



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1798751 B

(45) 授权公告日 2013.06.19

(21) 申请号 200480015285.0

C08K 5/548 (2006.01)

(22) 申请日 2004.03.23

C08K 9/06 (2006.01)

C07F 7/18 (2006.01)

(30) 优先权数据

10/405,721 2003.04.02 US

(56) 对比文件

W0 03020812 A, 2003.03.13, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

W0 0248256 A, 2002.06.20, 全文.

2005.12.02

US 2776307, 1957.01.01, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/008734 2004.03.23

审查员 林琳

(87) PCT申请的公布数据

W02004/094437 EN 2004.11.04

(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 理查德·W·克鲁斯

罗伯特·J·皮克韦尔

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 贾静环 宋莉

(51) Int. Cl.

C07F 7/08 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 5/5419 (2006.01)

权利要求书6页 说明书16页

(54) 发明名称

用于矿物填充弹性体组合物的偶联剂

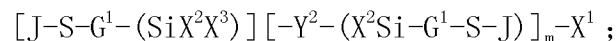
(57) 摘要

公开了一种组合物,该组合物包含至少一种用于连接弹性体和填料的硅烷偶联剂,其中所述硅烷含有至少一个可水解基团,通过将所述硅烷和所述弹性体以及填料配合在一起,释放出该水解基团,得到化合物,该化合物改善了配合的组合物下游加工性能或最终橡胶产品的性能或者两者都得到改善。

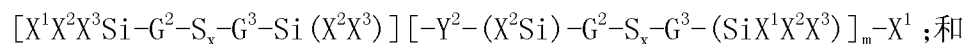
1. 一种组合物,该组合物包含至少一种用于连接弹性体和填料的硅烷偶联剂,其中所述硅烷含有至少一可水解基团,通过将所述硅烷和所述弹性体以及填料配合,释放出可水解基团,得到化合物,该化合物改善了配合组合物的下游加工性能或最终橡胶产品的性能或者两者都得到改善,

其中所述硅烷偶联剂选自单个结构由下列至少一式代表的硅烷:

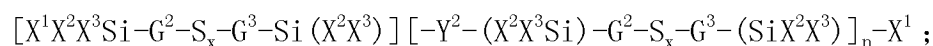
式 1:



式 2:



式 3:



其中,在式 1 至式 3 中:

每一次出现的下标 m 独立地代表从 1 到 1000 的整数;

每一次出现的下标 n 独立地代表从 1 到 1000 的整数;

每一次出现的下标 x 独立地代表从 2 到 20 的整数;

每一次出现的 X^1 独立地选自:可水解基部分: $-Y^1$ 、 $-OR^1$ 和 $R^1C(=O)O-$,其中每一次出现的 R^1 独立地是由含 1 到 20 个碳原子的烃化合物去掉一个氢原子得到的烃部分;

每一次出现的 X^2 和 X^3 独立地选自:氢, R^1 和 X^1 ;

每一次出现的 G^1 、 G^2 和 G^3 独立地选自:通过去掉上述为 R^1 所列的任何基团的一个氢原子形成的烃部分;

每一次出现的 J 独立地选自: $R^1C(=O)-$, $R^1C(=S)-$, $R^1_2P(=O)-$, $R^1_2P(=S)-$, $R^1S(=O)-$ 和 $R^1S(=O)_2-$,其中每一次分开出现的 R^1 如上定义;

每一次出现的 Y^1 独立地选自 $-O-G-(O-G-)_pOR$ 或 $-O-G-(O-G-)_pOH$;每一次出现的 Y^2 独立地选自 $-O-G-(O-G-)_qO-$,

每一次出现的下标 p 独立地代表从 1 到 100 的整数;

每一次出现的下标 q 独立地代表从 1 到 100 的整数;

每一次出现的 G 独立地选自:通过去掉上述为 R^1 所列的任何基团的一个氢原子形成的烃部分;

每一次出现的 R 独立地选自:上述为 R^1 所列的任何基团。

2. 根据权利要求 1 的组合物,其中的 G^1 、 G^2 和 G^3 独立地选自:在相反末端进一步取代的末端直链烷基和 $-CH_2(CH_2)_mCH(CH_3)-$,其中 m 是 0 到 17; $-CH_2CH_2C(CH_3)_2CH_2-$; $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$; $-CH_2CH_2(C_6H_4)CH_2CH_2-$ 和 $-CH_2CH_2(C_6H_4)CH(CH_3)-$,其中 C_6H_4 表示双取代的苯环; $-CH_2CH(CH_3)(C_6H_4)CH(CH_3)CH_2-$,其中 C_6H_4 表示双取代的苯环; $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$ 和 $-CH_2CH(CH_2CH_3)-$; $-CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)-$, $-CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)-$ 和 $-CH_2CH(CH_2CH_2CH_3)-$; $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)-$, $-CH_2C(CH_3)(CH_2CH_3)-$, $-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2-$, $-CH_2CH_2C(CH_3)_2-$ 和 $-CH_2CH[CH(CH_3)_2]-$;任何 $-CH_2CH_2-$ 降冰片基-, $-CH_2CH_2-$ 环己基-的异构体; $-CH_2CH(4\text{-甲基-1-C}_6\text{H}_9)\text{CH}_3$,其中的 C_6H_9 表示 2 位上缺少取代的三取代环己烷环的异构体; $-CH_2CH_2(\text{乙烯基 } C_6H_9)CH_2CH_2-$ 和 $-CH_2CH_2(\text{乙烯基 } C_6H_9)CH(CH_3)-$,其中 C_6H_9 表示三取代环己烷环的任何异构体; $-CH_2CH[CH_2CH_2CH$

$= \text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}-)(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2]$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}\{\text{CH}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2]\}-$ ； $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH} = \text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH} = \text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}-\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}-\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ，和 $-\text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$ 。

3. 根据权利要求2的组合物，其中的 G^1 、 G^2 和 G^3 独立选自： $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 。

4. 根据权利要求1的组合物，其中的 X^1 选自：甲氧基，乙氧基，丙氧基，异丙氧基，丁氧基，苯氧基，苯甲氧基，羟基，和乙酰氧基。

5. 根据权利要求1的组合物，其中的 X^2 和 X^3 独立选自：甲氧基，乙氧基，异丙氧基，甲基，乙基，苯基，丁基，己基，辛基，十二烷基和十八烷基。

6. 根据权利要求1的组合物，其中的 X^1 、 X^2 和 X^3 是相同的烷氧基。

7. 根据权利要求1的组合物，其中G选自：相反末端进一步取代的末端直链烷基； $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ； $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ； $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ ； $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ，其中 C_6H_4 表示双取代的苯环； $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ ，其中 C_6H_4 表示双取代的苯环； $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ ； $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ ； $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$ ； $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{乙 烯 基 } \text{C}_6\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{乙 烯 基 } \text{C}_6\text{H}_9)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ，其中 C_6H_9 表示三取代环己烷环的任何异构体； $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}-)(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2]$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}\{\text{CH}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2]\}-$ ； $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH} = \text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH} = \text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}-\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}-\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ，和 $-\text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$ 。

8. 根据权利要求1的组合物，其中每一次出现的 X^1 独立地选自 $-\text{OH}$ 。

9. 根据权利要求1的组合物，其中 R^1 包括芳基和任何支链或直链的烷基、烯基、芳烃基或芳烷基。

10. 组合物，包括：

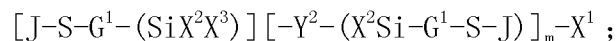
A) 至少一种弹性体

B) 至少一种填料；和

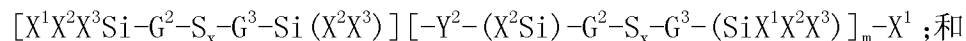
C) 至少一种用于连接弹性体和填料的硅烷偶联剂，其中硅烷含有至少一个可水解基团，通过将所述硅烷和所述弹性体以及填料配合，释放出可水解基团，得到化合物，该化合物改善了配合组合物的下游加工性能或最终橡胶产品的性能或者两者都得到改善，

其中所述硅烷偶联剂选自单个结构由下列至少一式代表的硅烷：

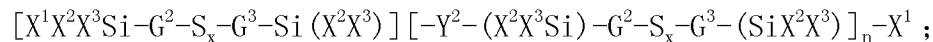
式 1:



式 2:



式 3:



其中,在式 1 至式 3 中:

每一次出现的下标 m 独立地代表从 1 到 1000 的整数;

每一次出现的下标 n 独立地代表从 1 到 1000 的整数;

每一次出现的下标 x 独立地代表从 2 到 20 的整数;

每一次出现的 X^1 独立地选自:可水解基部分: $-Y^1$ 、 $-OR^1$ 和 $R^1C(=O)O-$, 其中每一次出现的 R^1 独立地是由含 1 到 20 个碳原子的烃化合物去掉一个氢原子得到的烃部分;

每一次出现的 X^2 和 X^3 独立地选自:氢, R^1 和 X^1 ;

每一次出现的 G^1 、 G^2 和 G^3 独立地选自:通过去掉上述为 R^1 所列的任何基团的一个氢原子形成的烃部分;

每一次出现的 J 独立地选自: $R^1C(=O)-$, $R^1C(=S)-$, $R^1_2P(=O)-$, $R^1_2P(=S)-$, $R^1S(=O)-$ 和 $R^1S(=O)_2-$, 其中每一次分开出现的 R^1 如上定义;

