



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119095904 A

(43) 申请公布日 2024.12.06

(21) 申请号 202380036659.X

(22) 申请日 2023.04.21

(30) 优先权数据

22170105.5 2022.04.26 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2023/060450 2023.04.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/208772 EN 2023.11.02

(71) 申请人 迈图高新材料有限责任公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 M·毛罗 H·J·格拉策

R·W·克鲁斯

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 凌志军

(51) Int.Cl.

C08K 5/548 (2006.01)

C08K 5/37 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08G 77/28 (2006.01)

C08G 77/48 (2006.01)

权利要求书3页 说明书36页

(54) 发明名称

具有高巯基含量的硫硅烷的稳定组合物

(57) 摘要

本发明涉及组合物,其包含一种或多种含硫硅烷、一种或多种巯基官能的有机化合物和至少一种选自具有在25°C的温度下在水溶液中测定的小于3.75的pKa的酸和路易斯酸的酸,所述酸作为对于这样的组合物在储存和老化时形成硫化氢和二硫化物副产物的稳定剂。

1. 组合物,其包含:

- (a) 一种或多种含硫硅烷,其不具有(游离)巯基(HS-)官能度,
- (b) 一种或多种具有(游离)巯基(HS-)官能度的有机化合物,
- (c) 至少一种选自具有在25℃的温度下在水溶液中测定的小于3.75的pKa的酸和一种或多种路易斯酸的酸。

2. 根据前述权利要求任一项所述的组合物,其中

不具有巯基(HS-)官能度的所述含硫硅烷(a)选自封端的巯基硅烷、有机硅烷多硫化物、及其混合物。

3. 根据前述权利要求任一项所述的组合物,其中

具有巯基(HS-)官能度的有机化合物(b)选自巯基硅烷和不包含硅烷部分的有机巯基化合物,例如烷基硫醇如正辛基硫醇或叔十二烷基硫醇,巯基酸及其酯例如式 $\text{HS}(\text{CH})_n\text{COOH}$ 的那些,其中n为1至5,包括硫代乙醇酸、3-巯基丙酸、3-巯基丙酸甲酯、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯),羟基烷基巯基化合物例如硫代甘油、1,3-二巯基-2-丙醇,或者芳族和杂芳族巯基化合物例如巯基-2-苯并噻唑。

4. 根据前述权利要求任一项所述的组合物,其中

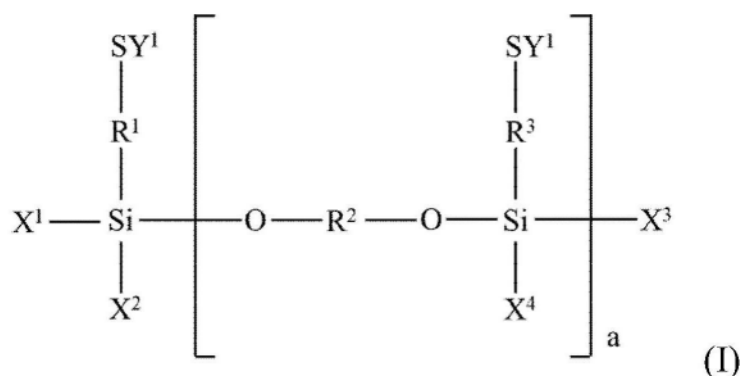
所述具有在25℃的温度下在水溶液中测定的小于3.75的pKa的酸,酸(c),选自质子酸例如无机酸、有机酸及其混合物,或者其中所述具有在25℃的温度下在水溶液中测定的小于3.75的pKa的酸,酸(c),通过添加可水解的化合物原位形成,所述可水解的化合物在与存在于所述组合物的组分中的残余水反应时形成所述酸。

5. 根据前述权利要求任一项所述的组合物,其中

所述酸(c)为路易斯酸(c2),所述路易斯酸(c2)优选地选自如下的化合物:锂(Li)和碱金属,铍(Be)、镁(Mg)和碱土金属,硼(B)、铝(Al)、硅(Si)、锡(Sn),元素周期表d区元素,例如钪(Sc)、钛(Ti)、钒(V)、锰(Mn)、铬(Cr)、铁(Fe)、钴(Co)和锌(Zn),镧(La)和镧系元素,及其组合;优选地所述路易斯酸(c2)为有机硼或钛化合物。

6. 根据前述权利要求任一项所述的组合物,其中

不具有巯基(HS-)官能度的所述含硫硅烷(a)选自式(I)的封端的巯基硅烷:



其中

R^1 独立地为1至6个碳原子的线型亚烷基、或3至6个碳原子的支化亚烷基;

R^2 在每次出现时为2至8个碳原子的线型亚烷基、或3至8个碳原子的支化亚烷基;

R^3 在每次出现时独立地为1至6个碳原子的线型亚烷基、或3至6个碳原子的支化亚烷基;

X^1 为 $-\text{OR}^4$ 基团,其中 R^4 为1至4个碳原子的烷基; OR^5OH 基团,其中 R^5 为2至8个碳原子的线

型亚烷基、或3至8个碳原子的支化亚烷基；或者 X^1 为 $-OR^6(OR^7)_cOR^8$ ，其中 R^6 为2至6个碳原子的直链亚烷基，或3至6个碳原子、优选地3个碳原子的支链亚烷基，每个 R^7 独立地为2至4个碳原子的亚烷基，且 R^8 为1至16个碳原子的直链烷基、或3至16个碳原子的支链烷基，且 c 为1至20的整数；

X^2 和 X^3 独立地为 X^1 或甲基；

X^4 在每次出现时独立地为 X^1 或甲基；

Y^1 在每次出现时为 $-C(=O)R^9$ 、 $-C(=S)OR^9$ 或 $-CN$ ，其中每个 R^9 独立地为1至16个碳原子、更优选地5至11个碳原子且甚至更优选地6至9个碳原子的直链亚烷基，或3至16个碳原子、更优选地5至11个碳原子且甚至更优选地6至9个碳原子的支链亚烷基；以及

a 为0至8的整数，条件是

(iii) 当 X^1 和 X^2 为 $-OR^4$ 时，则两个 $-OR^4$ 可通过共价键键合在一起以形成键合至相同的硅原子的 $-OR^4-R^4O-$ 基团，其形成含有2至8个碳原子、两个氧原子和一个硅原子的环结构；以及

(iv) 当 a 为1至8且 X^3 和 X^4 为 $-OR^4$ 时，则两个 $-OR^4$ 基团可通过共价键键合在一起以形成 $-OR^4-R^4O-$ 基团，其键合至相同的硅原子以形成含有2至8个碳原子、两个氧原子和一个硅原子的环结构。

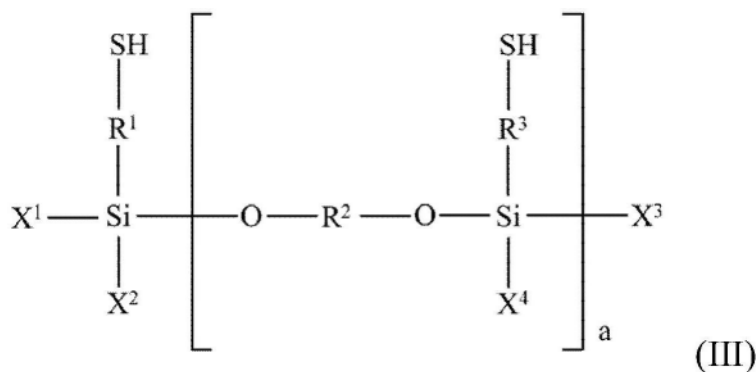
7. 根据前述权利要求任一项所述的组合物，其中

不具有巯基($HS-$)官能度组分的所述含硫硅烷(a)选自包含至少一个多硫化物部分 $-S_x-$ 的硅烷，其中 x 为约2至约12、优选地约2至约10、更优选地约2至约8、更优选地约2至约6、更优选地约2至约4的平均值，更优选地为约2或约4。

8. 根据前述权利要求任一项所述的组合物，其中所述含硫硅烷(a)相对于整个组合物形成大于50重量%。

9. 根据前述权利要求任一项所述的组合物，其中

具有巯基($HS-$)官能度的有机化合物(b)选自下式的巯基硅烷



其中

R^1 彼此独立地如前所定义；

R^2 在每次出现时独立地如前所定义；

R^3 在每次出现时独立地如前所定义；

X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 彼此独立地如前所定义，

以及

a 如前所定义。

10. 根据前述权利要求任一项所述的组合物，其中

溶液在25℃下的水醇pH为约7以下、优选地在约3和约7之间、更优选地在约4和约6之间、且甚至更优选地在约5和约6之间。

11. 根据前述权利要求任一项所述的组合物,其包含
约5至约95重量%、优选地约50至约95重量%的所述一种或多种含硫硅烷(a),
约5至约95重量%、优选地约5至约50重量%的一种或多种有机化合物(b),和
约0.01至约5重量%、优选地约0.01至约2重量%、更优选地约0.01至约1重量%、还更优选地约0.01至约0.1重量%的至少一种酸(c),
百分比各自基于所述组合物的总量。

12. 用于制造根据前述权利要求任一项所述的组合物的方法,其包括将组分(a)、(b)、和/或(c)组合或接触的至少一个步骤,优选地包括以下步骤:

(i) 将一种或多种含硫硅烷(a)与至少一种酸(c)、且然后与一种或多种有机化合物(b)组合,或

(ii) 将一种或多种有机化合物(b)与至少一种酸(c)、且然后与一种或多种含硫硅烷(a)组合,或

其中,在所述含硫硅烷(a)的制造中、或在所述有机化合物(b)的制造中,借助于单元操作添加至少一种酸(c),所述单元操作包括原材料处理、混合、反应步骤、洗涤步骤、纯化步骤、过滤步骤、热处理和后生产处理。

13. 用于减少含硫硅烷组合物的硫化氢排放的方法,其包括将有效量的至少一种选自具有在25℃的温度下在水溶液中测定的小于3.75的pKa的酸和路易斯酸(c2)的酸添加至所述组合物的步骤。

14. 根据前述权利要求任一项所述的组合物作为橡胶组合物的添加剂的用途,所述橡胶组合物包含填料,例如炭黑或二氧化硅,优选地二氧化硅。

15. 橡胶组合物,其包含二氧化硅和一种或多种根据前述权利要求任一项所述的组合物及其硫化制品。

具有高巯基含量的硫硅烷的稳定组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及组合物,其包含一种或多种含硫硅烷、一种或多种巯基官能的有机化合物和至少一种选自具有在25℃的温度下在水溶液中测定的小于3.75的pKa的酸和路易斯酸的酸作为稳定剂;制造所述组合物的方法;减少来自含硫硅烷组合物的硫化氢排放的方法;所述组合物作为用于经二氧化硅(silica,白炭黑)填充的橡胶组合物的添加剂的用途;包含本发明的组合物的橡胶组合物;和由其制成的硫化制品。稳定的本发明的组合物改善轮胎胎面的耐磨性能,并显著地减少和/或防止所述组合物在储存和老化时形成硫化氢和二硫化物副产物。

背景技术

[0002] 已知,硫醇(mercaptan)与硫在少量的碱催化剂例如胺的存在下甚至在室温下反应而生成多硫化物,伴随硫化氢的排放,例如:

[0003] $2\text{HS-R} + \text{S} \rightarrow \text{R-S-S-R} + \text{H}_2\text{S}$

[0004] $2\text{RSH} + 2\text{S} \rightarrow \text{RS}_2\text{R} + \text{H}_2\text{S}$

[0005] (参见例如,Freeman H.McMillan和John A.King“Studies on theWillgerodt Reaction.VI.A Mechanism for the Primary Thiol Oxidation”J.Am.Chem.Soc.1948,70,12,4143-4150;US2237625;B.D.Vineyard“Mercaptan--Sulfur Reaction.Alkyl Trisulfides”J.Org.Chem.1966,31,2,601-602;以及Liu,L.F等人,Improvement of Thiolate/Disulfide MediatedDye-Sensitized Solar Cells through Supramolecular Lithium Cation AssemblingofCrown Ether.Sci.Rep.3,2413;DOI:10.1038/srep02413 (2013))。

[0006] H_2S 的形成也是在硫硅烷及其与硫醇的共混物的文献中报道的已知问题。例如,“Caren Roeben和Hans-Detlef Luginsland,Optimal mixing ofprecipitated silica, silanes,Rubber&Plastics News 6月29日,201515;以及H.-D.Luginsland和C.Röben,The development of sulphur-functional silanes as coupling agents in silica-reinforced rubber compounds.Their historical development over several decades Gummi Fasern Kunststoffe,68,第11期,2015,第734-737页”报告,已知当以液态共混时,多硫化物和硫醇在升高的温度下形成 H_2S 。尽管US20210292520A1公开了包含二硫化物硅烷或多硫化物硅烷和至少一种巯基硅烷的橡胶混合物的可加工性改善,但没有提供减轻 H_2S 排放的解决方案。

[0007] US6384256和US6242618提供了减轻 H_2S 问题的尝试性解决方案的实例,但阻断在硫硅烷及其共混物中且尤其是在富含巯基的硫硅烷共混物中 H_2S 形成机制的方法是未知的。

[0008] 因此,需要可减轻来自这样的共混物的 H_2S 排放的解决方案。同样,仍然需要对于在这样的共混物中由于所述混合物(在老化时)改变组成而导致的多硫化物形成例如二硫化物硅烷(双-3-三乙氧基甲硅烷基丙基二硫化物,缩写TESPD)形成、伴随巯基硅烷的减少

的问题的解决方案。

[0009] 因此,通过本发明要解决的技术问题将提供硫硅烷和硫醇的储存稳定的组合物,其当在橡胶中配混时改善轮胎胎面的性能。

发明内容

[0010] 本发明人惊奇地发现,当向不具有(游离)巯基官能度(functionality,官能)的含硫硅烷和有机的巯基官能的化合物的共混物添加至少一种特定pKa的酸时,可令人满意地解决在老化时形成硫化氢和形成多硫化物副产物的技术问题。因此,根据本发明,提供组合物,其包含:

[0011] (a) 一种或多种含硫硅烷,其不具有(游离)巯基(HS-)官能度,

[0012] (b) 一种或多种具有(游离)巯基(HS-)官能度的有机化合物,

[0013] (c) 至少一种选自(c1)具有在25℃的温度下在水溶液中测定的小于3.75的pKa的酸和(c2)路易斯酸的酸。

具体实施方式

[0014] 因此,本发明的组合物包含:

[0015] (a) 一种或多种含硫硅烷,其不具有(游离)巯基(HS-)官能度,

[0016] (b) 一种或多种具有(游离)巯基(HS-)官能度的有机化合物,

[0017] (c) 至少一种选自具有在25℃的温度下在水溶液中测定的小于3.75的pKa的酸和路易斯酸的酸。

[0018] 本发明的储存稳定的组合物几乎完全地消除在老化时硫化氢和多硫化物副产物的形成。

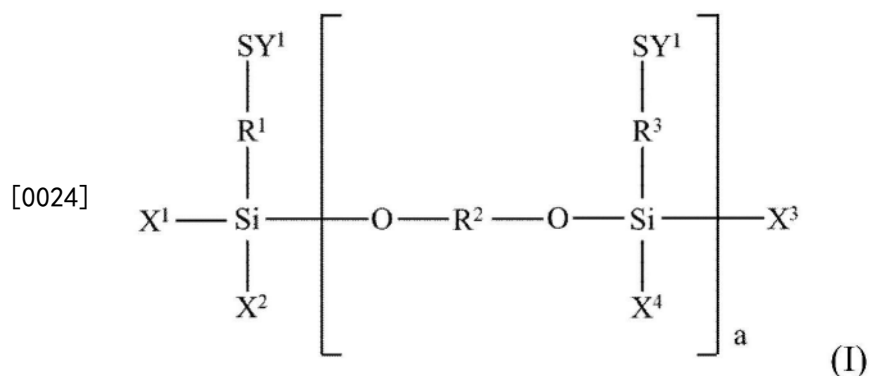
[0019] 不具有(游离)巯基(HS-)官能度的含硫硅烷(组分(a))

[0020] 本发明的组合物包含一种或多种含硫硅烷(a),优选地其含有一种或两种、更优选地一种含硫硅烷(a)。

[0021] 所述含硫硅烷(a)不具有游离巯基(HS-)官能度,即其在其结构中不具有官能团HS- (即巯基)。这使其特别是区别于如下文描述的具有(游离)巯基(HS-)官能度的有机化合物(b)。

