[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C08L 9/00
C08J 3/00 C08K 13/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96103067.4

[43]公开日 1997 年 1 月 29 日

[11] 公开号 CN 1141313A

[22]申请日 96.3.8

[30]优先权

[32]95.3.10 [33]US[31]401844

[71]申请人 固特异轮胎和橡胶公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 P·H·桑斯特龙 D·J·赞齐格
M·S·辛斯基

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建 田舍人

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 二氧化硅补强的橡胶组合物和具有橡胶胎面的轮胎的制备

[57]摘要

本发明涉及由弹性体、二氧化硅、二氧化硅偶联剂、2-巯基苯并噻唑和可选的炭黑组成的橡胶组合物，其中二氧化硅、二氧化硅偶联剂和至少一部分 2-巯基苯并噻唑是在非生产性混炼阶段加入的。本发明还提供由所述橡胶组合物构成的胎面的充气轮胎。

权 利 要 求 书

1.一种制备橡胶组合物的方法，其特征在于：它顺序包含下列步骤：

(A) 在至少一个独立的制备混炼步骤中，在除上文提供的促进剂外不存在硫磺和硫磺促进剂的条件下，在大约140-190℃的温度下将下列成分进行热机械混炼，总混炼时间为大约4-20分钟，

(i) 100重量份至少一种选自共轭二烯的均聚物和共聚物和至少一种共轭二烯与芳族乙烯基化合物的硫磺硫化弹性体，

(ii)大约15-100phr粒状沉淀二氧化硅，

(iii)大约0.01-0.2重量份多硫化二（3-烷氧基甲硅烷基烷基）的所述二氧化硅，其中卤化物桥部分含有2-8个连接硫原子，其中平均多硫化物桥部分含有大约4.5-5.5个硫原子并且其中至少75％的多硫化物桥部分含有至少3个硫原子，和

(iv)每1份所述多硫化二(3-三烷氧基甲硅烷基烷基）大约0.01重量份2-巯基苯并噻唑、二硫化苯并噻唑基和N,N'-二或N-单取代的2-苯并噻唑亚磺酰胺，其中取代基选自环己基、叔丁基和异丙基基团，

(B) 随后在最终的、单独的热机械混炼步骤中，在大约100-130℃将其与大约0.5-8phr元素硫和至少一种硫磺硫化促进剂混合，但条件是加到进行化合物中的包括在制备混炼阶段加入的上述2-巯基苯并噻唑的硫磺硫化促进剂的总量在大约0.5-5phr的范围内。

2.按照权利要求1 的方法制备的橡胶组合物，其特征在于：它包含（A）100重量份至少一种基于二烯的弹性体，（B）大约25-90粒状二氧化硅，（C）大约0-80phr碳黑，（D）多硫化二（3-三乙氧基甲硅烷基丙基）二氧化硅偶联剂和（E）2-巯基苯并噻唑；其中所述二氧化硅偶联剂与二氧化硅的重量比在大约0.01/1至大约0.2/1的范围内；其中，二氧化硅与碳黑（其中橡胶组合物含有碳黑）的重量比至少为大约0.1/1，其中二氧化硅与碳黑的总量（橡胶组合物中含有碳黑）在大约30-120的范围内。

3.一种轮胎，其特征在于它具有由权利要求2的组合物构成的胎面。

4.权利要求1或2的方法，其特征在于：包括一个附加的步骤，即在大约135-180℃的温度范围内将制备的橡胶组合物硫化。

5.硫化橡胶组合物，其特征在于：它是按照权利要求4的方法制备的。

6.制备橡胶组合物的方法，其特征在于：包括制备具有权利要求2所述的橡胶组合物胎面的硫磺可硫化橡胶轮胎组件的步骤和在大约135-180℃的温度范围内将所述组件硫化的步骤。

7.硫化轮胎，其特征在于：它是按照权利要求6的方法制备的。

说　明　书

二氧化硅补强的橡胶组合物和具有橡胶胎面的轮胎的制备

本发明涉及含有使用二氧化硅偶联剂的二氧化硅补强的橡胶组合物，尤其涉及其制备方法。

本发明还涉及具有所述组合物胎面的轮胎，包括其制备方法。

对于各种要求使用高强度和耐磨性橡胶的应用，特别是诸如轮胎和各种工业产品的应用，通常使用含有大量补强填充剂的硫磺硫化橡胶。通常将碳黑用于此目的，通常它能给硫磺硫化橡胶提供或增强良好的物理性能。粒状二氧化硅也常常用于此目的，特别是当二氧化硅与偶联剂一起使用时。在某些情况下，二氧化硅和碳黑的组合被用作各种橡胶产品包括轮胎胎面的补强填充剂。

