



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107207794 A

(43)申请公布日 2017.09.26

(21)申请号 201580073533.5

(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

(22)申请日 2015.12.28

代理人 程伟

(30)优先权数据

62/096,923 2014.12.26 US

62/096,921 2014.12.26 US

(51)Int.Cl.

G08L 15/00(2006.01)

G08L 45/00(2006.01)

G08L 61/14(2006.01)

G08L 91/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.07.14

G08K 3/36(2006.01)

G08K 5/548(2006.01)

B60C 1/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/067698 2015.12.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/106418 EN 2016.06.30

(71)申请人 米其林集团总公司

地址 法国克莱蒙-费朗

(72)发明人 J·麦克道尔 C·帕帕斯

X·圣蒂尼 D·瓦瑟尔

权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54)发明名称

环氧化聚丁二烯中的反应性二氧化硅

(57)摘要

一种基于可交联弹性体组合物的橡胶组合物,所述可交联弹性体组合物包含,每100重量份的橡胶(phr),在70phr和100phr之间的选自环氧化聚丁二烯橡胶(eBR)、环氧化苯乙烯-丁二烯橡胶(eSBR)或其组合的环氧化橡胶组分,其中所述环氧化橡胶组分的Tg在-80°C和-110°C之间,并且环氧官能团含量在1mol%和25mol%之间;在30phr和150phr之间的塑化树脂;和在所定义的橡胶组合物中提供至少为50的宏观分散Z值的快速反应性二氧化硅;以及非silol偶联剂。

1. 一种基于可交联弹性体组合物的橡胶组合物,所述可交联弹性体组合物包含,每100重量份的橡胶(phr):

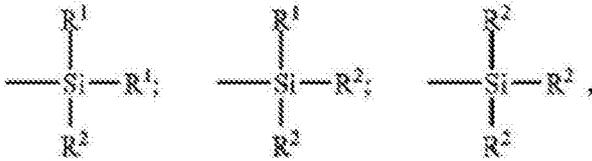
在70phr和100phr之间的选自环氧化聚丁二烯橡胶(eBR)、环氧化苯乙烯-丁二烯橡胶(eSBR)或其组合的环氧化橡胶组分,其中所述环氧化橡胶组分的T_g在-80℃和-110℃之间并且环氧官能团含量在1mol%和25mol%之间;

在30phr和150phr之间的塑化树脂;

在所定义的橡胶组合物中提供至少为50的宏观分散Z值的快速反应性二氧化硅;和对应于下式的偶联剂



其中x为在2和8之间的整数,A为二价烃基并且Z对应于以下中的一个:



其中R¹基团相同或不同并且为C₁-C₁₈烷基、C₅-C₁₈环烷基或C₆-C₁₈芳基,R²基团相同或不同并且为C₁-C₁₈烷氧基或C₅-C₁₈环烷氧基并且其中R²基团不为羟基。

2. 根据权利要求1所述的橡胶组合物,其中所述快速反应性二氧化硅提供至少为60的宏观分散Z值。

3. 根据权利要求2所述的橡胶组合物,其中所述快速反应性二氧化硅提供至少为65的宏观分散Z值。

4. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的橡胶组合物,其中所述偶联剂选自双-(三乙氧基硅烷基丙基)四硫化物、双-(三乙氧基硅烷基丙基)二硫化物或其组合。

5. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的橡胶组合物,其中所述环氧化橡胶组分为eBR。

6. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的橡胶组合物,其中所述环氧化橡胶组分为eSBR。

7. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的橡胶组合物,其中如通过ASTM 5604所测定,所述快速反应性二氧化硅的BET表面积在140m²/g和180m²/g之间。

8. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的橡胶组合物,其中所述橡胶组合物包含在40phr和180phr之间的所述快速反应性二氧化硅。

9. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的橡胶组合物,其中所述橡胶组合物包括小于15phr的碳黑。

10. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的橡胶组合物,其中所述塑化树脂为高效塑化树脂,使得当包括于由所述环氧化橡胶组分和67phr的所述高效塑化树脂组成的混合物中时,引起所述混合物的T_g比所述环氧化橡胶组分的T_g高至少14℃。

11. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的橡胶组合物,其中所述塑化树脂为蒽烯酚醛树脂。

12. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的橡胶组合物,其中所述橡胶组合物的T_g在0℃和-35℃之间。

13. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的橡胶组合物,其中所述橡胶组合物进一步包含在0phr和30phr之间的高度不饱和二烯弹性体。

14. 根据权利要求13所述的橡胶组合物,其中所述橡胶组合物进一步包含在5phr和30phr之间的所述高度不饱和二烯弹性体。

15. 一种轮胎胎面,其包含根据权利要求1到14中任一权利要求所述的橡胶组合物。

环氧化聚丁二烯中的反应性二氧化硅

[0001] 本申请案要求2014年12月26日提交的美国临时申请案62/096921和2014年12月26日提交的美国临时申请案62/096923的权益,这两个申请案在此全文以引用的方式全文并入。

技术领域

[0002] 本发明大体上涉及橡胶组合物并且更具体地说涉及适用于制备如轮胎或用于轮胎的半成品的制品的橡胶组合物。

背景技术

[0003] 当设计用于轮胎的新胎面时,轮胎设计者常常必须处理冲突的要求。轮胎消费者想要具有在雪中以及在干燥和潮湿道路上抓握良好的轮胎,他们想要需要轮胎被设计成具有低滞后作用的低滚动阻力轮胎,并且他们想要具有良好磨损特性的轮胎,如此他们可运行轮胎许多英里而不使轮胎磨损坏。

[0004] 同时改善抓握和磨损对轮胎设计者仍是持续的挑战。众所周知,在行业中轮胎设计者常常折衷某些轮胎性能特征,因为常常一种特征的每一改善被另一轮胎性能特征的下降抵消。此类为轮胎磨损和潮湿路面牵引力的情况。轮胎设计者必须达成某一折衷,因为当他们试图实现轮胎的磨损特性的改善时,通常存在轮胎的制动性能的下降。因此,轮胎设计者正在寻求允许他们打破此折衷的他们的设计的改善,即,在无另一种轮胎特性如制动的对应下降的情况下实现磨损的改善。

[0005] 有时,橡胶组合物的物理特性的改善可通过改善混合物中组分的并入来获得。如所已知,由于在混合过程期间组分的相互作用,将橡胶组分混合在橡胶组合物中可是困难的。因此设计者正在寻求可通过改变将改善材料在橡胶组合物中的分散的混合方法或成分橡胶组合物实现的橡胶组合物的改善。

