[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08K 5/54 (2006.01)
C08K 5/29 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)

[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01804010.1

[45] 授权公告日 2006 年 2 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1239592C

[22] 申请日 2001.1.22 [21] 申请号 01804010.1
[30] 优先权
[32] 2000. 1.24 [33] FR [31] 00/01012
[86] 国际申请 PCT/EP2001/000662 2001.1.22
[87] 国际公布 WO2001/055253 英 2001.8.2
[85] 进入国家阶段日期 2002.7.23

[71] 专利权人 米其林技术公司
地址 法国克莱蒙－费朗
共同专利权人 米其林研究和技术股份有限公司
[72] 发明人 C·佩诺
审查员 李茂家

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 程 伟 梁 洁

权利要求书 8 页 说明书 36 页 附图 3 页

[54] 发明名称

含增强无机填料和偶联系统(无机填料/弹性体)的轮胎用橡胶组合物

[57] 摘要

本发明公开了一种用于生产轮胎的橡胶组合物，包含一种二烯弹性体、一种增强性无机填料、一种作为(无机填料/二烯弹性体)偶联剂的聚硫化的烷氧基硅烷，与其缔合的一种醛亚胺(式：R－CH＝N－R)及一种胍衍生物。本发明还公开了包含本发明的橡胶组合物的轮胎或用于轮胎的半成品橡胶产品。还公开了一种用无机填料增强的橡胶组合物的偶联系统(无机填料/二烯弹性体)，其由一种聚硫化的烷氧基硅烷、一种醛亚胺(R－CH＝N－R)和一种胍衍生物缔合形成。

1. 一种用于生产轮胎的橡胶组合物，基于至少(i)一种二烯弹性体，(ii) 一种作为增强填料的无机填料，(iii) 一种作为无机填料/二烯弹性体之间的偶联剂的聚硫化的烷氧基硅烷(“PSAS”)，与其缔合的(iv)一种结构式为 R-CH=N-R 的醛亚胺，其中基团 R 可以相同或不同，表示烃基，及(v)一种胍衍生物。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其中二烯弹性体选自聚丁二烯类、聚异戊二烯类、天然橡胶、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，其中增强无机填料是含硅或含铝土的填料。

4. 根据权利要求 1 的组合物，其中 PSAS 是双(C_1-C_4)烷氧基甲硅烷基(C_1-C_{10})烷基聚硫化物。

5. 根据权利要求 1 的橡胶组合物，其中，醛亚胺的至少一个基团 R 是芳基。

6. 根据权利要求 1 的橡胶组合物，其中醛亚胺选自源自苯胺或环己胺的醛亚胺类。

7. 根据权利要求 1 的橡胶组合物，其中醛亚胺的用量为 PSAS 用量的 1wt%至 20wt%。

8. 根据权利要求 1 的橡胶组合物，其中 PSAS 和醛亚胺的总用量为增强无机填料用量的 10 wt %以下。

9. 根据权利要求 1 的橡胶组合物，其中胍衍生物为 N,N’-二苯基胍(DPG)。

10. 根据权利要求 1 的橡胶组合物，其中胍衍生物的用量为增强无机填料用量的 0.5 wt %至 4 wt %。

11. 根据权利要求 1 的橡胶组合物，其中 PSAS、醛亚胺和胍衍生物的总用量为增强无机填料用量的 2wt %至 20wt %。

12. 根据权利要求 2 的组合物，其中二烯弹性体为一种丁二烯-苯乙烯共聚物(SBR)，其苯乙烯含量为 20 wt %至 30 wt %，丁二烯中的乙烯键含量为 15 wt %至 65 wt %，反-1,4 键的含量为 15 wt %至 75 wt %，其玻璃转化温度为-20℃至-55℃。

13. 根据权利要求 12 的组合物，其中 SBR 为一种在溶液中制备的 SBR。

14. 根据权利要求 12 的组合物，其中 SBR 以其与聚丁二烯的混合物的形式使用。

15. 根据权利要求 14 的组合物，其中聚丁二烯含有超过 80%的顺-1,4 键。

16. 根据权利要求 1 的组合物，其中增强无机填料组成全部的增强填料。

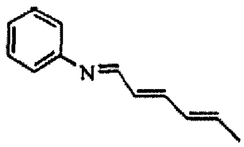
17. 根据权利要求 1 的组合物，其中增强无机填料以其与炭黑的混合物的形式使用。

18. 根据权利要求 4 的组合物，其中 PSAS 为双-(C_1-C_4)烷氧基甲硅基丙基聚硫化物。

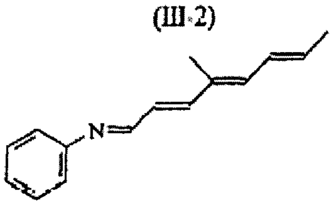
19. 根据权利要求 18 的组合物，其中 PSAS 为双-3-三乙氧基甲硅基丙基二硫化物或四硫化物。

20. 根据权利要求6的橡胶组合物，其中醛亚胺选自下述式(III-1)至(III-5)所示的化合物：

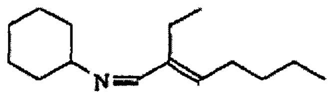
(III-1)



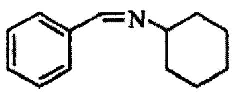
(III-2)



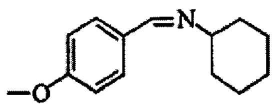
(III-3)



(III-4)



(III-5)



21. 根据权利要求1的橡胶组合物，其特征是其处于硫化状态。

22. 一种制备用于生产轮胎的硫-可硫化橡胶组合物的方法，其特征在于将包含(i)至少一种二烯弹性体；(ii)一种作为增强填料的无机填料；(iii)一种聚硫化的烷氧基硅烷(“PSAS”)；(iv)一种结构式为R-CH=N-R的醛亚胺，其中基团R可以相同或不同，表示烃基，及(v)一种胍衍生物的全部混合物在一步或多步中被热机械地捏合，直至达到介于120℃到190℃之间的最高温度。

23. 根据权利要求22的方法，其中二烯弹性体选自聚丁二烯类、聚异戊二烯类、天然橡胶、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物。

24. 根据权利要求22或23的方法，其中增强无机填料是含硅或含铝土的填料。

25. 根据权利要求 22 的方法，其中 PSAS 是双(C_1-C_4)烷氧基甲硅烷基(C_1-C_{10})烷基聚硫化物。

26. 根据权利要求 22 的方法，其中，醛亚胺的至少一个基团 R 是芳基。

27. 根据权利要求 22 的方法，其中醛亚胺选自源自苯胺或环己胺的醛亚胺类。

28. 根据权利要求 22 的方法，其中醛亚胺的用量为 PSAS 用量的 1wt%至 20wt%。

29. 根据权利要求 22 的方法，其中 PSAS 和醛亚胺的总用量为增强无机填料用量的 10 wt %以下。

30. 根据权利要求 22 的方法，其中的胍衍生物为 N,N’-二苯基胍(DPG)。

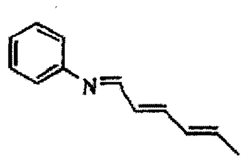
31. 根据权利要求 22 的方法，其中胍衍生物的用量为增强无机填料用量的 0.5 wt %至 4 wt %。

32. 根据权利要求 22 的方法，其中 PSAS、醛亚胺和胍衍生物的总用量为增强无机填料用量的 2 wt %至 20 wt %。

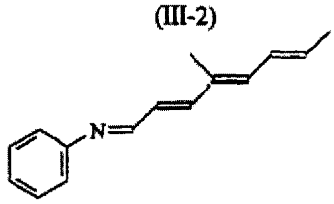
33. 根据权利要求 25 的方法，其中 PSAS 为双-(C_1-C_4)烷氧基甲硅基丙基聚硫化物。

34. 根据权利要求 27 的方法，其中醛亚胺选自下述式(III-1)至(III-5)的化合物：

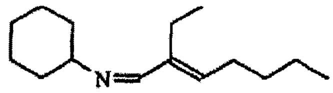
(III-1)



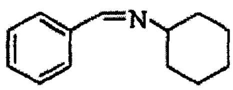
(III-2)



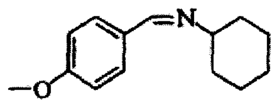
(III-3)



(III-4)



(III-5)



35. 根据权利要求 24 的方法，其中最大捏合温度介于 130℃到 180℃之间。

36. 根据权利要求 1 至 20 任何一项的橡胶组合物在生产轮胎或用于轮胎的半成品橡胶产品中的应用，所述的半成品选自胎面、底基层、胎冠帘布层、侧壁、胎体帘布层、胎圈、外胎侧面、内胎和用于无内胎轮胎的气密性内胶。

37. 一种包含根据权利要求 1 至 20 任何一项的橡胶组合物的处于未固化状态的轮胎。

38. 一种包含根据权利要求 1 至 20 任何一项的橡胶组合物的处于硫化状态的轮胎。

39. 一种包含根据权利要求 1 至 20 任何一项的橡胶组合物的用于轮胎的半成品橡胶产品，所述的半成品选自胎面、底基层、胎冠帘布层、侧壁、胎体帘布层、胎圈、外胎侧面、内胎和用于无内胎轮胎

的气密性内胶。

40. 根据权利要求39的半成品橡胶产品，其为胎面形式。

41. 根据权利要求40的半成品橡胶产品，其特征在于其包含根据权利要求12至15任何一项的橡胶组合物。

42. 一种在橡胶组合物中偶联无机填料和二烯弹性体的方法，其特征在于将包含(i)一种二烯弹性体；(ii)一种作为增强填料的无机填料；(iii)一种聚硫化的烷氧基硅烷(“PSAS”)；(iv)一种结构式为 R-CH=N-R 的醛亚胺，其中基团R可以相同或不同，表示烃基，胺及(v)一种胍衍生物的全部混合物在一步或多步中被热机械地捏合，直至最高温度达到120℃到190℃。

43. 根据权利要求42的方法，其中二烯弹性体选自聚丁二烯类、聚异戊烯类、天然橡胶、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物。

44. 根据权利要求42或43的方法，其中增强无机填料是含硅或含铝土的填料。

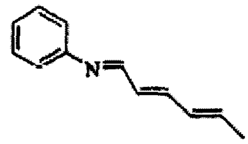
45. 根据权利要求42的方法，其中PSAS是双(C_1-C_4)烷氧基甲硅烷基(C_1-C_{10})烷基聚硫化物。

46. 根据权利要求42的方法，其中，醛亚胺的至少一个基团R是芳基。

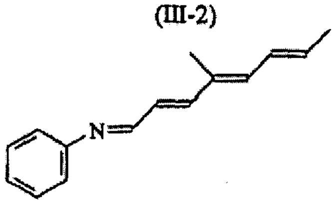
47. 根据权利要求42的方法，其中醛亚胺选自源自苯胺或环己胺的醛亚胺类。

48. 根据权利要求47的方法，其中醛亚胺选自下述式(III-1)至(III-5)的化合物：

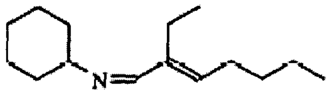
(III-1)



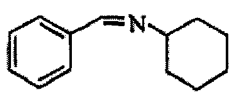
(III-2)



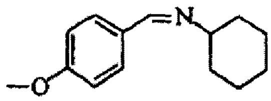
(III-3)



(III-4)



(III-5)



49. 根据权利要求 42 的方法，其中胍衍生物为 N,N’-二苯基胍(DPG)。

50. 根据权利要求 42 的方法，其中最大捏合温度介于 130℃到 180℃之间。

51. 醛亚胺和胍衍生物在基于用无机填料增强的二烯弹性体的橡胶组合物中的联合应用，用来活化聚硫化的烷氧基硅烷在无机填料/二烯弹性体之间的偶联功能。

52. 一种用于基于用无机填料增强的二烯弹性体的橡胶组合物的在无机填料/二烯弹性体之间的偶联系统，其特征在于其由一种聚硫化的烷氧基硅烷(“PSAS”)、一种胍衍生物和一种结构式为 R-CH=N-R 的醛亚胺缔合形成，其中醛亚胺的基团 R 可以相同或不同，表示烃基。

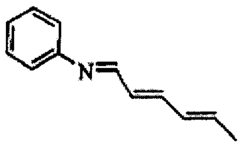
53. 根据权利要求 52 的一种偶联系统，其中的 PSAS 是双$(C_1\text{-}C_4)$烷氧基甲硅烷基$(C_1\text{-}C_{10})$烷基聚硫化物。

