

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 9/00

C08K 3/04 B29D 30/08

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99120252.X

[43]公开日 2000年3月29日

[11]公开号 CN 1248591A

[22]申请日 1999.9.24 [21]申请号 99120252.X

[30]优先权

[32]1998.9.24 [33]US [31]09/159,663

[71]申请人 固特异轮胎和橡胶公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 P·H·桑德斯特罗姆 R·R·史密斯

K·J·派勒

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 罗才希

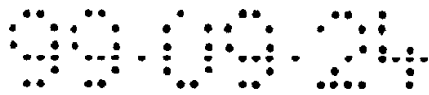
权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 有二氧化硅补强胎面和/或胎侧成分的轮胎

[57]摘要

本发明涉及胎面成分用途和胎侧成分用途的橡胶组合物的制备。提供一种有为相对沉重负荷设计的、此类组合物的胎面的轮胎,例如卡车轮胎。也提供一种有此类组合物的胎侧的轮胎。这种轮胎成分橡胶组合物是用沉淀二氧化硅和选定炭黑以规定数量补强并以规定顺序添加到橡胶组合物中而制备的橡胶组合物,而且所含弹性体是天然或合成的顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶连同顺式-1,4-聚丁二烯橡胶或者连同顺式-1,4-聚丁二烯橡胶与反式-1,4-聚丁二烯橡胶的组合物中的特定组合。

ISSN 1008-4274

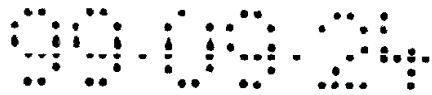


## 权 利 要 求 书

1. 橡胶组合物的制备方法, 该组合物的特征在于包含以 100 重量份 ( phr ) 二烯基弹性体为基准, ( A ) 共混 ( 1 ) 约 20 ~ 约 60 phr Tg 在约 -65 °C ~ 约 -75 °C 范围内的顺式 - 1, 4 - 聚异戊二烯弹性体和 ( 2 ) 约 40 ~ 约 80 phr 的 ( a ) Tg 在约 -70 °C ~ 约 -80 °C 范围内的反式 - 1, 4 - 聚丁二烯橡胶和 Tg 在约 -100 °C ~ 约 -110 °C 范围内的顺式 - 1, 4 - 聚丁二烯橡胶, 反式 - 1, 4 - 聚丁二烯与顺式 - 1, 4 - 聚丁二烯的重量比在约 3/1 ~ 约 1/3 的范围内, 或 ( b ) Tg 在约 -100 °C ~ 约 -110 °C 范围内的顺式 - 1, 4 - 聚丁二烯橡胶, ( B ) 约 40 ~ 约 80 phr 炭黑和沉淀二氧化硅补强填料, 包含约 20 ~ 约 60 phr 沉淀二氧化硅和约 15 ~ 约 60 phr 炭黑, 和 ( C ) 至少一种二氧化硅偶合剂, 其一个残基能与所述二氧化硅表面上的硅烷醇基反应, 且另一个残基能与所述弹性体相互作用, 和 ( D ) 0 ~ 约 10、或者约 5 ~ 约 10 phr 橡胶加工油; 其中, 所述炭黑选自第一种炭黑, 其 DBP 值在约 100 ~ 约 150 cc/100g 范围内, 且其碘值在约 90 ~ 约 150 g/kg 范围内, 或第二种炭黑, 其 DBP 值在约 65 ~ 约 130 cc/100g 范围内, 且其碘值在约 25 ~ 约 85 g/kg 范围内;

其中, 所述方法包括 ( 1 ) 将所述弹性体和炭黑, 不包括二氧化硅和硫黄硫化剂, 在一台橡胶密炼机中, 在第一橡胶预密炼阶段, 共混约 1 ~ 约 10 分钟的时间, 达到约 150 °C ~ 约 180 °C 范围内的温度, ( 2 ) 将所述沉淀二氧化硅和二氧化硅偶合剂, 不包括炭黑和硫黄硫化剂, 在至少一台橡胶密炼机中, 在另一个后续的橡胶预密炼阶段, 共混约 1 ~ 约 10 分钟时间, 达到约 150 ~ 约 180 °C 的温度; 其中所述油当使用时可以与炭黑和/或与二氧化硅一起添加, 和 ( 3 ) 将硫黄与硫化剂一起在一台橡胶密炼机中在一个最终橡胶密炼阶段共混约 1 ~ 约 4 分钟的时间, 达到约 80 °C ~ 约 130 °C 范围内的温度; 其中所述橡胶组合物在每个混炼阶段结束时都从所述橡胶密炼机中取出, 并冷却到 40 °C 以下的温度。

2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于所述偶合剂是一种二 - [ 3 - ( 三烷氧基甲硅烷基 ) 烷基 ] 多硫化物, 其中烷氧基基团中的烷基选自甲基和乙基, 硅烷部分的烷基选自乙基、丙基和丁基; 且其中多硫化物桥含有 ( a ) 2 ~ 6 个、平均 2.1 ~ 2.8 个硫原子或 ( b ) 2 ~ 8 个、平均 3.5 ~ 4.5 个硫原子。



3. 以上权利要求中的任何一项的方法,其特征在于所述二烯基弹性体是顺式-1,4-聚异戊二烯,所述反式-1,4-聚丁二烯和所述顺式-1,4-聚丁二烯。

5 4. 以上权利要求1-2中任何一项的方法,其特征在于所述二烯基弹性体是顺式-1,4-聚异戊二烯和顺式-1,4-聚丁二烯。

5. 以上权利要求中任何一项的方法,其特征在于所述炭黑是所述第一种炭黑。

6. 以上权利要求中任何一项的方法,其特征在于所述炭黑是所述第二种炭黑。

10 7. 以上权利要求中任何一项的方法,其特征在于橡胶加工油的用量是5-10 phr。

8. 一种橡胶组合物,其特征在于该组合物是用以上权利要求中任何一项的方法制备的。

15 9. 用以上权利要求1-8中任何一项的方法制备的一种橡胶组合物,其特征在于它是用硫黄硫化的。

10. 一种轮胎,其特征在于它有一个用权利要求8的橡胶组合物制成的胎面。

11. 一种轮胎,其特征在于它有一个用权利要求9的橡胶组合物制成的胎面。

20 12. 一种轮胎,其特征在于其胎侧有至少一部分是权利要求8的橡胶组合物。

13. 一种轮胎,其特征在于其胎侧有至少一部分是权利要求9的橡胶组合物。



## 说明书

### 有二氧化硅补强胎面和/或胎侧成分的轮胎

5 本发明涉及胎面和胎侧成分用途的橡胶组合物，这种组合物是通过向该橡胶组合物中顺序添加沉淀二氧化硅和规定炭黑来制备的。一方面，胎面设计是为了在相对沉重的负荷下使用的，例如卡车轮胎。这样的轮胎成分橡胶组合物有用沉淀二氧化硅和规定炭黑补强并含有规定弹性体的橡胶组合物。

10 打算在重负荷下使用的胎面（例如卡车轮胎）的橡胶组合物可以用沉淀二氧化硅和炭黑补强，而且可以含有各种弹性体。

然而，对于这样的轮胎，通常需要为其胎面橡胶组合物做特别考虑。

例如，客车胎面通常要利用相对低滚动阻力以求燃料经济、胎面磨损和相对高牵引力，以求在路面上的控制的预期平衡。

15 然而，卡车胎面通常是为了在相对沉重负荷下使用而设计的，橡胶组合物的抓地质量通常意义不大，因为落到轮胎上的较高负荷本身又增大胎面在路面上的抓地力。

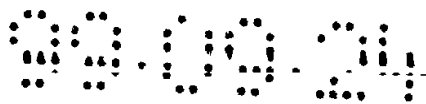
20 此外，也有意义的是，这样的卡车胎面通常理想地由为了具有较少内热积累以降低该胎面的行驶温度而设计的橡胶组合物组成。这样的橡胶组合物通常显示出胎面与路面之间的抓地力较小，更多地依靠轮胎中的填充物来提高胎面的特征抓地作用。

