



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103122086 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 29

(21) 申请号 201310016376. 7

C08K 3/36 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 09. 12

C08K 3/22 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07F 7/18 (2006. 01)

05108706. 2 2005. 09. 21 EP

(62) 分案原申请数据

200680034613. 0 2006. 09. 12

(71) 申请人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 M. 格斯特 G. 诺布洛克

P. 罗塔-格拉佐西 F. 富索

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 赵苏林 杨思捷

(51) Int. Cl.

C08L 21/00 (2006. 01)

C08K 9/06 (2006. 01)

C08K 5/548 (2006. 01)

权利要求书10页 说明书55页

(54) 发明名称

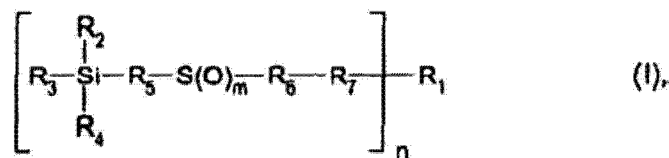
具有改进可加工性的填充橡胶配混物

(57) 摘要

本发明描述了具有改进可加工性的填充橡胶配混物的制造方法, 该方法包括: 以一步法混合 a) 橡胶、b) 白色增强填料和 c) 通式 (I) 的偶联剂, 其中一般符号如权利要求 1 中所限定, 或通式 (I) 化合物的低聚水解产物。

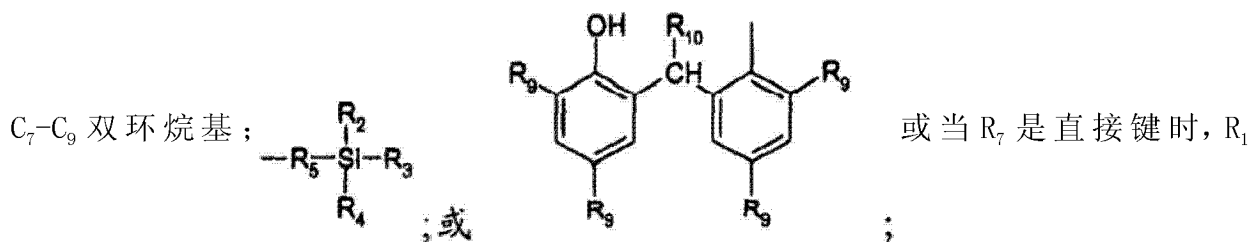


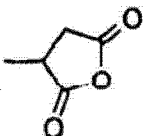
1. 具有改进可加工性的填充橡胶配混物的制造方法,该方法包括:以一步法混合 a) 橡胶、b) 白色增强填料和 c) 通式 I 的偶联剂



其中,当 n 是 1 时,

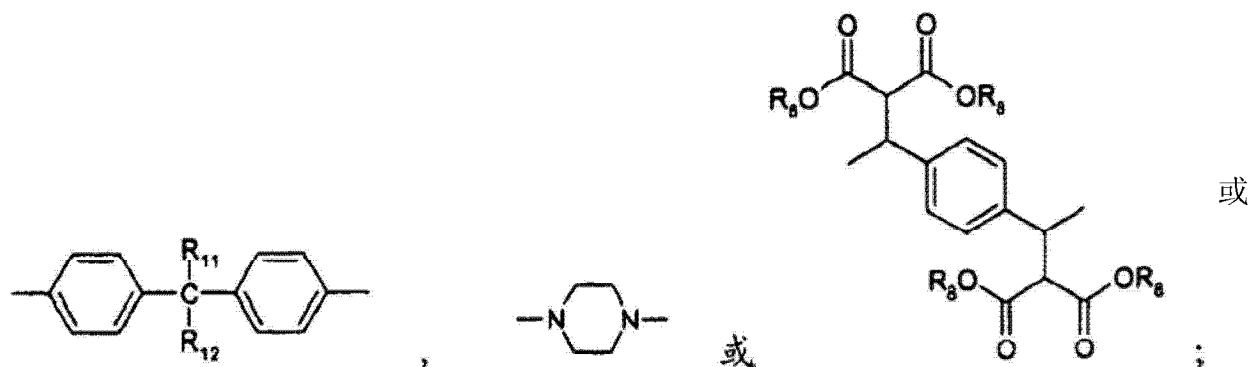
R_1 是氢, C_1-C_{25} 烷基,被呋喃基,吗啉, C_1-C_4 二烷基氨基, C_1-C_4 三烷基铵或 M^+-O_3S- 取代的 C_1-C_{25} 烷基;被氧间隔的 C_2-C_{25} 烷基; C_5-C_{12} 环烷基, C_2-C_{25} 链烯基,未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的苯基; C_7-C_{12} 苯氧基烷基,未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的



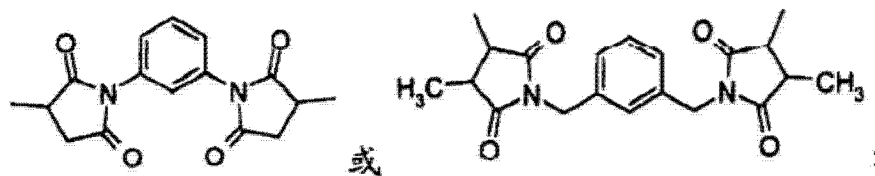
或当 R_7 是直接键时, R_1 是 $-CN$, $-SOR_8$, $-SO_2R_8$, $-NO_2$ 或 $-COR_8$,或当 R_6 和 R_7 都是直接键时, R_1 是  ;

当 n 是 2 时,

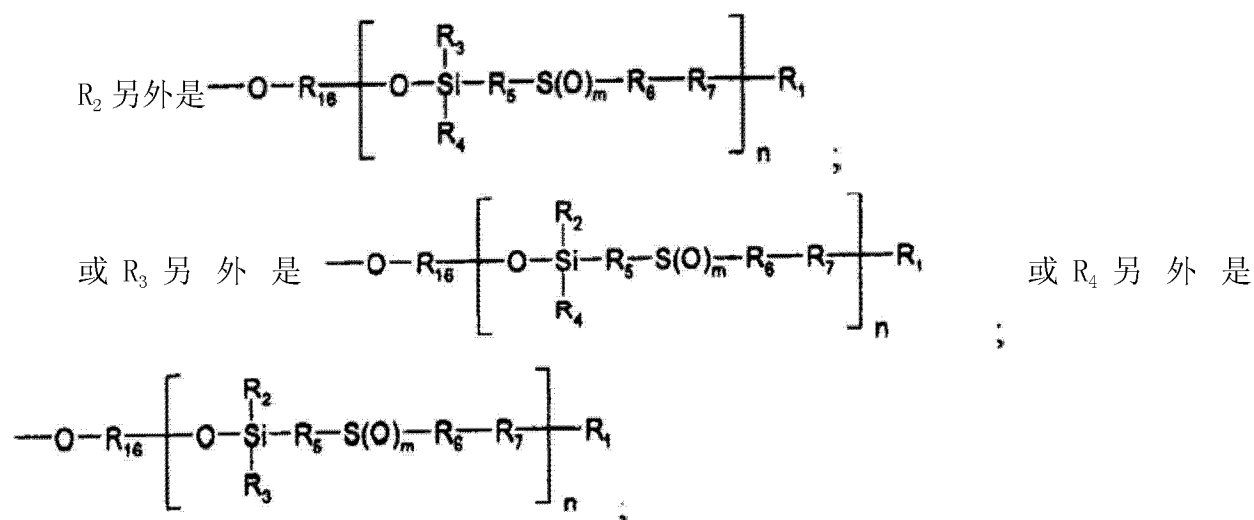
R_1 是 C_1-C_{25} 亚烷基,被 C_1-C_4 烷基取代的 C_1-C_{25} 亚烷基;被 C_1-C_4 烷基取代和被氧间隔的 C_2-C_{25} 亚烷基;被氧,硫,亚苯基或亚环己基间隔的 C_2-C_{25} 亚烷基;



当 R_6 和 R_7 是直接键时, R_1 是



R_2 , R_3 和 R_4 各自独立地是 C_1-C_{25} 烷基,被氧间隔的 C_2-C_{25} 烷基; C_5-C_{12} 环烷基, C_2-C_{25} 链烯基,未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的苯基, C_7-C_9 苯基烷基, C_1-C_{25} 烷氧基,被氧间隔的 C_3-C_{25} 烷氧基; C_5-C_{12} 环烷氧基, C_2-C_{25} 链烯基氧基,未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的苯氧基, C_7-C_9 苯基烷氧基,卤素, C_2-C_{25} 链烷酰基氧基或未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的苯甲酰氧基;或 R_2 , R_3 和 R_4 中至少两个是 $-O-R_{15}-O-$;或



前提条件是 R_2, R_3 或 R_4 中的至少一个是 C_1-C_{25} 烷氧基, 被氧间隔的 C_3-C_{25} 烷氧基; C_5-C_{12} 环烷氧基, C_2-C_{25} 链烯基氧基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的苯氧基, C_7-C_9 苯基烷氧基, 卤素, C_2-C_{25} 链烷酰基氧基或未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的苯甲酰氧基;

R_5 是 C_1-C_{25} 亚烷基, C_5-C_{12} 亚环烷基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的亚苯基;

R_6 是直接键, C_1-C_{25} 亚烷基; 或被 C_1-C_{25} 烷基, C_2-C_{25} 烷氧基羰基、 C_3-C_{25} 烷氧基羰基烷基或苯基取代的 C_1-C_{25} 亚烷基;

R_7 是直接键或 $-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-R_{13}$, 前提条件是, 当 R_7 是直接键和 n 是 1 时, R_6 不是直接键; 和前提条件是, 当 R_7 是 $-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-R_{13}$ 时, R_6 不是直接键;

R_8 是 C_1-C_{25} 烷基, 被氧间隔的 C_2-C_{25} 烷基; C_5-C_{12} 环烷基, C_2-C_{25} 链烯基, C_2-C_{25} 炔基, C_7-C_9 苯基烷基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的苯基,

R_9 是 C_1-C_5 烷基,

R_{10} 是氢或 C_1-C_4 烷基,

R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢, CF_3 , C_1-C_{12} 烷基或苯基, 或 R_{11} 和 R_{12} 与它们所连接到的碳原子一起形成 C_5-C_8 环烷叉基环, 其是未被取代的或被 1 到 3 个 C_1-C_4 烷基取代,

R_{13} 是氧或 $-N(R_{14})-$,

R_{14} 是氢或 C_1-C_{12} 烷基,

R_{15} 是 C_1-C_{25} 亚烷基或 C_1-C_{25} 烷基取代的 C_1-C_{25} 亚烷基;

R_{16} 是 C_1-C_{25} 亚烷基或 C_1-C_{25} 烷基取代的 C_1-C_{25} 亚烷基;

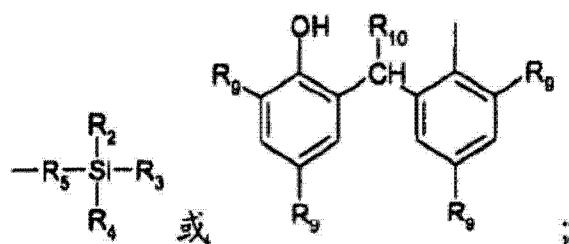
M 是钠, 钾或铵,

m 是 0、1 或 2, 和

n 是 1 或 2; 或通式 I 的化合物的低聚水解产物。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中, 当 n 是 1 时,

R_1 是氢, C_1-C_{25} 烷基, 被呋喃基, 吗啉, C_1-C_4 -二烷基氨基, C_1-C_4 三烷基铵或 M^+-O_3S- 取代的 C_1-C_{25} 烷基; 被氧间隔的 C_2-C_{25} 烷基; C_5-C_{12} 环烷基, C_2-C_{25} 链烯基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的苯基; C_7-C_{12} 苯氧基烷基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 双环烷基;

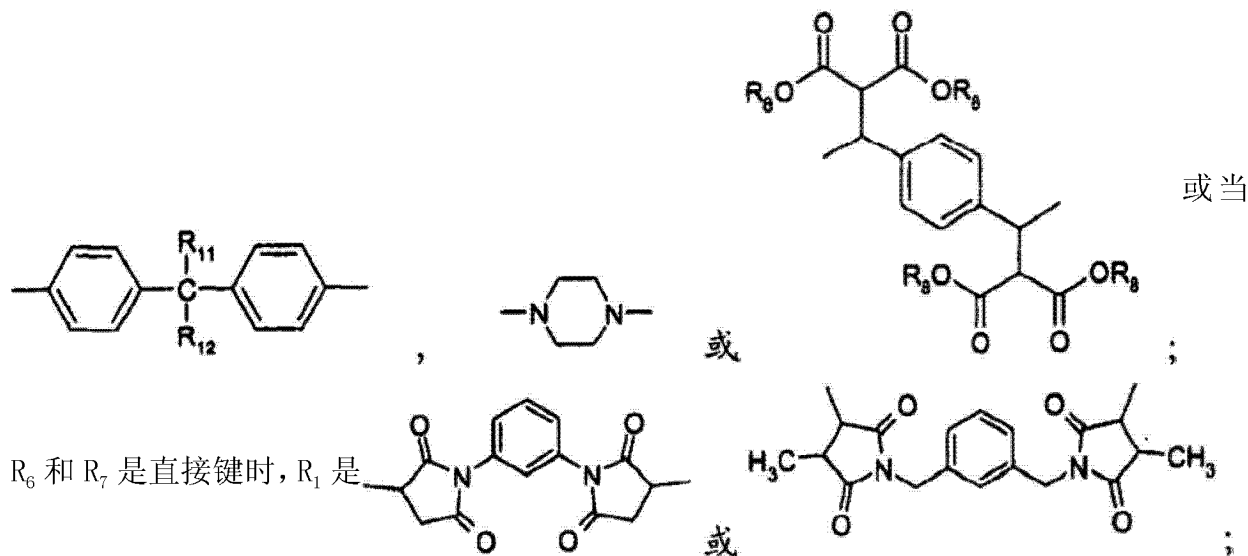


或当 R_7 是直接键时, R_1 是 $-\text{CN}$, $-\text{SOR}_8$, $-\text{SO}_2\text{R}_8$, $-\text{NO}_2$

或 $-\text{COR}_8$,

当 n 是 2 时,

R_1 是 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 亚烷基, 被 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 亚烷基; 被 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代和被氧间隔的 $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 亚烷基; 被氧、硫、亚苯基或亚环己基间隔的 $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 亚烷基;



R_6 和 R_7 是直接键时, R_1 是

R_2 , R_3 和 R_4 各自独立地是 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基, 被氧间隔的 $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 烷基; $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环烷基, $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 链烯基, 未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 - 取代的苯基, $\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷基, $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷氧基, 被氧间隔的 $\text{C}_3\text{-C}_{25}$ 烷氧基; $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环烷氧基, $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 链烯基氧基, 未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 - 取代的苯氧基, $\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷氧基, 卤素, $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 链烷酰氧基或未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代的苯甲酰氧基; 前提条件是 R_2, R_3 或 R_4 中的至少一个是 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷氧基, 被氧间隔的 $\text{C}_3\text{-C}_{25}$ 烷氧基; $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环烷氧基, $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 链烯基氧基, 未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 - 取代的苯氧基, $\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷氧基, 卤素, $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 链烷酰氧基或未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代的苯甲酰氧基;

R_5 是 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 亚烷基, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 亚环烷基, 未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代的亚苯基;

R_6 是直接键, $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 亚烷基; 或被 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 烷氧基羰基、 $\text{C}_3\text{-C}_{25}$ 烷氧基羰基烷基或苯基取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 亚烷基;

R_7 是直接键或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{13}$, 前提条件是, 当 R_7 是直接键和 n 是 1 时, R_6 不是直接键; 和前

提条件是, 当 R_7 是 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{13}$ 时, R_6 不是直接键;

R_8 是 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基, 被氧间隔的 $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 烷基; $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环烷基, $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 链烯基, $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 炔基, $\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷基, 未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 - 取代的苯基,

R_9 是 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烷基,

R_{10} 是氢或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基,

R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢, CF_3 , C_1-C_{12} 烷基或苯基, 或 R_{11} 和 R_{12} 与它们所连接到的碳原子一起形成 C_5-C_8 环烷叉基环, 其是未被取代的或被 1 到 3 个 C_1-C_4 烷基取代,

R_{13} 是氧或 $-N(R_{14})-$,

R_{14} 是氢或 C_1-C_{12} 烷基,

M 是钠, 钾或铵, 和

m 是 0、1 或 2, 和

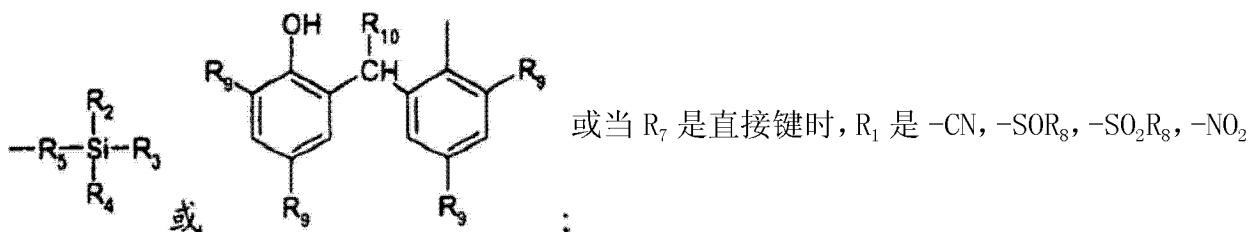
n 是 1 或 2;

或通式 I 的化合物的低聚水解产物。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中

当 n 是 1 时,

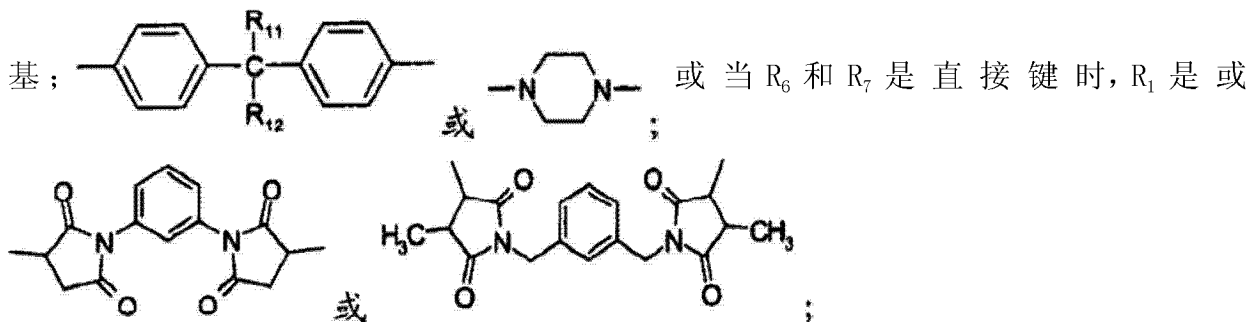
R_1 是氢, C_1-C_{18} 烷基, 被呋喃基, 吗啉, C_1-C_4 二烷基氨基, C_1-C_4 三烷基铵或 M^+-O_3S- 取代的 C_1-C_{18} 烷基; 被氧间隔的 C_2-C_{18} 烷基; C_5-C_8 环烷基, C_2-C_{18} 链烯基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的苯基; C_7-C_{10} 苯氧基烷基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 双环烷基;



或 $-COR_8$,

当 n 是 2 时,

R_1 是 C_1-C_{18} 亚烷基, 被 C_1-C_4 烷基取代的 C_1-C_{18} 亚烷基; 被 C_1-C_4 烷基取代和被氧间隔的 C_2-C_{18} 亚烷基; 被氧、硫、亚苯基或亚环己基间隔的 C_2-C_{18} 亚烷基;



R_2 , R_3 和 R_4 各自独立地是 C_1-C_{18} 烷基, 被氧间隔的 C_2-C_{18} 烷基; C_5-C_8 环烷基, C_2-C_{18} 链烯基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的苯基, C_7-C_9 苯基烷基, C_1-C_{18} 烷氧基, 被氧间隔的 C_3-C_{18} 烷氧基; C_5-C_8 环烷氧基, C_2-C_{18} 链烯基氧基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的苯氧基, C_7-C_9 苯基烷氧基, 卤素, C_2-C_{18} 链烷酰氧基或未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的苯甲酰氧基; 前提是 R_2 , R_3 或 R_4 中的至少一个是 C_1-C_{18} 烷氧基, 被氧间隔的 C_3-C_{18} 烷氧基; C_5-C_8 环烷氧基, C_2-C_{18} 链烯基氧基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的苯氧基, C_7-C_9 苯基烷氧基, 卤素, C_2-C_{18} 链烷酰氧基或未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的苯甲酰氧基;

R_5 是 C_1-C_{18} 亚烷基, C_5-C_{12} 亚环烷基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的亚苯基;

R_6 是直接键, C_1-C_{18} 亚烷基; 或被 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{18} 烷氧基羰基、 C_3-C_{18} 烷氧基羰基烷基或苯基取代的 C_1-C_{18} 亚烷基;

R_7 是直接键或 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-R_{13}$ ，前提条件是，当 R_7 是直接键和 n 是 1 时， R_6 不是直接键；和前提条件是，当 R_7 是 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-R_{13}$ 时， R_6 不是直接键；

R_8 是 C_1-C_{18} 烷基，被氧间隔的 C_2-C_{18} 烷基； C_5-C_8 环烷基， C_2-C_{18} 链烯基， C_2-C_{18} 炔基， C_7-C_9 苯基烷基，未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的苯基，

R_9 是 C_1-C_5 烷基，

R_{10} 是氢或甲基，

R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢， CF_3 ， C_1-C_8 烷基或苯基，或 R_{11} 和 R_{12} 与它们所连接到的碳原子一起形成 C_5-C_8 环烷叉基环，其是未被取代的或被 1 到 3 个 C_1-C_4 烷基取代，

R_{13} 是氧或 $-N(R_{14})-$ ，

R_{14} 是氢或 C_1-C_8 烷基，

M 是钠，钾或铵，

m 是 0、1 或 2，和

n 是 1 或 2。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中 R_2 ， R_3 和 R_4 各自独立地是 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基；前提条件是 R_2 ， R_3 或 R_4 中的至少一个是 C_1-C_4 烷氧基。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中 R_5 是 C_2-C_4 亚烷基。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中

当 n 是 1 时，

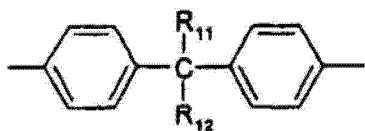
R_1 是氢， C_1-C_{18} 烷基，被呋喃基，吗啉， C_1-C_4 二烷基氨基， C_1-C_4 三烷基铵或 M^+-O_3S- 取代的 C_1-C_{12} 烷基；被氧间隔的 C_2-C_{12} 烷基；环己基， C_4-C_{12} 链烯基，苯基， C_7-C_{10} 苯氧基烷基，未被

取代的或 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 双环烷基； $-\overset{\text{R}_2}{\underset{\text{R}_4}{\underset{|}{\text{R}_5}-\text{Si}}}-\text{R}_3$ 或当 R_7 是直接键时， R_1 是 $-\text{CN}$ ， $-\text{SOR}_8$

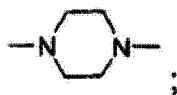
或 $-\text{SO}_2\text{R}_8$ ；

当 n 是 2 时，

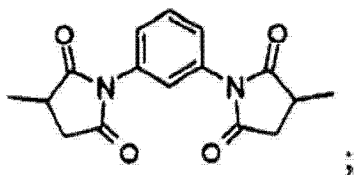
R_1 是 C_2-C_{12} 亚烷基，被甲基取代的 C_2-C_{12} 亚烷基；被甲基取代和被氧间隔的 C_2-C_{12} 亚烷基；被氧，硫，亚苯基或亚环己基间隔的 C_4-C_{12} 亚烷基；



或



或当 R_6 和 R_7 是直接键时， R_1 是



R_2 ， R_3 和 R_4 各自独立地是 C_1-C_8 烷基，被氧间隔的 C_4-C_8 烷基；环己基， C_2-C_{12} 链烯基，苄基， C_1-C_8 烷氧基，被氧间隔的 C_3-C_8 烷氧基；环己基氧基， C_2-C_{12} 链烯基氧基，苯氧基，苄氧基，氯，溴， C_2-C_8 链烷酰氧基或苯甲酰氧基；前提条件是 R_2 ， R_3 或 R_4 中的至少一个是 C_1-C_8 烷氧

基,被氧间隔的 C_3-C_8 烷氧基;环己基氧基, C_2-C_{12} 链烯基氧基,苯氧基,苄氧基,氯,溴, C_2-C_8 链烷酰氧基或苯甲酰氧基;

R_5 是 C_2-C_8 亚烷基,亚环己基或亚苯基;

R_6 是直接键, C_1-C_8 亚烷基;或被 C_1-C_4 烷基、 C_2-C_8 烷氧基羰基、 C_3-C_8 烷氧基羰基烷基或苯基取代的 C_1-C_8 亚烷基;

R_7 是直接键或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_{13}$, 前提条件是当 R_7 是直接键和 n 是 1 时, R_6 不是直接键;和前提条件是,当 R_7 是 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_{13}$ 时, R_6 不是直接键;

R_8 是 C_1-C_{12} 烷基,被氧间隔的 C_2-C_{12} 烷基;环己基, C_2-C_{12} 链烯基, C_2-C_{12} 炔基,苄基或苯基,

R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢或 C_1-C_8 烷基,或 R_{11} 和 R_{12} 与它们所连接的碳原子一起形成未被取代的或被 1-3 个甲基取代的环己叉基环,

R_{13} 是氧或 $-\text{N}(\text{R}_{14})-$,

R_{14} 是氢或 C_1-C_4 烷基,

M 是钠或钾,

m 是 0 或 1,和

n 是 1 或 2。

7. 根据权利要求 1 的方法,其中当 $n = 1$ 时,

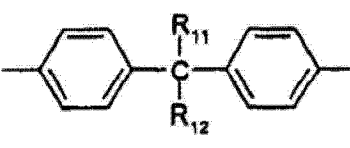
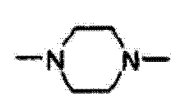
R_1 是氢, C_1-C_{18} 烷基,被呋喃基,吗啉, C_1-C_4 二烷基氨基, C_1-C_4 三烷基铵或 $M^+-O_3S^-$ 取代的 C_1-C_8 烷基;被氧间隔的 C_2-C_8 烷基;环己基, C_4-C_{10} 链烯基,苯基, C_7-C_{10} 苯氧基烷基,未被取

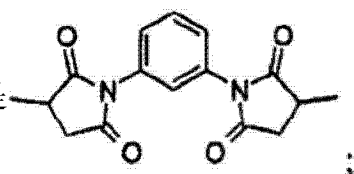
代的或 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 双环烷基; $-\text{R}_5-\overset{\text{R}_2}{\underset{\text{R}_4}{\text{Si}}}-\text{R}_3$ 或当 R_7 是直接键时, R_1 是 $-\text{CN}$, $-\text{SOR}_8$

或 $-\text{SO}_2\text{R}_8$;

当 n 是 2 时,

R_1 是 C_2-C_8 亚烷基,被甲基取代的 C_2-C_8 亚烷基;被甲基取代和被氧间隔的 C_2-C_{10} 亚烷基;被氧或硫间隔的 C_4-C_{12} 亚烷基;

 或  ;

是直接键时, R_1 是  ;

R_2 , R_3 和 R_4 各自独立地是 C_1-C_4 烷基,环己基, C_2-C_6 链烯基,苄基, C_1-C_4 烷氧基,环己基氧基, C_2-C_6 链烯基氧基,苯氧基,苄氧基,氯, C_2-C_4 链烷酰氧基或苯甲酰氧基;前提条件是 R_2 , R_3 或 R_4 中的至少一个是 C_1-C_4 烷氧基,环己基氧基, C_2-C_6 链烯基氧基,苯氧基,苄氧基,氯, C_2-C_4 链烷酰氧基或苯甲酰氧基;

R_5 是 C_2-C_6 亚烷基或亚环己基,

R_6 是直接键, C_1-C_6 亚烷基 ;或被甲基, C_2-C_6 烷氧基羰基、 C_3-C_6 烷氧基羰基烷基或苯基取代的 C_1-C_6 亚烷基 ;

R_7 是直接键或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_{13}$, 前提条件是, 当 R_7 是直接键和 n 是 1 时, R_6 不是直接键 ;和前

提条件是, 当 R_7 是 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_{13}$ 时, R_6 不是直接键 ;

