

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02805368.0

C08L 9/00

C08L 23/00

C08L 23/04

C08L 25/02

C08L 95/00

C08K 3/00

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1228372C

[22] 申请日 2002.2.1 [21] 申请号 02805368.0

[30] 优先权

[32] 2001.3.19 [33] US [31] 60/277,124

[86] 国际申请 PCT/US2002/003230 2002.2.1

[87] 国际公布 WO2002/074850 英 2002.9.26

[85] 进入国家阶段日期 2003.8.22

[71] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 W·H·瓦德尔 R·R·泊特尔

审查员 梁 爽

[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

代理人 龙传红

权利要求书 4 页 说明书 17 页 附图 3 页

[54] 发明名称 高牵引力和耐磨弹性体组合物

[57] 摘要

本发明是具有第一橡胶组分和弹性体组分的弹性体组合物。更具体地说，在一个实施方案中，该弹性体组合物具有 50-95phr 的天然橡胶作为第一橡胶组分，5-40phr 的 C₄-C₇ 异烯烃和对烷基苯乙烯的共聚物作为弹性体组分，和 0-40phr 的聚丁二烯作为第二橡胶组分。在一个实施方案中，该共聚物包括异丁烯、对甲基苯乙烯和对溴甲基苯乙烯的三元共聚物，其中对溴甲基苯乙烯以 0.2-3.0mol% 存在。此外，该组合物理想地含有炭黑。该组合物可用于具有改进冬季磨耗性能如高 DIN 磨耗值和改进 Tanδ 值的轮胎胎面和轮胎侧壁。该组合物还可用于其中需要高阻尼和高耐磨性的任何应用，如胶管、带材、减震器和鞋跟。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、弹性体组合物，包括 50 - 95phr 天然橡胶；5 - 40phr 的 C₄ - C₇ 异烯烃和对烷基苯乙烯的共聚物；和 1 - 40phr 的聚丁二烯。

2、权利要求 1 的弹性体组合物，其中该共聚物还包括对溴甲基苯乙烯单体衍生的单元，以形成三元共聚物，该对溴甲基苯乙烯以相对于该三元共聚物的 0.2 - 3.0mol% 存在。

3、权利要求 1 的弹性体组合物，还包括炭黑。

4、权利要求 1 的弹性体组合物，其中天然橡胶以 50 - 80phr 存在。

5、权利要求 1 的弹性体组合物，其中天然橡胶以 50 - 70phr 存在。

6、权利要求 1 的弹性体组合物，其中聚丁二烯以 5 - 35phr 存在。

7、权利要求 1 的弹性体组合物，其中不存在丁基橡胶和卤化丁基橡胶。

8、权利要求 1 的弹性体组合物，其中聚丁二烯是高顺式聚丁二烯。

9、权利要求 1 的弹性体组合物，其中 C₄ - C₇ 异烯烃和对烷基苯乙烯的共聚物以 10 - 35phr 存在。

10、权利要求 1 的弹性体组合物，其中该组合物还包括固化剂。

11、权利要求 1 的弹性体组合物，其中将该组合物形成为轮胎胎面。

12、权利要求 1 的弹性体组合物，其中将该组合物形成为轮胎侧壁。

13、固化弹性体组合物，包括 50 - 95phr 天然橡胶；5 - 40phr 的 C₄ - C₇ 异烯烃和对烷基苯乙烯的共聚物；和 1 - 40phr 的聚丁二烯。

14、权利要求 13 的固化弹性体组合物，其中该共聚物还包括对溴甲基苯乙烯单体衍生的单元，以形成三元共聚物，该对溴甲基苯乙烯以相对于该三元共聚物的 0.2 - 3.0mol% 存在。

15、权利要求 13 的固化弹性体组合物，还包括炭黑。

16、权利要求 13 的固化弹性体组合物，其中天然橡胶以 50 - 80phr 存在。

17、权利要求 13 的固化弹性体组合物，其中天然橡胶以 50 - 70phr 存在。

18、权利要求 13 的固化弹性体组合物，其中聚丁二烯以 5 - 35phr 存在。

19、权利要求 13 的固化弹性体组合物，其中聚丁二烯以 10 - 30phr 存在。

20、权利要求 13 的固化弹性体组合物，其中聚丁二烯是高顺式聚丁二烯。

21、权利要求 13 的固化弹性体组合物，其中 $C_4 - C_7$ 异烯烃和对烷基苯乙烯的共聚物以 10 - 35phr 存在。

22、权利要求 13 的固化弹性体组合物，其中该组合物还包括固化剂。

23、权利要求 13 的固化弹性体组合物，其中该组合物是轮胎胎面。

24、权利要求 13 的固化弹性体组合物，其中该组合物是轮胎侧壁。

25、权利要求 13 的固化弹性体组合物，其中该固化组合物具有在 0.30 - 0.50 范围内的在 -60°C 下的 $\text{Tan } \delta$ 。

26、权利要求 13 的固化弹性体组合物，其中该固化组合物具有在 0.40 - 0.6 范围内的在 -30°C 下的 $\text{Tan } \delta$ 。

27、权利要求 13 的固化弹性体组合物，其中该固化组合物具有 100 - 125 的 DIN 磨耗指数。

28、弹性体组合物，包括 50 - 95phr 的第一橡胶组分；5 - 40phr 的 $C_4 - C_7$ 异烯烃和对烷基苯乙烯的共聚物；和 1 - 40phr 的第二橡胶组分。

29、权利要求 28 的弹性体组合物，其中该共聚物还包括对溴甲基苯乙烯单体衍生的单元，以形成三元共聚物，该对溴甲基苯乙烯以相对于该三元共聚物的 0.2 - 3.0mol% 存在；其中该组合物当固化后具有大于 100 的 DIN 磨耗指数。

30、权利要求 28 的弹性体组合物，还包括炭黑。

31、权利要求 28 的弹性体组合物，其中第一橡胶组分以 50 - 80phr

存在。

32、权利要求 28 的弹性体组合物,其中第一橡胶组分以 50 - 70phr 存在。

33、权利要求 28 的弹性体组合物,其中第一橡胶组分选自天然橡胶,聚异戊二烯橡胶,苯乙烯-丁二烯橡胶,聚丁二烯橡胶,异戊二烯-丁二烯橡胶,苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶,丁基橡胶,卤代丁基橡胶和它们的混合物。

