

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08K 5/06
C08K 5/40



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02819273.7

[43] 公开日 2005 年 1 月 5 日

[11] 公开号 CN 1561365A

[22] 申请日 2002.8.23 [21] 申请号 02819273.7
[30] 优先权
[32] 2001. 9. 4 [33] US [31] 09/945,606
[86] 国际申请 PCT/US2002/027045 2002.8.23
[87] 国际公布 WO2003/020813 英 2003.3.13
[85] 进入国家阶段日期 2004.3.30
[71] 申请人 尤尼罗亚尔化学公司
地址 美国康涅狄格州
[72] 发明人 洪性徽 M·J·翰农
P·K·格林

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 陈季壮

权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 橡胶组合物和用于增加门尼烧焦值的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种橡胶组合物，其中橡胶组合物包含至少(a)橡胶组分；(b)硅石填料；(c)偶联剂；(d)固化增强量的至少一种聚氧化烯；和(e)至少一种高分子量二硫化四烷基秋兰姆。该组合物也可包括合适量的其它成分如炭黑，抗臭氧剂，抗氧化剂等。

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

1. 一种橡胶组合物, 包含 (a) 橡胶组分; (b) 硅石填料; (c) 偶联剂; (d) 固化增强量的聚氧化烯; 和 (e) 具有分子量至少约400的二硫化四烷基秋兰姆。

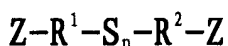
2. 权利要求1的橡胶组合物, 其中橡胶组分选自天然橡胶, 共轭二烯烃的均聚物, 共轭二烯烃和烯属不饱和单体的共聚物和其混合物。

3. 权利要求1的橡胶组合物, 其中橡胶组分选自天然橡胶, 顺式-聚异戊二烯, 聚丁二烯, 聚(苯乙烯-丁二烯), 苯乙烯-异戊二烯共聚物, 异戊二烯-丁二烯共聚物, 苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三聚合物, 聚氯丁二烯, 氯-异丁烯-异戊二烯, 腈-氯丁二烯, 苯乙烯-氯丁二烯, 聚(丙烯腈-丁二烯)和乙烯-丙烯-二烯三元聚合物。

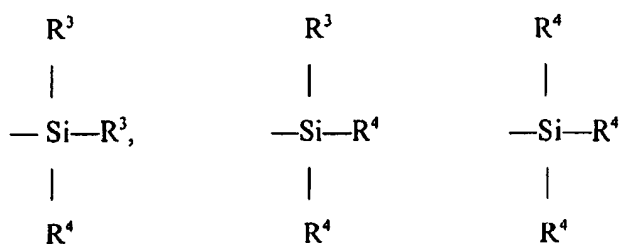
4. 权利要求1的橡胶组合物, 其中硅石填料选自硅石, 沉淀硅石, 无定形硅石, 玻璃状硅石, 热解法硅石, 熔融硅石, 合成硅酸盐, 碱土金属硅酸盐, 高度分散硅酸盐和其混合物。

5. 权利要求1的橡胶组合物, 其中偶联剂是含硫的偶联剂。

6. 权利要求5的橡胶组合物, 其中含硫的偶联剂具有以下通式:



其中Z选自

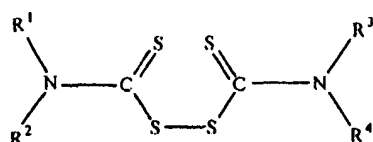


其中 R^3 是具有1-4个碳原子的烷基基团, 环己基或苯基; 和 R^4 是1-8个碳原子的烷氧基, 或5-8个碳原子的环烷氧基; 和 R^1 和 R^2 独立地是具有1-18个碳原子的二价烃和n是整数约2-约8。

8. 权利要求1的橡胶组合物, 其中聚氧化烯选自二亚甲基二醇, 二

乙二醇, 二丙二醇, 三亚甲基二醇, 三乙二醇, 三丙二醇, 聚氧化乙烯, 聚氧化丙烯, 聚氧化丁烯和其混合物。

9. 权利要求1的橡胶组合物, 其中二硫化四烷基秋兰姆具有以下通式



其中 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 分别是相同或不同的和是包含约4-约30个碳原子, 视需要包含一个或多个杂环基团的烃, 或 R^1 和 R^2 和/或 R^3 和 R^4 与它们所键接的氮原子一起共同形成视需要包含一个或多个其它的杂环原子的杂环基团。

10. 权利要求9的橡胶组合物, 其中 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 分别是相同或不同的和是包含约8-约18个碳原子的烃。

11. 权利要求9的橡胶组合物, 其中 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 分别是具有12-14个碳原子的烃。

12. 橡胶组合物权利要求9的橡胶组合物, 其中聚氧化烯是二乙二醇和 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 分别是具有12-14个碳原子的烃。

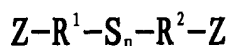
13. 权利要求1的橡胶组合物, 其中硅石填料的含量是约5-约100 phr, 偶联剂的含量是约0.5-约10 phr, 聚氧化烯的含量是约0.5-约10 phr和二硫化四烷基秋兰姆的含量是约0.1-约1.0 phr。

14. 权利要求12的橡胶组合物, 其中硅石填料的含量是约5-约100 phr, 含硫的偶联剂的含量是约0.5-约10 phr, 二乙二醇的含量是约0.5-约10 phr和二硫化四烷基秋兰姆的含量是约0.1-约1.0。

