

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02813075.8

[51] Int. Cl.

C08K 13/02 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

C07F 7/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08J 3/00 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1277873C

[51] Int. Cl. (续)

C08K 5/548 (2006.01)

[22] 申请日 2002.6.24 [21] 申请号 02813075.8

[30] 优先权

[32] 2001.6.28 [33] FR [31] 01/08786

[86] 国际申请 PCT/EP2002/006954 2002.6.24

[87] 国际公布 WO2003/002653 法 2003.1.9

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.29

[71] 专利权人 米其林技术公司

地址 法国克莱蒙 - 费朗

共同专利权人 米其林研究和技术股份有限公司

[72] 发明人 J - C · 阿劳约 - 达 - 席尔瓦

C · 布朗 - 查德 G · 米尼亚尼

S · 帕加诺 J - C · 塔尔迪瓦

审查员 芮定坤

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程 伟

权利要求书 5 页 说明书 35 页 附图 1 页

[54] 发明名称

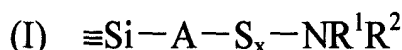
包括具有多硫代次磺酰胺官能团的偶合剂的
轮胎用橡胶组合物

[57] 摘要

一种可用于轮胎制造的弹性体组合物，该组合物至少基于 (i) 一种二烯烃弹性体、(ii) 作为增强填料的无机填料和 (iii) 作为 (无机填料/二烯烃弹性体) 偶合剂的多硅烷化有机硅化合物，该有机硅化合物是至少双官能的，并且可以通过具有如下通式的多硫代次磺酰胺官能的硫基团接枝到弹性体上：

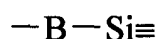
$(I) \equiv Si - A - S_x - NR^1R^2$ 其中：A 是直链或支化的二价键基团，该二价键基团可以将多硫代次磺酰胺基团结合到有机硅化合物的第一硅原子上；x 是 2 - 4 的整数或分数； R^1 表示氢、一价烃基或 R^2 ； R^2 表示如下的连接部分： $-B-Si \equiv$ 其中：B 是直链或支化的二价键基团；Si 表示有机硅化合物的第二硅原子。本发明还包括此类型组合物的轮胎和轮胎胎面。

1. 一种轮胎，其包括弹性体组合物，该组合物至少基于 (i)二烯烃弹性体，(ii)作为增强填料的无机填料和(iii)作为无机填料和二烯烃弹性体之间的偶合剂的多硅烷化有机硅化合物，该有机硅化合物是至少双官能的和可以通过如下通式的具有多硫代次磺酰胺官能团的硫基团接枝到弹性体上：



其中：

- A 是直链或支链的二价键基团，该二价键基团使多硫代次磺酰胺基团结合到有机硅化合物的第一硅原子上；
- x 是 2-4 的整数或分数；
- R^1 表示氢、一价烃基或 R^2 ；
- R^2 表示如下的连接部分；



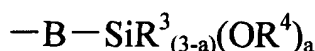
其中：

- B 是直链或支化的二价键基团；
- Si 表示有机硅化合物的第二硅原子。

2. 根据权利要求 1 所述的轮胎， R^1 选自氢、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基、 $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ 环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 芳基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{18})$ 芳基- $(\text{C}_1\text{-C}_8)$ 烷基和 R^2 。

3. 根据权利要求 2 所述的轮胎， R^1 选自氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、己基、苜基、环己基、苯基和 R^2 。

4. 根据权利要求 1-3 任意一项所述的轮胎， R^2 表示如下的连接部分；



其中：

- B 是直链或支化的二价键基团
- R^3 表示一价烃基；

- R^4 表示氢或一价烃基，它们可以与 R^3 相同或不同；
- a 是等于 1、2 或 3 的整数。

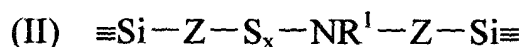
5 5. 根据权利要求 4 所述的轮胎，基团 R^3 和 R^4 选自 C_1 - C_8 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基和苯基。

6. 根据权利要求 5 所述的轮胎，基团 R^3 和 R^4 选自 C_1 - C_4 烷基。

10 7. 根据权利要求 1 所述的轮胎，其中 A 和 B，它们可以相同或不同，表示包括 1-18 个碳原子的烃基。

8. 根据权利要求 7 所述的轮胎，A 和 B，它们可以相同或不同，表示 C_1 - C_{18} 亚烷基或 C_6 - C_{12} 亚芳基。

15 9. 根据权利要求 8 所述的轮胎，含硫基团具有如下的具体通式：



其中连接部分 Z，它们可以相同或不同，表示 C_1 - C_8 亚烷基。

10. 根据权利要求 8 所述的轮胎，含硫基团具有如下的具体通式：



其中的官能团 Z，它们可以相同或不同，表示 C_1 - C_8 亚烷基，而 y 可以与 x 相同或不同，是 2-4 的整数或分数。

25 11. 根据权利要求 1 所述的轮胎，二烯烃弹性体选自聚丁二烯、合成聚异二烯、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。

12. 根据权利要求 1 所述的轮胎，包括 10-200phr(重量份每一百份弹性体)增强无机填料。

30

13. 根据权利要求 1 所述的轮胎，偶合剂的数量为 1-20phr。

20. 根据权利要求 1 所述的轮胎, x 是 2-3 的整数或分数。

21. 根据权利要求 20 所述的轮胎, x 等于 2。

5 22. 根据权利要求 1 所述的轮胎, 偶合剂的数量为 0.5wt%-20wt%, 相对于增强无机填料的数量。

23. 根据权利要求 1 所述的轮胎, 增强无机填料具有作为主要组分的二氧化硅。

10

24. 根据权利要求 23 所述的轮胎, 增强无机填料形成整个增强填料。

25. 根据权利要求 1 所述的轮胎, 增强无机填料与炭黑混合使用。

15

26. 根据权利要求 25 所述的轮胎, 炭黑的存在量为 2-20 重量份每一百份弹性体。

27. 根据权利要求 11-26 任意一项所述的轮胎, 二烯烃弹性体是苯
20 乙烯含量为 20wt%-30wt%, 丁二烯部分乙烯基键含量为 15%-65%, 反式-1,4 键含量为 15%-75%和玻璃化转变温度为-20℃到-55℃的丁二烯-苯乙烯共聚物。

28. 根据权利要求 27 所述的轮胎, 丁二烯-苯乙烯共聚物是在溶液
25 中制备。

29. 根据权利要求 27 或 28 所述的轮胎, 丁二烯-苯乙烯共聚物与聚丁二烯混合使用。

30 30. 根据权利要求 29 所述的轮胎, 聚丁二烯含有大于 90%的顺式-1,4 键。

31. 根据权利要求 11-17 或权利要求 21 到 26 任意一项所述的轮胎，二烯烃弹性体是异戊二烯弹性体。

32. 根据权利要求 1 所述的轮胎，其特征在于它为硫化状态。

包括具有多硫代次磺酰胺官能团的偶合剂的轮胎用橡胶组合物

发明领域

5 本发明是关于采用白色或无机填料增强的二烯烃高弹体的组合物，该组合物特别用于轮胎或轮胎用半成品，特别是用于这些轮胎的胎面的制造。

本发明更特别地涉及在这样的组合物中，偶合强化无机填料和二烯烃高弹体的结合剂的使用。

10 背景技术

众所周知，为获得填料导致的最佳增强性能，填料应当在弹性体基体中以最终形式存在，也就是，既要尽可能细地分散，也要尽可能均匀地分布。现在，这样的条件仅可能在这样的情况下获得：填料具有十分良好的性能，首先要在与弹性体混合的阶段和并到基体中并且
15 不聚结，其次才是在该基体中均匀地分散。

人们熟知的是炭黑具有这样的能力，这对于或无机填料而言通常不是真的。由于相互间的吸引，无机填料粒子具有一种不安分的倾向，就是在弹性体基体中聚结在一起。这些相互作用对如下方面有不利的影
20 响：即限制了填料的分散并因此限制了强化性能，如果在混合操作过程中可能形成的所有(无机填料/弹性体)结合事实上都实现了，相对于这种理论上可以达到水平，上述强化性能被限制到了明显较低的水平。这些相互作用进而倾向于增加未硫化状态的橡胶组合物的粘度，因此在炭黑存在下使橡胶组合物更难以加工(“加工性能”)。

由于燃料的经济效益和对环境保护的需要变成优先考虑的问题，
25 必须生产具有降低的滚动阻力，同时又不损害其耐磨性的轮胎，这一点已经得到证实。特别是因为称为“增强”填料的特定无机填料增强的新橡胶组合物的发现，使这成为可能。从增强的观点来看，该特定无机填料能够与常规的轮胎级炭黑竞争，同时为这些组合物提供更低的滞后，这种较低的滞后对于包含这些组合物的轮胎而言，是更低的滚动阻力、以及潮湿及冰雪地面上良好的抓牢性能的同义词。
30

包括增强无机填料例如二氧化硅或氧化铝类型的这类橡胶组合物

已经描述于下列专利或专利申请中，例如 EP501227 或 US5,227,425、EP735088 或 US5,852,099、EP810258 或 US5,900,449、EP881252、WO99/02590 、 WO99/06480 、 WO00/05300 、 WO00/05301 和 WO02/10269。

- 5 特别提及 EP501227、EP735088 或 EP881252，它们公开了由高分散性的沉淀二氧化硅增强的二烯烃橡胶组合物，这样的组合物使得下列情形成为可能：制造可显著改进滚动阻力，而不损害其它性能，特别是抓牢性能、耐久性能和耐磨性能的外胎面。具有矛盾性能的这种折衷效果的上述组合物也描述于申请 EP810258 中，采用高分散性的特定氧化铝作为增强的无机填料。
- 10

尽管使用这些特定的、高度分散的无机填料已经降低了包含它们的橡胶组合物在未硫化状态下的加工难度，相比与通常采用的炭黑填充的橡胶组合物，它们还是比较难以加工。

- 特别是，还需要使用偶合剂，也称为结合剂，它的作用是提供无机填料粒子表面和弹性体之间的连接，同时促进此无机填料在弹性体基体中的分散。
- 15

- 术语(无机填料/弹性体)“偶合剂”以人们熟知的方式理解为：表示能够在无机填料和弹性体之间建立足够化学和/或物理连接的化合物；这样的偶合剂，它至少是双官能团的，例如具有简化的通式“Y-T-X”，其中：
- 20

-Y 表示官能团(“Y”官能团)，它能够与无机填料以物理和/或化学键结合，例如，这样的键能够在偶合剂的硅原子和无机填料(例如，在二氧化硅情况下表面硅烷醇)的表面羟基(OH)之间建立；

- X 表示官能团(“X”官能)，它能够与双烯类弹性体通过物理和/或化学键合，例如，通过硫原子；
- 25

-T 表示使它可以连接 Y 和 X 的二价有机基团。

偶合剂特别必须不与用来覆盖无机填料的单一试剂相混淆，该试剂通常情况下，可包括对无机填料表现活性的 Y 官能团，但没有对弹性体表现活性的 X 官能。

- 30 偶合剂，特别是(二氧化硅/弹性体)偶合剂已经描述在许多文献中，人们最熟悉的是双官能的有机硅烷，该硅烷带有三个有机氧基硅烷 (特

别是烷氧基硅烷)作为“Y”官能的和作为“X”官能,至少还有一个能够与二烯烃弹性体反应的官能,例如,特别是硫化官能团(即包含硫元素)。

因此,在专利申请 FR-A-2 094 859 或 GB1310379 中,提出使用巯基烷氧基硅烷的偶合试剂制造轮胎胎面。巯基烷氧基硅烷能够得到优异的二氧化硅/弹性体偶合性能,这一点快速表现出来,并且成为目前公知的事实,但由于硫醇类型的硫官能团-SH(“Y”官能)具有非常高的反应活性,这些偶合剂不能在工业中使用。这种高反应活性在橡胶组合物的制备过程中,在密炼机中,非常快速地引起过早硫化,这也称为“焦烧”,引起未硫化状态的非常高的粘度,并最终引起事实上在工业上不能加工和处理的橡胶组合物。为说明此问题,可以提及文献 FR2206330、US3,873,489 和 US4,002,594 作为例子。

