

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 21/00

C08K 3/36

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96103987.6

[45] 授权公告日 2002 年 8 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1089096C

[22] 申请日 1996. 3. 29

[21] 申请号 96103987.6

[30] 优先权

[32] 1995. 3. 29 [33] FR [31] 9504077

[73] 专利权人 米什兰集团总公司

地址 法国克莱蒙费朗

[72] 发明人 罗伯特·瓦内尔

[56] 参考文献

EP631982 1995. 1. 4 C01B33/193

US4537699 1985. 8. 27 B01J13/00

审查员 仲惟兵

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 刘国平

权利要求书 4 页 说明书 25 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 用于制造有掺铝沉淀二氧化硅基质的轮胎的橡胶组合物

[57] 摘要

本发明的目的是供制作轮胎用的、含有掺铝沉淀二氧化硅基质的橡胶组合物,所述铝含量相对于二氧化硅重量为 $\geq 0.35\%$ 和 $\leq 3\%$ (重量)。所述组合物的加工性能以及滞后性能均得到改善。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

# 权利要求书

---

1、一种含至少一种双烯聚合物基质的、供制造轮胎用的可硫磺硫化的橡胶组合物，其特征在于，其采用高度分散的二氧化硅作为补强填充剂，所说的二氧化硅含有相对于二氧化硅重量为 0.35 重量%—3 重量%的铝，而且按如下方式经沉淀制得：

- 将硅酸盐与酸化剂反应，得到沉淀二氧化硅的悬浮液；然后
- 进行下述 (a) 或 (b) 的步骤之一：

(a) 在反应混合物中加入至少一种铝化合物 A，然后加入一种碱性试剂；

(b) 同时在反应介质中加入硅酸盐和至少一种铝化合物 A ；

- 随后将所得的悬浮液过滤分离，得到滤饼。

2、根据权利要求 1 的组合物，其特征在于，二氧化硅中的铝含量相对于二氧化硅重量为至少 0.45 重量%。

3、根据权利要求 2 的组合物，其特征在于，相对于二氧化硅重量而言，二氧化硅中的铝含量为 0.50 重量%—1.50 重量%。

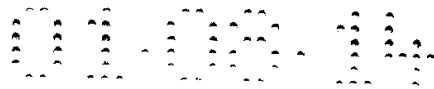
4、根据权利要求 1 的组合物，其特征在于，所述二氧化硅的 CTAB 比表面积小于或等于  $450\text{m}^2/\text{g}$ ，BET 比表面积为  $100\text{m}^2/\text{g}$ — $300\text{m}^2/\text{g}$ 。

5、根据权利要求 4 的组合物，其特征在于，该二氧化硅的 BET 比表面积和 CTAB 比表面积之比为 1—1.2。

6、根据权利要求 1 的组合物，还包括偶联剂，其特征在于，掺铝二氧化硅对偶联剂的重量比，要大于铝含量 0 重量%—0.30 重量%的二氧化硅对偶联剂重量之比，所述铝含量相对于二氧化硅重量而言。

7、根据权利要求 6 的组合物，其特征在于，掺铝二氧化硅对偶联剂的重量比应等于或大于 4.5，并小于 8。

8、根据权利要求 7 的组合物，其特征在于，掺铝二氧化硅对偶联剂



的重量比为 5.5—6.7。

9、根据权利要求 1 的组合物，其特征在于所述双烯聚合物是丁二烯—苯乙烯共聚物，或丁二烯—苯乙烯—异戊二烯共聚物。

10、根据权利要求 9 的组合物，其特征在于，丁二烯—苯乙烯共聚物是由溶液聚合制备的，其苯乙烯含量为 25—30 重量%、丁二烯部分的乙烯键含量为 55%—65%，反-1,4 键含量为 20%—25%，玻璃化转化温度为-20℃至-80℃。

11、根据权利要求 10 的组合物，其特征在于，进一步还含有聚丁二烯和/或天然橡胶和/或聚异戊二烯。

12、根据权利要求 11 的组合物，其特征在于聚丁二烯含 90%以上顺-1,4 键。

13、改进用来制作轮胎的含有二氧化硅作补强填充剂的可硫磺硫化的橡胶组合物的滞后性能的方法，其特征在于采用含有铝的沉淀二氧化硅补强所述组合物，并按本身已知的方法使用，所说的二氧化硅含有相对于二氧化硅重量 0.35 重量%—3 重量%的铝，而且按如下方式经沉淀制得：

- 将硅酸盐与酸化剂反应，得到沉淀二氧化硅的悬浮液；然后

- 进行下述 (a) 或 (b) 的步骤之一：

- (a) 在反应混合物中加入至少一种铝化合物 A，然后加入一种碱性试剂；

- (b) 同时在反应介质中加入硅酸盐和至少一种铝化合物 A ；

- 随后将所得的悬浮液过滤分离，得到滤饼。

14、降低供制作轮胎用的含二氧化硅作补强填充剂的可硫磺硫化的双烯橡胶组合物中的偶联剂含量的方法，其特征在于使用含有相对二氧化硅重量为 0.35 重量%—3 重量%的铝的沉淀二氧化硅，并按本身已知的方法使用，所说的二氧化硅按如下方式经沉淀制得：



