



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118401567 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 26

(21) 申请号 202280081521.7

(22) 申请日 2022.12.09

(30) 优先权数据

63/288,325 2021.12.10 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/081281 2022.12.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/108128 EN 2023.06.15

(71) 申请人 迈图高新材料公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 M·J·平诺 A·A·阿德佩顿

R·W·克鲁斯 L·黄

N·温彻斯特 L·维西尔 Y·朱

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 邢岳

(51) Int.Cl.

C08C 19/22 (2006.01)

C08C 19/30 (2006.01)

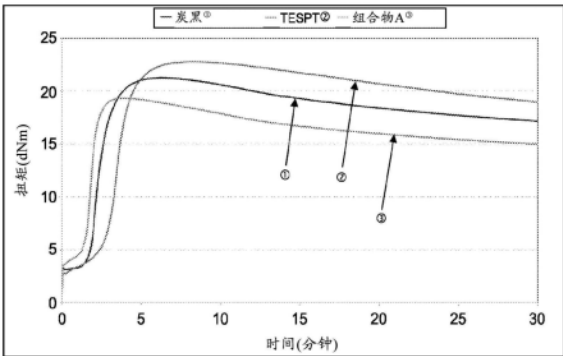
权利要求书2页 说明书23页 附图1页

(54) 发明名称

硅烷官能胺组合物及其在橡胶中的用途

(57) 摘要

本公开内容涉及：包含至少一种硅烷官能胺的组合物；制备硅烷官能胺的方法；橡胶组合物，该橡胶组合物包含至少一种硅烷官能胺、至少一种基于二烯的聚合物、二氧化硅、至少一种加工助剂、以及包含至少一种含硫的硫化剂和至少一种促进剂的硫化料包；以及制备橡胶组合物的工艺。



1. 包含至少一种硅烷官能胺的组合物, 其中所述至少一种硅烷官能胺为式 (I) 的化合物: $(R^1)_a-G-(NR_2)_b$; 并且进一步其中:

G为饱和或不饱和的环状部分:

每个R¹独立地选自具有1至20个碳原子的烷氧基、具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有3至10个碳原子的环烷基、具有6至12个碳原子的芳基、以及具有7至14个碳原子的芳烷基；

每个R独立地选自氢以及-L-SiX¹X²X³;条件是至少一个R为氢并且至少一个R为-L-SiX¹X²X³;

每个L独立地选自具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的亚烷基、具有2至20个碳原子的亚烯基、具有3至10个碳原子的亚环烷基、具有6至12个碳原子的亚芳基、以及具有7至14个碳原子的亚芳烷基；

每个X¹独立地选自羟基、-OR²以及-OC(=O)R²;

每个 X^2 和每个 X^3 独立地选自羟基、 $-OR^2$ 、 $-OC(=O)R^2$ 以及 R^2 ;

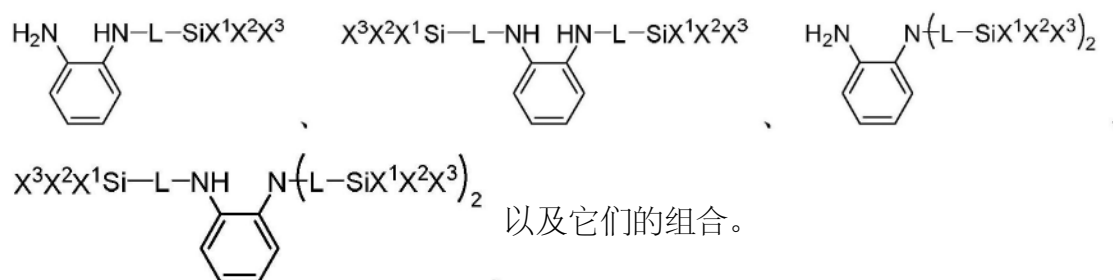
每个R²独立地选自具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有3至10个碳原子的环烷基、具有6至12个碳原子的芳基、以及具有7至14个碳原子的芳烷基；

a为0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、或11;并且

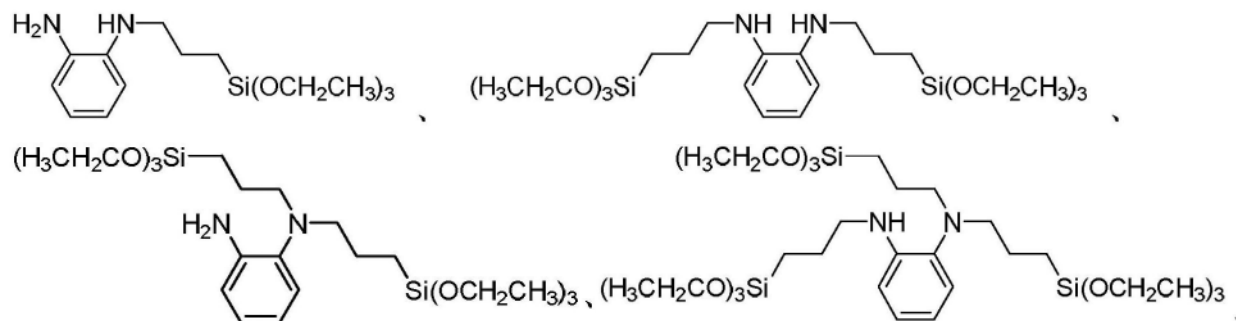
b为1或2。

2. 根据权利要求1所述的组合物, 其中G选自苯环、环己烷环、以及吡啶环。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物, 其中所述式(I)的化合物选自



4. 根据权利要求1-3中任一项所述的组合物, 其中所述式(I)的化合物选自



5.用于制备至少一种根据权利要求1-4中任一项的硅烷官能胺的方法,包括使以下物质反应:

式(II)的化合物: $(R^1)_a-G-(NH_2)_b$, 和

一种或多种式(III)的化合物: $M-L-SiX^1X^2X^3$;每个M独立地为卤素;

并且其中式(III)的化合物的全部与式(II)的化合物的摩尔比等于或小于 $2b-1$ 。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中式(III)的化合物与式(II)的化合物的摩尔比等于或小于1.5。

7. 根据权利要求5或6所述的方法,其中M为氯、溴、或碘。

8. 根据权利要求5-7中任一项所述的方法,其中所述反应在碱的存在下发生。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述碱为碱金属醇盐。

10. 橡胶组合物,包含:

a. 根据权利要求1-4中任一项所述的包含至少一种硅烷官能胺的组合物;

b. 至少一种基于二烯的聚合物;

c. 二氧化硅;

d. 至少一种加工助剂;以及

e. 硫化料包,所述硫化料包包含至少一种含硫的硫化剂和至少一种促进剂。

11. 根据权利要求10所述的橡胶组合物,其中所述至少一种基于二烯的聚合物为含有至少一个官能团的基于二烯的聚合物、不含官能团的基于二烯的聚合物、或它们的组合。

12. 根据权利要求11所述的橡胶组合物,其中所述至少一种基于二烯的聚合物为天然橡胶、聚异戊二烯、聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)、或它们的组合。

13. 根据权利要求12所述的橡胶组合物,其中所述至少一种基于二烯的聚合物为天然橡胶、顺式1,4-聚异戊二烯、顺式1,4-聚丁二烯、或它们的组合。

14. 橡胶组合物,包含:

(i) 约100份的橡胶,其中所述橡胶的重量是所述配制物中使用的含有至少一个官能团的每种基于二烯的聚合物的重量与所述配制物中使用的不含官能团的每种基于二烯的聚合物的重量的总和;

(ii) 相对于100份橡胶(i),约1至约20重量份的根据权利要求1-4中任一项所述的包含至少一种硅烷官能胺的组合物;

(iii) 相对于100份橡胶(i),约5至约140重量份的二氧化硅;

(iv) 相对于100份橡胶(i),约0.1至约10重量份的至少一种加工助剂;以及

(v) 相对于100份橡胶(i),约0.1至约20重量份的硫化料包,所述硫化料包包含至少一种含硫的硫化剂和至少一种促进剂。

15. 制备橡胶组合物的工艺,包括向至少一种基于二烯的聚合物中添加二氧化硅以及根据权利要求1-4中任一项所述的包含至少一种硅烷官能胺的组合物。

16. 制造品,其包含根据权利要求14所述的橡胶组合物,其中所述制造品是轮胎或发动机支架。

硅烷官能胺组合物及其在橡胶中的用途

技术领域

[0001] 本公开内容涉及包含至少一种硅烷官能胺的组合物(成分, composition)以及用于制备至少一种硅烷官能胺的方法。本公开内容进一步涉及橡胶组合物以及制备橡胶组合物的工艺, 该橡胶组合物包含: 含有至少一种硅烷官能胺的组合物(成分, composition); 至少一种基于二烯的聚合物; 二氧化硅; 至少一种加工助剂; 以及, 硫化料包。

背景技术

[0002] 轮胎胎面历来均使用炭黑和天然橡胶配制, 这归因于它们良好的磨损和撕裂特性。使用炭黑和天然橡胶的缺点是所产生的橡胶胎面配混物具有高滞后(即, 高滚动阻力), 这对燃料效率具有负面影响。包括公司平均燃料经济性(Corporate Average Fuel Economy, CAFE)标准、温室气体(Green House Gas, GHG)法规、环境保护署(Environmental Protection Agency, EPA)法规和欧洲轮胎标签(European Tire Labelling)法规在内的监管驱动因素均已极重视节能。因此, 轮胎制造商越来越努力制造滚动阻力较低的轮胎, 同时维持良好的磨损和撕裂特性。

[0003] 改善滚动阻力(较低滞后)的一种方法是使用含硫的硅烷和二氧化硅填料, 这对于由合成橡胶制成的轮胎非常有效。然而, 当标准的含硫的硅烷用于天然橡胶二氧化硅配制物中时, 与炭黑天然橡胶配制物相比, 磨损和撕裂特性变差。轮胎行业的长期目标是生产这样一种基于天然橡胶的胎面配混物: 其具有与炭黑天然橡胶配制物类似的良好磨损/撕裂特性, 以及与含硫的硅烷天然橡胶二氧化硅配制物类似的低滚动阻力。

[0004] 仍然需要生产出具有良好磨损/撕裂特性以及低滞后特性这两者的天然橡胶胎面配混物。

发明内容

[0005] 本文所公开的组合物(成分, composition)包含至少一种硅烷官能胺, 其中所述至少一种硅烷官能胺为式(I)的化合物: $(R^1)_a-G-(NR_2)_b$; 并且进一步其中:

[0006] G为饱和或不饱和的环状部分;

[0007] 每个 R^1 独立地选自具有1至20个碳原子的烷氧基、具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有3至10个碳原子的环烷基、具有6至12个碳原子的芳基、以及具有7至14个碳原子的芳烷基;

