



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 82043

(13) C2

(51) МПК (2006)

C08J 5/00

C01B 33/18 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 9/00

C08L 21/00

C09C 1/28

C09C 1/40

C09C 3/12

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

(54) НАПОВНЮВАЧ ДЛЯ КАУЧУКОВИХ СУМІШЕЙ, СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

1

2

(21) 2002053772

(22) 07.05.2002

(24) 11.03.2008

(31) 101 22 269.6

(32) 08.05.2001

(33) DE

(72) КОРТ КАРСТЕН, ЛУГІНСЛАНД ХАНС-
ДЕТЛЕФ, ХАССЕ АНДРЕ, КІФЕР ІНГО, ХАЙДЛАС
ЮРГЕН

(73) ДЕГУССА АГ

(56) SU, 857170, A, 23.08.1981

SU, 1247383, A1, 30.07.1986

US, 889678, A, 15.12.1981

RU, 2079502, C1, 20.05.1997

US, 5663394, A, 02.09.1997

EP, 0785206, A1, 23.07.1997

US, 4099981, A, 11.07.1978

US, 3997356, A, 14.12.1976

(57) 1. Наповнювач для каучукових сумішей, який одержують шляхом модифікації силікатного наповнювача або крохмалю в стисненому газі принаймні однією кремнієорганічною сполукою.

2. Наповнювач за п. 1, який відрізняється тим, що містить у собі кремнієорганічну сполуку у кількості 0,1-50,0 мас. %.

3. Спосіб одержання наповнювача за п. 1, який відрізняється тим, що принаймні один силікатний наповнювач або крохмаль модифікують у стисненому газі принаймні однією кремнієорганічною сполукою.

4. Спосіб одержання наповнювача за п. 3, який відрізняється тим, що тиск під час реакції модифікації рівний від 1 до 500 бар.

5. Спосіб одержання наповнювача за п. 3, який відрізняється тим, що температура дорівнює від 0 до 300 °C.

6. Спосіб одержання наповнювача за п. 3, який відрізняється тим, що використані

кремнієорганічні сполуки в стисненому газі не розчиняються, розчиняються частково або розчиняються повністю.

7. Спосіб одержання наповнювача за п. 3, який відрізняється тим, що тиск під час обробки на різних стадіях залишають незмінним протягом 5-720 хв., а наповнювач в цей час розчиняють в стисненому газі шляхом розмішування у ньому або шляхом протікання наповнювача крізь нього.

8. Спосіб одержання наповнювача за п. 3, який відрізняється тим, силікатний наповнювач або крохмаль та кремнієорганічну сполуку безперервно розмішують спеціальним змішувальним агрегатом.

9. Спосіб одержання наповнювача за п. 3, який відрізняється тим, що як змішувальний агрегат використовують підйомну мішалку, лопатеву мішалку, мішалку з прямими лопатями, мішалку з перфорованими лопатями, хрестоподібну лопатеву мішалку, анкерну мішалку, решіткову мішалку, лопатковий валок, пропелерну мішалку, шнекову мішалку, турбінну мішалку, дискову мішалку, планетарну мішалку, вовчковий змішувач або мішалку з імпером.

10. Спосіб одержання наповнювача за п. 3, який відрізняється тим, що силікатний наповнювач або крохмаль та кремнієорганічну сполуку спочатку перемішують, відповідно вони вступають у контакт, а потім в стисненому стані змішують з даним газом.

11. Спосіб одержання наповнювача за п. 3, який відрізняється тим, силікатний наповнювач або крохмаль спочатку в стисненому стані змішують з даним газом, відповідно вони вступають в контакт і тільки потім домішують кремнієорганічну сполуку.

12. Спосіб одержання наповнювача за п. 3, який відрізняється тим, що кремнієорганічну сполуку спочатку в стисненому стані змішують з даним

(13) C2

(11) 82043

(19) UA

газом, відповідно вони вступають у контакт, і тільки потім домішують відповідний силікатний наповнювач або крохмаль.

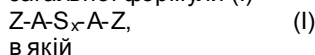
13. Спосіб одержання наповнювача за п. 3, який **відрізняється** тим, що процес виготовлення при контакті з зовнішньою модифікацією силікатного наповнювача або крохмалю включає етапи розрідження та послаблення тиску шляхом відділення стисненого газу від кінцевого продукту.

14. Спосіб одержання наповнювача за п. 3, який **відрізняється** тим, що етапи розрідження та послаблення тиску проводять менше ніж за 10 хв.

15. Спосіб одержання наповнювача за п. 3, який **відрізняється** тим, що етапи розрідження та послаблення тиску проводять від 10 хв. до 180 хв.

16. Спосіб одержання наповнювача за п. 3, який **відрізняється** тим, що етапи розрідження та послаблення тиску проводять при температурі від 1 до 300 °C.

17. Спосіб одержання наповнювача за п. 3, який **відрізняється** тим, що як кремнієорганічну сполуку використовують кремнієорганічну сполуку загальної формули (I)



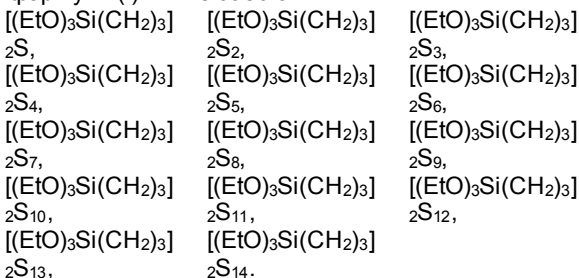
в якій

х означає від 1 до 12,

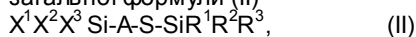
Z означає $SiX^1X^2X^3$ та

X^1, X^2, X^3 незалежно один від одного можуть означати водень (H), галоген або гідрокси (-OH), алкіл-, залишок алкенової кислоти або заміщений алкіл-, переважно залишок алкенової кислоти, лінійний або розгалужений ланцюг вуглеводню з 1-6 атомами вуглецю, залишок циклоалкану з 5-12 атомами вуглецю, залишок бензили або залишок фенілу, заміщеного галогеном або алкілом, алкоксигрупи, з лінійним або розгалуженим ланцюгом вуглеводню з (C_1-C_6) -атомами, циклоалкоксигрупу з (C_5-C_{12}) -атомами, феноксигрупу, заміщену галогеном або алкілом, або бензилоксигрупу, A є (C_1-C_{16}) розгалуженою або нарозгалуженою, насиченою або ненасиченою, аліфатичною, ароматичною або змішаною аліфатичною/ароматичною двовалентною вуглеводневою групою.

18. Спосіб одержання наповнювача за п. 17, який **відрізняється** тим, що кремнієорганічна сполука формули (I) являє собою



19. Спосіб одержання наповнювача за п. 3, який **відрізняється** тим, що як кремнієорганічну сполуку використовують кремнієорганічну сполуку загальної формули (II)



в якій

X^1, X^2, X^3 та A мають незалежно один від одного таке саме значення, як і в формулі (I),

R^1, R^2, R^3 відповідно є незалежними один від одного та являють собою (C_1-C_{16}) алкіл, (C_1-C_{16}) алкокси, (C_1-C_{16}) галоалкіл, арил, (C_7-C_{16}) аралкіл, H, галоген або $X^1X^2X^3Si-A-S$.

20. Спосіб одержання наповнювача за п. 3, який **відрізняється** тим, що як кремнієорганічну сполуку використовують органічну кремнієорганічну сполуку загальної формули (III)

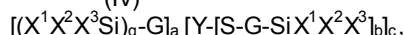
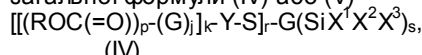


в якій

X^1, X^2, X^3 мають незалежно один від одного таке саме значення, як і в формулі (I), та Alk є лінійним, розгалуженим або циклічним (C_1-C_{18}) алкілом, (C_1-C_5) алкокси, галогеном, гідрокси, нітрилом, тіолом, (C_1-C_4) галоалкілом, $-NO_2$, (C_1-C_8) тіоалкілом, $-NH_2$, $-NHR^1$, $-NR^1R^2$, алкенілом, аліл-, вініл-, арил або (C_7-C_{16}) аралкілом.

21. Спосіб одержання наповнювача за п. 20, який **відрізняється** тим, що кремнієорганічна сполука формули (III) відповідає $(MeO)_3Si-(CH_2)_3-H$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-H$, $(MeO)_3Si-C(CH_3)_3$, $(EtO)_3Si-C(CH_3)_3$, $(MeO)_3Si-(CH_2)_8-H$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_8-H$, $(MeO)_3Si-(CH_2)_{16}-H$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_{16}-H$, $Me_3Si-OMe$, $Me_3Si-OEt$, Me_3Si-Cl , Et_3Si-Cl , $(MeO)_3Si-CH=CH_2$, $(EtO)_3Si-CH=CH_2$, $(Me_3Si)_2N-C(O)-H$ або $(Me_3Si)_2N-H$.