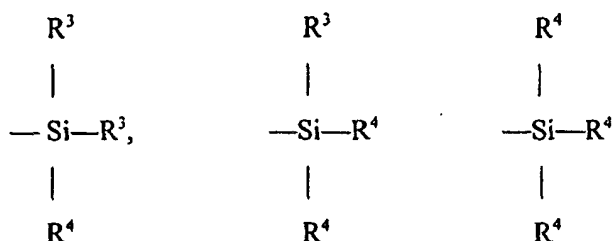
15. 一种用于增加橡胶组合物的门尼烧焦值的方法, 包括形成包含以下物质的橡胶组合物的步骤: (a) 橡胶组分; (b) 硅石填料; (c) 偶联剂; (d) 聚氧化烯; 和 (e) 具有分子量至少约400的二硫化四烷基秋兰姆。

16. 权利要求15的方法, 其中偶联剂是具有以下通式的含硫的偶联

剂:

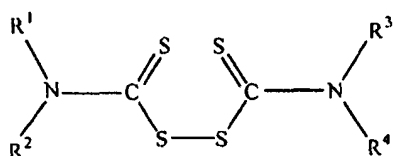


其中Z选自



其中 R^3 是具有1-4个碳原子的烷基基团, 环己基或苯基; 和 R^4 是1-8个碳原子的烷氧基, 或5-8个碳原子的环烷氧基; 和 R^1 和 R^2 独立地是具有1-18个碳原子的二价烃和 n 是整数约2-约8。

17. 权利要求15的方法, 其中二硫化四烷基秋兰姆具有以下通式



其中 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 分别是相同或不同的和是包含约4-约30个碳原子, 视需要包含一个或多个杂环基团的烃, 或 R^1 和 R^2 和/或 R^3 和 R^4 与它们所键接的氮原子一起共同形成视需要包含一个或多个其它的杂环原子的杂环基团。

18. 权利要求17的方法, 其中 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 分别是相同或不同的和是包含约8-约18个碳原子的烃。

橡胶组合物和用于增加门尼烧焦值的方法

本发明的背景

1. 技术领域

本发明一般涉及橡胶组合物和一种用于增加该橡胶组合物的门尼烧焦值的方法。该橡胶组合物尤其可用于车辆,如,客车和卡车中的轮胎胎面应用。

2. 相关技术的描述

现代轮胎的轮胎胎面必须满足需要宽范围的理想性能的性能标准。一般,三种性能标准在胎面配混物中是重要的。它们包括良好的耐磨性,良好的牵引和低耐滚动性。大多数轮胎制造商已经开发出轮胎胎面配混物以提供用于改进的燃料经济的较低耐滚动性和用于较安全乘车的较好的滑动/牵引。因此,适用于,如,轮胎胎面的橡胶组合物应该不仅具有理想的强度和伸长率,尤其在高温下,而且具有良好的耐开裂性,良好的耐磨性,理想的耐滑性,在60℃下的低正切 δ 值和所得胎面的耐滚动性所需的低频率。另外,高复数动态模量是机动性和操纵控制所需的。高门尼烧焦值进一步为加工安全所需。

目前,硅石已作为填料加入橡胶组合物中替代一些或基本上所有的炭黑填料以提高这些性能,如,较低耐滚动性。尽管比炭黑更昂贵,硅石的优点包括,例如,改进的湿牵引,低耐滚动性,等,以及降低的燃料消耗。实际上,与炭黑相比,硅石颗粒和橡胶之间往往缺少物理和/或化学键接,或至少程度不足,使得硅石成为用于橡胶的增强填料,这样向橡胶提供较小的强度。因此,硅石填料体系需要使用偶联剂。

偶联剂通常通过与硅石表面和橡胶弹性体分子两者的反应而用于增加硅石的橡胶增强特性。这些偶联剂,例如,可与硅石颗粒预混或预反应或在橡胶/硅石处理,或混合阶段过程中加入橡胶混合物。如果偶联剂和硅石在橡胶/硅石处理,或混合阶段过程中分开加入橡胶混合物,

偶联剂被认为随后与硅石现场结合。

偶联剂是一种与硅石在其一端反应并与橡胶在另一端交联的双官能分子。这样,橡胶的增强作用和强度,如,韧性,强度,模量,拉伸和耐磨性尤其得到提高。偶联剂据信覆盖硅石颗粒的表面,随后阻碍硅石与其它硅石颗粒聚集。通过影响聚集工艺,分散作用得到改进,因此磨损和燃料消耗得到改进。

相对大比例的硅石在提高各种轮胎性能方面的应用需要存在足够量的偶联剂。但偶联剂和硅石延迟固化。因此,硅石/偶联剂胎面配方已被发现不利地减慢橡胶的固化速率。另外,采用高量的偶联剂导致橡胶组合物更昂贵,因为这些材料是昂贵的。

为了增加固化速率,辅助促进剂如,例如,二苯基胍(DPG)已被加入橡胶组合物。但辅助促进剂,和尤其DPG与聚氧化烯的使用导致橡胶组合物在其制造过程中具有较低门尼烧焦值,这样导致减少的处理时间。与处理时间减少有关的问题包括,例如,预固化的配混物和在挤出部件上的粗糙表面。另外,二苯基胍通常高量使用,导致橡胶组合物在制造上更昂贵,因为必须使用更多的材料。

