



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102439016 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 22

(21) 申请号 201080021988. X

(22) 申请日 2010. 05. 20

(30) 优先权数据

0902452 2009. 05. 20 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 11. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/003117 2010. 05. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/133373 FR 2010. 11. 25

(73) 专利权人 米其林集团总公司

地址 法国克莱蒙 - 费朗

专利权人 米其林研究和技术股份有限公司

(72) 发明人 K · 隆尚邦 J · C · 阿劳科达席尔瓦

N · 西博斯 S · 伊万诺夫

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

11314

代理人 程伟 周玉梅

(56) 对比文件

WO 2008055683 A1, 2008. 05. 15, 说明书第 9 页第 10 行至第 11 页第 31 行.

CN 1606593 A, 2005. 04. 13, 权利要求 10, 说明书第 16 页第 6 行至第 17 页第 15 行.

CN 1474824 A, 2004. 02. 11, 全文.

WO 9902601 A1, 1999. 01. 21, 权利要求 1.

CN 1273975 A, 2000. 11. 22, 权利要求 5.

WO 03097734 A1, 2003. 11. 27, 全文.

CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE. RN :

429689-31-6. 《STN Registry 数据库》. 2002, CAS RN :429689-31-6.

陈世容等, . 硅烷偶联剂的应用进展. 《有机硅材料》. 2003, 第 17 卷 (第 5 期), 第 28-31 页.

Nan Xia 等, . Functionalized Poly(ethylene glycol)-Grafted Polysiloxane Monolayers for Control of Protein Binding. 《Langmuir》. 2002, 第 18 卷 (第 8 期), 第 3255-3262 页.

审查员 姜平元

(51) Int. Cl.

C07F 7/08(2006. 01)

C08K 5/548(2006. 01)

C08L 9/00(2006. 01)

权利要求书1页 说明书12页

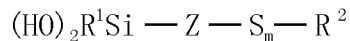
(54) 发明名称

有机硅偶联剂

(57) 摘要

本发明涉及具有如下通式 (I) 的有机硅烷：
(HO)₂R¹Si-Z-S_m-R², 其中 :R¹为相同的或不同的, 各自代表选自线性烷基或支化烷基、环烷基或芳基的具有 1 至 18 个碳原子的一价烃基 ;R²代表选自线性烷基或支化烷基、环烷基或芳基的具有 1 至 30 个碳原子的一价烃基 ;Z 代表二价连接基团, 其包含 1 至 18 个碳原子 ;以及 m 为大于或等于 2 的数值。

1. 有机硅烷, 其具有如下式 (I) :



其中 :

-R¹选自甲基、乙基、正丙基和异丙基 ;

-R²代表选自烷基的具有 1 至 30 个碳原子的一价烃基, 所述烷基为线性的或支化的 ;

-Z 选自 C₁-C₄的亚烷基 ; 和

-m 为大于或等于 2 的数值。

2. 根据权利要求 1 所述的有机硅烷, 其中 m 等于 2。

3. 根据权利要求 1 所述的有机硅烷, 其中 :

-R¹选自甲基和乙基。

4. 根据权利要求 1 所述的有机硅烷, 其中 R¹为甲基。

5. 根据权利要求 1 所述的有机硅烷, 其中 R²选自具有 1 至 18 个碳原子的烷基。

6. 根据权利要求 5 所述的有机硅烷, 其中 R²为辛基。

7. 根据权利要求 1 所述的有机硅烷, 其中 m 等于 2, R¹为甲基, R²为辛基, 且 Z 为亚丙基。

8. 用于获得根据权利要求 1 至 7 任一项所述的有机硅烷的方法, 其特征在于, 该方法包括以下步骤 :

- 将式 (II) 的硫醇加入二乙基偶氮二羧酸酯 :



其中 R²的含义与式 (I) 中的含义相同,

从而形成硫代肼,

- 将所得的所述硫代肼用式 (III) 的第二硫醇取代 :



其中 :

-R¹和 Z 的含义与在式 (I) 中的含义相同,

-R³为相同的或不同的, 代表选自具有 1 至 6 个碳原子的烷基的一价烃基,

- 在酸介质中进行水解, 从而得到所述式 (I) 的目标有机硅烷。

9. 根据权利要求 8 中所述的有机硅烷的方法, 其中 R³代表选自具有 1 至 3 个碳原子的烷基的一价烃基。

10. 根据权利要求 1 至 8 任一项所述的有机硅烷作为偶联剂的用途。

11. 根据权利要求 1 至 8 任一项所述的有机硅烷作为橡胶组合物中的偶联剂的用途。

有机硅偶联剂

技术领域

[0001] 本发明涉及有机硅偶联剂,该有机硅偶联剂可特别地用于使增强无机填料与二烯弹性体在橡胶组合物中偶联,该橡胶组合物例如旨在用于制造轮胎。

背景技术

[0002] 众所周知,为了获得填料所赋予的最佳增强性能,此填料应当以尽可能细且尽可能分布均匀的最终形式存在于弹性体基体中。然而,这种条件仅在该填料具有极好能力时才能达到:一方面是在与弹性体混合的过程中被引入基体内并解聚的能力,另一方面是在此基体中均匀分散的能力。

[0003] 众所周知,碳黑表现出这种能力,对于无机填料而言这并不是普遍情况。实际上,由于相互之间的亲和力,无机填料颗粒具有令人生厌的在弹性体基体中附聚在一起的趋势。这些相互作用的有害后果在于限制了该填料的分散,并因此使增强性能的水平被限制在大大低于其理论上有可能达到的水平(如果能够在配混操作中真正地获得所有能够建立的键(无机填料/弹性体))。另外,这些相互作用趋于使该橡胶组合物在未固化状态下的稠度增加,并因此使得该橡胶组合物的加工(“可加工性”)与存在碳黑的橡胶组合物相比更加困难。

