[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07F 7/18
C07F 7/20

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00818534.4

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1231486C

[22] 申请日 2000.12.6 [21] 申请号 00818534.4
[30] 优先权
[32] 2000. 4. 1 [33] US [31] 09/477,394
[86] 国际申请 PCT/US2000/033181 2000.12.6
[87] 国际公布 WO2001/074825 英 2001.10.11
[85] 进入国家阶段日期 2002.7.19
[71] 专利权人 克鲁普顿公司
地址 美国康涅狄格
[72] 发明人 R·W·克鲁斯
审查员 刘 雷

[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 邓 毅

权利要求书 2 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 低硫多硫化物硅烷及其制备方法

[57] 摘要

除氯化钠之外，氯化钠在目前的多硫化物硅烷制造工艺中以副产物产生，对于现有将低硫化物硅烷脱硫的方法的改进不产生另外的原材料或废物流。 这可以通过使用巯基硅烷盐作为脱硫剂来达到，除已经从具有更高硫等级的脱硫硅烷获得的那些以外，它产生更多的产物。 该方法简单地采用将低硫化物硅烷与巯基硅烷盐反应，以因此获得低硫化物硅烷，它的平均硫等级小于起始的低硫化物硅烷。 联产品硫化物盐可以循环回低硫化物制造工艺。 该巯基硅烷盐也是新颖材料。

ISSN1008-4274

1.一种方法，包括：将包含至少一个多硫化物硫原子的低硫化物硅烷与巯基硅烷的盐反应；其中低硫化物硅烷由如下通式表示

$$X^1X^2X^3SiG\text{-}S_n\text{-}GSiX^1X^2X^3$$

其中，每种情况下的G独立地是由烷基、链烯基、芳基或芳烷基的取代衍生的二价基团，其中G包含1-18个碳；每种情况下X^1、X^2、和X^3独立地是选自RO-和R-的基团，其中每种情况下的R独立地是烷基、链烯基、芳基或芳烷基，其中R包含1-18个碳；和X^1、X^2、和X^3的至少一个不是R，和每种情况下的n是3-20的整数；

且其中巯基硅烷的盐由如下通式表示

$$X^1X^2X^3SiG^1\text{-}S^-Z^+$$

其中，X^1、X^2和X^3具有如上所述的相同意义；Z^+选自1-3族金属阳离子、烷基铵或铵；和G^1独立地是烷基、链烯基、芳基或芳烷基的取代衍生的二价基团，其中G^1包含1-18个碳。

2. 根据权利要求1的方法，其中X^1、X^2、和X^3选自乙氧基、甲氧基、和烷基；G是选自$-CH_2-$、$-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2-$、和$-CH_2(CH_2)_mCH_2-$，其中m是2-16的整数。

3. 根据权利要求2的方法，其中X^1、X^2、和X^3选自乙氧基、甲氧基、和甲基。

4. 根据权利要求2的方法，其中G是$-CH_2CH_2CH_2-$。

5. 根据权利要求4的方法，其中低硫化物硅烷包括双-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基)低硫化物化合物和一部分由其中n>2的物质组成的低硫化物。

6. 根据权利要求2的方法，其中Z^+是Na^+。

7. 根据权利要求1的方法，其中巯基硅烷的盐从巯基硅烷和碱原位形成。

8. 根据权利要求7的方法，其中碱是碱金属化合物的醇盐、氢化物、或酰胺。

9. 根据权利要求 8 的方法，其中碱是醇钠。

10. 根据权利要求 7 的方法，其中碱是钠金属。

11. 根据权利要求 1 的方法，另外包括制备共混物的步骤，该共混物包括橡胶、二氧化硅和权利要求 1 的方法的产物。

12. 包括巯基硅烷的盐的组合物用于低硫化物硅烷脱硫的用途，其中巯基硅烷的盐具有通式 $X^1X^2X^3SiG^1-S^-Z^+$，其中 G^1 独立地是由烷基、链烯基、芳基或芳烷基的取代衍生的二价基团，其中 G^1 包含 1-18 个碳；每种情况下 X^1、X^2、和 X^3 独立地是选自 RO-和 R-的基团，其中每种情况下的 R 独立地是烷基、链烯基、芳基或芳烷基，其中 R 包含 1-18 个碳；和 X^1、X^2、和 X^3 的至少一个不是 R，和 Z^+ 选自 1-3 族金属阳离子、烷基铵或铵。

13. 根据权利要求 12 的用途，它没有其它巯基硅烷。

14. 根据权利要求 12 的用途，另外包括含有至少一个多硫化物硫原子的低硫化物硅烷，其中低硫化物硅烷由如下通式表示

$$X^1X^2X^3SiG-S_n-GSiX^1X^2X^3$$

其中，每种情况下的 G 独立地是由烷基、链烯基、芳基或芳烷基的取代衍生的单价或多价基团，其中 G 包含 1-18 个碳；每种情况下 X^1、X^2、和 X^3 独立地是选自 RO-和 R-的基团，其中每种情况下的 R 独立地是烷基、链烯基、芳基或芳烷基，其中 R 包含 1-18 个碳；和 X^1、X^2、和 X^3 的至少一个不是 R，和每种情况下的 n 是 3-20 的整数。

