

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08K 5/31
C08K 5/5398 C08K 5/54
C08L 21/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99810989.4

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 19 日 [11] 授权公告号 CN 1128174C

[22] 申请日 1999.7.20 [21] 申请号 99810989.4
[30] 优先权
[32] 1998. 7.22 [33] FR [31] 98/09393
[86] 国际申请 PCT/EP99/05155 1999.7.20
[87] 国际公布 WO00/05301 法 2000.2.3
[85] 进入国家阶段日期 2001.3.16
[71] 专利权人 米凯林技术公司
地址 法国克莱蒙费朗
共同专利权人 米凯林技术研究公司
[72] 发明人 迪迪·瓦瑟
审查员 郑 君

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 过晓东

权利要求书 7 页 说明书 42 页 附图 1 页

[54] 发明名称 基于多硫化烷氧基硅烷、二硫代磷酸锌和胍衍生物的偶联体系及其应用，包含该偶联体系的橡胶组合物及其应用

[57] 摘要

一种用于橡胶组合物的偶联体系(白色填料/二烯弹性体)，其中橡胶组合物用于制造轮胎，其基料为白色填料增强的二烯弹性体，所述偶联体系由多硫化烷氧基硅烷、二硫代磷酸锌和胍衍生物构成的。一种可用于制造轮胎的橡胶组合物，其中至少包含：(i)一种二烯弹性体，(ii)作为增强填料的白色填料，(iii)作为偶联剂(白色填料/二烯弹性体)的多硫化烷氧基硅烷，与之缔合的(iv)二硫代磷酸锌和(v)胍衍生物。包含本发明橡胶组合物的轮胎或半成品，特别是轮胎的胎面。

ISSN 1008-4274

1、一种可用于制造轮胎的橡胶组合物，其包含至少：(i) 一种二烯弹性体，(ii) 作为增强填料的白色填料，(iii) 作为偶联剂的多硫化烷氧基硅烷，与之缔合的 (iv) 二硫代磷酸锌和 (v) 胍衍生物。

2、如权利要求 1 所述的橡胶组合物，其中胍衍生物为二苯基胍。

3、如权利要求 1 或 2 所述的橡胶组合物，其中多硫化烷氧基硅烷是二-(C_1-C_4) 烷氧基甲硅烷基丙基多硫化物。

4、如权利要求 3 所述的橡胶组合物，其中多硫化烷氧基硅烷是二-3-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫化物。

5、如权利要求 3 所述的橡胶组合物，其中多硫化烷氧基硅烷是二-3-三乙氧基甲硅烷基丙基二硫化物。

6、如权利要求 1 所述的橡胶组合物，其中以增强白色填料的重量计多硫化烷氧基硅烷的用量小于 8%。

7、如权利要求 6 所述的橡胶组合物，其中以增强白色填料的重量计多硫化烷氧基硅烷的用量小于 6%。

8、如权利要求 1 所述的橡胶组合物，其中二硫代磷酸锌是二—(C₁—C₁₂) 烷基二硫代磷酸锌。

9、如权利要求 1 所述的橡胶组合物，其中以多硫化烷氧基硅烷的重量计二硫代磷酸锌的用量为 5 至 60%。

10、如权利要求 9 所述的橡胶组合物，其中以多硫化烷氧基硅烷的重量计二硫代磷酸锌的用量为 10 至 40%。

11、如权利要求 1 所述的橡胶组合物，其中以增强白色填料的重量计多硫化烷氧基硅烷和二硫代磷酸锌的总用量小于 10%。

12、如权利要求 11 所述的橡胶组合物，其中以增强白色填料的重量计多硫化烷氧基硅烷和二硫代磷酸锌的总用量为 4 至 8%。

13、如权利要求 1 所述的橡胶组合物，其中以增强白色填料的重量计胍衍生物的用量为 0.5 至 4%。

14、如权利要求 1 所述的橡胶组合物，其中以增强白色填料的重量计多硫化烷氧基硅烷、二硫代磷酸锌和胍衍生物的总用量为 2%至 20%。

15、如权利要求 14 所述的橡胶组合物，其中以增强白色填料的重量计多硫化烷氧基硅烷、二硫代磷酸锌和胍衍生物的总用量为 5%至 15%。

16、如权利要求 15 所述的橡胶组合物，其中以增强白色填料的重量计多硫化烷氧基硅烷、二硫代磷酸锌和胍衍生物的总用量为 5%至 12%。

17、如权利要求 16 所述的橡胶组合物，其中以增强白色填料的重量计多硫化烷氧基硅烷、二硫代磷酸锌和胍衍生物的总用量为 5%至 10%。

18、如权利要求 1 所述的橡胶组合物，其中增强白色填料的至少 50 %是二氧化硅。

19、如权利要求 1 所述的橡胶组合物，其中增强白色填料构成了整个增强填料。

20、如权利要求 1 所述的橡胶组合物，其中增强白色填料是一种含炭黑的混合物。

21、如权利要求 1 所述的橡胶组合物，其中二烯弹性体选自聚丁二烯、聚异戊二烯或天然橡胶、丁二烯-苯乙烯共聚物、丁二烯-异戊二烯共聚物、异戊二烯-苯乙烯共聚物、丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物、或者两种或更多的这些化合物的混合物。

22、如权利要求 21 所述的橡胶组合物，其中二烯弹性体是丁二烯-苯乙烯共聚物。

23、如权利要求 22 所述的橡胶组合物，其中二烯弹性体是一种在溶液中制备的丁二烯-苯乙烯共聚物，其苯乙烯含量为 20 wt% 至 30 wt%，丁二烯部分中烯键含量为 15% 至 65%，反-1, 4 键的含量为 20% 至 75%，并且 T_g 在 -20°C 至 -55°C 之间，这种丁二烯-苯乙烯共聚物可按与聚丁二烯之混合物的形式使用。

24、一种制备如权利要求 1 所述的橡胶组合物的方法，其特征在于通过捏和将至少 (i) 一种二烯弹性体，(ii) 作为增强填料的白色填料，(iii) 作为偶联剂的多硫化烷氧基硅烷，(iv) 二硫代磷酸锌和 (v) 胍衍生物混合。

25、如权利要求 24 所述的方法，其特征在于通过一个或多个步骤向 (i) 二烯弹性体至少混入 (ii) 作为增强填料的白色填料、(iii) 作为偶联剂的多硫化烷氧基硅烷、(iv) 二硫代磷酸锌和 (v) 胍衍生物，并将整个组合物进行热机械捏和，直至达到 130°C 至 200°C 的最大温度为止。

26、如权利要求 25 中方法，其特征在于最大捏和温度在 145°C 至 180°C 之间。

27、如权利要求 1 所述的橡胶组合物在轮胎和用于轮胎的橡胶半成品的制造所述的应用，这些半成品选自胎面、胎面底层、帘布衬层、胎侧、胎体帘布层、胎缘、防护层、内胎或无内胎轮胎的气密性内层橡胶。

28、一种包含如权利要求 1 所述的橡胶组合物的轮胎。

29、一种用于轮胎的橡胶半成品，其包含如权利要求 1 所述的橡胶组合物，这些半成品选自胎面、胎面底层、帘布衬层、胎侧、胎体帘布层、胎缘、防护层、内胎或无内胎轮胎的气密性内层橡胶。

30、如权利要求 29 所述的半成品，其由胎面组成。

31、如权利要求 30 所述的胎面，其特征在于它是基于如权利要求 21 所述的橡胶组合物。

32、一种用于橡胶组合物的偶联体系，其中橡胶组合物用于制造轮胎，其基料为白色填料增强的二烯弹性体，所述偶联体系的特征在于它是由多硫化烷氧基硅烷、二硫代磷酸锌和胍衍生物构成的。

33、如权利要求 32 所述的偶联体系，其中以偶联体系的重量计多硫化烷氧基硅烷含量大于 50%。

34、如权利要求 32 或 33 所述的偶联体系，其中胍衍生物是二苯基胍。

35、如权利要求 32 所述的偶联体系，其中多硫化烷氧基硅烷是二— (C_1-C_4) 烷氧基甲硅烷基丙基多硫化物。

36、如权利要求 35 所述的偶联体系，其中多硫化烷氧基硅烷是二—3—三乙氧基甲硅烷基丙基四硫化物。

37、如权利要求 35 所述的偶联体系，其中多硫化烷氧基硅烷是二—3—三乙氧基甲硅烷基丙基二硫化物。

38、如权利要求 32 所述的偶联体系，其中二硫代磷酸锌是 (C_1-C_{12}) 烷基二硫代磷酸锌。

39、如权利要求 32 所述的偶联体系在用于制造轮胎的橡胶组合物中偶联增强白色填料和二烯弹性体的应用。

40、二硫代磷酸锌和胍衍生物的组合在用于制造轮胎并由白色填料增强的橡胶组合物中激活多硫化烷氧基硅烷的偶联功能的应用。

41、如权利要求 40 所述的应用，其中多硫化烷氧基硅烷是二—(C₁—C₄) 烷氧基甲硅烷基丙基多硫化物。

42、如权利要求 41 所述的应用，其中多硫化烷氧基硅烷是二—3—三乙氧基甲硅烷基丙基四硫化物。

43、如权利要求 41 所述的应用，其中多硫化烷氧基硅烷是二—3—三乙氧基甲硅烷基丙基二硫化物。

44、如权利要求 40—43 之一所述的应用，其中二硫代磷酸锌是(C₁—C₁₂) 烷基二硫代磷酸锌。

45、如权利要求 40—43 之一所述的应用，其特征在于胍衍生物是二苯基胍。

基于多硫化烷氧基硅烷、二硫代磷酸锌和胍衍生物的偶联体系及其应用， 包含该偶联体系的橡胶组合物及其应用

技术领域

本发明涉及一种由白色填料增强的二烯橡胶组合物，它特别用于制造轮胎或轮胎的半成品，尤其是轮胎的胎面。

背景技术

由于节约燃料和需要环境保护已成为优先考虑的问题，要求生产出具有好的机械性能和尽可能低的滞后性能的弹性体，使得它们以橡胶组合物的形式应用，用于构成轮胎的多种半成品的制造，如基底橡胶、混炼橡胶或胎侧橡胶、或胎面，并获得性能得以改善、特别是降低了滚动阻力的轮胎。