54. 根据权利要求 52 的偶联系统，其中，醛亚胺的至少一个基团 R 的是芳基。

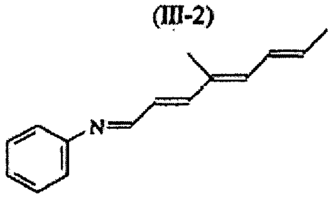
55. 根据权利要求 52 的偶联系统，其中醛亚胺选自源自苯胺或环己胺的醛亚胺类。

56. 根据权利要求 55 的偶联系统，其中醛亚胺选自下述式(III-1)至(III-5)的化合物：

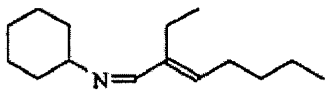
(III-1)



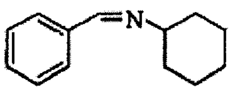
(III-2)



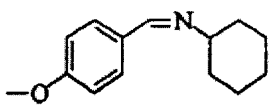
(III-3)



(III-4)



(III-5)



57. 根据权利要求 52 至 56 任何一项的偶联系统，其中胍衍生物为 N,N’-二苯基胍(DPG)。

58. 根据权利要求 52 至 56 任何一项的偶联系统在基于用无机填料增强的二烯弹性体的橡胶组合物中偶联增强无机填料和二烯弹性体中的应用。

含增强无机填料和偶联系统(无机填料/弹性体)的轮胎用橡胶组合物

本发明涉及一种用一种白色或无机填料增强的二烯橡胶组合物，该组合物特别用于生产轮胎或用于轮胎的半成品，特别用于这些轮胎的胎面。

由于燃料节约和保护环境的需要已经成为优先的考虑，希望生产出具有良好机械性能和尽量低的滞后效应的弹性体，以便其可以以橡胶组合物形式用于生产涉及构成轮胎的各种半成品，如底基层、混练橡胶或侧壁胶，或胎面，同时可以得到具有改善性能，特别减小滚动阻力的轮胎。

为了达到上述目标，许多解决方案被提出，首先基本上把注意力集中于使用试剂如偶联剂、星形剂或功能化试剂改性的弹性体，以炭黑作为增强填料，以达到使改性的弹性体与炭黑之间良好相互作用的目的。因为通常已知，为了达到最佳的填料给予的增强性能，后者应当以既尽可能细分，又尽可能均相分布的最终形式存在于弹性体基质中。现在，这种条件可以在以下的情况下得到，首先填料具有非常能够很好在与弹性体的混合过程中被包容在基质中，并且解聚，第二，其可以被均相的分散于基质中。

已知炭黑具有这样的能力，而通常地，白色或无机填料则不是这样。由于相互吸引的原因，无机填料易于在弹性体内聚集。这些相互作用带来有害的后果，其限制了填料的分散并因此使得增强性能降至相当低的水平，而达不到混合操作中确实产生所有(无机填料/弹性体)结合时理论上可能的水平；此外，上述相互作用还趋向于增加橡胶组合物的稠度并因此使其在未固化状态时相比于炭黑存在时更加难加工(“可加工性”)。

然而，对用无机填料增强的橡胶组合物的兴趣随着欧洲专利申请EP-A-0501227的公布又大大地复兴了，其公开了一种硫-可硫化的二烯橡胶组合物，其中使用一种特殊的高度可分散类型的沉积硅石来增强，使得制造出具有显著改善的滚动阻力，同时又不损害其它性能，特别

是粘着力、耐久性和抗磨损性能的轮胎或胎面成为可能。申请EP-A-0810258和WO99/28376公开了用其它无机填料增强的二烯橡胶组合物，在该情况下，适当特定的具有高度可分散性的氧化铝或(氧化-)氢氧化铝可以使得到互相矛盾的性能之间的很好的平衡成为可能。

虽然这些特定的高度增强性的含硅或含铝土无机填料减少了含有它们的橡胶组合物的加工困难性，但它们还是比常规的带有炭黑的橡胶组合物更加难于加工。

特别地，必须使用一种偶联剂，也称作键合剂，其功能是在无机填料颗粒表面和弹性体之间提供联系，同时促进无机填料在弹性体内的分散。

术语“偶联剂”(无机填料/弹性体)已知可以理解为能够在无机填料和弹性体之间建立足够的化学和/或物理连接的试剂；其至少具有双官能团，简单的通式例如“Y-T-X”，其中：

-Y表示一个能够与无机填料物理和/或化学成键的官能团（“Y”官能团），这种键可以在例如偶联剂的硅原子和无机填料的羟基(OH)表面基团之间建立(例如硅石情况下的表面硅烷醇)；

-X表示一种能够与弹性体物理和/或化学成键的官能团（“X”），例如通过硫原子；

-T表示烃基，使其可能连接Y和X。

特别地，偶联剂一定不能与用来包覆无机填料的简单试剂相混淆，后者以已知的方式可以含有对无机填料具有活性的Y官能团，但不存在对于弹性体具有活性的X官能团。

硅石/弹性体偶联剂尤其在大量的文献中被描述，最知名的是双官能团的烷氧基硅烷。

因此，在专利申请FR-A-2094859建议使用一种巯基硅烷来制造轮胎胎面。很快表明，并在现在已知的是，所述的巯基硅烷，尤其是γ-巯基丙基三甲氧基硅烷或γ-巯基丙基三乙氧基硅烷能够提供出色的硅石/弹性体偶联性能，但上述偶联剂由于-SH官能团的高活性而不能在工业上使用，因为它可以快速地导致在内部混合器中制备橡胶组合物时过早地硫化，这也被叫作“焦化”，并且导致很高的门氏塑度值，以及最终导致橡胶组合物事实上不可能在工业上处理和加工。说明不可

能在工业上使用这种带有-SH官能团的偶联剂和含有其的橡胶组合物，可以引用的文献例如FR-A-2206330和US-A-4002594。

为了克服上述不足，建议用烷氧基硅烷，尤其是双(C_1-C_4)烷氧基甲硅烷基丙基聚硫化物来代替上述巯基硅烷，如在许多专利和专利申请中描述的那样(参见例如FR-A-2206330、US-A-3842111、US-A-3873489、US-A-3978103或US-A-3997581)。这些聚硫化的烷氧基硅烷目前通常被认为是用于硅石填充的硫化橡胶组合物的产品，其提供最佳的抗焦化方面的性能、可加工性能和增强的强度。在聚硫化物中，一定要特别提到的是双-3-三乙氧基甲硅基丙基二硫化物(缩写为TESPD)，更加特别的是双-3-三乙氧基甲硅基丙基四硫化物(缩写为TESPT)，其被认为是最有效的(因此也是使用最多的)轮胎橡胶组合物，特别是用于胎面的橡胶组合物的偶联剂；它由例如Degussa公司以商品名“Si69”出售。

而现在，在研究的过程中，本发明人发现使用很小量的醛亚胺，与一种胍衍生物联合使用，具有出乎意料地活化聚硫化烷氧基硅烷的偶联功能的作用，也就是说，出人意料地增加了后者的效力。

由于上述活化，今后显著地减少通常使用的聚硫化烷氧基硅烷的用量是可以预见的。这一点是特别有利的，因为首先这些烷氧基硅烷很贵，其次又必须大量的使用，为了与使用γ-巯基丙基三烷氧基硅烷达到相同的偶联水平，其用量大于γ-巯基丙基三烷氧基硅烷用量的2至3倍。这些众所周知的缺点在例如专利US-A-5652310、US-A-5684171和US-A-5684172中被描述。因此，橡胶组合物的总成本可以显著的降低，含有其的轮胎成本也可以显著的降低。

因而，本发明的第一个主题涉及一种可用于生产轮胎的橡胶组合物，基于至少(i)一种二烯弹性体，(ii)一种作为增强填料的无机填料，(iii)一种作为(无机填料/二烯弹性体)偶联剂的聚硫化的烷氧基硅烷，与其缔合的(iv)一种醛亚胺及(v)一种胍衍生物。

本发明的个另一个主题是本发明的橡胶组合物在生产橡胶制品，特别是轮胎或用于轮胎的半成品中的应用，半成品尤其选自胎面、底基层例如用于安装在上述胎面以下的底基层、胎冠帘布层(crown plies)、侧壁、胎体帘布层(carcass plies)、胎圈、外胎侧面(protectors)、内胎和

用于无内胎轮胎的气密性内胶。

本发明更特别涉及这种橡胶组合物在生产侧壁或胎面中的应用，这是由于其具有良好的滞后性能。

本发明还涉及一种制备本发明的橡胶组合物的方法，这种方法的特征在于将包含(i)至少一种二烯弹性体、至少 (ii)一种作为增强填料的无机填料、(iii)一种聚硫化的烷氧基硅烷、(iv)一种醛亚胺及(v)一种胍衍生物的全部混合物一步或多步热机械地捏合，直至最高温度达到介于120℃到190℃之间。

本发明的组合物特别适合制造安装于客车、4×4车量、小型货车、两轮和重型车量、飞机或建筑、农业或装卸机械的轮胎胎面，上述胎面可以用来制造新轮胎或翻新破损轮胎的胎面。

本明的主题还涉及包含本发明的橡胶组合物的轮胎和制备其的半成品。本发明特别地涉及轮胎的胎面，由于本发明的组合物，这些胎面同时具有低的滚动阻力和高的抗磨损性能。

本发本身还涉及一种用于无机填料增强的二烯弹性体的橡胶组合物的偶联系统(无机填料/二烯弹性体)，其可以用于制造轮胎，所述的系统由一种聚硫化的烷氧基硅烷、一种醛亚胺和一种胍衍生物缔合形成。

本发明主题还涉及上述偶联系统(无机填料/二烯弹性体)在用于生产轮胎的橡胶组合物中的应用。

本发明主题还涉及一种醛亚胺和一种胍衍生物在无机填料增强的二烯弹性体的橡胶组合物中的联合应用，用来活化一种聚硫化的烷氧基硅烷的偶联作用(无机填料/二烯弹性体)。

最后，本发明主题还涉一种在橡胶组合物中偶联无机填料和二烯弹性体的方法，其特征在于将包含(i)一种二烯弹性体、至少：(ii)一种作为增强填料的无机填料、(iii)一种聚硫化的烷氧基硅烷、(iv)一种醛亚胺及(v)一种胍衍生物的全部混合物一步或多步热机械地捏合，直至最高温度达到介于120℃到190℃之间。

本发明及其优点将在下述的描述和实施例，以及与这些实施例相关的附图的帮助下更加容易地理解，附图显示了不同种类的橡胶组合物的模数(以Mpa表示)作为伸长率(以%表示)函数变量的曲线，所述的

橡胶组合物可以根据或不根据本发明。

I. 测量和所用的试验

橡胶组合物在固化之前和之后以如下的方式表征。

I-1.门氏塑度

使用了一种振荡稠度计，例如标准 AFNOR-NFT-43005(1980 年 11 月)中规定的稠度计。门氏塑度按照如下的原则来测量：将未固化状态的组合物(即固化之前)放置于加热到 100℃的圆柱形容器。经过 1 分钟的预热，马达在测试样品中以 2 rpm 的速度转动，在转动 4 分钟后测量用于保持上述运动的转矩。门氏塑度(ML 1+4)以“门氏单位”(MU，其中 1 MU=083 牛顿.米)表示。

I-2. 焦化时间

测量按照标准 AFNOR-NFT-43004(1980 年 11 月)在 130℃下进行，稠度指数的开方作为时间的函数，使得确定橡胶组合物的焦化时间成为可能，以参数 T5 按照上面的标准来估计，以分钟表示，定义为将稠度指数从测到的最小值升高 5 个单位(以 MU 表示)所必需的时间。

I-3. 拉伸试验

这些拉伸试验能够确定弹性应力和断裂时的性质。除非特别指出，试验都根据标准 AFNOR-NFT-46002(1988 年 9 月)进行。在第二次伸长(即经过一个调节循环)时，测量了 10%伸长率(M10)、100%伸长率(M100)、和 300%伸长率(M300)时的公称正割模量(以 Mpa 表示)。还测量了断裂应力(以 Mpa 表示)和断裂伸长率(以%表示)。所有这些拉伸测试都在通常的温度和湿度条件下根据标准 AFNOR-NFT-40101(1979 年 12 月)来进行。

处理这些记录的拉伸数据使得描绘模量作为伸长率的函数成为可能(参见附图)，这里使用的模量为第一次拉伸时测量的真正的公称正割模量，计算缩小到实际的试验件的截面，而不是前面描述的用于公称模量时的起始截面。

I-4. 滞后损失

滞后损失(HL)通过在 60℃下第六次冲击的回弹测量，并根据下述方程式以%表示。

$HL(\%)=100[(W_0-W_1)/W_0]$，

其中 W_0：提供的能量；W_1：恢复的能量。

II. 实施本发明的条件

本发明的橡胶组合物基于以下组分：(i)一种(至少一种)二烯弹性体(组分 A)，(ii) 一种(至少一种)作为增强剂的无机填料(组分 B)，(iii) 一种(至少一种)作为(无机填料/二烯弹性体)偶联剂的聚硫化的烷氧基硅烷(组分 C-缩写为 “PSAS”)，与其缔合的，为了活化偶联性能的(iv)一种(至少一种)醛亚胺(组分 D)及(v)一种胍衍生物(组分 E).

