

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L 9/00

C08K 5/101 B29D 30/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99110181.2

[43]公开日 2000 年 1 月 12 日

[11]公开号 CN 1240802A

[22]申请日 1999.7.6 [21]申请号 99110181.2

[30]优先权

[32]1998.7.7 [33]US [31]09/111445

[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

L·G·维德曼

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含丙烯酸或甲基丙烯酸硬脂基酯的橡胶组合物

[57]摘要

本发明涉及一种橡胶组合物,它包含:(i)一种包含不饱和烯烃的弹性体以及(ii)0.5~25phr 的丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯或其混合物。

ISSN 1000-8427 4

权 利 要 求 书

1. 一种加工橡胶组合物的方法, 其特征在于将下列成分进行混炼:

(i) 100 重量份至少 1 种包含不饱和烯烃的弹性体, 该弹性体选自天然橡胶、共轭二烯均聚物及共聚物以及至少 1 种共轭二烯与芳族乙烯基化合物的共聚物; 与

(ii) 0.5 ~ 25 phr 丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯或其混合物。

2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于, 存在 10 ~ 250 phr 的填料。

3. 权利要求 2 的方法, 其特征在于, 所述填料是碳黑。

4. 权利要求 1 的方法, 其特征在于, 所述包含不饱和烯烃的弹性体选自天然橡胶、氯丁橡胶、聚异戊二烯、丁基橡胶、聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯/异戊二烯/丁二烯橡胶、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物、异戊二烯-苯乙烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-异戊二烯共聚物、丙烯腈-异戊二烯共聚物、丙烯腈-丁二烯共聚物、EPDM 以及上述的混合物。

5. 一种橡胶组合物, 其特征在于: (i) 一种包含不饱和烯烃的弹性体以及 (ii) 0.5 ~ 25 phr 的丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯或其混合物。

6. 权利要求 5 的组合物, 其特征在于, 存在 10 ~ 250 phr 的填料。

7. 权利要求 6 的组合物, 其特征在于, 所述填料是碳黑。

8. 权利要求 5 的组合物, 其特征在于, 所述包含不饱和烯烃的弹性体选自天然橡胶、氯丁橡胶、聚异戊二烯、丁基橡胶、聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯/异戊二烯/丁二烯橡胶、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物、异戊二烯-苯乙烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-异戊二烯共聚物、丙烯腈-异戊二烯共聚物、丙烯腈-丁二烯共聚物、EPDM 以及上述的混合物。

9. 一种以硫进行硫化的橡胶组合物, 其特征在于, 它是通过在硫的硫化剂存在下将权利要求 9 的组合物加热到 100℃ ~ 200℃ 的温度制备的, 以及所述组合物具有轮胎、胶带或软管的形式。

10. 一种轮胎, 它具有以权利要求 9 的组合物为特征的胎面。

说明书

含丙烯酸或甲基丙烯酸硬脂基酯的橡胶组合物

5 本发明涉及一种含 (i) 弹性体, 该弹性体包含不饱和烯烃, 及 (ii) 丙烯酸硬脂基酯, 甲基丙烯酸硬脂基酯, 或其混合物的橡胶组合物。

操作助剂被普遍用于天然及合成橡胶组合物中。所说的操作助剂用于混炼加工中, 使得填料及其他成分能够以较小的功率消耗迅速地结合进去。

10 本发明涉及丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯或其混合物在橡胶组合物中的应用。

公开一种加工填充二氧化硅的橡胶组合物的方法, 它包括将下列成分一起混炼:

15 (i) 100 重量份至少 1 种包含不饱和烯烃的弹性体, 选自天然橡胶和共轭二烯均聚物和共聚物以及至少一种共轭二烯和芳香乙烯基化合物的共聚物; 与

(ii) 0.5 至 25phr (每百份橡胶/弹性体对应的份数) 的丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯或它们的混合物

20 还公开一种橡胶组合物, 它包含含有 (i) 不饱和烯烃与 (ii) 0.5 至 25phr 的丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯或其混合物的弹性体。

