



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **125770** (13) **C2**  
(51) МПК  
*C08L 83/14* (2006.01)  
*C08K 5/548* (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ"

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

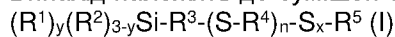
<p>(21) Номер заявки: <b>а 2020 03688</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>16.11.2018</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: <b>02.06.2022</b></p> <p>(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>10 2017 221 269.1</b></p> <p>(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>28.11.2017</b></p> <p>(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>DE</b></p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: <b>10.08.2020, Бюл.№ 15</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: <b>01.06.2022, Бюл.№ 22</b></p> <p>(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: <b>PCT/EP2018/081486, 16.11.2018</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Кьопфер Александер (DE), Рьобен Карен (DE), Хассе Андре (DE), Форстер Франк (DE)</b></p> <p>(73) Володівець (володівець): <b>ЕВОНІК ОПЕРЕЙШНС ГМБХ, Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen, Germany (DE)</b></p> <p>(74) Представник: <b>Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139</b></p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: <b>US 2002/002220 A1 US 6 433 206 B1 US 2014/350173 A1 JP 2012 149189 A</b></p>
---	---

**UA 125770 C2**

**(54) СУМІШІ СИЛАНІВ І СПОСІБ ПРИГОТУВАННЯ ТАКИХ СУМІШЕЙ СИЛАНІВ**

**(57) Реферат:**

Винахід належить до сумішей силанів, які містять силан формули I



і силан формули II



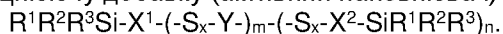
при цьому молярне співвідношення між силаном формули I і силаном формули II складає від 15:85 до 90:10. Запропоновану у винаході суміш силанів можна приготувати шляхом змішування силанів формули I і силанів формули II.



Даний винахід відноситься до сумішей силанів і до способу приготування таких сумішей силанів.

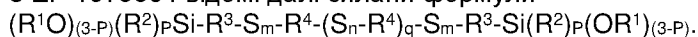
З EP 0670347 і EP 0753549 відомі гумові суміші, які містять принаймні один зшиваючий агент, принаймні один наповнювач, за необхідності інші їх інгредієнти, а також принаймні одну

зміцнюючу добавку (активний наповнювач) формули

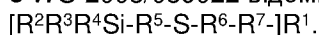


З JP 2012-149189 відомий силан формули  $(R^1O)_iR^2_{(3-i)}Si-R^3-(S_mR^4)_n-S-R^5$ , в якій  $R^5$  являє собою  $-C(=O)-R^6$ , де  $R^6$  позначає вуглеводневу групу з  $C_1-C_{20}$ .

З EP 1375504 відомі далі силани формули



З WO 2005/059022 відомі гумові суміші, які містять силан формули

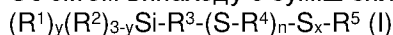


Крім того відомі гумові суміші, які містять біфункціональний силан і ще один силан формули  $(Y)G(Z)$  (WO 2012/092062), і гумові суміші, які містять бітриетоксисилілпропілполісульфід і бітриетоксисилілпропілмоносульфід (EP 1085045).

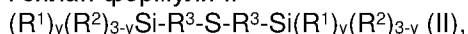
З EP 1928949 відома гумова суміш, що містить силани  $(H_5C_2O)_3Si-(CH_2)_3-X-(CH_2)_6-S_2-(CH_2)_6-X-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$  і/або  $(H_5C_2O)_3Si-(CH_2)_3-X-(CH_2)_{10}-S_2-(CH_2)_6-X-(CH_2)_{10}-Si(OC_2H_5)_3$  і  $(H_5C_2O)_3Si-(CH_2)_3-S_m-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$ .

В основу винаходу була покладена задача запропонувати суміші силанів, які порівняно з відомими з рівня техніки силанами при своєму застосуванні в складі гумових сумішей забезпечували б зменшення їх опору коченню і підвищення густини енергії.

Об'єктом винаходу є суміш силанів, що містить силан формули I



і силан формули II



де

$R^1$  мають однакові або різні значення і являють собою  $C_1-C_{10}$ алкоксигрупи, переважно метокси- або етоксигрупи, феноксигрупу,  $C_4-C_{10}$ циклоалкоксигрупи або групу простого алкілового поліефіру  $O-(R^6-O)_r-R^7$ , де  $R^6$  мають однакові або різні значення і являють собою розгалужену або нерозгалужену, насичену або ненасичену, аліфатичну, ароматичну або змішано аліфатично-ароматичну двовалентну вуглеводневу групу з  $C_1-C_{30}$ , переважно  $-CH_2-CH_2-$ ,  $r$  позначає ціле число від 1 до 30, переважно від 3 до 10, а  $R^7$  позначає незаміщені або заміщені, розгалужені або нерозгалужені одновалентні алкільні, алкенільні, арильні або аралкільні групи, переважно алкільну групу  $C_{13}H_{27}$ ,

$R^2$  мають однакові або різні значення і являють собою  $C_6-C_{20}$ арильні групи, переважно феніл,  $C_1-C_{10}$ алкільні групи, переважно метил або етил,  $C_2-C_{20}$ алкенільну групу,  $C_7-C_{20}$ аралкільну групу або галоген, переважно Cl,

$R^3$  мають однакові або різні значення і являють собою розгалужену або нерозгалужену, насичену або ненасичену, аліфатичну, ароматичну або змішано аліфатично-ароматичну двовалентну вуглеводневу групу з  $C_1-C_{30}$ , переважно з  $C_1-C_{20}$ , більш переважно з  $C_1-C_{10}$ , особливо переважно з  $C_2-C_8$ , найбільш переважно  $CH_2CH_2$  і  $CH_2CH_2CH_2$ ,

$R^4$  мають однакові або різні значення і являють собою розгалужену або нерозгалужену, насичену або ненасичену, аліфатичну, ароматичну або змішано аліфатично-ароматичну двовалентну вуглеводневу групу з  $C_1-C_{30}$ , переважно з  $C_1-C_{20}$ , більш переважно з  $C_1-C_{10}$ , особливо переважно з  $C_2-C_7$ , найбільш переважно  $(CH_2)_6$ ,