如果二氧化硅不与偶联剂或者本说明书有时可能提及的二氧化硅偶联剂一起使用，则通常碳黑是比二氧化硅有效得多的橡胶产品（尤其是橡胶轮胎胎面）的补强填充剂。

为克服用于增强橡胶组合物目的的二氧化硅的缺陷，可以将多种材料用作二氧化硅偶联剂（有时称为偶联剂或粘合剂）。通常这样的二氧化硅偶联剂是既能够与二氧化硅表面又能够与硫磺可硫化橡胶弹性体分子反应的化合物。硫磺可硫化橡胶通常被认为含有碳-碳不饱和键，由于该不饱和键在存在，通常通过与另一碳原子以双键键合的碳原子相邻的碳原子进行常规的硫磺硫化。我们认为，这样的硫化是本领域技术人员所熟知的。

例如，有时可以将这样的二氧化硅偶联剂与二氧化硅颗粒预先混合或预先反应；或者在橡胶/二氧化硅加工、或混合阶段将偶联剂加到橡胶混合物中。如果在橡胶/二氧化硅加工或者混合阶段将偶联剂和二氧化硅分别加到橡胶混合物中，则认为偶联剂随后与二氧化硅和橡胶就地结合了。

一方面，这样的偶联剂有时是由具有能够与二氧化硅表面反应的组成部分（硅烷部分）和能够与橡胶特别是含有碳—碳双键（即不饱和）的硫磺硫化橡胶反应的组成部分（多硫化物部分）组成的。就这样，偶联剂然后起二氧化硅和橡胶之间的连接桥的作用，从而增强了二氧化硅对橡胶的补强作用。

另一方面，在橡胶/二氧化硅混合阶段，偶联剂的硅烷明显地与二氧化硅表面迅速形成了键合，而偶联剂的橡胶活性成分与橡胶的结合却相当慢。通常偶联剂的橡胶活性成分对温度是敏感的并且在橡胶混合步骤中往往相当慢地与橡胶结合，在较高温度的硫磺硫化阶段结合才较为完全。

这类用来结合二氧化硅和橡胶的偶联剂是例如多硫化有机硅烷如多硫化二（3-三烷氧基甲硅烷基），其中硫化物桥上含有2-8个连接硫原子，平均硫原子桥含有大约4.5-5.5个硫原子，因而该多硫化物更常称为四硫化物，而且不超过25%的多硫化物桥部分含有不超过2个硫原子。换句话说，这样的多硫化物的多硫化物桥部分大部分含有三个或更多个连接硫原子。这样的市售二氧化硅偶联剂的一个例子是Degussa AG 公司生产的Si69。

有许多涉及硅石和二氧化硅补强的轮胎胎面的专利，包括（但不限于）：美国专利第3451458, 3664403, 3768537, 3884285, 3938574, 4482663, 4590052, 5089554号和英国专利1424503。

美国专利第4,513,123号公开了含有二硫代二丙酸与天然橡胶的橡胶组合物，或天然橡胶与合成橡胶、30-80份碳黑、硫和有机钴化合物的共混物用作镀青铜钢的表皮胶料。它提及该橡胶组合物可含有其它添加剂如粘土、硅石或碳酸钙、加工油和增量剂油、抗氧化剂、硫化促进剂、硫化活化剂、硫化稳定剂等。

在硫磺可硫化橡胶组合物中，通常是将各成分分几步混合，称为“非生产性混合阶段”，随后是最终的“生产性阶段”，其中加入诸如硫磺之类的硫化剂和硫化促进剂。非生产性混合阶段通常是1或2-4个顺序混合阶段（当使用多个步骤时），一般在大约140-190℃的温度范围进行，生产性混合阶段通常在大约100-130℃的温度范围内进行。上述硫化剂通常在最后的、温度较低的混合阶段加入，以免在非生产性阶段的上述较高混合温度下发生早期硫化。

