



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101024711 B

(45) 授权公告日 2010.08.11

(21) 申请号 200710084163.2

(22) 申请日 2007.02.17

(30) 优先权数据

102006008670.8 2006.02.24 DE

(73) 专利权人 赢创德固赛有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 卡斯滕·科尔特 安德烈·哈塞

菲利普·阿尔贝特

奥利弗·克洛克曼

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 于辉

(51) Int. Cl.

C08L 25/10(2006.01)

C08K 11/00(2006.01)

B60C 1/00(2006.01)

H01B 7/17(2006.01)

F16L 11/04(2006.01)

A43B 13/04(2006.01)

C08K 5/40(2006.01)

C08L 83/12(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 26 页

(54) 发明名称

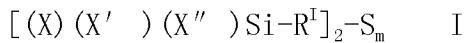
橡胶混合物

(57) 摘要

本发明涉及橡胶混合物，其包含：(A) 至少一种苯乙烯-丁二烯橡胶、(B) 至少一种填料、和 (C) 至少一种通式 I 的聚硫化有机 (烷基聚醚硅烷) $[(X)(X')(X'')]Si-R^1]_2-S_m(I)$ 。通过将至少一种苯乙烯-丁二烯橡胶、和至少一种填料以及一种通式 (I) 的聚硫化有机 (烷基聚醚硅烷) 混合来制备所述橡胶混合物。所述橡胶混合物可以用于制备模制品。

1. 橡胶混合物, 其包含 :

- (A) 至少一种苯乙烯 - 丁二烯橡胶,
- (B) 至少一种填料, 和
- (C) 至少一种通式 I 的聚硫化有机 (烷基聚醚硅烷)



其中

X 是具有 14 到 29 个碳原子的烷基聚醚基 $O-((CR^{II})_w-O)_tAlk$, $t = 2$ 到 9, $w = 2$ 到 9,
 R^{II} 各自相互独立地是 H、苯基或烷基,

Alk 是枝化或未枝化、饱和或不饱和的脂族、芳族或混合脂族 / 芳族一价 $C_{10}-C_{25}$ 烃基,

X' 是枝化或未枝化的烷基、

枝化或未枝化的烷氧基、

枝化或未枝化的 C_2-C_{25} 烯氧基、

C_6-C_{35} 芳氧基、

枝化或未枝化的 C_7-C_{35} 烷基芳氧基、

枝化或未枝化的 C_7-C_{35} 芳烷氧基或 X,

X'' 是枝化或未枝化的烷基、

枝化或未枝化的烷氧基、

C_2-C_{25} 烯氧基、

C_6-C_{35} 芳氧基、

枝化或未枝化的 C_7-C_{35} 烷基芳氧基、

枝化或未枝化的 C_7-C_{35} 芳烷氧基或 X,

R^I 是枝化或未枝化、饱和或不饱和的脂族、芳族或混合脂族 / 芳族二价 C_1-C_{30} 烃基, 任选地具有取代,

m 是 1 到 12。

2. 根据权利要求 1 的橡胶混合物, 其特征在于所述聚硫化有机 (烷基聚醚硅烷) 是由通式 I 的聚硫化有机 (烷基聚醚硅烷) 组成的混合物。

3. 根据权利要求 1 的橡胶混合物, 其特征在于所述聚硫化有机 (烷基聚醚硅烷) 已经被吸附到惰性有机或无机载体上或已经预先与有机或无机载体反应。

4. 根据权利要求 1 的橡胶混合物, 其特征在于所述橡胶混合物包含

- (D) 秋兰姆硫化物促进剂和 / 或氨基甲酸盐促进剂和 / 或相应的锌盐,
- (E) 含氮共活化剂,
- (F) 任选地含有, 其它的橡胶助剂, 和
- (G) 任选地含有, 其它的促进剂。

5. 根据权利要求 1 到 4 之一的橡胶混合物的制备方法, 其特征在于将至少一种苯乙烯 - 丁二烯橡胶和至少一种填料以及一种通式 (I) 的聚硫化有机 (烷基聚醚硅烷) 混合。

6. 根据权利要求 1 到 4 之一的橡胶混合物用于制备模制品的用途。

7. 根据权利要求 1 到 4 之一的橡胶混合物在轮胎胎面、电缆护套、软管、传动带、运输带、辊包覆材料、轮胎、鞋底、密封环和阻尼元件中的用途。

橡胶混合物

技术领域

[0001] 本发明涉及橡胶混合物、它们的制备方法以及它们的用途。

背景技术

[0002] 已知硅烷可以用作偶联剂。例如，氨基烷基三烷氧基硅烷、甲基丙烯酰氧烷基三烷氧基硅烷、聚磺胺烷基三烷氧基硅烷和巯基烷基三烷氧基硅烷用作无机材料与有机聚合物之间的偶联剂、用作交联剂和用作表面改性剂。

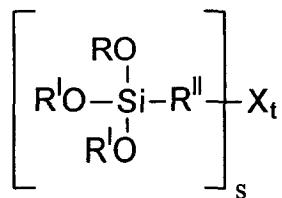
[0003] 这些偶联剂或键合剂与填料以及弹性体形成键并因此使得填料表面与弹性体之间具有良好的相互作用。

[0004] 还已知的是，使用在硅原子上具有三个烷氧基取代基的商购硅烷偶联剂 (DE 22 55 577) 导致在与填料偶联期间和之后释放出大量的醇。因为通常使用三甲氧基和三乙氧基取代的硅烷，所以释放大量的相应的醇，即甲醇和乙醇。

[0005] 还已知的是，甲氧基和乙氧基取代的硅烷比相应的长链烷氧基取代的硅烷更具反应性并因此可以更迅速地与填料偶联，至今，技术和经济原因已使得使用甲氧基和乙氧基取代物是必需的。

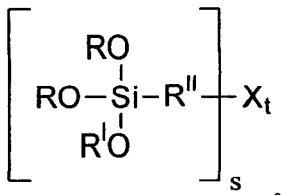
[0006] EP1285926 公开了以下通式的有机硅化合物

[0007]



[0008] 或

[0009]



[0010] 其中，R 是甲基或乙基，R' 是相同或不同的并且是 C₉-C₃₀ 枝化或未枝化的一价烷基或烯基、芳基、芳烷基、枝化或未枝化的 C₂-C₃₀ 烷基醚基、枝化或未枝化的 C₂-C₃₀ 烷基聚醚基，