最好提供具有减少的固化时间和较高门尼烧焦值而没有损害其它物理性能,如,正切 δ 值的橡胶组合物。这样能够使橡胶组合物在其制造过程中得到更好的处理。

本发明的综述

本发明的一个目的是在形成本文的橡胶组合物时提供减少的固化时间。

本发明的另一目的是提供具有高门尼烧焦值的橡胶组合物。

按照本发明的这些和其它目的,本文的橡胶组合物包含(a)橡胶组分;(b)硅石填料;(c)偶联剂;(d)固化增强量的聚氧化烯和(e)具有分子量至少约400的二硫化四烷基秋兰姆。

通过采用固化增强量的聚氧化烯,可在形成橡胶组合物时使用少量的偶联剂,导致本文所公开的组合物有利地具有较高固化速率。因此,在许多情况下,通过本发明的固化增强量的聚氧化烯已经减少,甚

至基本上克服了以上所述在单独使用硅石和偶联剂时所观察到的橡胶固化/硫化的延迟。因此,本文的聚氧化烯已被发现能够增加固化速率和,在一些情况下,完全回复据信由使用硅石与较高量的偶联剂所带来的任何固化减慢,而本发明相对采用较低量的偶联剂与聚氧化烯。这样,聚氧化烯已使得完全实现硅石益处而没有已有技术的缺点,同时也通过使用较少材料的更昂贵的偶联剂来实现更大的经济优点。

另外,通过进一步采用高分子量二硫化四烷基秋兰姆,即,具有重均分子量(Mw)至少400的二硫化四烷基秋兰姆,与聚氧化烯一起,橡胶组合物的门尼烧焦值得到增加,这样能够更好地处理该组合物而没有损害其它物理性能。

本文的术语"phr"按照本领域认可的意义使用,即,是指每一百(100)重量份橡胶的相应的材料的份数。

例如应用于本发明橡胶组合物所用的聚氧化烯的措辞"固化增强量"应该理解为是指在与偶联剂一起使用时降低橡胶组合物的固化时间的量。

优选实施方案的描述

本发明橡胶组合物包含至少(a)橡胶组分;(b)硅石填料;(c)偶联剂;和(d)固化增强量的至少一种聚氧化烯和(e)具有分子量至少约400的二硫化四烷基秋兰姆。

本文所用的橡胶组分基于高度不饱和橡胶如,例如,天然或合成橡胶。可用于本发明的高度不饱和聚合物的例子是二烯橡胶。这些橡胶通常具有碘值约20-约450,但也可使用具有较高或较低(如,50-100)碘值的高度不饱和橡胶。可以使用的二烯橡胶的例子是基于共轭二烯如,例如,1,3-丁二烯;2-甲基-1,3-丁二烯;1,3-戊二烯;2,3-二甲基-1,3-丁二烯;和类似物的聚合物,以及这些共轭二烯与单体如,例如,苯乙烯, α -甲基苯乙烯,乙炔,如,乙烯基乙炔,丙烯腈,甲基丙烯腈,丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸乙酯,乙酸乙烯酯,和类似物的共聚物。优选的高度不饱和橡胶包括天然橡胶,顺式-聚异戊二烯,聚丁二烯,聚(苯乙烯-丁二烯),苯乙烯-异戊二烯共聚物,异戊

二烯-丁二烯共聚物, 苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三聚体, 聚氯丁二烯, 氯-异丁烯-异戊二烯, 腈-氯丁二烯, 苯乙烯-氯丁二烯, 和聚(丙烯腈-丁二烯)。另外, 两种或多种高度不饱和橡胶与具有较少不饱和度的弹性体如EPDM, EPR, 丁基或卤化丁基橡胶的混合物也在本发明的考虑之内。

硅石可以是已知可用于增强橡胶组合物的任何种类。合适的硅石填料的例子包括, 但不限于此, 硅石, 沉淀硅石, 无定形硅石, 玻璃状硅石, 热解法硅石, 熔融硅石, 合成硅酸盐如硅酸铝, 碱土金属硅酸盐如硅酸镁和硅酸钙, 天然硅酸盐如高岭土和其它天然存在的硅石和类似物。也可使用的是具有, 如, BET表面约5-约1000m²/g和优选约20-约400m²/g和原始颗粒直径约5-约500 nm和优选约10-约400 nm的高度分散的硅石。这些高度分散的硅石可通过, 例如, 硅酸盐溶液的沉淀或通过卤化硅的火焰水解而制成。硅石也可以与其它金属氧化物如, 例如, Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Ti氧化物和类似物的混合氧化物形式存在。本领域熟练技术人员已知的市售硅石填料包括, 如, 以Cab-O-Sil[®]商品名得自Cabot公司; 以Hi-Sil和Ceptane商品名得自PPG Industries; 以Zeosil商品名得自Rhodia和以Ultrasil和Coupsil商品名得自Degussa AG的那些。两种或多种硅石填料的混合物可用于制备本发明橡胶组合物。优选用于此的硅石是由Rhodia制造的Zeosil 1165MP。

硅石填料在橡胶组合物中的加入量可广泛地改变。一般, 硅石填料的量可以是约5-约150 phr, 优选约15-约100 phr和更优选约30-约90 phr。

如果需要, 炭黑填料可与硅石填料一起用于形成本发明橡胶组合物。合适的炭黑填料包括本领域熟练技术人员已知的任何普通可得的, 商业生产的炭黑。一般, 具有表面积(EMSA)至少20 m²/g和更优选至少35m²/g, 最高200m²/g或更高的那些是优选的。用于该申请的表面积值是通过ASTM试验D-3765使用鲸蜡基三甲基-溴化铵(CTAB)技术测定的那些。有用的炭黑是炉黑, 槽法炭黑和灯黑。更具体地, 炭黑的例子包括超磨损炉(SAF)黑, 高磨损炉(HAF)黑, 快速挤塑炉(FEF)黑, 细炉(FF)黑, 中间体超磨损炉(ISAF)黑, 半增强炉(SRF)黑, 介质处理槽法炭黑,