[0022] 优选地,不具有巯基(HS-)官能度的所述含硫硅烷(a)选自封端的巯基硅烷、有机硅烷多硫化物、及其混合物,更优选地其选自封端的巯基硅烷。还更优选地,其选自具有封端的硫醇和烷氧基硅烷官能度两者的封端的巯基硅烷,且还更优选地,其选自封端的巯基官能的烷基烷氧基硅烷,即(巯基烷基)(烷氧基)硅烷。

[0023] 在根据本发明的所述组合物的一些方面,不具有巯基(HS-)官能度的所述含硫硅烷(a)选自下式的封端的巯基硅烷:



[0025] 其中 R^1 独立地为1至6个碳原子的线型亚烷基、或3至6个碳原子的支化亚烷基；

[0026] R^2 在每次出现时为2至8个碳原子的线型亚烷基、或3至8个碳原子的支化亚烷基；

[0027] R^3 在每次出现时独立地为1至6个碳原子的线型亚烷基、或3至6个碳原子的支化亚烷基；

[0028] X^1 为 $-\text{OR}^4$ 基团,其中 R^4 为1至4个碳原子的烷基;或 R^5OH 基团,其中 R^5 为2至8个碳原子的线型亚烷基、或3至8个碳原子的支化亚烷基;或者 X^1 为 $-\text{OR}^6(\text{OR}^7)_c\text{OR}^8$,其中 R^6 为2至6个碳原子的直链亚烷基,或3至6个碳原子、优选地3个碳原子的支链亚烷基,每个 R^7 独立地为2至4个碳原子的亚烷基,且 R^8 为1至16个碳原子的直链烷基、或3至16个碳原子的支链烷基,且 c 为1至20的整数;

[0029] X^2 和 X^3 独立地为 X^1 或甲基;

[0030] X^4 在每次出现时独立地为 X^1 或甲基;

[0031] Y^1 在每次出现时为 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^9$ 、 $-\text{C}(=\text{S})\text{OR}^9$ 或 $-\text{CN}$,其中每个 R^9 独立地为1至16个碳原子、更优选地5至11个碳原子且甚至更优选地6至9个碳原子的直链亚烷基,或3至16个碳原子、更优选地5至11个碳原子且甚至更优选地6至9个碳原子的支链亚烷基;以及 a 为0至8的整数,条件是

[0032] (iii) 当 X^1 和 X^2 为 $-\text{OR}^4$ 时,则两个 $-\text{OR}^4$ 可通过共价键键合在一起以形成键合至相同的硅原子的 $-\text{OR}^4-\text{R}^4\text{O}-$ 基团,其形成含有2至8个碳原子、两个氧原子和一个硅原子的环结构;以及

[0033] (iv) 当 a 为1至8且 X^3 和 X^4 为 $-\text{OR}^4$ 时,则两个 $-\text{OR}^4$ 基团可通过共价键键合在一起以形成 $-\text{OR}^4-\text{R}^4\text{O}-$ 基团,其键合至相同的硅原子以形成含有2至8个碳原子、两个氧原子和一个硅原子的环结构。

[0034] 在根据本发明的所述组合物的一些方面,不具有巯基($\text{HS}-$)官能度的所述含硫硅烷(a)选自式(XI)的封端的巯基硅烷,其中

[0035] R^1 为1至6个碳原子的线型亚烷基、或3至6个碳原子的支链亚烷基, Y^1 为 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^9$ 、 $-\text{C}(=\text{S})\text{OR}^9$ 或 $-\text{CN}$,其中每个 R^9 独立地为1至16个碳原子、更优选5至11个碳原子且甚至更优选6至9个碳原子的直链亚烷基,或3至16个碳原子、更优选5至11个碳原子且甚至更优选6至9个碳原子的支链亚烷基, X^1 为 $-\text{OR}^4$ 基团,其中 R^4 为1至4个碳原子的烷基, X^2 和 X^3 独立地为 X^1 或甲基,且 a 为0。

[0036] 在根据本发明的所述组合物的一些方面,不具有巯基($\text{HS}-$)官能度的含硫硅烷(a)选自式(I)的封端的巯基硅烷,其中

[0037] 其中 R^1 独立地为1至6个碳原子的线型亚烷基、或3至6个碳原子的支化亚烷基; R^2 在

每次出现时为2至8个碳原子的线型亚烷基、或3至8个碳原子的支化亚烷基; R^3 在每次出现时独立地为1至6个碳原子的线型亚烷基、或3至6个碳原子的支化亚烷基; Y^1 为 $-C(=O)R^9$ 、 $-C(=S)OR^9$ 或 $-CN$,其中每个 R^9 独立地为1至16个碳原子、更优选地5至11个碳原子且甚至更优选地6至9个碳原子的直链亚烷基,或3至16个碳原子、更优选地5至11个碳原子且甚至更优选地6至9个碳原子的支链亚烷基; X^1 和 X^2 为 $-OR^4$,其中 R^4 为1至4个碳原子的烷基,且 X^1 和 X^2 的两个 $-OR^4$ 基团通过共价键键合在一起以形成键合至相同的硅原子的 $-OR^4-R^4O-$ 基团以形成含有2至8个碳原子、两个氧原子和一个硅原子的环结构;或者每个 X^1 和 X^2 为 $-OR^5OH$ 基团,其中 R^5 为2至8个碳原子的线型亚烷基、或3至8个碳原子的支化亚烷基; X^3 和 X^4 独立地为 $-OR^4$ 基团,其中 R^4 为1至4个碳原子的烷基, $-OR^5OH$ 基团,其中 R^5 为2至8个碳原子的线型亚烷基、或3至8个碳原子的支化亚烷基,条件是当 X^3 和 X^4 为 $-OR^4$ 时,则两个 $-OR^4$ 基团可通过共价键键合在一起以形成键合至相同的硅原子的 $-OR^4-R^4O-$ 基团以形成含有2至8个碳原子、两个氧原子和一个硅原子的环结构, a 为1至8、优选地1至3。

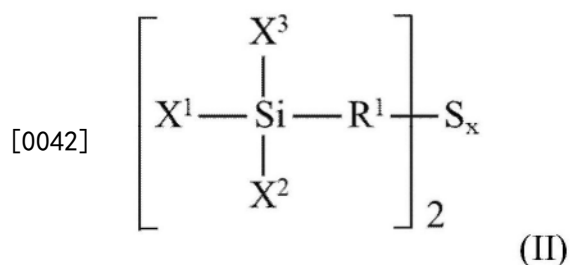
[0038] 在根据本发明的所述组合物的一些方面,不具有巯基($HS-$)官能度的所述含硫硅烷(a)选自封端的巯基硅烷,所述封端的巯基硅烷选自硫代甲酸三乙氧基甲硅烷基甲酯、硫代乙酸2-三乙氧基甲硅烷基乙酯、硫代丙酸3-三乙氧基甲硅烷基丙酯、硫代己酸3-三乙氧基甲硅烷基丙酯、硫代-(2-乙基)-己酸3-三乙氧基甲硅烷基丙酯、硫代辛酸3-三乙氧基甲硅烷基丙酯、硫代辛酸3-二乙氧基甲基甲硅烷基丙酯、硫代辛酸3-乙氧基二甲基甲硅烷基丙酯、硫代十二烷酸3-三乙氧基甲硅烷基丙酯、硫代十八烷酸3-三乙氧基甲硅烷基丙酯、硫代辛酸3-三甲氧基甲硅烷基丙酯、硫代乙酸3-三乙酰氧基甲硅烷基丙酯、硫代丙酸3-二丙氧基甲基甲硅烷基丙酯、硫代辛酸4-氧杂-己氧基二甲基甲硅烷基丙酯、3-(2-{3-[2-(4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-5-甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷(dioxasilinan)-2-基氧基]-2-甲基-丙氧基}-5-甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基)-4-硫杂-5-氧代-十二烷、3-(2-{3-[2-(4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-4,4,6-三甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基氧基]-2-甲基-丙氧基}-4,4,6-三甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基)-4-硫杂-5-氧代-十二烷、3-(2-{3-[2-(4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-4,4,6-三甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基氧基]-1,1-二甲基-丁氧基}-4,4,6-三甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基)-4-硫杂-5-氧代-十二烷、3-({3-[2-硫杂-3-氧代-癸基]-5-甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-基氧基]-2-甲基-丙氧基)-双-[3-羟基-2-甲基-丙氧基]-硅烷基)-2-硫杂-3-氧代-癸烷、3-[{3-[{3-双-(3-羟基-2-甲基-丙基)-(4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-硅烷基氧基]-1-甲基-丙氧基}-(3-羟基-2-甲基-丙氧基)-(4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-硅烷基氧基]-2-甲基-丙-1-醇、3-[[3-((3-羟基-3-甲基-丙氧基)-4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-{3-[2-(4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-5-甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基氧基]-1-甲基-丙氧基}-硅烷基氧基)-2-甲基-丙氧基-(3-羟基-2-甲基-丙氧基)-4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-硅烷基]-2-甲基丙-1-醇、3-(2-{3-[2-(4-硫杂-5-氧代-6-乙基-癸基)-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基氧基]-丙氧基}-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基)-4-硫杂-5-氧代-6-乙基-癸烷、3-({3-[2-硫杂-3-氧代-辛基]-5-甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基氧基]-2-甲基-丙氧基)-二乙氧基]-硅烷基)-2-硫杂-3-氧代-辛烷、3-[{3-[{3-双-(3-羟基-2,2-二甲基-丙基)-(4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-硅烷基氧基]-2,2-二甲基-丙氧基}-(3-羟基-2,2-二甲基-丙氧基)-(4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-硅烷基氧基]-2,2-二甲基-丙-1-醇、3-[{3-

[(甲基)-(3-羟基-2-甲基-丙氧基)-(4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-硅烷基氧基]-2-甲基-丙氧基}-甲基)-(4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-硅烷基氧基]-2-甲基-丙-1-醇、硫氰酸3-(三乙氧基甲硅烷基)丙酯、及其组合。

[0039] 在根据本发明的所述组合物的一些方面,不具有巯基(HS-)官能度的所述含硫硅烷(a)为3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷(硫代辛酸3-三乙氧基甲硅烷基丙酯)。

[0040] 在根据本发明的所述组合物的一些方面,不具有巯基(HS-)官能度组分的所述含硫硅烷(a)选自硅烷,所述硅烷包含至少一个多硫化物部分-S_x-,其中x为约2至约12、优选地约2至约10、更优选地约2至约8、更优选地约2至约6、更优选地约2至约4的平均值,更优选地为约2或约4。

[0041] 在根据本发明的所述组合物的一些方面,不具有巯基(HS-)官能度组分的所述含硫硅烷(a)选自式(II):



[0043] 其中R¹为1至6个碳原子的线型亚烷基,或3至6个碳原子、优选地3个碳原子的支化亚烷基,

[0044] X¹、X²和X³彼此独立地如前所定义,优选地各自为乙氧基,且x如前所定义,优选地x为约2或约4。

[0045] 在根据本发明的所述组合物的一些方面,所述含硫硅烷(a)选自双-3-三乙氧基甲硅烷基丙基二硫化物、双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫化物、以及3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷。

[0046] 在根据本发明的所述组合物的一些方面,基于所述组合物中的组分的重量,所述含硫硅烷(a)相对于其它组分形成主要组分。

[0047] 在根据本发明的所述组合物的一些方面,所述含硫硅烷(a)相对于整个组合物形成大于50重量%。此处以及在整个说明书中,术语“重量%”(wt%或wt.-%)意指“重量百分比”。

[0048] 在根据本发明的所述组合物的一些方面,基于所述组合物的总量,所述组合物包含约5至约95重量%、优选地约10至约95重量%、更优选地约20至约95重量%、更优选地约30至约95重量%、更优选地约40至约95重量%、且还更优选地约50至约95重量%的所述一种或多种含硫硅烷(a)。基于所述组合物的总量,所述含硫硅烷(a)的量的上限也可约为90重量%或约85重量%。

[0049] 具有(游离)巯基(HS-)官能度的有机化合物(b)

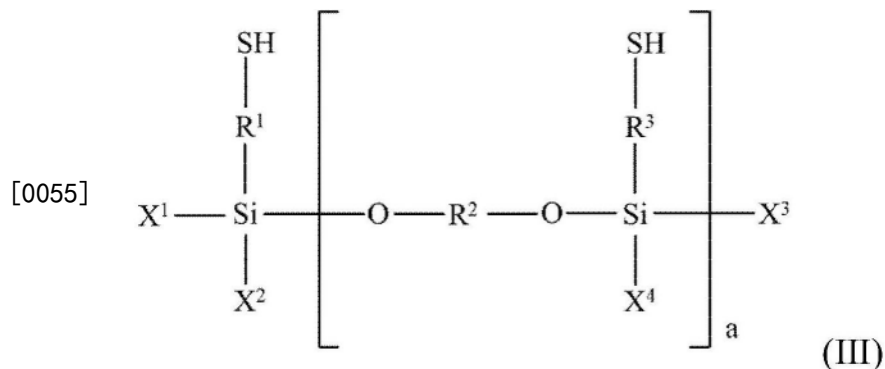
[0050] 根据本发明的所述组合物包含(b)一种或多种具有(游离)巯基(即HS-)官能度的有机化合物。

[0051] 在根据本发明的所述组合物的一些方面,所述具有巯基(HS-)官能度的有机化合物(b)选自巯基硅烷。

[0052] 在根据本发明的所述组合物的一些方面,所述具有巯基(HS-)官能度的有机化合物(b)选自具有硫醇和烷氧基硅烷官能度的双官能的硅烷。

[0053] 在根据本发明的所述组合物的一些方面,所述具有巯基(HS-)官能度的有机化合物(b)选自巯基官能的烷基烷氧基硅烷。

[0054] 在根据本发明的所述组合物的一些方面,所述具有巯基(HS-)官能度的有机化合物(b)选自式(III)的巯基硅烷:



[0056] 其中 R^1 彼此独立地如前所定义;

[0057] R^2 在每次出现时独立地如前所定义;

[0058] R^3 在每次出现时独立地如前所定义;

[0059] X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 彼此独立地如前所定义,以及

[0060] a 独立地如前所定义。

[0061] 在根据本发明的所述组合物的一些方面,具有巯基(HS-)官能度的所述有机化合物(b)选自式(III)的巯基硅烷,并且其中 R^1 为1至6个碳原子的线型亚烷基、或3至6个碳原子的支化亚烷基, X^1 为 $-\text{OR}^4$ 基团,其中 R^4 为1至4个碳原子的烷基, X^2 和 X^3 独立地为 X^1 或甲基,且所述 a 为0。

[0062] 在根据本发明的所述组合物的一些方面,所述具有巯基(HS-)官能度的有机化合物(b)选自式(III)的巯基硅烷,并且其中

[0063] R^1 独立地为1至6个碳原子的线型亚烷基、或3至6个碳原子的支化亚烷基, R^2 在每次出现时为2至8个碳原子的线型亚烷基、或3至8个碳原子的支化亚烷基, R^3 在每次出现时独立地为1至6个碳原子的线型亚烷基、或3至6个碳原子的支化亚烷基; X^1 和 X^2 为 $-\text{OR}^4$,其中 R^4 为1至4个碳原子的烷基,且 X^1 和 X^2 的两个 $-\text{OR}^4$ 基团通过共价键键合在一起以形成键合至相同的硅原子的 $-\text{OR}^4-\text{R}^4\text{O}-$ 基团以形成含有2至8个碳原子、两个氧原子和一个硅原子基团的环结构,或者每个 X^1 和 X^2 为 $-\text{OR}^5\text{OH}$ 基团,其中 R^5 为2至8个碳原子的线型亚烷基、或3至8个碳原子的支化亚烷基; X^3 和 X^4 独立地为 $-\text{OR}^4$ 基团,其中 R^4 为1至4个碳原子的烷基, $-\text{OR}^5\text{OH}$ 基团,其中 R^5 为2至8个碳原子的线型亚烷基、或3至8个碳原子的支化亚烷基,条件是当 X^3 和 X^4 为 $-\text{OR}^4$ 时,则两个 $-\text{OR}^4$ 基团可通过共价键键合在一起以形成键合至相同的硅原子的 $-\text{OR}^4-\text{R}^4\text{O}-$ 基团以形成含有2至8个碳原子、两个氧原子和一个硅原子的环结构; a 为1至8、优选地1至3。