[0011] X 是 NH_(3-s)、O(C=O)-R^{III}、SH、S、S(C=O)-R^{III} 或 H。

[0012] JP 2002145890 还公开了通式 [[(R'¹O-)(R²-O-)_n]_p-R³_{3-p}Si-R⁴]₂-S_m 的化合物。

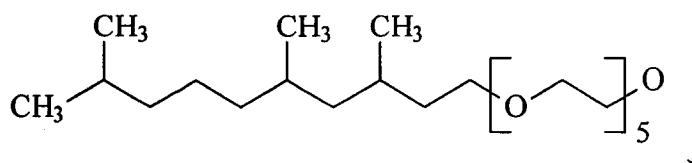
[0013] EP1609516 公开了一种从硅烷改性过的填料中提取物质的方法。用于改性的硅烷可以是通式 Z-A-S_x-A-Z 的化合物。

[0014] DE102005020536.4 和 DE102005020534.8 公开了巯基有机基 (烷氧基硅烷) (mercaptoorganyl(alkoxysilane)) 的制备方法。

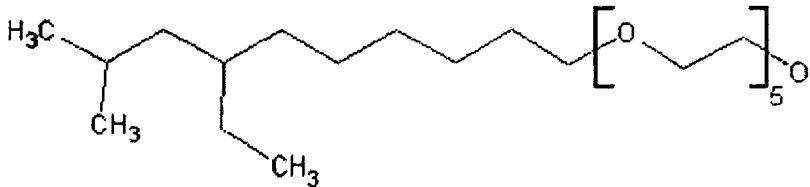
[0015] 已知的包含有机 (烷基聚醚硅烷) 的橡胶混合物的缺点是低的断裂伸长率。

- [0059] $O-(-CH_2-CH_2-O-)_a(-CH(CH_3)-CH_2-O-)、$
[0060] $O-(-CH_2-CH_2-O-)(-CH(CH_3)-CH_2-O-)_a、$
[0061] $O-(-CH_2-CH_2-O-)_a(-CH_2-CH(CH_3)-O-)、$
[0062] $O-(-CH_2-CH_2-O-)(-CH_2-CH(CH_3)-O-)_a、$
[0063] $O-(-CH(CH_3)-CH_2-O-)_a(-CH_2-CH(CH_3)-O-)、$
[0064] $O-(-CH(CH_3)-CH_2-O-)(-CH_2-CH(CH_3)-O-)_a、$
[0065] $O-(-CH_2-CH_2-O-)_a(-CH(CH_3)-CH_2-O-)_b(-CH_2-CH(CH_3)-O-)_c$ 或它们的组合, 其中
 $a+b+c = t。$
- [0066] 下标 a、b 和 c 是整数并表示重复单元的数目。
- [0067] 烷基聚醚基 $O-(CR^{II})_2-CR^{II}-O)_t-Alk$ 可以是
- [0068] $O-(CH_2-CH_2-O)_2-C_{10}H_{21}$ 、 $O-(CH_2-CH_2-O)_3-C_{10}H_{21}$ 、
- [0069] $O-(CH_2-CH_2-O)_4-C_{10}H_{21}$ 、 $O-(CH_2-CH_2-O)_5-C_{10}H_{21}$ 、
- [0070] $O-(CH_2-CH_2-O)_6-C_{10}H_{21}$ 、 $O-(CH_2-CH_2-O)_7-C_{10}H_{21}$ 、
- [0071] $O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_2-C_{10}H_{21}$ 、 $O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_3-C_{10}H_{21}$ 、
- [0072] $O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_4-C_{10}H_{21}$ 、 $O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_5-C_{10}H_{21}$ 、
- [0073] $O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_6-C_{10}H_{21}$ 、
- [0074] $O-(CH_2-CH_2-O)_2-C_{11}H_{23}$ 、 $O-(CH_2-CH_2-O)_3-C_{11}H_{23}$ 、
- [0075] $O-(CH_2-CH_2-O)_4-C_{11}H_{23}$ 、 $O-(CH_2-CH_2-O)_5-C_{11}H_{23}$ 、
- [0076] $O-(CH_2-CH_2-O)_6-C_{11}H_{23}$ 、 $O-(CH_2-CH_2-O)_7-C_{11}H_{23}$ 、
- [0077] $O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_2-C_{11}H_{23}$ 、 $O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_3-C_{11}H_{23}$ 、
- [0078] $O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_4-C_{11}H_{23}$ 、 $O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_5-C_{11}H_{23}$ 、
- [0079] $O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_6-C_{11}H_{23}$ 、
- [0080] $O-(CH_2-CH_2-O)_2-C_{12}H_{25}$ 、 $O-(CH_2-CH_2-O)_3-C_{12}H_{25}$ 、
- [0081] $O-(CH_2-CH_2-O)_4-C_{12}H_{25}$ 、 $O-(CH_2-CH_2-O)_5-C_{12}H_{25}$ 、
- [0082] $O-(CH_2-CH_2-O)_6-C_{12}H_{25}$ 、 $O-(CH_2-CH_2-O)_7-C_{12}H_{25}$ 、
- [0083] $O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_2-C_{12}H_{25}$ 、 $O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_3-C_{12}H_{25}$ 、
- [0084] $O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_4-C_{12}H_{25}$ 、 $O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_5-C_{12}H_{25}$ 、
- [0085] $O-(CH_2-CH_2-O)_2-C_{13}H_{27}$ 、 $O-(CH_2-CH_2-O)_3-C_{13}H_{27}$ 、
- [0086] $O-(CH_2-CH_2-O)_4-C_{13}H_{27}$ 、 $O-(CH_2-CH_2-O)_5-C_{13}H_{27}$ 、
- [0087] $O-(CH_2-CH_2-O)_6-C_{13}H_{27}$ 、 $O-(CH_2-CH_2-O)_7-C_{13}H_{27}$ 、
- [0088] $O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_2-C_{13}H_{27}$ 、 $O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_3-C_{13}H_{27}$ 、
- [0089] $O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_4-C_{13}H_{27}$ 、 $O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_5-C_{13}H_{27}$ 、
- [0090] $O-(CH_2-CH_2-O)_2-C_{14}H_{29}$ 、 $O-(CH_2-CH_2-O)_3-C_{14}H_{29}$ 、
- [0091] $O-(CH_2-CH_2-O)_4-C_{14}H_{29}$ 、 $O-(CH_2-CH_2-O)_5-C_{14}H_{29}$ 、
- [0092] $O-(CH_2-CH_2-O)_6-C_{14}H_{29}$ 、 $O-(CH_2-CH_2-O)_7-C_{14}H_{29}$ 、
- [0093] $O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_2-C_{14}H_{29}$ 、 $O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_3-C_{14}H_{29}$ 、
- [0094] $O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_4-C_{14}H_{29}$ 、 $O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_5-C_{14}H_{29}$ 、
- [0095] $O-(CH_2-CH_2-O)_2-C_{15}H_{31}$ 、 $O-(CH_2-CH_2-O)_3-C_{15}H_{31}$ 、
- [0096] $O-(CH_2-CH_2-O)_4-C_{15}H_{31}$ 、 $O-(CH_2-CH_2-O)_5-C_{15}H_{31}$ 、