34、权利要求 28 的弹性体组合物,其中第二橡胶组分以 5 - 35phr 存在。

35、权利要求 28 的弹性体组合物,其中第二橡胶组分以 10 - 30phr 存在。

36、权利要求 28 的弹性体组合物,其中第二橡胶组分是高顺式聚丁二烯。

37、权利要求 28 的弹性体组合物,其中 $C_4 - C_7$ 异烯烃和对烷基苯乙烯的共聚物以 10 - 35phr 存在。

38、权利要求 28 的弹性体组合物,其中该组合物还包括固化剂。

39、权利要求 28 的弹性体组合物,其中该组合物是轮胎胎面。

40、权利要求 28 的弹性体组合物,其中该组合物是轮胎侧壁。

41、由包括 50 - 80phr 天然橡胶; 10 - 40phr 的 $C_4 - C_7$ 异烯烃、对甲基苯乙烯和对溴甲基苯乙烯的三元共聚物; 5 - 30phr 的高顺式聚丁二烯,和选自炭黑和二氧化硅中的填料的固化弹性体组合物形成的汽车轮胎胎面或轮胎侧壁,其中固化弹性体组合物具有高于 100 的 DIN 磨耗指数,和高达 0.70 的 -30°C $\tan \delta$ 值。

42、权利要求 41 的汽车轮胎胎面或轮胎侧壁,其中天然橡胶以 50 - 70phr 存在。

43、权利要求 41 的汽车轮胎胎面或轮胎侧壁,其中高顺式聚丁二烯以 10 - 25phr 存在。

44、权利要求 41 的汽车轮胎胎面或轮胎侧壁,其中该组合物还包括固化剂。

45、权利要求 41 的汽车轮胎胎面或轮胎侧壁，其中填料以 10 - 100phr 存在。

46、权利要求 41 的汽车轮胎胎面或轮胎侧壁，其中填料是炭黑。

47、权利要求 41 的汽车轮胎胎面或轮胎侧壁，其中在 0℃下的 Tan δ 值高达 0.40。

48、权利要求 41 的汽车轮胎胎面或轮胎侧壁，其中对溴甲基苯乙烯以基于该三元共聚物的 0.2 - 3.0mol%的量存在于三元共聚物中。

高牵引力和耐磨弹性体组合物

本发明的领域

本发明涉及尤其可用于轮胎胎面和轮胎侧壁的弹性体组合物。更具体地说，本发明涉及对溴甲基苯乙烯，对甲基苯乙烯和异丁烯的三元共聚物与橡胶组分如天然橡胶和聚丁二烯橡胶的共混物。

本发明的背景

在轮胎工业中，对低成本和高性能轮胎胎面胶料的需求持续增长。尤其，希望轮胎胎面组合物既有低的成本，又具备可同时用于湿牵引和冬季牵引条件的通用性。虽然改变组成轮胎的各种组分是一种选择，但想拥有一种通用湿/冬季轮胎的问题仍然没有解决。

轮胎的胎面一般由橡胶和聚丁二烯弹性体的共混物(合成和天然)组成。天然橡胶的低成本是理想的，但常常动态性能不足。诸如轮胎胎面和鞋跟之类的制品要求改进动态性能，如预示牵引力的那些性能，同时保持或改进滚动阻力、使用寿命和成本。已知的是，如 U.S. 5,063,268 所示，将异烯烃、对烷基苯乙烯和对溴烷基苯乙烯添加到相对低水平的天然橡胶共混物中可以改进轮胎胎面的湿牵引力，但可能减少轮胎的磨损寿命。U.S. 4,012,344 公开了具有高度不饱和橡胶如天然橡胶及含有至少 5mol% 环戊二烯的异丁烯和环戊二烯的弹性体共聚物的共混物的轮胎胎面组合物。具有天然橡胶的组合物的其它公开内容可在 U.S. 5,532,312; 5,621,045; 5,994,448 和 6,197,885; 和 DE 197 31 051 中找到。迄今还未公开具有高含量天然橡胶(高于或等于 50phr)的弹性体与异烯烃、对烷基苯乙烯和对溴烷基苯乙烯的共聚物或三元共聚物的组合物。

在轮胎胎面组合物中具有高含量的天然橡胶能够潜在地改进冬季牵引力，但它可以降低轮胎的其它所需性能。所需要的是具有改进冬

季牵引力，同时保持耐磨性的能够用于轮胎胎面的低成本组合物。本发明通过提供保持湿牵引性能和耐磨性，同时改进了轮胎的冬季（冷天气）牵引力的可用于轮胎胎面和侧壁的组合物而满足了该需求。

附图简述

图 1 是本发明的样品组合物 1、4、5 和 6 的 $\tan \delta$ 与温度的关系曲线。

图 2 是本发明的样品组合物 1、2、3、6、9 和 12 的 $\tan \delta$ 与温度的关系曲线。

图 3 是本发明的样品组合物 3、5、10、11 和 12 的 $\tan \delta$ 与温度的关系曲线。

本发明的概述

本发明是至少具有第一橡胶组分和弹性体组分的弹性体组合物。在理想的实施方案中，该组合物还包括第二橡胶组分。更尤其，弹性体组合物可以具有 50 - 95phr 天然橡胶作为第一橡胶组分，5 - 40phr 的 $C_4 - C_7$ 异烯烃和对烷基苯乙烯的共聚物作为弹性体组分，以及 0 - 40phr 的聚丁二烯作为第二橡胶组分。在一个实施方案中， $C_4 - C_7$ 异烯烃和对烷基苯乙烯的共聚物是异丁烯、对甲基苯乙烯和对溴甲基苯乙烯的三元共聚物，其中对溴甲基苯乙烯以 0.2mol% 到 3.0mol% 存在。此外，该组合物理想地含有炭黑。该组合物可用于具有改进性能如高 DIN 磨耗值和改进的 $\tan \delta$ 值的轮胎胎面和侧壁。该组合物还可用于其中需要高阻尼和高耐磨性的任何应用，如胶管，带材，减震器和鞋跟。

本发明的详细描述

本发明的实施方案包括含有至少两种组分的弹性体组合物：(1) 至少一种弹性体组分，例如，异烯烃、对甲基苯乙烯和溴化对甲基苯乙烯（BIMS）的三元共聚物，和(2) 作为“第一”橡胶组分的至少一种橡胶如天然橡胶（NR）。在理想的实施方案中，可以存在第三种组