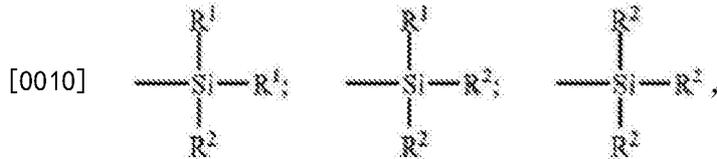
发明内容

[0006] 因此本发明的特定实施例包括橡胶组合物和由橡胶组合物制备的制品。实施例包括基于可交联弹性体组合物的橡胶组合物,所述可交联弹性体组合物包含,每100重量份的橡胶(phr),在70phr和100phr之间的选自环氧化聚丁二烯橡胶(eBR)、环氧化苯乙烯-丁二烯橡胶(eSBR)或其组合的环氧化橡胶组分,其中环氧化橡胶组分的Tg在-80°C和-110°C之间,并且环氧官能团含量在1mol%和25mol%之间。

[0007] 此类橡胶组合物可进一步包括在30phr和150phr之间的塑化树脂和在所定义的橡胶组合物中提供至少为50的宏观分散Z值的快速反应性二氧化硅以及对应于下式的非silol偶联剂

[0008] $Z-A-S_x-A-Z$

[0009] 其中x为在2和8之间的整数,A为二价烃基并且Z对应于以下中的一个:



[0011] 其中R¹基团相同或不同并且为C₁-C₁₈烷基、C₅-C₁₈环烷基或C₆-C₁₈芳基，R²基团相同或不同并且为C₁-C₁₈烷氧基或C₅-C₁₈环烷氧基并且其中R²基团不为羟基。

附图说明

[0012] 图1A到图1B为示出当使用快速反应性二氧化硅时改善的二氧化硅分散的示例性橡胶混合物的显微照片。

具体实施方式

[0013] 本发明的特定实施例包括胎面和具有此类胎面的轮胎，所述胎面具有改善的磨损特征同时维持或甚至改善其牵引力，即，改善的制动性能，尤其是潮湿路面牵引力。磨损和牵引的这一改善已通过由二氧化硅增强橡胶组合物形成独特轮胎胎面实现，所述二氧化硅增强橡胶组合物包括具有低玻璃化转变温度(T_g)的橡胶组分、塑化树脂和快速反应性二氧化硅。添加塑化树脂以调节橡胶组合物的T_g处于适合于全天候轮胎、夏季轮胎和/或冬季轮胎的范围内。快速反应性二氧化硅大大地改善橡胶组合物的可加工性以及二氧化硅在橡胶组合物中的分散，并且进一步提供橡胶组合物的物理特征(尤其与内聚特性相关)的改善。

[0014] 此类轮胎特别适用于客车和/或轻型卡车上，并且虽然某些具体实例受限于此类使用，但其它实施例更广泛并且可包括适用于包括重型卡车、飞机等的其它交通工具的轮胎。

[0015] 如本文所用，“phr”为“以重量计每百份橡胶中的份数”并且是本领域中的常见量度，其中橡胶组合物的组分相对于组合物中橡胶的总重量测量，即，组合物中每100重量份的总橡胶中组分的重量份。

[0016] 如本文所用，弹性体和橡胶为同义术语。

[0017] 如本文所用，“基于”为认识到本发明的实施例是由在其组装时未固化的经硫化或固化橡胶组合物制成的术语。因此，经固化橡胶组合物是“基于”未固化橡胶组合物。换句话说，交联橡胶组合物基于或包含可交联橡胶组合物的成分。

[0018] 众所周知，轮胎胎面包括围绕轮胎周向延伸的交通工具轮胎的道路接触部分。其经设计成提供交通工具所需的操纵特征；例如牵引、干式制动、湿式制动、转弯等，全部都优选地考虑到产生最少量的噪声并且在低滚动阻力下。

[0019] 本文所公开类型的胎面包括胎面元件，接触地面的胎面的结构特征。此类结构特征可具有任何类型或形状，其实例包括胎面花纹块和胎面花纹条。胎面花纹块具有由在胎面中形成分离结构的一个或多个凹槽界定的周边，而花纹条实质上在纵向(圆周)方向上运转并且不被在实质上横向(轴向)方向上运转的凹槽或向其中倾斜的任何其它凹槽中断。径向(深度)方向垂直于横向方向。

[0020] 应认识到，胎面可仅由一种橡胶组合物形成或可以两层或更多层不同橡胶组合物形成，例如盖和基底构造。在盖和基底构造中，胎面的盖部分由一种橡胶组合物制成，所述

胎面的盖部分被设计成用于与道路收缩。盖支撑在胎面的基底部分上,基底部分由不同橡胶组合物制成。在本发明的特定实施例中,整个胎面可由本文所公开的橡胶组合物制成,而在其它实施例中,仅胎面的盖部分可由此类橡胶组合物制成。

[0021] 在其它实施例中,应认识到,胎面元件的接触表面,即,接触道路的胎面元件的部分,可完全和/或仅部分地由本文所公开的橡胶组合物形成。在特定实施例中,例如,胎面花纹块可形成为横向分层的橡胶组合物的复合材料,使得胎面花纹块的至少一个横向层具有本文所公开的橡胶组合物并且胎面花纹块的另一个横向层具有替代橡胶组合物。在胎面构造的特定实施例中,胎面的总接触表面区域的至少80%单独由本文所公开的橡胶组合物形成。胎面的总接触表面区域为被调适用于与道路接触的胎面元件的全部径向最外面的总表面区域。

[0022] 本文所公开并且适用于胎面的橡胶组合物的特定实施例包括选自环氧化聚丁二烯橡胶(eBR)、环氧化苯乙烯-丁二烯橡胶(eSBR)或其组合的环氧化橡胶组分。这些适用橡胶可进一步被表征为具有低玻璃化转变温度(T_g),即,在 -80°C 和 -110°C 之间或可替代地在 -80°C 和 -105°C 之间、在 -85°C 和 -105°C 之间或在 -90°C 和 -100°C 之间的 T_g 。环氧化弹性体的玻璃化转变温度可根据ASTM D3418通过差示扫描热量测定法(DSC)来测量。

[0023] 如eBR和eSBR的环氧化橡胶是众所周知并且可正如本领域的技术人员所知,通过基于氯醇或溴醇的方法或基于过氧化氢、烷基氢过氧化物或过酸(例如过氧乙酸或过甲酸)的方法来获得。

[0024] 为获得目标技术效果,环氧化橡胶包括在1mol%和25mol%之间或可替代地在2mol%和25mol%之间、在2mol%和18mol%之间、在5mol%和25mol%之间、在5mol%和18mol%之间、在8mol%和15mol%之间或在8mol%和20mol%之间的环氧官能团。由于橡胶的 T_g 随环氧官能团增加而增大,所以大于25mol%会影响本文所公开的胎面的所需磨损特性并且小于1mol%会影响所得橡胶组合物的树脂选择和含量。以摩尔百分比计的环氧官能团可以已知的方式通过如下所述的NMR分析测定。

[0025] eSBR为已用环氧官能团官能化的苯乙烯与丁二烯的共聚物,如上文所解释。SBR可通过已知方法中的任一种来制造,所述方法包括产生E-SBR的乳液法和产生S-SBR的溶液法。

