



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101878261 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 10

(21) 申请号 200880118179. 3

(22) 申请日 2008. 11. 28

(30) 优先权数据

0723384. 4 2007. 11. 29 GB

61/053, 299 2008. 05. 15 US

61/100, 776 2008. 09. 29 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 05. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/066422 2008. 11. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02009/068643 EN 2009. 06. 04

(73) 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

(72) 发明人 V·斯密茨 M·贝克

S·格罗费尔斯 T·马特内

L·斯泰兰德里 R·施米特

S·斯维尔 T·肖塞

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张钦

(51) Int. Cl.

C08K 5/54 (2006. 01)

C08L 21/00 (2006. 01)

C08L 83/04 (2006. 01)

B60C 1/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1092749 A2, 2001. 04. 18, 第
16-19, 21, 28, 30-32, 35 段 .

US 6465544 B1, 2002. 10. 15, 说明书第 4 栏
第 14-30 行, 第 5 栏第 58-61 行, 第 11 栏第 25 行
至第 12 栏第 3 行, 第 14 栏第 53 行至第 15 栏第 10
行, 第 18 栏第 16-32 行 .

CN 1925963 A, 2007. 03. 07, 说明书第 1 页第
1 段至第 7 页第 5 段 .

审查员 张成龙

权利要求书 1 页 说明书 28 页

(54) 发明名称

填充的橡胶组合物

(57) 摘要

本发明涉及填充的橡胶组合物, 它包含有机弹性体、填料和至少一种用于该弹性体的固化剂。这种可固化的橡胶组合物广泛地用于生产固化的橡胶制品, 例如轮胎、带子和软管。该组合物含有具有与硅键合的羟基或偶氮基的支链硅氧烷树脂。这可导致加工所要求的混合能下降, 尤其在第一(非生产性)混合阶段中所要求的能量下降, 得到填料在有机弹性体内的良好分散。使用支链硅氧烷树脂也可加速固化(硫化), 从而降低所要求的固化时间或降低所要求的固化促进剂的用量。

1. 可固化的橡胶组合物,它包含有机弹性体、填料和至少一种用于弹性体的固化剂,其特征在于,该组合物包含具有偶氮基或 5-8%重量的与硅键合的羟基的支链硅氧烷树脂。

2. 权利要求 1 的组合物,其特征在于,在支链硅氧烷树脂中的大多数硅氧烷单元是形式 $\text{RSiO}_{3/2}$ 的 T 单元,其中 R 基在不同的硅氧烷单元中可以是不同的,且选自羟基、烃基、取代烃基、烃氧基和取代烃氧基。

3. 权利要求 2 的组合物,其特征在于,支链硅氧烷树脂包括通式 $\text{R}'\text{SiO}_{3/2}$ 的单元和通式 $\text{HOR}'\text{SiO}_{2/2}$ 的单元,其中每一 R' 表示烷基或取代烷基。

4. 权利要求 3 的组合物,其特征在于,每一 R' 表示丙基。

5. 权利要求 3 的组合物,其特征在于,支链硅氧烷树脂包括通式 $\text{R}'\text{SiO}_{3/2}$ 的单元,其中 R' 表示含有选自乙烯基、环氧基、甲基丙烯酰基、巯基和马来酰亚胺基的反应性基团的取代烷基。

6. 权利要求 2 的组合物,其特征在于,支链硅氧烷树脂包括通式 $\text{R}''\text{SiO}_{3/2}$ 的单元和通式 $\text{HOR}''\text{SiO}_{2/2}$ 的单元,其中 R'' 表示芳基。

7. 权利要求 1-2 任何一项的组合物,其特征在于,在支链硅氧烷树脂内的大多数硅氧烷单元是形式 $\text{RSiO}_{3/2}$ 的 T 单元,其中 R 基在不同的硅氧烷单元中可以是不同的,且选自羟基、烃基、取代烃基、烃氧基和取代烃氧基,和支链硅氧烷树脂包括通式 $\text{R}'\text{SiO}_{3/2}$ 的单元,其中 R' 表示含形成多硫化物键的 $-\text{R}^*-\text{S}_a-\text{R}^*-\text{SiX}_3$ 基的取代烷基,其中每一 R^* 表示具有 2-18 个碳原子的亚烷基键,每一 X 表示羟基、烃基、取代烃基、烃氧基或取代烃氧基或 $\text{O}_{1/2}$ 键,和 a 的平均值为 2-10。

8. 权利要求 2-6 任何一项的组合物,其特征在于,填料是二氧化硅。

9. 权利要求 2-6 任何一项的组合物,其特征在于,填料选自淀粉、纤维素、滑石、氧化铝和碳酸钙。

10. 权利要求 1-6 任何一项的组合物,其特征在于,组合物还含有硫桥硅烷偶联剂以改进填料键合到固化的弹性体上。

11. 含 5-8%重量的与硅键合的羟基的支链硅氧烷树脂在可固化的橡胶组合物中的用途,所述组合物包含用含羟基的填料填充的有机弹性体,和至少一种用于该弹性体的固化剂,以降低加工橡胶组合物所要求的混合能,和 / 或改进通过固化该橡胶组合物形成的产品的性能。

12. 权利要求 11 的用途,其特征在于,基于可固化的橡胶组合物中的有机弹性体的重量,以 0.2-10%的用量使用支链硅氧烷树脂。

13. 权利要求 12 的用途,其特征在于,基于可固化的橡胶组合物中的有机弹性体的重量,以 1-5%的用量使用支链硅氧烷树脂。

14. 权利要求 1-10 任何一项的可固化的橡胶组合物在生产轮胎、带子或软管中的用途。

填充的橡胶组合物

[0001] 本发明涉及填充的可固化的橡胶组合物。特别地,本发明涉及可固化的橡胶组合物,它包含有机弹性体,含羟基的填料和至少一种用于弹性体的固化剂。有机弹性体是指基于碳化学的弹性体,亦即其中在聚合物主链内的至少一半原子是碳原子的弹性体聚合物。这种可固化的橡胶组合物广泛用于生产固化的橡胶制品,例如轮胎、带子和软管。

[0002] 当生产橡胶组合物时,希望组合物应当可容易加工并要求低的混合能,同时产生具有良好物理性能,例如硬度、拉伸模量和粘弹性质的固化的橡胶产品。混合含羟基的填料例如二氧化硅到有机弹性体组合物内可能是困难的。使用了各种偶联剂改进含羟基的填料在橡胶组合物内的分散,例如在 US-A-3978103 和 US-A-5468893 中所述的硫桥硅烷。然而,在橡胶工业中希望替代这种偶联剂而使用的进一步的添加剂或者除了这种偶联剂以外的进一步的添加剂,以用含羟基的填料填充的可固化的橡胶组合物的可加工性和物理性能。

[0003] US-A-2006-0217473 公开了在含有二氧化硅作为增强填料的可硫化的弹性体组合物中使用烷氧基改性的倍半硅氧烷化合物作为分散剂。

[0004] WO-A-2006-027618 公开了在制备轮胎所使用的橡胶母炼胶中包括多面体低聚倍半硅氧烷,

[0005] 根据 JP11-1181159(Yokohama),对特定的烷氧基硅烷组分进行两阶段水解和缩合,得到具有硅烷醇基且平均分子量为 500-20,000 的梯形聚硅氧烷。

[0006] WO-A-2004-005395 公开了通过与至少一种硅烷和 MQ 型硅氧烷树脂共混,增加二氧化硅橡胶混合物的硬度。

[0007] EP1092749A2 的实施例 1 公开了一种橡胶配混成分,它含有由 25mol% 甲基 $\text{SiO}_{3/2}$ 单元、60mol% 甲基甲氧基 $\text{SiO}_{2/2}$ 单元、和 15mol% 甲基(甲氧基) $_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元制成的含支链有机基氧基的聚硅氧烷。

[0008] JP2001-192454 公开了用于橡胶的有机基聚硅氧烷配混剂,它可含有烷氧基和硫化物基。

[0009] US 6472481 公开了可在橡胶混合物中使用的硫官能的有机基聚硅氧烷。

[0010] 本发明可固化的橡胶组合物包含有机弹性体、填料和至少一种用于该弹性体的固化剂,且特征在于该组合物含有具有与硅键合的羟基或偶氮基的支链硅氧烷树脂。

[0011] 支链硅氧烷树脂具有与硅键合的羟基或偶氮基。具有偶氮基的支链硅氧烷树脂含有 $-\text{N}=\text{N}-$ 键。优选的偶氮基是含有 $-\text{C}(\text{O})-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{O})-$ 形式的偶氮二羰基键的那些。偶氮基因此可具有通式: $-\text{Z}-\text{C}(\text{O})-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{Z}'-\text{Y}$, 其中 Z 和 Z' 各自独立地表示氨基、氧原子或取代或未取代的亚甲基,和 Y 表示取代或未取代的烷基或芳基。这种偶氮基的一个实例是通式为 $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ 的乙基咪唑基氨基甲酰基丙基。Y 基可有利地被硅烷基取代,或者使得偶氮基可以是连接两个支链硅氧烷树脂部分的键。优选地,支链硅氧烷树脂具有与硅键合的羟基,它含有直接的 $\text{Si}-\text{OH}$ 键,亦即硅烷醇官能团。这与 OH 和 Si 之间的间接的键,例如当在硅原子上的烷氧基取代基带有羟基时获得的那些,即 $\text{Si}-\text{O}-$ 烷基 $-\text{OH}$ 键相反。

[0012] 我们已发现,在本发明的橡胶组合物中使用支链硅氧烷树脂可导致加工所要求的

混合能下降,尤其在第一(非生产的)混合阶段中所要求的能量下降,结果在有机弹性体内得到填料的良好分散。使用支链硅氧烷树脂也可促进固化(硫化),从而降低所要求的固化时间或降低所要求的固化促进剂的用量。使用含硅烷醇基的支链硅氧烷树脂的优点还在于,与US-A-2006/0217473中所述的含与硅键合的烷氧基的树脂相比,降低在加工和固化过程中所释放的挥发性有机化合物的量。

[0013] 在本发明的橡胶组合物中使用支链硅氧烷树脂也可导致具有增加的硬度和增加的拉伸模量以及具有改性的粘弹性能的固化的橡胶产品,这在热机械分析中通过在玻璃化转变温度周围的耗散峰和橡胶与玻璃态模量得到显示。对于一些用途来说,要求具有这些优点的橡胶组合物。

[0014] 橡胶组合物,例如轮胎胎面,含有一定量的增强填料,例如二氧化硅或碳黑,以改进各种物理性能,例如门尼粘度,模量(M100, M300),和类似性能,但存在填料可能有害于其他性能,例如抗滚动性($\text{tg } \delta \text{ max}$)。

