



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107254007 B

(45)授权公告日 2019.05.21

(21)申请号 201710590888.2

(22)申请日 2013.05.16

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107254007 A

(43)申请公布日 2017.10.17

(30)优先权数据
61/647,778 2012.05.16 US

(62)分案原申请数据
201380031854.X 2013.05.16

(73)专利权人 株式会社普利司通
地址 日本东京都

(72)发明人 艾米·兰德尔 A·O·国真

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
C08C 1/04(2006.01)
C08C 1/00(2006.01)
C08L 7/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 102066424 A,2011.05.18,
US 4621118 A,1986.11.04,
US 4623713 A,1986.11.18,
US 2008/0015336 A1,2008.01.17,

审查员 孟熙

权利要求书2页 说明书19页

(54)发明名称

含有经提纯的非三叶橡胶的组合物以及相关的提纯方法

(57)摘要

本文涉及含有经提纯的非三叶橡胶的组合物以及相关的提纯方法,提供了用于从非三叶胶植物中分离出经提纯的天然橡胶的有机溶剂基方法。所述方法特别可用于包含至少90重量%的源自橡胶草(青胶蒲公英)、鸭葱属山橡胶草(山橡胶草)、乌兹别克鸭葱和它们的组合的根的植物物质。本文也提供了一种具有指定的纯度水平的经提纯的非三叶橡胶产品,其含有100phr的源自橡胶草、鸭葱属山橡胶草,乌兹别克鸭葱和它们的组合的橡胶。另外提供了可由硫磺化的橡胶配混物和经硫磺化的橡胶配混物,其掺入10-100phr的具有指定的纯度水平的源自橡胶草、鸭葱属山橡胶草,乌兹别克鸭葱和它们的组合的经提纯的非三叶橡胶产品。

1. 一种用于从非三叶胶植物物质中分离经提纯的天然橡胶的方法,其包括:

a. 提供包含至少90重量%的源自橡胶草、鸭葱属山橡胶草、乌兹别克鸭葱和它们的组合的经采集的植物物质,其中所述经采集的植物物质经受切碎、研磨、碾磨和粉碎中的至少一者;

b. 将所述经采集的植物物质以2:100至10:100的重量/体积比与至少一种橡胶可溶性有机溶剂混合,由此产生一定量的溶解橡胶和一定量的固体;

c. 将所述溶解橡胶从固体中分离,以产生含有不超过2重量%的固体的溶解橡胶部分,以所述溶解橡胶部分的总重量计;

d. 从所述溶解橡胶部分中去除所述至少一种橡胶可溶性有机溶剂,以产生固体橡胶质;

e. 将所述固体橡胶质以2:100至10:100的重量/体积比与至少一种橡胶不可溶性有机溶剂混合,由此从所述固体橡胶质中溶解出一定量的杂质;和

f. 从所述至少一种橡胶不可溶性有机溶剂中分离出剩余的固体橡胶质,以产生经提纯的天然橡胶,

其中所述经提纯的天然橡胶含有不超过3.5重量%的总杂质,以所述经提纯的天然橡胶的总重量计。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述经采集的植物物质包含至少95重量%的源自橡胶草的根材料。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种橡胶不可溶性有机溶剂选自具有1至8个碳原子的醇、具有2至8个碳原子的醚和酯、具有4至8个碳原子的环醚、具有3至8个碳原子的酮,以及它们的组合;且

所述至少一种橡胶可溶性有机溶剂选自具有4至9个碳原子的烷烃、具有5至10个碳原子的环烷烃和烷基环烷烃、具有6至12个碳原子的芳族化合物和烷基取代的芳族化合物,以及它们的组合。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种橡胶可溶性有机溶剂选自具有6个碳原子的烷烃、具有6个碳原子的环烷烃和烷基环烷烃、具有6至7个碳原子的芳族化合物和烷基取代的芳族化合物,以及它们的组合。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中(b)进一步包括添加至少一种抗氧化剂。

6. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中(a)的所述经采集的植物物质经受切碎机、制粒机、锤式磨机、辊式磨机和刨片磨机中的至少一者,以制得平均尺寸为1英寸或更小的经切碎的植物物质。

7. 一种经提纯的非三叶橡胶,其得自权利要求1-6中的任一项所述的方法。

8. 一种可由硫磺化的橡胶配混物,其含有:

10-100phr的经提纯的非三叶橡胶产品,所述经提纯的非三叶橡胶产品含有100phr的源自橡胶草、鸭葱属山橡胶草、乌兹别克鸭葱和它们的组合的橡胶,其中所述经提纯的非三叶橡胶产品含有不超过3.5重量%的总杂质,以所述经提纯的非三叶橡胶产品的总重量计,其中挥发物不超过2重量%、残余物不超过1重量%且可燃物不超过0.5重量%;

0-90phr的至少一种含共轭二烯的合成聚合物;

- 0-90phr的三叶天然橡胶;和
20-200phr的至少一种增强填料,所述至少一种增强填料选自炭黑、硅石、碳酸钙、粘土、滑石、重晶石、硅灰石、云母、沉淀硅酸盐和硅藻土。
- 9.根据权利要求8所述的可由硫硫化的橡胶配混物,其进一步含有0.5-6phr的硫和至少一种促进剂。

含有经提纯的非三叶橡胶的组合物以及相关的提纯方法

[0001] 本申请是申请日为2013年5月16日、申请号为201380031854.X、发明名称为“含有经提纯的非三叶橡胶的组合物以及相关的提纯方法”的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求2012年5月16日提交的名称为“COMPOSITIONS CONTAINING PURIFIED NON-HEVEA RUBBER AND RELATED PURIFICATION METHODS (含有经提纯的非三叶橡胶的组合物以及相关的提纯方法)”的美国临时专利申请系列No. 61/647,778的优先权和任何其他权益,所述申请的全部公开内容以引用方式并入本文。

背景技术

[0004] 三叶胶植物或树(也称为巴西橡胶树(*Hevea brasiliensis*)或橡胶树)为天然橡胶(也称为聚异戊二烯)的公知来源。诸如巴西橡胶树、印度榕(印度橡胶树)和桉叶藤(*Cryptostegia grandiflora*) (马达加斯加胶藤)的橡胶源产生树液形式的天然橡胶,在所述树液中橡胶悬浮于自由流动的水溶液中,所述树液可通过植物的割浆而回收。各种非三叶胶植物也已知含有天然橡胶,但它们的橡胶储存于植物(例如茎、根或叶)的单独的细胞内,无法通过割浆获得,仅可通过物理或其他手段通过破坏细胞壁而获得。因此,相比于从三叶胶树采集橡胶的过程,从非三叶胶植物中取出橡胶的过程通常更加复杂和必需。

发明内容

[0005] 本文提供了用于从非三叶胶植物中分离经提纯的天然橡胶的有机溶剂基方法。所述方法特别可用于包含至少90重量%的源自橡胶草(*Taraxacum kok-saghyz*) (青胶蒲公英(*Russian dandelion*))、鸦葱属山橡胶草(*Scorzonera tau-saghyz*) (山橡胶草(*Tau-Saghyz*))、乌兹别克鸦葱(*Scorzonera uzbekistanica*)和它们的组合的根的植物物质。所述方法也可用于进一步提纯经半提纯的非三叶胶植物物质(即已取出大部分纤维素型植物材料,但除了其他杂质之外,仍然含有连同非三叶橡胶一起的一些量的纤维素型植物材料的植物物质)。

[0006] 本文也提供了一种具有指定的纯度水平的经提纯的非三叶橡胶产品,其含有100phr的源自橡胶草、鸦葱属山橡胶草、乌兹别克鸦葱和它们的组合的橡胶。另外提供了可由硫磺化的橡胶配混物和经硫磺化的橡胶配混物,其掺入10-100phr的具有指定的纯度水平的源自橡胶草、鸦葱属山橡胶草、乌兹别克鸦葱和它们的组合的非三叶橡胶。经提纯的非三叶橡胶产品、可由硫磺化的橡胶配混物和经硫磺化的橡胶配混物均利用了如下发现:至多3.5%的总杂质可存在于非三叶橡胶中,所述非三叶橡胶作为三叶天然橡胶的全部或部分替代使用可产生可相比的或甚至改进的机械性质。