[0004] 然而,自从节约燃料和保护环境的需求已成为优先问题,已证明需要制备具有滚动阻力减小而其耐磨性没有不利影响的轮胎。特别地凭借新型橡胶组合物的发现,已经使这种轮胎成为可能,该新型橡胶组合物用被称作“增强”的特定无机填料进行增强,并且从增强的角度看,该无机填料能够与常规轮胎级碳黑相竞争,同时给予这些组合物较低的滞后性,换言之,包含这些组合物的轮胎的滚动阻力较低。

[0005] 例如,专利或专利申请 EP-A-0501227(或 US-A-5227425)、EP-A-0735088(或 US-A-5852099)、EP-A-0810258(或 US-A-5900449)、EP-A-0881252、W099/02590、W099/02601、W099/02602、W099/28376、W000/05300 和 W000/05301 中已经描述了这种橡胶组合物,其包含含硅或含铝类型的增强无机填料。

[0006] 特别地,将提及文件 EP-A-0501227、EP-A-0735088 或 EP-A-0881252,这些文件公开了用高度分散的沉淀二氧化硅增强的二烯橡胶组合物,这些组合物使得有可能制造滚动阻力得以实质性改进的胎面,而不会对其他性能(特别是抓地性能、耐久性能和耐磨性能)有不利影响。这类表现出这种对立性能的折中方案的组合物也在申请 EP-A-0810258 和 W099/28376 中(其中特定的高度分散的含铝填料(氧化铝或(氧化)氢氧化铝)作为增强无机填料)或者在申请 W000/73372 和 W000/73373 中(其描述了增强类型的特定的氧化钛)得以描述。

[0007] 无论是否作为主要的增强填料,这些特定的高度分散的无机填料的使用已经在一定程度上降低了在加工包含该无机填料的橡胶组合物时的难度,然而尽管如此,与常规地用碳黑填充的橡胶组合物的加工相比,这种加工仍然更加困难。

[0008] 特别地,需要使用偶联剂(也称作键合剂),其作用在于提供无机填料颗粒的表面

与弹性体之间的键合,同时有助于此无机填料在该弹性体基体中的分散。

[0009] 在此再次提到的是,以公知方式,表述“偶联剂”(无机填料/弹性体偶联剂)理解为意指能够在无机填料和二烯弹性体之间建立充分的化学和/或物理性质的键的试剂;例如,这种偶联剂(其至少是双官能的)具有简化的通式“Y-W-X”,其中:

[0010] -Y 表示能够与该无机填料物理地和/或化学地键合的官能团(“Y”官能团),例如,这种键有可能在该偶联剂的硅原子与该无机填料的表面羟基(OH)(例如当该无机填料为二氧化硅时的表面硅烷醇)之间建立;

[0011] -X 表示能够与该二烯弹性体物理地和/或化学地键合(例如通过硫原子)的官能团(“X”官能团);以及

[0012] -W 代表允许使 Y 连接至 X 的二价基团。

[0013] 特别地,该偶联剂不可与用于覆盖该无机填料的简单试剂相混淆,该用于覆盖该无机填料的简单试剂可以已知的方式包含对于该无机填料而言为活性的 Y 官能团,但是缺少对于该二烯弹性体而言为活性的 X 官能团。

[0014] 偶联剂(特别是二氧化硅/二烯弹性体的偶联剂)已在大量文件中得以描述,最广为人知的是双官能有机硅烷,其具有至少一个作为该 Y 官能团的烷氧基官能和至少一个作为该 X 官能团的能够与该二烯弹性体反应的官能团,例如硫化(即含硫的)官能团。

[0015] 因此,在专利申请 FR-A-2094859 或者 GB-A-1310379 中提出了将巯基烷氧基硅烷偶联剂用于制造轮胎的胎面。容易证明且现已众所周知的是,巯基烷氧基硅烷能够提供优秀的二氧化硅/弹性体的偶联性能,然而这类偶联剂不可能在工业上使用,这是由于硫醇-SH 类型的硫化官能团(X 官能团)的反应活性非常高,该硫醇-SH 类型的硫化官能团非常容易在密炼机中制备橡胶组合物时导致过早硫化(也称作“焦烧”),造成未固化状态下的极高粘度,并最终得到几乎无法在工业上使用和加工的橡胶组合物。为了举例说明此问题,可提及例如文件 FR-A-2206330、US-A-3873489 和 US-A-4002594。

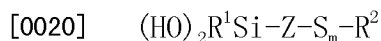
[0016] 为了克服此缺陷,已提出了将这些巯基烷氧基硅烷替换成烷氧基硅烷的多硫化物,特别是如在相当多的文件中描述的双(烷氧基甲硅烷基丙基)多硫化物(例如参见 FR-A-2149339、FR-A-2206330、US-A-3842111、US-A-3873489、US-A-3997581、EP-A-680997 或 US-A-5650457、EP-A-791622 或 US-A-5733963、DE-A-19951281 或 EP-A-1043357 和 W000/53671)。在这些多硫化物中,应特别地提及双(3-三乙氧基甲硅烷基-丙基)四硫化物(缩写为 TESPT)和双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物(缩写为 TESPd)。

[0017] 通常认为,这些烷氧基硅烷的多硫化物(特别是 TESPT)是向含增强无机填料(特别是二氧化硅)的硫化橡胶提供在焦烧安全性、易加工性和增强性能方面的最佳折中方案的产品。在此方面,这些烷氧基硅烷的多硫化物是在用于轮胎的橡胶组合物中最广泛使用的偶联剂,尽管这些烷氧基硅烷的多硫化物比较昂贵,并且最经常地还必须以相对较大的量使用。