R_8 是 C_1-C_8 烷基或 C_2-C_{12} 链烯基,

R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢或 C_1-C_6 烷基,

R_{13} 是氧或 $-\text{N}(\text{R}_{14})-$,

R_{14} 是氢或甲基,

M 是钠或钾,

m 是 0, 和

n 是 1 或 2。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中

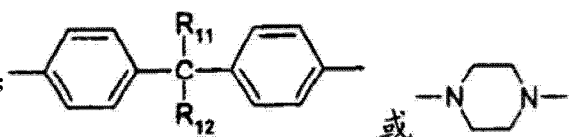
当 n 是 1 时,

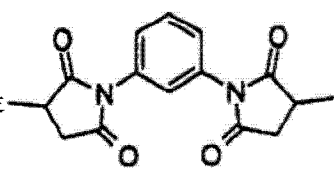
R_1 是氢, C_1-C_{18} 烷基, 被呋喃基, 吗啉, C_1-C_4 二烷基氨基, C_1-C_4 三烷基铵或 M^+-O_3S- 取代的 C_1-C_4 烷基 ;被氧间隔的 C_2-C_6 烷基 ;环己基, C_4-C_{10} - 链烯基, 苯基, C_7-C_9 苯氧基烷基, 未被

取代的或 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 双环烷基 ; $-\text{R}_5-\overset{\text{R}_2}{\underset{\text{R}_4}{\text{Si}}}-\text{R}_3$ 或当 R_7 是直接键时, R_1 是 $-\text{CN}$;

当 n 是 2 时,

R_1 是 C_2-C_6 亚烷基, 甲基取代的 C_2-C_4 亚烷基 ;被甲基取代和被氧间隔的 C_4-C_8 亚烷基 ;

被氧间隔的 C_4-C_8 亚烷基 :  或当 R_6 和 R_7 是直接键

时, R_1 是  ;

R_2 , R_3 和 R_4 各自独立地是它 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基 ;前提条件是 R_2 , R_3 或 R_4 中的至少一个是 C_1-C_4 烷氧基 ;

R_5 是 C_2-C_4 亚烷基,

R_6 是直接键, C_1-C_3 亚烷基 ;或被甲基、 C_2-C_3 烷氧基羰基、 C_3-C_6 烷氧基羰基烷基或苯基取代的 C_1-C_3 亚烷基 ;

R_7 是直接键或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_{13}$, 前提条件是, 当 R_7 是直接键和 n 是 1 时, R_6 不是直接键 ;和前

提条件是, 当 R_7 是 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_{13}$ 时, R_6 不是直接键 ;

R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢或 C_1-C_4 烷基,

R_{13} 是氧或 $-N(R_{14})-$,

R_{14} 是氢,

M 是钾,

m 是 0, 和

n 是 1 或 2 ;或通式 Ia 的化合物的低聚水解产物。

9. 根据权利要求 1 的方法, 其包括在最高达 180°C 的温度下混合。

10. 根据权利要求 1 的方法, 其中组分 (b) 是二氧化硅或氧化铝, 或二氧化硅和氧化铝的混合物。

11. 根据权利要求 1 的方法, 其中基于组分 (a) 的重量, 组分 (b) 以 1-80% 的量存在。

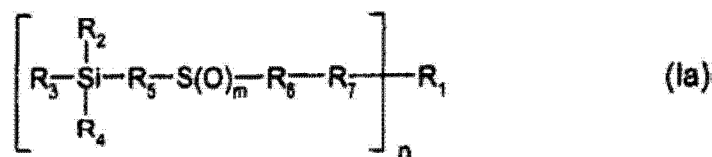
12. 根据权利要求 1 的方法, 其中基于组分 (a) 的重量, 组分 (c) 以 0.01-10% 的量存在。

13. 根据权利要求 1 的方法, 除组分 (a) 和 (b) 之外, 还包括其它添加剂。

14. 根据权利要求 13 的方法, 包括作为其它添加剂的选自下列物质中的一种或多种组分: 颜料, 染料, 流平助剂, 分散剂, 增塑剂, 硫化活化剂, 硫化促进剂, 硫化剂, 电荷控制剂, 粘合促进剂, 抗氧化剂和光稳定剂。

15. 根据权利要求 12 的方法, 包括作为其它添加剂的酚类抗氧化剂, 胺类抗氧化剂, 有机亚磷酸酯或亚膦酸酯和 / 或硫代协同剂。

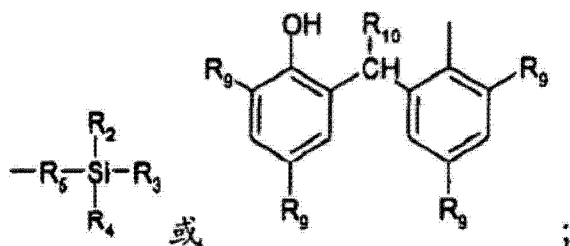
16. 通式 Ia 的化合物



其中,

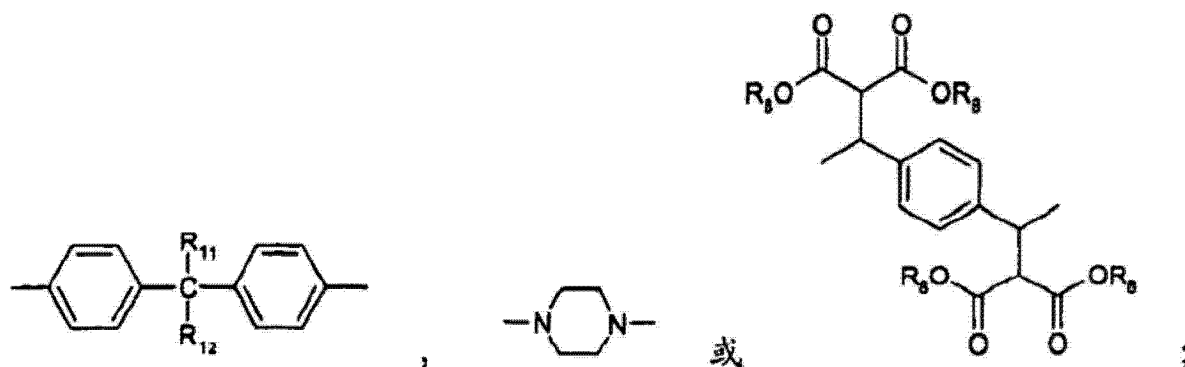
当 n 是 1 时,

R_1 是氢, C_1-C_{25} 烷基, 被呋喃基, 吗啉, C_1-C_4 二烷基氨基, C_1-C_4 三烷基铵或 M^+-O_3S- 取代的 C_1-C_{25} 烷基; 被氧间隔的 C_2-C_{25} 烷基; C_5-C_{12} 环烷基, C_2-C_{25} 链烯基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的苯基; C_7-C_{12} 苯氧基烷基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 双环烷基;

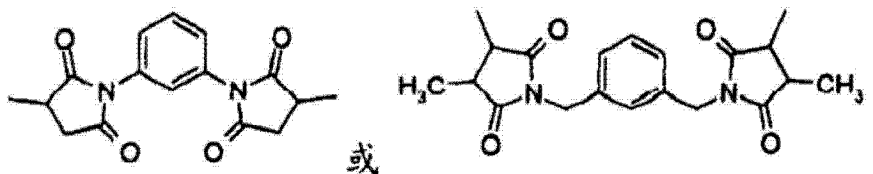


当 n 是 2 时,

R_1 是 C_1-C_{25} 亚烷基, 被 C_1-C_4 烷基取代的 C_1-C_{25} 亚烷基; 被 C_1-C_4 烷基取代和被氧间隔的 C_2-C_{25} 亚烷基; 被氧, 硫, 亚苯基或亚环己基间隔的 C_2-C_{25} 亚烷基;



或当 R_6 和 R_7 是直接键时, R_1 是



R_2, R_3 和 R_4 各自独立地是 C_1-C_{25} 烷基, 被氧间隔的 C_2-C_{25} 烷基; C_5-C_{12} 环烷基, C_2-C_{25} 链烯基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的苯基, C_7-C_9 苯基烷基, C_1-C_{25} 烷氧基, 被氧间隔的 C_3-C_{25} 烷氧基; C_5-C_{12} 环烷氧基, C_2-C_{25} 链烯基氧基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的苯氧基, C_7-C_9 苯基烷氧基, 卤素, C_2-C_{25} 链烷酰基氧基或未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的苯甲酰氧基; 前提是 R_2, R_3 或 R_4 的至少一种是 C_1-C_{25} 烷氧基, 被氧间隔的 C_3-C_{25} 烷氧基; C_5-C_{12} 环烷氧基, C_2-C_{25} 链烯基氧基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的苯氧基, C_7-C_9 苯基烷氧基, 卤素, C_2-C_{25} 链烷酰基氧基或未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的苯甲酰氧基;

R_5 是 C_1-C_{25} 亚烷基, C_5-C_{12} 亚环烷基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的亚苯基;

R_6 是直接键; 或被 C_1-C_{25} 烷基、 C_2-C_{25} 烷氧基羰基、 C_3-C_{25} 烷氧基羰基烷基或苯基取代的 C_1-C_{25} 亚烷基;

R_7 是直接键或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_{13}$, 前提是, 当 R_7 是直接键和 n 是 1 时, R_6 不是直接键; 和前提条件是, 当 R_7 是 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_{13}$ 时, R_6 不是直接键;

R_8 是 C_1-C_{25} 烷基, 被氧间隔的 C_2-C_{25} 烷基; C_5-C_{12} 环烷基, C_2-C_{25} 链烯基, C_2-C_{25} 炔基, C_7-C_9 苯基烷基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的苯基,

R_9 是 C_1-C_5 烷基,

R_{10} 是氢或 C_1-C_4 烷基,

R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢, CF_3 , C_1-C_{12} 烷基或苯基, 或 R_{11} 和 R_{12} 与它们所连接到的碳原子一起形成 C_5-C_8 环烷叉基环, 其是未被取代的或被 1 到 3 个 C_1-C_4 烷基取代,

R_{13} 是氧或 $-\text{N}(\text{R}_{14})-$,

R_{14} 是氢或 C_1-C_{12} 烷基,

M 是钠, 钾或铵,

m 是 1 或 2, 和

n 是 1 或 2; 或通式 Ia 的化合物的低聚水解产物。

17. 根据权利要求 16 的化合物, 其中

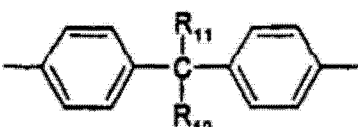
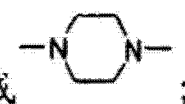
当 n 是 1 时,

R_1 是氢, C_1-C_{18} 烷基, 被呋喃基, 吗啉, C_1-C_4 二烷基氨基, C_1-C_4 三烷基铵或 M^+-O_3S- 取代的 C_1-C_4 烷基; 被氧间隔的 C_2-C_6 烷基; 环己基, C_4-C_{10} - 链烯基, 苯基, C_7-C_9 苯氧基烷基, 未被

取代的或 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 双环烷基; 或 $-R_5-\text{Si}(\text{R}_2)(\text{R}_3)(\text{R}_4)-$,

当 n 是 2 时,

R_1 是 C_2-C_6 亚烷基, 被甲基取代的 C_2-C_4 亚烷基; 被甲基取代和被氧间隔的 C_4-C_8 亚烷基;

被氧间隔的 C_4-C_8 亚烷基;  或 ;

R_2 , R_3 和 R_4 各自独立地是 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基; 前提条件是 R_2 , R_3 或 R_4 中的至少一个是 C_1-C_4 烷氧基;

R_5 是 C_2-C_4 亚烷基,

R_6 是被甲基、 C_2-C_3 烷氧基羰基、 C_3-C_6 烷氧基羰基烷基或苯基取代的 C_1-C_3 亚烷基;

R_7 是 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{13}-$,

R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢或 C_1-C_4 烷基,

R_{13} 是氧或 $-\text{N}(\text{R}_{14})-$,

R_{14} 是氢,

M 是钾,

m 是 0 或 1, 和

n 是 1 或 2; 或通式 Ia 的化合物的低聚水解产物。

18. 组合物, 包含:

- 对氧化, 热, 动态光 - 诱导和 / 或臭氧 - 诱导的降解敏感的橡胶,
- 白色增强填料, 和
- 根据权利要求 16 的通式 Ia 的偶联剂。

19. 一种确保白色增强填料偶联到由白色填料增强的橡胶组合物上的方法, 该方法包括在该橡胶中引入至少一种根据权利要求 16 的通式 Ia 的偶联剂, 然后硫化该组合物。

20. 根据权利要求 16 的通式 Ia 的化合物作为偶联剂用于确保白色增强填料与橡胶偶联的用途。

具有改进可加工性的填充橡胶配混物

[0001] 本申请是分案申请,其母案是申请日为2006年9月12日、申请号为200680034613.0、发明名称为“具有改进可加工性的填充橡胶配混物”的申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及具有改进可加工性(门尼粘度的降低)的填充橡胶配混物的制造方法,该方法包括以一步方式混合(a)橡胶、(b)白色增强填料和(c)作为偶联剂的至少一种硫代取代的硅烷或其低聚水解产物;涉及新型亚砷或砷偶联剂;和包含对氧化,热,动态或光-和/或臭氧-诱导的降解敏感的弹性体,例如橡胶,白色增强填料和新型亚砷或砷偶联剂的组合物。该橡胶组合物尤其可用于车辆轮胎中的胎面应用。

背景技术

[0003] 轮胎工业在九十年代后期经历了里程碑式发展,因为欧洲轮胎制造商 Michelin 发现二氧化硅有利的在胎面轮胎中用作增强白色填料[例如参见 U. S. 5, 227, 425]。确实,具有二氧化硅填充的胎面配方的轮胎提供超过基于常规炭黑填充剂的那些的性能优点。它们还显示在滚动阻力(降低的燃料消耗)和耐磨性对湿路附着力(改进的在湿路上的驾驶安全性)之间的改进的平衡。

[0004] 因为沉淀二氧化硅的颗粒表面具有亲水性的硅醇基团,它通过氢键引起强的填料-填料作用力,所以限制了它们对非极性橡胶基体的亲合性并它们在橡胶配混物中的分散比炭黑差得多。为了改进二氧化硅在橡胶中的相容性和确保其在聚合物基体内的良好分散和改进增强效果,使用偶联剂是必要的。

[0005] 用于橡胶工业的硅烷基偶联剂通常是双官能有机硅烷,例如双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物(TESPT;或得自 Degussa 的 Si 69)、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物(TESPD;或得自 Degussa 的 Si 75)。通常,这些双有机硅烷通过与同时二氧化硅表面和橡胶弹性体分子反应而用来提高二氧化硅的橡胶增强特性。这些体系的决定性作用是维持对这两个反应的控制,在希望时产生而不是之前。确实熟知的是,如果没有应用良好控制的复杂的多步混合过程,则 TESPT 由于其热敏的四硫化物结构部分是可能引起过早硫化(预焦化)的焦化性化合物。采用 TESP,它在硅烷中具有更稳定的两个硫原子桥,但是在较高的混合温度下或在较低的温度较长的时间下在配混过程中橡胶的过早交联也倾向于发生。硅烷-橡胶反应的过早固化反应影响在橡胶加工中是不希望的但是采用最新的偶联剂也不能完全地避免。因此,必须开发具有较高加工安全性的偶联剂,以致可能简化不利的多步混合过程和降低混合时间或应用较少的混合遍数。

[0006] U. S. 6, 414, 061 公开了封端巯基硅烷作为矿物填充弹性体组合物中的偶联剂。具有特殊利益是 3-辛酰基硫-1-丙基三乙氧基硅烷(得自 Crompton OSi Specialities 的 NXT Silane)。这些化合物表现为在配混混合步骤过程中对向聚合物的偶联呈现降低的反应性但是它们后续对聚合物的偶联必须通过添加合适的解封剂来触发。

[0007] WO-A-2005/059022 公开了用于橡胶中的二氧化硅的偶联剂。在多步过程中将这些

偶联剂添加到橡胶和二氧化硅中。

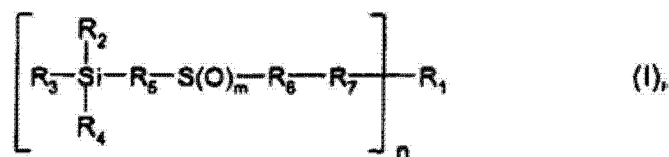
[0008] 为了扩大橡胶配混物的混合成分的加工范围,橡胶配混物的优异的可加工性是高度寻求满足的参数。

[0009] 因此,如下提供具有良好可加工性的二氧化硅填充的橡胶组合物将是受希望的,即采用在配混过程中将对聚合物基体保持惰性的具有较大加工范围的偶联剂,以致可以应用较少的混合遍数、较高的加工温度或减少的混合时间。这将实现重大成本节省的可能性和减少生产率约束。

[0010] 现已发现,一组特定的硫取代的硅烷或其低聚水解产物尤其适合作为偶联剂用于确保在一步方法中白色增强填料与橡胶的偶联。这些偶联剂由于它们扩大的加工范围和高热稳定性可以按一步过程和/或在较高的温度下混合,这有利地帮助缩短加工时间和/或降低 VOC 排放而不会有对橡胶的不希望的过早偶联。

[0011] 本发明因此提供具有改进可加工性的填充橡胶配混物的制造方法,该方法包括:以一步法混合 a) 橡胶、b) 白色增强填料和 c) 通式 I 的偶联剂

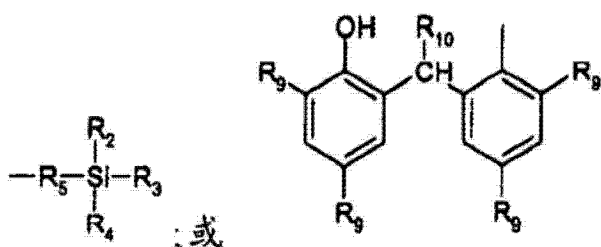
[0012]



[0013] 其中,当 n 是 1 时,

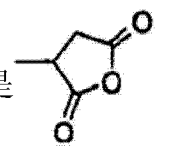
[0014] R_1 是氢, C_1-C_{25} 烷基,被呋喃基,吗啉, C_1-C_4 二烷基氨基, C_1-C_4 三烷基铵或 M^+-O_3S- 取代的 C_1-C_{25} 烷基;被氧间隔的 C_2-C_{25} 烷基; C_5-C_{12} 环烷基, C_2-C_{25} 链烯基,未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的苯基; C_7-C_{12} 苯氧基烷基,未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的

C_7-C_9 双环烷基;



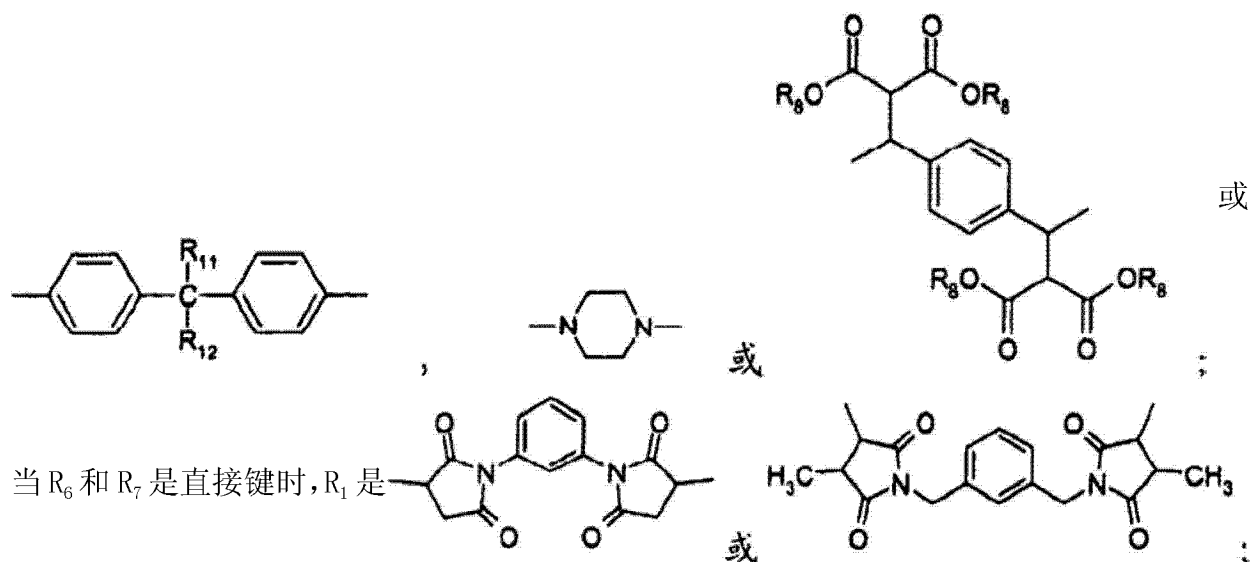
或当 R_7 是直接键时, R_1

是 $-CN$, $-SOR_8$, $-SO_2R_8$, $-NO_2$ 或 $-COR_8$, 或当 R_6 和 R_7 都是直接键时, R_1 是

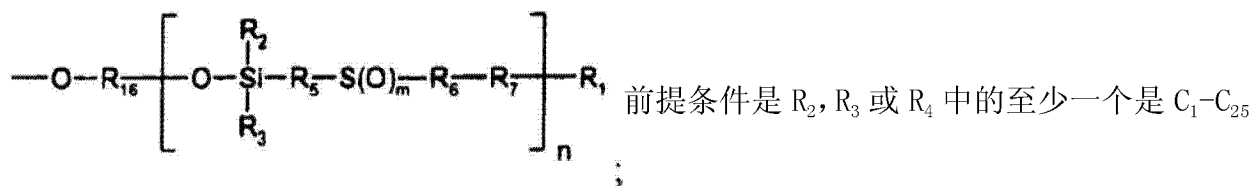
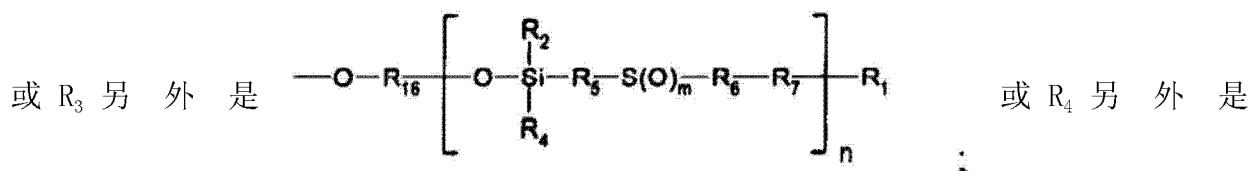
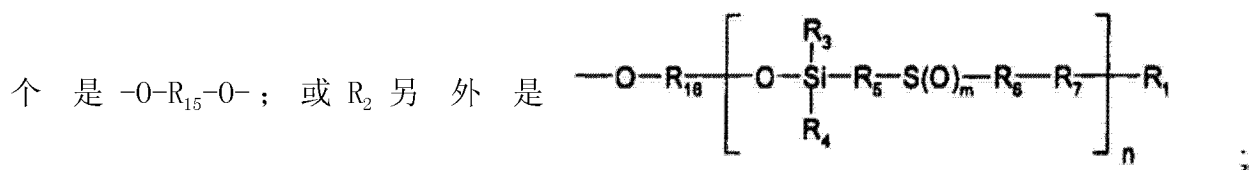


[0015] 当 n 是 2 时,

[0016] R_1 是 C_1-C_{25} 亚烷基,被 C_1-C_4 烷基取代的 C_1-C_{25} 亚烷基;被 C_1-C_4 烷基取代和被氧 O 间隔的 C_2-C_{25} 亚烷基;被氧,硫,亚苯基或亚环己基间隔的 C_2-C_{25} 亚烷基;



[0017] R_2 , R_3 和 R_4 各自独立地是 C_1 - C_{25} 烷基, 被氧间隔的 C_2 - C_{25} 烷基; C_5 - C_{12} 环烷基, C_2 - C_{25} 链烯基, 未被取代的或 C_1 - C_4 烷基-取代的苯基, C_7 - C_9 苯基烷基, C_1 - C_{25} 烷氧基, 被氧间隔的 C_3 - C_{25} 烷氧基; C_5 - C_{12} 环烷氧基, C_2 - C_{25} 链烯基氧基, 未被取代的或 C_1 - C_4 烷基-取代的苯氧基, C_7 - C_9 苯基烷氧基, 卤素, C_2 - C_{25} 链烷酰基氧基或未被取代的或 C_1 - C_4 烷基取代的苯甲酰氧基; 或 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少两个



烷氧基, 被氧间隔的 C_3 - C_{25} 烷氧基; C_5 - C_{12} 环烷氧基, C_2 - C_{25} 链烯基氧基, 未被取代的或 C_1 - C_4 烷基-取代的苯氧基, C_7 - C_9 苯基烷氧基, 卤素, C_2 - C_{25} 链烷酰基氧基或未被取代的或 C_1 - C_4 烷基取代的苯甲酰氧基;

[0018] R_5 是 C_1 - C_{25} 亚烷基, C_5 - C_{12} 亚环烷基, 未被取代的或 C_1 - C_4 烷基取代的亚苯基;

[0019] R_6 是直接键, C_1 - C_{25} 亚烷基; 或被 C_1 - C_{25} 烷基, C_2 - C_{25} 烷氧基羰基、 C_3 - C_{25} 烷氧基羰基烷基或苯基取代的 C_1 - C_{25} 亚烷基;

[0020] R_7 是直接键或 $-\overset{O}{\parallel}C-R_{13}-$, 前提条件是, 当 R_7 是直接键和 n 是 1 时, R_6 不是直接键;

和前提条件是, 当 R_7 是 $-\overset{O}{\parallel}C-R_{13}-$ 时, R_6 不是直接键;

[0021] R_8 是 C_1 - C_{25} 烷基, 被氧间隔的 C_2 - C_{25} 烷基; C_5 - C_{12} 环烷基, C_2 - C_{25} 链烯基, C_2 - C_{25} 炔基, C_7 - C_9 苯基烷基, 未被取代的或 C_1 - C_4 烷基-取代的苯基,

[0022] R_9 是 C_1 - C_5 烷基,

[0023] R_{10} 是氢或 C_1 - C_4 烷基,

[0024] R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢, CF_3 , C_1 - C_{12} 烷基或苯基, 或 R_{11} 和 R_{12} 与它们所连接到的碳原子一起形成 C_5 - C_8 环烷叉基环, 后者是未被取代的或被 1 到 3 个 C_1 - C_4 烷基取代,

[0025] R_{13} 是氧或 $-N(R_{14})-$,

[0026] R_{14} 是氢或 C_1 - C_{12} 烷基,

[0027] R_{15} 是 C_1 - C_{25} 亚烷基或 C_1 - C_{25} 烷基取代的 C_1 - C_{25} 亚烷基;

[0028] R_{16} 是 C_1 - C_{25} 亚烷基或 C_1 - C_{25} 烷基取代的 C_1 - C_{25} 亚烷基;

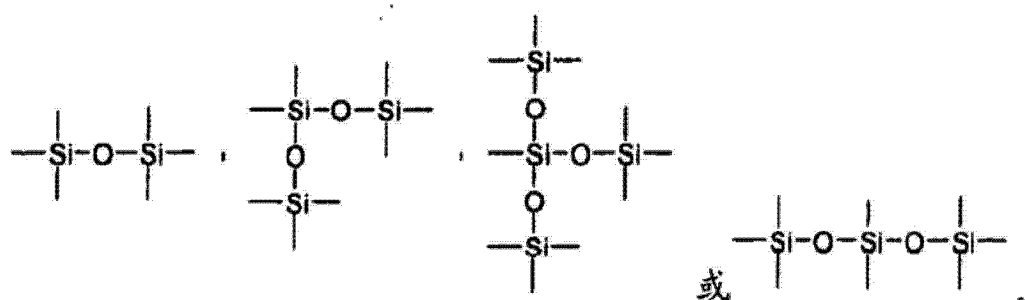
[0029] M 是钠, 钾或铵,

[0030] m 是 0、1 或 2, 和

[0031] n 是 1 或 2; 或通式 I 的化合物的低聚水解产物。

[0032] 通式 I 的化合物的低聚水解产物是其中在硅原子上的基团中的至少一个

(R_2 , R_3 或 R_4) 被 OH 基团替代的那些。 $-\text{Si}-\text{OH}$ 基团则与例如另一个 $-\text{Si}-\text{O}$ 烷基基团容易地缩合, 形成低聚化合物。此类缩合物或低聚水解产物因此例如是



[0033] 具有至多 25 个碳原子的烷基是支化或未支化的基团, 如甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 异丁基, 叔丁基, 2-乙基丁基, 正戊基, 异戊基, 1-甲基戊基, 1,3-二甲基丁基, 正己基, 1-甲基己基, 正庚基, 异庚基, 1,1,3,3-四甲基丁基, 1-甲基庚基, 3-甲基庚基, 正辛基, 2-乙基己基, 1,1,3-三甲基己基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 1-甲基十一烷基, 十二烷基, 1,1,3,3,5,5-六甲基己基, 十三烷基, 十四烷基, 十五烷基, 十六烷基, 十七烷基, 十八烷基或二十烷基。