每一次出现的 Y^1 独立地选自 $-O-G-(O-G-)_pOR$ 或 $-O-G-(O-G-)_pOH$; 每一次出现的 Y^2 独立地选自 $-O-G-(O-G-)_qO-$,

每一次出现的下标 p 独立地代表从 1 到 100 的整数;

每一次出现的下标 q 独立地代表从 1 到 100 的整数;

每一次出现的 G 独立地选自:通过去掉上述为 R^1 所列的任何基团的一个氢原子形成的烃部分;

每一次出现的 R 独立地选自:上述为 R^1 所列的任何基团。

11. 根据权利要求 10 的组合物, 其中每一次出现的 X^1 独立地选自 $-OH$ 。

12. 根据权利要求 10 的组合物, 其中 R^1 包括芳基和任何支链或直链的烷基、烯基、芳烃基或芳烷基。

13. 根据权利要求 10 的组合物, 其中的 G^1 、 G^2 和 G^3 独立地选自:在相反末端进一步取代的末端直链烷基和 $-CH_2(CH_2)_mCH(CH_3)-$, 其中 m 是 0 到 17; $-CH_2CH_2C(CH_3)_2CH_2-$; $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$; $-CH_2CH_2(C_6H_4)CH_2CH_2-$ 和 $-CH_2CH_2(C_6H_4)CH(CH_3)-$, 其中 C_6H_4 表示双取代的苯环; $-CH_2CH(CH_3)(C_6H_4)CH(CH_3)CH_2-$, 其中 C_6H_4 表示双取代的苯环; $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$ 和 $-CH_2CH(CH_2CH_3)-$; $-CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)-$, $-CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)-$ 和 $-CH_2CH(CH_2CH_2CH_3)-$; $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)-$, $-CH_2C(CH_3)(CH_2CH_3)-$, $-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2-$, $-CH_2CH_2C(CH_3)_2-$ 和 $-CH_2CH[CH(CH_3)_2]-$; 任何 $-CH_2CH_2-$ 降冰片基-, $-CH_2CH_2-$ 环己基-的异构体; $-CH_2CH(4\text{-甲基-1-C}_6\text{H}_9)CH_3$, 其中的 C_6H_9 表示 2 位上缺少取代的三取代环己烷环的异构体; $-CH_2CH_2(\text{乙烯基 } C_6H_9)CH_2CH_2-$ 和 $-CH_2CH_2(\text{乙烯基 } C_6H_9)CH(CH_3)-$, 其中 C_6H_9 表示三取代环己烷环的任何异构体; $-CH_2CH[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2C[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2](CH_2CH_3)-$ 、 $-CH_2CH_2CH[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2(C-)(CH_3)[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]$

和 $-\text{CH}_2\text{CH}\{\text{CH}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\}-$; $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$, $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}-\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}-\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, 和 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$ 。

14. 根据权利要求 13 的组合物, 其中的 G^1 、 G^2 和 G^3 独立选自: $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 。

15. 根据权利要求 10 的组合物, 其中 X^1 选自: 甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 异丙氧基, 丁氧基, 苯氧基, 苯甲氧基, 羟基, 和乙酰氧基。

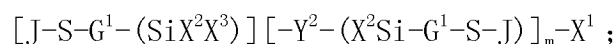
16. 根据权利要求 10 的组合物, 其中的 X^2 和 X^3 独立选自: 甲氧基, 乙氧基, 异丙氧基, 甲基, 乙基, 苯基, 丁基, 己基, 辛基, 十二烷基和十八烷基。

17. 根据权利要求 10 的组合物, 其中的 X^1 、 X^2 和 X^3 是相同的烷氧基。

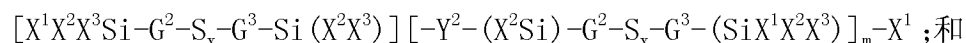
18. 根据权利要求 10 的组合物, 其中 G 选自: 相反末端进一步取代的末端直链烷基; $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$; $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_3)-$, 其中 C_6H_4 表示双取代的苯环; $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, 其中 C_6H_4 表示双取代的苯环; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$; $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{乙 烯 基 } \text{C}_6\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{乙 烯 基 } \text{C}_6\text{H}_9)\text{CH}(\text{CH}_3)-$, 其中 C_6H_9 表示三取代环己烷环的任何异构体; $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{CH}_2\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}-)(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}\{\text{CH}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\}-$; $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$, $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}-\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}-\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, 和 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$ 。

19. 连接弹性体和填料的方法, 包括使用至少一硅烷偶联剂, 其中硅烷含有至少一个可水解基团, 通过将所述硅烷和所述弹性体以及填料配合, 释放出可水解基团, 得到化合物, 该化合物改善了配合组合物的下游加工性能或最终橡胶产品的性能或者两者都得到改善, 其中所述硅烷偶联剂选自单个结构由下列至少一式代表的硅烷:

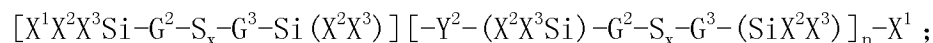
式 1:



式 2:



式 3:



其中, 在式 1 至式 3 中:

每一次出现的下标 m 独立地代表从 1 到 1000 的整数;

每一次出现的下标 n 独立地代表从 1 到 1000 的整数；

每一次出现的下标 x 独立地代表从 2 到 20 的整数；

每一次出现的 X^1 独立地选自：可水解基部分： $-Y^1$ 、 $-OR^1$ 和 $R^1C(=O)O-$ ，其中每一次出现的 R^1 独立地是由含 1 到 20 个碳原子的烃化合物去掉一个氢原子得到的烃部分；

每一次出现的 X^2 和 X^3 独立地选自：氢， R^1 和 X^1 ；

每一次出现的 G^1 、 G^2 和 G^3 独立地选自：通过去掉上述为 R^1 所列的任何基团的一个氢原子形成的烃部分；

每一次出现的 J 独立地选自： $R^1C(=O)-$ 、 $R^1C(=S)-$ 、 $R^1_2P(=O)-$ 、 $R^1_2P(=S)-$ 、 $R^1S(=O)-$ 和 $R^1S(=O)_2-$ ，其中每一次分开出现的 R^1 如上定义；

每一次出现的 Y^1 独立地选自 $-O-G-(O-G-)_pOR$ 或 $-O-G-(O-G-)_pOH$ ；每一次出现的 Y^2 独立地选自 $-O-G-(O-G-)_qO-$ ，

每一次出现的下标 p 独立地代表从 1 到 100 的整数；

每一次出现的下标 q 独立地代表从 1 到 100 的整数；

每一次出现的 G 独立地选自：通过去掉上述为 R^1 所列的任何基团的一个氢原子形成的烃部分；

每一次出现的 R 独立地选自：上述为 R^1 所列的任何基团。

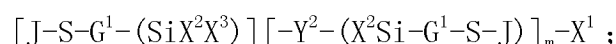
20. 根据权利要求 19 的组合物，其中每一次出现的 X^1 独立地选自 $-OH$ 。

21. 根据权利要求 19 的组合物，其中 R^1 包括芳基和任何支链或直链的烷基、烯基、芳烃基或芳烷基。

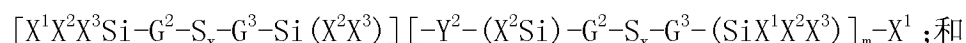
22. 制备连接弹性体和填料的硅烷偶联剂的方法，其中硅烷含有至少一个可水解基团，通过将所述硅烷和所述弹性体以及填料配合，释放出可水解基团，得到化合物，该化合物改善了配合组合物的下游加工性能或最终橡胶产品的性能或者两者都得到改善，其中所述方法包括用多亚烷基二醇对 TESPT 进行酯交换反应，

其中所述硅烷偶联剂选自单个结构由下列至少一式代表的硅烷：

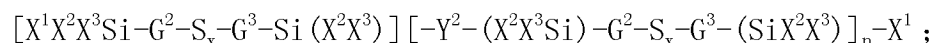
式 1：



式 2：



式 3：



其中，在式 1 至式 3 中：

每一次出现的下标 m 独立地代表从 1 到 1000 的整数；

每一次出现的下标 n 独立地代表从 1 到 1000 的整数；

每一次出现的下标 x 独立地代表从 2 到 20 的整数；

每一次出现的 X^1 独立地选自：可水解基部分： $-Y^1$ 、 $-OR^1$ 和 $R^1C(=O)O-$ ，其中每一次出现的 R^1 独立地是由含 1 到 20 个碳原子的烃化合物去掉一个氢原子得到的烃部分；

每一次出现的 X^2 和 X^3 独立地选自：氢， R^1 和 X^1 ；

每一次出现的 G^1 、 G^2 和 G^3 独立地选自：通过去掉上述为 R^1 所列的任何基团的一个氢原子形成的烃部分；

每一次出现的 J 独立地选自 : $R^1C(=O)-$, $R^1C(=S)-$, $R^1_2P(=O)-$, $R^1_2P(=S)-$, $R^1S(=O)-$ 和 $R^1S(=O)_2-$, 其中每一次分开出现的 R^1 如上定义 ;

