-1,4-單元含量的聚丁二烯自很久以來就以大製程規模生產並且用於製造輪胎和其他橡膠製品以及用於聚苯乙烯的抗衝擊改性。

為了實現高順式-1,4-單元含量，現今幾乎排他地使用基於稀土化合物之催化劑，例如像在 **EP-A 1 0 011 184** 和 **EP-A1 0 007 027** 中描述的。

由先前技術已知，在高-順式-聚丁二烯組中的特定的鈰催化之聚丁二烯具有在滾動阻力、摩擦和回彈彈性方面特別有利的特性。在製造聚丁二烯時所使用的催化劑系統起到重要作用。

製程上所使用的鈰催化劑例如是一齊格勒/納塔系統，該系統由多種催化劑組分構成。在構成催化劑時，大多數情況構成不同的催化劑中心，該等中心在聚合物中借助至少雙峰之莫耳質量分佈而得以辨認。在齊格勒/納塔催化劑系統中，已知的 3 種催化劑組分，大多數情況由一鈰源、一鈦源和一鋁有機化合物以不同的方式方法在確定溫度條件下混合而組成，其中該催化劑系統在有或沒有的老化情況下對聚合進行預處理。

從先前技術已知多種用於齊格勒/納塔催化劑系統之製造方法，該等催化劑系統用於製造聚丁二烯。

**EP 0 127 236** 描述了例如一種方法，其中該催化劑藉由在 20°C 至 25°C 的溫度下將氧化鈰、醇鈰和羧酸鹽與有機金屬鹵化物以及一有機化合物之混合來製造。還可行的是，這四種組分的混合在 50°C 至 80°C 下進行。在這個變體中，將該混合物冷卻到 20 至 25°C，然後加入 DIBAH。

由 **EP 1 176 157 B1** 已知一種用於製造具有很小的溶劑粘度/孟納粘度比例的聚丁二烯，其中催化劑製造係用預成型來進行。在此首先將三級碳酸鈰與 DIBAH 和異戊二烯在 50°C 混合，然後將此混合物冷卻到 5°C，之後添加乙基倍半氯化鋁 (EASC)。老化可以在 10°C 與 -80°C 之間的溫度下持續數分鐘至數天。在聚合過程中，加入共聚單體，例如像雙烯，以提高聚合物的分支程度並因此還獲得非常緊密的溶液粘度/孟納粘度比例。在此獲得的分支的聚合物具有每分子藉由經由雙烯偶合的至少 4 個自由的鏈末端，而直鏈的分子僅擁有 2 個鏈末端。

聚合物中鏈末端的數目對於能量耗散是至關重要的。自由的鏈末

端的數目越高，藉由聚合物的能量耗散就越高。然而，聚合物的能量耗散越小，例如滾動阻力就越小且聚合物的回彈彈性就越好。對應地，在相同莫耳質量下，每個分子具有僅 2 個鏈末端的直鏈聚合物的特性總是優於分支的聚合物。

較佳的是使用基於稀土金屬化合物的齊格勒-納塔催化劑，如在烴類中可溶的鈾-、釧-、鐳-、釷-或釷化合物。特別佳的是使用稀土金屬之對應鹽作為齊格勒-納塔催化劑，如磷酸釷、羧酸釷、尤其新癸酸釷、辛酸釷、環烷酸釷、2,2-二乙基-己酸釷或 2,2-二乙基-庚酸釷，乙基釧或鐳之對應鹽。另外可使用的齊格勒-納塔催化劑還包括基於金屬茂之催化劑系統，例如像在 **EP-A 1025136** 和 **EP-A 1078939** 中描述的。

已知的是，商業製造的聚合物擁有統計的莫耳質量分佈，其中莫耳質量分佈寬度藉由催化劑製造來影響。

這首先允許生產低分子的基礎聚合物，其優點為，在常規應用的溶液聚合製程中能夠獲得“膠結物”（聚合物在聚合中所使用有機溶劑介質中的溶液）中的低粘度並因此允許以“膠結物”中更高的固體含量進行操作，因為實現了更好的熱傳遞。還可以減少此類二烯聚合物之冷流，使得它們能夠用油大幅度拉伸。

還已知的是，當在聚合之後用二氯化二硫、二氯化硫、氯化亞砷、二溴化二硫或溴化亞砷處理該等二烯聚合物時，可以用低冷流來製造聚二烯（**DE-B 12 60 794**）。

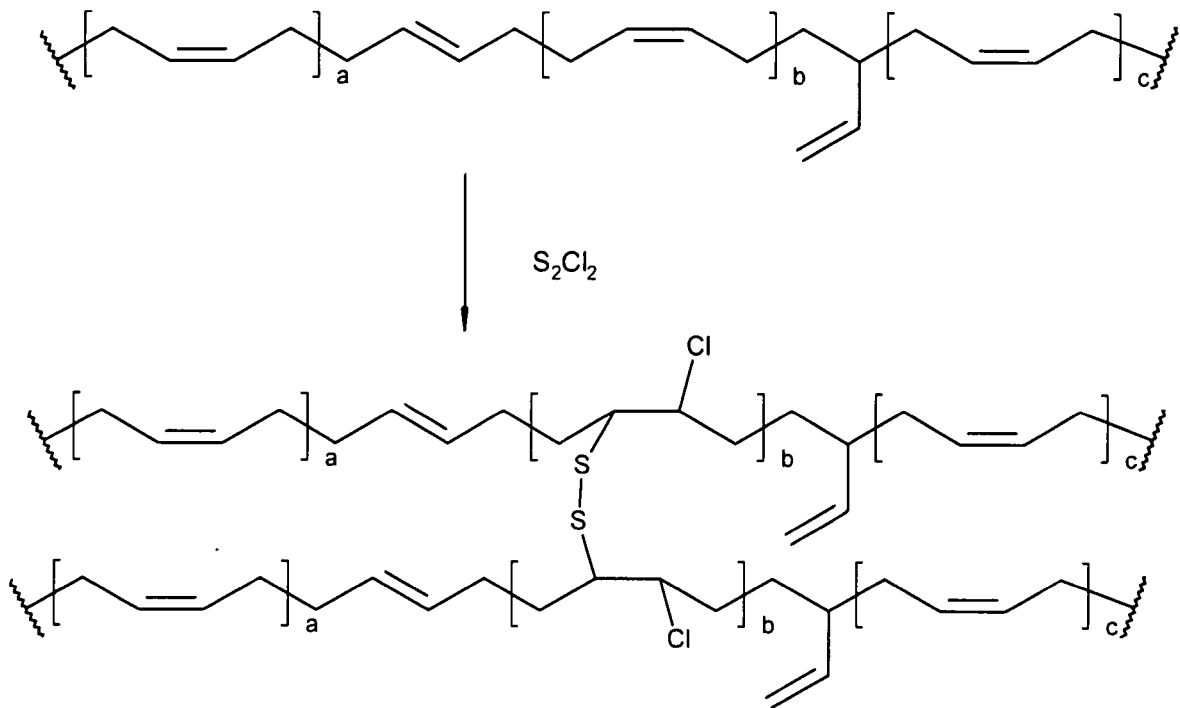
**DE 44 36 059 A1** 同樣描述了一用於飛躍性地提高 Nd 催化的二烯橡膠之分子量之方法，其中聚合物本身的氣味藉由在聚合之後的一鬆弛步驟而減少，以在此去除所有低沸點的反應混合物成分。

#### 組分 b)：

先前技術已知的所有聚丁二烯都可以作為組分 b) 用於本發明之橡膠混合物，只要其孟納粘度 (ML 1+4 在 100°C 下) 在聚合之後藉由改性而再次提高。對於熟習該項技術者，此類改性在名稱“跳躍式孟納粘度升高 (abrupt increase in Mooney viscosity)”或“孟納跳躍 (Mooney jump)”。

這種改性典型地藉由與硫氯化物反應達成。

名稱“跳躍式孟納粘度升高”及其變體，例如像“孟納跳躍”涉及以下製程，根據該等製程，聚合物的孟納粘度（ML 1+4 在 100°C 下）在聚合之後顯著提高或者分支度提高。通常該聚合產物用  $S_2Cl_2$  改性，以根據以下的示意性反應方程式將該聚合物藉由硫橋接進行分支化：



提高分支度或孟納粘度（ML 1+4 在 100°C 下）。上面所示的反應方案示例性描述了對於高順式聚丁二烯之“孟納跳躍”，其中這個反應也可以在所有其他的含二烯的聚合物中執行。