可以想象，可以在非生产性阶段加入硫化促进剂。本发明人尚未发现任何在生产性混合阶段（加入硫）之前的非生产性混合阶段向橡胶/二氧化硅/二氧化硅偶联剂混合物中加入硫化促进剂如2-巯基苯并噻唑或含有2-巯基苯并噻唑的硫化促进剂（例如次磺酰胺类促进剂）的情况。

本文所用的"phr"一词，按照常规实践，是指“每100重量份橡胶或弹性体对应材料的份数”。

在本发明的说明书中，如果使用术语“橡胶”和“弹性体”，则除非预先说明，是可以互相交换的。如果使用术语“橡胶组合物”、“混合的橡胶”和“橡胶化合物”，则是可以相互交换的，指与各种成分和材料共混或混合的橡胶，这样的术语对于橡胶配合领域的技术人员是公知的。

根据本发明，通过依次包括下述步骤的方法制备了橡胶组合物：(A) 在至少一个独立的制备混炼步骤中，在除上文提供的促进剂外不存在硫磺和硫磺促进剂的条件下，在大约140-190℃的温度下将下列成分进行热机械混炼，总混炼时间为大约4-20分钟，或者为大约4-12分钟

(i) 100重量份至少一种选自共轭二烯的均聚物和共聚物和至少一种共轭二烯与芳族乙烯基化合物的硫磺硫化弹性体，(ii)大约15-100phr粒状沉淀二氧化硅，

(iii)大约0.01-0.2重量份多硫化二（3-烷氧基甲硅烷基烷基）的所述二氧化硅，其中卤化物桥部分含有2-8个连接硫原子，其中平均多硫化物桥部分含有大约4.5-5.5个硫原子并且其中至少75％的多硫化物桥部分含有至少3个硫原子，和

(iv)每1份所述多硫化二(3-三烷氧基甲硅烷基烷基）大约0.01重量份2-巯基苯并噻唑、二硫化苯并噻唑基和N,N'-二或N-单取代的2-苯并噻唑亚磺酰胺，其中取代基选自环己基、叔丁基和异丙基基团，

(B) 随后在最终的、单独的热机械混炼步骤中，在大约100-130℃将其与大约0.5-8phr元素硫和至少一种硫磺硫化促进剂混合，但条件是加到进行化合物中的包括在制备混炼阶段加入的上述2-巯基苯并噻唑的硫磺硫化促进剂的总量在大约1.0-10phr的范围内。

本发明的一个方面的内容是提供一种橡胶组合物，它包含

（A）100重量份至少一种基于二烯的弹性体，（B）大约25-90粒状二氧化硅，（C）大约0-80phr碳黑，（D）多硫化二（3-三乙氧基甲硅烷基丙基）二氧化硅偶联剂和（E）2-巯基苯并噻唑；其中所述二氧化硅偶联剂与二氧化硅的重量比在大约0.01/1至大约0.2/1的范围内；其中，二氧化硅与碳黑（其中橡胶组合物含有碳黑）的重量比至少为大约0.1/1，其中二氧化硅与碳黑的总量（橡胶组合物中含有碳黑）在大约30-120的范围内。根据本发明的再一方面的内容，该方法包括一个附加的步骤，即在大约135-180℃的温度范围内将制备的橡胶组合物硫化。

根据这种方法，也提供由其制备的硫化的橡胶组合物。

再根据本发明，该方法包括下述附加的步骤：制备具有所述橡胶组合物胎面的硫磺可硫化橡胶轮胎组件的步骤和在大约135-180℃的温度范围内将所述组件硫化的步骤。

根据该方法，也提供由其制备的硫化的轮胎。

如上所述，橡胶组合物在例如大约135-180℃的较高温度下硫化。实际上，通常是将橡胶在适当的模具中，通常在压力下，成型并硫化，以形成橡胶产品。

在实践中，所述单独的橡胶混炼步骤一般在上述温度下在密闭式炼胶机中进行，在各个混炼步骤的最后将橡胶组合物分批出料，在由想象旋转的金属圆筒构成的开放式炼胶机上相对温和地将橡胶组合物混合数分钟，从上面取下片状橡胶，通常将其冷却至40℃以下，然后再进入下一个密炼步骤。

