



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103201334 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 13

- (21) 申请号 201180052496. 1 (51) Int. Cl.
C08L 7/00(2006. 01)
(22) 申请日 2011. 10. 03 C08J 3/20(2006. 01)
C08K 3/04(2006. 01)
(30) 优先权数据 C08K 3/36(2006. 01)
2010-224358 2010. 10. 01 JP C08K 5/00(2006. 01)
C08K 5/548(2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 C08L 9/00(2006. 01)
2013. 04. 28
(86) PCT国际申请的申请数据 (56) 对比文件
PCT/JP2011/072791 2011. 10. 03 CN 1318086 A, 2001. 10. 17, 说明书第 5 页第
(87) PCT国际申请的公布数据 2 段 - 第 24 页第 1 段, 实施例 1-22.
W02012/043855 JA 2012. 04. 05 CN 1315983 A, 2001. 10. 03, 说明书第 5 页第
2 段 - 第 23 页第 3 段, 实施例 1-37.
(73) 专利权人 株式会社普利司通
地址 日本东京都
(72) 发明人 加藤诚一 堀江晓
审查员 李硕
(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家

权利要求书3页 说明书61页

(54) 发明名称

橡胶组合物的制造方法

(57) 摘要

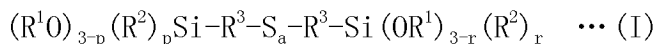
本发明为橡胶组合物的制造方法,所述橡胶组合物包含:选自天然橡胶和合成二烯系橡胶中的至少一种橡胶的橡胶组分(A);包含无机填料(B)的填料;硅烷偶联剂(C);和选自胍类、次磺酰胺类、噻唑类、秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐类、硫脲类和黄原酸盐类中的至少一种硫化促进剂(D)。所述制造方法的特征在于:所述橡胶组合物在三个以上的混炼阶段中混炼;在第一混炼阶段(X)中,将所述橡胶组分(A)、所述无机填料(B)的部分或全部和所述硅烷偶联剂(C)的部分或全部混炼在一起;在第一混炼阶段后及在最终阶段前的阶段(Y)中添加硫化促进剂(D)并混炼;和在最终混炼阶段(Z)中添加硫化剂并混炼。该橡胶组合物的制造方法能够进一步提高硅烷偶联剂的偶联活性,适于获得发热较少的橡胶组合物。

1. 一种橡胶组合物的制造方法,所述橡胶组合物包含选自天然橡胶和合成二烯系橡胶的至少一种的橡胶组分 (A),包含无机填料 (B) 的填料,硅烷偶联剂 (C),和选自胍类、次磺酰胺类、噻唑类、秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐类、硫脲类和黄原酸盐类的至少一种硫化促进剂 (D),其中所述橡胶组合物在至少三个阶段中混炼,在混炼的第一阶段 (X) 中,混炼所述橡胶组分 (A)、所述无机填料 (B) 的全部或部分和所述硅烷偶联剂 (C) 的全部或部分,在进入下一阶段时,橡胶组合物的温度比在前阶段中的混炼后的温度低 10℃ 以上,然后在阶段 (Y),即混炼的第二阶段以及第二阶段之后最终阶段之前的阶段中,添加所述硫化促进剂 (D) 并混炼,和在混炼的最终阶段 (Z) 中,添加硫化剂并混炼。

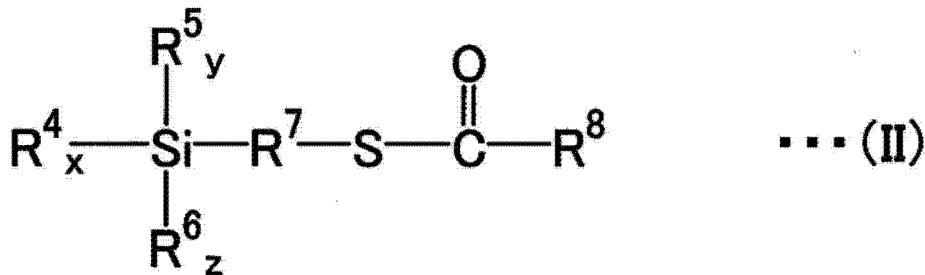
2. 根据权利要求 1 所述的橡胶组合物的制造方法,其中在所述混炼的阶段 (Y) 中的橡胶组合物的最高温度为 120 至 190℃。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的橡胶组合物的制造方法,其中在所述混炼的第一阶段 (X) 中的橡胶组合物的最高温度为 140 至 190℃。

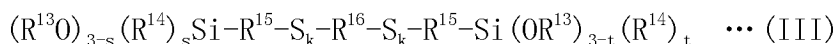
4. 根据权利要求 1 所述的橡胶组合物的制造方法,其中所述硅烷偶联剂 (C) 为选自由下列通式 (I) 至 (IV) 表示的化合物组中的至少一种化合物:



其中多个 R^1 可以相同或不同,各自表示具有 1 至 8 个碳原子的直链、环状或支链烷基,具有 2 至 8 个碳原子的直链或支链烷氧烷基,或氢原子;多个 R^2 可以相同或不同,各自表示具有 1 至 8 个碳原子的直链、环状或支链烷基;多个 R^3 可以相同或不同,各自表示具有 1 至 8 个碳原子的直链或支链亚烷基;a 表示平均值且为 2 至 6;p 和 r 可以相同或不同,表示平均值且各自为 0 至 3,条件是 p 和 r 两者不同时为 3;

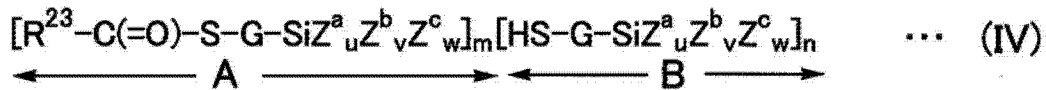


其中 R^4 表示选自 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 R^9O- 、 $R^9C(=O)O-$ 、 $R^9R^{10}C=NO-$ 、 $R^9R^{10}CNO-$ 、 $R^9R^{10}N-$ 和 $-(OSiR^9R^{10})_h(OSiR^9R^{10}R^{11})$ 的一价基团,其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自表示氢原子或具有 1 至 18 个碳原子的一价烃基,和 h 表示平均值且为 1 至 4; R^5 表示 R^4 、氢原子或具有 1 至 18 个碳原子的一价烃基; R^6 表示 R^4 、 R^5 、氢原子或基团 $-[O(R^{12}O)_j]_{0.5}$,其中 R^{12} 表示具有 1 至 18 个碳原子的亚烷基,和 j 表示 1 至 4 的整数; R^7 表示具有 1 至 18 个碳原子的二价烃基; R^8 表示具有 1 至 18 个碳原子的一价烃基;x、y 和 z 各自表示满足 $x+y+2z=3$, $0 \leq x \leq 3$, $0 \leq y \leq 2$, $0 \leq z \leq 1$ 的关系的数;



其中多个 R^{13} 可以相同或不同,各自表示具有 1 至 8 个碳原子的直链、环状或支链烷基,具有 2 至 8 个碳原子的直链或支链烷氧烷基,或氢原子;多个 R^{14} 可以相同或不同,各自表示具有 1 至 8 个碳原子的直链、环状或支链烷基;多个 R^{15} 可以相同或不同,各自表示具有 1 至 8 个碳原子的直链或支链亚烷基; R^{16} 表示通式 $(-S-R^{17}-S-)$ 、 $(-R^{18}-S_{m1}-R^{19}-)$ 或 $(-R^{20}-S_{m2}-R^{21}-)$

$-S_{m3}-R^{22}-$) 的二价基团, 其中 R^{17} 至 R^{22} 各自表示具有 1 至 20 个碳原子的二价烷基、二价芳族基或含有除硫和氧之外的杂元素的二价有机基团, $m1$ 、 $m2$ 和 $m3$ 可以相同或不同, 表示平均值且各自为 1 以上至小于 4; 多个 k 可以相同或不同, 表示平均值且各自为 1 至 6; s 和 t 表示平均值且各自为 0 至 3, 条件是 s 和 t 两者不同时为 3;



其中 R^{23} 表示具有 1 至 20 个碳原子的直链、支链或环状烷基; 多个 G 可以相同或不同, 各自表示具有 1 至 9 个碳原子的烷二基或烯二基; 多个 Z^a 可以相同或不同, 各自表示能够键合到两个硅原子且选自 $[-O-]_{0.5}$ 、 $[-O-G-]_{0.5}$ 和 $[-O-G-O-]_{0.5}$ 的官能团; 多个 Z^b 可以相同或不同, 各自表示能够键合到两个硅原子且由 $[-O-G-O-]_{0.5}$ 表示的官能团; 多个 Z^c 可以相同或不同, 各自表示选自 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OR^a$ 、 $R^aC(=O)O-$ 、 $R^aR^bC=NO-$ 、 R^aR^bN- 、 R^a- 和 $HO-G-O-$ 的官能团, 其中 G 与上述相同; R^a 和 R^b 各自表示具有 1 至 20 个碳原子的直链、支链或环状烷基; m 、 n 、 u 、 v 和 w 各自是 $1 \leq m \leq 20$ 、 $0 \leq n \leq 20$ 、 $0 \leq u \leq 3$ 、 $0 \leq v \leq 2$ 、 $0 \leq w \leq 1$, 且 $(u/2)+v+2w$ 为 2 或 3; 在所述式具有多个 A 部的情况中, 在这些多个 A 部中 Z^a_u 、 Z^b_v 和 Z^c_w 可以相同或不同; 在所述式具有多个 B 部的情况中, 在这些多个 B 部中的 Z^a_u 、 Z^b_v 和 Z^c_w 可以相同或不同。

5. 根据权利要求 4 所述的橡胶组合物的制造方法, 其中所述硅烷偶联剂 (C) 为由通式 (I) 表示的化合物。

6. 根据权利要求 1 所述的橡胶组合物的制造方法, 其中所述无机填料 (B) 为二氧化硅。

7. 根据权利要求 1 所述的橡胶组合物的制造方法, 其中所述无机填料 (B) 占所述填料的 30 质量%以上。

8. 根据权利要求 1 所述的橡胶组合物的制造方法, 其中在混炼的所述阶段 (Y) 的所述橡胶组合物中的所述硫化促进剂 (D) 的分子数为所述硅烷偶联剂 (C) 的分子数的 0.1 至 1.0 倍。

9. 根据权利要求 1 所述的橡胶组合物的制造方法, 其中所述胍类为选自 1, 3- 二苯胍、1, 3- 二邻甲苯基胍和 1- 邻甲苯基二胍的至少一种化合物。

10. 根据权利要求 1 所述的橡胶组合物的制造方法, 其中所述次磺酰胺类为选自 N- 环己基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺和 N- 叔丁基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺的至少一种化合物。

11. 根据权利要求 1 所述的橡胶组合物的制造方法, 其中所述噻唑类为选自 2- 巯基苯并噻唑和二硫化二 -2- 苯并噻唑的至少一种化合物。

12. 根据权利要求 1 所述的橡胶组合物的制造方法, 其中所述秋兰姆类为选自二硫化四 (2- 乙基己基) 秋兰姆和二硫化四苄基秋兰姆的至少一种化合物。

13. 根据权利要求 1 所述的橡胶组合物的制造方法, 其中所述硫脲类为选自 N, N' - 二乙基硫脲、三甲基硫脲、N, N' - 二苯基硫脲和 N, N' - 二甲基硫脲的至少一种化合物。

14. 根据权利要求 1 所述的橡胶组合物的制造方法, 其中所述二硫代氨基甲酸盐类为选自二苄基二硫代氨基甲酸锌、N- 乙基 -N- 苄基二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸锌和二甲基二硫代氨基甲酸铜的至少一种化合物。

15. 根据权利要求 1 所述的橡胶组合物的制造方法, 其中所述黄原酸盐类为异丙基黄原酸锌。

16. 根据权利要求 1 所述的橡胶组合物的制造方法, 其中在混炼的所述阶段 (Y) 中的所述橡胶组合物中包含的所述有机酸化合物的分子数不大于在所述阶段 (Y) 中添加的所述硫化促进剂 (D) 的分子数。

17. 根据权利要求 1 所述的橡胶组合物的制造方法, 其包括混炼的第一阶段 (X)、混炼的第二阶段的所述阶段 (Y) 和混炼的第三阶段的所述最终阶段 (Z)。

橡胶组合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制造包含无机填料且低发热性改善的橡胶组合物的方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着与环境问题关注的增强相关的全球二氧化碳排放控制的进行,对汽车的低燃料消耗性的需求增强。为了满足所述需求,需要降低与轮胎性能相关的滚动阻力。迄今为止,作为降低轮胎滚动阻力的手段,已研究了优化轮胎结构的方法;然而,目前,使用轮胎用低发热性橡胶组合物的技术变为了最普遍采用的方法。

[0003] 为了获得此类低发热性橡胶组合物,已知有使用无机填料例如二氧化硅等的方法。

[0004] 然而,在将无机填料例如二氧化硅等混入橡胶组合物以制备含无机填料的橡胶组合物时,无机填料,特别是二氧化硅聚集于橡胶组合物中(由于二氧化硅表面的羟基),因此,为了防止聚集,使用硅烷偶联剂。

[0005] 因此,为了顺利地解决由硅烷偶联剂的混入所来带的上述问题,已进行了各种试验以增加硅烷偶联剂的偶联功能活性。

[0006] 例如,专利文献1提出一种橡胶组合物,其包含与(iv)烯胺和(v)胍衍生物一起的作为基本组分的至少(i)一种二烯弹性体,(ii)作为补强填料的白色填料和(iii)作为偶联剂(白色填料/二烯弹性体)的烷氧基硅烷多硫化物。