為了清楚地解說，該等術語應如下地理解：

起始孟納粘度：在聚合物的聚合之後之孟納粘度（ML 1+4 在 100°C 下）。

最終孟納粘度：在聚合物的改性及孟納跳躍或跳躍反應之後（跳躍聚合物）之孟納粘度（ML 1+4 在 100°C 下）。

跳躍聚合物（jump polymer）：在改性之後、孟納跳躍之後或跳躍反應之後之聚丁二烯。

較佳的是，改性的聚丁二烯藉由溶液聚合，在至少一種惰性有機溶劑存在下且在至少一種基於鈹化合物的催化劑存在下，在 -20°C 到

150°C 的溫度範圍內聚合，該聚合藉由添加質子型化合物終止並且聚合產物借助於硫氯化物改性。

較佳的是，硫氯化物在添加前用一羧酸、脂肪酸和/或脂肪酸酯處理。

較佳的是硫氯化物為二氯化二硫、氯化硫、溴化硫、二氯化硫、氯化亞砷、二溴化二硫和/或溴化亞砷。

特別佳的是，在該可固化的橡膠組合物中使用一改性的聚丁二烯作為組分 b)，其孟納粘度 (ML 1+4 在 100°C 下) 在上述改性反應背景下藉由該聚丁二烯用硫氯化物的轉化而相對於在添加硫氯化物之前該聚丁二烯的孟納粘度 (ML 1+4 在 100°C 下) 提高了至少 50%。

較佳的是，該改性的聚丁二烯在聚合之後具有至少 20 MU、較佳的是 20-25 MU、特別佳的是至少 40 MU 之孟納粘度 (ML 1+4 在 100°C 下) 並且在添加硫氯化物之後具有至少 30 MU、較佳的是 40-50 MU、特別佳的是 60-80 MU 之孟納粘度 (ML 1+4 在 100°C 下)，其中凝膠含量為小於 1 重量%。

較佳的是，對於本發明的可固化橡膠組合物使用高分子的釹催化之聚丁二烯 (NdBR)，該聚丁二烯具有 > 95 重量%之順式-1,4-單元含量以及 < 1 重量%之 1,2-乙烯基含量，其中該 NdBR 如此地被改性，使其孟納粘度 (ML 1+4 在 100°C 下) 在聚合之後提高。

較佳的是該 NdBR 在聚合之後用硫氯化物改性。

本發明的可固化橡膠組合物的一較佳實施方式具有：

a) 相對於無油的 SSBR，50 至 90 重量份、較佳的是 60 至 70 重量份的至少一種官能化的溶液丁二烯-苯乙烯共聚物 (SSBR) (無油的)，具有在 -110°C 到 +20°C 範圍內之玻璃化轉變溫度 (T<sub>g</sub>)，

b) 10-50 重量份、較佳的是 20 到 40 重量份的至少一種改性的釹催化的聚丁二烯 (NdBR)，具有至少 30 MU 的孟納粘度 (ML 1+4 在 100°C 下)，

c) 50-120 重量份、較佳的是 60-100 重量份的至少一種二氧化矽，

d) 2-25 重量份、較佳的是 5-10 重量份的至少一種另外的填料，

- e) 1-5 重量份、較佳的是 2-4 重量份的至少一種固化劑，
- f) 5-50 重量份、較佳的是 10-40 重量份的至少一種油，
- g) 視情況 1-7 重量份、較佳的是 2-5 重量份的至少一種橡膠添加劑，

其中對於組分 c) 到 g) 的重量份數值分別是基於 100 重量份總橡膠，也就是說組分 a) 和 b) 之和。

作為組分 a) 使用的橡膠的玻璃化轉變溫度借助於 DSC (差分掃描熱分析) 根據 DIN EN ISO 11357-1 和 DIN EN 61006 來確定。溫度校準借助於鈾 ( $156.6^{\circ}\text{C}$ ) 和鉛 ( $328^{\circ}\text{C}$ ) 的固體-液體過渡之起始溫度 (與開始基線和升高的熔化曲線的偏差) 來進行。在第 1 個加熱循環開始之前，將樣品用液氮以 320K/分鐘的冷卻速度冷卻到  $-130^{\circ}\text{C}$ 。隨後的加熱在氮氣沖刷下在 20K/分鐘的加熱速度進行直到  $150^{\circ}\text{C}$  的溫度。然後將樣品用液氮冷卻到  $-130^{\circ}\text{C}$  並以 20K/分鐘加熱。採用第 2 次加熱的熱圖進行分析。分析藉由施加三條直線以圖形方式進行 (參見圖 1)。玻璃化轉變溫度  $T_g$  作為交點 Y 和 Z 的中點溫度來獲得。

為了確定該油拉伸的橡膠的玻璃化轉變溫度，必須將油從橡膠中去除。除油可以藉由用甲醇在索氏提取器中的耗盡式提取而進行，其中在確定玻璃化轉變溫度之前在真空下去除所附著的丙酮直到恒重。替代性地，油還可以借助於甲醇藉由橡膠的甲苯溶液的再析出來去除。為此，將該油拉伸的橡膠切小並且在室溫攪拌下溶解在甲苯中 (1 g 橡膠溶解在 50 g 甲苯中)。然後將橡膠的甲苯溶液在攪拌下在室溫緩慢滴入 500 g 甲醇中。將團聚的橡膠分離，機械地擠壓出附著的溶劑，並且然後在真空中乾燥直至恒重。

#### 組分 c) :

根據本發明，使用至少一種淺色的增強性填料作為組分 c)。還可以使用多種淺色的增強性填料作為組分 c)。“淺色”在本發明的意義上尤其排除碳黑。增強性淺色填料較佳的是二氧化矽 ( $\text{SiO}_2$ ) 或氧化鋁 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 或其混合物。

如果使用二氧化矽 (烏爾曼化工百科全書, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, “Silica”, 第 635-647

頁)，那麼它係熱解二氧化矽（同上，第 635-647 頁）或者沈澱二氧化矽（同上，642-647）。沈澱二氧化矽藉由用無機酸的水玻璃處理獲得，其中較佳的是使用硫酸。二氧化矽可以在適當時還作為與其他金屬氧化物之混合氧化存在，如 Al、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr、Ti 氧化物。較佳的是，沈澱二氧化矽具有 5 至 1000 m<sup>2</sup>/g、較佳的是 20 至 400 m<sup>2</sup>/g 的比表面積，分別根據 BET 測定。為了產生具有很小滾動阻力之輪胎滾動面，較佳的是高度可分散的沈澱二氧化矽。例如較佳的高度可分散的二氧化矽包含例如：Perkasil® KS 430 (AKZO)，BV 3380 和 Ultrasil®7000 (Evonik-Degussa)，Zeosil® 1165、MP 1115 MP 和 HRS 1200 MP (Rhodia)，Hi-Sil 2000 (PPG)，Zeopol® 8715、8741 或 8745 (Huber)，朗盛的 Vulkasil® S、N 和 C 以及處理過的沈澱二氧化矽，例如像在 EP-A-0 735 088 中描述的用鋁“摻雜”的二氧化矽。可以使用一種或多種二氧化矽類型。

同樣可以使用氧化鋁，例如像在 EP-A-0 810 258 中描述的高度可分散氧化鋁。實施例包括：Al25 或 CR125 (Baikowski)，APA-1OORDX (Condea)、氧化鋁 C (Degussa) 和 AKP-GO 15 (Sumitomo Chemicals)。

淺色的增強性填料可以粉末、微珠、顆粒或球粒形式存在。在一較佳的實施方式中，使用二氧化矽和/或氧化鋁。特別佳的是二氧化矽，尤其沈澱二氧化矽。

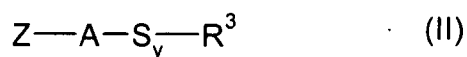
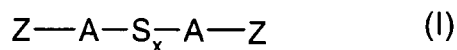
含經基的氧化性填料之總含量通常相對於 100 重量份的無油的總橡膠 (a) 和 b) 之和) 處在 50 直到 120 重量份範圍內，較佳的是在 60 到 100 重量份範圍內，且特別佳的是 25 到 90 重量份。

還已經證實有用的是，將該至少一種淺色填料 (組分 c)) 與至少一種含多硫化物的烷氧基矽烷一起加入。在此，它涉及用於使增強性填料分散並結合到彈性體基質中的所謂的偶合劑。如熟習該項技術者已知的，這種偶合劑攜帶兩種官能團，結合在淺色填料處的烷氧基矽基，和結合在彈性體處的含硫基團。根據本發明可以將一種或多種含多硫化物的烷氧基矽烷組合使用。

作為含多硫化物的烷氧基矽烷，具有下面式 (I) 和 (II) 的那些

係特別適合的，而下面的定義不應理解為是限制性的。式 (I) 的烷氧基矽烷係在中心硫的兩側都攜帶一個對應的取代的矽基的那些，而式 (II) 中的那種僅在一側上如此。