[0015] 可使用本发明的硅氧烷树脂,在较低水平的增强填料下得到相同的硬度和拉伸模量。例如,含羟基的支链硅氧烷树脂可用作增强填料例如二氧化硅的一部分替代物,其中添加的树脂量小于它替代的填料的量。可降低填料重量和因此橡胶组合物的比重。在橡胶组合物中通过用硅氧烷树脂部分替代填料,降低Payne效果(它与杨氏模量(应力对应变)是非线性关系,这通过在不同应变水平下测量)。降低Payne效果通常表明,在相同的湿路面牵引力或湿路面抓着力性能下,由该组合物制备的轮胎胎面的抗滚动性较低。

[0016] 本发明因此允许实现较低的抗滚动性,同时保持其他性能,例如与寿命有关的物理性能例如M100和M300在类似的水平下。这是令人惊奇的,因为根据已知技术,聚硅氧烷胶料已知作为硅烷替代物,而不是作为填料替代物。

[0017] 根据本发明的一个方面,在可固化的橡胶组合物中使用含与硅键合的羟基的支链硅氧烷树脂,所述可固化的橡胶组合物包含用含羟基的填料填充的有机弹性体,以降低加工橡胶组合物所要求的混合能和/或改进通过固化该橡胶组合物形成的产品的性能。使用含与硅键合的羟基的支链硅氧烷树脂也可降低硫化橡胶组合物所要求的昂贵辅助固化剂的用量,从而降低组合物的成本。

[0018] 根据本发明的另一方面,在可固化的填充天然橡胶组合物中使用含偶氮基的支链硅氧烷树脂,以降低加工橡胶组合物所要求的混合能和/或改进通过固化该橡胶组合物所形成的产品的性能。

[0019] 根据本发明进一步的方面,在填充的可固化有机弹性体组合物中使用含与硅键合的羟基和多硫化物基的支链硅氧烷树脂,以降低加工橡胶组合物所要求的混合能和/或改进通过固化该橡胶组合物形成的产品的性能。具有多硫化物基的支链硅氧烷树脂含有键 $-\text{S}_a-$,其中,a的数值为2-10。

[0020] 支链硅氧烷树脂是含选自 $\text{RSiO}_{3/2}$ (也称为T单元)和/或 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元(也称为Q单元)中的支链单元的树脂聚合物材料,其中R基在不同的硅氧烷单元中可以不同,选自烷基、烯基、取代烷基、烷氧基和取代烷氧基。支链硅氧烷树脂任选地还包括 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元(D单元)和/或 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元(M单元),其中每一R如上所定义。烷和烷氧基各自优选含有1-20,更优选1-8个碳原子。支链硅氧烷树脂是三维的。它区别于二维的“梯形”结构。它区别于三维多面体低聚倍半硅氧烷在于无定形,而多面体低聚倍半硅氧烷是结晶的。支链

硅氧烷树脂由不同数量硅氧烷单元的各种聚合物分子组成。结构的不同可强烈地影响胶料的性能,这根据说明书随后所示的对比例的结果显而易见。

[0021] 支链硅氧烷树脂优选是 T 树脂,其中大多数硅氧烷单元是 T 单元。更优选,T 树脂中至少 80% 或 90% 的硅氧烷单元是 T 单元。可容易地通过水解和缩合三氯硅烷,制备这种 T 树脂,并通过从水相转移到有机相中,与反应混合物分离。或者可通过水解和缩合三烷氧基硅烷,例如三乙氧基硅烷,制备 T 树脂。与多面体低聚倍半硅氧烷相比, T 树脂更加容易获得且不那么昂贵,其中多面体低聚倍半硅氧烷必须在有利于分子内缩合而不是分子间缩合的稀释条件下缓慢地制备。

[0022] 支链硅氧烷树脂可例如包括通式 $R' - SiO_{3/2}$ 的单元和通式 $HOR' - SiO_{2/2}$ 的单元,其中每一 R' 表示烷基或取代烷基。优选的烷基 R' 的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、己基、环己基、2-乙基己基和辛基。取代烷基的实例是被一个或多个卤素原子或羟基或者被反应性基团取代的任何上述烷基。反应性基团可以例如是烯键式不饱和基团,例如乙烯基或甲基丙烯酰基,环氧基例如缩水甘油基,巯基(也称为硫醇基),封端巯基例如辛酰基巯基,硫化物键,羟基或氨基,酰胺基,或酰亚胺基,例如马来酰亚胺基。支链硅氧烷树脂也可含有与硅键合的烷氧基,但优选硅烷醇基和与硅键合的烷氧基的摩尔比大于 1 : 1。

[0023] T 树脂可或者或另外包括通式 $R'' - SiO_{3/2}$ 的单元和通式 $HOR'' - SiO_{2/2}$ 的单元,其中每一 R'' 表示芳基。芳基 R'' 的实例是苯基、甲苯基和萘基。一些或所有的芳基可例如被以上参考取代烷基所述的反应性基团取代。

[0024] 取代烷基 R' 可或者或另外可包括多硫化物基,即含有 $-S_a-$ 键的基团,其中 a 的数值为 2-10。多硫化物基可例如是形成多硫化物键的 $-R^*-S_a-R^*-SiX_3$ 基,其中每一 R^* 表示具有 1-18 个碳原子的亚烷基键,每一 X 表示羟基、烃基、取代烃基、烃氧基或取代烃氧基或 $O_{1/2}$ 键,且 a 的平均值为 2-10。因此,在一个优选的支链硅氧烷树脂中,在支链硅氧烷树脂中的大多数硅氧烷单元是 $RSiO_{3/2}$ 形式的 T 单元,其中 R 基可以在不同的硅氧烷单元中不同,选自羟基、烃基、取代烃基、烃氧基和取代烃氧基,和支链硅氧烷树脂包括通式 $R' - SiO_{3/2}$ 的单元,其中 R' 表示含以上定义的 $-R^*-S_a-R^*-SiX_3$ 基的取代烷基。尤其优选至少一个,更优选 2 或 3 个在 SiX_3 基内的 X 表示 $O_{1/2}$ 键,以便多硫化物基是两个支链硅氧烷树脂部分之间的键。

[0025] 含多硫化物基或键的支链硅氧烷树脂改进填料(尤其是二氧化硅)和橡胶(尤其是合成二烯烃橡胶)之间的键接。这可降低加工橡胶组合物所要求的混合能和/或改进通过固化该橡胶组合物形成的产品的性能。含多硫化物基或键的支链硅氧烷树脂可整体或部分替代在二氧化硅填充的橡胶组合物中常规地使用的硫桥硅烷(sulfidosilane)偶联剂。含多硫化物基或键的支链硅氧烷树脂也可辅助硫化橡胶,从而降低在橡胶组合物中所要求的昂贵的辅助固化剂的用量。含多硫化物基或键的支链硅氧烷树脂可以或者可以不另外含有与硅键合的羟基。

[0026] 取代烷基 R' 可或者或另外包括偶氮基。偶氮基是指含 $N = N$ 键的任何基团。优选的偶氮基是含 $-C(O)-N = N-C(O)-$ 形式的偶氮基二羰基键的那些。因此偶氮基可具有通式 $-Z-C(O)-N = N-C(O)-Z' -Y$,其中 Z 和 Z' 各自独立地表示氨基、氧原子或取代或未取代的亚甲基,和 Y 表示取代或未取代的烷基或芳基。这种偶氮基的一个实例是通式

为 $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ 的乙基唑基氨基甲酰基丙基。Y 基可有利地被硅烷基或尤其通式为 $\text{RSiO}_{3/2}$ 的 T 单元取代,以便偶氮基可以是连接两种支链硅氧烷树脂部分的键。

[0027] 在 GB-A-1538256 中公开了含偶氮基的三烷氧基硅烷的制备。可通过水解和缩合这种三烷氧基硅烷制备含偶氮基的支链硅氧烷树脂。

[0028] 含偶氮基的支链硅氧烷树脂改进填料(尤其是二氧化硅)和天然橡胶之间的键接。这可降低加工橡胶组合物所要求的混合能和/或改进通过固化该橡胶组合物形成的产品的性能。含偶氮基的支链硅氧烷树脂可以或者可以不另外含有与硅键合的羟基。

[0029] 支链硅氧烷树脂或者可以是含以上所述的 T 单元和通式为 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 的 D 单元,例如 20-80mol%, 优选 50-80mol% T 单元和 20-80%, 优选 20-50% 通式为 $\text{R}^2\text{SiO}_{2/2}$ 的 D 单元的 DT 树脂,其中 R^2 表示含 1-8, 优选 1-4 个碳原子的烃基,尤其是甲基。

[0030] 在支链硅氧烷树脂中的 T 单元内的烃基最优选选自苯基和具有 3-8 个碳原子的烷基,例如苯基和/或丙基或辛基。

[0031] 可在本发明的橡胶组合物中使用大于一种含羟基的支链硅氧烷树脂。例如,可结合含 Q 基的树脂使用以上所述的 T 树脂。视需要,该树脂除了含有含羟基的树脂以外,还可含有不具有羟基的硅氧烷树脂。

[0032] 优选支链硅氧烷树脂应当具有不大于一个键合到每一硅原子上的 OH。该树脂通常可以具有 1-22% 重量键合到硅上的羟基的羟基含量,这以单位重量树脂中这种羟基的重量计算。由通式为 $(\text{HOR}'' \text{SiO}_{2/2})$ 的硅氧烷单元组成的苯基 T-树脂具有 12.3% 重量键合到硅上的羟基。由通式为 $(\text{HOR}' \text{SiO}_{2/2})$ 的单元组成的丙基树脂具有 16.3% 键合到硅上的羟基。更优选,支链硅氧烷树脂具有至少 3% 重量到最多约 10% 重量的羟基含量。最优选支链硅氧烷树脂具有 5-8% 重量键合到硅上的羟基含量。我们已发现,对于在含羟基官能的填料例如二氧化硅的轮胎中使用来说,具有范围为 5-8% 重量羟基含量的支链硅氧烷树脂得到性能的最佳平衡。

[0033] 支链硅氧烷树脂可以是固体或液体。它可以例如以固体形式,例如粉末、薄片或粒料形式加入到橡胶组合物中或者携带在基底上,或者以液体形式,例如纯的液体或溶液形式加入。基于可固化的橡胶组合物内有机弹性体的重量,优选以 0.2-10% 的用量使用支链硅氧烷树脂,更优选以 0.5-5% 使用。

