

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08K 3/22

C08L 21/00 B60C 1/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00801484.1

[45] 授权公告日 2004 年 4 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1145666C

[22] 申请日 2000.5.23 [21] 申请号 00801484.1

[30] 优先权

[32] 1999.5.28 [33] FR [31] 99/06853

[86] 国际申请 PCT/EP2000/004681 2000.5.23

[87] 国际公布 WO00/73372 法 2000.12.7

[85] 进入国家阶段日期 2001.3.22

[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 米什兰研究和技术有限公司

[72] 发明人 E·库斯托代罗 L·西莫诺特

J-C·塔尔迪瓦

审查员 郑 君

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程 伟

权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图 3 页

[54] 发明名称 用于轮胎的二烯弹性体和增强二氧化钛基的橡胶组合物

[57] 摘要

本发明披露了一种可用于制备轮胎的橡胶组合物，所述组合物至少包含：(i) 二烯弹性体，(ii) 作为增强填料的白色填料和 (iii) 连接增强填料和弹性体的偶联剂(白色填料/弹性体)，其特征在于，所述白色填料包含具有如下性能的二氧化钛：(a) 其 BET 比表面积在 20 和 200m²/g 之间；(b) 其平均粒度(以质量计)，d_w 在 20 和 400nm 之间；(c) 用所谓的超声瓦解测试法，在 600 瓦超声探头 100% 功率处测量的其瓦解速率，α，大于 2 × 10⁻² μ m⁻¹/s。根据本发明的橡胶组合物用于制备橡胶制品，特别是轮胎或用于这些轮胎的半成品橡胶产品的用途。特别是，本发明的组合物用于制备彩色轮胎或彩色半成品制品如轮胎胎面或胎侧。

ISSN 1008-4274

1.一种用于制备轮胎的橡胶组合物，所述组合物至少包含：(i)二烯弹性体，(ii)作为增强填料的白色填料和(iii)用于在白色填料和弹性体之间实现偶联的偶联剂，其特征在于，所述白色填料包含具有如下性能的二氧化钛：

(a)其 BET 比表面积在 20 和 200m²/g 之间；

(b)其平均粒度，以质量计， d_w 在 20 和 400nm 之间；

(c)用所谓的超声瓦解测试法，在 600 瓦超声探头 100%功率处测量的其瓦解速率， α ，大于 $2 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$ 。

2.根据权利要求 1 的组合物，其中增强填料的总量为每一百重量份弹性体占 20-400 重量份。

3.根据权利要求 1 或 2 的组合物，BET 表面积在 30-150m²/g 的范围内。

4.根据权利要求 1 的组合物，粒度 d_w 在 30-200nm 的范围内。

5.根据权利要求 1 的组合物，瓦解速率 α 大于 $5 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$ 。

6.根据权利要求 1 的组合物，二氧化钛的含量大于总增强填料量 50%的重量。

7.根据权利要求 6 的组合物，二氧化钛组成了全部增强填料。

8.根据权利要求 1 的组合物，除二氧化钛以外，还包含用作增强白色填料的二氧化硅和/或氧化铝。

9.根据权利要求 1 的组合物，除二氧化钛以外，还包含用作增强填料的一种或多种炭黑。

10.根据权利要求 2 的组合物,增强填料的总量为每一百重量份弹性体 30-200 重量份。

11.根据权利要求 1 的组合物,偶联剂量为:每平方米增强白色填料 10^{-7} 和 10^{-5} 摩尔之间。

12.根据权利要求 11 的组合物,偶联剂量为:每平方米增强白色填料 5×10^{-7} 和 5×10^{-6} 摩尔之间。

13.根据权利要求 4 的组合物,二氧化钛至少满足下面特性之一:

BET 表面积在 $40-140\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内;

其粒度 d_w 在 $50-150\text{nm}$ 的范围内。

14.根据权利要求 13 的组合物,二氧化钛满足所有下列的特性:

BET 表面积在 $40-140\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内;

粒度 d_w 在 $50-150\text{nm}$ 范围内;

瓦解速率 α 大于 $5 \times 10^{-2}\mu\text{m}^{-1}/\text{s}$ 。

15.根据权利要求 1 的组合物,偶联剂为多硫化烷氧基硅烷。

16.根据权利要求 1 的组合物,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,丁二烯-丙烯腈共聚物,异戊二烯-苯乙烯共聚物,丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物,或这些化合物两种或多种的混合物。

17.根据权利要求 16 的组合物,二烯弹性体为于溶液中制备的丁二烯-苯乙烯共聚物,其苯乙烯含量在 20%和 30%重量之间,丁二烯部分的乙烯基键含量在 15%和 65%之间,反-1,4 键含量在 20%和 75%之间,并且玻璃化转变温度在 -20°C 和 -55°C 之间;该丁二烯-苯乙烯共聚物选择性地与顺 1,4 键含量大于 90%的聚丁二烯混合使用。

18.根据权利要求 1 的组合物,二烯弹性体为 EPDM 共聚物。

19.根据权利要求 1-18 任一项的橡胶组合物用于制备橡胶制品的用途。

20.根据权利要求 19 的用途，用于制备轮胎或用于轮胎的半成品橡胶产品，所述这些半成品选自胎面，胎面的底层，胎冠层，胎侧，胎体帘布层，胎耳，保护层，内胎或无内胎的气密内层。

21.具有下列特性的二氧化钛作为增强填料在可用于制备轮胎的二烯橡胶组合物中的用途：

- (a)其 BET 比表面积在 20 和 $200\text{m}^2/\text{g}$ 之间；
- (b)其平均粒度(以质量计)， d_w 在 20 和 400nm 之间；
- (c)用所谓的超声瓦解测试法，在 600 瓦超声探头 100%功率处测量的其瓦解速率， α ，大于 $2 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$ 。

22.一种可用于制备轮胎的二烯橡胶组合物的增强方法，其特征在于：借助热机械捏合，将具有如下特性的二氧化钛掺入未固化态的该组合物中：

- (a)其 BET 比表面积在 20 和 $200\text{m}^2/\text{g}$ 之间；
- (b)其平均粒度(以质量计)， d_w 在 20 和 400nm 之间；
- (c)用所谓的超声瓦解测试法，在 600 瓦超声探头 100%功率处测量的其瓦解速率， α ，大于 $2 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$ 。

23.一种包含权利要求 1 的组合物的橡胶制品。

24.一种包含权利要求 1 的橡胶组合物的轮胎。

25.一种包含权利要求 1 的橡胶组合物的彩色轮胎。

26.一种基于权利要求 1 的橡胶组合物的轮胎胎面。

27.一种基于权利要求 1 的橡胶组合物的轮胎的彩色胎面。

用于轮胎的二烯弹性体和增强二氧化钛基的橡胶组合物

技术领域

本发明涉及用于制备轮胎或轮胎半成品、特别是这些轮胎胎面的二烯橡胶组合物，并且涉及能增强所述橡胶组合物的增强填料。

背景技术

为了减少燃料消耗和由机动车辆产生的污染，轮胎设计者已进行了大量的尝试，以便得到具有如下性能的轮胎：很低的滚动阻力，在干燥路面和湿的或雪覆盖的路面上改善且十分良好的耐磨性。

虽然为降低轮胎的滚动阻力和为改善轮胎的抓着力，已提出了许多解决方法，但这些方法通常将造成耐磨性的巨大下降。尤其熟知的是，尽管将常规的白色填料，如常规的二氧化硅，矾土，白垩，滑石，二氧化钛，粘土如膨润土或高岭土掺入例如用于制备轮胎特别是胎面的橡胶组合物中，确实将导致滚动阻力的下降并且改善湿的、雪复盖路面或冰面的抓着力，但这也实现耐磨性不可接受的下降，这是因为，这些常规白色填料相对于所述橡胶组合物没有足够的增强性能；为此，通常将这些白色填料称为非增强填料，或另外地称为惰性填料。

