



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103958592 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 26

(21) 申请号 201280059609. 5

C08K 5/54(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 07. 25

C08K 5/372(2006. 01)

(30) 优先权数据

B60C 1/00(2006. 01)

61/550, 475 2011. 10. 24 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2014. 06. 04

US 6197868 B1, 2001. 03. 06, 全文.

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 1501959 A, 2004. 06. 02, 全文.

PCT/US2012/048130 2012. 07. 25

US 7351763 B2, 2008. 04. 01, 全文.

(87) PCT国际申请的公布数据

US 6021831 A, 2000. 02. 08, 全文.

W02013/062649 EN 2013. 05. 02

审查员 张娜

(73) 专利权人 普利司通美国轮胎运营有限责任

公司

地址 美国田纳西

(72) 发明人 M·邓拉维 M·科拉克

(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.

C08L 21/00(2006. 01)

C08L 9/00(2006. 01)

C08K 3/36(2006. 01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

二氧化硅填充的橡胶组合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制备橡胶组合物的方法, 其包括如下步骤:(a) 在至少一个预备混合步骤中共混至少一种天然或合成橡胶聚合物、二氧化硅填料、二氧化硅偶联剂和至少一种硫化促进剂; 以及 (b) 随后在最终混合步骤中与硫固化剂共混, 其中所述最终混合步骤没有任何硫化促进剂。

1. 一种制备橡胶组合物的方法,其包括:
 - a. 在至少一个预备混合步骤中共混
 - (i) 至少一种天然或合成橡胶聚合物,
 - (ii) 二氧化硅填料,
 - (iii) 二氧化硅偶联剂,和
 - (iv) 至少一种硫化促进剂;以及
 - b. 随后在最终混合步骤中与硫固化剂共混,
其中所述最终混合步骤没有任何硫化促进剂。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述橡胶聚合物选自天然橡胶、合成聚异戊二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、苯乙烯-异戊二烯橡胶、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶、丁二烯-异戊二烯-苯乙烯三元共聚物、丁二烯-异戊二烯橡胶、聚丁二烯橡胶、氯丁橡胶、和它们的混合物。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述橡胶聚合物选自苯乙烯-丁二烯橡胶、聚丁二烯橡胶、和它们的混合物。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述二氧化硅偶联剂选自有机硫化物多硫化物、有机烷氧基烷基硅烷、封端的有机烷氧基烷基硅烷、和它们的混合物。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述二氧化硅偶联剂为 3,3'-双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述促进剂选自:1,3-二苯胍、二硫化四甲基秋兰姆、4,4'-二硫代二吗啉、二硫化四丁基秋兰姆、二硫化苯并噻唑、2-(吗啉基硫代)苯并噻唑、N-叔丁基-2-苯并噻唑磺酰胺、N-环己基-2-苯并噻唑磺酰胺、和它们的混合物。
7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述促进剂为 1,3-二苯胍。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种硫化促进剂与其他材料分开,并在添加所有填料、橡胶聚合物和二氧化硅偶联剂之后在预备混合步骤中添加。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中含有硫化促进剂的预备混合步骤混合至 140℃至 190℃的温度。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中含有硫化促进剂的预备混合步骤混合至 160℃至 175℃的温度。
11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述促进剂为 1,3-二苯胍。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一个预备混合步骤还包括炭黑。
13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述二氧化硅填料以 5 至 80phr 的量存在,且炭黑以 5 至 100phr 的量存在。
14. 根据权利要求12所述的方法,其中所述二氧化硅填料和炭黑以 1:1 至 10:1 的比例,以 phr 计,存在。
15. 一种通过权利要求1所述的方法制得的橡胶组合物。
16. 一种轮胎胎面,其包括权利要求15所述的橡胶组合物。

二氧化硅填充的橡胶组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本公开通常涉及一种二氧化硅填充的橡胶组合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 通常引入增强填料（如炭黑和二氧化硅）以将某些有利的机械性质赋予经固化的橡胶组合物。当单独使用或与炭黑组合使用时，二氧化硅增强物在应用于轮胎部件时可提供改进的牵引特性和滚动阻力。