15. 根据权利要求 14 的用途，其中 X^1、X^2、和 X^3 选自乙氧基、甲氧基、和烷基；G 是选自 $-CH_2-$、$-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2-$、和 $-CH_2(CH_2)_mCH_2-$，其中 m 是 2-16 的整数。

16. 根据权利要求 12 的用途，另外包括醇溶剂。

17. 根据权利要求 14 的用途，另外包括醇溶剂。

低硫多硫化物硅烷及其制备方法

发明背景

本发明涉及多硫化物官能硅烷的制备方法，该多硫化物（polysulfide）官能硅烷由新颖硫等级（rank）分布，即不从实施的现有技术形成的分布组成。

含硫硅烷偶合剂特别用于提供具有改进性能的橡胶轮胎，包括汽车轮胎，一般通过将无机填料或纤维与橡胶基体以导致改进性能的方式偶合。迄今为止达到商业成功的含硫硅烷偶合剂已经由不利的工艺生产，该工艺包括大量含氯副产物。

对于从氯烷基硅烷起始材料开始和包括硫和/或硫阴离子的低硫化物（oligosulfide）官能硅烷制备，已经提出许多变化。此技术描述在如下 US 专利中：US3,842,111、US3,873,489、US3,946,059、US3,978,103 、 US3,997,581 、 US4,072,701 、 US4,129,585 、 和 US4,507,490、US5,405,985 和 US5,468,893。此技术局限于使用反应的硫对获得的双-甲硅烷基烷基低硫化物产物的整（integral）摩尔比例。该技术教导的是在此制备中，仅获得单一的低硫化物种类，其中在每个分子中存在的硫原子数目依赖于硫对用于制备的起始氯烷基硅烷的比例。该技术没有教导不同分子硫含量物质分布的产生。该技术建议通过控制用于制备的硫数量，可以控制特定低聚物的独占形成。在实施例中提供元素分析和 NMR 数据以支持这些结论。

其它技术描述了另一种方法，它产生相似的物质，但从链烯基硅烷起始材料而不是上述氯烷基硅烷起始材料开始。此技术描述在如下 US 专利中：US4,384,132、US4,408,064 和 US4,444,936。此技术意味着相应低硫化物硅烷衍生物分布的形成。

更为最近的是，已经描述了完全认可和包含这样想法的技术，该想法是在制备任何低硫化物硅烷的努力中获得具有不同个别分子硫含

量的低硫化物硅烷的分布，和从平均分子硫含量观点来看考虑此混合物是有用的。此技术描述在 EP 0 773 224 A2 中和在 US5,674,932 中。从这些公开内容清楚的是通过调节引入到它们制备中的硫数量，可以将低硫化物硅烷混合物的总硫含量控制在宽范围之内。然而，难以控制的是其中此硫在个别低硫化物硅烷中分布的方式，以下称为“硫等级”，其中此术语用于表示在低硫化物硅烷分子中通过硫-硫键连接的硫原子数目。引入到制备中的总硫对硅的任何给定比例倾向于产生单一或仅是狭窄变化的特定硫等级分布，它仅依赖于使用反应物的上述比例和它基本不依赖于其中进行反应的方式。因此，在现有技术中没有描述较好的方法，它允许人们控制硫自身在个别低硫化物中的分布方式。可以控制硫的总量，但系统控制此硫分布的方式。

用于控制硫分布的上述无能在二硫化物官能硅烷的制造中具有特殊的商业重要性，二硫化物官能硅烷用于在填充弹性体中作为偶合剂的应用。在 DE 197 02 046A1、US 专利 No. 5,674,932 和 EP0 732 362 A1 中的最近公开内容，教导了二硫化物官能化硅烷提供了优于更高硫等级的优点，用于矿物质填充的弹性体组合物中。然而，通过从上述现有技术已知的方法二硫化物硅烷组合物的制备，其中平均硫等级是 2，产生了显著部分的硫醚硅烷。由于此特定各类具有为 1 的硫等级，这是缺点，和广泛地被认为是非活性稀释剂。第二个缺点在于为 2 的平均硫等级，一些个别低硫化物硅烷种类必须具有大于 2 的硫等级，它进一步减损了由使用二硫化物硅烷获得的优点。

不能通过上述工艺进行纯或几乎纯的二硫化物组合物的制备。即使不必须是纯的，但不同于由上述合成路径天然产生的制备物的组合物，也不能由那些工艺制备。任何这样组合物的制备要求更精细和更经济的不利方法。具体限制到基本纯的二硫化物硅烷制备的这样方法的一个例子，描述在现有技术中。因此，使用磺酰氯或碘以将巯基硅烷氧化成相应的二硫化物，分别教导在 DE-PS 2 360470 和 EP 0 217 178A1 中。这些方法是不利的。在第一步骤中，巯基硅烷必须通过非常相似于上述用于低硫化物硅烷制备的现有技术制备。然后需要独立