[0007] 专利文献2公开了一种橡胶组合物,其包含与(iv)硫代磷酸锌和(v)胍衍生物一起的作为基本组分的至少(i)一种二烯弹性体,(ii)作为补强填料的白色填料和(iii)作为偶联剂(白色填料/二烯弹性体)的烷氧基硅烷多硫化物。

[0008] 专利文献3描述了一种橡胶组合物,其包含与(iv)醛亚胺(R-CH=N-R)和(v)胍衍生物组合的作为基本组分的至少(i)二烯弹性体、(ii)作为补强填料的无机填料和(iii)作为(无机填料/二烯弹性体)偶联剂的烷氧基硅烷多硫化物(PSAS)。

[0009] 另外,专利文献4提出与(iv)1,2-二氢吡啶和(v)胍衍生物组合的基本上包含至少(i)二烯弹性体、(ii)作为补强填料的无机填料和(iii)作为偶联剂的烷氧基硅烷多硫化物的橡胶组合物。

[0010] 然而,在这些发明中,关于混炼条件并无考虑。

[0011] 作为考虑混炼条件提高硅烷偶联剂的偶联功能活性的实例,在专利文献5中有提及;然而,需要进一步改善提高硅烷偶联剂的偶联功能活性的效果。引文列表

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:JP-T2002-521515

[0014] 专利文献2:JP-T2002-521516

[0015] 专利文献3:JP-T2003-530443

[0016] 专利文献4:JP-T2003-523472

[0017] 专利文献5:W02008/123306

发明内容

[0018] 发明要解决的问题

[0019] 考虑到上述情况,本发明的目的是提供能够进一步提高硅烷偶联剂的偶联功能活性由此顺利地获得低发热性橡胶组合物的橡胶组合物的制造方法。

[0020] 用于解决问题的方案

[0021] 为了解决上述问题,本发明人对混炼步骤的第一阶段中,在包括混炼橡胶组分、无机填料的全部或部分以及硅烷偶联剂的全部或部分的橡胶组合物的制造方法中添加选自胍类、次磺酰胺类、噻唑类、秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐类、硫脲类和黄原酸盐类的至少一种硫化促进剂的方法进行了各种研究,结果,试验发现,为了提高偶联功能活性,优化将选自胍类、次磺酰胺类、噻唑类、秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐类、硫脲类和黄原酸盐类的至少一种硫化促进剂添加到橡胶组合物的混炼阶段是良好的,并完成了本发明。

[0022] 具体地,本发明为橡胶组合物的制造方法,所述橡胶组合物包含选自天然橡胶和合成二烯系橡胶的至少一种的橡胶组分(A)、包含无机填料(B)的填料、硅烷偶联剂(C)和选自胍类、次磺酰胺类、噻唑类、秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐类、硫脲类和黄原酸盐类的至少一种硫化促进剂(D),其中所述橡胶组合物在至少三个阶段中混炼,在混炼的第一阶段(X)中,混炼橡胶组分(A)、无机填料(B)的全部或部分和硅烷偶联剂(C)的全部或部分,然后在阶段(Y),即混炼的第二阶段以及第二阶段之后最终阶段之前的阶段中,添加硫化促进剂(D)并混炼,和在混炼的最终阶段(Z)中,添加硫化剂并混炼。

[0023] 发明的效果

[0024] 根据本发明,提供能够进一步提高硅烷偶联剂的偶联功能活性以获得低发热性优异的橡胶组合物的橡胶组合物制造方法。

具体实施方式

[0025] 以下将详细描述本发明。

[0026] 本发明的橡胶组合物的制造方法为包含选自天然橡胶和合成二烯系橡胶的至少一种的橡胶组分(A)、包含无机填料(B)的填料、硅烷偶联剂(C)和选自胍类、次磺酰胺类、噻唑类、秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐类、硫脲类和黄原酸盐类的至少一种硫化促进剂(D)的橡胶组合物的制造方法,其中所述橡胶组合物在至少三个阶段中混炼,在混炼的第一阶段(X)中,混炼橡胶组分(A)、无机填料(B)的全部或部分和硅烷偶联剂(C)的全部或部分,然后在阶段(Y),即混炼的第二阶段以及第二阶段之后最终阶段之前的阶段中,添加硫化促进剂(D)并混炼,和在混炼的最终阶段(Z)中,添加硫化剂并混炼。

[0027] 本发明中,在至少三个混炼阶段中混炼所述成分,这是为了防止橡胶组分(A)的分子量由于长期高温混炼而降低。具体地,当为了降低混炼阶段的数量而延长在一个阶段中的混炼时间时,则橡胶组分(A)长期暴露于高温,由此使橡胶组分(A)的分子量降低,避免这种情况是很重要的。

[0028] 在混炼的第一阶段(X)中,混炼橡胶组分(A)、无机填料(B)的全部或部分和硅烷偶联剂的全部或部分,这是为了充分促进无机填料(B)和硅烷偶联剂(C)之间的反应的目的。

[0029] 本发明中,在阶段(Y),即混炼的第二阶段以及第二阶段之后最终阶段之前的阶段中添加硫化促进剂(D)并混炼,这是为了在无机填料(B)和硅烷偶联剂(C)之间的反应充分进行之后,通过硫化促进剂(D)提高硅烷偶联剂(C)的偶联功能活性,由此更顺利地促进硅烷偶联剂(C)和橡胶组分(A)之间的反应。

[0030] 为了更顺利地增强硅烷偶联剂(C)的偶联功能活性以由此更顺利地促进硅烷偶联剂(C)和橡胶组分(A)之间的反应,优选,混炼的阶段(Y)中橡胶组合物的最高温度为120至190°C,更优选为130至175°C。

[0031] 为了充分地促进无机填料(B)和硅烷偶联剂(C)之间的反应,优选,混炼的第一阶段(X)中橡胶组合物的最高温度为140至190°C,更优选150至180°C。

[0032] 优选,在混炼的第一阶段(X)中和在混炼的第二阶段(Y)中的混炼时间为10秒至20分钟,更优选10秒至10分钟,甚至更优选30秒至5分钟。

[0033] 混炼的最终阶段(Z)中橡胶组合物的最高温度优选为60至140°C,更优选80至120°C,甚至更优选100至120°C。混炼时间优选为10秒至20分钟,更优选10秒至10分钟,甚至更优选20秒至5分钟。

[0034] 在进入下一阶段时,期望橡胶组合物的温度比在前阶段中的混炼后的温度低10°C以上。

[0035] 本发明中的橡胶组合物的混炼步骤包括至少混炼的第一阶段(X)、阶段(Y)(即,混炼的第二阶段以及第二阶段之后最终阶段之前的阶段)和混炼的最终阶段(Z),并任性地包括任意其它混炼中间阶段。

[0036] 本发明中的混炼的第一阶段为混炼橡胶组分(A)、无机填料(B)和硅烷偶联剂(C)的第一阶段,而不包括在初始阶段中混炼橡胶组分(A)和除无机填料(B)之外的其它填料的情况和预混炼单独的橡胶组分(A)的情况。

[0037] 本发明的制造方法中的混炼步骤将包括至少三个阶段,阶段数量的上限不具体限定。考虑到生产性,阶段的数量优选8个阶段以下,更优选6个阶段以下,甚至更优选4个阶段以下。

[0038] 出于在本发明的制造方法中确保硅烷偶联剂和二氧化硅之间的反应以及硅烷偶联剂和聚合物之间的反应的原因,所述方法可包括混炼的第一阶段(X)、混炼的第二阶段的阶段(Y)和混炼的第三阶段的最终阶段(Z)。

[0039] 在混炼的第二阶段(Y)和中间阶段中,可添加橡胶组分和填料等并混炼。

[0040] [硅烷偶联剂(C)]

[0041] 用于本发明的橡胶组合物制造方法中的硅烷偶联剂(C)优选为选自由下列通式(I)至(IV)的化合物组成的组的至少一种化合物。

[0042] 使用此类硅烷偶联剂(C),使本发明的方法中的橡胶组合物的加工性优异,并可获得具有良好耐磨耗性的充气轮胎。

[0043] 下面连续描述通式(I)至(IV)。

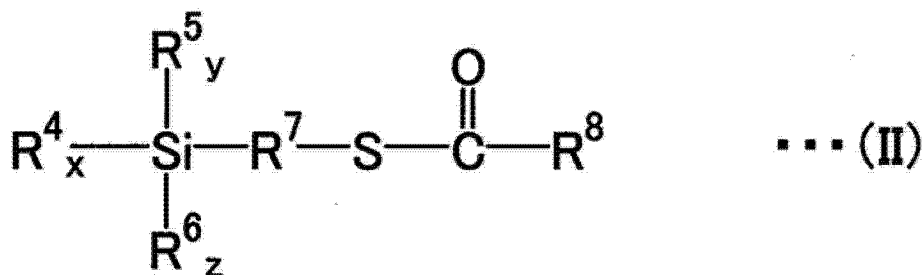
[0044] $(R^1O)_{3-p}(R^2)_pSi-R^3-S_a-R^3-Si(OR^1)_{3-r}(R^2)_r \cdots (I)$

[0045] 其中多个 R^1 可以相同或不同,各自表示具有1至8个碳原子的直链、环状或支链烷基、具有2至8个碳原子的直链或支链烷氧基烷基或氢原子;多个 R^2 可以相同或不同,各自表示具有1至8个碳原子的直链、环状或支链烷基;多个 R^3 可相同或不同,各自表示具有1

至 8 个碳原子的直链或支链亚烷基 ;a 表示平均值且为 2 至 6 ;p 和 r 可以相同或不同,表示平均值且各自为 0 至 3,条件是 p 和 r 两者不同时为 3。

[0046] 由上述通式 (I) 表示的硅烷偶联剂 (C) 的具体实例包括双 (3- 三乙氧基甲硅烷基丙基) 四硫化物、双 (3- 三甲氧基甲硅烷基丙基) 四硫化物、双 (3- 甲基二甲氧基甲硅烷基丙基) 四硫化物、双 (2- 三乙氧基甲硅烷基乙基) 四硫化物、双 (3- 三乙氧基甲硅烷基丙基) 二硫化物、双 (3- 三甲氧基甲硅烷基丙基) 二硫化物、双 (3- 甲基二甲氧基甲硅烷基丙基) 二硫化物、双 (2- 三乙氧基甲硅烷基乙基) 二硫化物、双 (3- 三乙氧基甲硅烷基丙基) 三硫化物、双 (3- 三甲氧基甲硅烷基丙基) 三硫化物、双 (3- 甲基二甲氧基甲硅烷基丙基) 三硫化物、双 (2- 三乙氧基甲硅烷基乙基) 三硫化物、双 (3- 单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基) 四硫化物、双 (3- 单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基) 三硫化物、双 (3- 单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基) 二硫化物、双 (3- 单甲氧基二甲基甲硅烷基丙基) 四硫化物、双 (3- 单甲氧基二甲基甲硅烷基丙基) 三硫化物、双 (3- 单甲氧基二甲基甲硅烷基丙基) 二硫化物、双 (2- 单乙氧基二甲基甲硅烷基乙基) 四硫化物、双 (2- 单乙氧基二甲基甲硅烷基乙基) 三硫化物、双 (2- 单乙氧基二甲基甲硅烷基乙基) 二硫化物。

[0047]



[0048] 其中 R^4 表示选自 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $\text{R}^9\text{O}-$ 、 $\text{R}^9\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{C}=\text{NO}-$ 、 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{CNO}-$ 、 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{N}-$ 和 $-(\text{OSiR}^9\text{R}^{10})_h(\text{OSiR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11})$ 的一价基团 (其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自表示氢原子或具有 1 至 18 个碳原子的一价烃基 ;和 h 表示平均值且为 1 至 4) ; R^5 表示 R^4 、氢原子或具有 1 至 18 个碳原子的烃基 ; R^6 表示 R^4 、 R^5 、氢原子或基团 $-[\text{O}(\text{R}^{12}\text{O})_j]_{0.5}$ (其中 R^{12} 表示具有 1 至 18 个碳原子的亚烷基 ;和 j 表示 1 至 4 的整数) ; R^7 表示具有 1 至 18 个碳原子的二价烃基 ; R^8 表示具有 1 至 18 个碳原子的一价烃基 ; x 、 y 和 z 各自表示满足 $x+y+2z=3$ 、 $0 \leq x \leq 3$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 的关系的数。

[0049] 通式 (II) 中, R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 可以相同或不同,各自优选表示具有 1 至 18 个碳原子的直链、环状或支链烷基、烯基、芳基或芳烷基。在 R^5 为具有 1 至 18 个碳原子的一价烃基的情况下,所述基团优选为直链、环状或支链烷基、烯基、芳基或芳烷基。优选地, R^{12} 为直链、环状或支链亚烷基,且更优选为直链亚烷基。 R^7 为例如具有 1 至 18 个碳原子的亚烷基、具有 2 至 18 个碳原子的亚烯基、具有 5 至 18 个碳原子的亚环烷基 (cycloalkylene group)、具有 6 至 18 个碳原子的环烷基亚烷基 (cycloalkylalkylene group)、具有 6 至 18 个碳原子的亚芳基或具有 7 至 18 个碳原子的亚芳烷基。亚烷基和亚烯基可为直链或支链 ;且亚环烷基、环烷基亚烷基、亚芳基和亚芳烷基可在其环上具有如低级烷基等取代基。优选地, R^7 为具有 1 至 6 个碳原子的亚烷基,更优选直链亚烷基,例如,亚甲基、亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基或六亚甲基。

[0050] 通式 (II) 中 R^5 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 的具有 1 至 18 个碳原子的一价烃基的具体实例

包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十二烷基、环戊基、环己基、乙烯基、丙烯基、烯丙基、己烯基、辛烯基、环戊烯基、环己烯基、苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、苄基、苯乙基、萘甲基，等等。