该问题的一个有效解决方法描述于专利申请 EP-A-0 501 227 中，该申请披露了一种由特定的二氧化硅(SiO_2)增强的二烯橡胶组合物，这使之能够制备大大改善滚动阻力的轮胎，而不对其它性能，特别是抓着力，耐久性和耐磨性产生负面影响。EP-A-0 810 258 披露了一种由另一特定的白色填料增强的二烯橡胶组合物，在这种情况下，特定的填料为高分散性的特定氧化铝(Al_2O_3)，这也将使之能够获得具有所述对立性能优异综合平衡的轮胎或胎面。

归因于称之为增强填料的这些新的白色填料，业已能够考虑商业化的彩色轮胎，特别是彩色胎面，出于美学的原因，这将满足使用者的期待，特别是在客车领域中的期待，同时，将使这些使用者节省了大量的燃料。

特别是, WO99/02590 和 WO99/06480 描述了基于增强硅石或矾土、用于制备包含不同颜色胎面或胎侧的轮胎的彩色橡胶组合物。在这些组合物中, 将一种或多种具有颜料或浅色制剂(pastellising agent)作用的惰性填料(即非增强填料), 如特定的高岭土, 滑石或二氧化钛用作补充白色填料。

在这些惰性填料中, 特别是二氧化钛已知已在不同的基料如油漆, 油墨, 化妆品, 塑料和聚合物, 包括在特别是打算掺入轮胎侧面的橡胶组合物中长期用作白色颜料(例如参见, CA-A-2054059, CA-A-2058901, CA-A-2228692, GB-A-836716, EP-A-697432, 和 JP1991/006247, JP1995/149950 和 JP1996/059894)。

除了其着色剂或浅色制剂的性能以外, 二氧化钛还具有有效防紫外线这样的优点, 这对于彩色橡胶组合物的防老化保护是特别有益的; 由于这些组合物通常没有炭黑(它是另外的一种优异的 UV 吸收剂), 因此, 事实上, 它们对于阳光的降解作用是十分敏感的(参见上面指出的 WO99/02590 和 WO99/06480);此外, 它们不能被黑色轮胎中常用的抗氧化剂(对苯二胺类)保护, 这归因于这些抗氧化剂的染色作用。

现在, 申请人在研究过程中发现, 有这样一种特定的二氧化钛, 在橡胶组合物中, 所述二氧化钛不仅可以用作抗老化剂或着色剂, 而且还可以用作真正的增强填料。这就是本发明的贡献所在。因此, 这些二氧化钛令人难以置信地提供了使用增加二氧化硅或氧化铝的一种有益的替代方案, 特别是在彩色橡胶组合物中替代, 其中单一的白色填料因此能替代若干种填料, 这将使程序简化。

利用这些特定二氧化钛、下面将称之为增强二氧化钛增强的橡胶组合物, 不仅具有与利用炭黑填充的常规组合物相比更好的滞后性能和抓着性能, 而且具有与利用常规非增强二氧化钛填充的现有技术的组合物相比明显改善的耐磨性。

发明内容

因此, 本发明的一个目的涉及一种制备轮胎的橡胶组合物, 所述组合物至少包含: (i)二烯弹性体, (ii)作为增强填料的白色填料和(iii)连接增强填料和弹性体的偶联剂(白色填料/弹性体), 所述组合物的特征在

于，所述白色填料是具有如下性能的二氧化钛：

(a)其 BET 比表面积在 20 和 200m²/g 之间；

(b)其平均粒度(以质量计)，d_w 在 20 和 400nm 之间；

(c)用所谓的超声瓦解测试法，在 600 瓦超声探头 100%功率处测量的其瓦解速率， α ，大于 $2 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$ 。

现有技术既没有描述也没有建议：上述二氧化钛，下文称之为“增强二氧化钛”在轮胎橡胶组合物中的用途，所述增强二氧化钛能够在除中间体偶联剂（白色填料 / 弹性体）以外没有其它手段的情况下，独立地增强制备轮胎，特别是胎面的橡胶组合物，并因此具有高的耐磨性。例如，可参考上面指出的专利申请 CA-A-2054059, CA-A-2058901 或 CA-A-2228692 的教导，相反地，这些申请强调指出了二氧化钛的非增强性以及添加轮胎的增强填料炭黑或二氧化硅的必要性，以便使所述橡胶组合物最小程度的增强。

本发明的另一目的是：用于制备橡胶制品，特别是轮胎或用于所述轮胎的半成品橡胶产品的本发明橡胶组合物的用途，所述这些半成品特别是选自胎面，例如用来设置在这些胎面之下的底层，胎冠层，胎侧，胎体帘布层，胎耳，胎面，内胎或无内胎的气密内层。归因于其良好的滞后性能，根据本发明的组合物特别适合于制备胎侧或胎面。

本发明的另一个目的是：当所述的这些轮胎以及所述的这些半成品橡胶产品包含根据本发明的橡胶组合物时，为所述轮胎和半成品橡胶产品本身。

本发明的另一个目的是：增强二氧化钛在制备轮胎的二烯橡胶组合物中作为增强填料的用途。

本发明的另一个目的是：一种制备轮胎的二烯橡胶组合物的增强方法，该方法的特征在于：借助热-机械捏合，将增强二氧化钛掺入未固化态的所述组合物中。

本发明的组合物尤其能用于制备彩色轮胎或彩色的半成品制品如胎面或胎侧。在本说明书中的“彩色”橡胶组合物，轮胎或橡胶制品应理解为这样的橡胶组合物，轮胎或制品，除了常规的黑色，包括白色以外，至少其一部分是彩色的。

附图说明

根据下述的说明和实施方案的实施例，以及与这些实施例有关的图 1 至图 4，本发明及其优点将容易理解，所述附图如下：

适合于测量附聚物形式的填料的超声瓦解速率(α)的装置图(图 1)；

利用图 1 的装置，对于无论如何均根据本发明的填料在超声产生期间附聚物大小改变的曲线，由此曲线测量瓦解速率 α (图 2 和 3)；

根据本发明，模量随不同二烯橡胶组合物延伸率函数变化的曲线(图 4)。

具体实施方式

I.所使用的测量和测试方法

I-1.增强填料的特性

在下文所述的填料由已知方式的颗粒附聚物组成，颗粒附聚物能在外力作用下，例如在机械作用或超声作用下，瓦解成所述的颗粒。在本申请中使用的术语“颗粒”应当认为是一般意义上的聚集体，而不是如果可能的话形成聚集体部分可能的基本粒子；“聚集体”以已知的方式应理解为不能分割的单元(即它不能进行切割，划分或均分)，它是根据通常由聚集在一起的基本粒子形成的填料合成时而产生的。

这些填料具有如下所示的特征。

a)BET 比表面积

BET 比表面积是根据 Brunauer, Emmet 和 Teller 在 “The Journal of the American Chemical Society” 第 60 卷，第 309 页(1938.2)中所述的方法，相应于 Standard AFNOR-NF-T45-007(1987.11)而测量的。

b) 平均颗粒大小 d_w ：

通常，通过超声瓦解作用，在待分析填料于六偏磷酸钠 0.6%重量水溶液中分散之后，测量颗粒的平均大小(重量)， d_w 。

所述测量利用“XDC”型(“X-光的盘式离心机”)离心 X-射线检测沉降速度计，根据下面的操作方法而进行，所述仪器由 Brookhaven Instruments 出售。