- 将硅酸盐与酸化剂反应，得到沉淀二氧化硅的悬浮液；然后
- 进行下述 (a) 或 (b) 的步骤之一：

(a) 在反应混合物中加入至少一种铝化合物 A，然后加入一种碱性试剂；

(b) 同时在反应介质中加入硅酸盐和至少一种铝化合物 A ；

- 随后将所得的悬浮液过滤分离，得到滤饼。

15、根据权利要求 14 的方法，其特征在于，掺铝二氧化硅对偶联剂的重量比等于或大于 4.5，而小于 8。

16、根据权利要求 15 的方法，其特征在于，掺铝二氧化硅对偶联剂的重量比为 5.5—6.7。

17、含可硫磺硫化的双烯橡胶组合物、而该组合物含二氧化硅作为补强填充剂的轮胎，其特征在于所说的二氧化硅是掺铝沉淀二氧化硅，其铝含量相对于二氧化硅重量为 0.35 重量%—3 重量%，而且按如下方式经沉淀制得：

- 将硅酸盐与酸化剂反应，得到沉淀二氧化硅的悬浮液；然后
- 进行下述 (a) 或 (b) 的步骤之一：

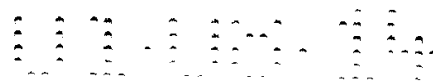
(a) 在反应混合物中加入至少一种铝化合物 A，然后加入一种碱性试剂；

(b) 同时在反应介质中加入硅酸盐和至少一种铝化合物 A ；

- 随后将所得的悬浮液过滤分离，得到滤饼。

18、根据权利要求 17 的轮胎，其特征在于，其胎面含掺铝的沉淀二氧化硅，其铝含量相对于二氧化硅重量为 0.35 重量%—3 重量%。

19、具有含二氧化硅作为补强填充剂的、可硫磺硫化的双烯橡胶组合物基质的轮胎胎面，其特征在于，所说的二氧化硅是其中铝含量相对于二氧化硅重量为 0.35 重量%—3 重量%的沉淀二氧化硅，而且按如下方式经沉淀制得：



- 将硅酸盐与酸化剂反应，得到沉淀二氧化硅的悬浮液；然后
- 进行下述 (a) 或 (b) 的步骤之一：
  - (a) 在反应混合物中加入至少一种铝化合物 A，然后加入一种碱性试剂；
  - (b) 同时在反应介质中加入硅酸盐和至少一种铝化合物 A ；
- 随后将所得的悬浮液过滤分离，得到滤饼。

# 说 明 书

---

## 用于制造有掺铝沉淀二氧化硅基质的 轮胎的橡胶组合物

本发明涉及用于制造轮胎的新的橡胶组合物，所述轮胎有掺杂铝的沉淀二氧化硅基质。

因为节省燃料和环保需要成为优先考虑的问题，因此需要生产具有良好机械性能，且迟滞性尽可能小的聚合物，以便能用其形成制造各种半成品的橡胶组合物，所述半成品可用作轮胎的构成部分，例如底层胶、压延胶或胎侧胶，或胎面，以获得性能得到改进的轮胎，特别是减小滚动阻力的轮胎。

为达此目的，提出了许多解决办法，具体包括改性处理，尤其是借助偶联作用，或者借助修饰剂 (s t a r r i n g) 或功能化试剂，在聚合反应结束时，将双烯聚合物和共聚物改性。所有这些解决办法，基本上集中于使用以炭黑作为补强填充剂的改性的聚合物上，以获得改性聚合物和炭黑之间良好的相互影响。总的来说，人们知道，为了获得由填充剂赋予的最佳补强性能，则存在于弹性基质中的填充剂，其最终形态需既尽可能细分，又尽可能分布均匀为宜。目前，达到此种状态仅限于下述范围，一方面，当与弹性体混合物时，填充剂本身与基质有很好结合能力，且有很好的解集或瓦解性能，另一方面，其本身能在弹性体中均匀分散。若使用白色补强填充剂，特别是二氧化硅，已证明并不适宜，因为此种组合物的某些性能很差，因而使用这些组合物的轮胎某些性能也就很差。

而且，与上述要求相反，二氧化硅颗粒在弹性体基质中相互附聚，势必引起种种弊病。这些二氧化硅-二氧化硅相互作用，起到限制补强性能的危害后果，即使得该补强性能实际只能达到小于其理论值之水平，所谓理论水平，是在混合操作期间，假定能创立的所有二氧化硅/弹性体间的相互作用均确实能获得之水平。

此外，使用二氧化硅也引起加工困难，因为在未加工状态，二氧化硅/二氧化硅相互作用，趋于增加橡胶组合物的稠度，并且在任何情况下比起加工炭黑来均要困难些。

有关二氧化硅补强组合物的研究，现已由公开的欧洲专利申请EP-A-0 501227所更新，该专利公开一种可硫磺硫化的橡胶组合物，该组合物通过热机械加工溶液聚合所制得的共轭双烯共聚物及芳香乙烯化合物，同时加有特定沉淀二氧化硅（其加入量为100份重量弹性体掺30-150份重量二氧化硅）而获得。确信使用此种二氧化硅减小了含该补强填充剂（无论是否占大部分含量）的混合物的加工困难，但尽管如此，此种橡胶组合物的加工仍比炭黑困难。