[0034] 被呋喃基, 吗啉, C_1 - C_4 二烷基氨基, C_1 - C_4 三烷基铵或 $M^+-O_3S^-$ 取代的 C_1 - C_{25} 烷基是支化或未支化的基团, 如呋喃基甲基, 呋喃基乙基, 呋喃基丙基, 2,4-二呋喃基-己基, N-吗啉基乙基, N-吗啉基丁基, N-吗啉基己基, 3-二甲基氨基丙基, 4-二甲基氨基丁基, 5-二甲基氨基戊基, 6-二乙基氨基己基, 三甲基铵丙基或钾磺基丙基。

[0035] 被氧间隔的 C_2 - C_{18} 烷基是, 例如, $CH_3-O-CH_2CH_2-$,

[0036] $CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $CH_3-(O-CH_2CH_2)_2O-CH_2CH_2-$,

[0037] $CH_3-(O-CH_2CH_2)_3O-CH_2CH_2-$ 或 $CH_3-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2CH_2-$ 。

[0038] 具有 2 到 25 个碳原子的链烯基是支化或未支化的基团, 例如, 乙烯基, 丙烯基, 2-丁烯基, 3-丁烯基, 异丁烯基, 正-2,4-戊二烯基, 3-甲基-2-丁烯基, 正-2-辛烯基,

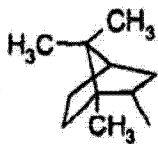
正-2-十二碳烯基, 异-十二碳烯基, 油烯基, 正-2-十八碳烯基或正-4-十八碳烯基。

[0039] 含有优选 t 到 3 个, 尤其 1 或 2 个烷基的 C_1 - C_4 烷基取代的苯基是, 例如, 邻-, 间-或对-甲基苯基, 2,3-二甲基苯基, 2,4-二甲基苯基, 2,5-二甲基苯基, 2,6-二甲基苯基, 3,4-二甲基苯基, 3,5-二甲基苯基, 2-甲基-6-乙基苯基, 4-叔丁基苯基, 2-乙基苯基或 2,6-二乙基苯基。

[0040] C_7 - C_{12} 苯氧基烷基是, 例如, 苯氧基甲基, 苯氧基乙基, 苯氧基丙基, 苯氧基丁基, 苯氧基戊基, 或苯氧基己基。

[0041] C_7 - C_8 亚双环烷基是, 例如, 亚双环庚烷基或亚双环辛烷基

[0042] C_1 - C_4 烷基取代的 C_7 - C_9 双环烷基是, 例如,



[0043] C_1 - C_{25} 亚烷基或被优选含有 1 到 3 个, 尤其 1 或 2 个支化或未支化烷基的 C_1 - C_4 烷基所取代的 C_1 - C_{25} 亚烷基是支化或未支化的基团, 例如亚甲基, 亚乙基, 亚丙基, 三亚甲基, 四亚甲基, 五亚甲基, 六亚甲基, 七亚甲基, 八亚甲基, 十亚甲基, 十二亚甲基, 十八亚甲基, 1-甲基亚乙基或 2-甲基亚乙基。

[0044] 被 C_1 - C_4 烷基取代和被氧间隔的 C_2 - C_{25} 亚烷基是, 例如,

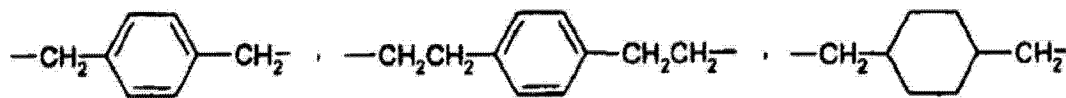
[0045] $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0046] 被氧, 硫, 亚苯基或亚环己基间隔的 C_2 - C_{25} 亚烷基是, 例如,

[0047] $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$,

[0048] $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{CH}_2-$,

[0049] $-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,



或



[0050] C_5 - C_{12} 环烷基是, 例如, 环戊基, 环己基, 环庚基或环辛基。优选的是环己基。

[0051] C_7 - C_9 苯基烷基是, 例如, 苄基, α -甲基苄基, α , α -二甲基苄基或 2-苯基乙基。

[0052] 含有至多 25 个碳原子的烷氧基是支化或未支化的基团, 例如甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 异丙氧基, 正-丁氧基, 异丁氧基, 戊氧基, 异戊氧基, 己氧基, 庚氧基, 辛基氧基, 癸氧基, 十四烷氧基, 十六烷氧基或十八烷氧基。

[0053] 被氧间隔的 C_3 - C_{25} 烷氧基是, 例如, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$,

[0054] $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$,

[0055] $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 。

[0056] C_5 - C_{12} 环烷氧基是, 例如, 环戊基氧基, 环己基氧基, 环庚基氧基, 环辛基氧基, 环壬基氧基, 环癸基氧基, 环十一烷基氧基或环十二烷基氧基。优选的是环己基氧基。

[0057] 含有 2 到 25 个碳原子的链烯氧基是支化或未支化的基团, 例如乙烯基氧基, 丙

烯基氧基, 2-丁烯基氧基, 3-丁烯基氧基, 异丁烯基氧基, 正-2,4-戊二烯基氧基, 3-甲基-2-丁烯基氧基, 正-2-辛烯基氧基, 正-2-十二碳烯基氧基, 异十二碳烯基氧基, 油烯基氧基, 正-2-十八碳烯基氧基或正-4-十八碳烯基氧基。

[0058] 优选含有 1 到 3 个, 尤其 1 或 2 个烷基的 C_1-C_4 烷基取代的苯氧基是, 例如, 邻-, 间-或对-甲基苯氧基, 2,3-二甲基苯氧基, 2,4-二甲基苯氧基, 2,5-二甲基苯氧基, 2,6-二甲基苯氧基, 3,4-二甲基苯氧基, 3,5-二甲基苯氧基, 2-甲基-6-乙基苯氧基, 4-叔-丁基苯氧基, 2-乙基苯氧基或 2,6-二乙基苯氧基。

[0059] C_7-C_9 苯基烷氧基是, 例如, 苄氧基, α -甲基苄氧基, α , α -二甲基苄氧基或 2-苯基乙氧基。

[0060] 卤素是, 例如, 氯, 溴或碘。优选的是氯。

[0061] 含有 2 到 25 个碳原子的链烷酰基氧基是支化或未支化的基团, 例如乙酰氧基, 丙酰氧基, 丁酰氧基, 戊酰氧基, 己酰氧基, 庚酰氧基, 辛酰氧基, 壬酰氧基, 癸酰氧基, 十一酰氧基, 十二酰氧基, 十三酰氧基, 十四酰氧基, 十五酰氧基, 十六酰氧基, 十七酰氧基, 十八酰氧基, 二十酰氧基或二十二酰氧基。

[0062] 优选含有 1 到 3 个, 尤其 1 或 2 个烷基的 C_1-C_4 烷基取代的苯甲酰氧基是, 例如, 邻-, 间-或对-甲基苯甲酰氧基, 2,3-二甲基苯甲酰氧基, 2,4-二甲基苯甲酰氧基, 2,5-二甲基苯甲酰氧基, 2,6-二甲基苯甲酰氧基, 3,4-二甲基苯甲酰氧基, 3,5-二甲基苯甲酰氧基, 2-甲基-6-乙基苯甲酰氧基, 4-叔-丁基苯甲酰氧基, 2-乙基苯甲酰氧基或 2,6-二乙基苯甲酰氧基。

[0063] 优选含有 1 到 3 个, 尤其 1 或 2 个烷基的 C_1-C_4 烷基取代的亚苯基是, 例如, 2-甲基亚苯基, 2-乙基亚苯基, 2-丙基亚苯基, 2-丁基亚苯基, 2,6-二甲基亚苯基, 2,5-二甲基亚苯基或 2,3-二甲基亚苯基。

[0064] 被 C_1-C_{25} 烷基, C_2-C_{25} 烷氧基羰基, C_3-C_{25} 烷氧基羰基烷基或苯基取代的 C_1-C_{25} 亚烷基是支化或未支化的基团, 例如 $-\text{CH}_2(\text{COOCH}_3)-$, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{COOC H}_3)-$, $-\text{CH}_2(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)-$, $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3)-$ 2-甲基亚乙基或 2-苯基亚乙基。

[0065] 具有 2 到 25 个碳原子的炔基是支化或未支化的基团, 例如, 乙炔基, 炔丙基, 2-丁炔基, 3-丁炔基, 异丁炔基, 正-2,4-戊二炔基, 3-甲基-2-丁炔基, 正-2-辛炔基, 正-2-十二炔基, 异-十二炔基, 正-2-十八炔基或正-4-十八炔基。

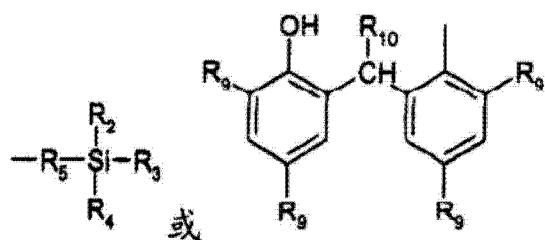
[0066] C_5-C_{12} 亚环烷基例如是亚环戊基, 亚环己基, 亚环庚基, 亚环辛基, 亚环壬基, 亚环癸基, 亚环十一烷基或亚环十二烷基。亚环己基是优选的。

[0067] 被优选含有 1 到 3 个, 尤其 1 或 2 个支化或未支化的烷基的 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_8 环烷叉基环是, 例如, 环戊叉基, 甲基环戊叉基, 二甲基环戊叉基, 环己叉基, 甲基环己叉基, 二甲基环己叉基, 三甲基环己叉基, 叔-丁基环己叉基, 环庚叉基或环辛叉基。优选的是环己叉基和叔-丁基环己叉基。

[0068] 有益的是包含至少一种通式 I 化合物作为组分 (c) 的组合物, 其中

[0069] 当 n 是 1 时,

[0070] R_1 是氢, C_1-C_{25} 烷基, 被呋喃基, 吗啉, C_1-C_4 二烷基氨基, C_1-C_4 三烷基铵或 $M^+-O_3S^-$ 取代的 C_1-C_{25} 烷基; 被氧间隔的 C_2-C_{25} 烷基; C_5-C_{12} 环烷基, C_2-C_{25} 链烯基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的苯基; C_7-C_{12} 苯氧基烷基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 双环烷基;

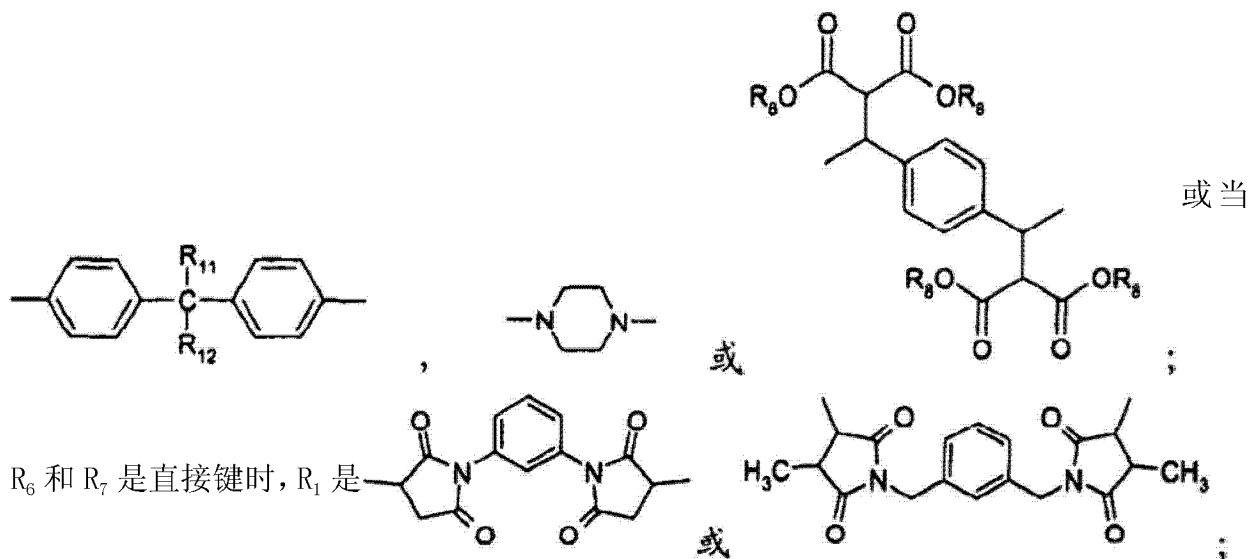


或当 R_7 是直接键时, R_1 是 $-\text{CN}$, $-\text{SOR}_8$, $-\text{SO}_2\text{R}_8$, $-\text{NO}_2$

或 $-\text{COR}_8$,

[0071] 当 n 是 2 时,

[0072] R_1 是 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 亚烷基, 被 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 亚烷基; 被 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代和被氧间隔的 $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 亚烷基; 被氧、硫、亚苯基或亚环己基间隔的 $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 亚烷基;



R_6 和 R_7 是直接键时, R_1 是

[0073] R_2 , R_3 和 R_4 各自独立地是 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基, 被氧间隔的 $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 烷基; $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环烷基, $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 链烯基, 未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 - 取代的苯基, $\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷基, $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷氧基, 被氧间隔的 $\text{C}_3\text{-C}_{25}$ 烷氧基; $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环烷氧基, $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 链烯基氧基, 未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 - 取代的苯氧基, $\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷氧基, 卤素, $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 链烷酰氧基或未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代的苯甲酰氧基; 前提条件是 R_2 , R_3 或 R_4 中的至少一个是 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷氧基, 被氧间隔的 $\text{C}_3\text{-C}_{25}$ 烷氧基; $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环烷氧基, $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 链烯基氧基, 未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 - 取代的苯氧基, $\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷氧基, 卤素, $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 链烷酰氧基或未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代的苯甲酰氧基;

[0074] R_5 是 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 亚烷基, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 亚环烷基, 未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代的亚苯基;

[0075] R_6 是直接键, $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 亚烷基; 或被 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 烷氧基羰基、 $\text{C}_3\text{-C}_{25}$ 烷氧基羰基烷基或苯基取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 亚烷基;

[0076] R_7 是直接键或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{13}$, 前提条件是, 当 R_7 是直接键和 n 是 1 时, R_6 不是直接键;

和前提条件是, 当 R_7 是 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{13}$ 时, R_6 不是直接键;

[0077] R_8 是 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基, 被氧间隔的 $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 烷基; $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 环烷基, $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 链烯基, $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ 炔基, $\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷基, 未被取代的或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基 - 取代的苯基,

[0078] R_9 是 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烷基,

[0079] R_{10} 是氢或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基,

[0080] R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢, CF_3 , C_1-C_{12} 烷基或苯基, 或 R_{11} 和 R_{12} 与它们所连接到的碳原子一起形成 C_5-C_8 环烷叉基环, 后者是未被取代的或被 1 到 3 个 C_1-C_4 烷基取代,

[0081] R_{13} 是氧或 $-N(R_{14})-$,

[0082] R_{14} 是氢或 C_1-C_{12} 烷基,

[0083] M 是钠, 钾或铵, 和

[0084] m 是 0、1 或 2, 和

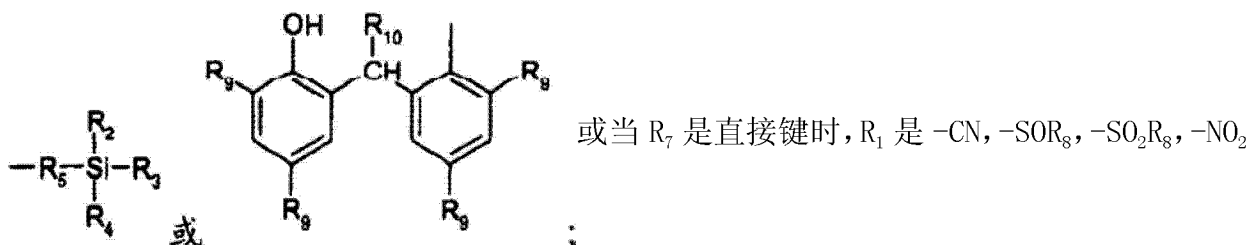
[0085] n 是 1 或 2;

[0086] 或通式 I 的化合物的低聚水解产物。

[0087] 有益的组合物包含至少一种通式 I 的化合物作为组分 (c), 其中

[0088] 当 n 是 1 时,

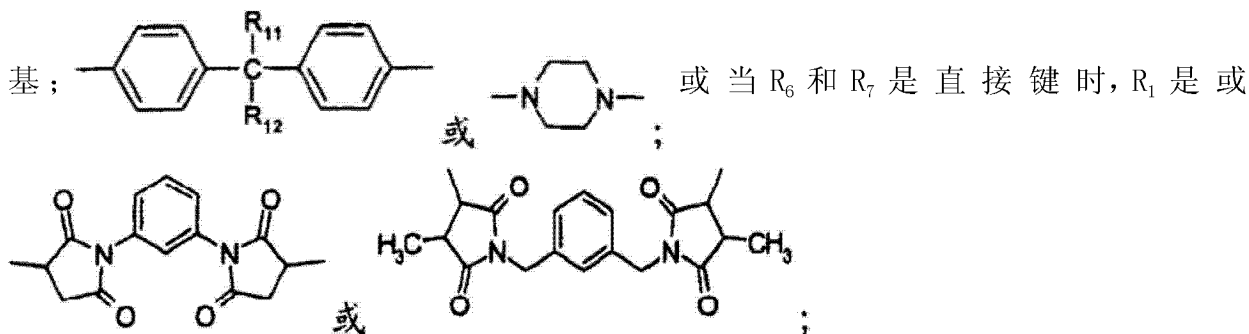
[0089] R_1 是氢, C_1-C_{18} 烷基, 被呋喃基, 吗啉, C_1-C_4 二烷基氨基, C_1-C_4 三烷基铵或 M^+-O_3S- 取代的 C_1-C_{18} 烷基; 被氧间隔的 C_2-C_{18} 烷基; C_5-C_8 环烷基, C_2-C_{18} 链烯基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的苯基; C_7-C_{10} 苯氧基烷基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 双环烷基;



或 $-COR_8$,

[0090] 当 n 是 2 时,

[0091] R_1 是 C_1-C_{18} 亚烷基, 被 C_1-C_4 烷基取代的 C_1-C_{18} 亚烷基; 被 C_1-C_4 烷基取代和被氧间隔的 C_2-C_{18} 亚烷基; 被氧、硫、亚苯基或亚环己基间隔的 C_2-C_{18} 亚烷基;



[0092] R_2 , R_3 和 R_4 各自独立地是 C_1-C_{18} 烷基, 被氧间隔的 C_2-C_{18} 烷基; C_5-C_8 环烷基, C_2-C_{18} 链烯基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的苯基, C_7-C_9 苯基烷基, C_1-C_{18} 烷氧基, 被氧间隔的 C_3-C_{18} 烷氧基; C_5-C_8 环烷氧基, C_2-C_{18} 链烯基氧基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的苯氧基, C_7-C_9 苯基烷氧基, 卤素, C_2-C_{18} 链烷酰氧基或未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的苯甲酰氧基; 前提条件是 R_2 , R_3 或 R_4 中的至少一个是 C_1-C_{18} 烷氧基, 被氧间隔的 C_3-C_{18} 烷氧基; C_5-C_8 环烷氧基, C_2-C_{18} 链烯基氧基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的苯氧基, C_7-C_9 苯基烷氧基, 卤素, C_2-C_{18} 链烷酰氧基或未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的苯甲酰氧基;

[0093] R_5 是 C_1-C_{18} 亚烷基, C_5-C_{12} 亚环烷基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的亚苯基;

[0094] R_6 是直接键, C_1-C_{18} 亚烷基; 或被 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{18} 烷氧基羰基、 C_3-C_{18} 烷氧基羰基烷基或苯基取代的 C_1-C_{18} 亚烷基;

[0095] R_7 是直接键或 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}R_{13}$ ，前提条件是，当 R_7 是直接键和 n 是 1 时， R_6 不是直接键；和

前提条件是，当 R_7 是 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}R_{13}$ 时， R_6 不是直接键；

[0096] R_8 是 C_1 - C_{18} 烷基，被氧间隔的 C_2 - C_{18} 烷基； C_5 - C_8 环烷基， C_2 - C_{18} 链烯基， C_2 - C_{18} 炔基， C_7 - C_9 苯基烷基，未被取代的或 C_1 - C_4 烷基-取代的苯基，

[0097] R_9 是 C_1 - C_5 烷基，

[0098] R_{10} 是氢或甲基，

[0099] R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢， CF_3 ， C_1 - C_8 烷基或苯基，或 R_{11} 和 R_{12} 与它们所连接到的碳原子一起形成 C_5 - C_8 环烷叉基环，后者是未被取代的或被 1 到 3 个 C_1 - C_4 烷基取代，

[0100] R_{13} 是氧或 $-N(R_{14})-$ ，

[0101] R_{14} 是氢或 C_1 - C_8 烷基，

[0102] M 是钠，钾或铵，

[0103] m 是 0、1 或 2，和

[0104] n 是 1 或 2。

[0105] 优选的组合物包含通式 I 的至少一种化合物作为组分 (c)，其中 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地是 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基；前提条件是 R_2 、 R_3 或 R_4 中的至少一个是 C_1 - C_4 烷氧基。

[0106] 还优选的是包含通式 I 的至少一种化合物作为组分 (c) 的组合物，其中 R_5 是 C_2 - C_4 亚烷基。

[0107] 尤其优选的是包含通式 I 的至少一种化合物作为组分 (c) 的组合物，其中

[0108] 当 n 是 1 时，

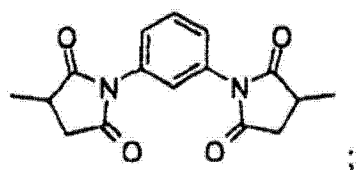
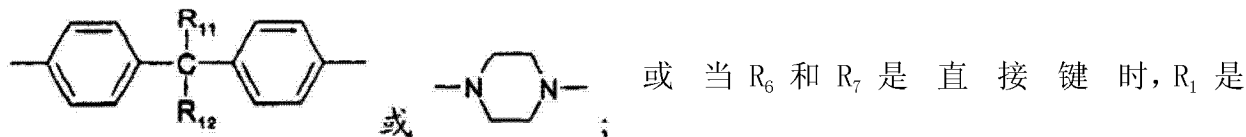
[0109] R_1 是氢， C_1 - C_{18} 烷基，被呋喃基，吗啉， C_1 - C_4 二烷基氨基， C_1 - C_4 三烷基铵或 M^+-O_3S- 取代的 C_1 - C_{12} 烷基；被氧间隔的 C_2 - C_{12} 烷基；环己基， C_4 - C_{12} -链烯基，苯基， C_7 - C_{10} 苯氧基烷

基，未被取代的或 C_1 - C_4 烷基取代的 C_7 - C_9 双环烷基； $\text{—}R_5\text{—}\overset{\text{R}_2}{\underset{\text{R}_4}{\text{Si}}}\text{—}R_3$ 或当 R_7 是直接键时， R_1

是 $-\text{CN}$ ， $-\text{SOR}_8$ 或 $-\text{SO}_2R_8$ ；

[0110] 当 n 是 2 时，

[0111] R_1 是 C_2 - C_{12} 亚烷基，被甲基取代的 C_2 - C_{12} 亚烷基；被甲基取代和被氧间隔的 C_2 - C_{12} 亚烷基；被氧，硫，亚苯基或亚环己基间隔的 C_4 - C_{12} 亚烷基；



[0112] R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地是 C_1 - C_8 烷基，被氧间隔的 C_4 - C_8 烷基；环己基， C_2 - C_{12} 链烯

基, 苄基, C_1-C_8 烷氧基, 被氧间隔的 C_3-C_8 烷氧基; 环己基氧基, C_2-C_{12} 链烯基氧基, 苯氧基, 苄氧基, 氯, 溴, C_2-C_8 链烷酰氧基或苯甲酰氧基; 前提条件是 R_2, R_3 或 R_4 中的至少一个是 C_1-C_8 烷氧基, 被氧间隔的 C_3-C_8 烷氧基; 环己基氧基, C_2-C_{12} 链烯基氧基, 苯氧基, 苄氧基, 氯, 溴, C_2-C_8 链烷酰氧基或苯甲酰氧基;

[0113] R_5 是 C_2-C_8 亚烷基, 亚环己基或亚苯基;

[0114] R_6 是直接键, C_1-C_8 亚烷基; 或被 C_1-C_4 烷基、 C_2-C_8 烷氧基羰基、 C_3-C_8 烷氧基羰基烷基或苯基取代的 C_1-C_8 亚烷基;

[0115] R_7 是直接键或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_{13}$, 前提条件是当 R_7 是直接键和 n 是 1 时, R_6 不是直接键; 和

前提条件是, 当 R_7 是 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_{13}$ 时, R_6 不是直接键;

[0116] R_8 是 C_1-C_{12} 烷基, 被氧间隔的 C_2-C_{12} 烷基; 环己基, C_2-C_{12} 链烯基, C_2-C_{12} 炔基, 苄基或苯基,

[0117] R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢或 C_1-C_8 烷基, 或 R_{11} 和 R_{12} 与它们所连接的碳原子一起形成未被取代的或被 1-3 个甲基取代的环己叉基环,

[0118] R_{13} 是氧或 $-\text{N}(\text{R}_{14})-$,

[0119] R_{14} 是氢或 C_1-C_4 烷基,

[0120] M 是钠或钾,

[0121] m 是 0 或 1, 和

[0122] n 是 1 或 2。

[0123] 有益的是包含通式 I 的至少一种化合物作为组分 (c) 的组合物, 其中当 $n = 1$ 时,

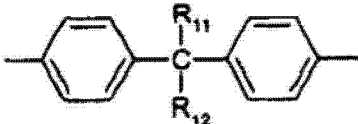
[0124] R_1 是氢, C_1-C_{18} 烷基, 被呋喃基, 吗啉, C_1-C_4 二烷基氨基, C_1-C_4 三烷基铵或 $\text{M}^+-\text{O}_3\text{S}-$ 取代的 C_1-C_8 烷基; 被氧间隔的 C_2-C_8 烷基; 环己基, C_4-C_{10} 链烯基, 苯基, C_7-C_{10} 苯氧基烷

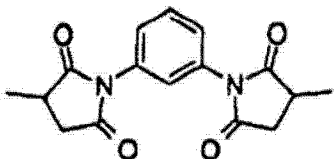
基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 双环烷基; $-\text{R}_5-\overset{\text{R}_2}{\underset{\text{R}_4}{\text{Si}}}-\text{R}_3$ 或当 R_7 是直接键时, R_1

是 $-\text{CN}$, $-\text{SOR}_8$ 或 $-\text{SO}_2\text{R}_8$;

[0125] 当 n 是 2 时,

[0126] R_1 是 C_2-C_8 亚烷基, 被甲基取代的 C_2-C_8 亚烷基; 被甲基取代和被氧间隔的 C_2-C_{10} 亚

烷基; 被氧或硫间隔的 C_4-C_{12} 亚烷基;  或 ; 或当 R_6

和 R_7 是直接键时, R_1 是 ;

[0127] R_2, R_3 和 R_4 各自独立地是 C_1-C_4 烷基, 环己基, C_2-C_6 链烯基, 苄基, C_1-C_4 烷氧基, 环己基氧基, C_2-C_6 链烯基氧基, 苯氧基, 苄氧基, 氯, C_2-C_4 链烷酰氧基或苯甲酰氧基; 前提条件

是 R_2 , R_3 或 R_4 中的至少一个是 C_1 - C_4 烷氧基, 环己基氧基, C_2 - C_6 链烯基氧基, 苯氧基, 苄氧基, 氯, C_2 - C_4 链烷酰氧基或苯甲酰氧基;

[0128] R_5 是 C_2 - C_6 亚烷基或亚环己基,

[0129] R_6 是直接键, C_1 - C_6 亚烷基;或被甲基, C_2 - C_6 烷氧基羰基、 C_3 - C_6 烷氧基羰基烷基或苯基取代的 C_1 - C_6 亚烷基;

[0130] R_7 是直接键或 $\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{---}R_{13}$, 前提条件是, 当 R_7 是直接键和 n 是 1 时, R_6 不是直接键;

和前提条件是, 当 R_7 是 $\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{---}R_{13}$ 时, R_6 不是直接键;

[0131] R_8 是 C_1 - C_8 烷基或 C_2 - C_{12} 链烯基,

[0132] R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢或 C_1 - C_6 烷基,

[0133] R_{13} 是氧或 $-\text{N}(R_{14})-$,

[0134] R_{14} 是氢或甲基,

[0135] M 是钠或钾,

[0136] m 是 0, 和

[0137] n 是 1 或 2。

[0138] 还有益的是包含通式 I 的至少一种化合物作为组分 (c) 的组合物, 其中

[0139] 当 n 是 1 时,

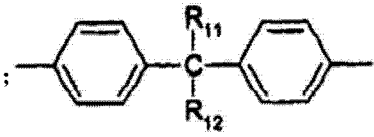
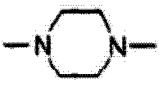
[0140] R_1 是氢, C_1 - C_{18} 烷基, 被呋喃基, 吗啉, C_1 - C_4 二烷基氨基, C_1 - C_4 三烷基铵或 M^+-O_3S- 取代的 C_1 - C_4 烷基;被氧间隔的 C_2 - C_6 烷基;环己基, C_4 - C_{10} -链烯基, 苯基, C_7 - C_9 苯氧

