



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104024317 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 03

(21) 申请号 201280061816. 4

(22) 申请日 2012. 12. 12

(30) 优先权数据

1161785 2011. 12. 16 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/075229 2012. 12. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/087693 FR 2013. 06. 20

(71) 申请人 米其林集团总公司

地址 法国克莱蒙 - 费朗

申请人 米其林研究和技术股份有限公司

(72) 发明人 K · 隆尚邦 J · C · 阿劳约达席尔瓦

N · 西博思

(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 唐瑞庭

(51) Int. Cl.

C08K 3/22 (2006. 01)

C08K 5/31 (2006. 01)

C08K 5/5419 (2006. 01)

C08K 5/548 (2006. 01)

C08L 21/00 (2006. 01)

B60C 1/00 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书19页

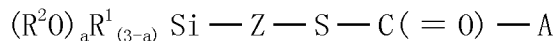
(54) 发明名称

包含封端的巯基硅烷偶联剂的橡胶组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种橡胶组合物,其不含锌或含有小于 0.5 份 /100 份弹性体 (phr) 的锌,且不含胍衍生物或含有小于 0.5phr 的胍衍生物,并基于至少二烯弹性体、作为增强填料的无机填料和对应于通式 (I) 的封端的巯基硅烷;其中: R^1 符号为相同或不同的,每个 R^1 表示选自具有 1 至 18 个碳原子的直链或支链烷基、环烷基或芳基的一价烃基基团; R^2 符号为相同或不同的,每个 R^2 表示氢或选自具有 1 至 18 个碳原子的直链或支链烷基、环烷基或芳基的一价烃基基团;A 符号表示氢或选自具有 1 至 18 个碳原子的直链或支链烷基、环烷基或芳基和具有 2 至 8 个碳原子的直链或支链烷氧基烷基的一价烃基基团;Z 符号表示包含 1 至 18 个碳原子的二价结合基团;a 为等于 1、2 或 3 的整数。

1. 橡胶组合物,其不含锌或包含小于 0.5 份 /100 份弹性体 phr 的锌,且不含胍衍生物或包含小于或等于 0.5phr 的胍衍生物,并基于至少一种二烯弹性体、作为增强填料的一种无机填料和对应于通式 (I) 的一种封端的巯基硅烷:



其中:

- 符号 R^1 为相同或不同的,每个 R^1 表示选自具有 1 至 18 个碳原子的直链或支链烷基、环烷基或芳基的一价烃基;

- 符号 R^2 为相同或不同的,每个 R^2 表示氢或选自具有 1 至 18 个碳原子的直链或支链烷基、环烷基或芳基的一价烃基;

- 符号 A 表示氢或选自具有 1 至 18 个碳原子的直链或支链烷基、环烷基或芳基和具有 2 至 8 个碳原子的直链或支链烷氧基烷基的一价烃基;

- 符号 Z 表示包含 1 至 18 个碳原子的二价结合基团;

-a 为等于 1、2 或 3 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中 Z 包含选自 O、S 和 N 的一种或多种杂原子。

3. 根据权利要求 1 和 2 中任一项所述的组合物,其中 a 等于 3,且 R^2 符号中的至少一个表示选自具有 1 至 18 个碳原子的直链或支链烷基、环烷基或芳基的一价烃基。

4. 根据权利要求 1 和 2 中任一项所述的组合物,其中符号 R^2 表示选自具有 1 至 18 个碳原子的直链或支链烷基、环烷基或芳基的一价烃基。

5. 根据权利要求 4 所述的组合物,其中遵守如下特性:

- R^1 和 R^2 符号选自甲基、乙基、正丙基和异丙基,优选选自甲基和乙基;

-A 符号选自具有 1 至 18 个碳原子的烷基和苯基;

-Z 符号选自 C_1 - C_{18} 亚烷基和 C_6 - C_{12} 亚芳基。

6. 根据权利要求 5 所述的组合物,其中 Z 选自 C_1 - C_{10} 亚烷基,且优选选自亚甲基、亚乙基或亚丙基,更特别地为亚丙基。

7. 根据权利要求 5 和 6 中任一项所述的组合物,其中 R^1 和 R^2 为乙基,A 为庚基且 Z 为亚丙基。

8. 根据权利要求 4 所述的组合物,其中 a 等于 1。

9. 根据权利要求 8 所述的组合物,其中:

- R^1 符号选自甲基、乙基、正丙基和异丙基,优选选自甲基和乙基;

- R^2 选自甲基和乙基,

-A 选自具有 1 至 18 个碳原子的烷基和苯基,

-Z 选自 C_1 - C_{18} 亚烷基和 C_6 - C_{12} 亚芳基。

10. 根据权利要求 9 所述的组合物,其中 Z 选自 C_1 - C_{10} 亚烷基。

11. 根据权利要求 10 所述的组合物,其中 Z 选自 C_1 - C_4 亚烷基。

12. 根据权利要求 9 至 11 中任一项所述的组合物,其中 R^1 符号为甲基。

13. 根据权利要求 9 至 12 中任一项所述的组合物,其中 A 选自具有 1 至 7 个碳原子的烷基和苯基。

14. 根据权利要求 9 至 13 中任一项所述的组合物,其中 R^1 符号为甲基,A 为庚基, R^2 为乙基且 Z 为亚丙基。

15. 根据权利要求 1 和 2 中任一项所述的组合物,其中 R^2 符号表示氢。
16. 根据权利要求 15 所述的组合物,其中 a 等于 2。
17. 根据权利要求 15 所述的组合物,其中 a 等于 1。
18. 根据权利要求 16 和 17 中任一项所述的组合物,其中:
 - R^1 符号选自甲基、乙基、正丙基和异丙基,优选选自甲基和乙基;
 - A 选自具有 1 至 18 个碳原子的烷基和苯基;
 - Z 选自 C_1-C_{18} 亚烷基和 C_6-C_{12} 亚芳基。
19. 根据权利要求 18 所述的组合物,其中 Z 选自 C_1-C_{10} 亚烷基。
20. 根据权利要求 19 所述的组合物,其中 Z 选自 C_1-C_4 亚烷基。
21. 根据权利要求 18 至 20 中任一项所述的组合物,其中 R^1 为甲基。
22. 根据权利要求 18 至 21 中任一项所述的组合物,其中 A 选自具有 1 至 7 个碳原子的烷基和苯基。
23. 根据权利要求 18 至 22 中任一项所述的组合物,其中 R^1 为甲基,Z 为亚丙基且 A 为庚基。
24. 根据权利要求 1 至 23 中任一项所述的组合物,其中所述二烯弹性体选自聚丁二烯、合成聚异戊二烯、天然橡胶、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物。
25. 根据权利要求 1 至 24 中任一项所述的组合物,其中所述增强无机填料为主要的增强填料。
26. 根据权利要求 1 至 25 中任一项所述的组合物,其中所述增强无机填料为硅质或铝质填料。
27. 根据权利要求 1 至 26 中任一项所述的组合物,其中增强无机填料的量大于 50phr,优选为 60 至 140phr 之间。
28. 根据权利要求 1 至 27 中任一项所述的组合物,其中偶联剂的含量相对于增强无机填料的量为 2 重量%至 20 重量%之间,优选地,所述含量小于 15%。
29. 根据权利要求 1 至 28 中任一项所述的组合物,其中偶联剂的含量为 2 至 15phr 之间,优选为 4 至 12phr 之间。
30. 成品或半成品,所述成品或半成品包括根据权利要求 1 至 29 中任一项所述的组合物。
31. 轮胎胎面,所述轮胎胎面包括根据权利要求 1 至 29 中任一项所述的组合物。
32. 轮胎或半成品,所述轮胎或半成品包括至少一种根据权利要求 1 至 29 中任一项所述的组合物。

包含封端的巯基硅烷偶联剂的橡胶组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用无机填料（如二氧化硅）增强的二烯橡胶组合物，其可特别地用于制造轮胎或轮胎半成品，如胎面。

背景技术

[0002] 为了将增强无机填料偶联至二烯弹性体，以已知的方式使用旨在在无机填料（其粒子表面）和二烯弹性体之间提供令人满意的化学和 / 或物理性质的连接的至少双官能的偶联剂（或结合剂）。

[0003] 术语“偶联剂”应理解为以已知的方式意指能够在无机填料和二烯弹性体之间建立令人满意的化学和 / 或物理性质的结合的试剂，这种至少双官能的偶联剂例如具有简化通式“Y-Z-X”，其中：

[0004] -Y 表示能够物理地和 / 或化学地结合至无机填料的官能团（“Y”官能团），这种结合有可能例如在偶联剂的硅原子与无机填料的表面羟基（OH）（例如，当涉及二氧化硅时为表面硅烷醇）之间建立；