22. Спосіб одержання наповнювача за п. 3, який **відрізняється** тим, що як кремнієорганічну сполуку використовують кремнієорганічну сполуку загальної формули (IV) або (V)



в якій

Y являє собою полівалентний фрагмент вигляду $(Q)_zD(=E)$, а також:

p має значення від 0 до 5, r має значення від 1 до 3, z має значення від 0 до 2, q має значення від 0 до 6, a має значення від 0 до 7, b має значення від 1 до 3, j має значення від 0 до 1, але, коли $r=1$, також часто може бути 0, c має значення від 1 до 6, переважно від 1 до 4, s має значення від 1 до 3, k має значення від 1 до 2, за умови, що

(1) якщо (D) є вуглецем, сіркою або сульфонілом, вважають, що $a+b=2$ та $k=1$,

(2) якщо (D) є атом фосфору, вважають, що $a+b=3$ у той час, коли $c \geq 1$ та $b=1$, де $a=c+1$,

(3) якщо (D) є атом фосфору, то $k=2$,

Y являє собою полівалентні фрагменти вигляду $(Q)_zD(=E)$, бажано $-C(=NR)-$,

$-SC(=NR)-$, $-SC(=O)-$, $(-NR)C(=O)-$, $(-NR)C(=S)-$, $-OC(O)-$, $-OC(=S)-$, $-C(O)-$, $-SC(=S)-$, $-C(=S)-$, $-S(=O)-$,

$-S(=O)_2-$, $-OS(=O)_2-$, $(-NR)S(=O)_2-$, $-SS(=O)-$, $-OS(=O)-$, $(NR)S(=O)-$, $-SS(O)_2-$, $(-S)_2P(O)-$, $(-S)P(=O)-$, $-P(=O)(-)_2$, $(-S)_2P(=S)-$, $(-S)P(=S)-$, $-P(=S)(-)_2$,

$(-NR)_2P(=O)-$, $(-NR)(-S)P(O)-$, $(-O)(-NR)P(=O)-$, $(-O)(-S)P(=O)-$, $(-O)_2P(=O)-$, $(-O)P(=O)-$, $(-NR)P(=O)-$, $(-NR)_2P(=S)-$, $(-NR)(-S)P(=S)-$, $(-O)(-NR)P(=S)-$, $(-O)(-S)P(=S)-$, $(-O)_2P(=S)-$, $(-O)P(=S)-$ або $(-NR)P(=S)-$,

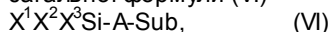
у кожній з цих груп атом (D) подвійно зв'язаний з гетероатомом (E), який з іншого боку зв'язаний з атомом сірки (S), який за допомогою групи (G) зв'язаний з атомом кремнію (Si), і Q являє собою кисень, сірку або $(-NR)-$,

R^1 незалежно один від одного означає Н, прямий, циклічний або розгалужений алкільний ланцюг, за необхідності алкільні ланцюги містять ненасичені частини, такі як подвійні зв'язки (алкени), потрійні зв'язки (алкіни) або також алкілароматичні вуглеводні (аралкіл) або ароматичні вуглеводні та мають таке саме значення, як у формулі (II),

G означає незалежно від інших замісників водень, прямий, циклічний або розгалужений алкільовий ланцюг з (C_{1-18}), за необхідності алкільні ланцюги можуть містити ненасичену частину, таку як подвійні зв'язки (алкени), потрійні зв'язки (алкіни) або також алкілароматичні вуглеводні (аралкіл) або ароматичні вуглеводні,

якщо в формулі (IV) $p = 0$, то G переважно являє собою водень (H), G не відповідає структурі α , β -ненасиченого фрагмента, який зв'язаний з γ -фрагментом, таким чином, що утворюється α , β -ненасичений тіокарбонільний фрагмент, X^1 , X^2 та X^3 відповідно незалежно один від одного мають значення, як у формулі (I).

23. Спосіб одержання наповнювача за п. 3, який відрізняється тим, що як кремнієорганічну сполуку використовують кремнієорганічну сполуку загальної формули (VI)



причому X^1 , X^2 , X^3 та A відповідно незалежно один від одного мають значення згідно з формулою (I) та Sub є -SH, -Cl, -Br, -I, -NH₂, -NH(A-SiX¹X²X³), -N(A-SiX¹X²X³)₂, -NH-CH₂-CH₂-NH₂, NH-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH₂, NHEt, NEt₂, NH(C₄H₉), O-C(O)-CMe=CH₂, O-CH₂-(CH-O-CH₂) або -SCN.

24. Спосіб одержання наповнювача за п. 23, який відрізняється тим, що кремнієорганічна сполука формули (VI) відповідає (MeO)₃-Si-(CH₂)₃-SH, (EtO)₃-Si-(CH₂)₃-SH, (C₃H₇O)₃-Si-(CH₂)₃-SH, (MeO)₃-Si-(CH₂)₃-Cl, (EtO)₃-Si-(CH₂)₃-Cl, (C₃H₇O)₃-Si-(CH₂)₃-Cl, [(MeO)₃-Si-(CH₂)₃]₂NH, [(EtO)₃-Si-(CH₂)₃]₂NH, [(C₃H₇O)₃-Si-(CH₂)₃]₂NH, (MeO)₃-Si-(CH₂)₃-NH₂, (EtO)₃-Si-(CH₂)₃-NH₂, (C₃H₇O)₃-Si-(CH₂)₃-NH₂, (MeO)₃-Si-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH₂, (EtO)₃-Si-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH₂, (C₃H₇O)₃-Si-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH₂, (MeO)₃-Si-(CH₂)₃-O-C(O)-CMe=CH₂, (EtO)₃-Si-(CH₂)₃-O-C(O)-CMe=CH₂, (C₃H₇O)₃-Si-(CH₂)₃-O-C(O)-CMe=CH₂, (MeO)₃-Si-(CH₂)₃-O-CH₂-(CH-O-CH₂), (EtO)₃-Si-(CH₂)₃-O-CH₂-(CH-O-CH₂), (C₃H₇O)₃-Si-(CH₂)₃-O-CH₂-(CH-O-CH₂), (MeO)₃-Si-(CH₂)₃-SCN, (EtO)₃-Si-(CH₂)₃-SCN або (C₃H₇O)₃-Si-(CH₂)₃-SCN.

25. Спосіб одержання наповнювача за п. 3, який відрізняється тим, що використовують олігомер

або співолігомер кремнієорганічної сполуки формул I-VI.

26. Спосіб одержання наповнювача за п. 3, який відрізняється тим, що силікатний наповнювач або крохмаль є натуральним і/або синтетичним наповнювачем.

27. Спосіб одержання наповнювача за п. 3, який відрізняється тим, що як силікатний наповнювач або крохмаль застосовують одну або декілька речовин із: каоліну, кізельгуру, слюди, діатомової землі, глини, тальку, воластоніту, силікату, серед іншого у формі скловолокон або склотканин, цеоліту, оксиду алюмінію, гідроксиду алюмінію або тригідрату алюмінію, силікату алюмінію, силікату, осащеної або пірогенної кремнієвої кислоти з ВЕТ-поверхнею (що визначена за газоподібним азотом) від 1 до 1000 м²/г, оксиду цинку, оксиду бору, оксиду магнію, натурального або модифікованого крохмалю, целюлози, амілози, амілопектину, ацетату целюлози, мальтози, целобіози, лактози, сахарози, рафінози, глікогену, пектину, хітину, натурального або модифікованого протеїну або оксиду перехідного металу.

28. Спосіб одержання наповнювача за п. 3, який відрізняється тим, що як стиснений газ використовують двооксид вуглецю, гелій, азот, монооксид діазоту, гексафторид сірки, газоподібні алкани з від 1 до 5 C-атомами, газоподібні алкени з від 2 до 4 C-атомами, газоподібні алкіни, газоподібні дієни, газоподібні фторвуглеводні, хлорвуглеводні і/або хлорфторвуглеводні або їх замінишки, або аміак, а також суміш цих компонентів.

29. Спосіб одержання наповнювача за п. 28, який відрізняється тим, що стиснений газ являє собою двооксид вуглецю.

30. Каучукові суміші, які відрізняються тим, що містять у собі каучук та наповнювач за п. 1.

31. Каучукові суміші за п. 30, які відрізняються тим, що містять у собі осащену кремнієву кислоту і/або сажу, і/або інші каучукові допоміжні засоби.

32. Застосування каучукових сумішей за п. 30 або 31 для виготовлення формованих виробів.

33. Застосування каучукових сумішей за п. 30 або 31 для виготовлення пневматичних шин для легкових автомобілів та вантажівок, бігових доріжок, протекторів для легкових автомобілів та вантажівок, оболонок для кабелів, шлангів, привідних пасів, конвеєрів, вальцювального покриття, шин для велосипедів та мотоциклів та їх частин, підошви для взуття, ущільнювальних кілець, профілів і амортизуючих елементів.

Винахід стосується силанмодифікованого біополімерного, біолігомерного, оксидного або силікатного наповнювача, способу його виготовлення та його застосування.

Відомо, що оксидні або силікатні сполуки обробляють сполукою органічного кремнію для того, щоб ця обробка посилила зв'язок між неорганічним наповнювачем та використовуваним органічним полімером у посилених наповнювачах

еластомерах і тим самим покращила властивості наповнювачів у полімерах.

З [DE 2141159, DE 2212239 та US 3,978,103] відомо використання кремнієорганічних сполук, які містять сірку, такі як біс-(3-триетоксилілпропіл)тетрасульфат або 3-меркаптопропілтриетоксилан як агент, який містить силан, або посилюючу добавку в оксидно

наповнених каучукових сумішах для протекторів та інших частин автомобільних шин.

Застосування меркаптосиланів в каучукових сумішах для протекторів шин відоме з [FR-A 152.094.859].

Щоб уникнути значних проблем при обробці меркаптосиланом, наприклад передвипалу, випалу та пластичних якостей, як реактив взаємодії частин шин використовують в основному полісульфідні органосилани, такі, наприклад, як біс-(3-триетоксилпропіл)тетрасульфат або біс-(3-триетоксилпропіл)дисульфат [DE 2542534, DE2405758, DE19541404, DE19734295], які пропонують компроміс для наповненої кремнієвою кислотою вулканізації по відношенню до безпеки вулканізації, просте виготовлення та підсилюючу міць. Додавання в невулканізовані полімерні суміші відповідних добавок, особливо органосиланів та немодифікованих наповнювачів може відбуватися різними шляхами.