本领域技术人员熟知，为创造二氧化硅表面和弹性体（以及实际是弹性体链之间的网状结构）之间的良好相互作用，同时有利于分散二氧化硅，必需使用能与二氧化硅反应的偶联剂，而欧洲专利申请EP-A-0501227所介绍的化合物也针对这一要求。此种偶联剂价格昂贵，且需较大量使用。长期以来，均在寻找能减小二氧化硅补强橡胶组合物中必需的偶联剂用量，且又不降低该组合物性能的方法。

本发明的目的，一方面，改进供制造轮胎用的双烯

橡胶组合物的加工，另一方面，降低所需的偶联剂用量，同时又不损害此种组合物的性能。

本申请人意外地发现上述所有两个问题，可以通过用掺铝二氧化硅作为补强剂的双烯橡胶组合物来加以解决。

此处的所谓“掺”铝二氧化硅，应理解为在其外用周层微孔中含有铝的二氧化硅和/或铝固定于二氧化硅表面。

本发明的目的是供制造轮胎可用硫磺硫化的橡胶组合物，该组合物至少以一种双烯聚合物作为基质，其特征在于，它含有以二氧化硅重量计至少0.35%（重量）的铝的沉淀二氧化硅作为补强填充剂。

本发明的另一目的是获得可用于制造轮胎特别是胎面的半成品，以及使用本发明的含掺铝二氧化硅作补强填充剂的橡胶组合物，获得改进滚动阻力的轮胎。

本发明还有一个目的是，改进供制造轮胎和制造轮胎半成品的双烯组合物的滞后性能的方法。

本发明最后的一个目的是，相对于用于制造轮胎和轮胎半成品的双烯橡胶组合物中所加二氧化硅的重量来说，能降低所必需的偶联剂量的方法。

作为本发明中所用掺铝二氧化硅，适用的是本领域技术人员已知的BET比表面积 $\leq 450 \text{ m}^2/\text{g}$ ，而CTAB比表面积 $\leq 450 \text{ m}^2/\text{g}$ 所有沉淀二氧化硅，当然以高分散性沉淀二氧化硅可使改进更为明显。

所谓高分散性二氧化硅，此处应理解为，在极大聚合物基质中有瓦解和分散能力的任何二氧化硅，这一点用电子显微镜或光学显微镜从其薄切片可以观察到的。借助超声瓦解倾向试验，接着在二氧化硅颗粒尺寸粒度



计上通过衍射法测量，测得瓦解之后颗粒中间直径 ( $D_{50}$ ) 和瓦解系数 ( $F_d$ )，来评估在二氧化硅的分散性，正如欧洲专利申请EP-A-0520860 (该文内容引入本文参考) 所述，或发表于“Ruller World” June 1994 pp20-24，题为“沉淀二氧化硅分散性测量”之文所述。

已有记载的此种优选高分散性二氧化硅的非限制性例子，包括CTAB比表面积等于或小于 $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 的二氧化硅，尤其是欧洲专利申请EP-A-0157703和EP-A-0520862 (两文列入本文作为参考) 所述二氧化硅，或Akzo公司的Perkasil KS 430二氧化硅，Rhône-Poulenc的Zeosil 1165 MP二氧化硅，PPG公司的Hi-Sil 2000二氧化硅。

但是，有下列更为优选的二氧化硅：

-CTAB比表面积 $140-200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，优选 $145-180 \text{ m}^2/\text{g}$ ，

-BET比表面积 $140-200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，优选 $150-190 \text{ m}^2/\text{g}$ ，

-DOP油吸收率小于 $300 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ，优选 $200-295 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ，

-超声瓦解之后中间直径 ( $\phi_{50}$ ) 等于或小于 $3 \mu\text{m}$ ，优选小于 $2.8 \mu\text{m}$ ，例如小于 $2.5 \mu\text{m}$ ，

-超声瓦解系数 ( $F_D$ ) 大于 $10 \text{ ml}$ ，优选大于 $11 \text{ ml}$ ，更优选 $\geq 21 \text{ ml}$ ，

-相对于二氧化硅之重，铝含量至少 $0.35\%$  (重量)，优选至少 $0.45\%$  (重量)，并可高达二氧化硅之重的 $3\%$ ，更具体的铝含量为 $0.50-1.5$

0 % (重量), 尤其这一含量为0.75 - 1.40 % (重量),

- BET 比表面积对CTAB 比表面积之比为 $\geq 1.0$  和 $\leq 1.2$ 。

若铝含量超过3 % (重量), 则二氧化硅表面将变性, 将降低该二氧化硅为补强填充剂的应用价值。若铝含量少于0.35 % (重量), 则双烯橡胶组合物的性能接近现有技术用沉淀二氧化硅 (即不掺铝的) 所获双烯橡胶组合物的性能。

当然, 所述二氧化硅也可指不同二氧化硅的混合物, 该二氧化硅可单独使用, 亦可在其它白色填充剂存在下使用。CTAB 比表面积由1987年11月所颁NFT 法45007测定。BET 比表面积, 由相应于1987年11月颁NFT 标准45007的, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 80, Page 309 (1938) 所述BRUNAUER, EMMET 和TELLER 法测定。DOP 油吸收率, 根据NFT 标准30-022 (1953, 3月), 使用邻苯二甲酸二辛酯测定。

通过下述制备方法获得用铝掺杂的二氧化硅, 该方法包括: 将二氧化硅与酸化剂反应, 由此获得沉淀二氧化硅悬浮液, 接着分离并干燥该悬浮液, 其中沉淀作用按下述方式达到:

(i) 形成含硅酸盐和电解质的初始底部产物, 所述底部产物中硅酸盐 (以 $\text{SiO}_2$  表达) 浓度小于100 g / l, 而所述底部产物中电解质浓度小于17 g / l,

(i i) 将酸化剂加入到所述底部产物中，直至反应介质的PH至少约为7，

(i i i) 酸化剂和硅酸盐同时加入反应介质中，并且将干燥固体浓度最多为24%（重量）的悬浮液加以干燥，所述方法包括下述操作（a）或（b）之一：

（a）第（i i i）步之后，向反应介质中加入至少一种铝的化合物A，然后加入一种碱性试剂，所述分离包括过滤和将过滤所得滤饼崩解，崩解优选在至少一种铝化合物B存在下完成。

（b）第（i i i）步之后，将硅酸盐和至少一种铝化合物A同时加入到反应介质中，并且当所述分离包括过滤及将过滤所得滤饼崩解，则崩解优选在至少一种铝化合物B存在下完成。

酸化剂和硅酸盐的选择，按本身已知方式进行。

可以指出的是所用酸化剂一般为强无机酸，例如硫酸，硝酸或盐酸，或者有机酸，例如乙酸、甲酸或碳酸。

酸化剂可以是稀释的或浓缩的，其当量浓度可以为0.4 - 3.6 N，例如0.6 - 1.5 N。

具体说来，在酸化剂是硫酸的情况下，其浓度可以为40 - 180 g / l，例如60 - 130 g / l。

此外，可以采用任何现有硅酸盐形式，用作硅酸盐，例如，硅酸盐 ( $M_2 Si O_3$ )，焦硅酸盐 ( $M_2 Si O_6$ )<sub>n</sub>，且有利的是碱金属硅酸盐，特别是硅酸钠或硅酸钾。

硅酸盐之浓度以二氧化硅表示为40 - 330 g / l，例如60 - 300 g / l，尤其是60 - 250 g / l。

一般来说，以硫酸作酸化剂，以硅酸钠作硅酸盐。

用硅酸钠的情况下， $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ 之重量比一般为2 - 4，例如3.0 - 3.7。

按照多个步骤，沉淀作用以特殊方式完成。

首先形成底部产物，其含有硅酸盐以及电解质（步骤 (i)）。初始底部产物中存在的硅酸盐量仅代表反应中所用硅酸盐量的一部分较为有利。

所谓电解质本文中应理解为得到承认的标准定义，即它指任何离子或分子物质，当其在溶液中时，便分解或溶解形成离子或带电颗粒。所述电解质可以是来自碱金属，或碱土金属盐类的盐，具体是初始的硅酸盐中的金属和酸化剂的盐，例如在硅酸钠与硫酸反应情况下的硫酸钠即是。

初始底部产物中的电解质浓度大于0 g / l 而小于1.7 g / l，优选小于1.4 g / l。

初始底部产物中的硅酸盐浓度大于0 g / l，而小于100 g  $\text{SiO}_2$  / l。该浓度优选小于90 g / l，尤其是85 g / l，某些情况下，它可以小于80 g / l。

第二步包括加入酸化剂到上述组合物的底部产物中（步骤 (ii)）。

酸化剂的加入，结果引起反应介质的PH值相应降低，直至该PH值至少约7，一般为7 - 8 时则完成该步骤。

一旦达到所需PH，则同时加入酸化剂和硅酸盐（步骤 (iii)）。

该同时加入步骤优选以这样的方式进行：所有时间中PH值等于（±0.1 范围内）步骤 (ii) 结束时

所述P H值。

制备掺铝二氧化硅的方法包括上述操作A或B之一，这就是说：

(a) 步骤(i i i)之后，向反应介质中加入至少一种铝的化合物A，然后加入碱性试剂，该方法中采用的分离包括过滤和将过滤所得的滤饼崩解，该崩解优选在至少一种铝的化合物B存在下进行。

(b) 步骤(i i i)之后，将硅酸盐和至少一种铝的化合物A同时加入反应介质中，若该方法中所用分离包括过滤和将过滤所得滤饼崩解，则崩解优选至少在一种铝的化合物B存在下进行。

若制备方法包括操作(a)，则有利的是下述连续步骤在根据上述步骤(i)、(i i)、(i i i)实现沉淀作用之后继续进行：

(i v) 将至少一种铝的化合物A加入到反应介质中（也就是说悬浮液或所得反应浆液），

(v) 将碱性试剂加入反应介质中，优选直至反应介质P H值达到6.5 - 10，特别是7.2 - 8.6时为止，

(v i) 将酸化试剂加入反应介质中，优选直至反应介质P H值达3 - 5，特别是3.4 - 4.5。

步骤(i i i)的同时加入之后，最好将反应介质进行陈化处理，例如可陈化1 - 60分钟，特别是3 - 30分钟。

在第一个变异方案中，希望的是在步骤(i i i)和步骤(i v)之间，再加入附加量的酸化剂到反应介质中，特别是假如进行陈化的话，则在其之前加入。一般在反应介质P H值达到3 - 6.5，特别是4 - 6时，

