



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101880415 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 22

(21) 申请号 201010229629. 5

(22) 申请日 2003. 07. 08

(30) 优先权数据

60/394, 264 2002. 07. 09 US

60/451, 449 2003. 03. 03 US

(62) 分案原申请数据

03821342. 7 2003. 07. 08

(73) 专利权人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 普拉尚特·G·乔什

安东尼奥·查维斯 莱斯利·黄

迈克尔·斯托特 马丁·霍夫斯蒂特

路易斯·M·潘泽

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 王国祥

(51) Int. Cl.

C08L 21/00 (2006. 01)

C08L 23/06 (2006. 01)

C08L 81/02 (2006. 01)

C08L 77/00 (2006. 01)

C08L 79/08 (2006. 01)

C08L 69/00 (2006. 01)

C08L 33/12 (2006. 01)

C08K 3/36 (2006. 01)

C08K 3/04 (2006. 01)

C08K 5/548 (2006. 01)

B60C 1/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1278842 A, 2001. 01. 03, 权利要求 1-20.

US 6245834 B1, 2001. 06. 12, 实施例 1-2.

审查员 范燕迪

权利要求书1页 说明书53页 附图3页

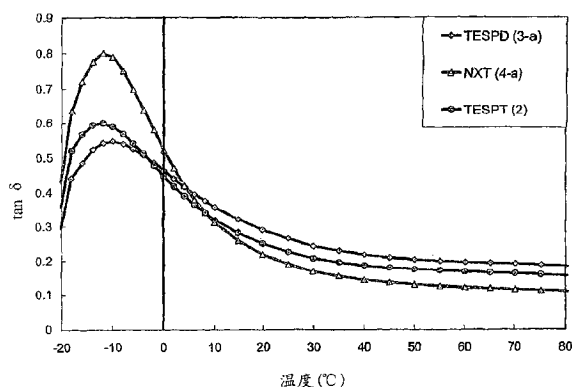
(54) 发明名称

具有改进硬度的二氧化硅-橡胶混合物

(57) 摘要

本发明涉及一种提高二氧化硅 / 橡胶混合物硬度的方法, 该方法包括将该混合物与至少一种硅烷和使硬度提高的用量的至少一种选自触变性煅制二氧化硅、沉淀二氧化硅、MQ 树脂 (其中 Q 为 $\text{SiO}_{4/2}$, M 为 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$, 以及 R^1 、 R^2 和 R^3 为相同或不同的官能的或非官能的有机基团)、炭黑、热塑性树脂、和热固性树脂的组分进行共混。

对照剂与 NXT 硅烷化合物在粘弹响应上的比较



1. 一种提高二氧化硅 / 橡胶混合物硬度的方法, 包括将该混合物与 3- 辛酰基硫代 -1- 丙基三乙氧基硅烷共混, 所述混合物包含沉淀二氧化硅, 所述沉淀二氧化硅的十六烷基三甲基溴化铵比表面积为 $120\text{--}200\text{m}^2/\text{g}$, 其中所述的 3- 辛酰基硫代 -1- 丙基三乙氧基硅烷在所述混合物中的总量为 $1\text{--}10\text{phr}$, 所述沉淀二氧化硅的填充量超过用于轮胎胎面的二氧化硅橡胶混合物中的通常用量水平 $2\text{--}30\text{phr}$, 所述通常用量水平为 85phr 。

2. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述的二氧化硅 / 橡胶混合物还含有无机填料, 所述的无机填料选自氧化铝、碳酸钙、碳纤维、玻璃纤维、高岭土、云母、滑石和硅灰石。

3. 权利要求 1 的方法, 其中所述的二氧化硅 / 橡胶混合物包括选自以下的橡胶: 溶液法苯乙烯 - 丁二烯橡胶、天然橡胶、乙烯 - 丙烯共聚物、乙烯 - 丙烯 - 二烯三元共聚物、丙烯腈 - 丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、1,3- 丁二烯橡胶、乳液聚合制备的苯乙烯 / 丁二烯共聚物橡胶、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 -1,4- 聚丁二烯、具有 35% - 50% 乙烯基的聚丁二烯橡胶、具有 50% - 75% 乙烯基的聚丁二烯橡胶、苯乙烯 / 异戊二烯共聚物、和乳液聚合制备的苯乙烯 / 丁二烯 / 丙烯腈三元共聚物橡胶。

4. 权利要求 3 的方法, 其中所述异戊二烯橡胶选自天然或合成的顺 -1,4- 聚异戊二烯橡胶和 3,4- 聚异戊二烯橡胶。

5. 一种制品, 含有权利要求 1 的方法硬化的二氧化硅 / 橡胶混合物, 该混合物通过其与 3- 辛酰基硫代 -1- 丙基三乙氧基硅烷进行共混而硬化, 其中所述混合物包含沉淀二氧化硅, 所述沉淀二氧化硅的十六烷基三甲基溴化铵比表面积为 $120\text{--}200\text{m}^2/\text{g}$, 其中所述的 3- 辛酰基硫代 -1- 丙基三乙氧基硅烷在所述混合物中的总量为 $1\text{--}10\text{phr}$, 所述沉淀二氧化硅的填充量超过用于轮胎胎面的二氧化硅橡胶混合物中的通常用量水平 $2\text{--}30\text{phr}$, 所述通常用量水平为 85phr 。

6. 权利要求 5 所述的制品, 其中所述的制品为轮胎。

7. 一种提高二氧化硅 / 橡胶混合物硬度的方法, 包括将所述混合物与 3- 辛酰基硫代 -1- 丙基三乙氧基硅烷和提高硬度量的至少一种 MQ 树脂共混, 其中所述的 3- 辛酰基硫代 -1- 丙基三乙氧基硅烷在所述混合物中的总量为 $1\text{--}10\text{phr}$, 和所述 MQ 树脂的量为 $0.1\text{--}50\text{phr}$, 其中 Q 为 $\text{SiO}_{4/2}$ 、M 为 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ 及 R^1 、 R^2 和 R^3 为相同或不同的选自甲基、乙基、丙基和异丁基的烷基, 其中 M/Q 比为 $0.6\text{--}1$, % OH 重量份为 $0\text{--}3\%$ 。

8. 权利要求 7 所述的方法, 其中所述的二氧化硅 / 橡胶混合物还含有无机填料, 所述的无机填料选自氧化铝、碳酸钙、碳纤维、玻璃纤维、高岭土、云母、滑石和硅灰石。

具有改进硬度的二氧化硅 - 橡胶混合物

[0001] 本申请是申请日为 2003 年 7 月 8 日、申请号为 03821342.7 (PCT/US2003/021616)、题目为“具有改进硬度的二氧化硅 - 橡胶混合物”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 根据美国法规第 35 条 § 120, 本申请要求享有 2002 年 7 月 9 日提交的标题为“具有改进硬度的二氧化硅 - 橡胶混合物”的第 60/394,264 号美国临时申请和 2003 年 3 月 3 日提交的标题为“具有改进硬度的二氧化硅 - 橡胶混合物”的第 60/451,449 号美国临时申请的优先权。

发明领域

[0003] 本发明涉及含无机填料和硅烷偶联剂的弹性体。更具体地说,本发明涉及含无机填料的弹性体组合物,从而在具有改善动态和静态硬度的同时,还具有理想的强度、耐磨性、耐疲劳性和改善的滞变性等性能,以及涉及胎面用这些弹性体的充气轮胎。

[0004] 在这里术语“硬度”表示其最宽的技术含义,包括邵氏硬度 (Shore A, ASTM D2240)、IRHD 硬度 (ASTM D1415, ISO 标准)、或其它常见的硬度测试方法。此外,在小动态应变 (任何 0-10% 的应变,但优选为更接近 0% 的应变) 条件下测量的橡胶混合物的模量 (G' 剪切模量, E' 伸长模量) 在这里也称之为硬度。

背景技术

[0005] 有机官能的硅烷作为偶联剂在二氧化硅填充的轮胎胎面混合物中的应用导致下列性能上的改进,包括更低的滞变性、改善的湿牵引和冰面牵引及高耐磨性。不幸地是,这些性能的改善通常都伴随着填充橡胶动态硬度的损失。最近用于二氧化硅填充轮胎胎面的多硫硅烷导致该混合物更低的硬度,而保护的巯基硅烷 (如 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷) 放大了这种效应。硅烷与二氧化硅表面的化学相互作用产生一种更弱的二氧化硅网络,即二氧化硅在橡胶中改善的分散性,从而降低了体系的触变特性。填料和聚合物之间缺乏适当结合的橡胶和缺乏流体力学相互作用而使橡胶的硬度降低。由于胎面混合物的硬度是决定轮胎许多性能的很重要参数,因此有必要提高含有这些硅烷的混合物的硬度。

[0006] 从早在二十世纪六十年代到现在,两个含硫硅烷的家族已经成为最常见的偶联剂来增强无机物填充的橡胶材料。首先要介绍的是,巯基官能的硅烷广泛地用于有效地偶联,但其易于产生过早硫化的混合物,并且常常具有显著的气味。二十世纪七十年代引入的多硫二烷氧基硅烷,改善了可加工性和气味。折衷的办法是需要某些配方中采用更高的填充量。已经出现了硫含量低的该家族的各种混合物,这使之更容易复合,因为硫的减少对于通常用于二氧化硅化合物高温非生产性的混合阶段具有好的作用。最近几年在二氧化硅/硅烷增强的轿车车胎胎面配方中采用高达 100% 的二氧化硅填料的主要增长对复合工艺已经提出了新的要求。

[0007] 与在橡胶中应用含硫偶联剂相关的许多工艺涉及含有一种或多种下列化学键类型的硅烷: S-H (巯基) 和 S-S (二硫或多硫)。在明显减小的填充量下,巯基硅烷已经提供了优异的偶联性。然而,它们与有机聚合物的高反应活性导致在加工和早期硫化 (过早硫

化)过程中不可接受的高粘性。这种不合需求的性能又由于其气味而更加严重。因此,必须在偶联与相关的最终性质(可加工性和所需的填充量)之间作出妥协。多硫硅烷偶联剂在一定程度上提供了这种加工性和性能特征之间的最优平衡。

[0008] 俄罗斯伊尔库次克 Inst. Org. Khim. 的 Voronkov 等人和美国专利 US3, 922, 436 公开了酰基硫代烷基硅烷, 如 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{S}(\text{CH}_2)_{1-3}\text{Si}(\text{OR})_3$ 和 $\text{HOC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 。特别地, 美国专利 US 3, 922, 436 公开了用于玻璃纤维的偶联剂和用作阻聚剂的有机硅烷, 通过环氧、巯基或氨基硅烷与羧酸或酸酐反应形成, 或者通过卤代环戊二烯与不饱和硅烷的 Diels-Alder(狄尔斯-阿尔德)反应来形成。

[0009] 美国专利 US 3, 957, 718 公开了在硫化后用于改善天然和/或合成橡胶的可硫化混合物与增强纤维或织物支撑和/或金属线织物之间黏附力的含硅混合物, 其主要组成成为:(A) 活性合成制备的二氧化硅或硅酸盐, 其比表面积根据 BET 法测量为约 $50\text{--}500\text{m}^2/\text{g}$ 、平均主颗粒直径约为 $5\text{--}100$, 和至少一种 (B) 酚树脂或氨基塑料成型组分, 即一方面为酚和/或胺, 另一方面为醛或可得到醛的原料, 和/或至少 (C) 一种可以是给定分子式的二烷氧基甲硅烷基烷基低聚硫化物的有机硅烷。

[0010] 美国专利 US 4, 184, 998 公开了橡胶或其它塑料与无机增强材料(例如二氧化硅填料)之间的粘接, 它由巯基化合物与能够发生加成反应的材料(如甲苯二异氰酸酯)的初步可逆的偶联得到的没有产生难闻气味的巯基烷基硅烷而完成的。美国专利 US 4, 519, 430 公开了一种具有每 3 重量份炭黑胎面增强填料有 1 重量份氢化无定型细颗粒二氧化硅至每 1 重量份炭黑有 3 重量份二氧化硅胎面的充气子午线轮胎。二氧化硅存在的量优选每 100 重量份天然或合成橡胶为约 18 重量份-约 50 重量份。当这样的胎面与其中巯基基团可逆地用异氰酸酯基团保护的巯基硅烷混合时, 胎面据说在不损失牵引的情况下能够提供减小的滚动阻力。在这种情况下保护基可以为芳香族异氰酸酯基团或任何其它的在硫化条件下解除保护的有机基团。

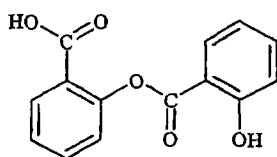
[0011] 美国专利 US 4, 942, 192 公开了一种用于轮胎的橡胶组合物, 特别是以 100 重量份橡胶组分计含有 2-约 30 重量份特别改性酚醛树脂(具有自固化能力)的胎边芯。

[0012] 美国专利 US 5, 266, 620 公开了一种适合于作为制造汽车轮胎的胎边芯的橡胶组合物。该组合物含有特定比例的炭黑、改性的酚醛苯酚树脂、六亚甲基四胺和基于原料橡胶组分的聚合腰果酚, 从而得到的橡胶组合物在硫化前具有较低的硬度, 在硫化后具有较高的动态模量。

[0013] 美国专利 US 5, 387, 637 公开了适合于模塑高尔夫球核心结构的聚丁二烯组合物。该组合物含有特殊的天然生成的、基本上没有增强的、结晶态(优选为微晶态)二氧化硅颗粒, 其具有提高所得的成型核的回弹力和/或硬度的效果。

[0014] 美国专利 US 5, 886, 074 公开了含有具有下式的邻水杨酸酯基水杨酸的橡胶组合物:

[0015]



[0016] 美国专利 US 6, 005, 027 公开了硅烷和特殊二氧化硅的共混物, 其特征在于即使

在共混物形成并存储四个月之后,当将其混合到橡胶配料中时,还存在未预料到的高比例的硅烷作为偶联和增强剂用于橡胶配方中。即使在共混物形成后四个月,还可以从该共混物中提取超过 80%、甚至 90%的二氧化硅,并且橡胶配料性能表明了用于偶联和增强的硅烷的高利用度。

[0017] 美国专利 US 6,028,143 公开了一种橡胶组合物,其中可以在不降低失效特性的同时,还可以同时得到低产热、耐热性和高硬度。含有 100 重量份母体橡胶和 2-75 重量份聚乙烯组合物(其中含有 0-80%重量份的聚乙烯和 20%重量份或更多的含有聚乙烯组分的复合物)的橡胶组合物,以及预先通过偶联剂与聚乙烯组分键合的橡胶组分,所述的橡胶组分与母体橡胶交联。在最后阶段之前的至少一个捏合阶段,捏合混合物,从而使在该捏合阶段混合物的最高温度比混合的聚乙烯组分的熔点高,优选为高 10℃或更多。

[0018] 美国专利 US 6,037,418 公开了一种树脂增强的弹性体,其中含有橡胶作为主要成分,具有平均颗粒直径至多为 1 微米的聚烯烃,并且其中橡胶和聚烯烃彼此交联;一种通过熔融捏合聚烯烃、1 号橡胶和交联剂以制备热塑性组合物来生产树脂增强的弹性体的方法,将 2 号橡胶加入到最终的热塑性组合物中并熔融捏合由此形成的混合物,以将聚烯烃在橡胶组分中分散;以及一种在其胎面中使用该树脂增强弹性体的充气轮胎。据说上述的树脂增强弹性体具有均匀的模量和低密度(以减小其方向性),以及具有优异的拉伸强度,耐疲劳性和耐磨性。

[0019] 澳大利亚专利 AU-A-10082/97 公开了用 $R^1_nX_{3-n}Si-(Alk)_m(Ar)_p-S(C=O)-R$ 表示的结构在橡胶硅烷中的应用;其中 R^1 为苯基或烷基; X 为卤原子、烷氧基、环烷氧基、酰氧基或 OH; Alk 为烷基; Ar 为芳基; R 为烷基、链烯基或芳基; n 为 0-2;以及 m 和 p 都为 0 或 1,但不同时为 0。

[0020] 日本公开专利 JP 78155/1995 公开了一种生产模塑制品(例如汽车减震器)热塑性弹性体组合物,使该制品减少拉伸强度对厚度的依赖,并减少了各向异性,并具有良好的可注模成型性及优异的外观,同时保持了抗冲击性。

[0021] 日本临时专利公开 JP 186606/1995 公开了一种充气轮胎,其胎面橡胶的橡胶组合物中含有热塑性树脂,并且该轮胎具有改进的滚动阻力,同时保持良好地牵引特性。

[0022] 日本专利公开 JP 10204221 公开了 studless 轮胎,其胎面的制备是通过将在 0℃ 时表现出 ≥ 70 硬度的硬橡胶与以 100 重量份的硬橡胶计为 ≥ 40 重量份的无机填料进行混合,将该组合物进行部分地硫化,使该组合物粒化成颗粒(A),将具有玻璃化转变温度(T_g)为 -40℃的母体橡胶与以 100 份母体橡胶计为 5-50 份的 A 颗粒一起捏合,以及将该组合物挤出成型形成含有颗粒 A 的胎面。将具有 HD 为 70 的硬橡胶组合物与直径为 150(微米)的 50phr 陶瓷粉末混合,硫化,并粒化形成颗粒,将具有 T_g 为 -40℃的母体橡胶与该颗粒的 70:30 共混物一起捏合,得到的轮胎胎面在形成含该胎面的轮胎时表现出抗滑指数为 112(对比胎为 100)、磨耗指数为 99。

[0023] 日本专利 JP 63270751A2 公开了下列通式 $CH_2=C(CH_3)C(=O)S(C_2H_5)_{1-6}Si(OCH_3)_3$ 表示的化合物在轮胎胎面组合物中的应用。

[0024] 韩国专利公开 KR 2000031877 公开了一种用于轮胎胎面的橡胶组合物,据说具有改善的磨损、驱动、刹车和处理性能,含有 50wt% 苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)(其中含有 23.5wt% 苯乙烯、含有 40-50% 的苯乙烯、70-80wt% 炭黑和 3-5wt% 甲苯松脂的 20-30wt%

SBR,其据说改善了组合物的硬度),以及添加剂。所使用的合成橡胶含有 59wt% 的 SBR 和 23.5wt% 的苯乙烯,20-30wt% 苯乙烯和 40-50wt% 苯乙烯和 20-30wt% BR,其中 SBR 增加了驱动/刹车性能,但降低了磨损性能。

[0025] 欧洲专利 EP 894819 公开了一种在轮胎的二氧化硅胎面混合物中减少动态模量而不降低硬度的方法。该胎面组合物含有一种弹性体,包括含有二氧化硅、炭黑和二氧化硅替换剂的性能增强的组合物。替换剂替换了多达 40% 重量份的二氧化硅,仍然保持一种或多种选择的性能特征,似乎性能增强组合物是纯炭黑和二氧化硅。该替换剂是与硅烷偶联剂结合的高岭土。

[0026] 欧洲专利 EP 964028 公开了三唑(例如苯并三唑或甲苯并三唑)的组合物,用于轮胎组分和由该化合物制造的轮胎的二氧化硅增强橡胶组合物中。据说其导致高的固化速率、固化效率、硬度、静态模量和动态模量,而不损害其滞变性。该专利也提供了用三唑、黄铜粉末和炭黑来优化二氧化硅增强的轮胎性能的方法。

[0027] 欧洲专利 EP 1172406 公开了一种用于轮胎胎面的橡胶组合物,含有(a)二烯橡胶,(b)玻璃纤维,(c)增强剂,以及以 100 重量份的二烯橡胶计为 1-15 重量份的(d-1)具有莫氏硬度小于 6.5、平均粒度小于 25 微米的无机粉末,和/或(d-2)硅酮橡胶粉末。

[0028] 专利 WO 99/22951 公开了一种具有胎带(belt)、胶条(gum strip)和外罩(overlay)的充气轮胎,其含有 2-15phr 的热塑性聚合物作为该混合物的添加剂,或者作为 5-25phr 的替换物。据说该轮胎具有很好的高速性能。

[0029] 发明概述

[0030] 炭黑和环绕着炭黑表面结合的橡胶形成的结构使该橡胶混合物具有必要的增强作用和刚性。有可能是由该网络产生的触变性对低应变区域的硬度作出更多的贡献,而结合的橡胶在高应变区域提供增强作用。然而,流体动力学相互作用的存在也使硬度突增。如果用沉淀二氧化硅(非偶联剂)代替炭黑,由于二氧化硅填料网络特别强烈的触变作用,该体系的硬度将会非常高但损害了分散性和增强效应。加入一种偶联剂可以消除或减轻填料网络效应,从而导致在低应变情况下硬度的降低。硅烷,例如 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷(这里也称之为 NXT 硅烷),放大了这种作用,超过在多硫化物硅烷(TESPT 和 TESPd)上所观察到的作用。调节交联密度到最佳点将在一定程度上有助于改善该硬度。随后,减少少量的油伴随着炭黑填充量的稍有增加,可能使硬度值达到可与对比值相比的水平。在某些配方中,有可能无法采用这些改变。

[0031] 本发明提供了另外的配方调整方案,对流体动力学和硬度产生中等的贡献。

[0032] 在一个方面,本发明涉及触变性的(亲水或疏水)煅制二氧化硅或沉淀二氧化硅-硅烷(优选为 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷)化合物或其二者的混合物的应用。

[0033] 在另一个方面,本发明涉及热塑性树脂与含有二氧化硅和硅烷化合物的橡胶组合物的共混物的应用。

[0034] 在又一个方面,本发明涉及高硬度树脂(即具有高玻璃化转变温度树脂)与含有二氧化硅和硅烷的橡胶组合物的混合物的应用。

[0035] 在又一个方面,无机填料,例如氧化铝、碳酸钙、碳纤维、玻璃纤维、高岭土、云母、滑石、硅灰石等等,也可以提高二氧化硅填充橡胶混合物的硬度。对于这些组分,优选的填

充水平在 0.1phr 至 50phr 之间。

[0036] 在本发明中采用的硅烷可以是有机官能团取代的硅烷,每个硅原子具有至少一个烷氧基团,优选为每个硅原子具有 2 或 3 个烷氧基团,或者也可以是巯基硅烷衍生物,其中巯基基团是被保护的(“保护的巯基硅烷”),也即巯基中的氢原子被其它基团取代(后面称之为“保护基”)。优选地,这样的硅烷是被保护的巯基硅烷,其中保护基含有一个不饱和杂原子或者是碳直接通过单键直接与硫化学键合。该保护基视情况可以被一种或多种羧酸酯或羧酸官能团取代。

[0037] 如上所述,目前用于二氧化硅填充轮胎胎面中的多硫化物硅烷导致该混合物的硬度更低,并且保护的巯基硅烷(例如 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷)放大了这种效应。硅烷与二氧化硅表面的化学相互作用导致二氧化硅“网络”更弱,从而降低了体系的触变性。缺乏适当结合的橡胶或者缺乏填料和聚合物之间流体动力学相互作用也导致橡胶硬度的降低。由于胎面混合物的硬度是一个代表了它的许多性能特征的很重要的参数,因此有必要提高含有这些硅烷的混合物的硬度。

[0038] 本发明涉及提高含有这些硅烷的橡胶硬度的方法。

[0039] 在一具体实施方式中,本发明涉及热塑性树脂与含有二氧化硅和硅烷化合物的橡胶组合物的共混。高硬度树脂进行均匀共混预期能够提供更高的堆积硬度(bulk hardness)。为了有效地掺入,热塑性树脂在混合到橡胶混合物中之前有必要进行微粉化处理。本发明的热塑性树脂,包括但不限于,例如高密度聚乙烯(HDPE)、超高分子量聚乙烯(UHMWPE)和低密度聚乙烯(LDPE)。

[0040] 在又一具体实施方式中,本发明涉及高硬度(高玻璃化转变温度)树脂与含有二氧化硅和硅烷化合物的橡胶组合物的共混。高硬度树脂的共混预期能够提供更高的堆积硬度。为了有效地掺入,该树脂在混合到橡胶混合物中之前有必要进行微粉化处理。高硬度树脂的一些例子包括酚醛树脂(热塑性酚醛树脂和热固性甲阶酚醛树脂)、聚酰胺树脂(聚酰亚胺树脂)和聚碳酸酯树脂。

[0041] 在又一具体实施方式中,本发明涉及结合二氧化硅-硅烷橡胶混合物的炭黑的应用。炭黑的高表面积提供了大量的结合橡胶和流体动力学增强作用,从而提高了硬度。由于加炭黑使混合物滞变性提高,本发明的一个目的是尽可能提高硬度,同时减少滞变性的增加。可以采用具有不同结构(表面积和粒度)的多种炭黑来实现必要的硬度提高。