的第二步骤，它要求使用腐蚀性和/或昂贵材料以将硫醇转化成二硫化物，和它另外产生了不希望的废产物。因此，不仅仅要求包括两个独立步骤的工艺，也必须处理另外的试剂、废物流、和特殊危险物和与使用这些材料有关的不方便之处。其它方法包括基于氧的氧化剂，如二氧化锰、铬酸盐、重铬酸盐、或非必要地含有合适催化剂的分子氧，但由于它们的使用会共生出水，所以排除了它们的使用。

第二种类型的两步骤方法，再次限制于纯或几乎纯的二硫化物组合物的制备，最近教导于 EP 0 773 224A2 中，其中将包含具有大于两个硫原子的链的组分的低硫化物硅烷或低硫化物硅烷混合物脱硫以得到产物，它的所有组分包含最多两个硫原子的链。在它的最简单形式中，此文献描述了低硫化物硅烷混合物的脱硫以产生基本纯的二硫化物，没有更高的硫等级。在它的最通常形式中，这样的量对于低硫化物硅烷混合物的脱硫，以产生仅由二硫化物和硫醚组成的低硫化物硅烷的产物混合物。

在 EP 0 773 224A2 中描述的步骤要求脱硫试剂如氰化物、亚硫酸盐、和三价磷化合物以从低硫化物硅烷中除去硫，而分别产生硫代氰酸盐、硫代硫酸盐、和相应的硫羰基磷衍生物。尽管这些类型试剂的每一种非常有效地除去了过量硫，它们每种的使用也产生了一些问题。氰化物可能是毒性的。亚硫酸盐既不容易在优选的醇溶剂中，也不在任何其它容易使用的有机溶剂中溶解，必须将它与水一起使用，需要采用措施以防止硅上可水解基团的分解。三价磷化合物昂贵和可能污染最终产物。除这些缺点以外，每摩尔使用的脱硫剂仅除去单一摩尔的硫。这些脱硫剂的分子量可容易地是硫原子分子量的几倍。

此外，描述 EP 0 773 224A2 的方法，特别是采用四硫化物起始材料的使用，要求除去两个硫原子。因此，首先制备四硫化物，和然后采用大量脱硫剂处理的二硫化物的总体间接制备，向制备二硫化物硅烷的总体工艺中添加了相当的原材料要求和废物流。如在 DE-PS 2 360470 和 EP 0 217 178A1 中描述的从巯基硅烷开始的两步骤工艺中，除要求总体两个步骤以外，通过此方法的二硫化物硅烷组合物的制备，

也要求必须处理另外的试剂、废物流、和与使用这些材料有关的危险物。

需要一种方法，它可简单而有效地制备由新颖硫等级分布，即不从实施的现有技术形成的分布组成的多硫化物官能硅烷。特别是，需要这样的方法，该方法可保证用于填充橡胶组合物，特别是用于低滚动阻力轮胎生产的含硫硅烷偶合剂的高活性。

发明概述

描述了一种方法，其中将包含大于两个硫原子的链的低硫化物硅烷，或其混合物部分或完全脱硫，以形成新的低硫化物硅烷或其混合物，它的平均硫等级小于起始硅烷或其混合物。在一个方面，本发明提供了从包含大于两个硫原子的链的低硫化物硅烷，或其混合物除去多硫化物硫的方法，包括：将低硫化物硅烷与巯基硅烷盐反应，以获得低硫化物硅烷或其混合物，它的平均硫等级小于起始低硫化物硅烷或其混合物。本发明的另一个方面是用于进行这样脱硫的巯基硅烷盐。

在此方法中，硫以这样的方式除去：仅从低硫化物硅烷中除去多硫化物硫。在此使用的术语多硫化物硫用于表示仅化学键合到其它硫原子上的硫原子。因此，本发明的方法可从硫等级 3 或更高的低硫化物硅烷组分除去硫，以产生包含比起始组分更少的硫，但保持最少两个硫原子的低硫化物硅烷。不将二硫化物硅烷组分进一步脱硫。硫醚硅烷组分(单硫化物)保持对脱硫工艺是惰性的。没有外来的化学基团或原子，如氰化物、磷、亚硫酸盐、硫代硫酸盐、或硫代氰酸盐引入或形成，以要求用于脱除的步骤，以变成处理物质，或在产物中保留为杂质。

发明详述

本发明的目的是制备由硫等级分布组成的多硫化物官能硅烷。本发明的另一方面是巯基硅烷的新颖盐。本发明的多硫化物官能硅烷的新颖之处在于与由现有技术从相同低硫化物阴离子分布制备的组合物

相比，它们包含更少的硫醚，和更多的二硫化物和/或更高的硫等级。

本发明描述了通过不同低硫化物硅烷组合物脱硫的新颖化学方法，低硫化物硅烷组合物的制备。术语“低硫化物硅烷”应表示任何单一组分或组分的混合物，该个别化学组分的结构可由通式 1 表示:

通式(1) $X^1X^2X^3SiG-S_n-GSiX^1X^2X^3$

在通式(1)中，每种情况下的 G 独立地是二价烷基、链烯基、芳基或芳烷基，它含有 1-18 个碳；每种情况下 X^1、X^2、和 X^3 独立地是选自 RO-和 R-的基团，其中每个 R 独立地是烷基、链烯基、芳基或芳烷基，其中 R 包含 1-18 个碳；和 X^1、X^2、和 X^3 的至少一个是 RO-。同样在通式(1)中，每个 n 是 2-20，优选 2-8，和最优选 2-4 的整数。在要处理的低硫化物硅烷中，n=3-8(和在处理的过程中，n 会降低使得 n=2-8)。认识到的是低硫化物硅烷的混合物可包含其中 n=1 或 2 的种类；然而这些不是处理会对其有效果的组分。

在此使用的“烷基”包括直链、支化和环状烷基；和“链烯基”包括直链、支化和环状链烯基，包含一个或多个碳-碳双键。具体的烷基包括甲基、乙基、丙基、异丁基、和具体的芳烷基包括苯基、甲苯基和苯乙基。在此使用的“环状烷基”或“环状链烯基”也包括双环和更高环状结构，以及进一步由烷基取代的环状结构。代表性例子包括降冰片基、降冰片烯基、乙基降冰片基、乙基降冰片烯基、乙基环己基、乙基环己烯基、和环己基环己基。

起始低硫化物硅烷的代表性例子包括双-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基)三硫化物、双-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基)四硫化物(TESPT)、双-(二乙氧基甲基甲硅烷基甲基)三硫化物、双-(三乙氧基甲硅烷基甲基)三硫化物、双-(三乙氧基甲硅烷基甲基)四硫化物、双-(2-二乙氧基甲氧基甲硅烷基-1-乙基)三硫化物、双-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)三硫化物、双-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)四硫化物、双-(1-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)四硫化物、双-(3-甲氧基二甲基甲硅烷基-1-丙基)四硫化物、和双-(3-三异丙氧基甲硅烷基-1-丙基)三硫化物。

本发明的优选实施方案包括由通式(1)表示的低硫化物硅烷组合物，其中：X^1、X^2、和 X^3是乙氧基、甲氧基、或烷基，其中乙氧基、甲氧基、和甲基是特别优选的，和乙氧基是最优选的；和其中G是$-CH_2-$、$-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2-$、或$-CH_2(CH_2)_mCH_2-$，其中m是2-16的整数，和其中$-CH_2-$、$-CH_2CH_2-$、和$-CH_2CH_2CH_2-$是特别优选的，和$-CH_2CH_2CH_2-$是最优选的。由通式(1)表示的最优选低硫化物硅烷组合物是具有改变 n 的双-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基)低硫化物。

适于脱硫的低硫化物硅烷组合物可以从任何合适的来源获得，如通过本领域已知，如在以上引用的文献中描述的一种方法制备。获得的组合物典型地包括硫等级的分布，它的总硫含量可以由用于它的制备的硫数量控制，但它的分布是不可控制的。

为将低硫化物硅烷脱硫，使用巯基硅烷的盐(通式 2)。术语盐用于表示阴离子阳离子配对物，其中阴离子是巯基硅烷。这样的盐可由通式(2)$X^1X^2X^3SiG^1-S^-Z^+$表示，其中，X^1、X^2、X^3和G^1具有如前所述的相同意义(G^1和G相同)和Z^+是1-3族金属阳离子、烷基铵或铵(NH_4^+)。如果G^1不同于G，则可以形成混合的、非对称的、硫硅烷。

用于盐的巯基硅烷材料(即 $X^1X^2X^3SiG^1-SH$)由本领域已知的方法制备或是市售的，如购自CK Witco Corp.的SILQUEST A-1891硅烷。将此巯基硅烷脱质子化，或在多硫化物硅烷的脱硫期间原位脱质子化，以成为相应的硫醇盐。优选，采用纯巯基硅烷进行此操作(即在工艺中没有其它含硫硅烷存在，特别是多硫化物硅烷)以产生纯盐。该盐可以放入溶剂中，它用于脱硫工艺或脱质子化工艺，该工艺可在这样的溶剂中进行。

用于形成巯基硅烷盐的合适碱必须足够强以将硫醇脱质子化，不包含或产生水，该碱是碱金属化合物的醇盐、氢化物、或酰胺。金属碱金属也可用于将巯基硅烷脱质子化，和会在工艺中释放氢气。优选的碱是醇钠或醇钾或金属钠。如果在硅烷产物中要求单一种类的烷氧基，相应于硅烷烷氧基的醇的碱金属醇盐是优选的。优选的相反离子(阳离子)(Z^+)是这样的那些物质，它的硫化物和多硫化物轻微可

溶(优选<0.1wt%)，最优选完全不溶，和它的硫醇盐容易溶于选择的溶剂中。根据起始材料的可用性，钠是最优选的。

通过与巯基硅烷盐的反应，将低硫化物硅烷组合物脱硫。在此反应中，将一个或多个多硫化物硫原子(多硫化物硫是仅化学结合到硫的硫)从硫等级为3或更大的低硫化物硅烷组合物的分子除去。此反应产生相应更低的硫等级的硅烷。两个硫醇盐阴离子伴随地偶合以产生二硫化物硅烷的分子。再有，如果G和G^1彼此不同，可导致非对称硅烷。因此，本发明的反应从具有更高硫等级的原始低硫化物硅烷以及从巯基硅烷两者产生低硫化物硅烷。获得的仅有的其它产物是硫化物和/或多硫化物盐(如硫化钠)，它们可循环到反应物的制备中。从此工艺(其中p=1-16)(反应1)不产生废产物。