因此，对于卡车轮胎胎面来说，通常特别注意选择橡胶补强剂，包括选择炭黑补强剂，以及选择要与所规定补强剂一起使用的弹性体，以达到通常所希望的热积累品质降低。

25 已知，众所周知的是使用各种胎面用材料，和各单一材料的数量，例如沉淀二氧化硅、选定的炭黑补强剂、橡胶加工油，以及各单一弹性体，包括天然橡胶、顺式-1,4-聚丁二烯橡胶、和反式-1,4-聚丁二烯橡胶。

30 然而，对于为有效运载大负荷而设计的卡车轮胎胎面来说，这里考虑的是，材料选择是更具材料特色的以及更具材料组合特色的。

本发明的另一个方面，也提供有规定橡胶组合物的胎侧的轮胎，该组合物是按规定炭黑和沉淀二氧化硅添加顺序制备的。



对于胎侧以及胎面来说，已经知道，已经有人建议把顺式 - 1, 4 - 聚丁二烯橡胶用于其橡胶组合物中。

然而，相信人们一般都知道，在也含有相对高浓度炭黑补强剂的橡胶组合物中相对高含量顺式 - 1, 4 - 聚丁二烯橡胶的使用，通常导致不尽如人意的低抗撕裂性（胎面强度）。

橡胶组合物的抗撕裂性，对于胎面和胎侧来说，通常都是一种非常重要的橡胶性能。

反式 - 1, 4 - 聚丁二烯用于各种轮胎成分(包括胎面)用的各种橡胶组合物中的建议实例是，例如，美国专利 No. 5, 174, 838 和 No. 5, 386, 865。

已经知道，反式 - 1, 4 - 聚丁二烯的一些形式在性质上是弹性体的，而另一些形式通常有点儿因其微观结构而异，实际上显示出至少一个熔点，因此，在其未硫化状态下和在与弹性体混合之前更像是一种热塑性树脂。因此，在其未硫化状态下，在本文中有时可能称其为一种“反式 - 1, 4 - 聚丁二烯树脂”。

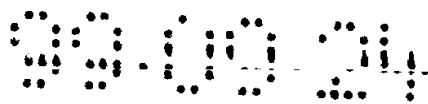
当与各种可硫化弹性体共混时以及当与其一起硫化时，这样的反式 - 1, 4 - 聚丁二烯树脂显然在性质上变成弹性体的。

本发明主要涉及如下发现：按规定数量与特定颗粒状补强剂和加工油组合的已知天然橡胶或合成天然橡胶连同所选择丁二烯基弹性体一起的材料特色组合可用于胎面目的和胎侧目的，其中，要求按规定添加顺序提供沉淀二氧化硅和炭黑。可以相信规定了这样一些材料的确定数量的这样一些材料特色组合的所述制备是新颖的和富于发明性的，对于这样的卡车轮胎胎面尤其如此。

橡胶组合物本身，主要因炭黑的选择而异，也可能可用作胎侧或其它轮胎成分，或用于橡胶轨道、传送带或其它工业产品用途。

在本发明的描述中，“橡胶”和“弹性体”这些术语当用于本文中时，除非另有规定，否则可以互换使用。“橡胶组合物”、“胶料”和“混炼胶”这些术语当用于本文中时可互换地用来指出“已经共混或混合了各种组分和材料的橡胶”，而且这样的术语对于有橡胶混炼或橡胶配混技术方面技能的人员来说是众所周知的。

在本发明的描述中，“phr”这一术语当用于本文中时，按照惯例，系指“每 100 重量份橡胶或弹性体中各材料的份额”，本发明中的弹性体旨在包括上述的反式 - 1, 4 - 聚丁二烯树脂。



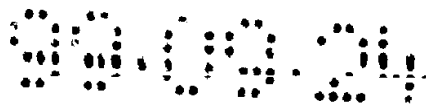
对弹性体 Tg 的提法系指“玻璃化温度”，这可以用差示扫描量热仪以每分钟 10 °C 的加热速度方便地进行测定。

一种聚合物，尤其所述反式 - 1, 4 - 聚丁二烯树脂型未硫化聚合物，其熔点可以使用一台差示扫描量热仪以每分钟约 10 °C 的加热速度方便地进行测定。这样的熔点测定方法对于熟悉本门技术的人员来说是众所周知的。

反式 - 1, 4 - 聚丁二烯树脂的制备及其表征，可以容易地在美国专利 No. 5, 089, 574 中找到。

按照本发明，提供了一种制备橡胶组合物的方法，该组合物包含以 100 重量份 ( phr ) 二烯基弹性体为基准，( A ) 共混 ( 1 ) 约 20 ~ 约 60 phr Tg 在约 -65 °C ~ 约 -75 °C 范围内的顺式 - 1, 4 - 聚异戊二烯弹性体和 ( 2 ) 约 40 ~ 约 80 phr 的 ( a ) Tg 在约 -70 °C ~ 约 -80 °C 范围内的反式 - 1, 4 - 聚丁二烯橡胶和 Tg 在约 -100 °C ~ 约 -110 °C 范围内的顺式 - 1, 4 - 聚丁二烯橡胶，反式 - 1, 4 - 聚丁二烯与顺式 - 1, 4 - 聚丁二烯的重量比在约 3/1 ~ 约 1/3 的范围内，或 ( b ) Tg 在约 -100 °C ~ 约 -110 °C 范围内的顺式 - 1, 4 - 聚丁二烯橡胶，( B ) 约 40 ~ 约 80 phr 炭黑和沉淀二氧化硅补强填料，包含约 20 ~ 约 60 phr 沉淀二氧化硅和约 15 ~ 约 60 phr 炭黑，和 ( C ) 至少一种二氧化硅偶合剂，其一个残基能与所述二氧化硅表面上的硅烷醇基反应，且另一个残基能与所述弹性体相互作用，和 ( D ) 0 ~ 约 10、或者约 5 ~ 约 10 phr 橡胶加工油；其中，所述炭黑选自第一种炭黑，其 DBP 值在约 100 ~ 约 150 cc/100g 范围内，且其碘值在约 90 ~ 约 150 g/kg 范围内，或第二种炭黑，其 DBP 值在约 65 ~ 约 130 cc/100g 范围内，且其碘值在约 25 ~ 约 85 g/kg 范围内；

其中，所述方法包括 ( 1 ) 将所述弹性体和炭黑，不包括二氧化硅和硫黄硫化剂，在一台橡胶密炼机中，在第一橡胶预密炼阶段，共混约 1 ~ 约 10 分钟的时间，达到约 150 °C ~ 约 180 °C 范围内的温度，( 2 ) 将所述沉淀二氧化硅和二氧化硅偶合剂，不包括炭黑和硫黄硫化剂，在至少一台橡胶密炼机中，在另一个后续的橡胶预密炼阶段，共混约 1 ~ 约 10 分钟时间，达到约 100 ~ 约 180 °C 的温度；其中所述油当使用时可以与炭黑和/或与二氧化硅一起添加，和 ( 3 ) 将硫黄与硫化剂一起在一台橡胶密炼机中在一个最终橡胶密炼阶段共混约 1 ~ 约 4 分钟的时



