



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105121537 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 02

(21) 申请号 201480021218. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 02. 14

C08K 5/092(2006. 01)

(30) 优先权数据

1300319 2013. 02. 14 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 10. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/052916 2014. 02. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/125071 FR 2014. 08. 21

(71) 申请人 罗地亚经营管理公司

地址 法国巴黎

(72) 发明人 L. 居伊 C. 布瓦万 S. 德凯耶

P. 若斯特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 黄念 林森

权利要求书3页 说明书22页

(54) 发明名称

多元羧酸在弹性体组合物生产中的用途

(57) 摘要

本发明涉及多元羧酸在弹性体组合物的生产中的用途,该弹性体组合物包含作为无机增强填料的沉淀二氧化硅以及弹性体,其中所述多元羧酸和所述沉淀二氧化硅彼此独立地被结合到弹性体中。本发明还涉及弹性体组合物以及其生产方法。

1. 至少一种多元羧酸在弹性体组合物的制备中的用途,该弹性体组合物包含作为无机增强填充剂的沉淀二氧化硅和至少一种弹性体,其中所述多元羧酸和所述沉淀二氧化硅彼此独立地被加入到至少一种弹性体中。

2. 至少一种多元羧酸在弹性体组合物中的用途,该弹性体组合物包含至少一种弹性体和作为无机增强填充剂的沉淀二氧化硅。

3. 如权利要求 1 和 2 中任一项所述的用途,用于降低所述弹性体组合物的粘度。

4. 一种弹性体组合物,其包含至少一种弹性体、作为增强填充剂的沉淀二氧化硅以及至少一种多元羧酸,所述多元羧酸不包含在所述沉淀二氧化硅内。

5. 如权利要求 4 所述的组合物,其特征在于所述多元羧酸选自二羧酸和三羧酸。

6. 如权利要求 4 和 5 中任一项所述的组合物,其特征在于所述多元羧酸选自直链或支链的、饱和或不饱和的、含有从 2 至 20 个碳原子的脂肪族多元羧酸和含有从 7 至 20 个碳原子的芳香族多元羧酸。

7. 如权利要求 5 所述的组合物,其特征在于这些二羧酸和三羧酸选自己二酸、丁二酸、乙基丁二酸、戊二酸、甲基戊二酸、草酸和柠檬酸。

8. 如权利要求 4 至 7 之一项所述的组合物,其特征在于所述多元羧酸是丁二酸。

9. 如权利要求 4 至 7 之一项所述的组合物,其特征在于使用多元羧酸的混合物。

10. 如权利要求 9 所述的组合物,其特征在于该多元羧酸的混合物是二羧酸和 / 或三羧酸的混合物,尤其是至少三种二羧酸和 / 或三羧酸的混合物,特别是三种二羧酸和 / 或三羧酸的混合物。

11. 如权利要求 9 和 10 中任一项所述的组合物,其特征在于该多元羧酸的混合物是二羧酸的混合物,尤其是至少三种二羧酸的混合物,特别是三种二羧酸的混合物。

12. 如权利要求 9 至 11 之一所述的组合物,其特征在于该多元羧酸的混合物包含以下酸:己二酸、戊二酸和丁二酸。

13. 如权利要求 12 所述的组合物,其特征在于该多元羧酸的混合物包含按重量计从 15.00% 至 35.00% 的己二酸、按重量计从 40.00% 至 60.00% 的戊二酸以及按重量计从 15.00% 至 25.00% 的丁二酸。

14. 如权利要求 9 至 11 之一所述的组合物,其特征在于该多元羧酸的混合物包含以下酸:甲基戊二酸、乙基丁二酸和己二酸。

15. 如权利要求 14 所述的组合物,其特征在于该多元羧酸的混合物包含按重量计从 60.00% 至 96.00% 的甲基戊二酸、按重量计从 3.90% 至 20.00% 的乙基丁二酸以及按重量计从 0.05% 至 20.00% 的己二酸。

16. 如权利要求 9 至 15 之一所述的组合物,其特征在于所使用的混合物中部分或全部多元羧酸呈酸酐、酯、碱金属盐(羧酸盐)、碱土金属盐(羧酸盐)或铵盐(羧酸盐)形式。

17. 如权利要求 16 所述的组合物,其特征在于该多元羧酸的混合物是包含以下各项的混合物:

- 甲基戊二酸,具体地以按重量计 60.00% 至 96.00% 的比例,
- 乙基丁二酸酐,具体地以按重量计 3.90% 至 20.00% 的比例,
- 己二酸,具体地以按重量计 0.05% 至 20.00% 的比例。

18. 如权利要求 16 所述的组合物,其特征在于该多元羧酸的混合物是包含以下各项的

混合物：

- 甲基戊二酸,具体地以按重量计 10.00%至 50.00%的比例,
- 甲基戊二酸酐,具体地以按重量计 40.00%至 80.00%的比例,
- 乙基丁二酸酐,具体地以按重量计 3.90%至 20.00%的比例,
- 己二酸,具体地以按重量计 0.05%至 20.00%的比例。

19. 如权利要求 4 至 18 之一项所述的组合物,其特征在于所述沉淀二氧化硅是高度可分散的二氧化硅。

20. 如权利要求 4 至 19 之一项所述的组合物,其特征在于所述沉淀二氧化硅具有在 $100\text{m}^2/\text{g}$ 与 $350\text{m}^2/\text{g}$ 之间、尤其是在 $100\text{m}^2/\text{g}$ 与 $290\text{m}^2/\text{g}$ 之间、特别是在 $140\text{m}^2/\text{g}$ 与 $280\text{m}^2/\text{g}$ 之间、例如在 $140\text{m}^2/\text{g}$ 与 $200\text{m}^2/\text{g}$ 之间的 CTAB 比表面积。

21. 如权利要求 4 至 20 之一项所述的组合物,其特征在于所述沉淀二氧化硅具有在 $100\text{m}^2/\text{g}$ 与 $370\text{m}^2/\text{g}$ 之间、尤其是在 $100\text{m}^2/\text{g}$ 与 $310\text{m}^2/\text{g}$ 之间、特别是在 $140\text{m}^2/\text{g}$ 与 $300\text{m}^2/\text{g}$ 之间、例如在 $140\text{m}^2/\text{g}$ 与 $200\text{m}^2/\text{g}$ 之间的 BET 比表面积。

22. 如权利要求 4 至 21 之一项所述的组合物,其特征在于所述弹性体组合物包含选自以下项的至少一种弹性体：

(1) 由异戊二烯或 2-甲基-1,3-丁二烯的均聚反应而得到的合成聚异戊二烯；

(2) 由异戊二烯与选自以下各项的一种或多种烯键式不饱和单体的共聚反应而得到的合成聚异戊二烯：

(2.1) 除异戊二烯之外具有从 4 至 22 个碳原子的共轭二烯单体,例如 1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯(或氯丁二烯)、1-苯基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯或 2,4-己二烯；

(2.2) 具有从 8 至 20 个碳原子的乙烯基芳香族单体,例如苯乙烯、邻-、间-或对-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、二乙烯基苯或乙烯基萘；

(2.3) 具有从 3 至 12 个碳原子的乙烯基腈单体,例如丙烯腈或甲基丙烯腈；

(2.4) 由丙烯酸或甲基丙烯酸与具有从 1 至 12 个碳原子的链烷醇衍生的丙烯酸酯单体,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯或甲基丙烯酸异丁酯；

(2.5) 上述单体 (2.1) 至 (2.4) 中至少两种的混合物；共聚聚异戊二烯,该共聚聚异戊二烯包含按重量计在 20%与 99%之间的异戊二烯单元和按重量计在 80%与 1%之间的二烯烃、乙烯基芳香族化合物、乙烯基腈和 / 或丙烯酸酯单元,并且例如由聚(异戊二烯-丁二烯)、聚(异戊二烯-苯乙烯)以及聚(异戊二烯-丁二烯-苯乙烯)组成；

(3) 由上述共轭二烯单体 (2.1) 之一的均聚反应得到的聚二烯,例如聚丁二烯和聚氯丁二烯；

(4) 由上述共轭二烯 (2.1) 中至少两种一起的共聚反应或者由一种或多种上述不饱和单体 (2.2)、(2.3) 和 / 或 (2.4) 的共聚反应而得到的聚二烯,例如聚(丁二烯-苯乙烯)和聚(丁二烯-丙烯腈)；

(5) 由乙烯、含有从 3 至 6 个碳原子的 α -烯烃与含有从 6 至 12 个碳原子的非共轭二烯单体的共聚反应而得到的三元共聚物,例如由乙烯或丙烯与上述类型的非共轭二烯单体,

尤其诸如 1,4-己二烯、亚乙烯基-降冰片烯、双环戊二烯 (EPDM 弹性体) 得到的弹性体;

(6) 天然橡胶和环氧化天然橡胶;

(7) 由异丁烯和异戊二烯的共聚反应而得到的共聚物, 以及还有这些共聚物的卤化形式, 特别是氯化形式或溴化形式;

(8) 与上述聚合物相关的官能化聚合物;

(9) 上述弹性体 (1) 至 (8) 中至少两种的混合物。

23. 如权利要求 22 所述的组合物, 其特征在于所述弹性体组合物包含选自以下各项的至少一种弹性体:

(1) 均聚的合成聚异戊二烯;

(2) 由聚(异戊二烯-丁二烯)、聚(异戊二烯-苯乙烯)和聚(异戊二烯-丁二烯-苯乙烯)组成的共聚的合成聚异戊二烯;

(3) 由聚丁二烯和聚氯丁二烯组成的均聚的合成聚二烯;

(4) 聚(丁二烯-苯乙烯);

(5) 乙烯-丙烯-二烯烃 (EPDM) 三元共聚物;