[0003] 含有二氧化硅的橡胶组合物通常在至少两个混合阶段中制得，即至少一个预备混合步骤和最终混合步骤，在至少一个预备混合步骤中，将聚合物、填料、偶联剂、增塑剂等捏合在一起，在最终混合步骤中，添加硫化剂，如固化剂和硫化促进剂。在实践中，通常不希望有任何预备混合阶段中添加硫化促进剂，以避免过早硫化。

发明内容

[0004] 公开了一种制备橡胶组合物的方法，其包括：

[0005] a. 在至少一个预备混合步骤中共混

[0006] (i) 至少一种天然或合成橡胶聚合物，

[0007] (ii) 二氧化硅填料，

[0008] (iii) 二氧化硅偶联剂，和

[0009] (iv) 至少一种硫化促进剂；以及

[0010] b. 随后在最终混合步骤中与硫固化剂共混，

[0011] 其中所述最终混合步骤没有任何硫化促进剂。

[0012] 也公开了一种通过包括如下步骤的方法制得的橡胶组合物：

[0013] a. 在至少一个预备混合步骤中共混

[0014] (i) 至少一种天然或合成橡胶聚合物，

[0015] (ii) 二氧化硅填料，

[0016] (iii) 二氧化硅偶联剂，和

[0017] (iv) 至少一种硫化促进剂；以及

[0018] b. 随后在最终混合步骤中与硫固化剂共混，

[0019] 其中所述最终混合步骤没有任何硫化促进剂。

[0020] 还公开了一种包含橡胶组合物的轮胎胎面，所述橡胶组合物通过包括如下步骤的方法制得：

[0021] a. 在至少一个预备混合步骤中共混

[0022] (i) 至少一种天然或合成橡胶聚合物，

[0023] (ii) 二氧化硅填料，

[0024] (iii) 二氧化硅偶联剂，和

[0025] (iv) 至少一种硫化促进剂；以及

[0026] b. 随后在最终混合步骤中与硫固化剂共混，

[0027] 其中所述最终混合步骤没有任何硫化促进剂。

[0028] 根据如下描述，本公开的其他方面对于本领域普通技术人员而言将是显而易见的。为了协助理解如下各个实施例的描述，下文即提供了某些定义。除非上下文明确表示相反含义，否则这些定义旨在应用于全文：

[0029] “聚合物”意指一种或多种单体的聚合产物，并包括均聚物、共聚物、三元共聚物、四元共聚物等；

[0030] “共聚物”意指包含衍生自两种反应物（通常为单体）的基体单元的聚合物，并包括无规共聚物、嵌段共聚物、多嵌段共聚物、接枝共聚物、梯度共聚物等；且

[0031] “phr”意指每 100 重量份橡胶的所述材料的重量份，并且是橡胶配混领域中的技术人员公认的术语。

[0032] 术语“橡胶组合物”和“橡胶混合物”可交换使用。

[0033] 除非另外指出，否则以引用方式并入本文的所有引文以全文引入。

具体实施方式

[0034] 公开了一种制备橡胶组合物的方法，其包括如下步骤：(a) 在至少一个预备混合步骤中共混至少一种天然或合成橡胶聚合物、二氧化硅填料、二氧化硅偶联剂和至少一种硫化促进剂；以及 (b) 随后在最终混合步骤中与硫固化剂共混，其中所述最终混合步骤没有任何硫化促进剂。

[0035] 天然或合成橡胶聚合物可为适用于冠带层橡胶组合物中的任何聚合物。可用于本文所述的组合物中的橡胶聚合物的例子包括但不限于天然橡胶、合成聚异戊二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR)、苯乙烯-异戊二烯橡胶、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶、丁二烯-异戊二烯-苯乙烯三元共聚物、丁二烯-异戊二烯橡胶、聚丁二烯、丁基橡胶、氯丁橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶 (NBR)、硅橡胶、含氟弹性体、乙烯丙烯酸橡胶、乙烯-丙烯橡胶、乙烯-丙烯三元共聚物 (EPDM)、乙烯乙酸乙烯酯共聚物、表氯醇橡胶、氯化聚乙烯-丙烯橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、氢化丁腈橡胶，和四氟乙烯-丙烯橡胶。可使用橡胶聚合物的混合物。