[0051] 通式 (II) 中 R^{12} 的实例包括亚甲基、亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、八亚甲基、十亚甲基、十二亚甲基，等等。

[0052] 由通式 (II) 表示的硅烷偶联剂 (C) 的具体实例包括 3-己酰基硫代丙基三乙氧基硅烷、3-辛酰基硫代丙基三乙氧基硅烷、3-癸酰基硫代丙基三乙氧基硅烷、3-月桂酰基硫代丙基三乙氧基硅烷、2-己酰基硫代乙基三乙氧基硅烷、2-辛酰基硫代乙基三乙氧基硅烷、2-癸酰基硫代乙基三乙氧基硅烷、2-月桂酰基硫代乙基三乙氧基硅烷、3-己酰基硫代丙基三甲氧基硅烷、3-辛酰基硫代丙基三甲氧基硅烷、3-癸酰基硫代丙基三甲氧基硅烷、3-月桂酰基硫代丙基三甲氧基硅烷、2-己酰基硫代乙基三甲氧基硅烷、2-辛酰基硫代乙基三甲氧基硅烷、2-癸酰基硫代乙基三甲氧基硅烷、2-月桂酰基硫代乙基三甲氧基硅烷，等等。其中，特别优选的是 3-辛酰基硫代丙基三乙氧基硅烷 (General Electric Silicones 的商品名 NXT Silane)。

[0053] $(R^{13}O)_{3-s}(R^{14})_sSi-R^{15}-S_k-R^{16}-S_k-R^{15}-Si(OR^{13})_{3-t}(R^{14})_t \cdots$ (III)

[0054] 其中多个 R^{13} 可以相同或不同，各自表示具有 1 至 8 个碳原子的直链、环状或支链烷基、具有 2 至 8 个碳原子的直链或支链烷氧基烷基或氢原子；多个 R^{14} 可以相同或不同，各自表示具有 1 至 8 个碳原子的直链、环状或支链烷基；多个 R^{15} 可以相同或不同，各自表示具有 1 至 8 个碳原子的直链或支链亚烷基； R^{16} 表示通式 $(-S-R^{17}-S-)$ 、 $(-R^{18}-S_{m1}-R^{19}-)$ 或 $(-R^{20}-S_{m2}-R^{21}-S_{m3}-R^{22}-)$ 的二价基团（其中 R^{17} 至 R^{22} 各自表示具有 1 至 20 个碳原子的二价烷基、二价芳族基或包含除硫和氧之外的杂元素的二价有机基团； $m1$ 、 $m2$ 和 $m3$ 可以相同或不同，表示平均值且各自为 1 以上至小于 4）；多个 k 可以相同或不同，表示平均值且各自为 1 至 6； s 和 t 表示平均值且各自为 0 至 3，条件是 s 和 t 不同时为 3。

[0055] 由上述通式 (III) 表示的硅烷偶联剂 (C) 的优选实例为由以下平均组成式表示的化合物：

[0056] 平均组成式 $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-S_2-(CH_2)_6-S_2-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ ，

[0057] 平均组成式 $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-S_2-(CH_2)_{10}-S_2-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ ，

[0058] 平均组成式 $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-S_3-(CH_2)_6-S_3-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ ，

[0059] 平均组成式 $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-S_4-(CH_2)_6-S_4-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ ，

[0060] 平均组成式

[0061] $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S_2-(CH_2)_6-S-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ ，

[0062] 平均组成式

[0063] $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S_{2.5}-(CH_2)_6-S-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ ，

[0064] 平均组成式

[0065] $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S_3-(CH_2)_6-S-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ ，

[0066] 平均组成式

[0067] $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S_4-(CH_2)_6-S-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ ，

[0068] 平均组成式

[0069] $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_{10}-S_2-(CH_2)_{10}-S-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ ，

[0070] 平均组成式

[0071] $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3,$

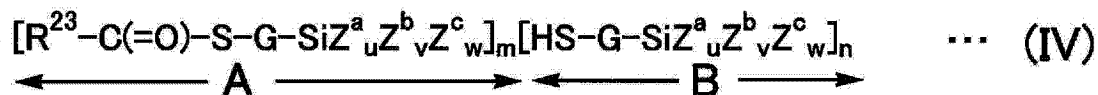
[0072] 平均组成式

[0073] $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3,$

[0074] 平均组成式

[0075] $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3,$ 等等。

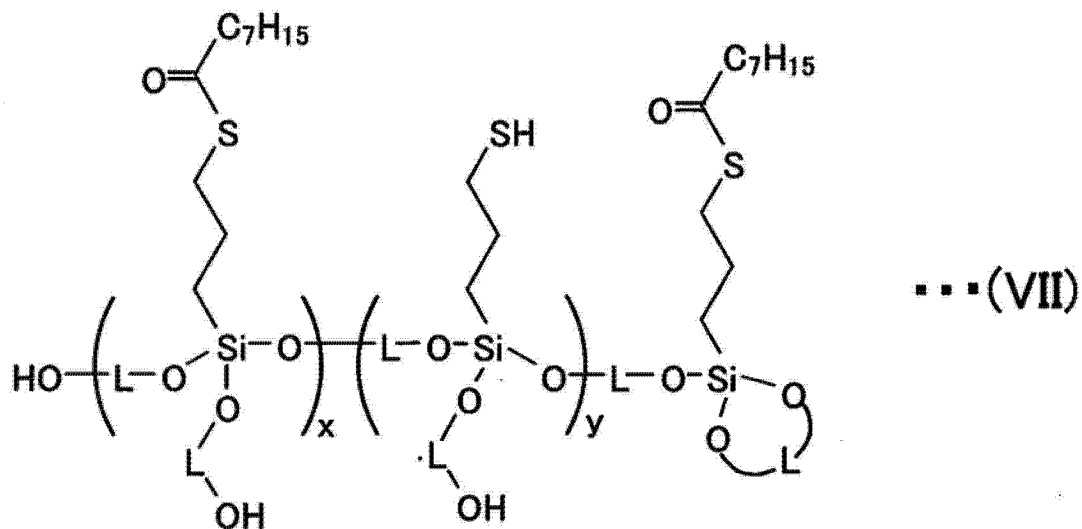
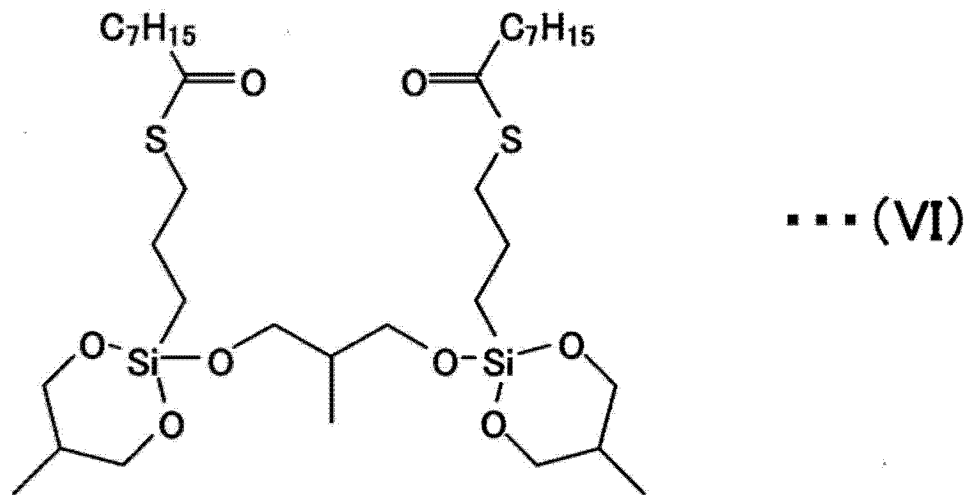
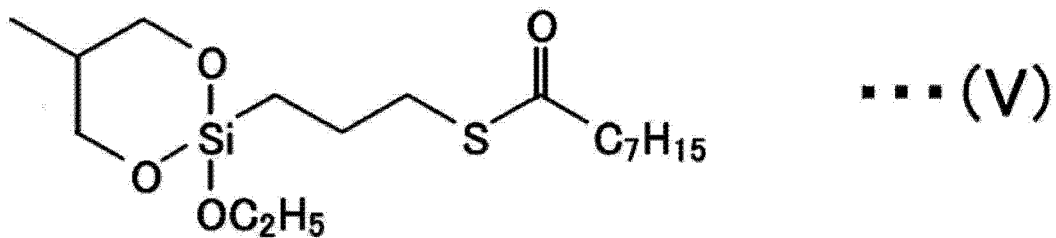
[0076]



[0077] 其中 R^{23} 表示具有 1 至 20 个碳原子的直链、支链或环状烷基；多个 G 可以相同或不同，各自表示具有 1 至 9 个碳原子的烷二基 (alkanediyl group) 或烯二基 (alkenediyl group)；多个 Z^a 可以相同或不同，各自表示能够键合到两个硅原子且选自 $[-\text{O}-]_{0.5}$ 、 $[-\text{O}-\text{G}-]_{0.5}$ 和 $[-\text{O}-\text{G}-\text{O}-]_{0.5}$ 的官能团；多个 Z^b 可以相同或不同，各自表示能够键合到两个硅原子且由 $[-\text{O}-\text{G}-\text{O}-]_{0.5}$ 表示的官能团；多个 Z^c 可以相同或不同，各自表示选自 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{OR}^a$ 、 $\text{R}^a\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{R}^a\text{R}^b\text{C}=\text{NO}-$ 、 $\text{R}^a\text{R}^b\text{N}-$ 、 R^a- 和 $\text{HO}-\text{G}-\text{O}-$ (其中 G 与上述相同) 的官能团； R^a 和 R^b 各自表示具有 1 至 20 个碳原子的直链、支链或环状烷基； m 、 n 、 u 、 v 和 w 各自为 $1 \leq m \leq 20$ 、 $0 \leq n \leq 20$ 、 $0 \leq u \leq 3$ 、 $0 \leq v \leq 2$ 、 $0 \leq w \leq 1$ ，且 $(u/2)+v+2w=2$ 或 3 ；在所述式具有多个 A 部的情况中，在这些多个 A 部中 Z_u^a 、 Z_v^b 和 Z_w^c 可以相同或不同；在所述式具有多个 B 部的情况中，在这些多个 B 部中 Z_u^a 、 Z_v^b 和 Z_w^c 可以相同或不同。

[0078] 由通式 (IV) 表示的硅烷偶联剂 (C) 的具体实例包括以下化学式 (V)、化学式 (VI) 和化学式 (VII)：

[0079]



[0080] 式中, L 各自独立地表示具有 1 至 9 个碳原子的烷二基或烯二基; $x=m$ 和 $y=n$ 。

[0081] 作为由化学式 (V) 表示的硅烷偶联剂, 可获得的有 Momentive Performance Materials 的商品名为“NXT Low-V Silane”的商购产品。

[0082] 作为由化学式 (VI) 表示的硅烷偶联剂, 可获得的有 Momentive Performance Materials 的商品名为“NXT Ultra Low-V Silane”的商购产品。

[0083] 另外, 作为由化学式 (VII) 表示的硅烷偶联剂, 提及 Momentive Performance Materials 的商品名为“NXT-Z”的商购产品。

[0084] 由通式 (II)、化学式 (V) 或化学式 (VI) 表示的硅烷偶联剂具有受保护的巯基, 因此有效防止硫化步骤之前加工过程中的初期焦烧 (initial scorching), 因此, 其加工性良

好。

[0085] 在由通式 (V)、(VI) 或 (VII) 表示的硅烷偶联剂中, 烷氧基硅烷的碳数大, 因此由所述试剂产生的挥发性化合物 VOC (特别是醇) 的量少, 因此, 在工作环境方面所述试剂是有利的。另外, 化学式 (VII) 的硅烷偶联剂提供作为轮胎性能的低发热性, 并因此是更优选的。

[0086] 由通式 (I) 至 (IV) 表示的化合物中, 特别优选由上述通式 (I) 表示的那些作为用于本发明的硅烷偶联剂 (C)。硫化促进剂 (D) 可容易地活化与橡胶组分 (A) 反应的多硫键 (polysulfide bond)。

[0087] 本发明中, 单独一种或两种以上不同类型的硅烷偶联剂 (C) 可单独或者组合使用。

[0088] 关于在本发明的橡胶组合物中的硅烷偶联剂 (C) 的量, 优选地, {硅烷偶联剂 (C)/无机填料 (B)} 的质量比为 (1/100) 至 (20/100)。当所述比为 (1/100) 以上时, 则可更顺利地显示提高橡胶组合物的低发热性的效果; 而当为 (20/100) 以下时, 橡胶组合物的成本低且其经济潜力增强。另外, 所述质量比更优选 (3/100) 至 (20/100), 甚至更优选 (4/100) 至 (10/100)。

[0089] [硫化促进剂 (D)]

[0090] 详细描述在本发明的橡胶组合物制造方法中使用的作为硫化促进剂 (D) 的胍类、次磺酰胺、噻唑类、秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐类、硫脲类和黄原酸盐类。

[0091] 用于本发明的橡胶组合物制造方法中的胍类包括 1,3-二苯胍、1,3-二-邻甲苯基胍、1-邻甲苯基二胍、二儿茶酚硼酸二邻甲苯基胍盐 (dicatechol borate di-o-tolylguanidine salt)、1,3-二-邻枯烯基胍、1,3-二邻二苯基胍、1,3-二邻枯烯基-2-丙酰基胍, 等等。由于具有高反应性, 优选的是 1,3-二苯胍、1,3-二邻甲苯基胍和 1-邻甲苯基二胍。