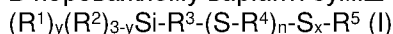
$x$  позначає ціле число від 1 до 10, переважно від 1 до 4, особливо переважно 1 або 2,

при цьому в тому разі, коли  $x$  позначає 1,  $R^5$  являє собою водень або групу  $C(=O)-R^8$ , де  $R^8$  являє собою водень, алкільну групу з  $C_1-C_{20}$ , переважно з  $C_1-C_{17}$ ,  $C_6-C_{20}$ арильні групи, переважно феніл,  $C_2-C_{20}$ алкенільну групу або  $C_7-C_{20}$ аралкільну групу і  $n$  позначає 0, 1, 2 або 3, переважно 1, а в тому разі, коли  $x$  позначає ціле число від 2 до 10,  $R^5$  являє собою  $(R^4S)_nR^3Si(R^1)_y(R^2)_{3-y}$  і  $n$  позначає 1, 2 або 3, переважно 1, і

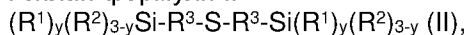
у мають однакові або різні значення і являють собою 1, 2 або 3,

при цьому молярне співвідношення між силаном формули I і силаном формули II складає від 20:80 до 90:10, переважно від 25:75 до 90:10, особливо переважно від 30:70 до 90:10, найбільш переважно від 35:65 до 90:10.

В переважному варіанті суміш силанів може містити силан формули I



і силан формули II



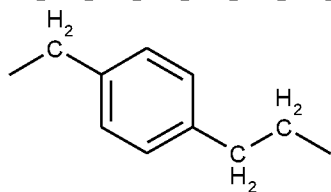
де  $n$  позначає 1, а  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $x$  і  $y$  мають зазначені вище для кожного з них значення.

Запропонована у винаході суміш силанів може містити додаткові добавки або може складатися тільки із силанів формули I і силанів формули II.

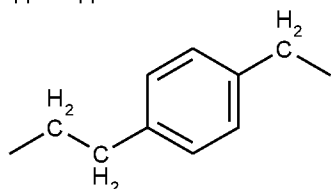
Запропонована у винаході суміш силанів може містити олігомери, які утворюються в результаті гідролізу і конденсації силанів формули I і/або силанів формули II.

5 Запропонована у винаході суміш силанів може бути нанесена на носій, наприклад, віск, полімер або сажу (технічний вуглець). Запропонована у винаході суміш силанів може бути нанесена на діоксид кремнію, з яким вона при цьому може бути зв'язана фізично або хімічно.

$R^3$ , відповідно  $R^4$  можуть незалежно один від одного являти собою  $CH_2^-$ ,  $-CH_2CH_2^-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2^-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2^-$ ,  $-CH(CH_3)^-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)^-$ ,  $CH(CH_3)CH_2^-$ ,  $-C(CH_3)_2^-$ ,  $-CH(C_2H_5)^-$ ,  $-CH_2CH_2CH(CH_3)^-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2CH_2^-$ ,  $CH_2CH(CH_3)CH_2^-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2^-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2^-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2^-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2^-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2^-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2^-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2^-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2^-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2^-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2^-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2^-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2^-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2^-$  або



відповідно



20 В переважному варіанті  $R^1$  може являти собою метокси- або етоксигрупу.

Силани формули I в переважному варіанті можуть являти собою  $(EtO)_3Si-CH_2-S_2-$   
 $CH_2-Si(OEt)_3$ ,  $(EtO)_3Si-(CH_2)_2-S_2-(CH_2)_2-Si(OEt)_3$ ,  $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S_2-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$ ,  $(EtO)_3Si-$   
 $CH_2-S_4-CH_2-Si(OEt)_3$ ,  $(EtO)_3Si-(CH_2)_2-S_4-(CH_2)_2-Si(OEt)_3$ ,  $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S_4-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$ ,  
 25  $(EtO)_3Si-CH_2-S-(CH_2)-S_2-(CH_2)-S-CH_2-Si(OEt)_3$ ,  $(EtO)_3Si-(CH_2)_2S-(CH_2)S_2-(CH_2)S-(CH_2)_2-Si(OEt)_3$ ,  
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)-S_2-(CH_2)-S-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$ ,  
 $(EtO)_3Si-CH_2-S-(CH_2)_2-S_2-(CH_2)_2-S-CH_2-Si(OEt)_3$ ,  
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-S_2-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-Si(OEt)_3$ ,  
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_2-S_2-(CH_2)_2-S-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$ ,  
 $(EtO)_3Si-CH_2-S-(CH_2)_3-S_2-(CH_2)_3-S-CH_2-Si(OEt)_3$ ,  
 30  $(EtO)_3Si-(CH_2)_2-S-(CH_2)_3-S_2-(CH_2)_3-S-(CH_2)_2-Si(OEt)_3$ ,  
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-S_2-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$ ,  
 $(EtO)_3Si-CH_2-S-(CH_2)_4-S_2-(CH_2)_4-S-CH_2-Si(OEt)_3$ ,  
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_2-S-(CH_2)_4-S_2-(CH_2)_4-S-(CH_2)_2-Si(OEt)_3$ ,  
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_4-S_2-(CH_2)_4-S-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$ ,  
 35  $(EtO)_3Si-CH_2-S-(CH_2)_5-S_2-(CH_2)_5-S-CH_2-Si(OEt)_3$ ,  
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_2-S-(CH_2)_5-S_2-(CH_2)_5-S-(CH_2)_2-Si(OEt)_3$ ,  
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_5-S_2-(CH_2)_5-S-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$ ,  
 $(EtO)_3Si-CH_2-S-(CH_2)_6-S_2-(CH_2)_6-S-CH_2-Si(OEt)_3$ ,  
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_2-S-(CH_2)_6-S_2-(CH_2)_6-S-(CH_2)_2-Si(OEt)_3$ ,  
 40  $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S_2-(CH_2)_6-S-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$ ,  $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-C(=O)-CH_3$ ,  
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-C(=O)-C_2H_5$ ,  $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-C(=O)-C_3H_7$ ,  $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-C(=O)-C_4H_9$ ,  
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-C(=O)-C_5H_{11}$ ,  $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-C(=O)-C_6H_{13}$ ,  $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-C(=O)-C_7H_{15}$ ,  
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-C(=O)-C_9H_{19}$ ,  $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-C(=O)-C_{11}H_{23}$ ,  $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-C(=O)-C_{13}H_{27}$ ,  
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-C(=O)-C_{15}H_{31}$ ,  $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-C(=O)-C_{17}H_{35}$ ,  
 45  $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)-S-C(=O)-CH_3$ ,  $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)-S-C(=O)-C_2H_5$ ,  
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)-S-C(=O)-C_3H_7$ ,  $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)-S-C(=O)-C_4H_9$ ,  
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)-S-C(=O)-C_5H_{11}$ ,  $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)-S-C(=O)-C_6H_{13}$ ,  
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)-S-C(=O)-C_7H_{15}$ ,  $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)-S-C(=O)-C_9H_{19}$ ,  
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)-S-C(=O)-C_{11}H_{23}$ ,  $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)-S-C(=O)-C_{13}H_{27}$ ,