Способи *in-situ* містять сумісний процес змішування наповнювачів, таких як сажа та кремнієва кислота, органосилани та полімери.

Способи *ex-situ* містять модифікацію наповнювача з відповідним органосиланом або суміші різних органосиланів перед тим, як змішують наповнювач з полімером.

Відомо, що за допомогою розчинення кремнійорганічної сполуки в органічному розчиннику, а також обробці наповнювачів, наприклад глини, поверхні наповнювачів можуть бути модифіковані [US PS-3 227 675].

Сьогодні особливо велику роль відіграє рідке дозування (US 3,997,356) або дозування активного наповнювача через утворену фізичну суміш із органосилану та наповнювача [DE 3314742, US 4 076 550]. Недоліками цих термічно необроблених сумішей є стійкість підшипників та до того ж сталість властивостей продуктів.

В [US-PS 4,151,154] описано оксидні силікатні наповнювачі, поверхні яких піддають обробці двома різними типами кремнійорганічних сполук. Оксидні частинки до того ж обробляють так, що вони показують велику спорідненість до води та також легко розподіляються в водних системах.

З [US PS-35,67,680] відома модифікація суспендованого у воді каоліну з різними силанами. Проте описані кремнійорганічні сполуки для модифікації в необхідній кількості є водорозчинними, так що в цьому випадку обробка наповнювача може відбуватися з водного розчинника.

В [US 4 044 037] описані арилполісульфіди та з цими сполуками мінеральні наповнювачі, які додають до каучукових сумішей. Виготовлення відбувається у водній/спиртовій суміші, яка містить від 99,9 до 80мас.% спирту.

Далі з [EP-PS 01 26 871] відомий спосіб, при якому модифікують поверхні силікатних наповнювачів за допомогою водної емульсії водонерозчинних кремнійорганічних сполук.

Відомі *ex-situ* модифіковані з силаном наповнювачі мають недолік в тому, що динамічні властивості резини є гіршими, ніж *in-situ* змішані з наповнювачами або силанами. У випадку з

наповнювачами з великими специфічними поверхнями або з високою структурою поверхні просочення не є гомогенним, а набагато більш обмеженим на тонкому шарі поверхні та із-за цього незадовільним.

Відомі способи модифікування наповнювачів для гумових та пластмасових застосувань з поверхневими активними силанами або їхніх сумішей базуються на використанні води, органічних розчинників або прямого розбризкування кремнійорганічної сполуки на поверхню наповнювача з наступною температурною реакцією. Водонерозчинні, типові каучукові силани можна додавати тільки в розчинник, який базується на вуглеводні, який є більш шкідливим для здоров'я та екологічним.

Задачею даного винаходу є виготовлення силанмодифікованого біополімерного, біоолігомерного, оксидного або силікатного наповнювача, який має покращений розподіл поверхні з відповідними каучуково реактивними силанами, та при цьому має порівняно динамічні властивості в каучуку, які відомі при *in-situ* виготовленні сумішей силан-наповнювачів та покращені динамічні властивості, які відомі при *ex-situ* виготовленні суміші силан-наповнювачів каучуку.

Наступною задачею даного винаходу є спосіб модифікації біополімерних, біоолігомерних, оксидних або силікатних наповнювачів з силанами, при якому реакцію модифікації не проводять у воді або органічному розчиннику.

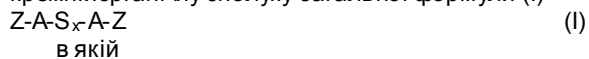
Предметом винаходу є силанмодифікований біополімерний, біоолігомерний, оксидний або силікатний наповнювач, який може бути одержаний при взаємодії принаймні одного біополімерного, біоолігомерного, оксидного або силікатного наповнювача в стисненому газі принаймні з одним силаном. Силанмодифікований біополімерний, біоолігомерний, оксидний або силікатний наповнювач може мати ВЕТ-поверхню від 0,5м²/г до 500м²/г, переважно від 5 до 250м²/г.

Силанмодифікований біополімерний, біоолігомерний, оксидний або силікатний наповнювач може містити силан від 0,1 до 50,0мас.%, переважно від 1,0 до 25,0мас.%, більш переважно від 1,0 до 9,0мас.%.

Силан може бути хімічно і/або фізично зв'язаним з поверхнями наповнювачів.

Наступним предметом даного винаходу є спосіб одержання силанмодифікованого біополімерного, біоолігомерного, оксидного або силікатного наповнювача, який відрізняється тим, що заміщують принаймні один біополімерний, біоолігомерний, оксидний або силікатний наповнювач в стисненому газі принаймні одним силаном.

Як силан можна використовувати кремнійорганічну сполуку загальної формули (I)



в якій

x є числом від 1 до 12, переважно від 1 до 8, більш переважно від 2 до 6, Z дорівнює SiX¹X²X³ та

X^1 , X^2 , X^3 незалежно один від одного можуть означати водень (-H),

галоген або гідроксид (-OH),

алкіл, переважно метил, етил або залишок алкенілової кислоти, наприклад ацетокси-R- $(C=O)O-$,

або заміщений алкіл, або залишок алкенової кислоти, наприклад оксимато - $R^1_2C=NO-$,

лінійний або розгалужений вуглеводневий ланцюг з 1-6 атомами вуглецю,

залишок циклоалкану з 5-12 атомами вуглецю,

залишок бензилу або залишок фенолу, заміщеного галогеном або алкілом,

алкоксигрупи, переважно (C_1-C_4) алкокси, більш переважно метокси або етокси, з лінійним або розгалуженим ланцюгом вуглеводню з (C_{1-6}) атомами,

циклоалкоксигрупу з (C_5-C_{12}) -атомами,

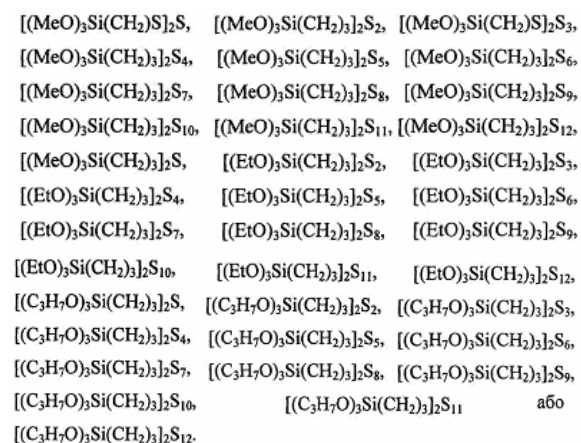
феноксигрупу, заміщену галогеном або алкілом, або бензилоксигрупу,

А являє собою (C_1-C_{16}) , переважно (C_1-C_4) , розгалужену або нерозгалужену,

насичену або ненасичену, аліфатичну, ароматичну або змішано аліфатичну/ароматичну двовалентну вуглеводневу групу.

А може бути лінійною або розгалуженою та може містити як насичені, так і ненасичені сполуки. А може мати різні замісники, наприклад, -CN, галогени, наприклад -Cl, -Br або -F, -OH, алкоксиди -OR¹ або -O-(C=O)-R¹. Як А можна застосовувати у переважному варіанті CH_2 , CH_2CH_2 , $CH_2CH_2CH_2$, $CH_2CH(CH_3)$, $CH_2CH_2CH_2CH_2$, $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2$, $CH_2CH(CH_3)CH_2$, $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$, $CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$, $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2$, $CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)$ або $CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)$.

Як силан загальної формули (I) можна застосовувати наприклад такі сполуки:



Як силан можна використовувати сполуки, описані в [DE 198 44 607].

Як силан можна використовувати кремнійорганічні сполуки загальної формули (II)



в якій

X^1 , X^2 , X^3 та А незалежно один від одного мають теж саме значення, як у формулі (I),

R^1 , R^2 , R^3 відповідно є незалежними один від одного та

означають (C_1-C_{16}) алкіл, переважно (C_1-C_4)

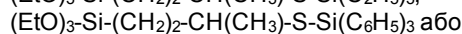
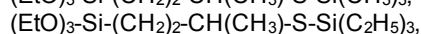
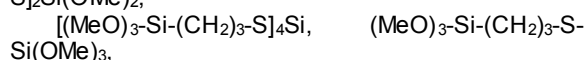
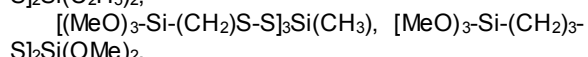
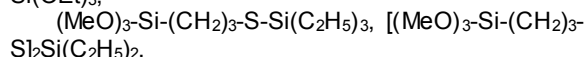
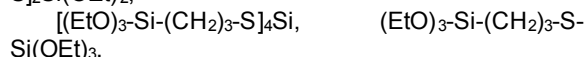
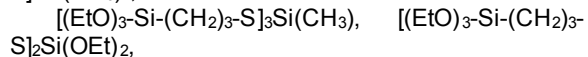
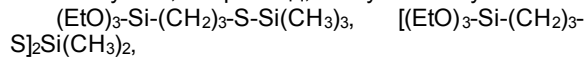
алкіл, більш переважно метил- та етил-

(C_1-C_{16}) алкокси, переважно (C_1-C_4) алкокси,

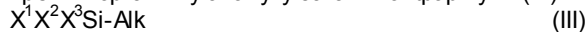
більш переважно метокси та етокси,

(C_1-C_{16}) галоалкіл, арил, (C_7-C_{16}) аралкіл, Н, галоген або $X^1X^2X^3Si-A-S-$.