上文列举的累积混炼时间是在上述密闭式炼胶机中的密炼持续时间。

还根据本发明类似地制备了橡胶组合物，其中制备步骤(A)至少由顺序的密闭式炼胶机密炼步骤组成，其中(i)在同一密炼步骤中加入橡胶、二氧化硅、二氧化硅偶联剂和2-巯基苯并噻唑和/或含有2-巯基苯并噻唑部分的促进剂，或者(ii)在同一混炼步骤中加入橡胶、二氧化硅和二氧化硅偶联剂，并且在随后的制备性非生产性密炼步骤中加入2-巯基苯并噻唑。

当橡胶组合物含有二氧化硅和碳黑两种补强颜料时，最好主要以二氧化硅补强颜料来补强，二氧化硅与碳黑的重量比常常优选为至少3/1，至少10/1更好，最好在大约3/1至大约30/1的范围。

本发明的又一方面的内容是提供按照本发明方法制备的橡胶组合物。

本发明的再一方面的内容是提供具有由所述橡胶组合物组成的胎面的轮胎。

我们认为，2-巯基苯并噻唑对于本发明的实践特别有利，因为它能使硅烷偶联剂更为有效地得以利用，这被认为对于允许较短的混炼时间和/或使用较少的偶联剂是有利的。

2-巯基苯并噻唑可直接使用或者通过使用在混炼期间能进行热分解成为胺和2-巯基苯并噻唑的亚磺酰胺型促进剂在混炼期间产生。

一方面，这样的橡胶组合物可以以硫磺硫化的形式提供。硫磺硫化以常规方式进行，即在升高的温度和压力的条件下硫化适当的时间。

在本发明的实践中，正如上文所指出的，橡胶组合物是由至少一种基于二烯的弹性体或橡胶组成的。因而，可以认为该弹性体是一种硫磺硫化弹性体。这样弹性体可以是例如至少一种共轭二烯的均聚物或共聚物和/或至少一种共轭二烯和乙烯基芳族化合物的共聚物。上述二烯可以是例如异戊二烯和1,3-丁二烯中一个或多个，上述乙烯基芳族化合物可以是例如苯乙烯或α-甲基苯乙烯。上述弹性体可以选自例如顺式1,4-聚异戊二烯橡胶（天然和/或合成橡胶，优选天然橡胶）、3,4-聚异戊二烯橡胶、异戊二烯/丁二烯共聚物、苯乙烯/丁二烯共聚物橡胶、苯乙烯/异戊二烯/丁二烯三元共聚物橡胶和顺式1,4-聚丁二烯橡胶和中度乙烯基聚丁二烯橡胶(30-50%乙烯基)和高乙烯基聚丁二烯橡胶(50-75%乙烯基)之一。

一方面，橡胶最好是基于至少两种二烯的橡胶。例如，优选两种或更多种橡胶的组合，例如顺式1,4-聚异戊二烯橡胶（天然和/或合成橡胶，优选天然橡胶）、3,4-聚异戊二烯橡胶、苯乙烯/异戊二烯/丁二烯橡胶、乳液聚合和溶液聚合制备的苯乙烯/丁二烯橡胶顺式1,4-聚丁二烯橡胶和乳液聚合制备的丁二烯/丙烯腈共聚物。

一方面，在本发明中可以使用乳液聚合产生的具有大约20-80%结合苯乙烯的较常规的苯乙烯含量的苯乙烯/丁二烯橡胶（E-

SBR），对于某些应用而言，可以使用具有中等至较高结合苯乙烯含量（即结合苯乙烯含量为大约30-45%）的E-SBR。

E-SBR中，大约30-45%的较高的苯乙烯含量可以认为对于增强轮胎胎面的牵引力（即滑动阻力）的目的是有利的。E-SBR本身的存在被认为对于增强未硫化弹性体组合物混合物的加工性能是有利的，特别是在与使用溶液聚合制备的SBR(S-SBR)比较时更为突出。

所谓乳液聚合制备的E-SBR，是指苯乙烯和1,3-丁二烯以水性乳液的形式进行共聚合。这对于本领域技术人员是熟知的。结合苯乙烯含量是可变的，例如为大约5-50%。一方面，E-SBR也可含有丙烯腈以形成例如在三元共聚物中结合丙烯腈含量为大约2-30%（重量）的三元共聚物橡胶E-SBAR。

乳液聚合制备的苯乙烯/丁二烯/丙烯腈三元共聚物橡胶在三元共聚物中含有大约2-40%（重量）结合丙烯腈，预期它也可作为基于二烯的橡胶用于本发明。

溶液聚合制备的SBR(S-SBR)中结合苯乙烯含量一般在大约5-50%、优选在大约9-36%的范围内。S-SBR通常可通过例如在有机烃溶剂存在下的有机锂催化来制备。