发明内容

[0018] 申请人已在其研究过程中发现了有机硅烷类型的新型偶联剂,令人惊讶地,该新型偶联剂使得有可能非常显著地改进(特别是相对于前文提及的烷氧基硅烷多硫化物)包含这些新型偶联剂的组合物在未固化状态下的可加工性以及焦烧安全性。

[0019] 因此,本发明的一个主题是具有如下通式 I 的有机硅烷:



[0021] 其中:

[0022] $-\text{R}^1$ 为相同的或不同的,各自代表选自烷基(其为线性的或支化的)、环烷基或芳基的具有 1 至 18 个碳原子的一价烃基;

[0023] $-\text{R}^2$ 代表选自烷基(其为线性的或支化的)、环烷基或芳基的具有 1 至 30 个碳原子的一价烃基;

[0024] $-\text{Z}$ 代表二价连接基团,其包含 1 至 18 个碳原子;和

[0025] $-m$ 为大于或等于 2 的数值。

[0026] 本发明的另一主题是用于获得通式 (I) 的有机硅烷的方法,该方法包括以下步骤:

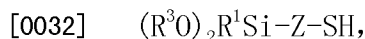
[0027] - 将式 (II) 的硫醇加入二偶氮二羧酸:



[0029] 其中 R^2 的含义与在式 (I) 中的含义相同,

[0030] 从而形成硫代肼,

[0031] - 将所得的硫代肼用式 (III) 的第二硫醇取代:



[0033] 其中:

[0034] $-\text{R}^1$ 和 Z 的含义与在式 (I) 中的含义相同,

[0035] $-\text{R}^3$ 为相同的或不同的,代表选自具有 1 至 6 个碳原子,优选具有 1 至 3 个碳原子的烷基的一价烃基,

[0036] - 在酸介质中进行水解,这使得有可能得到式 (I) 的目标有机硅烷。

[0037] 本发明的另一主题在于以上提及的通式 (I) 的有机硅烷作为偶联剂的用途,特别是作为橡胶组合物中的无机填料/二烯弹性体偶联剂的用途,还更特别地在于在不含锌的橡胶组合物中的用途。

[0038] 实际上,令人非常惊讶地,已经观察到,将根据本发明的有机硅烷用作橡胶组合物中的偶联剂使得有可能非常显著地降低用无机填料(如二氧化硅)增强的橡胶配方中的锌,或者甚至完全消除锌,而不用其他的金属替换锌,同时使该橡胶组合物免于其工业加工过程中的早期硫化问题。因为 TESPT 偶联剂并不适于不含锌或者几乎不含锌的组合物,此结果被证明是更加令人惊讶的。

[0039] 实际上,再次提到的是,轮胎制造者的一个中期目标是从他们的橡胶配方中移除锌或其衍生物,这是由于这些化合物已知的相对有毒的性质(特别是相对于水和水生生物(根据 1996 年 12 月 9 日的欧洲指令 67/548/EEC,分类为 R50))。

[0040] 然而,氧化锌的移除(特别是从用无机填料(如二氧化硅)增强的橡胶配方中移除)对于该橡胶组合物在未固化状态下的加工特性(“可加工性”)非常有害,其焦烧时间缩短,从工业视角来看这是无法接受的。

[0041] I- 所用的测量和试验

[0042] 在固化前和固化后,对橡胶组合物如下所示地进行表征,有机硅烷作为偶联剂在该橡胶组合物中进行试验。

[0043] I-1. 门尼塑性

[0044] 使用如法国标准 NF T 43-005(1991) 中所述的振荡稠度计。根据以下原则进行该门尼塑性的测量：将未固化状态下（即固化前）的组合物在加热至 100℃ 的圆柱形腔室中模塑。预热 1 分钟后，使转子在该试样中以 2rpm 旋转，并在旋转 4 分钟后测量用于维持此运动的工作扭矩。门尼塑性 (ML 1+4) 以“门尼单位”(MU, 其中 1MU = 0.83 牛顿·米) 来表示。

[0045] I-2. 焦烧时间

[0046] 该测量在 130℃ 下根据法国标准 NF T 43-005 而进行。稠度指数作为时间的函数的变化使得有可能确定该橡胶组合物的焦烧时间，该焦烧时间根据上述标准通过参数 T5(大转子的情况)(以分钟表示)来进行评估，并定义成稠度指数(以 MU 表示)得以在此指数的最小测量值之上增加 5 个单位时所需要的时间。

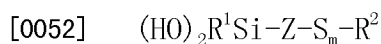
[0047] I-3. 动力学性质

[0048] 根据标准 ASTM D 5992-96, 用粘度分析仪 (Metravib VA4000) 来测量动力学性能 ΔG^* 和 $\tan(\delta)_{\text{最大}}$ 。根据标准 ASTM D 1349-99, 使经硫化的组合物样品(厚度为 4 毫米且截面积为 400 平方毫米的圆柱形试样)在常温条件(23℃)下经受简单交流剪切中的正弦应力(频率为 10 赫兹), 记录其响应。从 0.1% 至 50% (向前循环), 接着从 50% 至 0.1% (返回循环) 进行应变振幅扫描。该结果用于复数动力学剪切模量 (G^*) 和损耗因子 ($\tan \delta$)。对于返回循环, 观察到 $\tan \delta$ 的最大值 ($\tan(\delta)_{\text{最大}}$), 还显示了应变值为 0.1% 和 50% 时的复数模量的差异 (ΔG^*) (佩恩效应)。