硬处理槽法炭黑和导电槽法炭黑。可以使用的其它炭黑包括乙炔黑。两种或多种以上炭黑的混合物可用于制备本发明橡胶组合物。可用的炭黑的表面积典型值汇总于下表I。

表I

炭黑

ASTM品名 (D-1765-82a)	表面积 (m ² /g) (D-3765)
N-110	126
N-234	120
N-220	111
N-339	95
N-330	83
N-550	42
N-660	35

用于本发明的炭黑可以是粒化形式或未粒化的絮凝物质。优选, 为了容易使用, 粒化炭黑是优选的。炭黑(如果有的话)通常以约1-约80 phr和优选约5-约50 phr的量加入橡胶组合物。

在配混本发明的硅石填充的橡胶组合物时, 有利地采用偶联剂。这些偶联剂, 例如, 可与硅石颗粒预混或预反应, 或在橡胶/硅石处理, 或混合阶段过程中加入橡胶混合物。如果偶联剂和硅石在橡胶/硅石混合, 或处理阶段过程中分开加入橡胶混合物, 偶联剂被认为随后与硅石现场结合。

尤其是, 这些偶联剂一般由硅烷组成, 它具有能够与硅石表面反应的构成组分, 或部分, (硅烷部分) 以及, 能够与橡胶, 如, 包含碳-碳双键, 或不饱和度的硫可硫化橡胶反应的构成组分, 或部分。这样, 偶联剂因此用作硅石和橡胶之间的连接桥, 这样增加硅石的橡胶增强方面。

偶联剂的硅烷组分可能通过水解明显形成与硅石表面的键, 且偶联剂的橡胶反应性组分与橡胶自身结合。一般, 偶联剂的橡胶反应性组分是温度敏感的和往往在最终和更高温度的硫硫化阶段过程中, 即, 在

橡胶/硅石/偶联剂混合阶段之后和在偶联剂的硅烷基团已与硅石结合之后与橡胶结合。但部分由于偶联剂常见的温度敏感度,可在起始橡胶/硅石/偶联剂混合阶段过程中和在随后硫化阶段之前在偶联剂的橡胶-反应性组分和橡胶之间发生一定程度的结合,或键接。

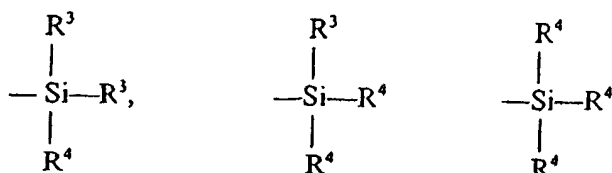
偶联剂的合适的橡胶-反应性基团组分包括,但不限于此,一种或多种基团如巯基,氨基,乙烯基,环氧,和硫基团。优选偶联剂的橡胶-反应性基团组分是硫或巯基部分,其中硫基团是最优选的。

本文所用的偶联剂的例子是乙烯基三氯硅烷,乙烯基三甲氧基硅烷,乙烯基三乙氧基硅烷,乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷,β-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷,γ-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷,γ-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷,γ-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷,γ-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷,γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,γ-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷,γ-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷,-β(氨基乙基)-γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷,N-β(氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷,N-β(氨基乙基)-γ-氨基丙基三乙氧基硅烷,γ-氨基丙基三甲氧基硅烷,γ-氨基丙基三乙氧基硅烷,-苯基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷,γ-氯丙基三甲氧基硅烷,γ-巯基丙基三甲氧基硅烷及其组合。

优选的含硫的偶联剂的代表性例子是含硫的有机硅化合物。合适的含硫的有机硅化合物的具体例子具有以下通式:



其中Z选自



其中R³是具有1-4个碳原子的烷基基团,环己基或苯基;和R⁴是1-8个碳原子的烷氧基,或5-8个碳原子的环烷氧基;和R¹和R²独立地是具有1-18个碳原子的二价烃和n是整数约2-约8。

本文可以使用的含硫的有机硅化合物的具体例子包括,但不限于此,3,3'-二(三甲氧基甲硅烷基丙基)二硫化物,3,3'-二(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物,3,3'-二(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,3,3'-二(三乙氧基甲硅烷基丙基)八硫化物,3,3'-二(三甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,2,2'-二(三乙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物,3,3'-二(三甲氧基甲硅烷基丙基)三硫化物,3,3'-二(三乙氧基甲硅烷基丙基)三硫化物,3,3'-二(三丁氧基甲硅烷基丙基)二硫化物,3,3'-二(三甲氧基甲硅烷基丙基)六硫化物,3,3'-二(三甲氧基甲硅烷基丙基)八硫化物,3,3'-二(三辛氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,3,3'-二(三己氧基甲硅烷基丙基)二硫化物,3,3'-二(三-2''-乙基己氧基甲硅烷基丙基)三硫化物,3,3'-二(三异辛氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,3,3'-二(三-t-丁氧基甲硅烷基-丙基)二硫化物,2,2'-二(甲氧基二乙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物,2,2'-二(三丙氧基甲硅烷基乙基)五硫化物,3,3'-二(三环己氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,3,3'-二(三环戊氧基甲硅烷基丙基)三硫化物,2,2'-二(三-2''-甲基-环己氧基甲硅烷基乙基)四硫化物,二(三甲氧基甲硅烷基甲基)四硫化物,3-甲氧基乙氧基丙氧基甲硅烷基3'-二乙氧基丁氧基-甲硅烷基丙基四硫化物,2,2'-二(二甲基甲氧基甲硅烷基乙基)二硫化物,2,2'-二(二甲基仲丁氧基甲硅烷基乙基)三硫化物,3,3'-二(甲基丁基乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,3,3'-二(二t-丁基甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,2,2'-二(苯基甲基甲氧基甲硅烷基乙基)三硫化物,3,3'-二(二苯基异丙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,3,3'-二(二苯基环己氧基甲硅烷基丙基)二硫化物,3,3'-二(二甲基乙基巯基甲硅烷基丙基)四硫化物,2,2'-二(甲基二甲氧基甲硅烷基乙基)三硫化物,2,2'-二(甲基乙氧基丙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物,3,3'-二(二乙基甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,3,3'-二(乙基二-仲丁氧基甲硅烷基丙基)二硫化物,3,3'-二(丙基二乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物,3,3'-二(丁基二甲氧基甲硅烷基丙基)三硫化物,3,3'-二(苯基二甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,3-苯基乙氧基丁氧基甲硅烷基3'-三

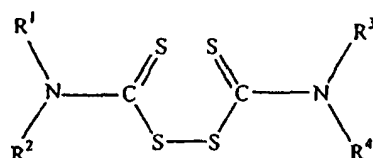
甲氧基甲硅烷基丙基四硫化物, 4, 4'-二(三甲氧基甲硅烷基丁基)四硫化物, 6, 6'-二(三乙氧基甲硅烷基己基)四硫化物, 12, 12'-二(三异丙氧基甲硅烷基十二烷基)二硫化物, 18, 18'-二(三甲氧基甲硅烷基十八烷基)四硫化物, 18, 18'-二(三丙氧基甲硅烷基-十八烯基)四硫化物, 4, 4'-二(三甲氧基甲硅烷基-丁烯-2-基)四硫化物, 4, 4'-二(三甲氧基甲硅烷基环亚己基)四硫化物, 5, 5'-二(二甲氧基甲基-甲硅烷基戊基)三硫化物, 3, 3'-二(三甲氧基甲硅烷基-2-甲基丙基)四硫化物, 3, 3'-二(二甲氧基苯基甲硅烷基-2-甲基丙基)二硫化物和类似物。本文所用的优选的偶联剂是3, 3'-二(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物和3, 3'-二(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物。

本文所用的聚氧化烯有利地在以固化增强量加入时减少本发明橡胶组合物的固化时间。本文所用的合适的聚氧化烯可以是聚氧化烯, 它是一种通式 $X(R-O)_nH$ 的聚醚, 其中R可以是一种或多种以下基团: 亚甲基, 亚乙基, 亚丙基或四亚甲基基团; n是整数1-约50, 优选约2-约30和最优选约4-约20; 和X是包含1-约12和优选2-6官能团的非芳族起始剂分子。聚氧化烯的例子包括, 但不限于此, 二亚甲基二醇, 二乙二醇, 二丙二醇, 三亚甲基二醇, 三乙二醇, 三丙二醇, 聚氧化乙烯, 聚氧化丙烯, 聚氧化丁烯和类似物和其混合物。本文所用的优选的聚氧化烯是二乙二醇。

通过采用固化增强量的本文的前述聚氧化烯, 配混硅石填充的橡胶组合物所需的偶联剂的量下降, 这样提供经济优点。因此, 偶联剂的量是约0.5-约10 phr, 优选约1-约8 phr和最优选约1.5-约7 phr, 同时聚氧化烯的固化增强量通常是约0.5-约10 优选约1-约8和最优选约1.1-约5 phr。前述聚氧化烯可, 例如与偶联剂预混合, 或共混, 或在橡胶/硅石/偶联剂处理, 或混合阶段过程中加入橡胶混合物。

作为辅助促进剂用于本发明橡胶组合物的分子量二硫化四烷基秋兰姆有利地提供一种门尼烧焦值大于其中显著量至最高整个量的二硫化四烷基秋兰姆已被作为促进剂的二苯基胍替代的类似橡胶组合物的橡胶组合物。本文的二硫化四烷基秋兰姆具有重均分子量至少400,

优选约500-约1250和最优选约800-约1000。这些二硫化四烷基秋兰姆的例子是下式的那些



其中 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 分别是相同或不同的和是包含, 例如, 约4-约30个碳原子, 视需要包含一个或多个杂环基团的烃, 或 R^1 和 R^2 和/或 R^3 和 R^4 与它们所键接的氮原子一起固体形成视需要包含一个或多个其它的杂环原子的杂环基团。具体的二硫化四烷基秋兰姆包括其中 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 独立地选择为t-丁基, 戊基, 己基, 环己基, 庚基, 辛基, 2-乙基己基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 硬脂基, 油基, 苯基, 苄基, 十三烷基, 十四烷基, 十五烷基, 十六烷基, 十七烷基, 十八烷基, 十九烷基, 二十烷基, 和类似物的那些。特别有利地采用其中 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 分别具有8-18个碳原子的二硫化四烷基秋兰姆。本文所用的尤其优选的二硫化四烷基秋兰姆是其中 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 分别具有12-14个碳原子的那些。

一般, 二硫化四烷基秋兰姆在本发明橡胶组合物中的含量是约0.10-约1.0 phr, 优选约0.15-约0.75 phr和最优选约0.20-约0.50 phr。

本发明橡胶组合物可按照任何常规方式配制。另外, 如果理想或需要, 至少一种其它普通添加剂可以合适的量被加入本发明橡胶组合物。本文所用的合适的普通添加剂包括硫化剂, 活化剂, 延迟剂, 抗氧化剂, 增塑油和软化剂, 除硅石和炭黑之外的填料, 增强颜料, 抗臭氧剂, 蜡, 增粘剂树脂, 和类似物和其组合。

本发明橡胶组合物尤其可用于制成制品如, 例如, 轮胎, 发动机架, 橡胶衬套, 传动带, 印刷辊, 橡胶鞋根和底, 橡胶地面砖, 脚轮, 弹性密封和垫圈, 运输带盖, 硬橡胶电池盒, 汽车地板垫, 用于卡车的挡泥胶片, 球磨机衬里, 刮水片和类似物。优选, 本发明橡胶组合物有利地作为轮

胎的任何或所有的含热固性橡胶的部分的元件用于轮胎。这些包括胎面,侧壁,和轮胎胎壳部分,预期用于,但不限于,卡车轮胎,客车轮胎,离路车辆轮胎,车辆轮胎,高速轮胎,和摩托车轮胎,其中也可包含许多不同的增强层。按照本发明的这些橡胶或轮胎胎面组合物可用于制造轮胎或用于翻新旧轮胎。

实施例

以下非限定性例子用于进一步说明本发明且无意于以任何方式限定本发明的范围。

对比例A-D和实施例1-3

采用表II和III所给出的成分(以每100重量份橡胶的份数列出),几种橡胶组合物按照以下方式配混:将表II中所给出的充分加入内混合器和混合直至材料被合并和充分分散,然后从混合物中出料。出料温度通常是约160℃。将批料冷却,然后与表III所列出的成分一起重新加入混合器。第二次过程较短且出料温度一般是93-105℃。

表II-相I

对比例/实施例	A	B	C	D	1	2	3
SOLFLEX 1216 ¹	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00
BUDENE 1207 ²	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
ZEOSIL 1165 ³	44.00	44.00	44.00	44.00	44.00	44.00	44.00
N234 ⁴	32.00	32.00	32.00	32.00	32.00	32.00	32.00
SILQUEST A1289 ⁵	3.52	1.76	1.76	1.76	1.76	1.76	1.76
DEG (LIQUID)	0.00	1.76	0.00	0.00	1.76	0.00	0.00
二亚丙基二醇	0.00	0.00	1.76	0.00	0.00	1.76	0.00
二亚乙基二醇	0.00	0.00	0.00	1.76	0.00	0.00	1.76
硬脂酸	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
FLEXZONE 7P ⁶	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
防晒改进	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
<u>SUNDEX 8125⁴</u>	<u>40.00</u>	<u>40.00</u>	<u>40.00</u>	<u>40.00</u>	<u>40.00</u>	<u>40.00</u>	<u>40.00</u>
MB1: 总计	224.02	224.02	224.02	224.02	224.02	224.02	224.02

(1) 苯乙烯-丁二烯橡胶溶液,低苯乙烯和中乙烯基含量,得自Goodyear。

(2) 聚丁二烯橡胶,得自Goodyear。

- (3) 高度可分散的硅石, 得自Rhodia。
- (4) 高表面积炭黑, 得自Cabot Corp。
- (5) 四硫化物偶联剂, 得自OSI Specialty Chemicals。
- (6) 对亚苯基二胺, 得自Uniroyal Chemical Company。
- (7) 烃蜡的共混物, 得自Uniroyal Chemical Company。
- (8) 芳族油, 得自Sun Oil。

表III-相II

<u>Comp. Ex./Ex.</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
MB-1 ⁹	224.02	224.02	224.02	224.02	224.02	224.02	224.02
氧化锌	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
Delac NS ¹⁰	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
二苯基胍	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00
ROYALAC 150 ¹¹	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.25	0.25
<u>SULFUR 21-10¹²</u>	<u>2.00</u>	<u>2.00</u>	<u>2.00</u>	<u>2.00</u>	<u>2.00</u>	<u>2.00</u>	<u>2.00</u>
总计	231.02	231.02	231.02	231.02	230.27	230.27	230.27

(9) MB-1是在表II中所给出的批料。

(10) N-t-丁基-2-苯并噻唑亚磺酰胺, 得自Uniroyal Chemical Company。

(11) 四烷基 (C₁₂-C₁₄) 二硫化四烷基秋兰姆, 得自Uniroyal Chemical Company, 具有平均分子量916。

(12) 硫, 得自C. P. Hall。

结果

制备如上的配混原料随后被压片并切割用于固化。样品在表IV所示的时间和在温度下固化, 然后评估其物理性能。结果汇总于下表IV。在表IV中注意到, 固化特性使用Monsanto流变计ODR 2000 (1度弧, 100 cpm) 测定: MH是最大扭矩和ML是最低扭矩。烧焦安全 (t₂) 是超过以上最大扭矩 (ML) 2个单位的时间, 固化时间 (t₅₀) 是δ扭矩超过最低值50%

的时间和固化时间(t_{90})是 δ 扭矩超过最低值90%的时间。拉伸强度,伸长率和模量按照ASTM D-412中的步骤测定。实施例1-3给出了一种在本发明范围内的橡胶组合物。对比例A-D表示一种在本发明范围之外的橡胶组合物。

固化物理性能

表IV

对比例或实施例	A	B	C	D	1	2	3
在160℃下得到的固化特性							
ML(1b-in.)	6.57	6.95	6.49	7.23	7.65	7.29	7.44
MH(1b-in.)	34.15	36.10	34.18	36.65	34.00	32.38	34.66
烧焦安全 t_{2} (min)	3.07	2.82	3.35	2.65	5.42	5.97	5.24
固化时间 t_{50} (min)	4.71	4.32	5.01	4.15	7.95	9.11	7.69
固化时间 t_{90} (min)	10.23	8.52	9.25	8.43	11.71	13.88	11.41
在160℃下固化							
固化时间@160℃(min)	15.0	15.0	15.0	15.0	17.5	20.0	17.5
100%模量(Mpa)	2.6	2.3	2.1	2.6	2.3	2.2	2.4
300%模量(Mpa)	11.9	10.2	9.3	11.0	10.2	8.8	9.8
拉伸强度(Mpa)	18.0	17.9	16.4	19.0	18.4	17.8	19.4
伸长率,%(断裂时)	410.0	490.0	490.0	490.0	490.0	520.0	540.0
硬度,Shore A	56.0	59.0	57.0	59.0	59.0	57.0	59.0
门尼烧焦(MS,135℃) 3Pt. 升高时间(min)	10	9	10	8	23	27	22
门尼粘度(ML_{1+4} ,在100℃下) ML_{1+4}	71	62	61	64	66	63	64
正切 δ 60℃(10Hz)[RPA-2000]							
%应变							
0.7	0.106	0.118	0.115	0.110	0.110	0.126	0.122
1.0	0.111	0.134	0.136	0.128	0.121	0.137	0.140
2.0	0.139	0.171	0.173	0.153	0.157	0.174	0.161
5.0	0.168	0.187	0.189	0.185	0.176	0.189	0.179
7.0	0.168	0.190	0.194	0.187	0.176	0.186	0.182
14.0	0.158	0.185	0.191	0.184	0.173	0.182	0.178
动态模量(G' ,kPa)							
%应变							
0.7	3106	4200	4055	4376	3535	3596	3902
1.0	2902	3902	3727	4017	3295	3355	3601
2.0	2495	3090	3038	3358	2683	2670	2880
5.0	1874	2299	2242	2478	2092	2039	2248
7.0	1722	2066	2010	2222	1927	1869	2020
14.0	1427	1608	1560	1720	1519	1492	1597

从以上数据可以看出,包含高分子量二硫化四烷基秋兰姆和聚氧化烯(实施例1-3)的实施例与包含DPG但其中不存在聚氧化烯的实施例(对比例A)和包含聚氧化烯与DPG的实施例(对比例B-D)相比提供相当的改进性能。实施例1-3的门尼烧焦值明显高于对比例A-D的值。

另外,实施例1-3的100%和300%模量和%伸长率可与对比例A-D的值相当。因此,通过用0.25 phr四烷基(C₁₂-C₁₄)二硫化四烷基秋兰姆替代1 phr二苯基胍,橡胶组合物的烧焦安全性明显得到改进而没有损害物理性能,实现了经济成本优点。

对比例E-H和实施例4-6

采用表V和VI中所列出的成分(以每100重量份橡胶的份数列出),几种橡胶组合物按照以下方式配混:将表V中所列出的成分加入内混合器和混合直至材料被合并和充分分散,然后从混合器中出料。出料温度通常是约160℃。将批料冷却,然后与表VI所给出的成分一起重新加入混合器。第二次过程较短且出料温度一般是93-105℃。

表V-相I

对比例/实施例	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
SOLFLEX 1216	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00
BUDENE 1207	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
ZEOSIL 1165	85.00	85.00	85.00	85.00	85.00	85.00	85.00
N234	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
SILQUEST A1289	6.80	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
DEG/SILQUEST A1289 共混物 ¹³	0.00	6.80	0.00	0.00	6.80	0.00	0.00
二亚丙基二醇							
A1289 共混物 ¹³	0.00	0.00	0.00	6.80	0.00	0.00	6.80
三亚乙基二醇							
A1289 共混物 ¹³	0.00	0.00	6.80	0.00	0.00	6.80	0.00
硬脂酸	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
FLEXZONE 7P	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
防晒改进	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
芳族油	44.00	44.00	44.00	44.00	44.00	44.00	44.00
<u>NAUGARD Q¹⁴</u>	<u>1.00</u>	<u>1.00</u>	<u>1.00</u>	<u>1.00</u>	<u>1.00</u>	<u>1.00</u>	<u>1.00</u>
MB2: 总计	244.30	244.30	244.30	244.30	244.30	244.30	244.30

(13) 聚氧化烯/silquest共混物是作为组合被加入混合物中的物理共混物。

(14) TMQ, 得自Uniroyal Chemical的一种抗氧化剂。

在表V中所列出的成分混合并经受处理条件以形成如上所述的批料之后, 将4.00 phr氧化锌加入每种批料, 使得每个实施例的MB-2批料的总和达到248.30 phr。随后将下表VI中所列出的成分加入以下给出的MB-2批料。

表VI-相 II

对比例/实施例	E	F	G	H	4	5	6
MB-2 ¹⁵	248.30	248.30	248.30	248.30	248.30	248.30	248.30
Delac NS ¹⁶	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
二苯基胍	2.00	2.00	2.00	2.00	0.00	0.00	0.00
ROYALAC 150	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.25	0.25
<u>SULFUR</u>	<u>1.80</u>	<u>1.80</u>	<u>1.80</u>	<u>1.80</u>	<u>1.80</u>	<u>1.80</u>	<u>1.80</u>
总计	253.60	253.60	253.60	253.60	251.85	251.85	251.85

