



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102307884 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 07

(21) 申请号 200980156472. 3

(22) 申请日 2009. 12. 18

(30) 优先权数据

0858931 2008. 12. 22 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 08. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/067554 2009. 12. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/072685 FR 2010. 07. 01

(73) 专利权人 米其林集团总公司

地址 法国克莱蒙 - 费朗

专利权人 米其林研究和技术股份有限公司

(72) 发明人 N · 西博特 K · 隆尚邦 L · 别林

J · C · 阿劳若达席尔瓦

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟 于高瞻

(51) Int. Cl.

C07F 7/18 (2006. 01)

C08K 3/36 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1242774 A, 2000. 01. 26, 权利要求 1、
11-12.

CN 1408715 A, 2003. 04. 09, 全文.

CN 1481419 A, 2004. 02. 10, 全文.

US 3922436 A, 1975. 11. 25, 说明书第 5 栏第
5-25 行.

CN 1478125 A, 2004. 02. 25, 说明书第 13 页
第 23 行至第 19 第 8 行.

WO 2005007660 A1, 2005. 01. 27, 全文.

WO 2008085415 A1, 2008. 07. 17, 全文.

顾文秀等, . 巯烷基硅烷偶联剂的合成. 《有机
硅材料》. 2002, 第 16 卷 (第 5 期), 第 9-11 页.

Ivo J. Dijs 等, . Alkyl sulphonic
acid surface-functionalised silica as
heterogeneous acid catalyst in the
solvent-free liquid-phase addition of
acetic acid to camphene. 《Journal of
Molecular Catalysis A: Chemical》. 2002, 第
188 卷 (第 1-2 期), 第 209-224 页, 尤其是第 216
页方案 3.

审查员 姜平元

(54) 发明名称

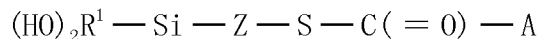
封端的巯基硅烷偶联剂

(57) 摘要

本发明涉及如下通式 (I) 所示的封端的巯
基硅烷: $(\text{HO})_2\text{R}^1\text{-Si-Z-S-C}(=\text{O})\text{-A}$ 其中: -R^1 为
一价烃基, 所述烃基选自具有 1 至 18 个碳原子的
直链或支链烷基、环烷基或芳基; -A 为氢或一价
烃基, 所述烃基选自具有 1 至 18 个碳原子的直链
或支链烷基、环烷基或芳基; -Z 为包含 1 至 18 个
碳原子的二价键合基团。

权利要求书1页 说明书10页

1. 一种如下述通式 I 所示的封端的巯基硅烷：



其中：

-R¹ 代表一价烃-基基团，所述烃-基基团选自甲基和乙基；

-A 代表一价烃-基基团，所述烃-基基团选自具有 1 至 7 个碳原子的烷基和苯基基团；

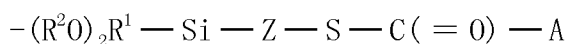
-Z 代表选自 C₁-C₄ 亚烷基的二价键合基团。

2. 根据权利要求 1 所述的巯基硅烷，其中 R¹ 为甲基。

3. 根据权利要求 1 所述的巯基硅烷，其中 R¹ 为甲基，Z 为亚丙基，A 为庚基。

4. 一种制备根据权利要求 1 至 3 任一项所述的巯基硅烷的方法，其特征在于其包括下述步骤：

- 起始于如通式 (B) 所示的封端的巯基硅烷：



- 其中：

-R¹、A 和 Z 具有与通式 I 中相同的意义；

-R²，其为相同或不同的，代表一价烃-基基团，所述烃-基基团选自具有 1 至 6 个碳原子的烷基；

- 在能够得到如通式 I 所示的目标封端的巯基硅烷的酸性介质中进行水解。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其中所述烃-基基团 R² 选自具有 1 至 3 个碳原子的烷基。

6. 根据权利要求 1 至 3 任一项所述的巯基硅烷用作偶联剂的用途。

7. 根据权利要求 1 至 3 任一项所述的巯基硅烷在橡胶组合物中用作偶联剂的用途。

封端的巯基硅烷偶联剂

技术领域

[0001] 本发明涉及巯基硅烷偶联剂,其尤其可用于偶联橡胶组合物中的增强无机填料和二烯弹性体,该橡胶组合物例如用于制造轮胎。

背景技术

[0002] 公知为了得到由填料赋予的最佳增强性能,该填料应当在弹性体基体中以既尽量磨碎又尽量均匀分布的最终形式存在。然而,该条件仅仅在填料具有很好的性能(一方面,在与弹性体混合的过程中加入基体并解附聚,另一方面,在该基体中均匀分散)时才能达到。