[0007] 用于从非三叶胶植物物质中分离经提纯的天然橡胶的方法包括提供包含至少90重量%的源自橡胶草、鸦葱属山橡胶草、乌兹别克鸦葱和它们的组合的根的经采集的植物物质。将所述经采集的植物物质以2:100至20:100的重量比与至少一种橡胶可溶性有机溶剂混合,由此产生一定量的溶解橡胶和一定量的固体。所述固体代表不可溶的纤维素基植

物物质以及不可溶于所述至少一种橡胶可溶性有机溶剂中的杂质。在混合之后,将溶解橡胶从固体中分离,以产生含有不超过2重量%的固体的溶解橡胶部分,以溶解橡胶部分的总重量计。然后从所述溶解橡胶部分中去除所述至少一种橡胶可溶性溶剂,以产生固体橡胶质。将所述固体橡胶质以2:100至20:100的重量比与至少一种橡胶不可溶性有机溶剂混合,由此从所述固体橡胶质中溶解出一定量的杂质,之后从所述至少一种橡胶不可溶性有机溶剂中分离出剩余的固体橡胶质,以产生经提纯的天然橡胶。所述经提纯的天然橡胶含有不超过3.5重量%的总杂质,以获得的经提纯的天然橡胶的总重量计。

[0008] 本文提供的经提纯的非三叶橡胶产品含有100phr的具有不超过3.5重量%的总杂质(以经提纯的非三叶橡胶的总重量计)的源自橡胶草、鸦葱属山橡胶草、乌兹别克鸦葱和它们的组合的橡胶。在不超过3.5重量%的总杂质中,不超过2重量%为挥发物,不超过1重量%为残余物,不超过0.5重量%为可燃物。换言之,经提纯的非三叶橡胶含有至多2重量%的挥发性杂质、至多1重量%的残余物杂质,和至多0.5重量%的可燃性杂质。经提纯的非三叶橡胶可根据之前描述的有机溶剂提纯方法提纯或者通过其他方法提纯,只要杂质含量落入指定范围内。

[0009] 本文提供的可由硫磺化的橡胶配混物含有10-100phr的源自橡胶草、鸦葱属山橡胶草、乌兹别克鸦葱和它们的组合的经提纯的非三叶天然橡胶、0-90phr的至少一种含共轭二烯的合成聚合物或共聚物,和20-200phr的至少一种增强填料,其中所述经提纯的非三叶天然橡胶含有不超过3.5重量%的总杂质,其中挥发物不超过2重量%、残余物不超过1重量%且可燃物不超过0.5重量%;所述至少一种增强填料选自炭黑、硅石、碳酸钙、粘土、滑石、重晶石、硅灰石、云母、沉淀硅酸盐和硅藻土。在所述可由硫磺化的橡胶配混物中使用的经提纯的非三叶天然橡胶可根据之前描述的有机溶剂提纯方法提纯或者通过其他方法提纯,只要杂质含量落入指定范围内。

[0010] 本文提供的经硫磺化的橡胶配混物含有10-100phr的源自橡胶草、鸦葱属山橡胶草、乌兹别克鸦葱和它们的组合的经提纯的非三叶天然橡胶、0-90phr的至少一种含共轭二烯的合成聚合物或共聚物、20-200phr的至少一种增强填料、0.5-6phr的硫和至少一种促进剂,其中所述经提纯的非三叶天然橡胶含有不超过3.5重量%的总杂质,其中挥发物不超过2重量%、残余物不超过1重量%且可燃物不超过0.5重量%;所述至少一种增强填料选自炭黑、硅石、碳酸钙、粘土、滑石、重晶石、硅灰石、云母、沉淀硅酸盐和硅藻土。在所述经硫磺化的橡胶配混物中使用的经提纯的非三叶天然橡胶可根据之前描述的有机溶剂提纯方法提纯或者通过其他方法提纯,只要杂质含量落入指定范围内。

具体实施方式

[0011] 用于从非三叶胶植物物质中分离经提纯的天然橡胶的方法包括提供包含至少90重量%的源自橡胶草、鸦葱属山橡胶草、乌兹别克鸦葱和它们的组合的根的经采集的植物物质。将所述经采集的植物物质以2:100至20:100的重量比与至少一种橡胶可溶性有机溶剂混合,由此产生一定量的溶解橡胶和一定量的固体。所述固体代表不可溶的纤维素基植物物质以及不可溶于所述至少一种橡胶可溶性有机溶剂中的杂质。在混合之后,将溶解橡胶从固体中分离,以产生含有不超过2重量%的固体的溶解橡胶部分,以溶解橡胶部分的总重量计。然后从所述溶解橡胶部分中去除所述至少一种橡胶可溶性溶剂,以产生固体橡胶

质。将所述固体橡胶质以2:100至20:100的重量比与至少一种橡胶不可溶性有机溶剂混合，由此从所述固体橡胶质中溶解出一定量的杂质，之后从所述至少一种橡胶不可溶性有机溶剂中分离出剩余的固体橡胶质，以产生经提纯的天然橡胶。所述经提纯的天然橡胶含有不超过3.5重量%的总杂质，以获得的经提纯的天然橡胶的总重量计。

[0012] 本文提供的经提纯的非三叶橡胶产品含有100phr的具有不超过3.5重量%的总杂质(以经提纯的非三叶橡胶的总重量计)的源自橡胶草、鸦葱属山橡胶草、乌兹别克鸦葱和它们的组合的橡胶。在不超过3.5重量%的总杂质中，不超过2重量%为挥发物，不超过1重量%为残余物，不超过0.5重量%为可燃物。换言之，经提纯的非三叶橡胶含有至多2重量%的挥发性杂质、至多1重量%的残余物杂质，和至多0.5重量%的可燃性杂质。经提纯的非三叶橡胶可根据之前描述的有机溶剂提纯方法提纯或者通过其他方法提纯，只要杂质含量落入指定范围内。

[0013] 本文提供的可由硫磺化的橡胶配混物含有10-100phr的源自橡胶草、鸦葱属山橡胶草、乌兹别克鸦葱和它们的组合的经提纯的非三叶天然橡胶、0-90phr的至少一种含共轭二烯的合成聚合物或共聚物，和20-200phr的至少一种增强填料，其中所述经提纯的非三叶天然橡胶含有不超过3.5重量%的总杂质，具有不超过2重量%的挥发物、不超过1重量%的残余物和不超过0.5重量%的可燃物；所述至少一种增强填料选自炭黑、硅石、碳酸钙、粘土、滑石、重晶石、硅灰石、云母、沉淀硅酸盐和硅藻土。在所述可由硫磺化的橡胶配混物中使用的经提纯的非三叶天然橡胶可根据之前描述的有机溶剂提纯方法提纯或者通过其他方法提纯，只要杂质含量落入指定范围内。

[0014] 本文提供的经硫磺化的橡胶配混物含有10-100phr的源自橡胶草、鸦葱属山橡胶草、乌兹别克鸦葱和它们的组合的经提纯的非三叶天然橡胶、0-90phr的至少一种含共轭二烯的合成聚合物或共聚物、20-200phr的至少一种增强填料、0.5-6phr的硫和至少一种促进剂，其中所述经提纯的非三叶天然橡胶含有不超过3.5重量%的总杂质，具有不超过2重量%的挥发物、不超过1重量%的残余物和不超过0.5重量%的可燃物；所述至少一种增强填料选自炭黑、硅石、碳酸钙、粘土、滑石、重晶石、硅灰石、云母、沉淀硅酸盐和硅藻土。在所述经硫磺化的橡胶配混物中使用的经提纯的非三叶天然橡胶可根据之前描述的有机溶剂提纯方法提纯或者通过其他方法提纯，只要杂质含量落入指定范围内。

[0015] 定义

[0016] 如本文所用，术语“可燃物”或“可燃杂质”意指在600-750℃温度范围内的热重分析过程中将烧尽的那些杂质。

[0017] 如本文所用，术语“非三叶胶”或“非三叶胶植物”旨在涵盖在植物的单独细胞内含有天然橡胶的植物。

[0018] 如本文所用，术语“植物物质”意指获自非三叶胶植物的材料。

[0019] 如本文所用，术语“残余物”或“残余杂质”意指在大于750℃的温度范围内的热重分析过程中将燃烧的那些杂质；这些杂质在850℃热循环终了时保持为灰状材料。