使用S-SBR的目的是在将其用于轮胎胎面组合物时，由于滞后较低而能提高轮胎的滚动阻力。

3,4-聚异戊二烯橡胶（3,4-PI）在用于轮胎胎面组合物时，被认为对于增强轮胎牵引力的目的是有利的。

3,4-聚异戊二烯弹性体及其用途在引入本文作为参考文献的美国专利第5,087,668中有更详尽的描述。Tg是指玻璃化转变温度，它可用示差扫描量热仪以10℃/分钟的加热速率测定。

顺式1,4-聚丁二烯橡胶(BR)被认为对于增强轮胎胎面磨损的目的是有利的。

这样的BR可以通过例如1,3-丁二烯的有机溶液聚合来制备，这是本领域技术人员熟知的。

该BR的常规特征是例如具有至少90%顺式1,4-成分。

顺式1,4-聚异戊二烯和顺式1,4-聚异戊二烯天然橡胶对于橡胶领域的技术人员是熟知的。

硫化的橡胶组合物应含有足量的二氧化硅和碳黑（如果使用

的话）和一种或多种补强填充剂以提供合理的高模量和高的耐撕裂性。二氧化硅和碳黑的总重可以如上所述低至大约30重量份，但更优选大约45-90重量份（相对于100重量份橡胶）。

而在本发明中可以考虑将橡胶配合应用常用的硅颜料用作本发明的二氧化硅，包括气相和沉淀硅颜料（二氧化硅），优选沉淀的二氧化硅。

本发明优选使用的硅颜料是沉淀二氧化硅，例如通过可溶性硅酸盐（例如硅酸钠）的酸化获得的沉淀二氧化硅。

所述二氧化硅的特征可以是例如BET表面积（用氮气测定）以大约40-600平方米/克为宜，更常在大约50-300平方米/克的范围内。测定表面积的BET法被描述于Journal of the American Chemical Society，第60卷，第304页(1930)中。

所述二氧化硅的一般特征也可以是对苯二甲酸二丁酯（DBP）吸收值在大约100-400的范围内，更通常在大约150-300。

可以使所述二氧化硅的平均最大粒径例如在0.01-0.05微米(用电子显微镜测定）的范围内，尽管二氧化硅颗粒尺寸可以更小，或者可能更大。

在本发明中可以考虑使用市售的二氧化硅，例如（不受此限制）：可从PPG Industries获得的商标为Hi-Sil牌号为210，243等的二氧化硅；可从Rhone-Poulenc获得的二氧化硅例如Zosil 1156MP和可从Degussa AG获得的二氧化硅，例如牌号为VN2和VN3的二氧化硅等。

本领域技术人员很容易明白，橡胶组合物可通过公知的橡胶配合工艺进行配合，例如将各种硫磺硫化橡胶成分与各种常用的添加剂材料混合。所述添加剂材料的例子有：硫化助剂例如硫磺，活化剂，防焦剂和促进剂，加工添加剂，如油，树脂（包括增粘性树脂），二氧化硅和增塑剂，填充剂，颜料，脂肪酸，氧化锌，石蜡，抗氧化剂和抗臭氧剂，塑解剂和补强材料例如碳黑。正如本领域技术人员所知道的那样，根据硫磺硫化和硫磺硫化的材料（橡胶）的最终用途，可以选用上述添加剂，并且通常的用量为常规用量。

对于本发明，补强型碳黑的典型用量（如果使用的话）是前面所述的量。应当理解，二氧化硅偶联剂可以与碳黑一起使用，

即在加到橡胶组合物中之前，将二氧化硅与碳黑预混合，并且混入的碳黑的量是上述橡胶组合物配方中碳黑的量。增粘性树脂的典型用量（如果使用的话），为大约0.5-10phr，通常为大约1-5phr。加工助剂的典型用量为大约1-50phr。上述加工助剂可以是包括例如芳烃、环烷烃和/或链烷烃加工油。抗氧化剂的典型用量为大约1-5phr。代表性抗氧化剂可以是例如二苯基对亚苯基二胺和例如Vanderbilt Rubber Handbook(1978)，第344-346页所公开的其它抗氧化剂。抗臭氧剂的典型用量为大约1-5phr。脂肪酸（可包括硬脂酸）的典型用量（如果使用的话）为大约0.5-3phr。氧化锌的典型用量为大约1-5phr。石蜡的典型用量为大约1-5phr。常常使用微晶蜡。塑解剂的典型用量为大约0.1-1phr。典型的塑解剂可以是例如五氯硫代苯酚和二硫化二苯甲酰胺基二苯基。

