



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104045829 B

(45)授权公告日 2016.08.31

(21)申请号 201410254335.6

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2009.10.30

C08G 75/14(2006.01)

(30)优先权数据

C08L 7/00(2006.01)

12/290,367 2008.10.30 US

C08L 81/04(2006.01)

C08L 23/22(2006.01)

(62)分案原申请数据

(56)对比文件

200980153384.8 2009.10.30

US 2003232944 A1, 2003.12.18,

(73)专利权人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司

WO 2008085455 A1, 2008.07.17,

地址 美国纽约州

CN 101191033 A, 2008.06.04,

(72)发明人 理查德.W.克鲁斯 威廉.M.约克

审查员 宋镇宇

卡拉.雷克 托马斯.克拉默

凯瑟琳娜.赫佐格

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 孙梵

权利要求书3页 说明书19页

(54)发明名称

合价的总和。

交联的含多硫化物的脂环族化合物

(57)摘要

可用作填充的硫-可硫化的弹性体组合物的交联剂的交联的含多硫化物的脂环族化合物用以下通式表示： $[(C_aH_{2a})_mG^1(-C_bH_{2b}S_x)_n]_o$ 。 $[C_cH_{2c}-G^2-C_dH_{2d}S_y]_p[R]_q$ ，其中 G^1 为含有5-12个碳原子并任选含有至少一个卤素的化合价为n的饱和的单环脂族基团或化合价为n的饱和的单环有机硅 $[RSiO-]_n[R_2SiO-]_r$ 基团； G^2 为含有5-12个碳原子并任选含有至少一个卤素的化合价为2的饱和的二价环状脂族基团或化合价为n的饱和的单环有机硅 $[RSiO-]_n[R_2SiO-]_r$ 基团；R各自独立地选自氢原子、具有至多20个碳原子一价烃基和卤素原子；每次出现时下标a、b、c、d、m、n、o、p、q、x和y独立地为整数，其中a为2-6；b为2-6；c为1-6；d为1-6；m为1或2；n为3-5；o为正整数；p为0或正整数；q为正整数；r为0-3的整数；x为1-10并且y为1-10，条件是，(i)至少一个x为2-10；(ii)p与o的比率小于1:5；以及(iii)q等于 $(C_aH_{2a})_mG^1(-C_bH_{2b}S_x)_n$ 和 $C_cH_{2c}-G^2-C_dH_{2d}S_y$ 基团的空缺的化

1. 具有以下通式的交联的含多硫化物的脂环族化合物:



其中 G^1 为含有5-12个碳原子并任选含有至少一个卤素的化合价为 n 的饱和的单环脂族基团或化合价为 n 的饱和的单环有机硅 $[RSiO-]_n[R_2SiO-]_r$ 基团; G^2 为含有5-12个碳原子并任选含有至少一个卤素的化合价为2的饱和的二价环状脂族基团或化合价为 n 的饱和的单环有机硅 $[RSiO-]_n[R_2SiO-]_r$ 基团; R 各自独立地选自氢原子、具有至多20个碳原子的一价烷基和卤素原子;每次出现时下标 $a, b, c, d, m, n, o, p, q, x$ 和 y 独立地为整数,其中 a 为2-6; b 为2-6; c 为1-6; d 为1-6; m 为1或2; n 为3-5; o 为正整数; p 为正整数; q 为正整数; r 为0-3的整数; x 为1-10并且 y 为1-10,条件是,

(i)至少一个 x 为2-10;

(ii) p 与 o 的比率小于1:5;以及

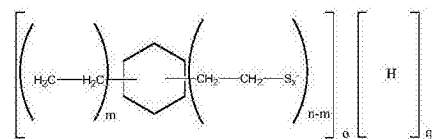
(iii) q 等于 $(C_aH_{2a})_m G^1 (-C_bH_{2b}S_x-)_{n-m}$ 和 $C_cH_{2c}-G^2-C_dH_{2d}S_y-$ 基团的空缺的化合价的总和。

2. 权利要求1的交联的含多硫化物的脂环族化合物,其中 G^1 和 G^2 各自独立地为环戊烷基团、环己烷基团或环庚烷基团,任选含有至少一个氯。

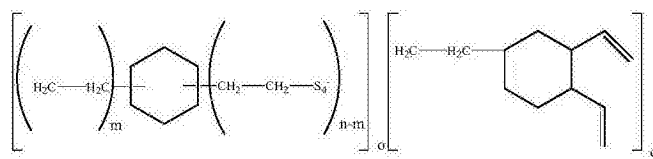
3. 权利要求1的含多硫化物的脂环族化合物的立体异构体的混合物,其中混合物的至少50%重量为其中多硫化物基团相对于基团 G^1 和 G^2 在平伏位置的异构体。

4. 权利要求1的交联的含多硫化物的脂环族化合物,其中 R 各自独立地选自氢、氯、和二乙烯基环己基乙基。

5. 权利要求1的交联的含多硫化物的脂环族化合物,所述化合物为至少一种选自以下的物质:



其中 m 各自独立地为1或2, n 为3, o 和 q 各自独立地为正整数, x 各自独立地为2-6的整数,并且环上的取代为1、2和4位;以及



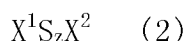
其中 m 各自独立地为1或2, n 为3, o 和 q 各自独立地为正整数,并且环上的取代为1、2、4位。

6. 一种制备权利要求1的交联的含多硫化物的脂环族化合物的方法,所述方法包括:

a)使多烯基取代的环烷烃与硫代酸在自由基源存在下反应,提供多-硫代羧酸酯取代的烷基环烷烃;

b)使所述多-硫代羧酸酯取代的烷基环烷烃与去封端试剂反应,形成游离的多-巯基-官能的烷基环烷烃;

c)使所述游离的多-巯基-官能的烷基环烷烃与氧化剂反应,所述氧化剂选自以下通式表示的卤代含硫化合物;过氧化物;氢过氧化物;以及氧:



其中 X^1 为氯、溴或碘原子, X^2 为 X^1 、氢或具有至多12个碳原子的烃基,并且 z 独立地为整数,其中 z 为1-10,

以提供交联的含多硫化物的脂环族化合物。

7.一种填充的硫-可硫化的弹性体组合物,所述组合物包含:

(i)至少一种硫-可硫化的弹性体;

(ii)至少一种粒状填料;以及

(iii)交联有效量的至少一种权利要求1的交联的含多硫化物的脂环族化合物作为硫-可硫化的弹性体(i)的交联剂。

8.权利要求7的填充的硫-可硫化的弹性体组合物,其中硫-可硫化的弹性体(i)为至少一种选自以下的物质:顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶、乳液聚合制备的苯乙烯/丁二烯共聚物橡胶、有机溶液聚合制备的苯乙烯/丁二烯橡胶、3,4-聚异戊二烯橡胶、异戊二烯/丁二烯橡胶、苯乙烯/异戊二烯/丁二烯三元共聚物橡胶、顺式-1,4-聚丁二烯橡胶、含有35-50%乙烯基的中等乙烯基含量聚丁二烯橡胶、含有50-75%乙烯基的高乙烯基含量聚丁二烯橡胶、苯乙烯/异戊二烯共聚物、乳液聚合制备的苯乙烯/丁二烯/丙烯腈三元共聚物橡胶、丁二烯/丙烯腈共聚物橡胶、苯乙烯含量为20-28%结合苯乙烯的乳液聚合得到的苯乙烯/丁二烯(ESBR)、以及结合苯乙烯含量为30-45%的ESBR。

9.权利要求7的填充的硫-可硫化的弹性体组合物,其中粒状填料(ii)为至少一种选自以下的物质:对硅烷偶合剂具有反应性的填料,所述填料与至少一种硅烷偶合剂组合。

10.权利要求9的填充的硫-可硫化的弹性体组合物,其中所述对硅烷偶合剂具有反应性的填料为二氧化硅。

11.权利要求9的填充的硫-可硫化的弹性体组合物,其中所述硅烷偶合剂为甲硅烷基化的核心多硫化物。

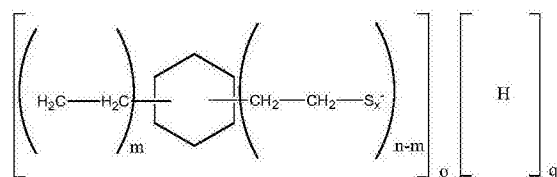
12.权利要求10的填充的硫-可硫化的弹性体组合物,其中所述硅烷偶合剂为甲硅烷基化的核心多硫化物。

13.权利要求7的填充的硫-可硫化的弹性体组合物,其中在交联的含多硫化物的脂环族化合物(iii)中, G^1 和 G^2 各自独立地为环戊烷基团、环己烷基团或环庚烷基团,任选含有至少一个氯。

14.权利要求7的填充的硫-可硫化的弹性体组合物,其中交联的含多硫化物的脂环族化合物(iii)为立体异构体的混合物,其中混合物的至少50%重量为其中多硫化物基团相对于基团 G^1 和/或 G^2 在平伏位置的异构体。

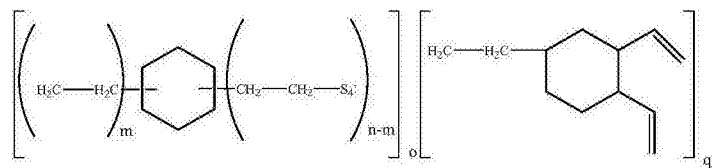
15.权利要求7的填充的硫-可硫化的弹性体组合物,其中在交联的含多硫化物的脂环族化合物(iii)中, R 各自独立地选自氢、氯、和二乙烯基环己基乙基。

16.权利要求7的填充的硫-可硫化的弹性体组合物,其中含硫脂环族化合物(iii)为至少一种选自以下的物质:



其中 m 各自独立地为1或2, n 为3, o 和 q 各自独立地为正整数, x 各自独立地为2-6的整数,

并且环上的取代为1、2和4位；



其中m各自独立地为1或2,n为3,o和q各自独立地为正整数,并且环上的取代为1、2、4位。

17. 权利要求7的经固化的组合物。

18. 权利要求17的经固化的组合物,所述组合物作为挡风条、软管、带、密封条、垫片或鞋底提供。

交联的含多硫化物的脂环族化合物

[0001] 本申请是申请日为2009年10月30日、申请号为200980153384.8(PCT/US2009/062668)、题目为“交联的含多硫化物的脂环族化合物”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及有机硫化合物、其制备方法、含有有机硫化合物作为交联剂(硫化剂)的填充的硫-可硫化的组合物以及由所述组合物制造的制品,例如轮胎、轮胎胎面、挡风条、软管、带、密封条、垫片、鞋底,等。

背景技术

[0003] 元素硫通常用作不饱和二烯弹性体(橡胶)的硫化剂。与硫形成的交联主要为增加弹性体硫化橡胶的热稳定性的多硫交联。

[0004] 使用具有含硫反应性基团的有机化合物作为二烯橡胶的硫化剂是已知的。这些有机硫化合物通常仅含有两个与桥连基团化学键合的二硫代氨基甲酸酯或硫代磺酸酯基团。这种化合物所提供的交联点的数量少导致二烯橡胶的交联不充分,因此不能获得表现出令人满意的耐磨、耐牵引和耐滚动的平衡的硫化橡胶。在其中多于两个二硫代氨基甲酸酯或硫代磺酸酯基团与桥连基团化学键合的情况下,桥连基团通常含有不稳定的键(例如醚键或酯键)或缺乏分散当交联的(固化的)弹性体经受机械应力时能扩展裂纹的能量所需的柔韧性。当这些硫化剂固化二烯橡胶时,产生副产物,例如胺和硫代磺酸,这些副产物影响固化速率、腐蚀钢带、影响固化弹性体的物理性能。

[0005] 期望用于硫-可硫化的弹性体的交联剂,其改善由其制造的制品的耐磨性,所述制品例如挡风条、软管、带、密封条、垫片、鞋底、轮胎和轮胎元件,尤其是,具有耐撕裂性和耐磨性,同时保持硬度,在超过40°C的温度下较低的 $\tan\delta$ 值以及在5°C至-15°C温度下提高的 $\tan\delta$ 值,而不会在固化反应过程中产生不期望的副产物。

发明内容

[0006] 根据本发明,提供了一种具有以下通式的交联的含多硫化物的脂环族化合物,及其混合物:

[0007]
$$[(C_aH_{2a})_m G^1 (-C_bH_{2b}S_x-)_{n-m}]_o [C_cH_{2c}-G^2-C_dH_{2d}S_y-]_p [R]_q \quad (1)$$

[0008] 其中 G^1 为含有5-12个碳原子并任选含有至少一个卤素的化合价为n的饱和的单环脂族基团或化合价为n的饱和的单环有机硅 $[RSiO-]_n [R_2SiO-]_r$ 基团; G^2 为含有5-12个碳原子并任选含有至少一个卤素的化合价为2的饱和的二价环状脂族基团或化合价为n的饱和的单环有机硅 $[RSiO-]_n [R_2SiO-]_r$ 基团;R各自独立地选自氢原子、具有至多20个碳原子一价烃基和卤素原子;每次出现时下标a、b、c、d、m、n、o、p、q、x和y独立地为整数,其中a为2-6;b为2-6;c为1-6;d为1-6;m为1或2;n为3-5;o为正整数;p为0或正整数;q为正整数;r为0-3的整数;x为1-10并且y为1-10,条件是,

[0009] (i)至少一个x为2-10;

[0010] (ii)p与o的比率小于1:5;以及

[0011] (iii)q等于 $(\text{C}_a\text{H}_{2a})_m\text{G}^1(-\text{C}_b\text{H}_{2b}\text{S}_x-)_{n-m}$ 和 $\text{C}_c\text{H}_{2c}-\text{G}^2-\text{C}_d\text{H}_{2d}\text{S}_y-$ 基团的空缺的化合价的总和。

[0012] 此外,根据本发明,前述交联的含多硫化物的脂环族化合物通过这样一种方法制备,所述方法包括:

[0013] a)使多烯基取代的环烷烃与硫代酸在自由基源存在下反应,以提供多-硫代羧酸酯取代的烷基环烷烃;

[0014] b)使所述多-硫代羧酸酯取代的烷基环烷烃与去封端试剂反应,以形成游离的多-巯基-官能的烷基环烷烃;

[0015] c)使所述游离的多-巯基-官能的烷基环烷烃与氧化剂反应,所述氧化剂选自以下通式(2)表示的卤代含硫化合物;过氧化物;氢过氧化物;和氧:

[0016] $\text{X}^1\text{S}_z\text{X}^2$ (2)

[0017] 其中 X^1 为氯、溴或碘原子, X^2 为 X^1 -氢或具有至多12个碳原子的烃基,并且z独立地为整数,其中z为1-10;过氧化物;氢过氧化物;以及氧,

[0018] 以提供交联的含多硫化物的脂环族化合物。

[0019] 根据本发明的另一方面,提供了一种可固化的填充的弹性体组合物,所述组合物包含:

[0020] (i)至少一种硫-可硫化的弹性体;

[0021] (ii)至少一种粒状填料;以及

[0022] (iii)交联有效量的至少一种具有以下通式的交联的含多硫化物的脂环族化合物作为硫-可硫化的弹性体(i)的交联剂:

[0023] $[(\text{C}_a\text{H}_{2a})_m\text{G}^1(-\text{C}_b\text{H}_{2b}\text{S}_x-)_{n-m}]_o[\text{C}_c\text{H}_{2c}-\text{G}^2-\text{C}_d\text{H}_{2d}\text{S}_y-]_p[\text{R}]_q$ (1)

[0024] 其中 G^1 为含有5-12个碳原子并任选含有至少一个卤素的化合价为n的饱和的单环脂族基团或化合价为n的饱和的单环有机硅 $[\text{R}_2\text{SiO-}]_n$ 基团; G^2 为含有5-12个碳原子并任选含有至少一个卤素的化合价为2的饱和的二价环状脂族基团或化合价为n的饱和的单环有机硅 $[\text{R}_2\text{SiO-}]_n$ 基团;R各自独立地选自氢原子、具有至多20个碳原子一价烃基和卤素原子;每次出现时下标a、b、c、d、m、n、o、p、q、x和y独立地为整数,其中a为2-6;b为2-6;c为1-6;d为1-6;m为1-2;n为3-5;o为正整数;p为0或正整数;q为正整数;r为0-3的整数;x为1-10并且y为1-10,条件是,

[0025] (i)至少一个x为2-10;

[0026] (ii)p与o的比率小于1:5;以及

[0027] (iii)q等于 $(\text{C}_a\text{H}_{2a})_m\text{G}^1(-\text{C}_b\text{H}_{2b}\text{S}_x-)_{n-m}$ 和 $\text{C}_c\text{H}_{2c}-\text{G}^2-\text{C}_d\text{H}_{2d}\text{S}_y-$ 基团的空缺的化合价的总和。

[0028] 根据本发明的再一方面,通过将一定量的前述可固化的填充的弹性体组合物模塑成为所需制品的形状并随后固化所述组合物而制造制品,所述制品例如轮胎或轮胎元件如胎面、软管、带、密封条、垫片,等。

[0029] 在本文的说明书和权利要求书中,以下术语和表述应如以下所述而理解。

[0030] 术语“弹性体”与“橡胶”为同义词,因此可与“橡胶”互换。

[0031] 表述“偶合剂”是指在可硫化的弹性体及其填料之间能建立有效的化学和/或物理

结合的试剂。有效的偶合剂具有能与填料物理和/或化学键合的官能团,例如,偶合剂的硅原子与填料的羟基(OH)表面基团之间形成表面-O-Si键,例如,当表面含有硅烷醇(在二氧化硅的情况下)时的硅氧烷,以及,例如,由于硫化(固化)能与弹性体物理和/或化学结合的硫原子。

[0032] 表述“填料”是指加入到弹性体中以增量弹性体或增强弹性体网络的物质。增强填料为其模量高于弹性体组合物的有机聚合物并且当弹性体应变时能吸收来自有机聚合物的应力的材料。填料包括纤维、颗粒和片材状结构并且可包括无机材料(例如硅酸盐、二氧化硅、粘土、陶瓷、碳、硅藻土)和有机材料(例如有机聚合物)。填料对于与其混合的其他橡胶成分可以是基本上为惰性的或者可对其具有反应性。

[0033] 表述“粒状填料”是指形成聚集体或附聚物的颗粒或颗粒群。本文可用的粒状填料对于与其混合的偶合剂(例如,硅烷偶合剂)基本上为惰性的或者可对其具有反应性。

[0034] 术语“载体”是指具有高吸附或吸收能力并且能承载至多75%可用于橡胶化合物的液体成分同时保持其自由流动和干燥性质的多孔聚合物或高表面积填料。本文可用的载体对于液体成分基本上为惰性的并且当加入到硫-可硫化的弹性体组合物中时能释放或去吸收液体。

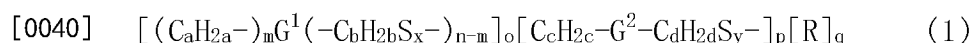
[0035] 除了在工作实施例或者另外说明,在说明书和权利要求书中陈述的表示材料的量、反应条件、持续时间、材料的定量性质等的所有数字应理解为在所有情况下被术语“约”修饰。

[0036] 应理解的是,本文引用的任何数值范围包括在该范围内的所有子范围以及这些范围或子范围的各种端点的任何组合。

[0037] 还应理解的是,属于一组在结构上、组成上和/或功能上相关的化合物、材料或物质的在说明书中明确或暗示公开的和/或在权利要求书中引用的任何化合物、材料或物质包括该组的单个的代表及其所有组合。

[0038] 本发明包括:

[0039] 1. 具有以下通式的交联的含多硫化物的脂环族化合物:



[0041] 其中 G^1 为含有5-12个碳原子并任选含有至少一个卤素的化合价为n的饱和的单环脂族基团或化合价为n的饱和的单环有机硅 $[\text{RSiO}-]_n[\text{R}_2\text{SiO}-]_r$ 基团; G^2 为含有5-12个碳原子并任选含有至少一个卤素的化合价为2的饱和的二价环状脂族基团或化合价为n的饱和的单环有机硅 $[\text{RSiO}-]_n[\text{R}_2\text{SiO}-]_r$ 基团;R各自独立地选自氢原子、具有至多20个碳原子一价烷基和卤素原子;每次出现时下标a、b、c、d、m、n、o、p、q、x和y独立地为整数,其中a为2-6;b为2-6;c为1-6;d为1-6;m为1或2;n为3-5;o为正整数;p为0或正整数;q为正整数;r为0-3的整数;x为1-10并且y为1-10,条件是,(i)至少一个x为2-10;(ii)p与o的比率小于1:5;以及(iii)q等于 $(\text{CaH}_{2a}-)_m \text{G}^1(-\text{CbH}_{2b}\text{S}_x-)_n$ 和 $\text{CcH}_{2c}-\text{G}^2-\text{CdH}_{2d}\text{S}_y-$ 基团的空缺的化合价的总和。

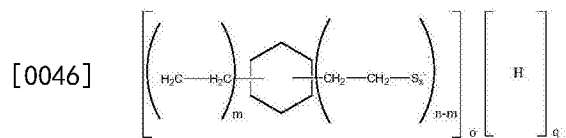
[0042] 2. 项1的交联的含多硫化物的脂环族化合物,其中 G^1 和 G^2 各自独立地为环戊烷基团、环己烷基团或环庚烷基团,任选含有至少一个氯。

[0043] 3. 项1的含多硫化物的脂环族化合物的立体异构体的混合物,其中混合物的至少50%重量为其中多硫化物基团相对于基团 G^1 和 G^2 在平伏位置的异构体。

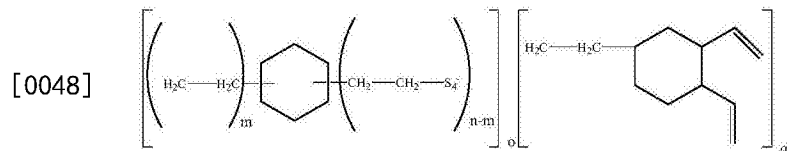
[0044] 4. 项1的交联的含多硫化物的脂环族化合物,其中R各自独立地选自氢、氯、二乙烯

基环己基乙基。

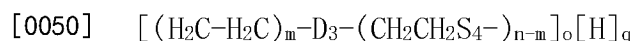
[0045] 5. 项1的交联的含多硫化物的脂环族化合物, 所述化合物为至少一种选自以下的物质:



[0047] 其中m各自独立地为1或2, n为3, o和q各自独立地为正整数, x各自独立地为2-6的整数, 并且环上的取代为1、2和4位;

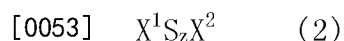


[0049] 其中m各自独立地为1或2, n为3, o和q各自独立地为正整数, 并且环上的取代为1、2、4位; 以及



[0051] 其中D表示RSiO-单元, m各自独立地为1或2, n为3, o和q各自独立地为正整数, 并且环上的取代发生在硅原子上。

[0052] 6. 一种制备项1的交联的含多硫化物的脂环族化合物, 及其混合物的方法, 所述方法包括: a) 使多烯基取代的环烷烃与硫代酸在自由基源存在下反应, 提供多-硫代羧酸酯取代的烷基环烷烃; b) 使所述多-硫代羧酸酯取代的烷基环烷烃与去封端试剂反应, 形成游离的多-巯基-官能的烷基环烷烃; c) 使所述游离的多-巯基-官能的烷基环烷烃与氧化剂反应, 所述氧化剂选自以下通式表示的卤代含硫化合物; 过氧化物; 氢过氧化物; 以及氧:



[0054] 其中 X^1 为氯、溴或碘原子, X^2 为 X^1 -氢或具有至多12个碳原子的烃基, 并且z独立地为整数, 其中z为1-10,

[0055] 以提供交联的含多硫化物的脂环族化合物。

[0056] 7. 一种填充的硫-可硫化的弹性体组合物, 所述组合物包含: (i) 至少一种硫-可硫化的弹性体; (ii) 至少一种粒状填料; 以及 (iii) 交联有效量的至少一种项1的交联的含多硫化物的脂环族化合物作为硫-可硫化的弹性体(i)的交联剂。

[0057] 8. 项7的填充的硫-可硫化的弹性体组合物, 其中硫-可硫化的弹性体(i)为至少一种选自以下的物质: 顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶、乳液聚合制备的苯乙烯/丁二烯共聚物橡胶、有机溶液聚合制备的苯乙烯/丁二烯橡胶、3,4-聚异戊二烯橡胶、异戊二烯/丁二烯橡胶、苯乙烯/异戊二烯/丁二烯三元共聚物橡胶、顺式-1,4-聚丁二烯橡胶、中等乙烯基含量聚丁二烯橡胶、高乙烯基含量聚丁二烯橡胶、苯乙烯/异戊二烯共聚物、乳液聚合制备的苯乙烯/丁二烯/丙烯腈三元共聚物橡胶、丁二烯/丙烯腈共聚物橡胶、苯乙烯含量为20-28%结合苯乙烯的乳液聚合得到的苯乙烯/丁二烯(ESBR)、以及结合苯乙烯含量为30-45%的ESBR。

[0058] 9. 项7的填充的硫-可硫化的弹性体组合物, 其中粒状填料(ii)为至少一种选自以下的物质: 对硅烷具有反应性的填料、与至少一种具有对硫-可硫化的弹性体(i)具有反应

性的官能团的硅烷组合的填料。

[0059] 10. 项9的硫-可硫化的填充的弹性体组合物, 其中所述惰性多孔填料为碳, 并且所述对硅烷具有反应性的填料为二氧化硅。

[0060] 11. 项9的填充的硫-可硫化的弹性体, 其中所述硅烷为甲硅烷基化的核心多硫化物。

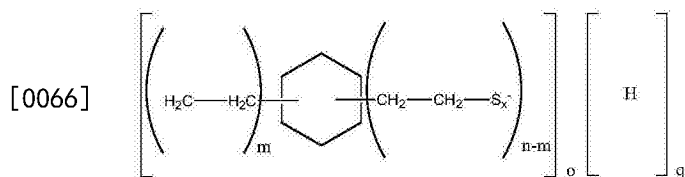
[0061] 12. 项10的填充的硫-可硫化的弹性体, 其中所述硅烷为甲硅烷基化的核心多硫化物。

[0062] 13. 项7的填充的硫-可硫化的弹性体组合物, 其中在交联的含多硫化物的脂环族化合物(iii)中, G^1 和 G^2 各自独立地为环戊烷基团、环己烷基团或环庚烷基团, 任选含有至少一个氯。

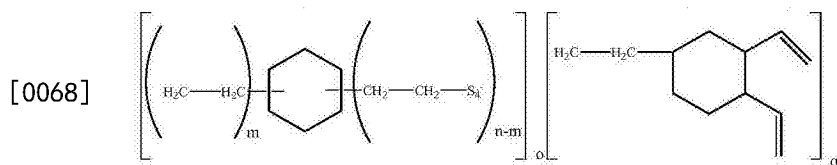
[0063] 14. 项7的填充的硫-可硫化的弹性体组合物, 其中交联的含多硫化物的脂环族化合物(iii)为立体异构体的混合物, 其中混合物的至少50%重量为其中多硫化物基团相对于基团 G^1 和/或 G^2 在平伏位置的异构体。

[0064] 15. 项7的填充的硫-可硫化的弹性体组合物, 其中在交联的含多硫化物的脂环族化合物(iii)中, R各自独立地选自氢、氯、二乙烯基环己基乙基。

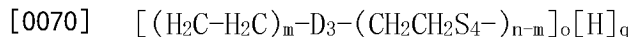
[0065] 16. 项7的填充的硫-可硫化的弹性体组合物, 其中含硫脂环族化合物(iii)为至少一种选自以下的物质:



[0067] 其中m各自独立地为1或2, n为3, o和q各自独立地为正整数, x各自独立地为2-6的整数, 并且环上的取代为1、2和4位;



[0069] 其中m各自独立地为1或2, n为3, o和q各自独立地为正整数, 并且环上的取代为1、2、4位; 以及



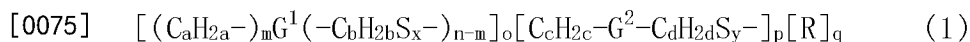
[0071] 其中D表示 RSiO -单元, m各自独立地为1或2, n为3, o和q各自独立地为正整数, 并且环上的取代发生在硅原子上。

[0072] 17. 项7的经固化的组合物。

[0073] 18. 项17的经固化的组合物, 所述组合物作为挡风条、软管、带、密封条、垫片或鞋底提供。

具体实施方式

[0074] 本发明的交联的含多硫化物的脂环族化合物用以下通式表示:



[0076] 其中 G^1 为含有5-12个碳原子并任选含有至少一个卤素的化合价为 n 的饱和的单环脂族基团或化合价为 n 的饱和的单环有机硅 $[RSiO-]_n[R_2SiO-]_r$ 基团; G^2 为含有5-12个碳原子并任选含有至少一个卤素的化合价为2的饱和的二价环状脂族基团或化合价为 n 的饱和的单环有机硅 $[RSiO-]_n[R_2SiO-]_r$ 基团; R 各自独立地选自氢原子、具有至多20个碳原子一价烷基和卤素原子;每次出现时下标 $a, b, c, d, m, n, o, p, q, x$ 和 y 独立地为整数,其中 a 为2-6; b 为2-6; c 为1-6; d 为1-6; m 为1-2; n 为3-5; o 为正整数; p 为0或正整数; q 为正整数; r 为0-3的整数; x 为1-10并且 y 为1-10,条件是,