$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  
5  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_7\text{H}_{15}$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  
10  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_7\text{H}_{15}$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ ,  
15  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_7\text{H}_{15}$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ,  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ .

20 Особливо переважними силанами формули I є  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ ,  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_7\text{H}_{15}$  і  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ .

Силани формули II в переважному варіанті можуть являти собою  
 25  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OEt})_3$ ,  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ ,  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_4-\text{S}-(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OEt})_3$ ,  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_5-\text{S}-(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OEt})_3$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OEt})_3$ ,  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_7-\text{S}-(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OEt})_3$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_8-\text{S}-(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OEt})_3$ ,  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_9-\text{S}-(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OEt})_3$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{S}-(\text{CH}_2)_{10}\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

Особливо переважним силаном формули II є  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

30 Найбільш переважна суміш силанів із  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ ,  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_7\text{H}_{15}$  або  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$  і  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

Ще одним об'єктом винаходу є спосіб приготування запропонованої у винаході суміші  
 силанів, який відрізняється тим, що силан формули I

35  $(\text{R}^1)_y(\text{R}^2)_{3-y}\text{Si}-\text{R}^3-(\text{S}-\text{R}^4)_n-\text{S}_x-\text{R}^5$  (I)

і силан формули II

$(\text{R}^1)_y(\text{R}^2)_{3-y}\text{Si}-\text{R}^3-\text{S}-\text{R}^3-\text{Si}(\text{R}^1)_y(\text{R}^2)_{3-y}$  (II),

де  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $n$ ,  $x$  і  $y$  мають зазначені вище значення, змішують між собою в  
 40 молярному співвідношенні від 20:80 до 90:10, більш переважно від 25:75 до 90:10, особливо  
 переважно від 30:70 до 90:10, найбільш переважно від 35:65 до 90:10.

В переважному варіанті можна змішувати між собою силан формули I

$(\text{R}^1)_y(\text{R}^2)_{3-y}\text{Si}-\text{R}^3-(\text{S}-\text{R}^4)_n-\text{S}_x-\text{R}^5$  (I)

і силан формули II

$(\text{R}^1)_y(\text{R}^2)_{3-y}\text{Si}-\text{R}^3-\text{S}-\text{R}^3-\text{Si}(\text{R}^1)_y(\text{R}^2)_{3-y}$  (II),

45 де  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $x$  і  $y$  мають зазначені вище значення, а  $n$  позначає 1.

Запропонований у винаході спосіб можна проводити в умовах, що виключають доступ  
 повітря. Запропонований у винаході спосіб можна проводити в атмосфері захисного газу,  
 наприклад, аргону або азоту, в основному в атмосфері азоту.

Запропонований у винаході спосіб можна здійснювати при нормальному тиску, підвищеному  
 50 тиску або зниженому тиску. В переважному варіанті запропонований у винаході спосіб можна  
 здійснювати при нормальному тиску. При здійсненні запропонованого у винаході способу при  
 підвищеному тиску він може становити від 1,1 до 100 бар, переважно від 1,1 до 50 бар,  
 особливо переважно від 1,1 до 10 бар, найбільш переважно від 1,1 до 5 бар. При здійсненні  
 запропонованого у винаході способу при зниженому тиску він може становити від 1 до 1000  
 55 мбар, переважно від 250 до 1000 мбар, особливо переважно від 500 до 1000 мбар.

Запропонований у винаході спосіб можна здійснювати при температурі в межах від 20 до  
 100 °C, переважно від 20 до 50 °C, особливо переважно від 20 до 30 °C.

Запропонований у винаході спосіб можна здійснювати в розчиннику, наприклад, метанолі,  
 етанолі, пропанолі, бутанолі, циклогексанолі, N, N-диметилформаміді, диметилсульфоксиді,  
 60 пентані, гексані, циклогексані, гептані, октані, декані, толуолі, ксилолі, ацетоні, ацетонітрилі,

тетрахлорметані, хлороформі, дихлорметані, 1,2-дихлоретані, тетрачлоретилени, діетиловому ефірі, метил-трет-бутиловому ефірі, метилетилкетоні, тетрагідрофурані, діоксані, піридині або метилацетаті, або в суміші вищевказаних розчинників. В переважному варіанті запропонований у винаході спосіб можна проводити за відсутності розчинника.

5 Запропоновану у винаході суміш силанів можна використовувати як підсилювачі (промотори) адгезії між неорганічними матеріалами, наприклад, скляними кульками, скляною крихтою, скляними поверхнями, скловолоком або оксидними наповнювачами, переважно діоксидом кремнію, таким як обложений діоксид кремнію і пірогенний діоксид кремнію, і органічними полімерами, наприклад, терморектопластами, термопластами або еластомерами, відповідно як зшиваючі агенти і модифікатори оксидних поверхонь.