[0003] 公知炭黑显示出该性能,而对无机填料通常并非如此。的确,由于相互吸引的原因,无机填料颗粒具有在弹性体基体中附聚在一起的恼人趋势。这些相互作用具有限制填料分散并由此将增强性能限制至实质低于理论上可能达到的水平(如果实际得到在复合操作过程中能建立的所有结合(无机填料/弹性体))的有害后果。此外,这些相互作用倾向于增加弹性体组合物在原料态下的稠度,并因此使得其加工(“加工性能”)比存在炭黑时更为困难。

[0004] 迄今,由于节约燃料和保护环境的需要被优先考虑,已经证明必须制备具有减少的滚动阻力而不对其耐磨性产生不利影响的轮胎。特别地,通过发现用无机填料增强的新型橡胶组合物而使其成为可能,该无机填料特别描述为,从增强观点来看,能够与常规轮胎级炭黑相比的增强,而同时给予这些组合物较低的滞后,等同于对含有它们的轮胎而言较低的滚动阻力。

[0005] 这类包含硅类或铝类增强无机填料的橡胶组合物已例如描述于专利或专利申请 EP-A-0501227(或 US-A-5227425)、EP-A-0735088(或 US-A-5852099)、EP-A-0810258(或 US-A-5900449)、EP-A-0881252、W099/02590、W099/02601、W099/02602、W099/28376、W000/05300 和 W000/05301。

[0006] 特别提及的是文献 EP-A-0501227、EP-A-0735088 或 EP-A-0881252,其公开了用高度可分散沉淀二氧化硅增强的二烯橡胶组合物,该组合物使得可能制造具有实质改进的滚动阻力的胎面,而不负面影响其他性能,特别是抓地力、耐久性和耐磨性性能。显示矛盾性能的折中的该组合物也描述于申请 EP-A-0810258 和 W099/28376,具有特定的高度可分散铝质填料(氧化铝或氢氧化铝(氧化铝))作为增强无机填料,或描述于申请 W000/73372 和 W000/73373,其描述了特定增强类型的氧化钛。

[0007] 使用这些特定高度可分散无机填料,无论作为主增强填料与否,已经当然地减少了加工含有它们的橡胶组合物的难度,但该加工无论如何仍然难于常规用炭黑填充的橡胶组合物。

[0008] 特别地,必须使用偶联剂(也称作结合剂),其作用是提供无机填料颗粒表面和弹性体之间的结合,同时有利于该无机填料在弹性体基体内的分散。

[0009] 在此应该记住的是,表述“偶联剂”(无机填料/弹性体偶联剂)以公知的方式理

解为是指能够在无机填料和二烯弹性体之间建立足够的化学和 / 或物理性质的连接的制剂 ; 至少是双官能的这样的偶联剂具有例如简化的通式 “Y-W-X”, 其中 :

[0010] -Y 表示能够物理地和 / 或化学地结合至无机填料的官能团 (“Y” 官能团), 这样的结合有可能例如在偶联剂的硅原子与无机填料的表面羟基 (OH) (例如, 当涉及二氧化硅时为表面硅烷醇) 之间建立 ;

[0011] -X 表示能够例如通过硫原子物理地和 / 或化学地结合至二烯弹性体的官能团 (“X” 官能团) ; 和

[0012] -W 表示使得 Y 连接至 X 的二价基团。

[0013] 特别不能混淆偶联剂与用于覆盖无机填料的简单试剂, 该试剂以已知的方式可包括对无机填料活性的 Y 官能, 但不包括对二烯弹性体活性的 X 官能。

[0014] 偶联剂, 特别是二氧化硅 / 二烯弹性体偶联剂, 已经于大量文献中描述, 最广为人知的是带有至少一个烷氧基官能作为 Y 官能、并带有至少一个能够与二烯弹性体反应的官能 (例如硫化的 (即, 含硫) 官能) 作为 X 官能的双官能有机硅烷。

[0015] 因此, 在专利申请 FR-A-2094859 或 GB-A-1310379 中建议使用巯基烷氧基硅烷偶联剂来制造轮胎胎面。其已被迅速证明, 并且目前公知巯基烷氧基硅烷能够提供优异的二氧化硅 / 弹性体偶联性能, 但是这些偶联剂的工业应用是不可能的, 因为硫醇 -SH 型硫化的官能 (X 官能) 非常高的反应性, 很快致使橡胶组合物在内部混合器中的制备过程中过早硫化 (也称作“焦化”), 致使在原料态非常高的粘度, 并最终得到几乎不可能使用和工业加工的橡胶组合物。为解释说明这个问题, 可提及例如文献 FR-A-2206330, USA3873489 和 US-A-4002594。