- [0097] $O-(CH_2-CH_2O)_6-C_{15}H_{31}$ 、 $O-(CH_2-CH_2O)_7-C_{15}H_{31}$ 、
- [0098] $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_2-C_{15}H_{31}$ 、 $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_3-C_{15}H_{31}$ 、
- [0099] $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_4-C_{15}H_{31}$ 、
- [0100] $O-(CH_2-CH_2O)_2-C_{16}H_{33}$ 、 $O-(CH_2-CH_2O)_3-C_{16}H_{33}$ 、
- [0101] $O-(CH_2-CH_2O)_4-C_{16}H_{33}$ 、 $O-(CH_2-CH_2O)_5-C_{16}H_{33}$ 、
- [0102] $O-(CH_2-CH_2O)_6-C_{16}H_{33}$ 、 $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_2-C_{16}H_{33}$ 、
- [0103] $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_3-C_{16}H_{33}$ 、 $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_4-C_{16}H_{33}$ 、
- [0104] $O-(CH_2-CH_2O)_2-C_{17}H_{35}$ 、 $O-(CH_2-CH_2O)_3-C_{17}H_{35}$ 、
- [0105] $O-(CH_2-CH_2O)_4-C_{17}H_{35}$ 、 $O-(CH_2-CH_2O)_5-C_{17}H_{35}$ 、
- [0106] $O-(CH_2-CH_2O)_6-C_{17}H_{35}$ 、 $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_2-C_{17}H_{35}$ 、
- [0107] $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_3-C_{17}H_{35}$ 、 $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_4-C_{17}H_{35}$ 、
- [0108] $O-(CH_2-CH_2O)_2-C_{18}H_{37}$ 、 $O-(CH_2-CH_2O)_3-C_{18}H_{37}$ 、
- [0109] $O-(CH_2-CH_2O)_4-C_{18}H_{37}$ 、 $O-(CH_2-CH_2O)_5-C_{18}H_{37}$ 、
- [0110] $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_2-C_{18}H_{37}$ 、 $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_3-C_{18}H_{37}$ 、
- [0111] $O-(CH_2-CH_2O)_2-C_6H_4-C_9H_{19}$ 、 $O-(CH_2-CH_2O)_3-C_6H_4-C_9H_{19}$ 、
- [0112] $O-(CH_2-CH_2O)_4-C_6H_4-C_9H_{19}$ 、 $O-(CH_2-CH_2O)_5-C_6H_4-C_9H_{19}$ 、
- [0113] $O-(CH_2-CH_2O)_6-C_6H_4-C_9H_{19}$ 、 $O-(CH_2-CH_2O)_7-C_6H_4-C_9H_{19}$ 、
- [0114] $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_2-C_6H_4-C_9H_{19}$ 、 $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_3-C_6H_4-C_9H_{19}$ 、
- [0115] $O-(CH(CH_3)-CH_2O)_4-C_6H_4-C_9H_{19}$ 。
- [0116] 如果 $t = 5$ 、 $R^{II} = H$ 并且 $A1k$ 是 C13，则烷基聚醚基 $O-(CR^{II}_2-CH_2O)_t-A1k$ 可以是



- [0117] 或



- [0118] 碳链 $A1k$ 的平均枝化数目可以是 1 到 5，优选 1.2 到 4。在此平均枝化数目定义为 $(CH_3 \text{ 基的数目}) - 1$ 。

- [0119] 优选的通式 I 的化合物可以是：

[0120] $[[C_{10}H_{21}O-(CH_2-CH_2O)_2](Me)(EtO)Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、

[0121] $[[C_{10}H_{21}O-(CH_2-CH_2O)_3](Me)(EtO)Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、

[0122] $[[C_{10}H_{21}O-(CH_2-CH_2O)_4](Me)(EtO)Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、