当然，表达“基于...的组合物”被理解为表示一种组合物，包含各种使用的组分的就地反应产物和/或其混合，部分上述反应组分易于，或趋向于至少部分地在制造组合物的不同阶段一起反应，尤其是在其硫化阶段。

根据本发明的偶联系统由一种 PSAS 偶联剂，优选占多数(即大于50%重量百分比)和一种由一种胍衍生物和一种醛亚胺缔合形成偶联活化剂构成。

II-1. 二烯弹性体(组分 A)

“二烯”弹性体或橡胶被理解为表示，以已知的方式，一种至少部分源自(即一种共聚物或一种均聚物)二烯单体(带有两个碳-碳双键的弹性体，共轭或非共轭的)。

一般地，“基本上不饱和的”二烯单体在此被理解为表示一种至少部分源自一种共轭的二烯单体的弹性体，其具有大于 15%(摩尔%)含量的二烯(共轭二烯)源单元。

因此，例如，如丁基橡胶或与二烯的共聚物和 EPDM 类型的 α-烯烃共聚物等二烯弹性体不在上述定义的范围之内，并且可以特别地被描述为“基本上饱和的”二烯弹性体(低或很低含量的二烯来源单元，通常小于 15%)。

在“基本上不饱和的”二烯弹性体范畴中，“高度不饱和的”二烯弹性体被理解为具体表示具有大于 50%含量的二烯(共轭二烯)来源单元的二烯弹性体。

这些定义已被给出，下面的描述被理解为更加特别地表示那些能够用于本发明的组合物的二烯弹性体。

(a)- 任何通过聚合含有4到12个碳原子的共轭二烯单体得到的均聚物；

(b)- 任何通过共聚一种或多种共轭在一起的或是与一种或多种含有8到20个碳原子乙烯基芳香化合物共轭的多种烯烃得到的共聚物；

(c)- 一种三元聚合物，通过乙烯、一种含有3到6个碳原子的α-烯烃和含有6到12个碳原子的非共轭二烯单体共聚得到，例如，由乙烯、丙烯和一种上述提到类型的非共轭二烯单体，例如尤其是1,4-己二烯、亚乙基异丙基环己烯或双环戊二烯得到的弹性体。

(d) -一种异丁烯和异戊二烯的共聚物(丁基橡胶)，以及卤化的，尤其是氯化的或是溴化的这种类型的共聚物。

尽管其适用于任何类型的二烯弹性体，但轮胎领域的技术人员可以理解的是，本发明，特别是当橡胶组合物用于轮胎胎面时，首先和最重要使用的是基本不饱和的二烯弹性体，特别是上述(a)和(b)类型的弹性体。

适合的共轭二烯是，尤其是1,3-丁二烯，2-甲基-1,3-丁二烯，2,3-二(C_1-C_5烷基)-1,3-丁二烯如2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2,3-二乙基-1,3-丁二烯，2-甲基-3-乙基-1,3-丁二烯，2-甲基-3-异丙基基-1,3-丁二烯，一种芳基-1,3-丁二烯，1,3-戊二烯和2,4-己二烯。适合的乙烯基芳香化合物是，例如苯乙烯、邻-、间-或对-甲基苯乙烯、商品混合物“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1,3,5三甲基苯、二乙烯基苯和乙烯基萘。

共聚物可以含有99%到22%重量百分比的二烯单元及1%到80%重量百分比的乙烯基芳香单元。弹性体可以具有任何微观结构，其为所使用的聚合条件的函数，尤其是一种改性和/或无规剂存在与否以及使用的改性和/或无规剂的用量的函数。弹性体例如可以是块状、统计、连续或微连续的弹性体，并且可在分散体或溶液中制备；其可以与被偶联和/或星联或选择性的用一种偶联剂和/或星联剂或功能化试剂功能化。

优选合适的是聚丁二烯，特别是那些1,2-单元含量为4%到80%，

或那些顺-1，4 单元含量大于 80%的聚丁二烯；聚异戊二烯；丁二烯-苯乙烯共聚物，特别是那些苯乙烯含量为 5%到 50%重量百分比，更加特别是 20%到 40%，丁二烯部分的 1,2-键含量为 4%到 65%，反-1,4-键含量为 20%到 80%的丁二烯-苯乙烯共聚物；丁二烯-异戊二烯共聚物，特别是那些异戊二烯含量为 5%到 90%重量百分比和玻璃化转化温度(Tg)为-40℃到-80℃的丁二烯-异戊二烯共聚物；异戊二烯-苯乙烯共聚物，特别是那些苯乙烯含量为 5%到 50%重量百分比和玻璃化转化温度(Tg)为-25℃到-50℃的异戊二烯-苯乙烯共聚物。对于丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物的情况，适合的特别是那些苯乙烯含量为 5%到 50%重量百分比，更加特别是 10%到 40%重量百分比，异戊二烯含量为 15%到 60%重量百分比，更加特别是 20%到 50%重量百分比，丁二烯含量为 5%到 50%重量百分比，更加特别是 20%到 40%重量百分比，丁二烯部分的 1,2-键含量为 4%到 85%，异戊二烯部分的 1,2-键加 3,4-键含量为 5%到 70%，异戊二烯部分的反-1,4 单元含量为 10%到 50%的共聚物，更加一般地任何具有 Tg 为-20℃到-70℃的丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物。

总之，本发明的组合物的二烯弹性体特别优选选自高度不饱弹的二烯弹性体，其由聚丁二烯(BR)、聚异戊二烯(IR)、天然橡胶(NR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和上述弹性体的混合物组成。

上述共聚物更优选选自丁二烯-苯乙烯共聚物(SBR)、丁二烯-异戊二烯共聚物(BIR)、异戊二烯-苯乙烯共聚物(SIR)和丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物(SBIR)。

本发明的组合物特别适用于轮胎胎面，不管是新的或是用过的(翻新胎面)。

对于客车轮胎，组分 A 是例如一种 SBR 或一种 SBR/BR、SBN/NR(或 SBR/IR)，或是 BR/NR(或 BR/IR)混合物。对于 SBR 弹性体的情况，特别使用的是苯乙烯含量为 20%到 30%重量百分比，丁二烯部分乙烯基含量为 15%到 65%，反-1,4 键含量为 15%到 75%，Tg 为-20℃到-55℃的共聚物。这种 SBR 共聚物，优选在溶液中制备，可以与优选的顺-1,4 键含量 90%以上的聚丁二烯(BR)混合使用。

对于公交工具，尤其是重型交通工具-即地铁、公共汽车、道路运

输工具(卡车、拖拉机及拖车)、越野车辆，组分 A 例如选自天然橡胶、合成聚异戊二烯、异戊二烯共聚物(异戊二烯-丁二烯共聚物、异戊二烯-苯乙烯共聚物、丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物)和这些弹性体的混合物。在此情况下，组分 A 也可以部分或整体由另外一种高度不饱和的二烯弹性体如一种 SBR 弹性体构成。

根据本发明的另一个优选实施例，特别是用于轮胎侧壁时，本发明的组合物可以含有至少一种基本上饱和的二烯弹性体，特别是至少一种 EPDM 共聚物，不管这种共聚物被使用与否，例如，与一种或多种上述提到的高度饱和的二烯弹性的混合物的形式。

当然，本发明的组合物可以包含一种单一的二烯弹性体或一种几种二烯弹性体的混合物，二烯弹性体或几种弹性体可能与非二烯弹性体的任何类型的其它弹性体联合使用，或与不是弹性体的聚合物联合使用，例如一种热塑性聚合物。

II-2. 增强填料(组分 B)

作为增强填料的白色或无机填料可以构成总增强填料的全部或部分，在后一种情况下与例如炭黑联合使用。

优选地，在本发明的橡胶组合物中，增强无机填料构成总的增强填料的大部分，也就是说，大于 50%重量百分比，更加优选地，构成总的增强填料大于 80%重量百分比。

在本申请中，“增强无机填料”，已知地被理解为表示一种无机或矿物填料，不管其颜色和来源(天然或合成)，与炭黑相对比，也被称作“白色”填料或有时称作“无色”填料，这种无机填料能够自身，在不借助一种偶联剂中间体以外的其它方式的情况下，来增强用于制造轮胎的橡胶组合物，换句话说，能够在增强功能上代替传统的轮胎级炭黑填料。

优选地，增强无机填料是含硅或含铝土的矿物填料，或是两种这样类型的填料的混合物。

使用的硅石(SiO_2)可以任何本发明技术领域技术人员已知的增强硅石，尤其是 BET 比表面面积和 CTAB 比表面面积小于 450m^2/g，优选 30 到 400 m^2/g 的任何沉积或热解硅石。优选高度分散的沉积硅石(称

为“HDS”)，尤其是当本发明用于生产具有低的滚动阻力的轮胎时。“高度分散的硅石”已知地被理解为表示一种具有显著的解聚能力和分散于弹性体基质中的硅石，其可以用已知的方式用电子或光学显微镜在薄片上被观察到。非限定性的高度分散的硅石的例子中，可以提到的是 Degussa 公司的硅石 BV3380 和 Ultrasil 7000、Rhodia 公司的硅石 Zeosil 1165 MP 和 1115 MP、PPG 公司的硅石 Hi-Sil 2000 或 Huber 公司的硅石 Zeopol 8715 或 8745，以及处理过的沉积的硅石，例如申请 EP-A-0735088 中描述的“添加”铝的硅石。

使用的氧化铝(Al_2O_3)优选高度分散的的氧化铝，其 BET 比表面面积介于 30 到 400 m^2/g，更加优选介于 60 到 250 m^2/g，平均颗粒粒度最大等于 500 nm，优选最大等于 200 nm，如前述的申请 EP-A-0810258 中描述。非限定性的增强性氧化铝的例子特别氧化铝 A125 或 CR125(得自 Baikowski)、APA-100RDX(得自 Condea)、Aluminoxid C(得自 Degussa) 或 AKP-G015(得自 Sumitomo Chemicals)。本发明也可以使用专利申请 WO99/28376 中描述的具体铝(氧化-)氢氧化物作为增强无机填料来实施。

增强无机填料存在的物理状态并不重要，其可以是粉状、微粒、颗粒或球状。当然“增强无机填料”也被理解为表示不同类型的增强无机填料的混合物，特别是如上面描述的高度分散的含硅和/或含铝土的填料。

当本发明的橡胶组合物用于轮胎胎面时，使用增强无机填料，特别是如果使用的是硅石，其优选具有 BET 比表面面积介于 60 到 250 m^2/g，更加优选介于 80 到 230 m^2/g。

增强无机填料也可以与炭黑的混合物使用。适当的炭黑是任何炭黑，特别是 HAF、ISAF 和 SAF 类型的炭黑，它们传统上用于轮胎，特别是这些轮胎的胎面。作为炭黑的非限定性例子，可以提到的是炭黑 N115、N134、N234、N339、N347 和 N375。炭黑在总的增强无机填料中含量可以在很宽范围内变化，其量优选地小于增强无机填料在橡胶组合物中的存在量。

优选地，总的增强填料(增强无机填料加炭黑，如果使用)介于 20 到 300 phr，更加介于 30 到 150 phr，甚至更加优选地，介于 50 到 130

phr(份数以每百份的弹性体的重量计)，最佳值根据使用的增强无机填料的性质和预期的用途变化，例如预期的自行车轮胎的增强水平已知显著的低于一个可以以持续的高速度运动的轮胎，例如摩托车轮胎、客车轮胎或如重型车辆的公用交通工具的轮胎的水平。

对于易受长期以高速旅行的轮胎胎面，增强无机填料的用量，特别是如果使用的是硅石时，优选介于 50 到 100 phr。

在本说明书中，BET 比表面面积按照已知的方式，根据 Brunauer，Emmet 和 Teller 在 1938 年 2 月的"The Journal of the American Chemical Society" V 60，的 309 页中的方法和标准 AFNOR-NFT-45007(1987 年 11 月)确定；CTAB 比表面面积为外表面面积，根据标准 AFNOR-NFT-43007(1987 年 11 月)确定。

II-3．偶联剂(组分 C)

本发明的橡胶组合物中使用的偶联剂是一种 PSAS，其以已知的方式带有两个官能团在此称作"Y"和"X"，其可以首先通过"Y"官能团(烷氧基甲硅基官能团)接枝到无机填料上，其次通过"X"官能团(硫官能团)接枝到弹性体上。