Як силан загальної формули (II) можна застосовувати, наприклад, наступні сполуки:



Як силан можна застосовувати кремнійорганічну сполуку загальної формули (III):



в якій

X^1 , X^2 , X^3 незалежно один від одного мають теж саме значення, як у формулі (I) та

Алк являє собою нерозгалужений ланцюг, розгалужений або циклічний (C_1-C_{18}) алкіл, наприклад, метил-, етил-, н-пропіл, н-бутил, н-пентил, н-гексил, ізопропіл, або трет.-бутил,

(C_1-C_5) алкокси, наприклад, метокси, етокси, пропокси, бутокси, ізопропокси, ізобутокси або пентокси, галоген, наприклад фтор, хлор, бром або йод, гідроксид, тіол, нітрil, (C_1-C_4) галоалкіл, -NO₂, (C_1-C_8) тіоалкіл, -NH₂, -NHR¹, -NR¹R², алкеніл, аліл-, вініл-, арил або (C_7-C_{16}) аралкіл.

Під позначенням алкеніл- можуть об'єднуватися вінілова група та прямолінійні, розгалужені або циклічні фрагменти, які можуть містити одну або більше подвійних сполук вуглеводню.

Під позначенням циклічний алкіл- або алкенілфрагменти можуть об'єднуватися як моноциклічні, так і біциклічні або поліциклічні структури, а також циклічні структури, які забезпечені алкіловими замісниками, наприклад, норборніл-, норборненіл-, етилнорборніл-, етилнорборненіл-, етилциклогексил-, етилциклогексеніл-, або циклогексилциклогексил-групами.

Під арилом можна розуміти феноли, біфеніли або інші бензоїдні сполуки, які в даному випадку заміщені (C_1-C_3) алкілом-, (C_1-C_3) алкокси-, галогеном-, гідрокси- або гетероатомами, такими як NR¹R²OR¹, PR¹R²R³, SH або SR¹.

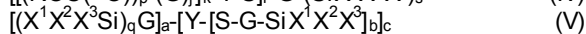
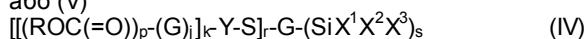
Аралкіли можуть бути вище зазначеними арилами, які пов'язані через (C_1-C_6) алкільний ланцюг, який зі свого боку може бути заміщений (C_1-C_3) алкілом-, (C_1-C_3) алкокси- або галогеном, з відповідним атомом кремнію або атомом сірки, або з ними обома. Якщо арильна група має

гетероатом, як О або S, то (C₁-C₆) алкільний ланцюг може також бути зв'язаний через гетероатом з атомом кремнію і/або атомом сірки.

Як силан загальної формули (III) можна використовувати, наприклад, наступні сполуки:

(EtO)₃-Si-(CH₂)₃-H, (MeO)₃-Si-(CH₂)₃-H, (EtO)₃-Si-(CH₂)₈-H,
(MeO)₃-Si-(CH₂)₈-H, (EtO)₃-Si-(CH₂)₁₆-H, (MeO)₃-Si-(CH₂)₁₆-H,
(Me)₃Si-(OMe), ((Et)₃Si-(OMe), (C₃H₇)₃Si-(OMe), (C₆H₅)₃Si-(OMe),
(Me)₃Si-(OEt), ((Et)₃Si-(OEt), (C₃H₇)₃Si-(OEt), (C₆H₅)₃Si-(OEt),
(Me)₃Si-(OC₃H₇), ((Et)₃Si-(OC₃H₇), (C₃H₇)₃Si-(OC₃H₇),
(C₆H₅)₃Si-(OC₃H₇), (Me)₃SiCl, ((Et)₃SiCl, (C₃H₇)₃SiCl, (C₆H₅)₃SiCl,
Cl₃-Si-CH₂-CH=CH₂, (MeO)₃-Si-CH₂-CH=CH₂, (EtO)₃-Si-CH₂-CH=CH₂,
Cl₃-Si-CH=CH₂, (MeO)₃-Si-CH=CH₂, або (EtO)₃-Si-CH=CH₂.

Як силан можна використовувати кремнійорганічну сполуку загальної формули (IV) або (V)



в якій Y означає полівалентні види (Q)_zD(=E), і де:

p має значення від 0 до 5, r має значення від 1 до 3, z має значення від 0 до 2, q має значення від 0 до 6, a має значення від 0 до 7, b має значення від 1 до 3, j має значення від 0 до 1, але може бути, якщо r=1 також часто може бути 0, c є від 1 до 6, бажано від 1 до 4, t є від 0 до 5, s є від 1 до 3, k є від 1 до 2, за умови, що (1) у випадку (D) є вуглець, сірка або сульфоніл, вважається, що a+b=2 та k=1, (2) у випадку (D) є атом фосфору, вважається, що a+b=3 у той час, коли c>1 та b=1, де a є +1, (3) у випадку (D) є атом фосфору, вважається, що k=2, є, Y являє собою полівалентні види (Q)_zD(=E), переважно

-C(=NR)-, -SC(=NR)-, -SC(=O)-, (-NR)C(=O)-, (-NR)C(=S)-, -OC(=O)-, -OC(=S)-, -C(=O)-, -SC(=S)-, -C(=S)-, -S(=O)-, -S(=O)₂-, -OS(=O)₂-, (-NR)S(=O)₂-, -SS(=O)-, -OS(=O)-, (NR)S(=O)-, -SS(=O)₂-, (-S)₂P(=O)-, (-S)P(=O)-, -P(=O)(-)-, (-S)₂P(=S)-, (-S)P(=S)-, -P(=S)(-)-, (-NR)₂P(=O)-, (-NR)(-S)P(=O)-, (-O)(-NR)P(=O)-, (-OX-S)P(=O)-, (-O)₂P(=O)-, (-O)P(=O)-, (-NR)P(=O)-, (-NR)₂P(=S)-, (-NR)(-S)P(=S)-, (-O)(-NR)P(=S)-, (-O)(-S)P(=S)-, (-O)₂P(=S)-, (-O)P(=S)-, або (-NR)P(=S)-,

у кожній із цих груп атом (D) подвійно зв'язаний з гетероатомом (E), який з іншого боку пов'язаний з атомом сірки (S), який за допомогою групи (G) зв'язаний з атомом кремнію (Si), R¹ незалежно один від одного N,

позначають прямий, циклічний або розгалужений алкільний ланцюг, переважно (C₁-C₁₈)алкіл, більш переважно (C₁-C₄)алкіл,

у даному випадку алкільні ланцюги містять ненасичені частини, як подвійні зв'язки (алкени), потрійні зв'язки (алкіни) або також алкільні ароматичні вуглеводні (аралкіл) або ароматичні вуглеводні, та мають таке саме значення, як у формулі (II),

G незалежно від інших замісників, водню, означає прямий, циклічний або розгалужений алкільний ланцюг з (C₁-C₁₈), у даному випадку алкільні ланцюги можуть вміщувати ненасичену частину, як подвійні зв'язки (алкени), потрійні зв'язки(алкіни) або також алкільні ароматичні вуглеводні (аралкіл) або ароматичні вуглеводні,

коли r=0 в формулі (IV), то G є переважно водою (H),

G не відповідає структурі α,β-ненасиченого фрагмента, який зв'язаний з

Y -фрагментом, так що з'являється α,β-ненасичений тіокарбонільний фрагмент,

X¹, X² та X³ незалежно один від одного мають значення як у формулі (I).

Індекс r є бажаним від 0 до 2, де X¹, X² або X³ є RO-, наприклад, RC(=O)O-. Особливо бажаним є фрагмент з r=0, X¹, X², наприклад, X³=етокси- та з G=алкіловому скелету, наприклад, заміщений алкільний скелет з C₃ до C₁₂. Принаймні X може не дорівнюватися -R¹.

В (Q)_zD(=E) може Q бути киснем, сіркою або (-NR-), D може бути вуглецем, сіркою, фосфором або сульфонілом, E може бути киснем, сіркою або (=NR¹).

Більш переважними прикладами для функції (-YS-) у формулі (IV) та (V) є:

тіокарбоксилатний складний ефір -C(=O)-S-, дитіокарбоксилатний -C(=S)-S-, тіокарбонатний складний ефір -O-C(=O)-S-, дитіокарбонатний складний ефір -S-C(=O)-S-, тритіокарбонатний складний ефір -S-C(=S)-S-, дитіокарбаматний ефір -N-C(=S)-S-, тіосульфатний ефір -S(=O)₂-S-, тіосульфатний складний ефір -O-S(=O)₂-S-, тіосульфаматний складний ефір (-N-)S(=O)₂-S-, тіосульфінатний складний ефір -C-S(=O)-S-, тіосульфінатний складний ефір -O-S(=O)-S-, тіосульфінатний складний ефір N-S(=O)-S-, тіофосфатний складний ефір P(=O)(O-)₂(S-), дитіофосфатний складний ефір P(=O)(O-)(S-)₂ або P(=S)(O-)₂(S-), тритіофосфатний складний ефір P(=O)(S-)₃ або P(=S)(O-)(S-)₂, тетратіофосфатний складний ефір P(=S)(S-)₃, тіофосфаматний складний ефір -P(=O)(-N-)(S-), дитіофосфаматний складний ефір -P(=S)(-N-)(S-), тіофосфорамідатний складний ефір (-N-)P(=O)(O-)(S-), дитіофосфорамідатний складний ефір (-N-)P(=O)(S-)₂ або (-N-)P(=S)(O-)(S-) або тритіофосфорамідатний складний ефір (-N-)P(=S)(S-)₂.