[0020] 如本文所用，术语“橡胶可溶性有机溶剂”意指具有与天然橡胶的溶解度参数足够类似的溶解度参数、使得包含于非三叶胶植物物质内的天然橡胶在其中溶解的有机溶剂。更具体地，橡胶可溶性溶剂具有 $7.3-9.2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的溶解度参数。一些橡胶可溶性溶剂为非极性有机溶剂。

[0021] 如本文所用,术语“橡胶不可溶性有机溶剂”意指具有与天然橡胶的溶解度参数足够不同的溶解度参数、使得来自非三叶胶植物物质的天然橡胶在其中不溶解的有机溶剂。更具体地,橡胶不可溶性溶剂具有 $9.3-24(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的溶解度参数。一些橡胶不可溶性溶剂为极性有机溶剂。

[0022] 如本文所用,术语“总杂质”意指挥发物、可燃物和残余物的总和。

[0023] 如本文所用,术语“挥发物”或“挥发性杂质”意指在小于 $250/275^\circ\text{C}$ 的温度下的热重分析过程中将烧尽的那些杂质,这种杂质包括诸如树脂、萜烯和低质量有机物的物质。

[0024] 方法

[0025] 在某些实施例中,本文公开的方法产生含有不超过3重量%的总杂质的经提纯的天然橡胶。在其他实施例中,本文公开的方法产生含有不超过2.5重量%的总杂质的经提纯的天然橡胶。

[0026] 如前所述,根据本文公开的方法,经采集的植物物质以2:100至20:100的重量/体积比与至少一种橡胶可溶性有机溶剂混合。换言之,2克经采集的植物物质/100mL总橡胶可溶性有机溶剂和20克经采集的植物物质/100mL总橡胶可溶性有机溶剂。这些比例也可表示为1:50至10:50的重量/体积比。在某些实施例中,经采集的植物物质以3:100至10:100的重量/体积比与至少一种橡胶可溶性有机溶剂混合。换言之,3克经采集的植物物质/100mL总橡胶可溶性有机溶剂和10克经采集的植物物质/100mL总橡胶可溶性有机溶剂。在一个特定方法中使用的经采集的植物物质和总橡胶可溶性溶剂的相对量可取决于可应用于经采集的植物物质和至少一种橡胶可溶性有机溶剂的混合物的混合量、用于天然橡胶的一种或多种溶剂的亲合性,以及在从固体中分离溶解橡胶之前使混合物保持接触的时间量。

[0027] 在本文公开的方法的某些实施例中,所述至少一种橡胶可溶性有机溶剂包括一种或多种橡胶可溶性有机溶剂。

[0028] 在本文公开的方法的某些实施例中,当经采集的植物物质和至少一种橡胶可溶性溶剂混合在一起时,可能有利的是将一些类型的搅拌应用于混合物,以协助从植物物质中溶解出橡胶。可使用多种类型的搅拌,包括使用各种类型的装置(其包括但不限于磁力搅拌棒、螺旋桨、挡板、超声等)连续或间歇混合。

[0029] 根据本文公开的方法,使经采集的植物物质和至少一种橡胶可溶性有机溶剂的混合物保持接触各种时间量,如可从经采集的植物物质中溶解所需量的橡胶所需。使混合物保持接触的实际时间量可受到多种因素的影响,包括搅拌的存在和量,以及经采集的植物物质和溶剂的相对量。在本文公开的方法的某些实施例中,使经采集的植物物质和至少一种橡胶可溶性有机溶剂的混合物保持接触4-24小时。在本文公开的方法的其他实施例中,可基于使用显示出对天然橡胶的特定亲和力的一种或多种溶剂、搅拌和/或相对更多的一种或多种溶剂而实现更短的接触时间,如30分钟直至12小时或甚至30分钟至6小时。在本文公开的方法的优选实施例中,使经采集的植物物质和至少一种橡胶可溶性有机溶剂的混合物保持接触6-12小时。

[0030] 根据本文公开的方法,在已使经采集的植物物质和至少一种橡胶可溶性有机溶剂的混合物保持接触足够的时间量以溶解所需量的橡胶之后,从溶解橡胶部分中去除所述至少一种橡胶可溶性溶剂,以产生含有不超过2重量%的固体的固体橡胶质,以溶解橡胶部分的总重量计。在其他实施例中,固体橡胶质含有不超过1重量%的固体,以溶解橡胶部分的

总重量计。固体指在至少一种不可溶性有机溶剂中不可溶的所有材料,并可包括纤维素、污垢、灰分和其他植物材料。可使用多种方法而从固体中分离出溶解橡胶部分。这些方法包括但不限于浮选、过滤和离心。在本文公开的方法的优选实施例中,使用离心过程而从固体中去除溶解橡胶部分。

[0031] 如前所述,从溶解橡胶部分中去除所述至少一种橡胶可溶性溶剂,以产生固体橡胶质。至少一种橡胶可溶性溶剂的去除可使用各种类型的装置完成,包括但不限于在真空下蒸发溶剂、通过轻微加热而蒸发溶剂、基于其他溶剂的添加而引起橡胶的凝结,以及通过冷冻而凝结。术语固体橡胶质应理解为包括固体和含有少量残余溶剂(例如至多5重量%,优选2重量%或更少,以固体橡胶质的总重量计)的半固体橡胶质。

[0032] 如前所述,本文公开的方法使用与固体橡胶质混合的至少一种橡胶不可溶性有机溶剂,以溶解可溶性杂质并从固体橡胶质中去除可溶性杂质。固体橡胶质以2:100至20:100的重量/体积比与至少一种橡胶不可溶性有机溶剂混合。换言之,2克固体橡胶质/100mL总橡胶不可溶性有机溶剂和20克固体橡胶质/100mL总橡胶不可溶性有机溶剂。这些比例也可表示为1:50至1:5的重量/体积比。在某些实施例中,固体橡胶质以5:100至10:100的重量/体积比与至少一种橡胶不可溶性有机溶剂混合。换言之,5克经采集的植物物质/100mL总橡胶不可溶性有机溶剂和10克经采集的植物物质/100mL总橡胶不可溶性有机溶剂。在本文公开的方法的一个特定实施例中使用的经采集的植物物质和总橡胶不可溶性溶剂的相对量可取决于可应用于固体橡胶质和至少一种橡胶不可溶性有机溶剂的混合物的混合量,以及在从至少一种橡胶不可溶性有机溶剂中分离减少的固体橡胶质之前使混合物保持接触的时间量。

[0033] 在本文公开的方法的某些实施例中,所述至少一种橡胶不可溶性有机溶剂包括一种或多种橡胶不可溶性有机溶剂。

[0034] 在本文公开的方法的某些实施例中,当固体橡胶质和至少一种橡胶不可溶性有机溶剂混合在一起时,可能有利的是将一些类型的搅拌应用于混合物,以增加对从植物物质中溶解出橡胶的帮助。可使用多种类型的搅拌,包括使用各种类型的装置(其包括但不限于磁力搅拌棒、螺旋桨、挡板、超声等)连续或间歇混合。

[0035] 根据本文公开的方法,使固体橡胶质和至少一种橡胶不可溶性有机溶剂的混合物保持接触各种时间量,如可从固体橡胶质中溶解所需量的可溶性杂质所需。使混合物保持接触的实际时间量可受到多种因素的影响,包括搅拌的存在和量,以及固体橡胶质和溶剂的相对量。在本文公开的方法的某些实施例中,使固体橡胶质和至少一种橡胶不可溶性有机溶剂的混合物保持接触8-12小时。在本文公开的方法的其他实施例中,可基于使用显示出对天然橡胶的特定亲和力的一种或多种溶剂、搅拌和/或相对更多的一种或多种溶剂而实现更短的接触时间,如30分钟直至12小时或甚至30分钟至6小时。在本文公开的方法的优选实施例中,使经采集的植物物质和至少一种橡胶不可溶性有机溶剂的混合物保持接触4-6小时。

[0036] 如前所述,本文公开的方法使用包含至少90重量%的源自橡胶草、鸦葱属山橡胶草、乌兹别克鸦葱和它们的组合的根的非三叶胶植物物质。换言之,经采集的植物物质含有10%或更少的来自除了橡胶草、鸦葱属山橡胶草和乌兹别克鸦葱植物(或它们的组合)的根之外的来源的植物物质。所述其他物质可包括来自相同植物来源的花冠。所使用的植物物