[0005] -X 表示能够例如经由硫原子物理地和 / 或化学地结合至二烯弹性体的官能团（“X”官能团）；

[0006] -Z 表示有可能连接 Y 和 X 的二价基团。

[0007] 偶联剂，特别是二氧化硅 / 二烯弹性体偶联剂，已在极大量文献中描述，最公知的是具有烷氧基官能团（即通过定义，“烷氧基硅烷”）作为“Y”官能团以及能够与二烯弹性体反应的官能团（例如多硫化物官能团）作为“X”官能团的双官能有机硅烷。

[0008] 在许多现有的偶联剂中，巯基硅烷经证实为特别有利的；然而，考虑到它们极高的反应性，通常使用封端的巯基硅烷。

[0009] 这里应记住，封端的巯基硅烷以对于本领域技术人员公知的方式为能够在制备橡胶组合物的过程中形成巯基硅烷的硅烷前体（参见例如 US 2002/0115767 A1 或国际申请 W0 02/48256）。这些硅烷前体的分子（下文称为封端的巯基硅烷）具有封端基团而非对应的巯基硅烷的氢原子。封端的巯基硅烷能够在配混和固化过程中通过由氢原子取代封端基团而解封，以导致形成更反应性的巯基硅烷，巯基硅烷定义为具有如下分子结构的硅烷：所述分子结构包含结合至碳原子的至少一个硫醇（-SH）（巯基-）基团和至少一个硅原子。因此，这些封端的巯基硅烷偶联剂通常在封端的巯基硅烷的活化剂的存在下使用，所述封端的巯基硅烷的活化剂的作用是引发、促进或增大封端的巯基硅烷的活性，特别地如专利 US7122590 指出。

[0010] 用于轮胎橡胶组合物的这种活化剂或“解封剂”通常由胍（特别是 N, N' - 二苯胍，DPG）组成。

[0011] 申请人的公司已出乎意料地发现，同时不含或几乎不含胍衍生物、且不含或几乎不含氧化锌的包含特定封端的巯基硅烷作为偶联剂的橡胶组合物有可能获得性质折中，所述性质折中类似于在胍衍生物和氧化锌的存在下使用相同的巯基硅烷所获得的性质折中。

[0012] 术语“胍衍生物”应理解为意指具有胍官能团作为主要官能团的有机化合物,如在轮胎组合物中特别地作为硫化促进剂的已知的那些,例如二苯胍(DPG)或二(邻甲苯基)胍(DOTG)。

[0013] 应注意,二烯弹性体通过硫进行硫化被广泛用于橡胶工业,特别是轮胎工业中。为了硫化二烯弹性体,使用相对复杂的硫化体系,所述硫化体系除了包含硫之外,还包含各种硫化促进剂以及一种或多种硫化活化剂(极特别地为锌衍生物,如氧化锌(ZnO)或脂肪酸的锌盐(如硬脂酸锌))。

[0014] 由于这些化合物的已知的相对毒性的性质(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/EC的分类R50),轮胎制造者的中期目标是从橡胶配方中去除锌或其衍生物。

[0015] 然而,发现特别地从由无机填料(如二氧化硅)增强的橡胶组合物中去除氧化锌对未加工态的橡胶组合物的加工特性(“可加工性”)具有极高损害,焦烧时间的降低就工业角度而言绝对无法接受。应记住,在混合器中制备橡胶组合物的过程中,“焦烧”现象快速导致过早硫化(“焦烧”)、导致未加工态的极高粘度,并最终产生几乎不可能操作和工业加工的橡胶组合物。

[0016] 因此,在包含二氧化硅和作为偶联剂的特定的封端的巯基硅烷的组合物中,这些可忽略的实际上甚至不存在的量的胍衍生物和氧化锌的组合使得所述偶联剂有可能出乎意料地反应,而无需存在解封剂,且无所述组合物的性质的劣化。

发明内容

[0017] 因此,本发明的一个主题为一种橡胶组合物,其不含锌或包含小于0.5份/100份弹性体(phr(法文缩写为“pce”))的锌,且不含胍衍生物或包含小于或等于0.5phr的胍衍生物,并基于至少一种二烯弹性体、作为增强填料的一种无机填料和对应于通式(I)的一种封端的巯基硅烷:

[0018] $(R^2O)_a R^1_{(3-a)} Si - Z - S - C(=O) - A$

[0019] 其中:

[0020] - 符号 R^1 为相同或不同的,每个 R^1 表示选自具有1至18个碳原子的直链或支链烷基、环烷基或芳基的一价烃基;

[0021] - 符号 R^2 为相同或不同的,每个 R^2 表示氢或选自具有1至18个碳原子的直链或支链烷基、环烷基或芳基的一价烃基;

[0022] - 符号 A 表示氢或选自具有1至18个碳原子的直链或支链烷基、环烷基或芳基和具有2至8个碳原子的直链或支链烷氧基烷基的一价烃基;

[0023] - 符号 Z 表示包含1至18个碳原子的二价结合基团;

[0024] -a 为等于1、2或3的整数。

[0025] 本发明的另一主题为一种包括这种组合物的成品或半成品,特别是轮胎胎面。

[0026] 本发明的另一主题为一种包括至少一种如上所述的组合物的轮胎或半成品。

具体实施方式

[0027] I. 使用的测量和试验

[0028] 如下所述,在固化前后表征其中测试偶联剂的橡胶组合物。

[0029] I-1. 拉伸测试

[0030] 这些拉伸试验有可能确定弹性应力和断裂性质。除非另外指出,否则根据 1988 年 9 月的法国标准 NF T46-002 进行这些测试。标称割线模量(或表观应力,以 MPa 计)在 100%伸长(表示为 M100)和 300%伸长(M300)下在第二次伸长中(即在为测量本身提供的延伸速率下的适应循环之后)测得。

[0031] I-2. 动力学性质

[0032] 根据标准 ASTM D5992-96,在粘度分析仪(Metravib VA4000)上测量动力学性质 ΔG^* 和 $\tan(\delta)_{\max}$ 。记录在 10Hz 频率在 23°C 下经受简单交流正弦剪切应力的经硫化的组合物的样品(厚度为 4mm,横截面积为 400mm² 的圆柱状试样)的响应。从 0.1%至 50%(向外循环),然后从 50%至 1%(返回循环)进行应变振幅扫描。使用的结果为复数动态剪切模量(G^*)和损耗因数($\tan \delta$)。对于返回循环,显示观察到的 $\tan \delta$ 的最大值($\tan(\delta)_{\max}$)和在 0.1%和 50%应变下的值之间的复数模量差(ΔG^*)(Payne 效应)。

[0033] II. 本发明的详细描述

[0034] 因此,本发明的组合物不含锌或包含小于 0.5 份/100 份弹性体(phr)的锌,且不含胍衍生物或包含小于或等于 0.5phr 的胍衍生物,并基于至少一种二烯弹性体(phr = 份/100 份弹性体,以重量计)、作为增强填料的一种无机填料和对应于通式(I)的一种封端的巯基硅烷。

[0035] 表述“基于……的组合物”应该在本专利申请中理解为意指包含所用的各种组分的混合物和/或反应产物的组合物,这些基本组分中的一些(例如偶联剂)能够或旨在在制造组合物的各个阶段过程中,特别是在其硫化(固化)过程中至少部分地彼此反应。

[0036] 在本说明书中,除非另外明确指出,否则所示的所有百分比(%)均为重量%。

[0037] II-1. 二烯弹性体

[0038] “二烯”弹性体或橡胶应理解为以一般的方式意指至少部分(即均聚物或共聚物)得自二烯单体(具有两个共轭或非共轭的碳-碳双键的单体)的弹性体。

[0039] 二烯弹性体可以以已知的方式分为两类:称为“基本上不饱和的”那些和称为“基本上饱和的”那些。“基本上不饱和的”二烯弹性体应理解为意指至少部分得自共轭二烯单体的二烯源(共轭二烯)单元含量大于 15%(mol%)的二烯弹性体。因此,例如,诸如丁基橡胶或二烯与 α -烯烃的 EPDM 型共聚物的二烯弹性体不落入该定义内,其相反可被描述为“基本上饱和的”二烯弹性体(低或极低的二烯源单元含量,总是低于 15%)。在“基本上不饱和的”二烯弹性体的类别中,“高度不饱和的”二烯弹性体应理解为特别意指具有大于 50%的二烯源(共轭二烯)单元含量的二烯弹性体。

[0040] 根据这些定义,能够用于根据本发明的组合物中的二烯弹性体应更特别地理解为意指:

[0041] (a)-通过聚合具有 4 至 12 个碳原子的共轭二烯单体而获得的任何均聚物;

[0042] (b)-通过使一种或多种共轭二烯彼此共聚或者使一种或多种共轭二烯与一种或多种具有 8 至 20 个碳原子的乙烯基芳族化合物共聚而获得的任何共聚物;

[0043] (c)-通过使乙烯与具有 3 至 6 个碳原子的 α -烯烃以及具有 6 至 12 个碳原子的非共轭二烯单体共聚而获得的三元共聚物,例如,由乙烯和丙烯与上述类型的非共轭二烯