Як силан загальної формули (IV) або (V) можна, наприклад, використовувати наступні сполуки:

2-триетоксиліл-1-етилтіоацетат, 2-
триметоксиліл-1-етилтіоацетат, 2-
(метилдиметоксиліл)-1-етилтіоацетат, 3-
триметоксиліл-1-пропілтіоацетат,
триетоксилілметилтіоацетат,
триетоксилілметилтіоацетат,
Тріізопропоксилілметилтіоацетат,
Метилдіетоксилілметилтіоацетат,
Метилдиметоксилілметилтіоацетат,
Метилдіізопропоксилілметилтіоацетат,
Диметилетоксилілметилтіоацетат,
Диметилметоксилілметилтіоацетат,

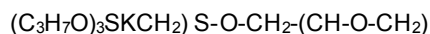
Диметилізопропоксисилілметилтіоацетат, 2-
 Триізопропоксисиліл 1-етилтіоацетат, 2-
 (Метилдіетоксисиліл)-1-етилтіоацетат, 2-
 (Метилдіізопропоксисиліл)-1-етилтіоацетат, 2-
 (Диметилетоксисиліл)-1-етилтіоацетат, 2-
 (Диметилметоксисиліл)-1-етилтіоацетат, 2-
 (Диметилізопропоксисиліл)-1-етилтіоацетат, 3-
 триетоксисиліл-1-пропілтіоацетат, 3-
 триізопропоксисиліл-1-пропілтіоацетат, 3-
 метилдіетоксисиліл-1-пропілтіоацетат, 3-
 метилдіізопропоксисиліл-1-пропілтіоацетат, 1-(2-
 триетоксисиліл-1-етил)-4-тіоацетилциклогесан, 1-(2-
 триетоксисиліл-1-етил)-3-тіоацетилциклогесан, 2-
 триетоксисиліл-5-тіоацетилнорбамен, 2-триетоксисиліл-
 4-тіоацетилнорбамен, 2-(2-триетоксисиліл-1-етил)-5-
 тіоацетилнорбамен, 2-(2-триетоксисиліл-1-етил)-4-
 тіоацетилнорбамен, 1-(1-оксо-2-тіа-5-
 триетоксисилілпеніл)бензойна кислота, 6-
 триетоксисиліл-1-гексилтіоацетат, 1-триетоксисиліл-5-
 гексилтіоацетат, 8-триетоксисиліл-1-октилтіоацетат,
 1-триетоксисиліл-7-октилтіоацетат, 6-триетоксисиліл-1-
 гексилтіоацетат, 1-триетоксисиліл-5-октилтіоацетат,
 8-триметоксисиліл-1-октилтіоацетат, 1-
 триметоксисиліл-7-октилтіоацетат, 10-триетоксисиліл-
 1-децилтіоацетат, 1-триетоксисиліл-9-
 децилтіоацетат, 1-триетоксисиліл-2-бутилтіоацетат,
 1-триетоксисиліл-3-бутилтіоацетат, 1-триетоксисиліл-3-
 метил-2-бутилтіоацетат, 1-триетоксисиліл-3-метил-3-
 бутилтіоацетат, 3-триметоксисиліл-1-
 пропілтіооктоат, 3-триетоксисиліл-1-
 пропілтіопалмітат, 3-триетоксисиліл-1-
 пропілтіооктоат, 3-триетоксисиліл-1-
 пропілтіобензоат, 3-триетоксисиліл-1-пропілтіо-2-
 етилгексаноат, 3-метилдіацетоксисиліл-1-
 пропілтіоацетат, 3-триацетоксисиліл-1-
 пропілтіоацетат, 2-метилдіацетоксисиліл-1-
 етилтіоацетат, 2-триацетоксисиліл-1-етилтіоацетат,
 1-метилдіацетоксисиліл-і-етилтіоацетат або 1-
 триацетоксисиліл-1-етилтіоацетат.

Як силан можна використовувати кремнійорганічну сполуку загальної формули (VI)
 $X^1X^2X^3Si-A-Sub$ (VI)

де X^1 , X^2 , X^3 та A, незалежно один від одного, мають значення за формулою (I) та Sub є -SH, -Cl, -Br, -I, -NH₂, -NHtA-SiX¹X²X³, -N (A-SiX¹X²X³)₂, -NH-CH₂-CH₂-NH₂, NH-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH₂, NHEt, NEt₂, NH(C₄H₉), Q-C(O)-CMe=CH₂, O-CH₂-(CH-O-CH₂) (DS Glymo) або -SCN.

Як силан загальної формули (VI) можна застосовувати, наприклад наступні сполуки:

(MeO)₃Si-(CH₂)₂-Si-Cl, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-SH,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₃-NH₂,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₃-SCN, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-O-
 C(O)CMe=CH₂,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₃-O-CH₂-(CH-O-CH₂), (EtO)₃Si-
 (CH₂)₃-Cl,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-NH₂, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-SH,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-SCN,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-O-C (O) CMe=CH₂, (EtO)₃Si-
 (CH₂)₃-O-CH₂-(CH-O-CH₂),
 (C₃H₇O)₃Si-(CH₂)₃-Cl, (C₃H₇O)₃Si-(CH₂)₃-
 SH, (C₃H₇O)₃Si-(CH₂)₃-SCN,
 (C₃H₇O)₃Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂, або
 (C₃H₇O)₃Si-(CH₂)₃-NH₂,



Як силан можна застосовувати олігомери кремнійорганічних сполук загальної формули (I)-(VI). Олігомери можна виготовляти шляхом олігомеризації або співолігомеризації.

Олігомери силани описані, наприклад у [EP 652 245 B1, EP O 700 951 B1, EP O 978 525 A2 та DE 199 29 021 A1].

Як сполуки силану для модифікування наповнювачів можна використовувати також суміші силанів, наприклад суміші силанів загальної формули I-VI або суміші олігомерних або полімерних силосанів силанів загальної формули I-VI, або суміші силанів загальної формули I-VI з сумішами олігомерних або полімерних силосанів силанів загальної формули I-VI.

Як біополімерний, біоолігомерний, оксидний або силікатний наповнювач можна використовувати натуральний і/або синтетичний наповнювач.

Біополімерний, біоолігомерний, оксидний або силікатний наповнювач може на поверхні містити -OH або -OAcetat, наприклад -O-C(O)-CH₃, групи, які можуть реагувати з реактивними групами застосованих силанів, бажано з їх алкоксигрупами.

Біополімерний, біоолігомерний, оксидний або силікатний наповнювач може бути сумісним з каучуками та мати необхідні тонкі частинки для цього застосування та підсилювальну дію в полімерних матрицях.

Як біополімерний, біоолігомерний, оксидний або силікатний наповнювач можна застосовувати натуральний або модифікований крохмаль, целюлозу, амілозу, амілопектин, ацетат целюлози, мальтозу, целобіоз, лактозу, сахарозу, рафінозу, глікоген, пектин, хітин або натуральні чи модифіковані протеїни.

Як натуральний, силікатний наповнювач можна використовувати силікат, наприклад, каолін, слюду, кізельгур, діатомову землю, тальк, воластоніт або глину, або також силікат між тим у формі скловолокон або склотканин.

Як оксидні наповнювачі можна застосовувати майже всі види оксидів, наприклад оксид алюмінію, гідроксид алюмінію або тригідрат, оксид цинку, оксид бору, оксид магнію або оксиди перехідних металів, такі як оксид титану.

Як оксидний або силікатний наповнювач можна застосовувати силікат алюмінію, силікат, цеоліт, осажені або пірогенні кремнієві кислоти з BET-поверхнями (згідно з газоподібним азотом) від 1 до 1000 м²/г, переважно до 300 м²/г.

Наприклад, можна застосовувати осажені кремнієві кислоти фірми Degussa-Hiils AG під торговельною назвою Ultrasil (Ultrasil 7000 GR, Ultrasil VN 3, Ultrasil VN 3 GR, Ultrasil VN 2 та Ultrasil VN 2 GR), а також кремнієві кислоти HiSil Serie фірми PPG Industries Inc. (Hi-Sil® 195G, Hi-Sil® 190G, Hi-Sil® 170G, Hi-Sil® 255G, Hi-Sil® EZ, Hi-Sil® 243LD, Hi-Sil® 233, Hi-Sil® 315) та продукти Zeosil-Serie фірми Rhodia, наприклад Zeosil 115 Gr, Zeosil 125 Gr, Zeosil 145 Gr, Zeosil 165 Gr, Zeosil 175 Gr, Zeosil 195 Gr, Zeosil 215 Gr. Аналоги відносяться також до кремнієвих кислот інших виробників, які мають подібні властивості,

наприклад, характеристики продукту або аналітичні дані такі, які мають вище зазначені кременієві кислоти.

Як стиснений газ можна застосовувати сполуки, які при нормальній температурі та умовах тиску є придатними як переносники рідини для силану. Наприклад, можна застосовувати оксид вуглецю, гелій, азот, діазотмоксид, сіркагексафторид, газоподібний алкан з 1 до 5 С-атомами (метан, етан, пропан, н-бутан, ізобутан, неопентан), газоподібний алкен з 2 до 4 С-атомами (етилен, пропілен, бутен), газоподібний алкін (ацетилен, пропін, та бутин-1), газоподібні дієни (пропадієн), газоподібний фторвуглеводень, хлор- та/або фторвуглеводень (фреон, СКС, HCFC) або їх застосовані на підставі діючого законодавства замісники або амоніак, а також суміш цих речовин.

Переважно як стиснений газ застосовують діоксид вуглецю, до того ж він є неотруйним, незаймистим та економічним. Крім того, можна легко досягти потрібних суперкритичних умов, тому що критичний тиск або критична температура знаходяться при 73 бар та 31°C. Крім того, як стиснений газ застосовують бактеріостатично застосовні стиснені діоксиди вуглецю.