为达到该目的已有多种方案被提出，这些方案中的绝大多数集中于使用经偶联剂、星形聚合剂或功能化剂改良的弹性体，并以炭黑为增强填料，其目的是在改良的弹性体与炭黑之间获得好的相互作用。众所周知，为使填料所赋予的增强作用达到最佳，在弹性体基体中填料的最终存在形式应该是颗粒尽可能小并且分布尽可能均匀。现在这些条件可能只能通过性能非常好的填料加以满足，这些填料首先在与弹性体混合时进入基体中并发生崩解，然后均匀分散于基体中。

众所周知炭黑具有一些通常白色填料所不具有的性能。由于相互吸引的原因，在弹性体基体中白色填料颗粒具有发生集聚这种恼人的趋势。这些相互作用造成填料分散受限这种有害的结果，因此，考虑到在混合

过程中所有（白色填料/弹性体）连接均能获得的理想情况，白色填料的增强效果与理论值相比要低得多；这些相互作用也倾向于增加橡胶组合物的稠度，与存在炭黑相比在未硫化状态下其加工（“可加工性”）更为困难。

但是随着欧洲专利申请 EP-A-0 501 227 的发表，对于白色填料增强的橡胶组合物的兴趣被极大地激活了，这篇专利申请公开了一种硫磺可硫化的二烯橡胶组合物，它被一种高度分散型的特殊的沉淀二氧化硅所增强，这使得有可能制造出明显改善滚动阻力的轮胎或胎面而不降低其他性能，特别是粘附、耐久和耐磨性能。专利申请 EP-A-0 810 258 公开了由另一种特殊白色填料增强的一种新型二烯橡胶组合物，在这篇专利中采用一种特殊的高分散氧化铝（ Al_2O_3 ），这样也使得有可能制造出多种相互矛盾性能被非常好地协调的轮胎或胎面。

不论这些特殊高分散二氧化硅和氧化铝是否作为主要组分，虽然采用它们作为增强填料已经使得含有它们的橡胶组合物的加工难度得以降低，但其加工的困难程度仍然比常规填充有炭黑的橡胶组合物高。

具体而言，它必需使用一种也被称为键合剂的偶联剂，其功能是在白色填料颗粒表面和弹性体之间提供连接，同时也促进白色填料在弹性体基质中的分散。

术语“偶联剂”（白色填料/弹性体）按一种已知方式来理解，是指一种可以在白色填料和弹性体之间建立足够的化学和/或物理连接的试剂；这种偶联剂至少是双官能团的，例如，它可用一个简化的通式“Y—T—X”表示，其中：

— Y 代表一种可与白色填料物理和/或化学键合的官能团 (“Y” 官能团), 例如, 这种键合可以在偶联剂的硅原子和白色填料表面羟基 (OH) (如二氧化硅上的表面硅醇基) 之间建立;

— X 代表一种可与弹性体物理和/或化学键合的官能团 (“X” 官能团), 例如, 通过硫原子进行连接;

— T 代表一种可以连接 Y 和 X 的烃基。

特别地, 不能将偶联剂与那些涂布于白色填料之上的简单试剂相混淆, 众所周知, 这些试剂含有对白色填料有活性的 Y 官能团但不含对弹性体有活性的 X 官能团。

二氧化硅/弹性体偶联剂已为大量文献所描述, 其中最著名的是双官能团的烷氧基硅烷。

因此, 在专利申请 FR-A-2 094 859 中建议采用巯基硅烷用于轮胎胎面的制造。该专利很快表明了一种现已熟知的事实, 即巯基硅烷、尤其是 γ -巯丙基三甲氧基硅烷或 γ -巯丙基三乙氧基硅烷可以取得良好的二氧化硅/弹性体偶联性能, 但是这些偶联剂因其-SH 官能团的反应性高而不能在工业中应用, 因为在密炼机制备橡胶组合物时它们很快导致也称作“焦化”的过早硫化, 由此导致非常高的 Mooney 粘度值并最后导致橡胶组合物实际上在工业上不能工作和加工。为解释工业上使用这些带-SH 官能团的偶联剂以及含有它们的橡胶组合物的不可能性, 例如, 可以引用 FR-A-2 206 330 和 US-A-4 002 594。

为克服以上缺点, 已有人建议采用多硫化烷氧基硅烷替代巯基硅烷, 尤其是在诸多专利和专利申请 (例如 FR-A-2 206 330、US-A-3 842

111、US-A-3 873 489、US-A-3 978 103 或 US-A-3 997 581) 中描述的双-三 (C_1-C_4) 烷氧基甲硅烷基丙基多硫化物。在这些多硫化物中, 尤其应注意的是双-3-三乙氧基甲硅烷基丙基二硫化物 (简称为 TESPD), 更应注意的是双-3-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫化物 (简称为 TESPT)。针对填充有二氧化硅的硫化橡胶组合物, 这些化合物是现今被认为在阻止焦化、可加工性和增强强度等方面获得最佳折衷效果的产品。

发明内容

通过研究, 本专利申请人发现使用少量二硫代磷酸锌并联合使用胍衍生物对于多硫化烷氧基硅烷偶联作用的激活具有有意想不到的效能, 也就是说它们增强了后者的效能。

特别地, 正是由于这种激活作用的存在, 使得可以假设有可能明显降低多硫化烷氧基硅烷的通常用量。这种情况是非常有益的, 因为首先这些烷氧基硅烷非常贵但又不得不大量地使用。为达到同样的偶联效果, 其用量是 γ -硫丙基三烷氧基硅烷所需量的二至三倍; 这些众所周知的弊端在诸如专利 US-A-5,652,310、US-A-5,684,171 和 US-A-5,683,172 中已有描述。因此, 橡胶组合物的总成本可以明显降低, 同样含有这些组合物的轮胎的成本也可以明显降低。

因此, 本发明的第一主题涉及可用于制造轮胎的橡胶组合物, 其至少包含: (i) 一种二烯弹性体, (ii) 作为增强填料的白色填料, (iii) 作为偶联剂 (白色填料/二烯弹性体) 的多硫化烷氧基硅烷, 与之缔合的 (iv) 二硫代磷酸锌和 (v) 胍衍生物。

本发明的另一主题是本发明的橡胶组合物在橡胶制品、特别是轮胎

或用于轮胎的半成品生产中的应用，特别地，这些半成品选自胎面、设计置于如胎面之下的底层、帘布衬层、胎侧、胎体帘布层、胎缘、防护层、内胎或无内胎轮胎的气密性内层橡胶。更特别地，因其良好的滞后性能，本发明涉及这些橡胶组合物在胎侧和胎面生产中的应用。

本发明还涉及本发明组合物的制备方法，该方法的特征在于通过捏和在至少 (i) 一种二烯弹性体中混入 (ii) 至少一种作为增强填料的白色填料，(iii) 作为偶联剂 (白色填料/二烯弹性体) 的多硫化烷氧基硅烷、(iv) 二硫代磷酸锌和 (v) 胍衍生物混合。

本发明的组合物特别适用于制造客车、4×4 车、厢式货车、两轮挂车和重型车辆、飞机、或建筑、农业和装卸机械的轮胎的胎面，这些胎面可用于新轮胎的制造和旧轮胎的翻胎。

当轮胎和这些橡胶半成品、特别是胎面含有本发明的橡胶组合物时，本发明的主题还包括这些轮胎和橡胶半成品、特别是胎面。

本发明本质上还涉及一种偶联体系 (白色填料/二烯弹性体)，它用于可制造轮胎的由白色填料增强的二烯橡胶组合物中，所述体系由多硫化烷氧基硅烷、二硫代磷酸锌和胍衍生物组成。

本发明的主题还包括这种偶联体系 (白色填料/二烯弹性体) 在轮胎用橡胶组合物中的应用。

本发明的主题还包括二硫代磷酸锌和胍衍生物在可用于制造轮胎的白色填料增强的二烯橡胶组合物中的联合使用，用以激活多硫化烷氧基硅烷的偶联功能 (白色填料/二烯弹性体)。

具体实施方式

通过发明描述和以下实施方案的实施例以及与这些实施例相关的附图，可以更容易地理解本发明及其优点。这些附图显示了不同二烯橡胶组合物的模量随伸长率的变化曲线，其中二烯橡胶组合物可以是依据本发明的或不依据本发明的。

I、所采用的测量和试验方法

在硫化之前和之后按以下方法表征橡胶组合物。

I-1、Mooney 塑性

采用如标准 AFNOR-NET-43005 (1980 年 11 月) 所描述的振荡稠度计。按以下原则测量 Mooney 塑性：将生胶（即、硫化前）浇铸到一个加热至 100℃ 圆柱形封闭容器中。经一分钟预热后，转子按 2rpm 的转速在试样中转动，转动四分钟后测量保持此转速的转矩。Mooney 塑性 (ML 1+4) 以 “Mooney 单位” (MU, 1MU=0.83 牛顿·米) 来表示。

I-2、拉伸试验

这些试验使得确定弹性应力和断裂时的性能成为可能。除另有说明外，依据 1988 年 9 月颁布的标准 AFNOR-NET-46002 中的方法进行评价。测量第二次拉伸时（即经过一个适应循环后）的 10% (M10)、100% (M100) 和 300% (M300) 名义正交拉伸模量 (MPa)。也测量断裂应力 (MPa) 和断裂伸长率 (%)。所有拉伸试验在标准 AFNOR-NET-40101 (1979 年 12 月) 所规定的正常温度和湿度条件下进行操作。