[0016] 为克服该缺点, 已经提出用烷氧基硅烷多硫化物, 尤其是双 (烷氧基甲硅烷基丙基) 多硫化物取代这些巯基烷氧基硅烷, 如在许多文献中所述 (见, 例如 FR-A-2149339、FR-A-2206330、US-A-3842111、US-A-3873489、US-A-3997581、EP-A-680997 或 US-A-5650457、EP-A-791622 或 US-A-5733963、DE-A-19951281 或 EP-A-1043357 和 W000/53671)。在这些多硫化物中, 尤其应该提及双 (3- 三乙氧基甲硅烷基丙基) 四硫化物 (缩写为 TESPT) 和双 (3- 三乙氧基甲硅烷基丙基) 二硫化物 (缩写为 TESPd)。

[0017] 这些烷氧基硅烷多硫化物, 特别是 TESPT, 通常被认为是为硫化橡胶提供焦化安全、易加工和增强力的最好折中的产品, 该硫化橡胶包含增强无机填料, 特别是二氧化硅。就这方面而言, 它们是目前在用于轮胎的橡胶组合物中最广泛使用的偶联剂, 尽管它们相对较贵, 此外, 通常必须以相对较大量使用。

[0018] 通过硫来硫化二烯弹性体广泛应用于橡胶工业, 特别是轮胎工业。为了硫化二烯弹性体, 使用相对复杂的硫化体系, 该相对复杂的硫化体系除了硫还包括多种硫化促进剂, 以及一种或多种硫化活化剂, 尤其是锌衍生物如氧化锌 (ZnO) 或脂肪酸的锌盐如硬脂酸锌。

[0019] 因为公知这些化合物尤其是对水和水生生物为相对毒性的性质 (根据 1996 年 12 月 9 日的 European Directive 67/548/EEC, 分类 R50), 轮胎制造商的中期目标是从其橡胶配方中除去锌或其衍生物。

[0020] 然而发现除去氧化锌, 特别是在由无机填料如二氧化硅增强的橡胶组合物中的氧化锌, 极大降低了橡胶组合物在原料态的加工特性, 从工业观点来看, 焦化时间的降低是不

可接受的。再者“焦化”现象在橡胶组合物在内部混合器中的制备过程中迅速导致过早硫化（“焦化”）、在原料态的极高粘度，以及最终得到几乎无法使用和工业加工的橡胶组合物。

[0021] 然而，TESPT 偶联剂不适合不含锌或几乎不含锌的组合物。

[0022] 然而，申请人在其研究中发现，新型和特定的封端的巯基硅烷，其出乎意料地使得可能克服所有这些缺点，并因此，特别使得它们可在不存在锌或者存在非常少量锌的情况下（后者不被其他金属取代），用作用无机填料如二氧化硅增强的橡胶组合物的偶联剂，同时保护橡胶组合物免遭在其工业加工过程中过早焦化的问题。

[0023] 在此应该记住的是，如本领域技术人员公知，封端的巯基硅烷为能够在橡胶组合物制备过程中形成巯基硅烷的硅烷前体（见，例如 US 2002/0115767 A1 或国际申请 WO 02/48256）。这些硅烷前体（下文称为封端的巯基硅烷）的分子具有取代相应的巯基硅烷的氢原子的封端基团。在复合和固化过程中，封端的巯基硅烷能够通过用氢原子取代封端基团解封，以形成更反应性的巯基硅烷，定义为具有含有至少一个键合到碳原子上的硫醇（-SH）（巯基-）基团和至少一个硅原子的分子结构的硅烷。这些封端的巯基硅烷偶联剂可单独使用或在封端的巯基硅烷活化剂存在下使用，该活化剂的任务是引发、促进或增加封端的巯基硅烷的活性。