Стиснені гази можуть визначатися за E.Stahl, K.W.Quirin, D.Gerard, "Стиснені гази для екстракції та рафінації", Springer-Verlag, сторінки 12-13. Стиснені гази можуть бути надкритичними газами, критичними газами та газами у розрідженому стані.

Стиснений газ для цього спеціального застосування є дійсно вигідним. На основі високих розчинних та дифузійних можливостей, низької в'язкості та спроможності стає можливою висока швидкість дифузії у стисненому газі особливо силанів або силанових олігомерів, так як речовина може відкластися в проміжках мікропористих субстратів, то він чудово підходить для просочення мікропористих твердих речовин. Силани можна транспортувати через стиснений газ після нанесення на пори та канали пористих твердих речовин. До того ж стиснені гази, коли вони знаходяться в газоподібному стані при нормальних умовах, можна легко відділяти від твердої речовини після її обробки та вони навряд чи можуть мати, спеціально у випадку з діоксидом вуглецю, загрозливий для навколишнього середовища потенціал, так як вони можуть розчинитися у природному кругообігу та їх легко можна рециркулювати.

Стиснений газ можна помістити в герметично закриту ємність або контейнер під тиском, в яких знаходиться речовина, яку обробляють. Під час цього процесу можна посилити тиск, в цілому виходячи з атмосферного тиску, до робочого тиску способом згідно з винаходом.

Спочатку біополімерний, біоолігомерний, оксидний або силікатний наповнювач можна ввести в контакт з розчином, який складається з чистого розчинника, точніше з газу, який можна потенційно трансформувати в стиснений стан, або із заздалегідь приготовленого розчину силану в названому газі, який в результаті переводять у

стиснений стан. Цей контакт можна провести, наприклад в контейнері або в герметично закритій ємності, в які вносять немодифікований наповнювач та газові матриці, які містять силан. Під "провести контакт" можна розуміти те, що названу речовину занурюють в рідину для просочування і нею зволожують та покривають, переважно те, що біополімерний, біоолігомерний, оксидний та силікатний наповнювач повністю занурюють, або те, що всі внутрішні та зовнішні поверхні біополімерного, біоолігомерного, оксидного та силікатного наповнювача знаходяться в контакті з просочуваною рідиною, яка містить силан.

Згідно із запропонованим у винаході способом тиск, який також називають робочим тиском, в цілому може бути між 1 та 500бар, переважно між 1 та 400бар, більш переважно між 1 та 300бар.

Температура (робоча температура), при якій можна здійснити спосіб, знаходиться між 0 та 300°C, переважно між 0 та 200°C, більш переважно між 10 та 120°C.

Розчинність силану в стисненому газі може бути незалежною від його виду, так само від тиску та температури; її також можна модулювати та оптимізувати, між тим змінюють насамперед обидва останніх параметра, щоб встановити фізичні властивості просочуваних сумішей, які містять силан. В деяких випадках концентрація силану може впливати як середовище реакції в застосованому розчині на ефективність обробки.

Реакцію можна провести в типовій реакційній ємності для високотемпературних реакцій та реакцій з високим тиском або екстракції з високим тиском.

Тиск під час модифікації на різних рівнях тиску можна утримувати постійним з проміжком часу 5-720 хвилин, переважно 5-240 хвилин, більш переважно 5-30 хвилин, а наповнювач в цей час можна поміщати в стиснений газ, в якому він протікає та змішується.

Біополімерний, біоолігомерний, оксидний та силікатний наповнювач та силан можна довго розмішувати придатним розмішувачем. До того ж швидкість розмішування можна пристосувати до переважаної температури та до переважаної тиску.

Як розмішувальний пристрій можна використовувати підйомну мішалку, лопатеву мішалку, мішалку з прямими лопатями, мішалку з перфорованими лопатями, хрестоподібну лопатеву мішалку, анкерну мішалку, решіткову мішалку, лопатковий валок, пропелерну мішалку, шнекову мішалку, турбінну мішалку, дискову мішалку, планетарну мішалку, вовчковий змішувач або мішалку з імпером.

Розмішувач може працювати з 1-200 обертами, підйомами або циркуляціями за хвилину.

Застосовуваний силан може знаходитися в стисненому газі нерозчинним, частково розчинним або повністю розчинним.

Біополімерний, біоолігомерний, оксидний та силікатний наповнювач та силан можна спочатку

перемішати, тобто ввести в контакт, а потім змішати з даним газом у стисненому стані.

Біополімерний, біоолігомерний, оксидний та силікатний наповнювач та силан можна спочатку перемішати з даним газом у стисненому стані, тобто ввести в контакт, та тільки потім перемішати з силаном.

Силан можна спочатку перемішати з даним газом у стисненому стані, тобто ввести в контакт, і тільки потім змішати з відповідним біополімерним, біоолігомерним, оксидним та силікатним наповнювачем.

У зв'язку з модифікуванням поверхонь біополімерний, біоолігомерний, оксидний або силікатний наповнювач може включати стадію розрідження або зменшення тиску з відділенням стисненого газу.

Стадію розрідження або зменшення тиску можна провести менше ніж за 10хв.

Стадію розрідження або зменшення тиску можна провести за проміжок часу між 10хв. та 180хв., переважно між 10хв. та 120хв., більш переважно між 10хв. та 60хв.

Стадію розрідження або зменшення тиску можна провести при температурах між 1 та 300°C, переважно між 1 та 100°C, більш переважно між 50 та 100°C, та оптимально при температурах між 70 та 100°C.

Наступним предметом винаходу є каучукові суміші, які відрізняються тим, що вони містять каучук, силанмодифікований біополімерний, біоолігомерний, оксидний або силікатний наповнювач, у даному випадку осажену кремнієву кислоту та/або сажу та/або наступні каучукові допоміжні засоби.

Для виготовлення каучукових сумішей за винаходом можна використовувати природний каучук та синтетичний каучук. Більш бажаними синтетичними каучуками є, наприклад, каучукова технологія, описана [W. Hofmann, Center Verlag, Stuttgart 1980]. Між тим вони містять полібутадиєн (BR), поліізопрен (IR), стирол/бутадиєн-кополімерізати з концентрацією стиролу від 1 до 60, переважно від 5 до 50мас.% (E-або S-SBR), ізобутилен/ізопрен-співполімеризат (UR), бутадиєн/акрилонітрил-кополімер з концентрацією акрилонітрилу від 5 до 60, переважно 10 до 50мас.% (NBR), етилен/пропілен/дієн-співполімеризат (EPDM), а також суміші цих каучуків.

Каучукові суміші за винаходом можуть містити наступні каучукові допоміжні засоби, наприклад, такі як прискорювачі реакції, інгібітори, протистарителі, стабілізатори, допоміжні обробні засоби, пом'якшувачі, воски, оксиди металів та активатори, такі як тріетаноламін, поліетилєнгліколь або гексантріол та інші каучукові допоміжні продукти, які відомі каучуковій промисловості.

Каучукові допоміжні засоби можна застосовувати в звичайній кількості, яка між тим спрямовується на мету застосування. Звичайна кількість є, наприклад, від 0,1 до 50мас.% відносно каучуку.

Речовиною, яка утворює поперечні зв'язки можуть служити сірка, органічні сіркові маси або радикальні утворення. Каучукові суміші за винаходом, крім того, можуть містити прискорювачі вулканізації.

Прикладами для відповідних прискорювачів вулканізації є меркаптобензотіазоли, сульфенаміди, гуанідини, тіурами, дитіокарбомати, тіокарбаміди, тіокарбонати.

Прискорювачі вулканізації та речовини, які утворюють поперечні зв'язки можна вносити в кількості від 0,1 до 10мас.%, бажано від 0,1 до 5мас.% відносно каучуку.

Змішування каучуку з наповнювачем за винаходом в даному випадку з осаженою кремнієвою кислотою та/або сажею та/або наступними каучуковими допоміжними засобами можна проводити в звичайних змішувальних агрегатах, таких як вальці, закриті змішувачі та змішувальні екструдери. Зазвичай можна виготовити такі каучукові суміші в закритих змішувачах, де спочатку змішують в одному або в декількох термомеханічних змішувальних рівнях, які йдуть один за одним, спочатку змішують каучуки, наповнювачі за винаходом, у даному випадку осажену кремнієву кислоту і/або сажу і /або наступні каучукові допоміжні засоби при температурі 100 - 170°C. До того ж, на наявні властивості суміші можуть значно впливати послідовність та час подачі окремих компонентів. Одержані таким чином каучукові суміші можна потім розмішати відомим способом в закритому змішувачі або на вальцях при 40-110°C з хімікаліями полімерної сітки та для так званої сирової суміші для наступних ступеней процесу, як наприклад надання форми та вулканізації.

Вулканізація каучукових сумішей за винаходом може відбуватися при температурах від 80 до 200°C, бажано від 130 до 180°C, у даному випадку під тиском від 10 до 200бар.

Каучукові суміші за винаходом придатні для виготовлення форм із каучуку, наприклад для виготовлення пневматичних шин для легкових та вантажних машин, бігових доріжок протектора для легкових та вантажних машин, протекторів для легкових автомобілів та вантажівок, наприклад, таких як бокова стінка покришки, внутрішнього вкладишу, підканавочного шару, оболонки кабелю, камер, привідних пасів, конвеєрів, вальцювального покриття, шин для велосипедів та мотоциклів та їх частин, підошви для взуття, ущільнювальних кілець, профілів і амортизуючих елементів, покриттів вальців, шин велосипедів та мотоциклів та їхніх складових частин, підошви, прокладних кілець, протекторних малюнків та елементів амортизації.