PSAS 是本领域技术人员广泛已知的用于生产轮胎的橡胶组合物的偶联剂(无机填料/二烯弹性体)。特别是聚硫化烷氧基硅烷，其依据特定的结构而被称为"对称的"或"不对称的"，如下述专利中描述的那些，US-A-3842111、US-A-3873489、US-A-3978103、US-A-3997581、US-A-4002594、US-A-4072701、US-A-4129585，或是下述更近的专利或专利申请中描述的，US-A-580919、US-A-5583245、US-A-5650457、US-A-5663358、US-A-5663395、US-A-5663396、US-A-5674932、US-A-5675014、US-A-5684171、US-A-5684172、US-A-5696197、US-A-5708053、US-A-5892085、EP-A-1043357，其中详细描述了这种已知化合物。

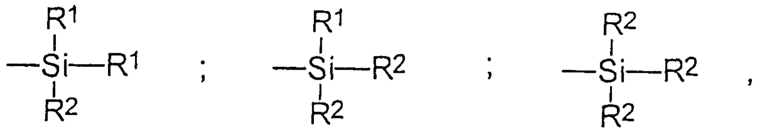
特别适合实施本发明的，并非限定性地由下述定义，是所谓的"对称的"PSAS，其满足下述通式(I)：

(I)$Z\text{-}A\text{-}S_n\text{-}A\text{-}Z$，其中：

-n 是一个 2 至 8 的整数(优选 2 至 5)；

-A 是一个二价烃基；

-Z 对应于下式所示基团的一个；



其中：

-基团 R^1，可以是取代的或未被取代的，可以相同或不同，表示 C_1-C_{18} 烷基、C_5-C_{18} 的环烷基或 C_6-C_{18} 的芳基；

-基团 R^2，可以是取代的或未被取代的，可以相同或不同，表示 C_1-C_{18} 烷氧基或 C_5-C_{18} 的环烷氧基；

对于根据上述式(I)的 PSAS 的混合物的情况，特别是传统的、商购的混合物，可以理解的是“n”的平均值是一个分数，优选介于 2 至 5 之间。

基团 A，取代的或未被取代的，优选为二价饱和或不饱和的烃基，含有 1 到 18 个碳原子。特别是 C_1-C_{18} 亚烷基或 C_6-C_{12} 亚芳基，更加特别是 C_1-C_{10} 亚烷基，尤其是 C_2-C_4 亚烷基，特别适合的是亚丙基。

基团 R^1 优选是 C_1-C_{16} 烷基、环己基或苯基，特别是 C_1-C_4 烷基，更加特别是甲基和/或乙基。基团 R^2 优选 C_1-C_8 烷氧基或 C_5-C_8 的环烷氧基，更加特别是甲氧基和/或乙氧基。

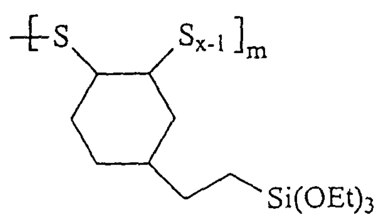
优选地，PSAS 为一种聚硫化物，特别是双(C_1-C_4)烷氧基甲硅基(C_1-C_{10})烷基，更加优选是双-(C_1-C_4)烷氧基甲硅基丙基的二硫化物或四硫化物，特别是双(三-(C_1-C_4)烷氧基甲硅基丙基)，特别是双-3-三乙氧基甲硅基丙基或二硫化物或双-3-三乙氧基甲硅基丙基的二硫化物或四硫化物。

双-3-三乙氧基甲硅基丙基的二硫化物，或 TESPD，分子式为 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$，例如由 Degussa 公司以商品名 Si266 或 Si75(后者中以二硫化物(75%重量)和聚硫化物的混合物形式存在)、或 Witco 公司以商品名 Siquest A1589 出售。双-3-三乙氧基甲硅基丙基的四硫化物，或 TESPT，分子式为 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$，例如由 Degussa 公司以商品名 Si69(或 X50S 当其以 50%重量负载于炭黑上)或 Witco 公司以商品

名 Siquest A1289 出售(两种情况下，聚硫化物的商品混合物具有接近 4 的平均“n”值)。

非常优选使用 TESPT。但是，本发明的一个优选实施方案中使用了 TESPD，其本身使用时活性虽不及 TESPT，但在醛亚胺和胍的衍生物的存在下，其活性被显著地提高。

作为有机硅烷的另一个例子，可以提到的是，例如一种低聚型或聚合型有机硅烷，例如申请 WO96/10604 或 DE-A-4435311 描述并与下式对应的有机硅烷：



其中，x=1 至 8，m=1 至 200，OEt 表示乙氧基。

优选地，在本发明的橡胶组合物中，PSAS 的含量相对于增强无机填料用量的重量百分比优选为 0.5%至 15%，即在多数情况下，介于 1 到 10 phr，更加优选介于 3 到 8 phr。然而，通常希望其用量尽可能地少。醛亚胺和胍的衍生物存在于组合物中优选使得可以使用优选的小于 10%的用量，或甚至 8%以下， 相对于增强无机填料用量的重量百分比；介于 4%到 8%的量也因此成为可能。

PSAS 可以预先地(通过“X”官能团)接枝于本发明组合物中的二烯弹性体上，该二烯弹性体因此被官能团化或“预偶联化”，并包含用于增强无机填料的游离的“Y”官能团。PSAS 也可以预先地(通过“Y”官能团)接枝于本发明组合物中的增强无机填料，该增强无机填料“预偶联化”，并包含用于二烯弹性体“X”官能团。

但是，特别是出于在组合物的未固化状态下更好地加工的目的，优选使用的偶联剂既或者接枝到增强无机填料，或者是游离状态(即非接枝的)，正如本发明缔合的醛亚胺和胍的衍生物的偶联系统那样。

II-4．偶联的活化

本发明的偶联系统由前面定义的 PSAS 偶联剂和针对此烷氧基硅烷的偶联活化剂构成。偶联“活化剂”在此理解为表示一个实体(一种化合物或系列化合物)，其在与偶联剂混合时可以增加后者的活性。

本发明使用的偶联活化剂由分子式为 R-CH=N-R 表示的游离醛亚胺和胍的衍生物缔合形成

A）醛亚胺(组分 D)

可以回顾，醛亚胺可以用已知的方式，由醛或酮与伯胺反应，经过消除水反应得到。源于醛的亚胺称为醛亚胺。醛亚胺的合成在例如“Advanced Organic Chemistry-Reactions. Mechanisms and Structure” 4^{th} edition, Jerry March, John Wiley and Sons, 1992, p. 806 中描述。

用于本发明的组合物中的醛亚胺对应于通式(R-CH=N-R)(式 II)，其中：基团 R，可以相同或不同，表示烃基。

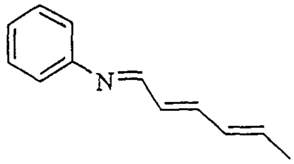
优选地，在式(II)中，与 C 相连的基团 R 含有 1 至 20 个碳原子，与 N 相连的基团 R 含有 1 到 30 个碳原子。基团 R 可能是直链、环状或支链结构，可以是取代或未的取代的，脂肪或芳香族的，饱和或不饱和的；例如，两个基团 R 可以连在一起形成一个 C_3-C_8 环，环中可以存在一个杂原子，选自例如 S、O 或 N。

作为例子，此处可以提到的基团 R 是 C_1-C_{18} 烷基、C_3-C_8 环烷基、C_1-C_{18} 芳烷基、C_6-C_{18} 芳基、C_7-C_{20} 烷芳基和 C_2-C_{18} 烯基。更加优选地，基团 R 是选自 C_1-C_{10} 烷基(特别是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基)、C_3-C_8 环烷基(特别是环戊基、环己基、环庚基)、 C_7-C_{12} 芳烷基(特别是苄基、苯乙基)、C_6-C_{12} 芳基(特别是苯基、萘基)、C_7-C_{14} 烷芳基(特别是甲苯基、二甲苯基和乙苯基)和 C_2-C_{10} 烯基(特别是丙烯基和丁烯基)。

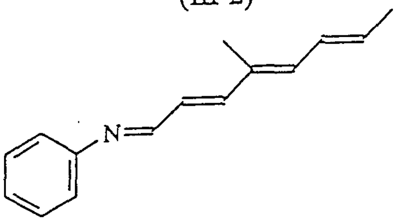
作为可以用于本发明的组合物中的醛亚胺，可以提到的特别是源于苯胺的醛亚胺，特别是下述式(III-1)和(III-2)所示的醛亚胺，或是那些源于环己胺的醛亚胺，特别下述式(III-3)到(III-5)所示的醛亚胺。

本发明优选在一种(至少一种)选自下述式(III)所示的化合物存在下实施：

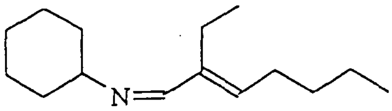
(III-1)



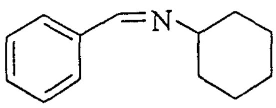
(III-2)



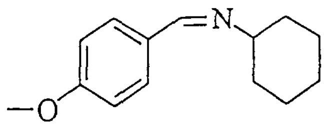
(III-3)



(III-4)



(III-5)



优选地，醛亚胺的两个基团 R 中的至少一个是芳基，特别是苯基。甚至更加优选的是选自于源于苯胺的醛亚胺，特别是式(III-1)和式(III-2)所示的醛亚胺。

本领域技术人员参考本发明，能够根据预期用途、使用的无机填料和使用的弹性体的性质来调节醛亚胺的最佳含量，范围优选为 0.1 phr 到 2 phr，更加优选 0.2 phr 到 1 phr；例如 0.2 phr 到 0.6 phr 的量可优选用于客车的轮胎胎面的组合物。

当然，醛亚胺的最佳含量的选择首先并且最多的是作为使用的 PSAS 的量的函数。优选地，在本发明的偶联系统中，醛亚胺的用量相对于 PSAS 用量的重量百分比为 1%至 20%；用量在上述最低值以下，效果可能不够，而超过上述最高值，则观察不到进一步的偶联的改善，而组合物的成本却增加了，另外还带来焦化的风险。鉴于以上原因，醛亚胺的用量相对于 PSAS 用量的重量百分比为 3%至 12%。

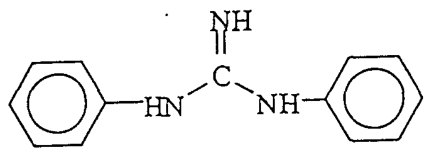
优选地，本发明的橡胶组合物中，PSAS 和醛亚胺的总用量相对于增强无机填料用量的重量百分比为 10%以下，更加优选地，其相对于增强无机填料用量介于 5%和 10%重量百分比之间。在多数情况下，(PSAS+醛亚胺)的量对应于 1 和 10 phr 之间，更加优选的介于 4 和 8 phr 之间。

B) 胍衍生物（组分 E）

活化偶联所必需的第二个组分是一种胍衍生物，也就是说是一种取代的胍。取代的胍对于本领域技术人员是熟知的，特别是作为硫化试剂，并已在大量的文献中叙述过(参见例如“Vulcanization and vulcanizing agents”by W. Hoffmann, Ed, MacLaren and Sons Ltd(London), 1967; EP-A-0683203 或 US-A-5569721)。

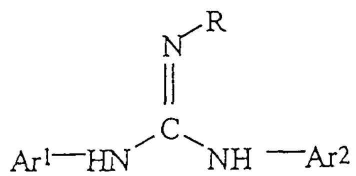
本发明的组合物中所用的胍衍生物优选为 N,N’-二苯基胍(缩写为“DPG”)，其对应于下式(IV-1)所示的结构：

(IV-1)



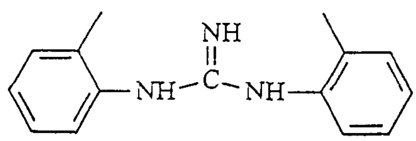
然而，除了 DPG 以外的其它胍衍生物也可以使用，特别是对应于下式(IV)所示的其它芳香族胍衍生物：

(IV)



其中 Ar^1 和 Ar^2 表示取代或未被取代的芳基，优选为苯基，R 表示氢或烃基。作为例子，对应于下式(IV)，除了 DPG，可以提到的是三苯基胍(TPG)或下式(IV-2)所示的二-邻甲基苯基胍(DOTG)。

(IV-2)



本发明的组合物中，胍衍生物的用量相对于增强无机填料用量的重量百分比优选为 0.5%至 4%，更加优选为 1%至 3%，或优选地介于 0.25 到 4 phr，甚至更加优选地介于 0.5 到 2 phr。用量在上述最低值以下，效果可能不够，而超过上述最高值，则观察不到偶联的进一步改善，而组合物的成本却增加了，另外还带来焦化的风险。