借助在 1500 瓦超声探头(由 Bioblock 出售的 Vibracell3/4 英寸超声发生器)60%功率处(输出控制最大位置的 60%)作用 8 分钟，而产生待

分析填料试样于作为表面活性剂的包含 6 克/升六偏磷酸钠的 40 毫升水中 0.8 克的悬浮液;在超声产生之后,将 15 毫升悬浮液引入旋转盘中;在沉降 120 分钟之后,借助“XDC”沉降速度计计算颗粒的质量分布和颗粒的质量平均大小 $d_w(d_w = \Sigma(n_i d_i^5) / \Sigma(n_i d_i^4))$, 其中 n_i = 所述大小或直径 d_i 的颗粒数量)。

c) 瓦解速率 α :

瓦解速率 α 在 600 瓦探头的 100% 功率处,用所谓的“超声瓦解测试”进行测量。如下所示,该测试使之能够连续地测量在超声产生期间颗粒附聚物平均大小(体积)的进展。

所使用的装置由激光粒度分析仪(“Mastersizer S”型,由 Malvern Instruments 出售-He-Ne 红色激光源,波长 632.8nm)和其调配器(“Malvern Small Sample Unit MSX1”)构成,在其之间,插入了一连续的流动处理单元(Bioblock M72410),该单元装备有超声探头(由 Bioblock 出售的 600 瓦超声发生器, Vibracel 型, 1/2 英寸)。

将少量待分析的填料(40 毫克)引入含 160 毫升水溶液的调配器中,所述溶液包含 0.5 克/升的六偏磷酸钠,将循环速率设置在其最大值。至少进行三个连续的测量,以便根据已知的夫琅和费计算法(Malvern 3\$\$\$D 计算矩阵),确定称之为 $d_v[0]$ 的附聚物的初始平均直径(体积)。然后,将超声发生设置在 100% 功率处(“端部幅度”最大位置的 100%)并借助每次约 10 秒钟的测量对以时间“t”为函数的体积平均直径的进展 $d_v[t]$ 监测约 8 分钟。在诱导周期(约 3-4 分钟)之后,可以发现,体积平均直径的倒数 $1/d_v[t]$ 随时间“t”呈线性或基本线性地改变(稳态瓦解条件)。瓦解速率 α 借助以时间“t”为函数的 $1/d_v[t]$ 进展曲线的线性回归,在稳定瓦解条件之内(通常在约 4 和 8 分钟之间)计算得到。 α 以 $\mu\text{m}^{-1}/\text{s}$ 表示。

图 1 示出了用于进行所述超声瓦解测试的测量装置的图解。该装置由闭合回路 1 组成,在该回路中,悬浮于液体 3 中的颗粒凝聚物的物流 2 能够进行循环。该装置主要包含:试样配制器 10,激光粒度分析仪 20 和处理单元 30。在试样配制器 10 和处理单元 30 本身范围内的大气压力排气口(13, 33)使得在超声发生期间形成的气泡(即超声探头的作用)能够连续的排除。

试样配制器 10(“Malvern Small Sample Unit MSX1”)用来接收待测试的填料试样(悬浮于液体 3 中)并以液体悬浮液物流 2 的形式,以预控的速度(电位计 17-最大速度约 3 升/分钟),通过回路 1 输送填料试样。简单地说,该配制器 10 由接收罐组成,所述接收罐包含待分析的悬浮液并通过其进行循环。为防止悬浮液的颗粒凝聚物发生沉降,所述接收罐装备有搅拌电机 15;在回路 1 中,离心微型泵 16 用来循环悬浮液 2;配制器 10 的进口 11 通过用来接收待测试填料试样的开口连接至大气和/或连接至用于悬浮液的液体 3。

激光粒度分析仪 20(“Mastersizer S”)连接至配制器 10 上,所述激光粒度分析仪 20 的作用是:当物流 2 流动时,借助其上连接粒度分析仪 20 的自动记录和计算机构的测量单元 23,以规则的间隔,连续地测量附聚物的平均尺寸“ d_v ”。在此,我们应当记得,激光粒度分析仪以已知的方式使用悬浮于介质中固体物的光线衍射原理,即介质的折射率与固体物的折射率不同。根据夫琅和费的理论,在物体大小和光线衍射角度之间存在着一定的联系(物体越小,衍射角度越大)。在实践中,为了能够确定试样的大小分布(体积) d_v ,足以测量不同衍射角的衍射光量,所述 d_v 相当于所述分布的体积平均大小($d_v = \frac{\sum(n_i d_i^4)}{\sum(n_i d_i^3)}$,其中 n_i =所述大小或直径 d_i 的颗粒数量)。

最后,在配制器 10 和激光粒度分析仪 20 之间插入的是装有超声探头 35(转换器 34 和探针头 36)的处理单元 30,当物料流 2 通过时,所述探头用来连续地破碎颗粒的凝聚物。

处理单元 30 安置在粒度分析仪 20 的出口 22 和配制器 10 入口 11 之间,因此,在操作时,由配制器 10 形成的颗粒的物流 2 在进入处理单元 30 之前,首先通过激光粒度分析仪 20。对于测量而言,这样的安排有两个主要的优点:首先,在通过配制器 10(与大气相通)时,也就是说,在进入粒度分析仪 20 之前,排除了由于超声探头的作用所造成的气泡;因此,它们不会干扰激光衍射测量;其次,借助首先通过配制器 10 改善了它们的均匀性。

此外,处理单元 30 以如下方式排列,即通过入口 31,渗透在处理单元中的颗粒物流 2 首先通过超声探头 35 的探针头 36 的前面;该非常规的排列(物流 2 由单元的底部 31 进入,而不从顶部 32 进入)具有如下

优点：首先，迫使所有循环悬浮液 2 在超声探头 35 的前端 36 通过，就瓦解作用而言这是最活跃的区域；其次，这样的排列使得处理单元 30 本身产生超声之后能够进行初始脱气，然后借助小直径的管子 33 使悬浮液 2 的表面与大气接触。

优选的是，借助于单元 30 范围内在探头 35 周围的双套管中安置的冷却回路 40，对物流 2 进行恒温控制；例如，通过浸于配制器 10 范围内的液体 3 中的热传感器 14 来控制温度。对测量装置不同元件的排列进行优化，以便尽可能的限制循环体积，也就是说，尽可能的限制连接管(例如柔性管)的长度。

I-2.橡胶组合物的特性

在固化之前和固化之后，橡胶组合物的特性如下所述。

a)门尼塑性：

使用如描述于标准 AFNOR-NFT-43005(1980.11)中的振荡稠度计。根据下面的原理测量门尼塑性：在加热至 100℃的密闭圆柱体中对未固化的组合物进行模制。在预热一分钟之后，以 2rpm 在测试片内转动电机，并在 4 分钟的转动之后，测量用于维持该运动的转矩。门尼塑性(MS1+4)用“门尼单位”(MU)表达，其中 1MU=0.83N.m.(牛顿.米.)。

b)拉伸试验：

这些试验使之能够确定弹性应力和断裂性能。除非另有说明，这些试验均根据标准 AFNOR-NFT-46002(1988.9)进行。

测量 10%延伸率(M10)，100%延伸率(M100)和 300%延伸率(M300)时的割线模量；计算降至试验片实际截面的这些模量，并且除非另有说明，用第二延伸率(即在调节循环之后)进行测量。所有这些拉伸测量均根据标准 AFNOR-NFT-40101 (1979, 12)，在标准的温度和湿度条件下进行。对记录的拉伸数据的处理还使之能够描绘以延伸率为函数的模量的曲线(参见所附的图 4)，在此所用的模量是以第一延伸率(即没有调节循环)进行测量的割线模量，并根据降至试验片实际截面计算得到的。

c)滞后损失

通过在 60℃，第六次冲击时的弹回而测量滞后损失(HL)，并根据下面公式，以%表达：

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

其中 W_0 : 所提供的能量; W_1 所恢复的能量。

d)动态性能

称之为 ΔG^* 和 $\tan(\delta)_{\max}$ 、作为变形的函数的动态性能,利用 0.15%至 50%的峰-峰变形,在 10Hz 处进行测量。非线性 ΔG^* 是 0.15%和 50%变形之间的剪切模量之差,以 MPa 表示。通过对相当于 $\tan(\delta)$ 最大值的 $\tan(\delta)_{\max}$ 的测量而表达滞后性。