发明内容

[0024] 因此，本发明的第一目标涉及一种如下述通式 (I) 所示的封端的巯基硅烷：

[0025] $(\text{HO})_2\text{R}^1\text{-Si-Z-S-C}(=\text{O})\text{-A}$

[0026] 其中：

[0027] -R^1 ，其为相同或不同的，每个代表一价烃-基基团，所述烃-基基团选自具有 1 至 18 个碳原子的直链或支链烷基、环烷基或芳基；

[0028] -A 代表氢或一价烃-基基团，所述烃-基基团选自具有 1 至 18 个碳原子的直链或支链烷基、环烷基或芳基；

[0029] -Z 代表包含 1 至 18 个碳原子的二价键合基团。

[0030] 本发明的另一目标是一种制备如通式 (I) 所示的巯基硅烷的方法，其包括下述步骤：

[0031] - 起始于如通式 (B) 所示的封端的巯基硅烷（下文称产物 B）：

[0032] $(\text{R}^2\text{O})_2\text{R}^1\text{-Si-Z-S-C}(=\text{O})\text{-A}$

[0033] - 其中：

[0034] -R^1 、 A 和 Z 具有与通式 (I) 中相同的意义；

[0035] -R^2 ，其为相同或不同的，代表一价烃-基基团，所述烃-基基团选自具有 1 至 6，优选 1 至 3 的烷基；

[0036] - 在能够得到如通式 (I) 所示的目标封端的巯基硅烷的酸性介质中进行水解。

[0037] 本发明的另一目标是本发明的封端的巯基硅烷作为偶联剂的应用，特别是在橡胶组合物中作为（无机填料 / 二烯弹性体）偶联剂的应用。

[0038] I. 使用的测量和试验

[0039] 橡胶组合物（其中测试偶联剂）特征在于，在固化前后，如下所述。

[0040] I-1. 门尼塑性

[0041] 使用如法国标准 NF T 43-005(1991) 所述的振荡稠度计。根据下述原理进行门尼塑性测量：将原料态（即，固化前）的组合物在圆柱形室中加热至 100℃ 模塑。预热 1 分钟后，马达在测试样品中以 2 转 / 分钟转动，且在转动 4 分钟之后测量为了维持该运动的工作扭矩。门尼塑性 (ML 1+4) 以“门尼单位”表达 (MU, 其中 1MU = 0.83 牛顿·米)。

[0042] I-2. 焦化时间

[0043] 测量根据法国标准 NF T 43-005 在 130℃ 下进行。稠度指数随时间的变化使得可能确定橡胶组合物的焦化时间，根据上述标准，通过参数 T5（大转子的情况下）评定，以分钟表示，并定义为得到高出对稠度指数测得的最低值 5 个单位的稠度指数（以 MU 表示）增加所必须的时间。

[0044] I-3. 动力学性质

[0045] 在粘度分析仪 (Metravib VA4000) 上根据标准 ASTM D 5992-96 测量动力学性质 ΔG^* 和 $\tan(\delta)_{\max}$ 。记录在频率 10Hz, 温度 23℃ 或 40℃ 下, 经历简单交变正弦剪切应力的硫化的组合物样品（圆柱形测试样品, 具有 4 毫米的厚度和 400 平方毫米的截面）的响应。进行应变振幅从 0.1% 至 50%（向前循环），接着从 50% 至 1%（返回循环）的扫描。使用的结果为复数动力学剪切模量 (G^*) 和损耗因子 ($\tan \delta$)。对返回循环, 显示了观察到的 $\tan \delta$ 的最大值 ($\tan(\delta)_{\max}$) 和在 0.1% 和 50% 应变下的值之间的复数模量差异 (ΔG^*) (佩恩效应)。

[0046] II. 实施本发明的条件

[0047] II-1. 本发明的封端的巯基硅烷

[0048] 本发明的第一目标为如通式 (I) 所示的巯基硅烷：

[0049] $(\text{HO})_2\text{R}^1\text{-Si-Z-S-C}(=\text{O})\text{-A}$

[0050] 其中：

[0051] -R^1 代表一价烃-基基团, 所述烃-基基团选自具有 1 至 18 个碳原子的直链或支链烷基、环烷基或芳基；

[0052] -A 代表氢或一价烃-基基团, 所述烃-基基团选自具有 1 至 18 个碳原子的直链或支链烷基、环烷基或芳基；

[0053] -Z 代表包含 1 至 18 个碳原子的二价键合基团。

[0054] Z 可含有一个或多个选自 O、S 和 N 的杂原子。

[0055] 优选地：

[0056] -R^1 选自甲基、乙基、正丙基和异丙基, 优选选自甲基和乙基；

[0057] -A 选自具有 1 至 18 个碳原子的烷基和苯基基团；

[0058] -Z 选自 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 亚烷基和 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 亚芳基。

[0059] 根据一个具体实施方式, Z 选自 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 亚烷基, 更优选地 Z 选自 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 亚烷基。

[0060] 根据另一具体实施方式, R^1 为甲基。

[0061] 优选地, A 选自具有 1 至 7 个碳原子的烷基和苯基基团。

[0062] 可特别提及 S- 辛酰基巯基丙基二羟基甲基硅烷, 其通式 (I)° 为使得 R^1 为甲基, Z 为亚丙基和 A 为庚基。

[0063] II-2. 合成方法

[0064] 本发明的用于制备如上述通式 (I) 所示的封端的巯基硅烷的方法包括下述步骤：

[0065] - 起始于如通式 (B) 所示的封端的巯基硅烷 (下文称产物 B) :

[0066] $(R^2O)_2R^1-Si-Z-S-C(=O)-A$

[0067] 其中 :

[0068] $-R^1$ 代表一价烃 - 基基团, 所述烃 - 基基团选自具有 1 至 18 个碳原子的直链或支链烷基、环烷基或芳基 ;

[0069] $-R^2$, 其为相同或不同的, 代表一价烃 - 基基团, 所述烃 - 基基团选自具有 1 至 6, 优选 1 至 3 的烷基 ;

[0070] $-A$ 代表氢或一价烃 - 基基团, 所述烃 - 基基团选自具有 1 至 18 个碳原子的直链或支链烷基、环烷基或芳基 ;