为克服此缺点,已经建议由如下多硫烷氧基硅烷代替巯基烷氧基硅烷:特别是如在许多文献(参见例如 FR2149339、FR2206330、US3,842,111、US3,873,489、或 US3,997,581)中描述的双-(烷氧基硅烷基丙基)多硫化物。在这些多硫化物中,应该特别提及双-3-三乙氧基硅烷基丙基四硫化物(缩写为 TESPT)或双-3-三乙氧基硅烷基丙基二硫化物(缩写为 TESPД)。

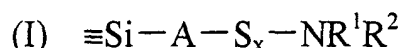
这些多硫化烷氧基硅烷,特别是 TESPT,对于含有增强无机填料,尤其是硅无机填料的硫化橡胶组合物,通常认为是可以在抗焦烧,易于加工和增强能力方面提供最好的协调。根据上面说明的情况,它们是目前在轮胎用橡胶组合物中最多使用的偶合剂,虽然它们具有已知的缺点(参见例如专利 US5,652,310、US5,684,171、US5,684,172),即相对昂贵,并且需要以相对大的数量使用最多的频次。

现在,不可预料地,在对它的研究过程中,申请人发现在轮胎用的橡胶组合物中,相对于多硫化烷氧基硅烷类偶合剂,特别是 TESPT,特定的偶合剂可具有优异的偶合性能。

这些偶合剂是具有这种必要特征的有机硅化合物,即带有特定多硫化次磺酰胺官能团,作为 X 官能团。此外,它们不具有与未硫化状态中橡胶组合物的过度粘度有关的上述焦烧和加工问题,特别是采用巯基硅烷时发现这种缺点。

发明内容

因此, 本发明的第一个目的是关于一种可用于轮胎制造的弹性体组合物, 该组合物至少包括作为基础组分的(i)二烯烃弹性体、(ii)作为增强填料的无机填料和(iii)作为(无机填料/二烯烃弹性体)偶合剂的多硅烷化有机硅化合物, 该有机硅化合物是至少双官能的并且可以通过多硫代次磺酰胺官能的硫基团接枝到弹性体上, 该多硫代次磺酰胺官能具有如下通式:



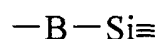
其中:

-A 是直链或支链的二价键基团, 该二价键基团使多硫代次磺酰胺基团可能结合到有机硅化合物的第一硅原子上;

-x 是 2-4 的整数或分数;

-R¹ 表示氢、单价烃基或 R²;

-R² 表示如下的基团:



其中:

-B 是直链或支链的二价键基团;

-Si 表示有机硅化合物的第二硅原子。

本发明的另一个目的是依据本发明采用橡胶组合物用于轮胎制造或用于供这种轮胎使用的半成品的制造, 这些半成品特别选自胎面、底层(例如用于布置在这些胎面以下的)、轮周增强层、轮胎侧壁、胎体增强层、胎圈、护罩(protector)、内胎和用于无内胎轮胎的内部气密性橡胶。

本发明的进一步目的是这些轮胎和这些半成品自身, 当它们依据本发明构成弹性体组合物时, 这些轮胎打算装配在如下车辆上: 载客车辆、4x4 车辆(含有四个驱动轮)、SUV(“运动用车辆”)、两轮车辆(特别是自行车或摩托车), 以及工业车辆选自: 搬运车、“重型车辆”——即地铁列车、公共汽车、道路运输机械(载重汽车、拖拉机、拖车), 还有道路外车辆——即农业机械或建筑机械、飞机和其它运输或操作车辆。

本发明特别涉及轮胎的胎面; 得益于本发明的组合物, 这些胎面能够用于新轮胎的制造或用于翻新磨损的轮胎, 这些胎面具有如下所

有性能：低滚动阻力，非常良好的抓牢性能和高耐磨性。

本发明还涉及一种弹性体组合物的制备流程，可用于轮胎制造，这样的流程包含如下步骤：

- 在混合机中，在二烯烃弹性体中至少引入如下物质：
 - 增强无机填料；
 - 一种作为(无机填料/二烯烃弹性体)偶合剂的有机硅化合物，该有机硅化合物至少为双官能化的并且可以通过硫基团接枝到弹性体上；
- 在一个或多个阶段中，热机械捏合整个混合物，直至达到 110 °C-190 °C 的最大温度；
- 冷却整个混合物到小于 100 °C 的温度；
- 然后引入硫化体系；
- 捏合整个混合物直到达到小于 120 °C 的最大温度，并且其特征在于该硫基团满足上述通式(I)。

本发明的进一步目的是有机硅化合物，在用于轮胎制造的基于由无机填料增强的二烯烃弹性体的组合物中，作为(无机填料/二烯烃弹性体)偶合剂的用途，该有机硅化合物是至少双官能的并且可以通过硫基团接枝到弹性体上，该硫基团含有多硫代次磺酰胺官能团，并满足上述通式(I)。

最后，本发明的目的是一种在可用于轮胎制造的弹性体组合物中偶合无机填料和二烯烃弹性体的方法，这样的方法包括如下步骤：

- 在混合机中，在二烯烃弹性体中至少引入如下物质：
 - 增强无机填料；
 - 作为(无机填料/二烯烃弹性体)偶合剂的有机硅化合物，该有机硅化合物至少是双官能的，并且可以通过硫基团接枝到弹性体上；
- 在一个或多个阶段中，热机械捏合整个混合物，直至达到 110 °C-190 °C 的最大温度；
- 冷却整个混合物到小于 100 °C 的温度，并且其特征在于该硫基团满足上述通式(I)。

按照以下的实施方案的描述和实施例，可以轻易地理解本发明及

其优点，涉及这些实施例的附图，表示下列内容：

- 图 1：依据本发明或不依据本发明的为橡胶组合物做出的流变图(硫化曲线) 记录；
- 图 2：以伸长率为其函数的这些橡胶组合物的模量变化曲线。

5 I.使用的测量和测试

在硫化之前和之后对橡胶组合物进行表征，如下所示。

I-1.门尼可塑性

使用如在法国标准 NF T-43005(1991)中描述的振荡稠度计。根据如下原理测量门尼塑性：将未硫化的(即在硫化之前)的组合物在加热到
10 100℃的圆筒形外壳中模塑。在一分钟预热之后，转子在测试样品中以 2rpm 转动，和在 4 分钟旋转之后测量用于保持此转动的扭矩。门尼可塑性(ML1+4)以“门尼单位”(MU, 1MU=0.83 牛顿.米)表达。

I-2.焦烧时间

在 130℃下，根据法国标准 NF T 43-005(1991)进行测量。以时间
15 为其函数的稠度计指数的发展使测量橡胶组合物的焦烧时间成为可能，焦烧时间根据以上标准由参数 T5 评定(大转子的情况)，表达为分钟，并定义为从单位稠度计指数测量的最小值以上增加 5 个单位(以 MU 表达)所需要的时间。

I-3.流变测定

20 在 150℃下采用振荡腔流变仪，根据 DIN 标准 53529-部分 3(1983 年 6 月)进行测量。以时间为其函数的流变发展(参见附图 1)描述了随着硫化反应的进行，组合物变硬的进展。根据 DIN 标准 53529-部分 2(1983 年 3 月)处理测量结果： t_i 是诱导周期，即，硫化反应开始进行所必须的时间； t_α (例如 t_{90} 或 t_{99})是必须达到 $\alpha\%$ 转化率的时间，即在最小和最大
25 转矩之间差距的 $\alpha\%$ (例如分别地 90%或 99%)。也测量在 30%-80%转化率之间计算的一级反应的转化率常数 K(表示为 min^{-1})，这样就可以评价硫化反应动力学。

I-4.拉伸测试

30 这些拉伸测试可以测量弹性应力和断裂性能。除非另外说明，它们根据 1988 年九月的法国标准 NF T46-002 进行。在第二次伸长(即在适应循环之后)中，测量在 10%伸长率、100%伸长率、300%伸长率下

的公称割线模量(ME10)(或表观应力,以 MPa 计)。也测量断裂应力(以 MPa 计)和断裂伸长率(以%计)。在根据标准法国标准 NF T 40-101(1979 年十二月)的温度($23\pm 2^{\circ}\text{C}$)和湿度($50\pm 5\%$ 相对湿度)条件下,进行所有这些拉伸测量。

- 5 处理记录的拉伸数据还可以描绘以伸长率为其函数的模量的曲线(参见附图 2),在此使用的模量是在第一次伸长中测量的真实割线模量,即还原为测试片的实际横截面计算值,而不是之前用于公称模量的起始横截面部分。

II.本发明的实施条件

- 10 根据本发明的橡胶组合物基于至少下列每种组分:(i)(至少一种)二烯烃弹性体,(ii)(至少一种)作为增强填料的无机填料,(iii)(至少一种)作为(无机填料/二烯烃弹性体)偶合剂的特定有机硅化合物。

- 当然,组合物“基于”的表达理解为表示:组合物包括采用的各种组分原位反应的混合物和/或产物,其中的一些基础组分在组合物生产的不同阶段,特别是在其硫化期间易于、或倾向于一起反应,至少部分地。
- 15

II-1.二烯烃弹性体

- “二烯烃”弹性体或橡胶理解为表示,以已知方式,至少部分从二烯烃单体(带有两个碳-碳双键,不管是否共轭)获得的弹性体(即均聚物或共聚物)。
- 20

一般情况下,“基本未饱和的”二烯烃弹性体在此理解为表示至少部分从二烯烃单体获得的二烯烃弹性体,该二烯烃单体含有二烯烃反应物(共轭二烯烃)的 15%(mol%)成分或单元。

- 因此,例如,二烯烃弹性体如丁基橡胶或二烯烃和 EPDM 类型的 α -烯烃共聚物并不落入前述定义中,并可以特别描述为“基本饱和的”二烯烃弹性体(低或非常低的二烯烃反应物的单元含量,总小于 15%)。
- 25

在“基本未饱和的”二烯烃弹性体的类别中,“高度未饱和的”二烯烃弹性体特殊理解为表示一种二烯烃弹性体,该二烯烃弹性体含有二烯烃反应物(共轭二烯烃)大于 50%的成分或单元。

- 30 由于给出这些定义,如下更特别地理解为表示能够用于根据本发明组合物的二烯烃弹性体:

(a)-通过含有 4-12 个碳原子的共轭二烯烃单体的聚合获得的任何均聚物;

(b)-通过一种或多种共轭二烯烃一起或与一种或多种含有 8-20 个碳原子的乙烯基芳族化合物共聚获得的任何共聚物;

5 (c)-通过乙烯,含有 3-6 个碳原子的 α -烯烃与含有 6-12 个碳原子的非共轭二烯烃单体共聚获得的三元共聚物,例如,从乙烯,丙烯与上述类型非共轭二烯烃单体,如特别是 1,4-己二烯、亚乙基降冰片烯或二环戊二烯获得的弹性体;

(d)-异丁烯和异戊二烯的共聚物(丁基橡胶),以及卤化,特别是氯化或溴化的此类共聚物。

尽管它适用于任何类型的二烯烃弹性体,轮胎领域技术人员会理解本发明,特别是当橡胶组合物用于轮胎胎面时,首要和首要地采用基本不饱和二烯烃弹性体,特别是以上类型(a)或(b)的那些。

合适的共轭二烯烃,特别是 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、2-甲基-3-异丙基-1,3-丁二烯、芳基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯和 2,4-己二烯。合适的乙烯基芳族化合物,例如是苯乙烯、邻-,间-,和对-甲基苯乙烯、商业混合物“乙烯基甲苯”、对-叔丁基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基 1,3,5-三甲苯、二乙烯基苯和乙烯基萘。

共聚物可包含 99wt%-20wt%二烯烃单元和 1wt%-80wt%乙烯基芳族单元。弹性体可具有任何微结构,它是采用的聚合条件的函数,特别是有没有改性剂和/或无规剂的存在,以及采用的改性剂和/或无规剂的数量。弹性体例如可以是嵌段、统计、序列或微序列弹性体,并且可以在分散制备或在溶液中制备;它们可以采用偶合剂、和/或星形连接试剂或官能化试剂进行偶合和/或星形连接或者官能化。