- [0162] $[(C_{18}H_{37}O - (CH_2 - CH_2O)_4)(Me)(EtO)Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0163] $[(C_{18}H_{37}O - (CH_2 - CH_2O)_5)(Me)(EtO)Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0164] $[(C_{10}H_{21}O - (CH_2 - CH_2O)_2)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0165] $[(C_{10}H_{21}O - (CH_2 - CH_2O)_3)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0166] $[(C_{10}H_{21}O - (CH_2 - CH_2O)_4)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0167] $[(C_{10}H_{21}O - (CH_2 - CH_2O)_5)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0168] $[(C_{10}H_{21}O - (CH_2 - CH_2O)_6)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0169] $[(C_{11}H_{23}O - (CH_2 - CH_2O)_2)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0170] $[(C_{11}H_{23}O - (CH_2 - CH_2O)_3)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0171] $[(C_{11}H_{23}O - (CH_2 - CH_2O)_4)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0172] $[(C_{11}H_{23}O - (CH_2 - CH_2O)_5)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0173] $[(C_{11}H_{23}O - (CH_2 - CH_2O)_6)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0174] $[(C_{12}H_{25}O - (CH_2 - CH_2O)_2)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0175] $[(C_{12}H_{25}O - (CH_2 - CH_2O)_3)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0176] $[(C_{12}H_{25}O - (CH_2 - CH_2O)_4)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0177] $[(C_{12}H_{25}O - (CH_2 - CH_2O)_5)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0178] $[(C_{12}H_{25}O - (CH_2 - CH_2O)_6)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0179] $[(C_{13}H_{27}O - (CH_2 - CH_2O)_2)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0180] $[(C_{13}H_{27}O - (CH_2 - CH_2O)_3)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0181] $[(C_{13}H_{27}O - (CH_2 - CH_2O)_4)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0182] $[(C_{13}H_{27}O - (CH_2 - CH_2O)_5)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0183] $[(C_{13}H_{27}O - (CH_2 - CH_2O)_6)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0184] $[(C_{14}H_{29}O - (CH_2 - CH_2O)_2)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0185] $[(C_{14}H_{29}O - (CH_2 - CH_2O)_3)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0186] $[(C_{14}H_{29}O - (CH_2 - CH_2O)_4)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0187] $[(C_{14}H_{29}O - (CH_2 - CH_2O)_5)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0188] $[(C_{14}H_{29}O - (CH_2 - CH_2O)_6)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0189] $[(C_{16}H_{33}O - (CH_2 - CH_2O)_2)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0190] $[(C_{16}H_{33}O - (CH_2 - CH_2O)_3)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0191] $[(C_{16}H_{33}O - (CH_2 - CH_2O)_4)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0192] $[(C_{16}H_{33}O - (CH_2 - CH_2O)_5)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0193] $[(C_{16}H_{33}O - (CH_2 - CH_2O)_6)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0194] $[(C_{18}H_{37}O - (CH_2 - CH_2O)_2)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0195] $[(C_{18}H_{37}O - (CH_2 - CH_2O)_3)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0196] $[(C_{18}H_{37}O - (CH_2 - CH_2O)_4)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0197] $[(C_{18}H_{37}O - (CH_2 - CH_2O)_5)(MeO)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0198] $[(C_{12}H_{25}O - (CH_2 - CH_2O)_2)_2(MeO)Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0199] $[(C_{12}H_{25}O - (CH_2 - CH_2O)_3)_2(MeO)Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、
- [0200] $[(C_{12}H_{25}O - (CH_2 - CH_2O)_4)_2(MeO)Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、

- [0279] $\left[\left[C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_5\right]_2(EtO)Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0280] $\left[\left[C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_6\right]_2(EtO)Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0281] $\left[\left[C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_2\right]_2(EtO)Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0282] $\left[\left[C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_3\right]_2(EtO)Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0283] $\left[\left[C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_4\right]_2(EtO)Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0284] $\left[\left[C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_5\right]_2(EtO)Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0285] $\left[\left[C_{17}H_{35}O-(CH_2-CH_2O)_6\right]_2(EtO)Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0286] $\left[\left[C_{18}H_{37}O-(CH_2-CH_2O)_2\right]_2(EtO)Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0287] $\left[\left[C_{18}H_{37}O-(CH_2-CH_2O)_3\right]_2(EtO)Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0288] $\left[\left[C_{18}H_{37}O-(CH_2-CH_2O)_4\right]_2(EtO)Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0289] $\left[\left[C_{18}H_{37}O-(CH_2-CH_2O)_5\right]_2(EtO)Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0290] $\left[\left[C_{10}H_{21}O-(CH_2-CH_2O)_2\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0291] $\left[\left[C_{10}H_{21}O-(CH_2-CH_2O)_3\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0292] $\left[\left[C_{10}H_{21}O-(CH_2-CH_2O)_4\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0293] $\left[\left[C_{10}H_{21}O-(CH_2-CH_2O)_5\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0294] $\left[\left[C_{10}H_{21}O-(CH_2-CH_2O)_6\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0295] $\left[\left[C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_2\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0296] $\left[\left[C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_3\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0297] $\left[\left[C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_4\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0298] $\left[\left[C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_5\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0299] $\left[\left[C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_6\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0300] $\left[\left[C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_2\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0301] $\left[\left[C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_3\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0302] $\left[\left[C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_4\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0303] $\left[\left[C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_5\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0304] $\left[\left[C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_6\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0305] $\left[\left[C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_2\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0306] $\left[\left[C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_3\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0307] $\left[\left[C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_4\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0308] $\left[\left[C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_5\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0309] $\left[\left[C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_6\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0310] $\left[\left[C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_2\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0311] $\left[\left[C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_3\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0312] $\left[\left[C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_4\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0313] $\left[\left[C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_5\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0314] $\left[\left[C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_6\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0315] $\left[\left[C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_2\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0316] $\left[\left[C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_3\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、
[0317] $\left[\left[C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_4\right]_3Si(CH_2)_3\right]_2S_m$ 、

[0356] $[[Alk-O-(CH_2-CH(CH_3)O-)_2]_2(Me)Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、

[0357] $[[Alk-O-(CH_2-CH(CH_3)O-)_3]_2(Me)Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、

[0358] $[[Alk-O-(CH_2-CH(CH_3)O-)_4]_2(Me)Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、

[0359] $[[Alk-O-(CH_2-CH(CH_3)O-)_5]_2(Me)Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、

[0360] $[[Alk-O-(CH_2-CH(CH_3)O-)_6]_2(Me)Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、

[0361] $[[Alk-O-(CH_2-CH(CH_3)O-)_2](Me)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、

[0362] $[[Alk-O-(CH_2-CH(CH_3)O-)_3](Me)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、

[0363] $[[Alk-O-(CH_2-CH(CH_3)O-)_4](Me)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 、

[0364] $[[Alk-O-(CH_2-CH(CH_3)O-)_5](Me)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ 或

[0365] $[[Alk-O-(CH_2-CH(CH_3)O-)_6](Me)_2Si(CH_2)_3]_2S_m$ ，

[0366] 其中 Alk 基可以是未枝化或枝化的并且烷基聚醚基 X 具有 14 到 29 个碳原子。

[0367] 通式 I 的聚硫化有机（烷基聚醚硅烷）可以是由通式 I 的聚硫化有机（烷基聚醚硅烷）组成的混合物。

[0368] 通式 I 的聚硫化有机（烷基聚醚硅烷）可以是由通式 I 的聚硫化有机（烷基聚醚硅烷）组成的混合物，其中所述化合物中的 X、X' 和 X'' 是烷氧基和烷基聚醚基。

[0369] 通式 I 的聚硫化有机（烷基聚醚硅烷）可以是由通式 I 的聚硫化有机（烷基聚醚硅烷）组成的混合物，其中所述化合物具有不同的 t 和 w。

[0370] 通式 I 的聚硫化有机（烷基聚醚硅烷）可以是由通式 I 的聚硫化有机（烷基聚醚硅烷）组成的混合物，其中所述化合物中的 Alk 具有不同的碳原子数和 / 或是枝化的。