硫化在硫磺硫化剂的存在下进行。适宜的硫磺硫化剂的例子包括元素硫（游离硫）或给硫体硫化剂，例如，二硫化酰胺、聚合物聚醚或硫磺烯烃加合物。硫磺硫化剂最好是元素硫。正如本领域技术人员所知道的，硫磺硫化剂的用量在大约0.5-4phr的范围内，在某些情况下甚至高达大约8phr，优选大约1.5-6，有时优选大约3-6。

使用促进剂来控制硫化所需的时间和/或温度并提高硫化橡胶的性能。在一个实施方案中，可以使用单一促进剂体系，即主促进剂。常规和优选的主促进剂的总用量在大约0.5-4phr，最好在大约0.8-1.5phr的范围内。在另一实施方案中，可以合并使用主促进剂和副促进剂（其中副促进剂的用量较小，大约为0.05-3phr）以活化和提高硫化橡胶的性能。可以预料这些促进剂的组合可以对最终性能产生协同效应并且比使用单一的促进剂产生的效果要好一些。此外，可以使用不受通常的加工温度的影响而能在常规硫化温度下产生令人满意的硫化的迟效性促进剂。还可以使用硫化迟延剂。在本发明中可以使用的适宜类型的促进剂是胺类、二硫化物类、胍类、硫脲类、噻唑类、秋兰姆类、亚磺酰胺类、二硫代氨基甲酸酯类和原磺酸类促进剂。主促进剂优选次磺酰胺类促进剂。如果使用副促进剂，则副促进剂最好是胍类、二硫代氨基甲酸酯或秋兰姆化合物。硫磺硫化剂和促进剂的存在和相对用量不被认为是本发明的一方面的内容，本发明更主要地涉及二氧化

硅作为补强填充剂与多硫化甲硅烷基型和巯基苯并噻唑或其衍生物的二氧化硅偶联剂结合使用的用途。

本发明的橡胶组合物可用于各种目的。例如，它可用于各种轮胎化合物。可以用本领域技术人员已知的并且是显而易见的各种方法制造、成型、模塑和硫化这样的轮胎。

参考下述实施例可以更好地理解本发明，其中除非另有说明，份数和百分数均以重量计。

实施例I

在本实施例中，在碳黑和二氧化硅补强的橡胶组合物中使用2-巯基苯并噻唑与二氧化硅偶联剂即四硫化二（3-三乙氧基甲硅烷基丙基）的组合。

用三个分开的添加阶段（混炼），即两个非生产性混炼阶段和一个生产性混炼阶段，在BR Banbury混炼机中分别以160℃、160℃和1230℃的温度和4分钟、4分钟和2分钟的时间制备含有表1和2所列材料的橡胶组合物。在表1 中的偶联剂的用量是“可变的”，更详细地列于表2 中。

在这里将橡胶组合物标为试样A，B，C和D。试样A在这里作为对照试样，它没有使用二氧化硅偶联剂，或者在非生产性混炼阶段不加入2-巯基苯并噻唑。

试样在大约150℃硫化大约36分钟。

表2 列出了硫化的试样A，B，C和D的行为和物理性能。

由结果显而易见：2-巯基苯并噻唑与偶联剂的组合（试样D）具有较高的模量、回弹率和韧度性能。

当在生非产性混炼阶段加入2-巯基苯并噻唑而不加四硫化有机硅烷时（试样C），与对照试样（试样A）相比橡胶性能的改善勉强够格。

观察到在非生产性混炼阶段与二氧化硅偶联剂一起加入的2-巯基苯并噻唑（试样C）比常规的仅加入四硫化二（3-三乙氧基甲硅烷基丙基）二氧化硅偶联剂（试样B）在这些性能方面可得到更大的提高。