[0034] 在本发明的橡胶组合物中所使用的有机弹性体通常是二烯烃弹性体,亦即至少部分来自于二烯烃单体(带有两个碳-碳双键,不管共轭与否)的弹性体(即均聚物或共聚物)。优选弹性体是“基本上不饱和的”二烯烃弹性体,亦即至少部分来自于共轭二烯烃单体的二烯烃弹性体,所述二烯烃弹性体具有大于 15mol% 二烯烃来源(共轭二烯烃)的成员或单元含量。更优选它是具有大于 50% 的二烯烃来源(共轭二烯烃)的单元含量的“高度不饱和的”二烯烃弹性体。或者,可使用二烯烃弹性体,例如丁基橡胶或乙烯-丙烯二烯烃单体(EPDM)类型的二烯烃与 α -烯烃的共聚物,它们可被描述为具有低(小于 15%)二烯烃来源的单元含量的“基本上饱和的”二烯烃弹性体。

[0035] 二烯烃弹性体例如可以是:

[0036] (a) 通过聚合具有 4-12 个碳原子的共轭二烯烃单体获得的任何均聚物;

[0037] (b) 通过一起共聚一种或多种共轭的二烯烃或者与具有 8-20 个碳原子的一种或

多种乙烯基芳族化合物共聚获得的任何共聚物；

[0038] (c) 通过共聚乙烯、具有 3-6 个碳原子的 $[\alpha]$ - 烯烃与具有 6-12 个碳原子的非共轭二烯烃单体获得的三元共聚物，例如由乙烯、丙烯与前述类型的非共轭的二烯烃单体，例如尤其 1,4- 己二烯、亚乙基降冰片烯或二环戊二烯获得的弹性体；

[0039] (d) 异丁烯和异戊二烯的共聚物（丁基橡胶），以及卤化，尤其是氯化或溴化的这类共聚体的变体。

[0040] 合适的共轭二烯烃尤其是 1,3- 丁二烯、2- 甲基 -1,3- 丁二烯、2,3- 二 (C_1 - C_5 烷基)-1,3- 丁二烯，例如 2,3- 二甲基 -1,3- 丁二烯、2,3- 二乙基 -1,3- 丁二烯、2- 甲基 -3- 乙基 -1,3- 丁二烯、2- 甲基 -3- 异丙基 -1,3- 丁二烯、芳基 -1,3- 丁二烯、1,3- 戊二烯和 2,4- 己二烯。合适的乙烯基芳族化合物例如是苯乙烯、邻 -、间 - 和对 - 甲基苯乙烯，商业混合物“乙烯基甲苯”、对叔丁基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基均三甲苯、二乙烯基苯和乙烯基萘。

[0041] 该共聚物可含有 99-20% 重量二烯烃单元和 1-80% 重量乙烯基芳族单元。弹性体可具有任何微结构，所述微结构是所使用的聚合条件，尤其存在或不存在改性和 / 或无规化试剂和所使用的改性和 / 或无规化试剂的用量的函数。弹性体例如可以是嵌段、统计、序列或微序列弹性体，且可以分散体或者溶液形式制备；它们可与偶联剂和 / 或星形化或官能化试剂耦合和 / 或星形化或者官能化。优选的嵌段共聚物的实例是苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯 (SBS) 嵌段共聚物和苯乙烯 - 乙烯 / 丁二烯 - 苯乙烯 (SEBS) 嵌段共聚物。

[0042] 优选聚丁二烯，和尤其是 1,2- 单元含量为 4-80% 的那些，或者顺式 -1,4 含量大于 80% 的那些，聚异戊二烯，丁二烯 - 苯乙烯共聚物，和尤其苯乙烯含量为 5-50% 重量，和更尤其 20-40%，丁二烯部分中 1,2- 键含量为 4-65%，和反式 -1,4 键含量为 20-80% 的那些，丁二烯 - 异戊二烯共聚物和尤其异戊二烯含量为 5-90% 重量的那些。在丁二烯 - 苯乙烯 - 异戊二烯共聚物的情况下，合适的那些尤其是苯乙烯含量为 5-50% 重量，和更尤其 10-40%，异戊二烯含量为 15-60% 重量，和更尤其 20-50%，丁二烯含量为 5-50% 重量，和更尤其 20-40%，丁二烯部分中 1,2- 单元含量为 4-85%，丁二烯部分中反式 -1,4- 单元含量为 6-80%，异戊二烯部分中 1,2- 加 3,4- 单元的含量为 5-70%，和异戊二烯部分中反式 -1,4 单元含量为 10-50% 的那些。

[0043] 有机橡胶或者可以是天然橡胶。我们已发现，含偶氨基硅烷基的支链硅氧烷树脂在如上所述的可固化的填充天然橡胶组合物中具有特殊的优点。

[0044] 本发明的可固化的橡胶组合物尤其用于轮胎的胎面中，所述轮胎是新的轮胎或者用过的轮胎（在翻新情况下）。

[0045] 在客车轮胎情况下，弹性体例如是苯乙烯丁二烯橡胶 (SBR)，例如 以乳液形式制备的 SBR (“ESBR”) 或以溶液形式制备的 SBR (“SSBR”)，或 SBR/BR，SBR/NR (或 SBR/IR)，或者 BR/NR (或 BR/IR)，或 SIBR (异戊二烯 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物)，IBR (异戊二烯 - 丁二烯共聚物) 或其共混物 (混合物)。在 SBR 弹性体，尤其苯乙烯含量为 20-30% 重量，丁二烯部分中乙烯基键的含量为 15-65%，和反式 -1,4 键的含量为 15-75% 的 SBR 的情况下，这种 SBR 共聚物，优选 SSBR 可与优选具有大于 90% 顺式 -1,4 键的聚丁二烯 (BR) 混合使用。

[0046] 在重型车辆用轮胎的情况下，弹性体尤其是异戊二烯弹性体，亦即异戊二烯均聚

物或共聚物,换句话说,选自天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、各种异戊二烯的共聚物或这些弹性体的混合物中的二烯烃弹性体。在异戊二烯共聚物当中,尤其可提及异丁烯-异戊二烯共聚物(丁基橡胶-IIR)、异戊二烯-苯乙烯共聚物(SIR)、异戊二烯-丁二烯共聚物(BIR)或异戊二烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBIR)。这一异戊二烯弹性体优选是天然橡胶或合成顺式-1,4-聚异戊二烯;在这些合成聚异戊二烯当中,优选使用顺式-1,4键含量(mol%)大于90%,更优选大于98%的聚异戊二烯。对于用于重型车辆的这种轮胎来说,该弹性体也可全部或部分由另一高度不饱和的弹性体例如SBR弹性体构成。

[0047] 当弹性体组合物用作轮胎胎侧时,该弹性体可包括至少一种基本上饱和的二烯烃弹性体,尤其至少一种EPDM共聚物,它可单独或者与一种或多种高度不饱和的二烯烃弹性体混合使用。

[0048] 该弹性体可以是烷氧基硅烷封端或者锡偶联的溶液聚合制备的弹性体。

[0049] 填料优选是增强填料。增强填料的实例是二氧化硅、硅酸、碳黑或铝类的无机氧化物,例如三水合氧化铝或氧化-氢氧化铝,或硅酸盐,例如硅铝酸盐,或这些不同填料的混合物。为了在轮胎制备中使用,弹性体组合物应当优选含有足量的这种增强填料,以有助于合理地高的模量和高的抗撕裂性。在橡胶组合物中二氧化硅、氧化铝、硅铝酸盐和/或碳黑的结合重量范围基于弹性体通常是10-200%重量,优选基于弹性体30-100%重量。对于轮胎胎面组合物来说,增强填料的含量更优选基于弹性体为约35-90%重量。

[0050] 我们已发现,含与硅键合的羟基的支链硅氧烷树脂在可固化的橡胶组合物(包括用含羟基的填料填充的有机弹性体)中,尤其在降低加工橡胶组合物所要求的混合能和改进通过固化该橡胶组合物形成的产品的性能方面具有优点。含羟基(硅烷醇基)的硅氧烷树脂例如可商购于Dow Corning Corporation。含羟基的填料可以是例如无机填料,尤其增强填料,例如在白轮胎组合物中所使用的二氧化硅或硅酸填料,或者铝类的无机氧化物,例如三水合氧化铝或氧化-氢氧化铝,或硅酸盐,例如硅铝酸盐,或这些不同填料的混合物。

[0051] 增强填料可以是例如在橡胶配混应用中所使用的任何常用的含硅填料,其中包括热解法或沉淀的含硅颜料或硅铝酸盐。优选沉淀二氧化硅,例如通过酸化可溶硅酸盐例如硅酸钠获得的那些。

[0052] 沉淀二氧化硅的BET表面积(使用氮气来测量)优选范围为约20-600,和更通常范围为约40或50-300m²/g。测量表面积的BET方法描述于Journal of the American Chemical Society, Vol. 60, P. 304(1930)中。二氧化硅也可典型地通过范围为约100-350,和更通常约150-300cm³/100g的邻苯二甲酸二丁酯(DBP)值表征,这根据ASTM D2414测量。

[0053] 二氧化硅,和氧化铝或硅铝酸盐(若使用的话)的CTAB表面积范围优选为约100-220m²/g(ASTM D3849)。CTAB表面积是采用pH9通过鲸蜡基三甲基溴化铵评价的外表面积。该方法关于装置和评价描述于ASTM D 3849中。CTAB表面积是表征二氧化硅的公知方式。

[0054] 认为可在弹性体组合物中结合本发明的偶联剂使用各种可商购的二氧化硅,例如(此处仅仅作为例举)但不限于:以Hi-Sil商标和牌号Hi-Sil EZ150G、210、243等商购于PPG Industries的二氧化硅;商购于Rhodia的二氧化硅,例如牌号为Zeosil 1165MP、1115MP、HRS1200MP,获自Degussa AG的二氧化硅,例如其牌号为VN3、Ultrasil7000和Ultrasil 7005,以及商购于Huber的二氧化硅,其牌号例如是Hubersil 8745和Hubersil

8715。可使用处理过的沉淀二氧化硅，例如在 EP-A-735088 中所述的铝掺杂的二氧化硅。

[0055] 若在本发明的弹性体组合物中使用氧化铝，则它例如可以是天然氧化铝或通过控制沉淀氢氧化铝制备的合成氧化铝 (Al_2O_3)。增强氧化铝的 BET 表面积优选为 $30-400m^2/g$ ，更优选 $60-250m^2/g$ ，和平均粒度最多等于 500 纳米，更优选最多等于 200 纳米。这种增强氧化铝的实例是获自 **Baikowski** 的氧化铝 A125、CR125、D65CR，或中性、酸性或碱性 Al_2O_3 ，它们可获自 Aldrich Chemical Company。优选中性氧化铝。