单体（特别地，如 1, 4- 己二烯、亚乙基降冰片烯或二环戊二烯）获得的弹性体；

[0044] (d)- 异丁烯与异戊二烯的共聚物（丁基橡胶），以及所述类型的共聚物的卤化形式，特别是氯化或溴化形式。

[0045] 尽管本发明适用于任何类型的二烯弹性体，但是轮胎领域的技术人员应理解，本发明优选使用基本不饱和的二烯弹性体，特别是如上类型 (a) 或 (b) 的二烯弹性体。

[0046] 如下特别适合作为共轭二烯：1, 3- 丁二烯、2- 甲基-1, 3- 丁二烯、2, 3- 二 ((C₁-C₅) 烷基)-1, 3- 丁二烯（例如 2, 3- 二甲基-1, 3- 丁二烯、2, 3- 二乙基-1, 3- 丁二烯、2- 甲基-3- 乙基-1, 3- 丁二烯或 2- 甲基-3- 异丙基-1, 3- 丁二烯）、芳基-1, 3- 丁二烯、1, 3- 戊二烯或 2, 4- 己二烯。例如，如下适合作为乙烯基芳族化合物：苯乙烯、邻-，间- 或对- 甲基苯乙烯、“乙烯基甲苯”商用混合物、对-(叔丁基) 苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基均三甲基苯、二乙烯基苯或乙烯基萘。

[0047] 所述共聚物可包含 99 重量%至 20 重量%之间的二烯单元和 1 重量%至 80 重量%之间的乙烯基芳族单元。所述弹性体可具有取决于所用聚合条件，特别是改性剂和 / 或无规化试剂的存在或不存在以及所用改性剂和 / 或无规化试剂的量的任何微结构。所述弹性体可为，例如嵌段、无规、序列或微序列弹性体，并可在分散体中或在溶液中制得；它们可为偶联的和 / 或星形支化的，或者可用偶联剂和 / 或星形支化试剂或官能化试剂进行官能化。例如，对于偶联至炭黑，可以提及包含 C-Sn 键的官能团或胺化官能团，例如二苯甲酮；例如对于偶联至诸如二氧化硅的增强无机填料，可以提及例如硅烷醇官能团或具有硅烷醇末端的聚硅氧烷官能团（例如描述于 FR 2 740 778 或 US 6 013 718 中）、烷氧基硅烷基团（例如描述于 FR 2 765 882 或 US 5 977 238 中）、羧基（例如描述于 WO 01/92402 或 US 6 815 473、WO 2004/096865 或 US 2006/0089445 中）或聚醚基团（例如描述于 EP 1 127 909 或 US 6 503 973 中）。也可提及环氧化型的弹性体（如 SBR、BR、NR 或 IR）作为官能化弹性体的其他实例。

[0048] 如下是合适的：聚丁二烯，特别是 1, 2- 单元含量 (mol%) 为 4%至 80%之间的那些或顺式-1, 4- 单元含量 (mol%) 为 80%以上的那些、聚异戊二烯、丁二烯 / 苯乙烯共聚物，特别是 T_g（根据 ASTM D3418 测得的玻璃化转变温度 T_g）为 0℃至 -70℃之间且更特别为 -10℃至 -60℃之间，苯乙烯含量为 5 重量%至 60 重量%之间且更特别为 20 重量%至 50 重量%之间，丁二烯部分的 1, 2- 键含量 (mol%) 为 4%至 75%之间且反式-1, 4- 键含量 (mol%) 为 10%至 80%之间的那些、丁二烯 / 异戊二烯共聚物，特别是异戊二烯含量为 5 重量%至 90 重量%之间且 T_g 为 -40℃至 -80℃的那些，或者异戊二烯 / 苯乙烯共聚物，特别是苯乙烯含量为 5 重量%至 50 重量%之间且 T_g 为 -25℃至 -50℃之间的那些。在丁二烯 / 苯乙烯 / 异戊二烯共聚物的情况中，特别合适的是苯乙烯含量为 5 重量%至 50 重量%之间，更特别地为 10 重量%至 40 重量%之间、异戊二烯含量为 15 重量%至 60 重量%之间，更特别地为 20 重量%至 50 重量%之间、丁二烯含量为 5 重量%至 50 重量%之间，更特别地为 20 重量%至 40 重量%之间、丁二烯部分的 1, 2- 单元的含量 (mol%) 为 4%至 85%之间，丁二烯部分的反式 1, 4- 单元的含量 (mol%) 为 6%至 80%之间、异戊二烯部分的 1, 2- 加上 3, 4- 单元的含量 (mol%) 为 5%至 70%之间，异戊二烯部分的反式-1, 4- 单元的含量 (mol%) 为 10%至 50%之间的那些，更通常地 T_g 为 -20℃至 -70℃之间的任何丁二烯 / 苯乙烯 / 异戊二烯共聚物。

[0049] 总之,特别优选地,根据本发明的组合物的二烯弹性体选自由聚丁二烯 (BR)、合成聚异戊二烯 (IR)、天然橡胶 (NR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物所组成的(高度不饱和的)二烯弹性体。这种共聚物更优选地选自丁二烯/苯乙烯共聚物 (SBR)、异戊二烯/丁二烯共聚物 (BIR)、异戊二烯/苯乙烯共聚物 (SIR)、异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物 (SBIR) 和这些共聚物的混合物。

[0050] 根据特定的实施方案,二烯弹性体主要(即超过 50phr)为 SBR(而不论 SBR 在乳液中制得(“ESBR”)或者 SBR 在溶液中制得(“SSBR”)),或 SBR/BR、SBR/NR(或 SBR/IR)、BR/NR(或 BR/IR),或也可为 SBR/BR/NR(或 SBR/BR/IR) 共混物(混合物)。在 SBR(ESBR 或 SSBR) 弹性体的情况中,特别地使用具有中等苯乙烯含量(例如 20 重量%至 35 重量%之间)或高苯乙烯含量(例如 35 至 45%),丁二烯部分的乙烯基键的含量为 15%至 70%之间,反式 -1,4- 键的含量(mol%)为 15%至 75%之间,且 Tg 为 -10℃至 -55℃之间的 SBR;这种 SBR 可有利地用作与优选具有大于 90%(mol%)的顺式 -1,4- 键的 BR 的混合物。

[0051] 根据另一特定实施方案,二烯弹性体主要(50phr 以上)为异戊二烯弹性体。当本发明的组合物旨在构成轮胎中的如下部分的橡胶基体:某些胎面(例如用于工业车辆)、胎冠增强帘布层(例如工作帘布层、保护帘布层或加箍帘布层)、胎体增强帘布层、胎侧、胎圈、保护层、下层、橡胶块及其他内部橡胶,从而提供轮胎的上述区域之间的界面时情况特别如此。

[0052] “异戊二烯弹性体”应以已知的方式理解为意指异戊二烯均聚物或共聚物,换言之,选自天然橡胶 (NR)、合成聚异戊二烯 (IR)、各种异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物的二烯弹性体。在异戊二烯共聚物中,将特别提及异丁烯/异戊二烯共聚物(丁基橡胶 -IIR),异戊二烯/苯乙烯共聚物 (SIR)、异戊二烯/丁二烯共聚物 (BIR) 或异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物 (SBIR)。该异戊二烯弹性体优选为天然橡胶或合成顺式 -1,4- 聚异戊二烯;在这些合成聚异戊二烯中,优选使用顺式 -1,4- 键的含量(mol%)大于 90%,还更优选大于 98%的聚异戊二烯。

[0053] 根据另一特定实施方案,特别是当旨在用于轮胎胎侧或无内胎轮胎的气密内衬(或其他不透空气的部件)时,根据本发明的组合物可包含至少一种基本上饱和的二烯弹性体,特别是至少一种 EPDM 共聚物或一种丁基橡胶(任选为氯化或溴化的),而不论这些共聚物单独使用或者作为与如上所述的高度不饱和的二烯弹性体,特别是 NR 或 IR, BR 或 SBR 的混合物使用。

[0054] 根据本发明的另一优选实施方案,橡胶组合物包含一种(一种或多种)“高 Tg”二烯弹性体和一种(一种或多种)“低 Tg”二烯弹性体的共混物,所述“高 Tg”二烯弹性体显示 -70℃至 0℃之间的 Tg,所述“低 Tg”二烯弹性体显示 -110℃至 -80℃之间,更优选 -105℃至 -90℃之间的 Tg。所述高 Tg 弹性体优选选自 S-SBR、E-SBR、天然橡胶、合成聚异戊二烯(显示优选大于 95%的顺式 -1,4- 连接体(**enchainement**)的含量(mol%))、BIR、SIR、SBIR 和这些弹性体的混合物。所述低 Tg 弹性体优选包含含量(mol%)至少等于 70%的丁二烯单元;其优选由显示大于 90%的顺式 -1,4- 连接体的含量(mol%)的聚丁二烯 (BR) 组成。

