

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

C08L 9/06

C08K 3/36 B60C 1/00



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03101421.6

[43] 公开日 2003 年 7 月 23 日

[11] 公开号 CN 1431245A

[22] 申请日 1998.5.26 [21] 申请号 03101421.6

[28] 分案原申请号 98102945.0

[30] 优先权

[32] 1997.5.26 [33] FR [31] 97/06370

[71] 申请人 米什兰集团总公司

地址 法国克莱蒙费郎

[72] 发明人 伊冯尼克·舍瓦利耶

让-马里耶·米库安

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

权利要求书 3 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 用于制造公路型轮胎的以二氧化硅为基础的橡胶组合物

[57] 摘要

本发明涉及用于制造具有改进的滚动阻力的公路型轮胎的橡胶组合物，该组合物以沉淀二氧化硅为基础，具有相对高的比表面和特殊的孔特性。

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

1. 一种硫磺硫化型橡胶组合物，用于制造公路型轮胎，它以至少一种二烯聚合物为基础，其特征在于，它含有作为增强填料的具有如下性质的沉淀二氧化硅：

- 185 至  $250\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 比表面，
- 180 至  $240\text{m}^2/\text{g}$  的 CTAB 比表面，
- 一种孔分布，使得直径 175 埃至 275 埃之间的孔形成的孔体积  $V_2$  占直径小于或等于 400 埃的孔形成的孔体积  $V_1$  的 50% 以下，
- 由直径小于  $1\mu\text{m}$  的孔形成的孔体积  $V_{d1}$  大于  $1.65\text{cm}^3/\text{g}$ ，
- 70 至 100 埃之间的粒度指数(F.I.)；
- 在超声解聚之后，至少 50% 的粒度比( $\tau_f$ )。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，二氧化硅的孔径分布是  $V_2/V_1$  至多 0.48，更优选 0.25 至 0.45。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物，其特征在于，二氧化硅在超声解聚之后平均直径( $\phi_{50}$ )少于  $8.5\mu\text{m}$ ，优选 5 至  $7\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求 1 至 3 之任一项所述的组合物，其特征在于，二氧化硅的超声解聚因子( $F_D$ )大于 5.5ml，优选大于 9 ml。

5. 根据权利要求 1 至 4 之任一项所述的组合物，其特征在于，该二氧化硅所具有的由直径 100 至 300 埃的孔形成的孔体积( $V_3$ )至少为  $0.82\text{cm}^3/\text{g}$ 。

6. 根据权利要求 1 至 5 之任一项所述的组合物，其特征在于，二氧化硅总孔体积(TPV)大于  $3.0\text{cm}^3/\text{g}$ ，例如  $3.1\text{cm}^3/\text{g}$  至  $3.4\text{cm}^3/\text{g}$ 。

7. 根据权利要求 1 至 6 之任一项所述的组合物，其特征在于，

二烯聚合物是丁二烯-苯乙烯共聚物或丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物。

8. 根据权利要求 7 所述的组合物，其特征在于，丁二烯-苯乙烯共聚物是在溶液中制备的共聚物，其苯乙烯含量为 25 至 30% 重量，丁二烯部分的乙烯键含量为 55 至 65%，反-1, 4 键含量为 20% 至 25%，玻璃转换温度  $-20^{\circ}\text{C}$  至  $-80^{\circ}\text{C}$ 。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的组合物，其特征在于，它进一步包含具有大于 90% 的顺-1, 4 键的聚丁二烯。

10. 一种改进硫磺硫化型二烯橡胶组合物的滚动阻力并且用于制造含有二氧化硅作为增强填料的公路型轮胎的方法，其特征在于，用具有如下特性的沉淀二氧化硅来增强组合物：

- 185 至  $250\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 比表面，
- 180 至  $240\text{m}^2/\text{g}$  的 CTAB 比表面，
- 一种孔分布，使得直径 175 埃至 275 埃之间的孔形成的孔体积  $V_2$  占直径小于或等于 400 埃的孔形成的孔体积  $V_1$  的 50% 以下，
- 由直径小于  $1\mu\text{m}$  的孔形成的孔体积  $V_{d1}$  大于  $1.65\text{cm}^3/\text{g}$ ，
- 70 至 100 埃之间的粒度指数(F.I.)；
- 在超声解聚之后，至少 50% 的粒度比( $\tau_t$ )，

第一阶段将所述的二氧化硅与二烯弹性体进行热机械加工，在第二阶段中将在第一阶段出口处得到的混合物与至少一种偶联剂进行两步热机械加工步骤。

11. 一种公路型轮胎，具有减低的滚动阻力，其包含硫磺硫化型二烯橡胶组合物，还包含二氧化硅作为增强填料，其特征在于，组合物包含高可分散性的具有如下特性的沉淀二氧化硅：

- 185 至  $250\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 比表面,
- 180 至  $240\text{m}^2/\text{g}$  的 CTAB 比表面,
- 一种孔分布, 使得直径 175 埃至 275 埃之间的孔形成的孔体积  $V_2$  占直径小于或等于 400 埃的孔形成的孔体积  $V_1$  的 50% 以下,
- 由直径小于  $1\mu\text{m}$  的孔形成的孔体积  $V_{d1}$  大于  $1.65\text{cm}^3/\text{g}$ ,
- 70 至 100 埃之间的粒度指数(F.I.);
- 在超声解聚之后, 至少 50% 的粒度比( $\tau_f$ )。