质可采取多种物理形式,如本文进一步所述。在某些实施例中,植物物质包括来自橡胶草、鸦葱属山橡胶草、乌兹别克鸦葱和它们的组合的切碎的根。在某些实施例中,除了根材料之外,植物物质也包括花冠材料,所有材料已机械减小尺寸。在优选实施例中,已去除全部或几乎全部(即98重量%或更多,或甚至99重量%或更多的污垢)的附接至根的残余污垢。可使用用于去除污垢的多种方法,包括洗涤、震动、强迫通风和真空中的一种或多种。当使用任意类型的水洗来去除污垢时,优选在之后干燥根以去除残余水。

[0037] 在某些实施例中,植物物质已切碎成片。琢碎或切碎可在一个步骤或超过一个步骤中进行。粗切可在叶子和土壤的任意的去除(如通过震动植物或使植物经受强气流)之前或之后进行,但优选在从经采集的植物物质中去除大部分叶子和土壤之后。可使用多种物理手段实现琢碎或切碎成平均尺寸为1.5英寸或更小或者1英寸或更小的片。获得平均尺寸为1.5英寸或更小或者1英寸或更小的切碎植物物质的一个示例性方式是将粗植物材料(或任选的粗切植物物质)进料至切碎机、制粒机、锤式磨机或辊式磨机。制粒机为设计用于将材料切碎或研磨成各种尺寸的公知机器。大多数制粒机含有多个刀具(通常为钢刀具)和具有各种直径孔的一个或多个筛子(有时可互换)以确定最终产品的尺寸。存在各种尺寸的制粒机,并可用于切碎植物物质,如含有3/8英寸、1/4英寸和1/8英寸的开口的那些。锤式磨机可通常被描述为含有其上安装锤的竖直或水平旋转的轴或桶的钢桶,锤“重击”通过磨机的材料。存在各种尺寸的锤式磨机,并可用于切碎植物物质,如含有3/8英寸、1/4英寸和1/8英寸的开口的那些。辊式磨机/破碎机可通常被描述为具有两个或更多个辊的装置,每个辊含有纵向凹槽,所述纵向凹槽协助进料通过磨机的材料的进一步尺寸降低。存在各种尺寸的辊式磨机,并可用于切碎植物物质,如含有3/8英寸、1/4英寸和1/8英寸的开口的那些。在根据本文公开的方法的某些实施例中,使植物物质经受切碎机、制粒机、锤式磨机、辊式磨机和刨片磨机中的至少一者,以制得平均尺寸为1英寸或更小的经切碎的植物物质。在根据本文公开的方法的其他实施例中,使植物物质经受切碎机、制粒机、锤式磨机、辊式磨机和刨片磨机中的至少两者,以制得平均尺寸为1英寸或更小的经切碎的植物物质。

[0038] 在本文公开的方法的某些实施例中,植物物质不仅已经过切碎或粉碎(如通过在切碎机、辊式磨机、锤式磨机和/或制粒机中处理),还已经受刨片磨机/刨片机和/或能够破坏含有天然橡胶的细胞的细胞壁的其他机械处理。刨片磨机或刨片机可通常被描述为主要协助提供植物细胞壁的进一步破坏的具有两个或更多个辊的装置,每个辊具有平滑表面,所述辊通常以不同的速度操作,具有限定和可调节的辊间间隙。这种类型的机械处理往往增加可最终从植物物质中回收的天然橡胶的量。在本文公开的方法的某些实施例中,使切碎的植物物质经受辊轧和刨片碾磨(flake milling)。在对切碎的植物物质使用辊轧或锤式碾磨、切碎机、制粒机和刨片碾磨中的至少一者的那些实施例中,切碎的植物物质优选至少一种抗氧化剂(抗氧化剂的量取决于本文所述的抗氧化剂)处理。

[0039] 在本文公开的方法的某些优选实施例中,经受有机基提纯过程以分离经提纯的天然橡胶的植物物质已被半提纯,以去除大部分纤维素型植物材料。这种经半提纯的植物材料仍然含有除了其他杂质之外的一些量的纤维素型植物材料以及非三叶橡胶。在某些实施例中,已去除至少50重量%的纤维素型植物材料以形成经半提纯的植物材料。在其他实施例中,已去除至少75%或甚至至少80%的纤维素型植物材料以形成经半提纯的植物材料。

[0040] 在本文公开的方法的某些优选实施例中,经采集的植物物质包含至少90重量%的

源自橡胶草的根。应了解,当指定植物物质的重量百分比时,其旨在包括任何残余污垢或与植物物质一起添加至溶剂中的与植物物质相关的其他物质。在本文公开的方法的其他优选实施例中,经采集的植物物质包含至少95重量%的源自橡胶草的根。

[0041] 在本文描述的方法的前述实施例中的任意者中,所述至少一种橡胶可溶性有机溶剂可包括非极性有机溶剂。合适的非极性有机溶剂可选自具有4至9个碳原子的烷烃(例如戊烷、己烷、庚烷、壬烷等)、具有5至10个碳原子的环烷烃和烷基环烷烃(例如环己烷、环戊烷等)、具有6至12个碳原子的芳族化合物和烷基取代的芳族化合物(例如苯、甲苯、二甲苯等),以及它们的组合。在本文公开的方法的某些优选实施例中,所述至少一种橡胶可溶性溶剂或至少一种非极性有机溶剂为甲苯。在本文公开的方法的实施例中的任意者中,可使用两种或更多种非极性有机溶剂的混合物。

[0042] 在本文公开的方法的前述实施例中的任意者中,所述至少一种橡胶不可溶性有机溶剂可包括极性有机溶剂。合适的极性有机溶剂可选自具有1至8个碳原子的醇(例如乙醇、异丙醇、乙醇等)、具有2至8个碳原子的醚和酯、具有4至8个碳原子的环醚,和具有3至8个碳原子的酮(例如丙酮、甲乙酮等),以及它们的组合。在本文公开的方法的某些优选实施例中,所述至少一种橡胶不可溶性有机溶剂或至少一种极性有机溶剂为丙酮。在本文公开的方法的实施例中的任意者中,可使用两种或更多种极性有机溶剂的混合物。

[0043] 经提纯的非三叶橡胶产品

[0044] 如前所述,在经提纯的非三叶橡胶产品中以100phr存在的非三叶橡胶含有包含不超过3.5重量%的总杂质的非三叶橡胶。

[0045] 在某些实施例中,在经提纯的非三叶橡胶产品中以100phr存在的非三叶橡胶含有包含不超过3重量%的总杂质。在其他实施例中,在经提纯的非三叶橡胶产品中以100phr存在的经提纯的非三叶橡胶含有包含不超过2.5重量%的总杂质。

[0046] 预期经提纯的非三叶橡胶产品(无论是否含有不超过3.5重量%的总杂质,不超过3重量%的总杂质,或不超过2.5重量%的总杂质)可以以纯的形式(即无另外的添加剂)销售。也预期经提纯的非三叶橡胶产品可与一种或多种其他橡胶或橡胶添加剂一起配制,并以这种配制形式销售。在某些实施例中,所述一种或多种橡胶可选自三叶天然橡胶、含合成共轭二烯的聚合物和共聚物。这种橡胶的非限制性的例子包括但不限于聚丁二烯、聚异戊二烯,和苯乙烯-丁二烯共聚物。橡胶添加剂可选自常规橡胶添加剂中的一种或多种。例子包括但不限于填料、加工油、增塑剂、抗降解剂(例如抗氧化剂和抗臭氧剂)、固化剂等。

[0047] 可由硫磺化的橡胶配混物

[0048] 如前所述,可由硫磺化的橡胶配混物含有10-100phr的源自橡胶草、鸦葱属山橡胶草、乌兹别克鸦葱和它们的组合的非三叶橡胶,所述非三叶橡胶含有不超过3.5重量%的总杂质,其中挥发物不超过2重量%、残余物不超过1重量%且可燃物不超过0.5重量%。

[0049] 在可由硫磺化的橡胶配混物的某些实施例中,源自橡胶草、鸦葱属山橡胶草、乌兹别克鸦葱和它们的组合的非三叶橡胶使用含有不超过3重量%的总杂质的经提纯的橡胶。在可由硫磺化的橡胶配混物的其他实施例中,源自橡胶草、鸦葱属山橡胶草、乌兹别克鸦葱和它们的组合的橡胶使用含有不超过2.5重量%的总杂质的经提纯的橡胶。