[0071] $-Z$ 代表包含 1 至 18 个碳原子的二价键合基团。

[0072] 应当注意的是, 可尤其通过使“未封端的”巯基硅烷经历硫酸酯化从而由其获得产物 B。

[0073] 在能够得到如通式 (I) 所示的目标封端的巯基硅烷的酸性介质中进行水解。

[0074] II-3. 用作偶联剂

[0075] 如上所述, 本发明的化合物凭借其双官能度, 寻求到了作为偶联剂的有利工业应用, 意在例如提供反应性聚合物基体 (尤其是橡胶基体) 和具有羟化表面 (尤其是矿物 (例如, 玻璃纤维) 或金属 (例如, 碳素钢或不锈钢线) 表面) 的任意材料之间的结合或粘合。

[0076] 非限制性地, 其可例如在用于制造轮胎的橡胶组合物中用于偶联增强无机填料或白色填料和二烯弹性体。表述“增强无机填料”以公知的方式理解为意指无机或矿物填料, 无论其颜色及其来源 (天然或合成的), 与炭黑相对, 也将其称作“白色填料”, 或有时称作“透明填料”, 该无机填料能够单独增强 (不使用除中间偶合剂以外的方式) 用于制造轮胎的橡胶组合物, 亦即在其增强功能上可代替常规轮胎 - 级炭黑填料。

[0077] 对于该应用, 二烯弹性体则优选选自由聚丁二烯 (BR)、合成聚异戊二烯 (IR)、天然橡胶 (NR)、丁二烯 - 苯乙烯共聚物 (SBR)、丁二烯 - 异戊二烯共聚物 (BIR)、丁二烯 - 丙烯腈共聚物 (NBR)、异戊二烯 - 苯乙烯共聚物 (SIR)、丁二烯 - 苯乙烯 - 异戊二烯共聚物 (SBIR) 和这些弹性体的共混物构成的高度不饱和的二烯弹性体组。

[0078] 当本发明的单羟基硅烷用于形成例如所有或部分客车轮胎胎面的橡胶组合物中的 (无机填料 / 二烯弹性体) 偶联时, 二烯弹性体则优选为 SBR 或 SBR 和其他二烯弹性体的共混物 (混合物), 该其他二烯弹性体如 BR、NR 或 IR。对于 SBR 弹性体的情况, 特别使用苯乙烯含量在 20 重量% 和 30 重量% 之间、丁二烯部分的乙烯基键含量在 15% 和 65% 之间、反式 -1,4- 键含量在 15% 和 75% 之间、玻璃化转变温度 (T_g - 根据标准 ASTM D3418-82 测量) 在 -20°C 和 -55°C 之间的 SBR, 该 SBR 共聚物, 优选在溶液中制备 (SSBR), 任选地与优选具有 90% 以上顺式 -1,4- 键的聚丁二烯 (BR) 混合使用。

[0079] 当胎面用于多用途运载车轮胎, 如重型车辆轮胎时, 二烯弹性体则优选为异戊二烯弹性体, 即, 选自天然橡胶 (NR)、合成聚异戊二烯 (IR)、多种异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物的二烯弹性体; 更优选天然橡胶或顺式 -1,4- 键含量 (摩尔%) 为 90% 以上 (更优选 98% 以上) 的顺式 -1,4- 型合成聚异戊二烯。

[0080] 已证明本发明的封端的巯基硅烷自身对偶联二烯弹性体和增强无机填料如二氧化硅足够有效, 其以优选 1phr 以上 (重量份 / 百份弹性体), 更优选在 2 和 20phr 之间的含

量使用。它们可有利地构成存在于用无机填料增强的、用于制造轮胎的橡胶组合物中的单一偶联剂。

[0081] 作为增强无机填料,可提及硅类矿物填料,特别是二氧化硅 (SiO_2),或铝类,特别是氧化铝 (Al_2O_3) 或氢氧化铝 (氧化铝),或增强氧化钛,如上述专利或专利申请所述。

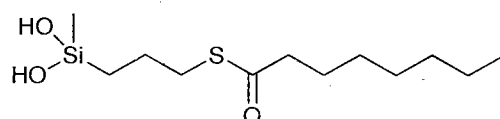
具体实施方式

[0082] III. 本发明的示例性具体实施方式

[0083] 在下述测试中,通过使用本发明的特定封端的巯基硅烷:S-辛酰基巯基丙基二羟基甲基硅烷施行本发明。

[0084] III-1 合成 S-辛酰基巯基丙基二羟基甲基硅烷

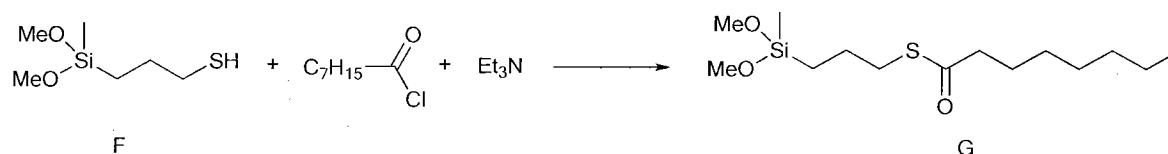
[0085]