间，达到约 80 °C - 约 130 °C 范围内的温度；其中所述橡胶组合物在每个混炼阶段结束时都从所述橡胶密炼机中取出，并冷却到 40 °C 以下的温度。

进一步按照本发明，提供一种用这样的方法制备的橡胶组合物。

5 又进一步按照本发明，以一种硫黄硫化的橡胶组合物形式提供这样的橡胶组合物。

又进一步按照本发明，提供了一种橡胶组合物，是按照本发明方法制备的，其中所述炭黑是所述第一种炭黑，进而提供了一种轮胎，其胎面为这样的橡胶组合物。

10 又进一步按照本发明，提供了一种橡胶组合物，是按照本发明方法制备的，其中所述炭黑是所述第二种炭黑，进而提供了一种轮胎，其胎侧的至少一种成分是这样的橡胶组合物。

因此，本发明的一个方面中，一种橡胶组合物是用一系列依次至少两个独立且单一的橡胶预密炼步骤或阶段制备的，其中，该二烯基弹性体先与规定的炭黑混炼，然后在一个随后、独立的混炼步骤中添加二氧化硅，紧接着一个最终混炼步骤，其中硫化剂是在较低的温度共混一段短得多的时间的。

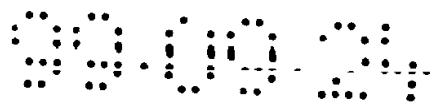
这种要求在各自独立的混炼步骤中添加炭黑和二氧化硅的顺序混炼，在本文中有时可称为“串级混炼”。

20 因此，这样的混炼方法区别于在一种只利用一个预混步骤，接着一个添加硫化剂的最终混合步骤的混炼工艺中各组分的简单顺序添加。在每个混炼步骤之后，都要求实际上将橡胶混合物从橡胶混炼机中取出，并使之冷却到约 50 °C ~ 约 20 °C 范围内的温度，然后添加回到橡胶密炼机中进行下一个顺序混炼步骤或阶段。

25 在实践上，该橡胶混合物中二氧化硅与炭黑的较好重量比是 1/1 ~ 约 3/1。

30 本发明的一个显著方面是，对于该橡胶组合物的制备来说，该炭黑和弹性体是在二氧化硅和二氧化硅偶合剂不存在下共混的，然后在一个独立的顺序混炼步骤中使该二氧化硅和二氧化硅偶合剂与该弹性体/炭黑混合物共混。

通过利用这样的方法，已经观察到，与在同一个混炼步骤中共混弹性体、炭黑、二氧化硅和二氧化硅偶合剂相比，本专利申请的橡胶组合



物的所选择目标性质是更加匹配的。

本发明的另一个显著方面，是与上述顺序混合方法组合的炭黑的选择。具体地说，就本发明而言，第一种炭黑（a）是胎面组合物所需的，而第二种炭黑（b）是轮胎外侧橡胶组合物所需要的。

5 具体地说，就本发明而言，炭黑（a）之所以用于胎面橡胶组合物，是由于它促进了该橡胶组合物的相对高模量和良好耐磨耗性能。

因此，炭黑的选择取决于该橡胶组合物的意向用途。

10 本发明的一个进一步显著方面是有材料特色地利用一种规定的已知二烯基弹性体组合，具体地说，顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶（天然的或合成的，较好是天然的）或者与反式-1,4-聚丁二烯和顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的组合，或者与顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的组合，在这样一种情况下用于胎面橡胶组合物：其中，该胎面橡胶是用沉淀二氧化硅补强的，并有所界定数量的规定炭黑补强剂和少量橡胶加工油，即最多约 10 phr，较好 0 phr 橡胶加工油。

15 对这种橡胶加工油的限制在本文中被认为是有意义的，因为较高水平（数量）的加工油在本文中被认为会对该橡胶组合物的所希望磨耗、模量和抗撕裂性能，即对胎面或轮胎外侧橡胶组合物理想的性能，产生负面影响。

20 有在约-65℃~约-75℃范围内的相对非常低的T<sub>g</sub>的顺式-1,4-聚异戊二烯弹性体，尤其天然橡胶的使用，在本文中被认为对胎面是有意义和有益的，因为它是T<sub>g</sub>在约-75℃~约-110℃范围内的材料特色的反式-1,4-聚丁二烯和顺式-1,4-聚丁二烯的潜在相兼容剂，当这两种聚丁二烯橡胶彼此组合使用时尤其如此。

25 胎面橡胶组合物中反式-1,4-聚丁二烯橡胶的存在之所以重要，是因为它允许使用较高水平（数量）的聚丁二烯橡胶来改善磨耗（DIN磨耗值）而无损于抗撕裂性能。

30 要知道的是，这些单一规定弹性体的使用无论对于胎面橡胶组合物还是对于轮胎外侧橡胶组合物来说都不是新颖的。其新颖性寓于这些材料特色的弹性体连同材料特色的低水平所规定炭黑和低达不存在水平的橡胶加工油一起的组合，加之专门化的橡胶组合物制备方法。

在所规定胎面橡胶组合物中相对低水平所规定炭黑的使用之所以重要，是因为它通过促进胎面橡胶组合物的降低热积累从而使行驶温度





冷却，促进了提高（降低）轮胎滚动阻力和轮胎耐用性的相对高回弹值。

5 一个专门且相对小范围的炭黑的选择本身之所以重要，是因为具有在约 110 - 约 160 范围内的相对高 DBP 值和 90 - 150 范围内的伴随碘值数值为特征的，有较高级结构（较细粒度）的炭黑（a）促进了该橡胶组合物的较高 DIN 耐磨耗值，而以在约 70 - 约 140 范围内的显著较低 DBP 值和约 30 - 约 90 的伴随碘值数值为特征的、有较低级结构（较粗大粒度）的炭黑（b）在本文中被认为更适合于其它轮胎成分，尤其外侧橡胶组合物以及其它工业产品例如皮带和软管。

10 具有此类材料特色的胎面用的炭黑（a）的代表是，例如，N121、N110、和 N234。也要知道的是，此类炭黑对于胎面橡胶组合物的用途本身并不新颖。其新颖性寓于此类炭黑与弹性体以及用量相对有限的橡胶加工油的材料特色组合一起用于与所限定的制备方法的组合。

15 炭黑的 DBP 和碘值表征及其测定方法在 The Vanderbilt Handbook, Thirteenth Edition (1990), pp 416 - 419 中可以容易地找到。

为了更好地理解所规定的所定义炭黑的选择，请参照附图。

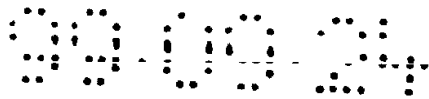
在该图中，作了图解式介绍，其中显示了若干种炭黑以及就其 DBP 值和碘值而言的差异。

20 更具体地说，上述炭黑（a）用方框 A 表示，其 DBP 值在约 110 - 约 160 cc/100g 范围内且其碘值在约 90 - 约 150 范围内。此类炭黑的代表是 N347、N299、N220 和 N110。

更具体地说，上述炭黑（b）用方框 B 表示，其 DBP 值在约 60 - 约 130 cc/100g 范围内且其碘值在约 25 - 约 85 范围内。此类炭黑的代表是 N762、N660、N550、N351、N330 和 N326。