反应1: $2X^1X^2X^3SiG^1-S^-+ X^1X^2X^3SiG-S_n-GSiX^1X^2X^3 \rightarrow$

$X^1X^2X^3SiG-S_2-GSiX^1X^2X^3+ X^1X^2X^3SiG-S_{n-p}-GSiX^1X^2X^{3-}+ S_p^-$

如果反应是在硫硅烷为液体的条件下进行，尽管不是必须的，反应优选在溶剂中进行。醇是优选的溶剂，这是由于它们容易溶解硫醇盐，容易地媒介化学反应，和导致容易过滤的粗沉淀物。然而，也可以使用其它溶剂，如醚、四氢呋喃、聚醚、甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚和高级甘醇二甲醚、芳族溶剂如甲苯和二甲苯，如果硫醇盐是足够可溶的，二甲基甲酰胺、和二甲亚砜。如果使用醇，优选它与硅烷的醇盐匹配使得不发生酯交换(除非需要这样的酯交换)。例子是使用甲氧基低硫化物硅烷组合物，采用在乙醇中的乙氧基或甲氧基巯基硅烷，通过分馏除去溶剂和产生混合的烷氧基硅烷。

反应温度不是关键的，但可以在环境温度到溶剂回流下，优选0-100℃和最优选环境-78℃下进行。在其下进行反应的压力不是关键的。反应可以在真空下进行以脱除乙醇或任何挥发性气体，或可以在压力下进行以将这样的气体保持在反应器中。

根据本发明制备的产物可用于任何体系，其中巯基硅烷的用途是已知的，如作为有机和无机体系之间的偶合剂或作为交联剂。巯基硅烷特别用于自由基固化体系。它们也可用于金属如铅、铜、和银所用

的粘合剂中。另一种用途是作为在矿物质填充的聚苯硫醚中的偶合剂。

根据本发明制备的产物最合适用于天然和合成橡胶组合物和共混物中，数量与其它硅烷偶合剂先前采用的那些相一致，该其它硅烷偶合剂用于可硫硫化的、二氧化硅增强的轮胎橡胶组合物。合适数量的示例为至少 2 份每一百份橡胶(PHR)和，优选约 4-约 20PHR，如6-12PHR。该数量也涉及采用的二氧化硅数量，优选二氧化硅对硅烷的重量比例为 4:1-约 40:1，更狭窄地约 6:1-约 10:1。用于硫化的加入的硫对在硅烷中的硫的摩尔比例可以在如下范围内变化：约 0-约100:1 或更大，优选 2:1-20:1，更狭窄地 5:1-10:1。当它的相对硫含量增加时，硅烷的需要量会降低。

合适橡胶组合物的示例是可硫硫化的合成橡胶组合物。合适橡胶聚合物的代表性例子包括溶液苯乙烯-丁二烯橡胶(SSBR)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、天然橡胶(NR)、聚丁二烯(BR)、乙烯-丙烯共聚物和三元共聚物(EP,EPDM)，和丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)。该橡胶组合物优选由至少一种二烯烃基弹性体、或橡胶组成。合适的共轭二烯烃是异戊二烯和 1,3-丁二烯和合适的乙烯基芳族化合物是苯乙烯和α甲基苯乙烯。因此，该橡胶是可硫硫化橡胶。这样的二烯烃基弹性体、或橡胶，可以，例如从如下物质的至少一种中选择：顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶(天然的和/或合成的)，和优选合成的)，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、中乙烯基聚丁二烯橡胶(35-50%乙烯基)、高乙烯基聚丁二烯橡胶(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/丙烯腈三元共聚物和丁二烯/丙烯腈共聚物橡胶。可以使用含有 20-28%结合苯乙烯的相对通常苯乙烯含量的乳液聚合衍生的苯乙烯/丁二烯(E-SBR)或，对于一些用途，含有中等到相对高的结合苯乙烯含量，即，30-45%结合苯乙烯含量的E-SBR。也希望在三元共聚物中包含 2-40wt%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，作为用于本发明的二烯

烃基橡胶。

参见，如下的任何文献：U.S.专利 Nos.3,451,458、5,110,969、5,227,425、5,753,732，例如可以采用本发明使用二氧化硅作为增强剂改进的橡胶化合物。基于溶液聚合的苯乙烯丁二烯的橡胶组合物是优选的。

除合成或天然来源的至少一种弹性体以外，该橡胶组合物可包含矿物质填料，优选二氧化硅，其数量为有效用于在它的硫化态增强橡胶。二氧化硅可以是已知的类型，例如在U.S.专利No.4,704,414、U.S.专利No.5,227,425和U.S.专利No.5,753,732中描述的那些，和以适于增强轮胎，特别是具有低滚动阻力的那些的数量来采用。二氧化硅在如下水平下采用：约5-约100份每一百份橡胶，优选至少30份。其中合适时，可以采用更高和更少的数量。