[0371] 通式 I 的聚硫化有机（烷基聚醚硅烷）可以是由通式 I 的聚硫化有机（烷基聚醚硅烷）组成的混合物，其中所述化合物包含大于 5wt%，优选大于 10wt%，尤其优选大于 25wt%，非常尤其优选大于 50wt% 的其中 m = 2 的化合物。

[0372] 通过添加水和，如果合适的话，添加添加剂可以容易地由通式 I 的聚硫化有机（烷基聚醚硅烷）形成缩合物，即低聚硅氧烷和聚硅氧烷。

[0373] 通式 I 的化合物的这些低聚硅氧烷或聚合硅氧烷可以用作偶联试剂，该试剂用于与通式 I 的单体化合物可以用于的应用相同的那些应用。

[0374] 聚硫化有机（烷基聚醚硅烷）可以呈通式 I 的聚硫化有机（烷基聚醚硅烷）的低聚硅氧烷或聚合硅氧烷的混合物形式，或呈通式 I 的聚硫化有机（烷基聚醚硅烷）与通式 I 的聚硫化有机（烷基聚醚硅烷）的低聚硅氧烷或聚合硅氧烷的混合物的混合物形式。

[0375] 聚硫化有机（烷基聚醚硅烷）可以利用高分辨率的 ¹H、²⁹Si 或 ¹³C NMR、GPC 或高分辨率的质谱法以分析方式进行描述。

[0376] 聚硫化有机（烷基聚醚硅烷）可以优选利用高分辨率的 ¹³C NMR 以分析方式进行描述。

[0377] 聚硫化有机（烷基聚醚硅烷）可以采用 DSC（差示扫描量热法）通过它们的熔程来进行描述和表征。

[0378] 根据烷氧基取代基彼此之间的相对分布而获得的物质的混合物可以通过 ¹³C 和 ²⁹Si 核磁共振谱法来测定。

[0379] 根据烷氧基取代基彼此之间的相对分布而获得的物质的混合物可以通过烷氧基硅烷的完全水解和随后的气相色谱分析来测定。

物的平均硫链长可以确定为 S₂ 到 S₁₂ 的算术平均值,由 HPLC 测量。

[0403] 其中 m = 1 的化合物在用作起始材料的通式 II 的双(烷氧基甲硅烷基有机基)多硫化合物中的存在量可以是 0.01–20wt%, 优选 0.1–15wt%, 尤其优选 0.1–10wt%, 非常尤其优选 1–8wt%。

[0404] 以下方法可以用来获得通式 I 的化合物的低聚硅氧烷和聚硅氧烷:通过添加水和添加本领域普通技术人员已知的添加剂将通式 II 的相应的烷氧基硅烷化合物低聚或共低聚,然后利用连续或间歇的、催化或未催化的酯交换将低聚物或共低聚物中的单个 (RO-)换成烷氧基化醇 HO-((CR^{II})_w-O-)_tAlk。

[0405] 用于酯交换反应的烷氧基化醇 HO-((CR^{II})_w-O-)_tAlk 可以以不同的醇的混合物形式或以纯物质形式使用。可以使用的烷氧基化醇 HO-((CR^{II})_w-O-)_tAlk 的实例是枝化醇或直链醇,它们已被乙氧基化 / 丙氧基化,或者分别包含环氧乙烷单元和包含环氧丙烷单元。

[0406] 所使用的烷氧基化醇可以具有通式

[0407] HO-((CR^{II})_w-O-)_tAlk。

[0408] 用作酯交换反应的催化剂的化合物可以是含金属或不含金属的。EP1394167 描述了适合的催化剂。

[0409] 反应可以在 20 到 200°C, 优选 50 到 170°C, 尤其优选 80 到 150°C 的温度下进行。为了避免缩合反应, 在无水环境中, 理想地在惰性气体气氛中进行该反应可能是有利的。

[0410] 反应可以在大气压或在减压下进行。反应可以连续地或间歇地进行。

[0411] 通式 I 的有机(烷基聚醚硅烷)可以用作无机材料(例如玻璃珠、粗碎玻璃、玻璃表面、玻璃纤维、金属、氧化填料、二氧化硅)与有机聚合物(例如热固性材料、热塑性材料、弹性体)之间的偶联剂或用作交联剂和用作氧化表面的表面改性剂。通式 I 的有机(烷基聚醚硅烷)可以用作填充橡胶混合物,例如轮胎胎面中的偶联试剂。

[0412] 所使用的苯乙烯 - 丁二烯橡胶(SBR)可以包含苯乙烯 - 丁二烯共聚物,例如乳液 SBR(E-SBR) 或溶液 SBR(S-SBR)。苯乙烯 - 丁二烯共聚物可以具有 1–60wt%, 优选 2–50wt%, 尤其优选 10–40wt%, 非常尤其优选 15–35wt% 的苯乙烯含量。对于汽车轮胎胎面的制备来说,尤其可以使用玻璃化转变温度大于 -50°C 的阴离子聚合的 S-SBR 橡胶(溶液 SBR),此外还有它们与二烯橡胶的混合物。尤其优选地,可以使用丁二烯部分具有大于 20wt% 的乙烯基比例的 S-SBR 橡胶。非常尤其优选地,可以使用丁二烯部分具有大于 50wt% 的乙烯基比例的 S-SBR 橡胶。

[0413] 本发明橡胶混合物也可以包含其它橡胶,例如天然橡胶和 / 或合成橡胶。优选的合成橡胶在 W. Hofmann, Kautschuktechnologie[橡胶技术], Genter Verlag, Stuttgart 1980 中通过举例进行了描述。可以使用的合成橡胶尤其是

[0414] - 聚丁二烯(BR);

[0415] - 聚异戊二烯(IR);

[0416] - 苯乙烯 - 丁二烯共聚物(SBR),例如乳液 SBR(E-SBR) 或溶液 SBR(S-SBR)。苯乙烯 - 丁二烯共聚物可以具有 1–60wt%, 优选 2–50wt%, 尤其优选 10–40wt%, 非常尤其优选 15–35wt% 的苯乙烯含量;

[0417] - 氯丁二烯(CR);

[0418] - 异丁烯 - 异戊二烯共聚物(IIR);

- [0419] - 丙烯腈含量为 5–60wt%，优选 10–50wt% (NBR)，尤其优选 10–45wt% (NBR)，非常尤其优选 19–45wt% (NBR) 的丁二烯 – 丙烯腈共聚物；
- [0420] - 部分氢化或完全氢化的 NBR 橡胶 (HNBR)；
- [0421] - 乙烯 – 丙烯 – 二烯共聚物 (EPDM)；
- [0422] - 还具有官能团，例如羧基、硅烷醇基或环氧基的上述橡胶，例如环氧化的 NR、羧基功能化的 NBR 或硅烷醇 $(-\text{SiOH})$ 或甲硅烷基烷氧基功能化的 $(-\text{Si}-\text{OR})$ SBR；
- [0423] 或这些橡胶的混合物。
- [0424] 在一个优选实施方案中，橡胶可以是硫可硫化的。
- [0425] 优选地，可以使用 S-SBR 含量大于 50wt%，尤其优选大于 60wt% 的上述橡胶的混合物。
- [0426] 可以用于本发明橡胶混合物的填料是以下填料：
- [0427] - 炭黑：在此将要使用的炭黑可以是焰黑、炉黑、气黑或热裂炭黑。炭黑的 BET 表面积可以是 $20–200\text{m}^2/\text{g}$ 。如果合适的话，炭黑还可以包含杂原子，例如 Si。
- [0428] - 无定形二氧化硅，其例如通过从硅酸盐溶液沉淀（沉淀二氧化硅）或卤化硅的火焰水解反应（煅制二氧化硅）来制备。二氧化硅的表面积可以是 $5–1000\text{m}^2/\text{g}$ ，优选 $20–400\text{m}^2/\text{g}$ (BET 表面积) 并且它们的初级粒径可以是 10–400nm。如果合适的话，二氧化硅还可以呈与其它金属氧化物的混合氧化物形式，其它金属氧化物例如 Al 氧化物、Mg 氧化物、Ca 氧化物、Ba 氧化物、Zn 氧化物和钛氧化物。
- [0429] - 合成硅酸盐，例如硅酸铝、碱土金属硅酸盐（例如硅酸镁或硅酸钙），它们的 BET 表面积是 $20–400\text{m}^2/\text{g}$ ，初级粒径为 10–400nm。
- [0430] - 合成或天然氧化铝和合成或天然氢氧化铝。
- [0431] - 合成或天然碳酸钙，例如沉淀碳酸钙。
- [0432] - 天然硅酸盐，例如高岭土和其它天然二氧化硅。
- [0433] - 玻璃纤维和玻璃纤维制品（毡子、丝束）或玻璃微珠。
- [0434] 这些填料的混合物可以用于本发明的橡胶混合物。
- [0435] 通过硅酸盐溶液的沉淀制备的 BET 表面积为 $20–400\text{m}^2/\text{g}$ ，尤其优选 $100\text{m}^2/\text{g}–250\text{m}^2/\text{g}$ 的无定形二氧化硅可以优选以 5 到 150 重量份的量使用，在每种情况下基于 100 份橡胶。
- [0436] 所提及的填料可以单独使用或以混合物使用。
- [0437] 在一个尤其优选的实施方案中，在每种情况下基于 100 重量份橡胶，橡胶混合物可以包含 10 到 150 重量份浅色填料，例如二氧化硅，如果合适的话，以及 0 到 100 重量份炭黑，此外还有 1 到 25 重量份通式 I 的有机（烷基聚醚硅烷）。
- [0438] 在每种情况下基于 100 重量份橡胶，橡胶混合物可以包含 0.1 到 50 重量份，优选 2 到 30 重量份，尤其优选 3 到 25 重量份通式 I 的聚硫化有机（烷基聚醚硅烷）。
- [0439] 通式 I 的聚硫化有机（烷基聚醚硅烷）添加到混合过程中的形式可以是纯的，或者吸附到惰性有机或无机载体上，或是与有机或无机载体在预反应的产物。优选的载体材料可以是沉淀或煅制二氧化硅、蜡、热塑性材料、天然或合成硅酸盐、天然或合成氧化物，特别是氧化铝或炭黑。通式 I 的聚硫化有机（烷基聚醚硅烷）可以添加到混合过程的另一种形式是与待使用的填料在预反应的产物形式。

[0464] 本发明进一步提供本发明橡胶混合物的制备方法,其特征在于将至少一种苯乙烯-丁二烯橡胶、和至少一种填料和一种通式(I)的聚硫化有机(烷基聚醚硅烷)混合。

[0465] 当原料的温度是100到200°C时,可以进行通式(I)的聚硫化有机(烷基聚醚硅烷)的添加,以及填料的添加。然而,也可以在40到100°C的较低温度下进行,例如进一步与橡胶助剂一起添加。

[0466] 橡胶与填料,如果合适的话,与橡胶助剂以及通式(I)的聚硫化有机(烷基聚醚硅烷)的共混可以在常规混合装置,例如混合辊、密炼机和混合挤出机中进行。这些橡胶混合物通常可以在密炼机中如下制备,以一个或多个连续的热机械混合阶段在100到170°C首先使用混合来将橡胶、填料、通式(I)的聚硫化有机(烷基聚醚硅烷)和橡胶助剂合并。在此各组分的添加次序和添加时机可能对所得混合物的性能具有决定性影响。所得橡胶混合物通常可以在密炼机中或在混合辊上在40到110°C接收交联化学品的混合物并且通常可以经过加工获得所谓的用于后续加工步骤(例如成型和硫化)的未硫化的混合物。

[0467] 本发明的橡胶混合物可以在80到200°C,优选130到180°C的温度下,如果合适的话,在10到200巴的压力下进行硫化。

[0468] 本发明的橡胶混合物可以用于制备模制品,例如用于制备充气轮胎、轮胎胎面、电缆护套、软管、传动带、运输带、辊包覆材料、轮胎、鞋底、密封元件例如密封环和阻尼元件。