因此可使用具有通式 (I) 或 (II) 之含多硫化物的烷氧基矽烷



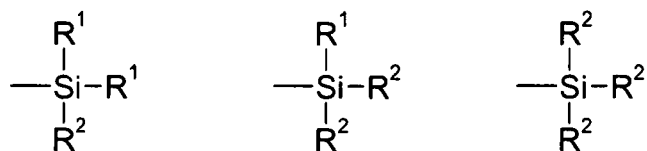
其中

x 表示 2 到 8 之整數

y 表示 1 到 8 之整數

A 係相同或不同的，並且表示一個二價烴基（“間隔基團”）

Z 係相同或不同的，並且擁有以下給出的化學式之一



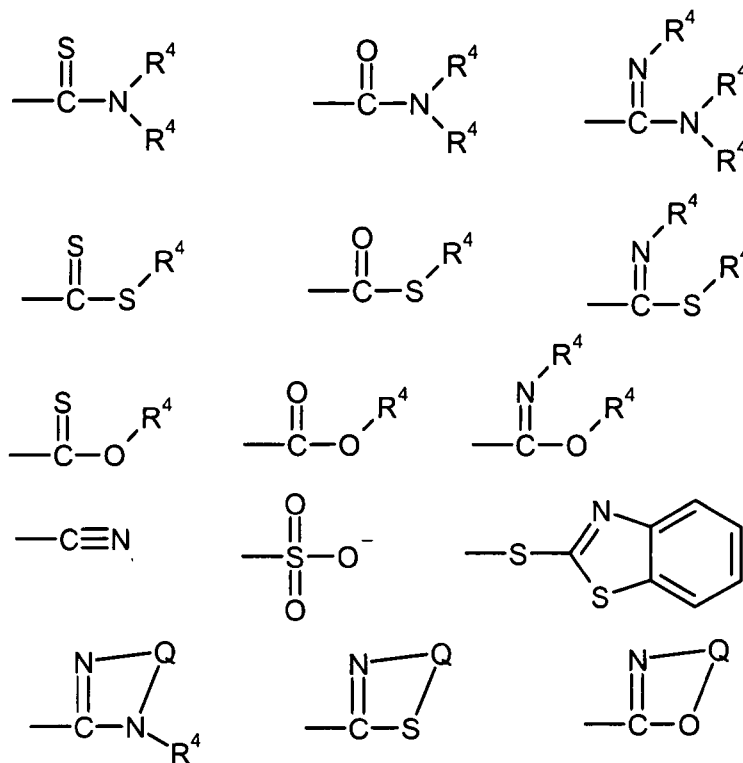
其中

$R^1$  可以是相同或不同的、取代或未取代的，並且表示一個  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_5-C_{18}$  環烷基或  $C_6-C_{18}$  芳基，並且

$R^2$  可以是相同或不同的、取代或未取代的，並且表示一個  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_5-C_{18}$  環烷基或  $C_6-C_{18}$  芳基，

並且

$R^3$  代表氫；直鏈或支鏈的烷基，其中烷基鏈可以可隨意地由一個或多個、較佳的是至多五個雜原子、尤其氧、硫或 N(H) 所中斷；芳基，較佳的是  $C_6-C_{20}$  芳基；和/或具有以下結構之殘基



其中

$R^4$  代表脂肪族、雜脂肪族、環脂肪族、芳香族或雜芳香族的具有 1 到 20、較佳的是 1 到 10 個碳原子並可隨意地具有 1 到 3 個雜原子（較佳的是氧、氮或硫）之殘基。

在具有通式 (I) 之含多硫化物的烷氧基矽烷中，數字  $x$  較佳的是 2 到 5 之整數。在具有上面給出的式 (I) 的含多硫化物的烷氧基矽烷的情況下，並且尤其在常見的市售的混合物的情況下，“ $x$ ”表示一平均值，較佳的是在 2 到 5 的範圍內且尤其在 2 或 4 附近。本發明可以有利益地用具有  $x=2$  和  $x=4$  之烷氧基矽烷硫化物執行。

在具有通式 (I) 和 (II) 之含多硫化物之烷氧基矽烷中，取代或未取代的基團 A 係相同或不同的並且較佳的是代表一個二價的脂肪族、雜脂肪族、芳香族或雜芳香族的烴基團，該基團係飽和的或單不飽和或多不飽和的，並且具有 1 至 20、較佳的是 1 至 18 個碳原子以及可隨意地 1 至 3 個雜原子，尤其是氧、硫或氮。作為基團 A， $C_1$ - $C_{18}$  伸烷基或  $C_6$ - $C_{12}$  伸芳基係尤其適合的，特別佳的是  $C_1$ - $C_{10}$  伸烷基、尤其  $C_2$ - $C_4$  伸烷基並且非常特別佳的是伸丙基。

在具有通式 (I) 和 (II) 之含多硫化物的烷氧基矽烷中， $R^1$  係相同或不同的並且較佳的是代表  $C_1$ - $C_6$  烷基、環己基或苯基，特別佳的是  $C_1$ - $C_4$  烷基並且尤其是甲基和/或乙基。

在具有通式 (I) 和 (II) 之含多硫化物的烷氧基矽烷中， $R^2$  係相同或不同的並且較佳的是代表  $C_1$ - $C_{10}$  烷氧基，特別佳的是  $C_1$ - $C_8$  烷氧基，尤其是甲氧基和/或乙氧基， $C_5$ - $C_8$  環烷氧基，特別佳的是環己氧基，或者  $C_6$ - $C_{14}$  芳氧基，特別佳的是苯氧基。

這種所謂的“對稱性的”含多硫化物的烷氧基矽烷以及用於其製造之不同方法例如在 **US-A-5,684,171** 和 **US-A-5,684,172** 中描述，該等專利案對於在 2 到 8 範圍內的  $x$  給出了已知化合物的詳細清單。

該含多硫化物的烷氧基矽烷較佳的是雙( $C_1$ - $C_4$ )三烷氧基矽基丙基、更佳的是雙( $C_1$ - $C_4$ )三烷氧基矽基丙基且尤其是雙(2-乙氧基矽基丙基)或雙(3-三甲氧基矽基丙基)或雙(三乙氧基矽基丙基)的多硫化物、尤其二硫化物或四硫化物。具有式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ 的雙(三乙氧基矽基丙基)的二硫化物或者 TESP 係例如從 Evonik-Degussa 在名稱 Si266 或 Si75 下（在後者的情況下處於二硫化物和多硫化物的混合物的形式）或者還從 Witco 在名稱 Silquest A 1589 下可商購的。具有式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ 的雙(三乙氧基矽基丙基)的四硫化物或者 TESPT 係例如從 Evonik-Degussa 在名稱 SI 69（或具有 50 重量%碳黑作為載體的 X-50S）或者從 Witco 在名稱 Silquest A 1289 下可商購的（其中在這兩種情況下均涉及  $x$  的平均值在 4 附近的多硫化物的商業混合物）。

該含多硫化物之烷氧基矽烷在本發明橡膠混合物中針對性地相對於 100 重量%的二氧化矽以 6 重量%至 12 重量%、較佳的是 1 重量%至 10 重量%使用。

#### 組分 d) :

本發明之可固化組合物包含至少一種另外的填料作為組分 d)。作為填料可以例如使用碳黑、硫酸鋇、二氧化鈦、氧化鋅、氧化鈣、碳酸鈣、氧化鎂、氧化鋁、氧化鐵、氫氧化鋁、氫氧化鎂、矽酸鋁、矽藻土、滑石、高嶺土、膨潤土、碳奈米管、特氟龍（最後一項較佳

的是以粉末形式) 或者矽酸鹽。較佳的是使用碳黑。

作為碳黑已經證明有用的是通常在重充氣輪胎中且尤其在充氣輪胎的胎面中使用的 HAF、ISAF 和 SAF 類型的碳黑。作為該等碳黑的實施例，可以提及 N110、N115、N220、N134、N234、N339、N347 和 N375，該等係熟習該項技術者充分已知的並且從不同的製造商可商購的。

如果使用碳黑作為另外的填料，那麼二氧化矽（組分 c）含量則基於所使用的填料（處於組分 c）和 d）的形式）之總量為多於 50 重量%、較佳的是多於 75 重量%。然後碳黑的含量係小於 50 重量%且較佳的是小於 40 重量%。在一較佳的實施方式中，在本發明之橡膠組合物中，碳黑以基於 100 重量份的無油的總橡膠，2 到 25 重量份、較佳的是 5-10 重量份之量添加。

組分 e)：

根據本發明使用一固化劑作為組分 e)。還可以使用多種固化劑。下面陳述一些實施例。

處於單質硫形式或者硫供體形式之硫適合用於將本發明之橡膠組合物交聯。單質硫作為可溶的或不可溶的硫來使用。

可溶硫理解為在常規溫度下唯一穩定之形式，即由典型斜方晶體組成並且在硫化碳中高度可溶的黃色之環八硫 ( $S_8$ ) 或  $\alpha$ -S。於是在 25°C 下在 100 g  $CS_2$  中溶解 30 g  $\alpha$ -S (線上的略普化學百科全書 (Römpp Chemie Lexikon) 的關鍵字“硫”，2004 年 8 月版，Georg Thieme Verlag, Stuttgart)。

不可溶硫理解為在橡膠混合物的表面上並不傾向於所謂的“滲出 (exude)”的一硫多晶型體。這種特定的硫多晶型體係在硫化碳中 60% 至 95% 不溶的。

硫供體例如二硫代己內醯胺 (CLD)、二硫代咪啉 (DTDM) 或 2-(4-二硫代咪啉基) 苯並噻唑 (MBSS) (W.Hoffmann“橡膠技術 (Kautschuktechnologie)”，第 254 頁，Gentner Verlag, Stuttgart (1980))。

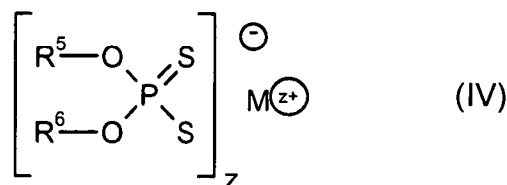
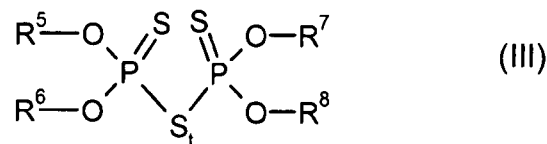
硫和/或硫供體在本發明橡膠混合物中以相對於 100 重量份的無

油總橡膠在 0.1 到 15 重量份、較佳的是 0.1-10 重量份的範圍內之量使用。

在本發明之橡膠混合物中，還可以另外地使用一種或多種固化加速劑，該等固化加速劑適合於硫固化。

對應固化加速劑在 J. Schnetger“**橡膠技術百科全書 (Lexikon der Kautschuktechnik)**”第 3 版，Hüthig Verlag, Heidelberg, 2004, 第 514-515、537-539 和 586-589 頁中提到。

在本發明的背景下，此類固化加速劑可以例如選自下組：黃原酸鹽 (xanthogenates)、二硫代胺基甲酸鹽、四甲基二硫化秋蘭姆、秋蘭姆 (thiurams)、噻唑、硫脲衍生物、胺衍生物 (如四胺、硫醯亞胺、哌啶、胺基甲酸胺、硫醯胺)、雙酚衍生物和三吡啶衍生物、以及具有通式 (III) 或 (IV) 之聚硫代磷酸化合物。



其中

$\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  和  $\text{R}^8$  係相同或不同的，並且表示脂肪族、雜脂肪族、芳香族或雜芳香族之殘基，該殘基具有 1 到 24 個、較佳的是 1 到 18 個碳原子和可隨意地 1 到 4 個雜原子，尤其 N、S 或 O，

t 表示 1 到 8、較佳的是 3 到 6 之整數，

z 表示 1 到 3、較佳的是 1 到 2 之整數，並且

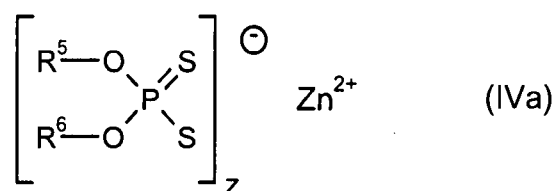
$\text{M}^{z+}$  表示一具有電荷  $z+$  之金屬陽離子，其中  $z+$  代表 1 到 3、較佳的是 1 到 2；或者代表一具有式  $\text{N}(\text{R}^9)_4^+$  之陽離子，其中  $\text{R}^9$  係相同或不同的，並且可以是氫和/或  $\text{R}^5$  之含義。

根據通式 (III) 之化合物為磷醯多硫化物並且根據通式 (IV) 之化合物係二硫代磷酸鹽。

對於  $\text{M}^{z+}$  而言，可以考慮下列金屬陽離子：Li、Na、K、Rb、Cs、

Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Nd、Zn、Cd、Ni 和 Cu。較佳的是：Na、K、Zn 和 Cu。同樣較佳的是  $M^{2+}$  代表  $NH_4^+$ 。

下列二硫代磷酸金屬鹽係特別有意義的：



其中

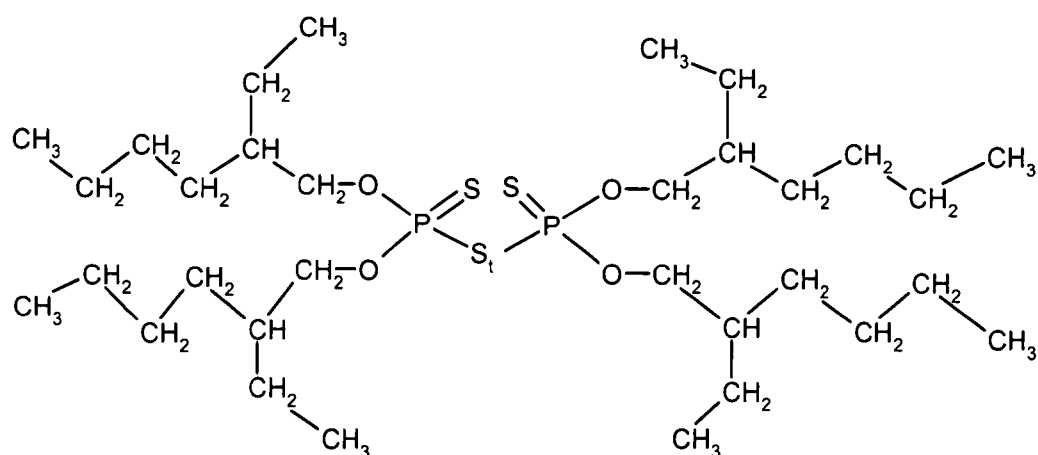
$z$  等於 2，

$R^5$  和  $R^6$  係相同或不同的並且代表氫或一直鏈或支鏈的、取代或未取代的烷基或環烷基，該烷基或環烷基具有 1 到 12 個碳原子、尤其佳的是一個  $C_2$ - $C_{12}$  烷基或  $C_5$ - $C_{12}$  環烷基且尤其是乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、環己基、乙基己基或十二烷基。

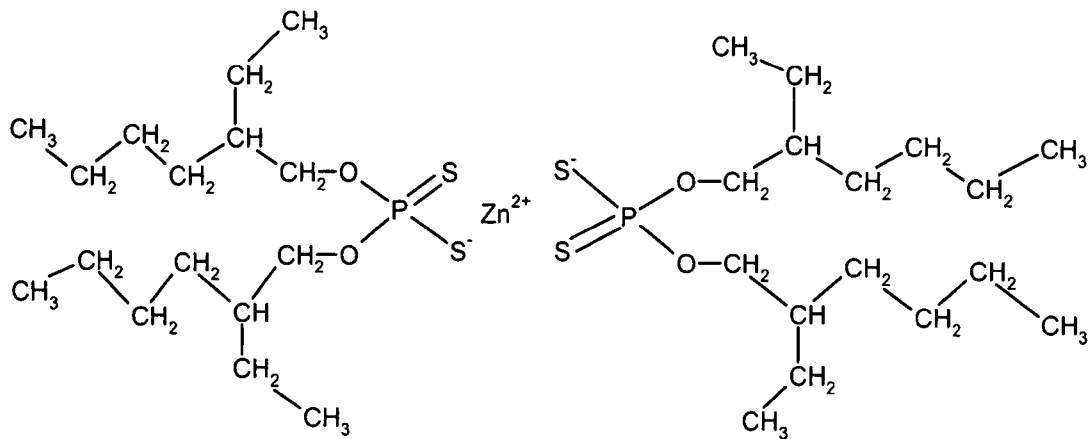
此類的具有通式 (III) 或 (IV) 之化合物還可以任性地以負載的或與聚合物結合之形式使用。

適合的固化加速劑係苯並噻唑-2-環己基-硫醯胺 (CBS)，苯並噻唑-2-三級丁基硫醯胺 (TBBS)，苯並噻唑-2-二環己基硫醯胺 (DCBS)，1,3-二乙基硫脲 (DETU)，2-巰基苯並噻唑 (MBT) 及其鋅鹽 (ZMBT)，銅-二甲基二硫代胺基甲酸鹽 (CDMC)，苯並噻唑-2-硫味啉酯 (Benzothiazyl-2-sulfenmorphoild (MBS))，苯並噻唑基二環己基硫醯胺 (DCBS)，二硫化 2-巰基苯並噻唑 (MBTS)，二硫化二甲基二苯基秋蘭姆 (MPTD)，二硫化四苄基秋蘭姆 (TBZTD)，一硫化四甲基秋蘭姆 (TMTM)，四硫化二環戊烷秋蘭姆 (DPTT)，二硫化四異丁基秋蘭姆 (IBTD)，二硫化四乙基秋蘭姆 (TETD)，二硫化四甲基秋蘭姆 (TMTD)，鋅-N-二甲基-二硫代胺基甲酸鹽 (ZDMC)，鋅-N-二乙基二硫代胺基甲酸鹽 (ZDEC)，鋅-N-二丁基-二硫代胺基甲酸鹽 (ZDBC)，鋅-N-乙基苯基-二硫代胺基甲酸鹽 (ZEBC)，鋅二苄基二硫代胺基甲酸鹽 (ZBEC)，鋅二異丁基二硫代胺基甲酸鹽 (ZDiBC)，鋅-N-環戊烷二硫代胺基甲酸鹽 (ZPMC)，鋅-N-乙基苯基二硫代胺基甲酸鹽 (ZEPC)，鋅-2-巰基苯並噻唑

(ZMBT), 伸乙基硫脲(ETU), 二乙基二硫代胺基甲酸碲(TDEC), 二乙基硫脲(DETU), N,N-伸乙基硫脲(ETU), 二苯基硫脲(DPTU), 三乙基三甲基三胺(TTT); N-三級丁基-2-苯並噻唑-硫醯亞胺(TBSI); 1,1'-二硫代雙(4-甲基-哌啶); 環己烷二胺胺基甲酸鹽(HMDAC); 苯並噻唑-2-三級丁基硫醯胺(TOBS), N,N'-二乙基二硫代胺基甲醯-N'-環己基-硫醯胺(DETCS), N-氧二伸乙基二硫代-胺基甲醯-N'-氧二伸乙基硫醯胺(N-Oxidiethylendithio-carbamyl-N'-oxydiethylensulfenamid(OTOS)), 4,4'-二羥基二苯基砒(雙酚S), Zn-異丙基-黃原酸鹽(ZIX), 二硫代胺基甲酸的硒、碲、鉛、銅和鹼土鹽; 環戊烷胺-N-環戊烷二硫代胺基甲酸鹽; 環己基乙胺; 二丁基胺; 聚-伸乙基聚胺, 聚伸乙基聚亞胺, 例如像三伸乙基四胺(TETA), 磷醯基多硫化物例如像



其中  $t = 2$  到  $4$  (Rhein Chemie Rheinau GmbH 的結合在 30 重量% 高活性二氧化矽上之 **Rhenocure® SDT/S**) 以及二硫代磷酸鋅例如像 Rhein Chemie Rheinau GmbH 的結合在 30 重量% 高活性二氧化矽和 20 重量% 聚合物粘結劑上的具有下式之 **Rhenocure® ZDT/G**。



固化加速劑在本發明之橡膠混合物中較佳的是以相對於 100 重量份的無油的總橡膠在 0.1 到 15 重量份、較佳的是 0.1-10 重量份的範圍內之量使用。

在本發明之混合物中還可以包含氧化鋅作為用於硫固化之活化劑。選擇一適合的量係熟習該項技術者不花費較大力氣即可進行的。如果氧化鋅在以略微更高的劑量使用，那麼這導致單硫化物鍵的形成增加數倍，並因此導致改進的耐老化性。

#### 組分 f) :

作為組分 f)，熟習該項技術者是已知的並且通常使用加工油。較佳的是一環烷類油，該油具有在 $-80^{\circ}\text{C}$ 與 $-40^{\circ}\text{C}$ 之間之玻璃化轉變溫度 ( $T_g$ )，根據 IP 346 方法小於 3 重量%的用 DMSO 可萃取之量，其中聚環式芳香族之和  $< 10$  ppm 並且  $\alpha$ -苯並芘之量  $< 1$  ppm，根據格裡莫測試 (Grimmer test) 測量。根據格裡莫教授 (Ham) 的方法的格裡莫測試在費森尤斯 (Fresenius)，分析化學，1983，314 卷，第 29-36 頁公開。

#### 組分 g) :

本發明的橡膠組合物可以具有一種或多種另外的橡膠添加劑。

例如可以包含硬脂酸 (十八烷酸)。對於熟習該項技術者已知的是，它在橡膠技術中擁有廣泛的效果譜。於是，其效果之一在於，它造成氧化鋅和固化加速劑的改進的分散。此外在硫固化的背景下還造成了與鋅離子的錯合物形成。

氧化鋅也可以包含在本發明的組合物中。已經證實有用的是，基

於 100 重量份的無油的總橡膠，0.5 到 15 重量份、較佳的是 1 到 7.5 重量份、特別佳的是 1 到 5 重量%的量。

在本發明的組合物中，硬脂酸較佳的是以相對於 100 重量份的無油的總橡膠，0.1 到 7、較佳的是 0.25 到 7 重量份、較佳的是 0.5 到 5 重量份的量使用。

替代于或者還附加於氧化鋅和硬脂酸的組合，可以使用硬脂酸鋅。在此情況下通常使用基於 100 重量份的無油的總橡膠分別 0.25 到 5 重量份、較佳的是 1 到 3 重量份的量。

另外可視情況作為本發明的橡膠混合物的(一種或多種)組分 g) 添加的橡膠添加劑包括抗老化劑、抗硫化返原劑 (Reversionsschutzmittel)、光保護劑、臭氧保護劑、蠟、礦物油、加工助劑、軟化劑、礦物油類、增粘劑、推進劑、染料、顏料、樹脂、拉伸劑、有機酸、固化延遲劑、金屬氧化物以及其他的填料活化劑，例如像三乙醇胺、三甲氧基丙烷、聚乙二醇、己三醇或其他的添加劑，例如碳黑，該等係橡膠工業中已知的 (烏爾曼化工百科全書，VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, 卷 A 23 “Chemicals and Additives”，第 366-417 頁)。

作為固化延遲劑可以對本發明的組合物添加例如磺醯胺、硫苯胺或苯二甲醯亞胺。適合的是例如 N-三氯甲基磺醯苯磺苯胺，N-環己基硫代苯二甲醯亞胺，苯二甲酸酐 (PTA)、水楊酸 (SAL)，N-亞硝基二苯基胺 (NDPA)，三氯三聚氰胺 (TCM)，馬來酸酐 (MSA) 和 N-三氯甲基磺醯苯磺苯胺 (最後一項係商業上可獲得其名稱為 Vulkalent® E)。對應的固化延遲劑同樣在 J. Schnetger “橡膠技術百科全書”，第 3 版，Hüthig Verlag, Heidelberg, 2004, 第 590 頁中提及。

對於本發明之組合物，作為抗氧化劑可以使用例如巰基苯並咪唑 (MBI)，2-巰基甲基苯並咪唑 (2-MMBI)，3-巰基甲基苯並咪唑 (3-MMBI)，4-巰基甲基苯並咪唑 (4-MMBI)，2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉 (TMQ)，鎳-二丁基二硫代胺基甲酸鹽 (NDBC)，2,6-二級丁基-對甲酚 (BHT) 和 2,2'-亞甲基-雙(4-甲基-6 三級丁基-苯酚)

(BKF)。該等抗氧化劑還可以無塵的 (nicht-staubenden)、尤其還以與聚合物結合的包裝形式來使用 (作為“微顆粒”(MG)或“塗覆的微顆粒”(MGC))

此外，還可以使用抗老化劑，例如以具有抗疲勞和抗臭氧效果的染色之抗老化劑，例如 N-異丙基-N'-苯基-對伸苯基-二胺 (IPPD)；N-1,3-二甲基丁基-N'-苯基-對伸苯基二胺 (6PPD)，N-1,4-二甲基丁基-N'-苯基-對伸苯基二胺 (7PPD)，NN'-雙-(1,4-二甲基戊基)-對伸苯基二胺 (77PD) 等，具有抗疲勞性但是沒有抗臭氧效果的染色的抗老化劑，例如苯基- $\alpha$ -萘胺 (PAN)；具有很少抗疲勞效果且沒有抗臭氧效果的染色的抗老化劑，例如辛基化的二苯基胺 (ODPA)；具有抗疲勞性和良好的耐熱性未染色之抗老化劑，例如苯乙烯化的苯酚；沒有抗老化效果的未染色之抗臭氧劑，例如蠟 (特定烴類的混合物)，環狀的縮醛類和烯醇類；以及抗水解劑例如像聚碳化二醯亞胺。

另外還可以向本發明的橡膠組合物添加塑解化學品 (mastication chemicals)，該等塑解化學品較佳的是選自由以下各項組成的組：硫代苯酚，硫代苯酚鋅鹽，取代的芳香族二硫化物，硫代碳酸的衍生物，肼衍生物，亞硝基化合物和金屬錯合物，特別佳的是半紫菜吡鐵 (iron hemiporphyrzine)，酞青鐵，丙酮基乙酸鐵及其鋅鹽。該等塑解化學品尤其用於將在混合物中使用的天然橡膠塑解，其中天然橡膠的塑解較佳的是在最終的混合物製造之前以一分離的方法步驟執行。

作為 (一種或多種) 組分 g) 使用的橡膠添加劑以通常的量使用，該量 (除其他之外) 根據使用目的而調整。對於單獨的橡膠添加劑的常規量處於例如 0.1 到 50 phr，其中在這個量的數值中仍然沒有考慮作為橡膠的拉伸劑引入橡膠組合物中的油。

本發明的另一個主題係提供本發明之橡膠組合物之製造。這較佳的是藉由將組分 a) 至 f) 以及可隨意地 g) 混合而進行。這個混合可以在一個或最多 6 個步驟中進行。已經證實有用的是一種三步混合過程，具有在內部混合器中兩個混合步驟和在輥中的一最終的混合步驟 (所謂的“最終混合步驟”)。還可行的是一種兩步混合過程，其中第 1 混合步驟在內部混合器中並且第 2 混合步驟在輥上進行。此外還可

行的一種 2 步混合過程，其中在這兩個混合步驟中一個在內部混合器中進行，其中該混合物在添加通常添加到輥上的組分之前被冷卻到 < 120°C，較佳的是 < 110°C。

適合用於製造本發明之橡膠組合物之機組係本身已知的並且包括例如輥、內部混合器或還有混合擠出機。

在使用一在內部混合器中的 2 步混合方法或者一種三步或更多步的混合方法時，在第一和/或第二以及後續混合步驟中，較佳的是在第一和第二混合步驟中在 60°C 到 180°C、較佳的是 120°C 到 175°C、特別佳的是 125°C 到 170°C 的溫度下進行，其中在該溫度下的混合時間處於 1 到 15 分鐘的範圍內並且選擇為使得不進行固化啟動（開始固化或焦化）。開始溫度較佳的是 60°C。