[0042] 在又一具体实施方式中,本发明涉及触变性(亲水和疏水)煅制二氧化硅或沉淀二氧化硅或两者的混合物在橡胶混合物中的应用。在下一节中对沉淀和煅制(火成)二氧化硅进行了说明。采用亲水煅制二氧化硅导致强健网络的形成,使之在小应变范围内具有必要的硬度。疏水的二氧化硅通过更弱的相互作用同样提供所需的硬度增强效应。然而,采用疏水的二氧化硅的副作用是最小的。可以采用具有不同类型疏水基团的二氧化硅。

[0043] 在上述提高硬度的方法中,有必要加入少量的硫和/或一定的不会产生亚硝胺的促进剂以提高橡胶的体积交联密度直到所需的最优水平。例如,当硅烷化合物为 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷时,少量的硫和/或少量的 MBTS(二巯基苯并噻唑)导致最优的交联密度。

[0044] 更具体地说,本发明涉及用于提高二氧化硅/橡胶混合物硬度的方法,该方法包括将该混合物与至少一种硅烷和硬度提高量的至少一种选自触变性煅制二氧化硅、沉淀二

氧化硅、MQ 树脂（其中 Q 为 $\text{SiO}_{4/2}$ ，M 为 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ ，以及 R^1 、 R^2 和 R^3 为相同或不同的官能的或非官能的有机基团）、炭黑、热塑性树脂和热固性树脂的组分进行共混。

[0045] 在又一个方面，本发明涉及一种制品，包括通过将所述的混合物与至少一种硅烷和硬度提高量的至少一种选自触变性煅制二氧化硅、沉淀二氧化硅、MQ 树脂（其中 Q 为 $\text{SiO}_{4/2}$ ，M 为 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ ，以及 R^1 、 R^2 和 R^3 为相同或不同的官能的或非官能的有机基团）、炭黑、热塑性树脂和热固性树脂的组分进行共混来硬化的二氧化硅 / 橡胶混合物。

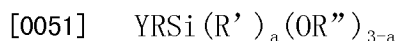
[0046] 本发明包括：

[0047] 1. 一种提高二氧化硅 / 橡胶混合物硬度的方法，包括将该混合物与至少一种硅烷和使硬度提高的用量的至少一种选自触变性煅制二氧化硅；沉淀二氧化硅；MQ 树脂，其中 Q 为 $\text{SiO}_{4/2}$ 、M 为 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ 及 R^1 、 R^2 和 R^3 为相同或不同的官能的或非官能的有机基团；炭黑；热塑性树脂；和热固性树脂的组分进行共混。

[0048] 2. 项 1 所述的方法，其中所述的硅烷是每个硅原子含有至少一个烷氧基基团的有机官能的硅烷。

[0049] 3. 项 2 所述的方法，其中所述有机官能的硅烷的有机官能团部分选自巯基、硫化物、二硫化物、多硫化物、乙烯基、乙炔基、脲基、羧基、羰基、氨基、环氧基和卤化物。

[0050] 4. 项 2 所述的方法，其中所述有机官能的硅烷可以用下式定义：



[0052] 其中

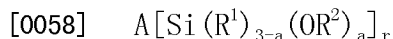
[0053] R 为具有 1-20 个碳原子的二价亚烷基、亚芳基或亚芳烷基、乙烯基、或乙炔基；

[0054] R' 为具有 1-10 个碳原子的一价烷基、芳基或芳烷基；

[0055] R'' 为具有 1-12 个碳原子的一价烷基、芳基或芳烷基，其中一个或多个碳原子可以被杂原子取代；

[0056] Y 为有机官能团，选自巯基；硫化物；和结构为 $\text{R}'\text{''}-\text{S}_x-$ 的多硫化物，其中 R' '' 为具有 1-20 个碳原子的一价烷基、芳基或芳烷基，或 $-\text{RSiR}'_a(\text{OR}'')_{3-a}$ 基，x 为 1-9，这样得到的分子必须含有至少一个烷氧基硅烷键；在烷氧基硅烷基团之间的基团中有硫或其它杂原子键连接的其它二、三或更高级硅烷；乙烯基；乙炔基；羰基；氨基；烷基、芳烷基或芳基取代的氨基；脲基；硫氰酸酯；硫脲；环氧基；氢原子；以及 a 为整数，且为 0、1 或 2。

[0057] 5. 项 2 所述的方法，其中所述有机官能的硅烷可以用下式定义：



[0059] 其中

[0060] A 为化合价 r 的基团，r 为大于或等于 1 的整数，选自线型、支化或环烷基，氧原子，或线型、支化、或环状硅氧烷或聚硅氧烷基团，它们的每一个除了氧原子之外还可以含有具有氧、氮、硫或卤杂原子的取代基；

[0061] R^1 选自烷基、氢和链取代的烷基；

[0062] R^2 选自烷基和链取代的烷基；以及

[0063] a 为 0、1、2、或 3。

[0064] 6. 项 1 所述的方法，其中所述的硅烷是 3- 辛酰基硫代 -1- 丙基三乙氧基硅烷。

[0065] 7. 项 1 所述的方法，其中所述的二氧化硅 / 橡胶混合物还含有无机填料。

[0066] 8. 项 7 所述的方法，其中所述的无机填料选自二氧化钛、硅酸铝、氧化铝、碳酸钙、

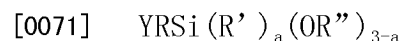
碳纤维、玻璃纤维、高岭土、云母、滑石、硅灰石。

[0067] 9. 项 1 所述的方法,其中所述的组分为触变性的(亲水和疏水)煅制(火成)二氧化硅。

[0068] 10. 项 9 所述的方法,其中所述的硅烷是每个硅原子含有至少一个烷氧基基团的有机官能的硅烷。

[0069] 11. 项 10 所述的方法,其中所述有机官能的硅烷的有机官能团部分选自巯基、硫化物、二硫化物、多硫化物、乙烯基、乙炔基、脲基、羧基、羰基、氨基、环氧基和卤化物。

[0070] 12. 项 10 所述的方法,其中所述有机官能的硅烷可以用下式定义:



[0072] 其中

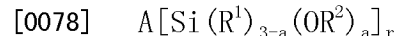
[0073] R 为具有 1-20 个碳原子的二价亚烷基、亚芳基或亚芳烷基、乙烯基、或乙炔基;

[0074] R' 为具有 1-10 个碳原子的一价烷基、芳基或芳烷基;

[0075] R'' 为具有 1-12 个碳原子的一价烷基、芳基或芳烷基,其中一个或多个碳原子可以被杂原子取代;

[0076] Y 为有机官能团,选自巯基;硫化物;和结构为 R' ''-S_x-的多硫化物,其中 R' ''为具有 1-20 个碳原子的一价烷基、芳基或芳烷基,或 -RSiR' ''_a(OR'')_{3-a}基, x 为 1-9,这样得到的分子必须含有至少一个烷氧基硅烷键;在烷氧基硅烷基团之间的基团中有硫或其它杂原子键连接的其它二、三或更高级硅烷;乙烯基;乙炔基;羰基;氨基;烷基、芳烷基或芳基取代的氨基;脲基;硫氰酸酯;硫脲;环氧基;氢原子;以及 a 为整数,且为 0、1 或 2。

[0077] 13. 项 10 所述的方法,其中所述有机官能的硅烷可以用下式定义:



[0079] 其中

[0080] A 为化合价 r 的基团, r 为大于或等于 1 的整数,选自线型、支化或环烷基,氧原子,或线型、支化、或环状硅氧烷或聚硅氧烷基团,它们的每一个除了氧原子之外还可以含有具有氧、氮、硫或卤杂原子的取代基;

[0081] R¹ 选自烷基、氢和链取代的烷基;

[0082] R² 选自烷基和链取代的烷基;以及

[0083] a 为 0、1、2、或 3。

[0084] 14. 项 9 所述的方法,其中所述的硅烷是 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷。

[0085] 15. 项 9 所述的方法,其中所述的二氧化硅/橡胶混合物还含有无机填料。

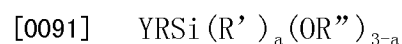
[0086] 16. 项 15 所述的方法,其中所述无机填料选自二氧化钛、硅酸铝、氧化铝、碳酸钙、碳纤维、玻璃纤维、高岭土、云母、滑石、硅灰石。

[0087] 17. 项 1 所述的方法,其中所述的组分为沉淀二氧化硅。

[0088] 18. 项 17 所述的方法,其中所述的硅烷是每个硅原子含有至少一个烷氧基基团的有机官能的硅烷。

[0089] 19. 项 18 所述的方法,其中所述有机官能的硅烷的有机官能部分选自巯基、硫化物、二硫化物、多硫化物、乙烯基、乙炔基、脲基、羧基、羰基、氨基、环氧基和卤化物。

[0090] 20. 如项 18 所述的方法,其中所述有机官能的硅烷可以用下式定义:



[0092] 其中

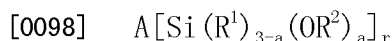
[0093] R 为具有 1-20 个碳原子的二价亚烷基、亚芳基或亚芳烷基、乙烯基、或乙炔基；

[0094] R' 为具有 1-10 个碳原子的一价烷基、芳基或芳烷基；

[0095] R'' 为具有 1-12 个碳原子的一价烷基、芳基或芳烷基，其中一个或多个碳原子可以被杂原子取代；

[0096] Y 为有机官能团，选自巯基；硫化物；和结构为 R' ''-S_x- 的多硫化物，其中 R' '' 为具有 1-20 个碳原子的一价烷基、芳基或芳烷基，或 -RSiR' ' (OR'')_{3-a} 基，x 为 1-9，这样得到的分子必须含有至少一个烷氧基硅烷键；在烷氧基硅烷基团之间的基团中有硫或其它杂原子键连接的其它二、三或更高级硅烷；乙烯基；乙炔基；羰基；氨基；烷基、芳烷基或芳基取代的氨基；脲基；硫氰酸酯；硫脲；环氧基；氢原子；以及 a 为整数，且为 0、1 或 2。

[0097] 21. 项 18 所述的方法，其中所述有机官能的硅烷可以用下式定义：



[0099] 其中

[0100] A 为化合价 r 的基团，r 为大于或等于 1 的整数，选自线型、支化或环烷基，氧原子，或线型、支化、或环状硅氧烷或聚硅氧烷基团，它们的每一个除了氧原子之外还可以含有具有氧、氮、硫或卤杂原子的取代基；

[0101] R¹ 选自烷基、氢和链取代的烷基；

[0102] R² 选自烷基和链取代的烷基；以及

[0103] a 为 0、1、2、或 3。

[0104] 22. 项 17 所述的方法，其中所述的硅烷是 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷。

[0105] 23. 项 17 所述的方法，其中所述的二氧化硅 / 橡胶混合物还含有无机填料。

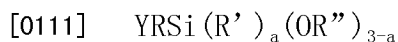
[0106] 24. 项 23 所述的方法，其中所述的无机填料选自二氧化钛、硅酸铝、氧化铝、碳酸钙、碳纤维、玻璃纤维、高岭土、云母、滑石、硅石。

[0107] 25. 项 1 所述的方法，其中所述的组分为 MQ 树脂。

[0108] 26. 项 25 所述的方法，其中所述的硅烷是每个硅原子含有至少一个烷氧基基团的有机官能的硅烷。

[0109] 27. 项 26 所述的方法，其中所述有机官能的硅烷的有机官能部分选自巯基、硫化物、二硫化物、多硫化物、乙烯基、乙炔基、脲基、羧基、羰基、氨基、环氧基和卤化物。

[0110] 28. 如项 26 所述的方法，其中所述有机官能的硅烷可以用下式定义：



[0112] 其中

[0113] R 为具有 1-20 个碳原子的二价亚烷基、亚芳基或亚芳烷基、乙烯基、或乙炔基；

[0114] R' 为具有 1-10 个碳原子的一价烷基、芳基或芳烷基；

[0115] R'' 为具有 1-12 个碳原子的一价烷基、芳基或芳烷基，其中一个或多个碳原子可以被杂原子取代；

[0116] Y 为有机官能团，选自巯基；硫化物；和结构为 R' ''-S_x- 的多硫化物，其中 R' '' 为具有 1-20 个碳原子的一价烷基、芳基或芳烷基，或 -RSiR' ' (OR'')_{3-a} 基，x 为 1-9，这样得到的分子必须含有至少一个烷氧基硅烷键；在烷氧基硅烷基团之间的基团中有硫或其它杂原子键连接的其它二、三或更高级硅烷；乙烯基；乙炔基；羰基；氨基；烷基、芳烷基或芳基取代

的氨基 ; 脲 ; 硫氰酸酯 ; 硫脲 ; 环氧基 ; 氢原子 ; 以及 a 为整数, 且为 0、1 或 2。

[0117] 29. 项 26 所述的方法, 其中所述有机官能的硅烷可以用下式定义 :

[0118] $A[Si(R^1)_{3-a}(OR^2)_a]_r$

[0119] 其中

[0120] A 为化合价 r 的基团, r 为大于或等于 1 的整数, 选自线型、支化或环烷基, 氧原子, 或线型、支化、或环状硅氧烷或聚硅氧烷基团, 它们的每一个除了氧原子之外还可以含有具有氧、氮、硫或卤杂原子的取代基 ;

[0121] R^1 选自烷基、氢和链状取代的烷基 ;

[0122] R^2 选自烷基和链状取代的烷基 ; 以及

[0123] a 为 0、1、2、或 3。

[0124] 30. 项 25 所述的方法, 其中所述的硅烷是 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷。

[0125] 31. 项 25 所述的方法, 其中所述的二氧化硅 / 橡胶混合物还含有无机填料。

[0126] 32. 项 31 所述的方法, 其中所述无机填料选自二氧化钛、硅酸铝、氧化铝、碳酸钙、碳纤维、玻璃纤维、高岭土、云母、滑石、硅灰石。

[0127] 33. 项 1 所述的方法, 其中所述的组分为炭黑。

[0128] 34. 项 33 所述的方法, 其中所述的硅烷是 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷。

[0129] 35. 项 1 所述的方法, 其中所述的组分为热塑性树脂。

[0130] 36. 项 35 所述的方法, 其中所述的热塑性树脂选自高密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯、和低密度聚乙烯。

[0131] 37. 项 35 所述的方法, 其中所述的硅烷是 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷。

[0132] 38. 项 1 所述的方法, 其中所述的组分为热固性树脂。

[0133] 39. 项 1 所述的方法, 其中所述的树脂为高玻璃化转变树脂。

[0134] 40. 项 39 所述的方法, 其中所述的高玻璃化转变树脂选自聚苯硫醚、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺、聚碳酸酯、尼龙、和聚甲基丙烯酸甲酯。

[0135] 41. 项 39 所述的方法, 其中所述的硅烷是 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷。

[0136] 42. 一种制品, 含有二氧化硅 / 橡胶混合物, 该混合物通过其与至少一种硅烷和提高硬度的至少一种选自触变性煅制二氧化硅 ; 沉淀二氧化硅 ; MQ 树脂, 其中 Q 为 $SiO_{4/2}$ 、M 为 $R^1R^2R^3SiO_{1/2}$ 及 R^1 、 R^2 和 R^3 为相同或不同的官能的或非官能的有机基团 ; 炭黑 ; 热塑性树脂 ; 和热固性树脂的组分进行共混而硬化。

[0137] 43. 项 42 所述的制品, 其中所述的硅烷是 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷。

[0138] 44. 项 42 所述的制品, 其中所述的制品为轮胎。

[0139] 45. 项 43 所述的制品, 其中所述的制品为轮胎。

附图说明

[0140] 图 1 表明对照化合物与 NXT 硅烷化合物在粘弹性响应上的对比。

[0141] 图 2 表明二氧化硅高填充量对 NXT 化合物粘弹性响应的影响。

[0142] 图 3 表明 100phr 二氧化硅填充的 NXT 化合物混合变量与粘弹性响应的函数关系。

[0143] 图 4 表明 CAB-O-SIL M5 对 NXT 化合物粘弹性响应的影响。

[0144] 图 5 表明 CAB-O-SIL TS-530 对 NXT 化合物粘弹性响应的影响。

[0145] 图 6 表明 CAB-O-SIL TS-610 对 NXT 化合物粘弹性响应的影响。

[0146] 发明详述

[0147] 在二氧化硅填充的橡胶混合物中,硅烷的加入导致填料-填料之间相互作用力的减小,可以观察到填料在橡胶中分散性改善。保护的巯基硅烷,如 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷,将该效应放大到超过传统多硫化物硅烷(例如三乙氧基甲硅烷基丙基四硫化化合物(TESPT)和三乙氧基甲硅烷基丙基二硫化化合物(TESDT))的水平。填料-填料相互作用的隔离削弱了网络效应,随之使橡胶混合物的硬度减少。另一方面,通过偶联剂产生的二氧化硅-橡胶的键合增加了结合橡胶的含量和填料之间的流体动力学相互作用。这导致硬度的增加。在 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷的情况下,由于二氧化硅的分散和二氧化硅-橡胶的偶联,网络效应降低引起的硬度的减小大于流体动力学硬度的增加。一种提高硬度的方法是提高沉淀二氧化硅的填充量超过传统轮胎-胎面混合物正常使用的水平。随着硅烷填充量的相应增加,含有 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷的混合物的硬度可以达到由含有传统二氧化硅填充量的多硫化物硅烷的混合物达到的水平。

[0148] 另一种提高硬度的方法是通过引入“瞬时网络”。这里所用的术语“瞬时网络”定义为在橡胶混合物中形成的一种结构,它必然使硬度增加而不损害滞变性。通过这些讨论,本领域熟练技术人员将明白有必要在用 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷或其他硅烷在橡胶混合物中引入界面面积和/或瞬时网络。为了实现这个目的,大量的无机和有机(低聚和高聚的)材料可以混入到橡胶混合物中。

[0149] 下面是对每一种混合到橡胶混合物中导致硬度增加的组分作具体说明。

[0150] 二氧化硅

[0151] 凡是 BET 面积 $\leq 500\text{m}^2/\text{g}$ 、CTAB 比表面积 $\leq 500\text{m}^2/\text{g}$ 的沉淀或火成(煅制)的任何二氧化硅都可以用于本发明的实践中。沉淀二氧化硅(也称之为可高分散二氧化硅)优选作为橡胶混合物的主要组分。有机官能的硅烷与沉淀二氧化硅表面反应,从而提供必要的滞变性和增强效果。此外,将少量的火成(煅制)二氧化硅加入到橡胶混合物中提高必要的硬度增加。另一种提高该混合物硬度的方法是提高沉淀二氧化硅(橡胶母体中主要的填料组分)的填充量使之超过用于轮胎胎面的二氧化硅橡胶混合物中通常的用量水平(^385phr)。

[0152] 下面简单说明沉淀和煅制二氧化硅制备方法和物理性能。

[0153] 沉淀二氧化硅:

[0154] 通过控制硅酸钠溶液(水玻璃)与硫酸或碳酸的中和反应来沉淀出细颗粒增强的二氧化硅。基础原料为那些硅酸盐所需要的:沙子、苏打粉(或苛性钠)、和水。用水稀释使浓度适合于用适当的反应速率产生沉淀颗粒而不是凝胶团聚。反应温度是粒度的主要决定因素。在逆流倾析体系中或在压滤浓缩步骤中,沉淀产生低固含量的二氧化硅和硫酸钠或碳酸钠的浆料(盐通过漂洗除去)。进一步的过滤、干燥和微粉化步骤使沉淀二氧化硅可以用作橡胶的无机填料。美国专利 US 4,704,425 和法国专利 FR 2,556,709 列举了某些制备沉淀高可分散二氧化硅的方法。这样的高可分散二氧化硅的一些非限制性的例子为:得自 Akzo 的二氧化硅 Perkasil KS 430、得自 Rhodia 的二氧化硅 Zeosil 1165MP 和 85MP、得自 PPG 的二氧化硅 Hi-Sil 2000、得自 Huber 的二氧化硅 Zeopol 8741 和 8745、以及得自 Degussa 的二氧化硅 Ultrasil VN3 GR。更加适合和优选的二氧化硅的 CTAB 比表面积在

120-200m²/g 之间,更优选为 140-180m²/g 之间,以及 BET 比表面积在 120-200 m²/g 之间,更优选为 150-190m²/g 之间。

[0155] 当沉淀二氧化硅填充量增加到超过传统 phr 水平之时,为了实现所需的硬度提高,将二氧化硅的量比目前使用水平提高 1-100phr、优选 2-30phr。

[0156] 煅制(火成)二氧化硅:

[0157] 煅制二氧化硅一般通过硅化合物(例如四氯化硅)在氢氧焰中气相水解来制备。燃烧过程产生二氧化硅分子,其浓缩形成颗粒。颗粒碰撞、黏附并烧结在一起。该过程的结果是得到三维尺寸为 0.2-0.3 微米的支链聚集体。一旦该聚集体冷却到二氧化硅的熔点(1710℃)之下,进一步的碰撞导致其链的机械缠绕,术语称之为团聚。处理的品种通过将有机硅氧烷或其它化合物与煅制二氧化硅反应来制备。与沉淀二氧化硅相比,煅制二氧化硅含有很少的硅烷醇和吸收的水。此外,当用某些有机硅氧烷处理时,其表面变得主要是疏水。煅制未处理和处理二氧化硅的这一特性使其区别于沉淀二氧化硅。此外,煅制二氧化硅还使粒度更小。在本发明中煅制二氧化硅的一些非限制性的例子为得自 Cabot 公司的 CAB-O- **SIL**[®]等级的未处理煅制二氧化硅。

[0158] 等级 表面积

[0159] L-90 90±10m²/g

[0160] LM-130 130±15m²/g

[0161] LM-150 160±15m²/g

[0162] M-5 200±25m²/g

[0163] MS-55 255±25m²/g

[0164] H-5 300±25m²/g

[0165] HS-5 325±25m²/g

[0166] EH-5 380±30m²/g

[0167] CAB-O- **SIL**[®]等级的处理的煅制二氧化硅的一些非限制性的例子包括:

[0168] 等级 基体二氧化硅 处理方式

[0169] TS-610 LM-130 二甲基二氯代硅烷

[0170] TS-720 M-5 聚二甲基硅氧烷

[0171] TS-530 HS-5 六甲基二硅氮烷

[0172] 当采用煅制二氧化硅提高橡胶混合物的硬度时,添加 0.1-20phr 的煅制二氧化硅可以满足本发明的要求,进一步优选为在 0.1-10phr 范围之内。

[0173] 炭黑

[0174] 具有不同表面和几何特征的炭黑可用于在本发明的实践中。一般地,高表面积 of 炭黑基本的作用是改善橡胶硬度和增强橡胶,但同时也造成回弹性的降低。下面是适合本发明的炭黑的一些非限制性例子^(a):

[0175] 等级 碘吸收量 DBP 量 CTAB 量

[0176] (g/kg) 10⁻⁵m³/kg 10³m²/kg

[0177] N-110 145 113 126

[0178] N-121 121 132 121

[0179] N-234 120 125 119

[0180]	N-330	82	102	82
[0181]	N-339	90	120	93
[0182]	N-375	90	114	96
[0183]	N-550	43	121	42
[0184]	N-660	36	90	36
[0185]	N-990	-	43	9

[0186] ^(a) 通用测试方法, 炭黑, ASTM 1995, D1765, 第 9 卷

[0187] 当采用炭黑提高橡胶混合物的硬度时, 添加 0.1-50phr 的炭黑可以满足本发明的要求, 更优选为在 0.1-20phr 范围之内。

[0188] 热塑性、热固性和高玻璃化转变温度树脂

[0189] 在本发明的另一个具体实施方式中, 橡胶混合物的硬度通过与热塑性、热固性和高玻璃化转变温度树脂共混来提高。John Wiley & Sons Inc. 1990 年出版, 由 I. Rubin. 编辑的《Handbook of Plastic Materials and Technology》中给出了许多这样的聚合物的综述。

[0190] HDPE(高密度聚乙烯)和 UHMW PE(超高分子量聚乙烯)就是可以与橡胶混合物共混, 从而可以提高最终胎面混合物硬度的热塑性材料。HDPE 是一种部分结晶、部分无定型的材料。UHMW PE 具有很高的分子量, 可以在橡胶混合物中用作高模量填料。这两种树脂都可以与橡胶以 0.1-80phr 的比例混合, 更优选为 1-20phr 的范围。

[0191] 酚醛树脂是热固性树脂, 通常是坚硬、刚性(高模量)聚合物。它们最常见的是苯酚和甲醛的反应产物。这儿有两种类型的酚醛树脂: 线型酚醛树脂(Novolak, 两步法树脂)和甲阶酚醛树脂(Resol, 一步法树脂)。当这些材料与橡胶混合物共混时, 0.1-50phr 的填充量可以提高硬度, 更优选为 0.1-30phr。