Силанмодифіковані біополімерні, біоолігомерні, оксидні або силікатні наповнювачі за винаходом мають в порівнянні з чисто фізичними змішуваннями, наприклад біс (3-триетоксисилілпропіл)татрасульфан з кремнієвою кислотою, як вони відомі з [US-PS 40 76 550], переваги високої стабільності розташування і до того ж стабільності успіху.

В порівнянні з роками застосовуваної в науковій промисловості *in situ*-способами і до того ж з необробленим наповнювачем силанмодифіковані біополімерні, біоолігомерні, оксидні або силікатні наповнювачі за винаходом мають переваги низької концентрації води наповнювача, який обробляють, низьке поглинання вологості, а також високу вагу транспортування та високу насадкову вагу в порівнянні з необробленим наповнювачем. В порівнянні з відомими силанмодифікованими наповнювачами вони проявляють кращу стабільність розташування, кращу дисперсію в гумі та, крім того, для використання в промисловості обробки каучуку кращі технічні оброблювальні властивості (гомогенне виготовлення суміші, економія змішувальних рівнів та часу змішування).

Якщо під час *in situ*-способу при змішувальному процесі треба провести хімічну реакцію, при якій потрібен оптимальний контроль процесу, та через реакцію силанізації звільняють значну кількість спирту, який вивітрюється із суміші, що таким чином призводить до проблем у відведеному повітрі, то при застосуванні наповнювачів за винаходом цього можна уникнути.

Приклади:

Приклади виготовлення наповнювача за винаходом: Наповнювач за винаходом приклад А: 1500г ультрасилу VN3 поміщають у барабанний змішувач (4 у статкування з висотою 7см). Барабан повертають на рухомому рівні в нахиленому стані 18° з 20об./хв. Протягом 55хв. обприскують 120г Si 69 (8 за год.) за допомогою стандартного ручного обприскувального насоса через отвір 6 см поверхню барабана. Потім 5хв. утримують час руху по інерції барабану.

Потім 130г доданої кремнієвої кислоти з Si 69 наповнюють 600мл робочий контейнер автоклава екстракції під високим тиском, який нагрівають до 70°C. Тиск повільно збільшують через накачування CO₂ до 150бар. Після 15хв. стояння температуру збільшують на 100°C через нагрівання оболонки автоклава. При 100°C та 200бар систему утримують постійною протягом однієї години. Потім тиск повільно знижують до 80бар. При 80бар та 100°C екстрагують на 25хв. з 1,2кг CO₂. Потім екстрагують при 300бар та 80°C з 0,5кг CO₂ на 30хв. Потім систему послабляють та вилучають готовий наповнювач.

Наповнювач за винаходом приклад В:

2000г ультрасилу VN3 висушують протягом двох годин у шафі з циркуляційним повітрям при 105°C. 1500г висушеного ультрасилу VN3 наповнюють в барабанний змішувач (4 устаткування з висотою 7см). Барабан повертають на рухомому рівні в нахиленому стані 18° з 20об./хв. Протягом 55хв. обприскують 120г Si 69 (8 за год.) за допомогою стандартного ручного обприскувального насоса через отвір 6 см в поверхню барабана. Потім 5хв. утримують час руху по інерції барабану.

Потім 130г доданої кремнієвої кислоти з Si 69 наповнюють 600мл у робочий контейнер екстракційного автоклава під високим тиском, який нагрівають до 70°C. Тиск повільно збільшують

через накачування CO₂ до 150бар. Після 15хв. витримки температуру збільшують на 100°C через нагрівання оболонки автоклава. При 100°C та 200бар систему утримують постійною протягом однієї години. Потім тиск повільно знижують до 80бар. При 80бар та 100°C екстрагують на 25хв. з 1,2кг CO₂. Потім екстрагують при 300 бар та 80°C з 0,5кг CO₂ на 30хв. Потім систему послабляють та вилучають готовий наповнювач.

Наповнювач за винаходом приклад С:

В 15л сталевий автоклав з магнітнозв'язуючим піднімальним змішувачем додають 1650g порошку осажденої кремнієвої кислоти Ultrasil VN3 і 132г (8 за год.) Si 69. Потім установлюють за допомогою CO₂ та нагрівання оболонки внутрішній тиск автоклава 155бар при температурі 90°C. Суміш залишають на 1 годину при 90°C та 155бар. Потім послабляють пробу до нормального тиску та до того ж охолоджують. Одержують дрібнопористий, безкольоровий наповнювач, який далі можна використовувати без особливої обробки.

Дотримуючись інструкції з техніки безпеки, яка описана в (1998) 525 von Hunsche et al. стосовно каучуку, гуми, пластмаси 51 остаточний спирт (етанол), який знаходиться на наповнювачі, визначають таким чином:

В скляній ампулі, яку після наповнення оснащують ковпачком, який щільно закривається, змішують 1г наповнювача за винаходом з 10мл діетиленглікольмонобутилового ефіру (DEGMBE) та 0,3мл 0,5моль/л H₂SO₄. Суміш перемішують протягом 20хв. при 60°C у водяній бані в скляній ампулі. Потім безперервно додають до суміші при температурі 25°C 10мл декану. Із органічної фази потім вилучають відповідну кількість для HPLC-аналізу на етанол (HPLC прилад з Jasco автоматичним прибором для отримання проб 851-AS, Pumpe Jasco PU 980, RI-детектор 7515A; TiO₂-колона, 250×4,5мм, 5мм, YMC; пересувна фаза: DEGMBE з циклогексаном; температура 25°C).

Так, наприклад, можна показати, що з початкових 6 еквівалентів етанолу на молекулу Si 69 $[(C_2H_5)O]_3Si(CH_2)_3Si_2S_4$ в наповнювачі за винаходом з прикладу С існує тільки 0,71 еквівалент етанолу. Силан приєднався до поверхні кремнієвої кислоти при визволенні 5,29 еквівалентів етанолу та при утворенні Si-O-Si-зв'язків на поверхні кремнієвої кислоти.

Аналітичні показники наповнювачів за винаходом представлені в таблиці 1. Товщину ущільнення визначають за DIN EN 787-11.

Проби висушують протягом 15-20 годин при 105°C та визначають BET-поверхні згідно з DIN 66131 (волюмометричний спосіб).

Проби висушують протягом 15-20 годин при 105°C та визначають розміщення мезопор BJH-методом, дотримуючись DIN 66134.

Об'єм макропор (пори з шириною >30 або >50nm) визначають ртутним порозиметром Autopore II 9220 (фірма Micromeritics) згідно з загально відомими правилами та інструкціями з експлуатації в межах до 400мм. Пори спочатку висушують протягом 15-20 годин при 105°C. Спосіб служить визначенню об'єму пор та

розміщенню пор пористих наповнювачем через вимірювання стисненої ртуті під зростаючим тиском за винаходом Ritter та Drake згідно з DIN 66133.

Максимальні кількості для мезо-та макропор можна зчитати з відповідних діаграм (кумуляуючі об'єми інтрузії(мл/г) або лог. диференційні об'єми пор $dV/d\log D$) для розміщення об'ємів пор (мл/г) в залежності від діаметру пор (мМ).

Таблиця 1

	одиниця вимірювання	вихідний матеріал VN3 кремнієва кислота	відомі осиланізовані кислоти VP Coupsil 8108	осиланізовані кремнієві кислоти за винаходом приклад А	осиланізовані кремнієві кислоти за винаходом приклад В	осиланізовані кремнієві кислоти за винаходом приклад С
товщина ущільнення	г/г	210	220	250	260	270
BET-поверхня	м ² /г	178 ±3	144 ±3	142 ±3	130 ±3	157 ±3
об'єм мезопор, (d = 2-30 нм)	мл/г	0,43 ±0,03	0,38 ±0,03	0,40 ±0,03	0,38 ±0,03	0,33 ±0,03
об'єм мезопор, (d = 2-50 нм)	мл/г	0,94 ±0,06	0,73 ±0,06	0,82 ±0,06	0,77 ±0,06	0,69 ±0,06
максимальна кількість, мезопори	мм	19 ±2	23 ±2	22 ±2	20 ±2	19 ±2
макропори, об'єм, (d > 30 нм)	мл/г	2,65 ±0,2	2,80 ±0,2	2,47 ±0,2	2,43 ±0,2	2,92 ±0,2
макропори, об'єм, (d > 50 нм)	мл/г	2,30 ±0,1	2,37 ±0,1	2,06 ±0,1	2,06 ±0,1	2,56 ±0,2
максимальна кількість, макропори	мм	2.000 ±200	2.700 ±200	2500 ±200	2500 ±200	20.000 ±2.000
Вихід остаточного стану	мбаль/г продукту	0	390	388	649	137

Реагент зв'язку Si 69 є біс-(триетоксиліл-пропіл)тетрасульфат Degussa AT. Ультрасил VN3 є осаджена кислота Degussa AT з поверхнею 170м²/г. Осиланізовані кислоти VP Coupsil 8108, які можна одержати як продукти для опиту Degussa AT. До того ж мова йде про кремнієву кислоту, яку можна порівняти з ультрасилом 7000 GR, з BET-поверхнею 175м²/г, яку осиланізують з 8% Si 69.

Каучукові суміші

Рецептуру для каучукових сумішей, які застосовують, подано в наступній таблиці 2. До того ж одиниця вимірювання phr позначає вагову частину, відносно 100 частин застосованого необробленого каучуку. Загальний спосіб одержання каучукових сумішей та їх вулканізація описані в книжці: ["Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, Hanser Verlag 1994].

Таблиця 2

Речовина	Суміш А/С In-situ референс [phr]	Суміш В [phr]	Суміш D референс [phr]
1. рівень			
буна VSL 5025-1	96	96	96
буна CB 24	30	30	30
ультрасил 7000 GR	80	--	--
осиланізована кремнієва кислота за винаходом приклад С	--	83	--
VP купсил 8108	--	--	83
ZnO	3	3	3
стеаринова кислота	2	2	2
нафтолін ZD	10	10	10
вулканокс 4020	1,5	1,5	1,5
протектор G35P	1	1	1
Si 69	6,4	--	--
2. рівень			
Рівень дозування 1			
3. рівень			
Рівень дозування 2			
вулкацит D	2	2	2
вулкацит CZ	1,5	1,5	1,5
сірка	1,5	1,5	1,5

При полімері VSL 5025-1 мова йде про розчин полімеризованого SBR-кополімеру Bayer AG зі

зістом стирола 25ваг.% та з умістом бутадієну 75ваг.%. Бутадієном зв'язують 73% 1,2, 10% цис 1,4 та 17% транс 1,4. Кополімер вміщує 37,5 phr олію та має Моопеу-віскосність (ML 1+4/100°C) 50±4.

При полімері буна CB 24 мова йде про цис 1,4-полібутадієн (типу Neodum) Bayer AG з умістом цис 1,4 від 97%, з умістом транс 1,4 від 2%, з умістом 1,2 від 1% та Моопеу-віскосністю 44±5.

Як ароматичну олію застосовують нафтолін ZD біметалу. При вулканокс 4020 мова йде про 6PPD Bayer AG та протектором G35P є антиозоновий віск HB-Fuller GmbH. Вулкацит D (DPG) та вулкацит CZ (CBS) є торговельними продуктами Bayer AG.

Ультрасил 7000 GR є такою, що легко диспергується, осадженою кремнієвою кислотою Degussa AG з BET поверхнею від 175м²/г.

Каучукові суміші виготовляють у внутрішньому змішувачі згідно з інструкцією змішування в таблиці 3.

Таблиця 3

Рівень 1	
настроювання	
змішувальний агрегат	Werner & Pfleiderer E-Typ
частота обертання	60 мін ⁻¹
Drehzahl	
тиск штемпеля	5,5 бар
Stempeldruck	
порожні об'єми	1,58 л
Leervolumen	
ступінь наповнення	0,56
температура протікання	70 °C
змішувальний процес	
0 до 1	буна VSL 5025-1 + буна CB 24
1 до 3	1/2 кремнієва кислота або вулканізована кремнієва кислота, ZnO, стеаринова кислота, нафтолін ZD
3 до 4	1/2 кремнієва кислота або вулканізована кремнієва кислота, захисник старіння
4	очишувачі
4 до 5	змішувач
5	очишувачі
5 до 6	змішувачі та вилучати
контрольна темп.	145-150°C
зберігання	24 год. при кімнатній температурі

рівень 2	
настроювання	
змішувальний агрегат	Як і в рівні 1:
частота обертання	70 мін ⁻¹
температура протікання	70 °C
ступінь наповнення	0,53
змішувальний процес	
0 до 2	контрольний рівень 1
2 до 5	контрольна температура 150°C
5	вилучення
контрольна темп.	150°C
зберігання	4 год. при кімнатній температурі

рівень 3	
Встановлення	
змішувальний агрегат	як і в рівні 1 аж до
частота обертання	40 min ⁻¹
ступень наповнення	0,50
температура протікання	50 °C
змішувальний процес	
0 до 2	контрольний рівень 2, прискорювач, сірка вилучають та на лабораторному прокатному цеху шкіру (діаметр 200 мм, довжина 450 мм, температура протікання 50°C)
2	Гомогенізація: 3* ліворуч, 3* праворуч надрізати та 8* при вузькому прокатному шпальті (1 мм) та 3* при широкому прокатному шпальті (3,5 мм) шкіру витягують.
контрольна темп.	85-95°C

В таблиці 4 зібрані методи для тестування гуми.

Таблиця 4

фізичне тестування	норма/умови
ML 1+4, 100°C, 3. рівень	DIN 53523/3, ISO 667
перевірка вулканометром, 165°C	DIN 53529/3, ISO 6502
Dmax-Dmin [dNm]	
іспит з розтягування на кільці, 23°C	DIN 53504, ISO 37
розтягувальна стійкість [MPa]	
розмір напруги [MPa]	
Shore-A-Härte, 23°C [SH]	DIN 53 505
віскоеластичні якості, 0 та 60°C, 16 Hz, 50 N	DIN 53 513, ISO 2856
вхідна сила та 25 N сила амплітуди	
динамічний модуль E* [MPa]	
тангенс куту діелектричних втрат tan δ[]	
відскік м'яча, 23°C, 60°C [%]	ASTM D 5308
DIN-відбір потужності, 10 N сила [mm ³]	DIN 53 516

Приклад 1

В прикладі 1 порівнюють in-situ змішану референцсуміш (A) з 6,4 phr реагентом з'єднання Si 69 проти суміші die Mischung (B) з силанмодифікованою кремнієвою кислотою за винаходом. Застосовувані рецептури для сумішей (A) та (B) приводять в таблиці 2, та застосований процес змішування наведено в таблиці 3. Результати гумово технічної перевірки поєднали в таблиці 5.

Таблиця 5: Результати приклад 1

Суміш		(A)	(B)
ML (1+4)	[ME]	63	67
Dmax-Dmin	[dNm]	16,6	18,4
t10%	[min]	1,8	1,3
t90%	[min]	28,2	31,7
твердість за Шором	[SH]	63	61
стійкість розтягування	[MPa]	15,5	15,9
одиниця напруги 100%	[MPa]	1,6	1,7
одиниця напруги 300%	[MPa]	7,8	8,4
RF 300%/100%	[]	4,9	4,9
відносне подовження при розриві	[%]	450	440
DIN-знос	[mm ³]	77	82
відскік м'яча, 60°C	[%]	59	62
E* (0°C)	[MPa]	14,3	14,1
tanδ (0°C)	[]	0,483	0,461
E* (60°C)	[MPa]	6,4	6,4
tanδ (60°C)	[]	0,146	0,144

Як видно із даних таблиці 5, віскозності ML (1+4) суміші (A) та (B) знаходяться на рівнях, які можна порівняти та характеристики вулканізації також є однакові. Статистичні та динамічні дані гуми є в рамках звичайних коливань тестувань гуми також порівняними. Ідентичний показник для сумішей (A) та (B) для фактора посилення RP 300%/100% показує однаково високе приєднання кремнієвої кислоти-силану. Це ясно показує, що застосування кремнієвої кислоти за винаходом приводить до зображення показника гуми, з яким можна порівняти in-situ референц.

Приклад 2

Приклад 2 показує, що в порівнянні з in-situ референц сумішшю (C) показник гумотехнічних якостей при способі звичайних осиланізованих кремнієвих кислот VP Coupsil 8108 (D) зменшується. Суміші (C) та (D) базуються на рецептурах, які показані в таблиці. У зміні к застосованому в таблиці 1 та поданому в таблиці 2 процесу змішування змішують в цьому прикладі перший змішувальний рівень з швидкістю обертання 70min⁻¹ при температурі протікання 70°C та другий змішувальний рівень з початковою швидкістю обертання 80min⁻¹ при температурі протікання 80°C. Результати об'єднали в таблиці 6.

Таблиця 6: результати приклад 2

Суміш		(C)	(D)
ML (1+4)	[ME]	60	82
Dmax-Dmin	[dNm]	18,9	22,1
t10%	[min]	1,6	1,1
t90%	[min]	23,2	36,0
твердість за Шором	[SH]	62	69
стійкість	[MPa]	13,0	13,0
одиниця напруги 100%	[MPa]	1,9	2,3
одиниця напруги 300%	[MPa]	8,9	9,1
RF 300%/100%	[]	4,7	4,0
відносне подовження при розриві	[%]	380	380
DIN-зіс	[mm ³]	91	88
відскік м'яча, 23°C	[%]	32	33
E* (0°C)	[MPa]	15,4	20,5
tanδ (0°C)	[]	0,486	0,502
E* (60°C)	[MPa]	6,5	7,7
tanδ (60°C)	[]	0,138	0,144

Показники з таблиці 6 показують, що застосування з відомими, осиланізованими кремнієвими кислотами VP Coupsil 8108 не досягає високого рівня in-situ референцсуміші. Та високі Моопеу-віязності, високі твердості за Шором та високі динамічні модулі E* показують незадовільну гомогенну силанізацію, яка веде до високої сітки суміші (D). До цього ж помітно знижується фактор посилення RF 300%/100% суміші (D) в порівнянні з референцом (C).

Перевага застосування кремнієвих кислот за винаходом полягає в тому, що проти in-situ силанізації, яку застосовують відомим способом за станом техніки з рідким силоном таким, наприклад, як Si 69, протягом процесу змішування не треба проводити хімічних реакцій, при яких вимагається оптимальний контроль процесу. До того ж при in-situ силанізації частково звільнюють значну кількість спирту, який вивірюється та призводить до проблем у відпрацьованому повітрі.

Приклади чітко показують, що застосування осиланізованої кремнієвої кислоти за винаходом в гумі досягає показника якості рівня техніки, який можна порівняти, без негативних впливів, які, як відомо, спостерігаються при силанізації in-situ. На перевагу до того ж зі застосуванням стандартних осиланізованих кремнієвих кислот таких, наприклад, як VP Coupsil 8108 уникають проте проблем утворення етанолу при змішуванні, але не досягається високий гумотехнічний рівень in-situ референцу.