10 Запропоновану у винаході суміш силанів можна далі використовувати як апрети в наповнених гумових сумішах, наприклад, в гумових сумішах для виготовлення протекторів шин, гумотехнічних виробів або взуттєвих підошов.

15 Переваги запропонованих у винаході сумішей силанів полягають у тому, що при їх застосуванні в складі гумових сумішей забезпечуються їх менший опір коченню і підвищений ступінь посилення.

Приклади

20 Метод ЯМР: Молярні співвідношення і масові частки, зазначені нижче в прикладах як результати аналізу, які ґрунтуються на результатах вимірювань методом <sup>13</sup>C-ЯМР, що проводилися при наступних параметрах: 100,6 МГц, 1000 сканів, розчинник: CDCl<sub>3</sub>, внутрішній стандарт для калібрування: тетраметилсилан, релаксаційний реагент: Cr(acac)<sub>3</sub>, для визначення масової частки в продукті додавали в певній кількості диметилсульфон як внутрішній стандарт і на основі молярних співвідношень між продуктами і ним обчислювали масову частку.

25 Порівняльний приклад 1: 3-Октаноїлтіо-1-пропілтриетоксисилан, що випускається під маркою NXT фірмою Momentive Performance Materials.

Порівняльний приклад 2: Бістриетоксисилілоктан фірми ABCR GmbH.

Порівняльний приклад 3: біс-(Триетоксисилілпропіл)дисульфід фірми Evonik Industries AG.

Порівняльний приклад 4: 1-Хлор-6-тіопропіл триетоксисилілгексан

30 До меркаптопропілтриетоксисилану (1233 г; 5,170 моля) протягом 1 год. дозували NaOEt (21 %-вий в EtOH; 1562 г; 4,820 моля) з одночасним перемішуванням при кімнатній температурі. По завершенні додавання реакційну суміш протягом 2 год. нагрівали зі зворотним холодильником і потім залишали охолоджуватись до кімнатної температури. Утворену проміжну сполуку протягом 30 хв дозували до нагрітого до 80 °C 1,6-дихлоргексану (4828 г; 31,14 моля). По завершенні додавання реакційну суміш протягом 3 год. нагрівали зі зворотним холодильником, після чого залишали її охолоджуватись до кімнатної температури. Далі реакційну суміш фільтрували і фільтрувальний осад промивали етанолом (EtOH). Потім видаляли леткі компоненти під зниженим тиском, одержуючи проміжний 1 хлор-6-тіопропілтриетоксисилілгексан (вихід: 89 %, молярне співвідношення: 97 % 1 хлор-6-тіопропілтриетоксисилілгексану, 3 % біс-(тіопропілтриетокси-силіл) гексану; масова частка: 95 мас. % 1 хлор-6-тіопропілтриетоксисилілгексану, 5 мас. % 1,6-біс-(тіопропілтриетоксисиліл) гексану) у вигляді рідини з кольором від безбарвного до коричневого.

Порівняльний приклад 5: 6-біс-(тіопропіл триетоксисилілгексил)дисульфід

45 6-біс-(тіопропіл триетоксисилілгексил) дисульфід одержували згідно з прикладом синтезу 1 і прикладом 1, представленими в публікації EP 1375504. На відміну від прикладу синтезу 1, представленого в публікації EP 1375504, проміжний продукт не дистильовали. Дані аналізу: вихід 88 %, молярне співвідношення: силан формули I: 94 % (EtO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>S<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OEt)<sub>3</sub> і силан формули II: 6 % (EtO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OEt)<sub>3</sub>, масова частка: силан формули I: 95 мас. % (EtO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>S<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OEt)<sub>3</sub> і силан формули II: 5 мас. % (EtO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OEt)<sub>3</sub>.

Порівняльний приклад 6: S-(6-((3-(Триетоксисиліл)пропіл)тіо)гексил)тіоацетат

55 Спочатку готували суміш з Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (59,78 г; 0,564 моля) і водного розчину NaSH (40 % -вого у воді; 79,04 г; 0,564 моля) у воді (97,52 г). Потім додавали тетрабутилфосфонійбромід (ТБФБ) (50 % -вий у воді; 3,190 г; 0,005 моля) і протягом 1 год. по краплях додавали ацетилхлорид (40,58 г; 0,517 моля), підтримуючи при цьому температуру реакції в межах від 25 до 32 °C. По завершенні додавання ацетилхлориду перемішували протягом 1 год. при кімнатній температурі. Потім додавали ТБФБ (50 % -вий у воді; 3,190 г; 0,005 моля) і 1 хлор-6-тіопропілтриетоксисилілгексан (з порівняльного прикладу 4; 167,8 г; 0,470 моля) і протягом 3-5 год. нагрівали зі зворотним холодильником. Розвиток реакції відстежували за допомогою

газової хроматографії. Після того як 1 хлор-6-тіопропілтриетоксисилілгексан прореагував більш ніж на 96 %, додавали воду до розчинення всіх солей і розділяли фази. Після видалення летких компонентів органічної фази при зниженому тиску одержали S-(6-((3-(триетоксисиліл)пропіл)тіо)гексил)тіоацетат (вихід: 90 %, молярне співвідношення: 97 % S-(6-((3-(триетоксисиліл)пропіл)тіо)гексил)тіоацетату, 3 % біс-(тіопропілтриетоксисиліл)гексану; масова частка: 96 мас. % S-(6-((3-(триетоксисиліл)пропіл)тіо)гексил)тіоацетату, 4 мас. % 1,6-біс-(тіопропілтриетоксисиліл)гексану) у вигляді рідини з кольором від жовтого до коричневого.