(6) 天然橡胶和环氧化天然橡胶;

(7) 丁基橡胶;

(8) 与上述聚合物相关的官能化聚合物;

(9) 上述弹性体 (1) 至 (8) 中至少两种的混合物。

24. 如权利要求 22 和 23 中任一项所述的组合物, 其特征在于所述弹性体组合物包含选自以下各项的至少一种弹性体: 聚异戊二烯、聚(异戊二烯-丁二烯)、聚(异戊二烯-苯乙烯)、聚(异戊二烯-丁二烯-苯乙烯)、聚丁二烯、聚(丁二烯-苯乙烯)、乙烯-丙烯-二烯烃三元共聚物、天然橡胶和环氧化天然橡胶、以及它们的相关的官能化聚合物。

25. 如权利要求 4 至 24 之一项所述的组合物, 其特征在于所述弹性体组合物包含至少一种聚(丁二烯-苯乙烯)和聚丁二烯的混合物作为弹性体, 所述弹性体组合物优选地仅包含聚(丁二烯-苯乙烯)和聚丁二烯的混合物作为弹性体。

26. 如权利要求 4 至 24 之一项所述的组合物, 其特征在于所述弹性体组合物包含至少一种聚(丁二烯-苯乙烯)和天然橡胶的混合物作为弹性体, 所述弹性体组合物优选地仅仅包含聚(丁二烯-苯乙烯)和天然橡胶的混合物作为弹性体。

27. 如权利要求 4 至 24 之一项所述的组合物, 其特征在于所述弹性体组合物至少包含天然橡胶作为弹性体, 所述弹性体组合物优选地仅仅包含天然橡胶作为弹性体。

28. 一种用于制备如权利要求 4 至 27 之一项所述的弹性体组合物的方法, 所述方法包括将至少一种弹性体、沉淀二氧化硅以及至少一种多元羧酸混合的步骤。

29. 一种包含如权利要求 4 至 28 之一项所述的至少一种组合物的物品, 这些物品由以下各项组成: 鞋底、地板覆盖物、气体阻隔物、阻燃材料、缆车辘、用于家用电器的密封件、用于液体或气体管道的密封件、制动系统密封件、管道、护套、电缆、引擎托架、电池隔膜、输送带、传输带或, 优选地, 轮胎。

30. 如权利要求 29 所述的轮胎。

多元羧酸在弹性体组合物生产中的用途

[0001] 本发明涉及一种或多种多元羧酸在弹性体组合物中的用途,这些弹性体组合物包含至少一种弹性体和作为无机增强填充剂的沉淀二氧化硅。

[0002] 本发明还涉及相应的弹性体组合物并且涉及包含此类组合物的物品,特别是轮胎。

[0003] 本发明的目的尤其是提出特定添加剂在包含增强填充剂的弹性体组合物中的用途,这有利地获得了弹性体组合物的粘度的降低,因而有助于它们的使用。

[0004] 本发明首先提出一种或多种多元羧酸在弹性体组合物的制备中的用途,这些弹性体组合物包含至少一种弹性体和作为无机增强填充剂的沉淀二氧化硅。

[0005] 本发明的目的之一是至少一种多元羧酸在弹性体组合物中的用途,该弹性体组合物包含至少一种弹性体和作为无机增强填充剂的沉淀二氧化硅。

[0006] 根据本发明,将该沉淀二氧化硅和该一种或多种多元羧酸彼此独立地(任选地同时)加入该一种或多种弹性体中。

[0007] 换言之,根据本发明,将沉淀二氧化硅和不包含在所述二氧化硅内/上的一种或多种多元羧酸加入该一种或多种弹性体中。

[0008] 本发明相当于在弹性体组合物的制备中使用至少一种多元羧酸,该弹性体组合物包含至少一种弹性体和作为无机增强填充剂的沉淀二氧化硅,所述沉淀二氧化硅和所述多元羧酸彼此独立地结合到至少一种弹性体中。

[0009] 本发明还涉及用于制备弹性体组合物的方法,其中将作为无机增强填充剂的沉淀二氧化硅和至少一种多元羧酸彼此独立地结合到至少一种弹性体中。

[0010] 有利地,本发明涉及至少一种多元羧酸在弹性体组合物中用于降低所述组合物的粘度的用途,该弹性体组合物包含至少一种弹性体和作为无机增强填充剂的沉淀二氧化硅。

[0011] 根据本发明,术语“多元羧酸”是指包含至少两个羧酸官能团的多元羧酸。术语“羧酸官能团”在此采取其通常含义并且指的是-COOH官能团。

[0012] 根据本发明所使用的多元羧酸可以含有两个、三个、四个或多于四个羧酸官能团。

[0013] 根据本发明所使用的多元羧酸可以是饱和或不饱和的多元羧酸。在一个优选的实施例中,所使用的多元羧酸是饱和的多元羧酸。

[0014] 根据本发明,该多元羧酸优选地选自二羧酸和三羧酸。

[0015] 根据本发明,所使用的多元羧酸可以是直链或支链的、饱和或不饱和的(优选地是饱和的)、含有从2至20个碳原子的脂肪族多元羧酸或含有从7至20个碳原子的芳香族多元羧酸。该多元羧酸可以任选地包含羟基基团和/或卤素原子。该脂肪族多元羧酸可任选地包含在主链上的杂原子,例如N或S。总体上,根据本发明所使用的多元羧酸选自自由直链或支链的、饱和或不饱和的(优选地饱和的)、含有从2至16个碳原子的脂肪族多元羧酸和芳香族多元羧酸组成的组。

[0016] 因此,有利地,根据本发明所使用的多元羧酸选自自由饱和的、直链或支链的、含有从2至16个碳原子的脂肪族多元羧酸组成的组。

[0017] 在脂肪族多元羧酸中,可以提及的是直链的、饱和或不饱和的(优选地饱和的)含有从2至14个碳原子并且优选地从2至12个碳原子的多元羧酸。所使用的多元羧酸可含有2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12个碳原子。有利地,所使用的多元羧酸可以含有4、5、6、7、8、9或10个碳原子,并且优选地4、5、6、7或8个碳原子。例如,所使用的多元羧酸可以含有4、5或6个碳原子。

[0018] 具体地,在本发明中使用的直链脂肪族多元羧酸的可以提及的非限制性实例包括选自由以下各项组成的组中的酸:草酸、丙二酸、丙三酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸以及癸二酸。

[0019] 在支链多元羧酸中,可以提及的是甲基丁二酸、乙基丁二酸、草酰丁二酸、甲基己二酸、甲基戊二酸以及二甲基戊二酸。术语“甲基戊二酸”是指2-甲基戊二酸和3-甲基戊二酸二者并且还有这两种同分异构体以所有比例的混合物。术语“2-甲基戊二酸”用来指示该化合物的(S)和(R)这两种形式以及消旋混合物。

[0020] 在不饱和的多元羧酸中,可以提及的是马来酸、富马酸、衣康酸、粘康酸、乌头酸、愈伤酸以及戊烯二酸。

[0021] 在包含羟基的多元羧酸中,可以提及的是苹果酸、柠檬酸、异柠檬酸以及酒石酸。

[0022] 在芳香族多元羧酸中,可以提及的是苯二甲酸,即对苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、均苯三甲酸以及偏苯三甲酸。

[0023] 优选地,根据本发明所使用的多元羧酸选自由以下项组成的组:草酸、丙二酸、丙三酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、甲基丁二酸、乙基丁二酸、甲基己二酸、甲基戊二酸、二甲基戊二酸、苹果酸、柠檬酸、异柠檬酸以及酒石酸。

[0024] 优选地,这些二羧酸和三羧酸选自己二酸、丁二酸、乙基丁二酸、戊二酸、甲基戊二酸、草酸以及柠檬酸。

[0025] 该多元羧酸还可以选自由以下项组成的组:草酸、丙二酸、丙三酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、甲基丁二酸、乙基丁二酸、甲基己二酸、甲基戊二酸、二甲基戊二酸、苹果酸、柠檬酸、异柠檬酸以及酒石酸。优选地,该多元羧酸可以选自由以下项组成的组:草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、甲基丁二酸、乙基丁二酸、甲基己二酸、甲基戊二酸、二甲基戊二酸、苹果酸、柠檬酸、异柠檬酸以及酒石酸。非常优选地,这些多元羧酸可以选自由以下项组成的组:丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、甲基丁二酸、乙基丁二酸、甲基己二酸、甲基戊二酸、二甲基戊二酸、苹果酸、柠檬酸以及酒石酸。

[0026] 在本发明的第一变体中,仅一种多元羧酸用于该弹性体组合物中。

[0027] 优选地,所使用的多元羧酸是丁二酸。

[0028] 在第二变体中,将多元羧酸的混合物用于该弹性体组合物中,所述混合物包含如以上所定义的至少两种多元羧酸。该混合物可以包含两种、三种、四种或多于四种多元羧酸。

[0029] 优选地,该混合物的多元羧酸于是选自己二酸、丁二酸、乙基丁二酸、戊二酸、甲基戊二酸、草酸以及柠檬酸。

[0030] 根据本发明,多元羧酸的混合物优选地是二羧酸和/或三羧酸的混合物,尤其是至少两种(优选至少三种)二羧酸和/或三羧酸的混合物,特别是三种二羧酸和/或三羧

酸的混合物。

[0031] 优选地,该多元羧酸的混合物是二羧酸的混合物,尤其是至少三种二羧酸的混合物,特别是三种二羧酸的混合物。总体上,该混合物由三种二羧酸组成,尽管杂质可以通常不超过按总混合物的重量计 2.00% 的量存在。