25 因此，在该图中可以更清楚地看到，炭黑（a）和炭黑（b）是相互排他性的。

30 那些熟悉本门技术的人员容易理解的是，胎面橡胶的橡胶组合物可用橡胶混炼技术上一般知道的方法混炼，例如将各种可硫化成分橡胶与各种常用添加剂材料例如硫黄等硫化助剂、活化剂、迟延剂与促进剂、油类等加工助剂、树脂（包括粘性树脂）、二氧化硅、和增塑剂、填料、颜料、脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧剂和抗臭氧剂、胶溶剂和补强材料例如二氧化硅和炭黑混炼。如熟悉本门技术的人员所知道的，因可硫化和



已硫化材料（橡胶）的意向用途而异，对以上提到的添加剂进行选择，而且通常以常用数量使用。

5 在实践上，所述反式-1,4-聚丁二烯树脂较好有一种微观结构，其特征在于：反式-1,4-含量为约80~约90%，乙烯基-1,2-含量为约10~约15%，顺式-1,4-含量为约1~约5%。

较好的是，所述反式-1,4-聚丁二烯树脂的进一步特征在于：其数均分子量（Mn）在约15万~约21万的范围内。

10 这样的反式-1,4-聚丁二烯树脂较好有约2~约2.5范围内的不均匀性指数（HI），这是相对狭窄不均匀性指数（其数均分子量（Mn）与其重均分子量（Mw）之比）的代表。狭窄不均匀性指数往往对各种目的都是理想的。

较好的是，所述反式-1,4-聚丁二烯树脂的熔点在约38℃~约42℃范围内。

15 典型地说，所述反式-1,4-聚丁二烯的Tg在约-70℃~约-80℃范围内。

虽然本发明的所有方面可能未被充分理解，但相信该反式-1,4-聚丁二烯树脂的所述微观结构实质上促成了其热塑性树脂类型的性能，尤其在约30℃以下的温度，例如约20℃~约25℃时其相当僵硬的外观性能及其在约30℃~约50℃温度范围内的熔点性能。

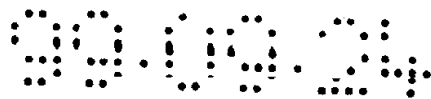
20 人们也认为，其所表征的数均分子量（Mn）范围以及其相对狭窄的不均匀性指数，对于在使其与其它弹性体混合之前其上述树脂样性能，可能有所贡献。

25 一种轮胎成分的成形可以用常用手段进行，例如，通过橡胶组合物的挤压来提供一种成形而未硫化的橡胶成分，例如胎面。胎面的这样一种成形是熟悉本门技术的人员众所周知的。

要理解，轮胎作为一种制品是通过使其各成分的组件在一个适用模具中在高温（例如140℃~180℃）和高压下成形与硫化来制备的。这样的实践是熟悉本门技术的人员众所周知的。

30 因此，本发明的一个更具体的方面，在一定程度上因上述炭黑选择而异，提供了一种轮胎，它有一个胎面成分，即一种打算要接触地面，由按照本发明制备的橡胶组合物组成的外圆周胎面。

在本发明的一个进一步方面，期待着含有除胎面外的其它成分的轮



胎，以及工业产品的部件。

如此少量（即若确实使用则最多可多达 5 phr）额外二烯基弹性体的代表是，例如，乙烯基-聚丁二烯橡胶，尤其含有约 30 - 约 85 % 乙烯基-1,2-含量的中~高级乙烯基-聚丁二烯橡胶，无论用水乳液聚合还是用有机溶剂聚合制备的苯乙烯/丁二烯共聚物、异戊二烯/丁二烯共聚物、苯乙烯/异戊二烯共聚物，和苯乙烯/异戊二烯/丁二烯三元共聚物。

10 沉淀二氧化硅是，例如，通过一种可溶性硅酸盐如硅酸钠的酸化而得到的那些。这样的沉淀二氧化硅对于那些熟悉本门技术的人员来说是众所周知的。

这样的沉淀二氧化硅可以表征为，例如，用氮气测定的 BET 表面积较好在约 40 - 约 600m<sup>2</sup>/g 范围内，更通常地在约 50 - 约 300m<sup>2</sup>/g 范围内。测定表面积的 BET 方法详见 Journal of the American Chemical Society, Vol. 60, p. 304 ( 1930 )。

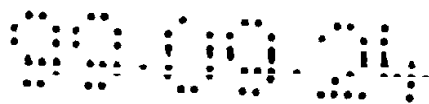
15 这种二氧化硅也可以典型地表征为邻苯二甲酸二丁酯（DBP）吸收值在约 100 - 约 400 范围内，更通常地在约 150 - 约 300 范围内。

二氧化硅通常与一种二氧化硅偶合剂配合使用，该偶合剂能使二氧化硅与弹性体连接起来，从而提高了该二氧化硅的弹性体补强效果。

20 这样的偶合剂可以诸如与二氧化硅微粒预混或预反应，也可以在橡胶/二氧化硅加工或混合阶段期间添加到橡胶混合物中。如果该偶合剂和二氧化硅是在橡胶/二氧化硅混炼或加工阶段分别添加到橡胶混合物中的，则认为该偶合剂与该二氧化硅就地组合。

具体地说，这样的偶合剂有时由一种硅烷组成，该硅烷有一个能与二氧化硅表面即二氧化硅表面上的硅烷醇基团反应的构成成分或残基（硅烷部分），而且也有一个能与橡胶尤其含有碳-碳双键或不饱和度的可硫化橡胶反应的构成成分或残基。这样，该偶合剂就起到二氧化硅与橡胶之间的连接桥的作用，从而提高该二氧化硅的橡胶补强效果。

30 许多偶合剂是为了用于使二氧化硅和橡胶组合才公开的，例如含有多硫化物成分或结构的硅烷偶合剂，如二（3-烷氧基甲硅烷基烷基）多硫化物，其中，烷氧基的烷基选自甲基和乙基，硅烷部分的烷基选自乙基、丙基和丁基，而且该多硫化物桥含有（a）2 - 6 个、平均 2.1 - 2.8 个硫原子或者（b）2 - 8 个、平均 3.5 - 4.5 个硫原子。此类偶合



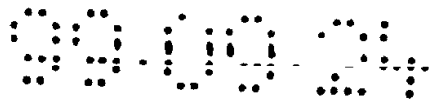
剂的一个代表性实例是二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物,  
(a) 在其多硫化物桥中有2~6个、平均2.1~2.8个硫原子, 或者  
(b) 在其多硫化物桥中有2~8个、平均3.5~4.5个硫原子。

5 熟悉本门技术的人员容易理解的是, 该橡胶组合物可以用橡胶混炼  
技术上一般已知的方法混炼, 例如将各种可硫化成分橡胶与各种常用添  
加剂材料, 例如硫化助剂如硫黄、活化剂、迟延剂和促进剂、加工添加  
剂如油类、树脂包括增粘树脂、二氧化硅和增塑剂、填料、颜料、脂肪  
酸、氧化锌、蜡类、抗氧剂和抗臭氧剂、胶溶剂和补强材料如炭黑混炼。  
10 如对于熟悉本门技术的人员所知道的, 因该可硫化和已硫化材料(橡  
胶)的意向用途而异, 对以上提到的添加剂进行选择而且通常以常用数  
量使用。

实施本发明用的加工助剂数量可以是约0~约10 phr。这样的加工  
助剂可以包括, 例如, 芳香类、环烷类、和/或石蜡类加工油。抗氧剂  
的典型数量包括约1~约5 phr。代表性抗氧剂可以是, 例如, 二苯基  
15 对苯二胺及其它, 如 The Vanderbilt Rubber Handbook (1978),  
pp 344~346 中公开的那些。抗臭氧剂的典型数量是约1~约5 phr。  
脂肪酸若使用时可包括硬脂酸, 其典型数量是约0.5~约3 phr。氧化  
锌的典型数量是约1~约5 phr。蜡类的典型数量是约1~约5 phr。通  
常使用微晶蜡。胶溶剂的典型数量是约0.1~约1 phr。典型的胶溶剂  
20 可以是, 例如, 五氯苯硫酚和二苯甲酰胺基二苯基二硫化物。

