



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **90862** (13) **C2**
(51) **МПК (2009)**
C08L 25/00
C08K 5/54 (2006.01)
C08K 5/548 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ГУМОВА СУМІШ, СПОСІБ ЇЇ ОДЕРЖАННЯ І ЗАСТОСУВАННЯ

1

(21) а200701925
(22) 23.02.2007
(24) 10.06.2010
(46) 10.06.2010, Бюл.№ 11, 2010 р.
(72) КОРТ КАРСТЕН, DE, ХАССЕ АНДРЕ, DE,
АЛЬБЕРТ ФІЛІПП, DE, КЛОКМАНН ОЛІВЕР, DE
(73) ЕВОНІК ДЕГУССА ГМБХ, DE
(56) SU 522 804, 25.07.1976
UA 82043 C2, 16.12.2002
UA 77155 C2, 15.11.2006
JP 2002145890 A, 22.05.2002
EP 0 994 150 A1, 19.04.2000
(57) 1. Гумова суміш, що містить
(А) принаймні один бутадієн-стирольний каучук,
(Б) принаймні один наповнювач та
(В) принаймні один полісульфідний ор-
гано(алкілполіефірсилан) загальної формули I
[(X)(X')(X'')Si-R')₂-S_m, (I)
у якій
Х означає залишок простого алкілового поліефіру
O-((CR^{II})₂)_w-O-)Alk з 14-29 атомами вуглецю, де
t дорівнює 2-9,
w дорівнює 2-9,
R^{II} у кожному випадку незалежно від інших його
значень являє собою Н, фенільну або алкілну
групу,
Alk означає розгалужену або нерозгалужену, на-
сичену або ненасичену, аліфатичну, ароматичну
або змішану аліфатичну/ароматичну C₁₀-
C₂₅вуглеводневу групу, що містить одинарний
зв'язок,
Х' означає розгалужений або нерозгалужений ал-
кіл, розгалужену або нерозгалужену алкоксигрупу,
розгалужену або нерозгалужену C₂-
C₂₅алкенілоксигрупу, C₆-C₃₅арилоксигрупу, розга-
лужену або нерозгалужену C₇-
C₃₅алкіларилоксигрупу, розгалужену або нерозга-
лужену C₇-C₃₅аралкілоксигрупу, або має зазначені
для Х значення,
Х'' означає розгалужений або нерозгалужений ал-
кіл, розгалужену або нерозгалужену алкоксигрупу,

2

C₂-C₂₅алкенілоксигрупу, C₆-C₃₅арилоксигрупу, роз-
галужену або нерозгалужену C₇-
C₃₅алкіларилоксигрупу, розгалужену або нерозга-
лужену C₇-C₃₅аралкілоксигрупу, або має зазначені
для Х значення,
R^I являє собою розгалужену або нерозгалужену,
насичену або ненасичену, аліфатичну, ароматичну
або змішану аліфатичну/ароматичну, необов'язко-
во заміщену C₁-C₃₀вуглеводневу групу, що містить
подвійний зв'язок,
m дорівнює 1-12.
2. Гумова суміш за п. 1, яка **відрізняється** тим, що
полісульфідні орґано(алкілполіефірсилани) явля-
ють собою суміш полісульфідних орґа-
но(алкілполіефірсиланів) загальної формули I.
3. Гумова суміш за п. 1, яка **відрізняється** тим, що
полісульфідні орґано(алкілполіефірсилани) нане-
сені на інертний орґанічний або неорґанічний носій
або попередньо піддані реакції з таким орґанічним
або неорґанічним носієм.
4. Гумова суміш за п. 1, яка **відрізняється** тим, що
додатково містить
(Г) тіурамсульфіди і/або карбамати як прискорю-
вачі і/або відповідні цинкові солі,
(Д) азотовмісний співактиватор,
(Е) за потреби інші інгредієнти та
(Є) за потреби інші прискорювачі.
5. Спосіб одержання гумової суміші за будь-яким з
пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що між собою
змішують принаймні один бутадієн-стирольний
каучук, принаймні один наповнювач і принаймні
один полісульфідний орґано(алкілполіефірсилан)
формули I.
6. Застосування гумової суміші за будь-яким з пп.
1-4 для виготовлення формованих виробів.
7. Застосування гумової суміші за будь-яким з пп.
1-4 у пневматичних шинах, протекторах шин, обо-
лонках кабелів, шлангах, привідних ремнях, кон-
веєрних стрічках, покриттях різних валків, покриш-
ках, взуттєвих підшвах, ущільнювальних кільцях
та амортизувальних елементах.

(13) **C2**

(11) **90862**

(19) **UA**

Даний винахід стосується гумових сумішей, способу їх приготування та їх застосування.

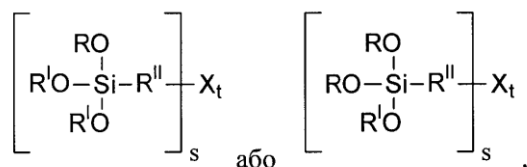
Відоме застосування силанів як промоторів адгезії. Так, наприклад, аміноалкілтриалкоксисилани, метакрилоксіалкілтриалкоксисилани, полісульфана-лілтриалкоксисилани та меркаптоалкілтриалкоксисилани застосовують як промотори адгезії між неорганічними матеріалами та органічними полімерами, як зшивальні агенти та модифікатори поверхні.

Ці промотори адгезії, відповідно апрети або сполучні утворюють хімічні зв'язки як з наповнювачем, так і з еластомером і сприяють тим самим гарній взаємодії між поверхнею наповнювача та еластомером.

Відомо далі, що при застосуванні наявних у продажу силанових промоторів адгезії (DE 2255577) із трьома алкоксизамісниками при атомі кремнію в процесі та після завершення зв'язування з наповнювачем вивільняються значні кількості спирту. Оскільки ж звичайно застосовують триметокси- та триетоксизаміщені силани, відповідні спирти - метанол та етанол - вивільняються в значних кількостях.

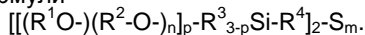
Відомо далі, що метокси- та етоксизаміщені силани мають більш високу реакційну здатність у порівнянні з відповідними довголанцюжковими алкоксизаміщеними силанами й тим самим можуть швидше зв'язуватися з наповнювачем, що з технологічних причин і за міркуваннями рентабельності не дозволяло дотепер відмовитися від застосування метоксизамісників.

З EP 1285926 відомі кремнійорганічні сполуки загальних формул



де R являє собою метильну або етильну групу, R^I має ідентичні або різні значення і являє собою розгалужену або нерозгалужену C₉-C₃₀алкілну або -алкенільну групу із простим зв'язком, арильну групу, аралкілну групу, залишок розгалуженого або нерозгалуженого простого C₂-C₃₀алкілового ефіру або залишок розгалуженого або нерозгалуженого простого C₂-C₃₀алкілового поліефіру, а X являє собою NH_(3-s), O-(C=O)-R^{III}, SH, S, S(C=O)-R^{III} або H.

З JP 2002-145890 відомі далі сполуки загальної формули



З EP 1609516 відомий спосіб екстракції речовин з модифікованих силанами наповнювачів. Використовувані для модифікації силани можуть являти собою сполуки формули Z-A-S_x-A-Z.

З DE 102005020536.4 та DE 102005020534.8 відомі способи одержання меркаптооргані(ал коксисиланів).

Недолік відомих гумових сумішей, які містять органо(алкілполіефірсилан), полягає в їх малому подовженні при розриві.