12. 根据权利要求 11 的轮胎, 其特征在于, 所述二氧化硅由直径为 100 至 300 埃之间的孔形成的孔体积 ( $V_3$ ) 至少为  $0.82\text{cm}^3/\text{g}$ , 优选至少为  $0.85\text{cm}^3/\text{g}$ 。

13. 根据权利要求 11 或 12 的轮胎, 其特征在于, 所述的二氧化硅在第一阶段与二烯弹性体进行热机械加工, 且在第二阶段中在第一阶段出口处得到的混合物与至少一种偶联剂进行两步热机械加工步骤。

14. 一种公路型轮胎的胎面, 其以包含二氧化硅作为增强填料的硫磺硫化型二烯橡胶组合物为基础, 其特征在于, 所述组合物包含高可分散性的具有如下特性的沉淀二氧化硅:

- 185 至  $250\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 比表面,
- 180 至  $240\text{m}^2/\text{g}$  的 CTAB 比表面,
- 一种孔分布, 使得直径 175 埃至 275 埃之间的孔形成的孔体积  $V_2$  占直径小于或等于 400 埃的孔形成的孔体积  $V_1$  的 50% 以下,
- 由直径小于  $1\mu\text{m}$  的孔形成的孔体积  $V_{d1}$  大于  $1.65\text{cm}^3/\text{g}$ ,
- 70 至 100 埃之间的粒度指数(F.I.);
- 在超声解聚之后, 至少 50% 的粒度比( $\tau_f$ )。

## 用于制造公路型轮胎的以二氧化硅为基础的橡胶组合物

本申请是 1998 年 5 月 29 日递交的中国专利申请 98102945.0 的分案申请。

本发明涉及一种以沉淀二氧化硅为基础的新型橡胶组合物,它用于制备具有改进的滚动阻力的公路型轮胎。

既然节约燃料和保护环境的需要成为优先考虑的因素,因此,需要制备具有良好机械性能和尽可能低的滞后现象的聚合物,以便能够以橡胶组合物的形式使用它们,所述的橡胶组合物应能够用来制造成为胎体如底层、压延加工层或侧壁或外胎面的形成部分的各种半成品,并得到具有改良的性能、尤其是减低的滚动阻力的公路型轮胎(自行车、摩托车、客车轮胎载重车轮胎)。

为了完成本目标,提出了许多解决方法,尤其包括使用偶合剂或星状连接剂(starring agents)或功能团剂(functionalizing agents)在聚合接近结束时对二烯聚合物和共聚物的性质进行改性。所有这些解决方法基本上集中于使用具有作为增强填料的炭黑改性的聚合物,以便得到在改性的聚合物和炭黑之间良好的相互作用。通常地,已知为了得到由填料赋予的最优增强性能,后者应该以尽可能细的分离和尽可能均匀地分布的最终形式存在于弹性基体中。现在,一方面只有到了填料在与高弹体的混合过程中具有与基体良好的混合能力并具有其自身解缠绕或解聚能力,和在弹性体中均匀分布的能力的程度才能实现这种条件。使用增强白色填料尤其是二氧化硅已证明是不合适的,因为这些组合物的这种性能水平很低,因此使用这些组合物的轮胎的这种性能也很低。

而且，由于相互的亲合力(reciprocal affinity)，在弹性基体中二氧化硅的性能具有互相结块的一种有害倾向。这种二氧化硅/二氧化硅互相作用具有限制增强性能至基本上很低的程度的有害结果，如果确实得到了在混合过程中能够得到的所有硅/弹性体的互相作用，这种增强性能本该是理论上可能得到的。

而且，使用二氧化硅引起了操作上的困难，这是由于二氧化硅/二氧化硅互相作用，在未加工的状态下(硫化之前)它倾向于增加橡胶组合物的稠度，并且，在任何情况下使其操作比用碳黑的操作更困难。

对二氧化硅增强组合物的兴趣最近又一次在欧洲专利申请 EP-A-0501227 中提出，它公开了一种硫磺硫化型橡胶组合物，它由一种共轭二烯共聚物和一种芳族乙烯基化合物的热机械加工得到，即是通过将 100 重量份弹性体中 30—150 重量份的特殊的沉淀二氧化硅进行溶液聚合作用来制备的。这种二氧化硅的使用可以保证减低加工含有（不管多少）作为增强填料的混合物时的难度，但是这种橡胶组合物的加工还是要比加工碳黑更困难。

本发明的目的是进一步减低公路型轮胎的滚动阻力而基本上不必损害其它性质。

申请人还发现，令人惊讶的是，上述问题可能通过在二烯橡胶组合物中使用具有相对高的比表面和特种孔率性能的沉淀二氧化硅作为增强填料来解决。

本发明的目的是一种硫磺硫化型橡胶组合物，它可以制备以至少一种二烯聚合物为基础的公路型轮胎，其特征在于它含有作为增强填料的沉淀二氧化硅，该二氧化硅具有：

- 185 至 250m<sup>2</sup>/g 的 BET 比表面，
- 180 至 240m<sup>2</sup>/g 的 CTAB 比表面，

— 一种孔径分布，使得直径在 175 埃至 275 埃之间的孔形成的孔体积  $V_2$  占直径小于或等于 400 埃的孔形成的孔体积  $V_1$  的 50% 以下，

— 由直径小于  $1\mu\text{m}$  的孔形成的孔体积  $V_{d1}$  大于  $1.65\text{cm}^3/\text{g}$ ，

— 70 至 100 埃之间的粒度指数(fineness index,F.I.); — 在超声解聚 (deagglomeration) 之后，至少 50% 的粒度比(ratio of fines,  $\tau_f$ )。

二氧化硅具有相对高的比表面。它的 BET 比表面在 185 和  $250\text{m}^2/\text{g}$  之间，优选 195 至  $225\text{m}^2/\text{g}$  之间，尤其是 200 至  $220\text{m}^2/\text{g}$  之间；它的 CTAB 比表面在 180 至  $240\text{m}^2/\text{g}$  之间，优选 185 至  $220\text{m}^2/\text{g}$  之间，尤其是 190 至  $205\text{m}^2/\text{g}$  之间。

通常地，它的 BET 比表面与 CTAB 比表面的比例在 1.0 至 1.2 之间，即低微孔率。

沉淀二氧化硅的特征之一是孔体积的分布，尤其由直径小于或等于 400 埃的孔产生的孔体积的分布。二氧化硅具有这样的孔分布，即直径 175 和 275 埃之间的孔构成的孔体积占直径小于或等于 400 埃的孔形成的孔体积的 50% 以下，尤其是最多为 48%，尤其是 25 和 45% 之间。根据一个优选的变化方案，孔分布是  $V_2/V_1$  在 0.25 至 0.45 之间。

在这种二氧化硅中由直径小于  $1\mu\text{m}$  的孔形成的孔体积( $V_{d1}$ ) 大于  $1.65\text{cm}^3/\text{g}$ ；此孔体积优选至少  $1.70\text{cm}^3/\text{g}$ ，尤其是 1.70 和  $1.80\text{cm}^3/\text{g}$ 。

在这种二氧化硅中，由直径为 100 至 300 埃之间的孔形成的孔体积 ( $V_3$ ) 至少为  $0.82\text{cm}^3/\text{g}$ ，尤其至少  $0.85\text{cm}^3/\text{g}$ ，习惯上至少是  $0.86\text{cm}^3/\text{g}$ 。

这种二氧化硅通常具有大于  $3.0\text{cm}^3/\text{g}$  的总孔体积(TPV)，例如在

3.1 和  $3.4\text{cm}^3/\text{g}$  之间, 且其粒度指数(F.I.)在 70 和 100 埃之间, 优选 80 至 100 埃之间, 例如 82 至 98 埃。

因此在本发明的组合物中使用的二氧化硅具有特殊的孔率特征, 其赋予这种二氧化硅非常令人满意的分散能力(可分散性), 即它是一种高度可分散二氧化硅。因此, 在超声分散后, 它的小于  $0.3\mu\text{m}$  的粒度比例( $\tau_{\phi}$ )或颗粒尺寸比例至少为 50%, 优选至少 55%, 其比例例如至少是 60%。

通常, 其超声解聚因子( $F_D$ )大于 5.5ml, 优选大于 9ml 甚至 13ml, 在超声分散之后, 它可以具有平均直径( $\phi_{50}$ )小于  $8.5\mu\text{m}$ , 尤其是 5 至  $7\mu\text{m}$ 。

习惯上, 在本发明中使用的二氧化硅其 pH 值为 6.0 至 7.5 之间, 尤其是 6.3 至 6.9 之间。

其堆积填充装罐密度(tapped filling density, DRT)通常大于 0.26, 尤其 0.28; 例如至少等于 0.30。

这种二氧化硅的吸油值(DOP)通常在 230 和  $330\text{ml}/100\text{g}$  之间变化, 优选  $240$  和  $300\text{cm}^3/100\text{g}$  之间。

它可以以粉末、颗粒或优选地基本上正球型的形式存在。

二氧化硅粉末优选平均尺寸至少  $15\mu\text{m}$ , 例如在 15 和  $60\mu\text{m}$  之间(尤其, 在 20 至  $45\mu\text{m}$  之间)或 30 至  $150\mu\text{m}$  (尤其, 在 45 和  $120\mu\text{m}$  之间)。

基本上正球型优选平均尺寸至少  $80\mu\text{m}$ , 更优选球的平均尺寸至少  $100\mu\text{m}$ , 例如至少  $150\mu\text{m}$ ; 通常最多  $300\mu\text{m}$ 。根据 NF X 标准 11507 (1970 年 12 月)通过干燥筛选和与 50% 累积淘汰比例对应的直径测定确定平均尺寸。

根据 1987 年 11 月的 NFT 标准 45007 确定 CTAB 比表面。根据 1987 年 11 月的 NFT 标准 45007 由在美国化学会志 89 卷, 309 页(1938)

所述的 BRUNAUER,EMMET,TELLER 方法确定 BET 比表面。根据 NFT 标准 30-022 (1953 年 3 月)使用邻苯二甲酸二辛酯确定吸油值 (DOP)。

所述的孔体积是汞孔度尺寸;每种样品的制备如下:于 200℃下每种样品在烘箱中预干燥 2 小时,然后将其从烘箱中取出后 5 分钟内置于测试容器中并在真空下,例如使用回旋抽出泵(rotary drawer pump)排除气体;通过  $\theta$  接触角由 WASHBURN 比例计算的孔直径等于  $140^\circ$ ,  $\gamma$  表面张力等于 484 dynes/cm (MICROMETRICS 孔度计 9300)。

粒度指数 (F.I.) 是内聚集孔 (intra-aggregate pores) 的平均半径,即与孔表面  $S_0/2$  相关的孔半径由汞孔度测定法确定( $S_0$  是所有直径大于或等于 100 埃的孔提供的表面)。