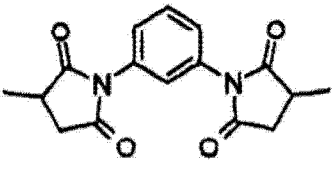
基烷基, 未被取代的或 C_1 - C_4 烷基取代的 C_7 - C_9 双环烷基; $\text{---}R_5\text{---}\overset{\text{R}_2}{\underset{\text{R}_4}{\text{Si}}}\text{---}R_3$ 或当 R_7 是直接键时,

R_1 是 $-\text{CN}$;

[0141] 当 n 是 2 时,

[0142] R_1 是 C_2 - C_6 亚烷基, 被甲基取代的 C_2 - C_4 亚烷基;被甲基取代和被氧间隔的 C_4 - C_8 亚

烷基;被氧间隔的 C_4 - C_8 亚烷基;  或  ;

直接键时, R_1 是  ;

[0143] R_2 , R_3 和 R_4 各自独立地是 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基;前提条件是 R_2 , R_3 或 R_4 中的至少一个是 C_1 - C_4 烷氧基;

[0144] R_5 是 C_2 - C_4 亚烷基,

[0145] R_6 是直接键, C_1 - C_3 亚烷基;或被甲基、 C_2 - C_3 烷氧基羰基、 C_3 - C_6 烷氧基羰基烷基或苯基取代的 C_1 - C_3 亚烷基;

[0146] R_7 是直接键或 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}R_{13}$, 前提条件是, 当 R_7 是直接键和 n 是 1 时, R_6 不是直接键;

和前提条件是, 当 R_7 是 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}R_{13}$ 时, R_6 不是直接键;

[0147] R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢或 C_1 - C_4 烷基,

[0148] R_{13} 是氧或 $\text{—}N(R_{14})\text{—}$,

[0149] R_{14} 是氢,

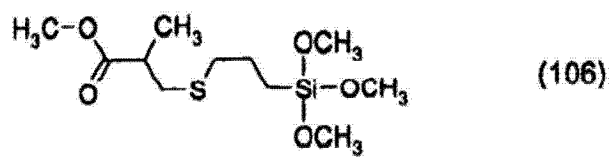
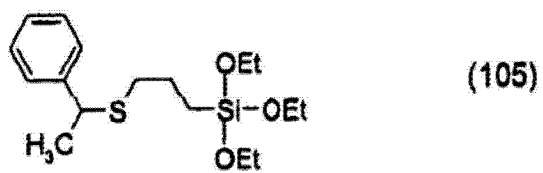
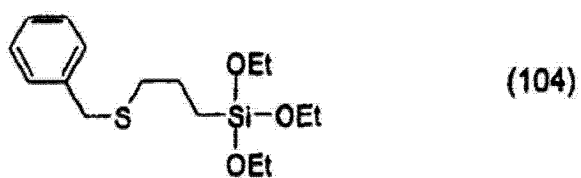
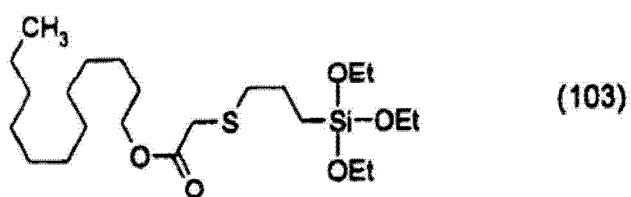
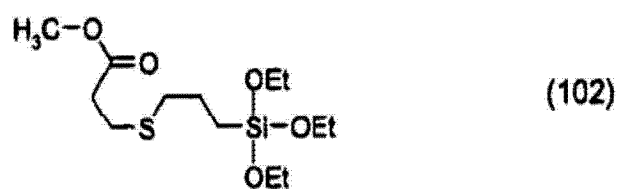
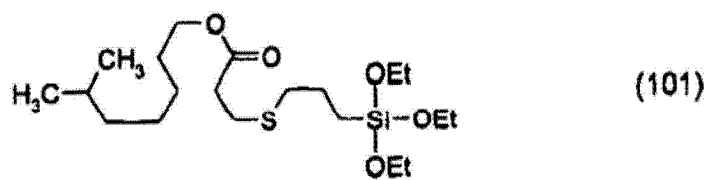
[0150] M 是钾,

[0151] m 是 0, 和

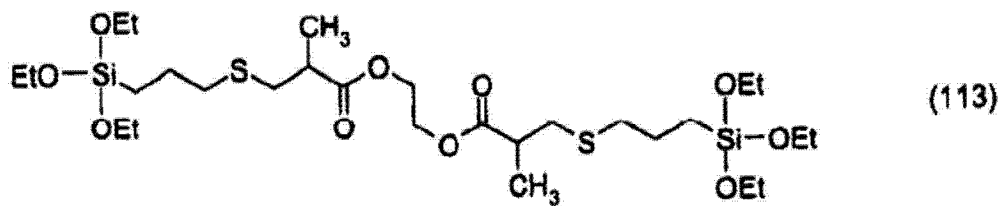
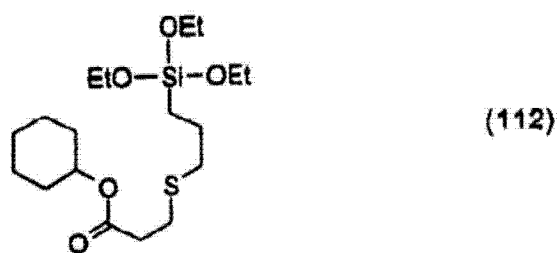
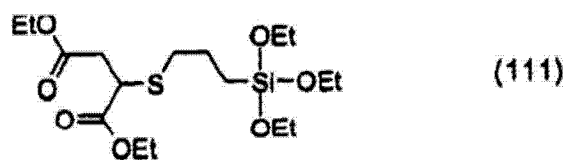
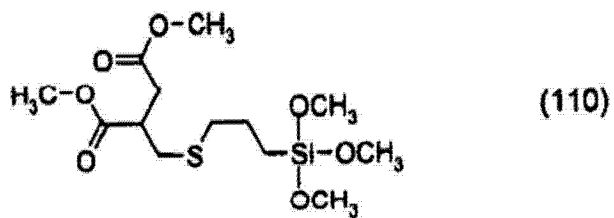
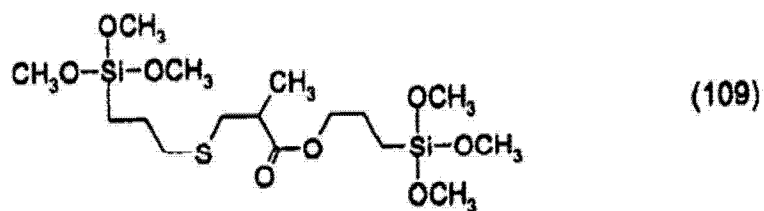
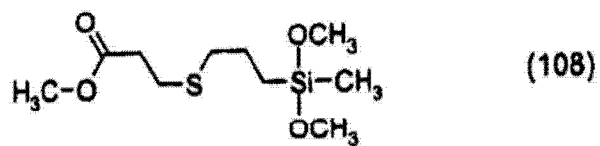
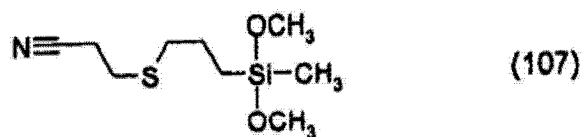
[0152] n 是 1 或 2 ;或通式 Ia 的化合物的低聚水解产物。

[0153] 具有非常特殊利益的是包含化合物 101-222 作为组分 (c) 的组合物。

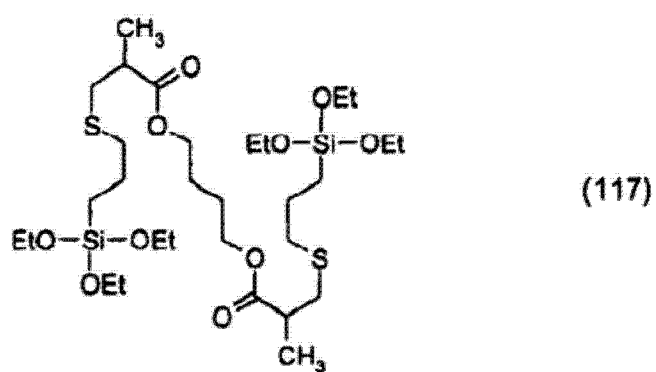
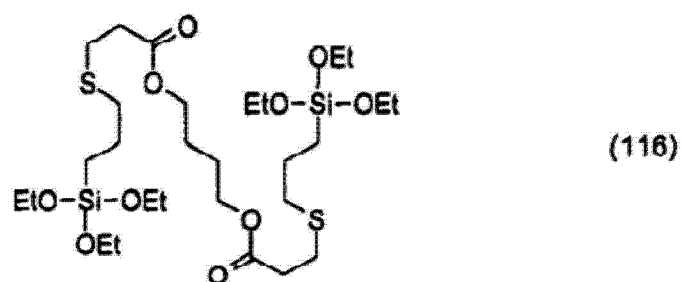
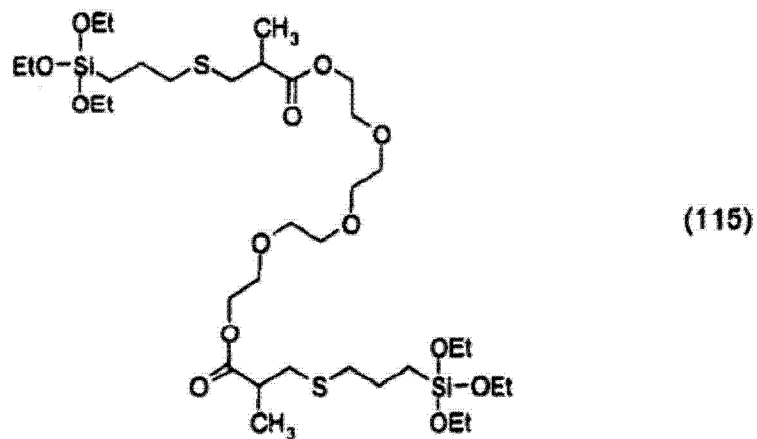
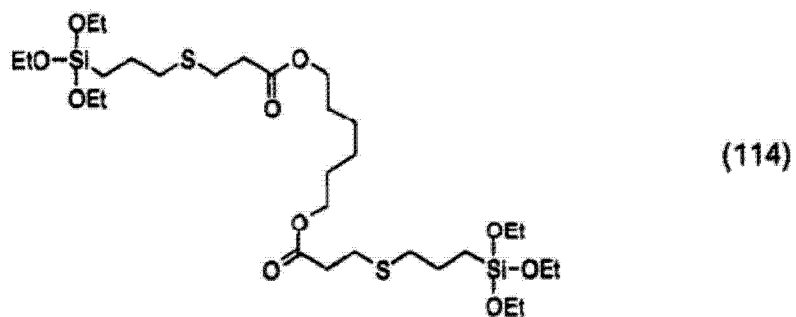
[0154]



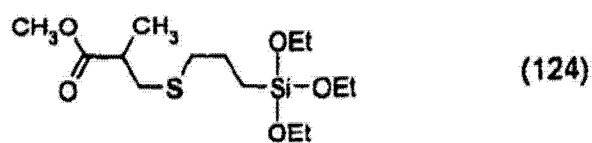
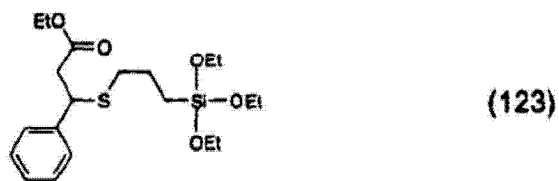
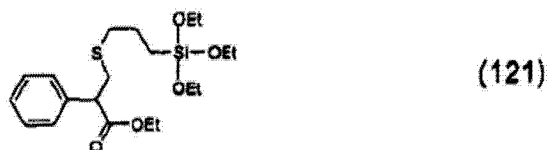
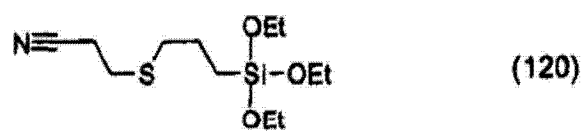
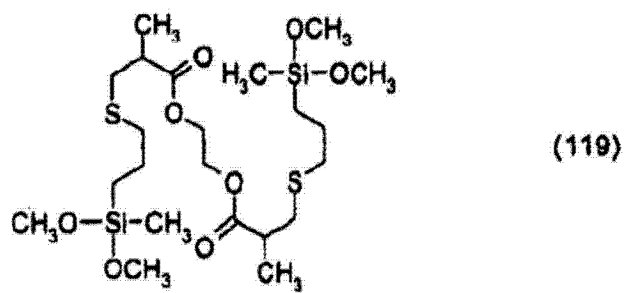
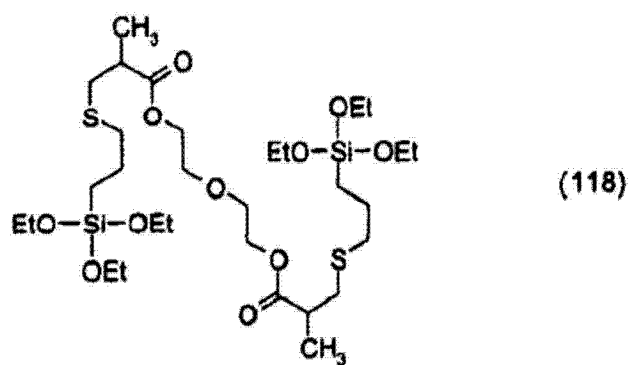
[0155]



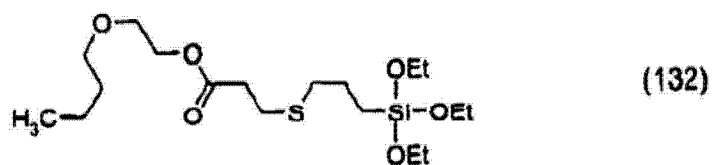
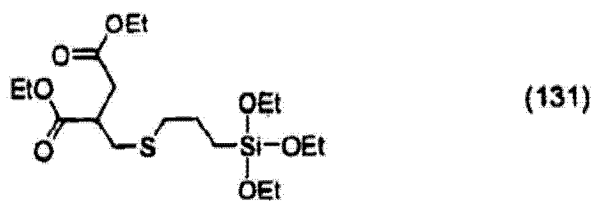
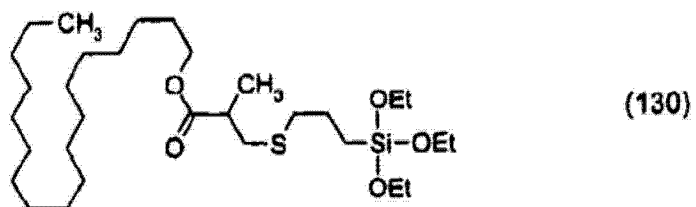
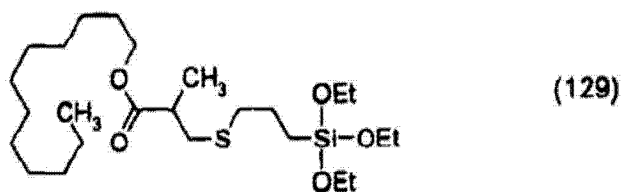
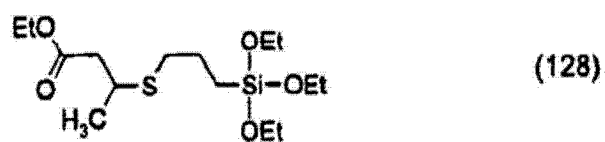
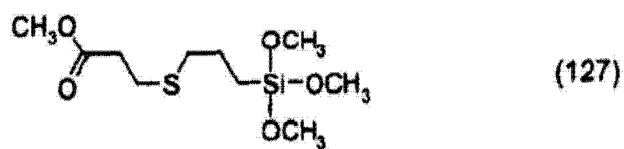
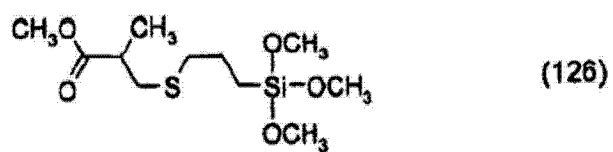
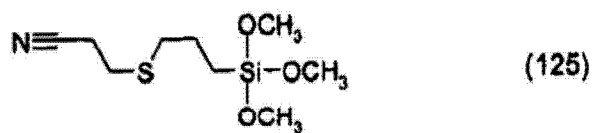
[0156]



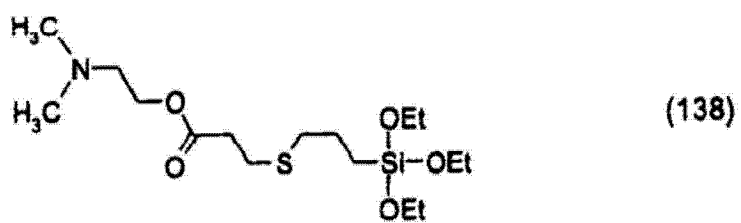
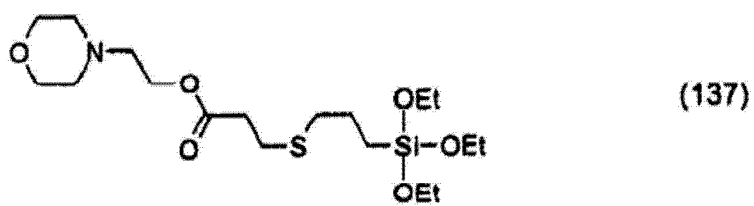
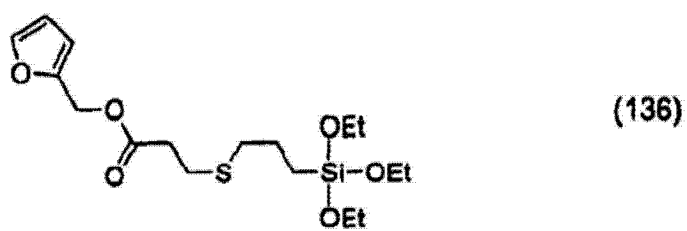
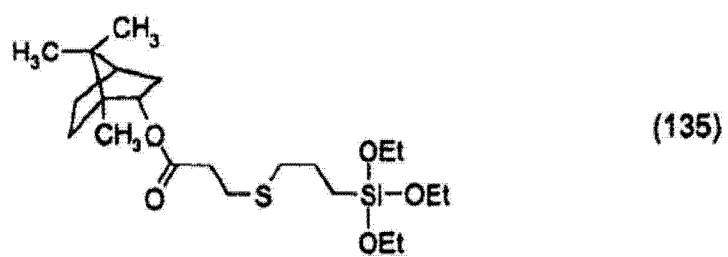
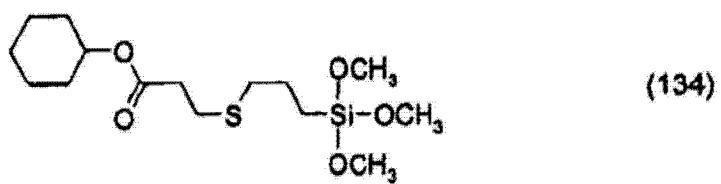
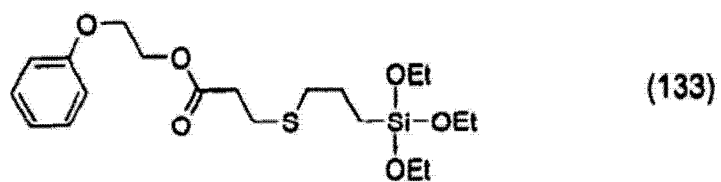
[0157]



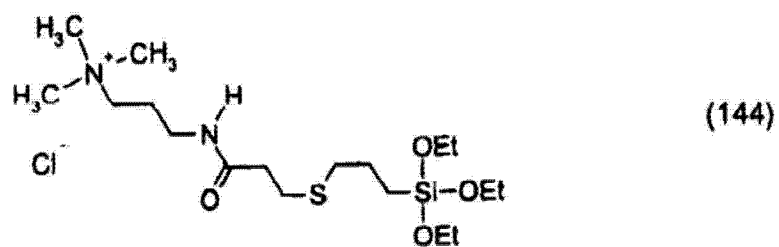
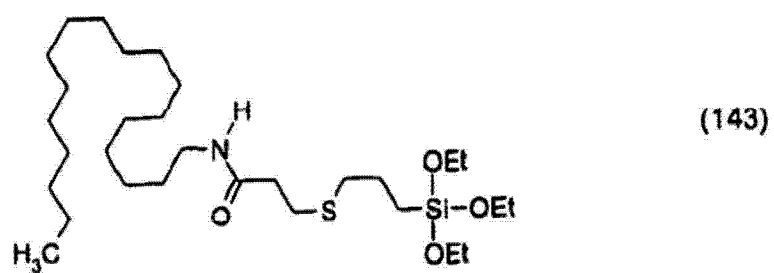
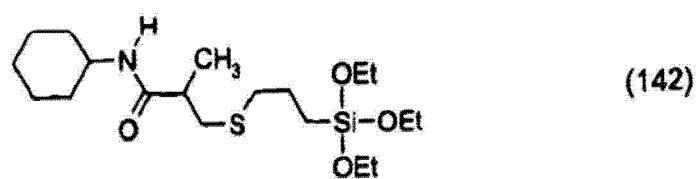
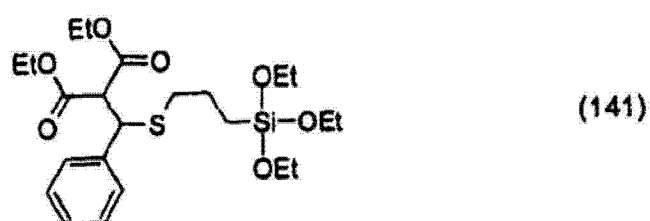
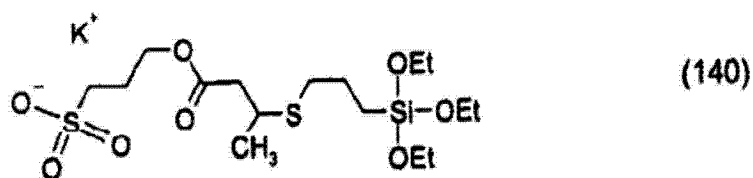
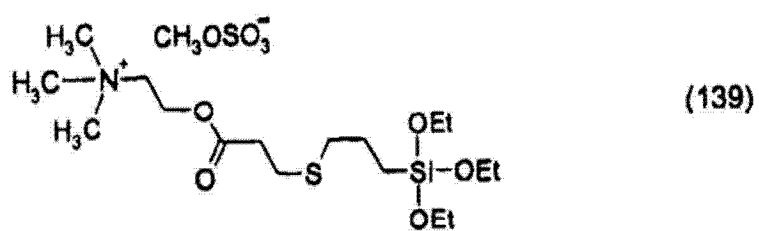
[0158]



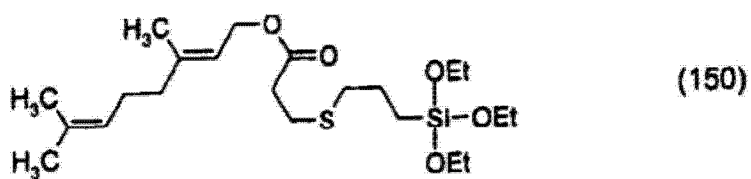
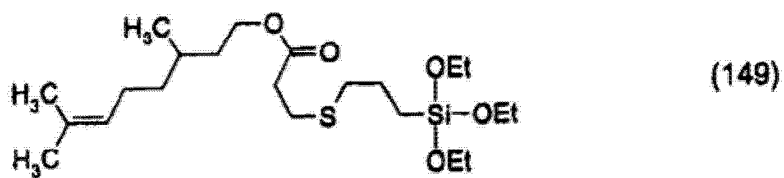
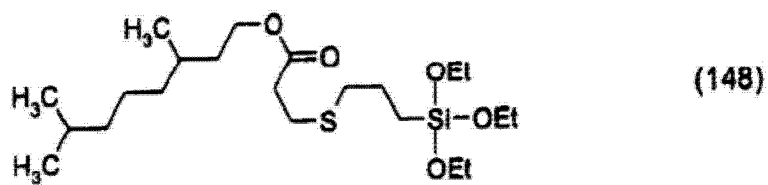
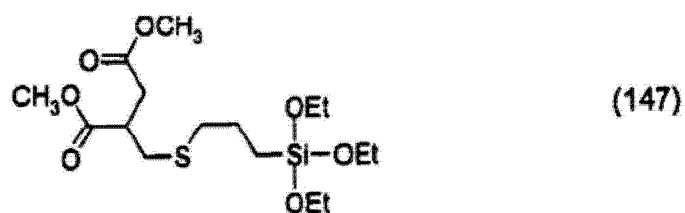
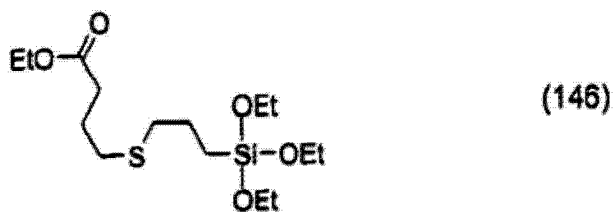
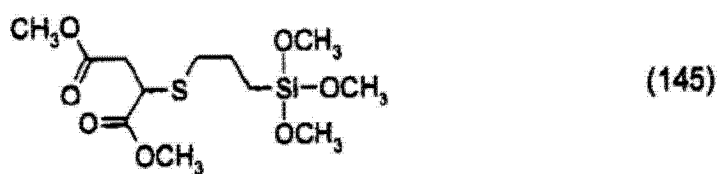
[0159]



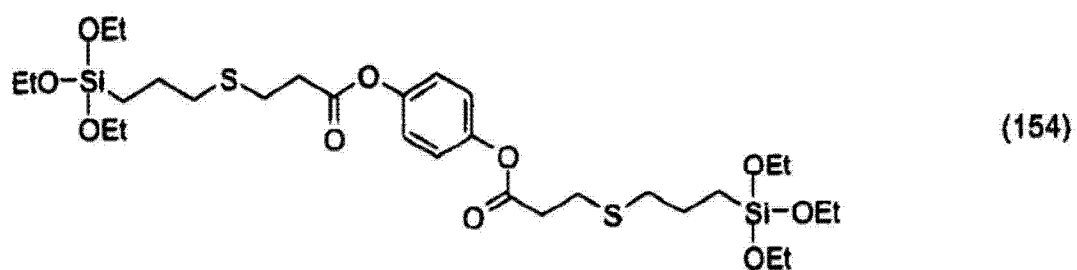
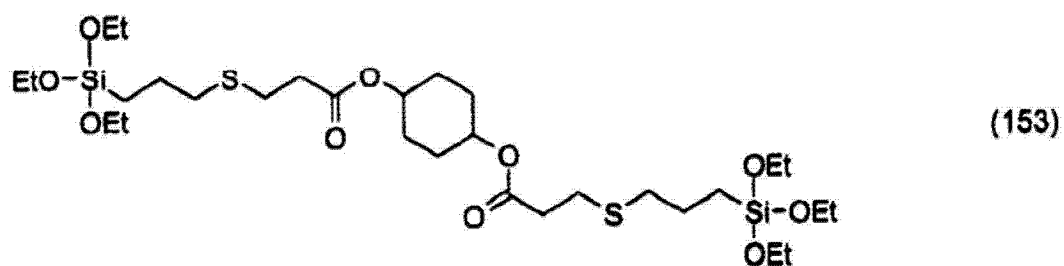
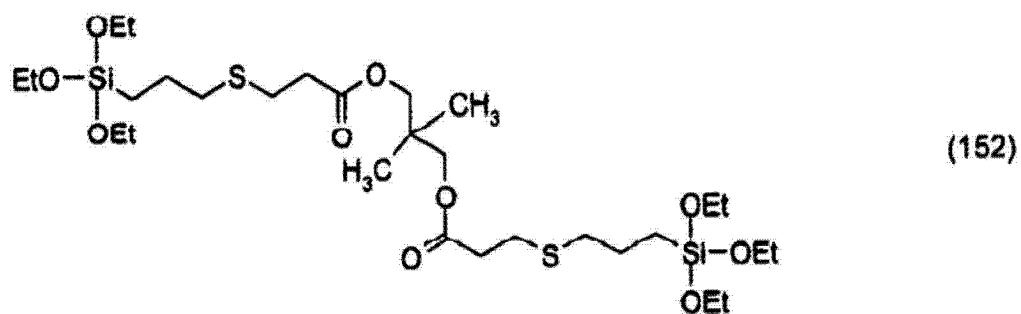
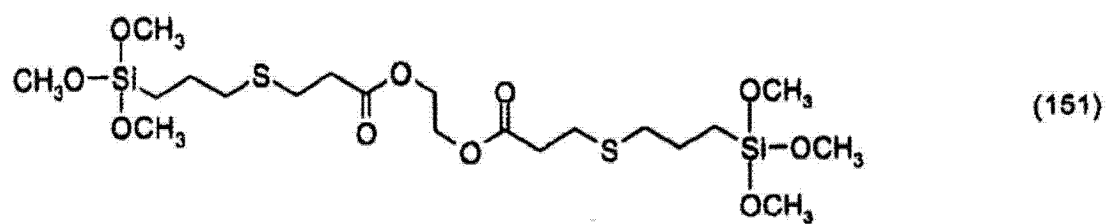
[0160]