沉淀二氧化硅是优选的填料。二氧化硅的特征在于它的BET表面积，如使用氮气测量的，优选为40-600，和更通常为50-300m^2/g。此外，二氧化硅以及上述氧化铝和硅铝酸盐，可期望具有为100-220的CTAB表面积。二氧化硅的平均汞孔隙率比表面积应当为100-300m^2/g。

橡胶组合物可以通过橡胶混炼领域中已知的方法混炼，如将各种可硫硫化组分橡胶与如下各种通常使用的添加剂材料混合：例如固化助剂、如硫，活化剂，阻滞剂和促进剂，加工添加剂，如油，树脂包括增粘树脂，二氧化硅，增塑剂，填料，颜料，脂肪酸，氧化锌，蜡，抗氧剂和抗臭氧化剂，胶溶剂，和增强材料例如炭黑。根据可硫硫化和可硫硫化材料(橡胶)的所需用途，选择上述添加剂和通常以常规数量使用。

橡胶组合物如可由如下方式制备：

(A)在至少一个预备混合步骤中，将如下物质热机械混合到140℃-200℃，或者达到140℃-190℃，对于这样的混合步骤总混合时间为1-20分钟，或者14-15分钟：(i)100重量份至少一种可硫硫化橡胶，该可硫硫化橡胶选自共轭二烯烃均聚物和共聚物，和至少一种共轭二烯烃和芳族乙烯基化合物的共聚物，(ii)5-100，优选25-80phr(份每

一百份橡胶）微粒填料，其中优选填料包含 1-85wt%炭黑，(iii)0.05-20 重量份填料的至少一种含硫硅烷;

(B)随后在最终热机械混合步骤中，在 50℃-130℃的温度下，将 0-5phr 的固化剂与该橡胶共混足够的时间，优选 1-30 分钟，更优选 1-3 分钟；和非必要地

(C)将该混合物在 130℃-200℃的温度下固化约 5-60 分钟。

使用硅烷偶合剂以制造含二氧化硅轮胎的示例性工艺公开于 PCT/US98/17391 中，该文献在此引入作为参考。

例如，可以采用本发明的橡胶组合物以如常规二氧化硅增强的、可硫硫化橡胶组合物的正常形式，形成鞋跟或轮胎部件，如胎面和侧壁。

然而，本发明的精确范围设定于所附的权利要求中，如下具体实施例说明本发明的某些方面和，更特别地，指出用于评价相同物的方法的各种方面。然而，实施例仅是说明性的目的而不是用于对本发明的限制。缩写 g、mL、mm、m、psi、ppm、GC、MS、和 NMR 分别表示克、毫升、毫米、摩尔当量、磅每平方英寸、百万分之一份、气相色谱、质谱、和核磁共振光谱；温度以℃报导。除非另外说明，所有的反应在各种尺寸的标准实验室玻璃仪器中，在大气压下，在氮气的惰性气氛下进行，和所有份数和百分比以重量计。

当它们与本发明相关时，在此引用的所有参考文献在此引入。

实施例

通过参见如下实施例更好地理解本发明，其中除非另外说明，份数和百分比以重量计。

实施例 1

平均硫等级为 3.0 的 3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基低硫化物混合物的制备

由 5 升烧瓶组成的反应器适于回流。向该烧瓶提供热量。将系统保持在氮气气氛下。通过滗析从反应产物除去大块固体。通过压滤更

完全地除去固体。在装配有滤板的密闭聚四氟乙烯涂敷的不锈钢容器中完成压滤。在减压下，使用旋转蒸发器，通过蒸馏从产物除去溶剂。

从 3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷、无水硫化钠、和在乙醇中的硫，按照在本领域公知的方法，制备包含硫等级 2、3、4、5、6、和 7 的 3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基低硫化物混合物。这样得到产物，使用二氧化碳流动相，通过 SFC(超临界流动色谱)测量它的硫等级分布。发现硫等级分布是 21.3%二硫化物，30.5%三硫化物，24.7%四硫化物，15.1%五硫化物，6.4%六硫化物，和 2.0%七硫化物。此材料用作要部分脱硫的起始硅烷。

将 3-巯基-1-丙基三乙氧基硅烷(95.3 克，0.40 摩尔)加入到反应器中和放置在氮气气氛下。将在变性、无水乙醇中的 21wt%溶液(129.5 克)的乙醇钠(27.2 克，0.40 摩尔)加入到巯基硅烷中和搅拌以产生均匀混合物。将上述起始硅烷(819.2 克)加入到反应器中。将混合物搅拌加热到 90℃和保持在该温度下，在氮气下几小时。将乙醇溶剂蒸馏出，因此形成多硫化钠的黄色到棕色沉淀物。过滤得到的产物，它的由上述 SFC 程序测量的硫等级如下：49%二硫化物，34%三硫化物，13%四硫化物，3%五硫化物，和 1%六硫化物。

实施例 2

高纯度 3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基二硫化物的制备

此实施例和如下两个实施例说明，如何可以通过如下方式生产二硫化物硅烷由此抑制硫醚：初始制备富硫的低硫化物硅烷混合物和因此包含 S3、S4(即三硫化物、四硫化物)，和非必要地更高的硫等级，和然后将更高硫等级通过本发明的方法脱硫，以将更高等级转化回到 S2。过量硫的初始使用抑制了硫醚形成，它一旦形成，不能容易地转化成任何其它硫等级。相反，更高硫等级可以容易地通过本发明的方法转化成 S2。