分“第二”橡胶组分如聚丁二烯橡胶(BR)。在又一个实施方案中,该弹性体组合物还具有炭黑。该组合物的最终目的是形成轮胎胎面,轮胎侧壁,鞋跟和其中需要高度耐磨性的其它组件。在下文的描述中,术语“phr”是指份/百份橡胶,这在本领域中是常用的。弹性体、第一橡胶和任选的第二橡胶的组合物在一个实施方案中以等于 100phr 的比率结合。

弹性体组分

该弹性体组合物含有至少一种弹性体组分。该弹性体组分能够是 C₄-C₇ 异烯烃和对烷基苯乙烯的共聚物,苯乙烯类化合物,聚氨酯,或它们的共混物。优选的是,本发明的弹性体组分是异烯烃/对烷基苯乙烯共聚物,其中异烯烃是异丁烯。另外,对烷基苯乙烯优选是对甲基苯乙烯。在另一个实施方案中,弹性体组分是如在 U.S. 5,162,445 中公开的异丁烯、对甲基苯乙烯和对溴甲基苯乙烯(BIMS)的三元共聚物。

该共聚物或 BIMS 三元共聚物在一个实施方案中包括至少 5phr 的弹性体组合物,和在另一个实施方案中低于 50phr。理想的是,BIMS 在一个实施方案中以弹性体组合物的 5-40phr 存在,在另一个实施方案中是 10-40phr,在又一个实施方案中是 10-35phr,在再一个实施方案中是 15-30phr,以及在再另一个实施方案中是 10-25phr,其中理想的范围可以是任何 phr 上限与任何 phr 下限的任何组合。这种三元共聚物的理想的工业品实例是 EXXPROTM 弹性体(ExxonMobil Chemical Company, Houston TX)。

对烷基苯乙烯和对卤代烷基苯乙烯在共聚物和/或三元共聚物中的相对量能够广泛变化。不同的应用可能需要不同的配制料。一般,本发明的共聚物或三元共聚物在一个实施方案中具有 2-20wt% 对烷基苯乙烯,而在另一个实施方案中具有 3-15wt%,以及在又一个实施方案中是 5-10wt%,相对于共聚物或三元共聚物的总重量。对烷基苯乙烯优选是对甲基苯乙烯。另外,在一个实施方案中,本发明

的三元共聚物具有 0.20 - 3.0mol% 的卤化单体单元, 如对溴甲基苯乙烯, 在另一个实施方案中具有 0.3 - 2.5mol%, 在再一个实施方案中高达 5.0mol%, 以及在还一个实施方案中至少 0.05mol%, 相对于单体单元的总摩尔数。

在某些配制料中, 可以使用低水平的对溴烷基苯乙烯和/或对烷基苯乙烯。在一个实施方案中, 对烷基苯乙烯 (优选对甲基苯乙烯) 是该共聚物或三元共聚物的 5 - 15wt%, 相对于该共聚物或三元共聚物的总重量。在另一个实施方案中, 对甲基苯乙烯是共聚物或三元共聚物的 5 - 10wt%。在另一个实施方案中, 卤化化合物, 如对溴甲基苯乙烯是三元共聚物的 0.50 - 2.0mol%。在又一个实施方案中, 它是三元共聚物的 0.5 - 1.5mol%。

橡胶组分

适合于轮胎胎面和/或侧壁的组合物包括第一橡胶组分与上述弹性体组分的结合。弹性体组合物的第一橡胶组分在一个实施方案中以 50 - 95phr 的范围存在于弹性体组合物中, 在另一个实施方案中为 50 - 80phr, 以及在又一个实施方案中是 50 - 70phr。本共混组合物的第一橡胶组分选自天然橡胶、聚异戊二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR), 聚丁二烯橡胶, 异戊二烯-丁二烯橡胶 (IBR), 苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶 (SIBR), 丁基橡胶, 卤化丁基橡胶, 以及它们的混合物。

所谓的“丁基橡胶”和“卤化丁基橡胶”一般是异丁烯衍生的单体单元和多烯烃衍生的单体单元如异戊二烯的共聚物。丁基橡胶能够被卤化成氯或溴丁基橡胶。这些橡胶在本领域中是普通的, 例如描述在 RUBBER TECHNOLOGY 284-321(Maurice Morton 编辑, Chapman & Hall 1995) (1987)。在本发明的供选择的实施方案中, 丁基和卤化丁基橡胶不存在于例如用于制备汽车轮胎胎面和侧壁的组合物中。所谓“不存在”是指在共混各组分和/或形成最终制品如汽车轮胎组件的工艺的任何部分中不将这些橡胶加入到该组合物中。因此,

在该实施方案中，第一橡胶组分选自天然橡胶，聚异戊二烯橡胶，苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)，聚丁二烯橡胶，异戊二烯-丁二烯橡胶(IBR)，苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(SIBR)，和它们的混合物。

所存在的第一橡胶组分的一个具体例子是天然橡胶。Subramaniam 在 RUBBER TECHNOLOGY, 179-208 中详细描述了天然橡胶。本发明的天然橡胶的理想的具体例子选自马来西亚橡胶如 SMR CV, SMR 5, SMR 10, SMR 20, 和 SMR 50 和它们的混合物，其中天然橡胶具有 30 - 120, 更优选 40 - 65 的在 100℃下的门尼粘度 (ML 1+4)。这里所指的门尼粘度试验根据 ASTM D-1646 进行。

第二橡胶组分还能够存在于本发明的弹性体组合物中。该第二橡胶在一个实施方案中以高于或等于 0 phr 的量存在于弹性体组合物中，以及在另一个实施方案中低于 50phr。理想地，该第二橡胶在一个实施方案中以 0 - 40phr 存在于弹性体组合物中，在另一个实施方案中为 1 - 40phr，在又一个实施方案中为 5 - 35phr，和在再一个实施方案中是 10 - 30phr。该第二橡胶组分选自聚丁二烯，聚异戊二烯，苯乙烯-丁二烯橡胶，和苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶，异戊二烯-丁二烯橡胶，乙烯-丙烯二烯 (EPDM) 橡胶，和高顺聚丁二烯。可用于本发明的第二橡胶的一些工业品的实例是 NATSYNTM (Goodyear Chemical Company)，和 BUDENETM 1207 或 BR 1207 (Goodyear Chemical Company)。理想的第二橡胶组分是高顺-聚丁二烯 (cis-BR)。所谓“顺-聚丁二烯”或“高顺-聚丁二烯”是指使用 1,4-顺聚丁二烯，其中顺式组分的量是至少 95%。用于共硫化组合物中的高顺聚丁二烯工业产品的实例是 BUDENETM 1207。