[0064] 在根据本发明的所述组合物的一些方面,所述具有巯基(HS-)官能度的有机化合物(b)选自巯基硅烷的由如下组成的组:3-巯基-1-丙基三乙氧基硅烷、2-巯基-1-乙基三乙氧基硅烷、巯基甲基三乙氧基硅烷、6-巯基-1-己基三乙氧基硅烷、4-巯基-1-丁基三乙氧基硅烷、1-巯基-1-乙基三乙氧基硅烷、3-巯基-1-丙基甲基二乙氧基硅烷、3-巯基-1-丙基二

甲基乙氧基硅烷、3-巯基-1-丙基三甲氧基硅烷、2-巯基-1-乙基三甲氧基硅烷、巯基甲基三甲氧基硅烷、6-巯基-1-己基三甲氧基硅烷、4-巯基-1-丁基三甲氧基硅烷、1-巯基-1-乙基三甲氧基硅烷、3-巯基-1-丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基-1-丙基二甲基甲氧基硅烷、3-巯基-1-丙基三丙氧基硅烷、3-巯基-1-丙基三异丙氧基硅烷、3-巯基-1-丙基三丁氧基硅烷、4-(3,6,9,12,15-五-氧杂二十八烷基氧基)-4-乙氧基-5,8,11,14,17,20-六氧杂-4-硅杂三十三烷-1-硫醇、3-(2-{3-[2-(3-巯基-丙基)-5-甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基氧基]-2-甲基-丙氧基}-5-甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基)-丙烷-1-硫醇、3-(2-{3-[2-(3-巯基-丙基)-4,4,6-三甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基氧基]-2-甲基-丙氧基}-4,4,6-三甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基)-丙烷-1-硫醇、3-(2-{3-[2-(3-巯基-丙基)-4,4,6-三甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基氧基]-1,1-二甲基-丁氧基}-4,4,6-三甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基)-丙烷-1-硫醇、3-({3-[2-巯基-丙基)-5-甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-基氧基]-2-甲基-丙氧基}-双-[3-羟基-2-甲基-丙氧基]-硅烷基)-丙烷-1-硫醇、3-({3-({3-双-(3-羟基-2-甲基-丙基)-(3-巯基-丙基)-硅烷基氧基)-1-甲基-丙氧基}-(3-羟基-2-甲基-丙氧基)-(3-巯基-丙基)-硅烷基氧基)-2-甲基-丙-1-醇、3-[[3-((3-羟基-3-甲基-丙氧基)-3-巯基-丙基)-{3-[2-(3-巯基-丙基)-5-甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基氧基]-1-甲基-丙氧基}-硅烷基氧基)-甲基-丙氧基-(3-羟基-2-甲基-丙氧基)-3-巯基-丙基)-硅烷基]-2-甲基-丙-1-醇、3-(2-{3-[2-(3-巯基-丁基)-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基氧基]-丙氧基}-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基)-丁烷-1-硫醇、3-({3-[2-巯基-甲基)-5-甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基氧基]-2-甲基-丙氧基}-二乙氧基)-硅烷基)-甲烷-1-硫醇、3-({3-({3-双-(3-羟基-2,2-二甲基-丙基)-(3-巯基-丙基)-硅烷基氧基)-2,2--二-甲基-丙氧基}-(3-羟基-2,2-二甲基-丙氧基)-(3-巯基-丙基)-硅烷基氧基)-2,2-甲基-丙-1-醇、3-({3-[(甲基)-(3-羟基-2-甲基-丙氧基)-(3-巯基-丙基)-硅烷基氧基]-2-甲基-丙氧基}-甲基)-(3-巯基-丙基)-硅烷基氧基)-2-甲基-丙-1-醇、3-巯基丙基-乙氧基-二(十三烷基-五甲氧基)-硅烷、及其组合。

[0065] 在根据本发明的所述组合物的一些方面,所述具有巯基(HS-)官能度的有机化合物(b)选自巯基硅烷的由如下组成的组:3-巯基-1-丙基三乙氧基硅烷、和4-(3,6,9,12,15-五-氧杂二十八烷基氧基)-4-乙氧基-5,8,11,14,17,20-六氧杂-4-硅杂三十三烷-1-硫醇。

[0066] 在一些方面,根据本发明的所述组合物进一步包含一种或多种具有(游离)巯基(HS-)官能度的有机化合物(b),其不包含硅酮(silicone,聚硅氧烷)或硅烷部分,例如烷基硫醇如正辛基硫醇或叔十二烷基硫醇,巯基酸及其酯例如式 $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ 的那些,其中n为1至5,包括硫代乙醇酸、3-巯基丙酸、3-巯基丙酸甲酯、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯),羟基烷基巯基化合物例如硫代甘油、1,3-二巯基-2-丙醇,或者芳族和杂芳族巯基化合物例如巯基-2-苯并噻唑。

[0067] 在根据本发明的所述组合物的一些方面,所述组合物包含约5至约95重量%、优选地约5至约90重量%、更优选地约5至约80重量%、更优选地约5至约70重量%、更优选地约5至约60重量%、且还更优选地约5至约50重量%的所述一种或多种具有巯基(HS-)官能度的有机化合物(b)。基于所述组合物的总量,所述具有巯基(HS-)官能度的有机化合物(b)的量的上限也可约为约90重量%或约85重量%。

[0068] 如上所述,本发明认为稳定性问题基本上是由组分(a)和/或(b)中的碱性组分或

碱性杂质的存在导致的,组分(a)和/或(b)中的碱性组分或碱性杂质的存在可能是由这些组分的制造工艺导致的。

[0069] 所述碱性组分可存在于所述硅烷组分(a)中或所述巯基组分(b)中或所述硅烷组分(a)与所述巯基组分(b)两者中。一般地,所述碱性组分的主要的量(按重量计)存在于组分(a)中。因此,对于(a)和(b)的包含至少一种碱性组分或杂质的那些组合物,特别实现了组分(a)和(b)的组合物的稳定化(稳定性)。这样的碱性组分或碱性杂质可为作为碱的任何组分,其一般为可接受质子的物质,例如特别是有机碱,例如胺、例如三烷基胺例如三丁基胺,或者无机碱,例如氢氧化物、硫化物和氢硫化物,以及例如烷氧化物。

[0070] 基于组分(a)和(b)的总量,这样的碱性组分可以例如如下的上限的量存在于本发明的组合物中:最高达约4重量%、优选地最高达约3重量%、更优选地最高达约1重量%、还更优选地最高达约0.5重量%、还更优选地最高达约0.4重量%、还更优选地最高达约0.2重量%。关于下限,基于组分(a)和(b)的总量,所述碱性组分可以例如如下的量存在于组分(a)和组分(b)中:>约0重量% (“>”在此处和其它地方意指“大于”)、或>约0.01重量%、或>约0.1重量%。还由本发明所设想的,由所指示的碱性组分上限和下限形成范围,例如>约0.1至约4重量%、或>约0.1至约0.4重量%。

[0071] 此外,基于组分(a)的量,这样的碱性组分可以例如如下的上限的量存在于组分(a)中:最高达约4重量%、优选地最高达约3重量%、更优选地最高达约1重量%、还更优选地最高达约0.5重量%、还更优选地最高达约0.4重量%、还更优选地最高达约0.2重量%。关于下限,基于组分(a)的总量,所述碱性组分可以例如如下的量存在于组分(a)中:>约0重量%、或>约0.01重量%、或>约0.1重量%。还由本发明所设想的,由所指示的碱性组分上限和下限形成范围,例如>约0.1至约4重量%、或>约0.1至约0.4重量%。

[0072] 此外,基于组分(b)的量,这样的碱性组分可以例如如下的上限的量存在于组分(b)中:最高达约1重量%、优选地最高达约0.5重量%、更优选地最高达约0.2重量%、还更优选地最高达约0.1重量%、还更优选地最高达约0.06重量%、还更优选地最高达约0.01重量%。关于下限,基于组分(b)的总量,所述碱性组分可以例如如下的量存在于组分(b)中:>约0重量%、或>约0.001重量%、或>约0.01重量%、或>约0.1重量%。还由本发明所设想的,由所指示的碱性组分上限和下限形成范围,例如>约0.001至约0.5重量%、或>约0.001至约0.1重量%、或约0.001至约0.06重量%。

[0073] 酸(c)

[0074] 本发明的所述组合物包含至少一种选自(c1)具有在25℃的温度下在水溶液中测定的小于3.75的pKa的酸和(c2)路易斯酸的酸。

[0075] 在一种实施方式中,所述至少一种酸(c)包含一种或多种具有在25℃的温度下在水溶液中测定的小于3.75的pKa的酸(c1)。

[0076] 在一种实施方式中,所述至少一种酸(c)包含一种或多种路易斯酸(c2)。

[0077] 在一种实施方式中,所述至少一种酸(c)组合包含一种或多种具有在25℃的温度下在水溶液中测定的小于3.75的pKa的酸(c1)和一种或多种路易斯酸(c2)。

[0078] 已令人惊奇地发现所述酸(c)使得包含硫-硅烷(a)和巯基官能的有机化合物(b)的本发明的组合物稳定,特别是抵抗形成硫化氢和形成降解产物,从而在储存时增加例如S2硅烷的含量。

[0079] 这些酸可以其组合使用,包含例如多于一种酸(c1)、多于一种酸(c2)、或者一种或多种酸(c1)和一种或多种酸(c2)的组合。

[0080] 具有在25℃的温度下在水溶液中测定的小于3.75的pKa的酸(c1)

[0081] pKa是用于定量地表示酸的强度的指标之一,且也称为酸解离常数,其定义如参考CRC Handbook of Chemistry and Physics第95版,第5节,第94页中所报道的,此处通过引用并入。

[0082] 如在本发明中使用的酸的pKa特别是在25℃的温度下在稀释的水溶液中测量的pKa。这样的pKa值可例如通过本领域中已知的方法测定(参见例如Jetse Reijenga, Arno van Hoof, Antonie van Loon and Bram Teunissen, Analytical Chemistry Insights 2013:853-71, 或X Subirats, E Fuguet, M Roses, E Bosch, and C Rafols, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11559-8> Elsevier Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, (2015)), 例如电位滴定法、电导测定法、分光光度法等, 或者还可公开获得酸的这样的pKa值的多种数据汇编, 例如由R. Williams汇编的pKa数据(参见<https://organicchemistrydata.org/hansreich/>)等。

[0083] 理解,在本发明的范围内,pKa值可包括通过测量不确定性造成的通常偏差例如±0.25pKa单位、或±0.20pKa单位、或±0.15pKa单位、或±0.10pKa单位。

[0084] 在本发明的一个方面,具有在25℃的温度下在水溶液中测定的小于3.75的pKa的酸(c1)优选地选自质子酸(质子供体),例如无机酸、有机酸、及其混合物,如随后举例说明的。

[0085] 在本发明的一个方面,具有在25℃的温度下在水溶液中测定的小于3.75的pKa的酸(c1)选自质子无机酸和有机酸,优选地有机酸例如羧酸、有机磺酸、有机膦酸、有机磷酸等。

[0086] 合适的酸(c)可一般地选自下式(IV):

[0087] $H_p E_q O_r$ (IV),

[0088] 其中

[0089] $p \geq 1$, 优选地1至4,

[0090] $q \geq 1$, 优选地1至3,

[0091] r 为0至6, 优选地0至4,

[0092] E独立地为Ti、Mo、W、Cr、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、B、C、Si、Sb、CN、CN0、SCN、N、P、As、Te、S、Se、F、Cl、Br和I。

[0093] 在本发明的一个方面,所述酸(c1)选自具有至少一个酸性官能团A的有机酸,所述酸性官能团A优选地选自:

[0094] $-C(=O)(-OH)$;

[0095] $-C(=S)(-OH)$;

[0096] $-S(=O)_2(-OH)$;

[0097] $-O-S(=O)_2(-OH)$;

[0098] $-S(=O)(-OH)$;

[0099] $-O-S(=O)(-OH)$;

[0100] $(-O)_2P(=O)(-OH)$;

[0101] $-O-P(=O)(-OH)$;

[0102] $-O-P(=O)_2(-OH)$;和

[0103] $-O-N(=O)(-OH)$,且

[0104] 优选地为羧酸基团($-C(=O)(-OH)-$)、或磺酸基团($-S(=O)_2(-OH)$)。

[0105] 这样的有机酸可如通式(V):

[0106] $R-(A)_y$ (V),

[0107] 其中R为有机基团,例如任选地取代的芳族或脂族基团,其可具有最高达30个、优选地最高达20个、更优选地最高达10个碳原子,并且除了由所述酸性官能团A所提供的那些杂原子外,其还可任选地包含另外的杂原子,例如卤素(F、Cl、Br、I)、O、N、S、P、Si、B等,并且其中任选的取代基基团优选地选自卤素(F、Cl、Br、I)、羟基、烷氧基、酰基、氰基、硝基等,并且其中

[0108] 所述酸性官能团A如前所定义,并且其中y为1至4、优选地1至3、且更优选地1至2的整数。

[0109] 在本发明的一个方面,所述酸(c1)选自无机酸,所述无机酸选自盐酸HCl、硝酸 HNO_3 、磷酸 H_3PO_4 、硫酸 H_2SO_4 、氢氟酸HF、氢溴酸HBr、高氯酸 $HClO_4$ 、氢碘酸HI、磷钼酸 $H_5Mo_{12}O_{41}P$ 、次磷酸 HO_2P 、多聚磷酸 $(H)_{n+2}(P)_n(O)_{3n+1}$ 、亚磷酸 H_3O_3P 、碘酸 HIO_3 、高碘酸 H_5IO_6 、六氟硅酸 F_6H_2Si 、氯酸 $ClHO_3$ 、发烟硫酸 $H_2O_7S_2$ 、焦磷酸 $H_4O_7P_2$ 等。

[0110] 在本发明的一个方面,所述酸(c1)选自有机酸,所述有机酸选自羧酸、磺酸、亚磺酸、膦酸、次膦酸和磷酸,其连接至有机基团例如烷基、卤代烷基、全氟烷基、环烷基、烯基、芳基、芳烷基,或取代的烷基、环烷基、烯基、芳基、芳烷基,任选地含有卤素例如F、Cl、Br、I,硝基、氰基、硫氰基、羟基、巯基、烷氧基、烷硫基或芳硫基、酰基、羧酸酯基团或羧酸基团、磺酸酯基团或磺酸基团、和磷酸酯基团或磷酸基团作为取代基。

[0111] 优选地所述酸为磺酸或亚磺酸,例如氯磺酸、三氟甲磺酸、甲磺酸、苯亚磺酸、4-十二烷基苯磺酸、对甲苯磺酸,卤代的(例如氟代的或氯代的)羧酸,例如全氟丁酸、三氟乙酸、二氯乙酸、氯乙酸、2-溴苯甲酸,基于磷的有机酸,例如辛基膦酸、12-巯基十二烷基膦酸,羧酸,例如草酸、丙酮酸、3-氧代丁酸、马来酸或富马酸、2,3-二羟基丙酸、柠檬酸、酒石酸、顺式或反式-1,2-环丙烷二羧酸和对苯二甲酸等,及其组合。

[0112] 进一步的实例包括:三氟甲磺酸、氟磺酸、水杨酸、三氟乙酸、四氟硼酸、水杨酸、苹果酸、1-萘磺酸、4-羟基苯磺酸、1,5-萘二磺酸、10-樟脑磺酸、1-己烷磺酸、氨基乙磺酸、磷酸二苯基酯、苯基膦酸、对硝基苯磺酸、2,2-二氯乙酸、2-羟基乙磺酸等、及其组合。

[0113] 在本发明的一个方面,具有在25°C的温度下在水溶液中测定的小于3.75的pKa的这样的酸(c1),也可通过添加一种或多种可水解的化合物原位形成,所述可水解的化合物在与存在于所述组合物的组分(a)和(b)中的残余水反应时形成所述酸。所述可水解的化合物由能够稳定由于异裂的键断裂而产生的负电荷的基团组成,其包含卤素,F、Cl、Br、I,烷基、烯基或芳基羧酸酯,烷基、烯基或芳基磺酸酯,全氟烷基磺酸酯,烷基、烯基或芳基膦酸酯;连接至经历水的亲核进攻的基团,其包含烷基、酰基、羧酸酯、磺酰基、磺酸酯、磷酸酯、膦酸酯、硫醚基、或环氧化物环。这样的原位酸形成化合物包括例如酸酐,例如马来酸酐、甲磺酸酐,卤代硼烷,例如二氯苯基硼烷、三氟甲磺酸二丁基硼,卤代硅烷,例如卤代三烷基硅烷,例如氯三甲基硅烷或(3-氯丙基)三氯硅烷,1-氯酰基卤化物,例如烷酰基卤化物,例如