反应器系统和以上相同。从 3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷、无水硫化钠、和在乙醇中的硫，按照在本领域公知的方法，制备包含硫等级 2、

3、4、和5的3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基低硫化物混合物。通过SFC发现硫等级分布是63.9%二硫化物，25.8%三硫化物，8.2%四硫化物，和2.1%五硫化物。此材料用作在工艺下一步骤中要脱硫的起始硅烷。将3-巯基-1-丙基三乙氧基硅烷(243.5克,1.02摩尔)加入到反应器中和放置在氮气气氛下。将在变性、无水乙醇中的21wt%溶液(338.7克)的乙醇钠(71.13 克,1.05 摩尔)加入到巯基硅烷中和搅拌以产生均匀混合物。将上述起始硅烷(1569.02 克)加入到反应器中。将混合物在氮气下搅拌两小时。蒸馏出乙醇溶剂，因此形成多硫化钠的黄色到棕色沉淀物。过滤得到产物，它的由气相色谱测量的硫等级的分布如下:0.6%一硫化物(硫醚)，99.3%二硫化物，和0.1%三硫化物。

实施例3

具有低多硫化物硫含量的 3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基低硫化物混合物的制备

此实施例和如下两个实施例说明了如何可以采用在硅上的烷氧基交换偶合低硫化物硅烷组合物的完全或部分脱硫。在实施例中描述的脱硫工艺期间，将由甲氧基酯污染的乙氧基硅烷酯采用乙醇酯交换，以将所有的甲氧基酯转化成乙氧基酯。

将由5升烧瓶组成的反应器装配到25－板Oldershaw蒸馏塔(28mm ID)上。将塔的顶部装配能够输送变量和可控回流比的蒸馏头。向烧瓶提供热量。将系统保持在氮气气氛下。通过滗析从反应产物除去大块固体。借助重力过滤，通过在容器中的烧结玻璃料过滤器板，更完全地除去固体。在减压下，使用旋转蒸发器，通过蒸馏从产物除去溶剂。

从3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷、无水硫化钠、在乙醇中的硫，按照在本领域公知的方法，制备包含硫等级2、3、4、5、和6的3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基低硫化物混合物。使用的3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷被几千 ppm 的 3-氯-1-丙基甲氧基二乙氧基硅烷污染，如由 GC 和 GCMS 测量。通过相似于用于建立在起始 3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷中甲氧基污染存在的那些程序，确认六乙氧基低硫化物硅烷的五乙氧基

单甲氧基类似物的预期存在。由 SFC 发现的硫等级分布(六乙氧基类别)是 6.0％一硫化物(硫醚)，73.6%二硫化物，17.5%三硫化物，2.5%四硫化物，0.3%五硫化物，和 0.1%六硫化物。此材料用作在工艺下一步骤(步骤 2)中要部分脱硫的起始硅烷。将 3-巯基-1-丙基三乙氧基硅烷(159.5mL,171 克,0.717 摩尔)加入到反应器中和放置在氮气气氛下。该起始 3-巯基-1-丙基三乙氧基硅烷也包含如甲氧基二乙氧基酯的甲氧基污染物，相似于在步骤 1 中原始用于制备低硫化物混合物的 3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷的那些,但另外包含可测数量的乙氧基二甲氧基酯。使用的起始 3-巯基-1-丙基三乙氧基硅烷的总摩尔甲氧基对乙氧基比例接近 1/20。将在变性、无水乙醇中的 21wt%溶液(240mL,276 克)的乙醇钠(58.1 克,0.853 摩尔)加入到巯基硅烷中和搅拌以产生均匀混合物。将上述起始硅烷(3700 克)加入到反应器中。加入另外部分的 400mL 乙醇。将混合物在氮气气氛下搅拌和蒸馏，仅有醇类馏出物的非常缓慢收集。在以下的 4-5 天，按需要以几百 mL 部分加入乙醇以将混合物的沸点保持在低于 130℃。回流比大于 10。在此步骤期间棕色沉淀物的出现是显然的，特别是当烧瓶中的乙醇含量较低时。在此期间结束时，借助于真空将剩余乙醇溶剂快速蒸馏出，因此完成多硫化钠棕色沉淀物的形成。将保留的产物冷却和滗析以除去大部分固体。重力过滤得到产物，通过 GC 测量它的硫等级分布如下：6.1%一硫化物(硫醚)，93.7%二硫化物，和 0.2%三硫化物。

实施例 4

具有低多硫化物硫含量的 3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基低硫化物混合物制备的变化

如实施例 3 所示装备反应器。从 3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷、无水硫化钠、和在乙醇中的硫，按照在本领域公知的方法，制备包含硫等级 2、3、4、5、和 6 的 3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基低硫化物混合物。使用的 3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷被几千 ppm 的 3-氯-1-丙基甲氧基二乙氧基硅烷污染，如由 GC 和 GC/MS 测量。通过相似于用于建立在起始 3-