Порівняльний приклад 7: S-(6-((3-(Триетоксисиліл)пропіл)тіо)гексил)тіооктаноат

Спочатку готували суміш з  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (220,2 г; 2,077 моля) і водного розчину NaSH (40 % -вого у воді; 291,2 г, 2,077 моль) у воді (339,2 г). Потім додавали тетрабутиламонійбромід (ТБАБ) (50 % -вий у воді; 10,96 г; 0,017 моля) і протягом 2,5 год. по краплях додавали октаноїлхлорид (307,2 г; 1,889 моля), підтримуючи при цьому температуру реакції в межах від 24 до 28 °С. По завершенні додавання октаноїлхлориду перемішували протягом 1 год. при кімнатній температурі. Потім додавали ТБАБ (50 % -вий у воді; 32,88 г; 0,051 моля) і 1 хлор-6-тіопропілтриетоксисилілгексан (з порівняльного прикладу 4; 606,9 г; 1,700 моля) і протягом 10 год. нагрівали зі зворотним холодильником. Після цього додавали воду до розчинення всіх солей і розділяли фази. Після видалення летких компонентів органічної фази при зниженому тиску одержали S-(6-((3-(триетоксисиліл)пропіл)тіо)гексил)тіооктаноат (вихід: 95 %, молярне співвідношення: 97 % S-(6-((3-(триетоксисиліл)пропіл)тіо)гексил)тіооктаноату, 3 % біс-(тіопропілтриетоксисиліл)гексану; масова частка: 96 мас. % S-(6-((3-(триетоксисиліл)пропіл)тіо)гексил)тіооктаноату, 4 мас. % 1,6-біс-(тіопропілтриетоксисиліл)гексану) у вигляді рідини з кольором від жовтого до коричневого.

Порівняльний приклад 8: S-(6-((3-(Триетоксисиліл)пропіл)тіо)гексил)тіооктадеканоат

S-(6-((3-(Триетоксисиліл)пропіл)тіо)гексил)тіооктадеканоат одержували з 1 хлор-6-тіопропілтриетоксисилілгексану (з порівняльного прикладу 4) відповідно до прикладів синтезу 1 і 3, представлених в JP 2012-149189. Одержаний таким чином S-(6-((3-(триетоксисиліл)пропіл)тіо)гексил)-тіооктадеканоат (вихід: 89 %, молярне співвідношення: 97 % S-(6-((3-(триетоксисиліл)пропіл)тіо)гексил)тіооктадеканоату, 3 % біс-(тіопропілтриетоксисиліл)гексану; масова частка: 97 мас. % S-(6-((3-(триетоксисиліл)пропіл)тіо)гексил)тіооктадеканоату, 3 мас. % 1,6-біс-(тіопропілтриетоксисиліл)гексану) мав вигляд рідини з кольором від жовтого до коричневого.

Порівняльний приклад 9: біс-(Триетоксисиліл)пропіл)сульфід

До розчину хлорпропілтриетоксисилану (361 г; 1,5 моля; 1,92 екв.) в етанолі (360 мл) порціями додавали  $\text{Na}_2\text{S}$  (61,5 г; 0,78 моля; 1,00 екв.) таким чином, щоб температура не перевищувала 60 °С. По завершенні додавання суміш протягом 3 год. нагрівали зі зворотним холодильником, після чого залишали охолоджуватись до кімнатної температури. Від продукту реакції шляхом фільтрації відокремлювали солі, що випали в осад. Шляхом очищення дистиляцією (0,04 мбар; 110 °С) одержували продукт (вихід: 73 %, чистота: > 99 % за даними аналізу  $^{13}\text{C}$ -ЯМР) у вигляді прозорої рідини.

Порівняльний приклад 10: В поліетиленовий плоский пакет поміщали наважку з 6,84 мас.частини сполуки з порівняльного прикладу 1 і 1,65 мас.частини сполуки з порівняльного прикладу 2 і змішували. Така суміш відповідає наступному молярному співвідношенню: 83 %  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$  і 17 %  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

Порівняльний приклад 11: В поліетиленовий плоский пакет поміщали наважку з 6,84 мас.частини сполуки з порівняльного прикладу 1 і 2,47 мас.частини сполуки з порівняльного прикладу 2 і змішували. Така суміш відповідає наступному молярному співвідношенню: 77 %  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$  і 23 %  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

Порівняльний приклад 12: В поліетиленовий плоский пакет поміщали наважку з 6,84 мас.частини сполуки з порівняльного прикладу 3 і 2,65 мас.частини сполуки з порівняльного прикладу 9 і змішували. Така суміш відповідає наступному молярному співвідношенню: 71 %  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  і 29 %  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

Порівняльний приклад 13: В поліетиленовий плоский пакет поміщали наважку з 6,84 мас.частини сполуки з порівняльного прикладу 3 і 3,65 мас.частини сполуки з порівняльного прикладу 9 і змішували. Така суміш відповідає наступному молярному співвідношенню: 64 %  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  і 36 %  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

Порівняльний приклад 14: В поліетиленовий плоский пакет поміщали наважку з 6,30 мас.частини сполуки з порівняльного прикладу 1 і 2,53 мас.частини сполуки з порівняльного прикладу 2 і змішували. Така суміш відповідає наступному молярному співвідношенню: 75 %  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$  і 25 %  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

Порівняльний приклад 15: В поліетиленовий плоский пакет поміщали наважку з 4,20







з порівняльного прикладу 8 і 3,83 мас.частини сполуки з порівняльного прикладу 9 і змішували. Така суміш відповідає наступному молярному співвідношенню: 55 %  $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_6SCO(CH_2)_{16}CH_3$  і 45 %  $(EtO)_3Si(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OEt)_3$ .

Приклад 28: Дослідження гумотехнічних властивостей

5 Рецепттура гумових сумішей наведена нижче в таблиці 1. При цьому величина "част./100 част. каучуку" являє собою масову частку відповідного компонента в перерахунку на 100 частин використуваного сирого каучуку. Всі суміші містять в однаковій, вираженій в част./100 част. каучуку кількості силана, який в процесі вулканізації реагує з каучуком. Другий силан додають додатково.