[0036] 橡胶组合物含有二氧化硅填料。可使用的增强二氧化硅填料的例子包括湿二氧化硅（水合硅酸）、干二氧化硅（无水硅酸）、硅酸钙等。其中优选沉淀无定形湿法水合二氧化硅。二氧化硅可以以约 1 至约 100phr 的量，以约 5 至约 80phr 的量，或者以约 30 至约 80phr 的量使用。可用的上限受限于此类填料所赋予的高粘度。可使用的一些市售二氧化硅包括但不限于由 PPG 工业公司（宾夕法尼亚州匹兹堡）(PPG Industries (Pittsburgh, Pa.)) 生产的 HiSil® 190、HiSil® 210、HiSil® 215、HiSil® 233、HiSil® 243 等。多种可用的商业级的不同二氧化硅也可得自德固赛公司 (DeGussa Corporation)（例如 VN2、VN3）、罗纳普朗克公司 (Rhone Poulenc)（例如 Zeosil® 1165MP0）和 J. M. 胡贝尔公司 (J. M. Huber Corporation)。

[0037] 除了二氧化硅填料之外，也可将炭黑添加至橡胶组合物中。炭黑通常在至少一个预备混合步骤中添加。

[0038] 当存在时，炭黑可以以约 1 至约 200phr 的量，以约 5 至约 100phr 的量，或者以约 30 至约 80phr 的量使用。合适的炭黑包括通常可得的商业生产的炭黑，但优选表面积为至

少 20m²/g,或优选为至少 35m²/g 直至 200m²/g 或更高的那些炭黑。炉黑、槽黑和灯黑在可用的炭黑中。可使用两种或更多种炭黑的混合物。示例性的炭黑包括但不限于如由 ASTM D-1765-82a 指定的 N-110、N-220、N-339、N-330、N-352、N-550、N-660。

[0039] 如果橡胶组合物含有二氧化硅填料和炭黑的共混物,则二氧化硅与炭黑的比例可为约 0.1:1 至约 10:1,或约 1:1 至约 10:1,或约 5:1 至约 10:1。

[0040] 炭黑和 / 或二氧化硅的表面可任选地处理或改性,以改进对特定类型的聚合物的亲合力。这种表面处理和改性是本领域技术人员公知的。

[0041] 也可使用另外的填料,包括但不限于矿物填料,如粘土、滑石、氢氧化铝 (aluminum hydrate)、氢氧化铝 (aluminum hydroxide) 和云母。前述另外的填料为任选的,并可以以约 0.5phr 至约 40phr 的不同的量使用。

[0042] 填料的总量可为约 1 至约 200phr,或者约 5 至约 100phr,约 10phr 至约 30phr,约 30 至约 80phr,或约 40 至约 70phr。

[0043] 使用二氧化硅偶联剂以将二氧化硅偶联至橡胶聚合物。许多偶联剂是已知的,包括但不限于有机硫化物多硫化物和有机烷氧基烷基硅烷。可使用有机硅烷多硫化物。合适的有机硅烷多硫化物包括但不限于 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基)二硫化物、3,3'-双(三乙氧基甲硅烷基丙基)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'-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'-双(三丙氧基甲硅烷基乙基)五硫化物、3,3'-双(三环壬氧基甲硅烷基丙基)四硫化物(3,3'-bis(tricycloneoxysilylpropyl)tetrasulfide)、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、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'-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、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(三甲氧基甲硅烷基亚环己基)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)四硫化物和 3, 3'-双(二甲氧基苯基甲硅烷基-2-甲基丙基)二硫化物。

[0044] 合适的有机烷氧基巯基硅烷包括但不限于三乙氧基巯基丙基硅烷、三甲氧基巯基丙基硅烷、甲基二甲氧基巯基丙基硅烷、甲基二乙氧基巯基丙基硅烷、二甲基甲氧基巯基丙基硅烷、三乙氧基巯基乙基硅烷、三丙氧基巯基丙基硅烷、乙氧基二甲氧基巯基丙基硅烷、乙氧基二异丙氧基巯基丙基硅烷、乙氧基二(十二烷氧基)巯基丙基硅烷和乙氧基二(十六烷氧基)巯基丙基硅烷。这种有机烷氧基巯基硅烷可由封端基团封端,即巯基氢原子由另一基团代替。封端的有机烷氧基巯基硅烷偶联剂的一个代表性的例子为可作为 NXTTM 硅烷购自迈图性能材料公司(Momentive Performance Materials Inc.)的液体 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷。

[0045] 可使用各种有机硅烷多硫化物化合物和有机烷氧基巯基硅烷的混合物。

[0046] 橡胶组合物中的偶联剂的量为产生可接受的结果所需的量,其易于由本领域技术人员确定。偶联剂的量通常基于组合物中的二氧化硅的重量,并可为二氧化硅的约 0.1 重量%至约 20 重量%,二氧化硅的约 1 重量%至约 15 重量%,或者二氧化硅的约 1 重量%至约 10 重量%。

[0047] 可添加至橡胶组合物中的其他成分包括但不限于油、蜡、焦烧抑制剂、增粘树脂、增强树脂、脂肪酸(如硬脂酸)和胶溶剂。这些成分是本领域已知的,并可基于橡胶组合物的所需物理和机械性质而以适当的量添加。

[0048] 将硫化剂添加至橡胶组合物中。合适的硫化剂是本领域已知的,并可基于橡胶组合物的所需物理、机械和固化速率性质而以适当的量添加。硫化剂的例子包括硫和硫给体化合物。在某些实施例中,用于橡胶组合物中的硫化剂的量可为约 0.1 至约 10phr,或约 1 至约 5 重量份/100phr。

[0049] 将至少一种硫化促进剂添加至橡胶组合物中。不特别限制硫化促进剂的类型。许多促进剂是本领域已知的,并包括但不限于二苯胍(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)、2-(吗啉基硫代)苯并噻唑(MBS)、N-叔丁基-2-苯并噻唑磺酰胺(TBBS)、N-环己基-2-苯并噻唑磺酰胺(CBS)和它们的混合物。用于橡胶组合物中的硫化促进剂的总量可为约 0.1 至约 10phr 或约 1 至约 5phr。

[0050] 橡胶组合物可通过以本领域已知的方法将成分混合在一起(例如通过在 Banbury 混合器中将成分捏合在一起)而形成。

[0051] 如上文所述,橡胶组合物通过在至少两个混合步骤中将成分混合在一起而形成:至少一个预备混合步骤和最终混合步骤。预备混合步骤为其中不添加硫化剂(如硫)的一个步骤。在预备混合步骤中,成分可混合至约 140℃至约 190℃的温度,或混合至约 150℃至约 180℃的温度,或者混合至约 160℃至约 175℃的温度。如果使用超过一个预备混合步骤,则预备混合步骤的温度可为相同的或不同的。

[0052] 最终混合步骤为其中添加硫化剂(如硫)的一个步骤。最终混合步骤可混合至硫化温度以下的温度,以避免不希望的橡胶组合物的预固化。因此,制备性混合阶段的温度不

应该超过约 120℃,并通常为约 40℃至约 120℃,或约 60℃至约 110℃,且特别地为约 75℃至约 100℃。

[0053] 在单独的混合步骤之间,优选使组合物冷却至 50℃的温度或更低。

[0054] 本公开的一方面为在预备混合步骤过程中将至少一种硫化促进剂添加至橡胶组合物中,且在最终混合步骤过程中不添加硫化促进剂。换言之,所有硫化促进剂在预备混合步骤过程中添加至橡胶组合物中。

[0055] 其中添加硫化促进剂的预备混合步骤可为其中添加聚合物、二氧化硅、二氧化硅偶联剂、油和其他成分的相同混合步骤。在一个实施例中,含有硫化促进剂的预备混合步骤为其中仅添加硫化促进剂的混合步骤,并在已添加所有聚合物、二氧化硅和二氧化硅偶联剂之后进行。在另一实施例中,在随后的混合阶段中将所有加工助剂、硬脂酸和抗降解剂(如 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺(6PPD))添加至含有硫化促进剂的预备混合阶段中。硫化促进剂可任选地在超过一个预备混合步骤中添加。