对所记录的拉伸数据进行处理，使得有可能画出模量随伸长率的变化曲线（参见附图），此处所采用的模量是在第一次拉伸中所测到的真正交模量，是按照试样减小的实际截面进行计算的，而不是如以上名义模量那样是依据初始截面进行计算的。

I-3、滞后损失

滞后损失（HL）由 60℃下第六次冲击时的回弹来测定，按下列方程式以%为单位进行表示：

$$HL(\%) = 100 [(W_0 - W_1) / W_0]$$

其中 W_0 ：施加的能量； W_1 ：储存的能量。

I-4、“结合橡胶（bound rubber）”试验

所谓的“结合橡胶”试验使得可以测定未硫化组合物中弹性体的比例，该弹性体与增强填料紧密缔合使得该部分的弹性体不溶于通常的有机溶剂。在混合期间被增强填料固定的不溶部分的橡胶是橡胶组合物中填料的增强活性的定量指征。该方法例如描述在标准 NFT-45114（1989年6月）中，其适用于测定结合在炭黑上的弹性体的量。

该试验对于本领域技术人员是已知的，其用于指征增强填料所提供的增强量，例如已描述在以下文献中：*Plastic, Rubber and Composites Processing and Applications*，第25卷第7号，第327页（1996）；*Rubber Chemistry and Technology*，第69卷，第325页（1996）。

在此情况下，将橡胶组合物样品（通常 300—350 mg）在甲苯中（例

如在 80—100 cm³ 的甲苯中) 溶胀 15 天, 然后在真空中于 100℃ 下干燥 24 小时, 称量经如此处理的橡胶组合物的样品, 由此测定不能被甲苯萃取出来的弹性体的量。优选的是, 上述溶胀步骤在室温 (约 20℃) 下进行, 并避光, 然后更换一次溶剂 (甲苯), 例如在头 5 天溶胀后。“结合橡胶” 的量 (重量%) 简称为 “T_{BR}”, 按已知方法根据橡胶组合物的初始重量和最终重量的差值来计算, 在计算中有初始存在于橡胶组合物中本质上不溶的组分 (但不是弹性体) 的容差, 并将该部分消除。

II、实施本发明的条件

除常用添加剂或那些可用在特别用于轮胎制造的硫磺可交联的二烯橡胶组合物中的添加剂外, 作为基本组分, 本发明的橡胶组合物包含 (i) 至少一种二烯弹性体、(ii) 至少一种作为增强填料的白色填料、(iii) 至少一种作为偶联剂 (白色填料/二烯弹性体) 的多硫化烷氧基硅烷、以及为激活偶联而与之缔合的 (iv) 至少一种二硫代磷酸锌和 (v) 至少一种胍衍生物。

本发明的偶联体系本身由优选占大多数 (即大于 50 wt%) 的多硫化烷氧基硅烷偶联剂以及由二硫代磷酸锌及胍衍生物构成的偶联激活剂组成。

II-1、二烯弹性体

众所周知, “二烯” 弹性体或橡胶是指一种至少部分由二烯单体 (该单体含有两个碳—碳双键, 可以共轭或非共轭) 制成的弹性体 (即均聚

物或共聚物)。

一般而言,“基本不饱和的”二烯弹性体是指一种至少部分由共轭二烯单体制成的二烯弹性体,其二烯源(共轭二烯)单元的含量大于 15% (mole%)。

因此,如丁基橡胶或二烯共聚物以及 EPDM 型 α -烯烃共聚物不处于上述定义范围内,特别地,可将其描述为“基本饱和的”二烯弹性体(二烯源单元的含量低或非常低,通常小于 15%)。

在“基本不饱和的”二烯弹性体的范畴内,“高不饱和的”二烯弹性体特指其二烯源(共轭二烯)单元含量大于 50%的二烯弹性体。

对于这些所给出的定义,以下几点被认为是用来特指可用在本发明组合物中的二烯弹性体:

(a) 一任何由含 4 至 12 个碳原子的共轭二烯单体聚合而成的均聚物;

(b) 一任何由一种或多种共轭二烯和一种或多种含 8 至 20 个碳原子的乙烯基芳香化合物共聚而成的共聚物;

(c) 一由乙烯、含 3 至 6 个碳原子的 α -烯烃和含 6 至 12 个碳原子的非共轭单体共聚而成的三元共聚物,例如,由乙烯、丙烯和上述类型的非共轭二烯单体,特别是诸如 1,4-己二烯、乙叉降莰烯或二环戊二烯共聚所得的弹性体;

(d) 一异丁烯和异戊二烯共聚物(丁基橡胶),其中也包括这种类型共聚物的卤化、特别是氯化 and 溴化的类型。

虽然本发明可适用于任何类型的二烯弹性体,但特别是针对用于轮

胎胎面的橡胶组合物时，本领域技术人员应认识到本发明首先并且最好是使用基本不饱和的二烯弹性体，特别是上述类型（a）或（b）的二烯弹性体。

特别适用的共轭二烯为 1, 3-丁二烯、2-甲基-1, 3-丁二烯、2, 3-二（C1-C5 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-1, 3-丁二烯、芳基-1, 3-丁二烯、1, 3-戊二烯和 2, 4-己二烯。

适用的乙烯基芳香化合物为，例如，苯乙烯、邻-、间-、对-甲基苯乙烯、市售混合物“乙烯基-甲苯”、对-叔丁基苯乙烯、甲氧基-苯乙烯、氯代苯乙烯、乙烯基-1, 3, 5-三甲基苯、二乙烯基苯和乙烯基萘。

以重量比计，共聚物可以包含 99%至 20%的二烯单元和 1%至 80%的乙烯基芳香化合物单元。弹性体可有任何微观结构，这是随所用的聚合条件而变化的，特别是依据使用或不使用改性剂和/或随机化剂以及改性剂和/或随机化剂用量等条件而变化。弹性体可能为如块状、统计的、有序的或微有序的弹性体，并可在分散体或溶液中制备；它们可以通过偶联和/或星状聚合或功能化试剂偶联和/或星状聚合或功能化。

优选为聚丁二烯，特别是含 4%至 80%1, 2-单元的聚丁二烯或者顺-1, 4（键）超过 80%的聚丁二烯，聚异戊二烯，丁二烯-苯乙烯共聚物，特别是苯乙烯含量为 5 wt%至 50 wt%、更特别为 20 wt%至 40 wt%，丁二烯部分中 1, 2-键含量为 4%至 65%，反-1, 4 键含量为 20

%至 80%的丁二烯-苯乙烯共聚物，丁二烯-异戊二烯共聚物，特别是异戊二烯含量为 5 wt%至 90 wt%并且玻璃化转化温度 (T_g) 在 -40°C 至 -80°C 之间的丁二烯-异戊二烯共聚物，异戊二烯-苯乙烯共聚物，特别是苯乙烯含量为 5 wt%至 50 wt%并且 T_g 在 -25°C 至 -50°C 之间的戊二烯-苯乙烯共聚物。

对于丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物，特别适用的是苯乙烯含量为 5 wt%至 50 wt%、更优选为 10 wt%至 40 wt%，异戊二烯含量为 15 wt%至 60 wt%、更优选为 20 wt%至 50 wt%，丁二烯含量为 5 wt%至 50 wt%、更优选为 20 wt%至 40 wt%，丁二烯部分中 1, 2-单元的量为 4%至 85%，丁二烯部分中反-1, 4 单元为 6%至 80%，异戊二烯部分中 1, 2-和 1, 4-单元量为 5%至 70%，而且异戊二烯部分中反-1, 4-单元量为 10%至 50%的丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物，更为通俗地讲，特别适用的是 T_g 在 -20°C 至 -70°C 之间的任何丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物。

特别优选地，本发明组合物中的二烯弹性体选自包括聚丁二烯 (BR)、聚异戊二烯 (IR) 或天然橡胶 (NR)、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)、丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物 (SBIR)、或两种或更多的这些化合物的混合物在内的高不饱和的二烯弹性体。

本发明的组合物优选适用于轮胎的胎面。在这种情况下，二烯弹性体优选为丁二烯-苯乙烯共聚物，可以使用含聚丁二烯的混合物；更优选地，二烯弹性体是一种在溶液中制备的 SBR，其中含苯乙烯 20 wt%

至 30 wt%，丁二烯部分中烯键含量为 15%至 65%，反-1, 4 键为 15%至 75%，并且 T_g 在 -20°C 至 -55°C 之间，这种 SBR 共聚物可按混合物的形式使用，其中混合物含有顺-1, 4 键含量优选大于 90%的聚丁二烯。

当然，本发明组合物可以含有一种二烯弹性体或几种二烯弹性体的混合物，二烯弹性体或者可与任何非二烯弹性体的合成弹性体联合使用，或者甚至是可与非弹性体如热塑性聚合物联合使用的弹性体

II-2、增强填料

用作增强填料的白色填料（有时也称为“清洁填料”）可构成整个增强填料的全部或仅仅一部分，例如，在后一种情况下白色填料可与炭黑联合使用。

在本发明的橡胶组合物中，增强白色填料优选占整个增强填料的大部分，即超过整个增强填料重量的 50%，更优选为超过整个增强填料重量的 80%。

在本专利申请中，“增强”白色填料是指一种白色填料，它不需要其他中间偶联试剂，用其本身就有增强用于制造轮胎的橡胶组合物的能力，换言之，就其增强功能而言它可以替代炭黑这种常用的填料。