填料

弹性体组合物可以具有一种或多种填料组分，如碳酸钙，粘土，二氧化硅，滑石，二氧化钛，和炭黑。在一个实施方案中，填料是炭黑或改性炭黑。在另一个实施方案中，填料是炭黑和二氧化硅的共混物。优选的填料是以该共混物的 10 - 100phr，更优选 30 - 80phr 的水

平存在的增强级炭黑。如在 **RUBBER TECHNOLOGY, 59-85** 中所述, 有用的炭黑等级是 **N110 - N990**。更理想的是, 例如用于轮胎胎面的炭黑的具体例子是在 **ASTM(D3037, D1510, 和 D3765)** 中提供的 **N229, N351, N339, N220, N234 和 N110**。例如可用于轮胎侧壁的炭黑的具体例子是 **N330, N351, N550, N650, N660 和 N762**。

加工助剂

加工助剂还可以存在于本发明的组合物中。加工助剂包括、但不限于增塑剂, 增粘剂, 增量剂, 脱水助剂(chemical conditioner), 均化剂和塑解剂如硫醇, 石油和硫化植物油, 蜡, 树脂, 松香等。该助剂在一个实施方案中通常以 **1 - 70phr** 存在, 在另一个实施方案中以 **5 - 60phr** 存在, 以及在又一个实施方案中以 **10 - 50phr** 存在。加工助剂的一些工业品实例是 **SUNDEX™ (Sun Chemicals)**和 **FLEXON™ (ExxonMobil Chemical Company)**。

固化剂和促进剂

根据本发明生产的组合物一般含有常用于混炼胶的其它组分和添加剂, 如有效量的其它不脱色和不变色加工助剂, 颜料, 促进剂, 交联和固化物质, 抗氧化剂, 抗臭氧剂, 填料和环烷属、芳族或链烷属增量油, 如果增量油的存在是需要的。促进剂包括胺类, 胍类, 硫脲类, 噻唑类, 秋兰姆类, 亚磺酰胺类, 亚磺酰亚胺类, 硫代氨基甲酸酯类, 黄原酸类等。交联和固化剂包括硫、氧化锌、和脂肪酸。还可以使用过氧化物固化系统。

一般, 聚合物共混物, 例如用于生产轮胎的那些被交联。已知的是, 硫化胶料的物理性能、性能特性和耐久性与在硫化反应过程中形成的交联键的数目(交联密度)和类型直接相关(参阅例如 **Helt 等人, The Post Vulcanization Stabilization for NR in RUBBER WOLRD, 18-23(1991)**)。一般, 聚合物共混物可以通过添加固化分子, 例如硫、金属氧化物、有机金属化合物和自由基引发剂等, 随后通过加热来交

联。尤其，以下金属氧化物是在本发明中有效的普通固化剂：ZnO，CaO，MgO，Al₂O₃，CrO₃，FeO，Fe₂O₃和NiO。这些金属氧化物能够与相应的金属硬脂酸盐配合物，或硬脂酸和硫化合物或烷基过氧化物联合使用。（例如参阅 *Formulation Design and Curing Characteristics of NBR Mixes for Seals*, RUBBER WORLD 25-30(1993)）。该方法可以被加速，并且常常用于弹性体共混物的硫化。

固化方法的加速通过将一定量的促进剂，通常有机化合物加入到组合物中来完成。天然橡胶的加速硫化的机理包括固化剂、促进剂、活化剂和聚合物之间的复杂相互作用。理想的是，所有可供利用的固化剂被消耗，形成了将两个聚合物链连在一起和增强聚合物基质总强度的有效交联键。在本领域中已知有许多促进剂，包括、但不限于以下：硬脂酸，二苯胍（DPG），二硫化四甲基秋兰姆（TMTD），4,4'-二硫代二吗啉（DTDM），二硫化四丁基秋兰姆（TBTD），二硫化苯并噻唑（MBTS），六亚甲基-1,6-双硫代硫酸二钠盐二水合物（作为 DURALINKTM HTS 由 Flexsys 出售），2-(吗啉基硫基)苯并噻唑（MBS 或 MOR），90% MOR 和 10% MBTS 的共混物（MOR 90），N-叔丁基-2-苯并噻唑亚磺酰胺（TBBS），和 N-氧二亚乙基-2-苯并噻唑亚磺酰胺（OTOS），2-乙基己酸锌（ZEH），N,N'-二乙基硫脲（硫脲）（由 R.T. Vanderbilt 出售）。

本发明提供了包括 C₄ - C₇ 异烯烃和对烷基苯乙烯的共聚物，天然橡胶，和任选的加工助剂和偶联剂的改进弹性体组合物。为了改进组合物的某些物理性能，还可以存在第二橡胶组分。这些组合物表现了改进性能，包括改进耐磨性，降低的切口生长性，改进的粘合力，降低的生热性，以及在严重的生热条件如在“缺气行驶”轮胎和运输车辆用发动机减震器中所经历的那些条件中的机械性能的保持。因此，本发明的组合物可用于汽车轮胎侧壁和轮胎胎面，以及胶管，减震器，鞋跟和其它制品。

弹性体组合物的一个实施方案包括 50 - 95phr 的天然橡胶，5 - 40phr 的 C₄ - C₇ 异烯烃和对烷基苯乙烯的共聚物，和 0 - 40phr 的聚

丁二烯。在另一个实施方案中，该共聚物还包括对溴甲基苯乙烯单体衍生的单元，以形成三元共聚物，该对溴甲基苯乙烯以相对于三元共聚物的 0.2mol% 到 3.0mol% 存在。在又一个实施方案中，该组合物包括炭黑。

天然橡胶在另一个实施方案中以 50 - 80phr 存在，和在又一个实施方案中以 50 - 70phr 存在，而聚丁二烯在另一个实施方案中以 5 - 35phr 存在，和在又一个实施方案中以 10 - 30phr 存在。聚丁二烯在进一步的实施方案中是高顺式聚丁二烯。还有，C₄ - C₇ 异烯烃和对烷基苯乙烯的共聚物在组合物的一个实施方案中以 10 - 35phr 存在。

在再一个实施方案中，该组合物还包括至少一种固化剂如金属氧化物和有机酸如硬脂酸或本领域常用的其它脂肪酸，并且还可以在另一个实施方案中包括元素硫。固化剂在一个实施方案中以 0.1 - 10phr 存在。在加热或用本领域已知的其它适当方式时，该组合物能够在一个实施方案中固化成轮胎胎面，和在另一个实施方案中固化成轮胎侧壁。