[0192] 高玻璃化转变的聚合物的一些非限制性的例子为: 6 (PMMA)。对于这些组分优选的填充量在 0.1phr 至 50phr 范围。

[0193] MQ 树脂

[0194] TEOS(四乙氧基硅烷)、TMOS(四甲氧基硅烷)的衍生物(称为“MQ”树脂)和多面低聚的硅倍半氧烷(polyhedral oligomeric silsesquioxane)也是本发明非限制性的例子。这些组分的优选填充量在 0.1phr-50phr 之间。

[0195] MQ 树脂是低分子量的具有有机硅氧烷的疏水特性和类似于胶体二氧化硅的刚性的高支化聚合物。关于该橡胶混合物的硬度, 这些材料可以对流体动力学增强效应提供实质性的改进。M 基团的存在(如三甲基硅氧表面), 使其表面具有较为中性的特征。MQ 树脂有许多应用, 例如压敏粘合剂、液体注射成型、纸张防粘涂层和个人护理产品。用于本发明的“MQ”树脂为大分子量聚合物, 含有 $R^1R^2R^3SiO_{1/2}$ 和 $SiO_{4/2}$ 单元(分别是 M 和 Q 单元), 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 相同或不同, 为官能的或未官能的有机基团, 包括但不限于烷基、链烯基、芳基和芳烷基。如这里所用的, 烷基包括直链烷基、支化烷基和环烷基团; 链烯基包括含有一个或多个碳碳双键的直链、支化和环状烯基基团; 芳基包括其中去掉一个氢原子的任何芳香族烃; 以及 芳烷基包括上述任何烷基基团, 其中一个或多个氢原子已经被相同数目的相同或不同芳基(如这里定义的)取代。烷基的具体例子包括甲基、乙基、丙基和异丁基。一般, 在本发明中优选含有 1-约 10 个、优选为 1-约 3 个碳原子的烷基。链烯基的具体例子

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、乙叉基降冰片烯或乙叉降冰片烯基。

[0196] 芳基的具体例子包括苯基和萘基。芳烷基的具体例子包括苯甲基和苯乙基。芳烃基(arenyl)的具体例子包括甲苯基和二甲苯基。通常工业上制备的MQ树脂由计算机导出的分子结构在1994年3月纽约Troy的第22届有机硅年会上由Wengrovius等人进行了报道。

[0197] MQ树脂的结构由三个特征参数定义:M/Q比、分子量和%OH。最有商业应用价值的MQ树脂的M/Q比在0.6至1之间。比值低于0.6产生不溶性的固体,而大于1则产生液体。分子量与M/Q比相关:分子量越高对应于M/Q比越小。这些树脂的硅烷醇含量(%OH重量份)一般在0-3%范围内,与方法相关。IR研究表明OH基团通过氢键在分子内相连。

[0198] MQ树脂的更详细描述可以在1998年3月29日-4月2日在达拉斯召开的第215届ACS全国会议的会议论文集中Wengrovius等人的著述中找到。在该论文中,讨论了在分子水平的相互作用(刚性MQ树脂与柔性PDMS组分之间)基础上在有机硅产品中MQ/PDMS互穿网络(IPN's)的性能。另一篇B.C.Copley在《Polymer Science and Technology》(Plenum)1984年第29卷(黏合剂化学)第257-267页发表的论文也讨论了MQ树脂在有机硅压敏粘合剂中的应用。

[0199] 在几篇专利中提到了MQ树脂或应用了MQ树脂。例如,美国专利US5,510,430、US6,072,012和欧洲专利EP 1016442A2公开了MQ树脂的制备和它们在泡沫对照组合物中的应用。美国专利US 6,075,087涉及具有化学连接的单官能的硅氧烷(M)单元和四官能的硅氧烷(Q)单元的树脂-填料。这些树脂的性能更类似于那些二氧化硅填料的树脂,而不类似于那些具有三甲基硅氧基单元的MQ树脂。据报道这些树脂填料与有机硅聚合物形成均相混合物,并且即使在很低的填充量的情况下也很显著地影响聚合物的模量和粘度。欧洲专利EP 1113036A2描述了生产硅树脂(MQ树脂)的连续方法。在一种优选的实施方式中,该发明方法包括连续地将骤冷的二氧化硅水溶胶在含有水和选自有机溶剂、硅氧烷液体及其混合物的液体的反应介质中与有机硅封端化合物进行封端以形成MQ树脂。该方法允许一致、可再现地生产出具有窄分子量分布和高硅烷醇含量的硅树脂。美国专利US5,324,806描述了制备能够与有机硅液体共混以制备稳定分散体的易流动有机硅树脂粉末的方法。根据本发明的又一种具体实施方式,MQ树脂可以与有机官能的硅烷(后面说明)反应以形成本发明可用的反应产物。此外,也可以采用MQ树脂与有机官能的硅烷的物理共混物。

[0200] 有机官能的硅烷

[0201] 如上所述,有机官能的硅烷的存在通常将促进二氧化硅在橡胶中的分散性。然而,随着分散性的提高,橡胶组合物的硬度降低。因此本发明涉及通过向组合物中添加各种添加剂来克服这个问题。

[0202] 每个硅原子具有至少一个烷氧基、优选为具有两或三个烷氧基的任一种有机官能基团取代的硅烷都适用于本发明。该有机官能团为那些有机化学中典型的基团,包括巯基、硫化物、二硫化物、多硫化物、乙烯基、乙炔、脲基、羧基、羰基、氨基、环氧基、卤化物等基团。

[0203] 这些有机官能的硅烷可以用下列化学式定义:

[0204] $\text{YRSi}(\text{R}')_a(\text{OR}'')_{3-a}$

[0205] 其中

[0206] R 为具有 1-20 个碳原子的二价亚烷基、亚芳基或亚芳烷基、乙烯基或乙炔基；

[0207] R' 为具有 1-10 个碳原子的一价烷基、芳基或芳烷基；

[0208] R'' 为具有 1-12 个碳原子的一价烷基、芳基或芳烷基，其中一个或多个碳原子可以被杂原子（如氧、氮或硫）取代；

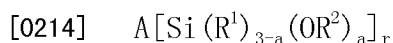
[0209] Y 为有机官能团，选自巯基；硫化物；具有 R' -S_x- 结构的多硫化物（其中 R' 为具有 1-20 个碳原子的一价烷基、芳基或芳烷基，或 -RSiR'_a(OR'')_{3-a} 基，x 为 1-9，这样得到的分子必须含有至少一个烷氧基硅烷键）；在烷氧基硅烷基团之间的基团中有硫或其它杂原子键连接的其它二、三或更高级硅烷；乙烯基；乙炔基；羰基；氨基；烷基、芳烷基或芳基取代胺；脲基；硫氰酸酯；硫脲；环氧基；氢原子等，以及 a 为整数且为 0、1 或 2。在某些情况下，可以采用这样的硅烷的低分子量缩合物。

[0210] 这样的硅烷的例子为 3- 巯基丙基三甲氧基硅烷、3- 巯基丙基三乙氧基硅烷、二（3- 三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫化物（TESPT）、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三-（2- 甲氧基乙氧基）硅烷，所有硅烷均得自 Crompton 公司。也可以采用二官能的硅烷或单官能的硅烷，例如巯基丙基甲基二乙氧基硅烷、巯基丙基二甲基乙氧基硅烷、和乙烯基甲基二甲氧基硅烷。

[0211] 优选的有机官能的硅烷为具有低缩聚速率的那些，特别是在各硅原子上被一个、两个或三个乙氧基或更高分子量烷氧基基团取代的含硫硅烷，例如 3- 巯基丙基三乙氧基硅烷、二（3- 三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫化物、二（3- 甲基二乙氧基甲硅烷基丙基）四硫化物、二（3- 三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫化物（TESPD）、二（3- 三乙氧基甲硅烷基丙基）单硫化物、二（2- 三乙氧基甲硅烷基乙基甲基苯基）四硫化物、二 2-（3- 三乙氧基甲硅烷基-5- 甲基苯基）乙基三硫化物、二（三丁氧基甲硅烷基甲基）二硫化物、二（3- 甲基二乙氧基甲硅烷基丙基）二硫化物、硫氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、硫代脲基丙基-三-（异丙氧基）硅烷等。

[0212] 环氧基和氨基硅烷也适合用于这里，但它们本身缺乏稳定性。例如可以采用氨基丙基三乙氧基硅烷。

[0213] 在本发明的一个优选实施方式中，采用的硅烷添加剂具有下列通式：



[0215] 其中

[0216] A 为化合价 r 的基团，r 为大于或等于 1 的整数，选自线型、支化或环烷基，氧原子，或线型、支化、或环状硅氧烷或聚硅氧烷基团，它们的每一个除了氧原子之外还可以含有具有氧、氮、硫或卤杂原子的取代基；

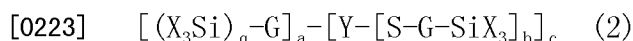
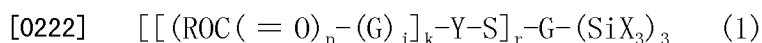
[0217] R¹ 选自烷基、氢和链取代的烷基；

[0218] R² 选自烷基和链取代的烷基；以及

[0219] a 为 0、1、2 或 3。

[0220] 如果 r 为 1，A 为 R''Y，其中 R'' 为二价的线型、支化、或环状烷基，而 Y 为氢、卤素、N 键合的基团（如胺、亚胺、氨基甲酸酯、异氰酸酯、异氰脲酸酯等）；O 键合的基团（如酯、醚、多醚等基团）；S 键合的基团（如巯基、保护的巯基、硫醚、硫酯、硫化物、多硫化物等）；或 C 键合的基团（如羰基或羰基衍生物，如缩醛、缩酮、酮缩硫醇等）、氰化物、氰酸酯、硫氰酸酯等。

[0221] 进一步优选地,本发明中采用的硅烷为能够用下式(1-2)表示的保护的巯基硅烷:



[0224] 其中

[0225] Y为多价物质 $(\text{Q})_z\text{A}'$ ($=\text{E}$),优选为选自 $-\text{C}(=\text{NR})-$ 、 $-\text{SC}(=\text{NR})-$ 、 $-\text{SC}(=\text{O})-$ 、 $(-\text{NR})\text{C}(=\text{O})-$ 、 $(-\text{NR})\text{C}(=\text{S})-$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 、 $-\text{OC}(=\text{S})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SC}(=\text{S})-$ 、 $-\text{C}(=\text{S})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $\text{OS}(=\text{O})_2-$ 、 $(-\text{NR})\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{SS}(=\text{O})-$ 、 $-\text{OS}(=\text{O})-$ 、 $(-\text{NR})\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SS}(=\text{O})_2-$ 、 $(-\text{S})_2\text{P}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{S})\text{P}(=\text{O})-$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(-)_2$ 、 $(-\text{S})_2\text{P}(=\text{S})-$ 、 $-(\text{S})\text{P}(=\text{S})-$ 、 $-\text{P}(=\text{S})(-)_2$ 、 $(-\text{NR})_2\text{P}(=\text{O})-$ 、 $(-\text{NR})(-\text{S})\text{P}(=\text{O})-$ 、 $(-\text{O})(-\text{NR})\text{P}(=\text{O})-$ 、 $(-\text{O})(-\text{S})\text{P}(=\text{O})-$ 、 $(-\text{O})_2\text{P}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{O})\text{P}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{NR})\text{P}(=\text{O})-$ 、 $(-\text{NR})_2\text{P}(=\text{S})-$ 、 $(-\text{NR})(-\text{S})\text{P}(=\text{S})-$ 、 $(-\text{O})(-\text{NR})\text{P}(=\text{S})-$ 、 $(-\text{O})(-\text{S})\text{P}(=\text{S})-$ 、 $(-\text{O})_2\text{P}(=\text{S})-$ 、 $-(\text{O})\text{P}(=\text{S})-$ 和 $-(\text{NR})\text{P}(=\text{S})-$,其中每一个与不饱和杂原子(E)连接的原子(A')都与硫相连,而硫又通过基团G与硅原子相连;

[0226] 每一个R都独立地选自氢、可以直链、环状或支化烷基(含有或不含不饱和度)、链烯基、芳基和芳烷基,每一个R都含有1-18个碳原子;

[0227] 每一个G都独立地为由烷基、链烯基、芳基或芳烷基的取代而衍生的单价或多价基团,其中G可以含有1-18个碳原子,条件是G不能使硅烷含有包括与硫羰基相邻的碳碳双键的不饱和羰基,并且如果G为一价(即如果 $p=0$),G可以为氢原子;

[0228] X为独立地选自 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $\text{RO}-$ 、 $\text{RC}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{R}_2\text{C}=\text{NO}-$ 、 $\text{R}_2\text{NO}-$ 或 $\text{R}_2\text{N}-$ 、 $-\text{R}$ 、 $-(\text{OSiR}_2)_1(\text{OSiR}_3)$,其中每一个R和G都如上定义,并且至少一个X不为 $-\text{R}$;

[0229] Q为氧、硫、或 $(-\text{NR}-)$;

[0230] A'为碳、硫、磷、或磺酰基;

[0231] E为氧、硫、或NR;

[0232] p为0-5;r为1-3;z为0-2;q为0-6;a为0-7;b为1-3;j为0-1,但其只有当 $p=1$ 时才为0;c为1-6,优选为1-4;t为0-5;s为1-3;k为1-2,条件是

[0233] (A) 如果A'为碳、硫、或磺酰基,则

[0234] (i) $a+b=2$ 且

[0235] (ii) $k=1$;

[0236] (B) 如果A'为磷,则 $a+b=3$,除非同时满足(i) $c>1$ 和(ii) $b=1$ 的时候, $a=c+1$;以及

[0237] (C) 如果A'为磷, $k=2$ 。

[0238] 如这里所用的,“烷基”包括直链烷基、支化烷基和环烷基基团,“链烯基”包括含有一个或多个碳碳双键的直链、支化和环状链烯基基团。具体的烷基包括甲基、乙基、丙基、异丁基,具体的芳烷基包括苯基、甲苯基和苯乙基。如这里所用的,“环烷基”或“环烯基”也包括二环或更高环的结构,以及进一步被烷基取代的环结构。代表性的例子包括降冰片基、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。

[0239] 本发明硅烷中存在的官能基团 $(-\text{YS}-)$ 的代表性例子包括硫代羧酸酯 $-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-$ (任何具有这一官能团的硅烷为“硫代羧酸酯硅烷”)、二硫代羧酸酯 $-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-$ (任

何具有这一官能团的硅烷为“二硫代羧酸酯硅烷”)、硫代碳酸酯 $-OC(=O)-S-$ (任何具有这一官能团的硅烷为“硫代碳酸酯硅烷”)、二硫代碳酸酯 $-SC(=O)S-$ 和 $-OC(=S)S-$ (任何具有这一官能团的硅烷为“二硫代碳酸酯硅烷”)、三硫代碳酸酯 $-SC(=S)S-$ (任何具有这一官能团的硅烷为“三硫代碳酸酯硅烷”)、二硫代氨基甲酸酯 $(-N)C(=S)S-$ (任何具有这一官能团的硅烷为“二硫代氨基甲酸酯硅烷”)、硫代磺酸酯 $-S(=O)_2S-$ (任何具有这一官能团的硅烷为“硫代磺酸酯硅烷”)、硫代硫酸酯 $-OS(=O)_2S-$ (任何具有这一官能团的硅烷为“硫代硫酸酯硅烷”)、硫代氨基磺酸酯 $(-N)S(=O)_2S-$ (任何具有这一官能团的硅烷为“硫代氨基磺酸酯硅烷”)、硫代亚磺酸酯 $-S(=O)S-$ (任何具有这一官能团的硅烷为“硫代亚磺酸酯硅烷”)、硫代亚硫酸酯 $-OS(=O)S-$ (任何具有这一官能团的硅烷为“硫代亚硫酸酯硅烷”)、硫代氨基亚磺酸酯 $(-N)S(=O)S-$ (thiosulfamate ester, 任何具有这一官能团的硅烷为“硫代氨基亚磺酸酯硅烷”)、硫代磷酸酯 $P(=O)(O-)_2(S-)$ (任何具有这一官能团的硅烷为“硫代磷酸酯硅烷”)、二硫代磷酸酯 $P(=O)(O-)(S-)_2$ 或 $P(=S)(O-)_2(S-)$ (任何具有这一官能团的硅烷为“二硫代磷酸酯硅烷”)、三硫代磷酸酯 $P(=O)(S-)_3$ 或 $P(=S)(O-)(S-)_2$ (任何具有这一官能团的硅烷为“三硫代磷酸酯硅烷”)、四硫代磷酸酯 $P(=S)(S-)_3$ (任何具有这一官能团的硅烷为“四硫代磷酸酯硅烷”)、硫代磷酰酯 $-P(=O)(-N-)(S-)$ (thiophosphamate ester, 任何具有这一官能团的硅烷为“硫代磷酰酯硅烷”)、二硫代磷酰酯 $-P(=S)(-N-)(S-)$ (任何具有这一官能团的硅烷为“二硫代磷酰酯硅烷”)、硫代氨基磷酸酯 $(-N)P(=O)(O-)(S-)$ (任何具有这一官能团的硅烷为“硫代氨基磷酸酯硅烷”)、二硫代氨基磷酸酯 $(-N)P(=O)(S-)_2$ 或 $(-N)P(=S)(O-)(S-)$ (任何具有这一官能团的硅烷为“二硫代氨基磷酸酯硅烷”)、三硫代氨基磷酸酯 $(-N)P(=S)(S-)_2$ (任何具有这一官能团的硅烷为“三硫代氨基磷酸酯硅烷”)。

[0240] 特别优选为 $-OC(=O)-$ 、 $-SC(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-OS(=O)-$ 、 $-(-S)P(=O)-$ 、和 $-P(=O)(-)_2$ 。

[0241] 另一种硅烷可以是这样, 其中 Y 为 $-C(=O)-$ 而 G 含有与羰基 (Y) 相连的伯碳且为 C_2-C_{12} 烷基, 优选为 C_6-C_8 烷基。

[0242] 又一个优选的结构是具有 $X_3SiGSC(=O)GC(=O)SGSiX_3$ 的形式, 其中 G 为二价烃基。

[0243] G 的例子包括 $-(CH_2)_n-$ (其中 n 为 1-12)、二亚乙基环己烷、1,2,4-三乙烯基环己烷、和二乙烯基苯。优选为分子中 G 基团内的碳原子数之和为 3-18, 更优选为 6-14。保护的巯基硅烷中这种含量的碳促进了无机填料在有机聚合物中的分散, 从而更好平衡了固化填充橡胶的各种性能。

[0244] 优选的 R 基团为 C_1-C_4 烷基和氢原子。

[0245] X 的具体例子为甲氧基、乙氧基、异丁氧基、丙氧基、异丙氧基、乙酰氧基和肟基。优选为甲氧基、乙酰氧基和乙氧基。至少一个 X 必须具有反应活性 (即, 可以水解)。

[0246] 优选的具体实施方式为: 其中 p 为 0-2; X 为 $RO-$ 或 $RC(=O)O-$; R 为氢、苯基、异丙基、环己基或异丁基; G 为取代的苯基或取代的 C_2-C_{12} 直链烷基。最优选的具体实施方式包括: 其中 p 为 0, X 为乙氧基, 以及 G 为 C_3-C_{12} 烷基衍生的那些。

[0247] 本发明硅烷代表性的例子包括: 硫代乙酸-2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙酯、硫代乙酸-2-三甲氧基甲硅烷基-1-乙酯、硫代乙酸-2-(甲基二甲氧基甲硅烷基)-1-乙酯、

硫代乙酸-3-甲氧基甲硅烷基-1-丙酯、硫代乙酸三乙氧基甲硅烷基甲酯、硫代乙酸三甲氧基甲硅烷基甲酯、硫代乙酸三异丙氧基甲硅烷基甲酯、硫代乙酸甲基二乙氧基甲硅烷基甲酯、硫代乙酸甲基二甲氧基甲硅烷基甲酯、硫代乙酸甲基二异丙氧基甲硅烷基甲酯、硫代乙酸二甲基乙氧基甲硅烷基甲酯、硫代乙酸二甲基甲氧基甲硅烷基甲酯、硫代乙酸二甲基异丙氧基甲硅烷基甲酯、硫代乙酸-2-三异丙氧基甲硅烷基-1-乙酯、硫代乙酸-2-(甲基二乙氧基甲硅烷基)-1-乙酯、硫代乙酸-2-(甲基二异丙氧基甲硅烷基)-1-乙酯、硫代乙酸-2-(二甲基乙氧基甲硅烷基)-1-乙酯、硫代乙酸-2-(二甲基甲氧基甲硅烷基)-1-乙酯、硫代乙酸-2-(二甲基异丙氧基甲硅烷基)-1-乙酯、硫代乙酸-3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙酯、硫代乙酸-3-三异丙氧基甲硅烷基-1-丙酯、硫代乙酸-3-(甲基二乙氧基甲硅烷基)-1-丙酯、硫代乙酸-3-(甲基二甲氧基甲硅烷基)-1-丙酯、硫代乙酸-3-甲基二异丙氧基甲硅烷基-1-丙酯、1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-4-硫代乙酰基环己烷、1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-3-硫代乙酰基环己烷、2-三乙氧基甲硅烷基-5-硫代乙酰基降冰片烯、2-三乙氧基甲硅烷基-4-硫代乙酰基降冰片烯、2-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-5-硫代乙酰基降冰片烯、2-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-4-硫代乙酰基降冰片烯、1-(1-氧代-2-硫-5-三乙氧基甲硅烷基苯基)苯甲酸、硫代乙酸-6-三乙氧基甲硅烷基-1-己酯、硫代乙酸-1-三乙氧基甲硅烷基-5-己酯、硫代乙酸-8-三乙氧基甲硅烷基-1-辛酯、硫代乙酸-1-三乙氧基甲硅烷基-7-辛酯、硫代乙酸-6-三乙氧基甲硅烷基-1-己酯、硫代乙酸-1-三乙氧基甲硅烷基-5-辛酯、硫代乙酸-8-三甲氧基甲硅烷基-1-辛酯、硫代乙酸-1-三甲氧基甲硅烷基-7-辛酯、硫代乙酸-10-三乙氧基甲硅烷基-1-癸酯、硫代乙酸-1-三乙氧基甲硅烷基-9-癸酯、硫代乙酸-1-三乙氧基甲硅烷基-2-丁酯、硫代乙酸-1-三乙氧基甲硅烷基-3-丁酯、硫代乙酸-1-三乙氧基甲硅烷基-3-甲基-2-丁酯、硫代乙酸-1-三乙氧基甲硅烷基-3-甲基-3-丁酯、硫代辛酸-3-三甲氧基甲硅烷基-1-丙酯、硫代棕榈酸-3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙酯、硫代辛酸-3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙酯、硫代苯甲酸-3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙酯、硫代2-乙基己酸-3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙酯、硫代乙酸-3-甲基二乙酰氧基甲硅烷基-1-丙酯、硫代乙酸-3-三乙酰氧基甲硅烷基-1-丙酯、硫代乙酸-2-甲基二乙酰氧基甲硅烷基-1-乙酯、硫代乙酸-2-三乙酰氧基甲硅烷基-1-乙酯、硫代乙酸-1-甲基二乙酰氧基甲硅烷基-1-乙酯、硫代乙酸-1-三乙酰氧基甲硅烷基-1-乙酯、三硫代磷酸三(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙酯)、甲基二硫代磷酸二(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙酯)、乙基二硫代磷酸二(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙酯)、二甲基硫代亚磷酸-3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙酯、二乙基硫代亚磷酸-3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙酯、四硫代磷酸三(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙酯)、甲基三硫代磷酸二(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙酯)、乙基三硫代磷酸二(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙酯)、二甲基二硫代亚磷酸-3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙酯、二乙基二硫代亚磷酸-3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙酯、三硫代磷酸三(3-甲基二甲氧基甲硅烷基-1-丙酯)、甲基二硫代磷酸二(3-甲基二甲氧基甲硅烷基-1-丙酯)、乙基二硫代磷酸二(3-甲基二甲氧基甲硅烷基-1-丙酯)、二甲基硫代亚磷酸-3-甲基二甲氧基甲硅烷基-1-丙酯、二乙基硫代亚磷酸-3-甲基二甲氧基甲硅烷基-1-丙酯、甲基硫代硫酸-3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙酯、3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基甲烷硫代磺酸酯、3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基乙烷硫代磺酸酯、3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基苯硫代磺酸酯、3-三乙氧基