[0086] a) 制备 S-辛酰基巯基丙基二甲氧基甲基硅烷, CAS 号 [828241-23-2]:

[0087] 中间产物 G 可在两相介质中根据申请 WO 2005/007660 中所述的步骤制备。另一可能性在于根据下述步骤制备。

[0088]

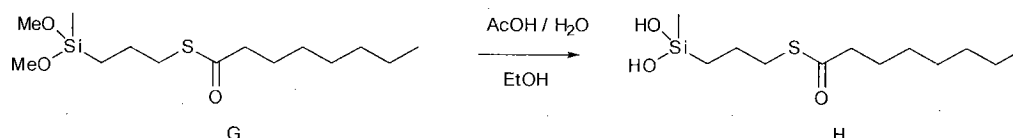


[0089] 在 30 分钟内,将辛酰氯 (18.0g, 0.111mol) 逐滴加入保持在 5°C 在惰性气氛下的 3-巯基丙基二甲氧基甲基硅烷 F, CAS 号 [31001-77-1], (20.0g, 0.111mol) 和三乙基胺 (11.2g, 0.111mol) 在环己烷 (200mL) 中的溶液。反应介质的温度保持在 5°C 和 8°C 之间。然后,在室温下搅拌反应介质 15 小时。三乙基胺盐酸盐 $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ 沉淀通过硅藻土过滤。在减压下在 25°C 蒸发溶剂后,以无色油的形式得到 S-辛酰基巯基丙基二甲氧基甲基硅烷 G, CAS 号 [828241-23-2], (32.6g, 0.106mol), 收率 96%。

[0090] NMR 分析确认得到的产物结构,摩尔纯度 98%。

[0091] b) 制备 S-辛酰基巯基丙基二羟基甲基硅烷:

[0092]



[0093] 将 S-辛酰基巯基丙基二甲氧基甲基硅烷 G (42.0g, 0.137mol) 加入 0.5% 乙酸,水 (85mL) 和乙醇 (250mL) 的混合物。在室温下搅拌溶液 4 小时,然后将混合物倾入氯化钠 (70g) 在水 (1600mL) 中的溶液。产物用二乙基醚 (2×250mL) 萃取。在减压下在 15°C 蒸发溶剂后,所得固体在戊烷 (400mL) 中在 -20°C 再结晶 4 至 5 小时。过滤晶体,并在过滤器上干燥晶体 30 分钟,然后在在减压下干燥 2-3 小时。所得产物 (24.9g) 熔点为 63°C。在减压下在 15°C 蒸发滤液后,第二次在戊烷 (80mL) 中在 -20°C 再结晶得到的残留物 4-5 小时。第

二部分 (6.5g) 熔点为 63℃。

[0094] 将两部分结合,然后在石油醚 (600mL) 和乙醇 (10mL) 的混合物中再结晶 12 小时。过滤后,在减压下蒸发残留溶剂 2-3 小时,得到熔点为 65℃的白色固体 (25.8g,0.093mol,68%收率)。

[0095] NMR 分析确认得到的 S-辛酰基巯基丙基二羟基甲基硅烷 H 结构,摩尔纯度为 93.5%以上。

[0096] 如果需要更高纯度,在石油醚 (500mL) 和乙醇 (7mL) 的混合物中最终结晶 15 小时使得可能得到摩尔纯度为 99%以上 (熔点 66℃) 的固体 (16.9g,44%收率)。

[0097] III-2 制备橡胶组合物

[0098] 以如下方式进行下述测试:将二烯弹性体 (SBR 和 BR 共混物)、二氧化硅 (补以少量炭黑)、偶联剂,以及然后在捏合一分至两分钟后,多种其他成分 (除了硫化体系),引入 70%填充并具有约 90℃的起始容器温度的内部混合器。然后在一个阶段 (总捏合过程等于约 5 分钟) 中进行热机械加工 (非生产性阶段) 直至达到约 165℃的最大“滴落”温度。回收这样得到的混合物并冷却,然后在 70℃在外部混合器 (均整机) 上加入遮盖剂 (当后者存在时) 和硫化体系 (硫和次磺酰胺促进剂),混合结合的混合物 (生产性阶段) 约 5 至 6 分钟。

[0099] 然后以橡胶片材 (厚度 2 至 3mm) 或薄膜的形式压延这样得到的组合物,以测量其物理或化学性质,或以成型件的形式压延,所述成型件在切割和 / 或组装至所需的尺寸后 (例如作为用于轮胎的半成品,特别是轮胎胎面) 可直接使用。