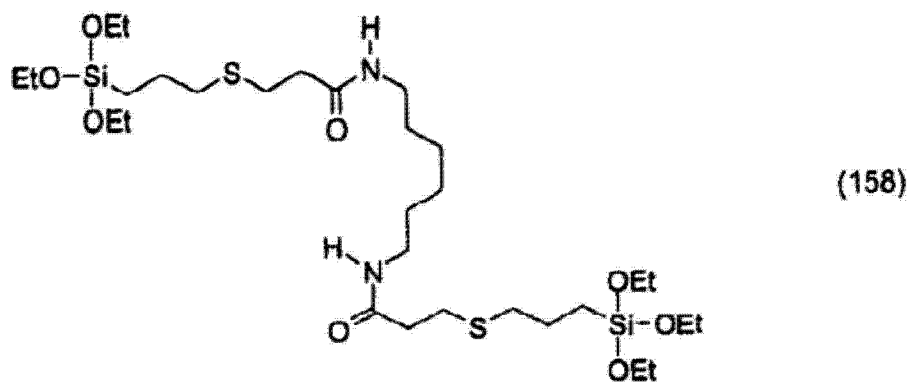
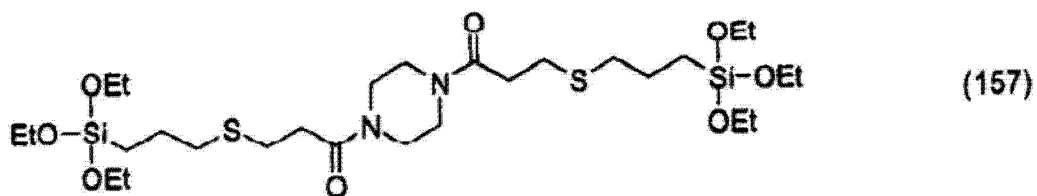
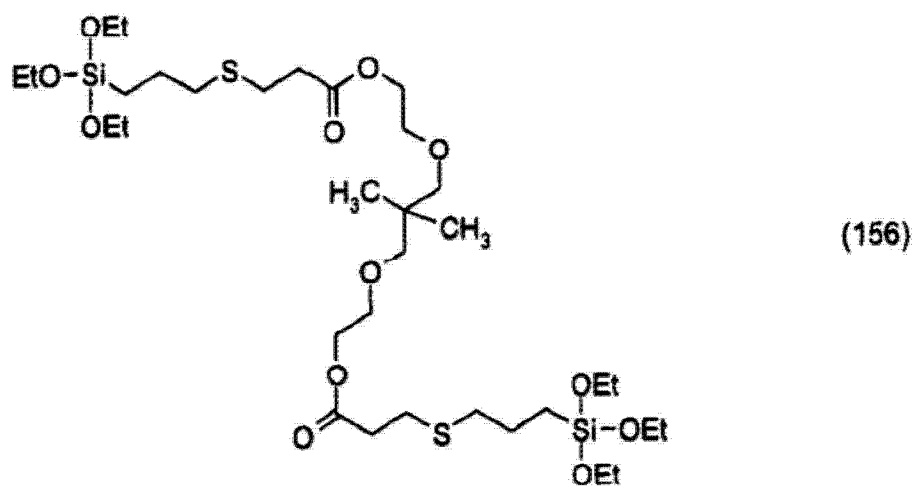
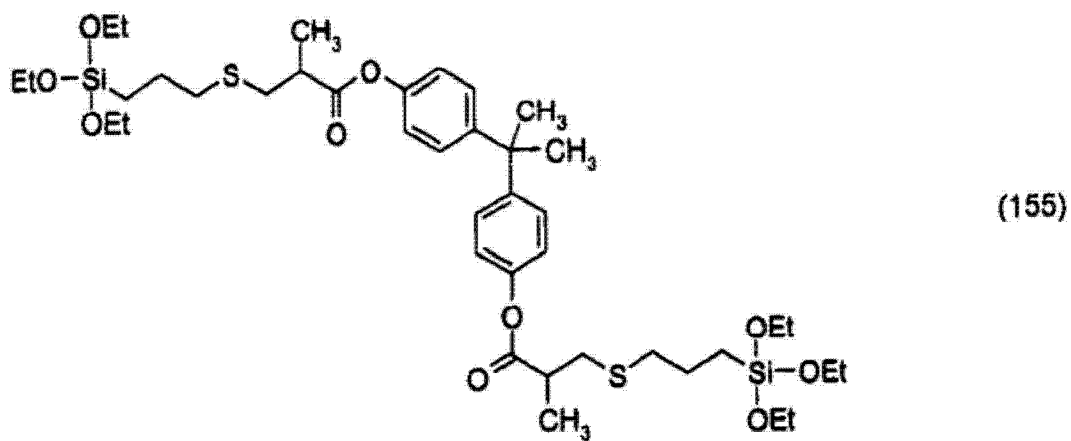
[0161]



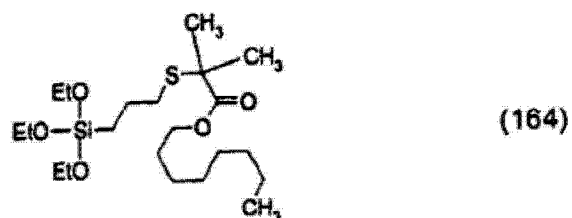
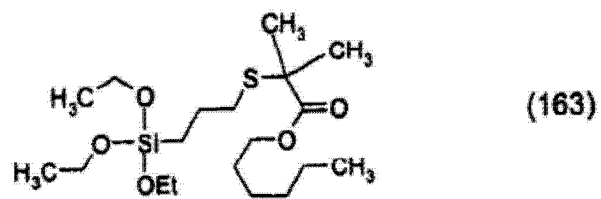
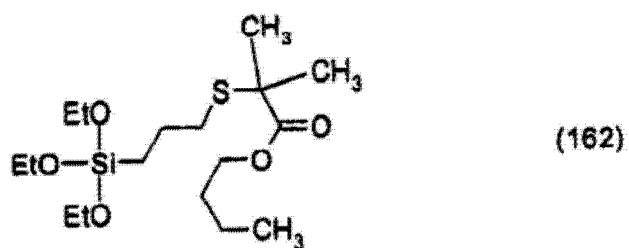
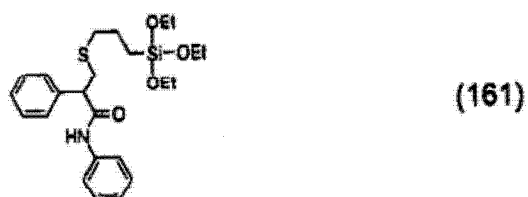
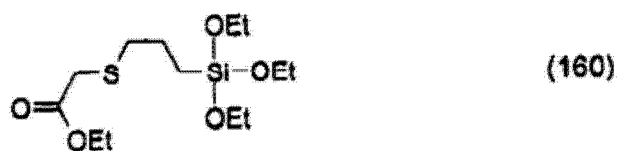
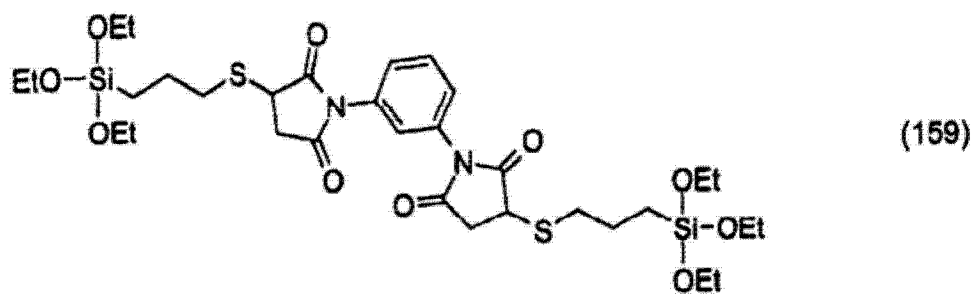
[0162]



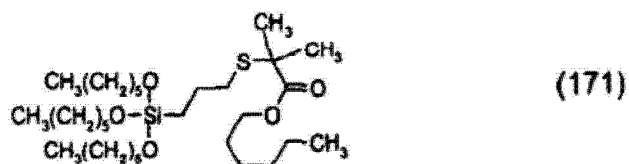
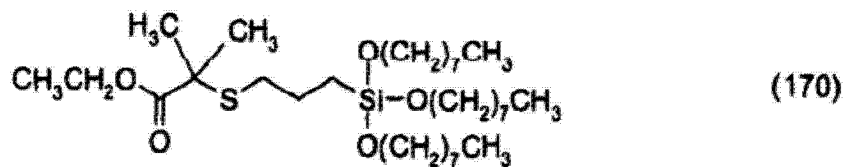
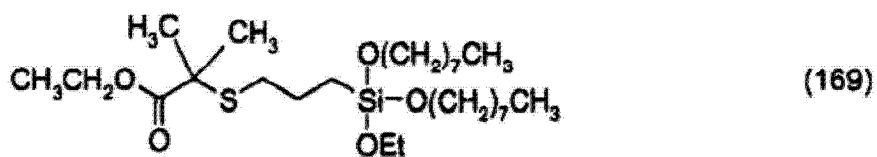
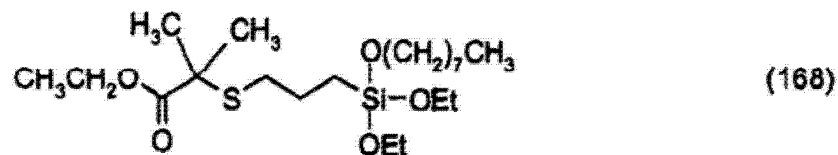
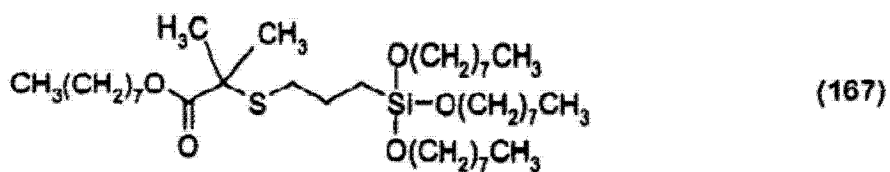
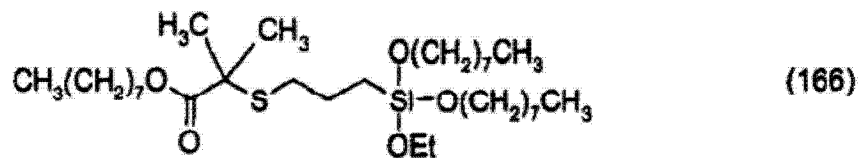
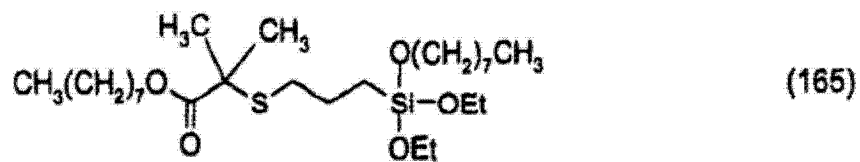
[0163]



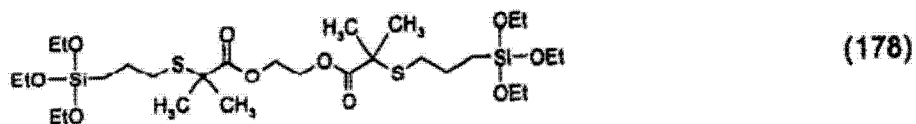
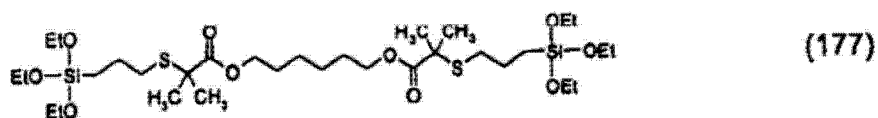
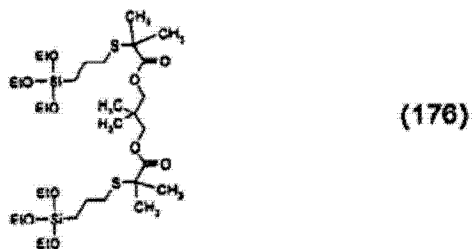
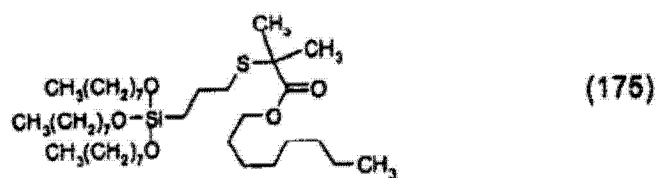
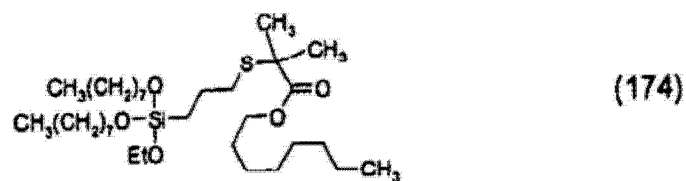
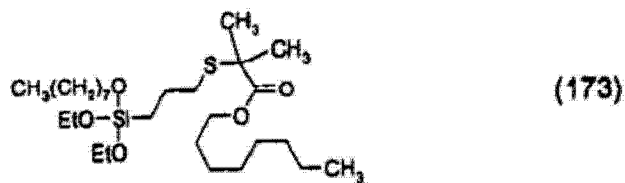
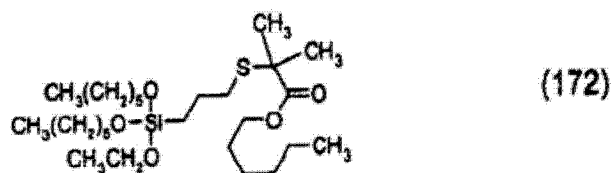
[0164]



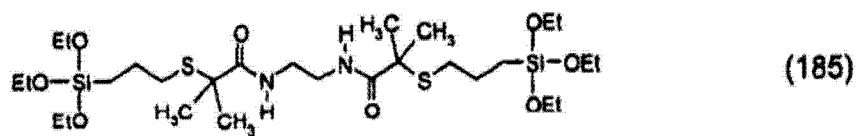
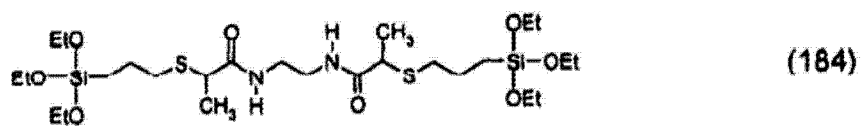
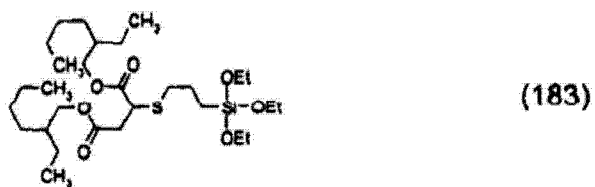
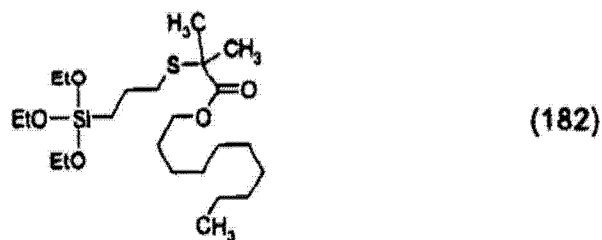
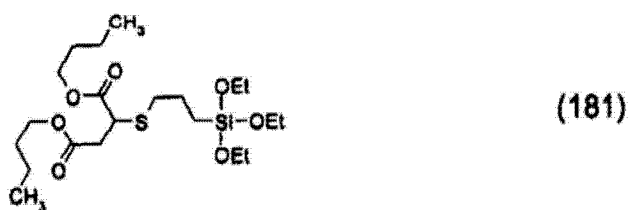
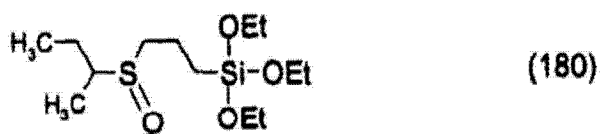
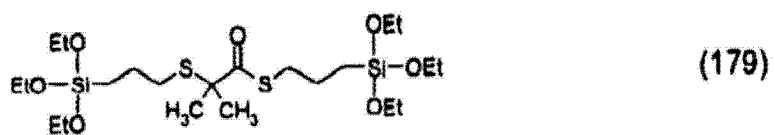
[0165]



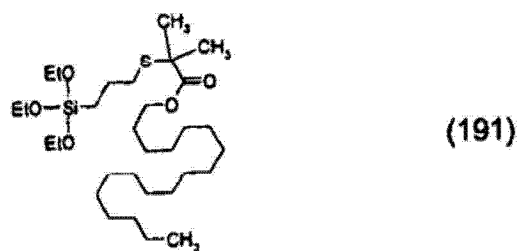
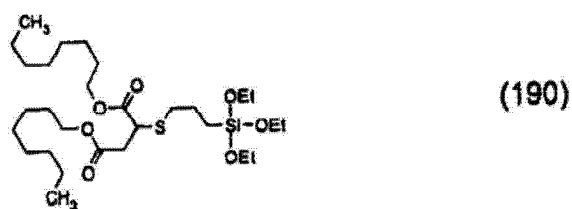
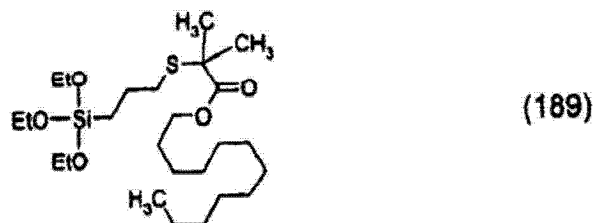
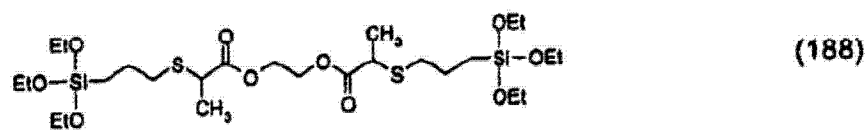
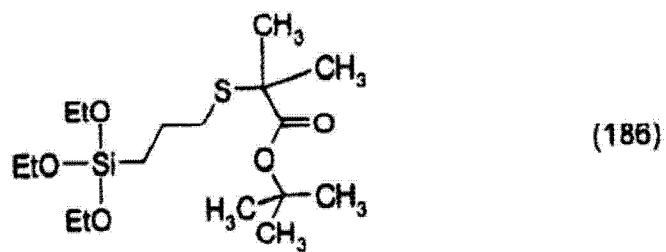
[0166]



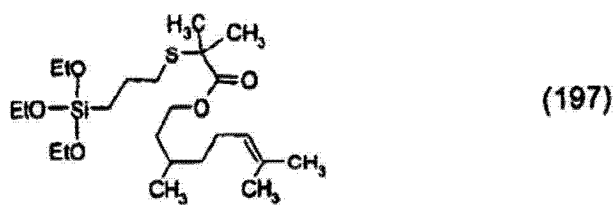
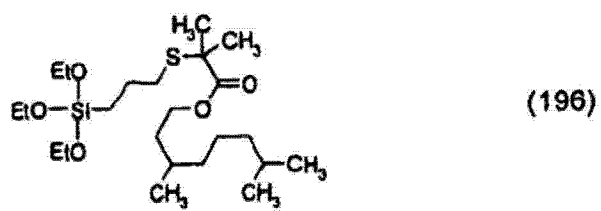
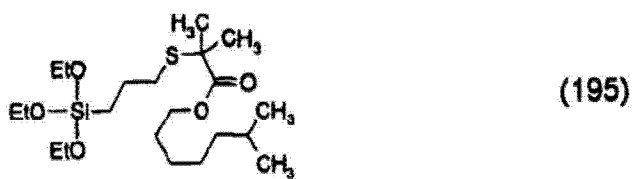
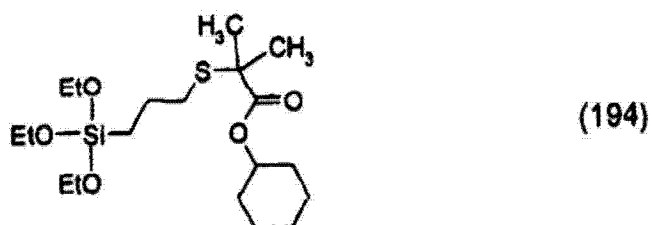
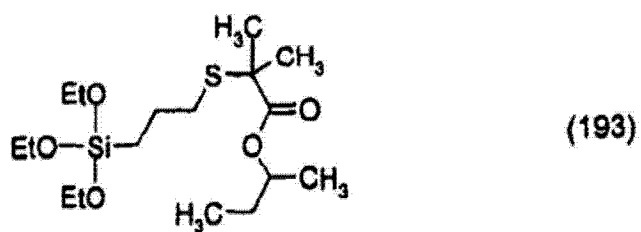
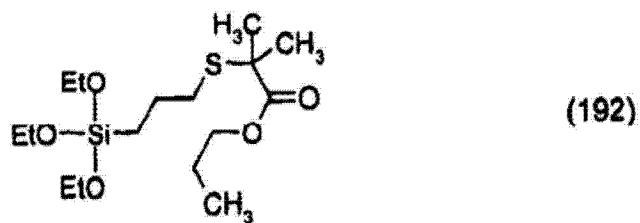
[0167]



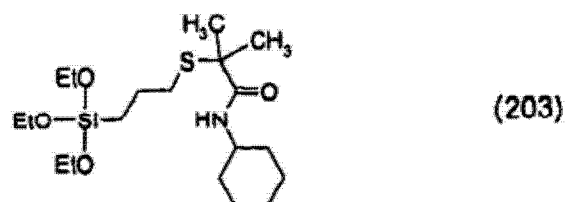
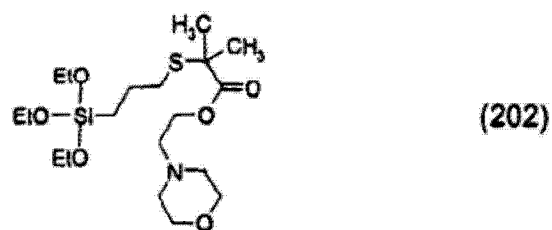
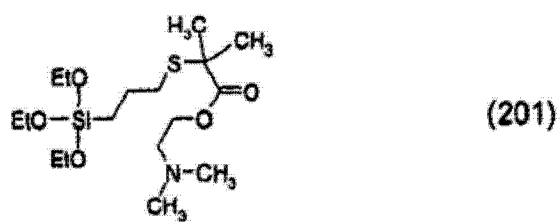
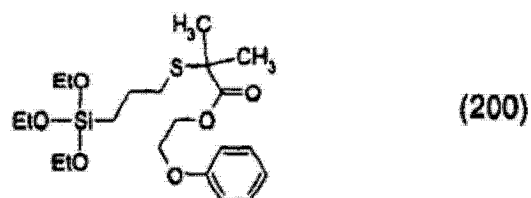
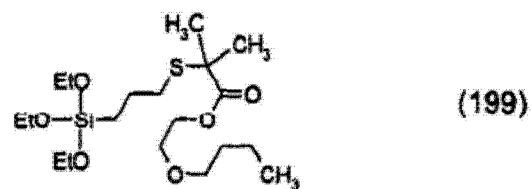
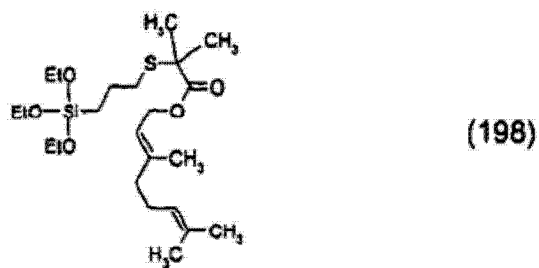
[0168]



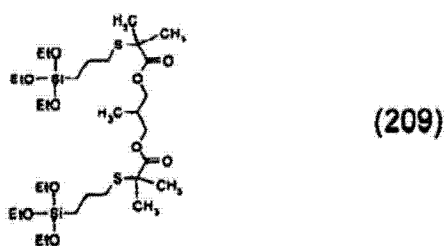
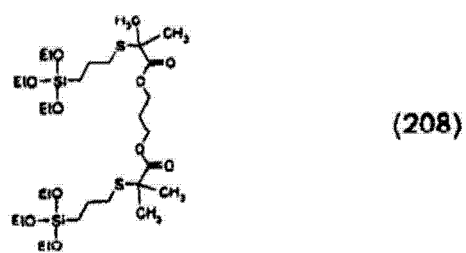
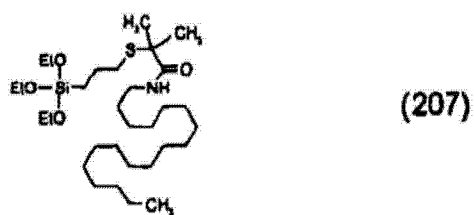
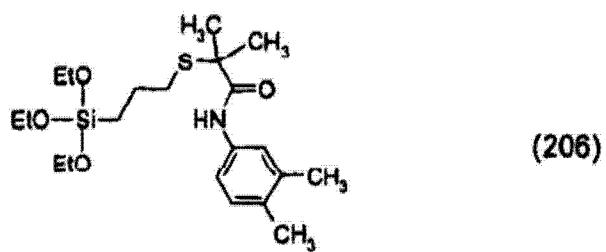
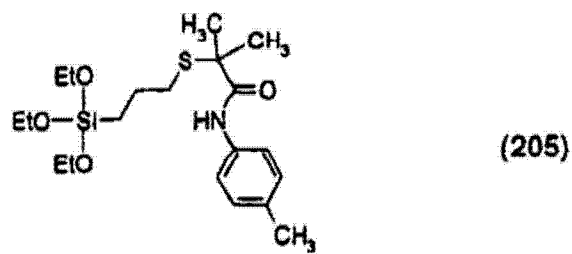
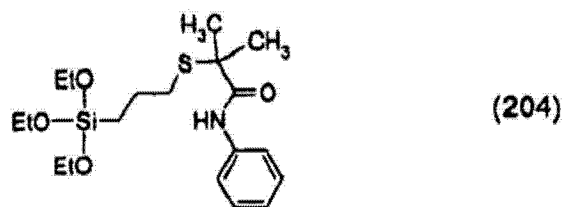
[0169]



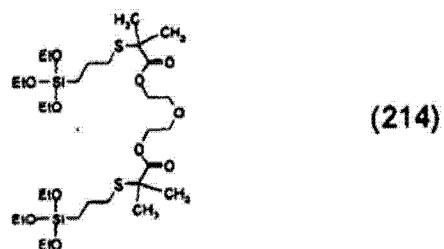
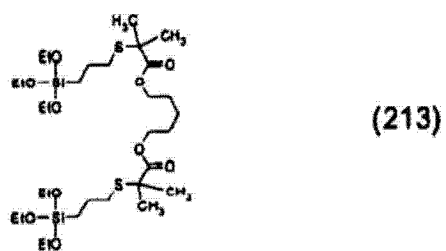
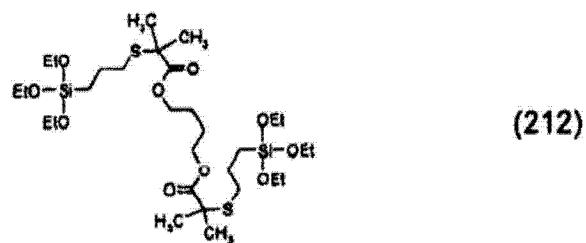
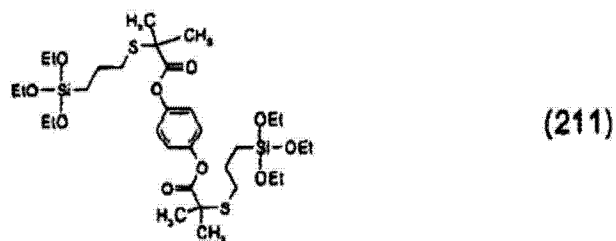
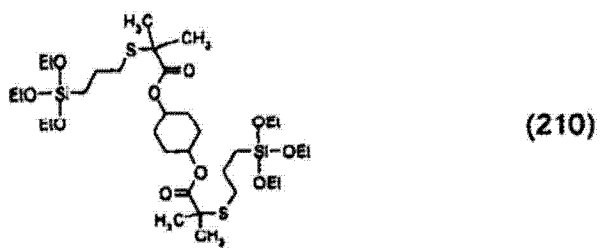
[0170]