[0055] 根据本发明的另一具体实施方案,橡胶组合物包含例如作为与 0 至 70phr,特别是 0 至 50phr 的低 Tg 弹性体的共混物的 30 至 100phr,特别是 50 至 100phr 的高 Tg 弹性体;

根据另一实施例,其包含在溶液中制得的一种或多种 SBR(对于整个 100phr 而言)。

[0056] 根据本发明的另一具体实施方案,根据本发明的组合物的二烯弹性体包含显示大于 90% 的顺式 -1, 4- 连接体的含量 (mol %) 的 BR(作为低 T_g 弹性体)与一种或多种 S-SBR 或 E-SBR(作为高 T_g 弹性体)的共混物。

[0057] 本发明的组合物可包含仅一种二烯弹性体或者数种二烯弹性体的混合物,所述一种或多种二烯弹性体有可能与除了二烯弹性体以外的任何类型的合成弹性体,实际上甚至与除了弹性体以外的聚合物(例如热塑性聚合物)组合使用。

[0058] II-2. 增强无机填料

[0059] 术语“增强无机填料”应以已知的方式理解为意指任何无机或矿物填料,而无论其颜色或其来源(天然或合成),其相对于炭黑也称为“白填料”、“透明填料”或“非黑填料”,所述无机填料能够单独增强旨在用于制造轮胎胎面的橡胶组合物而无需除了中间偶联剂之外的方式,换言之,所述无机填料就其增强作用方面能够代替常规轮胎级炭黑(特别是用于胎面);这种填料通常以已知的方式特征在于其表面上羟基(-OH)的存在。

[0060] 优选地,增强无机填料为硅质或铝质类型的填料,或者这两类填料的混合物。

[0061] 所用的二氧化硅(SiO₂)可为本领域技术人员已知的任何增强二氧化硅,特别是 BET 比表面积和 CTAB 比表面积均小于 450m²/g,优选为 30 至 400m²/g 的任何沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅。优选高分散性沉淀二氧化硅(HDS),特别是当本发明用于制造显示出低滚动阻力的轮胎时;作为这种二氧化硅的例子,可提及来自 Degussa 的 Ultrasil 7000 二氧化硅、来自 Rhodia 的 Zeosil 1165 MP, 1135 MP 和 1115 MP 二氧化硅、来自 PPG 的 Hi-Sil EZ150G 二氧化硅或者来自 Huber 的 Zeopol 8715, 8745 或 8755 二氧化硅。

[0062] 优选使用的增强氧化铝(Al₂O₃)为具有 30 至 400m²/g,更优选 60 至 250m²/g 之间的 BET 比表面积和至多等于 500nm,更优选至多等于 200nm 的平均粒子尺寸的高分散性氧化铝。作为这种增强氧化铝的非限制性的例子,可特别提及 BaikaloX A125 或 CR125 氧化铝(Baikowski)、APA-100RDX 氧化铝(Condea)、Aluminoxid C 氧化铝(Degussa)或 AKP-G015 氧化铝(Sumitomo Chemicals)。

[0063] 作为能够用于本发明的胎面的橡胶组合物中的无机填料的其他例子,也可提及氢氧化铝(氧化铝)、硅铝酸盐、氧化钛、碳化硅或氮化硅,例如在申请 WO 99/28376、WO 00/73372、WO 02/053634、WO 2004/003067 和 WO 2004/056915 中所述的所有增强类型。

[0064] 当本发明的胎面旨在用于具有低滚动阻力的轮胎时,所用的增强无机填料(特别是如果其为二氧化硅)优选具有 60 至 350m²/g 之间的 BET 比表面积。本发明的一个有利的实施方案在于使用增强无机填料,特别是具有 130 至 300m²/g 范围内的高 BET 比表面积的二氧化硅,因为公认这种填料具有高的增强力。根据本发明的另一优选实施方案,可使用显示出小于 130m²/g,优选在这种情况下 60 至 130m²/g 之间的 BET 比表面积的增强无机填料,特别是二氧化硅(参见例如申请 WO 03/002648 和 WO 03/002649)。

[0065] 增强无机填料以何种物理状态提供并不重要,无论其为粉末、微珠、颗粒、珠粒的形式或任何其他适当的致密化形式。当然,术语“增强无机填料”也理解为意指不同增强无机填料的混合物,特别是如上所述的高度分散性的硅质和/或铝质填料的混合物。

[0066] 本领域技术人员将知晓如何根据所用的无机填料的性质以及根据有关轮胎的类型(例如用于摩托车、客车或诸如货车或重型车辆的多用途车辆的轮胎)来调节增强无机

填料的含量。优选地,增强无机填料的所述含量将选择为 20 至 200phr 之间,更优选 30 至 150phr 之间,特别地大于 50phr 且还更优选 60 至 140phr 之间。

[0067] 在本文中,BET 比表面积以已知的方式使用在“The Journal of the American Chemical Society”,第 60 卷,第 309 页,1938 年 2 月中描述的 Brunauer-Emmett-Teller 法通过气体吸附进行确定,更具体地根据 1996 年 12 月的法国标准 NF ISO 9277(多点(5 点)体积法-气体:氮气-脱气:在 160℃下 1 小时-相对压力范围 p/p_0 :0.05 至 0.17)进行确定。CTAB 比表面积为根据 1987 年 11 月的法国标准 NF T45-007(方法 B)确定的外表面积。

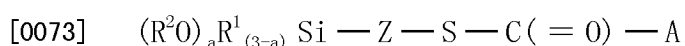
[0068] 最后,本领域技术人员将理解,可使用另一性质(特别是有机性质)的增强填料作为相当于本部分所述的增强无机填料的填料,前提是该增强填料由无机层(如二氧化硅)覆盖,或者该增强填料在其表面包含需要使用偶联剂以形成填料与弹性体之间的结合的官能位点,特别是羟基位点。作为这种有机填料的例子,可提及如在申请 WO 2006/069792 和 WO 2006/069793 中描述的官能化聚乙烯基芳族有机填料。

[0069] 增强无机填料也可与有机增强填料组合使用,所述有机增强填料特别为炭黑,例如常用于轮胎,特别是轮胎胎面中的 HAF、ISAF 或 SAF 型炭黑(例如 N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347 或 N375 炭黑,或者取决于目标应用,更高系列的炭黑,例如 N660、N683 或 N772)。这些炭黑可以以市售的分离状态使用,或者以任何其他形式(例如作为所用的橡胶添加剂中的一些的载体)使用。炭黑可例如已经以母料的形式掺入弹性体中(参见例如申请 WO 97/36724 或 WO 99/16600)。

[0070] 存在于全部增强填料中的炭黑的量可在广泛范围内变化;然而,增强无机填料优选为主要的增强填料。有利地,炭黑以优选小于 10phr 的含量以极小比例使用。在所述区间内,益处源自炭黑的着色(黑色着色剂)和抗 UV 性质,此外还不损害由增强无机填料所贡献的典型性能。当然,本发明的组合物本身可完全不含炭黑。

[0071] II-3. 封端的巯基硅烷

[0072] 使用通式 (I) 的封端的巯基硅烷:



[0074] 其中:

[0075] - 符号 R^1 为相同或不同的,每个 R^1 表示选自具有 1 至 18 个碳原子的直链或支链烷基、环烷基或芳基的一价烃基;

[0076] - 符号 R^2 为相同或不同的,每个 R^2 表示氢或选自具有 1 至 18 个碳原子的直链或支链烷基、环烷基或芳基的一价烃基;

[0077] - 符号 A 表示氢或选自具有 1 至 18 个碳原子的直链或支链烷基、环烷基或芳基和具有 2 至 8 个碳原子的直链或支链烷氧基烷基的一价烃基;

[0078] - 符号 Z 表示包含 1 至 18 个碳原子的二价结合基团;

[0079] -a 为等于 1、2 或 3 的整数。

[0080] Z 可包含选自 O、S 和 N 的一种或多种杂原子。

[0081] 根据第一优选实施方案,a 等于 3,且 R^2 符号中的至少一个表示选自具有 1 至 18 个碳原子的直链或支链烷基、环烷基或芳基的一价烃基。

[0082] 根据本发明的第二实施方案,符号 R^2 表示选自具有 1 至 18 个碳原子的直链或支

链烷基、环烷基或芳基的一价烃基。

[0083] 根据所述第二实施方案的一个优选可选择形式,遵守如下特性:

[0084] $-R^1$ 和 R^2 符号选自甲基、乙基、正丙基和异丙基,优选选自甲基和乙基;

[0085] $-A$ 符号选自具有 1 至 18 个碳原子的烷基和苯基;

[0086] $-Z$ 符号选自 C_1-C_{18} 亚烷基和 C_6-C_{12} 亚芳基。

[0087] 更优选地, Z 选自亚甲基、亚乙基或亚丙基,更特别地亚丙基。特别地, R^1 和 R^2 为乙基, A 为庚基且 Z 为亚丙基。可特别提及 S-辛酰基巯基丙基三乙氧基硅烷。

[0088] 根据本发明的所述第二实施方案的另一优选的可选择形式, a 等于 1。优选地:

[0089] $-R^1$ 符号选自甲基、乙基、正丙基和异丙基,优选选自甲基和乙基;

[0090] $-R^2$ 选自甲基和乙基,

[0091] $-A$ 选自具有 1 至 18 个碳原子的烷基和苯基,

[0092] $-Z$ 选自 C_1-C_{18} 亚烷基和 C_6-C_{12} 亚芳基。

[0093] 更优选地, Z 选自 C_1-C_{10} 亚烷基,还更优选地, Z 选自 C_1-C_4 亚烷基。

[0094] 特别地, R^1 符号为甲基;更特别地, A 选自具有 1 至 7 个碳原子的烷基和苯基。

[0095] 还更优选地, R^1 符号为甲基, A 为庚基, R^2 为乙基且 Z 为亚丙基。

[0096] S-辛酰基巯基丙基乙氧基二甲基硅烷为特别合适的。

[0097] 根据本发明的第三优选实施方案,式 (I) 的封端的巯基硅烷为使得 R^2 符号表示氢。

[0098] 优选地, a 等于 2 或等于 1,且优选地:

[0099] $-R^1$ 符号选自甲基、乙基、正丙基和异丙基,优选选自甲基和乙基;

[0100] $-A$ 选自具有 1 至 18 个碳原子的烷基和苯基;

[0101] $-Z$ 选自 C_1-C_{18} 亚烷基和 C_6-C_{12} 亚芳基。

[0102] 根据一个优选的可选择形式, Z 选自 C_1-C_{10} 亚烷基,更优选地, Z 选自 C_1-C_4 亚烷基。

[0103] 优选地, R^1 为甲基,优选地, A 选自具有 1 至 7 个碳原子的烷基和苯基;特别地, R^1 为甲基, Z 为亚丙基且 A 为庚基。

[0104] 举例而言, S-辛酰基巯基丙基羟基二甲基硅烷和 S-辛酰基巯基丙基二羟基甲基硅烷是特别合适的。

[0105] 本领域技术人员将知晓如何根据本发明的具体实施方案,特别是根据所用的增强无机填料的量来调节式 (I) 的封端的巯基硅烷的含量,优选含量为相对于增强无机填料的量为 2 重量%至 20 重量%之间;更特别地优选小于 15% 的含量。

[0106] 鉴于上述量,通常,封端的巯基硅烷的含量优选为 2 至 15phr 之间。在所述最小值以下,则存在效果不足的风险,而在所推荐的最大值以上,则通常观察不到更多的改进,同时组合物的成本增加;由于这些不同原因,所述含量还更优选为 4 至 12phr 之间。

[0107] II-4. 各种添加剂

[0108] 根据本发明的橡胶组合物也可包含通常用于旨在制造轮胎,特别是胎面的弹性体组合物中的常用添加剂中的全部或一部分,例如增塑剂或增量油(无论增量油为芳族或非芳族性质)、颜料、保护剂(如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、抗氧化剂)、抗疲劳剂、增强树脂、亚甲基受体(例如线性酚醛树脂)或亚甲基给体(例如 HMT 或 H3M)(例如在申请 WO 02/10269 中所述)、基于硫或硫给体和/或过氧化物和/或双马来酰亚胺、硫化促进剂或硫化活化剂

(当然除了锌基活化剂之外(或者根据组合物中锌的 0.5phr 最大值,且优选小于 0.3phr))的交联体系。

[0109] 优选地,这些组合物包含选自如下的至少一种化合物作为优选的非芳族或极弱芳族的增塑剂:环烷油、石蜡油、MES 油、TDAE 油、甘油酯(特别是三油酸酯)、显示出优选大于 30℃的高 T_g 的增塑烃类树脂,以及这些化合物的混合物。

[0110] 除了偶联剂以外,这些组合物也可包含偶联活化剂、能够以已知的方式通过改进无机填料在橡胶基质中的分散并降低组合物的粘度,从而改进组合物在未加工态的可加工性的用于增强无机填料的覆盖剂(包含例如单独的官能团 Y)或更通常的加工助剂,这些加工助剂例如为可水解硅烷,如烷基烷氧基硅烷(特别是烷基三乙氧基硅烷)、多元醇、聚醚(例如聚乙二醇)、伯胺,仲胺或叔胺(例如三烷醇胺)、羟基化或可水解 POS(例如 α , ω -二羟基聚有机硅氧烷(特别是 α , ω -二羟基聚二甲基硅氧烷)),或脂肪酸(例如硬脂酸)。

[0111] II-5. 橡胶组合物的制造

[0112] 本发明的橡胶组合物根据本领域技术人员公知的一般程序使用两个连续的制备阶段在适当的混合器中制得:在直至 130℃至 200℃之间,优选 145℃至 185℃之间的最大温度的高温下进行热机械操作或捏合的第一阶段(有时称为“非制备”阶段),接着在通常在 120℃以下,例如 60℃至 100℃之间的较低温度下进行机械操作的第二阶段(有时称为“制备”阶段),在此结束阶段过程中掺入交联或硫化体系。

[0113] 根据本发明的一个优选实施方案,在第一“非制备”阶段过程中,通过捏合将除了硫化体系之外的本发明的组合物的所有基本成分(即增强无机填料、式(I)的偶联剂和炭黑)紧密掺入二烯弹性体中,换言之,在一个或多个步骤中将至少这些各种基本成分引入混合器中并热机械捏合,直至达到 130℃至 200℃之间,优选 145℃至 185℃之间的最大温度。

[0114] 举例而言,第一(非制备)阶段在单个热机械步骤中进行,在此过程中将除了交联体系之外的所有必要成分,任选的补充覆盖剂或加工助剂和各种其他添加剂引入适当的混合器,如常规密闭式混合器。在该非制备阶段中,捏合的总持续时间优选为 1 至 15min 之间。在将在所述第一非制备阶段过程中获得的混合物冷却之后,然后在低温下将硫化体系通常掺入外部混合器(如开炼机)中;然后混合所有物质(制备阶段)数分钟,例如 2 至 15min 之间。

[0115] 当使用覆盖剂时,所述覆盖剂的掺入可与无机填料同时完全在非制备阶段过程中进行,或者与硫化体系同时完全在制备阶段过程中进行,或者在两个连续阶段中分开。

[0116] 应注意,有可能将覆盖剂的全部或一部分以负载(预先进行设置于载体上)于与对应于该化合物的化学结构相容的固体上的形式引入。例如,当在如上两个连续阶段中分开时,可能有利的是在将覆盖剂的第二部分设置于载体上之后引入外部混合器,以促进其掺入和分散。

[0117] 合适的硫化体系优选基于硫和主硫化促进剂,特别是次磺酰胺型促进剂。除了锌和任何锌衍生物(如 ZnO)之外,或者当观察到组合物的锌含量小于 0.5phr 且优选小于 0.3phr 时,各种已知的次硫化促进剂或硫化活化剂可添加至所述硫化体系,它们在第一非制备阶段过程中和/或在制备阶段过程中掺入,例如脂肪酸,如硬脂酸、胍衍生物(特别是二苯胍)(当观察到组合物的锌含量小于 0.5phr 且优选小于 0.3phr 时)等。

[0118] 硫含量优选为在 0.5 和 3.0phr 之间,主促进剂含量优选为在 0.5 和 5.0phr 之间。

[0119] 随后将由由此获得的最终组合物压延为例如片材或板材的形式以特别用于实验室表征,或者将由由此获得的最终组合物挤出为可用作例如客车轮胎胎面的橡胶成型件的形式。

[0120] 硫化(或固化)以已知的方式在通常 130℃至 200℃之间的温度下进行足够的时间,所述时间可特别地随着固化温度、采用的硫化体系和所考虑的组合物的硫化动力学而例如在 5 至 90min 之间变化。

[0121] 本发明涉及上述的“未加工”状态(即硫化之前)以及“经固化”或经硫化状态(即交联或硫化之后)的橡胶组合物。根据本发明的组合物可单独使用或者作为与可用于制造轮胎的任何其他橡胶组合物的共混物(即作为混合物)使用。

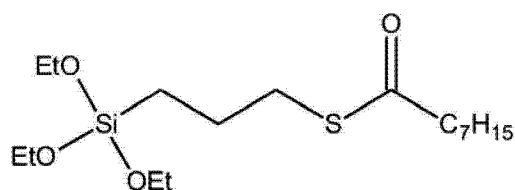
[0122] III- 实施本发明的实施例

[0123] III-1 所用的封端的巯基硅烷

[0124] III-1.1 硅烷 NXT(巯基硅烷“M1”)

[0125] 应记住,硅烷 NXT 为具有展开式(Et = 乙基)的 S- 辛酰基巯基丙基三乙氧基硅烷:

[0126]

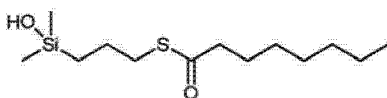


[0127] 在实施例中使用由 GE Silicones 以名称“Silane NXT™”销售的 S- 辛酰基巯基丙基三乙氧基硅烷。

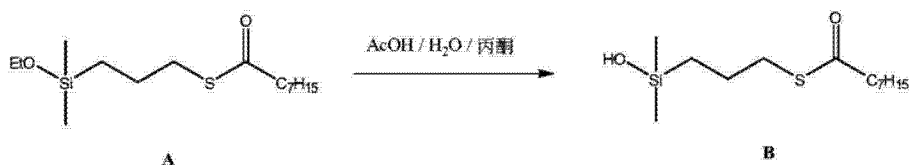
[0128] III-1.2 S- 辛酰基巯基丙基羟基二甲基硅烷(巯基硅烷“M2”)

[0129] 在如下测试中所用的封端的巯基硅烷中的一者为下式的 S- 辛酰基巯基丙基羟基二甲基硅烷:

[0130]



[0131]



[0132] 具有 CAS 号 [1024594-66-8] 的 S- 辛酰基巯基丙基乙氧基二甲基硅烷 A 的制备描述于米其林专利申请 FR 2 940 301/WO 2010072682 中。

[0133] 产物 B 通过在催化酸性介质中水解而制得。

[0134] 将 S- 辛酰基巯基丙基乙氧基二甲基硅烷 A (59.0g, 0.194mol) 添加至 1% 乙酸、脱矿质水 (60ml) 和丙酮 (300ml) 的混合物中。溶液在环境温度下搅拌 1.5-2 小时。在减压下在 20-23℃下蒸发溶剂之后,获得的混合物在硅胶柱上层析 (1:1 比例的石油醚和乙酸乙

酯的洗脱液混合物)。

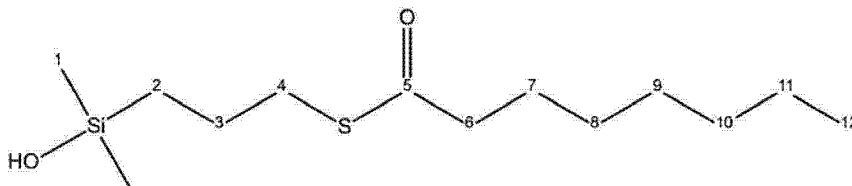
[0135] 在减压下在 20-24℃ 下蒸发溶剂之后, 获得油 (41g, 0.148mol, 76% 的产率)。

[0136] NMR 分析证实了以大于 97% 的摩尔纯度获得的 S- 辛酰基巯基丙基羟基二甲基硅烷的结构。

[0137] NMR 分析在 d_6 - 丙酮中进行。

[0138] 校正: 对于丙酮的残余 1H 信号 1.98ppm, 对于 ^{13}C 的信号 29.8ppm。

[0139]



[0140]

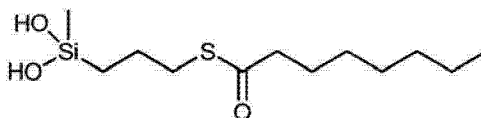
原子	$\delta ^1H$ (ppm)	$\delta ^{13}C$ (ppm)
1	-0.01	-0.3
2	0.56	17.9
3	1.55	24.5
4	2.80	32.2
5	-	198.7
6	2.48	44.2
7	1.55	26.0
8	1.18 $\rightarrow$ 1.29	29.3
9	1.18 $\rightarrow$ 1.29	31.3
10	1.18 $\rightarrow$ 1.29	32.0
11	1.18 $\rightarrow$ 1.29	23.0
12	0.81	14.0
OH	$\sim$ 4.30	-

[0141]

[0142] 化学位移 ^{29}Si : 16.3ppm (相对于 TMS 校正)

[0143] III-1. 3S- 辛酰基巯基丙基二羟基甲基硅烷 (巯基硅烷“M3”)

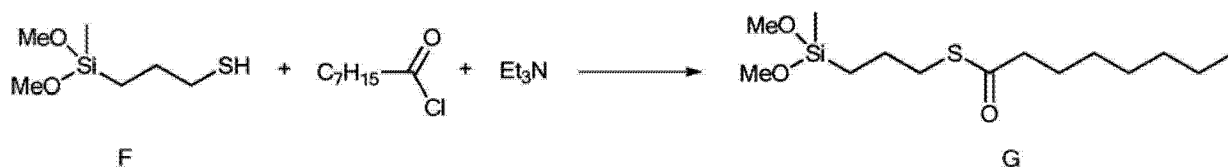
[0144]



[0145] a) 具有 CAS 号 [828241-23-2] 的 S- 辛酰基巯基丙基二甲氧基甲基硅烷的制备:

[0146] 中间产物 G 可根据描述于申请 WO 2005007660 中的程序在两相介质中制得。另一可能性在于根据如下程序制备所述中间产物 G。

[0147]

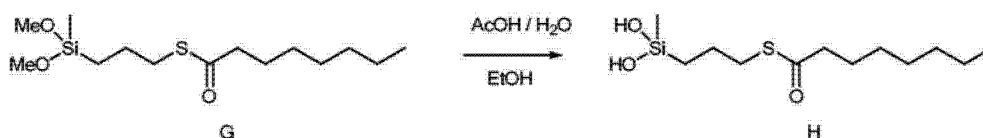


[0148] 在 30 分钟内将辛酰氯 (18.0g, 0.111mol) 逐滴添加至在惰性气氛下的保持在 5°C 下的具有 CAS 号 [31001-77-1] 的 3-巯基丙基二甲氧基甲基硅烷 F (20.0g, 0.111mol) 和三乙胺 (11.2g, 0.111mol) 在环己烷 (200ml) 中的溶液中。反应介质的温度保持在 5 至 8°C 之间。随后在环境温度下搅拌反应介质 15 小时。三乙胺盐酸盐沉淀 $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ 在 Celite 上过滤。在减压下在 25°C 下蒸发溶剂之后, 具有 CAS 号 [828241-23-2] 的 S-辛酰基巯基丙基二甲氧基甲基硅烷 G (32.6g, 0.106mol) 以 96% 的产率以无色油的形式获得。

[0149] NMR 分析证实了以大于 98% 的摩尔纯度获得的产物的结构。

[0150] b) S-辛酰基巯基丙基二羟基甲基硅烷的制备:

[0151]



[0152] 将 S-辛酰基巯基丙基二甲氧基甲基硅烷 G (42.0g, 0.137mol) 添加至 0.5% 乙酸、水 (85ml) 和乙醇 (250ml) 的混合物中。溶液在环境温度下搅拌 4 小时, 然后将混合物倒入氯化钠 (70g) 在水 (1600ml) 中的溶液上。用乙醚提取产物 (两次 250ml)。在减压下在 15°C 下蒸发溶剂之后, 所获得的固体在 -20°C 下从戊烷 (400ml) 中重结晶 4 至 5 小时。晶体过滤并在过滤器上干燥 30min, 然后在减压下干燥 2-3h。所获得的产物 (24.9g) 具有 63°C 的熔点。在减压下在 15°C 下蒸发滤液之后, 所获得的残余物在 -20°C 下再次从戊烷 (80ml) 中重结晶 4-5 小时。该第二馏分 (6.5g) 具有 63°C 的熔点。

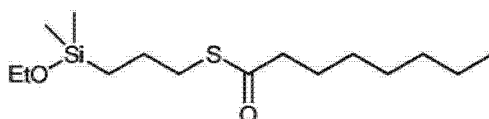
[0153] 合并两个馏分, 然后从石油醚 (600ml) 和乙醇 (10ml) 的混合物中重结晶 12 小时。在过滤并在减压下蒸发残余溶剂 2-3 小时之后, 获得熔点为 65°C 的白色固体 (25.8g, 0.093mol, 68% 的产率)

[0154] NMR 分析证实了以大于 93.5% 的摩尔纯度获得的 S-辛酰基巯基丙基二羟基甲基硅烷 H 的结构。

[0155] 如果需要更大的纯度, 从石油醚 (500ml) 和乙醇 (7ml) 的混合物中最终重结晶 15 小时有可能获得摩尔纯度大于 99% 的固体 (16.9g, 产率 44%) (熔点 66°C)。

[0156] III-1.4CAS 号 [1024594-66-8] 为 S-辛酰基巯基丙基乙氧基二甲基硅烷 (巯基硅烷“M4”)

[0157]