[0050] 在可由硫磺化的橡胶配混物的某些优选实施例中,橡胶选自橡胶草。在这些实施例中的某些中,来源为包含至少90重量%或至少95重量%的来自橡胶草的根的植物物质。

[0051] 如前所述,可由硫磺化的橡胶配混物含有0-90phr的至少一种含共轭二烯的合成聚合物或共聚物。在某些实施例中,可由硫磺化的橡胶配混物含有10-90phr的至少一种含共轭二烯的合成聚合物或共聚物。在其他实施例中,可由硫磺化的橡胶配混物含有40-90phr的至少一种含共轭二烯的合成聚合物或共聚物。含共轭二烯的合成聚合物或共聚物的非限制性的例子包括聚丁二烯、聚异戊二烯和苯乙烯-丁二烯共聚物。在某些实施例中,可由硫磺化的配混物含有0-90phr的三叶天然橡胶。在其他实施例中,可由硫磺化的配混物含有10-60phr的三叶天然橡胶。在某些实施例中,0-90phr的三叶天然橡胶以及源自橡胶草、鸭葱属山橡胶草、乌兹别克鸭葱和它们的组合的橡胶构成可由硫磺化的橡胶配混物的100phr;在一些这种实施例中,非三叶橡胶可被视为三叶橡胶的部分替代。或者,在其他实施例中,可由硫磺化的橡胶配混物可包含10-100phr的源自橡胶草、鸭葱属山橡胶草、乌兹别克鸭葱和它们的组合的经提纯的橡胶(具有不超过3重量%的总杂质,或不超过2.5重量%的总杂质)、0-90phr的至少一种含共轭二烯的合成聚合物或共聚物,以及0-90phr的三叶天然橡胶。

[0052] 如前所述,可由硫磺化的橡胶配混物含有20-200phr的至少一种增强填料,所述至少一种增强填料选自炭黑、硅石、碳酸钙、粘土、滑石、重晶石、硅灰石、云母、沉淀硅酸盐和硅藻土。可使用增强填料的各种组合。在优选实施例中,可由硫磺化的橡胶配混物含有硅石和炭黑中的至少一者。在优选实施例中,所述至少一种增强填料以5-100phr的量存在。

[0053] 所用的硅石(二氧化硅)可包括通过在水中的化学反应制得,并作为超细球状粒子沉淀的湿法水合硅石。在前述实施例中的某些中,硅石具有约32至约400m²/g,在另一实施例中约100至约250m²/g,在另一实施例中约150至约220m²/g的表面积。在前述实施例中的某些中的硅石填料的pH为约5.5至约7,在另一实施例中约5.5至约6.8。市售硅石包括Hi-SilTM 215、Hi-SilTM 233、Hi-SilTM 255LD和Hi-SilTM 190(宾夕法尼亚州匹兹堡的PPG工业公司(PPG Industries;Pittsburgh,Pennsylvania));ZeosilTM 1165MP和175GRPlus(罗地亚公司(Rhodia));VulkasilTM(博雷AG公司(Bary AG));UltrasilTM VN2,VN3(德固赛公司(Degussa));和HuberSilTM 8745(胡贝尔公司(Huber))。

[0054] 如果使用硅石作为填料,则可能希望使用偶联剂以将硅石偶联至聚合物。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巯基硅烷。通常可使用任意有机硅烷多硫化物。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(cycloneoxy)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。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 所用的一种或多种炭黑可包括通常可得商业制造的炭黑中的任意者。这些包括表面积(EMSA)为至少20m²/克,在其他实施例中至少35m²/克直至200m²/克或更高的那些。表面积值包括使用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)技术通过ASTM测试D-1765确定的那些。炉黑、槽黑和灯黑在可用的炭黑中。更具体地,炭黑的例子包括超耐磨炉黑(SAF)、高耐磨炉黑(HAF)、快压出炉黑(FEF)、细炉黑(FF)、中超耐磨炉黑(ISAF)、半增强炉黑(SRF)、中等加工槽黑、难加工槽黑和导电槽黑。可使用的其他炭黑包括乙炔黑。可使用如上炭黑中的两种或更多种的混合物。示例性的炭黑包括具有ASTM名称(D-1765-82a)N-110、N-220、N-339、N-330、N-351、N-550和N-660的那些。在一个或多个实施例中,炭黑可包括氧化炭黑。

[0058] 在可由硫磺化的橡胶配混物的某些实施例中,也可将其他常规橡胶添加剂添加至橡胶组合物中。这些包括例如加工油、增塑剂、抗降解剂(如抗氧化剂和抗臭氧剂)、固化剂等。

[0059] 通常,加工油作为软化剂添加至胎面橡胶组合物中。在本文公开的胎面橡胶组合物中使用的加工油的非限制性的例子包括链烷、环烷和芳族加工油等。在根据本文公开的第一-第六实施例的一个或多个实施例中,加工油为芳族加工油。在其他实施例中,加工油

为含有小于2%的低多环芳族化合物含量(“低PCA”)油。其他可用的油包括含有小于3wt%，小于2wt%或小于1wt%的多环芳族化合物(如通过IP346测得) (“低PCA油”)的那些。这种低PCA油越来越多地使用，以降低存在于轮胎中使用的橡胶中的多环芳族化合物的量。市售低PCA油包括各种环烷油、适度萃取溶剂合物(MES)和环保芳烃油(TDAE)。

[0060] 在某些实施例中，可由硫硫化的橡胶配混物尤其是当用于轮胎胎面时优选含有1至100phr之间的加工油。在一个或多个实施例中，加工油的量为2至100phr之间，在其他实施例中1至50phr之间，在其他实施例中2至50phr之间。在其他实施例中，加工油的量为1至20phr之间，在其他实施例中2至20phr之间，在其他实施例中1至10phr之间，在其他实施例中2至10phr之间。

[0061] 当形成胎面橡胶组合物时，通常可使用标准设备(例如Banbury或Brabender混合器)混合所有成分。通常，混合在两个或更多个阶段中发生。在第一阶段(也称为母炼胶阶段)过程中，混合通常在约100°C至约130°C的温度下开始，并增加直至达到通常约165°C的所谓的排料温度(drop temperature)。

[0062] 当橡胶组合物包含不同于炭黑(或除了炭黑之外)的填料时，通常使用分开的再炼阶段以用于分开添加其他的填料。所述阶段通常在与在母炼胶阶段中所用的那些温度类似的温度(尽管所述温度通常略低于在母炼胶阶段所用中的那些温度)下进行，即从约90°C升高至约150°C的排料温度。为了本申请的目的，术语“母炼胶”意指在母炼胶阶段过程中存在的组合物或者在任意再炼阶段过程中存在的组合物，或上述两者。

[0063] 固化剂、促进剂等通常在最终混合阶段中添加。为了避免不希望的焦烧和/或硫化的过早开始，所述混合步骤通常在更低的温度下完成，例如起始于约60°C至约65°C，且不高干约105°C至约110°C。为了本申请的目的，术语“最终批料”意指在最终混合阶段过程中存在的组合物。

[0064] 随后，在成型为多种部件中的任意者之前将配混的混合物加工(例如碾磨)成片材，然后硫化，所述硫化通常在比混合阶段过程中所用的最高温度高约5°至约15°C下，最通常在约170°C下发生。

[0065] 在可由硫硫化的橡胶配混物的某些实施例中，配混物在135-165°C下用0.5-2phr的硫固化5-40分钟之后显示出小于0.2的在60°C，10Hz和2%应变下的 $\tan\delta$ 。在某些优选实施例中，配混物在135-165°C下用0.5-2phr的硫固化5-40分钟之后显示出小于0.15的在60°C，10Hz和2%应变下的 $\tan\delta$ 。尽管可由硫硫化的橡胶配混物可以以经硫化或未经硫化的形式销售，但 $\tan\delta$ 仅可在经固化的配混物上测得，因此，指定在测量讨论中的配合物的 $\tan\delta$ 时应该使用的示例性固化条件。因此，如本文所用的短语可由硫硫化的配混物应理解为意指能够被硫硫化，但不必已经硫化的配混物。已经硫-硫化(即固化)的配混物应理解为可由硫硫化的配混物，因为其能够被硫化。