[0092] 用于本发明的橡胶组合物制造方法的次磺酰胺类包括 N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-氧二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-甲基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-戊基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-辛基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-2-乙基己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-癸基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-十二烷基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-十八烷基 (stearyl)-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N-二甲基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N-二乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N-二丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N-二丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N-二戊基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N-二己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N-二辛基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N-二-2-乙基己基苯并噻唑次磺酰胺、N-癸基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N-二-十二烷基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N-二-十八烷基-2-苯并噻唑次磺酰胺, 等等。其中, 由于具有高反应性, 优选的是 N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺和 N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺。

[0093] 用于本发明的橡胶组合物制造方法的噻唑类包括 2-巯基苯并噻唑、二硫化二-2-苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑锌盐、2-巯基苯并噻唑环己基胺盐、2-(N,N-二乙基硫代氨基甲酰硫代) 苯并噻唑、2-(4'-吗啉基二硫代) 苯并噻唑、4-甲基-2-巯基苯并噻唑、

二硫化二-(4-甲基-2-苯并噻唑)、5-氯-2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑钠、2-巯基-6-硝基苯并噻唑、2-巯基-萘并[1,2-d]噻唑、2-巯基-5-甲氧基苯并噻唑、6-氨基-2-巯基苯并噻唑,等等。其中,由于具有高反应性,优选的是2-巯基苯并噻唑和二硫化二-2-苯并噻唑。

[0094] 用于本发明的橡胶组合物制造方法的秋兰姆类包括二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、二硫化四丙基秋兰姆、二硫化四异丙基秋兰姆、二硫化四丁基秋兰姆、二硫化四戊基秋兰姆、二硫化四己基秋兰姆、二硫化四庚基秋兰姆、二硫化四辛基秋兰姆、二硫化四壬基秋兰姆、二硫化四癸基秋兰姆、二硫化四-十二烷基秋兰姆、二硫化四-十八烷基秋兰姆、二硫化四苄基秋兰姆、二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆、一硫化四甲基秋兰姆、一硫化四乙基秋兰姆、一硫化四丙基秋兰姆、一硫化四异丙基秋兰姆、一硫化四丁基秋兰姆、一硫化四戊基秋兰姆、一硫化四己基秋兰姆、一硫化四庚基秋兰姆、一硫化四辛基秋兰姆、一硫化四壬基秋兰姆、一硫化四癸基秋兰姆、一硫化四-十二烷基秋兰姆、一硫化四-十八烷基秋兰姆、一硫化四苄基秋兰姆、四硫化二-五甲基秋兰姆,等等。其中,由于具有高反应性,优选的是二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆和二硫化四苄基秋兰姆。

[0095] 用于本发明的橡胶组合物制造方法的硫脲类包括N,N'-二苯基硫脲、三甲基硫脲、N,N'-二乙基硫脲、N,N'-二甲基硫脲、N,N'-二丁基硫脲、亚乙基硫脲、N,N'-二异丙基硫脲、N,N'-二环己基硫脲、1,3-二(邻甲苯基)硫脲、1,3-二(对甲苯基)硫脲、1,1-二苯基-2-硫脲、2,5-二硫缩二脲、脘基硫脲、1-(1-萘基)-2-硫脲、1-苯基-2-硫脲、对甲苯基硫脲、邻甲苯基硫脲,等等。其中,由于具有高反应性,优选的是N,N'-二乙基硫脲、三甲基硫脲、N,N'-二苯基硫脲和N,N'-二甲基硫脲。

[0096] 用于本发明的橡胶组合物制造方法的二硫代氨基甲酸盐类包括二甲基二硫代氨基甲酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌、二丙基二硫代氨基甲酸锌、二异丙基二硫代氨基甲酸锌、二丁基二硫代氨基甲酸锌、二戊基二硫代氨基甲酸锌、二己基二硫代氨基甲酸锌、二庚基二硫代氨基甲酸锌、二辛基二硫代氨基甲酸锌、二(2-乙基己基)二硫代氨基甲酸锌、二癸基二硫代氨基甲酸锌、二-十二烷基二硫代氨基甲酸锌、N-五亚甲基二硫代氨基甲酸锌、N-乙基-N-苯基二硫代氨基甲酸锌、二苄基二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸铜、二乙基二硫代氨基甲酸铜、二丙基二硫代氨基甲酸铜、二异丙基二硫代氨基甲酸铜、二丁基二硫代氨基甲酸铜、二戊基二硫代氨基甲酸铜、二己基二硫代氨基甲酸铜、二庚基二硫代氨基甲酸铜、二辛基二硫代氨基甲酸铜、二(2-乙基己基)二硫代氨基甲酸铜、二癸基二硫代氨基甲酸铜、二-十二烷基二硫代氨基甲酸铜、N-五亚甲基二硫代氨基甲酸铜、二苄基二硫代氨基甲酸铜、二甲基二硫代氨基甲酸钠、二乙基二硫代氨基甲酸钠、二丙基二硫代氨基甲酸钠、二异丙基二硫代氨基甲酸钠、二丁基二硫代氨基甲酸钠、二戊基二硫代氨基甲酸钠、二己基二硫代氨基甲酸钠、二庚基二硫代氨基甲酸钠、二辛基二硫代氨基甲酸钠、二(2-乙基己基)二硫代氨基甲酸钠、二癸基二硫代氨基甲酸钠、二-十二烷基二硫代氨基甲酸钠、N-五亚甲基二硫代氨基甲酸钠、二苄基二硫代氨基甲酸钠、二甲基二硫代氨基甲酸铁、二乙基二硫代氨基甲酸铁、二丙基二硫代氨基甲酸铁、二异丙基二硫代氨基甲酸铁、二丁基二硫代氨基甲酸铁、二戊基二硫代氨基甲酸铁、二己基二硫代氨基甲酸铁、二庚基二硫代氨基甲酸铁、二辛基二硫代氨基甲酸铁、二(2-乙基己基)二硫代氨基甲酸铁、二癸基二硫代氨基甲酸铁、二-十二烷基二硫代氨基甲酸铁、N-五亚甲基二硫代氨基甲酸铁、二苄基二硫

代氨基甲酸铁,等等。其中,由于具有高反应性,优选的是二苄基二硫代氨基甲酸锌、N-乙基-N-苄基二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸锌和二甲基二硫代氨基甲酸铜。

[0097] 用于本发明的橡胶组合物制造方法的黄原酸盐类包括甲基黄原酸锌、乙基黄原酸锌、丙基黄原酸锌、异丙基黄原酸锌、丁基黄原酸锌、戊基黄原酸锌、己基黄原酸锌、庚基黄原酸锌、辛基黄原酸锌、2-乙基己基黄原酸锌、癸基黄原酸锌、十二烷基黄原酸锌、甲基黄原酸钾、乙基黄原酸钾、丙基黄原酸钾、异丙基黄原酸钾、丁基黄原酸钾、戊基黄原酸钾、己基黄原酸钾、庚基黄原酸钾、辛基黄原酸钾、2-乙基己基黄原酸钾、癸基黄原酸钾、十二烷基黄原酸钾、甲基黄原酸钠、乙基黄原酸钠、丙基黄原酸钠、异丙基黄原酸钠、丁基黄原酸钠、戊基黄原酸钠、己基黄原酸钠、庚基黄原酸钠、辛基黄原酸钠、2-乙基己基黄原酸钠、癸基黄原酸钠、十二烷基黄原酸钠,等等。其中,由于具有高反应性,优选的是异丙基黄原酸锌。

[0098] 在本发明中混炼的阶段(Y)中,优选地,橡胶组合物中的硫化促进剂(D)的分子数(摩尔数)为硅烷偶联剂(C)的分子数(摩尔数)的0.1至1.0倍。当所述摩尔数为0.1倍以上时,则可充分活化硅烷偶联剂(C);而当为1.0倍以下时,则所述试剂不会对硫化速度具有任何显著影响。更优选地,硫化促进剂(D)的分子数(摩尔数)为硅烷偶联剂(C)的分子数(摩尔数)的0.2至0.6倍。

[0099] 硫化促进剂(D)也可作为硫磺硫化用促进剂,并且如果需要,还可在混炼的最终阶段中混入适量的硫化促进剂(D)。在混炼的最终阶段中混入硫化促进剂的情况下,所述试剂不局限于本发明的硫化促进剂(D),而可以是任何已知的硫化促进剂。

[0100] [橡胶组分(A)]

[0101] 作为在本发明的橡胶组合物的制造方法中使用的橡胶组分(A)的合成二烯系橡胶,此处可使用的是苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR)、聚丁二烯橡胶(BR)、聚异戊二烯橡胶(IR)、丁基橡胶(IIR)、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物橡胶(EPDM),等等。一种以上的不同类型的天然橡胶和合成二烯系橡胶此处可单独或组合使用。

[0102] 作为在本发明的橡胶组合物的制造方法中使用的无机填料(B),可使用的是二氧化硅和由以下通式(VIII)表示的无机化合物:



[0104] 通式(VIII)中, M^1 表示选自金属(选自铝、镁、钛、钙和锆)、和这些金属的氧化物或氢氧化物、它们的水合物或金属的碳酸盐的至少一种; d 、 x 、 y 和 z 分别各自表示1至5的整数、0至10的整数、2至5的整数和0至10的整数。

[0105] 通式(VIII)中,当 x 和 z 均为0时,则无机化合物为选自铝、镁、钛、钙和锆的至少一种金属,或其金属氧化物或金属氢氧化物。

[0106] 本发明中,从满足低滚动性(low rolling property)和耐磨耗性两者的观点,优选二氧化硅作为无机填料(B)。作为二氧化硅,此处可使用任何商购可得的一种;首先,优选湿式二氧化硅、干式二氧化硅或胶体二氧化硅,并更优选湿式二氧化硅。优选地,此处所用的二氧化硅的BET比表面积(根据ISO5794/1测量)为40至350m²/g。BET比表面积落入所述范围内的二氧化硅是有利的,因为其同时满足橡胶补强性和在橡胶组分中的分散性。由该观点,更优选BET比表面积落入80至350m²/g范围内的二氧化硅;甚至更优选BET比表面积落入大于130m²/g至350m²/g范围内的二氧化硅;并甚至更优选BET比表面积落入135至350m²/g范围内的二氧化硅。作为这些类型的二氧化硅,此处使用的是 Tosoh

Silica 的商品名为“Nipseal AQ”(BET 比表面积 = 205m²/g) 和“Nipseal KQ”(BET 比表面积 = 240m²/g); Degussa 的商品名为“Ultrasil VN3”(BET 比表面积 = 175m²/g) 等等的商购产品。

[0107] 作为由通式 (VIII) 表示的无机化合物, 此处可使用的是氧化铝 (Al₂O₃) 例如 γ -氧化铝、 α -氧化铝, 等等; 一水氧化铝 (Al₂O₃ · H₂O) 例如勃姆石、水铝石, 等等; 氢氧化铝 [Al(OH)₃] 例如土石膏、三羟铝石, 等等; 碳酸铝 [Al₂(CO₃)₃]、氢氧化镁 [Mg(OH)₂]、氧化镁 (MgO)、碳酸镁 (MgCO₃)、滑石 (3MgO · 4SiO₂ · H₂O)、绿坡缕石 (5MgO · 8SiO₂ · 9H₂O)、钛白 (TiO₂)、钛黑 (TiO_{2n-1})、氧化钙 (CaO)、氢氧化钙 [Ca(OH)₂]、氧化铝镁 (MgO · Al₂O₃)、粘土 (Al₂O₃ · 2SiO₂)、高岭土 (Al₂O₃ · 2SiO₂ · 2H₂O)、叶蜡石 (Al₂O₃ · 4SiO₂ · H₂O)、膨润土 (Al₂O₃ · 4SiO₂ · 2H₂O)、硅酸铝 (Al₂SiO₅、Al₄ · 3SiO₄ · 5H₂O, 等等)、硅酸镁 (Mg₂SiO₄、MgSiO₃, 等等)、硅酸钙 (Ca₂ · SiO₄, 等等)、硅酸铝钙 (Al₂O₃ · CaO · 2SiO₂, 等等)、硅酸镁钙 (CaMgSiO₄)、碳酸钙 (CaCO₃)、氧化锆 (ZrO₂)、氢氧化锆 [ZrO(OH)₂ · nH₂O]、碳酸锆 [Zr(CO₃)₂]; 以及包含有电荷补正的氢、碱金属或碱土金属的结晶性铝硅酸盐例如各种沸石。优选地, 通式 (VIII) 中的 M¹ 为选自铝金属、氧化铝或氢氧化铝、和它们的水合物或碳酸铝中的至少一种。

[0108] 一种以上不同类型的通式 (VIII) 的无机化合物此处可单独或组合使用。从平衡混炼加工性、耐磨耗性和湿抓地性 (wet grip performance) 的观点, 无机化合物的平均粒径优选在 0.01 至 10 μ m 的范围内, 更优选在 0.05 至 5 μ m 的范围内。

[0109] 作为本发明中的无机填料 (B), 可以单独使用二氧化硅, 或者可以使用与通式 (VIII) 的至少一种无机化合物组合的二氧化硅。

[0110] 如果需要, 本发明的橡胶组合物中的填料除上述无机填料 (B) 之外可包含炭黑。通过包含炭黑使填料享有降低橡胶组合物的电阻的效果, 由此防止其带静电。此处使用的炭黑不特别限定。例如, 优选使用高、中或低结构的 SAF、ISAF、IISAF、N339、HAF、FEF、GPF、SRF 级炭黑; 更优选使用 SAF、ISAF、IISAF、N339、HAF、FEF 级炭黑。优选地, 此类炭黑的氮吸附比表面积 (N₂SA, 根据 JIS K6217-2:2001 测量) 为 30 至 250m²/g。单独一种或两种以上类型的此类炭黑此处可单独或组合使用。本发明中, 无机填料 (B) 不包含炭黑。