本发明还可用来加工含不饱和烯烃的橡胶或弹性体。术语“含不饱和烯烃的橡胶或弹性体”是指天然橡胶及其各种生胶以及再生胶的形式, 乃至各种合成橡胶。在本发明的说明中, 术语“橡胶”与“弹性体”可彼此通用, 除非另行规定。术语“橡胶组合物”、“混炼胶”及“橡胶配混料”彼此互通地指经过与各种成分及材料共混或混炼之后的橡胶, 该术语对橡胶混合或橡胶混炼技术领域的技术人员是熟知的。有代表性的合成聚合物是丁二烯及其同系物及衍生物, 例如, 甲基丁二烯、二甲基丁二烯及戊二烯的均聚产物, 乃至共聚物, 如由丁二烯及其同系物或衍生物与其他不饱和单体生成的那些。在后者当中有: 乙炔类, 如乙烯基乙炔; 烯烃, 如异丁烯, 它可与异戊二烯共聚生成丁基橡胶; 乙烯基化合物, 如丙烯酸、

30

丙烯腈(它可与丁二烯聚合生成 NBR(丁腈胶))、甲基丙烯酸及苯乙烯, 后一种化合物与丁二烯聚合, 可生成 SBR(丁苯胶), 乃至乙烯基酯及各种不饱和的醛、酮及醚, 例如, 丙烯醛、甲基异丙烯基酮及乙烯基乙基醚。合成橡胶的具体例子包括氯丁橡胶 (polychloroprene)、聚丁二烯(包括顺式-1,4-聚丁二烯)、聚异戊二烯(包括顺式-1,4-聚异戊二烯)、丁基橡胶、苯乙烯/异戊二烯/丁二烯橡胶、1,3-丁二烯或异戊二烯与诸如苯乙烯、丙烯腈及甲基丙烯酸甲酯之类单体的共聚物, 乃至与乙烯/丙烯的三元共聚物, 亦称之为乙烯/丙烯/二烯单体(EPDM), 特别是, 乙烯/丙烯/二环戊二烯三元共聚物。优选的橡胶或弹性体是聚丁二烯和 SBR。

在一个方面, 该橡胶优选是至少 2 种二烯基橡胶。例如, 优选下列橡胶中 2 种或更多种橡胶的组合: 如顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶(天然或合成的, 尽管优选天然的)、3,4-聚异戊二烯橡胶、苯乙烯/异戊二烯/丁二烯橡胶; 乳液及溶液聚合衍生的苯乙烯/丁二烯橡胶、顺式 1,4-聚丁二烯橡胶; 以及乳液聚合制备的丁二烯/丙烯腈共聚物。

按本发明的一个方面, 可使用的乳液聚合衍生的苯乙烯/丁二烯(E-SBR)可具有约 20~约 28%结合苯乙烯这样较为传统的苯乙烯含量, 或者, 在某些用途中, 使用的 E-SBR 具有中等到较高的结合苯乙烯含量, 即, 约 30~约 45%的结合苯乙烯含量。

E-SBR 在具有约 30~约 45%这样的较高苯乙烯含量时, 据认为对提高轮胎胎面的牵引力或抗滑性是有利的。E-SBR 本身的存在, 据认为对提高未硫化弹性体组合物混合物的加工性是有利的, 尤其是与使用溶液聚合制备的 SBR(S-SBR)相比较而言。

所谓乳液聚合制备的 E-SBR 是指, 苯乙烯与 1,3-丁二烯以水乳液的形式进行共聚。这些对本领域技术人员乃是众所周知的。结合苯乙烯含量可在一定范围内变化, 例如从约 5~约 50%。按一个方面, E-SBR 还可包含丙烯腈, 从而生成三元共聚物橡胶, 作为 E-SBAR, 此时, 三元共聚物中的结合丙烯腈含量, 例如为约 2~约 30 wt%。

乳液聚合制备的苯乙烯/丁二烯/丙烯腈三元共聚物橡胶, 当三元共聚物中包含约 2~约 40 wt%的结合丙烯腈时, 也考虑作为用于

本发明的以二烯为基础的橡胶。

溶液聚合制备的 SBR(S-SBR)，在典型情况下具有约 5~约 50，优选约 9~约 36%的结合苯乙烯含量。该 S-SBR 制备起来很方便，例如可通过在有机烃溶剂存在下的有机锂催化反应制备。

5 使用 S-SBR 的目的是为了改善用于胎面组合物中时的滚动阻力，这是因为其滞后现象较小的缘故。

3,4-聚异戊二烯橡胶(3,4-PI)，据认为，用于胎面组合物中有利于提高轮胎的牵引力。3,4-PI 及其应用更全面地描述于美国专利 5,087,668 中，在此收作本文的参考。Tg 指的是玻璃化转变温
10 度，可通过差示扫描量热仪以 10℃/min 的加热速率方便地予以测定。