[0056] 可在本发明的弹性体组合物中使用的硅铝酸盐的实例是 Sepiolite，一种可以 PANSIL 形式获自 Tolsa S. A.，Toledo，西班牙的天然硅铝酸盐，以及 SILTEG，一种获自 Degussa GmbH 的合成硅铝酸盐。

[0057] 填料常常含有羟基。含羟基的填料可以是二氧化硅、滑石、氢氧化镁或碳酸钙，或天然有机填料，例如纤维素纤维或淀粉。可使用矿物和有机填料的混合物，如同可使用增强和非增强填料的混合物一样。

[0058] 用于弹性体的固化剂优选是硫类硫化剂。合适的硫类硫化剂的实例包括例如元素硫（游离硫）或供硫的硫化剂，例如二硫化胺，聚合的多硫化物或硫烯烃加合物，它们方便地在最终的生产橡胶组合物混合步骤中添加。优选地，在大多数情况下，硫类硫化剂是元素硫。硫类硫化剂的用量范围基于弹性体为约 0.4-8% 重量，优选为 1.5-3%，尤其 2-2.5%。

[0059] 通常使用促进剂，以控制硫化所要求的时间和 / 或温度，并改进硫化的弹性体组合物的性能。在一个实施方案中，可使用单一的促进剂体系，即主要促进剂。方便地且优选地，主要促进剂的使用总量范围基于弹性体，为约 0.5-4% 重量，优选约 0.8-1.5%。在另一实施方案中，可使用主要和次要促进剂的结合，其中次要促进剂以约 0.05-3% 的较小的用量使用，以便活化并改进硫化胶的性能。可使用延迟作用的促进剂，它们不受正常的加工温度影响，但在常见的硫化温度下产生满意的固化。也可使用硫化延迟剂。可在本发明中使用的合适类型的促进剂是胺类，二硫化物类，胍类，硫脲类，噻唑类，例如巯基苯并噻唑，秋兰姆，次磺酰胺类，二硫代氨基甲酸盐类，硫代碳酸盐和羟原酸盐。优选地，主要促进剂是次磺酰胺类。若使用次要促进剂，则次要促进剂优选是胍，二硫代氨基甲酸盐，或秋兰姆化合物。

[0060] 可固化的橡胶组合物优选含有偶联剂，例如三烷氧基、二烷氧基或单烷氧基硅烷偶联剂，尤其是硫桥硅烷，优选二硫烷或四硫烷，例如双（三烷氧基甲硅烷基丙基）二硫烷或四硫烷或双（二烷氧基甲基甲硅烷基丙基）二硫烷或四硫烷，或 US-A-5684171 中所述的双（二甲基乙氧基甲硅烷基丙基）低聚硫烷，US-B1-6774255 中所述的双（二甲基羟基甲硅烷基丙基）多硫烷，或 WO-A-2007/061550 中所述的二甲基羟基甲硅烷基丙基二甲基烷氧基甲硅烷基丙基低聚硫烷。同样可使用巯基和封端的巯基硅烷。这种偶联剂促进填料与有机弹性体的键接，从而提高填充的弹性体的物理性能。我们已发现，与含偶联剂但不含硅氧烷树脂的组合物相比，使用本发明的支链硅氧烷树脂结合这种偶联剂可降低加工橡胶组合物所要求的混合能并改进通过固化该橡胶组合物形成的产品的性能。

[0061] 橡胶组合物可含有覆盖增强填料的试剂，例如四烷氧基硅烷，例如四乙氧基硅烷，或烷基烷氧基硅烷，尤其烷基三乙氧基硅烷，例如 1-辛基三乙氧基硅烷或 1-十六烷基三乙氧基硅烷，聚醚多元醇，例如聚乙二醇，胺，例如三烷醇胺或羟化聚有机基硅氧烷，例如羟基封端的聚二甲基硅氧烷。

[0062] 可通过橡胶配混领域中通常已知的方法,配混橡胶组合物。

[0063] 例如混合弹性体与固化剂例如硫、活化剂、延迟剂和促进剂,以及各种常用的添加剂材料,例如加工添加剂,例如油、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,抗氧化剂和抗臭氧剂,热稳定剂,UV 稳定剂,染料,颜料,增量剂和造粒剂。

[0064] 增粘树脂(若使用的话)的典型用量基于弹性体为约 0.5-10%重量,优选 1-5%。加工助剂的典型用量基于弹性体为约 1-50%重量。这种加工助剂可包括例如芳族、脂环族和/或烷属烃类操作油。

[0065] 抗氧化剂的典型用量基于弹性体为约 1-5%重量。代表性抗氧化剂可以是例如二苯基对苯二胺和其他,例如在 The Vanderbilt Rubber Handbook(1978),344-346 页中所述的那些。抗臭氧剂的典型用量也基于弹性体为约 1-5%重量。

[0066] 脂肪酸(若使用的话)的典型用量基于弹性体为约 0.1-3%重量,其中所述脂肪酸可包括硬脂酸或硬脂酸锌。氧化锌的典型用量基于弹性体为约 0-5%重量,或者 0.1-5%。

[0067] 蜡的典型用量基于弹性体为约 1-5%重量。可使用微晶蜡和/或结晶蜡。

[0068] 造粒剂的典型用量基于弹性体为约 0.1-1%重量。典型的造粒剂可以是例如五氯硫代苯酚或二苯甲酰胺基二苯基二硫化物。

[0069] 在合适的混炼机内生产橡胶组合物,且可使用本领域技术人员公知的两个连续的制备阶段生产:第一阶段是在高温下,一直到 110°C -190°C 的最大温度(Tmax),优选 130°C -180°C 下的热机械操作或捏合(有时称为“非生产性”阶段),接着在典型地小于 110°C,例如 40°C -100°C 的温度下机械操作的第二阶段(有时称为“生产”阶段),在所述生产阶段过程中,掺入交联或硫化体系。

[0070] 通过非生产阶段中,捏合到弹性体内,掺入至少增强填料、支链硅氧烷树脂和偶联剂。在任何非生产性步骤中,将这些不同的基础成分引入到混炼机内,并在一个或多个步骤中热机械捏合,直到达到 110°C -190°C,优选 130-180°C 的最大温度。

[0071] 作为实例,在单一的热机械步骤中进行第一(非生产性)阶段,在此期间,在第一阶段中,在合适的混炼机,例如常规的密炼机或挤出机内混合增强填料,支链硅氧烷树脂,偶联剂和弹性体,然后在第二阶段中,例如在 1 或 2 分钟的捏合之后,将除了硫化体系以外的任何补充的覆盖剂或加工剂和其他各种添加剂引入到混炼机内。当增强无机填料的表观密度低(通常二氧化硅的情况下)时,有利的是可将其分两个或更多个部分引入。当使用二硫化物硅烷时,在第一阶段期间的混合时间可以较长,和/或在第一阶段的最后可添加该树脂。

[0072] 可在加入混合物之后,和在中间冷却到优选小于 100°C 的温度下之后,在使组合物经历补充的热机械处理的目下,在密炼机内增加第二步热机械操作,尤其以便在弹性体基体内,进一步改进增强无机填料的分散。在这一非生产性阶段中,捏合的总持续时间优选为 2-10 分钟。

[0073] 在冷却如此获得的混合物之后,在低温下掺入硫化体系,典型地在外部混炼机,例如开炼机或在密炼机(Banbury 型)中掺入硫化体系。然后混合整个混合物(生产阶段)数分钟,例如 2-10 分钟。

[0074] 然后例如以橡胶的薄胶片(厚度 2-3mm)或薄片材形式压延如此获得的最终组合

物,以便测量其物理或机械性能,尤其用于实验室表征,或者挤出,在切割或组装成所需尺寸之后,形成以用于轮胎的半成品形式,尤其以胎面、胎体增强件的帘布、胎侧、径向胎体增强件的帘布、胎圈或胎圈包布,内胎或无内胎轮胎用气密内部橡胶形式直接使用的橡胶异型元件。

[0075] 按照已知的方式,在优选 130-200°C 的温度下,在压力下进行橡胶产品例如轮胎或胎面的硫化(或固化)充足的时间。硫化所要求的时间可例如在 5-90 分钟之间变化。

[0076] 通过下述实施例阐述本发明,其中份和百分数以重量计。

[0077] 在实施例中,由下述材料生产橡胶组合物:

[0078] SBR- 由 Lanxess Bayer 以商品名 BUNA@VSL 5025-0 销售的苯乙烯丁二烯橡胶

[0079] BR- 由 Bayer 以商品名 BUNA@CB 24 销售的聚丁二烯橡胶

[0080] NR- 天然橡胶,级别 SMR 10,其门尼粘度为约 60MU-90MU

[0081] 油 - 获自 Nynas 的操作油 Nytex 832(商品名)

[0082] 二氧化硅 - 由 Rhodia 以商品名 Zeosil 1165MP 销售的“HD”型含羟基的二氧化硅

[0083] TESPT- 由例如 Dow Corning 以商品名 Z-6940 销售的双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫烷

[0084] TESPDP- 由例如 Dow Corning 以商品名 Z-6920 销售的双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫烷

[0085] 树脂 1- 羟基含量为 6-8%重量和重均分子量 M_w 为 2660 的含苯基的硅氧烷 T- 树脂

[0086] 树脂 2- 羟基含量为 6.5%重量的含丙基的硅氧烷 T- 树脂

[0087] 树脂 3- 根据 US-A-5173290 的实施例 1 所述制备的羟基含量为 6.5%重量的含比例为约 7 : 3 的苯基和丙基的硅氧烷 T- 树脂

[0088] 树脂 4- 其中羟基含量为 6%重量的含比例为 3 : 1 : 2 : 14 的 D^{Me^2} : D^{Ph^2} : T^{Me} : T^{Ph} 的苯基(Ph)和甲基(Me)的硅氧烷 DT- 树脂

[0089] 树脂 5- 在硅原子上含甲基(Me)和甲氧基取代基但不含羟基的硅氧烷 T- 树脂

[0090] 树脂 6- 含苯基(Ph)和甲氧基但不含羟基的硅氧烷 T- 树脂

[0091] DPG- 二苯胍

[0092] SA- 硬脂酸

[0093] ZnO- 氧化锌

[0094] 6PPD-N-1,3- 二甲基丁基 -N- 苯基 - 对苯二胺(获自 Flexsys 的“Santoflex 6-PPD”(商品名))

[0095] S- 硫

[0096] CBS-N- 环己基 -2- 苯并噻唑基磺酰胺(获自 Flexsys 的“SantocureCBS”)