II.实施本发明的条件

除了常用的添加剂或能用于制备轮胎的、能在硫-可硫化的橡胶组合物中使用的添加剂以外,根据本发明的组合物还包含:作为基础组分,(i)至少一种二烯弹性体,(ii)至少一种增强白色填料和(iii)至少一种填料和弹性体之间的偶联剂;所述增强填料由或部分由下面将详述的增强二氧化钛制成。

II-1.二烯弹性体

用已知的方式,“二烯”弹性体或橡胶应理解为:至少部分由二烯单体形成的弹性体(即均聚物或共聚物),其中所述单体具有两个共轭或非共轭的碳-碳双键。

一般来说,“基本上不饱和的”二烯弹性体在此应理解为:至少部分由共轭二烯单体形成的二烯弹性体,所述共轭二烯单体的二烯源单元(共轭二烯)的含量大于 15%(摩尔%)。

因此,例如,二烯弹性体如 EPDM 类的二烯和 α -烯烃的丁基橡胶或共聚物不落入前述定义之内,并且特别是可以描述为“基本饱和的”二烯弹性体(低或很低的二烯源单元含量,该含量总是低于 15%)。

在“基本上不饱和的”二烯弹性体范围内,“高度不饱和的”二烯弹性体应理解为:其二烯源单元(共轭二烯)含量大于 50%的特定的二烯弹性体。

所给出的这些定义中,特别是如下所述的为能用于本发明组合物的二烯弹性体:

- (a)通过聚合具有 4-12 个碳原子的共轭二烯单体而得到的均聚物;
- (b)通过共聚一种或多种共轭二烯与一种或多种具有 8-12 个碳原子的乙烯基芳族化合物而得到的共聚物;

(c)通过共聚乙烯,具有 3-6 个碳原子的 α -烯烃以及具有 6-12 个碳原子的非共轭二烯单体而得到的三元共聚物,例如由乙烯,丙烯以及前述的非共轭二烯单体特别是如 1,4-己二烯,亚乙基降冰片烯或二环戊二烯所得到的弹性体;

(d)异丁烯和异戊二烯的共聚物(丁基橡胶),以及还有被卤化的,特别是氯化或溴化的这类共聚物。

尽管本发明应用于任何种类的二烯弹性体,但轮胎领域普通技术人员应理解的是,特别是当橡胶组合物用于胎面时,本发明首要地使用基本不饱和二烯弹性体,特别是上述(a)或(b)。

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(C₁₋₅烷基)-1,3-丁二烯,如 2,3-二甲基-1,3-丁二烯,2,3-二乙基-1,3-丁二烯,2-甲基-3-乙基-1,3-丁二烯,2-甲基-3-异丙基-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例如是:苯乙烯,邻-,间-,和对-甲苯乙烯,工业混合物“乙烯基甲苯”,对叔异丁基苯乙烯(para-tertiobutylstyrene),甲氧基苯乙烯,氯苯乙烯,乙烯基 1,3,5-三甲基苯,二乙烯基苯和乙烯基萘。

共聚物可以包含:99%和 20%重量之间的二烯单元以及 1%和 80%重量之间的乙烯基芳族单元。弹性体可具有任何的微结构,该微结构是所使用的聚合条件的函数,特别是其中存在或不存在的改性剂和/或无规则化制剂以及改性剂和/或无规则化制剂用量的函数。例如,弹性体可以是嵌段、统计学顺序的或微顺序的弹性体,并且可以在分散体中或溶液中进行制备;它们可以与偶联剂和/或星化(starring)或官能化制剂偶联和/或星化或官能化。

优选的是聚丁二烯,特别是 1,2-单元含量在 4%和 80%之间的聚丁二烯,或顺-1,4[键]含量大于 80%的聚丁二烯;聚异戊二烯,丁二烯-苯乙烯共聚物,特别是苯乙烯含量在 5%和 50%重量之间,更特别是在 20%和 40%之间,丁二烯部分的 1,2-键含量在 4%和 65%之间,反-1,4-键含量在 20%和 80%之间的那些物质;丁二烯-异戊二烯共聚物,特别是异戊二烯含量在 5%和 90%重量之间且玻璃化转移温度(Tg)在-40℃和-80℃之间的那些物质;异戊二烯-苯乙烯共聚物,特别是苯乙烯含量在

5%和 50%重量之间且 T_g 在 -25°C 和 -50°C 之间的那些物质。

在丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物的情况下，特别适合的是如下物质：苯乙烯含量在 5%和 50%重量之间，更特别是在 10%和 40%重量之间，异戊二烯含量在 15%和 60%重量之间，更特别是在 20%和 50%之间，丁二烯含量在 5%和 50%重量之间，更特别是在 20%和 40%之间，丁二烯部分的 1,2-单元的含在 4%和 85%之间，丁二烯部分的反-1,4-单元的含在 6%和 80%之间，异戊二烯部分的 1,2-加上 3,4-单元的含在 5%和 70%之间，异戊二烯部分的反-1,4-单元的含在 10%和 50%之间；更为一般地是，丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物的 T_g 在 -20°C 和 -70°C 之间。

根据本发明优选的实施方案，本发明组合物的二烯弹性体选自高度不饱和的二烯弹性体，所述弹性体由聚丁二烯(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)，丁二烯-丙烯腈共聚物(NBR)，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)，或这些化合物两种或多种的混合物。

当本发明的组合物打算用于胎面时，二烯弹性体优选为于溶液中制备的丁二烯-苯乙烯共聚物，其苯乙烯含量在 20%和 30%重量之间，丁二烯部分的乙烯基键含量在 15%和 65%之间，反-1,4 键含量在 20%和 75%之间，并且玻璃化转移温度在 -20°C 和 -55°C 之间；该丁二烯-苯乙烯共聚物能与顺 1,4 键含量优选大于 90%的聚丁二烯混合使用。

根据本发明的另一有利的实施方案，特别是当本发明用于胎侧时，本发明的组合物可以包含至少一种基本上饱和的二烯弹性体，特别是至少一种 EPDM 共聚物，不管该共聚物例如与一种或多种上述高度不饱和二烯弹性体混合使用与否。

当然，本发明的组合物可以包含单一的二烯弹性体或若干种二烯弹性体的混合物，所述二烯弹性体可与除二烯弹性体以外的任何种类的合成弹性体结合使用，或甚至可与除弹性体以外的聚合物结合使用，所述聚合物例如热塑性聚合物。

