



УКРАЇНА

(19) UA (11) 89769 (13) C2

(51) МПК (2009)

C08L 21/00

C08K 9/00

C08K 5/548 (2006.01)

C08K 5/544 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) КАУЧУКОВА СУМІШ, СПОСІБ ЇЇ ОДЕРЖАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

1

(21) а200609095

(22) 16.08.2006

(24) 10.03.2010

(31) 10 2005 038 794.2

(32) 17.08.2005

(33) DE

(46) 10.03.2010, Бюл.№ 5, 2010 р.

(72) КОРТ КАРСТЕН, DE, ХАССЕ АНДРЕ, DE, ВІТЦШЕ СУЗАНН, DE, КЛОКМАНН ОЛІВЕР, DE, АЛЬБЕРТ ФІЛІПП, DE

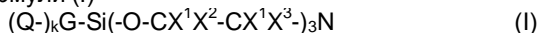
(73) ЕВОНІК ДЕГУССА ГМБХ, DE

(56) US 4 048 206, 13.09.1977

EP 0 919 558 A2, 02.06.1999

US 4 002 594, 11.01.1977

(57) 1. Каучукова суміш, яка відрізняється тим, що вона містить принаймні один каучук та принаймні одну кремнієорганічну сполуку загальної формули (I)



у якій Q має ідентичні або різні значення та незалежно від інших його значень означає -галоген, -SCN або -SH,

k означає число від 1 до 2,

G означає нерозгалужений, циклічний або розгалужений, заміщений або незаміщений, насичений або ненасичений дво-, три-, чотири- або п'ятивалентний C₁-C₂₄ вуглеводневий ланцюг,

2

X¹, X² та X³ незалежно один від одного означають водень, прямоланцюжкову незаміщену або розгалужену незаміщену C₁-C₁₆алкільну або арильну групу.

2. Каучукова суміш за п.1, яка відрізняється тим, що кремнієорганічна сполука формули (I) додатково нанесена на інертний органічний або неорганічний носій, відповідно змішана з ним або піддана попередній взаємодії з органічним або неорганічним носієм.

3. Каучукова суміш за п.1, яка відрізняється тим, що додатково містить наповнювач і при необхідності інші інгредієнти каучукових сумішей.

4. Каучукова суміш за п.1, яка відрізняється тим, що каучук являє собою дієновий каучук.

5. Спосіб одержання каучукової суміші за п.1, який відрізняється тим, що змішують принаймні один каучук та одну кремнієорганічну сполуку формули (I).

6. Застосування каучукової суміші за п.1 для виготовлення формованих виробів.

7. Застосування каучукової суміші за п.1 для виготовлення пневматичних шин, протекторів шин, компонентів шин, які містять гуму, оболонок кабелів, шлангів, привідних ременів, конвеєрних стрічок, покриттів для валків, шин, взуттєвих підошов, ущільнювальних кілець та амортизувальних, відповідно віброгасильних елементів.

Даний винахід стосується каучукових сумішей, способу їх одержання та їх застосування.

З патенту US 4048206 відомий синтез сполук загальної формули X'-Z'-Si(OR')₃N, де X' може означати галоген або HS-, Z' може означати двоатомний вуглеводень, а R' може означати -CH₂-CH₂- або -CH(CH₃)-CH₂-.

З Journ. Gen. Chem. USSR (EN), 45(6), 1975, с.1366 (Voronkov та ін.) відомий далі синтез NCS-

CH₂-Si(O-CH₂-CH₂)₃N та NCS-CH₂-CH₂-CH₂-Si(O-CH₂-CH₂)₃N шляхом переетерифікації відповідних метоксисиланів триетаноламіном з вивільненням метанолу.Із заявки EP 0919558 відомі силанові похідні формули R'''-Si(O-CR'R''-CR'R')₃N, де принаймні один з R'' являє собою алкенілоксіалкільну групу. Ці силанові похідні можуть використовуватися в складі кремнієорганічних сполук.

(13) C2

(11) 89769

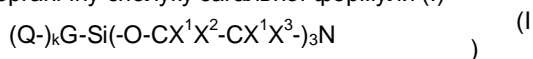
(19) UA

Застосування меркаптоалкілтриалкоксисиланів із силікатними наповнювачами у вулканізованих сіркою каучукових сумішах відомо, зокрема, з патенту US 4002594.

Недолік, пов'язаний із застосуванням відомих меркаптоалкілтриалкоксисиланів у каучукових сумішах, які вулканізуються сіркою, полягає в небажаній передчасній реакції таких силанів з каучуком у процесі змішання, що через зростаючу в'язкість каучукової (гумової) суміші ускладнює її наступну переробку.

Виходячи з вищевикладеного, в основу даного винаходу була покладена задача запропонувати каучукові суміші з покращеною здатністю до переробки та більш довершеними властивостями одержуваних з них вулканізаторів.

Об'єктом винаходу відповідно до цього є каучукові суміші, які відрізняються тим, що вони містять принаймні один каучук і принаймні одну кремнієорганічну сполуку загальної формули (I)



у якій

Q має ідентичні або різні значення та незалежно від інших його значень означає -галоген, краще хлор, бром або йод, -SCN або -SH,

k означає число від 1 до 5, краще 1 або 2,

G означає нерозгалужений, циклічний або розгалужений, заміщений або незаміщений, насичений або ненасичений дво-, три-, чотири- або п'яти-валентний вуглеводневий ланцюг з C₁-C₂₄, краще з C₂-C₂₄, більш краще з C₃-C₂₀, особливо краще з C₄-C₁₈, найкраще з C₅-C₁₈, при цьому такі вуглеводневі ланцюги необов'язково можуть містити також алкілароматичні (аралкіл) або ароматичні залишки або можуть бути заміщені ними, а в кращому варіанті заміщені вуглеводневі ланцюги можуть бути заміщені галогеном, наприклад, Cl або Br, групою -COOR або HS-

X¹, X² та X³ незалежно один від одного можуть означати водень (-H), прямоланцюжкову незаміщену або розгалужену незаміщену C₁-C₁₆алкілну групу, краще прямоланцюжкову незаміщену або розгалужену незаміщену C₁-C₈алкілну групу, особливо краще металну або етильну групу, або арильну групу, особливо краще фенільну групу.

Каучук у кращому варіанті може являти собою дієновий каучук.

G-Si при k, що дорівнює 1, переважно може являти собою -CH₂-Si-, -CH₂CH₂-Si-, -CH₂CH₂CH₂-Si-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-Si-, -CH(CH₃)-Si-, -CH₂CH(CH₃)-Si-, -CH(CH₃)CH₂-Si-, -C(CH₃)₂-Si-, -CH(C₂H₅)-Si-, -CH₂CH₂CH(CH₃)-Si-, -CH(CH₃)-CH₂CH₂-Si-, -CH₂CH(CH₃)CH₂-Si-, -CH₂-C₆H₄-CH₂-Si-, -CH₂-C₆H₄-CH₂-CH₂-Si або -CH₂-CH₂-C₆H₄-CH₂-CH₂-Asi.

G-Si при k, що дорівнює 2, переважно може являти собою -CH(-)-Si-, -CH₂-CH(-)-Si-, -CH₂-CH(-)-CH₂-Si-, -CH₂-CH(-)-CH₂CH₂-Si-, -CH₂C(-)(CH₃)-Si-, -CH(CH₃)CH(-)-Si-, -CH₂-CH(-)-CH(CH₃)-Si-, -CH(CH₃)CH(-)-CH₂-Si-, -CH₂-C(CH₃)(-)-CH₂-Si або -CH₂-CH(-)-C₆H₄-CH₂-CH₂-Si.

Кремнієорганічні сполуки загальної формули (I) можуть являти собою суміші кремнієорганічних сполук загальної формули (I).

Кремнієорганічні сполуки загальної формули (I) можуть також являти собою частково гідролізовані сполуки кремнієорганічних сполук загальної формули (I).

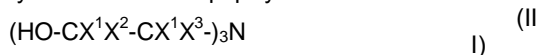
Кремнієорганічні сполуки загальної формули (I) при k, що дорівнює 1, можуть являти собою наступні сполуки: Cl-CH₂-Si(-O-CH₂-CH₂)₃N, Cl-CH₂-CH₂-Si(-O-CH₂-CH₂)₃N, Cl-CH₂-CH₂-CH₂-Si(-O-CH₂-CH₂)₃N, Cl-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH₂-CH₂)₃N, Cl-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, Cl-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, Cl-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, Br-CH₂-Si(-O-CH₂-CH₂)₃N, Br-CH₂-CH₂-Si(-O-CH₂-CH₂)₃N, Br-CH₂-CH₂-CH₂-Si(-O-CH₂-CH₂)₃N, Br-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH₂-CH₂)₃N, Br-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, Br-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, Br-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, Br-CH₂-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, Br-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, I-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, I-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, I-CH₂-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, I-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, I-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, I-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, I-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, NCS-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, NCS-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, NCS-CH₂-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, NCS-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, NCS-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, NCS-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, NCS-CH₂-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, NCS-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, HS-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, HS-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, HS-CH₂-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, HS-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, HS-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, HS-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, HS-CH₂-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N або HS-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N.

Кремнієорганічні сполуки загальної формули (I) при k, що дорівнює 2, можуть являти собою наступні сполуки: Cl-CH₂-CH(Cl)-Si(-O-CH₂-CH₂)₃N, Cl-CH₂-CH(Cl)-CH₂-Si(-O-CH₂-CH₂)₃N, Cl-CH₂-CH(Cl)-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, Cl-CH₂-CH(Cl)-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, Cl-CH₂-C(Cl)(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, Br-CH₂-CH(Br)-Si(-O-CH₂-CH₂)₃N, Br-CH₂-CH(Br)-CH₂-Si(-O-CH₂-CH₂)₃N, Br-CH₂-C(Br)(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH₂-CH₂)₃N, Br-CH₂-CH(Br)-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, Br-CH₂-C(Br)(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, I-CH₂-CH(I)-Si(-O-CH₂-CH₂)₃N, I-CH₂-CH(I)-CH₂-Si(-O-CH₂-CH₂)₃N, I-CH₂-C(I)(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH₂-CH₂)₃N, I-CH₂-CH(I)-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, I-CH₂-CH(I)-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, I-CH₂-C(I)(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, NCS-CH₂-CH(SCN)-Si(-O-CH₂-CH₂)₃N, NCS-CH₂-CH(SCN)-CH₂-Si(-O-CH₂-CH₂)₃N, NCS-CH₂-C(SCN)(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH₂-CH₂)₃N, NCS-CH₂-CH(SCN)-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, NCS-CH₂-CH(SCN)-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, NCS-CH₂-C(SCN)(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, HS-CH₂-CH(SH)-Si(-O-CH₂-CH₂)₃N, HS-CH₂-CH(SH)-CH₂-Si(-O-CH₂-CH₂)₃N, HS-CH₂-C(SH)(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH₂-CH₂)₃N, HS-CH₂-CH(SH)-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N, HS-CH₂-CH(SH)-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N або HS-CH₂-C(SH)(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂)₃N.

Кремнієорганічні сполуки формули (I) можна одержувати взаємодією принаймні однієї сполуки загальної формули (II)



у якій G, Q та k мають зазначені вище значення, а Alk незалежно від інших його значень означає C₁-C₂₄алкіл, краще метил, етил або пропіл, зі сполуками загальної формули III



у якій X¹, X² та X³ мають зазначені вище значення, з відщипленням групи Alk-OH, яку відокремлюють від реакційної суміші.

Таку взаємодію можна каталізувати або проводити без каталізу. Групу Alk-OH можна відокремлювати від реакційної суміші безперервно або періодично.

Як приклади сполук загальної формули (III) можна назвати триетаноламін, триізопропаноламін та [HO-CH(феніл)CH₂]₃N.

Низький вміст води у використовуваних сполуках формули (III) може позитивно впливати на склад та властивості одержуваних продуктів. У кращому варіанті вміст води в сполуках формули (III) може становити менше 1мас.%, більш краще менше 0,5мас.%, особливо краще менше 0,3мас.%, найкраще менше 0,2мас.%.

Описану вище взаємодію можна проводити в типових органічних розчинниках з температурою кипіння нижче 200°C, краще нижче 160°C, більш краще нижче 130°C, найкраще нижче 100°C.

Таку взаємодію можна проводити і за відсутності органічних розчинників з температурою кипіння нижче 220°C, краще нижче 180°C, особливо краще нижче 150°C, найкраще нижче 120°C.

Вищевказану взаємодію в принципі можна проводити без використання органічних розчинників.

При проведенні подібної взаємодії принаймні одну вихідну сполуку можна використовувати у вигляді розплаву, розчину або суспензії.

Проведення розглянутої вище взаємодії за відсутності органічних розчинників може виявитися кращим через досягнення більш високого виходу продукту в порівнянні з реакціями, які проводять в розчинниках.

Крім того, проведення описаної вище взаємодії за відсутності органічних розчинників може виявитися кращим через досягнення більш високої чистоти одержуваних продуктів у порівнянні з реакціями, які проводять в розчинниках.

Більш того, проведення вищевказаної взаємодії у відсутності органічних розчинників може виявитися кращим через відсутність в одержуваних продуктах навіть слідових кількостей розчинників.

Ще одна причина, із-за якої розглянуту вище взаємодію може виявитися бажаним проводити за відсутності органічних розчинників, полягає в мінімізації вмісту летких органічних сполук (ЛОС) в одержуваних продуктах.

Інша причина, із-за якої описану вище взаємодію може виявитися бажаним проводити за відсутності органічних розчинників, полягає в можливості виключити з технологічного процесу стадію сушін-

ня, необхідну в іншому випадку для видалення слідів органічних розчинників при проведенні взаємодії в них.

Як каталізатор при здійсненні пропонованого у винаході способу одержання кремнієорганічних сполук формули (I) можна використовувати каталізатори, які не містять метали або їх містять.

Як каталізатори, що містять метали, можна використовувати сполуки металів 3-7-ої груп, металів 13-14-ої груп і/або металів, які відносяться до групи лантанідів.

Як каталізатори, що містять метали, можна також використовувати сполуки перехідних металів.

Металовмісні каталізатори можуть являти собою сполуки металів, такі, наприклад, як хлориди металів, оксиди металів, оксихлориди металів, сульфід металів, сульфохлориди металів, алкоголяти металів, тіоляти металів, оксіалкоголяти металів, амід металів, імід металів або сполуки перехідних металів з лігандами, що утворюють кратні зв'язки.

Як сполуки металів можна використовувати, наприклад, наступні сполуки:

- галогеніди, амід або алкоголяти металів 3-ої головної групи (зокрема M³⁺(OMe)₃, M³⁺(OEt)₃, M³⁺(OC₃H₇)₃, M³⁺(OC₄H₉)₃, де M³⁺ означає B, Al, Ga, In, Tl),

- галогеніди, оксиди, сульфід, імід, алкоголяти, амід або тіоляти металів групи лантанідів (рідкісноземельних елементів з порядковими номерами 58-71 у Періодичній таблиці елементів) та комбінації замісників зазначених класів з лігандами, які утворюють в таких сполуках кратні зв'язки,

- галогеніди, оксиди, сульфід, імід, алкоголяти, амід або тіоляти металів 3-ої побічної групи та комбінації замісників зазначених класів з лігандами, які утворюють в таких сполуках кратні зв'язки (зокрема M³⁺(OMe)₃, M³⁺(OEt)₃, M³⁺(OC₃H₇)₃, M³⁺(OC₄H₉)₃, cpM³⁺(Cl)₂, срсрM³⁺(OMe)₂, срM³⁺(OEt)₂, срM³⁺(NMe₂)₂, де M³⁺ означає Sc, Y, La, а ср означає циклопентадієніл),

- галогеніди, сульфід, амід, тіоляти або алкоголяти металів 4-ої головної групи (зокрема M⁴⁺(OMe)₄, M⁴⁺(OEt)₄, M⁴⁺(OC₃H₇)₄, M⁴⁺(OC₄H₉)₄, M²⁺(OMe)₂, M²⁺(OEt)₂, M²⁺(OC₃H₇)₂, M²⁺(OC₄H₉)₂, лаурат олова, діацетат олова, Sn(Obu)₂, де M⁴⁺ означає Si, Ge, Sn, Pb, а M²⁺ означає Sn, Pb),

- галогеніди, оксиди, сульфід, імід, алкоголяти, амід або тіоляти металів 4-ої побічної групи та комбінації замісників зазначених класів з лігандами, які утворюють в таких сполуках кратні зв'язки (зокрема M⁴⁺(F)₄, M⁴⁺(Cl)₄, M⁴⁺(Br)₄, M⁴⁺(I)₄, M⁴⁺(OMe)₄, M⁴⁺(OEt)₄, M⁴⁺(OC₃H₇)₄, M⁴⁺(OC₄H₉)₄, ср₂Ti(Cl)₂, ср₂Zr(Cl)₂, ср₂Hf(Cl)₂, ср₂Ti(OMe)₂, ср₂Zr(OMe)₂, ср₂Hf(OMe)₂, срTi(Cl)₃, срZr(Cl)₃, срHf(Cl)₃, срTi(OMe)₃, срZr(OMe)₃, срHf(OMe)₃, M⁴⁺(NMe₂)₄, M⁴⁺(NEt₂)₄, M⁴⁺(NHC₄H₉)₄, де M⁴⁺ означає Ti, Zr, Hf),

- галогеніди, оксиди, сульфід, імід, алкоголяти, амід або тіоляти металів 5-ої побічної групи та комбінації замісників зазначених класів з лігандами, які утворюють в таких сполуках кратні зв'язки (зокрема M⁵⁺(OMe)₅, M⁵⁺(OEt)₅, M⁵⁺(OC₃H₇)₅, M⁵⁺(OC₄H₉)₅, M³⁺O(OMe)₃, M³⁺O(OEt)₃, M³⁺O(OC₃H₇)₃, M³⁺O(OC₄H₉)₃, срV(OMe)₄,

срNb(OMe)₃, срTa(OMe)₃, срV(OMe)₂, срNb(OMe)₃, срTa(OMe)₃, де M⁵⁺, M⁴⁺ або M³⁺ означає V, Nb, Ta),

- галогеніди, оксиди, сульфіді, іміди, алкоголяти, аміди або тіоляти металів 6-ої побічної групи та комбінації замісників зазначених класів з лігандами, які утворюють в таких сполуках кратні зв'язки (M⁶⁺(OMe)₆, M⁶⁺(OEt)₆, M⁶⁺(OC₃H₇)₆, M⁶⁺(OC₄H₉)₆, M⁶⁺O(OMe)₄, M⁶⁺O(OEt)₄, M⁶⁺O(OC₃H₇)₄, M⁶⁺O(OC₄H₉)₄, M⁶⁺O₂(OMe)₂, M⁶⁺O₂(OEt)₂, M⁶⁺O₂(OC₃H₇)₂, M⁶⁺O₂(OC₄H₉)₂, M⁶⁺O₂(OSiMe₃)₂, де M⁶⁺, M⁵⁺ або M⁴⁺ означає Cr, Mo, W) або

- галогеніди, оксиди, сульфіді, іміди, алкоголяти, аміди або тіоляти металів 7-ої побічної групи та комбінації замісників зазначених класів з лігандами, які утворюють в таких сполуках кратні зв'язки (M⁷⁺O(OMe)₅, M⁷⁺O(OEt)₅, M⁷⁺O(OC₃H₇)₅, M⁷⁺O(OC₄H₉)₅, M⁷⁺O₂(OMe)₃, M⁷⁺O₂(OEt)₃, M⁷⁺O₂(OC₃H₇)₃, M⁷⁺O₂(OC₄H₉)₃, M⁷⁺O₂(OSiMe₃)₃, M⁷⁺O₃(OSiMe₃), M⁷⁺O₃(CH₃), де M⁷⁺, M⁶⁺, M⁵⁺ або M⁴⁺ означає Mn, Re).

Сполуки металів і перехідних металів можуть мати вільне координаційне місце в металі.

Як каталізатори можна також використовувати сполуки металів або перехідних металів, які перетворені за рахунок додавання води в гідролізовані сполуки металів або перехідних металів.

Як металовмісні каталізатори можна далі використовувати, наприклад, алкоксиди титану.

В одному з особливих варіантів як каталізатори можна використовувати титанати, такі, наприклад, як тетра-н-бутилортотитанат, тетраетилортотитанат, тетра-н-пропілортотитанат або тетраізопропілортотитанат.

Як каталізатори, які не містять метали, можна використовувати органічні кислоти.

Як такі органічні кислоти у свою чергу можна використовувати, наприклад, трифтороцтову кислоту, трифторметансульфонову кислоту або п-толуолсульфонову кислоту, триалкіламонієві сполуки R₃NH⁺X⁻ або основи, наприклад, триалкіламіні NR₃.

Пропонований у винаході спосіб можна здійснювати при нормальному або зниженому тиску, краще при тиску в інтервалі від 1 до 600 мбар, більш краще від 5 до 400 мбар, найкраще від 5 до 200 мбар.

Пропонований у винаході спосіб можна здійснювати при температурах в інтервалі від 50 до 200°C, краще від 70 до 180°C, найкраще від 90 до 150°C.

До реакційної суміші можна перед реакцією або в ході неї додавати речовини, що стимулюють видалення води із продукту за рахунок утворення азеотропних сумішей. Відповідні речовини можуть являти собою циклічні або прямоланцюжкові аліфатичні сполуки, ароматичні сполуки, змішані ароматично-аліфатичні сполуки, прості ефіри, спирти або кислоти. Так, наприклад, у цих цілях можливе використання гексану, циклогексану, бензолу, толуолу, етанолу, пропанолу, ізопропанолу, бутанолу, етиленгліколю, тетрагідрофурану, діоксану, мурашиної кислоти, оцтової кислоти, етилацетату або диметилформаміду.

Реакцію можна проводити в безперервному або періодичному режимі.

При здійсненні пропонованого у винаході способу до реакційної суміші перед реакцією, у ході реакції або після її завершення можна додавати різного роду домішки. Такі домішки краще додавати до реакційної суміші перед реакцією.

Щоб уникнути реакції конденсації може виявитися доцільним проводити реакцію в безводному середовищі, в ідеальному випадку в атмосфері інертного газу.

Кремнієорганічні сполуки формули (I) можуть застосовуватися як промотори адгезії між неорганічними матеріалами, наприклад, скловолокнами, металами, оксидними наповнювачами, кремнієвими кислотами, і органічними полімерами, наприклад, реактопластами, термопластами, еластомерами, відповідно як зшивальні агенти та модифікатори поверхні. Кремнієорганічні сполуки формули (I) можуть застосовуватися далі як апрети у каучукових (гумових) сумішах з наповнювачем, що використовуються, наприклад, для виготовлення протекторів шин.

Кремнієорганічні сполуки загальної формули (I) можна застосовувати в кількостях від 0,1 до 50 мас.%, краще від 0,1 до 25 мас.%, особливо краще від 1 до 20 мас.%, у перерахунку на кількість використовуваного каучуку.

Ще одним об'єктом винаходу є спосіб одержання пропонованих у ньому каучукових сумішей, який відрізняється тим, що змішують принаймні один каучук та одну кремнієорганічну сполуку формули (I).

Каучукова суміш може містити принаймні один наповнювач.

Кремнієорганічні сполуки загальної формули (1), а також наповнювачі можна додавати при температурі маси в інтервалі від 100 до 200°C. Разом з тим їх можна додавати й при більш низьких температурах в інтервалі від 40 до 100°C, наприклад, разом з іншими інгредієнтами каучукових сумішей.

Кремнієорганічні сполуки формули (I) можна додавати в процес змішання і у чистому вигляді, і в нанесеному на інертний органічний або неорганічний носій вигляді, а також після попередньої взаємодії з органічним або неорганічним носієм. Як приклад кращих носіїв можна назвати осаджені або пірогенні кремнієві кислоти, воски, термопласти, природні або синтетичні силікати, природні або синтетичні оксиди, краще оксид алюмінію, або сажу різних сортів. Крім цього кремнієорганічні сполуки можна додавати в процес змішання також після їх попередньої взаємодії з використовуваним наповнювачем.

Кремнієорганічні сполуки формули (I) можна додавати в процес змішання у фізично змішаному з органічною речовиною або сумішшю органічних речовин вигляді. Така органічна речовина або така суміш органічних речовин може містити полімери або олігомери. Подібні полімери або олігомери можуть являти собою полімери або олігомери, які містять гетероатом(-и), наприклад, етиленвініловий спирт, етиленвінілацетат, полівінілацетат і/або полівінілові спирти. Крім цього полімери або олігомери можуть являти собою насичені або нена-

сичені еластомери, краще бутадієн-стирольний каучук емульсійної полімеризації (Е-СКС) і/або бутадієн-стирольний каучук, який одержують полімеризацією у розчині (Р-СКС). Температура плавлення суміші кремнієорганічних сполук з органічною речовиною або сумішшю органічних речовин може знаходитись в межах від 50 до 200°C, краще від 70 до 180°C, більш краще від 70 до 150°C, особливо краще від 70 до 130°C, найкраще від 90 до 110°C. Органічна речовина або суміш органічних речовин може містити принаймні один олефіновий віск і/або карбонові кислоти з довгим ланцюгом.

Як наповнювачі в пропонованих у винаході каучукових сумішах можуть використовуватися наступні:

- сажа: використовувані в зазначених цілях сорти сажі можна одержувати за способами одержання полуменевої, пічної, газової або термічної сажі. Сажа таких сортів може мати БЕТ-поверхню (питома поверхня, визначена методом Брунауера-Еммета-Теллера за адсорбцією азоту) від 20 до 200 м²/г. Сажа цих сортів необов'язково може бути також легована, наприклад, кремнієм (Si);

- аморфні кремнієві кислоти, одержані, наприклад, осадженням розчинів силікатів (осаджені кремнієві кислоти) або полуменевим гідролізом галогенідів в кремнію (пірогенні кремнієві кислоти). Аморфні кремнієві кислоти можуть мати питому поверхню (БЕТ-поверхню) від 5 до 1000 м²/г, краще від 20 до 400 м²/г, і розмір первинних частинок від 10 до 400 нм. Такі кремнієві кислоти необов'язково можуть бути представлені також у вигляді змішаних оксидів з оксидами інших металів, такими як Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn-оксиди та оксиди титану;

- синтетичні силікати, такі як силікат алюмінію або силікати лужноземельних металів, наприклад, силікат магнію або силікат кальцію. Такі синтетичні силікати можуть мати БЕТ-поверхню від 20 до 400 м²/г і діаметр первинних частинок від 10 до 400 нм;

- синтетичні або природні оксиди та гідроксиди алюмінію;

- природні силікати, такі як каолін та інші кремнієві кислоти, які зустрічаються в природі;

- скловолокно та скловолокнисті продукти (скломати, складжути) або скляні мікрокульки.

Аморфні кремнієві кислоти, одержані осадженням розчинів силікатів (осаджені кремнієві кислоти), з БЕТ-поверхнею від 20 до 400 м²/г краще застосовувати в кількостях від 5 до 150 мас. частин у кожному випадку в перерахунку на 100 частин каучуку.

Вищевказані наповнювачі можуть застосовуватися індивідуально або в суміші між собою. В одному з найбільш кращих варіантів здійснення способу для приготування каучукових сумішей можна використовувати від 10 до 150 мас. частин світлих наповнювачів, необов'язково разом з 0-100 мас. частинами сажі, а також від 1 до 20 мас. частин однієї із кремнієорганічних сполук, у кожному випадку в перерахунку на 100 частин каучуку.

Для приготування пропонованих у винаході каучукових сумішей поряд із природним каучуком можна також використовувати синтетичні каучуки.

Кращі для застосування в цих цілях синтетичні каучуки описані, наприклад, в W. Hofmann у довіднику Kautschuktechnologie, вид-во Genter Verlag, Stuttgart, 1980. До них належать, зокрема, полібутадієн (СКД), поліізопрен (СКІ), співполімери стиrolу та бутадієну (СКС), наприклад, бутадієн-стирольний каучук емульсійної полімеризації (Е-СКС) або бутадієн-стирольний каучук, який одержують полімеризацією в розчині (Р-СКС), краще із вмістом стиrolу від 1 до 60 мас.%, особливо краще від 5 до 50 мас.%, у перерахунку на масу всього полімеру, хлоропрен (ХП), співполімери ізобутілену та ізопрену (СКІІ), співполімери бутадієну та акрилонітрилу (СКН) із вмістом акрилонітрилу переважно від 5 до 60 мас.%, більш краще від 10 до 50 мас.%, у перерахунку на масу всього полімеру, частково або повністю гідрований бутадієн-нітрильний каучук (Г-СКН), співполімери етилену, пропілену та дієну (СКЕПТ) або вищезгадані каучуки, що додатково містять функціональні групи, такі, наприклад, як карбоксигрупи, силанольні групи або епоксигрупи, наприклад, епоксидований натуральний каучук (НК), функціоналізований карбоксигрупами СКН або функціоналізований силанольними групами (-SiOH), відповідно силосигрупами (-Si-OR) СКС, а також суміші зазначених каучуків. Для виготовлення протекторів шин для легкових автомобілів можуть застосовуватися насамперед одержувані аніонною полімеризацією в розчині Р-СКС із температурою склування вище -50°C, а також їх суміші з дієновими каучуками.

Пропоновані у винаході вулканізати каучуку можуть містити й інші інгредієнти каучукових сумішей, такі як прискорювачі реакції, протистарителі, термостабілізатори, світлостабілізатори, антиозонанти, технологічні домішки, пластифікатори, речовини для підвищення клейкості, пороутворювачі, барвники, пігменти, воски, розріджувачі, органічні кислоти, інгібітори, оксиди металів, а також активатори, такі як дифенілгуанідин, триетаноламін, поліетиленгліколь, поліетиленгліколь із кінцевими алкоксигрупами алкіл-O-(CH₂-CH₂-O)_y-H, де у¹ дорівнює 2-25, краще 2-15, більш краще 3-10, найкраще 3-6, або гексантриол, відомі в каучуковій, відповідно гумовій промисловості.

Вулканізацію пропонованих у винаході каучукових сумішей можна проводити без додавання до них азотвмісних активаторів, таких, наприклад, як гуанідини та аміни. В одному із кращих варіантів вулканізація каучуку може не містити гуанідинових похідних.

Перераховані вище додаткові інгредієнти каучукових сумішей можна застосовувати у відомих кількостях, які залежать крім іншого від призначення кінцевого вулканізату. Звичайно такі кількості становлять, наприклад, від 0,1 до 50 мас. % у перерахунку на каучук. Як зшивальні агенти можуть застосовуватися сірка або речовини-донори сірки. Пропоновані у винаході каучукові суміші можуть містити також прискорювачі вулканізації. Як приклади придатних для застосування в таких цілях прискорювачів вулканізації можна назвати меркаптобензотіазоли, сульфенаміди, гуанідини, тіурами, дитіокарбамати, тіосечовини та тіокарбонати. Прискорювачі вулканізації та сірку можна

використовувати в кількостях від 0,1 до 10мас.%, краще від 0,1 до 5мас.%, у перерахунку на каучук.

Вулканізацію пропонується у винаході каучукових сумішей можна проводити при температурах в інтервалі від 100 до 200°C, краще від 130 до 180°C, при необхідності під тиском у межах від 10 до 200бар. Змішання каучуків з наповнювачем, додатковими інгредієнтами каучукових сумішей при їх використанні та кремнієорганічними сполуками можна проводити у відомих змішувальних пристроях, таких як вальці, змішувачі закритого типу та шнекові змішувачі.

Пропоновані у винаході каучукові суміші можуть використовуватися для виготовлення формованих виробів, наприклад, для виготовлення пневматичних шин, протекторів шин, оболонок кабелів, шлангів, привідних ременів, конвеєрних стрічок, покриттів для різних валків, шин, взуттєвих підшов, ущільнювальних кілець та амортизувальних, відповідно, віброгасильних елементів.

Перевага пропонується у винаході каучукових сумішей полягає в порівнянні з відомими каучуковими сумішами, які містять меркаптоалкілтриалкоксисилани, у їх покращеній здатності до переробки, а також у можливості одержання з них вулканізаторів з більш вдосконаленими властивостями.

Приклади

Приклад 1: Одержання $\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(O-CH}_2\text{-CH}_2)_4\text{N}$ (згідно з Journ. Gen. Chem. USSR (EN), 45, 1975, с.1618)

$\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(O-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}$ синтезують із комерційно доступного $\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(O-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}$ переетерифікацією еквімолярною кількістю триетаноламіну в присутності Ti(OBu)_4 при 110-140°C та при зниженому тиску протягом 180-360хв. Етанол, який утворився, відганяють.

Приклад 2: Одержання $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(O-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}$ (згідно з Journ. Gen. Chem. USSR (EN), 45, 1975, с.1618)

$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(O-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}$ синтезують із комерційно доступного $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(O-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}$ переетерифікацією еквімолярною кількістю триетаноламіну в присутності Ti(OBu)_4 при 120-160°C та при зниженому тиску протягом 180-360хв. Етанол, який утворився, відганяють.

Приклад 3: Дослідження гумовотехнічних властивостей

Рецептура, яка використовувалася для одержання каучукових сумішей, представлена нижче в таблиці 1. При цьому величина "част./100част. каучуку" являє собою масову частку відповідного компонента у перерахунку на 100 частин використаного сирого каучуку. Кремнієорганічні сполуки використовують в еквімолярній кількості, тобто в такій же молярній кількості. Як апрети досліджують наступні сполуки:

у суміші 1: меркаптопропілтриетоксисилан VP Si 263, який випускається фірмою Degussa AG (порівняльний приклад),

у суміші 2: кремнієорганічну сполуку із прикладу 1.

Загальний спосіб одержання каучукових сумішей та їх вулканізаторів описаний у довіднику "Rubber Technology Handbook", автор W. Hofmann, вид-во Hanser Verlag, 1994.

Таблиця 1

	Суміш 1 з меркаптопропілтриетоксисиланом [част./100част. каучуку]	Суміш 2 з кремнієорганічною сполукою із прикладу 1 [част./100част. каучуку]
Стадія 1		
Buna VSL 5025-1	96	96
Buna CB 24	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80
кремнієорганічна сполука	2,4	2,51
ZnO	3	3
стеаринова кислота	2	2
Naftolen ZD	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5
ProtektorG3108	1	1
Стадія 2		
суміш зі стадії 1		
Стадія 3		
суміш із стадії 2		
Vulkacit D	2	2
Vulkacit CZ	1,5	1,5
Perkacit TBzTD	0,2	0,2
сірка	2,2	2,2

Полімер VSL 5025-1 являє собою полімеризований у розчині співполімер СКС фірми Bayer AG із вмістом стиролу 25мас.% та вмістом бутадієну 75мас.%. До складу цього співполімеру входять 37,5 частин масла на 100 частин каучуку, а його в'язкість за Муні (ML 1+4/100°C) становить 50.

Полімер Buna CB 24 являє собою цис-1,4-полібутадієн (неодимовий тип) фірми Bayer AG з вмістом принаймні 96% за положенням 1,4 у цис-конфігурації та в'язкістю за Муні 44±5.

Продукт Ultrasil 7000 GR являє собою кремнієву кислоту, що легко диспергується, яка випуска-

ється фірмою Degussa AG, з БЕТ-поверхнею 170м²/г.

Як ароматичне масло використовують продукт Naftolen ZD фірми Chemetall. Продукт Vulkanox 4020 являє собою ПФД (полі-п-фенілендіамін) фірми Bayer AG, а продукт Protektor G 3108 являє собою антиозонантний віск фірми Paramelt B.V. Продукти Vulkacit D та Vulkacit CZ є торговими

назвами N,N'-дифенілгуанідину (ДФГ) і N-циклогексил-2-бензтіазолсульфенамід (ЦБС) відповідно фірми Bayer AG. Продукт Perkaçit TBzTD (тетрабензилтіурамтетрасульфід) являє собою продукт, який випускається фірмою Flexsys N.V.

Каучукові суміші приготують у гумозмішувачі закритого типу, використовуючи устаткування та умови, зазначені в таблиці 2.

Таблиця 2

Стадія 1	
Технологічне устаткування та режими змішувач частота обертання зусилля пуансона номінальний об'єм ступінь завантаження температура потоку	Werner & Pfleiderer, тип E 60хв. ⁻¹ 5,5бар 1,58л 0,56 70°C
Процес змішання з 0-ої по 1-у хвилину з 1-ої по 2-у хвилину з 2-ої по 4-у хвилину з 4-ої по 5-у хвилину на 5-ій хвилині з 5-ої по 6-у хвилину Температура суміші Зберігання	Buna VSL 5025-1+ Buna CB 24 1/2 частина від усієї кількості кремнієвої кислоти, ZnO, стеаринова кислота, Naftolen ZD, апрет 1/2 частина від усієї кількості кремнієвої кислоти, Vulkanox 4020, Protektor G 3108 перемішування дегазація перемішування та вивантаження 145-155°C 24год. при кімнатній температурі
Стадія 2	
Технологічне устаткування та режими змішувач частота обертання температура потоку ступінь завантаження	аналогічно стадії 1, за винятком: 70 хв. ⁻¹ 70°C 0,53
Процес змішання з 0-ої по 2-у хвилину з 2-ої по 5-у хвилину на 5-ій хвилині Температура суміші Зберігання	розпушення суміші зі стадії 1 підтримування температури суміші на рівні 150°C регулюванням частоти обертання вивантаження 145-155°C 4год. при кімнатній температурі
Стадія 3	
Технологічне устаткування та режими змішувач частота обертання ступінь завантаження температура потоку	аналогічно стадії 1, за винятком: 40 хв. ⁻¹ 0,50 50°C
Процес змішання з 0-ої по 2-у хвилину на 2-ій хвилині	суміш зі стадії 2, прискорювач вулканізації, сірка вивантаження та утворення шкурки на лабораторних змішувальних вальцях (діаметр 200мм, довжина 450мм, температура суміші, яка пропускається, 50°C) Гомогенізація: підрізування тричі з ліва, тричі з права, а також пропускання 8 разів при широкому зазорі між валками (6 мм) та 3 рази при вузькому зазорі між валками (3 мм) і на завершення видалення шкурки
Температура суміші	<110°C

Гумовотехнічні властивості досліджували за методами, представленими у таблиці 3.

Таблиця 3

Дослідження фізичних властивостей	Стандарт/технічні умови
ML 1+4, 100°C, суміш зі стадії 3	DIN 53523/3, ISO 667
Випробування на вулканетрі, 165°C Dmax - Dmin (дНм)	DIN 53529/3, ISO 6502
Випробування на розтягання на кільці, 23°C міцність при розтяганні (МПа) відносно подовження при розриві (%)	DIN 53504, ISO 37
Твердість А за Шором, 23°C (SH)	DIN 53505
Відскік кульки, 60°C (%)	ASTM D 5308
Випробування на флексометрі Гудрича, 25 хв при величині ходу 0,250 дюйма та при 23°C контактна температура (°C) температура при прожарюванні (°C) залишкова деформація стиску (%)	DIN53533, ASTM D623A
В'язкопружні властивості, 60°C, 16Гц, попереднє зусилля 50 Н та циклічне навантаження 25 Н коефіцієнт діелектричних втрат tgδ (-)	DIN 53513, ISO 2856

Результати дослідження гумовотехнічних властивостей представлені в таблиці 4. Суміші вулканізували протягом 25хв. при 165°C.

Таблиця 4

	Одиниця вимірювання	Суміш 1 (порівняльна)	Суміш 2
Параметри, виміряні на вихідній (невулканізованій) каучукової суміші			
В'язкість ML 1+4, суміш зі стадії 3	[-]	67	62
Dmax - Dmin	[дНм]	13,9	13,9
Параметри, виміряні на вулканізаті			
Міцність при розтяганні	[МПа]	12,8	13,5
Відносне подовження при розриві	[%]	310	340
Твердість А за Шором	[-]	57	56
Відскік кульки	[%]	71,0	71,1
Контактна температура	[°C]	52	50
Температура при прожарюванні	[°C]	92	89
Залишкова деформація стиску	[%]	2,4	2,0
Коефіцієнт діелектричних втрат tgδ	[-]	0,068	0,068

Як впливає з наведених у таблиці 4 даних, каучукова суміш 2 завдяки своїй істотно більш низькій в'язкості відрізняється покращеною здатністю до переробки. Разом з тим обидві суміші мають однакові значення Dmax - Dmin, що свідчить про порівнянність реакції зшивання.

Результати вимірювань на вулканізаті свідчать про те, що вулканізат каучукової суміші 2 має покращену міцність при розтяганні та більш високе (відносне) подовження при розриві, ніж вулканізат порівняльної суміші 1. Ці показники подовження при розтяганні розцінюються як особливо позитивні. При порівнянні міцності вулканізат суміші 2 характеризується, крім того, меншим теплотворенням і меншою залишковою деформацією, що особливо важливо для підвищення терміну служби вулканізованих гумових сумішей, які зазнають деформації при динамічному навантаженні, таких як протектори шин або амортизувальні, відповідно, віброгасильні елементи.

Тим самим результати дослідження гумовотехнічних властивостей з усією очевидністю свідчать про те, що на відміну від відомих з рівня техніки сумішей застосування представлених у даному описі кремнієорганічних сполук формули I у каучукових сумішах дозволяє покращити їх здатність до переробки та одночасно із цим досягти відповідних переваг щодо властивостей одержуваних з них вулканізованих.

Ще одна перевага полягає в тому, що при одержанні пропонованих у винаході каучукових сумішей вдається знизити кількість летких компонентів, які виділяються при цьому.

Приклад 4: Одержання HS-CH₂-CH₂-CH₂-Si(O-CH(CH₃)-CH₂)₃N

HS-CH₂-CH₂-CH₂-Si(O-CH(CH₃)-CH₂)₃N синтезують із 349г комерційно доступного HS-CH₂-CH₂-CH₂-Si(O-CH₂-CH₃)₃ переетерифікацією 280г триізопропаноламіну в присутності 6г NaOH при 110-140°C та при зниженому тиску. Етанол, який утворюється, відганяють та у результаті одержують 425г високов'язкого, безбарвного масла.

Приклад 5: Дослідження гумовотехнічних властивостей Рецептура, а також устаткування та режими, які використовувалися для одержання сумішей, що досліджувалися в даному випадку, представлені в таблицях 1 та 2 відповідно. Сполуку з порівняльного прикладу (суміш 3) додавали аналогічно суміші 1 із прикладу 3, тобто 2,4 частини 3-меркаптопропілтриетоксисилану на 100част. каучуку. Сполуку із прикладу 4 додавали в еквімолярній кількості, тобто 2,93 частини на 100част. каучуку (суміш 4). Методи дослідження гумовотехнічних властивостей представлені вище в таблиці 3. Результати дослідження гумовотехнічних властивостей наведені нижче в таблиці 5.

Таблиця 5

	Одиниця вимірювання	Суміш 3 (порівняльна)	Суміш 4
Параметри, виміряні на вихідній (невулканізованій) каучуковій суміші			
В'язкість ML 1+4, суміш зі стадії 3	[-]	66	59
Dmax - Dmin	[дНм]	15,2	15,9
Параметри, виміряні на вулканізаті			
Міцність при розтяганні	[МПа]	14,3	14,3
Відносне подовження при розриві	[%]	355	393
Твердість А за Шором	[-]	58	58
Контактна температура	[°C]	58	57
Температура при прожарюванні	[°C]	107	104
Залишкова деформація стиску	[%]	2,9	зд

Як видно з наведених у таблиці 5 даних, каучукова суміш із пропонуваним у винаході силаном завдяки своїй набагато меншій в'язкості і у даному випадку відрізняється покращеною здатністю до переробки.

Так само завдяки більш високому відносному подовженню при розриві при ідентичній міцності при розтяганні вдається досягти більш високих

показників подовження при розтяганні. При тій же міцності вулканізація суміші 4 характеризується меншим теплотворенням.

Тим самим можна зробити висновок, що в порівнянні із сумішшю 3, суміш 4 відрізняється покращеною здатністю до переробки і завдяки цьому дозволяє одержувати з неї вулканізати з більш вдосконаленими властивостями.