[0097] 对于实施例 1-10 和 14-17 来说,混合工序如下所述:在第一步中,将 SBR、BR、油、二氧化硅、Z-6940 和硅氧烷树脂(实施例 7、8、16、17 和对比例 4 与 5 除外)引入到填充至 70%的密炼机(Banbury 密炼机)内。起始的罐温为 80°C。然后两步进行热机械操作(非生产性阶段)。进行第一阶段,直到达到约 160°C 的最大降温。冷却混合物到 23°C 的温度。

[0098] 在第二步中,添加 SA、ZnO 和 6PPD。在混合过程中,测量在 Banbury 密炼机内的扭矩水平。对于实施例 7、8、16、17 和对比例 4 与 5 来说,在这一阶段添加硅氧烷树脂。

[0099] 在第三步（生产性混合）中，在橡胶密炼机内，共混样品与 DPG、S 和 CBS 的固化体系约 3 分钟。

[0100] 例如，对于实施例 11-13 和对比例 3 来说，混合工序如下所述。

[0101] 在第一步中，将 SBR、NR、油、二氧化硅、Z-6940、SA、ZnO、6PPD 和硅氧烷树脂引入到填充至 70% 的密炼机（Banbury 密炼机）内。起始的罐温为 80℃。对于每一实施例来说，硅氧烷树脂的添加时间不同，以得到最佳的性能。进行第一阶段，直到达到约 160℃ 的最大降温，和在混合过程中达到的最大温度为约 175℃。总的混合时间为 8 分钟。冷却混合物到 23℃ 的温度。

[0102] 在第二步（生产性混合）中，在橡胶密炼机内共混样品与 DPG、S 和 CBS 的固化体系约 3 分钟。

[0103] 在 160℃ 下固化和模塑 20 分钟之前，以 2-3mm 的片材形式压延如此获得的组合物。

[0104] 实施例中所使用的测试工序如下所述：

[0105] 根据标准 ASTM D1646-03，测量门尼粘度。

[0106] 根据标准 ISO 3417:1991(F)，使用振荡腔室流变仪，在 160℃ 下进行流变学测量。流变扭矩随时间的变化描述了作为硫化反应的结果组合物的硬化过程。根据标准 ISO 3417:1991(F)，进行测量。以 dNm 为单位测量的最小和最大扭矩值分别表示在 α % 固化（例如 5%）下的 ML 和 MH 时间是实现最小和最大扭矩值之差的 α % 转化率（例如 5%）所需的时间。还测量最小和最大扭矩值之差，表示为 MH-ML。在相同的条件下，测定在 160℃ 下橡胶组合物的焦烧时间是在扭矩的最小值以上，获得扭矩增加 2 个单位所需的时间（分钟）（在 2dNm 焦烧 S' 下的时间）。

[0107] 根据标准 ISO 37:1994(F)，使用拉伸样品 ISO 37-2 型，进行拉伸试验。在 10%、100% 和 250% 或 300% 的伸长率下，测量在 10% 伸长率 (M10)、100% 伸长率 (M100) 和伸长率 (M250 或 M300) 下的标称应力（或表观应力，单位 MPa）。还测量断裂应力 (MPa)。根据标准 ISO 37，测量断裂伸长率 (%)。优选高的断裂伸长率值。优选地，断裂伸长率 为至少 300%。根据 ISO 标准 ISO 471，在标准的温度和相对湿度条件下，进行所有这些拉伸测量。

[0108] 根据 ASTM 标准 D5992-96，在粘度分析仪 (Metravib VA4000) 上测量动态性能。记录在 55℃ 的控制温度下，在 10Hz 的频率下经历过交替的单一正弦剪切应力的硫化组合物样品（厚度为 2.5mm 和截面为 40mm²）的应答。在变形振幅为 0 下，进行扫描。记录损耗因子 $\text{tg } \delta$ 的 1-50% 最大观察值，该数值表示为 $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ 。 $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ 值与轮胎的抗滚动性很好地相关。 G'_{0} 是在非常低应变下测量的弹性模量，当该行为与应力呈线性时。 G'_{max} 是在 50% 应变下的弹性模量。在从 0.1-50% 的第一次应变扫描 (G'_{0}) 后记录动态性能，然后还记录从 50% 返回到 0.1% 的动态性能。第一次应变扫描的模量和在返回到低应变 (G'_{0} 返回) 之后的模量之差表示为 $\Delta G'_{0}$ ，它与应力下轮胎的处理稳定性很好地相关。在第二次应变扫描之后， G'_{0} 返回和 G'_{max} 之差表示为 $\Delta G'_{\text{返回}}$ 。 $\text{tg } \delta_{\text{max 返回}}$ 值相当于在返回应变扫描过程中的损耗因子 $\text{tg } \delta$ 的最大值。 $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ 和 $\text{tg } \delta_{\text{max 返回}}$ 与轮胎的抗滚动性很好地相关。

[0109]) 根据 ASTM D2240-02b，测量肖氏 A 硬度。

[0110] 对于每一单独组的实施例和对比例，独立地讨论结果，因为仅仅当加工和测试条

件相同时,对比才是显著的。

[0111] 实施例 1-3

[0112] 实施例 1-3 的组合物具有下表 1 所示的配方,其中以份 /100 份橡胶 (phr) 计。

[0113] 表 1

[0114]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1
SBR	70.0	70.0	70.0	70.0
BR	30.0	30.0	30.0	30.0
油	30.0	30.0	30.0	30.0
二氧化硅	80.0	80.0	80.0	80.0
TESPT	6.4	6.4	6.4	6.4
树脂 1	1.0			
树脂 2		1.0		
树脂 3			1.0	
DPG	1.5	1.5	1.5	1.5
SA	2.0	2.0	2.0	2.0
ZnO	2.5	2.5	2.5	2.5
6PPD	1.9	1.9	1.9	1.9
S	1.1	1.1	1.1	1.1
CBS	2.0	2.0	2.0	2.0

[0115] [0115]

[0116] 下表 2 中示出了在混合过程中的扭矩水平。在表 2 中, t_0 = 在所有产品引入之后当活塞接近混合腔室时的时间,和随后的时间是在 t_0 之后的时间 (秒)。

[0117] 表 2

[0118]

扭矩 (Nm)					
时间	t_0	t_{0+80s}	t_{0+140s}	t_{0+200s}	t_{0+260s}
对比例 1	7	236	210	197	177
实施例 1	7	188	172	171	162
实施例 2	12	158	150	136	125
实施例 3	8	173	160	154	157

[0119] 扭矩水平与混合所使用的能量直接相关。如表 2 所示,添加少量树脂导致加工扭矩显著下降。这意味着在这些树脂存在下,混合所要求的能量比对照配方低得多。该树脂充当可辅助降低加工成本的增塑剂和加工助剂。

[0120] 与对比例相比,实施例 1-3 的橡胶组合物增加固化动力学。对于实施例 1-3 每一个来说,达到相应于 95% 固化的应变值所要求的时间为 12.7-12.8 分钟,而对比例花费约 14.1 分钟达到这一应变值。

[0121] 表 3 中描述了固化的橡胶组合物的物理性能。

[0122] 表 3

[0123]

	对比例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3
100℃下的门尼粘度				
Mmax	86	118	107	117
ML1+4	66	88	81	86
160℃下的流变性				
ML (dNm) → (S'@min(S'))	2.4	3.2	2.9	3.1
MH (dNm) → (S'@max(S'))	12.7	14.9	14.4	14.7
MH-ML (dNm)	10.3	11.7	11.5	11.6
5%固化下的时间 S' (min)	3.2	3.4	3.4	3.3
95%固化下的时间 S' (min)	14.1	12.7	12.8	12.8
在 2dNm 焦烧下的时间 S' (min)	5.0	5.2	5.1	5.1
动态性能, 55℃下的应变扫描				
G'₀ (MPa)	2.10	2.30	2.23	1.83
G'₀ 返回 (MPa)	1.53	1.70	1.70	1.60
G'max (MPa)	0.97	1.07	1.10	1.07
ΔG' 返回 (MPa)	0.57	0.63	0.57	0.53
ΔG'₀ (MPa)	0.57	0.60	0.57	0.23
tgδmax	0.126	0.112	0.109	0.105
tgδmax 返回	0.121	0.110	0.106	0.103
物理性能				
M10	0.4	0.4	0.4	0.4
M100 (MPa)	2.1	2.8	2.8	2.8
M250 (MPa)	9.1	12.3	12.3	12.3
肖氏 A	53.4	56.8	55.6	56.7

[0124] 含支链硅氧烷树脂的实施例 1、2 和 3 的组合物显著增加了：

[0125] -MH-ML，

[0126] -拉伸模量（在规定伸长率下的应力）

[0127] -硬度。

[0128] 含羟基的树脂对固化性能具有显著的影响，通常较高的 MH-ML 表示较高的交联密度。实施例 1-3 的组合物各自显示出约 11.6dNm 的 MH-ML 值，而对比例仅仅达到 10.3dNm。实施例 1、2 和 3 的组合物提供较高的交联密度。

[0129] 采用这些组合物获得的拉伸模量和硬度也显著增加，这归因于含羟基的树脂。这还表明含羟基的树脂提供较高的交联密度。

[0130] 在粘弹性能中，加工稳定性指示因子 G'₀ 表明对于实施例 1 和 2 的组合物来说，添加树脂没有负面影响。对于实施例 3 的组合物来说，G'₀ 下降大于 50%，从而导致在施加高应力之后，轮胎性能较好的稳定性。对于实施例 1、2 和 3 的组合物来说，tgδmax 和 tgδmax 返回显著下降（最多 15%），从而表明由这些组合物制备的轮胎的抗滚动性下降。

[0131] 实施例 1-3 表明，添加少量羟基官能的 T-树脂在加工和机械性能方面导致较好的

配混性能。

[0132] 实施例 4

[0133] 制备橡胶组合物,其中用 1 份含羟基的硅氧烷树脂替代对比例 1 中的 10 份二氧化硅 /100 份弹性体。固化添加剂的含量也减少,以得到相同的固化动力学,这通过下表 4 所示的份 /100 份橡胶配方所示。

[0134] 表 4

[0135]

	实施例 4
SBR	70.0
BR	30.0
油	30.0
二氧化硅	70.0
TESPT	6.4
树脂 1	1.0
DPG	1.5
SA	2.0
ZnO	2.5
6PPD	1.9
S	1.1
CBS	1.6

[0136] 下表 5 中示出了在混合过程中的扭矩水平。

[0137] 表 5

[0138]

扭矩 (Nm)					
	t_0	t_{0+80s}	t_{0+140s}	t_{0+200s}	t_{0+260s}
实施例 4	11	168	144	138	148

[0139] 实施例 4 的扭矩显著低于对比例 1,从而表明要求较少的混合能。

[0140] 下表 6 中示出了实施例 4 的组合物的物理性能:

[0141] 表 6

[0142]

实施例 4	
100℃下的门尼粘度	
Mmax	77
ML1+4	65
160℃下的流变性	
ML (dNm) → (S'@min (S'))	2.7
MH (dNm) → (S'@max (S'))	12.5
MH-ML (dNm)	9.8
5%固化下的时间 S' (min)	3.4
95%固化下的时间 S' (min)	15.7
在 2dNm 焦烧下的时间 S' (min)	6.1
动态性能, 55℃下的应变扫描, 简单剪切	
G'₀ (MPa)	2.03
G'₀ _{返回} (MPa)	1.57
G'max (MPa)	1.03
ΔG'₀ _{返回} (MPa)	0.46
ΔG'₀ (MPa)	0.54
tgδmax	0.114
tgδmax _{返回}	0.112
物理性能	
M10	0.4
M100 (MPa)	2.3
M300 (MPa)	12.9
肖氏 A	52.6

[0143] 实施例 4 的组合物具有与对比例 1 非常类似的固化动力学和交联密度, 这通过 MH 和 MH-ML 和 95% 固化下的时间表明。

[0144] 与对比例 1 相比, 含支链硅氧烷树脂的实施例 4 显示出进一步的优点:

[0145] - 较低的粘度 Mmax 和 ML1+4。当门尼粘度下降时, 挤出胶料时加工所要求的能量下降。

[0146] - tg δ max 和 tg δ max_{返回} 下降, 从而表明由实施例 4 的组合物制备的轮胎的抗滚动性得到改进。

[0147] 实施例 4 表明, 通过用较低量含羟基的硅氧烷树脂替代轮胎胎面中的一部分二氧化硅可得到具有改进的抗滚动性且其他性能很少变化的组合物, 且附加的优势是要求较低含量昂贵的固化添加剂 DPG 和 CBS 以及在挤出过程中较低的加工能。

[0148] 实施例 5

[0149] 通过降低二氧化硅含量和添加支链硅氧烷树脂, 调整对比例 1 的组合物。还降低固化添加剂的含量, 以得到相同的固化动力学。下表 7 中示出了以重量份计的配方。在对比例 2 中, 用相等重量 (2phr) 由 Plastics Hybrids 销售的以 POSS Trisilanol 苯基形式

商购的多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS) 替代硅氧烷树脂。

[0150] 表 7

[0151]

	实施例 5	对比例 2
SBR	70.0	70.0
BR	30.0	30.0
油	30.0	30.0
二氧化硅	70.0	70.0
TESPT	6.4	6.4
树脂 1	2.0	
POSS		2.0
DPG	1.1	1.1
SA	2.0	2.0
ZnO	2.5	2.5
6PPD	1.9	1.9
S	1.1	1.1
CBS	1.4	1.4

[0152] 下表 8 中示出了在混合过程中的扭矩水平。

[0153] 表 8

[0154]

扭矩 (Nm)					
	t_0	t_{0+80s}	t_{0+140s}	t_{0+200s}	t_{0+260s}
实施例 5	2	141	124	125	132
对比例 2	2	145	133	138	155

[0155] 与对比例 1 相比, 实施例 5 和对比例 2 的组合物各自降低了扭矩, 因此在加工过程中所要求的能量减少, 其中与对比例 2 相比, 实施例 5 显示出较大的下降。

[0156] 下表 9 中示出了两种组合物的物理性能。

[0157] 表 9

[0158]

	实施例 5	对比例 2
100℃下的门尼粘度		
Mmax	116	135
ML1+4	89	103
160℃下的流变性		
ML (dNm) → (S'@min (S'))	2.9	3.1
MH (dNm) → (S'@max (S'))	13.1	13.3
MH-ML (dNm)	10.2	10.2
5%固化下的时间 S' (min)	3.4	3.4
95%固化下的时间 S' (min)	13.2	13.6
在 2dNm 焦烧下的时间 S' (min)	6.0	6.2
动态性能, 55℃下的应变扫描, 简单剪切		
G'₀ (MPa)	1.83	2.40
G'₀ 返回 (MPa)	1.60	1.93
G'max (MPa)	0.97	1.17
ΔG' 返回 (MPa)	0.63	0.77
ΔG'₀ (MPa)	0.27	0.47
tgδmax	0.128	0.126
tgδmax 返回	0.128	0.126
物理性能		
M10	0.4	0.4
M100 (MPa)	2.6	2.8
M250 (MPa)	11.4	11.7
肖氏 A	56	56

[0159] 含羟基官能的支链硅氧烷树脂的实施例 5 和含 POSS 的对比例 2 之间的比较表明下述差别：

[0160] - 对于该树脂来说，门尼粘度 Mmax 和 ML1+4 低于采用 POSS 的情形。二者的门尼粘度有助于预期在型材挤出过程中橡胶胶料的可操作性。Mmax 越高，开始挤出所要求的扭矩越高。ML1+4 越高，完成型材挤出所要求的能量越高。对于羟基官能的支链硅氧烷树脂来说，POSS 和羟基官能的支链硅氧烷树脂之间的比较使得能预期较好的可操作性和较低的加工能。

[0161] - 相当的 $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ 振幅

[0162] - 在第一次应变扫描和返回之间的 $G'₀$ 之差下降，这一差值与在高应力诱发之后轮胎的性能稳定性有关。差值越小，则性能稳定性越好。

[0163] - 相当的拉伸模量和硬度。

[0164] 实施例 5 表明，与用 POSS 替代相比，用较少量含羟基的硅氧烷树脂替代轮胎胎面配方中的一部分二氧化硅可得到具有改进的加工特征和动态性能的组合物且成本较低。

[0165] 实施例 6

[0166] 如表 10 所示,用硅氧烷 DT 树脂 4 替代 T 树脂,重复实施例 5。

[0167] 表 10

[0168]

	实施例 6
SBR	70.0
BR	30.0
油	30.0
二氧化硅	70.0
TESPT	6.4
树脂 4	2.0
DPG	1.1
SA	2.0
ZnO	2.5
6PPD	1.9
S	1.1
CBS	1.4

[0169] 下表 11 中示出了在混合过程中的扭矩水平。

[0170] 表 11

[0171]

扭矩 (Nm)					
	t_0	t_{0+80s}	t_{0+140s}	t_{0+200s}	t_{0+260s}
实施例 6	4	157	141	144	174

[0172] 与对比例 1 相比,实施例 6 的组合物降低了扭矩,因此在加工过程中所要求的能量降低,但在混合最后的扭矩下降小于实施例 5。

[0173] 下表 12 中示出了实施例 6 的组合物物理性能。

[0174] 表 12

[0175]

实施例 6	
100℃下的门尼粘度	
Mmax	165
ML1+4	133
160℃下的流变性	
ML (dNm) → (S'@min (S'))	3.9
MH (dNm) → (S'@max (S'))	13.8
MH-ML (dNm)	9.9
5%固化下的时间 S' (min)	3.1
95%固化下的时间 S' (min)	14.8
在 2dNm 焦烧下的时间 S' (min)	5.6
动态性能, 55℃下的应变扫描, 简单剪切	
G'₀ (MPa)	2.13
G'₀ 返回 (MPa)	1.73
G'max (MPa)	1.10
ΔG' 返回 (MPa)	0.63
ΔG'₀ (MPa)	0.40
tgδmax	0.124
tgδmax 返回	0.121
物理性能	
M10	0.4
M100 (MPa)	2.8
M250 (MPa)	11.8
肖氏 A	53.7

[0176] 实施例 6 的组合物具有与实施例 5 和对比例 1 非常类似的固化动力学和交联密度, 这通过 MH 和 MH-ML 和 95% 下的时间表明。

[0177] 实施例 6 的 G'₀ 低于对比例 1, 从而表明改进的耐久性能。

[0178] 实施例 6 的 M100 和 M250 模量高于对比例 1。

[0179] 实施例 6 表明, 用较少量含羟基的 DT 硅氧烷树脂替代轮胎胎面配方中的一部分二氧化硅可得到具有改进的模量且其他性能很少变化的组合物, 且附加优势是要求较低含量的昂贵固化添加剂 DPG 和 CBS 以及在挤出过程中较低的加工能。

[0180] 实施例 7-10

[0181] 制备橡胶组合物, 其中用 1 份含羟基的硅氧烷 T 树脂替代对比例 1 中的 10 份二氧化硅 / 100 份弹性体。对于实施例 7 和 8 来说, 在第二混合步骤中, 而对于实施例 9 和 10 来说, 在第一混合步骤中添加树脂。下表 13 中以份 / 100 份橡胶形式示出了组合物配方。

[0182] 表 13

[0183]

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	对比例 1
SBR	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
BR	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
油	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
二氧化硅	70.0	70.0	70.0	70.0	80.0
TESPT	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
树脂 1	1.0	2.0	1.0	2.0	0.0
DPG	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
SA	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ZnO	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
6PPD	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
S	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
CBS	2.0	1.8	2.0	1.8	2.0

[0184] 下表 14 中示出了在混合过程中的扭矩水平。

[0185] 表 14

[0186]

扭矩 (Nm)					
时间	t_0	t_{0+80s}	t_{0+140s}	t_{0+200s}	t_{0+260s}
实施例 7	2	180	175	160	150
实施例 8	3	180	170	165	155
实施例 9	10	170	161	160	160
实施例 10	7	160	145	152	160
对比例 1	52	225	210	205	200

[0187] 实施例 7-10 导致类似的扭矩水平。在不同时间处的扭矩水平表明与对比例 1 相比,在混合过程中实施例 7-10 的能量需求下降。

[0188] 下表 15 中示出了实施例 7-10 和对比例 1 的组合物的物理性能。

[0189] 表 15

[0190]

	实施例 7	实施例 8	实 施 例 9	实 施 例 10	对比例 1
100℃下的门尼粘度					
Mmax	80.7	92.2	99.5	113.4	77.8
ML1+4	59.5	65.7	77.2	88.2	56.9
160℃下的流变性					
ML (dNm) → (S'@min (S'))	1.86	2.03	2.49	2.78	1.8
MH (dNm) → (S'@max (S'))	13.89	13.96	14.85	15.46	13.61
MH-ML (dNm)	12.03	11.93	12.36	12.68	11.81
5%固化下的时间 S' (min)	3.84	3.86	3.41	3.32	3.11
95%固化下的时间 S' (min)	14.45	14.11	14.4	14.58	15.24
在 2dNm 焦烧下的时间 S' (min)	5.89	5.54	5.52	5.26	4.92
动态性能, 55℃下的应变扫描, 简单剪切					
G'₀ (MPa)	4.95	5.13	5.77	6.41	7.28
G'₀ 返回 (MPa)	4.49	4.62	4.87	5.64	6.27
G'max (MPa)	2.83	2.93	3.1	3.4	2.85
ΔG' 返回 (MPa)	2.12	2.20	2.67	3.01	4.42
ΔG'₀ (MPa)	0.46	0.51	0.9	0.46	1.01
tgδmax	0.107	0.107	0.106	0.109	0.156
tgδmax 返回	0.107	0.107	0.105	0.111	0.164
物理性能					
M10	0.48	0.47	0.5	0.5	0.52
M100 (MPa)	3.08	3.03	3.59	3.75	2.66
M250 (MPa)	12.91	12.81	15.3	15.35	10.22
M300 (MPa)	17.01	16.55	-	-	13.89
肖氏 A	50.3	50.4	51.6	53.0	50.8
最大伸长率 (%)	303	300	271	258	382