优选地，本发明的组合物中，由 PSAS 和偶联活化剂(醛亚胺+胍衍生物)形成的偶联系统的总量相对于增强无机填料用量的重量百分比为 2%至 20%，更加优选地，相对于增强无机填料用量重量百分比为 5%至 15%。在多数情况下，该偶联系统证实具有足够高的用于制备轮胎，特别是客车轮胎胎面的组合物所需的性能，所述的偶联系统的用量相对于增强无机填料用量重量在 12%以下，或甚至 10%以下。相对于二烯弹性体，本发明的偶联系统的量介于 2 到 15 phr，更加优选的介于 5 到 10 phr。

II-5. 各种添加剂

当然，本发明的组合物也可以含有所有或部分通常在用于制备轮胎的硫-可交联的二烯橡胶组合物中所使用的添加剂，例如增塑剂、颜料或抗氧剂、抗臭氧剂类型的保护剂、基于硫或硫供体和/或过氧化物和/或双马来酰亚胺的交联系统、硫化促进剂、硫化活化剂或增量油等。它们也可以与增强无机填料相缔合，如果必要，与一种传统非增强白色填料如粘土、膨润土、滑石、白垩、高岭土或氧化钛颗粒相缔合。

本发明的组合物，除了 PSAS 外，也可以含有增强无机填料包覆剂(包含例如单个的 Y 官能团)，或是更加一般地，以已知的方式，由于其改善了无机填料在橡胶基质中的分散及减小了组合物粘度，有利于改善未固化状态下的可加工能力的处理助剂，这些试剂为，例如烷基烷氧基硅烷(特别是烷基三乙氧基硅烷)、多元醇、聚醚(例如聚乙二醇)、伯胺、仲胺或叔胺、羟基化的或可水解的聚有机硅烷，例如 α，ω-二羟基-聚有机硅烷(特别是 α，ω-二羟基-聚二甲基硅烷)。所述的组合物还可以含有 PSAS 以外的偶联剂。

II-6 橡胶组合物的制备

该组合物以本领域技术人员已知的方式在适当的混合器中生产，典型地使用两个连续的生产阶段，第一个阶段是高温下的热机械加工，接着的第二个阶段是较低温度下的机器加工，例如专利申请EP-A-0501227、EP-A-0810258或上述WO99/28376中描述的那样。

第一个阶段即高温下的热机械加工(有时被称作“非生产性的”阶段)用于通过捏合将组合物各组分充分地混合，除了硫化系统。该阶段在适当的捏合设备中进行，如内部混合器或挤出机，在机械加工和施予混合物的高剪切力的作用下，直至通常情况下，最高温度达到120℃到190℃，优选达到130℃到180℃。

第一个阶段本身可以包括单个或几个热机械加工阶段，由例如一个或多个中间冷却阶段分隔。组合物各组分，(各种)弹性体、增强填料和其偶联系统，及其它各种组分(“添加剂”)可以在混合器中以一步或多步合并，可以在第一个热机械加工过程中，也可以在(如果有)不同的热机械加工阶段交错排列。总的热机械加工时间(典型地1到20分钟，例如2到10分钟)的选择依据具体的操作条件，特别是所选定的最高温度，各种组分的性质和用量，最重要的是要得到互相反应的各组分在弹性体基质内的良好分散，从而首先提供组合物在未固化状态时良好的加工，及利用增强填料和其中间偶联系统使得固化后的组合物得到足够水平的增强。

将得到的混合物冷却后，在较低的温度下，进行第二个阶段的机械加工。有时被称作“生产性的”阶段，这个结束阶段包括通过在适当的装置中，例如开放式磨机中混合硫化(或交联的)系统的合并过程。其在适当的时间范围（典型地为1到30分钟，例如2到5分钟)和足够低的温度下(典型地小于120℃，例如60℃到100℃)操作，在所有的过程中低于混合物的硫化温度也避免过早的硫化（焦化）。

根据本发明方法的一个优选实施方案，本发明的组合物的所有基本组分，即(ii)增强无机填料和由(iii)PSAS、(iv)醛亚胺和(v)胍衍生物缔合而成的本发明的偶联系统，都在第一个阶段，即所谓的非生产性阶段引入(i)二烯弹性体，这就是说，至少这些不同的基本组分被引入到混合器中并被热机械地捏合，捏合过程可以一步或多步完成，直到达

到 120℃到 190℃的最高温度，优选 130℃到 180℃。

例如，第一个阶段(非生产性阶段)经过两个连续的步骤进行，在传统的“Banbury”类型的内部叶片式混合器，经过 1 到 5 分钟完成，初始釜温为大约 60℃。首先加入所有弹性体(或各种弹性体)，然后，例如大约 1 分钟的捏合后，加入增强无机填料及与其缔合的偶联系统；继续捏合，在例如 1 分钟以后加入各种添加剂，包括任何可能的补充性的包覆剂或处理剂，但不包括硫化系统(硫和亚磺酰胺类型的主要的加速剂)。当增强填料的(或如果使用多种填料时一种填料的)表观密度相对低(在此情况下，例如硅石)时，优选地，可以将后者的引入以及偶联系统(如果使用)的引入分成几个步骤，以利于其在弹性体基质内的混合，例如一半或甚至 3/4 的填料在第一分钟的捏合后加入，其于的在二分钟的捏合后加入。然后进行热机械加工步骤，直到达到最高温度，称作“滴液”(dropping)温度，例如达到 150℃到 170℃；回收混合物块并在 100℃以下的温度下冷却。冷却后，然后在同一个或另一个混合器中进行第二个阶段的热机械加工，目的是使混合物得到补充性的热处理，以得到增强填料的更好的分散；当然 ，一些添加剂如硬脂酸、抗臭氧剂、抗氧化剂、氧化锌或其它添加剂的全部或部分可以不引入到混合器中，直到第二阶段的热机械加工时才引入。然后回收产物，在较低的温度下(例如 30℃到 60℃下)，加入到一个外部磨机中，加入硫化系统；然后混合所有物质(生产阶段)几分钟，例如 2 到 5 分钟。

然后将最终的组合物压延成片状或者薄膜，特别用来作实验室表征，或者挤出，可以成型为例如橡胶成型件，其可以用于生产半成品，如胎面、底基层、胎冠帘布层(crown plies)、侧壁、胎体帘布层、胎圈、外胎侧面(protectors)、内胎和用于无内胎轮胎的气密性内胶。

然后以已知的方式在通常为 130℃到 150℃的温度和压力下进行硫化过程(固化)足够长的时间，例如 5 到 90 分钟，其特别取决于固化温度、采用的交联系统和被讨论的组合物的硫化动力学。

不言而喻，本发明涉及一种前面描述的橡胶组合物，不管其是在未“固化”状态(即固化以前)还是在“固化”或硫化状态(即在交联或固化以后)。

当然，本发明的组合物可以单独使用或与其它可以用于制造轮胎

的橡胶组合物混合使用。

III. 本发明的优选实施例

III-1. 醛亚胺的合成

用于下面试验的醛亚胺按照以下描述的方法合成：

-式 III-1 所示的化合物：

该醛亚胺从苯胺和2,4-己二烯醛按照下面的步骤合成；将 100ml(毫升)甲苯和 27.92g(或 0.3mol)苯胺加入到装有 Allihn 冷凝系统和用来回收生成的水的 Dean Stark 类型的装置的三颈瓶中；然后搅拌和加热反应介质；当达到甲苯的回流温度时，用滴液漏斗加入 28.84g(或 0.3mol) 2,4-己二烯醛；2 小时后，生成了 5.1ml 的水，停止反应；在旋转蒸发器浓缩溶液，温度不超过 50℃以不使得到的产物分解；后者是很粘的液体，颜色为深棕色，由 NMR 分析(^{1}H 和 ^{13}C)和质谱显示，主要成分为式 III-1 所示的目标化合物。

-式 III-2 所示的化合物：

将 25g 分子筛和 100ml 甲苯加入到装有 Allihn 冷凝系统的三颈瓶中；混合物搅拌几分钟并加入 9.3g(0.12mol)的苯胺；然后用滴液漏斗加入 9.25g(或 0.11mol)反-2-戊烯醛；反应介质在 25℃下搅拌 16 小时；用孔隙度 4 的烧结多孔漏斗过滤溶液，并在旋转蒸发器浓缩；最后真空蒸馏以除去过多的苯胺。回收到 8.5g 油状的桔黄色的产品，主要成分为式 III-2 所示的目标化合物(NMR 分析和质谱)。

-式 III-3 所示的化合物：

将 100ml(毫升)甲苯和 29.75g(或 0.3mol)环己胺加入到装有 Allihn 冷凝系统和 Dean Stark-类型的装置的三颈瓶中；然后搅拌和加热反应介质；当达到甲苯的回流温度时，用滴液漏斗加入 25.84g(或 0.3mol) 戊醛；2 小时后，生成了 5.1ml 的水，停止反应；在旋转蒸发器浓缩溶液，温度不超过 50℃以不使得到的产物分解；蒸馏后(除去残余的苯胺)得到 2g 油状的桔黄色的产品，主要成分为式 III-3 所示的目标化合物(NMR 分析和质谱)。

式 III-4 和 III-5 所示的化合物：

这两种已知的醛亚胺由环己胺和一种芳香醛合成(苯甲醛用于式

III-4 所示的化合物，对甲基苯甲醛用于式 III-5 所示的化合物)，步骤如下：在装有 Allihn 冷凝系统和 Dean Stark-类型的装置的 250ml 三颈瓶中，将 19.84g 新蒸的环己胺在 50ml 甲苯中稀释；持续搅拌下，用滴液漏斗慢慢加入到混合物中(约 2 小时) 21.22g(或 0.2mol)苯甲醛；加完后，将反应介质的温度升高到甲苯的回流温度(约为 110℃)，这步用于除去两种反应试剂缩合生成的水；当收集到所预期的水，回收反应介质，并在旋转蒸发器浓缩溶液(除去甲苯)；得到油状的对应于式(III-4)所示的化合物桔黄色的产品。用对甲基苯甲醛(0.2mol，或 27.23g)实施同样的操作，得到式 III-5 所示醛亚胺，由 NMR 分析确定目标产品的结构。

上述合成的醛亚胺没经过另外的纯化步骤即使用。

III-2．橡胶组合物的制备

下述所有的试验中，使用了一个冷却阶段来分隔两个热机械加工阶段，以如下的方式进行：

向一个“Banbury”类型的内部实验室混合器(0.4 l)中，加液 70%并使初始釜温为大约 60℃，相继加入(各种)弹性体，大约 1 分钟以后加入 2/3 的增强无机填料及与其缔合的偶联系统，1 分钟以后加入剩余的增强无机填料、与其缔合的偶联系统和除了抗氧剂、氧化锌和硫化系统(硫和亚磺酰胺)之外的各种添加剂；然后进行第一次热机械加工步骤 3 至 4 分钟，直到达到约 165℃最高滴液温度；回收并冷却弹性体块。然后在第二个混合器中在同样的条件下进行第二个步骤：然后将弹性体块进行第二个阶段的机械加工，同样进行 3 至 4 分钟，其过程中加入氧化锌和抗氧剂，直到达到约 165℃最高滴液温度。

然后回收混合物，冷却后在 30℃下，在一个外部混合器中(homo-finisher)中通过混合所有物质(生产阶段)3 到 4 分钟加入硫和亚磺酰胺。

然后将得到的组合物压延成橡胶片(2-3mm 厚)或薄膜，用来测量物理或机械性能，或者压延成成型件，其可以在切销和/或组装成所需的尺寸后可直接使用，例如作为轮胎的半成品，特别是胎面。硫化步骤(固化)在 150℃下进行 40 分钟。

在下述试验中，增强无机填料(硅石和/或氧化铝)构成所有的增强

填料，优选以 50 到 100phr 的量使用；然而，不用说的是，后者的一部分，优选少部分可以被炭黑代替。

III-3 试验

A）试验 1

第一个试验比较了用于生产轮胎胎面的三种用硅石增强的橡胶组合物(SBR 和 BR 二烯弹性体的混合物)。其中 SBR 弹性体是一种溶液中制备的 SBR 弹性体，包含 26.5%的苯乙烯，59.6%的 1,2-聚丁二烯单元和 23%的聚丁二烯反 1,4-单元；BR 弹性体包含 93%的 1,4-顺单元。