[0008] 每个R独立地选自氢以及 $-L-SiX^1X^2X^3$; 条件是至少一个R为氢并且至少一个R为 $-L-SiX^1X^2X^3$;

[0009] 每个L独立地选自具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的亚烷基、具有2至20个碳原子的亚烯基、具有3至10个碳原子的亚环烷基、具有6至12个碳原子的亚芳基、以及具有7至14个碳原子的亚芳烷基;

[0010] 每个 X^1 独立地选自羟基、 $-OR^2$ 以及 $-OC(=O)R^2$;

[0011] 每个 X^2 和每个 X^3 独立地选自羟基、 $-OR^2$ 、 $-OC(=O)R^2$ 以及 R^2 ;

[0012] 每个 R^2 独立地选自具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有3至10个碳原子的环烷基、具有6至12个碳原子的芳基、以及具有7至14个碳原子的芳烷基；

[0013] a为0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、或11；并且

[0014] b为1或2。

[0015] 本公开内容进一步涉及用于制备至少一种硅烷官能胺的方法，该方法包括使以下物质反应：

[0016] 式(II)的化合物： $(R^1)_a-G-(NH_2)_b$ ，以及

[0017] 一种或多种式(III)的化合物： $M-L-SiX^1X^2X^3$ ；

[0018] 并且其中式(III)的化合物的全部与式(II)的化合物的摩尔比等于或小于 $2b-1$ ；

[0019] 并且进一步其中：

[0020] G为饱和或不饱和的环状部分；

[0021] 每个 R^1 独立地选自具有1至20个碳原子的烷氧基、具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有3至10个碳原子的环烷基、具有6至12个碳原子的芳基、以及具有7至14个碳原子的芳烷基；

[0022] 每个L独立地选自具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的亚烷基、具有2至20个碳原子的亚烯基、具有3至10个碳原子的亚环烷基、具有6至12个碳原子的亚芳基、以及具有7至14个碳原子的亚芳烷基；

[0023] 每个 X^1 独立地选自羟基、 $-OR^2$ 以及 $-OC(=O)R^2$ ；

[0024] 每个 X^2 和每个 X^3 独立地选自羟基、 $-OR^2$ 、 $-OC(=O)R^2$ 以及 R^2 ；

[0025] 每个 R^2 独立地选自具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有3至10个碳原子的环烷基、具有6至12个碳原子的芳基、以及具有7至14个碳原子的芳烷基；

[0026] 每个M独立地为卤素；

[0027] a为0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、或11；并且

[0028] b为1或2。

[0029] 本公开内容进一步涉及橡胶组合物，该橡胶组合物包含：

[0030] a. 包含至少一种硅烷官能胺的组合物(成分, composition)；

[0031] b. 至少一种基于二烯的聚合物；

[0032] c. 二氧化硅；

[0033] d. 至少一种加工助剂；以及

[0034] e. 硫化料包，该硫化料包包含至少一种含硫的硫化剂和至少一种促进剂。

[0035] 本公开内容进一步提供了橡胶组合物，该橡胶组合物包含：

[0036] (i) 约100份的橡胶，其中橡胶的重量是配制物中使用的含有至少一个官能团的每种基于二烯的聚合物的重量与配制物中使用的不含官能团的每种基于二烯的聚合物的重量的总和；

[0037] (ii) 相对于100份橡胶(i)，约1至约20重量份的包含至少一种硅烷官能胺的组合物；

[0038] (iii) 相对于100份橡胶(i)，约5至约140重量份的二氧化硅；

[0039] (iv) 相对于100份橡胶(i)，约0.1至约10重量份的至少一种加工助剂；以及

[0040] (v) 相对于100份橡胶(i)，约0.1至约20重量份的硫化料包，该硫化料包包含至少

一种含硫的硫化剂和至少一种促进剂。

[0041] 本公开内容还提供了制备橡胶组合物的工艺,该工艺包括将包含至少一种硅烷官能胺的组合物、以及二氧化硅添加到至少一种基于二烯的聚合物中。

[0042] 本公开内容所提供的工艺进一步包括与包含至少一种含硫的硫化剂和至少一种促进剂的硫化料包同时添加至少一种加工助剂。

[0043] 本公开内容提供了橡胶组合物,该橡胶组合物包含:

[0044] a. 约0.05重量%至约12重量%的包含至少一种硅烷官能胺的组合物(成分, composition);

[0045] b. 约5重量%至约70重量%的至少一种基于二烯的聚合物;

[0046] c. 约10重量%至约40重量%的二氧化硅;

[0047] d. 约0.05重量%至约5重量%的至少一种加工助剂;以及

[0048] e. 约0.05重量%至约5重量%的硫化料包,该硫化料包包含至少一种含硫的硫化剂和至少一种促进剂。

[0049] 本公开内容进一步提供了由该工艺制备的橡胶组合物。

[0050] 本公开内容还提供了包含橡胶组合物的制造品(article of manufacture)。

附图说明

[0051] 并入本文中的附图构成说明书的一部分并且示出了本公开内容的实施方案。附图与说明书一起进一步用于解释所公开的实施方案的原理,并使相关领域的技术人员能够制作并使用所公开的实施方案。附图旨在例示性而非限制性。

[0052] 图1是显示出包含组合物(成分, composition)A的橡胶组合物的流变固化行为(包括焦烧安全性)与包含炭黑或TESPT的橡胶组合物相当的线图。

具体实施方式

[0053] 如上文和整个说明书中所用,除非另外指明,否则以下术语应理解为具有以下含义。

[0054] 除非另行指出,否则在描述本申请的特定方面的上下文中(尤其是在权利要求书的上下文中)使用的术语“一个”和“一种”以及“所述”和类似引用可以被解释为涵盖单数和复数。本文中数值范围的叙述仅旨在用作单独提及落入该范围内的每个单独值的速记方法。除非另外指明,每个单独值并入说明书中,如同其在本文中单独叙述一样。

[0055] 此外,在本文使用的情况下,“和/或”应被视为两种指定的特征或组分中每者的具体公开,无论是否有另一者。因此,如本文中“A和/或B”等短语中所用,术语“和/或”旨在包括“A和B”、“A或B”、“A”(单独的),以及“B”(单独的)。同样,如在“A、B、和/或C”等短语中所用,术语“和/或”旨在涵盖以下方面中的每者:A、B和C;A、B、或C;A或C;A或B;B或C;A和C;A和B;B和C;A(单独的);B(单独的);和C(单独的)。

[0056] 应当理解,无论本文何处用语言“包含”描述的方面,也提供了用术语“由……组成”和/或“基本上由……组成”描述的其它类似方面。

[0057] 术语“聚合物”意指具有主要或完全由大量键合在一起的类似单元(例如,单体单元)组成的分子结构的物质、化合物或化合物的混合物。

[0058] 术语“官能化的基于二烯的聚合物”与“含有至少一个官能团的基于二烯的聚合物(i)(a)”同义并因此可互换。

[0059] 术语“非官能化的基于二烯的聚合物”与“不含官能团的基于二烯的聚合物(i)(b)”同义并因此可互换。

[0060] 术语“约”涵盖了任何测量中出现的实验误差的范围。术语“约”包括所叙述的数字 $\pm 10\%$ 。因此，“约10”意指9至11。

[0061] 术语“弹性体”与“橡胶”同义并因此可互换。

[0062] 术语“硫化”与“固化”同义并因此可互换。

[0063] 表述“偶联剂”意指能够在基于二烯的聚合物与填料之间建立有效的化学和/或物理键的试剂,或者意指能够在两种基于二烯的聚合物之间建立有效的化学或物理键的试剂。有效的偶联剂具有能够与填料或第二基于二烯的聚合物进行物理和/或化学键合的官能团,例如在偶联剂的硅醇(硅烷醇,silanol)基团与填料的羟基(OH)表面基团之间(例如,在二氧化硅的情况下为表面硅醇)、或在连接到一种二烯聚合物上的硅醇基与另一种聚合物的硅醇基之间,以及例如由于硫化(固化)而能够与基于二烯的聚合物进行物理和/或化学键合的硫原子。

[0064] 术语“填料”意指添加到基于二烯的聚合物(橡胶)中以使橡胶增量或使弹性体网络增强的物质。增强填料是模量高于弹性体组合物的基于二烯的聚合物并且能够在弹性体应变时吸收来自基于二烯的聚合物的应力的材料。填料包括纤维、针状物、纳米管、颗粒物、以及片状结构体,并且可以由无机矿物、硅酸盐、二氧化硅、粘土、陶瓷、碳、有机聚合物以及硅藻土构成。

[0065] 如本文所用,术语“烃”是指含有氢原子和碳原子的任何化学结构。

[0066] 术语“烷基”意指任何一价饱和直链或支链烷基;术语“烯基”意指含有一个或多个碳-碳双键的任何一价直链或支链烷基,其中该基团的连接位点可以处于碳-碳双键或其中的别处;并且术语“炔基”意指含有一个或多个碳-碳三键以及任选地一个或多个碳-碳双键的任何一价直链或支链烷基,其中该基团的连接位点可以处于碳-碳三键、碳-碳双键或其中的别处。

[0067] 烷基的代表性实例包括甲基、乙基、丙基以及异丁基。烯基的实例包括乙烯基、丙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、亚乙基降冰片烷、亚乙基降冰片基、亚乙基降冰片烯以及亚乙基降冰片烯基。炔基的实例包括乙炔基、炔丙基以及甲基乙炔基。

[0068] 术语“环烷基”意指任何一价环状脂族烷基;术语“环烯基”意指含有一个或多个碳-碳双键的任何一价环状脂族烷基,其中该基团的连接位点可以处于碳-碳双键或其中的别处;并且术语“环炔基”意指含有一个或多个碳-碳三键以及任选地一个或多个碳-碳双键的任何一价环状脂族烷基,其中该基团的连接位点可以处于碳-碳三键、碳-碳双键或其中的别处。

[0069] 环烷基的代表性实例包括环戊基、环丁基、环戊基、环庚基、环辛基。环烯基的实例包括环戊烯基、环庚烯基以及环辛三烯基。环炔基的实例是环庚炔基。

[0070] 术语“环烷基”、“环烯基”和“环炔基”包括二环、三环和更高级的环状结构以及进一步被烷基、烯基、和/或炔基取代的前述环状结构。代表性实例包括降冰片基、降冰片烯基、乙基降冰片基、乙基降冰片烯基、环己基、乙基环己基、乙基环己烯基、环己基环己基以

及环十二碳三烯基。

[0071] 术语“芳基”包括已从中移除一个氢原子的任何芳族烃；“芳烷基”包括任何前述烷基，其中一个或多个氢原子已被相同数量的类似和/或不同的芳基（如本文所定义）取代基取代；并且“芳烃基（arenyl）”包括任何前述芳基，其中一个或多个氢原子已被相同数量的类似和/或不同的烷基（如本文所定义）取代基取代。芳基的具体非限制性实例包括苯基和萘基。芳烷基的具体非限制性实例包括苄基和苯乙基。芳烃基的具体非限制性实例包括甲苯基和二甲苯基。

[0072] 术语“亚烷基”是通过移除两个氢原子而衍生自烷烃的二价饱和脂族基团。

[0073] 术语“杂原子”意指除碳之外的任何第13-17族元素，并且包括例如氧、氮、硅、硫、磷、氟、氯、溴和碘。

[0074] 如本身或作为另一基团的一部分所用，术语“卤代”或“卤素”是指-Cl、-F、-Br或-I。

[0075] 如本身或作为另一基团的一部分所用，术语“羟基”是指-OH。

[0076] 如本身或作为另一基团的一部分所用，术语“烷氧基”是指连接到末端氧原子上的任选取代的烷基、任选取代的环烷基、任选取代的烯基或任选取代的炔基。烷氧基选自连接到末端氧原子上的C₁₋₂₀烷基，例如甲氧基、乙氧基、以及叔丁氧基。

[0077] 除了在工作实例中或另外指明的情况之外，说明书和权利要求书中所陈述的表示材料的量、反应条件、持续时间、材料的量化特性等的所有数值应理解为在所有情况下由术语“约”修饰。

[0078] 应当理解，本文引用的任何数值范围包括该范围的所有子范围以及这样的范围或子范围的各种端点的任何组合。

[0079] 应进一步理解，说明书中明确或隐含公开和/或权利要求中列举为属于结构、组成和/或功能相关的化合物、材料或物质的组的任何化合物、材料或物质包括该组的单个代表及其所有组合。

[0080] 本文所公开的组合物（成分，composition）包含至少一种硅烷官能胺，其中所述至少一种硅烷官能胺为式（I）的化合物： $(R^1)_a-G-(NR_2)_b$ ；并且进一步其中：

[0081] G为饱和或不饱和的环状部分；

[0082] 每个R¹独立地选自具有1至20个碳原子的烷氧基、具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有3至10个碳原子的环烷基、具有6至12个碳原子的芳基、以及具有7至14个碳原子的芳烷基；

[0083] 每个R独立地选自氢以及-L-SiX¹X²X³；条件是至少一个R为氢并且至少一个R为-L-SiX¹X²X³；

[0084] 每个L独立地选自具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的亚烷基、具有2至20个碳原子的亚烯基、具有3至10个碳原子的亚环烷基、具有6至12个碳原子的亚芳基、以及具有7至14个碳原子的亚芳烷基；

[0085] 每个X¹独立地选自羟基、-OR²以及-OC(=O)R²；

[0086] 每个X²和每个X³独立地选自羟基、-OR²、-OC(=O)R²以及R²；

[0087] 每个R²独立地选自具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有3至10个碳原子的环烷基、具有6至12个碳原子的芳基、以及具有7至14个碳原子的芳烷基；

[0088] a为0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、或11；并且

[0089] b为1或2。

[0090] 在一些方面，b为1，a为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10或11，并且氨基邻位处的至少一个R¹基团具有至少一个α氢原子。

[0091] 在一些方面，b为1，a为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10或11，并且氨基对位处的至少一个R¹基团具有至少一个α氢原子。

[0092] 在一些方面，b为1，a为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10或11，并且至少一个R¹基团处于氨基的间位。

[0093] 在一些方面，G是选自苯环、萘环、蒽环、环戊烷环、环己烷环、环庚烷环、环辛烷环、十氢化萘环、二噁烷环、吡啶环、嘧啶环、吡喃环、异喹啉环、喹啉环、以及咕吨环的饱和或不饱和环状部分。

[0094] 在一些方面，G选自苯环、环己烷环、以及吡啶环。

[0095] 在一些方面，G为苯环，b为1或2，并且a为0、1、2、3、4、或5；条件是a和b的总和为等于或小于6。

[0096] 在一些方面，G为苯环，b为1，并且a为1、2、3、4、或5。

[0097] 在一些方面，G为苯环，b为2，并且a为0、1、2、3、或4。

[0098] 在一些方面，G为环己烷环，b为1或2，并且a为0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、或11；条件是a和b的总和为等于或小于12。

[0099] 在一些方面，G为环己烷环，b为1，并且a为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、或11。

[0100] 在一些方面，G为环己烷环，b为2，并且a为0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、或10。

[0101] 在一些方面，G为吡啶环，b为1或2，并且a为0、1、2、3、或4；条件是a和b的总和为等于或小于5。

[0102] 在一些方面，G为吡啶环，b为1，并且a为1、2、3、或4。

[0103] 在一些方面，G为吡啶环，b为2，并且a为0、1、2、或3。

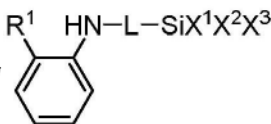
[0104] 在一个方面，G为苯环，b为1，a为1、2、3、4、或5，一个R为-L-SiX¹X²X³，且另一个R为氢。

[0105] 在一些方面，G为苯环，b为1，a为1，一个R为-L-SiX¹X²X³，且另一个R为氢。

[0106] 在一些方面，G为苯环，b为1，a为1，一个R为-L-SiX¹X²X³，且另一个R为氢；并且其中R¹基团处于氨基的邻位，并且R¹基团具有至少一个α氢原子。

[0107] 在一些方面，G为苯环，b为1，a为1，一个R为-L-SiX¹X²X³，且另一个R为氢；并且其中R¹基团处于氨基的对位，并且R¹基团具有至少一个α氢原子。

[0108] 在一些方面，G为苯环，b为1，a为1，一个R为-L-SiX¹X²X³，且另一个R为氢；并且其中R¹基团处于氨基的间位。

[0109] 在一些方面，式(I)的化合物为  并且其中R¹基团具有至少一个

α氢原子。

[0110] 在一些方面，R¹选自具有1至20个碳原子的烷氧基、具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有3至10个碳原子的环烷基、具有6至12个碳原子的芳基、以及

具有7至14个碳原子的芳烷基。

[0111] 在一些方面, R^1 为具有1至20个碳原子的烷氧基、具有1至20个碳原子的烷基、或具有2至20个碳原子的烯基。

[0112] 在一些方面, R^1 为具有1至20个碳原子的烷基。

[0113] 在一些方面, R^1 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

[0114] 在一些方面, L选自具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的亚烷基、具有2至20个碳原子的亚烯基、具有3至10个碳原子的亚环烷基、具有6至12个碳原子的亚芳基、以及具有7至14个碳原子的亚芳烷基。

[0115] 在一些方面, L为具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的亚烷基、具有2至20个碳原子的亚烯基、或具有6至12个碳原子的亚芳基。

[0116] 在一些方面, L为具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的亚烷基。

[0117] 在一些方面, L为具有1至20个碳原子的亚烷基。

[0118] 在一些方面, L为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0119] 在一些方面, X^1 为羟基、 $-\text{OR}^2$ 、或 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^2$ 。

[0120] 在一些方面, X^2 为羟基、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^2$ 、或 R^2 。

[0121] 在一些方面, X^3 为羟基、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^2$ 、或 R^2 。

[0122] 在一些方面, 每个 X^1 、 X^2 和 X^3 独立地为 $-\text{OR}^2$ 。

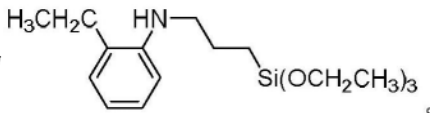
[0123] 在一些方面, 每个 R^2 独立地选自具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有3至10个碳原子的环烷基、具有6至12个碳原子的芳基、以及具有7至14个碳原子的芳烷基。

[0124] 在一些方面, 每个 R^2 独立地为具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、或具有6至12个碳原子的芳基。

[0125] 在一些方面, 每个 R^2 独立地为具有1至20个碳原子的烷基。

[0126] 在一些方面, 每个 R^2 独立地为 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

[0127] 在一些方面, 式 (I) 的化合物为



[0128] 在另一方面, G为苯环, b为2, a为0、1、2、3、或4, 至少一个R为氢, 并且至少一个R为 $-\text{L}-\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ 。

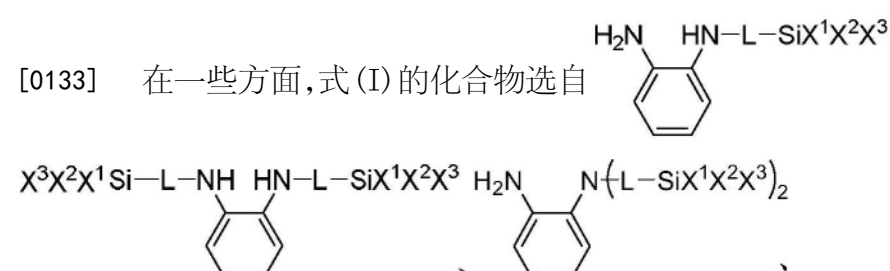
[0129] 在一些方面, G为苯环, b为2, a为0, 至少一个R为氢, 并且至少一个R为 $-\text{L}-\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ 。

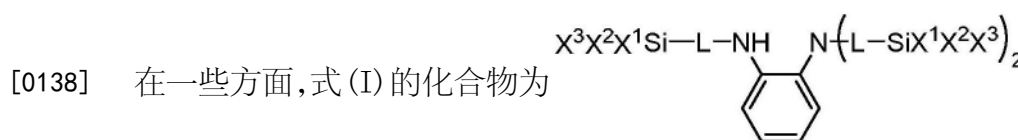
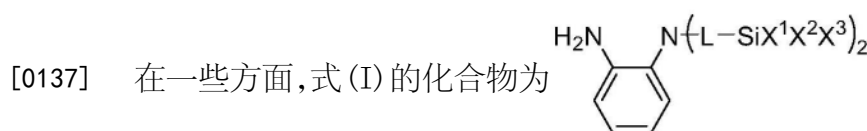
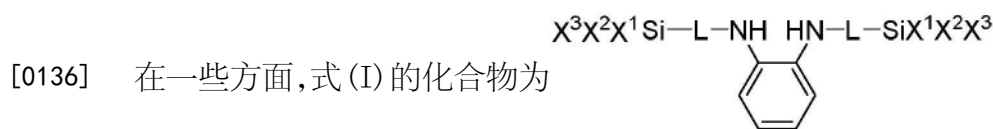
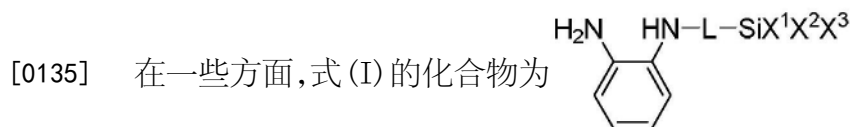
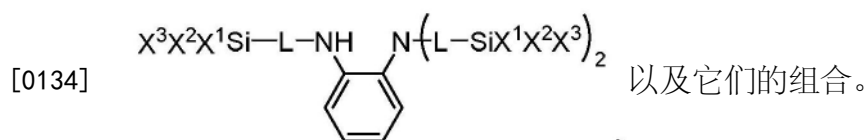
[0130] 在一些方面, 一个氨基处于另一个氨基的邻位。

[0131] 在一些方面, 一个氨基处于另一个氨基的对位。

[0132] 在一些方面, 一个氨基处于另一个氨基的间位。

[0133] 在一些方面, 式 (I) 的化合物选自





[0139] 在一些方面,每个L独立地选自具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的亚烷基、具有2至20个碳原子的亚烯基、具有3至10个碳原子的亚环烷基、具有6至12个碳原子的亚芳基、以及具有7至14个碳原子的亚芳烷基。

[0140] 在一些方面,每个L独立地为具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的亚烷基、具有2至20个碳原子的亚烯基、或具有6至12个碳原子的亚芳基。

[0141] 在一些方面,每个L独立地为具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的亚烷基。

[0142] 在一些方面,每个L独立地为具有1至20个碳原子的亚烷基。

[0143] 在一些方面,每个L独立地为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0144] 在一些方面,每个 X^1 独立地为羟基、 $-\text{OR}^2$ 、或 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^2$ 。

[0145] 在一些方面,每个 X^2 独立地为羟基、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^2$ 、或 R^2 。

[0146] 在一些方面,每个 X^3 独立地为羟基、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^2$ 、或 R^2 。

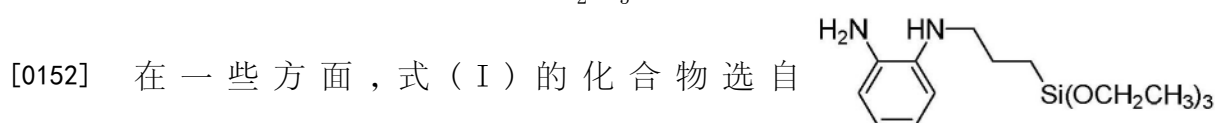
[0147] 在一些方面,每个 X^1 、 X^2 和 X^3 独立地为 $-\text{OR}^2$ 。

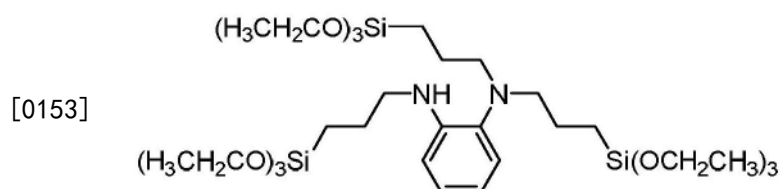
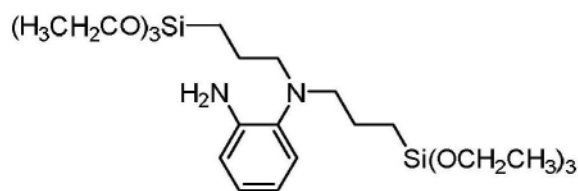
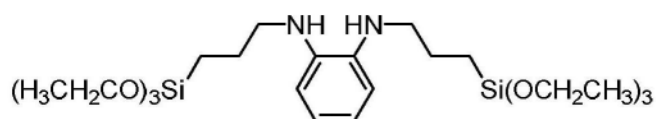
[0148] 在一些方面,每个 R^2 独立地选自具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有3至10个碳原子的环烷基、具有6至12个碳原子的芳基、以及具有7至14个碳原子的芳烷基。

[0149] 在一些方面,每个 R^2 独立地为具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、或具有6至12个碳原子的芳基。

[0150] 在一些方面,每个 R^2 独立地为具有1至20个碳原子的烷基。

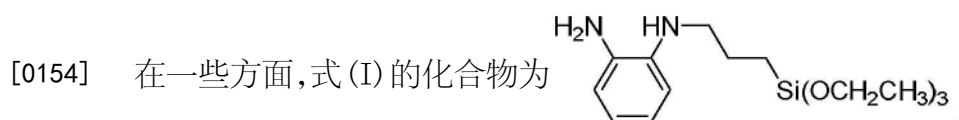
[0151] 在一些方面,每个 R^2 独立地为 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。



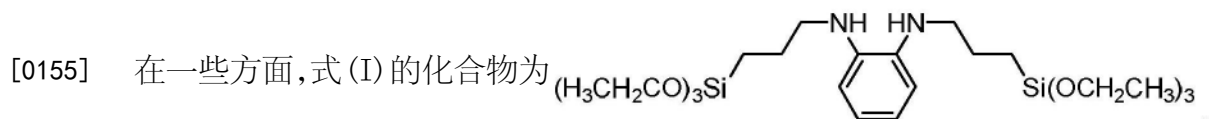


[0153]

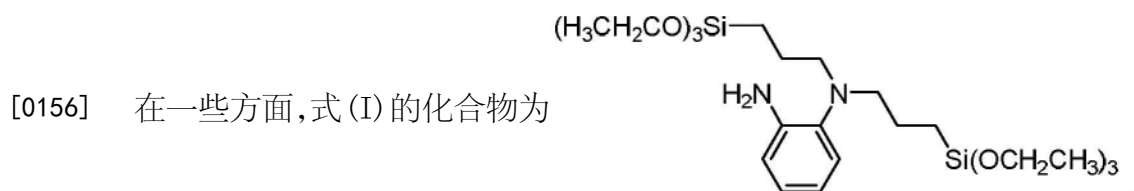
以及它们的组合。



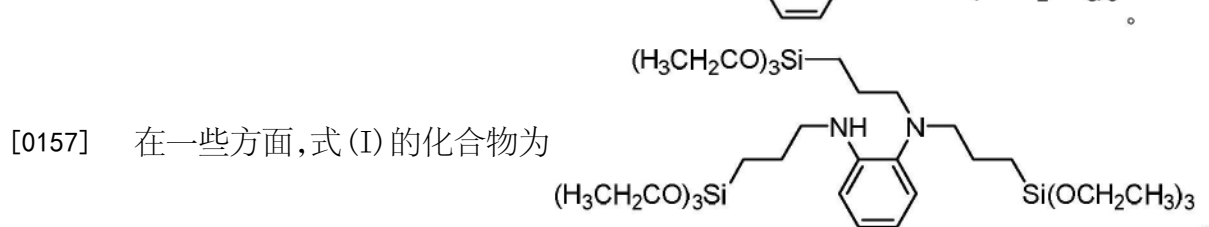
[0154] 在一些方面,式(I)的化合物为



[0155] 在一些方面,式(I)的化合物为



[0156] 在一些方面,式(I)的化合物为



[0157] 在一些方面,式(I)的化合物为

[0158] 本公开内容进一步涉及用于制备至少一种硅烷官能胺的方法,该方法包括使以下物质反应:

[0159] 式(II)的化合物: $(R^1)_a-G-(NH_2)_b$, 以及

[0160] 一种或多种式(III)的化合物: $M-L-SiX^1X^2X^3$;

[0161] 并且其中式(III)的化合物的全部与式(II)的化合物的摩尔比等于或小于 $2b-1$;

[0162] 并且进一步其中:

[0163] G为饱和或不饱和的环状部分;

[0164] 每个 R^1 独立地选自具有1至20个碳原子的烷氧基、具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有3至10个碳原子的环烷基、具有6至12个碳原子的芳基、以及具有7至14个碳原子的芳烷基;

[0165] 每个L独立地选自具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的亚烷基、具有2至20个碳原子的亚烯基、具有3至10个碳原子的亚环烷基、具有6至12个碳原子的亚芳基、以及具有7至14个碳原子的亚芳烷基;

- [0166] 每个 X^1 独立地选自羟基、 $-OR^2$ 以及 $-OC(=O)R^2$;
- [0167] 每个 X^2 和每个 X^3 独立地选自羟基、 $-OR^2$ 、 $-OC(=O)R^2$ 以及 R^2 ;
- [0168] 每个 R^2 独立地选自具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有3至10个碳原子的环烷基、具有6至12个碳原子的芳基、以及具有7至14个碳原子的芳烷基;
- [0169] 每个M独立地为卤素;
- [0170] a为0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、或11;并且
- [0171] b为1或2。
- [0172] 在一些方面,b为1,a为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10或11,并且氨基邻位处的至少一个 R^1 基团具有至少一个 α 氢原子。
- [0173] 在一些方面,b为1,a为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10或11,并且氨基对位处的至少一个 R^1 基团具有至少一个 α 氢原子。
- [0174] 在一些方面,b为1,a为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10或11,并且至少一个 R^1 基团处于氨基的间位。
- [0175] 在一些方面,式(III)的化合物的全部与式(II)的化合物的摩尔比为约3.0至约0.1、约2.9至约0.1、约2.8至约0.1、约2.7至约0.2、约2.6至约0.2、约2.5至约0.2、约2.4至约0.3、约2.3至约0.3、约2.2至约0.4、约2.1至约0.4、约2.0至约0.5、约1.9至约0.5、约1.8至约0.6、约1.7至约0.6、约1.6至约0.7、约1.5至约0.7、约1.4至约0.8、约1.3至约0.8、约1.2至约0.9、或约1.1至约0.9。在一些方面,式(III)的化合物的全部与式(II)的化合物的摩尔比为约1。
- [0176] 在一些方面,G是选自苯环、萘环、蒽环、环戊烷环、环己烷环、环庚烷环、环辛烷环、十氢化萘环、二噁烷环、吡啶环、嘧啶环、吡喃环、异喹啉环、喹啉环,以及咕吨环的饱和或不饱和环状部分。
- [0177] 在一些方面,G选自苯环、环己烷环、以及吡啶环。
- [0178] 在一些方面,G为苯环,b为1或2,并且a为0、1、2、3、4、或5;条件是a和b的总和为等于或小于6。
- [0179] 在一些方面,G为苯环,b为1,并且a为1、2、3、4、或5。
- [0180] 在一些方面,G为苯环,b为2,并且a为0、1、2、3、或4。
- [0181] 在一些方面,G为环己烷环,b为1或2,并且a为0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、或11;条件是a和b的总和为等于或小于12。
- [0182] 在一些方面,G为环己烷环,b为1,并且a为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、或11。
- [0183] 在一些方面,G为环己烷环,b为2,并且a为0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、或10。
- [0184] 在一些方面,G为吡啶环,b为1或2,并且a为0、1、2、3、或4;条件是a和b的总和为等于或小于5。
- [0185] 在一些方面,G为吡啶环,b为1,并且a为1、2、3、或4。
- [0186] 在一些方面,G为吡啶环,b为2,并且a为0、1、2、或3。
- [0187] 在一个方面,G为苯环,b为1,并且a为1、2、3、4、或5;并且其中式(III)的化合物与式(II)的化合物的摩尔比等于或小于1.5。
- [0188] 在一个方面,G为苯环,b为1,并且a为1、2、3、4、或5;并且其中式(III)的化合物与式(II)的化合物的摩尔比等于或小于1。

[0189] 在一些方面,G为苯环,b为1,并且a为1;并且其中式(III)的化合物与式(II)的化合物的摩尔比等于或小于1.5。

[0190] 在一些方面,G为苯环,b为1,并且a为1;并且其中式(III)的化合物与式(II)的化合物的摩尔比等于或小于1。

[0191] 在一些方面,G为苯环,b为1,并且a为1;并且其中式(III)的化合物与式(II)的化合物的摩尔比等于或小于1.5; R^1 基团处于氨基的邻位;并且 R^1 基团具有至少一个 α 氢原子。

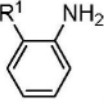
[0192] 在一些方面,G为苯环,b为1,并且a为1;并且其中式(III)的化合物与式(II)的化合物的摩尔比等于或小于1; R^1 基团处于氨基的邻位;并且 R^1 基团具有至少一个 α 氢原子。

[0193] 在一些方面,G为苯环,b为1,并且a为1;并且其中式(III)的化合物与式(II)的化合物的摩尔比等于或小于1.5; R^1 基团处于氨基的邻位;并且 R^1 基团具有至少一个 α 氢原子。

[0194] 在一些方面,G为苯环,b为1,并且a为1;并且其中式(III)的化合物与式(II)的化合物的摩尔比等于或小于1; R^1 基团处于氨基的对位;并且 R^1 基团具有至少一个 α 氢原子。

[0195] 在一些方面,G为苯环,b为1,并且a为1;并且其中式(III)的化合物与式(II)的化合物的摩尔比等于或小于1.5;并且 R^1 基团处于氨基的间位。

[0196] 在一些方面,G为苯环,b为1,并且a为1;并且其中式(III)的化合物与式(II)的化合物的摩尔比等于或小于1;并且 R^1 基团处于氨基的间位。

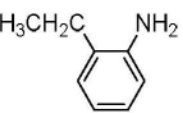
[0197] 在一些方面,式(II)的化合物为  ; 并且其中 R^1 基团具有至少一个 α 氢原子。

[0198] 在一些方面, R^1 选自具有1至20个碳原子的烷氧基、具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有3至10个碳原子的环烷基、具有6至12个碳原子的芳基、以及具有7至14个碳原子的芳烷基。

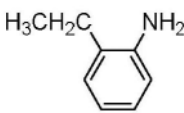
[0199] 在一些方面, R^1 为具有1至20个碳原子的烷氧基、具有1至20个碳原子的烷基、或具有2至20个碳原子的烯基。

[0200] 在一些方面, R^1 为具有1至20个碳原子的烷基。

[0201] 在一些方面, R^1 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

[0202] 在一些方面,式(II)的化合物为  。

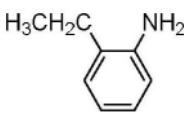
[0203] 在一些方面,所述至少一种硅烷官能胺通过使以下物质反应来制备:

[0204] 式(II)的化合物:  , 以及

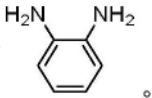
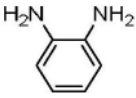
[0205] 式(III)的化合物: $\text{M-L-SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$;

[0206] 并且其中式(III)的化合物与式(II)的化合物的摩尔比等于或小于1.5。

[0207] 在一些方面,所述至少一种硅烷官能胺通过使以下物质反应来制备:

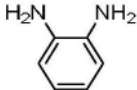
[0208] 式(II)的化合物:  , 以及

[0209] 式(III)的化合物: $\text{M-L-SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$;

- [0210] 并且其中式 (III) 的化合物与式 (II) 的化合物的摩尔比等于或小于1。
- [0211] 在一些方面,L选自具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的亚烷基、具有2至20个碳原子的亚烯基、具有3至10个碳原子的亚环烷基、具有6至12个碳原子的亚芳基、以及具有7至14个碳原子的亚芳烷基。
- [0212] 在一些方面,L为具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的亚烷基、具有2至20个碳原子的亚烯基、或具有6至12个碳原子的亚芳基。
- [0213] 在一些方面,L为具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的亚烷基。
- [0214] 在一些方面,L为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。
- [0215] 在一些方面, X^1 为羟基、 $-\text{OR}^2$ 、或 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^2$ 。
- [0216] 在一些方面, X^2 为羟基、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^2$ 、或 R^2 。
- [0217] 在一些方面, X^3 为羟基、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^2$ 、或 R^2 。
- [0218] 在一些方面,每个 X^1 、 X^2 和 X^3 独立地为 $-\text{OR}^2$ 。
- [0219] 在一些方面,每个 R^2 独立地选自具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有3至10个碳原子的环烷基、具有6至12个碳原子的芳基、以及具有7至14个碳原子的芳烷基。
- [0220] 在一些方面,每个 R^2 独立地为具有1至20个碳原子的烷基。
- [0221] 在一些方面,每个 R^2 独立地为 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。
- [0222] 在一些方面,M为卤素。
- [0223] 在一些方面,M为氯、溴、或碘。
- [0224] 在一些方面,M为氯。
- [0225] 在一些方面,式 (III) 的化合物为 $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 。
- [0226] 在一些方面,式 (III) 的化合物与式 (II) 的化合物的摩尔比等于或小于1.5。
- [0227] 在一些方面,式 (III) 的化合物与式 (II) 的化合物的摩尔比为约1.0至约0.1、约0.8至约0.2、约0.7至约0.3、或约0.6至约0.4。在一些方面,式 (III) 的化合物与式 (II) 的化合物的摩尔比为约0.5。
- [0228] 在另一方面,G为苯环,b为2,并且a为0、1、2、3、或4;并且其中式 (III) 的化合物的全部与式 (II) 的化合物的摩尔比等于或小于3。
- [0229] 在一些方面,G为苯环,b为2,并且a为0;并且其中式 (III) 的化合物的全部与式 (II) 的化合物的摩尔比等于或小于3。
- [0230] 在一些方面,一个氨基处于另一个氨基的邻位。
- [0231] 在一些方面,一个氨基处于另一个氨基的对位。
- [0232] 在一些方面,一个氨基处于另一个氨基的间位。
- [0233] 在一些方面,式 (II) 的化合物为 。
- [0234] 在一些方面,所述至少一种硅烷官能胺通过使以下物质反应来制备:
- [0235] 式 (II) 的化合物: , 以及
- [0236] 一种或多种式 (III) 的化合物: $\text{M}-\text{L}-\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$;

[0237] 并且其中式(III)的化合物的全部与式(II)的化合物的摩尔比等于或小于3。

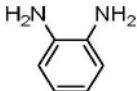
[0238] 在一些方面,所述至少一种硅烷官能胺通过使以下物质反应来制备:

[0239] 式(II)的化合物: , 以及

[0240] 三种式(III)的化合物: $M-L-SiX^1X^2X^3$;

[0241] 并且其中式(III)的化合物的全部与式(II)的化合物的摩尔比等于或小于3。

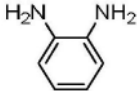
[0242] 在一些方面,所述至少一种硅烷官能胺通过使以下物质反应来制备:

[0243] 式(II)的化合物: , 以及

[0244] 两种式(III)的化合物: $M-L-SiX^1X^2X^3$;

[0245] 并且其中式(III)的化合物的全部与式(II)的化合物的摩尔比等于或小于3。

[0246] 在一些方面,所述至少一种硅烷官能胺通过使以下物质反应来制备:

[0247] 式(II)的化合物: , 以及

[0248] 一种式(III)的化合物: $M-L-SiX^1X^2X^3$;

[0249] 并且其中式(III)的化合物与式(II)的化合物的摩尔比等于或小于3。

[0250] 在一些方面,L选自具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的亚烷基、具有2至20个碳原子的亚烯基、具有3至10个碳原子的亚环烷基、具有6至12个碳原子的亚芳基、以及具有7至14个碳原子的亚芳烷基。

[0251] 在一些方面,L为具有1至20个碳原子和任选地至少一个杂原子的亚烷基。

[0252] 在一些方面,L为 $-CH_2CH_2CH_2-$ 。

[0253] 在一些方面, X^1 为羟基、 $-OR^2$ 、或 $-OC(=O)R^2$ 。

[0254] 在一些方面, X^2 为羟基、 $-OR^2$ 、 $-OC(=O)R^2$ 、或 R^2 。

[0255] 在一些方面, X^3 为羟基、 $-OR^2$ 、 $-OC(=O)R^2$ 、或 R^2 。

[0256] 在一些方面,每个 X^1 、 X^2 和 X^3 独立地为 $-OR^2$ 。

[0257] 在一些方面,每个 R^2 独立地选自具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有3至10个碳原子的环烷基、具有6至12个碳原子的芳基、以及具有7至14个碳原子的芳烷基。

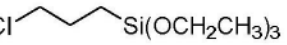
[0258] 在一些方面,每个 R^2 独立地为具有1至20个碳原子的烷基。

[0259] 在一些方面,每个 R^2 独立地为 $-CH_2CH_3$ 。

[0260] 在一些方面,M为卤素。

[0261] 在一些方面,M为氯、溴、或碘。

[0262] 在一些方面,M为氯。

[0263] 在一些方面,式(III)的化合物为 。

[0264] 在一些方面,反应在碱的存在下发生。

[0265] 在一些方面,碱为碱金属醇盐。

[0266] 在一些方面,碱为乙醇钠。

[0267] 在一些方面,式(III)的化合物与式(II)的化合物的摩尔比为约3.0至约0.1、约2.9至约0.1、约2.8至约0.1、约2.7至约0.2、约2.6至约0.2、约2.5至约0.2、约2.4至约0.3、约2.3至约0.3、约2.2至约0.4、约2.1至约0.4、约2.0至约0.5、约1.9至约0.5、约1.8至约0.6、约1.7至约0.6、约1.6至约0.7、约1.5至约0.7、约1.4至约0.8、约1.3至约0.8、约1.2至约0.9、或约1.1至约0.9。

[0268] 在一些方面,式(III)的化合物与式(II)的化合物的摩尔比等于或小于1.5。

[0269] 在一些方面,式(III)的化合物与式(II)的化合物的摩尔比为约1。

[0270] 在一些方面,所述至少一种硅烷官能胺为上述式(I)的化合物: $(R^1)_a-G-(NR_2)_b$ 。

[0271] 本公开内容进一步涉及橡胶组合物,该橡胶组合物包含:

[0272] a. 上述包含至少一种式(I) $(R^1)_a-G-(NR_2)_b$ 的硅烷官能胺的组合物(成分, composition);

[0273] b. 至少一种基于二烯的聚合物;

[0274] c. 二氧化硅;

[0275] d. 至少一种加工助剂;以及

[0276] e. 硫化料包,该硫化料包包含至少一种含硫的硫化剂和至少一种促进剂。

[0277] 在一些方面,基于二烯的聚合物为含有至少一个官能团的基于二烯的聚合物、不含官能团的基于二烯的聚合物、或它们的组合。

[0278] 在一些方面,基于二烯的聚合物为含有至少一个官能团的基于二烯的聚合物。

[0279] 在一些方面,基于二烯的聚合物为不含官能团的基于二烯的聚合物。

[0280] 在一些方面,基于二烯的聚合物为天然橡胶、顺式1,4-聚异戊二烯、顺式1,4-聚丁二烯、或它们的组合。

[0281] 在一些方面,基于二烯的聚合物为天然橡胶。

[0282] 在一些方面,基于二烯的聚合物为顺式1,4-聚异戊二烯。

[0283] 在一些方面,基于二烯的聚合物为顺式1,4-聚丁二烯。

[0284] 在一些方面,基于二烯的聚合物为天然橡胶、聚异戊二烯、聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)、或它们的组合。

[0285] 在一些方面,加工助剂为2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉、辛基三乙氧基硅烷、三乙氧基甲硅烷基化烃、或它们的组合。

[0286] 在一些方面,加工助剂为2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉。

[0287] 在一些方面,加工助剂为辛基三乙氧基硅烷。

[0288] 在一些方面,加工助剂为三乙氧基甲硅烷基化烃。

[0289] 在一些方面,硫化剂中的硫选自元素硫、供硫化合物、以及它们的组合。

[0290] 在一些方面,硫化剂中硫为元素硫。

[0291] 在一些方面,硫化剂中的硫为供硫化合物。

[0292] 在一些方面,促进剂选自苯并噻唑、胍衍生物、硫代氨基甲酸酯、以及它们的组合。

[0293] 在一些方面,促进剂为苯并噻唑。

[0294] 在一些方面,促进剂为胍衍生物。

[0295] 在一些方面,促进剂为硫代氨基甲酸酯。

[0296] 在一些方面,促进剂选自巯基苯并噻唑、二硫化苯并噻唑、二苯胍、二硫代氨基甲

酸锌、二硫化烷基酚、丁黄原酸锌、N-二环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺、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、二硫代氨基甲酰亚磺酰胺、N,N-二异丙基苯并噻唑-2-亚磺酰胺、锌-2-巯基甲基苯并咪唑(zinc-2-mercaptotoluimidazole)、二硫代双(N-甲基哌嗪)、二硫代双(N-β-羟乙基哌嗪)、二硫代双(二苄胺)、以及它们的组合。

[0297] 在一些方面,促进剂为N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺。

[0298] 在一些方面,促进剂为二苯胍。

[0299] 在一些方面,橡胶组合物进一步包含至少一种填料。

[0300] 在一些方面,填料选自二氧化钛、氧化铝、铝硅酸盐、硅质材料、炭黑、乙炔黑、碳酸钙、硫酸钡、以及它们的组合。

[0301] 在一些方面,填料为炭黑。

[0302] 在一些方面,橡胶组合物进一步包含至少一种加工油(process oil)。

[0303] 在一些方面,加工油是经处理的蒸馏芳族提取(TDAE)油。

[0304] 在一些方面,橡胶组合物进一步包含至少一种活化剂。

[0305] 在一些方面,活化剂为氧化锌。

[0306] 在一些方面,活化剂为硬脂酸。

[0307] 在一些方面,橡胶组合物进一步包含至少一种抗降解剂。

[0308] 在一些方面,抗降解剂为N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺。

[0309] 在一些方面,抗降解剂为2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物。

[0310] 在一些方面,抗降解剂为微晶蜡。

[0311] 在一些方面,所述至少一种硅烷官能胺与至少一种基于二烯的聚合物具有反应性。

[0312] 在一些方面,所述至少一种硅烷官能胺与二氧化硅具有反应性。

[0313] 在一些方面,组合物是可固化的。

[0314] 在一些方面,组合物具有如使用ASTM D-1646方法所测量的约75MU至约160MU、约80MU至约160MU、约85MU至约160MU、约90MU至约160MU、约95MU至约160MU、约100MU至约155MU、约105MU至约155MU、约110MU至约155MU、约115MU至约155MU、约120MU至约155MU、约125MU至约150MU、约130MU至约150MU、约135MU至约150MU、约140MU至约148MU、约141MU至约147MU、约142MU至约146MU、或约143MU至约145MU的门尼粘度。在一些方面,组合物具有约144MU的门尼粘度。

[0315] 在一些方面,组合物具有如使用ASTM D-1646方法所测量的约1分钟至约20分钟、约1分钟至约19分钟、约1分钟至约18分钟、约2分钟至约17分钟、约2分钟至约16分钟、约2分钟至约15分钟、约3分钟至约14分钟、约3分钟至约13分钟、约3分钟至约12分钟、约4分钟至约11分钟、约5分钟至约10分钟、约6分钟至约10分钟、或约7分钟至约9分钟的门尼焦烧(3pt上升)。在一些方面,组合物具有约8分钟的门尼焦烧(3pt上升)。

[0316] 在一些方面,组合物具有如使用ASTM D-412方法所测量的约5MPa至约30MPa、约6MPa至约30MPa、约7MPa至约29MPa、约8MPa至约29MPa、约9MPa至约28MPa、约10MPa至约28MPa、约11MPa至约27MPa、约12MPa至约26MPa、约13MPa至约25MPa、约14MPa至约24MPa、约15MPa至约23MPa、约16MPa至约22MPa、约17MPa至约21MPa、或约18MPa至约20MPa的抗拉强

度。在一些方面,组合物具有约19MPa的抗拉强度。

[0317] 在一些方面,组合物具有如使用ASTM D-5963方法所测量的约80mm³至约120mm³、约80mm³至约118mm³、约81mm³至约116mm³、约81mm³至约114mm³、约82mm³至约112mm³、约82mm³至约110mm³、约83mm³至约108mm³、约83mm³至约106mm³、约84mm³至约104mm³、约85mm³至约102mm³、约86mm³至约100mm³、约87mm³至约99mm³、约88mm³至约98mm³、约89mm³至约97mm³、约90mm³至约96mm³、约91mm³至约95mm³、或约92mm³至约94mm³的DIN磨耗损失(abrasion loss)。在一些方面,组合物具有约93mm³的DIN磨耗损失。

[0318] 在一些方面,组合物具有如使用ASTM D-7121-05方法所测量的约40%至约80%的70℃下的回弹。在一些方面,组合物具有约41%至约79%、约42%至约78%、约43%至约77%、约44%至约76%、约45%至约75%、约46%至约74%、约47%至约73%、约48%至约72%、约49%至约71%、约50%至约70%、约51%至约69%、约52%至约68%、约53%至约67%、约54%至约66%、约55%至约66%、约56%至约65%、约57%至约65%、约58%至约64%、约59%至约63%、或约60%至约62%的70℃下的回弹。在一些方面,组合物具有约61%的70℃下的回弹。

[0319] 本公开内容进一步提供了橡胶组合物,该橡胶组合物包含:

[0320] (i) 约100份的橡胶,其中橡胶的重量是配制物中使用的含有至少一个官能团的每种基于二烯的聚合物的重量与配制物中使用的不含官能团的每种基于二烯的聚合物的重量的总和;

[0321] (ii) 相对于100份橡胶(i),约1至约20重量份的上述包含至少一种式(I)

[0322] $(R^1)_a-G-(NR_2)_b$ 的硅烷官能胺的组合物(成分,composition);

[0323] (iii) 相对于100份橡胶(i),约5至约140重量份的二氧化硅;

[0324] (iv) 相对于100份橡胶(i),约0.1至约10重量份的至少一种加工助剂;以及

[0325] (v) 相对于100份橡胶(i),约0.1至约20重量份的硫化料包,该硫化料包包含至少一种含硫的硫化剂和至少一种促进剂。

[0326] 在一些方面,所述包含至少一种硅烷官能胺的组合物(成分,composition)为相对于100份橡胶约1至约20重量份、约1至约18重量份、约1至约16重量份、约2至约14重量份、约2至约12重量份、约2至约10重量份、约3至约8重量份、约3至约6重量份、或约3至约5重量份。在一些方面,所述包含至少一种硅烷官能胺的组合物(成分,composition)为相对于100份橡胶约4重量份。

[0327] 在一些方面,二氧化硅为相对于100份橡胶约5至约140重量份、约10至约130重量份、约15至约120重量份、约20至约110重量份、约25至约100重量份、约30至约90重量份、约35至约80重量份、约40至约70重量份、约40至约60重量份、或约45至约55重量份。在一些方面,二氧化硅为相对于100份橡胶约50重量份。

[0328] 在一些方面,所述至少一种加工助剂为相对于100份橡胶约0.1至约10重量份、约0.1至约8重量份、约0.1至约6重量份、约0.1至约4重量份、约0.1至约2重量份、约0.1至约1重量份、约0.1至约0.9重量份、约0.2至约0.8重量份、约0.3至约0.7重量份、或约0.4至约0.6重量份。在一些方面,至少一种加工助剂为相对于100份橡胶约0.5重量份。

[0329] 在一些方面,包含至少一种含硫的硫化剂和至少一种促进剂的硫化料包为相对于100份橡胶约0.1至约20重量份、约0.5至约15重量份、约1.0至约10重量份、约1.5至约8重量

份、约2至约6重量份、或约3至约5重量份。在一些方面,包含至少一种含硫的硫化剂和至少一种促进剂的硫化料包为相对于100份橡胶约4重量份。

[0330] 本公开内容还提供了制备橡胶组合物的工艺,该工艺包括将上述包含至少一种式(I) $(R^1)_a-G-(NR_2)_b$ 的硅烷官能胺的组合物以及二氧化硅添加到至少一种基于二烯的聚合物中。

[0331] 本公开内容所提供的工艺进一步包括与包含至少一种含硫的硫化剂和至少一种促进剂的硫化料包同时添加至少一种加工助剂。

[0332] 在一些方面,所述至少一种硅烷官能胺通过包括使以下物质反应的方法进行制备:

[0333] 式(II)的化合物: $(R^1)_a-G-(NH_2)_b$, 以及

[0334] 一种或多种前述式(III)的化合物: $M-L-SiX^1X^2X^3$ 。

[0335] 在一些方面,所述至少一种硅烷官能胺与至少一种基于二烯的聚合物具有反应性。

[0336] 在一些方面,所述至少一种硅烷官能胺与二氧化硅具有反应性。

[0337] 在一些方面,橡胶组合物包含:

[0338] a. 约0.05重量%至约12重量%的上述包含至少一种硅烷官能胺的组合物(成分, composition);

[0339] b. 约5重量%至约70重量%的至少一种基于二烯的聚合物;

[0340] c. 约10重量%至约40重量%的二氧化硅;

[0341] d. 约0.05重量%至约5重量%的至少一种加工助剂;以及

[0342] e. 约0.05重量%至约5重量%的硫化料包,该硫化料包包含至少一种含硫的硫化剂和至少一种促进剂。

[0343] 在一些方面,橡胶组合物包含约0.05重量%至约12重量%、约0.1重量%至约11重量%、约0.2重量%至约10重量%、约0.3重量%至约9重量%、约0.4重量%至约8重量%、约0.5重量%至约7重量%、约0.6重量%至约6重量%、约0.7重量%至约5.5重量%、约0.8重量%至约5重量%、约0.9重量%至约4.5重量%、约1.0重量%至约4重量%、约1.25重量%至约3.5重量%、约1.5重量%至约3.0重量%、约1.75重量%至约2.75重量%、或约2.0重量%至约2.5重量%的包含至少一种硅烷官能胺的组合物(成分, composition)。在一些方面,橡胶组合物包含约2.25重量%的包含至少一种硅烷官能胺的组合物(成分, composition)。

[0344] 在一些方面,橡胶组合物包含约5重量%至约70重量%、约15重量%至约68重量%、约25重量%至约66重量%、约35重量%至约64重量%、约45重量%至约62重量%、约50重量%至约60重量%、约52重量%至约59重量%、约54重量%至约58重量%、或约55重量%至约57重量%的至少一种基于二烯的聚合物。在一些方面,橡胶组合物包含约56重量%的至少一种基于二烯的聚合物。

[0345] 在一些方面,橡胶组合物包含约10重量%至约40重量%、约15重量%至约38重量%、约20重量%至约36重量%、约22重量%至约34重量%、约24重量%至约32重量%、约26重量%至约30重量%、或约27重量%至约29重量%的二氧化硅。在一些方面,橡胶组合物包含约28重量%的二氧化硅。

[0346] 在一些方面,橡胶组合物包含约0.05重量%至约5重量%、约0.10重量%至约4重量%、约0.15重量%至约3重量%、约0.18重量%至约2重量%、约0.20重量%至约1重量%、约0.21重量%至约0.8重量%、约0.22重量%至约0.7重量%、约0.23重量%至约0.6重量%、约0.24重量%至约0.5重量%、约0.25重量%至约0.4重量%、约0.26重量%至约0.3重量%、或约0.27重量%至约0.29重量%的至少一种加工助剂。在一些方面,橡胶组合物包含约0.28重量%的至少一种加工助剂。

[0347] 在一些方面,橡胶组合物包含约0.05重量%至约5重量%、约0.10重量%至约4.5重量%、约0.50重量%至约4重量%、约1重量%至约3.5重量%、约1.5重量%至约3重量%、约1.75重量%至约2.75重量%、或约2重量%至约2.5重量%的包含至少一种含硫的硫化剂和至少一种促进剂的硫化料包。在一些方面,橡胶组合物包含约2.25重量%的包含至少一种含硫的硫化剂和至少一种促进剂的硫化料包。

[0348] 本公开内容进一步提供了由上述工艺制备的橡胶组合物。

[0349] 本公开内容还提供了包含上述橡胶组合物的制造品。在一些方面,制造品包括但不限于轮胎、传送带、发动机支架、以及鞋底。在一些方面,制造品为轮胎或发动机支架。

[0350] 实施例

[0351] 用于制备橡胶组合物的成分(ingredient)为:

[0352] 天然橡胶是顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶,可以商品名Standard Indonesian Rubber SIR-20购自HB Chemical。

[0353] 高顺式1,4-聚丁二烯橡胶可以商品名**Kibipol**[®] HBR PR-040G购自Chi Mei Corporation。

[0354] 沉淀合成无定形二氧化硅是BET表面积为165m²/g的高度可分散二氧化硅(HDS)微珠(micropearl),可以商品名ZEOSIL 1165MP购自Solvay Group(以前称为Rhodia)。

[0355] 炭黑是以商品名**Vulcan**[®] 9购自Cabot Corporation。

[0356] 加工油是经处理的蒸馏芳族提取(TDAE)油,可以商品名Vivatec 500购自H&R Group。

[0357] TESPT硅烷是双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]四硫化物,可以商品名SCA 98购自Struktol Company of America。

[0358] 组合物A是由Momentive Performance Materials, Inc.合成的硅烷官能胺的混合物。

[0359] 活化剂1是氧化锌,可以商品名Zinc Oxide CR-40购自Harwick Standard。

[0360] 活化剂2是硬脂酸,可以商品名Stearic Acid F-2000购自Harwick Standard。

[0361] 抗降解剂1是N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺,可以商品名**Stangard**[®] 6PPD购自Harwick Standard。

[0362] 抗降解剂2是2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物,可以商品名**Stangard**[®] TMQ购自Harwick Standard。

[0363] 抗降解剂3是微晶石蜡共混蜡,可以商品名**AKROWAX**[®] 5084购自Akrochem。

[0364] 硫化剂(curative)是硫,可以商品名Rubber Makers Sulfur购自Georgia Gulf Sulfur Corp。

[0365] 促进剂1是N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺,可以商品名KEMAI CBS GR购自Harwick Standard。

[0366] 促进剂2是二苯胍,可以商品名Ekaland DPG C购自Harwick Standard。

[0367] 表1列出了用于评价硫化(固化)橡胶组合物的测试程序。

[0368] 表1

[0369]

性能指标	测量	设备	方法
加工指标	门尼粘度, ML(1+4) 100°C	Monsanto MV2000	ASTM D-1646
加工指标	门尼焦烧, 3 个点(point)上升	Monsanto MV2000	ASTM D-1646
滚动阻力指标	60°C下的 RPA 应变扫描 G'	TA Instruments RPA	MPM 内部测试方法
滚动阻力指标	RPA tanδ, 在 60°C下, max	TA Instruments RPA	MPM 内部测试方法
滚动阻力指标	RPA Payne 效应	TA Instruments RPA	MPM 内部测试方法
磨损指标	DIN 磨损(质量损失)	DIN 旋转式研磨器	ASTM D-5963
处理指标	肖氏 A 硬度	Zwick 肖氏硬度试验仪	ASTM D-2240
抓地力指标	70°C、100°C下的回弹	Zwick 5109 回弹弹性试验仪	ASTM D-7121
磨损指标	补强指数(Reinforcing Index)	Zwick 环式试验仪	ASTM D-412
耐久性	高速撕裂能(HSTE)	Zwick HII 50P	ASTM D-624
可加工性	粘度	Monsanto 活塞式流变仪(moving die rheometer), 型号 MDR 2000	ASTM F-5289-12
磨损指标	抗拉强度	Zwick 环式试验仪	ASTM D-412
处理指标	模量	Zwick 环式试验仪	ASTM D-412
磨损指标	%伸长率	Zwick 环式试验仪	ASTM D-412

[0370] 橡胶加工分析仪简称RPA。

[0371] 实施例1

[0372] 组合物(成分,Composition)A的制备

[0373] 将氯丙基三乙氧基硅烷(133.6克,0.56摩尔)、邻苯二胺(60.0克,0.56摩尔)和二甲苯(100.0克)装入配备有机械搅拌器、加料漏斗、6英寸Vigreux柱、短程蒸馏头、加热套和温度控制器的1L圆底烧瓶中。将乙醇钠(21重量%于乙醇中,170.8克,0.53摩尔)装入加料漏斗中。将烧瓶中的反应混合物搅拌并加热至160°C持续2小时,然后通过加料漏斗添加乙醇钠。在7-8小时的过程内缓慢添加乙醇钠,同时使反应温度维持于160°C。在添加完乙醇钠后,瓶温(pot temperature)缓慢降低。

[0374] 通过离心移除来自反应混合物的固体。将有机物用30%乙二胺/乙二胺盐酸盐溶液洗涤三次,以移除未反应的邻苯二胺。在洗涤后,在真空下汽提有机物以移除溶剂以及低沸点洗涤试剂并收取122克的组合物(成分,Composition)A。

[0375] 实施例2

[0376] 组合物(成分,Composition)A的制备

[0377] 将一定量的邻苯二胺(220.4克,2.04摩尔)以及二甲苯异构体的混合物(406.4克)

装入反应器中。反应器是由温度控制器驱动的加热套支撑的5升圆底烧瓶。该烧瓶配备有机械搅拌器、加料漏斗、以及配有具有受控出料口 (takeoff) 的蒸馏头的15cm Vigreux柱。然后将氯丙基三乙氧基硅烷 (492.7克, 2.05摩尔) 和十六烷 (42.3克) 的混合物添加到烧瓶中。将反应混合物维持在干燥氮气气氛下且搅拌。将反应混合物加热至160℃并保持67分钟, 然后通过加料漏斗添加乙醇钠。然后在6小时内经由加料漏斗以恒定速率添加乙醇钠 (21重量%于乙醇中, 616.0克, 1.90摩尔)。

[0378] 然后将反应混合物冷却至室温并从固体中倾析出液体层。随后用甲苯冲洗固体。将有机层合并, 并且在0.1托下真空汽提, 产生深紫色液体, 将其置入-20℃的冷冻机 (freezer) 中约2天。形成了额外的固体, 并再次从固体中倾析出有机层。将有机层在升高的温度和0.1托下进一步真空汽提, 留下澄清的深紫色液体组合物 (成分, Composition) A。

[0379] 实施例3

[0380] 组合物 (成分, Composition) B的制备

[0381] 将氯丙基三乙氧基硅烷 (0.25摩尔)、氯丁基二甲基乙氧基硅烷 (0.28摩尔)、邻苯二胺 (0.50摩尔) 和二甲苯 (100.0克) 装入配备有机械搅拌器、加料漏斗、6英寸Vigreux柱、短程蒸馏头、加热套和温度控制器的1L圆底烧瓶中。将乙醇钠 (170.8克, 21%于乙醇中, 0.53摩尔) 装入加料漏斗中。将烧瓶中的反应混合物搅拌并加热至160℃持续2小时, 然后添加乙醇钠。在7-8小时的过程内缓慢添加乙醇钠, 同时使反应温度维持于160℃。然后, 使瓶温 (pot temperature) 缓慢冷却下来。

[0382] 通过离心移除反应混合物中的固体。将有机物用30%乙二胺/乙二胺盐酸盐溶液洗涤三次, 以移除未反应的邻苯二胺。在洗涤后, 在真空下汽提有机物以移除溶剂以及低沸点洗涤试剂并收取组合物 (成分, Composition) B。

[0383] 实施例4

[0384] 组合物 (成分, Composition) B的制备

[0385] 将氯丙基三乙氧基硅烷 (0.25摩尔)、邻苯二胺 (0.50摩尔) 和二甲苯 (100.0克) 装入配备有机械搅拌器、加料漏斗、6英寸Vigreux柱、短程蒸馏头、加热套和温度控制器的1L圆底烧瓶中。将烧瓶中的反应混合物搅拌并加热至160℃持续2小时。然后, 将氯丁基二甲基乙氧基硅烷 (0.28摩尔) 添加到烧瓶中。使烧瓶中的反应混合物继续反应2小时。然后, 在7-8小时的过程内缓慢添加乙醇钠 (170.8克, 21%于乙醇中, 0.53摩尔), 同时使反应温度维持于160℃。使瓶温 (pot temperature) 缓慢冷却下来。

[0386] 通过离心移除反应混合物中的固体。将有机物用30%乙二胺/乙二胺盐酸盐溶液洗涤三次, 以移除未反应的邻苯二胺。在洗涤后, 在真空下汽提有机物以移除溶剂以及低沸点洗涤试剂并收取组合物 (成分, Composition) B。

[0387] 比较例

[0388] 橡胶组合物的制备和评价

[0389] 表2列出了用于制备橡胶组合物的成分 (ingredient), 其中, 使用天然橡胶/顺式1,4-聚丁二烯的80/20共混物, 且含有 **Vulcan**[®]9炭黑 (对照) 以及使用TESPT和组合物 (成分, Composition) A的二氧化硅偶联硅烷 (silica coupled silane)。组合物 (成分, Composition) A是本发明的硅烷。

[0390] 表2

[0391]

	包含炭黑的橡胶 (PHR(份/百份橡胶))	包含 TESPT 硅烷的橡胶 (PHR(份/百份橡胶))	包含组合物(成分, Composition)A 的橡胶 (PHR(份/百份橡胶))
成分			
第 1 非生产性(Non-Productive)(NP1)			
天然橡胶	80.0	80.0	80.0
顺式 1,4-聚丁二烯	20.0	20.0	20.0
二氧化硅	0.0	50.0	50.0
炭黑	25.0	5.0	5.0
TDAE 加工油	1.0	1.0	1.0
TESPT 硅烷	0.0	4.0	0.0
组合物(成分, Composition)A	0.0	0.0	4.0
氧化锌	1.5	1.5	1.5
硬脂酸	1.0	1.0	1.0
总 NP1	128.5	162.5	162.5
第 2 非生产性(NP2)			
炭黑	25.0	5.0	5.0
N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺(6-PPD)	2.0	2.0	2.0
2,2,4-三甲基-1,2-二氧杂蒽聚合物(TMQ)	0.5	0.5	0.5
微晶蜡	1.3	1.3	1.3
氧化锌	1.5	1.5	1.5
硬脂酸	1.0	1.0	1.0
总 NP2	159.8	173.8	173.8
生产性(Productive)			
硫	1.600	1.600	1.600
N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺(CBS)	1.100	2.000	2.000
二苯胍(DPG)	0.4	0.4	0.4
总的最终生产性混合物	162.9	177.8	177.8

[0392] 含二氧化硅的配制物需要稍多的N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺(CBS),因为二氧化硅倾向于将该促进剂吸收至其表面。三种配制物在密闭式炼胶机中利用混合程序进行混合,该混合程序涉及两个连续的非生产性(non-productive)混合步骤,继之以最终生产性(productive)混合。在两个非生产性道次(non-productive pass)期间,含有TESPT的二氧化硅配制物在145℃下热处理(以驱动所需的硅烷化反应)150秒。在两个非生产性道次期

间,含有组合物(成分,Composition)A的二氧化硅配制物在155℃下热处理90秒。

[0393] 所有三种配制物均在最终生产性混合中与硫化剂(curative)在105℃下混合180秒。橡胶组合物在160℃下固化15分钟。

[0394] 表3列出了三种橡胶组合物的所得物理和动态特性。

[0395] 表3

[0396]

样品	炭黑	TESPT 硅烷	组合物(成分, Composition)A
门尼			
塑性 ML1+4, 在 100℃下(MU)	75.4	70.2	144.2
焦烧 Ts3(分钟)	8.3	12.6	7.6
流变仪, 160℃			
最大扭矩, dNm	21.26	22.80	19.35
最小扭矩, dNm	3.13	2.78	3.57
δ 扭矩, dNm	18.1	20.0	15.8
应力-应变			
抗拉强度, MPa	22.7	21.7	19.2
断裂伸长率, %	504	498	454
100%模量, MPa	2.3	2.4	1.8
300%模量, MPa	12.4	12.5	11.3
补强指数	5.5	5.2	6.4
肖氏 A 硬度			
肖氏 A @25℃	62.0	63.3	58.7
耐久性			
高速撕裂能(HSTE), MJ/m ³	6.7	6.9	6.7
DIN 磨耗损失, mm ³	95.8	99.7	92.8
动态特性			
固化 RPA 应变扫描 G' @10%应变, 60℃, MPa	2.2	2.4	1.8
固化 RPA Tan δ @10%应变, 60℃	0.164	0.140	0.100
固化 RPA Payne 效应, MPa	6.58	5.23	2.74
回弹 @70℃	55.1	58.7	60.9
回弹 @100℃	59.0	62.4	63.9

[0397] 包含组合物(成分,Composition)A的橡胶组合物的肖氏A硬度低于炭黑和TESPT这两者的橡胶组合物的肖氏A硬度。

[0398] 对包含组合物(成分,Composition)A的橡胶组合物观察到的较高门尼粘度可能是由于在混合过程期间通过狄尔斯-阿尔德(Diels Alder)机理与一种或多种聚合物的硅烷

交联或者自由基引发的与聚合物的直接交联。

[0399] 包含组合物(成分,Composition)A的橡胶组合物的焦烧安全性和固化行为与TESPT橡胶组合物相当。在包含组合物(成分,Composition)A的橡胶组合物中观察到的较高的最小扭矩是由于生胶料(生坯配混物,green compound)的粘度高得多。 δ 扭矩通常与硫交联度有关;因此,与炭黑和TESPT橡胶组合物相比,包含组合物(成分,Composition)A的橡胶组合物可能具有较低的交联度。在混合工艺期间,硅烷对聚合物的可能的预交联也使这种情况成为可能的情形。

[0400] 包含组合物(成分,Composition)A的橡胶组合物具有比炭黑和TESPT这两者的橡胶组合物更大的刚度(补强指数)。补强增强是改善磨损和磨耗耐受性的积极指标。

[0401] 包含组合物(成分,Composition)A的橡胶组合物的略低的抗拉强度和伸长率可归因于基体中存在的较短、略强的C-N键。这三个批次(batch)具有相当的高速撕裂能,这是天然橡胶轮胎配制物中切割和碎裂耐受性的指标。

[0402] 包含组合物(成分,Composition)A的橡胶组合物在二氧化硅配混物(silica compound)中提供了优异的耐磨性,如使用DIN研磨器所测量。

[0403] Payne效应(填料-填料相互作用程度的量度)对于包含组合物(成分,Composition)A的橡胶组合物显著较低。这也可能是由于在混合工艺期间硅烷与聚合物之间的预交联——这使填料聚集体重新絮凝的机会最小化。

[0404] 轮胎滚动阻力与在10-100HZ频率和50-70℃温度下的轮胎的变形有关,与周期性变形下的粘性模量与弹性模量之比 $\tan\delta$ 成比例。表3显示了包含组合物(成分,Composition)A的橡胶组合物具有比炭黑和TESPT橡胶组合物低得多的 $\tan\delta$ 值。因此,似乎包含组合物(成分,Composition)A的橡胶组合物可以使天然橡胶轮胎配制物中的耐磨性与滚动阻力的权衡(妥协,trade-off)最小化。

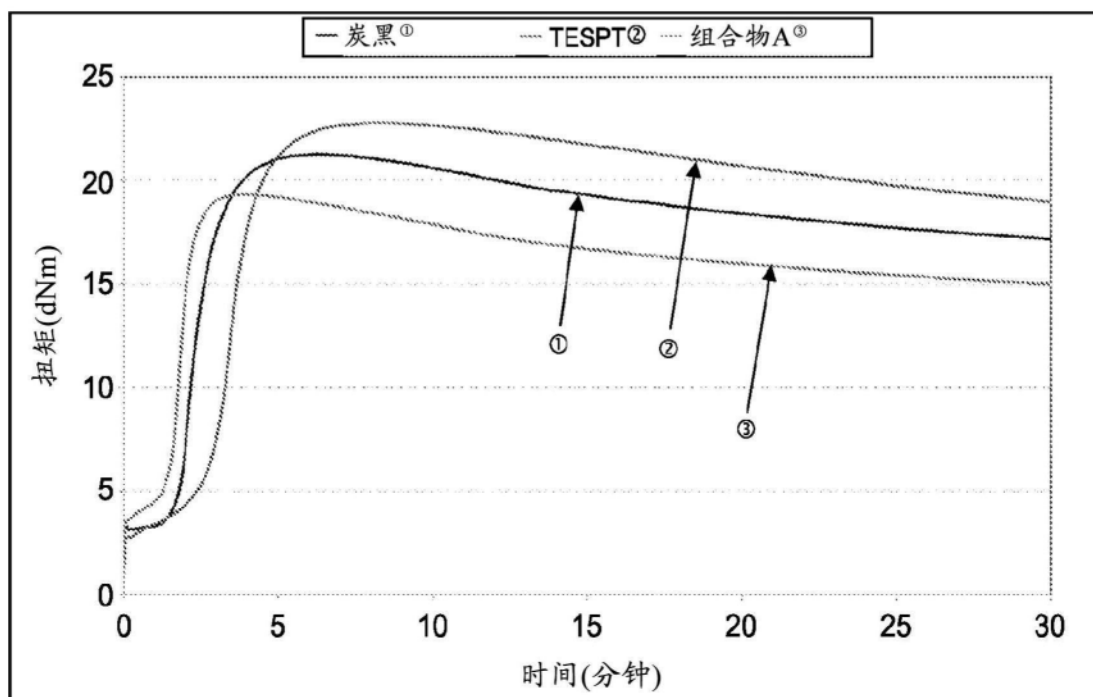


图1