[0032] 在本发明的此变体的第一优选的实施例中,在本发明中所使用的多元羧酸的混合物包含以下酸:己二酸、戊二酸以及丁二酸。例如,该多元羧酸的混合物包含按重量计从 15.00% 至 35.00% 的己二酸、按重量计从 40.00% 至 60.00% 的戊二酸以及按重量计从 15.00% 至 25.00% 的丁二酸。

[0033] 根据本发明的此变体的此第一优选实施例的多元羧酸的混合物可以来源于用于制造己二酸的方法。

[0034] 在本发明的此变体的第二优选的实施例中,在本发明中所使用的多元羧酸的混合物包含以下酸:甲基戊二酸、乙基丁二酸以及己二酸。例如,该多元羧酸的混合物包含按重量计从 60.00% 至 96.00% 的甲基戊二酸、按重量计从 3.90% 至 20.00% 的乙基丁二酸以及按重量计从 0.05% 至 20.00% 的己二酸。

[0035] 根据本发明的此变体的此第二优选实施例的多元羧酸的混合物可以来源于用于制造己二酸的方法。

[0036] 有利地,根据此第二优选的实施例的多元羧酸的混合物可以通过酸水解(优选地通过碱水解)甲基戊二腈、乙基丁二腈和己二腈的混合物来获得,该混合物产生自用于通过丁二烯的氢氰化来制造己二腈的方法,己二腈是合成己二胺的重要的中间体。

[0037] 根据本发明所使用的部分或全部该一种或多种多元羧酸(特别是二羧酸和/或三羧酸)可以呈以下形式:酸酐、酯、碱金属(例如钠或钾)盐(羧酸盐)、碱土金属(例如钙)盐(羧酸盐)或铵盐(羧酸盐)。

[0038] 有利地,根据本发明所使用的部分或全部该一种或多种多元羧酸可以呈选自以下各项的衍生物的形式:酸酐、碱金属(例如钠或钾)盐(羧酸盐)、碱土金属(例如钙)盐(羧酸盐)和铵盐(羧酸盐)。

[0039] 例如,该多元羧酸的混合物可以是包括以下各项的混合物:

[0040] - 甲基戊二酸(具体地按重量计从 60.00% 至 96.00%,例如按重量计从 90.00% 至 95.50%),

[0041] - 乙基丁二酸酐(具体地按重量计从 3.90% 至 20.00%,例如按重量计从 3.90% 至 9.70%),

[0042] - 己二酸(具体地按重量计从 0.05% 至 20.00%,例如按重量计从 0.10% 至 0.30%)。

[0043] 该多元羧酸的混合物还可以是包含以下各项的混合物:

[0044] - 甲基戊二酸(具体地按重量计从 10.00% 至 50.00%,例如按重量计从 25.00% 至 40.00%),

[0045] - 甲基戊二酸酐(具体地按重量计从 40.00% 至 80.00%,例如按重量计从 55.00% 至 70.00%),

[0046] - 乙基丁二酸酐(具体地按重量计从 3.90% 至 20.00%,例如从 3.90% 至 9.70%),

[0047] - 己二酸（具体地按重量计从 0.05% 至 20.00%，例如按重量计从 0.10% 至 0.30%）。

[0048] 根据本发明所使用的混合物可任选地包括杂质。

[0049] 该一种或多种多元羧酸能够以水溶液形式使用。

[0050] 当它们以固体形式使用时，该一种或多种多元羧酸可以呈粉末的形式或者可以预先将其结合到聚合物基质（母料）中。它们也可以呈在固体上负载的形式，该固体与它们的结构兼容；因此，呈液态的该一种或多种多元羧酸预吸附到粉末上。

[0051] 根据本发明，在其中根据本发明使用该一种或多种多元羧酸的弹性体组合物包含作为无机增强填充剂的沉淀二氧化硅。

[0052] 根据优选的变体，根据本发明使用的沉淀二氧化硅是高度可分散的二氧化硅。

[0053] 术语“高度可分散的二氧化硅”具体是指在聚合物基质中具有非常高的解附聚和分散的任何二氧化硅，这可以尤其通过电子显微镜或光学显微镜在薄片上观察到。

[0054] 优选地，根据本发明所使用的沉淀二氧化硅具有在 $70\text{m}^2/\text{g}$ 与 $350\text{m}^2/\text{g}$ 之间的 CTAB 比表面积。

[0055] 此比表面积可以在 $70\text{m}^2/\text{g}$ 与 $100\text{m}^2/\text{g}$ 之间，例如在 $75\text{m}^2/\text{g}$ 与 $95\text{m}^2/\text{g}$ 之间。

[0056] 优选地，然而，根据本发明的沉淀二氧化硅的 CTAB 比表面积是在 $100\text{m}^2/\text{g}$ 与 $350\text{m}^2/\text{g}$ 之间、具体地在 $100\text{m}^2/\text{g}$ 与 $290\text{m}^2/\text{g}$ 之间、例如在 $140\text{m}^2/\text{g}$ 与 $280\text{m}^2/\text{g}$ 之间。它可以尤其在 $140\text{m}^2/\text{g}$ 与 $200\text{m}^2/\text{g}$ 之间。

[0057] 同样优选地，根据本发明所使用的沉淀二氧化硅具有在 $70\text{m}^2/\text{g}$ 与 $370\text{m}^2/\text{g}$ 之间的 BET 比表面积。

[0058] 此比表面积可以在 $70\text{m}^2/\text{g}$ 与 $100\text{m}^2/\text{g}$ 之间，例如在 $75\text{m}^2/\text{g}$ 与 $95\text{m}^2/\text{g}$ 之间。

[0059] 优选地，然而，根据本发明所使用的沉淀二氧化硅的 BET 比表面积在 $100\text{m}^2/\text{g}$ 与 $370\text{m}^2/\text{g}$ 之间、具体地在 $100\text{m}^2/\text{g}$ 与 $310\text{m}^2/\text{g}$ 之间、例如在 $140\text{m}^2/\text{g}$ 与 $300\text{m}^2/\text{g}$ 之间。它可以尤其在 $140\text{m}^2/\text{g}$ 与 $200\text{m}^2/\text{g}$ 之间。

[0060] BET 比表面积是根据在美国化学学会杂志 (The Journal of the American Chemical Society), 第 60 卷, 第 309 页, 1938 年 2 月中描述的布鲁诺尔-埃米特-泰勒法 (BRUNAUER-EMMETT-TELLER METHOD), 并且对应于标准 NF ISO 5794-1, 附录 D (2010 年 6 月) 确定的。CTAB 比表面积是外表面积, 它可以根据标准 NF ISO 5794-1, 附录 G (2010 年 6 月) 来确定。

[0061] 根据本发明所使用的二氧化硅的分散（和解附聚）的能力可以通过以下具体的解附聚试验来评估。

[0062] 粒度测量是在由超声破碎预先解附聚的二氧化硅的悬浮液上进行的（通过激光衍射）；由此测量了该二氧化硅解附聚（从 0.1 至几十微米的物体的裂解）的能力。超声下的解附聚是使用配备有探针（具有 19mm 的直径）的 Vibracell Bioblock (600W) 超声发生器进行的。粒度测量是在新帕泰克 (Sympatec) Helios/BF 粒度仪（配备有 R3 (0.9-175 μm) 类型的光学透镜）上通过激光衍射利用夫琅和费理论 (Fraunhofer theory) 来进行的。

[0063] 将 2 克 (+/-0.1 克) 的二氧化硅引入 50ml 烧杯（高：7.5cm 并且直径：4.5cm）中并且通过加入 48 克 (+/-0.1 克) 的去离子水来将重量补充到 50 克。由此获得了 4% 的水性二氧化硅悬浮液。

[0064] 随后如下在超声下进行解附聚：将该超声发生器的“定时器”按钮按下并且将时间调节为 5 分钟 30 秒。将该探针的振幅（对应于标称功率）调节至 80% 并且然后将该超声探针浸入存在于该烧杯中的二氧化硅悬浮液中超过 5 厘米。然后开启该超声探针并且在 80% 的探针振幅下进行解附聚 5 分钟 30 秒。

[0065] 随后通过向该粒度仪的容器中引入体积 V （以 ml 表示）的悬浮液进行粒度测量，这个体积 V 是这样，使得在该粒度仪上达到 8% 的光学密度。

[0066] 在使用超声解附聚之后的中数直径 \bar{O}_{50} 是这样，使得 50% 的颗粒按体积计具有小于 \bar{O}_{50} 的尺寸并且 50% 具有大于 \bar{O}_{50} 的尺寸。所获得的中数直径 \bar{O}_{50} 的值随着该二氧化硅解附聚能力的增加成比例地减少。

[0067] 还有可能确定该比率（ $10 \times V /$ 由该粒度仪检测的悬浮液的光学密度），这个光学密度对应于在引入该二氧化硅的期间由该粒度仪检测的真值。

[0068] 这个比率（解附聚因子 F_D ）是不能被粒度仪检测到的具有小于 $0.1 \mu\text{m}$ 尺寸的颗粒的含量的指示。此比率随着二氧化硅解附聚能力的增加成比例增大。

[0069] 总的来说，根据本发明使用的沉淀二氧化硅在用超声解附聚之后具有小于 $5.0 \mu\text{m}$ 、尤其小于 $4.5 \mu\text{m}$ 、并且特别是不超过 $4.0 \mu\text{m}$ 的中值直径 \bar{O}_{50} 。

[0070] 它通常具有大于 4.5ml 、尤其大于 5.5ml 、并且特别是大于 9.0ml 的超声解附聚因子 F_D 。

[0071] 根据本发明所使用的二氧化硅的 pH 通常在 6.0 与 7.5 之间。

[0072] pH 是根据来源于标准 ISO 787/9 的以下方法测量的（5% 的悬浮液在水中的 pH）：

[0073] 装置：

[0074] - 校准的 pH 计（读数精度到百分之一）

[0075] - 组合的玻璃电极

[0076] - 200ml 烧杯

[0077] - 100ml 量筒

[0078] - 精确到 0.01g 之内的天平。

[0079] 程序：

[0080] 将称量到 0.01 克内的 5 克的二氧化硅置于 200ml 烧杯中。然后将 95ml 水（用带刻度的量筒测量）加入该二氧化硅粉末。将由此获得的悬浮液剧烈搅拌（磁力搅拌） 10 分钟。然后进行 pH 测量。

[0081] 根据本发明待使用的沉淀二氧化硅可以处于任何物理状态，即，它可以呈基本上球形珠粒（微珠粒）、粉末或颗粒的形式。

[0082] 由此它可以是呈具有平均尺寸为至少 $80 \mu\text{m}$ 、优选至少 $150 \mu\text{m}$ 特别是在 $150 \mu\text{m}$ 与 $300 \mu\text{m}$ 之间例如在 $150 \mu\text{m}$ 与 $270 \mu\text{m}$ 之间的基本上球形珠粒的形式；此平均尺寸是根据标准 NF X 11507（1970 年 12 月）通过干法筛分和对应于 50% 的累积超尺寸的直径的测定来确定的。

[0083] 它还可以处于具有至少 $3 \mu\text{m}$ 、特别是至少 $10 \mu\text{m}$ 、优选地至少 $15 \mu\text{m}$ 的平均尺寸的粉末的形式。这个尺寸是例如在 $15 \mu\text{m}$ 与 $60 \mu\text{m}$ 之间。

[0084] 它可以呈颗粒的形式（通常具有基本上平行六面体形状），这些颗粒具有特别是

沿其最大尺寸的轴线的至少 1mm、例如在 1mm 与 10mm 之间的尺寸。

[0085] 在本发明中所使用的沉淀二氧化硅优选地具有在该弹性体组合物中令人满意的分散性。

[0086] 可以例如通过以下制备方法来得到在本发明的上下文中使用的、如以上定义的沉淀二氧化硅，该制备方法包括硅酸盐、特别是碱金属硅酸盐（例如硅酸钠）与酸化剂（例如硫酸）的沉淀反应。然后得到沉淀二氧化硅的悬浮液。然后具体地通过过滤将沉淀二氧化硅分离出来，产生滤饼，并且通常通过雾化来将其干燥。

[0087] 沉淀二氧化硅可以根据任何方法制备：具体地，将酸化剂加入硅酸盐原料（tailstock）中，或者将酸化剂和硅酸盐的全部或部分同时加入包含水和硅酸盐的原料中。

[0088] 可以通过例如如在专利 EP 0 520 862、EP 0 670 813、EP 0 670 814 和 EP 0 901 986 中描述的方法来制备在本发明中所使用的沉淀二氧化硅。

[0089] 在本发明中使用的沉淀二氧化硅可以是经处理的二氧化硅（例如使用如铝的阳离子“掺杂”的二氧化硅）。

[0090] 例如，沉淀二氧化硅可以通过如在专利 EP 0762992、EP 0762993 和 EP 0983966 以及在申请 EP 1355856 和 WO 2011/117400 中描述的方法来制备。

[0091] 还可以通过例如如在专利 EP 0917519 和申请 WO 03/016215 以及 WO 2009/112458 中描述的方法来制备在本发明中所使用的沉淀二氧化硅。

[0092] 可以使用商业可获得的沉淀二氧化硅、特别是商业的高度可分散的二氧化硅，作为根据本发明所使用的沉淀二氧化硅。作为可以使用的商业二氧化硅的实例，除其他之外，可以提及的是，二氧化硅 Zeosil 1165MP、Zeosil 1115MP、Zeosil Premium 200MP、Zeosil 1085GR、Zeosil 195HR、Zeosil HRS 1200MP、Ultrasil 5000GR、Ultrasil 7000GR、Ultrasil 9000GR、Hi-Sil EZ 160G-D、Hi-Sil EZ 150G、Hi-Sil HDP-320G、Hi-Sil 255CG-D 以及 Zeopol 8755LS。

[0093] 在其中根据本发明使用该一种或多种多元羧酸的弹性体组合物包含至少一种（天然的或合成的）弹性体。

[0094] 根据本发明，根据本发明所使用的弹性体组合物包含选自以下各项的至少一种弹性体组合物：

[0095] (1) 由异戊二烯或 2-甲基-1,3-丁二烯的均聚反应而得到的合成聚异戊二烯；

[0096] (2) 由异戊二烯与选自以下各项的一种或多种烯键式不饱和单体的共聚反应而得到的合成聚异戊二烯：

[0097] (2.1) 除异戊二烯之外具有从 4 至 22 个碳原子的共轭二烯单体，例如 1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯（或氯丁二烯）、1-苯基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯或 2,4-己二烯；

[0098] (2.2) 具有从 8 至 20 个碳原子的乙烯基芳香族单体，例如苯乙烯，邻-、间-或对-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、二乙烯基苯或乙烯基萘；

[0099] (2.3) 具有从 3 至 12 个碳原子的乙烯基腈单体，例如丙烯腈或甲基丙烯腈；

[0100] (2.4) 由丙烯酸或甲基丙烯酸与具有从 1 至 12 个碳原子的链烷醇衍生的丙烯酸酯单体，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸

2-乙基己基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯或甲基丙烯酸异丁酯；

[0101] (2.5) 上述单体 (2.1) 至 (2.4) 中至少两种的混合物；共聚聚异戊二烯，该共聚聚异戊二烯包含按重量计在 20% 与 99% 之间的异戊二烯单元和按重量计在 80% 与 1% 之间的二烯烃、乙烯基芳香族化合物、乙烯基腈和 / 或丙烯酸酯单元，并且例如由聚（异戊二烯 - 丁二烯）、聚（异戊二烯 - 苯乙烯）以及聚（异戊二烯 - 丁二烯 - 苯乙烯）组成；

[0102] (3) 由上述共轭二烯单体 (2.1) 之一的均聚反应得到的聚二烯，例如聚丁二烯和聚氯丁二烯；

[0103] (4) 由上述共轭二烯 (2.1) 中至少两种一起的共聚反应或者由一种或多种上述不饱和单体 (2.2)、(2.3) 和 / 或 (2.4) 的共聚反应而得到的聚二烯，例如聚（丁二烯 - 苯乙烯）和聚（丁二烯 - 丙烯腈）；

[0104] (5) 由乙烯、含有从 3 至 6 个碳原子的 α - 烯烃与含有从 6 至 12 个碳原子的非共轭二烯单体的共聚反应而得到的三元共聚物，例如由乙烯或丙烯与上述类型的非共轭二烯单体（尤其诸如 1,4- 己二烯、亚乙烯基 - 降冰片烯 (ethylidene-norbornene)、双环戊二烯 (EPDM 弹性体) 得到的弹性体；

[0105] (6) 天然橡胶和环氧化天然橡胶；

[0106] (7) 由异丁烯和异戊二烯的共聚反应而得到的共聚物，以及还有这些共聚物的卤化形式、特别是氯化形式或溴化形式；

[0107] (8) 与上述聚合物相关的官能化聚合物（带有例如在链的侧位或末端的并且可以与二氧化硅相互作用的极性基团）；

[0108] (9) 上述弹性体 (1) 至 (8) 中至少两种的混合物。

[0109] 优选地，该弹性体组合物包含选自以下各项的至少一种弹性体：

[0110] (1) 均聚的合成聚异戊二烯；

[0111] (2) 由聚（异戊二烯 - 丁二烯）、聚（异戊二烯 - 苯乙烯）和聚（异戊二烯 - 丁二烯 - 苯乙烯）组成的共聚的合成聚异戊二烯；

[0112] (3) 由聚丁二烯和聚氯丁二烯组成的均聚的合成聚二烯；

[0113] (4) 聚（丁二烯 - 苯乙烯）；

[0114] (5) 乙烯 - 丙烯 - 二烯烃 (EPDM) 三元共聚物；

[0115] (6) 天然橡胶和环氧化天然橡胶；

[0116] (7) 丁基橡胶；

[0117] (8) 与上述聚合物相关的官能化聚合物（带有例如在链的侧位或末端的并且可以与二氧化硅相互作用的极性基团）；

[0118] (9) 上述弹性体 (1) 至 (8) 中至少两种的混合物。

[0119] 甚至更优选地，该弹性体组合物包含选自以下各项的至少一种弹性体：

[0120] (1) 聚异戊二烯 (IR)，(2) 聚（异戊二烯 - 丁二烯）(BIR)、聚（异戊二烯 - 苯乙烯）(SIR)、聚（异戊二烯 - 丁二烯 - 苯乙烯）(SBIR)，(3) 聚丁二烯 (BR)，(4) 聚（丁二烯 - 苯乙烯）(SBR，尤其是 ESBR (乳液) 或 SSBR (溶液))，(5) 乙烯 - 丙烯 - 二烯烃 (EPDM) 三元共聚物，(6) 天然橡胶 (NR) 和环氧化天然橡胶 (ENR)，以及 (8) 它们的相关的官能化聚合物（带有例如在链的侧位或末端的并且可以与二氧化硅相互作用的极性基团）。

[0121] 根据本发明的非常优选的变体,该弹性体组合物包含至少一种聚(丁二烯-苯乙烯)和聚丁二烯的混合物、特别是包含聚(丁二烯-苯乙烯)和聚丁二烯的混合物作为弹性体。

[0122] 根据本发明的第二非常优选的变体,该弹性体组合物包含至少一种聚(丁二烯-苯乙烯)和天然橡胶的混合物、特别是包含聚(丁二烯-苯乙烯)和天然橡胶的混合物作为弹性体。

[0123] 根据本发明的另一个非常优选的变体,该弹性体组合物包含至少一种天然橡胶、特别是仅包含天然橡胶作为弹性体。

[0124] 总体上,根据本发明所采用的弹性体组合物额外地包含在弹性组合物领域通常采用的全部或部分其他组分和辅助添加剂。

[0125] 因此,它通常包含选自以下各项的至少一种化合物:硫化剂(例如硫或贡献硫的化合物(比如秋兰姆衍生物))、硫化促进剂(例如胍衍生物或噻唑衍生物)、硫化活化剂(例如硬脂酸、硬脂酸锌和氧化锌,可任选地将其在该组合物的制备过程中分部分地引入)、炭黑、保护剂(特别是抗氧化剂和/或抗臭氧剂,例如N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺)、抗返原剂(例如六亚甲基-1,6-双(硫代硫酸酯)或1,3-双(柠康酰亚胺甲基)苯)或增塑剂。

[0126] 应指出根据本发明所使用的并且如在前述说明书中描述的一种或多种多元羧酸可以在它们使用之前与至少一种在弹性体组合物领域中通常使用的辅助添加剂混合。

[0127] 根据本发明所使用的弹性体组合物可以用硫硫化(然后获得硫化产品)或特别是用过氧化物或其他交联体系(例如二胺或酚醛树脂)交联。

[0128] 总体上,根据本发明所使用的弹性体组合物还包含至少一种(二氧化硅/聚合物)偶联剂和/或至少一种遮盖剂;除其他之外,它们还可以包含抗氧化剂。

[0129] 尤其可以使用的偶联剂的非限制性实例包括“对称的”或“不对称的”聚硫硅烷;更具体地可以提及的是双((C₁-C₄)烷氧基(C₁-C₄)烷基甲硅烷基(C₁-C₄)烷基)多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物),例如双(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)多硫化物或双(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)多硫化物,如三乙氧基甲硅烷基丙基四硫化物。还可以提及的是单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基四硫化物。还可以提及的是包含掩蔽的或游离的硫醇官能团的硅烷。

[0130] 该偶联剂可以预先接枝到该弹性体上。

[0131] 它还可以以游离形式(即没有预先接枝)或接枝到二氧化硅的表面上使用。对任选的遮盖剂同样是这种情况。

[0132] 该偶联剂可以任选地与适合的“偶联活化剂”相结合,该偶联活化剂即,当其与此种偶联剂混合时增加后者的效力的化合物。

[0133] 二氧化硅在弹性体组合物中的重量比可以在相当宽的范围内变化。它通常表示一种或多种弹性体的量的按重量计从0.1至2倍、特别是按重量计从0.2至1.5倍、尤其是按重量计从0.2至0.8倍(例如按重量计从0.3至0.7倍)或者按重量计从0.8至1.2倍(例如按重量计从0.9至1.1倍)。

[0134] 根据本发明所使用的弹性体组合物中使用的二氧化硅可以有利地构成该弹性体组合物的无机增强填充剂的全部、并且甚至该弹性体组合物的增强填充剂的全部。

[0135] 然而,根据本发明的弹性体组合物中使用的二氧化硅可以任选地与以下项相结合:至少一种其他的增强填充剂,诸如具体地商业上高度可分散的二氧化硅,诸如像, Zeosil 1165MP 或 Zeosil 1115MP,处理过的沉淀二氧化硅(例如,使用如铝的阳离子“掺杂的”沉淀二氧化硅);另一种无机增强填充剂,诸如像,氧化铝,或者甚至有机增强填充剂,具体地炭黑(任选地覆盖有例如二氧化硅的无机层)。根据本发明所使用的弹性体组合物中使用的二氧化硅,然后优选地构成该增强填充剂的全部的按重量计至少 50%、或者甚至按重量计至少 80%。

[0136] 如在前述说明书中描述的弹性体组合物中的至少一种多元羧酸的根据本发明的用途可以更特别地在以下制造情况下发生:鞋底(优选地在偶联剂(二氧化硅/聚合物)、例如三乙氧基甲硅烷基丙基四硫化物的存在下)、地板覆盖物、气体阻隔物、阻燃材料以及还有工程部件,诸如缆车轘、用于家用电器的密封件、用于液体或气体管道的密封件、制动系统密封件、管道(柔性的)、护套(尤其是电缆护套)、电缆、引擎托架(engine support)、电池隔膜、输送带或传输带。

[0137] 有利地,如在前述说明书中描述的弹性体组合物中的至少一种多元羧酸的根据本发明的用途可以在制造轮胎、具体地为轮胎胎面胶(特别是对于轻型车辆或对于重型货车(例如卡车)而言)的情况下发生。

[0138] 根据依照本发明中的用途得到的弹性体组合物,包含有效量的一种或多种多元羧酸。

[0139] 更具体地,产生于本发明的弹性体组合物可以包含(重量份)每 100 份的一种或多种弹性体:

[0140] 10 至 200 份、特别地 20 至 150 份、尤其 30 至 120 份、例如 35 至 110 份的如以上描述的并且用作无机增强填充剂的沉淀二氧化硅;

[0141] 0.10 至 10.00 份、优选地 0.15 至 5.00 份、特别地 0.20 至 2.50 份、尤其 0.25 至 2.00 份、例如 0.25 至 1.00 份的一种或多种多元羧酸。

[0142] 作为更具体的实例,来源于本发明的弹性体组合物可以包含(重量份),每 100 份的一种或多种弹性体,20 至 80 份、尤其 30 至 70 份、或 80 至 120 份、尤其 90 至 110 份的如以上所描述的作为无机增强填充剂的沉淀二氧化硅。

[0143] 来源于本发明的弹性体组合物还可以包含(重量份),对于 100 份的一种或多种弹性体,0.50 至 20.00 份、特别是 1.00 至 15.00 份、尤其 1.50 至 12.00 份、例如 2.00 至 10.00 份的偶联剂。

[0144] 有利地,在弹性体组合物中的一种或多种多元羧酸的根据本发明的用途可以给予所述组合物粘度降低,从而有助于其使用,而与此同时不使其动态特性和机械特性衰减。因此这使得有可能获得令人满意的实施/增强/滞后特性的折中。

[0145] 本发明的第二目的是如以上描述的弹性体组合物,由此包含至少一种弹性体、作为无机增强填充剂的沉淀二氧化硅以及至少一种多元羧酸,所述多元羧酸不包含在所述沉淀二氧化硅内。

[0146] 将之前都已经在根据本发明的第一目的的至少一种多元羧酸的用途的上下文中描述的每一者施用到这些弹性体组合物上并且施用到用于制备这些弹性体组合物的方法中。

[0147] 在本发明的第二目的中,它涉及处于自然状态(即,固化之前)和处于固化状态(即,在交联和硫化之后)二者的弹性体组合物。

[0148] 本发明的第三目的是用于制备根据本发明的弹性体组合物的方法,所述方法包括将至少一种弹性体、沉淀二氧化硅和至少一种多元羧酸混合的步骤。

[0149] 根据此制备方法,根据本发明的弹性体组合物可以根据任何常规的两阶段程序来制备。第一阶段(“非生产”阶段)是高温热机械加工的阶段。接着是在总体上小于 110°C 的温度下的机械加工的第二阶段(“生产”阶段),其中引入硫化系统。

[0150] 根据本发明的弹性体组合物可以用来制造包含所述组合物的成品或半成品。

[0151] 因此,本发明的第四目的是包含至少一种(具体而言基于)之前描述的所述弹性体组合物(特别是基于以上提及的硫化产品)的物品,这些物品由以下各项组成:鞋底(优选地在偶联剂(二氧化硅/聚合物)、例如三乙氧基甲硅烷基丙基四硫化物的存在下)、地板覆盖物、气体阻隔物、阻燃材料以及还有工程部件,诸如缆车轘、用于家用电器的密封件、用于液体或气体管道的密封件、制动系统密封件、管道(柔性的)、护套(尤其是电缆护套)、电缆、引擎托架、电池隔膜、输送带或传输带。

[0152] 有利地,包含(具体而言基于)至少一种之前描述的所述弹性体组合物的这些物品由轮胎、具体而言轮胎胎面胶(特别是对于轻型车辆或对于重型货车(例如卡车)而言)组成。

[0153] 以下的实例说明本发明,但不限制其范围。

[0154] 实例

[0155] 实例 1

[0156] 其组成(表示为重量份每 100 份弹性体(phr))在下表中示出的弹性体组合物在 Brabender 类型的密炼机(380ml)中制备:

[0157] 表 I

[0158]

组成	对照物 1	组合物 1
SBR (1)	96.2	96.2
BR (1)	30	30
二氧化硅 (2)	80	80
多元羧酸的混合物 (3)	6.4	0.4
偶联剂 (4)	6.4	6.4
炭黑 (N330)	5	6.4
增塑剂 (5)	2.5	5
ZnO	2	2.5
硬脂酸	1.9	2

[0159]

抗氧化剂 (6)		1.9
DPG (7)	2.0	2.0
CBS (8)	1.7	1.7
硫	1.4	1.4

[0160] (1) SBR 溶液 (来自朗盛公司 (Lanxess), 的 Buna VSL5228-2) 具有 52% ±4% 的乙烯基单元; 28% ±2% 的苯乙烯单元; 在 -20°C 左右的 T_g; 用按重量计 37.5% ±2.8% 的油 /BR (来自朗盛公司的 Buna CB 24) 疏开的 100phr 的 SBR

[0161] (2) 二氧化硅 Zeosil 1165MP, 来自罗地亚公司 (苏威公司 (Solvay))