硫化是在硫化剂存在下进行的。适用的硫化剂实例包括元素硫(游  
离硫)或能给出硫的硫化剂, 例如, 二硫化胺、聚合物多硫化物或硫黄  
- 烯烃加合物。较好该硫化剂是元素硫。如熟悉本门技术的人员所知道  
的, 硫化剂的用量范围是约0.5~约4 phr, 在一些情况下甚至可多达  
25 约8 phr, 其范围较好的是约1.5~约2.5, 有时是约2~约2.5。

促进剂是用来控制硫化所需要的时间和/或温度并改善硫化橡胶的  
性能的。在一种实施方案中, 可以使用单一促进剂体系, 即主促进剂。  
通常且较好的是, 主促进剂是以约0.5~约4、较好约0.8~约1.5 phr  
范围内的总量使用的。在另一种实施方案中, 可以使用一种主促进剂与  
30 一种助促进剂的组合, 助促进剂的用量较少(约0.05~约3 phr), 旨  
在活化和改善硫化橡胶的性能。这些促进剂的组合可望对最终性能产生  
一种协同效应, 且略优于其中任意一种促进剂单独作用时所产生的效



果。此外，还可以使用那些不受正常加工温度影响但能在普通硫化温度产生令人满意硫化的延迟作用促进剂。也可以使用硫化延迟剂。本发明中可以使用促进剂的适当类型是胺类、二硫化物类、胍类、硫脲类、噻唑类、秋兰姆类、亚磺酰胺类、二硫代氨基甲酸盐类和黄原酸盐类。

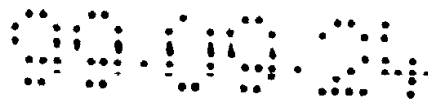
5 较好该主促进剂是一种亚磺酰胺。如果使用一种助促进剂，则该助促进剂较好是一种胍、二硫代氨基甲酸盐或秋兰姆化合物。

上述添加剂的存在和相对量，除橡胶加工油外，均不视为本发明的一个方面，本发明更主要地针对一种橡胶组合物的胎面制备，该组合物定量地用二氧化硅补强且只用少量炭黑，而且含有顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶和顺式-1,4-聚丁二烯橡胶或反式-1,4-聚丁二烯与顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的组合，尤其在使用规定混炼工艺的情况下更是如此。

15 该橡胶组合物的混炼较好可以用上述串级混炼工艺完成。例如，这些组分可以用至少三个阶段混炼，即至少两个非生产性（non-productive）（预备）阶段，跟着一个生产性（productive）（最终）混炼阶段。最终硫化剂典型地是在最终阶段混炼的，最终阶段通常称为“生产性”或“最终”混炼阶段，其中该混炼典型地在比前面非生产性混炼阶段的混炼温度低的温度或最终温度进行。“非生产性”和“生产性”混炼阶段这些术语，对于熟悉橡胶混炼技术的人员来说是众所周知的。

20 在本发明的一个方面，意在提供一种硫化二烯基橡胶组合物，该组合物会有下列胎面用界限物理性能组合，这在本文中有时可称为“目标性能”。这样的性能列于以下表 A 中：

目标性能	数值
模量, 300 %, MPa	至少 7.5, 在 7.5 ~ 14 范围内
回弹, 100 °C, 范围	至少 52, 在 52 ~ 70 % 范围内
硬度, 肖氏 A (100 °C)	至少 54, 在 54 ~ 72 范围内
磨耗, DIN (cc)	最大 62, 在 25 ~ 62 范围内
E', 0 °C (MPa)	至少 24, 在 24 ~ 50 范围内
抗撕裂性, 95 °C (N)	至少 150, 在 150 ~ 350 范围内



这些目标性能被认为是重要的，因为它们涉及所希望的物理性能，尤其对于预测适用胎面性能更是如此。

具体地说，大于 7.5MPa（范围为 7.5 ~ 14MPa）的模量之所以重要，是因为在本文中认为它同较好（较小）磨耗和较好操作特征有关。

5 100 °C 的回弹值为 52 %（范围为 52 - 70 %）之所以重要，是因为在本文中认为它同较好（降低的）轮胎热积累和滚动阻力特征有关。

100 °C 的肖氏 A 硬度值为至少 54（范围为 54 - 72）之所以重要，是因为在本文中认为它同较好的轮胎操作和更大的耐磨耗性（较少磨耗）特征有关。

10 DIN 耐磨耗性的最大值为 62cc（范围为 25 - 62 立方厘米）之所以重要，是因为在本文中认为它同较好的（降低的）胎面磨耗特征有关。

0 °C 的 E' 值大于 24MPa（范围为 24 ~ 50MPa）之所以重要，是因为在本文中认为它同改善的（较小的）无规胎面磨耗特征有关。如同熟悉相关技术的人员众所周知的，该 E' 值同橡胶组合物应变僵硬程度低有关。

15 抗撕裂性（剥离粘合试验）值为至少 150（范围为 150 - 350）之所以重要，是因为在本文中认为它同较好（降低）的胎面成片脱落和疲劳磨耗特征有关。

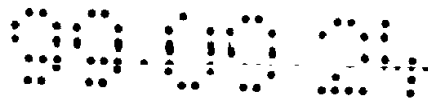
20 在实践中，虽然本文中认为以上提到的橡胶组合物目标性能由于涉及特定的预期轮胎特征而一个个都是有意义的，但本发明的一个理想特色是，一种橡胶组合物的上述目标性能全部是通过本发明的实践得到的。

通过参照下列实例可以更好地理解本发明，其中，除非另有指出，否则份额和百分率均以重量计。

### 25 实例 I

本实例中，表 1 所列的橡胶组合物是在一台橡胶密炼机（班伯里密炼机）中，或者用（1）两级混炼工艺（本文中识别为样品 A），或者用（2）三级串联混炼工艺，其中在第一混炼阶段使炭黑补强剂与弹性体混炼，然后在一个独立的第二混炼阶段使之与二氧化硅和二氧化硅偶合剂混炼（本文中识别为样品 B）制备的。

30 具体地说，两级混炼工艺利用两个独立、顺序的材料添加阶段，即一个非生产性混炼阶段（在较高温度，无硫化剂），随后一个最终生产



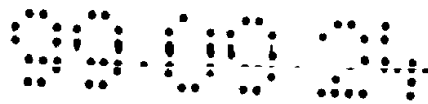
性混炼阶段（在较低温度，并添加硫化剂）。这样的顺序橡胶混炼工艺是熟悉本门技术的人员众所周知的。

5 非生产性（无硫化剂）橡胶组合物（样品 A）混炼约 3 分钟，达到 160 °C 的温度。在一个随后的和最终的生产性混炼阶段中，添加硫化剂并将该橡胶组合物混炼约 2 分钟，达到 120 °C 的温度。

10 样品 B 利用一种串级混炼程序，包括（在一台橡胶密炼机中）三个独立、顺序的材料添加混炼阶段，即两个顺序的非生产性阶段，跟着一个生产性混炼阶段。具体地说，对于第一非生产性阶段，将天然橡胶和顺式 - 1,4 - 聚丁二烯与炭黑及其它配合剂一起混炼约 3 分钟，达到约 160 °C 的温度。在第二、顺序的非生产性混炼阶段中，把二氧化硅和偶合剂添加到第一非生产性阶段得到的组合物中，同时混炼约 3 分钟，达到 160 °C 的温度。然后，在最终生产性阶段中，将第二非生产性阶段得到的组合物与硫化剂混炼一段约 2 分钟的时间，达到约 120 °C 的温度。