Виходячи з вищевикладеного, в основу даного винаходу була покладена задача запропонувати гумові суміші, які поряд зі зниженим виділенням спирту в процесі змішування проявляли б більш ви-

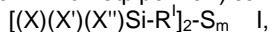
сокий ступінь подовження при розриві.

Об'єктом винаходу відповідно до цього є гумові (каучукові) суміші, які містять

(А) принаймні один бутадієн-стирольний каучук (СКС),

(Б) принаймні один наповнювач і

(В) принаймні один полісульфідний органо(алкілполіефірсилан) загальної формули I



у якій

X означає залишок простого алкілового поліефіру O-((CR₂)_w-O)_tAlk з 14-29, краще 16-27, особливо краще 18-25, найкраще 19-23, атомами вуглецю, краще O-(CH₂-CH₂-O)_tAlk, O-(CH(CH₃)-CH₂-O)_tAlk, O-(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O)_tAlk або (CH₂-CH(CH₃)-CH₂-O)_tAlk, де

t дорівнює 2-9, краще 3-9, більш краще 4-9, особливо краще 5-9, найкраще 5-6,

w дорівнює 2-9, краще 3-9, особливо краще 4-9, найкраще 4-8,

R¹ у кожному випадку незалежно являє собою H, фенільну або алкілну групу, краще C₁-C₁₁алкілну групу, особливо краще CH₃- або CH₃-CH₂-групу,

Alk означає розгалужену або нерозгалужену, насичену або ненасичену, аліфатичну, ароматичну або змішану аліфатичну/ароматичну C₁₀-C₂₅*, краще C₁₀-C₁₉*, більш краще C₁₁-C₁₈*, особливо краще C₁₂-C₁₇*, найкраще C₁₃-C₁₇вуглеводневу групу, що містить одинарний зв'язок,

X' означає розгалужений або нерозгалужений алкіл, краще C₁-C₁₈алкіл, особливо краще -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃ або C₄-C₁₅алкіл, розгалужену або нерозгалужену алкоксигрупу, краще C₁-C₁₈алкоксигрупу, особливо краще -OCH₃, -OCH₂-CH₃, -OCH(CH₃)-CH₃, -OCH₂-CH₂-CH₃, -OC₁₂H₂₅, -OC₁₃H₂₇, -OC₁₄H₂₉ або C₁₅-C₁₈алкоксигрупу, розгалужену або нерозгалужену C₂-C₂₅алкенілоксигрупу, краще C₄-C₂₀алкенілоксигрупу, особливо краще C₆-C₁₈алкенілоксигрупу, C₆-C₃₅арилоксигрупу, краще C₉-C₃₀арилоксигрупу, особливо краще фенілоксигрупу (-OC₆H₅) або C₉-C₁₈арилоксигрупу, розгалужену або нерозгалужену C₇-C₃₅алкіларилоксигрупу, краще C₉-C₃₀алкіларилоксигрупу, особливо краще бензилоксигрупу, (-O-CH₂-C₆H₅) або -O-CH₂-CH₂-C₆H₅, розгалужену або нерозгалужену C₇-C₃₅аралкілоксигрупу, краще C₉-C₂₅аралкілоксигрупу, особливо краще толілоксигрупу (-O-C₆H₄-CH₃) або C₉-C₁₈аралкілоксигрупу, або має зазначені для X значення,

X'' означає розгалужений або нерозгалужений алкіл, краще C₁-C₁₈алкіл, особливо краще CH₃, CH₂-CH₃, CH(CH₃)-CH₃, CH₂-CH₂-CH₃ або C₄-C₁₅алкіл, розгалужену або нерозгалужену алкоксигрупу, краще C₁-C₁₈алкоксигрупу, особливо краще -OCH₃, -OCH₂-CH₃, -OCH(CH₃)-CH₃, -OCH₂-CH₂-CH₃ або C₄-C₁₅алкоксигрупу, C₂-C₂₅алкенілоксигрупу, краще C₄-C₂₀алкенілоксигрупу, особливо краще C₆-C₁₈алкенілоксигрупу, C₆-C₃₅арилоксигрупу, краще C₉-C₃₀арилоксигрупу, особливо краще фенілоксигрупу (-OC₆H₅) або C₉-C₁₈арилоксигрупу, розгалужену або нерозгалужену C₇-C₃₅алкіларилоксигрупу, краще C₉-C₃₀алкіларилоксигрупу, особливо краще бензилоксигрупу, (-O-CH₂-C₆H₅) або -O-CH₂-CH₂-C₆H₅, розгалужену або нерозгалужену C₇-C₃₅аралкілоксигрупу,

Сполуки, у яких m дорівнює 1, можуть міститися в сумішах сполук із групи полісульфідних орґано(алкілполіефірсиланів) загальної формули I у кількості від 0,01 до 20 мас.%, краще від 0,1 до 15 мас.%, особливо краще від 0,1 до 10 мас.%, най-

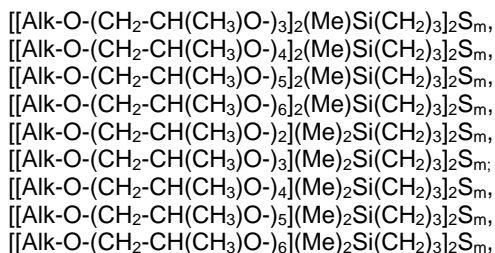
[illegible]

$[[C_{10}H_{21}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{12}H_{25}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{13}H_{27}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{14}H_{29}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{15}H_{31}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{16}H_{33}O-(CH_2-CH_2O)_6]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{18}H_{37}O-(CH_2-CH_2O)_2]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{18}H_{37}O-(CH_2-CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{18}H_{37}O-(CH_2-CH_2O)_4]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$
 $[[C_{18}H_{37}O-(CH_2-CH_2O)_5]_3Si(CH_2)_3]_2S_m,$

при цьому алкільні залишки можуть бути нерозгалуженими або розгалуженими.

Сполуки формули I, де Alk означає C₁₀H₂₁, C₁₁H₂₃, C₁₂H₂₅, C₁₃H₂₇, C₁₄H₂₉, C₁₅H₃₁, C₁₆H₃₃, C₁₇H₃₅, C₁₈H₃₇, C₁₉H₃₉ або C₂₀H₄₁, можуть являти собою

[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₂] (MeO)₂Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₃] (MeO)₂Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₄] (MeO)₂Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₅] (MeO)₂Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₆] (MeO)₂Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₂] (MeO)Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₄] (MeO)Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₅] (MeO)Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₆] (MeO)Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₂] (EtO)₂Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₃] (EtO)₂Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₄] (EtO)₂Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₅] (EtO)₂Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₆] (EtO)₂Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₂] (EtO)Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₃] (EtO)Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₄] (EtO)Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₅] (EtO)Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₆] (EtO)Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₂] (Me)(EtO)Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₃] (Me)(EtO)Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₄] (Me)(EtO)Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₅] (Me)(EtO)Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₆] (Me)(EtO)Si(CH₂)₃J₂S_m,
[[Alk-O-(CH₂-CH(CH₃)O-)₂] (Me)Si(CH₂)₃J₂S_m,



при цьому групи Alk можуть бути нерозгалуженими або розгалуженими, а залишок простого алкілового поліефіру X містить 14-29 атомів вуглецю.

Полісульфідні органо(алкілполіефірсилани) загальної формули I можуть являти собою суміш подібних полісульфідних органо(алкілполіефірсиланів) загальної формули I.

Полісульфідні органо(алкілполіефірсилани) загальної формули I можуть являти собою суміш подібних полісульфідних органо(алкілполіефірсиланів) загальної формули I, у яких X, X' і X'' означають алкоксигрупи та залишки простого алкілового поліефіру.