甲硅烷基-1-丙基甲苯硫代磺酸酯、3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基苯硫代磺酸酯、3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基二甲苯硫代磺酸酯、甲基硫代磺酸三乙氧基甲硅烷基甲酯、三乙氧基甲硅烷基甲基甲烷硫代磺酸酯、三乙氧基甲硅烷基甲基乙烷硫代磺酸酯、三乙氧基甲硅烷基甲苯硫代磺酸酯、三乙氧基甲硅烷基甲基苯硫代磺酸酯、三乙氧基甲硅烷基甲基苯硫代磺酸酯、三乙氧基甲硅烷基甲基二甲苯硫代磺酸酯等。

[0248] 用于本发明的最优选硅烷为 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷。

[0249] 保护的巯基硅烷在本领域是公知的。例如参见美国专利 US 4,519,430、US 6,127,468、US 6,204,339、US 6,414,061、和 US 6,528,673。

[0250] 可以使用各种保护的巯基硅烷的混合物,包括那些其中合成方法导致各种硅烷的分布,或者保护的巯基硅烷的混合可以用于它们的各种保护或离去的官能团。并且,众所周知这些保护的巯基硅烷(如保护的巯基硅氧烷)的部分水解也包括在这里的保护的巯基硅烷中,因为这样的部分水解产物在许多保护的巯基硅烷制备方法中是副产物,或者部分水解可能发生在保护的巯基硅烷的储存阶段,尤其是潮湿环境下。

[0251] 硅烷,如果是液体,可以填充到一种载体中,例如多孔的聚合物、碳黑或二氧化硅,从而它可以以固体的形式分散到橡胶中。在一个优选的模式中,载体部分地为用于橡胶中的无机填料。

[0252] 保护的巯基硅烷的制备方法包括通过取代适当的离去基团或碳碳双键的加成,在含硫硅烷中进行硫的酯化和在硅烷中直接插入硫酯基团。用于制备硫代酯硅烷的合成步骤的举例说明的例子可能包括:

[0253] 反应 1) 在巯基硅烷与所需产物中存在的硫酯基团相应的酸酐之间的反应;

[0254] 反应 2) 巯基硅烷的碱金属盐与适当的酸酐或酰基卤之间的反应;

[0255] 反应 3) 巯基硅烷与酯之间的酯交换反应,视情况可以采用任何适合的催化剂,例如酸、碱、锡化合物、钛化合物、过渡金属盐或相应于该酯的酸的盐;

[0256] 反应 4) 硫酯硅烷与其它酯之间的酯交换反应,视情况可以采用任何适合的催化剂,例如酸、碱、锡化合物、钛化合物、过渡金属盐或相应于该酯的酸的盐;

[0257] 反应 5) 1-硅杂-2-硫杂环戊烷或 1-硅杂-2-硫杂环己烷与酯之间的酯交换反应,视情况可以采用任何适合的催化剂,例如酸、碱、锡化合物、钛化合物、过渡金属盐或相应于该酯的酸的盐;

[0258] 反应 6) 通过链烯基官能的硅烷的碳碳双键的硫代酸的自由基加成,用紫外光、热或合适的自由基引发剂催化,其中,如果硫代酸是硫代羧酸,两种反应试剂放在一起彼此接触,从而以这种方式确保任何一种加入到另一种中的试剂都在加成步骤之前基本上反应完;以及

[0259] 反应 7) 硫代酸的碱金属盐与卤代烷基硅烷之间的反应。

[0260] 除了有机酰基卤之外,酰基卤包括但不限于无机酰基卤,例如 POT_3 、 SOT_2 、 SO_2T_2 、 COT_2 、 CST_2 、 PST_3 和 PT_3 ,其中 T 为卤素。除了有机酸酐(及其硫相似物),酸酐包括但不限于无机酸酐,例如 SO_3 、 SO_2 、 P_2O_3 、 P_2S_3 、 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 、 CO_2 、 COS 和 CS_2 。

[0261] 对于制备硫代羧酸酯基官能的硅烷的合成步骤,举例说明的例子包括:

[0262] 反应 8) 在巯基硅烷和与所需产物中存在的硫代羧酸酯基团相应的羧酸酐之间的反应;

[0263] 反应 9) 巯基硅烷的碱金属盐与合适的羧酸酐或酰基卤之间的反应；

[0264] 反应 10) 巯基硅烷与羧酸酯之间的酯交换反应，视情况可以采用任何适合的催化剂，例如酸、碱、锡化合物、钛化合物、过渡金属盐或相应于该羧酸酯的酸的盐；

[0265] 反应 11) 硫代羧酸酯官能的硅烷与其它酯之间的酯交换反应，视情况可以采用任何适合的催化剂，例如酸、碱、锡化合物、钛化合物、过渡金属盐或相应于该其它酯的酸的盐；

[0266] 反应 12) 1- 硅杂 -2- 硫杂环戊烷或 1- 硅杂 -2- 硫杂环己烷与羧酸酯之间的酯交换反应，视情况可以采用任何适合的催化剂，例如酸、碱、锡化合物、钛化合物、过渡金属盐或相应于该羧酸酯的酸的盐；

[0267] 反应 13) 通过链烯基官能的硅烷的碳碳双键的硫代羧酸的自由基加成，用紫外光、热或合适的自由基引发剂催化；以及

[0268] 反应 14) 硫代羧酸的碱金属盐与卤代烷基硅烷之间的反应。

[0269] 反应 1 和 8 可以通过蒸馏巯基硅烷和酸酐和任选的一种溶剂的混合物来进行。混合物适当的沸点在 60℃ -200℃ 范围之内，优选为 70℃ -170℃，进一步优选为 50℃ -250℃。该过程导致了一种化学反应，其中巯基硅烷的巯基酯化成硫酯硅烷类似物，并释放出等量的相应酸。该酸一般比所述酸酐的挥发性更强。通过蒸馏移除挥发性更强的酸以推动反应进行。对于挥发性更大的酸酐（例如乙酸酐），蒸馏优选在大气压下进行，以达到足以推动反应完成的温度。对于挥发性更小的酸酐，可以在过程中使用溶剂（如甲苯、二甲苯、甘醇二甲醚和二甘醇二甲醚）以限制温度。或者，该过程可以在减压下进行。采用高达两倍过量或更多的酸酐是有利的，在所有挥发性更强的反应副产物（co-product），包括酸和非硅烷酯全部蒸出之后，该酸酐也将从混合物中蒸出。过量的酸酐有助于推动反应向完成的方向进行，也有助于驱使副产物从反应混合物中分离。反应完全时，蒸馏应该继续进行以蒸尽剩余的酸酐。可选择对产物进行蒸馏。

[0270] 反应 2 和 9 可以分两步进行。第一步包括巯基硅烷转化成相应的金属衍生物。优选碱金属衍生物，尤其是钠，但也包括钾和锂。金属衍生物可以通过将碱金属或由碱金属得到的强碱加入到巯基硅烷中来制备。反应在室温下进行。合适的碱包括碱金属醇盐、酰胺、氢化物和硫醇盐。碱金属的有机金属试剂也有效。格氏试剂将会得到镁的衍生物，也是一种选择。溶剂如甲苯、二甲苯、苯、脂肪族烃、醚和醇可以用于制备碱金属衍生物。一旦已经制备好碱金属衍生物，应该通过蒸馏或蒸发除去任何存在的醇。醇如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇和叔丁醇可以通过与苯、甲苯、二甲苯或脂肪族烃的共沸蒸馏而除去。优选甲苯和二甲苯，进一步优选为甲苯。

[0271] 整个过程的第二步包括在搅拌条件下，温度在 -20℃ 至混合物沸点之间，优选为在 0℃ 至室温范围内将酰氯或酸酐加入到该溶液中。通过除去盐分和溶剂来分离产物，也可以通过蒸馏来纯化产物。

[0272] 反应 3-10 可以通过蒸馏巯基硅烷和酯和可选的溶剂和 / 或催化剂的混合物来进行。混合物适当的沸点应在 100℃ 以上。该过程将导致一种化学反应，其中巯基硅烷的巯基酯化成硫酯硅烷类似物，并释放出等量的相应醇。通过蒸馏移除醇（醇是挥发性更强的物质，或是醇与酯的共沸物）来推动该反应。对于挥发性更强的酯，蒸馏更适于在大气压下进行，以达到足以推动反应完成的温度。对于挥发性更小的酯，过程中可以使用溶剂如甲苯、

二甲苯、甘醇二甲醚和二甘醇二甲醚以限制温度。或者,该过程可以在减压条件下进行。采用高达两倍过量或更多的酯是有利的,在所有醇的副产物都蒸出之后,它也被蒸出该混合物。过量的酯有助于推动反应向完成方向转化,而且有助于推动副产物醇从该反应混合物中分离。反应完全时,蒸馏应该继续进行以蒸尽剩余的酯。

[0273] 反应 4 和 11 可以通过蒸馏硫酯硅烷和其它酯及可选的溶剂和 / 或催化剂的混合物来进行。混合物适当的沸点应在 80℃ 以上,优选在约 100℃ 至约 250℃ 范围之间。该过程将导致一种化学反应,其中硫酯硅烷的硫酯基通过酯交换得到一种新的硫酯硅烷,并释放出等量的新酯。该新硫酯硅烷一般是存在的挥发性最小的物种。然而,该新酯的挥发性大于其它反应物。通过蒸馏移除新酯来推动反应进行。蒸馏可以在大气压下进行,以达到足以推动反应向完成方向转化的温度。对于只含较小挥发性物质的体系,过程中可以使用溶剂如甲苯、二甲苯、甘醇二甲醚和二甘醇二甲醚来限制温度。或者,该过程可以在减压条件下进行。使用高达两倍过量或更多的该其它酯是有利的,在所有的副产物新酯都蒸出之后,它也被蒸出该混合物。该过量的其它酯有助于推动反应完成,而且有助于推动联产品的其它酯从该反应混合物中分离。在反应完全时,蒸馏可以继续以蒸去剩余的所述新酯。

[0274] 反应 5 和 12 可以通过加热 1- 硅杂 -2- 硫杂环戊烷或 1- 硅杂 -2- 硫杂环己烷和酯及催化剂的混合物来进行。可选择地,可以对该混合物加热或与一种溶剂一起回流,优选为其沸点与所需温度匹配的溶剂。可选择地,可在减压条件下使用沸点比所需反应温度更高的溶剂,调节压力,使该沸点降至所需的反应温度。该混合物的温度应在 80℃ -250℃ 范围,优选为在 100℃ -200℃ 范围。该过程中可以采用溶剂如甲苯、二甲苯、脂肪族烃和二甘醇二甲醚以调节温度。或者,该过程可以在减压回流条件下进行。最优的条件是在没有溶剂的条件下加热 1- 硅杂 -2- 硫杂环戊烷或 1- 硅杂 -2- 硫杂环己烷和酯的混合物,优选在惰性气氛中,在温度为 120℃ -170℃ 范围之间加热 20-100 小时,采用相应于该酯的酸的钠、钾或锂盐作催化剂。该过程导致一种化学反应,其中 1- 硅杂 -2- 硫杂环戊烷或 1- 硅杂 -2- 硫杂环己烷的硫 - 硅键通过在硫 - 硅键之间的酯加成进行酯交换反应来。产物是最初 1- 硅杂 -2- 硫杂环戊烷或 1- 硅杂 -2- 硫杂环己烷的硫酯硅烷类似物。可选择地,采用高达两倍过量或更多的酯以推动反应向完成方向转化。在反应完全时,过量的酯可以通过蒸馏移除,而产物可选择通过蒸馏进行纯化。

[0275] 反应 6 和 13 可以通过加热或回流链烯基官能的硅烷和硫代酸的混合物来进行。反应 13 已经公开在美国专利第 3,692,812 号和 G. A. Gomowicz 等人 在《J. Org. Chem.》1968 年第 33 卷第 7 期第 2918-2924 页。该非催化的反应可以在低至 105℃ 的温度下进行,但常常失败。成功的概率随温度升高而增大,并且当温度超过 160℃ 时,成功率变得很大。可以通过采用 UV 辐射或催化剂使反应更加可靠,并很有利于反应完全。采用催化剂,该反应可以在 90℃ 以下的温度进行。合适的催化剂为自由基引发剂(如过氧化物),优选为有机过氧化物和偶氮化合物。过氧化物引发剂的例子包括过酸(如过苯甲酸和过乙酸)、过酸的酯、过氧化氢(如叔丁基过氧化氢)、过氧化物(如二叔丁基过氧化物)及过氧缩醛和缩酮(如 1,1- 二(叔丁基过氧基)环己烷),或任何其它过氧化物。偶氮引发剂的例子包括偶氮二异丁腈(AIBN)、1,1- 偶氮二(环己腈)(VAZO, 杜邦产品)和偶氮叔丁烷。反应可以通过在催化剂条件下加热链烯基官能的硅烷和硫代酸的混合物来进行。优选整个反应在等摩尔或接近等摩尔的基础上进行,以得到最高的转化率。该反应放热充分,倾向于温度迅速升高导

致回流,接着随着反应开始剧烈回流,并持续快速升高。该剧烈反应可能导致更大量的危险的暴沸 (boil-over)。副反应、污染和收率损失也可能来自于不受控制的反应。该反应可以通过向该反应混合物中加入部分用量的一种试剂,用催化剂引发反应,使反应尽量进行以完全反应,然后加入该试剂的剩余部分(可以是一次加入,也可以是多次加入)来进行有效控制。非过量(deficient)试剂的初始浓度、加入速率及随后加入的量取决于所用催化剂的类型和用量、反应规模、原料性质和设备吸热放热的能力。控制反应的第二种方法包括伴随着连续加入催化剂,将一种试剂连续加入到其它试剂中。无论采用连续加入还是顺序加入,催化剂可以单独添加,和/或与一种或两种试剂预混合添加,或者两者的组合。两种方法中,优选反应中包括硫羟乙酸和末端基为碳碳双键的链烯基官能的硅烷。第一种方法包括一开始将链烯基官能的硅烷的温度升到 160-180℃之间或使之回流(无论哪一个较低的温度)。将硫羟乙酸的第一部分以一定速率加入,以维持一剧烈但可控的回流。对于沸点在 100℃-120℃以上的链烯基官能的硅烷,该回流主要起因于相对链烯基官能的硅烷的温度,硫羟乙酸的沸点相对较低(88-92℃,取决于纯度)。当加料完成时,回流速率迅速下降。经常在几分钟内它会再次加速,尤其是当采用沸点在 120℃以上的链烯基官能的硅烷作为反应初始物时。如果它没有在 10-15 分钟内引发,可以通过添加催化剂来引发。优选催化剂为二叔丁基过氧化物。适当的催化剂用量为催化剂加入的混合物总质量的 0.2%-2%,优选为 0.5%-1%。该反应一般是在数分钟内引发,以回流速率的增加为特征。随着反应进行,回流温度逐渐升高。随后加入硫羟乙酸的下一部分,重复上述顺序的步骤。对于反应总量为约 1 至约 4kg,硫羟乙酸的优选加入量为 2kg,其中第一次添加使用的硫羟乙酸总量的约 1/3,剩余的第二次添加。对于总量为约 4-10kg,优选共添加三次硫羟乙酸,分布如下:第一次添加使用总量的约 20%,第二次添加约 30%,剩余的第三次添加。对于涉及更大用量的硫羟乙酸和链烯基官能的硅烷,优选添加硫羟乙酸的次数多于三次或更多,更优选以相反次序添加该试剂。开始,使全部硫羟乙酸回流。随后通过以一定速率连续将链烯基官能的硅烷加入到硫羟乙酸中,来得到一个平稳但又剧烈的反应速率。在反应过程中或作为连续流,催化剂(优选为二叔丁基过氧化物)以小批量加入。当反应快要进行完全时,最好加速催化剂的加入速率,以采用最低要求量的催化剂得到最高收率的产物。所用的催化剂总量应当为所用试剂总量的 0.5%-2%。无论采用哪种方法,该反应之后都要进行真空汽提,以除去挥发物和未反应硫羟乙酸和硅烷。该产物可以通过蒸馏进行纯化。

[0276] 反应 7 和 14 可以分两步进行。第一步包括该硫代酸盐的制备。优选为碱金属衍生物,进一步优选为钠的衍生物。这些盐可以制备成在溶剂中的溶液形式(该盐在其中相当可溶),但该盐以固体悬浮在溶剂中的形式(其中该盐只是微溶)也是一种可行的选择。醇,例如丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇和叔丁醇,且优选甲醇和乙醇是有用的,因为碱金属盐在其中微溶。在所需产物是烷氧基硅烷的情况下,优选为采用一种与该硅烷烷氧基团相对应的醇,以防止发生硅酯的酯交换反应。或者,也可以使用非质子溶剂。适合的溶剂的例子为醚或聚醚,例如甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二氧杂环乙烷、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮(pyrrolidinone)或六甲基磷酰胺。

[0277] 一旦制备好了该硫代酸的盐的溶液、悬浮液或两者的组合,第二步就是将其与适合的卤代烷基硅烷反应。这可以通过在与该溶剂液体相对应的温度范围下搅拌卤代烷基硅烷与该硫代酸的盐的溶液、悬浮液或两者的组合的混合物一段时间实现,该时间应足以使

反应大体完全。优选的温度为在该温度下该盐在溶剂中是可溶的并且该反应以可以接受的速率进行而没有过度的副反应。当反应从氯代烷基硅烷（其中氯原子没有与烯丙基或苯甲基相连）开始时，优选的温度在 60℃ -160℃ 范围之间。反应时间可以在一个小时到几天的范围之间。对于其中含有四个或更少的碳原子的醇溶剂，最优选的温度为回流温度或接近回流温度。如果使用二甘醇二甲醚作为溶剂，最优选的温度在 70℃ -120℃ 范围之间，取决于所用的硫代酸盐。如果卤代烷基硅烷为溴代烷基硅烷或氯代烷基硅烷（其中氯原子与烯丙基或苯甲基相连），因为溴基团活性更大（相对于氯原子没有与烯丙基或苯甲基相连的氯代烷基硅烷），温度降低 30℃ -60℃ 是可以接受的。溴代烷基硅烷比氯代烷基硅烷更加优选，因为它们具有更高的活性、更低的温度要求、和更容易从副产物碱金属卤化物中过滤或离心分离出来。然而，由于氯代烷基硅烷成本更低，这个优势可以不考虑，特别是对于烯丙基或苯甲基位置含有卤原子的那些来说。对于在直链氯代烷基乙氧基硅烷和硫代羧酸钠之间形成硫代羧酸酯乙氧基硅烷的反应，如果 5% -20% 巯基硅烷在产物中是可以接受的，则优选为采用乙醇回流 10-20 个小时。否则，二甘醇二甲醚将是一个很好的选择，其中反应将优选为在 80℃ -120℃ 范围之间进行 1-3 个小时。一旦该反应反应完全，就应当除去盐类和溶剂，并且可以蒸馏产物以得到更高的纯度。

[0278] 如果用在反应 7 和 14 的硫代酸盐不是市售的，它可以通过两种方法中的任一种来制备，下面描述为方法 A 和方法 B。方法 A 包括将碱金属或该碱金属衍生的碱加入到硫代酸中。该反应在室温下进行。适合的碱包括碱金属烷氧化物、氢化物、碳酸盐和重碳酸盐。也可以采用溶剂，如甲苯、二甲苯、苯、脂肪族烃、醚和醇来制备碱金属衍生物。在方法 B 中，酰氯或酸酐通过与碱金属硫化物或硫氢化物反应直接转化成硫代酸盐。也可以是水合的或部分含水的碱金属硫化物或硫氢化物。但是，优选的是无水或接近无水的碱金属硫化物或硫氢化物。可以使用含水原料，但这会导致收率的损失，以及形成副产物硫化氢。该反应包括将酰氯或酸酐加入到碱金属硫化物和 / 或硫氢化物的溶液或悬浮液中，并在从室温到该溶剂回流温度的范围之间的温度下对其加热，加热时间应足以使反应尽量反应完全，如从形成副产物盐明显看到。

[0279] 如果该硫代酸的碱金属盐是在醇存在的方式下（不管是因为该醇用作溶剂，还是因为该醇是反应生成，例如，由于硫代酸与碱金属醇盐反应形成的）制备的，在需要巯基硅烷含量低的产物时，则可能需要除去该醇。在这种情况下，必须在硫代酸盐与卤代烷基硅烷反应之前除去该醇，例如通过蒸馏或蒸发的手段。醇类，例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇和叔丁醇优选通过与苯、甲苯、二甲苯或脂肪族烃的共沸蒸馏来除去。优选为甲苯和二甲苯。

[0280] 这里所述的保护的巯基硅烷可以用作有机聚合物（如橡胶）和无机填料之间的偶联剂。只有保护的巯基硅烷，该巯基才能高效地被使用而没有通常因使用巯基硅烷所产生的有害副作用，例如高加工粘度、填料分散性差、过早硫化（焦化，scorch）、和气味。这些优点是因为硫醇基团有保护基存在，起始是不反应的。该保护基在橡胶混合阶段基本上防止了硅烷与有机聚合物的偶联。一般地，在这阶段的混合过程，只发生了硅烷 -SiX₃ 基团与填料之间的反应。因此，在混合阶段实际上排除了填料与聚合物的偶联，从而减少了不需要的过早硫化（焦化）和相关的不需要的粘度增大。由于避免了过早硫化，所以可以得到更好的硫化填充橡胶的性能，例如在加工性能和最终机械性能之间的平衡。

[0281] 在使用中,一种或多种保护的巯基硅烷在填料与有机聚合物混合之前、之中或之后与有机聚合物混合。优选的是在填料与有机聚合物混合之前或之中加入硅烷,因为这些硅烷促进和改善了填料的分散性。得到的混合物中存在的硅烷的总量应当为每 100 重量份有机聚合物约 0.05- 约 25 重量份 (phr),进一步优选为 1-10phr。填料用量可以在约 5-100phr 范围之内,进一步优选为在 25-80phr 范围。

[0282] 当混合物使填料与聚合物偶联的反应达到预期程度时,将一种脱保护剂加入到该混合物中使保护的巯基硅烷脱保护。脱保护剂的加入量可以在约 0.1- 约 5phr 的范围,进一步优选为在 0.5-3phr 范围。如果该混合物中存在醇或水(通常情况下),可以采用催化剂(如季铵盐、路易斯酸或硫醇)来引发和促使保护基通过水解或醇解而失去,以释放出相应的巯基硅烷。或者,脱保护剂可以是一种含有足够不安定的氢原子的亲核试剂,从而该氢原子可以转移到原保护基团的位置以形成巯基硅烷。因此,有了保护基受体分子,将会发生亲核试剂的氢原子与保护的巯基硅烷的保护基团之间的交换,以形成巯基硅烷和含有原来保护基的亲核试剂相应的衍生物。保护基从硅烷到亲核试剂的这种转移可以通过例如比初始反应物(保护的巯基硅烷和亲核试剂)的热动力学更稳定的产物(含有保护基的巯基硅烷和亲核试剂)来推动。例如,如果亲核试剂是含有 N-H 键的胺,保护基从保护的巯基硅烷的转移将会得到巯基硅烷和几类相应于所用的保护基类型的酰胺中的一种。例如,羧基保护基通过胺脱保护将会得到酰胺,磺酰基保护基通过胺脱保护将会得到磺酰胺,亚磺酰基保护基通过胺脱保护将会得到亚磺酰胺,磷酰基保护基通过胺脱保护将会得到磷酰胺,亚磷酰基保护基通过胺脱保护将会得到亚磷酰胺。重要的是不管保护的巯基硅烷中开始存在保护基,也不管使用了脱保护剂,开始基本没有活性(从与有机聚合物偶联的角度看)的保护的巯基硅烷,在橡胶混炼工序期望的点上基本上转化成活性巯基硅烷。应当注意,如果保护的巯基硅烷只是部分地脱保护来控制特定配方中的硫化程度,则可以采用部分用量的亲核试剂(即化学计量不足)。

[0283] 水一般作为水合物的形式存在于无机填料中或以羟基的形式与填料结合存在。脱保护剂可以加入到硫化的混合物中,或者也可以在混合过程的任何其它阶段作为单一组分加入。亲核试剂的例子将包括任何伯或仲胺,或含有 C = N 双键的胺,例如亚胺或胍,前提是所述的胺含有至少一个 N-H(氮-氢)键。胍、胺和亚胺的许多具体例子都是本领域公知的,可以用作硫化的组分用于橡胶中,如 J. Van Alphen 著、荷兰 Delft 的 Plastics and Rubber Research Institute TNO(TNO 塑料和橡胶研究所)1973 年出版的《Rubber Chemicals》中所述。有些例子包括 N,N'-二苯胍、N,N',N''-三苯胍、N,N'-二邻甲苯基胍、邻二胍、六亚甲基四胺、环己基乙胺、二丁胺和 4,4'-二氨基二苯基甲烷。任何用于酯交换反应的通用酸催化剂(如质子酸或路易斯酸)都可以用作催化剂。

[0284] 实际上,用硫硫化的橡胶产物一般都通过将橡胶与各种组分以一定顺序逐步的方式进行热力学混合来制备,随后对混炼的橡胶进行成型和硫化,以形成硫化产物。首先,对于上述的橡胶和各种组分的混合,一般都排除硫和硫硫化促进剂(合称为“硫化剂”),橡胶和各种橡胶混合组分都在适合的混合机中,以至少一个、通常都是两个(在二氧化硅填充的低滚动阻力轮胎中)初步热力学混合阶段进行混合。这种初步混合称为非生产混合或非生产混合步骤或阶段。这种初步混合通常在高达 140°C -200°C 温度下进行,优选为高达 150°C -180°C。这种初步混合阶段之后,在最终混合阶段,有时也称之为生产性混合阶段,

将脱保护剂、硫化剂和可能的一种或多种额外的组分与橡胶混合物或组合物混合,通常在 50℃ -130℃ 的温度范围之间。该温度范围比初步混合阶段采用的温度要低,以防止或阻碍可硫化橡胶的过早硫化,这有时候也称作橡胶组合物的焦化。橡胶混合物,有时也称之为橡胶混合物或组合物,通常都允许在所述各种混合步骤之间,有时是在中间密炼混合过程之后或之中——进行冷却,例如冷却到温度在约 50℃ 或更低。当需要对橡胶进行模塑和硫化时,将该橡胶放置在至少约 130℃ 至高达约 200℃ 温度下适当的模具中,这将在通过硫基硅烷中的巯基和任何其它橡胶混合物中的游离硫原料使橡胶发生硫化。

[0285] 热力学混合是指橡胶混合物或橡胶组合物与橡胶混合组分在高剪切条件下混合到橡胶混合物中,在这里由于混合的结果,主要是由于在橡胶混合机中的剪切和橡胶混合物中相应的摩擦,引起自生热。在混合和硫化工艺的各个步骤可以发生几种化学反应。

[0286] 第一个反应是比较快的反应,在这里被认为是发生在填料和保护的巯基硅烷的 SiX_3 基团之间。这种反应可以在较低的温度下发生,例如约 120℃。这里认为第二和第三个反应分别是巯基硅烷的脱保护和在更高温度下(例如大于约 140℃)发生在有机硅烷的含硫部分(脱保护后)与可硫化橡胶之间的反应。

[0287] 也可以采用另一种硫原料,例如,以元素硫 S_8 形式存在的硫。这里认为硫给体是一种含硫化合物,可以在 140℃ -190℃ 温度下释放出游离硫或元素硫。这样的硫给体的例子包括,但不限于在其多硫化物桥中含有至少两个相连的硫原子的多硫化物硫化促进剂和有机硅烷多硫化物。游离硫原料加入到混合物中的量可以作为与上述保护的巯基硅烷加入量相对独立的选择的方式进行控制或操纵。因此,例如硫原料的独立加入可以通过其加入量和随后与加到橡胶混合物的其它组分相应的加入次序来控制。

[0288] 橡胶组合物通过下列步骤来制备:

[0289] (A) 在至少一个初步混合步骤中热力学混合如下物质至温度在 140℃ -200℃ 范围,优选为 140℃ -190℃,对于这些混合阶段,总混合时间为 2-20 分钟,优选 4-15 分钟:

[0290] (i) 100 重量份的至少一种硫磺可硫化橡胶,选自共轭二烯均聚物和共聚物,和至少一种共轭二烯和芳香族乙烯基化合物的共聚物,

[0291] (ii) 5-100phr(份每 100 份橡胶),优选为 25-100phr 的颗粒化填料,其中优选为该填料含有 1-85 重量%的炭黑,

[0292] (iii) 0.05-20 重量份的至少一种保护的巯基硅烷的填料;

[0293] (B) 随后在最终热机械混合步骤、在 50℃ -130℃ 温度下与至少一种脱保护剂共混足够的时间以混合该橡胶,该时间优选为在 1-30 分钟,更优选为在 1-3 分钟,脱保护剂用量为约 0.05-20 重量份,硫化剂为 0-5phr;以及视情况可包括以下步骤

[0294] (C) 在 130℃ -200℃ 温度下硫化所述的混合物约 5-60 分钟。

[0295] 该过程也可以包括另外制备轮胎或硫磺可硫化橡胶与包含本发明制备的橡胶组合物的胎面的组件的步骤,以及在 130℃ -200℃ 温度范围内硫化该组件的步骤。

[0296] 适合的有机聚合物和填料是本领域公知的,在许多文章中有说明,其中的两个例子是 R. F. Ohm 编辑的《The Vanderbilt Rubber Handbook》(康涅狄格,诺沃克, Vanderbilt 公司,1990 年出版)和 T. Kempermann、S. Koch 和 J. Sumner 编辑的《Manual for the Rubber Industry》(德国莱沃库森 Bayer AG 1993 年出版)。适合的聚合物代表性的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)、及丙烯腈-丁二烯橡胶 (NBR)。橡胶组合物中含有至少一种二烯基弹性体、或橡胶。适合的共轭二烯为异戊二烯和 1,3-丁二烯,适合的乙烯基芳香族化合物为苯乙烯和甲基苯乙烯。因此,该橡胶是硫磺可固化的橡胶。这样的二烯基弹性体或橡胶例如可以选自顺-1,4-聚异戊二烯橡胶(天然和/或合成,且优选为天然橡胶)、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-1,4-聚丁二烯、中等含量(medium)乙烯基聚丁二烯橡胶(35%-50%乙烯基)、高含量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/丙烯腈三元共聚物橡胶和丁二烯/丙烯腈共聚物橡胶中的至少一种。可以采用乳液聚合衍生的具有相对于传统苯乙烯含量为 20%-28%的结合苯乙烯的苯乙烯/丁二烯(E-SBR)或者,对于某些场合,具有中等含量至较高含量的结合苯乙烯(即结合苯乙烯的含量为 30%-45%)的 E-SBR。在三元共聚物中含有 2-40%重量的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可以用作本发明的二烯基橡胶。

[0297] 溶液聚合制备的 SBR(S-SBR)一般结合苯乙烯含量在 5%-50%范围之内,优选为 9%-36%。聚丁二烯弹性体通常特征在于,例如其具有至少 90%重量的顺-1,4-结构。

[0298] 适合的填料材料的代表性的例子包括金属氧化物,如二氧化硅(火成或沉淀)、二氧化钛、硅酸铝和氧化铝;硅质原料,如粘土和滑石;以及炭黑。颗粒状的沉淀二氧化硅有时也用于这个目的,特别是当二氧化硅与硅烷一起使用时。在某些情况下,二氧化硅和炭黑的组合在各种橡胶产品中用作增强填料,包括轮胎的胎面。氧化铝可单独使用或与二氧化硅配合使用。在这里术语“氧化铝”可以描述成铝的氧化物或 Al_2O_3 。填料可以处于水合或脱水的状态。氧化铝在橡胶组合物中的应用可以如美国专利 US 5,116,886 和欧洲专利 EP 631,982 中所述。

[0299] 保护的巯基硅烷可以与填料颗粒预混合或预反应,或者在橡胶与填料加工或混合阶段加入到橡胶混合物中。如果硅烷和填料在橡胶和填料加工或混合阶段分开加入到橡胶混合物中,则认为保护的巯基硅烷与填料在原地结合。

[0300] 硫化橡胶组合物应当含有足够量的填料,以得到合理的高硬度和高耐撕裂性。填料总量可以低至约 5phr-100phr,但更优选为 25phr-85phr。

[0301] 沉淀二氧化硅优选作为主填料。该二氧化硅的特征在于其 BET 表面积(用氮气测量)优选在 $40m^2/g$ - $600m^2/g$ 范围,更通常为在 $50m^2/g$ - $300m^2/g$ 范围。二氧化硅通常还具有特征为具有邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 吸收值在 100-350 范围,更通常在 150-300 范围。并且,二氧化硅,以及上述氧化铝和硅酸铝,均可以预期具有 CTAB 表面积在 100-220 范围。该 CTAB 表面积是通过 pH 值为 9 的十六烷基三甲基溴化铵计算得到的外表面积。该方法如 ASTM D 3849 所述。

[0302] 汞孔隙表面积是通过水银孔隙率计测定的比表面积。在该技术中,在对样品进行热处理除去挥发物后使水银浸入样品的孔隙中。设置如下条件:使用 100mg 样品,在 $105^\circ C$ 、周围为大气压到 200bar 压力的测量范围保持 2 小时来除去挥发物。这样的评估可以根据如 ASTM 公报 1959 年第 39 页 Winslow 和 Shapiro 所述或按 DIN 66133 所述的方法来进行。对于这样的评估,可以采用 CARLO-ERBA 孔隙率计 2000。对于二氧化硅的平均水银孔隙率

比表面积应当在 $100\text{m}^2/\text{g}$ – $300\text{m}^2/\text{g}$ 范围之内。

[0303] 在这里根据这样的水银孔隙率评估,认为对于二氧化硅、氧化铝和硅酸铝来说,适合的孔尺寸分布为:

[0304] 5%或更少孔的直径小于约 10nm ;

[0305] 60–90%孔的直径为 $10\text{--}100\text{nm}$;

[0306] 10–30%孔的直径为 $100\text{--}1000\text{nm}$;以及

[0307] 5–20%孔的直径为大于约 1000nm 。

[0308] 通过电镜测量的二氧化硅可能预计具有的平均最终颗粒尺寸,例如在 $0.01\text{--}0.05\text{nm}$ 范围,尽管二氧化硅颗粒可能在尺寸上更小或更大。不同的市售二氧化硅可以考虑用于本发明,例如来自 PPG Industries、商标名为 HI-SIL、牌号为 HI-SIL 210、243 等的二氧化硅,来自 Rhone-Poulenc、牌号例如为 ZEOSIL 1165MP 的二氧化硅,来自 Degussa、牌号例如为 VN2 和 VN3 的二氧化硅、及来自 Huber、牌号例如为 HUBERSIL 8745 的二氧化硅。

[0309] 当需要橡胶组合物(既含有硅质填料,如二氧化硅、氧化铝和/或硅酸铝,也含有炭黑增强颜料)采用二氧化硅作为增强颜料来进行初步增强时,常常优选为这样的硅质填料与炭黑的重量比至少为 3/1,优选为至少 10/1,以及因此,在 3/1–30/1 的范围。填料可以含有 15–95%重量的沉淀二氧化硅、氧化铝和/或硅酸铝,以及相应的 5%–85%重量的炭黑,其中炭黑的 CTAB 值在 80–150 范围。或者,该填料可以含有 60–95%重量的所述二氧化硅、氧化铝和/或硅酸铝,以及相应的 40–5%重量份的炭黑。该硅质填料和炭黑可以预混合或在制造该硫化橡胶的过程中混合在一起。

[0310] 橡胶组合物可以通过橡胶配料领域公知的方法进行混合,例如将各种硫磺可硫化组分橡胶与各种常用添加剂原料混合。这样的常用添加剂原料的例子为固化助剂,如硫、活化剂、阻滞剂和促进剂;加工助剂,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、石蜡、抗氧化剂和抗臭氧剂、胶溶剂;以及增强原料,如炭黑。根据该硫磺可硫化和硫磺已硫化的材料(橡胶)的预计用途,选择上述添加剂并以通常用量使用这些添加剂。

[0311] 硫化反应可以在额外的硫磺硫化剂的存在下进行。适合的硫磺硫化剂的例子包括元素硫(游离硫)或能给出硫的硫化剂(如氨基二硫化物、聚合的多硫化物或硫烯烃加成物),它们通常在最终的橡胶组合物的生产混合阶段加入。在本领域常见的硫磺硫化剂在生产混合阶段使用或加入,用量在 $0.4\text{--}3\text{phr}$ 范围,或者甚至在某些情况下高达约 8phr ,优选为在 $1.5\text{--}2.5\text{phr}$ 范围,有时为 $2\text{--}2.5\text{phr}$ 范围。

[0312] 这里也可以使用硫化促进剂,也就是另外的硫给体。其适宜的类型可以是例如苯并噻唑、烷基秋兰姆二硫化物、胍衍生物、和硫代氨基甲酸盐。这样的促进剂的例子包括,但不限于巯基苯并噻唑、四甲基秋兰姆二硫化物、苯并噻唑二硫化物、二硫化物、二苯基胍和二硫代氨基甲酸锌、烷基酚二硫化物、丁基黄酸锌、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-氧代二亚乙基苯并噻唑-2-亚磺酰胺、N,N-二苯基硫脲、二硫代氨基甲酰亚磺酰胺、N,N-二异丙基苯并噻唑-2-亚磺酰胺、2-巯基妥卢咪唑锌、二硫代二(N-甲基哌嗪)、二硫代二(N-羟乙基哌嗪)和二硫代二(二苄胺)。其它另外的硫给体,可以例如秋兰姆和吗啉衍生物。这样的给体的例子包括,但不限于二吗啉二硫化物、二吗啉四硫化物、四甲基秋兰姆四硫化物、苯并噻唑基-2, N-二硫代吗啉、硫塑料、二五

亚甲基秋兰姆六硫化物和二硫化己内酰胺。

[0313] 促进剂用来控制硫化反应所需的时间和 / 或温度, 以及改善硫化产物的性能。在一具体实施方式中, 可以采用单一的促进剂体系, 即主促进剂。通常和优选地, 主促进剂的总用量在 0.5-4phr 范围, 优选为 0.8-1.5phr 范围。也可以采用主和辅促进剂的组合, 其中辅促进剂的用量很小 (0.05-3phr), 以活化和改善硫化产物的性能。可以采用具有延迟作用的促进剂。也可以采用硫化阻止剂。适合的促进剂的类型为胺、二硫化物、胍、硫脲、噻唑、秋兰姆、亚磺酰胺、二硫代氨基甲酸盐、和黄酸盐类。优选地, 主促进剂为亚磺酰胺。如果采用辅促进剂, 优选的辅促进剂为胍、二硫代氨基甲酸盐或秋兰姆化合物。

[0314] 如果采用增粘树脂, 其典型用量为 0.5-10phr, 通常为 1-5phr。加工助剂的典型用量为 1-50phr。这样的加工助剂的例子包括芳香族、环烷的和 / 或石蜡的加工油。抗氧化剂的典型用量为 1-5phr。代表性的抗氧化剂可以是例如二苯基对亚苯基二胺以及其它如在《Vanderbilt RubberHandbook》(1978 年出版) 第 344-346 页公开的抗氧化剂。抗臭氧剂的典型用量为 1-5phr。如果使用脂肪酸 (可包括硬脂酸), 其典型用量为 0.5-3phr。氧化锌的典型用量为 2-5phr。蜡的典型用量为 1-5phr。通常采用微晶蜡。胶溶剂的典型用量为 0.1-1phr。典型的胶溶剂可以是例如五氯硫代苯酚和二苯甲酰氨基二苯基二硫化物。

[0315] 本发明的橡胶组合物可以用于各种目的。例如, 它可以用于各种轮胎混合物。这样的轮胎可以采用各种方法制造、成型、模塑和硫化, 这些对于本领域的熟练技术人员来说都是公知的, 都很容易弄清楚。

[0316] 由于这里引用的所有参考资料都与本发明相关, 都将作为参考文献引用。

[0317] 通过参考以下实施例可以更好地理解本发明, 其中份和百分率是指重量份和重量百分率, 除非另有说明。

实施例

[0318] 实施例 A

[0319] 3-(辛酰基硫代)-1-丙基三乙氧基硅烷的制备

[0320] 在装备有机械搅拌、加液漏斗、热电偶、加热套、N₂ 入口和温度控制器的 12L 三颈圆底烧瓶中加入 1021g 的 3-巯基丙基三乙氧基硅烷 (来自 Crompton 公司的 **SILQUEST[®]** A-1891 硅烷)、433g 三乙胺和 3000ml 己烷。采用冰浴冷却该溶液, 通过加液漏斗在两个小时内加入 693g 辛酰基氯。在完成加入酰基氯之后, 过滤该混合物两次, 先通过 0.1 μm 的过滤器, 再通过 0.01 μm 的过滤器, 采用压滤除去盐分。在真空中除去溶剂。对剩余黄色液体进行真空蒸馏以得到澄清、很浅的黄色液体——1349g 辛酰基硫代丙基三乙氧基硅烷。收率为 87%。

[0321] 实施例 B

[0322] 用于混合二氧化硅和橡胶的典型配方如表 1 所示, 混合是在 1.6L 具有切向转子的“B”型本伯里混炼机中进行。选择 Silquest A-1289 (TESPT) 和 Silquest A-1589 (TESPD) 作为对照剂。调节硅烷填充量以输送等摩尔量的烷氧基给二氧化硅。

[0323] 表 1

[0324] 二氧化硅 - 硅烷 / 橡胶配方

[0325]

PHR	组分
103.2	溶液 SBR(Buna VSL 5525-1)-(Bayer AG)

[0326]

25	BR(Budene 1207) - (Goodyear)
可变	二氧化硅 - Zeosil 1165MP - (Rhodia)
可变	A-1289(TESPT)/A-1589(TESPD)/3- 辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷(NXT 硅烷)
5.0	油脂 - Sundex 8125 - (Sun Oil)
2.5	氧化锌 - Kadox 720C-(Zinc 公司)
1.0	硬脂酸 - Industrene R-(Witco, Crompton)
2.0	6 PPD ¹ -Flexzone 7P-(Uniroyal, Crompton)
1.5	石蜡 - 防晒改进-(Uniroyal, Crompton)
可变	硬度调节剂(炭黑、煅制二氧化硅和促进剂)
最终混合组分	
1.46	Rubbermakers Sulfur 104, Harwick
1.7	CBS ² -Delac S(Uniroyal, Crompton)
1.	DPG ³ -(Uniroyal, Crompton)

[0327] ¹PPD 为二苯基对亚苯基二胺。[0328] ²CBS 为 N- 环己基 -2- 苯并噻唑亚磺酰胺。[0329] ³DPG 为二苯基胍。

[0330] 以下是两步和一步非生产性混合步骤的程序：

[0331] 两遍程序

[0332] 第一遍经过本伯里密炼机

[0333] 水冷却 @25℃, 72%填充系数。

[0334] 1. 加聚合物, RDM(冲压式混合, ram down mix) 30 秒 @117RPM。

[0335] 2. 加 50%的二氧化硅、所有的硅烷, RDM 30 秒。

[0336] 3. 加剩余 50%的二氧化硅、油, RDM 30 秒。

[0337] 4. 刷掉粉末 (dust down), RDM 20 秒。

[0338] 5. 刷掉粉末, RDM 20 秒。

[0339] 6. 刷掉粉末, RDM@ 更高的速度至 160-170℃ (约 1 分钟)。第一遍经过的总时间约 5-6 分钟。

[0340] 7. 卸料, 压片机 @50-60℃, 低于 60℃冷却。

[0341] 第二遍经过本伯里密炼机

[0342] 1. 加由第一遍工序得到的混合物, RDM 30 秒 @117RPM。

[0343] 2. 加剩余组分, RDM 30 秒。

[0344] 3. 刷掉粉末, 通过增加转子速度, RDM 至 160-170°C (在约 2 分钟内)。

[0345] 4. 改变密炼机速度, 在 170°C (或更高温度) 保持 8 分钟。第二遍工序的总时间约为 11-12 分钟。

[0346] 5. 卸料, 压片机 @50-60°C 至冷却。

[0347] 对于一遍工序, 通过在完成第一遍工序的步骤 4 之后立即进入第二遍工序的步骤 2 来将第一和第二遍工序的二工序混合程序组合起来。这省略了中间冷却步骤。

[0348] 对于生产性混合, 在双辊塑炼机中在 50-60°C 向上述母料中加入硫和促进剂 (主和辅)。

[0349] 对照剂 TESPT 和 TESPd 在两个非生产性混合步骤 (其中包括中间冷却步骤) 中混合。含 3-(辛酰基硫代)-1-丙基三乙氧基硅烷的混合物一步混合, 没有任何中间冷却步骤。

[0350] 当所有的二氧化硅、硅烷和油脂都掺入混合物中之后, 提高转子的 rpm 以得到理想的硅烷化温度。然后将该混合物在该温度下保持 8 分钟。对于多硫化物硅烷, 在该硅烷化步骤之前需要一个冷却步骤, 有时甚至需要多个冷却步骤。3-(辛酰基硫代)-1-丙基三乙氧基硅烷消除了这种需要。混合工序如上所示。根据 ASTM 标准进行硫化处理和测试。此外, 小应变动态测试在流变动态分析仪 (ARES-Rheometrics Inc. (流变仪公司)) 上进行。

[0351] 化合物测试标准

[0352] 门尼粘度和焦化 :ASTM D1646

[0353] 振荡盘流变仪 :ASTM D2084

[0354] 测试板的硫化处理 :ASTM D3182

[0355] 应力 - 应变性能 :ASTM D412

[0356] 热积累 :ASTM D623

[0357] 动态机械性能

[0358] 在 10Hz、60°C 下从 0.01% 的动态应变振幅到约 25% 的剪切应变振幅进行佩恩 (Payne) 效应应变扫描。动力学参数 G'_{initial} 、 $\Delta G'$ 、 G''_{max} 、 $\tan \delta_{\text{max}}$ 是由橡胶混合物在小应变下的非线性响应而抽取的。某些情况下, $\tan \delta$ 的稳态值是在应变幅度为 35%、60°C 下动态振荡 15 分钟后测试。动态性能的温度依赖性也在从约 -80°C 至 +80°C、小应变振幅 (1% 或 2%)、频率为 10Hz 的条件下测量。

[0359] 从实施例 1 可以看到, 与 TESPT (四硫化物硅烷) 和 TESPd (二硫化物硅烷) 相比, NXT 硅烷化合物表现出较低的门尼粘度和低的非线性 (较低的 $\Delta G'$ 、 G'' 和 $\tan \delta_{\text{max}}$)。虽然改善了在 60°C 的非线性和滞变性, 但含 NXT 硅烷的橡胶混合物的硬度却降低了。由于填料 - 填料之间的相互作用的减弱, 所以 NXT 硅烷化合物的模量在整个应变范围内降低。然而, 如 M300/M100 表明的, 偶联强度还是在多硫化物硅烷的范围之内。图 1 表明了这些橡胶混合物粘弹性能的温度依赖性。与对照剂相比, 含 NXT 硅烷的混合物在 60°C 时表现出低的 $\tan \delta$ 值, 在 +5°C 至 -20°C 范围内表现出高的 $\tan \delta$ 值。这表明采用 NXT 硅烷制得的橡胶混合物将使轮胎胎面具有更低的滚动阻力和更好的湿牵引性能。

[0360] 提高 NXT 硅烷化合物硬度的一种方法是降低硅烷的用量,以提高填料-填料之间的相互作用(增强触变性)。实施例 2 采用较少的 NXT 硅烷填充量证明了这个试验。从这个试验的结果可以得出,为了提高 NXT 硅烷化合物的硬度至 TESP 化合物的水平,有必要将 NXT 硅烷的填充量降低至 40mol% 填充量以下(本配方中低于 3.9phr)。在这种 NXT 硅烷填充量下,填料-填料“结构”可以与 TESP 化合物的结构相当——如通过动态性能所示。然而,二氧化硅与橡胶偶联的硅烷用量是不足够的。NXT 硅烷化合物(NXT-6 和 NXT-7)的低增强性能表明了这个事实。通过这个试验可以注意到,降低 NXT 硅烷的填充量而又不牺牲其增强性能,是不可能提高该化合物硬度的。

[0361] 在实施例 3 中,对 NXT 硅烷化合物中硫用量的影响进行了研究。多硫化物硅烷(TESPT 和 TESP)平均含有多于一个硫原子(TESPT 的平均硫含量水平为约 3.7, TESP 为约 2.2)。在原位混合阶段,多硫化物硅烷中相对较弱的 S-S 键可能断裂。这可能引发橡胶中的热机械能的分布,产生“热点”。在这种情况下,游离硫释放到橡胶混合物中导致过早硫化。当这种过早硫化发生时,大部分橡胶由于硅烷供给的硫形成交联。这种额外的交联导致橡胶混合物硬度的增大。另一方面,NXT 硅烷没有表现出任何过早硫化的趋势。与多硫化物硅烷相比,它具有更高的热机械阈值。根据这一指示,可能有必要添加额外的硫到含 NXT 硅烷的橡胶混合物中以得到最佳的交联密度网络。交联密度的增加也会导致硬度的增加。从这一想法,实施例 3 研究了在 NXT 硅烷化合物中额外硫的影响。额外硫是与传统硫化组分(也包括元素硫)一起在生产性混合步骤中加入的。从实施例 3 的表可以观察到,额外硫的加入确实对 NXT 硅烷橡胶混合物的硬度造成影响。加入额外 1.5phr 元素硫导致硬度(邵氏 A 硬度测试)增加了 4 个点。然而,本试验的目标是为了将 NXT 硅烷化合物的交联密度提高到 TESP 的水平,而不是使该体系过度交联。基于这个想法,在 NXT 化合物中添加 0.3-0.6phr 的额外硫可以使交联密度达到最佳水平。高于 0.6phr 的额外硫,含 NXT 硅烷的橡胶混合物的断裂伸长率将显著降低。

