



УКРАЇНА

(19) UA (11) 91987 (13) C2
(51) МПК (2009)
C08L 83/00
C08K 5/00
C08K 3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ЗАСТОСУВАННЯ ТИТАНООРГАНІЧНИХ АЛКОКСІАМІНІВ ЯК ВУЛКАНІЗУЮЧОГО АГЕНТА ПОЛІ(ДІОРГАНО)СИЛОКСАНОВИХ КАУЧУКІВ

1

(21) а200704652
(22) 26.04.2007
(24) 27.09.2010
(46) 27.09.2010, Бюл.№ 18, 2010 р.
(72) КУЗЬМЕНКО МИКОЛА ЯКОВИЧ, КУЗЬМЕНКО СВІТЛАНА МИКОЛАЇВНА, КУЗЬМЕНКО ОЛЕКСІЙ МИКОЛАЙОВИЧ
(73) КУЗЬМЕНКО МИКОЛА ЯКОВИЧ
(56) UA а200703773, 05.04.2007
SU 1786054 A1, 07.01.1993
JP 2000264893 A, 26.09.2000
US 4 769 075, 06.09.1988
GB 812 505, 19.03.1957
JP 2001048892 A, 20.02.2001

2

(57) Застосування титанорганічних алкоксіамінів з молекулярною масою від 200 до 15 000 загальної формули:
$$\{RO-TiO_{(3x-)/2} (OR')_{(3/4+1/2)x} (OR'')_{(3/4+1/2)n}\}_n$$

де: R = (алкіл, ізоалкіл) C₆-C₁₃, або -R';
R' = (алкіл, ізоалкіл) C₁-C₄;
R'' = -(CH₂)_mN(R''')₂; m=2-3;
R''' = -H, -CH₃, -C₂H₅;
x=3,0-0,1; n=1-30,
індивідуально або в суміші, як вулканізуючого агента композицій холодного затвердження на основі полі(діорганосилоксанових каучуків з молекулярною масою від 500 до 100 000.

Винахід відноситься до хімічної технології, а саме до композицій на основі полі(діорганосилоксанових каучуків з кінцевими гідроксильними групами, в яких в якості каталізатора затверджувача і вулканізуючого агенту одночасно використовують індивідуально або в суміші з'єднання загальної формули:

$$\{RO-TiO_{(3x-)/2} (OR')_{(3/4+1/2)x} (OR'')_{(3/4+1/2)n}\}_n$$

де:
R=(алкіл, ізоалкіл) C₆-C₁₃, або -R';
R'=(алкіл, ізоалкіл) C₁-C₄;
R''=-(CH₂)_mN(R''')₂; m=2÷3;
R'''= -H, -CH₃, -C₂H₅;
x=3,0÷0,1; n=1÷30.

Ці композиції можуть бути використані в автомобільній, машинобудівельній, суднобудівельній, аерокосмічній, медичній та інших галузях промисловості, при виготовленні термостійких гум, герметиків, компаундів і т.і.

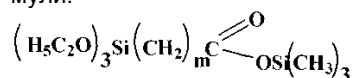
Відома гумова композиція [Пат. Англії №804199, 1958. Ch. Abs. 53, 66706, 1959], яка включає полі(діорганосилоксановий каучук, який затверджений системою з вулканізуючого агенту формули RSi(OR')₃, і каталізатору затвердження - дибутилдіундецилату олова формули [(H₉C₄)₂Sn(OOCC₁₁H₂₃)₂].

Однак, каталізатор, який використовують, відрізняється низькою активністю, і для високоефективною структурувавши системи необхідна додаткова вулканізація такої композиції при підвищеній (120-130°C) температурі.

Найбільш близькою по технічній суті та досягаемому ефекту до винаходу, який заявляється, є гумова композиція [А.с. СССР №502920 от 15.02.76, C08L83/04. Авторів: Северный В.В., Микасьян Р.М., Макаренко И.А., Федотов Н.С., Рыбалка И.Г., Мионов В.Ф.], яка містить, в %мас. [прототип]:

полі(диметил)силоксан з кінцевими гідроксильними групами	46,9-90,0
вулканізуючий агент	1,0-10,0
каталізатор затвердження	0,1-1,0
наповнювач	1,0-50,0,

в якості каталізатора затвердження використовують оловоорганічні похідні кислот; в якості вулканізуючого агенту - з'єднання загальної формули:

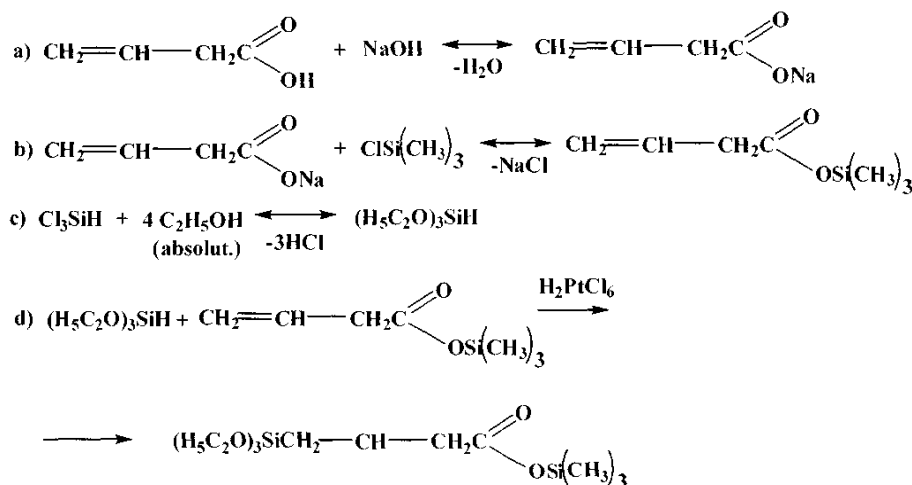


де m=2-10, технологія одержання яких дуже складна, багаторічна і включає:

(13) C2

(11) 91987

(19) UA



і за рахунок гідролітичних процесів на стадіях «b», «с», «d» з залишками вологи в абсолютному спирті, в повітрі реактору при дистиляції, вивантаження і фасування цільового продукту, вихід його, звичайно, не перевищує 35-50% мас. від теоретичного [Федотов Н.С., Лукьянова И.А., Рыбалка И.Г., Миронов В.Ф. Реакции гидросилирования в ряду сильных эфиров непредельных кислот // Общая химия. - 1969. - т.39, - №4, - с.817-822], що робить такі з'єднання дефіцитними, багатокоштуючими і обмежує використання відомої полі(діорганосилоксанової гумової композиції за їх частю.

Відсутність виробництва частини мономерів в Україні, які необхідні для синтезу такого ряду з'єднань, низька реакційна здатність етоксидів ($\text{H}_5\text{C}_2\text{O}$ -) груп у атома кремнію і, крім того, відсутність органічних радикалів у нього, потребують використання в такій гумовій полі(діорганосилоксановій композиції, за участю вищерозглянутих з'єднань, ще більш дефіцитного каталізатору затвердження з ряду оловоорганічних похідних кислот (октоат олова, дибутилдилаурінат олова, диетилдикаприлат олова і ін.) і не дає змоги, за відсутності радикалів у атома кремнію, посилювати міцнісні характеристики вулканізаторів.

Задачею заявленого винаходу є удосконалення процесу вулканізації композицій на основі полі(діорганосилоксанових каучуків з гідроксильними групами на кінцях ланцюгу, з метою спрощення її одержання, шляхом заміни відомої вулканізуюче-затверджувальної системи (вулканізуючого агента вищенаведеної формули та каталізатору затвердження - оловоорганічних похідних кислот) на один, більш простіший у виробництві, не дефіцитний, одержаний з вітчизняної сировини титанорганічний алкоксидамін, з одночасним підвищенням фізико-механічних властивостей вулканізаторів.

Задача досягається тим, що відома композиція, яка містить полі(діорганосилоксановий каучук з кінцевими гідроксильними групами, молекулярною масою від 500 до 100000, вулканізуючий агент, каталізатор затвердження і наповнювач, в якості каталізатора затвердження і вулканізуючого агента одночасно, містить індивідуально або в

суміші титанорганічні алкоксидаміни з молекулярною масою від 200 до 15 000 загальної формули:

$$\{\text{RO-TiO}_{(3x-1)/2}(\text{OR}')_{(3/4+1/2)x}(\text{OR}'')_{(3/4+1/2)}\}_n$$

де:

R=(алкіл, ізоалкіл) $\text{C}_6\div\text{C}_{13}$, або -R';

R'=(алкіл, ізоалкіл) $\text{C}_1\div\text{C}_4$;

R''=-(CH_2)_mN(R''')₂; m=2÷3;

R'''= -H, -CH₃, -C₂H₅;

x=3,0÷0,1; n=1÷30.

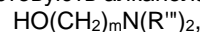
і додатково - пігмент, при наступному співвідношенні компонентів, в %мас:

полі(діорганосилоксан	45,0-90,0
титанорганічний алкоксидамін	0,1-10,0
наповнювач	0,1-50,0
пігмент	0,1-10,0.

Співвідношення компонентів в сумі складає 100%мас. Чим менша молекулярна маса полі(діорганосилоксану, тим нижче його густина, тим більше можна ввести у композицію наповнювача та пігменту.

Заявлений ряд титанорганічних алкоксидамінів одержують аналогічно відомій реакції синтезу карбофункціональних титанорганічних олігоспиртів шляхом переетерифікації відповідних алкоксипохідних титану спиртами, наприклад -діолами [С.Н.Кузьменко, М.В.Бурмистр, Н.Я.Кузьменко / Синтез и свойства крестообразных карбофункциональных титаносодержащих олигоспиртов // Вопросы химии и химической технологии, Днепропетровск, - 2006, - №4, - с.68-71].

Заявлений спосіб одержання титанорганічних алкоксидамінів, який включає реакцію переетерифікації відповідних алкоксипохідних титану спиртами з відгонкою низькомолекулярного побічного продукту реакції і з вакуумуванням суміші на останній стадії, відрізняється тим, що в якості спиртів використовують алканоламіни формули:

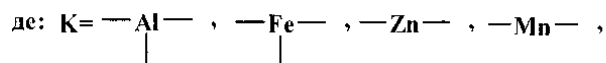
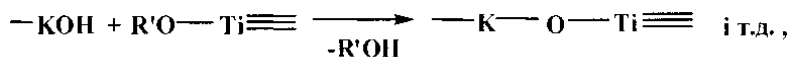


де: m=2-3; R''' = -H, -CH₃, -C₂H₅

і реакцію ведуть при кімнатній температурі тільки при частковій заміні (25-50%) алкоксигруп ряду C₁-C₄ відповідного алкоксипохідного титану на алканоламін.

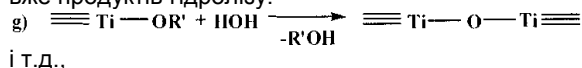
За рахунок наявності в титанорганічних алкоксіамінах алкоксигруп у атома титану при кімнатних умовах протікають наступні реакції:

е) між кінцевими гідроксильними групами полі(діорганосилоксанового каучуку і титанорганічним алкоксіаміном по схемі:



і т.д., що буде сприяти не тільки зв'язуванню молекул полі(діорганосилоксанового каучуку в єдину тривимірну структуру, а й формуванню хімічних зв'язків між наповнювачем і полімерною матрицею. Це обов'язково позитивно скажеться, як на фізико-механічних властивостях вулканізаторів, так і на їх адгезії до підложки.

При затвердженні такої системи не виключаються реакції гідролізу самого титанорганічного алкоксіаміну вологою повітря, а також вологою, адсорбованою на наповнювачі або підложці, з подальшою участю в раніше розглянутих реакціях вже продуктів гідролізу:

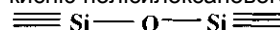


і т.д.,

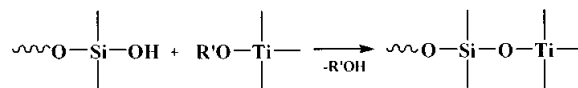
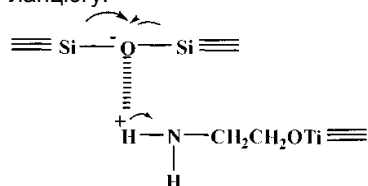
що обов'язково скажеться на підвищенні витрат титанорганічного алкоксіаміну. З урахуванням реакцій по схемам «є», «ф», «г», які мають місце при затвердженні композиції по заявленому технічному рішенні, оптимальна кількість затверджувача уточнюється експериментальним шляхом, але вона не перевищує 20%мас. від розрахованої теоретично із умов еквівалентного співвідношення гідроксилвміщуючий полі(діорганосилоксановий каучук:титанорганічний алкоксіамін в г-екв.:г-екв.

Крім того, за рахунок здібності атому титану в органічних сполуках проявляти поряд з чотирма σ-зв'язками ще й два додаткових координаційних зв'язки, у затвердженій системі на основі полі(діорганосилоксанового каучуку буде реалізовуватись додаткова сітка фізичних взаємодій, а саме:

- координаційні зв'язки між атомом титану і атомом кисню полісилоксапового ланцюгу:



- виникнення фізичних зв'язків за рахунок взаємодії між аміногрупою і киснем силоксанового ланцюгу:

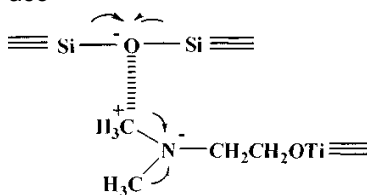


і т.д.

ф) між функціональними групами наповнювача

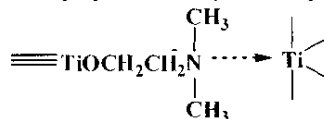
або підложки (—OH , $\text{—C}\equiv\text{O—OH}$, —SH і т.і.) і титанорганічним алкоксіаміном по схемі:

або



і т.д.,

- координаційні зв'язки між атомом азоту і атомом титану сусідніх макромолекул



Наявність в структурі, використаного в якості затверджувача титанорганічного алкоксіаміну аміногруп (первинних, третинних), які виступають каталізаторами вищерозглянутих реакцій і дозволяють їх реалізовувати при кімнатних умовах з більшим ступенем завершеності, аніж в композиції по прототипу, дає змогу відмовитись від використання менш ефективної і більш дорогої каталізуюче-вулканізуючої системи, застосованої у композиції по прототипу.

Всі вищезазначені хімічні реакції і фізичні взаємодії обов'язково будуть впливати на підвищення фізико-механічних властивостей вулканізаторів.

Сукупність ознак, що заявляється, дозволяє, у порівнянні з прототипом, спростити технологію одержання вулканізаторів на основі такої композиції і одночасно підвищити їх фізико-механічні властивості, суттєво знизити коштування вулканізаторів, забезпечити їх більш високу якість та конкурентоспроможність.

В разі використання полі(діорганосилоксанових канчуків з вільними радикалами у атома кремнію силоксанового ланцюгу їх можливо додатково полімеризувати по ненасиченому подвійним вініловим радикалам, введенням у композицію додатково ініціатору полімеризації (радикального або іонного типу). Таку композицію спочатку затверджують при кімнатній температурі, а потім термообробляють за режимом (Т, °С і час, в залежності від природи ініціатору полімеризації), що забезпечує додаткове структурування системи.

Заявлений ряд титанорганічних алкоксіамінів вперше синтезований в лабораторії ТОВ «НВП «Укрполіхімсинтез», шляхом переетерифікації відповідних алкоксипохідних титану алкаіоламіни

формули $\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{N}(\text{R}''')_2$, (де: $m=2-3$; $\text{R}''' = -\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$) при співвідношенні на один моль алканоламіну 4-2 грам-еквівалента відповідного алкоксипохідного титану.

Синтез вихідних алкоксипохідних титану та їх фізико-механічні характеристики оприлюднено:

1) Филд Р., Коув П. Органическая химия титана (Пер. с англ. под ред. О.В.Ногиной). - М: Мир, 1969. - 264с.

2) Кузьменко С.Н., Бурмистр М.В., Кузьменко Н.Я. Синтез и свойства карбофункциональных титаносодержащих олигоспиртов с высшими алкоксирадикалами в структуре // Вопросы химии и химической технологии. -2006.-№5, -С.138-142.

3) Кузьменко С.Н., Бурмистр М.В., Кузьменко Н.Я. Синтез и свойства продуктов гидролитической конденсации тетрабутоксититана // Вопросы химии и химической технологии. - 2007. - №1, - С.122-126.

В таблиці 1 наведені формули вихідних з'єднань, їх співвідношення в реакції перетворення етерифікації

та фізико-хімічні константи одержаних титанорганічних алкоксиамінів, які використані у прикладах, і які обмежують кордони заявленого технічного рішення. У заявленому технічному рішенні використані тільки титанорганічні алкоксиаміни, які мають в структурі не менш двох алкоксигруп, здатних не тільки до реакцій подовження ланцюгу, але й до просторового структурування дигідрокси(полідіорганосилоксанових каучуків через наповнювач.

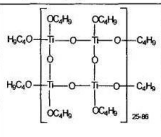
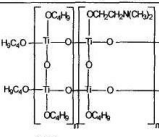
В таблиці 1:

- з'єднання 1, 2, 3 характеризують собою приклади титанорганічних алкоксиамінів, в яких змінюється природа алкоксигруп у атома титану (метокси-з'єднання 1; пропокси- з'єднання 2; батокси-з'єднання 3);

- з'єднання 3, 4 являють собою приклади титанорганічних алкоксиамінів, в яких змінюється кількість аміногруп $[-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ у атома титану (з'єднання 3 - одна; з'єднання 4 - дві);

Таблиця 1

Умови синтезу та фізико-хімічні константи використаних титанорганічних алкоксиамінів

№ п/п	Вихідна сировина					Титанорганічний алкоксиаміні								
	Алкоксиполука		Гідроксіаміні		Співвід. алкоксиполука : гідроксіаміні, г-екв.	Формула титанорганічного алкоксиаміні	Вихід, % мас. від теор	ρ_D^{20}	d_4^{20} , кг/м ³	Ті, % мас.		Молек. маса		Г-екв.
	Формула	Г-екв.	Формула	Г-екв.						зн.	обч.	зн.	обч.	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$	42,99	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$	89,0	4 : 1	$(\text{H}_3\text{CO})_3\text{TiOCH}_2 - \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	98,2	1,5160	1124,1	21,00	20,92	236,0	228,93	76,3
2	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	71,00	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$	89,0	4 : 1	$(\text{H}_7\text{C}_3\text{O})_3\text{TiOCH}_2 - \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	98,7	1,4915	1039,1	15,40	15,30	323,0	312,99	104,3
3	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	85,01	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$	89,0	4 : 1	$(\text{H}_9\text{C}_4\text{O})_3\text{TiOCH}_2 - \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	99,3	1,5055	1035,3	13,60	13,49	365,0	355,02	118,3
4	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	85,01	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$	89,0	4 : 2	$(\text{H}_9\text{C}_4\text{O})_2\text{Ti} - [\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	99,1	1,5148	1059,1	13,15	12,95	376,0	369,98	185,0
5	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	85,01	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	117,0	4 : 1	$(\text{H}_9\text{C}_4\text{O})_3\text{TiOCH}_2 - \text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	99,4	1,5120	1032,1	12,60	12,47	390,0	384,02	126,0
6	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	85,01	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2 - \text{NH}_2$	61,0	4 : 1	$(\text{H}_9\text{C}_4\text{O})_3\text{TiOCH}_2 - \text{CH}_2\text{NH}_2$	99,3	1,5175	$T_{\text{пл}} = 80^\circ\text{C}$	14,80	14,65	337,0	327,02	109,0
7	$(\text{H}_{13}\text{C}_6\text{O})\text{Ti} - (\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	122,66	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$	89,0	3 : 1	$(\text{H}_{13}\text{C}_6\text{O}) - \text{Ti} - (\text{H}_9\text{C}_4\text{O})_2 - [\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]$	98,2	1,5029	1021,0	12,69	12,57	392,0	381,04	190,5
8	$(\text{H}_{27}\text{C}_{13}\text{O})\text{Ti} - (\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	188,68	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$	89,0	3 : 1	$(\text{H}_{27}\text{C}_{13}\text{O}) - \text{Ti} - (\text{H}_9\text{C}_4\text{O})_2 - [\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]$	97,8	1,4965	951,1	10,15	9,96	495,0	481,11	240,6
9		139,60	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$	89,0	4 : 1		96,7	1,5480	1200,1	27,60	27,24	15000	14550	117,2
10	Прототип: $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$	110,74	-	-	-	-	47,2	1,4171	959,7	-	-	436	422,20	140,7

Таблиця 2. Рецептури складів композицій (дослідних і по ПРОТОТИПУ), та фізико-механічні показники одержаних вулканізаторів

Вулканізуючий агент			Каучук СКТП з мо.л. масою 25 000		Каучук СКТ В-1 з мо.л. масою 3 000		Наповнювач аеросил марки А 300		Пігмент редоксайт		Каталізатор діетилдикаприлат олова		Технологічні і фізико-механічні властивості вулканізаторів			
№ з'єднання з табл.1	мас. ч. (г)	% мас.	мас. ч. (г)	% мас.	мас.ч. (г)	% мас.	мас.ч. (г)	% мас.	мас.ч. (г)	% мас.	мас.ч. (г)	% мас.	життєздатність, хв.	межа міцності на розтяг, МПа	Відносне подовження, 1 %	час вулканізації, доба
1	0.73	0.64	100	82.88	—	—	20	16.53	—	—	—	—	20	4.00	130	2
2	1.00	0.83	100	82.64	—	—	20	16.53	—	—	—	—	25	3.90	140	2
3	1.14	0.94	100	82.55	—	—	20	16.51	—	—	—	—	30	3.85	146	2
4	1.78	1.46	100	82.11	—	—	20	16.43	—	—	—	—	30	3.95	141	2
5	1.21	1.00	100	82.50	—	—	20	16.50	—	—	—	—	35	3.90	140	2
6	1.05	0.87	100	82.61	—	—	20	16.52	—	—	—	—	30	4.05	130	2
7	1.83	1.50	100	82.08	—	—	20	16.42	—	—	—	—	40	3.90	142	2
8	2.31	1.89	100	81.76	—	—	20	16.35	—	—	—	—	25	3.95	143	2
9	1.79	4.66	100	82.11	—	—	20	15.10	—	—	—	—	35	4.20	128	2
8	2.31	1.89	100	81.76	—	—	15	12.27	5	4.09	—	—	25	4.00	142	2
3*	8.00	6.25	—	—	100	78.12	20	15.63	—	—	—	—	—	6.20	80	2
														6.80	60	2-2 год. при 150 ⁰ С
ПРОТО-ТИП	7.65	5.99	100	78.17	—	—	20	15.63	—	—	0.36	0.28	30	3.50	150	2

Примітка: * - в композицію додатково введено 0,5%мас. перекису бензоїлу. Після холодного затвердження, вулканізатор додатково термостатований при 150°C на протязі 2 годин. Показники нетермостатованого зразку наведені в чисельнику, показники термостатованої зразку - у знаменнику.

Таблиця 3. Міцність зв'язку силіконових гум до підложки при відшаруванні

Вулканізуючий агент		Каучук з мол. мас 25 000, %мас		Каталізатор (діетилдикапрілат олова), %мас.		Наповнювач (аеросил А 300), %мас.		Пігмент редоксайт		Міцність зв'язку гуми до підложки, при відшаруванні, кгс/см ²					
№ з'єднання з табл.1	%мас									Вигідна		Після 7 діб у волозі при 20°C		Після 7 діб в повітрі з 98 % вологістю	
										підложка		підложка		підложка	
										сталь-3	алюмін	сталь-3	алюмін	сталь-3	алюмін
1	0.73	82.83	—	16.53	—	—	—	—	—	1.63	1.65	По мат-лу	1.70	1.69	По мат-лу
2	1.00	82.64	—	16.53	—	—	—	—	—	1.62	1.63	-//-	1.69	1.67	-//-
3	1.14	82.55	—	16.51	—	—	—	—	—	1.61	1.62	-//-	1.67	1.65	-//-
4	1.78	82.11	—	16.43	—	—	—	—	—	1.58	1.60	-//-	1.65	1.64	-//-
5	1.21	82.50	—	16.50	—	—	—	—	—	1.56	1.58	-//-	1.62	1.61	-//-
6	1.05	82.61	—	16.52	—	—	—	—	—	1.62	1.64	-//-	1.69	1.66	-//-
7	1.83	82.08	—	16.42	—	—	—	—	—	1.60	1.63	-//-	1.66	1.64	-//-
8	2.31	81.76	—	16.35	—	—	—	—	—	1.64	1.67	-//-	1.68	1.66	-//-
9	4.66	82.11	—	15.10	—	—	—	—	—	1.82	1.90	-//-	1.92	1.89	-//-
8	2.31	81.76	—	11.35	5.0	—	—	—	—	1.65	1.67	-//-	1.69	1.66	-//-
ПРОТОТИП	5.99	78.17	0.28	15.63	—	—	—	—	—	1.40	1.41	-//-	1.53	1.50	-//-