聚丁二烯是优选合适的,和特别是 1,2-单元含量为 4%-80%的那些,或顺式-1,4 含量大于 80%的那些,聚异戊二烯,丁二烯-苯乙烯共聚物,和特别是苯乙烯含量为 5wt%-50wt%,特别是 20%-40%,丁二烯部分 1,2-键含量为 4%-65%,和反式-1,4 键含量为 20%-80%的那些,丁二烯-异戊二烯共聚物和特别是异戊二烯含量为 5wt%-90wt%并且玻璃化转

变温度(T_g ,根据 ASTM 标准 D3418-82 测量)为 -40°C 到 -80°C 的那些,异戊二烯-苯乙烯共聚物和特别是苯乙烯含量为 5wt%-50wt%并且 T_g 为 -25°C 到 -50°C 的那些。在丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物情况下,合适的特别是苯乙烯含量为 5wt%-50wt%,并且特别是 10%-40%,异戊二烯含量为 15wt%-60wt%,并且特别是 20%-50%,丁二烯含量为 5wt%-50wt%,并且特别是 20%-40%,丁二烯成分的 1,2-单元含量为 4%-85%,丁二烯成分反式-1,4 单元含量为 6%-80%,异戊二烯成分 1,2-加上 3,4-单元含量为 5%-70%,并且异戊二烯成分 1,4-单元含量为 10%-50%的那些,以及更一般的是 T_g 为 -20°C 到 -70°C 的丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物。

总之,特别优选地,根据本发明的二烯烃弹性体选自如下的高度不饱和二烯烃弹性体:聚丁二烯(BR)、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。这样的共聚物更优选选自丁二烯-苯乙烯共聚物(SBR)、丁二烯-异戊二烯共聚物(BIR)、异戊二烯-苯乙烯共聚物(SIR)和异戊二烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBIR)。

根据本发明的组合物特别用于轮胎的胎面,不论轮胎是新的还是使用过的轮胎(翻新的情况)。

在客车轮胎情况下,例如二烯烃弹性体是 SBR,它是在乳液中制备的 SBR(“ESBR”)或在溶液中制备的 SBR(“SSBR”)、或 SBR/BR, SBR/NR(或 SBR/IR),或者 BR/NR(或 BR/IR)共混物(混合物)。在 SBR 弹性体情况下,特别采用苯乙烯含量为 20wt%-30wt%,丁二烯部分乙烯键含量为 15%-65%,反式-1,4 键含量为 15%-75%和玻璃化转变温度为 -20°C 到 -55°C 的 SBR。这样的 SBR 共聚物,优选在溶液中制备(SSBR),可以用于优选含有大于 90%顺式-1,4 键的聚丁二烯(BR)的混合物中。

在用于公用事业车辆,特别是用于载重车辆的情况下,二烯烃弹性体特别是异戊二烯弹性体,“异戊二烯弹性体”理解为,以已知方式,表示异戊二烯均聚物或共聚物,换言之,二烯烃弹性体选自如下的弹性体: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。在异戊二烯共聚物中,特别要提到异丁烯-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)。此异戊二烯弹性体优选是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键含量大于90%,仍然更优选大于98%的聚异戊二烯。对于公用事业车辆的这样轮胎,二烯烃弹性体也可以,整体或部分由另一种高度不饱和弹性体,例如SBR弹性体构成。

根据本发明的另一个有利实施方案,特别是当它用于轮胎胎侧时,根据本发明的组合物可以包含至少一种基本饱和的二烯烃弹性体,特别是至少一种EPDM共聚物,不管是否使用此共聚物是否用于,例如,一种或多种上述高度不饱和弹性体的混合物中。

本发明的组合物可包含单一的二烯烃弹性体或几种二烯烃弹性体的混合物,这种单一的二烯弹性体和几种二烯弹性体的混合物可能与任何不是二烯烃弹性体的合成弹性体结合使用,或甚至与不是弹性体的聚合物结合使用,例如热塑性聚合物。

15 II-2.增强填料

用作增强填料的白色或无机填料可构成总增强填料的所有或一部分,在后者的情况下,例如与炭黑结合。

优选,在根据本发明的橡胶组合物中,增强无机填料是总增强填料的大多数,即大于50wt%,更优选大于80wt%此总增强填料。

20 在本申请中,“增强无机填料”,以已知方式,理解为表示无机或矿物质填料,不管它的颜色或它的来源(天然或合成),也称为“白色”填料或有时“透明”填料,这是与炭黑相比,此无机填料自身,没有不是中间体偶合剂的任何其它措施,能够增强用于轮胎制造的橡胶组合物,换言之,对于增强性能它能够代替常规的轮胎级炭黑。

25 优选,增强填料是二氧化硅(SiO_2)或氧化铝(Al_2O_3)类型的矿物质填料,或这两种填料的混合物。

使用的二氧化硅可以是本领域技术人员已知的任何增强二氧化硅,特别是BET表面积和CTAB比表面积两者都小于 $450\text{m}^2/\text{g}$ 的任何沉淀或热解二氧化硅,优选 $30\text{-}400\text{m}^2/\text{g}$ 。高度可分散沉淀二氧化硅(称为“HDS”)是优选的,特别是当本发明用于制造具有低滚动阻力的轮胎时;“高度可分散二氧化硅”以已知方式理解为表示具有显著能力不聚

结并且在弹性体基体中分散的任何二氧化硅，这可以通过已知方式利用电子或光学显微镜在材料较薄部分观察到。作为这样优选的高度可分散二氧化硅的非限制性例子，可以提及来自 Akzo 的二氧化硅 Perkasil KS 430、来自 Degussa 的二氧化硅 BV3380、来自 Rhodia 的二氧化硅 Zeosil1165 MP 和 1115 MP、来自 PPG 的二氧化硅 Hi-Sil2000，来自 Huber 的二氧化硅 Zeopol8741 或 8745，和处理的沉淀二氧化硅，例如在申请 EP-A-0 735 088 中描述的铝“掺杂的”二氧化硅。

优选使用的增强氧化铝优选是 BET 表面积为 $30\text{-}400\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选 $60\text{-}250\text{m}^2/\text{g}$ ，平均粒度至多等于 500nm ，更优选至多等于 200nm 的高度可分散氧化铝，如在上述申请 EP-A-0 810 258 中描述的那些。这样增强氧化铝的非限制性例子是来自 Baikowski 的“Baikalox”、“A125”、“CR125”、和“D65CR”。

其中增强无机填料存在的物理状态是无形的，不管它的形式为粉末、微珠、颗粒或者球。当然，“增强无机填料”也理解为表示不同增强无机填料的混合物，特别是上述高度可分散的二氧化硅和/或氧化铝。

当本发明的橡胶组合物用作轮胎的胎面时，使用的增强无机填料优选 BET 表面积为 $60\text{-}250\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选 $80\text{-}200\text{m}^2/\text{g}$ ，特别是如果它是二氧化硅的话。

增强无机填料也可以与炭黑的共混物(混合物)使用。所有的炭黑都是合适的炭黑，特别是 HAF，ISAF 和 SAF 类型的炭黑，它们通常用于轮胎，并且特别用于这些轮胎的胎面。作为这种炭黑的非限制性例子，可以提及炭黑 N115、N134、N234、N339、N347 和 N375。

炭黑在总增强填料中的数量可在宽范围内变化，此数量优选小于橡胶组合物中存在的增强无机填料的数量。

在根据本发明的组合物中，特别是在引入这类组合物的胎面中，优选以小的比例使用炭黑与增强无机填料结合使用，其优选含量为 $2\text{-}20\text{phr}$ (phr 即重量份每一百份弹性体)，更优选 $5\text{-}15\text{phr}$ 范围。在指示的范围内，注意到可以从炭黑的着色性能(黑染色剂)和抗 UV 性能得到益处，而对强化无机填料具有的典型性能没有进一步的负面影响，即低滞后(降低的滚动阻力)和在潮湿、或冰雪地面上的高抓牢能力。

优选，总增强填料的数量(增强无机填料加上炭黑，如适用)为

10-200phr, 更优选 20-150phr, 该范围内的最佳值根据轮胎的预期应用范围而不同。例如, 因为自行车轮胎期望的增强水平, 以已知方式明显低于将在持续高速下移动的轮胎, 例如摩托车轮胎、客车轮胎或用于公用事业车辆如载重车辆的轮胎所要求的。

对于能够在高速下移动的这样轮胎的胎面，增强无机填料，特别是二氧化硅的情况下，其数量优选为 30-140phr，更优选在 50 到 120phr 的范围内。

在本说明书中，BET 比表面积以已知方式，根据 Brunauer, Emmett 和 Teller 在 “*The Journal of the American Chemical Society*”, 60 卷, 309 页, 1938 年二月中描述的方法，并对应于法国标准 NF T 45-007 (1987 年十一月) 测量；CTAB 比表面积是根据相同的标准 NF T45-007 测量的外部表面积。

最后，本领域技术人员理解，作为等同于本部分描述的增强无机填料，可以使用增强有机填料，特别是至少部分由无机层，例如二氧化硅覆盖的炭黑，该二氧化硅对于它的部分要求使用偶合剂以提供对弹性体的键合。

II-3. 偶合剂

如先前解释的那样，(无机填料/二烯烃弹性体)偶合剂以已知方式带有在此称为“Y”和“X”的至少两个官能团，它们一方面能够通过 Y 官能团接枝到增强无机填料上，例如羟基或可水解基团；并且另一方面能够通过 X 官能接枝到二烯烃弹性体上，例如硫官能。

用作本发明组合物中偶合剂的多硅烷化有机硅化合物的一个根本特征在于，此化合物可以通过具有如下通式的含有多硫代次磺酰胺官能团的硫基团接枝到弹性体上：



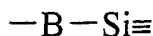
其中：

-A 是直链或支化的二价键基团，该二价键基团使得多硫代次磺酰胺基团可以结合到有机硅化合物的第一硅原子上；

$-x$ 是 2-4 的整数或分数:

30 $-R^1$ 表示氢、单价烃基或 R^2 ;

-R²表示如下的连接部分:



其中:

-B 是直链或支化的二价键基团;

-Si 表示有机硅化合物的第二硅原子。

- 5 在此提醒大家的是“有机硅”(或“有机硅的”)化合物理解为按定义表示包括至少一个碳-硅键的有机化合物。理解以上通式(I)的化合物,它带有至少两个不同的硅原子(至少一个键合到基团 A 上,至少另一个键合到基团 B 上),因而包含在多硅烷类型有机硅化合物的范畴内。此外注意到当 R^1 与 R^2 相同时(在它的通式中),则通式(I)的化合物带有至少三个不同的硅原子。
- 10

在以上的通式(I)中,此处讨论的化合物的合成途径仅可得到单一类型的多硫化基团的情况下,数字 x 则是等于 2、3 或 4,优选等于 2 或 3 的整数。

- 然而,本领域技术人员容易理解当合成途径得到多硫化基团的混
15 合物时,每个多硫化基团含有不同数目的硫原子,这个数字可以是平均化的分数,在这样的情况下,合成的多硫代次磺酰胺事实上由多硫化物的分布形成,这些多硫化物从二硫化物 S_2 到更多重的多硫化物,以 2-4,优选 2-3 的“x”(分数)平均值(以摩尔计)为中心。

- 二价基团 A 优选选自饱和或不饱和的脂族烃基、饱和的、不饱和
20 的或/和芳族的,单环或多环的碳环基团、和含有饱和或不饱和的脂族烃部分以及以上定义的碳环部分的基团。

键合基团 A 优选包括 1-18 个碳原子,和更优选表示亚烷基链、饱和和亚环烷基、亚芳基、或至少由两个这些基团结合组成的二价基团。

- 由 R^1 表示的单价烃基可以是脂族的、直链或支化的、或碳环的、
25 特别是芳族的,它可以是取代或未取代的、饱和或不饱和的。

在脂族烃基的情况下,此基团特别包括 1-25 个碳原子,更优选 1-12 个碳原子。

- 作为饱和脂族烃基的例子,可以提及烷基如甲基、乙基、丙基、
异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、2-甲基丁基、
30 1-乙基丙基、己基、异己基、新己基、1-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、1-甲基-1-乙基丙基、庚基、