[0049] II. 本发明的详细描述

[0050] II-1. 本发明的有机硅烷

[0051] 本发明的第一主题是具有如下通式 (I) 的有机硅烷：



[0053] 其中：

[0054] $-\text{R}^1$ 为相同的或不同的, 各自代表选自烷基 (其为线性的或支化的)、环烷基或芳基的具有 1 至 18 个碳原子的一价烃基；

[0055] $-\text{R}^2$ 代表选自烷基 (其为线性的或支化的)、环烷基或芳基的具有 1 至 30 个碳原子的一价烃基；

[0056] $-\text{Z}$ 代表二价连接基团, 其包含 1 至 18 个碳原子；和

[0057] $-m$ 为大于或等于 2 的数值, m 为整数或分数。

[0058] Z 可包含一个或多个选自 O、S 和 N 的杂原子。

[0059] m 优选地等于 2。

[0060] 有利地：

[0061] $-\text{R}^1$ 选自甲基、乙基、正丙基和异丙基, 优选地选自甲基和乙基；

[0062] $-\text{Z}$ 选自 C_1 - C_{18} 的亚烷基和 C_6 - C_{12} 的亚芳基。

[0063] 根据一个具体实施方案, Z 选自 C_1 - C_{10} 的亚烷基, 并且 Z 更优选地选自 C_1 - C_4 的亚烷基。

[0064] 根据另一个具体实施方案, R^1 为甲基。

[0065] R^2 优选地选自具有 1 至 18 个碳原子的烷基, 并且 R^2 还更优选地为辛基。

[0066] 将特别地提及(3-(辛基二硫烷基)丙基)甲基硅烷二醇,其具有的式(I)中,m等于2, R^1 为甲基,Z为亚丙基, R^2 为辛基。

[0067] II-2 合成方法

[0068] 根据本发明的合成方法(其用于获得在上文中详细描述式(I)的有机硅烷)包括以下步骤:

[0069] - 将式(II)的硫醇加入二偶氮二羧酸酯:

[0070] R^2-SH ,

[0071] 其中 R^2 的含义与式(I)中的含义相同,

[0072] 从而形成硫代肼,

[0073] - 将所得的硫代肼用式(III)的第二硫醇取代:

[0074] $(R^3O)_2R^1Si-Z-SH$,

[0075] 其中:

[0076] - R^1 和Z的含义与在式(I)中的含义相同,

[0077] - R^3 为相同的或不同的,代表选自具有1至6个碳原子,优选具有1至3个碳原子的烷基的一价烃基,

[0078] - 在酸介质中进行水解,这使得有可能得到式(I)的目标有机硅烷。

[0079] 应注意,本领域技术人员知晓如何将硫加入由此得到的有机硅烷二硫化物,以使其能够从 S_2 变成 S_x ,其中x大于2。

[0080] II-3 作为偶联剂的用途

[0081] 如上所述,本发明的化合物依靠其双官能度而拥有作为偶联剂的有利的工业应用,例如旨在提供具有反应活性的聚合物基体与任何具有羟基化表面的材料(特别是矿物(例如玻璃纤维)或金属(例如碳钢丝或不锈钢丝)表面)之间的键合或粘合。

[0082] 并不受限于此,本发明的化合物可用于使增强无机填料或白色填料与二烯弹性体偶联,例如在旨在用于制造轮胎的橡胶组合物中使用。以公知方式,表述“增强无机填料”理解为意指无机或矿物填料,无论其颜色及其来源(天然的或合成的),相对于碳黑,该无机或矿物填料也称作“白色填料”,或者有时称作“透明填料”,该无机填料能够仅凭其自身(不通过除中间体偶联剂以外的其他方式)来增强旨在用于制造轮胎的橡胶组合物,换言之,该无机填料能够在其增强作用上替换常规的轮胎级碳黑填料。

[0083] 为此用途,该二烯弹性体优选地选自高度不饱和的二烯弹性体,该高度不饱和的二烯弹性体由聚丁二烯(BR)、合成聚异戊二烯(IR)、天然橡胶(NR)、丁二烯-苯乙烯共聚物(SBR)、丁二烯-异戊二烯共聚物(BIR)、丁二烯-丙烯腈共聚物(NBR)、异戊二烯-苯乙烯共聚物(SIR)、苯乙烯-异戊二烯共聚物(SBIR)和这些弹性体的混合物构成。

[0084] 当本发明的单羟基硅烷旨在用于形成例如乘用车辆轮胎胎面的全部或部分的橡胶组合物中的(无机填料/二烯弹性体)偶联时,该二烯弹性体优选地为SBR或SBR与另一种二烯弹性体(如BR、NR或IR)的共混物(混合物)。在SBR弹性体的情况下,特别地使用苯乙烯含量为20重量%至30重量%、丁二烯部分的乙烯基键含量为15%至65%、反-1,4-键含量为15%至75%并且玻璃化转变温度(T_g -根据标准ASTMD3418-82测量)为-20°C至-55°C的SBR,此SBR共聚物优选地在溶液中制备(SSBR),任选地作为与聚丁二烯(BR)的混合物来使用,该聚丁二烯的顺-1,4-键含量优选地多于90%。

[0085] 当胎面旨在用于多用途车辆轮胎（如重型车辆轮胎）时，该二烯弹性体优选地为异戊二烯弹性体，换言之，该二烯弹性体为选自天然橡胶（NR）、合成聚异戊二烯（IR）、各种异戊二烯共聚物以及这些弹性体的混合物的二烯弹性体；此时更优选天然橡胶或顺-1,4-键含量（摩尔%）高于90%的顺-1,4-类型的合成聚异戊二烯，还更优选顺-1,4-键含量高于98%的顺-1,4-类型的合成聚异戊二烯。