优选地，增强白色填料是一种二氧化硅（ SiO_2 ）或氧化铝（ Al_2O_3 ）或这两种填料的混合物型矿物填料。特别地，当本发明用于制造滚动阻力低的轮胎时，二氧化硅可以是本领域技术人员所熟知的任何增强二氧化硅，特别是 BET 表面积和 CTAB 比表面积均小于 $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 的沉淀或煅制二氧化硅，虽然高分散的沉淀二氧化硅也是优选的。“高分散二氧化

硅”是指任何崩解并分散至弹性体基质中的能力非常明显的二氧化硅，它可按已知的方法在薄片上用电子或光学显微镜观察。作为那些优选的高分散二氧化硅非界定性的例子，可以提及的二氧化硅包括来自 Akzo 的二氧化硅 Perkasil KS430、来自 Degussa 的二氧化硅 BV3380 和 Ultrasil 7000、来自 Rhodia 的二氧化硅 Zeosil 1165MP 和 1115MP、来自 PPG 的二氧化硅 Hi-Sil 2000、来自 Huber 的二氧化硅 Zeopol 8715, 8741 或 8745，以及经处理的沉淀二氧化硅，如专利申请 EP-A-0 735 088 中所述的经氧化铝“掺杂”的二氧化硅。如果使用增强氧化铝，优选使用专利申请 EP-A-0 810 258 中所述的高分散氧化铝，如氧化铝 A125 或 CR125（来自 Baikowski）、APA-100RDX（来自 Condea）、Aluminoxid C（来自 Deguess）或 AKP-G015（Sumitomo Chemicals）。

不论增强白色填料为粉末、微珠、颗粒形式或是为球状，其存在的物理形态并非实质性问题。当然，“增强白色填料”也指不同增强白色填料、特别是上述高分散二氧化硅的混合物。

增强白色填料也可与炭黑掺杂（混合）使用。适用的炭黑为所有炭黑，特别是常用于轮胎、特别是轮胎胎面的 HAF、ISAF 和 SAF 型炭黑。作为这些炭黑非界定性的例子，可提及的炭黑包括炭黑 N115、N134、N234、N339、N347 和 N375。炭黑在整个增强填料中的含量可在一个大的范围内变动，其含量优选小于橡胶组合料中增强白色填料的含量。

整个增强填料（增强白色填料+如果使用的炭黑）的量优选为在 20 至 300 phr、更优选为在 30 至 150 phr、再优选为在 50 至 130 phr 之间（相对于每一百重量份弹性体的份数）。其最佳用量依所用增强白色填料的性

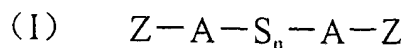
质和设计用途而变化：例如，众所周知，自行车轮胎所需的增强水平要比可持续高速滚动的轮胎如摩托车轮胎、客车轮胎或公共车辆如重型车辆的轮胎所要求增强水平明显更低。

II-3、偶联剂

用于本发明橡胶组合物的偶联剂是一种多硫化烷氧基硅烷，众所周知它们带有两种官能团，此处表示为“Y”和“X”，首先，这些化合物可通过“Y”官能团（烷氧基甲硅基官能团）接枝于白色填料之上，然后再通过“X”官能团（硫官能团）接枝于弹性体之上。

作为轮胎制造所需橡胶组合物中的偶联剂（白色填料/二烯弹性体），多硫化烷氧基硅烷已被本领域技术人员所熟知；其参考文献特别是上述专利 US-A-3 842 111、US-A-3 873 489、US-A-3 978 103、US-A-3 997 581，或更近期的专利 US-A-5 580 919、US-A-5 583 245、US-A-5 663 396、US-A-5 684 171、US-A-5 684 172、US-A-5 696 197，这些专利详细描述了这些已知化合物。

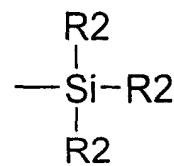
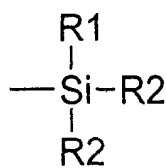
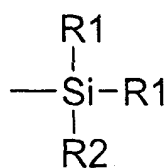
以下定义不具有界定作用，特别适用于实施本发明的化合物是满足下列通式（I）的所谓为“对称”多硫化烷氧基硅烷：



其中：n 为从 2 至 8 的整数；

A 为二价烃基；

Z 相应于下列分子式之一：



其中：

—基团 R¹，可以是取代或未取代的，可以相同或不同，代表 C₁—C₁₈ 烷基、C₅—C₁₈ 环烷基或 C₆—C₁₈ 芳基；

—基团 R²，可以是取代或未取代的，可以相同或不同，代表 C₁—C₁₈ 烷氧基或 C₅—C₁₈ 环烷氧基。

在上述分子式 (I) 中，n 优选为从 2 至 5 的整数，更优选为从 3 至 5 的整数。

对于依据上述分子式 (I) 的多硫化烷氧基硅烷的混合物，特别是常规可购买到的混合物，“n” 平均值是一个分数，优选为在 3 到 5 之间，更优选为接近 4 的分数。当然如采用二硫化烷氧基硅烷 (n=2)，本发明也有可能得到有效地实施。

对于基团 A，不论取代与否，优选为二价的饱和或不饱和烃基，其中含 1 至 18 个碳原子。适用的基团优选为 C₁—C₁₈ 亚烷基或 C₆—C₁₂ 亚芳基，更优选为 C₁—C₁₀ 亚烷基，特别是 C₂—C₄ 亚烷基，尤其是亚丙基。

基团 R¹ 优选为 C₁—C₆ 烷基、环己基或苯基，特别是 C₁—C₄ 烷基，更优选为甲基和/或乙基。

基团 R² 优选为 C₁—C₈ 烷氧基或 C₅—C₈ 环烷氧基，更优选为甲氧基

和/或乙氧基。

例如，在近期的专利 US-A-5 684 171 和 US-A-5 684 172 中对这些所谓的“对称”多硫化烷氧基硅烷以及一些制取它们的方法进行了描述，在这些专利中详细列出了这些已知化合物，其中 n 在 2 至 8 之间。

优选地，用于本发明的多硫化烷氧基硅烷是一种多硫化物，特别是二((C₁-C₄)烷氧基甲硅烷基丙基)，更优选为二(三(C₁-C₄)烷氧基甲硅烷基丙基)，特别是二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)或二(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)的二硫化物或四硫化物。例如，分子式为[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂的二(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物或 TESP_D 由例如 Degussa 公司按商品名 Si266 或 Si75 出售(后一产品是二硫化物(75 wt%)和多硫化物的混合物)，或由 Witco 公司按商品名 Silquest A1589 出售。分子式为[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂的二(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物或 TESPT 由例如 Degussa 公司按商品名 Si69(或当其由 50 wt% 炭黑支持时按商品名 X50S)出售，或由 Witco 公司按商品名 Silquest A1289 出售(这两种商品均为硫原子数平均接近于 4 的多硫化物的混合物)。

使用 TESPT 是非常优选的。但在本发明的一个有利的实施方案中使用了 TESP_D，虽然单独使用 TESP_D 活性要低于 TESPT，但当存在二硫代磷酸锌和胍衍生物时其性能得到了明显改善。

在本发明的橡胶组合物中，以增强白色填料重量计，多硫化烷氧基硅烷的含量在 0.5 至 15% 之间，但一般来说使用量尽可能低是理想的。在这些组合物中存在二硫代磷酸锌和胍衍生物时造成一种有利的局面，

即以增强白色填料重量计，多硫化烷氧基硅烷的用量有可能达到小于 8 % 的优选用量，更优选为小于 6 %；例如 3 % 至 6 % 的用量也是有可能的。

当然，多硫化烷氧基硅烷可以首先接枝于本发明组合物的二烯弹性体之上（通过官能团“X”），弹性体因此被功能化或“预偶联”了，它包含用于增强白色填料的自由“Y”基团。多硫化烷氧基硅烷也可以事先接枝于增强白色填料之上（通过官能团“Y”），由此“预偶联”的填料接着能够通过自由的“X”官能团连接在二烯弹性体上。

但是正如本发明偶联体系中的二硫代磷酸锌和胍衍生物那样，优选使用接枝于增强白色填料之上或者自由（未接枝）的偶联剂，特别是因为在未硫化状态下组合物的工作性更好使得使用接枝于增强白色填料之上或者自由（未接枝）的偶联剂成为了优选。

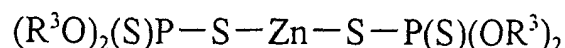
II-4、偶联的激活

本发明的偶联体系由以上定义的多硫化烷氧基硅烷偶联剂和此烷氧基硅烷的偶联激活剂组成。偶联“激活剂”指在与偶联剂混和时可增强后者的效能的物质（化合物或化合物的缔合物）。

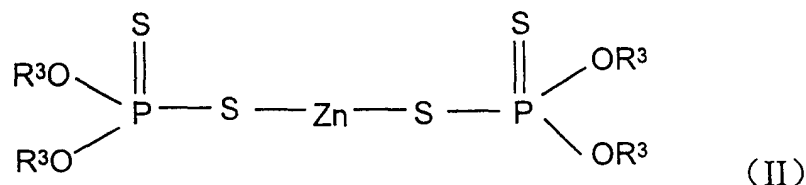
本发明所用的偶联激活剂由二硫代磷酸锌和胍衍生物组成。

A) 二硫代磷酸锌

众所周知，二硫代磷酸锌（简称为“DTPZn”）相应于以下式（II）：



或者展开为以下式：



其中 R^3 可相同或不同，代表氢或单价烃基。

优选的是，所述单价烃基包括 1—18 个碳原子。更优选的是，基团 R^3 是支链或直链、取代或未取代、包括 1—12 个碳原子的烷基或环烷基，特别是 C_2 — C_8 烷基或 C_5 — C_{12} 环烷基。在这些优选的烷基中，特别应提及的是乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基和环己基，更特别优选 C_3 — C_4 烷基。