则添加完成。

根据本发明制备方法的第一个变异方案所添加的酸化剂一般与步骤 (i i )、(i i i )、(i v ) 所用酸化剂相同。

一般在步骤 (v ) 和 (v i ) 之间将反应介质进行陈化, 例如陈化2 -6 0 分钟, 特别是5 -4 5 分钟。

同样, 在步骤 (v i ) 之后, 一般也将反应介质陈化, 例如陈化2 -6 0 分钟, 尤其是5 -3 0 分钟。

步骤 (i v ) 所用碱性试剂可以是氨溶液, 或优选氢氧化钠 (或苛性苏打) 溶液。

若制备方法包括操作 (b ) , 则在上述步骤 (i )、(i i )、(i i i ) 之后进行步骤 (i v ) , 该步骤包括同时加入硅酸盐和至少一种铝的化合物A 到反应介质中。

步骤 (i v ) 的同时添加之后, 最好将反应介质陈化, 例如陈化2 -6 0 分钟, 特别是5 -3 0 分钟。

在第二个变异方案中, 希望的是于步骤 (i v ) 之后, 尤其是在所述陈化之后 (如果有), 加入附加量酸化剂到反应介质中, 一般在该反应介质之P H 值达到3 -6 . 5 , 尤其是4 -6 时, 该添加即完成。

该制备方法第二变异方案中所添加的酸化剂一般与步骤 (i i ) 和 (i i i ) 所用酸化剂相同。

该酸化剂添加之后, 一般再将反应介质陈化, 例如陈化1 -6 0 分钟, 尤其是3 -3 0 分钟。

该制备方法中所用铝的化合物A 一般是有机或无机铝盐。

所述有机盐的例子, 具体可包括羧酸盐或多元羧酸盐, 例如乙酸盐, 柠檬酸盐、酒石酸盐或草酸盐。

所述无机盐的例子，具体包括卤化物及卤氧化物（例如氯化物和氯氧化物）硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐、和氧硫酸盐。

实际中，该铝化合物A可以溶液形式，一般是水溶液形式使用。

优选硫酸铝用作铝的化合物A。

反应温度一般为70 - 98 °C。

按照变异方法，反应于75 - 96 °C之间的某一恒温下进行。

根据另一变异（优选）方法，反应结束的温度高于反应开始的温度。这样，反应开始温度优选保持70 - 96 °C，随后温度于几分钟之后升高，优选达80 - 98 °C，该温度一直保持到反应结束。操作（a）和（b）惯常在此恒温下进行。

在刚刚所述步骤结束之后，便获得二氧化硅浆液，然后进行分离（液-固分离）。

在该制备方法第一变异方案中（即该方法包括操作（a）），所述分离包括过滤（如果需要接着洗涤）和崩解，所述崩解在至少一种铝化合物B存在下进行，并优选在前面所述酸化剂存在下进行（该后一种情况下最好铝化合物B与酸化剂同时加入）。

例如可以通过将滤饼送进胶体磨或球磨机而完成的崩解操作，可降低悬浮物粘度（该悬浮物随后将干燥）。

该制备方法第二变异方案中（即该方法包括操作（b）），分离一般也包括过滤（如果必要接着洗涤）和崩解，所述崩解优选在至少一种铝化合物B存在下进行，一般来说，也存在上述酸化剂（在后一情况下铝化合物B和酸化剂最好同时加入）。

铝的化合物B一般不同于前述铝化合物A，一般它包括铝酸碱金属盐，特别是钾盐或优选钠盐。

在制备该掺杂二氧化硅方法中所用铝化合物A和B的量，优选能使所制备的沉淀二氧化硅中含至少0.35%（重量）铝，例如0.50-1.50%（重量）铝，甚至0.75-1.40%（重量）铝，均相对于二氧化硅重量计。

制备掺铝二氧化硅方法中所用分离操作包括惯用的以任何适当之手段进行的过滤法，例如，用带状过滤器或旋转真空过滤器过滤法等，或优选加压过滤器过滤法。

将由此回收的沉淀二氧化硅悬浮物（滤饼）干燥。

临干燥前，该悬浮物的干固体浓度必需最多占2.5%（重量），优选至多占2.2%（重量）。

干燥操作可用本身已知的任何方法完成，优选以喷雾干燥法进行。

至于本发明的组合物适用的双烯聚合物，应理解为由含4-12个碳原子的共轭双烯聚合物得到的任何均聚物，一种或多种共轭双烯相互共聚或共轭双烯与一种或多种具8-20个碳原子的芳香乙烯化合物共聚所获得的任何共聚物。具体说来适宜的共轭双烯有丁二烯-1,3；2-甲基-1,3-丁二烯；2,3-二(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基-1,3-丁二烯，例如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；苯基-1,3-丁二烯；1,3-戊二烯；2,4-己二烯等等。

适宜的芳香乙烯化合物，具体说来有苯乙烯、邻-，间-，对-甲基苯乙烯、市售“乙烯基-甲苯”混合物，



对-叔异丁基苯乙烯, 甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基苯、二乙烯基苯、乙烯基萘等等。

所述共聚物含99% - 20% (重量) 双烯单元, 和1% - 80% (重量) 芳香乙烯单元。该聚合物可以有任何微观结构, 其是由所用聚合条件决定的, 具体如由有否修饰剂 (starri ng agent) 和/或无规剂存在, 所用修饰剂和/或无规剂存在, 所用修饰剂和/或无规剂的用量等决定。该聚合物可以是嵌段聚合物、统计链聚合物, 定序聚合物, 或微定序聚合物等等, 该聚合物可以采用分散聚合法或溶液聚合法制备。