(15) MB-2是在表V中给出的同时具有4.00 phr氧化锌的批料。

(16) N-t-丁基-2-苯并噻唑亚磺酰胺, 得自 Uniroyal Chemical Company。

结果

制备如上的配混原料随后被压片和切割用于固化。样品在表VII所给出的时间和温度下固化, 然后评估其物理性能。结果汇总于下表VII。在表VII中注意到, 固化特性使用Monsanto流变计ODR 2000(1度弧, 100 cpm)测定: MH是最大扭矩和ML是最低扭矩; 烧焦安全(t_{s2})是超过以上最低扭矩(ML) 2个单位的时间, 固化时间(t_{50})是 δ 扭矩超过最低值50%的时间和固化时间(t_{90})是 δ 扭矩超过最低值90%的时间。拉伸强度, 伸长率和模量按照ASTM D-412中的步骤测定。实施例4-6给出了一种在本发明范围内的橡胶组合物。对比例E-H表示一种在本发明范围之外的橡胶组合物。

固化物理性能

表VII

对比例或实施例	E	F	G	H	4	5	6
在160℃下得到的固化特性							
ML (lb-in.)	3.9	5.0	4.6	4.8	6.3	9.2	5.5
MH (lb-in.)	28.4	35.7	34.8	36.7	37.2	35.7	38.0
烧焦安全t ₂ (min)	1.6	0.5	0.9	0.3	1.6	2.9	0.3
固化时间t ₅₀ (min)	5.6	3.7	4.5	4.6	5.8	5.1	7.1
固化时间t ₉₀ (min)	22.0	14.5	16.2	13.7	16.8	11.9	17.7
应力/应变							
在160℃下固化							
固化时间@160℃ (min)	25.0	17.0	19.5	17.0	19.5	15.0	20.5
100%模量 (Mpa)	3.2	2.7	2.7	2.2	2.3	2.1	2.2
300%模量 (Mpa)	14.4	11.2	11.0	8.5	9.7	8.5	9.3
拉伸强度 (Mpa)	18.3	17.9	18.5	19.2	19.2	18.8	18.4
伸长率, % (断裂时)	350.0	430.0	440.0	560.0	500.0	520.0	490.0
硬度, Shore A	67.0	70.0	68.0	67.0	67.0	66.0	67.0
门尼烧焦 (MS, 135℃)							
3Pt. 升高时间 (min)	15.0	9.4	11.9	13.6	16.9	14.6	23.5
18Pt. 升高时间 (min)	22.1	13.3	16.9	17.9	20.5	17.0	29.3
门尼粘度 (ML ₁₊₄ , 在100℃下) ML ₁₊₄	84	83	86	83	80	87	81
应力松弛 (%)	70.6	71.6	67.2	76.1	84.4	73.5	81.1
正切δ 60℃ (10Hz) [RPA-2000]							
% 应变							
0.7	0.088	0.061	0.063	0.051	0.052	0.037	0.053
1.0	0.096	0.060	0.075	0.062	0.058	0.040	0.058
2.0	0.119	0.086	0.084	0.084	0.076	0.061	0.081
5.0	0.156	0.141	0.134	0.136	0.132	0.125	0.130
7.0	0.156	0.151	0.142	0.147	0.145	0.135	0.138
14.0	0.172	0.189	0.176	0.189	0.185	0.174	0.176
动态模量 (G', kPa)							
% 应变							
0.7	4800	6687	6694	7620	8002	7161	6832
1.0	4497	6443	6399	7186	7782	6967	6547
2.0	3866	5768	5746	6451	6959	6476	5902
5.0	3020	4303	4069	4681	4945	4635	4281
7.0	2750	3736	3522	4001	4246	3989	3792
14.0	2068	2309	2390	2517	2733	2639	2455
Din磨损							
体积损失 (mm ³)	84.3	93.5	92.4	103.2	99.9	102.7	92.0
磨损指数	147.2	132.8	134.2	120.1	124.2	120.8	134.8

从以上数据可以看出, 如果与包含DPG但其中不存在聚氧化烯 (对比例F) 的实施例和包含聚氧化烯与DPG的实施例 (对比例F-H) 相比, 包

含高分子量二硫化四烷基秋兰姆和聚氧化烯的实施例(实施例4-6)提供优异的性能。

通过将DPG替代为高分子量二硫化四烷基秋兰姆,当实施例4和对比例F比较时,门尼烧焦值明显较高而其它物理性能,如,正切 δ 值没有任何损害。另外,实施例4的固化时间相对与对比例F相当。

实施例5和6在分别与对比例G和H比较时同样具有明显较高的门尼烧焦值,同时也具有相对相当的固化时间。实施例5和6的正切 δ 值低于对比例G和H,这在橡胶组合物中是理想的。

另外,实施例4-6的100%和300%模量和%伸长率可相当于或优于实施例E-H。因此,通过将2 phr二苯基胍替代为0.25 phr四烷基(C_{12} - C_{14})二硫化四烷基秋兰姆,橡胶组合物的烧焦安全明显得到改进而物理性能没有任何损害,实现了经济成本优点。

尽管本发明已根据具有一定程度特殊性的其优选形式进行描述,但本领域熟练技术人员在阅读前述描述之后显然得出其中可能的许多变化和变型。因此应该理解,本发明可以本文具体描述之外的其它方式表现,但不背离其主旨和范围。