1-甲基己基、1-丙基丁基、4,4-二甲基戊基、辛基、1-甲基戊基、2-乙基己基、5,5-二甲基己基、壬基、癸基、1-甲基壬基、3,7-二甲基辛基和 7,7-二甲基辛基。

5 可使用的不饱和脂族烃基包括一个或多个不饱和部位，优选一个、两个或三个烯类(双键)或/和炔类(三键)的不饱和部位。例子是通过消除两个或两个以上氢原子，衍生自以上定义的烷基的烯基或炔基。优选，不饱和脂族烃基包括单个不饱和部位。

“碳环基团”理解为表示可能是取代基的单环或多环基团，优选 C_3 - C_{50} 基团。有利地，它是 C_3 - C_{18} 基团，优选单环、双环或三环的。当
10 碳环基团包括多于一个核心环 (如采用多环碳环的情况)时，核心环两个对两个稠合。两个稠合的核心环可以是单边稠合或周环稠合。

除非另外说明，碳环基团可包括饱和部分和/或芳族部分和/或不饱和部分。

饱和碳环基团的例子是环烷基。优选，环烷基是 C_3 - C_{18} ，更好 C_5 - C_{10}
15 基团。特别可以提及基团环戊基、环己基、环庚基、环辛基、金刚烷基或降冰片基。

不饱和碳环或碳环类型的任何不饱和部分含有一个或多个烯类不饱和部位，优选一个、两个或三个。它有利地包括 6-50 个碳原子，更优 6-20 个，例如 6-18 个碳原子。

20 不饱和碳环的例子是 C_6 - C_{10} 环烯基。芳族碳环基团的例子是 C_6 - C_{18} 芳基，并且特别是苯基、萘基、蒽基和菲基。

同时含有以上定义的脂族烃基和碳环部分两者的基团例如，是芳烷基如苄基、或烷芳基如甲苯基。

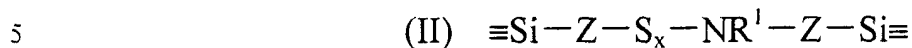
脂族烃基的取代基或部分以及碳环基团的取代基或部分，例如是
25 烷氧基，其中烷基部分优选是如以上所定义。

R^1 优选包括 1-25 个碳原子。根据一个特别优选的实施方案， R^1 选自氢、直链或支化的 C_1 - C_8 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{18} 芳基、(C_6 - C_{18}) 芳基- $(C_1$ - $C_8)$ 烷基和 R^2 。仍然更优选， R^1 选自氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、己基、苄基、环己基、苯基、苄基和 R^2 。

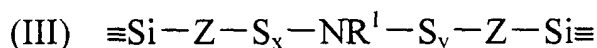
30 优选包括 1-18 个碳原子的二价键基团 A 和 B，它们可以相同或不同，更优选选自 C_1 - C_{18} 亚烷基(以下称为“Z”)、和 C_6 - C_{12} 亚芳基；

它们可以由一个或多个杂原子取代或间隔,杂原子分别选自 S、O 和 N。

因此,根据本发明特别优选的实施方案,通式(I)的硫基团满足以下的具体通式(II)(在此情况下, A=B=Z)或(III)(在此情况下, A=Z 和 B=-S_y-Z-):



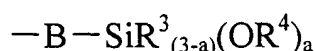
或



其中连接部分 Z,它们可以相同或不同,表示 C₁-C₈ 亚烷基,以及 y,它们可以与 x 相同或不同,是 2-4 的整数或分数。

在这些通式(II)和(III)中, Z 更优选表示 C₁-C₄ 亚烷基链,特别是亚甲基、亚乙基或亚丙基,更优选亚丙基。

在以上的通式(I), (II)和(III)中, R² 优选表示如下的连接部分:



其中:

-R³ 表示单价烃基;

-R⁴ 表示氢或单价烃基,它们可以与 R³ 相同或不同;

-a 是等于 1、2 或 3 的整数;

-及在具体通式(II)的情况下,特别地 B=Z,或在本具体通式(III)的情况下,或 B=-S_y-Z-。

基团 R³ 和 R⁴,它们可以相同或不同,是特别选自如下的烃基:饱和或不饱和的脂族烃基、饱和的、不饱和的或/和芳族的、单环或多环的碳环基团、和含有饱和或不饱和的脂族烃部分和以上定义的碳环部分的基团,优选包括 1-18 个碳原子,这些不同的基团可能是取代的或未取代的。

基团 R³,如果它们是几个,它们可以相同或不同,优选表示烷基、环烷基或芳基。它们更优选选自 C₁-C₈ 烷基、C₅-C₁₀ 环烷基(特别地环己基)和苯基。仍然更优选, R³ 选自 C₁-C₆ 烷基(特别地甲基、乙基、丙基和异丙基)。

基团 R³,如果它们是几个,它们可以相同或不同,优选表示烷基、环烷基、酰基或芳基。它们更优选选自可能卤化和/或可能由一个或多个(C₂-C₈)烷氧基取代的 C₁-C₈ 烷基、可能卤化和/或可能由一个或多个

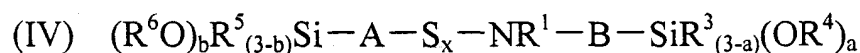
(C₂-C₈)烷氧基取代的 C₂-C₉ 酰基、C₅-C₁₀ 环烷基和 C₆-C₁₈ 芳基。仍然更优选, R⁴ 选自可能由一个或多个(C₂-C₈)烷氧基(特别地甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基)取代的 C₁-C₈ 烷基(特别地甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、β-氯丙基、β-氯乙基)、C₅-C₁₀ 环烷基和苯基。

5 根据已知的最好实施方案, R³ 和 R⁴, 它们可以相同或不同, 两者选自(如果 a≠3)C₁-C₄ 烷基, 特别选自甲基和乙基。

本领域技术人员能够调整采用的 Y 官能的性质已使用此处讨论的特定有机硅化合物, 在该有机硅化合物上通过键基团 A 接枝多硫代次磺酰胺基团, 根据讨论的有机硅化合物的类型, 此官能 Y 可能不同,
10 例如是羟基或可水解的基团。

不限制此实施方案, 此有机硅化合物优选是带有作为 Y 官能的一个或多个(最多 3 个)固定到硅原子上的(OR)基团的硅烷化合物, R 表示氢或直链或支化(特别是烷基)的单价烃基。

因此, 作为特别适于本发明的有机硅化合物, 可以使用具有如下
15 通式的多硅烷化多硫代次磺酰胺硅烷:



其中:

-R⁵ 表示单价烃基;

-R⁶ 表示氢或单价烃基, 它们可以与 R⁵ 相同或不同;

20 -b 是等于 1、2 或 3 的整数;

-R⁵, R⁶ 和 b 可以分别与 R³, R⁴ 和 a 相同或不同。

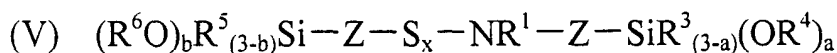
在以上通式(IV)中, R⁵, R⁶ 和 b 具有以上分别对应于 R³, R⁴ 和 a 给出的优选含义。特别地, R⁵ 更优选选自 C₁-C₈ 烷基、C₅-C₁₀ 环烷基和苯基; 更优选, R⁶ 选自 C₁-C₆ 烷基、C₂-C₆ 烷氧基烷基、C₅-C₈ 环烷基和
25 苯基。

根据已知的最好实施方案, R⁵ 和 R⁶, 它们可以相同或不同, 选自 C₁-C₆ 烷基, 仍然更优选 C₁-C₄ 烷基。

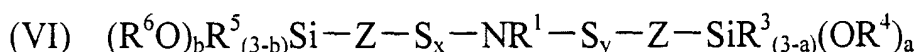
本领域技术人员容易理解根据此通式(IV)的有机硅化合物包括第一 “Y” 官能团[特征为有 1-3 个固定到第一硅原子上的(OR⁶)_b 基团],
30 该第一 “Y” 官能通过键基团 A 结合到通式(I)的多硫代次磺酰胺官能团上[由 -S_x-NR¹R² 代表的 “X” 官能], 后者具有包括至少一个第二

“Y”官能的另外有利特征[特征为有结合到第二硅原子上的 1-3 个 $(OR^3)_a$ 基团]。

作为可用于本发明组合物的更优选有机硅化合物, 特别可以提及通式(IV)的多硅烷化多硫代次磺酰胺硅烷, 该硅烷相应于以下的一个具体通式:



或

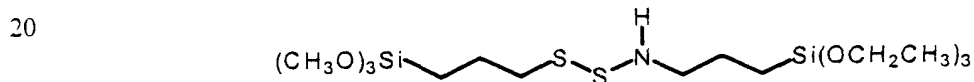


其中连接部分 Z, 它们可以相同或不同, 特别表示 C_1 - C_4 亚烷基, 基团 R^3 , R^4 , R^5 和 R^6 特别表示 C_1 - C_3 烷基, x 和 y 具有以上给出的定义, 更特别地二硫代磺酰胺硅烷, 对于该硅烷, x 等于 2, 如果适用的话, y 也等于 2。

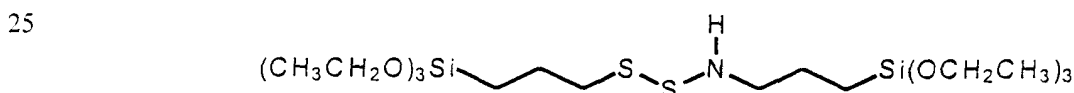
在这些通式(V)和(VI)中, Z 更优选表示 C_1 - C_4 亚烷基链, 特别地亚甲基、亚乙基或亚丙基, 仍然更优选亚丙基; 基团 R^3 , R^4 , R^5 和 R^6 , 它们可以相同或不同, 更优选表示 C_1 - C_3 烷基, 特别地甲基或乙基。

在通式(V)的有机硅化合物中, 更特别提及那些 R^1 选自氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、己基、苄基、环己基和苯基, 例如:

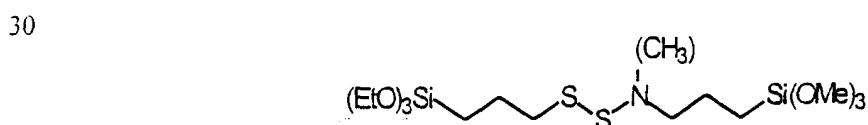
- N-(3'-三甲氧基甲硅烷基丙基二硫代)-3-三乙氧基甲硅烷基丙胺(通式 V-1):



- N-(3'-三乙氧基甲硅烷基丙基二硫代)-3-三乙氧基甲硅烷基丙胺(通式 V-2):

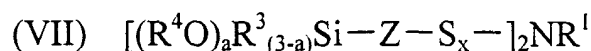


- 通式(V-3)中的 N-甲基-N-(3'-三乙氧基甲硅烷基丙基二硫代)-3-三甲氧基甲硅烷基丙胺(Et=乙基, Me=甲基):



根据本发明特别优选的实施方案，多硅烷化多硫代次磺酰胺硅烷是对称类型的硅烷($x=y$)，即在 N 原子的任意一侧上包括相同数目(2、3 或 4)的 S 原子，如由以上通式(VI)所述。

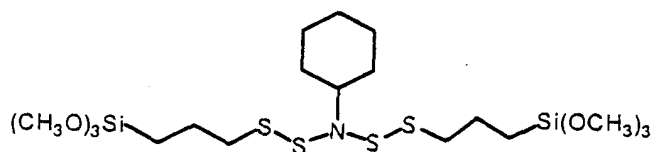
在更具体的情况下，其中在此通式(VI)中，一方面 R^5 ， R^6 和 b 分别与 R^3 ， R^4 和 a 相同，另一方面两个连接 Z 相同，这样的硅烷严格对称，则具有特别优选的通式：



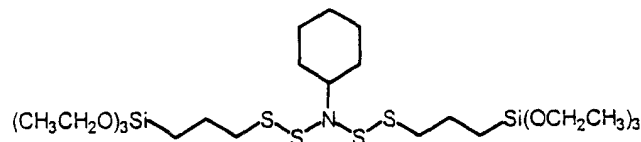
在此通式(VII)中，仍然更优选， R^1 选自氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、己基、苄基、环己基和苯基，Z 表示 C_1 - C_4 亚烷基链，更优选亚丙基；基团 R^3 和 R^4 ，如果 R^3 存在($a \neq 3$)它们可以相同或不同，仍然更特别表示 C_1 - C_3 烷基，特别是甲基或乙基； x 更优选等于 2。