这三个组合物是相同的，只是其中的两个(组合物 2 和组合物 3)还包含很小量(0.5phr，或 7.8%，基于 PSAS 的用量的重量百分比)的醛亚胺(式 III-2 所示的醛亚胺针对组合物 2，式 III-3 所示的醛亚胺针对组合物 3)。PSAS（TESPT）的用量在三个组合物中是相同的，为 6.4phr(或 8%，基于硅石重量百分比)。每个组合物还包含 1.5phr 的 DPG(或 1.9%，基于硅石重量百分比)。本发明的偶联系统(TESPT+醛亚胺+DPG)优选存在于组合物 2 和组合物 3 中，其量相对于增强无机填料用量的重量百分比小于 12%(精确地 10.5%)。

表 1 和表 2 表示了不同组合物的组成(表 1-以 phr 表示的不同的产物的量)，以及其硫化前后的性质。图 1 显示了不同组合物的模数作为伸长率的函数的曲线，标记为 C1、C2 和 C3，分别对应于组合物 1、组合物 2 和组合物 3。

检查表 2 中的结果显示，本发的组合物 2 和组合物 3 与对照的组合物 1 相比，在未固化状态时具有较低的门氏塑度，从而显著地改善了可加工性，焦化时间无可否认地变短，但还可以接受的(特别是，注意到式 III-2 所示的化合物部分的显著对硫化的加速效果)。在固化状态，根据本发明的组分物(2 和 3)具有显著改善的性能。

-在高形变时(M100 和 M300)的较高的模数，及较高的 M300/M100 比率，其值对本领域技术人员来说显示了增强无机填料的较好的增强效果。

-低(因而更好)的滞后损失(HL)

-相同的断裂应力

附图 1 确认了上述结论：对于 100%或以上的伸长率，组合物 2 和组合物 3 中所有的模数值都增大了；在此范围的伸长率内，其清晰地说明了增强无机填料与弹性体之间有更好的相互作用。这一点在含有式 III-2 所示的醛亚胺的组合物 2 上纪录的出色的性能尤其显著(曲线 C2 明显位于对照的曲线 C1 以上)。

总之，所有得到的固化后结果都体现了增强无机填料与二烯弹性体之间更好的偶联，换句话说是醛亚胺和胍衍生物的联合对 PSAS 的偶联功能的活化作用。

B）试验 2

三个组合物(SBR/BR)除了下述不同之外是相同的，在此试验中作比较：

-组合物 4：TESPT(6.4phr)与 DPG(1.5phr)，但没有醛亚胺；

-组合物 5：以 DPG(1.5phr)和 0.2phr(或 3.1%，相对于 TESPT 的量)的式 III-1 所示的醛亚胺活化的 TESPT(6.4phr)；

-组合物 6：以 1.5phr 的 DPG 和 0.4phr(或 6.25%，相对于 TESPT 的量)的的式 III-1 所示的醛亚胺活化的 TESPT(6.4phr)

因此只有组合物 5 和组合物 6 是根据本发明的；组合物 4 是这个试验的对照组合物。表 3 和表 4 显示了不同组合物的配方，以及其固化之前和之后的性质。图 2 显示了模数作为伸长率的函数的曲线，标记为 C4 和 C6，分别对应于组合物 4 和组合物 6。本发明的组合物 5 和组合物 6，(TESPT+醛亚胺)的总质量相对于增强无机填料用量的重量百分比优选小于 10%(分别为 8.25%和 8.5%)。对于本发明的偶联系统(TESPT+醛亚胺+DPG)的量相对于增强无机填料用量的重量百分比小于 12%(分别为 10.1%和 10.4%)。

检查表 4 中结果显示，本发的组合物 5 和组合物 6 与对照的组合物 4 相比，在未固化状态时具有略微高一点的门氏塑度，这可以归于所用的醛亚胺的硫化-加速作用(这种效果在含有最大量的醛亚胺的组合物 6 的情况下尤为显著)。

在固化状态，本发明的组分物(5 和 6)的性能得到改善：较高的模数 M100 和 M300 及较高的 M300/M100 比率(显示了增强无机填料的较

好的增强效果)，组合物 6 的滞后损失(HL)轻微降低，组合物 5 的滞后损失(HL)与对照物的相同。图 2 确认了上述结论：对于最大的伸长率(200%或 300%以上)，可以注意到组合物 5 和组合物 6 的模数值增大了；对于此范围的伸长率，其清晰地说明了增强无机填料与二烯弹性体之间的更好的相互作用。

C）试验 3

本试验的目的是表明，由于醛亚胺和胍衍生物所提供的活化作用，显著地减少 PSAS 的用量是可能的，同时以不会对无机填料对组合物的增强性能带来不良作用。

三个橡胶组合物(SBR/BR 混合物)除了下述不同之外是相同的，在此试验中作比较：

-组合物 7：TESPT(6.4phr)与 DPG(1.5phr)，但没有醛亚胺；

-组合物 8：TESPT(5phr)与 DPG(1.5phr)，但没有醛亚胺；

-组合物 9： DPG(1.5phr)和 0.3phr(或 6%，相对于 TESPT 的量)的式 III-1 所示的醛亚胺活化的 TESPT(5phr)；

因此只有组合物 9 是本发明组合物；组合物 7 是现有技术的参考，组合物 8 是这个试验的对照，与组合物 9 相比，其具有相同量的 TESPT 与 DPG。表 5 和表 6 显示了不同组合物的配方，以及其固化之前和之后的性质。

图 3 显示了模数作为伸长率的函数的曲线，标记为 C7-C9，分别对应于橡胶组合物 7-9。

可以注意到，根据现有技术组合物 7 中，TESPT 的量相对于硅石的量优选小于 8 重量%，该量较通用量少，但比本发明的组合物 9 所用的 TESPT 的量大 30%。

本发明的组合物 9 中 TESPT 的量相对于硅石的量优选小于 8 重量% (精确地 6.25%)。(TESPT+醛亚胺)的总质量本身相对于硅石的重量百分比小于 8%(精确地 6.6%)。对于本发明的偶联系统(TESPT+醛亚胺+DPG)的量相对于增强无机填料用量的重量百分比优选小于 10%(精确地 8.5%)。

研究不同的结果显示，本发的组合物 9 固化后整体上优于具有相

同量的 TESPT 对照的组合物 8，而与对照组合物 7 的性能基本上相同，只是其中的 TESPT 量在根据本发明的组合物中明显减少。

-在高形变时(M300)的比组合物 8 更高的模数，M300/M100 比率与组合物 7 相同，大于组合物 8。

-滞后损失(HL)与组合物 7 的相同；显著地低于(因此也好于) 组合物 8。

-相同的断裂性能与组合物 7 的相同。

附图 3 确认了醛亚胺和胍衍生物所提供的活化作用：这可其清晰地从 100%或以上的伸长率时的模数值看出，对于组合物 7 和组合物 9 基本相同(曲线 C7 与 C9 事实上重合)，并明显位于曲线 C8 以上(组合物 8)。

因此 TESPT 量在本发明的橡胶组合物中可以明显减少(在此 6.4phr 到 5phr)，同时以不会对增强性能带来不良作用。

尽管预期的硅烷量的减小涉及未固化状态的粘度的增加，但观察到的变化仍可以接受；特别是，如果必要，本领域技术人员可以通过加入少量的如前述的包覆剂来校正。对于焦化时间 T5 的减小，其可归于醛亚胺的存在，仍可以接受，其安全空间对于焦化问题来说仍然足够。

D）试验 4

以下三个橡胶组合物(SBR/BR 混合物)除了下述不同之外是相同的，在此试验中作比较：

-组合物 10：TESPT(6.4phr)与 DPG(1.5phr)，但没有醛亚胺；

-组合物 11： DPG(1.5phr)和(0.5phr 或 7.8%，相对于 TESPT 的量)的式 III-3 所示的醛亚胺活化的 TESPT (6.4phr)；

-组合物 12： DPG(1.5phr)和(0.6phr 或 9.4%，相对于 TESPT 的量)的式 III-4 所示的醛亚胺活化的 TESPT (6.4phr)；

因此只有组合物 11 和组合物 12 是本发明的组合物；组合物 10 是这个试验的对照组合物。表 7 和表 8 表示了不同组合物的配方，以及其固化之前和之后的性质。图 4 显示了模数作为伸长率的函数的曲线，标记为 C10 和 C12，分别对应于橡胶组合物 10 和 12。在本发明的组合

物 11 和组合物 12 中，(TESPT+醛亚胺)的总质量相对于增强无机填料用量的重量百分比优选小于 10%(分别为 8.6%和 8.75%)。对于本发明的偶联系统(TESPT+醛亚胺+DPG)的量相对于增强无机填料用量的重量百分比小于 12%(分别为 10.5%和 10.6%)。

检查表 8 中结果显示了，本发的组合物与对照的组合物 10 相比，在未固化状态时有相同的门氏塑度和时间 T5，因而以具有相同的加工性能，在固化状态，性能得到改善：在一方面，较高的 M300/M100 比率，其显示了增强无机填料的较好的增强效果，另一方面滞后损失(HL)轻微降低，因此也更好。附图 4 确认了上述结论：对于 300%或以上的伸长率，可以看到组合物 11 和组合物 12 的模数值比较大，其显示了增强无机填料与弹性体之间的更好的相互作用。

E）试验 5

本发明在此以双-3-三乙氧基甲硅基丙基二硫化物(简写为 TESPD)作为 PSAS 偶联剂来进行。两个橡胶组合物类似于上述试验，并作比较，二个组合物除了下述不同之外是相同的：

-组合物 13：TESPD(5.6phr)；

-组合物 14：TESPD(5.6phr)与式 III-1 所示的醛亚胺(0.4phr 或 7.1%，相对于 TESPD 的量的重量百分比)

每个组合物还含有 1.5phr 的胍衍生物。组合物 13 是这个试验的对照组合物(7%的 TESPD，相对于硅石的重量)；在本发明的组合物 14 中，PSAS 的量相对于硅石的量（80 phr）小于 8 重量%(精确地 7%)，正如(TESPT+醛亚胺)的量本本身一样(精确地 7.5%)。本发明的偶联系统(TESPT+醛亚胺+DPG)的量相对于增强无机填料用量的重量百分比优选小于 10%(精确地 9.4%)

表 9 和表 10 表示了不同组合物的配方，以及其固化之前和之后的性质。图 5 显示了模数作为伸长率的函数的曲线，标记为 C13 和 C14，分别对应于橡胶组合物 13 和 14。可以注意到，在组合物 14 中加入少量的醛亚胺改善了增强性能(较高的 M300 值和较高的 M300/M100 比率)。醛亚胺和胍衍生物联合使用作为 TESPD 的活化剂的有效性也由图 5 的曲线清楚地表明(曲线 C14 在伸长率大于 200%时高于曲线 C13)。

F）试验 6

制备了类似于上述试验的两个橡胶组合物，增强无机填料由(50/50)的硅石和氧化铝的混合物组成。所述的氧化铝为前述的申请 EP-A-0810258 中描述的氧化铝。

两个组合物除了下述不同之外是相同的：

-组合物 15：TESPT(6.5phr)；

-组合物 16：TESPT(6.5phr)及与其缔合的式 III-1 所示的醛亚胺(0.5phr 或 7.7%，相对于 TESPT 量的重量百分比)。

每个组合物还含有 0.9phr 的二苯基胍(相对于增强无机填料用量的重量百分比约为 0.9%)。组合物 15 是这个试验的对照组合物，其 PSAS 含量相对于增强无机填料用量的重量百分比约为 6.6%(6.5ph 的 TESPT 每 99phr 的增强无机填料)；组合物 16 是本发明的组合物包含本发明的偶联系统(TESPT+醛亚胺+DPG)的量相对于增强无机填料用量的重量百分比优选小于 10%(精确地 8.1%)。

表 11 和表 12 表示了不同组合物的配方，以及其固化之前和之后的性质(150℃下 40 分钟)。图 6 显示了模数作为伸长率的函数的曲线，标记为 C15 和 C16，分别对应于组合物 15 和 16。

检查表 12 的结果显示了，本发明的组合物的性能在未固化状态是可比的，并因此具有相同的可加工性。在固化状态，再一次地观察到了本发明的组合物的性能的显著改善： 较高的模数 M100 和 M300 及较高的 M300/M100 比率，轻微降低的滞后损失(HL)，增大的断裂应力。图 6 清楚地表明了增强无机填料与二烯弹性体之间的改善的偶联效果(在断裂伸长率为 200%或以上，曲线 C16 高于曲线 C15)

G）试验 7

本试验表明了胍衍生物的存在是本发明的偶联系统的一个不可缺少的特征。

以下三个组合物除了下述不同之外是相同的，在此试验中作比较：

-组合物 17：TESPT(6.4phr)与 DPG，但没有醛亚胺；

-组合物 18：TESPT(6.4phr)加式 III-1 所示的醛亚胺(0.5phr 或 7.8%，相对于 TESPT 的量重量百分比)，及与其缔合的 DPG(1.5phr)；