在供选择的实施方案中，本发明的组合物主要由 50 - 95phr 天然橡胶，5 - 40phr 的 C₄ - C₇ 异烯烃和对烷基苯乙烯的共聚物，和 0 - 40phr 的聚丁二烯组成。在另一个实施方案中，该共聚物还包括对溴甲基苯乙烯衍生的单元，从而形成三元共聚物，对溴甲基苯乙烯以相对于三元共聚物的 0.2 - 3.0mol% 存在。在又一个实施方案中，该组合物包括炭黑。

在供选择的实施方案中，本发明的组合物主要由 50 - 95phr 天然橡胶，5 - 40phr 的 C₄ - C₇ 异烯烃、对烷基苯乙烯和对溴烷基苯乙烯的三元共聚物，填料和固化剂组成。该对溴甲基苯乙烯可以以相对于三元共聚物的 0.2 - 3.0mol% 存在。该填料理想地是炭黑，或二氧化硅和炭黑的共混物。

本发明的另一个实施方案包括由含有 50 - 80phr 天然橡胶；20 - 40phr 的 C₄ - C₇ 异烯烃、对甲基苯乙烯和对溴甲基苯乙烯的三元共聚物；5 - 30phr 的高顺式聚丁二烯，和选自炭黑和二氧化硅中的填料的

固化弹性体组合物形成的汽车轮胎胎面或轮胎侧壁；其中固化组合物在一个实施方案中具有高达 130 的 DIN 磨耗指数，和在另一个实施方案中具有至少 110 的 DIN 磨耗指数；和高达 0.70 的在 -30°C 下的 $\tan \delta$ 值，和在另一个实施方案中至少 0.40。

这些物料通过本领域中那些技术人员已知的普通方式按一步或分段进行混合。例如，本发明的弹性体能够按一步进行加工。在一个实施方案中，炭黑与氧化锌和其它固化活化剂和促进剂在不同的阶段加入。在另一个实施方案中，抗氧化剂、抗臭氧剂和加工助剂在炭黑处理之后的阶段与弹性体组合物一起添加，以及氧化锌在最后阶段添加，以使胶料模量最大化。因此，2-3 段（或 3 段以上）加工程序是优选的。其它阶段可以包括递增添加填料和加工助剂。

该组合物可以通过按照任何普通硫化方法进行加热或辐射来硫化。一般，硫化在一个实施方案中在大约 100°C 到大约 250°C 的温度下进行，在另一个实施方案中在 150°C 到 200°C 下进行，时间为大约 1 到 150 分钟。

用于诸如轮胎胎面之类的适合弹性体组合物可以通过使用普通混合技术来制备，例如包括捏合、辊磨、挤出机混合、密炼（如用 BanburyTM 混合机）等。所用混合顺序和温度对橡胶配合工艺的那些技术人员来说是公知的，目标是填料、活化剂和固化剂在橡胶基质中的分散，而没有过度的热产生。有用的混合工序利用 BanburyTM 混合机，其中将弹性体组分、炭黑和其它组分混合所需的时间或混合到特定温度，以获得各成分的充分分散。

本发明的最终固化弹性体组合物能够用几种性能如门尼粘度、DIN 磨耗值和 $\tan \delta$ 值来表征。在组合物的一个方案中，该组合物的门尼粘度是在 40-80 的范围内。在另一个方案中，固化组合物具有 0.30-0.50 的在 -60°C 下的 $\tan \delta$ ，在又一个方案中为 0.25-0.45，在再一个方案中大于 0.2，以及在还一个方案中为 0.2-0.5。 -30°C 下的 $\tan \delta$ 在另一个方案中是在 0.40-0.60 的范围内，在又一个方案中高达 0.60，在再一个方案中高达 0.65，在还一个方案中高达 0.70。在 0°C 下的 $\tan$

δ 在一个方案中可以是在 0.20 - 0.30 的范围内, 在又一个方案中高达 0.30, 和在再一个方案中高达 0.35, 和在还一个方案中高达 0.40。

还有, 固化组合物的 DIN 磨耗指数在一个方案中可以高于 100, 在另一个方案中高于 110, 在又一个方案中高于 115, 和在再一个方案中低于 150, 在另一个方案中低于 130, 和在又一个方案中低于 125, 其中所需的具体方案可以包括 DIN 磨耗的任意上限与任意下限的组合。例如, 本发明的固化组合物的 DIN 磨耗指数的一个理想范围可以是 100 - 150, 在另一个方案中是 100 - 130, 和在又一个方案中是 110 - 150, 和在再一个方案中是 115 - 140。最终固化弹性体组合物具有改进的 -20℃ 到 -40℃ 的 $\tan \delta$ 值, 相对于不包括 BIMS 和聚丁二烯的天然橡胶的组合物, 改进是在那些范围内的 $\tan \delta$ 值的增加, 这能够用作轮胎胎面冬季牵引性能的预示。

本发明的弹性体组合物可以用于生产任何类型的橡胶轮胎, 例如机动车辆如客车轮胎、载重汽车轮胎等的胎面。轮胎一般包括具有胎面部分的外表面和侧壁。本发明的组合物可以用于生产胎面部分或侧壁的至少一部分。包括胎面部分的轮胎可以通过任何普通方法来生产。弹性体组合物也可用于其中需要高阻尼和/或高耐磨性的任何应用, 例如减震器、鞋跟、胶管、带材、风挡刮水器和其它工程弹性体制品。能够用本发明的组合物制备的这些和其它有用的制品例如公开在 THE VANDERBILT RUBBER HANDBOOK 595-772 中 (Robert F. Ohm 编辑, R.T. Vanderbilt Company, Inc. 1990), 其中公开了适用于客车轮胎侧壁, 胎面, 载重汽车胎面和胎体的实例配方。

试验方法

在指定温度和 0.5 度弧度下用 MDR 2000 测定固化性能。试件在指定温度, 一般 150℃ 到 160℃ 下固化达对应于 T90+适当模型传热迟缓(mold lag)的时间(按分钟计)。当可能时, 使用标准 ASTM 试验来测定固化胶料物理性能。应力/应变性能(拉伸强度、断裂伸长率、模量值、断裂能)在室温下用 Instron 4202 或 Instron 4204 测量。肖氏 A