表 1 说明了用来制备样品 A 和 B 的橡胶组合物的各种组分。

表 1		
样品	A	B
第一非生产性混炼阶段		
天然橡胶 <sup>1</sup>	50	50
顺式-1,4-聚丁二烯 <sup>2</sup>	50	50
二氧化硅 <sup>3</sup>	30	0
偶合剂 <sup>4</sup>	6	0
炭黑 <sup>5</sup>	30	30
芳香族加工油	10	10
蜡 <sup>6</sup>	1.5	1.5
氧化锌	3	3
脂肪酸 <sup>7</sup>	3	3
第二非生产性混炼阶段		
二氧化硅 <sup>8</sup>	0	30
偶合剂 <sup>4</sup>	0	6
生产性混炼阶段		
亚磺酰胺促进剂	1.3	1.3
硫黄	1	1
抗降解剂 <sup>9</sup>	3.5	3.5



1. 天然橡胶（顺式 - 1, 4 - 聚异戊二烯橡胶），TTR20，技术级泰国橡胶。

2. 高顺式 - 1, 4 - 聚丁二烯橡胶（BUDENE<sup>®</sup> 1208），固特异轮胎和橡胶公司制。

5 3. Zeosil 1165 MP，Rhone - Poulenc 公司制。

4. X50S，Degussa 公司制，是二〔3 - （三乙氧基甲硅烷基）丙基〕四硫化物与炭黑的 50/50 混合物，因此，作为一种偶合剂的活性为 50 %。

5. N121，SAF 炭黑。

10 6. 微晶蜡/石蜡混合物。

7. 主要是硬脂酸。

8. 购自 Rhone - Poulenc 公司 Zeosil 1165 MP。

9. 胺型抗氧化剂/抗臭氧剂。

15 表 1 的橡胶组合物在约 150 °C 硫化约 36 分钟。以下表 2 中列出了所达到的各种物理性能。

20

25

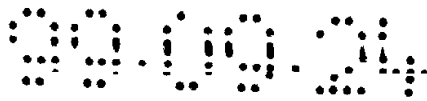
30





表 2		
样品	A	B
混炼程序	标准	串级
流变计, 150 °C		
最大扭矩, dNm	14.1	18.1
最小扭矩, dNm	4.0	4.0
扭矩差, dNm	10.1	14.1
T <sub>90</sub> , 分钟	21	21.5
应力 - 应变		
抗张强度, MPa	18.3	18.9
断裂伸长, %	641	654
100 % 模量	1.5	1.8
300 % 模量	6.7	7.5
回弹		
100 °C, %	54	53
硬度		
肖氏 A, 100 °C	50	54
粘弹模量		
E', 60 °C	8.7	13.5
E', 0 °C	16.0	24.4
tgδ, 60 °C	.150	.137
tg δ, 0 °C	.153	.138
磨耗		
DIN	36	35
耐撕裂性 ( N )		
剥离粘合力, 95 °C	389	312

在评估表 2 中所列组合物的硫化性能之前, 重要的是要重温所希望的目标性能(表 A), 即 300 % 模量为至少 7.5MPa (范围 7.5 ~ 14), 100 °C 的回弹为至少 52 % (范围 52 ~ 70 %), 肖氏 A 硬度为至少 54 (范围 54 ~ 72), DIN 磨耗值低于 62cm<sup>3</sup> (范围 62 ~ 25), 粘弹模量值 E' 在 0 °C 为至少 24 (范围 24 ~ 50), 95 °C 的剥离粘合力抗撕裂



性为至少 150 牛顿（范围 150 ~ 350）。

用两级混炼工艺制备的样品 A，由于 300 % 模量（6.7MPa）、硬度（50）和 0 °C 的粘弹模量  $E'$ （16MPa）等数值偏低，而没有达到这些目标。

5 然而，用规定的三级串联混炼工艺，其中在二氧化硅和偶合剂添加之前在一个独立混炼阶段中混炼炭黑，这样制备的样品 B 的相对物理性能符合所有参照目标性能，并代表本发明组合物制备用的较好混炼工艺。

10 样品 B 比样品 A 优异的可硫化性能未做实验时是没有料到的，因为这两种橡胶组合物均以相同比例含有相同组分。

### 实例 II

15 在本实例中，用像对实例 I 中样品 B 的制备所描述的那种串级混炼程序，制备了类似于实例 I 中所述那些的橡胶组合物。这种混炼程序利用三个独立、顺序的材料添加阶段，即两个顺序的非生产性阶段，跟着一个生产性阶段。在本实例中，考察了填料添加顺序，即在第一非生产性阶段中添加炭黑，随后在第二非生产性阶段中添加二氧化硅（样品 C 和 D），或者在第一非生产性阶段中添加二氧化硅，随后在第二非生产性阶段中添加炭黑（样品 E）。

20 该橡胶组合物在这些非生产性混炼阶段中各混炼约 3 分钟，达到约 160 °C 的温度，除非像对样品 D 和 E 那样进行“热处理”，其中添加二氧化硅的非生产性阶段的混炼时间延长到约 7 分钟，同时保持约 160 °C 的温度。

25 这种恒定混合温度的使用是通过改变该密炼机的转速达到的，在本文中称之为“热处理”。以这种方式，对样品 D，热处理是对第二非生产性阶段实施的，而对样品 E，热处理是对第一非生产性阶段实施的。生产性阶段像在实例 I 中所述的那样混炼。

表 3 描述了本实例的橡胶组合物。

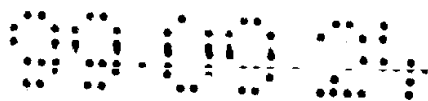


表 3			
样品	C	D	E
第一非生产性阶段			
天然橡胶 <sup>1</sup>	50	50	50
顺式-1,4-聚丁二烯 <sup>2</sup>	50	50	50
二氧化硅 <sup>3</sup>	0	0	30
偶合剂 <sup>4</sup>	0	0	6
炭黑 <sup>5</sup>	30	30	0
芳香族加工油	10	10	10
蜡 <sup>6</sup>	1.5	1.5	1.5
氧化锌	3	3	3
脂肪酸 <sup>7</sup>	3	3	3
第二非生产性阶段			
二氧化硅	30	30	0
偶合剂 <sup>4</sup>	6	6	0
炭黑	0	0	30
生产性阶段			
亚磺酰胺促进剂	1.3	1.3	1.3
硫黄	1	1	1
抗降解剂 <sup>9</sup>	3.5	3.5	3.5

1. 天然橡胶（顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶），TTR20，技术级泰国橡胶。

2. 高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶（BUDENE<sup>®</sup> 1208），固特异轮胎和橡胶公司制。