[0077] (i)至少一个 x 为2-10;

[0078] (ii) p 与 o 的比率小于1:5;以及

[0079] (iii) q 等于 $(C_aH_{2a-})_mG^1(-C_bH_{2b}S_x-)_{n-m}$ 和 $C_cH_{2c}-G^2-C_dH_{2d}S_y-$ 基团的空缺的化合价的总和。

[0080] 表述“一价烷基”是指从中除去一个氢原子的任何烷基,并且包括烷基、烯基、炔基、环状烷基、环状烯基、环状炔基、芳基、芳烷基和烷芳基。

[0081] 术语“烷基”是指任何一价饱和的直链、支链或环状烷基;术语“烯基”是指含有一个或多个碳-碳双键的任何一价直链、支链或环状烷基,其中基团的连接部位可在碳-碳双键或在其中的别处;以及,术语“炔基”是指含有一个或多个碳-碳叁键以及任选的一个或多个碳-碳双键的任何一价直链、支链或环状烷基,其中基团的连接部位可在碳-碳叁键、碳-碳双键或在其中的别处。烷基的实例包括甲基、乙基、丙基和异丁基。烯基的实例包括乙烯基、丙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、乙叉基降冰片烷、乙叉降冰片烷基、乙叉基降冰片烯和乙叉降冰片烯基。炔基的实例包括乙炔基、炔丙基和甲基乙炔基。

[0082] 表述“环状烷基”、“环状烯基”和“环状炔基”包括二环、三环和更高环状结构以及被烷基、烯基和/或炔基进一步取代的前述环状结构。代表性的实例包括降冰片烷基、降冰片烯基、乙基降冰片烷基、乙基降冰片烯基、环己基、乙基环己基、乙基环己烯基、环己基环己基和环十二碳三烯基。

[0083] 术语“芳基”是指任何一价芳族烷基;术语“芳烷基”是指其中一个或多个氢原子被相同数量的相同和/或不同的芳基(如本文所定义)取代的任何烷基(如本文所定义);以及,术语“烷芳基”是指其中一个或多个氢原子被相同数量的相同和/或不同的烷基(如本文所定义)取代的任何芳基(如本文所定义)。芳基的实例包括苯基和萘基。芳烷基的实例包括苄基和苯乙基。烷芳基的实例包括甲苯基和二甲苯基。

[0084] 在本发明的交联的含多硫化物的脂环族化合物中的饱和的单环脂族基团 G^1 的代表性的非限制性的实例为三价、四价和五价环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、环癸烷和环十二烷。应理解的是, C_aH_{2a-} 和 $-C_bH_{2b}S_x-$ 基团的连接发生在关于环烷基环 G^1 的直立或平伏立体化学构型中。本文的含多硫化物的脂环族化合物还包括立体异构体的混合物,其中在任一种立体异构体中 C_aH_{2a-} 和 $-C_bH_{2b}S_x-$ 基团的位置可均在平伏位置、直立位置或平伏和直立位置二者。优选本文的立体异构体的混合物含有至少50%重量的其中所有的 C_aH_{2a-} 和 $-C_bH_{2b}S_x-$ 基团相对于脂环族基团 G^1 在平伏位置的异构体,更优选含有至少80%,最优选至少90%重量的所述立体异构体。关于环烷基环 G^1 的立体化学通常在制备多烯基取代的环烷烃中间体或反应物中确定。例如,在由顺式,反式,反式-1,5,9-环十二碳三烯的热重排制备1,2,4-三乙烯基环己烷中,反应条件能影响环己基环的立体化学。还可使用蒸馏多烯基取代

的环烷烃或其他分离方法,例如制备性液相色谱法,以得到所需比率的立体化学异构体。

[0085] 在本发明的交联的含多硫化物的脂环族化合物中,饱和的单环脂族基团 G^2 的代表性的非限制性实例为二价环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、环癸烷和环十二烷。应理解的是, $C_6H_{12}-$ 和 $-C_6H_{12}S_y-$ 基团的连接发生在关于环烷基环 G^2 的直立或平伏立体化学构型中。本文的交联的含多硫化物的脂环族化合物还包括立体异构体的混合物,其中在任何一种立体异构体中 $C_6H_{12}-$ 和 $-C_6H_{12}S_y-$ 基团的位置可均在平伏位置、直立位置或平伏和直立位置二者。优选本文的立体异构体的混合物含有至少50%重量的其中所有的 $C_6H_{12}-$ 和 $-C_6H_{12}S_y-$ 基团相对于脂环族基团 G^2 在平伏位置的异构体,更优选含有至少80%,最优选至少90%重量的所述立体异构体。关于环烷基环 G^2 的立体化学通常在制备二烯基取代的环烷烃中间体或反应物中确定。

[0086] 在本发明的交联的含多硫化物的脂环族化合物中R的代表性的和非限制性的实例为氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、2-乙基己基、环己基、环戊基、苯基、苄基、甲苯基、二甲苯基、甲基苄基、氯、溴、碘等。

[0087] 二价连接基 $CaH_{2a}-$ 与 G^1 和来自 $-C_bH_{2b}S_x-$ 或 $-CdH_{2d}S_y-$ 基团的末端硫键合。在这种表示法中,在基团 $-C_bH_{2b}S_x-$ 的碳上的破折号(-)定义为填充 G^1 的空缺的化合价的碳。在这种表示法中,在基团 $-CdH_{2d}S_y-$ 的碳上的破折号(-)定义为填充 G^2 的空缺的化合价的碳。在基团 $C_bH_{2b}S_x-$ 的硫上的破折号(-)定义为填充 $CaH_{2a}-$ 、 $C_6H_{12}-$ 或R的空缺的化合价的、链 S_x- 的末端硫。在基团 $-CdH_{2d}S_y-$ 的硫上的破折号(-)定义为填充 $CaH_{2a}-$ 、 $C_6H_{12}-$ 或R的空缺的化合价的、链 S_y- 的末端硫。

[0088] 二价连接基 $C_6H_{12}-$ 与 G^2 和来自 $-C_bH_{2b}S_x-$ 或 $-CdH_{2d}S_y-$ 基团的末端硫键合。在这种表示法中,在基团 $C_6H_{12}-$ 的碳上的破折号(-)定义为填充 G^2 的空缺的化合价的碳。

[0089] q 值为正整数。条件是需要 q 等于 $(CaH_{2a}-)_mG^1(-C_bH_{2b}S_x-)_{n-m}$ 和 $C_6H_{12}-G^2-CdH_{2d}S_y-$ 基团的空缺的化合价的总和。这意味着,在 $(CaH_{2a}-)_mG^1(-C_bH_{2b}S_x-)_{n-m}$ 与 $C_6H_{12}-G^2-CdH_{2d}S_y-$ 之间形成所有的键之后,存在含有破折号(-)的硫原子,这代表希望形成键的键合电子。这些硫原子的数量用以下方程式表示:

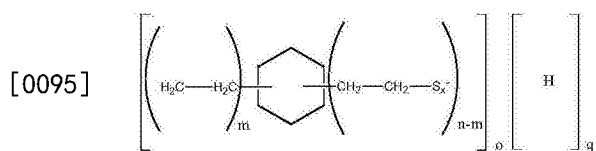
$$[0090] \quad q = \Sigma(n-m) - \Sigma m$$

[0091] 其中 $\Sigma(n-m)$ 为对于1至 o 个重复单元的每个重复单元,单独的 $(m-n)$ 值的总和, Σm 为对于1至 o 个重复单元的每个重复单元,单独的 m 值的总和。应理解的是,每个重复单元 $(CaH_{2a}-)_mG^1(-C_bH_{2b}S_x-)_{n-m}$ 可具有不同的 m 和 n 值。由于 q 为正数, $\Sigma(n-m)$ 大于 Σm 。

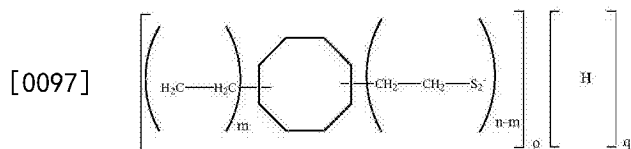
[0092] 本发明的交联的含多硫化物的脂环族化合物为交联的材料,因此,“ o ”值大。在一种实施方式中, o 值优选为大于50,更优选大于100,最优选大于1,000的正整数。“ o ”值由交联的含多硫化物的脂环族化合物的粒度确定。在另一实施方式中,粒度为0.1微米至10厘米,优选10微米至1厘米,最优选100微米至1毫米。由于小粒度的交联的含多硫化物的脂环族化合物更容易在橡胶中分散,优选较小的粒度。

[0093] 二价连接基的代表性的和非限制性的实例为亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基和亚己基。优选的连接基为亚乙基和亚丙基。

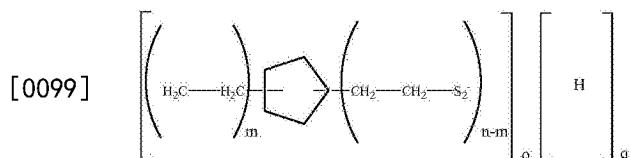
[0094] 本发明的含硫脂环族化合物的代表性的和非限制性的实例包括:



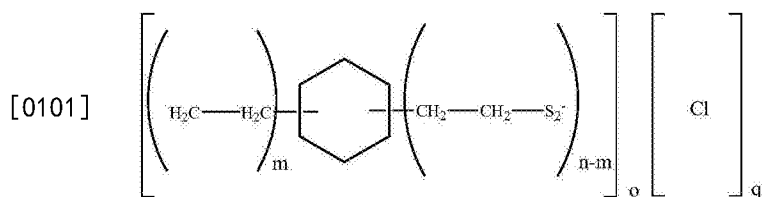
[0096] 其中m各自独立地为1或2,n为3,o和q各自独立地为正整数,x各自独立地为2-6的整数,并且环上的取代为1、2和4位;



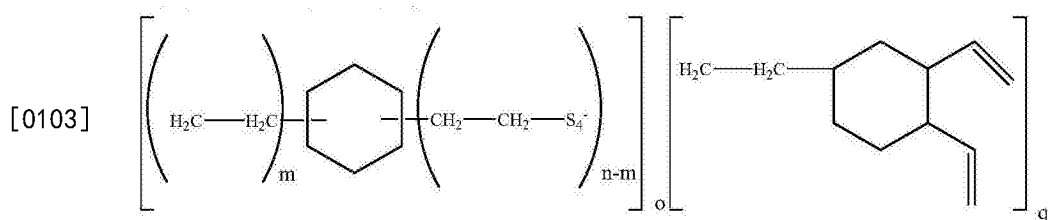
[0098] 其中m各自独立地为1或2,n为4,o和q各自独立地为正整数,并且环上的取代为1、3、5和7位;



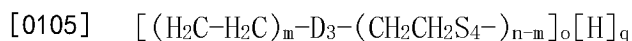
[0100] 其中m各自独立地为1或2,n为3,o和q各自独立地为正整数,并且环上的取代为1、2和4位;



[0102] 其中m各自独立地为1或2,n为3,o和q各自独立地为正整数,并且环上的取代为1、3和5位;



[0104] 其中m各自独立地为1或2,n为3,o和q各自独立地为正整数,并且环上的取代为1、2、4位;



[0106] 其中D表示RSiO-单元,m各自独立地为1或2,n为3,o和q各自独立地为正整数,并且环上的取代发生在硅原子上,等。

[0107] 本文的优选的交联的含多硫化物的脂环族化合物包括式(1)的化合物,其中G¹为三价环己基,G²为二价乙烯基环己基,x和y为2-5,a、b、c和d的值为2或3。当平均50%的环己基环上的取代在平伏位置时,更优选a、b、c和d为2,x和y为3-5,并且R为氢或具有1-12个碳原子的一价烃基。

[0108] 本发明的交联的含多硫化物的脂环族化合物可通过这样一种方法制备,所述方法

包括：

[0109] a)使多烯基取代的环烷烃与硫代酸在自由基源存在下反应,以提供多-硫代羧酸酯取代的烷基环烷烃;

[0110] b)使所述多-硫代羧酸酯取代的烷基环烷烃与去封端试剂反应,以形成游离的多-巯基-官能的烷基环烷烃;

[0111] c)使所述游离的多-巯基-官能的烷基环烷烃与氧化剂反应,所述氧化剂选自以下通式(2)表示的卤代含硫化合物;过氧化物;氢过氧化物;以及氧:

[0112] $X^1S_zX^2$ (2)

[0113] 其中 X^1 为氯、溴或碘原子, X^2 为 X^1 -氢或具有至多12个碳原子的烃基,并且 z 独立地为整数,其中 z 为1-10,

[0114] 以提供交联的含多硫化物的脂环族化合物。

[0115] 用于制备本发明的交联的含多硫化物的脂环族化合物的前述方法用反应步骤(a)-(d)的化学方程式来说明:

[0116] 步骤(a): $oG^1[C_6H_2eCH=CH_2]_n+n*o R^1C(=O)SH \rightarrow oG^1[C_6H_2eSC(=O)R^1]_n$

[0117] 步骤(b): $oG^1-[C_6H_2aSC(=O)R^1]_n+n*o HO-R^2 \rightarrow oG^1-[C_6H_2aSH]_n+$

[0118] $n*o R^2OC(=O)R^1$

[0119] 步骤(c): $oG^1-[C_6H_2aSH]_n+(n/2)*o X^1S_zX^2 \rightarrow [(C_6H_2a-)_mG^1(-C_6H_2bS_x-)_{n-m}]_o[R]_q+((n/4)*o HX^1+(n/4)*o HX^2,$

[0120] 其中 G^1 为含有5-12个碳原子并任选含有至少一个卤素的化合价为 n 的饱和的单环脂族基团或化合价为 n 的饱和的单环有机硅 $[RSiO-]_n[R^2SiO-]_r$ 基团; R 各自独立地选自氢原子、具有至多20个碳原子一价烃基和卤素原子;每次出现时下标 a 、 b 、 e 、 m 、 n 、 o 、 q 和 x 独立地为整数,其中 a 为2-6; b 为2-6; e 为1-4; m 为1-2; n 为3-5; o 为正整数, p 为0; q 为正整数; r 为0-3的整数;以及 x 为1-10,条件是,

[0121] (i)至少一个 x 为2-10;

[0122] (ii) p 与 o 的比率小于1:5,优选 p : o 小于1:20,更优选小于1:100,最优选该比率为0;以及

[0123] (iii) q 等于 $(C_6H_2a-)_mG^1(-C_6H_2bS_x-)_{n-m}$ 和 $C_6H_2c-G^2-C_6H_2dS_y-$ 基团的空缺的化合价的总和。

[0124] 应理解的是,对于上述方法, p 值为0。对于式(1)的交联的多硫化物脂环族化合物,其中 p 为正整数,所述方法包括首先制备 $G^2[-C_6H_2eCH=CH_2]_n$ 和 $G^2[-C_6H_2eCH=CH_2]_2$ 的混合物,随后使用该混合物作为步骤(a)中的反应物。

[0125] 当期望制备多硫化物时,即,当 x 和 y 为2时,氧化剂为过氧化物、氢过氧化物、氧、空气或氧与惰性气体的混合物。

[0126] 含硫脂环族化合物的异构体混合物由含有3-5个烯基的多价脂环族化合物 $G[-C_6H_2eCH=CH_2]_n$ 的立体化学确定,其中 G 、 e 和 n 如上定义。反应物的立体化学结构在步骤(a)中硫代羧酸基团的加成反应中不变化。

[0127] 三乙烯基环己烷为制备本发明的含硫脂环族化合物的优选的原料,其可通过1,5,9-环十二碳三烯的热解而形成。1,5,9-环十二碳三烯在高温下并任选在催化剂存在下的转化导致形成三乙烯基环己烷化合物,如在美国专利3,011,003和英国专利848,637中所公

开,该专利在此全文并入作为参考。

[0128] 其中硫代羧酸与含有3-5个烯基的多价脂环族化合物反应的步骤(a)的加成反应可任选在自由基试剂(氧化剂)存在下进行。合适的自由基试剂包括能将硫代羧酸转化为硫代羧酸自由基(即, $R^1C(=O)S\cdot$)的氧化剂,并且包括,但不限于氧、过氧化物、氢过氧化物,等,以及UV照射。

[0129] 在制备 $G[-CaH_2aSC(=O)R^1]_n$ 中间体时,使用0.95-3摩尔当量,优选1.0-1.25摩尔当量,最优选化学计量用量的硫代羧酸。

[0130] 过氧化物或氢过氧化物自由基试剂的有效量可为0.01-2%重量,优选0.1-0.5%重量,基于含有3-5个烯基的脂环族化合物的重量。当使用氧作为自由基产生剂时,氧源可为纯氧气体、空气或氧与惰性气体的混合物。氧与惰性气体的混合物可含有3-15%重量氧,余量为惰性气体。由于在有机材料存在下难以处理纯氧,通常优选空气或氧与惰性气体的混合物,并且,优选空气。UV照射的来源可为配备石英窗的汞灯。

[0131] 含有3-5个烯基的脂环族化合物的代表性的和非限制性的实例包括1,2,4-三乙烯基环己烷、1,2,4-三丙烯基环己烷、1,3,5-三己烯基环己烷、1,3,5,7-四乙烯基环辛烷、1,3,5,7,9-五乙烯基环癸烷,以及至少80%重量顺式,顺式-1,2,4-三乙烯基环己烷和至少5%重量反式,顺式-1,2,4-三乙烯基环己烷的混合物。

[0132] 硫代羧酸的代表性的和非限制性的实例包括硫代乙酸、硫代丙酸、硫代丁酸、硫代己酸,等。

[0133] 过氧化物和氢过氧化物自由基试剂的代表性的和非限制性的实例包括二(2,4-二氯苯甲酰基)过氧化物、过氧新戊酸叔丁酯、二月桂酰基过氧化物、二苯甲酰基过氧化物、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、二(叔丁基过氧)环己烷、过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧乙酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯、二叔戊基过氧化物、二枯基过氧化物、二(叔丁基过氧异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、过氧乙酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯、二叔戊基过氧化物、二枯基过氧化物、二(叔丁基-过氧异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、叔丁基枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷-3、二叔丁基过氧化物,等。

[0134] 步骤(a)的加成反应可使用 $G^1[-CaH_2aSH]_n$ 中间体或 $G^1[-CaH_2aSH]_n$ 和 $G^2[-CaH_2aSH]_2$ 的混合物,在低于环境温度、环境温度或高温下,在低于大气压、大气压或超过大气压下以及在不存在溶剂或存在溶剂下进行。合适的温度范围为0℃至200℃,优选40℃至150℃。反应通常进行至完全。实现这一点所需的时间取决于采用的具体的反应条件以及是否使用催化剂。5分钟至24小时的反应时间通常是合适的。优选,采用大气压。典型的溶剂包括烃溶剂,包括芳族和脂族溶剂,以及氯代溶剂。

[0135] 步骤(b)的酯交换反应通过使得自步骤(a)的 $G^1[-CaH_2aSC(=O)R^1]_n$ 中间体或 $G^1[-CaH_2aSH]_n$ 和 $G^2[-CaH_2aSH]_2$ 的混合物与醇接触而实现,任选在碱性催化剂存在下。醇的量可从化学计量量至大量过量变化。通常,使用1-20当量的醇来实现酯交换。或者,可在碱金属氢氧化物存在下通过皂化除去酰基。典型的碱金属催化剂包括氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠、乙醇钠、甲醇钾、乙醇钾,等。

[0136] 步骤(c)的氧化反应通过使得自步骤(b)的多巯基脂环族化合物 $G^1[-CaH_2aSH]_n$ 或 $G^1[-CaH_2aSH]_n$ 和 $G^2[-CaH_2aSH]_2$ 的混合物与氧化剂反应而实现,所述氧化剂选自过氧化物、氢过

氧化物、空气、氧、空气与惰性气体的混合物,并优选具有结构 $X^1S_zX^2$ 的氧化剂,其中 G^1 、 G^2 、 X^1 、 X^2 、 a 和 n 如上定义。试剂 $X^1S_zX^2$ 将硫醇氧化为二硫化物,并且还在硫链中插入额外的硫。步骤(c)的氧化反应可在低于环境温度、环境温度或高温下,在低于大气压、大气压或超过大气压下以及在不存在溶剂或存在溶剂下进行。反应温度可为 -10°C 至 200°C ,优选 0°C 至 50°C 。反应通常进行至完全。反应时间根据采用的反应条件而变。5分钟至24小时的反应时间通常是合适的。优选,采用大气压以防止卤代反应物损失。典型的溶剂包括烃溶剂,包括芳族和脂族溶剂,以及卤代溶剂,包括氟代和氯代溶剂。优选全卤代溶剂(例如四氯化碳)以防止卤代反应物与溶剂反应。

[0137] 本发明的交联的含多硫化物的脂环族化合物可特别用作硫-可硫化的弹性体(i)的交联剂。交联的含多硫化物的脂环族化合物具有3-5个反应性基团,这些反应性基团在固化反应过程中反应并且不产生任何不期望的副产物。交联的含多硫化物的脂环族化合物在固化反应过程中分解,由于该化合物与橡胶分子具有3-5个交联点而产生为有效的交联剂的单体或低聚物物类。虽然不希望被理论束缚,但据信,较高数量的交联点,例如大于6,可导致在本体橡胶中局部区域非常密集并且不能将应力或能量有效转移至聚合物链或填料。这种应力的转移由脂环族环结构促进。环控制从环向外指向的多硫化物-官能团之间的平均距离。该定向能使反应性基团与不同的聚合物链连接,从而改善交联效率。此外,脂环族环柔韧,在船式、椅式和扭曲式构型之间交替变化。在高应力下,环能变为当橡胶组合物受到应力时能提供吸收能量的路径的构型。在缺少这种性能时,能量将引向键断裂,导致经固化的橡胶组合物的耐磨性和抗疲劳性差。直链和支链烷基在定向多硫化物基团方面并不同样有效。芳族环为平面和刚性的,因此不能进行这些构型改变。关于脂环族环,特别是当环为1,2,4-取代的环己基时,优选的构型为全顺式结构。在橡胶中化合物的多硫化物基团达成平衡,由于当构型变为全直立位置时,发生1,3-空间相互作用,因此主要为平伏位置。全顺式结构使多硫化物基团远离彼此定向,使得多硫化物基团之间的平均距离最大。

[0138] 在本文的可固化的填充的弹性体组合物中,硫-可硫化的弹性体(i)的浓度可为组合物总重量的10-99%重量,优选50-95%重量,更优选60-85%重量。

[0139] 在本发明的可固化的填充的弹性体组合物中,粒状填料(ii)的浓度可为组合物总重量的0.5-90%重量,优选5-60%重量,更优选10-50%重量。

[0140] 在填充的硫-可硫化的弹性体组合物中,本发明的交联的含多硫化物的脂环族化合物(iii)的浓度可为组合物总重量的0.05-30%重量,优选0.5-10%重量,更优选2-5%重量。

[0141] 可用于本发明的增强填料包括其中硅烷对于填料的表面具有反应性的填料。这种填料的代表性的实例包括,但不限于,硅质填料、金属氧化物例如二氧化硅(热解二氧化硅和/或沉淀二氧化硅)、钛、硅铝酸盐和氧化铝、粘土、滑石,等。填料可以水合形式提供。粒状沉淀二氧化硅可特别用作填料,特别是当二氧化硅具有反应性表面硅烷醇时。

[0142] 填料的孔隙率可例如通过汞孔隙率测定法的已知的技术来确定。根据该方法,填料的孔在热处理以除去挥发性物质之后被汞渗透。测试条件使用100mg样品,并且经2小时在 105°C 以及环境压力至2000巴压力下除去挥发性物质。可根据Winslow等人在ASTM bulletin,第39页(1959)或根据DIN66133所述的方法进行汞孔隙率测定法。为了进行测定,可使用CARLO-ERBA Porosimeter2000。本文的二氧化硅填料的平均汞孔隙率比表面积应为

100-300m²/g。

[0143] 在本文中认为,根据这种汞孔隙率测定的优选的二氧化硅、氧化铝或硅铝酸盐填料的孔尺寸分布应为:5%或更少的孔的直径小于10nm,60-90%的孔的直径为10-100nm,10-30%的孔的直径为100-1,000nm,并且5-20%的孔的直径大于1,000nm。

[0144] 合适的二氧化硅填料包括通过电子显微术测定的平均粒度例如为10-50nm的那些,但是较小和较大的粒度也是可用的。适用于本文的各种市售可得的二氧化硅包括例如得自PPG Industries的那些,例如HI-SIL210和HI-SIL243,等;得自Rhône-Poulenc的那些,例如ZEOSIL1165MP;得自Degussa的那些,例如VN2和VN3,等;以及得自Huber的那些,例如HUBERSIL8745。

[0145] 在一种实施方式中,一种或多种填料与硅烷偶合剂组合。填料可为硅质填料(例如二氧化硅、氧化铝和/或硅铝酸盐)与炭黑增强颜料的混合物。因此,填料组分可为15-95%重量的硅质填料、余量可为炭黑(例如,CTAB值为80-150的炭黑)的混合物,并且可含有0.1-20%重量的硅烷偶合剂,该硅烷偶合剂说明性地包括下列中中的一种或多种:3-巯基丙基三乙氧基硅烷、双-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、S-硫代辛酸、3-三乙氧基甲硅烷基丙基酯,和甲硅烷基化的核心多硫化物(silylated core polysulfide),其结构公开于美国公布的专利申请2008/0161461和2008/0161477,该专利申请在此全文并入作为参考。在另一实施方式中,硅质填料与炭黑的重量比为至少3:1,优选至少10:1,更优选至少30:1。

[0146] 填料混合物可含有60-95%重量的二氧化硅、氧化铝和/或硅铝酸盐,以及相应地,40-5%重量炭黑和0.1-20%重量硅烷偶合剂,条件是各种组分的混合物加起来至多100%。在制造硫化橡胶时,可将硅质填料和炭黑预共混或共混在一起。

[0147] 本文的硫-可硫化的弹性体(i)包括共轭二烯均聚物和共聚物以及至少一种共轭二烯和芳族乙烯基化合物的共聚物。用于制备橡胶组合物的合适的有机聚合物为本领域众所周知的并且描述于各种教科书,包括"The Vanderbilt Rubber Handbook,"Ohm,R.F.,R.T.Vanderbilt Company,Inc.,1990以及"Manual for the Rubber Industry,"Kemperman,T.和Koch,S.Jr.,Bayer AG,LeverKusen,1993。

[0148] 在本发明的一种实施方式中,硫-可硫化的弹性体为溶液-制备的苯乙烯-丁二烯橡胶(SSBR),例如,苯乙烯含量为5-50%,优选9-36%的SSBR。在本发明的其他实施方式中,硫-可硫化的弹性体选自乳液-制备的苯乙烯-丁二烯橡胶(ESBR)、天然橡胶(NR)、乙烯-丙烯共聚物和三元共聚物(EP、EPDM)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、聚丁二烯(BR),等,及其混合物。

[0149] 合适的共轭二烯弹性体包括,但不限于,异戊二烯和1,3-丁二烯,合适的乙烯基芳族弹性体包括,但不限于,苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。可用的聚丁二烯包括通常含有约90%重量的顺式-1,4-丁二烯形式的单元的那些。

[0150] 硫-可硫化的弹性体(i)可例如选自至少一种以下物质:顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶(天然和/或合成的)、乳液聚合-制备的苯乙烯/丁二烯共聚物橡胶、有机溶液聚合-制备的苯乙烯/丁二烯橡胶、3,4-聚异戊二烯橡胶、异戊二烯/丁二烯橡胶、苯乙烯/异戊二烯/丁二烯三元共聚物橡胶、顺式-1,4-聚丁二烯、中等乙烯基含量聚丁二烯橡胶(35-50%乙烯基)、高乙烯基含量聚丁二烯橡胶(50-75%乙烯基)、苯乙烯/异戊二烯共聚物、乳液聚合-制

备的苯乙烯/丁二烯/丙烯腈三元共聚物橡胶和丁二烯/丙烯腈共聚物橡胶。对于某些应用,可使用具有20-28%结合苯乙烯的相对常规苯乙烯含量的乳液聚合-制备的苯乙烯/丁二烯(ESBR),或者具有30-45%的中等至较高结合苯乙烯含量的ESBR。

[0151] 在三元共聚物中含有2-40%重量结合丙烯腈的乳液聚合-制备的苯乙烯/丁二烯/丙烯腈三元共聚物橡胶也预期作为用于本发明的基于二烯的橡胶。

[0152] 本文的经固化的(即,硫化的)弹性体组合物含有足够量的填料(ii)以表现出合理高的模量,例如在100%应变下模量大于8MPa,以及高抗撕裂性,例如,抗撕强度大于25N。在本发明的一种实施方式中,填料的组合重量可低至5-100份/百份(phr)。在另一实施方式中,填料的组合重量为25-85phr,并且在另一实施方式中,使用至少一种沉淀二氧化硅作为填料。二氧化硅可表征为BET表面积(使用氮气测定)为40-600m²/g,优选50-300m²/g。测定表面积的BET方法描述于the Journal of the American Chemical Society,第60卷,第304页(1930)。二氧化硅还可表征为邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸附值为100-350,优选150-300。此外,二氧化硅以及前述氧化铝和硅铝酸盐的CTAB表面积可为100-220。CTAB表面积为外表面积,使用pH为约9的十六烷基三甲基溴化铵测定。该方法描述于ASTM D3849。

[0153] 在实践中,硫化的弹性体制品通常如下制备:将硫-可硫化的弹性体(i)、填料(ii)和交联的含多硫化物的脂环族交联剂(iii)以连续步进的方式热机械混合,以提供可固化的弹性体,接着模塑和固化组合物,以提供制品。首先,对于硫-可硫化的弹性体和其他成分的前述混合,通常排除交联的含多硫化物的脂环族交联剂、硫和硫硫化促进剂(统称为固化剂),通常将一种或多种弹性体和各种弹性体混配成分在至少一个,并通常(在填充二氧化硅的低耐滚动轮胎的情况下)在两个或更多个预备性热机械混合阶段在合适的混合器中共混。这种预备性混合称为非生产性混合或非生产性混合步骤或阶段。这种预备性混合通常在140℃至200℃温度下进行,对于某些组合物,在150℃至170℃温度下进行。在该预备性混合阶段之后,在最终的混合阶段(有时称为生产性混合阶段)中,固化剂以及可能的一种或多种另外的成分与橡胶混配物或组合物在较低的温度(例如,50℃至130℃)下混合,以防止或延迟硫-可硫化的橡胶过早固化,有时称为焦烧。在前述各个混合步骤之间,通常将橡胶混合物(也称为橡胶混配物或组合物)冷却,例如冷却至例如约50℃或更低的温度(有时在中间辊混合过程(process of intermediate mill mixing)之后或之中)。当期望模塑和固化填充的可固化的弹性体组合物时,将所需量的组合物引入到具有适当构型的模具中,并且在130℃至200℃温度下,通过与本文的交联的含多硫化物的脂环族交联剂的含硫基团和可存在于组合物中的游离硫的任何其他来源反应,使橡胶硫化。

[0154] 热机械混合是指这样的现象,其中在高剪切条件下,在橡胶混合器中,由于橡胶混配物或橡胶混配物本身与橡胶混配成分的一些共混物在高剪切混合器中混合而存在剪切力和相关的摩擦,温度自发升高,即“变热”。在混合和固化过程中,在各步骤中可能发生一些化学反应。

[0155] 可使用一种或多种其他硫源,例如,单质硫形式,例如,但不限于,S₈。在本文中认为硫供体是在140℃至190℃温度下释放游离硫或单质硫的含硫化合物。这种硫供体包括在其多硫化物桥接中含有至少两个相连硫原子的多硫化物硫化促进剂和有机硅烷多硫化物。在本文的可固化的组合物中的游离硫源的量可根据相对独立地加入的交联的含多硫化物的脂环族交联剂的选择进行控制或调节。

[0156] 在本发明的一种实施方式中,橡胶组合物可包含100重量份橡胶(phr)的至少一种硫-可硫化的橡胶(选自共轭二烯均聚物和共聚物以及至少一种共轭二烯和芳族乙烯基化合物的共聚物);5-100phr,优选25-80phr的至少一种填料;至多5phr固化剂;以及0.05-25phr的至少一种本发明的交联的含多硫化物的脂环族化合物作为交联剂。

[0157] 在另一实施方式中,填料组合物可包含1-85%重量炭黑(基于填料组合物的总重量)和0.5-10重量份的至少一种本发明的交联的含多硫化物的脂环族化合物(基于橡胶组合物的总重量)作为交联剂。

[0158] 橡胶组合物可如下制备:首先将橡胶、填料和硅烷偶合剂,或者用全部或部分硅烷偶合剂预处理的橡胶和填料(如果需要)在第一热机械混合步骤中,在120℃至200℃温度下共混2-20分钟。随后在后续的热机械混合步骤中,在50℃至100℃温度下加入交联的含多硫化物的脂环族交联剂和其他固化剂(如果存在),历时1-30分钟。随后将温度升高至130℃至200℃,同时在5-60分钟内完成固化。

[0159] 在本发明的另一实施方式中,所述方法还可包括下面的附加步骤:制备具有胎面(其包含根据本发明制备的橡胶组合物)的轮胎或硫-可硫化橡胶的组合件和在130℃-200℃的温度硫化所述组合件。

[0160] 在本发明的橡胶组合物中可加入其他任选的成分,包括偶合剂,例如,硅烷偶合剂;固化助剂,例如,硫化合物,包括活化剂、延迟剂和促进剂;加工添加剂例如油类、增塑剂、增粘树脂、二氧化硅、其他填料、颜料、脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧化剂和抗臭氧剂、胶溶剂;增强材料,例如,炭黑,等。基于预期的用途和所选使用的硫可硫化的材料来选择这些添加剂,并且这些选择在本领域技术人员知识范围内,这些添加剂的所需量也是本领域技术人员所知的。

[0161] 所述硫化可在另外的硫硫化剂的存在下进行。适合的硫硫化剂的实例包括,例如单质硫(游离硫)或给予硫的硫化剂,例如,氨基二硫化物、聚合多硫化物或硫烯烃加合物,其按惯例在最终的生产性橡胶组合物混合步骤中添加。在本领域中常用的硫硫化剂在生产性混合阶段中以0.4-3phr,或者甚至在一些情况中以最高8phr的量使用或添加,在一种实施方式中为1.5-2.5phr,以及在另一种实施方式中为2-2.5phr。

[0162] 在本申请中可使用硫化促进剂(即,另外的硫给体),例如,苯并噻唑、烷基秋兰姆二硫化物(alkyl thiuram disulfide)、胍衍生物和硫代氨基甲酸盐(thiocarbamates)。这些促进剂的具体代表包括巯基苯并噻唑、四甲基秋兰姆二硫化物、苯并噻唑二硫化物、二苯胍、二硫代氨基甲酸锌、烷基酚二硫化物(alkylphenoldisulfide)、丁基黄原酸锌、N-二环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺、N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺、N-氧二亚乙基苯并噻唑-2-亚磺酰胺、N,N-二苯基硫脲、二硫代氨基甲酰亚磺酰胺(dithiocarbamylsulfenamide)、N,N-二异丙基苯并噻唑-2-亚磺酰胺(N,N-diisopropylbenzothiazole-2-sulfenamide)、2-巯基甲苯并咪唑硫醇锌(zinc-2-mercaptotoluimidazole)、二硫代双(N-甲基哌嗪)、二硫代双(N-β-羟基乙基哌嗪)和二硫代双(二苄胺)。其它硫给体包括,例如,秋兰姆和吗啉衍生物。该给体的具体代表包括二吗啉二硫化物、二吗啉四硫化物、四甲基秋兰姆四硫化物、苯并噻唑基-2,N-二硫吗啉化物(benzothiazyl-2,N-dithiomorpholide)、硫塑料、双五亚甲基秋兰姆六硫化物和二硫化己内酰胺(disulfidecaprolactam)。

[0163] 使用促进剂控制硫化需要的时间和/或温度以及改善硫化橡胶性质。在一种实施

方式中,可使用单一促进剂体系,即,主促进剂。按惯例,主促进剂以0.5-4phr,并且优选为0.8-1.5phr的总量使用。也可使用主促进剂和辅促进剂的组合,所述辅促进剂以较小量(例如,0.05至约3phr)存在,以活化和改善硫化橡胶性质。也可使用延迟作用促进剂和/或硫化延迟剂。适合的促进剂类型为胺、二硫化物、胍、硫脲、噻唑、秋兰姆、亚磺酰胺、二硫代氨基甲酸盐和黄原酸盐。在一种实施方式中,所述主促进剂为亚磺酰胺。如果使用第二促进剂,则所述辅促进剂可为胍、二硫代氨基甲酸盐或秋兰姆化合物。

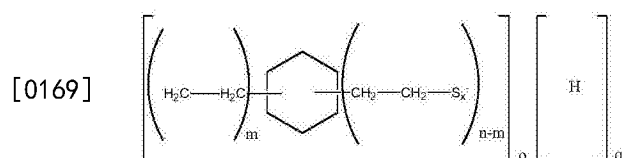
[0164] 如果使用,增粘剂树脂的典型的量为0.5-10phr,并且优选为1-5phr。加工助剂的典型的量为1-50phr。适合的加工助剂包括,例如,芳基、环烷基和/或链烷基加工油。抗氧化剂的典型的量为1-5phr。代表性抗氧化剂包括二苯基对苯二胺和其它抗氧化剂,例如,在“Vanderbilt Rubber Handbook”(1978),第344-346页中确认的那些。抗臭氧剂的典型的量为1-5phr。如果使用,脂肪酸(例如硬脂酸)的典型的量为0.5-3phr。氧化锌的典型的量为2-5phr。蜡(例如,微晶蜡)的典型的量为1-5phr。胶溶剂(例如,五氯硫酚和二苯甲酰氨基二苯基二硫化物)的典型的量为0.1-1phr。

[0165] 本发明的固化橡胶组合物可用于各种用途,例如轮胎、挡风雨条、软管、带、密封条、垫片、鞋底等的制造。在本发明的一种实施方式中,本申请所述的橡胶组合物对于制造轮胎胎面特别有用,但是也可用于轮胎的所有其它部分。所述轮胎可通过本领域技术人员公知的各种方法中的任何方法来制造、成型、模制和固化。

[0166] 提供的实施例用于说明本文的交联的含多硫化物的脂环族化合物的合成它们作为填充的硫-可硫化的弹性体组合物的交联剂的用途。

[0167] 实施例1

[0168] 该实施例举例说明其中重复单元基于1,2,4-三乙烯基环己烷的交联的含多硫化物的化合物的制备,其结构为:



[0170] 将硫代乙酸(1,974g,25.9mol)装入到5升圆底烧瓶中。使用烧结管(fritted tube)将空气鼓泡至硫代乙酸中。使用加料漏斗经2.5小时逐滴加入1,2,4-三乙烯基环己烷(1,303g,8.0mol)。观察到放热。使用冰浴将温度保持在32℃。4小时后,将冰浴移除,将反应混合物再搅拌16小时,同时将空气鼓泡通过反应混合物。通过在真空下,在约100℃下汽提溶液,除去过量的硫代乙酸。收率为定量的,产生3,137g产物。GC分析证实反应完全。

[0171] 通过酯交换反应除去酰基。将S,S,S-[2,2,2-(1,2,4-环己烷三基)三乙基]三硫代乙酸酯中间体(3,090g,7.9mol)装入到5升圆底烧瓶中。搅拌下加入乙醇(1,070g,23.3mol)和乙醇钠(68.6g)。将混合物加热至回流条件保持4小时,通过在大气压下蒸馏除去形成的乙酸乙酯。加入额外量的乙醇(672g,15.6mol)并将混合物回流过夜。通过蒸馏除去乙醇和乙酸乙酯。将加入乙醇以及除去乙醇和乙酸乙酯再重复两次。1,2,4-三(2-巯基乙基)环己烷中间体(1,884g)为浅黄色浑浊液体。

[0172] 将1,2,4-三(2-巯基乙基)环己烷(238g,0.9mol)和环己烷(1,582g)装入到5升圆底烧瓶中。将溶液用氮气吹扫,并用冷水冷却至约15℃。搅拌下,经1.75小时,缓慢加入一氯

化硫(S_2Cl_2 , 182g, 1.35mol), 随后于室温下再静置半小时。形成黄色粉末状固体。将固体过滤, 用额外的环己烷洗涤。将氮气通过固体的滤床过夜使其干燥。该松散的黄色固体的重量为325g。

[0173] 对比实施例1和实施例2和3

[0174] 将表1中的化合物在具有2,600立方厘米室体积的仪表化的“00C” BANBURY®混合器中混合。橡胶的混合分三步进行。将混合器打开, 混合器在80rpm运行并且冷却水为71℃。将橡胶聚合物加入到混合器中并夯实混合30秒。将填料和硅烷加入到混合器中并夯实混合30秒。将表1中除油以外的橡胶化合物的其他成分加入到混合器中并夯实混合60秒。将混合器速度降至65rpm, 随后将油加入到混合器中并夯实混合60秒。将混合器进口去尘并将各种成分夯实混合直至温度达到150℃。随后将各种成分再混合3分30秒。调节混合器速度以保持温度在150℃-155℃之间。将橡胶倾倒(从混合器中移除), 在设定在约85℃至90℃的辊炼机上形成片材, 随后冷却至环境温度。

[0175] 在第二步, 将第一步的橡胶混配物再次装入混合器中。混合器的速度为80rpm, 冷却水设定在71℃, 夯实压力设定在25psi。将混合物夯实混合150秒, 同时使温度升至150℃, 随后将混合器降至50rpm。将橡胶在150℃-155℃温度下混合40秒。混合后, 将橡胶倾倒出(从混合器中移除)并在设定在约85℃至90℃的辊炼机上形成片材。让橡胶冷却至环境温度。

[0176] 在第三步, 将混合器速度设定为50rpm, 冷却水设定在71℃, 夯实压力设定在25psi。将第二步的橡胶混配物和固化剂夯实混合190秒, 同时使最终的混合物的温度升至115℃。混合后, 将橡胶倾倒出(从混合器中移除), 在设定在约85℃至90℃的辊炼机上形成片材, 随后冷却至环境温度。固化条件为160℃下20分钟。

[0177] 本发明的含硫脂环族化合物的性能在卡车胎面组合物中得到证实。卡车胎面轮胎组合物的配制物列于表1并且测试结果示于表2。测试程序描述于以下ASTM和DIN方法:

[0178]	门尼焦烧	ASTM D1646
[0179]	门尼粘度	ASTM D1646
[0180]	流变仪(MDR 2000)	DIN53529
[0181]	储存模量, 损耗模量	
[0182]	拉伸和伸长	DIN53504-R1
[0183]	肖氏A硬度	DIN53505
[0184]	回弹	DIN53512, ASTM D1054
[0185]	DIN磨耗	DIN53516

[0186] 表1. 卡车胎面橡胶组合物

[0187]

	对比实施例 1	实施例 2	对比实施例 2	实施例 3
成分	phr	phr	phr	phr
天然橡胶	100	100	100	100

[0188]

炭黑	46	46	46	46
加工助剂	2.4	2.4	2.4	2.4
抗氧化剂	1	1	1	1
硬脂酸	2	2	2	2
氧化锌	3	3	3	3
硫	1.2	1.2	2.6	2.6
TBBS	1.2	0.87	0.55	0.45
得自实施例 1 的交联剂		4.08		1.36

[0189] 表1的胎面配制物的各种成分的商品来源如下所示:天然橡胶:(SMR-L);炭黑(N-220);ZnO:Kadox720C,得自Zinc Corp.;硬脂酸:Industrene R,得自Witco,Crompton;TBBS:Delac NS,得自Uniroyal,Crompton;硫:Rubbermakers Sulfur104,得自Harwick。

[0190] 表2.卡车胎面橡胶组合物测试结果

[0191]

橡胶组合物, 性能	单位	对比实施例 1	实施例 2	对比实施例 2	实施例 3
比重	g/cm ³	1.097	1.099	1.095	1.096
MDR 2000, 160°C					
时间(固化状态) - 10	分钟	2.99	2.05	3.27	2.8
时间(固化状态) - 95	分钟	6.16	6.72	8.03	8.38
ML	dNm	2.66	2.74	2.46	2.57
MHF	dNm	16.02	14.74	15.26	14.96
MHF-ML	dNm	13.36	12.00	12.80	12.39
50%模量	MPa	1.145	1.135	1.058	1.055
300%模量	MPa	12.686	11.833	12.788	12.417
拉伸	MPa	24.515	22.104	23.648	23.580
伸长率	%	522	508	498	511
肖氏 A, RT	肖氏 A	60.2	60.1	59.55	59.05
回弹, RT	%	44.6	42.6	45.7	44.1
回弹, 70°C	%	60.2	55.1	57.3	58.0
HSTE	MJ/m ³	7.58	10.33	7.14	8.5
LTA RT Monsanto (寿命分析)					
施用的应变	%	30	30	30	30
周期(中值)	KC	68	78.9	95.5	106
变差系数 (variation coefficient)	%	14.3	9.9	4.6	8.7
Graves 100°C 抗撕裂 性	N/mm	65.93	81.38	62.23	85.18

[0192] 经固化的卡车胎面橡胶组合物在Graves抗撕裂性方面得到显著改进。例如,当与不含实施例1的交联剂的对照配制物(对比实施例2)相比较时,实施例3的Graves抗撕裂性改进37%。

[0193] 虽然在上述实施例中涉及的橡胶组合物描述为卡车胎面组合物,但是这些橡胶组合物预期适用于其他基于工业橡胶的商品,说明性地包括传送带。

[0194] 实施例4

[0195] 在下表3中所述的模型鞋底配制物和混合程序用于评价本发明的硫代氨基甲酰基二硫烷基官能的脂环族化合物的代表性的实例。如下在具有103立方英寸(1,690立方厘米)室体积的“B”BANBURY®(Farrell Corp.)混合器中进行混合。橡胶的混合在两步中进行。第一步用于制备不含固化剂的橡胶化合物。启动混合器,混合器的速度数为2以及冷却水全开。将橡胶聚合物加入到混合器中并夯实混合30秒。将一半的二氧化硅加入到混合器中并夯实混合30秒。将另一半的二氧化硅和油加入到混合器中并夯实混合30秒。将橡胶化合物的所有剩余成分加入到混合器中并夯实混合30秒。将混合器去尘并夯实混合15秒,随后将速度提高至数字3并再夯实混合15秒。将橡胶倾倒入(从混合器中移除),在设定在约49℃至55℃的辊炼机上形成片材,随后冷却至环境温度。

[0196] 在第二步,制备最终的混合物。将第一步的混配物再次装入到设定为约49℃至55℃的辊炼机中并加入固化剂包。将固化剂包混入,随后在每一侧切割6次。在设定的辊炼机上形成片材,随后冷却至环境温度。

[0197] 表3. 模型鞋底配制物

实施例 4	
成分	Phr
天然橡胶	20
腈橡胶	20
顺式-丁基橡胶	60
二氧化硅	42
一缩二乙二醇	2
[0198] BHT	1
氧化锌	4.0
硬脂酸	1
活化剂	1.5
分散剂	2.0
均化剂	2
蜡	1.0
硅烷	1.5
硫	2
MBTS	1.0
[0199] MBT	0.2
TMTM	0.15
实施例 1 的交联剂	2.5

[0200] 表3的鞋底配制物的各种成分的商品来源如下所示:顺式-丁二烯橡胶: Budene1207, 得自Goodyear Corporation;天然橡胶:(SMR-L);腈橡胶:Perbunan NT2445, 得自Bayer;二氧化硅:HiSil233, 得自PPG;一缩二乙二醇, 得自Dow Corporation;BHT:丁基化的羟基甲苯, 得自Asia Pacific;ZnO:Kadox720C, 得自ZincCorp.;硬脂酸:Industrene R, 得自Witco, Crompton;蜡:Sunolite240, 得自Witco Corporation;活化剂:

Rhenofit2555,得自Rhein-Chemie;分散剂:Aflux12,得自Rhein-Chemie;均化剂:Phenosin N260,得自Rhein-Chemie;硫:Rhenogran S-80,得自Rhein-Chemie;MBTS:Thiofide,得自Flexsys;MBT:Thiotax MBT,得自Flexsys;TMTM:Rhenogran TMTM,得自Rhein-Chemie;硅烷:Silquest A-1289硅烷,得自Momentive Performance Marerials。

[0201] 考虑到本文披露的本发明的说明书或实践,本发明的其它实施方式对于本领域技术人员而言将是显而易见的。意在仅将说明书和实施例视为示例性的,本发明的真正范围和主旨由所附权利要求限定。