[0362] 按照相似途径提高 NXT 硅烷化合物硬度的其它方法包括添加某些促进剂。这些促进剂(例如,MBTS-二巯基苯并噻唑,arazates-二丁基二硫代氨基甲酸锌)提高了硫化速度,从而在最终完全硫化态时达到较高的平衡模量。采用这些促进剂来提高硬度是通过改变体系的交联密度。从实施例 4 和 5 可以注意到,即使加入少量的促进剂也将导致橡胶混合物相当大的改变。增加促进剂的用量,模量数值急剧升高,该混合物断裂伸长率迅速降低。与二丁基二硫代氨基甲酸锌相比,MBTS 引起的硬度改善对最终性能的伤害较小。

[0363] 通过改变交联结构来改善硬度的这些方法提供了对该问题的有限解决方案。它们只能用于调整 NXT 硅烷化合物的交联密度,使其达到 TESP 和 TESPT 的水平。如果这样做,NXT 和多硫化物之间的部分硬度差异将会减小。通过这些方法(加入硫或促进剂)使硬度有任何进一步的提高都可能会对 NXT 硅烷化合物产生有害影响。因此,应当按照其它沿着流体动力学/触变性/结合橡胶路线的中性方法来提高 NXT 化合物的硬度至对照剂的水平。

[0364] 实施例 6、7 和 8 阐述了通过添加炭黑对 NXT 硅烷化合物硬度的改善。在这种情况下,提高硬度的机理被认为是基于流体动力学本质和/或通过结合橡胶的形成。由于聚合物链与炭黑表面的相互作用,当加入炭黑时硬度提高了,但混合物中产生了新的滞变源。这将导致其在小应变时,非线性的增大,也导致 $\tan \delta_{\max}$ 增大(更高滚动阻力的指示)。在

实施例 6 (添加 N-330) 的情况下, 未经任何改性的 NXT 化合物的 $\tan \delta_{\max}$ 值为 0.11, 而在对照剂 -TESPD 的情况下 $\tan \delta_{\max}$ 值为 0.21。在 NXT 化合物 (分别为 NXT-17 和 NXT-18) 中添加 4phr 和 8phr 的 N-330, $\tan \delta_{\max}$ 值为 0.16 和 0.17。加入 8 份 N-330 后, NXT 化合物的硬度为 58。在实施例 7 中, 添加 8phr 的 N-234 会使 NXT 化合物的硬度提高至 61 (与 TESP化合物相同的硬度)。还是这种情况下, $\tan \delta_{\max}$ 值为 0.16。类似地, 通过加入 8phr 的 N-121 (实施例 8), 将使 NXT 化合物的硬度提高至 TESP化合物的水平。牺牲部分在 60°C 时的滞变性, 添加炭黑提供了该问题一个相对容易的解决方案。正如所预期的, 通过低结构炭黑 (N-330) 与相对高结构的炭黑 (N-221) 的对比, 很显然较高结构炭黑对硬度的提高更有效。如果更愿意采用较低结构的炭黑, 那么达到相同的硬度增加就需要添加更大份量的低结构炭黑。这种调整硬度的方法可以称之为硬度调节的一种部分中性的方法, 因为它对交联网络结构的影响最小, 且导致了滞变性的提高。

[0365] 实施例 9 至 12 及图 2 和 3 表明了由 NXT 硅烷化合物得到的结果, 其中一个目的是为了通过增加配方中沉淀二氧化硅的用量来提高混合物的硬度。在实施例 9 中, 对照剂 -TESPD (3-d) 和 NXT (4-d) 含有 80phr 的沉淀二氧化硅。混合变量 NXT (23)、NXT (24) 和 NXT (25) 含有 90、95 和 100phr 的二氧化硅。增加二氧化硅的用量, 可以看到 NXT 化合物的硬度提高。在二氧化硅用量为 100phr 时, NXT 化合物的硬度已经高于对照剂 (TESPD)。在该二氧化硅用量水平下, NXT (25) 的 $\tan \delta_{\max}$ 值为 0.17 (与 TESP的 0.20 相比)。这意味着用量为 100phr 二氧化硅的 NXT 化合物的高温滞变性能稍好于用量为 80phr 二氧化硅的对照剂 TESP。NXT 硅烷化合物的 $\tan \delta_{\max}$ 值只有在二氧化硅用量为 110phr 情况下才可以与 TESP化合物相当。这并不令人惊讶, 因为预计 NXT 硅烷改善二氧化硅的分散性。增加二氧化硅用量的又一个优点是高低温滞变性的正位移。图 2 表明, 由于加二氧化硅, 随着二氧化硅用量的增大, 接近 0°C 时的 $\tan \delta_{\max}$ 值在逐渐升高。在二氧化硅用量为 100phr 时, NXT 化合物与 TESP相比, 不仅在 60°C 时具有相等硬度和更好的 $\tan \delta_{\max}$ 值, 而且在低温滞变性上也有很大改善。该接近 0°C 时 $\tan \delta_{\max}$ 值的增大表明 NXT 化合物湿牵引性能的增强。在 100phr 二氧化硅填充量的 NXT 化合物的粘度与 TESP化合物接近。含 100phr 二氧化硅的 NXT 化合物的增强水平 (M300/M100) 高于对照剂, 表明更好的偶联强度。实施例 9 中用到的 NXT 化合物是在两遍非生产性混合步骤中混合得到。而且, 用量保持在 9.7phr (与配方中含 80phr 二氧化硅用量的 6.2phr TESP等摩尔当量)。实施例 10 比较了在两种步骤 (即一遍和两遍非生产性混合步骤) 中混合具有 100phr 二氧化硅用量的 NXT 化合物。这也检验了增加 NXT 硅烷用量以有效补偿偶联强度的任何损耗的效应。从这个结果可以观察到, 在一遍非生产性步骤中混合的含 100phr 二氧化硅的 NXT 橡胶混合物具有相等的物理性能 (和在增强性能上的某些改进)。NXT 用量从 9.7phr 提高到 10.9phr 对混合物具有某些好处。这些高含量二氧化硅的试验清楚地表明橡胶混合物性能包 (performance envelope) (滚动阻力和牵引) 的扩展 (expansion)。随着二氧化硅填充量的增大, NXT 硅烷与 TESP和 TESP硅烷相比, 表现出提供相同硬度、稍好的滚动阻力和明显增强的湿牵引的潜力。

[0366] 实施例 13-16 描述了通过添加煅制二氧化硅调整 NXT 硅烷化合物硬度的实验。煅制 (火成) 二氧化硅, 在其表面具有相对较低浓度的硅烷醇, 为硬度问题提供了好的解决方案 (与纯粹流体动力学方案接近)。在这些实验中, 所用的煅制二氧化硅的类型为:

[0367] CAB-O-SIL M5 (200±25m²/g) - 未处理,

[0368] CAB-O-SIL TS-530 (表面积为 $325 \pm 25 \text{m}^2/\text{g}$ 的基体二氧化硅 HS-5)

[0369] - 用六甲基二硅氮烷处理,

[0370] CAB-O-SIL TS-610 (表面积为 $130 \pm 15 \text{m}^2/\text{g}$ 的基体二氧化硅 LM-130)

[0371] - 用二甲基二氯硅烷处理, 以及

[0372] CAB-O-SIL TS-720 (表面积为 $200 \pm 25 \text{m}^2/\text{g}$ 的基体二氧化硅 M-5)

[0373] - 用聚二甲基硅氧烷处理。

[0374] 从实施例 13-16 可以看出, 随着煅制二氧化硅添加量的增大, NXT 化合物硬度成比例地提高。实施例中煅制二氧化硅的最高用量 (8phr) 不足以使 NXT 化合物的硬度与 TESPD 的相比。在这种情况下, 可能需要添加约 5-8phr 的煅制二氧化硅 (总共 13-16phr) 使 NXT 化合物的硬度提高 61 点。与炭黑和沉淀二氧化硅相比, 添加煅制二氧化硅会使在高温的滞变性 (60°C 的 $\tan \delta_{\max}$ 值) 有较小的增加。并且, 还应该注意到煅制二氧化硅 CAB-O-SIL M-5 和 CAB-O-SIL TS-530 的加入导致在接近 0°C 时 $\tan \delta_{\max}$ 值的增大。这意味着 NXT 化合物的性能包的扩展, 即高温滞变性的最小损失 (意味着更好的滚动阻力) 和低温滞变性的改善 (意味着改善的牵引性能)。正如预想, 煅制二氧化硅的添加也提高了门尼粘度。添加煅制二氧化硅, 其增强作用不会受到负面的影响。

[0375] 实施例 17-20 表明了 MQ 树脂在 NXT 硅烷化合物中的应用。这些 MQ 树脂中的 M 基团可以描述成具有 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ 的结构, 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 都是甲基。MQ 树脂与 NXT 硅烷 (MQ/NXT 硅烷的混合物以 2 : 1, 1 : 1 和 3 : 1 混合) 一起加入到橡胶混合物中。在实施例 17 中, MQ 与 NXT 硅烷以 2 : 1 的重量比混合, 然后加入到橡胶混合物中。NXT 硅烷的有效用量保持在 8.2phr, 而 MQ 的有效用量是变化的, 分别是 16.4、12.0、8.0、4.0 和 2.0phr。很容易看出 MQ 的用量为 4phr 和更高时为 NXT 化合物提供了必要的硬度提高。从实施列表中也很容易地看到, 添加 MQ 树脂, 不仅观察到硬度明显增大, 而且同时可以保持在 60°C 和 0°C 之间滞变性的很好平衡 (如 $\tan \delta_{\max}$ 和 $\tan \delta|_{0^\circ\text{C}}$ 所示)。因为橡胶混合物中加入了 MQ 硅氧烷, 低应变下的模量值增加, 而高应变下的模量值与 TESPD 化合物的值相似。MQ 树脂的使用不会对在减少混合步骤和更高混合温度情况下混合 NXT 硅烷的能力产生任何不利影响。

[0376] 在实施例 18 中, MQ 与 NXT 硅烷是以 1 : 1 的重量比混合, 然后加入到橡胶混合物中。NXT 硅烷的有效用量保持在 8.2phr, 而 MQ 的有效用量是变化的, 分别为 8.2、6.0、4.0 和 2.0phr。很容易看出 MQ 的用量为 4phr 和更高时给 NXT 化合物提供了必要的硬度提高。从实施列表中也很容易地看到, 添加 MQ 树脂, 不仅观察到硬度有明显提高, 而且同时可以保持在 60°C 和 0°C 之间滞变性的良好平衡 (如 $\tan \delta_{\max}$ 和 $\tan \delta|_{0^\circ\text{C}}$ 所示)。因为橡胶混合物中加入了 MQ 硅氧烷, 低应变下的模量值增加, 而高应变下的模量值与 TESPD 化合物的值相似。MQ 树脂的使用不会对在减少混合步骤和提高混合温度情况下混合 NXT 硅烷的能力产生任何不利影响。

[0377] 在实施例 19 中, MQ 与 NXT 硅烷以 3 : 1 的重量比混合, 然后加入到橡胶混合物中。NXT 硅烷的有效用量保持在 8.2phr, 而 MQ 的有效用量是变化的, 分别是 14.9 和 8.0phr。很容易看出 MQ 的用量为 8phr 和更高时为 NXT 化合物提供了必要的硬度提高。从实施列表中也很容易地看到, 添加 MQ 树脂, 不仅是硬度有明显提高, 而且同时可以保持滞变性的良好平衡。因为橡胶混合物中加入了 MQ 硅氧烷, 低应变下的模量值增加, 而高应变下的模量值与 TESPD 化合物的值相似。MQ 树脂的使用不会对在减少混合步骤和提高混合温度情况

下混合 NXT 硅烷的能力产生任何不利影响。

[0378] 在实施例 20 中,由实施例 17、18 和 19 得到的最好性能的 MQ:NXT 混合物与通过添加沉淀和煅制二氧化硅实现了硬度的重新配方的 NXT 化合物比较。从实施例表 (可以看出),很显然当将 MQ 树脂加入到 NXT 橡胶混合物时,其提供了改善硬度的益处,同时使在 60°C 和 0°C 之间滞变性的性能平衡达到最大 (如 $\tan \delta_{\max}$ 和 $\tan \delta | 0^{\circ}\text{C}$ 所示),并导致橡胶混合物中粘度增加最少。与通过在化合物中加入更高用量的沉淀二氧化硅或煅制二氧化硅相比,采用 MQ 树脂的 NXT 化合物性能的增强更加平稳。MQ 树脂的使用不会对在减少混合步骤和提高混合温度情况下混合 NXT 硅烷的能力产生任何不利影响。

[0379] 实施例 1

[0380] 对照剂与 NXT 硅烷化合物的比较

[0381]

组分 (phr)	不含硅烷 (1)	TESPT (2)	TESPD (3a)	NXT (4a)
溶液 SBR	103.2	103.2	103.2	103.2
丁二烯橡胶	25.0	25.0	25.0	25.0
二氧化硅	80.0	80.0	80.0	80.0
TESPT		7.0		
TESPD			6.2	
NXT 硅烷				9.7
芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0
抗臭氧剂	2.0	2.0	2.0	2.0
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5
硫	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	1.7	1.7	1.7	1.7
DPG	2.0	2.0	2.0	2.0
混合步骤数	1	2	2	1
混合温度	160°C	160°C	160°C	170°C

[0382]

化合物性能	不含硅烷 (1)	TESPT (2)	TESPD (3a)	NXT (4a)
加工性能				
门尼粘度	116	69	65	52
焦化时间 (分)	8.3	8.3	11.3	13.0
硫化时间 _{t90} (分)	17.5	20.2	17.1	15.1
M _L (dNm)	-	10.9	9.3	7.1
M _H (dNm)	45.3	33.6	29.9	27.9
硫化态性能				
- 非线性 (0-10%)@ 60°C				
G' _{initial} (MPa)	8.30	2.30	2.70	1.46
ΔG' (MPa)	5.00	0.86	1.26	0.35
G'' _{max} (MPa)	1.14	0.25	0.36	0.14
tanδ _{max}	0.23	0.15	0.20	0.11
tanδ _{65% DSA}	0.22	0.13	0.16	0.10
湿滑动指标, 10Hz, 1% DSA				
tanδ 0°C	0.40	0.497	0.524	0.543
- 增强剂				
硬度 (邵氏A)	64.0	59.0	59.0	53.0
M25% (MPa)	-	0.89	0.83	0.78
M100% (MPa)	2.1	2.23	1.72	1.69
M300% (MPa)	3	14.38	9.64	10.2
M300%/M100%	1.4	6.5	5.6	6.0
断裂伸长率 (%)	900.0	415.0	531.0	536.0
断裂应力 (MPa)	11.7	22.8	23.9	24.1

[0383] 实施例 2

[0384] 硅烷用量对 NXT 化合物硬度的影响

[0385]

组分 (phr)		NXT (5)	NXT (6)	NXT (7)	TESPD (3a)
溶液 SBR	103.2	103.2	103.2	103.2	103.2
丁二烯橡胶	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
二氧化硅	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
TESPD					6.2 (100%)
NXT 硅烷	9.7 (100%)	7.8 (80%)	3.9 (40%)	1.9 (20%)	
芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
抗臭氧剂	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
DPG	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
混合步骤数	1	1	1	1	2
混合温度	170°C	170°C	170°C	170°C	160°C

[0386]

化合物性能	NXT (4a)	NXT (5)	NXT (6)	NXT (7)	TESPD (3a)
加工性能					
门尼粘度	52	55	61	76	65
焦化时间 (分)	13.0	14.3	11.4	9.4	11.3
硫化时间 t ₉₀ (分)	15.1	18.1	25.3	18.2	17.1
M _L (dNm)	7.1	7.4	8.3	-	9.3
M _H (dNm)	27.9	27.2	25.3	37.1	29.9
硫化态性能					
- 非线性 (0-10%)					
G _{initial} (MPa)	1.46	1.74	2.24	4.65	2.70
ΔG' (MPa)	0.35	0.55	0.87	2.65	1.26
G _{max} (MPa)	0.14	0.18	0.28	0.62	0.36
tanδ _{max}	0.11	0.13	0.16	0.21	0.20
tanδ _{85% DSA}	0.099	0.109	0.146	0.182	0.159
- 增强剂					
硬度 (邵氏A)	53	52	54	63	59
M25% (MPa)	0.78	0.79	0.76	0.9	0.83
M100% (MPa)	1.69	1.71	1.51	1.52	1.72
M300% (MPa)	10.2	10.23	7.85	6.54	9.64
M300%/M100%	6.0	6.0	5.2	4.3	5.6
断裂伸长率 (%)	536.0	513.0	559.0	608.0	531.0
断裂应力 (MPa)	24.1	22.9	21.6	19.1	23.9

[0387] 实施例 3

[0388] 硫用量对 NXT 化合物的影响

[0389]

组分 (phr)	NXT (4a)	NXT (8)	NXT (9)	NXT (10)	TESPD (3a)
溶液 SBR	103.2	103.2	103.2	103.2	103.2
丁二烯橡胶	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
二氧化硅	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
TESPD					6.2
NXT 硅烷	9.7	9.7	9.7	9.7	
芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
抗臭氧剂	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫	1.4	2.0	2.5	3.0	1.4
CBS	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
DPG	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
混合步骤数	1	1	1	1	2
混合温度	170°C	170°C	170°C	170°C	160°C

[0390]

化合物性能	NXT (4a)	NXT (8)	NXT (9)	NXT (10)	TESPD (3a)
加工性能					
门尼粘度	52	51	51	51	65
焦化时间 (分)	13.0	11.4	11.1	10.4	11.3
硫化时间 t ₉₀ (分)	15.1	13.2	14.6	15.4	17.1
M _L (dNm)	7.1	7.3	7.2	7.1	9.3
M _H (dNm)	27.9	31.5	34.0	36.1	29.9
硫化态性能					
- 非线性 (0-10%)					
G' _{initial} (MPa)	1.46	1.70	2.05	1.80	2.70
ΔG' (MPa)	0.35	0.50	0.73	0.51	1.26
G'' _{max} (MPa)	0.14	0.16	0.17	0.15	0.36
tanδ _{max}	0.11	0.11	0.11	0.11	0.20
tanδ _{5% DSA}	0.099	0.093	0.080	0.076	0.159
- 增强剂					
硬度 (邵氏A)	53	54	56	57	59
M25% (MPa)	0.78	0.84	0.87	0.92	0.83
M100% (MPa)	1.69	2.01	2.33	2.59	1.72
M300% (MPa)	10.2	12.92	15.14	16.18	9.64
M300%/M100%	6.0	6.4	6.5	6.3	5.6
断裂伸长率 (%)	536.0	463.0	410.0	369.0	531.0
断裂应力 (MPa)	24.1	23.5	22.6	21.2	23.9

[0391] 实施例 4

[0392] MBTB 对 NXT 化合物硬度的影响

[0393]

组分 (phr)	NXT (4-b)	NXT (11)	NXT (12)	TESPD (3-b)
溶液 SBR	103.2	103.2	103.2	103.2
丁二烯橡胶	25.0	25.0	25.0	25.0
二氧化硅	80.0	80.0	80.0	80.0
TESPD				6.2
NXT 硅烷	9.7	9.7	9.7	
芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0
抗臭氧剂	2.0	2.0	2.0	2.0
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5
硫	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	1.7	1.7	1.7	1.7
DPG	2.0	2.0	2.0	2.0
MBTS	-	0.6	1.4	-
混合步骤数	1	1	1	2
混合温度	170°C	170°C	170°C	160°C

[0394]

化合物性能	NXT (4-b)	NXT (11)	NXT (12)	TESPD (3-b)
加工性能				
门尼粘度	54	53	54	66
焦化时间 (分)	15.4	12.1	10.5	12.4
硫化时间 t ₉₀ (分)	16.2	12.5	13.3	19.2
M _L (dNm)	7.0	6.9	6.8	9.4
M _H (dNm)	27.7	31.5	33.8	31.5
硫化态性能				
- 非线性 (0-10%)				
G' _{initial} (MPa)	1.80	1.75	2.08	2.97
ΔG' (MPa)	0.58	0.49	0.68	1.39
G'' _{max} (MPa)	0.19	0.15	0.18	0.40
tanδ _{max}	0.13	0.11	0.11	0.20
tanδ _{55% DSA}	0.110	0.085	0.081	0.156
- 增强剂				
硬度 (邵氏A)	55	57	58	62
M 25% (MPa)	0.709	0.85	0.895	0.875
M 100% (MPa)	1.68	2.19	2.589	1.94
M 300% (MPa)	9.928	13.166	15.81	11.04
M 300%/M100%	5.9	6.0	6.2	5.7
断裂伸长率 (%)	555.0	471.0	394.0	511.0
断裂应力 (MPa)	23.9	22.3	22.9	23.5

[0395] 实施例 5

[0396] arazate (二丁基二硫代氨基甲酸锌) 对 NXT 化合物硬度的影响

[0397]

组分 (phr)	NXT (4-b)	NXT (13)	NXT (14)	TESPD (3-b)
溶液 SBR	103.2	103.2	103.2	103.2
丁二烯橡胶	25.0	25.0	25.0	25.0
二氧化硅	80.0	80.0	80.0	80.0
TESPD				6.2
NXT 硅烷	9.7	9.7	9.7	
芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0
抗臭氧剂	2.0	2.0	2.0	2.0
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5
硫	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	1.7	1.7	1.7	1.7
DPG	2.0	2.0	2.0	2.0
Arazate	-	0.8	1.4	-
混合步骤数	1	1	1	2
混合温度	170°C	170°C	170°C	160°C

[0398]

化合物性能	NXT (4-b)	NXT (13)	NXT (14)	TESPD (3-b)
加工性能				
门尼粘度	54	54	54	66
焦化时间 (分)	15.4	7.2	4.0	12.4
硫化时间 t ₉₀ (分)	16.2	6.6	4.2	19.2
M _L (dNm)	7.0	7.2	7.5	9.4
M _H (dNm)	27.7	31.1	31.9	31.5
硫化态性能				
- 非线性 (0-10%)				
G' initial (MPa)	1.80	1.93	1.80	2.97
ΔG' (MPa)	0.58	0.58	0.50	1.39
G'' max (MPa)	0.19	0.17	0.16	0.40
tanδ max	0.13	0.11	0.11	0.20
tanδ 65% DS A	0.110	0.083	0.076	0.156
- 增强剂				
硬度 (邵氏A)	55	56	56	62
M 25% (MPa)	0.709	0.88	0.88	0.875
M 100% (MPa)	1.68	2.33	2.67	1.94
M 300% (MPa)	9.928	14.33	13.26	11.04
M 300% / M 100%	5.9	6.1	5.0	5.7
断裂伸长率 (%)	555.0	312.0	297.0	511.0
断裂应力 (MPa)	23.9	14.8	15.7	23.5

[0399] 实施例 6

[0400] N-330 对 NXT 化合物硬度的影响

[0401]

组分 (phr)	NXT (4-c)	NXT (17)	NXT (18)	TESPD (3-c)
溶液 SBR	103.2	103.2	103.2	103.2
丁二烯橡胶	25.0	25.0	25.0	25.0
二氧化硅	80.0	80.0	80.0	80.0
TESPD				6.2
NXT 硅烷	9.7	9.7	9.7	
芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0
抗臭氧剂	2.0	2.0	2.0	2.0
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5
N-330	3.0	7.0	11.0	3.0
硫	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	1.7	1.7	1.7	1.7
DPG	2.0	2.0	2.0	2.0
混合步骤数	1	1	1	2
混合温度	170°C	170°C	170°C	180°C

[0402]