Полісульфідні органо(алкілполіефірсилани) загальної формули I можуть являти собою суміш подібних полісульфідних органо(алкілполіефірсиланів) загальної формули I, у яких t та w мають відмінні один від одного значення.

Полісульфідні органо(алкілполіефірсилани) загальної формули I можуть являти собою суміш подібних полісульфідних органо(алкілполіефірсиланів) загальної формули I, у яких група Alk містить різне число атомів вуглецю і/або є розгалуженою.

Полісульфідні органо(алкілполіефірсилани) загальної формули I можуть являти собою суміш подібних полісульфідних органо(алкілполіефірсиланів) загальної формули I, у яких сполуки, де m дорівнює 2, містяться в кількості, що перевищує 5 мас.%, краще перевищує 10 мас.%, особливо краще перевищує 25 мас.%, найкраще перевищує 50 мас.%.
3 полісульфідних органо(алкілполіефірсиланів) формули I за рахунок додавання води та, за потреби, введення відповідних добавок можна без будь-яких проблем утворювати продукти конденсації, тобто оліго- та полісилоксани.

Ці олігомерні або полімерні силоксани сполук формули I можуть застосовуватися як апрети (речовин, які підвищують адгезію полімеру до наповнювача) або сполучних агентів для тих же цілей, що й мономерні сполуки формули I.

Полісульфідні органо(алкілполіефірсилани) загальної формули I можуть застосовуватися як апрети (речовин, які підвищують адгезію полімеру до наповнювача) або сполучних агентів для тих же цілей, що й мономерні сполуки формули I.

Полісульфідні органо(алкілполіефірсилани) можуть бути представлені у вигляді суміші олігомерних або полімерних силоксанів полісульфідних органо(алкілполіефірсиланів) загальної формули I або у вигляді сумішей полісульфідних органо(алкілполіефірсиланів) загальної формули I із сумішами олігомерних або полімерних силоксанів полісульфідних органо(алкілполіефірсиланів) загальної формули I.

Для дослідження якісного та кількісного складу полісульфідних органо(алкілполіефірсиланів) можна використовувати методи ^1H -, ^{29}Si -, ^{13}C -ЯМР-спектроскопії високого розрізнення, ГПХ (гель-проникаючої хроматографії) або методи мас-спектроскопії високого розрізнення. Для зазначеного дослідження полісульфідних органо(алкілполіефірсиланів) краще використовувати ^{13}C -

ЯМР-спектроскопію високого розрізнення.

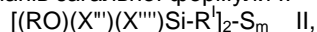
Полісульфідні органо(алкілполіефірсилани) можна також досліджувати методами ДСК (диференціальної сканувальної калориметрії) і характеризувати діапазоном температур їх плавлення.

Склад сумішей, які утворюються, речовин щодо відносного взаєморозподілення алкоксизамісників можна визначати за допомогою ^{13}C та ^{29}Si -ЯМР-спектроскопії.

Склад сумішей, які утворюються, речовин щодо відносного взаєморозподілення алкоксизамісників можна визначати шляхом повного гідролізу алкоксисиланів з наступним аналізом газовою хроматографією.

Склад сумішей, які утворюються, речовин щодо відносного взаєморозподілення алкоксизамісників можна визначати шляхом повного гідролізу пропонувананих у винаході алкоксисиланів з наступним аналізом ВЕРХ (високоєфективною рідинною хроматографією).

Полісульфідні органо(алкілполіефірсилани) загальної формули I можна одержувати шляхом взаємодії, за присутності або відсутності каталізатора, силанів загальної формули II



у якій R' і m мають зазначені вище значення, а

(RO) являє собою розгалужену або нерозгалужену алкоксигрупу, краще C₁-C₂₅алкоксигрупу, більш краще C₁-C₁₈алкоксигрупу, особливо краще O-CH₃, O-CH₂-CH₃, O-CH₂-CH₂-CH₃, O-CH(CH₃)₂, O-C₈H₁₇, O-C₉H₁₉, O-C₁₀H₂₁, O-C₁₁H₂₃, O-C₁₂H₂₅, O-C₁₃H₂₇, O-C₁₄H₂₉, O-C₁₅H₃₁, O-C₁₆H₃₃, O-C₁₇H₃₅, O-C₁₈H₃₇,

X''' означає розгалужений або нерозгалужений алкіл, краще C₁-C₁₈алкіл, особливо краще CH₃, CH₂-CH₃, CH(CH₃)-CH₃, CH₂-CH₂-CH₃ або C₄-C₁₅алкіл, розгалужену або нерозгалужену алкоксигрупу, краще C₁-C₁₈алкоксигрупу, особливо краще -OCH₃, -OCH₂-CH₃, -OCH(CH₃)-CH₃, -OCH₂-CH₂-CH₃, -OC₁₂H₂₅, -OC₁₃H₂₇, -OC₁₄H₂₉ або C₁₅-C₁₈алкоксигрупу, розгалужену або нерозгалужену C₂-C₂₅алкенілоксигрупу, краще C₄-C₂₀алкенілоксигрупу, особливо краще C₆-C₁₈алкенілоксигрупу, C₆-C₃₅арилоксигрупу, краще C₉-C₃₀арилоксигрупу, особливо краще фенілоксигрупу (-OC₆H₅) або C₉-C₁₈арилоксигрупу, розгалужену або нерозгалужену C₇-C₃₅алкіларилоксигрупу, краще C₉-C₃₀алкіларилоксигрупу, особливо краще бензилоксигрупу, (-O-CH₂-C₆H₅) або -O-CH₂-CH₂-C₆H₅, розгалужену або нерозгалужену C₇-C₃₅аралкілоксигрупу, краще C₉-C₂₅аралкілоксигрупу, особливо краще толілоксигрупу (-O-C₆H₄-CH₃) або C₉-C₁₈аралкілоксигрупу, або має зазначені для (RO) значення,

X'''' означає розгалужений або нерозгалужений алкіл, краще C₁-C₁₈алкіл, особливо краще CH₃, CH₂-CH₃, CH(CH₃)-CH₃, CH₂-CH₂-CH₃ або C₄-C₁₅алкіл, розгалужену або нерозгалужену алкоксигрупу, краще C₁-C₁₈алкоксигрупу, особливо краще -OCH₃, -OCH₂-CH₃, -OCH(CH₃)-CH₃, -OCH₂-CH₂-CH₃ або C₄-C₁₅алкоксигрупу, C₂-C₂₅алкенілоксигрупу, краще C₄-C₂₀алкенілоксигрупу, особливо краще C₆-C₁₈алкенілоксигрупу, C₆-C₃₅арилоксигрупу, краще C₉-C₃₀арилоксигрупу, особливо краще фенілоксигрупу (-OC₆H₅) або C₉-C₁₈арилоксигрупу, розгалужену або нерозгалужену C₇-C₃₅алкіларилоксигрупу, краще C₉-C₃₀алкіларилоксигрупу, особливо краще бензилоксигрупу, (-O-CH₂-C₆H₅) або -O-CH₂-CH₂-C₆H₅, розгалу-

жену або нерозгалужену C_7-C_{35} алкілоксигрупу, краще C_9-C_{25} алкілоксигрупу, особливо краще толілоксигрупу $(-O-C_6H_4-CH_3)$ або C_9-C_{18} алкілоксигрупу, або має зазначені для (RO) значення,

з алкоксилуваним спиртом $HO-((CR^{II}_2)_w-O)_tAlk$ з відщепленням групи R-OH, яку відокремлюють від реакційної суміші в безперервному або періодичному режимі.