[0026] eSBR的微观结构通常根据结合苯乙烯的量和聚合物的丁二烯部分的形式来描述。首先来看结合苯乙烯的量,由于eSBR的 T_g 随结合苯乙烯含量增加而增大,所以有必要将结合苯乙烯的量限制为仍提供弹性体的所需低 T_g 的量。本发明的特定实施例可利用结合苯乙烯含量例如在3wt%和30wt%之间或可替代地具有在3wt%和25wt%之间或在5wt%和20wt%之间的结合苯乙烯的SBR。

[0027] 考虑到共聚物的丁二烯部分,由于存在于丁二烯部分中的双键,所以丁二烯部分由三种形式组成。三种形式为顺式-1,4、反式-1,4和乙烯基-1,2形式。较高水平的顺式形式通常可提供较低 T_g ,而增加乙烯基-形式的水平通常可增大 T_g 。适用作低 T_g SBR的SBR材料可描述为,例如乙烯基-1,2-键含量在4mol%和30mol%之间或可替代地在4mol%和25mol%之间或在4mol%和20mol%之间。

[0028] 当然,eSBR的苯乙烯含量和丁二烯部分的微观结构的平衡会提供材料的所需物理特性,包括低 T_g 。虽然可调节eSBR的微观结构和苯乙烯含量以提供对弹性体的特性的改善,

但本发明需要包括于本文所公开的合适橡胶组合物中的低T_g eSBR弹性体以合理方式处于所要求的玻璃化转变范围内。

[0029] eBR为已聚合并且然后已用环氧官能团官能化的丁二烯单元的均聚物,如上文所解释。如就eSBR的丁二烯部分而言,eBR T_g随顺式形式微观结构的水平增加而减小并且随乙烯基-形式的水平增加而增大。在特定实施例中,例如,eBR的顺式形式含量超过50mol%。虽然可调节eBR的微观结构以提供对弹性体的特性的改善,但本发明需要包括于本文所公开的合适橡胶组合物中的低T_g eBR弹性体处于所要求的玻璃化转变范围内。

[0030] 适用于本文所公开的轮胎胎面的合适橡胶组合物的特定实施例包括在70phr和100phr之间的低T_g环氧化橡胶组分。可替代地,橡胶组合物可包括在80phr和100phr之间的低T_g环氧化橡胶组分,在85phr和100phr之间、在90phr和100phr之间或大于90phr的橡胶组分。特定实施例可包括小于100phr的低T_g环氧化橡胶组分,如在80phr和95phr之间、在85phr和95phr之间或在90phr和95phr之间。特定实施例包括100phr的低T_g环氧化橡胶组分。

[0031] 合适的本文所公开的橡胶组合物的特定实施例可包括仅eBR、仅eSBR或eBR和SBR两者以任何比率的组合作为低T_g环氧化橡胶组分。在包括eBR和eSBR两者的那些实施例中,一些实施例可限于包括呈大部分量的eBR或可替代地呈大于橡胶组合物中eBR和SBR的总phr的60%或此类总phr的至少75%或至少90%的量的eBR。

[0032] 除了低T_g环氧化eBR和/或eSBR以外,本文所公开的橡胶组合物的特定实施例可包括一种或多种附加二烯橡胶组分。此类二烯弹性体应理解为至少部分由二烯单体(即,具有两个碳-碳双键,不论是否共轭的单体)得到的那些弹性体,即,均聚物或共聚物。

[0033] 虽然本文所公开的橡胶组合物的特定实施例仅包括上文所论述的低T_g环氧化橡胶组分,但其它实施例可另外包括量上限不超过30phr的此类二烯弹性体,或可替代地不超过25phr、不超过20phr、不超过10phr或不超过5phr的此类附加二烯弹性体。此类橡胶组合物的特定实施例可包括对于这些盖中的每一种0phr的下限并且其它实施例可包括5phr的下限的此类附加二烯弹性体。

[0034] 这些附加二烯弹性体可分类为“基本上不饱和”二烯弹性体或“基本上饱和”二烯弹性体。如本文所用,基本上不饱和二烯弹性体为至少部分由共轭二烯单体得到的二烯弹性体,基本上不饱和二烯弹性体的此类二烯来源的成员或单元(共轭二烯)的含量为至少15mol%。高度不饱和二烯弹性体属于基本上不饱和二烯弹性体的类别,其是二烯来源的单元(共轭二烯)的含量大于50mol%的二烯弹性体。

[0035] 因此,不属于基本上不饱和二烯弹性体的定义中的那些二烯弹性体为基本上饱和二烯弹性体。此类弹性体包括例如丁基橡胶和二烯与EPDM类型的 α -烯烃的共聚物。这些二烯弹性体具有低或极低的二烯来源的单元(共轭二烯)的含量,此类含量小于15mol%。本发明的特定实施例不包括基本上饱和的任何附加二烯弹性体。

[0036] 除了eBR和eSBR以外,可作为附加弹性体包括于本文所公开的橡胶组合物中的合适的弹性体包括例如一种或多种高度不饱和弹性体如聚丁二烯(BR)、聚异戊二烯(IR)、天然橡胶(NR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物。此类共聚物包括例如丁二烯/苯乙烯共聚物(SBR)、异戊二烯/丁二烯共聚物(BIR)、异戊二烯/苯乙烯共聚物(SIR)和异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物(SBIR)。本发明的特定实施例仅限于高度不饱和

的二烯弹性体作为适用的附加弹性体。

[0037] 除了上述弹性体以外,本发明的特定实施例包括塑化树脂并且在特定实施例中树脂为高效塑化树脂。高效塑化树脂为当以67phr的量与仅低Tg环氧化橡胶组分混合时产生Tg比环氧化橡胶组分的Tg高至少14℃的混合物的一种塑化树脂。此类塑化树脂通常与橡胶组合物相容,即,它们可与橡胶组合物混溶。如果塑化树脂是不相容的,那么根据ASTM D3418使用DSC测定Tg将具有表示橡胶共混物以及树脂自身的Tg峰。如果树脂是相容的,那么将存在橡胶组合物的仅一个峰。

[0038] 表1展现针对一些水平环氧官能团而不处于其它水平,一些塑化树脂如何为高效塑化树脂。在BR没有环氧官能团的情况下一些不是高效塑化树脂,但在至少一些环氧官能团水平的情况下变得高效。

[0039] 表1-在各种环氧官能团水平下BR的Tg的变化

[0040]

塑化剂			具有 67 phr 的塑化剂的 BR 混合物的 Tg 的变化, °C			
名称	类型	Tg, °C	0 mol% X	5 mol% X	12.5 mol% X	20 mol % X
BPH	抗氧化剂	16			18	21
C30	香豆酮-茛	-16			19	
松香 (Colophane)	松木树脂 (Pine rosin)	52		12	19	
Dertophene 1510	萘烯酚醛	108		23	31	
Dertophene H150	萘烯酚醛	74	4	16	38	34
Dertophene T115	萘烯酚醛	74		16	18	
Dertophene	萘烯酚醛	85			23	