化合物性能	NXT (4-c)	NXT (17)	NXT (18)	TESPD (3-c)
加工性能				
门尼粘度	56	57	61	68
焦化时间 (分)	10.3	9.0	7.4	9.6
硫化时间 t ₉₀ (分)	12.6	11.5	10.5	18.2
M _L (dNm)	6.8	6.8	7.2	8.4
M _H (dNm)	26.8	27.4	28.6	29.1
硫化态性能				
- 非线性 (0-10%)				
G' _{initial} (MPa)	1.75	3.62	3.29	4.64
ΔG' (MPa)	0.41	1.86	1.56	2.80
G'' _{max} (MPa)	0.17	0.38	0.38	0.56
tanδ _{max}	0.11	0.16	0.17	0.21
- 增强剂				
硬度 (邵氏A)	55	56	58	61
M 25% (MPa)	0.82	0.83	0.88	0.85
M 100% (MPa)	1.94	2	2.28	1.87
M 300% (MPa)	10.91	11.58	12.95	9.94
M 300% / M 100%	5.6	5.8	5.7	5.3
断裂伸长率 (%)	530.0	510.0	450.0	520.0
断裂应力 (MPa)	23.4	23.1	25.5	22.2
热累积 (°C)	+17	+18	+17	+23

[0403] 实施例 7

[0404] N-234 对 NXT 化合物硬度的影响

[0405]

组分 (phr)	NXT (4-c)	NXT (18)	NXT (20)	TESPD (3-c)
溶液 SBR	103.2	103.2	103.2	103.2
丁二烯橡胶	25.0	25.0	25.0	25.0
二氧化硅	80.0	80.0	80.0	80.0
TESPD				6.2
NXT 硅烷	9.7	9.7	9.7	
芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0
抗臭氧剂	2.0	2.0	2.0	2.0
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5
N-330	3.0	3.0	3.0	3.0
N-234	-	4.0	8.0	-
硫	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	1.7	1.7	1.7	1.7
DPG	2.0	2.0	2.0	2.0
混合步骤数	1	1	1	2
混合温度	170°C	170°C	170°C	160°C

[0406]

化合物性能	NXT (4-c)	NXT (19)	NXT (20)	TESPD (3-c)
加工性能				
门尼粘度	56	58	64	68
焦化时间 (分)	10.3	8.1	7.0	9.6
硫化时间 t_{90} (分)	12.6	11.3	10.4	18.2
M_L (dNm)	6.8	6.8	7.6	8.4
M_H (dNm)	26.8	27.6	29.0	29.1
硫化态性能				
- 非线性 (0-10%)				
$G'_{initial}$ (MPa)	1.75	3.95	3.58	4.64
$\Delta G'$ (MPa)	0.41	2.10	1.78	2.80
G''_{max} (MPa)	0.17	0.43	0.38	0.56
$\tan \delta_{max}$	0.11	0.15	0.16	0.21
- 增强剂				
硬度 (邵氏A)	55	57	61	61
M 25% (MPa)	0.82	0.85	0.93	0.85
M 100% (MPa)	1.94	2.09	2.3	1.87
M 300% (MPa)	10.91	11.59	12.3	9.94
M 300% / M 100%	5.6	5.5	5.3	5.3
断裂伸长率 (%)	530.0	510.0	460.0	520.0
断裂应力 (MPa)	23.4	23.0	20.7	22.2
热累积 (°C)	+17	+19	+17	+23

[0407] 实施例 8

[0408] N-121 对 NXT 化合物硬度的影响

[0409]

组分 (phr)	NXT (4-c)	NXT (21)	NXT (22)	TESPD (3-c)
溶液 SBR	103.2	103.2	103.2	103.2
丁二烯橡胶	25.0	25.0	25.0	25.0
二氧化硅	80.0	80.0	80.0	80.0
TESPD				6.2
NXT 硅烷	9.7	9.7	9.7	
芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0
抗臭氧剂	2.0	2.0	2.0	2.0
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5
N-330	3.0	3.0	3.0	3.0
N-121	-	4.0	8.0	-
硫	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	1.7	1.7	1.7	1.7
DPG	2.0	2.0	2.0	2.0
混合步骤数	1	1	1	2
混合温度	170°C	170°C	170°C	160°C

[0410]

化合物性能	NXT (4-c)	NXT (21)	NXT (22)	TESPD (3-c)
加工性能				
门尼粘度	56	61	64	68
焦化时间 (分)	10.3	8.1	7.0	9.6
硫化时间 t ₉₀ (分)	12.6	11.2	10.2	18.2
M _L (dNm)	6.8	7.1	7.3	8.4
M _H (dNm)	26.8	28.3	29.3	29.1
硫化态性能				
- 非线性 (0-10%)				
G' _{initial} (MPa)	1.75	3.20	3.70	4.64
ΔG' (MPa)	0.41	1.52	1.80	2.80
G'' _{max} (MPa)	0.17	0.38	0.41	0.56
tanδ _{max}	0.11	0.18	0.16	0.21
- 增强剂				
硬度 (邵氏A)	55	58	61	61
M 25% (MPa)	0.82	0.86	0.99	0.85
M 100% (MPa)	1.94	2.14	2.47	1.87
M 300% (MPa)	10.91	11.47	12.92	9.94
M 300% / M 100%	5.6	5.4	5.2	5.3
断裂伸长率 (%)	530.0	540.0	470.0	520.0
断裂应力 (MPa)	23.4	23.9	22.3	22.2
热累积 (°C)	+17	+19	+16	+23

[0411] 实施例 9

[0412] 高二氧化硅用量对 NXT 化合物硬度的影响

[0413]

组分 (phr)	NXT (4-d)	NXT (23)	NXT (24)	NXT (25)	TESPD (3-d)
溶液 SBR	103.2	103.2	103.2	103.2	103.2
丁二烯橡胶	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
二氧化硅	80.0	90.0	95.0	100.0	80.0
TESPD					6.2
NXT 硅烷	9.7	9.7	9.7	9.7	
芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
抗臭氧剂	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
N-330	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硫	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
DPG	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
混合步骤数	2	2	2	2	2
混合温度	170°C	170°C	170°C	170°C	160°C

[0414]

化合物性能	NXT (4-d)	NXT (23)	NXT (24)	NXT (25)	TESPD (3-d)
加工性能					
门尼粘度	50	54	57	63	64
焦化时间 (分)	13.7	15.6	15.7	13.6	12.6
硫化时间 t ₉₀ (分)	14.4	17.3	19.2	20.0	16.9
M ₁ (dNm)	5.9	6.2	6.9	6.9	8.2
M _H (dNm)	25.0	24.7	24.3	24.5	26.3
硫化态性能					
- 非线性 (0-10%)					
G _{initial} (MPa)	1.47	1.75	2.07	2.50	2.80
ΔG (MPa)	0.33	0.50	0.72	1.03	1.35
G _{max} (MPa)	0.15	0.21	0.26	0.31	0.38
tanδ _{max}	0.12	0.15	0.17	0.17	0.20
湿滑动指标, 10Hz, 1%DSA					
tanδ 0°C	0.54	0.564	0.588	0.616	0.524
- 增强剂					
硬度 (邵氏A)	54	56	57	59	58
M25% (MPa)	0.71	0.75	0.83	0.76	0.76
M100% (MPa)	1.69	1.72	1.81	1.86	1.63
M300% (MPa)	9.83	9.74	9.76	10.14	8.62
M300%/M100%	5.8	5.7	5.4	5.5	5.3
断裂伸长率 (%)	541.0	504.0	521.0	512.0	576.0
断裂应力 (MPa)	22.4	21.1	21.7	22.0	23.0

[0415] 实施例 10

[0416] 具有 100phr 用量二氧化硅的 NXT 化合物的混合变量

[0417]

组分 (phr)	NXT (4-d)	NXT (25)	NXT (26)	NXT (27)	TESPD (3-d)
溶液 SBR	103.2	103.2	103.2	103.2	103.2
丁二烯橡胶	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
二氧化硅	80.0	100.0	100.0	100.0	80.0
TESPD					6.2
NXT 硅烷	9.7	9.7	9.7	10.9	
芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
抗臭氧剂	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
N-330	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硫	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
DPG	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
混合步骤数	2	2	1	1	2
混合温度	170°C	170°C	170°C	170°C	160°C

[0418]

化合物性能	NXT (4-d)	NXT (25)	NXT (26)	NXT (27)	TESPD (3-d)
加工性能					
门尼粘度	50	63	62	61	64
焦化时间 (分)	13.7	13.6	14.8	14.6	12.6
硫化时间 t ₉₀ (分)	14.4	20.0	19.8	18.4	16.9
M _L (dNm)	5.9	6.9	7.5	7.6	8.2
M _H (dNm)	25.0	24.5	25.0	26.0	26.3
硫化态性能					
- 非线性 (0-10%)					
G'initial (MPa)	1.47	2.50	2.10	2.00	2.80
ΔG' (MPa)	0.33	1.03	0.70	0.60	1.35
G'max (MPa)	0.15	0.31	0.27	0.25	0.38
tanδ max	0.12	0.17	0.17	0.15	0.20
湿滑动指标, 10Hz, 1%DSA					
tanδ 10°C	0.54	0.616	0.588	0.616	0.524
- 增强剂					
硬度 (邵氏A)	54	59	58	58	58
M25% (MPa)	0.71	0.76	0.71	0.76	0.76
M100% (MPa)	1.69	1.86	1.83	1.96	1.63
M300% (MPa)	9.83	10.14	10.44	11.41	8.62
M300%/M100%	5.8	5.5	5.7	5.8	5.3
断裂伸长率 (%)	541.0	512.0	493.0	455.0	576.0
断裂应力 (MPa)	22.4	22.0	21.6	20.8	23.0

[0419] 实施例 11

[0420] 105phr 用量的二氧化硅对 NXT 化合物硬度的影响

[0421]

组分 (phr)	NXT (4-d)	NXT (28)	NXT (29)	NXT (30)	NXT (31)	TESPD (3-d)
溶液 SBR	103.2	103.2	103.2	103.2	103.2	103.2
丁二烯橡胶	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
二氧化硅	80.0	105.0	105.0	105.0	105.0	80.0
TESPD						6.2
NXT 硅烷	9.7	9.7	10.2	9.7	10.2	
芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
抗臭氧剂	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
N-330	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硫	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
DPG	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
混合步骤数	2	2	2	1	1	2
混合温度	170°C	170°C	170°C	170°C	170°C	160°C

[0422]

化合物性能	NXT (4-d)	NXT (28)	NXT (29)	NXT (30)	NXT (31)	TESPD (3-d)
加工性能						
门尼粘度	50	67	66.2	68	68.8	64
焦化时间 (分)	13.7	12.3	14.5	14.5	14.0	12.6
硫化时间 t ₉₀ (分)	14.4	21.1	21.4	21.0	21.0	16.9
M _L (dNm)	5.9	7.4	7.3	8.1	8.2	8.2
M _H (dNm)	25.0	24.8	24.6	25.1	25.4	26.3
硫化态性能						
- 非线性 (0-10%)						
G _{bind} (MPa)	1.47	2.20	2.08	2.08	1.97	2.80
ΔG (MPa)	0.33	0.73	0.65	0.67	0.57	1.35
G _{max} (MPa)	0.15	0.30	0.28	0.28	0.26	0.38
tanδ _{max}	0.12	0.17	0.16	0.17	0.16	0.20
湿滑动指标, 10Hz, 1%DSA						
tanδ _{10°C}	0.54	0.660	0.664	0.655	0.645	0.524
- 增强剂						
硬度 (邵氏A)	54	61	61	61	60	58
M25% (MPa)	0.71	0.85	0.83	0.8	0.81	0.76
M100% (MPa)	1.69	2.04	1.98	1.94	2.01	1.63
M300% (MPa)	9.83	10.64	10.34	10.43	10.84	8.62
M300%/M100%	5.8	5.2	5.2	5.4	5.4	5.3
断裂伸长率 (%)	541.0	489.0	484.0	467.0	471.0	576.0
断裂应力 (MPa)	22.4	21.0	20.5	19.8	20.5	23.0

[0423] 实施例 12

[0424] 110phr 用量的二氧化硅对 NXT 化合物硬度的影响

[0425]

组分 (phr)	NXT (4-d)	NXT (32)	NXT (33)	TESPD (3-d)
溶液 SBR	103.2	103.2	103.2	103.2
丁二烯橡胶	25.0	25.0	25.0	25.0
二氧化硅	80.0	110.0	110.0	80.0
TESPD				6.2
NXT 硅烷	9.7	9.7	10.7	
芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0
抗臭氧剂	2.0	2.0	2.0	2.0
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5
N-330	3.0	3.0	3.0	3.0
硫	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	1.7	1.7	1.7	1.7
DPG	2.0	2.0	2.0	2.0
混合步骤数	2	2	2	2
混合温度	170°C	170°C	170°C	160°C

[0426]

化合物性能	NXT (4-d)	NXT (28)	NXT (29)	TESPD (3-d)
加工性能				
门尼粘度	50	70.4	70	64
焦化时间 (分)	13.7	12.6	15.0	12.6
硫化时间 90 (分)	14.4	22.3	21.0	16.9
M _L (dNm)	5.9	7.7	7.6	8.2
M _H (dNm)	25.0	24.4	25.4	26.3
硫化态性能				
- 非线性 (0-10%)				
G' _{Initial} (MPa)	1.47	2.44	2.15	2.80
ΔG' (MPa)	0.33	0.94	0.65	1.35
G'' _{max} (MPa)	0.15	0.35	0.30	0.38
tanδ _{max}	0.12	0.19	0.17	0.20
湿滑动指标, 10Hz, 1%DSA				
tanδ 0°C	0.54	0.639	0.673	0.524
- 增强剂				
硬度 (邵氏A)	54	63	63	58
M 25% (MPa)	0.71	0.89	0.9	0.76
M 100% (MPa)	1.69	2.12	2.17	1.63
M 300% (MPa)	9.83	10.69	11.19	8.62
M 300% / M 100%	5.8	5.0	5.2	5.3
断裂伸长率 (%)	541.0	477.0	459.0	576.0
断裂应力 (MPa)	22.4	20.6	19.7	23.0

[0427] 实施例 13

[0428] CAB-O- SiH^o M5 对 NXT 化合物硬度的影响

[0429]

组分 (phr)	NXT (4-e)	NXT (34)	NXT (35)	NXT (36)	TESPD (3-e)
溶液 SBR	103.2	103.2	103.2	103.2	103.2
丁二烯橡胶	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
二氧化硅	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
TESPD					6.2
NXT 硅烷	9.7	9.7	9.7	9.7	
芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
抗臭氧剂	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
N-330	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
煅制二氧化硅M5	-	4.0	6.0	8.0	-
硫	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
DPG	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
混合步骤数	1	1	1	1	2
混合温度	170°C	170°C	170°C	170°C	180°C

[0430]

化合物性能	NXT (4-e)	NXT (34)	NXT (35)	NXT (36)	TESPD (3-e)
加工性能					
门尼粘度	54.0	56.0	57.0	60.0	63.0
焦化时间 (分)	11.1	11.2	11.3	11.6	10.6
硫化时间 t90 (分)	13.1	14.3	14.3	15.2	15.0
M _L (dNm)	6.2	6.4	6.5	6.8	7.7
M _H (dNm)	24.8	25.2	25.3	25.9	27.5
硫化态性能					
- 非线性 (0-10%)					
G' initial (MPa)	2.04	2.49	2.34	2.21	4.70
ΔG' (MPa)	0.68	1.03	0.89	0.77	2.91
G'' max (MPa)	0.21	0.26	0.25	0.24	0.65
tanδ max	0.13	0.14	0.14	0.13	0.24
湿滑动指标, 10Hz, 1% DSA					
tanδ 10°C	0.52	0.550	0.556	0.573	0.460
- 增强剂					
硬度 (邵氏A)	52	55	56	57	61
M25% (MPa)	0.75	0.78	0.79	0.83	0.89
M100% (MPa)	1.76	1.86	1.85	1.9	1.81
M300% (MPa)	10.56	10.87	11.06	10.81	9.84
M300%/M100%	6.0	5.8	6.0	5.7	5.4
断裂伸长率 (%)	504.0	521.0	502.0	516.0	557.0
断裂应力 (MPa)	23.4	23.5	22.7	23.6	24.3
DIN 磨耗损失 (mm ³)	128.0	122.0	121.0	124.0	126.0

[0431] 实施例 14

[0432] CAB-0- SiL° TS-530 对 NXT 化合物硬度的影响

[0433]

组分 (phr)	NXT (4-e)	NXT (37)	NXT (38)	NXT (39)	TESPD (3-e)
溶液 SBR	103.2	103.2	103.2	103.2	103.2
丁二烯橡胶	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
二氧化硅	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
TESPD					6.2
NXT 硅烷	9.7	9.7	9.7	9.7	
芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
抗臭氧剂	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
N-330	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
煅制二氧化硅 TS-530	-	3.0	6.0	8.0	-
硫	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
DPG	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
混合步骤数	1	1	1	1	2
混合温度	170°C	170°C	170°C	170°C	160°C

[0434]

化合物性能	NXT (4-e)	NXT (37)	NXT (38)	NXT (39)	TESPD (3-e)
加工性能					
门尼粘度	54.0	55.0	56.0	58.0	63.0
焦化时间 (分)	11.1	11.2	12.3	11.2	10.6
硫化时间 t ₉₀ (分)	13.1	14.0	14.4	14.1	15.0
M _L (dNm)	6.2	6.1	6.2	6.4	7.7
M _H (dNm)	24.8	25.3	25.4	26.2	27.5
硫化态性能					
- 非线性 (0-10%)					
G' initial (MPa)	2.04	2.46	2.63	2.52	4.70
ΔG' (MPa)	0.68	0.99	1.19	1.11	2.91
G' max (MPa)	0.21	0.25	0.29	0.27	0.65
tanδ max	0.13	0.13	0.16	0.14	0.24
湿滑动指标, 10Hz, 1%D5A					
tanδ 10°C	0.52	0.536	0.546	0.561	0.460
- 增强剂					
硬度 (邵氏A)	52	55	56	57	61
M25% (MPa)	0.75	0.76	0.81	0.81	0.89
M100% (MPa)	1.76	1.78	1.83	1.9	1.81
M300% (MPa)	10.56	10.34	10.63	10.94	9.84
M300% M100%	6.0	5.8	5.8	5.8	5.4
断裂伸长率 (%)	504.0	553.0	545.0	532.0	557.0
断裂应力 (MPa)	23.4	24.1	24.4	23.9	24.3
DIN磨耗损失 (mm ³)	128.0	126.0	127.0	124.0	126.0

[0435] 实施例 15

[0436] CAB-O- SIL[®] TS-610 对 NXT 化合物硬度的影响

[0437]

组分 (phr)	NXT (4-e)	NXT (40)	NXT (41)	NXT (42)	TESPD (3-e)
溶液 SBR	103.2	103.2	103.2	103.2	103.2
丁二烯橡胶	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
二氧化硅	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
TESPD					6.2
NXT 硅烷	9.7	9.7	9.7	9.7	
芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
抗臭氧剂	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
N-330	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
精制二氧化硅 TS-610	-	3.0	6.0	8.0	-
硫	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
DPG	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
混合步骤数	1	1	1	1	2
混合温度	170°C	170°C	170°C	170°C	160°C

[0438]

化合物性能	NXT (4-e)	NXT (40)	NXT (41)	NXT (42)	TESPD (3-e)
加工性能					
门尼粘度	54.0	56.0	57.0	58.0	63.0
焦化时间 (分)	11.1	10.3	10.3	10.3	10.6
硫化时间 t ₉₀ (分)	13.1	13.1	13.3	13.3	15.0
M _L (dNm)	6.2	6.4	6.6	6.7	7.7
M _H (dNm)	24.8	25.5	26.1	26.0	27.5
硫化态性能					
- 非线性 (0-10%)					
G _{intra} (MPa)	2.04	2.38	2.61	2.11	4.70
ΔG _i (MPa)	0.68	1.03	1.16	0.71	2.91
G _i max (MPa)	0.21	0.25	0.32	0.22	0.85
tanδ _{max}	0.13	0.14	0.17	0.14	0.24
湿滑动指标, 10Hz, 1%DSA					
tanδ 0°C	0.52	0.500	0.488	0.570	0.460
- 增强剂					
硬度 (邵氏A)	52	55	56	56	61
M25% (MPa)	0.75	0.78	0.81	0.82	0.89
M100% (MPa)	1.76	1.86	1.94	1.97	1.81
M300% (MPa)	10.58	10.75	11.72	11.77	9.84
M300%/M100%	6.0	5.8	6.0	6.0	5.4
断裂伸长率 (%)	504.0	525.0	504.0	469.0	557.0
断裂应力 (MPa)	23.4	24.1	23.9	22.2	24.3
DIN磨耗损失 (mm ³)	128.0	113.0	121.0	124.0	126.0

[0439] 实施例 16

[0440] CAB-0- SiL° TS-720 二氧化硅对 NXT 化合物硬度的影响

[0441]

组分 (phr)	NXT (4-f)	NXT (43)	NXT (44)	TESPD (3-f)
溶液 SBR	103.2	103.2	103.2	103.2
丁二烯橡胶	25.0	25.0	25.0	25.0
二氧化硅	80.0	80.0	80.0	80.0
TESPD				6.2
NXT 硅烷	9.7	9.7	9.7	
芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0
抗臭氧剂	2.0	2.0	2.0	2.0
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5
N-330	3.0	3.0	3.0	3.0
煅制二氧化硅TS-720	-	1.5	3.0	-
硫	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	1.7	1.7	1.7	1.7
DPG	2.0	2.0	2.0	2.0
混合步骤数	1	1	1	2
混合温度	170°C	170°C	170°C	160°C

[0442]

化合物性能	NXT (4-f)	NXT (43)	NXT (44)	TESPD (3-f)
加工性能				
门尼粘度	52.4	49.6	52.4	62.3
焦化时间 (分)	12.2	12.2	12.6	10.1
硫化时间 190 (分)	13.5	14.1	14.1	15.5
M _L (dNm)	6.3	6.1	6.4	7.8
M _H (dNm)	25.1	24.9	25.8	26.4
硫化态性能				
- 非线性 (0-10%)				
G' _{initial} (MPa)	1.65	2.20	1.94	3.40
ΔG' (MPa)	0.41	0.80	0.61	1.75
G'' _{max} (MPa)	0.16	0.25	0.21	0.48
tanδ _{max}	0.12	0.15	0.14	0.22
湿滑动指标, 10Hz, 1%DSA				
tanδ 0°C	0.54	0.585	0.484	0.485
- 增强剂				
硬度 (邵氏A)	54	55	56	61
M 25% (MPa)	0.72	0.76	0.77	0.82
M 100% (MPa)	1.81	1.82	1.91	1.77
M 300% (MPa)	11.01	10.76	10.84	9.26
M 300% / M 100%	6.1	5.9	5.7	5.2
断裂伸长率 (%)	543.0	520.0	539.0	586.0
断裂应力 (MPa)	24.8	23.3	23.9	24.1
DIN 磨损损失 (mm ³)	147.0	149.0	148.0	154.0

[0443] 实施例 17

[0444] MQ 树脂 (MQ : NXT 为 2 : 1) 对 NXT 化合物的影响

[0445]

组分 (phr)	TESPD (3-f)	NXT (40)	NXT:MQ (A) 1	NXT:MQ (A) 2	NXT:MQ (A) 3	NXT:MQ (A) 4	NXT:MQ (A) 5
溶液 SBR (VSL 5525-1)	103.2	103.2	103.2	103.2	103.2	103.2	103.2
BR (Buden 1207)	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
二氧化硅 (1165 MP)	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
TESPT							
TESPD	6.2						
纯粹 NXT 硅烷		8.2	0.0	2.2	4.2	6.2	7.2
MQ + NXT 混合物			24.6	18.0	12.0	6.0	3.0
有效 MQ 用量			16.4	12.0	8.0	4.0	2.0
有效 NXT 用量			8.2	6.2	4.2	2.2	1.0
芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
抗臭氧剂	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
N-330	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硫	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
DPG	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
混合步骤数	2	1	1	1	1	1	1
混合温度	160°C	170°C	170°C	170°C	170°C	170°C	170°C

[0446]

化合物性能	TESPD (3-f)	NXT (40)	NXT:MQ (A) 1	NXT:MQ (A) 2	NXT:MQ (A) 3	NXT:MQ (A) 4	NXT:MQ (A) 5
加工性能							
门尼粘度	60.0	54.0	61.0	62.0	56.0	53.0	52.0
焦化时间 (分)	7.5	10.2	14.5	14.0	13.6	13.4	12.2
硫化时间 t ₉₀ (分)	20.0	13.1	14.3	13.5	14.0	14.1	14.1
M ₁ (dNm)	7.1	6.4	6.7	8.7	6.1	6.2	6.0
M ₁₀ (dNm)	25.9	24.9	29.0	28.8	27.8	26.6	25.4
硫化态性能							
- 非线性 (0-10%)							
G _{initial} (MPa)	4.23	2.88	3.84	3.75	2.97	3.48	4.16
ΔG ₁ (MPa)	2.46	1.42	1.99	2.05	1.41	1.88	2.42
G _{max} (MPa)	0.55	0.32	0.41	0.43	0.31	0.36	0.48
tanδ _{max}	0.22	0.14	0.17	0.18	0.15	0.14	0.15
湿滑动指标, 10Hz, 2%DSA							
tanδ _{10°C}	0.48	0.491	0.549	0.509	0.568	0.532	0.486
动态模量, 10Hz, 2%DSA							
G ₁ (MPa) 160°C	2.83	1.930	2.460	2.510	2.090	2.240	2.830
- 增强剂							
硬度 (邵氏A)	57	53	58	59	58	56	55
M25% (MPa)	1.42	1.32	1.64	1.66	1.56	1.42	1.36
M100% (MPa)	2.8	2.78	3.22	3.39	3.29	3.02	2.9
M300% (MPa)	12.07	12.26	10.86	11.16	11.8	12	12.24
M300%/M100%	4.3	4.4	3.4	3.3	3.6	4.0	4.2
断裂伸长率 (%)	481.0	437.0	442.0	510.0	472.0	471.0	484.0
断裂应力 (MPa)	21.7	19.8	16.3	19.5	19.7	20.1	21.0