作为具有通式(VII)结构的有机硅化合物的例子，其中 $x=2$ ，例如提及：

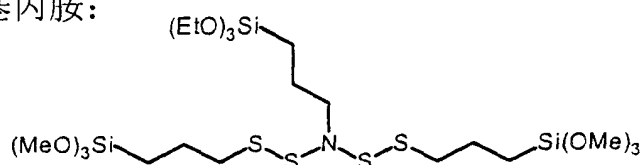
- 通式(VII-1)的 N,N-双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基二硫代)环己胺：



- 通式(VII-2)的 N,N-双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基二硫代)环己胺：



- 通式(VII-3)的 N,N-双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基二硫代)-3-三乙氧基甲硅烷基丙胺：



以上的多官能偶合剂，它们带有多硫代次磺酰胺基团，表现出关于用于轮胎用橡胶组合物的二烯烃弹性体的非常好的反应活性，并证明它们自身对于偶合这样的弹性体和增强无机填料如二氧化硅是足够有效的。非限制性地，它们可有利地构成本发明橡胶组合物中存在的

唯一偶合剂。

为考虑到可以使用的增强无机填料的比表面积和密度，以及具体使用的偶合剂的摩尔质量中的差异，最好对于每种使用的增强无机填料，以摩尔每平方米增强无机填料的方式确定偶合剂的最优数量；此
5 最优数量计算自重量比[偶合剂/增强无机填料]，填料的 BET 表面积和偶合剂的摩尔质量(以下称为 M)，依据以下的已知公式：

$$(\text{摩尔}/\text{m}^2 \text{ 无机填料}) = [\text{偶合剂}/\text{无机填料}](1/\text{BET})(1/M)$$

因此优选，根据本发明用于组合物的偶合剂数量为 $10^{-7} \sim 10^{-5}$ 摩尔每 m^2 增强无机填料。仍然更优选，偶合剂的数量为 $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-6}$ 摩尔
10 每平方米增强无机填料。

考虑到以上表达的数量，一般情况下，偶合剂的含量优选大于 1phr，优选为 1 到 20 phr，更优选为 2-20phr。在所示的最小数量以下，使用效果将承担用量不充分的危险，而超过最大数量以上，一般不能观察到对偶合效果的进一步改进，同时增加组合物的成本；由于这些
15 各种原因，偶合剂的含量进一步更优选为 3-12phr。

本领域技术人员能够根据预期应用调节偶合剂的这种含量，例如，本发明组合物打算用于轮胎的部分、二烯烃弹性体的本质、使用的增强无机填料的数量和讨论的有机硅化合物的数量。

当然，为降低橡胶组合物的成本，期望使用尽可能少的偶合剂，
20 即二烯烃弹性体和增强无机填料之间进行充分偶合刚刚够用的偶合剂的含量。在大多数情况下，采用相对于增强无机填料数量的偶合试剂的 0.5wt%-20wt% 的优选量可以使偶合效果成为可能，小于 15%，特别是小于 10% 的数量，是更为优选的用量。

最后，注意到先前所述的有机硅化合物可以预先(通过“Y”官能团)接枝到增强无机填料上，所得的“预偶合的”填料然后能够接着通过游离“X”官能团键合到二烯烃弹性体上。
25

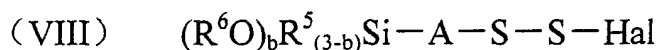
II-4.偶合剂(有机硅化合物)的合成

通过例子，可以根据以下指示的优选合成途径(称为 A、B 或 C 的方法)制备先前所述的有机硅化合物。

30 A)方法“A”

具有通式 (IV) 的多甲硅烷基化的有机硅化合物(包括具体公式

(V) (VI) 和 (VII)), 其中 $x=2$ (含有二硫次磺酰胺官能团的有机硅化合物), 可以特别通过反应具有下列通式的二硫卤化物:



其中, A、 R^5 、 R^6 和 b 如以上定义, 并且 Hal 代表卤素 (溴、氯、氟或碘, 优选氯), 和具有下列通式的适当的胺获得:



其中, R^1 和 R^2 如以上定义, 在碱, 优选有机碱存在的环境中。

适当的碱, 例如是 N-甲基吗啉、三乙胺、三丁胺、二异丙基乙胺、二环己胺、N-甲基哌啶、吡啶、4-(1-吡咯烷基)吡啶、甲基吡啶、4-(N,N-二甲基氨基)吡啶、2,6-二-叔丁基-4-甲基吡啶、喹啉、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、1,8-二氮杂-双环-[5.4.0]-十一烯-7(DBU)、1,5-二氮杂-双环-[4.3.0]-壬烯-5(DBN)和 1,4-二氮杂-双环-[2.2.2]-辛烷(DABCO 或三亚乙基二胺)。

优选在极性诸如醚等非质子溶剂中进行反应, 例如, 乙醚、二异丙醚、四氢呋喃、二噁烷、二甲氧基乙烷或二甘醇二甲醚。优选是乙醚。

反应温度是存在的分子的反应活性和使用的碱的强度的函数。此温度一般在 -78°C 和环境温度 ($15-25^\circ\text{C}$) 之间变化。有利地, $-78^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 的温度是合适的。然后, 需要让介质返回到环境温度。

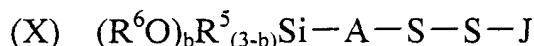
当胺 (IX) 是仲胺 (R^1 不是 H) 时, 反应是化学计量的, 在此情况下, 胺 (IX) 对二硫化物卤化物 (VIII) 的摩尔比选择在 1-2 之间, 更好的选择是 1-1.5。

当胺 (IX) 是伯胺 (R^1 表示 H) 时, 则使用的数量依赖于想要的反应产物的本质。为获得通式 (IV) 的有机硅化合物, 其中 R^1 表示 H, 胺 (IX) 在反应介质中过量。摩尔比 (IX)/(VIII) 一般在 1-3 之间变化, 此比例一般最接近于 1, 例如选择在 1 和 1.2 之间。

为获得具体通式 (VII) 的有机硅化合物, 产物 (VIII) 对胺 (IX) 的摩尔比应选择为大于或等于 2。此摩尔比 (VIII)/(IX) 为 2-2.3 是有利的。对于此反应要使用的碱数量容易被本领域技术人员确定, 碱具有捕集释放的氢卤酸的作用。碱对通式 (VIII) 化合物的摩尔比大于或等于 1, 例如 1-3。

B)方法 “B”

具有通式 (IV) (具体公式包括 (V) 到 (VII)) 的多甲硅烷基有机硅化合物, 其中 $x=2$, 还可以通过反应具有下列通式的二硫化合物:

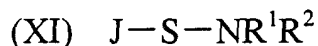


- 5 其中 A, R^5 , R^6 和 b 如上所定义, 并且 J 表示可能被取代的琥珀酰亚氨基或苯二甲酰亚氨基, 在碱, 优选有机碱存在下, 和上述定义的胺 (IX) 获得。邻苯二甲酰亚氨基和琥珀酰亚氨基的取代基是有机取代基, 该取代基与使用的反应是相容, 即它们在使用的操作条件下是非反应性的。可以使用的碱是以上对于方法 A 定义的那些。

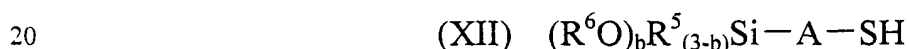
- 10 有利地, 在非质子溶剂和, 优选, 脂族卤代烃(如二氯甲烷或四氯化碳)或可能卤代的芳族烃(如可能卤代的苯或甲苯)中进行反应。优选, 溶剂是 CCl_4 。反应温度优选是 $-10^\circ C - 100^\circ C$, 更优选 $10^\circ C - 50^\circ C$ 。使用的化合物 (IX) 和 (X) 的各自数量依赖于想要的有机硅化合物类型, 就如先前情况(方法 A)中的那样。

15 C)方法 “C”

具有通式 (VI) (包括具体公式 (V) 到 (VII)) 的多硅烷化有机硅化合物, 其中 $x=2$, 还可以通过反应具有下列公式的氨基硫化物:



其中 R^1 和 R^2 和 J 如以上所定义, 和具有如下通式的硫醇获得:



其中 A, R^5 , R^6 和 b 如上所定义, 反应条件中有碱的存在, 这种碱最好为上述定义的碱。

对于此反应, 反应温度在 $10-40^\circ C$ 范围内变化是有利的, 更优选 $15-30^\circ C$, 例如 $18-25^\circ C$ 。

- 25 化合物 (XII) 和化合物 (XI) 的反应一般在极性非质子溶剂中进行, 如方法 B 中所定义的。优选, 溶剂是苯或甲苯。反应是化学计量反应。然而, 优选在化合物 (XI) 轻微过量的情况下进行反应。因此, (XI) 对 (XII) 的摩尔比一般为 1-1.5, 仍然更好为 1-1.3。

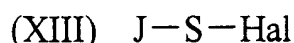
- 30 特别进行此变化方案 C 用于制备通式 (IV) 的有机硅化合物(包括具体通式 (V) 到 (VII)), 其中 R^1 不是氢原子。

可以在有机碱, 优选在三乙胺存在的情况下, 通过反应以上定义

的具有通式(XII)的适当巯基硅烷和二氯化硫(SCl_2)而制备具有通式(VIII)的化合物。例如在醚中在 $-78^\circ\text{C}\sim-50^\circ\text{C}$ 的温度下进行此反应。有机碱和醚一般如上所定义。

胺(IX)是商业胺，或可以轻易地从商业产品制备。

- 5 具有通式(X)的化合物可以通过反应如上定义的具有通式(XII)的硫醇和具有如下通式的卤化物获得：



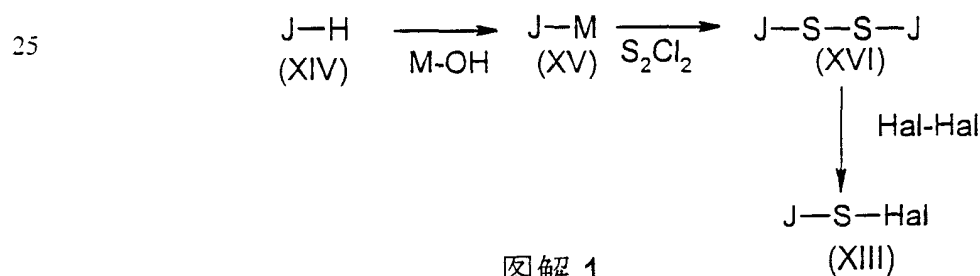
其中 J 和 Hal 如上所定义。

- 10 优选在碱存在下，特别地在有机碱存在下，在 $10^\circ\text{C}\sim 50^\circ\text{C}$ ，例如 $15^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ ，特别地 $18^\circ\text{C}\sim 25^\circ\text{C}$ 的温度下，一般在方法 B 中定义的极性非质子溶剂中进行此反应。优选，溶剂是四氯化碳，碱是三乙胺，并且温度是环境温度。此反应是化学计量的；然而，在不足量的硫醇(XII)的存在下进行反应是可取的。因此，化合物(XIII)对化合物(XII)的摩尔比有利地为 1-1.5，甚至更好为 1-1.3。

- 15 可以轻易地在有机碱存在下，通过反应具有通式(XIII)的卤化物和胺(IX)制备具有通式(XI)的化合物。此反应优选在卤代烃类型溶剂(并且特别是四氯化碳)中，通常 $10^\circ\text{C}\sim 50^\circ\text{C}$ ，优选 $15^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ ，例如 $18^\circ\text{C}\sim 25^\circ\text{C}$ (环境温度)的温度下进行。作为有机碱，可选择以上定义的任何一种碱，例如三乙胺。在变化方案中，可以使用试剂(IX)作为碱。在讨论的
20 此情况下，每 1 当量卤化物(XIII)使用至少两当量的胺(IX)。

通式(XII)的化合物是商业化合物，或可以轻易地从商业化合物制备。

下列图解 1 说明化合物(XIII)的合成途径：



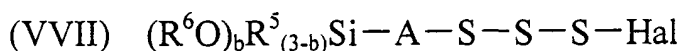
在此图中，J 和 Hal 如以上所定义，并且 M 表示碱金属，优选 Na 或 K。

在 C₁-C₄ 低级醇如甲醇或乙醇中, 由碱金属氢氧化物类型的适当无机碱, M-OH 的作用, 其中 M 是碱金属, 将商业化合物(XIV)转变成碱金属盐。此反应一般在 15°C~25°C 的温度下进行。所得的具有通式(XV)的盐用来与 S₂Cl₂ 反应以得到化合物(XVI)。对于此反应有利的反应条件
5 是卤代脂族烃类型的极性非质子溶剂(CH₂Cl₂, CCl₄)和-20°C~10°C 的温度。然后, Hal-Hal 在化合物(XVI)上的作用得到希望的化合物(XIII)。在后者步骤中, 优选在卤代脂族烃类型的极性非质子溶剂(如氯仿或二氯甲烷)中, 在 15°C~溶剂回流温度, 优选 40°C~80°C, 例如 50°C~70°C 的温度下操作。根据一个优选的实施方案, Hal 表示氯, 在该情况下
10 将 Hal-Hal 以气态形式引入反应介质。

D)方法 “D”

可以通过如下反应步骤的结合获得具有通式(IV) (包括具体通式(V)到(VII))的多硅烷化有机硅化合物, 其中 x=3:

(1)在碱, 优选有机碱存在下, 反应具有通式(XII)的硫醇与 S₂(Hal)₂,
15 其中 Hal 表示卤素原子, 并优选氯, 以得到:



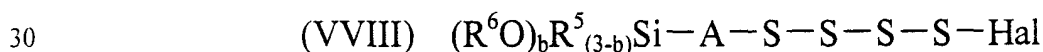
此反应例如在醚中, 在-78°C~-50°C 的温度下进行。有机碱和醚一般如以上在方法 A 中所定义的; 和

(2)在碱, 优选有机碱存在下, 反应具有通式(IX)的适当胺和化合物(XVII), 对于更详细的情况, 可以参考以上描述的关于方法 A 实施的
20 的操作方法。

E)方法 “E”

可以通过如下反应步骤的结合获得具有通式(IV) (包括具体通式(V)-(VII))的多硅烷化有机硅化合物, 其中 x=4:

(1)具有通式(VIII)的二硫化物卤化物或具有通式(XVII)的三硫化物
25 卤化物与要求量的元素硫[在化合物(VIII)的情况下提供 2 个硫原子或在化合物(XVII)的情况下提供 3 个硫原子]发生反应, 反应在 70°C 到 170°C 的温度范围内, 在可能有芳族溶剂存在的情况下进行, 以得到如下通式的化合物:



(2)在碱, 优选有机碱存在下, 反应具有通式(XVIII)的化合物和具

有通式(IX)的适当的胺；对于更详细的情况，可以参考以上描述的关于方法 A 实施的操作方法。

II-5.各种添加剂

当然，根据本发明的橡胶组合物也包括所有或等同的，在轮胎制造过程中采用的二烯烃橡胶组合物中常用的添加剂：例如增塑剂、增量油、保护性试剂如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、抗氧化剂、抗疲劳剂、粘合促进剂、例如描述于上述申请 WO00/05300 和 WO00/05301 的偶合活化剂、如描述于 WO02/10269 的增强树脂、基于硫或基于硫和/或过氧化物和/或双马来酰亚胺给体的交联体系、硫化促进剂、硫化活化剂等。如需要，增强无机填料也可与如下物质结合：通常增强性较差或非增强性的白色填料，如粘土粒子、膨润土、滑石、白垩或高岭土。

除先前描述的有机硅化合物以外，根据本发明的橡胶组合物还可以以已知方式，包含用于覆盖增强无机填料的包括例如单一 Y 官能的试剂，或更通常的是还包含一些必要的加工助剂，这是由于为了实现无机填料在橡胶基体中分散的改进和组合物中粘度的降低，以改进它们在未硫化状态时的加工能力，这些试剂是，例如，烷基烷氧基硅烷，特别是烷基三乙氧基硅烷，例如由 Degussa-Huls 以名称 Dynasylan Octeo 销售的 1-辛基-三乙氧基硅烷、或由 Degussa-Hul 以名称 Si216 销售的 1-十六烷基-三乙氧基硅烷、多元醇、聚醚(例如聚乙二醇)、伯胺、仲胺或叔胺(例如三链烷醇胺)、羟基化或可水解的聚有机硅氧烷，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)。

II-6.橡胶组合物的制备

在合适的混合机中，使用本领域技术人员公知的两个相继的制备阶段生产该组合物：在高温下热机械加工或捏合的第一阶段(有时称为“非生产性”阶段)，温度($T_{\max}$)至多 110°C ~ 190°C ，优选 130°C ~ 180°C 的最大温度；随后是在较低温度下进行的机械加工(有时称为“生产性”阶段)第二阶段，此温度通常小于 120°C ，例如 60°C ~ 100°C 范围内，在该完结阶段，引入交联或硫化体系；这样的阶段已经在前面提到的申请中举例进行了描述，例如申请 EP501227、EP735088、EP810258、EP881252、WO00/05300、WO00/05301 或 WO02/1 0269。

根据本发明的制造工艺的特征在于，至少增强无机填料和有机硅

化合物通过与二烯烃弹性体捏合在所谓非生产的第一阶段引入组合物，这就是说，至少这些不同的碱性成分在一个或多个阶段中引入混合机中并进行热机械捏合，直到达到 110°C-190°C 的最大温度，优选 130°C-180°C 的温度范围。

- 5 通过例子，第一(非生产性)阶段以单一的热机械步骤进行，在该步骤期间，在第一阶段中，将所有的必须基础组分(二烯烃弹性体，增强无机填料和有机硅化合物)，然后在第二阶段中，例如在一或两分钟的捏合之后，将除硫化体系以外的任何补充遮盖剂或加工剂和其它各种添加剂引入合适的混合机，如常规密炼机；当增强无机填料的表观密度较低(一般二氧化硅的情况)时，将引入阶段分成两个或多个部分或许比较有利。在混合物下落和中间冷却(冷却温度优选小于 100°C)之后，在此密炼机中加入热机械加工的第二步骤，目的在于使组合物经受补充的热机械处理，特别是为了进一步改进增强无机填料及其偶合剂在弹性体基体中的分散。在此非生产性阶段中捏合的总持续时间优选为
- 10 2-10 分钟。

在因而获得的混合物冷却之后，然后在低温下，一般在外部混合机如开放炼机(open mill)中引入硫化体系；然后将整个混合物混合(生产性阶段)几分钟，例如 5-15 分钟。

- 然后将这样获得的最终组合物进行压延，例如以膜或片的形式，
- 20 或者另选挤出的方式，例如为了形成橡胶型材元件，用于制造半成品的情况，这些半成品为胎面、胎冠增强层、胎侧、胎体增强层、胎圈、护罩(protector)、内胎或者是用于无内胎轮胎的内气密层。

总之，根据本发明可用于制造轮胎半成品的弹性体组合物的制备方法包括如下步骤：

- 25 • 在混合机中，在二烯烃弹性体中至少引入如下物质：
- 增强无机填料；
 - 作为(无机填料/二烯烃弹性体)偶合剂的多硅烷化有机硅化合物，该有机硅化合物是至少双官能化的和可以通过硫基团接枝到弹性体上；
- 30 • 在一个或多个阶段中，热机械捏合整个混合物直至达到 110°C 至 190°C 的最大温度；

- 冷却整个混合物到小于 100℃ 的温度；
- 然后引入硫化体系；
- 捏合整个混合物直到达到小于 120℃ 的最大温度，

所说的硫基团是具有以上通式(I)的带有多硫代次磺酰胺官能团的
5 基团。

以已知方式，在一般 130℃-200℃ 的温度下，优选有压力的情况下，经历足够的时间进行硫化(或硫化)，该时间可变化，例如为 5-90 分钟，这特别取决于硫化温度、采用的交联体系和讨论的组合物的硫化动力学。

10 合适的硫化体系优选基于硫和主要硫化促进剂，特别是次磺酰胺类型的促进剂。向此交联体系中加入各种已知的二次促进剂或硫化活化剂，如氧化锌、硬脂酸、胍衍生物(特别是二苯基胍)等，它们是在第一非生产性阶段和/或在生产性阶段期间引入的。当本发明应用于轮胎胎面时，采用的硫的优选数量为 0.5-10phr，更优选 0.5-5.0phr，例如
15 0.5-3.0phr 的。采用的主要硫化促进剂的优选数量为 0.5-10phr，更优选 0.5-5.0phr，特别是当本发明应用于轮胎胎面时。

本发明涉及先前所述的橡胶组合物，既指“未硫化”状态(即在硫化之前)也指“固化”或硫化状态(即在交联或硫化之后)两者。根据本发明的给合物可单独使用，或作为混合成分(即在混合物中)与可用于轮胎制造的任何其它橡胶组合物混合使用。
20

附图说明

图 1 表示测试材料的流变图(单位 dN.m 的转矩作为单位 min 的硫化时间的函数)，图中标记 C1 和 C2 分别对应于组合物 C-1 和 C-2。

图 2 表示测试材料硫化(在 150℃ 温度下硫化 40min)之后，模量(以
25 MPa 计)作为伸长率(以%计) 的函数的曲线，图中标记 C1'和 C2'分别对应于组合物 C-1 和 C-2。

具体实施方式

III.本发明的实施例

III-1.偶合剂的合成

30 可用于本发明组合物的优选偶合剂是二硫代次磺酰胺硅烷，更优选是对应于通式(V-1)到(V-3)和(VII-1)到(VII-3)之一的烷氧基硅烷，其

合成方法通过下列非限制性实施例描述。

通过之前已经校准过($\Delta T = \pm 2^\circ\text{C}$)的 KOFFLER 设备上的投射确定熔点(Pf), 测量单位为摄氏度($^\circ\text{C}$)。以毫巴(mbar)单位给出沸点($E_{b, \text{压力}}$)值。通过 BRUCKER AC250 分光计上记录 250MHz 质子($^1\text{H-NMR}$)和碳
5 ($^{13}\text{C-NMR}$)的谱图。相对于氘代氯仿(CDCl_3)的化学位移(δ_{C} 和 δ_{H})以百万分之几(ppm)表示。偶合常数 J 以 Hz 表达。使用如下缩写: s, 单峰, bs, 宽单峰, d, 双峰, t, 三峰, q, 四峰, m, 多峰。

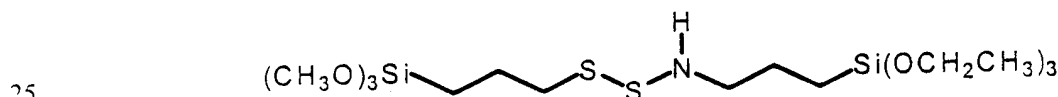
对烷氧基硅烷进行的所有处理都在惰性气氛和在无水条件下进行。

10 实施例 1

在此第一测试中, 合成 N-(3'-三甲氧基甲硅烷基丙基二硫代)-3-丙基三乙氧基甲硅烷基-丙胺。

在两升三颈烧瓶中, 氩气气氛下, 将 100mmol(或 10.3g)二氯化硫在 400ml 无水乙醚中的溶液冷却到 -78°C 。机械搅拌下, 滴加 3-巯基丙
15 基三甲氧基硅烷(100mmol)和三乙胺(100mmol, 或 10.2g)在 150ml 无水乙醚中的混合溶液, 一小时内滴完。将反应介质在此温度下搅拌一小时, 然后滴加 3-(三乙氧基甲硅烷基)-丙胺(110mmol)和三乙胺(100mmol, 或 10.2g)在 100ml 无水乙醚中的混合溶液, 一小时内滴完。让反应介质返回到环境温度, 然后将三乙胺氯水合物过滤, 并在减压下进行浓
20 缩。在减压下的蒸馏可以除去痕量未反应的试剂。

NMR 分析确认这样获得的最终化合物(黄色油状外观, 产率 75%)对应于上述的具体通式(V-1):



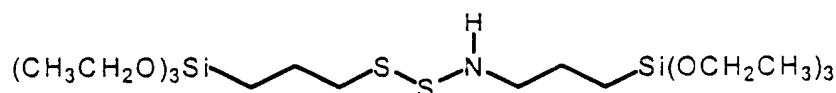
- 30
- $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ_{H}
0.62 (t, 2H, Si- CH_2); 0.74 (t, 2H, Si- CH_2); 1.21 (t, 9H, CH_3 - CH_2 -O);
1.69 (m, 2H, CH_2); 1.82(m, 2H, CH_2); 2.88 (t, 2H, S CH_2);
3.07 (t, 2H, N CH_2); 3.55 (s, 9H, O- CH_3); 3.81 (q, 6H, - OCH_2).
 - $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ_{C}
6.2 (Si- CH_2); 9.7 (Si- CH_2); 18.4 (CH_3 - CH_2); 20.9 (CH_2); 23.8 (CH_2);
44.0 (S- CH_2); 50.6 (- OCH_3); 54.9 (N- CH_2); 58.5 (- OCH_2).

因此制备了具有通式(V)的机氧硅烷-二硫代次磺酰胺, 其中:

- $R^1=H$;
- $R^2=-Z-Si(OR^4)_3$;
- $Z=(CH_2)_3$ (亚丙基);
- 5 - $R^4=$ 乙基; $R^6=$ 甲基;
- $a=b=3$ 。

实施例 2

通过执行相同的操作过程, 但是用 3-巯基丙基三乙氧基硅烷代替 3-巯基丙基三甲氧基硅烷, 获得由 NMR 分析证明的具有上述具体通式 (V-2) 的 N-(3'-三乙氧基甲硅烷基丙基二硫代)-3-三乙氧基甲硅烷基丙胺 (黄色油状外观, 产率 86%):



15

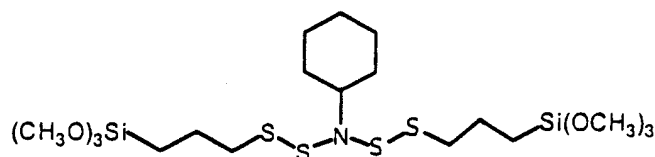
- 1H NMR ($CDCl_3$) δ_H
0.61 (t, 2H, Si- CH_2); 0.72 (t, 2H, Si- CH_2); 1.21 (m, 18H, CH_3-CH_2-O);
1.69 (2, 2H, CH_2); 1.83 (m, 2H, CH_2); 2.89 (t, 2H, S- CH_2);
3.05 (t, 2H, N- CH_2); 3.81 (m, 12H, $-OCH_2$).
- ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ_C
6.2 (Si- CH_2); 9.7 (Si- CH_2); 18.3 (CH_3-CH_2); 18.4 (CH_3-CH_2);
20 20.9 (CH_2); 23.8 (CH_2); 44.0 (S- CH_2); 54.9 (N- CH_2); 58.5 ($-OCH_2$);
58.6 ($-OCH_2$).

20

实施例 3

通过执行实施例 1 的操作过程, 但是用环己胺代替 3-(三乙氧基甲硅烷基)-丙胺, 获得由 NMR 分析证明的具有上述具体通式(VII-1)的 N,N-双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基二硫代)环己胺(黄色油状外观, 产率 85%):

30



- 1H NMR ($CDCl_3$) δ_H
0.73 (m, 4H, Si- CH_2); 1.22 (m, 2H, CH_2); 1.64-1.92 (m, 8H, CH_2);
2.25 (m, 2H, CH_2); 2.40 (m, 2H, CH_2); 2.88 (m, 4H, S CH_2); 3.01 (m, 1H, NCH);

3.56 (s, 18H, -OCH₃).

• ¹³C NMR (CDCl₃) δ_C

8.3 (2xSi-CH₂); 22.3 (2xCH₂); 26.5 (CH₂); 25.9 (2 x CH₂); 32.7 (2 x CH₂);

5 41.6 (2xS-CH₂); 50.4 (-OCH₃); 59.9 (N-CH).

因此制备了具有通式(VII)的有机氧硅烷-二硫代次磺酰胺, 其中:

- R¹=环己基;

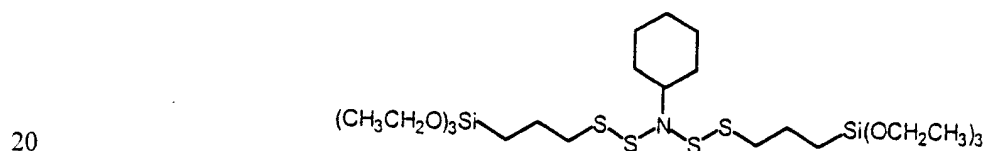
- Z=(CH₂)₃(亚丙基);

10 - R⁴=甲基;

- a=3。

实施例 4

通过执行与实施例 3 相同的操作过程, 但是用 3-巯基丙基三乙氧基硅烷代替 3-巯基丙基三甲氧基硅烷, 获得由 NMR 分析证明的具有上述具体通式(VII-2)的 N,N-双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基二硫代)环己胺 (黄色油状外观,产率 90%):



• ¹H NMR (CDCl₃) δ_H

0.75 (t, 4H, Si-CH₂); 1.21 (m, 20H, 6xCH₃ and CH₂); 1.62-1.91 (m, 8H, CH₂);

2.25 (m, 2H, CH₂); 2.40 (m, 2H, CH₂); 2.89 (t, 4H, SCH₂); 3.01 (m, 1H, NCH);

3.81 (q, 12H, -OCH₂).

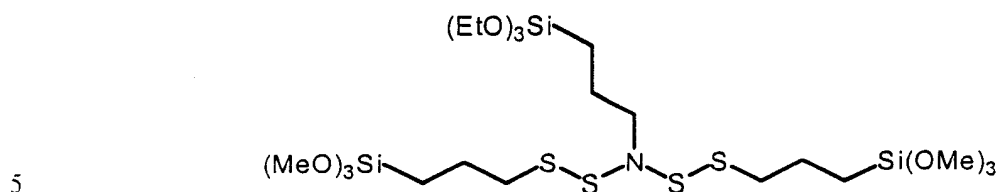
25 • ¹³C NMR (CDCl₃) δ_C

9.6 (2xSi-CH₂); 18.1 (2xCH₃); 22.3 (2xCH₂); 26.5 (CH₂); 26.0 (2 x CH₂);

32.7 (2 x CH₂); 41.5 (S-CH₂); 58.3 (-OCH₂); 59.8 (N-CH).

实施例 5

30 通过执行与实施例 3 相同的操作过程, 但是用 3-(三乙氧基甲硅烷基)丙胺代替环己胺, 获得由 NMR 分析证明的具有上述具体通式(VII-3)的 N,N-双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基二硫代)-3-三乙氧基甲硅烷基丙胺 (黄色油状外观,产率 87%):



- 10
- ^1H NMR (CDCl_3) δ_{H}
 0.62 (t, 2H, Si-CH₂); 0.74 (t, 4H, Si-CH₂); 1.22 (t, 9H, CH₃-CH₂-O);
 1.67 (m, 2H, CH₂); 1.83 (m, 4H, CH₂); 2.82 (t, 4H, S-CH₂);
 3.05 (m, 2H, CH₂); 3.55 (s, 18H, O-CH₃); 3.80 (q, 6H, -OCH₂).
 - ^{13}C NMR (CDCl_3) δ_{C}
 6.2 (Si-CH₂); 9.7 (Si-CH₂); 18.4 (CH₃-CH₂); 20.9 (CH₂); 23.8 (CH₂);
 44.0 (S-CH₂); 50.6 (-OCH₃); 54.9 (N-CH₂); 58.5 (-OCH₂).

实施例 6

15 在此试验中, 用三个步骤合成具有通式(V-3)的 N-甲基-N-(3'-三乙氧基甲硅烷基丙基二硫代)-3'-三甲氧基甲硅烷基丙胺。

a) 邻苯二甲酰亚氨基亚磺酰氯:

20 在具有磁力搅拌的三颈烧瓶中, 将 0.1 摩尔(35.6g)二硫化邻苯二甲酰亚胺在 350ml 氯仿中的悬浮液加热到 60°C。通入氯气直到发生完全溶解。让反应介质返回到环境温度, 然后在减压下蒸发溶剂。邻苯二甲酰亚氨基亚磺酰氯在二氯甲烷中再结晶。

产率: 99%

外观: 黄色晶体

熔点: 114°C

25 ^1H NMR(CDCl_3) δ_{H} :
 7.90(m, 芳族 2H); 8.01(m, 芳族 2H)。

^{13}C NMR(CDCl_3) δ_{C} :
 124.7(2 芳族 CH); 131.6(2 芳族 C);
 135.6(2CH 芳族); 165.8(2C=O)。

b) N-(N'-甲基-N'-3-三甲氧基甲硅烷基丙基)氨基硫代邻苯二甲酰亚氨基:

30 在带有磁力搅拌的三颈烧瓶中, 惰性气氛下, 将以上的邻苯二甲酰亚氨基亚磺酰氯(0.1mol, 或 21.35g)溶于 350ml 氯仿。在环境温度下滴加溶解在 50ml 氯仿中的 0.21mol N-甲基-N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)

胺。将混合物搅拌 3 小时,然后将溶剂蒸发掉。用乙醚进行吸收,将胺的氯水合物过滤,然后在减压下浓缩。

产率: 88%

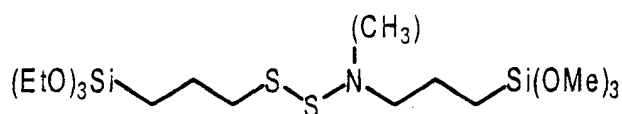
外观: 橙色油状

- 5 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)\delta_{\text{H}}$
 0.64(t,2H,Si-CH₂); 1.78(m,2H,CH₂); 2.93(H₃C-N);
 3.05(t,2H N-CH₂); 3.56(s,9H -OCH₃); 7.77(m,芳族 2H);
 7.92(m,芳族 2H)。
 $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)\delta_{\text{C}}$
 10 5.9(SiCH₂); 21.0(CH₂); 46.8(N-CH₃); 50.5(-OCH₃);
 62.9(N-CH₂); 123.8(2 芳族 CH); 132.3(2 芳族 C);
 134.2(2 芳族 CH); 169.5(2 C=O)。

c)N-甲基-N-(3'-三乙氧基甲硅烷基丙基二硫代)-3'-三甲氧基甲硅烷基丙胺:

- 15 在具有磁力搅拌的三颈烧瓶中,惰性气氛下,将先前步骤中获得的硫化物(50mmol)溶于 250ml 苯。一次加入以最少量的苯稀释的 3-巯基丙基三乙氧基硅烷(45mmol)。将它放在环境温度下搅拌 48 小时。滤出沉淀的邻苯二甲酰亚胺和过量硫化物,然后在减压下蒸发溶剂。

- 正如 NMR 分析所证明的,因此得到了具有上述具体通式(V-3)的
 20 N-甲基-N-(3'-三乙氧基甲硅烷基丙基二硫代)-3'-三甲氧基甲硅烷基丙胺(黄色油状外观,产率 95%):



- 25 • $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)\delta_{\text{H}}$
 0.61 (t, 2H, Si-CH₂); 0.72 (t, 2H, Si-CH₂); 1.22(t, 9H, CH₃); 1.68 (m, 2H, CH₂); 1.80 (m, 2H, CH₂); 2.68 (NCH₃); 2.75 (t, 2H, CH₂); 2.88 (t, 2H, CH₂); 3.57 (s, 9H, -OCH₃); 3.82 (q, 6H, O-CH₂).
 • $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)\delta_{\text{C}}$
 6.2 (Si-CH₂); 9.7 (Si-CH₂); 18.4 (CH₃-CH₂); 20.9 (CH₂); 23.8 (CH₂);
 44.0 (S-CH₂); 46.1 (-NCH₃); 50.6 (-OCH₃); 58.5 (-OCH₂); 60.9 (N-CH₂).
 30

因此制得了具有通式(V)的二硫代次磺酰胺有机硅氧烷,其中:

- R^1 =甲基;
- $R^2=-Z-Si(OMe)_3$;
- $Z=(CH_2)_3$ (亚丙基);
- R^4 =甲基; R^6 =乙基;
- 5 - $a=b=3$ 。

III-2.橡胶组合物的制备

对于如下测试,过程如下:将二烯烃弹性体(如果适用,或二烯烃弹性体的混合物)、增强填料、偶合剂在 1-2 分钟捏合之后、然后是各种其它成分,除硫化体系以外,引入密炼机中,加到 70%满,它的容器
10 初始温度大约是 60℃。然后以两个阶段(捏合的总持续时间等于约 7 分钟)进行热机械加工(非生产性阶段),直到达到约 165℃的最大“滴流(dropping)”温度。回收以上述方式获得的混合物,冷却,然后通过混合每种物质(生产性阶段)3-10 分钟,在外部混合机(同型整理机)上 30℃下引入硫化体系(硫和次磺酰胺促进剂)。

15 然后将这样获得的组合物以薄橡胶板(厚度为 2-3mm)或橡胶片的形式压延,以测量它们的物理或机械性能,或者压延成在切割和/或装配成所需尺寸之后可直接使用的元件形状,例如,轮胎半成品的形状,特别是外胎面。

在以下的测试中,增强无机填料(HD 二氧化硅)构成整个增强填料,
20 采用优选的数量数量范围从 50 到 100phr;然而,对于本领域技术人员理所当然的是后者中的一部分,优选少部分,可由炭黑代替。

III-3.橡胶组合物的表征

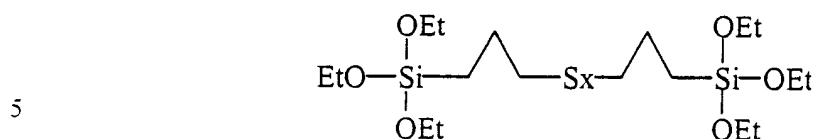
此测试的目的是为了说明根据本发明,组合物中偶合性能(无机填料/二烯烃弹性体)上的改进,参比于采用常规 TESPT 偶合剂的现有技术
25 技术组合物。

- 组合物 C-1: 常规 TESPT 硅烷;
- 组合物 C-2: 通式 VII-2 的硅烷-二硫代次磺酰胺。

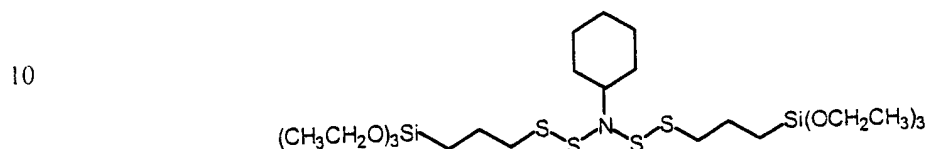
提醒大家 TESPT 是具有通式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ 的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物;例如,它由 Degussa 以名称 Si69(或当它在
30 炭黑上负载到 50wt%时,叫做 X50S)销售,或者由 Witco 以名称 Silquest A1289 销售(在两种情况下,都是多硫化物 S_x 的商业混合物,其中 x 的

平均值接近于 4)。

TESPT 的结构式是：



应当将此结构式与具有通式 VII-1 的二硫代次磺酰胺硅烷的结构式比较。



注意到以上两个化学结构一部分是相同的(Y 官能和烃基 Z—在这里是亚丙基链—这样可以结合 Y 和 X),唯一的区别在于硫官能团(X 官能团)的性质,该官能可以接枝到二烯烃弹性体上:用于常规组合物的多硫化物基团 Sx,和用于本发明组合物的多硫代次磺酰胺基团。

附表 1 给出两种组合物的配方(各种产物的数量以 phr 表达),硫化体系由硫和次磺酰胺构成。

在此以硅的等摩尔量使用两种偶合剂,即不管是哪种组合物,使用相同摩尔数的 Y 官能(在此 Y=Si(OEt)3),它对于二氧化硅及其表面羟基基团是反应活性的。

相对于增强无机填料的重量,偶合剂的数量在两种情况下都小于 10phr,它表示小于 15wt%的百分含量,参比于增强无机填料的重量。

附图 1 和 2 分别再现流变图(单位 dN.m 的转矩作为单位 min 的硫化时间的函数)和,在硫化(在 150°C温度下硫化 40min)之后,模量(以 MPa 计)作为伸长率(以%计)的函数的曲线,这些曲线在图 1 中标记为 C1 和 C2,然后在图 2 中标记为 C1'和 C2',并且它们分别相应于组合物 C-1 和 C-2。

首先,图 1 的流变图清楚地显示了本发明组合物 C-2 的优异性:诱导期(在根据部分 I-3 测量之后的 5.1min)接近于对比组合物的诱导期(7.5min);最大转矩(在测量之后的 19dN.m)大于对照组合物的最大转矩(18dN.m),最后和首要的是具有更快的硫化动力学,如由流变图的梯

度(常数 K)说明, 它在 30%-80%转化率之间的梯度明显更为显著: (在根据部分 I-3)测量结果给出组合物 C-2 的 $K=0.22\text{min}^{-1}$, 实际上为对照组合物记录的梯度($K=0.13\text{min}^{-1}$)的两倍, 换言之组合物的硫化可以在更短的时间内进行。

- 5 在硫化之后(图 2), 与对照组合物(曲线 C1)相比, 本发明的组合物(曲线 C2)表现出基本相等的断裂性能, 但具有显著优异的增强水平(模量), 特别是在高的变形(100%和更大的伸长率)情况下, 当伸长率增加时, 在两个曲线之间的距离变得更为显著。这样的表现清楚地说明在增强无机填料和二烯烃弹性体之间发生的改进偶合效果, 这种表现可以预测本发明组合物抵抗磨损的非常良好的性能。

此外注意到门尼塑性, 它在对照组合物上已经较低, 在本发明的组合物(C-2)上意外地降低(接近于 10%), 这是另外一个优势, 表明本发明组合物在未硫化状态下进行加工的优异能力。

- 15 总之, 根据本发明为组合物选择的偶合试剂赋予了该组合物高的增强性能, 在未硫化状态的优异加工性能和被硫化的非常良好能力, 它表现出优于 TESPT 的总体效果, 对于由无机填料如增强二氧化硅增强的二烯烃橡胶组合物, TESPT 目前仍然被认为(无机填料/弹性体)是偶合试剂。

- 20 本发明可特别有利地应用于轮胎胎面制造使用的橡胶组合物, 该轮胎同时具有低滚动阻力和高耐磨性两种特性, 特别是当这些轮胎打算用于载客车辆、摩托车或重型的工业车辆时。

表 1

组合物 No.	C-1	C-2
SBR(1)	75	75
BR(2)	25	25
二氧化硅(3)	80	80
烷氧基硅烷(4)	6.4	-
烷氧基硅烷(5)	-	7.6
DPG(6)	1.5	1.5
ZnO	2.5	2.5
硬脂酸	2	2

硫	1.1	1.1
促进剂(7)	2	2

- (1)含有 59.5%的 1,2-聚丁二烯单元; 26.5%苯乙烯, Tg=-29℃的 SSBR; 利用芳族油延展的 75phr 干燥 SBR(SSBR+油的总量等于 103phr);
- 5 (2)含有 4.3%的 1-2; 2.7%的反式; 93%的顺式 1-4 的 BR(Tg=-106℃);
- (3)二氧化硅类型 “HDS”-来自 Rhodia 的形式为微珠的 Zeosil 1165 MP(BET 和 CTAB: 大约 160m²/g);
- (4)TESPT(来自 Degussa 的“Si69”);
- 10 (5)具有通式 VII-2 的硅烷-二硫代次磺酰胺(根据部分 III-1,ex.4 进行合成);
- (6)二苯基胍(来自 Bayer 的 Vulkacit D);
- (7)N- 环己基 -2- 苯并噻唑基次磺酰胺 (来自 Flexsys: “Santocure”CBS)。

15

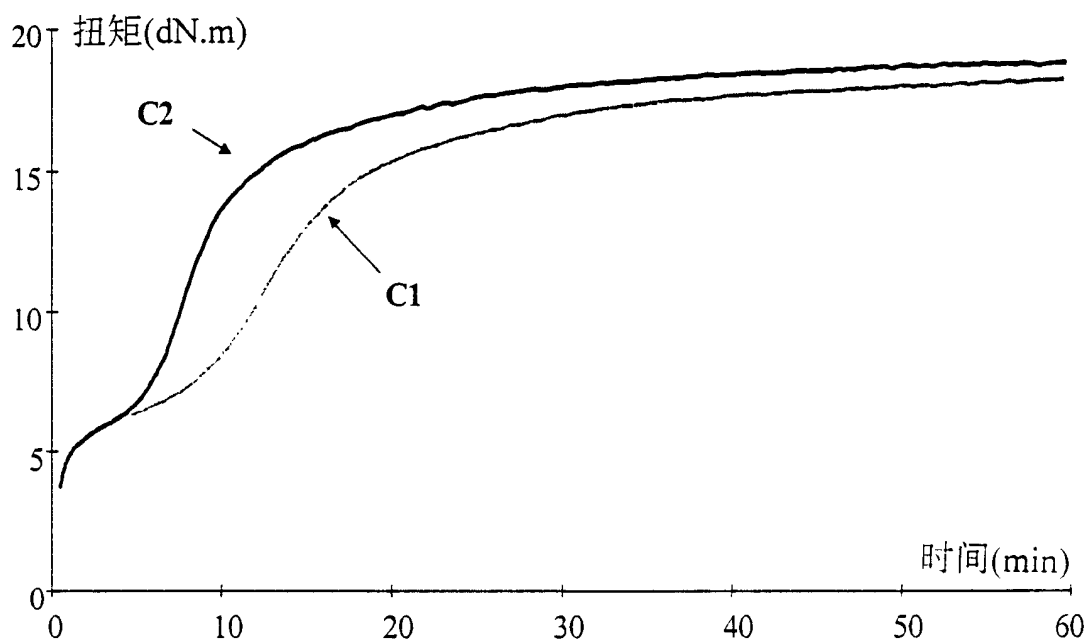


图 1

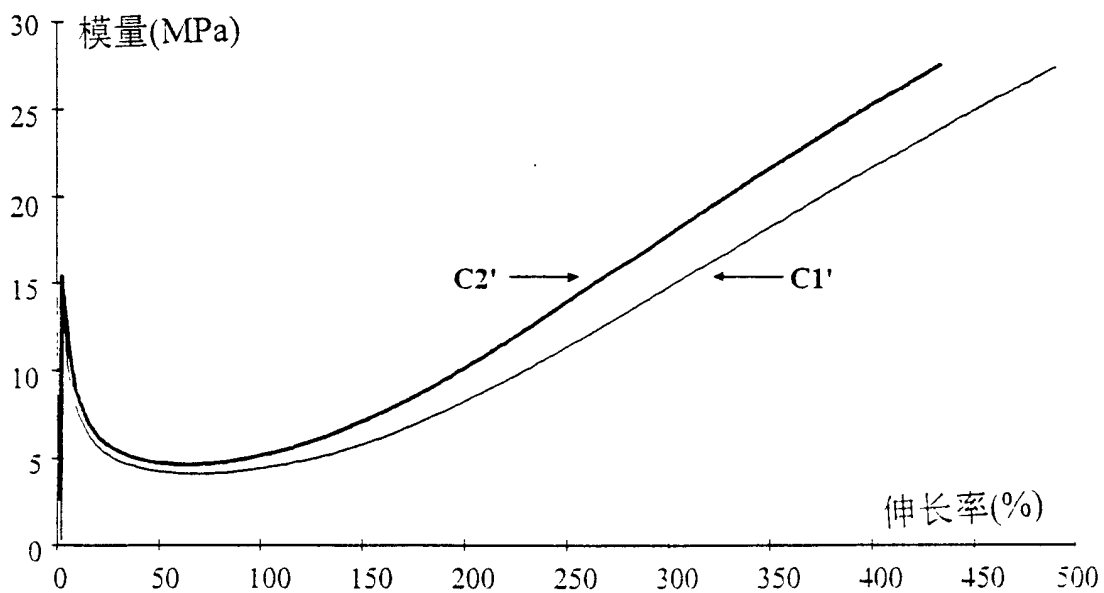


图 2