II-2.增强填料

在本申请中，“增强”白色填料应理解为这样的白色填料(即无机填

料，特别是矿物填料，有时还称之为“纯填料”），它能够在除中间体偶联剂以外没有其它手段的情况下，独立地增强制备轮胎的橡胶组合物，换句话说，它能够替代轮胎级炭黑这样的常规填料的增强功能。

借助由或部分由增强二氧化钛，即具有下面特性的二氧化钛制备的增强白色填料，而增强本发明的组合物：

(a)其 BET 比表面积在 20 和 $200\text{m}^2/\text{g}$ 之间；

(b)其平均粒度(以质量计)， d_w 在 20 和 400nm 之间；

(c)用所谓的超声瓦解测试法，在 600 瓦超声探头 100%功率处测量的其瓦解速率， α ，大于 $2 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$ 。

“二氧化钛”应理解为已知结构式 TiO_2 的任何化合物及其可能的水合物形式，特别可以是这种二氧化钛的结晶形式（例如金红石，锐钛矿或这两种结晶变种的混合物）。当然，该结构式是除任何杂质以外所给出的，因此应理解的是，二氧化钛可以包含很少比例、特别是在加工过程中和用于其制备的原料中所留着的杂质。

通常已知的是，为了获得由填料赋予的最佳增强性能，对于填料而言重要的是存在于橡胶基体中的最终形态，所述最终形态为：尽可能细碎并且尽可能均匀分布。因此，只有填料具有十分良好的性能，即在与弹性体混合期间首先掺入基体中然后进行瓦解以便均匀地分散于基体中的话，才能达到所述的条件。

填料的固有分散性能利用描述于上面第 I 部分中的所谓超声瓦解试验，借助测量其瓦解速率 α 而进行评估。

应指出的是，对于速率 α 大于 $2 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$ ，二氧化钛具有良好的分散性，也就是说，通过对根据现有技术的原理制备的橡胶组合物的断面在光学显微镜检查时的反射，来观察很少的微粒凝聚物。

为增强二氧化钛在二烯橡胶基体中甚至更好的分散，并因此为了最佳增强而言，优选的是，瓦解速度 α 大于 $5 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$ 。当本发明用来制备具有低滚动阻力的胎面时，这将是特别有益的。

对于小于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积，尽管组合物具有易加工性和减少的滞后性，但将观察到断裂性和耐磨性的下降；对于大于 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积，未固化状态的加工将变得更为困难(更高的门尼塑性)并因此对填料的分散将有负面影响。对于大于 400nm 的超大尺寸 d_w ，颗粒

将造成局部应力这样的缺陷并对耐磨性不利;另一方面,对于小于 20nm 的太小的大小 d_w , 将损害未固化状态下的加工性能以及加工期间填料的分散性。由于上述的这些理由, BET 表面积优选在 30-150m²/g 的范围内, 粒度 d_w 优选在 30-200nm 的范围内。

更为优选的是, 特别是当本发明的组合物用于具有低滚动阻力的胎面时, 增强二氧化钛将具有至少之一的下列特性, 优选同时具有这两种特性:

BET 表面积在 40-140 m²/g 的范围内;

粒度 d_w 优选在 50-150nm 的范围内。

增强二氧化钛颗粒此外还具有足够的表面活性, 即相对于偶联剂是活性的足够数量的 (Ti-OH) 表面官能团, 这对于由填料赋予的增强功能, 并因此对本发明的橡胶组合物的机械性能来说是特别有利的。

当然, 可以存在的增强二氧化钛的物理形态为无形的, 即使它呈粉末, 微珠, 无定形颗粒, 颗粒, 小球或任何其它的致密形式。

上述的增强二氧化钛可以独立地使用或与一种或多种其它的增强填料, 例如第二白色填料如二氧化硅或增强氧化铝结合使用。在二氧化硅的情况下, 优选的是使用高度分散的沉淀二氧化硅, 特别是当本发明用来制备具有低滚动阻力的轮胎时;作为所述优选高度分散二氧化硅的非限定性例子, 可以提及的是: 得自 Degussa 的二氧化硅 BV3380 和 Ultrasil7000, 得自 Rhône-Poulenc 的二氧化硅 Zeosil1165MP 和 1115MP, 得自 PPG 的二氧化硅 Hi-Sil2000 和得自 Huber 的二氧化硅 Zeopol8715 或 8745。如果使用增强氧化铝, 优选的是如上述 EP-A-0 810 258 申请中描述的高度分散的氧化铝, 例如氧化铝 A125 或 CR125(得自 Baikowski), APA-100RDX(得自 Condea), Aluminoxid C(得自 Degussa)或 AKP-G015(得自 Sumitomo Chemicals)。

单独或与第二白色填料结合的增强二氧化钛, 也可以与一种或多种常规的轮胎级炭黑一起于掺混物, 即混合物中使用。合适的炭黑是所有的炭黑, 特别是常用于轮胎特别是用于轮胎的胎面中的 HAF, ISAF 或 SAF 型炭黑。作为所述炭黑的非限定性例子, 可以提及的是炭黑 N115, N134, N234, N339, N347 和 N375。存在于总增强填料中的炭黑量可以在宽范围内改变, 然而, 所述炭黑量优选低于存在于橡胶组

合物中增强白色填料的量。

优选的是，在本发明的组合物中，增强二氧化钛构成总增强填料的绝大部分，即大于 50%重量；所述增强二氧化钛可以有利地构成整个的增强填料。

优选的是，本发明组合物中总增强填料的量从 20-400phr，更优选从 30-200phr，最佳用量根据预定用途将有所不同：以已知的方法，例如用于自行车胎所期望的增强填料量明显低于用于客车或用于公用事业车辆如重型车辆所需要的增强填料量。更优选的是，特别是当本发明的组合物打算用于胎面时，增强白色填料的量在 50 和 150phr 之间选择。

作为适用于本发明橡胶组合物的增强二氧化钛的例子，可以提及的是由 Degussa 以商品名“P25”出售的二氧化钛(约 70%锐钛矿和 30%金红石-纯度大于 99.5%)，尤其是作为化妆品或药品制剂中的防紫外线保护剂，或作为硅聚合物的热稳定剂。

II-3.偶联剂

本领域普通技术人员熟知的是，必需使用增强白色填料，如二氧化硅或增强氧化铝，也称之为粘合剂的偶联剂(白色填料/弹性体)，其作用是在白色填料和弹性体之间产生连接(或“偶联”)，与此同时有利于所述白色填料在弹性基体内的分散。

为完全履行增强填料在本发明橡胶组合物中的作用，前述的增强二氧化钛也要求使用所述的偶联剂。

更精确地说，“偶联”剂(填料/弹性体)应理解为：能在填料和弹性体之间建立足够的化学和/或物理连接，同时有利于所述填料在弹性基体内的分散这样的制剂；至少为双官能的所述的偶联剂例如具有简化的通式“Y-T-X”，式中：

Y 表示能与白色填料进行物理和/或化学连接的官能团(“Y”官能团)，所述的连接能够例如在偶联剂的硅原子和填料的表面羟基(OH)基团(例如在二氧化硅场合的表面硅醇)之间形成；

X 表示能与弹性体进行物理和/或化学连接的官能团(“X”官能团)，例如借助硫原子；

T 表示使之能够连接 Y 和 X 的烃基团。

特别是，偶联剂不能与复盖填料的普通制剂混淆，所述普通制剂用已知的方式可以包含相对于填料是活性的 Y 官能团，但是没有相对于弹性体是活性的 X 官能团。

所述不同效力的偶联剂描述于许多文献中，并且对于本领域普通技术人员来说是显而易见的。事实上，在能用来制备轮胎的二烯橡胶组合物中，能保证或可能保证二氧化硅和二烯弹性体之间的有效连接或偶联的任何偶联剂均可以使用，例如，有机硅烷，特别是多硫化烷氧基硅烷或巯基硅烷，或具有上述 X 和 Y 官能团的聚有机硅氧烷。

