

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 77/26

C08G 77/388



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01809070.2

[43] 公开日 2003 年 8 月 6 日

[11] 公开号 CN 1434836A

[22] 申请日 2001.6.14 [21] 申请号 01809070.2

[30] 优先权

[32] 2000. 6. 16 [33] FR [31] 00/07699

[86] 国际申请 PCT/FR01/01858 2001.6.14

[87] 国际公布 WO01/96445 法 2001.12.20

[85] 进入国家阶段日期 2003.1.20

[71] 申请人 罗狄亚化学公司

地址 法国布洛涅 - 比扬古

[72] 发明人 N·古昂诺尼 J-J·勒布朗

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王 杰

权利要求书 9 页 说明书 26 页

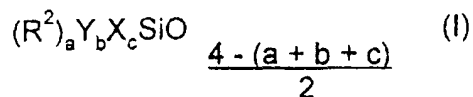
[54] 发明名称 包括携带至少一个酰亚胺型的活化
烯属双键的多官能聚硅氧烷的新型
有机硅化合物和制备它们的方法

[57] 摘要

本发明的领域是包括多官能聚硅氧烷(缩写为 POS)的新型有机硅化合物,该多官能聚硅氧烷包括,每分子中并连接于硅原子上的,首先至少一个羟基和/或至少一个烷氧基,和其次至少一个含有由马来酰亚胺基团组成的活化烯属双键的基团。本发明还涉及可获得作为上述目标的 POS 的官能化方法,该方法尤其在于让携带马来酰胺酸官能团和至少两个烷氧基官能团的有机硅烷与聚硅氮烷反应。包括以上作为目标的多官能 POS 的化合物能够显示出理想的性能,例如在以包括白色填料作为增强填料的异戊二烯弹性体为基础的橡胶组合物中用作偶联剂(用于白色填料 - 弹性体偶联)。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 包括多官能 POS 的新型有机硅化合物, 其特征在于多官能 POS 含有下式的相同或不同单元:

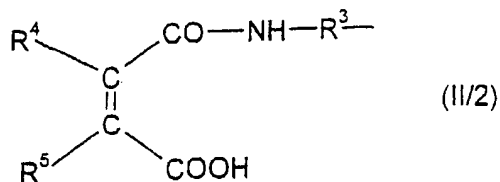
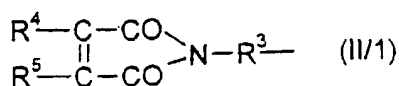


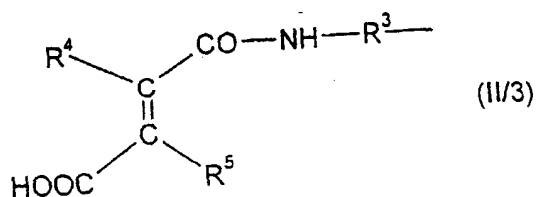
式中:

(1) 符号 R^2 , 它们可相同或不同, 各自表示从含有 1-6 个碳原子的线型或支链烷基, 含有 5-8 个碳原子的环烷基和苯基中选择的单价烃类基团;

(2) 符号 Y, 它们可相同或不同, 各自表示羟基或烷氧基官能团 R^1O , 其中 R^1 表示含有 1-15 个碳原子的线型或支链烷基基团;

(3) 符号 X, 它们可相同或不同, 各自表示携带活化烯属双键的官能团, 选自具有下面通式(II/1), (II/2)和(II/3)的基团, 和它们的混合物:





●其条件是

-至少一种与通式(II/1)对应的官能团 X,

-当, 如果合适的话, 有通式(II/1)的官能团 X 与通式(II/2)和/或(II/3)的官能团 X 的混合物时, 通式(II/2)和/或(II/3)的官能团 X 在全部官能团 X 中的摩尔分数是平均小于或等于 12mol%,

●通式中:

+R³是含有1-15个碳原子的线型或支化二价亚烷基, 它的自由价由碳原子携带并连接于硅原子, 该基团R³可能在亚烷基链中被至少一个杂原子(如氧和氮)或至少一个包括至少一个杂原子(如氧和氮)的二价基团所插入, 和特别被选自以下的具有通式^{V1}残基^{V2}的至少一个二价残基所插入: -O-, -CO-, -CO-O-, -COO-亚环己基(任选被OH基团取代)-, -O-亚烷基(线型或支化C₂-C₆, 任选被OH或COOH基团取代)-, -O-CO-亚烷基(线型或支化C₂-C₆, 任选被OH或COOH基团取代)-, -CO-NH-, O-CO-NH-和-NH-亚烷基(线型或支化C₂-C₆)-CO-NH-; R³还表示选自以下的具有通式^{V1}残基^{V2}的二价芳族基: -(邻, 间或对)亚苯基(线型或支化C₂-C₆)亚烷基-, -(邻, 间或对)亚苯基-O-(线型或支化C₂-C₆)亚烷基-, -(线型或支化C₂-C₆)亚烷基-(邻, 间或对)亚苯基(线型或支化C₁-C₆)亚烷基-, 和-(线型或支化C₂-C₆)亚烷基(邻, 间或对)亚苯基-O-(线型或支化C₁-C₆)亚烷基-; 优选, 该符号R³表示对应于下列通式的亚烷基: -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(CH₃)-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-CH₂-, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₃-, -(CH₂)₃-O-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -(CH₂)₃-O-CH₂CH(OH)-CH₂-; 更优选, R³是-(CH₂)₂-或-(CH₂)₃-基团; 特定的细节是, 在R³的前面定义中, 当所提及的二价残基和基团是不对

称的时，它们以左侧价态V1和右侧价态V2来分布，或反过来以左侧价态V2和右侧价态V1也如此；

+符号 R^4 和 R^5 ，它们可相同或不同，各自表示氢原子，卤素原子，氰基，含有 1-6 个碳原子的线型或支链烷基；

(4) 该符号 a, b 和 c 各自表示选自以下的整数或分数：

+a: 0, 1, 2 或 3；

+b: 0, 1, 2 或 3；

+c: 0 或 1；

+a+b+c 的总和是非零并且 ≤ 3 ；

(5) 单元 $R^6\text{SiO}_{3/2}$ (单元 “T”) 的含量，其中 R^6 是选自与 R^2 , Y 和 X 的定义对应的那些基团，这一含量表示为每分子的这些单元的数目/每 100 个硅原子，低于或等于 30%；

(6) 官能团 Y 的含量，表示为每分子的官能团 Y 的数目/每 100 个硅原子，至少 0.8%；

(7) 官能团 X 的含量，表示为每分子的官能团 X 的数目/每 100 个硅原子，至少 0.4%。

2. 根据权利要求 1 的化合物，其特征在于，在通式 I 中：

(1) 符号 R^2 选自甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，正戊基，环己基和苯基；

(2) 符号 Y 选自羟基和含有 1-6 个碳原子的线型或支链烷氧基；

(3) 由符号 X 表示的官能团选自具有通式 (II/1)，(II/2) 和 (II/3) 的官能团，和它们的混合物，其中：

- 当，如果合适的话，有通式 (II/1) 的官能团 X 与通式 (II/2) 和/或 (II/3) 的官能团 X 的混合物时，通式 (II/2) 和/或 (II/3) 的官能团 X 在全部官能团 X 中的摩尔分数是平均小于或等于 5mol%，

- 符号 R^3 表示对应于下列通式的亚烷基： $-(\text{CH}_2)_2-$ ， $-(\text{CH}_2)_3-$ ， $-(\text{CH}_2)_4-$ ， $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ， $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ， $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ ， $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 和 $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ ；

- 符号 R^4 和 R^5 是选自氢原子，氯原子和甲基，乙基，正丙基，和

正丁基;

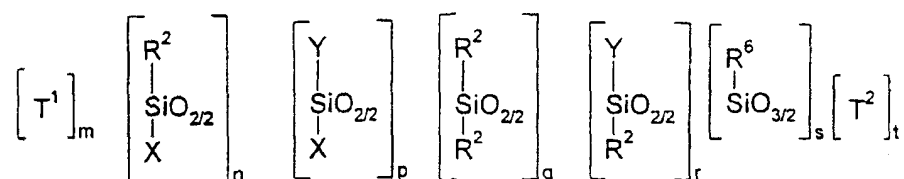
(5) 单元 T'' 的含量是小于或等于 20%;

(6) 官能团 Y 的含量是在 1% 到 100% 范围内;

(7) 官能团 X 的含量是在 0.8% 到 100% 范围内。

3. 根据权利要求 1 或 2 的化合物, 其特征在于它们包括多官能 POS, 后者选自:

• 基本上线型的并且具有下面平均通式的 POS:



式中:

(III)

(1') 符号 T^1 选自单元 $HO_{1/2}$ 和 $R^1O_{1/2}$, 其中该基团 R^1 如以上所定义;

(2') 符号 T^2 , 它可以与符号 T^1 相同或与它不同, 选自单元 $HO_{1/2}$ 和 $R^1O_{1/2}$ 和该单元 $(R^2)_3SiO_{1/2}$, 其中该基团 R^1 和 R^2 与以上在关于通式(I)的要点(2)和(1)中定义相同;

