



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101616980 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 20

-
- (21) 申请号 200780051716. 2 *C08K 3/36* (2006. 01)
- (22) 申请日 2007. 12. 21 *C08K 5/372* (2006. 01)
- (30) 优先权数据 *C08K 5/548* (2006. 01)
- 11/648, 460 2006. 12. 28 US *C08L 7/00* (2006. 01)
- (85) PCT申请进入国家阶段日 *C08L 9/00* (2006. 01)
2009. 08. 24 *C08L 23/16* (2006. 01)
- (86) PCT申请的申请数据 (56) 对比文件
- PCT/US2007/026295 2007. 12. 21 CN 1452625 A, 2003. 10. 29, 实施例 .
- (87) PCT申请的公布数据 EP 0845493 A1, 1998. 06. 03,
- W02008/085454 EN 2008. 07. 17 审查员 任卫华
- (73) 专利权人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司
- 地址 美国康涅狄格州
- (72) 发明人 理查德·W·克鲁斯
- W·迈克尔·约克 埃里克·R·波尔
- 普拉尚特·乔希
- (74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
- 11105
- 代理人 王国祥
- (51) Int. Cl.
- C08K 13/02* (2006. 01)
- C08K 3/00* (2006. 01)
- C08K 3/04* (2006. 01)

权利要求书 6 页 说明书 22 页 附图 1 页

(54) 发明名称

自由流动的填料组合物和包含该填料组合物的橡胶组合物

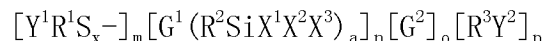
(57) 摘要

本发明涉及包含含硫硅烷偶联剂的新型自由流动填料组合物, 并且涉及包含该填料组合物的橡胶。

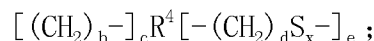
1. 一种预成型的自由流动填料组合物,其包含:

a) 填料;

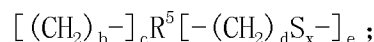
b) 第一硅烷,其是具有以下通式的硅烷化核多硫化物,



其中:G¹每次出现时独立地选自含有如下通式表示的多硫基团且具有3至30个碳原子的多价烃基团:



G²每次出现时独立地选自含有如下通式表示的多硫基团且具有3至30个碳原子的多价烃基团:



R¹和R³每次出现时独立地选自具有1至20个碳原子的二价烃片段;

Y¹和Y²每次出现时独立地选自甲硅烷基-SiX¹X²X³、氢、烷氧基-OR⁶、羧酸基、酯基-C(=O)OR⁶,其中R⁶是具有1~20个碳原子的一价烃基;

R²每次出现时为-(CH₂)_f-表示的直链烃基;

R⁴每次出现时独立地选自具有1至28个碳原子的多价烃片段,其是通过取代a+c+e之和个氢原子得到的,包括其中a+c+e-1个氢被取代的环状、支化和直链的烷基、烯基、炔基、芳基和芳烷基,或者具有1至27个碳原子的多价杂烃片段;

R⁵每次出现时独立地选自具有1至28个碳原子的多价烃片段,其是通过取代c+e之和个氢原子得到的,包括其中c+e-1个氢被取代的环状、支化和直链的烷基、烯基、炔基、芳基和芳烷基,或者具有1至27个碳原子的多价杂烃片段;

X¹每次出现时独立地选自-Cl、-Br、-OH、-OR⁶和R⁶C(=O)O-,其中R⁶是具有1~20个碳原子的一价烃基;

X²和X³每次出现时独立地选自氢、R⁶、X¹和由硅烷醇缩合产生的含-OSi的基团,其中R⁶是具有1~20个碳原子的一价烃基,且其中X¹独立地选自-Cl、-Br、-OH、-OR⁶和R⁶C(=O)O-,其中R⁶是具有1~20个碳原子的一价烃基;

下标a、b、c、d、e、f、m、n、o、p和x每次出现时独立地如下给出,其中a、c和e为1至3;b为1至5;d为1至5;f为0至5;m和p为1至100;n为1至15;o为0至10;以及x为1至10;

和任选的

c) 第二硅烷,其选自二-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、二-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、二-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、二-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)五硫化物、二-(3-二乙氧基甲基甲硅烷基丙基)二硫化物;二-(三乙氧基甲硅烷基甲基)二硫化物、二-(4-三乙氧基甲硅烷基苄基)二硫化物、和二-(3-三乙氧基甲硅烷基苄基)二硫化物。

2. 权利要求1的自由流动填料组合物,其中填料相对于硅烷是化学惰性的。

3. 权利要求1的自由流动填料组合物,其中填料对硅烷是化学反应性的,并且硅烷与所述化学反应性填料化学键结。

4. 权利要求2的自由流动填料组合物,其中填料是炭黑。

5. 权利要求3的自由流动填料组合物,其中化学反应性填料具有表面金属羟基官能

团。

6. 权利要求 5 的自由流动填料组合物,其中化学反应性填料是硅质材料。

7. 权利要求 6 的自由流动填料组合物,其中硅质材料是二氧化硅。

8. 权利要求 1 的自由流动填料组合物,其中填料是相对于硅烷化学惰性的填料和对硅烷是化学反应性的并且与硅烷化学键结的填料的混合物。

9. 权利要求 8 的自由流动填料组合物,其中惰性填料是炭黑,化学反应性填料是二氧化硅。

10. 权利要求 1 的自由流动填料组合物,其中硅烷化核多硫化物选自:2-三乙氧基甲硅烷基-1,3-二-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫杂)丙烷;4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1,2-二-(13-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂十三烷基)环己烷;4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1,2-二-(13-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂十三烷基)环己烷;4-(2-二乙氧基甲基甲硅烷基-1-乙基)-1,2-二-(13-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂十三烷基)环己烷;4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1,2-二-(10-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6,7-五硫杂癸基)环己烷;1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-2,4-二-(10-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6,7-五硫杂癸基)环己烷;1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-2,4-二-(9-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂壬基)环己烷;2-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1,4-二-(9-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂壬基)环己烷;4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1,2-二-(8-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5-三硫杂辛基)环己烷;2-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1,4-二-(8-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5-三硫杂辛基)环己烷;4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1,2-二-(7-三乙氧基甲硅烷基-3,4-二硫杂庚基)环己烷;2-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1,4-二-(7-三乙氧基甲硅烷基-3,4-二硫杂庚基)环己烷;1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-2,4-二-(7-三乙氧基甲硅烷基-3,4-二硫杂庚基)环己烷;2-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1-(7-三乙氧基甲硅烷基-3,4-二硫杂庚基)-2-(8-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5-三硫杂辛基)环己烷;4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1,2-二-(9-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂壬基)环己烷;4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1,2-二-(9-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂壬基)环己烷;4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1,2-二-(9-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂壬基)苯;二-[2-[4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-3-(9-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂壬基)环己基]乙基]四硫化物;二-[2-[4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-3-(9-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂壬基)环己基]乙基]三硫化物;二-[2-[4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-3-(7-三乙氧基甲硅烷基-3,4-二硫杂庚基)环己基]乙基]二硫化物;二-[2-[4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-3-(9-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂壬基)苯基]乙基]四硫化物;二-2-[4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-3-二-(9-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂壬基)己基]乙基三硫化物;二-[2-[4-(2-二乙氧基甲基甲硅烷基-1-乙基)-3-(7-三乙氧基甲硅烷基-3,4-二硫杂庚基)环己基]乙基]二硫化物,及它们的混合物。

11. 权利要求 10 的自由流动填料组合物,其中填料相对于硅烷是化学惰性的。

12. 权利要求 10 的自由流动填料组合物,其中填料对硅烷是化学反应性的,并且硅烷与所述化学反应性填料化学键结。

13. 权利要求 11 的自由流动填料组合物,其中填料是炭黑。
14. 权利要求 12 的自由流动填料组合物,其中化学反应性填料具有表面金属羟基官能团。
15. 权利要求 14 的自由流动填料组合物,其中化学反应性填料是硅质材料。
16. 权利要求 15 的自由流动填料组合物,其中硅质材料是二氧化硅。
17. 权利要求 10 的自由流动填料组合物,其中填料是相对于硅烷化学惰性的填料和对硅烷是化学反应性的并且与硅烷化学键结的填料的混合物。
18. 权利要求 17 的自由流动填料组合物,其中惰性填料是炭黑,化学反应性填料是二氧化硅。
19. 权利要求 1 的自由流动填料组合物,其包含 30-99.9wt% 的填料,组合物的余量是第一硅烷 (b) 或者第一硅烷 (b) 和第二硅烷 (c) 的混合物。
20. 权利要求 1 的自由流动填料组合物,其包含 50-90wt% 的填料,组合物的余量是第一硅烷 (b) 或者第一硅烷 (b) 和第二硅烷 (c) 的混合物。
21. 权利要求 11 的自由流动填料组合物,其包含 30-99.9wt% 的化学惰性填料,组合物的余量是第一硅烷 (b) 或者第一硅烷 (b) 和第二硅烷 (c) 的混合物。
22. 权利要求 11 的自由流动填料组合物,其包含 50-90wt% 的化学惰性填料,组合物的余量是第一硅烷 (b) 或者第一硅烷 (b) 和第二硅烷 (c) 的混合物。
23. 权利要求 12 的自由流动填料组合物,其包含 80-99.9wt% 的化学反应性填料,组合物的余量是第一硅烷 (b) 或者第一硅烷 (b) 和第二硅烷 (c) 的混合物。
24. 权利要求 12 的自由流动填料组合物,其包含 90-99.5wt% 的化学反应性填料,组合物的余量是第一硅烷 (b) 或者第一硅烷 (b) 和第二硅烷 (c) 的混合物。
25. 权利要求 17 的自由流动填料组合物,其包含 5-85wt% 的惰性填料和 15-95wt% 的化学反应性填料,以及 0.1-19wt% 的第一硅烷 (b) 或者第一硅烷 (b) 和第二硅烷 (c) 的混合物。
26. 权利要求 17 的自由流动填料组合物,其包含 40-5wt% 的惰性填料和 60-95wt% 的化学反应性填料,以及 0.1-20wt% 的第一硅烷 (b) 或者第一硅烷 (b) 和第二硅烷 (c) 的混合物。
27. 权利要求 1 的自由流动填料组合物,其中粒状填料包含 15-95wt% 的硅质材料和 5-85wt% 的炭黑,以及 0.1-70wt% 的第一硅烷 (b) 或者第一硅烷 (b) 和第二硅烷 (c) 的混合物。
28. 权利要求 1 的自由流动填料组合物,其中粒状填料包含 60-95wt% 的硅质材料和 40-5wt% 的炭黑,以及 0.1-70wt% 的第一硅烷 (b) 或者第一硅烷 (b) 和第二硅烷 (c) 的混合物。
29. 权利要求 19 的自由流动填料组合物,其中硅烷是第一硅烷 (b) 和第二硅烷 (c) 的混合物,其中第一硅烷 (b) 与第二硅烷 (c) 的重量比为 0.43-99。
30. 权利要求 19 的自由流动填料组合物,其中硅烷是第一硅烷 (b) 和第二硅烷 (c) 的混合物,其中第一硅烷 (b) 与第二硅烷 (c) 的重量比 1-19。
31. 一种橡胶组合物,其包含至少一种橡胶、至少一种权利要求 1 的自由流动填料组合物、固化剂和任选的至少一种选自以下物质的其它添加剂:硫化合物、活化剂、延迟剂、促进

剂、加工添加剂、油类、增塑剂、增粘树脂、二氧化硅、填料、颜料、脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧化剂和抗臭氧剂、胶溶剂、增强材料,和它们的混合物。

32. 一种橡胶组合物,其包含至少一种橡胶、至少一种权利要求 2 的自由流动填料组合物、固化剂和任选的至少一种选自以下物质的其它添加剂:硫化合物、活化剂、延迟剂、促进剂、加工添加剂、油类、增塑剂、增粘树脂、二氧化硅、填料、颜料、脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧化剂和抗臭氧剂、胶溶剂、增强材料,和它们的混合物。

33. 一种橡胶组合物,其包含至少一种橡胶、至少一种权利要求 3 的自由流动填料组合物、固化剂和任选的至少一种选自以下物质的其它添加剂:硫化合物、活化剂、延迟剂、促进剂、加工添加剂、油类、增塑剂、增粘树脂、二氧化硅、填料、颜料、脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧化剂和抗臭氧剂、胶溶剂、增强材料,和它们的混合物。

34. 一种橡胶组合物,其包含至少一种橡胶、至少一种权利要求 8 的自由流动填料组合物、固化剂和任选的至少一种选自以下物质的其它添加剂:硫化合物、活化剂、延迟剂、促进剂、加工添加剂、油类、增塑剂、增粘树脂、二氧化硅、填料、颜料、脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧化剂和抗臭氧剂、胶溶剂、增强材料,和它们的混合物。

35. 一种橡胶组合物,其包含至少一种橡胶、至少一种权利要求 9 的自由流动填料组合物、固化剂和任选的至少一种选自以下物质的其它添加剂:硫化合物、活化剂、延迟剂、促进剂、加工添加剂、油类、增塑剂、增粘树脂、二氧化硅、填料、颜料、脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧化剂和抗臭氧剂、胶溶剂、增强材料,和它们的混合物。

36. 一种橡胶组合物,其包含至少一种橡胶、至少一种权利要求 10 的自由流动填料组合物、固化剂和任选的至少一种选自以下物质的其它添加剂:硫化合物、活化剂、延迟剂、促进剂、加工添加剂、油类、增塑剂、增粘树脂、二氧化硅、填料、颜料、脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧化剂和抗臭氧剂、胶溶剂、增强材料,和它们的混合物。

37. 一种橡胶组合物,其包含至少一种橡胶、至少一种权利要求 11 的自由流动填料组合物、固化剂和任选的至少一种选自以下物质的其它添加剂:硫化合物、活化剂、延迟剂、促进剂、加工添加剂、油类、增塑剂、增粘树脂、二氧化硅、填料、颜料、脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧化剂和抗臭氧剂、胶溶剂、增强材料,和它们的混合物。

38. 一种橡胶组合物,其包含至少一种橡胶、至少一种权利要求 12 的自由流动填料组合物、固化剂和任选的至少一种选自以下物质的其它添加剂:硫化合物、活化剂、延迟剂、促进剂、加工添加剂、油类、增塑剂、增粘树脂、二氧化硅、填料、颜料、脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧化剂和抗臭氧剂、胶溶剂、增强材料,和它们的混合物。

39. 一种橡胶组合物,其包含至少一种橡胶、至少一种权利要求 17 的自由流动填料组合物、固化剂和任选的至少一种选自以下物质的其它添加剂:硫化合物、活化剂、延迟剂、促进剂、加工添加剂、油类、增塑剂、增粘树脂、二氧化硅、填料、颜料、脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧化剂和抗臭氧剂、胶溶剂、增强材料,和它们的混合物。

40. 一种橡胶组合物,其包含至少一种橡胶、至少一种权利要求 19 的自由流动填料组合物、固化剂和任选的至少一种选自以下物质的其它添加剂:硫化合物、活化剂、延迟剂、促进剂、加工添加剂、油类、增塑剂、增粘树脂、二氧化硅、填料、颜料、脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧化剂和抗臭氧剂、胶溶剂、增强材料,和它们的混合物。

41. 一种橡胶组合物,其包含至少一种橡胶、至少一种权利要求 21 的自由流动填料组

合物、固化剂和任选的至少一种选自以下物质的其它添加剂：硫化合物、活化剂、延迟剂、促进剂、加工添加剂、油类、增塑剂、增粘树脂、二氧化硅、填料、颜料、脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧化剂和抗臭氧剂、胶溶剂、增强材料，和它们的混合物。

42. 一种橡胶组合物，其包含至少一种橡胶、至少一种权利要求 23 的自由流动填料组合物、固化剂和任选的至少一种选自以下物质的其它添加剂：硫化合物、活化剂、延迟剂、促进剂、加工添加剂、油类、增塑剂、增粘树脂、二氧化硅、填料、颜料、脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧化剂和抗臭氧剂、胶溶剂、增强材料，和它们的混合物。

43. 一种橡胶组合物，其包含至少一种橡胶、至少一种权利要求 25 的自由流动填料组合物、固化剂和任选的至少一种选自以下物质的其它添加剂：硫化合物、活化剂、延迟剂、促进剂、加工添加剂、油类、增塑剂、增粘树脂、二氧化硅、填料、颜料、脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧化剂和抗臭氧剂、胶溶剂、增强材料，和它们的混合物。

44. 权利要求 31 的橡胶组合物，其中橡胶组分是至少一种选自以下的硫可硫化橡胶：共轭二烯均聚物和共聚物、至少一种共轭二烯和芳族乙烯基化合物的共聚物，和它们的混合物。

45. 权利要求 31 的橡胶组合物，其中橡胶组分是至少一种天然橡胶。

46. 权利要求 31 的橡胶组合物，其中橡胶组分是至少一种乳液聚合得到的橡胶。

47. 权利要求 31 的橡胶组合物，其中橡胶组分是至少一种溶剂聚合得到的橡胶。

48. 权利要求 31 的橡胶组合物，其中乳液聚合得到的橡胶是至少一种选自以下的这类橡胶：苯乙烯 / 丁二烯橡胶、乳液制备的苯乙烯 - 丁二烯橡胶、乙烯 - 丙烯共聚物和三元共聚物、丁二烯 / 丙烯腈橡胶、聚丁二烯橡胶和苯乙烯 / 丁二烯 / 丙烯腈橡胶。

49. 权利要求 47 的橡胶组合物，其中溶剂聚合得到的橡胶是含有 5-50% 乙烯基含量的苯乙烯 / 丁二烯橡胶。

50. 权利要求 49 的橡胶组合物，其中溶剂聚合得到的橡胶是含有 9-36% 乙烯基含量的苯乙烯 / 丁二烯橡胶。

51. 权利要求 47 的橡胶组合物，其中共轭二烯选自异戊二烯、1,3- 丁二烯、苯乙烯、 α - 甲基苯乙烯和它们的混合物。

52. 权利要求 47 的橡胶组合物，其中聚丁二烯的 90wt% 为顺式 -1,4- 丁二烯形式。

53. 权利要求 31 的橡胶组合物，其中橡胶选自顺式 -1,4- 聚异戊二烯橡胶、乳液聚合制备的苯乙烯 / 丁二烯共聚物橡胶、有机溶液聚合制备的苯乙烯 / 丁二烯橡胶、3,4- 聚异戊二烯橡胶、异戊二烯 / 丁二烯橡胶、苯乙烯 / 异戊二烯 / 丁二烯三元共聚物橡胶、顺式 -1,4- 聚丁二烯、中等乙烯基含量聚丁二烯橡胶，其中所述中等乙烯基含量聚丁二烯橡胶具有 35 ~ 50wt% 乙烯基、高乙烯基含量聚丁二烯橡胶，其中所述高乙烯基含量聚丁二烯橡胶具有 50 ~ 75wt% 乙烯基、苯乙烯 / 异戊二烯共聚物、乳液聚合制备的苯乙烯 / 丁二烯 / 丙烯腈三元共聚物橡胶和丁二烯 / 丙烯腈共聚物橡胶。

54. 权利要求 46 的橡胶组合物，其中乳液聚合得到的苯乙烯 / 丁二烯具有 20-28wt% 的苯乙烯含量。

55. 权利要求 54 的橡胶组合物，其中乳液聚合得到的苯乙烯 / 丁二烯具有 30-45wt% 的苯乙烯含量。

56. 权利要求 53 的橡胶组合物，其中乳液聚合制备的苯乙烯 / 丁二烯 / 丙烯腈三元共

聚物橡胶含有 2-40wt% 丙烯腈。

自由流动的填料组合物和包含该填料组合物的橡胶组合物

[0001] 本申请涉及依照合作研究协议（其中具有 35 U.S.C. § 103(c) 的含义）开发的发明。该合作研究协议是在 Continental AG 和 General Electric Company（代表 GE Advanced Materials, Silicones Division, 现在的 Momentive Performance Materials Inc）之间在 2001 年 5 月 7 日签订修正的。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请涉及与此一起同一天提交的以下申请，每个申请所公开的内容全文并入作为参考：

[0004] 与此一起同一天提交的美国申请，序列号 11/617,683，题为“Tire Compositions And Components Containing Silated Cyclic Core Polysulfides（含有硅烷化环状核多硫化物的轮胎组合物和成分）”。

[0005] 与此一起同一天提交的美国申请，序列号 11/617,649，题为“Tire Compositions And Components Containing Free-Flowing Filler Compositions（含有自由流动的填料组合物的轮胎组合物和成分）”。

[0006] 与此一起同一天提交的美国申请，序列号 11/617,678，题为“Tire Compositions And Components Containing Free-Flowing Filler Compositions（含有自由流动的填料组合物的轮胎组合物和成分）”。

[0007] 与此一起同一天提交的美国申请，序列号 11/617,663，题为“Tire Compositions And Components Containing Silated Core Polysulfides（含有硅烷化核多硫化物的轮胎组合物和成分）”。

[0008] 与此一起同一天提交的美国申请，序列号 11/617,659，题为“Tire Compositions And Components Containing Blocked Mercaptosilane Coupling Agent（含有封端的巯基硅烷偶联剂的轮胎组合物和成分）”。

[0009] 与此一起同一天提交的美国申请，序列号 11/647,901，题为“Silated Cyclic Core Polysulfides, Their Preparation And Use In Filled Elastomer Compositions（硅烷化环状核多硫化物、其制备及其在填充弹性体组合物中的应用）”。

[0010] 与此一起同一天提交的美国申请，序列号 11/647,903，题为“Free-Flowing Filler Composition And Rubber Composition Containing Same（自由流动的填料组合物和含有所述填料组合物的橡胶组合物）”。

[0011] 与此一起同一天提交的美国申请，序列号 11/647,780，题为“Blocked Mercaptosilane Coupling agent, Process For Making And Uses In Rubber（嵌段巯基硅烷偶联剂、制备方法和在橡胶中的应用）”。

[0012] 与此一起同一天提交的美国申请，序列号 11/648,287，题为“Silated Core Polysulfides, Their Preparation And Use In Filled Elastomer Compositions（硅烷化核多硫化物、其制备和在填充的弹性体组合物中的应用）”。

发明领域

[0013] 本发明涉及一种填料组合物,更特别地涉及一种包含硅烷化核多硫化物或由硅烷化核多硫化物得到的自由流动填料组合物,并且涉及包含该填料组合物的橡胶。

[0014] 相关技术的描述

[0015] 燃料经济性和保护环境的需要是经济和社会优先的。因此,变得希望制备具有良好的机械性能以使得它们可以以橡胶组合物形式使用,该橡胶组合物可用于构造具有改进的性能,特别地具有降低的滚动阻力的轮胎。

[0016] 为此,已经提出多种解决方式,例如将偶联剂、修饰剂(starring agent)或官能化试剂与增强填料一起使用以改性弹性体,目的是在改性的弹性体与增强填料之间获得良好的相互作用。为了获得由填料赋予的最佳增强性能,填料应该以尽可能细碎并且尽可能均匀分布的最终形式存在于弹性体基质中。

[0017] 填料颗粒倾向于彼此吸引并且聚集在弹性体基质内。因此,在混合过程中产生的填料-弹性体键的数目减少。由于这些相互作用,因此橡胶组合物的稠度增加并且使得加工更加困难。

[0018] 用高度分散性的填料例如氧化铝或铝(氧化物)氢氧化物增强的橡胶组合物和用可高度分散类型的特殊沉淀二氧化硅增强的硫可硫化的二烯橡胶组合物是本领域已知的。这些填料的使用使得可以获得具有改进的滚动阻力的轮胎或胎面,而不会负面影响其他性能,特别是抓力、耐久性和耐磨性的那些性能。尽管这些特殊的高度增强的硅质或铝质填料的使用已经减小了加工含有它们的橡胶组合物的难度,但这些橡胶组合物仍然比常规用炭黑填充的橡胶组合物更难加工。

[0019] 特别地,必须使用偶联剂-也已知为粘合剂,其的作用是提供在填料颗粒表面与弹性体之间的连接,同时促进该填料分散在弹性体基质内。

[0020] 用于无机物填充的弹性体的含硫偶联剂包括如下结构的硅烷,其中两个烷氧基甲硅烷基烷基各自结合到硫原子链的一个端部。这两个烷氧基甲硅烷基通过两个类似的且在大多数情况中相同的烃片段(fragment)结合到硫原子链。刚刚描述的通用硅烷结构,在下文称为“简单的双多硫硅烷”,通常含有三个亚甲基基团链作为所述两个居中的烃单元。在一些情况中,该亚甲基链较短,每根链仅含有一个或两个亚甲基。这些化合物主要担当无机物填充的弹性体的偶联剂。当在橡胶应用中使用,这些偶联剂起着将二氧化硅或其他无机填料与聚合物化学键结在一起的作用。偶联通过在硅烷的硫和聚合物之间形成化学键以及通过烷氧基甲硅烷基的水解并随后与二氧化硅羟基缩合而完成。当S-S键断开且产生的片段加成到聚合物中时发生硅烷的硫和聚合物之间的反应。对于和二氧化硅结合的每个甲硅烷基,与聚合物形成单键。此键包含在聚合物和二氧化硅之间形成弱连接的相对较弱的C-S和/或S-S单键。在高应力下,此C-S和/或S-S单键可能断裂并因此促使填充的弹性体磨损。

[0021] 在橡胶的制备中使用多硫硅烷偶联剂是广为人知的。这些硅烷含有两个硅原子,每个硅原子与一个二取代的烃基连接,硅原子的其他三个基团中的至少一个通过水解从硅中除去。两个这样的烃基(各自具有其连接的甲硅烷基)进一步结合到具有至少两个硫原子的链的每个端部。因此,这些结构含有两个硅原子和单个可变长度的硫原子的连续链。

[0022] 烃核多硫硅烷是现有技术中已知的,它的特征在于,在分子中通过硫-硫键将中心分子核与硅隔开。含有核的多硫硅烷也是现有技术中已知的,所述核是通过单个硫和多

硫基团与硅原子隔开的氨基烷基,并且其中该多硫基团在仲碳原子处与核结合。此外,还有其中仅两个多硫基团与核连接的核片段。

[0023] 然而,直接与芳族核连接的多硫基团具有与聚合物(橡胶)降低的反应性。芳族核空间位阻大,抑制了反应。多硫基团直接与源自乙烯基环己烯的脂环族片段连接的组合物含有多于一个的硅烷化核且形成大环。环己基核比芳族核的空间位阻更大,反应性更低。对于偶联剂各自通过甲硅烷基与二氧化硅连接而言,这些组合物可以形成与聚合物橡胶多于一个的硫键,但由于低的反应性它们的效力很低。

[0024] 低的反应性是由于多硫基团和环状核结构的仲碳连接。此多硫基团的定位对于与促进剂反应和与聚合物反应不是最佳的。

[0025] 本发明在几个方面克服了前述包含硅烷偶联剂的组合物的不足。本文所述的本发明的硅烷不限于两个甲硅烷基,也不限于一个硫原子链。事实上,多个多硫链以非共线构象取向的分子结构(即,支化的,在此意义上支化点出现在与多硫链相互连接的碳主链中)是新颖的。

[0026] 本发明的填料优于现有技术之处在于,对每个与填料连接的硅连接点提供了与聚合物连接的多个硫连接点的方式。本文所述的填料的硅烷可以相对于硫链两个端部上的基团为不对称的。甲硅烷基不出现在分子的端部,往往出现在比较靠中心的地方并且通过碳-碳键或碳-硅键与核化学键结。所述核还含有多个与伯碳原子连接的多硫基团。此连接显著降低了核的空间位阻,增加了多硫化物与聚合物的反应性。这一区别是使用本发明的硅烷,使得硅烷的硅在多个位点变为且保持与聚合物结合(通过一系列的化学共价键的中间部分)。

[0027] 另外,不受理论束缚,本发明的硅烷化核硅烷包括Y-核结构。据信此Y-核结构能够在两个不同位点结合聚合物或在两个不同的聚合物链上交联,以及还能够例如通过结合与填料附着。

[0028] 发明概述

[0029] 在本发明的第一实施方案中,提供了一种预成型的自由流动填料组合物,其包含:

[0030] a) 填料;

[0031] b) 第一硅烷,其是具有以下通式的硅烷化核多硫化物:

[0032] $[Y^1R^1S_x^-]_m[G^1(R^2SiX^1X^2X^3)_a]_n[G^2]_o[R^3Y^2]_p$ (式1)

[0033] 其中: G^1 每次出现时独立地选自含有如下通式表示的多硫基团且具有1至约30个碳原子的多价烃基团:

[0034] $[(CH_2)_b-]_cR^4[-(CH_2)_dS_x-]_e$; (式2)

[0035] G^2 每次出现时独立地选自含有如下通式表示的多硫基团且具有1至约30个碳原子的多价烃基团:

[0036] $[(CH_2)_b-]_cR^5[-(CH_2)_dS_x-]_e$; (式3)

[0037] R^1 和 R^3 每次出现时独立地选自具有1至约20个碳原子的二价烃片段;

[0038] Y^1 和 Y^2 每次出现时独立地选自甲硅烷基($-SiX^1X^2X^3$)、氢、烷氧基($-OR^6$)、羧酸基、酯基($-C(=O)OR^6$),其中 R^6 是具有1~20个碳原子的一价烃基;

[0039] R^2 每次出现时为 $-(CH_2)_f-$ 表示的直链烃基;

[0040] R^4 每次出现时独立地选自具有 1 至约 28 个碳原子的多价烃片段,其是通过取代 $a+c+e$ 之和个氢原子得到的,包括其中 $a+c+e-1$ 个氢被取代的环状、支化和直链的烷基、烯基、炔基、芳基和芳烷基,或者具有 1 至 27 个碳原子的多价杂烃片段;

[0041] R^5 每次出现时独立地选自具有 1 至约 28 个碳原子的多价烃片段,其是通过取代 $c+e$ 之和个氢原子得到的,包括其中 $c+e-1$ 个氢被取代的环状、支化和直链的烷基、烯基、炔基、芳基和芳烷基,或者具有 1 至 27 个碳原子的多价杂烃片段;

[0042] X^1 每次出现时独立地选自 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OH$ 、 $-OR^6$ 和 $R^6C(=O)O-$,其中 R^6 是具有 1 ~ 20 个碳原子的一价烃基;

[0043] X^2 和 X^3 每次出现时独立地选自氢、 R^6 (其中 R^6 是具有 1 ~ 20 个碳原子的一价烃基)、 X^1 和由硅烷醇缩合产生的含 $-OSi$ 的基团,其中 X^1 独立地选自 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OH$ 、 $-OR^6$ 和 $R^6C(=O)O-$,其中 R^6 是具有 1 ~ 20 个碳原子的一价烃基;

[0044] 下标 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 m 、 n 、 o 、 p 和 x 每次出现时独立地如下给出,其中 a 、 c 和 e 为 1 至约 3 ; b 为 1 至约 5 ; d 为 1 至约 5 ; f 为 0 至约 5 ; m 和 p 为 1 至约 100 ; n 为 1 至约 15 ; o 为 0 至约 10 ; 以及 x 为 1 至约 10 ;

[0045] 和任选的

[0046] c) 具有以下通式的第二硅烷:

[0047] $[X^1X^2X^3SiR^1S_xR^3SiX^1X^2X^3]$ (式 4)

[0048] 其中 R^1 和 R^3 每次出现时独立地选自具有 1 至约 20 个碳原子的二价烃片段,该二价烃片段包括其中一个氢原子被甲硅烷基 ($-SiX^1X^2X^3$) 取代的支化和直链的烷基、烯基、炔基、芳基或芳烷基; X^1 独立地选自 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OH$ 、 $-OR^6$ 和 $R^6C(=O)O-$,其中 R^6 是具有 1 ~ 20 个碳原子的任何一价烃基,并包括支化或直链烷基、烯基、芳基或芳烷基; X^2 和 X^3 独立地选自氢、 R^6 、 X^1 、和由硅烷醇缩合产生的含 $-OSi$ 的基团。

[0049] 在本发明的第二实施方案中,提供了一种橡胶组合物,其包含:至少一种橡胶、至少一种本发明的自由流动填料组合物、固化剂和任选的至少一种选自以下物质的其它添加剂:硫化合物、活化剂、延迟剂、促进剂、加工添加剂、油类、增塑剂、增粘树脂、二氧化硅、填料、颜料、脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧化剂和抗臭氧剂、胶溶剂、增强材料,和它们的混合物。

[0050] 本文列出的实施例表明,本发明的填料赋予由这些弹性体制造的制品以期望的物理性质(无机物填充的弹性体组合物的性能)和较佳耐磨特性之间的平衡。对于在轮胎应用中的弹性体而言,滚动阻力(rolling resistance)方面的改进也是明显的。

[0051] 本发明的组合物显示优异的填料分散性并可以获得出色的可加工性,以及改进的硫化生产能力。

[0052] 定义

[0053] 在描述和要求本发明中,将使用以下术语。

[0054] 本文中使用的术语“偶联剂”是指能够在填料与弹性体之间建立足够的化学和/或物理连接的试剂。这类偶联剂具有能够与填料物理和/或化学键结的官能团,例如在偶联剂的硅原子与填料的羟基(OH)表面基团(例如在二氧化硅的情形中为表面硅醇)之间物理和/或化学键结的官能团;和例如能够与弹性体物理和/或化学键结的硫原子。

[0055] 本文中使用的术语“填料”是指加入弹性体中以延伸弹性体或者增强弹性体网络的物质。增强填料是模量高于弹性体组合物的有机聚合物并且当弹性体应变时能够从有机

聚合物中吸收应力的材料。填料包括纤维、颗粒和片状结构,并且可以包括无机材料、硅酸盐、二氧化硅、粘土、陶瓷、碳、有机聚合物、硅藻土。本发明的填料对与其混合的硅烷可以是基本上惰性的,或者对与其混合的硅烷可以是反应性的。

[0056] 本文中使用的术语“粒状填料”是指形成聚集体或附聚物的颗粒或颗粒组(grouping)。本发明的粒状填料对与其混合的硅烷可以是基本上惰性的,或者对与其混合的硅烷可以是反应性的。

[0057] 本文中使用的术语“载体”是指多孔或高表面积填料,其具有高的吸附或吸收能力并且能够承载至多 75% 液体硅烷同时保持其的自由流动和干燥性能的。本发明的载体填料对与其混合的硅烷是基本上惰性的,当加入弹性体组合物中时能够释放或解吸液体硅烷。

[0058] 本文中使用的术语“预成型的”应被理解是指在其加入到橡胶或橡胶混合物之前制备的填料组合物。

[0059] 附图简述

[0060] 图 1 表示实施例 1 的产品的 HPLC 分析。

[0061] 本发明的详述

[0062] 本发明的新型自由流动填料组合物是一种预成型的自由流动填料组合物,其包含:

[0063] a) 填料;

[0064] b) 第一硅烷,其是所提供的具有以下通式的硅烷化核多硫化物:

[0065] $[Y^1R^1S_x^-]_m[G^1(R^2SiX^1X^2X^3)_a]_n[G^2]_o[R^3Y^2]_p$ (式 1)

[0066] 其中: G^1 每次出现时独立地选自含有式 (2) 表示的多硫基团且具有 1 至约 30 个碳原子的多价烃基团:

[0067] $[(CH_2)_b-]_cR^4[-(CH_2)_dS_x-]_e$; (式 2)

[0068] G^2 每次出现时独立地选自含有式 (3) 表示的多硫基团且具有 1 至约 30 个碳原子的多价烃基团:

[0069] $[(CH_2)_b-]_cR^5[-(CH_2)_dS_x-]_e$; (式 3)

[0070] R^1 和 R^3 每次出现时独立地选自具有 1 至约 20 个碳原子的二价烃片段,该二价烃片段包括其中一个氢原子被 Y^1 或 Y^2 基团取代的支化和直链的烷基、烯基、炔基、芳基或芳烷基;

[0071] Y^1 和 Y^2 每次出现时独立地选自甲硅烷基 ($-SiX^1X^2X^3$)、烷氧基 ($-OR^6$)、氢、羧酸基 ($-C(=O)OH$)、酯基 ($-C(=O)OR^6$),其中 R^6 是具有 1 ~ 20 个碳原子的一价烃基,且包括支化或直链烷基、烯基、芳基或芳烷基等;

[0072] R^2 每次出现时为 $-(CH_2)_f-$ 表示的二价直链烃基;

[0073] R^4 每次出现时独立地选自具有 1 至约 28 个碳原子的多价烃片段,其是通过取代 $a+c+e$ 之和个氢原子得到的,包括其中 $a+c+e-1$ 个氢被取代的环状、支化和直链的烷基、烯基、炔基、芳基和芳烷基,或者具有 1 至 27 个碳原子的多价杂烃片段;

[0074] R^5 每次出现时独立地选自具有 1 至约 28 个碳原子的多价烃片段,其是通过取代 $c+e$ 之和个氢原子得到的,包括其中 $c+e-1$ 个氢被取代的环状、支化和直链的烷基、烯基、炔基、芳基和芳烷基,或者具有 1 至 27 个碳原子的多价杂烃片段;

[0075] X^1 每次出现时独立地选自自由 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OH$ 、 $-OR^6$ 和 $R^6C(O)O-$ 组成的可水解基团,

其中 R^6 为任何具有 1 ~ 20 个碳原子的一价烃基, 且包括支化或直链烷基、烯基、芳基或芳烷基;

[0076] X^2 和 X^3 每次出现时独立地选自氢、上述对 R^6 列出的基团, 上述对 X^1 列出的基团, 和由硅烷醇缩合产生的含 $-OSi$ 的基团;

[0077] 下标 a、b、c、d、e、f、m、n、o、p 和 x 每次出现时独立地如下给出, a 为 1 至约 3; b 为 1 至约 5; c 为 1 至约 3; d 为 1 至约 5; e 为 1 至约 3; f 为 0 至约 5; m 为 1 至约 100, n 为 1 至约 15; o 为 0 至约 10; p 为 1 至约 100, 以及 x 为 1 至约 10;

[0078] 和任选的

[0079] c) 具有以下通式的第二硅烷:

[0080] $[X^1X^2X^3SiR^1S_xR^3SiX^1X^2X^3]$ (式 4)

[0081] 其中 R^1 和 R^3 每次出现时独立地选自具有 1 至约 20 个碳原子的二价烃片段, 该二价烃片段包括其中一个氢原子被甲硅烷基 ($-SiX^1X^2X^3$) 取代的支化和直链的烷基、烯基、炔基、芳基或芳烷基; X^1 独立地选自 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OH$ 、 $-OR^6$ 和 $R^6C(=O)O-$, 其中 R^6 是具有 1 ~ 20 个碳原子的任何一价烃基, 并包括支化或直链烷基、烯基、芳基或芳烷基; X^2 和 X^3 独立地选自氢、 R^6 、 X^1 、和由硅烷醇缩合产生的含 $-OSi$ 的基团。

[0082] 本文中使用的术语“杂烃 (heterocarbon)”是指其中碳-碳键连的骨架因连接上氮原子和/或氧原子而隔开的任何烃结构; 或者其中碳-碳键连的骨架因连接上含有硫、氮和/或氧原子的基团而隔开的任何烃结构, 如氰脲酸酯 (C_3N_3)。杂烃片段还指其中与碳连接的一个氢或两个或更多个氢被硫、氧或氮原子 (如伯胺 ($-NH_2$)、和氧代 ($=O$)) 置换的任何烃, 等等。

[0083] 因此, 硅烷化核多硫化物中的 R^4 和 R^5 包括但不限于支化、直链, 环状、和/或多环的多价脂族烃, 任选地含有经由氧原子连接的醚官能团 (其中每个氧原子与两个单独的碳原子连接)、多硫官能团 (其中多硫基团 ($-S_x-$) 与 G^1 或 G^2 上的两个单独的碳原子连接以形成环)、经由氮原子连接的叔胺官能团 (其中每个氮原子与三个单独的碳原子连接)、氰基 (CN)、和/或氰脲酸酯 (C_3N_3) 基团; 芳族烃; 和通过上述芳族化合物被支化或直链烷基、烯基、炔基、芳基和/或芳烷基进行取代而获得的芳烃。

[0084] 本文中所用的“烷基”包括直链、支化和环状烷基; “烯基”包括含有一个或多个碳-碳双键的任何直链、支化、或环状烯基, 其中取代的位置可在碳-碳双键上或基团的其他位置上; 和“炔基”包括含有一个或多个碳-碳叁键并任选地还含有一个或多个碳-碳双键的任何直链、支化、或环状炔基, 其中取代的位置可在碳-碳叁键上、碳-碳双键上、或基团的其他位置上。烷基的实例包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丁基。烯基的实例包括但不限于乙烯基、丙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、乙叉降冰片烷 (ethylidenenorbornane)、亚乙基降冰片烷基 (ethylidene norbornyl)、乙叉降冰片烯、和亚乙基降冰片烯基。炔基的一些实例包括但不限于乙炔基、丙炔基、和甲基乙炔基。

[0085] 本文中使用的“芳基”包括其中一个氢原子已被除去的任何芳族烃; “芳烷基”包括其中一个或多个氢原子已被相同数目的相同和/或不同的芳基 (如本文所定义) 取代基取代的任何上述烷基; 和“烷芳基 (arenyl)”包括其中一个或多个氢原子已被相同数目的相同和/或不同的烷基 (如本文所定义) 取代基取代的任何上述芳基。芳基的一些实例包括但不限于苯基和萘基。芳烷基的实例包括但不限于苄基和苯乙基, 以及烷芳基的一些实

例包括但不限于甲基和二甲基。

[0086] 本文中使用的“环状烷基”、“环状烯基”、和“环状炔基”还包括二环、三环、和更高环结构,以及进一步被烷基、烯基、和 / 或炔基取代的上述环状结构。代表性的实例包括但不限于降冰片烷基、降冰片烯基、乙基降冰片烷基、乙基降冰片烯基、环己基、乙基环己基、乙基环己烯基、环己基环己基、和环十二碳三烯基,等等。

[0087] X^1 的代表性实例包括但不限于:甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、苯氧基、苄氧基、羟基、氯和乙酰氧基。 X^2 和 X^3 的代表性实例包括:上述对 X^1 列出的代表性实例,以及氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、仲丁基、苯基、乙烯基、环己基、和高级直链烷基(如丁基、己基、辛基、月桂基和十八烷基)。

[0088] R^1 和 R^3 的代表性实例包括在另一端进一步被端部取代的末端直链烷基,如 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$,以及它们的 β -取代类似物,如 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_u\text{CH}(\text{CH}_3)-$,其中 u 为 $0 \sim 17$;可源自甲代烯丙基氯的结构, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$;可源自二乙烯基苯的任何结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_3)-$,其中符号 C_6H_4 表示二取代的苯环;可源自二烯丙基醚的任何结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$;可源自丁二烯的任何结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$;可源自戊二烯的任何结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$;可源自异戊二烯的任何结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 降冰片基-、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 环己基-的任何异构体;由降冰片烷、环己烷、环戊烷、四氢二环戊二烯或环十二碳烯通过失去两个氢原子得到的任何二基;可源自苧烯、 $-\text{CH}_2\text{CH}(4\text{-甲基-1-C}_6\text{H}_9)\text{CH}_3$ 的结构,其中符号 C_6H_9 表示在 2 位上无取代的三取代环己烷环的异构体;可源自三乙烯基环己烷的任何含单乙烯基的结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{乙烯基 C}_6\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{乙烯基 C}_6\text{H}_9)\text{CH}(\text{CH}_3)-$,其中符号 C_6H_9 表示三取代的环己烷环的任何异构体;源自含有三取代 $\text{C}=\text{C}$ 的月桂烯的任何单不饱和结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}-\text{O}_2)]\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}-)(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]]-$;以及源自无三取代 $\text{C}=\text{C}$ 的月桂烯的任何单不饱和结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}-\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}-\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$ 。

[0089] 三齿 (tridentate) G^1 的代表性实例包括但不限于,可源自非共轭端部二烯烃的结构,如 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{q+1}\text{CH}(\text{CH}_2)-$ 和 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_q\text{CH}(\text{CH}_2)_2$,其中 q 为 $0 \sim 20$;可源自二乙烯基苯的任何结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_2)-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_3-)\text{CH}_2\text{CH}_2-$,其中符号 C_6H_4 表示二取代的苯环且 C_6H_3- 表示三取代环;可源自丁二烯的结构,如 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{CH}_2\text{CH}_2-$;可源自异戊二烯的任何结构,如 $-\text{CH}_2(\text{C}-)(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}-)\text{CH}_2-$;可源自三乙烯基环己烷的任何结构,如 $-\text{CH}_2(\text{CH}-(\text{乙烯基 C}_6\text{H}_9))\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_9$, 和 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}(\text{CH}_3)-$,其中符号 C_6H_9 表示三取代的环己烷环的任何异构体;可源自月桂烯的任何结构,如 $-\text{CH}_2(\text{C}-)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{CH}-)\text{CH}_2-$;可源自

三羟甲基烷烃的结构,如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2-)_3$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2-)_3$;甘油基,其结构为 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{CH}_2-$,以及其甲基类似物,其结构为 $-\text{CH}_2(-\text{CCH}_3)\text{CH}_2-$;三乙醇胺衍生物, $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ 。

[0090] 多价 G^1 的代表性实例包括但不限于可源自非共轭端部二烯烃的结构,如 $-\text{CH}(\text{CH}_2-)(\text{CH}_2)_q\text{CH}(\text{CH}_2)-$,其中 q 为 $1 \sim 20$;可源自二乙烯基苯的任何结构,如 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_2)-$,其中符号 C_6H_4 表示二取代的苯环;可源自二烯丙基醚的任何结构,如 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)-$;可源自丁二烯的任何结构,如 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)(\text{CH}-)\text{CH}_2-$;可源自戊间二烯的任何结构,如 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)(\text{CH}-)\text{CH}_2(\text{CH}_3)-$;可源自异戊二烯的任何结构,如 $-\text{CH}_2(\text{C}-)(\text{CH}_3)(\text{CH}-)\text{CH}_2-$;可源自三乙烯基环己烷的任何含乙烯基的结构,如 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)(\text{乙烯基 } \text{C}_6\text{H}_9)(\text{CH}-)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH}-)\text{CH}_2-]_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH}-)\text{CH}_2-]_2$ 和 $\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH}-)\text{CH}_2-]_3$,其中符号 C_6H_9 表示三取代的环己烷环的任何异构体;可源自三乙烯基环己烷的任何饱和结构,如 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}_2\text{CH}_2-]_2$,和 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}(\text{CH}_3)-][\text{CH}_2\text{CH}_2-]$,其中符号 C_6H_9 表示三取代的环己烷环的任何异构体;源自含有三取代 $\text{C}=\text{C}$ 的月桂烯的任何单不饱和结构,如 $-\text{CH}_2(\text{C}-)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{CH}-)\text{CH}_2-$;以及季戊四醇基 (pentaerythrityl),其结构为 $\text{C}(\text{CH}_2-)_4$ 。

[0091] 二齿 (didentate) G^2 的代表性实例包括但不限于,可源自非共轭端部二烯烃的结构,如 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{q+1}\text{CH}_2(\text{CH}_2)-$ 和 $\text{CH}_2(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_q\text{CH}(\text{CH}_2-)_2$,其中 q 为 $0 \sim 20$;可源自二乙烯基苯的任何结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2-$,其中符号 C_6H_4 表示二取代的苯环;可源自丁二烯的任何结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$;可源自异戊二烯的任何结构,如 $-\text{CH}_2(\text{CH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$,和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$;可源自三乙烯基环己烷的任何结构,如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{乙烯基 } \text{C}_6\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2-$,和 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}_3$,其中符号 C_6H_9 表示三取代的环己烷环的任何异构体;可源自月桂烯的任何结构,如 $-\text{CH}_2(\text{CH})[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{CH}_2-$;以及二乙醇胺衍生物, $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{NCH}_3$ 。

[0092] 三齿 G^2 的代表性实例包括但不限于,可源自非共轭端部二烯烃的结构,如 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{q+1}\text{CH}(\text{CH}_2)-$,其中 q 为 $0 \sim 20$;可源自三乙烯基环己烷的结构,如 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_9$,其中符号 C_6H_9 表示三取代的环己烷环的任何异构体;可源自三羟甲基烷烃的结构,如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2-)_3$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2-)_3$;以及三乙醇胺衍生物, $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ 。

[0093] 本发明的硅烷化核多硫化物硅烷的代表性实例包括以下物质的任何异构体: 2-三乙氧基甲硅烷基-1,3-二-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基四硫杂)丙烷;4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1,2-二-(13-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂十三烷基)环己烷;4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1,2-二-(13-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂十三烷基)环己烷;4-(2-二乙氧基甲基甲硅烷基-1-乙基)-1,2-二-(13-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂十三烷基)环己烷;4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1,2-二-(10-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6,7-五硫杂癸基)环己烷;1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-2,4-二-(10-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6,7-五硫杂癸基)环己烷;1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-2,4-二-(9-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂壬基)环己烷;2-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1,4-二-(9-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂壬基)环己烷;4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1,2-二-(8-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5-三硫杂辛基)环己烷;2-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1,4-二-(8-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5-三硫杂辛基)环己烷;4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1,2-二-(7-三

乙氧基甲硅烷基-3,4-二硫杂庚基)环己烷;2-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1,4-二-(7-三乙氧基甲硅烷基-3,4-二硫杂庚基)环己烷;1-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-2,4-二-(7-三乙氧基甲硅烷基-3,4-二硫杂庚基)环己烷;2-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1-(7-三乙氧基甲硅烷基-3,4-二硫杂庚基)-2-(8-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5-三硫杂辛基)环己烷;4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1,2-二-(9-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂壬基)环己烷;4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1,2-二-(9-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂壬基)环己烷;4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-1,2-二-(9-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂壬基)苯;二-[2-[4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-3-(9-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂壬基)环己基]乙基]四硫化物;二-[2-[4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-3-(9-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂壬基)环己基]乙基]三硫化物;二-[2-[4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-3-(7-三乙氧基甲硅烷基-3,4-二硫杂庚基)环己基]乙基]二硫化物;二-[2-[4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-3-(9-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂壬基)苯基]乙基]四硫化物;二-2-[4-(2-三乙氧基甲硅烷基-1-乙基)-3-二-(9-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂壬基)己基]乙基三硫化物;二-[2-[4-(2-二乙氧基甲基甲硅烷基-1-乙基)-3-(7-三乙氧基甲硅烷基-3,4-二硫杂庚基)环己基]乙基]二硫化物。

[0094] 本发明的另一实施方式,描述了式(1)、(2)和(3),其中 R^1 和 R^3 每次出现时独立地选自具有1至约5个碳原子的二价烃片段,该二价烃片段包括其中一个氢原子被 Y^1 或 Y^2 基团取代的支化和直链的烷基、烯基、炔基、芳基或芳烷基; Y^1 和 Y^2 每次出现时独立地选自甲硅烷基($-\text{Si}X^1, X^2, X^3$); R^2 每次出现时为 $-(\text{CH}_2)_f-$ 表示的直链烷基,其中 f 为约0至约3的整数; R^4 每次出现时独立地选自3至约10个碳原子的多价烃片段,该多价烃片段是通过取代 $a+c+e$ 之和个氢原子得到的,且包括其中 $a+c+e-1$ 个氢被取代的环烷基或芳基; R^5 每次出现时独立地选自3至约10个碳原子的多价烃片段,该多价烃片段是通过取代 $c+e$ 之和个氢原子得到的,且包括其中 $c+e-1$ 个氢被取代的支化和直链的烷基、烯基、炔基、芳基和芳烷基; X^1 每次出现时独立地选自一组由 $-\text{OH}$ 和 $-\text{OR}^6$ 组成的可水解基团,其中 R^6 为任何具有1~5个碳原子的一价烃基,且包括支化或直链烷基、烯基、芳基或芳烷基; X^2 和 X^3 每次出现时独立地选取上述对 R^6 列出的基团,对上述 X^1 列出的基团和由硅烷醇缩合产生的含 $-\text{OSi}$ 的基团;下标 $a, b, c, d, e, f, m, n, o, p$ 和 x 每次出现时独立地如下给出: a 为1至约2; b 为1至约3; c 为1; d 为1至约3; e 为1; f 为0至约3; m 为1, n 为1至约10; o 为0至约1; p 为1,和 x 为1至约4。

[0095] 根据本发明的另一实施方案,将本发明的填料组合物中的30-99wt%硅烷化核多硫化物与70-1wt%的另一硅烷共混,该硅烷包括式(4)所示结构的硅烷:

[0096]
$$[\text{X}^1\text{X}^2\text{X}^3\text{SiR}^1\text{S}_x\text{R}^3\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3] \text{ (式4)}$$

[0097] 其中 R^1 和 R^3 每次出现时独立地选自具有1至约20个碳原子的二价烃片段,该二价烃片段包括其中一个氢原子被甲硅烷基($-\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$)取代的支化和直链的烷基、烯基、炔基、芳基或芳烷基; X^1 每次出现时独立地选自一组由 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^6$ 和 $\text{R}^6\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 组成的可水解基团,其中 R^6 为任何具有1~20个碳原子的一价烃基,且包括支化或直链烷基、烯基、芳基或芳烷基; X^2 和 X^3 每次出现时独立地选取上述对 R^6 列出的基团,对上述 X^1 列出的基团和由硅烷醇缩合产生的含 $-\text{OSi}$ 的基团。式(1)的硅烷化核多硫化物和式(4)的另

一硅烷的该混合物对应于约 0.43-99。在另一实施方案中,式(1)的硅烷化核多硫化物和式(4)的另一硅烷的混合物为约 1-19 的重量比。

[0098] 式(4)所述硅烷的代表性实例列于美国专利 3,842,111 中(该专利并入本文作为参考)中,且包括二-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物;二-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)三硫化物;二-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物;二-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)五硫化物;二-(3-二乙氧基甲基甲硅烷基丙基)二硫化物;二-(三乙氧基甲硅烷基甲基)二硫化物;二-(4-三乙氧基甲硅烷基苄基)二硫化物;二-(3-三乙氧基甲硅烷基苯基)二硫化物,等等。

[0099] 要求硫与 R^4 和 R^5 上的亚甲基结合,因为该亚甲基减轻了硅烷与填料和聚合物之间过度的空间相互作用。两个连续的亚甲基甚至进一步减轻空间相互作用并为硅烷的化学结构增添了柔性,从而增强了它在分子水平上适应定位和取向约束 (positional and orientational constraint) 的能力,该定位和取向约束是由橡胶和填料在相间的表面形态赋予的。当与 G^1 和 G^2 结合的硅原子和硫原子的总数从 3 增加到 4 和以上时,硅烷的柔性变得愈加重要。多硫基团直接与仲碳原子和叔碳原子连接的结构,环结构,特别是芳族结构是刚硬且空间位阻的。促进剂和固化剂本身不能容易地与多硫基团取向来影响反应,而且硅烷化核多硫化物本身不能容易地取向以满足在二氧化硅和聚合物上可用的结合位点。这往往会使硫基不与聚合物结合,由此降低了通过硅烷上的多个硫基将硅烷和聚合物多处结合的机理所产生的效率。

[0100] 填料中其他硅烷的作用是占据二氧化硅表面上的位点,这有助于分散二氧化硅和偶联聚合物。

[0101] 本发明的填料可用作液体硅烷的载体和其中硅烷化核多硫化物能够与表面反应或连接的弹性体的增强填料。用作载体的填料应该不与硅烷化核多硫化物反应。填料的非反应性质由使用有机溶剂将硅烷化核多硫化物萃取至大于负载的硅烷的 50% 的能力来说明。萃取步骤在美国专利 6,005,027 中给出,其在此引入作为参考。载体包括但不限于,多孔有机聚合物、炭黑、硅藻土,和如美国专利 6,005,027 中所述的二氧化硅,该二氧化硅的特征在于当在 105°C 取出时和当在 500°C 取出时二氧化硅在 3502cm^{-2} 的红外吸收之间的差值相对低,小于 1.3。在一种实施方案中,可负载在载体上的硅烷化核多硫化物和任选的式(4)的其他硅烷的量为 0.1-70%。在另一实施方案中,负载在载体上的硅烷化核多硫化物和任选的式(4)的其他硅烷的浓度为 10-50%。在仍然另一实施方案中,填料是粒状填料。

[0102] 可用于本发明的增强填料包括其中硅烷与填料表面反应的填料。填料的代表性实例包括但不限于,无机填料、硅质填料、金属氧化物例如二氧化硅(热解的和/或沉淀的)、钛、铝硅酸盐和氧化铝、粘土和滑石等。粒状的沉淀二氧化硅可用于该目的,特别是当二氧化硅具有反应性表面硅醇时。在本发明的一种实施方案中,0.1-20%的硅烷化核多硫化物和任选的式(4)的其他硅烷以及 80-99.9%的二氧化硅或其他增强填料的组合用于增强各种橡胶产品,包括轮胎的胎面。在另一实施方案中,填料包含约 0.5-约 10%的式(1)的硅烷化核多硫化物和任选的式(4)的第二硅烷以及约 90-约 99.5wt%的粒状填料。在本发明的另一实施方案中,氧化铝可单独与硅烷化核多硫化物使用,或者与二氧化硅和硅烷化核多硫化物组合使用。术语氧化铝在本申请中可描述为三氧化二铝或者 Al_2O_3 。在本发明的另一实施方案中,填料可以为水合的形式。

[0103] 汞孔隙率表面积是通过汞孔隙率仪测得的比表面积。使用该方法,在热处理去除挥发物之后,汞渗透到样品的孔隙中。设定条件可适当描述为:使用约 100 毫克的样品;在约 2 小时内于 105℃和环境大气压下去除挥发物;测量范围为环境压力至约 2000 巴的压力。此测量方法可按照 Winslow, Shapiro 在 ASTM 公告,第 39 页 (1995) 中所描述的方法或按照 DIN 66133 进行。对于此测量方法,可以使用 CARLO-ERBA 孔隙率仪 2000。二氧化硅的平均汞孔隙率比表面积应该为约 $100 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ 。

[0104] 按照这种汞孔隙率测量方法,本文认为,二氧化硅、氧化铝和硅铝酸盐的合适的孔径分布为:5%或更少的孔的直径小于约 10 纳米、约 60%至约 90%的孔的直径为约 10 至约 100 纳米、约 10%至约 30%的孔的直径为约 100 至约 1,000 纳米、且 5 约%至约 20%的孔的直径大于约 1,000 纳米。

[0105] 可以预期,二氧化硅的平均极限粒度,通过电子显微镜测得例如为约 10 至约 50nm,但二氧化硅颗粒的尺寸可以更小或更大。可以考虑在本发明中使用各种市售可得的二氧化硅,如来自 PPG Industries 的 HI-SIL 商标下的牌号 HI-SIL 210、243 等;得自 Rhone-Poulenc 的二氧化硅,如牌号 ZEOSIL1165MP;得自 Degussa 的二氧化硅,如牌号 VN2 和 VN3 等;以及得自 Huber 的二氧化硅,如牌号 HUBERSIL 7 8745。

[0106] 在本发明的一种实施方式中,填料组合物可以利用具有硅质填料如二氧化硅、氧化铝和/或硅铝酸盐并结合炭黑增强颜料的硅烷化核多硫化物。在本发明的另一实施方式中,填料组合物可以包括如下物质的粒状填料混合物:约 15 至约 95wt%硅质填料和约 5 至约 85wt%炭黑以及 0.1-约 19wt%的硅烷化核多硫化物,其中炭黑的 CTAB 值为约 80~150。在本发明的又一实施方式中,期望使用的硅质填料与炭黑的重量比为至少约 3/1,在另一种实施方式中,硅质填料与炭黑的重量比为至少约 10/1。在本发明的又一实施方式中,硅质填料与炭黑的重量比范围可以为约 3/1 至约 30/1。

[0107] 在本发明的一种实施方案中,填料可以包括约 60-约 95wt%的二氧化硅、氧化铝和/或铝硅酸盐和相应的约 40-约 5wt%炭黑,以及约 0.1-20wt%本发明的硅烷化核多硫化物和任选的第二硅烷,条件是这些组分的混合物合计为 100%。硅质填料和炭黑可以进行预混、或在制造硫化橡胶时一起共混。

[0108] 填料对与其混合的硅烷可以是基本上惰性的,如在炭黑或有机聚合物的情形中;或者填料对与其混合的硅烷可以是反应性的,例如在载体具有金属羟基表面官能团(例如,二氧化硅和其他具有表面硅烷醇官能团的硅质颗粒)的情形中。

[0109] 根据本发明的又一实施方案,提供了一种橡胶组合物,其包含:

[0110] (a) 橡胶组分;

[0111] (b) 具有式 (1) 的硅烷化核多硫化物的自由流动填料组合物;

[0112] (c) 和任选的式 (4) 的第二硅烷。

[0113] 硅烷化核多硫化物硅烷和任选的其他硅烷偶联剂可以在加入橡胶混合物中之前与填料颗粒预先混合或预先反应,或者在橡胶和填料加工或者混合阶段期间加入到橡胶混合物中。如果在橡胶和填料混合或者加工阶段期间将硅烷化核多硫化物硅烷和任选的其他硅烷以及填料单独加入到橡胶混合物中,则认为硅烷化核多硫化物硅烷随后与填料以原位方式结合。

[0114] 根据本发明的另一实施方案,提供了一种固化的橡胶组合物,其包含:

[0115] (a) 橡胶组分；

[0116] (b) 具有式 (1) 的硅烷化核多硫化物的自由流动填料组合物；

[0117] (c) 任选的式 (4) 的硅烷；

[0118] (d) 固化剂；和

[0119] (e) 任选的其他添加剂。

[0120] 可与本发明的填料组合物一起使用的橡胶包括硫可硫化橡胶，其包含共轭二烯均聚物和共聚物，及至少一种共轭二烯和芳族乙烯基化合物的共聚物。制备橡胶组合物的适宜的有机聚合物是本领域熟知的且描述在各种教科书中，包括 The Vanderbilt Rubber Handbook, Ohm R. F. (R. T. Vanderbilt Company, Inc., 1990), 和 Manual For The Rubber Industry (橡胶工业手册), Kempermann, T 和 Koch S. Jr. (Bayer AG, Leverkusen, 1993)。

[0121] 在本发明的一种实施方案中，本文使用的聚合物是溶液制备的苯乙烯-丁二烯橡胶 (SSBR)。在本发明的另一实施方案中，该溶液制备的 SSBR 通常具有的结合苯乙烯的含量范围为 5 ~ 50%，在另一实施方案为 9 ~ 36%。根据本发明的另一实施方案，聚合物可以选自乳液制备的苯乙烯-丁二烯橡胶 (ESBR)，天然橡胶 (NR)，乙烯-丙烯共聚物 and 三元共聚物 (EP, EPDM)，丙烯腈-丁二烯橡胶 (NBR)，聚丁二烯 (BR)，等等，以及它们的混合物。

[0122] 在另一实施方式中，橡胶组合物含有至少一种二烯类弹性体、或橡胶。合适的共轭二烯包括但不限于，异戊二烯和 1,3-丁二烯，合适的乙烯基芳族化合物包括但不限于，苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。聚丁二烯可以具有的特征是主要（通常占约 90wt%）以顺式-1,4-丁二烯形式存在，但其他组分也可以用于本文所述的目的。

[0123] 因此，橡胶为可硫固化的橡胶。这类基于二烯的弹性体、或橡胶可选自，例如以下的至少一种：顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶（天然的和/或合成的）、乳液聚合制备的苯乙烯/丁二烯共聚物橡胶、有机溶液聚合制备的苯乙烯/丁二烯橡胶、3,4-聚异戊二烯橡胶、异戊二烯/丁二烯橡胶、苯乙烯/异戊二烯/丁二烯三元共聚物橡胶、顺式-1,4-聚丁二烯、中等乙烯基含量聚丁二烯橡胶（35%~50%的乙烯基）、高乙烯基含量聚丁二烯橡胶（50%~75%的乙烯基）、苯乙烯/异戊二烯共聚物、乳液聚合制备的苯乙烯/丁二烯/丙烯腈三元共聚物橡胶和丁二烯/丙烯腈共聚物橡胶。对于某些应用，可以使用乳液聚合获得的苯乙烯/丁二烯 (ESBR)，其具有约 20 ~ 28% 结合苯乙烯的相对常规的苯乙烯含量，或者可以使用具有中等至较高结合苯乙烯含量，即 30 ~ 45% 结合苯乙烯含量的 ESBR。

[0124] 在三元共聚物中含有 2 ~ 40wt% 结合丙烯腈的乳液聚合制备的苯乙烯/丁二烯/丙烯腈三元共聚物橡胶也预计作为基于二烯的橡胶用于本发明。

[0125] 硫化橡胶组合物应该含有足够量的填料，以产生合理的高模量和高耐磨性。在本发明的一种实施方式中，填料的总重量可以低至每 100 份约 5 ~ 100 份 (phr)。在另一实施方式中，填料的总重量为约 25phr 至约 85phr，并且在另一实施方式中使用至少一种沉淀二氧化硅作为填料。该二氧化硅的特征在于，其 BET 表面积使用氮气测量时为约 40 ~ 600m²/g。在本发明的一种实施方式中，二氧化硅的 BET 表面积为约 50 至约 300m²/g。测量表面积的方法描述在 Journal of the American Chemical Society, 第 60 卷, 第 304 页 (1930)。该二氧化硅通常还可具有如下特征，其邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 的吸附值为 100 ~ 350，更通常为 150 ~ 300。另外，可以预期，二氧化硅以及前述氧化铝和硅铝酸盐的 CTAB 表面积为 100 ~ 220。CTAB 表面积是外表面积，通过 pH 值为 9 的鲸蜡基三甲基溴化铵进行评价。该

方法描述于 ASTM D 3849。

[0126] 本发明的橡胶组合物通过在将填料组合物混炼到有机聚合物之前、之中或之后将一种或多种硅烷化核多硫化物硅烷和任选的其它硅烷与有机聚合物混合而制备。在将填料组合物混炼到有机聚合物之前或之中可以加入硅烷化核多硫化物硅烷和任选的其它硅烷,因为这些硅烷有助于并改进填料的分散。在另一实施方式中,硅烷化核多硫化物硅烷在所得的混合物中存在的总量应该为每 100 重量份有机聚合物约 0.05 ~ 约 25 重量份(phr);在另一实施方式中为 1 ~ 10phr。在又一实施方式中,填料的用量范围可以是约 5 至约 120phr,在另一实施方式中,填料的用量范围可以是约 25 至约 110phr,或者约 25 至约 105phr。

[0127] 实际上,硫硫化橡胶产品通常可这样制备:以连续逐步的方式,热机械混合橡胶和各种成分,然后将已混炼的橡胶成形和固化,形成硫化产品。首先,对于橡胶与各种成分(通常不包括硫和硫化促进剂(统称为“固化剂”))的前述混合而言,橡胶与各种橡胶混炼成分通常在合适的混合器中,在至少一个,常常(在二氧化硅填充的低滚动阻力(rolling resistant)轮胎的情形下)两个或更多个热机械预混步骤中进行混合。这种预混称作非生产性混合或非生产性混合步骤或阶段。这种预混通常在约 140°C ~ 200°C,且对于某些组合物约 150°C ~ 170°C 的温度下进行。在此预混步骤之后,在有时称作生产性混合阶段的最终混合阶段中,通常在 50°C ~ 130°C 的较低温度,将固化剂、可能的一种或多种另外的成分与橡胶混炼胶(rubber compound)或组合物进行混合,从而防止或延缓硫可固化橡胶的过早固化(有时称作焦烧)。通常将有时称作橡胶混炼胶或组合物的橡胶混合物冷却(有时在前述各混合步骤之间的中间研磨混合步骤之后或之中)至例如约 50°C 或更低的温度。在需要模塑和固化橡胶时,将橡胶放入至少约 130°C 至最高约 200°C 的合适模具中,这导致橡胶通过硅烷化核多硫化物硅烷上含 S-S 键的基团(即,二硫化物、三硫化物、四硫化物等;多硫化物)以及橡胶混合物中的任何其他游离硫源而硫化。

[0128] “热机械混合”是指以下现象:在高剪切条件下在橡胶混合物中,由于在高剪切混合机中混合橡胶混炼胶,或橡胶混炼胶本身及橡胶混炼成分的某些共混物,而产生的剪切力和相关的摩擦作用,温度自动升高,即“热起来”。在混合和固化工艺的各步骤中可发生几种化学反应。

[0129] 第一种反应是相对较快的反应,本文认为其发生在填料和硅烷化核多硫化物的硅烷氧化物基团之间。这种反应可在较低温度,例如约 120°C 下进行。本文认为,第二种反应是硅烷化核多硫化物硅烷的含硫部分与硫可硫化橡胶之间在较高温度如超过约 140°C 发生的反应。

[0130] 可以使用另一种硫源,如单质硫的形式,例如但不限于 S_8 。本文认为硫给体是在约 140°C 至约 190°C 的温度范围内释放出游离或单质硫的含硫化合物。这种硫给体可以是,例如但不限于,在其多硫桥中具有至少两个相连硫原子的多硫化物促进剂和有机硅烷多硫化物。游离硫源在混合物中的加入量可相对独立于前述硅烷化核多硫化物硅烷的添加而进行选择加以控制或操纵。因此,例如,可通过硫源的加入量以及相对其他成分在橡胶混合物中的加入顺序来控制硫源的独立加入。

[0131] 在本发明的一种实施方式中,橡胶组合物可因此包含约 100 重量份橡胶(phr)的至少一种硫可硫化橡胶(选自共轭二烯均聚物和共聚物及至少一种共轭二烯和芳族乙烯

基化合物的共聚物),和约 5 ~ 100phr、优选约 25 ~ 80phr 的至少一种填料,至多约 5phr 的固化剂,以及约 0.05 至约 25phr 的至少一种本发明所述的硅烷化核多硫化物硅烷。

[0132] 在另一实施方式中,填料组合物包含占填料组合物总重量约 1 至约 85wt% 的炭黑,和占填料组合物总重量 2 至约 20 重量份的至少一种本发明的硅烷化核多硫化物硅烷。

[0133] 可以通过以下步骤制备橡胶组合物:在第一热机械混合步骤中,首先将橡胶、填料和硅烷化核多硫化物硅烷,或者橡胶、用全部或部分硅烷化核多硫化物硅烷预处理的填料和任何余下的硅烷化核多硫化物硅烷在约 140°C 至约 200°C 的温度混合约 2 至约 20 分钟。在第一热机械混合步骤中,将用全部或部分硅烷化核多硫化物硅烷预处理的填料和任何余下的硅烷化核多硫化物硅烷在约 140°C 至约 200°C 的温度混合约 4 ~ 15 分钟。任选地,然后在另一热机械混合步骤中在约 50°C 加入固化剂并混合约 1 至约 30 分钟。然后再将温度加热至约 130°C 至约 200°C,在约 5 至约 60 分钟内完成固化。

[0134] 本发明的另一实施方式中,该方法还包括其他步骤,即制备有胎面的轮胎或硫可硫化橡胶的组件,然后在约 130°C 至约 200°C 的温度下硫化该组件,其中所述胎面由根据本发明制备的橡胶组合物构成。

[0135] 在本发明的橡胶组合物可加入其他任选的成分,包括固化助剂,即硫化合物,包括活化剂、延迟剂和促进剂、加工添加剂如油类、增塑剂、增粘树脂、二氧化硅、其他填料、颜料、脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧化剂和抗臭氧剂、胶溶剂、和增强材料如炭黑,等等。根据打算的用途和所选用的硫可硫化物质选择这些添加剂,并且这种选择在本领域技术人员知识范围,这些添加剂需要的量也是本领域技术人员知道的。

[0136] 硫化可在其他硫类硫化剂存在下进行。合适的硫类硫化剂的实例包括,例如单质硫(游离硫)或硫给体硫化剂,例如,氨基二硫化物、聚合物多硫化物、或通常在最终生产性橡胶组合物混合步骤中加入的硫烯烃加成物。本领域常用的硫类硫化剂在使用或加入生产性混合步骤时的量为约 0.4 至约 3phr,在某些情况下,甚至可高达约 8phr,在一种实施方式中为约 1.5 至约 2.5phr 和其间的子区间,在另一实施方式中为 2 至约 2.5phr 和其间的子区间。

[0137] 任选地,本文中可以使用硫化促进剂,即额外的硫给体。应理解的是,所述硫化促进剂可包括以下实例:苯并噻唑、二硫化烷基秋兰姆、胍衍生物和硫代氨基甲酸酯。这种促进剂的代表可以为,但不限于,巯基苯并噻唑(MBT)、二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)、一硫化四甲基秋兰姆(TMTM)、二硫化苯并噻唑(MBTS)、二苯胍(DPG)、二硫代氨基甲酸锌(ZBEC)、二硫化烷基酚、异丙基黄原酸锌(ZIX)、N-二环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺(DCBS)、N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺(CBS)、N-叔丁基-2-苯并噻唑亚磺酰胺(TBBS)、N-叔丁基-2-苯并噻唑亚磺酰亚胺(N-tert-butyl-2-benzothiazolesulfenimide;TBSI)、二硫化四苄基秋兰姆(TBzTD)、二硫化四乙基秋兰姆(TETD)、N-氧代二亚乙基苯并噻唑-2-亚磺酰胺、N,N-二苯硫脲、二硫代氨基甲酰亚磺酰胺、N,N-二异丙基苯并噻唑-2-亚磺酰胺、锌-2-巯基甲苯并咪唑(zinc-2-mercaptotoluimidazole)、二硫代双(N-甲基哌嗪)、二硫代双(N-β-羟基乙基哌嗪)和二硫代双(二苄基胺)。其他额外硫给体可以是,例如秋兰姆和吗啉衍生物。这些给体的代表例如,但不限于,二硫化二吗啉、四硫化二吗啉、二硫化四甲基秋兰姆、苯并噻唑基-2,N-二硫代酰吗啉、硫塑料、六硫化二亚戊基秋兰姆、和二硫化己内酰胺。

[0138] 促进剂可用于控制硫化所需的时间和 / 或温度及改进硫化橡胶的性能。在一种实施方案中,可以使用单一的促进剂体系,即主促进剂。通常,所用主促进剂的总用量在一种实施方式中为约 0.5 至约 4phr 和其间的子区间,在另一实施方式中为约 0.8 至约 1.5phr 和其间的子区间。可以使用主促进剂与辅助促进剂的组合以活化和提高硫化橡胶的性能,其中辅助促进剂的用量较少(约 0.05 至约 3phr 和其间的子区间)。可以使用延迟作用促进剂。也可使用硫化延迟剂。合适种类的促进剂为胺、二硫化物、胍、硫脲、噻唑、秋兰姆、亚磺酰胺、二硫代氨基甲酸盐(酯)和黄原酸盐(酯)。在一种实施方式中,主促进剂为亚磺酰胺。如果使用辅助促进剂,那么辅助促进剂可以为胍、二硫代氨基甲酸盐(酯)和 / 或秋兰姆化合物。优选地,使用四苄基秋兰姆二硫化物作为辅助促进剂与 N-叔丁基-2-苯并噻唑亚磺酰胺相结合,其中使用或者不使用二苯基胍。四苄基秋兰姆二硫化物是优选的促进剂,因为它不会引起亚硝化剂如四甲基秋兰姆二硫化物的产生。

[0139] 如果使用的话,增粘树脂的典型用量为约 0.5 至约 10phr 和其间的子区间,通常为约 1 至约 5phr 和其间的子区间。加工助剂的常用量为约 1 至约 50phr 和其间的子区间。这些加工助剂可包括,例如,芳族加工油、环烷类加工油、和 / 或链烷类加工油。抗氧化剂的常用量为约 1 至约 5phr。代表性的抗氧化剂可为例如,二苯基-对苯二胺、和例如 The Vanderbilt Rubber Handbook (Vanderbilt 橡胶手册) (1978),第 344 ~ 346 页上所公开的其他抗氧化剂。抗臭氧剂的常用量为约 1 至约 5phr 和其间的子区间。如果使用,脂肪酸(可包括硬脂酸)的常用量为约 0.5 至约 3phr 和其间的子区间。氧化锌的常用量为约 2 至约 5phr。蜡的常用量为约 1 至约 5phr 和其间的子区间。常使用微晶蜡。胶溶剂的常用量为约 0.1 至约 1phr 和其间的子区间。常用的胶溶剂可为例如五氯硫酚和二苯甲酰氨基二苯基二硫。

[0140] 本发明的橡胶组合物可用于各种用途。例如,它可用于各种轮胎混炼胶、挡风雨条和鞋底。在本发明的一种实施方式中,本文所述的橡胶组合物特别可用于轮胎胎面,但也可以用于轮胎的所有其他部分。这些轮胎可通过各种已知方法进行制造、成形、模塑和固化,这对本领域熟练技术人员是显而易见的。

实施例

[0141] 下面列出的实施例说明本文描述的硅烷在二氧化硅填充的橡胶中作为偶联剂的性能上相对于现有技术中的那些硅烷具有显著优势。

[0142] 实施例 1

[0143] (2-三乙氧基甲硅烷基乙基)-二-(7-三乙氧基甲硅烷基-3,4-二硫杂庚基)

[0144] 环己烷的制备

[0145] 本实施例说明,由含有两个乙烯基的硅烷通过形成中间体硫代乙酸硅烷来制备硅烷化核二硫化物。(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)二乙烯基环己烷是通过含氢硅烷化(hydrosilation)制备的。在配备磁力搅拌棒、温度探头 / 控制器、加热套、加液漏斗、冷凝器、和空气入口的 5 升三颈圆底烧瓶中装入 1,2,4-三乙烯基环己烷 (2001.1g, 12.3mol) 和 VCAT 催化剂 (1.96g, 0.01534g 铂)。通过空气入口将空气鼓泡至乙烯基硅烷中,其中进气管低于硅烷表面。将反应混合物加热至 110℃,并在 3.5 小时内加入三甲氧基硅烷 (1204g, 9.9mol)。将反应混合物的温度升至最高值为 130℃。将反应混合物冷却至室温,并加入 1,

3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯(3g,0.004mol)。将反应混合物于122℃和1mmHg压力下蒸馏,得到1427g(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)二乙烯基环己烷。收率为51%。

[0146] 通过酯交换制备(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)二乙烯基环己烷。在配备磁力搅拌棒、温度探头/控制器、加热套、加液漏斗、蒸馏头和冷凝器、和氮气入口的3升三颈圆底烧瓶中装入(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)二乙烯基环己烷(284g,2.33mol)、乙醇钠/乙醇(49g,21%乙醇钠,购自Aldrich Chemical)和乙醇(777g,16.9mol)。将反应混合物加热,在大气压下,通过蒸馏除去甲醇和乙醇。随后粗产物于106℃和0.4mmHg下减压蒸馏,得到675g产物,89%收率。

[0147] 通过向二乙烯基硅烷中加入硫代乙酸制备(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)双-(3-硫杂-4-氧代戊基)环己烷。在配备磁力搅拌棒、温度探头/控制器、加热套、加液漏斗、冷凝器、空气入口和氢氧化钠洗涤器的1升三颈圆底烧瓶中装入硫代乙酸(210g,2.71mol)。于室温下,通过加液漏斗,经30分钟缓慢加入(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)二乙烯基环己烷(400g,1.23mol)。该反应为放热反应。混合物的温度升至94.6℃。将混合物搅拌2.5小时,并冷却至38.8℃。加入另外的硫代乙酸(10g,0.13mol),并观察到反应轻微放热。将反应混合物于约25℃搅拌过夜(18小时)。分析表明,反应混合物含有小于2%的硫代乙酸。其总体纯度为91%。使用Kugel装置,在减压下,通过蒸馏进一步纯化反应混合物。

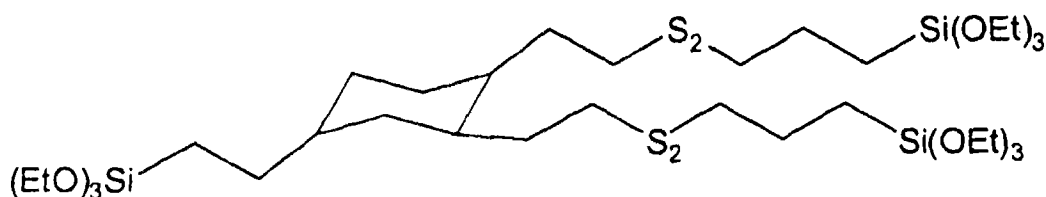
[0148] 通过从(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)-二-(3-硫杂-4-氧代戊基)环己烷除去乙酰基,制备二巯基硅烷中间体。在配备磁力搅拌棒、温度探头/控制器、加热套、加液漏斗、蒸馏头和冷凝器、10-塔板Oldershaw塔和氮气入口的5升三颈圆底烧瓶中装入(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)-二-(3-硫杂-4-氧代戊基)环己烷(2000g,4.1mol)、乙醇(546.8g,11.8mol)和乙醇钠/乙醇(108g,21%乙醇钠在乙醇中)。反应混合物的pH为约8。将反应混合物加热至88℃,持续24小时,以从反应混合物中除去乙酸乙酯和乙醇。分两次将乙醇(1升)加入到混合物中,通过加入21%乙醇钠/乙醇(21g),反应混合物的pH增至约10,并再加热6.5小时。将反应混合物冷却,随后加压过滤。在小于95℃的温度和1mmHg压力下,汽提反应混合物。将汽提过的产物过滤,得到(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)-二-(2-巯基乙基)环己烷(1398g,3.5mol,86%收率)。

[0149] 通过将二巯醇硅烷和碱、硫和3-氯丙基三乙氧基硅烷反应制备产物(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)-二-(7-三乙氧基甲硅烷基-3,4-二硫杂庚基)环己烷、相关低聚物和多硫化物,以及二-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物的混合物。在配备磁力搅拌棒、温度探头/控制器、加热套、加液漏斗、蒸馏头和Friedrich冷凝器、和氮气入口的3升圆底烧瓶中装入(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)-二-(2-巯基乙基)环己烷(504.3g,1.28mol)。在快速搅拌的同时,加入21%乙醇钠的乙醇溶液(829g,2.56mol),另外150g乙醇和硫(升华的粉末,得自Aldrich Chemical,86.4g,2.7mol)。将溶液回流3.5小时,然后在1.5小时内加入3-氯丙基三乙氧基硅烷(616.5g,2.56mol)并接着回流17.5小时。将溶液冷却并通过2微米过滤器,然后是0.1微米过滤器进行加压过滤。接着在60℃和9mmHg下汽提滤液以除去乙醇。通过HPLC分析产物(1027g),在图1示出了色谱图。

[0150] (2-三乙氧基甲硅烷基乙基)-二-(7-三乙氧基甲硅烷基-3,4-二硫杂庚基)环

己烷的一种异构体具有以下结构：

[0151]



[0152]

实施例 2

[0153] (2-三乙氧基甲硅烷基乙基)-二-(7-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂壬

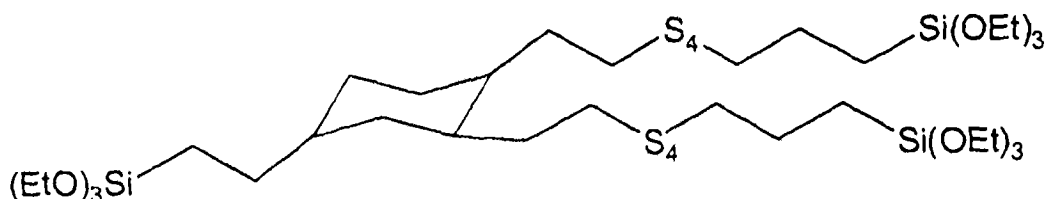
[0154] 基)环己烷的制备

[0155] 通过实施例 1 描述的方法制备二硫醇硅烷中间体, (2-三乙氧基甲硅烷基乙基)二(2-巯基乙基)环己烷。

[0156] 通过将二硫醇硅烷和碱、硫和 3-氯丙基三乙氧基硅烷反应制备产物 (2-三乙氧基甲硅烷基乙基)-二-(7-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂壬基)环己烷、相关低聚物和多硫化物, 以及二-(三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物混合物。在配备磁力搅拌棒、温度探头/控制器、加热套、加液漏斗、蒸馏头和 Friedrich 冷凝器、和氮气入口的 5 升圆底烧瓶中装入 (2-三乙氧基甲硅烷基乙基)-二-(2-巯基乙基)环己烷 (596.3g, 1.5mol)。在快速搅拌的同时, 加入 21% 乙醇钠的乙醇溶液 (979.0g, 3.0mol), 另外 600g 乙醇和硫 (升华的粉末, 得自 Aldrich Chemical, 290.0g, 9.1mol)。将溶液回流过夜, 然后加入 3-氯丙基三乙氧基硅烷 (740.0g, 3.07mol) 并回流 16 小时。将溶液冷却并通过 0.1 微米过滤器进行加压过滤。然后使用 Rotavapor (旋转蒸发器) 汽提滤液以除去乙醇。通过 HPLC、NMR 和 GC 分析产物 (1375g)。

[0157] (2-三乙氧基甲硅烷基乙基)-二-(7-三乙氧基甲硅烷基-3,4,5,6-四硫杂壬基)环己烷的一种异构体具有以下结构：

[0158]



[0159]

比较例 A-E, 实施例 3-7

[0160]

硅烷在低滚动阻力轮胎胎面配制物中的应用

[0161] 使用如表 1 所述的模拟 (model) 低滚动阻力轿车轮胎胎面配制物以及混合方法来评价本发明硅烷的代表性实例。实施例 2 中的硅烷按照如下方式, 在腔容积为 103 立方英寸 (1690 立方厘米) 的“B”Banbury® (Farrell Corp.) 混合器中进行混合。橡胶的混合分两步进行。混合器在开启时, 速度为 80rpm, 且冷却水为 71°C。将橡胶聚合物加入到混合器中, 然后夯实 (ram down) 混合 30 秒。将二氧化硅和表 1 的母炼胶中除硅烷和油以外的其他成分加入到混合器中, 然后夯实混合 60 秒。将混合器速度降至 35rpm, 接着将母炼胶中的硅烷和油加入到混合器中, 然后夯实 60 秒。将混合器进口除尘, 并将各种成分夯实混合, 直至温度达到 149°C。接着将各种成分再混合 3 分 30 秒。调节混合器速度, 以将温度保持在 152 到 157°C 之间。倒出橡胶 (从混合器取出), 在设定温度为约 85°C~88°C 的辊炼机

中制成片材,然后冷却至室温。

[0162] 在第二步,将母炼胶再装入混合器中。混合器的速度为 80rpm,冷却水设定为 71℃,且批次压力设定为 6MPa。将母炼胶夯实混合 30 秒,然后使母炼胶的温度升至 149℃,然后将混合器的速度降至 32rpm。将橡胶在 152 ~ 157℃ 的温度混合 3 分 20 秒。混合后,倒出橡胶(从混合器取出),在设定温度为约 85℃~88℃ 的辊炼机中制成片材,然后冷却至室温。

[0163] 在加热至 48℃~52℃ 的 15 厘米 × 33 厘米双辊磨中,将母炼胶和固化剂进行混合。将硫和促进剂加入到橡胶(母炼胶)中,在辊炼机中充分混合,然后制成片材。在片材固化之前,将其冷却至室温 24 小时。固化条件为 160℃、20 分钟。将实施例 2 的硅烷混配到按照前述工艺的轮胎胎面配制物中。将在实施例 2 中制备的硅烷的性能与在现有技术中使用的硅烷,双-(3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙基)二硫化物(TESPD),和丙基三乙氧基硅烷,对比例 A-E 的性能进行比较。测试程序在以下 ASTM 方法中描述:

[0164]	Mooney 焦烧	ASTM D 1646
[0165]	Mooney 粘度	ASTM D 1646
[0166]	振荡盘式流变仪(ODR)	ASTM D2084
[0167]	储能模量,损耗模量,	
[0168]	拉伸和伸长率	ASTM D412 和 D224
[0169]	DIN 磨损	DIN 规程 53516
[0170]	积热(buildup)	ASTM D623
[0171]	永久应变百分数	ASTM D623
[0172]	肖氏 A 硬度	ASTM D2240

[0173] 将测试程序的结果列表于下表 1。

[0174] 实施例 3-7 的结果列于表 1,显示了本发明的硅烷化核多硫化物、TESPD 和丙基三乙氧基硅烷的性能参数。用包含实施例 2 的硅烷的填料组合物混配的橡胶的物理性质始终且显著高于对照硅烷。

[0175] 包含本发明的硅烷化核多硫化物硅烷的填料组合物赋予二氧化硅填充的弹性体组合物出色的性能,包括二氧化硅和橡胶的较佳的偶联,显示为较高的增强指数。此较佳的增强指数转化为橡胶组合物的和由这些橡胶制造的制品的性能改进。

[0176] 实施例 8

[0177] 将得自 Rhone-Poulenc of Lyon, France 的具有以下性能的 Zeosil 1165MP 二氧化硅(50 克)倒入 1 升广口瓶(wide-mouthed jar)中。

[0178]	特征	数值
[0179]	BET 表面积	180m ² /g
[0180]	CTAB 表面积	160m ² /g
[0181]	DOP 吸附	270ml/100 克
[0182]	105℃ 的失水量	6%
[0183]	1000℃ 的灼烧损失	10.5%
[0184]	SiO ₂	98.5%
[0185]	Al ₂ O ₃	0.4%

[0186] pH 6.5

[0187] 将该敞开的瓶置于 105℃ 的通风烘箱中并且保持干燥 4 小时。红外吸收差值为 1.12。向热的二氧化硅中加入一份得自实施例 2 的硅烷化核多硫化物 (50 克), 将瓶密闭并且用手振荡 30 秒。所得的混配物为干燥的自由流动固体, 其没有粘结在容器壁上。

[0188] 在配备有 250 圆底烧瓶的 100ml Soxhlet 萃取装置中进行萃取试验。将硅烷化核多硫化物和二氧化硅混合物 (30 克) 放入纸柱体 (paper cartridge) 中并且将干燥分析等级的丙酮放入烧瓶中。在从回流开始的 2 小时内进行萃取试验。用加热套将烧瓶加热至 88℃。在防爆炉中在 110℃ 将柱体干燥至恒重。重量损失以可萃取的硅烷的百分数计算。

[0189] 得自实施例 2 的硅烷化核多硫化物和二氧化硅的混合物是二氧化硅用作载体的例子。

[0190] 实施例 9

[0191] 将得自 Rhone-Poulenc of Lyon, France 的具有以下性能的 Zeosil 1165MP 二氧化硅 (50 克) 倒入 1 升广口瓶中。

[0192]	特征	数值
[0193]	BET 表面积	180m ² /g
[0194]	CTAB 表面积	160m ² /g
[0195]	DOP 吸附	270ml/100 克
[0196]	105℃ 的失水量	6%
[0197]	1000℃ 的灼烧损失	10.5%
[0198]	SiO ₂	98.5%
[0199]	Al ₂ O ₃	0.4%
[0200]	pH	6.5

[0201] 向二氧化硅中加入一份得自实施例 2 的硅烷化核多硫化物 (4.25 克), 将该广口瓶密闭并且用手振荡 10 分钟。将瓶打开, 使用加热套将硅烷化核多硫化物和二氧化硅加热至 140℃ 1 小时, 并且使用机械混合器和金属搅拌轴剧烈搅拌。将二氧化硅加热意在驱使硅烷化核多硫化物与二氧化硅反应并且除去形成的乙醇。所得的混配物是干燥的自由流动固体, 其没有粘结在容器壁上。这是这样的混合物的实例: 其中硅烷化核多硫化物和二氧化硅反应形成其中这两种组分彼此共价连接的制品。

[0202] 实施例 10

[0203] 将得自 DeGussa AG of Frankfurt, Germany 的具有以下性能的 SIPERNAT 22 二氧化硅 (50 克) 倒入 1 升广口瓶中。

[0204]	特征	数值
[0205]	BET 表面积	180m ² /g
[0206]	CTAB 表面积	160m ² /g
[0207]	DOP 吸附	300ml/100 克
[0208]	105℃ 下的失水量	6%
[0209]	1000℃ 下的灼烧损失	11%
[0210]	SiO ₂	98%
[0211]	Al ₂ O ₃	0%

[0212] pH 6.0

[0213] 向二氧化硅中加入一份得自实施例 1 的硅烷化核多硫化物 (2 克), 将该广口瓶密闭并且用手振荡 10 分钟。将瓶打开, 使用加热套将硅烷化核多硫化物和二氧化硅加热至 140℃ 1 小时, 并且使用机械混合器和金属搅拌轴剧烈搅拌。将二氧化硅加热意在驱使硅烷化核多硫化物与二氧化硅反应并且除去形成的乙醇。

[0214] 所得的混配物是干燥的自由流动固体, 其没有粘结在容器壁上。这是这样的混合物的实例: 其中硅烷化核多硫化物和二氧化硅反应形成其中这两种组分彼此共价连接的制品。

[0215] 实施例 11

[0216] 将得自 Columbian Chemical in Marietta, Georgia 的具有以下性能的 N330 炭黑 (100 克) 倒入 1 升广口瓶中。

[0217] 特征 数值

[0218] BET 表面积 $83\text{m}^2/\text{g}$

[0219] CTAB 表面积 $82\text{m}^2/\text{g}$

[0220] 碘值 $82\text{m}^2/\text{g}$

[0221] 将含有 N330 炭黑的敞开的广口瓶放入 120℃ 的通风烘箱中并且干燥 2 小时。向热的炭黑中加入一份得自实施例 2 的硅烷化核多硫化物 (50 克), 将瓶密闭并且用手振荡 10 分钟。所得混配物是干燥并且自由流动的黑色粉末。

[0222] 在配备有 250 圆底烧瓶的 100ml Soxhlet 萃取装置中进行萃取试验。将硅烷化核多硫化物和碳混合物 (30 克) 放入纸柱体中并且将干燥分析等级的丙酮放入烧瓶中。在从回流开始的 2 小时内进行萃取试验。用加热套将烧瓶加热至 88℃。在 110℃ 的防爆炉中将柱体干燥至恒重。重量损失以可萃取的硅烷的百分数计算。

[0223] 得自实施例 2 的硅烷化核多硫化物和炭黑的混合物是填料用作载体的实例。N330 是用于弹性体组合物的增强填料。在液体硅烷从弹性体组合物中的炭黑上解吸之后, 炭黑充当增强填料。

[0224] 实施例 12

[0225] 硅烷化核多硫化物和二氧化硅混合物在低滚动阻力轮胎胎面配制物中

[0226] 的应用

[0227] 使用如表 1 所述的模拟低滚动阻力轿车轮胎胎面配制物来评价在二氧化硅载体上的硅烷化核多硫化物的性能, 不同之处在于 17phr 得自实施例 8 的硅烷化核多硫化物和二氧化硅混合物代替得自实施例 2 的硅烷并且将 Ultrasil VN3 GR 二氧化硅加料量调节至 76.5phr。根据描述于实施例 3 中的混合步骤制备橡胶混炼胶。该实施例说明了在二氧化硅载体上的硅烷化核多硫化物的效用。

[0228] 实施例 13

[0229] 硅烷化核多硫化物和二氧化硅混合物在低滚动阻力轮胎胎面配制物中

[0230] 的应用

[0231] 使用如表 1 所述的模拟低滚动阻力轿车轮胎胎面配制物来评价在二氧化硅载体上的硅烷化核多硫化物的性能, 不同之处在于 93.5phr 实施例 9 的硅烷化核多硫化物和二氧化硅混合物代替得自实施例 2 的硅烷和 UltrasilVN3 GR 二氧化硅。根据描述于实施例

3 中的混合步骤制备橡胶混炼胶。该实施例说明了预成型的并且与二氧化硅填料偶联的硅烷化核多硫化物的效用。

[0232]

实施例 14

[0233] 硅烷化核多硫化物和二氧化硅混合物在低滚动阻力轮胎胎面配制物中

[0234]

的应用

[0235] 使用如表 1 所述的模拟低滚动阻力轿车轮胎胎面配制物来评价在二氧化硅载体上的硅烷化核多硫化物的性能,不同之处在于 93.5phr 实施例 10 的硅烷化核多硫化物和二氧化硅混合物代替得自实施例 2 的硅烷和 UltrasilVN3 GR 二氧化硅。根据描述于实施例 3 中的混合步骤制备橡胶混炼胶。该实施例说明了在加入橡胶混合物之前预成型的并且与二氧化硅填料偶联的硅烷化核多硫化物的效用。

[0236]

实施例 15

[0237] 硅烷化核多硫化物和二氧化硅混合物在低滚动阻力轮胎胎面配制物中

[0238]

的应用

[0239] 使用如表 1 所述的模拟低滚动阻力轿车轮胎胎面配制物来评价在炭黑载体上的硅烷化核多硫化物的性能,不同之处在于 25.7phr 实施例 11 的硅烷化核多硫化物和炭黑混合物代替得自实施例 2 的硅烷和 12phr 炭黑。根据描述于实施例 3 中的混合步骤制备橡胶混炼胶。该实施例说明了炭黑载体上的硅烷化核多硫化物的效用。

[0240] 表 1

[0241]

实施例编号		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
成分	单位										
母炼胶											
SMR-10, 天然橡胶	phr	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
Budene 1207, 聚丁二烯	phr	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
Buna VSL 5025-1, 无油 SBR	phr	75.63	75.63	75.63	75.63	75.63	75.63	75.63	75.63	75.63	75.63
N339, 炭黑	phr	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
Ultrasil VN3 GR, 二氧化硅	phr	85.00	85.00	85.00	85.00	85.00	85.00	85.00	85.00	85.00	85.00
Sundex 8125TN, 加工油	phr	6.37	6.37	6.37	6.37	6.37	6.37	6.37	6.37	6.37	6.37
Erucal H102, 菜籽油	phr	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Flexzone 7P, 抗臭氧剂	phr	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
TMQ	phr	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Sunproof Improved, 蜡	phr	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
Kadox 720C, 氧化锌	phr	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
Industrene R, 硬脂酸	phr	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Aktioplast ST, 分散剂	phr	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
硅烷 TFSPD	phr	6.00		6.00		6		6			
硅烷, 丙基-γ-氨基硅烷	phr					5.22					
实施例 2 的硅烷	phr		8.50		8.50		8.5		8.5		8.5
催化剂											
环己胺	phr	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Naugex MBT	phr							0.1	0.1	0.1	0.1
MBTS	phr							1.26	1.26	1.26	1.26
TMTD	phr					1.82	1.82	1.82			
TMTM	phr			1.58	1.58				2	2	2
二苯胺	phr										
丙基 zithate	phr	2.54	2.54								
Rubbermarkers 硫 167	phr								2	2	
总计	phr	252.29	254.78	251.32	253.82	251.56	250.78	254.06	255.10	257.60	255.60
比重	g/cm ³	1.20	1.21	1.20	1.20	1.202	1.199	1.204	1.207	1.208	1.204
物理性能											
Mooney 粘度, 100°C	Mooney 粘度	71.2		72.4	77.1	72.2	110.5	95.6	68.9	82.8	76.1
ML1, 3											
最小扭矩(Mooney 低)	dNm	2.8	6.33	2.89	2.8	3.2	11.7	3.62	2.7	3.33	2.87
最大扭矩(Mooney 高)	dNm	6.45	12.41	8	14.57	12.27	16.77	19	19.01	24.72	15.52
扭矩(最大-最小)	dNm	3.65	6.08	5.01	11.67	8.07	5.07	15.38	16.31	21.39	12.65
1.13 DNM RISE	分钟	0.82	0.51	0.54	0.6	0.47	0.11	0.44	0.52	0.38	0.57
2.26 DNM RISE	分钟	3.53	1.27	1.32	0.99	0.84	0.15	0.61	0.68	0.51	1
固化, 160°C, 20 分钟											
T-10	分钟	0.39	0.39	0.36	0.67	0.44	0.11	0.53	0.63	0.52	0.67
T-40	分钟	1.55	2.07	1.33	1.92	1.36	0.52	1.3	1.2	1.24	3.31
T-95	分钟	24.59	26.48	23.53	22.36	18.69	4.64	18.85	13.71	19.61	21.75
固化时间	分钟	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
50%模量	MPa	0.4	0.733	0.4	0.9	0.7	0.5	1.367	1.3	1.767	0.957
100%模量	MPa	0.4	1	0.4	1.3	0.9	0.5	2.4	2.3	3.367	1.367
300%模量	MPa	0.5	3.2	0.5	4.767	2.7	0.7	11.93	10.03	14.6	5.133
增强指数		1.3	3.2	1.3	3.7	3	1.4	5	4.4	4.4	3.8
拉伸	MPa	0.7	4.497	0.7	14.13	11.47	3.3	16.73	15.17	16.03	13.77
伸长率	%	849.2	440.3	875.2	666.5	887.9	1280	414.9	477.7	349.6	635.6
M300-M100		0.1	2.2	0.1	3.5	1.8	0.2	9.5	7.7	11.4	3.8
肖氏硬度“A”	肖氏 A	36.7	51.7	41.1	59.3	54.8	49.6	67.4	67.9	70.9	59.8
Zwick 回弹率, 室温	%	23.8	30.8	22.3	32	28.8	24.2	35.4	28.9	33.6	30.4
Zwick 回弹率, 70°C	%	26.4	37.5	25.4	40.4	36.4	27.2	49.2	45.2	52.4	41.9
回弹差值, 70°C-室温	%	2.6	6.6	3.1	10.4	7.6	3	12.8	16.3	18.6	11.5
断裂能		4.6	10.15	4.65	41	45.69	21.25	31.19	36.23	27.03	38.55

[0242] 虽然以上描述含有许多细节,但是这些细节不应看作是限制本发明,而仅仅是举例说明其优选的实施方式。在所附权利要求限定的本发明的精神和范围内,本领域技术人员可预见许多其他实施方式。

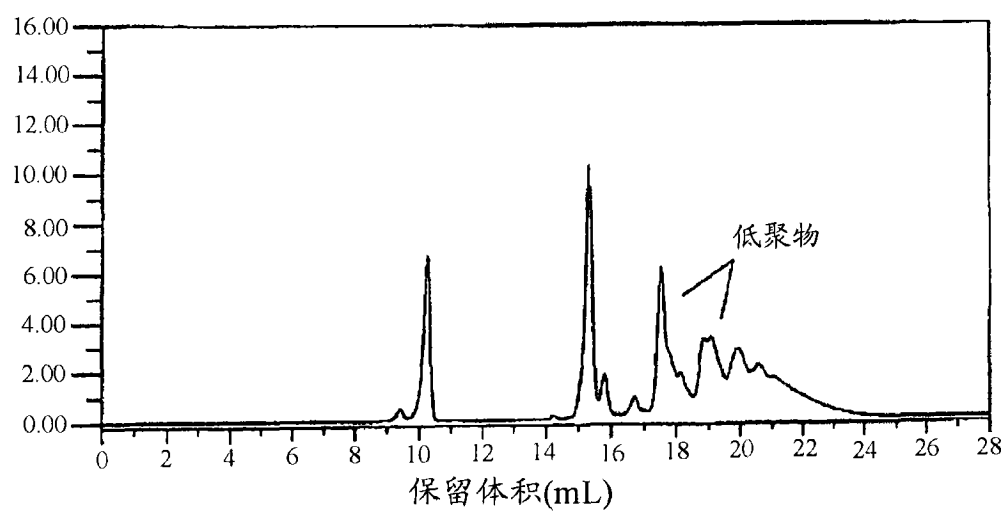


图 1