[0469] 本发明进一步提供可由本发明橡胶混合物经硫化获得的模制品。

[0470] 本发明橡胶混合物的优点是降低了在混合过程中的醇排放,并且当与已知的聚硫化聚醚硅烷对比时它们具有更好的断裂伸长率。

实施例

[0471] 用于实施例的得自BASF AG的Lutensol T0 5包含各种乙氧基化、各种枝化的C13醇的混合物。该混合物包含以下化合物

[0472] HO-(CH₂-CH₂O)₂-C₁₃H₂₇、

[0473] HO-(CH₂-CH₂O)₃-C₁₃H₂₇、

[0474] HO-(CH₂-CH₂O)₄-C₁₃H₂₇、

[0475] HO-(CH₂-CH₂O)₅-C₁₃H₂₇、

[0476] HO-(CH₂-CH₂O)₆-C₁₃H₂₇、

[0477] HO-(CH₂-CH₂O)₇-C₁₃H₂₇ 和 HO-(CH₂-CH₂O)₈-C₁₃H₂₇。

[0478] C13醇的乙氧基化平均程度是5。

[0479] 对比实施例1:

[0480] S_{2.15}[-C₃H₆-Si(OC₂H₅)₂(O-CH₂-CH₂-O-Et)]₂

[0481] 在烧瓶中,将300.3g双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物(得自Degussa AG的Si 266)与337g二甘醇-乙醚(得自Merck)和0.51gTi(OBu)₄混合。在蒸馏器中在减压下将所得混合物加热到115°C。在240分钟内在115°C将压力从400毫巴降到100毫巴并通过蒸馏除去所产生的乙醇。这样获得525.1g产物。通过核磁共振谱研究该产物。所有Si-OR基的64%是Si-O[(O-CH₂-CH₂-O)₂-C₂H₅]基。

[0482] 对比实施例2:

[0483] S_{2.15}[-C₃H₆-Si(OC₂H₅)₂(O-CH₂-CH₂-O-C₆H₁₃)]₂

[0502] 本发明实施例 3 :

[0503] $S_{3.75}\{-C_3H_6-Si(OC_2H_5)_{2.5}[(O-CH_2-CH_2-)_5O-C_{13}H_{27}]_{0.5}\}_2$

[0504] 在烧瓶中, 将 300.2g 双 (三乙氧基甲硅烷基丙基) 四硫化物 (得自 Degussa AG 的 Si 69) 与 240g Lutensol T05 (得自 BASF AG) 和 0.44g Ti(OBu)₄ 混合。在蒸馏器中在减压下将所得混合物加热到 130℃。在 180 分钟内在 130℃ 将压力从 150 毫巴降到 25 毫巴并通过蒸馏除去所产生的乙醇。

[0505] 将 511g 产物分离。通过核磁共振谱研究该产物, 其对应于下式 $S_{3.75}\{-C_3H_6-Si(OC_2H_5)_{2.5}[(O-CH_2-CH_2-)_5O-C_{13}H_{27}]_{0.5}\}_2$ 。

[0506] 本发明实施例 4 :

[0507] $S_{3.75}\{-C_3H_6-Si(OC_2H_5)_2[(O-CH_2-CH_2-)_5O-C_{13}H_{27}]\}_2$

[0508] 在烧瓶中, 将 300.3g 双 (三乙氧基甲硅烷基丙基) 四硫化物 (得自 Degussa AG 的 Si 69) 与 479g Lutensol T05 (得自 BASF AG) 和 0.45g Ti(OBu)₄ 混合。在蒸馏器中在减压下将所得混合物加热到 130℃。在 180 分钟内在 130℃ 将压力从 150 毫巴降到 25 毫巴并通过蒸馏除去所产生的乙醇。

[0509] 将 725g 产物分离。通过核磁共振谱研究该产物, 其对应于下式 $S_{3.75}\{-C_3H_6-Si(OC_2H_5)_2[(O-CH_2-CH_2-)_5O-C_{13}H_{27}]\}_2$ 。

[0510] 本发明实施例 5 :

[0511] $S_{3.75}\{-C_3H_6-Si(OC_2H_5)[(O-CH_2-CH_2-)_5O-C_{13}H_{27}]\}_2$

[0512] 在烧瓶中, 将 300.3g 双 (三乙氧基甲硅烷基丙基) 四硫化物 (得自 Degussa AG 的 Si 69) 与 958.2g Lutensol T05 (得自 BASF AG) 和 0.46g Ti(OBu)₄ 混合。在蒸馏器中在减压下将所得混合物加热到 130℃。在 240 分钟内在 130℃ 将压力从 300 毫巴降到 20 毫巴并通过蒸馏除去所产生的乙醇。

[0513] 将 1151g 产物分离。通过核磁共振谱研究该产物, 其对应于下式 $S_{3.75}\{-C_3H_6-Si(OC_2H_5)[(O-CH_2-CH_2-)_5O-C_{13}H_{27}]\}_2$ 。

[0514] 本发明实施例 6 :

[0515] 橡胶混合物

[0516] 用于橡胶混合物的配方在下表 1 中给出。单位 phr 在此是指重量比, 其基于所使用的 100 份天然橡胶。硅烷的计量用量是等摩尔的, 即摩尔用量是相同的。所添加的硫的计量用量满足: 在全部混合物中这一用量与有机硅化合物的单体硫的总量是相同的。橡胶混合物的一般制备方法及其硫化产品在著作: “橡胶技术手册”, W. Hofmann, Hanser Verlag 1994 中进行了描述。

[0517] 对比实施例 1-3 是在 EP1285 926 中所公开的烷基聚醚硅烷。混合物 4 和 5 的硅烷是制备通式 (I) 的有机 (烷基聚醚硅烷) 的起始硅烷, Si69, 双 (三乙氧基甲硅烷基丙基) 四硫化物和 Si 266, 双 (三乙氧基甲硅烷基丙基) 二硫化物是从 Degussa AG 商购的产品。

是 50。

[0520] 聚合物Buna CB 24是得自Bayer AG的顺式-1,4-聚丁二烯(钕型),其中顺式-1,4含量为至少96%,并且门尼粘度为44±5。

[0521] Ultrasil 7000GR是得自Degussa AG的易分散二氧化硅,它的BET表面积是170m²/g。

[0522] 得自Chemetall的Naftolen ZD用作芳烃油,Vulkanox 4020是得自Bayer AG的PPD,Protektorg3108是得自Paramelt B.V..Vulkacit D(DPG)的抗臭氧蜡,并且Vulkacit CZ(CBS)是从Bayer AG商购的产品。Perkacit TBzTD(四苄基秋兰姆四硫化物)是得自Flexsys N.V.的产品。