-组合物 19：TESPT(6.4phr)与醛亚胺，但没有 DPG；

因此只有组合物 18 是本发明的组合物，组合物 17 是这个试验的对照组合物。表 13 和表 14 表示了不同组合物的配方，以及其固化之前和之后的性质。

对不同的结果的研究表明，本发明的组合物 18 与对照组合物 17 相比，在未固化状态时具有较低的门氏塑度，焦化时间无可否认地变短还可以接受的，在固化状态，具有显著改善的性能：具有显著增高的模数 M100 和 M300，及较高的 M300/M100 比率；轻微降低的滞后损失(HL)。对于组合物 19，其中没有胍衍生物，可以注意到，其这些性能相比本发明的的组合物明显地降低了，无论是在未固化状态还是在固化以后(更高的门氏塑度，更大滞后损失(HL)、由模数 M100 和 M300 和 M300/M100 比率得出的增强水平)，明显地，在不存在胍衍生物时，醛亚胺对 PSAS 偶联剂没有作用。

总结性地，所有上述结果表现了，在一种醛亚胺和一种胍衍生物同时存在下，与 PSAS 缔合后，增强无机填料与二烯弹性体之间的偶联效果得到改善。换句话说，这些结果表现了醛亚胺和胍衍生物联合使用时，对由 PSAS 实施的偶联功能的活化作用。

由于此活化作用，今后可以考虑减小 PSAS 的量，特别是 TESPT 的量，同时保持偶联性能及相应的抗摩损性能在相同的水平上；因此，橡胶组合物的总成本可以降低，而含有它们的轮胎也一样。

PSAS 的量的减少，从环境的观点看也具有好处(VOCs 的发行物-“Volatile Organic Compounds”)，因为其减小了生产橡胶组合物或含有这些组合物的橡胶制品固化时醇的挥发量(对于 TESPT 的情况为乙醇)。

如果维持高的 PSAS 量，本发明还可能够得到更高水平的偶联，并因此得到增强无机填料对橡胶组合物的更好的增强效果。

本发明得到了即使在减小的 PSAS 用量的情况下(特别是 TESPT)还可以得到很好的抗磨损性能，同时又具有很低的滚动阻力的轮胎胎面。

本发明的新的偶联系统(无机填料/二烯弹性体)提供了本发明的组合物一种平衡的性能，这优于现有技术的用无机填料增强的组合物。

表 1

组合物编号	1	2	3
SBR(1)	88.5	88.5	88.5
BR(2)	25	25	25
硅石(3)	80	80	80
芳香油	21.5	21.5	21.5
TESPT(Si69)	6.4	6.4	6.4
醛亚胺(4)	-	0.5	-
醛亚胺(5)	-	-	0.5
DPG(6)	1.5	1.5	1.5
抗臭氧蜡	1.5	1.5	1.5
硬脂酸	2	2	2
抗氧剂(7)	1.9	1.9	1.9
ZnO	2.5	2.5	2.5
硫	1.1	1.1	1.1
CBS(8)	2	2	2

(i) 溶液 SBR，含 59.5%的 1,2-聚丁二烯单元；26.5%的苯乙烯；Tg=-29℃；用 13.5phr 的芳香油增量的 75phr 的 SBR（或 88.5phr 总含量)；

(2) BR，含 4.3%的 1-2；2.7%的反；93%的顺 1-4(Tg=-106℃)；

(3) 硅石类型“HDS”-得自 Rhodia 公司的 Zeosil 1165 MP，以微珠的形式（BET 和 CTAB：大约 160 m^2/g)；

(4) 式 III-2 所示的化合物；

(5) 式 III-3 所示的化合物；

(6) N,N’-二苯基胍(得自 Bayer 公司的 Vulkacit D)；

(7) N-1,3-二甲基丁基-N-苯基-对苯二胺(得自 Flexsys 公司的 Santoflex 6-PPD)；

(8) N-环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺(得自 Flexsys 公司的 Santocure CBS)。

表 2

组合物编号	1	2	3
固化前性质			
门氏塑度(MU)	90	81	77
T5(分钟)	17	9	16
固化前性质			
M10(Mpa)	5.15	5.18	5.04
M100(Mpa)	1.53	1.86	1.69
M300(Mpa)	1.88	2.65	2.21
M300/M100	1.23	1.42	1.31
HL(%)	31	25	28
断裂应力(Mpa)	22.1	22.3	21.9
断裂伸长率(%)	608	495	569

表 3

组合物编号	4	5	6
SBR(1)	88.5	88.5	88.5
BR(2)	25	25	25
硅石(3)	80	80	80
芳香油	21.5	21.5	21.5
TESPT(Si69)	6.4	6.4	6.4
醛亚胺(9)	-	0.2	0.4
DPG(6)	1.5	1.5	1.5
抗臭氧蜡	1.5	1.5	1.5
硬脂酸	2	2	2
抗氧剂(7)	1.9	1.9	1.9
ZnO	2.5	2.5	2.5
硫	1.1	1.1	1.1
CBS(8)	2	2	2

(1)-(3)；(6)-(8)；同上表 1；

(9) 式 III-1 所示的化合物。

表 4

组合物编号	4	5	6
固化前性质			
门氏塑度(MU)	83	87	92
T5(分钟)	20	14	10
固化前性质			
M10(Mpa)	5.34	5.15	4.90
M100(Mpa)	1.77	1.78	1.81
M300(Mpa)	2.17	2.26	2.42
M300/M100	1.23	1.27	1.34
HL(%)	28	28	27
断裂应力(Mpa)	22	22	22.3
断裂伸长率(%)	574	550	533

表 5

组合物编号	7	8	9
SBR(1)	88.5	88.5	88.5
BR(2)	25	25	25
硅石(3)	80	80	80
芳香油	21.5	21.5	21.5
TESPT(Si69)	6.4	5	5
醛亚胺(9)	-	-	0.3
DPG(6)	1.5	1.5	1.5
抗臭氧蜡	1.5	1.5	1.5
硬脂酸	2	2	2
抗氧剂(7)	1.9	1.9	1.9
ZnO	2.5	2.5	2.5
硫	1.1	1.1	1.1
CBS(8)	2	2	2

(1)-(9)：同上表 3。

表 6

组合物编号	7	8	9
固化前性质			
门氏塑度(MU)	83	93	102
T5(分钟)	20	18	11
固化前性质			
M10(Mpa)	5.54	5.12	4.79
M100(Mpa)	1.79	1.58	1.56
M300(Mpa)	2.31	1.83	2.02
M300/M100	1.29	1.16	1.29
HL(%)	28	33	28
断裂应力(Mpa)	23	21.3	22.8
断裂伸长率(%)	568	630	584

表 7

组合物编号	10	11	12
SBR(1)	88.5	88.5	88.5
BR(2)	25	25	25
硅石(3)	80	80	80
芳香油	21.5	21.5	21.5
TESPT(Si69)	6.4	6.4	6.4
醛亚胺(10)	-	0.5	-
醛亚胺(11)	-	-	0.6
DPG(6)	1.5	1.5	1.5
抗臭氧蜡	1.5	1.5	1.5
硬脂酸	2	2	2
抗氧剂(7)	1.9	1.9	1.9
ZnO	2.5	2.5	2.5
硫	1.1	1.1	1.1
CBS(8)	2	2	2

(1)-(3)；(6)-(8)：同上表 1；

(10) N-环己基苯亚甲基亚胺(式 III-4 所示化合物)

(11) N-环己基邻-甲氧基苯亚甲基亚胺(式 III-5 所示化合物)。

表 8

组合物编号	10	11	12
固化前性质			
门氏塑度(MU)	86	85	86
T5(分钟)	21	20	20
固化前性质			
M10(Mpa)	4.85	4.59	4.41
M100(Mpa)	1.59	1.61	1.52
M300(Mpa)	1.96	2.06	1.93
M300/M100	1.23	1.28	1.27
HL(%)	29	27.5	28
断裂应力(Mpa)	22.8	22.9	22
断裂伸长率(%)	625	592	597

表 9

组合物编号	13	14
SBR(1)	88.5	88.5
BR(2)	25	25
硅石(3)	80	80
芳香油	21.5	21.5
TESPT(Si69)	5.6	5.6
醛亚胺(9)		0.4
DPG(6)	1.5	1.5
抗臭氧蜡	1.5	1.5
硬脂酸	2	2
抗氧剂(7)	1.9	1.9
ZnO	2.5	2.5
硫	1.1	1.1
CBS(8)	2	2

(1)-(9) 同上表 3；

表 10

组合物编号	13	14
固化前性质		
门氏塑度(MU)	83	82
T5(分钟)	28	15
固化前性质		
M10(Mpa)	4.33	5.18
M100(Mpa)	1.30	1.30
M300(Mpa)	1.44	1.51
M300/M100	1.11	1.15
HL(%)	35	34
断裂应力(Mpa)	22.4	22.5
断裂伸长率(%)	718	683

表 11

组合物编号	15	16
SBR(1)	88.5	88.5
BR(2)	25	25
硅石(3)	49.5	49.5
氧化铝(3a)	49.5	49.5
芳香油	21.5	21.5
TESPT(Si69)	6.5	6.5
醛亚胺(9)	-	0.5
ZnO	2.5	2.5
硬脂酸	2	2
抗氧剂(6)	1.9	1.9
DPG(7)	0.9	0.9
硫	1.1	1.1
CBS(8)	2	2

(1)-(9) 同上表 3；

(3a) 得自 Baikowski 公司的氧化铝“CR125”
(粉末形式-BET：约 $105m^2/g$)

表 12

组合物编号	15	16
固化前性质		
门氏塑度(MU)	93	102
T5(分钟)	14	11
固化前性质		
M10(Mpa)	5.18	5.05
M100(Mpa)	1.84	1.92
M300(Mpa)	2.17	2.41
M300/M100	1.18	1.26
HL(%)	31	29
断裂应力(Mpa)	21.3	22.4
断裂伸长率(%)	598	591

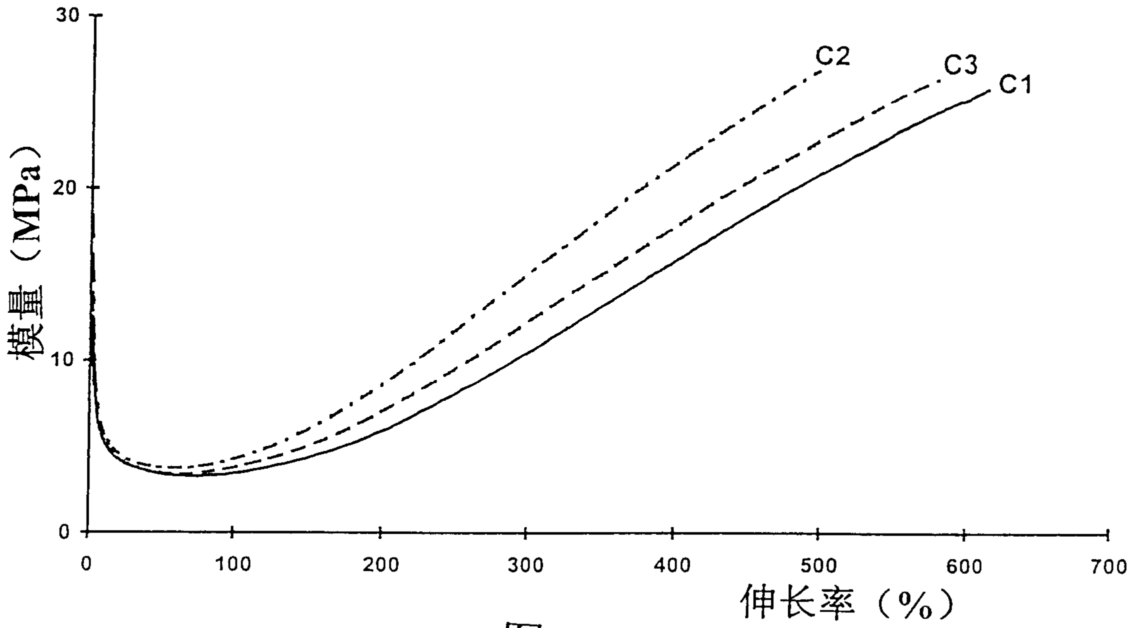
表 13

组合物编号	17	18	19
SBR(1)	88.5	88.5	88.5
BR(2)	25	25	25
硅石(3)	80	80	80
芳香油	21.5	21.5	21.5
TESPT(Si69)	6.4	6.4	6.4
醛亚胺(9)	-	0.5	0.5
ZnO	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	2	2	2
抗氧剂(6)	1.9	1.9	1.9
DPG(7)	1.5	1.5	-
硫	1.1	1.1	1.1
CBS(8)	2	2	2

