[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08J 3/24

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95108666.9

[45]授权公告日 2002 年 7 月 10 日

[11]授权公告号 CN 1087319C

[22]申请日 1995.8.3
[21]申请号 95108666.9
[30]优先权
[32]1994.8.3 [33]FR [31]94/09740
[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 布里吉特·肖维恩
让-吕克·芒格瑞特
审查员 李茂家

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 于 辉

权利要求书 3 页 说明书 27 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种不含致癌亚硝胺前体的橡胶组合物及其用途

[57]摘要

一种不含至少一种致癌亚硝胺前体的橡胶组合物，它能在95℃－140℃的温度下硫化，它具有的硫化体系包括：a)硫；b)促进剂化合物；c)超促进剂化合物；d)硫化胺类活性剂。以及，一种在生产新轮胎或修复和/或翻新旧轮胎中硫化该组合物的方法。

ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1、 一种不含至少一种致癌亚硝胺前体的组合物，它包括至少一种选自由天然橡胶、聚异戊二烯、聚丁二烯、苯乙烯－丁二烯共聚物、苯乙烯－异戊二烯共聚物、丁二烯－异戊二烯共聚物、及苯乙烯－丁二烯－异戊二烯三元共聚物组成的组中的橡胶，它能在 95℃－140 ℃的温度下硫化，其特征在于作为硫化体系，它包括：

a) 硫；

b) 至少一种选自由苯并噻唑二硫化物和巯基苯并噻唑组成的组中的促进剂化合物；

c) 至少一种选自由四苄秋兰姆二硫化物及二苄基二硫代氨基甲酸锌组成的组中的超促进剂化合物；

d) 至少一种选自由胺、胍、醛和胺的缩合物，和季铵盐组成的组中的硫化胺类活性剂。

2、根据权利要求 1 的组合物，其特征在于它含有天然橡胶或天然橡胶和至少一种选自由聚异戊二烯、聚丁二烯、苯乙烯－丁二烯共聚物、苯乙烯－异戊二烯共聚物和丁二烯－异戊二烯共聚物，及苯乙烯－丁二烯－异戊二烯三元共聚物组成的组中的一种其它橡胶的混合物。