3. Zeosil 1165 MP，Rhone - Poulenc 公司制。

4. X50S，Degussa 公司制，是二〔3-（三乙氧基甲硅烷基）丙基〕四硫化物与炭黑的 50/50 混合物，因此，作为一种偶合剂的活性为 50 %。

5. N121，SAF 炭黑。

6. 微晶蜡/石蜡混合物。

7. 主要是硬脂酸。

8. 购自 Rhone - Poulenc 公司 Zeosil 1165 MP。

9. 胺型抗氧剂/抗臭氧剂。

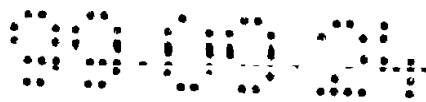


表 3 的橡胶组合物在约 150 °C 硫化约 36 分钟。所得到的各种物理性能列于以下表 4 中。

表 4			
样品	C	D	E
炭黑添加阶段	1	1	2
二氧化硅添加阶段	2	2	1
热处理阶段	无	2	1
流变计, 150 °C			
最大扭矩, dNm	15.6	14.3	14.7
最小扭矩, dNm	3.5	2.8	3.2
扭矩差, dNm	12.1	11.5	11.5
T <sub>90</sub> , 分钟	19	17	17.5
应力 - 应变			
抗张强度, MPa	19.2	19.9	18.7
断裂伸长, %	621	586	597
100 % 模量	1.9	1.8	1.9
300 % 模量	8.3	9.0	8.6
回弹			
100 °C, %	59	63	58
硬度			
肖氏 A, 100 °C	55	54	54
磨耗			
DIN	37	33	31
耐撕裂性 ( N )			
剥离粘合力, 95 °C	235	171	210

表 4 中三个实例都显示出在表 A 目标值范围内的性能。样品 C (无热处理) 和样品 D (在第二非生产性阶段中热处理) 都是用同样的填料添加顺序, 即在第一非生产性阶段中添加炭黑而在第二非生产性阶段中



5 添加二氧化硅，制备的。样品 D 的热处理提供了比样品 C 稍高的回弹  
值（63 % 对 59 %）和稍有改善的耐磨耗值（磨耗较小）（33 对 37），  
但有较差的耐撕裂性（抗撕裂性能较低）（171 对 235）。因此，并未  
观察到这些串级混炼样品的热处理对获得本发明的目标性能来说是决  
定性的。

此外，样品 D（在第一阶段中加炭黑，在第二阶段中加二氧化硅）  
和样品 E（在第一阶段中加二氧化硅，在第二阶段中加炭黑）的性能是  
相当类似的。这两个样品都进行了热处理。样品 D 有比样品 E 稍高的  
回弹值（63 对 58），但有较差的耐撕裂性（171 对 210）。

10 然而，样品 C 和 D 利用的混合顺序优于样品 E 所利用的混炼顺序，  
因为在第一阶段中添加炭黑随后在第二阶段中添加二氧化硅提供了比  
相反填料添加顺序优异的非生产性组合物和生产性组合物加工行为。样  
品 C 和 D 当从橡胶密炼机中倾出（取出）时不太破碎，而且有较好的  
随后碾片行为（从双辊碾片机中压出片材来）。

### 15 实例 III

在本实例中，用天然橡胶，顺式 - 1,4 - 聚丁二烯和反式 - 1,4 -  
聚丁二烯，制备了一种含有炭黑和二氧化硅填料的橡胶组合物。

该橡胶组合物含有表 5 中所列的材料，而且是用实例 I 中所述的三  
级串联混炼工艺制备的。

20 这种组合物未进行热处理。该组合物在本文中称为样品 F，并在以  
下表 5 中予以说明。

25

30

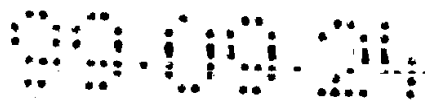


表 5	
样品	F
第一非生产性阶段	
天然橡胶 <sup>1</sup>	20
顺式-1,4-聚丁二烯 <sup>2</sup>	50
反式-1,4-聚丁二烯 <sup>3</sup>	30
炭黑 <sup>6</sup>	30
芳香族加工油	10
蜡 <sup>7</sup>	1.5
氧化锌	3
脂肪酸 <sup>8</sup>	3
第二非生产性阶段	
二氧化硅 <sup>4</sup>	30
偶合剂 <sup>5</sup>	6
生产性阶段	
亚磺酰胺促进剂	1.3
硫黄	1.0
抗降解剂 <sup>9</sup>	3.5

1. TTR20 - 技术级泰国橡胶。
2. 高顺式 - 1,4 - 聚丁二烯橡胶 ( BUDENE<sup>®</sup> 1208 ) , 来自固特异轮胎和橡胶公司。
- 5     3. 高反式 - 1,4 - 聚丁二烯橡胶 ( 实验聚合物: 80 % 反式 ) 。
4. Zeosil 1165 MP , 来自 Rhone - Poulenc 。
5. X50S , 来自 Degussa 公司, 是二 [ 3 - ( 三乙氧基甲硅烷基 ) 丙基 ] 四硫化物和炭黑的一种 50/50 混合物, 因此, 作为偶合剂的活性是 50 % 。
- 10    6. N121 , SAF 炭黑。
7. 微晶蜡/石蜡混合物。
8. 主要是硬脂酸。
9. 胺型抗氧化剂/抗臭氧剂。

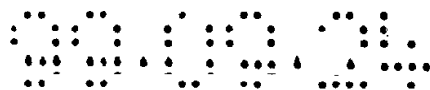


样品 F 类似于表 1 中的样品 B，但 30phr NR（天然橡胶）代之以 30 phr 反式 - 1,4 - 聚丁二烯（反 - BR），以提供一种 20/50/30 天然橡胶/顺式 - 1,4 - 聚丁二烯/反式 - 1,4 - 聚丁二烯的弹性体组合物。

5 表 5 的橡胶组合物硫化约 36 分钟，达到约 150 °C。物理性能列于以下表 6 中。

表 6	
样品	F
天然橡胶	20
顺 - BR	50
反 - BR	30
应力 - 应变	
抗张强度, MPa	16.7
断裂伸长, %	583
100 % 模量	2.1
300 % 模量	7.7
回弹	
100 °C, %	56
硬度	
肖氏 A, 100 °C	60
粘弹模量	
E', 60 °C	17.9
E', 0 °C	48.5
tg δ, 60 °C	.118
tg δ, 0 °C	.113
磨耗	
DIN	29
耐撕裂性 ( N )	
剥离粘合力, 95 °C	168

含有 30 phr 反 - BR 以及 20 phr NR 和 50 phr 顺 - BR 的样品 F，与表 1 的样品 B（50 phr NR/50 phr 顺 - BR）相比，显示出高得多的 0 °C 粘弹模量 E'（48.5 对 24.4MPa）以及较高的硬度（60 对 54）和回



弹 ( 56 对 53 ) 。 样品 F 的物理性能全部达到目标性能。

因此, 可以断言, 本发明橡胶组合物中反 - BR 的添加提供了所需要的目标性能, 以及非常高粘弹模量值和高硬度的效益。

#### 实例 IV

5 本实例中, 制备了用炭黑和/或沉淀二氧化硅补强, 含有 50 phr 天然橡胶和 50 phr 顺式 - 1, 4 - 聚丁二烯的橡胶组合物。

这些橡胶组合物含有表 7 中所列的材料, 而且是在橡胶密炼机中像在三级串联混炼程序的实例 I 中那样制备的。

10 这些橡胶组合物在本文中称为样品 G - K。具体地说, 样品 G 含有 60 phr SAF 炭黑, 样品 K 含有 60 phr 二氧化硅, 而样品 H、I 和 J 含有炭黑和二氧化硅的掺混物。

表 7					
样品	G	H	I	J	K
第一非生产性阶段					
天然橡胶 <sup>1</sup>	50	50	50	50	50
顺式-1,4-聚丁二烯 <sup>2</sup>	50	50	50	50	50
二氧化硅 <sup>3</sup>	0	0	0	15	30
偶合剂 <sup>4</sup>	0	2	4	2	4
炭黑 <sup>5</sup>	30	30	30	15	0
烟酰胺	2	2	2	2	2
芳香族加工油	5	5	5	5	5
蜡 <sup>6</sup>	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
氧化锌	3	3	3	3	3
脂肪酸	3	3	3	3	3
第二非生产性阶段					
二氧化硅 <sup>7</sup>	0	15	30	30	30
炭黑	30	15	0	0	0
偶合剂 <sup>4</sup>	0	2	4	4	4
生产性阶段					
亚磺酰胺促进剂	1	1	1	1	1
硫黄	1	1	1	1	1
抗降解剂 <sup>9</sup>	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5