(1)-(9) 同表 3。

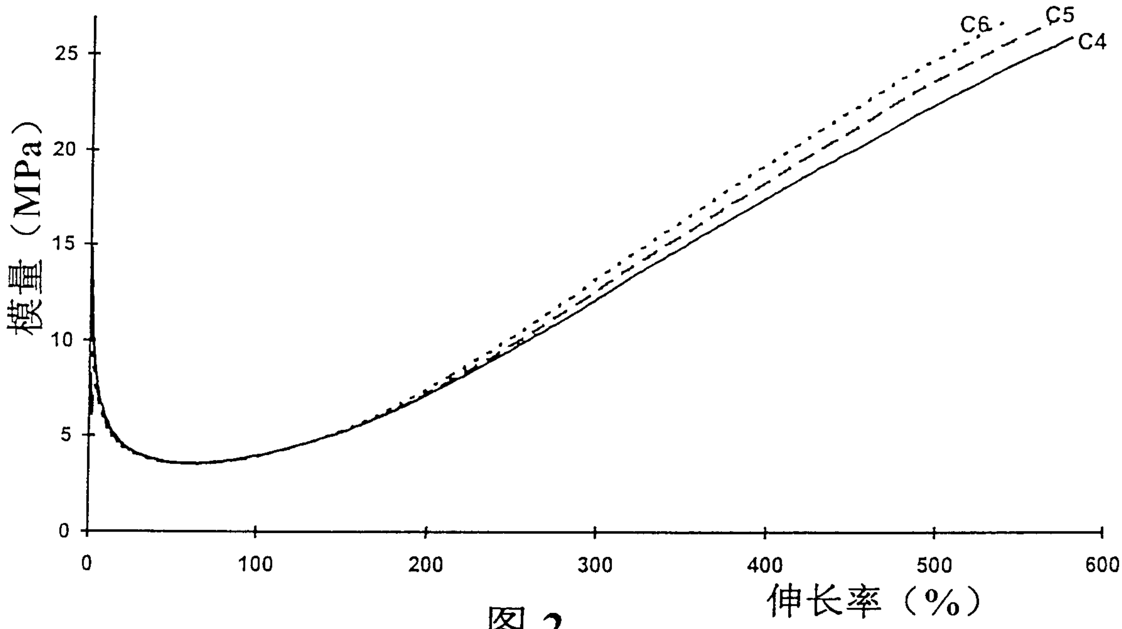
表 14

组合物编号	17	18	19
固化前性质			
门氏塑度(MU)	82	97	＞110
T5(分钟)	16	11	14
固化前性质			
M10(Mpa)	5.04	4.83	4.68
M100(Mpa)	1.71	1.77	1.54
M300(Mpa)	2.24	2.49	1.74
M300/M100	1.31	1.41	1.13
HL(%)	27	26	34
断裂应力(Mpa)	22.7	23.3	20.4
断裂伸长率(%)	592	558	633



30
20
10
0
模量（MPa）
C2
C3
C1
0
100
200
300
400
500
600
700
伸长率（%）

图 1



25
20
15
10
5
0
模量（MPa）
C6
C5
C4
0
100
200
300
400
500
600
伸长率（%）

图 2

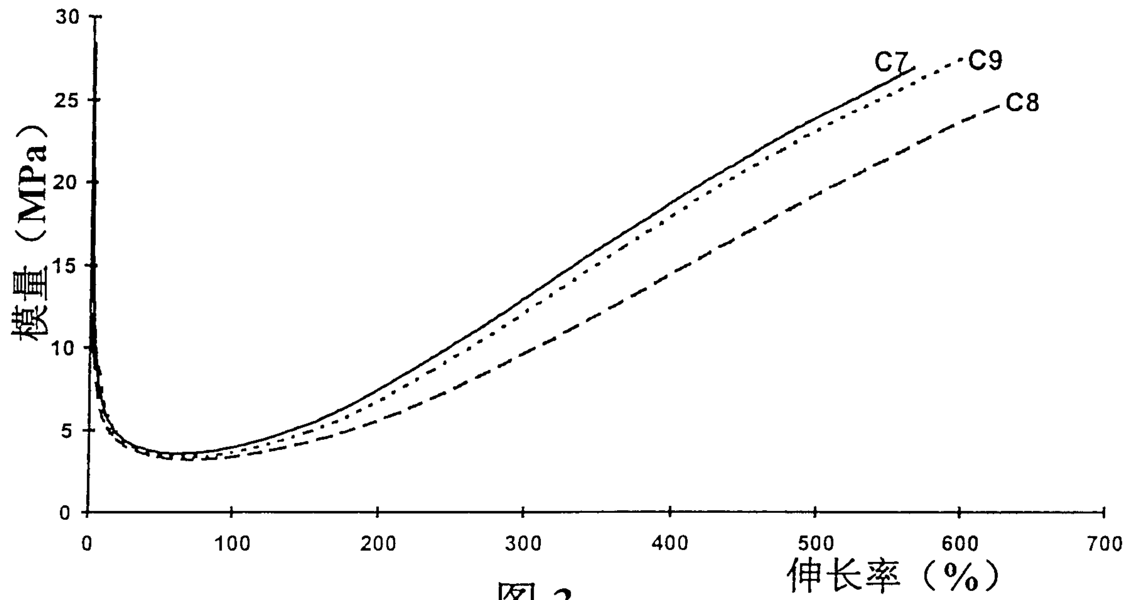

30
25
20
15
10
5
0
模量（MPa）
C7
C9
C8
0
100
200
300
400
500
600
700
伸长率（%）

图 3

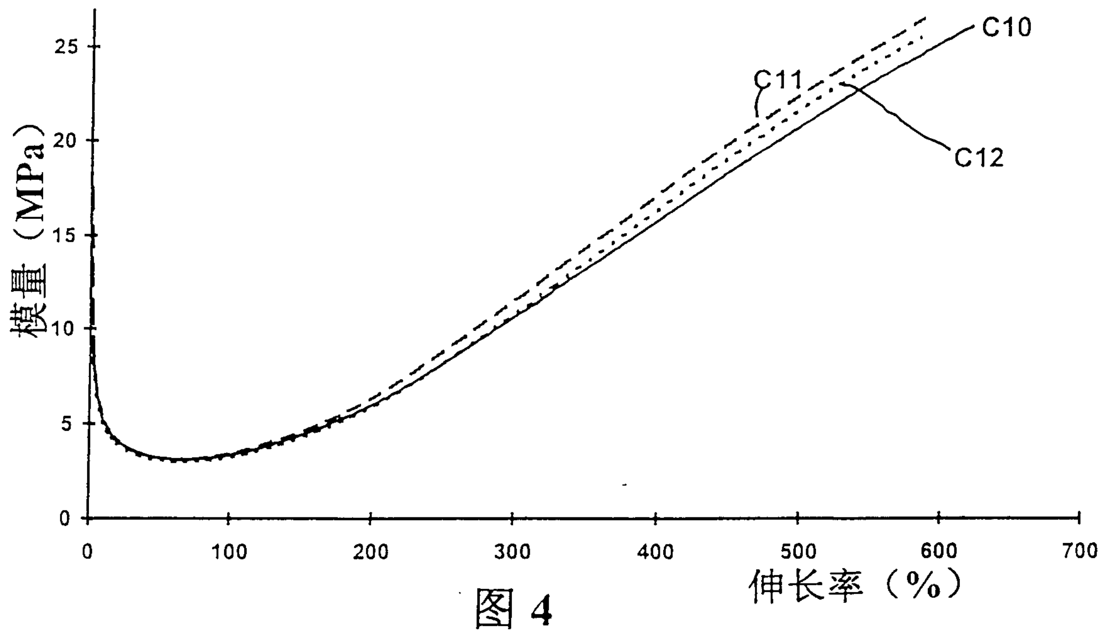

25
20
15
10
5
0
模量（MPa）
C10
C11
C12
0
100
200
300
400
500
600
700
伸长率（%）

图 4

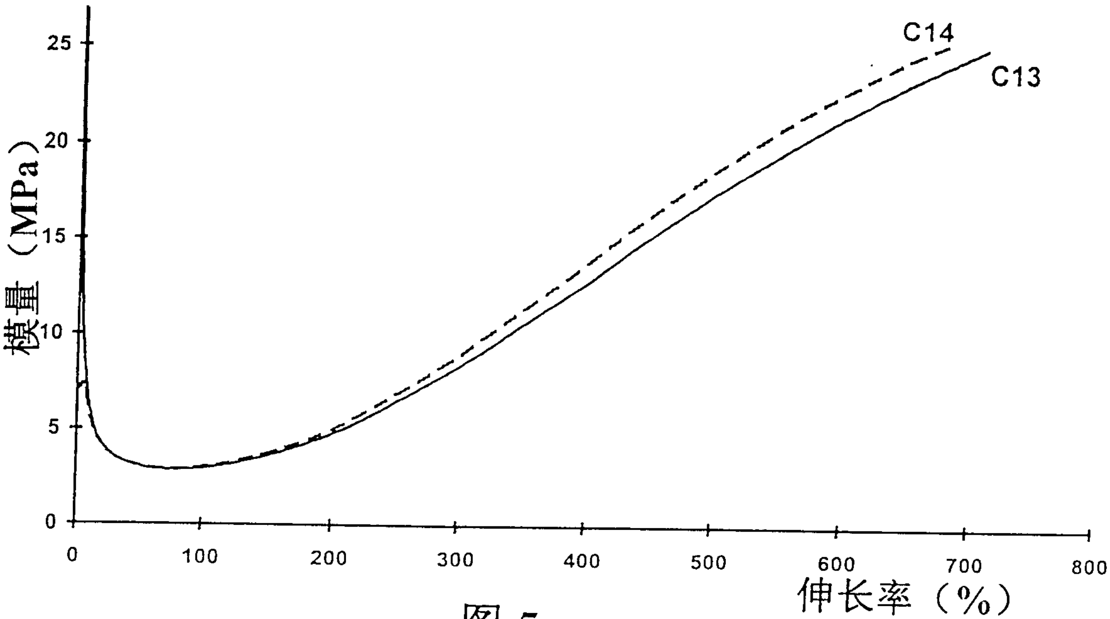

C14
C13
25
20
15
10
5
0
模量（MPa）
0
100
200
300
400
500
600
700
800
伸长率（%）

图 5

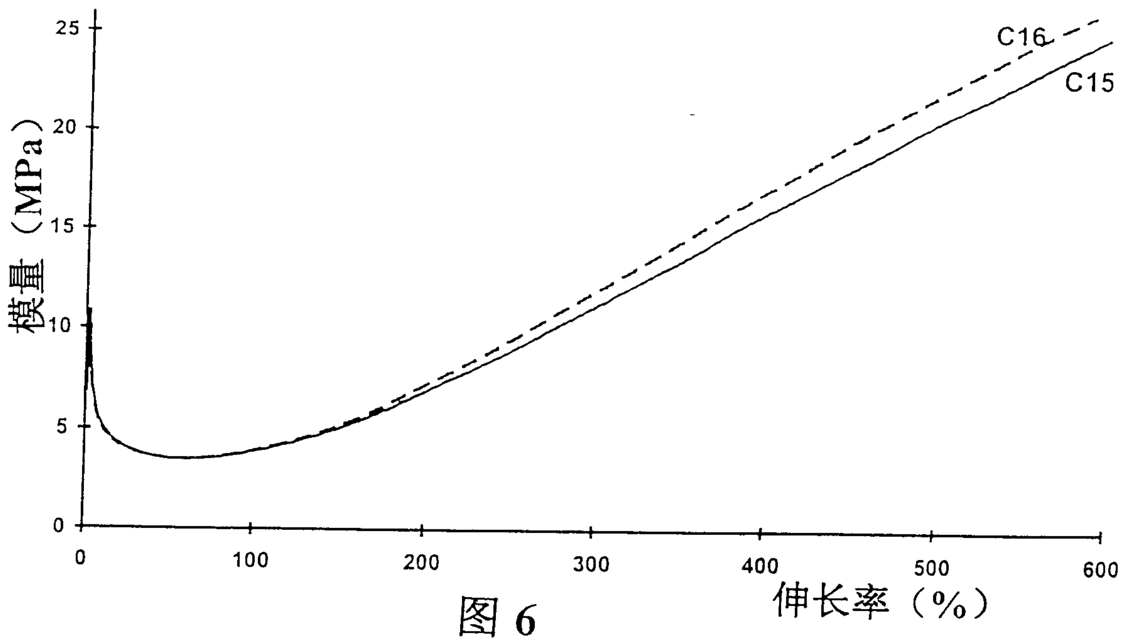

C16
C15
25
20
15
10
5
0
模量（MPa）
0
100
200
300
400
500
600
伸长率（%）

图 6