[0041]

T135						
Escorez 5690	环脂族	38	14			
Oppera	烃树脂	44	12		14	3
树脂-OPFT	辛基苯酚甲醛	52		9	17	
Sylvares 600	AMS 酚类	47			20	
Sylvares TP2019	萘烯酚醛	74	12	19	17	
Sylvares TP2040	萘烯酚醛	74	4	15	36	36
Sylvares TP300	萘烯酚醛	68			35	32
Sylvatac RE40	萘烯酚醛	-5		10	15	
Uni-Rez TP115	聚酰胺	64		14	20	

[0042] 举例来说,如表1中可见,Oppera塑化剂(可购自埃克森美孚 (ExxonMobil) 的经改

性的脂肪族烃树脂)证实仅当与具有12.5mol%环氧官能团的BR混合时才为高效树脂并且在非官能化BR的情况下或在20mol%官能化的情况下不为高效树脂。BPH为众所周知的抗氧化剂2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基)苯酚并且至少对于具有12.5mol%环氧官能团的BR是适用的高效塑化树脂。

[0043] 其它适用的高效塑化树脂包括SYLVARES 600树脂(M_n 850g/mol; I_p 1.4; T_g 47°C; HN 31mg KOH/g), 其为苯乙烯和 α 甲基苯乙烯的经辛基苯酚改性的共聚物, 以及香豆酮-茛树脂。

[0044] 如可注意到, 萘烯酚醛树脂尤其适用作提供高效塑化树脂的一类树脂。萘烯酚醛树脂是众所周知的并且通过萘烯单体和苯酚的共聚产生。如所已知, 萘烯单体包括 α -蒎烯、 β -蒎烯和柠檬烯单体, 其中柠檬烯单体以三种可能异构体存在: L-柠檬烯(左旋对映异构体)、D-柠檬烯(右旋对映异构体)或另外二戊烯, 右旋对映异构体和左旋对映异构体的外消旋体。适用的萘烯酚醛树脂可为包括选自 α -蒎烯、 β -蒎烯、柠檬烯单体或其组合的单体与苯酚共聚的那些树脂。这些类型的树脂有时被称为经苯酚改性的萘烯树脂。

[0045] 萘烯酚醛树脂的极性程度通过树脂内所含的羟基数测定。羟基含量越高, 萘烯酚醛树脂的极性越大。树脂的羟基数(HN)为等效于在1g树脂样品中羟基的氢氧化钾的量(以毫克为单位), 并且因此为树脂中羟基的浓度的度量。其以已知方式根据ASTM E222测定。特定实施例具有羟基数为至少30mg KOH/g或可替代地至少50mg KOH/g的树脂。

[0046] 萘烯酚醛树脂可在市场上从例如在佐治亚州萨凡纳具有办事处的亚利桑那化学公司(Arizona Chemical having offices in Savannah, GA.)获得。亚利桑那化学公司以名称SYLVARES出售具有不同软化点(SP)、玻璃化转变温度(T_g)、羟基数(HN)、数均分子量(M_n)和多分散性指数(I_p)的一系列萘烯酚醛树脂, 其实例包括: SYLVARES TP105 (SP: 105°C; T_g : 55°C; HN: 40; M_n : 540; I_p : 1.5); SYLVARES TP115 (SP: 115°C; T_g : 55°C; HN: 50; M_n : 530; I_p : 1.3); 以及SYLVARES TP2040 (SP: 125°C; T_g : 80°C; HN: 135到150; M_n : 600; I_p : 1.3)。

[0047] 适用的本文所公开的橡胶组合物的特定实施例可包括在30phr和150phr之间或在40phr和150phr之间的高效塑化树脂, 或可替代地在50phr和150phr或在60phr和100phr之间的树脂。在特定实施例中, 添加的高效塑化树脂的量为将最终橡胶组合物的玻璃化转变温度调节在-35°C和0°C之间的量, 所述玻璃化转变温度可为设计用于特定季节的胎面所需的。举例来说, 高效树脂可以足以围绕上述宽范围调节橡胶组合物的 T_g 的量添加, 以提供对于冬季轮胎在-35°C和-25°C之间的 T_g , 对于全季轮胎在-30°C和-17°C之间的 T_g , 以及对于夏季轮胎在-17°C和0°C之间的 T_g 。

[0048] 应认识到, 在包括eBR和/或eSBR的一些橡胶组合物中, 添加到橡胶组合物的高效树脂的量可引起橡胶组合物的 T_g 高于特定用途的目标值。因此, 在特定实施例中, 除高效塑化树脂以外的附加塑化剂可用于将 T_g 降低到目标值或调节待由橡胶组合物形成的胎面的另一种性能特征。此类塑化剂可包括其它树脂或可包括塑化油, 如本领域普通技术人员众所周知。此类附加塑化剂可以在0phr和40phr之间或可替代地在1phr和30phr之间或在5phr和15phr之间的量添加。

[0049] 除了以上公开的弹性体、高效塑化树脂和其它塑化剂以外, 适用于本文所公开的胎面的橡胶组合物的特定实施例可进一步包括补强填料。将补强填料添加到橡胶组合物中以尤其改善其拉伸强度和耐磨性。通常应认识到, 存在许多可用于橡胶组合物中的合适的

二氧化硅并且它们通常由本领域的技术人员如此采用。此类补强填料包括例如碳黑和/或无机补强填料,如二氧化硅,偶联剂通常与其相关联。然而,对于本文所公开的组合物的特定实施例,组合物包括如下文进一步讨论和定义的快速反应性二氧化硅补强填料。

[0050] 如本文所用,快速反应性二氧化硅补强填料为在不使用silol偶联剂的情况下充分分散在包括环氧化橡胶组分的橡胶组合物中的那些。如此前已公开于2014年12月26日提交的美国临时申请案62/096923中,使用特定silol偶联剂,其实例为双(3-羟基二甲基硅烷基)丙基四硫化物,当使用更典型的二氧化硅时,提供改善的分散的出人意料的结果。这里已发现,如果使用的二氧化硅为快速反应性二氧化硅,那么不需要其中公开的专门偶联剂。

[0051] 因此,本文所公开的橡胶组合物的特定实施例限于快速反应性二氧化硅。甚至当使用硅烷偶联剂,如双-(三乙氧基硅烷基丙基)四硫化物,简称为TESPT(其为用于包括二氧化硅的橡胶组合物的众所周知的偶联剂)时,这些快速反应性二氧化硅改善所得混合物的混合和物理特性。

[0052] 快速反应性二氧化硅的实例为ULTRASIL 7000,其可购自在德国埃森(Essen Germany)具有办事处的赢创(Evonik)。ULTRASIL 7000为如通过ASTM 5604测定的BET表面积为 $160\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化硅。