顺式 1,4-聚丁二烯橡胶(BR)，据认为有利于提高轮胎胎面的耐磨或胎面耐磨。此种 BR，例如可通过 1,3-丁二烯的有机溶液聚合来制备。BR 的鉴别，例如可根据具有至少 90%顺式 1,4-含量这一点来判断。
15

顺式 1,4-聚异戊二烯及顺式 1,4-聚异戊二烯天然橡胶对本领域技术人员是再熟悉不过的。

术语“phr”按照本文的用法以及传统的习惯，是指“每 100 重量份橡胶或弹性体，对应的所述材料的重量份数”。

20 本发明使用丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯和它们的混合物。优选使用丙烯酸硬脂基酯。

可用于本发明的丙烯酸硬脂基酯或甲基丙烯酸硬脂基酯可采用任何传统的技术，如在炼胶机上或班布里(密炼机)中，加入到橡胶中去。丙烯酸硬脂基酯或甲基丙烯酸硬脂基酯的用量，依橡胶组
25 合物中存在的橡胶及其他化合物的种类之不同可在宽范围内变化。一般地，丙烯酸硬脂基酯或甲基丙烯酸硬脂基酯的用量在约 0.5~约 25 phr 的范围，优选在 1~约 10 phr 的范围。丙烯酸硬脂基酯或甲基丙烯酸硬脂基酯可在非生产性的(non-productive)或生产性的(productive)混炼阶段加入，然而，优选在非生产性阶段加入。

30 为操作方便起见，丙烯酸硬脂基酯或甲基丙烯酸硬脂基酯可单独使用，也可沉积在适当载体上。可用于本发明的载体的例子包括二氧化硅、碳黑、氧化铝、硅藻土、硅胶及硅酸钙。

在优选实施方案中，橡胶组合物包含充足数量的填料，以便对获得合理高的模量及高抗撕裂作出贡献。填料的加入量可在 10~250 phr。填料的代表类型包括二氧化硅、碳黑和其混合物。当填料是二氧化硅时，一般二氧化硅存在的量在 10~80 phr 的范围。

- 5 优选二氧化硅存在量是 15~70 phr。若填料是碳黑，碳黑的用量将在 0~80 phr 范围内变化。优选的是，碳黑的用量在 0~40 phr 的范围。可以看出，丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯或它们的混合物可与碳黑配合使用，就是说，预先与碳黑混合，然后再一起加入到橡胶组合物中，且此时的碳黑加入量应包括在前面所说的
10 用于橡胶组合物配方的碳黑用量。

橡胶混炼用途中普遍使用的颗粒沉淀法白碳黑，可用作本发明的二氧化硅。此种沉淀法白碳黑包括例如通过可溶性硅酸盐，如硅酸钠的酸化获得的白碳黑。

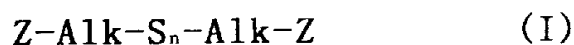
- 此种二氧化硅可采用，例如，它所具有的 BET 表面面积来表征，
15 如采用氮气测定时，该数值优选在约 40~约 600 的范围，更常见在约 50~约 300 m²/g。测定表面面积的 BET 法描述在《美国化学学会会志》，第 60 卷，304 页(1930)。

- 此种二氧化硅还可采用典型的方法--邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 吸收值等于约 100~约 400，更常见在约 150~约 300 的范围--来
20 鉴别。

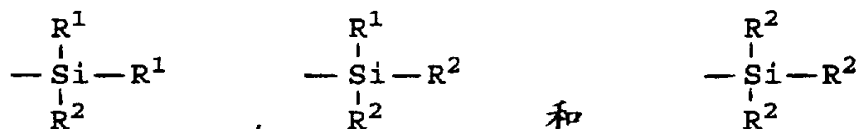
该二氧化硅的平均最终粒度期望值，按电子显微镜测量，例如在 0.01~0.05 μm 的范围，尽管二氧化硅颗粒的粒度也可比这更小，或比这更大。

- 有各种市售的二氧化硅可考虑用于本发明，这里，仅作为例子
25 但不限于此，譬如可举出：由 PPG 工业公司按商标 Hi-Sil，牌号 210、243 等出售的二氧化硅；罗纳-普朗克公司出售的二氧化硅，例如牌号 Z1165MP 及 Z165GR；以及 Degussa 公司出售的二氧化硅，例如牌号 VN2 和 VN3 等。