硬度在室温下通过使用 Zwick Duromatic 测定。磨耗量在室温下通过使用具有旋转样品夹具 (5N 托盘天平) 和转动鼓的 APH-40 磨耗试验仪获得的重量差来测定。将重量减轻转换为标准 DIN 胶料的重量减轻, 其中重量减轻较少表示具有较高的 DIN 耐磨指数。重量减轻能够以 $\pm 5\%$ 的误差测定。

依温 (-80°C 到 60°C) 动态性能 (E^* , E' , E'' 和 $\tan \delta$) 使用 Rheometrics ARES 获得。矩形扭转样品几何尺寸在 1Hz 和 2% 应变下测量。在实验室动态测试中在 -10°C 到 10°C 范围内测量的 E'' 或 $\tan \delta$ 的值能够用作炭黑填充的 BR/sSBR (苯乙烯-丁二烯橡胶) 胶料的轮胎湿牵引力的预示。Tan δ 以 $\pm 5\%$ 的误差测定, 而温度以 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 的误差测定。

实施例

以下是各种组合物和形成本发明的组合物的方法的实例。以下实施例决不限制本发明, 而仅仅是代表。

如表 1 所示, 样品 1-12 是通过普通混合技术制备的母料弹性体组合物。弹性体组分是具有 $7.5\pm 1\text{wt}\%$ 的对甲基苯乙烯含量, $1.2\pm 0.1\text{mol}\%$ 的对溴甲基苯乙烯(mol%)含量和 45 ± 5 的门尼粘度 (ML(1+8)125 $^{\circ}\text{C}$) 的 EXXPROTM 3745 级 (ExxonMobil Chemical Company)。第二橡胶组分是高顺式聚丁二烯, 作为 BUDENETM 1207 出售 (Goodyear Chemical Company)。第一橡胶组分是 SMR20 天然橡胶。

如在表 2 中所示的剩余成分是炭黑 N234 (Harwick Chemical Company), SUNDEXTM 8125 (Sun Chemical Company), 即有助于混合的加工油, 硬脂酸 (Witco Chemical Company), SANTOFLEXTM 13 (N-1,3-二甲基丁基-N'-苯基-对亚苯基二胺, Flexsys Chemical Company), Agerite Resin D(R. T. Vanderbilt Company), KADOXTM 930C (氧化锌, Zinc Corporation of America), 硫 (Sunbelt Chemicals), 和 TBBS (N-叔丁基-2-苯并噻唑亚磺酰胺, Flexsys Chemical Company)。

物料通过本领域那些技术人员已知的普通方式按三步或三个阶段来混合。在一个实施方案中，炭黑与氧化锌和其它固化活化剂和促进剂在不同的阶段添加。在更优选的实施方案中，抗氧化剂、抗臭氧剂和加工助剂在炭黑被处理之后的阶段与橡胶一起添加，再在最后阶段添加氧化锌。因此，三段（或三段以上）的加工程序是优选的。其它阶段可以包括递增添加填料和加工助剂。

测试试验组合物的固化特性、硬度和拉伸性能。这里以及在整个说明书中使用的值“MH-ML”分别是指“最大扭矩”减“最小扭矩”。

“MS”值是门尼焦烧值，“ML(1+4)”值是门尼粘度值。“T”的值是固化时间（分钟），和“Ts”是焦烧时间。结果在表3-6中提供。

样品4-12与对比样品1-3比较，样品9、11和12例示了特别理想的特性与对照样品相比。尤其，如表3所示，有利的是保持大约100到130的DIN磨耗值，同时增加-30℃下的 $\tan \delta$ 和降低-60℃下的 $\tan \delta$ 值，以改进例如轮胎胎面的冷天气牵引力。该趋势的确是明显的，当在图1-3中比较对照样品1-3与样品9、11和12时，其中 $\tan \delta$ 值在该曲线的-20℃到-40℃范围内有利地增加和 $\tan \delta$ 值在-60℃区域周围有利地下降。本领域已知在-20℃到-40℃下 $\tan \delta$ 值增加指示轮胎具有更好的冷天气牵引力。

更具体地说，样品1是对照胶料。样品2和3含有不同水平的聚丁二烯，不含有弹性体组分，即C₄-C₇异烯烃、对烷基苯乙烯和对溴烷基苯乙烯（BIMS）的三元共聚物。与对照样品1相比，耐磨性值随聚丁二烯的增加而增加，但随着聚丁二烯的增加，在-60℃下的 $\tan \delta$ 值增加和在-30℃下的 $\tan \delta$ 值下降。样品4、5和6含有不同phr的弹性体组分（BIMS），并且不含有第二橡胶组分。与对照样品1相比，随着BIMS的增加，在-60℃下的 $\tan \delta$ 值降低和在-30℃下的 $\tan \delta$ 值增加，而耐磨性值随BIMS的增加而降低。

样品7、8、9、10、11和12含有不同水平的BIMS弹性体组分，还含有不同水平的第二橡胶聚丁二烯。对于组合物8、9和12，耐磨性值比对照样品1高，在-60℃下的 $\tan \delta$ 值与对照样品1相等或比它

低，在-30℃下的 $\tan \delta$ 值比对照样品 1 高。对于组合物 10、11 和 12，耐磨性值等于或高于样品 2，在-60℃下的 $\tan \delta$ 值等于或低于样品 2，在-30℃下的 $\tan \delta$ 值比样品 2 高。还有，对于样品 7、8、9、10、11 和 12，在-60℃下的 $\tan \delta$ 值低于样品 3，和在-30℃下的 $\tan \delta$ 值高于样品 3。

虽然已参照特定实施方案展示和描述了本发明，但那些实施方案目的是举例说明，而非限制，这里所述的具体实施方案的其它变型和修改对本领域那些技术人员来说是显而易见的，它们全部是在本发明的预期精神和范围内。因此，本发明的范围和效应不限于这里所述的具体实施方案，而是与由本发明所带来的本领域的进步的程度相一致。

所有优先文件以其中这种引入被允许的全部权限在这里全面引入作参照，此外，这里引用的所有文件，包括测试工序以其中这种引入被允许的全部权限在这里全面引入供参考。

表 1 样品组分

组分	样品											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
BIMS	0	0	0	10	20	30	10	20	30	10	20	30
高顺式聚丁二烯	0	10	20	0	0	0	10	10	10	20	20	20
天然橡胶	100	90	80	90	80	70	80	70	60	70	60	50