目前基本上已知 DTPZn 是在冶金领域中作为润滑剂（见例如 GB—A—1 066 576、EP—A—15 824、EP—A—769 545、US—A—5 716 913、WO 96/37581），或者是在基本上饱和的 EPDM 型橡胶组合物中作为硫化超促进剂，例如用于传送带、管或固化膜（例如见 FR—A—1 556 085、EP—A—692 518 或 CA—A—2 153 509），或者甚至但非常罕见用于轮胎用二烯橡胶组合物中（例如见 *Chemical Abstracts*，第 89 卷第 26 号，摘要 216568 (25/12/78)；*Chemical Abstracts*，第 114 卷第 6 号，摘要 44671 (11/02/91)；专利申请 JP 1998/151906；EP—A—0 832 920）。

令人惊奇地发现，在本发明用白色填料增强的橡胶组合物中，少量的与胍衍生物组合使用的二硫代磷酸锌作为偶联激活剂对于多硫化烷氧基硅烷具有非常有利的作用。该结果对于本领域技术人员是完全出乎意

料的，因为 DTPZn 的已知超促进剂性质使其与制造轮胎用的橡胶组合物中所用的基本上不饱和的二烯弹性体是完全不相容的，特别是由于前述的焦化问题。

作为 DTPZn 的例子，可以提及的有 Rhein-Chemie(德国)以 Rhenocure TP/G 和 TP/S (二-异丙基-和二异丁基-二硫代磷酸酯的混合物)为商品名销售的二烷基二硫代磷酸锌，Monsanto 以 Vocol S 为商品名销售的产品(二丁基二硫代磷酸酯)，或者上述 EP-A-692 518 或 CA-A-2 153 509 中描述的物质。

依据设计用途，所采用的白色填料和所采用的弹性体的性质，注意到本发明的本领域技术人员可以将 DTPZn 的最佳用量调整在优选的 0.25 至 3 phr、更优选的 0.5 至 1.5 phr 之间。0.5 至 1 phr 之间的用量是有利的。

当然，首先且最为重要的是，DTPZn 的优化含量将依据所用多硫化烷氧基硅烷的用量进行选择。以多硫化烷氧基硅烷的重量计，本发明偶联体系中 DTPZn 的含量优选为 5%至 60%；如果低于所述最小含量，其效能有可能不足，但高于所示最大含量时往往并不能观察到偶联的进一步改善，相反组合物的成本上升，并且有导致可能发生上述焦化的情况。由于以上原因，以多硫化烷氧基硅烷的重量计，二硫代磷酸锌的含量更优选 10%至 40%。

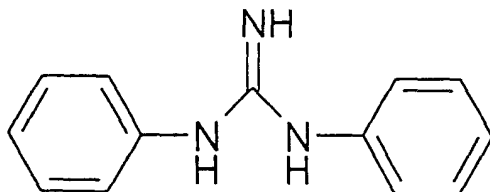
以增强白色填料的重量计，本发明橡胶组合物中多硫化烷氧基硅烷和二硫代磷酸锌的总用量优选小于 10%，更优选小于 8%；有利的情况是用量有可能达到 4%至 8%之间。

B) 胍衍生物

激活偶联所需的第二种组分是胍的衍生物，也就是说经取代的胍。对于本领域技术人员来说，取代的胍是为人所熟悉的，特别是作为硫化剂，而且在众多文献中已有描述（例如参见“*Vulcanization and vulcanizing agents*”，W. Hofmann 编辑，MacLaren and Sons Ltd (Lanton), 1967, 第 180—182 页; EP-A-0 683 203 或 US-A-5 569 721)。

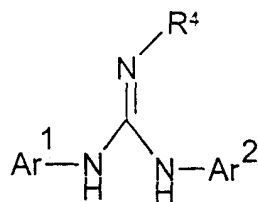
在本发明的组合物中，优选使用 N, N'-二苯基胍（缩写为“DPG”），其对应于以下具体的分子式（IV-1）：

(IV-1)



当然，也可使用除 DPG 以外的胍衍生物，特别是由下列通式（IV-2）表示的其他芳香胍衍生物：

(IV-2)



其中 Ar^1 和 Ar^2 代表取代或未取代的芳基，优选为苯基， R^4 代表氢原子或烃基。作为具有结构式（IV-2）的化合物的例子，除已经提到的 DPG 之外，应注意三苯基胍或二-邻甲基苯基胍。

在本发明的组合物中，以增强白色填料的重量计，胍衍生物的用量优选为在 0.5% 至 4% 之间，更优选为在 1% 至 3% 之间，或优选为在 0.25 至 4 phr 之间，更优选为在 0.5 到 2 phr 之间。如果低于所示最小含量，其效能有可能不足，但高于所示最大含量时往往并不能观察到偶联的进一步改善，相反有导致可能发生上述焦化的情况。

在本发明的组合物中，以增强白色填料的重量计，由多硫化烷氧基硅烷偶联剂和偶联激活剂（二硫代磷酸锌+胍衍生物）组成的偶联体系优选为在 2% 至 20% 之间，更优选为在 5% 至 15% 之间。在大多数情况下，以增强白色填料的重量计，当用量小于 12%、甚至小于 10% 时，这种偶联体系就具有制造轮胎的橡胶组合物所需的足够的高效能；例如对于制造客车用轮胎的橡胶组合物来说，5% 至 10% 的用量是非常有可能的。以本发明橡胶组合物中的二烯弹性体重量计，本发明偶联体系的用量优选为在 1 至 10 phr 之间，更优选为在 4 到 8 phr 之间。

II-5、各种添加剂

当然，本发明的橡胶组合物也可包含所有或部分通常用于制造轮胎的硫磺可交联的二烯橡胶组合物中的添加剂，例如增塑剂、颜料、抗氧化剂型的保护剂、抗臭氧剂、基于硫磺或硫磺供体和/或过氧化物和/或二马来酰亚胺的交联体系、硫化促进剂、硫化激活剂、填充油等等。如果有必要，增强白色填料可与常规非增强填料如粘土、膨润土、滑石、白垩、高岭土或氧化钛等联合使用。

除多硫化烷氧基硅烷外，本发明组合物也可包含针对增强白色填料

的涂布剂（例如含单个 Y 官能团），更一般而言这种涂布剂作为加工助剂，众所周知这是由于它改善了白色填料在橡胶基质中的分散并且降低了组合物的粘度，从而改善组合物在未硫化状态下的可加工性能，例如，这些涂布剂为烷基烷氧基硅烷（特别是烷基三乙氧基硅烷）、多元醇、聚醚（如聚乙二醇）、伯胺、二或三级胺、羟基化的或可水解的聚有机硅氧烷、如 α ， ω -二羟基-聚有机硅氧烷（特别是 α ， ω -二羟基-聚二甲基硅氧烷）。这些组合物还可含有除多硫化烷氧基硅烷之外的偶联剂。

II-6、橡胶组合物的制备

组合物可在一适当的搅拌器中，采用本领域技术人员所熟知的两个连续的制备阶段进行生产：第一阶段是高温下进行热机械加工或捏和阶段（有时也称为“非生产”阶段），最高温度可达 130°C 到 200°C 之间，优选为 145°C 到 185°C 之间，接下来的第二阶段为在较低温度下进行的机械加工阶段（有时也称为“生产”阶段），典型温度小于 120°C，例如在 60°C 到 100°C 之间，在该完工阶段中加入交联和硫化体系；这些加工阶段在如以上提及的专利申请 EP-A-0 501 227 中已有描述。

依据本发明的优选实施方案，本发明组合物的所有基本组分，即 (ii) 增强白色填料以及由 (iii) 多硫化烷氧基硅烷、(iv) 二硫代磷酸锌和 (v) 胍衍生物组成的本发明的偶联体系，在所谓的第一阶段，即非生产阶段中被加到 (i) 二烯弹性体中，也就是说至少这些不同的基本组分被一次或多次加到搅拌器中并且进行热机械地捏和，直到最高温度达到 130°C 到 200°C 之间、优选为 145°C 到 185°C 之间为止。

例如，可采用一个单独的热机械步骤完成第一（非生产）阶段，其间所有的必需组分被加到一个适当的搅拌器如常规密炼机中，这些组分包括本发明的偶联体系、任何附加的涂膜剂或处理剂以及各种其他的添加剂但不包括硫化体系。为对组合物进行补充的热处理，特别是为了进一步改善增强白色填料及在其偶联体系弹性体基体中的分散，在混合物已经开始滴落并立即冷却（优选小于 100℃）后可以进行第二个热机械处理。

将所得混合物冷却后，通常在低温下将硫化体系加入开炼机如开炼磨中；然后将整个组合物搅拌（生产阶段）几分钟，如 5 至 15 分钟。

然后将所得最终组合物压延成片状、板状或可用于制造半成品如胎面的形件。

一般在 130℃至 200℃的温度下按已知方法进行硫化（或固化），其完成时间可在如 5 至 90 分钟间变化，这主要依赖于硫化温度、所采用的硫化体系以及所涉及组合物的硫化动力学。

不言而喻本发明涉及前述的橡胶组合物，这些橡胶组合物包括生胶状态（即硫化以前）和硫化状态（即交联或硫化之后）。

当然，本发明的橡胶组合物可单独使用或与其他可用于制造轮胎的橡胶组合物混合。

III、本发明实施方案的实施例

III-1、橡胶组合物的制备

按以下步骤进行以下试验：除硫化体系外，顺序地将二烯弹性体或

二烯弹性体、增强填料和本发明的偶联体系的混合物以及多种其他组分加入密炼机中并充满其 70% 的容积，初始罐温约为 60℃。依据具体情况按一个或二个阶段进行热进行加工（非生产阶段）（总捏和时间：2 至 5 分钟），直至达到约 165℃ 的最大“滴落”温度为止。