[0086] 已经证明，本发明的有机硅烷自身对二烯弹性体和增强无机填料（如二氧化硅）的偶联足够有效，该增强无机填料以大于1phr（每100份弹性体中的重量份数）的优选含量使用，更优选地以2至20phr的含量使用。本发明的有机硅烷可有利地构成用无机填料增强并旨在用于制造轮胎的橡胶组合物中所存在的唯一偶联剂。

[0087] 作为增强无机填料，将提及在前文提及的专利或专利申请中描述的含硅类型的矿物填料（特别是二氧化硅（SiO₂））或者含铝类型的矿物填料（特别是氧化铝（Al₂O₃）或（氧化）氢氧化铝）或者增强氧化钛。

具体实施方式

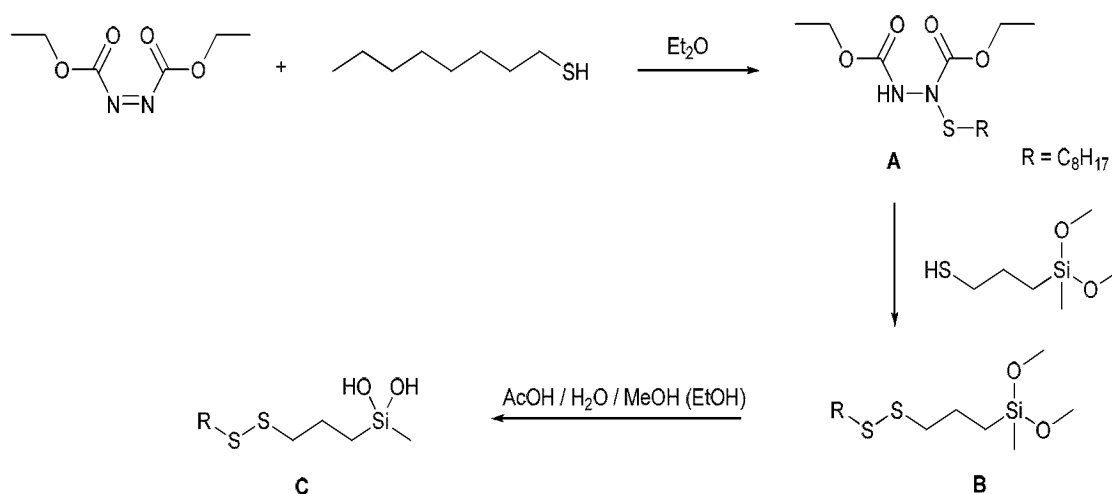
[0088] III. 本发明的示例性具体实施方案

[0089] 在以下试验中，用具体的根据本发明的有机硅烷来实施本发明：(3-(辛基二硫烷基)丙基)甲基硅烷二醇。

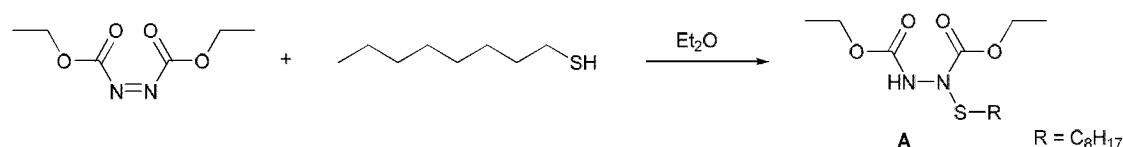
[0090] III-1 (3-(辛基二硫烷基)丙基)甲基硅烷二醇的合成

[0091] 该合成过程根据以下反应图示来进行：

[0092]



a) 化合物 A 的合成

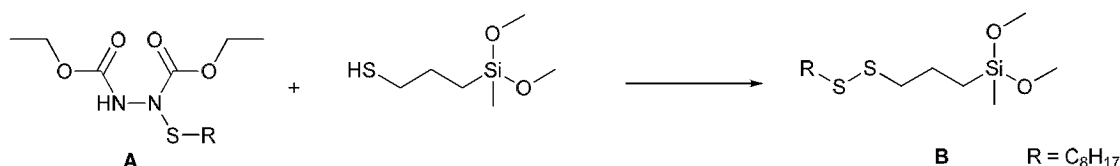


[0093] 在15分钟内向保持在-22℃下的二乙基偶氮二羧酸酯（DEAD，其CAS号为[1972-28-7]）（51.0克，0.293摩尔）在二乙醚（100毫升）的溶液中逐滴加入辛硫醇（45.0克，0.308摩尔）在二乙醚（250毫升）中的溶液。该反应介质的温度保持在-20℃至-25℃之间。随后将该反应介质在-20℃至-25℃的温度下搅拌10-15分钟，并在室温下搅拌1.0-1.5

小时。在减压下 ($T_{\text{浴}} 21^{\circ}\text{C}$, 11 毫巴) 使溶剂蒸发后, 加入石油醚 (400 毫升, $40-60^{\circ}\text{C}$ 的馏分), 并将该混合物冷却至 -18°C 。将二乙基亚肼基二羧酸酯 (10.4 克) 的沉淀过滤, 并用冷石油醚 (2×20 毫升, 在 -18°C 下) 清洗两次。在减压下 ($T_{\text{浴}} 23^{\circ}\text{C}$, 70 毫巴) 使溶剂蒸发后, 获得以红色油形式的产物 A。通过用二氧化硅柱 (洗脱梯度: 石油醚 / 乙酸乙酯, 10/1 至 2/1) 的色谱法进行额外纯化, 使得有可能收集以无色油形式的产物 A (58.3 克, 0.173 摩尔), 其收率为 59%。通过 ^1H NMR 估计的摩尔纯度高于 90%。

[0094] b) 化合物 B 的合成

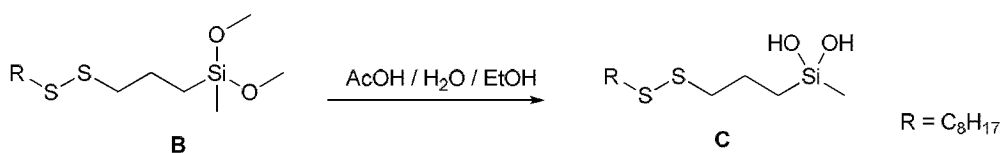
[0095]



[0096] 向化合物 B (57.9 克, 0.181 摩尔) 中加入 3-巯基丙基二甲氧基甲基硅烷 (42.4 克, 0.235 摩尔)。该反应放热。随后在 120°C 下将该反应介质搅拌 2.0-3.5 小时。经冷却后, 加入石油醚 (550 毫升, $40-60^{\circ}\text{C}$ 的馏分)。经 12 小时, 将混合物冷却至 -18°C 。将二乙基亚肼基二羧酸酯 (28.9 克, 收率为 91%) 的沉淀过滤, 并用石油醚 (2×20 毫升, $40-60^{\circ}\text{C}$ 的馏分, -18°C) 清洗两次。在减压下 ($T_{\text{浴}} 45^{\circ}\text{C}$, 12 毫巴) 使溶剂蒸发后, 将所得的油在真空下蒸馏 (所收集馏分的沸点为 98°C (3.0×10^{-2} 毫巴) 至 102°C (4.3×10^{-2} 毫巴))。获得以无色油形式的产物 B (53.8 克, 0.167 摩尔), 其收率为 92%。通过 ^1H 和 ^{29}Si NMR 估计的摩尔纯度高于 96% (剩余的 4% 由未反应的产物 A 组成)。

[0097] c) 化合物 C 的合成

[0098]



[0099] 向 0.5% 的乙酸、水 (105 毫升) 和乙醇 (530 毫升) 的混合物中加入化合物 B (53.0 克, 0.163 摩尔)。将该溶液在室温下搅拌 2-3 小时, 随后将该混合物倒入水 (3600 毫升) 中。用二乙醚 (3×300 毫升) 提取产物。在减压下 ($T_{\text{浴}} 21^{\circ}\text{C}$) 使溶剂蒸发后, 将所得的油 (60 克) 在 -20°C 下的石油醚 (850 毫升, $40-60^{\circ}\text{C}$ 的馏分) 中经 12 至 15 小时而重结晶。将该晶体 (30.1 克) 过滤, 用石油醚 (2×80 毫升, -18°C) 清洗并随后在减压下干燥 2 至 3 小时。在减压下 ($T_{\text{浴}} 21^{\circ}\text{C}$) 将该滤液蒸发至 200-250 毫升, 并在 -20°C 下结晶 2 至 3 小时, 将该另外的晶体 (5.4 克) 过滤, 用石油醚 (2×25 毫升, -18°C) 清洗, 并随后在减压下干燥 2 至 3 小时。

[0100] 将该两部分晶体合并, 随后在石油醚 (580 毫升, $40-60^{\circ}\text{C}$ 的馏分)、 Et_2O (230 毫升) 的混合物中重结晶 12 小时。经过滤后, 用石油醚 (2×60 毫升, -18°C) 清洗, 随后在减压下使残余溶剂蒸发 2-3 小时, 获得以白色固体形式的产品 C (30.1 克, 0.101 摩尔), 其收率为 62%, 熔点为 57°C 。通过 ^1H 和 ^{29}Si NMR 估计的摩尔纯度高于 98%。

[0101] 通过将母液进行补充结晶, 该收率可达到 70%。

[0102] III-2 橡胶组合物的制备

[0103] 以如下方式进行下文的试验：向密炼机中引入二烯弹性体（SBR 和 BR 共混物）、二氧化硅（补充以少量碳黑）、偶联剂，捏和 1 至 2 分钟后，随后引入各种其他成分（除了硫化体系），该密炼机填充 70% 且初始容器温度为约 90℃。随后在一个阶段中（该捏和的总持续时间等于约 5 分钟）进行热机械加工（非生产阶段）直至达到约 165℃ 的最大“滴落”温度。将由此得到的混合物回收并冷却，随后在 50℃ 下用外部混合器（均匀修整器）加入遮盖剂（当其存在时）和硫化体系（硫和亚磺酰胺加速剂），将该结合的混合物混合（生产阶段）约 5 至 6 分钟。

[0104] 接着，将由此获得的组合物压延成片材（厚度为 2 至 3 毫米）形式或者薄膜形式的橡胶，以测量它们的物理或机械性质，或者压延成可直接使用（经切割和 / 或装配成所需尺寸后）的成型件的形式，例如作为轮胎的半成品（特别是轮胎的胎面）而直接使用。

[0105] III-3 橡胶组合物的表征

[0106] III-3.1 试验 1

[0107] 此试验的目的在于证明，与作为“标准”橡胶组合物但使用通常用于轮胎胎面的橡胶组合物中的偶联剂并以二氧化硅作为增强填料的橡胶组合物相比，包含根据本发明的有机硅烷（作为偶联剂）的“标准”橡胶组合物的性能得以改进；本文中的词语“标准”理解为意指该组合物包含通常用于轮胎的橡胶组合物中的硫化体系。