聚丁二烯优选1, 2键单元含量4% - 80%的聚丁二烯、顺-1 - 4键占90%以上的聚丁二烯、聚-2 - 甲基-1, 3 - 丁二烯, 也优选丁二烯-苯乙烯共聚物, 特别是苯乙烯含量5% - 50% (重量)、尤其是20% - 40% (重量), 而丁二烯部分中1, 2键含量为4% - 65%、反-1, 4键含量为30% - 80%的丁二烯-苯乙烯共聚物, 也优选芳香化合物总含量5% - 50%, 而玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 0°C至-80°C的该共聚物、尤其优选苯乙烯含量25% - 30% (重量), 丁二烯部分的乙烯键含量55% - 65%, 反-1, 4键含量20% - 25%, 而玻璃化转变温度-20°C至-30°C的该共聚物。

就丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物而言, 适宜的有苯乙烯含量5% - 50% (重量)、特别是10% - 40% (重量), 异戊二烯含量15% - 60% (重量) 特别是20% - 50% (重量), 丁二烯含量5% - 50% (重量) 特别是20% - 40% (重量), 丁二烯部分的1, 2键单元含量为4% - 85%, 丁二烯部分

的反-1, 4 键单元含量为6% - 80%、异戊二烯部分的1, 2 键+3, 4 键单元含量为5% - 70%、异戊二烯部分的反-1, 4 键单元含量为10% - 50% 的该共聚物。

当然, 可以用偶联剂和/ 或修饰剂, 或功能化试剂, 将该双烯聚合物偶联和/ 或修饰、或赋予其它功能。该双烯聚合物也可以是天然橡胶, 或以天然橡胶为基础的混合物。

根据本发明的组合物, 除含一种或多种双烯聚合物和二氧化硅外, 还含有橡胶混合物惯用的所有或部分其它成分, 例如增塑剂、颜料、抗氧化剂、硫、硫化促进剂、拉伸剂 (l e n g t h e n e r )、一种或多种偶合剂或二氧化硅键合剂和/ 或一种或多种二氧化硅掩蔽剂如烷氧基硅烷、多醇、胺等等。

本发明以本专业技术人员不可预见的方式公开了使用掺铝二氧化硅作为补强填充剂, 使以合成和/ 或天然双烯聚合物为基质的橡胶组合物改进其加工性能, 特别是改进其用压出机加工的可压出性或适应性, 使得这些组合物特别适用于制造半成品, 所述半成品可作为轮胎原料, 尤其是作胎面、底层、胎侧橡胶、以及压延橡胶。

因此本发明的目的也可以说是改进可硫磺硫化的双烯橡胶组合物滞后性能的方法, 所述橡胶组合物供制造轮胎用, 含二氧化硅作为补强填充剂, 该方法的特征在于, 用铝含量为0.35% - 3% (0.25% 和3% 均包括在内, 相对于二氧化硅重量计算) 的沉淀二氧化硅补强所述组合物, 并按已知方法使用之。

本发明以本专业技术人员完全无法预料的方式, 公开了使用掺铝二氧化硅作为补强填充剂, 使以合成和/

或天然双烯聚合物为基础的，含沉淀二氧化硅作补强填充剂的橡胶组合物中所用的偶联剂量，与有相同沉淀但不会掺铝二氧化硅的组合物所需的偶联剂量相比，明显降低，但并不损害该组合物硫化态的性能。就该偶联剂的高成本而言，根据本发明的组合物本质上降低了成本。

本发明的又一目的，是在供制造轮胎用的、含二氧化硅作为补强填充剂的可硫磺硫化的双烯橡胶组合物中降低偶联剂含量的方法，其特征在于使用含铝量0.35% - 3%（重量）（包括0.35%和3%在内，以相对于二氧化硅的重量计算）的沉淀二氧化硅，并按已知方法使用。

该方法中，掺铝二氧化硅和偶合剂的分别用量要使该掺杂二氧化硅对偶合剂之重量比为4.5 - 8（包括4.5和8在内），优选5.5 - 6.7（包括5.5和6.7在内）。

若所有补强填充剂均用掺铝二氧化硅，那么可得最佳效果。此外若掺铝二氧化硅与现有技术沉淀二氧化硅，或其它白色填充剂，或炭黑混合使用时，只要该掺铝二氧化硅占大多数也能获得良好效果，所述炭黑指所适用的所有炭黑，特别是所有市售或轮胎惯用炭黑，尤其是轮胎胎面所用炭黑。炭黑的量可在很宽范围内限定，但应明白，二氧化硅量越高，则性能改进越大。优选炭黑量等于或小于组合物中所用二氧化硅量的33%。

本发明橡胶组合物特别适宜于制造装配客车，4 × 4 所有地面用轻型车，小货车及摩托车用的轮胎胎面。

本发明通过下述实施例而加以详述（但非加以限制），即这些实施例并不构成对本发明范围的限制。

各实施例中，组合物的性质评价如下：

- 根据ASTM 标准D - 1 6 4 6 于1 0 0 °C测定其Mooney 粘度ML (1 + 4) ,
- 3 0 0 % (ME 3 0 0) , 1 0 0 % (ME 1 0 0) Moduli 延伸度: 以ISO标准3 7 进行测量,
- Scott 断裂指数: 于2 3 °C测量,
- 破裂力 (RF) 以Mpa表示,
- 拉断伸长率 (ER) 以%表示,
- 滞后性损失 (HL) : 于2 3 °C和6 0 °C, 根据ISO标准R 1 7 6 6 7 测量回弹率, 以%表示。