[0111] 本发明的橡胶组合物中的无机填料 (B) 的量优选为 20 至 120 质量份, 相对于 100 质量份橡胶组分 (A)。当所述量为 20 质量份以上时, 则从确保湿路面性能 (wet performance) 的观点是有利的; 当为 120 质量份以下时, 从降低滚动阻力的观点是有利的。另外, 所述量更优选为 30 至 100 质量份。

[0112] 另外, 优选地, 本发明的橡胶组合物中的填料的量为 20 至 150 质量份, 相对于 100 质量份橡胶组分 (A)。当所述量为 20 质量份以上时, 则从提高橡胶组合物补强性的观点是有利的; 而当为 150 质量份以下时, 则从降低滚动阻力的观点是有利的。

[0113] 填料中, 从满足湿路面性能和降低的滚动阻力两方面的观点优选无机填料 (B) 的量为 30 质量% 以上, 更优选 40 质量% 以上, 并甚至更优选 70 质量% 以上。

[0114] 在使用二氧化硅作为无机填料 (B) 的情况中, 期望二氧化硅占填料的 30 质量% 以上, 更优选 35 质量% 以上。

[0115] [有机酸化合物]

[0116] 在本发明的制造方法中, 期望在混炼的阶段 (Y) 中的橡胶组合物中有机酸化合物的分子数 (摩尔数) 不大于在阶段 (Y) 中添加的硫化促进剂 (D) 的分子数 (摩尔数)。这

是为了通过混入硫化促进剂 (D) 来进一步增强提高偶联功能活性的效果。这是因为,当有机酸化合物的分子数(摩尔数)大于硫化促进剂(D)的分子数(摩尔数)时,则可降低活性提高效果,并因此根据优选的方式,可顺利地防止不利之处。

[0117] 要混入本发明的橡胶组合物中的有机酸化合物包括有机酸类例如饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸如硬脂酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、月桂酸、花生酸、山萘酸、二十四酸、癸酸、壬酸、辛酸、庚酸、己酸、油酸、11-十八碳烯酸、亚油酸、亚麻酸、神经酸,等等;以及树脂酸如松香酸、改性松香酸,等等;和上述饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸和树脂酸的酯,等等。

[0118] 本发明中,优选地,有机酸化合物的 50mol% 以上为硬脂酸,以便使的所述化合物必定充分显示作为硫化促进助剂的功能。

[0119] 在使用乳液聚合的苯乙烯-丁二烯共聚物作为全部或部分橡胶组分(A)的情况下,从通过乳液聚合来制造苯乙烯-丁二烯共聚物需要乳化剂的观点,期望有机酸化合物的 50mol% 以上为在乳液聚合的苯乙烯-丁二烯共聚物中包含的松香酸(包括改性松香酸)和/或脂肪酸。

[0120] 在本发明的橡胶组合物的制造方法中,在混炼的第一阶段或最终阶段,或者在第一阶段和最终阶段之间的中间阶段,可以任选地添加通常混入橡胶组合物的各种添加剂例如,硫化活性剂如锌华(zinc flower)等以及抗氧化剂等并混炼。

[0121] 作为用于本发明的制造方法的混炼设备,可使用任意的班伯里密炼机、辊炼机、强力混炼机(intensive mixer)、捏合机(kneader)、双螺旋挤出机等。

实施例

[0122] 参考以下实施例更详细地描述本发明;然而,本发明绝不局限于以下实施例。

[0123] 根据以下方法评价低发热性($\tan \delta$ 指标)。

[0124] 低发热性($\tan \delta$ 指标)

[0125] 使用粘弹性测量装置(Rheometric 制),在 60°C 的温度下以 5% 的动态应变和 15Hz 的频率测量橡胶组合物样品的 $\tan \delta$ 。基于比较例 1、10、17、44、47、50、或 53 中 $\tan \delta$ 的倒数作为 100,根据下式将数据表示为指标。具有较大指标值的样品具有较好的低发热性且具有较小的滞后损失。

[0126] 低发热指标 = $\{(\text{比较例 1、10、17、44、47、50 或 53 的硫化橡胶组合物的 } \tan \delta) / (\text{测试的硫化橡胶组合物的 } \tan \delta)\} \times 100$

[0127] 制造例 1- 由平均组成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_{2.5}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 表示的硅烷偶联剂的制造

[0128] 将 119g (0.5mol) 3-巯基丙基三乙氧基硅烷放入配备有氮气导入管、温度计、戴氏冷凝器(Dimroth condenser)和滴液漏斗的 2 升可分离烧瓶(separable flask)中,在搅拌下,向其添加 151.2g (0.45mol) 有效成分浓度为 20 质量% 的乙醇钠的乙醇溶液。随后,将其加热至 80°C 和搅拌 3 小时。之后,将其冷却并转移到滴液漏斗中。

[0129] 接下来,将 69.75g (0.45mol) 1,6-二氯己烷放入与上述相同的可分离烧瓶中,加热至 80°C,向其缓慢地逐滴添加 3-巯基丙基三乙氧基硅烷和乙醇钠的反应物。添加后,在 80°C 下将其搅拌 5 小时。随后,将其冷却,经过滤从所得溶液分离盐,经减压蒸馏从中除去乙醇和过量的 1,6-二氯己烷。在减压下蒸馏所得溶液以给出 137.7g 沸点为 148 至

150°C /0.005Torr (0.67Pa) 的无色透明液体。作为 IR 分析、¹H-NMR 分析和质谱分析 (MS 分析) 的结果,产物为由 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{S}-(\text{CH}_2)_6\text{-Cl}$ 表示的化合物。经气相色谱分析 (GC 分析),所述化合物的纯度为 97.5%。

[0130] 接下来,将 80g 乙醇、5.46g (0.07mol) 无水硫化钠和 3.36g (0.105mol) 硫磺放入 0.5 升与上述相似的可分离烧瓶中,加热至 80°C。在搅拌溶液的情况下,向其逐步逐滴添加 49.91g (0.14mol) 上述 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{S}-(\text{CH}_2)_6\text{-Cl}$ 。添加后,在 80°C 下将其搅拌 10 小时。搅拌后,将其冷却,经过滤取出所形成的盐,然后在减压下蒸发掉溶剂乙醇。

[0131] 经 IR 分析、¹H-NMR 分析和超临界色谱分析来分析所得红棕色透明溶液,确认所述产物为由平均组成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{S}-(\text{CH}_2)_6\text{-S}_{2.5}-(\text{CH}_2)_6\text{-S}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 表示的化合物。在 GPC 分析中,所述产物的纯度为 85.2%。

[0132] 实施例 1 至 6 和比较例 1 至 6

[0133] 根据表 1 中所示的组成配方和混炼方法,在如表 1 那样保持控制橡胶组合物的最高温度的同时,在混炼的第一阶段 (X) 中混炼橡胶组分、二氧化硅和硅烷偶联剂,然后在混炼的第二阶段 (Y) 中,在如表 1 那样保持控制橡胶组合物的最高温度的同时,添加 1,3-二苯胍并混炼,并在混炼的最终阶段 (Z) 中添加硫化剂等并混炼,由此制备实施例 1 至 6 的橡胶组合物。另一方面,如表 1 中所示,在制备比较例 1 至 6 的橡胶组合物时,省略阶段 (Y) 或在混炼的阶段 (Y) 中不添加 1,3-二苯胍。在混炼的各阶段中,使用班伯里密炼机。根据上述方法评价所得 12 类橡胶组合物的低发热性 ($\tan \delta$ 指标)。结果示于表 1。

[0134] 表 1

[0135]

质量份		实施例						比较例						
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	-	10	10	10	10	10	10	10	-
		二氧化硅 *3	50	50	50	60	50	50	50	50	50	50	50	60
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.8	4.0	4.0	4.0	-	4.0	4.0	4.0	4.8
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-	-	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	1.0	1.0
		1,3-二苯胍 *6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	1.0
	混炼的第二阶段	1,3-二苯胍 *6	1.0	0.3	1.5	1.0	0.1	2.5	-	-	-	-	-	-
		硅烷偶联剂 Si75 *4	-	-	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-	-
	混炼的最终阶段	硬脂酸	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0	-	-
		防老剂 6PPD *5	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	1.0	-	-
		防老剂 TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
1,3-二苯胍 *6		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
硫化促进剂 MBTS *8		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
硫化促进剂 TBBS *9		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
硫磺		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	130	130	130	-	130	-	-	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	2	3	2	2	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性(tanδ指标)	135	132	138	141	118	125	100	101	104	105	112	102	

[0136] [注]

[0137] *1:JSR 的乳液聚合的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶 (SBR), 商品名 "#1500"

[0138] *2:N220 (ISAF), Asahi Carbon 的商品名 "#80"

[0139] *3:Tosoh Silica 的商品名 "Nipseal AQ", BET 比表面积 205m²/g

[0140] *4: 双 (3- 三乙氧基甲硅烷基丙基) 二硫化物 (平均硫链长 :2.35), Evonik 的硅烷偶联剂, 商品名 "Si75" (注册商标)

[0141] *5:N-(1,3- 二甲基丁基)-N'- 苯基-对苯二胺, Ouchi Shinko Chemical 制, 商品名 "Noclac6C"

[0142] *6:1,3- 二苯胍, Sanshin Chemical 的商品名 "Sanceler D"

[0143] *7:2,2,4- 三甲基-1,2- 二氢喹啉聚合物, Ouchi Shinko Chemical 的商品名 "Noclac224"

[0144] *8: 二硫化二-2-苯并噻唑, Sanshin Chemical 的商品名 "Sanceler DM"

[0145] *9: N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺, Sanshin Chemical 的商品名 "Sanceler NS"

[0146] 实施例 7 至 14 和比较例 7 和 8

[0147] 接下来, 根据表 2 所示的组成配方和混炼方法, 在如表 2 那样保持控制橡胶组合物的最高温度的同时, 在混炼的第一阶段 (X) 中混炼橡胶组分、二氧化硅和硅烷偶联剂, 然后, 在混炼的第二阶段 (Y) 中, 在如表 2 那样保持控制橡胶组合物的最高温度的同时添加 1, 3-二苯胍并混炼, 并在混炼的最终阶段 (Z) 中添加硫化剂等并混炼, 由此制备实施例 7 至 14 的橡胶组合物。另一方面, 如表 2 那样, 在制备比较例 7 和 8 的橡胶组合物时省略阶段 (Y)。在混炼的各阶段中, 使用班伯里密炼机。根据上述方法评价所得 10 类橡胶组合物的低发热性 ($\tan \delta$ 指标)。为了比较, 在此再次示出实施例 1 和比较例 1 的数据。结果示于表 2 中。

[0148] 表 2

[0149]

质量份		实施例									比较例			
		1	7	8	9	10	11	12	13	14	1	7	8	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-	-	-	2.0	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	1.0	1.0	1.0
	1,3-二苯胍 *6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	混炼的第二阶段	1,3-二苯胍 *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-
		硅烷偶联剂 Si75 *4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	混炼的最终阶段	硬脂酸	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0	2.0	-	-	-
		防老剂 6PPD *5	-	-	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-	-
		防老剂 TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		硫化促进剂 TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	160	170	160	170	170	160	170	170	150	160	170	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	150	150	170	130	130	150	-	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性(tanδ指标)	135	138	144	145	150	153	142	147	154	100	104	107	

[0150] [注]

[0151] *1 至 *9 全部与表 1 中相同。

[0152] 实施例 15 至 19 和比较例 9

[0153] 根据表 3 所示的组成配方和混炼方法,在如表 3 那样保持控制橡胶组合物的最高温度的同时,在混炼的第一阶段 (X) 中混炼橡胶组分、二氧化硅和硅烷偶联剂,然后在混炼的第二阶段 (Y) 中,在如表 3 那样保持控制橡胶组合物的最高温度的同时添加 1,3-二苯胍并混炼,并在混炼的最终阶段 (Z) 中添加硫化剂等并混炼,由此制备实施例 15 至 19 的橡胶组合物。另一方面,如表 3 那样,在制备比较例 9 的橡胶组合物时省略阶段 (Y)。在混炼的各阶段中,使用班伯里密炼机。根据上述方法评价所得 6 类橡胶组合物的低发热性 (tan δ 指标)。为了比较,在此再次示出实施例 1 和比较例 1 的数据。结果示于表 3 中。

[0154] 表 3

[0155]

质量份		实施例						比较例		
		1	15	16	17	18	19	1	9	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	-	-	100	-
		溶液聚合的 SBR-B *10	-	-	-	-	100	100	-	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	混炼的第二阶段	1,3-二苯胍 *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-
	混炼的最终阶段	防老剂 TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		硫化促进剂 TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	170	150	110	150	170	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	135	145	143	118	146	149	100	102	

[0156] [注]

[0157] *1 至 *9 全部与表 1 中相同。

[0158] *10 :Asahi Kasei 的溶液聚合的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶 (SBR), 商品名 "Toughden2000"

[0159] 实施例 20 至 26 和比较例 10 至 16

[0160] 根据表 4 所示的组成配方和混炼方法, 在如表 4 那样保持控制橡胶组合物的最高温度的同时, 在混炼的第一阶段 (X) 中混炼橡胶组分、二氧化硅和硅烷偶联剂, 然后在混炼的第二阶段 (Y) 中, 在如表 4 那样保持控制橡胶组合物的最高温度的同时添加 1, 3-二苯胍并混炼, 并在混炼的最终阶段 (Z) 中添加硫化剂等并混炼, 由此制备实施例 20 至 26 的橡胶组合物。另一方面, 如表 4 那样, 在制备比较例 10 至 16 的橡胶组合物时省略阶段 (Y)。在混炼的各阶段中, 使用班伯里密炼机。根据上述方法评价所得 14 类橡胶组合物的低发热性