Алкоксилуваний спирт $HO-((CR^{II}_2)_w-O)_tAlk$ може являти собою етоксильований спирт.

Алкоксилуваний спирт $HO-((CR^{II}_2)_w-O)_tAlk$ може являти собою пропоксильований спирт.

Молярне співвідношення між алкоксилуваним спиртом $HO-((CR^{II}_2)_w-O)_tAlk$ та силаном загальної формули II може становити від 0,01 до 8, краще від 0,1 до 6,5, особливо краще від 0,5 до 6, найкраще від 0,5 до 4.

Використовувані як вихідний матеріал біс(алкоксисиліл-органіл)полісульфіди загальної формули II можуть являти собою суміш різних біс(алкоксисилілорганіл)полісульфідів, які містять від $-S_1-$ до $-S_{12}-$ (m дорівнює 1-12), або чистий біс(алкоксисилілорганіл)полісульфід, де m дорівнює 2-12.

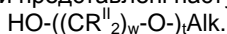
Як біс(алкоксисилілорганіл)полісульфіди загальної формули II можна використовувати сполуки або суміші сполук із середньою довжиною сірчаного ланцюга від 2,0 до 4,0. Середню довжину сірчаного ланцюга біс(алкоксисиліл-органіл)полісульфідів можна визначати як арифметичне середнє за S_2-S_{12} на основі даних ВЕРХ-аналізу.

Сполуки, де m дорівнює 1, можуть міститися у використовуваних як вихідний матеріал біс(алкоксисилілорганіл)полісульфідах загальної формули II у кількості від 0,01 до 20 мас.%, краще від 0,1 до 15 мас.%, особливо краще від 0,1 до 10 мас.%, найкраще від 1 до 8 мас.%.

Оліго- і полісилоксани сполук загальної формули I можна одержувати в такий спосіб. Відповідні алкоксисиланові сполуки загальної формули II олігомеризують або співолігомеризують за рахунок додавання води та введення відомих спеціалісту в даній галузі добавок і наступного обміну окремих груп (RO-) в олігомерах, відповідно співолігомерах на алкоксильовані спирти $HO-((CR^{II}_2)_w-O)_tAlk$ шляхом здійснюваної в безперервному або періодичному режимі переетерифікації за присутності або відсутності каталізатора.

Призначені для проведення подібної переетерифікації алкоксильовані спирти $HO-((CR^{II}_2)_w-O)_tAlk$ можна використовувати і у вигляді сумішей різних спиртів, і у вигляді чистих речовин. Так, наприклад, як алкоксильовані спирти $HO-((CR^{II}_2)_w-O)_tAlk$ можна використовувати етоксильовані або пропоксильовані спирти з розгалуженим або прямим ланцюгом або спирти, які містять етиленоксидні та пропіленоксидні ланки.

Використовувані алкоксильовані спирти можуть бути представлені наступною формулою



Сполуки, використовувані при переетерифікації як каталізатори можуть містити відповідний метал або можуть не містити його. Відповідні каталізатори описані, наприклад, в EP 1394167.

Реакцію можна проводити при температурі в ін-

тервалі від 20 до 200°C, краще від 50 до 170°C, особливо краще від 80 до 150°C. Щоб уникнути реакції конденсації може виявитися доцільним проводити реакцію в безводному середовищі, в ідеальному випадку - в атмосфері інертного газу.

Реакцію можна проводити при нормальному або зниженому тиску. Реакцію можна проводити в безперервному або періодичному режимі.

Органо(алкілполіефірсилани) формули I можуть застосовуватися як промотори адгезії між неорганічними матеріалами (такими, наприклад, як скляні кульки, скляна крихта, скляні поверхні, скловолокно, метали, оксидні наповнювачі, кремнієві кислоти) і органічними полімерами (такими, наприклад, як дуропласти, термопласти, еластомери), відповідно як зшивальні агенти та модифікатори оксидних поверхонь. Органо(алкілполіефірсилани) формули I можуть застосовуватися також як апрети у гумових сумішах з наповнювачем, наприклад, для протекторів шин.

Як бутадієн-стирольний каучук (СКС) можуть застосовуватися співполімери стиролу та бутадієну, наприклад, Е-СКС (бутадієн-стирольні каучуки, одержувані емульсійною полімеризацією) або Р-СКС (бутадієн-стирольні каучуки, одержувані полімеризацією в розчині). Співполімери стиролу та бутадієну можуть містити стирол у кількості від 1 до 60 мас.%, краще від 2 до 50 мас.%, особливо краще від 10 до 40 мас.%, найкраще від 15 до 35 мас.%. Для виготовлення протекторів шин легкових автомобілів можуть застосовуватися насамперед одержувані іонною полімеризацією в розчині каучуки (Р-СКС) з температурою склування вище -50°C, а також їх суміші з дієновими каучуками. Особливо краще застосовувати Р-СКС-каучуки, у бутадієновому компоненті яких на частку вінілу припадає понад 20 мас.%. Найкраще застосовувати Р-СКС-каучуки, у бутадієновому компоненті яких на частку вінілу припадає понад 50 мас.%.

Пропонована у винаході гумова суміш додатково може містити й інші каучуки, такі, наприклад, як природний каучук і/або синтетичні каучуки. Кращі синтетичні каучуки описані, наприклад, у довіднику Kautschuktechnologie, автор W. Hofmann, вид-во Genter Verlag, Stuttgart, 1980. До них належать, зокрема, полібутадієн (СКД), поліізопрен (СКІ), співполімери стиролу та бутадієну, наприклад, Е-СКС (бутадієн-стирольний каучук, який одержують емульсійною полімеризацією) або Р-СКС (бутадієн-стирольний каучук, який одержують полімеризацією в розчині), із вмістом стиролу від 1 до 60 мас.%, краще від 2 до 50 мас.%, особливо краще від 10 до 40 мас.%, найкраще від 15 до 35 мас.%, хлоропрен (ХП), співполімери ізобутілену та ізопрену (СКІІ), співполімери бутадієну та акрилонітрилу (СКН) із вмістом акрилонітрилу від 5 до 60 мас.%, краще від 10 до 50 мас.%, особливо краще від 10 до 45 мас.%, найкраще від 19 до 45 мас.%, частково або повністю гідрований бутадієн-нітрильний каучук (Г-СКН), співполімери етилену, пропілену та дієну (СКЕПТ), вищезгадані каучуки, які додатково містять функціональні групи, такі, наприклад, як карбоксигрупи, силанольні групи або епоксигрупи, наприклад, епоксидований НК, СКН із функціональною карбоксигрупою або СКС із функціональною силанольною групою $(-SiOH)$, відповідно з функціональною

силілалкоксигрупою (-Si-OR), а також суміші цих каучуків.

В одному з кращих варіантів здійснення винаходу каучуки можуть являти собою каучуки, що вулканізуються сіркою.

Краще застосовувати суміші вищезгаданих каучуків, у яких на частку Р-СКС припадає понад 50 мас.%, особливо краще понад 60 мас.%.