[0447] 实施例 18

[0448] MQ 树脂 (MQ : NXT 为 1 : 1) 对 NXT 化合物的影响

[0449]

组分 (phr)	TESPD (3-f)	NXT (40)	NXT:MQ (B) 1	NXT:MQ (B) 2	NXT:MQ (B) 3	NXT:MQ (B) 4
溶液 SBR (VSL 5525-1)	103.2	103.2	103.2	103.2	103.2	103.2
BR (Bucene 1207)	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
二氧化硅 (1165 MP)	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
TESPT						
TESPD	6.2					
纯NXT 硅烷		8.2	0.0	2.2	4.2	6.2
MQ + NXT 混合物			16.4	12.0	8.0	4.0
有效MQ用量			8.2	6.0	4.0	2.0
有效NXT用量			8.2	6.0	6.2	8.2
芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
抗臭氧剂	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
N-330	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硫	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
DPG	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
混合步骤数	2	1	1	1	1	1
混合温度	160°C	170°C	170°C	170°C	170°C	170°C

[0450]

化合物性能	TESPD (3-f)	NXT (40)	NXT:MQ (B) 1	NXT:MQ (B) 2	NXT:MQ (B) 3	NXT:MQ (B) 4
加工性能						
门尼粘度	60.0	54.0	56.0	55.0	53.0	51.0
焦化时间 (分)	7.5	10.2	12.1	12.1	12.1	11.2
硫化时间 190 (分)	20.0	13.1	13.2	13.1	13.5	13.5
M _L (dNm)	7.1	6.4	6.3	6.2	6.2	6.0
M _H (dNm)	25.9	24.9	27.8	27.1	27.1	25.5
硫化态性能						
- 非线性 (0-10%)						
G'initial (MPa)	4.23	2.88	3.68	3.54	3.18	3.23
ΔG' (MPa)	2.46	1.42	2.00	1.90	1.66	1.62
G'max (MPa)	0.55	0.32	0.40	0.39	0.33	0.34
tanδ _{max}	0.22	0.14	0.15	0.16	0.15	0.14
湿滑动指标, 10Hz, 1%DSA						
tanδ10°C	0.48	0.491	0.548	0.525	0.535	0.493
动态模量, 10Hz, 1%DSA						
G'(MPa) 160°C	2.83	1.930	2.370	2.360	2.100	2.150
- 增强剂						
硬度 (邵氏A)	57	53	56	56	56	54
M 25% (MPa)	1.42	1.32	1.53	1.5	1.5	1.38
M 100% (MPa)	2.8	2.78	3.37	3.24	3.21	2.96
M 300% (MPa)	12.07	12.26	12.24	12.38	12.51	12.65
M 300% / M 100%	4.3	4.4	3.6	3.8	3.9	4.3
断裂伸长率 (%)	481.0	437.0	500.0	460.0	444.0	472.0
断裂应力 (MPa)	21.7	19.8	21.1	19.6	19.4	21.6

[0451] 实施例 19

[0452] MQ 树脂 (MQ : NXT 为 3 : 1) 对 NXT 化合物的影响

[0453]

组分 (phr)	TESPD (3-f)	NXT (40)	NXT:MQ (C) 1	NXT:MQ (C) 2
溶液 SBR (VSL 5525-1)	103.2	103.2	103.2	103.2
BR (Bucdene 1207)	25.0	25.0	25.0	25.0
二氧化硅 (1165 MP)	80.0	80.0	80.0	80.0
TESPT				
TESPD	6.2			
纯NXT 硅烷		8.2	3.3	5.5
MQ + NXT 混合物			19.9	10.7
有效MQ用量			14.9	8.0
有效NXT用量			8.2	8.2
芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0
抗臭氧剂	2.0	2.0	2.0	2.0
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5
N-330	3.0	3.0	3.0	3.0
硫	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	1.7	1.7	1.7	1.7
DPG	2.0	2.0	2.0	2.0
混合步骤数	2	1	1	1
混合温度	160°C	170°C	170°C	170°C

[0454]

化合物性能	TESPD (3-f)	NXT (40)	NXT:MQ (C) 1	NXT:MQ (C) 2
加工性能				
门尼粘度	60.0	54.0	56.0	56.0
焦化时间 (分)	7.5	10.2	14.2	14.2
硫化时间 t ₉₀ (分)	20.0	13.1	14.5	15.1
M _L (cNm)	7.1	6.4	6.3	6.3
M _H (cNm)	25.9	24.9	28.1	27.0
硫化态性能				
- 非线性 (0-10%)				
G' _{initial} (MPa)	4.23	2.88	4.35	3.31
ΔG' (MPa)	2.46	1.42	2.62	1.67
G'' _{max} (MPa)	0.55	0.32	0.49	0.35
tanδ _{max}	0.22	0.14	0.17	0.16
湿滑动指标, 10Hz, 1%DSA				
tanδ 10°C	0.48	0.491	0.521	0.548
动态模量, 10Hz, 1%DSA				
G' (MPa) 60°C	2.83	1.930	2.650	2.310
- 增强剂				
硬度 (邵氏A)	57	53	58	57
M 25% (MPa)	1.42	1.32	1.59	1.47
M 100% (MPa)	2.8	2.78	3.19	3.01
M 300% (MPa)	12.07	12.26	10.75	11.66
M 300% / M 100%	4.3	4.4	3.4	3.9
断裂伸长率 (%)	481.0	437.0	484.0	494.0
断裂应力 (MPa)	21.7	19.8	17.7	20.4

[0455] 实施例 20

[0456] MQ 树脂、二氧化硅和煅制二氧化硅对 NXT 化合物性能影响的比较

[0457]

组分 (phr)	TESPD (3-f)	NXT (High Silica)	NXT (Fumed Silica)	NXT:MQ (A) 4	NXT:MQ (B) 1	NXT:MQ (C) 2
溶液 SBR (VSL 5525-1)	103.2	103.2	103.2	103.2	103.2	103.2
BR (Bucene 1207)	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
二氧化硅 (1165 MP)	80.0	97.0	80.0	80.0	80.0	80.0
煅制二氧化硅 (TS-530)			10.0			
TESPD	6.2					
纯 NXT 硅烷		8.2	8.2	8.2	0.0	5.5
MQ + NXT 混合物				6.0	16.4	10.7
有效 MQ 用量				0	8.2	8.0
有效 NXT 用量				8.2	8.2	8.2
芳香油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
抗臭氧剂	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
N-330	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硫	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
DPG	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
混合步骤数	2	1	1	1	1	1
混合温度	160°C	170°C	170°C	170°C	170°C	170°C

[0458]

化合物性能	TESPD (3-f)	NXT (High Silica)	NXT (Fumed Silica)	NXT:MQ (A) 4	NXT:MQ (B) 1	NXT:MQ (C) 2
加工性能						
门尼粘度	60.0	60.0	59.0	53.0	56.0	56.0
焦化时间 (分)	7.5	11.2	12.3	13.4	12.1	14.2
硫化时间 t ₉₀ (分)	20.0	20.3	16.1	14.1	13.2	15.1
M _L (dNm)	7.1	7.0	6.5	6.2	6.3	6.3
M _H (dNm)	25.9	23.8	26.1	26.6	27.8	27.0
硫化态性能						
- 非线性 (0-10%)						
G' _{initial} (MPa)	4.23	2.67	2.95	3.48	3.68	3.31
ΔG' (MPa)	2.46	1.37	1.46	1.88	2.00	1.67
G' _{max} (MPa)	0.55	0.34	0.33	0.36	0.40	0.35
tanδ _{max}	0.22	0.20	0.15	0.14	0.15	0.16
湿滑动指标, 10Hz, 2%DSA						
tanδ _{10°C}	0.48	0.527	0.543	0.532	0.548	0.548
动态模量, 10Hz, 2%DSA						
G' (MPa) 160°C	2.83	1.800	2.130	2.240	2.370	2.310
- 增强剂						
硬度 (邵氏A)	57	56	55	56	58	57
M25% (MPa)	1.42	1.36	1.51	1.42	1.53	1.47
M100% (MPa)	2.8	2.58	3.22	3.02	3.37	3.01
M300% (MPa)	12.07	10.87	13.7	12	12.24	11.66
M300%/M100%	4.3	4.2	4.3	4.0	3.6	3.9
断裂伸长率 (%)	481.0	457.0	423.0	471.0	500.0	494.0
断裂应力 (MPa)	21.7	18.7	20.1	20.1	21.1	20.4

[0459] 本发明的保护范围应当根据所附权利要求来理解和确定, 而凡是不偏离本发明构思的各种变化和修改都是可以作出的。

对照剂与NXT硅烷化合物在粘弹响应上的比较

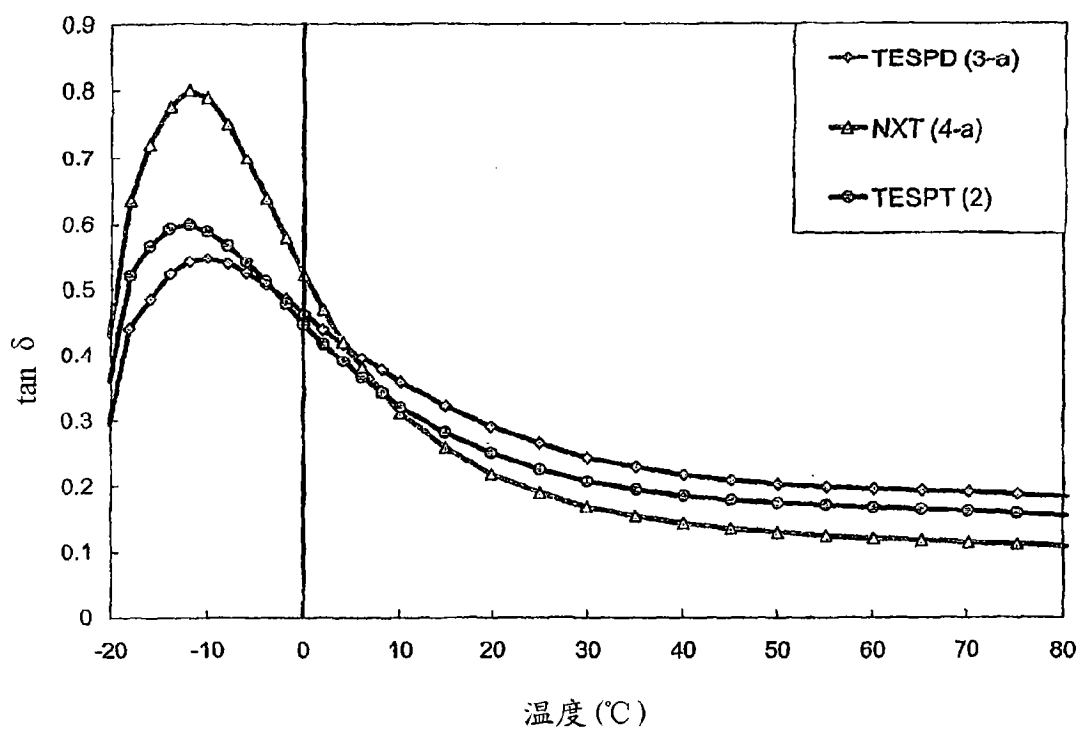


图 1

高用量二氧化硅对NXT化合物粘弹响应的影响

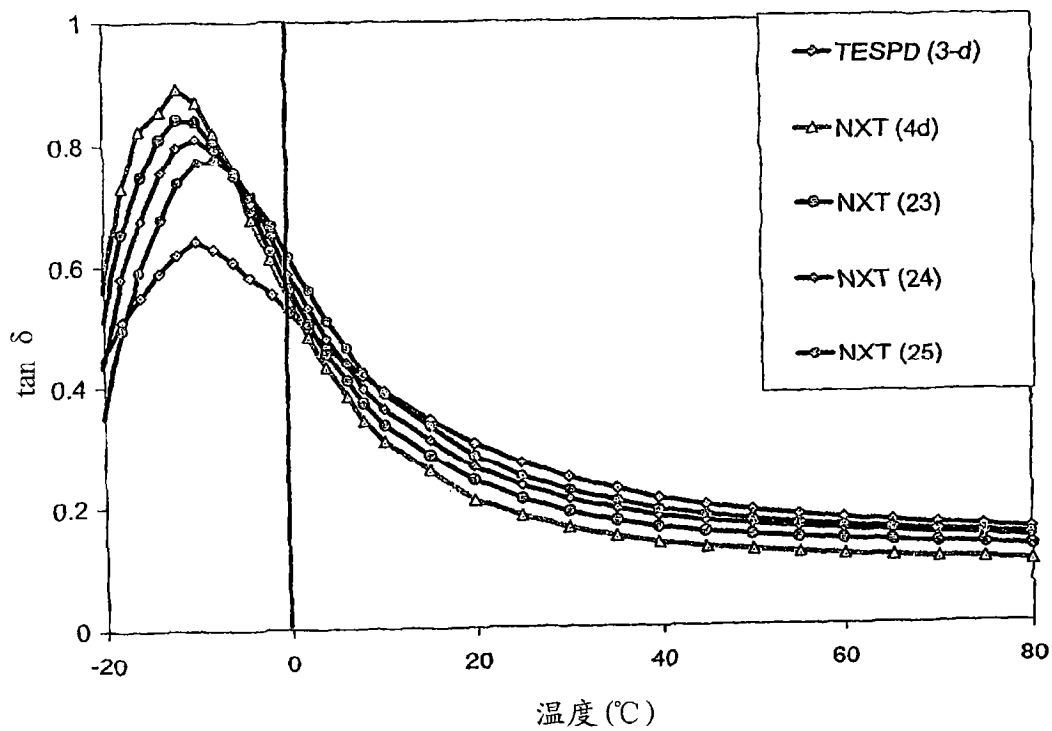


图 2

具有100phr用量二氧化硅的NXT化合物混合变量与粘弹性响应的关系

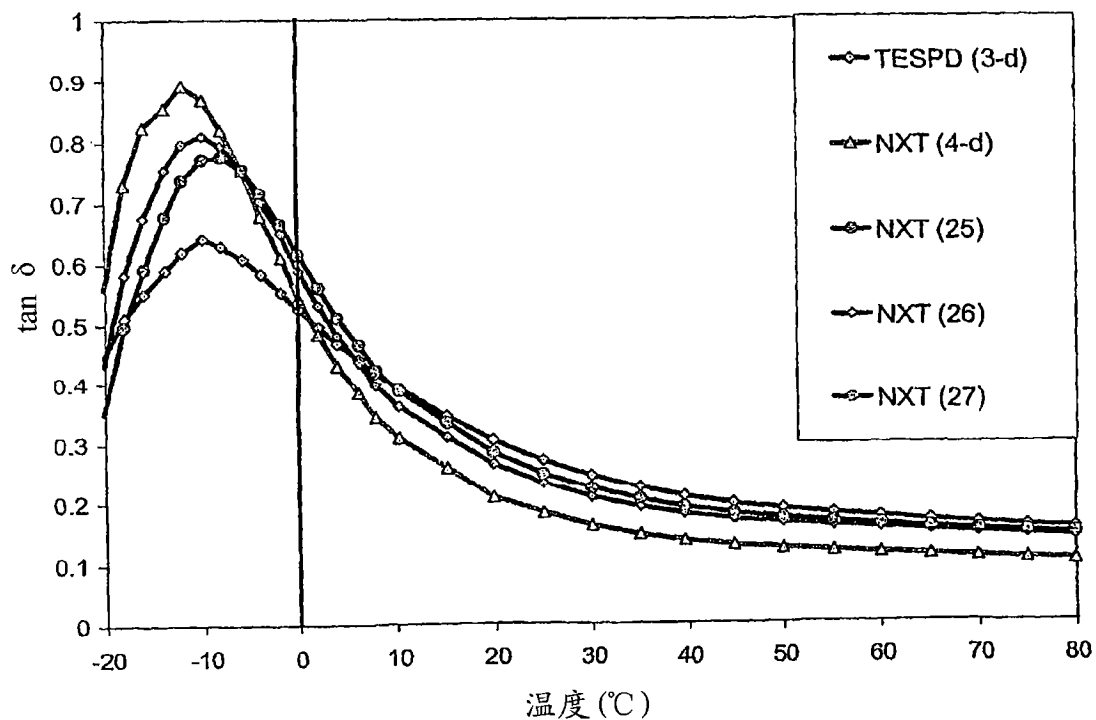


图 3

CAB-O-SIL[®] M5 对NXT化合物粘弹性响应的影响

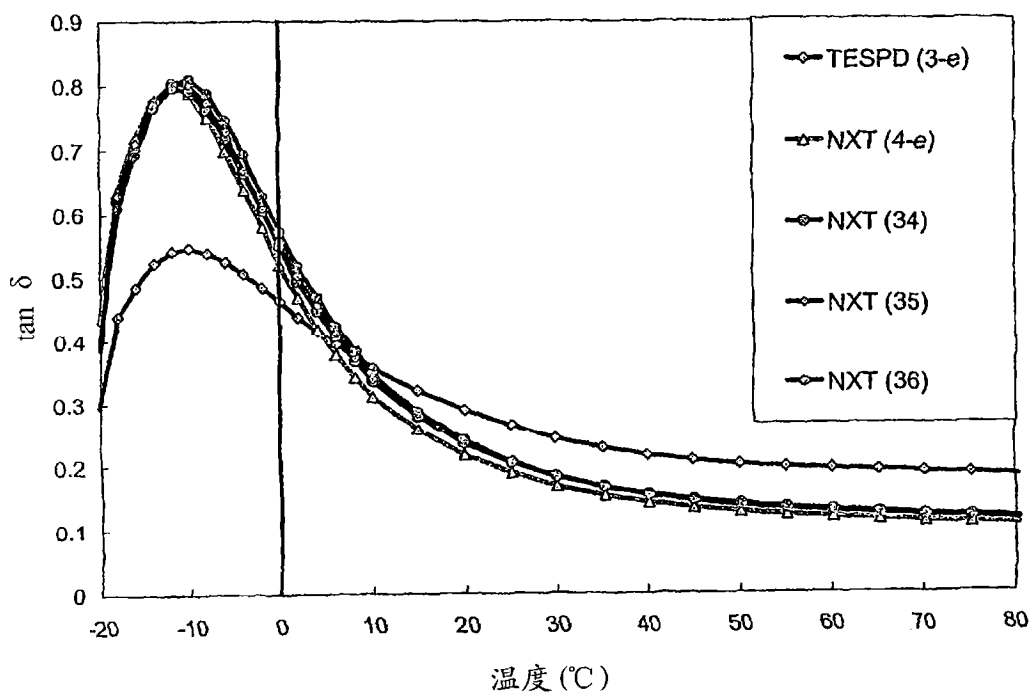


图 4

CAB-O-SIL®TS-530 对NXT化合物粘弹性响应的影响

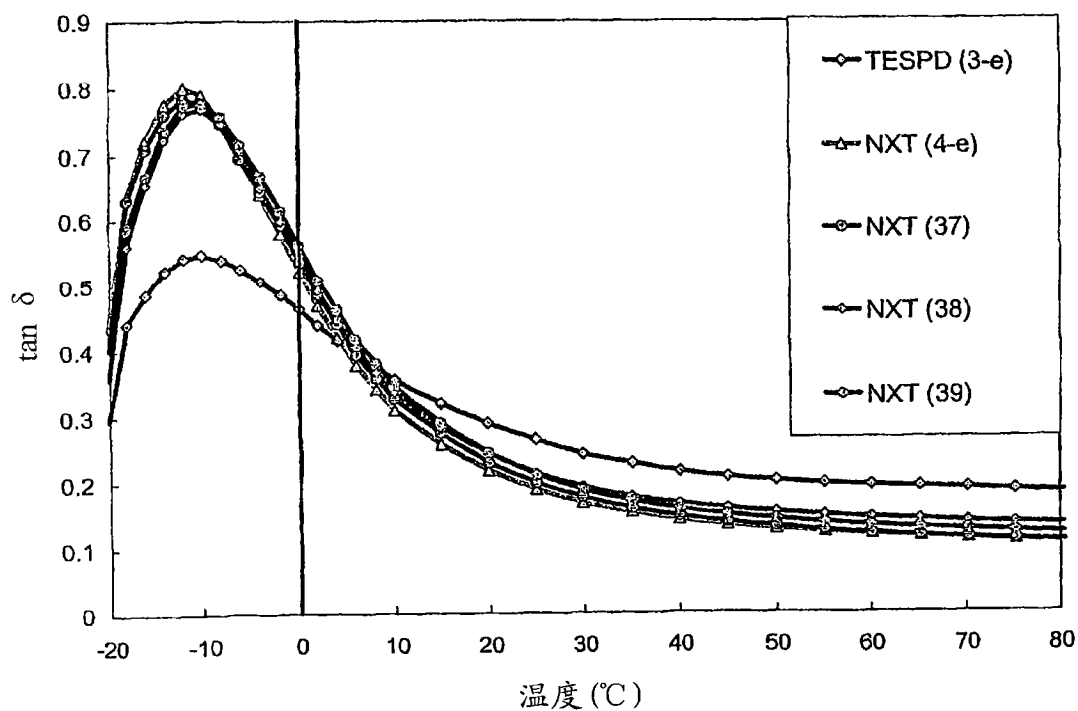


图 5

CAB-O-SIL®TS-610 对NXT化合物粘弹性响应的影响

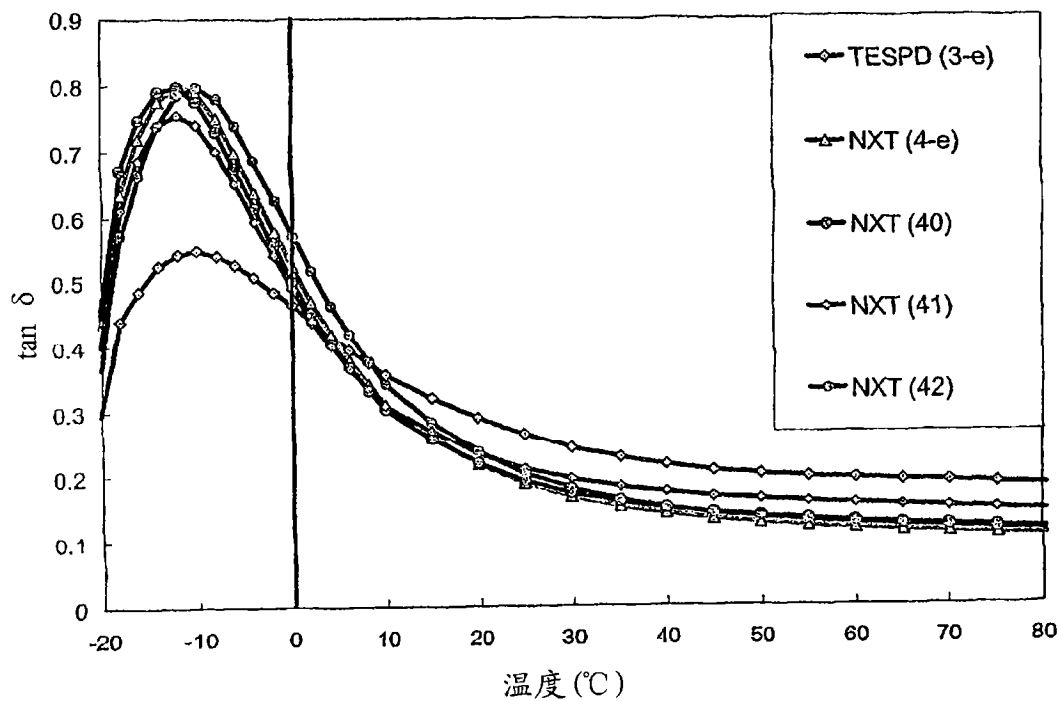


图 6