(tan δ 指标)。结果示于表 4 中。

[0161] 表 4

[0162]

质量份		实施例								比较例							
		20	21	22	23	24	25	26	10	11	12	13	14	15	16		
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	75	50	25	80	-	80	-	75	50	25	80	-	80	-	
		溶液聚合的 SBR-B *10	25	50	75	-	80	-	80	25	50	75	-	80	-	80	
		天然橡胶 *11	-	-	-	20	20	-	-	-	-	-	20	20	-	-	
		未改性的 BR *12	-	-	-	-	-	20	20	-	-	-	-	-	20	20	
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
		二氧化硅 *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
混炼的第二阶段	1,3-二苯胍 *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-	-	-	-		
混炼的最终阶段	防老剂 TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
	锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		
	1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6		
	硫化促进剂 MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
	硫化促进剂 TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6		
硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5			
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150		
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	130	130	130	130	-	-	-	-	-	-	-		
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2	2	2		
硫化胶物理性质	低发热性 (tan δ 指标)	131	128	124	138	145	142	149	100	100	100	110	111	114	114		

[0163] [注]

[0164] *1 至 *10 全部与表 1 和表 3 中的相同。

[0165] *11:RSS#3

[0166] *12:JSR 的聚丁二烯橡胶,商品名“BR-01”

[0167] 实施例 27 至 34 和比较例 17 至 21

[0168] 根据表 5 所示的组成配方和混炼方法,在如表 5 那样保持控制橡胶组合物的最高温度的同时,在混炼的第一阶段(X)中混炼橡胶组分、二氧化硅和硅烷偶联剂,然后在混炼的第二阶段(Y)中,在如表 5 那样保持控制橡胶组合物的最高温度的同时添加 1,3-二苯胍并混炼,并在混炼的最终阶段(Z)中添加硫化剂等并混炼,由此制备实施例 27 至 34 的橡胶组合物。另一方面,如表 5 那样,在制备比较例 17 至 21 的橡胶组合物时省略阶段(Y)。在混炼的各阶段中,使用班伯里密炼机。根据上述方法评价所得 13 类橡胶组合物的低发热性($\tan \delta$ 指标)。结果示于表 5 中。

[0169] 表 5

[0170]

质量份		实施例								比较例					
		27	28	29	30	31	32	33	34	17	18	19	20	21	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-C *13	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
		溶液聚合的 SBR-D *14	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
		硅烷偶联剂 Si75 *4	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-	6.5	6.5	-	-	-
		硅烷偶联剂 NXT *15	-	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-	-	6.5	-	-
		硅烷偶联剂 NXT-Z *16	-	-	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-	-	6.5	-
		硅烷偶联剂 *17	-	-	-	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-	-	6.5
		芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-
混炼的第二阶段	1,3-二苯胍 *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-		
混炼的最终阶段	硬脂酸	-	-	-	-	2.0	2.0	2.0	2.0	-	2.0	2.0	2.0	2.0	
	防老剂 6PPD *5	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0	1.0	-	1.0	1.0	1.0	1.0	
	锌华	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
	1,3-二苯胍 *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	硫化促进剂 MBTS *8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
	硫化促进剂 CBS *18	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	130	130	130	130	130	-	-	-	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	123	128	121	135	125	129	122	139	100	100	115	110	112	

[0171] [注]

[0172] *2 至 *8 全部与表 1 中相同。

[0173] *13: JSR 的乳液聚合的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶 (SBR), 商品名 "#1712"

[0174] *14: Asahi Kasei 的溶液聚合的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶 (SBR), 商品名 "Toughden3835"

[0175] *15: 3-辛酰基硫代丙基三乙氧基硅烷, Momentive Performance Materials 商品

名“NXT Silane”(注册商标)

[0176] *16: 由化学式 (VII) 表示的硅烷偶联剂, Momentive Performance Materials 商品名“NXT-Z”(注册商标)

[0177] *17: 由下列平均组成式表示并在制备例 1 中获得的硅烷偶联剂:

[0178] $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_{2.5}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$

[0179] *18: N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺, Ouchi Shinko Chemical 的商品名“Nocceler CZ”

[0180] 实施例 35 和 36 以及比较例 22 至 24

[0181] 根据表 6 所示的组成配方和混炼方法, 在如表 6 那样保持控制橡胶组合物的最高温度的同时, 在混炼的第一阶段 (X) 中混炼橡胶组分、二氧化硅和硅烷偶联剂, 然后在混炼的第二阶段 (Y) 中, 在如表 6 那样保持控制橡胶组合物的最高温度的同时添加胍类并混炼, 并在混炼的最终阶段 (Z) 中添加硫化剂等并混炼, 由此制备实施例 35 和 36 的橡胶组合物。另一方面, 如表 6 那样, 在制备比较例 22 至 24 的橡胶组合物时省略阶段 (Y)。在混炼的各阶段中, 使用班伯里密炼机。根据上述方法评价所得 5 类橡胶组合物的低发热性 ($\tan \delta$ 指标)。为了比较, 在此再次示出实施例 27 和比较例 17 的数据。结果示于表 6 中。

[0182] 表 6

[0183]

质量份		实施例			比较例				
		27	35	36	17	22	23	24	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-C *13	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
		溶液聚合的 SBR-D *14	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	80	80	80	80	80	80	80
		硅烷偶联剂 Si75 *4	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
		芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		1,3-二苯胍 *6	-	-	-	-	1.0	-	-
		1,3-二邻甲苯基胍*19	-	-	-	-	-	1.0	-
	1-邻甲苯基二胍*20	-	-	-	-	-	-	1.0	
	混炼的第二阶段	1,3-二苯胍 *6	1.0	-	-	-	-	-	-
		1,3-二邻甲苯基胍*19	-	1.0	-	-	-	-	-
		1-邻甲苯基二胍*20	-	-	1.0	-	-	-	-
	混炼的最终阶段	锌华	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
		1,3-二苯胍 *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		硫化促进剂 MBTS *8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		硫化促进剂 CBS *18	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	-	-	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	2	2	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	123	122	117	100	103	104	102	

[0184] [注]

[0185] *2 至 *8 全部与表 1 中相同。

[0186] *13、*14 和 *18 与表 5 中相同。

[0187] *19:Ouchi Shinko Chemical 的商品名 "Nocceler DT"

[0188] *20:Ouchi Shinko Chemical 的商品名 "Nocceler BG"

[0189] 实施例 37 至 284 和比较例 25 至 55

[0190] 根据表 7 至表 45 所示的组成配方和混炼方法,在如表 7 至表 45 那样保持控制橡胶组合物的最高温度的同时,在混炼的第一阶段 (X) 中混炼橡胶组分、二氧化硅和硅烷偶联剂,然后,在混炼的第二阶段 (Y) 中,在如表 7 至表 45 那样保持控制橡胶组合物的最高温度的同时添加硫化促进剂 (D) 并混炼,并在混炼的最终阶段 (Z) 中添加硫化剂等并混炼,由此制备实施例 37 至 284 的橡胶组合物。另一方面,如表 7 至表 45 那样,省略阶段 (Y) 或在阶段 (Y) 中不添加硫化促进剂 (D) 由此制备比较例 25 至 55 的橡胶组合物。在混炼的各阶

段中,使用班伯里密炼机。根据上述方法评价所得 279 类橡胶组合物的低发热性 ($\tan \delta$ 指标)。结果示于表 7 至表 45 中。

[0191] 表 7

[0192]

质量份		实施例						比较例			
		37	38	39	40	41	42	1	25	6	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	-	10	10	10	10	-
		二氧化硅 *3	50	50	50	60	50	50	50	50	60
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.8	4.0	4.0	4.0	4.0	4.8
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺*18	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-
	混炼的第二阶段	N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺*18	1.0	0.3	1.5	1.0	0.1	2.5	-	-	-
	混炼的最终阶段	硬脂酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		防老剂 6PPD *5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		防老剂 TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫化促进剂 TBBS *9		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	130	130	130	-	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	2	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 ($\tan \delta$ 指标)	121	120	122	128	117	122	100	104	102	

[0193] [注]

[0194] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同。

[0195] 表 8

[0196]

质量份		实施例									比较例		
		37	43	44	45	46	47	48	49	50	1	8	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-	-	-	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	1.0	1.0
		N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺*18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	混炼的第二阶段	N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺*18	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-
	混炼的最终阶段	硬脂酸	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0	2.0	-	-
		防老剂 6PPD *5	-	-	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-
		防老剂 TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
硫化促进剂 MBTS *8		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
硫化促进剂 TBBS *9		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	160	170	160	170	170	160	170	170	150	170	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	150	150	170	130	130	150	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	121	122	125	121	125	127	123	125	125	100	107	

[0197] [注]

[0198] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同。

[0199] 表 9

[0200]

质量份		实施例						比较例		
		37	51	52	53	54	55	1	9	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	-	-	100	-
		溶液聚合的 SBR-B *10	-	-	-	-	100	100	-	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	混炼的第二阶段	N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺*18	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-
	混炼的最终阶段	防老剂 TMDQ*7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		硫化促进剂 TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150
	混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	170	150	110	150	170	-	-
	混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	2	2
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	121	126	125	112	127	129	100	102	

[0201] [注]

[0202] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同。

[0203] 表 10

[0204]

质量份		实施例							比较例		
		56	57	58	59	60	61	62	10	16	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	75	50	25	80	-	80	-	75	-
		溶液聚合的 SBR-B *10	25	50	75	-	80	-	80	25	80
		天然橡胶 *11	-	-	-	20	20	-	-	-	-
		未改性的 BR *12	-	-	-	-	-	20	20	-	20
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	混炼的第二阶段	N-环己基-2-苯并噁唑次磺酰胺*18	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-
	混炼的最终阶段	防老剂 TMDQ*7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		硫化促进剂 TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	130	130	130	130	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	121	120	120	128	129	132	134	100	114	

[0205] [注]

[0206] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同。

[0207] 表 11

[0208]

质量份		实施例								比较例		
		63	64	65	66	67	68	69	70	17	18	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-C *13	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
		溶液聚合的 SBR-D *14	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
		硅烷偶联剂 Si75 *4	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-	6.5	6.5
		硅烷偶联剂 NXT *15	-	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-	-
		硅烷偶联剂 NXT-Z *16	-	-	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-
		硅烷偶联剂 *17	-	-	-	6.5	-	-	-	6.5	-	-
		芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	-	-	-	-	2.0	-
	防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-	1.0	-	
	混炼的第二阶段	N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺*18	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-
	混炼的最终阶段	硬脂酸	-	-	-	-	2.0	2.0	2.0	2.0	-	2.0
		防老剂 6PPD *5	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0	1.0	-	1.0
		锌华	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
		1,3-二苯胍 *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		硫化促进剂 MBTS *8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		硫化促进剂 CBS *18	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	130	130	130	130	130	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	
硫化胶物 理性质	低发热性 (tanδ 指标)	120	118	117	126	122	119	119	127	100	100	

[0209] [注]

[0210] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同。

[0211] 表 12

[0212]

质量份		实施例		比较例			
		63	71	17	26	27	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-C *13	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
		溶液聚合的 SBR-D *14	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	80	80	80	80	80
		硅烷偶联剂 Si75 *4	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
		芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺 *9	-	-	-	1.0	-
		N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺 *9	-	-	-	-	1.0
	混炼的第二阶段	N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺*18	1.0	-	-	-	-
		N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺 *9	-	1.0	-	-	-
	混炼的最终阶段	锌华	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
		1,3-二苯胍 *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		硫化促进剂 MBTS *8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		硫化促进剂 CBS *18	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	-	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	2	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	120	119	100	103	104	

[0213] [注]

[0214] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同。

[0215] 表 13

[0216]

质量份		实施例						比较例			
		72	73	74	75	76	77	1	28	6	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	-	10	10	10	10	-
		二氧化硅 *3	50	50	50	60	50	50	50	50	60
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.8	4.0	4.0	4.0	4.0	4.8
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		2-巯基苯并噻唑*21	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-
	混炼的第二阶段	2-巯基苯并噻唑*21	0.6	0.3	1.1	0.6	0.1	2.0	-	-	-
	混炼的最终阶段	硬脂酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-
防老剂 6PPD *5		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
防老剂 TMDQ *7		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
锌华		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
1,3-二苯胍 *6		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
硫化促进剂 MBTS *8		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
硫化促进剂 TBBS *9		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
硫磺		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	130	130	130	-	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	2	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	130	128	130	135	124	128	100	104	102	

[0217] [注]

[0218] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同。

[0219] *21:Ouchi Shinko Chemical 的商品名 "Nocceler M-P"

[0220] 表 14

[0221]

质量份		实施例									比较例		
		72	78	79	80	81	82	83	84	85	1	8	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-	-	-	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	1.0	1.0
		2-巯基苯并噻唑*21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	混炼的第二阶段	2-巯基苯并噻唑*21	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	-	-
	混炼的最终阶段	硬脂酸	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0	2.0	-	-
		防老剂 6PPD *5	-	-	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-
		防老剂 TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫化促进剂 TBBS *9		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
硫磺		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	160	170	160	170	170	160	170	170	150	170	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	150	150	170	130	130	150	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	130	131	134	131	134	135	132	136	137	100	107	

[0222] [注]

[0223] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同,且 *21 与表 10 中相同。

[0224] 表 15

[0225]

质量份		实施例						比较例		
		72	86	87	88	89	90	1	9	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	-	-	100	-
		溶液聚合的 SBR-B *10	-	-	-	-	100	100	-	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	混炼的第二阶段	2-巯基苯并噻唑*21	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	-	-
	混炼的最终阶段	防老剂 TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		硫化促进剂 TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度(°C)		150	150	150	150	150	150	150	150
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度(°C)		130	170	150	110	150	170	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	130	133	132	120	133	133	100	102	