[0162] (3) AGS 酸 (来自罗地亚公司的己二酸、戊二酸、丁二酸 - 按重量计 26% 的己二酸、按重量计 52% 的戊二酸、按重量计 21% 的丁二酸、1% 的其他物质) 的混合物

[0163] (4) TESPT (来自法国雷孚斯 (Lehvoss France sarl) 公司的 Luvomaxx TESPT)

[0164] (5) Vivattec 500, 来自 H&R 公司

[0165] (6) N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-对苯二胺 (来自富莱克斯 (Flexsys) 公司的 Santoflex 6-PPD)

[0166] (7) 二苯胍 (来自莱茵化学公司的 Rhenogran DPG-80)

[0167] (8) N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺 (来自莱茵化学公司的 Rhenogran CBS-80)

[0168] 用于制备这些弹性组合物的方法

[0169] 用于制备这些橡胶组合物的方法在两个连续的制备阶段中进行。第一阶段包括高温热机械加工的阶段。接着是在小于 110°C 的温度下的机械加工的第二阶段。这个阶段使得硫化系统的引入成为可能。

[0170] 该第一阶段是使用 Brabender 品牌的密炼机类型的混合装置 (容量为 380ml) 进行的。填充系数为 0.6。在每种情况下对初始温度和转子的速度进行设定以便实现约 140°C -160°C 的混合物下降温度。

[0171] 在此分解为两个工序 (pass), 该第一阶段使得有可能在第一工序中结合这些弹性体并且然后结合该增强填充剂 (分批引入) 连同该多元羧酸、该偶联剂和该硬脂酸的混合物。对于这一工序, 持续时间在 4 与 10 分钟之间。

[0172] 在冷却该混合物 (低于 100°C 的温度) 之后, 第二工序使得有可能结合氧化锌和保护剂 / 抗氧化剂 (特别是 6-PPD)。这一工序的持续时间为在 2 与 5 分钟之间。

[0173] 在冷却该混合物之后 (小于 100°C 的温度), 该第二阶段使得该硫化系统 (硫和促进剂, 如 CBS) 的引入成为可能。它在预热到 50°C 的开放式炼胶机上进行。这一阶段的持续时间在 2 与 6 分钟之间。

[0174] 随后将每种最终混合物以具有 2-3mm 厚度的块体形式压延。

[0175] 关于所获得的这些“原”混合物, 它们的流变学特性的评价使得有可能最优化硫化时间和硫化温度。

[0176] 随后, 测量在固化最佳值 (T₉₈) 下硫化的这些混合物的机械和动态特性。

[0177] 流变特性

[0178] - 这些原混合物的粘度

[0179] 在 100℃下使用 MV 2000 流变仪在原状态下的组合物上测量门尼稠度并且还根据标准 NF ISO 289 确定门尼应力 - 松弛速率。

[0180] 在预热一分钟之后在 4 分钟结束时读取的扭矩值 (门尼大 (Mooney Large) (1+4) - 在 100℃下) 在表 II 中示出。在原混合物的制备之后进行试验。

[0181] 表 II

[0182]

组成	对照物 1	组合物 1
ML (1+4) - 100℃	89	77
门尼松弛	0.307	0.306

[0183] 发现相对于参比组合物 (对照物 1) 的值,本发명의组合物 (组合物 1) 允许初始原粘度的相当大的降低。

[0184] 随时间的推移这种类型的行为在实施包含二氧化硅的橡胶混合物的情况下对于本领域的技术人员很有用。

[0185] - 组合物的流变测定

[0186] 在原始状态下的组合物上进行测量。关于在 160℃下、使用 Monsanto ODR 流变仪、根据标准 NF ISO 3417 进行的流变学测试的结果在表 III 中给出。

[0187] 根据此试验,将试验组合物放置在调节在 160℃的温度的试验室中 30 分钟,并测量了通过该组合物抵抗包括在该试验室中的双锥形转子的低振幅 (3°) 振荡的阻力矩,该组合物完全装满所考虑的该室。

[0188] 从扭矩随时间变化的曲线确定以下:

[0189] - 最小扭矩 (Tmin),其反映了在所考虑的温度下组合物的粘度;

[0190] - 最大扭矩 (Tmax);

[0191] - Δ 扭矩 ($\Delta T = T_{max} - T_{min}$),其反映了通过交联系统和 (如果需要) 偶联剂的作用所引起的交联度;

[0192] - 获得对应于 98% 完全硫化的硫化状态所必需的时间 T98 (这个时间作为硫化最佳值);

[0193] - 以及焦化时间 TS2,对应于为了在所考虑的温度 (160℃) 下具有最小扭矩以上的 2 点升高所必需的时间并且其反映了以下的时间,在该时间期间有可能在此温度下加工原混合物而不引发硫化 (该混合物从 TS2 固化)。

[0194] 所获得的结果在表 III 中示出。

[0195] 表 III

[0196]

组成	对照物 1	组合物 1
Tmin (dN.m)	19.8	17.7
T 最大 (dN.m)	76.9	75.5

Δ 扭矩 (dN.m)	57.1	57.8
TS 2(min)	2.7	3.7
T98(min)	23.5	25.1

[0197] 相对于参比 (对照物 1), 本发明的组合物 (组合物 1) 的使用使得有可能减小最小粘度 (在原粘度上的改进的标志) 而不损坏硫化行为。

[0198] - 硫化产品的机械特性

[0199] 在 160°C 的温度下在最佳地硫化的组合物 (T98) 上进行测量。

[0200] 单轴拉伸试验在 Instron 5564 装置上在 500mm/min 的速度下根据标准 NF ISO 37 的说明用 H2 类型的测试样品进行。x% 模量, 对应于在 x% 拉伸应变下测量的应力, 并且极限强度是以 MPa 表示; 断裂伸长率是以 % 表示。有可能确定增强指数 (RI), 其等于在 300% 应变下的模量与在 100% 应变下的模量的比率。

[0201] 这些硫化产品的肖氏 A 硬度测量根据标准 ASTM D 2240 的说明进行。给出的值在 15 秒内测量。

[0202] 所测量的特性整理在表 IV 中。

[0203] 表 IV

[0204]

组成	对照物 1	组合物 1
10% 模量 (MPa)	0.6	0.6
100% 模量 (MPa)	2.7	2.6
300% 模量 (MPa)	14.6	14.3
极限强度 (MPa)	19.4	19.3
断裂伸长率 (%)	370	375
RI	5.4	5.5
肖氏 A 硬度 -15s(pts)	63	62

[0205] 发现从本发明得到的组合物 (组合物 1) 具有与用对照组合物所获得的相似的机械特性的折中。

[0206] 使用本发明的组合物 (组合物 1) 使得有可能保持良好的增强水平。

[0207] 硫化产品的动态特性

[0208] 动态特性是根据标准 ASTM D 5992 在粘度分析仪 (Metravib VA3000) 上测量的。

[0209] 记录硫化样品 (具有 95mm² 的横截面和 14mm 的高度的圆柱形测试样品) 的损耗因数 ($\tan \delta$) 和压缩动态复模量 (E^*) 的值。最初使该样品经受 10% 的预应变并且然后经受在加或减 2% 的交替压缩中的正弦应变。这些测量在 60°C 下并且在 10Hz 的频率下进行。

[0210] 结果（在表 V 中呈现的）是压缩复模量 (E^* , 60°C, 10Hz) 和损耗因数 ($\tan \delta$, 60°C, 10Hz)。

[0211] 将损耗因数 ($\tan \delta$) 和动态剪切弹性模量的幅度 ($\Delta G'$) 的值记录在硫化的样品（具有 8mm²的横截面和 7mm 的高度的平行六面体测试样品）上。使该样品在 40°C 的温度下和 10Hz 的频率下经受双交替正弦剪切应变。这些应变幅度扫描过程根据向外 - 返回循环 (outward-return cycle) 进行, 从 0.1% 到 50% 向外进行并且然后从 50% 至 0.1% 返回。

[0212] 在表 V 中呈现的这些结果产生自返回应变幅度扫描, 并且与损耗因数的最大值 ($\tan \delta_{\max}$ 返回, 40°C, 10Hz) 有关, 并且与在 0.1% 与 50% 应变的值之间的弹性模量的幅度 ($\Delta G'$, 40°C, 10Hz) 有关 (佩恩效应)。

[0213] 表 V

[0214]

组成	对照物 1	组合物 1
E^* , 60°C, 10Hz (MPa)	8.6	8.4
$\tan \delta$, 60°C, 10Hz	0.128	0.123
$\Delta G'$, 40°C, 10Hz (MPa)	2.0	1.9
$\tan \delta_{\max}$ 返回, 40°C, 10Hz	0.223	0.217

[0215] 相对于参比 (对照物 1), 本发明的组合物 (组合物 1) 的使用使得就损耗因数的最大值和弹性模量的幅值 (或佩恩效应) 而言有可能获得相似的值。

[0216] 不同表 II 至 V 的检验示出了相对于参比 (对照物 1), 根据本发明的组合物 (组合物 1) 使得有可能得到令人满意的实施 / 增强 / 滞后特性的折中, 具体而言是实施的提高 (在粘度方面的增加), 而不劣化机械和动态特性。

[0217] 实例 2

[0218] 弹性体组合物, 以每 100 份弹性体的重量份 (phr) 表示, 其组成在下表 VI 中示出, 是在 Haake 型的密炼机 (380ml) 中制备的:

[0219] 表 VI

[0220]

组成	对照物 2	组合物 2
SBR (1)	103	103
NR (1)	25	25
二氧化硅 (2)	80	80
多元羧酸的混合物 (3)	-	0.8
偶联剂 (4)	6.4	6.4
炭黑 (N330)	3.0	3.0
ZnO	2.5	2.5
硬脂酸	2.0	2.0
抗氧化剂 1 (5)	1.9	1.9
DPG (6)	1.5	1.5
CBS (7)	1.7	1.7
硫	1.1	1.1