10

Таблиця 1

	Суміш 1	Суміш 2	Суміш 3	Суміш 4	Суміш 5 за вина х.	Суміш 6 за вина х.	Суміш 7 за вина х.	Суміш 8 за вина х.	Суміш 9 за вина х.	Суміш 10 за вина х.	Суміш 11 за вина х.	Суміш 12 за вина х.	Суміш 13 за вина х.	Суміш 14 за вина х.
	част./100 част каучуку													
Стадія 1														
НК <sup>(а)</sup>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
СКД <sup>(б)</sup>	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0
Р-СКС <sup>(в)</sup>	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0
Діоксид кремнію <sup>(г)</sup>	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0
Масло TDAE <sup>(д)</sup>	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
6ПФД <sup>(е)</sup>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Антиозонантний віск	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Оксид цинку	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Стеаринова кислота	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Порівн. приклад 10	8,49													
Порівн. приклад 11		9,31												
Порівн. приклад 12			9,49											
Порівн. приклад 13				10,49										
Приклад 1					8,50									
Приклад 2						9,33								
Приклад 3							8,55							
Приклад 4								9,41						
Приклад 5									8,37					
Приклад 6										9,13				
Приклад 7											8,10			
Приклад 8												8,73		
Приклад 9													7,82	
Приклад 10														8,30
Стадія 2														

Суміш зі стадії 1														
Стадія 3														
Суміш зі стадії 2														
ДФГ <sup>ж)</sup>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
ЦБС <sup>з)</sup>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Сірка <sup>и)</sup>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

Застосовувані матеріали:

а) НК ТСК: натуральний каучук (скорочення "ТСК" означає "технічно специфікований каучук");

5 б) продукт Europrene Neocis BR 40 фірми Polimeri;

в) Р-СКС: полімеризований в розчині бутадієн-стирольний каучук Sprintan® SLR-4601 фірми Trinseo;

10 г) діоксид кремнію: продукт ULTRASIL® VN 3 GR фірми Evonik Industries AG (облужений діоксид кремнію, БЕТ-поверхня (питома поверхня, яка визначається методом Брунауера-Еммета-Теллера за адсорбції азоту) 175 м<sup>2</sup>/г);

д) масло TDAE: масло типу очищеного дистильованого ароматичного екстракту;

е) 6ПФД: N-(1,3-диметилбутил)-N'-феніл-п-фенілендіамін;

ж) ДФГ: N, N'-дифенілгуанидин;

з) ЦБС: N-циклогексил-2-бензотіазолсульфенамід;

15 і) сірка: мелена сірка.

Гумові суміші готували звичайним в гумовій промисловості способом в три стадії в лабораторному гумозмішувачі об'ємом від 300 мл до 3 л, при цьому спочатку на першій стадії змішування (стадія приготування маткової суміші) всі інгредієнти за винятком вулканізуючої системи (сірка і речовини, що впливають на вулканізацію) перемішували протягом 200-600 секунд при 145-165 °С (цільова температура 152-157 °С). На другій стадії суміш зі стадії 1 ще раз перемішували, здійснюючи її так звану перевальцовку. Далі додаванням вулканізуючої системи на третій стадії одержували залишкову суміш (стадія приготування остаточної суміші), перемішуючи при цьому протягом 180-300 секунд при 90-120 °С. З усіх гумових сумішей шляхом вулканізації, що проводиться під тиском при 160-170 °С до моменту t95 % -t100 % (який визначали шляхом вимірювання на вискозиметрі з пуансоном відповідно до стандарту ASTM D 25 5289-12/ISO 6502), виготовляли зразки для випробувань.

Загальний спосіб приготування гумових сумішей і одержання їх вулканізацій описаний в довіднику "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, вид-во Hanser Verlag, 1994.

30 Гумотехнічні властивості досліджували за допомогою методів, наведених в таблиці 2. Результати дослідження гумотехнічних властивостей представлені в таблиці 3.

Таблица 2

Випробування фізичних властивостей	Стандарт/технічні умови
В'язкопружні властивості вулканізату при 70° С, 1,0 Гц Ефект Пейна, оцінюваний за різницею динамічних модулів накопичення G'(1 %) – G'(100 %), кПа	Аналізатор нафтових гумових сумішей (АПГС), відповідно до стандарту ASTM D6601, реєстрація значень в ході другого циклу зміни величини деформації
В'язкопружні властивості вулканізату при 55° С Ефект Пейна, оцінюваний за різницею динамічних модулів накопичення E'(0,15 %) – E'(8 %), МПа	Виходячи з динамічного механічного аналізу відповідно до стандарту DIN 53513, вимірювання проводили із циклічною зміною величини деформації (англ. "strain sweep") при подовженні на 0,15 % і 8 %

Випробування на розтягнення на зразку в формі подвійної лопатки при 23 °С Густина енергії руйнування, Дж/см <sup>3</sup>	Відповідно до стандарту DIN 53504 густина енергії руйнування відповідає роботі, що витрачається аж до руйнування зразка і віднесеної до його об'єму
---	---

Таблиця 3

	Суміш 1	Суміш 2	Суміш 3	Суміш 4
E'(0,15 %) – E'(8,0 %), МПа	7,7	7,6	6,4	7,2
G'(1 %) – G'(100 %), кПа	1089	1046	1096	1106
Густина енергії руйнування, Дж/см <sup>3</sup>	25,0	23,6	26,7	23,4

Таблиця 3 (продовження)

	Суміш 5 за винах.	Суміш 6 за винах.	Суміш 7 за винах.	Суміш 8 за винах.	Суміш 9 за винах.
E'(0,15 %) – E'(8,0 %), МПа	4,2	4,4	5,7		5,9
G'(1 %) – G'(100 %), кПа	859	908	915	965	922
Густина енергії руйнування, Дж/см <sup>3</sup>	29,7	32,6	31,8	27,6	39,9

Таблиця 3 (продовження)

	Суміш 10 за винах.	Суміш 11 за винах.	Суміш 12 за винах.	Суміш 13 за винах.	Суміш 14 за винах.
E'(0,15 %) – E'(8,0 %), МПа	5,8	4,7	4,8	4,4	4,8
G'(1 %) – G'(100 %), кПа	930	885	890	918	911
Густина енергії руйнування, Дж/см <sup>3</sup>	33,9	39,1	37,0	38,9	39,6

- 5 В зіставленні з порівняльними гумовими сумішами запропоновані у винаході гумові суміші відрізняються зменшеним ефектом Пейна, про що свідчить менша різниця динамічних модулів накопичення E' за результатами вимірювання на аналізаторі Ерлехог і значень динамічної жорсткості G' за результатами вимірювання на АПГС, внаслідок чого покращуються гістерезисні властивості та знижується опір коченню. Запропоновані у винаході суміші силанів забезпечують
- 10 далі переваги по відношенню до розривних властивостей завдяки підвищеній густині енергії руйнування.