表 2 在样品 1-12 中的其它组分

成分	phr
炭黑, N234	60
Sundex TM 8125(加工助剂)	30
硬脂酸	1
Santoflex TM 13(抗氧化剂)	1.5
Agerite TM Resin D(抗氧化剂)	1
Kadox TM 930(氧化锌)	1
硫	1
TBBS	1.5

表 3 样品组分的变化; 不存在 BIMS

性能	1	2	3
固化			
门尼焦烧@ 135℃, t10	15.3	15.8	16.2
MH-ML	10.3	11.1	11.1
ts2	2.9	3.0	3.3
t50	3.3	3.5	3.8
t90	4.3	4.6	5.0
机械性能			
肖氏 A 硬度	59	57	52
磨耗指数	97	114	129
100 % 模量(MPa)	1.6	1.7	1.7
300 % 模量(MPa)	8.9	8.9	8.6
拉伸(MPa)	20.8	21.2	22.4
%伸长率	528	540	554
动态性能			
Tan δ @ -60℃	0.42	0.46	0.49
E* @ -30℃ ×10(MPa)	18.66	13.57	17.61
1/E @ -30℃ (MPa)	0.0536	0.0737	0.0568
Tan δ @ -30℃	0.37	0.36	0.31
E" @ 0℃ (MPa)	2.00	1.62	2.03
Tan δ @ 0℃	0.23	0.22	0.21
E* @ 60℃ (MPa)	5.12	4.55	6.35
Tan δ @ 60℃	0.15	0.15	0.13

表 4 样品组分的变化; 不存在顺式聚丁二烯

性能	4	5	6
固化			
门尼焦烧@ 135℃, t10	16.9	20.0	20.7
MH-ML	9.4	8.7	7.8
ts2	3.3	3.4	3.7
t50	3.8	4.0	4.2
t90	5.1	5.4	5.9
机械性能			
肖氏 A 硬度	58	58	59
磨耗指数	91	87	84
100 % 模量(MPa)	1.7	2.0	2.3
300 % 模量(MPa)	8.2	8.3	8.6
拉伸(MPa)	20.4	18.1	15.9
%伸长率	552	538	494
动态性能			
Tan δ @ -60℃	0.37	0.35	0.34
E* @ -30℃ ×10(MPa)	19.23	26.67	24.37
1/E @ -30℃ (MPa)	0.052	0.0375	0.041
Tan δ @ -30℃	0.43	0.48	0.60
E'' @ 0℃ (MPa)	1.91	2.33	1.70
Tan δ @ 0℃	0.24	0.26	0.24
E* @ 60℃ (MPa)	4.37	4.46	4.12
Tan δ @ 60℃	0.15	0.15	0.10

表 5 样品组分的变化; 10phr 顺式聚丁二烯

性能	7	8	9
固化			
门尼焦烧@ 135℃, t10	18.4	20.4	21.0
MH-ML	10.1	9.3	8.5
ts2	3.4	3.7	3.9
t50	3.9	4.4	4.6
t90	5.3	6.0	6.5
机械性能			
肖氏 A 硬度	57	55	57
磨耗指数	105	100	105
100 % 模量(MPa)	1.7	2.1	2.7
300 % 模量(MPa)	8.7	8.8	9.6
拉伸(MPa)	20.6	19.2	17.8
%伸长率	552	535	495
动态性能			
Tan δ @ -60℃	0.44	0.42	0.36
E* @ -30℃ $\times 10$ (MPa)	18.79	20.74	24.16
1/E @ -30℃ (MPa)	0.053	0.0482	0.0414
Tan δ @ -30℃	0.39	0.49	0.56
E" @ 0℃ (MPa)	2.00	1.99	1.92
Tan δ @ 0℃	0.23	0.27	0.26
E* @ 60℃ (MPa)	5.12	4.05	3.97
Tan δ @ 60℃	0.14	0.16	0.14

表 6 样品组分的变化; 20phr 顺式聚丁二烯

性能	10	11	12
固化			
门尼焦烧@ 135℃, t10	18.3	21.7	19.7
MH-ML	10.3	9.5	8.6
ts2	3.6	3.9	3.9
t50	4.1	4.7	4.6
t90	5.7	6.6	7.0
机械性能			
肖氏 A 硬度	60	60	60
磨耗指数	121	115	115
100 % 模量(MPa)	1.9	1.9	2.7
300 % 模量(MPa)	8.5	8.6	10.4
拉伸(MPa)	19.7	18.9	17.4
%伸长率	558	547	470
动态性能			
Tan δ @ -60℃	0.48	0.47	0.41
E* @ -30℃ $\times 10$ (MPa)	16.68	17.38	22.18
1/E @ -30℃ (MPa)	0.0599	0.0575	0.0451
Tan δ @ -30℃	0.39	0.48	0.55
E'' @ 0℃ (MPa)	1.77	1.68	1.71
Tan δ @ 0℃	0.22	0.23	0.24
E* @ 60℃ (MPa)	5.10	4.41	4.13
Tan δ @ 60℃	0.13	0.13	0.11