这被认为是有利的，因为它暗示：使用少量有机硅烷偶联剂和/或使用较短的在密闭式炼胶机中的混炼时间可以获得与在橡胶/

二氧化硅混合物中使用有机硅烷偶联剂相同的橡胶性能。

表 1	
非生产性的(1)	
NAT2200[1]	100.00
碳黑	35.00
加工油	5.00
氧化锌	5.00
脂肪酸	2.00
抗氧化剂 [2]	2.00
非生产性的(2)	
二氧化硅 [3]	15.00
四硫化二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)[4]	可变
2-巯基苯并噻唑	可变
生产性的	
硫磺	1.40
磺酰胺型促进剂	1.00

1) 得自Goodyear Tire & Rubber Company 的合成顺式1,4-聚异戊二烯;
2) 聚合的1,2-二氢-2,2,4-三甲基二氢化喹啉型;
3) 得自PPG Industries, Inc.的Hi-Sil-210;
4) 可从Degussa GmbH购得的牌号为X50S的产品，它是四硫化二（ 3-三乙氧基甲硅烷基丙基）与碳黑的50/50共混物，因而该混合物被认为是50%活性的;
5) N-叔丁基-2-苯并噻唑亚磺酰胺。

表 2				
试样号	A	B	C	D
四硫化二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)(50%)	0	3.0	0	3.0
2-巯基苯并噻唑	0	0	0.5	0.5
流变仪(150°C)				
最大扭矩	27.2	33.0	29.3	44.0
最小扭矩	5.3	5.2	.4.4	5.5
扭矩差值	21.9	27.8	24.9	39.5
T_{90}, 分钟	23.0	19.3	12.3	29.5
T_{25}, 分钟	17.8	13.3	8.0	8.0
应力-应变				
拉伸强度, MPa	12.8	19.1	16.6	22.2
断裂伸长, %	626	615	664	538
100 %模量, MPa	.93	1.62	1.1	2.72
300 %模量, MPa	3.9	7.53	4.77	11.9
回弹率				
100°C, %	52.2	57.8	54.1	61.1
硬度				
100°C	40.1	50.2	42.5	61.2
流变振动				
60℃下的E′, MPa	10.6	12.3	10.4	16.7
Tan δ, 60 ℃°c	0.127	0.100	0.123	0.070

上页为表2

实施例II

用三个分开的、顺序的添加阶段（混炼），即两个非生产性混炼阶段和一个接着的生产性混炼阶段，在BR Banbury橡胶混炼机中分别以160℃、160℃和120℃的温度和4分钟、4分钟和2分钟的时间制备含有表3所列材料的橡胶组合物.

该试样含有70份二氧化硅和20份碳黑.

该试样在大约150℃的温度下硫化大约36分钟.

试样E的硫化行为和硫化性能示于表4中. 在该实施例中表现出极佳的硫化行为和良好的模量、回弹率、硬度和耐磨性能.

表3

非生产性的(1)	
橡胶[1] 橡胶[2] 橡胶[3]	68.75 15 35
碳黑	20
二氧化硅[4]	40
氧化锌	3
脂肪酸	3
抗氧化剂[5] 加工助剂[6] 四硫化二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)[7]	2 5 2
非生产性的(2)	
二氧化硅[4]	30
四硫化二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)[7]	2
2-巯基苯并噻唑	0.25
生产性的	
硫磺	2.50
促进剂 亚磺酰胺型 二苯基胍	3 2

1) 苯乙烯/丁二烯共聚物橡胶，含有37phr芳族油和23.5%苯乙烯; 基于100重量份该橡胶计，它由100重量份橡胶和37.5重

量份芳　　族油；得自Goodyear Tire & Rubber Compamy;
2)　得自Goodyear Tire & Rubber Company 的顺式1,4-聚丁二烯;
3)　得自Goodyear Tire & Rubber Company 的合成顺式1,4-聚异戊二烯;
4)　得自Rhone-Poulenc的Zeosil 1165MP;
5)　聚合的1,2-二氢-2,2,4-三甲基二氢化喹啉型;
6)　Struktol A6;
7)　可从Degussa GmbH购得的牌号为X50S的产品，它是四硫化二（　　3-三乙氧基甲硅烷基丙基）与碳黑的50/50共混物，因而该混合　　物被认为是50%活性的;
8)　N-叔丁基-2-苯并噻唑亚磺酰胺.