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

- сажа: використовувані в зазначених цілях типи сажі можуть являти собою полуменеву, пічну, газову або термічну сажу. БЕТ-поверхня цієї сажі (питома поверхня, визначена методом Брунауера-Еммета-Теллера за адсорбцією азоту) може становити від 20 до 200 м²/г. Ці типи сажі необов'язково можуть містити також гетероатоми, наприклад, Si;

- аморфні кремнієві кислоти, одержані, наприклад, осадженням розчинів силікатів (осаджені кремнієві кислоти) або полуменевим гідролізом галогенідів кремнію (пірогенні кремнієві кислоти) з питомою поверхнею (БЕТ-поверхнею) від 5 до 1000 м²/г, краще від 20 до 400 м²/г та з розміром первинних частинок від 10 до 400 нм. Ці кремнієві кислоти необов'язково можуть бути представлені також у вигляді змішаних оксидів з іншими оксидами металів, такими як Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn- і Ti- оксидами;

- синтетичні силікати, такі як силікат алюмінію, силікати лужноземельних металів, такі як силікат магнію або силікат кальцію, з БЕТ-поверхнею від 20 до 400 м²/г і діаметром первинних частинок від 10 до 400 нм;

- синтетичні або природні оксиди та гідроксиди алюмінію;

- синтетичні або природні карбонати кальцію, наприклад, осаджений карбонат кальцію;

- природні силікати, такі як каолін і інші кремнієві кислоти, що зустрічаються в природі;

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

Для одержання пропонованих у винаході гумових сумішей можна використовувати суміші зазначених наповнювачів.

Аморфні кремнієві кислоти, одержувані осадженням розчинів силікатів, з БЕТ-поверхнею від 20 до 400 м²/г, особливо краще від 100 до 250 м²/г, краще застосовувати в кількостях від 5 до 150 мас.частин у перерахунку на 100 частин каучуку.

Вищевказані наповнювачі можна застосовувати індивідуально або в їх суміші.

В одному з особливо кращих варіантів гумові суміші можуть містити від 10 до 150 мас.частин світлих наповнювачів, наприклад, кремнієвих кислот, необов'язково разом з 0-100 мас.частинами сажі, а також від 1 до 25 мас.частин орґано(алкілполіефірсилану) формули I, у кожному випадку в перерахунку на 100 мас.частин каучуку.

Гумові суміші можуть містити від 0,1 до 50 мас.частин, краще від 2 до 30 мас.частин, особливо краще від 3 до 25 мас.частин полісульфідного орґано(алкілполіефірсилану) формули I, у кожному випадку в перерахунку на 100 мас.частин каучуку.

Полісульфідний орґано(алкілполіефірсилан) формули I можна додавати в процес змішування в чистому вигляді, у нанесеному на відповідний інертний орґанічний або неорґанічний носій вигляді, а також

після попередньої реакції з таким орґанічним або неорґанічним носієм. До кращих носіїв належать осаджені або пірогенні кремнієві кислоти, воски, термопласта, природні або синтетичні силікати, природні або синтетичні оксиди, зокрема, оксид алюмінію, або різні типи сажі. Крім цього полісульфідний орґано(алкілполіефірсилан) формули I можна додавати в процес змішування також після попередньої реакції з використовуваним наповнювачем.

До складу гумових сумішей додатково можуть входити силіконове масло і/або алкілсилан.

Пропоновані у винаході гумові суміші можуть містити й інші відомі інгредієнти, такі, наприклад, зшивальні агенти, прискорювачі вулканізації, прискорювачі та сповільнювачі реакції, протистарителі, стабілізатори, технологічні добавки, пластифікатори, воски або оксиди металів, а також за потреби активатори, такі як триетаноламін або гексантріол.

Як такі інші додаткові інгредієнти гумових сумішей можуть використовуватися наступні:

- поліетиленгліколь і/або поліпропіленгліколь і/або полібутиленгліколь із молекулярною масою від 50 до 50000 г/моль, краще від 50 до 20000 г/моль, більш краще від 200 до 10000 г/моль, особливо краще від 400 до 6000 г/моль, найкраще від 500 до 3000 г/моль,

- поліетиленгліколь із кінцевими вуглеводневими групами Alk'-O-(CH₂-CH₂)-O)_y-H, відповідно Alk'-(CH₂-CH₂)-O)_y-Alk',

- поліпропіленгліколь із кінцевими вуглеводневими групами Alk'-O-(CH₂-CH(CH₃)-O)_y-H, відповідно Alk'-O-(CH₂-CH(CH₃)-O)_y-Alk',

- полібутиленгліколь із кінцевими вуглеводневими групами Alk'-O-(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O)_y-H, Alk'-O-(CH₂-CH(CH₃)-CH₂-O)_y-H, Alk'-O-(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O)_y-Alk' або Alk'-O-(CH₂-CH(CH₃)-CH₂-O)_y-Alk',

де у дорівнює у середньому 2-25, краще 2-15, особливо краще 3-8 та 10-14, найкраще 3-6 та 10-13, а Alk означає розгалужений або нерозгалужений, незаміщений або заміщений, насичений або ненасичений вуглеводень із 1-35, краще 4-25, більш краще 6-20, особливо краще 10-20, найкраще 11-14, атомами вуглецю,

- етерифікований до простого ефіру поліетиленгліколем, поліпропіленгліколем, полібутиленгліколем або їх сумішами неопентилгліколю HO-CH₂-C(Me)-CH₂-OH, пентаеритрит C(CH₂-OH)₄ або триметилпропан CH₃-CH₂-C(CH₂-OH)₃, при цьому кількість повторюваних ланок етиленгліколю, пропіленгліколю і/або бутіл енгліколю в етерифікованих багатоатомних спиртах може становити від 2 до 100, краще від 2 до 50, особливо краще від 3 до 30, найкраще від 3 до 15.

Для розрахунку середнього значення у¹ визначену аналітичним шляхом кількість поліалкіленгліколевих ланок можна співвіднести з визначеною аналітичним шляхом кількістю груп - Alk [(кількість поліалкіленгліколевих ланок)/(кількість груп - Alk)]. Для визначення зазначених кількостей можна використовувати, наприклад, ¹H- та ¹³C-ЯМР-спектроскопію.

Додаткові інгредієнти, які входять до складу гумових сумішей, можуть застосовуватися у звичайних кількостях, які залежать, зокрема, від цільового застосування цих сумішей. У нормі такі кількості можуть становити від 0,1 до 50 мас.% у перерахунку на

каучук. Як зшивальні агенти можуть застосовуватися сірка або органічні донори сірки.

Пропоновані у винаході гумові суміші можуть містити, крім того, прискорювачі вулканізації. Як такі прискорювачі вулканізації можна назвати серед інших меркаптобензтіазоли, сульфенаміди, гуанідини, дитіокарбамати, тіосечовини, тіокарбонати, а також їх цинкові солі, такі, наприклад, як дибутилдитіокарбамат цинку. Прискорювачі вулканізації та сірку можна застосовувати в кількостях від 0,1 до 10 мас.%, краще від 0,1 до 5 мас.%, у кожному випадку в перерахунок на використовуваний каучук.

Пропоновані у винаході гумові суміші можуть містити додатково наступні компоненти:

(Г) тіурам сульфідів і/або карбамати як прискорювачі і/або відповідні цинкові солі,

(Д) азотовмісний співактиватор,

(Е) за потреби інші інгредієнти та

(Є) за потреби інші прискорювачі.

Ще одним об'єктом винаходу є спосіб одержання пропонованих у ньому гумових сумішей, який відрізняється тим, що між собою змішують принаймні один бутадієн-стирольний каучук, принаймні один наповнювач і полісульфідний органо(алкілполіефірсилан) формули I.

Полісульфідний органо(алкілполіефірсилан) загальної формули I, 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 додатковими інгредієнтами.