[0053] 已确定,不是所有二氧化硅都可与环氧化BR或环氧化SBR很好地混合,其中结果为所得橡胶组合物的差的物理特性。出人意料地已发现,当使用标准偶联剂如TESPT时,与偶联剂快速反应的二氧化硅,即为快速反应性二氧化硅,提供改善的橡胶组合物。

[0054] 为了确定二氧化硅是否为快速反应性二氧化硅,100phr的二氧化硅在具有12%环氧化和足够的萘烯酚醛树脂塑化剂的具有100phr的环氧化SBR或环氧化BR的环氧化橡胶组合物中混合以提供具有在 -10°C 和 0°C 之间的固化定义橡胶组合物的玻璃化转变温度的定义橡胶组合物。然后测量在固化定义的橡胶组合物中二氧化硅的分散以使用基于下文描述的ISO标准11345方法测定其宏观分散Z值。如果宏观分散Z值为至少50或可替代地至少60、至少65或至少70,那么二氧化硅为快速反应性二氧化硅。

[0055] 在交联之后,使用与ISO标准11345一致并且如由S.Otto在Kautschuk Bummi Kunststoffe, 58Jahrgang, NR7-8/2005中所描述的方法测量宏观分散Z值。宏观分散Z值计算基于其中填料未分散的表面积(“未分散%面积”)的百分比,如通过“disperGRADER”测量,所述“disperGRADER”为一种具有其相关联软件并且被设计成根据ISO标准11345测量填料的分散的可购自俄亥俄州阿克伦的阿尔法技术(Alpha Technologies of Akron, Ohio)的装置。宏观分散Z值使用下等式测定:

[0056] $Z=100-(\text{未分散}\% \text{面积})/0.35$

[0057] 未分散百分比面积其自身使用在以30°角度的入射的光下查看试样表面的相机测量。浅色点与填料和结块相关联,而暗色点与橡胶基质相关联;数字处理操作将图像转换成黑白图像并且允许以由S.Otto在上述文献中描述的方式测定未分散面积的百分比。

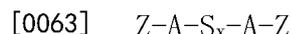
[0058] 在特定实施例中,快速反应性二氧化硅可限于BET表面积在 $140\text{m}^2/\text{g}$ 和 $180\text{m}^2/\text{g}$ 之间(如通过ASTM BET 5604测定)或可替代地在 $150\text{m}^2/\text{g}$ 和 $170\text{m}^2/\text{g}$ 之间的那些。

[0059] 在特定实施例中,总补强填料的量可包括对于给定应用任何合适的量,其实例在40phr和180phr之间或可替代地在50phr和150phr之间、在50phr和130phr之间、在50phr和110phr之间或在60phr和120phr之间的补强填料。

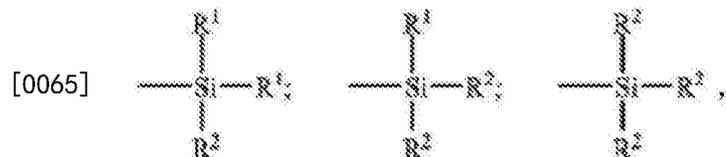
[0060] 应注意,本文所公开的橡胶组合物的特定实施例可不包括碳黑或可替代地极少碳黑,如例如在0.5phr和15phr之间的碳黑或在0.5phr和10phr之间的碳黑。碳黑通常以这些低水平添加以向橡胶组合物提供黑色。

[0061] 除了上文所公开的弹性体和补强填料之外,对于具有作为补强填料的二氧化硅的那些实施例,需要偶联剂。选择的偶联剂可取决于选择作为补强填料的二氧化硅的类型。如上所指出,当在如本文所公开的环氧化橡胶组合物中使用二氧化硅时,si101偶联剂为适用的。然而,如果二氧化硅为快速反应性二氧化硅,那么不需要此类偶联剂。

[0062] 对于包括快速反应性二氧化硅补强填料的那些实施例,至少双官能的偶联剂在无机补强填料与二烯弹性体之间提供足够化学和/或物理连接。此类偶联剂的实例包括双官能有机硅烷或聚有机硅氧烷。具有快速反应性二氧化硅的本文所公开的橡胶组合物的特定实施例包括对应于以下通式(I)的偶联剂:



[0064] 其中x为在2和8之间,可替代地在2和5之间的整数;其中A(其可相同或不同)表示二价烃基,如C₁-C₁₈亚烷基或C₆-C₁₀亚芳基或可替代地C₁-C₁₀或C₁-C₄亚烷基,如亚丙基;并且其中Z(其可相同或不同)对应于以下三个式中的一个:



[0066] 其中R¹基团(其为经取代或未经取代的并且彼此相同或不同)表示C₁-C₁₈烷基、C₅-C₁₈环烷基或C₆-C₁₈芳基(如C₁-C₆烷基、环己基或苯基,具体地说C₁-C₄烷基,更具体地说甲基和/或乙基);其中R²基团(其为经取代或未经取代的并且彼此相同或不同)表示C₁-C₁₈烷氧基或C₅-C₁₈环烷氧基(如选自C₁-C₈烷氧基和C₅-C₈环烷氧基的基团,或可替代地选自C₁-C₄烷氧基的基团,具体地说甲氧基和乙氧基),但在特定实施例中,其中二氧化硅为快速反应性二氧化硅,那么R²不为羟基(OH)。

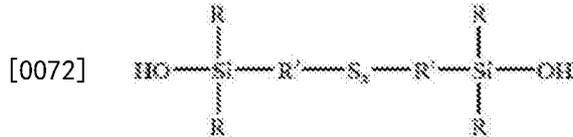
[0067] 在对应于上式(I)的烷氧基硅烷多硫化物的混合物,具体地说正常可商购的混合物的情况下,下标“x”的均值为可通常在2和5之间或大约4的分数。本文所公开的组合物不限于此,并且适用的组合物可包括其中x为2的此类烷氧基硅烷二硫化物。

[0068] 如上所述的硅烷多硫化物偶联剂和其使用在本领域中众所周知。如所已知,偶联剂可任选地预先接枝到二烯弹性体上或无机补强填料上。另外,其可以其游离或非接枝状态混合到橡胶组合物中。一种适用的偶联剂为X50-S,按重量计,Si69(活性成分双-(三乙氧基硅烷基丙基)四硫化物,简称为TESPT)和N330碳黑的50-50共混物,可购自赢创。适用作偶联剂的硅烷多硫化物的另一种适用的实例包括双-(三乙氧基硅烷基丙基)二硫化物,简称为TESPD。