取出所得混合物，冷却后在 30℃ 下将硫磺和亚磺酰胺加入开炼机（相当于完工器），依据具体情况将所有物质混合适当时间，时间在 5 至 12 分钟之间。

然后将所得组合物压延成橡胶片（厚度为 2 至 3 mm）或薄膜以评价其物理及机械性能，或将组合物制成型件，经切割和/或组装成预定形状后可直接用作如轮胎的半成品，特别是胎面。

在以下试验中，增强白色填料（高二氧化硅）构成全部的增强填料，但不言而喻后者的一部分，优选为一小部分，可以由炭黑代替。

III-2、试验

A) 试验 1

对比五种设计用于制造轮胎或轮胎胎面并由二氧化硅增强的橡胶组合物（SBR 弹性体）。SBR 弹性体（苯乙烯-丁二烯共聚物）在溶液中制备，且含有 25% 苯乙烯、58% 1, 2-聚丁二烯单元和 22% 反式-1, 4-聚丁二烯单元。

除以下不同点外这五种组合物是相同的：

— 组合物 No.1：无偶联剂

— 组合物 No.2：TESPT（4 phr）；

一组合物 No.3: TESPT (2.8 phr);

一组合物 No.4: TESPT (2.8 phr), 含有 DTPZn (1 phr, 或以硅烷重量计相当于 35.7%);

一组合物 No.5: 无偶联剂, 仅有 DTPZn (1 phr)。

各组合物还含有 1.5 phr 胍衍生物(或以白色填料重量计相当于 3%)。因此, 仅有组合物 No.4 是根据本发明的; 组合物 No.1 是没有偶联剂的基础组合物, 而组合物 No.2 代表现有技术。表 1 和表 2 列出了不同组合物的配方(表 1—不同产品的用量由 phr 来表示)、以及它们在硫化之前和之后(150℃下 40 min)的性质。图 1 显示模量(单位 MPa)与伸长率(%)之间的关系曲线; 这些曲线标记有 C1—C5, 分别相应于组合物 Nos.1—5。

在根据现有技术的组合物 No.2 中, 以增强白色填料重量计含 8%的 TESPT, 与该类型的偶联剂的常规用量相比上述用量已相对较低; 但该相对较低的 8%用量仍比根据本发明的组合物 No.4 中的 TESPT 的用量高 40%。对于组合物 No.4, 以增强白色填料重量计, 多硫化烷氧基硅烷的量低于 6% (准确地说为 5.6%), 而 (TESPT+DTPZn) 的总用量有利地小于 8% (准确地说为 7.6%); 以增强白色填料重量计, 对于本发明的偶联体系 (TESPT+DTPZn+DPG) 本身来说, 其用量小于 12% (准确地说为 10.6%)。

研究的不同结果表明, 依据本发明的组合物 No.4 与对照组合 No.2 相比具有相同或者甚至更好的性能, 尽管其 TESPT 用量较少:

一低 Mooney 粘度(两种情况都是 95 MU), 这表明对于这两种组合

物，在未硫化状态时都具有良好的工作能力；

—更高的 T_{BR} ，这表明增强白色填料对弹性体产生了高水平的增强作用；

—在两种情况下滞后损失（HL）都较低；而根据本发明的组合物具有略微更好的结果；

—相同的断裂性能。

组合物 No.2 一方面与组合物 No.3（TESPT 的量降低至 2.8 phr，但没有 DTPZn），另一方面与组合物 No.5（仅有 DTPZn 和 DPG，没有偶联剂）进行了对比，结果进一步表明在多硫化烷氧基硅烷、二硫代磷酸锌和胍衍生物之间可产生协同作用：在有 DPG 存在时，TESPT 在 2.8 phr 的量时不具有足够的性能（比较组合物 No.3 与组合物 No.1 及组合物 No.2），而在单独使用 DTPZn 和胍衍生物时，如果没有偶联剂，它们在弹性体和增强白色填料之间不产生连接作用（比较组合物 No.5 和组合物 No.1），而且不能改进基础组合物 No.1 的性质。仅在组合三个产品（TESPT + DTPZn + DPG）时，才可得到所希望的技术效果。

附图 1 证实了以上观察结果。当伸长率为 100% 或更高时，根据本发明的组合物 No.4（曲线 C4）的模量值最大，高于参考组合物 No.2（曲线 C2）时所观察到的值；对于曲线 C1、C3 和 C5，它们明显处于下侧；在该伸长率范围内出现这种行为表明增强白色填料与弹性体之间的相互作用更好，换言之，由于本发明的偶联体系产生最大的增强效果。

B) 试验 2

比较了用二氧化硅增强的三种橡胶组合物 (SBR 和 BR 弹性体的混合物), 它们也用于制造轮胎或轮胎胎面。

除以下不同点外这三种组合物是相同的:

—组合物 No.6: TESPT (6.4 phr);

—组合物 No.7: TESPT (4.5 phr) +DTPZn (0.75 phr, 或以 TESPT 重量计相当于 16.7%);

—组合物 No.8: TESPT (3.2 phr) +DTPZn (0.75 phr, 或以 TESPT 重量计相当于 23.4%)。

各组合物还含有 1.5 phr 胍衍生物 (或以白色填料重量计相当于 1.9 %)。组合物 No.6 是该试验的对照样, 而且相对于增强白色填料含 8% 的 TESPT (每 80 phr 二氧化硅含 6.4 phr 的 TESPT)。根据本发明的组合物 No.7 和 No.8 中包含的 TESPT 量明显低于组合物 No.6 中的量, 以于增强白色填料的重量计, 组合物 No.7 和 No.8 的 TESPT 量都低于 6% (分别是 5.6% 和 4%)。

表 3 和表 4 列出了不同组合物的配方、以及它们在硫化之前和之后 (150°C 下 40 min) 的性质。

对于根据本发明的组合物 No.7 和 No.8, 以增强白色填料的重量计, (TESPT+DTPZn) 的量分别是 6.6% 和 4.9%, 而且因此仍有利地低于现有技术中单独使用 TESPT 时的 8% 量。对于通过组合多硫化烷氧基硅烷、二硫代磷酸锌和胍衍生物而形成的偶联体系本身, 以增强白色填料的重量计, 有利的是在组合物 No.7 中低于 10% (精确地是 8.4%), 而

在组合物 No.8 中低于 8%（精确地是 6.8%）。

检查表 4 的结果表明，与对照组合 No.6 相比时，依据本发明的组合物 No.7 组合了以下两种优点：改善了加工性（未硫化态时粘度下降）并提高了增强水平（更高的 T_{BR} 、M100、M300 以及 M300/M100 的比例）；断裂时性能相同，而滞后损失略好。

对于组合物 No.8，与对照组合物 No.6 相比，应注意硫化后测定的性质严格等于对照组合物的性质，虽然其包括两倍的 TESPT。虽然未硫化态时的粘度的确增加，但是如果需要，本领域技术人员在组合物的制备过程中添加处理剂如增塑剂或增强白色填料的覆盖剂，由此可容易地进行校正。

C) 试验 3

比较了用二氧化硅增强的二种橡胶组合物，它们也用于制造轮胎或轮胎胎面。

除以下不同点外这二种组合物是相同的：

—组合物 No.9：TESPT（6.4 phr）；

—组合物 No.10：TESPT（4.5 phr）+DTPZn（0.75 phr，或以 TESPT 重量计相当于 16.7%）。

各组合物还含有 1.5 phr 胍衍生物。因此，组合物 No.10 是根据本发明的，而组合物 No.9 为该试验的对照样。表 5 和表 6 列出了不同组合物的配方、以及它们在硫化之前和之后（150℃下 40 min）的性质。

对于该试验，以增强白色填料的重量计，对照组合物 No.9 和根据本

发明的组合物 No.10 之间的 TESPT 量大大减少:事实上,从 8%(每 80 phr 二氧化硅为 6.4 phr TESPT)降低至 5.6%(4.5 phr 的 TESPT)。有利的是,应注意,在根据本发明的组合物中,以增强白色填料的重量(80 phr)计,多硫化烷氧基硅烷和 TDPZn 的总量($4.57+0.75=5.25$ phr)低于 8%(精确地为 6.6%),而偶联体系本身(TESPT+DTPZn+DPG)的量低于 10%(精确地为 8.4%)。

虽然 TESPT 用量明显更低,但应再一次注意,与对照组合物的性质相比,本发明组合物的性质如果不是优于,至少也是相同的:未硫化态时的粘度相同或者甚至略低;至少相同或者更好的增强性质(M100 和 M300 的值基本上相同, M300/M100 的比例更大, T_{BR} 更高);更好的滞后性(HL 略低);而且最后相同的断裂时性能。

D) 试验 4

本试验表明在本发明偶联体系中胍衍生物的存在是一个基本特征。

比较四种橡胶组合物,除以下不同点外这四种组合物是相同的:

一组合物 No.11: TESPT (6.4 phr), 含有胍衍生物但不含 DTPZn;

一组合物 No.12: TESPT (4.5 phr), 用 0.75 phr 的 DTPZn (以 TESPT 重量计相当于 16.7%) 和 0.75 phr 的胍衍生物 (DPG) 活化;

一组合物 No.13: TESPT (4.5 phr), 用 0.75 phr 的 DTPZn (以 TESPT 重量计相当于 16.7%) 和 1.5 phr 的胍衍生物 (DPG) 活化;

一组合物 No.14: TESPT (4.5 phr), 含有 DTPZn (0.75 phr), 但不含胍衍生物。

组合物 **No.11** 是本试验的对照样，而且以增强白色填料的重量计包含 **8%** 重量%的多硫化烷氧基硅烷，如上所述，与常规量相比这已经代表相对较小的量。尽管如此，在根据本发明的组合物 **No.12** 和 **No.13** 中，偶联剂的量与对照组合物相比降低了 **30%**。