Змішування каучуків з наповнювачем, додатковими інгредієнтами (при їх використанні) і полісульфідним органо(алкілполіефірсиланом) загальної формули I можна проводити у відомих змішувальних пристроях, таких як валкові змішувачі, змішувачі закритого типу та шнекові змішувачі. Звичайно такі гумові суміші одержують у змішувачах закритого типу, при цьому каучуки, наповнювач, полісульфідний органо(алкілполіефірсилан) загальної формули I і додаткові інгредієнти спочатку домішують в одну або декілька послідовних термомеханічних стадій змішування при температурі в інтервалі від 100 до 170°C. Послідовність і момент додавання окремих компонентів можуть при цьому впливати на властивості одержуваної суміші. Звичайно одержану таким шляхом гумову суміш можна потім змішувати в змішувачі закритого типу або у валковому змішувачі при температурі в інтервалі від 40 до 110°C із зшивальними агентами, і переробляти її з одержанням так названої сирової (невулканізованої) гумової суміші, призначеної для наступної переробки, таких, наприклад, як формування та вулканізація.

Вулканізацію пропонованих у винаході гумових сумішей можна проводити при температурах в інтервалі від 80 до 200°C, краще від 130 до 180°C, за потреби під тиском від 10 до 200 бар.

Пропоновані у винаході гумові суміші можуть застосовуватися для виготовлення формованих виробів, наприклад, для виготовлення пневматичних шин, протекторів шин, оболонок кабелів, шлангів, привідних ременів, конвеєрних стрічок, покриттів для різних валків, покришок, взуттєвих підошов, ущільнювальних елементів, таких, наприклад, як ущільнювальні кільця та амортизувальні елементи.

Ще одним об'єктом винаходу є формовані ви-

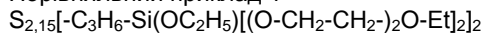
би, які виготовляють із пропонованої в ньому гумової суміші шляхом її вулканізації.

Перевага пропонованих у винаході гумових сумішей полягає в тому, що в процесі змішування вдається знизити викид у навколишнє середовище спиртів і поліпшити в порівнянні з відомими полісульфідними поліефірсиланами такий важливий показник, як відносно подовження при розриві.

Приклади

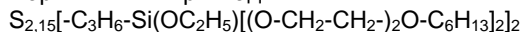
Використовуваний у прикладах продукт Lutensol TO 5, що випускається фірмою BASF AG, містить суміш C₁₃-спиртів з різним ступенем етоксидування та з різною кількістю розгалужень. До складу такої суміші входять наступні сполуки: HO-(CH₂-CH₂O)₂-C₁₃H₂₇, HO-(CH₂-CH₂O)₃-C₁₃H₂₇, HO-(CH₂-CH₂O)₄-C₁₃H₂₇, HO-(CH₂-CH₂O)₅-C₁₃H₂₇, HO-(CH₂-CH₂O)₆-C₁₃H₂₇, HO-(CH₂-CH₂O)₇-C₁₃H₂₇ та HO-(CH₂-CH₂O)₈-C₁₃H₂₇. Ступінь етоксидування C₁₃-спиртів становить у середньому 5.

Порівняльний приклад 1



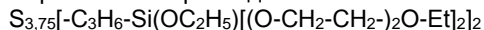
300,3г біс(триетоксисилілпропіл)дисульфід (продукт Si 266 фірми Degussa AG) змішують у колбі з 337г моноетилового ефіру діетиленгліколю (продукт фірми Merck) та 0,51г Ti(OBu)₄. Потім суміш нагрівають у роторному випарнику при зниженому тиску до 115°C. Далі при цій температурі 115°C тиск протягом 240хв знижують з 400мбар до 100мбар і етанол, що утворився, відганяють. У результаті одержують 525,1г продукту. Продукт досліджують за допомогою ЯМР-спектроскопії. Дані дослідження показують, що 64% всіх Si-OR-груп являють собою групи Si-O[(O-CH₂-CH₂)₂O-C₂H₅].

Порівняльний приклад 2



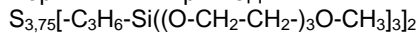
72,9г біс(триетоксисилілпропіл)дисульфід (продукт Si 266 фірми Degussa AG) змішують у колбі з 116,2г моногексилового ефіру діетиленгліколю (продукт фірми Merck) і 0,13г Ti(OBu)₄. Потім суміш нагрівають у перегінному апараті при зниженому тиску до 120°C. Далі при цій температурі 120°C тиск протягом 240хв знижують з 300мбар до 75мбар і етанол, що утворився, відганяють. У результаті одержують 159г продукту. Продукт досліджують за допомогою ЯМР-спектроскопії. Дані дослідження показують, що 67% всіх Si-OR-груп являють собою групи Si-O[(O-CH₂-CH₂)₂O-C₆H₁₃].

Порівняльний приклад 3



300,2г біс(триетоксисилілпропіл)тетрасульфід (продукт Si 69 фірми Degussa AG) змішують у колбі з 303,2г моноетилового ефіру діетиленгліколю (продукт фірми Merck) і 0,5г Ti(OBu)₄. Потім суміш нагрівають у роторному випарнику при зниженому тиску до 115°C. Далі при цій температурі 115°C тиск протягом 330хв знижують із 400мбар до 75мбар і етанол, що утворився, відганяють. У результаті одержують 499,4г продукту. Продукт досліджують за допомогою ЯМР-спектроскопії. Дані дослідження показують, що 65% всіх Si-OR-груп являють собою групи Si-O[(O-CH₂-CH₂)₂O-C₂H₅].

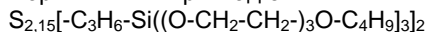
Порівняльний приклад 4



200,8г біс(триетоксисилілпропіл)тетрасульфід (продукт Si 69 фірми Degussa AG) змішують у колбі з 371,2г моноетилового ефіру триетиленгліколю

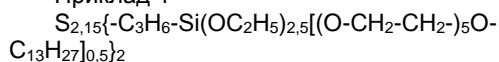
(продукт фірми Merck) і 0,42г $\text{Ti}(\text{OBu})_4$. Потім суміш нагрівають у роторному випарнику при зниженому тиску до 120°C. Далі при цій температурі 120°C тиск протягом 300хв знижують із 300мбар до 75мбар і етанол, що утворився, відганяють.

Порівняльний приклад 5



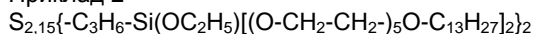
200г біс(триетоксисилілпропіл)дисульфід (Si 266) змішують у колбі з 522г монобутилового ефіру триетиленгліколю та 0,41г $\text{Ti}(\text{OBu})_4$. Потім суміш нагрівають у роторному випарнику при зниженому тиску до 120°C. Далі при цій температурі 120°C тиск протягом 300хв знижують з 300мбар до 75мбар і етанол, що утворився, відганяють.

Приклад 1



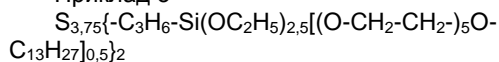
959г біс(триетоксисилілпропіл)дисульфід (продукт Si 266 фірми Degussa AG) змішують у колбі з 848г Lutensol TO 5 (продукт фірми BASF AG) і 0,96г $\text{Ti}(\text{OBu})_4$. Потім суміш нагрівають у перегінному апараті при зниженому тиску до 140°C. Далі при цій температурі 140°C тиск протягом 420хв знижують з 500мбар до 25мбар і етанол, що утворився, відганяють. У результаті вдається виділити 1712г продукту, що досліджують за допомогою ЯМР-спектрометрії. Продукт відповідає наступній формулі: $\text{S}_{2,15}\{-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{2,5}[(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_5\text{O}-\text{C}_{13}\text{H}_{27}]_{0,5}\}_2$.