每一次出现的 Y^1 独立地选自 $-O-G-(O-G-)_pOR$ 或 $-O-G-(O-G-)_pOH$; 每一次出现的 Y^2 独立地选自 $-O-G-(O-G-)_qO-$,

每一次出现的下标 p 独立地代表从 1 到 100 的整数 ;

每一次出现的下标 q 独立地代表从 1 到 100 的整数 ;

每一次出现的 G 独立地选自 : 通过去掉上述为 R^1 所列的任何基团的一个氢原子形成的烃部分 ;

每一次出现的 R 独立地选自 : 上述为 R^1 所列的任何基团。

23. 根据权利要求 22 的方法, 其中多亚烷基二醇是二甘醇。

24. 根据权利要求 22 的方法, 进一步包括在催化剂存在下进行酯交换反应。

25. 根据权利要求 24 的方法, 其中的催化剂是对甲苯磺酸。

26. 根据权利要求 22 的方法, 其中每一次出现的 X^1 独立地选自 $-OH$ 。

27. 根据权利要求 22 的方法, 其中 R^1 包括芳基和任何支链或直链的烷基、烯基、芳烃基或芳烷基。

用于矿物填充弹性体组合物的偶联剂

[0001] 发明背景

[0002] 应用领域

[0003] 本发明涉及硅烷偶联剂以及它们的制备方法和在橡胶应用中的用途。更具体地，这些硅烷体现了一种全新的概念，关注于从废产品中可将可水解基团，一旦从硅烷中释放出来，转化成对改善材料的加工性能和产品性能有贡献的产品。

[0004] 相关领域描述

[0005] 在橡胶及其它领域中，关于多硫硅烷 (polysulfide silanes) 和巯基硅烷 (mercaptosilanes) 的组合物、制备和用途，存在大量现有技术。在这个领域中，许多老专利将要过期，新的专利更是层出不穷，所以对该领域的兴趣浓厚。多数兴趣都集中在这些分子的硫官能团上。例如，大量的专利研究都集中于在硫的等级分布含有细微变化的多硫硅烷混合物（即如下式 1 和 2 中，变化 x 的值和相应分子种类的分布）。相对少一些，但是仍然相当数量的文献集中在硫和硅之间连接基团的变化。

[0006] 另一方面，对于分子中可水解部分的关注很少，尝试多集中于大范围的烷氧基团和某些情况下集中于其它的可水解功能性上，其中含有而广义定义的烃基 (hydrocarbon group)，但是事实上，所有的兴趣都集中在乙氧基和近些时候在甲硅烷氧基上。此外，可水解基团一般都被看成将被消耗掉的一部分，最终成为分子的废物，因为在使用硅烷的作用过程中可水解基团会从分子上脱离下来。

[0007] 美国专利 5, 116, 886 揭示了一种使用已给式的某些有机硅化合物对天然或合成氧化物或硅酸盐填料进行表面改性的两步法，其中填料和化合物先在不加溶剂的条件下剧烈搅拌，然后均化的混合物在预热的搅拌器中进行疏水处理。

[0008] 欧洲专利 EP 0631982A2 则介绍了包括含二氧化硅的粒子的聚集体、由此强化的弹性体以及含有这种强化弹性体的胎面的轮胎。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明涉及使用可水解基团的辅助用途，使得这些基团在橡胶的配合 (compounding) 过程中被释放时，既没有丢失也没有成为废物而是继续用于改善橡胶配合过程中的其它方面和 / 或最终产品的性能。

[0011] 更具体地，本发明涉及一种组合物 (a composition of matter)，该组合物包含至少一用于连接弹性体和填料的硅烷偶联剂 (silane coupling agent)，其中所述硅烷含有至少一个可水解基团，通过将所述硅烷和所述弹性体以及填料配合，释放出可水解基团，得到化合物，该化合物改善了配合组合物 (compounded composition) 的下游加工性能或最终橡胶产品的性能或者两者都得到改善。

[0012] 在一个优选的实施方案中，硅烷偶联剂选自单个结构由下列至少一式代表的硅烷：

[0013] 式 1：

[0014] $[J-S-G^1-(SiX^2X^3)] [-Y^2-(X^2Si-G^1-S-J)]_m-X^1$ ；

[0015] 式 2：

[0016] $[X^1X^2X^3Si-G^2-S_x-G^3-Si(X^2X^3)] [-Y^2-(X^2Si)-G^2-S_x-G^3-(SiX^1X^2X^3)]_m-X^1$;

[0017] 式 3:

[0018] $[X^1X^2X^3Si-G^2-S_x-G^3-Si(X^2X^3)] [-Y^2-(X^2X^3Si)-G^2-S_x-G^3-(SiX^2X^3)]_n-X^1$;

[0019] 和

[0020] 式 4:

[0021] $[(-Y^2-)_{y/2}(X^2_{3-h}Si)-G^1-S-J]_m [(-Y^2-)_{j/2}(X^2_{3-j}Si)-G^2-S_x-G^3-(SiX^2_{3-k})(-Y^2-)_{k/2}]_n$

[0022] 其中,在式 1 至式 4 中:

[0023] 每一次出现的下标 h 独立地代表从 1 到 3 的整数;

[0024] 每一次分开出现的下标 j 和 k 独立地代表从 0 到 3 的整数,条件是 $j+k > 0$;

[0025] 每一次出现的下标 m 独立地代表从 1 到 1000 的整数;

[0026] 每一次出现的下标 n 独立地代表从 1 到 1000 的整数;

[0027] 每一次出现的下标 x 独立地代表从 2 到 20 的整数;

[0028] 每一次出现的 X^1 独立地选自:可水解基部分: $-Y^1$ 、 $-OH$ 、 $-OR^1$ 和 $R^1C(=O)O-$,其中每一次出现的 R^1 独立地是由含 1 到 20 个碳原子的烃化合物去掉一个氢原子得到的烃部分, R^1 包括芳基和任何支链或直链的烷基、烯基、芳烃基或芳烷基;

[0029] 每一次出现的 X^2 和 X^3 独立地选自:氢, R^1 和 X^1 ;

[0030] 每一次出现的 G^1 、 G^2 和 G^3 独立地选自:通过去掉上述为 R^1 所列的任何基团的一个氢原子形成的烃部分;

[0031] 每一次出现的 J 独立地选自: $R^1C(=O)-$, $R^1C(=S)-$, $R^1_2P(=O)-$, $R^1_2P(=S)-$, $R^1S(=O)-$ 和 $R^1S(=O)_2-$,其中每一次分开出现的 R^1 如上定义;

[0032] 每一次出现的 Y^1 独立地选自 $-O-G-(O-G-)_pOR$ 或 $-O-G-(O-G-)_pOH$;每一次出现的 Y^2 独立地选自 $-O-G-(O-G-)_qO-$,

[0033] 每一次出现的下标 p 独立地代表从 1 到 100 的整数;

[0034] 每一次出现的下标 q 独立地代表从 1 到 100 的整数;

[0035] 每一次出现的 G 独立地选自:通过去掉上述为 R^1 所列的任何基团的一个氢原子形成的烃部分;

[0036] 每一次出现的 R 独立地选自:上述为 R^1 所列的任何基团。

[0037] 在另一个实施方案中,本发明涉及组合物,其中包括:

[0038] A) 至少一种弹性体

[0039] B) 至少一种填料;和

[0040] C) 至少一种用于连接弹性体和填料的硅烷偶联剂,其中硅烷含有至少一个可水解基团,通过将所述硅烷和所述弹性体以及填料配合,释放出可水解基团,得到化合物,该化合物改善了配合组合物的下游加工性能或最终橡胶产品的性能或者两者都得到改善。

[0041] 在又一个实施方案中,本发明涉及制备连接弹性体和填料的方法,包括使用至少一硅烷偶联剂,其中硅烷含有至少一个可水解基团,通过将所述硅烷和所述弹性体以及填料配合,释放出可水解基团,得到化合物,该化合物改善了配合组合物的下游加工性能或最终橡胶产品的性能或者两者都得到改善。

[0042] 在再一个实施方案中,本发明涉及制备连接弹性体和填料的硅烷偶联剂的方法,其中硅烷含有至少一个可水解基团,通过将所述硅烷和所述弹性体以及填料配合,释放出

可水解基团,得到化合物,该化合物改善了配合组合物的下游加工性能或最终橡胶产品的性能或者两者都得到改善,其中所述方法包括用多亚烷基二醇对 TESPT 进行酯交换反应。

[0043] 优选实施方案详述

[0044] 这里有用的偶联剂包括任何单个成分或各成分的混合物,其各个结构能被以下式代表:

[0045] 式 1:

[0046] $[J-S-G^1-(SiX^2X^3)] [-Y^2-(X^2Si-G^1-S-J)]_m-X^1$;

[0047] 式 2:

[0048] $[X^1X^2X^3Si-G^2-S_x-G^3-Si(X^2X^3)] [-Y^2-(X^2Si)-G^2-S_x-G^3-(SiX^1X^2X^3)]_m-X^1$;

[0049] 式 3:

[0050] $[X^1X^2X^3Si-G^2-S_x-G^3-Si(X^2X^3)] [-Y^2-(X^2X^3Si)-G^2-S_x-G^3-(SiX^2X^3)]_n-X^1$;

[0051] 和

[0052] 式 4:

[0053] $[(-Y^2-)_{y/2}(X^2_{3-h}Si)-G^1-S-J]_m [(-Y^2-)_{j/2}(X^2_{3-j}Si)-G^2-S_x-G^3-(SiX^2_{3-k})(-Y^2-)_{k/2}]_n$

[0054] 其中,在式 1 至式 4 中:

[0055] 每一次出现的下标 h 独立地代表从 1 到 3 的整数;

[0056] 每一次分开出现的下标 j 和 k 独立地代表从 0 到 3 的整数,条件是 $j+k > 0$;

[0057] 每一次出现的下标 m 独立地代表从 1 到 1000 的整数;

[0058] 每一次出现的下标 n 独立地代表从 1 到 1000 的整数;

[0059] 每一次出现的下标 x 独立地代表从 2 到 20 的整数;

[0060] 每一次出现的 X^1 独立地选自:可水解基部分: $-Y^1$ 、 $-OH$ 、 $-OR^1$ 和 $R^1C(=O)O-$,其中每一次出现的 R^1 独立地是由含 1 到 20 个碳原子的烃化合物去掉一个氢原子得到的烃部分, R^1 包括芳基和任何支链或直链的烷基、烯基、芳烃基或芳烷基;

[0061] 每一次出现的 X^2 和 X^3 独立地选自:氢, R^1 和 X^1 ;

[0062] 每一次出现的 G^1 、 G^2 和 G^3 独立地选自:通过去掉上述为 R^1 所列的任何基团的一个氢原子形成的烃部分;

[0063] 每一次出现的 J 独立地选自: $R^1C(=O)-$, $R^1C(=S)-$, $R^1_2P(=O)-$, $R^1_2P(=S)-$, $R^1S(=O)-$ 和 $R^1S(=O)_2-$,其中每一次分开出现的 R^1 如上定义;

[0064] 每一次出现的 Y^1 独立地选自 $-O-G-(O-G-)_pOR$ 或 $-O-G-(O-G-)_pOH$;每一次出现的 Y^2 独立地选自 $-O-G-(O-G-)_qO-$,

[0065] 每一次出现的下标 p 独立地代表从 1 到 100 的整数;

[0066] 每一次出现的下标 q 独立地代表从 1 到 100 的整数;

[0067] 每一次出现的 G 独立地选自:通过去掉上述为 R^1 所列的任何基团的一个氢原子形成的烃部分;

[0068] 每一次出现的 R 独立地选自:上述为 R^1 所列的任何基团。

[0069] 这里使用的符号 $(-Y^2-)_{0.5}$ 表示 Y^2 部分的一半。这个符号与硅原子连接使用,表示双官能烷氧部分的一半,也就是与硅原子连接的那一半。应该理解这个双官能度的烷氧部分的另一半和它与硅原子的连接在整个分子结构的其它地方出现。

[0070] X^1 的代表性实例包括:甲氧基,乙氧基,丙氧基,异丙氧基,丁氧基,苯氧基,苯甲氧

基,羟基,氯和乙酰氧基。优选甲氧基,乙氧基和异丙氧基。更优选乙氧基。

[0071] X^2 和 X^3 的代表性实例包括:上列 X^1 的代表性实例以及氢,甲基,乙基,丙基,异丙基,仲丁基,苯基,乙烯基,环己基,以及高级直链烷基,如丁基,己基,辛基,十二烷基和十八烷基。优选甲氧基,乙氧基,异丙氧基,甲基,乙基,苯基和高级直链烷基。更优选乙氧基,甲基和苯基。同样还优选 X^1 、 X^2 和 X^3 是同样的烷氧基团,优选甲氧基,乙氧基或异丙氧基。更优选乙氧基。

[0072] G^1 、 G^2 和 G^3 的代表性实例包括在相反末端进一步取代的末端直链烷基,如 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和它们的 β -取代类似物,如 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{CH}_3)-$, 其中 m 是 0 到 17; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$; 甲代烯丙基氯化物 (methallyl chloride) 衍生的结构, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$; 二乙烯基苯衍生的任何结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_3)-$, 其中 C_6H_4 表示双取代的苯环; 二丙烯基苯衍生的任何结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, 其中 C_6H_4 表示双取代的苯环; 丁二烯衍生的任何结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$; 戊间二烯衍生的任何结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$; 异戊二烯衍生的任何结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$; 任何 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 降冰片基-, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 环己基- 的异构体; 任何从降冰片烷, 环己烷, 环戊烷, 四氢二环戊二烯或环十二烯上去掉两个氢原子形成的双基; 任何衍生自下列的结构: 柠烯 (limonene), $-\text{CH}_2\text{CH}(4\text{-甲基-1-C}_6\text{H}_9)\text{CH}_3$, 其中的 C_6H_9 表示 2 位上缺少取代的三取代环己烷环的异构体; 三乙烯基环己烷衍生的任何含单乙烯基的结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{乙烯基 C}_6\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{乙烯基 C}_6\text{H}_9)\text{CH}(\text{CH}_3)-$, 其中 C_6H_9 表示三取代环己烷的任何异构体; 含三取代 $\text{C}=\text{C}$ 的香叶烯衍生的任何单不饱和结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C-})(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}\{\text{CH}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\}-$; 以及不含三取代 $\text{C}=\text{C}$ 的香叶烯 (myrcene) 衍生的任何单不饱和结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$, $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}-\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}-\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{C}(\text{CH}_3)_2]-$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, 和 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$ 。对于 G^1 、 G^2 和 G^3 , 优选的结构是 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 和上面列出的降冰片烷衍生结构的任何 2, 4 或 2, 5 位取代得到的任何双基。其中最优选 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0073] J 的代表性实例包括羧基 (carboxyl), 如乙酰基, 丙酰基, 丁酰基, 己酰基, 辛酰基, 癸酰基, 十二烷酰基 (月桂酰基), 十四烷酰基 (肉桂酰基), 十六烷酰基 (棕榈酰基), 十八烷酰基和苯甲酰基; 硫代羧基 (thionocarboxyl), 如硫代乙酰基, 硫代辛酰基和硫代苯甲酰基; 膦基 (phosphinic), 如二甲基膦基和二乙基膦基; 以及磺酰基, 如甲 (烷) 磺酰基, 苯磺酰基和甲苯磺酰基。

[0074] G 的代表性实例包括在相反末端进一步取代的末端直链烷基, 如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和它们的 β -取代类似物, 如 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, 以及具有多于一个甲基取代的类似物, 如 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$; 二乙烯基

苯衍生的任何结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_3)-$, 其中 C_6H_4 表示双取代的苯环;二丙烯基苯衍生的任何结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, 其中 C_6H_4 表示双取代的苯环;丁二烯衍生的任何结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$;戊间二烯衍生的任何结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$;异戊二烯衍生的任何结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$;三乙烯基环己烷衍生的任何含单乙烯基的结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{乙烯基 } \text{C}_6\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{乙烯基 } \text{C}_6\text{H}_9)\text{CH}(\text{CH}_3)-$, 其中 C_6H_9 表示三取代环己烷环的任何异构体;含三取代 $\text{C}=\text{C}$ 的香叶烯衍生的任何单不饱和结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{CH}_2\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}-(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2])$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}\{\text{CH}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\}-$;以及不含三取代 $\text{C}=\text{C}$ 的香叶烯衍生的任何单不饱和结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$, $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}-\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}-\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{C}(\text{CH}_3)_2]-$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, 和 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$ 。G 的优选结构是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 。最优选 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0075] Y^1 的代表性实例包括由甲醇和乙醇加到乙烯氧化物 (ethylene oxide) 的产品,如 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ (甲氧基乙氧基),它是从甲氧基乙醇得到的烷氧基团; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ (乙氧基乙氧基),它是从乙氧基乙醇得到的烷氧基团; $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ (甲氧基乙氧基乙氧基),它是从甲氧基乙氧基乙醇得到的烷氧基团; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ (乙氧基乙氧基乙氧基),它是从乙氧基乙氧基乙醇得到的烷氧基团;以及含有更长 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 重复单元的低聚体类似物 (oligomeric analogs)。 Y^1 的其它代表性实例还包括由甲醇和乙醇加到丙烯氧化物 (propylene oxide) 上去的产品,如 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 和 $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ (甲氧基异丙氧基的两种异构体),是分别从甲氧基异丙醇的两种异构体得到的烷氧基团; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ (乙氧基异丙氧基的两种异构体,是分别从乙氧基异丙醇的两种异构体得到的烷氧基团);以及那些变换顺序的含有更长 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 和 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 重复单元的低聚体类似物。

[0076] 这里使用的“烷基”包括直链,支链和环状的烷基基团;“烯基”包括任何直链,支链或含有一个或多个碳碳双键的环状烯基基团,其中取代点可以在碳碳双键上或者基团上的其它地方;“炔基”包括任何直链,支链,或含有一个或多个碳碳三键的环状炔基,其中还任选含有一个或多个碳碳双键,取代点可以在碳碳三键上、碳碳双键上或基团上的其它地方。烷基的具体实例包括甲基,乙基,丙基和异丁基。烯基的具体实例包括乙烯基,丙烯基,烯丙基,甲代烯丙基,亚乙基降冰片烷 (ethylidenyl norbornane),亚乙基降冰片基,亚乙基降冰片烯和亚乙基降冰片烯基。炔基的具体实例包括乙炔基,丙炔基和甲基乙炔基。