[0191] 实施例 7-10 具有与对比例 1 非常类似的固化动力学, 这通过 95% 固化下的时间的类似值表明。实施例 7-10 的交联密度类似于对比例 1 中获得的数值, 这通过 MH 和 MH-ML 值表明。

[0192] 实施例 7-10, 特别是 7、8 和 10 的 $G'₀$ 低于对比例 1, 这表明耐久性能改进。

[0193] 实施例 7-10 的 $tg\delta_{max}$ 低于对比例 1, 从而表明最终胶料的抗滚动性较低。认为这是由于组合物内较少量的二氧化硅导致的 (70phr 而不是 80)。

[0194] 实施例 7-10 的 M100 和 M300 模量高于对比例 1。

[0195] 实施例 7-10 表明, 用少量含羟基的 T 硅氧烷树脂替代轮胎胎面配方中的一部分二氧化硅可得到具有改进的模量和较低 $tg\delta_{max}$ 且其他性能很少变化的组合物。实施例 8 和 10 具有额外的优势: 即要求较低含量的昂贵固化添加剂 DPG。

[0196] 实施例 7-10 成功地降低在加工过程中的能量需求, 这通过表 14 的扭矩水平表明。

[0197] 实施例 7-10 还具有低于对比例 1 的粘度。

[0198] 实施例 7 和 8 的断裂伸长率值 (最大伸长率) 好于实施例 9 和 10。认为采用低用量二氧化硅 (例如 70phr), 在第二步中添加硅氧烷树脂 1 的组合物有益于改进断裂伸长

率。

[0199] 实施例 11-13

[0200] 制备橡胶组合物,其中用 1 份含羟基的硅氧烷 T 树脂替代对比例 3 中的 10 份二氧化硅 /100 份弹性体。实施例 11-13 彼此的区别在于添加硅氧烷树脂的时间。下表 16 中示出了以份 /100 份橡胶计的组合物配方。

[0201] 表 16

[0202]

	实施例 11	实施例 12	实施例 13	对比例 3
SBR	70.0	70.0	70.0	70.0
NR	30.0	30.0	30.0	30.0
油	30.0	30.0	30.0	30.0
二氧化硅	70.0	70.0	70.0	80.0
TESPD	5.64	5.64	5.64	5.64
树脂 1	1.0	1.0	1.0	0.0
DPG	1.4	1.4	1.4	1.5
SA	2.0	2.0	2.0	2.0
ZnO	2.5	2.5	2.5	2.5
6PPD	1.9	1.9	1.9	1.9
S	1.7	1.7	1.7	1.7
CBS	1.8	1.8	1.8	2.0

[0203] 下表 17 中示出了在混合过程中的扭矩水平。

[0204] 表 17

[0205]

扭矩 (Nm)					
时间	t_0	t_{0+80s}	t_{0+200s}	t_{0+300s}	t_{0+400s}
实施例 11	70	200	135	115	121
实施例 12	80	200	170	125	121
实施例 13	71	200	135	115	121
对比例 3	75	200	205	175	135

[0206] 实施例 11-13 导致类似的扭矩水平。不同时间处的扭矩水平表明与对比例 3 相比,在混合过程中实施例 11-13 的能量需求下降。

[0207] 下表 18 中示出了实施例 11-13 和对比例 3 的组合物的物理性能。

[0208] 表 18

[0209]

	对比例 3	实施例 11	实施例 12	实施例 13
100℃下的门尼粘度				
Mmax	73.2	71.5	65.2	65.6
ML1+4	54.7	52.1	50.5	51.2
160℃下的流变性				
ML (dNm)	1.79	1.67	1.55	1.57
MH (dNm)	12.47	13.03	11.62	12.74
MH-ML (dNm)	10.68	11.36	10.07	11.17
5%固化下的时间 S'(min)	4.07	4.76	4.22	4.7
95%固化下的时间 S'(min)	15.48	14.28	13.03	14.31
在 2dNm 焦烧下的时间 S'(min)	6.04	6.04	5.29	6.08
动态性能, 55℃下的应变扫描, 简单剪切, 10Hz				
G'₀ (Pa)	1.29	1.72	1.39	1.70
G'₀ 返回 (Pa)	0.94	1.52	1.21	1.55
ΔG'₀ (Pa)	0.356	0.195	0.189	0.147
G' max	0.55	0.88	0.82	0.85
ΔG' (Pa)	0.390	0.642	0.384	0.704
tgδmax, 第一次扫描	0.134	0.133	0.111	0.136
tgδmax, 第二次扫描	0.132	0.129	0.107	0.136
拉伸性能				
M10	0.42	0.47	0.4	0.45
M100 (MPa)	2.71	3.12	2.8	2.91
M300 (MPa)	15.16	16.16	15.61	14.87
M300/M100	5.59	5.18	5.58	5.11
断裂应力 (MPa)	21.21	20.4	20.24	19.4
最大伸长率 (%)	385.15	362.47	364.82	371.37
肖氏 A	55.6	58.4	53.1	55.9

[0210] 实施例 11-13 具有与对比例 3 非常类似的固化动力学, 这通过 95 % 固化下的时间的类似值表明。实施例 11-13 的交联密度类似于对比例 3 中获得的数值, 这通过 MH 和 MH-ML 值表明。

[0211] 实施例 11-13 的 G'₀ 低于对比例 3, 这表明耐久性能改进。

[0212] 实施例 12 的 tg δ max 低于对比例 3, 从而表明最终胶料的抗滚动性较低。认为这是由于组合物内较少量的二氧化硅导致的 (70phr 而不是 80)。

[0213] 实施例 12 的 M100 和 M300 模量高于对比例 3。

[0214] 实施例 12 表明, 用少量含羟基的 T 硅氧烷树脂替代轮胎胎面配方中的一部分二氧化硅可得到具有改进的模量和较低 tg δ max 且其他性能很少变化的组合物。实施例 12 具有额外的优势: 即要求较低含量的昂贵固化添加剂 DPG。

[0215] 实施例 11-13 成功地降低在加工过程中的能量需求, 这通过表 18 的扭矩水平表明。

[0216] 实施例 11-13 还具有低于对比例 3 的粘度。

[0217] 实施例 14 和 15

[0218] 制备橡胶组合物,其中用 1 份含羟基的硅氧烷 T 树脂替代对比例 3 中的 10 份二氧化硅 /100 份弹性体和用 1 份含羟基的 T 树脂替代 1.8 份 TESPT。下表 19 中以份 /100 份橡胶形式示出了组合物配方。

[0219] 表 19

[0220]

	对比例 1	实施例 14	实施例 15
SBR	70.0	70.0	70.0
BR	30.0	30.0	30.0
油	30.0	30.0	30.0
二氧化硅	80.0	70.0	70.0
TESPT	6.4	4.6	6.4
树脂 1	0.0	1.0	1.0
树脂 2	0.0	1.0	0.0
DPG	1.5	1.4	1.4
SA	2.0	2.0	2.0
ZnO	2.5	2.5	2.5
6PPD	1.9	1.9	1.9
S	1.1	1.1	1.1
CBS	2.0	1.8	1.8

[0221] [0221] 下表 20 中示出了在混合过程中的扭矩水平。

[0222] 表 20

[0223]

扭矩 (Nm)				
时间	t_0	t_{0+80s}	t_{0+200s}	t_{0+300s}
实施例 14	64.2	178.5	191.2	174.5
实施例 15	73.1	172.6	172.6	159.9
对比例 1	69.3	203.9	222.5	200.3

[0224] 与对比例 1 相比,对于实施例 15 来说,在不同时间下的扭矩水平表明在混合过程中的能量需求下降。

[0225] 下表 21 中示出了实施例 14 和 15 以及对比例 1 的组合物物理性能。

[0226] 表 21

[0227]

	对比例 1	实施例 14	实施例 15
100℃下的门尼粘度			
Mmax	75.7	74.2	65.6
ML1+4	58.1	57.6	52.7
160℃下的流变性			
ML (dNm)	2.07	1.9	1.66
MH (dNm)	13.79	14.72	13.99
MH-ML (dNm)	11.72	12.82	12.33
5%固化下的时间 S' (min)	3.1	4.35	3.82
95%固化下的时间 S' (min)	14.08	14.24	14.31
在 2dNm 焦烧下的时间 S' (min)	4.63	6.25	5.89
动态性能, 55℃下的应变扫描, 简单剪切			
G'₀ (Pa)	2.38	1.95	2.12
G'₀ _{返回} (Pa)	2.03	1.77	1.79
ΔG'₀ (Pa)	0.345	0.185	0.334
G' max	0.946	1.009	0.931
ΔG'₀ _{返回} (Pa)	1.085	0.760	0.858
Max tgδ (Pa)	0.163	0.120	0.134
Max tg δ _{返回}	0.166	0.118	0.137
物理性能			
M10	0.5	0.51	0.52
M100 (MPa)	2.49	3.03	2.92
M250 (MPa)	9.48	12	11.29
M300 (MPa)	12.9	15.81	14.98
M250/M100	3.81	3.96	3.87
M300/M100	5.18	5.22	5.13
拉伸断裂 (MPa)	19.2	18.36	17.97
最大伸长率 (%)	398.67	336.93	343.38
肖氏 A	52.1	56.4	55.5

[0228]

[0229] 实施例 14-15 具有与对比例 1 非常类似的固化动力学, 这通过 95% 固化下的时间的类似值表明。实施例 14 和 15 的交联密度类似于对比例 1 中获得的数值, 这通过 MH 和 MH-ML 值表明。

[0230] 实施例 14 的 G'₀ 低于对比例 1 和实施例 15, 这表明耐久性能改进。

[0231] 实施例 14 的 tg δ max 低于对比例 1 和实施例 15, 从而表明最终胶料的抗滚动性较低。认为这是由于组合物内较少量的二氧化硅 (70phr 而不是 80) 以及如专利 US20060217473A1 提到的起到表面改性剂作用的第二树脂导致的。

[0232] 实施例 14 的 M100 和 M300 模量高于对比例 1 和实施例 15。

[0233] 实施例 14 和 15 是用含羟基的 T 硅氧烷树脂替代轮胎胎面配方内的一部分二氧化硅,与对照相比,它们显示出改进的模量和较低的 $\text{tg } \delta_{\text{max}}$,且其他性能变化很小。

[0234] 实施例 14 表明,通过使用较少量含 OH 的 T 硅氧烷树脂,替代一部分二氧化硅和硅烷,相对于实施例 15 和对照的优势,即在应变下的 $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ 较小,且其他性能很小变化。

[0235] 实施例 14 和 15 成功地降低在加工过程中的能量需求,这通过表 20 中的扭矩水平表明。

[0236] 实施例 14 和 15 还具有比对比例 1 低的粘度。

[0237] 实施例 16 和对比例 4 与 5

[0238] 制备橡胶组合物,其中用 1 份含羟基的硅氧烷 T 树脂或含烷氧基的硅氧烷 T 树脂替代对比例 3 的 10 份二氧化硅 /100 份弹性体。

[0239] 表 22

[0240]

	对比例 1	实施例 16	对比例 4	对比例 5
SBR	70	70.0	70.0	70.0
BR	30	30.0	30.0	30.0
油	30	30.0	30.0	30.0
二氧化硅	80	70.0	70.0	70.0
TESPT	6.4	6.4	6.4	6.4
树脂 1	0.0	1.0	0.0	0.0
树脂 5	0.0	0.0	1.0	0.0
树脂 6	0.0	0.0	0.0	1.0
DPG	1.5	1.3	1.3	1.3
SA	2.0	2.0	2.0	2.0
ZnO	2.5	2.5	2.5	2.5
6PPD	1.9	1.9	1.9	1.9
S	1.1	1.1	1.1	1.1
CBS	2.0	1.9	1.9	1.9

[0241] 下表 23 中示出了在混合过程中的扭矩水平。

[0242] 表 23

[0243]

扭矩 (Nm)				
	t_0	t_{0+80s}	t_{0+200s}	t_{0+300s}
实施例 16	64.2	178.5	191.2	174.5
实施例 17	78.2	174.5	172.3	165.3
实施例 18	69.9	174.7	193.1	161.1
对比例 1	69.3	203.9	222.5	200.3

[0244] 实施例 16-18 导致类似的扭矩水平。与对比例 1 相比,对于实施例来说,在不同时间下的扭矩水平表明在混合过程中的能量需求下降。

[0245] 下表 24 中示出了实施例 16、对比例 4 和 5 以及对比例 1 的组合物的物理性能。

[0246] 表 24

[0247]

	对比例 1	实施例 16	对比例 4	对比例 5
100℃下的门尼粘度				
Mmax	75.7	65.6	67.6	65.7
ML1+4	58.1	52.7	52.7	50.0
160℃下的流变性				
ML (dNm)	2.07	1.66	1.7	2.41
MH (dNm)	13.79	13.99	15.24	14.54
MH-ML (dNm)	11.72	12.33	13.54	12.95
5%固化下的时间 S' (min)	3.1	3.82	3.71	3.84
95%固化下的时间 S' (min)	14.08	14.31	14.02	14.14
在 2dNm 焦烧下的时间 S' (min)	4.63	5.89	5.58	5.74
动态性能, 55℃下的应变扫描, 简单剪切, 10Hz				
G' (Pa)	2.38	2.12	2.40	2.41
G' 返回 (Pa)	2.03	1.79	1.84	2.12
$\Delta G'$ (Pa)	0.345	0.334	0.559	0.290
G' max	0.946	0.931	0.804	0.999
$\Delta G'$ (Pa)	1.085	0.858	1.037	1.118
tg δ max, 第一次扫描	0.163	0.134	0.145	0.146
tg δ max, 第二次扫描	0.166	0.137	0.157	0.150
拉伸性能				
M10	0.5	0.52	0.55	0.54
M100 (MPa)	2.49	2.92	2.93	2.94
M300 (MPa)	12.9	14.98	14.24	14.6
M300/M100	5.18	5.13	4.86	4.97
断裂应力 (MPa)	19.2	17.97	18.21	19.54
最大伸长率 (%)	398.67	343.38	361.6	379.07
肖氏 A	52.1	55.5	58.2	58.5

[0248] 实施例 16 和对比例 4 与 5 具有与对比例 1 非常类似的固化动力学, 这通过 95% 固化下的时间的类似值表明。实施例 16 和对比例 4 与 5 的交联密度类似于对比例 1 中获得的数值, 这通过 MH 和 MH-ML 值表明。

[0249] 实施例 16 的 tg δ max 低于对比例 1 和对比例 4 与 5, 从而表明最终胶料的抗滚动性较低。这显示出使用羟基封端的树脂相对烷氧基封端的树脂的明显优势。对比例 4 与 5 是含有烷氧基封端的树脂而不是羟基封端的树脂的橡胶组合物。

[0250] 实施例 16 的 M100 和 M300 模量高于对比例 1 和对比例 4 与 5。实施例 16 的 M300/M100 之比与对比例 1 相当。实施例 16 的这一比值高于对比例 4 和 5, 从而导致实施例 16 改进的磨损性能。

[0251] 实施例 16 表明, 用少量含羟基的 T 硅氧烷树脂替代轮胎胎面配方中的一部分二氧化硅可得到具有改进的模量和较低的 tg δ max 且其他性能很少变化的组合物。

[0252] 实施例 17 和对比例 6 与 7

[0253] 制备橡胶组合物,其中对于实施例 17 用 1 份含羟基的硅氧烷 T 树脂,或者对于对比例 6 和 7 用含烷氧基的硅氧烷 T 树脂替代对比例 1 中的 1 份 TESPT/100 份弹性体。制备橡胶组合物,其中对于实施例 17,用 1 份树脂 1 替代对比例 1 中的 10 份二氧化硅 /100 份弹性体。

[0254] 表 25

[0255]

	对比例 1	实施例 17	对比例 6	对比例 7
SBR	70	70	70.0	70.0
BR	30	30	30.0	30.0
油	30	30	30.0	30.0
二氧化硅	80	70	80.0	80.0
TESPT	6.4	6.4	5.4	5.4
树脂 1	0.0	1.0	0.0	0.0
树脂 2	0.0	0.0	0.0	0.0
树脂 5	0.0	0.0	1.0	0.0
树脂 6	0.0	0.0	0.0	1.0
DPG	1.5	1.3	1.5	1.5
SA	2.0	2.0	2.0	2.0
ZnO	2.5	2.5	2.5	2.5
6PPD	1.9	1.9	1.9	1.9
S	1.1	1.1	1.32	1.32
CBS	2.0	1.9	2.0	2.0

[0256] 下表 26 中示出了在混合过程中的扭矩水平。

[0257] 表 26

[0258]

扭矩 (Nm)				
	t_0	t_{0+80s}	t_{0+200s}	t_{0+300s}
对比例 6	58.4	209.4	204.7	201.7
对比例 7	76.3	182.2	206.3	187.7
实施例 17	85.2	197.9	186.4	155.8
对比例 1	74.9	220.5	210.9	210.6

[0259] 对比例 6 和 7 导致类似的扭矩水平。不同时间处的扭矩水平表明与对比例 1 相比,在混合过程中的能量需求下降,但高于实施例 17。这表明用树脂 1 替代二氧化硅相对于用含烷氧基的硅氧烷化合物替代硅烷的优势。

[0260] 对比例 6-7 和 1 以及实施例 17 中的组合物的物理性能总结在下表 27 中。

[0261] 表 27

[0262]

	对比例 1	对比例 6	对比例 7	实施例 17
Mmax	86.0	86.1	89.0	96.7
ML1+4	62.9	63.4	64.0	68.6
ML (dNm)	2.04	2.11	2.09	2.11
MH (dNm)	11.9	13.91	13.53	12.25
MH-ML (dNm)	9.86	11.8	11.44	10.14

5%固化下的时间 S' (min)	3.1	3.3	3.63	3.69
95%固化下的时间 S' (min)	15.23	14.37	14.84	15.27
在 2dNm 焦烧下的时间 S' (min)	5.48	5.32	5.93	6.74
G'_{0} (Pa)	1.96	2.32	2.02	1.65
G'_{0} 返回 (Pa)	1.73	1.97	1.73	1.46
$\Delta G'_{0}$ (Pa)	0.233	0.354	0.288	0.192
G'_{\max}	0.896	0.924	0.922	0.953
$\Delta G'$ (Pa)	1.067	1.401	1.094	0.699
6% $\text{tg } \delta$ (Pa)	0.158	0.156	0.150	0.113
6% $\text{tg } \delta$ 返回	0.158	0.165	0.145	0.109
M10	0.45	0.5	0.48	0.43
M100 (MPa)	2.29	2.73	2.8	2.86
M250 (MPa)	8.65	10.68	11.35	11.97
M300 (MPa)	11.84	14.31	15.18	16.02
M250/M100	3.78	3.91	4.05	4.19
M300/M100	5.17	5.24	5.42	5.60
拉伸断裂 (MPa)	18.55	18.63	17.84	16.26
最大伸长率 (%)	405.11	363.27	341.6	305.04
肖氏 A	55.3	58.3	57.7	55.4

[0263] [0263] 对比例 6 和 7 具有与对比例 1 非常类似的固化动力学,这通过 95%固化下的时间的类似值表明。对比例 6 和 7 的交联密度高于对比例 1 和实施例 1,这通过 MH 和 MH-ML 值表明。对于本领域的技术人员来说,交联密度的增加应当降低在应变条件下的 $\text{tg } \delta$ 以及增加 M300。

[0264] 实施例 17 的 $\text{tg } \delta_{\max}$ 低于对比例 1 和对比例 6 与 7,从而表明最终胶料的抗滚动性较低。这显示出用羟基封端的树脂作为二氧化硅的替代物相对用烷氧基封端的树脂作为硅烷替代物的明显优势。

[0265] 实施例 17 的 M100 和 M300 模量高于对比例 1 及对比例 6 与 7,从而表明实施例 17 改进的磨损性能。这显示出用羟基封端的树脂作为二氧化硅的替代物相对用烷氧基封端的树脂作为硅烷替代物的明显优势。

[0266] 表 27 所示的所有结果表明,与通过对比例 6 和 7 所显示的硅氧烷替代物相比,通过实施例 17 所显示的使用树脂 1 替代二氧化硅的明显优势。