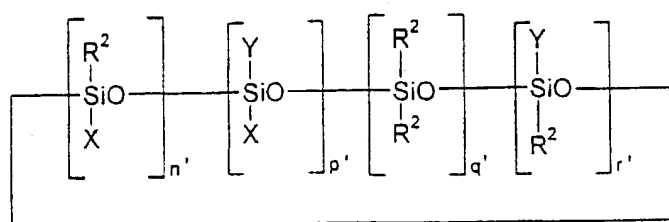
(3') 符号 R^2 , X和Y与以上相关通式(I)的要点(1), (3)和(2)中的定义相同;

(4') 符号 R^6 是选自对应于 R^2 , X和Y的定义的基团;

(5') 符号 m, n, p, q, r, s和t各自表示满足下列累积条件的整数或分数:

- m和t各自总是非零的数, 它们的之和等于 $2+s$,
- n在 0 - 100 范围内,
- p在 0 - 100 范围内,
- q在 0 - 100 范围内,
- r在 0 - 100 范围内,
- s在 0 - 75 范围内,
- 当 $n=0$ 时, p总是非0的数并且 $p=0$ 时, n总是非零的数,

- 给定硅原子的总数的 $n+p+q+r+s+t$ 之和在2 - 250范围内,
- 给定单元 T'' 的含量的比率 $100s/(n+p+q+r+s+t) \leq 30$,
- 给定官能团 Y 的含量的比率 $100(m+p+r+s[\text{当 } R^6=Y \text{ 时}]+t)/(n+p+q+r+s+t) \geq 1$,
- 给定官能团 X 的含量的比率 $100(n+p+s[\text{当 } R^6=X \text{ 时}])/(n+p+q+r+s+t) \geq 1$;
- 环状的并且具有下面平均通式的POS:



(III')

式中:

(3) 符号 R^2 , X 和 Y 与以上相关通式 (I) 的要点 (1), (3) 和 (2) 中的定义相同;

(5) 符号 n' , p' , q' 和 r' 各自表示满足下列累积条件的整数或分数:

- n' 在 0 - 9 范围内,
- p' 在 0 - 9 范围内,
- 当 $n' = 0$ 时, p' 至少等于 1,
- 当 $p' = 0$ 时, n' 至少等于 1 且 r' 也至少等于 1,
- q' 在 0 - 9 范围内,
- r' 在 0 - 2 范围内,
- $n' + p' + q' + r'$ 之和是在 3 - 10 范围内,
- 给定官能团 Y 的含量的比率 $100(p' + r')/(n' + p' + q' + r')$ 在 4 - 100 范围内,
- 给定官能团 X 的含量的比率 $100(n' + p')/(n' + p' + q' + r')$ 在 10 - 100 范围内。

●和通式(III)和(III')的POS的混合物。

4. 根据权利要求3的化合物, 其特征在于它们包括从与通式(III)对应的基本上线型低聚物和聚合物 POS/1 中选择的多官能 POS, 其中:

- (1'') 符号 T^1 与以上在要点(1')中给出的定义相同;
- (2'') 符号 T^2 与以上在要点(2')中给出的定义相同;
- (3'') 符号 R^2 , X和Y与以上在要点(3')中给出的定义相同;
- (4'') 符号 R^6 与以上在要点(4')中给出的定义相同;
- (5'') 符号 m, n, p, q, r, s 和 t 满足下列累积条件:

- $m+t=2+s$,
- n 在 0 - 50 范围内,
- p 在 0 - 20 范围内,
- 当 $n=0$ 时, p 至少 1 并且当 $p=0$ 时, n 至少等于 1,
- q 在 0 - 48 范围内,
- r 在 0 - 10 范围内,
- s 在 0 - 1 范围内,
- 给定硅原子的总数的 $n+p+q+r+s+t$ 之和在 2 - 50 范围内,
- 给定单元 "T" 的含量的比率 $100s/(n+p+q+r+s+t) \leq 10$,
- 给定官能团 Y 的含量的比率 $100(m+p+r+s[\text{当 } R^6=Y \text{ 时}] + t)/(n+p+q+r+s+t)$ 在 4 - 100 范围内,
- 给定官能团 X 的含量的比率 $100(n+p+s[\text{当 } R^6=X \text{ 时}])/(n+p+q+r+s+t)$ 在 10 - 100 范围内。

5. 制备根据权利要求1到4中任何一项的有机硅化合物的方法, 其特征在于它包括:

- 携带官能团 X 的二卤硅烷或二烷氧基硅烷的水解和缩合反应, 任选在二卤硅烷或二烷氧基硅烷存在下,
- 在携带官能团 X 和至少两个官能团 Y 的有机基硅烷, 和 α , ω -二羟基化线型 POS 之间的缩合反应,
- 在携带官能团 X 和至少两个官能团 Y 和/或卤素的有机硅烷, 和

任选在链中携带一个或多个官能团 Y 的有机环硅氧烷之间的再分布和平衡反应,

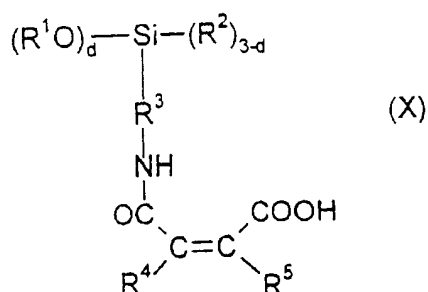
-在携带通式 (II/2) 的官能团 X 和至少两个官能团 Y 的有机硅烷和聚硅氮烷之间的偶联反应,

-在携带至少一个官能团 Y 和连接于硅原子上的、尤其属于-(线型或支化 C_2-C_6) 亚烷基-OH, -(线型或支化 C_2-C_6) 亚烷基-NR⁶H 或-(线型或支化 C_2-C_6) 亚烷基-COOH 类型的至少一个单元所官能化的线型或环状前体 POS, 和能够与上述单元反应而产生所需官能团 X 的一种反应活性化合物之间的偶联反应。

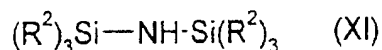
6. 根据权利要求 5 的制备方法, 用于制备根据权利要求 4 的并包括聚合物 POS/1 的有机硅化合物, 在该 POS/1 的通式 (III) 中符号 q 等于零, 其特征在于进行下面的步骤 (d1) 和 (d2):

(d1) 在以下组分之间进行反应:

-通式 (VI) 的有机硅烷, 其中该符号 X 表示通式 (II/2) 的官能团, 即具有下式的有机硅烷:



-和以下通式的二硅氮烷:



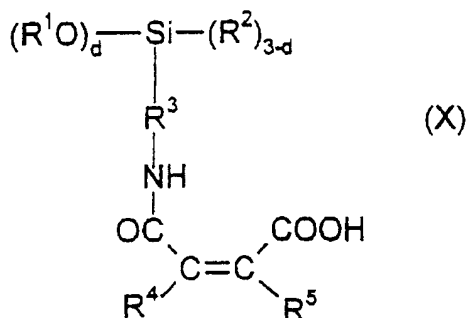
在该通式中符号 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 和 R^5 是根据权利要求 1 的与相关通式 (I) 的要点 (1) 至 (3) 中给出的定义对应的基团, 且 d 是选自 2 和 3 的数,

-这一反应是在负载或不负载于矿物材料上的基于至少一种路易斯酸的催化剂存在下，在大气压力和从室温(23℃)至 150℃范围内的温度下进行的；

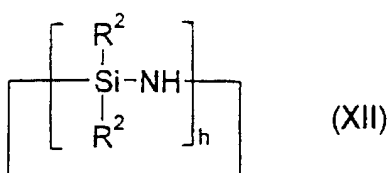
(d2)所获得的反应介质的稳定化是通过，在不与步骤(d1)中就地形成的酰亚胺官能团反应的至少一种非亲核性有机碱存在下，用至少一种具有通式 $(R^2)_3Si-$ 卤素的卤代硅烷处理这一介质来进行的。

7. 根据权利要求 5 的制备方法，用于制备根据权利要求 4 的并包括聚合物 POS/1 的有机硅化合物，在该 POS/1 的通式(III)中符号 q 是非零的数，其特征在于：

-通式(VI)的有机硅烷，其中该符号X表示通式(II/2)的官能团，即具有下式的有机硅烷：



-与下式的聚硅氮烷进行反应：



在该通式中符号 R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^4 和 R^5 是根据权利要求1的与相关通式(I)的要点(1)至(3)中给出的定义对应的基团，且h是3-8范围内的数，

-这一反应是在负载或不负载于矿物材料上的基于至少一种路易斯酸的催化剂存在下，在大气压力和从室温(23℃)至150℃范围内的温度下进行的。

8. 根据权利要求6的制备方法，其特征在于使用下面的操作条件：

-该二硅氮烷(XI)是以至少等于0.5mol/每1mol起始有机硅烷(X)的量使用;

-路易斯酸是以至少等于0.5mol/每1mol起始有机硅烷(X)的量使用;

-稳定化步骤的卤代硅烷是以至少等于0.5mol/每1mol起始有机硅烷(X)的量使用;

-稳定化步骤的有机碱是以至少等于0.5mol/每1mol起始有机硅烷(X)的量使用。

9. 根据权利要求7的制备方法, 其特征在于使用下面的操作条件:

-该聚硅氮烷(XII)是以至少等于0.5/h mol/每1mol起始有机硅烷(X)的量使用, h是通式(XII)的聚硅氮烷中硅氮烷单元的数目;

-路易斯酸是以至少等于0.5mol/每1mol起始有机硅烷(X)的量使用。

包括携带至少一个酰亚胺型的活化烯属
双键的多官能聚硅氧烷的新型有机硅
化合物和制备它们的方法

本发明的领域是包括多官能聚硅氧烷(缩写为POS)的新型有机硅化合物,该多官能聚硅氧烷包括,每分子中并连接于硅原子上的,首先至少一个羟基和/或至少一个烷氧基,和其次至少一个含有由马来酰亚胺基团组成的活化烯属双键的基团。本发明还涉及可获得以上作为目标的POS的官能化方法。

包括以上作为目标的多官能POS的化合物能够显示出理想的性能,例如在以包括白色填料作为增强填料的异戊二烯弹性体为基础的橡胶组合物中用作偶联剂(用于白色填料-弹性体偶联)。

POS的多官能化的原理公开于,例如,以本申请人名义的文件WO-A-96/16125中,它公开了携带 $\equiv\text{Si}-\text{O}-$ 烷基官能单元和 $\equiv\text{Si}-\text{W}$ 官能单元的多官能POS的制备方法,其中W尤其是 C_2-C_{30} 烃类基团,简单的链烯基(alkenyyl),不饱和环脂族基团或巯基烷基。

通过多官能化领域中的持续研究,申请人现已发现,而且这构成了本发明的第一主题,除了至少一个烷氧基和/或羟基外,还携带至少一个马来酰亚胺基团的新型多官能POS。

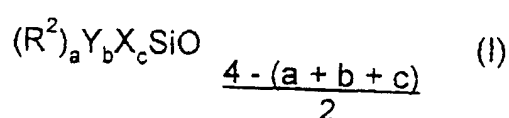
该马来酰亚胺基团被发现是化学过程中有利的官能团,在这些过程中尤其牵涉到与活性物质例如烃类基团 $\text{C}\cdot$, 巯基烷基 $\text{RS}\cdot$, 巯基烷基阴离子 RS^- 的反应,和环加成反应(“烯”反应)。

回顾现有技术,发现获得马来酰亚胺官能团的合成方法是各不相同的。然而,该申请人已经发现,当应用于硅氧烷化学中时,通常建议的合成方法无法提供令人满意的官能化产率,当(这是常见的情况)所使用的操作条件较大程度改变了硅氧烷的骨架和因此按比例地最大程度地减少了合成方法的选择性;这些缺点是尤其在文献FR-A-

2295959和FR-A-2308126中公开的方法所遇到的。本发明的另一目的因此是提供制备携带马来酰亚胺官能团的POS的方法，该方法能够容易地进行和体现了以迄今为止还没有达到的优异水平的选择性、稳定性和产率制得官能化POS的这一不可否认的优点。

本发明的第一主题

因此，本发明，在它的第一个主题，涉及包括多官能POS的有机硅化合物，该多官能POS含有下式的相同或不同单元：

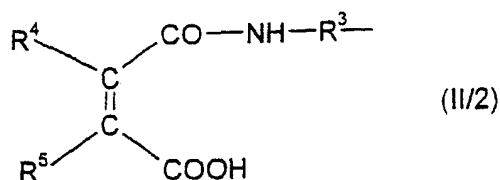
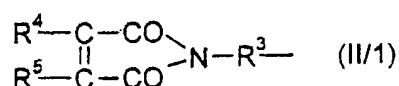


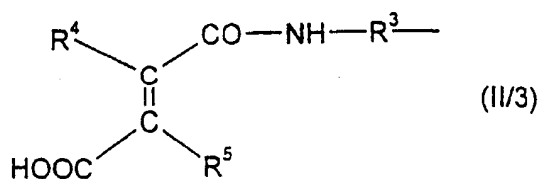
式中：

(1) 符号 R^2 ，它们可相同或不同，各自表示一价烃类基团，后者选自含有1-6个碳原子的线型或支链烷基，含有5-8个碳原子的环烷基和苯基；优选，该符号 R^2 是选自甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，正戊基，环己基和苯基；更优选，该符号 R^2 是甲基；

(2) 符号Y，它们可相同或不同，各自表示羟基或烷氧基官能团 R^1O ，其中 R^1 表示含有1-15个碳原子的线型或支链烷基；优选，该符号Y是选自含有1-6个碳原子的羟基和线型或支化烷氧基；更优选地，该符号Y是选自羟基和含有1-3个碳原子的线型或支化烷氧基(即甲氧基，乙氧基，丙氧基和/或异丙氧基)；

(3) 符号X，它们可相同或不同，各自表示携带活化烯属双键的官能团，选自具有下面通式(II/1)，(II/2)和(II/3)的基团，和它们的混合物：





•其条件是:

-官能团X的至少一种对应于该通式(II/1),

-当, 如果合适的话, 有通式(II/1)的官能团X与通式(II/2)和/或(II/3)的官能团X的混合物时, 通式(II/2)和/或(II/3)的官能团X在全部官能团X中的摩尔分数是平均小于或等于12mol%和优选小于或等于5mol%,

•通式中:

+R³是含有1-15个碳原子的线型或支化二价亚烷基, 它的自由价由碳原子携带并连接于硅原子, 该基团R³可能在亚烷基链中被至少一个杂原子(如氧和氮)或至少一个包括至少一个杂原子(如氧和氮)的二价基团所插入, 和特别被选自以下的具有通式^{V1}残基^{V2}的至少一个二价残基所插入: -O-, -CO-, -CO-O-, -COO-亚环己基(任选被OH基团取代)-, -O-亚烷基(线型或支化C₂-C₆, 任选被OH或COOH基团取代)-, -O-CO-亚烷基(线型或支化C₂-C₆, 任选被OH或COOH基团取代)-, -CO-NH-, O-CO-NH-和-NH-亚烷基(线型或支化C₂-C₆)-CO-NH-; R³还表示选自以下的具有通式^{V1}残基^{V2}的二价芳族基: -(邻, 间或对)亚苯基(线型或支化C₂-C₆)亚烷基-, -(邻, 间或对)亚苯基-O-(线型或支化C₂-C₆)亚烷基-, -(线型或支化C₂-C₆)亚烷基-(邻, 间或对)亚苯基(线型或支化C₁-C₆)亚烷基-, 和-(线型或支化C₂-C₆)亚烷基(邻, 间或对)亚苯基-O-(线型或支化C₁-C₆)亚烷基-; 优选, 该符号R³表示对应于下列通式的亚烷基: -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(CH₃)-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-CH₂-, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₃-, -(CH₂)₃-O-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -(CH₂)₃-O-CH₂CH(OH)-CH₂-; 更优选, R³是-(CH₂)₂-或-(CH₂)₃-基团; 特

定的细节是，在 R^3 的前面定义中，当所提及的二价残基和基团是不对称的时，它们以左侧价态V1和右侧价态V2来分布，或反过来以左侧价态V2和右侧价态V1也如此；

+符号 R^4 和 R^5 ，它们可相同或不同，各自表示氢原子，卤素原子，氰基或含有1-6个碳原子的线型或支链烷基；优选地，该符号 R^4 和 R^5 选自氢原子，氯原子和甲基，乙基，正丙基和正丁基；更优选地，这些符号选自氢原子和甲基；

(4) 符号a, b和c各自表示选自以下的整数或分数：

+a: 0, 1, 2或3;

+b: 0, 1, 2或3;

+c: 0或1;

+a+b+c的总和是非零并 ≤ 3 ;

(5) 单元 $R^6SiO_{3/2}$ (单元“T”)的含量，其中 R^6 是选自与 R^2 , Y和X的定义对应的那些基团，这一含量表示为每分子的这些单元的数目/每100个硅原子，低于或等于30%和优选低于或等于20%;

(6) 官能团Y的含量，表示为每分子的官能团Y的数目/每100个硅原子，至少0.8%和优选是在1%-100%范围内;

(7) 官能团X的含量，表示为每分子的官能团X的数目/每100个硅原子，至少0.4%和优选是在0.8%-100%范围内;

对于符号a、b和c可能取的值和在要点(5)中给出的细节，应该理解的是，通式(I)的各多官能POS可具有线型结构或环状结构，或这些结构的混合物，这些结构也可能具有一定摩尔量的分支(单元“T”)。

本发明涉及“包括官能化POS的”的有机硅化合物；这一表述应该解释为是指构成本发明的一部分的各有机硅化合物可以是纯的多官能POS的形式或该POS与不同重量(一般大大低于混合物的50%)的由以下组分组成的另外的(或其它)化合物的混合物形式，：

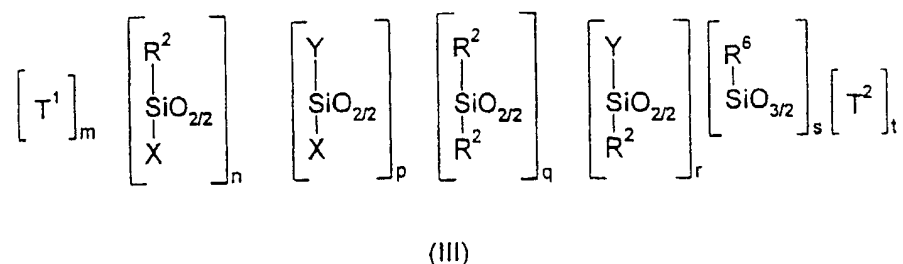
(i) 用于制备多官能POS的起始试剂中的一种和/或另一种，当该试剂的转化度是不完全时；和/或

(ii) 衍生自起始试剂的硅氧烷骨架的完全或不完全改性的产物；

和/或

(iii) 衍生自所需多官能POS的硅氧烷骨架的改性的产物，通过缩合反应、水解和缩合反应和/或再分布反应制得。

更具体地说，包括在本发明的范围内的有机硅化合物是包括选自根据通式(I)的POS家族中的多官能POS的那些，它基本上是线型和具有以下平均通式：



式中：

(1') 符号 T^1 选自单元 $HO_{1/2}$ 和 $R^1O_{1/2}$ ，其中基团 R^1 如以上所定义；

(2') 符号 T^2 ，它可以与符号 T^1 相同或与它不同，选自单元 $HO_{1/2}$ 和 $R^1O_{1/2}$ 和单元 $(R^2)_3SiO_{1/2}$ ，其中基团 R^1 和 R^2 与以上在关于通式(I)的要点(2)和(1)中定义相同；

(3') 符号 R^2 ，X和Y与以上相关通式(I)的要点(1)，(3)和(2)中的定义相同；

(4') 符号 R^6 是选自对应于 R^2 ，X和Y的定义的基团；

(5') 符号m，n，p，q，r，s和t各自表示满足下列累积条件的整数或分数：

- m和t各自总是非零的数，它们的之和等于2+s，
- n在0 - 100范围内，
- p在0 - 100范围内，
- q在0 - 100范围内，
- r在0 - 100范围内，
- s在0 - 75范围内，
- 当n=0时，p总是非0的数并且p=0时，n总是非零的数，
- 给定硅原子的总数的 $n+p+q+r+s+t$ 之和在2 - 250范围内，
- 给定单元“T”的含量的比率 $100s/(n+p+q+r+s+t) \leq 30$ 和优选 $\leq$

20,

■ 给定官能团Y(由符号 T^1 、 T^2 和Y表示的单元所携带)的含量的比率 $100(m+p+r+s[\text{当 } R^{11}=Y \text{ 时}]+t)/(n+p+q+r+s+t) \geq 1$ 和优选是在4到100范围内,

■ 给定官能团X的含量的比率 $100(n+p+s[\text{当 } R^{11}=X \text{ 时}])/(n+p+q+r+s+t) \geq 1$ 和优选是在2到100范围内。

作为优选使用的有机硅化合物, 可提到包括对应于通式(III)的基本上线型低聚物和聚合物POS/1的那些(在这种情况下, 简称为酰亚胺类型的聚合物POS/1), 其中:

- (1'') 该符号 T^1 与以上在要点(1')中给出的定义相同;
- (2'') 该符号 T^2 与以上在要点(2')中给出的定义相同;
- (3'') 该符号 R^2 , X和Y与以上在要点(3')中给出的定义相同;
- (4'') 该符号 R^6 与以上在要点(4')中给出的定义相同;
- (5'') 该符号m, n, p, q, r, s和t满足下列累积条件:

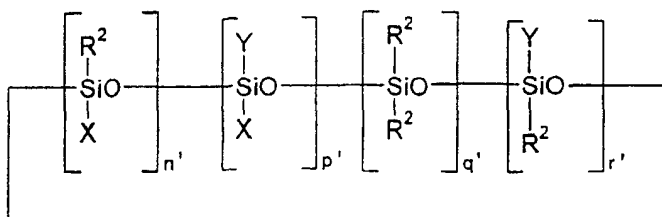
- $m+t=2+s$,
- n在0-50范围内,
- p在0-20范围内,
- 当n=0时, p至少是1和当p=0时, n至少等于1,
- q在0-48范围内,
- r在0-10范围内,
- s在0-1范围内,
- 给定硅原子的总数的 $n+p+q+r+s+t$ 之和在2-50范围内,
- 给定单元 T'' 的含量的比率 $100s/(n+p+q+r+s+t) \leq 10$,

• 给定官能团Y(由符号 T^1 、 T^2 和Y表示的单元所提供)的含量的比率 $100(m+p+r+s[\text{当 } R^6=Y \text{ 时}]+t)/(n+p+q+r+s+t)$ 在4-100范围内和更佳在10到100范围内,

• 给定官能团X的含量的比率 $100(n+p+s[\text{当 } R^6=X \text{ 时}])/(n+p+q+r+s+t)$ 在10-100范围内和更佳在20到100范围内。

也包括在本发明范围内的有机硅化合物是包括选自根据通式(I)

的POS家族中的多官能POS的那些，它们是环状并具有以下平均通式：



(III')

式中：

(3') 该符号 R^2 ，X和Y与以上相关通式(I)的要点(1)，(3)和(2)中的定义相同；

(5') 该符号 n' ， p' ， q' 和 r' 各自表示满足下列累积条件的整数或分数：

- n' 在0 - 9范围内，
- p' 在0 - 9范围内，
- 当 $n' = 0$ 时， p' 至少等于1，
- 当 $p' = 0$ 时， n' 至少等于1且 r' 也至少等于1，
- q' 在0 - 9范围内，
- q' 在0 - 9范围内，
- r' 在0 - 2范围内，
- $n' + p' + q' + r'$ 之和在3 - 10范围内，
- 给定官能团Y的含量的比率 $100(p' + r') / (n' + p' + q' + r')$ 在4 - 100范围内，
- 给定官能团X的含量的比率 $100(n' + p') / (n' + p' + q' + r')$ 在10 - 100范围内。

应该指出的是，这些环状多官能化POS可以是作为与通式(III)的基本上线型多官能POS的混合物获得的。

本发明的第二主题

本发明的第二主题涉及一些过程，利用它们可制备出包括根据通式(I)，(III)和(III')的多官能POS的本发明有机硅化合物。

这些过程尤其包括：

-携带官能团X的二卤硅烷或二烷氧基硅烷的水解和缩合反应，任选在二卤硅烷或二烷氧基硅烷存在下，

-在携带官能团X和至少两个官能团Y的有机基硅烷和 α ， ω -二羟基线型POS之间的缩合反应，

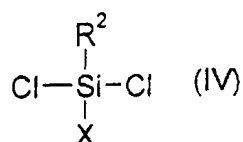
-在携带官能团X和至少两个官能团Y和/或卤素的有机硅烷，和任选在链中携带一个或多个官能团Y的有机环硅氧烷之间的再分布和平衡反应，

-在携带通式(II/2)的官能团X和至少两个官能团Y的有机基硅烷和聚硅氮烷之间的偶联反应，

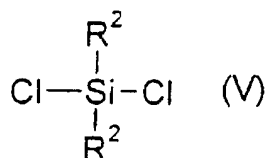
-在携带至少一个官能团Y和被连接于硅原子上的、尤其属于-(线型或支化 C_2-C_6)亚烷基-OH，-(线型或支化 C_2-C_6)亚烷基-NR⁶H或-(线型或支化 C_2-C_6)亚烷基-COOH类型的至少一个单元所官能化的线型或环状前体POS，和能够与上述单元反应而产生所需官能团X的一种反应活性化合物之间的偶联反应。

更具体地说，包括根据通式(I)，(III)和(III')的多官能POS的有机硅化合物是通过在于例如以下步骤的过程制备的：

(a) 以下通式的有机硅烷在含水介质中的水解：



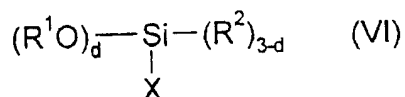
其中该符号 R^2 和X[它们具有通式(II/1)]具有以上早已给出的定义，任选在具有下式的有机硅烷存在下进行：



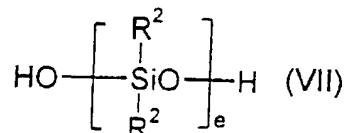
该过程适于制备包括通式(III)的多官能POS的有机硅化合物，其中符号 T^1 和 T^2 各自表示该单元 $HO_{1/2}$ 和其中，首先， $p=r=s=0$ 和，其次， q 或者是等于零[当该硅烷(IV)在没有硅烷(V)存在下水解时]，或是非

零的数[当该硅烷(IV)在有硅烷(V)存在下水解时]。至于进行该过程的实施方法,有关更多的细节可参考FR-A-2514013的内容;

(b) 以下通式的有机硅烷,任选在例如基于羧酸锡的催化剂存在下:

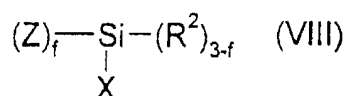


其中该符号 R^1 , R^2 和 X [它们具有该通式(II/1)]如以上所定义和 d 是选自2和3的数,与下式的POS之间的缩合反应:

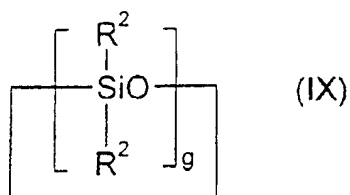


其中该符号 R^2 如以上所定义且 e 是在2到50范围内的整数或分数。该过程适于制备包括通式(III)的多官能POS的有机硅化合物,其中该符号 T^1 和 T^2 是单元 $\text{HO}_{1/2}$ 与单元 $\text{R}^1\text{O}_{1/2}$ 的混合物且其中符号 p , r 和 s 可以在 $d=3$ 时是非零的数,但是不管 d 的值如何, q 都是非零的数。至于进行该过程的实施方法,有关更多的细节可参考US-A-3755351的内容;

(c) 在合适的催化剂和水存在下,进行在以下通式(VIII)的有机硅烷和下面通式(IX)的有机环硅氧烷和任选的通式(VII)的二羟基POS之间的再分布和平衡反应:



其中该符号 R^2 和 X [它具有通式(II/1)]如以上所定义,该符号 Z 选自羟基, R^1O 和卤素(例如, 氯)基团且 f 是选自2和3中的数,



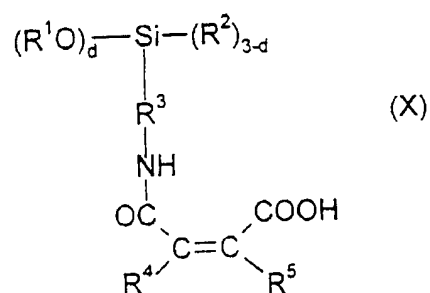
其中该符号 R^2 如以上所定义和 g 是3到8范围内的数。该过程适于制

备包括通式(III)的POS的其它有机硅化合物, 其中该符号 T^1 和 T^2 表示单元 $HO_{1/2}$ 且该符号 q 是非零的数。

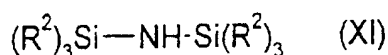
优选在本发明中使用的有机硅化合物是包括酰亚胺型的聚合物POS/1的那些。用于制备包括酰亚胺型的聚合物POS/1的有机硅化合物的一个有利的程序对应于过程(d), 后者用于制备在通式(III)中的包括酰亚胺型的聚合物POS/1的化合物, 式中符号 q 等于零, 并且在于进行下面的步骤(d1)和(d2):

(d1)在以下组分之间进行反应:

-通式(VI)的有机硅烷, 其中该符号 X 表示通式(II/2)的官能团, 即具有下式的有机硅烷:



-和以下通式的二硅氮烷:



在该通式中符号 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 和 R^5 是与在有关通式(I)的要点(1)至(3)中给出的定义对应的基团, 且 d 是选自2和3的数,

-这一反应是在负载或不负载于矿物材料(例如硅质材料)上的基于至少一种路易斯酸的催化剂存在下, 在大气压力和从室温(23℃)至150℃和优选从60℃到120℃范围内的温度下进行的;

(d2)所获得的反应介质的稳定化是通过, 在不与步骤(d1)中就地形成的酰亚胺官能团反应的至少一种非亲核性有机碱存在下, 用至少

一种具有通式 $(R^2)_3Si$ -卤素的卤代硅烷处理这一介质来进行的，其中卤素残基优选氯原子和溴原子。

该二硅氮烷是以至少等于0.5mol/每1mol的起始有机硅烷和优选1-5mol/每1mol的有机硅烷的量使用。

该优选的路易斯酸是 $ZnCl_2$ 和/或 $ZnBr_2$ 和/或 ZnI_2 。它以至少等于0.5mol/每1mol的有机硅烷和优选1-2mol/每1mol的有机硅烷的量使用。

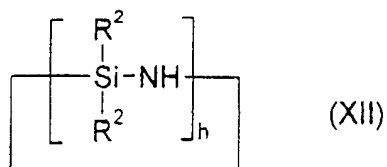
该反应是在非均匀介质中，优选在为有机硅试剂所常用的溶剂或溶剂混合物存在下来进行。优选的溶剂属于极性的对质子有惰性的类型，例如，氯苯，甲苯，二甲苯，己烷，辛烷和癸烷。更优选被选择的溶剂是甲苯和二甲苯。

这一过程(d)可以根据本身已知的任何程序来进行。合适的一种程序是如下：在第一个阶段中，在反应器中加入路易斯酸，然后逐渐添加该有机硅烷在全部或部分溶剂中的溶液；在第二阶段中，反应混合物被调节至所选择的温度和然后添加二硅氮烷，后者任选以其溶于一些溶剂中所形成的溶液形式使用；接着在第三个阶段中，所获得的反应混合物在一种或多种有机碱存在下用至少一种卤代硅烷处理以使之稳定化；和最终在第四个阶段中，稳定化的反应介质进行过滤以除去该路易斯酸和在稳定化过程中就地形成的盐，和它然后在减压下进行脱挥发分而除去溶剂。

至于该稳定化步骤(d2)，该卤代硅烷是以至少等于0.5mol/每1mol起始有机硅烷和优选0.5-1.5mol/每1mol有机硅烷的量使用。至于该有机碱，优选的是，尤其是叔脂族胺类(例如，N-甲基吗啉，三乙胺和三异丙基胺)和位阻环胺(例如，2,2,6,6-四烷基哌啶)。有机碱是以至少等于0.5mol/每1mol起始有机硅烷和优选0.5-1.5mol/每1mol有机硅烷的量使用。

用于制备包括酰亚胺型的聚合物POS/1的有机硅化合物的第二种有利的程序与用于制备在通式(III)中包括酰亚胺型的聚合物POS/1的化合物的过程(e)对应，式中符号q是非零的数，并且在于进行按以上

所述被定义的单个步骤(d1)，但是通式(XI)的二硅氮烷已经被下式的环状聚硅氮烷替代：



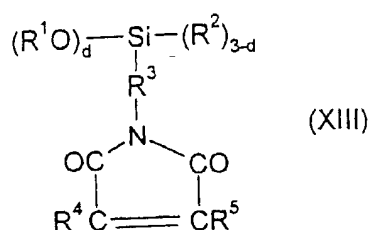
其中该符号 R^2 如以上所定义且 h 是3到8范围内的数。

这一过程(e)可以通过使用以上对于该过程(d)的实施所给出的合适程序来进行，并且以进行上述仅仅第一阶段、第二阶段和第四阶段为基础。然而，应该指出的是，聚硅氮烷是以至少等于 $0.5/h$ mol每1mol起始有机硅烷和优选 $1/h$ 到 $5/h$ mol每1mol有机硅烷的量使用(h 是在通式(XII)的聚硅氮烷中的硅氮烷单元的数目)。

过程(d)和(e)的实施导致生产了有机硅化合物，该产物可以是纯的多官能POS形式或是多官能POS与可变重量(一般大大低于混合物的50%)的另外的(或其它)化合物的混合物形式，该另一种(或其它)化合物例如由以下组分组成：

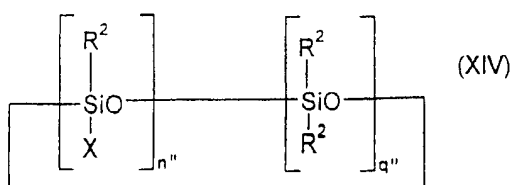
(i) 少量的具有通式(X)的未反应的起始有机硅烷；和/或

(ii) 少量的具有下式的有机硅烷：



它通过相应量的具有通式(X)的起始有机硅烷的直接环化来形成；和/或

(iii) 少量的具有下式的环状单官能POS：



式中:

+该符号 R^2 与以上相关通式(I)的要点(1)中的定义相同,

+该符号X与以上相关通式(I)的要点(3)中的定义相同,

+该符号 n'' 和 q'' 是满足下列累积条件的整数或分数:

• n'' 在1-9范围内,

• q'' 在1-9范围内,

• $n''+q''$ 之和在3-10范围内,

环状单官能POS是衍生自所需多官能POS的聚硅氧烷骨架的改性。

应用

包括根据以上给出的通式(I), (III)和(III')的多官能POS的本发明有机硅化合物可以理想地在以异戊二烯弹性体为基础的、包括白色填料(尤其硅质材料)作为增强填料的天然或合成橡胶型的弹性体组合物中用作白色填料-弹性体偶联剂, 这些组合物预计用于制造弹性材料制品。

其中偶联剂的使用最为有用的弹性材料制品的类型是尤其满足以下限制条件的那些: 大的温度变化和/或在动态频率应力中大的变化; 和/或大的静应力和/或大的动态弯曲疲劳。这一类型的制品的例子包括: 运输带, 电力传输带, 软管, 伸缩接头, 家用电器上的密封件, 在弹性体内有金属铠装件或有液压液体的用作发动机振动消除器的支持体, 电缆, 电缆护套, 履带板(shoe sole)和缆车的辊轴。

本领域中的技术人员都知道, 有必要使用偶联剂(也已知为粘结剂), 它的作用是在白色填料和弹性体两者的颗粒的表面之间提供连接, 而与此同时使这些白色填料更容易地分散在弹性体基质中。

申请人在研究过程中已经发现:

-由包括根据通式(I)、(III)和(III')的, 首先携带至少一个OH基团和至少一个烷氧基和其次携带含有马来酰亚胺型的活化烯属双键的至少一个基团的, 多官能POS的化合物组成的特定偶联剂,

-提供偶联性能质量，它至少等同于与烷氧基硅烷多硫化合物，尤其TESPT或双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物的使用有关的那些偶联性能质量，这些化合物通常在目前被认为是为硅石填充的硫化产物提供对于防止焦化的安全性，容易使用和增强能力而言的最佳折衷的一种产物，但它具有非常昂贵的已知缺点(参见，例如，专利US-A-5562310，US-A-5684171和US-A-5684172)。

-当该特定偶联剂用于以异戊二烯弹性体为基础的橡胶组合物中时。

该弹性体组合物包括：

-至少一种异戊二烯弹性体，

-白色增强填料，和

-合适量的由包括多官能POS的有机硅化合物组成的偶联剂，该多官能POS已经在以上定义，首先携带至少一个羟基和/或至少一个烷氧基基团，和其次携带至少一个马来酰亚胺型的活化烯属双键。

更具体地说，这些组合物包括(该份是按重量计)：

■每100份的异戊二烯弹性体，

■10 - 150份的白色填料，优选30 - 100份和更优选30 - 80份，

■一定量的偶联剂或有机硅化合物，该量使得在组合物中提供0.5 - 15份的多官能POS，优选0.8 - 10份和更优选1 - 8份。

有利地，在上述一般和优选的区域中选择的偶联剂的量在确定之后应使得它代表了1% - 20%，优选2% - 15%和更优选3% - 8%，相对于白色增强填料的重量。

我们在下面的文本中再依次回到异戊二烯弹性体和白色增强填料的定义。

该术语“异戊二烯弹性体”，它用于橡胶组合物时指，更具体地说：

(1)通过异戊二烯或2-甲基-1,3-丁二烯的均聚获得的合成聚异戊二烯；

(2)通过异戊二烯与一种或多种选自以下这些中的烯属不饱和单

体的共聚合获得的合成聚异戊二烯:

-(2.1) 除异戊二烯之外的含有4到22个碳原子的共轭二烯单体, 例如: 1, 3-丁二烯, 2, 3-二甲基-1, 3-丁二烯, 2-氯-1, 3-丁二烯(或氯丁二烯), 1-苯基-1, 3-丁二烯, 1, 3-戊二烯, 2, 4-己二烯;

-(2.2) 含有8到20个碳原子的乙烯基芳族单体, 例如: 苯乙烯, 邻-, 间-或对-甲基苯乙烯, 该“乙烯基甲苯”商品混合物, 对-叔丁基苯乙烯, 甲氧基苯乙烯, 氯苯乙烯, 乙烯基均三甲苯, 二乙烯基苯, 乙烯基萘;

-(2.3) 含有3到12个碳原子的乙烯基腈单体, 例如: 丙烯腈和甲基丙烯腈;

-(2.4) 从丙烯酸或甲基丙烯酸与含有1到12个碳原子的链烷醇衍生的丙烯酸酯单体, 例如: 丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸丙基酯, 丙烯酸正丁酯, 丙烯酸异丁酯, 丙烯酸2-乙基己基酯, 甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸正丁基酯, 甲基丙烯酸异丁酯;

-(2.5) 上述单体(2.1)到(2.4)中几种一起的混合物;

该聚异戊二烯共聚物类含有在99%和20%(按重量计)之间的异戊二烯单元, 在1%和80%(按重量计)之间的二烯烃、乙烯基芳族、乙烯基腈和/或丙烯酸酯单元并且由例如聚(异戊二烯-丁二烯), 聚(异戊二烯-苯乙烯)和聚(异戊二烯-丁二烯-苯乙烯)组成;

(3) 天然橡胶;

(4) 通过异丁烯和异戊二烯的共聚合获得的共聚物(丁基橡胶), 以及这些共聚物的卤代形式, 尤其氯化或溴化形式;

(5) 上述弹性体(1)到(4)中几种一起的混合物;

(6) 混合物含有主要量(51%到99.5%和优选70%到99%, 按重量计)的上述弹性体(1)或(3)和次要量(49%-0.5%和优选30%-1%, 按重量计)的一种或多种除异戊二烯弹性体以外的二烯烃弹性体。

该表述“除异戊二烯弹性体以外的二烯烃弹性体”是指, 按照本身已知的方式: 通过以上在要点(2.1)中定义的共轭二烯单体中的一

种单体的聚合获得的均聚物，例如聚丁二烯和聚氯丁二烯；通过上述共轭二烯(2.1)中至少两种一起的共聚合或通过上述共轭二烯(2.1)中一种或多种与一种或多种不饱和单体(2.2)、(2.3)和/或(2.4)的共聚合获得的共聚物，例如，聚(丁二烯-苯乙烯)和聚(丁二烯-丙烯腈)。

优选，使用一种或多种异戊二烯弹性体，选自：(1)合成聚异戊二烯均聚物；(2)由聚(异戊二烯-丁二烯)，聚(异戊二烯-苯乙烯)和聚(异戊二烯-丁二烯-苯乙烯)的合成聚异戊二烯共聚物；(3)天然橡胶；(4)丁基橡胶；(5)上述弹性体(1)到(4)一起的混合物；(6)含有主要量的上述弹性体(1)或(3)和次要量的除异戊二烯弹性体以外的、由聚丁二烯，聚氯丁二烯，聚(丁二烯-苯乙烯)和聚(丁二烯-丙烯腈)组成的二烯烃弹性体的混合物。

更优选，使用一种或多种异戊二烯弹性体，选自：(1)合成聚异戊二烯均聚物；(3)天然橡胶；(5)上述弹性体(1)和(3)的混合物；(6)含有主要量的上述弹性体(1)或(3)和次要量的除异戊二烯弹性体之外的、由聚丁二烯和聚(丁二烯-苯乙烯)组成的二烯烃弹性体的混合物。

在本说明书中，该表述“白色增强填料”用于定义“白色”(即无机或矿物)填料，偶尔称为“透明”填料，它能够本身增强，而没有除了偶联剂、橡胶型弹性体组合物(该弹性体可以是天然或合成的)的方式以外的任何其它方式。

这白色增强填料可以处于任何物理状态，即该填料可以是粉末，微珍珠，粒料或珠粒形式。

优选，白色增强填料由硅石，氧化铝或这两种物质的混合物组成。

更优选，白色增强填料由单独的硅石或其与氧化铝的混合物组成。

本技术领域中的技术人员已知的BET比表面积 $\leq 450\text{m}^2/\text{g}$ 的任何沉淀或煅制硅石，都适合作为在本发明中使用的硅石。沉淀硅石是优选的，这些可能是普通的或高度可分散的。

该表述“高度可分散的硅石”是指具有非常强的解聚集和分散在聚合物基质中的能力的任何硅石，它可在薄切片上用电子或光学显微镜观察。可提及的高度可分散的硅石的非限制性例子包括具有低于或等于 $450\text{m}^2/\text{g}$ 的CTAB比表面积的那些和特别在专利US-A-5403570和专利申请WO-A-95/09127和WO-A-95/09128中公开的那些，这些文献的内容被引入本文供参考。处理的沉淀硅石如，例如，在专利申请EP-A-0735088(它的内容被引入本文供参考)中公开的铝-“掺杂”硅石，也是合适的。

更优选，特别合适的沉淀硅石是具有以下参数的那些：

- 在 100 到 $240\text{m}^2/\text{g}$ 和优选 100 到 $180\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的CTAB比表面积，
- 在 100 到 $250\text{m}^2/\text{g}$ 和优选 100 到 $190\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的BET比表面积，
- 低于 $300\text{ml}/100\text{g}$ 和优选 200 到 $295\text{ml}/100\text{g}$ 的DOP油吸收率，
- 在 1.0 到 1.6 范围内的BET比表面积/CTAB比表面积之比。

不用说，该术语“硅石”也指不同硅石的共混物。CTAB比表面积是根据1987年11月的NF T方法45007测定的。BET比表面积是根据在“The Journal of the American Chemical Society, 80卷, 309页(1938)”中描述的Brunauer-Emmet-Teller法，对应于1987年11月的NF T标准45007，来测定的。该DOP油吸收率是根据NF T标准30-022(1953年3月)，通过使用邻苯二甲酸二辛酯来测定的。

理想地使用的增强氧化铝是具有下面参数的高度可分散的氧化铝：

- 在 30 到 $400\text{m}^2/\text{g}$ 和优选 80 到 $250\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的BET比表面积，
- 不超过 500 纳米和优选不超过 200 纳米的平均粒度，和
- 高含量的反应活性Al-OH表面官能团，

如在文件EP-A-0810258中所公开的那样。

尤其提及的此类增强氧化铝的非限制性例子包括从Bałkowski公司获得的氧化铝A125、CR125和D65CR。

不用说，橡胶型的组合物还含有通常在弹性体组合物和橡胶组合物的领域中使用的其它附加成分和添加剂中的全部或一些。

因此，可以使用下列的其它成分和添加剂中的全部或一些：

●至于硫化体系，例如可提及：

- 选自硫和硫供体化合物如秋兰姆衍生物类中的硫化剂；
- 硫化促进剂，例如，胍衍生物，噻唑衍生物或次磺酰胺衍生物；
- 硫化活化剂，例如，氧化锌，硬脂酸和硬脂酸锌；

●至于其它添加剂，例如可提及：

- 常规增强填料如炭黑(在这种情况下，所使用的白色增强填料占白色增强填料+炭黑的总重量的50%以上)；
- 提供很少或没有增强作用的常规白色填料，例如，粘土，膨润土，滑石，白垩，高岭土，二氧化钛或这些物质的混合物；
- 抗氧化剂；
- 抗臭氧剂，例如，N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺；
- 增塑剂和加工助剂。

橡胶组合物的硫化(或固化)按照本身已知的方式在一般130℃到200℃范围内的温度下进行一段时间，该时间例如可以在5和90分钟之间，这尤其取决于所考虑的组合物的固化温度，所使用的硫化体系和硫化动力学。

下面的实施例用于说明本发明。

实施例1

这一实施例说明了包括酰亚胺型的聚合物POS/1的根据本发明的有机硅化合物的制备。

这一化合物通过使用作为通式(X)的起始有机硅烷的N-[γ -丙基(甲基二乙氧基)硅烷]马来酰胺酸，进行以上在说明书中列出的过程(d)来制备。

1. 起始马来酰胺酸硅烷的制备：

该过程是在装有搅拌系统和加料漏斗的2-升玻璃反应器中进行的。化学式 $(C_2H_5O)_2CH_3Si(CH_2)_3NH_2$ 的 γ -氨基丙基硅烷(244.82g，即1.28mol)在20℃的温度(反应温度利用放置在反应器之下的冰水浴被

保持在该值)下经105分钟的时间逐渐地被加入到马来酸酐(128.2g, 即1.307mol)在作为溶剂的甲苯(442.5g)中的溶液中。该反应介质然后在23℃下保持15小时。在该段时间过后,该反应介质经孔隙度3的烧结漏斗进行过滤并由此回收了所需马来酰胺酸硅烷在甲苯中的溶液,该溶液以其所获得的形式用于进行下面的过程(d)。这一溶液含有0.157mol的马来酰胺酸硅烷/每100g的溶液。

2. 通过进行过程(d), 包括酰亚胺型的聚合物POS/1的有机硅化合物的制备:

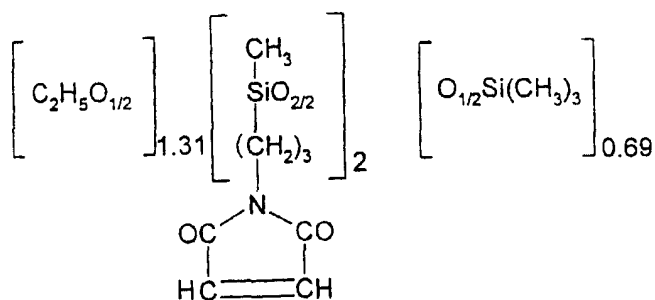
-第一阶段: ZnCl_2 (43.78g, 即0.3214mol)被引入装有搅拌系统和加料漏斗的0.5升玻璃反应器中, 固体物然后在 $3 \times 10^2 \text{Pa}$ 的降低压力下于80℃下加热1小时30分钟; 反应器回到大气压力, 在氩气氛中处理, 然后逐渐添加先前在要点1中获得的91.45g的马来酰胺酸硅烷(41.5g, 即0.143mol)在甲苯中的溶液;

-第二阶段: 反应混合物调节至54℃的温度和然后经过1小时的时间逐渐添加六甲基二硅氮烷(65.12g, 即0.403mol); 在加料结束之后, 反应介质的温度是82℃, 并且在这一值下保持另外1小时30分钟;

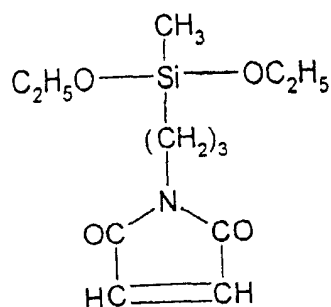
-第三阶段: 将N-甲基吗啉(20.14g, 即0.199mol)引入到反应介质中, 随后添加三甲基氯硅烷(21.49g, 即0.198mol), 在大约-20℃的温度下处理; 所获得的反应介质被搅拌15小时, 同时让温度缓慢地升至室温(23℃);

-第四阶段: 该反应介质经含有2cm硅石的具有孔隙度3的烧结漏斗进行过滤, 所获得的滤液通过建立 $10 \times 10^2 \text{Pa}$ 的降低压力在30℃下脱挥发分, 得到包括酰亚胺型的所需低聚物POS/1的棕色油。该棕色油进行质子NMR和硅(^{29}Si)NMR分析。这些分析的结果揭示了在过程(d)之后获得的反应产物或有机硅化合物含有:

•62wt%的属于具有以下平均通式的低聚物形式的酰亚胺型聚合物POS/1:



•和38wt%的具有下式的有机硅烷:



实施例 2

这一实施例说明了根据本发明的包括酰亚胺型的另一种聚合物 POS/1 的有机硅化合物的制备。

这另一种化合物通过使用作为通式 (X) 的起始有机硅烷的 N-[γ-丙基(甲基二乙氧基)硅烷]马来酰胺酸, 进行以上在说明书中列出的过程 (e) 来制备。

1. 起始马来酰胺酸硅烷的制备:

该过程是在装有搅拌系统和加料漏斗的 2-升玻璃反应器中进行的。化学式 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 的 γ-氨基丙基硅烷 (563g, 即 2.944mol) 在 20-22℃ 的温度 (反应温度利用放置在反应器之下的冰水浴被保持在该值) 下经 2 小时的时间逐渐地被加入到马来酸酐 (300.1g, 即 3.062mol) 在作为溶剂的甲苯 (1008g) 中的溶液中。该反应介质然后在 23℃ 下保持 15 小时。在该段时间过后, 该反应介质经孔

隙度3的烧结漏斗进行过滤并由此回收了所需马来酰胺酸硅烷在甲苯中的溶液，该溶液以其所获得的形式用于进行下面的过程(e)。这一溶液含有0.157mol的马来酰胺酸硅烷/每100g的溶液。

2. 通过进行过程(e)，包括酰亚胺型的另一种聚合物 POS/1 的有机硅化合物的制备：

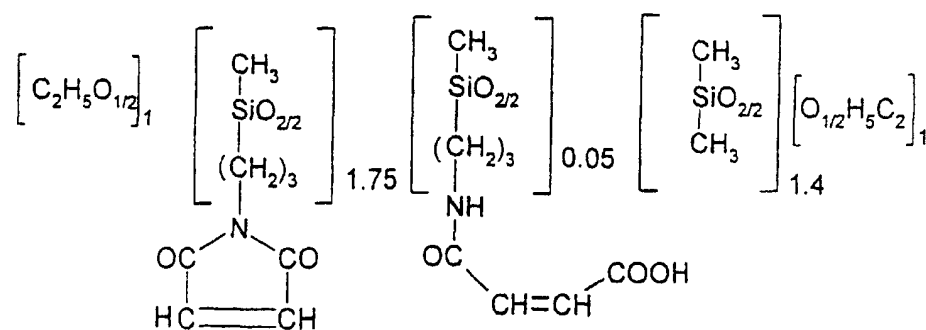
-第一阶段：将 ZnCl_2 (168.2g, 即 1.2342mol) 引入装有搅拌系统和加料漏斗的 3 升玻璃反应器中，固体物在 $4 \times 10^2 \text{Pa}$ 的降低压力下于 80°C 加热 1 小时 30 分钟；反应器然后回到大气压力，在氩气氛中处理，和然后添加 365cm^3 的甲苯，接着逐渐添加 704.8g 的在前面要点 1 中获得的马来酰胺酸硅烷 (320g, 即 1.107mol) 在甲苯中的溶液；

-第二阶段：在该加料漏斗中装入环状六甲基三硅氮烷 (88.7g, 即 0.404mol) 和 208cm^3 的甲苯；反应介质的温度是 72°C 。该环状六甲基三硅氮烷然后经过 2 小时 25 分钟的时间逐渐添加；在加料结束之后，所获得的桔黄色有机溶液被加热至 75°C 的温度并在这一温度下保持 15 小时；

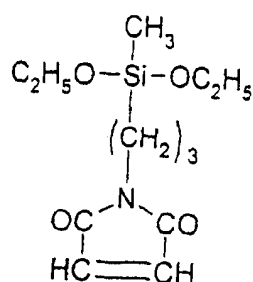
-第四阶段：反应介质经“纸板过滤器 (cardboard filter)”进行过滤，在降低的压力下脱挥发分之后除去了甲苯。

获得了黄色油，它进行质子 NMR 和硅 (^{29}Si) NMR 分析。这些分析的结果揭示了在过程 (e) 之后获得的反应产物或有机硅化合物含有：

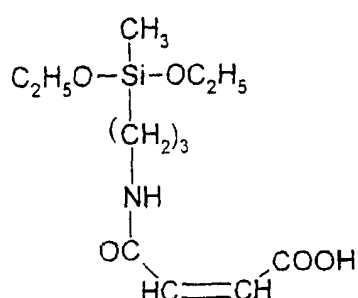
• 73.7wt% 的属于具有以下平均通式的低聚物形式的酰亚胺型聚合物 POS/1:



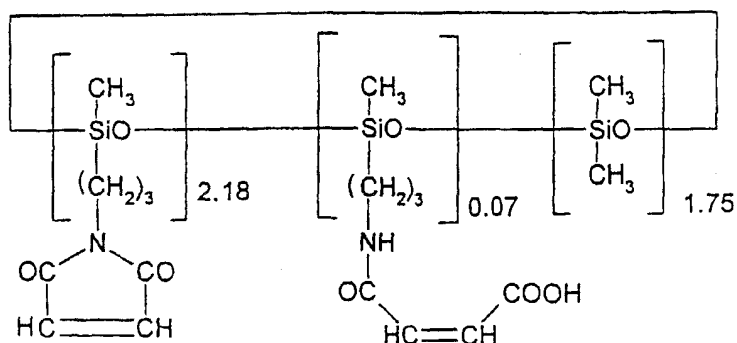
• 23.1wt% 的具有下式的有机硅烷:



●0.7wt%的具有下式的有机硅烷:



●和 2.5wt%的具有下面平均通式的环状单官能 POS:



实施例 3 和 4

这些实施例的目的是为了揭示包括多官能 POS 的有机硅化合物的就偶联(对于白色填料-异戊二烯弹性体偶联)而言的性能质量, 该多官能 POS 已经以上定义, 首先携带至少一个羟基和/或至少一个烷氧基和其次携带至少一个马来酰亚胺型的活化烯属双键。

这些性能质量与基于 TESPT 硅烷的常规偶联剂的那些性能进行对

比。

履带板 (shoe sole) 配制料的四个异戊二烯弹性体组合物代表进行对比。这 4 个组合物是相同的, 但有以下差异:

- 组合物 No. 1(对照 1): 没有偶联剂;
- 组合物 No. 2(对照 2): 基于 TESPT 硅烷的偶联剂(4pce);
- 组合物 No. 3(实施例 3): 偶联剂或有机硅化合物, 在组合物中提供 1.86pce 的在实施例 1 中制得的酰亚胺型的聚合物 POS/1;
- 组合物 No. 4(实施例 4): 偶联剂或有机硅化合物, 在组合物中提供 2.65pce 的在实施例 2 中制得的酰亚胺型的聚合物 POS/1;

1) 异戊二烯弹性体组合物的构成

在 Brabender 密炼机中制备了下面的组合物, 它的构成(用重量份表示)在下面表 1 中给出:

表 I

组合物	对照1	对照2	实施例3	实施例4
NR橡胶(1)	85	85	85	85
BR 1220橡胶(2)	15	15	15	15
硅石(3)	50	50	50	50
氧化锌(4)	5	5	5	5
硬脂酸(5)	2	2	2	2
TESPT硅烷(6)	—	4	—	—
包括在实施例1中制得的酰亚胺型的聚合物POS/1的有机硅化合物	—	—	3	—
包括在实施例2中制得的酰亚胺型的聚合物 POS/1 的有机硅化合物	—	—	—	3.6
TBBS(7)				
DPG(8)				
硫(9)	2	2	2	1
	1.4	1.4	1.4	1.4
	1.7	1.7	1.7	1.7

(1) 产自马来西亚的天然橡胶，由Safic-Alcan公司以编号SMR5L销售；

(2) 具有高的顺式-1,4 加成产物含量的聚丁二烯橡胶，由 Shell 公司销售；

(3) Zéosil 1165MP 硅石，由 Rhodia-Silices 公司销售；

(4) 和 (5) 硫化活化剂；

(6) 由 Degussa 公司以商品名 Si-69 销售的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物；

(7) N-叔丁基-2-苯并噻唑基磺酰胺(硫化促进剂)；

(8) 二苯基胍(硫化活化剂)；

(9) 硫化剂。

2) 组合物的制备：

在下面给出的时间和温度下，按顺序将各种成分引入到 Brabender 密炼机中：

<u>时间</u>	<u>温度</u>	<u>成分</u>
0 分钟	80℃ NR	橡胶
1 分钟	90℃ BR	橡胶
2 分钟	100℃	2/3 硅石+偶联剂
4 分钟	120℃	1/3 硅石+硬脂酸+氧化锌
5 分钟	140 至 150℃	出料

混合器的内容物的出料或沉降可以在 5 分钟之后进行。所达到的温度是大约 145℃。

所获得的混合物然后被引入到辊式磨机中，维持在 30℃ 下，然后引入 TBBS, DPG 和硫。在均化以后，最终的混合物以 2.5 - 3 毫米厚的片形式压延。

3) 组合物的流变性质：

该测量是针对未加工形式的组合物进行的。使用 Monsanto 100S 流变仪在 160℃ 下进行 30 分钟的流变试验的结果给出在下面表 II 中。

依据这一试验, 将试验组合物放入已调节至 160℃ 的温度的试验腔室中, 测量对于包括在试验腔室中的双锥形转子的低振幅的振动的阻力扭矩(由组合物承受), 在所述条件下组合物完全填充腔室。从扭矩的变化与时间的曲线中确定以下各值: 反映了在所考虑的温度下组合物的粘度的最低扭矩; 反映了利用硫化体系的作用所达到的交联度的最大扭矩和 Δ 扭矩; 为了获得与完全硫化的 90% 对应的硫化状态所需要的时间 T-90(该时间被取作硫化最佳时间); 和焦化时间 TS-2, 它与在所考虑的温度(160℃)下为获得高于最低扭矩的 2-点提高所需要的时间相对应并且反映了有可能在这一温度下使用原始混合物但没有引发任何硫化的时间。

所获得的结果给出在表 II 中。

表 II

Monsanto 流变性质	对照例 1	对照例 2	实施例 3	实施例 4
最低扭矩	27.1	15.3	18.2	15.7
最大扭矩	81.5	108.5	92.8	97.8
Δ -扭矩	54.4	93.2	74.6	82.1
TS-2(分钟)	4	3.6	3.1	2.5
TS-90(分钟)	7.4	7.33	6.4	5.69

4) 硫化产品的机械性能:

对在 160℃ 下均匀硫化 20 分钟的组合物进行测量。

所测量的性质和所获得的结果给出在下表 III 中:

表 III

机械性能	对照例 1	对照例 2	实施例 3	实施例 4
10%模量(1)	0.65	0.89	0.75	0.81
100%模量(1)	1.31	3.54	2.56	2.9
300%模量(1)	3.7	15.2	12.3	14.1
断裂伸长率(1)	810	370	480	400
断裂强度(1)	23.8	19	24	21
增强指数:				
300%M/100%M	2.8	4.3	4.8	4.9
肖氏 A 硬度(2)	65	74	70	70
耐磨损性(3)	227	113	89	90

(1)根据 NF T 标准 46-002 的说明,使用 H2 型的试验件来进行拉伸试验。10%, 100%和 300%模量和该断裂强度以 MPa 表示;该断裂伸长率用%表示。

(2)根据ASTM标准D3240的说明进行测量。给出的值是在15秒中测量的。

(3)根据 NF T 标准 46-012 的说明,使用配备旋转试样夹持器的方法 2 来进行测量。所测量的值是物质的磨损损失(mm^3);该值越低,耐磨性越好。

人们发现,在固化后,实施例 3 和 4 的组合物显示了在高变形率下的模量值(300%M)和比没有偶联剂的对照混合物的那些增强指数更高和比用 TESPT 硅烷(对照 2)获得的那些增强指数更高的增强指数。

还指出,所提及的全部混合物显示出了大大高于对照例 1 的耐磨损性。

本领域中的技术人员会知道,这些指数上的改进说明了因为被引入到实施例 3 和 4 的组合物中的偶联剂的不可否认的偶联效果,在白色填料-弹性体偶联上有显著改进。

最特别需要指出的是,在实施例 4 中使用的偶联剂(包括在实施例 2 中制备的酰亚胺型的聚合物 POS/1 的化合物)导致了各种性能的特别理想的平衡,因为有可能同时获得:

- 与用 TESPT(对照例 2)获得的那些粘度类似的粘度,
- 300%模量,它非常接近由 TESPT 所赋予的该值,
- 增强指数,它显著高于用 TESPT 获得的增强指数,
- 优异的耐磨损性,大大好于由 TESPT 所赋予的该性能。