1. TTR20 - 技术级泰国橡胶。
2. 高顺式 - 1,4 - 聚丁二烯橡胶 ( BUDENE<sup>®</sup> 1208 ), 来自固特异轮胎和橡胶公司。
3. Zeosil 1165 MP, 来自 Rhone - Poulenc 。
- 5     4. X50S, 来自 Degussa 公司, 是二 [ 3 - ( 三乙氧基甲硅烷基 ) 丙基 ] 四硫化物和炭黑的一种 50/50 混合物, 因此, 作为一种偶合剂的活性是 50 % 。
5. N121, SAF 炭黑。
6. 微晶蜡/石蜡混合物。
- 10    7. Zeosil 1165 MP, 来自 Rhone - Poulenc 。
8. 胺型抗氧化剂/抗臭氧剂。

表 7 的橡胶组合物硫化约 36 分钟, 达到约 150 °C 的温度。物理性能列于以下表 8 中。

15

20

25

30

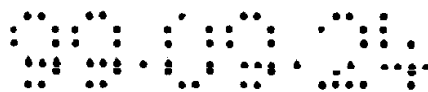


表 8

样品	G	H	I	J	K
炭黑	60	45	30	15	0
二氧化硅	0	15	30	45	60
偶合剂(50 % 活性)	0	2	4	6	8
流变计, 150 °C					
最大扭矩, dNm	50.7	49.3	45	46.9	53
最小扭矩, dNm	18.0	16.7	13.4	15.8	21
扭矩差, dNm	32.7	32.6	31.6	31.1	32
T <sub>90</sub> , 分钟	10.5	11.5	16	20	26.5
应力 - 应变					
抗张强度, MPa	18.7	18.3	18.2	17.5	17.1
断裂伸长, %	500	482	529	570	664
100 % 模量	2.6	2.7	2.5	2.2	2.0
300 % 模量	11.3	11.5	10.3	9.0	7.3
回弹					
100 °C, %	51.8	55.9	57.3	58.1	56.4
硬度					
肖氏 A, 100 °C	62	62	61	59	63
粘弹模量					
E', 60 °C	30.1	22.2	20.0	18.0	21.5
E', 0 °C	44.7	37.9	30.0	26.4	33.0
tg δ, 60 °C	.107	.119	.109	.105	.105
tg δ, 0 °C	.094	.113	.106	.111	.107
磨耗					
DIN	50	53	56	53	65
耐撕裂性 (N)					
剥离粘合力, 95 °C	122	127	154	165	224

样品 G 和 H 的性能没有达到表 A 的目标值, 因为耐撕裂性数值低, 即分别为 122 和 127 牛顿。样品 G 的回弹值为 51.8, 也低于目标值。



样品 K 也没有达到这些目标值, 因为 300 % 模量值低 ( 7.3MPa ) 而 DIN 磨耗值较高 ( 65 )。

样品 I 和 J 的性能达到全部目标值, 而且当炭黑与二氧化硅的总量是约 60 phr 且二氧化硅与炭黑的比值是 1/1 ~ 3/1 时在天然橡胶与顺式 - 1,4 - 聚丁二烯的 50/50 共混物中达到最佳性能。

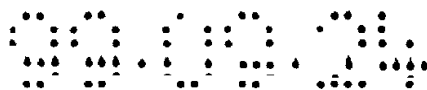
### 实例 V

在本实例中, 制备了一些含有 40 ~ 60 phr 天然橡胶和对应 60 ~ 40phr 顺式 - 1,4 - 聚丁二烯橡胶以及 30 phr 炭黑和 30 phr 二氧化硅的橡胶共混组合物。使用两种类型的炭黑 ( SAF 和 HAF ) 和两种类型的二氧化硅进行评估。

这些橡胶组合物列于表 9 中, 而且是用实例 I 的串联混合程序制备的。

这些橡胶组合物在此标识为样品 L - P。

表 9					
样品	L	M	N	O	P
第一非生产性阶段					
天然橡胶 <sup>1</sup>	40	50	60	50	50
顺式-1,4-聚丁二烯 <sup>2</sup>	60	50	40	50	50
炭黑 A <sup>3</sup>	30	30	30	0	30
炭黑 A <sup>4</sup>	0	0	0	30	0
芳香族加工油	5	5	5	5	5
烟酰胺	2	2	2	2	2
蜡	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
氧化锌	3	3	3	3	3
脂肪酸	3	3	3	3	3
第二非生产性阶段					
二氧化硅 A <sup>5</sup>	30	30	30	30	0
二氧化硅 B <sup>6</sup>	0	0	0	0	30
偶合剂	5	5	5	5	5
生产性阶段					
亚磺酰胺促进剂	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
硫黄	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
防降解剂	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
六亚甲基四胺	2	2	2	2	2



1. TTR20 - 技术级泰国橡胶。
2. BUDENE<sup>®</sup> 1208, 来自固特异轮胎和橡胶公司。
3. N121 SAF 炭黑。
4. N347 HAF 炭黑
5. Zeosil 1165 MP, 来自 Rhone - Poulenc。
6. Hi - Sil 210, 来自 PPG。

这些硫黄硫化橡胶组合物的各种物理性能列于以下表 10 中。

表 10					
样品	L	M	N	O	P
NR/顺 - BR	40/60	50/50	60/40	50/50	50/50
炭黑-A/炭黑-B	30/0	30/0	30/0	0/30	30/0
二氧化硅 A/二氧化硅 B	30/0	30/0	30/0	30/0	0/30
流变计, 150 °C					
最大扭矩, dNm	43.5	39.8	41	40.5	44
最小扭矩, dNm	13.6	12.0	12.5	12	13
扭矩差, dNm	29.9	27.8	28.5	28.5	31
T <sub>90</sub> , 分钟	17.0	17	16.5	15	19.5
应力 - 应变					
抗张强度, MPa	16.5	18.1	18.8	17.5	18.0
断裂伸长, %	544	558	551	540	564
100 % 模量	2.3	2.2	2.4	2.4	2.4
300 % 模量	9.0	9.3	10.2	9.8	9.4
回弹					
100 °C, %	53	55	55	56	52
硬度					
肖氏 A, 100 °C	61	58	59	59	61
粘弹模量					
E', 60 °C, MPa	20.8	19.2	21.0	17.8	19.9
E', 0 °C, MPa	33.2	29.6	30.7	30.2	30.7
tg δ, 60 °C	.124	.122	.111	.118	.109
tg δ, 0 °C	.112	.115	.108	.120	.106
磨耗					
DIN	47	62	69	58	61
耐撕裂性 ( N )					
剥离粘合力, 95 °C	171	178	161	156	205



表 10 中的橡胶组合物，除样品 N 外，全部显示出所要求的目标性能。样品 N 有高于目标性能值的 DIN 磨耗值，因而预期会有低于其余样品的胎面磨耗等级（磨耗较大）。这表明天然橡胶含量的上限低于约 60 phr。

- 5 虽然为了说明本发明之目的已经说明了某些代表性实施方案和细节，但对于熟悉本门技术的人员来说显而易见的是，对本发明可以做各种改变和修饰，而不会背离本发明的精神或范围。