

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02816702.3

[51] Int. Cl.

C08K 9/12 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1325549C

[22] 申请日 2002.6.21 [21] 申请号 02816702.3

[30] 优先权

[32] 2001. 6. 28 [33] FR [31] 01/08785

[86] 国际申请 PCT/EP2002/006886 2002. 6. 21

[87] 国际公布 WO2003/002649 法 2003. 1. 9

[85] 进入国家阶段日期 2004. 2. 26

[73] 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 O·迪雷尔 R·罗利纳

[56] 参考文献

CN1055295C 2000. 8. 9

US5882617A 1999. 3. 16

GB1439247A 1976. 6. 16

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

司

代理人 程 伟

权利要求书 8 页 说明书 31 页 附图 1 页

[54] 发明名称

采用具有非常低比表面积的二氧化硅增强的  
轮胎胎面

[57] 摘要

一种引入由二氧化硅增强的弹性体组合物的轮胎胎面，其至少基于如下物质 (phr = 重量份每一百份二烯弹性体)：(i) 二烯弹性体；(ii) 作为增强填料的大于 80phr 的无机填料，该无机填料完全或部分由具有如下特性的二氧化硅 (称为 LS) 构成：(a) 50 - 100m<sup>2</sup>/g 的 BET 比表面积；(b) 50 - 350nm 的平均粒度，dw；(iii) 在增强无机填料和二烯弹性体之间提供键的偶联剂；(iv) 基于硫的硫化体系。优选，此 LS 二氧化硅进一步具有大于  $5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}/\text{min}$  的瓦解速率  $\alpha$  (在超声瓦解测试中测量)。与用于“绿色轮胎”的由更高比表面积的二氧化硅增强的常规胎面相比，本发明的胎面在耐磨性，滚动阻力，抓着力和偏移推力方面具有改进的性能折衷。

1. 一种引入由无机填料增强的弹性体组合物的轮胎胎面，其至少基于如下物质：

(i) 二烯弹性体；

(ii) 作为增强填料的大于 80 重量份每一百份二烯弹性体的无机填料，所述无机填料完全或部分由具有如下特性的称为低表面二氧化硅的材料构成：

(a) 50-100m<sup>2</sup>/g 的 BET 比表面积；

(b) 50-350nm 的平均粒度， $d_w$ ；

(iii) 偶联剂，其选自多官能硅烷和聚硅氧烷；

(iv) 基于硫的硫化体系。

2. 根据权利要求 1 所述的胎面，其中所述二烯弹性体包括至少 40 重量份每一百份二烯弹性体的丁二烯弹性体。

3. 根据权利要求 2 所述的胎面，其中所述丁二烯弹性体选自聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物和这些弹性体的混合物。

4. 根据权利要求 1-3 任意一项所述的胎面，其中所述增强无机填料的量大于 90 重量份每一百份二烯弹性体。

5. 根据权利要求 4 所述的胎面，其中所述增强无机填料的数量在 90-150 重量份每一百份二烯弹性体之间。

6. 根据权利要求 1 所述的胎面，其中所述低表面二氧化硅代表至少 50wt% 的所述增强无机填料。

7. 根据权利要求 6 所述的胎面，其中所述低表面二氧化硅代表多于 80wt% 的所述增强无机填料。

8. 根据权利要求 7 所述的胎面，其中所述低表面二氧化硅代表整

个增强无机填料。

9. 根据权利要求1所述的胎面，其中所述偶联剂是多硫化硅烷。

10. 根据权利要求9所述的胎面，其中所述多硫化硅烷的数量为2-5重量份每一百份二烯弹性体。

11. 根据权利要求10所述的胎面，其中所述多硫化硅烷的数量在3-4.5重量份每一百份二烯弹性体范围内。

12. 根据权利要求1所述的胎面，其包括炭黑。

13. 根据权利要求12所述的胎面，其中所述炭黑的存在量为2-20重量份每一百份二烯弹性体。

14. 根据权利要求13所述的胎面，其中所述炭黑的存在量在5-15重量份每一百份二烯弹性体范围内。

15. 根据权利要求1所述的胎面，其中所述低表面二氧化硅具有至少一种如下特性：

- 60-90m<sup>2</sup>/g 范围内的 BET 表面积；
- 100-300nm 之间的粒度  $d_w$ ；
- 大于  $5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}/\text{min}$  的瓦解速率  $\alpha$ 。

16. 根据权利要求15所述的胎面，其中所述低表面二氧化硅具有至少一种如下特性：

- 150-250nm 范围内的粒度  $d_w$ ；
- 至少等于  $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{min}$  的瓦解速率  $\alpha$ 。

17. 根据权利要求16所述的胎面，其中所述低表面二氧化硅具有所有如下特性：

- 60-90m<sup>2</sup>/g 范围内的 BET 表面积；

- 150-250nm 的粒度  $d_w$ ;
- 至少等于  $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{min}$  的瓦解速率  $\alpha$ 。

18. 根据权利要求 2 所述的胎面, 其中所述丁二烯弹性体构成整个二烯弹性体。

19. 根据权利要求 2 所述的胎面, 其中所述丁二烯弹性体以主要比例包括苯乙烯-丁二烯共聚物弹性体。

20. 根据权利要求 19 所述的胎面, 其中所述苯乙烯-丁二烯共聚物是苯乙烯含量为 20wt%-30wt%, 丁二烯部分乙烯基键的含量为 15%-65%, 反式-1,4 键的含量为 20%-75%和玻璃化转变温度为  $-20^\circ\text{C} \sim -55^\circ\text{C}$  的苯乙烯-丁二烯共聚物。

21. 根据权利要求 19 所述的胎面, 其中所述苯乙烯-丁二烯共聚物是溶液中制备的苯乙烯-丁二烯共聚物。

22. 根据权利要求 19 所述的胎面, 其中所述苯乙烯-丁二烯共聚物与聚丁二烯弹性体混合使用。

23. 根据权利要求 22 所述的胎面, 其中所述聚丁二烯弹性体含有大于 90%的顺式-1,4-键。

24. 根据权利要求 1 所述的胎面, 其中所述硫化体系包括次磺酰胺主促进剂, 其中硫和次磺酰胺促进剂的总量在 1.25-2.75 重量份每一百份二烯弹性体范围内。

24. 根据权利要求 24 所述的胎面, 其中所述硫化体系进一步包括胍衍生物, 其中硫, 次磺酰胺和胍衍生物的总量在 1.75-4.25 重量份每一百份二烯弹性体范围内。

26. 根据权利要求 25 所述的胎面, 其中所述胍衍生物是二苯胍。

27. 根据权利要求 1 所述的胎面，其中所述硫化体系包括作为硫化活化剂的 0.5-1.5 重量份每一百份二烯弹性体的锌。

28. 根据权利要求 27 所述的胎面，其中所述锌以氧化锌的形式在脂肪酸存在下提供。

29. 根据权利要求 28 所述的胎面，其中所述脂肪酸是硬脂酸，以 0.5-3 重量份每一百份二烯弹性体的数量存在。

30. 根据权利要求 27 所述的胎面，其中所述锌的数量在 0.7-1.3 重量份每一百份二烯弹性体范围内。

31. 根据权利要求 1 所述的胎面，其特征在于它处于硫化状态。

32. 一种制备可硫化的轮胎胎面的方法，该胎面具有改进的耐磨性/滚动阻力/抓着力/偏移推力性能的折衷，基于二烯弹性体、增强无机填料和硫化体系，所述方法包括如下步骤：

- 在称为“非生产性”的第一阶段期间在二烯弹性体中至少引入如下物质：

- 作为增强填料的大于 80 重量份每一百份二烯弹性体无机填料，该无机填料完全或部分由具有如下特性的低表面二氧化硅构成：

- (a) 50-100m<sup>2</sup>/g 的 BET 比表面积；

- (b) 50-350nm 的平均粒度  $d_w$ ；

- 在所述二氧化硅和二烯弹性体之间提供键的偶联剂；
- 在一个或多个阶段中热机械捏合整个混合物，直到达到 110°C -190°C 之间的最大温度；
- 冷却整个混合物到小于 100°C 的温度；
- 然后在称为“生产性”的第二阶段期间引入硫和主硫化促进剂；
- 捏合整个混合物直到达到小于 110°C 的最大温度；
- 以轮胎胎面的形式压延或挤出这样获得的弹性体组合物。

33. 根据权利要求 32 所述的方法，其中所述二烯弹性体包括至少 40 重量份每一百份二烯弹性体的丁二烯弹性体。

34. 根据权利要求 33 所述的方法，其中所述二烯弹性体选自聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物和这些弹性体的混合物。

35. 根据权利要求 32-34 任意一项所述的方法，其中所述增强无机填料的数量大于 90 重量份每一百份二烯弹性体。

36. 根据权利要求 35 所述的方法，其中所述增强无机填料的数量在 90 重量份每一百份二烯弹性体-150 重量份每一百份二烯弹性体之间。

37. 根据权利要求 32 所述的方法，其中所述低表面二氧化硅代表至少 50wt%的所述增强无机填料。

38. 根据权利要求 37 所述的方法，其中所述低表面二氧化硅代表多于 80wt%的所述增强无机填料。

39. 根据权利要求 38 所述的方法，其中所述低表面二氧化硅代表整个增强无机填料。

40. 根据权利要求 32 所述的方法，其中所述主促进剂是次磺酰胺促进剂，并且其中硫和次磺酰胺促进剂的总量在 1.25-2.75 重量份每一百份二烯弹性体范围内。

41. 根据权利要求 40 所述的方法，其进一步引入胍衍生物，其中硫、次磺酰胺和胍衍生物的总量在 1.75-4.25 重量份每一百份二烯弹性体范围内。

42. 根据权利要求 41 所述的方法，其中所述胍衍生物在非生产性阶段期间引入。

43. 根据权利要求 41 或 42 所述的方法，其中所述胍衍生物是二苯胍。

44. 根据权利要求 32 所述的方法，其中所述硫化体系包括作为硫化促进剂的 0.5-1.5 重量份每一百份二烯弹性体的锌。

45. 根据权利要求 44 所述的方法，其中所述锌以氧化锌的形式在脂肪酸存在下提供。

46. 根据权利要求 45 所述的方法，其中所述脂肪酸是硬脂酸，以 0.5-3 重量份每一百份二烯弹性体的数量存在。

47. 根据权利要求 32 所述的方法，其中所述偶联剂选自多官能硅烷和聚硅氧烷。

48. 根据权利要求 47 所述的方法，其中所述偶联剂是多硫化硅烷。

49. 根据权利要求 48 所述的方法，其中所述多硫化硅烷的数量在 2-5 重量份每一百份二烯弹性体之间。

50. 根据权利要求 32 所述的方法，其中进一步在非生产性阶段期间，以 5-15 重量份每一百份二烯弹性体范围内的数量引入炭黑。

51. 根据权利要求 32 所述的方法，其中所述低表面二氧化硅具有至少一种如下特性：

- 60-90m<sup>2</sup>/g 范围内的 BET 表面积；
- 100-300nm 的粒度  $d_w$ ；
- 大于  $5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}/\text{min}$  的瓦解速率  $\alpha$ 。

52. 根据权利要求 51 所述的方法，其中所述低表面二氧化硅具有至少一种如下特性：

- 150-250nm 范围内的粒度  $d_w$ ;
- 至少等于  $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{min}$  的瓦解速率  $\alpha$ 。

53. 根据权利要求 52 所述的方法, 其中所述低表面二氧化硅具有所有如下特性:

- $60\text{-}90\text{m}^2/\text{g}$  范围内的 BET 表面积;
- 150-250nm 范围内的粒度  $d_w$ ;
- 至少等于  $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{min}$  的瓦解速率  $\alpha$ 。

54. 具有如下特性的二氧化硅在基于二烯弹性体的轮胎胎面中作为增强无机填料的用途:

- $50\text{-}100\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 比表面积;
- 50-350nm 按质量计的平均粒度。

55. 根据权利要求 54 所述的用途, 其中所述二氧化硅具有至少一种如下特性:

- $60\text{-}90\text{m}^2/\text{g}$  范围内的 BET 表面积;
- 100-300nm 的粒度  $d_w$ ;
- 大于  $5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}/\text{min}$  的瓦解速率  $\alpha$ 。

56. 根据权利要求 55 所述的用途, 其中所述二氧化硅具有至少一种如下特性:

- 150-250nm 范围内的粒度  $d_w$ ;
- 至少等于  $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{min}$  的瓦解速率  $\alpha$ 。

57. 根据权利要求 56 所述的用途, 其中所述二氧化硅具有所有如下特性:

- $60\text{-}90\text{m}^2/\text{g}$  范围内的 BET 表面积;
- 150-250nm 范围内的粒度  $d_w$ ;
- 至少等于  $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{min}$  的瓦解速率  $\alpha$ 。

58. 根据权利要求 1-31 任意一项所述的胎面用于轮胎制造或翻新



---

的用途。

59. 一种轮胎，其包括根据权利要求 1-31 任意一项所述的胎面。

## 采用具有非常低比表面积的二氧化硅增强的轮胎胎面

### 技术领域

本发明涉及轮胎胎面，更具体而言涉及由无机填料，更具体为二氧化硅增强的胎面，和涉及包括这样胎面的轮胎。

### 背景技术

已知轮胎胎面必须满足许多技术要求，这些要求通常是矛盾的，最首要地是具有高耐磨性和优异的抓着力，同时在汽车上给予轮胎非常良好的道路行为水平(“操纵”)，它特别要求高偏移推力(或“拐弯”)。

为获得轮胎胎面中由填料赋予的最优增强性能和因此的高耐磨性，已知此填料应当一般在弹性体基体中以一种最终形式存在，该最终形式是将两者尽可能精细地分开和尽可能均匀地分布。现在，这样的条件仅可以在如下条件下获得：此填料具有首先在与弹性体混合期间被引入基体中并被瓦解，和其次在此基体中均匀分散的非常良好能力。

已知炭黑具有这样的能力，一般对于无机填料，特别是二氧化硅不是这样，这是由于相互吸引的原因，这些无机填料粒子具有在弹性体基体中附聚在一起的讨厌倾向。这些相互作用的有害结果会限制填料的分散和因此将增强性能限制到比理论上可能达到的水平基本更低的水平，理论达到的水平是事实上获得可以在混合操作期间产生的所有(无机填料/弹性体)键；这些相互作用此外倾向于增加未硫化状态下橡胶组合物的稠度和因此使它们比在炭黑存在下更难以加工(“加工性能”)。

由于燃料经济性和保持环境的需要变成优先的事情，已经证明必须生产具有降低滚动阻力，而不相反地影响它们耐磨性的轮胎。

特别是由于在用于这些轮胎的胎面中由无机填料，特别是高分散性的特定二氧化硅增强的新橡胶组合物的使用，使这成为可能，从增强的观点来看它们能够与常规轮胎级炭黑竞争，同时向这些组合物提

供更低的滞后性能，该更低的滞后性能与包括这些组合物的轮胎的更小滚动阻力同义，和同样在潮湿，雪覆盖或冰地面上的改进抓着力。

已经大量描述了由这样高度可分散二氧化硅填充的，可用于具有低滚动阻力的轮胎的胎面，由于使用户节省能量(“绿色轮胎概念”)该轮胎有时称为“绿色轮胎”。特别指出的参考文献是专利申请 EP501227、EP692492、EP692493、EP735088、EP767206、EP786493、EP881252、WO99/02590、WO99/02601、WO99/02602、WO99/06480、WO00/05300 和 WO00/05301。

现有技术的所有这些文献教导了为获得足够耐磨性使用如下二氧化硅的必要性：该二氧化硅不仅仅足够可分散而且具有  $100\text{-}250\text{m}^2/\text{g}$  之间，事实上典型地大于  $150\text{m}^2/\text{g}$  的高 BET 比表面积(具体参见上述申请 EP501227)。在“绿色轮胎”领域中形成参考文献的一种高比表面积二氧化硅特别是由 Rhodia 销售的“Zeosil 1165MP”(BET 表面积等于大约  $160\text{m}^2/\text{g}$ )(参见上述文献)。

尽管这些高比表面积的特定二氧化硅作为增强填料的使用降低了加工包含它们的橡胶组合物的难度，它们的加工仍然棘手，比通常由炭黑填充的橡胶组合物更困难。

首先必须使用也称为粘合剂的偶联剂，它的功能是在二氧化硅粒子(硅烷醇基团 Si-OH)和弹性体表面之间提供连接或键，同时促进此填料在弹性体基体中的分散，提倡这些二氧化硅的高比表面积希望精确用于增加二氧化硅和偶联剂之间键的数目和质量，以达到希望的高增强水平。

这样的偶联剂是本领域技术人员公知的，基本上是有有机硅烷或多官能聚硅氧烷。最已知的是多硫化烷氧基硅烷，特别是双-(烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物如双-(烷氧基甲硅烷基丙基)多硫化物，非常特别是双 3-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫化物和二硫化物(分别缩写为 TESPT 和 TESP)，它们一般认为是向由二氧化硅填充的胎面提供耐焦烧性，加工容易和增强能力方面最好折衷的产物。因此它们是目前在“绿色轮胎”中最多使用的偶联剂。

然而这些多硫化烷氧基硅烷的已知缺点是它们非常昂贵和需要以相对大数量使用，典型地为相对于二氧化硅重量的约 8-12wt%，它等

同于一般 5-10phr 的数量(phr=重量份每一百份二烯弹性体)。为降低烷氧基硅烷的这些数量,已经提出偶联活化剂(参见上述申请 WO00/05300 和 WO00/05301)。

与炭黑的使用相比,不利地影响未硫化状态橡胶组合物的另一个因素涉及强物理化学相互作用,该相互作用能够在这些增强二氧化硅之间,由于它们的大反应性表面,以及与橡胶组合物的其它组分之间建立,特别是有硫化体系。此缺点是引起收率损失和硫化动力学的降低的原因。为抵消这些寄生的效果,必须增加硫化剂,特别是促进剂的数量,加入的其它类型促进剂(次促进剂)的数量,相对于基于炭黑的常规配制剂。

总之,尽管由高比表面积的可分散二氧化硅填充的胎面使得可以达到在滚动阻力,耐磨性和抓着力方面的性能折衷,该折衷不能由轮胎用常规炭黑获得,这样的结果仅可以以如下情况为代价而获得:更困难加工和特别关于相对大数量偶联剂,特别是多硫化烷氧基硅烷的使用,和硫化剂数量增加的额外工业成本。

## 发明内容

现在,在其研究过程期间,申请人发现另一类二氧化硅不仅仅导致含有它们的轮胎胎面性能的良好折衷,此折衷甚至整体高于高比表面积二氧化硅所能提供的,还可以至少部分克服上述由用于“绿色轮胎”的高比表面积二氧化硅引起的缺点。

因此,本发明的第一个目的涉及一种引入由无机填料增强的弹性体组合物的胎面,其至少基于如下物质(phr=重量份每百份二烯弹性体):

(i) 二烯弹性体;

(ii) 作为增强填料的大于 80phr 无机填料,该无机填料完全或部分由具有如下特性的二氧化硅(以下称“LS”二氧化硅,即低表面二氧化硅)构成:

(a) 50 和 100m<sup>2</sup>/g 之间的 BET 比表面积;

(b) 50-350nm 的平均粒度  $d_w$ ;

(iii) 在增强无机填料和二烯弹性体之间提供键的偶联剂;

(iv) 基于硫的硫化体系。

称为“LS”(用于“低表面”)的这类二氧化硅是已知的能够在一些轮胎部件中,基本在基于天然橡胶特别希望用于压延轮胎胎冠或胎体增强堆的密炼胶料中,用作填料或粘合促进剂。然而,就申请人已知的情况,没有现有技术的文献描述,和确定没有给出这类LS二氧化硅在轮胎胎面中使用的实施例,该LS二氧化硅由于它们非常低的比表面积和具有判断为不足够的增强能力,有时称为“粗的”。

本发明的一个目的也是具有上述特性a和b的LS二氧化硅在轮胎胎面中作为增强填料的用途。

本发明的一个目的也是根据本发明的胎面用于轮胎制造或翻新的用途,和当它们包括根据本发明的胎面时,也是这些轮胎本身的制造或翻新。本发明的胎面特别希望安装在能够在持续高速度下运转的车辆上,该车辆是如载客车辆、4x4车辆(具有四个驱动轮)、SUV(“运动功用车辆”)、两轮车辆(特别是摩托车)、厢式货车、“载重车辆”(特别是地铁列车、公共汽车和道路运输机械如载重汽车、拖拉机、拖车)。

根据本发明的胎面能够由构成本发明另一个目的的方法制备。用于制备可硫磺化的轮胎胎面的方法包括如下步骤,该胎面具有改进的(耐磨性/滚动阻力/抓着力/偏移推力)性能的折衷,基于二烯弹性体、增强无机填料和硫化体系:

- 在称为“非生产性”的第一阶段期间在二烯弹性体中至少引入如下物质:

- 作为增强填料的大于80phr无机填料,该无机填料完全或部分由具有如下特性的二氧化硅(以下,“LS”二氧化硅)构成:

- (a)50-100m<sup>2</sup>/g的BET比表面积;

- (b)50-350nm的平均粒度d<sub>w</sub>;

- 在二氧化硅和二烯弹性体之间提供键的偶联剂;

- 在一个或多个阶段中热机械捏合整个混合物,直到达到110°C-190°C之间的最大温度;

- 冷却整个混合物到小于100°C的温度;

- 然后在称为“生产性”的第二阶段期间引入硫和主硫化促进剂;

- 捏合整个混合物直到达到小于110°C的最大温度;

- 以轮胎胎面的形式压延或挤出这样获得的弹性体组合物。

根据本发明的优选实施方案，LS 二氧化硅构成主要的，更优选整个增强无机填料。本发明因此使得可以基本降低硫化剂，硫和硫化促进剂的数量。

本发明的另一个特别优选的实施方案由如下操作组成：使用作为硫化活化剂的，基本降低数量的，即仅 0.5-1.5phr，特别以氧化锌或硬脂酸锌形式提供的锌。事实上已经注意到 LS 二氧化硅的使用具有如下缺点：基本增加硫化期间的诱导延迟（induction delay）（在硫化反应开始时必须的时间），出乎预料地，可以由锌通常数量的降低克服此缺点。

根据以下实施方案的描述和实施例，和根据涉及这些实施例的唯一附图，容易理解本发明和它的优点，附图显示作为伸长率(以%计)函数的模量(以 MPa 计)变化的曲线，该曲线对于要用于轮胎胎面的橡胶组合物而记录，而不管它是否根据本发明。

## I.使用的测量和测试

### I-1.二氧化硅的表征

以下所述的二氧化硅以已知方式由粒子附聚物组成，该附聚物能够在外力作用下，例如在机械加工或超声作用下瓦解成这些粒子。用于本申请的术语“粒子”必须在它的“聚集体”（也称为“次级粒子”）的通常意义上理解，而不在可能的基本粒子（也称为“初级粒子”）的通常意义上理解，该基本粒子如适用，可形成此聚集体的一部分；“聚集体”以已知方式理解为表示在填料合成期间生产的，一般由附聚在一起的基本(初级)粒子形成的不可分裂的单元(即它不能切割或分开)。

如以下所示表征这些二氧化硅。

#### A)比表面积:

由气体吸收，使用描述于“*The Journal of the American Chemical Society*” Vol.60,309 页,1938 年 2 月)的 Brunauer-Emmett-Teller 方法，更精确是根据 1996 年 12 月的法国标准 NF ISO9277[多点体积法(5 个点)-气体：氮气-脱气：在 160°C 下 1 小时-相对压力  $p/p_0$  的范围：0.05-0.17] 确定 BET 比表面积。

CTAB 比表面积是根据 1987 年 11 月的法国标准 NF T 45-007(方法

B)测量的外表面积。

**B)平均粒度  $d_w$ :**

通常在分散之后,由要在水中要分析的填料的超声瓦解,测量粒子的平均尺寸(按质量),  $d_w$ 。

根据如下操作方法,使用由 Brookhaven Instruments 销售的类型“XDC”离心 X 射线检测沉降仪(“X 射线盘式离心机”(“X-Rays Disk Centrifuge”))进行测量。

在 8 分钟内在 60%功率下(“输出控制”最大位置的 60%),由 1500 瓦超声探头(由 Bioblock 销售的 Vibracell 3/4 英寸超声产生器)的作用制备将要分析的 3.2g 二氧化硅样品在 40ml 水中的悬浮液;在超声产生之后,将 15ml 悬浮液引入旋转盘中;在沉降 120 分钟之后,由“XDC”沉降仪的软件计算粒子的粒度质量分布和按粒子质量平均的尺寸  $d_w(d_w = \sum(n_i d_i^5) / \sum(n_i d_i^4)$  及  $n_i$  是尺寸类型或直径  $d_i$  的对象数目)。

**c)瓦解速率  $\alpha$ :**

通过超声瓦解测试,在 600W(瓦)探针的 100%功率下测量瓦解速率  $\alpha$ ,该测试在此以脉冲模式(即:1 秒开(ON),1 秒关(OFF))操作以避免测量期间超声探针的过热。此已知的测试,它特别是专利申请 WO99/28376(也参见 WO99/28380、WO00/73372、WO00/73373)的主题,使得可以根据以下的规定,在超声产生期间连续测量粒子附聚物平均尺寸(按体积)的变化。

使用的装备由激光粒度分析仪(类型“Mastersizer S”,由 Malvern Instruments 销售-He-Ne 红激光源,波长 632.8nm)和它的制备器(“Malvern Small Sample Unit MSX1”)形成,其间插入具有超声探头(由 Bioblock 销售的 Vibracell 类型 600-瓦 1/2 英寸超声产生器)的连续流处理池(Bioblock M72410)。

与 160ml 水一起将少量(150mg)要分析的二氧化硅引入制备器,将循环速率设定到它的最大值。根据已知的 Fraunhofer 计算方法(Malvern 3SSD 计算矩阵),进行至少三个连续测量以确定称为  $dv[0]$  的附聚物的初始平均直径(据体积)。然后在 100%功率下(即“顶端振幅(tip

amplitude) ”最大位置的 100%)建立超声产生(脉冲模式:1sec 开,1sec 关)并监测作为时间 “t”函数的按体积平均直径  $d_v[t]$ 的进展约 8 分钟及大约每 10 秒进行一次测量。在诱导周期(约 3-4 分钟)之后,注意到按体积平均直径的倒数  $1/d_v[t]$ 随时间 “t”线性,或基本线性变化(稳定的瓦解条件)。在稳定瓦解条件区(通常在约 4 到 8 分钟之间)中由作为时间 “t”函数的  $1/d_v[t]$ 进展的曲线的线性回归,计算瓦解速率 $\alpha$ 。它表达为 $\mu\text{m}^{-1}/\text{min}$ 。

上述申请 WO99/28376 详细描述了可用于进行此超声瓦解测试的测量设备。想起的是此设备由闭合线路组成,在该线路中可以循环在液体中悬浮的粒子附聚物流。此设备基本包括制样器,激光粒度分析仪和处理池。在制样器和处理池自身的水平下对大气压的排气允许空气泡的连续消除,该空气泡在超声产生期间形成(超声探头的作用)。

制样器(“Malvern Small Sample Unit MSX1”)希望接收要测试的二氧化硅样品(在液体 3 中的悬浮液)和以液体悬浮液流的形式,在预定速度(电位计-大约 3 l/min 的最大速度)将它通过线路。此制备器简单地由接收罐组成,该罐包含要分析的悬浮液和通过其循环该悬浮液。它装配有变速搅拌器电机以防止悬浮液粒子附聚物的沉降;希望在线路中循环悬浮液的离心小泵;将制备器的进口通过开口连接到开放空气,该开口希望用于接收要测试的填料样品和/或用于悬浮液的液体。

向制备器连接激光粒度分析仪(“Mastersizer S”),它的作用是通过测量池,粒度分析仪的自动记录和计算装置结合到该测量池上,当流体经过时在规则间隔下连续测量附聚物的按体积平均尺寸 “ $d_v$ ”。应当在此简单想起的是激光粒度分析仪以已知方式采用由介质中悬浮的固体物体的光衍射的原则,该介质的折光率不同于固体的折光率。根据 Fraunhofer 的理论,在物体尺寸和光衍射角之间存在关系(物体越小,衍射角越大)。实际上,对于不同的衍射角足以测量衍射的光数量以能够确定样品的尺寸分布(按体积), $d_v$  相应于此分布的按体积平均尺寸( $d_v = \sum(n_i d_i^4) / \sum(n_i d_i^3)$ 及  $n_i$  是尺寸类型或直径  $d_i$  的对象数目)。

最后,在制备器和激光粒度分析仪之间插入装配有激光探头的处理池,该处理池能够以连续或脉冲模式操作,希望当流体经过时用于连续破坏粒子附聚物。通过在该池的水平下的冷却回路对流体恒温调



节，在围绕探头的双壳体中，温度例如通过在制备器水平上由浸入液体的热传感器控制。

## I-2. 橡胶组合物的表征

在硫化之前和之后表征橡胶组合物，如下所示。

### A. 门尼可塑性

使用如在法国标准 NF T 43-005(1991)中描述的振荡稠度计。根据如下原理测量门尼可塑性：在加热到 100°C 的圆筒形外壳中模塑未硫化状态的组合物(即在硫化之前)。在一分钟预热之后，转子在测试片中在 2rpm 下旋转，和在四分钟旋转之后测量用于保持此运动的转矩。门尼可塑性(ML 1+4)表示为“门尼单位”(MU, 1MU=0.83 牛顿·米)。

### B. 焦烧时间

在 130°C 下，根据法国标准 NF T 43-005(1991)进行测量。作为时间函数的稠度指数的进展使得可以确定橡胶组合物的焦烧时间，焦烧时间根据以上标准由参数 T5(大转子的情况)评定，表达为时间，和定义为必须获得稠度指数(表达为 MU)在对于此指数测量的最小值以上 5 个单位的增加的时间。

### C. 流变

在 150°C 下，采用振荡腔流变仪，根据 DIN 标准 53529-部分 3(1983 年 6 月)进行此测量。作为时间函数的流变转矩的进展描述在硫化反应之后组合物硬化的进展。根据 DIN 标准 53529-部分 2(1983 年 3 月)处理测量值： $t_i$  是诱导延迟，即硫化反应开始所需的时间； $t_\alpha$ (例如  $t_{90}$  或  $t_{99}$ )是必须达到  $\alpha\%$  转化率的时间，即在最小和最大转矩之间偏差的  $\alpha\%$ (例如分别为 90 或 99%)。也测量在 30%和 80%转化率之间的 1 级转化速率常数 K(表达为  $\text{min}^{-1}$ )，它使得可以评价硫化动力学。

### D. 拉伸测试

这些拉伸测试使得可以确定弹性应力和断裂时的性能。除非另外

说明，它们根据 1988 年 9 月的法国标准 NF T 46-002 进行。在第二次伸长中(即在调节循环之后)测量在如下伸长率下的公称正割模量(或表观应力，以 MPa 计)：10%伸长率(M10)，100%伸长率(M100)和 300%伸长率(M300)。也测量断裂应力(以 MPa 计)和断裂伸长率(以%计)。在温度( $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ )和湿度( $50\pm 5\%$ 相对湿度)的常规条件下，根据法国标准 NF T 40-101(1979 年 12 月)进行所有这些拉伸测量。

处理记录的拉伸数据也使得可以追踪作为伸长率函数的模量曲线(参见附图)，在此使用的模量是在第一次伸长中测量的，降低到测试片实际横截面而不是降低到先前对于公称模量的初始截面而计算的真正割模量。

### E.动态性能

在粘度分析仪(Metravib VA4000)上，根据 ASTM 标准 D 5992-96 测量动态性能 $\Delta G^*$ 和  $\tan(\delta)_{\max}$ 。记录经受交替单正弦剪切应力，在 10Hz 频率下，在根据标准 ASTM D1349-99 的常规温度( $23^{\circ}\text{C}$ )条件下，或根据情况在不同温度下的硫化组合物样品(厚度为 4mm 和截面为  $400\text{mm}^2$  的圆柱形测试片)的响应。在 0.1-50%的变形幅度下(向外循环)，然后 50%-1%的变形幅度下(返回循环)进行扫描。使用的结果是复数动态剪切模量( $G^*$ )和损耗系数  $\tan(\delta)$ 。对于返回循环，观察到的  $\tan(\delta)$ 最大值指示为  $\tan(\delta)_{\max}$  在 0.15%和 50%变形下(Payne 效应)的数值之间的复数模量的偏差( $\Delta G^*$ )。

### F.Shore A 硬度

根据 ASTM 标准 D 2240-86 评定在硫化之后组合物的 Shore A 硬度。

## I-3.轮胎或胎面的表征

### A)滚动阻力

在测试转鼓上，根据方法 ISO 87-67(1992)测量滚动阻力。大于任意设定为 100 的对照物数值的数值，指示改进的结果，即更低的滚动阻力。

## **B)耐磨性**

在给定的汽车上将轮胎进行实际的路上运输，直到由于运转的磨损达到位于胎面凹槽中的磨损指示器。大于任意设定为 100 的对照物数值的数值，指示改进的结果，即运行更大的英里数。

## **C)在干燥地面上的制动**

将轮胎安装在装配有 ABS 制动系统的车辆上和测量在干燥地面(沥青混凝土)上突然制动时从 100km/h 到 0km/h 行走的距离。大于任意设定为 100 的对照物数值的数值指示改进的结果，即更短的制动距离。

## **D)在潮湿地面上的制动**

将轮胎安装在装配有 ABS 制动系统的车辆上和测量在潮湿地面(沥青混凝土)上突然制动时从 50km/h 到 10km/h 行走的距离。大于任意设定为 100 的对照物数值的数值指示改进的结果，即更短的制动距离。

## **E)在冰上的制动**

在将轮胎安装在四个轮上装配有 ABS 制动系统的车辆上和测量在冰上突然制动时从 20km/h 到 5km/h 行走的距离。大于任意设定为 100 的对照物数值的数值指示改进的结果，即更短的制动距离。

## **F)在潮湿地面上的抓着力**

为评定在潮湿地面上的抓着力性能，分析在限定速度条件下，安装在沿环线行驶的给定汽车上的轮胎行为，环线包括许多弯曲部分和被潮湿以保持地面潮湿。

一方面测量必须经过整个环线的最小时间，大于任意设定为 100 的对照物数值的数值指示改进的结果，即更短的一圈行驶时间。

车辆的职业驾驶员，另一方面，给出车辆-和因此轮胎-在此包括弯曲的潮湿环线上的道路行为的主观整体标记，大于任意设定为 100 的对照物标记的标记指示改进的整体行为。

## **G)偏移推力**

将每个测试的轮胎安装在合适尺寸的车轮上并充气到 2.2 巴。使它在 80km/h 的恒定速度下在合适的自动机器(由 MTS 销售的“Sol-Plan”类型机器)上运行。在 1 度偏移角下变化负荷“Z”，并以已知方式，通过使用传感器记录作为此负荷 Z 的函数的车轮上的横向力测量偏移刚性或推力“D”(用于在零偏移下的推力校正)。表中所示偏移推力是在曲线 D(Z)原点处的梯度。大于任意设定为 100 的对照物数值的数值指示改进的结果，即更大的偏移推力。偏移推力的增加有利于在干燥地面上的道路行为。

## II.进行本发明的条件

根据本发明的轮胎胎面因此全体或部分由橡胶组合物形成，橡胶组合物至少基于如下物质：

- (i) 二烯弹性体；
- (ii) 作为增强填料的大于 80phr 的无机填料，该无机填料完全或部分由具有如下特性的二氧化硅构成：
  - (a) 50-100m<sup>2</sup>/g 之间的 BET 比表面积；
  - (b) 50-350nm 之间的平均粒度， $d_w$ ；
- (iii) 在增强无机填料和二烯弹性体之间提供键的（无机填料/二烯弹性体）偶联剂；
- (iv) 基于硫的硫化体系。

当然，表述组合物“基于”理解为表示包括所用的各种组分的混合物和/或原位反应产物的组合物，这些基础组分的一些在胎面和轮胎制造的不同阶段期间，特别是在其硫化期间至少部分地易于，或可能反应在一起。

### II-1.二烯弹性体

理解“二烯”弹性体(或橡胶)一般以已知方式表示该弹性体至少部分来自二烯单体（即均聚物或共聚物），即带有两个不管是否共轭的碳-碳双键的单体。“基本不饱和的”二烯弹性体在此理解为表示至少部分来自共轭二烯单体的二烯弹性体，其二烯源(共轭二烯)元（member）或单元（unit）含量大于 15%(摩尔%)。在“基本不饱和的”二烯弹性体

的类别中，“高度不饱和的”二烯弹性体理解为特别表示二烯源(共轭二烯)单元含量大于 50%的二烯弹性体。

给定这些通用定义，轮胎领域技术人员会理解首要地采用高度不饱和的二烯弹性体，特别是采用如下物质使用本发明：

— (a)通过具有 4-12 个碳原子的共轭二烯单体的聚合获得的任何均聚物；

— (b)通过一种或多种共轭二烯彼此共聚或与一种或多种具有 8-20 个碳原子的乙烯基芳族化合物的共聚获得的任何共聚物。

合适的共轭二烯特别是 1,3-丁二烯、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、芳基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯和 2,4-己二烯。合适的乙烯基芳族化合物是例如苯乙烯、邻,间和对甲基苯乙烯、商业混合物“乙烯基甲苯”、对叔丁基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基萘、二乙烯基苯和乙烯基萘。

共聚物可包含 99wt%-20wt%的二烯单元和 1wt%-80wt%的乙烯基芳族单元。弹性体可含有任何微结构，它是使用的聚合条件，特别是改性剂和/或无规化剂的存在与否和使用的改性剂和/或无规化剂数量的函数。弹性体可以例如是嵌段、统计、序列或微序列弹性体，和可以在分散体中或在溶液中制备；它们可以采用偶联剂和/或星形化剂或官能化剂偶联和/或星形化或者官能化。

根据本发明的胎面的二烯弹性体优选，全部或部分，到至少 40phr，更优选到至少 50phr，由丁二烯类型的高度不饱和弹性体构成，即选自如下的高度不饱和二烯弹性体：聚丁二烯(BR)、丁二烯共聚物 and 这些弹性体的混合物。这些丁二烯共聚物特别是丁二烯-苯乙烯共聚物(SBR)、丁二烯-异戊二烯共聚物(BIR)或异戊二烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBIR)。

合适的优选丁二烯弹性体特别是 1,2 单元含量为 4%-80%的 BR 或顺式-1,4 含量大于 80%的那些、苯乙烯含量为 5wt%-50wt%和，更特别地，20wt%-40wt%，丁二烯部分 1,2-键含量为 4%-65%，和反式-1,4 键含量为 20%-80%的 SBR、异戊二烯含量为 5wt%-90wt%和玻璃化转变

温度(“T<sub>g</sub>”-根据 ASTM 标准 D3418-82 测量)为-40°C~-80°C的 BIR。在 SBIR 共聚物的情况下,合适的那些特别是苯乙烯含量为 5wt%-50wt%和,更特别是 10%-40%,异戊二烯含量为 15wt%-60wt%和,更特别是 20%-50%,丁二烯含量为 5wt%-50wt%和,更特别是 20%-40%,丁二烯部分 1,2-单元含量为 4%-85%,丁二烯部分反式-1,4 单元含量为 6%-80%,异戊二烯部分 1,2-加 3,4-单元含量为 5%-70%,和异戊二烯部分反式-1,4 单元含量为 10%-50%的那些,和更一般地 T<sub>g</sub> 为-20°C~-70°C的任何 SBIR。

丁二烯弹性体特别选自 BR、SBR 和这些弹性体的混合物。

优选,在用于载客车辆轮胎胎面的情况下,丁二烯弹性体主要是 SBR 弹性体,它是在乳液中制备的 SBR(“ESBR”)或在溶液中制备的 SBR(“SSBR”)、或 SBR 和另一种二烯弹性体,特别是丁二烯弹性体的混合物,例如 SBR 和 BR 的共混物、SBR 和 NR(天然橡胶)的共混物、或 SBR 和 IR(合成聚异戊二烯)的共混物。

特别地使用苯乙烯含量为 20wt%-30wt%,丁二烯部分的乙烯基键含量为 15%-65%,反式-1,4 键含量为 15%-75%和 T<sub>g</sub> 为-20°C~-55°C的 SBR。这样的 SBR 共聚物,优选 SSBR 可能在与优选含有大于 90%顺式-1,4 键的 BR 的混合物中使用。

本发明的胎面的组合物可包含单一的二烯弹性体或几种二烯弹性体的混合物,二烯弹性体可能与不是二烯弹性体的任何类型合成弹性体结合使用,或甚至与不是弹性体的聚合物,例如热塑性聚合物结合使用。

## II-2.增强无机填料(“LS”二氧化硅)

根据本发明的胎面的基本特征是由增强无机填料增强到大于 80phr,该增强无机填料较大比例上包括具有如下特征的比表面积很低的特定二氧化硅:

- (a) 50-100m<sup>2</sup>/g 的 BET 比表面积;
- (b) 50-350nm 的平均粒度, d<sub>w</sub>。

能够满足此定义的低 BET 表面积的二氧化硅是已知的和特别描述于申请 EP157703、EP396450 或 EP722977。如已经所示,它们在轮胎

中的已知应用迄今为止限于除它的胎面以外的轮胎部件，特别是在例如用于压延胎冠或胎体增强堆的密炼胶料中。

可想起的是“增强无机填料”以已知方式理解为表示任何无机或矿物填料，而不管它的颜色和它的来源(天然或合成)，与炭黑形成对照也称为“白”填料或有时称为“透明”填料，该填料能够自身，而没有中间偶联剂以外的任何其它措施，增强希望用于轮胎制造的橡胶组合物，换言之它能够在它的增强功能中替代常规轮胎级炭黑。

此“LS”特定二氧化硅(表示“低表面”)首先具有对于胎面应用不通常的  $50-100 \text{ m}^2/\text{g}$  的 BET 表面积。对于小于  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  的 BET 表面积，尽管橡胶组合物具有更容易的加工性和降低的滞后性，但是观察到断裂性能的降低，和以断裂方式的轮胎耐磨性的减少。对于大于  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ，特别是  $150-250 \text{ m}^2/\text{g}$  的 BET 表面积，存在用于“绿色轮胎”胎面的高比表面积的常规二氧化硅的缺点，即一方面特别由于与橡胶组合物某些其它成分(具体而言是硫化体系)的寄生相互作用 (parasitic interaction)，在橡胶基体中的降低分散性和在未硫化状态下的加工难度，和另一方面使用大量偶联剂的必要性。

另一方面 LS 二氧化硅的尺寸  $d_w$  必须为  $50-350 \text{ nm}$ 。对于大于  $350 \text{ nm}$  的过度大尺寸  $d_w$ ，粒子以缺陷起作用，它们集中应力并对耐磨性有害；另一方面，小于  $50 \text{ nm}$  的太小尺寸  $d_w$  不利地影响在未硫化状态的加工和在此加工期间填料的分散。

最后，对于其中要求最高增强水平的应用，使用的 LS 二氧化硅另外，优选具有高固有分散性，该固有分散性由大于  $5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}/\text{min}$ ，更优选至少等于  $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{min}$  的瓦解速率  $\alpha$  (在以上部分 I 中描述的超声瓦解测试中测量)说明。对于这样的瓦解速率，注意到 LS 二氧化硅具有非常高的分散性，即在根据本领域原则制备的橡胶组合物截面上由光学显微镜反射，观察到很少的微米级附聚物。

由于以上给出的各种原因，选择的 LS 二氧化硅优选满足至少一种，更优选所有的如下特性：

- $60-90 \text{ m}^2/\text{g}$  范围内的 BET 表面积；
- $100-300 \text{ nm}$  的粒度  $d_w$ ；
- 大于  $5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}/\text{min}$  的瓦解速率  $\alpha$ 。

仍然更优选，此 LS 二氧化硅满足所有如下特性：

- 60-90m<sup>2</sup>/g 范围内的 BET 表面积；
- 150-250nm 的粒度 d<sub>w</sub>；
- 至少等于 1×10<sup>-2</sup>μm<sup>-1</sup>/min 的瓦解速率α。

其中 LS 二氧化硅可以存在的物理状态是不重要的，而不管它是粉末、微珠、颗粒、粒料、球或任何其它密集形式；它可以是沉淀二氧化硅或热解二氧化硅。它的 BET/CTAB 表面积比例优选为 1.0-1.5，更优选 1.0-1.2。

LS 二氧化硅可有利地构成整个增强无机填料。

然而，另一种增强无机填料可能与 LS 二氧化硅结合，例如，具有更高比表面积的常规增强二氧化硅。在这样的情况下，LS 二氧化硅优选构成总增强无机填料的至少 50wt%，更优选仍然更大于总增强无机填料的 80wt%。

优选，当后者构成整个增强无机填料时，增强无机填料，即 LS 二氧化硅的数量大于 90phr，更优选 100-150phr，过程的最优化根据所需的轮胎类型而不同。

LS 二氧化硅也可以与常规轮胎级炭黑结合，该轮胎级炭黑特别选自类型 HAF、ISAF 和 SAF 的炭黑，它们通常用于轮胎胎面(例如，炭黑 N115、N134、N234、N330、N339、N347、N375)。然后优选以小比例，优选以 2-20phr，更优选 5-15phr 的数量使用此炭黑。在指示的范围内，存在具有来自炭黑的着色性能(黑染色剂)和抗 UV 性能，而不另外不利地影响由 LS 二氧化硅提供的典型性能的益处。

最后，本领域技术人员理解作为等同于这样增强无机填料的填料，可以使用至少部分由无机层，特别地二氧化硅覆盖的有机类型增强填料，特别是炭黑，用于轮胎，它在它的方面要求使用偶联剂以提供对弹性体的连接。

### II-3.偶联剂

在此记起的是(无机填料/弹性体)“偶联剂”以理解为以已知方式表示能够在无机填料和弹性体之间建立足够化学和/或物理连接的试剂；这样的偶联剂，它因此至少是双官能的，例如具有简化的通式“Y-T-X”，



其中：

— Y 表示能够与无机填料物理和/或化学键合的官能团(“Y”官能)，例如，能够在偶联剂硅原子和无机填料的表面羟基(OH)(例如，在二氧化硅情况下的表面硅烷醇)之间建立这样的键；

— X 表示例如能够通过硫原子与二烯弹性体物理和/或化学键合的官能团(“X”官能)；

— T 表示使得可以连接 Y 和 X 的二价有机基团。

记起的是偶联剂必须不与用于覆盖无机填料的简单试剂混淆，它以已知方式可包括相对于无机填料为活性的官能“Y”，但缺乏相对于弹性体为活性的官能“X”。

具有可变效力的(二氧化硅/二烯弹性体)偶联剂已经非常大量地描述于文献中并且对于本领域技术人员是公知的。可以使用在可用于轮胎胎面制造的二烯橡胶组合物中可能保证，在增强无机填料如二氧化硅和二烯弹性体之间的有效键合的任何已知偶联剂，特别是带有上述官能 X 和 Y 的有机硅烷或多官能聚有机硅氧烷。

特别使用多硫化硅烷，根据它们的具体结构它称为“对称的”或“非对称的”，如例如在如下专利或专利申请中描述的那些：FR2 149 339、FR2 206 330、US3,842,111、US3,873,489、US3,978,103、US3,997,581、US4,002,594、US4,072,701、US4,129,585、US5,580,919、US5,583,245、US5,650,457、US5,663,358、US5,663,395、US5,663,396、US5,674,932、US5,675,014、US5,684,171、US5,684,172、US5,696,197、US5,708,053、US5,892,085 或 EP1 043 357。

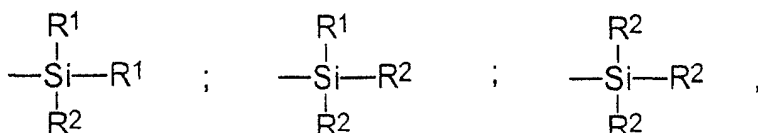
特别适于实施本发明，而没有以下限制性的定义，是满足如下通式(I)的对称多硫化硅烷：

(I) Z-A-S<sub>n</sub>-A-Z，其中：

— n 是 2-8(优选 2-5)的整数；

— A 是二价烃基(优选 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 亚烷基或 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 亚芳基，更特别地 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 亚烷基，显著地是 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基，特别是亚丙基)

— Z 相应于如下通式之一：



其中：

— 基团  $R^1$ ，它们可以是取代或未取代的，和可以相同或不同，表示  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_5-C_{18}$  环烷基或  $C_6-C_{18}$  芳基，(优选  $C_1-C_6$  烷基、环己基或苯基，特别是  $C_1-C_4$  烷基，更特别是甲基和/或乙基)。

— 基团  $R^2$ ，它们可以是取代或未取代的，和可以相同或不同，表示羟基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基或  $C_5-C_{18}$  环烷氧基(优选选自羟基、 $C_1-C_8$  烷氧基和  $C_5-C_8$  环烷氧基的基团，更优选仍然是选自羟基和  $C_1-C_4$  烷氧基的基团，更特别是甲氧基和乙氧基)。

在根据以上通式(I)的多硫化硅烷的混合物，特别是常规，市售混合物的情况下，应理解“n”的平均值是分数，优选 2-5。

作为多硫化硅烷的例子，更特别提及双-(( $C_1-C_4$ )烷氧基-( $C_1-C_4$ )烷基甲硅烷基( $C_1-C_4$ )烷基)的多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物)，例如双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)或双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物。在这些化合物中，特别使用通式  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$  的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物，缩写为 TESPT，或通式  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$  的双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物，缩写为 TESPDP。

TESPDP 例如由 Degussa 以名称 Si75 销售(形式为二硫化物-75wt%-和多硫化物的混合物)，或者由 Witco 以名称 Silquest A1589 销售。TESPT 例如由 Degussa 以名称 Si69 销售(或当它在炭黑上负载到 50wt%时为 X50S)，或由 Osi Specialties 以名称 Silquest A1289 销售(在两者情况下，为 n 平均值接近于 4 的多硫化物的商业混合物)。

本领域技术人员能够根据所需的应用，使用的弹性体本质，和 LS 二氧化硅数量调节本发明组合物中偶联剂的含量，该含量如适用由用作补充增强填料的任何其它无机填料补充。

已经证明在本发明胎面中 LS 二氧化硅的使用使得可以基本降低偶联剂的量，特别是多硫化硅烷的数量，这相对于在具有更高比表面积 of 的常规二氧化硅存在下使用的常规数量。因此，在本发明的这些胎面中，偶联剂，特别是多硫化硅烷的数量优选为 2-5phr，更优选为 3-4.5phr。当后者构成整个增强无机填料时，降低到增强无机填料，特

别是 LS 二氧化硅的数量，偶联剂的此数量有利地小于 8wt%，更优选小于 6wt%，相对于增强无机填料的重量。

所用的偶联剂可以预先接枝(通过“X”官能)到本发明组合物的二烯弹性体上，然后这样官能化或“预偶联”的弹性体包括用于增强无机填料的游离“Y”官能。偶联剂也可以预先接枝(通过“Y”官能)到增强无机填料上，则这样“预偶联的”填料能够通过游离“X”官能键合到二烯弹性体上。然而，特别是由于组合物在未硫化状态下更好加工的原因，优选使用自由(即非接枝)状态下或接枝到增强无机填料上的偶联剂。

最后，有可能与偶联剂结合的适当的“偶联活化剂”，即主体(单一化合物或化合物的结合)，当与此偶联剂混合时，它增加偶联剂的效力(参见例如上述申请 WO00/5300 和 WO00/5301)。

#### II-4. 硫化体系

基础硫化体系由硫和主硫化促进剂构成。向此基础硫化体系中，加入在第一，非生产性阶段期间和/或在生产性阶段期间引入的各种已知次促进剂或硫化活化剂。

主硫化促进剂优选是次磺酰胺类型的促进剂。LS 二氧化硅的使用使得可以基本降低硫和次磺酰胺促进剂的总数量到 1.25-2.75phr，更优选 1.5-2.5phr 的优选数值，甚至更优选，以 0.5-1.5phr 的数量进一步使用每种硫和次磺酰胺促进剂的每种。

优选在第一，非生产性阶段期间(本发明的优选实施方案)和/或在生产性阶段期间引入的胍衍生物，特别地二苯胍(DPG)用作次硫化促进剂。此胍衍生物进一步有利地作为 LS 二氧化硅的覆盖剂。此处 LS 二氧化硅的使用再次使得可以有利地降低硫，次磺酰胺和胍衍生物的总量到 1.75-4.25phr，更优选 2-4phr 的优选数值。

然而在根据本发明的胎面或轮胎硫化时，观察到使用 LS 二氧化硅，特别是当后者构成整个增强无机填料时，以可认为关于工业硫化条件削弱的方式，具有基本增加的诱导延迟(在硫化反应开始时必须的时间)的缺点。

由橡胶组合物中锌数量的基本降低出乎预料地克服以上的缺点。

因此，根据本发明特别优选的实施方案，0.50-1.5phr，更优选0.7-1.3phr的非常小数量锌用作硫化活化剂。

可以采用本领域技术人员已知的任何方式，优选以氧化锌的形式将此具体数量的锌提供到橡胶组合物，在此情况下，以0.6-1.9phr，更优选0.9-1.6phr的当量优选数量使用。

将以0.5-3phr，更优选1-3phr优选数量存在的优选脂肪酸，更优选硬脂酸与此氧化锌结合。

也可以将所有或部分使用的锌采用脂肪酸锌盐的形式，特别地以硬脂酸锌的形式，或者关于硫化为活性的另一种锌给体化合物，引入胎面和它们的组合物中。

降低的诱导延迟和因此硫化时间特别对希望用于翻新的胎面是特别有利的，翻新是“冷”翻新(使用预硫化的胎面)或更通常的“热”翻新(使用未硫化状态的胎面)。在此后者情况下，除了它降低生产成本的事实以外，降低的硫化时间限制磨损的轮胎(已经硫化了)剩余胎身(“胎体”)的过硫化(或后硫化)。

## II-5.各种添加剂

当然，根据本发明胎面的弹性体组合物也包括通常用于希望用于轮胎胎面制造的橡胶组合物的所有或部分常规添加剂，例如填充油，增塑剂，颜料，如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、抗氧剂的防护剂，防疲劳剂，偶联活化剂，增强树脂或亚甲基受体和/或给体。如需要，也可以存在与LS二氧化硅结合的常规差增强或非增强白填料，例如粘土、膨润土、滑石、白垩、高岭土的粒子，它们可用于例如着色轮胎胎面。

除先前描述的偶联剂以外，弹性体组合物也可包含用于无机填料的覆盖剂，其包括例如单一Y官能，或更一般以已知方式由于无机填料在橡胶基体中分散的改进和由于组合物粘度的降低，易于改进它们在未硫化状态下加工能力的加工助剂，这些试剂以0.5-3phr的优选数量使用，它们是例如，烷基烷氧基硅烷，特别是烷基三乙氧基硅烷，如由Degussa-Huls以名称Dynasylan Octeo销售的1-辛基-三乙氧基硅烷或由Degussa-Huls以名称Si216销售的1-十六烷基-三乙氧基硅烷、多元醇、聚醚、(例如聚乙二醇)、伯、仲或叔胺(例如三链烷醇胺)、羟基

化或可水解聚有机硅氧烷，例如 $\alpha,\omega$ -二羟基聚有机硅氧烷(特别是 $\alpha,\omega$ -二羟基-聚二甲基硅氧烷)。

## II-5.组合物和胎面的制造

在合适的混炼机中，使用本领域技术人员公知的两个连续制备阶段制造弹性体组合物：在高温，一直到 $110^{\circ}\text{C}$ - $190^{\circ}\text{C}$ ，优选 $130^{\circ}\text{C}$ - $180^{\circ}\text{C}$ 之间的最大温度( $T_{\text{max}}$ )下，热机械加工或捏合的第一阶段(有时称为“非生产性”阶段)，随后在低温，典型地小于 $110^{\circ}\text{C}$ ，例如 $40^{\circ}\text{C}$ - $100^{\circ}\text{C}$ 下机械加工的第二阶段(有时称为“生产性”阶段)，在此阶段期间引入基础硫化体系，这样的阶段例如描述于上述申请 EP501 227、EP735088、WO00/05300 或 WO00/05301。

根据本发明制造组合物的方法的特征在于通过在第一，所谓的非生产性阶段期间捏合入二烯弹性体，将至少 LS 二氧化硅(不管是否与其它增强无机填料或炭黑结合)和偶联剂引入，即至少将这些不同的基础组分在一个或多个步骤中引入混炼机并热机械捏合，直到达到 $110^{\circ}\text{C}$ - $190^{\circ}\text{C}$ ，优选 $130^{\circ}\text{C}$ - $180^{\circ}\text{C}$ 的最大温度。

可以在非生产性阶段期间或生产性阶段期间，将由 0.50-1.5phr 的非常少量锌构成的所有或部分硫化活化剂引入。

通过例子，在单一热机械步骤中进行第一(非生产性)阶段，在此期间将必须的所有基础组分(二烯弹性体，增强无机填料和偶联剂)在第一阶段加入，然后在第二阶段中，例如在一到两分钟捏合之后，除由硫和主促进剂，特别是次磺酰胺，构成的基础硫化体系以外的任何另外的遮盖剂或加工剂和各种其它添加剂，包括特别是锌和 DPG，引入合适的混炼机，如常规密炼机中，由于 LS 二氧化硅的视密度一般较低，可有利地将其引入分成两个或多个部分。

在混合物落下之后和在中间冷却(冷却温度优选小于 $100^{\circ}\text{C}$ )之后，借助于使组合物经受补充热机械处理，向此密炼机增加第二(或甚至几个)热机械加工步骤，特别为进一步改进增强无机填料和它的偶联剂在弹性体基体中的分散。在此非生产性阶段中捏合的总持续时间优选为 2-10 分钟。

在冷却这样获得的混合物之后，然后将硫和主促进剂在低温下引

入，一般引入外部混炼机如开炼机中，然后将整个混合物混合(生产性阶段)几分钟，例如 5-15 分钟。

将这样获得的最终组合物，例如以橡胶薄板(2-3mm 的厚度)或薄片的形式压延以测量它的物理或机械性能，特别是为了实验室的表征，或在切割或组装到所需的尺寸之后，挤出以形成橡胶型材元件，如轮胎的胎面。

总之，根据本发明制备轮胎胎面的方法包括如下步骤：

- 在称为“非生产性”的第一阶段期间在二烯弹性体中引入如下物质：

- 作为增强填料的大于 80phr 全部或部分由具有如下特性的二氧化硅组成的无机填料：

- (a)50-100m<sup>2</sup>/g 的 BET 比表面积；

- (b)50-350nm 的平均粒度， $d_w$ ；

- 在二氧化硅和二烯弹性体之间提供键的偶联剂；
- 在一个或多个阶段中热机械捏合整个混合物，直到达到 110°C -190°C 的最大温度；
- 冷却整个混合物到小于 100°C 的温度；
- 然后在称为“生产性”的第二阶段期间引入硫和主硫化促进剂；
- 捏合整个混合物直到达到小于 110°C 的最大温度；
- 以轮胎胎面的形式压延或挤出这样获得的弹性体组合物。

以已知方式在优选 130°C-200°C 的温度下进行胎面或轮胎的硫化，优选在压力下，保持充分的例如为 5-90 分钟的时间，此时间特别地为硫化温度、采用的硫化体系、讨论的组合物的硫化动力学和轮胎尺寸的函数。

基于 LS 二氧化硅的先前所述橡胶组合物，一般构成根据本发明的整个胎面。然而，本发明也应用于那些情况，其中这些橡胶组合物仅形成复合类型胎面的一部分，该复合类型胎面例如由不同的横向相邻胎面，或两个不同构成的径向重叠层形成，由 LS 二氧化硅填充的部分构成例如希望从新轮胎运转开始与地面接触的胎面的径向外层，或相反地希望在以后时间与地面接触的径向内层。

理所当然地本发明涉及先前所述的在如下两种状态下的胎面和轮

胎：在未硫化状态下(在硫化之前)和在“硫化”(cured)或硫化(vulcanised)状态下(即在硫化之后)。

### III. 本发明实施方案的实施例

#### III-1. 使用的填料

在表 1 中给出用于以下实施例的填料的特性。填料 A 是高比表面积 of 常规增强二氧化硅(BET 大约  $160\text{m}^2/\text{g}$ )，用于“绿色轮胎”胎面增强的参考无机填料(购自 Rhodia 的“Zeosil 1165MP”)。填料 B 是通常希望用于压延轮胎胎冠增强堆的密炼胶料的具有非常低比表面积(BET 接近  $90\text{m}^2/\text{g}$ ) 的二氧化硅(比例 BET/CTAB 等于 1.1)。

因此 BET 表面积和尺寸  $d_w$  的特性明显区分两种填料，填料 B 每单位重量的表面低两倍和平均粒度  $d_w$  大于两倍。两种二氧化硅以外的特征为高固有分散性，由非常高的瓦解速率  $\alpha$  说明(对于 A 为  $1.25 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{min}$  和对于 B 为  $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{min}$ )。

注意到 LS 二氧化硅满足所有如下的优选特性：

- $60\text{-}90\text{m}^2/\text{g}$  范围内的 BET 表面积；
- $150\text{-}250\text{nm}$  范围内的粒度  $d_w$ ；
- 至少等于  $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{min}$  的瓦解速率  $\alpha$ 。

#### III-2. 组合物的制备

对于如下测试，程序如下：将二烯弹性体(如适用，或二烯弹性体的混合物)，增强填料，偶联剂，然后在一到两分钟捏合之后，除硫和次磺酰胺主促进剂以外的各种其它成分引入填充到 70% 的密炼机中，密炼机的初始罐温度大约为  $60^\circ\text{C}$ 。然后在一个或两个步骤(捏合的总持续时间等于约 7 分钟)中进行热机械加工(非生产性阶段)，直到达到约  $160\text{-}165^\circ\text{C}$  的最大“排胶(dropping)”温度。

回收这样获得的混合物，将它冷却和然后通过混合每种物质(生产性阶段) 3-4 分钟的时间，在外部混炼机(均整理机(homo-finisher))上在  $30^\circ\text{C}$  下加入硫和次磺酰胺促进剂。

然后将该组合物以板(2-3mm 的厚度)的形式压延以测量它们的物理或机械性能，或直接以轮胎胎面的形式挤出。

在如下的测试中，LS 二氧化硅有利地结合少量炭黑(小于 10phr)构成整个增强增强无机填料。

### III-3.测试

这些测试的目的是展示对于“绿色轮胎”的胎面，与使用常规 LS 二氧化硅(高比表面积)的对照组合物相比，基于 LS 二氧化硅的弹性体组合物的总体改进性能。

为此，比较希望用于客车轮胎胎面制造的三种丁二烯橡胶组合物(SBR/BR 共混物)：

- 组合物 C-1(对照)：填料 A(60phr)，与偶联剂 TESPT；
- 组合物 C-2(本发明)：填料 B(85phr)，与偶联剂 TESPT；
- 组合物 C-3(本发明)：二氧化硅 B(85phr)，与偶联剂 TESP。

丁二烯弹性体由如下物质构成：包括 25%苯乙烯，58%的 1-2 聚丁二烯单元，和 23%反式 1-4 聚丁二烯的 SSBR，与其结合具有大于 90% 顺式-1,4 键的 BR。在根据本发明的组合物中，由 LS 二氧化硅和少量炭黑(小于 10phr)构成的总增强填料的数量大于 90phr。

表 2 和 3 连续显示不同组合物的配方(表 2-以 phr 表达的不同产物数量)，和在 150°C 下硫化 40 分钟之前和之后它们的性能(表 3)。附图显示作为伸长率(以%计)函数的模量(以 MPa 计)的曲线；这些曲线标记为 C1-C3，和分别相应于组合物 C-1 到 C-3。

二氧化硅的数量因此在根据本发明的组合物(C-2 和 C-3)中大于 40%以上(85phr 代替 60phr)，与对照组合物(C-1)相比，它进一步具有如下有利的特性，特别是从成本观点来看：

- 明显降低偶联剂的重量数量，相对于二氧化硅的重量(与对照组合物 8%相比小于 5%)
- 降低的硫和次磺酰胺促进剂总量(2.6phr 代替 3.1phr)，就象硫，次磺酰胺促进剂和胍衍生物的总量(3.6phr 代替 4.6phr)。

已经在组合物 C-2 和 C-3 中降低 40%的 ZnO 数量 (1.5phr 代替对照组合物中的 2.5phr)，以使它们的诱导延迟( $t_i$ )达到可比于对照物的数值，2.5phr 的数量导致例如组合物 C-2 的诱导延迟，它增加近 50%，该增加认为是由于工业硫化条件引起的削弱。



给出对配方的这些备注，表 3 结果的研究展示与对照组合物相比，对于基于 LS 二氧化硅的组合物：

— 未硫化状态的粘度，该粘度公认地增加但令人满意的(至多 95MU)，在任何情况下小于在相等数量(85phr)高比表面积常规二氧化硅下，从对照组合物观察到的粘度(在此后者情况下，对照方案的大于 100MU)；

— 如果对于基于 TESPT 偶联剂的组合物 C-2 没有改进，至少同等的流变性能，如由数值 T5,  $t_i$ ,  $t_{90}$ ,  $t_{90}-t_i$  和最后 K 说明；

— 同等的滞后性能( $\Delta G^*$  和  $\tan(\delta)_{\max}$ )。

— 最后和最重要的，甚至本领域技术人员出乎预料地，在硫化之后的增强性能，该性能至少等于或甚至大于对照方案的那些：同等的 Shore 硬度，在高形变下的模量(ME100,ME300)和明显更高的比例 ME300/ME100，这两者指示由 LS 二氧化硅提供的高质量增强，

附图确认以上结果及，对于 100%或更大的伸长率，在组合物 C-2 和 C-3 情况下模量更大(曲线 C2 和 C3 在曲线 C1 以上)，它证明在二烯弹性体和 LS 二氧化硅之间的强相互作用。

这样的结果现在必须面对在胎面上的实际运转测试，该测试在以下的测试 2 中说明。

## B)测试 2

先前所述的组合物 C-1 和 C-2 用于此测试作为具有尺寸为 175/70R14 的子午线轮胎胎体的客车轮胎胎面(速度指数 T)，该胎面按常规制造和所有方面相同，不同的是构成胎面的橡胶组合物：组合物 C-1 用于对照“绿色轮胎”(P-1)，组合物 C-2 用于本发明的轮胎(P-2)。

首先将轮胎在机器上测试以确定它们的滚动阻力和它们的偏移推力，然后安装在车辆上用于剩余的测试。

所有的运转结果见表 4。

首先注意到如果两种类型轮胎的滚动阻力性能相等，它与装配本发明轮胎的车辆的低燃料消耗同义。

然后在 Citroen Xsara 型号的客车上使轮胎经受路上运行，以确定耐磨性。以已知的方式，将在轮胎运行期间胎面的耐磨性，直接与由

增强填料和它的相关偶联剂提供的增强水平相关联。换言之，由于在最终制造产品上评价，耐磨性的测量如果不是最好，也是使用的无机填料总体性能的优异指示。然后注意到根据本发明的轮胎显示与对照轮胎相等的性能。

因此，尽管使用具有非常小比表面积的二氧化硅，降低数量的偶联剂和硫化剂，可以保持优异的折衷(滚动阻力/耐磨性)，该折衷至少与由更高比表面积的二氧化硅增强的常规“绿色轮胎”上获得的一样好，它已经构成对于本领域技术人员的显著和出乎预料结果。

此外注意到偏移推力，它对本领域技术人员来说是干燥地面上道路行为的指示，是基本增加的，具有4%的记录增量。

最后将轮胎安装在另一个客车上，以根据如下的特定条件经受部分 I-3 中描述的制动和抓着力测试：

— 制动(在干燥或潮湿地面上)：VW 车辆型号“Polo GT”(在前部和后部的公称压力)，在车辆前部安装要测试的轮胎；

— 在包括弯路的潮湿环线上运转：VW 车辆型号“Golf”(在前部和后部的公称压力)，在车辆前部和后部安装要测试的轮胎。

轮胎 P-2 首先显示涉及在潮湿地面上制动的4%的显著增益。在包括弯路的潮湿环线上的运转测试确认，使用 LS 二氧化硅导致抓着力显著改进，它由在极限速度条件下必须覆盖线路的最小时间的降低(一圈时间降低一秒每圈)和由驾驶员归结的行为标记的进展(8%的增加)阐述，这两个变化对于这样的测试是非常显著的。

总之，本发明的轮胎显示(滚动阻力/耐磨性/行为/抓着力)折衷，与由对照“绿色轮胎”P-1 的胎面形成的参考物相比它总体改进，特别是在道路行为和潮湿，雪覆盖或冰地面上抓着力两者的改进。

### C)测试 3

此测试确认 LS 二氧化硅在胎面中的优点，该胎面的二烯基体不同于先前的基体，由丁二烯弹性体(BR)和天然橡胶的共混物构成。胎面希望用于在雪和冰上具有高抓着力程度的“冬季”类型客车轮胎。

测试的两种组合物基本在以下特性中彼此不同：

— 组合物 C-4(对照)：二氧化硅 A(60phr)；

— 组合物 C-5(根据本发明): 二氧化硅 B(85phr)。

表 5 和 6 连续显示不同组合物的配方(表 5-以 phr 表达的不同产物数量), 和在 150°C 下硫化 40 分钟之前和之后它们的性能(表 6)。

因此在根据本发明的胎面中二氧化硅数量明显更大, 它的总增强填料(LS 二氧化硅加炭黑)的数量大于 90phr。在两种情况下偶联剂是 TESPT, 然而在根据本发明的胎面中, 相对于二氧化硅重量的它的重量数量明显降低(与对照方案 8.7%相比小于 5%)。

表 6 结果的研究显示与对照组合物相比, 基于 LS 二氧化硅的组合物的特征特别为:

- 在未硫化状态的同等粘度;
- 公认增加, 但可以由锌数量降低校正的焦烧时间 T5(对于 1.5phr 的 ZnO,  $T5 < 20\text{min}$ );
- 在硫化之后, 相对于对照方案那些改进的增强性能(ME100, ME300 和比例 ME300/ME100 更高), 它是本发明胎面的高增强水平和因此的耐磨性的指示;
- 最后, 基本改进的滞后性能(明显更低的  $\Delta G^*$  和  $\tan(\delta)_{\max}$  值), 使得可以预测降低的滚动阻力。

然后将组合物 C-4 和 C-5 作为尺寸 175/70R14 的冬季类型轮胎胎面测试, 该胎面按常规制造和所有部分相同, 不同的是使用的组合物: C-4 用于对照轮胎(P-4), C-5 用于本发明的轮胎(P-5)。根据在以上测试 2 和部分 I-3 中说明的情况, 在机器上和在车辆上测试轮胎, 以一方面确定它们的滚动阻力, 和另一方面确定在潮湿地面上和在冰上两种情况的它们的抓着力(制动测试)。

表 7 的运转结果显示根据本发明轮胎的优异性, 改进滚动阻力, 在潮湿地面上的制动和在冰上的制动三种性能, 这是对于冬季类型轮胎特别有利的结果。

总之, 非常低比表面积和优选高分散性的满足上述特性的特定二氧化硅, 当它们以高至提倡的数量的增强无机填料的数量用于胎面时, 证明对于本领域技术人员出乎预料地, 能够提供这些胎面在动转期间性能的总体折衷, 它使得由于偶联剂数量和硫化剂数量的降低, 可以降低它们的补充成本。

与高比表面积的二氧化硅相比，由于它们明显降低的比表面积，先前所述的 LS 二氧化硅具有许多优点：

— 一方面在二氧化硅粒子自身之间更少的寄生相互作用(在橡胶基体中降低的再附聚危险)，和另一方面在二氧化硅粒子和其它橡胶添加剂之间更少的寄生相互作用，

— 在捏合操作期间在二烯基体中分散性的总体改进，因而在未硫化状态中组合物的加工的总体改进；

— 偶联剂和硫化剂，特别地硫和次磺酰胺促进剂数量的可能降低，它导致配制成本的降低。

尽管，作为补偿，这些 LS 二氧化硅的缺点是在胎面硫化中延长诱导延迟，已经发现由于组合物中非常少数量锌的使用可以解决此问题，同时有益于工业成本的降低。

表 1

二氧化硅填料	A	B
BET 表面积(m <sup>2</sup> /g)	160	89
d <sub>w</sub> (nm)	85	206

(A)高 BET 比表面积的二氧化硅(CTAB:157.5m<sup>2</sup>/g)

(B)非常低 BET 比表面积的二氧化硅(CTAB:81m<sup>2</sup>/g)

表 2

组合物 No.:	C-1	C-2	C-3
SBR(1)	88.5	88.5	88.5
BR(2)	25	25	25
二氧化硅 A	60	-	-
二氧化硅 B	-	85	85
炭黑(3)	6	6	6
芳族油(4)	7.6	7.6	7.6
TESPT(5)	4.8	3.8	-
TESPD(6)	-		3.7
DPG(7)	1.5	1.0	1.0
锌(ZnO)(8)	2(2.5)	1.2(1.5)	1.2(1.5)
硬脂酸	2	2	2
石蜡(9)	1.5	1.5	1.5
抗氧化剂(10)	2.0	2.0	2.0
硫	1.3	1.3	1.3
促进剂(11)	1.8	1.3	1.3

(1) 含有 59.5%1-2 聚丁二烯单元, 26.5%苯乙烯,  $T_g=-29^{\circ}\text{C}$  的 SSBR, 采用 18wt% 芳族油填充的 75phr 干燥 SBR(即 SSBR+油的总量等于 88.5phr);

(2) 含有 4.3%的 1-2; 2.7%的反式; 93%的顺式 1-4 的 BR( $T_g=-106^{\circ}\text{C}$ );

(3) 炭黑 N234;

(4) 游离形式的芳族油(购自 BP 的“Enerflex 65”);

(5) TESPT(购自 Degussa 的“Si69”);

(6) TESPD(购自 Degussa 的“Si75”);

(7) 二苯胍(购自 Bayer 的“Vulcacit D”);

(8) 以 ZnO 形式供应的锌(橡胶级);

(9) 粗晶和微晶抗臭氧蜡的混合物;

(10) N-1,3-二甲基丁基-N-苯基对苯二胺(购自 Flexsys 的 Santoflex 6-PPD);

(11) N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(购自 Flexsys:Santocure CBS)。

表 3

组合物 No.:	C-1	C-2	C-3
<u>硫化之前的性能</u>			
门尼	81	95	93
T5(min)	27	20	28
BR(%)	43	39	38
t <sub>i</sub> (min)	12.7	10.2	12.5
T <sub>90</sub> (min)	25.6	22.1	22.7
T <sub>90</sub> -t <sub>i</sub> (min)	12.9	11.9	10.2
K(min <sup>-1</sup> )	0.18	0.19	0.22
<u>硫化之后的性能</u>			
Shore 硬度	60.8	61.2	60.3
ME10(Mpa)	4.29	4.00	3.91
ME100(Mpa)	1.54	1.85	1.64
ME300(Mpa)	1.97	2.85	2.30
ME300/ ME100	1.28	1.54	1.41
ΔG*(40℃)	1.87	1.92	1.74
Tan(δ) <sub>max</sub> (40℃)	0.204	0.196	0.203
断裂应力(MPa)	22.6	20.7	20.1
断裂伸长率(%)	600	470	540

表 4

性能(以相对单位计)	P-1	P-2
滚动阻力:	100	100.5
耐磨性:	100	100
偏移推力:	100	104
在干燥地面上的制动	100	100
在潮湿地面上的制动	100	104
在包括弯路的潮湿环线上的性能		
- 一圈时间:	100	101
- 行为标记:	100	108

(大于 100 的数值指示与对照物-基础 100 相比改进的性能)

表 5

组合物 No.:	C-4	C-5
NR(1)	55	55
BR(2)	45	45
二氧化硅 A	65	-
二氧化硅 B	-	85
炭黑(3)	6	6
芳族油(4)	30	30
石蜡油(6)	15	15
TESPT(5)	5.2	3.8
DPG(7)	1.2	0.9
ZnO(8)	2.5	2.5
硬脂酸	2	2
石蜡(9)	1.5	1.5
抗氧化剂(10)	2.0	2.0
硫	1.1	1.1
促进剂(11)	2.0	2.0

- 5 (1)天然橡胶;  
 (3)炭黑 N330;  
 (6)购自 Shell 的“Flexon 815”  
 (其它参考:同前表 1)

表 6

组合物 No.:	C-4	C-5
<u>硫化之前的性能</u>		
门尼(MU)	50	50
T5(min)	20	24
<u>硫化之后的性能</u>		
Shore 硬度	56.7	54.6
ME10(Mpa)	3.79	2.83
ME100(Mpa)	1.20	1.23
ME300(Mpa)	1.04	1.24
ME300/ ME100	0.87	1.01
$\Delta G^*(0^\circ\text{C})$	2.38	1.42
Tan( $\delta$ )max( $0^\circ\text{C}$ )	0.26	0.17
断裂应力(MPa)	19.7	15.9
断裂伸长率(%)	770	640

表 7

性能(以相对单位计)	P-4	P-5
滚动阻力:	100	106
在潮湿地面上的制动	100	105
在冰上的制动	100	102

(大于 100 的数值指示与对照物-基础 100 相比改进的性能)



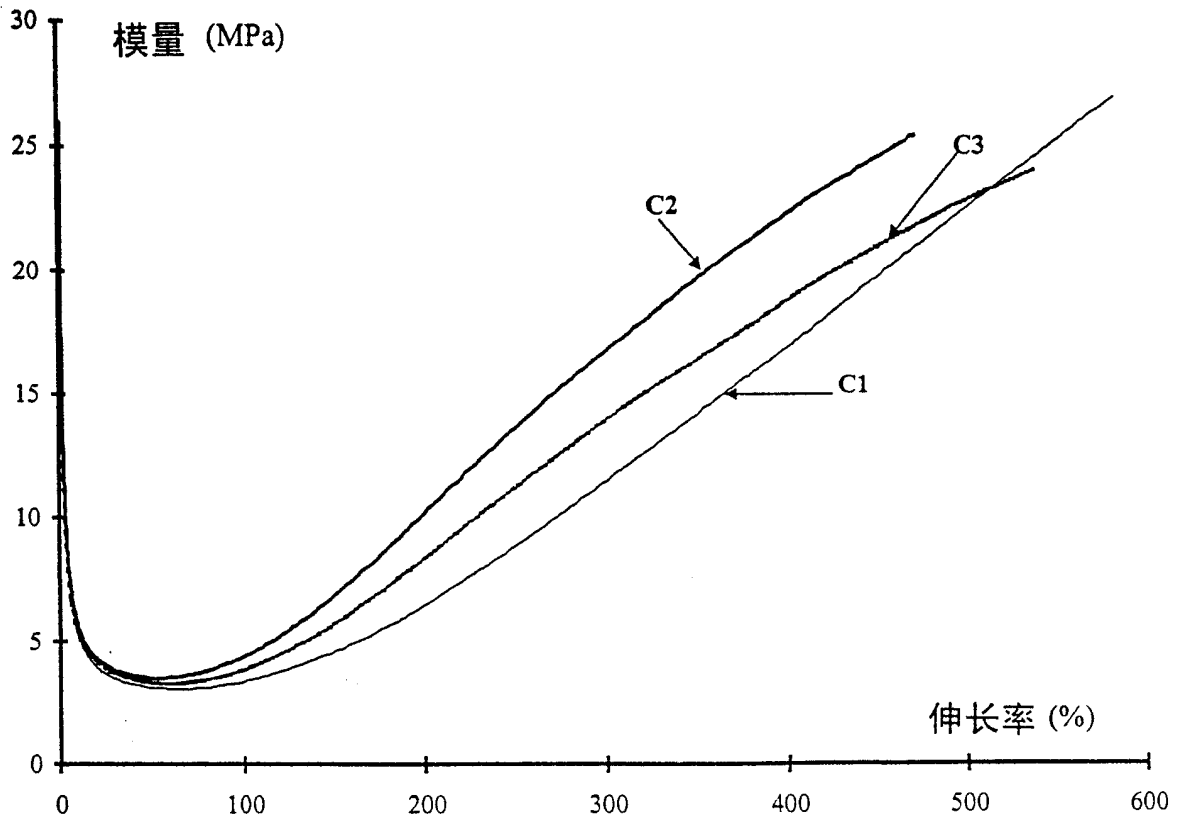


图 1