### 实施例1

本实施例的目的是比较两种除了所用二氧化硅不同之外, 其余均相同的双烯橡胶组合物, 其中, 试验1 是掺铝二氧化硅组合物, 而试验2 是对照试验, 为现有技术的二氧化硅组合物, 这就是说用较低铝含量的高分散性二氧化硅, 是由欧洲专利申请EP - A - 0 5 2 0 8 6 2 所述方法获得的, 且试验1 中偶合剂用量比试验2 少。

其成分特征如下:

- SBR 溶液, 按法国专利申请号2 2 9 5 7 2 所述方法, 于溶液中制备丁二烯 - 苯乙烯共聚物, 其苯乙烯含量2 6 % , 乙烯基键含量6 0 % , 反 - 1 , 4 键含量2 2 % , 而顺 - 1 , 4 键含量1 8 % , Tg 为 - 2 5 °C , 并按法国专利2 0 5 3 7 8 6 所述方法, 以二甘醇修饰 (starring) 。

- 聚丁二烯 (PB) 是由法国专利1 4 3 6 6 0 7 所述方法获得, 有9 3 % 的顺 - 1 , 4 键的聚丁二烯。

- 抗氧化剂: N - (1 , 3 - 二甲基丁基) - N'

- 苯基对亚苯基二胺。

- 石蜡: 粗晶石蜡和微晶石蜡混合物。

- 亚磺酰胺: N - 环己基 - 2 - 苯并噻唑亚磺酰胺。

- 偶联剂: 炭黑N330和Degussa公司以商品名X50S市售的多硫有机硅烷的1:1混合物。

- 现有技术试验2的二氧化硅: BET为 $152 \text{ m}^2 / \text{g}$ ; CTAB为 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ ; D50为5微米; Fd 8 ml; 相对于二氧化硅重量所含总铝量为0.25%, 由Rhône-Poulenc公司市售, 商品名为Z1165。

- 掺铝二氧化硅: BET为 $178 \text{ m}^2 / \text{g}$ ; CTAB为 $149 \text{ m}^2 / \text{g}$ ; D50 2.7微米; Fd 17 ml; 相对于二氧化硅重量所含铝总量为0.97%。

- 芳香延展油

该掺铝二氧化硅由下述方法获得:

在装有螺旋浆搅拌系统、由双夹套加热的不锈钢反应器中加入:

- 350 l 水

- 7.5 kg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

- 580 l  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ 重量比为3.45, 20°C密度为1.133的硅酸钠水溶液。

初始底部产物中, 以 $\text{SiO}_2$ 表示的硅酸盐的浓度为84 g/l。然后将该混合物升温至82°C, 同时持续搅拌。随后加入390 l 密度为1.050 (20°C)的稀硫酸, 直至反应介质的pH为7.5 (在其所处温度下测量)。在开头25分钟期间反应温度为82°C, 然后在约15分钟后由82°C升至94°C, 随后持续9

4 °C直至反应结束。

将5.5 l 上述类型的硅酸钠水溶液和也是上述类型的8.9 l 硫酸同时加入到反应介质中，该酸和硅酸盐的同时引入方式要使得整个加入期间所有时间内该反应介质的pH值等于 $7.5 \pm 0.1$ 。

然后停止加酸，将8.6升上述类型硅酸钠水溶液和3.3升密度为1.2 (20 °C) 的硫酸铝溶液，于2.4分钟内联合加入该反应介质中。

随后停止该联合加入，于9.4 °C将反应介质陈化10分钟。

然后将上述类型的硫酸加入到反应介质中，持续7分钟，其加入方式要使得反应介质的pH值达5.0。加酸之后，将所得反应浆液搅拌5分钟。

总反应时间为10.9分钟。

由此获得沉淀二氧化硅浆液，用压滤器将其过滤和洗涤。

通过简单机械作用将滤饼变成流体。此崩解操作之后所得浆液（其pH为6.5，干后失重78.3%，因此其干固浓度为21.7%（重量））通过喷嘴喷雾干燥。

获得的二氧化硅基本上呈球型。

将下述配方中各成份在内部混合器中分两步进行热机械加工，而获得试验1和2的组合物，该二步加工以混合浆平均转速45 rpm持续5分钟和4分钟，直至最大降温达160°，随后完成步骤于65 °C进行。下述配方中各成份均以重量计：

组合物	试验1	试验2
S B R / P B	7 5 / 2 5	7 5 / 2 5
二氧化硅		8 0
掺杂二氧化硅	8 0	
芳香油	3 7 . 5	3 7 . 5
偶联剂	9 . 6	1 2 . 8
硬脂酸	1 . 0	1 . 0
抗臭氧腊	1 . 5	1 . 5
氧化锌	2 . 5	2 . 5
抗氧化剂	2 . 0	2 . 0
硫	1 . 4	1 . 4
亚磺酰胺	1 . 7	1 . 7
二苯基胍	2 . 7	2 . 0

硫化于1 5 0 °C进行4 0 分钟。

分别于未硫化态及硫化态相互比较该两组合物的性能。

其结果列于表I

表1

组合物	试验1	试验2
常规橡胶性能		
Mooney	105	110
硫化态性能		
肖氏硬度A	69.9	69.5
ME 100	2.04	1.94
ME 300	2.63	2.48
ME 300/100	1.29	1.28
Scott断裂指数		
RF 于23°C	19.7	20.3
ER% 于23°C	500	526
HL 于60°C*	25.0	25.8

\*滞后性损失34%的形变。

可看到，根据本发明的使用掺铝二氧化硅并减小偶联剂用量的组合物1，由于其二氧化硅在弹性体中分散性较好，使得其Mooney粘度较低，这使得无论在



热机械塑炼水平加工也好，还是压出或压延水平操作也好，该组合物都较易加工，尤其是当生产半成品时更是如此。该组合物的填充剂-弹性体相互作用指数也得到改善，正如上述300模量与100模量数据之比所证实的一样，同时基本上保留相同水平的机械性能。而且该组合物在滞后性损失上也有所改善，因此特别适宜于制成轮胎胎面，能使轮胎的滚动阻力减小。

## 实施例2

本实施例中为比较三种组合物而进行三个实验。试验3组合物为本发明组合物，含掺铝二氧化硅及减量偶联剂。试验4组合物含现有技术的二氧化硅，及现有技术的常规偶联剂含量，这就是说二氧化硅与偶联剂的重量比约为6:1。试验5组合物与试验4组合物不同之处仅仅在于其减少了偶联剂含量，即该用量与试验3相同，掺铝二氧化硅与偶联剂相应重量比约为8:1。

这三个试验所用配方如下：

	试验3 和试验5	试验4
S B R 溶液:	100	
二氧化硅:	70	
芳香油:	37.5	
偶联剂	8.4	11.2
硬脂酸:	1.5	
抗臭氧腊:	1.5	
氧化锌:	2.5	
抗氧化剂:	1.9	
硫	1.44	1.10

亚磺酰胺

2 . 6 0

2 . 0

二苯基胍: 1 . 5 0

除了二氧化硅之外, 所用所有成份均与实施例1 相同, 各成份使用方式也与实施例1 所述同。

根据本发明的试验3 中, 所用掺铝二氧化硅, 其C T A B 比表面积为 $151 \text{ m}^2 / \text{g}$ , B E T 比表面积为 $169 \text{ m}^2 / \text{g}$ , D50 为2 . 7 微米, F d 为1 . 7 m l , 总铝表面比为0 . 7 7 % , 由说明书中所述方法制备。试验4 和5 中, 所用二氧化硅与试验2 (实施例1 ) 所用的根据现有技术的沉淀二氧化硅相同。

硫化于 $150^\circ\text{C}$ 进行40 分钟, 两种组合物的性能, 于非硫化态和硫化态均分别相互进行比较。其结果列于表2 。

表2

组合物	试验3	试验4	试验5
常规橡胶性能			
Mooney	75	73	81
硫化态性能			
肖氏硬度A	65.7	65.6	65.2
ME 100	1.81	1.61	1.67
ME 300	2.16	1.88	1.91
ME 300/100	1.20	1.17	1.15
Scott 断裂指数			
RF 于23°C	21.8	21.7	22.1
ER 14于23°C	566	604	612
HL 于23°C	41.1	43.9	43.3
HL 于60°C	26.8	30.6	29.8

结果表明, 本发明的组合物降低偶联剂含量的同时, 其粘度水平接近对照试验4, 而对于对照组合物5来说, 其粘度明显提高, 可由原料混合物的硬度和更困难的加

工看出。

也可看出，根据本发明的组合物3的弹性体-二氧化硅相互作用和滞后性能，明显优于对照组合物4和5所表现出的这些性能，并且即使减少偶联剂用量也如此。而且，所有其它性能基本保持不变。

### 实施例3

本实施例中，根据本发明的使用掺铝二氧化硅并且相对于现有技术的二氧化硅量而言含有常规量偶联剂的组合物（试验6）的性能，与和实施例1中试验2所用同样二氧化硅的对照组合物（试验7）的性能进行比较。

试验6所用掺铝二氧化硅，其CTAB比表面积为 $149 \text{ m}^2 / \text{g}$ ，BET比表面积为 $149 \text{ m}^2 / \text{g}$ ，D50为2.1微米，Fd为36 ml，总表面铝量为0.85%（重量）（相对于二氧化硅重量而言）。

该两组合物的配方与实施例2试验4相同，并以实施例1所述同样方式配制。

硫化于 $150^\circ\text{C}$ 进行40分钟。

结果列于表3。

表3

组合物	试验6	试验7
常规橡胶性能		
Mooney	70	85
硫化态性能		
肖氏硬度A	66.2	68.0
ME 100	1.58	1.66
ME 300	3.61	3.50
ME 300/100	1.14	1.05
Scott 断裂指数		
RF 于23°C	21.2	23
ER 14于23°C	696	757
HL 于23°C	40.8	43.1
HL 于60°C	27.5	29.7

从该结果可以看出，根据本发明的组合物，当其偶联剂用量与现有技术相同时，加工性能和滞后性能明显得到改善，并且其弹性体-二氧化硅相互作用较好。因此，根据本发明的组合物，可以使其供制作轮胎的半成品更易制造，从而也可更为经济地制造，而且其轮胎制

作加工中，就其所用组合物而言，与采用炭黑的组合物加工水平接近。根据本发明的组合物，因其极好滞后性能，所以适宜于制作降低滚动阻力的轮胎。