3、根据权利要求 1 或 2 的组合物，其特征在于，它含有至少一种选自由碳黑、填充油、增粘剂组成的组中的添加剂。

4、根据权利要求 1 的组合物，其特征在于，相对于每 100 重量份的橡胶，硫的量是 0.5-5 重量份。

5、根据权利要求 4 的组合物，其特征在于，相对每 100 重量份的橡胶，硫的量是 1-3 重量份。

6、根据权利要求 1 的组合物，其特征在于，相对于

每100重量份的橡胶，化合物b)的量是0.1-3重量份。

7、根据权利要求6的组合物，其特征在于，相对于每100重量份的橡胶，化合物b)的量是0.2-2重量份。

8、根据权利要求1的组合物，其特征在于，相对于每100重量份的橡胶，化合物c)的量是0.2-3重量份。

9、根据权利要求8的组合物，其特征在于，相对于每100重量份的橡胶，化合物c)的量是0.4-2重量份。

10、根据权利要求1的组合物，其特征在于，相对于每100重量份的橡胶，化合物d)的量是0.05-1重量份。

11、根据权利要求10的组合物，其特征在于，相对于每100重量份的橡胶，化合物d)的量是0.1-0.5重量份。

12、根据权利要求1的组合物，其特征在于，它含有作为化合物d)的二苯基胍。

13、根据权利要求1的组合物，其特征在于它能在95℃-115℃的温度下硫化。

14、根据权利要求1-13的任何一项的组合物作为连接橡胶用于连接两个预硫化橡胶部件的用途。

15、根据权利要求14的用途，其特征在于所述的两个橡胶部件是新轮胎或胎面翻新轮胎的一部分。

16、根据权利要求1-13的任何一项的组合物作为橡胶部件的修复橡胶的用途。

17、根据权利要求16所述的用途，其特征在于所述的橡胶部件是旧轮胎的一部分。

18、根据权利要求1-13的任何一项的组合物在轮胎的冷翻新过程中作为连接橡胶的用途。

19、一种包括在95℃-140℃的温度下硫化根据权利要求1-13的任何一项的组合物的方法。

20、根据权利要求 19 的方法，其特征在于硫化是在95℃－115℃的温度下进行的。

21、根据权利要求 19 或 20 的方法，其特征在于，它包括硫化所述组合物以连接两个预硫化橡胶部件，该组合物作为所述部件之间的连接橡胶。

22、根据权利要求 21 的方法，其特征在于它包括在生产新轮胎中硫化所述组合物。

23、根据权利要求 21 的方法，其特征在于它包括在修复和/或翻新旧轮胎中硫化所述组合物。

24. 一种用于连接两个至少部分硫化的橡胶部件的连接橡胶，其特征在于其基于权利要求 1 所述的组合物。

25. 如权利要求 24 所述的连接橡胶，其特征在于所述的两个橡胶部件形成一个新轮胎或胎面翻新轮胎的一部分。

26. 如权利要求 25 所述的连接橡胶，其特征在于连接橡胶被置于轮胎的外胎面和胎体之间。

27. 一种用于橡胶部件的修复橡胶，其特征在于其基于权利要求 1 所述的组合物。

28. 如权利要求 27 所述的修复橡胶，其特征在于所述的橡胶部件是旧轮胎的一部分。

29. 一种含有如权利要求 24－26 任一项所述的连接橡胶的新轮胎或胎面翻新轮胎。

30. 一种含有如权利要求 27 或 28 所述的修复橡胶的旧轮胎。

说　　明　　书

一种不含致癌亚硝胺前体的橡胶组合物及其用途

本发明涉及一种含有至少一种橡胶的组合物，所述组合物特别地可用来作为新轮胎生产中的连接橡胶，或作为旧轮胎翻新或修复时的连接橡胶或修复橡胶。

本发明还涉及一种其要点是硫化该组合物的方法，例如，以保证橡胶部件之间的连接，特别是在轮胎的生产，翻新或修复中橡胶部件之间的连接。

有两种主要的翻新方法是已知的，即：

－－一种方法，也叫“模具翻新”或“热翻新”，其要点是将一个新的没有胎面花纹的外胎面放置到一个去掉胎冠(decapped)并刷过之后的旧(车轮的)外胎身上，在压力和约150℃的温度下，在模具中固化，如此形成的轮胎组件；通过压力下的热模的作用，由于这一操作就赋予了胎面花纹。

－－第二种方法是基于“冷硫化”的概念，也就是说在相对较低的温度下，即95－140℃之间，特别是在95－115℃之间进行硫化。

例如，第二种冷硫化方法在美国专利US 3 951 720, 2 976 910, 3 136 673 和 3 236 709 中以及“Tire Technology International 1993”(The Annual Review of Tire Materials and Tire Manufacturing Technology, UK & International Press, 1993, p.194)中有所描述。

在该方法中，将一个橡胶配制原料层插入去掉胎冠

的轮胎和预固化的替代外胎面之间，这一层用来保证在低温固化后材料的连接。该橡胶配制品在本领域中通常称之为“连接橡胶”。因为外胎身和替代外胎面已经过硫化，所以翻新的预固化温度应当尽可能低，以致不损害轮胎的性能，这一点正如文献“La chaleur raccourcit la vie du pneumatique”[加热缩短轮胎的寿命](Bandag, Communication Pneu,1992,p.32)中所提到的。

在这种冷硫化方法中，连接橡胶对预固化的相邻混合料的良好粘结需要高度的硫化。通过低温固化的交联，连接橡胶的这种高度粘附需要得到满足。因此，对于这些连接橡胶需要使用一个在低温下十分容易反应以保证快速固化速度和高度交联的硫化体系，为改进此种类型翻新的生产和质量，硫化系统的这两种性能是必不可少的。

然而，在其正常贮存和运输过程中的温度下，这些硫化体系在通常的保存条件下，不导致连接橡胶的过早硫化也是必不少的，对于固化时十分易反应的硫化体系在其原始状态通常是不稳定的。在本领域中，为满足对硫化体系的反应活性和稳定性上的需要，一个已知的解决方法是使硫化剂，一方面，和硫化促进剂，另一方面，在贮存过程中相互分开，仅在翻新操作中使它们相互接触。例如美国专利US 2 976 910公开了一种含有或者是交联剂或者是硫化促进剂的溶液及一种含有硫化体系中其它成份的薄膜的联合应用，正如美国专利US 3136673中所公开的，也可以使用两种薄膜，其中一种含有交联剂，另一种含有硫化促进剂。

另一方面，基于严格的欧洲条例（其限制某些亚硝胺在贮存地和固化场所的量到一个极低的值），近年来

已经出现了对毒性的新的约束。

例如，在德国有“危险物质技术细则”，TRGS No. 552，它专用于亚硝胺，并确定了后者在空气中的最大浓度。

TRGS No. 552在几个技术文献中被引用，这些文献指出了亚硝胺的致癌作用，并提出了致癌亚硝胺前体产品的可能替代物：

- “一种新的安全的秋兰姆，TBzTD”（D. B. Seeberger,136th Meeting of the Rubber Division, ACS Paper No.70,1989）。