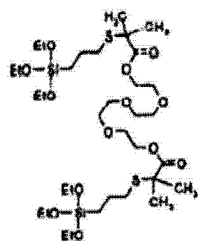
[0171]



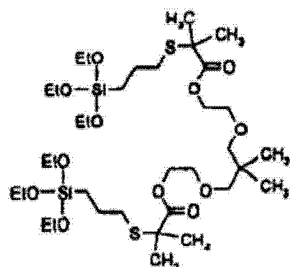
[0172]



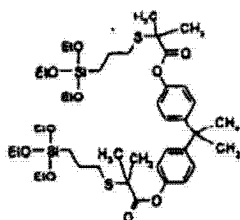
[0173]



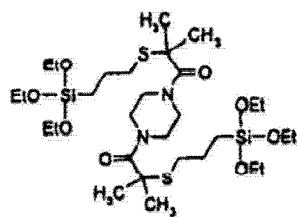
(215)



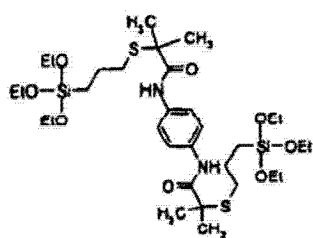
(216)



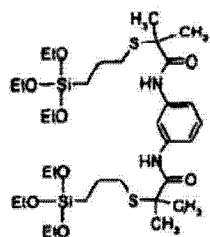
(217)



(218)

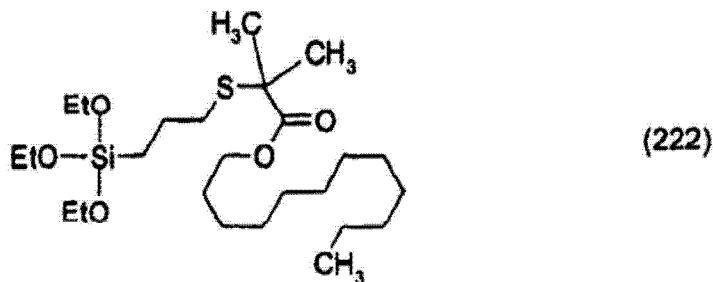
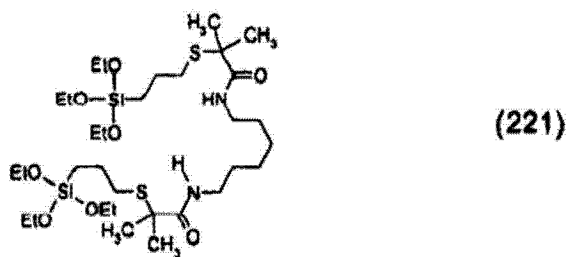


(219)



(220)

[0174]



[0175] 通式 I 的化合物（其中 m 是 0）的制备例如在 WO-A-2005/059022 中进行了公开。通式 I 的化合物（其中 m 是 1（亚砷）或 2（砷））的制备可以用本身已知的物质通过例如，用氧化剂例如过氧化物氧化硫醚（m 是 0）来进行。也可以在将橡胶与填料配混的同时就地形成亚砷和砷。

[0176] 本发明的方法具有的显著优点是可能在高达 180℃ 的温度下混合三种组分（a）、（b）和（c），和任选的其它添加剂。

[0177] 橡胶（弹性体）被理解为指在室温下在小的负荷下有较大变形之后快速地恢复到大约它们的原始形状的高分子材料。也参见 Hans-Georg Elias, "An Introduction to Polymer Science", Section 12. "Elastomers", pp. 388-393, 1997, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany 或 "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, fifth, completely revised edition, Volume A 23", pp. 221-440 (1993)。

[0178] 可以存在于本发明方法中的橡胶的实例是下列材料：

[0179] 1. 共轭二烯的聚合物，例如聚丁二烯或聚异戊二烯。

[0180] 2. 单-和二烯烃彼此之间或与其它乙烯基单体之间的共聚物，例如丙烯-异丁烯共聚物，丙烯-丁二烯共聚物，异丁烯-异戊二烯共聚物，乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物，乙烯-甲基丙烯酸烷基酯共聚物，乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，丙烯腈-丁二烯共聚物，以及乙烯与丙烯和与二烯如己二烯，双环戊二烯或乙叉基降冰片烯的三元共聚物。

[0181] 3. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯与二烯烃或与丙烯酸衍生物的共聚物，例如苯乙烯-丁二烯，苯乙烯-丁二烯-异戊二烯，苯乙烯-丁二烯-丙烯酸烷基酯和苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸烷基酯；苯乙烯的嵌段共聚物，例如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯，苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯和苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯。

[0182] 4. 含卤素聚合物，例如聚氯丁二烯，氯化橡胶，异丁烯-异戊二烯的氯化或溴化共聚物（卤代丁基橡胶），异丁烯和对甲基苯乙烯的卤化共聚物。

[0183] 5. 天然橡胶。

[0184] 优选地，橡胶组分基于高度不饱和橡胶例如，天然橡胶和 / 或苯乙烯-丁二烯橡胶

和 / 或丁二烯橡胶。优选地,天然橡胶用于载重汽车轮胎的制备。可以用于本发明实践的高度不饱和聚合物的代表是二烯橡胶。此类橡胶将通常具有大约 20– 大约 450 的碘值,但是也可以使用具有更高或更低 (例如 50–100) 碘值的高度不饱和橡胶。可以使用的二烯橡胶的示例是基于共轭二烯例如 1,3– 丁二烯;2– 甲基–1,3– 丁二烯;1,3– 戊二烯;2,3– 二甲基–1,3– 丁二烯等的聚合物;以及这些共轭二烯与单体如苯乙烯、 α – 甲基苯乙烯、乙炔例如乙烯基乙炔、丙烯腈、甲基丙烯酸酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、乙酸乙烯酯等的共聚物。优选的高度不饱和橡胶包括天然橡胶、顺式聚异戊二烯、聚丁二烯、聚(苯乙烯– 丁二烯)、苯乙烯– 异戊二烯共聚物、异戊二烯– 丁二烯共聚物、苯乙烯– 异戊二烯– 丁二烯三聚体、聚氯丁二烯、氯异丁烯– 异戊二烯、腈– 氯丁二烯、苯乙烯– 氯丁二烯和聚(丙烯腈– 丁二烯)。此外,两种或更多种高度不饱和橡胶与具有较小不饱和度的弹性体如 EPDM、EPR、丁基或卤化丁基橡胶的混合物也在本发明考虑范围内。

[0185] 在本申请中,“增强”白色填料被理解为指能够在没有除了中间体偶联剂之外的任何措施下单独地增强预计用于轮胎制造的橡胶组合物的白色填料。换句话说,该增强白色填料能够在它的增强功能上代替常规的炭黑填料。

[0186] 优选地,增强白色填料是硅石(SiO_2)或氧化铝(Al_2O_3),或这两种填料的混合物。

[0187] 所使用的硅石可以是所属技术领域的人员已知的任何增强硅石,尤其具有都低于 $450\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积和特定的 CTAB 表面积的任何沉淀或煅制二氧化硅。高度可分散性沉淀硅石是优选的,尤其当本发明用来制造具有低滚动阻力的轮胎时。“高度可分散的硅石”被理解为指具有非常大的解除聚集和分散在聚合物基质中的能力的任何硅石,它能够按已知方式通过电子显微镜或光学显微镜在薄切片上观察。此类优选的高度可分散的硅石的非限制性例子包括从 Akzo 获得的硅石 Perkasil KS430(RTM),从 Degussa 获得的硅石 BV 3380(RTM),从 **Rhône**–Poulenc 获得的硅石 Zeosil 1165MP(RTM) 和 Zeosil 1115MP(RTM),和从 PPG 获得的硅石 Hi-Sil 2000(RTM),从 Huber 获得的硅石 Zeopol 8741(RTM) 或 Zeopol 8745(RTM),以及处理过的沉淀硅石,例如描述在 EP–A–0735088 中的铝“掺杂”硅石。

[0188] 优选,该增强氧化铝是具有 30 到 $400\text{m}^2/\text{g}$,更优选 80 到 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积,至多 500nm,更优选至多 200nm 的平均粒度,高量的反应活性 Al–OH 表面官能团的高度可分散性氧化铝,例如在 EP–A–0810258 中所述。此类增强氧化铝的非限制性例子尤其是 Baikowski 的氧化铝 A125(RTM),CR125(RTM) 和 D65CR(RTM)。

[0189] 增强白色填料存在的物理状态是不重要的,无论它是粉末,微珠粒,粒料或球的形式。“增强白色填料”也理解为指不同的增强白色填料的混合物,尤其如上所述的高度可分散的硅石和 / 或氧化铝。

[0190] 增强白色填料也与炭黑形成共混物(混合物)来使用。合适的发黑是全部的炭黑,尤其 HAF、ISAF 类型的炭黑或通常用于轮胎中的炭黑和,特别地,用于轮胎外胎面中的炭黑。此类炭黑的非限制性例子包括炭黑 N115,N134,N234,N339,N347 和 N375。在总增强填料中存在的炭黑的量可以在宽的幅度中变化,这一量优选低于在组合物中存在的增强白色填料的量。

[0191] 基于橡胶的重量,有用地以 1–80%,例如 1–60%,优选 5–50% 的量将组分 (b) 添加到该橡胶中。

[0192] 基于橡胶的重量,有用地以 0.01-10%,例如 0.1-10%,优选 0.5-8%的量将组分(c)添加到该橡胶中。

[0193] 除组分(a)、(b)和(c)之外,本发明的组合物还可以包括其它添加剂,如下列这些:

[0194] 1、抗氧化剂

[0195] 1.1、烷基化一元酚类,例如,2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚,2-叔丁基-4,6-二甲基苯酚,2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚,2,6-二叔丁基-4-正丁基苯酚,2,6-二叔丁基-4-异丁基苯酚,2,6-二环戊基-4-甲基苯酚,2-(α -甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚,2,6-双十八烷基-4-甲基苯酚,2,4,6-三环己基苯酚,2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚;壬基苯酚类,它是线性的或在支链上支化,例如 2,6-二壬基-4-甲基苯酚,2,4-二甲基-6-(1'-甲基十一烷-1'-基)苯酚,2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七烷-1'-基)苯酚,2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三烷-1'-基)苯酚;以及它们的混合物。

[0196] 1.2、烷基硫代甲基酚类,例如 2,4-二辛基硫代甲基-6-叔丁基苯酚 2,4-二辛基硫代甲基-6-甲基苯酚,2,4-二辛基硫代甲基-6-乙基苯酚,2,6-双十二烷基硫代甲基-4-壬基苯酚,2,4-双十二烷基硫代甲基-6-甲基苯酚。

[0197] 1.3、氢醌类或烷基化氢醌类,例如,2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚,2,5-二叔丁基氢醌,2,5-二叔戊基氢醌,2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚,2,6-二叔丁基氢醌,2,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚,3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚,硬脂酸 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基酯,己二酸双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)酯。

[0198] 1.4、生育酚,例如 α -生育酚, β -生育酚, γ -生育酚, δ -生育酚和它们的混合物(维生素E)。

[0199] 1.5、羟基化硫代二苯基醚类,例如,2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚),2,2'-硫代双(4-辛基苯酚),4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚),4,4'-硫代双(6-叔丁基-2-甲基苯酚),4,4'-硫代双(3,6-二仲戊基苯酚),4,4'-双(2,6-二甲基-4-羟基苯基)二硫醚。

[0200] 1.6、烷叉基双和多酚类,例如,2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚),2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚),2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)苯酚],2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚),2,2'-亚甲基双(6-壬基-4-甲基苯酚),2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯酚),2,2'-乙叉基双(4,6-二叔丁基苯酚),2,2'-乙叉基双(6-叔丁基-4-异丁基苯酚),2,2'-亚甲基双[6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚],2,2'-亚甲基双[6-(α , α -二甲基苄基)-4-壬基苯酚],4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚),4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚),1,1'-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷,2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚,1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷,1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正十二烷基硫基丁烷,双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苄基)丁酸]乙二醇酯,双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-苯基)二环戊二烯,对苯二甲酸双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]酯,1,1-双-(3,5-二甲基-2-羟基苄基)丁烷,2,2-双-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙烷,2,2-双-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基硫基丁烷,1,1,5,5-四-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷,对甲酚和双环戊二

烯的丁基化反应产物。

[0201] 1.7、0-,N-和S-苄基化合物类,例如3,5,3',5'-四叔丁基-4,4'-二羟基二苄基醚,4-羟基-3,5-二甲基苄基巯基乙酸十八烷基酯,4-羟基-3,5-二叔丁基苄基巯基乙酸十三烷基酯,三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)胺,二硫代对苯二甲酸双(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)酯,双(3,5-二叔丁基-4-羟基-苄基)硫醚,异辛基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基巯基乙酸酯。

[0202] 1.8、羟苄基化丙二酸酯类,例如,2,2-双-(3,5-二叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸二(十八烷基)酯,2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙二酸二(十八烷基)酯,2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸二(十二烷基巯基乙基)酯,2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]酯。

[0203] 1.9、芳族羟苄基化合物类,例如1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯,1,4-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯,2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯酚。

[0204] 1.10、三嗪化合物类,例如2,4-双(辛基巯基)-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪,2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪,2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪,2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,2,3-三嗪,1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯,1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-异氰脲酸酯,2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙基)-1,3,5-三嗪,1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)-六氢-1,3,5-三嗪,1,3,5-三(3,5-二环己基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯。

[0205] 1.11、苄基膦酸酯类,例如2,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二甲酯,3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙酯,3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二(十八烷基)酯,5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸二(十八烷基)酯,3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸的单乙酯的钙盐。

[0206] 1.12、酰基氨基酚类,例如4-羟基月桂酰苯胺,4-羟基硬脂酰苯胺,N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)氨基甲酸辛酯。

[0207] 1.13、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酯类,构成酯基的是单羟基或多羟基醇类,例如甲醇,乙醇,正辛醇,异辛醇,十八烷醇,1,6-己二醇,1,9-壬二醇,乙二醇,1,2-丙二醇,新戊二醇,硫代二甘醇,二甘醇,三甘醇,季戊四醇,三(羟乙基)异氰脲酸酯,N,N'-双(羟乙基)草酰胺,3-硫代十一烷醇,3-硫代十五烷醇,三甲基己二醇,三羟甲基丙烷,4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷。

[0208] 1.14、 β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸的酯类,构成酯基的是单羟基或多羟基醇类,例如甲醇,乙醇,正辛醇,异辛醇,十八烷醇,1,6-己二醇,1,9-壬二醇,乙二醇,1,2-丙二醇,新戊二醇,硫代二甘醇,二甘醇,三甘醇,季戊四醇,三(羟乙基)异氰脲酸酯,N,N'-双(羟乙基)草酰胺,3-硫代十一烷醇,3-硫代十五烷醇,三甲基己二醇,三羟甲基丙烷,4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷;3,9-双[2-{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷。

[0209] 1.15、 β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸的酯类,构成酯基的是单羟基或多羟

基醇类,例如甲醇,乙醇,辛醇,十八烷醇,1,6-己二醇,1,9-壬二醇,乙二醇,1,2-丙二醇,新戊二醇,硫代二甘醇,二甘醇,三甘醇,季戊四醇,三(羟乙基)异氰脲酸酯,N,N'-双(羟乙基)草酰胺,3-硫代十一烷醇,3-硫代十五烷醇,三甲基己二醇,三羟甲基丙烷,4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷。

[0210] 1.16、3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸的酯类,构成酯基的是单羟基或多羟基醇类,例如甲醇,乙醇,辛醇,十八烷醇,1,6-己二醇,1,9-壬二醇,乙二醇,1,2-丙二醇,新戊二醇,硫代二甘醇,二甘醇,三甘醇,季戊四醇,三(羟乙基)异氰脲酸酯,N,N'-双(羟乙基)草酰胺,3-硫代十一烷醇,3-硫代十五烷醇,三甲基己二醇,三羟甲基丙烷,4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷。

[0211] 1.17、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺类,例如N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六亚甲基二胺,N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)三亚甲基二胺,N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼,N,N'-双[2-(3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酰氧基)乙基]草酰胺。

[0212] 1.18、抗坏血酸(维生素C)

[0213] 1.19、胺类抗氧化剂,例如N,N'-二异丙基-对-亚苯基二胺,N,N'-二仲丁基-对-亚苯基二胺,N,N'-双(1,4-二甲基戊基)-对-亚苯基二胺,N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)-对-亚苯基二胺,N,N'-双(1-甲基庚基)-对-亚苯基二胺,N,N'-二环己基-对-亚苯基二胺,N,N'-二苯基-对-亚苯基二胺,N,N'-双(2-萘基)-对-亚苯基二胺,N-异丙基-N'-苯基-对-亚苯基二胺,N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-亚苯基二胺,N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-对-亚苯基二胺,N-环己基-N'-苯基-对-亚苯基二胺,4-(对甲苯磺酰基)二苯胺,N,N'-二甲基-N,N'-二仲丁基-对-亚苯基二胺,二苯胺,N-烯丙基二苯胺,4-异丙氧基-二苯胺,N-苯基-1-萘基胺,N-(4-叔辛基苯基)-1-萘基胺,N-苯基-2-萘基胺,辛基化二苯胺(例如p,p'-二叔辛基二苯胺),4-正丁基氨基苯酚,4-丁酰氨基苯酚,4-壬酰氨基苯酚,4-十二酰氨基苯酚,4-十八酰氨基苯酚,双(4-甲氧基苯基)胺,2,6-二叔丁基-4-二甲氨基甲基苯酚,2,4'-二氨基二苯基甲烷,4,4'-二氨基二苯基甲烷,N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷,1,2-双[(2-甲基苯基)氨基]乙烷,1,2-双(苯基氨基)丙烷,(邻甲苯基)双胍,双[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺,叔辛基化N-苯基-1-萘基胺,单和二烷基化叔丁基/叔辛基二苯基胺类的混合物,单和二烷基化壬基二苯基胺类的混合物,单和二烷基化十二烷基二苯基胺类的混合物,单和二烷基化异丙基/异己基二苯基胺类的混合物,单和二烷基化叔丁基二苯基胺类的混合物,2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪,吩噻嗪,单和二烷基化叔丁基/叔辛基吩噻嗪的混合物,单和二烷基化叔辛基吩噻嗪的混合物,N-烯丙基吩噻嗪,和N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基丁-2-烯。

[0214] 1.20. 喹啉衍生物,例如聚合的2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉、6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉。

[0215] 2. UV吸收剂和光稳定剂

[0216] 2.1、2-(2'-羟基苯基)苯并三唑类,例如2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑,2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑,2-(5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑,2-(2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)苯并三唑,2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基

基苯基)-5-氯-苯并三唑,2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯-苯并三唑,2-(3'-仲丁基-5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑,2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑,2-(3',5'-二叔戊基-2'-羟基苯基)苯并三唑,2-(3',5'-双-(α , α -二甲基苄基)-2'-羟基苯基)苯并三唑,2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑,2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)-羰基乙基]-2'-羟基苯基)-5-氯-苯并三唑,2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑,2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑,2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑,2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)-羰基乙基]-2'-羟基苯基)苯并三唑,2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑,和2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑,2,2-亚甲基-双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基苯酚];2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羟基苯基]-2H-苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯交换产物; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2-]_2$ 其中 $R = 3'-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基苯基, 2-[2'-羟基-3'-(\alpha, \alpha-二甲基苄基)-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]苯并三唑; 2-[2'-羟基-3'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-5'-(\alpha, \alpha-二甲基苄基)苯基]苯并三唑。$

[0217] 2.2、2-羟基二苯甲酮类,例如 4-羟基,4-甲氧基,4-辛氧基,4-癸氧基,4-十二烷氧基,4-苄氧基,4,2',4'-三羟基和 2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

[0218] 2.3、取代的和未取代的苯甲酸的酯类,例如水杨酸 4-叔丁基-苯基酯,水杨酸苯酯,水杨酸辛基苯酯,二苯甲酰基间苯二酚,双(4-叔丁基苯甲酰基)间苯二酚,苯甲酰基间苯二酚,3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2,4-二叔丁基苯基酯,3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯,3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷基酯,3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2-甲基-4,6-二叔丁基苯基酯。

[0219] 2.4、丙烯酸酯类,例如 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸乙酯, α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸异辛酯, α -甲酯基肉桂酸甲酯, α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸甲酯, α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸丁酯, α -甲酯基-对甲氧基肉桂酸甲酯和 N-(β -甲酯基- β -氰基乙烯基)-2-甲基二氢吡啶。

[0220] 2.5、镍化合物类,例如 2,2'-硫代-双-[4-(1,1,3,3-四甲基-丁基)苯酚]的镍配合物,如 1:1 或 1:2 配合比,有或没有附加的配位体如正丁基胺,三乙醇胺或 N-环己基二乙醇胺,二丁基二硫代氨基甲酸镍,4-羟基-3,5-二叔丁基苄基膦酸的单烷基酯(例如甲酯或乙酯)类的镍盐,酮肟例如 2-羟基-4-甲基苯基十一烷基酮肟的镍配合物类,1-苯基-4-月桂酰基-5-羟基吡啶的镍配合物,有或没有附加的配位体。

[0221] 2.6、空间位阻胺;例如癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯,琥珀酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯,癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯,癸二酸双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯,1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合物,N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线性或环状缩合物,次氨基三乙酸三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯,1,2,3,4-丁烷四羧酸四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯,1,1-(1,2-亚乙基)

双(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮),4-苯甲酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶,4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶,2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)酯,3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮,癸二酸双(1-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯、琥珀酸双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯、N,N'-双-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的线性或环状缩合物,2-氯-4,6-双(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物,2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物,8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮,3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮,3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮,4-十六烷氧基-和4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物,N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物,1,2-双(3-氨基-丙基氨基)乙烷和2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的缩合物,以及4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶(CAS登记号[136504-96-6]);1,6-己烷二胺和2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪以及N,N'-二丁基胺和4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶(CAS Reg. No. [192268-64-7]);N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)正十二烷基琥珀酰亚胺,N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)正十二烷基琥珀酰亚胺,2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代-螺[4.5]癸烷,7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺[4.5]癸烷和表氯醇的反应产物,1,1-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基氧基羰基)-2-(4-甲氧基苄基)乙烯,N,N'-双甲酰基-N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺,4-甲氧基-亚甲基-丙二酸与1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基哌啶的二酯,聚[甲基丙基-3-氧基-4-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)]硅氧烷,马来酸酐- α -烯烃共聚物与2,2,6,6-四甲基-4-氨基哌啶或1,2,2,6,6-五甲基-4-氨基哌啶的反应产物,2,4-双[N-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-N-丁基氨基]-6-(2-羟乙基)氨基-1,3,5-三嗪,1-(2-羟基-2-甲基丙氧基)-4-十八酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶,5-(2-乙基己酰)氧基甲基-3,3,5-三甲基-2-吗啉酮,Sanduvor(Clariant;CAS Reg. No. 106917-31-1),5-(2-乙基己酰基)氧基甲基-3,3,5-三甲基-2-吗啉酮,2,4-双[(1-环己氧基-2,2,6,6-哌啶-4-基)丁基氨基]-6-氯-s-三嗪与N,N'-双(3-氨基丙基)亚乙基二胺的反应产物,1,3,5-三(N-环己基-N-(2,2,6,6-四甲基-哌嗪-3-酮-4-基)氨基)-s-三嗪,1,3,5-三(N-环己基-N-(1,2,2,6,6-五甲基哌嗪-3-酮-4-基)氨基)-s-三嗪。

[0222] 2.7、草酰胺类,例如4,4'-二辛氧基N,N'-草酰二苯胺,2,2'-二乙氧基N,N'-草酰二苯胺,2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁氧基N,N'-草酰二苯胺,2,2'-二(十二烷氧基)-5,5'-二叔丁氧基N,N'-草酰二苯胺,2-乙氧基-2'-乙基N,N'-草酰二苯胺,N,N'-双(3-二甲氨基丙基)草酰胺,2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙氧基N,N'-草酰二苯胺和它与2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁氧基N,N'-草酰二苯胺的混合物以及邻-和对-甲氧基双取代的N,N'-草酰二苯胺类的混合物和邻-和对-乙氧基-二取代的N,N'-草酰二苯胺类的混合物。

[0223] 2.8、2-(2-羟基苄基)-1,3,5-三嗪类,例如2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苄

基)-1,3,5-三嗪,2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2,4-双(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2-(2-羟基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基-丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪,2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基-丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪,2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟基-苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二烷氧基-丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,2-(2-羟基-4-己氧基)苯基-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪,2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪,2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基-丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪,2-(2-羟基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪,2{2-羟基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧基)-2-羟基丙氧基]苯基}-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

[0224] 3. 金属减活剂类,例如 N, N'-二苯基草酰胺, N-水杨醛-N'-水杨酰基肼, N, N'-双(水杨酰基)肼, N, N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼, 3-水杨酰基氨基-1,2,4-三唑, 双(亚苄基)草酰二肼, N, N'-草酰二苯胺, 间苯二甲酰二肼, 癸二酰双(苯基肼), N, N'-二乙酰基己二酰二肼, N, N'-双(水杨酰基)草酰二肼, N, N'-双(水杨酰基)硫代丙酰基二肼。

[0225] 4. 亚磷酸酯类和亚膦酸酯类,例如亚磷酸三苯酯,亚磷酸二苯基烷基酯,亚磷酸苯基二烷基酯,亚磷酸三(壬基苯基)酯,亚磷酸三月桂基酯,亚磷酸三(十八烷基)酯,二亚磷酸二硬脂基季戊四醇酯,亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯,二亚磷酸二异癸基季戊四醇酯,二亚磷酸双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯,二亚磷酸双(2,4-二枯基苯基)季戊四醇酯,二亚磷酸双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)-季戊四醇酯,二亚磷酸二异癸基氧基季戊四醇酯,二亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇酯,二亚磷酸双(2,4,6-三叔丁基苯基)季戊四醇酯,三亚磷酸三硬脂基山梨糖醇酯,二膦酸四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-亚联苯基酯,6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d, g]-1,3,2-二氧杂 phosphocin, 亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基酯,亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基酯,6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d, g]-1,3,2-二氧杂 phosphocin, 2,2,2-次氨基[三乙基三(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-二苯基-2,2'-二基)亚磷酸酯],亚磷酸2-乙基己基(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-二苯基-2,2'-二基)酯,5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三叔丁基苯氧基)-1,3,2-二氧杂 phosphirane。

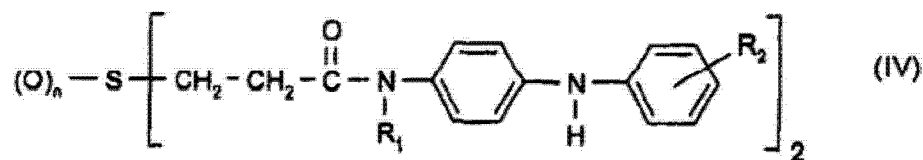
[0226] 5. 羟基胺类,例如 N, N-二苄基羟基胺, N, N-二乙基羟基胺, N, N-二辛基羟基胺, N, N-二月桂基羟基胺, N, N-二(十四烷基)羟基胺, N, N-二(十六烷基)羟基胺, N, N-二(十八烷基)羟基胺, N-十六烷基-N-十八烷基羟基胺, N-十七烷基-N-十八烷基羟基胺, 从氢化牛胺得到的 N, N-二烷基羟基胺。

[0227] 6. 硝酮类,例如 N-苄基- α -苯基-硝酮, N-乙基- α -甲基-硝酮, N-辛基- α -庚基-硝酮, N-月桂基- α -十一烷基-硝酮, N-十四烷基- α -十三烷基-硝酮, N-十六

烷基- α -十五烷基-硝酮, N-十八烷基- α -十七烷基-硝酮, N-十六烷基- α -十七烷基-硝酮, N-十八烷基- α -十五烷基-硝酮, N-十七烷基- α -十七烷基-硝酮, N-十八烷基- α -十六烷基-硝酮, 从氢化牛胺衍生而来的 N, N-二烷基羟基胺获得的硝酮。

[0228] 7. 硫代协合化合物, 例如硫代二丙酸二月桂基酯或硫代二丙酸二硬脂基酯或以下通式 IV 的化合物:

[0229]