[0226] [注]

[0227] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同,且 *21 与表 10 中相同。

[0228] 表 16

[0229]

质量份		实施例							比较例		
		91	92	93	94	95	96	97	10	16	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	75	50	25	80	-	80	-	75	-
		溶液聚合的 SBR-B *10	25	50	75	-	80	-	80	25	80
		天然橡胶 *11	-	-	-	20	20	-	-	-	-
		未改性的 BR *12	-	-	-	-	-	20	20	-	20
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	混炼的第二阶段	2-巯基苯并噻唑*21	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	-	-
	混炼的最终阶段	防老剂 TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		硫化促进剂 TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	150
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	130	130	130	130	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	128	127	127	134	137	140	141	100	114	

[0230] [注]

[0231] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同,且 *21 与表 10 中相同。

[0232] 表 17

[0233]

质量份		实施例								比较例		
		98	99	100	101	102	103	104	105	17	18	
混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-C *13	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
	溶液聚合的 SBR-D *14	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
	炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	二氧化硅 *3	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	硅烷偶联剂 Si75 *4	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-	6.5	6.5	6.5
	硅烷偶联剂 NXT *15	-	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-	-	-
	硅烷偶联剂 NXT-Z *16	-	-	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-	-
	硅烷偶联剂 *17	-	-	-	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-
	芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	-	-	-	-	2.0	-	-
防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-	1.0	-	-	
配方	混炼的第二阶段											
	2-巯基苯并噻唑*21	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	-	-	
混炼的最终阶段	硬脂酸	-	-	-	-	2.0	2.0	2.0	2.0	-	2.0	
	防老剂 6PPD *5	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0	1.0	-	1.0	
	锌华	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
	1,3-二苯胍 *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	硫化促进剂 MBTS *8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
	硫化促进剂 CBS *18	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	130	130	130	130	130	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	127	124	121	135	126	124	122	136	100	100	

[0234] [注]

[0235] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同,且 *21 与表 10 中相同。

[0236] 表 18

[0237]

质量份		实施例		比较例			
		98	106	17	29	30	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-C *13	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
		溶液聚合的 SBR-D *14	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	80	80	80	80	80
		硅烷偶联剂 Si75 *4	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
		芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		2-巯基苯并噻唑*21	-	-	-	0.6	-
		二硫化二-2-苯并噻唑*8	-	-	-	-	1.0
	混炼的第二阶段	2-巯基苯并噻唑*21	0.6	-	-	-	-
		二硫化二-2-苯并噻唑*8	-	1.0	-	-	-
	混炼的最终阶段	锌华	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
		1,3-二苯胍 *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		硫化促进剂 MBTS *8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
硫化促进剂 CBS *18		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
硫磺		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度(°C)		150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度(°C)		130	130	-	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	2	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	127	126	100	105	103	

[0238] [注]

[0239] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同,且 *21 与表 10 中相同。

[0240] 表 19

[0241]

质量份		实施例						比较例			
		107	108	109	110	111	112	1	31	6	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	-	10	10	10	10	-
		二氧化硅 *3	50	50	50	60	50	50	50	50	60
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.8	4.0	4.0	4.0	4.0	4.8
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆*22	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-
	混炼的第二阶段	二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆*22	1.0	0.5	2.0	1.0	0.1	3.0	-	-	-
	混炼的最终阶段	硬脂酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		防老剂 6PPD *5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		防老剂 TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫化促进剂 TBBS *9		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	130	130	130	-	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	2	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	129	127	129	133	124	129	100	104	102	

[0242] [注]

[0243] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同。

[0244] *22:Ouchi Shinko Chemical 的商品名 "Nocceler TOT-N"

[0245] 表 20

[0246]

质量份		实施例									比较例		
		107	113	114	115	116	117	118	119	120	1	8	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-	-	-	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	1.0	1.0
		二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆*22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	混炼的第二阶段	二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆*22	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-
	混炼的最终阶段	硬脂酸	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0	2.0	-	-
		防老剂 6PPD *5	-	-	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-
		防老剂 TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫化促进剂 TBBS *9		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
硫磺		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	160	170	160	170	170	160	170	170	150	170	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	150	150	170	130	130	150	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	129	131	132	131	132	133	132	134	134	100	107	

[0247] [注]

[0248] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同,且 *22 与表 19 中相同。

[0249] 表 21

[0250]

质量份		实施例						比较例		
		107	121	122	123	124	125	1	9	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	-	-	100	-
		溶液聚合的 SBR-B *10	-	-	-	-	100	100	-	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	混炼的第二阶段	二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆*22	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-
	混炼的最终阶段	防老剂 TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		硫化促进剂 TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	170	150	110	150	170	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	129	132	131	118	132	132	100	102	

[0251] [注]

[0252] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同,且 *22 与表 19 中相同。

[0253] 表 22

[0254]

质量份		实施例							比较例		
		126	127	128	129	130	131	132	10	16	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	75	50	25	80	-	80	-	75	-
		溶液聚合的 SBR-B *10	25	50	75	-	80	-	80	25	80
		天然橡胶 *11	-	-	-	20	20	-	-	-	-
		未改性的 BR *12	-	-	-	-	-	20	20	-	20
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	混炼的第二阶段	二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆*22	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-
	混炼的最终阶段	防老剂 TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		硫化促进剂 TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	150
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	130	130	130	130	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	129	128	128	136	140	142	144	100	114	

[0255] [注]

[0256] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同,且 *22 与表 19 中相同。

[0257] 表 23

[0258]

质量份		实施例								比较例		
		133	134	135	136	137	138	139	140	17	18	
混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-C *13	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
	溶液聚合的 SBR-D *14	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
	炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	二氧化硅 *3	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	硅烷偶联剂 Si75 *4	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-	6.5	6.5	6.5
	硅烷偶联剂 NXT *15	-	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-	-	-
	硅烷偶联剂 NXT-Z *16	-	-	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-	-
	硅烷偶联剂 *17	-	-	-	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-
	芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	-	-	-	-	2.0	-	-
防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-	1.0	-	-	
配方	混炼的第二阶段											
	二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆*22	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	
混炼的最终阶段	硬脂酸	-	-	-	-	2.0	2.0	2.0	2.0	-	2.0	
	防老剂 6PPD *5	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0	1.0	-	1.0	
	锌华	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
	1,3-二苯胍 *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	硫化促进剂 MBTS *8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
	硫化促进剂 CBS *18	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	130	130	130	130	130	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	
硫化胶物 理性质	低发热性 (tanδ 指标)	128	129	126	137	132	129	126	140	100	100	

[0259] [注]

[0260] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同,且 *22 与表 19 中相同。

[0261] 表 24

[0262]

质量份		实施例		比较例			
		133	141	17	32	33	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-C *13	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
		溶液聚合的 SBR-D *14	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	80	80	80	80	80
		硅烷偶联剂 Si75 *4	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
		芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆*22	-	-	-	1.0	-
		二硫化四苄基秋兰姆*23	-	-	-	-	1.0
	混炼的第二阶段	二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆*22	1.0	-	-	-	-
		二硫化四苄基秋兰姆*23	-	1.0	-	-	-
	混炼的最终阶段	锌华	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
		1,3-二苯胍 *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		硫化促进剂 MBTS *8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
硫化促进剂 CBS *18		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
硫磺		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	-	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	2	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	128	132	100	105	103	

[0263] [注]

[0264] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同,且 *22 与表 19 中相同。

[0265] *23:Sanshin Chemical 的商品名 "Sanceler TBZTD"

[0266] 表 25

[0267]

质量份		实施例						比较例			
		142	143	144	145	146	147	1	34	6	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	-	10	10	10	10	-
		二氧化硅 *3	50	50	50	60	50	50	50	50	60
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.8	4.0	4.0	4.0	4.0	4.8
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		N,N'-二乙基硫脲*24	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-
	混炼的第二阶段	N,N'-二乙基硫脲*24	1.0	0.5	2.0	1.0	0.1	3.0	-	-	-
	混炼的最终阶段	硬脂酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		防老剂 6PPD *5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		防老剂 TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫化促进剂 TBBS *9		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	130	130	130	-	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	2	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	120	120	120	124	116	119	100	102	102	

[0268] [注]

[0269] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同。

[0270] *24:Ouchi Shinko Chemical 的商品名 "Nocceler EUR"

[0271] 表 26

[0272]

质量份		实施例									比较例		
		142	148	149	150	151	152	153	154	155	1	8	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-	-	-	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	1.0	1.0
		N,N-二乙基硫脲 *24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	混炼的第二阶段	N,N-二乙基硫脲 *24	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-
	混炼的最终阶段	硬脂酸	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0	2.0	-	-
防老剂 6PPD *5		-	-	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-	
防老剂 TMDQ *7		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
锌华		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
1,3-二苯胍 *6		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
硫化促进剂 MBTS *8		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
硫化促进剂 TBBS *9		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	160	170	160	170	170	160	170	170	150	170	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	150	150	170	130	130	150	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	120	121	121	122	123	124	122	123	123	100	107	

[0273] [注]

[0274] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 相同,且 *24 与表 25 相同。

[0275] 表 27

[0276]

质量份		实施例						比较例		
		142	156	157	158	159	160	1	9	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	-	-	100	-
		溶液聚合的 SBR-B *10	-	-	-	-	100	100	-	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	混炼的第二阶段	N,N'-二乙基硫脲*24	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-
	混炼的最终阶段	防老剂 TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		硫化促进剂 TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
硫磺		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	170	150	110	150	170	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	120	123	121	111	122	123	100	102	

[0277] [注]

[0278] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 相同,且 *24 与表 25 相同。

[0279] 表 28

[0280]

质量份		实施例							比较例		
		161	162	163	164	165	166	167	10	16	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	75	50	25	80	-	80	-	75	-
		溶液聚合的 SBR-B *10	25	50	75	-	80	-	80	25	80
		天然橡胶 *11	-	-	-	20	20	-	-	-	-
		未改性的 BR *12	-	-	-	-	-	20	20	-	20
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	混炼的第二阶段	N,N'-二乙基硫脲*24	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-
	混炼的最终阶段	防老剂 TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		硫化促进剂 TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	150
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	130	130	130	130	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	120	120	120	128	129	133	134	100	114	

[0281] [注]

[0282] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 相同,且 *24 与表 25 相同。

[0283] 表 29

[0284]

质量份		实施例								比较例		
		168	179	180	181	182	183	184	175	17	18	
混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-C *13	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
	溶液聚合的 SBR-D *14	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
	炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	二氧化硅 *3	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	硅烷偶联剂 Si75 *4	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-	-	6.5	6.5
	硅烷偶联剂 NXT *15	-	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-	-	-
	硅烷偶联剂 NXT-Z *16	-	-	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-	-
	硅烷偶联剂 *17	-	-	-	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-
	芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	-	-	-	-	-	2.0	-
防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-	-	1.0	-	
配方	混炼的第二阶段											
	N,N'-二乙基硫脲*24	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	
混炼的最终阶段	硬脂酸	-	-	-	-	2.0	2.0	2.0	2.0	-	2.0	
	防老剂 6PPD *5	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0	1.0	-	1.0	
	锌华	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
	1,3-二苯胍 *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	硫化促进剂 MBTS *8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
	硫化促进剂 CBS *18	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	130	130	130	130	130	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	119	121	119	124	120	121	119	127	100	100	

[0285] [注]

[0286] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 相同,且 *24 与表 25 相同。

[0287] 表 30

[0288]

质量份		实施例			比较例				
		168	176	177	17	35	36	37	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-C *13	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
		溶液聚合的 SBR-D *14	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	80	80	80	80	80	80	80
		硅烷偶联剂 Si75 *4	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
		芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		N,N'-二乙基硫脲*24	-	-	-	-	1.0	-	-
		三甲基硫脲 *25	-	-	-	-	-	1.0	-
	N,N'-二苯基硫脲 26	-	-	-	-	-	-	1.0	
	混炼的第二阶段	N,N'-二乙基硫脲*24	1.0	-	-	-	-	-	-
		三甲基硫脲 *25	-	1.0	-	-	-	-	-
		N,N'-二苯基硫脲 26	-	-	1.0	-	-	-	-
	混炼的最终阶段	锌华	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
		1,3-二苯胍 *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		硫化促进剂 MBTS *8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		硫化促进剂 CBS *18	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	-	-	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	2	2	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	119	118	118	100	105	103	103	

[0289] [注]

[0290] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 相同,且 *24 与表 25 相同。

[0291] *25:Sanshin Chemical 的商品名 "Sanceler TMU"

[0292] *26:Ouchi Shinko Chemical 的商品名 "Nocceler C"

[0293] 表 31

[0294]

质量份		实施例						比较例			
		178	179	180	181	182	183	1	38	6	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	-	10	10	10	10	-
		二氧化硅 *3	50	50	50	60	50	50	50	50	60
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.8	4.0	4.0	4.0	4.0	4.8
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	二苄基二硫代氨基甲酸锌*27	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	
	混炼的第二阶段	二苄基二硫代氨基甲酸锌*27	1.0	0.5	2.0	1.0	0.1	3.0	-	-	-
	混炼的最终阶段	硬脂酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		防老剂 6PPD *5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		防老剂 TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫化促进剂 TBBS *9		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	130	130	130	-	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	2	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	137	137	137	142	132	137	100	105	102	

[0295] [注]

[0296] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同。

[0297] *27:Ouchi Shinko Chemical 的商品名 "Nocceler ZTC"

[0298] 表 32

[0299]