[0066] 在可由硫硫化的橡胶配混物的某些实施例中，配混物在135-165°C下用0.5-2phr的硫固化5-40分钟之后显示出至少450MPa的室温(即23°C)下的断裂伸长。在某些优选实施例中，配混物在135-165°C下用0.5-2phr的硫固化5-40分钟之后显示出至少500MPa的室温下的断裂伸长。尽管可由硫硫化的橡胶配混物可以以经硫化或未经硫化的形式销售，但断裂伸长仅可在经固化的配混物上测得，因此，指定在测量讨论中的配合物的断裂伸长时应该使用的示例性固化条件。

[0067] 经硫磺化的橡胶配混物

[0068] 如前所述,经硫磺化的橡胶配混物含有10-100phr的源自橡胶草、鸭葱属山橡胶草、乌兹别克鸭葱和它们的组合的非三叶橡胶,所述非三叶橡胶含有不超过3.5重量%的总杂质,其中挥发物不超过2重量%、残余物不超过1重量%且可燃物不超过0.5重量%。

[0069] 在经硫磺化的橡胶配混物的某些实施例中,源自橡胶草、鸭葱属山橡胶草、乌兹别克鸭葱和它们的组合的非三叶橡胶使用含有不超过3重量%的总杂质的经提纯的橡胶。在经硫磺化的橡胶配混物的其他实施例中,源自橡胶草、鸭葱属山橡胶草、乌兹别克鸭葱和它们的组合的橡胶使用含有不超过2.5重量%的总杂质的经提纯的橡胶。

[0070] 在经硫磺化的橡胶配混物的某些优选实施例中,橡胶源自橡胶草。在这些实施例中的某些中,来源为包含至少90重量%或至少95重量%的来自橡胶草的根的植物物质。

[0071] 如前所述,经硫磺化的橡胶配混物含有0.5-6phr的硫。在优选实施例中,经硫磺化的橡胶配混物含有1.2-4phr的硫。硫可以以单质硫的形式、经由硫给体,或通过两者的组合添加。

[0072] 如前所述,经硫磺化的橡胶配混物含有至少一种促进剂。不特别限制特定的一种或多种硫化促进剂。在优选实施例中,所述至少一种促进剂含有胺。所述至少一种促进剂的非限制性的例子包括: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)、二硫化二苯并噻唑(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。用于经硫磺化的橡胶配混物中的一种或多种硫化促进剂的量可为约0.1至约10phr或约1至约5phr。

[0073] 在经硫磺化的橡胶配混物的某些实施例中,源自橡胶草、鸭葱属山橡胶草、乌兹别克鸭葱和它们的组合的非三叶橡胶使用含有不超过3重量%的总杂质的经提纯的橡胶。在经硫磺化的橡胶配混物的其他实施例中,源自橡胶草、鸭葱属山橡胶草、乌兹别克鸭葱和它们的组合的橡胶使用含有不超过2.5重量%的总杂质的经提纯的橡胶。

[0074] 在经硫磺化的橡胶配混物的某些优选实施例中,橡胶选自橡胶草。在这些实施例中的某些中,来源为包含至少90重量%或至少95重量%的来自橡胶草的根的植物物质。

[0075] 如前所述,经硫磺化的橡胶配混物含有0-90phr的至少一种含共轭二烯的合成聚合物或共聚物。在某些实施例中,经硫磺化的橡胶配混物含有10-90phr的至少一种含共轭二烯的合成聚合物或共聚物。在其他实施例中,经硫磺化的橡胶配混物含有40-90phr的至少一种含共轭二烯的合成聚合物或共聚物。含共轭二烯的合成聚合物或共聚物的非限制性的例子包括聚丁二烯、聚异戊二烯和苯乙烯-丁二烯共聚物。在某些实施例中,经硫磺化的配混物含有0-90phr的三叶天然橡胶。在其他实施例中,可由硫磺化的配混物含有10-60phr的三叶天然橡胶。在某些实施例中,0-90phr的三叶天然橡胶以及源自橡胶草、鸭葱属山橡胶草、乌兹别克鸭葱和它们的组合的橡胶构成经硫磺化的橡胶配混物的100phr;在一些这种实施例中,非三叶橡胶可被视为三叶橡胶的部分替代。或者,在其他实施例中,经硫磺化的橡胶配混物可包含10-100phr的源自橡胶草、鸭葱属山橡胶草、乌兹别克鸭葱和它们的组合的经提纯的橡胶(具有不超过3重量%的总杂质,或不超过2.5重量%的总杂质)、0-90phr的至少一种含共轭二烯的合成聚合物或共聚物,以及0-90phr的三叶天然橡胶。

[0076] 如前所述,经硫磺化的橡胶配混物含有20-200phr的至少一种增强填料,所述至少

一种增强填料选自炭黑、二氧化硅、碳酸钙、粘土、滑石、重晶石、硅灰石、云母、沉淀硅酸盐和硅藻土。可使用增强填料的各种组合。在优选实施例中，经硫磺化的橡胶配混物含有二氧化硅和炭黑中的至少一者。在优选实施例中，所述至少一种增强填料以5-100phr的量存在。

[0077] 所用的硅石(二氧化硅)可包括通过在水中的化学反应制得，并作为超细球状粒子沉淀的湿法水合硅石。在前述实施例中的某些中，硅石具有约32至约400m²/g，在另一实施例中约100至约250m²/g，在另一实施例中约150至约220m²/g的表面积。在前述实施例中的某些中的硅石填料的pH为约5.5至约7，在另一实施例中约5.5至约6.8。市售硅石包括Hi-SilTM 215、Hi-SilTM 233、Hi-SilTM 255LD和Hi-SilTM 190(宾夕法尼亚州匹兹堡的PPG工业公司(PPG Industries;Pittsburgh,Pennsylvania));ZeosilTM 1165MP和175GRPlus(罗地亚公司(Rhodia));VulkasilTM(博雷AG公司(Bary AG));UltrasilTM VN2,VN3(德固赛公司(Degussa));和HuberSilTM 8745(胡贝尔公司(Huber))。

[0078] 如果使用硅石作为填料，则可能希望使用偶联剂以将硅石偶联至聚合物。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。通常可使用任意有机硅烷多硫化物。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(cycloneoxy)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烷基)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。

[0079] 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。

[0080] 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。

[0081] 所用的一种或多种炭黑可包括通常可得商业制造的炭黑中的任意者。这些包括表面积(EMSA)为至少 $20\text{m}^2/\text{克}$,在其他实施例中至少 $35\text{m}^2/\text{克}$ 直至 $200\text{m}^2/\text{克}$ 或更高的那些。表面积值包括使用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)技术通过ASTM测试D-1765确定的那些。炉黑、槽黑和灯黑在可用的炭黑中。更具体地,炭黑的例子包括超耐磨炉黑(SAF)、高耐磨炉黑(HAF)、快压出炉黑(FEF)、细炉黑(FF)、中超耐磨炉黑(ISAF)、半增强炉黑(SRF)、中等加工槽黑、难加工槽黑和导电槽黑。可使用的其他炭黑包括乙炔黑。可使用如上炭黑中的两种或更多种的混合物。示例性的炭黑包括具有ASTM名称(D-1765-82a)N-110、N-220、N-339、N-330、N-351、N-550和N-660的那些。在一个或多个实施例中,炭黑可包括氧化炭黑。

[0082] 在经硫磺化的橡胶配混物的某些实施例中,也可将其他常规橡胶添加剂添加至橡胶组合物中。这些包括例如加工油、增塑剂、抗降解剂(如抗氧化剂和抗臭氧剂)、固化剂等。

[0083] 通常,加工油作为软化剂添加至胎面橡胶组合物中。在本文公开的胎面橡胶组合物中使用的加工油的非限制性的例子包括链烷、环烷和芳族加工油等。在根据本文公开的第一-第六实施例的一个或多个实施例中,加工油为芳族加工油。在其他实施例中,加工油为含有小于2%的低多环芳族含量(“低PCA”)油。其他可用的油包括含有小于3wt%,小于2wt%或小于1wt%的多环芳族化合物(如通过IP346测得)的那些(“低CA油”)。这种低PCA油越来越多地使用,以降低存在于轮胎中使用的橡胶中的多环芳族化合物的量。市售低PCA油包括各种环烷油、适度萃取溶剂合物(MES)和环保芳烃油(TDAE)。

[0084] 在某些实施例中,经硫磺化的橡胶配混物尤其是当用于轮胎胎面时优选含有1至100phr之间的加工油。在一个或多个实施例中,加工油的量为2至100phr之间,在其他实施例中1至50phr之间,在其他实施例中2至50phr之间。在其他实施例中,加工油的量为1至20phr之间,在其他实施例中2至20phr之间,在其他实施例中1至10phr之间,在其他实施例中2至10phr之间。