[0523] 根据表2中的混合技术要求在密炼机中制备橡胶混合物。

[0524] 表2

阶段1	
设定	
混合装置	Werner & Pfleiderer E
转速	70 min ⁻¹
柱塞压力	5.5巴
容量	1.58 l
填充水平	0.58
腔室温度	70°C
混合程序	
0-1分钟	Buna VSL 5025-1+ Buna CB 24
1-2分钟	1/2二氧化硅、ZnO、硬脂酸、Naftolen ZD、偶联剂
2-3分钟	1/2二氧化硅、Vulkanox
3分钟	吹扫
3-4分钟	混合并排出
批料温度	140-150°C
储存	室温24 h

[0526]

阶段2	
设定	
混合装置	如阶段1，除了：
转速	80 min^{-1}
腔室温度	80°C
填充水平	0.56
混合程序	
0-2分钟	阶段1批料的破碎
2-3分钟	经由转速的变化保持批料温度在 145°C
3分钟	排出
批料温度	$140-150^\circ\text{C}$
储存	室温4 h

[0527]

阶段3	
设定	
混合装置	如阶段1，除了：
转速	40 min^{-1}
填充水平	0.55
腔室温度	50°C
混合程序	
0-2分钟	阶段2的批料，促进剂
2分钟	出料并在实验室混合辊上形成薄片(直径 200 mm , 长度 450 mm , 辊温度 50°C)
	均化： 朝左切割材料5次，并且朝右切割材料5次 6次用宽钳(6mm)，并且3次用窄钳(3mm) 剥掉研磨薄片
批料温度	$<110^\circ\text{C}$

[0528] 表3 分类给出了测试橡胶的方法。

[0529] 表3

[0530]

物理测验	标准 / 条件
ML1+4, 100°C, 第 2 和第 3 阶段	DIN 53523/3, ISO 667
环拉伸试验 23°C 拉伸强度 (MPa) 断裂伸长率 (%)	DIN 53504, ISO 37
粘弹性, 0°C, 16Hz, 初始力 50N, 振幅力 25N, 复数模量 E* (MPa)	DIN 53513, ISO 2856
Goodrich 挠度计试验, 0.250 英寸冲 程, 25 分钟, 23°C 接触温度 (°C) 针温度 (°C)	DIN 53533, ASTM D623A

表4

[0531]

未硫化 数据	单位	混合物1 参考		混合物2 参考		混合物3 参考		混合物4 参考		混合物5 参考		混合物6 本发明 实施例		混合物7 本发明 实施例		混合物8 本发明 实施例		混合物9 本发明 实施例		混合物10 本发明 实施例	
		ML1+4, 第二阶段	[·]	73	65	73	80	82	73	71	69	62	73	51	68	60	60	55	60	45	
硫化数据	单位	混合物1 参考		混合物2 参考		混合物3 参考		混合物4 参考		混合物5 参考		混合物6 本发明 实施例		混合物7 本发明 实施例		混合物8 本发明 实施例		混合物9 本发明 实施例		混合物10 本发明 实施例	
拉伸强度	[MPa]	11.5		10.2		12.9		12.3		11.5		13.2		11.4		13.2		13.0		10.7	
断裂伸长 率	[%]	350		360		370		355		355		400		475		410		435		445	
E*(0°C)	[MPa]	19.0		12.1		17.0		19.5		20.2		17.3		10.1		15.8		13.8		9.3	
接触温度	[°C]	64		57		63		68		65		62		54		64		61		54	
针温度	[°C]	104		99		106		116		110		106		98		111		108		97	

[0532] 从表4可以看出,当与对比实施例相比时,所有的本发明混合物(混合物6-10)具有明显更高的断裂伸长率,同时拉伸强度相当。这是令人惊奇的,因为在EP1285 926中的

硫化产品实施例中,断裂伸长率随着烷基 Alk 的长度增加而减少。另外,所发现的断裂伸长率同样比通常用于橡胶工业中的三乙氧基硅烷 Si 69 或 Si 266 的更高。

[0533] 在另一个本发明实施例中,用本发明实施例 2、4 和 5 的有机(烷基聚醚硅烷)与从 JP 2002145890 获知的硅烷进行比较。这是对比实施例 4 和 5。配方在表 5 中给出并且硫化产品研究的结果在表 6 中给出。

[0534] 表 5

物质	混合物11	混合物12	混合物13	混合物14	混合物15
	参考 [phr]	参考 [phr]	本发明实 施例[phr]	本发明实 施例[phr]	本发明实 施例[phr]
第一阶段					
Buna VSL 5025-1	96	96	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30	30	30
Ultrasil 7000GR	80	80	80	80	80
对比实施例4	14.9	0	0	0	0
对比实施例5	0	17.3	0	0	0
本发明实施例2	0	0	24.0	0	0
本发明实施例4	0	0	0	15.5	0
本发明实施例5	0	0	0	0	24.6
ZnO	3	3	3	3	3
硬脂酸	2	2	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10	10	10
Vulkanox 4020	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Protektor G 3108	1	1	1	1	1
第二阶段					
阶段1的批料					
第三阶段					
阶段2的批料					
Vulkacit D	2	2	2	2	2
Vulkacit CZ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Perkacit TBzTD	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硫	1.5	2.1	2.1	1.5	1.5

[0536] 表 6

[0537]

未硫化数据	单位	混合物 11 参考	混合物 12 参考	混合物 13 本发明实 施例	混合物 14 本发明实 施例	混合物 15 本发明实 施例
ML1+4, 第二阶段	[-]	65	60	50	58	47
ML1+4, 第二阶段	[-]	59	52	43	50	42
硫化数据	单位	混合物 11 参考	混合物 12 参考	混合物 13 本发明实 施例	混合物 14 本发明实 施例	混合物 15 本发明实 施例
拉伸强度	[MPa]	10.9	10.6	11.0	12.8	10.6
断裂伸长率	[%]	355	380	460	435	435
E*(0℃)	[MPa]	15.1	11.0	9.7	13.7	9.9
接触温度	[℃]	61	53	54	62	54
针温度	[℃]	101	95	96	109	97

[0538] 在此再次可以看出：当与对比实施例相比时，含本发明实施例 2、4 和 5 的有机（烷基聚醚硅烷）的混合物具有明显更高的断裂伸长率，同时拉伸强度相当。

[0539] 当与含已知聚醚硅烷的橡胶混合物相比时，本发明的含通式(I)的有机（烷基聚醚硅烷）的橡胶混合物因此显示显著改进的断裂伸长率。