[0221] (1) SBR溶液(来自朗盛公司的Buna VSL 5228-2),具有52%±4%的乙烯基单元;28%±2%的苯乙烯单元;在-20℃左右的T_g;用按重量计37.5%±2.8%的油/天然橡胶CVR CV60疏开的100phr的SBR(由Safic-Alcan公司供应)

[0222] (2) 二氧化硅 Zeosil 1165MP,来自罗地亚公司(苏威公司)

[0223] (3) MGA酸(来自罗地亚公司的甲基戊二酸、乙基丁二酸和己二酸-按重量计94.8%的甲基戊二酸、按重量计4.9%的乙基丁二酸酐、按重量计0.2%的己二酸、0.1%的其他物质)的混合物

[0224] (4) TESPT(来自法国雷孚斯公司的Luvomaxx TESPT)

[0225] (5) N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-对苯二胺(来自富莱克斯(Flexsys)公司的Santoflex 6-PPD)

[0226] (6) 二苯胍(来自莱茵化学公司的Rhenogran DPG-80)

[0227] (7) N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(来自莱茵化学公司的Rhenogran CBS-80)

[0228] 用于制备这些弹性组物的方法

[0229] 用于制备这些橡胶组物的方法在两个连续的制备阶段中进行。第一阶段包括高温热机械加工的阶段。接着是在小于110℃的温度下的机械加工的第二阶段。这个阶段使得硫化系统的引入成为可能。

[0230] 该第一阶段是使用Haake品牌的密炼机类型的混合装置(容量为380ml)进行的。填充系数为0.6。在每种情况下对初始温度和转子的速度进行设定以便实现约140℃-160℃的混合物下降温度。

[0231] 在此分解为两个工序,该第一阶段使得有可能在第一工序中结合这些弹性体并且然后结合该增强填充剂(分批引入)连同该多元羧酸、该偶联剂和该硬脂酸的混合物。对于这一工序,持续时间在4与10分钟之间。

[0232] 在冷却该混合物（低于 100℃ 的温度）之后，第二工序使得有可能结合氧化锌和保护剂 / 抗氧化剂（特别是 6-PPD）。这一工序的持续时间为在 2 与 5 分钟之间。

[0233] 在冷却该混合物之后（小于 100℃ 的温度），该第二阶段使得该硫化系统（硫和促进剂，如 CBS）的引入成为可能。它在预热到 50℃ 的开放式炼胶机上进行。这一阶段的持续时间在 2 与 6 分钟之间。

[0234] 随后将每种最终混合物以具有 2-3mm 厚度的块体形式压延。

[0235] 关于所获得的这些“原”混合物，它们的流变学特性的评价使得有可能最优化硫化时间和硫化温度。

[0236] 随后，测量在固化最佳值（T98）下硫化的这些混合物的机械和动态特性。

[0237] 流变特性

[0238] - 这些原混合物的粘度

[0239] 在 100℃ 下使用 MV 2000 流变仪在原始状态下的组合物上测量门尼稠度并且还根据标准 NF ISO 289 确定门尼应力 - 松弛速率。

[0240] 在预热 1 分钟之后在 4 分钟结束时读出的扭矩值（门尼大 (1+4) - 在 100℃ 下）在表 VII 中示出。在原混合物的制备之后进行试验。

[0241] 表 VII

[0242]

组成	对照物 2	组合物 2
ML (1+4) - 100℃	78	73
门尼松弛	0.292	0.304

[0243] 发现相对于参比（对照物 2），本发明的组合物（组合物 2）允许初始原粘度的相当大的降低。

[0244] 随时间的推移这种类型的行为在实施包含二氧化硅的橡胶混合物的情况下对于本领域的技术人员很有用。

[0245] - 组合物的流变测定

[0246] 在原始状态下的组合物上进行测量。关于在 160℃ 下、使用 Monsanto ODR 流变仪、根据标准 NF ISO 3417 进行的流变学测试的结果在表 VIII 中给出。

[0247] 根据此试验，将试验组合物放置在调节在 160℃ 的温度的试验室中 30 分钟，并测量了通过该组合物抵抗包括在该试验室中的双锥形转子的低振幅（3°）振荡的阻力矩，该组合物完全装满所考虑的该室。

[0248] 从扭矩随时间变化的曲线确定以下：

[0249] - 最小扭矩（Tmin），其反映了在所考虑的温度下组合物的粘度；

[0250] - 最大扭矩（Tmax）；

[0251] - Δ 扭矩（ $\Delta T = T_{max} - T_{min}$ ），其反映了通过交联系统和（如果需要）偶联剂的作用所引起的交联度；

[0252] - 获得对应于 98% 完全硫化的硫化状态所必需的时间 T98（这个时间作为硫化最佳值）；

[0253] - 以及焦化时间 TS2, 对应于为了在所考虑的温度 (160°C) 下具有最小扭矩以上的 2 点升高所必需的时间并且其反映了以下的时间, 在该时间期间有可能在此温度下加工原混合物而不引发硫化 (该混合物从 TS2 固化)。

[0254] 所获得的结果在表 VIII 中示出。

[0255] 表 VIII

[0256]

组成	对照物 2	组合物 2
T _{min} (dN.m)	15.3	13.6
T _{最大} (dN.m)	53.6	52.0
Δ 扭矩 (dN.m)	38.3	38.4
TS2 (min)	3.7	4.9
T98 (min)	25.4	24.8

[0257] 相对于参比 (对照物 2), 本发明的组合物 (组合物 2) 的使用使得有可能减小最小粘度 (在原粘度上的改进的标志) 而不损坏硫化行为。

[0258] 硫化产品的机械特性

[0259] 在 160°C 的温度下在最佳地硫化的组合物 (T98) 上进行测量。

[0260] 单轴拉伸试验在 Instron 5564 装置上在 500mm/min 的速度下根据标准 NF ISO 37 的说明用 H2 类型的测试样品进行。x% 模量, 对应于在 x% 应变下测量的应力, 并且极限强度是以 MPa 表示; 断裂伸长率是以 % 表示。有可能确定增强指数 (RI), 其等于在 300% 应变下的模量与在 100% 应变下的模量的比率。

[0261] 这些硫化产品的肖氏 A 硬度测量根据标准 ASTM D 2240 的说明进行。给出的值在 15 秒内测量。

[0262] 所测量的特性整理在表 IX 中。

[0263] 表 IX

[0264]

组成	对照物 2	组合物 2
10% 模量 (MPa)	0.5	0.5
100% 模量 (MPa)	2.5	2.3
300% 模量 (MPa)	15.3	13.9
极限强度 (MPa)	20.4	20.0
断裂伸长率 (%)	374	386

RI	6.1	6.0
肖氏 A 硬度 -15s (pts)	56	55

[0265] 发现本发明的组合物（组合物 2）具有与用对照组合物所获得的相似的机械特性的折中。

[0266] 本发明的组合物（组合物 2）的使用使得有可能保持与参比（对照物 2）的相似的增强水平。

[0267] 硫化产品的动态特性

[0268] 动态特性是根据标准 ASTM D 5992 在粘度分析仪 (Metravib VA3000) 上测量的。

[0269] 记录硫化样品（具有 95mm²的横截面和 14mm 的高度的圆柱形测试样品）的损耗因数 ($\tan \delta$) 和压缩动态复模量 (E^*) 的值。最初使该样品经受 10% 的预应变并且然后经受在加或减 2% 的交替压缩中的正弦应变。这些测量在 60°C 下并且在 10Hz 的频率下进行。

[0270] 在表 X 中呈现的这些结果是压缩复模量 (E^* , 60°C, 10Hz) 和损耗因数 ($\tan \delta$, 60°C, 10Hz)。

[0271] 将损耗因数 ($\tan \delta$) 和动态剪切弹性模量的幅度 ($\Delta G'$) 的值记录在硫化的样品（具有 8mm²的横截面和 7mm 的高度的平行六面体测试样品）上。使该样品在 40°C 的温度下和 10Hz 的频率下经受双交替正弦剪切应变。这些应变幅度扫描过程根据向外 - 返回循环进行, 从 0.1% 到 50% 向外进行并且然后从 50% 至 0.1% 返回。

[0272] 在表 X 中呈现的这些结果产生自返回应变幅度扫描, 并且与损耗因数的最大值 ($\tan \delta_{\max}$ 返回, 40°C, 10Hz) 有关, 并且与在 0.1% 与 50% 应变的值之间的弹性模量的幅值 ($\Delta G'$, 40°C, 10Hz) 有关 (佩恩效应)。

[0273] 表 X

[0274]

组成	对照物 2	组合物 3
E^* , 60°C, 10Hz (MPa)	5.5	5.4
$\tan \delta$, 60°C, 10Hz	0.120	0.119
$\Delta G'$, 40°C, 10Hz (MPa)	1.13	1.11
$\tan \delta_{\max}$ 返回, 40°C, 10Hz	0.202	0.189

[0275] 相对于参比（对照物 2），本发明的组合物（组合物 2）的使用使得就损耗因数的最大值和弹性模量的幅值或佩恩效应而言有可能获得相似的值。

[0276] 不同表 VII 至 X 的检验示出了相对于对照组合物（对照物 2），根据本发明的组合物（组合物 2）使得有可能得到令人满意的实施 / 增强 / 滞后特性的折中, 具体而言是实施的提高（在粘度方面的增加），而不劣化机械和动态特性。

[0277] 实例 3

[0278] 其组成（表示为重量份每 100 份弹性体 (phr)）在下表中示出的弹性体组合物在 Brabender 类型的密炼机 (380ml) 中制备：

[0279] 表 XI

[0280]