[0077] 这里使用的“芳基”包括任何去掉一个氢的芳香族烃化合物;“芳烷基”包括任何前面提及的烷基基团,其中一个或多个氢原子被同样数目的相同和/或不同的芳基取代。“芳烃基 (arenyl)”包括任何前面提及的芳基基团,其中一个或多个氢原子被相同数量的相同和/或不同的烷基(如上所述)取代。芳基的具体实例包括苯基和萘基。芳烷基的具体实

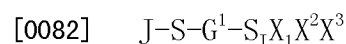
例包括苯甲基和苯乙基。芳烃基的具体实例包括甲苯基和二甲苯基。

[0078] 这里使用的“环烷基”,“环烯基”和“环炔基”同样包括双环、三环和更高的环结构,也包括上述提及的环结构,进一步被烷基、烯基或 / 和炔基取代。具体实例包括降冰片基,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,环己基环己基和环十二环三烯基。

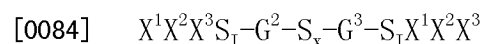
[0079] 这里提到的醚烷氧基硫硅烷 (etheralkoxy sulfur silanes) 可以通过单组分或多硫官能化的、巯基官能化的或封端巯基官能化的并且其中含有烷氧基,酰氧基,醚烷氧基和 / 或羟基官能团的硅烷的组合与合适的醚醇 (etheralcohol) 原料在合适的催化剂存在下,任选存在合适的溶剂和 / 或共溶剂,进行酯交换反应得到。本文中描述醚烷氧基硫硅烷的制备过程的术语“酯交换反应”是指硅上的烷氧基,醚烷氧基和 / 或酰氧基被醚烷氧基替代,这是通过将醚醇和一种或多种合适的硅烷原料反应,释放出醇,羧酸和 / 或醚醇,形成所需的醚烷氧基硫硅烷。

[0080] 合适的硅烷原料的结构由下列的式 5 和 6 给出,其中 J、X¹、X²、X³、G¹、G²、G³ 和下标 x 都已经在上面的式 1、2、3、4 中说明。

[0081] 式 5 :

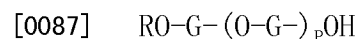


[0083] 式 6 :

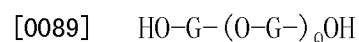


[0085] 合适的醚醇原料的结构由式 7 和 8 给出,其中 R、G 和下标 p 和 q 都已经在上面的式 1、2、3、4 中说明。

[0086] 式 7 :



[0088] 式 8 :



[0090] 上述酯交换反应中合适的催化剂包括酸,碱和金属或有机金属阳离子。合适的酸的实例包括:磺酸,如对甲苯磺酸 (PTSA),甲磺酸,苯磺酸;无机酸,如硫酸, HCl, HBr 和磷酸;羧酸,如甲酸,乙酸和辛酸;路易斯酸,如氯化铝和卤化硼。优选 HCl、苯磺酸和对甲苯磺酸。最优选苯磺酸和对甲苯磺酸。合适的碱的实例包括碱金属氢氧化物,碱金属醇盐,胺类和氨。优选碱金属醇盐和氨。最优选氨和 NaOR,其中 R 和硅烷原料中的 R 一样。

[0091] 合适的溶剂包括,但不限于,醇,醚,烃类,卤代烃类,酮类,芳族类 (aromatics),杂芳族类,甲酰胺,亚砷。优选醇。最优选醇 -ROH,其中 R 和硅烷原料中的 R 一样。

[0092] 本文中和醚烷氧基硫硅烷偶联剂一起使用的弹性体 (elastomers) 包括硫硫化人造橡胶 (sulfurvulcanizable rubber),包括共轭二烯均聚物和共聚物,以及至少一种共轭二烯和芳香乙烯基化合物的共聚物。用于制备橡胶的合适的有机聚合物是本领域中公知的,并且在下列书目中有详细介绍: The Vanderbilt Rubber Handbook, Ohm, R. F., R. T. Vanderbilt Company, Inc., 1990, Manual for the Rubber Industry, Kemperman, T and Koch, S. Jr., Bayer AG, LeverKusen, 1993。

[0093] 橡胶组合物中优选包含至少一种二烯基弹性体或橡胶。合适的共轭二烯是异戊二烯和 1,3-丁二烯;合适的乙烯基芳香化合物是苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。聚丁二烯的特征

是主要（约 90% 重量）以顺式 -1,4- 丁二烯的形式。

[0094] 用于本发明的合适的聚合物的一个实例是溶液 - 制备的苯乙烯 - 丁二烯橡胶 (SSBR)。这种溶液 - 制备的 SBR 的结合苯乙烯 (bound styrene) 含量通常在 5% 到 50%，优选 9% 到 36%。其它合适的聚合物包括苯乙烯 - 丁二烯橡胶 (SBR)，天然橡胶 (NR)，乙烯 - 丙烯共聚物和三元共聚物 (EP, EPDM)，丙烯腈 - 丁二烯橡胶 (NBR)，聚丁二烯 (BR) 及类似物。橡胶组合物包括至少一种二烯基弹性体或橡胶。合适的共轭二烯是异戊二烯和 1,3- 丁二烯；合适的乙烯基芳香化合物是苯乙烯和 α - 甲基苯乙烯。聚丁二烯可以特征化为主要（约 90% 重量）以顺式 -1,4- 丁二烯的形式存在。

[0095] 因此，这种橡胶是可硫固化的橡胶。这种二烯基弹性体或橡胶例如可以选自下列中的至少一种：顺式 -1,4- 聚异戊二烯橡胶（天然和 / 或合成，优选天然），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，顺式 -1,4- 聚丁二烯，中量乙烯基聚丁二烯橡胶（35% -50% 乙烯基），高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 / 丙烯腈三元共聚物和丁二烯 / 丙烯腈共聚物橡胶。

[0096] 对于一些应用而言，可以使用相对传统苯乙烯含量的约 20% 到 28% 结合苯乙烯的乳液聚合衍生的苯乙烯 / 丁二烯 (E-SBR)，或者约 30% 到 45% 结合苯乙烯含量的中等或偏高的 E-SBR。

[0097] 乳液聚合制备的三元聚合物中含 2% 到 40% 重量结合丙烯腈的苯乙烯 / 丁二烯 / 丙烯腈三元共聚物同样也可以作为二烯基橡胶用在本发明中。

[0098] 可以加到本发明的可交联的弹性体组合物中去的填料包括：硅质填料，碳黑及类似物。这里可以使用的填料包括，但不局限于，金属氧化物如硅石（热解的和沉淀的），二氧化钛，硅酸铝，氧化铝，粘土和滑石，碳黑及类似物。

[0099] 有时，颗粒状沉淀硅石也可用于此目的，特别是当硅石与硅烷结合使用时更是如此。一些情况下，使用硅石和碳黑的组合用于各种橡胶产品，包括车胎胎面的强化填料。氧化铝可以单独使用也可以和硅石一起使用。这里的术语“氧化铝”指铝氧化物或 Al_2O_3 。填料可以是水合或无水的形式。在橡胶组合物中使用氧化铝可以参见美国专利 5,116,886 和欧洲专利 EP 631982。

[0100] 醚烷氧基硫硅烷 (etheralkoxy sulfur silanes) 和无机填料反应并偶联到无机填料上时而释放出醚醇。可以从实施例中看到，这些释放出的醚醇可以改善最终得到的橡胶的性能。其他的醚醇可以使这些改善的性能最大化。醚烷氧基硫硅烷可以在加到橡胶混料中去之前先以一步或多步的方式与一种或多种醚醇预混和 / 或预反应。或者，醚烷氧基硫硅烷不管是单独使用还是与其他的醚醇先预混和 / 或预反应，都可以在橡胶和填料的加工过程中或混合阶段加到橡胶混料中去，同时添加或不添加其它的醚醇。

[0101] 醚烷氧基硫硅烷的另一个优点是当与填料偶联过程中，烷氧基团水解释放出挥发性有机物 (VOC)，比用传统的现有技术中的每个硅原子上有三个乙氧基的硫硅烷释放的挥发性有机物少。醚烷氧基硫硅烷用醚烷氧基取代了至少一个乙氧基或其它的有挥发性醇的烷氧基团。这使得醚烷氧基硫硅烷比以前的硅烷在使用中释放出更少的乙醇。从环保的角度，使用醚烷氧基硫硅烷醇的释放量少是有益的。

[0102] 醚烷氧基硫硅烷可以先和填料粒子预混合和 / 或预反应, 或者直接在橡胶和填料加工过程中或混合阶段加进橡胶混料中去。如果醚烷氧基硫硅烷和填料在橡胶和填料的混合或加工过程中分开加入的话, 则认为醚烷氧基硫硅烷此时就地和填料结合。硫化橡胶组合应该包含足够量的填料, 使得达到相当高的模量和抗撕裂性。混合的填料的重量可以低到约 5 到 100phr, 优选 25 到 85 份 phr。

[0103] 优选至少一种沉淀硅石作为填料。硅石可以通过使用氮气测量的 BET 表面积来表征, 优选 40 到 600, 更优选 50 到 300m²/g。硅烷也可以通过邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 吸收值来衡量, 在 100 到 350 之间, 优选 150 到 300。进一步说, 硅石和前面说的氧化铝和硅酸铝都要求 CTAB 表面积在 100 到 220 之间。CTAB 表面积是用溴化十六烷基三甲基铵在 pH 9 时测得的外表面积。测量方法见标准 ASTM D 3849。

[0104] 水银孔率表面积是由水银孔率计法测得的比表面积。使用这种方法, 在去除挥发物的热处理以后, 水银渗透到样品的孔隙中去。测试条件设定为: 使用 100mg 样品; 在 105°C 和大气压下保持 2 小时去除挥发物; 常压到 2000bar 压力测量范围。本测试可以根据 ASTM Bulletin, p. 39(1959) 中 Winslow, Shapiro 和 DIN 66133 的描述进行。在测试中需要使用 CARLO-ERBA 孔率仪 2000。硅石的平均水银孔率表面积应为 100 到 300m²/g。

[0105] 根据这种水银孔率评估, 硅石、氧化铝和硅酸铝的适合的孔尺寸分布为小于等于 5% 的孔直径小于约 10nm, 60% 到 90% 的孔直径在 10nm 到 100nm, 10% 到 30% 的孔直径在 100nm 到 1000nm, 5% 到 20% 的孔直径大于约 1000nm。

[0106] 期待硅石通过电子显微镜测得的平均最终粒子尺寸 (average ultimate particle size) 在 10 到 50nm 之间, 尽管硅石粒子可能更小或更大。许多商业化的硅石可以在本发明中使用, 如 PPG Industries 的 HI-SIL 商标下的牌号为 HI-SIL 210, 243 等的硅石; 以及 Rhone-Poulenc 的牌号为 ZEOSIL 1165MP 的硅石; Degussa 的牌号为 VN2 和 VN3 的硅石; 和 Huber 的例如牌号为 HUBERSIL 78745 的硅石。

[0107] 在需要使用含硅的填料如硅石、氧化铝和 / 或硅酸铝和碳黑增强颜料的组合物中, 组合物可以包含填料混料, 其中含硅填料占约 15% 到约 95% 重量, 碳黑占约 5% 到约 85% 重量, 其中碳黑的 CTAB 值为 80 到 150。更通常, 希望含硅填料与碳黑的重量比至少为约 3/1, 优选至少约 10/1。硅填料与碳黑的重量比可以从约 3/1 到约 30/1。

[0108] 或者, 填料可以包括 60% 到 95% 重量的所述硅石、氧化铝和 / 或硅酸铝, 以及相应的 40% 到 5% 重量的碳黑。含硅填料和碳黑可以在硫化橡胶的生产中预混或掺混在一起。

[0109] 在制备本发明的橡胶组合物的时候, 一种或多种醚烷氧基硫硅烷可以在填料与有机聚合物配合之前、之后或者同时与有机聚合物混合。优选在填料与有机聚合物配合之前或同时加入醚烷氧基硫硅烷, 因为这些硅烷促进和改进填料的分散。醚烷氧基硫硅烷在所得组合中的存在总量应为约 0.05 到约 25 份重量每 100 份有机聚合物重量 (phr), 更优选 1 到 10phr。填料的用量为约 5 到约 100phr, 更优选 25 到 80phr。

[0110] 实际操作中, 通常通过顺序步骤热机械混合橡胶和各种成分, 然后成型和固化混好的橡胶来制得硫化好的橡胶产品而制备硫硫化的橡胶产品 (sulfur vulcanized rubber products)。首先, 对于上述橡胶和各种成分的混合过程, 通常不包括硫和硫硫化促进剂 (总称为固化剂或硫化剂), 橡胶以及各种橡胶配合组分在适合的搅拌装置中进行至少一步、通常两步 (如硅石填充的低滚动阻力轮胎) 的预备性机械热搅拌过程共混。这种预备

性混合过程被称作非生产性搅拌或非生产性搅拌步骤或阶段,通常在约 140EC 到 200EC 的温度下进行,对于一些组合物,约 150EC 到 180EC。进行预制备性搅拌阶段以后,在最后的搅拌阶段,通常称为生产性搅拌阶段,此时固化剂和可能一种或多种附加的组分在较低的约 50EC 到 130EC,加到橡胶配料或组合物中去,目的是阻止或延缓硫固化橡胶的早成熟固化,有时称为焦烧 (scorching)。橡胶混合物也称为橡胶配料或组合物,有时在加工中间体研磨机混合之后或过程中、在上述各个搅拌混合过程之间,通常可以冷却到例如 50EC 或以下。当橡胶需要成型和固化的时候,将橡胶放到合适的模具中在至少约 130EC 到高达约 200EC 的温度下由醚烷氧基硫硅烷中的含硫基团以及任何橡胶混合物中的任何其他自由硫源对橡胶进行硫化。

[0111] 热机械混合指的是一种现象,是在橡胶混合机中高速剪切条件下,因为在高剪切混合机中的剪切力和有关的因混合橡胶配料或橡胶配料的某种掺混物自身和橡胶配合组分产生的相关摩擦力,温度自然的升高,也就是加热了。许多化学反应会在搅拌和硫化的各个步骤中发生。

[0112] 第一反应是在填料和醚烷氧基硫硅烷的硅烷氧基团进行的一个相对快速的反应。这个反应在相对较低的温度下就能进行,如约 120EC。第二反应是醚烷氧基硫硅烷的含硫部分和可硫化橡胶在较高温度下的反应,如约 140EC。

[0113] 也可以使用其它的硫源,比如,以元素硫的形式,包括,但不限于, S_8 。这里的硫供体可以是含硫的化合物,在温度 140EC 到 190EC 时,释放出游离的或元素的硫。这种硫供体包括,例如,但不限于多硫硫化促进剂和在多硫桥中含至少两个连接用硫原子的有机硅多硫化合物。加到混合物中去的自由硫源的量可以通过对于所述醚烷氧基硫硅烷的添加相对独立选择来控制或操作。因此,例如,硫源的独立添加可以通过添加的量和与其它添加成分相关的添加顺序来控制。

[0114] 理想的橡胶组合物可因此包括约 100 份重量的至少一种可硫化的橡胶,选自下列:共轭二烯均聚物和共聚物,至少一种共轭二烯和乙烯基芳香化合物的共聚物;约 5 到 100 份,优选约 25 到 80 份每 100 份橡胶重量的至少一种颗粒状填料;多到约 5 份每 100 份重量橡胶的硫化剂,约 0.05 到约 25 份每 100 份重量聚合物的至少一种所述醚烷氧基硫硅烷。

[0115] 填料优选含有占填料总量约 1%到约 85%重量的碳黑和占填料总量约 0%到约 20%重量的至少一种醚烷氧基硫硅烷。

[0116] 随后橡胶组合物的制备是先将橡胶、填料和醚烷氧基硫硅烷共混或者将橡胶和先用全部或一部分醚烷氧基硫硅烷预处理的填料和任何剩下的醚烷氧基硫硅烷混合,在第一步热机械混合步骤中,至温度是约 140EC 到约 190EC-200EC,持续约 2 到 20 分钟,优选约 4 到 15 分钟。任选,然后在第二步的热机械混合步骤中加入硫化剂,温度是约 50EC,混合约 1 到 30 分钟。随后升温到约 130EC 到 200EC,在约 5 到约 60 分钟内完成硫化。

[0117] 整个过程还包括制作轮胎组件或者按照本发明制备的包括橡胶组合物的具有胎面的可硫化橡胶组件以及在 130EC 到 200EC 下硫化该部件的附加步骤。

[0118] 其它可选择加到本发明的橡胶组合物中的任选成分包括硫化助剂,即硫化合物,包括活性剂、阻滞剂和促进剂,加工添加剂如油脂,增塑剂,增粘树脂,硅石,其它的填料,颜料,脂肪酸,氧化锌,蜡,抗氧化剂和抗臭氧剂,胶溶剂,加强材料,如,碳黑及类似物。这些添

加剂根据使用目的和所用的选用的可硫化材料选择,这些添加剂的选用是本领域普通技术人员掌握的,这是这样的添加剂的需要量。硫化作用可以在附加的硫化剂的条件下进行。合适的硫化剂(sulfur vulcanizing agents)包括:元素硫(游离硫)或硫供体硫化剂,如氨基二硫化物,聚合多硫化合物或硫烯烃加合物,它们通常是在最后的生产性的橡胶混合步骤中加入。生产性混合阶段使用或加入的硫化剂,通常从 0.4 到 3phr,有时候达到约 8phr;优选 1.5 到 2.5phr,有时 2 到 2.5phr。

[0119] 这里也可以使用硫化促进剂,即附加的硫供体。认识到它们可以是用于例如,苯并噻唑、烷基秋兰姆二硫化物(alkyl thiuram disulfide),胍衍生物和硫代氨基甲酸盐。此促进剂的典型代表包括,但不局限于,巯基苯并噻唑,二硫代四甲基秋兰姆,苯并噻唑二硫化物,二苯胍,二硫代氨基甲酸锌,烷基苯酚二硫化物,丁基黄酸锌,N-二环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺(benzothiazolesulfenamide),N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺,N-氧二亚乙基苯并噻唑-2-亚磺酰胺,N,N-二苯基硫脲,二硫代氨基甲酰基亚磺酰胺,N,N-二异丙基苯并噻唑-2-亚磺酰胺,锌-2-巯基甲苯基咪唑(mercaptotoluimidazole),二硫代双(N-甲基哌嗪),二硫代双(N-β-羟基乙基哌嗪)和二硫代双(二苯甲基胺)。其他附加的硫供体例如是秋兰姆和吗啉衍生物。此类硫供体的代表包括,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(dithiomorpholide),硫塑料(thioplasts),二(五亚甲基)秋兰姆六硫化物和二硫化己内酰胺。

[0120] 促进剂用于控制硫化作用的时间和/或温度和改善硫化的效果。在一个实施方案中,可以使用单一的促进剂体系,也就是一种主促进剂。按照惯例和优选,单一的主促进剂所用的总量为 0.5 到 4phr,优选 0.8 到 1.5phr。主促进剂和副促进剂结合使用的话,副促进剂的用量要少一些(0.05 到 3phr),以达到活化和改善硫化性能的效果。还可以使用迟效性促进剂,也可以使用硫化阻滞剂。适合的此类促进剂为胺类,二硫化合物,胍类,硫脲类,噻唑类,秋兰姆类,亚磺酰胺类,二硫代氨基甲酸盐类和黄酸盐类。主促进剂优选亚磺酰胺类。如果使用了副促进剂的话,副促进剂优选胍,二硫代氨基甲酸盐或秋兰姆化合物。

[0121] 典型的增粘树脂,如果使用的话,用量包括 0.5 到 10phr,通常 1 到 5phr。典型的加工助剂的用量包括 1 到 50phr。此类的加工添加剂包括:芳香族的,环烷族的(napthenic)和/或石蜡族的加工油脂。典型的抗氧化剂用量包括 1 到 5phr。抗氧化剂的代表例如包括:二苯基-对苯二胺和其它的,例如 VanderbiltRubber Handbook(1978),344-346 页中提到的抗氧化剂。典型的抗臭氧剂用量包括 1 到 5phr。典型的脂肪酸的用量,如果用的话,可以包括硬脂酸,用量包括 0.5 到 3phr。典型的氧化锌的用量包括 2 到 5phr。典型的蜡的用量包括 1 到 5phr。一般是使用微晶蜡。典型的胶溶剂的用量是 0.1 到 1 份,典型的胶溶剂是:五氯硫酚和二苯甲酰氨基联苯二硫化物。

[0122] 本发明的橡胶组合物可用于各种目的。举个实例,它可以用于各种轮胎材料。该轮胎的制作,成型,塑造和硫化都可以通过许多本领域普通技术人员熟悉的方法进行。

[0123] 下面展示的实施例表现了本发明所用的硅烷与传统使用的相比在硫化硅石填充橡胶中作为偶联剂的显著优点。实施例 8 和 9 中的表 1 给出了本发明的醚烷氧基硫硅烷和 TESPT 的性能参数, TESPT 是过去使用的已经成为工业标准的硅烷。从表中可以很明显的看出:含有二亚乙基二醇基团的硅烷 1 和 2 相对于对照组:TESPT 制备的橡胶,有效的改善了橡胶的耐磨损性。同时,硅烷 1 和 2 还改善了橡胶的模量、伸长率和拉伸强度。这里引用的

所有文献都全文引入作为参考。以下的非限制性实施例是对本发明的进一步说明,但并不是以任何方式限制本发明。从下面的实施例中可以更明显的看出本发明的优点和重要特征。

[0124] 实施例

[0125] 下面提供的实施例展示了本发明的新型组合物的制备方法。这些实施例中许多用到了 Uniroyal Chemical 公司的二亚乙基二醇 (DEG) 作为醚醇原料。DEG 是含两个 OH 基的二醇。在实施例中,DEG 作为 $-OCH_2CH_2OCH_2CH_2O-$ 源。一些实例中也使用 OSI Specialties 公司的 A-1289 作为 TESPT。TESPT,也就是 Si-69,通常称为二(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基)四硫化物或者二(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基)四硫烷,是平衡或者近平衡分布的二(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基)多硫化物,平均每个分子含约 4 个硫原子。通常,产品的组成通过气相色谱 (GC) 检测。还有一些实施例使用了含水的对甲苯磺酸 (PTSA) 作为酸催化剂。

[0126] 实施例 1

[0127] DEG (25g, 0.24mol) 和 TESPT (250g, 0.48mol) 加到装有温度计的 500ml 圆底烧瓶中,搅拌得到均一的混合物。将 100g 该混合物转移到另一只烧瓶中,搅拌加入 0.5g 21% 的乙醇钠的乙醇溶液。混合物在真空下搅拌去除乙醇。再搅拌加入另外的 3.0g 乙醇钠的乙醇溶液。再在真空下搅拌去除乙醇。通过 GC 分析可以看到超过一半的 TESPT 和 DEG 发生了反应,生成 2/1 (2 个 TESPT 和一个 DEG 反应) 的 TESPT 和 DEG 的酯交换产物,其平均分子组成对应两个 TESPT 分子,六个乙氧基的一个经 DEG 基团代替。

[0128] 实施例 2

[0129] DEG (25g, 0.24mol) 和 TESPT (250g, 0.48mol) 加到装有温度计的 500ml 圆底烧瓶中,搅拌得到均一的混合物。将搅拌好的混合物移走 100g,剩下 175g,其中搅拌加入 1.5ml 2mol 的氨的乙醇溶液。烧瓶配备有蒸馏头,加热到 105EC 罐温,蒸去乙醇。通过 GC 分析看到绝大部分的 TESPT 和 DEG 发生了反应。待烧瓶和反应液冷却下来以后再搅拌加入 3ml 2mol 的氨的乙醇溶液,然后加热蒸去乙醇。这时生成 2/1 的 TESPT 和 DEG 的酯交换产物,其平均分子组成对应两个 TESPT 分子,具有六个乙氧基,一个经 DEG 基团代替。

[0130] 实施例 3

[0131] DEG (19.5g, 0.18mol) 和 TESPT (100g, 0.19mol) 加到装有温度计的 250ml 圆底烧瓶中,搅拌得到均一的混合物。然后一边继续搅拌一边加入 4.5g 21% 的乙醇钠的乙醇溶液。四小时后,在烧瓶上装上短冷凝器。将烧瓶加热到 98EC 蒸去乙醇。接下来将其部分真空然后全部真空去除剩下的乙醇。最后收集到 6 克乙醇。随后向烧瓶中加入 6g Amberlite IR 120 (plus),所得混合物搅拌 30 分钟。混合物中的固体通过 0.5 微米的过滤装置去除掉。通过 GC 分析最后的棕色粘液,绝大部分的 TESPT 和 DEG 发生了反应,生成 1/1 的 TESPT 和 DEG 的酯交换产物,其平均分子组成对应于 TESPT 分子,其中六个乙氧基中的两个被 DEG 代替。

[0132] 实施例 4

[0133] DEG (46.7g, 0.44mol) 和 TESPT (120g, 0.23mol) 加到装有温度计、搅拌棒和短蒸馏头的 250ml 圆底烧瓶中,搅拌。然后向其中加入 0.6g PTSA。随后搅拌加热到 80 到 85EC。在约 50EC 时组合物变清澈。烧瓶和混合物然后冷却到 60EC,抽部分真空去除乙醇,收集乙醇时冷凝头温度为 30EC。GC 分析剩下的液体,基本全部的 TESPT 和 DEG 发生了反应,生成 2/1

的 TESPT 和 DEG 的酯交换产物。

[0134] 实施例 5

[0135] DEG (11.7g, 0.44mol) 和 TESPT (118.6g, 0.23mol) 加到装有温度计, 搅拌棒和短蒸馏头的 200ml 圆底烧瓶中。然后向其中加入 0.1gPTSA。混合物搅拌后呈清澈黄色液体。随后在真空下搅拌去除乙醇, 得到十分粘稠的带凝胶液体。通过 GC 分析, 绝大多数的 TESPT 和 DEG 发生了反应, 生成 2/1 (2 个 TESPT 和一个 DEG 反应) 的 TESPT 和 DEG 的酯交换产物, 其平均分子组成对应于 TESPT 分子, 六个乙氧化物中的一个被 DEG 基团代替。产物中还含有残余的醇 (4% 乙醇)。

[0136] 实施例 6

[0137] DEG (23.4g, 0.22mol) 和 TESPT (118.6g, 0.23mol) 加到装有温度计, 搅拌棒和短蒸馏头的 200ml 圆底烧瓶中, 搅拌。然后向其中加入 0.1g PTSA。混合物搅拌后呈浑浊黄色液体。将其最初的时候加热并搅拌 24 小时后, 得到清澈的黄色液体。随后将其在真空下搅拌 2 小时去除乙醇, 得到十分粘稠的最终是凝胶的一点点。通过 GC 分析, 绝大部分的 TESPT 和 DEG 发生了反应, 生成 1/1 的 TESPT 和 DEG 的酯交换产物, 其平均分子组成对应于 TESPT 分子, 其中六个乙氧基中的两个被 DEG 代替。

[0138] 实施例 7

[0139] DEG (98g, 0.92mol) 和 TESPT (997g, 1.9mol) 加到装有温度计, 搅拌棒和短蒸馏头的 2000ml 圆底烧瓶中, 在氮气保护下搅拌。然后向其中加入 2gPTSA。得到的浑浊混合物搅拌 30 分钟后变成清澈的黄色液体。随后在真空下搅拌约 24 小时去除乙醇。得到黄色液体。通过 GC 分析, 超过一半的 TESPT 和 DEG 发生了反应, 生成 2/1 的 TESPT 和 DEG 的酯交换产物, 其平均分子组成对应于 TESPT 分子, 其中六个乙氧化物基中的一个被 DEG 代替。

[0140] 实施例 8 和 9

[0141] 实施例 1 到 7 中制得的醚烷氧基硫硅烷作为偶联剂, 制备低滚动阻力轮胎胎面配方。橡胶组合物如下, PHR 下表示的值代表相对于 100 份总的聚合物重量 (本实施例中为 SSBR 和聚丁二烯), 各种组分使用了多少份。

PHR	成分
75	SSBR (12% 苯乙烯, 46% 乙烯基, T_g : 42E C)
25	顺式 -1,4- 聚丁二烯 (98% 顺式, T_g : 104E C)
80	硅石 (150-190 m^2/gm , ZEOSIL 71165MP, Rhone-Poulenc)
32.5	芳香加工油脂 (高粘度, Sundex 8125, Sun)
2.5	氧化锌 (KADOX 7720C, Zinc Corp)
1	硬脂酸 (INDUSTRENE 7, CK Witeo Corp., Greenwich, CT)
2	6PPD 抗臭氧剂 (SANTOFLEX76PPD, Flexsys)

1.5	微晶蜡 (M-4067, Schumann)
3	N330 碳黑 (Engineered Carbons)
1.4	硫 (#104, Sunbelt)
1.7	CBS 促进剂 (SANTOCURE 7, Flexsys)
2	DPG 促进剂 (PERKACIT 7DPG-C, Flexsys)

[0142] 实施例 1-7 描述的方法制备的醚烷氧基硫硅烷在实施例 8 和 9 中用于橡胶的制备。实施例 8、9 和参照相互运行,提供有意义的比较基础来判定本发明制备的代表性的醚烷氧基硫硅烷作为偶联剂在硅石填充橡胶中的效果。参照中使用的硅烷是现工业中硅石填充轮胎面的标准偶联剂,称为二(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基)四硫化物(TESPT),更全面地描述为平衡或者近平衡的二(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基)多硫化物,平均每个分子含约 4 个硫原子。除了使用的硅烷偶联剂,实施例 8、9 中的橡胶配料配方和生产工艺与参照一样。按照硅烷带入的硅原子的量计算,硅烷的加入量也是一样的。当然,因为评价的硅烷的分子量不同,这必然使得实际加入量(即重量)在重量上有些小差别。样品使用 Farrell 公司容量为 103cu. in. (1690cc) 的“B BANBURY”混合机制作。橡胶母料通过两步制作。搅拌机设在 120rpm,冷却水全开。机器运行中加入橡胶聚合物搅拌 30 秒。每一次制备的橡胶组合物,大约一半的硅石(约 35-40g)和全部的硅烷(装在乙烯醋酸乙烯酯“EVA”袋子中)随后加入,搅拌 30 秒。剩下的硅石和油脂(装在 EVA 袋中)再加入搅拌 30 秒。将搅拌机口的残料扫进去三次,每一次扫后搅拌 15 秒。随后搅拌速度增加到约 160 到 240rpm,使得在约一分钟内橡胶母料的温度升到约 160 到 165EC。然后从搅拌机中取出母料,在开炼机(roll mill set)上约 50 到 60EC 温度下做成片材,冷却至室温。

[0143] 母料随后再被加入到 120rpm 冷却水全开的搅拌机中搅拌 30 秒。各种剩余的组分这时加入,搅拌 30 秒。将搅拌机口因残料当掉,加速到约 160-240rpm,目的是在约 2 分钟内增加到约 160-165EC。继续搅拌 8 分钟,这期间调整搅拌器速度使得温度保持在约 160-165EC。随后从搅拌机中取出,在 6×12 英寸的开炼机上在约 50 到 60EC 温度下做成约 3 英寸厚的片材,冷却至室温。得到的橡胶随后在加热到 50 到 60EC 的 6 英寸×13 英寸(15cm×33cm)的开炼机上与固化剂混合。随后再在开炼机上向组合物中加入硫和促进剂,并充分混合,做成片材。在片材硫化之前,先冷却到室温放置 24 小时。制得的橡胶的流变学性能在 Monsanto R-100 震荡盘式流变仪和 Monsanto M1400 Mooney 粘度计上测定。从在 160EC 下硫化 35 分钟的 6 毫米板或在 160EC 下硫化 25 分钟的 2 毫米板上切下的样品用于测试机械性能。硅烷通过所述方法加到轮胎面组分中去。在实施例 8 和实施例 9 中都使用的实施例 5 中制备的醚烷氧基硫硅烷。唯一的不同是实施例 9 还和醚烷氧基硫硅烷一起加了 1.3phr 的二亚乙基二醇,而实施例 8 没有。

[0144] 与本发明对比的参照样使用的是称为二(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基)四硫化物的工业标准偶联剂。它实际组成是多硫化化合物的混合物,重要贡献来自含 2 到 8 个硫原子的单个物质。组合物使用标准的测试程序进行。测试的结果在下面的表 1 中给出。

- [0145] 测试方法
- [0146] 1、Mooney Scorch
- [0147] ASTM D1646
- [0148] 2、Mooney 粘度
- [0149] ASTM D1646
- [0150] 3、震荡盘式流变仪 (ODR)
- [0151] ASTM D2084
- [0152] 4、物理性能 : 储能模量, 损耗模量, 延长或伸长率 ASTM D412 和 ASTM D224
- [0153] 5、DIN 磨损
- [0154] DIN Procedure 53516
- [0155] 6、生热性
- [0156] ASTM D623
- [0157] 热积累 (heat build-up) 在 100EC、用 18.5% 压缩率、143psi 压力和 25 分钟测试时间测定。常温条件下的样品, 放到已经升温到 100EC 的烘箱中。样品在 100EC 下保持 20 分钟, 然后进行 5 分钟的测试。
- [0158] 7、% 永久变形 (permanent set)
- [0159] ASTM D623
- [0160] 8、Shore A 硬度
- [0161] A

表1

橡胶的性能和加工参数

样品	实施例8	实施例9	参照
	硅烷1	硅烷2	TESPT
硅烷：类型和用量	2/1TESPT/DEG 实施例5的硅烷	2/1TESPT/DEG 实施例5的硅烷	TESPT
硅烷用量(silane loading)(PHR)	7.4	7.4	7.0
附加DEG的用量(PHR)	0	1.3	0
由硅烷加入的硅的量, moles Si/100g 橡胶	0.027	0.027	0.027
Mooney 粘度@100EC(ML1+4)	67	63	67
Mooney 焦烧时间@135EC, 分钟			
M _v	35.9	33.5	36.9
MS1+t ₃	15.0	18.5	6.2
MS1+t ₁₈	18.4	22.2	9.5
ODR@ 149E C, 1E Arc; 30分钟			
M _L , lb-in	9.4	8.7	8.7
M _H , lb-in	32.6	34.2	31.0
t _{s1} , 分钟	7.1	6.2	4.0
T ₉₀ , 分钟	21.0	21.1	16.4
物理性能; 90分钟硫化@ 149EC			
Shore A 硬度	60	61	59
% 延长率	476	473	434
25 % 模量, psi	133	138	125
100 % 模量, psi	336	354	302
300 % 模量, psi	1916	1933	1859
拉伸强度, psi	3516	3553	3316
模量率(300 % / 25 %)	14.4	14.0	14.9
模量率(300 % / 100 %)	5.70	5.50	6.20
DIN 磨损, 毫米	109	105	126
配合橡胶的性能和加工参数			
样品	实施例8	实施例9	参照

STMD2240

	硅烷1	硅烷2	TESPT
热积累@ 100E C, 17.5 % 压缩率, 143psi静态压力, 25分钟测试			
Delta T, EC	14	13	18
% 永久变形	5.3	5.4	8.2
低应变动态性能: 剪切样品@ 60EC和5.0N垂直压力(compressive normal force)			
$G'_{0\% \text{ strain}}, \text{MPa}^{**}$	3.54	3.49	3.12
$G' = G'_{0\%, \text{strain}} - G'_{10\%, \text{strain}}, \text{MPa}$	1.78	1.74	1.52
$G''_{\text{Max}}, \text{MPa}$	0.417	0.396	0.328
最大tan*值	0.182	0.171	0.168
高应变动态性能@ 35 % 动态应变振幅(DSA)			
tan*@60 EC(滞后)	0.125	0.115	0.125

[0162] $G'_{0\% \text{ strain}}$ 表示应变趋近于 0 时 G' 的极限值。

[0163] 单位转换：

[0164] $1\text{MPa} = 10^6\text{N/m}^2 = 10^7 \text{ 达因}/\text{cm}^2 = 145.0377\text{psi}$

[0165] $1\text{psi} = 68947.6 \text{ 达因}/\text{cm}^2$

[0166] $1\text{lb-in} = 11.13\text{dN-m}$

[0167] 在以本发明为基础,不背离本发明原则时,可以作出各种改变和修改。权利要求书明确了本发明请求保护的范围。