特别是，使用多硫化烷氧基硅烷，如下列专利中所述的：US-A-3 842 111，US-A-3 873 489，US-A-3 978 103，US-A-3 997 581，US-A-4 002 594，或近年来的专利，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，其描述了所述已知的化合物。

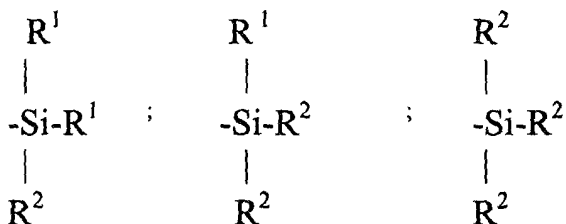
不被下面的定义所局限，特别适用于实施本发明的是所谓的“对称的”多硫化烷氧基硅烷，该硅烷满足下面的通式(I)：

(I) $Z-A-S_n-A-Z$ ，式中：

n 为 2-8 的整数(优选 2-5)；

A 是二价烃基团(优选为 C_{1-18} 亚烷基基团或 C_{6-12} 亚芳基基团，更准确地说是 C_{1-10} ，尤其为 C_{2-4} 的亚烷基，特别是亚丙基)；

Z 相当于下面结构式：



式中：

基团 R^1 可以被取代或不被取代，并且可以相同或不同，并且表示 C_{1-18} 烷基基团， C_{5-18} 环烷基基团，或 C_{6-18} 芳基基团(优选 C_{1-6} 烷基基团，环己基或苯基基团，特别是 C_{1-4} 烷基基团，更为优选是甲基和/或乙基)，

基团 R^2 可以被取代或不被取代，并且可以相同或不同，并且表示 C_{1-18} 烷氧基基团或 C_{5-18} 环烷氧基基团(优选 C_{1-8} 烷氧基基团或 C_{5-8} 环烷

氧基基团，更为优选是甲氧基和/或乙氧基)。

在根据上面结构式(I)的多硫化烷氧基硅烷的混合物的情况下，特别是常规的，市售的混合物的情况下，应理解的是，“n”的平均值为一分数，优选在 2 和 5 之间。

更准确地说，合适的多硫化烷氧基硅烷是二(烷氧基(C₁₋₄)硅烷基丙基)，特别是二(三烷氧基(C₁₋₄)硅烷基丙基)的多硫化物(特别是二硫化物或四硫化物);特别是二(3-三甲氧基硅烷基丙基)或二(3-三乙氧基硅烷基丙基)的多硫化物。在这些化合物中，优选的是使用：结构式为 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ 的二(3-三乙氧基硅烷基丙基)四硫化物，缩写为 TESPT;或者是结构式为 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ 的二(三乙氧基硅烷基丙基)二硫化物，缩写为 TESP。TESPD 例如由 Degussa 以商品名 Si266 或 Si75 出售(在后者的情况下，为二硫化物(75%重量)和多硫化物的混合物)，或者由 Witco 以商品名 Silquest A1589 出售。TESPT 例如由 Degussa 以商品名 Si69 出售(或者当它载在 50%重量炭黑上时为 X50S)，或者由 Witco 以商品名 Silquest A1289 出售(在这两种情况下，多硫化物的商品混合物，其 n 的平均值约等于 4)。

根据预定的用途，所用弹性体的性质，以及如果合适的话被任何其它用作补充增强填料的白色填料补充的、增强二氧化钛的量，本领域普通技术人员能调节本发明组合中偶联剂的含量。

为考虑可以使用的增强白色填料的比表面积和密度差别，以及偶联剂的摩尔质量，因此，优选的是对于每一种使用的白色填料，以每平方米增强白色填料的摩尔数来确定偶联剂的最佳用量；该最佳用量根据重量比[偶联剂/增强白色填料]，填料和 BET 比表面积和偶联剂的摩尔质量(下面称之为 M)，由下面的公式计算得到：

$$(\text{摩尔/平方米白色填料}) = [\text{偶联剂/增强白色填料}](1/\text{BET})(1/M)$$

优选的是，在本发明组合中使用的偶联剂的用量以每平方米总增强白色填料计在 10^{-7} 和 10^{-5} 摩尔之间，当后者构成所存在的唯一增强白色填料时，即为每平方米增强二氧化钛的摩尔数。更优选的是，偶联剂的用量以每平方米总增强白色填料计在 5×10^{-7} 和 5×10^{-6} 摩尔之间。

考虑上述的用量，相对于二烯弹性体的重量，偶联剂的用量通常优选的是在 1 和 20phr 之间，更优选在 3 和 15phr 之间。

当然，所使用的偶联剂首先能够接枝(通过“X”官能团)至本发明组合物的二烯弹性体上，如此官能化或“预偶联”的弹性体，然后将包含用于增强二氧化钛的自由“Y”官能团。另外，偶联剂也能事先接枝(通过“Y”官能团)至增强二氧化钛上，如此“预偶联”的填料然后借助自由“X”官能团将能够连接至二烯弹性体上。

然而，特别是由于在未固化态本发明组合物更好的加工性，因此，优选的是，使用自由（即非接枝）态或接枝至增强二氧化钛上的偶联剂。

II-4 各种添加剂

当然，除已描述的化合物以外，本发明的组合物包含：用于制备轮胎的二烯橡胶组合物中常用的所有或部分成分，如增塑剂，颜料，轮胎抗氧化剂的保护剂，抗臭氧化剂，硫基或硫和/或过氧化物基和/或双马来酰亚胺给体基的交联体系，硫化促进剂，硫化活性剂，增量油等。这些物质也可以与本发明的增强白色填料缔合，如果需要可以与常规的非增强白色填料，如粘土，膨润土，滑石，白垩或高岭土，甚至与具有着色剂或防紫外线保护作用功能的常规二氧化钛缔合。

为制备彩色橡胶组合物，因此可能使用本领域普通技术人员熟知的任何种类的着色剂，所述着色剂可能是有机或无机的，并且溶于或不溶于本发明的组合物中。借助例子，可以提及的无机着色剂例如，粉末金属，特别是粉末铜或铝，或各种金属氧化物，特别是硅酸盐，铝酸盐或钛酸盐，氧化铁或氢氧化铁，不同金属元素如 Co, Ni, Al 或 Zn 的混合氧化物。另外还可以提及的是有机颜料，如阴丹酮，二-酮-吡咯并-吡咯或偶氮缩合物，或有机金属颜料如酞菁染料。因此，本发明组合物的色彩能在很宽的范围内改变，例如不同色调的红色，橙色，绿色，黄色，蓝色或棕色或灰色。另外也可能不使用着色剂，并且选择保留增强填料的原色，不管后者是白色还是已预先着色。

对于本发明彩色橡胶组合物的防老化保护而言，有利的是，能使用保护体系，如上述的申请 WO99/02590 和 WO99/06480 中所述的保护体系。

除所述的偶联剂以外,本发明的橡胶组合物还包含:增强白色填料或更具体地说加工助剂的遮盖剂(例如包含单一官能团 Y),已知由于改进了橡胶基体中白色填料的分散性并降低了组合物的粘度,因此所述增强白色填料或加工助剂易于改善未固化态的加工性能;这些制剂例如是烷基烷氧基硅烷(特别是烷基三乙氧基硅烷),多元醇,聚醚(例如聚乙二醇),伯,仲或叔胺,羟基化或可水解的聚有机硅氧烷,例如 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)。

II-5 组合物的制备

利用本领域普通技术人员熟知的工艺,例如通过在内部浆式混合机中,进行一段或两段热机械加工,然后在外部混合机中进行混合,而制备橡胶组合物;在所述混合期间,掺入例如如上在 EP-A-0 501 227 中所述的硫化(交联)体系。

根据常规的一段法,例如将除硫化体系以外的所有所需成分引入常规的内部混合机中;当填料的表观密度较低时,优选的是,将添加分成若干个部分。该第一捏合段的结果在外部混合机上,通常在开炼机上取得,然后将硫化体系添加至其中。尤其是借助使混合物经受补充的热机械处理时,可以在内部混合机中添加第二段。

不言而喻的是,本发明涉及先前所述的、处于未固化态(即固化前)和固体态(即交联或硫化之后)的组合物。

当然,本发明的组合物可以单独使用或与能用于制备轮胎的任何其它橡胶组分混合使用。

III. 本发明实施方案的实施例

III-1. 所使用的填料

在下面实施例中所使用填料的特性汇编于表 1 中。标记 A 的填料是增强二氧化钛(P25, 得自 Degussa);而填料 B 是常规的、非增强二氧化钛(Pronox RKB6, 得自 Bayer),它能在轮胎的白色-彩色胎侧中使用用作白色填料。

此外,还需指出的是,填料 A 将有利地满足下面所有的特性:

BET 表面积在 $40-140\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内;

粒度 d_w 在 $50-150\text{nm}$ 范围内;

瓦解速率 α 大于 $5 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$ 。

图 2 和 3 模拟了凝聚物大小的进展曲线 $[1/d_v(t) = f(t)]$ ，所述凝聚物分别是由填料 A 和 B 超声瓦解测试所记录到的。由图 2 和 3 可以清楚地看出：所记录的第一点(从 0-30 秒的“t”)相当于初始平均直径的量度 $d_v[0]$ ，然后(在探头启动之后)，渐渐推移(在此“t”从 30 秒至约 3-4 分钟)至瓦解的稳定态条件，在此期间，“ d_v ”的倒数随“t”线性地改变；在约 8 分钟之后停止记录数据。借助线性回归的初步计算由此推导出在稳定态瓦解条件区域内的瓦解速率 α ，所述线性回归是由粒度分析仪计算机完成的(在约 4-8 分钟之间)。

III-2.组合物的制备

按照下面的方法，用已知的方式制备下面将进行测试的组合物：将二烯弹性体引入 300 毫升容积的内部混合机中填充至 75%，混合机的初始罐温约为 90℃；然后，在进行合适的捏合时间之后，例如约 1 分钟之后，除硫化体系以外，添加所有的配料，包括填料和缔合的偶联剂。然后进行约 10 分钟的热机械加工，搅拌叶片的平均速度为 70rpm，直至达到约 160℃的排胶温度为止。

回收如此得到的混合物，然后在 30℃的外部混合机(均化整理机)上，添加硫化体系(硫和亚磺酰胺类主促进剂)。硫化(固化)在 150℃进行 40 分钟。

III-3.测试

在下面，针对用于制备轮胎或胎面，特别是可用于制备彩色轮胎的两种二烯橡胶组合物进行对比。

二烯弹性体是在溶液中制备的、包含 25%苯乙烯，58%1,2-聚丁二烯单元和 23%聚丁二烯反-1,4 单元的 SBR(苯乙烯-丁二烯共聚物)。

这两种组合物除下列差别以外是相同的：

第 1 号组合物(本发明)：由增强二氧化钛构成的填料(填料 A)；

第 2 号组合物(不是本发明的)：由常规的即非增强二氧化钛构成的填料(填料 B)。

表 2 和表 3 连续地示出了不同组合物的配方(表 2-不同产物的用量，以 phr 表示)，以及在 150℃固化 40 分钟之前和之后的性能(表 3)。图 4 示出了以延伸率(%)为函数，模量(MPa)的曲线；这些曲线以 C1 和 C2 表示，并分别相应于橡胶组合物第 1 号和第 2 号。

在此，以相当于约 9.4×10^{-7} 摩尔/米² 白色填料(二氧化钛)表面复盖率的量，引入偶联剂 TESPT(Si69)，不管该白色填料是增强填料还是非增强填料;事实上，为了该对比试验的需求，也在对比组合物中使用偶联剂，所述对比组合物仅包含一种常规的二氧化钛(非增强的)。以与增强填料 A 相等的体积引入非增强填料 B。

不同结果的研究表明：在固化之后，第 1 号组合物的增强程度明显大于对比组合物(第 2 号)的增强程度：

更高的断裂应力(高 27%);

高度变形时的模量(M100 和 M300)和比值(M300/M100)稍高，对于本领域普通技术人员来说，这些结果清楚地表明了本发明组合物更好的增强;

所附的图 4 证实了上面的结果：对于 100%或更大的延伸率，应指出的是，在第 1 号组合物的情况下，模量将明显地更大，当延伸率增加时，模量甚至变得更大;该性能清楚地表明：在增强白色填料和弹性体之间发生了特别好的相互作用。

此外，与通过炭黑增强的常规组合物相比，滞后性能(损失 HL，动态性能 ΔG^* 和 $\tan(\delta)_{\max}$)显示出了明显的增加(相对地，轮胎级炭黑 N234 的 HL 为 32%， ΔG^* 约 6.3MPa，而 $\tan(\delta)_{\max}$ 约 0.36)。

至于门尼塑性值，例如当与用炭黑增强的常规组合物相比时(在 N234 炭黑的情况下，门尼塑性约为 64MU)，不仅第 2 号对比组合物(预期不存在常规二氧化钛增强)，而且由增强二氧化钛填充的本发明的组合物，它们均保持较低值;对于本发明的组合物而言，这相当于未固化态时良好的加工性能。

总之，本发明组合物的特定的二氧化钛将赋予组合物以极为有利的性能，特别是，当这些组合物用于具有低滚动阻力的彩色轮胎，或用于所述轮胎的彩色胎面时：

首先，是在抗老化性和防紫外线作用方面的改进，这对于美学和色彩的稳定性将是特别有益的;

其次是，当与炭黑相比时，在滞后性方面的改进，这将使滚动阻力降低;以及在湿的，冰或雪复盖的地面上抓着力改进;

最后是，包含增强二氧化钛的组合物的增强能力和耐磨性，这些对

于常用于现有技术的轮胎橡胶组合物中的二氧化钛来说是未知的。

表 1

TiO ₂ 填料:	A	B
He 密度(g/ml)	3.81	3.85
BET 表面积(m ² /g)	50	9
d _w (nm)	91	1860
α(μm ⁻¹ /s)	0.113	0.013

表 2

组合物序号	1	2
SBR(1)	100	100
填料 A	95	-
填料 B	-	96
Si69	2.4	0.4
ZnO	2.5	2.5
抗臭氧蜡	1.5	1.5
硬脂酸	2	2
抗氧化剂(2)	1.9	1.9
DPG(3)	0.6	0.6
硫	1.5	1.5
CBS(4)	2.5	2.5

(1)丁二烯-苯乙烯共聚物

(2)N-1, 3-二甲基丁基-N-苯基对苯二胺

(3)二苯胍

(4)N-环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺

表 3

组合物序号	1	2
塑性(MU)	42	28
M10(MPa)	4.1	3.1
M100(MPa)	3.5	3.0
M300(MPa)	8.6	4.6
M300/M100	2.5	1.5
断裂应力(MPa)	9.8	7.4
HL%	16.9	9.7
ΔG [*]	1.69	0.45
tan(δ) _{max}	0.260	0.168

图 1

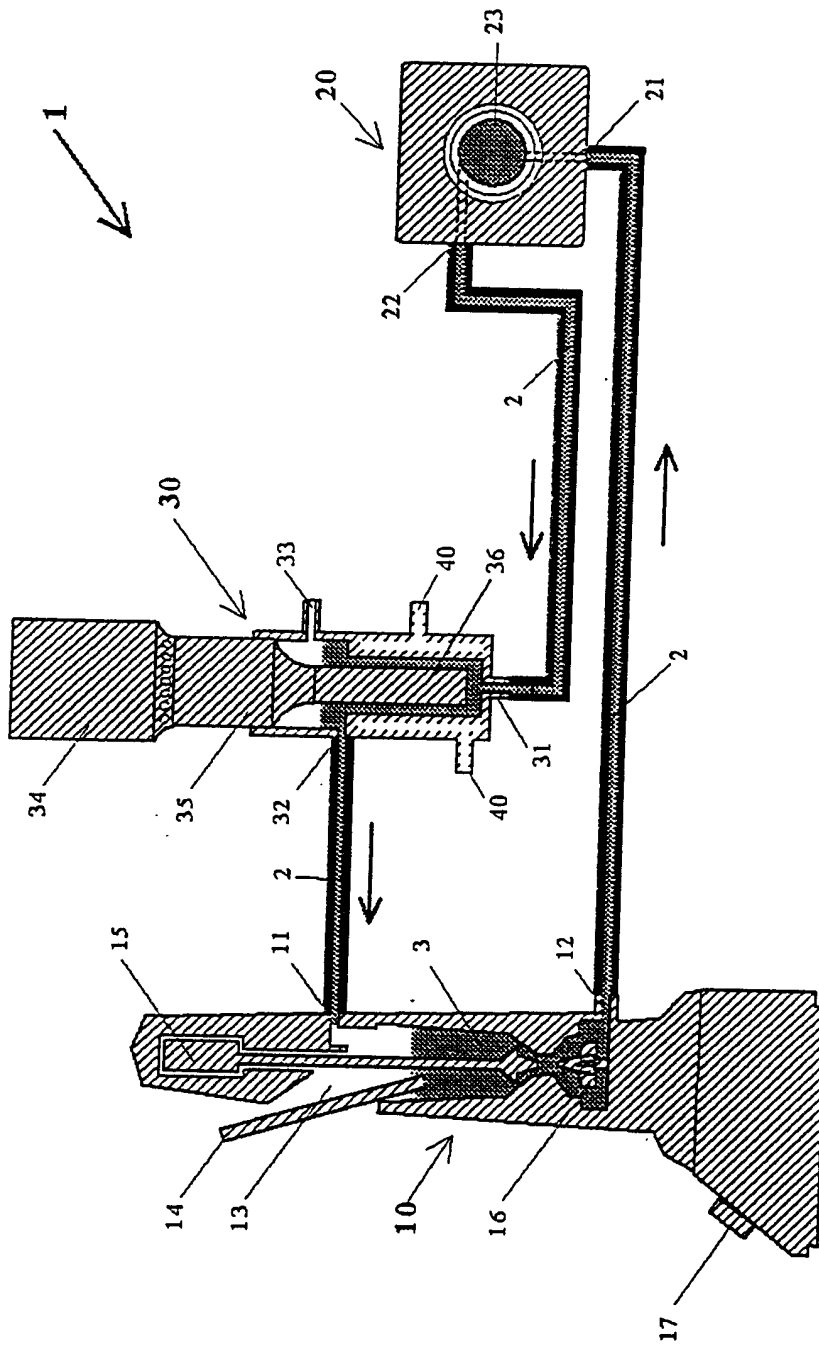


图 2

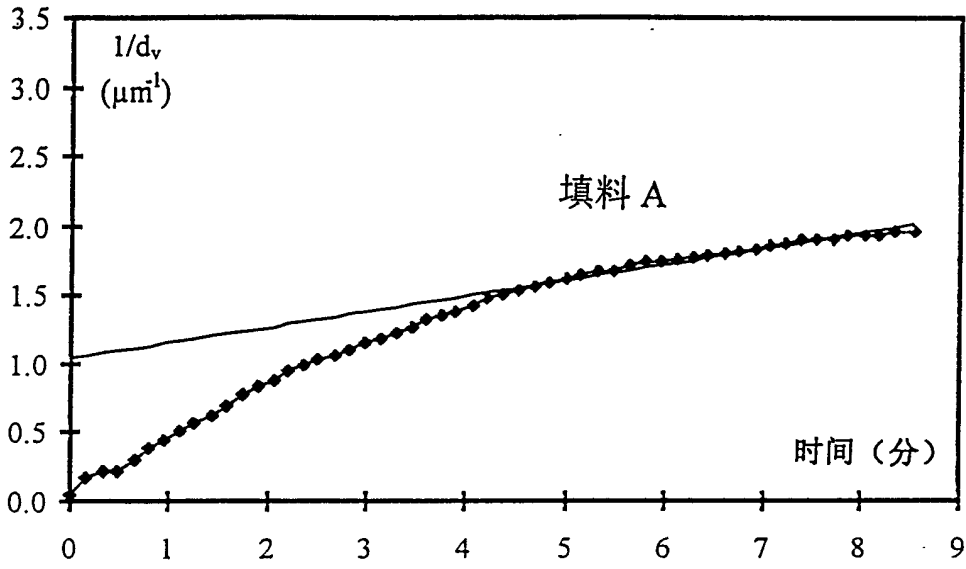


图 3

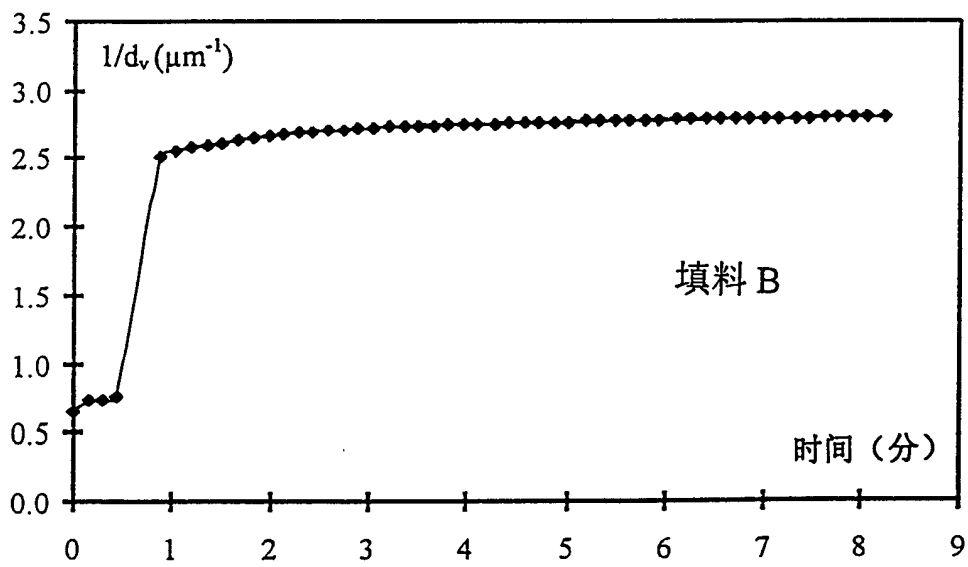


图 4