图1

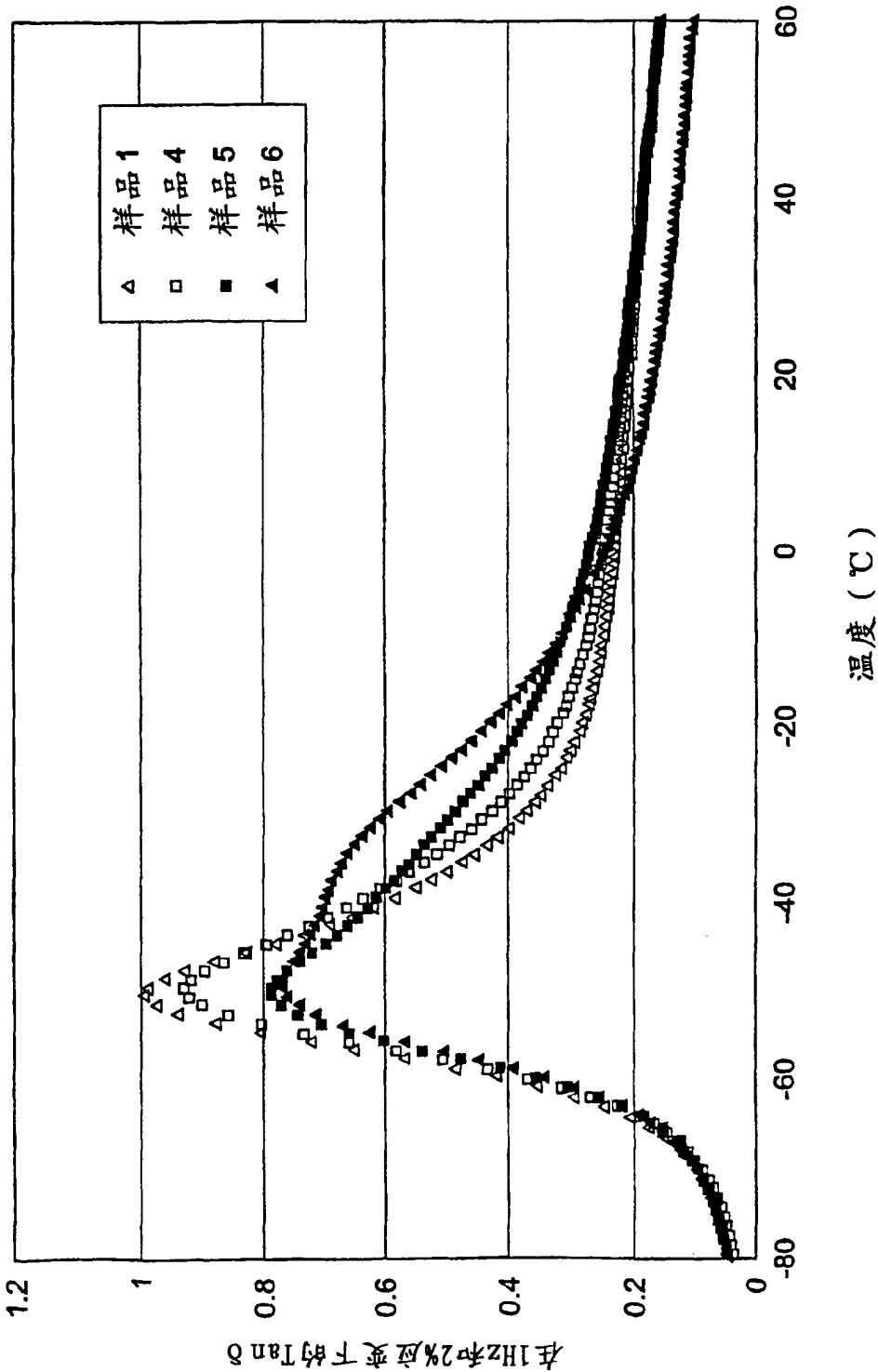


图2

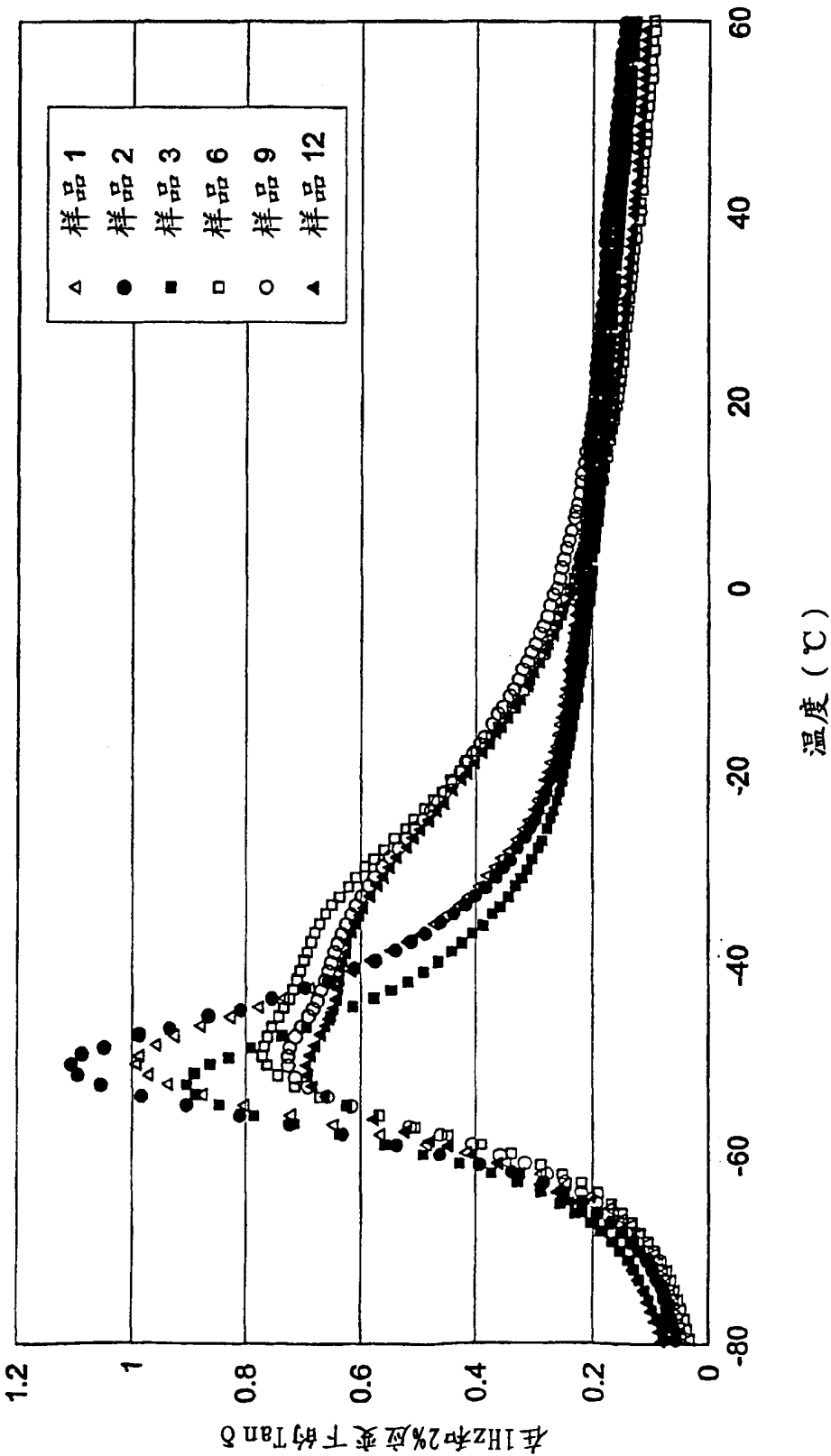


图3