Приклад 2

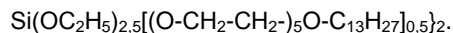


360г біс(триетоксисилілпропіл)дисульфід (продукт Si 266 фірми Degussa AG) змішують у колбі з 1272г Lutensol TO 5 (продукт фірми BASF AG) і 0,4г $\text{Ti}(\text{OBu})_4$. Потім суміш нагрівають у перегінному апараті при зниженому тиску до 140°C. Далі при цій температурі 140°C тиск протягом 390хв знижують з 500мбар до 50мбар і етанол, що утворився, відганяють. У результаті вдається виділити 1490г продукту, що досліджують за допомогою ЯМР-спектрометрії. Продукт відповідає наступній формулі: $\text{S}_{2,15}\{-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)[(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_5\text{O}-\text{C}_{13}\text{H}_{27}]_2\}_2$.

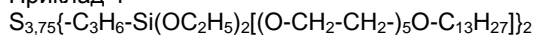
Приклад 3



300,2г біс(триетоксисилілпропіл)тетрасульфід (продукт Si 69 фірми Degussa AG) змішують у колбі з 240г Lutensol TO 5 (продукт фірми BASF AG) і 0,44г $\text{Ti}(\text{OBu})_4$. Потім суміш нагрівають у перегінному апараті при зниженому тиску до 130°C. Далі при цій температурі 130°C тиск протягом 180хв знижують з 150мбар до 25мбар і етанол, що утворився, відганяють. У результаті вдається виділити 511г продукту, що досліджують за допомогою ЯМР-спектрометрії. Продукт відповідає наступній формулі: $\text{S}_{3,75}\{-\text{C}_3\text{H}_6-$

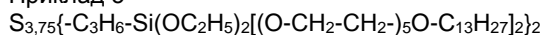


Приклад 4



300,3г біс(триетоксисилілпропіл)тетрасульфід (продукт Si 69 фірми Degussa AG) змішують у колбі з 479г Lutensol TO 5 (продукт фірми BASF AG) і 0,45г $\text{Ti}(\text{OBu})_4$. Потім суміш нагрівають у перегінному апараті при зниженому тиску до 130°C. Далі при цій температурі 130°C тиск протягом 180хв знижують з 150мбар до 25мбар і етанол, що утворився, відганяють. У результаті вдається виділити 725г продукту, що досліджують за допомогою ЯМР-спектрометрії. Продукт відповідає наступній формулі: $\text{S}_{3,75}\{-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2[(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_5\text{O}-\text{C}_{13}\text{H}_{27}]\}_2$.

Приклад 5



300,3г біс(триетоксисилілпропіл)тетрасульфід (продукт Si 69 фірми Degussa AG) змішують у колбі з 958,2г Lutensol TO 5 (продукт фірми BASF AG) і 0,46г $\text{Ti}(\text{OBu})_4$. Потім суміш нагрівають у перегінному апараті при зниженому тиску до 130°C. Далі при цій температурі 130°C тиск протягом 240хв знижують з 300мбар до 20мбар і етанол, що утворився, відганяють. У результаті вдається виділити 1151г продукту, що досліджують за допомогою ЯМР-спектрометрії. Продукт відповідає наступній формулі: $\text{S}_{3,75}\{-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2[(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_5\text{O}-\text{C}_{13}\text{H}_{27}]_2\}_2$.

Приклад 6

Гумові суміші

Рецептура, що використовувалася для одержання гумових сумішей, представлена нижче в таблиці 1. При цьому величина "част./100 частин каучуку" являє собою масову частку відповідного компонента в перерахунок на 100 частин використовуваного сирого каучуку. Силани додають в еквімолярній кількості, тобто в тій же кількості речовин. Кількість сірки, що додається, вибирають з таким розрахунком, щоб сумарна кількість цієї сірки та вільної сірки кремнійорганічної сполуки у всіх сумішах була однаковою. Загальний спосіб одержання гумових сумішей та їх вулканізацій описаний у довіднику "Rubber Technology Handbook", автор W. Hofmann, вид-во Hanser Verlag, 1994.

У порівняльних прикладах 1-3 використовували алкілполіефірсилани, відомі з EP 1285926. Силани в сумішах 4 та 5 є вихідними силанами, що використовуються для одержання органічних (алкілполіефірсиланів) формули I, Si 69 і Si 266 являють собою біс(триетоксисилілпропіл)тетрасульфід і біс(триетоксисилілпропіл)дисульфід відповідно і є комерційно доступними продуктами, що випускаються фірмою Degussa AG.

Таблиця 1

Речовина	Порівн. суміш 1	Порівн. суміш 2	Порівн. суміш 3	Порівн. суміш 4	Порівн. суміш 5	Суміш 6 за винах.	Суміш 7 за винах.	Суміш 8 за винах.	Суміш 9 за винах.	Суміш 10 за винах.
	[част./100 частин каучуку]	[част./100 частин каучуку]	[част./100 частин каучуку]	[част./100 частин каучуку]	[част./100 частин каучуку]	[част./100 частин каучуку]	[част./100 частин каучуку]	[част./100 частин каучуку]	[част./100 частин каучуку]	[част./100 частин каучуку]
Стадія 1										
Buna VSL 5025-1	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
продукт з порівн. прикл. 1	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0
продукт з порівн. прикл. 2	0	12,7	0	0	0	0	0	0	0	0
продукт з порівн. прикл. 3	0	0	10,6	0	0	0	0	0	0	0
Si 69	0	0	0	6,4	0	0	0	0	0	0
Si 266	0	0	0	0	5,8	0	0	0	0	0
продукт з прикл. 1	0	0	0	0	0	10,3	0	0	0	0
продукт з прикл. 2	0	0	0	0	0	0	24	0	0	0
продукт з прикл. 3	0	0	0	0	0	0	0	10,9	0	0
продукт з прикл. 4	0	0	0	0	0	0	0	0	15,5	0
продукт з прикл. 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	24,6
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
стеаринова кислота	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Protector G 3108	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Стадія 2										
суміш зі стадії 1										
Стадія 3										
суміш зі стадії 2										
Vulkacit D	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Vulkacit CZ	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Perkacit TBzTD	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
сірка	2,1	2,1	1,5	1,5	2,1	2,1	2,1	1,5	1,5	1,5

Полімер VSL 5025-1 являє собою полімеризований у розчині співполімер СКС фірми Bayer AG з вмістом стиролу 25 мас.% і вмістом бутадієну 75 мас.%. 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 має гарну здатність до диспергування, яка випускається фірмою Degussa AG, з БЕТ-поверхнею (питома поверхня, визначена методом Браунауера-Еммета-Теллера за адсорбцією азоту) 170м²/г. Як ароматичне масло використовують про-

23

дукт Naftolen ZD фірми Chemetall. Продукт Vulkanox 4020 являє собою 6ПФД (полі-*n*-фенілендіамін) фірми Bayer AG, а продукт Protektor G 3108 являє собою антіозонантний віск фірми Paramelt B.V. Продукти Vulkacit D і Vulkacit CZ є торговельними найменуваннями відповідно *N,N'*-дифенілгунідину (ДФГ) та *N*-циклогексил-2-бензтіазолсульфенаміду

90862

24

(ЦБС) фірми Bayer AG, а продукт Perkacit TBzTD (тетрабензилтіурамдисульфід) являє собою продукт, що випускається фірмою Flexsys N.V.

Гумові суміші приготують у змішувачі закритого типу, використовуючи устаткування та умови, зазначені в таблиці 2.

Таблиця 2

Стадія 1	
Технологічне устаткування та режими	
змішувач	Werner & Pfleiderer, тип E
частота обертання	70 хв ⁻¹
зусилля пуансона	5,5 бар
номінальний об'єм	1,58л
ступінь завантаження	0,58
температура потоку	70°C
Процес змішання	
з 0-ої по 1-у хвилину	Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24
з 1-ої по 2-у хвилину	1/2 частина від всієї кількості кремнієвої кислоти, ZnO, стеаринова кислота, Naftolen ZD
з 2-ої по 3-ю хвилину	1/2 частина іншої кількості кремнієвої кислоти. Vulkanox 4020
на 3-ій хвилині	очищення
з 3-ої по 4-у хвилину	перемішування та вивантаження
Температура суміші	140-150°C
Зберігання	24 год при кімнатній температурі
Стадія 2	
Технологічне устаткування та режими	
змішувач	аналогічно стадії 1, за винятком:
частота обертання	80хв ⁻¹
температура потоку	80°C
ступінь завантаження	0,56
Процес змішання	
з 0-ої по 2-у хвилину	розпушення суміші зі стадії 1
з 2-ої по 3-ю хвилину	підтримування температури суміші на рівні 145°C регулюванням частоти обертання
на 3-ій хвилині	вивантаження
Температура суміші	145-150°C
Зберігання	4 год при кімнатній температурі
Стадія 3	
Технологічне устаткування та режими	
змішувач	аналогічно стадії 1, за винятком:
частота обертання	40хв ⁻¹
ступінь завантаження	0,55
температура потоку	50°C
Процес змішання	
з 0-ої по 2-у хвилину	суміш зі стадії 2, прискорювач
на 2-ій хвилині	вивантаження та утворення шкірки на лабораторних змішувальних вальцях (діаметр 200мм, довжина 450мм, температура суміші, яку пропускають, 50 ⁰ °C) Гомогенізація: підрізування 5 разів зліва, 5 разів справа і пропускання 6 разів при широкому зазорі між валками (6мм) і 3 рази при вузькому зазорі між валками (3мм) і на завершення видалення шкірки
Температура суміші	<110°C

Гумовотехнічні властивості досліджують методами, представленим у таблиці 3.

Таблиця 3

25	90862	26
Дослідження фізичних властивостей		Стандарт/технічні умови
ML 1+4, 100°C, стадії 2 та 3		DIN 53523/3, ISO 667
Випробування на розтяг на кільці, 23°C міцність при розтяганні (МПа) відносне подовження при розриві (%)		DIN 53504, ISO 37
Дослідження фізичних властивостей		Стандарт/технічні умови
В'язкопружні властивості, 0°C, 16Гц, попереднє зусилля 50Н та циклічне навантаження 25Н комплексний модуль E* (МПа)		DIN 53513, ISO 2856
Випробування на флексометрі Гудрича, 25хв при величині ходу 0,250 дюйма та при 23°C контактна температура (°C) температура при проколюванні (°C)		DIN 53533 ASTM D 623 A

Таблиця 4

	Одиниця вимірювання	Порівн. суміш 1	Порівн. суміш 2	Порівн. суміш 3	Порівн. суміш 4	Порівн. суміш 5	Суміш 6 за винах.	Суміш 7 за винах.	Суміш 8 за винах.	Суміш 9 за винах.	Суміш 10 за винах.
Параметри, виміряні на невулканізованій гумовій суміші											
ML 1+4 суміш зі стадії 2	[-]	73	65	73	80	82	73	51	68	60	45
ML 1+4 суміш зі стадії 2	[-]	63	55	67	71	69	62	46	60	55	41
Параметри, виміряні на вулканізаті											
Міцність при розтяганні	[МПа]	11,5	10,2	12,9	12,3	11,5	13,2	11,4	13,2	13,0	10,7
Відносне подовження при розриві	[%]	350	360	370	355	355	400	475	410	435	445
Динамічний модуль при розтяганні E* (при 0°C)	[МПа]	19,0	12,1	17,0	19,5	20,2	17,3	10,1	15,8	13,8	9,3
Контактна температура	[°C]	64	57	63	68	65	62	54	64	61	54
Температура проколювання	[°C]	104	99	106	116	110	106	98	111	108	97

Наведені в таблиці 4 дані свідчать про те, що всі запропоновані у винаході суміші, тобто суміші 6-10, помітно перевершують порівняльні суміші за таким важливим параметром, як відносне подовження при розриві, при одночасно порівнянні з ними міцності при розтяганні. Цей фактор є несподіваним, оскільки відповідно до наведених в ЕР 1285926 прикладам з дослідження гумовотехнічних властивостей з подовженням ланцюга алкільного залишку Alk погіршується показник відносного подовження при розриві. Крім того, запропоновані в даному винаході суміші перевершують за цим показником також широко використовувані в гумовій промисловості триетоксисилани Si 69 та Si 266.

Ще в одному прикладі між собою порівнюють органо(алкілполіефірсилани) із прикладів 2, 4 і 5 та силани, відомі з JP 2002-145890. Ці відомі силани відповідають силанам з порівняльних прикладів 4 і 5. Рецепт, яка використалася для одержання гумових сумішей, представлена в таблиці 5, а результати дослідження їх гумовотехнічних властивостей представлені в таблиці 6.

Таблиця 5

Речовина	Порівн. суміш 11	Порівн. суміш 12	Суміш 13 за винах.	Суміш 14 за винах.	Суміш 15 за винах.
	[част./100 частин каучуку]	[част./100 частин каучуку]	[част./100 частин каучуку]	[част./100 частин каучуку]	[част./100 частин каучуку]
Стадія 1					
Buna VSL 5025-1	96	96	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80	80	80	80
продукт із порівн. прикл. 4	14,9	0	0	0	0
продукт із порівн. прикл. 5	0	17,3	0	0	0
продукт із прикл. 2	0	0	24,0	0	0
продукт із прикл. 4	0	0	0	15,5	0
продукт із прикл. 5	0	0	0	0	24,6
ZnO	3	3	3	3	3
стеаринова кислота	2	2	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Protector G 3108	1	1	1	1	1
Стадія 2					
суміш зі стадії 1					
Стадія 3					
суміш зі стадії 2					
Vulkacit D	2	2	2	2	2
Vulkacit CZ	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Perkacit TBzTD	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
сірка	1,5	2,1	2,1	1,5	1,5

Таблиця 6

	Одиниця вимірювання	Порівн. суміш 11	Порівн. суміш 12	Суміш 13 за винах.	Суміш 14 за винах.	Суміш 15 за винах.
Параметри, виміряні на сирій суміші						
ML 1+4 суміш зі стадії 2	[-]	65	60	50	58	47
ML 1+4 суміш зі стадії 2	[-]	59	52	43	50	42
Параметри, виміряні на вулканізаті						
Міцність при розтяганні	[МПа]	10,9	10,6	11,0	12,8	10,6
Відносне подовження при розриві	[%]	355	380	460	435	435
Динамічний модуль при розтяганні E* (при 0°C)	[МПа]	15,1	11,0	9,7	13,7	9,9
Контактна температура	[°C]	61	53	54	62	54
Температура проколювання	[°C]	101	95	96	109	97

Наведені в таблицях 5 і 6 дані також свідчать про те, що суміші, які містять органо(алкілполіефірсилани) із прикладів 2, 4 та 5, помітно перевершують суміші з порівняльних прикладів за таким важливим параметром, як відносне подовження при розриві, при одночасно порівнянні з ними

міцності при розтяганні.

Таким чином, запропоновані у винаході гумові суміші, які містять органо(алкілполіефірсилани) формули I, мають у порівнянні з гумовими сумішами, які містять відомі поліефірсилани, помітно більш високий показник відносного подовження при розриві.