辛酰氯,磺酰基卤代物,例如甲磺酰氯,苄基卤代物,例如苄基氯,卤代醇或表卤代醇,例如表氯醇,炔硫基(sulfenyl)氯、硫酰氯(sulfuryl chloride)或亚硫酰氯、磷酰氯、甲基磷酸二甲酯等。相应的氯代化合物会形成HCl作为酸(c1),且含有羧酸基团、磺酸基团、全氟磺酸基团、或磷酸基团的相应的化合物会形成羧酸、磺酸、全氟磺酸、磷酸作为酸(c1)。

[0114] 路易斯酸(c2)

[0115] 如本领域中所熟知的,路易斯酸一般地为含有能够接受来自路易斯碱的电子对以形成路易斯加合物的空轨道的化学物类。根据本发明,这样的路易斯酸不包括根据(c1)的质子酸。

[0116] 在本发明的一个方面,所述酸(c)为路易斯酸(c2),所述路易斯酸(c2)优选地选自如下的化合物:锂(Li)和碱金属,铍(Be)、镁(Mg)和碱土金属,硼(B)、铝(Al)、硅(Si)、锡(Sn),元素周期表d区的元素例如钪(Sc)、钛(Ti)、钒(V)、锰(Mn)、铬(Cr)、铁(Fe)、钴(Co)和锌(Zn),镧(La)和镧系元素,优选地所述路易斯酸(c2)为有机硼或钛化合物。

[0117] 实例包括含有来自13族金属原子的路易斯酸化合物,例如基于铝的路易斯酸,例如 $AlCl_3$,基于硼的路易斯酸,例如卤化硼,有机硼化合物,例如三有机硼(triorganyl boron)、例如 $B(C_6H_5)_3$ 或 $B(C_6F_5)_3$ 、及其醚加合物。

[0118] 进一步的实例包括例如氟化铍(II)、氯化铍(II)和溴化铍(II);硼化合物,例如氟化硼(III)、氯化硼(III)、溴化硼(III),硼化合物,例如苯基硼烷、三苯氧基硼烷和苯基二氯硼烷;铝化合物,例如氯化铝(III)、溴化铝(III)、碘化铝(III)、二甲基氯化铝、二乙基氯化铝、甲基二氯化铝、乙基二氯化铝,铝化合物,例如三甲基铝、三乙基铝、三苯基铝、三仲丁醇铝、异丙醇铝等;甲硅烷基化合物,例如三甲基甲硅烷基三氟甲磺酸酯、叔丁基二甲基甲硅烷基三氟甲磺酸酯、三异丙基甲硅烷基三氟甲磺酸酯、三甲基甲硅烷基碘化物、原硅酸四乙基酯、四氯化硅;锡化合物,例如二氯化锡或四氯化锡,有机锡化合物,例如乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡和二丁基锡氧化物;钛化合物,例如氟化钛(IV)、氯化钛(IV)、溴化钛(IV);氯化锡(IV);锡钛化合物,例如碘化钛(IV),原钛酸四烷基酯,例如原钛酸四正丁基酯;氟化亚铬(II)、氟化铬(III)、氯化亚铬(II)、氯化铬(III)、溴化亚铬(II)、溴化铬(III)、氯化亚铁(II)、氯化铁(III)、乙酰丙酮铁(III)、溴化亚铁(II)、碘化亚铁(II)、碘化亚铬(II);钴化合物,例如氟化钴(II)、氯化钴(II)、溴化钴(II)、碘化钴(II);锌化合物,例如辛酸锌、硬脂酸锌等。在上述路易斯酸中,硼化合物和铝化合物是优选的,且硼酸三烷基酯例如硼酸三乙酯、原钛酸四烷基酯例如原钛酸四正丁酯和铝烷氧化物例如三仲丁醇铝是特别优选的。

[0119] 在本发明的一个方面,所述酸(c)为例如三氟甲磺酸、硫酸、三氟乙酸、二氯乙酸、氯乙酸、和/或柠檬酸。

[0120] 最优选的为磺酸,例如甲磺酸或4-十二烷基苯磺酸。

[0121] 在本发明的一个方面,所述酸(c1)优选地具有小于3.5、或小于3.0、或小于2.5、或小于2.0、或小于1.5、或小于1.0的pKa。

[0122] 在本发明的一个方面,所述酸(c1)选自磷酸、焦磷酸、麟酸、多聚磷酸、甲磺酸、苯磺酸、乙磺酸、丙磺酸、丁磺酸、甲苯磺酸、二甲苯磺酸、磺基水杨酸、氨基磺酸、苯二磺酸、异丙苯(cumene, 枯烯)磺酸、磺基水杨酸、萘单磺酸或二磺酸、磺基琥珀酸、羟基乙磺酸(isethionic acid)、及基于磷的酸(例如磷酸、焦磷酸、麟酸、多聚磷酸)、硝酸、硫酸、及盐

酸、及其组合。

[0123] 在本发明的一个方面,所述酸(c1)选自苯磺酸、氯酸、铬酸、氟硼酸、氟硫酸、六氟磷酸、盐酸、氢溴酸、氢碘酸、甲磺酸、硝酸、对甲苯磺酸、高氯酸、高碘酸、高锰酸、硫酸、三氟甲磺酸、及其组合。

[0124] 在本发明的一个方面,所述酸(c1)选自盐酸、氢溴酸、氢碘酸、亚氯酸、氯酸、高氯酸、碘酸、高碘酸、高铬酸、硝酸、磷酸、亚磷酸、次磷酸、二磷酸、硒酸、亚硒酸、亚硫酸、硫酸、硫酸氢盐、硫氰酸,磷酸甲基、乙基、正丙基、正丁基、二甲基、二-(正丙基)、二-(正丁基)和二-(2-乙基己基)酯,甲磺酸、对甲苯磺酸、2,6-二羟基苯甲酸、胺基磺酸、硝基乙酸、三甲基乙酸铵,二氯-、二氟-、三溴-、三氯-和三氟乙酸,丙二酸、马来酸、溴马来酸、氯马来酸、氯富马酸、溴富马酸、草酸、草尿酸(oxaluric acid)、苯胺基(氧代)乙酸(oxanilic acid)、4-硝基苯甲酸、具有 <2.5 的 pK_a 的质子化的氨基酸、及其组合。

[0125] 在本发明的一个方面,所述酸(c)以固体形式或以液体形式或以气态形式使用。在所提及的形式中,液体形式是优选的。这些聚集状态方便地为在室温(25°C)和常压(1013.25mbar)下聚集的状态。

[0126] 在本发明的一个方面,所述酸(c)以具有等于或高于约98重量%的浓度的形式使用,优选地剩余部分为水。

[0127] 在本发明的一个方面,所述酸(c)以具有如下的浓度的形式使用:基于所述酸的总量,至少约30重量%、优选地至少约50重量%、更优选地至少约70重量%、更优选地至少约90重量%、且还更优选地至少约98重量%,剩余部分优选地为水。

[0128] 在本发明的一个方面,所述酸(c)以具有约50重量%至约99重量%的浓度的形式使用,其中水含量最高达2重量%、优选地最高达0.1重量%,并且其中剩余部分为优选地选自如下的另外的组分:溶剂、油、除组分(c)以外的其它酸、酸酐和酸酯。

[0129] 在本发明的一个方面,所述酸(c)以能够减少包含组分(a)和(b)的组合物在储存时 H_2S 的形成的量(例如相对于不包含所述酸(c)的组合物)使用。

[0130] 在本发明的方面,所述酸(c)的量优选地为使得通过下文所示的水醇法测量的所述组合物的 pH 在4和7之间、更优选地在4和6之间、甚至更优选地在5和6之间。

[0131] 在本发明的一个方面,所述酸(c)以如下的量使用:基于所述组合物的总量,约0.01至约5重量%、优选地约0.01至约4重量%、更优选地约0.01至约3重量%、更优选地约0.01至约2重量%、更优选地约0.01至约1重量%、更优选地约0.01至约0.5重量%、且更优选地约0.01至约0.1重量%。

[0132] 其它酸

[0133] 在本发明的一个方面,所述组合物任选地包含一种或多种具有 $3.75 \leq pK_a \leq 7$ 的酸,例如乙酸、己酸、环己酸、庚酸、辛酸、4-甲基辛酸、2-甲基己酸、壬酸、癸酸、苯甲酸和4-甲氧基苯甲酸等。

[0134] 在本发明的一个方面,所述组合物任选地包含一种或多种与存在于所述组合物的组分(a)和组分(b)中的残余水反应时原位形成具有 $3.75 < pK_a < 7$ 的酸的可水解的化合物。这样的化合物包括例如酯,例如辛酸乙酯,内酯,例如 γ -丁内酯、 δ -戊内酯或丙交酯,内酰胺,例如 ϵ -己内酰胺,碳酸酯,例如碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯或碳酸二乙酯,酸酐,例如琥珀酸酐,缩水甘油酯,例如甲基丙烯酸缩水甘油酯,及其组合。

[0135] 不含有硫的硅烷(d)

[0136] 在一些方面,根据本发明的所述组合物进一步包含一种或多种不含有硫的硅烷,例如烷氧基硅烷,例如(烷氧基)(烷基)硅烷,例如 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 、 $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$ 、 $\text{ViSi}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$ 、 $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{PhSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OEt})_3$ 、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、双(三乙氧基甲硅烷基)辛烷等。

[0137] 组合物特征

[0138] 水醇pH

[0139] 在一些方面,根据本发明的组合物具有在25℃下低于约7、优选地约3至约7、更优选地约4至约6、且甚至更优选地约5至约6的溶液的水醇pH。所述水醇pH一般地在25℃下通过使用pH计(包括优选地pH响应玻璃电极和银-氯化银电极作为参比)来测量。首先,制备异丙醇和去离子的按体积2:1的溶液(水醇溶液),并将60mL添加到烧杯中。通过使用在水中的0.01 M NaOH和0.01 M HCl溶液将pH调节至7。然后,在搅拌下将10克的组合物溶解至水醇溶液中,且然后测量pH。

[0140] 组合物范围

[0141] 在一些方面,根据本发明的组合物,包含:

[0142] 约5至约95重量%、优选地约50至约95重量%的一种或多种含硫硅烷(a),

[0143] 约5至约95重量%、优选地约5至约50重量%的一种或多种有机化合物(b),和

[0144] 约0.01至约5重量%、优选地约0.01至约2重量%、更优选地约0.01至约1重量%、仍更优选地约0.01至约0.1重量%的至少一种酸(c),

[0145] 百分比各自基于所述组合物的总量。

[0146] 在一些方面,根据本发明的所述组合物,化合物(a)对化合物(b)的重量比率为约>1:1至约50:1w/w,优选地为约50/50w/w至约90/10、更优选地约60/40至约80/20、甚至更优选地约70/30至约80/20、最优选地75/25w/w,或优选地在该比率的+/-5重量%内。

[0147] 在根据本发明的所述组合物的一些方面,化合物(a)对化合物(b)的重量比率选自

[0148] -约75至约25,

[0149] -约4.8至约1.6,

[0150] -约7至约0.35,

[0151] -约6.25至约0.7,

[0152] -约5.75至约1,

[0153] -约5.2至约1.3,

[0154] -约4.4至约1.9,

[0155] -约3.6至约2.4,

[0156] -约3至约1,或

[0157] -约2.85至约3.15。

[0158] 在根据本发明的所述组合物一些方面,所述组合物由或基本上由如下组成:

[0159] (a) 一种或多种含硫硅烷,其不具有(游离)巯基(HS-)官能度,

[0160] (b) 一种或多种具有(游离)巯基(HS-)官能度的有机化合物,

[0161] (c) 至少一种选自具有在25℃的温度下在水溶液中测定的小于3.75的pKa的酸和

一种或多种路易斯酸的酸,

[0162] 其中组分 (a) 和 (b) 可包含如前所更详细描述的基本组分或碱性杂质。

[0163] 在根据本发明的所述组合物的一些方面,通过气相色谱-顶空分析测定的 H_2S 浓度小于300ppm、优选地小于200ppm、更优选地小于100ppm、且甚至更优选地小于50ppm。

[0164] 优选地,在本发明的所述组合物储存至少1天、或至少2天、或至少3天、或至少4天、或至少5天、或至少6天、或至少7天、或至少30天、或至少60天、或至少120天、或至少365天后,通过气相色谱-顶空分析测定的 H_2S 浓度优选地小于300ppm、优选地小于200ppm、更优选地小于100ppm、且甚至更优选地小于50ppm。

[0165] 优选地,在本发明的所述组合物在 $-20^{\circ}C$ 至 $130^{\circ}C$ 、优选地 $0^{\circ}C$ 至 $50^{\circ}C$ 、更优选地 $10^{\circ}C$ 至 $40^{\circ}C$ 、甚至更优选地 $20^{\circ}C$ 至 $30^{\circ}C$ 储存后,通过气相色谱-顶空分析测定的 H_2S 浓度优选地小于300ppm、优选地小于200ppm、更优选地小于100ppm、且甚至更优选地小于50ppm。

[0166] 在一些方面,根据本发明的所述组合物不含有橡胶组分,因为其通常将以该形式使用、生产和销售。

[0167] 在另一方面,根据本发明的所述组合物进一步包含一种或多种添加剂,例如常规的橡胶添加剂。

[0168] 生产方法

[0169] 在进一步的方面,所述组合物通过用于制造根据本发明的所述组合物的方法制备,所述方法包括将组分 (a)、(b)、和/或 (c) 组合或接触或混合的至少一个步骤。

[0170] 在进一步的方面,所述组合物通过用于制造根据本发明的所述组合物的方法制备,所述方法包括如下步骤:

[0171] (i) 将一种或多种含硫硅烷 (a) 与至少一种酸 (c)、且然后与一种或多种有机化合物 (b) 组合,或

[0172] (ii) 将一种或多种有机化合物 (b) 与至少一种酸 (c)、且然后与一种或多种含硫硅烷 (a) 组合。

[0173] 在一些方面,在用于制造根据本发明的所述组合物的方法中,将组分 (a)、(b) 和 (c) 在适合于混合的温度、优选地约 $10^{\circ}C$ 至约 $40^{\circ}C$ 、更优选地约 $20^{\circ}C$ 至约 $40^{\circ}C$ 、甚至更优选地约 $20^{\circ}C$ 至约 $30^{\circ}C$ 下在搅拌容器中接触,最高达约一小时,优选地半小时。

[0174] 在一些方面,在用于制造根据本发明的所述组合物的方法中,在所述含硫硅烷 (a) 的制造中或在所述有机化合物 (b) 的制造中借助于单元操作添加至少一种酸 (c),所述单元操作包括原料处理、混合、反应步骤、洗涤步骤、纯化步骤、过滤步骤、热处理和后生产处理。

[0175] 在本发明的另一方面,其涉及用于减少含硫硅烷组合物的硫化氢排放的方法,所述方法包括将有效量的至少一种选自各自如前所述的具有在 $25^{\circ}C$ 的温度下在水溶液中测定的小于3.75的pKa酸和路易斯酸的酸添加至所述组合物的步骤。在这样的用于减少根据本发明的含硫硅烷组合物的硫化氢的排放的方法中,所述酸优选地以基于所述组合物总重量的约0.01至约5重量%的量添加。

[0176] 在橡胶组合物中的用途

[0177] 在本发明的另一方面,其涉及根据本发明的所述组合物作为用于橡胶组合物(包含填料例如炭黑或二氧化硅、优选地二氧化硅)的添加剂的用途。

[0178] 这样的橡胶组合物,优选地包含填料例如二氧化硅和一种或多种根据本发明的组

合物,且包括例如橡胶组合物,包含:

[0179] (A) 至少一种基于二烯的聚合物;

[0180] (B) 填料,例如沉淀法二氧化硅,优选地具有例如 $50\text{m}^2/\text{g}$ 或更大的BET表面,根据ISO 9277测定;

[0181] (C) 至少一种如上文所定义的根据本发明的组合物;

[0182] (D) 至少一种解封端剂;

[0183] (E) 硫化包,其包含至少一种含硫的硫化剂和至少一种促进剂;和

[0184] (F) 至少一种焦烧改性剂(scorch modifier)。

[0185] 所述至少一种基于二烯的聚合物(A)包括例如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、及其组合,或者含有至少一个官能团的基于二烯的聚合物和不含官能团的基于二烯的聚合物的组合,或者至少一种基于二烯的聚合物,其为含有至少一个官能团的基于二烯的聚合物,所述至少一个官能团例如选自至少一个选自如下的官能团:氨基、烷氧基甲硅烷基、甲锡烷基(stanyl)、羟基、硫醇基团、硫离子基团(sulfido)、硫代异氰酸基、异氰酸基、亚氨基、吡啶并基团(pyridino)、环氧基、硫代环氧基、硫代酮基、酮基、酮亚胺基、异氰脲酸基、酰胺基、硅氮基(silazano)、羟基甲硅烷基(硅醇)基团、硅氧烷基团、酞菁基、硅烷-硫化物基团、羧酸基团、羧酸酯基团、及其组合。

[0186] 橡胶组合物可包含:

[0187] (i) 约100份的橡胶,其中所述橡胶的重量为在配制物中使用的每种含有至少一个官能团的基于二烯的聚合物的重量之和,以及在配制物中使用的每种不含有至少一个官能团的基于二烯的聚合物的重量之和;

[0188] (ii) 每100份橡胶(i)约5至约140重量份的沉淀法二氧化硅;

[0189] (iii) 每100份橡胶(i)约1至约20重量份的如前定义的本发明的组合物;

[0190] (iv) 每100份橡胶(i)约0.1至约20重量份的常规的解封端剂;

[0191] (v) 每100份橡胶(i)约0.1至约10重量份的包含硫和至少一种促进剂的常规的硫化包;以及

[0192] (vi) 每100份橡胶(i)约0.1至约5重量份的常规的焦烧改性剂。

[0193] 在本发明的另一方面,其涉及由根据本发明的所述橡胶组合物的橡胶组合物制成的硫化制品。

[0194] 说明

[0195] 如上文所使用的,并且在整个说明书中,除非另有指示,否则如下术语应理解为具有如下含义。

[0196] 如本文中使用的,术语“约”涵盖在任意测量中发生的实验误差的范围。

[0197] 理解,术语“包含”涵盖三种替代项,即(i)“包含”或“包括”,即可存在任何进一步的例如组分或方法步骤;(ii)“由……组成”,即不可存在任何进一步的例如组分或方法步骤;和(iii)“基本上由……组成”,即可存在特定的进一步的例如组分或方法步骤,但该组分或方法步骤并不实质地影响例如所述组合物或方法的基本特征。

[0198] 此外,在本文中使用时,“和/或”应被理解为所指示的组分或特征的全部、或者一种或多种组分或特征的一种或任意组合的具体公开。例如,a、b、和/或c包括a、b、c、ab、ac、bc和abc。

[0199] 表述“封端的巯基硅烷”应理解为包括部分水解产物。封端的巯基硅烷的部分水解产物由其一些制造方法造成和/或可在其储存时发生、尤其是在潮湿条件下。

[0200] 术语“填料”意指如下物质：将其添加至基于二烯的聚合物（橡胶）以使所述橡胶延伸或增强弹性体网络。增强填料为其模量高于弹性体组合物的所述基于二烯的聚合物且当弹性体应变时能够吸收来自所述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、颗粒状物、和片状结构体，并可由无机矿物、硅酸盐、二氧化硅、粘土、陶瓷、碳、有机聚合物和硅藻土组成。

[0201] 术语“有机的”，例如“有机基团”或“有机化合物”是指含有一个或多个碳原子、氢和任选的一个或多个杂原子例如N、O、S、Si、P、B等的任意化学结构。

[0202] 如本文中使用的，术语“烃”或“烃基”是指含有氢原子和碳原子，以及任选的一个或多个杂原子例如N、O、S、Si、P、B等的任意化学结构。

[0203] 如本文中使用的，“烷基”优选地包括直链、支化和环状的取代或未取代的烷基；“烯基”优选地包括含有一个或多个碳-碳双键的任意直链、支化或环状的取代或未取代的烷基烯基，其中取代点可在碳-碳双键处或基团中的其它地方处；以及“炔基”优选地包括含有一个或多个碳-碳三键和任选地一个或多个碳-碳双键的任意直链、支化或环状的取代或未取代的烷基炔基，其中取代点可在碳-碳三键、碳-碳双键或基团中的其它地方处。

[0204] 取代或未取代的烷基的具体的非限制性实例包括甲基、乙基、丙基和异丁基，以及卤代烷基。烯基的具体的非限制性实例包括乙烯基、丙烯基、烯丙基和甲代烯丙基（methallyl）。炔基的具体的非限制性实例包括乙炔基、炔丙基和甲基乙炔基。

[0205] 如本文中使用的，“芳基”或“芳族基团”包括其中一个氢原子已被移除的任何取代或未取代的芳族烃；“芳烷基”包括其中一个或多个氢原子已被相同数量的相同和/或不同的芳基（如本文中定义的）取代基取代的任意前述烷基；并且“烷芳基（arenyl）”包括其中一个或多个氢原子已被相同数量的相同和/或不同的烷基（如本文中定义的）取代基取代的任意前述芳基。芳基的具体的非限制性实例包括苯基和萘基。芳烷基的具体的非限制性实例包括苄基和苯乙基。烷芳基的具体的非限制性实例包括甲苯基和二甲苯基。

[0206] 如本文中使用的，“亚烷基”为通过移除两个氢原子而衍生自烷烃的二价饱和脂族取代或未取代的基团。

[0207] 有机基团例如芳族或脂族基团的任选的取代基可包括卤素，例如F、Cl、Br、I、羟基、烷氧基、酰基、氨基等。

[0208] 除了在工作实施例中或另有指示的情况以外，在说明书和权利要求书中陈述的表示材料的量、反应条件、持续时间、材料的量化性质等的所有数字应理解为在所有情况下均由术语“约”修饰。

[0209] 将理解，本文中列举的任意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意组合。

[0210] 将进一步理解，在说明书中明确地或隐含地公开和/或在权利要求书中列举的属于一组在结构上、组成上和/或功能上相关的化合物、材料或物质包括该组的单独代表及其所有组合。

[0211] 通过参考以下实例可更好地理解本发明，除非另有指示，否则其中份数和百分比为以重量计。

[0212] 本发明的优选实施方式

[0213] 在下文中,描述本发明的优选实施方式。

[0214] 1. 组合物,其包含

[0215] (a) 一种或多种含硫硅烷,其不具有(游离)巯基(HS-)官能度,

[0216] (b) 一种或多种具有(游离)巯基(HS-)官能度的有机化合物、

[0217] (c) 至少一种选自具有在25℃的温度下在水溶液中测定的小于3.75的pKa酸和一种或多种路易斯酸的酸。

[0218] 2. 根据实施方式1所述的组合物,其进一步包含

[0219] (d) 一种或多种硅烷,其不含有硫。

[0220] 3. 根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中

[0221] 不具有巯基(HS-)官能度的所述含硫硅烷(a)选自封端的巯基硅烷、有机硅烷多硫化物、及其混合物。

[0222] 4. 根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中不具有巯基(HS-)官能度的所述含硫硅烷(a)选自封端的巯基硅烷。

[0223] 5. 根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中不具有巯基(HS-)官能度的所述含硫硅烷(a)选自具有封端的硫醇和烷氧基硅烷官能度的封端的巯基硅烷。

[0224] 6. 根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中

[0225] 不具有巯基(HS-)官能度的所述含硫硅烷(a)选自封端的巯基官能的烷基烷氧基硅烷。

[0226] 7. 根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中

[0227] 所述具有巯基(HS-)官能度的有机化合物(b)选自巯基硅烷和不包含硅烷部分的有机巯基化合物,例如烷基硫醇如正辛基硫醇或叔十二烷硫醇、巯基酸及其酯例如式HS(CH₂)_nCOOH的那些,其中n为1至5,包括硫代乙醇酸、3-巯基丙酸、3-巯基丙酸甲酯、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯),羟烷基巯基化合物例如硫代甘油、1,3-二巯基-2-丙醇,或者芳族和杂芳族巯基化合物例如巯基-2-苯并噻唑。

[0228] 8. 根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中

[0229] 所述具有巯基(HS-)官能度的有机化合物(b)选自巯基硅烷,例如具有硫醇和烷氧基硅烷官能度的双官能的硅烷。

[0230] 9. 根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中

[0231] 所述具有巯基(HS-)官能度的有机化合物(b)选自巯基官能的烷基烷氧基硅烷。

[0232] 10. 根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中所述至少一种酸(c)选自具有在25℃的温度下在水溶液中测定的小于3.75的pKa的酸(c1)。

[0233] 11. 根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中所述至少一种酸(c)选自路易斯酸(c2)。

[0234] 12. 根据前述实施方式任一项的组合物,其中

[0235] 具有在25℃的温度下在水溶液中测定的小于3.75的pKa的所述酸(酸(c))选自质子酸,例如无机酸、有机酸、及其混合物。

[0236] 13. 根据前述实施方式任一项的组合物,其中

[0237] 具有在25℃的温度下在水溶液中测定的小于3.75的pKa的所述酸(酸(c))通过添

加可水解的化合物原位形成,所述可水解的化合物在与所述组合物的组分中存在的残余水反应时形成所述酸。

[0238] 14. 根据前述实施方式任一项的组合物,其中

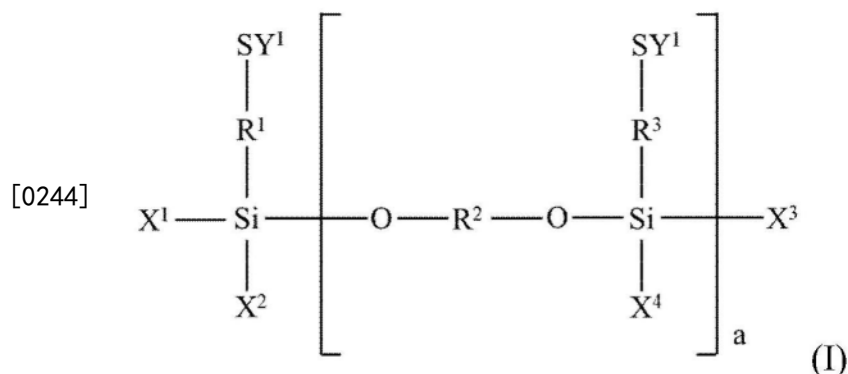
[0239] 具有在25℃的温度下在水溶液中测定的小于3.75的pKa的所述酸,酸(c),通过添加可水解的化合物原位形成,所述可水解的化合物选自酸酐,例如马来酸酐、甲磺酸酐,卤代硼烷,例如二氯苯基硼烷、三氟甲磺酸二丁基硼,卤代硅烷,例如卤代三烷基硅烷,例如氯代三甲基硅烷、或(3-氯丙基)三氯硅烷,1-氯酰基卤化物,例如烷酰基卤化物,例如辛酰氯,磺酰基卤化物,例如甲磺酰氯,苄基卤化物,例如苄基氯,卤代醇或表卤代醇,例如表氯醇,以及烃硫基氯、磺酰氯或亚磺酰氯、磷酰氯和甲基磷酸二甲酯。

[0240] 15. 根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中

[0241] 所述酸(c)为路易斯酸(c2),所述路易斯酸(c2)优选地选自如下的化合物:锂(Li)和碱金属,铍(Be)、镁(Mg)和碱土金属,硼(B)、铝(Al)、硅(Si)、锡(Sn)、元素周期表d区元素、例如钪(Sc)、钛(Ti)、钒(V)、锰(Mn)、铬(Cr)、铁(Fe)、钴(Co)、和锌(Zn),镧(La)和镧系元素及其组合,优选地所述路易斯酸(c2)为有机硼或钛化合物。

[0242] 16. 根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中

[0243] 不含有巯基(HS-)官能度的所述含硫硅烷(a)选自式(I)的封端的巯基硅烷:



[0245] 其中

[0246] R^1 独立地为1至6个碳原子的线型亚烷基、或3至6个碳原子的支化亚烷基;

[0247] R^2 在每次出现时均为2至8个碳原子的线型亚烷基、或3至8个碳原子的支化亚烷基;

[0248] R^3 在每次出现时均独立地为1至6个碳原子的线型亚烷基、或3至6个碳原子的支化亚烷基;

[0249] X^1 为 $-\text{OR}^4$ 基团,其中 R^4 为1至4个碳原子的烷基; $-\text{OR}^5\text{OH}$ 基团,其中 R^5 为2至8个碳原子的线型亚烷基、或3至8个碳原子的支化亚烷基;或者 X^1 为 $-\text{OR}^6(\text{OR}^7)_c\text{OR}^8$,其中 R^6 为2至6个碳原子的直链亚烷基、或3至6个碳原子、优选地3个碳原子的支链亚烷基,每个 R^7 独立地为2至4个碳原子的亚烷基,且 R^8 为1至16个碳原子的直链烷基、或3至16个碳原子的支链烷基,且c为1至20的整数;

[0250] X^2 和 X^3 独立地为 X^1 或甲基;

[0251] X^4 在每次出现时独立地为 X^1 或甲基;

[0252] Y^1 在每次出现时为 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^9$ 、 $-\text{C}(=\text{S})\text{OR}^9$ 或 $-\text{CN}$,其中每个 R^9 独立地为1至16个碳原子、更优选地5至11个碳原子且甚至更优选地6至9个碳原子的直链亚烷基,或3至16个碳

原子、更优选地5至11个碳原子且甚至更优选地6至9个碳原子的支链亚烷基；且a为0至8的整数，条件是

[0253] (iii) 当 X^1 和 X^2 为 $-OR^4$ 时，则两个 $-OR^4$ 可通过共价键键合在一起以形成键合至相同的硅原子的 $-OR^4-R^4O-$ 基团，其形成含有2至8个碳原子、两个氧原子和一个硅原子的环结构；以及

[0254] (iv) 当a为1至8且 X^3 和 X^4 为 $-OR^4$ 时，则两个 $-OR^4$ 基团可通过共价键键合在一起以形成 $-OR^4-R^4O-$ 基团，其键合至相同的硅原子以形成含有2至8个碳原子、两个氧原子和一个硅原子的环结构。

[0255] 17. 根据前述实施方式任一项所述的组合物，其中

[0256] 不具有巯基(HS-)官能度的所述含硫硅烷(a)选自式(XI)的封端的巯基硅烷，其中

[0257] R^1 为1至6个碳原子的线型亚烷基、或3至6个碳原子的支化亚烷基， Y^1 为 $-C(=O)R^9$ 、 $-C(=S)OR^9$ 或 $-CN$ ，其中每个 R^9 独立地为1至16个碳原子、更优选地5至11个碳原子、更优选地6至9个碳原子的直链亚烷基、或3至16个碳原子、更优选地5至11个碳原子且甚至更优选地6至9个碳原子的支链亚烷基， X^1 为 $-OR^4$ 基团，其中 R^4 为1至4个碳原子的烷基， X^2 和 X^3 独立地为 X^1 或甲基，且a为0。

[0258] 18. 根据前述实施方式任一项所述的组合物，其中

[0259] 不具有巯基(HS-)官能度的所述含硫硅烷(a)选自式(I)的封端的巯基硅烷，其中

[0260] R^1 独立地为1至6个碳原子的线型亚烷基、或3至6个碳原子的支化亚烷基， R^2 在每次出现时为2至8个碳原子的线型亚烷基、或3至8个碳原子的支化亚烷基， R^3 在每次出现时独立地为1至6个碳原子的线型亚烷基、或3至6个碳原子的支化亚烷基； Y^1 为 $-C(=O)R^9$ 、 $-C(=S)OR^9$ 或 $-CN$ ，其中每个 R^9 独立地为1至16个碳原子、更优选地5至11个碳原子且甚至更优选地6至9个碳原子的直链亚烷基、或3至16个碳原子、更优选地5至11个碳原子且甚至更优选地6至9个碳原子的支链亚烷基； X^1 和 X^2 为 $-OR^4$ ，其中 R^4 为1至4个碳原子的烷基，且 X^1 和 X^2 的两个 $-OR^4$ 基团通过共价键键合在一起以形成键合至相同的硅原子的 $-OR^4-R^4O-$ 基团以形成含有2至8个碳原子、两个氧原子和一个硅原子的环结构；或者每个 X^1 和 X^2 为 $-OR^5OH$ 基团，其中 R^5 为2至8个碳原子的线型亚烷基、或3至8个碳原子的支化亚烷基； X^3 和 X^4 独立地为 $-OR^4$ 基团，其中 R^4 为1至4个碳原子的烷基、 $-OR^5OH$ 基团，其中 R^5 为2至8个碳原子的线型亚烷基、或3至8个碳原子的支化亚烷基，条件是当 X^3 和 X^4 为 $-OR^4$ 时，则两个 $-OR^4$ 基团可通过共价键键合在一起以形成键合至相同的硅原子的 $-OR^4-R^4O-$ 基团以形成含有2至8个碳原子、两个氧原子和一个硅原子的环结构；a为1至8、优选地1至3。

[0261] 19. 根据前述实施方式任一项所述的组合物，其中

[0262] 不具有巯基(HS-)官能度的所述含硫硅烷(a)选自封端的巯基硅烷，所述封端的巯基硅烷选自硫代甲酸三乙氧基甲硅烷基甲酯、硫代乙酸2-三乙氧基甲硅烷基乙酯、硫代丙酸3-三乙氧基甲硅烷基丙酯、硫代己酸3-三乙氧基甲硅烷基丙酯、硫代(2-乙基)己酸3-三乙氧基甲硅烷基丙酯、硫代辛酸3-三乙氧基甲硅烷基丙酯、硫代辛酸3-二乙氧基甲基甲硅烷基丙酯、硫代辛酸3-乙氧基二甲基甲硅烷基丙酯、硫代十二烷酸3-三乙氧基甲硅烷基丙酯、硫代十八烷酸3-三乙氧基甲硅烷基丙酯、硫代辛酸3-三甲氧基甲硅烷基丙酯、硫代乙酸3-三乙氧基甲硅烷基丙酯、硫代丙酸3-二丙氧基甲基甲硅烷基丙酯、硫代辛酸4-氧杂-己氧基二甲基甲硅烷基丙酯、3-(2-{3-[2-(4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-5-甲基-[1,3,2]二氧

杂硅杂环己烷-2-基氧基]-2-甲基-丙氧基]-5-甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基)-4-硫杂-5-氧代-十二烷、3-(2-{3-[2-(4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-4,4,6-三甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基氧基]-2-甲基-丙氧基}-4,4,6-三甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基)-4-硫杂-5-氧代-十二烷、3-(2-{3-[2-(4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-4,4,6-三甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基氧基]-1,1-二甲基-丁氧基}-4,4,6-三甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基)-4-硫杂-5-氧代-十二烷、3-({3-[2-硫杂-3-氧代-癸基]-5-甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-基氧基]-2-甲基-丙氧基}-双-[3-羟基-2-甲基-丙氧基]-硅烷基)-2-硫杂-3-氧代-癸烷、3-[{3-[{3-双-(3-羟基-2-甲基-丙基)-(4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-硅烷基氧基]-1-甲基-丙氧基}-(3-羟基-2-甲基-丙氧基)-(4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-硅烷基氧基]-2-甲基-丙-1-醇、3-[[3-((3-羟基-3-甲基-丙氧基)-4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-{3-[2-(4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-5-甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基氧基]-1-甲基-丙氧基}-硅烷基氧基]-2-甲基-丙氧基-(3-羟基-2-甲基-丙氧基)-4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-硅烷基]-2-甲基丙-1-醇、3-(2-{3-[2-(4-硫杂-5-氧代-6-乙基-癸基)-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基氧基]-丙氧基}-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基)-4-硫杂-5-氧代-6-乙基-癸烷、3-({3-[2-硫杂-3-氧代-辛基]-5-甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基氧基]-2-甲基-丙氧基}-二乙氧基)-硅烷基)-2-硫杂-3-氧代-辛烷、3-[{3-[{3-双-(3-羟基-2,2-二甲基-丙基)-(4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-硅烷基氧基]-2,2-二甲基-丙氧基}-(3-羟基-2,2-二甲基-丙氧基)-(4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-硅烷基氧基]-2,2-二甲基-丙-1-醇、3-[{3-[(甲基)-(3-羟基-2-甲基-丙氧基)-(4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-硅烷基氧基]-2-甲基-丙氧基}-甲基)-(4-硫杂-5-氧代-十二烷基)-硅烷基氧基]-2-甲基-丙-1-醇、硫氰酸3-(三乙氧基甲硅烷基)丙酯、及其组合。

[0263] 20. 根据前述实施方式任一项所述的组合物, 其中

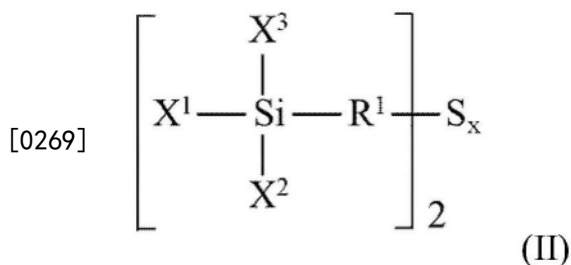
[0264] 不具有巯基(HS-)官能度的所述含硫硅烷(a)为3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷(硫代辛酸3-三乙氧基甲硅烷基丙酯)。

[0265] 21. 根据前述实施方式任一项所述的组合物, 其中

[0266] 不具有巯基(HS-)官能度组分的所述含硫硅烷(a)选自硅烷, 所述硅烷包含至少一个多硫基部分-S_x-, 其中x为约2至约12、优选地约2至约10、更优选地约2至约8、更优选地约2至约6、更优选地约2至约4的平均值, 更优选地为约2或约4。

[0267] 22. 根据前述实施方式任一项所述的组合物, 其中

[0268] 不具有巯基(HS-)官能度组分的所述含硫硅烷(a)选自式(II):



[0270] 其中

[0271] R¹为1至6个碳原子的线型亚烷基, 或3至6个碳原子、优选地3个碳原子的支化亚烷基,

[0272] X^1 、 X^2 和 X^3 彼此独立地如前所定义,优选地各自为乙氧基,

[0273] 且 x 如前所定义,优选地 x 为约2或约4。

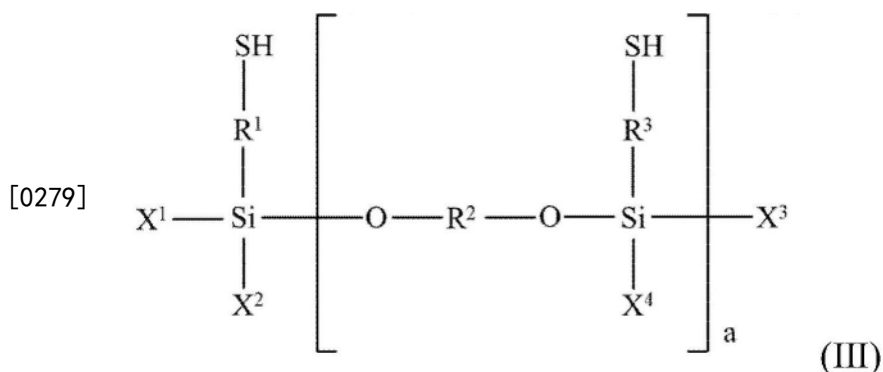
[0274] 23.根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中所述含硫硅烷(a)选自双-3-三乙氧基甲硅烷基丙基二硫化物、双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫化物、和3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷。

[0275] 24.根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中基于所述组合物中的组分的重量,所述含硫硅烷(a)相对于其它组分形成主要组分。

[0276] 25.根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中所述含硫硅烷(a)相对于整个组合物形成大于50重量%。

[0277] 26.根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中

[0278] 所述具有巯基(HS-)官能度的有机化合物(b)选自式(III)的巯基硅烷:



[0280] 其中

[0281] R^1 彼此独立地如前所定义;

[0282] R^2 在每次出现时独立地如前所定义;

[0283] R^3 在每次出现时独立地如前所定义;

[0284] X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 彼此独立地如前所定义,

[0285] 和

[0286] a 如前所定义。

[0287] 27.根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中

[0288] 所述具有巯基(HS-)官能度的有机化合物(b)选自式(III)的巯基硅烷,并且其中

[0289] 其中 R^1 为1至6个碳原子的线型亚烷基、或3至6个碳原子的支化亚烷基, X^1 为 $-\text{OR}^4$ 基团,其中 R^4 为1至4个碳原子的烷基, X^2 和 X^3 独立地为 X^1 或甲基,且 a 为0。

[0290] 28.根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中

[0291] 所述具有巯基(HS-)官能度的有机化合物(b)选自式(III)的巯基硅烷,并且其中

[0292] R^1 独立地为1至6个碳原子的线型亚烷基、或3至6个碳原子的支化亚烷基, R^2 在每次出现时为2至8个碳原子的线型亚烷基、或3至8个碳原子的支化亚烷基, R^3 在每次出现时独立地为1至6个碳原子的线型亚烷基、或3至6个碳原子的支化亚烷基; X^1 和 X^2 为 $-\text{OR}^4$,其中 R^4 为1至4个碳原子的烷基,且 X^1 和 X^2 的两个 $-\text{OR}^4$ 基团通过共价键键合在一起以形成键合至相同的硅原子的 $-\text{OR}^4-\text{R}^4\text{O}-$ 基团以形成含有2至8个碳原子、两个氧原子和一个硅原子的环结构;或者每个 X^1 和 X^2 为 $-\text{OR}^5\text{OH}$ 基团,其中 R^5 为2至8个碳原子的线型亚烷基、或3至8个碳原子的支化亚烷基; X^3 和 X^4 独立地为 $-\text{OR}^4$ 基团,其中 R^4 为1至4个碳原子的烷基, $-\text{OR}^5\text{OH}$ 基团,其中

R⁵为2至8个碳原子的线型亚烷基、或3至8个碳原子的支化亚烷基,条件是当X³和X⁴为-OR⁴时,则两个-OR⁴基团可通过共价键键合在一起以形成键合至相同的硅原子的-OR⁴-R⁴O-基团以形成含有2至8个碳原子、两个氧原子和一个硅原子的环结构;a为1至8、优选地1至3。

[0293] 29. 根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中

[0294] 所述具有巯基(HS-)官能度的有机化合物(b)选自巯基硅烷的由如下组成的组:3-巯基-1-丙基三乙氧基硅烷、2-巯基-1-乙基三乙氧基硅烷、巯基甲基三乙氧基硅烷、6-巯基-1-己基三乙氧基硅烷、4-巯基-1-丁基三乙氧基硅烷、1-巯基-1-乙基三乙氧基硅烷、3-巯基-1-丙基甲基二乙氧基硅烷、3-巯基-1-丙基二甲基乙氧基硅烷、3-巯基-1-丙基三甲氧基硅烷、2-巯基-1-乙基三甲氧基硅烷、巯基甲基三甲氧基硅烷、6-巯基-1-己基三甲氧基硅烷、4-巯基-1-丁基三甲氧基硅烷、1-巯基-1-乙基三甲氧基硅烷、3-巯基-1-丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基-1-丙基二甲基甲氧基硅烷、3-巯基-1-丙基三丙氧基硅烷、3-巯基-1-丙基三异丙氧基硅烷、3-巯基-1-丙基三丁氧基硅烷、4-(3,6,9,12,15-五-氧杂二十八烷基氧基)-4-乙氧基-5,8,11,14,17,20-六氧杂-4-硅杂三十三烷-1-硫醇、3-(2-{3-[2-(3-巯基-丙基)-5-甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基氧基]-2-甲基-丙氧基}-5-甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基)-丙烷-1-硫醇、3-(2-{3-[2-(3-巯基-丙基)-4,4,6-三甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基氧基]-2-甲基-丙氧基}-4,4,6-三甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基)-丙烷-硫醇、3-(2-{3-[2-(3-巯基-丙基)-4,4,6-三甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基)-1,1-二甲基-丁氧基]-4,4,6-三甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基)-丙烷-1-硫醇、3-({3-[2-巯基-丙基]-5-甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-基氧基]-2-甲基-丙氧基}-双-[3-羟基-2-甲基-丙氧基]-硅烷基)-丙烷-1-硫醇、3-[{3-[{3-双-(3-羟基-2-甲基-丙基)-(3-巯基-丙基)-硅烷基氧基]-1-甲基-丙氧基}-(3-羟基-2-甲基-丙氧基)-(3-巯基-丙基)-硅烷基氧基]-2-甲基-丙-1-醇、3-[[3-((3-羟基-3-甲基-丙氧基)-3-巯基-丙基)-{3-[2-(3-巯基-丙基)-5-甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基氧基]-1-甲基-丙氧基}-硅烷基氧基]-甲基-丙氧基-(3-羟基-2-甲基-丙氧基)-3-巯基-丙基)-硅烷基]-2-甲基-丙-1-醇、3-(2-{3-[2-(3-巯基-丁基)-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基氧基]-丙氧基}-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基)-丁烷-1-硫醇、3-({3-[2-巯基-甲基]-5-甲基-[1,3,2]二氧杂硅杂环己烷-2-基氧基]-2-甲基-丙氧基}-二乙氧基)-硅烷基)-甲烷-1-硫醇、3-[{3-[{3-双-(3-羟基-2,2-二甲基-丙基)-(3-巯基-丙基)-硅烷基氧基]-2,2--二-甲基-丙氧基}-(3-羟基-2,2-二甲基-丙氧基)-(3-巯基-丙基)-硅烷基氧基]-2,2-二甲基-丙-1-醇、3-[{3-[(甲基)-(3-羟基-2-甲基-丙氧基)-(3-巯基-丙基)-硅烷基氧基]-2-甲基-丙氧基}-甲基)-(3-巯基-丙基)-硅烷基氧基]-2-甲基-丙-1醇、3-巯基丙基-乙氧基-二(十三烷基-五甲氧基)-硅烷、及其组合。

[0295] 30. 根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中

[0296] 所述具有巯基(HS-)官能度的有机化合物(b)选自巯基硅烷的由如下组成的组:3-巯基-1-丙基三乙氧基硅烷和4-(3,6,9,12,15-五-氧杂二十八烷基氧基)-4-乙氧基-5,8,11,14,17,20-六氧杂-4-硅杂三十三烷-1-硫醇。

[0297] 31. 根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中

[0298] 所述酸(c)选自质子无机酸和有机酸,优选地有机酸,例如羧酸、有机磺酸、有机亚磺酸、有机次膦酸、有机磷酸。

- [0299] 32. 根据前述实施方式任一项所述的组合物, 其中
- [0300] 所述酸(c)选自下式(IV):
- [0301] $H_pE_qO_r$ (IV),
- [0302] 其中
- [0303] $p \geq 1$, 优选地1至4、
- [0304] $q \geq 1$, 优选地1至3、
- [0305] r 为0至6、优选地0至4、
- [0306] E 独立地为Ti、Mo、W、Cr、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、B、C、Si、Sb、CN、CNO、SCN、N、P、As、Te、S、Se、F、Cl、Br和I。
- [0307] 33. 根据前述实施方式任一项所述的组合物, 其中
- [0308] 所述酸(c)选自具有至少一个酸性官能团的有机酸, 所述酸性官能团优选地选自:
- [0309] $-C(=O)(-OH)$;
- [0310] $-C(=S)(-OH)$;
- [0311] $-S(=O)_2(-OH)$;
- [0312] $-O-S(=O)_2(-OH)$;
- [0313] $-S(=O)(-OH)$;
- [0314] $-O-S(=O)(-OH)$;
- [0315] $(-O)_2P(=O)(-OH)$;
- [0316] $-O-P(=O)(-OH)$;
- [0317] $-O-P(=O)_2(-OH)$;
- [0318] $-O-N(=O)(-OH)$, 以及
- [0319] 优选地为羧酸基团($-C(=O)(-OH)-$)、或磺酸基团($-S(=O)_2(-OH)$)。
- [0320] 34. 根据前述实施方式任一项所述的组合物, 其中
- [0321] 所述酸(c)选自有机酸, 所述有机酸选自羧酸、磺酸、亚磺酸、膦酸和次磷酸, 其连接至有机基团例如烷基、卤代烷基、全氟烷基、环烷基、烯基、芳基、芳烷基, 或者取代的烷基、环烷基、烯基、芳基、芳烷基, 任选地含有卤素例如F、Cl、Br、I, 硝基、氰基、硫氰基、羟基、巯基、烷氧基、烷硫基或芳硫基、酰基、羧酸酯基团或羧酸基团、磺酸酯基团或磺酸基团、以及磷酸酯基团或磷酸基团作为取代基, 优选地氯磺酸、三氟甲磺酸、全氟丁酸、甲磺酸、苯亚磺酸、三氟乙酸、二氯乙酸、氯乙酸、2-溴苯甲酸、4-十二烷基苯磺酸、辛基膦酸、12-巯基十二烷基膦酸、草酸、丙酮酸、3-氧代丁酸、马来酸或富马酸、2,3-二羟基丙酸、柠檬酸、酒石酸、顺式或反式-1,2-环丙烷二羧酸、和对苯二甲酸、及其组合。
- [0322] 35. 根据前述实施方式任一项所述的组合物, 其进一步包含
- [0323] 具有 $3.75 \leq pK_a \leq 7$ 的一种或多种酸, 例如乙酸。
- [0324] 36. 根据前述实施方式任一项所述的组合物, 其中
- [0325] 在25°C下溶液的水醇pH低于约7, 优选地在约3和约7之间, 更优选地在约4和约6之间, 且甚至更优选地在约5和约6之间。
- [0326] 37. 根据前述实施方式任一项所述的组合物, 其包含
- [0327] 约5至约95重量%, 优选地约50至约95重量%的一种或多种含硫硅烷(a),
- [0328] 约5至约95重量%, 优选地约5至约50重量%的一种或多种有机化合物(b), 以及

[0329] 约0.01至约5重量%,优选地约0.01至约2重量%,更优选地约0.01至约1重量%,还优选地约0.01至约0.1重量%的至少一种酸(c),或者

[0330] 所述酸(c)以约0.01至约5重量%,优选地约0.01至约4重量%,更优选地约0.01至约3重量%,更优选地约0.01至约2重量%,更优选地约0.01至约1重量%,更优选地约0.01至约0.5重量%,且更优选地约0.01至约0.1重量%的量使用,

[0331] 百分比各自基于所述组合物的总量。

[0332] 38.根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中

[0333] 化合物(a)对化合物(b)的重量比率为约 $>1:1$ 至约 $50:1w/w$,优选地约 $50/50w/w$ 至约 $90/10$,更优选地约 $60/40$ 至约 $80/20$,甚至更优选地约 $70/30$ 至约 $80/20$,最优选地 $75/25w/w$ 。

[0334] 39.根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中

[0335] 化合物(a)对化合物(b)的重量比率选自

[0336] -约75至约25,

[0337] -约4.8至约1.6,

[0338] -约7至约0.35,

[0339] -约6.25至约0.7,

[0340] -约5.75至约1,

[0341] -约5.2至约1.3,

[0342] -约4.4至约1.9,

[0343] -约3.6至约2.4,

[0344] -约3至约1,或者

[0345] -约2.85至约3.15。

[0346] 40.根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中

[0347] 通过气相色谱法-顶空分析测定的 H_2S 浓度小于300ppm、优选地小于200ppm、更优选地小于100ppm、且甚至更优选地小于50ppm。

[0348] 41.根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中

[0349] 基于所述酸的总量,所述酸(c)以具有如下浓度的形式使用:至少约30重量%、优选地至少约50重量%、更优选地至少约70重量%、更优选地至少约90重量%、且还更优选地至少约98重量%,剩余部分优选地为水。

[0350] 42.根据前述实施方式任一项所述的组合物,其中

[0351] 所述酸(c)以具有约50重量%至约99重量%的浓度的形式使用,其中水的含量最高达2重量%、优选地最高达0.1重量%,且其中剩余部分为优选地选自如下的另外的组分:溶剂、油、除组分(c)以外的其它酸、酸酐和酸酯

[0352] 43.根据前述实施方式任一项所述的组合物,其不含有橡胶组合物。

[0353] 44.用于制造根据前述实施方式任一项所述的组合物的方法,其包含将组分(a)、(b)、和/或(c)组合或接触的至少一个步骤。

[0354] 45.用于制造根据前述实施方式任一项所述的组合物的方法,其包含以下步骤

[0355] (i)将一种或多种含硫硅烷(a)与至少一种酸(c)、且然后与一种或多种有机化合物(b)组合,或者

[0356] (ii) 将一种或多种有机化合物 (b) 与至少一种酸 (c)、且然后与一种或多种含硫硅烷 (a) 组合。

[0357] 46. 用于制造根据前述实施方式任一项所述的组合物的方法, 其中将所述组分 (a)、(b) 和 (c) 在适于混合的温度、优选地约20°C至约40°C下在搅拌容器中接触最高达约半小时。

[0358] 47. 用于制造根据前述实施方式任一项所述的组合物的方法, 其中在制造含硫硅烷 (a) 或者在制造有机化合物 (b) 时借助于单元操作添加至少一种酸 (c), 所述单元操作包括原料处理、混合、反应步骤、洗涤步骤、纯化步骤、过滤步骤、热处理和后生产处理。

[0359] 48. 用于减少含硫硅烷组合物的硫化氢排放的方法, 包括向所述组合物添加有效量的至少一种酸, 所述至少一种酸选自具有在25°C的温度下在水溶液中测定的小于3.75的pKa的酸和路易斯酸 (c2)。

[0360] 49. 根据前述实施方式所述的减少含硫硅烷组合物的硫化氢排放的方法, 其中基于所述组合物的总重量, 所述酸以至少一种酸 (c) 的约0.01至约5重量%、优选地约0.01至约2重量%、更优选地约0.01至约1重量%、还更优选地约0.01至约0.1重量%的量添加。

[0361] 50. 根据前述实施方式任一项所述的组合物, 其进一步包含一种或多种添加剂例如橡胶添加剂。

[0362] 51. 根据前述实施方式任一项所述的组合物作为橡胶组合物的添加剂的用途, 所述橡胶组合物包含填料例如炭黑或二氧化硅、优选地二氧化硅。

[0363] 52. 橡胶组合物, 其包含二氧化硅和一种或多种根据前述实施方式任一项所述的组合物。

[0364] 53. 根据前述实施方式所述的橡胶组合物, 其包含:

[0365] (A) 至少一种基于二烯的聚合物;

[0366] (B) 沉淀法二氧化硅, 优选地具有50m²/g或更高的BET表面, 例如根据ISO 9277测定;

[0367] (C) 至少一种如上所定义的组合物;

[0368] (D) 至少一种解封端剂;

[0369] (E) 硫化包, 其包含至少一种含硫的硫化剂和至少一种促进剂; 和

[0370] (F) 至少一种焦烧改性剂。

[0371] 54. 由前述实施方式所述的所述橡胶组合物制成的硫化制品。

[0372] 实施例

[0373] 方法

[0374] 通过气相色谱法 (GC) 测定硅烷原料的组成以及共混物的组成。通过质谱法 (GC-MS) 确认化学结构。使用来自Sigma-Aldrich的十七烷 (CAS#629-78-7) 作为内标。

[0375] 通过GC-顶空 (GC-HS) 分析测定由纯硅烷或硅烷共混物产生的H₂S的量 (在下文中表示为“H₂S-HS”)。称取5g组合物的样品并密封在合适的小瓶 (vial)、优选地20mL的具有长颈的顶空玻璃小瓶中, 加热至最高达50°C一小时, 并通过使用自动化序列对小瓶顶空中的气体进行取样、注射和测量。

[0376] 在室温 (25°C) 下通过使用pH计 (优选地包括pH响应玻璃电极和作为参比的银-氯化银电极) 测量添加有酸的硅烷共混物指示的水醇pH。首先, 制备异丙醇和去离子水按体积

2:1的溶液,并将60mL添加到烧杯中。通过使用在水中的0.01 M NaOH和0.01 M HCl溶液将pH调节至7。然后,在搅拌下将10 g硅烷共混物溶解到水醇溶液中,且然后测量pH。

[0377] 实施例1

[0378] 通过将3.75g (3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷,缩写为OTPTES)和1.25g (巯基丙基三乙氧基硅烷,缩写为MPTES)添加到适合进行GC-HS分析的20mL小瓶中来制备75%重量OTPTES:25%重量MPTES的共混物。密封各小瓶,然后借助于轨道振荡器 (orbital shaker) 以300rpm搅动5分钟。

[0379] 通过如下来制备OTPTES/MPTES/DBSA (3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷/巯基丙基三乙氧基硅烷/DBSA (4-十二烷基苯磺酸)) 的根据本发明的三元共混物:首先将DBSA以相对于所述三组分共混物的总质量的不同的重量百分比添加到以等于OTPTES/MPTES硅烷共混物的75%重量的量含有OTPTES的40mL玻璃小瓶中。封闭该小瓶,且然后借助于轨道振荡器以300rpm搅动5分钟。然后,将等于OTPTES/MPTES硅烷共混物的25%重量的量的MPTES添加到含有经酸化的OTPTES的相同小瓶中。封闭该小瓶,并再次借助于轨道振荡器以300rpm搅动5分钟。在典型的实验中,以所述三元共混物的总质量的0.1%重量的DBSA为目标,按照上述程序将0.03gDBSA添加到22.48g OTPTES中,然后将7.49g MPTES添加至经酸化的OTPTES。对于含有不同百分比的DBSA的各共混物,测量水醇pH并进行GC分析。然后,取来自各共混物的5g样品到适合进行GC-HS分析的20mL小瓶中,密封该小瓶,并在50℃下的烘箱中老化样品7天至最高达30天。将新鲜制备的样品和老化的样品均提交至GC-HS和GC分析。作为参考,对于OTPTES和MPTES两者收集类似的数据。在这种情况下,将5g硅烷用于GC-HS分析。

[0380] 表1显示了添加强磺酸例如DBSA在减少来自75重量%OTPTES:25重量%MPTES硅烷共混物的H₂S排放中的效果 (参见运行编号1和2),而其75:25w/w富含巯基的共混物将H₂S-HS从在50℃下在7天内的261 ppm累积至最高达在30天内的547ppm (参见运行编号3)。随着共混中DBSA的百分比的增加,水醇pH下降并且其从6.16 (参见运行编号4) 一直下降至4.71 (参见运行编号5)。在老化30天时的H₂S-HS的相应量随着pH下降而显著地下降,一直下降至pH=4.71时的25ppm (参见运行编号5)。

[0381] 表1封端的巯基硅烷/巯基硅烷/DBSA (OTPTES/MPTES) (3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷/巯基丙基三乙氧基硅烷/DBSA) 的本发明实施例

[0382]

运行 编号	在共混物中的量(%重量)			实施例 的类型	水醇 pH	在 50℃ 下的 H ₂ S-HS 的量, 以 ppm 计		
	封端的巯 基硅烷 ^a (化 合物(a))	巯基硅烷 ^b (化合物 (b))	DBSA ^c (化合物 (c))			0 天	7 天	30 天
1	100	0	0	-	8,85	4,8	7,1	13,1
2	0	100	0	-	7,99	5,5	11,7	13,1
3	75	25	0	对比的	8,63	11,6	261,2	546,7
4	74,83	24,93	0,24	本发 明 的	6,16	12,0	13,1	23,4

[0383]

5	74,83	24,93	0,25	本发 明 的	4,71	14,6	15,6	25,4
^a 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷, 如来自 Momentive 的 NXT* Silane								
^b 3-巯基丙基三乙氧基硅烷, 如来自 Momentive 的 SILQUEST* A-1891 Silane								
^c 4-十二烷基苯磺酸(DBSA), 来自 Sigma-Aldrich								

[0384] 表2显示来自表1的运行3和4的分析结果,表明当将在50℃下老化30天后的共混物的组成与原样制备的相同的共混物的组成(表1的运行编号3)相比时,有机硅烷二硫化物 TESP原形成并且其含量从0.15%重量增加至最高达0.28%重量。含有0.24%重量的 DBSA(运行编号4)的硅烷共混物的组成在50℃下老化30天时是可接受地稳定的,并且与不含酸的简单共混物(运行编号3)相比,仅观察到TESPD有机硅烷二硫化物的含量略微下降。

[0385] 表2添加有DSBA的共混物中的有机硅烷二硫化物含量的稳定性

[0386]

性质	运行编号	运行编号 3	运行编号 3	运行编号 4	运行编号 4	运行编号 4
		来自表 1	来自表 1	来自表 1	来自表 1	来自表 1
		原样制备	30 天, 在 50℃	原样制备	7 天, 在 50℃	30 天, 在 50℃
		0 天, 在 25℃ 下	下	0 天, 在 50℃ 下	下	下
巯基硅烷 ^a	%重量	25,18	24,52	24,72	24,60	24,60
有机硅烷二 硫化物 ^b	%重量	0,15	0,28	0,14	0,13	0,13
^a 3-巯基丙基三乙氧基硅烷, 如来自 Momentive 的 SILQUEST* A-1891 Silane						
^b 双-3-三乙氧基甲硅烷基丙基二硫化物, 原位形成						

[0387] 实施例2

[0388] 通过使用像实施例1中报告的程序制备含有不同的量的MPTES的OTPTES/MPTES共混物。在典型的实验中,以OTPTES/MPTES硅烷共混物中的50%重量的MPTES为目标,将2.50g的OTPTES和2.50g的MPTES添加到适合进行GC-HS分析的20mL小瓶中。

[0389] 还通过使用像在实施例1中报告的程序制备含有不同的量的MPTES的OTPTES/

MPTES/DBSA三元共混物。

[0390] 表3显示了在含有增加的量的MPTES的OTPTES/MPTES共混物中H₂S-HS累积量的变化。对于在老化30天时的H₂S-HS,通过50%重量OTPTES:50%重量MPTES的硅烷共混物(参见运行编号8)实现1391 ppm的最大值。通过添加DBSA而获得的任何相应的三元组合物均已在原样制备/制备的样品中显示出更少的H₂S-HS并且还观察到H₂S累积量的显著减少,至于添加有DBSA的50:50w/w富含巯基的共混物(运行编号13),在50℃下30天后具有33ppm的H₂S-HS含量(与运行编号8相比减少98%)。

[0391] 表3硫醇与经封端的硫醇的不同比例的实施例

运行 编号	在共混物中的量(%重量)			实施例的类型	水醇 pH	在 50℃ 下的 H ₂ S-HS 的量, 以 ppm 计		
	封端的巯基硅烷 ^a (化合物(a))	巯基硅烷 ^b (化合物(b))	DBSA ^c (化合物(c))			0 天	7 天	30 天
[0392]	90	10	0	对比的	原样制备, 0 天, 在 25℃ 下	7,8	76,0	232,3
	75	25	0	对比的	8,72	13,9	416,2	607,8
	50	50	0	对比的	8,43	37,7	952,3	1391,2
	25	75	0	对比的	8,25	30,8	587,1	890,8
	10	90	0	对比的	8,13	19,8	219,4	257,4
	89,75	9,97	0,28	本发明的	4,46	4,4	3,7	6,8
	74,81	24,94	0,25	本发明的	4,23	6,5	9,8	28,4
	49,90	49,90	0,20	本发明的	3,83	8,1	16,1	33,5
	24,96	74,88	0,15	本发明的	3,71	10,7	11,4	19,4
	9,99	89,89	0,13	本发明的	3,63	7,3	12,7	15,3
	^a 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷, 如来自 Momentive 的 NXT* Silane							
	^b 3-巯基丙基三乙氧基硅烷, 如来自 Momentive 的 SILQUEST* A-1891 Silane							
	^c 4-十二烷基苯磺酸(DBSA), 来自 Sigma-Aldrich							

[0393] 实施例3

[0394] 通过使用与实施例1中报告的程序类似的程序制备多硫化物硅烷例如TESPD和缩写为TESPT的双-3-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫化物(化合物(a))和作为巯基硅烷的MPTES(化合物(b))的共混物。在典型的实验中,以75%重量TESPD:25%重量MPTES硅烷共混物为目标,将3.75g的TESPD和1.25g的MPTES添加到适合进行GC-HS分析的20mL小瓶中。

[0395] 通过使用与实施例1中报告的程序类似的程序制备TESPD/MPTES/DBSA(多硫化物作为化合物(a)/巯基硅烷作为(b)/DBSA作为化合物(c))和TESPT/MPTES/DBSA(多硫化物作为化合物(a)/巯基硅烷作为(b)/DBSA作为化合物(c))的三元共混物。首先将酸添加到以等于TESPD/MPTES或TESPT/MPTES硅烷共混物的75%重量的量含有TESPD或TESPT的小瓶中。然后,将等于TESPD/MPTES或TESPT/MPTES硅烷共混物的25%重量的量的MPTES分别添加到含有经酸化的TESPD或经酸化的TESPT的相同小瓶中。在典型的实验中,首先将3.70g TESPD与0.06gDBSA在适合进行GC-HS分析的20mL小瓶中混合。然后将1.23g MPTES添加至经酸化的

TESPD。在TESPT/MP TES/DBSA共混物的情况下,首先将3.58g TESPT与0.23g DBSA混合,且然后将1.19g MP TES添加至经酸化的TESPT。将新鲜制备的样品和在50℃下的烘箱中老化最高达7天的样品均提交至GC-HS分析。作为参考,对起始硅烷TESPD和TESPT两者收集类似的数据。在这种情况下,将5g或硅烷用于GC-HS分析。

[0396] 对于富含巯基的多硫化物硅烷的共混物,也证明了添加酸的稳定效果。表4显示75:25w/w的富含巯基的共混物(参见运行编号18和19)当暴露至高达50℃的温度时容易产生超过1%重量的 H_2S ,即使纯硅烷TESPD和TESPT在相同条件下更加稳定(参见运行编号16和17)。商用TESPD/MP TES共混物中碱度的去除也显著地稳定了富含巯基的多硫化物硅烷共混物。