[0085] 当形成胎面橡胶组合物时,通常可使用标准设备(例如Banbury或Brabender混合器)混合所有成分。通常,混合在两个或更多阶段中发生。在第一阶段(也称为母炼胶阶段)过程中,混合通常在约 100°C 至约 130°C 的温度下开始,并增加直至达到通常约 165°C 的所谓的排料温度。

[0086] 当橡胶组合物包含不同于炭黑(或除了炭黑之外)的填料时,通常使用分开的再炼阶段以用于分开添加其他的填料。所述阶段通常在与在母炼胶阶段中所用的那些温度类似

的温度(尽管所述温度通常略低于在母炼胶阶段所用中的那些温度)下进行,即从约90℃升高至约150℃的排料温度。为了本申请的目的,术语“母炼胶”意指在母炼胶阶段过程中存在的组合物或者在任意再炼阶段过程中存在的组合物,或上述两者。

[0087] 固化剂、促进剂等最终混合阶段中添加。为了避免不希望的焦烧和/或硫化的过早开始,所述混合步骤通常在更低的温度下完成,例如起始于约60℃至约65℃,且不高于约105℃至约110℃。为了本申请的目的,术语“最终批料”意指在最终混合阶段过程中存在的组合物。

[0088] 随后,在成型为多种部件中的任意者之前将配混的混合物加工(例如碾磨)成片材,然后硫化,所述硫化通常在比混合阶段过程中所用的最高温度高约5℃至约15℃下,最通常在约170℃下发生。

[0089] 在经硫硫化的橡胶配混物的某些实施例中,配合物在135-165℃下用0.5-2phr的硫固化5-40分钟之后显示出小于0.2的在60℃,10Hz和2%应变下的 $\tan\delta$ 。在某些优选实施例中,配混物在135-165℃下用0.5-2phr的硫固化5-40分钟之后显示出小于0.15的在60℃,10Hz和2%应变下的 $\tan\delta$ 。短语经硫硫化的橡胶配混物应理解为指已经硫化的配混物。然而,不特别限制硫化方法,且仅为了确定在确定特定配混物是否具有指定性质的测试过程中应该使用的条件而提供用于 $\tan\delta$ 的固化条件。

[0090] 在经硫硫化的橡胶配混物的某些实施例中,配混物在135-165℃下用0.5-2phr的硫固化5-40分钟之后显示出至少450MPa的室温(即23℃)下的断裂伸长。在某些优选实施例中,配混物在135-165℃下用0.5-2phr的硫固化5-40分钟之后显示出至少500MPa的室温下的断裂伸长。再次,短语经硫硫化的橡胶配混物应理解为指已经硫化的配混物。然而,不特别限制硫化方法,且仅为了确定在确定特定配混物是否具有指定性质的测试过程中应该使用的条件而提供用于断裂伸长的固化条件。

[0091] 实例1(来自TKS植物物质的橡胶的提纯)

[0092] 如在本文中更详细地描述,根据如下工序从TKS经采集的植物物质的样品中分离并提纯橡胶。通过将经采集的植物物质和甲苯在搅拌下添加至锥形烧瓶(在添加材料之后将烧瓶塞住,以使溶剂的任何蒸发达到最小)中,从而将粗的TKS经采集的植物物质在室温下添加至甲苯中(植物物质以1:20的重量/体积比或100克经采集的植物物质/2000mL甲苯添加)。TKS经采集的植物物质主要由来自橡胶草植物(在采集之时,所述植物为大约2-3的年龄)的根材料组成,所述根材料经采集,用水彻底洗涤以去除所有可见的污垢,并干燥。(在与甲苯混合之前,经洗涤和干燥的根已通过水基浮选过程卵石球磨、筛分和分离,以从橡胶中分离大部分纤维素植物材料。然而,一定量的纤维素植物材料和其他杂质保持在TKS经采集的植物物质中,提纯的目的为从纤维素植物材料和其他杂质中分离橡胶。)使TKS经采集的植物物质浸泡于甲苯中达6-12小时。

[0093] 将抗氧化剂(Santoflex 13)以1重量%的量(以植物物质的总重量计)添加至甲苯溶液中。在浸泡6-12小时之后,使用Damon IEC的IEC/EXD离心机在4000rpm下离心溶液(包含甲苯和经采集的植物物质)达2小时。在停止离心之后,观察到固体沉淀于容器底部。将粘性甲苯相从固体中倾析并倒入铝盘中(以经采集的TKS植物材料的初始重量计约15-17%的固体作为沉淀/固体保持在烧瓶底部)。将铝盘置于通风橱中,并使其在室温下干燥过夜(大约8-10小时)。第二天早上,甲苯已蒸发,在盘中留下橡胶片材。这些片材通过从盘中捡起而

收集,切削成小片(尺寸大约1x 1cm),并添加至丙酮中。橡胶和丙酮以5重量%的橡胶的量存在,以丙酮溶剂的总体积计(即5g橡胶/100mL丙酮的比例)。使橡胶片和丙酮的混合物在50℃下浸泡过夜(大约8-10小时)(混合物包含于封闭容器中,所述封闭容器允许任何蒸发的溶剂的再冷凝)。第二天早上,从橡胶片中倾析丙酮(含有杂质,如萜烯、树脂和脂肪酸)。

[0094] 在23℃下在真空下干燥在倾析丙酮之后留下的橡胶片。使用热重分析(“TGA”)和显微镜进行对“经提纯的”橡胶的分析,以确定橡胶和各种杂质的相对量。对于TGA,以由室温至850℃的标准加热方案,使用来自(TA仪器公司(TA Instruments))的Q5000型。结果如下报道于表1中。

[0095] 实例2-使用TKS源天然橡胶制备橡胶配混物

[0096] 为了评价杂质水平对橡胶配混物的影响,使用具有不同杂质水平的经提纯的TKS源天然橡胶制备橡胶配混物。(缩写“TKS”用于指橡胶草。)使用含有市售三叶胶源天然橡胶的橡胶配混物作为对照物。如下表示为“经配混的TKS”的TKS源天然橡胶获自使用如上实例1中描述的工序提纯的经采集的TKS的样品。如下表示为“经采集的TKS”的TKS源天然橡胶为由俄亥俄州立大学农业研究与发展中心(Ohio State University Agricultural Research and Development Center)提供的样品;用于提纯经采集的TKS的方法包括通过水浮选卵石球磨、筛分和分离(更精确的细节不可得)。据发现每个天然橡胶源含有如下表1中所列的量。使用表2中提供的配方制备橡胶配混物。

[0097]

	经采集的 TKS	经配混的 TKS	市售三叶 NR
聚合物重量%	95.74	97.90	97.41
可燃物重量%	1.35	0.02	0.472
挥发物重量%	1.52	1.32	1.89
残余物重量%	1.39	0.75	0.225
总杂质重量%	4.26	2.09	2.59

表 2	
成分	量 (phr)
母炼胶	
橡胶	100
炭黑 (N343)	42
硬脂酸	2
蜡 ¹	1.5
抗氧化剂 ²	2
树脂 ³	1
最终批料	
氧化锌	3.5
抗氧化剂 ⁴	0.3
促进剂 ⁵	1
硫	1.3

[0098] ¹赫斯达公司 (Hallstar) 的微晶蜡共混物 (55% 链烷烃)

[0100] ²Santoflex 13

[0101] ³全树脂公司 (Resinall) 的烃类树脂 C5-C9 共混物

[0102] ⁴ 2,2,4-三甲基 1,2-噁嗪 (“TMQ”)

[0103] ⁵N-环己基苯并噻唑次磺酰胺 (“CBS”)

[0104] 首先,使用在“母炼胶”下的表2中所列的成分,在65克Brabender混合器中制备母炼胶。在时间=0时,将所有聚合物(即橡胶条)添加至110℃下的混合器中。混合器设定为70rpm。在时间=30秒时,将所有炭黑和母炼胶成分添加至批料中。一旦达到4min.的总混合时间或145-150℃的排料温度,则停止混合,从混合器中移出批料。然后将经配混的橡胶通过磨机轧制,并切削成小条以用于进料至最终混合物。然后,添加在“最终批料”下的表5中所列的另外的成分。在时间=0时,将所有聚合物(即橡胶条)和最终批料成分连续添加至80℃下的混合器中。混合器设定为50rpm。一旦达到1min.的总混合时间或110℃的排料温度,则停止混合,从混合器中移出批料。经配混的橡胶随后通过磨机轧制并成片以用于固化。