组成	对照物 3	组合物 3
NR (1)	100	100
二氧化硅 (2)	38	38
炭黑 (N234)	17	17
二羧酸 (3)	-	0.4
偶联剂 (4)	3	3
ZnO	3	3
硬脂酸	2.5	2.5
抗氧化剂 1 (5)	1.5	1.5
抗氧化剂 2 (6)	1.0	1.0
炭黑 (N330)	3	3
CBS (7)	2.2	2.2
硫	1.5	1.5
TBzTD (8)	0.2	0.2

[0281] (1) 天然橡胶 CVR CV60 (由 Safic-Alcan 公司供应)

[0282] (2) 二氧化硅 Zeosil 1165MP, 来自罗地亚公司 (苏威公司)

[0283] (3) 丁二酸 (来自奥德里奇 (Aldrich) 公司)

[0284] (4) TESPT (来自法国雷孚斯公司的 Luvomaxx TESPT)

[0285] (5) N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-对苯二胺 (来自富莱克斯 (Flexsys) 公司的 Santoflex 6-PPD)

[0286] (6) 2,2,4-三甲基-1H-喹啉 (来自富莱克斯公司的 Permanax TQ)

[0287] (7) N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺 (来自莱茵化学公司的 Rhenogran CBS-80)

[0288] (8) 四苄基秋兰姆二硫化物 (来自莱茵化学公司的 Rhenogran TBzTD-70)

[0289] 用于制备这些弹性组合物方法

[0290] 用于制备这些橡胶组合物方法在两个连续的制备阶段中进行。第一阶段包括高温热机械加工的阶段。接着是在小于 110°C 的温度下的机械加工的第二阶段。这个阶段使得硫化系统的引入成为可能。

[0291] 该第一阶段是使用 Brabender 品牌的密炼机类型的混合装置 (容量为 380ml) 进行的。填充系数为 0.6。在每种情况下对初始温度和转子的速度进行设定以便实现约 140°C -160°C 的混合物下降温度。

[0292] 在此分解为两个工序, 该第一阶段使得有可能在第一工序中结合这些弹性体并且然后结合该增强填充剂 (分批引入) 连同该多元羧酸、该偶联剂和该硬脂酸。对于这一工序, 持续时间在 4 与 10 分钟之间。

[0293] 在冷却该混合物（低于 100°C 的温度）之后，第二工序使得有可能结合氧化锌和保护剂 / 抗氧化剂（特别是 6-PPD）。这一工序的持续时间为在 2 与 5 分钟之间。

[0294] 在冷却该混合物之后（小于 100°C 的温度），该第二阶段使得该硫化系统（硫和促进剂，如 CBS）的引入成为可能。它在预热到 50°C 的开放式炼胶机上进行。这一阶段的持续时间在 2 与 6 分钟之间。

[0295] 随后将每种最终混合物以具有 2-3mm 厚度的块体形式压延。

[0296] 关于所获得的这些“原”混合物，它们的流变学特性的评价使得有可能最优化硫化时间和硫化温度。

[0297] 随后，测量在固化最佳值（T98）下硫化的这些混合物的机械和动态特性。

[0298] 流变特性

[0299] - 这些原混合物的粘度

[0300] 在 100°C 下使用 MV 2000 流变仪在原始状态下的组合物上测量门尼稠度并且还根据标准 NF ISO 289 确定门尼应力 - 松弛速率。

[0301] 在预热 1 分钟之后在 4 分钟结束时读出的扭矩值（dropping(1+4)- 在 100°C 下）在表 XII 中示出。在原混合物的制备之后进行试验。

[0302] 表 XII

[0303]

组成	对照物 3	组合物 3
ML(1+4)-100°C	61	56
门尼松弛	0.365	0.418

[0304] 发现相对于参比组合物（对照物 3）的值，本发明的组合物（组合物 3）允许初始原粘度的令人满意的降低。

[0305] 随时间的推移这种类型的行为在加工包含二氧化硅的橡胶混合物的情况下对于本领域的技术人员很有用。

[0306] - 组合物的流变测定

[0307] 在原始状态下的组合物上进行测量。关于在 150°C 下、使用 Monsanto ODR 流变仪、根据标准 NF ISO 3417 进行的流变学测试的结果在表 XIII 中给出。

[0308] 根据此试验，将试验组合物放置在调节在 150°C 的温度的试验室中 30 分钟，并测量了通过该组合物抵抗包括在该试验室中的双锥形转子的低振幅（3°）振荡的阻力矩，该组合物完全装满所考虑的该室。

[0309] 从扭矩随时间变化的曲线确定以下：

[0310] - 最小扭矩（Tmin），其反映了在所考虑的温度下组合物的粘度；

[0311] - 最大扭矩（Tmax）；

[0312] - Δ 扭矩（ $\Delta T = T_{max} - T_{min}$ ），其反映了通过交联系统和（如果需要）偶联剂的作用所引起的交联度；

[0313] - 获得对应于 98% 完全硫化的硫化状态所必需的时间 T98（这个时间作为硫化最佳值）；

[0314] - 以及焦化时间 TS2, 对应于为了在所考虑的温度 (150°C) 下具有最小扭矩以上的 2 点升高所必需的时间并且其反映了以下的时间, 在该时间期间有可能在此温度下实行原混合物而不引发硫化 (该混合物从 TS2 固化)。

[0315] 所获得的结果在表 XIII 中示出。

[0316] 表 XIII

[0317]

组成	对照物 3	组合物 3
T _{min} (dN.m)	12.2	10.8
T 最大 (dN.m)	94.1	92.0
Δ 扭矩 (dN.m)	81.9	81.1
TS 2 (min)	4.8	5.0
T98 (min)	9.8	11.2

[0318] 相对于参比 (对照物 3), 本发明的组合物 (组合物 3) 的使用使得有可能减小最小粘度 (在原粘度上的改进的标志) 而不损坏硫化行为。

[0319] - 硫化产品的机械特性

[0320] 在 150°C 的温度下在最佳地硫化的组合物 (T98) 上进行测量。

[0321] 单轴拉伸试验在 Instron 5564 装置上在 500mm/min 的速度下根据标准 NF ISO 37 的说明用 H2 类型的测试样品进行。x% 模量, 对应于在 x% 拉伸应变下测量的应力, 并且极限强度是以 MPa 表示; 断裂伸长率是以 % 表示。有可能确定增强指数 (RI), 其等于在 300% 应变下的模量与在 100% 应变下的模量的比率。

[0322] 这些硫化产品的肖氏 A 硬度测量根据标准 ASTM D 2240 的说明进行。给出的值在 15 秒内测量。

[0323] 所测量的特性整理在表 XIV 中。

[0324] 表 XIV

[0325]

组成	对照物 3	组合物 3
10% 模量 (MPa)	0.8	0.8
100% 模量 (MPa)	4.6	4.4
300% 模量 (MPa)	20.1	18.9
极限强度 (MPa)	28.1	26.6
断裂伸长率 (%)	430	429

RI	4.4	4.3
肖氏 A 硬度 -15s(pts)	66	67

[0326] 发现从本发明得到的组合物（组合物 3）具有与用对照组合物所获得的相似的机械特性的折中。

[0327] 相对于参比组合物（对照物 3），本发明的组合物（组合物 3）的使用使得可能保持良好水平的增强。

[0328] 硫化产品的动态特性

[0329] 动态特性是根据标准 ASTM D 5992 在粘度分析仪 (Metravib VA3000) 上测量的。

[0330] 记录硫化样品（具有 95mm²的横截面和 14mm 的高度的圆柱形测试样品）的损耗因数 ($\tan \delta$) 和压缩动态复模量 (E^*) 的值。最初使该样品经受 10% 的预应变并且然后经受在加或减 2% 的交替压缩中的正弦应变。这些测量在 60°C 下并且在 10Hz 的频率下进行。

[0331] 在表 XV 中呈现的这些结果是压缩复数模量 (E^* , 60°C, 10Hz) 和损耗因数 ($\tan \delta$, 60°C, 10Hz)。

[0332] 将损耗因数 ($\tan \delta$) 和动态剪切弹性模量的幅度 ($\Delta G'$) 的值记录在硫化的样品（具有 8mm²的横截面和 7mm 的高度的平行六面体测试样品）上。使该样品在 60°C 的温度下和 10Hz 的频率下经受双交替正弦剪切应变。这些应变幅度扫描过程根据向外 - 返回循环进行，从 0.1% 到 50% 向外进行并且然后从 50% 至 0.1% 返回。

[0333] 在表 XV 中呈现的这些结果产生自返回应变幅度扫描，并且与损耗因数的最大值 ($\tan \delta_{\max}$ 返回, 60°C, 10Hz) 有关，并且与在 0.1% 与 50% 应变的值之间的弹性模量的幅度 ($\Delta G'$, 60°C, 10Hz) 有关（佩恩效应）。

[0334] 表 XV

[0335]

组成	对照物 3	组合物 3
E^* , 60°C, 10Hz (MPa)	7.6	7.6
$\tan \delta$, 60°C, 10Hz	0.071	0.072
$\Delta G'$, 60°C, 10Hz (MPa)	2.8	2.2
$\tan \delta_{\max}$ 返回, 60°C, 10Hz	0.122	0.121

[0336] 相对于参比（对照物 3），本发明的组合物（组合物 3）的使用使得就损耗因数的最大值和弹性模量的幅值（或佩恩效应）而言有可能获得相似的值。

[0337] 不同表 XII 至 XV 的检验示出了相对于参比（对照物 3），根据本发明的组合物（组合物 3）使得有可能得到令人满意的实施 / 增强 / 滞后特性的折中，具体而言是实施的提高（在粘度方面的增加），而不劣化机械和动态特性。