[0108] 为此，制备三种基于二烯弹性体（SBR/BR 共混物）的组合物（用高度分散的二氧化硅（HDS）增强），这些组合物的实质性区别在于以下技术特征：

[0109] - 组合物 C1 是对照“标准”组合物，其包含作为偶联剂的化合物 TESPT（商标名：“Si69”），

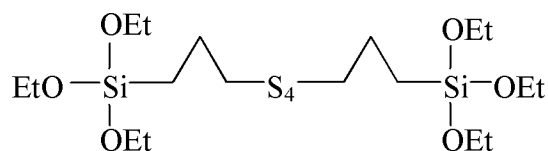
[0110] - 组合物 C2 是“标准”组合物，其包含作为偶联剂的化合物 TESP（商标名：“Si266”），

[0111] - “标准”组合物 C3 包含根据本发明的有机硅烷：(3-(辛基二硫烷基)丙基)甲基硅烷二醇作为偶联剂。

[0112] 为了使组合物 C1 至 C3 的性质可比，与对照组合物 C1 相比，组合物 C2 至 C3 所使用的偶联剂在硅含量上是等摩尔的。

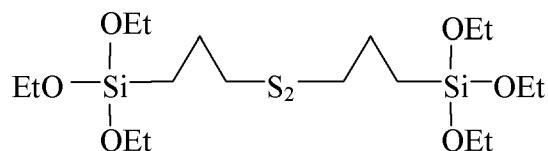
[0113] 用于对照组合物 C1 的常规偶联剂为 TESPT。再次提到的是，TESPT 为双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物，其具有如下结构式（Et = 乙基）：

[0114]



[0115] 用于组合物 C2 中的偶联剂为 TESP，其为双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物，并且因此较接近于根据本发明的偶联剂：(3-(辛基二硫烷基)丙基)甲基硅烷二醇，因为 TESP 也是二硫化物。TESP 具有以下结构式：

[0116]



[0117] 表 1 和表 2 给出了各种组合物的配方（表 1- 各种产物的含量以 phr 或每 100 份弹性体中的重量份数表示），并且还给出了各种组合物在固化前和固化后的性质（在 150℃ 下固化约 40 分钟）；该硫化体系由硫和亚磺酰胺组成。

[0118] 首先，对表 2 中关于固化前性质的结果进行研究显示，与对照组合物 C1 相比，仅有包含根据本发明的通式 (I) 的有机硅烷（作为偶联剂）的组合物 C3 使得有可能同时地改进焦烧安全性（焦烧时间 T5 长于 C1 的焦烧时间）并显著改进该组合物的可加工性（门尼值远低于组合物 C1，与 C1 的门尼值相比低 30%）。

[0119] 可注意到，并不包含任何根据本发明的偶联剂的组合物 C2 仍然具有与组合物 C1 相比更好的焦烧安全性。然而，考虑到组合物 C2 的门尼塑性的值高（这使得难以在未固化状态下加工），难以利用这种焦烧安全性能获益。

[0120] 另外，对这些组合物的固化后性能进行考察显示，非常显著地，不同于组合物 C2，包含根据本发明的有机硅烷（作为偶联剂）的组合物 C3 所具有的滞后性与对照组合物 C1 的滞后性相比完全相同，而对于组合物 C2，观察到大幅升高的滞后性（ $\tan(\delta)_{\text{最大}}$ 和 ΔG^* 值高）。滞后性是轮胎滚动阻力的公认指标；滞后性越低，则滚动阻力越低，因此装有这种轮胎的机动车辆的能量消耗也越低。

[0121] 显而易见的是，相对于对照标准组合物，包含根据本发明的通式 (I) 的有机硅烷（作为偶联剂）的组合物使得有可能获得相等的或者甚至改进（可加工性、焦烧安全性）的性质。

[0122] 可进一步注意到的是，从环境视角来看，使用根据本发明的有机硅烷是特别有利的。尤其是，使用根据本发明的有机硅烷使得有可能处理释放 VOC（挥发性有机化合物）的问题。实际上，根据本发明的有机硅烷并不具有任何烷氧基（如 TESPT 或 TESP 的乙氧基），在该橡胶组合物自身的制造过程中，以及在掺入了这些组合物的橡胶制品的固化过程中，该烷氧基是释放醇类（在 TESPT 和 TESP 的情况下为乙醇）的源头。

[0123] III-3.1 试验 2

[0124] 此试验的目的在于证明，与不含锌而使用通常用于轮胎胎面的橡胶组合物中的偶联剂并以二氧化硅作为增强填料的橡胶组合物相比，包含根据本发明的有机硅烷作为偶联剂的不含锌的橡胶组合物的性能得以改进。

[0125] 为此，制备四种基于二烯弹性体（SBR/BR 共混物）的组合物（用高度分散的二氧化硅（HDS）增强），这些组合物的实质性区别在于以下技术特征：

[0126] - 组合物 C1 是对照“标准”组合物，其包含锌（1.5phr 的 ZnO）和作为偶联剂的化合物 TESPT（商标名：“Si69”），该化合物 TESPT 与试验 1 中的 TESPT 相同，

[0127] - 组合物 C' 1，其对应于组合物 C1，但不含锌，

[0128] - 组合物 C' 2，其为不含锌但包含作为偶联剂的化合物 TESP（商品名：“Si266”）的组合物，

[0129] - 组合物 C' 3，其不含锌但包含根据本发明的有机硅烷：(3-(辛基二硫烷基)丙基)甲基硅烷二醇作为偶联剂。

[0130] 为了使组合物 C1 和 C' 1 至 C' 3 的性质可比，与对照组合物 C1 相比，组合物 C' 1 至 C' 3 所使用的偶联剂在硅含量上是等摩尔的。

[0131] 表 3 和表 4 给出了各种组合物的配方（表 3- 各种产物的含量，其以 phr 或每 100

份弹性体中的重量份数来表示)及其在固化前的性质。

[0132] 如预期的,通过阅读表 4 观察到,从组合物 C'1 移除锌会造成可加工性降低(门尼值升高)和焦烧时间 T5 缩短,并因此造成焦烧安全性降低(与对照组合物 C1 相比)。

[0133] 组合物 C'2 具有可接受的焦烧时间 T5,但是可加工性不可接受地降低(门尼值显著升高)。

[0134] 在另一方面,非常令人惊异的是,观察到包含根据本发明的有机硅烷(作为偶联剂)的组合物 C'3 不仅具有与对照组合物 C1(其包含通常量的锌)相等的焦烧时间,而且具有与此同一组合物相比大幅改进的可加工性。

[0135] 显而易见的是,不同于包含其他偶联剂(包括化学式不同于本发明的有机硅烷二硫化物)的组合物,包含根据本发明的通式(I)的有机硅烷(作为偶联剂)的组合物使得有可能获得相对于对照标准组合物相等的或者甚至改进的未固化状态下的性质,而不使用锌。

[0136] 将注意到,从环境视角来看,就试验 1 中提及的释放 VOC 的问题而言,并就从橡胶组合物的硫化体系移除锌而不使此组合物的性能劣化的可能性而言,使用根据本发明的有机硅烷是特别有利的。

[0137] 表 1

[0138]

组合物编号	C1	C2	C3
SBR(1)	70	70	70
BR(2)	30	30	30
二氧化硅(3)	80	80	80
偶联剂(4)	6.4	—	—
偶联剂(5)	—	5.8	—
偶联剂(6)	—	—	7.2
碳黑(7)	5	5	5
MES 油(8)	6	6	6
增塑树脂(9)	20	20	20
DPG(10)	1.5	1.5	1.5
抗臭氧蜡(11)	1.5	1.5	1.5
ZnO(12)	1.5	1.5	1.5
抗氧化剂(13)	2	2	2

硬脂酸 (14)	2	2	2
硫	1	1	1
加速剂 (15)	2	2	2

[0139] (1) 具有 25% 的苯乙烯、59% 的 1,2- 聚丁二烯单元和 20% 的反 -1,4- 聚丁二烯单元的 SSBR($T_g = -24^{\circ}\text{C}$) ;含量以干燥的 SBR 表示 (SBR 用 9% 的 MES 油增容,即 SSBR+ 油的总合等于 76phr) ;

[0140] (2) 具有 0.7 % 的 1,2-、1.7 % 的反 -1,4-、98 % 的顺 -1,4- 的 BR(Nd) ($T_g = -105^{\circ}\text{C}$) ;

[0141] (3) 来自 Rhodia 的二氧化硅“ZEOSIL 1165 MP”,其为微珠形式 (BET 和 CTAB :约 150-160 平方米 / 克) ;

[0142] (4) TESPT(来自 Evonik-Degussa 的“SI69”) ;

[0143] (5) TESPD(来自 Evonik-Degussa 的“Si266”) ;

[0144] (6) (3-(辛基二硫烷基) 丙基) 甲基硅烷二醇 (合成产物) ;

[0145] (7) N234(Evonik-Degussa) ;

[0146] (8) MES 油 (来自 Shell 的“Catenex SNR”) ;

[0147] (9) 聚柠檬烯树脂 (来自 DRT 的“Dercolyte L120”) ;

[0148] (10) 二苯胍 (来自 Flexsys 的 Perkacit DPG) ;

[0149] (11) 粗晶和微晶抗臭氧蜡的混合物 ;

[0150] (12) 氧化锌 (工业级 -Umicore) ;

[0151] (13) N-1,3- 二甲基丁基 -N- 苯基 - 对 - 苯二胺 (来自 Flexsys 的“Santoflex 6-PPD”) ;

[0152] (14) 硬脂 (“Pristerene 4931”-Uniqema) ;

[0153] (15) N- 环己基 -2- 苯并噻唑亚磺酰胺 (来自 Flexsys 的“Santocure CBS”)。

[0154] 表 2

[0155]

组合物编号	C1	C2	C3
固化前的性质			
门尼 (MU)	93	121	65
T5(分钟)	21	> 30	> 30
固化后的性质			
ΔG^* (兆帕)	4.75	5.75	4.48
$\tan(\delta)_{\text{最大}}$	0.361	0.389	0.374

[0156] 表 3

[0157]

组合物编号	C1	C' 1	C' 2	C' 3
SBR(1)	70	70	70	70
BR(2)	30	30	30	30
二氧化硅 (3)	80	80	80	80
偶联剂 (4)	6.4	6.4	—	—
偶联剂 (5)	—	—	5.8	—
偶联剂 (6)	—	—	—	7.2
碳黑 (7)	5	5	5	5
MES 油 (8)	6	6	6	6
增塑树脂 (9)	20	20	20	20
DPG(10)	1.5	1.5	1.5	1.5
抗臭氧蜡 (11)	1.5	1.5	1.5	1.5
ZnO(12)	1.5	—	—	—
抗氧化剂 (13)	2	2	2	2
硬脂酸 (14)	2	2	2	2
硫	1	1	1	1
加速剂 (15)	2	2	2	2

[0158] 表 4

[0159]

组合物编号	C1	C' 1	C' 2	C' 3
固化前的性质				
门尼 (MU)	93	97	129	64
T5(分钟)	21	11	18	22