[0105] 样品1为含有100phr的市售三叶天然橡胶的对照物。样品2-5含有100phr的经配混的TKS。样品3-5也分别含有5、10和15phr的量的构成TKS杂质的另外的成分。TKS杂质为灰分、纤维素、树脂和通常存在于TKS源天然橡胶中的其他植物物质的组合。将在第一提纯阶段过程中从TKS经采集的植物物质中提取,并在烧杯/烧瓶底部沉淀(然后在室温下干燥以去除甲苯溶剂)的TKS杂质在母炼胶阶段过程中添加至样品3-5中。

[0106] 通过TGA分析如样品1-5制得的橡胶配混物,结果示于如下表3中。结果显示,对照样品1和经配混的TKS样品2的总杂质水平(挥发物+残余物)可相比。由于将TKS杂质添加至橡胶配混物中,样品3-5的总杂质水平明显更高。由于可燃物主要是因为橡胶配混物中炭黑

的存在,因此总杂质计算忽略百分比可燃物。

[0107]

	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
聚合物重量%	65.82	65.28	63.89	63.81	63.75
可燃物重量%	26.58	26.89	26.56	26.19	25.58
挥发物重量%	4.77	5.07	6.63	6.59	6.97
残余物重量%	2.84	2.78	2.91	3.41	3.71
总杂质重量%	7.61	7.85	9.54	10.00	10.68

[0108] 在145℃下固化t₉₀x 1.5分钟(t₉₀为获自Monsanto流变仪的橡胶的最佳硫化时间)之后,使样品1-5经受物理测试以获得各种动力学和拉伸性质,结果报道于如下表4中。作为t₉₀报道的值为达到90%固化完成所需的时间(以分钟计)。使用如下方法测量经固化的橡胶配混物的粘弹性性质。第一方法为使用来自TA仪器公司(TA Instruments)的先进流变扩展系统(ARES)进行温度扫描测试。测试试样具有长度为47mm,厚度为2mm且宽度为12.7mm的矩形几何形状。测试机器上夹具之间的试样的长度(即间隙)为大约27mm。使用3.14rad/sec的频率进行测试。温度起始于-100℃,并增加至100℃。对于-100℃至-21℃的温度范围,应变为0.5%,对于-20℃至100℃的温度范围,应变为2%。第二粘弹性测试为使用来自TA仪器公司(TA Instruments)的先进流变扩展系统(ARES)进行应变扫描。测试试样具有直径为9.27mm且长度为15.6mm的圆柱形按钮几何形状。使用3.14rad/sec的频率进行测试。温度在所需温度(即60℃)下保持恒定。应变从0.03%扫描至15%。第三粘弹性测试为使用圆柱形测试试样(9.27mm直径x15.6mm高度),用Dynastat™机械分光计(纽约州奥尔巴尼的Dynastatics仪器公司(Dynastatics Instruments Corp.;Albany,New York))进行的动态压缩测试。在测试之前,样品在2kg静负载下压缩。在其达到平衡态之后,使用1Hz的频率和1.25kg的动态压缩负载开始测试。样品随后被动态压缩然后延伸,随后记录所得滞后性(tanδ)。

[0109] 使用宽1.27mm且厚1.91mm的尺寸的环形样品,根据指南(但不限于描述于ASTM-D412中的标准工序)测定拉伸机械性质。使用25.4mm的特定计量长度用于拉伸测试。试样在恒定速率下应变,记录随延伸(应变)而变化的所得力。力读数表示为相对于测试片的初始横截面积的工程应力。试样在23℃下测试。也记录断裂强度/拉伸强度(T_b)、断裂伸长/伸长性能(E_b)、T_b x E_b和在23℃下的模量。也在100℃下测试相同的拉伸机械性质。

[0110]

表 4					
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
市售三叶 NR (phr)	100				
经配混的 TKS (phr)		100	100	100	100
TKS 杂质 (phr)			5	10	15
t90 (分钟)	12.27	11.99	13.35	12.93	12.24
G' (TS, 0 °C, 10Hz, 2%) (MPa)	6.74	6.37	10.5	12.5	11.20
tan δ (TS, 0 °C, 10Hz, 2%)	0.195	0.195	0.281	0.274	0.276
G' (TS, 60 °C, 10Hz, 2%) (MPa)	3.89	3.91	5.44	6.20	5.80
tan δ (TS, 60 °C, 10Hz, 2%)	0.125	0.105	0.200	0.201	0.175
ΔG' (SS, 60 °C, 15Hz, 0.03%-15%)	1.48	1.43	2.12	2.02	3.66
50%模量@ 23 °C (MPa)	1.34	1.39	1.65	2.06	1.90
200%模量@ 23 °C (MPa)	7.39	7.21	7.76	8.11	8.03
Tb @ 23 °C (MPa)	30.3	30.6	26.0	22.5	19.4
Eb @ 23 °C (MPa)	524	543	503	434	399
Tb x Eb @ 23 °C (MPa)	15877	16615	13078	9765	7741
50%模量@ 100 °C (MPa)	1.22	1.40	1.23	1.41	1.59
200%模量@ 100 °C (MPa)	4.95	5.29	4.21	4.07	5.00
Tb @ 100 °C (MPa)	22.0	20.5	16.8	14.9	14.00
Eb @ 100 °C (MPa)	640	576	593	563	480
Tb x Eb @ 100 °C (MPa)	14080	11808	9962	8389	6720

[0111] 通过检查数据,可以确定对照样品1和无任何添加杂质的经配混的TKS(样品2)显示出类似的物理性质。在样品1和样品2中,达到90%固化完成所需的时间(t90)非常类似。添加杂质(即样品3-5)导致固化时间略微增加。样品1和2的总体动力学和拉伸性质类似,表明无任何添加杂质的经配混的TKS与市售三叶天然橡胶的表现可相比。样品1和样品2的弹性模量值(G')在评价温度范围内几乎相同。然而,经配混的TKS显示更好(即更低)的在60°C下的滞后损失(tanδ),这通常理解为是更好的滚动阻力的预示。尽管样品1的三叶天然橡胶的拉伸强度(Eb)类似于样品2中的无任何添加杂质的经配混的TKS的拉伸强度,但样品2显示更好的在室温下的伸长性能(Eb)。伸长性能通常理解为是柔性和高温性能的预示。一旦

将另外的量的TSK杂质添加至样品3、4和5中,则橡胶配混物的物理性能受到不利影响,如 T_b 和 E_b 的降低和增加的 $\Delta G'$ 值所示。总的来说,样品3和4显示降低的弹性性质(即50和100°C的 T_b 和 E_b 值,其为TKS配混物的强度的指示)。样品5(含有具有15phr杂质的经配混的TKS)显示相比于样品1和样品2显著降低的机械性能,尤其是就伸长和拉伸强度而言。

[0112] 对于在说明书或权利要求书中使用术语“包括”,其旨在作为与术语“包含”类似的方式的包括,如所述术语在权利要求中用作过渡词时所解释。此外,对于使用术语“或”(例如A或B),其旨在意指“A或B或A和B两者”。当申请人旨在表示“仅A或B但并非A和B两者”时,则使用术语“仅A或B但并非A和B两者”。因此,本文中术语“或”的使用为包括性的而非排除性的使用。参见Bryan A.Garner, *A Dictionary of Modern Legal Usage* 624(1995年第2版)。而且,对于在说明书或权利要求书中使用术语“在……中”或“至……中”,其旨在另外意指“在……上”或“至……上”。此外,对于在说明书或权利要求书中使用术语“连接”,其旨在不仅意指“直接连接至”,还意指“间接连接至”,如通过另一部件或多个部件连接。

[0113] 尽管本申请已通过其实施例的描述进行说明,且尽管已相当详细地描述了实施例,但本申请人不旨在将所附权利要求书的范围局限或以任何方式限制至这种细节。本领域技术人员易于想到另外的优点和改变。因此,本申请就其更广的方面不限于所显示和描述的具体细节、代表性的装置和说明性的实例。因此,在不偏离申请人的总体发明概念的精神或范围的情况下,可偏离这种细节。