Приклад 29: Дослідження гумотехнічних властивостей

- Рецептура гумових сумішей наведена нижче в таблиці 4. При цьому величина "част./100 част. каучуку" являє собою масову частку відповідного компонента в перерахунку на 100 частин
- 15 використовуваного сирого каучуку. В сумішах силанів частина силану, що реагує в процесі вулканізації з каучуком, замінюють другим силаном, який інертний по відношенню до каучуку.

Таблиця 4

	Суміш 15	Суміш 16	Суміш 17	Суміш 18	Суміш 19	Суміш 20 за винах.	Суміш 21 за винах.	Суміш 22 за винах.	Суміш 23 за винах.	Суміш 24 за винах.	Суміш 25 за винах.	Суміш 26 за винах.
	част./100 част. каучука											
Стадія 1												
НК <sup>а)</sup>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
СКД <sup>б)</sup>	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0
Р-СКС <sup>в)</sup>	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0
Діоксид кремнію <sup>г)</sup>	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0
Масло ТДАЕ <sup>д)</sup>	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
6ПФД <sup>е)</sup>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Антиозонантний віск	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Оксид цинку	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

Стеаринова кислота	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Порівн. приклад 14	8,83											
Порівн. приклад 15		7,99										
Порівн. приклад 16			7,16									
Порівн. приклад 17				6,54								
Порівн. приклад 18					6,39							
Приклад 11						9,68						
Приклад 12							8,85					
Приклад 13								8,03				
Приклад 14									7,20			
Приклад 15										9,43		
Приклад 16											8,66	
Приклад 17												7,91
Стадія 2												
Суміш зі стадії 1												
Стадія 3												
Суміш зі стадії 2												
ДФГ <sup>ж)</sup>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
ЦБС <sup>з)</sup>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Сірка <sup>и)</sup>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

Таблиця 4 (продовження)

	Суміш 27 за винах.	Суміш 28 за винах.	Суміш 29 за винах.	Суміш 30 за винах.	Суміш 31 за винах.	Суміш 32 за винах.	Суміш 33 за винах.	Суміш 34 за винах.	Суміш 35 за винах.	Суміш 36 за винах.	
	част./100 част. каучука										
Стадія 1											
НК <sup>а)</sup>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	
СКД <sup>б)</sup>	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	
Р-СКС <sup>в)</sup>	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	
Діоксид кремнію <sup>г)</sup>	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	
Масло ТДАЕ <sup>д)</sup>	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	
6ПФД <sup>е)</sup>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	
Антиозонантний віск	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	
Оксид цинку	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	
Стеаринова кислота	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	
Приклад 18	10,42										
Приклад 19		9,41									
Приклад 20			8,40								
Приклад 21				12,36							
Приклад 22					10,86						
Приклад 23						9,37					
Приклад 24							7,87				
Приклад 25								15,60			
Приклад 26									13,29		
Приклад 27										10,99	
Стадія 2											
Суміш зі стадії 1											

Стадія 3										
Суміш зі стадії 2										
ДФГ <sup>ж)</sup>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
ЦБС <sup>з)</sup>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Сірка <sup>п)</sup>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

Застосовувані матеріали:

а) НК ТСК: натуральний каучук (скорочення "ТСК" означає "технічно специфікований каучук");

б) продукт Europrene Neocis BR 40 фірми Polimeri;

в) Р-СКС: полімеризований в розчині бутадієн-стирольний каучук Sprintan® SLR-4601 фірми Trinseo;

г) діоксид кремнію: продукт ULTRASIL® VN 3 GR фірми Evonik Industries AG (обложений діоксид кремнію, БЕТ-поверхня 175 м<sup>2</sup>/г);

д) масло TDAE: масло типу очищеного дистильованого ароматичного екстракту;

е) 6ПФД: N-(1,3-диметилбутил)-N'-феніл-п-фенілендіамін;

ж) ДФГ: N, N'-дифенілгуанідин;

з) ЦБС: N-циклогексил-2-бензотіазолсульфенамід;

і) сірка: мелена сірка.

Гумові суміші готували звичайним в гумовій промисловості способом в три стадії в лабораторному гумозмішувачі об'ємом від 300 мл до 3 л, при цьому спочатку на першій стадії змішування (стадія приготування маткової суміші) всі інгредієнти за винятком вулканізуючої системи (сірка і речовини, що впливають на вулканізацію) перемішували протягом 200-600 секунд при 145-165 °С (цільова температура 152-157 °С). На другій стадії суміш зі стадії 1 ще раз перемішували, здійснюючи її так звану перевальцовку. Далі додаванням вулканізуючої системи на третій стадії одержували залишкову суміш (стадія приготування остаточної суміші), перемішуючи при цьому протягом 180-300 секунд при 90-120 °С. З усіх гумових сумішей шляхом вулканізації, що проводиться під тиском при 160-170 °С до моменту t95 % -t100 % (який визначали шляхом вимірювання на вискозиметрі з пуансоном відповідно до стандарту ASTM D 5289-12/ISO 6502), виготовляли зразки для випробувань.

Загальний спосіб приготування гумових сумішей і одержання їх вулканізацій описаний в довіднику "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, вид-во Hanser Verlag, 1994.

Гумотехнічні властивості досліджували за допомогою методів, наведених в таблиці 5. Результати дослідження гумотехнічних властивостей представлені в таблиці 6.