- “Les nitrosamine: un défi bien réel”［亚硝胺：真正的挑战］（H. W. Engels, Caoutchoucs & Plastiqnes,No.715,第52－57页，1992）。

- “Les nitrosamines dans l'industrie du caoutchouc: le point sur la question en République Fédérale d'Allemagne”［橡胶工业中的亚硝胺：联邦德国的焦点物质］(P. Lüpfert, Kautschuk Gummi,Kunststoffe,Vol 42,No.1,第16－21页,1989)。

- “N-nitrosamines volatiles et atmosphères industrielles”［挥发性N-亚硝胺和工业大气］（N. Daubourg, A. Coupard and A. Pepe,Caoutchoucs et Plastiques, No.717,第103－113页，1992年10月）。

在轮胎工业中，硫化促进剂常常是亚硝胺的前体；目前，主要有12种亚硝胺被划为致癌物质，并被例举在TRGS No. 552中，例如，N-亚硝基吗啉，N,N一二甲基亚硝胺，N,N一二乙基亚硝胺，这些亚硝胺绝大部分可以通过硫化促进剂产品的亚硝化降解来产生。

在工业卫生的方面，这一点是很重要的，即通常是橡胶组合物的硫化体系，以及特别是连接橡胶，应当不

是条例所覆盖的致癌亚硝胺前体。

特别是用作连接橡胶和含有完全硫化体系，也就是说既含有硫化剂又含有硫化促进剂的橡胶组合物必须同时表现出以下性质：在低温下快速固化并有高的产率，在一般的保存、贮藏和运输条件下有良好的原料稳定性，不含有条例所覆盖的作为致癌亚硝胺前体的任何化合物或组分。

在该文献中，广泛例举了低温固化的完全硫磺硫化体系。

因此，已经知道，秋兰姆或二硫代氨基甲酸盐族的超促进剂和苯并噻唑衍生物形成的混合物在低温下有高的反应活性，正如在以下文献中所引证：

－“Room Temperature Curative System for Natural Rubber”天然橡胶的室温硫化体系(S.W.SIN, Proceedings of Technology Seminar, 1978年12月4-5日，第178-186页)。

－“Vulcanization and Vulcanizing agents”硫化和硫化剂(W. Hofmann, Palmerton Publishing, New York, 1967, 第139页)。

－Encyclopedia of Chemical Technology, 化学技术百科全书，第3版（第20卷，由John Wiley & Sons, Inc.出版，1982年，第350－352页)。

而且，也知道，这些混合物可以获得高的硫化产率，正如 T. D. Skinner 和 A. A. Watson 所引证的那样(Rubber Age 99(11)，第76页，1967)。

然而，这些产品在含有它们的组合物固化时的高反应活性在相应于保存或贮藏这些组合物温度的中等温度下，通常会产生明显的预硫化和过早硫化(scorching)趋势，正如在“Prevulcanization inhibitor of

sulfur-free thiuram vulcanization" (V. Duchacek, Rubber Chem.& Technol., 46, 第504－510页, 1973)中所引证的那样。

更有甚者，能进行低温固化的许多秋兰姆和二硫代氨基甲酸盐按欧洲法律是致癌亚硝胺的前体，例如，美国专利US 3 951 720所引证的methyl zimate(二甲基二硫代氨基酸锌)，此产品是条例TRGS 552 所划定的致癌二甲基亚硝胺的前体。

此外，具有良好抗过早硫化性能和优良原料稳定性(基于橡胶组合物原料)的完全硫化体系也是已知的，这些体系的例子引证在以下文献中：

－Encyclopedia of Chemical Technology,化学技术百科全书(第3版，第20卷，由 John Wiley & Sons, Inc. 出版，1982年，第390－392页)。

－OTOS/MBT Derivative Vulcanization System (K. C. Moore, Elastomerics, 110(6), 1978, 第36－42页)。

然而，这些已知体系的中等反应活性的导致在低温下固化速度缓慢。

因此，在目前的技术中，不存在这样的完全硫化体系：它不是所规定的致癌的亚硝胺前体；但在橡胶制备，特别是连接橡胶的橡胶组合物中，能同时具有以下性能：

－－在低温下快速固化；

－－在低温下固化后有高交联产率；

－－在中等温度下(20－40℃)有良好贮存的稳定性。

本发明的目的是提出一种组合物及一种方法，其能在使用一种非毒性物质的同时获得前面提及的诸多优点。

因此，本发明的组合物没有至少一种致癌亚硝胺的前体，并包含有至少一种选自由天然橡胶、聚异戊二烯、

聚丁二烯、苯乙烯－丁二烯共聚物，苯乙烯－异戊二烯共聚物，丁二烯－异戊二烯共聚物和苯乙烯－丁二烯－异戊二烯三元共聚物组成的组中的橡胶，并能在95℃和140℃之间的温度硫化，其特征在于它包括这样的硫化体系：

a) 硫；

b) 至少一种选自由苯并噻唑基二硫化物和巯基苯并噻唑组成的组中的促进剂化合物；

c) 至少一种选自由四苄基秋兰姆二硫化物和二苄基二硫代氨基甲酸锌组成的组中的超促进剂化合物；

d) 至少一种选自由胺、胍、醛和胺的缩合物、及季铵盐组成的组中的硫化胺类活性剂(activator)。

按本发明的方法，其要点是在95℃－140 ℃的温度下硫化该组合物，例如，特别是在生产、翻新或修复轮胎中应用该方法以粘合两片橡胶。

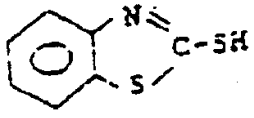
本发明的组合物还可以含有常用的填料和添加剂，例如，碳黑、硅石、硅酸、氧化锌、硬脂酸、钴盐、树脂、保护剂，特别是抗氧剂、填充油、增粘剂和各种加工试剂。

通过下面的非限制性实施例本发明可以容易地被理解。

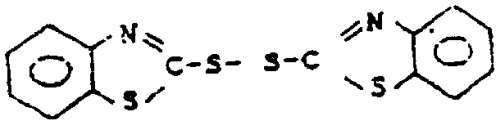
Ⅰ．结构式和缩略语

在以下说明书中使用的缩略语和其相应的化学结构式如下：

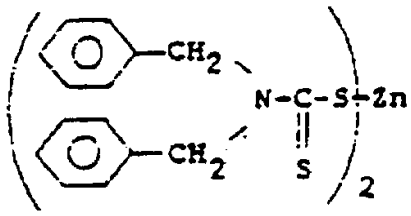
MBT：巯基苯并噻唑



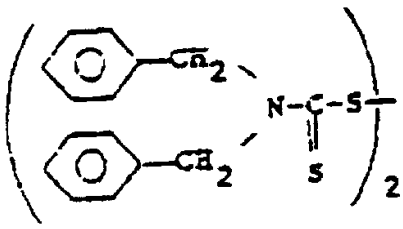
MBTS: 苯并噻唑基二硫化物



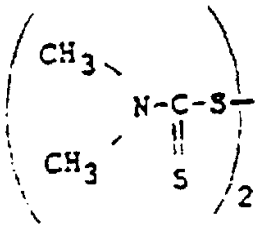
ZBEC: 二苄基二硫代氨基甲酸锌



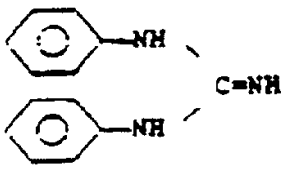
TBZTD: 四苄基秋兰姆二硫化物



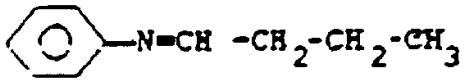
TMTD: 四甲基秋兰姆二硫化物



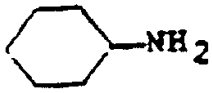
DPG: 二苯基胍



BA缩合物: 丁醛－苯胺缩合物



CHA: 环已胺



Aliquat 336®: 甲基三辛基氯化铵
(HENKEL公司)

$CH_3N[(CH_2)_7CH_3]_3Cl$

II. 定义和测试

实施例中使用的定义和测试说明如下。

1. 流变测定

使用如AFNOR标准NF-T43-015(1975年8月)描述的常规振动转子流变仪，测量温度为110℃。

流变扭矩作为时间的函数的变化描述橡胶组合物因后者在热作用下被硫交联引起的硬化(stiffening)的变化，最大流变扭矩描述了该交联反应的产率。

组合物固化的动力学特征根据以下参数按所述标准来评估

－－ts(0.2)：反应的诱导时间；

－－t99：交联反应进行至0.99 这样一个程度时的固化时间，同时满足如下关系：

$$\frac{\text{(在t99时的流变扭矩)}}{\text{(最大流变扭矩)}} = 0.99$$

－－CRI：交联速率指数，满足如下关系：

$$CRI = 100/[t99 - ts(0.2)]$$

2．门尼塑度

门尼塑度的测量是在振动稠度仪中按AFNOR标准NF-T43-005(1980，11月)中描述的原理按如下指引进行的。

原料组合物在加热到100℃的圆柱容器中成型。预热1分钟后，转子在试样中以2rpm转动，转动4分钟后测定维护这种运动的扭矩。

门尼塑度定义为ML(1+4)，用“门尼单位”(M. U.)表示：

1 M.U.=0.083牛顿·米(N.m)

门尼塑度使得记录原料橡胶组合物的稳定性（原料稳定性）随时间的变化成为可能。为了此目的，对于给定的组合物，其门尼塑度ML(1+4)是根据初始组合物和已经在40℃下贮藏老化21天后的组合物来确定的。

然后，通过下式定义的门尼增量得到这种变化：

门尼增量 = 贮藏后的ML(1+4) - 初始的ML(1+4)

Ⅲ. 实施例：

在如下实施例中，组合物可以是本发明的组合物，也可以不是本发明的组合物。除特别声明外，这些例子的组合物中，相应于组分的值是重量份。

实施例1

本实施例的目的是要显示本发明组合物在反应活性和稳定性之间的良好的综合平衡。

所制备的基本混合物有如下组成：

天然橡胶：	100
碳黑：	47
油：	15
氧化锌	5
硬脂酸	1
抗氧剂：*	2

(*)N-1,3－二甲基－N－苯基－对苯二胺

向该基础组合物中添加表1 中的不溶性硫、促进剂及活性剂。所用的不溶性硫是Kali-Chemie，Stauffer

GmbH 的 CRYSTEX® OT20 硫，它含有20wt%的环烷油。

因此，获得了称之为1.1-1.5的五种组合物。

表 1

组合物	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
MBTS	1.1			0.32	1.1
MBT		0.6	0.6		
ZDEC		0.5			
TMTD	0.22				
TBZTD					0.5
ZBEC			1.35	1.44	
DPG	0.44	0.11		0.33	
BA缩合物					0.3
不溶性硫	2.75	3	3	3	2.75

组合物1.1含有TMTD，它是所限制的致癌二甲基亚硝胺的前体，该组合物不是本发明的组合物。

组合物1.2含有ZDEC，它是受限制的致癌二乙基亚硝胺的前体，该组合物不是本发明的组合物。

组合物1.3不含胺类硫化活性剂，该组合物不是本发明的组合物。

组合物1.4和1.5 是结合促进剂和胺类硫化活性剂(MBTS/ZBEC/DPG或MBTS/TBZTD/BA缩合物)配成的，它们是本发明的组合物。

在110℃下1.1-1.5的流变特征列于表2。

表 2

组合物	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
ts(0.2)(分钟)	8.7	3.5	1.2	6.2	2.9
t99(分钟)	35	31	78	28	24
CRI(分钟$^{-1}$)	3.8	3.64	1.3	4.59	4.74
最大流变扭矩(dN.m)	16.2	13.9	12.7	14.7	14.9

组合物1.1、1.2、1.4和1.5在110 ℃下可以获得快速的固化，同时有高的硫化产率。

组合物1.3固化起来十分缓慢，并且所达的硫化产率极低。

和体系1.1和1.2比较，可以注意到，MBTS/ZBEC/DPG或 MBTS/TBZTD/BA 缩合物的结合使用导致了固化时间(t99)的缩短而速率(CRI)升高了。

本发明的组合物1.4和1.5与已知组合物(组合物1.1，1.2和1.3)相比，使得固化更快。

正如以前在第II章第2节所指出的，原料橡胶组合物的稳定性是根据在40℃下贮藏21天进行老化后的门尼塑度的变化(门尼增量)来确定的。

其结果重新组合列于表3。

表 3

组合物	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
初始ML(1+4)	40.3	48.5	48	45	42.5
贮藏后的ML(1+4)	53.5	80	52.8	49.3	49
门尼增量	13.2	32	4.8	4.3	6.5

非本发明的组合物1.1和1.2的塑度的变化(门尼增量)是非常大的，特别是在组合物1.2的情况下更是如此。

使用本发明的组合物1.4和1.5，其原料稳定性得到了明显的改进。

非本发明的组合物1.3 的稳定性也相当好。然而，正如前面结合表2所指出的，这种组合物的硫化体系并不具有足够的反应活性以使该组合物在110 ℃下具有快速固化的动力学性能。

实施例2

本实施例可以显示本发明的化合物b)和c)的相对含量的影响，其中化合物b)是MBTS，化合物C)是TBZTD 或ZBEC。

向实施例1的基础混合物中按表4添加不溶性硫、促进剂和活性剂，所用的不溶性硫是实施例1所描述的。

这样，获得了2.1-2.6的六种组合物。

表 4

组合物	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
MBTS		0.32	1.1	0.6	1.1	0.32
MBT	0.6					
ZDEC	0.5					
TBZTD					0.5	1.28
ZBEC		1.44	0.56	0.5		
DPG	0.11	0.33	0.33	0.33		
BA-缩合物					0.3	0.3
不溶性硫	3	3	3	3	2.75	2.75

组合物2.1含有ZDEC，它是所限制的致癌二乙基亚硝胺的前体，该组合物不是本发明的组合物。

组合物 2. 2- 2. 6 是本发明的组合物，是结合MBTS/ZBEC/DPG或MBTS/TBZTD/BA缩合物配成的，对这种结合的每一个，都改变了MBTS和ZBEC或TBZTD的量。

这些组合物在110℃的流变特征列于表5。

表 5

组合物	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
ts(0.2)(分钟)	3.5	6.2	11.6	15	2.9	8.5
t99(分钟)	31	28	39.2	44.8	24	25.5
CRI(分钟$^{-1}$)	3.64	4.59	3.62	3.35	4.74	5.88
最大流变扭矩 (dN.m)	13.9	14.7	16.6	15.1	14.5	14.2

组合物2.1-2.6可以在110℃下获得快速的固化，并有高的产率。

不管使用的促进剂的量是多少，结合 MBTS/ZBEC/DPG或MBTS/TBZTD/BA缩合物都可以使其具有与普通组合物(组合物2.1)相似的或更快的固化速率(CRI)。

在100℃下组合物2.1-2.6的门尼塑度的变化列于表6。

表 6

组合物	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
初始ML(1+4)	48	45	42	42	42.5	38
贮藏后的 ML(1+4)	80	49.3	46	45.1	49	47
门尼增量	32	4.3	4	3.1	6.5	9

非本发明的组合物2.1的塑度的变化相当大。

本发明的组合物2.2-2.6 的原料稳定性明显好于组合物2.1的稳定性。

实施例3

本实施例可以表明当固定化合物c)(ZBEC)时化合物b)的选择的影响。

向实施例1的基础混合物中，按表7添加不溶性硫，促进剂和活性剂，所用不溶性硫是实施例1中所描述的。

按本发明获得四种组合物3.1-3.4，它们是结合使用作为化合物b)的苯并噻唑的硫衍生物(MBT或MBTS)、作为化合物c)的ZBEC和作为化合物d)的DPG而配成的。

表 7

组合物	3.1	3.2	3.3	3.4
MBT	0.32		0.6	
MBTS		0.32		0.6
ZBEC	1.44	1.44	0.5	0.5
DPG	0.22	0.33	0.15	0.33
不溶性硫	3	3	3	3

在110℃下测得的这四种组合物的流变特性列于表8。

表 8

组合物	3.1	3.2	3.3	3.4
ts(0.2)(分钟)	4.5	6.2	5.8	15
t99(分钟)	26	28	34	44.8
CRI(分钟$^{-1}$)	4.65	4.59	3.54	3.35
最大流变扭矩(dN.m)	14.3	14.7	14.3	15.0

本发明的组合物3.1-3.4可以在110℃下获得快速固化的动力学性能，及与之并行的高硫化产率。

表9列出了在100℃下的门尼塑度的变化。

表 9

组合物	3.1	3.2	3.3	3.4
初始ML(1+4)	42	45	42	42
贮藏后的ML(1+4)	45.1	49.3	46	45.1
门尼增量	3.1	4.3	4	3.1

在所有情况下，这些组合物的原料稳定性都是优良的。

实施例4

本实施例的目的是要显示化合物d)，即胺类硫化活

性剂的选择的影响。

向实施例1的基础混合物中，按表10添加不溶性硫、促进剂和活性剂，所用不溶性硫是实施例1所描述的。

这样，就获得了本发明的四种组合物4.1-4.4，它们是以MBTS/ZBEC的结合为基础，用具有不同化学性质的胺类活性剂－－胺、胍、醛－胺缩合物、季铵盐配成的。

表 10

组合物	4.1	4.2	4.3	4.4
MBTS	0.32	0.32	0.32	0.32
ZBEC	1.44	1.44	1.44	1.44
DPG	0.33			
BA缩合物		0.15		
Aliquat® 336				0.15
环已基胺			0.3	
不溶性硫	3	3	3	3

在110℃下测得的这些组合物的流变特性列于表 11。

表11

组合物	4.1	4.2	4.3	4.4
ts(0.2)(分钟)	6.2	2.6	4.7	2.7
t99(分钟)	28	24.6	32.7	18.6
CRI(分钟$^{-1}$)	4.59	4.54	3.57	6.29
最大流变扭矩(dN.m)	14.7	14.1	14.9	13.8

不管使用何种胺类硫化活性剂，MBTS/ZEBC 体系都使组合物在110℃下具有快速的固化动力学性能，并有高的硫化产率。

表12表明了在100℃下其门尼塑度的变化。

表12

组合物	4.1	4.2	4.3	4.4
初始ML(1+4)	45	40.5	38	36.5
贮藏后的ML(1+4)	49.3	48.5	44	40.2
门尼增量	4.3	5	6	3.7

不论所选择的化合物d)的性质如何，本发明的组合物4.1-4.4都表现出良好的原料稳定性。

实施例5

在本实施例中，研究了与前述实施例相比具有不同量的碳黑和油的组合物。

所制备的基础混合物具有如下组成：

天然橡胶：	100
碳黑：	30
油：	23
氧化锌：	5
硬脂酸：	1
抗氧剂： *	2

(*) N-1，3－二甲基－N－苯基－对苯二胺

向基础混合物中按表13添加不溶性硫，促进剂，活性剂，所用不溶性硫是实施例1所描述的。

这样，就获得了四种组合物5.1-5.4。

表 13

组合物	5.1	5.2	5.3	5.4
MBT	0.6	0.6	0.6	
MBTS				0.32
ZDEC	0.5			
ZBEC		1.35	0.5	1.44
DPG	0.22		0.22	0.33
不溶性硫	3.5	3.5	3.5	3.5

组合物5.1含有ZDEC，它是以所制的致癌二乙基亚硝胺的前体，该组合物不是本发明的组合物。

组合物5.2不含有胺类硫化活性剂d)，该组合物不

是本发明的组合物。

组合物5．3 和 5．4 是结合促进剂和硫化活性剂(MBT/ZBEC/DPG或MBTS/ZBEC/DPG)配成的，它们是本发明的组合物。

表14显示了这些组合物在110℃下的流变特性。

表 14

组合物	5.1	5.2	5.3	5.4
ts(0.2)(分钟)	2.3	2.5	0.7	4.8
t99(分钟)	24.6	46	27.5	21
CRI(分钟$^{-1}$)	4.48	2.3	3.73	6.17
最大流变扭矩(dN.m)	9.3	8.6	8.5	8.5

组合物5.2固化十分缓慢。

组合物5.1、5.3和5.4可以在110℃获得快速固化，并有高的硫化产率。

表15显示100℃下门尼塑度的变化。

表 15

组合物	5.1	5.2	5.3	5.4
初始ML(1+4)	27	24.3	25.2	25
贮藏后的ML(1+4)	64	25.5	28	27
门尼增量	37	1.2	2.8	2

组合物5.1的塑度的变化相当大，而另一方面，使用本发明的组合物5.3和5.4，其原料稳定性得到了明显的改进。

非本发明的组合物5.2的稳定性也相当好，然而，正如前面结合表14所指出的，这一硫化体系不具有足够的反应活性以使该组合物在110 ℃下具有快速固化的动力学性能。

实施例6

本实施例的目的是要显示本发明应用于含有非天然橡胶的弹性体的组合物。

所制备的基础混合物具有如下组成：

SBR(*)：	100
碳黑：	47
油：	15
氧化锌：	5
硬脂酸：	1
抗氧剂(**)：	2

(*)SBR：含有25%苯乙烯单元的苯乙烯/丁二烯共聚物

(**)N-1，3-二甲基－N－苯基－对苯二胺。

向这一基础混合物中，按表16添加不溶性硫，促进剂和活性体，所用不溶性硫与实施例1所用的相同，这样获得了三种组合物6.1-6.3。

表 16

组合物	6.1	6.2	6.3
MBT	0.6		
MBTS		1.1	0.32
TBZTD		0.5	
ZBEC	1.35		1.44
DPG			0.33
BA-缩合物		0.3	
不溶性硫	3	2.75	3

.组合物6.1不含胺类硫化活性剂，该化合物不是本发明的化合物。组合物6.2和6.3是结合 MBTS/TBZTD/BA缩合物或结合MBTS/ZBEC/DPG配成的，它们是本发明的组合物。

表17列出了这些组合物在110℃下的流变特性。

表 17

组合物	6.1	6.2	6.3
ts(0.2)(分钟)	19.9	2.5	6.5
t99(分钟)	82	30.3	30
CRI(分钟$^{-1}$)	1.61	3.6	4.2
最大流变扭矩(dN.m)	9.4	14.9	13.3

组合物6.1固化起来相当慢，而所达到的硫化产率也低。

组合物6.2和6.3在110 ℃下具有快速的固化动力学性能，而且有高的硫化产率。

表18表明了在100℃的门尼塑度的变化。

表 18

组合物	6.1	6.2	6.3
初始ML(1+4)	58.5	60	57.3
贮藏后的ML(1+4)	60.9	64	60
门尼增量	2.4	4	2.7

这三种组合物的原料稳定性都是优良的。

实施例7

本实施例的目的是要显示本发明在轮胎翻新上的应用，配制如下组合物：

天然橡胶:	100
碳黑:	47
油:	15
氧化锌:	5
硬脂酸:	1
粘性树脂(*):	3
抗氧剂(**):	2
不溶性硫(***):	3

MBT	0.6
ZBEC	0.5
DPG	0.15

(*) Koresine（烷基－苯酚－乙炔树脂）

(**) N-1，3-二甲基－N－苯基－对苯二胺

(***) 所用不溶性硫与实施例1所描述的相同。

本发明的组合物在冷硫化(轮胎)翻新方法中用作连接橡胶，该方法也称之为预成型(premolded) 外胎面翻新。

在该方法中，尺寸为315/80 R 225的卡车轮胎在其第一使用寿命后被去掉胎冠，外胎身被清洁并刷擦。然后，将用前述组合物制备的厚度为1mm 的原料连接橡胶带料施加到外胎身上，最后将预固化的并预成型的替代外胎面放置到按此方式准备的外胎身上。

将该翻新的轮胎引入到110℃的炉子中，在5巴(bar)的压力下放2小时。

如此固化后，外胎面象新轮胎一样完美地粘附在外胎身上。

前面的实施例显示了本发明可以同时获得如下优点：

－－使用了非致癌产品前体的化合物或非致癌化合物，因此，它们是不受限制的；

－－在低于140℃的低温下快速固化，同时能获得良好的硫化产率；

－－在贮藏期间组合物的原料稳定性良好；

－－这种良好的原料稳定性使得可以将硫化体系的各种组分一起贮藏，进而使得和已知组合物的情形相比，对其运输和贮藏的限制条件较小；

－－由于其良好的原料稳定性，即使是长期贮藏后，该组合物也能保持相当大的硫化速率；

－－本发明组合物有多种用途，使用者可以将它们用于各种目的，如果必要的话，甚至可以取代其它已知组合物，用于140℃以上温度的常规硫化；因此，使用者不会被迫持有不同的组合物，简化他的工作。

本发明的组合物优选具有至少一种如下的性能：

－－它含有天然橡胶或天然橡胶与至少一种选自由聚异戊二烯、聚丁二烯、苯乙烯－丁二烯共聚物、苯乙烯－异戊二烯共聚物、丁二烯－异戊二烯共聚物、苯乙烯－丁二烯－异戊二烯三元共聚物组成的组中的其它橡胶的混合物；

－－它含有至少一种先自由碳黑、填充油、增粘剂组成的组中的添加剂；

－－对每100重量份的橡胶或所有的橡胶，硫的量是0.5-5重量份，有利的是1-3重量份；化合物b)或所有的化合物b)的量是0.1-3重量份，有利的是0.2-2重量份；化合物c)或所有的化合物c)的量是0.2-3重量份，有利的是0.4-2重量份；化合物d)或有的化合物 d)的量是0.05-1重量份，有利的是0.1-0.5重量份。

本发明方法选地包括在95℃－115 ℃的温度下硫化本发明的组合物。

在以上实施例7中，本发明方法是用来翻新旧轮胎，但是本发明方法也可以用来生产新轮胎，例如将预固化的外胎面粘结到预固化的外胎身上，或用来修复轮胎，例如用来堵塞特别是在侧壁或外胎面或轮胎的其它部分上的孔洞。进而，本发明能用于同时修复和翻新同一旧轮胎。

在这些实施方案中，本发明组合物与或完全预硫化或部分预硫化了的橡胶相接触发生硫化，然后，发生这些橡胶的全部硫化，或者是基于本发明的组合物硫化，

或者是接着硫化。

与本发明的在前述应用中要硫化的组合物相接触的橡胶的种类可以是任何诸如此类的橡胶，即这些与硫或其它硫化体系发生硫化的橡胶，例如可以是，但不必一定是，一种或多种选自由天然橡胶、聚异戊二烯、聚丁二烯、苯乙烯－丁二烯共聚物、苯乙烯－异戊二烯共聚物和丁二烯－异戊二烯共聚物以及苯乙烯－丁二烯－异戊二烯三元共聚物组成的组中的橡胶。

当然本发明并不了限于已指出的实施方案。