在最終混合步驟中的溫度為 20 到 120°C、較佳的是 30 到 110°C。

通常該混合在內部混合器中在 20 到 180°C 之溫度範圍、較佳的是在 50 到 170°C 之溫度範圍中或者在一輥上在至少 110°C 進行。適當的溫度選擇對於熟習該項技術者可以根據其專業知識來進行，要注意的是，在混合時一方面產生二氧化矽的矽烷化，另一方面不產生過早的固化（焦化）。

本發明組合物之固化通常在 100 到 250°C、較佳的是 130 到 180°C 範圍內的溫度下進行，在常壓（1 bar）下或者可隨意地在最高 200 bar 之壓力下。發生在賦形製程背景下之交聯。

根據本發明製造的橡膠組合物適合於製造固化物並適合於製造充氣輪胎，冬季輪胎，輪胎構件尤其輪胎滾動面、下胎面（subtreads）、胎體、側壁、用於防爆輪胎的增強側壁和頂端混合物（apex mixtures），以及用於製造工業橡膠製品，較佳的是阻尼元件、輥覆蓋物、傳送帶覆蓋物、條帶、紡紗筒（spinning cops）、密封件、高爾夫球芯和鞋底。

## 【實施方式】

下面將借助於實施例更詳細地說明本發明之橡膠組合物。

## 實施例：

## I. 橡膠

將不同聚丁二烯和 SSBR 用於本發明之橡膠組合物。所有聚丁二烯和 SSBR 都是朗盛德國公司 (Lanxess Deutschland GmbH) 的產品。

表 1 示出所使用的聚丁二烯，其中 Buna PBR 4065 (商品名 Buna® Nd 24 EZ) 和 Buna PBR 4076 (商品名 Buna® 22 EZ) 為改性的聚丁二烯。另外，在表 1 中總結了重要的特性。

表 1： 使用的聚丁二烯

高度順式聚丁二烯	類型	改性	MV <sup>1</sup> [MU]	MSR <sup>2</sup> [MU/s]	SV <sup>3</sup> [mPas]	分支指數 (MV/SV)* 10	Mn [kg/mol]	Mw [kg/mol]	PDI <sup>4</sup>
Buna CB 1203	CoBR	否	43	0.41	145	3.0	145	395	2.7
Buna CB 24	NdBR	否	43	0.68	230	1.9	205	420	2.0
Buna CB 22	NdBR	否	63	0.74	350	1.8	238	466	2.0
Buna PBR 4065	NdBR	是	44	0.45	150	2.9	171	375	2.2
Buna PBR 4076	NdBR	是	63	0.45	280	2.3	212	462	2.2

1： MV 代表以孟納單位[MU]計之孟納粘度 ML1+4 在 100°C。

2： 表 1 中的 MSR 值根據 ISO 289-4:2003 測定。

3： 表 1 中的 SV 值 (“溶液粘度”) 在 5.43 重量%之聚合物在甲苯中的溶液中用布氏型 (Brookfield) 旋轉粘度計 LVDC-1+1 在 23°C 溫度下測定。

4： 多分散性的值“PDI”以重量平均分子量除以數目平均分子量而獲得 (PDI = Mw/Mn)

表 2 示出了所使用的 SSBR，其中在 PBR 4078 和 PBR 4070 的情況下為端基官能化的 SSBR。PBR 4088 表示一在聚合物鏈中官能化的 SSBR。VSL 5025-2 係未官能化的。另外，在表 2 中總結了重要的特性。

表 2： 使用的 SSBR

SSBR 標示	聚合物主幹官能化	端基官能化	乙烯基含量 [重量%]	苯乙烯含量 [重量%]	MV <sup>1</sup> [MU]	油含量 [重量%]	Tg [°C]
VSL 5025-2	否	否	51	25	48	27	-29
VSL 5025-0 HM	否	否	50	25	65	0	-22
PBR 4088	是	否	40	26	54	27	-31
PBR 4078	否	是	49	23	65	20	-27
PBR 4070	否	是	32	34	81	27	-29

1： MV 代表以孟納單位[MU]計之孟納粘度 ML1+4 在 100°C。

## II. 配方

為了研究混合物，使用了在表 3 中所述之物質：

表 3：

商品名	製造商
VULCAN J/N375 作為碳黑	Cabot Corporation
TDAE 油	Hansen und Rosenthal KG
ZINKWEISS ROTSIEGEL 作為氧化鋅	Grillo Zinkoxid GmbH
EDENOR C 18 98-100 作為硬脂酸	Caldic Deutschland GmbH
VULKANOX 4020/LG 作為穩定劑	朗盛德國公司
VULKANOX HS/LG 作為穩定劑	朗盛德國公司
VULKACIT <sup>®</sup> NZ/EGC 作為加速劑	朗盛德國公司
MAHLSCHWEFEL 90/95 CHANCEL, 硫	Solvay Barium Strontium
ANTILUX 654, 蠟	Rhein Chemie Rheinau GmbH
Si 69, 矽烷	Evonik-Degussa
RHENOGRAN DPG-(80), 二苯基胍	Rhein Chemie Rheinau GmbH
VULKALENT E/C, 磺醯胺	朗盛德國公司
ULTRASIL 7000 GR, 二氧化矽	Evonik-Degussa

表 4 詳述了本發明橡膠組合物之配方。該橡膠組合物成分之數值係以 phr 計（對於每 100 重量份橡膠之重量份）。

使用來自表 2 的 SSBR 作為“S-SBR”，並使用來自表 1 的聚丁二烯用於“高順式 NdBR”。

表 4：

名稱	以 phr 計之量 (每 100 g 橡膠量之 g)
SSBR (無油情況下計算)	70
高順式 NdBR	30
二氧化矽 (ULTRASIL 7000 GR)	90
Si 69, 矽烷	7.2
VULCAN J/N375 作為碳黑	7
TDAE 油	36.3
AFLUX 37, GE 1837 作為加工助劑	3
ZINKWEISS ROTSIEGEL 作為氧化鋅	3
EDENOR C 18 98-100 作為硬脂酸	1
VULKACIT <sup>®</sup> NZ/EGC 作為加速劑	1.6
VULKANOX 4020/LG 作為穩定劑	2
VULKANOX HS/LG 作為穩定劑	2
ANTILUX 654, 蠟	2
MAHLSCHWEFEL 90/95 CHANCEL, 硫	1.6
RHENOGRAN DPG-(80), 二苯基胍	2.75
VULKALENT E/C, 磺醯胺	0.2

### III. 固化物的製造

為了製造固化物，將成分共混並處理如下：

**第 1 混合步驟：1.5 升互鎖捏合機 (interlocking kneader)，轉速 60 rpm，開始溫度 60°C**

- 0 秒 - 添加所有聚合物
- 30 秒 - 添加 2/3 二氧化矽，2/3 矽烷，碳黑，油，硬脂酸，蠟和穩定劑
- 90 秒 - 添加其餘的二氧化矽和矽烷
- 150 秒 - 添加氧化鋅
- 210 秒 - 清洗
- 240 秒 - 達到 150°C 的溫度並且保持 3 分鐘
- 420 秒 - 出料

在冷輥上滾壓成薄皮，冷卻並且在第 2 步驟之前儲存至少 8 小時。

**第 2 混合步驟：1.5 升互鎖捏合機，轉速 60 rpm，開始溫度 60°C**

- 0 秒 - 添加第一混合步驟的全部混合物

120 秒 - 達到 150°C 的溫度並且保持 150°C 3 分鐘

300 秒 - 出料

### 第 3 混合步驟：輥

在一個輥上混入所有剩餘的交聯化學品，其中溫度保持在 110°C 以下。

### IV. 固化物特性

根據段落 III 製造之混合物的固化物特性可以從表 5 看出。

表 5： 混合物之固化物特性

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SSBR 型	VSL 5025-2	VSL 5025-2	PBR 4088	PBR 4088	PBR 4070	PBR 4070	PBR 4078	PBR 4078	VSL 5025-0 HM	VSL 5025-0 HM
NdBR 型	CB 24	PBR 4065	CB 24	PBR 4065	CB 24	PBR 4065	CB 24	PBR 4065	CB 22	PBR 4076
23°C 的肖氏 A 硬度	63	62	60	60	65	65	61	63	60	60
60°C 的肖氏 A 硬度	60	59	57	55			57	57	57	57
23°C 的回彈 (%)	28	28	38	36	28	28	33	32	33	31
60°C 的回彈 (%)	52	53	61	60	54	54	58	56	51	53
G* (15%) @ 60°C (MPa)	1.07	1.09	0.94	0.94	1.27	1.24	1.17	1.05	1.11	1.06
Tan δ (最大) 60°C	0.166	0.17	0.131	0.136	0.171	0.172	0.157	0.15	0.172	0.172
Eplexor tan δ 60°C	0.105	0.111	0.079	0.087	0.096	0.095	0.092	0.096	0.116	0.104
模數 300% (MPa) ( $\sigma_{300}$ )	12.8	11.8	14.6	13.5	13.7	13.8	11.8	10.6	11.4	11.8
孟納粘度 ML 1+4@100°C	66	58	68	64	87	81	75	69	73	66

用於測定表 5 中所述的特性的測量方法在下面進一步之流程中給出。

所示出的是，在使用 PBR 4065 及 PBR 4076 的情況下的固化物和使用 CB 24 及 CB 22 的固化物之動態特性係保持大約相同。僅孟納粘度於具有改性的聚丁二烯之橡膠組合物的情況時較低。

表 6 中記錄了對於實施例 1-10 之剛度指數 (SI) 和滾動阻力指數 (RRI) 並還在圖 2 中以圖形方式進行繪製。

表 6： 剛度指數 (SI) 和滾動阻力指數 (RRI)

	混合物/固化物 基於 組分 a) /組分 b)	SI <sup>1</sup>	RRI <sup>2</sup>
1	VSL 5025-2/CB24	100	100
2	VSL 5025-2/PBR 4065	92	94
3	PBR 4088/CB 24	95	198
4	PBR 4088/PBR 4065	88	170
5	PBR 4070/CB24	131	110
6	PBR 4070/PBR 4065	129	111
7	PBR 4078/CB 24	98	135
8	PBR 4078/PBR 4065	81	130
9	VSL 5025-0HM/CB 22	88	86
10	VSL 5025-0HM/PBR 4076	87	99

1： 剛度指數 SI 如下藉由計算獲得：

$SI = 23^{\circ}C$  之肖氏 A 硬度  $\times$  拉伸強度 S300  $\times 60^{\circ}C$  的  $G^*$  (15%) (MPa)

2： 滾動阻力指數 (RRI) 藉由如下計算獲得：

$RRI = 60^{\circ}C$  之回彈彈性/ $60^{\circ}C$  之  $\tan \delta$ (最大)/ $60^{\circ}C$  之  $\tan \delta$  Eplexor  
對於上述測量，將由 VSL 5025-2 和 CB 24 組成的混合物 1 標準化為 100，因為 SSBR 和聚丁二烯均未官能化或改性。

從表 6 和圖 2 可以確定，具有改性的聚丁二烯之固化物 2、4、6、8、10 總是較沒有改性聚丁二烯的固化物 1、3、5、7、9 具有更低的

剛度指數和更低之滾動阻力指數。於是本發明之固化物不僅具有改進的加工特徵（剛度指數），而且還具有改進的滾動阻力。

#### V. 在固化物測試中採用的方法/DIN 標準

在固化物上根據以下所述的標準測定了在表 5 中詳述的特性：

**ASTM D1646-00**（對於橡膠組合物）：孟納粘度和孟納應力鬆弛

**DIN 53505**：60°C 下之肖氏 A 硬度

**DIN 53512**：60°C 下之回彈彈性

**DIN 53504**：在 10%、100%和 300%伸長率（ $\sigma_{10}$ 、 $\sigma_{100}$ 和  $\sigma_{300}$ ）下之應力值、拉伸強度以及斷裂伸長率

**DIN 53516**：摩擦

動態特性的測定（儲存模數  $E'$  在 -60°C 至 0°C 的溫度下的溫度依賴性以及 60°C 下的  $\tan \delta$ ）：

為了測定動態特性（儲存模數  $E'$  在 -60°C 至 0°C 的溫度下的溫度依賴性以及 60°C 下之  $\tan \delta$ ），使用了來自於德國 Ahlden 的 Gabo-Testanlagen GmbH 的一 Eplexor 設備（Eplexor 500 N）。該等測量根據 DIN53513 在 10 Hz 下在 -100°C 與 +100°C 的溫度區間中以 1K/分鐘的加熱速率在 Ares strips 上測得。

藉由該方法獲得了以下測量值，根據 ASTM 5992-96 命名為：

**$E'$  (60°C)**：60°C 下之儲存模數

**$E'$  (23°C)**：23°C 下之儲存模數

**$E'$  (0°C)**：0°C 下之儲存模數

以及

**$\tan \delta$  (60°C)** 在 60°C 下之損失係數 ( $E''/E'$ )

**$\tan \delta$  (23°C)** 在 23°C 下之損失係數 ( $E''/E'$ )

**$\tan \delta$  (0°C)** 在 0°C 下之損失係數 ( $E''/E'$ )

$E'$  提供了對於輪胎滾動面的抓地力的指示。 $E'$  越小，抓地力越好。

$\tan \delta$  (60°C) 係對在輪胎滾動時遲滯損失之度量。 $\tan \delta$  (60°C) 越低，輪胎之滾動阻力越低。

**DIN 53513-1990**：彈性特性 - 為了測定彈性特性，使用了來

自 MTS 的一 MTS 彈性體測試系統 (MTS Flex Test)。該等測量根據 DIN53513-1990 將圓柱樣品 (2 個樣品, 分別為  $20 \times 6$  mm) 壓縮總共 2 mm 在  $60^\circ\text{C}$  之溫度和 1 Hz 之測量頻率下在 0.1 到 40% 的幅值掃描範圍內測得。

藉由該方法獲得了以下測量值, 根據 ASTM 5992-96 命名為:

**$G^*$  (0.5%)** : 在 0.5% 幅值掃描下之動態模數

**$G^*$  (15%)** : 在 15% 幅值掃描下之動態模數

**$G^*$  (0.5%) - (15%)** : 在 0.5% 與 15% 幅值掃描之動態模數之差

以及

**$\tan \delta$  (最大)**: 在  $60^\circ\text{C}$  下整個測量區域的最大損失係數 ( $G''/G'$ )。

**$G^*$  (0.5%) - (15%)** 提供對於該混合物的佩恩 (Payne) 效應之指示, 較低的值表示良好的填料分佈和因此較低的滾動阻力。

**$\tan \delta$  (最大)** 係對在輪胎滾動時遲滯損失之度量。 $\tan \delta$  (最大) 越低, 輪胎的滾動阻力越低。

## VI. 擠出物之表面特性

另外根據 ASTM D 2230 在 50 rpm 的螺桿速度下在  $90^\circ\text{C}$ 、 $100^\circ\text{C}$  和  $120^\circ\text{C}$  下借助於擠出機 (Brabender Plasticorder) 製造了不同擠出物。擠出物之邊緣和角落越光滑, 該橡膠組合物的可加工性越容易。

圖 3 示出了來自實施例 1-4 (根據表 6 之實施例編號) 的擠出物之**格維模具特徵** (Garvey die profiles), 在  $100^\circ\text{C}$  下製造。基於改性 NdBR (PBR 4065) 的固化物之特徵展示了比基於未改性 NdBR (CB 24) 的對比擠出物更光滑的結構, 這意味著改進的加工特徵。

圖 4 示出了來自實施例 1-4 (根據表 6 之實施例編號) 的擠出物之**格維模具特徵**, 在  $120^\circ\text{C}$  下製造。在此也示出了, 基於改性 NdBR (PBR 4065) 的固化物之特徵比基於未改性 NdBR (CB 24) 的對比擠出物更光滑的表面結構。

圖 5 展示了基於固化物 1、2、5 和 6 (根據表 6 之實施例編號) 在  $90^\circ\text{C}$  製造的擠出物之**格維模具特徵**。

在此也可明顯地看出, 基於本發明組分 b) (PBR 4065) 的固化

物具有比基於非本發明組分 b) (Buna CB 24) 的固化物更光滑的結構。

圖 6 展示了基於固化物 7 和 8(根據表 6 的實施例編號)在 100°C 或 120°C 製造的擠出物之**格維模具特徵**。基於格維模具特徵的更光滑結構，藉由組合使用處於改性 NdBR PBR 4065 (替代非本發明 Buna CB 24) 形式之本發明組分 b) 與處於端基官能化的 SSBR PBR 4078 形式之本發明組分 a) 在此也可明顯地看出其加工性之改進。

**【符號說明】**

無

**【生物材料寄存】** 無

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

**【序列表】** (請換頁單獨記載)

無

# 發明摘要

I633149

※ 申請案號：103136794

※ 申請日：103/10/24

※IPC 分類：

C08L 47/00 (2006.01)  
C08F 8/00 (2006.01)  
C08L 9/00 (2006.01)  
C08C 19/20 (2006.01)  
C08K 3/36 (2006.01)  
C08K 5/00 (2006.01)  
C08J 3/24 (2006.01)  
B60C 1/00 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

橡膠組成物

RUBBER COMPOSITION

## 【中文】

本發明涉及可固化橡膠組合物，該橡膠組合物包含至少以下組分：a) 至少一種官能化的聚合物，b) 至少一種改性的聚丁二烯，該聚丁二烯具有> 95重量%之順式-1,4單元含量和<1重量%之1,2-乙烯基含量，其中該聚丁二烯在聚合之後藉由硫氯化物改性，c) 至少一種二氧化矽，d) 至少一種另外的填料，e) 至少一種固化劑，f) 至少一種油以及g) 視情況至少一種另外的橡膠添加劑。

## 【英文】

The invention relates to vulcanizable rubber compositions comprising at least the following components:

- a) at least one functionalized polymer,
- b) at least one modified polybutadiene having a proportion of cis-1,4 units of > 95% by weight and a proportion of 1,2-vinyl content of < 1% by weight, the polybutadiene having been modified by means of sulphur chlorides after the polymerization,
- c) at least one silica,
- d) at least one further filler,
- e) at least one vulcanizing agent,
- f) at least one oil and
- g) optionally at least one further rubber additive.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：無。

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

## 申請專利範圍

1. 一種可固化橡膠組合物，包含至少以下組分：
  - a) 相對於無油的 SSBR，50 至 90 重量份的至少一種官能化的溶液丁二烯-苯乙烯共聚物 (SSBR) (無油的)，具有在 $-110^{\circ}\text{C}$  到 $+20^{\circ}\text{C}$  之間之玻璃化轉變溫度 ( $T_g$ )，
  - b) 10-50 重量份的至少一種改性的釹催化之聚丁二烯 (NdBR)，具有至少 30 MU 之孟納粘度 (ML 1+4 在  $100^{\circ}\text{C}$  下)，該聚丁二烯具有 $> 95$  重量%之順式-1,4 單元含量和 $< 1$  重量%之 1,2-乙炔基含量，其中該聚丁二烯在聚合之後藉由硫氯化物改性，
  - c) 50-120 重量份的至少一種二氧化矽，
  - d) 2-25 重量份的至少一種另外的填料，
  - e) 1-5 重量份的至少一種固化劑，
  - f) 5-50 重量份的至少一種油以及
  - g) 視情況 1-7 重量份的至少一種另外的橡膠添加劑其中該等組分 c) - g) 的重量份數值分別基於 100 重量份橡膠 (a) 和 b) 之和)，其中該改性的聚丁二烯具有相對於在添加該硫氯化物之前該聚丁二烯的孟納粘度 (ML 1+4 在  $100^{\circ}\text{C}$  下) 突然升高至少 50% 的孟納粘度 (ML 1+4 在  $100^{\circ}\text{C}$  下)。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之可固化的橡膠組合物，其特徵在於該官能化的聚合物包含官能化的二烯聚合物或藉由二烯與乙烯基芳香族單體之共聚可獲得的二烯共聚物。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之可固化的橡膠組合物，其特徵在於該官能化的聚合物係聚丁二烯、聚異戊二烯、丁二烯-異戊二烯共聚物、丁二烯-苯乙烯共聚物、異戊二烯-苯乙烯共聚物或者丁二烯-異戊二烯-苯乙烯三聚物。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之可固化的橡膠組合物，其特徵在於該官

能化的聚合物包含藉由溶液聚合製造的端基官能化的丁二烯-苯乙烯共聚物。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之可固化的橡膠組合物，其特徵在於該端基官能化的丁二烯-苯乙烯共聚物具有 10 到 200 孟納單位之孟納粘度 (ML 1+4 (100°C))。
6. 如申請專利範圍第 4 項所述之可固化的橡膠組合物，其特徵在於該端基官能化的丁二烯-苯乙烯共聚物具有 30 到 150 孟納單位之孟納粘度 (ML 1+4 (100°C))。
7. 如申請專利範圍第 5 項所述之可固化的橡膠組合物，其特徵在於該端基官能化的丁二烯-苯乙烯共聚物具有 10,000 到 2,000,000 g/mol 之平均莫耳重量 (數均值,  $M_n$ )。
8. 如申請專利範圍第 5 項所述之可固化的橡膠組合物，其特徵在於該端基官能化的丁二烯-苯乙烯共聚物具有 100,000 到 1,000,000 g/mol 之平均莫耳重量 (數均值,  $M_n$ )。
9. 如申請專利範圍第 7 項所述之可固化的橡膠組合物，其特徵在於該端基官能化的丁二烯-苯乙烯共聚物具有 -110°C 到 +20°C 之玻璃化轉變溫度。
10. 如申請專利範圍第 7 項所述之可固化的橡膠組合物，其特徵在於該端基官能化的丁二烯-苯乙烯共聚物具有 -110°C 到 0°C 之玻璃化轉變溫度。
11. 如申請專利範圍第 9 項所述之可固化的橡膠組合物，其特徵在於該改性的聚丁二烯藉由溶液聚合，在至少一種惰性有機溶劑存在下且在至少一種基於鈹化合物之催化劑存在下，在 -20°C 到 150°C 溫度範圍內聚合，該聚合藉由添加質子型化合物終止並且該聚合物借助於硫氯化物改性。
12. 如申請專利範圍第 11 項所述之可固化的橡膠組合物，其特徵在於該硫氯化物在添加前用羧酸、脂肪酸和/或脂肪酸酯處理。
13. 如申請專利範圍第 12 項所述之可固化的橡膠組合物，其特徵在於該硫氯化物為二氯化二硫、氯化硫、二氯化硫和/或氯化亞砷。

14. 如申請專利範圍第 13 項所述之可固化的橡膠組合物，其特徵在於該改性的聚丁二烯在聚合之後具有至少 20 MU 之孟納粘度 (ML 1+4 在 100°C 下) (初始孟納粘度) 並且在添加該硫氯化物之後具有至少 30 MU 之孟納粘度 (ML 1+4 在 100°C 下) (最終孟納粘度)，其中凝膠含量為小於 1 重量%。
15. 如申請專利範圍第 14 項所述之可固化的橡膠組合物，其特徵在於該改性的聚丁二烯在聚合之後具有 20-25 MU 之孟納粘度 (ML 1+4 在 100°C 下) (初始孟納粘度)。
16. 如申請專利範圍第 14 項所述之可固化的橡膠組合物，其特徵在於該改性的聚丁二烯在聚合之後具有至少 40 MU 之孟納粘度 (ML 1+4 在 100°C 下) (初始孟納粘度)。
17. 如申請專利範圍第 14 項所述之可固化的橡膠組合物，其特徵在於在添加該硫氯化物之後具有 40-50 MU 之孟納粘度 (ML 1+4 在 100°C 下) (最終孟納粘度)。
18. 如申請專利範圍第 14 項所述之可固化的橡膠組合物，其特徵在於在添加該硫氯化物之後具有 60-80 MU 之孟納粘度 (ML 1+4 在 100°C 下) (最終孟納粘度)。
19. 如申請專利範圍第 1 項所述之可固化橡膠組合物，其特徵在於該另外的填料為碳黑。
20. 一種用於製造如申請專利範圍第 1 至 19 中任一項所述之可固化橡膠組合物之方法，其特徵在於將組分 a) 到 f) 和可隨意地 g) 在一個或多個步驟中彼此混合。
21. 如申請專利範圍第 20 項所述之方法，其特徵在於藉由一種三步混合過程，其中兩個混合步驟在一內部混合器中進行並且一個最終的混合步驟在一輥上進行。
22. 如申請專利範圍第 20 項所述之方法，其特徵在於藉由一種兩步混合過程，其中第 1 混合步驟在一內部混合器中進行並且第 2 混合步驟在一輥上進行。
23. 如申請專利範圍第 20 項所述之方法，其特徵在於藉由一種兩步混合過

程，其中這兩個混合步驟都在一內部混合器中進行。

24. 如申請專利範圍第 21 項所述之方法，其特徵在於在添加在該三步混合過程中添加到該輥上的那些組分之前，將混合物冷卻到 $< 120^{\circ}\text{C}$  之溫度。
25. 如申請專利範圍第 21 項所述之方法，其特徵在於在添加在該三步混合過程中添加到該輥上的那些組分之前，將混合物冷卻到 $< 110^{\circ}\text{C}$  之溫度。
26. 一種用於製造固化物之方法，其特徵在於使如申請專利範圍第 1 至 19 中任一項所述之可固化橡膠組合物受一交聯反應，在 1 到 200 bar 範圍內壓力下。
27. 如申請專利範圍第 26 項所述之方法，其特徵在於該交聯反應在 100 到  $250^{\circ}\text{C}$  範圍內溫度下。
28. 如申請專利範圍第 26 項所述之方法，其特徵在於該交聯反應在 130 到  $180^{\circ}\text{C}$  範圍內溫度下。
29. 如申請專利範圍第 26 項所述之方法，其特徵在於交聯在賦形製程的背景下發生。
30. 一種藉由如申請專利範圍第 20 至 29 項中任一項所述之方法可獲得的固化物。
31. 一種如申請專利範圍第 1 至 19 中任一項所述之可固化橡膠組合物之用途，其係用於製造充氣輪胎，輪胎構件、下胎面、胎體、側壁、用於防爆輪胎之增強側壁和頂端混合物，以及用於製造工業橡膠製品、輥覆蓋物、傳送帶覆蓋物、條帶、紡紗筒、密封件、高爾夫球芯和鞋底。
32. 如申請專利範圍第 31 項所述之用途，其特徵在於該充氣輪胎為冬季輪胎。
33. 如申請專利範圍第 31 項所述之用途，其特徵在於該輪胎構件為輪胎滾動面。
34. 如申請專利範圍第 31 項所述之用途，其特徵在於該工業橡膠製品為阻尼元件。