- 可用硫磺化的橡胶的加工可在含硫有机硅化合物存在下进行。
30 合适的含硫有机硅实例化合物具有通式：



其中 Z 选自下列基团

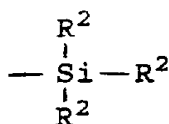


- 5 其中 R¹ 是 1~4 个碳原子的烷基、环己基或苯基；
 R² 是 1~8 个碳原子的烷氧基或 5~8 个碳原子的环烷氧基；
 Alk 是 1~18 个碳原子的二价烃基，n 是 2~8 的整数。

可用于本发明的含硫有机硅化合物的具体例子包括：3,3'-双
 (三甲氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、3,3'-双(三乙氧基甲硅烷基丙
 10 基)四硫化物、3,3'-双(三乙氧基甲硅烷基丙基)八硫化物、3,3'-
 双(三甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、2,2'-双(三乙氧基甲硅烷基
 乙基)四硫化物、3,3'-双(三甲氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、3,3'-
 双(三乙氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、3,3'-双(三丁氧基甲硅烷基
 丙基)二硫化物、3,3'-双(三甲氧基甲硅烷基丙基)六硫化物、3,3'-
 15 双(三甲氧基甲硅烷基丙基)八硫化物、3,3'-双(三辛氧基甲硅烷基
 丙基)四硫化物、3,3'-双(三己氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、3,3'-
 双(三-2''-乙基己氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、3,3'-双(三异辛氧
 基甲硅烷基丙基)四硫化物、3,3'-双(三叔丁氧基甲硅烷基丙基)二
 硫化物、2,2'-双(甲氧基二乙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、2,2'-
 20 双(三丙氧基甲硅烷基乙基)五硫化物、3,3'-双(三环己氧基甲硅烷
 基丙基)四硫化物、3,3'-双(三环戊氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、
 2,2'-双(三-2''-甲基环己氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、双(三甲氧
 基甲硅烷基甲基)四硫化物、3-甲氧基乙氧基丙氧基甲硅烷基 3'-
 二乙氧基丁氧基-甲硅烷基丙基四硫化物、2,2'-双(二甲基甲氧基
 25 甲硅烷基乙基)二硫化物、2,2'-双(二甲基仲丁氧基甲硅烷基乙基)
 三硫化物、3,3'-双(甲基丁基乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、
 3,3'-双(二叔丁基甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、2,2'-双(苯基
 甲基甲氧基甲硅烷基乙基)三硫化物、3,3'-双(二苯基异丙氧基甲
 硅烷基丙基)四硫化物、3,3'-双(二苯基环己氧基甲硅烷基丙基)二

硫化物、3,3'-双(二甲基乙基巯基甲硅烷基丙基)四硫化物、2,2'-双(甲基二甲氧基甲硅烷基乙基)三硫化物、2,2'-双(甲基乙氧基丙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、3,3'-双(二乙基甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、3,3'-双(乙基二仲丁氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、
 5 3,3'-双(丙基二乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、3,3'-双(丁基二甲氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、3,3'-双(苯基二甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、3-苯基乙氧基丁氧基甲硅烷基 3'-三甲氧基甲硅烷基丙基四硫化物、4,4'-双(三甲氧基甲硅烷基丁基)四硫化物、
 10 6,6'-双(三乙氧基甲硅烷基己基)四硫化物、12,12'-双(三异丙氧基甲硅烷基十二烷基)二硫化物、18,18'-双(三甲氧基甲硅烷基十八烷基)四硫化物、18,18'-双(三丙氧基甲硅烷基十八烯基)四硫化物、4,4'-双(三甲氧基甲硅烷基-丁烯-2-基)四硫化物、4,4'-双(三甲氧基甲硅烷基环己烯)四硫化物、5,5'-双(二甲氧基甲基甲硅烷基戊基)三硫化物、3,3'-双(三甲氧基甲硅烷基-2-甲基丙基)四硫
 15 化物、3,3'-双(二甲氧基苯基甲硅烷基-2-甲基丙基)二硫化物。

优选的含硫有机硅化合物是 3,3'-双(三甲氧基或三乙氧基甲硅烷基丙基)硫化物类。最优选的化合物是 3,3'-双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物。因此,关于式 I,优选 Z 为