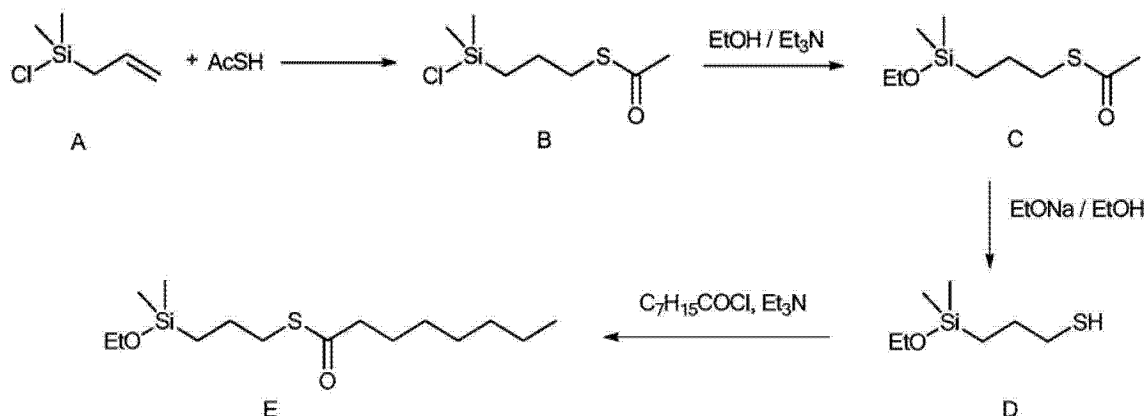
[0158] 该化合物的合成描述于专利申请 FR 2 908 410 (WO 2008055986A2) 的实施例 10 中。对于该程序, 未指出纯度 (然而, 作者描述了黄色油, 而 99.5% 纯度的产物为无色)。

[0159] 有可能通过使用直接起始于氯硅烷而非烷氧基硅烷的程序来制备产物, 如之前的

专利申请中所述。有可能以 99.5% 的摩尔纯度分离最终产物。

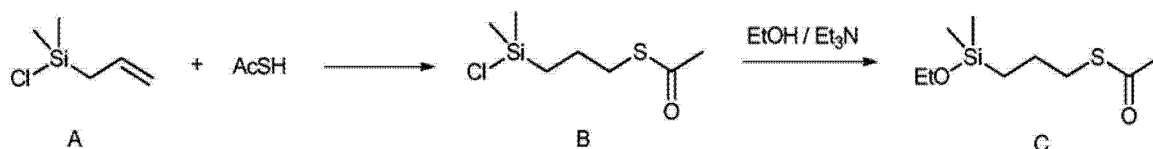
[0160] 总体方案：

[0161]



[0162] a) 具有 CAS 号 [1024594-63-5] 的 S-(乙酰基) 巯基丙基乙氧基二甲基硅烷 C 的合成

[0163]

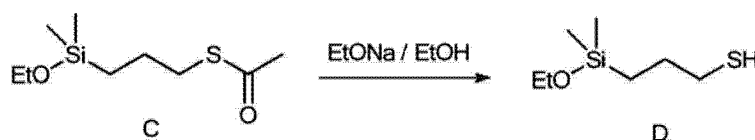


[0164] 在氩气下在环境温度下将硫代乙酸 (25.5g, 0.335mol) 添加至具有 CAS 号 [4028-23-3] 的烯丙基二甲基氯硅烷 A (45.1g, 0.335mol) 中。反应为放热的。在 85-95℃ 下搅拌反应介质 3.5 小时。在返回至环境温度之后, 在 15-20min 内在氩气下在 0℃ 下将未分离的中间产物硅烷 B 逐滴添加至三乙胺 (51.2g, 0.506mol) 在纯乙醇 (200ml) 中的溶液中。在环境温度下搅拌 15 小时之后, 过滤三乙胺盐酸盐沉淀 $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ 。在减压下在 40℃ 下蒸发溶剂之后, 将所获得的混合物再溶解于庚烷 (200ml) 中, 通过过滤去除 $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ 残余物。在减压下在 45℃ 下蒸发溶剂之后, 以 64% 的产率获得具有 CAS 号 [1024594-63-5] 的 S-(乙酰基) 巯基丙基乙氧基二甲基硅烷 C (47.2g, 0.215mol)。

[0165] NMR 分析证实了以大于 94% 的摩尔纯度获得的产物的结构。

[0166] b) 具有 CAS 号 [141137-15-7] 的 3-巯基丙基乙氧基二甲基硅烷 D 的制备：

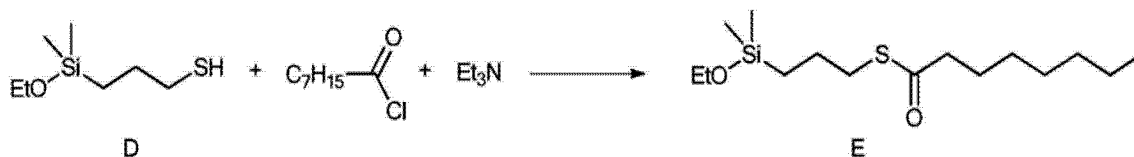
[0167]



[0168] 在氩气下在环境温度下将固体乙醇钠 (2.02g, 0.030mol) 添加至 S-(乙酰基) 巯基丙基乙氧基二甲基硅烷 C (65.4g, 0.297mol) 在纯乙醇 (230ml) 中的溶液中。使反应介质回流 2.5 小时。在返回至环境温度之后, 过滤 NaCl 沉淀并用庚烷 (350ml) 洗涤。在减压下在 45℃ 下蒸发溶剂之后, 所获得的油通过在真空下蒸馏 (60℃ / 10mbar) 而提纯。具有 CAS 号 [141137-15-7] 的 3-巯基丙基乙氧基二甲基硅烷 D (34.7g, 0.195mol) 以 66% 的产率获得。

[0169] NMR 分析证实了以大于 99.5% 的摩尔纯度获得的产物的结构。

[0170] c) 具有 CAS 号 [1024594-66-8] 的 S-辛酰基巯基丙基乙氧基二甲基硅烷 E 的制备



[0172] 在 8°C 下在 15 分钟内在氩气下将 5°C 下的辛酰氯 (31.0g, 0.191mol) 逐滴添加至 3-巯基丙基二甲基乙氧基硅烷 (34.0g, 0.191mol) 在三乙胺 (19.2g, 0.191mol) 和环己烷 (400ml) 中的溶液中。在环境温度下搅拌反应介质 15 小时。过滤三乙胺盐酸盐沉淀 $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ 。所获得的混合物通过快速色谱法 (洗脱液: 石油醚 500-600ml) 提纯。在减压下在 24°C 下蒸发溶剂之后, 具有 CAS 号 [1024594-66-8] 的 S-辛酰基巯基丙基乙氧基二甲基硅烷 E (45.0g, 0.148mol) 以 78% 的产率以无色液体的形式获得。

[0173] NMR 分析证实了以大于 99.5% 的摩尔纯度获得的产物的结构。

[0174] III-2 橡胶组合物的制备

[0175] 如下测试以如下方式进行: 将二烯弹性体 (SBR 和 BR 共混物)、补充少量炭黑的二氧化硅、偶联剂在捏合 1 至 2 分钟后, 连同除了硫化体系之外的各种其他成分引入密闭式混合器中, 所述密闭式混合器为 70% 填充, 并具有大约 90°C 的初始容器温度。然后在一个步骤 (捏合的总持续时间等于大约 5min) 中进行热机械加工 (非制备阶段) 直至达到大约 165°C 的最大滴落 (“tombée”) 温度。将由此获得的混合物回收并冷却, 然后将覆盖剂 (当存在时) 和硫化体系 (硫和次磺酰胺促进剂) 添加至 70°C 下的外部混合器 (同质精整机 (homo-finisseur)) 上, 每一种物质混合 (制备阶段) 大约 5 至 6min。

[0176] 随后, 将由此获得的组合物压延成片 (厚度为 2 至 3mm) 的形式或橡胶薄片的形式以用于测量它们的物理或机械性质, 或者压延成在切割和 / 或组装至所需尺寸之后可直接用作例如轮胎半成品 (特别是轮胎胎面) 的成型件的形式。

[0177] III-3 橡胶组合物的表征

[0178] III-3.1 测试 1

[0179] 该测试的目的在于显示具有二氧化硅作为增强填料的用于轮胎胎面的橡胶组合物在一方面相比于包含同一封端的巯基硅烷以及 DPG 和锌的对照橡胶组合物, 在另一方面相比于包含同一封端的巯基硅烷以及锌, 但不含 DPG 的对照组合物的改进性质, 所述橡胶组合物不含胍衍生物, 更具体地不含 DPG, 且不含锌, 并包含根据本发明的封端的巯基硅烷作为偶联剂。

[0180] 为此, 制备基于二烯弹性体 (SBR/BR 共混物) 的 3 个组合物, 所述 3 个组合物由高分散性二氧化硅 (HDS) 增强, 并具有巯基硅烷 M1 作为偶联剂。

[0181] 这三种组合物基本上区别在于如下技术特性:

[0182] - 组合物 C1 为包含 DPG (1.5phr) 和锌 (1.5phr 的 ZnO) 的对照组合物,

[0183] - 不根据本发明的组合物 C2 对应于组合物 C1, 但不含 DPG,

[0184] - 根据本发明的组合物 C3 不含 DPG 且不含锌。

[0185] 表 1 和 2 给出了各种组合物的配方 (表 1- 以 phr 或重量份 / 100 份弹性体表示的

各种产品的含量),以及在固化(在 150°C 下大约 40min)之后它们的性质;硫化体系由硫和次磺酰胺组成。

[0186] 检查表 2 的结果显示,相比于增强显著更弱的组合物 C2,不含 DPG 和锌的根据本发明的组合物 C3 有可能具有可相比于对照组合物 C1 的增强 (M300/M100)。此外,出乎意料地发现,根据本发明的组合物 C3 显示出降低的滞后性,如相比于对照组合物 C1 显著降低的 $\tan(\delta)_{\max}$ 和 ΔG^* 值所证实;这是轮胎的滚动阻力降低的公认指示,因此是配备这种轮胎的机动车辆的能量消耗降低的公认指示。相比之下,应注意仅不含 DPG 的组合物 C2 显示出比对照组合物 C1 大得多的滞后性。

[0187] III-3.2 测试 2

[0188] 如测试 1 一样,该测试的目的在于显示具有二氧化硅作为增强填料的根据本发明的用于轮胎胎面的橡胶组合物在一方面相比于包含同一封端的巯基硅烷以及 DPG 和锌的对照橡胶组合物,在另一方面相比于包含同一封端的巯基硅烷以及锌,但不含 DPG 的对照橡胶组合物的改进性质,所述橡胶组合物不含胍衍生物,更具体地不含 DPG,且不含锌,并包含不同于测试 1 的封端的巯基硅烷(巯基硅烷 M3)。

[0189] 为此,制备基于二烯弹性体(SBR/BR 共混物)的 3 个组合物,所述 3 个组合物由高分散性二氧化硅(HDS)增强,并具有巯基硅烷 M3 作为偶联剂。

[0190] 这三种组合物基本上区别在于如下技术特性:

[0191] - 组合物 C4 为包含 DPG(1.31phr)和锌(1.2phr 的 ZnO)的对照组合物,

[0192] - 不根据本发明的组合物 C5 对应于组合物 C4,但不含 DPG,

[0193] - 根据本发明的组合物 C6 不含 DPG 且不含锌。

[0194] 表 3 和 4 给出了各种组合物的配方(表 3-以 phr 或重量份/100 份弹性体表示的各种产品的含量),以及在固化(在 150°C 下大约 40min)之后它们的性质;硫化体系由硫和次磺酰胺组成。

[0195] 如测试 1 一样,检查表 4 的结果显示,相比于增强显著更弱的组合物 C5,不含 DPG 和锌的根据本发明的组合物 C6 有可能具有可相比于对照组合物 C4 的增强 (M300/M100)。也发现相比于对照组合物 C4,根据本发明的组合物 C6 显示出显著降低的滞后性(显著降低的 $\tan(\delta)_{\max}$ 和 ΔG^* 值);所述效果显得大于仅不含 DPG 的组合物 C5(其显示出也相对于对照组合物 C4 降低的滞后性)的效果。

[0196] III-3.3 测试 3

[0197] 该测试的目的在于显示具有二氧化硅作为增强填料的根据本发明的用于轮胎胎面的橡胶组合物相比于常规包含市售封端的巯基硅烷 M1、DPG 和锌的对照组合物的改进性质,所述橡胶组合物不含胍衍生物,更具体地不含 DPG,且不含锌,并包含式(I)的其他封端的巯基硅烷(巯基硅烷 M2 和 M4)。

[0198] 为此,制备基于二烯弹性体(SBR/BR 共混物)的 3 个组合物,所述 3 个组合物由高分散性二氧化硅(HDS)增强。

[0199] 这三种组合物基本上区别在于如下技术特性:

[0200] - 组合物 C1 为测试 1 的组合物 C1,

[0201] - 根据本发明的组合物 C7 不含 DPG 和锌,并包含巯基硅烷 M2,

[0202] - 根据本发明的组合物 C8 不含 DPG 和锌,并包含巯基硅烷 M4。

[0203] 应注意,为了能够比较组合物 C1、C7 和 C8 的性质,相比于对照组合物 C1,组合物 C7 和 C8 的封端的巯基硅烷偶联剂在等克分子硅含量下使用。

[0204] 表 5 和 6 给出了各种组合物的配方(表 5-以 phr 或重量份/100 份弹性体表示的各种产品的含量),以及在固化(在 150℃ 下大约 40min)之后它们的性质;硫化体系由硫和次磺酰胺组成。

[0205] 表 6 在此处再次强调如下事实:包含式(I)的不同的封端的巯基硅烷且不含 DPG 和锌的根据本发明的组合物 C7 和 C8 有可能具有可相比于包含封端的巯基硅烷 M1 以及 DPG 和锌的常规对照组合物 C1 的增强(M300/M100)。

[0206] 表 1

[0207]

组合物号	C1	C2	C3
SBR(1)	70	70	70
BR(2)	30	30	30
二氧化硅(3)	70	70	70
巯基硅烷 M1	7.78	7.78	7.78
炭黑(4)	3	3	3
增塑油(5)	15	15	15
增塑树脂(6)	8.5	8.5	8.5
DPG(7)	1.5	—	—
抗臭氧蜡(8)	1.5	1.5	1.5
ZnO(9)	1.5	1.5	—
抗氧化剂(10)	2	2	2
硬脂酸(11)	2	2	2
硫	1	1	1
促进剂(12)	1.6	1.6	1.6

[0208]

[0209] (1) 具有 41% 的苯乙烯,41% 的 1,2-聚丁二烯单元和 37% 的反式-1,4-聚丁二烯单元的 SSBR($T_g = -12^{\circ}\text{C}$);

[0210] (2) 具有 0.7% 的 1,2-;1.7% 的反式-1,4-;98% 的顺式-1,4-的 BR(Nd) ($T_g = -105^{\circ}\text{C}$);

[0211] (3) 来自 Rhodia 的微珠形式的二氧化硅 Zeosil 1165MP (BET 和 CTAB : 大约 $150-160\text{m}^2/\text{g}$) ;

[0212] (4) N234 (Degussa) ;

[0213] (5) 油酸向日葵油 (来自 Cargill 的 Agripure 80) ;

[0214] (6) 聚柠檬烯树脂 (来自 Cray Valley 的 Resine THER 8644) ;

[0215] (7) 二苯胍 (来自 Flexsys 的 Perkacit DPG) ;

[0216] (8) 粗晶和微晶抗臭氧蜡的混合物 ;

[0217] (9) 氧化锌 (工业级 -Umicore) ;

[0218] (10) N-(1, 3- 二甲基丁基)-N- 苯基 - 对 - 苯二胺 (来自 Flexsys 的 Santoflex 6-PPD) ;

[0219] (11) 硬脂精 (Pristerene4931-Uniqema) ;

[0220] (12) N- 环己基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺 (来自 Flexsys 的 Santocure CBS)。

[0221] 表 2

[0222]

组合物号	C1	C2	C3
<u>固化之后的性质</u>			
M300/M100	1. 34	1. 17	1. 37
ΔG^* (MPa)	1. 36	1. 60	0. 96
$\tan(\delta)_{\max}$	0. 239	0. 247	0. 232

[0223] 表 3

[0224]

组合物号	C4	C5	C6
SBR (1)	70	70	70
BR (2)	30	30	30
二氧化硅 (3)	70	70	70
巯基硅烷 M3	5. 94	5. 94	5. 94
炭黑 (4)	3	3	3
增塑油 (5)	15	15	15
增塑树脂 (6)	8. 5	8. 5	8. 5
DPG (7)	1. 5	—	—

抗臭氧蜡 (8)	1.5	1.5	1.5
ZnO(9)	1.5	1.5	—
抗氧化剂 (10)	2	2	2
硬脂酸 (11)	2	2	2
硫	1	1	1
促进剂 (12)	1.6	1.6	1.6

[0225]

[0226] 表 4

[0227]

组合物号	C4	C5	C6
<u>固化之后的性质</u>			
M300/M100	1.21	1.12	1.32
$\Delta G^*(\text{MPa})$	2.42	1.77	1.30
$\tan(\delta)_{\max}$	0.290	0.270	0.268

[0228] 表 5

[0229]

组合物号	C1	C7	C8
SBR(1)	70	70	70
BR(2)	30	30	30
二氧化硅 (3)	70	70	70
巯基硅烷 M1	7.78	—	—
巯基硅烷 M2	—	5.9	—
巯基硅烷 M4	—	—	6.5
炭黑 (4)	3	3	3
增塑油 (5)	15	15	16
增塑树脂 (6)	8.5	8.5	8.5

DPG (7)	1. 5	—	—
抗臭氧蜡 (8)	1. 5	1. 5	1. 5
ZnO (9)	1. 5		—
抗氧化剂 (10)	2	2	2
硬脂酸 (11)	2	2	2
硫	1	1	1
促进剂 (12)	1. 6	1. 6	1. 6

[0230]

[0231] 表 6

[0232]

组合物号	C1	C7	C8
固化之后的性质			
M300/M100	1. 34	1. 26	1. 34
ΔG^* (MPa)	1. 36	1. 27	1. 06