[0100] III-3 表征橡胶组合物

[0101] 该测试的目的是展示不含锌或含锌的、包含本发明的封端的巯基硅烷的橡胶组合物,与含锌的“常规”橡胶组合物以及不含锌但是使用通常用于轮胎胎面用橡胶组合物中的偶联剂 (二氧化硅作为增强填料) 的橡胶组合物相比改进的性质。

[0102] 为此,制备了 6 个基于用高度可分散二氧化硅 (HDS) 增强的二烯弹性体 (SBR/BR 共混物) 的组合物,这些组合物在下述技术特征方面实质不同:

[0103] - 组合物 C1 为含有锌 (1.5phr 的 ZnO) 和化合物 TESPT (商品名:“Si69”) 作为偶联剂的“常规”对比组合物;

[0104] - 组合物 C2 对应于组合物 C1 但不含锌;

[0105] - 组合物 C3 不含锌且包括通常用于轮胎胎面的化合物 MESPT (商品名:“RP74”),作为偶联剂;

[0106] - 组合物 C4 不含锌且包括不同于本发明的封端的巯基硅烷 (商品名:“硅烷 NXT”),作为偶联剂;

[0107] - 组合物 C5,包括本发明的封端的巯基硅烷, S-辛酰基巯基丙基二羟基甲基硅烷作为偶联剂,且不含锌;

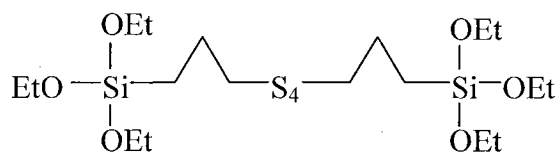
[0108] - 组合物 C6,包括本发明的封端的巯基硅烷, S-辛酰基巯基丙基二羟基甲基硅烷作为偶联剂,且以与常规组合物 C1 相同的方式也包含锌 (1.5phr 的 ZnO)。

[0109] 为了使得组合物 C1 至 C6 的性质可比,组合物 C2 至 C6 的偶联剂以与对比组合物 C1 相比等摩尔硅的含量使用。

[0110] 对比组合物 C1 中使用的常规偶联剂为 TESPT。在此应该记住的是, TESPT 为双

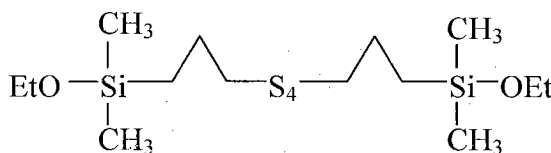
(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基) 四硫化物, 具有下述结构式 (Et = 乙基) :

[0111]



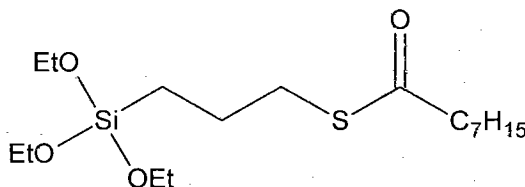
[0112] 组合物 C3 中使用的偶联剂为 MESPT。在此应该记住的是, MESPT 为双 (3- 二甲基乙氧基甲硅烷基丙基) 四硫化物, 具有下述结构式 (Et = 乙基) :

[0113]



[0114] 组合物 C4 中使用的偶联剂为硅烷 NXT。在此应该记住的是, NXT 为 S- 辛酰基巯基丙基三乙氧基硅烷, 具有下述结构式 (Et = 乙基) :

[0115]



[0116] 表 1 和 2 给出了各个组合物的配方 (表 1- 各个产物含量, 以 phr 或重量份 / 百份弹性体表示) 及其在固化 (在 150°C 约 40 分钟) 前后的性质; 硫化体系由硫和次磺酰胺组成。

[0117] 检视表 2 关于固化前的性质的结果首先表明, 与含有通常用量的锌的对比组合物 C1 相比, 只有使用本发明的巯基硅烷的组合物 C5 能够在维持可接受的焦化时间 T5 (实际上与 C1 的焦化时间相同) 的同时显著改进组合物的加工性能 (比组合物 C1 低得多的门尼值)。

[0118] 其他组合物 C2, C3 或 C4 具有对于其用于轮胎的用途不可接受的性质, 原因是太短的焦化时间, 以及对组合物 C2 和 C3, 未固化状态下的超高粘度 (超高门尼值)。

[0119] 此外, 固化后观察这些组合物的性质明显表明, 与对比组合物 C1 相比, 使用本发明的封端的巯基硅烷的组合物 C5 具有实质减少的滞后, 如 $\tan(\delta)_{\max}$ 和 ΔG^* 值显著减小所证实。这是轮胎滚动阻力减小, 从而装配该轮胎的机动车能耗减小的公认的指征。