表 7 和表 8 列出了不同组合物的配方、以及它们在硫化之前和之后 (**150℃** 下 **40min**) 的性质。在根据本发明的组合物中，以增强白色填料的重量来计算，多硫化烷氧基硅烷的量有利地低于 **6%** (精确地为 **5.6%**)，(**TESPT+DTPZn**) 的量低于 **8%** (精确地为 **6.6%**)，而偶联体系本身 (**TESPT+DPTZn+DPG**) 的量有利地低于 **10%** (在组合物 **No.13** 中精确地是 **8.4%**)，或者甚至低于 **8%** (在组合物 **No.12** 中精确地是 **7.5%**)。

研究的不同结果表明，依据本发明的组合物 **No.12** 和 **No.13** 与对照组合 **No.11** 相比在未硫化态下 **Mooney** 粘度相同或更大，但仍令人满意，更高量的“结合橡胶”，而硫化态时的性能至少相同或者甚至更好：见模量 **M100**、**M300**、**M300 / M100** 比以及滞后损失 (**HL**) 的值。所有这些都表明在本发明的组合物中产生了高质量的偶联 (白色填料 / 二烯弹性体)，尽管多硫化烷氧基硅烷的量非常低。

在相同量的胍衍生物 (**1.5 phr**) 时，虽然对照组合物 **No.11** 中所包含的多硫化烷氧基硅烷的量比根据本发明的组合物 **No.13** 的高 **40%** 以上，但仍证实本发明的组合物 **No.13** 是更好的 (见“结合橡胶”的量，模量 **M100**、**M300**、**M300 / M100** 比以及滞后损失 (**HL**) 的值)。

对于不含胍衍生物的组合物 **No.14**，应注意的是与依据本发明的组合物 **No.12** 和 **No.13** 相比时，虽然有相同量 (**4.5 phr**) 的偶联剂 **TESPT** 而

且存在二硫代磷酸锌，但不论在未硫化态下或硫化后其性能均下降（更高的粘度，更低的 T_{BR} ，更大的 HL，更低的 M100、M300 模量和 M300/M100 比表明增强水平更低）。显然，当不存在胍衍生物时，二硫代磷酸锌对偶联剂并不起作用。

E) 试验 5

本试验表明当制备本发明组合物时，优选在第一阶段即热机械加工阶段（非生产阶段）将胍衍生物加到弹性体、增强白色填料和偶联体系的其他部分（多硫化烷氧基硅烷和二硫代磷酸锌）中，其加入在硫化体系（生产阶段）之前。

为此制备三种根据本发明的组合物，它们的组成完全相同，具体地包括 4.5 phr 的 TESPT、1 phr 的 DTPZn（或以烷氧基硅烷的重量计相当于 22%）和 1.5 phr 的胍衍生物。

这三种组合物的区别仅在于它们的制备方法不同。对于组合物 No.15 和 No.16，胍衍生物是根据以下程序在热机械捏合的相同阶段中与增强白色填料和本发明偶联体系的其他部分一起加到弹性体中，即加到密炼机中（非生产阶段）：对于组合物 No.15，与填料、烷氧基硅烷和二硫代磷酸锌同时，而对于组合物 No.16，则略有延迟（烷氧基硅烷和二硫代磷酸锌与填料同时，胍衍生物晚 1 分钟）。对于组合物 No.17 来说，胍衍生物与硫化体系（硫磺和亚磺酰胺）在生产阶段一起在开炼机中混合，即常规的硫化促进剂。

表 9 和表 10 列出了不同组合物的配方、以及它们在硫化之前和之后

(150℃下 40 min) 的性质。在这些根据本发明的组合物中, 应注意的是, 以增强白色填料的重量计, 多硫化烷氧基硅烷的量有利地低于 6% (精确地为 5.6%), (TESPT+DTPZn) 的量低于 8% (精确地为 6.9%), 而偶联体系本身 (TESPT+DPTZn+DPG) 的量有利地低于 10% (精确地是 8.8%)。

不同结果的研究表明, 所有情况下性能都是良好, 特别是对于如此低的 TESPT 量, 而且组合物 No.15 和 No.16 在未硫化态和硫化态下具有基本上相同的性质。

与组合物 No.17 相比, 组合物 No.15 和 No.16 还具有更好的性质: 更高量的“结合橡胶”, 更低的滞后损失 (HL), M100 和 M300 模量以及 M300/M100 更高。这些结果表明, 当将胍衍生物与本发明之偶联体系的其他组分 (多硫化 烷氧基硅烷和二硫代磷酸锌) 同时掺入在弹性体中时, 即、在所谓制造过程的“非生产性”阶段中, 可得到更好的偶联 (白色填料/二烯弹性体),

F) 试验 6

由于二硫代磷酸锌和胍衍生物的激活作用, 该试验的目的是显示有可能采用活性较低的二硫化烷氧基硅烷 (TESPD) 替代四硫化烷氧基硅烷 (TESPT), 但不降低橡胶组合物的性能。

三种橡胶组合物, 除以下不同点外这些组合物是相同的:

—组合物 No.18: TESPT (6.4 phr);

—组合物 No.19: TESP (5.6 phr);

一组合物 No.20: TESP_D (5.6 phr), 用 0.75 phr 的二硫代磷酸锌 (或以 TESP_D 重量计相当于 13.4%) 和 1.5 phr 的胍衍生物活化。

各组合物还含有 1.5 phr 二苯基胍。组合物 No.18 是本试验的对照样 (以增强白色填料重量计含 8% 的 TESPT); 组合物 No.19 也不是依据于本发明的, 其中含有与 TESPT 等摩尔的 TESP_D, 也就是说组合物 No.18 和 No.19 相对于二氧化硅以及其所采用的表面羟基具有相等量的反应性三乙氧基硅烷官能团。组合物 No.20 是仅有的依据本发明的组合物; 以二氧化硅 (80 phr) 重量计其烷氧基硅烷用量小于 8% (准确地说为 7%), TESP_D 和二硫代磷酸锌的用量小于 8% (准确地说为 7.9%); 对于本发明偶联体系 (多硫化烷氧基硅烷+二硫代磷酸锌+胍衍生物) 来说, 以增强白色填料重量计, 有利的情况是其用量小于 10% (准确地说为 9.8%)。

表 11 和表 12 列出了不同组合物的配方、以及它们在硫化之前和之后 (150°C 下 40 min) 的性质。图 2 显示模量 (单位 MPa) 与伸长率 (%) 之间的关系曲线; 这些曲线标记有 C18 至 C20, 分别相应于组合物 No.18 至 20。

应注意的是与组合物 No.18 相比, 组合物 No.19 硫化后增强性能 (M100、M300、M300/M100) 明显偏低, 断裂强度更低并且滞后损失更大; 硫化前也记录了性能的下降 (粘度增加, “结合橡胶” 的量降低); 所有这些现象都是由于二硫化烷氧基硅烷 (TESPD) 比四硫化烷氧基硅烷 (TESPT) 偶联 (白色填料/二烯弹性体) 效能更差所致。

但是由于在组合物 No.20 中添加了少量二硫代磷酸锌, 则增强性能

(T_{BR} 、M100、M300、M300/M100) 得到了明显改善, 并且还观察到 HL 的下降, 这些性能实际上被降低至与组合物 No.18 性能水平相当。通过图 2 中的曲线也可以清楚地看出二硫代磷酸锌和胍衍生物作为 TESPD 偶联激活剂的效能(曲线 C20 和 C18 基本上重叠并且在伸长率大于 100% 时远在上曲线 C19 之上)。

G) 试验 7

此处采用尺寸为 175/70 R14 的子午线胎体轮胎进行试验, 这种轮胎是按已知方法制造的, 除胎面由表 13 所列成分的橡胶组合物构成外, 轮胎所有点均相同。

增强白色填料是一种高度分散的二氧化硅。以白色填料重量计, 在对照组合物 No.21 中偶联(白色填料/二烯弹性体)被 8% 的 TESPT 所确保, 但在依据本发明的组合物 No.22 中仅含低于 6% (精确地是 5.5%) 的 TESPT, 即多硫化烷氧基硅烷偶联剂的用量减少了 30%。

在依据本发明的轮胎胎面中, 5.5% 的 TESPT 用非常少量的二硫代磷酸锌(0.75 phr, 或以多硫化烷氧基硅烷重量计相当于 17%) 和 1.5 phr 的胍衍生物激活。有利的情况是, 以白色填料重量计, 烷氧基硅烷和二硫代磷酸锌的用量小于 8% (准确地讲为 6.4%)。而对于本发明的偶联体系(TESPT+DTPZn+DPG)来说, 有利的情况是以白色填料重量计其用量小于 10% (准确地讲为 8.3%)。

将所得轮胎安装在品牌为 Citroen Xantia 客车上进行公路运行, 直到运行所造成的磨损达到位于胎面沟槽中的磨损指示器为止。对于本领域

技术人员来说，众所周知在轮胎运行期间橡胶组合物的磨损与增强填料的增强效果、即所获得的偶联（填料/弹性体）的量直接相关。换言之，尽管并不是最好的方法，但耐磨损的测量不失为是一种优良的衡量偶联体系效能的指示剂，因为这种方法是用来评价终产品的。

经运行后，具有本发明胎面的轮胎所表现出的效能与对照轮胎至少相等或者甚至更好（在本发明的轮胎上产生约 1% 的磨损）但对运行性能没有负面影响。虽然偶联剂的用量大大降低了，但耐磨损效能相等，这是由于二硫代磷酸锌和胍衍生物强烈的激活偶联的作用所导致的结果。

总之，如以上多个试验所示，与现有技术中采用白色填料增强的组合物相比，本发明由多硫化烷氧基硅烷、二硫代磷酸锌和胍衍生物所构成的新型偶联体系使得本发明组合物的性能得到了特别好的相互协调。

在这种新型的偶联体系中，与常规用于制造轮胎的由白色填料增强的橡胶组合物相比，用作偶联激活剂的二硫代磷酸锌和胍衍生物使得有可能明显降低多硫化烷氧基硅烷的用量。因此本发明有可能降低橡胶组合物以及由这些组合物所制造的轮胎的成本。

如果仍保持高用量的多硫化烷氧基硅烷，本发明也有可能取得更好的偶联效果，因此增强白色填料对橡胶组合物的增强效果也更好。

表 1

组合物编号:	1	2	3	4	5
SBR(1)	100	100	100	100	100
二氧化硅 (2)	50	50	50	50	50
TESPT (Si69)	-	4	2.8	2.8	-
DTPZn (3)	-	-	-	1	1
ZnO	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	2	2	2	2	2
抗氧剂(4)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
DPG(5)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫磺	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
CBS(6)	2	2	2	2	2

(1) SBR 含 25% 的苯乙烯; 58% 的 1, 2-聚丁二烯单元; 22% 反式 1-4 聚丁二烯单元 ($T_g = -29^{\circ}\text{C}$);

(2) 二氧化硅 Zeosil 1165MP, 由 Rhodia 制造;

(3) Rhein-Chemie 制造的 Rhenocure TP/G (在弹性体载体上有 50 重量 % 的 DTPZn, 或者在此 2 phr 的 Rhenocure TP/G);

(4) N-1, 3-二甲基丁基-N-苯基-对-亚苯基二胺;

(5) 二苯基胍;

(6) N-环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺。

表 2

组合物编号:	1	2	3	4	5
固化前性质:					
Mooney 粘度(MU)	120	95	105	95	120
T _{BR} (%)	23	35	30	40	25
固化后性质:					
HL(%)	40	26	33	24	39
断裂应力(Mpa)	20	17	18	18	20
断裂时伸长率(%)	650	320	400	320	670

表 3

组合物编号:	6	7	8
SBR(1)	75	75	75
BR(1 bis)	25	25	25
二氧化硅 (2)	80	80	80
芳香油	39.5	39.5	39.5
TESPT(Si69)	6.4	4.5	3.2
DTPZn(3)	—	0.75	0.75
ZnO	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	2	2	2
抗氧剂(4)	1.9	1.9	1.9
DPG(5)	1.5	1.5	1.5
硫磺	1.1	1.1	1.1
CBS(6)	2	2	2

(1) 至 (6) 与表 1 相同;

(1 bis) BR 中含有 4.3% 的 1-2; 2.7% 的 trans; 93% 的 cis (T_g: -106 °C)

表 4

组合物编号:	6	7	8
固化前性质:			
Mooney 粘度(MU)	114	108	130
T_{BR}	52	54	54
固化后性质:			
M10(MPa)	5.3	5.7	5.3
M100(Mpa)	2.0	2.3	2.0
M300(Mpa)	3.2	3.9	3.2
M300/M100	1.6	1.7	1.6
HL(%)	28	25	28
断裂应力(Mpa)	23	23	23
断裂时伸长率(%)	570	490	570

表 5

组合物编号:	9	10
天然橡胶	100	100
二氧化硅 (2)	80	80
芳香油	35	35
TESPT(Si69)	6.4	4.5
DTPZn(3)	—	0.75
ZnO	2.5	2.5
硬脂酸	2	2
抗氧剂(4)	1.9	1.9
DPG(5)	1.5	1.5
硫磺	1.1	1.1
CBS(6)	2	2

(2) 至 (6) 与表 1 相同;

表 6

组合物编号:	9	10
固化前性质:		
Mooney 粘度(MU)	50	48
T_{BR}	37	48
固化后性质:		
M10(MPa)	6.4	6.0
M100(Mpa)	2.1	1.9
M300(Mpa)	2.0	2.0
M300/M100	0.95	1.05
HL(%)	26	24
断裂应力(Mpa)	20	20
断裂时伸长率(%)	530	550

表 7

组合物编号:	11	12	13	14
SBR(1)	57.5	57.5	57.5	57.5
BR(1 bis)	42.5	42.5	42.5	42.5
二氧化硅 (2)	80	80	80	80
芳香油	39.5	39.5	39.5	39.5
TESPT(Si69)	6.4	4.5	4.5	4.5
DTPZn(3)	—	0.75	0.75	0.75
ZnO	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	2	2	2	2
抗氧剂(4)	1.9	1.9	1.9	1.9
DPG(5)	1.5	1.5	1.5	-
硫磺	1.1	1.1	1.1	1.1
CBS(6)	2	2	2	2

(1) 至 (6) 及 (1 bis) 都与表 3 相同;

表 8

组合物编号:	11	12	13	14
固化前性质:				
Mooney 粘度(MU)	84	100	82	110
T_{BR}	43	47	50	43
固化后性质:				
M10(MPa)	5.4	5.6	5.8	5.1
M100(Mpa)	1.7	1.8	1.95	1.6
M300(Mpa)	2.1	2.2	2.5	1.9
M300/M100	1.24	1.22	1.28	1.19
HL(%)	27	26	26	29
断裂应力(Mpa)	20	20	20	20
断裂时伸长率(%)	560	510	490	620

表 9

组合物编号:	15	16	17
SBR(1)	70	70	70
BR(1 bis)	30	30	30
二氧化硅 (2)	80	80	80
芳香油	39.5	39.5	39.5
TESPT(Si69)	4.5	4.5	4.5
DTPZn(3)	1	1	1
ZnO	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	2	2	2
抗氧剂(4)	1.9	1.9	1.9
DPG(5)	1.5	1.5	1.5
硫磺	0.7	0.7	0.7
CBS(6)	1	1	1

表 10

组合物编号:	15	16	17
固化前性质:			
Mooney 粘度(MU)	100	101	104
T_{BR}	51	50	44
固化后性质:			
M10(MPa)	5.8	5.9	6.3
M100(Mpa)	2.1	2.1	1.9
M300(Mpa)	3.0	2.9	2.2
M300/M100	1.40	1.35	1.20
HL(%)	26	26	30
断裂应力(Mpa)	19	19	19
断裂时伸长率(%)	410	415	520

表 11

组合物编号:	18	19	20
SBR(1)	57.5	57.5	57.5
BR(1 bis)	42.5	42.5	42.5
二氧化硅 (2)	80	80	80
芳香油	39.5	39.5	39.5
TESPT(Si69)	6.4	—	—
TESPD(Si266)	—	5.6	5.6
DTPZn (3)	—	—	0.75
ZnO	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	2	2	2
抗氧剂(4)	1.9	1.9	1.9
DPG(5)	1.5	1.5	1.5
硫磺	1.1	1.1	1.1
CBS(6)	2	2	2.0

表 12

组合物编号:	18	19	20
固化前性质:			
Mooney 粘度(MU)	89	96	90
T _{BR} (%)	43	40	42
固化后性质:			
M10(MPa)	5.7	5.3	5.8
M100(Mpa)	1.7	1.3	1.7
M300(Mpa)	1.9	1.2	1.95
M300/M100	1.10	0.90	1.15
HL(%)	29	35	30
断裂应力(Mpa)	19	19	19.5
断裂时伸长率(%)	600	800	600

表 13

组合物编号:	21	22
SBR(1)	70	70
BR(1 bis)	30	30
二氧化硅 (2)	80	80
芳香油	35	35
TESPT(Si69)	6.4	4.4
DTPZn (3)	—	0.75
ZnO	2.5	2.5
硬脂酸	2	2
石蜡油(7)	1.5	1.5
抗氧化剂(4)	1.9	1.9
DPG(5)	1.5	1.5
硫磺	1.1	1.1
CBS(6)	2	2

(1) 至 (6) 与表 1 相同;

(7) 大结晶和微晶抗臭氧蜡的混合物。

图1

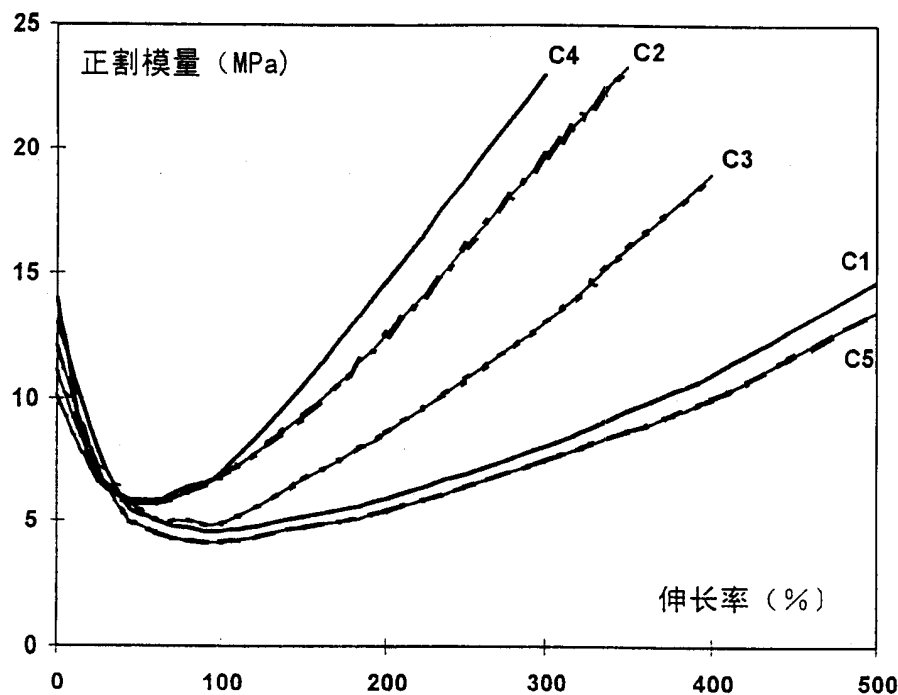


图2