氯-1-丙基三乙氧基硅烷中甲氧基污染存在的那些程序，确认六乙氧基低硫化物硅烷的五乙氧基单甲氧基类似物的预期存在。由SFC发现的硫等级分布(六乙氧基类别)是 6.0％一硫化物(硫醚)，73.6%二硫化物，17.5%三硫化物，2.5%四硫化物，0.3%五硫化物，和 0.1%六硫化物。此材料用作在工艺下一步骤中要部分脱硫的起始硅烷。将 3-巯基-1-丙基三乙氧基硅烷(146mL,157 克,0.657 摩尔)加入到反应器中和放置在氮气气氛下。该起始 3-巯基-1-丙基三乙氧基硅烷也包含如甲氧基二乙氧基酯的甲氧基污染物,相似于在步骤 1 中原始用于制备低硫化物混合物的 3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷的那些,但另外包含可测数量的乙氧基二甲氧基酯。使用的起始 3-巯基-1-丙基三乙氧基硅烷的总摩尔甲氧基对乙氧基比例接近 1/20。将在变性、无水乙醇中的 21wt%溶液(178mL,205 克)的乙醇钠(43.1 克,0.632 摩尔)加入到巯基硅烷中和搅拌以产生均匀混合物。将上述起始硅烷(3673 克)加入到反应器中。加入另外部分的 400mL 乙醇。将混合物在氮气气氛下搅拌和蒸馏,仅有醇类馏出物的非常缓慢收集。在以下的 4-5 天，按需要以几百 mL 部分加入乙醇以将混合物的沸点保持在低于 130℃。回流比远大于 10。在此步骤期间棕色沉淀物的出现是显然的,特别是当烧瓶中的乙醇含量较低时。在此期间结束时,借助于真空将剩余乙醇溶剂快速蒸馏出,因此完成多硫化钠棕色沉淀物的形成。将保留的产物冷却和滗析以除去大部分固体。重力过滤得到产物,通过 GC 测量它的硫等级分布如下: 6.3%一硫化物(硫醚),93.4%二硫化物，和 0.3%三硫化物。

实施例 5

具有低硫醚和低的高级硫等级含量的 3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基二硫化物和三硫化物混合物的制备

反应器如实施例 3。从 3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷、无水硫化钠、和在乙醇中的硫，按照在本领域公知的方法，制备包含硫等级 2、3、4、5、和 6 的 3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基低硫化物混合物。使用的 3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷被几千 ppm 的 3-氯-1-丙基甲氧基二乙氧基

硅烷污染，如由 GC 和 GCMS 测量。通过相似于用于建立在起始 3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷中甲氧基污染存在的那些程序，确认六乙氧基低硫化物硅烷的五乙氧基单甲氧基类似物的预期存在。由 SFC 发现的硫等级分布(六乙氧基类别)是 6.0％一硫化物(硫醚)，73.6%二硫化物，17.5%三硫化物，2.5%四硫化物，0.3%五硫化物，和 0.1%六硫化物。此材料用作在工艺下一步骤中要部分脱硫的起始硅烷。将 3-巯基-1-丙基三乙氧基硅烷(128mL,137 克,0.576 摩尔)加入到反应器中和放置在氮气气氛下。该起始 3-巯基-1-丙基三乙氧基硅烷也包含如甲氧基二乙氧基酯的甲氧基污染物，相似于在步骤 1 中原始用于制备低硫化物混合物的 3-氯-1-丙基三乙氧基硅烷的那些，但另外包含可测数量的乙氧基二甲氧基酯。使用的起始 3-巯基-1-丙基三乙氧基硅烷的总摩尔甲氧基对乙氧基比例接近 1/20。将在变性、无水乙醇中的 21wt%溶液(187.5mL,216 克)的乙醇钠(45.4 克,0.667 摩尔)加入到巯基硅烷中和搅拌以产生均匀混合物。然后将上述起始硅烷(3700 克)加入到反应器中。加入另外部分的 400mL 乙醇。将混合物在氮气气氛下搅拌和蒸馏，仅有醇类馏出物的非常缓慢收集。在以下的 6 天，按需要以几百 mL 部分加入乙醇以将混合物的沸点保持在低于 130℃。回流比远大于 10。在此步骤期间棕色沉淀物的出现是显然的，特别是当烧瓶中的乙醇含量较低时。在此期间结束时，借助于真空将剩余乙醇溶剂快速蒸馏出，因此完成多硫化钠棕色沉淀物的形成。将保留的产物冷却和滗析以除去大部分固体。重力过滤得到产物，通过 GC 测量它的硫等级分布如下：5.8%一硫化物(硫醚)，82.6%二硫化物，和 11.6%三硫化物。

以上描述用于使本领域技术人员实施本发明。希望详细说明的是在阅读说明书时，所有的可能改进和变化对于熟练技术人员是显然的。然而，希望的是所有这样的改进和变化包括在本发明的范围之内，本发明的范围由如下权利要求确定。除非上下文具体指出相反情况，权利要求想要覆盖在任何排列和序列中的指示要素和步骤，它有效满足本发明所需的目的。