[0120] 应当注意到非本发明的组合物 C4 也具有相对于组合物 C1 减少的滞后, 然而, 该性质不能用于本案, 因为组合物 C4 非常短的焦化时间使得其不能用于轮胎。

[0121] 常规组合物 C1 和本发明的组合物 C6 的比较表明, 本发明的组合物 C6 在加工性能 (门尼)、焦化时间 (大于 30 的 T5) 和滞后 (减小的 $\tan(\delta)_{\max}$ 和 ΔG^* 值) 方面得以改进。

[0122] 因此清楚地表明, 即使在更常规的含有锌的配方中, 本发明的偶联剂的存在使得显著改进含有其的橡胶组合物的标志性能。

[0123] 也很明显, 本发明的组合物包括如通式 (I) 所示的封端的巯基硅烷作为偶联剂, 使其能够得到与常规对比组合物相比相当或甚至改进的性质 (加工性, 滞后), 本发明的组合物不使用锌, 与包括其他偶联剂的组合物不同, 所述其他偶联剂包括与本发明的通式不

同的封端的巯基硅烷。

[0124] 此外,可注意到使用本发明的封端的巯基硅烷从环境观点看是特别有利的。既可通过不使用锌克服问题,也可解决释放 VOC(挥发性的有机化合物)的问题。的确,本发明的封端的巯基硅烷不具有烷氧基基团(如 TESPT 的乙氧基基团),在橡胶组合物本身的制造过程中和加入这些组合物的橡胶制品的固化过程中,所述烷氧基基团实际为释放醇的源头(对 TESPT 为乙醇)。

[0125] 表 1

[0126]

组合物号	C1	C2	C3	C4	C5	C6
SBR(1)	70	70	70	70	70	70
BR(2)	30	30	30	30	30	30
二氧化硅(3)	80	80	80	80	80	80
偶联剂(4)	6.4	6.4	—	—	—	—
偶联剂(5)	—	—	4.9	—	—	—
偶联剂(6)	—	—	—	8.9	—	—
偶联剂(7)	—	—	—	—	6.8	6.8
炭黑(8)	5	5	5	5	5	5
MES 油(9)	6	6	6	6	6	6
增塑树脂(10)	20	20	20	20	20	20
DPG(11)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
抗臭氧蜡(12)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ZnO(13)	1.5	—	—	—	—	1.5
抗氧化剂(14)	2	2	2	2	2	2
硬脂酸(15)	2	2	2	2	2	2
硫	1	1	1	1	1	1
促进剂(16)	2	2	2	2	2	2

[0127] (1) 具有 25% 的苯乙烯、59% 的 1,2- 聚丁二烯单元和 20% 的反式-1,4- 聚丁二烯单元的 SSBR($T_g = -24^{\circ}\text{C}$) ;其含量以干燥的 SBR(用 9% MES 油增量的 SBR,即 SSBR+ 油总

计等于 76phr) 表示;

[0128] (2) 具有 0.7 % 的 1,2-; 1.7 % 的反式 -1,4-; 98 % 的顺式 -1,4- 的 BR(Nd) ($T_g = -105^{\circ}\text{C}$);

[0129] (3) 获自 Rhodia 的微珠形式的二氧化硅“ZEOSIL 1165MP”(BET 和 CTAB: 大约 150-160 平方米/克);

[0130] (4) TESPT(获自 Degussa 的“SI69”);

[0131] (5) MESPT(获自 Rhodia 的“RP74”);

[0132] (6) S-辛酰基巯基丙基三乙氧基硅烷(获自 GE Silicones 的“硅烷 NXT™”);

[0133] (7) S-辛酰基巯基丙基二羟基甲基硅烷(合成产物);

[0134] (8) N234(Degussa);

[0135] (9) MES 油(获自 Shell 的“Catenex SNR”);

[0136] (10) 聚柠檬烯树脂(获自 DRT 的“Dercolyte L120”);

[0137] (11) 二苯基胍(获自 Flexsys 的 Perkacit DPG);

[0138] (12) 粗晶和微晶抗臭氧蜡的混合物;

[0139] (13) 氧化锌(工业级-Umicore);

[0140] (14) N-1,3-二甲基丁基-N-苯基-对-苯二胺(获自 Flexsys 的“Santoflex 6-PPD”);

[0141] (15) 硬脂精(“Pristerene 4931”-Uniqema);

[0142] (16) N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(获自 Flexsys 的“Santocure CBS”)。

[0143] 表 2

[0144]

组合物号	C1	C2	C3	C4	C5	C6
<u>固化前的性质</u>						
门尼 (MU)	95	101	115	76	73	71
T5(分钟)	18	11	14	12	16	> 30
<u>固化后的性质</u>						
ΔG^* (MPa)	5.81	5.27	4.39	3.59	4.61	4.42
$\tan(\delta)_{\max}$	0.354	0.362	0.346	0.331	0.351	0.326