20

其中 R^2 是 2~4 个碳原子的烷氧基,其中 2 个碳原子者为尤其优选;Alk 是 2~4 个碳原子的二价烃基,以 3 个碳原子为尤其优选;n 是 3~5 的整数,以 4 为尤其优选。

式 I 的含硫有机硅化合物在橡胶组合物中的含量将随着所使用的二氧化硅含量水平的不同而不同。一般而言,式 I 化合物的用量
 25 (若使用的话),每 1 重量份二氧化硅,是 0.01~1.0 重量份。优选的是,该用量为 0.05~0.4 重量份,每 1 重量份二氧化硅。

本领域技术人员立刻就懂得,该橡胶组合物可采用橡胶混炼技术中普遍已知的方法进行混炼,例如,将各种可硫化橡胶成分与各

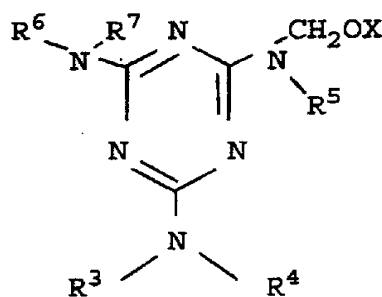
种普遍使用的添加剂材料放在一起混炼，这些添加剂例如是：给硫体、硫化助剂，譬如活化剂和防焦剂(延迟剂)，和操作助剂，如油、树脂，包括增粘树脂和增塑剂，填料、颜料、脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧剂和抗臭氧剂，以及塑解剂。正如本领域技术人员所知道的，
5 根据可硫化的及已硫化材料(橡胶)的预定用途，可从上述添加剂中进行挑选添加剂并按照习惯的用量使用。对本发明，如果使用，则再加强型碳黑的典型用量如前所述。有代表性的给硫体的例子包括元素硫(游离硫)、二硫化胺、聚合的多硫化物以及硫烯烃加成产物。优选的是，该硫的硫化剂是元素硫。该元素硫的硫化剂的用量
10 可在 0.5~8 phr，优选在 1.5~6 phr。增粘树脂(使用的话)的典型用量占约 0.5~约 10 phr，一般在约 1~约 5 phr 的范围。操作助剂的典型用量占约 1~约 50 phr。此种操作助剂可包括，例如芳族、环烷和/或石蜡类操作油。抗氧剂的典型用量为约 1~约 5 phr。有代表性的抗氧剂可以是，例如二苯基-对苯二胺，以及其他的，
15 例如披露在《Vanderbilt 橡胶手册》(1978)，344~346 页中。抗臭氧剂的典型用量为约 1~5 phr。脂肪酸(使用的话)可包括约 0.5~约 3 phr 的硬脂酸。氧化锌的典型用量为约 2~约 5 phr。蜡的典型用量为约 1~约 5 phr。常常使用微晶蜡。塑解剂的典型用量为约 0.1~约 1 phr。典型的塑解剂例如是五氯苯硫酚和二苯甲
20 酰氨基二苯基二硫化物。

按本发明的一个方面，随后，该可用硫进行硫化的橡胶组合物以硫进行硫化。

促进剂被用来控制硫化需要的时间和/或温度并改善硫化胶的性能。在一种实施方案中，可使用单一的促进剂体系，即，主促进
25 剂。该 1 种或多种主促进剂的总用量可介于约 0.5~约 4，优选约 0.8~约 1.5 phr。在另一种实施方案中，可组合使用主促进剂与副促进剂，其中副促进剂的用量较少，例如约 0.05~约 3 phr，以便起活化(引发)作用并改善硫化胶的性能。这 2 种促进剂的组合使用预期可对最终性能产生一种协同效果，在一定程度上优于单独使用
30 二者之中任何一种所产生的效果。另外，迟效性促进剂也可使用，它在正常加工温度下不受影响，但在通常的硫化温度下能产生满意的硫化。硫化延迟剂也可使用。适合用于本发明的促进剂类型

是胺、二硫化物、胍类、硫脲类、噻唑类、秋兰姆类、次磺酰胺类、二硫代氨基甲酸盐及黄原酸盐。优选的是，主促进剂是次磺酰胺。若使用副促进剂，则该副促进剂优选是胍、二硫代氨基甲酸盐或秋兰姆化合物。

- 5 本发明的橡胶组合物可包含亚甲基给体和亚甲基受体。术语“亚甲基给体”是指能够与亚甲基受体(如间苯二酚或其包含显羟基基团的等价物)起反应并就地生成该树脂的化合物。适合用于本发明的亚甲基给体的例子包括六亚甲基四胺、六乙氧基甲基蜜胺、六甲氧基甲基蜜胺、氯化(月桂氧基甲基吡啶鎓)、氯化(乙氧基甲基吡啶鎓)、三噁烷六甲氧基甲基蜜胺，其中的羟基基团可发生酯化和部分酯化，以及甲醛的聚合物，如仲甲醛。另外，亚甲基给体还可以是通式如下的 N-取代氧甲基蜜胺：



- 15 其中 X 是 1~8 个碳原子的烷基，R³、R⁴、R⁵、R⁶ 和 R⁷ 彼此独立地选自氢、1~8 个碳原子的烷基以及基团 -CH₂OX。具体的亚甲基给体包括 (hesakis-) 六(甲氧基甲基)蜜胺、N,N',N''-三甲基/N,N',N''-三羟甲基蜜胺、六羟甲基蜜胺、N,N',N''-二羟甲基蜜胺、N-羟甲基蜜胺、N,N'-二羟甲基蜜胺、N,N',N''-三(甲氧基甲基)蜜胺以及 N,N',N''-三丁基-N,N',N''-三羟甲基蜜胺。蜜胺的 N-羟甲基衍生物可采用已知的方法制备。

- 20 胶料中存在的亚甲基给体和亚甲基受体的量可在一定范围内变化。就典型而言，亚甲基给体和亚甲基受体存在的量，约 0.1 phr ~ 10.0 phr。优选的是，亚甲基给体和亚甲基受体的量各为约 2.0 phr ~ 5.0 phr。

亚甲基给体对亚甲基受体的重量比也可有一定的变化幅度。一

般而言,该重量比为约 1:10~约 10:1.优选的是,重量比在约 1:3~3:1 之间。

橡胶组合物的混炼可采用本领域技术人员已知的方法完成。例如在典型情况下,将各成分分成至少 2 个阶段进行混炼,即,至少 1 个非生产性阶段,随后一个生产性混炼阶段。在典型的情况下,包括硫的硫化剂在内的最终硫化剂混炼到最终阶段中,该阶段习惯上称作“生产性”混炼阶段,其间,混炼进行的典型温度,或最终温度,低于前面的非生产性混炼阶段的混炼温度。橡胶与丙烯酸硬脂基酯或甲基丙烯酸硬脂基酯、在 1 个或多个非生产性混炼阶段进行混炼。术语“非生产性”和“生产性”混炼阶段,对本领域技术人员是再熟悉不过的。包含丙烯酸硬脂基酯或甲基丙烯酸硬脂基酯、橡胶氧化硅和含硫有机硅化合物(如果使用)的橡胶组合物优选地接受热机械混炼步骤的处理。热机械混炼步骤通常包括在混炼机或挤出机中接受一段适当时间的机械加工,以便使橡胶温度升高到约 140~190℃之间。热机械加工的合适时间取决于操作条件和各种成分的体积和性质。例如,热机械加工可持续 4~20 min。

本发明橡胶组合物的硫化一般在约 100℃~200℃的惯用温度范围进行。优选的是,硫化在约 110℃~180℃的温度范围进行。任何惯用的硫化方法均可使用,例如,在平板硫化机或模具中加热,用过热蒸汽或热空气,或者放在盐浴中加热。

用硫进行硫化的组合物经硫化以后,本发明的橡胶组合物可应用于各种各样的用途。例如,该硫化后的橡胶组合物可以是轮胎、胶带或软管的形式。在轮胎的情况下,它可用作各种各样轮胎的组成部分。此种轮胎可采用各种已知并令本领域技术人员一听就清楚的方法,进行贴合,成型,模压,最后硫化为成品。优选的是,该橡胶组合物用在轮胎的胎面中。人们知道,轮胎可以是轿车胎、飞机轮胎、卡车胎等等。优选的是,该轮胎是轿车胎。该轮胎既可是子午轮胎,也可是斜交轮胎,而以子午胎为优选。

本发明可通过下面的实施例获得更好的理解,实施例中给出的份数和百分数除另行指明之外一律指重量而言。

给出下面的实施例旨在举例说明,而不是为了界定本发明。

硫化的性能采用孟山都圆盘振荡流变仪测定,操作温度为 150

℃，频率 11 赫兹。有关圆盘振荡流变仪的描述可见诸于《Vanderbilt 橡胶手册》，Robert O. Ohm 编 (Norwalk, Conn., R. T. Vanderbilt 公司, 1990)，554~557 页。此种硫化仪的使用以及从曲线上读取的标准值规定在 ASTM D-2084 中。从圆盘振荡流变仪上获得的典型硫化曲线载于《Vanderbilt 橡胶手册》，1990 年版的 555 页上。

在此种圆盘振荡流变仪中，混炼胶的样品接受恒定振幅的振荡剪切作用。在硫化温度下测定出，为使转子振荡所需嵌入待测胶料中的振荡圆盘的扭矩。采用这种硫化试验获得的数值具有非常重要的指导意义，因为，橡胶或混炼配方中的变化能很快检测出来。显然，能获得高硫化速度通常是有利的。

本发明通过参考下面的实施例可获得更好的理解，实施例中，份数和百分数除非另行指明，一律指重量而言。

实例 1

在该实例中，在含碳黑的橡胶组合物中对甲基丙烯酸硬脂基酯进行评价。

在 BR Banbury™ 炼胶机 (密炼机) 中制备包含如表 1 及 2 中所规定成分的橡胶组合物，制备过程采取 3 个分开的加料 (混炼) 阶段，即，2 个非生产性混炼阶段和 1 个生产性混炼阶段。第一个非生产性阶段进行 4 分钟的混炼，直至橡胶温度达到 160℃。第二个非生产性阶段是混炼 4 分钟达 160℃ 橡胶温度。生产性阶段的混炼时间是达 120℃ 的橡胶温度混炼 2 分钟。

该橡胶组合物在这里被称之为样品 1 和 2。样品 1 在这里被当作对比样，即，未加入任何甲基丙烯酸硬脂基酯。在样品 2 中，使用 5 phr 的甲基丙烯酸硬脂基酯代替加工用油。

样品在约 150℃ 硫化约 36 分钟。

表 2 给出了硫化样品 1 和 2 的表现和物理性能。

从试验结果清楚地看出，使用甲基丙烯酸硬脂基酯时 DIN 磨耗的降低表明用于胎面时胎面耐磨方面的改善。

表 1

	样品 1	样品 2
第一非生产性阶段		
聚异戊二烯 ¹	100	100
碳黑 ²	50	50
甲基丙烯酸硬脂基酯 ³	0	5
操作油 ⁴	5	0
氧化锌	5	5
脂肪酸 ⁵	2	2
抗氧化剂 ⁶	2	2
第二非生产性阶段		
第一非生产性阶段	164	164
生产性阶段		
第二非生产性阶段	164	164
硫	1.4	1.4
促进剂, 亚磺酰胺	1	1

¹ 合成顺式 1,4-聚异戊二烯, 系固特异轮胎及橡胶公司出品的商品名 Natsyn[®] 2200

² N299

³ 作为 Aldrich[®] 获得的

⁴ Flexon[™] 641, 埃克森公司供应

⁵ 硬脂酸、油酸及棕榈酸的混合物

⁶ 聚合的 1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉型

表 2

样品	1	2
操作油	5	0
甲基丙烯酸硬脂基酯	0	5
流变仪, 150℃		
最大扭矩	38	38
最小扭矩	8.3	8.7
△扭矩	29.7	29.3
t1	7.5	8
t25	9.25	9.75
t90	13	13.5
60 分时反转	1.1	1.2
150℃的应力-应变 36'		
100%模量 (MPa)	1.96	1.89
150%模量 (MPa)	3.33	3.23
200%模量 (MPa)	5.33	5.19
300%模量 (MPa)	10.56	10.36
拉伸强度 (MPa)	22.3	23.7
断裂伸长 (%)	557	577
硬度		
室温	62.5	60.9
100℃	56.9	56.6
回弹		
室温	46.8	46.7
100℃	61.7	61.9
Strdbler 抓地力	135	138
DIN 磨耗 (越低越好)	114	102

虽然, 为举例说明本发明的目的已展示了若干有代表性的实施方案和细节, 但本领域技术人员十分清楚, 其中还可作出各种各样的修改和改进, 且仍不偏离本发明的精神和范围。