质量份		实施例									比较例		
		178	184	185	186	187	188	189	190	191	1	8	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-	-	-	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	1.0	1.0
		二苄基二硫代氨基甲酸锌*27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	混炼的第二阶段	二苄基二硫代氨基甲酸锌*27	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-
	混炼的最终阶段	硬脂酸	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0	2.0	-	-
		防老剂 6PPD *5	-	-	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-
		防老剂 TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
硫化促进剂 MBTS *8		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
硫化促进剂 TBBS *9		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
硫磺		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	160	170	160	170	170	160	170	170	150	170	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	150	150	170	130	130	150	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	137	138	138	138	139	139	138	138	139	100	107	

[0300] [注]

[0301] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同,且 *27 与表 31 中相同。

[0302] 表 33

[0303]

质量份		实施例						比较例		
		178	192	193	194	195	196	1	9	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	-	-	100	-
		溶液聚合的 SBR-B *10	-	-	-	-	100	100	-	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	混炼的第二阶段	二苄基二硫代氨基甲酸锌*27	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-
	混炼的最终阶段	防老剂 TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		硫化促进剂 TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	170	150	110	150	170	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	137	138	137	125	138	138	100	102	

[0304] [注]

[0305] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同,且 *27 与表 31 中相同。

[0306] 表 34

[0307]

质量份			实施例						比较例		
			197	198	199	200	201	202	203	10	16
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	75	50	25	80	-	80	-	75	-
		溶液聚合的 SBR-B *10	25	50	75	-	80	-	80	25	80
		天然橡胶 *11	-	-	-	20	20	-	-	-	-
		未改性的 BR *12	-	-	-	-	-	20	20	-	20
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	混炼的第二阶段	二苄基二硫代氨基甲酸锌*27	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-
	混炼的最终阶段	防老剂 TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫化促进剂 TBBS *9		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
	硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)			150	150	150	150	150	150	150	150	150
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)			130	130	130	130	130	130	130	-	-
混炼的总阶段数			3	3	3	3	3	3	3	2	2
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)		136	136	135	142	143	146	147	100	114

[0308] [注]

[0309] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同,且 *27 与表 31 中相同。

[0310] 表 35

[0311]

质量份		实施例								比较例		
		204	205	206	207	208	209	210	211	17	18	
混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-C *13	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
	溶液聚合的 SBR-D *14	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
	炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	二氧化硅 *3	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	硅烷偶联剂 Si75 *4	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-	-	6.5	6.5
	硅烷偶联剂 NXT *15	-	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-	-	-
	硅烷偶联剂 NXT-Z *16	-	-	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-	-
	硅烷偶联剂 *17	-	-	-	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-
	芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	-	-	-	-	-	2.0	-
防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-	-	1.0	-	
配方	混炼的第二阶段											
	二苯基二硫代氨基甲酸锌*27	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	
	硬脂酸	-	-	-	-	2.0	2.0	2.0	2.0	-	2.0	
	防老剂 6PPD *5	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0	1.0	-	1.0	
	锌华	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
	1,3-二苯胍 *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	硫化促进剂 MBTS *8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
硫化促进剂 CBS *18	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	130	130	130	130	130	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	135	132	129	140	136	132	129	142	100	100	

[0312] [注]

[0313] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同,且 *27 与表 31 中相同。

[0314] 表 36

[0315]

质量份		实施例				比较例					
		204	212	213	214	17	39	40	41	42	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-C *13	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
		溶液聚合的 SBR-D *14	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	80	80	80	80	80	80	80	80	80
		硅烷偶联剂 Si75 *4	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
		芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		二苄基二硫代氨基甲酸锌*27	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-
		N-乙基-N-苯基二硫代氨基甲酸锌 *28	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-
		二甲基二硫代氨基甲酸锌*29	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-
	二甲基二硫代氨基甲酸铜 *30	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	
	混炼的第二阶段	二苄基二硫代氨基甲酸锌*27	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
		N-乙基-N-苯基二硫代氨基甲酸锌 *28	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-
		二甲基二硫代氨基甲酸锌*29	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-
二甲基二硫代氨基甲酸铜 *30		-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	
混炼的最终阶段	锌华	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
	1,3-二苯胍 *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	硫化促进剂 MBTS *8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
	硫化促进剂 CBS *18	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	130	-	-	-	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	2	2	2	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	135	136	138	130	100	105	105	106	103	

[0316] [注]

[0317] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同,且 *27 与表 31 中相同。

[0318] *28:Sanshin Chemical 的商品名 "Sanceler PX"

[0319] *29:Sanshin Chemical 的商品名 "Sanceler PZ"

[0320] *30:Sanshin Chemical 的商品名 "Sanceler TT-CU"

[0321] 表 37

[0322]

质量份		实施例						比较例			
		215	216	217	218	219	220	1	43	6	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	-	10	10	10	10	-
		二氧化硅 *3	50	50	50	60	50	50	50	50	60
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.8	4.0	4.0	4.0	4.0	4.8
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		异丙基黄原酸锌 *31	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-
	混炼的第二阶段	异丙基黄原酸锌 *31	1.0	0.5	2.0	1.0	0.1	3.0	-	-	-
		硬脂酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	混炼的最终阶段	防老剂 6PPD *5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		防老剂 TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		硫化促进剂 TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	150
	混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	130	130	130	-	-	-
	混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	2	2	2
	硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	124	124	124	126	118	123	100	103	102

[0323] [注]

[0324] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同。

[0325] *31:Ouchi Shinko Chemical 的商品名 "Nocceler ZIX-0"

[0326] 表 38

[0327]

质量份		实施例									比较例		
		215	221	222	223	224	225	226	227	228	1	8	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-	-	-	2.0	2.0
		防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	1.0	1.0
		异丙基黄原酸锌 *31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	混炼的第二阶段	异丙基黄原酸锌 *31	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-
	混炼的最终阶段	硬脂酸	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0	2.0	-	-
防老剂 6PPD *5		-	-	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-	
防老剂 TMDQ *7		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
锌华		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
1,3-二苯胍 *6		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
硫化促进剂 MBTS *8		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
硫化促进剂 TBBS *9		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
硫磺		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	160	170	160	170	170	160	170	170	150	170	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	150	150	170	130	130	150	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	124	124	125	125	126	126	125	125	127	100	107	

[0328] [注]

[0329] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同,且 *31 与表 37 中相同。

[0330] 表 39

[0331]

质量份		实施例						比较例		
		215	229	230	231	232	233	1	9	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	-	-	100	-
		溶液聚合的 SBR-B *10	-	-	-	-	100	100	-	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	混炼的第二阶段	异丙基黄原酸锌 *31	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-
	混炼的最终阶段	防老剂 TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		硫化促进剂 TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	170	130	110	150	170	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	125	126	125	114	125	126	100	102	

[0332] [注]

[0333] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同,且 *31 与表 37 中相同。

[0334] 表 40

[0335]

质量份		实施例							比较例		
		234	235	236	237	238	239	240	10	16	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	75	50	25	80	-	80	-	75	-
		溶液聚合的 SBR-B *10	25	50	75	-	80	-	80	25	80
		天然橡胶 *11	-	-	-	20	20	-	-	-	-
		未改性的 BR *12	-	-	-	-	-	20	20	-	20
		硅烷偶联剂 Si75 *4	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si69 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	混炼的第二阶段	异丙基黄原酸锌 *31	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-
	混炼的最终阶段	防老剂 TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		硫化促进剂 TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	150
	混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	130	130	130	130	-	-
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	123	123	122	130	130	134	134	100	114	

[0336] [注]

[0337] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同,且 *31 与表 37 中相同。

[0338] 表 41

[0339]

质量份		实施例								比较例		
		241	242	243	244	245	246	247	248	17	18	
混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-C *13	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
	溶液聚合的 SBR-D *14	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
	炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	二氧化硅 *3	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	硅烷偶联剂 Si75 *4	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-	6.5	-	6.5
	硅烷偶联剂 NXT *15	-	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-	-	-
	硅烷偶联剂 NXT-Z *16	-	-	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-	-
	硅烷偶联剂 *17	-	-	-	6.5	-	-	-	6.5	-	-	-
	芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	-	-	-	-	2.0	-	-
防老剂 6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-	1.0	-	-	
配方	混炼的第二阶段											
	异丙基黄原酸锌 *31	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	
混炼的最终阶段	硬脂酸	-	-	-	-	2.0	2.0	2.0	2.0	-	2.0	
	防老剂 6PPD *5	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0	1.0	-	1.0	
	锌华	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
	1,3-二苯胍 *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	硫化促进剂 MBTS *8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
	硫化促进剂 CBS *18	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	130	130	130	130	130	-	-	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	120	125	124	128	121	125	124	130	100	100	

[0340] [注]

[0341] *1 至 *18 全部与表 1 至表 5 中相同,且 *31 与表 37 中相同。

[0342] 表 42

[0343]

质量份		实施例									比较例			
		249	250	251	252	253	254	255	256	257	44	45	46	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *32	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2	2	2	2	2	2	-	-	-	2	2	2
		防老剂 6PPD *5	1	1	1	1	1	1	-	-	-	1	1	1
	混炼的第二阶段	1,3-二苯胍 *6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-
	混炼的最终阶段	硬脂酸	-	-	-	-	-	-	2	2	2	-	-	-
		防老剂 6PPD *5	-	-	-	-	-	-	1	1	1	-	-	-
		防老剂 TMDQ *7	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		硫化促进剂 TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	160	170	160	170	170	160	170	170	150	160	170
	混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	150	150	170	130	130	150	130	130	130
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	140	145	150	155	157	159	150	153	156	100	105	107	

[0344] [注]

[0345] *1 至 *9 全部与表 1 中相同。

[0346] *32:Tosoh Silica 的商品名 "Nipseal KQ", BET 比表面积 240m²/g

[0347] 表 43

[0348]

质量份		实施例									比较例			
		258	259	260	261	262	263	264	265	266	47	48	49	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *33	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2	2	2	2	2	2	-	-	-	2	2	2
		防老剂 6PPD *5	1	1	1	1	1	1	-	-	-	1	1	1
	混炼的第二阶段	1,3-二苯胍 *6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-
	混炼的最终阶段	硬脂酸	-	-	-	-	-	-	2	2	2	-	-	-
		防老剂 6PPD *5	-	-	-	-	-	-	1	1	1	-	-	-
		防老剂 TMDQ *7	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫化促进剂 TBBS *9		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 ((C)		150	160	170	160	170	170	160	170	170	150	160	170	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 ((C)		130	130	130	150	150	170	130	130	150	130	130	130	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	128	130	133	133	139	142	130	135	132	100	104	106	

[0349] [注]

[0350] *1 至 *9 全部与表 1 中相同

[0351] *33:Tosoh Silica 的商品名 "Nipseal NS", BET 比表面积 160m²/g

[0352] 表 44

[0353]

质量份		实施例									比较例			
		267	268	269	270	271	272	273	274	275	50	51	52	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *34	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2	2	2	2	2	2	-	-	-	2	2	2
		防老剂 6PPD *5	1	1	1	1	1	1	-	-	-	1	1	1
	混炼的第二阶段	1,3-二苯胍 *6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-
	混炼的最终阶段	硬脂酸	-	-	-	-	-	-	2	2	2	-	-	-
		防老剂 6PPD *5	-	-	-	-	-	-	1	1	1	-	-	-
		防老剂 TMDQ *7	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫化促进剂 TBBS *9		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	160	170	160	170	170	160	170	170	150	160	170	
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	150	150	170	130	130	150	130	130	130	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	116	119	120	120	125	128	120	122	124	100	103	104	

[0354] [注]

[0355] *1 至 *9 全部与表 1 中相同

[0356] *34:Tosoh Silica 的商品名 "Nipseal NA", BET 比表面积 135m²/g

[0357] 表 45

[0358]

质量份		实施例									比较例			
		276	277	278	279	280	281	282	283	284	53	54	55	
配方	混炼的第一阶段	乳液聚合的 SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		炭黑 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		二氧化硅 *35	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		硅烷偶联剂 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		芳香油	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		硬脂酸	2	2	2	2	2	2	-	-	-	2	2	2
		防老剂 6PPD *5	1	1	1	1	1	1	-	-	-	1	1	1
	混炼的第二阶段	1,3-二苯胍 *6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-
	混炼的最终阶段	硬脂酸	-	-	-	-	-	-	2	2	2	-	-	-
		防老剂 6PPD *5	-	-	-	-	-	-	1	1	1	-	-	-
		防老剂 TMDQ *7	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		锌华	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1,3-二苯胍 *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫化促进剂 MBTS *8	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		硫化促进剂 TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	混炼的第一阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		150	160	170	160	170	170	160	170	170	150	160	170
混炼的第二阶段中橡胶组合物的最高温度 (°C)		130	130	130	150	150	170	130	130	150	130	130	130	
混炼的总阶段数		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
硫化胶物理性质	低发热性 (tanδ 指标)	108	109	113	110	115	117	114	116	117	100	102	103	

[0359] [注]

[0360] *1 至 *9 全部与表 1 中相同

[0361] *35:Tosoh Silica 的商品名 "Nipseal ER", BET 比表面积 95m²/g

[0362] 由表 1 至表 45 显而易见的是, 实施例 1 至 284 的橡胶组合物与比较例 1 至 55 的比较橡胶组合物相比, 低发热性 (tan δ 指标) 全部更好。

[0363] 产业上的可利用性

[0364] 根据本发明橡胶组合物的制造方法, 可以在顺利抑制所使用的硅烷偶联剂的偶联功能活性降低且进一步提高其偶联功能活性的情况下获得低发热性优异的橡胶组合物, 因此有利地用作客车、小型卡车、轻型客车、轻型卡车和大型车辆 (卡车、公共汽车、建筑用车辆, 等等) 等的各种类型的充气轮胎的各构件, 特别是充气子午线轮胎的胎面构件的制造方法。