[0056] 不旨在受限于理论,但据信在预备混合阶段中添加硫化促进剂催化了二氧化硅偶联剂与橡胶聚合物之间的硅烷化反应。已出乎意料地发现,在预备混合步骤过程中添加橡胶组合物的所有促进剂提供了降低的 E' 并同时保持大约相等的 $\tan \delta$ 。因此,如果橡胶组合物用作轮胎胎面组合物,则胎面的雪地牵引力可通过本公开的方法而得以改进。

[0057] 根据本文的公开而形成的橡胶组合物可特别用作轮胎胎面橡胶组合物。然而,在某些实施例中,其可用作另一轮胎部件,如侧壁、胎圈填料、底胎面或用于胎体帘布层的涂层。另外,其他橡胶制品可由本公开的橡胶组合物形成,如空气弹簧部件。

[0058] 将参照如下实例更详细地描述本公开。如下实例仅为了说明的目的展示,而不以限制的方式解释。

[0059] 实例

[0060] 由表 1 所示的成分制备五个橡胶组合物,样品 A-E。所示的所有的量均以 phr 计。组合物中的每一个在 Banbury 型混合器中在四个混合步骤中混合-三个预备混合步骤和最终混合步骤。在每个预备混合步骤中的成分在从混合器中放出之前被混合至约 175℃的温度,而在最终混合步骤中的成分在从混合器中放出之前被混合至约 110℃的温度。

[0061] 表 1

[0062]

第一预备混合步骤	样品 A	样品 B	样品 C	样品 D	样品 E
SBR	50	50	50	50	50
高顺式 BR	40	40	40	40	40
天然橡胶	10	10	10	10	10
二氧化硅	45	45	45	45	45
炭黑	15	15	15	15	15
3,3'-双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物	3.96	3.96	3.96	3.96	3.96
油	31.75	31.75	31.75	31.75	31.75
6PPD	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18
蜡	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硬脂酸	2	2	2	2	2
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
加工添加剂 (来自 Struktol 的 EF44A)	2	2	2	2	2
第二预备混合步骤					
二氧化硅	15	15	15	15	15
3,3'-双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32
第三预备混合步骤					

[0063]

2,2'-二硫代双(苯并噻唑)	0	0	0.7	0.35	0.7
N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺	0	0.7	0	0.35	0.7
N,N'-二苯胍	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
最终混合步骤					
硫	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85
加工添加剂 (Struktol WB212)	3	3	3	3	3
N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺	0.7	0	0.7	0.35	0
2,2'-二硫代双(苯并噻唑)	0.7	0.7	0	0.35	0

[0064] 索引样品 A 的那些结果, 橡胶组合物具有表 2 所示的性质。对 -50°C 至 -6°C 的温度使用 0.2% 应变, 并对 -5°C 至 60°C 的温度使用 1.0% 应变, 通过在 52Hz 的频率下进行的温度扫描测试, 进行 E' 和 $\tan \delta$ 的动态粘弹机械性质测定。用于动态粘弹性测试的试样在 170°C 下固化 15 分钟, 并具有如下尺寸: 40mm 长, 4.7mm 宽和 2mm 厚。

[0065] 表 2

[0066]

	A	B	C	D	E
$E' @ -20^{\circ}\text{C}$ (MPa)	100	99	92	102	84
$E' @ 0^{\circ}\text{C}$ (MPa)	100	100	93	103	88
$\tan \delta @ 0^{\circ}\text{C}$	100	99	99	101	97
$E' @ 30^{\circ}\text{C}$ (MPa)	100	102	94	104	90
$\tan \delta @ 30^{\circ}\text{C}$	100	101	95	100	95
$E' @ 60^{\circ}\text{C}$ (MPa)	100	103	95	104	91
$\tan \delta @ 60^{\circ}\text{C}$	100	101	94	98	97

[0067] 如表 2 可以看出, 在预备混合步骤中添加所有硫化促进剂出乎意料地对于降低 E' , 尤其是 $E' @ -20^{\circ}\text{C}$ 具有大得多的作用。如果橡胶组合物用作轮胎胎面, 则更低的 $E' @ -20^{\circ}\text{C}$ 表示改进的雪地牵引力。

[0068] 说明书已提供了示例性实施例。在阅读和理解之前的详细描述时,可想到修改和改变。公开和示例性实施例旨在被解释为包括所有这种修改和改变,只要它们落入所附权利要求书或它们的等同形式的范围内。