[0230] 其中

[0231] R_1 是氢, C_1 - C_{12} 烷基, 环己基, 苯基或苄基,

[0232] R_2 是氢或 C_1 - C_4 烷基, 和

[0233] n 是 0, 1 或 2。

[0234] 8. 过氧化物清除剂, 例如 β -硫代二丙酸的酯类, 例如月桂基、硬脂基、十四烷基或十三烷基酯类, 巯基苯并咪唑或 2-巯基苯并咪唑的锌盐, 二丁基二硫代氨基甲酸锌, 二(十八烷基)二硫醚, 四(β -十二烷基巯基)丙酸季戊四醇酯。

[0235] 9. 碱性助稳定剂, 例如三聚氰胺, 聚乙烯基吡咯烷酮, 双氧胺, 三烯丙基氰脲酸酯, 脲衍生物, 胍衍生物, 胺类, 聚酰胺类, 聚氨酯类, 高级脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐, 例如硬脂酸钙, 硬脂酸锌, 二十二烷酸镁, 硬脂酸镁, 蓖麻酸钠和棕榈酸钾, 邻苯二酚锑或邻苯二酚锌。

[0236] 10. 其它添加剂, 例如增塑剂, 润滑剂, 乳化剂, 颜料, 流变添加剂, 催化剂, 流动控制剂, 光学增白剂, 阻燃剂, 抗静电剂和发泡剂。

[0237] 11. 苯并呋喃酮类和二氢吡啶酮类, 例如在 US-A-4, 325, 863, US-A-4338244, US-A-5, 175, 312, US-A-5, 216, 052, US-A-5, 252, 643, DE-A-4, 316, 611, DE-A-4, 316, 622, DE-A-4, 316, 876; EP-A-0589839; EP-A-0591102 或 EP-A-1291384 中公开的那些, 或 3-[4-(2-乙酰氧基乙氧基)苯基]-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮, 5,7-二叔丁基-3-[4-(2-硬脂酰氧基乙氧基)苯基]苯并呋喃-2-酮, 3,3'-双[5,7-二叔丁基-3-(4-[2-羟基乙氧基]苯基)苯并呋喃-2-酮], 5,7-二叔丁基-3-(4-乙氧基苯基)苯并呋喃-2-酮, 3-(4-乙酰氧基-3,5-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮, 3-(3,5-二甲基-4-新戊酰氧基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮, 3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮, 3-(2,3-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮或 3-(2-乙酰基-5-异辛基苯基)-5-异辛基-苯并呋喃-2-酮。

[0238] 本发明的优选组合物包括, 作为其它添加剂, 选自下列这些中的一种或多种组分: 颜料, 染料, 流平助剂, 分散剂, 增塑剂, 硫化活化剂, 硫化促进剂, 硫化剂, 电荷控制剂, 粘合促进剂, 光稳定剂或抗氧化剂, 如酚类抗氧化剂(在列表中的 1.1 到 1.18 项)或胺抗氧化剂(在列表中的 1.19 项), 有机亚磷酸酯或亚膦酸酯(在列表中的 4 项)和/或硫代协同剂(在列表中的 7 项)。

[0239] 基于弹性体的总重量, 这些其它添加剂添加的浓度的实例是 0.01 到 10%。

[0240] 组分 (b) 和 (c) 以及如果需要的话其它添加剂以一步方式引入到橡胶中, 例如在

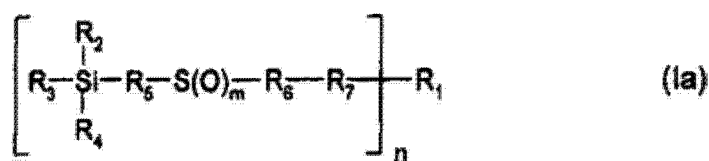
具有柱塞的密炼机中 (Banbury)、在混炼机上或在混合挤出机中的混合过程中,在硫化之前。当添加到橡胶中时,组分 (b) 和 (c) 和如果需要的话其它添加剂也可以是包括这些添加剂的母料形式,例如在 2.5-25wt% 的浓度下。

[0241] 当将它们引入待处理的橡胶中时,组分 (b) 和 (c) 和如果需要的话其它添加剂可以呈纯的形式或包封在蜡、油或聚合物。组分 (b) 和 (c) 也可以按表面改性的二氧化硅形式使用。

[0242] 所得的橡胶可以以各种的形式使用,例如条带,模塑组合物,异型材,传送带或轮胎 (气胎)。

[0243] 本发明进一步提供通式 Ia 的新型化合物

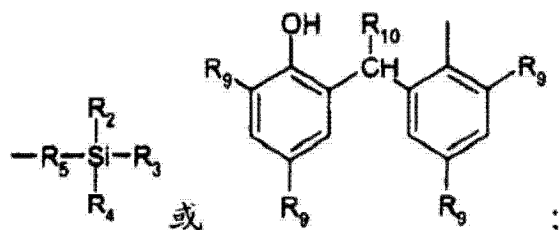
[0244]



[0245] 其中,

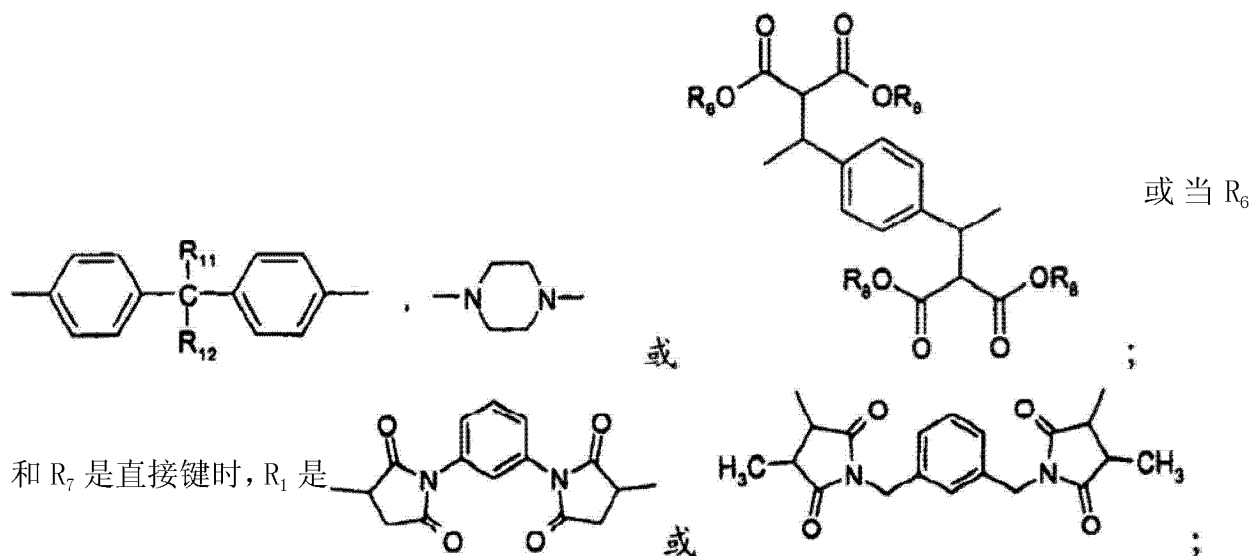
[0246] 当 n 是 1 时,

[0247] R_1 是氢, C_1-C_{25} 烷基, 被呋喃基, 吗啉, C_1-C_4 二烷基氨基, C_1-C_4 三烷基铵或 M^+-O_3S- 取代的 C_1-C_{25} 烷基; 被氧间隔的 C_2-C_{25} 烷基; C_5-C_{12} 环烷基, C_2-C_{25} 链烯基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基-取代的苯基; C_7-C_{12} 苯氧基烷基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 双环烷基;



[0248] 当 n 是 2 时,

[0249] R_1 是 C_1-C_{25} 亚烷基, 被 C_1-C_4 烷基取代的 C_1-C_{25} 亚烷基; 被 C_1-C_4 烷基取代和被氧间隔的 C_2-C_{25} 亚烷基; 被氧, 硫, 亚苯基或亚环己基间隔的 C_2-C_{25} 亚烷基;



[0250] R_2, R_3 和 R_4 各自独立地是 C_1-C_{25} 烷基, 被氧间隔的 C_2-C_{25} 烷基; C_5-C_{12} 环烷基, C_2-C_{25}

链烯基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基 - 取代的苯基, C_7-C_9 苯基烷基, C_1-C_{25} 烷氧基, 被氧间隔的 C_3-C_{25} 烷氧基; C_5-C_{12} 环烷氧基, C_2-C_{25} 链烯基氧基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基 - 取代的苯氧基, C_7-C_9 苯基烷氧基, 卤素, C_2-C_{25} 链烷酰基氧基或未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的苯甲酰氧基; 前提条件是 R_2, R_3 或 R_4 的至少一种是 C_1-C_{25} 烷氧基, 被氧间隔的 C_3-C_{25} 烷氧基; C_5-C_{12} 环烷氧基, C_2-C_{25} 链烯基氧基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基 - 取代的苯氧基, C_7-C_9 苯基烷氧基, 卤素, C_2-C_{25} 链烷酰基氧基或未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的苯甲酰氧基;

[0251] R_5 是 C_1-C_{25} 亚烷基, C_5-C_{12} 亚环烷基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的亚苯基;

[0252] R_6 是直接键; 或被 C_1-C_{25} 烷基、 C_2-C_{25} 烷氧基羰基、 C_3-C_{25} 烷氧基羰基烷基或苯基取代的 C_1-C_{25} 亚烷基;

[0253] R_7 是直接键或 $\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{---}R_{13}$, 前提条件是, 当 R_7 是直接键和 n 是 1 时, R_6 不是直接键;

和前提条件是, 当 R_7 是 $\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{---}R_{13}$ 时, R_6 不是直接键;

[0254] R_8 是 C_1-C_{25} 烷基, 被氧间隔的 C_2-C_{25} 烷基; C_5-C_{12} 环烷基, C_2-C_{25} 链烯基, C_2-C_{25} 炔基, C_7-C_9 苯基烷基, 未被取代的或 C_1-C_4 烷基 - 取代的苯基,

[0255] R_9 是 C_1-C_5 烷基,

[0256] R_{10} 是氢或 C_1-C_4 烷基,

[0257] R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢, CF_3 , C_1-C_{12} 烷基或苯基, 或 R_{11} 和 R_{12} 与它们所连接到的碳原子一起形成 C_5-C_8 环烷叉基环, 后者是未被取代的或被 1 到 3 个 C_1-C_4 烷基取代,

[0258] R_{13} 是氧或 $-N(R_{14})-$,

[0259] R_{14} 是氢或 C_1-C_{12} 烷基,

[0260] M 是钠, 钾或铵,

[0261] m 是 1 或 2, 和

[0262] n 是 1 或 2; 或通式 Ia 的化合物的低聚水解产物。

[0263] 具有特殊利益的是通式 Ia 的化合物, 其中

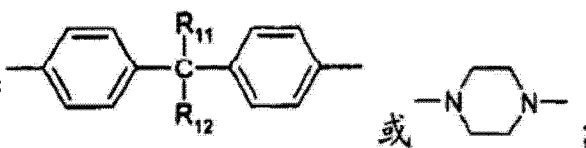
[0264] 当 n 是 1 时,

[0265] R_1 是氢, C_1-C_{18} 烷基, 被呋喃基, 吗啉, C_1-C_4 二烷基氨基, C_1-C_4 三烷基铵或 M^+-O_3S- 取代的 C_1-C_4 烷基; 被氧间隔的 C_2-C_6 烷基; 环己基, C_4-C_{10} 链烯基, 苯基, C_7-C_9 苯氧基烷基, 未

被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 双环烷基; 或 $\text{---}R_5\text{---}\overset{\text{R}_2}{\underset{\text{R}_4}{\text{Si}}}\text{---}R_3$,

[0266] 当 n 是 2 时,

[0267] R_1 是 C_2-C_6 亚烷基, 被甲基取代的 C_2-C_4 亚烷基; 被甲基取代和被氧间隔的 C_4-C_8 亚烷基; 被氧间隔的 C_4-C_8 亚烷基;



[0268] R_2, R_3 和 R_4 各自独立地是 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基; 前提条件是 R_2, R_3 或 R_4 中的至少一个是 C_1-C_4 烷氧基;

[0269] R_5 是 C_2-C_4 亚烷基,

[0270] R_6 是被甲基、 C_2-C_3 烷氧基羰基、 C_3-C_6 烷氧基羰基烷基或苯基取代的 C_1-C_3 亚烷基；

[0271] R_7 是 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}R_{13}$ ，

[0272] R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢或 C_1-C_4 烷基，

[0273] R_{13} 是氧或 $\text{—N}(R_{14})\text{—}$ ，

[0274] R_{14} 是氢，

[0275] M 是钾，

[0276] m 是 0 或 1，和

[0277] n 是 1 或 2；或通式 Ia 的化合物的低聚水解产物。

[0278] 具有非常特殊利益的是通式 Ia 的新化合物，

[0279] 其中

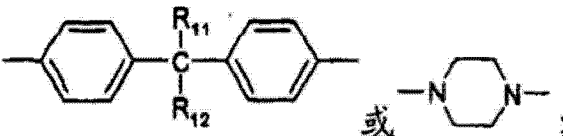
[0280] 当 n 是 1 时，

[0281] R_1 是氢， C_1-C_{18} 烷基，被呋喃基，吗啉， C_1-C_4 二烷基氨基， C_1-C_4 三烷基铵或 $M^+-O_3S\text{—}$ 取代的 C_1-C_4 烷基；被氧间隔的 C_2-C_6 烷基；环己基， C_4-C_{10} 链烯基，苯基， C_7-C_9 苯氧基烷基，

未被取代的或 C_1-C_4 烷基取代的 C_7-C_9 双环烷基；或 $\text{—}R_5\text{—}\overset{\text{R}_2}{\underset{\text{R}_4}{\text{Si}}}\text{—}R_3$ ，

[0282] 当 n 是 2 时，

[0283] R_1 是 C_2-C_6 亚烷基，被甲基取代的 C_2-C_4 亚烷基；被甲基取代和被氧间隔的 C_4-C_8 亚

烷基；被氧间隔的 C_4-C_8 亚烷基；；

[0284] R_2 ， R_3 和 R_4 各自独立地是 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基；前提条件是 R_2 ， R_3 或 R_4 中的至少一个是 C_1-C_4 烷氧基；

[0285] R_5 是 C_2-C_4 亚烷基，

[0286] R_6 是 C_1-C_3 亚烷基；或被甲基， C_2-C_3 烷氧基羰基， C_3-C_6 烷氧基羰基烷基或苯基取代的 C_1-C_3 亚烷基；

[0287] R_7 是 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}R_{13}$ ，

[0288] R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢或 C_1-C_4 烷基，

[0289] R_{13} 是氧或 $\text{—N}(R_{14})\text{—}$ ，

[0290] R_{14} 是氢，

[0291] M 是钾，

[0292] m 是 1 或 2，和

[0293] n 是 1 或 2；或通式 Ia 的化合物的低聚水解产物。

[0294] 在通式 Ia 的新型化合物中的一般符号的优选意义与相对于本发明新方法所给出的一般符号的优选意义相同。

[0295] 本发明进一步提供组合物，包含 a) 对氧化，热，动态光 - 诱导和 / 或臭氧 - 诱导的

降解敏感的橡胶, b) 白色增强填料, 和 c) 通式 Ia 的偶联剂。

[0296] 此外, 本发明提供确保白色增强填料偶联到由白色填料增强的橡胶组合物上的方法, 该方法包括在该橡胶中引入至少一种通式 Ia 的偶联剂, 然后硫化该组合物。

[0297] 本发明的另一个实施方案是通式 Ia 的化合物作为偶联剂用于确保白色增强填料与橡胶偶联的用途。

[0298] 用于上述方法和用途的通式 I 的优选的化合物 [组分 (c)] 与用于本发明组合物的那些相同。

[0299] 下面的实施例进一步说明本发明。以份或百分数给出的数据是以重量为基础的。

[0300] 实施例 1: 化合物 162 的制备。

[0301] 在回流下并在氮气下将 2- 溴代异丁酸丁酯 (35.0g, 157mmol)、3- 巯基丙基三乙氧基硅烷 (39.4g, 157mmol) 和固体碳酸钾 (43.4g, 314mmol) 在甲基乙基酮 (MEK) (160ml) 中的混合物加热 22 小时。然后添加水并在甲苯中萃取产物。用 1M NH_4Cl 、NaCl 洗涤该有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤并使用旋转蒸发器蒸干而获得为浅黄色液体的粗产物。通过蒸馏 (油浴温度 195℃; 塔顶温度 125-135℃; 真空: 0.01-0.1 毫巴) 纯化该粗产物而获得为透明无色液体的 42.5g (71%) 化合物 162。

[0302] ^1H -NMR (300MHz, CDCl_3): δ = 4.11 (t, J = 6.6Hz, CO_2CH_2 , 2H); 3.90-3.75 (m, SiOCH_2 , 6H); 2.62 (t, J = 7.2Hz, SCH_2 , 2H); 1.75-1.55 (m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2+\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 4H); 1.50 (s, CH_3 , 6H); 1.50-1.30 (m, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 2H); 1.30-1.15 (m, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 9H); 0.95 (t, J = 7.2Hz, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 3H); 0.80-0.65 (m, SiCH_2 , 2H)。

[0303] ^{13}C -NMR (75MHz, CDCl_3): 174.7 (s); 65.3 (t); 58.8 (t); 47.3 (s); 33.2 (t); 31.0 (t); 26.2 (q); 23.5 (t); 19.5 (t); 18.7 (q); 14.1 (q); 10.7 (t)。

[0304] 实施例 2: 化合物 163 的制备。

[0305] 在回流下并在氮气下将 2- 溴代异丁酸己酯 (24.6g, 97.9mmol)、3- 巯基丙基三乙氧基硅烷 (23.3g, 97.9mmol) 和固体碳酸钾 (27.1g, 196mmol) 在甲基乙基酮 (MEK) (100ml) 中的混合物加热 22 小时。然后添加水并在甲苯中萃取产物。用 1M NH_4Cl 、NaCl 洗涤该有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤并使用旋转蒸发器蒸干而获得为浑黄色液体的粗产物。通过蒸馏 (油浴温度 210℃; 塔顶温度 150℃; 真空: 0.01-0.1 毫巴) 纯化该粗产物而获得为透明无色液体的 26.1g (65%) 化合物 163。

[0306] ^1H -NMR (300MHz, CDCl_3): δ = 4.10 (t, J = 6.6Hz, CO_2CH_2 , 2H); 3.90-3.75 (m, SiOCH_2 , 6H); 2.63 (t, J = 7.2Hz, SCH_2 , 2H); 1.75-1.55 (m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2+\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 4H); 1.51 (s, CH_3 , 6H); 1.50-1.15 (m, $\text{CH}_2+\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 15H); 0.95-0.85 (m, CH_3 , 3H); 0.80-0.65 (m, SiCH_2 , 2H)。

[0307] ^{13}C -NMR (100MHz, CDCl_3): 174.3 (s); 65.2 (t); 58.4 (t); 46.9 (s); 32.8 (t); 31.4 (t); 28.5 (t); 25.8 (q); 25.6 (t); 23.1 (t); 22.5 (t); 18.3 (q); 14.0 (q); 10.3 (t)。

[0308] 实施例 3: 化合物 164 的制备。

[0309] 在 10℃ 下并在弱氮气流下, 向甲苯 (1.5l) 中添加固体乙醇钠 (48.7g, 0.68mol), 接着在 20 分钟内添加 3- 巯基丙基三乙氧基硅烷 (170.7g, 0.72mol)。在 15℃ 下搅拌该反应混合物 15 分钟, 然后在 15℃ 下在 1h 内逐滴添加 2- 溴代异丁酸辛酯 (200g, 0.72mol)。在室温下搅拌 30 分钟后, 将水 (500ml) 添加到该反应物质中。分离水相并用 NaCl (2×350ml)

洗涤有机相,经硫酸钠干燥,过滤并使用旋转蒸发器蒸干而获得为浑黄色液体的粗产物。通过蒸馏(油浴温度 200℃;塔顶温度 145-155℃;真空:0.01-0.1 毫巴)纯化该粗产物而获得为透明无色液体的 191g(64%) 化合物 164。

[0310] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ = 4.11(t, J = 6.8Hz, CO_2CH_2 , 2H); 3.82(q, J = 6.8Hz, SiOCH_2 , 6H); 2.63(t, J = 7.6Hz, SCH_2 , 2H); 1.72-1.55(m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2+\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 4H); 1.51(8, CH_3 , 6H), 1.50-1.18(m, $\text{CH}_2+\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 19H); 0.89(t, J = 6.8Hz, CH_3 , 3H); 0.78-0.68(m, SiCH_2 , 2H).

[0311] $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3): 174.3(s); 65.3(t); 58.4(t); 46.9(s); 32.8(t); 31.8(t); 29.2(t); 28.6(t); 25.9(t); 25.8(q); 23.1(t); 22.6(t); 18.3(q); 14.1(q); 10.3(t).

[0312] 实施例 4: 化合物 164、173、174 和 175 的四组分混合物的制备

[0313] 在 70℃ 下并在弱氮气流下向 1-辛醇(118g, 904mmol) 中逐份添加钠(2.10g, 91.6mmol)。在 70℃ 下搅拌该反应物 2 小时然后在 110℃ 下搅拌 30 分钟。将该反应物冷却至 5℃ 并缓慢地添加 2-溴代异丁酰溴(10.5g, 45.8mmol)。在室温下搅拌该反应混合物 90 分钟, 此后, 将反应物冷却至 10℃ 并添加 3-巯基丙基三乙氧基硅烷(10.9g, 45.8mmol)。在室温下搅拌该反应混合物 12 小时, 然后添加水(100ml) 并在甲苯(350ml) 中萃取产物。用水(3×) 洗涤该有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤并使用旋转蒸发器蒸干而获得为浅黄色液体的粗产物。通过馏出 1-辛醇(油浴温度 190℃; 0.05-0.1 毫巴) 纯化该粗产物而获得 21.5g 浅黄色液体, 其包含 12% (GC) 化合物 164、37% (GC) 化合物 173、34% (GC) 化合物 174 和 10% (GC) 化合物 175。

[0314] 化合物 164 的物理化学数据参见实施例 3 的末尾。

[0315] 化合物 173:

[0316] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ = 4.10(t, J = 6.6Hz, CO_2CH_2 , 2H); 3.80(q, J = 6.9Hz, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 4H); 3.72(t, J = 6.6Hz, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2$, 2H); 2.62(t, J = 7.5Hz, SCH_2 , 2H); 1.75-1.45(m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2+\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2+\text{SiOCH}_2\text{CH}_2$, 6H); 1.50(s, CH_3 , 6H), 1.45-1.20(m, CH_2 , 20H); 1.22(t, J = 6.9Hz, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 6H); 1.00-0.80(m, CH_3 , 6H); 0.80-0.65(m, SiCH_2 , 2H).

[0317] 化合物 174:

[0318] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ = 4.11(t, J = 6.6Hz, CO_2CH_2 , 2H); 3.81(q, J = 6.9Hz, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 2H); 3.73(t, J = 6.6Hz, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2$, 4H); 2.63(t, J = 7.5Hz, SCH_2 , 2H); 1.75-1.45(m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2+\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2+\text{SiOCH}_2\text{CH}_2$, 8H); 1.51(s, CH_3 , 6H), 1.45-1.20(m, CH_2 , 30H); 1.23(t, J = 6.6Hz, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 3H); 1.00-0.80(m, CH_3 , 9H); 0.80-0.65(m, SiCH_2 , 2H).

[0319] 实施例 5: 化合物 165、166、167、168、169 和 170 的六组分混合物的制备

[0320] 在 90℃ 下并在弱氮气流下向 1-辛醇(150g, 1.15mol) 中逐份添加钠(2.63g, 115mmol)。搅拌该反应混合物 60 分钟然后冷却至室温。添加 3-巯基丙基三乙氧基硅烷(28.7g, 115mmol) 并搅拌该反应混合物一小时。缓慢地添加 2-溴代异丁酸乙酯(23.0g, 115mmol) 以保持反应温度大约 20-25℃。在室温下搅拌该反应混合物 12 小时, 然后添加水(100ml) 并在甲苯(350ml) 中萃取产物。用水(3×) 洗涤该有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤并使用旋转蒸发器蒸干而获得为无色液体的粗产物。通过馏出 1-辛醇(油浴温度 190℃; 0.05-0.1 毫巴) 纯化该粗产物而获得 65.9g 微浑黄色液体, 其包含 3% (GC) 化合物 165、

12% (GC) 化合物 166, 3% (GC) 化合物 167, 5% (GC) 化合物 168, 22% (GC) 化合物 169 和 34% (GC) 化合物 170。

[0321] 实施例 6 : 化合物 171 和 172 的混合物的制备

[0322] 在 60℃ 下并在弱氮气流下向 1-己醇 (100g, 978mmol) 中逐份添加钠 (2.25g, 87.8mmol)。然后加热该反应混合物到 110℃ 并搅拌 30 分钟, 此后将该反应混合物冷却至 5℃。缓慢地添加 2-溴代异丁酰溴 (11.6g, 48.9mmol) 并在室温下搅拌该反应混合物 90 分钟。然后将该反应混合物冷却至 10℃ 并添加 3-巯基丙基三乙氧基硅烷 (12.3g, 48.9mmol)。在室温下搅拌该反应混合物 12 小时, 然后添加水 (100ml) 并在甲苯 (350ml) 中萃取产物。用 NaCl (3×) 洗涤该有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤并使用旋转蒸发器蒸干而获得为无色液体的粗产物。通过馏出 1-辛醇 (油浴温度 200℃ ; 0.05-0.1 毫巴) 纯化该粗产物而获得 27.2g 无色液体, 其包含 64% (GC) 化合物 171 和 25.5% (GC) 化合物 172。

[0323] 化合物 171 :

[0324] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : δ = 4.11 (t, J = 6.6Hz, $\text{C}_2\text{O}_2\text{CH}_2$, 2H) ; 3.72 (q, J = 6.6Hz, SiOCH_2 , 6H) ; 2.62 (t, J = 7.2Hz, SCH_2 , 2H) ; 1.75-1.45 (m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2+\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2+\text{SiOCH}_2\text{CH}_2$, 10H) ; 1.51 (s, CH_3 , 6H) , 1.45-1.20 (m, CH_2 , 20H) ; 1.00-0.80 (m, CH_3 , 12H) ; 0.80-0.65 (m, SiCH_2 , 2H)。

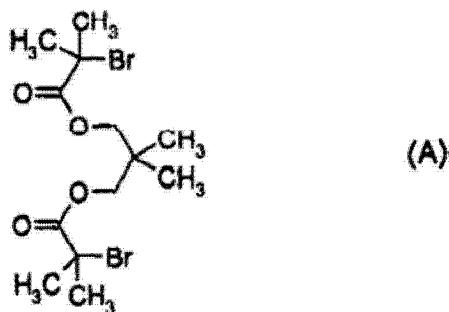
[0325] 化合物 172 :

[0326] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : δ = 4.10 (t, J = 6.6Hz, CO_2CH_2 , 2H) ; 3.80 (q, J = 6.9Hz, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 2H) ; 3.72 (t, J = 6.6Hz, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2$, 4H) ; 2.62 (t, J = 7.5Hz, SCH_2 , 2H) ; 1.75-1.45 (m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2+\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2+\text{SiOCH}_2\text{CH}_2$, 8H) ; 1.51 (s, CH_3 , 6H) , 1.45-1.20 (m, $\text{CH}_2+\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 21H) ; 1.00-0.80 (m, CH_3 , 9H) ; 0.80-0.65 (m, SiCH_2 , 2H)。

[0327] 实施例 7 : 化合物 176 的制备。

[0328] 在 0℃ 下并在弱氮气流下向溶于四氢呋喃 (120ml) 的 2,2-二甲基-1,3-丙二醇 (13.2g, 124mmol) 中添加三乙胺 (30.2g, 298mmol), 接着在 0-10℃ 下逐滴添加 2-溴代异丁酰溴 (58.8g, 248mmol)。在室温下搅拌该反应混合物一小时, 然后添加水 (100ml) 并在甲苯中萃取产物。用 1M NH_4Cl 、NaCl 洗涤该有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤并使用旋转蒸发器蒸干而获得为橙色液体的粗产物。通过蒸馏 (油浴温度 190℃ ; 塔顶温度 120-125℃ ; 0.05-0.1 毫巴) 纯化该粗产物而获得为浅黄色液体的 32.8g (66%) 化合物 A。

[0329]



[0330] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : δ = 4.02 (s, CO_2CH_2 , 4H) ; 1.94 (s, CH_3 , 9H) ; 1.07 (s, CH_3 , 9H)。

[0331] 在回流下并在氮气下将化合物 A (30.0g, 74.6mmol)、3-巯基丙基三乙氧基硅烷

(41.2g, 164mmol) 和固体碳酸钾 (41.2g, 298mmol) 在甲基乙基酮 (170ml) 中的混合物加热 30 小时。然后添加水并在乙酸乙酯中萃取产物。用 1M NH_4Cl 、 NaCl 洗涤该有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤并使用旋转蒸发器蒸干而获得为浅黄色液体的粗产物。通过馏出残留挥发物 (油浴温度 220°C ; 0.05–0.1mbar) 纯化该粗产物而获得 51.2g 含 93% (GC- 纯度) 化合物 176 的黄色液体。

[0332] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : δ = 3.93(s, CO_2CH_2 , 4H) ; 3.81(q, J = 6.9Hz, SiOCH_2 , 12H) ; 2.61(t, J = 7.5Hz, SCH_2 , 4H) ; 1.75–1.55(m, SCH_2CH_2 , 4H) ; 1.51(s, CH_3 , 12H) ; 1.30–1.15(m, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 18H) ; 1.02(s, CH_3 , 6H) ; 0.80–0.65(m, SiCH_2 , 4H) .