[0397] 表4有机硅烷多硫化物/巯基硅烷/DBSA的本发明的实施例

运行 编号	在共混物中的量(%重量)				实施例 的类型	在 50℃下的 H_2S -HS 的量, 以 ppm 计		
	有机硅烷多 硫化物 ^a (化 合物(a))	有机硅烷多 硫化物 ^b (化 合物(a))	巯基硅 烷 ^c (化 合物(b))	DBSA ^d (化 合物(c))		0 天	7 天	30 天
16	100	0	0	0	-	116,7	107,4	287,3
17	0	100	0	0	-	14,1	13,1	12,1
18	75	0	25	0	对比的	>10000	>10000	>10000
19	0	75	25	0	对比的	>10000	>10000	>10000
20	74,05	0,00	24,69	1,26	本发 明的	72,6	20,3	3,7
21	0,00	71,55	23,85	4,60	本发 明的	21,5	52,2	32,6
^a 双-3-三乙氧基甲基硅烷基丙基二硫化物, 如来自 Struktol 的 SCA-985								
^b 双-3-三乙氧基甲基硅烷基丙基四硫化物, 如来自 Struktol 的 SCA-98								
^c 3-巯基丙基三乙氧基硅烷, 如来自 Momentive 的 SILQUEST* A-1891 Silane								
^d 4-十二烷基苯磺酸(DBSA), 来自 Sigma-Aldrich								

[0398] 实施例4

[0400] 通过使用与实施例1中报告的程序类似的程序在不同的甲磺酸ppm水平下制备OTPTES、MP TES和甲磺酸(MSA)的共混物。将新鲜制备的样品和老化的样品均提交至GC-HS和GC分析。

[0401] 与表1中的数据相比,对于在老化30天时的 H_2S -HS数据,作为添加至75%重量OTPTES:25%重量MP TES硅烷共混物的MSA的量的函数,表5显示了类似的趋势。当与简单共混物(运行编号22)相比时,来自这样的共混物(运行编号23、24和25)的 H_2S -HS的量显著地降低。此外,

[0402] 表6显示,经酸化的硅烷混合物的组合物(参见运行编号24)在50℃下老化30天时也是可接受地稳定的,且与简单共混物(运行编号22)相比,没有观察到TESPD硅烷含量的增加。

[0403] 表7显示与简单共混物(运行编号26)相比,对于在25℃下储存最高达365天的样品(运行编号27),硫化氢的形成减少了99%,表明作为添加酸的结果的共混物的稳定化是长期可持续的。

[0404] 表5封端的巯基硅烷/巯基硅烷/MSA的本发明的实施例

运行 编号	在共混物中的量(%重量)			实施例 的类型	水醇 pH	在 50℃下的 H ₂ S-HS 的量, 以 ppm 计		
	封端的巯基 硅烷 ^a (化合 物(a))	巯基硅烷 ^b (化合物(b))	MSA ^c (化 合物(c))		原样制 备, 0 天, 在 25℃下	0 天	7 天	30 天
22	75	25	0	对比的	8,91	29,7	323,1	574,1
23	74,9441	24,9813	0,0746	本发明的	6,14	18,8	17,3	24,8
24	74,9429	24,9810	0,0761	本发明的	5,94	21,1	13,6	16,7
25	74,9422	24,9807	0,0771	本发明的	5,58	21,2	11,7	17,9
^a 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷, 如来自 Momentive 的 NXT* Silane								
^b 3-巯基丙基三乙氧基硅烷, 如来自 Momentive 的 SILQUEST* A-1891 Silane								
^c 甲磺酸(MSA), 来自 Sigma-Aldrich								

[0406] 表6添加有MSA的共混物中的有机硅烷二硫化物含量的稳定化

性质	单位	运行编号 22	运行编号 22	运行编号 24	运行编号 24	运行编号 24
		来自表 5	来自表 5	来自表 5	来自表 5	来自表 5
		原样制备	30 天, 在 50℃下	原样制备	7 天, 在 50℃ 下	30 天, 在 50℃ 下
		0 天, 在 25℃ 下		0 天, 在 50℃下		
巯基硅烷 ^a	%重量	24,80	24,68	24,75	24,73	24,68
有机硅烷 二硫化物 ^b	%重量	0,21	0,28	0,17	0,17	0,17
^a 3-巯基丙基三乙氧基硅烷, 如来自 Momentive 的 SILQUEST* A-1891 Silane						
^b 双-3-三乙氧基甲硅烷基丙基二硫化物, 原位形成						

[0408] 表7硫化氢排放的度期稳定化

[0409]

运行 编号	在共混物中的量(%重量)			实施例 的类型	水 醇 pH	在 25℃ 下的 H ₂ S-HS 的量, 以 ppm 计			
	封端的 巯基硅 烷 ^a (化 合物(a))	巯基硅 烷 ^b (化 合物(b))	MSA ^c (化合物 (c))		原样制 备, 0 天, 在 25℃ 下	0 天	60 天	120 天	365 天
26	75	25	0	对比的	8,85	23,9	421,3	511,3	1550,4
27	74,9411	24,9804	0,0785	本发明的	5,45	19,5	4,3	4,5	11,6
^a 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷, 如来自 Momentive 的 NXT* Silane									
^b 3-巯基丙基三乙氧基硅烷, 如来自 Momentive 的 SILQUEST* A-1891 Silane									
^c 甲磺酸(MSA), 来自 Sigma-Aldrich									

[0410] 实施例5 ((对比例) : 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷 (OTPTES) 作为化合物 (a) / 巯基丙基三乙氧基硅烷 (MPTES) 作为化合物 (b) / 乙酸作为对比化合物 (c'))

[0411] 通过使用像在实施例1中报告的程序的程序, 向OTPTES和MPTES的共混物投配不同的酸百分比水平的乙酸。

[0412] 如表8中所示, 添加具有与来自乙酸的强度一样低的强度的弱酸并不防止H₂S-HS 随时间的累积。

[0413] 表8封端的巯基硅烷 (a) / 巯基硅烷 (b) / 乙酸 (pKa 4.89) 的对比例

[0414]

运行 编号	在共混物中的量(%重量)			实施例的类 型	水 醇 pH	在 50℃ 下的 H ₂ S-HS 的量, 以 ppm 计			
	封端的巯基 硅烷 ^a (化 合物(a))	巯基硅烷 ^b (化 合物 (b))	乙酸 ^c (化 合物(c))		原样制备, 0 天, 在 25℃ 下	0 天	7 天	30 天	
28	75	25	0	对比的	8,63	11,6	261,2	546,7	
29	74,9	25	0,1	对比的	6,58	25	320,8	1127,3	
30	74,8	25	0,2	对比的	6,2	37,7	453,2	745,2	
31	74,7	25	0,3	对比的	5,74	25,4	353,5	543,6	
32	74,6	25	0,4	对比的	5,66	25,9	399,3	508,5	
33	74,5	25	0,5	对比的	5,46	21,7	436,7	721,1	
^a 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷, 如来自 Momentive 的 NXT* Silane									
^b 3-巯基丙基三乙氧基硅烷, 如来自 Momentive 的 SILQUEST* A-1891 Silane									
^c 可获自 Sigma-Aldrich (pKa 4.89)									

[0415] 实施例6: 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷作为化合物 (a) / 巯基丙基三乙氧基

硅烷作为化合物(b)/具有不同强度的酸作为化合物(c))

[0416] 通过使用与在实施例1中报告的程序类似的程序,向OTPTES和MPTES的共混物投配不同的酸百分比水平的乙酸。

[0417] 将具有包括低于4.89的pKa值的强度的酸投配至OTPTES和MPTES的共混物以确定能够减少在老化时形成硫化氢的最小酸强度。表9显示,与没有酸的简单共混物(运行编号34)相比,具有低于3.75的pka值的酸在50℃下7天时有效地减少硫化氢形成(运行编号35至41)。具有等于或高于3.75的pka值的酸(运行编号42号至45)导致在减少老化时硫化氢形成方面无效。

[0418]

表 9 具有不同强度的酸的本发明的实施例

运行 编号	在共混物中的含量(%重量)			酸(c)的描述	解离常数	实施例的类型	水醇 pH	在 50℃下的 H ₂ S-HS 的量, 以 ppm 计	
	封端的硅基硅烷 ^a (化合物 (a))	硅基硅烷 ^b (化合物(b))	酸 ^c					原样制备	7 天
37	75	25	0	-	-	对比的	8,85	21,0	329,4
38	74,9131	24,9711	0,1158	三氟甲磺酸 ^d	-14,7 ^e	本发明的	3,65	8,7	68,8
39	74,9431	24,9811	0,0758	硫酸 ^{fg}	-2,8 ^h	本发明的	3,59	11,3	78,5
40	74,9411	24,9804	0,0785	甲磺酸	-1,9 ^h	本发明的	5,45	19,5	12,5
41	74,9340	24,9780	0,0880	三氟乙酸	0,52 ⁱ	本发明的	4,45	31,1	29,2
42	74,9255	24,9752	0,0993	二氟乙酸	1,35 ⁱ	本发明的	4,74	32,2	34,4
43	74,9452	24,9818	0,0730	氯乙酸	2,87 ⁱ	本发明的	5,03	34,2	36,7
44	74,8905	24,9635	0,1460	柠檬酸 ⁱ , 在乙醇中 10%重量	3,13 ⁱ	本发明的	5,42	24,8	26,1
45	74,9734	24,9911	0,0355	甲酸	3,75 ⁱ	对比的	6,15	31,5	378,8
46	74,9288	24,9777	0,0935	苯甲酸, 在乙醇中 10%重量	4,20 ⁱ	对比的	7,14	31,2	408,4
47	74,9659	24,9887	0,0454	乙酸	4,76 ⁱ	对比的	7,25	31,3	378,4
48	74,9164	24,9721	0,1115	辛酸	4,89 ⁱ	对比的	7,48	32,3	387,7

^a3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷, 如来自 Momentive 的 NXT[®] Silane

[0419]

^b 3-巯基丙基三乙氧基硅烷, 如来自 Momentive 的 SILQUEST® A-1891 Silane
^c 可获自 Sigma-Aldrich
^d 浓酸的 Hammett 酸度函数(H_0)为-14,1, 来自 G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, A. Molnar, Superacid Chemistr, 2009(第 2 版)
^e 数据可获自 A. Trummel, L. Lipping, I. Kaljurand, I. A. Koppel, I. Leito, Journal of Physical Chemistry A 2016, 120, 20, 3663–3669
^f 浓酸的 Hammett 酸度函数(H_0)为-12,0, 来自 G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, A. Molnar, Superacid Chemistry, 2009(第 2 版)
^g 二元质子酸: pK_{a2} 为 1.99, 可获自 CRC Handbook of Chemistry and Physics 第 95 版
^h 数据可获自 J. P. Guthrie, Canadian Journal of Chemistry, 1978, 56, 17, 2342-2354
ⁱ 数据适用于酸的稀释的水溶液并且可获自 CRC Handbook of Chemistry and Physics 第 95 版
^j 三元质子酸: pK_{a2} 为 4.76, 且 pK_{a3} 为 6.40, 可获自 CRC Handbook of Chemistry and Physics 第 95 版

[0420] 实施例7和8

[0421] 向OTPTES和MPTES的共混物以及TESPD和MPTES的共混物投配具有如表10和表11中

所指示的添加剂组分。

[0422] 表10和表11显示,使用原位形成HCl的化合物作为组分(c) (表10中的运行编号51、52、53、54和56) 或原位形成甲磺酸的化合物作为组分(c) (表10中的运行编号55) 以及使用路易斯酸(表11中的运行编号58和59) 也能够减少在老化时的硫化氢的形成。

[0423]

表 10 - 实施例 - 组分(c)的原位形成

运行 编号	在共混物中的量(%重量)		硫基硅烷 ^c (化合物(b))	添加剂 ^d 量	原位 添加剂说明	实施例的类型	在50℃下的H ₂ S-HS的 量, 以ppm计	
	封端的硫基硅烷 ^a (化合物(a))	封端的硫基硅烷 ^a (化合物(a))					原样制备	7天
49	75	0	25	0	-	对比的	32,1	366,1
50	0	75	25	0	-	对比的	>10000	>10000
51	74,9081	0	24,9694	0,1225	二氯苯基硼烷	本发明的	30,1	19,4
52	74,9372	0	24,9791	0,0837	三甲基氯硅烷	本发明的	30,1	22,9
53	74,8118	0	24,9372	0,2510	辛酰氯	本发明的	8,5	9,7
54	74,9339	0	24,9780	0,0881	甲磺酰氯	本发明的	25,7	22,1
55	74,8993	0	24,9665	0,1342	甲磺酸酐	本发明的	40,5	26,1
56	0	74,6844	24,8948	0,4208	三甲基氯硅烷	本发明的	44,4	37,3

^a3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷, 如来自Momentive的NXT* Silane
^b双-3-三乙氧基甲硅烷基丙基二硫化物, 如来自Struktol的SCA-985
^c3-硫基丙基三乙氧基硅烷, 如来自Momentive的SILQUEST* A-1891 Silane
^d可获自Sigma-Aldrich

[0424]

表 11--实施例--使用作为组分(c2)

运行 编号	在共混物中的量(%重量)		添加剂 ^c 量	添加剂(c2)说明	实施例的类型	在50℃下H ₂ S-HS的量，以 ppm计	
	封端的巯基硅烷 ^a (化 合物(a))	巯基硅烷 ^b (化 合物(b))				原样制备	7天
57	75	25	0	-	对比的	30,3	385,2
58	74,9535	24,9845	0,0620	硼酸三乙酯	本发明的	23,8	125,2
59	74,9547	24,9849	0,0604	原钛酸四正丁酯	本发明的	11,2	10,3
60	74,8800	24,9600	0,1600	三仲丁醇铝	本发明的	17,8	12,8

^a3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷，如来自Momentive的NXT[®] Silane
^b3-巯基丙基三乙氧基硅烷，如来自Momentive的SILQUEST[®] A-1891 Silane
^c可获自Sigma-Aldrich

[0425] 实施例9

[0426] 通过使用与在实施例1中报告的程序类似的程序制备OTPTES、MPTES和甲磺酸

(MSA)的共混物。

[0427] 将新鲜制备的和老化的样品均提交至GC-HS和GC分析。

[0428] 表12显示,当与简单的共混物(运行编号61)相比时,经酸化的硅烷共混物的H₂S-HS的量在高于50℃的温度下、特别是在130℃的温度下老化7天时显著地降低(参见运行编号62)。此外,

[0429] 表13显示,即使在130℃下老化7天时,经酸化的硅烷共混物(参见运行编号62)的组成也是可接受地稳定的,而在相同条件下的所述简单共混物的组成改变且TESPD显著地增加(运行编号61)。

[0430] 表12在高于50℃的温度下硫化氢排放的稳定化

运行编号	在共混物中的量(%重量)			实施例的类型	水醇 pH	在 130℃ 下的 H ₂ S-HS 的量, 以 ppm 计	
	封端的巯基硅烷 ^a (化合物(a))	巯基硅烷 ^b (化合物(b))	MSA ^c (化合物(c))		原样制备 0 天, 在 25℃ 下	0 天	7 天
[0431] 61	75	25	0	对比的	8,92	22,9	878,4
62	74,9411	24,9804	0,0785	本发明的	5,48	19,5	102,1
^a 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷, 如来自 Momentive 的 NXT* Silane							
^b 3-巯基丙基三乙氧基硅烷, 如来自 Momentive 的 SILQUEST* A-1891 Silane							
^c 甲磺酸(MSA), 来自 Sigma-Aldrich							

[0432] 表13添加有MSA并在高于50℃的温度下老化的共混物中的有机硅烷二硫化物含量的稳定化

性质	单位	运行编号 61	运行编号 61	运行编号 62	运行编号 62
		来自表 12	来自表 12	来自表 12	来自表 12
		原样制备	7 天, 在 130℃ 下	原样制备	7 天, 在 130℃ 下
		0 天, 在 25℃ 下		0 天, 在 25℃ 下	
巯基硅烷 ^a	% 重量	24,9	23,73	24,85	24,46
有机硅烷二硫化物 ^b	% 重量	0,21	0,65	0,17	0,18
^a 3-巯基丙基三乙氧基硅烷, 如来自 Momentive 的 SILQUEST* A-1891 Silane					
^b 双-3-三乙氧基甲硅烷基丙基二硫化物, 原位形成					