表 4	
流变仪(150°C)	
最大扭矩	60.5
最小扭矩	15.2
扭矩差值	45.3
T_{90}，分钟	10.8
应力-应变	
拉伸强度，MPa	14.3
断裂伸长，%	273
100 %模量，MPa	4.7
回弹率	
100°C，%	60.7
硬度	
肖氏A硬度，100℃	73.2
DIN 磨耗	141

实施例 III

在本实施例中，评定表(5)的2-巯基苯并噻唑与X50S偶联剂的组合用于含有80phr Zeosil MP1165二氧化硅和6.4phr碳黑的橡胶组合物．碳黑包含在X50S 偶联剂中．用两段混炼程序在BR

Banbury 密炼机中混炼本实施例的试样（F,G,H,I）。第一（即非生产性）阶段在160℃的温度下混炼不同的时间。在这一阶段（称为热处理步骤）通过X50S的存在要求二烯弹性体与二氧化硅之间达到适当的“偶联”。在该“热处理”时间内要求达到最佳的硫化性能，例如模量、回弹率和耐磨耗性。在本实施例中，也评定了二硫化苯并噻唑（试样J）与X50S偶联剂的组合。

对照化合物试样F在热处理步骤中仅含有X50S偶联剂。在该混炼阶段除了X50S偶联剂之外试样G,H和I还分别含有0.4，0.8和1.2phr 1% 2-巯基苯并噻唑。随着2-巯基苯并噻唑的量的增加，可观察到性能的稳定提高（表6 ）。这些结果清楚地表明：一个或多个非生产性混炼阶段的混炼时间可通过在混炼阶段加入2-巯基苯并噻唑而减少。试样J还表明：也可以类似地使用二硫化苯并噻唑。

混炼时间由7分钟减少到1分钟。由这一含二氧化硅橡胶化合物的混炼方法可获得极大的时间和能量的节省。

表 5

试样号	F	G	H	I	J
非生产性阶段					
天然橡胶	10	10	10	10	10
BUD 1207[1]	20	20	20	20	20
异戊二烯/丁二烯共聚物	45	45	45	45	45
乳液 SBR-OE[3]	25	25	25	25	25
Zeosil MP1165	80	80	80	80	80
Degussa X50S (50% 活性)	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8
加工油和蜡	28	28	28	28	28
脂肪酸	3	3	3	3	3
2-巯基苯并噻唑	0	0.4	0.8	1.2	0
二硫化苯并噻唑基	0	0	0	0	0.8
温度	160°C	160°C	160°C	160°C	160°C
混炼时间	7 min	1 min	1 min	1 min	1 min
生产性阶段					
抗降解剂	3	3	3	3	3
亚磺酰胺肿进剂[4]	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
二苯基胍	2	2	2	2	2
硫磺	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
温度	120°C	120°C	120°C	120°C	120°C
混炼时间	2 min	2 min	2 min	2 min	2 min

1) 得自Goodyear Tire & Rubber Company 的合成顺式1,4-聚丁二烯;

2) 异戊二烯与丁二烯的共聚物，它含有50%异戊二烯和50%丁二烯 ，玻璃化转变温度（Tg）为-45℃ 。

3) 乳液聚合苯乙烯/丁二烯共聚物，它含有40%结合苯乙烯和

4) N-叔丁基-2-苯并噻唑亚磺酰胺。

表 6

试样号	F	G	H	I	J
2-巯基苯并噻唑	0	0.4	0.8	1.2	0
二硫化苯并噻唑基	0	0	0	0	0.8
160 ℃的混炼时间	7	1	1	1	1
流变仪(150°C)					
最大扭矩	40.8	47.8	49.3	50.8	47.5
最小扭矩	13.0	15.5	16.5	16.0	14.9
扭矩差值	27.8	32.3	32.8	34.8	32.6
T_{90}; 分钟	10.0	11.7	9.2	9.0	10.5
应力-应变					
拉伸强度, MPa	18.0	16.6	15.8	17.1	15.8
断裂伸长, %	449	419	357	354	373
M_{100}, MPa	2.44	3.08	3.47	3.73	3.19
M_{300}, MPa	11.93	12.50	14.29	15.55	13.53
回弹率 100°C, %	63.8	60.3	61.6	62.7	61.0
硬度 100°C, %	63	71	71	72	71
DIN 磨耗	101	113	105	104	115

尽管为了说明本发明的目的描述了某些代表性的实施方案和细节，但本领域技术人员显然可以在不背离本发明的精神或范围的情况下作出各种变化和修改。