[0333] 实施例 8 : 化合物 177 的制备。

[0334] 在回流下并在氮气下将 [6-(2- 溴 -2- 甲基 - 丙酰氧基) - 己基] -2- 溴代异丁酸酯 (10.0g, 24.0mmol)、3- 巯基丙基三乙氧基硅烷 (12.1g, 48.0mmol) 和固体碳酸钾 (13.3g, 96.0mmol) 在甲基乙基酮 (70ml) 中的混合物加热 24 小时。然后添加水并在乙酸乙酯中萃取产物。用 H_2O 、 NaCl 洗涤该有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤并使用旋转蒸发器蒸干而获得为透明黄色液体的粗产物。通过快速色谱 (flash chromatography) (己烷 / 乙酸乙酯 : 9 : 1) 纯化粗产物而获得 5.70g (GC- 纯度 : 95.4%) 为无色液体的化合物 177。

[0335] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ = 4.20–4.05(m, CO_2CH_2 , 4H) ; 3.90–3.70(m, SiOCH_2 , 12H) ; 2.70–2.60(m, SCH_2 , 4H) ; 1.80–1.60(m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2 + \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 8H) ; 1.43(s, CH_3 , 12H) ; 1.50–1.35(m, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 4H) ; 1.35–1.15(m, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 18H) ; 0.80–0.65(m, SiCH_2 , 4H) . $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3) : 174.2(s) ; 64.9(t) ; 58.3(t) ; 46.8(s) ; 32.7(t) ; 28.4(t) ; 25.7(q) ; 25.5(t) ; 23.0(t) ; 18.3(q) ; 10.2(t) .

[0336] 实施例 9 : 化合物 178 的制备。

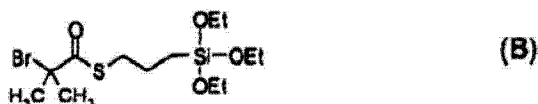
[0337] 在回流下并在氮气下加热 [2-(2- 溴 -2- 甲基 - 丙酰氧基) - 乙基] -2- 溴代异丁酸酯 (13.0g, 36.1mmol)、3- 巯基丙基三乙氧基硅烷 (17.2g, 72.2mmol) 和固体碳酸钾 (20.0g, 144mmol) 在甲基乙基酮 (100ml) 中的混合物加热 24 小时。然后添加水并在乙酸乙酯中萃取产物。用 1N NH_4Cl 、 NaCl 洗涤该有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤并使用旋转蒸发器蒸干而获得为浅黄色悬浮液的粗产物。通过快速色谱 (己烷 / 乙酸乙酯 : 6 : 1) 纯化粗产物而获得 10.4g (GC- 纯度 : 94.7%) 为无色液体的化合物 178。

[0338] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ = 4.32(s, CO_2CH_2 , 4H) ; 3.90–3.75(m, SiOCH_2 , 12H) ; 2.80–2.70(m, SCH_2 , 4H) ; 1.70–1.60(m, SCH_2CH_2 , 4H) ; 1.52(s, CH_3 , 12H) ; 1.30–1.15(m, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 18H) ; 0.80–0.65(m, SiCH_2 , 4H) . $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3) : 173.9(s) ; 62.6(t) ; 58.3(t) ; 46.6(s) ; 32.8(t) ; 25.7(q) ; 23.0(t) ; 18.2(q) ; 10.2(t) .

[0339] 实施例 10 : 化合物 179 的制备。

[0340] 在 10°C 下并在弱氮气流下向甲苯 (100ml) 中添加三乙胺 (6.30g, 61.9mmol), 然后添加 1- 溴代异丁酰溴 (12.2g, 51.6mmol), 接着逐滴添加 3- 巯基丙基三乙氧基硅烷 (12.9g, 51.6mmol)。在室温下搅拌该反应混合物 1 小时然后添加水 (100ml)。分离水相并用 NaCl (2×80ml) 洗涤有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤并使用旋转蒸发器蒸干而获得 20.0g (GC- 纯度 : 99.2%) 化合物通式 B 的 S- 丙基三乙氧基硅烷 -2- 溴 -2- 甲基 - 硫代丙酸酯, 透明黄色液体。

[0341]



[0342] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ = 3.83(q, J = 7.2Hz, SiOCH_2 , 6H) ; 2.95(t, J = 7.2Hz, SCH_2 , 2H) ; 1.97(s, CH_3 , 6H) ; 1.80-1.65(m, SCH_2CH_2 , 2H) ; 1.30-1.20(m, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 9H) ; 0.80-0.70(m, SiCH_2 , 2H).

[0343] 在回流下并在氮气下加热通式 B 的 S- 丙基三乙氧基硅烷-2- 溴-2- 甲基- 硫代丙酸酯 (10.0g, 25.8mmol)、3- 巯基丙基三乙氧基硅烷 (6.50g, 25.8mmol) 和固体碳酸钾 (7.13g, 51.6mmol) 在甲基乙基酮 (100ml) 中的混合物加热 24 小时。然后添加水并在乙酸乙酯中萃取产物。用 H_2O 、NaCl 洗涤该有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤并使用旋转蒸发器蒸干而获得 11.6g (GC- 纯度 : 86.7%) 为黄色浑浊液体的粗产物。通过馏出残留挥发物 (油浴温度 225°C ; 0.05-0.1mbar) 纯化该粗产物而获得 10.4g 为黄色液体的化合物 179。

[0344] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ = 3.90-3.75(m, SiOCH_2 , 12H) ; 2.87(t, J = 7.2Hz, SCH_2 , 2H) ; 2.56(t, J = 7.2Hz, SCH_2 , 2H) ; 1.70-1.60(m, SCH_2CH_2 , 4H) ; 1.53(s, CH_3 , 6H) ; 1.35-1.15(m, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 18H) ; 0.70-0.55(m, SiCH_2 , 4H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3) ; 203.0(s) ; 58.4(t) ; 55.1(s) ; 33.1(t) ; 32.5(t) ; 26.3(q) ; 23.1(t) ; 22.8(t) ; 18.3(q) ; 10.2(t) ; 10.1(t).

[0345] 实施例 11 : 化合物 180 的制备。

[0346] 在 30°C 下在弱氮气流下向过氧化氢-脲配合物 (10.6g) 在乙醇 (190ml) 在乙醇中的溶液中添加 2- 丙基三乙氧基硅烷 sulfanyl 丁烷 (30g, 102mmol)。在室温下搅拌该反应混合物 21 小时。使用旋转蒸发器蒸发溶剂并将残余物溶于二氯甲烷 (100ml)。滤出沉淀物。用二氯甲烷 (50ml) 稀释该滤液并滤出所形成的固体。使用旋转蒸发器蒸干该滤液而获得 29.9g 为透明无色液体的化合物 180。

[0347] 实施例 12 : 化合物 181 的制备。

[0348] 在 0.5°C 下并在弱氮气流下向甲苯 (70ml) 中添加叔丁醇钾 (0.07g, 0.62mmol), 然后添加马来酸二丁酯 (30.4g, 129mmol), 接着逐滴添加 3- 巯基丙基三乙氧基硅烷 (32.4g, 129mmol)。在室温下搅拌该反应混合物 30 分钟然后添加水 (50ml)。分离水相并用 NaCl ($2 \times 30\text{ml}$) 洗涤有机相, 在硫酸钠上干燥, 过滤并使用旋转蒸发器蒸干而获得 60.5g 为黄色液体的化合物 181。

[0349] 实施例 13 : 化合物 182 的制备。

[0350] 在 10°C 下并在弱氮气流下, 向甲苯 (1.5l) 中添加固体乙醇钠 (48.7g, 0.68mol), 接着在 20 分钟内添加 3- 巯基丙基三乙氧基硅烷 (170.7g, 0.72mol)。在 15°C 下搅拌该反应混合物 15 分钟, 然后在 15°C 下在 1 小时内逐滴添加 2- 溴代异丁酸辛酯 (200g, 0.72mol)。在室温下搅拌 30 分钟后, 将水 (500ml) 添加到该反应物质中。分离水相并用 NaCl ($2 \times 350\text{ml}$) 洗涤有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤并使用旋转蒸发器蒸干而获得为浑黄色液体的粗产物。通过蒸馏 (油浴温度 200°C ; 塔顶温度 $145-155^\circ\text{C}$; 真空 : 0.01-0.1 毫巴) 纯化该粗产物而获得为透明无色液体的 191g (64%) 化合物 182。

[0351] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ = 4.09(t, J = 6.8Hz, CO_2CH_2 , 2H) ; 3.81(q, J = 6.8Hz, SiOCH_2 , 6H) ; 2.61(t, J = 7.2Hz, SCH_2 , 2H) ; 1.70-1.55(m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2+\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 4H) ; 1.49(s, CH_3 , 6H) ; 1.40-1.15(m, $\text{CH}_2+\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 23H) ; 0.95-0.80(m, CH_3 , 3H) ; 0.75-0.65(m, SiCH_2 ,

2H)。

[0352] 实施例 14 : 化合物 183 的制备。

[0353] 在氮气下在 0℃ 下向 100mg (0.87mmol) 叔丁醇钾在 60ml 干甲苯中的悬浮液中逐滴添加 21.7g (86.7mmol) 3- 巯基 - 丙基三乙氧基甲硅烷, 接着逐滴添加 29.5g (86.7mmol) 双 (2- 乙基己基) 马来酸酯。在室温下搅拌该反应混合物一小时。然后添加水并通过乙酸乙酯萃取产物。用 H₂O、NaCl 洗涤该有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤并使用旋转蒸发器蒸干而获得 54.0g 为黄色液体的化合物 183。

[0354] 实施例 15 : 化合物 184 的制备。

[0355] 在回流下并在氮气下将 2- 溴 -N-[2-(2- 溴 - 丙酰氨基) - 乙基] - 丙酰胺 (5.00g, 15.2mmol)、3- 巯基丙基三乙氧基硅烷 (7.60g, 30.4mmol) 和固体碳酸钾 (8.40g, 60.8mmol) 在甲基乙基酮 (40ml) 中的混合物加热 24 小时。然后添加水并在乙酸乙酯中萃取产物。用 1N NH₄Cl、NaCl 洗涤该有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤并使用旋转蒸发器蒸干而获得为无色粘性液体的粗产物。通过快速色谱 (己烷 / 乙酸乙酯 : 1 : 1) 纯化粗产物而获得 3.40g (GC- 纯度 : 100%) 为白色蜡状固体的化合物 184。

[0356] ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ = 7.16 (br s, NH, 2H) ; 3.83 (q, J = 7.2Hz, SiOCH₂, 12H) ; 3.50-3.40 (m, CONHCH₂, 4H) ; 3.38 (q, J = 7.2Hz, SCHCH₃, 2H) ; 2.57 (t, J = 7.2Hz, SCH₂, 4H) ; 1.80-1.65 (m, SCH₂CH₂, 4H) ; 1.47 (d, J = 7.2Hz, SCHCH₃, 6H) ; 1.24 (t, J = 7.2Hz, SiOCH₂CH₃, 18H) ; 0.80-0.65 (m, SiCH₂, 4H). ¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃) : 173.7 (s) ; 58.3 (t) ; 44.2 (d) ; 39.8 (t) ; 34.6 (t) ; 23.0 (t) ; 18.6 (q) ; 18.2 (q) ; 9.9 (t)。

[0357] 实施例 16 : 化合物 185 的制备。

[0358] 在回流下并在氮气下加热 2- 溴 -N-[2-(2- 溴 -2- 甲基 - 丙酰氨基) - 乙基] -2- 甲基 - 丙酰胺 (15.0g, 41.9mmol)、3- 巯基丙基三乙氧基硅烷 (21.0g, 83.5mmol) 和固体碳酸钾 (23.1g, 167mmol) 在甲基乙基酮 (100ml) 中的混合物加热 48 小时。然后添加水并通过乙酸乙酯萃取产物。用 1N NH₄Cl、NaCl 洗涤该有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤并使用旋转蒸发器蒸干而获得为浅黄色透明液体的粗产物。通过快速色谱 (己烷 / 乙酸乙酯 : 2 : 1) 纯化粗产物而获得 8.50g 为透明无色液体的化合物 185。

[0359] ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ = 7.35 (br s, NH, 2H) ; 3.80 (q, J = 7.2Hz, SiOCH₂, 12H) ; 3.45-3.35 (m, CO₂NHCH₂, 4H) ; 2.52 (t, J = 7.2Hz, SCH₂, 4H) ; 1.70-1.60 (m, SCH₂CH₂, 4H) ; 1.49 (s, CH₃, 12H) ; 1.21 (t, J = 7.2Hz, SiOCH₂CH₃, 18H) ; 0.75-0.65 (m, SiCH₂, 4H). ¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃) : 175.7 (s) ; 58.4 (t) ; 49.4 (s) ; 40.1 (t) ; 33.0 (t) ; 26.9 (q) ; 23.1 (t) ; 18.3 (q) ; 10.3 (t)。

[0360] 实施例 17 : 化合物 186 的制备。

[0361] 在回流下并在氮气下将 2- 溴代异丁酸叔丁酯 (23.7g, 105mmol)、3- 巯基丙基三乙氧基硅烷 (26.4g, 105mmol) 和固体碳酸钾 (29.0g, 210mmol) 在甲基叔丁基酮 (105ml) 中的混合物加热 24 小时。然后添加水并用甲苯萃取产物。用 1M NH₄Cl、NaCl 洗涤该有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤并使用旋转蒸发器蒸干而获得为浑黄色液体的粗产物。通过蒸馏 (油浴温度 180℃ ; 塔顶温度 120-125℃ ; 真空 : 0.05-0.1mbar) 纯化该粗产物而获得为透明无色液体的 42.5g (60%) 化合物 186。

[0362] ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) : δ = 3.81 (q, J = 7.2Hz, SiOCH₂, 6H) ; 2.64 (t, J = 7.5Hz,

SCH₂, 2H) ; 1.75–1.60 (m, SCH₂CH₂, 2H) ; 1.47 (s, CH₃, 9H) , 1.45 (s, CH₃, 6H) , 1.28–1.15 (m, SiOCH₂CH₃, 9H) ; 0.80–0.65 (m, SiCH₂, 2H). ¹³C-NMR (75MHz, CDCl₃) : 173.3 (s) ; 80.6 (s) ; 58.3 (t) ; 47.4 (s) ; 32.6 (t) ; 27.8 (q) ; 25.8 (q) ; 23.1 (t) ; 18.2 (q) ; 10.3 (t).

[0363] 实施例 18 : 化合物 187 的制备。

[0364] 在室温下并在弱氮气流下向甲苯 (200ml) 中添加三乙胺 (0.61g, 6mmol), 然后添加马来酸酐 (11.80g, 119mmol) 接着逐滴添加 3- 巯基丙基三乙氧基硅烷 (32.4g, 129mmol)。在室温下搅拌该反应混合物 12 小时然后添加水 (50ml)。分离水相并用 H₂O (3×60ml)、盐水 (4×50ml) 洗涤有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤并使用旋转蒸发器蒸干而获得 26.0g 为褐色液体的化合物 187。

[0365] 实施例 19 : 化合物 188 的制备。

[0366] 在回流下并在氮气下加热 [2-(2- 溴丙酰氧基)- 乙基]-2- 溴代丙酸酯 (12.0g, 36.1mmol)、3- 巯基丙基三乙氧基硅烷 (17.2g, 72.2mmol) 和固体碳酸钾 (20.0g, 144mmol) 在甲基乙基酮 (100ml) 中的混合物加热 18 小时。然后添加水并用乙酸乙酯萃取产物。用 1N NH₄Cl、NaCl 洗涤该有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤并使用旋转蒸发器蒸干而获得为透明黄色液体的粗产物。通过快速色谱 (己烷 / 乙酸乙酯 : 4 : 1) 纯化粗产物而获得 16.3g (GC- 纯度 : 91.0%) 为透明无色液体的化合物 188。

[0367] ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ = 4.50–4.30 (m, CO₂CH₂, 4H) ; 4.00–3.75 (m, SiOCH₂, 12H) ; 3.50–3.35 (m, SCHCH₃, 2H) ; 2.85–2.55 (m, SCH₂, 4H) ; 1.80–1.60 (m, SCH₂CH₂, 4H) ; 1.60–1.40 (m, CH₃, 6H) ; 1.40–1.15 (m, SiOCH₂CH₃, 18H) ; 0.85–0.65 (m, SiCH₂, 4H).

[0368] 实施例 20 : 化合物 222 的制备。

[0369] 在回流下并在氮气下将 2- 溴代异丁酸十二烷基酯 (54.3g, 162mmol)、3- 巯基丙基三乙氧基硅烷 (42.7g, 170mmol) 和固体碳酸钾 (44.9g, 325mmol) 在甲基乙基酮 (200ml) 中的混合物加热 24 小时。然后添加水并在乙酸乙酯中萃取产物。用 H₂O、NaCl 洗涤该有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤并使用旋转蒸发器蒸干而获得为黄色液体的粗产物。通过馏出残留挥发物 (油浴温度 200°C ; 0.05–0.1mbar) 纯化该粗产物而获得 42.6g 含 90% (GC- 纯度) 化合物 222 的黄色液体残余物。

[0370] ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ = 4.11 (t, J = 6.8Hz, CO₂CH₂, 2H) ; 3.82 (q, J = 6.8Hz, SiOCH₂, 6H) ; 2.64 (t, J = 7.2Hz, SCH₂, 2H) ; 1.80–1.60 (m, SCH₂CH₂+CO₂CH₂CH₂, 4H) ; 1.52 (s, CH₃, 6H) , 1.50–1.15 (m, CH₂+SiOCH₂CH₃, 27H) ; 0.90 (t, J = 6.8Hz, CH₃, 3H) ; 0.80–0.65 (m, SiCH₂, 2H).

[0371] 实施例 21 : 化合物 190 的制备。

[0372] 在氮气下在 0°C 下向 20mg (0.17mmol) 叔丁醇钾在 40ml 干甲苯中的悬浮液中逐滴添加 4.13g (17.3mmol) 3- 巯基丙基三乙氧基硅烷, 接着逐滴添加 5.89g (17.3mmol) 马来酸二辛酯。在室温下搅拌该反应混合物一小时。然后添加水并用乙酸乙酯萃取产物。用 H₂O、NaCl 洗涤该有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤并使用旋转蒸发器蒸干而获得 9.80g 为无色液体的化合物 190。

[0373] ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) : δ = 4.20–4.00 (m, CO₂CH₂, 4H) ; 3.90–3.75 (m, SiOCH₂, 6H) ; 3.70–3.60 (m, SCHCO₂, 1H) ; 3.10–2.95 (m, SCHCH₂CO₂, 1H) ; 2.70–2.60 (m, SCHCH₂CO₂+SCH₂, 3H) ; 1.80–1.55 (m, SCH₂CH₂+CO₂CH₂CH₂, 6H) ; 1.55–1.15 (m, SiOCH₂CH₃+CH₂,

29H) ;1.00–0.80 (m, CH₃,6H) ;0.80–0.65 (m, SiCH₂,2H).

[0374] 实施例 22 :化合物 191 的制备。

[0375] 在回流下并在氮气下将 2- 溴代异丁酸十八烷基酯 (28.1g,67.0mmol)、3- 巯基丙基三乙氧基硅烷 (16.8g,67.0mmol) 和固体碳酸钾 (18.5g,134mmol) 在甲基乙基酮 (100ml) 中的混合物加热 24 小时。然后添加水并在乙酸乙酯中萃取产物。用 H₂O、NaCl 洗涤该有机相,经硫酸钠干燥,过滤并使用旋转蒸发器蒸干而获得为黄色液体的粗产物。通过馏出残留挥发物 (油浴温度 225℃ ;0.05–0.1mbar) 纯化该粗产物而获得 34.7g 含 89% (GC- 纯度) 化合物 191 的黄色液体残余物。

[0376] ¹H-NMR(400MHz,CDCl₃) : δ = 4.11 (t, J = 6.8Hz, CO₂CH₂,2H) ;3.82 (q, J = 7.2Hz, SiOCH₂,6H) ;2.63 (t, J = 7.2Hz, SCH₂,2H) ;1.70–1.60 (m, SCH₂CH₂+CO₂CH₂CH₂,4H) ;1.51 (s, CH₃,6H),1.40–1.15 (m, CH₂,30H) ;1.23 (t, J = 7.2Hz, SiOCH₂CH₃,9H) ;0.89 (t, J = 7.2Hz, CH₃,3H) ;0.75–0.65 (m, SiCH₂,2H).

[0377] 应用结果

[0378] 将该橡胶配混物和硫化橡胶的特征与用双 (3- 三乙氧基甲硅烷基丙基) 二硫化物 (TESPD ;或得自 Degussa 的 Si 75) 和 3- 辛酰基硫 -1- 丙基三乙氧基硅烷 (得自 Crompton OSi Specialities 的 NXT 硅烷) 制备的那些相比。就可加工性而言,如低的门尼粘度值所示,本发明的新型橡胶组合物优越于由 TESP 或 NXT Silane 得到的那些。与对热敏感并在混合过程中引起过早硫化的多硫化物硅烷 (TESPT 和 TESP) 形成对照,用通式 I 的偶联剂按一步过程处理二氧化硅不显示任何不希望的与橡胶分子预偶联的信号,从而允许有利地将该橡胶配混物的粘度维持非常低。

[0379] 加工安全优点在一步混合程序中获得,这意味着可以安全地使用简化过程代替通常准备的热化学混合多步骤 (称为非生产性混合步骤),以在添加固化体系之前将橡胶和各种橡胶配混成分共混。采用通式 I 的偶联剂获得的扩大的加工范围作为最终结果可能应用帮助缩短加工时间的一步混合过程中在二氧化硅轮胎的成本方面获得显著改进。

[0380] 实施例 23 :二氧化硅填充橡胶配混物的制备和硫化。

[0381] 使用下面指出的成分,它们以按重量计每一百份橡胶的份数列出,按以下方式配混该橡胶组合物 :

[0382] 将包含 103.1 份充油 SSBR[Buna VSL 5025-1]、25 份 BR[Buna CB 24]、2.5 份 ZnO、1.0 份硬脂酸、80 份二氧化硅 [得自 Degussa 的 Ultrasil 7000GR]、5 份增塑剂 (Isoftener 450)、2 份抗降解剂 6PPD(Vulkanox 4020)、1.5 份蜡 (Antilux 500) 和 x 份通式 I 的偶联剂的基本配混物加入实验室用混合机 [Werner and Pfleiderer GK 1,5E],以 75rpm 的转子转速和 0.72 的填充系数在 115℃ 下保持 15 分钟。该基本配混物的温度为 190–200℃。连续地记录在混合过程中使转子运转所要求的转矩 (Nm) 以及原料温度。在 15min 的混合时间时最大转矩越低,越好。

[0383] 随后在 60℃ 下在两个开炼机上添加该固化体系。然后测量该硫化橡胶的物理性能。结果概括在表 1 中。根据 DIN 53516 测量耐磨性。获得了在室温下测量的优异的耐撕裂增大性。

[0384] 在 160℃ 下采用 Oscillating Disc Rheometer(ODR) 测量流变仪曲线。

[0385] 根据 ASTM 方法 D 1646 测量这些橡胶化合物的门尼粘度。以门尼粘度计获得所试

验的橡胶的值。在粘度计中,让该材料经受剪切力处理,材料对剪切的耐性越大,门尼粘度值越高。通过使用大转子(L)或小转子(S)获得该粘度值。ML(1+4)(100℃)表示通过使用大转子在1分钟的预热接着在100℃下加热4分钟后获得的门尼粘度值。

[0386] 还使用该机器根据 ASTM 方法 D 1646 测定橡胶混合物的焦化特征。结果概括在表 1 中。值越低,越好。

[0387] 表 1:

[0388]

实施例	偶联剂	门尼粘度	耐撕裂 增大性 (N/mm)	磨 损 (mm ³)	Tanδ(-2 5℃)
23a ^{a)}	5.5phr Si 75 ^{c)}	96	3.3	91	0.65
23b ^{a)}	9.7phr NXT Silane ^{d)}	102	9.4	86	0.78
23c ^{b)}	9.5phr 化合物 122	87	16.7	92	0.65
23d ^{b)}	11.0phr 化合物 111	83	19.4	103	0.65

[0389] 脚注 a)-d) 的说明参见表 3 的末尾。

[0390] 实施例 24:二氧化硅填充橡胶配混物的制备和硫化。

[0391] 使用下面指出的成分,它们以按重量计每一百份橡胶的份数列出,按以下方式配混该橡胶组合物:

[0392] 将包含 75 份 SSBR[Buna VSL 5025-0]、25 份 BR[Buna CB 527T]、2.5 份 ZnO、1.0 份硬脂酸、80 份二氧化硅[得自 Degussa 的 Ultrasil VN3]、31 份增塑剂(Isoftener 450)、2 份抗降解剂 6PPD(Vulkanox 4020)、1.5 份蜡(Antilux 500)和 x 份通式 I 的偶联剂的基本配混物加入实验室用混合机[MixerX Haake Rheomix3010p],以 75rpm 的转子转速在 125℃ 下保持 20 分钟。该基本配混物的温度为 167-178℃。连续地记录在混合过程中使转子运转所要求的转矩(Nm)以及原料温度。在 15min 的混合时间时最大转矩越低,越好。

[0393] 根据 ASTM 方法 D 1646 测量这些橡胶化合物的门尼粘度。以门尼粘度计获得所试验的橡胶的值。在粘度计中,让该材料经受剪切力处理,材料对剪切的耐性越大,门尼粘度值越高。通过使用大转子(L)或小转子(S)获得该粘度值。ML(1+4)(100℃)表示通过使用大转子在 1 分钟的预热接着在 100℃ 下加热 4 分钟后获得的门尼粘度值。门尼粘度值越低,越好。结果概括在表 2 中。

[0394] 表 2:

[0395]

实施例	偶联剂	门尼粘度	在20 min的混合时间时最大转矩
24a ^{a)}	9.7phr NXT Silane ^{d)}	53	102
24b ^{b)}	9.5phr 化合物162	34	77
24c ^{b)}	10.2phr 化合物163	37	93
24d ^{b)}	11.0phr 化合物164	29	72
24e ^{b)}	11.0phr 实施例4	35	89
24f ^{b)}	11.0phr 实施例5	33	84
24g ^{b)}	10.2phr 实施例6	34	81
24h ^{b)}	8.90phr 化合物176	46	95

[0396] 脚注 a)-d) 的说明参见表 3 的末尾。

[0397] 在 160°C 下采用 Oscillating Disc Rheometer (ODR) 测量流变仪曲线。流变仪曲线 (ASTM 方法 D 2084) 的 T_{S_2} 值表示橡胶配混物的耐焦化性。MH 是最大转矩。焦烧安全性 (T_{S_2}) 是到比最小转矩大 2 个单位时的时间并且固化时间 (T95) 是到比最小值大 Δ 转矩的 95% 的时间。由于二氧化硅填充的苯乙烯-丁二烯橡胶配混物的良好的耐焦化性, 通式 I 的化合物满足作为偶联剂的高标准。结果概括在表 3 中。

[0398] 表 3:

[0399]

实施例	偶联剂	MH (dNm)	T_{S_2} (min)	T95 (min)
24a ^{a)}	9.7phr NXT Silane ^{d)}	12.6	1.2	5.8
24b ^{b)}	9.5phr 化合物 162	16.5	6.7	21.7
24c ^{b)}	10.2phr 化合物 163	16.2	7.8	23.0
24d ^{b)}	11.0phr 化合物 164	15.7	6.6	20.9
24e ^{b)}	11.0phr 实施例 4	14.0	8.2	23.9
24f ^{b)}	11.0phr 实施例 5	14.0	8.5	23.5
24g ^{b)}	10.2phr 实施例 6	14.1	7.2	22.7
24h ^{b)}	8.90phr 化合物 176	14.9	4.6	17.1

[0400] a) 对比实施例。

[0401] b) 根据本发明的实施例。

[0402] c) Si 75 (RTM) 是双 (3- 三乙氧基甲硅烷基丙基) 二硫化物或得自 Degussa 的

TESPD。

[0403] d)NXT Silane(RTM) 是得自 Crompton OSi Specialities 的 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷。