



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108463499 A

(43)申请公布日 2018.08.28

(21)申请号 201680077075.7

V·R·西波列蒂 G·利昂娜迪

(22)申请日 2016.12.23

孙树泉 L·络塞罗

(30)优先权数据

102015000089306 2015.12.30 IT

(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 11038

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.06.29

代理人 徐达

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2016/057977 2016.12.23

(51)Int.Cl.

C08K 3/013(2018.01)

C08K 5/353(2006.01)

C08K 5/29(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/115253 EN 2017.07.06

C08K 5/17(2006.01)

C08K 5/20(2006.01)

(71)申请人 倍耐力轮胎股份公司

地址 意大利米兰

申请人 米兰综合工科大学

C08L 9/00(2006.01)

C08L 7/00(2006.01)

(72)发明人 M·S·加利姆比尔缇

R·塞巴斯蒂安诺 V·巴伯拉

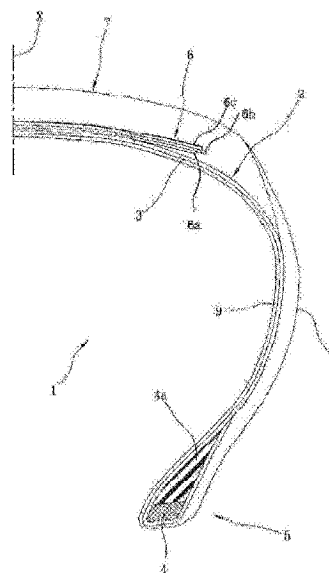
权利要求书6页 说明书37页 附图7页

(54)发明名称

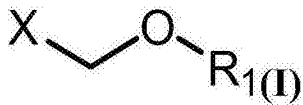
弹性体组合物和其中所用的硫化促进剂

(57)摘要

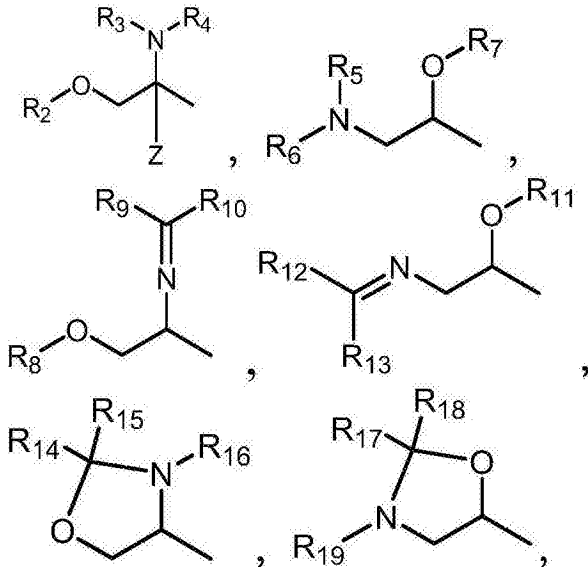
本发明涉及可硫化的弹性体组合物,包含可以与次磺酰胺组合单独使用的助促进剂,完全避免使用胍。此外,所述促进剂促进二氧化硅在化合物中的分散并且难于在弹性体组合物本身当中迁移。本发明也涉及硫化促进剂用于所述弹性体组合物的用途,涉及有关的硫化方法和涉及包含其的轮胎。



1. 可硫化的弹性体组合物, 包含至少一种二烯弹性体, 至少一种增强填料, 至少一种基于硫的硫化系统和至少一种式 (I) 化合物



其中所述式 (I) 化合物以 0.3phr 至 20phr 的量存在, 和其中 X 选自:



其中:

R1, R2, R7, R8, R11, R16 和 R19 独立地选自: 氢, C₁-C₂₂ 线性或支化的烷基, C₂-C₂₂ 线性或支化的烯基或炔基, 芳基, C₁-C₂₂ 线性或支化的烷基-芳基, C₂-C₂₂ 线性或支化的烯基-芳基, C₂-C₂₂ 线性或支化的炔基-芳基, C₂-C₂₂ 线性或支化的酰基-烷基, C₃-C₂₂ 线性或支化的酰基-烯基或酰基-炔基, 酰基-芳基, 具有 C₂-C₂₂ 线性或支化的酰基-烷基的酰基-烷基-芳基, 具有 C₃-C₂₂ 线性或支化的酰基-烯基的酰基-烯基-芳基, 具有 C₃-C₂₂ 线性或支化的酰基-炔基的酰基-炔基-芳基, 杂芳基;

R₃ 和 R₄ 中至少一个并且 R₅ 和 R₆ 中至少一个是氢;

R₃ 和 R₄ 中仅一个并且 R₅ 和 R₆ 中仅一个可以是酰基, 酰基-芳基, 具有 C₂-C₂₂ 线性或支化的酰基-烷基的酰基-烷基-芳基, 具有 C₃-C₂₂ 线性或支化的酰基-烯基的酰基-烯基-芳基, 具有 C₃-C₂₂ 线性或支化的酰基-炔基的酰基-炔基-芳基;

Z 选自: 氢, 甲基, 乙基, 羟基甲基;

R₉ 和 R₁₀ 独立地选自: 氢, C₂-C₂₂ 线性或支化的烯基, C₂-C₂₂ 线性或支化的亚烷基, 芳基, 具有 C₁-C₂₂ 线性或支化的烷基的烷基芳基, 条件是:

● R₉ 和 R₁₀ 不同时是氢;

或 R₉ 和 R₁₀ 可以形成环, 其可以含有 3 至 20 个原子和一个或两个选自 O 或 N 的杂原子; 条件是:

● 在所述环包含所述杂原子的情况下环原子总数是 5 或 6;

● 在环含有 2 个杂原子的情况下, 它们可以位于 1, 2 位或 1, 3 位, 视为 1 位的是最邻近亚胺基团碳原子的位置;

或 R₉ 和 R₁₀ 可以形成稠合多环或螺多环, 其是由范围可以是 5 至 20 的碳原子数形成的, 含

或不含桥头原子；

R_{12} 和 R_{13} 独立地选自：氢， C_2 - C_{22} 线性或支化的烯基， C_2 - C_{22} 线性或支化的亚烷基，芳基，具有 C_1 - C_{22} 线性或支化的烷基的烷基芳基，条件是：

● R_{12} 和 R_{13} 不同时是氢；

或 R_{12} 和 R_{13} 可以形成环，其可以含有3至20个原子和一个或两个选自O或N的杂原子；条件是：

●在所述环包含所述杂原子的情况下，环原子总数是5或6；

●在环含有2个杂原子的情况下，它们可以位于1,2位或1,3位，视为1位的是最邻近亚胺基团碳原子的位置；

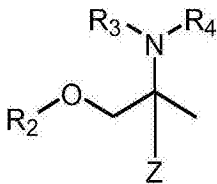
或 R_{12} 和 R_{13} 能够形成稠合多环或螺多环，其是由范围可以是5至20的碳原子数形成的，含或不含桥头原子；

R_{14} , R_{15} , R_{17} 和 R_{18} 独立地选自：氢， C_1 - C_{22} 线性或支化的烷基，条件是 C_1 上不支化， C_2 - C_{22} 线性或支化的烯基或炔基，具有 C_1 - C_{22} 线性或支化的烷基的烷基-芳基，其中芳基不直接结合至噁唑烷，具有 C_2 - C_{22} 线性或支化的烯基的烯基-芳基，其中芳基不直接结合至噁唑烷，具有 C_2 - C_{22} 线性或支化的炔基的炔基-芳基，其中芳基不直接结合至噁唑烷， C_2 - C_{22} 线性或支化的酰基-烷基， C_3 - C_{22} 线性或支化的酰基-烯基或酰基-炔基；

或 R_{14} , R_{15} , R_{17} 和 R_{18} 可以形成5和6个碳原子的环。

2. 根据权利要求1的组合物，其中 R_1 是氢。

3. 根据权利要求1的组合物，其中X是：



其中：

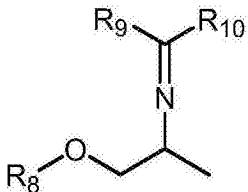
R_2 选自：H, CH_3 , $CH_2(CH_2)_nCH_3$ ，其中n是0至16，优选0至9；

R_3 和 R_4 是氢；

Z选自：氢，甲基，乙基，羟基甲基；

优选 R_2 是氢。

4. 根据权利要求1的组合物，其中X是：

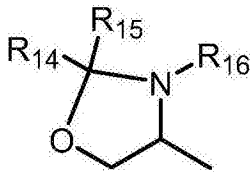


其中 R_9 和 R_{10} 形成稠合多环，其是由7至9的碳原子数形成的；

和其中 R_8 选自：H, CH_3 , $CH_2(CH_2)_nCH_3$ ，其中n是0至16，优选0至9；

或其中 R_9 是H, R_{10} 是-CH或-CH- C_6H_5 和 R_8 选自：H, - CH_3 , - $CH_2(CH_2)_nCH_3$ ，其中n是0至16，优选0至9。

5. 根据权利要求1的组合物，其中X是：



其中R₁₄和R₁₅可以相同或相互不同和选自：-CH₃，-CH₂CH₃，-CH₂CH₂CH₃，-CH(CH₃)₂，-CH₂CH(CH₃)₂

和其中R₁₆选自：H，-CH₃，-CH₂(CH₂)_nCH₃，其中n是0至16，优选0至9。

6. 根据前述权利要求中一项或多项的组合物，其中式(I)化合物在弹性体组合物中以0.4至10phr、优选0.5phr至5phr的量存在。

7. 根据前述权利要求中一项或多项的组合物，其中所述二烯弹性体含有主聚合物链中的不饱和并且具有低于20℃、优选0至-90℃的玻璃转变温度(T_g)。

8. 根据前述权利要求中一项或多项的组合物，其中所述二烯弹性体选自：聚(1,4-顺式-异戊二烯)，聚(3,4-异戊二烯)，聚(丁二烯)，异戊二烯/异丁烯卤化共聚物，1,3-丁二烯/丙烯腈共聚物，苯乙烯/1,3-丁二烯共聚物，苯乙烯/异戊二烯/1,3-丁二烯共聚物，苯乙烯/1,3-丁二烯/丙烯腈共聚物或其混合物。

9. 根据前述权利要求中一项或多项的组合物，其特征在于，其还包含一种或多种单烯烃的弹性体，所述单烯烃选自乙烯和含有3至12个碳原子的1-烯烃。

10. 根据前述权利要求的组合物，其特征在于，所述一种或多种单烯烃的弹性体含有含4至20个碳原子的二烯。

11. 根据前述权利要求的组合物，其特征在于，所述二烯选自：1,3-丁二烯，异戊二烯，1,4-己二烯，1,4-环己二烯，5-乙亚基-2-降冰片烯，5-亚甲基-2-降冰片烯，乙烯基降冰片烯或其混合物。

12. 根据权利要求10的组合物，其特征在于，所述二烯是卤化的。

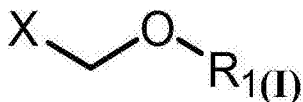
13. 根据权利要求9的组合物，其特征在于，所述一种或多种单烯烃的弹性体选自：乙烯/丙烯(EPR)共聚物或乙烯/丙烯/二烯(EPDM)共聚物，聚(异丁烯)。

14. 根据前述权利要求中一项或多项的组合物，其特征在于，其还包含0.1至10phr、优选0.5至5phr的量的选自三唑、次磺酰胺、黄原酸盐/酯的主促进剂。

15. 根据前述权利要求中一项或多项的组合物，其特征在于，所述增强填料选自：炭黑，二氧化硅，氧化铝，硅铝酸盐，碳酸钙，高岭土或其混合物；和以0.1至200phr的量、优选10至170phr的量存在。

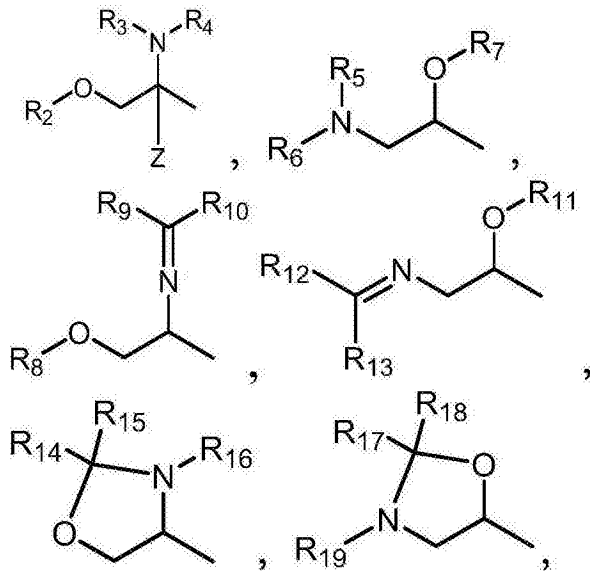
16. 根据前述权利要求中一项或多项的组合物，其特征在于，所述基于硫的硫化系统包含0.5至10phr、优选0.8至5phr、更优选1phr至3phr的量的硫。

17. 式(I)化合物



用作弹性体组合物的硫化的促进剂的用途，所述弹性体组合物包含至少一种二烯弹性体，至少一种增强填料和至少一种基于硫的硫化系统，

其中X选自：



其中：

R1, R2, R7, R8, R11, R16和R19独立地选自：氢，C₁-C₂₂线性或支化的烷基，C₂-C₂₂线性或支化的烯基或炔基，芳基，C₁-C₂₂线性或支化的烷基-芳基，C₂-C₂₂线性或支化的烯基-芳基，C₂-C₂₂线性或支化的炔基-芳基，C₂-C₂₂线性或支化的酰基-烷基，C₃-C₂₂线性或支化的酰基-烯基或酰基-炔基，酰基-芳基，具有C₂-C₂₂线性或支化的酰基-烷基的酰基-烷基-芳基，具有C₃-C₂₂线性或支化的酰基-烯基的酰基-烯基-芳基，具有C₃-C₂₂线性或支化的酰基-炔基的酰基-炔基-芳基，杂芳基；

R₃和R₄中至少一个并且R₅和R₆中至少一个是氢；

R₃和R₄中仅一个并且R₅和R₆中仅一个可以是酰基，酰基-芳基，具有C₂-C₂₂线性或支化的酰基-烷基的酰基-烷基-芳基，具有C₃-C₂₂线性或支化的酰基-烯基的酰基-烯基-芳基，具有C₃-C₂₂线性或支化的酰基-炔基的酰基-炔基-芳基；

Z选自：氢，甲基，乙基，羟基甲基；

R₉和R₁₀独立地选自：氢，C₂-C₂₂线性或支化的烯基，C₂-C₂₂线性或支化的亚烷基，芳基，具有C₁-C₂₂线性或支化的烷基的烷基芳基，条件是：

●R₉和R₁₀不同时是氢；

或R₉和R₁₀可以形成环，其可以含有3至20个原子和一个或两个选自O或N的杂原子；条件是：

●在所述环包含所述杂原子的情况下，环原子总数是5或6；

●在环含有2个杂原子的情况下，它们可以位于1, 2位或1, 3位，视为1位的是最邻近亚胺基团碳原子的位置；

或R₉和R₁₀可以形成稠合多环或螺多环，其是由范围可以是5至20的碳原子数形成的，含或不合桥头原子；

R₁₂和R₁₃独立地选自：氢，C₂-C₂₂线性或支化的烯基，C₂-C₂₂线性或支化的亚烷基，芳基，具有C₁-C₂₂线性或支化的烷基的烷基芳基，条件是：

●R₁₂和R₁₃不同时是氢；

或R₁₂和R₁₃可以形成环，其可以含有3至20个原子和一个或两个选自O或N的杂原子；条件是：

●在所述环包含所述杂原子的情况下,环原子总数是5或6;

●在环含有2个杂原子的情况下,它们可以位于1,2位或1,3位,视为1位的是最邻近亚胺基团碳原子的位置;

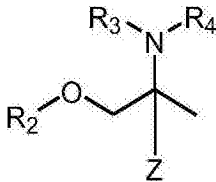
或R₁₂和R₁₃能够形成稠合多环或螺多环,其是由范围可以是5至20的碳原子数形成的,含或不合桥头原子;

R₁₄,R₁₅,R₁₇和R₁₈独立地选自:氢,C₁-C₂₂线性或支化的烷基,条件是C₁上不支化,C₂-C₂₂线性或支化的烯基或炔基,具有C₁-C₂₂线性或支化的烷基的烷基-芳基,其中芳基不直接结合至噁唑烷,具有C₂-C₂₂线性或支化的烯基的烯基-芳基,其中芳基不直接结合至噁唑烷,具有C₂-C₂₂线性或支化的炔基的炔基-芳基,其中芳基不直接结合至噁唑烷,C₂-C₂₂线性或支化的酰基-烷基,C₃-C₂₂线性或支化的酰基-烯基或酰基-炔基;

或R₁₄,R₁₅,R₁₇和R₁₈形成5和6个碳原子的环。

18. 根据权利要求17的用途,其中R₁是氢。

19. 根据权利要求17的用途,其中X是:



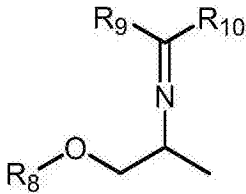
其中R₂选自:H,-CH₃,-CH₂(CH₂)_nCH₃,其中n是0至16,优选0至9;

R₃和R₄是氢;

Z选自:氢,甲基,乙基,羟基甲基;

优选R₂是氢。

20. 根据权利要求17的用途,其中X是:

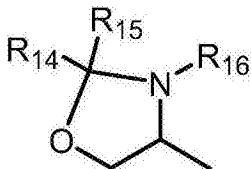


其中R₉和R₁₀形成稠合多环,其是由7至9的碳原子数形成的;

和其中R₈选自:H,-CH₃,-CH₂(CH₂)_nCH₃,其中n是0至16,优选0至9;

或其中R₉是H,R₁₀是-CH或-CH-C₆H₅和R₈选自:H,-CH₃,-CH₂(CH₂)_nCH₃,其中n是0至16,优选0至9。

21. 根据权利要求17的用途,其中X是:



其中R₁₄和R₁₅可以相同或相互不同和选自:-CH₃,-CH₂CH₃,-CH₂CH₂CH₃,-CH(CH₃)₂,-CH₂CH(CH₃)₂

和其中R₁₆选自:H,-CH₃,-CH₂(CH₂)_nCH₃,其中n是0至16,优选0至9。

22. 用于弹性体组合物的硫化的方法,包括下述步骤:

-混合下述:至少一种二烯弹性体,至少一种基于硫的硫化系统,至少一种增强填料,至少一种选自噻唑、次磺酰胺、黄原酸盐/酯的促进剂,其量为0.1至10phr、优选0.5至05phr,和至少一种根据权利要求1至16中一项或多项的式(I)促进剂,其中所述式(I)化合物以0.3phr至20phr的量存在;

-将共混物加热至 5×10^5 至 20×10^5 Pa、优选 13×10^5 至 18×10^5 Pa的压力,和在120至200℃、优选140至180℃的温度持续5至200分钟、优选10至40分钟的时间。

23. 轮胎,包含通过根据权利要求1至16中一项或多项的可硫化的弹性体组合物制备的至少一种半成品。

24. 根据权利要求23的轮胎,其中所述至少一种半成品是胎面带。

25. 根据权利要求23和24的轮胎,其中所述至少一种半成品包含根据权利要求15的可硫化的弹性体组合物,其中所述增强填料包含二氧化硅。

弹性体组合物和其中所用的硫化促进剂

[0001] 本发明涉及可硫化的弹性体组合物,用于所述组合物的硫化促进剂的用途,有关的硫化方法和包含其的轮胎。

[0002] 尤其是,本发明涉及用于轮胎生产中的可硫化的弹性体组合物。

[0003] 橡胶具有所谓的熵弹性。橡胶中的聚合物链具有某些特征:(i)它们具有高分子量,(ii)在静息的情况下,它们一般产生无定形相,(iii)它们不具有相互之间的强分子间吸引力(主要是伦敦力),(iv)作为前三种特征的结果,它们能够低能量消耗地在各种构象之间转变。

[0004] 因此,如果使之经受延伸应力,适于获得橡胶态物质的聚合物的链能够由它们在静息状态(也即在不向它们施加应力的情况下)所处的随机球状伸展开。实际上已知的是,橡胶态物质能够显著地延伸,达到其初始长度的甚至多至10倍。根据ISO 1382(1982)对于橡胶-词汇的定义,橡胶定义为:“一类柔性和弹性的聚合物材料。橡胶可以在应力下显著形变,但在除去应力的情况下快速恢复为大致其初始形状”。涉及橡胶和橡胶状物质的术语提供弹性的ASTM定义No. 184,1956:“一种物质特性,由于该特性所述物质在除去导致形变的应力比如拉伸、压缩或扭转应力之后倾向于恢复其最初尺寸和形状”。因此弹性橡胶必须具有弹性回复特性。

[0005] 如已陈述的,正是熵弹性使得橡胶具有弹性回复。假设向能够延伸的材料比如橡胶的试验样本施加应力。在呈随机球状的聚合物链伸展开的情况下,存在熵减。如果链并非通过化学键一起联接,则它们相对滑动、消耗能量。此外,它们彼此独立地自由运动,并且在保持试验样本所达到的延伸的情况下,由于所述运动而存在熵恢复。试验样本因此保持在所达到的延伸并且不发生弹性回复。并不存在弹性回复的热力学原因。与之相对,如果聚合物链通过化学键一起联接,在试验样本延伸之后并无能量消耗并且存在熵减。由于链仅能够协作地运动,回复初始水平熵的唯一方式是返回初始状态-恢复试验样本的最初尺寸和形状。

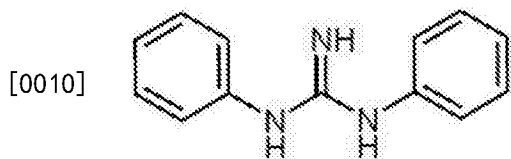
[0006] 为了允许熵弹性表现出来,有必要将链化学地联接一起。这作为交联过程的结果实现。已知可能的是用硫交联基于含双键聚合物链的橡胶。基于硫的交联称为硫化。根据A.Y.Coran,The Science and Technology of Rubber第三版第7章;Mark,J.E.;Erman,B.;Eirich,F.R.Eds.Elsevier Academic Press 2005,硫化是产生聚合物链之间的化学交联的过程。在硫化即基于硫的交联的情况下,交联可以通过短链硫原子基团或通过单个原子形成。

[0007] 然而,单独基于硫的交联需要显著量的硫例如8份硫每100份橡胶,并且耗费很长时间例如在140℃持续5小时。甚至在工业应用的典型温度范围150-170℃,硫化时间仍较长。因此单独用硫来硫化在工业中并无实际意义。在发现基于硫的硫化之后约65年,有机化学品开始被用作促进剂。所用的第一种促进剂是胺、苯胺。然而,苯胺被证实毒性太高从而不能用于制备橡胶产品。因此引入比苯胺毒性更低的产品,比如硫代对称二苯脲、然后是胍。然后将脂族胺与二硫化碳反应,获得二硫代氨基甲酸盐/酯,然后将其用作促进剂。二硫代氨基甲酸盐/酯在交联速度和交联密度方面仍是活性最高的促进剂。二硫代氨基甲酸盐/

酯中有许多提供过短的硫化诱导时间(所谓的烧焦时间)。因此,二硫代氨基甲酸盐/酯对于弹性体化合物的可加工性是有问题的。因此,引入噻唑系列促进剂:巯基苯并噻唑和巯基苯并噻唑二硫化物,与二硫代氨基甲酸盐/酯相比其减缓硫化反应。然后引入苯并噻唑次磺酰胺,其增加诱导时间、但保证快速硫化。然后,硫化科学和技术的发展导致了促进剂混合物的使用。一般来说,苯并噻唑类的促进剂与较小量的导致硫化活化又一促进剂比如二硫代氨基甲酸盐/酯或胺或胍组合使用。从而,使用促进剂混合物、特别是特别活性的促进剂和与之组合的苯并噻唑类(次磺酰胺)促进剂,导致更佳的硫化动力学和更佳的网络结构。

[0008] 促进剂实际上划分为主促进剂比如苯并噻唑/次磺酰胺,和助促进剂、也称为超促进剂。

[0009] 胍属于助促进剂类别。它们是碱,其如果用作唯一促进剂类型,则不产生特别快速的硫化开始,也不产生特别快速的硫化。胍如果与噻唑类促进剂组合用作助促进剂则具有强活化效果,原因是硫化动力学变得显著更快。作为助促进剂的胍主要产生高弹性模量,高破裂负载,高回弹力,和因此良好的动态力学特性,和良好的老化抗性。它们因此用于工业实践当中,尤其是在需要助促进剂的基于二氧化硅的化合物的情况下。此外已知的是,胍促进二氧化硅的分散。已知且用于橡胶工业中的胍是:二-邻-甲苯基胍,和尤其是二苯基胍(DPG)。因此正确的是提及胍家族,即使工业实践中所用的胍本质上是DPG。DPG的结构如下所示。



[0011] 然而考虑到其特征风险描述,使用DPG是有问题的。所述风险描述如下。H302: 吞咽有害。H315: 导致皮肤刺激。H319: 导致严重眼刺激。H335: 可能刺激呼吸道。H361f: 怀疑危害生育力。H411: 对水生有机体有长期毒性。H341: 怀疑导致基因变化。H351: 怀疑致癌。H372: 在延长或反复暴露的情况下导致器官损伤。

[0012] 此外,从严格技术观点来看,胍的活化效果可以带来问题。实际上,在工业中进行硫化之前,必须处理化合物以便将其转化为需要的物理形式。在处理步骤期间,化合物可以经受显著的剪切应力,其一般地导致温度显著增加。由于存在有效的助促进剂比如胍,存在所谓“烧焦”的初期硫化现象。在橡胶材料工业中,进行实际测试来测量所谓的化合物“烧焦时间”、即化合物发展出过早硫化的倾向,其导致在转化所述化合物的过程的典型温度下化合物刚性增加。

[0013] 此外,从技术观点来看,胍可以在其所供给的橡胶化合物中迁移并且到达邻近的化合物,改变其中硫化系统的组成。在制备的产品比如轮胎中,这可以代表关键因素。例如,可以存在胍在富含主促进剂的化合物中的不希望混合,作为结果的是硫化活化和与烧焦时间有关的问题,以及交联密度增加,产生可能位于两种化合物之间界面的刚性区域。这例如在轮胎中是显著问题:两种相邻化合物之间界面的刚性可以是轮胎各部分分离的潜在原因。

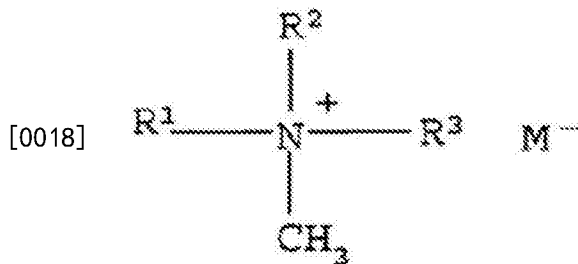
[0014] 助促进剂和尤其是胍一般应用于其中的化合物是基于二氧化硅的化合物。实际上已知的是,含有二氧化硅的化合物表征为较慢的硫化,从而如果在其它化合物的标准条件

下硫化,它们显示所谓的“步进式模量”现象,也即在硫化中断的时刻模量仍在增加。因此,助促进剂优选胍用来实现标准时间的最佳硫化。

[0015] 基于二氧化硅的化合物以大规模引入弹性体材料工业中和尤其是轮胎工业中,原因是它们促进更低的能量耗散,甚至在大动态力学应力比如正是轮胎在使用当中期望的那些存在下亦是如此。为了具有低能量耗散,必须存在随着施加动态应力的幅度增加而少量降低的弹性模量,也即略微非线性的模量。这种随着施加动态应力幅度增加而降低的弹性模量是一种称为Payne效果的现象,按首次解释它的科学家命名。为了具有低Payne效果,在现有技术中通过使用偶联剂将二氧化硅与构成弹性体组合物基质的一种或多种弹性体化学结合。此外,使用化合物例如脂肪酸比如硬脂酸,其发挥包衣二氧化硅的功能,使其与弹性体相容,因此促进其在弹性体基质中的分散,阻止二氧化硅-二氧化硅相互作用,作为动态应力的结果其降低会导致能量耗散。

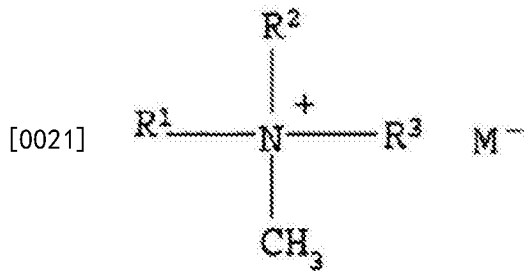
[0016] 在现有技术中存在专利和公开,其报告包含化学化合物的橡胶组合物,意图是消除DPG作为助促进剂,或至少降低所用的DPG的量。各种类型的化学化合物在这些文献中提及。这些化学化合物还可以具有包衣二氧化硅的功能和/或促进二氧化硅与弹性体偶联的功能和/或促进二氧化硅在弹性体基质中分散的功能。

[0017] 1989年8月29日公开的专利申请US 4,861,842A提供组合物,包含称为活化剂的化学化合物,其是具有下式的季铵盐:



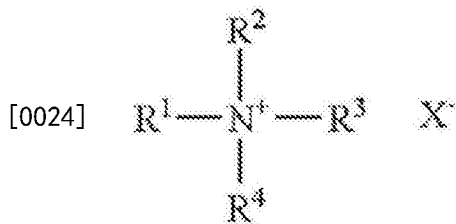
[0019] 其中 R^1 , R^2 和 R^3 独立地是具有8至10个碳原子的烷基残基和M选自Cl, Br, CH_3SO_4 和 HSO_4 。该组合物还包含次磺酰胺,胍,秋兰姆,巯基苯并噻唑二硫化物,基于硫的硫化剂,环己基硫基邻苯二甲酰亚胺和锌化合物。据称,该组合物在注塑过程期间具有很快速的硫化而无过早硫化。该组合物显得是很多元的和富含尤其是亲油的硫化活性成分,其可以因此在化合物中容易地迁移。尤其是,由季铵盐组成的活化剂具有烷基残基作为氮原子的取代基。因此该活化剂可容易地溶于亲油基质中。应注意的是,在该铵盐中不存在除四元氮之外的其它官能团(具有平衡离子)。在该活化剂中因此仅存在于硫化中能够变得活性的官能团。因此,不存在能将活化剂固定在载体比如增强填料上的其它官能团。此外,实例仅含炭黑或也含少量的二氧化硅。也应指出的是,基于硫化合物的弹性体化合物中的阳离子可以与含硫化合物比如硫醇盐相互作用。如果在一方面这是加速硫化的原因之一,则另一方面其促进铵盐的迁移。

[0020] 1993年2月16日公开的专利申请US 5,187,239描述向用硫可硫化的橡胶加入具有下式的甲基三烷基铵盐:



[0022] 其中 R^1 , R^2 和 R^3 独立地是具有8至10个碳原子的烷基残基和 M 选自 Cl , Br , CH_3SO_4 和 HSO_4 。在一种实施方式中,仅使用一种促进剂例如次磺酰胺。在又一实施方式中,可以使用两种或更多种促进剂的组合比如胍、二硫代氨基甲酸盐/酯或秋兰姆。加入甲基三烷基铵盐会显著增加硫化速率。该专利显得实质上类似前一篇。尤其是,甲基三烷基铵显得容易地可溶于亲油基质中和因此能够容易地在基于烃弹性体例如二烯弹性体的化合物中迁移。实例是指仅基于炭黑的组合物。在该情况下又提及了铵阳离子与硫醇盐的可能相互作用,效果如上文所指。

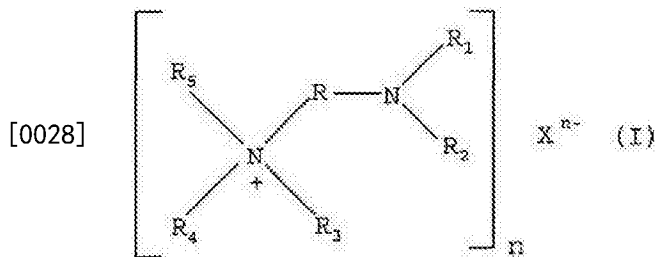
[0023] 专利US 6,025,428描述含有二氧化硅的用硫可硫化的组合物,其优化与二氧化硅存在有关的特性,比如磨损、在润湿条件下的接地力和滚动阻力。这些特性通过使用二氧化硅分散剂和偶联剂包括具有下式的季铵盐得以改善:



[0025] 其中 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 ,其可以等同或不同的是烷基,芳基和聚氧乙烯而 X 是卤素。使用通式提供的铵盐,硫化由于二氧化硅的存在减少而延缓。报告的又一优势是助促进剂比如二苯胍应不再是必需的。在该专利中,二氧化硅分散剂和偶联剂因此是铵盐,表征为存在烷基或芳基残基或聚(氧化烯)作为氮的取代基。如该专利文本中的实例所展示,烷基残基导致粘度以及高延伸模量的值的实质下降。这意味着烷基残基充当化合物的增塑剂。因此,尽管存在轻度Payne效果(正面特征),化合物仍受模量降低影响。这甚至发生在氮原子的取代基是聚氧化烯链的情况下。此外,该最末类型的取代基已知使得化合物加速。尽管该效果可以在硫化期间是希望的,其在处理化合物期间必然是负面的。此外,并未提供在处理典型温度(传统试验在 127°C 进行)初期交联的数据。最终,在该情况中也提及铵阳离子与硫醇盐的可能相互作用,效果如上文所述。

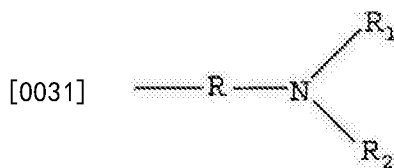
[0026] 在专利申请W0 20004 052983 A1中描述弹性体组合物,其包含作为助促进剂的至少一种季铵盐,其包含至少一个非离子的氮原子。甚至在实质上不存在助促进剂的情况下,加入该铵盐提供交联化合物,其具有良好的力学特性(静态和动态),保持可接受的硫化速率。

[0027] 季铵盐的通式如下:



[0029] 其中：

[0030] R代表C₁-C₂₂线性或支化的烯基，C₂-C₂₂线性或支化的亚烷基，C₆-C₁₈芳基；C₇-C₂₀烷基芳基，全部这些基团任选含有其它杂原子。R₁和R₂，其可以是等同或不同的，代表C₁-C₂₂线性或支化的烯基，C₂-C₂₂线性或支化的亚烷基，C₆-C₁₈芳基；C₇-C₂₀烷基芳基。R₁和R₂还可以与氮原子形成可以含有第二杂原子的环。R₃，R₄和R₅，其可以是等同或不同的，代表C₁-C₂₂线性或支化的烯基，C₂-C₂₂线性或支化的亚烷基，C₆-C₁₈芳基；C₇-C₂₀烷基芳基，具有下式的基团：



[0032] 其中R，R₁和R₂具有上述所指相同的含义和R₃、R₄和R₅中的两个与它们结合至的氮原子一起可以形成可以含有第二杂原子的C₅-C₁₈杂环。Xⁿ⁻代表有机或无机阴离子；n代表1，2或3。

[0033] 该助促进剂在其分子结构内携带两个硫化活性要素。显然包括非离子氮，但也包括离子氮。所要求保护的分子必然显得是在弹性体化合物中相容的和可溶的，因此具有迁移的可能性。在平衡离子是硬脂酸的情况下，该可能性显得特别显著。此外，两个活性官能团的存在可以使得化合物可加工性有问题，在低温促进初期硫化并且还可以促进过早交联，在决定用于硫化的温度下的诱导时间过短。

[0034] 2010年9月14日公开的专利US 7,795,356 B2展示橡胶组合物，包含具有哌啶骨架的化学化合物，用于改善二氧化硅的分散性和硫化速率，橡胶组合物的可增强性和粘弹性特性，其中不用DPG或用降低的量的DPG。尤其是，通过动态力学测试研究二氧化硅的分散性，施加正弦剪切应力并在0.28%至100%的延伸测量弹性模量降低。考虑的粘弹性特性是损耗模量与弹性模量的比率，也即在60℃角δ的正切(tanδ)。橡胶组合物设计用于轮胎中。具有哌啶骨架的化合物也用于降低助促进剂向轮胎相邻部分的迁移。具有哌啶骨架的化学化合物显得类似胍。实际上，氮的偶极子由于共轭是离域的。在不存在不同于氮的其它官能团的情况下，可以假定的是将存在分子在亲油基质中的迁移。

[0035] 2011年4月12日公开的专利US 7,923,493 B2展示包含叔胺的橡胶组合物，其特征在于叔胺氮属于环状化合物比如在1-氮杂二环[2,2,2]（奎宁环）中。该组合物的意图是改善未硫化状态的特性比如Mooney粘度和烧焦抗性，和硫化状态的特性比如粘弹性特性、磨损抗性，而不需要使用DPG或降低DPG的量。该专利是前述专利的继续申请。因此可以得到相同评价。

[0036] 二硫代磷酸盐/酯(DTP)用于2013年9月版Kautschuk Gummi und Kunststoffe中公开的文章“Alternative Secondary Accelerator for Silica-Filled Natural Rubber Formulations”当中。提供了两个二硫代磷酸盐/酯实例：二(乙基己基硫代磷酰基)聚硫醚

和二丁基二硫代磷酸锌。据报告的是,在其用作与作为主促进剂的次磺酰胺组合的助促进剂,这些化合物显示改善基于二氧化硅的化合物的特性的良好效率。还报告的是,DTP反应性比DPG更高并且提供更低的回复(reversion),需使用较少的量,和获得化合物更佳的老化抗性。报告了结合橡胶的增加,Payne效果降低,并且假定DTP能够充当偶联剂。DTP和DPG的用量等于1.4和2.0重量%,相对二氧化硅含量计。然而,从二(乙基己基硫代磷酰基)聚硫醚的安全数据页我们发现其可以导致变应性皮肤反应和其对水生有机体有长期毒性。在二丁基二硫代磷酸锌的情况下,我们发现其可以导致皮肤刺激、严重眼刺激和呼吸系统刺激。此外,二硫代磷酸盐/酯是很有效的促进剂。已知的是,二硫代磷酸盐/酯可以允许使用更短的交联时间。也即,它们是很具活性的助促进剂。因此,它们可以由于不希望或过早的硫化而导致问题。此外,已知的是二硫代磷酸盐/酯用于降低化合物的回复。这是由于它们形成短硫桥,然而其可以对化合物的破裂特性来说是有问题的。实际上,短桥相对量越高,则断裂伸长率将越低。

[0037] 专利EP 1939220 B1展示含有官能团的分子。该官能团是伯胺。下述分子在该专利权利要求10中提及:2-氨基乙醇,N-(3-氨基丙基)-N,N-二乙醇胺,2-氨基-2-甲基-1-丙醇,2-氨基-1-丁醇,2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇,2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇,三(羟基甲基)-氨基甲烷,或2-氨基-2-羟基甲基-1,3-丙二醇,一乙醇胺,二乙醇胺,三乙醇胺,N-甲基乙醇胺,N,N-二甲基乙醇胺,N,N-二丁基乙醇胺,N,N-二乙基乙醇胺,N-甲基-N,N-二乙醇胺,2-氨基-2-甲基丙醇。在该专利中,这些分子用于修饰活性离子型聚合产生的聚合物链的末端。尤其是,活性聚合物用烷氧基硅烷终止,形成链末端的这些烷氧基硅烷然后用刚提及的分子修饰。如此修饰的聚合物用于含有二氧化硅的弹性体组合物中,用于轮胎中。提及了二氧化硅的更佳分散,具有在高T的较低滞后和在低T的较高滞后。首先用烷氧基硅烷、然后用含胺分子终止的聚合物是通过活性离子型聚合获得的苯乙烯与1,3-丁二烯的共聚物。实例中提供的苯乙烯-丁二烯共聚物具有等于188.9kg/mol和202.1kg/mol的数均分子量(Mn)。在活性聚合的情况下描述Mn值是有意义的,原因是分子量几乎是单分散的。从而,显然的是属于前述列表的分子位于长聚合物链的末端,也即以很小量的存在于聚合物中和因而在化合物中。为了给该描述提供定量尺度,考虑专利实例1和2中提供的聚合物就已足够。0.211克乙醇胺结合至400克原硅酸四乙酯修饰的苯乙烯-丁二烯共聚物。这意味着如果100phr该聚合物用于化合物中(如实例5完成),则使用0.053phr乙醇胺。在基于二氧化硅的弹性体化合物的现有技术中已知的是,为了二氧化硅交联和因此能量耗散可感知的降低,足够的是具有极性链末端,甚至在高分子量聚合物的情况下亦如此。还已知的是,这种量不能以任何方式影响硫化参数。相应地,列于专利EP 1939220 B1权利要求10的上文提供的分子,如果以首先报告的量用作聚合物比如苯乙烯和1,3-丁二烯共聚物的链末端,则不能促进更快的硫化。

[0038] 刚讨论的分子之一,三(羟基甲基)氨基甲烷,已在现有技术中用于也含弹性体的组合物,用于远离本发明目的的应用。例如,在CN104629116(2015)中修饰的丁腈橡胶用于覆盖电缆,三(羟基甲基)氨基甲烷的量是1至1.4重量份。在CN 104140574(2014)中,将包含异戊二烯橡胶、氯丁橡胶和聚氨酯橡胶的组合物用于热抗性。在CN 103865125(2014)中,将聚烯烃弹性体、有机硅修饰的丙烯酸盐/酯和聚(氯乙烯)的混合物用作发动机中使用的橡胶。

[0039] 希望的是具有可硫化的弹性体组合物,包含能单独与次磺酰胺组合使用的助促进剂,完全避免使用胍。

[0040] 还希望的是具有弹性体组合物的快速硫化,但所谓的烧焦时间也并不短暂。

[0041] 还希望的是,在可硫化的弹性体组合物中构成助促进剂的化学化合物能够促进二氧化硅的分散,从而有利于较小的Payne效果。

[0042] 另外希望的是,如果构成助促进剂的化学化合物在可硫化的弹性体组合物中难于迁移。出于该意图希望的是,构成助促进剂的化学化合物具有结构,其含有除了发挥加速交联功能的官能团之外的至少一个其它官能团。该其它官能团应能够将助促进剂分子稳定地锚定至无法在化合物中迁移的载体例如二氧化硅。为了与二氧化硅有效地相互作用,该其它官能团应含有氧原子。

[0043] 概括来说,充当助促进剂的分子应理想地是所谓的“Janus”分子,意指其中具有两个发挥不同功能的部分。

[0044] 还希望的是,如果该助促进剂能选自一类化学化合物;并且然后希望的是,通过改变属于该类的化合物的组成和化学结构可能调节助促进剂的硫化行为。

[0045] 此外希望的是,如果待用作助促进剂的化学化合物是天然化合物,和如果其衍生物能通过用天然来源无害非毒性试剂的反应获得,在简单工厂中以低操作成本通过简单反应合成。

[0046] 最终希望的是,如果弹性体组合物能用于需要高动态力学特性的应用,比如需要轮胎化合物的那些。

[0047] 本发明的一个目的因此是,提供可硫化的弹性体组合物,含有能够在硫化过程中充当助促进剂的化学化合物,或能够加速硫化反应的化学化合物。

[0048] 本发明的又一目的是,获得不含胍或其衍生物的可硫化的弹性体组合物。

[0049] 本发明的又一目的是,获得二氧化硅在可硫化的弹性体组合物中的有效分散,降低化合物的粘性组分和因此其Payne效果。

[0050] 本发明的又一目的是,制备可硫化的弹性体组合物,其中用作助促进剂的化学化合物难于迁移。

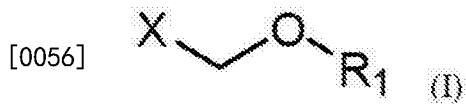
[0051] 本发明的又一目的是,清楚地定义可以用作可硫化的弹性体组合物的助促进剂的一类化学化合物,通过修饰属于前述类别的化合物的化学结构,其能够改变它们的行为和从而能够为了应用而优化弹性体组合物的特性。

[0052] 本发明的又一目的是,鉴定可能充当可硫化的弹性体组合物的助促进剂的天然化学化合物。

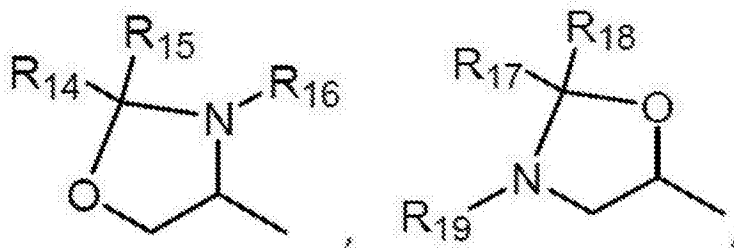
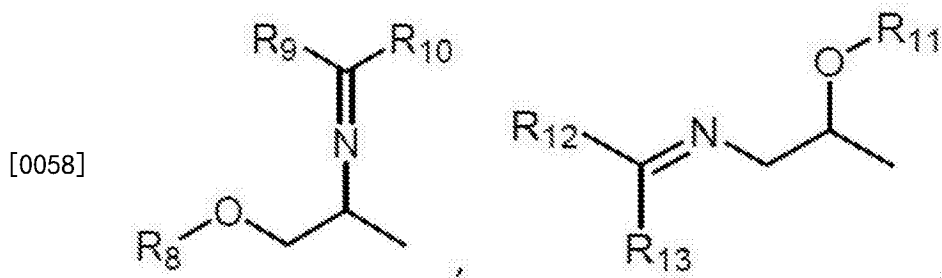
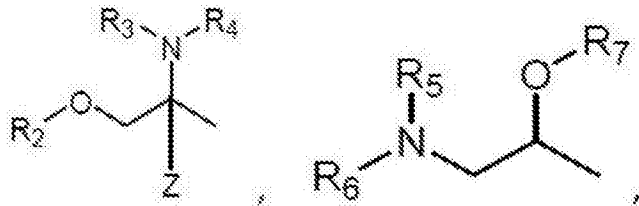
[0053] 本发明的又一目的是,能够通过简单反应获得化学化合物,其属于能够用作可硫化的弹性体化合物的助促进剂的化学化合物类别,所述反应使用既无毒性也无害和优选天然来源的试剂。

[0054] 本发明的又一目的是,制备弹性体化合物,其可能用于需要良好的动态力学特性的应用,比如轮胎化合物需要的那些。

[0055] 本发明的这些和其它目的通过可硫化的弹性体组合物实现,其包含至少一种二烯弹性体,至少一种增强填料,至少一种基于硫的硫化系统,和至少一种式(I)化合物



[0057] 其中所述式 (I) 化合物以 0.3phr 至 20phr 的量存在, 和其中 X 选自:



[0059] 其中:

[0060] $R_1, R_2, R_7, R_8, R_{11}, R_{16}$ 和 R_{19} 独立地选自: 氢, C_1 - C_{22} 线性或支化的烷基, C_2 - C_{22} 线性或支化的烯基或炔基, 芳基, C_1 - C_{22} 线性或支化的烷基芳基, C_2 - C_{22} 线性或支化的烯基-芳基, C_2 - C_{22} 线性或支化的炔基-芳基, C_2 - C_{22} 线性或支化的酰基-烷基, C_3 - C_{22} 线性或支化的酰基-烯基或酰基-炔基, 酰基-芳基, 具有 C_2 - C_{22} 线性或支化的酰基-烷基的酰基-烷基芳基, 具有 C_3 - C_{22} 线性或支化的酰基-烯基的酰基-烯基-芳基, 具有 C_3 - C_{22} 线性或支化的酰基-炔基的酰基-炔基-芳基, 杂芳基;

[0061] R_3 和 R_4 中至少一个并且 R_5 和 R_6 中至少一个是氢;

[0062] R_3 和 R_4 中仅一个并且 R_5 和 R_6 中仅一个能够是酰基, 酰基-芳基, 具有 C_2 - C_{22} 线性或支化的酰基-烷基的酰基-烷基芳基, 具有 C_3 - C_{22} 线性或支化的酰基-烯基的酰基-烯基-芳基, 具有 C_3 - C_{22} 线性或支化的酰基-炔基的酰基-炔基-芳基;

[0063] Z 选自: 氢, 甲基, 乙基, 羟基甲基;

[0064] R_9 和 R_{10} 独立地选自: 氢, C_2 - C_{22} 线性或支化的烯基, C_2 - C_{22} 线性或支化的亚烷基, 芳基, 具有 C_1 - C_{22} 线性或支化的烷基的烷基芳基, 条件是:

[0065] ● R_9 和 R_{10} 不同时是氢;

[0066] 或 R_9 和 R_{10} 可以形成环, 其可以含有 3 至 20 个原子和一个或两个选自 O 或 N 的杂原子;

条件是:

[0067] ●在所述环包含所述杂原子的情况下,环原子总数是5或6;

[0068] ●在环含有2个杂原子的情况下,它们可以位于1,2位或1,3位,视为1位的是最邻近亚胺基团碳原子的位置;

[0069] 或R₉和R₁₀可以形成稠合多环或螺多环,其是由范围可以是5至20的碳原子数形成的,含或不含桥头原子;

[0070] R₁₂和R₁₃独立地选自:氢,C₂-C₂₂线性或支化的烯基,C₂-C₂₂线性或支化的亚烷基,芳基,具有C₁-C₂₂线性或支化的烷基的烷基芳基,条件是:

[0071] ●R₁₂和R₁₃不同时是氢;

[0072] 或R₁₂和R₁₃可以形成环,其可以含有3至20个原子和一个或两个选自O或N的杂原子;条件是:

[0073] ●在所述环包含所述杂原子的情况下,环原子总数是5或6;

[0074] ●在环含有2个杂原子的情况下,它们可以位于1,2位或1,3位,视为1位的是最邻近亚胺基团碳原子的位置;

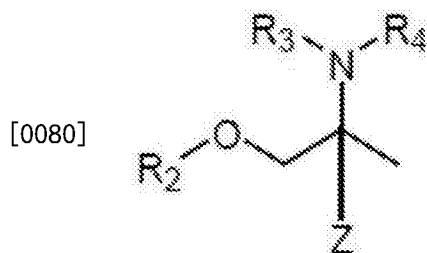
[0075] 或R₁₂和R₁₃可以形成稠合多环或螺多环,其是由范围可以是5至20的碳原子数形成的,含或不含桥头原子;

[0076] R₁₄,R₁₅,R₁₇和R₁₈独立地选自:氢,C₁-C₂₂线性或支化的烷基,条件是C₁上不支化,C₂-C₂₂线性或支化的烯基或炔基,烷基芳基,其中烷基可以是C₁-C₂₂线性或支化的且其中芳基不直接结合至噁唑烷,烯基-芳基,其具有C₂-C₂₂线性或支化的烯基且芳基不直接结合至噁唑烷,炔基-芳基,其具有C₂-C₂₂线性或支化的炔基且芳基不直接结合至噁唑烷,C₂-C₂₂线性或支化的酰基-烷基,C₃-C₂₂线性或支化的酰基-烯基或酰基-炔基;

[0077] 或R₁₄,R₁₅,R₁₇,和R₁₈形成5和6个碳原子的环。

[0078] 优选根据本发明的弹性体组合物包含式(I)化合物,其中R₁是氢原子。

[0079] 优选根据本发明的弹性体组合物包含式(I)化合物,其中X是



[0081] 其中R₂可以选自:H,CH₃,CH₂(CH₂)_nCH₃,其中n是0至16,优选0至9;

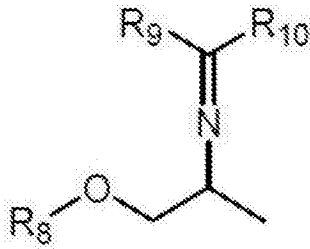
[0082] R₃和R₄是氢。

[0083] Z选自:氢,甲基,乙基,羟基甲基;

[0084] 甚至更优选R₂是氢,

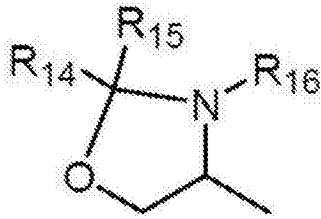
[0085] 或X是

[0086]

[0087] 其中R₉和R₁₀形成稠合多环,其是由7至9的碳原子数形成的[0088] 和其中R₈选自:H,CH₃,CH₂(CH₂)_nCH₃,其中n是0至16,优选0至9;[0089] 或其中R₉是H,R₁₀是CH或CH-C₆H₅和R₈选自:H,CH₃,CH₂(CH₂)_nCH₃,其中n是0至16,优选0至9;

[0090] 或X是

[0091]

[0092] 其中R₁₄和R₁₅可以相同或相互不同并且选自:CH₃,CH₂CH₃,CH₂CH₂CH₃,CH(CH₃)₂,CH₂CH(CH₃)₂;[0093] 和其中R₁₆选自:H,CH₃,CH₂(CH₂)_nCH₃,其中n是0至16,优选0至9。

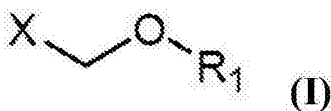
[0094] 二烯弹性体意指衍生自含两个双键的单体的弹性体。尤其是,单体中的两个双键是共轭的。通过含两个共轭双键的二烯单体聚合形成的聚合物含有主聚合物链中的双键,其中主聚合物链意指碳原子的最长序列。

[0095] 根据IUPAC命名,由共享两个或更多个碳原子的仅两个环组成的饱和或不饱和脂族环状烃定义为稠合环状化合物。两个环之间的共享碳原子构成稠合点。两个稠合的环具有2个共享碳原子(也即两个稠合点),其可以通过一个或多个碳原子一起联接,其称为“桥头”。具有仅一个共享碳原子的脂族双环化合物称为“螺烷”。结合两个环的碳称为“螺原子”。

[0096] 本发明的又一目的是提供弹性体组合物的硫化过程的助促进剂,所述组合物包含至少一种二烯弹性体,至少一种增强填料和至少一种基于硫的硫化系统。

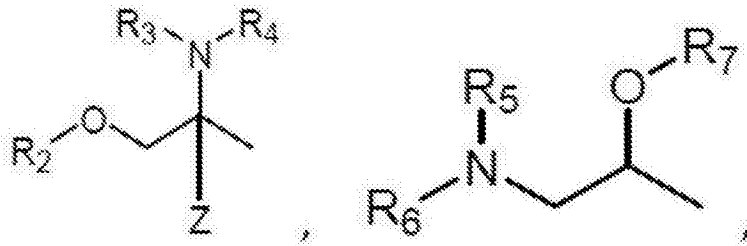
[0097] 该目的实现如下:用式(I)化合物

[0098]

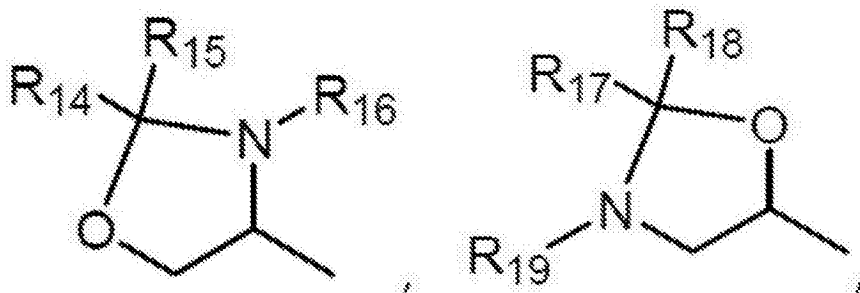
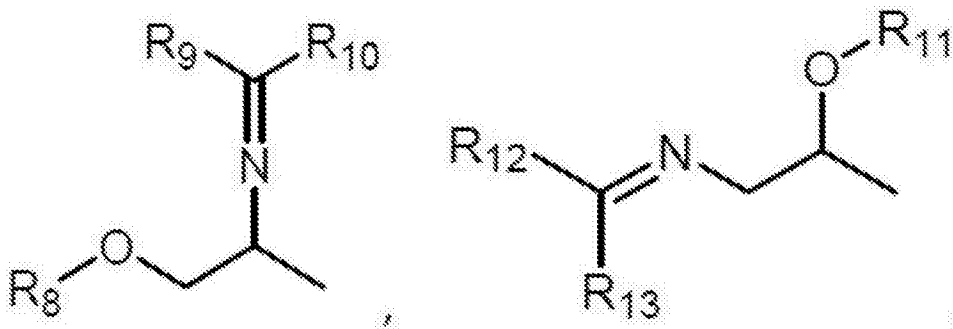


[0099] 作为弹性体组合物的硫化的促进剂

[0100] 其中X选自:



[0101]



[0102] 其中:

[0103] $R_1, R_2, R_7, R_8, R_{11}, R_{16}$ 和 R_{19} 独立地选自: 氢, C_1 - C_{22} 线性或支化的烷基, C_2 - C_{22} 线性或支化的烯基或炔基, 芳基, C_1 - C_{22} 线性或支化的烷基芳基, C_2 - C_{22} 线性或支化的烯基-芳基, C_2 - C_{22} 线性或支化的炔基-芳基, C_2 - C_{22} 线性或支化的酰基-烷基, C_3 - C_{22} 线性或支化的酰基-烯基或酰基-炔基, 酰基-芳基, 具有 C_2 - C_{22} 线性或支化的酰基-烷基的酰基-烷基芳基, 具有 C_3 - C_{22} 线性或支化的酰基-烯基的酰基-烯基-芳基, 具有 C_3 - C_{22} 线性或支化的酰基-炔基的酰基-炔基-芳基, 杂芳基;

[0104] R_3 和 R_4 中至少一个并且 R_5 和 R_6 中至少一个是氢;

[0105] R_3 和 R_4 中仅一个并且 R_5 和 R_6 中仅一个可以是酰基, 酰基-芳基, 具有 C_2 - C_{22} 线性或支化的酰基-烷基的酰基-烷基芳基, 具有 C_3 - C_{22} 线性或支化的酰基-烯基的酰基-烯基-芳基, 具有 C_3 - C_{22} 线性或支化的酰基-炔基的酰基-炔基-芳基;

[0106] Z 选自: 氢, 甲基, 乙基, 羟基甲基;

[0107] R_9 和 R_{10} 独立地选自: 氢, C_2 - C_{22} 线性或支化的烯基, C_2 - C_{22} 线性或支化的亚烷基, 芳基, 具有 C_1 - C_{22} 线性或支化的烷基的烷基芳基, 条件是:

[0108] ● R_9 和 R_{10} 不同时是氢;

[0109] 或 R_9 和 R_{10} 可以形成环, 其可以含有 3 至 20 个原子和一个或两个选自 O 或 N 的杂原子;

条件是：

[0110] ●在所述环包含所述杂原子的情况下，环原子总数是5或6；

[0111] ●在环含有2个杂原子的情况下，它们可以位于1,2位或1,3位，视为1位的是最邻近亚胺基团碳原子的位置；

[0112] 或R₉和R₁₀可以形成稠合多环或螺多环，其是由范围可以是5至20的碳原子数形成的，含或不含桥头原子；

[0113] R₁₂和R₁₃独立地选自：氢，C₂-C₂₂线性或支化的烯基，C₂-C₂₂线性或支化的亚烷基，芳基，具有C₁-C₂₂线性或支化的烷基的烷基芳基，条件是：

[0114] ●R₁₂和R₁₃不同时是氢；

[0115] 或R₁₂和R₁₃可以形成环，其可以含有3至20个原子和一个或两个选自O或N的杂原子；条件是：

[0116] ●在所述环包含所述杂原子的情况下，环原子总数是5或6；

[0117] ●在环含有2个杂原子的情况下，它们可以位于1,2位或1,3位，视为1位的是最邻近亚胺基团碳原子的位置；

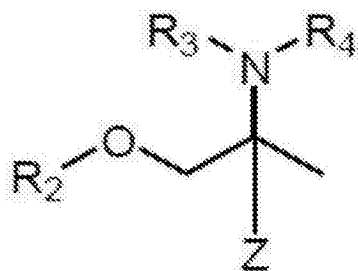
[0118] 或R₁₂和R₁₃可以形成稠合多环或螺多环，其是由范围可以是5至20的碳原子数形成的，含或不含桥头原子；

[0119] R₁₄, R₁₅, R₁₇和R₁₈独立地选自：氢，C₁-C₂₂线性或支化的烷基，条件是C₁上不支化，C₂-C₂₂线性或支化的烯基或炔基，烷基芳基，其中烷基可以是C₁-C₂₂线性或支化的且其中芳基不直接结合至噁唑烷，烯基-芳基，其具有C₂-C₂₂线性或支化的烯基且芳基不直接结合至噁唑烷，炔基-芳基，其具有C₂-C₂₂线性或支化的炔基且芳基不直接结合至噁唑烷，C₂-C₂₂线性或支化的酰基-烷基，C₃-C₂₂线性或支化的酰基-烯基或酰基-炔基；

[0120] 或R₁₄, R₁₅, R₁₇和R₁₈形成5和6个碳原子的环。

[0121] 优选R₁是氢原子。

[0122] 优选X是



[0124] 其中R₂可以选自：H, CH₃, CH₂(CH₂)_nCH₃, 其中n是0至16, 优选0至9；

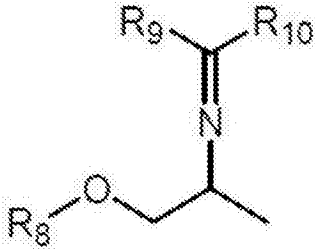
[0125] R₃和R₄是氢。

[0126] Z选自：氢，甲基，乙基，羟基甲基；

[0127] 甚至更优选R₂是氢；

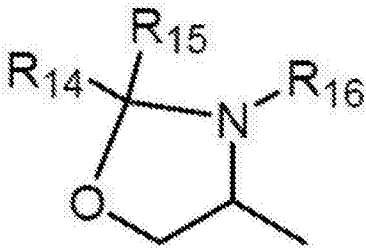
[0128] 或X是

[0129]

[0130] 其中R₉和R₁₀形成稠合多环,其是由7至9的碳原子数形成的[0131] 和其中R₈选自:H,CH₃,CH₂(CH₂)_nCH₃,其中n是0至16,优选0至9;[0132] 或其中R₉是H,R₁₀是CH或CH-C₆H₅和R₈选自:H,CH₃,CH₂(CH₂)_nCH₃,其中n是0至16,优选0至9;

[0133] 或X是

[0134]

[0135] 其中R₁₄和R₁₅可以相同或相互不同并且选自:CH₃,CH₂CH₃,CH₂CH₂CH₃,CH(CH₃)₂,CH₂CH(CH₃)₂[0136] 和其中R₁₆选自:H,CH₃,CH₂(CH₂)_nCH₃,其中n是0至16,优选0至9。

[0137] 本发明的又一目的是获得快速和有效的硫化过程,特征是弹性体组合物的快速硫化,具有不短的烧焦时间。

[0138] 该目的通过弹性体组合物的硫化方法实现,包括下述步骤:

[0139] -混合下述:至少一种二烯弹性体,至少一种硫化系统含有硫,至少一种增强填料,至少一种选自噻唑、次磺酰胺、黄原酸盐/酯的促进剂,其量为0.1至10phr、优选0.5至5phr,和至少一种式(I)促进剂,其中所述式(I)化合物以0.3phr至20phr的量存在;

[0140] -在5x 10⁵至20x 10⁵Pa、优选13x 10⁵至18x 10⁵Pa的压力和在120至200℃、优选140℃至180℃的温度将混合物加热5至200分钟、优选10至40分钟的时间。

[0141] 根据本说明书,术语“phr”指出弹性体组合物的给定组分的重量份/100重量份弹性体。

[0142] 本发明的又一目的是提供用于车轮的轮胎,包含根据本发明的可硫化的弹性体组合物。

[0143] 该目的通过轮胎实现,包含用包含如上文所述的式(I)化合物的可硫化的弹性体组合物制得的至少一种半成品。

[0144] 优选,在根据本发明的轮胎中半成品是轮胎胎面。

[0145] 优选,在根据本发明的轮胎中,包含可硫化的弹性体组合物的半成品包含二氧化硅。

[0146] 术语“主促进剂”意指增加弹性体组合物硫化速率的化学化合物,从而在工业上可接受的时间内获得对于交联弹性体组合物所需的特性足够的交联度。

[0147] 术语“助促进剂”意指显著增加已经含有“主促进剂”的弹性体组合物的硫化速率

的化学化合物。

[0148] 优选,根据本发明的二烯弹性体可以选自在用硫交联的弹性体组合物中通常使用的那些。该二烯弹性体含有聚合物链中的不饱和并且具有一般低于20°C、优选0°C至-90°C的玻璃转变温度(T_g)。该二烯弹性体可以是天然来源或在用于聚合物合成的反应器中制备,所用的技术适用于溶液中、或乳液中或气相中。聚合的单体是一种或多种共轭二烯烃,任选与之混合的是至少一种共聚单体,选自一乙烯基芳烃和/或具有8至20个碳原子的极性共聚单体。选自一乙烯基芳烃和/或具有8至20个碳原子的极性共聚单体的共聚单体优选是不大于60重量%的量。

[0149] 共轭二烯烃具有4至12个、优选4至8个的碳原子数和可以选自例如:1,3-丁二烯,异戊二烯,2,3-二甲基-1,3-丁二烯,1,3-戊二烯,1,3-己二烯,3-丁基-1,3-辛二烯,2-苯基-1,3-丁二烯,或其混合物。1,3-丁二烯和异戊二烯是特别优选的。

[0150] 可以任选用作共聚单体的一乙烯基芳烃一般含有8至20个、优选8至12个碳原子和可以选自:苯乙烯,1-乙烯基萘;2-乙烯基萘;苯乙烯的各种烷基、环烷基、芳基、烷基芳基或芳烷基衍生物,例如1-甲基苯乙烯,3-甲基苯乙烯,4-丙基苯乙烯,4-环己基苯乙烯,4-十二烷基苯乙烯,2-乙基-4-苄基苯乙烯,4-对-甲苯基苯乙烯,4-(4-苯基丁基)苯乙烯,或其混合物。在这些当中,苯乙烯是优选的。

[0151] 可以任选使用的极性共聚单体例如选自:乙烯基吡啶,乙烯基喹啉,丙烯酸和丙烯酸酯,腈或这些共聚单体的混合物。丙烯酸酯的实例是:丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸乙酯,丙烯腈。

[0152] 优选,根据本发明的二烯弹性体选自:聚(1,4-顺式-异戊二烯),是天然橡胶和合成的聚合物,聚(3,4-异戊二烯),聚(丁二烯)(尤其是高含量1,4-顺式单元的聚(丁二烯)),任选卤化的异戊二烯/异丁烯共聚物,例如卤化的丁基橡胶,尤其是氯丁基和溴丁基橡胶,1,3-丁二烯/丙烯腈共聚物,苯乙烯/1,3-丁二烯共聚物,苯乙烯/异戊二烯/1,3-丁二烯共聚物,苯乙烯/1,3-丁二烯/丙烯腈共聚物或这些聚合物的混合物。

[0153] 根据本发明的弹性体组合物可以额外地含有一种或多种单烯烃的至少一种弹性体。单烯烃可以选自:乙烯和含有3至12个碳原子的1-烯烃,例如丙烯,1-丁烯,1-戊烯,1-己烯,1-辛烯,或这些单烯烃的混合物。一种或多种单烯烃的弹性体可以含有二烯,其一般含有4至20个碳原子和优选选自:1,3-丁二烯,异戊二烯,1,4-己二烯,1,4-环己二烯,5-亚甲基-2-降冰片烯,5-亚甲基-2-降冰片烯,乙烯基降冰片烯或这些二烯的混合物。二烯可以任选被卤化。

[0154] 在这些一种或多种单烯烃的弹性体中,下述是优选的:乙烯/丙烯共聚物(EPR)或乙烯/丙烯/二烯(EPDM)共聚物,聚(异丁烯)。

[0155] 弹性体组合物还可以含有二烯弹性体或基于非二烯单体的弹性体,其是通过与适宜终止试剂或偶联剂反应官能化的。尤其是,二烯弹性体聚合物可以通过离子型聚合获得的,所述聚合被有机金属引发剂(尤其是烷基-锂)促进并且通过与适宜终止试剂或偶联剂反应终止,所述试剂例如是环氧化物,羰基化合物例如环己酮和二苯甲酮,取代的或未经取代的,亚胺,碳二亚胺,烷基锡卤化物,烷氧基硅烷或芳氧基硅烷。

[0156] 优选,根据本发明的式(I)化学化合物可以如下加至弹性体组合物:原样或加载在载体例如二氧化硅、氧化铝、炭黑上或分散在聚合物基质中从而其能够以分开的方式获得。

[0157] 根据本发明,促进剂可以加载于惰性载体上,使用橡胶领域通常使用的技术。

[0158] 例如,可以制备含有促进剂、载体和溶剂的悬浮液,然后可以通过减压蒸发除去溶剂。该方法可以在实验室中使用。或者更一般地,可以应用工业方法。将促进剂和充当载体的物质送入挤出机。此外为了促进均质相对分散,已知的是向混合物添加分散剂,一般是无定形聚合物。

[0159] 式(I)化学化合物可以是可商购的,可以从天然来源提取或可以自主地合成。例如,2-氨基-1,3-丙二醇可以购买或合成自甘油,或可以通过甘蔗发酵获得。

[0160] 在根据本发明的弹性体组合物中可用作促进剂的式(I)化合物是:

[0161] 2-氨基-1,3-丙二醇,3-氨基-1,2-丙二醇,三(羟基甲基)氨基甲烷,2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇,2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇,和羧酸的它们的酰胺。

[0162] N-(1,3-二羟基丙基)丙酰胺,N-(1,3-二羟基丙基)乙酰胺,N-(1,3-二羟基丙基)丁酰胺,N-(1,3-二羟基丙基)戊酰胺,N-(1,3-二羟基丙基)己酰胺,N-(1,3-二羟基丙基)庚酰胺,N-(1,3-二羟基丙基)辛酰胺,N-(1,3-二羟基丙基)壬酰胺,N-(1,3-二羟基丙基)癸酰胺,N-(1,3-二羟基丙基)十一酰胺,N-(1,3-二羟基丙基)十二酰胺,N-(1,3-二羟基丙基)硬脂酰胺,1,3-二甲氧基-2-丙胺,1,3-二乙氧基-2-丙胺。

[0163] 2-(1-苯基-乙亚基氨基)丙烷-1,3-二醇,2-(1-苯基-丙亚基氨基)丙烷-1,3-二醇,2-(1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷-2-亚基氨基)丙烷-1,3-二醇。

[0164] 2-(3-(苯基烯丙亚基)氨基)丙烷-1,3-二醇,(2,2-二甲基噁唑烷-4-基)甲醇,(2,2-二乙基噁唑烷-4-基)甲醇,(2,2-甲基-乙基-噁唑烷-4-基)甲醇,(2,2-甲基-丙基噁唑烷-4-基)甲醇,(2,2-甲基-异丙基噁唑烷-4-基)甲醇,(2,2-甲基-丁基噁唑烷-4-基)甲醇,(2,2-甲基-异丁基噁唑烷-4-基)甲醇,(2,2-二丙基噁唑烷-4-基)甲醇,(2,2-二异丙基噁唑烷-4-基)甲醇,(2-螺环己基-噁唑烷-4-基)甲醇,(2,2-二甲基噁唑烷-5-基)甲醇,(2,2-二乙基噁唑烷-5-基)甲醇,(2,2-甲基-乙基-噁唑烷-5-基)甲醇,(2,2-甲基-丙基噁唑烷-5-基)甲醇,(2,2-甲基-异丙基噁唑烷-5-基)甲醇,(2,2-甲基-丁基噁唑烷-5-基)甲醇,(2,2-甲基-异丁基噁唑烷-5-基)甲醇,(2,2-二丙基噁唑烷-5-基)甲醇,(2,2-二异丙基噁唑烷-5-基)甲醇,(2-螺环己基-噁唑烷-5-基)甲醇。

[0165] 根据优选应用,式(I)化学化合物优选在弹性体组合物中以0.4至10phr、更优选0.5phr至5phr的量存在。

[0166] 根据本发明的弹性体组合物不含不同于式(I)化合物的其它助促进剂例如胍,秋兰姆,二硫代氨基甲酸盐/酯,硫脲,铵盐。尤其是,弹性体组合物不含二苯基胍(DPG)。

[0167] 弹性体组合物是用基于硫的系统可硫化的,一般用于二烯弹性体。出于该意图,将基于硫的硫化剂与促进剂一起掺入弹性体组合物。在塑炼弹性体和任选加入增强填料(第一混合步骤)之后,将硫化剂加至弹性体组合物。从而,在已加入弹性体组合物的典型其它成分之后,在第二步骤或在随后步骤(第三步骤)加入硫化剂。此外,在加入硫化剂和促进剂的步骤中,将温度保持低于120°C、优选低于100°C,以避免不希望的过早硫化现象。本发明的助促进剂可以在所提及的任何步骤、优选第二或第三步骤中加入弹性体组合物。

[0168] 可以有利地使用的硫化剂是硫或含硫分子,通常称为硫供体,以及本领域技术人员已知的促进剂和活化剂。硫可以以其正交晶型或作为聚合物硫使用。优选,可以包括的硫的范围是0.5至10phr,优选0.8至5phr,更优选1phr至3phr。优选,可以包括的含硫分子的范

围是0.5至10phr,优选0.8至5phr,更优选1phr至3phr。

[0169] 根据优选应用,弹性体组合物可以包含至少一种主促进剂。所述主促进剂的实例是:噻唑,例如2-巯基苯并噻唑(MBT),2-巯基苯并噻唑的锌盐(ZMBT),2-巯基苯并噻唑二硫化物(MBTS),2,4-二硝基苯基巯基苯并噻唑;次磺酰胺,例如N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CBS),N,N'-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(DCBS),N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(TBBS),N-氧基二亚乙基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(OBS);黄原酸盐/酯,例如异丙基黄原酸锌(ZIX),丁基黄原酸锌(ZBX),异丙基黄原酸钠(NaIX),二丁基黄原酸酯二硫化物(DBX);或其混合物。次磺酰胺是优选使用的,和更优选使用N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(CBS)和N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(TBBS)。

[0170] 优选,主促进剂在弹性体组合物中以0.1phr至10phr、优选0.5至5phr的量存在。

[0171] 此外,根据本发明的弹性体组合物可以有利地包含增强填料。所述增强填料可以选自一般用于交联弹性体制品的那些,例如炭黑,二氧化硅,氧化铝,硅铝酸盐,碳酸钙,高岭土或这些填料的混合物。优选所述增强填料是炭黑或二氧化硅。

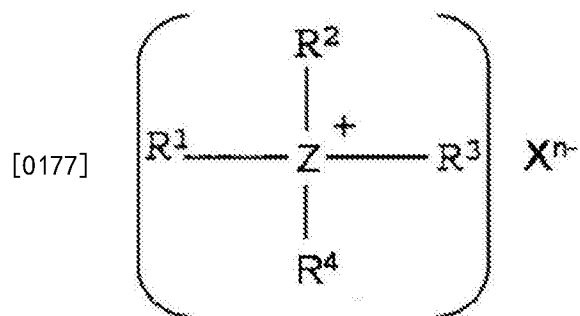
[0172] 根据本发明可以使用的炭黑类型可以选自那些,其具有不小于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、优选不小于 $40\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,通过称为BET方法(Brunauer/Emmet/Teller)的氮吸附法测定,用ISO标准5794/1的方法进行。确定表面积的又一方法是CTAB吸收方法,描述于ISO标准6810。

[0173] 根据本发明使用的二氧化硅可以是热解的或优选沉淀的,具有 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $500\text{m}^2/\text{g}$ 、优选 $70\text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积。

[0174] 增强填料在根据本发明的弹性体组合物中以0.1phr至200phr、优选10phr至170phr的量存在。

[0175] 增强填料还可以选自通常定义为纳米填料的填料,也即具有至少一个小于100纳米的尺度的填料。这些纳米填料的实例是层状无机化合物。这些层状无机化合物可以选自所谓的阳离子层状硅酸盐,比如蒙脱石类(smectites)。蒙脱石类的实例是:蒙脱石,贝得石,锂蒙脱石,皂石,锌蒙脱石,蛭石,埃洛石,绢云母及其混合物。蒙脱石是特别优选的。

[0176] 为了使得这些阳离子层状硅酸盐与疏水聚合物基质相容,通常将层状硅酸盐用亲有机物的铵或磷盐修饰,其具有下述结构式:



[0178] 其中:

[0179] Z是N或P

[0180] R_1, R_2, R_3 和 R_4 ,其可以等同或不同,优选是 C_1-C_{22} 烷基, C_2-C_{22} 线性或支化的烯基或炔基,芳基, C_1-C_{22} 烷基芳基, C_2-C_{22} 线性或支化的烯基-芳基, C_2-C_{22} 炔基-芳基,杂芳基;

[0181] X^{n-} 是阴离子比如氯化物,硫酸盐或磷酸盐;

[0182] n是等于1,2或3的整数。

[0183] 层状无机化合物可以选自所谓的阴离子无机化合物比如水滑石。

[0184] 为了使得这些阴离子层状无机化合物与疏水聚合物基质相容,通常将层状硅酸盐用亲有机物的阴离子修饰,所述阴离子选自例如含有8至18个碳原子的饱和的和不饱和的脂肪酸比如硬脂酸。阴离子层状硅酸盐还可以用化合物比如单酸或二酸修饰,其含有能够在硫化反应期间反应的硫原子或含硫官能团。这些化合物的实例是:巯基丙酸,巯基十一酸,硫代二丙酸。

[0185] 纳米填料的实例也是碳同素异形体比如:富勒烯,石墨烯,具有小于300、优选小于100、优选小于10的堆叠层数的石墨,或单壁、双壁和多壁碳纳米管。

[0186] 在弹性体组合物中存在硅酸盐作为增强填料并且该硅酸盐可以是二氧化硅或纳米填料比如层状硅酸盐的情况下,弹性体组合物可以有利地掺入偶联剂,其能够在交联反应期间将二氧化硅结合至不饱和的弹性体。

[0187] 常规使用的偶联剂是基于硅烷的那些,其可以由下式代表:

[0188] $(R)_3Si-C_nH_{2n}-X$,

[0189] 其中:

[0190] -基团R,其可以等同或不同的,可以选自:烷基,烷氧基或芳氧基或卤素原子,条件是至少一个基团R是烷氧基或芳氧基。

[0191] -n是1至6的整数(包含端点)。

[0192] -X是基团选自:亚硝基,巯基,氨基,环氧化物,乙烯基,酰亚胺,氯,-(S)_mC_nH_{2n}-Si-(R)₃,其中m和n是1至6的整数(包含端点)和基团R如上文定义。

[0193] 在偶联剂中,二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物和二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物是特别优选的。这些偶联剂可以原样使用或与适宜惰性填料(例如炭黑)混合使用以便促进它们掺入弹性体组合物。

[0194] 弹性体组合物还可以包含活化剂。特别有效的活化剂是锌化合物,尤其是ZnO, ZnCO₃,含8至18个碳原子的饱和和不饱和的脂肪酸的锌盐比如硬脂酸锌。这些脂肪酸优选在弹性体组合物中起始自ZnO和脂肪酸例如硬脂酸原位形成。弹性体组合物可以还包含其它添加剂,其一般用于向弹性体组合物提供弹性体组合物期望适用的特定应用所必需的特性。例如,可以加入下述添加剂:抗氧化剂,抗老化剂,增塑剂,粘合剂,抗臭氧剂,修饰动态力学特性的树脂,纤维或这些成分中一些或全部的混合物。

[0195] 尤其是,出于改善可加工性的意图,可以使用选自矿物油、植物油、合成油或其混合物的增塑剂。增塑剂的量可以是2phr至100phr,优选5phr至50phr。

[0196] 根据本发明的弹性体组合物可以制备如下:用现有技术已知的混合技术混合各组分。例如,混合可以用具有轧辊的开口搅拌器(也称为压延机)或者具有切向转子类型的密闭搅拌器(Banbury)或具有互相啮合转子的类型的密闭搅拌器(Intermix)进行。或者,可以使用同步旋转双螺旋挤出机。还可以使用静态搅拌器。在方法的上下文中,还可以使用单螺旋挤出机或反向旋转式双螺旋挤出机。

[0197] 根据本发明的化合物通过下文提供的实例更佳地说明,其说明根据本发明的制备式(I)化合物的方法的操作步骤和硫化促进剂。

[0198] 从本发明优选但不排它的实施方式的描述,特征和优势将变得更清楚,在附图中说明其实例,其中:

- [0199] -图1显示表1实施例8,9,10弹性体组合物的硫化曲线。
- [0200] -图2显示表1实施例8,9,11,12弹性体组合物的硫化曲线。
- [0201] -图3显示表1实施例8,9,13,14,15弹性体组合物的硫化曲线。
- [0202] -图4显示表1实施例8,9,10的作为弹性体组合物应变幅度的函数的动态模量 G' 。
- [0203] -图5显示表1实施例8,9,11,12的作为弹性体组合物应变幅度的函数的动态模量 G' 。
- [0204] -图6显示表1实施例8,9,13,14,15的作为弹性体组合物应变幅度的函数的动态模量 G' 。
- [0205] -图7图示显示用于车轮的轮胎的一部分。
- [0206] 根据本发明的可硫化的弹性体组合物可以有利地用来制备用于车轮的轮胎。出于本发明意图,“轮胎”中性地意指成品轮胎(也即模塑和硫化的轮胎)或毛坯轮胎(也即毛坯状态的半成品组装物,其在成型步骤末尾用于模塑和硫化步骤)。尤其是,根据本发明的可硫化的弹性体组合物可以用来制备一种或多种半成品以待组装为毛坯轮胎,例如轮胎胎面,侧壁,任选的缓冲层,胎圈包布条或弹性体填料,胎体,带束层等。在成型末尾,将先倾向于使用根据本发明的弹性体组合物的包含一种或多种半成品的毛坯轮胎模塑和硫化,获得成品轮胎。
- [0207] 在特别优选的实施方式中,根据本发明的可硫化的弹性体组合物可以用来制备轮胎胎面,和尤其是在弹性体组合物包含基于二氧化硅的增强填料的情况下如此。
- [0208] 参照图7,简要起见显示仅轮胎的一部分,未显示的其余部分是等同的并且相对径向对称地安排。
- [0209] 图7标记1指出用于车轮的轮胎,其一般包含胎体结构2,所述结构包含至少一个胎体帘布3,所述帘布具有接合于各自的环形固定结构4中的分别相反的末端边缘,任选与弹性体填料4a一起整合在通常名为“胎圈”的区域5中。
- [0210] 胎体结构2具有关联的带束层结构6,该结构包含彼此和相对胎体帘布3径向重叠设置的一个或多个带束层6a、6b,具有增强帘线、一般是金属的增强帘线。这些增强帘线可以具有相对轮胎发展的圆周方向的交叉取向。“圆周”方向意指一般沿轮胎旋转方向的方向,或相对轮胎旋转方向稍倾斜的方向。
- [0211] 与轮胎1的其它半成品组分类似由弹性体化合物构成的轮胎胎面7以径向外部位位置应用至带束层结构6。
- [0212] 此外,将由弹性体化合物构成的各自的侧壁8以轴向外部位位置应用在胎体结构2的侧表面上,其各自从轮胎胎面7的侧面边缘之一延伸直至与用于固定胎圈5的各自的环形结构齐平。
- [0213] 此外,轮胎1的径向内表面优选弹性体物质层内部包覆,其实质上不渗透空气,即所谓的气密层9。
- [0214] 带束层结构6还包括相对带束层6a、6b的至少一个径向外加强层6c。径向外加强层6c包含纺织品或金属带,其设置在相对轮胎发展的圆周方向的实质上零度角并且包埋在弹性体物质中。优选,所述带实质上平行并列设置以便形成多个线圈。这些线圈实质上取向于圆周方向(一般在 0° 至 5° 角),该方向通常称为“零度”,是指其相对轮胎赤道面X-X的排列。轮胎“赤道面”意指与轮胎旋转轴垂直的平面,其将轮胎划分为两个对称等同的部分。

[0215] 如上所述的轮胎1的成型进行如下:通过至少一个组装设备,在未显示的成型鼓上组装各半成品。

[0216] 期望形成轮胎1胎体结构2的组分的至少一部分在成型鼓上成型和/或组装。更特别地,成型鼓适于首先接受任选的气密层9,然后是胎体帘布3。随后,未显示的装置同轴接合在各末端边缘周围(环形固定结构4之一),将包括带束层结构6和轮胎胎面7的外壳定位在同轴围绕圆柱形胎体外壳的位置,并且通过径向伸展胎体帘布3根据环形构型形成胎体外壳,以确保其施用于外壳的径向内表面。

[0217] 在毛坯轮胎1成型之后进行模塑和硫化处理,期望通过交联弹性体化合物来提供轮胎1的结构稳定化,以及在轮胎胎面7上压印希望的胎面花纹和在侧壁8上压印任选的区别性图标。

[0218] 为了制备、交联和表征弹性体组合物所进行的测试将描述如下。

[0219] 测试化合物的制备。

[0220] 制备表1和表6的化合物。

[0221] 制备在**Brabender®**类型的密闭搅拌器中进行,具有体积等于50mL的混合室。混合室的填充度保持于80%。将橡胶送入搅拌器并在90°C塑炼1分钟,转子于30rpm旋转。然后与硅烷、硬脂酸和油一起加入填料,将复合物物质混合4分钟,在该时间段末尾于135°C的温度将其排出。在16小时之后,将该复合物物质送入密闭搅拌器,在60°C混合1分钟,转子于30rpm旋转。然后加入ZnO和6PPD,再混合2分钟和在120°C排出复合物物质。最终步骤进行如下:将硫和含硫和不含硫的促进剂加载入密闭搅拌器。在混合持续2分钟之后,在90°C排出复合物。复合物最终匀化如下:在轧辊搅拌器中混合,保持在50°C,一个轧辊于38rpm旋转而另一个轧辊于30rpm旋转,轧辊之间间距1-cm。

[0222] 制备表9的化合物

[0223] 混合分三步用具有切向转子的密闭搅拌器(Pomini PL 1.6)进行:在第一步中引入聚合物,填料,硅烷,硬脂酸,蜡,油,树脂和TMQ;在混合4-5分钟之后,在达到135°C±5°C的温度的情况下,排出组合物。

[0224] 在12-24小时之后,用相同搅拌器进行第二步。引入ZnO,6-PPD和根据本发明的助促进剂。混合继续约3分钟,直至达到125°C±5°C,此时排出组合物。

[0225] 在12-24小时之后,在用相同搅拌器进行的第三步中,引入TBBS,DPG,PVI和硫。混合耗时约2分钟,直至达到95°C±5°C,此时排出组合物。

[0226] 制备表14的化合物

[0227] 混合分三步用具有切向转子的密闭搅拌器(Pomini PL 1.6)进行:在第一步中引入聚合物,填料,硅烷,硬脂酸和蜡;在混合4-5分钟之后,在达到150°C±5°C的温度的情况下,排出组合物。

[0228] 在12-24小时之后,在用相同搅拌器进行的第二步中,引入ZnO,TMQ,6-PPD,DPG和根据本发明的助促进剂。混合继续约3分钟,直至达到125°C±5°C,此时排出组合物。

[0229] 在12-24小时之后,在用相同搅拌器进行的第三步中,引入CBS,PVI和硫。混合耗时约2分钟,直至达到95°C±5°C,此时排出组合物。

[0230] 交联试验

[0231] 如上文描述,为了允许熵弹性现象发生,必须交联弹性体,也即必须将键引入聚合

物链之间。在绝大多数应用中,这些键是共价性质的。为了形成这些键,将与聚合物链反应性的至少一种成分加至弹性体组合物。成分的一种实例是过氧化物,其与饱和的和与不饱和的聚合物链均反应。在绝大多数弹性体化合物中,硫与主促进剂和活化剂一起加入。在较低温度将交联成分与弹性体基质混合,一般充有增强填料。然后较高温度、一般150℃至180℃进行交联反应。在用硫和基于硫的成分进行交联的情况下,其称为硫化。在试验期间,在指定温度以时间间隔测量允许盘在橡胶中旋转必需的力矩。该力矩称为转矩。转矩值以模量值描述。在试验期间,将样品保持在设备中,存在模量的逐渐增加。获得时间-模量曲线。下述参数得自该曲线。 M_L = 模量最小值,其提供化合物粘度的指示, M_H = 模量最大值,其指出硫化曲线所达到的模量最大值, t_{s1} = 等于1dNm的转矩增加所耗的时间, t_{90} = 达到等于90%的模量最大值的模量值的时间。

[0232] 交联。数据提供于表2和表7。

[0233] 交联用Monsanto RPA 2000流变计在170℃进行20分钟,频率1.667Hz和角度6.98% (0.5rad)。

[0234] 交联。数据提供于表10和表16

[0235] 这根据标准ISO6502用Alpha Technologies类型MDR2000流变计进行。测试在170℃进行20分钟,振荡频率为1.66Hz (100次振荡/分)和振荡幅度为 $\pm 0.5^\circ$,测量达到两个流变单元增加(TS2)所耗的时间和达到分别30% (T30)和90% (T90)的最终转矩值(Mf)所耗的时间。也测量最大转矩值MH和最小转矩值ML。

[0236] 烧焦时间-烧焦测试

[0237] 进行烧焦测试来证实弹性体化合物在一定温度交联的倾向,所述温度并未远离弹性体组合物在制备过程期间所暴露的温度。

[0238] 烧焦测试展示于表3。表3提供的烧焦测试用Monsanto RPA 2000流变计进行。将弹性体复合物物质的样品置于流变计中,调节在130℃,并使之经受频率0.5Hz的正弦应力,保持应变幅度等于50%,持续时间为60分钟。烧焦测试提供曲线,其指出转矩是测试时间的函数。测量转矩和等于5 (t_5) dNm的转矩增加需要的时间。从而曲线提供:ML值即模量最小值和所谓的烧焦时间,其相应于时间 t_5 。这些值示于表3。

[0239] 烧焦测试展示于表15。表15中提供的烧焦测试在130℃根据标准ISO 289-2:1994进行。

[0240] 拉伸特性或静态力学特性

[0241] 静态力学特性在23℃根据标准ISO 37:2005测量。尤其是在170℃硫化10分钟的前述弹性体组合物的样品上测量下述:在不同延伸水平的负载(50%,100%和300%,此后表示为Ca05,Ca1,Ca3),破裂负载CR和断裂伸长率AR。对具有哑铃类型直线轴的试验样本进行拉伸测试。获得的值提供于表11和表17。

[0242] 硬度测试

[0243] 在170℃硫化10分钟的前述的弹性体物质的样品上,在23℃和70℃根据标准ISO 48:2007测量按IRHD度的硬度。值提供于表17。

[0244] 动态力学特性

[0245] 通过剪切应力。

[0246] “应变扫描试验”意指通过剪切应力施加动态应力,频率恒定和温度恒定,增加应

变幅度。

[0247] 应变扫描试验。表4和表8的数据

[0248] 试验用Monsanto RPA 2000流变计进行。

[0249] 弹性体复合物物质的样品在流变计中在50℃保持90秒,然后在50℃以应变幅度0.1%至25%的范围于频率1Hz施加应力,以上述间隔内增加应变幅度。进行该处理以消除“热力学先史”。然后在170℃进行硫化20分钟,频率1.667Hz和角度6.98% (0.5rad)。将硫化的样品在设备中在50℃余留10分钟。然后在50℃以已经描述过的相同条件施加正弦应力。然后再次施加正弦应力,仍使用相同实验条件。然后获得曲线,其提供随应变幅度变化的模量值。这些模量说明如下。模量 G' 是弹性模量而模量 G'' 是损耗模量。比率 G''/G' 按 $\tan\delta$ 提供。应变扫描试验提供下述参数的值: $G'_{\gamma=0.28\%}$,其是最小应变的 G' 值, $\Delta G'$,其是在最小应变 G' 值与在所达到的最大应变测量的 G' 值之间的差, G''_{\max} ,其是在 G'' 曲线上观察到的 G'' 最大值, $(\tan\Delta)_{\max}$,其是在曲线上观察到的 $\tan\delta$ 最大值。

[0250] 通过轴向应力。表12和表18的数据

[0251] 通过施加轴向应力的动态力学特性用压缩-张力模式的Instron动态测试仪通过下述方法测量。粗制弹性体组合物的样品,其在170℃硫化10分钟、具有圆柱形状(长度=25mm;直径=14mm),压缩-预负载相对初始长度多至25%的纵向应变和在整个试验中保持在指定温度(等于-10℃,0℃,+23℃或+70℃),对其施加具有相对预负载长度 $\pm 3.5\%$ 的幅度、10Hz的频率的动态正弦张力。

[0252] 动态力学特性表示为动态弹性模量(E')的值和 $\tan\delta$ (耗散因子)的值。 $\tan\delta$ 值计算为损耗模量(E'')与弹性模量(E')的比率。

[0253] 从二氧化硅的助促进剂提取试验。

[0254] 该试验的目的是证实在助促进剂与二氧化硅之间相互作用的稳定性。实际上,有书面记载的是二苯胍的内在技术问题是在弹性体化合物中迁移。该迁移使得其接触邻近的弹性体化合物,导致与硫和邻近化合物所含的促进剂的不希望的反应。在助促进剂显示与二氧化硅更高的相互作用的情况下,其在弹性体化合物中的迁移应被降低。

[0255] 第一程序:

[0256] 向配有磁力搅拌器的50-mL单颈烧瓶依次加载0.500g的二氧化硅(Zeosil 1165MP Rhodia)和0.500g的促进剂。混合物在120℃搅拌2小时。在该时间末尾,将混合物冷却至室温和加入10mL己烷。悬浮液在室温下搅拌12小时。用活塞移液管取得2mL己烷并置于3-mL分析小瓶中。将液体注射入气相色谱-质谱中,即Agilent 5973Network质量选择性检测器+6890系列GC系统。

[0257] 第二程序:

[0258] 在DPG充当促进剂的情况下,也根据下述的第二方法进行提取试验。将DPG溶于乙酸乙酯/己烷混合物=1:1,然后将二氧化硅加至溶液(促进剂和二氧化硅的比率与第一程序中所用的相同)。然后减压蒸发除去溶剂。固体混合物在120℃搅拌2小时。测试然后按程序1继续。

[0259] 物质

[0260] 用于合成根据本发明的分子的化学化合物如下所示,括号指出供应商。丙酮(Aldrich),乙酸乙酯(Aldrich),己烷(Aldrich),樟脑(Aldrich),肉桂醛(Aldrich),2-氨

基-1,3-丙二醇(丝氨酸)(Bracco),异丝氨酸(Bracco),苄酮(Aldrich),苯乙酮(Aldrich),环己酮(Aldrich),丙酰氯(Aldrich)。

[0261] 三(羟基甲基)氨基甲烷(下文指为TRIS AMINO)(CAS 77-86-1)(ANGUS);

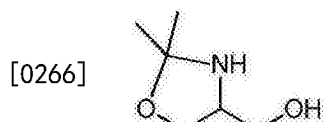
[0262] 2-氨基-2-甲基丙烷-1,3-二醇(下文指为AMPD)(CAS 115-69-5)(ANGUS)。

[0263] 用于制备表1、表6、表9和表14化合物的化学化合物与其供应商描述于表底部。

实施例

[0264] 实施例1

[0265] 合成4-羟基甲基-2,2-二甲基-1,3-噁唑烷



[0267] (2,2-二甲基噁唑烷-4-基) 甲醇

[0268] 向50-mL单颈烧瓶加入1g的丝氨酸(10.98mmol),10mL的丙酮和1g的Na₂SO₄。反应混合物在室温下搅拌过夜。在过滤之后,混合物在旋转式蒸发器中浓缩。获得1.302g的无色油状物。收率=90%。

[0269] H-NMR分析表征提供下述结果:

[0270] ¹H-NMR(400MHz,DMSO-d₆):δppm 4.63(br s,1H,OH),4.28(br s,1H,NH),3.73-3.69(t,1H,CH-CH₂-O),3.48-3.45(dd,1H,CH₂-OH),3.39-3.35(q,1H,CH-CH₂-O),3.36-3.32(dd,1H,CH₂-OH),3.23-3.19(m,1H,CH₂-CH-CH₂),1.27(s,3H,CH₃),1.16(s,3H,CH₃)。

[0271] 气相色谱法表征提供下述结果:

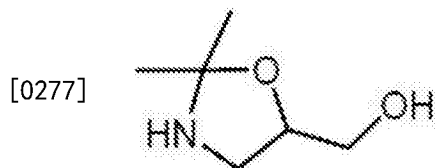
[0272] GC-MS(溶剂MeOH):143(M-2H+CH₂),128(100),116,98,83,68,55,42。

[0273] GC-MS(溶剂丙酮):132(M+1),116(100),100,83,74,72,68,58,43。

[0274] ¹H-NMR和¹³C-NMR谱用Bruker 400MHz设备(100MHz ¹³C)于298K记录。化学位移以ppm提供,参照溶剂峰(DMSO-d₆:δ_H=2.50ppm,CDCl₃:δ_H=7.26ppm)。

[0275] 实施例2

[0276] 合成(2,2-二甲基-噁唑烷-5-基)-甲醇



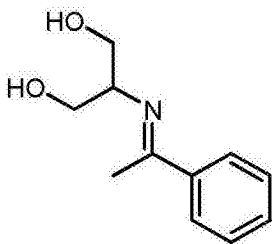
[0278] (2,2-二甲基-噁唑烷-5-基)-甲醇

[0279] 向50-mL单颈烧瓶加入1g的异丝氨酸(10.98mmol),10mL的丙酮和1g的Na₂SO₄。反应混合物在室温下搅拌过夜。在过滤之后,混合物在旋转式蒸发器中浓缩。获得1.302g的无色油状物。收率=90%。

[0280] 实施例3

[0281] 合成2-(1-苯基-乙亚氨基)丙烷-1,3-二醇

[0282]



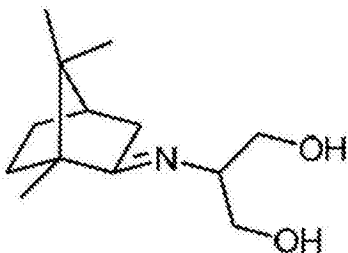
[0283] 2-(1-苯基-乙亚基氨基)-丙烷-1,3-二醇

[0284] 向20-mL敞口安瓿加入1g的丝氨酸(10.98mmol)和1.31g(10.98mmol)的苯乙酮。混合物在130℃加热,激烈搅拌。从混合物逐渐除水,在1小时的过程中混合物变得均质。产品通过在二乙醚中结晶分离。

[0285] 实施例4

[0286] 合成2-(1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷-2-亚基氨基)丙烷-1,3-二醇。

[0287]



[0288] 2-(1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷-2-亚基氨基)丙烷-1,3-二醇。

[0289] 向20-mL敞口安瓿加入0.910g的丝氨酸(9.98mmol)和2.0g(13.14mmol)的樟脑。混合物在170℃加热,激烈搅拌存在的两个异质相。从混合物逐渐除水,在1小时的过程中混合物变得均质。周期地将安瓿颈上升华的樟脑熔化并返回反应混合物。在4小时之后冷却混合物,在5mL的冷己烷中分散3次,其中溶解过量的樟脑。残余物再次分散于5mL的己烷中,将其置于回流下,获得两个相:较高密度的油相和己烷相,通过倾析将其分开。然后将油性残余物在热己烷中分散两次。白色晶体从己烷相冷却沉淀和从己烷重结晶(收率>70%)。

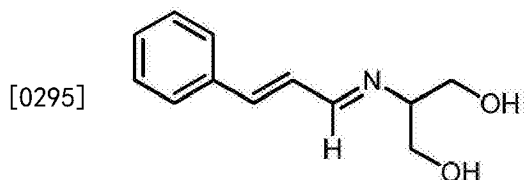
[0290] $^1\text{H-NMR}$ 分析表征提供下述结果:

[0291] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6): δ ppm 4.26 (br s, 2H), 3.53-3.45 (m, 2H), 3.39-3.32 (m, 2H), 3.26-3.20 (m, 2H), 2.39-2.36 (d, 1H), 1.93-1.83 (m, 2H), 1.79-1.74 (t, 1H), 1.60-1.54 (t, 1H), 1.31-1.25 (t, 1H), 1.18-1.12 (t, 1H), 0.87 (s, 3H), 0.84 (s, 3H), 0.73 (s, 3H), $^{13}\text{C-NMR}$ 180.5, 65.3, 62.96, 62.7, 53.0, 46.0, 43.2, 35.4, 31.9, 27.0, 19.3, 18.7, 11.5。ESI质谱 m/z (rel. int. %) (MeOH): 226 ([M+1] 74%), 248 ([M+Na+], 100%); 质谱-质谱 m/z (rel. int. %): 226 (28), 208 (90), 196 (16), 190 (11), 183 (34), 178 (20), 170 (25), 164 (72), 152 (100), 143 (74), 135 (48), 122 (18), 107 (82), 102 (17), 96 (28), 93 (60), 81 (22), 74 (28)。

[0292] $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图用Bruker 400MHz (100MHz ^{13}C)于298K记录。化学位移以ppm提供,参照溶剂峰(DMSO- d_6 : $\delta_{\text{H}}=2.50\text{ppm}$, CDCl_3 : $\delta_{\text{H}}=7.26\text{ppm}$)。

[0293] 实施例5

[0294] 合成2-(3-(苯基烯丙亚基)氨基)丙烷-1,3-二醇

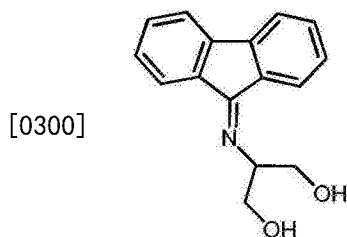


[0296] 2-(3-(苯基烯丙亚基)氨基)丙烷-1,3-二醇

[0297] 向配有磁力搅拌器的100-mL单颈烧瓶加入6.61g (50mmol)的肉桂醛和4.55g (50mmol)的丝氨酸。混合物在100℃搅拌2小时。在该时间末尾,使温度达到25℃。用水过滤黄色晶体和减压除去痕量溶剂而获得纯产品。获得9.42g的白色晶体。

[0298] 实施例6

[0299] 合成2-(苈-9-亚基氨基)丙烷-1,3-二醇



[0301] 2-(苈-9-亚基氨基)丙烷-1,3-二醇

[0302] 向配有磁力搅拌器的50-mL单颈烧瓶加入0.910g (9.98mmol)的丝氨酸和1.8g (9.98mmol)的9-苈酮。混合物在130℃加热;在约30分钟之后获得均质混合物。让其反应6小时,然后冷却。将20mL的甲苯加至混合物和将其回流,搅拌5分钟,然后停止搅拌器。这样获得两相混合物,由甲苯溶液和少量的较高密度的红色油状物组成。甲苯溶液通过倾析热分离:沉淀出黄色固体,过滤,用甲苯洗涤,和从甲苯重结晶。结晶产品的收率>80%。

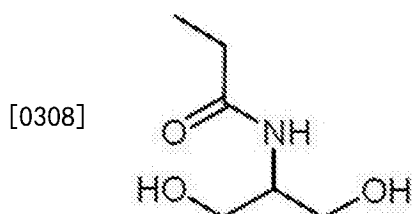
[0303] ¹H-NMR分析表征提供下述结果:

[0304] ¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆): δ8.13-8.11 (d, 1H, Ar-CH), 7.87-7.86 (d, 1H, Ar-CH), 7.79-7.77 (d, 1H, Ar-CH), 7.71-7.70 (d, 1H, Ar-CH), 7.53-7.44 (2t, 2H, Ar-CH), 7.38-7.30 (2t, 2H, Ar-CH), 4.70-4.64 (m, 3H, (CH₂-CH-CH₂)的1H和2H-OH), 3.82-3.78至3.63-3.58 (两个dd, 4H, (CH₂-CH-CH₂))。 ¹³C-NMR 162.4, 143.3, 140.7, 138.5, 131.8, 131.4, 128.7, 128.2, 122.8, 121.0, 120.1, 66.0, 63.5。ESI质谱, m/z (rel. int. %) (MeOH): 277 ([M+Na⁺], 97%), 254 ([M+H⁺], 100%); 254的质谱-质谱: m/z (rel. int. %): 254 (35), 236 (58), 206 (13), 192 (100), 180 (77), 165 (47)。

[0305] ¹H-NMR和¹³C-NMR谱图用Bruker 400MHz (100MHz ¹³C)于298K记录。化学位移以ppm提供,参照溶剂峰(DMSO-d₆: δ_H=2.50ppm, CDCl₃: δ_H=7.26ppm)。

[0306] 实施例7

[0307] 合成N-(1,3-二羟基丙基)-丙酰胺



[0309] N-(1,3-二羟基丙基)-丙酰胺

[0310] 在0℃向配有磁力搅拌器的100-mL单颈烧瓶加入0.500g (5.5mmol) 的丝氨酸和0.100g (1.1mmol) 的丙烯酰氯。混合物在该温度搅拌30分钟。在该时间末尾,加入10mL的CH₂Cl₂然后10mL的水。有机相在Na₂SO₄上干燥,过滤和减压干燥。获得0.270g的产品。

[0311] 实施例8、9、10、11、12、13、14、15

[0312] 制备弹性体化合物

[0313] 弹性体化合物的配制剂提供于表1。

[0314] 表1.弹性体组合物的配制剂

[0315]

	Ex.	Ex.	Ex.	Ex.	Ex.	Ex.	Ex.	Ex.
	8	9	10	11	12	13	14	15
成分	Phr							
NR ^a	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
S-SBR ^b	96.25	96.25	96.25	96.25	96.25	96.25	96.25	96.25
BR ^c	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
硅烷 Si 69 ^d	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20
二氧化硅 ^e	65.00	65.00	65.00	65.00	65.00	65.00	65.00	65.00
MES 油 ^f	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
硬脂酸 ^g	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
氧化锌 ^h	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
6PPD ⁱ	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
TBBS ^k	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
硫 ^l	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
DPG80 ^m	0.00	2.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
丝氨酸 ⁿ	0.00	0.00	0.83	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
樟脑亚胺(Ex. 4)	0.00	0.00	0.00	2.04	0.00	0.00	0.00	0.00
肉桂醛亚胺(Ex. 5)	0.00	0.00	0.00	0.00	1.87	0.00	0.00	0.00
丝氨酸噁唑烷(Ex. 1)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.19	0.00	0.00
异丝氨酸噁唑烷(Ex. 2)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.19	0.00
丝氨酸酰胺(Ex. 7)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.34

[0316] ^a天然聚(1,4-顺式-异戊二烯)(NR)商业级SMR GP(来自Lee Rubber)

[0317] ^b苯乙烯-丁二烯橡胶,来自溶液;商业级Styron 4630(来自Styron),25%苯乙烯含量

- [0318] ^c聚丁二烯;商业级Europrene neocis(来自Polimeri Europa)
- [0319] ^d二[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]四硫化物,来自Evonik
- [0320] ^e ZEOSIL 1165MP(供应商SOLVAY RHODIA OPERATIONS)
- [0321] ^f脂族油,来自Eni
- [0322] ^g硬脂N,来自SOGIS
- [0323] ^h来自Zincol Ossidi
- [0324] ⁱ N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺,来自Crompton.
- [0325] ^k N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(TBBS),来自Flexsys
- [0326] ^l来自Solfotecnica
- [0327] ^m二苯基胍(**Rhenogran®**DPG80),来自Rhein Chemie Additives
- [0328] ⁿ 2-氨基-1,3-丙二醇,来自Bracco
- [0329] 实施例8(比较)
- [0330] 制备弹性体化合物(比较实施例,不含助促进剂)。
- [0331] 将3.50g的NR,22.48g的S-SBR和3.50g的BR置于**Brabender®**型密闭搅拌器,其具有体积等于50cc的混合室,和塑炼在145℃进行1分钟。然后加入15.18g的Zeosil 1165二氧化硅,1.21g的TESPT硅烷,0.47g的硬脂酸,和2.34g的MES油,再混合5分钟和在150℃排出获得的复合物。然后在50℃将如此制备的复合物置于密闭搅拌器中,加入0.58g的ZnO,0.47g的6PPD,和混合2分钟。然后加入0.28g的硫和0.42g的N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(TBBS),再混合2分钟。在65℃排出复合物。
- [0332] 实施例9(比较)
- [0333] 化合物如实施例9制备,但是在步骤0.0中引入0.56g的负载二苯胍(对应于0.45g纯DPG)。
- [0334] 实施例10(发明)
- [0335] 制备弹性体化合物(含丝氨酸)。
- [0336] 化合物如实施例9制备,但是供给0.195g的丝氨酸而不是0.56g的DPG。丝氨酸的摩尔量等于纯DPG的摩尔量。
- [0337] 实施例11(发明)
- [0338] 制备弹性体化合物(含樟脑亚胺)。
- [0339] 化合物如实施例9制备,但是供给0.48g的樟脑亚胺而不是0.56g的DPG。樟脑亚胺的摩尔量等于DPG的摩尔量。
- [0340] 实施例12(发明)
- [0341] 制备弹性体化合物(含肉桂醛亚胺)。
- [0342] 化合物如实施例9制备,但是供给0.44g的肉桂醛亚胺而不是0.56g的DPG。肉桂醛亚胺的摩尔量等于纯DPG的摩尔量。
- [0343] 实施例13(发明)
- [0344] 制备弹性体化合物(含来自丝氨酸和丙酮的噁唑烷)。
- [0345] 化合物如实施例9制备,但是供给0.28g的来自丝氨酸和丙酮的噁唑烷而不是0.56g的DPG。来自丝氨酸和丙酮的噁唑烷的摩尔量等于纯DPG的摩尔量。
- [0346] 实施例14(发明)

- [0347] 制备弹性体化合物(含来自异丝氨酸和丙酮的噁唑烷)。
- [0348] 化合物如实施例9制备,但是供给0.28g的来自异丝氨酸和丙酮的噁唑烷而不是0.56g的DPG。来自异丝氨酸和丙酮的噁唑烷的摩尔量等于纯DPG的摩尔量。
- [0349] 实施例15(发明)
- [0350] 制备弹性体化合物(含来自丝氨酸和丙酰氯的酰胺)。
- [0351] 化合物如实施例9制备,但是供给0.31g的来自丝氨酸和丙酰氯的酰胺而不是0.56g的DPG。来自丝氨酸和丙酰氯的酰胺的摩尔量等于纯DPG的摩尔量。
- [0352] 实施例8、9、10、11、12、13、14、15化合物的硫化
- [0353] 实施例8-15的复合物在170℃和 15×10^5 Pa的压力硫化20分钟,根据上述操作程序进行。
- [0354] 表2提供涉及硫化反应的数据。
- [0355] 图1提供实施例8、9和10弹性体组合物的硫化曲线。
- [0356] 图2提供实施例8、实施例9、实施例11和实施例12弹性体组合物的硫化曲线。
- [0357] 图3提供实施例8、实施例9、实施例13、实施例14和实施例15弹性体组合物硫化曲线。
- [0358] 表2. 流变试验中对于表1弹性体组合物测得的 M_L 、 M_H 、 t_{s1} 、 t_{90} 值^a
- [0359]

Ex. 制备的化合物		Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12	Ex. 13	Ex. 14	Ex. 15
M_L	[dNm]	2.8	2.3	3.1	2.61	2.68	2.81	2.78	2.97
M_H	[dNm]	13.3	15.1	15.0	14.62	13.62	14.75	14.19	14.14
t_{s1}	[min]	2.84	2.9	2.6	3.03	2.65	2.38	2.17	2.63
t_{90}	[min]	11.52	7.14	9.53	10.51	9.2	9.17	8.32	10.42

[0360] ^a M_L 转矩最小值,按d牛顿·米(dNm)测量。 M_H 转矩最大值,按dNm测量。 t_{s1} : 相对最小值 M_L , 转矩值增加1dNm所需要的时间。 t_{90} : 相对最大值 M_H 达到90%的转矩值所耗的时间。

[0361] 表2数据显示,根据本发明的助促进剂相对不含助促进剂的化合物产生优势。实际上,硫化诱导时间(t_{s1})小于或相当于不含助促进剂的化合物的硫化时间。尤其是,达到最佳硫化所耗的时间(t_{90})更少。 M_L 值相当或更低,指出作为添加根据本发明的助促进剂的结果化合物的粘度并未实质改变。对于含丝氨酸,和丝氨酸的亚胺,和噁唑烷和丝氨酸的酰胺的化合物来说 M_H 值较高。涉及含有根据本发明的助促进剂的化合物的数据显得与含DPG的化合物的那些相当,例外是 t_{90} 值。实际上,在含DPG化合物的情况下 t_{90} 值更低。然而应指出的是,根据本发明的促进剂提供通过改变式(I)化合物的取代基来调节硫化参数值的可能性。

[0362] 确定实施例8、9、10、11、12、13、14、15化合物的烧焦时间

[0363] 实施例8-15复合物的烧焦时间根据上述操作程序在130℃通过流变测量进行。

[0364] 表3显示实施例8-15制备的弹性体组合物达到等于5dNm的转矩值增加所耗的时间,也即烧焦时间。

[0365] 表3. 烧焦测试为表1弹性体组合物确定的 M_L 值和烧焦时间 t_{s5} 值(t_{s5})^a

[0366]

Ex.制备的化合物		Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12	Ex. 13	Ex. 14	Ex. 15
M _L	dNm	7.07	6.09	6.96	6.51	6.13	6.64	6.67	6.94
烧焦时间	min	46.36	28.94	25.66	37.31	27.02	20.55	14.27	29.13

[0367] ^aM_L:模量最小值;烧焦时间 = t_{s5} = 等于5dNm的转矩增加所耗的时间。

[0368] 表3为含有根据本发明的助促进剂的化合物提供的烧焦时间值全部低于不含助促进剂的化合物。然而应指出的是,测量值对于工业实践中普通应用的条件是可接受的。然而,含丝氨酸樟脑的化合物的烧焦时间值显得是有意义的;其显著高于其它化合物的值。从而,丝氨酸樟脑显得是这样的助促进剂,其提供相当于用DPG获得的那些的硫化和同时绝对不存在于处理化合物期间过早硫化的技术问题。异丝氨酸的噁唑烷显得特别具有反应性。这意味着可能使用更少量的助促进剂,其会导致烧焦时间增加,同时使用更少促进剂。含有根据本发明的助促进剂的化合物的烧焦时间值相当于对于含DPG化合物测量的值。

[0369] 烧焦时间和硫化诱导时间(t_{s1})显示线性相关。

[0370] 实施例8、9、10、11、12、13、14、15化合物的动态力学表征

[0371] 实施例8-15的复合物通过施加正弦剪切应力来表征,根据上述操作程序进行。

[0372] 表4显示涉及下述的数据:最小应变的动态模量G',模量G'变化Δ(ΔG'),0.28%至25%作为应变幅度,在损耗模量G''最大值,在tanδ最大值。

[0373] 图4显示实施例8、9和10弹性体组合物的保守动态模量G',是应变幅度的函数。

[0374] 图5显示实施例8、9、10和12弹性体组合物的保守动态模量G',是应变幅度的函数。

[0375] 图6显示实施例8、9、13、14、15弹性体组合物的保守动态模量G',是应变幅度的函数。

[0376] 表4.表1弹性体组合物的G'_{γ=0.28%}、ΔG'、G''_{max}和(TanΔ)_{max}的值,通过应变扫描试验测定^a

[0377]

Ex.制备的化合物		Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12	Ex. 13	Ex. 14	Ex. 15
G' _{γ=0.28%}	MPa	1.43	1.621	1.64	1.6142	1.587	1.6322	1.5811	1.61
ΔG'	MPa	0.65	0.92	0.92	0.8886	0.8961	0.8733	0.829	0.8768
G'' _{max}	MPa	0.169	0.18	0.19	0.1827	0.1911	0.2062	0.2035	0.2269
(TanΔ) _{max}	-	0.149	0.153	0.151	0.155	0.163	0.164	0.165	0.178

[0378] ^aG'_{γ=0.28%} = 在等于0.28%的最小应变的G'值。ΔG' = 在最小应变的G'值与在所达

到的最大应变测得的G'值之间的差。 G''_{\max} = 在G''曲线上观察到的G''最大值。 $(\tan \Delta)_{\max}$ = 在曲线上观察到的 $\tan \delta$ 最大值。

[0379] 对于全部化合物,表4提供的通过动态力学测试测得的参数值显得实质上相当。尤其是, $\Delta G'$ 值被视为填料网络形成和破坏现象的指示和因此是能量耗散的指示。从而,根据本发明的助促进剂并不导致显著能量耗散。

[0380] 实施例16、17、18、19

[0381] 从二氧化硅提取助促进剂的测试

[0382] 测试根据上述操作程序进行。

[0383] 在实施例16(发明)中,丝氨酸用作助促进剂。

[0384] 在实施例17(发明)中,丝氨酸樟脑用作助促进剂。

[0385] 在实施例18(发明)中,丝氨酸肉桂醛用作助促进剂。

[0386] 在实施例19(比较)中,二苯胍用作助促进剂。

[0387] 表5显示用于提取的己烷中存在的物质。这些物质通过GC-MS分析来检测。

[0388] 表5. 从二氧化硅提取二苯胍和根据本发明的分子的测试

[0389]

实施例	16	17	18	19
促进剂 ^a	丝氨酸	丝氨酸樟脑(来自实施例4)	丝氨酸肉桂醛(来自实施例5)	二苯胍
提取的物质 ^b	无	樟脑	肉桂醛	二苯胍

[0390] ^a与二氧化硅接触。

[0391] ^b在用于提取通过GC-MS分析己烷中检测。

[0392] 表5提供的数据显示如何借助溶剂比如己烷从DPG与二氧化硅的加合物提取DPG。与之相对,根据本发明的促进剂并未从与二氧化硅的加合物被提取。实际上,在用于提取的己烷中不存在痕量的这些促进剂。

[0393] 检查表2至5的数据显示,根据本发明的助促进剂类显示相对不含助促进剂的化合物的优势。此外,该类促进剂提供为了化合物本身的希望特性而选择理想化学化合物的可能性。

[0394] 实施例20(比较)、21(发明)和22(发明)

[0395] 表6提供根据本发明的弹性体组合物的其它实施例。

[0396] 表6. 弹性体组合物的配制剂

[0397]

	Ex. 20	Ex. 21	Ex. 22
成分	Phr		
S-SBR HP755 ^a	90.00	90.00	90.00
BR ^b	35.00	35.00	35.00
二氧化硅 ^c	50.00	50.00	50.00
硅烷 TESPT / 炭黑 ^d	11.20	11.20	11.20
二氧化硅 Zeosil 1165 ^e	20.00	20.00	20.00
MES 油 ^f	8.00	8.00	8.00
硬脂酸 ^g	2.00	2.00	2.00
氧化锌 ^h	2.50	2.50	2.50
6PPD ⁱ	2.00	2.00	2.00
硫 ^k	1.20	1.20	1.20
TBBS ^l	2.00	2.00	2.00
DPG80 ^m	2.40	0.00	0.00
丝氨酸 ⁿ	0.00	0.83	0.00
樟脑亚胺 (Ex. 4)	0.00	0.00	2.04

[0398] ^a 苯乙烯-丁二烯橡胶, 来自溶液; 商业级 Styron 4630, 来自 Styron。25% 苯乙烯含量

[0399] ^b 聚丁二烯; 商业级 Europrene neocis, 来自 Polimeri Europa

[0400] ^{c,e} ZEOSIL 1165MP, 来自 SOLVAY RHODIA OPERATIONS

[0401] ^d 硅烷 TESPT: 二[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]四硫化物 TESPT/炭黑 N330=1/1, 来自 EVONIK

[0402] ^f 脂族油, 来自 Eni

[0403] ^g 硬脂 N, 来自 SOGIS

[0404] ^h 来自 Zincol Ossidi

[0405] ⁱ N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺, 来自 Crompton。

[0406] ^k 来自 Solfotecnica

[0407] ^l N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺, 来自 Flexsys

[0408] ^m二苯基胍 (**Rhenogran®**DPG80), 来自Rhein Chemie Additives

[0409] ⁿ 2-氨基-1,3-丙二醇, 来自Bracco

[0410] 表7. 表6弹性体组合物的 M_L 、 M_H 、 t_{s1} 、 t_{90} 值, 通过流变试验测定^a

Ex. 制备的化合物		20	21	22
M_L	[dNm]	3.26	4.06	3.53
M_H	[dNm]	20.43	20.53	19.83
t_{s1}	[min]	0.97	0.7	1.09
t_{90}	[min]	3.06	3.71	4.69

[0412] ^a M_L 最小转矩值, 按d牛顿x米 (dNm) 测量。 M_H 最大转矩值, 按dNm测量。 t_{s1} : 相对最小值 M_L , 转矩值增加1dNm所耗的时间。 t_{90} : 相对最大值 M_H , 达到90%的转矩值所耗的时间。

[0413] 从表7的数据能够发现, 含有DPG和丝氨酸樟脑的化合物具有相似的硫化诱导时间, 而用丝氨酸作助促进剂则获得更短的时间。丝氨酸樟脑也提供更低的硫化速率。因此能够发现, 可以用根据本发明的相同通式的分子获得不同的硫化动力学。从而可能通过调节本发明分子的化学性质来调节硫化动力学。

[0414] 表8. 表6弹性体组合物的 $G'_{\gamma=0.28\%}$ 、 $\Delta G'$ 和 $(\tan \Delta)_{\max}$ 值, 通过应变扫描试验测定^a

Ex. 制备的化合物		20	21	22
$G'_{\gamma=0.28\%}$	MPa	2.80	2.64	2.46
$\Delta G'$	MPa	1.73	1.55	1.45
$(\tan \Delta)_{\max}$	-	0.200	0.190	0.195

[0416] ^a $G'_{\gamma=0.28\%}$ = 在等于0.28%的最小应变的 G' 值。 $\Delta G'$ = 在最小应变的 G' 值与在所达到的最大应变测得的 G' 值之间的差。 $(\tan \Delta)_{\max}$ = 在曲线上观察到的 $\tan \delta$ 最大值。

[0417] 从表8的数据能够发现, 用DPG制备的化合物获得模量的最大非线性。用丝氨酸樟脑获得更低的能量耗散, 和用丝氨酸则甚至更低。

[0418] 实施例23 (比较)、24 (比较)、25 (发明) 和26 (发明)

[0419] 表9提供根据本发明的弹性体组合物的其它实施例。组合物预期二氧化硅作为增强填料。

[0420] 表9. 弹性体组合物的配制剂

	Ex. 23	Ex. 24	Ex. 25	Ex. 26
成分	Phr			
NR ^a	15.00	15.00	15.00	15.00
BR ^b	15.00	15.00	15.00	15.00
HP755 ^c	96.25	96.25	96.25	96.25
[0421] 二氧化硅 ^d	85.00	85.00	85.00	85.00
硅烷 TESPT/ 炭黑 N330 = 1/1 ^e	13.00	13.00	13.00	13.00
硬脂酸 ^f	2.00	2.00	2.00	2.00
TDAE 油 ^g	8.00	8.00	8.00	8.00
TMQ ^h	1.25	1.25	1.25	1.25
蜡 ⁱ	1.25	1.25	1.25	1.25
粘合剂树脂 ^k	4.50	4.50	4.50	4.50
氧化锌 ^l	2.50	2.50	2.50	2.50
6PPD ^m	2.00	2.00	2.00	2.00
AMPD ⁿ	0.00	0.00	1.50	0.00
[0422] TRIS AMINO ^o	0.00	0.00	0.00	1.50
硫 ^p	1.40	1.40	1.40	1.40
TBBS ^q	2.00	2.00	2.00	2.00
DPG80 ^r	0.00	2.50	0.00	0.00
PVI ^s	0.20	0.20	0.20	0.20

[0423] ^aSMR GP=天然橡胶(聚(1,4-顺式)异戊二烯,供应商SENG HIN RUBBER)

[0424] ^bBR40Europrene neocis=高顺式聚丁二烯(97%min)。钕聚合的。(供应商VERSALIS)

[0425] ^cHP755=溶液苯乙烯-丁二烯共聚物(在二烯部分上苯乙烯39.5%和乙烯基38.5%,相当于在聚合物上23.3%),用37.5phr的TDAE油扩展(供应商JAPAN SYNTHETIC RUBBER)

[0426] ^d二氧化硅ZEOSIL 1165MP(供应商SOLVAY RHODIA OPERATIONS)

[0427] ^eTESPT(50%)=硅烷TESPT/炭黑N330=1/1="二[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]四硫化物(供应商EVONIK)

[0428] ^f硬脂酸=硬脂N(供应商:SOGIS)

[0429] ^g TDAE油=经处理的馏分芳族提取物(TDAE) VIVATEC 500供应商:H&R

[0430] ^h TMQ=聚合的2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉(商品名=VULCANOX HS/LG;供应商=LANXESS)

[0431] ⁱ 蜡=主要的普通石蜡和异石蜡的混合物(商品名:REDEZON 517供应商REPSOL YPF)

[0432] ^k 粘合剂树脂=ALPHA-甲基-苯乙烯热塑性树脂(商品名:IMPERA P1504供应商EASTMAN)

[0433] ^l 氧化锌(供应商=ZINCOL OSSIDI)

[0434] ^m 6PPD=N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺(6PPD)(来自Crompton)

[0435] ⁿ 2-氨基-2-甲基丙烷-1,3-二醇(AMPD)(来自ANGUS)。

[0436] ^o 三(羟基甲基)氨基甲烷(TRIS AMINO)(来自ANGUS),

[0437] ^p 硫(来自ZOLFINDUSTRIA)

[0438] ^q N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(TBBS)(来自Flexsys)

[0439] ^r 二苯基胍(**Rhenogran®**DPG80)(来自Rhein Chemie Additives)

[0440] ^s N-环己基-硫代邻苯二甲酰亚胺(PVI)(**Vulkalent®**G,来自Lanxess)

[0441] 表10提供涉及硫化反应的数据。

[0442] 表10.表9弹性体组合物的 M_L 、 M_H 、 t_{s1} 、 t_{60} 、 t_{90} 值,通过流变试验测定^a

Ex.制备的化合物		23	24	25	26
M_L	[dNm]	5.6	3.8	4.0	4.4
M_H	[dNm]	20.2	20.4	20.6	21.4
t_{s1}	[min]	1.33	0.59	0.58	0.5
t_{60}	[min]	4.83	3.00	3.2	3.19
t_{90}	[min]	10.92	5.28	6.35	7.31

[0443] ^a M_L 最小转矩值,按d牛顿x米(dNm)测量。 M_H 最大转矩值,按dNm测量。 t_{s1} :相对最小值 M_L ,转矩值增加1dNm所耗的时间。 t_{60} :相对最大值 M_H ,达到60%的转矩值所耗的时间。 t_{90} :相对最大值 M_H ,达到90%的转矩值所耗的时间。

[0445] 从表10提供的数据能够发现,DPG和本发明分子均很有效地降低 M_L 值,即指示粗制产品粘度的参数:

[0446] 对于DPG和对于本发明分子,硫化动力学的加速相似。后者显得降低化合物的回复。

[0447] 表11提供得自拉伸测试的数据

[0448] 表11.表9弹性体组合物的拉伸特性值^a

Ex.制备的化合物		23	24	25	26
样品在 23℃保持 5 分钟					
[0449] Ca _{0.5}	[Mpa]	1.13	1.34	1.32	1.30
Ca ₁	[Mpa]	1.72	2.25	2.2	2.11
Ca ₃	[Mpa]	6.44	9.81	9.18	8.61
CR	[Mpa]	17.06	18.38	18.18	15.68
AR	[%]	668.4	534.8	551.5	511.4

[0450] ^a Ca_{0.5}, Ca₁, Ca₃: 在分别50%、100%和300%不同水平延伸的负载。CR: 断裂负载。AR: 断裂伸长率

[0451] 表11数据显示, AMPD重现DPG的效果, 而TRIS-AMINO导致稍低的强化, 但显著大于不用助促进剂的参比。

[0452] 表12提供得自动态力学测试的数据。

[0453] 表12. 表9弹性体组合物的动态力学特性值^a

Ex.制备的化合物		23	24	25	26
在 0℃测量					
E'	[Mpa]	16.01	16.89	16.48	16.68
Tanδ		0.771	0.736	0.734	0.739
在 10℃测量					
E'	[Mpa]	11.39	12.44	12.19	12.14
Tanδ		0.62	0.602	0.592	0.599
在 23℃测量					
E'	[Mpa]	8.67	9.57	9.46	9.44
Tanδ		0.414	0.399	0.385	0.395
在 70℃测量					
E'	[Mpa]	5.42	6.15	6.07	5.98
Tanδ		0.192	0.180	0.178	0.185

[0455] ^a E': 动态弹性模量。Tanδ: 损耗模量(E'')与弹性模量(E')的比率。

[0456] 表12动态力学数据显示用本发明促进剂获得的化合物相对DPG的实质等价。

[0457] 表13提供得自摩擦测试的数据。

[0458] 表13. 表9弹性体组合物的体积损失值 (DIN摩擦测试)

Ex.制备的化合物		23	24	25	26
[0459] 体积损失	[mm ³]	173	107	105	114

[0460] 表13的DIN摩擦数据显示用本发明促进剂获得的化合物相对DPG的实质等价。在化合物不用助促进剂的情况下获得更劣的DIN摩擦。

[0461] 实施例27 (比较)、28 (比较)、29 (发明)、30 (发明) 和31 (发明)

[0462] 表14提供根据本发明的弹性体组合物的其它实施例。组合物预期炭黑用作增强填

料。

[0463] 表14.弹性体组合物的配制剂

	Ex. 27	Ex. 28	Ex. 29	Ex. 30	Ex. 31
成分	Phr				
NR ^a	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00
BR ^b	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
炭黑 N115 ^c	55.00	55.00	55.00	55.00	55.00
二氧化硅 VN3 ^d	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
硅烷 TESPT/ 炭黑 N330 = 1/1 ^e	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
硬脂酸 ^f	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30
氧化锌 ^g	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
硬脂酸锌 ^h	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
蜡 ⁱ	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
TMQ ^k	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
6PPD ^l	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
硫 ^m	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
CBS ⁿ	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
DPG80 ^o	0.00	1.25	0.00	0.00	0.00
AMPD ^p	0.00	0.00	0.75	1.00	0.00
TRIS AMINO ^q	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00
PVI ^r	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30

[0465] ^a SMR GP=天然橡胶(聚(1,4-顺式)异戊二烯,供应商SENG HIN RUBBER)[0466] ^bBR40Europrene neocis=高顺式聚丁二烯(97%min.)。来自钨催化。(供应商VERSALIS)[0467] ^c来自Cabot[0468] ^dULTRASIL®VN 3GR来自Evonik[0469] ^e来自Evonik;硅烷TESPT:二[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]四硫化物[0470] ^fRadiacid 444(Oleon)[0471] ^g来自Zincol Ossidi[0472] ^h来自Sogis[0473] ⁱ蜡=主要的普通石蜡和异石蜡的混合物(商品名:REDEZON 517供应商REPSOL YPF)[0474] ^k TMQ=聚合的2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉(商品名=VULCANOX HS/LG;供应商=LANXESS)[0475] ^l6PPD=N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺(6PPD)(来自Crompton)[0476] ^m硫(来自ZOLFINDUSTRIA)[0477] ⁿ N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(CBS)(来自Flexsys)[0478] ^o二苯基胍(Rhenogran®DPG80)(来自Rhein Chemie Additives)[0479] ^p 2-氨基-2-甲基丙烷-1,3-二醇(AMPD)(来自ANGUS)。[0480] ^q三(羟基甲基)氨基甲烷(TRIS AMINO)(来自ANGUS),

[0481] ¹N-环己基-硫代邻苯二甲酰亚胺 (PVI) (**Vulkalant[®]G**, 来自Lanxess)

[0482] 表15提供涉及硫化反应的数据。在它们用于例如农业用途的轮胎的情况下,选择对该类型配制剂典型的硫化条件140°C和120分钟。

[0483] 表15. 表14中制备的弹性体组合物的M_L值和烧焦时间t_{s5}值,通过烧焦测试测定^a

Ex.制备的化合物		27	28	29	30	31
[0484] M _L	[dNm]	10.54	9.67	9.16	9.52	9.57
t _{s5}	[min]	30.3	16.5	23.2	22.5	19.3

[0485] ^aM_L:模量最小值;烧焦时间=t_{s5}=转矩增加等于5dNm所需要的时间。

[0486] M_L指示粗制产品的粘度。从表15的数据能够发现,DPG很有效地将其降低,而根据本发明的两种分子提供相似结果,在TRIS-AMINO的情况下甚至比DPG更佳。在130°C的t₅指示化合物的可加工性窗口:希望其是至少15分钟以避免潜在的加工问题:DPG导致可接受的值但有潜在风险,而根据本发明的两种分子显示改善结果。

[0487] 表16. 表14弹性体组合物的M_L、M_H、t_{s1}、t₆₀、t₉₀值,通过在140°C进行120分钟的流变试验测定^a

Ex.制备的化合物		27	28	29	30	31
[0488] M _L	[dNm]	5.2	4.8	4.7	4.8	5.0
M _H	[dNm]	23.7	27.2	26.6	27.8	28.7
t _{s1}	[min]	10.8	5.8	8.3	7.5	7.5
t ₆₀	[min]	33.5	19.2	24.9	24.0	21.3
t ₉₀	[min]	55.9	35.8	44.2	40.9	36.5

[0489] ^aM_L最小转矩值,按d牛顿x米 (dNm) 测量。M_H最大转矩值,按dNm测量。T_{s1}:相对最小值M_L,转矩值增加1dNm所耗的时间。t₆₀:相对最大值M_H,达到60%的转矩值所耗的时间。t₉₀:相对最大值M_H,达到90%的转矩值所耗的时间。

[0490] 从表16的数据能够发现,DPG和本发明分子均有效地降低指示粗制产品粘度的M_L值。尤其是,在TRIS-AMINO的情况下获得更大降低。

[0491] 全部分子以助促进剂的角色加入配制剂,DPG和本发明分子均导致硫化时间缩短,其是从诱导时间到硫化t_{s1}、到网络形成的参比时间t₆₀和t₉₀的时间。

[0492] 表17提供得自拉伸测试的值。

[0493] 表17. 表14中实施例制备的弹性体组合物的拉伸特性值^a

Ex.制备的化合物		27	28	29	30	31
[0494] 硬度@23°C	IRHD	76.8	80.6	78.9	80.6	80.7
硬度@70°C	IRHD	69.9	73.2	72.6	73.8	74.1
样品在 23°C 保持 5 分钟						

[0495]	Ca_{0.5}	[Mpa]	1.74	2.08	1.99	2.13	2.14
	Ca₁	[Mpa]	2.81	3.55	3.36	3.64	3.69
	Ca₃	[Mpa]	12.63	15.08	14.71	15.47	15.59
	CR	[Mpa]	20.65	21.08	21.16	21.74	19.07
	AR	[%]	501	445	447	449	395

[0496] ^a Ca_{0.5}, Ca₁, Ca₃: 在分别50%、100%和300%的不同水平延伸的负载。CR: 断裂负载。AR: 断裂伸长率

[0497] 从表17的数据能够发现, DPG和本发明分子导致在23℃和在70℃的硬度IRHD增加。然而, DPG也导致不希望的23℃至70℃的硬度差异增大。

[0498] 表18. 表14弹性体组合物的动态力学特性值^a

[0499]	Ex. 制备的化合物		27	28	29	30	31
	在 10℃ 测量						
	E'	[Mpa]	9.93	10.96	10.52	10.87	11.27
	Tanδ		0.297	0.284	0.282	0.288	0.282
	在 23℃ 测量						
	E'	[Mpa]	9.10	9.96	9.58	10.19	10.28
	Tanδ		0.264	0.250	0.247	0.2512	0.248
	在 70℃ 测量						
	E'	[Mpa]	7.03	7.83	7.54	7.77	8.07
	Tanδ		0.206	0.193	0.188	0.193	0.187

[0500] ^a E': 动态弹性模量。Tanδ: 损耗模量(E'')与弹性模量(E')的比率。

[0501] 表19提供得自摩擦测试的数据。

[0502] 表19. 表14弹性体组合物的体积损失值(摩擦试验)

[0503]	Ex. 制备的化合物		27	28	29	30	31
	体积损失	[mm³]	35.4	34.6	34.8	34.7	35.1

[0504] 关于动态负载和关于摩擦, 用DPG和用本发明分子获得实质上相当的结果。

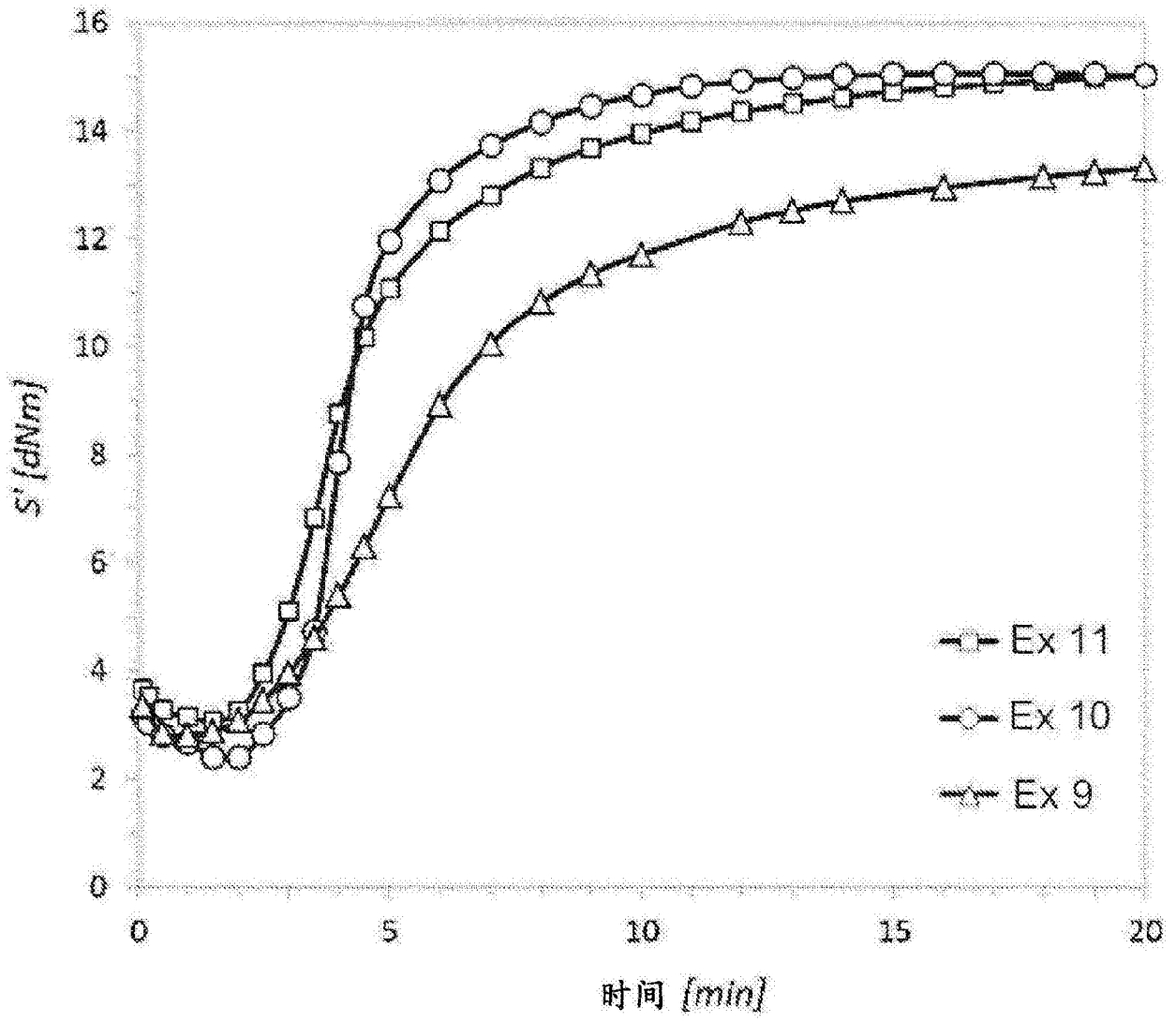


图1

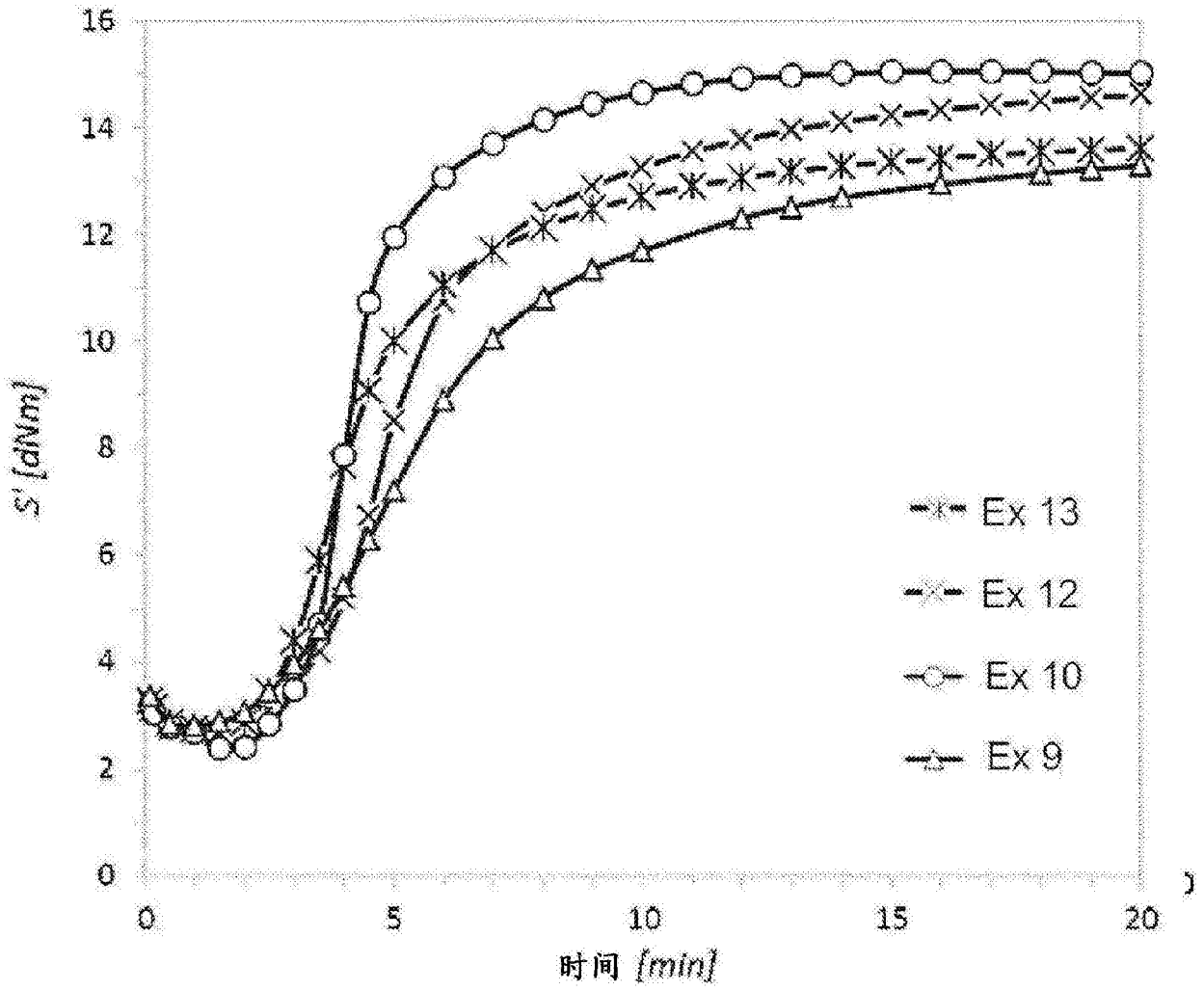


图2

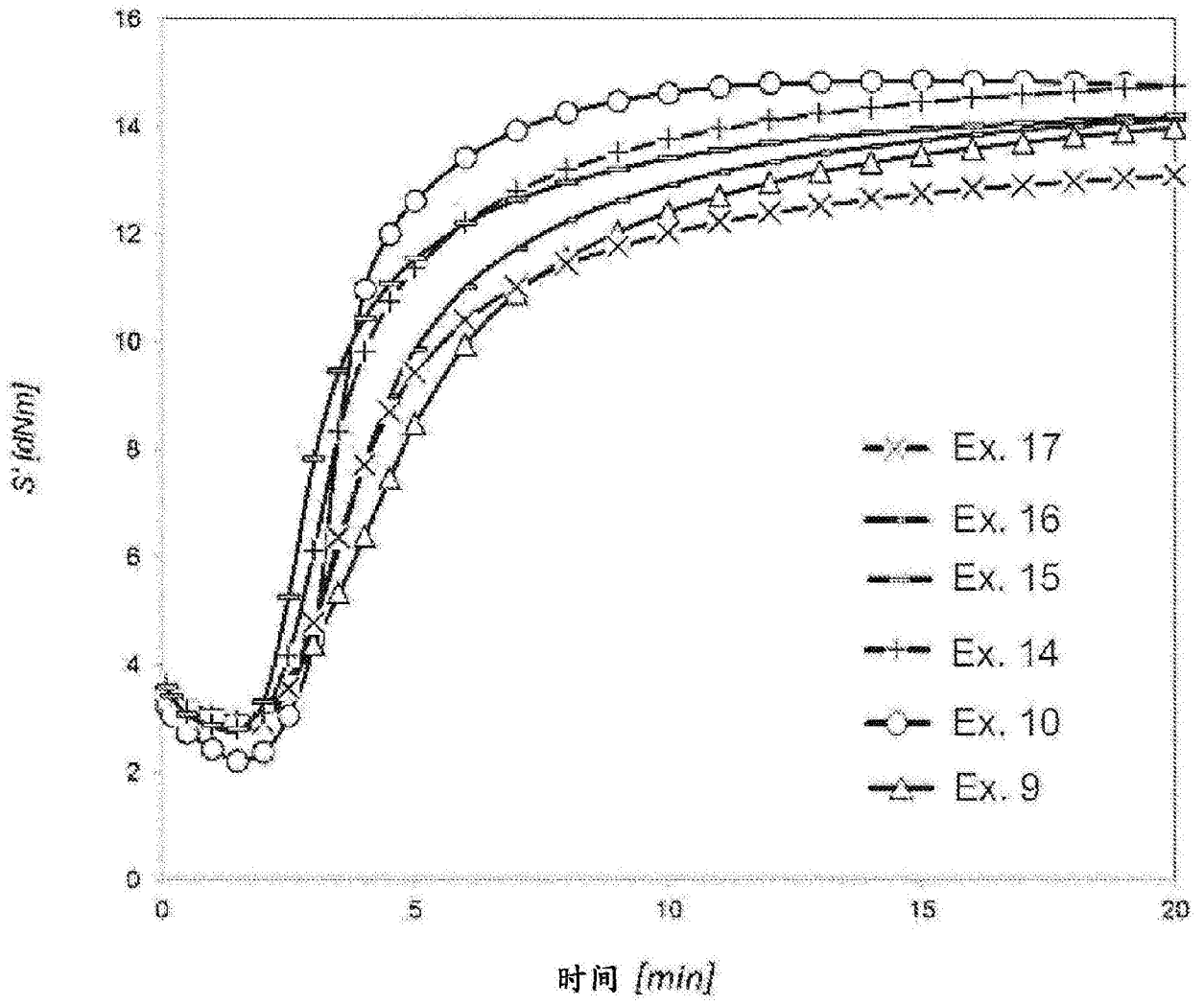


图3

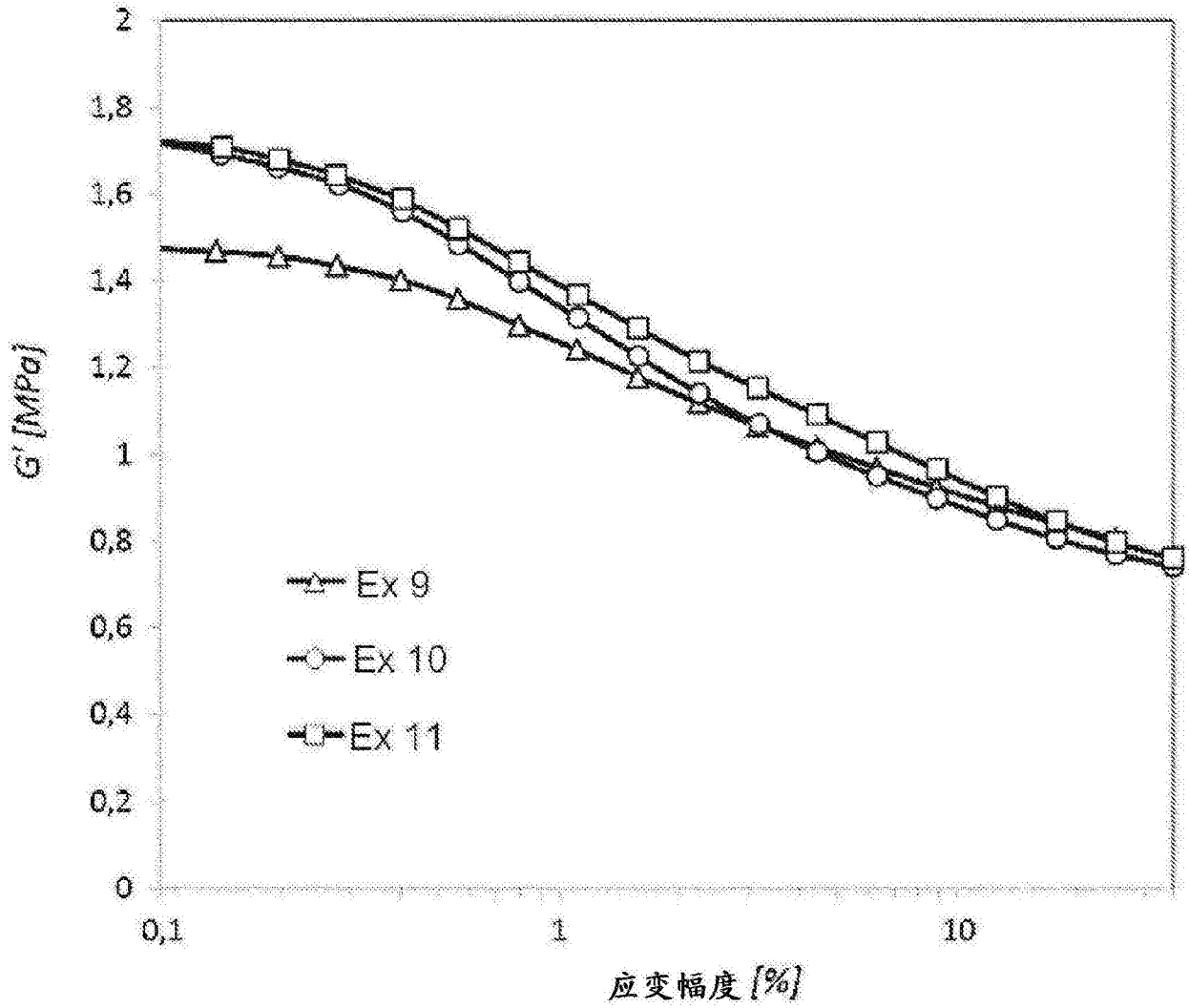


图4

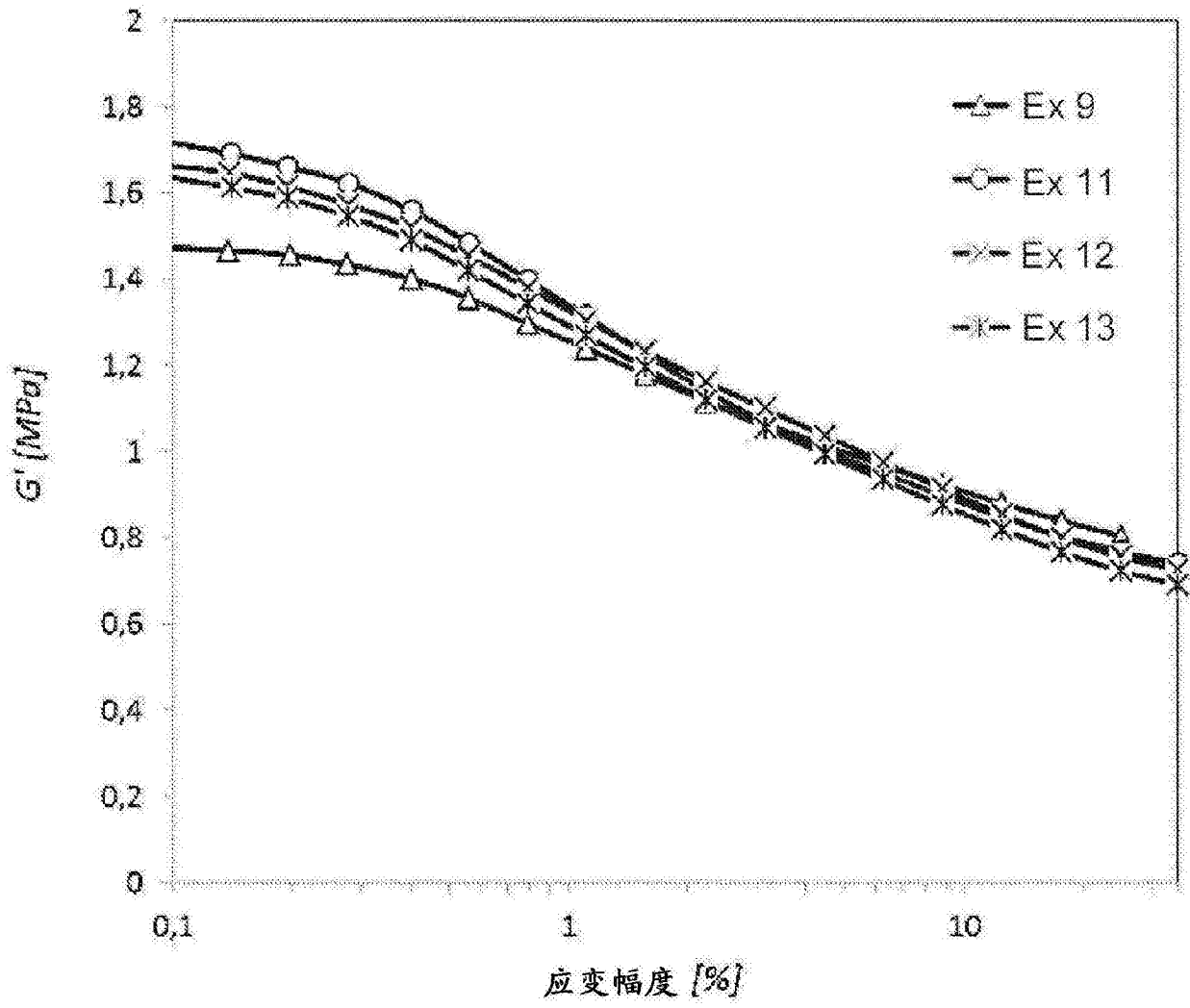


图5

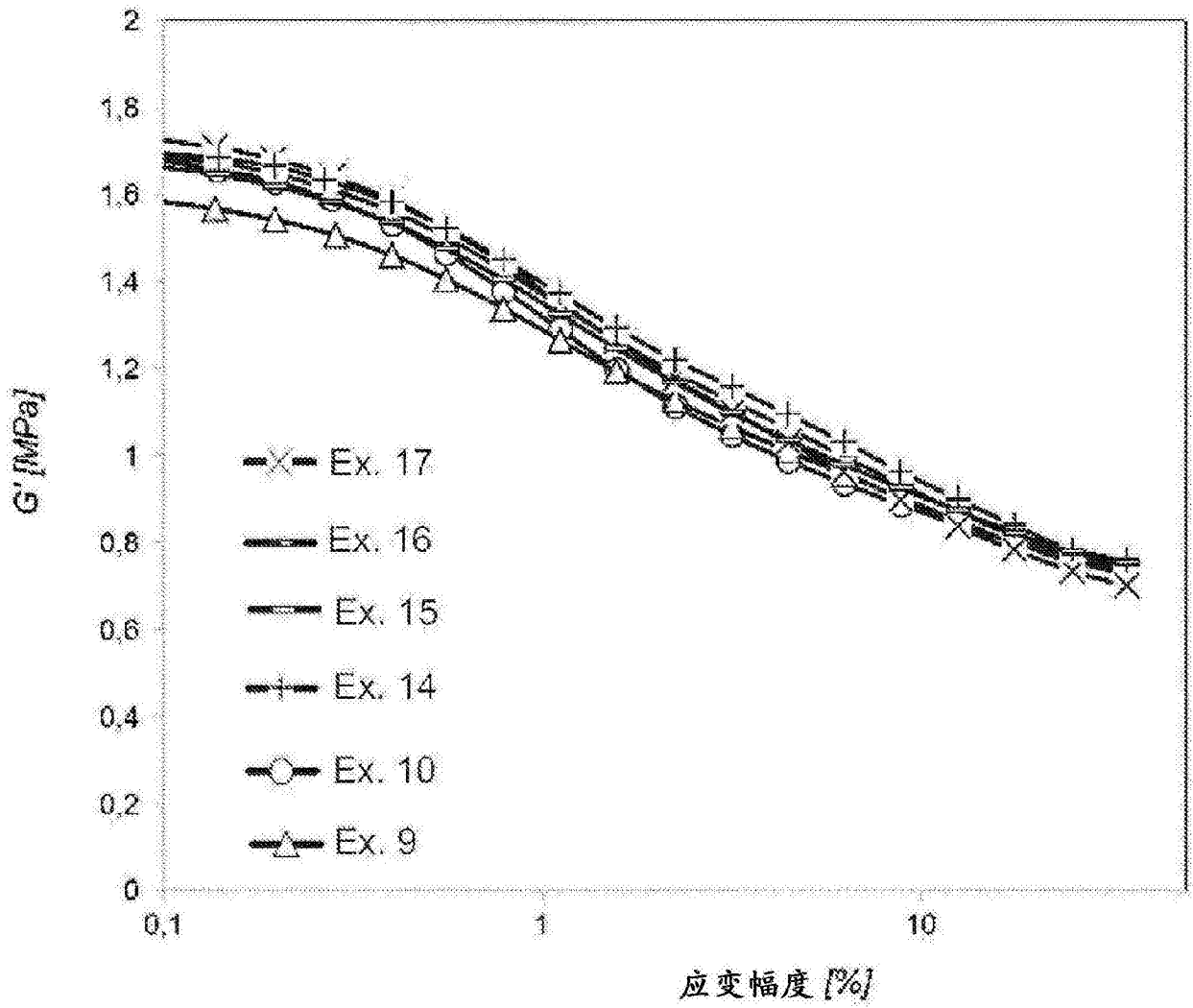


图6

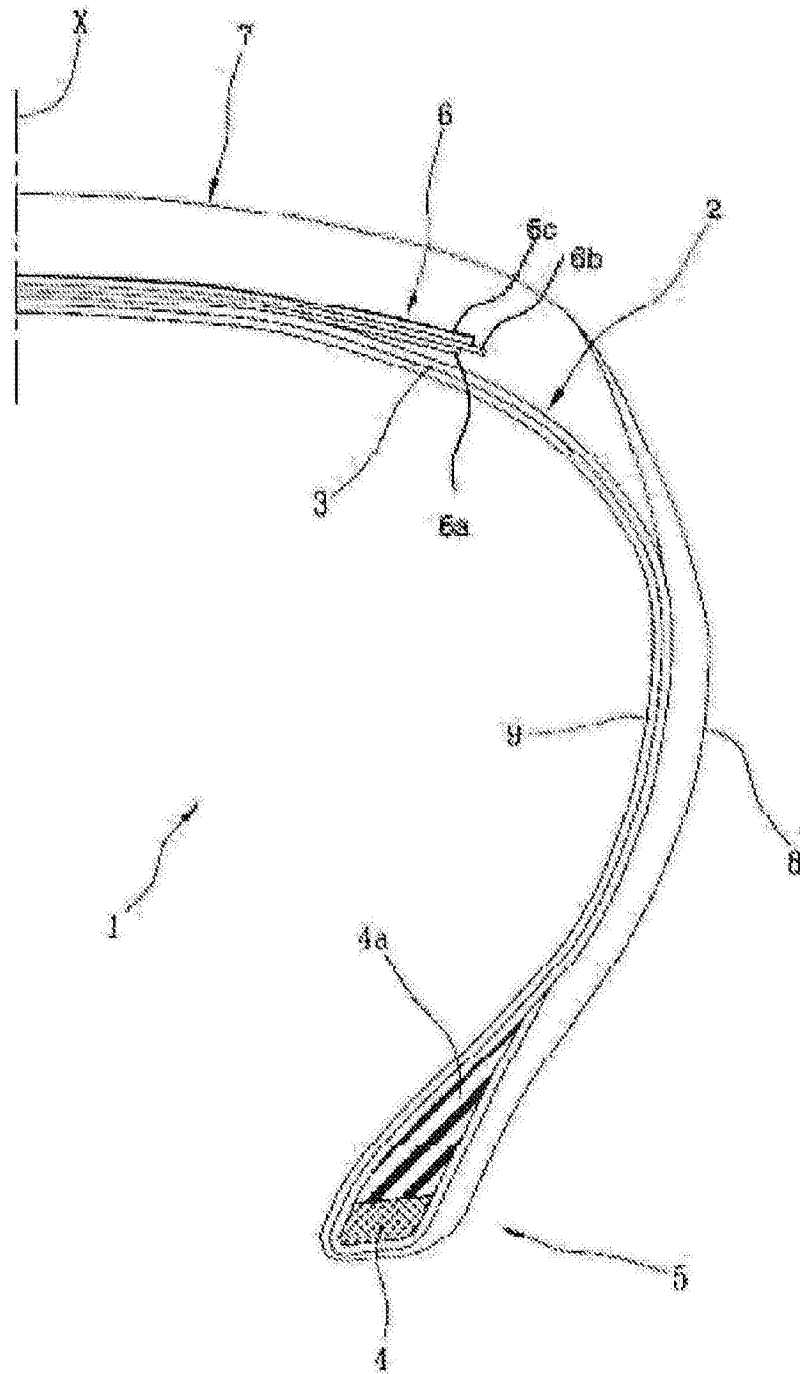


图7