[0069] 其它更多一般实例包括双((C₁-C₄)烷氧基(C₁-C₄)烷基硅烷基(C₁-C₄)烷基)多硫化物(具体地说二硫化物、三硫化物或四硫化物),如例如,双(3-三甲氧基硅烷基丙基)或双(3-三乙氧基硅烷基丙基)多硫化物。还可提及双(单(C₁-C₄)烷氧基二(C₁-C₄)烷基硅烷基丙基)多硫化物(具体地说二硫化物、三硫化物或四硫化物),更具体地说双(单乙氧基二甲基硅烷基丙基)四硫化物,如描述于美国专利第7,217,751号中)。

[0070] 对于那些使用如TESPT或TESPD或类似类型的偶联剂的橡胶组合物,对于给定应用偶联剂可以任何合适的量包括在内,其实例在2phr和20phr之间或可替代地在2phr和15phr之间或在4phr和12phr之间。一般期望将其使用降到最低。在特定实施例中,相对于二氧化硅填料总重量,偶联剂的量可表示在0.5wt%和15wt%之间。在例如客运交通工具的轮胎胎面的情况下,相对于二氧化硅填料总重量,偶联剂可小于12wt%或甚至小于8wt%。

[0071] 如在之前提到的,如果用于橡胶组合物中的二氧化硅不为快速反应性二氧化硅,那么二氧化硅偶联剂可限于具有以下形式的单羟基硅烷多硫化物二氧化硅偶联剂



[0073] 其中基团R(相同或不同)为烷基,基团R'(相同或不同)为二价连接基团并且x等于或大于2。已发现,使用这种偶联剂提供橡胶组合物改善的可加工性以及二氧化硅在橡胶组合物中的改善的分散、内聚特性和改善的磨损。

[0074] 这种偶联剂是已知的并且其各种形式和制备方法完全公开于美国专利6,774,255中,所述专利全文以引用的方式并入本文中。在特定实施例中,适用的偶联剂可包括如具有1个碳原子和15个碳原子之间的基团R和/或具有1个碳原子和18个碳原子之间的基团R'。更具体地说,某些实施例可提供选自例如C₁-C₆烷基、C₅-C₈环烷基和苯基之中的基团R和/或选自例如C₁-C₁₈亚烷基和C₆-C₁₂亚芳基之中的基团R'。如所已知,烷基具有通式C_nH_{2n+1},而亚烷基可通过从不同碳原子去除两个氢原子而衍生自烷基,并且亚芳基可通过从不同碳原子去除两个氢原子而衍生自芳香族烃。

[0075] 在特定实施例中,基团R可选自C₁-C₃烷基并且基团R'选自C₁-C₄亚烷基。在特定实施例中,x可在2和9之间或可替代地在2和4之间。适用的偶联剂的实例包括双(3-羟基二甲基硅烷基)丙基四硫化物、双(3-羟基二甲基硅烷基)丙基二硫化物、双(2-羟基二甲基硅烷基)乙基四硫化物、双(2-羟基二甲基硅烷基)乙基二硫化物。适用的偶联剂可单独或与其它偶联剂组合使用。特定实施例可将适用的偶联剂限于双(3-羟基二甲基硅烷基)丙基四硫化物。

[0076] 本文所公开的环氧化橡胶组合物难以加工并且出人意料单羟基硅烷多硫化物二氧化硅偶联剂与非快速反应性二氧化硅一起使用和包括双官能有机硅烷或聚有机硅氧烷的偶联剂与快速反应性二氧化硅一起使用大大地改善橡胶组合物的可加工性。此改善的可加工性提供填料在橡胶组合物中的改善的分散并且提供橡胶组合物的改善的物理特征。

[0077] 图1A到图1B为示出当使用快速反应性二氧化硅时改善的二氧化硅分散的示例性橡胶混合物的显微照片。图1A示出二氧化硅未如同其在包括快速反应性二氧化硅的图1B中那样很好地分散在整个橡胶混合物中。快速反应性二氧化硅的使用大大改善二氧化硅在整个橡胶组合物中的分散。

[0078] 对于给定应用偶联剂可以任何合适的量包括在内,其实例在2phr与16phr之间或可替代地在3phr与15phr之间、在3phr和12phr之间或在3phr和10phr之间。在特定实施例中,相对于二氧化硅填料的总重量,二氧化硅偶联剂的量可在0.5wt%和14wt%之间或可替代地在2wt%和10wt%之间或在4wt%和8wt%之间。

[0079] 本文所公开的橡胶组合物可用任何合适的固化系统固化,包括过氧化物固化系统

或硫固化系统。特定实施例用硫固化系统固化,所述硫固化系统包括游离硫并且可以进一步包括例如促进剂、硬脂酸和氧化锌中的一种或多种。合适的游离硫包括例如经粉碎的硫、橡胶制造商的硫、市售硫和不溶的硫。橡胶组合物中所包括的游离硫的量不受限制,并且范围可在例如0.4phr和10phr之间或可替代地在0.4phr和5phr之间或在0.5phr和2phr之间。特定实施例可不包括在固化系统中添加的游离硫,而是包括硫供体。

[0080] 促进剂用于控制硫化所要的时间和/或温度并改善经固化橡胶组合物的特性。本发明的特定实施例包括一种或多种促进剂。适用于本发明的合适的第一促进剂的一个实例为亚磺酰胺。合适的亚磺酰胺促进剂的实例包括正环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺(CBS)、N-叔丁基-2-苯并噻唑亚磺酰胺(TBBS)、N-氧基二乙基-2-苯并噻唑亚磺酰胺(MBS)以及N'-二环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺(DCBS)。促进剂的组合通常可用于改善经固化橡胶组合物的特性,并且特定实施例包括添加第二促进剂。

[0081] 特定实施例可包括使用中度快速的促进剂作为第二促进剂,如例如二苯基胍(DPG)、三苯基胍(TPG)、二邻甲苯基胍(DOTG)、邻甲苯基双胍(OTBG)或六亚甲基四胺(HMTA)。

[0082] 在不限制本发明的情况下,此类促进剂可以至多10phr、在0.5phr和5phr之间、在0.5phr和1phr之间或在1phr和4.5phr之间的量添加。特定实施例可不包括使用快速促进剂和/或超快速促进剂,如快速促进剂:二硫化物和苯并噻唑;以及超促进剂:秋兰姆(thiuram)、黄原酸酯、二硫代氨基甲酸盐和二硫代磷酸盐。

[0083] 如本领域中已知,其它添加剂可添加到本文所公开的橡胶组合物中。此类添加剂可包括例如以下添加剂中的一些或全部:抗降解剂、抗氧化剂、脂肪酸、蜡、硬脂酸以及氧化锌。抗降解剂和抗氧化剂的实例包括6PPD、77PD、IPPD和TMQ,并且可以例如0.5phr至5phr的量添加到橡胶组合物中。氧化锌可以例如在1phr和6phr之间或可替代地在1.5phr和4phr之间的量添加。蜡可以例如在0.5phr和5phr之间的量添加。

[0084] 本发明实施例的橡胶组合物可在合适的混合器中以本领域普通技术人员已知的方式通常使用两个连续制备阶段生产,第一阶段在高温下的热机械操作,接着第二阶段在较低温下的机械操作。

[0085] 第一阶段热机械操作(有时称为“非生产”阶段)旨在通过捏合充分地混合组合物的各种成分,但硫化系统除外。其在合适的捏合装置(如内部混合器或挤压机)中进行直到在施加于混合物上的机械操作和高剪切力的作用下达达到通常在110°C和190°C之间、更严格来讲在130°C和170°C之间的最大温度为止。

[0086] 在冷却混合物之后,在较低温度下实施机械操作的第二阶段。有时称为“生产”阶段,此精加工阶段由在合适的装置(例如敞开式研磨机)中通过混合并入硫化(或交联)系统(硫或其它硫化剂和一种或多种促进剂)组成。其在低于混合物的硫化温度的足够低温度下进行适当时间(通常在1分钟和30分钟之间,例如在2分钟和15分钟之间),以防止过早硫化。

[0087] 橡胶组合物可形成适用的制品,包括用于交通工具轮胎上的胎面。胎面可以胎面带形式形成,并且接着随后制造轮胎的一部分,或其通过例如挤压直接在轮胎胎体上形成接着在模具中固化。

[0088] 本发明由以下实例进一步说明,所述实例仅被视为说明性的,并且不以任何方式对本发明进行限定。实例中所公开的组合物的特性如下文所述进行评估,并且这些采用的

方法适用于测量所要求的发明所要求的特性。

[0089] 伸长模量 (MPa) 基于 ASTM 标准 D412 在 10% (MA10) 下在 23°C 的温度下对哑铃测试块进行测量。测量在第二伸长中; 即, 在调节周期之后进行。基于测试块的原始横截面, 这些测量值是以 MPa 为单位的正割模量。

[0090] 伸长特性测量为断裂伸长率 (%) 和相应的伸长应力 (MPa), 其根据 ASTM 标准 D412 在 23°C 下对 ASTM C 测试块进行测量。

[0091] 根据 ASTM 标准 D1646-04 测量门尼 (Mooney) 粘度 (ML 1+4)。一般来说, 在圆柱形外壳中模制未固化状态下的组合物并且将其加热到 100°C。在预加热 1 分钟之后, 转子以 2rpm 在测试样品内旋转, 并且在旋转 4 分钟之后测量用于维持这种运动的转矩。门尼粘度以“门尼单位” (MU, 其中 1MU=0.83 牛顿-米) 表示。

[0092] 根据以下方程式, 在 60°C 下在第六次冲击时以反弹百分比为单位测量滞后损失 (HL):

$$[0093] \quad HL (\%) = 100 (W_0 - W_1) / W_1,$$

[0094] 其中 W_0 为供应的能量并且 W_1 为恢复的能量。

[0095] 在 Metravib VA400 型粘弹分析仪测试系统上根据 ASTM D5992-96 测量橡胶组合物的动态特性 (T_g 和 G^*)。将硫化物质的样品的响应 (双剪切几何形状, 其中两个 10mm 直径圆柱形样品中的每一个均为 2mm 厚) 记录为在温度以 1.5°C/min 的速率增大的情况下在 10Hz 的频率下在从 -80°C 到 100°C 的温度扫描内经受恒定 0.7MPa 的交替单一正弦剪切应力。在 60°C 下采集剪切模量 G^* 并且将出现最大 $\tan \Delta$ 时的温度记录为玻璃化转变温度 T_g 。

[0096] 环氧官能团的摩尔百分比通过 NMR 表征测定。首先将 25mg 环氧化弹性体样品溶解于 1mL 氘代三氯甲烷 ($CDCl_3$) 中。在配备有 5mm 宽带低温探针 (Broad Band Cryoprobe) 的 500MHz Bruker 光谱仪上进行 NMR 分析。所用序列为定量 30 度 1H 简单脉冲, 其中再循环延迟为 5 秒。光谱宽度为 12ppm 并且扫描数为 64。在 7.20ppm 下对 $CHCl_3$ 信号进行校准。调节采集参数以获得无 FID 截断的全谱。

[0097] 1H NMR 谱图示出 BR1-4 的 $CH=CH$ 的特征信号 ($\delta = 5.32ppm$) 和环氧化 BR1-4 的 $CH-CH$ 的特征信号 ($\delta = 2.86ppm$)。在 2.63ppm 处的小信号归因于环氧化 BR。这些属性通过 2D NMR $^1H-^{13}C$ HSQC 和 HMBC 证实。

[0098] 1H NMR 谱图使得有可能通过对位于 $\delta = 2.86ppm$ 附近的环氧化基团的质子的信号特征进行积分来定量官能团。使用 1H NMR 技术确定所获得的弹性体的微观结构。

[0099] 根据以下计算用每一模式对总的比率来估算摩尔比:

$$[0100] \quad \%Epoxy = \frac{1H(Epoxy)}{1H(BR1-4) + 1H(Epoxy)}.$$

[0101] 实例 1

[0102] 不含快速反应性二氧化硅的使用 TESPT 作为偶联剂的比较橡胶组合物使用在表 2 中示出的组分制备。表 2 中所示的构成橡胶组合物的每种组分的量以按重量计每百份橡胶中的份数 (phr) 提供。还在表 2 中示出橡胶组分的环氧化百分比为 5mol% 或 12.5mol%。

[0103] 二氧化硅为来自罗地亚 (Rhodia) 的 Si1160。C30 为来自罗格斯化学 (Rutgers Chemicals) 的 NOVARES C30 (香豆酮-茛树脂; 软化点: 20°C 到 30°C)。Dertophene H150 为来自 DRT 的萘烯酚醛树脂, 其软化点为 118°C, 并且羟基值在 156 和 170 之间, 并且 M_n 为 579 且 I_p

为1.18。SYLVARES TP2040为萘烯酚醛树脂,其中软化点为125°C, T_g为74°C,羟基值在141到160之间, M_n为608并且I_p为1.3。

[0104] HTO为葵花油AGRI-PURE 80,其高油酸含量在70wt%和80wt%之间,可购自嘉吉(Cargill)。

[0105] 表2-调配物和特性

[0106]

调配物	W1	W2	W3
eBR 5mol%	100		
eBR 12.5mol%		100	100
N234	6.56	8.56	8.56
Si1160	104	100	100
Si69偶联剂	8.32	8	8
C30	22		
TP2040	51		63
Dertophene H150		73	
HTO			10
6PPD	2	1.9	1.9
蜡	1.5	1.5	1.5
DPG	1.7	1.7	1.7
SAD	2	2	2
ZnO	1.5	1.5	1.5
CBS	3.86	3.86	3.86
S	0.83	0.83	0.83
物理特性			
T _g , °C	-19	-8	-22
在60°C下的G*	1.1	1.8	2.3

[0107] 橡胶调配物通过在班伯里混合器中混合在表2中给出的组分(除了促进剂和硫)直到达到在110°C和190°C之间的温度来制备。促进剂和硫在第二阶段添加到研磨机上。在150°C下实现硫化40分钟。然后测试调配物以测量其特性,并且其结果在表2中示出。

[0108] 实例2

[0109] 此实例提供用于制作环氧化BR的程序。5wt%BR在甲苯中的溶液通过将8.4kg的BR溶解于175.3L甲苯中来制备。在持续搅拌下将809.8g的甲酸(纯度>98%)添加在反应器中。然后将反应器加热到50°C。在温度达到之后,将2.12L的H₂O₂溶液(35wt%在水中的溶液)添加到反应混合物中。在4小时期间在200RPM的搅拌下温度保持在50°C。

[0110] 在反应结束时,温度降低到30°C。然后,用2.5M(1.01eq)的NaOH溶液中和甲酸以获得约10的pH。中和的接触时间为至少30分钟。

[0111] 以对于100g的弹性体0.5g的比率将抗氧化剂(4,4'-亚甲基-双-2,6-叔丁基苯酚/N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺:1/1)添加到环氧化BR溶液中。接触时间为至少15分钟。之后,去除环氧化BR溶液并干燥。

[0112] 如通过如上所述NMR获得,环氧量为12.5mol%+/-0.5mol%。化学改性的收率为95wt%。环氧化BR的宏观结构为以下: $M_n=232940\text{g/mol}$; $M_w=533348\text{g/mol}$ 并且 $I_p=2.29$,如通过如上所述SEC测定。

[0113] 实例3

[0114] 此实例展现具有典型TESPT偶联剂的包括快速反应性二氧化硅的橡胶组合物的物理特性相较于使用标准二氧化硅的橡胶组合物的改善。

[0115] 使用表3中示出的组分制备橡胶组合物。在表5中示出的构成橡胶组合物的每种组分的量以按重量计每百份橡胶中的份数(phr)提供。用于调配物中的BR橡胶为具有5mol%环氧化的一种BR橡胶。用于比较实例W5中的二氧化硅为来自罗地亚的Zeosil11165,而快速反应性二氧化硅为来自赢创的ULTRASIL 7000。

[0116] SYLVARES TP2040为萘烯酚醛树脂,其中软化点为125°C, T_g 为74°C,羟基值在141到160之间, M_n 为608并且 I_p 为1.3。偶联剂为双(3-羟基二甲基硅烷基)丙基四硫化物(TESPT)。

[0117] 橡胶调配物通过在班伯里混合器中混合在表3中给出的组分(除了促进剂和硫)直到达到在110°C和190°C之间的温度来制备。促进剂和硫在第二阶段添加到研磨机上。在150°C下实现硫化40分钟。然后测试调配物以测量其特性,并且其结果在表3中示出。

[0118] 表3-调配物和特性

[0119]

调配物	W4	F3	W5
eBR 5 mol%	100	100	
eBR 12.5 mol%			100
N234	6.56	6.56	6.56
Sil160	104		104
ULTRASIL 7000		104	
Si69 偶联剂	8.3	9.3	
C30	10	4	20
TP2019	68	65	64
6PPD	2	2	
蜡	1.5	1.5	1.5
DPG	1.7	1.7	1.7
SAD	2	2	2
ZnO	1.5	1.5	1.5
CBS	3.9	3.9	3.9
S	0.8	0.8	0.8
物理特性			
T_g , °C	-22	-25	-19
在 60°C 下的 G^*	1.0	1.2	1.1
断裂伸长率。%	350	660	170

[0120]

断裂应力, MPa	7	23	5
Z 值	62	77	45

[0121] 如可从在表3中提供的结果看出,如通过断裂应力和断裂伸长率的显著提高所展示,内聚特性大大改善,这通过具有快速反应性二氧化硅的橡胶组合物实现。

[0122] 如在本文的权利要求书和说明书中所用的术语“包含”、“包括”和“具有”应被视为指示可包括未规定的其它要素的开放群组。如在本文的权利要求书和说明书中所用,术语“基本上由……组成”应被视为指示可包括未规定的其它要素的部分开放群组,只要那些其它要素并不在实质上改变所要求的发明的基本和新颖特征。术语“一个/一种(a/an)”和词的单数形式应理解为包括相同词的复数形式,以使得所述术语意味着提供一个或多个某物。术语“至少一个”和“一个或多个”可互换使用。术语“一个”或“单个”应用于指示预期为一个并且仅一个某物。类似地,在预期具体数目的事物时使用其它具体整数值(如“两个”)。术语“优选地”、“优选”、“偏好”、“任选地”、“可”以及类似术语是用于指示所提及的项、条件或步骤为本发明任选(非必需)的特征。描述为“在a和b之间”的范围包括“a”和“b”的值。

[0123] 从前述描述应理解,可在不脱离本发明真正精神的情况下对本发明的实施例进行各种修改和变化。仅出于说明的目的提供前述描述,并且不应以限制意义对其加以解释。只有以下权利要求书的语言可限制本发明的范围。

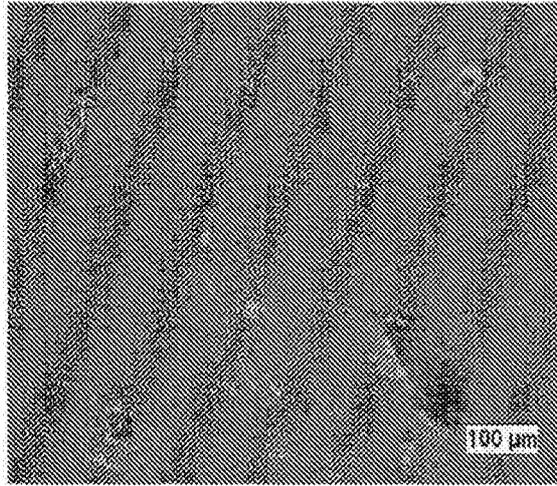


图1A

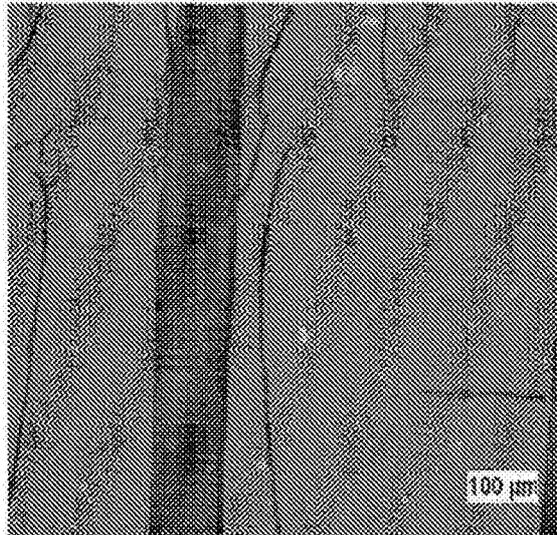


图1B