二氧化硅的可分散性通过粒度比例( $\tau_d$ )的方法定量,即超声分散之后,根据下面所述的可分散性测定小于  $0.3\mu\text{m}$  颗粒尺寸的重量比例。

在此测定中,二氧化硅的分散能力由颗粒(通过沉降法)测定法确定,所述的颗粒的测定在预先由超声法解聚的二氧化硅悬浮体中进行。通过配备直径 19mm 探针的 VIBRACELL BIOBLOCK(600W)发声仪的方法进行超声波下的解聚(或分散)。通过 SEDIGRAPH 颗粒仪(重力场下的沉降法+X 射线扫描)的方法进行颗粒的测定。

向药丸盒(a pill box)(体积 75ml)中计量加入 4 克二氧化硅,加入软化水至 50 克;因此得到 8%二氧化硅水悬浮液,它用电磁搅拌搅匀 2 分钟。然后按如下在超声波下完成解聚(分散):探针浸没长度 4cm,调节出口功率使功率指针偏转指示 20%, 210 秒完成解聚。

使用 SEDIGRAPH 颗粒计的方法进行颗粒测定。为此,X 射线对测定池的垂直扫描比例调至 918, 其与分析的最大尺寸  $85\mu\text{m}$  相应。软化水在所述的测定池中循环,调节纸记录仪的电子零点和机械零点

(通过在处于最大灵敏度时电位计为 100%刻度来完成)。纸记录仪的笔位于代表  $85\mu\text{m}$  的起始点。然后在 SEDIGRAPH 颗粒计的测定池(于  $30^\circ\text{C}$  进行颗粒分析)中循环解聚的二氧化硅悬浮液,可以预先冷却然后开始分析。当到达  $0.3\mu\text{m}$  时自动停止分析(约 45 分钟)。然后计算粒度比例( $\tau_r$ ),即颗粒尺寸小于  $0.3\mu\text{m}$  的比例(重量比)。

这种粒度小于  $0.3\mu\text{m}$  的粒度比例( $\tau_r$ )或颗粒尺寸比例越高,二氧化硅的可分散性越高。

在某种情况下,二氧化硅分散(解聚)能力也可以由特殊的解聚试验定量。

根据下述的方案进行解聚测定:

附聚物的内聚力由颗粒测定法确定(通过激光衍射),在预先由超声解聚的二氧化硅悬浮液中进行;然后测定二氧化硅解聚能力(0.1 至几十微米的物质的分化)。在超声波下的解聚作用由配备 19mm 直径探针的 VIBRACELL BIOBLOCK(600W)超声仪完成。颗粒测定由激光衍射作用在 SYMPATEC 颗粒仪上进行。

向药丸盒(高度 6cm 直径 4cm)中计量加入 2 克二氧化硅,加入软化水至 50 克;因此得到 4%二氧化硅水悬浮液,它用电磁搅拌搅匀 2 分钟。然后如下在超声波下完成解聚:探针浸没长度 4cm,调节出口功率使功率盘指针偏转指示 20%。420 秒完成解聚。然后在颗粒测定池中引入已知体积(以 ml 表示)的均匀悬浮液之后进行颗粒测定。

得到的平均直径值( $\phi_{50}$ )越低,二氧化硅越表示出高的解聚能力。也测定了比例  $10\times$  引入的悬浮液的体积(ml)/由颗粒计测定的悬浮液的光密度(此光密度在 20 级)。这种比例是未被颗粒计检测到的尺寸小于  $0.1\mu\text{m}$  的颗粒比例的指示物。已知作为超声解聚作用因子( $F_D$ )的这种比例越高,由二氧化硅显示的高解聚作用的能力越大。

根据本发明在组合物中使用的二氧化硅通过一种沉淀二氧化硅的一种制备方法得到，该方法包括使一种硅酸盐与酸化剂的反应，因此得到沉淀的二氧化硅的悬浮液，然后将这种悬浮液分离并干燥，其中：

— 以下述方法进行沉淀作用：

(i) 参与反应的硅酸盐总量的至少一部分和至少一种电解质放置于起始容器的底部，在所述的起始容器底部的硅酸盐浓度(以  $\text{SiO}_2$  表示)在 50 和 60g/l 之间，

(ii) 向所述的容器底部加入酸化剂，直至得到反应介质的 pH 在 7 和 8.5 之间，

(iii) 向反应介质中加入酸化剂，如需要，同时加入其余的硅酸盐。

— 分离，包含借助于配备压紧装置(compacting means)的过滤器进行过滤和洗涤，

— 通过喷雾，干燥干物质比例小于 71%重量的悬浮液。

某种相对低浓度的硅酸盐，以在起始容器底部的  $\text{SiO}_2$  表示，以及使用配备压紧装置的过滤器，优选低压紧压力，以及在需干燥的悬浮液中干物质的合适的比例组成了重要的条件，以便将它们的良好性能传递给本发明组合物上的二氧化硅。

用已知的方法完成对硅酸盐的酸化剂的选择。

可以回忆起来，作为酸化剂，这里通常是所用的无机强酸如硫酸、硝酸或盐酸，或有机酸如乙酸、甲酸或碳酸。

酸化剂可稀释或浓缩；其当量浓度可以是在 0.4 至 8N 之间，例如 0.6 至 1.5N。

尤其，当酸化剂是硫酸时，其浓度在 40 至 180g/l 之间，例如 60 至 130g/l。

而且可以使用任何现行形式的硅酸盐作为硅酸盐使用,如硅酸盐 (metasilicates)、焦硅酸盐 (disilicates), 优选碱金属硅酸盐, 尤其是硅酸钠或硅酸钾。硅酸盐的浓度可表示为 40 和 330g/l 之间的二氧化硅, 例如 650 和 300g/l 之间, 尤其是 60 和 250g/l。

通常, 硫酸可以作为酸化剂而硅酸钠可作为硅酸盐。

当使用硅酸钠时, 通常  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  重量比是 2 和 4 之间, 例如 3.0 至 3.7 之间。

关于更特殊的沉淀作用, 根据下列方法具体地进行:

首先, 包含硅酸盐和电解质形成容器底部(步骤(i))。在起始容器底部中存在的硅酸盐量优选地只代表参与反应的硅酸盐总量的一部分。

在起始容器底部的硅酸盐浓度是每升 50 至 60g  $\text{SiO}_2$ 。此浓度优选 55 至 60g/l 之间。

起始容器底部含有电解质。术语电解质在这里指其正常的意义, 即它指任何离子或分子物质, 当其在溶液中时, 分解或解离成离子或带电的颗粒。作为电解质, 其可以是碱金属和碱土金属盐类中的一种盐, 尤其是指起始金属硅酸盐和酸化剂的盐, 例如硅酸钠与盐酸反应时的氯化钠或, 优选地, 硅酸钠与硫酸反应时的硫酸钠。

当使用的电解质是硫酸钠时, 在起始容器底部, 它的浓度优选 12 和 20g/l, 优选 15 和 20g/l。

第二步包括向容器底部的上述的组合物中加入酸化剂(步骤(ii))。

进行可导致反应物介质 pH 相关下降的加入, 直至 pH 达到 7 至 8.5 之间; 尤其 7 至 8, 例如 7.5 至 8 之间。

当达到所需的 pH 值时, 进行第三步(步骤(iii))。

在一种(优选的)情况下, 起始容器底部只含有参与反应的硅酸

盐总量的一部分，在步骤(iii)中同时加入酸化剂和其余的硅酸盐。

这种同时加入优选以这样的方式进行，即使 pH 值恒等于( $\pm 0.2$ )步骤(ii)结束时达到的 pH 值。

通常，在接下来的步骤中，向反应介质中加入另外的酸化剂，优选直至得到反应介质 pH 值为 4 至 6，尤其是 4.5 至 5.5。

在另外的酸化剂加入之后，完成反应介质的陈化是有利的，其中陈化例如进行 1 至 30 分钟，尤其是 2 至 15 分钟。

在含有参与反应的硅酸盐总量的起始容器底部的情况下，在步骤(iii)时，进行酸化剂的加入，直到优选得到反应介质的 pH 为 4 至 6，尤其是 4.5 至 5.5。

步骤(iii)之后，进行反应的陈化可能是优选的，陈化可以进行例如 1 至 30 分钟，尤其是 2 至 15 分钟。

反应介质的温度通常是 68 至 98°C。

根据一个变化的方案，反应在固定的温度下进行，优选 75 至 95°C。

根据另外的变化方案，在反应结束时温度高于反应开始时的温度；因此，反应开始时的温度优选保持在 68 至 80°C，当温度增加时，优选 80 至 98°C，它将一直保持至反应结束。

在刚刚描述的步骤结束时，得到二氧化硅浆液，随后将对它进行分离(液-固分离)。

分离包括借助于配备压紧装置的过滤器进行过滤和洗涤，优选低的压紧压力。

过滤可以使用配备保证压紧的辊的带式过滤器。

优选的分离方法包括借助于一个压滤器进行过滤，洗涤，然后压紧；通常地，在过滤结束时压力为 3.5 至 6.0 巴，例如 3.8 和 4.5 巴；

所述的压紧在通入压力低于 4.5 巴、优选 3.8 至 4.3 巴的空气下进行 20—40 秒，例如 30 秒是非常有利的。

由此回收的(滤饼)沉淀的二氧化硅悬浮液通过雾化干燥。

悬浮液必须具有小于 17%的干物质重量百分数，然后立即进行雾化干燥。此干物质重量百分数优选 14.5 至 16.5%重量。

值得注意的是，过滤之后，在接下来的步骤中，可以加入滤饼干物质，例如二氧化硅粉末。

干燥可由任何合适的雾化器完成，尤其是涡轮，喷嘴，液压或双重流体喷雾器。

值得注意的是滤饼并不总是处于允许雾化的条件之下，尤其是由于它的高粘度。已知的方式是对滤饼进行崩解操作。这种操作能够通过将滤饼通入胶体的或球型的压碎机中进行。崩解通常在铝化合物存在下进行，尤其是铝化钠，优选在如前述的酸化剂存在下进行(在后者的情况下，铝化合物和酸化剂同时加入是有利的)。崩解操作尤其使得降低接下来需要干燥的悬浮液粘度成为可能。

干燥通过喷嘴雾化器(a nozzle atomizer)完成。能够得到的沉淀的二氧化硅以基本上球形是有利的，优选至少 80 $\mu\text{m}$  平均尺寸,例如至少 100 $\mu\text{m}$ 。

在干燥结束时，可以对回收产物进行压碎的步骤。然后能够得到的沉淀的二氧化硅通常是粉末，优选平均尺寸至少 15 $\mu\text{m}$ ，尤其是 15 至 60 $\mu\text{m}$ ，例如 20 至 45 $\mu\text{m}$ 。

压碎至所需颗粒尺寸的产品能够从不按照本发明的可能的产品中分离，例如通过合适的筛子尺寸的振动筛选的方法，并且回收不依据本发明的产品并送回压碎。

干燥可通过涡轮雾化器(a turbine atomizer)完成。然后能够得到的

沉淀的二氧化硅可能是粉末，优选平均尺寸。

对于能够使用在本发明组合物中的二烯聚合物，可以理解为通过一种具有 4 至 12 个碳原子的共轭二烯单体的聚合得到的任何均聚物、通过一种或多种互相共轭的或与具有 8 至 20 个碳原子的一种或多种芳香乙烯基化合物共轭的二烯聚合得到的任何共聚物。合适的共轭二烯尤其是 1,3-丁二烯，2-甲基-1,3-丁二烯，2,3-二(C1 至 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，苯基-1,3-丁二烯，1,3-戊二烯，2,4-己二烯，等。

合适的芳族乙烯基化合物尤其是苯乙烯，邻、间和对-甲基苯乙烯，商品“乙烯基-甲苯”混合物，对-叔丁基苯乙烯，甲氧基苯乙烯类，氯化苯乙烯类，乙烯基三甲基苯，二乙烯基苯，乙烯萘，等。

共聚物可含有 99% 至 20% 重量的二烯单元和 1 至 80% 重量的芳族乙烯单元。聚合物可含与所用的聚合条件相关的任何微观结构，尤其有关是否存在改性剂和/或无规化剂(randomizing agent)以及它们所用的量。聚合物可以是嵌段，统计，序列顺序链，微序列链聚合物，等，并且可在分散剂或溶液中制备。

优选聚丁二烯类，尤其是 1,2 单元含量为 4% 至 80% 和顺-1,4 键大于 90% 的那些，聚异戊二烯类，丁二烯-苯乙烯共聚物类，尤其是苯乙烯含量为 5% 至 50% 重量的、更优选 20 至 40% 重量、丁二烯部分的 1,2 键含量为 4 至 65%、反-1,4 键含量为 30 至 80%、芳香化合物总量为 5 至 50% 并且玻璃化温度(Tg) 0°C 至 -80°C 的那些，并且尤其是苯乙烯含量为 25 至 30% 重量、丁二烯部分的乙烯键含量为 55 至 65%、反-1,4 键的部分在 20% 至 25% 之间且玻璃化温度 -20°C 至 -30°C 的那些。

合适的丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物类是苯乙烯含量为 5 至 50

%、更优选 10 至 40%、异戊二烯含量为 15 至 60%重量、更优选 20 至 50%重量、丁二烯含量为 5 至 50%、更优选 20 至 40%重量、丁二烯部分的 1,2 单元的量为 4 至 85%、丁二烯部分的反-1,4 单元的量为 6 至 80%、异戊二烯部分的 1,2 加 3,4 单元的量为 5 至 70%、异戊二烯部分的反-1,4 单元的量为 10 至 50%的那些。

当然，可以使用偶联剂和/或星状连接剂或功能团剂将二烯聚合物偶联和/或星状连接或功能团化。

根据本发明的组合物可以进一步含有一种或多种二烯聚合物和二氧化硅，其它所有或部分组分和习惯地使用在橡胶混合物中的添加剂如增塑剂，颜料，抗氧化剂，硫，硫磺促进剂，增量油，二氧化硅偶联剂(类)和/或一种或多种二氧化硅遮盖剂如烷氧基硅烷类，多元醇类，酰胺类等。

以本领域技术人员未曾预料的方法，可以发现将具有如上定义之特征的二氧化硅作为增强填料使用将赋予含有以至少一种合成二烯聚合物为基础的橡胶组合物具有与含有较小粒度的二氧化硅的可比的操作性能，这将使得这些组合物对半成品的制备尤其有用，尤其是外胎面，底层，侧壁，延压加工层橡胶，这种半成品可作为具有减低的滚动阻力的公路型轮胎的元件。上述二氧化硅的如上定义特征是相对高的比表面，即，比欧洲专利申请 EP-0501227 的实施例中使用的二氧化硅要高，并且具有特殊的孔率性能和特殊的操作方法，其包括在第一步中将所述的二氧化硅与二烯类弹性体进行热机械加工，然后在第二步将在第一步结束时得到的混合物与至少一种偶合剂进行两步的热机械加工。

因此，本发明的目的包含半成品，其能用于公路型轮胎的制造，尤其是外胎面和具有改进的滚动阻力的公路型轮胎，它们是通过使用

根据本发明的橡胶组合物得到的。

本发明也涉及一种提高硫磺硫化型二烯橡胶组合物滞后现象性能的方法，以便制造含有二氧化硅作为增强填料的具有改进的滚动阻力的公路型轮胎，其特征在于，它用具有下述性能的沉淀二氧化硅增强所述的组合物：

- 185 至 250m<sup>2</sup>/g 的 BET 比表面，
- 180 至 240m<sup>2</sup>/g 的 CTAB 比表面，
- 一种孔径分布，使得直径 175 埃至 275 埃之间的孔形成的孔体积 V<sub>2</sub> 占直径小于或等于 400 埃的孔形成的孔体积 V<sub>1</sub> 的 50%以下，
- 由直径小于 1μm 的孔形成的孔体积 V<sub>d1</sub> 大于 1.65cm<sup>3</sup>/g，
- 70 至 100 埃之间的粒度指数(F.I.)；
- 在超声解聚之后，至少 50%的粒度比(τ<sub>ρ</sub>)，

并且在进行热机械加工的几个阶段中，第一个阶段包括通过热机械加工，进行弹性体与二氧化硅的混合，第二阶段包括通过热机械加工完成由第一阶段得到的混合物与至少一种偶合剂混合的几个步骤。

根据优选的实施方案，进一步的步骤数为 2 并且混合物最大的温度降是 140 至 180°C，更优选 160°C。这种热机械加工已知可根据欧洲专利申请 EP-A-0501227 所述的方法进行，该文献并入本申请。

合适的偶联剂是所有已知的试剂，尤其是多硫有机硅烷，优选 Degussa 出售的商标 SI69 和 X50S。

当具有如上定义的特殊性能的二氧化硅构成所有的增强填料时能得到最大的效益。当二氧化硅作为大多数甚至与现有技术所述的沉淀二氧化硅或与其它白色填料混合使用时也能得到效益。

无论二氧化硅处于任种物理状态即不管其是粉末，微粒，颗粒，珠状等均能得到效益。

本发明的橡胶组合物尤其适合于制造公路型轮胎的外胎面，尤其是装配在客车，载重车，有篷车，摩托车和自行车上的公路型轮胎。

并非通过限制的手段，通过下面并不构成本发明范围限制的实施例来描述本发明。

组合物的性质按如下评价：

- 门尼粘度：100℃的 ML(1+4)，根据 ASTM 标准 D-1646 测定。
- 肖氏硬度：根据 DIN 标准 53505 进行测定。
- 300%(ME300),100%(ME100)延伸模数：根据 ISO 标准 37 进行测定。
- 斯科特断裂指数：23℃测定
- 断裂力(RF)，以 MPa 为单位
- 断裂延伸(ER)，以%表示
- 滞后损耗(HL)：根据 ISO 标准 R17667 测定 23℃和 60℃的反弹，以%表示。
- 滚动阻力(RR)：根据 ISO 方法 87-67 在飞轮上测定。
- 平均耐用时间(AWL)：由与外胎面高度减少 0.18mm 然后以 0.35mm/1000km 行驶相关的原材料损耗的测定来决定的耐用时间。

表中所列的结果是所测的 2 次耐磨损值总和的一半。对照值是 100，大于 100 的值表示耐磨损性能的提高。

实施例：

本实施例的目的是比较两种二烯橡胶组合物，它们除了所用的二氧化硅外是相同的，实验 1 中的二氧化硅具有相对高的比表面，具有在 3 个步骤中进行热机械加工的特殊孔率性能，实验 2 是对照实验，二氧化硅根据现有技术。

下面是组合物的特征：

— SBR 溶液：丁二烯-苯乙烯共聚物,根据法国专利 2295972 所述的方法在溶液中制备, 苯乙烯含量为 26%, 乙烯键含量为 60%, 反-1,4-键含量为 22%且顺-1,4-键含量为 18%,  $T_g$  为 $-25^{\circ}\text{C}$ ,根据法国专利 2053786 所述的方法经受与乙二醇的星状连接。

— 聚丁二烯(PB)是具有 93%的顺-1,4 键的聚丁二烯, 由法国专利 1436607 所述的方法制备。

— 抗氧化剂: N-(1,3-二甲丁基-N'-苯基-对苯二胺)。

— 石蜡: 粗晶和微晶石蜡混合物。

— 亚磺酰胺: n-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺。

— 偶合剂: Degussa 出售的以 X50S 为商品名的碳黑 N330 和多硫有机硅烷 1:1 的混合物。

— 根据现有技术的实验 2 中所用的二氧化硅: BET  $152\text{m}^2/\text{g}$ ; CTAB:  $150\text{m}^2/\text{g}$ ; D50  $4.5\mu\text{m}$ ;  $F_D$  8ml; 由 Rhone Poulenc 以 Z1165 为商标名出售。

— 实验 1 中所用的二氧化硅 :BET $216\text{m}^2/\text{g}$ ;CTAB: $192\text{m}^2/\text{g}$ ;DOP 295ml/100g。

— 芳香增量油。

由下述方法得到实验 1 的二氧化硅:

不锈钢反应器中配备螺旋桨式搅拌系统和双层加热系统:

—  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  重量比为 3.45 并且  $20^{\circ}\text{C}$  的密度为 1.230 的 275 升硅酸钠水溶液 ( $65^{\circ}\text{C}$ )。

— 含有 18.2Kg 的  $\text{Na}_2\text{O}_4$  的 825 升水溶液( $20^{\circ}\text{C}$ )。

在起始容器底部表示为  $\text{SiO}_2$  的硅酸盐浓度为 58g/l。然后混合物温度调至  $74^{\circ}\text{C}$  并在搅拌下保持该温度。然后以 7.6 l/min 的速度加入

20°C时密度是 1.050 的稀硫酸,直至得到反应混合物的 pH 值为 7.7(在其温度下测定)。在前 25 分钟反应温度 74°C; 约 10 分钟内将温度从 74 升至 94°C, 维持 94°C 直至反应结束。

然后(即反应混合物的 pH 值达到 7.7 时)向反应混合物中以 2.1 l/min 的速度加入上述的硅酸钠水溶液, 和硫酸, 也是上文所述的, 调节滴加的速度使得反应混合物的 pH 在加入过程中保持恒定在 7.7±0.1。同时加入 40 分钟之后, 停止加入硅酸钠并且连续加入稀酸约 10 分钟使得反应混合物的 pH 等于 5.2。加入酸之后, 得到的反应物浆液在搅拌下保持 5 分钟。

反应总的持续时间为 98 分钟。

得到的沉淀二氧化硅浆液或悬浮液借助带垂直盘的压滤器过滤并且洗涤, 所述的盘配备可变形的膜, 使通过加入压缩空气压紧滤饼成为可能; 沉淀二氧化硅的浆液首先全部过滤, 过滤结束时压力是 5.6 巴; 形成的滤饼用水洗涤, 同时通过持续 30 秒的加入压力 4 巴的空气将其压紧。

通过机械和化学作用流化得到的滤饼(同时加入硫酸和铝酸钠, 其量相当于 Al/SiO<sub>2</sub> 重量比例为 0.28%)。崩解之后, 得到浆液, 其 pH 是 6.2, 干燥损失(fire loss) 83.7% (因此干物质的比例是 16.3%重量), 将其用喷嘴雾化器雾化。

得到的基本上球形的二氧化硅的特征如下所示:

- |                                    |                         |
|------------------------------------|-------------------------|
| — BET 比表面                          | 216 m <sup>2</sup> /g   |
| — CTAB 比表面                         | 192 m <sup>2</sup> /g   |
| — 由 d≤400 埃的孔代表的孔体积 V <sub>1</sub> | 0.97 cm <sup>3</sup> /g |
| — 由 175 埃≤d≤275 埃的孔代表的孔体积          | 0.34 cm <sup>3</sup> /g |

## V2

— V2/V1 比例	0.35
— 由 $d < 1\mu\text{m}$ 的孔形成的孔体积 $V_{d1}$	$1.73 \text{ cm}^3/\text{g}$
— 粒度指数(F.I.)	87 埃
— 由 $100 \text{ 埃} \leq d \leq 300 \text{ 埃}$ 的孔代表的孔体积	$0.86 \text{ cm}^3/\text{g}$

## V3

— 总孔体积(TPV)	$3.15 \text{ cm}^3/\text{g}$
— DRT	0.30
— DOP 吸油值	$295 \text{ ml}/100 \text{ g}$
— pH	6.6
— 平均粒度	$190 \mu\text{m}$
— $\Phi_{50} (\mu\text{m})$	5.2
— $F_D (\text{ml})$	14.4

如上定义所述的进行分散性实验的二氧化硅具有粒度比( $\tau_f$ ),即超声解聚之后小于  $0.3\mu\text{m}$  的粒度的比例是 57%;在其进行前述的超声解聚实验时,具有的平均直径( $\Phi_{50}$ )为  $5.2\mu\text{m}$ ,超声解聚因子( $F_D$ )为  $14.4 \text{ ml}$ 。

在第一阶段,内部混合器中叶片的平均速度为  $45 \text{ rpm}$  直至得到大约最大的温度降为约  $160^\circ\text{C}$ ,将二烯弹性体和具有相对高的比表面的二氧化硅混合,然后在第二阶段时在偶联剂的存在下在第一阶段的出口得到的混合物进行两个阶段的热机械加工,所述热机械加工在两个阶段中分别持续 4 和 5 分钟直至温度降为  $160^\circ\text{C}$ ,由此得到实验 1 的组合物。然后于  $65^\circ\text{C}$  在外部搅拌器和硫化系统存在下完成最后一步。

通过分别在持续 4 和 5 分钟的二烯弹性体、二氧化硅和偶联剂的热机械加工直至达到温度降为  $160^\circ\text{C}$ ,得到实验 2 的组合物,如欧洲

专利申请 EP-0501227 所述。

在下面的实施例中，所有份数由重量表示：

组合物	实验 1	实验 2
SBR/PBR	75/25	75/25
二氧化硅 Z1165		80
二氧化硅	80	
芳香油	30.5	30.5
偶联剂	12.8	12.8
硬脂酸	1.0	1.0
抗臭氧蜡	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
二苯胍	1.5	1.5

在 150°C 进行硫化，持续 40 分钟。

在未硫化和硫化状态下互相比较两种组合物的性能和优点，使用尺寸为 175/70-14 MXT 的子午线胎体轮胎，外胎面有几个断面，一半含有实验 1 的组合物另一半含有实验 2 的组合物。

结果如表 1：

表 1		
组合物	实验 1	实验 2
未硫化状态的性质		
门尼	84	84
硫化状态的性质		
肖氏硬度	62.7	62.9
ME100	1.56	1.53
ME300	1.70	1.92
ME300/ME100	1.09	1.25
斯科特断裂指数, 在		
23°C RF	22.4	22.7
23°C ER%	660	610
于 60°C* 的 HL	30.8	27.8
RR (kg/ton)	9.2	9.5
DVM	100	100

值得注意的是本发明的组合物 1 含有相对高的比表面和某种孔特性并且用于 2 步反应中的二氧化硅, 所述的组合物 1 具有在弹性体中二氧化硅的良好的分散性, 并表现出组合物的优良的使用性能, 即使用性能与由使用具有较低粒度的沉淀二氧化硅所得到的可相比拟, 它的使用使得制造半成品成为可能。这种组合物的填料-弹性体相互作用指数基本上等于实验 2 组合物的值。

而且, 它尤其适用于成为尤其是公路型轮胎胎面的组分, 因为它产生具有降低的滚动阻力的公路型轮胎, 没有因为这种改进而对其它

---

性能产生损害。使用更细的增强填料希望一方面得到原料状态时的性能，并且另一方面下降的滚动阻力，这对本领域的技术人员来说是完全不能预料到的，因为他可能将后一种性质与组合物 1 较组合物 2 增加的滞后损耗联系在一起。