Таблиця 5

Випробування фізичних властивостей	Стандарт/технічні умови
В'язкопружні властивості вулканізату при 70 °С, 1,0 Гц Коефіцієнт діелектричних втрат tg δ при подовженні на 10 %	Аналізатор перероблюваності нафтових гумових сумішей (АПГС), відповідно до стандарту ASTM D6601, реєстрація значень в ході другого циклу зміни величини деформації (англ. "strain sweeper", циклічну зміну величини деформації з подовженням на 1-100 %)

Таблиця 6

	Суміш 15	Суміш 16	Суміш 17	Суміш 18	Суміш 19
tg δ (10 %), АПГС	0,214	0,221	0,223	0,183	0,187

Таблиця 6 (продовження)

	Суміш 20 за винах.	Суміш 21 за винах.	Суміш 22 за винах.	Суміш 23 за винах.	Суміш 24 за винах.
tg δ (10 %), АПГС	0,152	0,152	0,149	0,172	0,160

Таблиця 6 (продовження)

	Суміш 25 за винах.	Суміш 26 за винах.	Суміш 27 за винах.	Суміш 28 за винах.	Суміш 29 за винах.
tg δ (10 %), АПГС	0,161	0,165	0,159	0,161	0,169

Таблиця 6 (продовження)

	Суміш 30 за винах.	Суміш 31 за винах.	Суміш 32 за винах.	Суміш 33 за винах.	Суміш 34 за винах.
tg δ (10 %), АПГС	0,159	0,155	0,166	0,177	0,150

Таблиця 6 (продовження)

	Суміш 35 за винах.	Суміш 36 за винах.
tg δ (10 %), АПГС	0,160	0,169

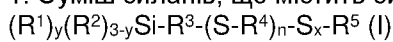
5 Часткова заміна реагуючого з каучуком силану на другий силан призводить в запропонованих у винаході гумових сумішах до зменшення їх опору коченню (коефіцієнт діелектричних втрат tg δ при подовженні на 10 %, виміряний при 70° С) в зіставленні з порівняльними гумовими сумішами.

I і силанів формули II.

10

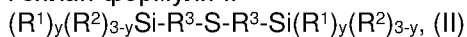
#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Суміш силанів, що містить силан формули I



15

і силан формули II



де

20 R<sup>1</sup> мають однакові або різні значення і являють собою C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>алкоксигрупи, феноксигрупу, C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>циклоалкоксигрупи або групу простого алкілового полієфіру -O-(R<sup>6</sup>-O)<sub>r</sub>-R<sup>7</sup>, де R<sup>6</sup> мають однакові або різні значення і являють собою розгалужену або нерозгалужену, насичену або ненасичену, аліфатичну, ароматичну або змішану аліфатично-ароматичну двовалентну вуглеводневу групу з C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, r означає ціле число від 1 до 30, а R<sup>7</sup> означає незаміщені або заміщені, розгалужені або нерозгалужені одновалентні алкільні, алкенільні, арильні або аралкільні групи,

25 R<sup>2</sup> мають однакові або різні значення і являють собою C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>арильні групи, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>алкільні групи, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>алкенільну групу, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>аралкільну групу або галоген,

R<sup>3</sup> мають однакові або різні значення і являють собою розгалужену або нерозгалужену, насичену або ненасичену, аліфатичну, ароматичну або змішану аліфатично-ароматичну двовалентну вуглеводневу групу з C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>,

30 R<sup>4</sup> мають однакові або різні значення і являють собою розгалужену або нерозгалужену, насичену або ненасичену, аліфатичну, ароматичну або змішану аліфатично-ароматичну двовалентну вуглеводневу групу з C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>,

x означає ціле число від 1 до 10,

35 при цьому, в тому разі, коли x означає 1, R<sup>5</sup> являє собою групу -C(=O)-R<sup>8</sup>, де R<sup>8</sup> являє собою водень, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>алкільну групу, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>арильну групу, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>алкенільну групу або C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>аралкільну групу і n означає 0, 1, 2 або 3, а в тому разі, коли x означає ціле число від 2 до 10, R<sup>5</sup> являє собою -(R<sup>4</sup>-S)<sub>n</sub>-R<sup>3</sup>-Si(R<sup>1</sup>)<sub>y</sub>(R<sup>2</sup>)<sub>3-y</sub> і n означає 1, 2 або 3, і

у мають однакові або різні значення і являють собою 1, 2 або 3,

40 при цьому молярне співвідношення між силаном формули I і силаном формули II складає від 20:80 до 90:10.

2. Суміш силанів за п. 1, яка **відрізняється** тим, що n означає 1.

3. Суміш силанів за п. 2, яка **відрізняється** тим, що силан формули I являє собою (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-C(=O)-CH<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-C(=O)-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> або (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-C(=O)-C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>, а силан формули II являє

собою  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

4. Суміш силанів за п. 1, яка **відрізняється** тим, що молярне співвідношення між силаном формули I і силаном формули II складає від 35:65 до 90:10.

5. Спосіб приготування суміші силанів за п. 1, який **відрізняється** тим, що силан формули I

$(\text{R}^1)_y(\text{R}^2)_{3-y}\text{Si}-\text{R}^3-(\text{S}-\text{R}^4)_n-\text{S}_x-\text{R}^5$  (I)

і силан формули II

$(\text{R}^1)_y(\text{R}^2)_{3-y}\text{Si}-\text{R}^3-\text{S}-\text{R}^3-\text{Si}(\text{R}^1)_y(\text{R}^2)_{3-y}$ , (II)

де  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $n$ ,  $x$  і  $y$  мають зазначені вище значення, змішують між собою в молярному співвідношенні від 15:85 до 90:10.

6. Спосіб за п. 5, який **відрізняється** тим, що  $n$  означає 1.

7. Спосіб за п. 5, який **відрізняється** тим, що молярне співвідношення між силаном формули I і силаном формули II складає від 35:65 до 90:10.

8. Спосіб за п. 5, який **відрізняється** тим, що силан формули I являє собою  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ ,  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ ,  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_7\text{H}_{15}$  або  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ , а силан формули II являє собою  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ .